

# Juliaで学ぶ量子力学

時間に依存しないシュレーディンガー方程式を解いてみよう。  
数値計算的な考え方でシュレーディンガー方程式を眺めてみる。

## シュレーディンガー方程式の解

一次元系のシュレーディンガー方程式は、

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi(x) = \epsilon \psi(x)$$

と書ける。この方程式は二階微分方程式なので、一般解には二つの未定定数が含まれ、それらの定数を決定するためには、この方程式の他に二つの方程式が必要となる。

## 標準的なやり方

### 未定定数

これをはっきりさせるため、一番簡単な場合( $V(x) = 0$ )を考えてみよう。

この時のシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = \epsilon \psi(x)$$

となる。この方程式の解として指数関数：

$$\psi(x) = e^{ikx}$$

を仮定すると、

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} e^{ikx} = \epsilon e^{ikx}$$

となるので、

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \epsilon$$

すなわち、

$$k = \pm \frac{\sqrt{2m\epsilon}}{\hbar}$$

が得られる。以上から、二つの関数

$$\exp\left[i\frac{\sqrt{2m\epsilon}}{\hbar}x\right], \exp\left[-i\frac{\sqrt{2m\epsilon}}{\hbar}x\right]$$

が方程式の解であることがわかった。そして、容易に確認出来るように、二つの解を足した解も解である。つまり、

$$\psi(x) = C_1 \exp\left[i\frac{\sqrt{2m\epsilon}}{\hbar}x\right] + C_2 \exp\left[-i\frac{\sqrt{2m\epsilon}}{\hbar}x\right]$$

も解である。よって、解は $C_1$ と $C_2$ という未定定数を二つ持つことがわかった。これは、上述したように、方程式が二階微分方程式であるからである。

また、エネルギー $\epsilon$ には、現時点では何も条件が課されていないため、任意の実数を取ることができる。そして、もし $\epsilon < 0$ であれば、 $k$ は純虚数となる。

### 境界条件

上述の解の係数を決めたい。

まず、波動関数の絶対値の二乗は粒子を見出す確率であるので、全空間で粒子を見出す確率は1にならなければならない。つまり、

$$\int dx |\psi(x)|^2 = 1$$

である。これを規格化と呼ぶ。この条件により、未定定数のうち一つが求まることになる。ここでの積分範囲は、考えている系全体である。

### 片側に壁が存在する場合

$x = 0$ に壁が存在する場合( $\psi(x = 0) = 0$ )を考えよう。この場合、

$$C_1 = -C_2$$

である必要があり、

$$\psi(x) = C_1 \left[ \exp \left[ i \frac{\sqrt{2m\epsilon}}{\hbar} x \right] - \exp \left[ -i \frac{\sqrt{2m\epsilon}}{\hbar} x \right] \right] = 2iC_1 \sin \frac{\sqrt{2m\epsilon}}{\hbar} x$$

となる。ここで、エネルギー $\epsilon$ が負の時、 $\sin$ 関数は $\sinh$ 関数となり、 $x \rightarrow \infty$ で値が発散してしまう。従って、

$$\epsilon \geq 0$$

という条件が存在する。そして、エネルギーは連続の値を取ることができる。

### 両側に壁が存在する場合

$x = 0$ と $x = L$ に壁が存在する場合( $\psi(x = 0) = \psi(x = L) = 0$ )を考えよう。片側の壁の条件は全く同じなので、

$$C_1 = -C_2$$

であり、解は

$$\psi(x) = C_1 \left[ \exp \left[ i \frac{\sqrt{2m\epsilon}}{\hbar} x \right] - \exp \left[ -i \frac{\sqrt{2m\epsilon}}{\hbar} x \right] \right] = 2iC_1 \sin \frac{\sqrt{2m\epsilon}}{\hbar} x$$

である。しかし、この解は $\psi(x = L) = 0$ を常に満たすわけではない。常に満たすためには、

$$\frac{\sqrt{2m\epsilon}}{\hbar} L = n\pi$$

である必要がある。ここで、 $n$ は1以上の整数である。もし、 $n = 0$ なら解は常に0になってしまう。よって、

$$\epsilon = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$$

となる。

### 補足：エネルギーが実数である意味

実は、上述のような解き方では $\epsilon$ は複素数であっても構わない。これは、時間に依存しないシュレーディンガー方程式のみを考えているからである。

もともとの時間依存するシュレーディンガー方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \Psi(x, t)$$

であった。ここで、ポテンシャル $V(x)$ が時間に依存しないとすれば、この偏微分方程式は変数分離することができて、解は

$$\Psi(x, t) = f(t)\psi(x)$$

と書け、微分方程式は

$$\frac{1}{f(t)} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f(t) = \frac{1}{\psi(x)} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi(x) = \text{const.}$$

となり、右辺の定数を $\epsilon$ とおけば、

$$f(t) = \exp \left( -i \frac{\epsilon}{\hbar} t \right)$$

が得られる。

もし、 $\epsilon$ が複素数であり、虚部が含まれれば、 $f(t)$ は時間につれて発散あるいは減少する指数関数となり、解は安定しない。つまり、定常状態の解にはならない。よって、 $\epsilon$ は実数である必要がある。

## 行列とベクトル

上述したやり方だと、解の形を指数関数に仮定した。より複雑な問題に対応するためには、どのようにやるのが良いだろうか。

まず、シュレーディンガー方程式を

$$H\psi(x) = \epsilon\psi(x)$$

と書く。ここで、

$$H = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right)$$

である。このような形で書くと、シュレーディンガー方程式は、ハミルトニアン  $H$  に対する固有値問題であることがわかる。そして、エネルギーは固有値であり、対応する解は固有関数である。異なる固有値に属する固有関数は直交し、波動関数の二乗は確率を表すため、規格化されている。つまり、ある固有値  $\epsilon_n$  に属する解を  $\psi_n(x)$  とすると、

$$\int dx \psi_n(x)^* \psi_m(x) = \delta_{nm}$$

となる。これは、直交規格化条件である。ここで、 $\delta_{nm}$  はクロネッカーのデルタと呼ばれ、 $n = m$  の時 1、 $n \neq m$  の時 0 となる関数である。

### 基底の変換とベクトル表示

さて、シュレーディンガー方程式の解をフーリエ変換で求めてみよう。ある関数  $\psi(x)$  のフーリエ変換は

$$\psi(x) = \int dk e^{ikx} c_k$$

と書ける。

これを  $V(x) = 0$  のシュレーディンガー方程式に代入すると、

$$\int dk \frac{\hbar^2 k^2}{2m} e^{ikx} c_k = \epsilon \int dk e^{ikx} c_k$$

となり、

$$\begin{aligned} \int dx e^{-ik'x} \int dk \frac{\hbar^2 k^2}{2m} e^{ikx} c_k &= \epsilon \int dx e^{-ik'x} \int dk e^{ikx} c_k \\ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_k &= \epsilon c_k \end{aligned}$$

となるので、

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

であれば、解となることがわかる。

次に、フーリエ変換の積分を和とみなすと、幅  $dk$ 、高さ  $e^{ikx} c_k$  の長方形の面積の和となり、

$$\psi(x) = \sum_k c_k e^{ikx}$$

となる。ここで、 $dk$  は  $c_k$  を再定義することで押し付けた。

さて、この形を眺めるとあることに気がつくかもしれない。

線形代数において、ある行列  $A$  とベクトル  $\mathbf{v}$  の積でできたベクトル  $\mathbf{g} = A\mathbf{v}$  の成分表示は

$$g_i = [A\mathbf{v}]_i = \sum_j A_{ij} v_j$$

と書ける。つまり、 $\psi(x)$  を  $g_i$ 、 $e^{ikx}$  を  $A_{ij}$ 、 $c_k$  を  $v_j$  と見なせば、

$$\psi = U\mathbf{c}$$

と行列とベクトルを使った解を書くことができる。そして、異なる固有値に属する固有関数は

$$\psi_n = U\mathbf{c}_n$$

となる。これは、線形代数において基底を変換する演算そのものである。なお、この $U$ はユニタリ行列である。

ここで、線形代数では添字 $i$ はある離散的な値であったが、座標 $x$ や $k$ は連続的な値であることに注意する必要がある。ここでは詳しくは述べない。

## シュレーディンガー方程式の行列表示

さて、座標 $x$ を離散化し無数の格子点 $x_i$ に分割したとする。この時、格子点 $x_i$ での固有値 $\epsilon_n$ に対する解の値は $\psi_n(x_i)$ である。

この $\psi_n(x_i)$ は、ベクトル表記ではどのように表せられるだろうか。

実は、ベクトル $\mathbf{x}_i$ :

$$\mathbf{x}_i^T = (0, 0, 0, 0, 0, \dots, 0, 1, 0, 0, \dots)$$

を用意すれば良い。このベクトルの成分表示は

$$[\mathbf{x}_i]_\alpha = \delta_{i\alpha}$$

である。

このベクトルを使うと、

$$\psi_n(x_i) = \mathbf{x} \cdot \psi_n$$

となる。

また、ハミルトニアン $\hat{H}$ を格子点上で考える場合には、微分演算子を差分に変更する必要がある。ある点 $x_i$ 近傍での関数 $\psi(x_i \pm a)$ は、テイラー展開より

$$\begin{aligned}\psi(x_i + a) &= \psi(x_i) + \frac{d}{dx}\psi|_{x=x_i}a + \frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2}\psi|_{x=x_i}a^2 + \dots \\ \psi(x_i - a) &= \psi(x_i) - \frac{d}{dx}\psi|_{x=x_i}a + \frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2}\psi|_{x=x_i}a^2 + \dots\end{aligned}$$

となるので、

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi|_{x=x_i} \sim \frac{\psi(x_i + a) - 2\psi(x_i) + \psi(x_i - a)}{a^2}$$

と微分を差分に直すことができる。一般的には、ある場所 $x_i$ における微分演算子は、

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi|_{x=x_i} \rightarrow \sum_j d_j \psi(x_j)$$

と書けるので、シュレーディンガー方程式は、

$$\sum_j \left( -\frac{\hbar^2}{2m} d_j + V(x_j) \delta_{ij} \right) \psi(x_j) = \epsilon \psi(x_i)$$

と書くことができる。

この方程式は、先ほどと同様に行列とベクトルで表現することができて、

$$\hat{H}\psi = \epsilon\psi$$

となる。これがシュレーディンガー方程式の行列表示である。

ここで、 $\psi_n = U\mathbf{c}_n$ を使えば、

$$\begin{aligned}\hat{H}U\mathbf{c}_n &= \epsilon U\mathbf{c}_n \\ U^\dagger \hat{H}U\mathbf{c}_n &= \epsilon U^\dagger U\mathbf{c}_n \\ \hat{H}'\mathbf{c}_n &= \epsilon\mathbf{c}_n\end{aligned}$$

となる。

つまり、 $\mathbf{x}$ で表現しようが $\mathbf{k}$ で表現しようが、演算子 $\hat{H}$ に対する固有値問題がシュレーディンガー方程式なのである。

そこで、特定の $\psi_n$ や $\mathbf{c}_n$ を使わずに、ベクトルとしてケットベクトル $|n\rangle$ を用いることで、

$$\hat{H}|n\rangle = \epsilon|n\rangle$$

とシュレーディンガー方程式を書くことができる。

## 座標表示との関係

上記の方程式と元の方程式との関係を見る。まず、単位行列 $\hat{I}$ をベクトル $\mathbf{x}_j$ で表現すると、

$$\hat{I} = \sum_j \mathbf{x}_j \mathbf{x}_j^T$$

と書ける。

行列表示の方程式にこの単位行列を挟み、左から $\mathbf{x}_i^T$ をかけると、

$$\sum_j \mathbf{x}_i^T \hat{H} \mathbf{x}_j \mathbf{x}_j^T \psi = \epsilon \mathbf{x}_i^T \psi$$
$$\sum_j \left( -\frac{\hbar^2}{2m} d_j^2 + V(x_j) \delta_{ij} \right) \psi(x_j) = \epsilon \psi(x_i)$$

となり、元の方程式が再現される。

また、基底 $\psi_n$ 、 $\mathbf{c}_n$ は、互いにユニタリー変換で結びつけられているため、ベクトル $\mathbf{x}_j$ も様々な基底で表現することができる。よって、これをケットベクトル $|x_i\rangle$ と書く。この時、ある基底で書かれた単位行列は

$$\hat{I} = \sum_j |x_i\rangle \langle x_i|$$

と書ける。ここで、 $\langle x_i|$ はブラベクトルであり、 $\langle \alpha | \beta \rangle$ はベクトルの内積を表す。以上から、

$$\sum_j \langle x_i | \hat{H} | x_j \rangle \langle x_j | n \rangle = \epsilon \langle x_i | n \rangle$$

が得られる。

さて、ここで離散化をやめて元の連続座標 $x$ について考えると、波動関数 $\psi_n(x)$ は

$$\psi_n(x) = \langle x | n \rangle$$

であり、ハミルトニアンは

$$H\psi_n(x) = \int dx' \langle x | \hat{H} | x' \rangle \langle x' | n \rangle$$

となる。

つまり、ベクトル $|n\rangle$ に対する座標表示の固有値方程式が、よく見る形のシュレーディンガー方程式だったのである。

そして、うまく解けるように適当に基底を選んでシュレディンガー方程式を解くことができる。それはフーリエ級数展開でも良いし、ベッセル関数でも良いし、チェビシェフ多項式でも良い。

# 1次元シュレーディンガー方程式の数値的解法

一番簡単なケースとして、1次元シュレーディンガー方程式を差分化して解いてみよう。  
その前に、シュレーディンガー方程式を無次元化しておく。つまり、

$$\left( -\frac{1}{\sqrt{(2m/\hbar^2)^2}} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi(x) = \epsilon \psi(x)$$
$$\left( -\frac{d^2}{dx'^2} + V(x') \right) \psi(x') = \epsilon \psi(x')$$
$$x' = x \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}$$

としておく。これにより、計算が容易になる。以後、 $x'$ は $x$ と置き直す。

$x$ 軸を間隔 $a$ の微小な座標点の集合に書き換えるとする。そして、二階微分を

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi|_{x=x_i} \sim \frac{\psi(x_i + a) - 2\psi(x_i) + \psi(x_i - a)}{a^2}$$

と差分化する。

この時、シュレーディンガー方程式は

$$-\frac{1}{a^2}(\psi(x_{i+1}) + \psi(x_{i-1})) + \left( \frac{2}{a^2} + V(x_i) \right) \psi(x_i) = \epsilon \psi(x_i)$$

となる。

座標点の数を $N$ とする。

境界条件としては、

$$\psi(x_{-1}) = 0$$
$$\psi(x_{N+1}) = 0$$

とする。つまり、両側が壁に囲まれている。この時、固有値は

$$\epsilon = n^2 \frac{\pi^2}{L^2}$$

である。 $L = (N + 1) * a$ である。

この時のハミルトニアンを作成するJuliaのコードは以下ようになる。

In [1]:

```
function make_H1d(N,a)
    mat_H = zeros(Float64,N,N)
    vec_V = zeros(Float64,N)

    for i in 1:N
        for dx in -1:1
            j = i + dx
            v = 0.0
            if dx == 0
                v = (2/a^2 + vec_V[i])
            elseif dx == 1
                v = -1/a^2
            elseif dx == -1
                v = -1/a^2
            end

            if 1 <= j <= N
                mat_H[i,j] = v
            end
        end
    end

    return mat_H
end
```

Out[1]:

make\_H1d (generic function with 1 method)

この行列を対角化し、固有値の分布を出してみよう。

まず、プロット用のmoduleを読み込む。



In [2]:

```
using Plots  
gr()
```

Out[2]:

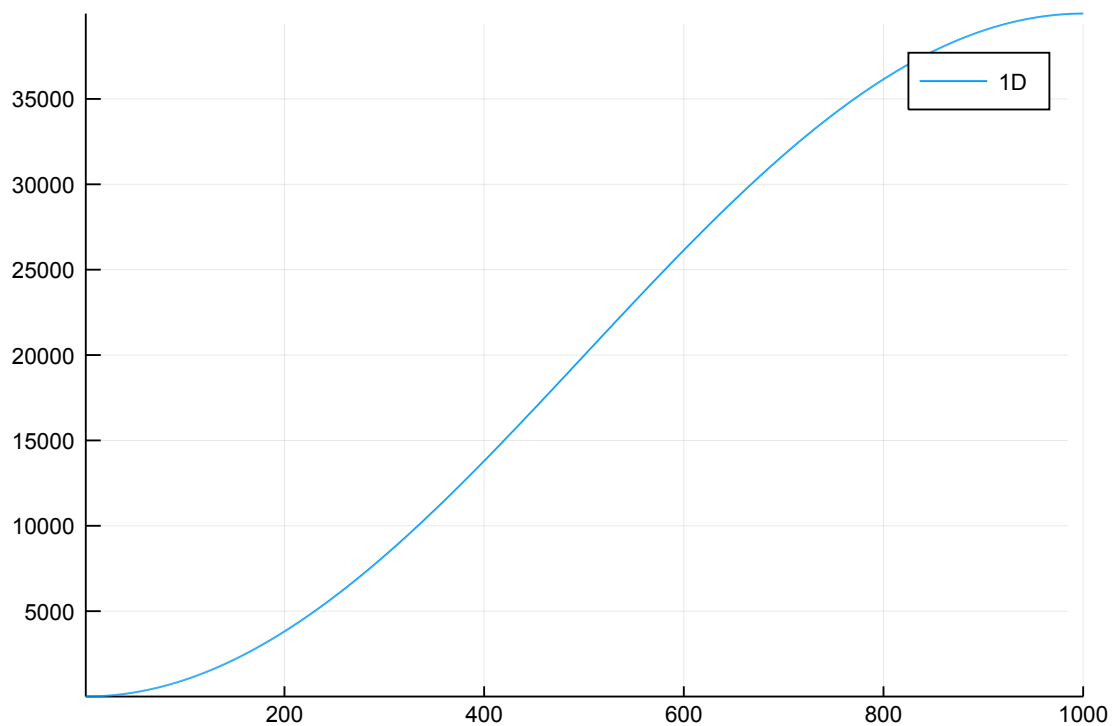
Plots.GRBackend()

Nをいろいろいじってプロットしてみよう。縦軸が非常に大きいことに注意。

In [3]:

```
N = 1000  
a = 0.01  
mat_H = make_H1d(N,a)  
 $\epsilon, \psi$  = eig(mat_H)  
  
integers = Int64[]  
for i in 1:N  
    push!(integers,i)  
end  
  
plot(integers[1:N], $\epsilon$ [1:N],label="1D")
```

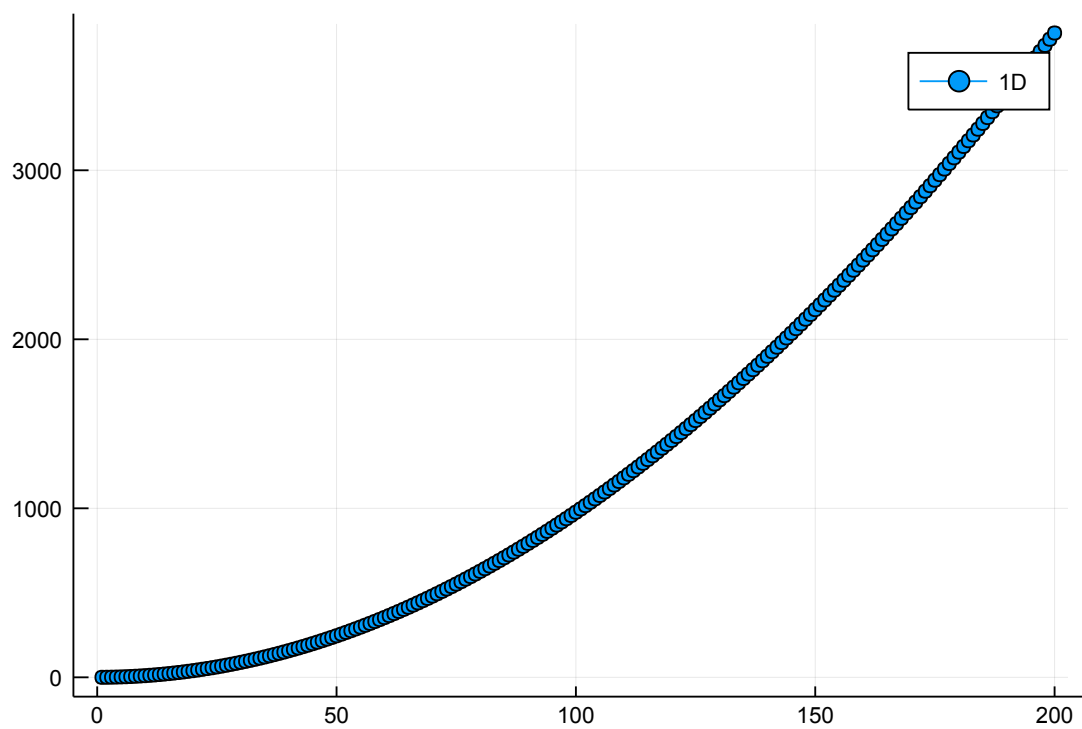
Out[3]:



In [4]:

```
sn = 200  
plot(integers[1:sn],ε[1:sn],label="1D",marker=:circle)
```

Out[4]:



解析解：

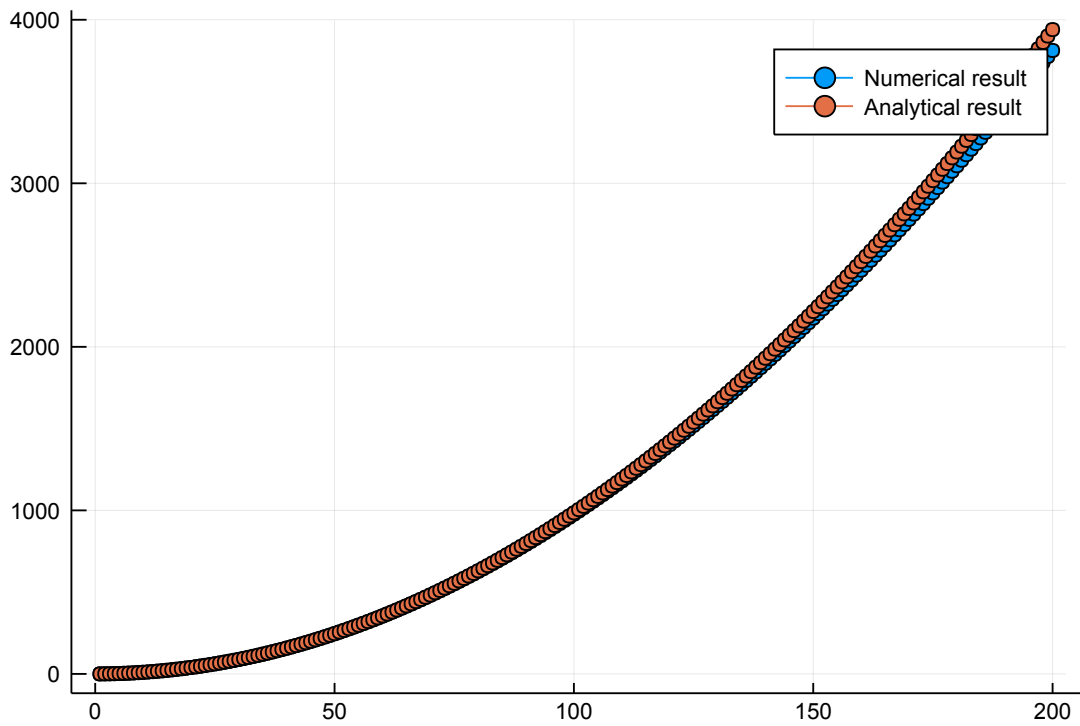
$$\epsilon = n^2 \frac{\pi^2}{(a(N+1))^2}$$

と重ねてみよう。

In [5]:

```
εa = Float64[]  
for n in 1:N  
    push!(εa, n^2 * π^2 / (a * (N + 1))^2)  
end  
  
plot(integers[1:sn], [ε[1:sn], εa[1:sn]], label=["Numerical result", "Analytical result"], marker=:circle)
```

Out[5]:



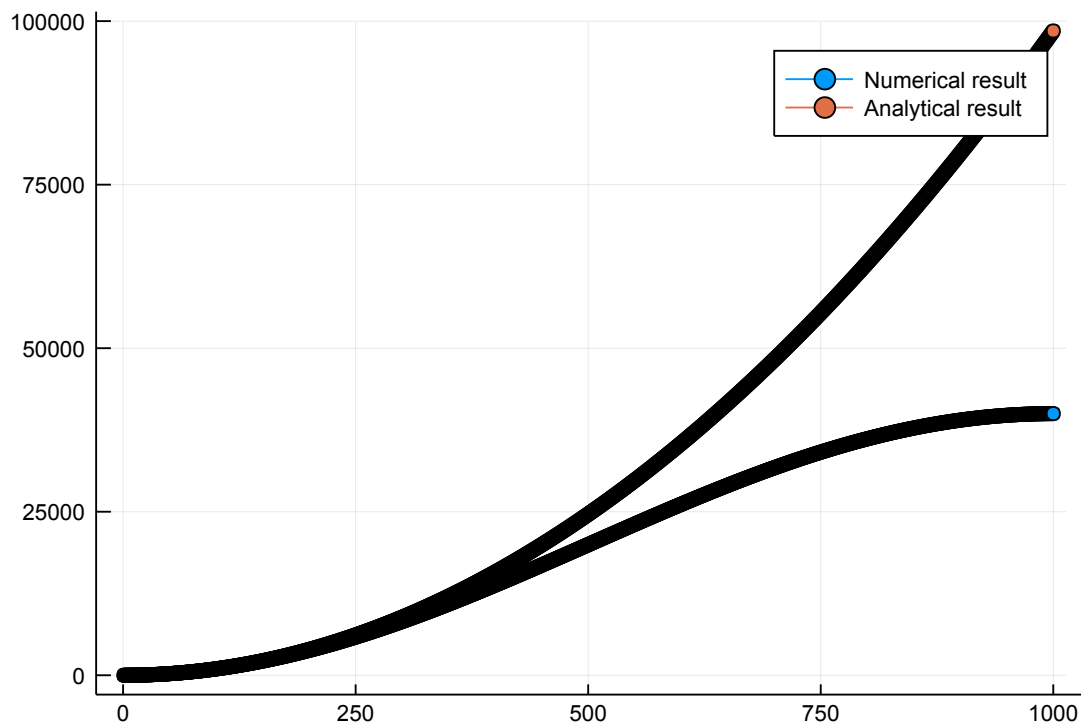
高エネルギー領域では、ずれる。

In [6]:

```
sn = 1000
```

```
plot(integers[1:sn],[ε[1:sn],εa[1:sn]],label=["Numerical result","Analytical result"],marker=:circle)
```

Out[6]:



高エネルギーでずれる原因を考える。

今、空間を差分化しており、その間隔 $a$ より小さい長さスケールのものは記述できない。

つまり、波数 $k_{\text{MAX}} = 1/a$ より大きな波数の物理は記述できない。

この時のエネルギーは、

$$\epsilon = k_{\text{MAX}}^2 = 1/a^2$$

である。従って、 $a = 0.01$ の時は、 $\epsilon > 10000$ の領域がずれることになる。

もし、 $a = 0.1$ とすると、

In [7]:

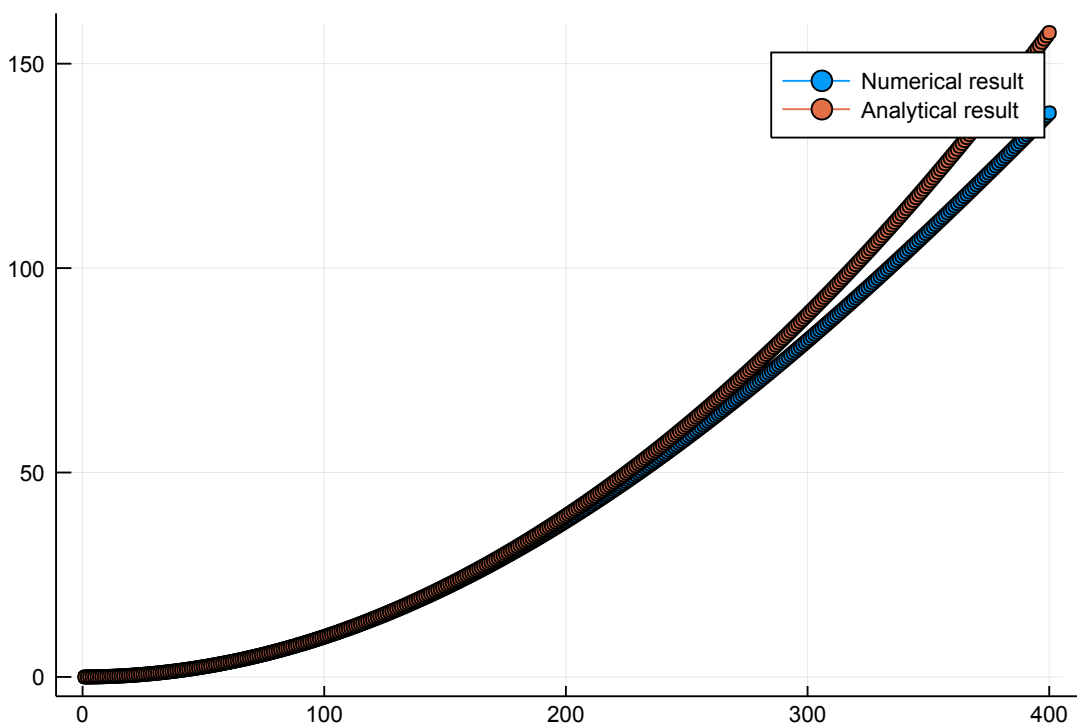
```
N = 1000
a = 0.1
mat_H = make_H1d(N,a)
ε,ψ = eig(mat_H)

integers = Int64[]
for i in 1:N
    push!(integers,i)
end

sn = 400
εa = Float64[]
for n in 1:N
    push!(εa,n^2*π^2/(a*(N+1))^2)
end

plot(integers[1:sn],[ε[1:sn],εa[1:sn]],label=["Numerical result","Analytical result"],marker=:circle)
```

Out[7]:



エネルギーが100以上の部分は合わないことになる。

