TISEの解き方

大島・山崎研究室 D1 佐々木徹

2024.03.31執筆

本資料の対象と目的

<u>対象</u>

研究室内のB4およびM1を対象とする.

<u>目的</u>

- 大島研に所属する上で知っておくとうれしい知識
- かつ作者(佐々木)の研究周辺の概念

に興味を持ってもらうことを目的とする.

<u>本資料のコンセプト</u>

- だいたい10ページくらい，10分程度で目を通せるボリューム
- 多めの図で構成して視覚的にイメージしやすい資料
- 今回は特に基礎的な話

目次

- 概要
- イントロダクション
- 計算方法
- 計算結果
- まとめ

概要

<u>時間非依存Schrödinger方程式(Time independent Schrödinger equation: TISE)</u>
<u>解く手順</u>

1. 座標系を定義する.
2. Hamiltonianを定義する.
3. 基底を決める.
4. 決定した基底におけるHamiltonianの行列要素を計算する.
5. Hamiltonian行列を対角化する.

波動力学： Schrödingerによって定式化された量子力学の取扱い.
行列力学：Diracによって定式化された量子力学の取り扱い.
どちらの方法も等価.

>>> 微分方程式を数値的に解こうとする(差分法)と結局行列の対角化になる.

しかし，数値計算の場合は有限次元を取り扱うので行列力学の方が都合がよいことが多い.
→行列力学に基づく数値計算の方法を示していく.

	波動力学	行列力学
物理量	微分演算子	行列
(純粋)量子状態	波動関数	ベクトル(ブラ，ケット)
基底の変換	積分	ユニタリー行列
TISEを解くとは	微分方程式を解く	Hamiltonian行列の対角化
行列次元	基本的に無限を想定	有限～無限

基底と表現について　1/4

基底，表現の概念は線形代数の話なのでB1の復習をすればそれはそれでよい．

Ex.1. 直交座標と極座標

なじみのある自明な例に触れてみる．

あるベクトル$\mathbf{r_1}$を想定する．

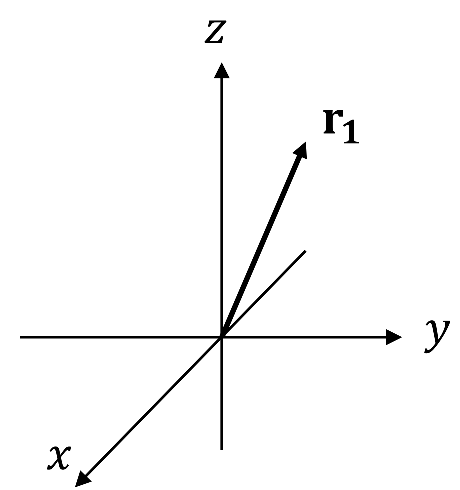
直交座標$(\mathbf{e_x}, \mathbf{e_y}, \mathbf{e_z})$を基底とする場合$r_1$の表現は，

$$\mathbf{r_1} = x_1\mathbf{e_x} + y_1\mathbf{e_y} + z_1\mathbf{e_z} \doteq x_1\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix} + y_1\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix} + z_1\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix} = \boxed{\begin{pmatrix}x_1\\y_1\\z_1\end{pmatrix}}$$

極座標$(\mathbf{e_r}, \mathbf{e_\theta}, \mathbf{e_\phi})$を基底とする場合$r_1$の表現は，

表現

$$\mathbf{r_1} = r_1\mathbf{e_r} + \theta_1\mathbf{e_\theta} + \phi_1\mathbf{e_\phi} \doteq r_1\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix} + \theta_1\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix} + \phi_1\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix} = \boxed{\begin{pmatrix}r_1\\\theta_1\\\phi_1\end{pmatrix}}$$



1. 基底を選ぶことで数字の列として表せるので具体的な解析がやりやすくなる．
2. まったく同じ対象$\mathbf{r_1}$を記述しているにも関わらず，表現$\begin{pmatrix}x_1\\y_1\\z_1\end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix}r_1\\\theta_1\\\phi_1\end{pmatrix}$は異なる値を持つ．

>>>≐ という記号はJ. J. Sakuraiにのっとって定義している．表現は基底の取り方に依存するので=ではない．
=としてしまうと2つの異なる縦ベクトルが等しいことになってしまう，

基底と表現について　2/2

Ex.2. 2準位系の量子力学
ブラケットを使ってみる.

エネルギー準位が2つある1/2スピンを考える.
基底には, z方向に上向きスピン状態$|\uparrow\rangle$, 下向きスピン状態$|\downarrow\rangle$を基底に選ぶ： $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$
すると物理量と状態は次のように表現できる.

0. 一般に基底が完備であれば, 次式が成り立つ.

$$1 = \sum_{\xi} |\xi\rangle\langle\xi| \quad \text{(完備関係式(よく使う式))}$$

1. 任意の状態$|\alpha\rangle$は$|\uparrow\rangle$と$|\downarrow\rangle$の線形結合で表現される.

$$|\alpha\rangle = \left(\sum_{\xi=\uparrow,\downarrow} |\xi\rangle\langle\xi|\right)|\alpha\rangle = \langle\uparrow|\alpha\rangle|\uparrow\rangle + \langle\downarrow|\alpha\rangle|\downarrow\rangle \doteq \begin{pmatrix} \langle\uparrow|\alpha\rangle \\ \langle\downarrow|\alpha\rangle \end{pmatrix}$$

状態$|\alpha\rangle$の表現

2. Hamiltonianをはじめとする物理量(observable)Oは行列で表現される.

$$O = \left(\sum_{\xi=\uparrow,\downarrow} |\xi\rangle\langle\xi|\right) O \left(\sum_{\eta=\uparrow,\downarrow} |\eta\rangle\langle\eta|\right) = \underset{\text{列}}{\underline{|\uparrow\rangle}}\langle\uparrow|O|\uparrow\rangle\underset{\text{行}}{\underline{\langle\uparrow|}} + |\uparrow\rangle\langle\uparrow|O|\downarrow\rangle\langle\downarrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow|O|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow|O|\downarrow\rangle\langle\downarrow|$$

$$\doteq \begin{pmatrix} \langle\uparrow|O|\uparrow\rangle & \langle\downarrow|O|\uparrow\rangle \\ \langle\uparrow|O|\downarrow\rangle & \langle\downarrow|O|\downarrow\rangle \end{pmatrix}$$

物理量Oの表現行列

次ページにつづく

ユニタリー行列による基底の変換

Ex.2. 2準位系の量子力学

ブラケットを使ってみる.

3. 基底の変換

x向きに右向きスピン状態$|{\rightarrow}\rangle$，左向きスピン状態$|{\leftarrow}\rangle$の基底に変換もできる： $\{|{\rightarrow}\rangle, |{\leftarrow}\rangle\}$

$$|{\rightarrow}\rangle = \left(\sum_{\xi=\uparrow,\downarrow} |\xi\rangle\langle\xi|\right)|{\rightarrow}\rangle = \langle\uparrow|{\rightarrow}\rangle|\uparrow\rangle + \langle\downarrow|{\rightarrow}\rangle|\downarrow\rangle \doteq \begin{pmatrix}\langle\uparrow|{\rightarrow}\rangle\\ \langle\downarrow|{\rightarrow}\rangle\end{pmatrix}$$

$$|{\leftarrow}\rangle = \left(\sum_{\xi=\uparrow,\downarrow} |\xi\rangle\langle\xi|\right)|{\leftarrow}\rangle = \langle\uparrow|{\leftarrow}\rangle|\uparrow\rangle + \langle\downarrow|{\leftarrow}\rangle|\downarrow\rangle \doteq \begin{pmatrix}\langle\uparrow|{\leftarrow}\rangle\\ \langle\downarrow|{\leftarrow}\rangle\end{pmatrix}$$

旧基底での状態$|{\rightarrow}\rangle, |{\leftarrow}\rangle$の表現

新たな行列を定義すると，一般に基底の変換はより簡潔に書ける.

$$\underbrace{\begin{pmatrix}\langle{\rightarrow}|\alpha\rangle\\ \langle{\leftarrow}|\alpha\rangle\end{pmatrix}}_{\text{新基底}} = \underbrace{\begin{pmatrix}\langle{\rightarrow}|\uparrow\rangle & \langle{\rightarrow}|\downarrow\rangle\\ \langle{\leftarrow}|\uparrow\rangle & \langle{\leftarrow}|\downarrow\rangle\end{pmatrix}}_{\text{ユニタリー行列}\mathbf{U}}\underbrace{\begin{pmatrix}\langle\uparrow|\alpha\rangle\\ \langle\downarrow|\alpha\rangle\end{pmatrix}}_{\text{旧基底}}$$

>>>基底の変換はユニタリー行列を使って行われるのでユニタリー変換と呼ばれることもある.

>>>角運動量の文脈だと，カップル基底とアンカップル基底の変換が頻繁に出る.

物理量Oに対して，一般に基底の変換は次のように作用する.

$$O_{\mathrm{new}} = \mathbf{U}^{\dagger} O_{\mathrm{old}} \mathbf{U}$$

>>>基底を変えても見ている物理現象は同じなので，互いに行き来できることを確認しておくのは大事.

補足：無限次元との対応

Ex.3. 位置空間と運動量空間

無限次元のばあい

位置波動関数$\psi(\mathbf{x})$と運動量波動関数$\phi(\mathbf{p})$はFourier変換の関係にある.

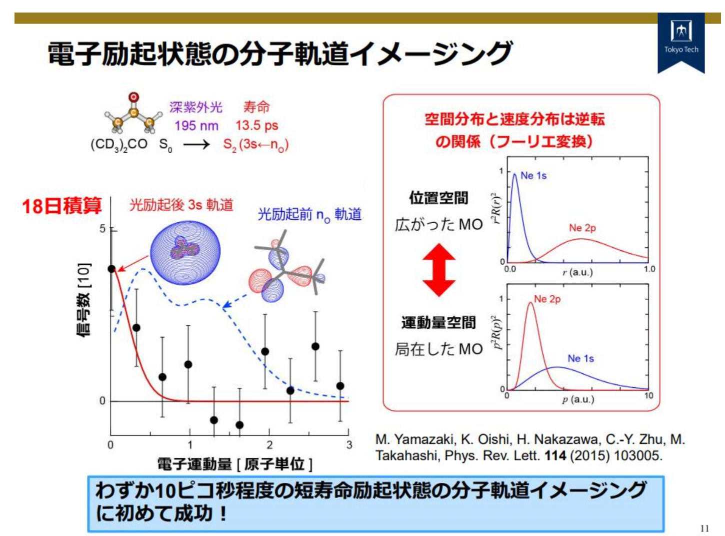
$$\phi(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \mathrm{d}x^3\ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}} \psi(\mathbf{x})\,, \qquad \psi(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \mathrm{d}p^3\ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}} \phi(\mathbf{p})$$

行列力学で書きなおすと次式のようになる.

$\boxed{\phi(\mathbf{p}) \coloneqq \langle \mathbf{p}|\phi\rangle, \quad \psi(\mathbf{x}) \coloneqq \langle \mathbf{x}|\psi\rangle}$は基底$\{|\mathbf{p}\rangle\}$および$\{|\mathbf{x}\rangle\}$の展開係数に対応する.

波動関数とブラケットとの対応

$$\langle \mathbf{p}|\phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \mathrm{d}x^3\ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}} \langle \mathbf{x}|\psi\rangle, \qquad \langle \mathbf{x}|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \mathrm{d}p^3\ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}} \langle \mathbf{p}|\phi\rangle$$



このFTは基底$\{|\mathbf{x}\rangle\}$と$\{|\mathbf{p}\rangle\}$の間の変換になっている.
このときユニタリー行列は

$$\langle \mathbf{p}|\mathbf{x}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}}$$

である.

分光学でよく使う基底の例

解析的によく分かっている系を基底として使う.
量子力学で解析的に分かっているものはほとんどないので使われる基底は限られている.

- 回転子基底$\{|l,m\rangle\}$
  - 球面調和関数$Y_{l,m}(\theta,\phi)$と対応する.
  - 電子状態，直線分子回転の記述によく使われる.
  - 中心対称性と重要な関連がある.
  - 行列要素は角運動量理論・昇降演算子で定式化されている.

- 対称コマ回転子基底$\{|j,k,m\rangle\}$
  - 回転行列$D^{j}_{m,k}(\phi,\theta,\chi)$と対応する.
  - 対称コマ分子回転の記述によく使われる.
  - 行列要素は角運動量理論・昇降演算子で定式化されている.

- 調和振動子基底$\{|v\rangle\}$
  - Hermite多項式×Gauss関数と対応する.
  - 分子振動の記述によく使われる.
  - 行列要素の計算には生成消滅演算子が使われる.

- 平面波基底
  - ぼくはほとんど使ったことがないのでよく知りません.
  - 電子散乱の人(坂口くん)とかに訊いてください.

Hamiltonian行列の対角化

行列要素(ex. $\langle\uparrow|H|\uparrow\rangle$)を評価してHamiltonian行列が得られたら対角化を行う.

- 固有値：エネルギー固有値
  →エネルギー準位が得られる.

- 固有ベクトル：エネルギー固有ベクトル
  →遷移強度の計算などに使う.

対称性を考慮してブロック対角化しておくと計算コストを下げることができる.

まとめ

解く手順
1. 座標系を定義する.
2. Hamiltonianを定義する.
3. 基底を決める.
4. 決定した基底におけるHamiltonianの行列要素を計算する.
5. Hamiltonian行列を対角化する.

基底の種類
- 回転子基底$\{|l, m\rangle\}$
- 対称コマ回転子基底$\{|j, k, m\rangle\}$
- 調和振動子基底$\{|v\rangle\}$
- 平面波基底

対角化すると,
固有値 → エネルギー準位や遷移エネルギー
固有ベクトル → 遷移強度