8　量子力学の固有値問題

先週は波動関数の時間発展を差分法によって解いたが、時間に依存しないシュレーディンガー方程式を解いて、束縛状態の固有関数や固有エネルギーを求めようとすると、単純に微分方程式を積分するだけでは答えを求めることができない。これは数学的には微分方程式の固有値問題を解くということになり、少し異なったアプローチが必要になる。今回は Jacobi 法による行列の固有値問題の解法を学び、それを用いてシュレーディンガー方程式を解くことを考えよう。

8.1　Jacobi 法

Jacobi 法は実対称行列の固有値問題を解くのに適した逐次解法であるハミルトニアンは観測可能な量なので、エルミート行列であらわされるはずである。さらに明らかにその成分は実数（後の節参照）なので、ハミルトニアンの行列表示は対称行列であらわされる。

Jacobi 法の手順は以下の通りである。

対称行列 A に対して次のような直交行列 R と R^{-1} を左右からかけ、$A^{(1)}$ を作る：

$$
\begin{aligned}
A^{(1)} &= R^{-1}AR \qquad (1)\\
&= \begin{bmatrix} 1 & & & & O \\ & \cos\theta & & -\sin\theta & \\ & & 1 & & \\ & \sin\theta & & \cos\theta & \\ O & & & & 1 \end{bmatrix}
\begin{bmatrix} & & & & \\ & A_{kk} & & A_{kl} & \\ & & & & \\ & A_{lk} & & A_{ll} & \\ & & & & \end{bmatrix}
\begin{bmatrix} 1 & & & & O \\ & \cos\theta & & \sin\theta & \\ & & 1 & & \\ & -\sin\theta & & \cos\theta & \\ O & & & & 1 \end{bmatrix}
\end{aligned}
$$

R はほぼ単位行列だが、kk, kl, lk, ll の各成分が回転行列となっているような行列である。この計算を行うと、

$$
\begin{aligned}
A^{(1)}_{kl} &= A_{kl}(\cos^2\theta - \sin^2\theta) + (A_{kk} - A_{ll})\cos\theta\sin\theta \qquad (2)\\
A^{(1)}_{lk} &= A^{(1)}_{kl} \qquad (3)
\end{aligned}
$$

を得る。今、A を対角化したいのだから、その非対角要素のうち、絶対値の最もおおきいものを選び出し、それをゼロにすることを考える。今 kl 成分が絶対値の最も大きいものだったとすると、$A^{(1)}_{kl} = 0$ となるように θ を選んでやればよさそうである。これは

$$
\begin{aligned}
\tan 2\theta &= \frac{2A_{kl}}{A_{ll} - A_{kk}} \qquad \text{for} \quad A_{ll} \neq A_{kk}\\
\theta &= \frac{\pi}{4} \qquad \text{for} \quad A_{ll} \neq A_{kk}
\end{aligned}
$$

によって達成される。

これが繰り返し処理の１段分で、次のステップでは $A^{(1)}$ に対して同じ処理をし、$A^{(2)}$ を求め、またそれを繰り返して､､､ n 回目の処理で $A^{(n)}$ を得る。これによって徐々に解に近づいていく。試みに

$$A=\begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 2 \end{bmatrix} \tag{4}$$

を対角化してみよう。

→トップページの「ヤコビ法」

8.2 シュレーディンガー方程式の差分化

次に時間に依存しない１次元シュレーディンガー方程式を差分化して行列としての固有値問題として定式化しよう。先週の時間に依存する場合と同様に規格化を行う。

$$E\psi=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x)\right)\psi \tag{5}$$

ここで ψ は波動関数、V はポテンシャルである。無次元化するために、

$$x_0\equiv\sqrt{\frac{\hbar^2}{2mE_0}}$$

を使うと、

$$\epsilon\psi=\left(-\frac{\partial^2}{\partial\xi^2}+v(\xi)\right)\psi \tag{6}$$

ただし

$$\xi=\frac{x}{x_0}\quad v(\xi)=\frac{V(x)}{E_0},\quad \epsilon\equiv\frac{E}{E_0}$$

である。E_0 は好きに選べるエネルギーの次元をもつ定数である。

この場合、波動関数の実部も虚部も全く同じ方程式、同じ境界条件に従うので、実部 ψ_r を取り扱うことにする。

$$\epsilon\psi_r=\left(-\frac{\partial^2}{\partial\xi^2}+v(\xi)\right)\psi_r \tag{7}$$

この式を差分化する。

右辺は先週同様２階微分の差分化であることに注意して

$$\epsilon\psi_{r\ \mathrm{i}}=-\frac{1}{(\Delta\xi)^2}\left(\psi_{r\ \mathrm{i+1}}+\psi_{r\ \mathrm{i-1}}-2\psi_{r\ \mathrm{i}}\right)+v_{\mathrm{i}}\psi_{r\ \mathrm{i}} \tag{8}$$

明らかに右辺はベクトル $\psi_{r\ \mathrm{i}}$ とある行列の積の形をしている。行列の形で書き下すと

$$(\Delta\xi)^2\epsilon\begin{bmatrix}\psi_{r\ 1}\\ \psi_{r\ 2}\\ \cdot\\ \cdot\\ \psi_{r\ \mathrm{n-1}}\\ \psi_{r\ \mathrm{n}}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}2+v_1(\Delta\xi)^2 & -1 & 0 & \cdot & \cdot & O\\ -1 & 2+v_2(\Delta\xi)^2 & -1 & \cdot & \cdot & \cdot\\ 0 & -1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot\\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -1 & 0\\ \cdot & \cdot & \cdot & -1 & 2+v_{\mathrm{n-1}}(\Delta\xi)^2 & -1\\ O & \cdot & \cdot & 0 & -1 & 2+v_{\mathrm{n}}(\Delta\xi)^2\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\psi_{r\ 1}\\ \psi_{r\ 2}\\ \cdot\\ \cdot\\ \psi_{r\ \mathrm{n-1}}\\ \psi_{r\ \mathrm{n}}\end{bmatrix}$$

となって、行列の固有値問題として取り扱うことができる。ここで 1 行目の式と n 行目の式では本来、より外側の値 ($\psi_{r\ 0}$ と $\psi_{r\ \mathrm{n+1}}$) が必要だが、ここではゼロとして計算している。

最も単純な例として、有限の区間に閉じ込められた波動関数を求めてみよう。区間 $0<\xi<1$ で $v=0$, その外では v が無限大に発散しているとする。したがって境界 $\xi=0,1$ で波動関数がゼロになるべきである。これは上の行列で書いた式で仮定したことと同じである。

実際にこれを解いてみよう。→トップページ

1 解析的な解では、エネルギー固有値は $E_n=\hbar^2n^2\pi^2/(2ma^2)$ である。ここで a は井戸の幅。上の計算では $\xi=1$ を幅としたので、自由にとれる規格化の x_0 は $x_0=a$ とならなければならない。したがってエネルギーの規格化の値 E_0 も x_0 との関係から $\hbar^2/(2ma^2)$ である。したがって規格化したエネルギー固有値は $\epsilon_n=\pi^2n^2$ である。数値解は正しい値を与えているだろうか？

2 解析的な解では無限に大きなエネルギーをもつ固有状態が存在するが、この数値解ではそうはいかない。なぜだろうか？

8.3 課題

1 次元調和振動子のエネルギー固有値と固有関数を数値的に求めよ。