

波動関数の数値解法

1 無限井戸型ポテンシャルの量子力学（理論）

古典力学では Newton の運動方程式 $m\ddot{x} = F$ が運動を支配していたが、量子力学において対応する基礎方程式は Schrödinger 方程式と呼ばれ

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi_n(x)}{dx^2} + V(x) \Psi_n(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \Psi_n(x) = E_n \Psi_n(x) \quad (1.1)$$

で与えられる。 $\Psi_n(x)$ は波動関数と呼ばれ、特に $|\Psi_n(x)|^2$ は位置 x に粒子が存在する確率（確率密度）を与えると解釈される。

(1) 式 (1.1) を変形すると

$$\frac{d^2 \Psi_n}{dx^2} = -\frac{2m[E_n - V(x)]}{\hbar^2} \Psi_n(x) \quad (1.2)$$

となる。 $E_n > V(x)$ とするとき、角振動数 $\omega_n := \sqrt{2m[E_n - V(x)]/\hbar^2} > 0$ を導入すれば、式 (1.2) は古典力学で出てきた単振動の方程式とまったく同じ形になる ($x \leftrightarrow t$ と $\Psi_n(x) \leftrightarrow x(t)$ の対応を考えると $\ddot{x} = -\omega_n^2 x$ になるということ)。したがって、式 (1.2) の一般解が以下のように与えられることを説明せよ (a_n と b_n は任意定数)。

$$\Psi_n(x) = a_n \cos \omega_n x + b_n \sin \omega_n x . \quad (1.3)$$

以下では、ポテンシャル $V(x)$ が無限井戸型

$$V(x) = \begin{cases} -\alpha^2 & -\frac{\ell\pi}{2} < x < \frac{\ell\pi}{2} \\ +\infty & \text{otherwise} \end{cases}, \quad \frac{1}{\ell} := \alpha \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} > 0 \quad (1.4)$$

であるとする。このとき、量子力学に従う粒子は無限大の壁を透過することができないので、波動関数が満たすべき境界条件は

$$\Psi_n \left(x = \pm \frac{\ell\pi}{2} \right) = 0 \quad (1.5)$$

で与えられる。

(2) 一般解 (1.3) に境界条件 (1.5) を課すことにより、係数 a_n と b_n が以下の連立方程式を満たさねばならないことを示せ。

$$a_n \cos \left(\frac{\omega_n \pi}{2\ell} \right) + b_n \sin \left(\frac{\omega_n \pi}{2\ell} \right) = 0, \quad (1.6a)$$

$$a_n \cos \left(\frac{\omega_n \pi}{2\ell} \right) - b_n \sin \left(\frac{\omega_n \pi}{2\ell} \right) = 0. \quad (1.6b)$$

またこのとき「 $a_n = 0$ または $b_n = 0$ 」が要求されることを説明せよ。

波動関数の二乗を積分したものは確率を与えるので、特に全空間で積分すると 1 でなければならない（波動関数の規格化）：

$$\int_{-\ell\pi/2}^{\ell\pi/2} dx |\Psi_n(x)|^2 = 1. \quad (1.7)$$

(3) $a_n \neq 0$ かつ $b_n = 0$ の場合を考える。このとき、式 (1.6) から $\cos(\omega_n \pi / 2\ell) = 0$ なので、角振動数が $\omega_n = \ell \times \boxed{\text{イ}}$ と決まる。ただし、 n の範囲は $n = \boxed{\text{ロ}}$ である。したがって、波動関数は $\Psi_n(x) = a_n \cos \left(\boxed{\text{イ}} \pi x \right)$ となり、これを規格化条件 (1.7) に代入することで a_n が決まる。対応するエネルギー固有値は $E_n = \alpha^2 \times \boxed{\text{ハ}}$ と求まる。以上の空欄を適切に埋めよ。

(4) $a_n = 0$ かつ $b_n \neq 0$ の場合に同様のことを行なえ。

(5) 以上の結果は次のようにまとめて書ける。空欄を埋めるとともにこのことを確認せよ。具体的な n を代入して確かめよ。

$$E_n = \alpha^2 \times \boxed{\text{ニ}}, \quad \Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{\ell\pi}} \times \begin{cases} \cos \left[(n+1) \frac{x}{\ell} \right] & (n = 0, 2, \dots) \\ \sin \left[(n+1) \frac{x}{\ell} \right] & (n = 1, 3, \dots) \end{cases} \quad (1.8)$$

(6) 横軸を x/ℓ 、縦軸を $(\ell\pi/2)\Psi_n^2$ として式 (1.8) を $n = 0, 1, 2, 3$ について図示せよ。対応するエネルギーも添えること。

2 準備課題：無限井戸型ポテンシャルの数値計算

(7) 無次元化

$$\tilde{x} := \frac{x}{\ell}, \quad \tilde{V} := \frac{V}{\alpha^2}, \quad \tilde{E}_n := \frac{E_n}{\alpha^2}, \quad \tilde{\Psi}_n := \sqrt{\ell} \Psi_n \quad (2.1)$$

によって、ポテンシャル (1.4) に対する Schrödinger 方程式 (1.1) が次の形になることを示せ。

$$\left[\frac{d^2}{d\tilde{x}^2} + \boxed{\quad} + 1 \right] \tilde{\Psi}_n = 0. \quad (2.2)$$

一般に、なめらかな関数 $f(x)$ が与えられたとき、 x から少しだけ離れた点 $x \pm \Delta x$ における関数 f の値は次の Taylor 展開

$$f(x + \Delta x) = f(x) + f'(x) \cdot \Delta x + \frac{1}{2} f''(x) \cdot (\Delta x)^2 + \mathcal{O}((\Delta x)^3), \quad (2.3a)$$

$$f(x - \Delta x) = f(x) - f'(x) \cdot \Delta x + \frac{1}{2} f''(x) \cdot (\Delta x)^2 + \mathcal{O}((\Delta x)^3), \quad (2.3b)$$

により求めることができる。以降、簡単のためにチルダをわざわざ書かないこともあるが、混乱しないよう注意されたい。

(8) 区間 $-\pi/2 < \tilde{x} < \pi/2$ を細かく分けて (離散化して)、 x の小さい方から順に各 x_k を以下の通り割り当てる (ここで x_k と書いているものは、これまで t_k と書いていたものに対応する)：

$$\begin{aligned} x_0 &= -\ell\pi/2, \\ x_1 &= -\ell\pi/2 + \Delta x, \\ x_2 &= -\ell\pi/2 + 2\Delta x, \\ &\vdots \\ x_k &= -\ell\pi/2 + k\Delta x, \\ &\vdots \end{aligned}$$

同様に、各 n に対して離散化された波動関数を $\Psi_n^0 = \Psi_n(x_0)$, $\Psi_n^1 = \Psi_n(x_1)$, \dots , $\Psi_n^k = \Psi_n(x_k)$, \dots と書く (ここで Ψ_n^k と書いているものは、これまで x_k と書いていたものに対応する。各 n を固定する毎に数値計算を行なうことに注意せよ)。式 (2.3) に従って方程式を離散化する場合、式 (2.2) の離散化の結果が以下の通り得られることを示せ。

$$\Psi_n^{k+1} = -\Psi_n^{k-1} + 2\Psi_n^k - \left[\boxed{\quad} + 1 \right] \Psi_n^k \cdot (\Delta x)^2. \quad (2.4)$$

(9) 離散化 (2.4) に従って式 (2.2) を数値的に解き、 $n = 0, 1, 2, 3$ に対して結果を図示せよ。[初期条件として $\Psi_n^0 = 0$ 以外に Ψ_n^1 の値も必要であるが、どのように用意すればよいだろうか?]

(10) 規格化は同じ n に属する二つの波動関数の積 (つまり二乗) に対する条件であるが、 $n \neq m$ に対しては二つの波動関数は直交する。すなわち

$$\int_{-\ell\pi/2}^{\ell\pi/2} dx \Psi_n(x) \Psi_m(x) = 0 \quad (n \neq m) \quad (2.5)$$

が成り立っている。設問 (9) で計算した波動関数に対して、上記の積分を数値的に評価し波動関数の直交性を確認せよ。

(11) このようにして計算された波動関数が必ずしも規格化されているとは限らない。波動関数を正しく規格化するとともに、規格化された波動関数の二乗 $\tilde{\Psi}_n^2$ を $n = 0, 1, 2, 3$ に対して図示せよ。結果が厳密解 (1.8) と整合することを確認せよ。[ヒント：数値積分により規格化係数を計算したのち、設問 (9) で得られた数値解を適切に除せばよい。]

(12) 二階の微分方程式は直接の差分化によって数値計算を行なうことも出来るが、連立一階の微分方程式系に書き換えてから数値計算を行なうことも多い。すなわち、 $\tilde{\Phi}_n := d\tilde{\Psi}_n/d\tilde{x}$ を導入して式 (2.2) を以下の通り書き換える。

$$\begin{cases} \tilde{\Phi}_n = \frac{d\tilde{\Psi}_n}{d\tilde{x}}, \\ \frac{d\tilde{\Phi}_n}{d\tilde{x}} + \left[\boxed{\quad} + 1 \right] \tilde{\Psi}_n = 0. \end{cases} \quad (2.6)$$

方程式系 (2.6) を四次の Runge-Kutta 法 (RK4) で解き、刻み幅をいろいろと変えて式 (2.4) の場合の結果と比較せよ。

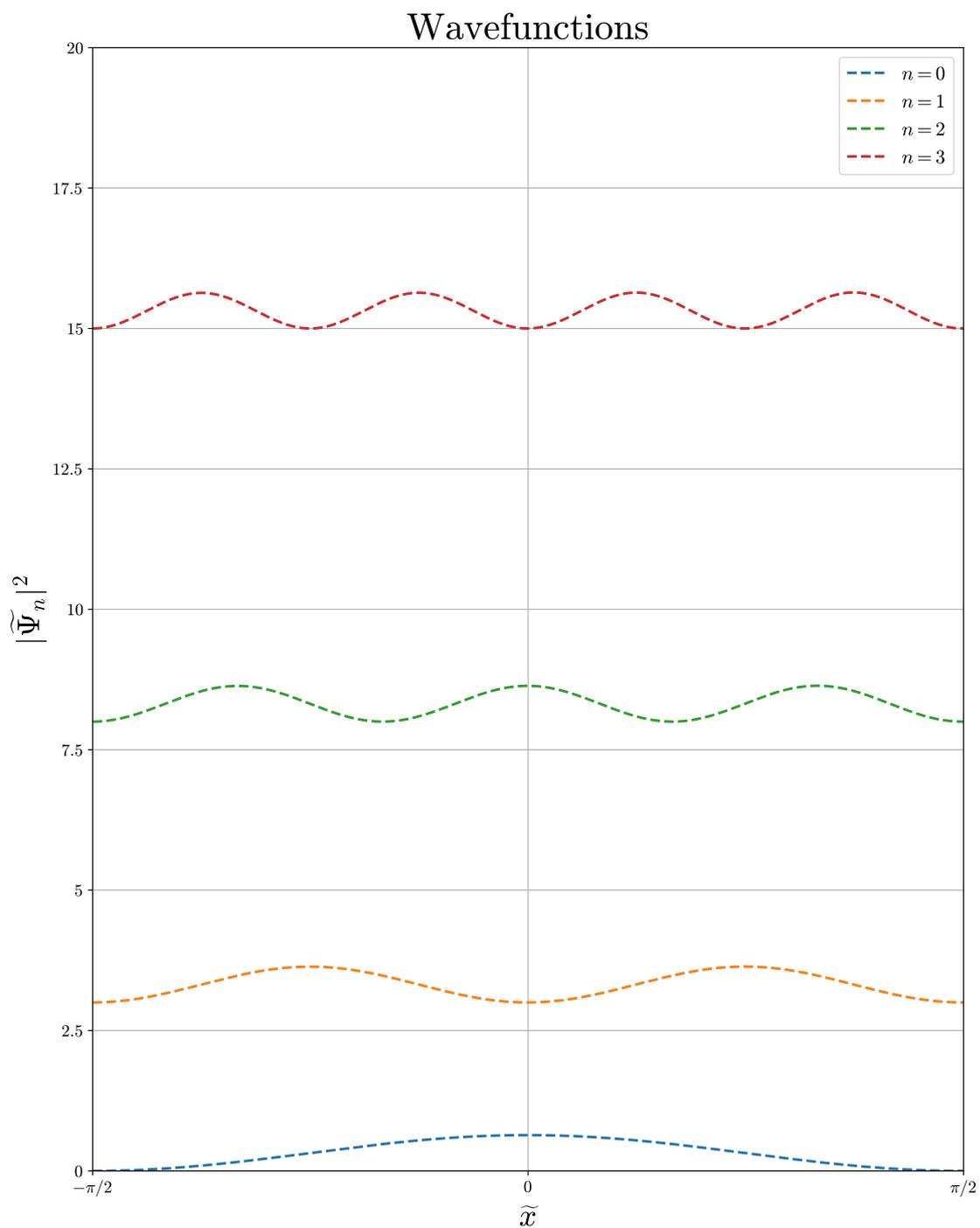


図1 規格化された波動関数の二乗 (準備課題)。見やすさのためにエネルギーのオフセットを E_n/α^2 で設けてある。

3 本課題：量子力学的調和振動子の数値計算

以下のポテンシャル（調和振動子形ポテンシャル）に閉じ込められた質量 m の粒子の量子力学的なダイナミクスを考えよう。

$$V(x) = \frac{m\omega^2}{2}x^2, \quad -\infty < x < \infty. \quad (3.1)$$

エネルギー固有値は $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$ で離散化され（とびとびの値，ということ），Schrödinger 方程式は次で与えられる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi_n(x)}{dx^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \Psi_n(x) = E_n \Psi_n(x) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \Psi_n(x). \quad (3.2)$$

ここに $\hbar = h/2\pi \simeq 1.05 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ は換算 Planck 定数と呼ばれる物理定数であり，整数 n は $n = 0, 1, \dots$ の値を取りうる。

- (13) これまで，方程式を無次元化するにあたって特徴的な長さや時間等をこちらから与えてきた。しかし，これらは次元解析の方法によって自力で見出すことができなければならない。質量 m ，角振動数 ω ，および換算 Planck 定数 \hbar により構成される長さの次元を持つ量を見出し，位置 x の無次元化が以下で与えられることを示せ。[ヒント： $\bar{x} := m^a \omega^b \hbar^c$ の次元が長さの次元と同じになるように冪 a, b, c を定めることによって，無次元化された長さを $\xi := x/\bar{x}$ で導入するとよい。]

$$\xi := \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x. \quad (3.3)$$

- (14) Schrödinger 方程式 (3.2) を式 (3.3) で導入した無次元の変数 ξ で書き換えると，以下の通り無次元化されることを示せ。

$$-\frac{d^2\Psi_n}{d\xi^2} + \xi^2\Psi_n - (2n+1)\Psi_n = 0. \quad (3.4)$$

- (15) 設問 (12) と同様に， $\Phi_n := d\Psi_n/d\xi$ を導入して式 (3.4) を連立一階の微分方程式として書き換えると，以下が得られる。

$$\frac{d\Psi_n}{d\xi} = \Phi_n, \quad (3.5a)$$

$$-\frac{d\Phi_n}{d\xi} + \xi^2\Psi_n - (2n+1)\Psi_n = 0. \quad (3.5b)$$

これを（これまでと同じく前進 Euler 法で）差分化すると，数値計算すべき式が以下の方程式系となることを確認せよ。^{*1}

$$\Psi_n^{k+1} = \Psi_n^k + \Phi_n^k \cdot \Delta\xi, \quad (3.6a)$$

$$\Phi_n^{k+1} = \Phi_n^k + [\xi_k^2\Psi_n^k - (2n+1)\Psi_n^k] \Delta\xi. \quad (3.6b)$$

今回の系は $x \in (-\infty, \infty)$ に対して定義されているが，数値計算は有限区間の下でしか行なえない。簡単のため，はじめに $n = 0$ の場合を考える。このとき，粒子のエネルギー $E_{n=0} = \hbar\omega$ は取り得る値のうち最低の値であり，粒子はポテンシャルの最下点 $x = 0$ (*i.e.* $\xi = 0$) の付近に留まっており，最下点から遠く離れたところに存在する確率は極めて小さいであろう。このため，最下点 $\xi = 0$ から十分離れた点，例えば $\xi = -\xi_0 < 0$ ，において $\Psi_{n=0}(\xi = -\xi_0) = 0$ という境界条件を課し， $\pm\xi_0$ を端とする有限の区間 $-\xi_0 \leq \xi \leq \xi_0$ において数値計算を行なえば，実用上充分正しい解が得られることを期待してよいであろう。

- (16) 基底状態 ($n = 0$) の波動関数 $\Psi_{n=0}$ を適当な差分化，例えば式 (3.5)，に基づいて数値的に計算し，規格化ののち $|\Psi_n|^2$ をポテンシャルとともに ξ に対して図示せよ。一階導関数の値（数値計算で言うリストの一番目 $\Psi_n^{k=1}$ ）は適当に与えよ。
- (17) エネルギー準位 n が大きくなると，粒子はポテンシャルの最下点 $\xi = 0$ からある程度遠ざかることができる。このため，数値計算を行なう区間を適当に広く取る必要があるであろう。 $0 \leq n \leq 4$ の各々に対して規格化された波動関数を計算し，設問 (16) と同様ポテンシャルとともに ξ に対して図示せよ。正しく計算できていれば，図 2 のような結果が得られる。
- (18) 実は，調和振動子の Schrödinger 方程式 (3.2) は， $H_n(z)$ を Hermite 多項式として以下の厳密解（規格化済）を持つ。

$$\Psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi} \bar{x}}} H_n(\xi) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right). \quad (3.7)$$

Hermite 多項式的具体形を各自で調べ，設問 (17) で得られた結果と厳密解の一致をもって数値計算の正当性を主張せよ。

^{*1} 二階微分方程式 (3.4) を式 (2.3) に従って直接差分化すると以下ようになるであろう。方程式系 (3.5) の代わりにこちらで数値計算を行なってもよい。

$$\Psi_n^{k+1} = -\Psi_n^{k-1} + 2\Psi_n^k + [\xi_k^2 - (2n+1)]\Psi_n^k \cdot (\Delta\xi)^2 = -\Psi_n^{k-1} + \left\{ 2 + [\xi_k^2 - (2n+1)] (\Delta\xi)^2 \right\} \Psi_n^k.$$

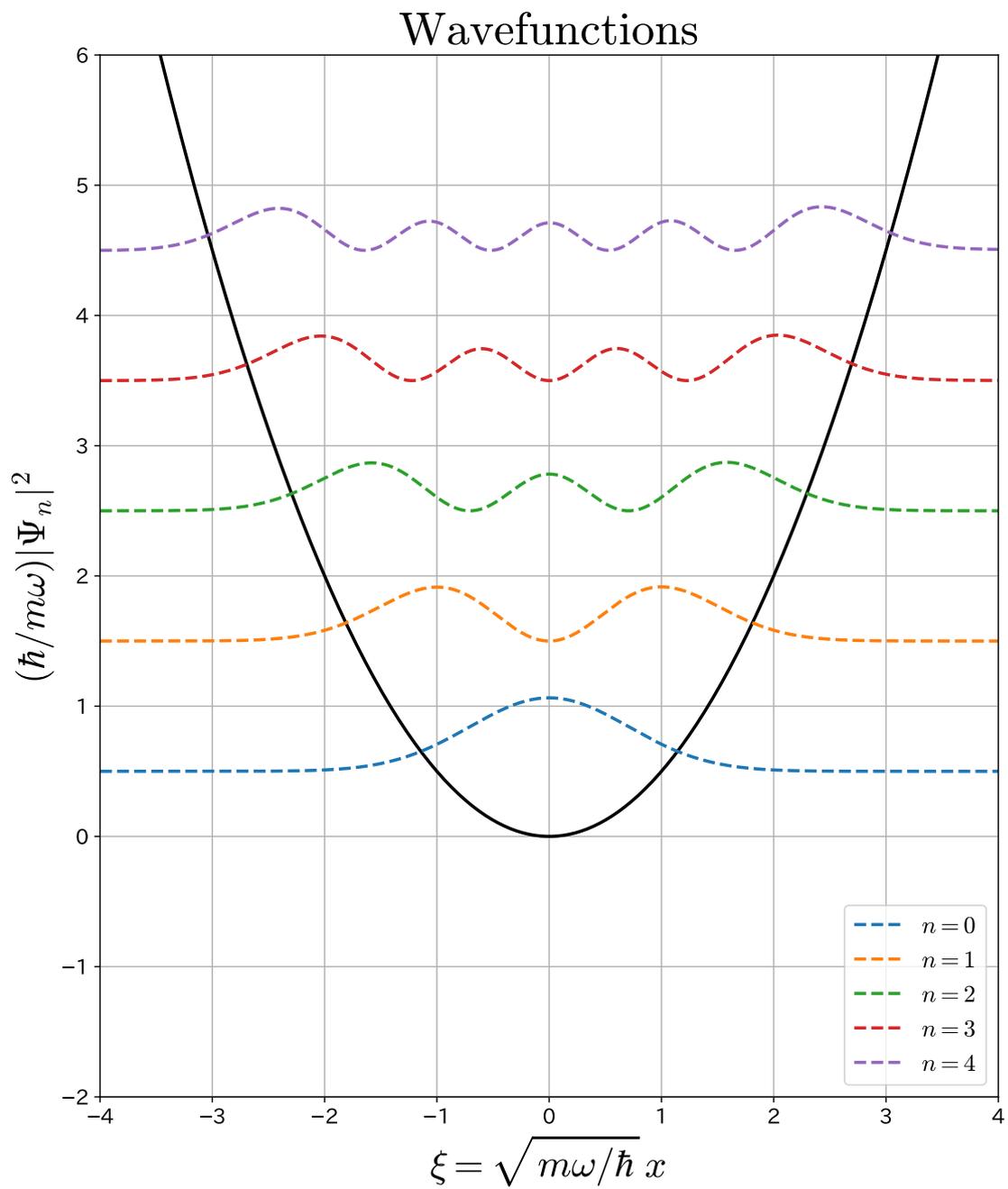


図2 規格化された波動関数の二乗 (本課題)。見やすさのためにエネルギーのオフセットを $E_n/\hbar\omega = n + 1/2$ で設けてある。