

シュレーディンガー方程式と シンプレクティック数値積分

徳光昭夫

Schrödinger Equation and Symplectic Numerical Integration

Akio Tokumitsu

概要

時間に依存するシュレーディンガー方程式を、基底の確率振幅に対する微分方程式とすると、ハミルトンの運動方程式の形に書け、確率振幅がシンプレクティック形式を保存することをしめす。すべて z 方向を向いた独立スピン系に対し、横磁場をかけた系の運動方程式をシンプレクティック数値積分である吉田の4次公式を用いて計算した結果を報告する。また、ルンゲ・クッタ4次公式で数値的に解いた場合と比較する。シンプレクティック数値積分では波動関数の規格化が保たれているが、ルンゲ・クッタ4次公式では50万ステップのシミュレーションで状態ベクトルの大きさが8割弱になる。実行時間はルンゲ・クッタ4次の方が15%程度速い。

1. シュレーディンガー方程式

時間に依存するシュレーディンガー方程式は

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (1)$$

である。 i は虚数単位 ($i^2 = -1$)、 \hbar はプランク定数 $/2\pi$ 、 \hat{H} は対称とする物理系のハミルトニアン、 $|\psi\rangle$ は量子状態である。 \hat{H} が時間 t に依存しなければ、その形式解は

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\frac{\hat{H}}{\hbar}t} |\psi(0)\rangle \quad (2)$$

と書ける。しかし、 \hat{H} が時間に依存する場合、方程式 (1) に従って $|\psi(t)\rangle$ の時間発展を追っていく必要がある。

正規直交系 $\{|i\rangle | i = 1, 2, \dots, n\}$ を使って状態 $|\psi(t)\rangle$ を

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{i=1}^n c_i(t) |i\rangle \quad (3)$$

と展開する。複素振幅 $c_i(t)$ の実部を c'_i , 虚部を c''_i , すなわち $c_i = c'_i + ic''_i$ とする。これを (1) に代入し, 左側から $\langle i|$ を作用させると,

$$i\hbar \left(\frac{dc'_i}{dt} + i \frac{dc''_i}{dt} \right) = \sum_{j=1}^n (c'_j + ic''_j) (H'_{ij} + iH''_{ij}) \quad (4)$$

となる。ここで $\langle i|\hat{H}|j\rangle$ の実部と虚部をそれぞれ H'_{ij}, H''_{ij} とおいた。実部と虚部を分けると, c'_i と c''_i の連立微分方程式

$$\frac{dc'_i}{dt} = \frac{1}{\hbar} \sum_{j=1}^n [c'_j H''_{ij} + c''_j H'_{ij}] \quad (5)$$

$$\frac{dc''_i}{dt} = -\frac{1}{\hbar} \sum_{j=1}^n [c'_j H'_{ij} + c''_j H''_{ij}] \quad (6)$$

と書ける。ここで, ハミルトニアンはエルミート演算子なので, $\langle i|\hat{H}|j\rangle = \langle j|\hat{H}|i\rangle^*$ すなわち $H'_{ij} = H'_{ji}$, $H''_{ij} = -H''_{ji}$ が成り立つことに注意しておく。

2. シンプレクティック数値積分

有効ハミルトニアンを, 次式のように定義する。

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2\hbar} \sum_{i,j} (c'_i c'_j + c''_i c''_j) H'_{ij} + \frac{1}{\hbar} \sum_{i,j} c'_i c''_j H''_{ij} \quad (7)$$

$H'_{ij} = H'_{ji}$, $H''_{ij} = -H''_{ji}$ を用いると,

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial c'_i} = \frac{1}{\hbar} \sum_{j=1}^n [c'_j (H'_{ij} + H'_{ji})] + \frac{1}{\hbar} \sum_{j=1}^n c''_j H''_{ij} \quad (8)$$

$$= \frac{1}{\hbar} \sum_{j=1}^n [c'_j H'_{ij} + c''_j H''_{ij}] \quad (9)$$

$$= -\frac{1}{\hbar} \frac{dc''_i}{dt} \quad (10)$$

となる。同様に,

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial c''_i} = \frac{1}{\hbar} \sum_{j=1}^n [c''_j H'_{ij} + c'_j H''_{ij}] = \frac{1}{\hbar} \frac{dc'_i}{dt} \quad (11)$$

となる。 c'_i を位置, c''_i を運動量と考えると, これはハミルトンの運動方程式の形である。

ハミルトニアンが $H = H(q, p)$ と書ける場合、ハミルトンの運動方程式は

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (12)$$

と書ける。これをルンゲ・クッタ法で解いていく際に、長時間のシミュレーションでは通常は誤差が積算する。

ハミルトン系では、微小時間 τ 前後の変数 $(q_i(t), p_i(t))$ の変化に関してシンプレクティック対称性

$$\prod_i dq_i(t) \wedge dp_i(t) = \prod_i dq_i(t + \tau) \wedge dp_i(t + \tau) \quad (13)$$

がなりたつことがある。ハミルトンの運動方程式を

$$q_i(t + \tau) = q_i(t) + \tau \frac{\partial H}{\partial p_i} \Big|_t, \quad p_i(t + \tau) = p_i(t) - \tau \frac{\partial H}{\partial q_i} \Big|_{t+\tau} \quad (14)$$

とすると、すなわち $\frac{\partial H}{\partial q_i}$ の時刻を t ではなく $t + \tau$ とする。この場合、この方程式は以下に説明するシンプレクティック対称性を持ち、 τ について1次のオーダーまでの積分公式となっている。その場合は誤差が打ち消し、エネルギーが保存するなど、長時間のシミュレーションに適している。なお、2次のオーダーの公式にするには、(14)の代わりに

$$q_i(t + \frac{\tau}{2}) = q_i(t) + \frac{\tau}{2} \frac{\partial H}{\partial p_i} \Big|_t, \quad p_i(t + \tau) = p_i(t) - \tau \frac{\partial H}{\partial q_i} \Big|_{t+\frac{\tau}{2}}, \quad q_i(t) = q_i(t + \frac{\tau}{2}) + \frac{\tau}{2} \frac{\partial H}{\partial p_i} \Big|_{t+\tau} \quad (15)$$

とすればよい。これは2次のかえる跳び法と同等である。

ここではハミルトニアンとして実対称行列を考える、すなわち $H'_{ij} = H_{ji}$, $H''_{ij} = 0$ とする。 $H''_{ij} \neq 0$ の場合に $c'_i(t)$ に対する方程式 (6) に (14) を適用すると、(14) 第2式第2項には $c'_i(t + \tau)$ が入るため、 $c'_i(t + \tau)$ に対する連立方程式となり、これを解く必要がある。このような場合を陰的公式という。これは有効ハミルトニアン (7) の第2項に、 c'_i と c''_i の積が入っているためである。ハミルトニアンが位置の関数と運動量の関数の和に書ける場合は、このようなことは起こらない。後に示すスピン系ではハミルトニアンが実対称行列で表わされるので、ここでは $H''_{ij} = 0$ として論を進める。

変数 $\{c'_i, c''_i | i = 1, \dots, n\}$ を成分とするベクトル

$$\mathbf{c} = (c'_1, c'_2, \dots, c''_n, c''_1, c''_2, \dots, c''_n)^t \quad (16)$$

の時間発展を

$$\mathbf{c}(t + \tau) = \mathbf{M}\mathbf{c}(t) \quad (17)$$

と書くと, $\mathbf{c}(t) \rightarrow \mathbf{c}(t+\tau)$ の変換行列 (ヤコビアン) \mathbf{M} が, 行列式は 1 に等しい。これは正準変換の特徴である。

さらに $\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \mathbf{0}_n & \mathbf{1}_n \\ -\mathbf{1}_n & \mathbf{0}_n \end{pmatrix}$ ($\mathbf{0}_n, \mathbf{1}_n$ はそれぞれ, $n \times n$ の零行列と単位行列) を使って

$$\mathbf{M}^t \mathbf{J} \mathbf{M} = \mathbf{J} \quad (18)$$

が成り立つことが, シンプレクティック変換の条件である。今の場合, $H'_{ij} = H'_{ji}$ の条件から, これを満たす。

式 (10),(11) に 1 次の積分公式 (14) を適用した場合, \mathbf{M} の成分は

$$M_{ij} = \begin{cases} \delta_{ij} & (1 \leq i \leq n, 1 \leq j \leq n) \\ H_{i(j-n)} & (1 \leq i \leq n, n+1 \leq j \leq 2n) \\ -H_{(i-n)j} & (n+1 \leq i \leq 2n, 1 \leq j \leq n) \\ \delta_{(i-n)(j-n)} - \sum_{k=1}^n H_{(i-n)k} H_{k(j-n)} & (n+1 \leq i \leq 2n, n+1 \leq j \leq 2n) \end{cases} \quad (19)$$

である。最後の $-\sum_k H_{(i-n)k} H_{k(j-n)}$ の部分が, $-\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial c'_i}$ の時刻を t ではなく $t+\tau$ にしたことでもたらされた項である。なお, 簡単のため, 係数 $\frac{\tau}{\hbar}$ は H_{ij} に含めた。

ここでは, シンプレクティック数値積分法を, よく用いられる 4 次のルンゲ・クッタ公式と比較するため, 吉田 [1] によって与えられた 4 次のシンプレクティック積分公式を使用する *1。4 次の公式は, q と p に対する 2 次のかえる跳び公式 (15) を組み合わせて得られる。(15) を

$$\begin{pmatrix} q(t+\tau) \\ p(t+\tau) \end{pmatrix} = \hat{L}(\tau) \begin{pmatrix} q(t) \\ p(t) \end{pmatrix} \quad (20)$$

として演算子 $\hat{L}(\tau)$ を定義すると, 四次の公式を与える演算子 $\hat{S}_4(\tau)$ は

$$\hat{S}_4(\tau) = \hat{L}(d_1\tau) \hat{L}(d_2\tau) \hat{L}(d_1\tau) \quad (21)$$

$$\text{ただし } d_1 = \frac{1}{2 - 2^{1/3}}, \quad d_2 = \frac{-2^{1/3}}{2 - 2^{1/3}} \quad (22)$$

である。

3. スピン系での計算

取り扱う物理系として, 2×2 の $S = \hbar/2$ スピン系を取り上げる。以下, $\hbar = 1$ とおく。小さい系ではあるが, 状態ベクトルの次元は 2^N (N は格子点の数) なので, 量子状態は

*1 4 次公式は吉田以前に知られていたが, 吉田はこの一般形を発見し, さらに高次の項を与えた。

16次元である。本稿の目的はシンプレクティック数値積分法とルンゲ・クッタ法の比較なので、このような系でも目的に合致している。

求める物理量として、ここでは波動関数と磁化 $\hat{\mathbf{m}}$ の z 成分 $\hat{m}_z = 2\mu_B \langle \sum_i \hat{s}_z^i \rangle$ の時間変化を取り上げる。 \hat{s}_z^i は格子点 i のスピン演算子 $\hat{\mathbf{s}}^i = (s_x^i, s_y^i, s_z^i)$ の z 成分、 μ_B はボーア磁子である。ハミルトニアンは、 x 軸方向に一様な磁場 $\mathbf{B} = (B, 0, 0)$ のかかった

$$\hat{H} = -\hat{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{B} = -\hat{m}_x B = -2\mu_B B \sum_i \hat{s}_x^i \quad (23)$$

とする。各スピンの基底として、 z 成分の固有状態 $\left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$ を用いる。系の一般の状態は、各スピンの重ねあわせ状態のテンソル積：

$$|\psi\rangle = |\phi_1\rangle \otimes |\phi_2\rangle \otimes |\phi_3\rangle \otimes |\phi_4\rangle, \quad (24)$$

$$|\phi_i\rangle = \alpha_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \beta_i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (25)$$

で表される。 $|\phi_i\rangle$ は格子点 i のスピンの状態である。 $|\psi\rangle$ は \hat{s}_z^i の固有状態の重ね合わせのテンソル積なので、固有値 S_z を与える演算子 $\hat{S}_z = \sum_i \hat{s}_z^i$ の固有状態の重ね合わせでもある。 $S_z = \pm 2$ の状態は縮重なし、 $S_z = \pm 1$ の状態は縮重度 4、 $S_z = 0$ の状態は縮重度 6 である。

系の初期状態として、

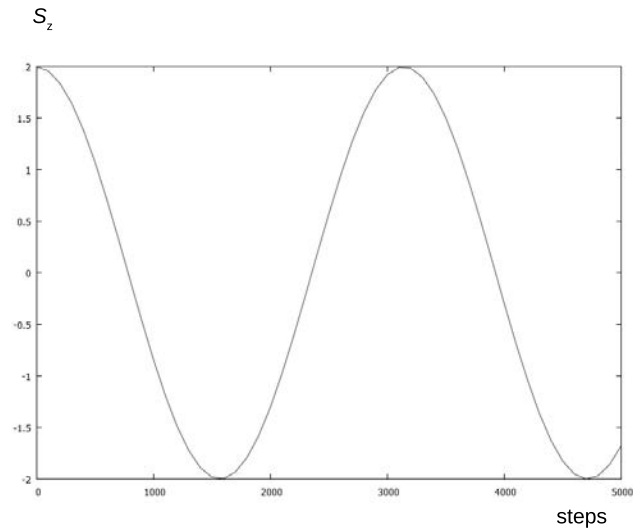
$$|\phi(0)\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (26)$$

すなわち、すべてのスピンの z 方向を向いた状態を用いる。これは上記の記法では $\{\alpha_i = 1, \beta_i = 0 | i = 1, 2, 3, 4\}$ であり、先に記した波動関数の確率振幅 $\{c'_i, c''_i | i = 1, \dots, 16\}$ でいえば、「 $c'_1(0) = 1$ 、他はすべて 0」に等しい。

このような系では、 z 軸方向を向いたスピンに対し x 軸方向に磁場をかけるので、スピンは古典的には $y-z$ 平面内の歳差運動を行う。そのため、 S_z は周期的に変化する。それは、ハミルトニアンが基底間の遷移を与えるためと考えることができる。実際、演算子 $\hat{S}_z(t)$ の時間依存性は、物理量 A の演算子 \hat{A} に対するハイゼンベルク方程式 $id\hat{A}/dt = \hat{A}\hat{H} - \hat{H}\hat{A}$ の解として

$$\hat{S}_z(t) = e^{i\hat{H}t} \hat{S}_z(0) e^{-i\hat{H}t} = \cos(2\mu_B B t) \hat{S}_z + \sin(2\mu_B B t) \hat{S}_y \quad (27)$$

で与えられる。 $\langle \hat{S}_z(t) \rangle = \langle \psi(0) | \hat{S}_z(t) | \psi(0) \rangle$ は $T = \pi/\mu_B B$ の周期で振動する。

図1 S_z の時間変化

吉田の4次公式で計算した S_z の時間変化を図1に示す。式(27)から期待されるように、時間のコサインカーブになっている。時間 τ の計算の1ステップを $\mu_B B \tau = \Delta t = 1 \times 10^{-3}$ とおく。一周期にかかるステップ数 N は $2N\Delta t = 2\pi$ より $N = \pi/\Delta t \simeq 3.1 \times 10^3$ の周期となり、計算結果と合致する。

同じく吉田の4次公式で計算した各基底の存在確率 $c_i'^2 + c_i''^2$ が、図2である。図3は図2の部分拡大図である。同じ S_z をもつ状態は同じ曲線を与える。なお、この計算ステップの範囲内では、ルンゲ・クッタ4次公式で計算しても結果が大して変わらないので、ルンゲ・クッタ4次公式の計算結果は省略する。また、プログラムを書くうえでは吉田4次公式の方が若干簡単であるが、大きな差ではない。

上で古典的には S_z の回転と述べたが、系は量子系であり、 \hat{H} による量子状態の遷移によって S_z が回転する。興味深いことに、それがどのように実現されているかがこれらの図からわかる。図2と図3を見ると、各状態の存在確率は、最初は $S_z = 2$ の状態が1から始まっているが、 \hat{H} の効果で徐々にスピンの1つずつ下向きに変わり、 $S_z = 1$ の状態の確率が上がる。しかし完全に $S_z = 1$ の状態になることはなく、続いて $S_z = 0$ の状態の状態が増え始め、さらに $S_z = -1$ の状態が増え、最終的に完全に $S_z = -2$ の状態の状態に移行する。その後、逆のプロセスをたどり、 $S_z = 2$ の最初の状態へ完全に移行する。後は、その繰り返しである。 S_z の時間変化はコサインカーブであるが、各状態の存在確率は周期的ではあるが単純な三角関数ではないことが分かる。

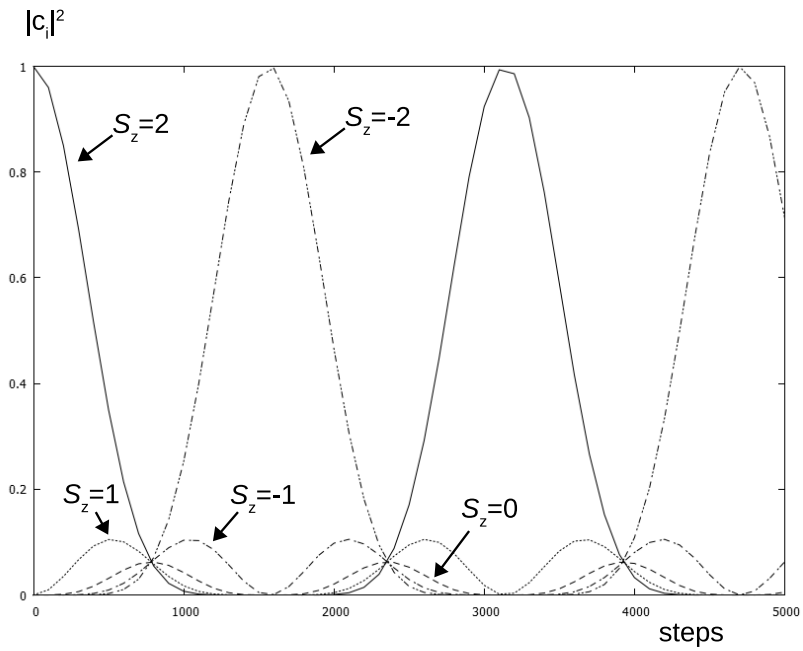


図2 確率振幅の絶対値 $|c_i|^2$ の時間変化

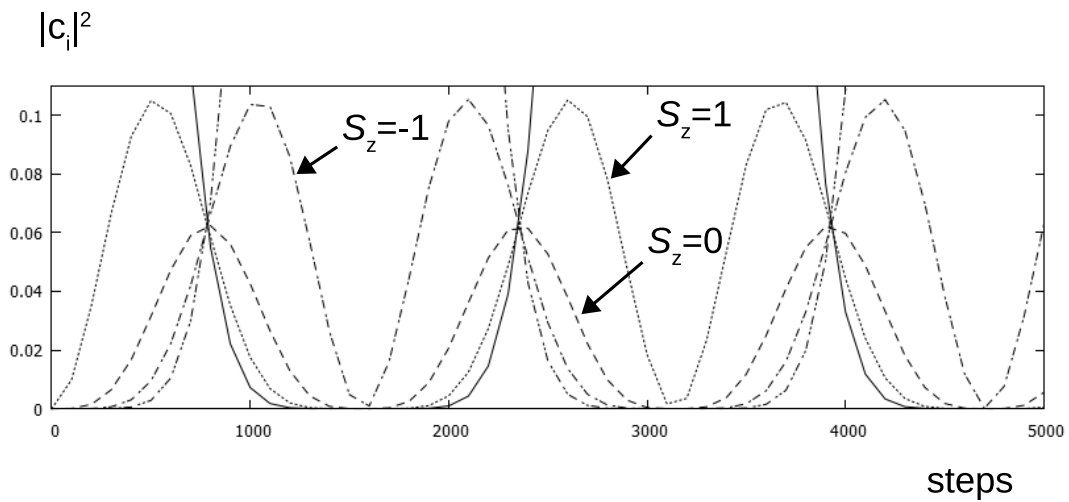


図3 図2の部分拡大図

波動関数の規格化が保たれるには、

$$\sum_i [c'_i(t + \tau)^2 + c''_i(t + \tau)^2] = \sum_i [c'_i(t)^2 + c''_i(t)^2] \quad (28)$$

が必要である。確率振幅に対する方程式が (5),(6) で与えられ、ハミルトニアンが実対称

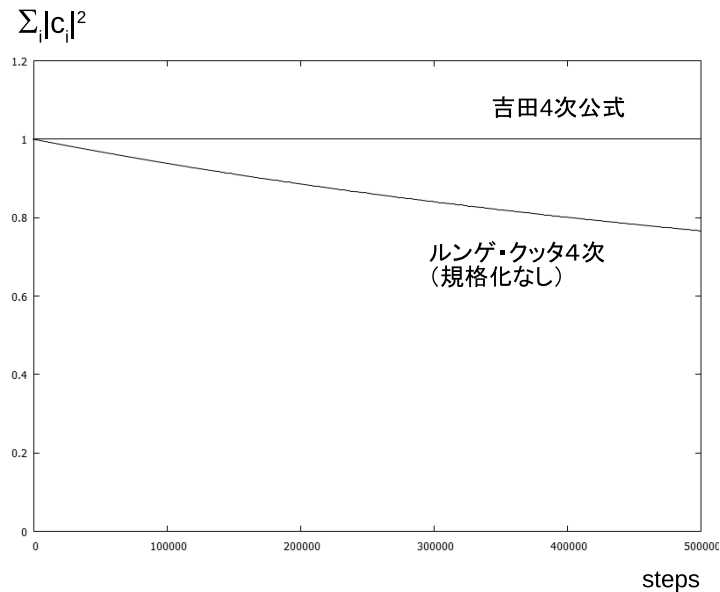


図4 波動関数の規格化からのズレ

行列の場合には,

$$\sum_{j,k} c'_j(t) c''_k(k) \sum_i H_{ji} H_{ik} = 0 \quad (29)$$

が成り立つ場合には, この条件が満たされる。

通常は波動関数を再規格化するなどしてこの条件を満たすようにするのだが, 再規格化をしなかった場合の計算を図4に示す。なお, 図1~3は5,000ステップであるが, 図4は50万ステップの計算であることに注意する。

ルンゲ・クッタ法で計算した場合は規格化が保たれておらず, 50万ステップでは本来の値の1から0.77程度まで低下していることが分かる。それに対しシンプレクティック法では, 計算した範囲では規格化が保たれている。長期のシミュレーションにルンゲ・クッタ法を使用する場合は, 再規格化などの工夫が必要であることが分かる。

最後に, シンプレクティック数値積分法とルンゲ・クッタ法の実行時間の比較をする。ステップ数は, 50万・100万・200万で調べた。計算した環境はCPUがIntel Corei7 950, メモリは6GB, OSはWindows7Professional 64bit, コンパイラはMinGWのgccである。最適化オプション-O2はつけていない。途中経過の表示をさせるとグラフィックの性能が大きく関わるので, 表示はファイルに格納した。ディスクのIOは考慮しておらず, 時間は目安と考えるのが妥当である。

結果は表1のとおりである。吉田4次およびルンゲ・クッタ4次の項は, 波動関数の

表1 計算速度の比較 (単位: 秒)

ステップ数	50 万	10 万	200 万
吉田 4 次	5.70	11.15	22.31
ルンゲ・クッタ 4 次	4.83	9.50	18.97
ルンゲ・クッタ 4 次 (再規格化あり)	5.07	9.64	18.83

再規格化なしの計算である。この場合、ルンゲ・クッタ 4 次の方がおよそ 15% 速い。しかし先に述べたように、ルンゲ・クッタ 4 次では計算誤差が積み重なる。そこでルンゲ・クッタ法のステップごとに波動関数の再規格化を挿入したところ、表の最下段に示すように、実行時間は再規格化なしの場合とそれほど変わらなかった。なお、表では 200 万ステップで再規格化ありの方が再規格化なしの場合よりわずかに速いが、これは PC の他のプロセスとの兼ね合いで起こった現象と考えられる。したがって、有効数字は 2 桁程度と見るべきであろう。

4. まとめ

ここでは、シュレーディンガー方程式がシンプレクティック形式に書けることを示した。そして少数の独立スピン系の場合にシンプレクティック数値積分を実行して、有効性を確かめた。結果をルンゲ・クッタ 4 次公式と比較し、計算速度では多少劣るものの、規格化が不要で、長時間のシミュレーションに有利な点を明らかにした。

プログラムの実際については [2] を参考にした。

参考文献

[1] 吉田春夫 「シンプレクティック数値解法」 数理科学 384(1995) p.37

シンプレクティック数値積分の考え方がわかりやすい。

[2] 牧野淳一郎 「パソコン物理実地指導」 共立出版 (1999)