計算物理（Computational Physics, PHY.L210）
4Q 火・金 7,8限@南4号館情報ネットワーク演習室第2演習室
#9: 2024年1月9日(火)

計算物理（第9回）

関澤 一之

東京工業大学 理学院 物理学系

東京工業大学
Tokyo Institute of Technology

授業計画（シラバスより）

授業計画・課題

	授業計画	課題
第1回	計算環境の準備： Slack, VSCode, gfortran, gnuplot, TsubameへのSSH接続	自身の計算機あるいはTSUBAME上に計算環境を整える。
第2回		Unixの基礎知識を習得する。簡単なFortranプログラムを作成し、基本的な動作を確認する。
第3回	Fortran入門①：基本的な文法について	差分法によってどのように微分方程式を解くのか、その原理を理解する。
第4回	Fortran入門②：基礎実習と円周率のモンテカルロ計算	様々な差分スキームに対する計算の精度と安定性について理解する。
第5回	差分法と数値精度：拡散方程式と移流方程式	1次元移流方程式を数値的に解き、様々な差分スキームの精度と計算の安定性を分析する。
第6回	数値流体力学への招待 I：渦度方程式とカルマン渦列	数値流体力学（CFD）の基本知識を習得する。渦度方程式を理解する。
第7回	運動方程式の数値解法：単振り子からN重振り子まで	微分方程式の数値解法の基本知識を習得する。 単振り子の運動方程式を解き、計算精度を分析する。
第8回	運動方程式の数値解法：単振り子からN重振り子まで	LAPACKを導入し、多重振り子の運動方程式を解く。
第9回	時間に依存しないシュレーディンガー方程式の数値解法 II：ヌメロフ法	ヌメロフ法を用いて動径方向のシュレーディンガー方程式を数値的に解き、水素原子の電子波動関数を求める。
第10回	時間に依存しないシュレーディンガー方程式の数値解法 III：行列対角化	シュレーディンガー方程式の行列表示を理解する。
第11回	時間に依存しないシュレーディンガー方程式の数値解法 IV：行列対角化	LAPACKを用いてハミルトニアン行列を数値的に対角化し、1次元のシュレーディンガー方程式に対する固有値と固有ベクトルを求める。
第12回	時間依存シュレーディンガー方程式の数値解法：テイラー展開法	時間依存シュレーディンガー方程式に対するテイラー展開法を理解する。
第13回	時間依存シュレーディンガー方程式の数値解法：テイラー展開法	テイラー展開法を用いて1次元時間依存シュレーディンガー方程式を数値的に解き、ポテンシャルに散乱される波束の時間発展を求める。
第14回	量子流体力学への招待 I：時間依存グロス・ピタエフスキー方程式	超流動体の基本的な性質と量子渦の原理を理解する。
第15回	量子流体力学への招待 II：時間依存グロス・ピタエフスキー方程式	2次元時間依存グロス・ピタエフスキー方程式を数値的に解き、カルマン渦列を生成する。

量子力学関係

本日の目標

- 水素原子の電子が従うSchrödinger方程式を理解する。
- ヌメロフ法の原理を理解する。
- 基底状態の波動関数を数値的に求めてみる。

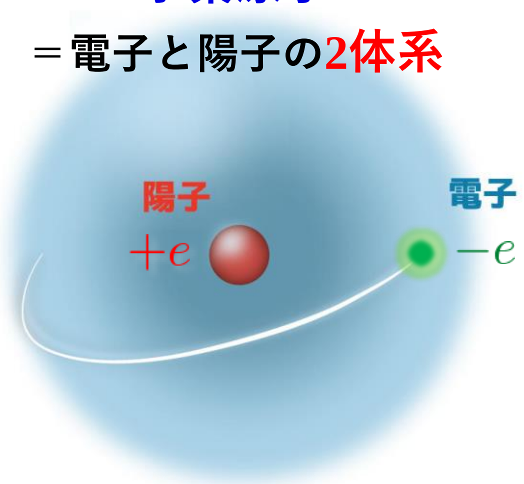
- 重心運動と相対運動の分離
- 動径方向と角度方向の分離
- ヌメロフ法と境界条件
- 練習課題：基底状態の数値計算①

解きたい問題：

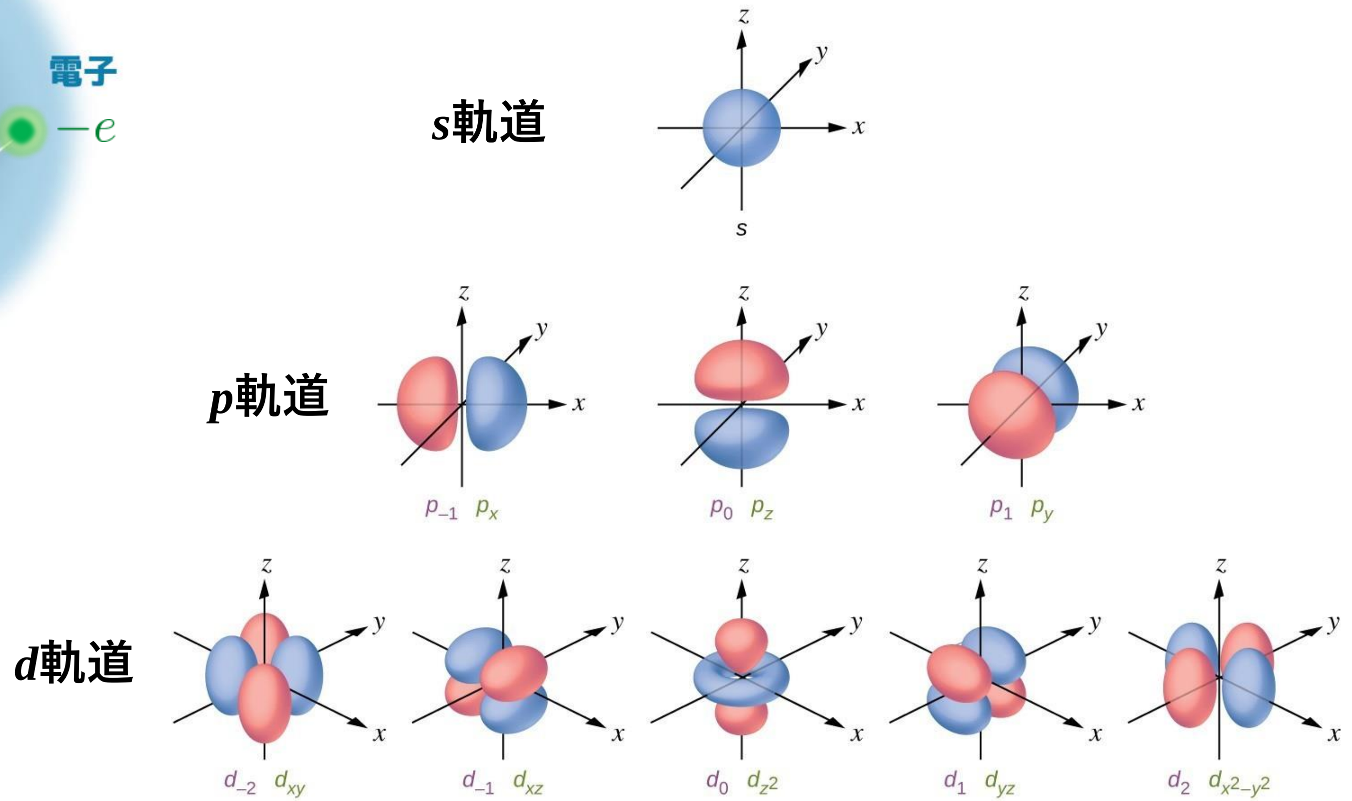
空間3次元でクーロン力によって束縛された陽子と電子の2体問題

水素原子

＝電子と陽子の2体系



原子軌道



水素原子のイラスト：物質構造化学研究所HP・https://www2.kek.jp/imss/news/2020/topics/0331Spin6/
原子軌道：https://courses.lumenlearning.com/suny-albany-chemistry/chapter/development-of-quantum-theory-2/

まずは，解くべき方程式を導出します。

（厳密にやるとキリがないで，要点だけ。）

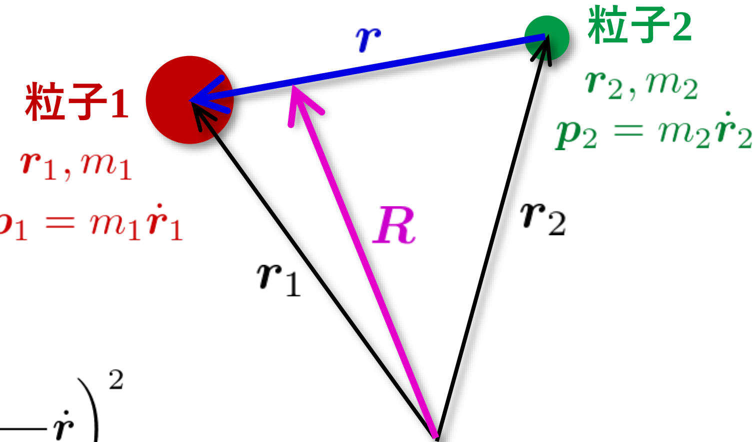
重心運動と相対運動の分離（古典力学の復習）

✓ 2体問題は，重心運動と相対運動に分離できる

換算質量： $\mu = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

2粒子の**相対座標**： $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2$

2粒子の**重心座標**： $\boldsymbol{R} = \dfrac{m_1\boldsymbol{r}_1 + m_2\boldsymbol{r}_2}{m_1 + m_2}$



$$\boldsymbol{r}_1 = \boldsymbol{R} + \frac{m_2}{m_1 + m_2}\boldsymbol{r} \qquad \boldsymbol{r}_2 = \boldsymbol{R} - \frac{m_1}{m_1 + m_2}\boldsymbol{r}$$

$$\underbrace{\frac{\boldsymbol{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\boldsymbol{p}_2^2}{2m_2}}_{\text{2粒子の運動エネルギー}} = \frac{m_1}{2}\left(\dot{\boldsymbol{R}} + \frac{m_2}{m_1+m_2}\dot{\boldsymbol{r}}\right)^2 + \frac{m_2}{2}\left(\dot{\boldsymbol{R}} - \frac{m_1}{m_1+m_2}\dot{\boldsymbol{r}}\right)^2$$

$$= \frac{m_1}{2}\left[\dot{\boldsymbol{R}}^2 + \cancel{\frac{2m_2}{m_1+m_2}\dot{\boldsymbol{R}}\cdot\dot{\boldsymbol{r}}} + \left(\frac{m_2}{m_1+m_2}\right)^2\dot{\boldsymbol{r}}^2\right] + \frac{m_2}{2}\left[\dot{\boldsymbol{R}}^2 - \cancel{\frac{2m_1}{m_1+m_2}\dot{\boldsymbol{R}}\cdot\dot{\boldsymbol{r}}} + \left(\frac{m_1}{m_1+m_2}\right)^2\dot{\boldsymbol{r}}^2\right]$$

$$= \underbrace{\frac{1}{2}M\dot{\boldsymbol{R}}^2}_{\text{重心運動のエネルギー}} + \underbrace{\frac{1}{2}\mu\dot{\boldsymbol{r}}^2}_{\text{相対運動のエネルギー}} \quad \left(= \frac{\boldsymbol{P}^2}{2M} + \frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}\right)$$

相対運動量： $\boldsymbol{p} = \mu\dot{\boldsymbol{r}} = \dfrac{m_2\boldsymbol{p}_1 - m_1\boldsymbol{p}_2}{m_1 + m_2}$

重心運動量： $\boldsymbol{P} = M\dot{\boldsymbol{R}} = \boldsymbol{p}_1 + \boldsymbol{p}_2$

同様にして，相対座標・運動量および重心座標・運動量を導入する

不確定性原理　※$k, l = x, y, z$

$$[\hat{r}_{1,k},\, \hat{p}_{1,l}] = i\hbar\,\delta_{kl}$$

$$[\hat{r}_{2,k},\, \hat{p}_{2,l}] = i\hbar\,\delta_{kl}$$

位置と運動量を同時に決めることはできない！

交換関係

$$[A, B] \equiv AB - BA$$

相対座標の演算子：$\hat{\boldsymbol{r}} = \hat{\boldsymbol{r}}_1 - \hat{\boldsymbol{r}}_2$

相対運動量の演算子：$\hat{\boldsymbol{p}} = \dfrac{m_2\hat{\boldsymbol{p}}_1 - m_1\hat{\boldsymbol{p}}_2}{m_1 + m_2}$

重心座標の演算子：$\hat{\boldsymbol{R}} = \dfrac{m_1\hat{\boldsymbol{r}}_1 + m_2\hat{\boldsymbol{r}}_2}{m_1 + m_2}$

重心運動量の演算子：$\hat{\boldsymbol{P}} = \hat{\boldsymbol{p}}_1 + \hat{\boldsymbol{p}}_2$

相対座標・相対運動量，重心座標・重心運動量も，同じ交換関係に従う：

$$[\hat{r}_k,\, \hat{p}_l] = i\hbar\,\delta_{kl}$$

$$[\hat{R}_k,\, \hat{P}_l] = i\hbar\,\delta_{kl}$$

$$\Rightarrow \quad \hat{H} = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{\boldsymbol{p}}_2^2}{2m_2} + V(r) = \underbrace{\frac{\hat{\boldsymbol{P}}^2}{2M}}_{\equiv \hat{H}_{\mathrm{c.m.}}} + \underbrace{\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu} + V(r)}_{\equiv \hat{H}_{\mathrm{rel}}}$$

✓ 2体問題を「自明な重心運動＋相対運動に対する1体問題」に分離する

Schrödinger方程式

$$\hat{H}\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = \left(\hat{H}_{\rm c.m.} + \hat{H}_{\rm rel}\right)\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = E\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$$

解に変数分離型 $\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) \equiv \Phi(\boldsymbol{R})\,\varphi(\boldsymbol{r})$ **を代入し$\Phi(\boldsymbol{R})\varphi(\boldsymbol{r})$で割ると，**

$$\underbrace{\frac{1}{\Phi(\boldsymbol{R})}\hat{H}_{\rm c.m.}\Phi(\boldsymbol{R})}_{=\text{定数}\equiv E_{\rm c.m.}} + \underbrace{\frac{1}{\varphi(\boldsymbol{r})}\hat{H}_{\rm rel}\varphi(\boldsymbol{r})}_{=\text{定数}\equiv E_{\rm rel}} = \underbrace{E}_{\text{定数}} \qquad E = E_{\rm c.m.} + E_{\rm rel}$$

✓ 重心運動＝質量 *M* の自由粒子（平面波，運動量の固有状態）

$$\hat{H}_{\rm c.m.}\Phi(\boldsymbol{R}) = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\boldsymbol{R}}^2\Phi(\boldsymbol{R}) = E_{\rm c.m.}\Phi(\boldsymbol{R})$$

✓ 相対運動＝質量 μ の粒子に対する一体問題と等価

$$\hat{H}_{\rm rel}\,\varphi(\boldsymbol{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\boldsymbol{r}}^2 + V(r)\right]\varphi(\boldsymbol{r}) = E_{\rm rel}\,\varphi(\boldsymbol{r})$$

こっちに物理的に
興味がある！

動径成分と角度成分の分離：ハミルトニアンの書き換え

角度方向は，角運動量演算子を用いて表すことができる

- 相対波動関数に対するSchrödinger方程式

$$\hat{H}_{\rm rel}\,\varphi(\boldsymbol{r}) = \left[\boxed{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\boldsymbol{r}}^2} + V(r)\right]\varphi(\boldsymbol{r}) = E_{\rm rel}\,\varphi(\boldsymbol{r})$$

$= \boldsymbol{p}^2/2\mu \quad \because\ \boldsymbol{p} \equiv -i\hbar\nabla_{\boldsymbol{r}}$

- 運動エネルギー項の書き換え

※古典力学の場合

$$\boldsymbol{L}^2 = (\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p})^2 = r^2p^2 - (\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p})^2$$

$$\Leftrightarrow\quad p^2 = p_r^2 + \frac{\boldsymbol{L}^2}{r^2}$$

$\because\ p_r \equiv \boldsymbol{p}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}$ ：相対運動量の動径方向成分

ベクトル解析の公式：

$$(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B})^2 = A^2B^2 - (\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B})^2$$

- “同様にして”，次式を得ることができる：

$$\hat{H}_{\rm rel}\varphi(\boldsymbol{r}) = \left[\frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + V(r) + \frac{\hat{\boldsymbol{L}}^2}{2\mu r^2}\right]\varphi(\boldsymbol{r}) = E_{\rm rel}\varphi(\boldsymbol{r})$$

$[r,\,\hat{p}_r] = i\hbar$ ← 不確定性原理

$[\hat{L}_\alpha,\,\hat{L}_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\,i\hbar\hat{L}_\gamma$ ← L_x, L_y, L_z を同時には決められない

$[\hat{H}_{\rm rel},\,\hat{L}^2] = [\hat{H}_{\rm rel},\,\hat{L}_z] = [\hat{L}^2,\,\hat{L}_z] = 0$ ← 波動関数は，エネルギー・L^2・L_z の同時固有状態となる

$$\hat{p}_r \equiv -i\hbar\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r$$

$$\hat{L}_x \equiv \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = i\hbar\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

$$\hat{L}_y \equiv \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = -i\hbar\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

$$\hat{L}_z \equiv \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$$

角度依存性は全て
角運動量演算子の中！

動径成分と角度成分の分離：変数分離

✓ **中心力ポテンシャルの場合，3次元の問題が1次元の問題に帰着する**

➢ **相対波動関数に対するSchrödinger方程式**

$$\hat{H}_{\mathrm{rel}}\varphi(\boldsymbol{r}) = \left[\frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + V(r) + \frac{\hat{\boldsymbol{L}}^2}{2\mu r^2}\right]\varphi(\boldsymbol{r}) = E_{\mathrm{rel}}\varphi(\boldsymbol{r})$$

➢ **分離型** $\varphi(\boldsymbol{r}) = \varphi(r,\theta,\phi) = R(r)Y(\theta,\phi)$ **を代入し，**$2\mu r^2/R(r)Y(\theta,\phi)$**を掛けると…**

$$\underbrace{-\frac{2\mu r^2}{R(r)}\left(\frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + V(r) - E_{\mathrm{rel}}\right)R(r)}_{\text{動径座標 } r \text{ のみに依存}} = \underbrace{\frac{1}{Y(\theta,\phi)}\hat{\boldsymbol{L}}^2 Y(\theta,\phi)}_{\text{天頂角 } \theta\text{，方位角 } \phi \text{ のみに依存}} = \text{定数} \equiv l(l+1)\hbar^2$$

↑ 角度方向の方程式の分析から求まる

$$\left[\frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]R_{nl}(r) = E_{nl}R_{nl}(r)$$

：動径方向のSchrödinger方程式
→ 中心からの距離 r の関数に対する1次元に！

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2 Y_{lm}(\theta,\phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta,\phi)$$

：角度方向のSchrödinger方程式
→ ポテンシャルに依らず，解析解がある！

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = (-1)^{(m+|m|)/2}\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}\,P_l^{|m|}(\cos\theta)\,e^{im\phi}$$

：球面調和関数 (Spherical Harmonics)

$$P_l^m(x) = \frac{1}{2^l}(1-x^2)^{\frac{m}{2}}\sum_{j=0}^{(l-m)/2}\frac{(-1)^j(2l-2j)!}{j!(l-j)!(l-2j-m)!}x^{l-2j-m}$$

：ルジャンドル陪多項式

水素原子の電子が従うSchrödinger方程式

✓ 解くべき方程式は，形式的には $\dfrac{\mathrm{d}^2 u(r)}{\mathrm{d}r^2} = f(r)u(r)$ という形で書ける

➢ 動径波動関数に対するSchrödinger方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}r - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]R_{nl}(r) = E_{nl}R_{nl}(r)$$

両辺にrを掛け，$u_{nl}(r) \equiv rR_{nl}(r)$を導入すると

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} - \boxed{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\,\hbar c}}\frac{Z\,\hbar c}{r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]u_{nl}(r) = E_{nl}u_{nl}(r)$$

$\equiv \alpha \approx \dfrac{1}{137}$：微細構造定数（無次元）

$-2\mu/\hbar^2$を掛けて整理すると

$\hbar$	：プランク定数（~ 1.1 × 10^-34 J s）
ε_0	：真空の誘電率（~ 8.9 × 10^-12 F/m）
e	：素電荷（~ 1.6 × 10^-19 C）
$\mu = \dfrac{m_e m_p}{m_e + m_p}$	：換算質量
m_e	：電子質量（~ 9.1 × 10^-31 kg）
m_p	：陽子質量（~ 1.7 × 10^-27 kg）

$n = n_r + l + 1$：主量子数

n_r：動径量子数（動径波動関数の節の数）

l：軌道角運動量量子数（方位量子数）

➢ 解くべき方程式

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}^2 u_{nl}(r)}{\mathrm{d}r^2} = \underline{\left[-\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(\alpha\frac{Z\,\hbar c}{r} + E_{nl}\right) + \frac{l(l+1)}{r^2}\right]}u_{nl}(r) \equiv f_{nl,E_{nl}}(r)\,u_{nl}(r)}$$

$\equiv f_{nl,E_{nl}}(r)$ ：n, l, E_{nl}を決めると定まる，**単なるrの関数**

実は，頑張ると解析解を求めることができます。
（→ 量子力学の講義で学んでください）

ここでは，数値的に解を求めよう！

ヌメロフ法（Numerov's method） ※惑星の運動に対するCowell法としても知られている

➢ **比較的簡単に，6次精度で2階の微分方程式を解くことができる手法**

$$\frac{\mathrm{d}^2 u(r)}{\mathrm{d}r^2} = f(r)u(r)$$

$u(r_i \pm \Delta r)$ を **Δr の5次まで** Taylor展開すると…

$$u(r_i + \Delta r) = u_{i+1} = u_i + \Delta r\, u_i' + \frac{1}{2}(\Delta r)^2 u_i'' + \frac{1}{3!}(\Delta r)^3 u_i''' + \frac{1}{4!}(\Delta r)^4 u_i'''' + \frac{1}{5!}(\Delta r)^5 u_i''''' + \mathcal{O}[(\Delta r)^6] \quad \cdots \text{(a)}$$

$$u(r_i - \Delta r) = u_{i-1} = u_i - \Delta r\, u_i' + \frac{1}{2}(\Delta r)^2 u_i'' - \frac{1}{3!}(\Delta r)^3 u_i''' + \frac{1}{4!}(\Delta r)^4 u_i'''' - \frac{1}{5!}(\Delta r)^5 u_i''''' + \mathcal{O}[(\Delta r)^6] \quad \cdots \text{(b)}$$

(a)+(b)

$$u_{i+1} - 2u_i + u_{i-1} = (\Delta r)^2 \underbrace{u_i''}_{= f_i u_i} + \frac{1}{12}(\Delta r)^4 \underbrace{u_i''''}_{\approx \frac{u_{i+1}'' - 2u_i'' + u_{i-1}''}{(\Delta r)^2} + \mathcal{O}[(\Delta r)^2]} + \mathcal{O}[(\Delta r)^6]$$

$$= (\Delta r)^2 \left[f_i u_i + \frac{1}{12}\left(f_{i+1}u_{i+1} - 2f_i u_i + f_{i-1}u_{i-1} \right) \right] + \mathcal{O}[(\Delta r)^6]$$

左辺に $i \pm 1$ が来るように書き換えると…

最初の2点さえ分かれば解ける！

➢ **ヌメロフ法に基づいて解を求めるための漸化式**

$$g_{i+1} = (\Delta r)^2 f_i u_i + 2g_i - g_{i-1}$$
：**原点 $r = 0$ から外側に向かって解き進めるための漸化式**

$$g_{i-1} = (\Delta r)^2 f_i u_i + 2g_i - g_{i+1}$$
：**遠方 $r = R_{\max}$ から内側に向かって解き進めるための漸化式**

$$\because g_i \equiv \left(1 - \frac{(\Delta r)^2}{12} f_i \right) u_i$$

$f(r)$ の関数形は既知なので，$g(r)$ が求まれば $u(r)$ も求まる！

境界条件の設定

✓ 波動関数の漸近的振る舞いを境界条件として用いる

➢ **動径波動関数に対するSchrödinger方程式**

$$\frac{\mathrm{d}^2 u_{nl}(r)}{\mathrm{d}r^2} = \left[-\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(\frac{Z\alpha\hbar c}{r} + E_{nl}\right) + \frac{l(l+1)}{r^2}\right]u_{nl}(r)$$

原点 ($r \to 0$) での振る舞い

※原点近傍では，遠心力ポテンシャル ($\propto 1/r^2$) が支配的になる

$$\frac{\mathrm{d}^2 u_{nl}(r)}{\mathrm{d}r^2} \approx \frac{l(l+1)}{r^2}u_{nl}(r) \xrightarrow{u_{nl}(r) \approx r^\lambda \text{ を仮定}} \lambda(\lambda-1)r^{\lambda-2} \qquad \therefore l(l+1) = \lambda(\lambda-1)$$

$\lambda = l+1$ もしくは $\cancel{\lambda = -l}$ で成立

↑原点で発散

$$\boxed{\therefore \lim_{r\to 0} u_{nl}(r) \propto r^{l+1}}$$

遠方 ($r \to \infty$) での振る舞い

※十分遠方では，$\propto 1/r, 1/r^2$ の項を無視できる

束縛状態 $E_{nl} < 0$ の場合

$$\frac{\mathrm{d}^2 u_{nl}(r)}{\mathrm{d}r^2} \approx -\frac{2\mu E_{nl}}{\hbar^2}u_{nl}(r) = \frac{2\mu|E_{nl}|}{\hbar^2}u_{nl}(r) \qquad \therefore u_{nl}(r) \propto e^{\pm\beta r} \quad \left(\beta \equiv \sqrt{\frac{2\mu|E_{nl}|}{\hbar^2}}\right)$$

遠方で発散しない，$-$符号を採用する

$$\boxed{\therefore \lim_{r\to\infty} u_{nl}(r) \propto e^{-\beta r}}$$

基底状態（$n=1, n_r=0, l=0$）の場合

➢ 解くべき方程式

$$\frac{d^2u(r)}{dr^2} = \underbrace{\boxed{-\frac{2\mu c^2}{(\hbar c)^2}\left(\frac{Z\alpha\,\hbar c}{r}+E\right)}}_{\equiv f_E(r)} u(r) \qquad g_E(r) = \left(1-\frac{(\Delta r)^2}{12}f_E(r)\right)u(r)$$

内側（$r=0$）から外側へ解き進める場合

$$g_{i+1} = (\Delta r)^2 f_i u_i + 2g_i - g_{i-1}$$

```
double precision :: u_in(Nr),f(Nr),g(Nr)

! 初期条件（最初の2点）の準備
u_in(1)=dr
u_in(2)=2*dr
g(1)=(1d0-dr**2/12*f(1))*u_in(1)
g(2)=(1d0-dr**2/12*f(2))*u_in(2)

! ヌメロフ法でgについて内側から外側へ解き進める
do i=2,Nr-1
  g(i+1) = dr**2*f(i)*u_in(i)+2*g(i)-g(i-1)
  u_in(i+1) = g(i+1)/(1d0-dr**2/12*f(i+1))  ! fは既知なのでgが分かればuが分かる
end do
```

基底状態（$n = 1, n_r = 0, l = 0$）の場合

➢ **解くべき方程式**

$$\frac{\mathrm{d}^2 u(r)}{\mathrm{d}r^2} = \boxed{-\frac{2\mu c^2}{(\hbar c)^2}\left(\frac{Z\alpha\,\hbar c}{r} + E\right)} u(r) \qquad g_E(r) = \left(1 - \frac{(\Delta r)^2}{12} f_E(r)\right) u(r)$$

$$\equiv f_E(r)$$

外側（$r = R_{\max}$）から内側へ解き進める場合

$$g_{i-1} = (\Delta r)^2 f_i u_i + 2g_i - g_{i+1}$$

```
double precision :: u_out(Nr),f(Nr),g(Nr)

! 初期条件（最初の2点）の準備
u_out(Nr)  =exp(-beta*dr*Nr)
u_out(Nr-1)=exp(-beta*dr*(Nr-1))
g(Nr)  =(1d0-dr**2/12*f(Nr)  )*u_out(Nr)
g(Nr-1)=(1d0-dr**2/12*f(Nr-1))*u_out(Nr-1)

! ヌメロフ法でgについて外側から内側へ解き進める
do i=Nr-1,2,-1 ! -1ずつ減らすdo文
  g(i-1) = dr**2*f(i)*u_out(i)+2*g(i)-g(i+1)
  u_out(i-1) = g(i-1)/(1d0-dr**2/12*f(i-1)) ! fは既知なのでgが分かればuが分かる
end do
```

実際に波動関数を求めてみよう！

練習課題：基底状態（$n = 1, n_r = 0, l = 0$）の数値計算

- プログラム（Hydrogen_gs_for_Lecture.f90）を配布し

- 各種パラメータはこちらで準備しました：

mc2_e	・・・電子質量 ~ 0.5×10^6 (eV)
mc2_p	・・・陽子質量 ~ 938×10^6 (eV)
muc2	・・・換算質量 $m_e c^2 m_p c^2/(m_e c^2+m_p c^2)$ (eV)
hbarc	・・・$\hbar c$ ~ 197.32705×10 (eV Å)
Z	・・・原子核の電荷（水素原子なら1）
alpha	・・・微細構造定数(~1/137)
beta	・・・$\beta = \sqrt{2\mu c^2 \lvert E \rvert}/\hbar c$
dr	・・・動径方向の刻み幅 (Å) ※~10^{-4} 程度かそれより小さくする必要あり
Nr	・・・動径方向の点の数 ※Nr*dr ~ 10Å以上は必要

ヒント：これを書くだけ

$$\frac{\mathrm{d}^2 u(r)}{\mathrm{d}r^2} = \boxed{-\frac{2\mu c^2}{(\hbar c)^2}\left(\frac{Z\alpha\,\hbar c}{r} + E\right)}\,u(r)$$

$$= f(r)$$

$$\therefore \lim_{r\to 0} u_{nl}(r) \propto r^{l+1}$$

$$\therefore \lim_{r\to\infty} u_{nl}(r) \propto e^{-\beta r}$$

$$g_{i+1} = (\Delta r)^2 f_i u_i + 2g_i - g_{i-1}$$

$$g_{i-1} = (\Delta r)^2 f_i u_i + 2g_i - g_{i+1}$$

- $u(r)$, $f(r)$, $g(r)$ 等を適宜定義し，ヌメロフ法を用いて内側・外側から解き進め，得られた $u(r)$ を r の関数として図示してみましょう。

※エネルギー E は，まずは適当な値 ~ -13.6 eV として計算してみましょう。

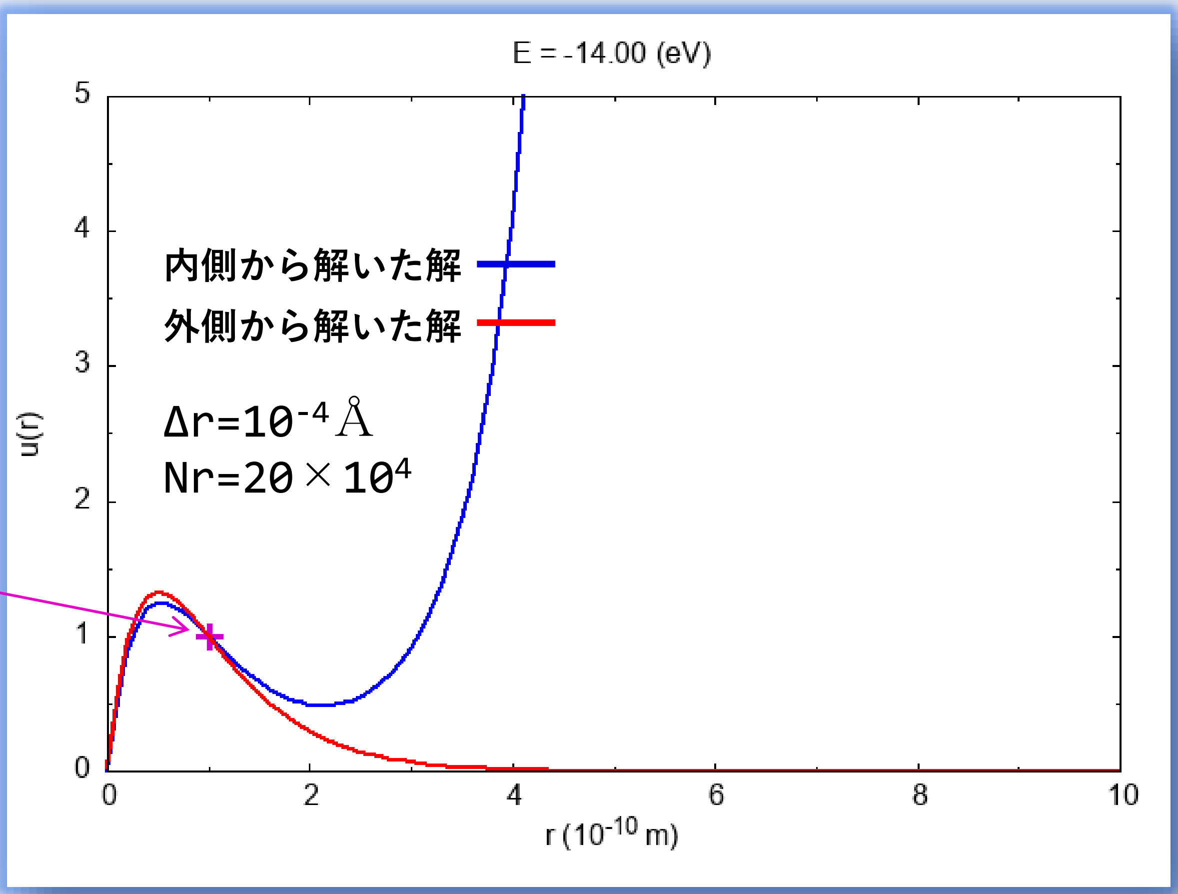
※Eを変えると，$u(r)$ の振る舞いはどのように変化するか，調べてみましょう。

計算結果

練習課題：結果

- ✓ 内側から解いた解は，遠方で発散してしまう．
- ✓ 外側から解いた解は，r の小さいところで内側から解いた解とずれている．
- ✓ $E \sim -13.6$ eV 付近で，両者が一致しそう？

※E = -14, -13.99, ..., -13 (eV)
の101通りをdo文で計算



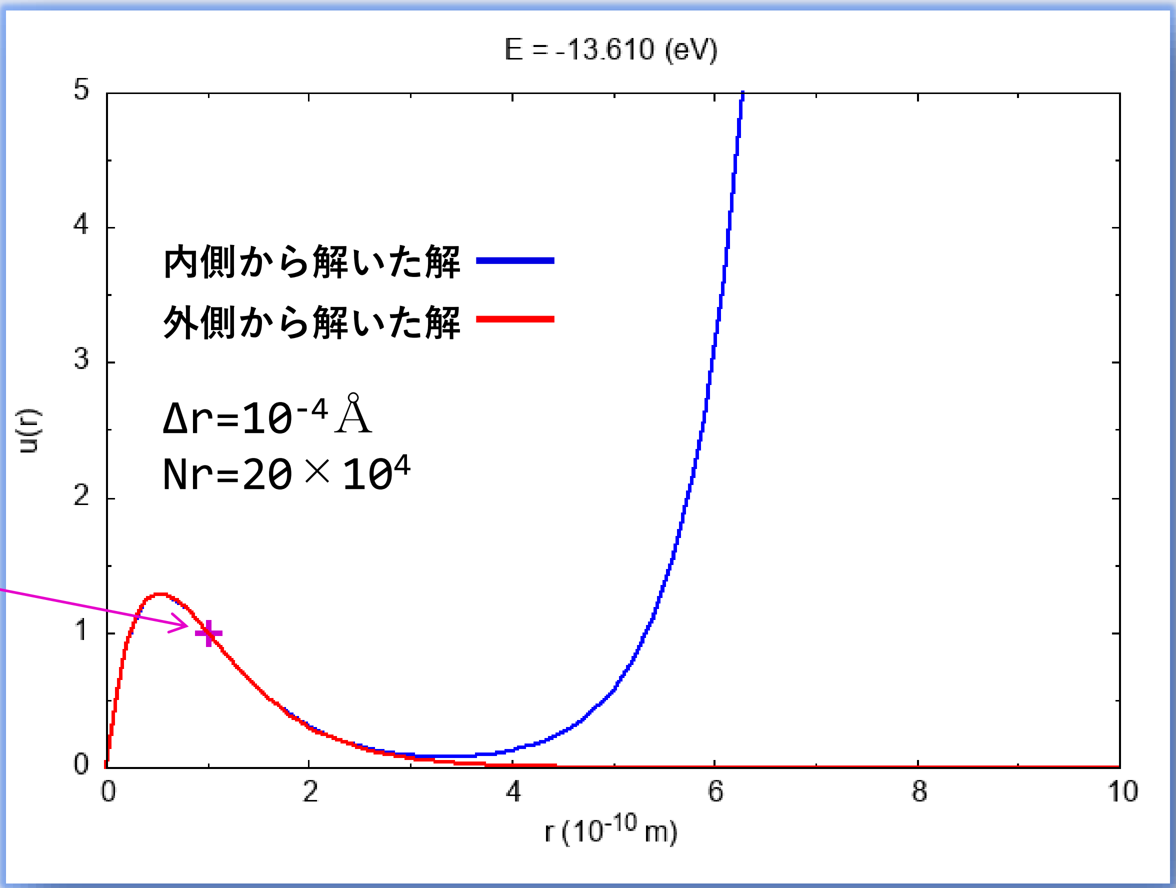
比較のため
r = 1Åで $u(1)$ = 1
となるように規格化

練習課題：結果

- ✓ 内側から解いた解は，遠方で発散してしまう．
- ✓ 外側から解いた解は，r の小さいところで内側から解いた解とずれている．
- ✓ $E \sim -13.6$ eV 付近で，両者が一致しそう？

両方の境界条件を満足する解を求めたい ➡ 狙い撃ち法による解の探索

※E = -13.61, -13.609, ..., -13.59 (eV)
の21通りをdo文で計算



比較のため
r = 1Åで $u(1)$ = 1
となるように規格化

本日の目標

- ➢ 水素原子の電子が従うSchrödinger方程式を理解する。
- ➢ ヌメロフ法の原理を理解する。
- ➢ 基底状態の波動関数を数値的に求めてみる。

- ☑ 重心運動と相対運動の分離
- ☑ 動径方向と角度方向の分離
- ☑ ヌメロフ法と境界条件
- ☑ 練習課題：基底状態の数値計算①

とりあえずヌメロフ法で
仮の波動関数が求まった！
次回は狙い撃ち法と二分法で
ちゃんとした解を求めます

Kazuyuki Sekizawa
Associate Professor
Department of Physics, School of Science
Tokyo Institute of Technology
2-12-1 O-Okayama, Meguro, Tokyo 152-8551, Japan
sekizawa @ phys.titech.ac.jp

About me: http://sekizawa.fizyka.pw.edu.pl/english/

About us: https://nuclphystitech.wordpress.com/

See also: