

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

#10: 2024年1月16日(火)

計算物理 (第10回)

関澤 一之

東京工業大学 理学院 物理学系



授業計画（当初シラバスに載せたもの）

授業計画・課題		
	授業計画	課題
第1回	計算環境の準備	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/Fortran入門	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	差分法の導入：1次元拡散方程式	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	差分法と数値精度 I：1次元移流方程式	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 II：1次元移流方程式	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	数値流体力学への招待 II：渦度方程式とカルマン渦列	2次元の渦度方程式を数値的に解き、カルマン渦列を生成する。
第8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 I：ヌメロフ法	水素原子の電子波動関数を記述するシュレーディンガー方程式とヌメロフ法を理解する。
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。

授業計画（更新したもの）

授業計画・課題		
	授業計画	課題
第1回	計算環境の準備：	自身の計算機あるいはTSUBAME上に計算環境を整える。
第2回	Slack, VSCode, gfortran, gnuplot, TsubameへのSSH接続	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：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ディンガー方程式の数値解法：ヌメロフ法①	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ディンガー方程式の数値解法：ヌメロフ法②	狙い撃ち法・二分法，励起状態の計算
第11回	時間に依存しないシュレディンガー方程式の数値解法：行列対角化	1次元のSchrödinger方程式を対角化で解く：ヤコビ法による行列対角化，LAPACKの応用
第12回	時間に依存するシュレディンガー方程式の数値解法：陽解法・陰解法	1次元の時間依存Schrödinger方程式を解き波束のポテンシャル散乱を分析する。
第13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	1次元のTDGPEを解き，ダークソリトンを生成する。
第14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次元のTDGPEを解き，量子渦を生成する。

量子力学関係

本日の目標

- 正しい解を得るための、**狙い撃ち法**と**二分法**を理解する。
- **励起状態**の計算方法を理解する。
- 水素原子の電子の**固有関数・エネルギー**を数値的に求める。

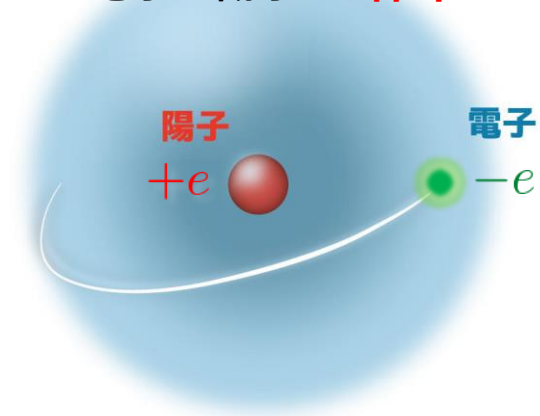
- **狙い撃ち法**と**ロンスキー行列式**（**ロンスキアン**）
- **二分法**を用いた求解
- **励起状態**の計算方法
- 練習課題：水素原子の電子状態の数値計算

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

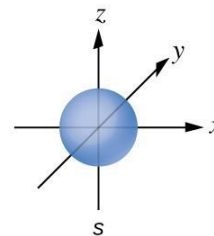
水素原子

= 電子と陽子の2体系

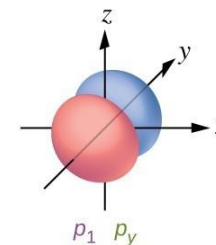
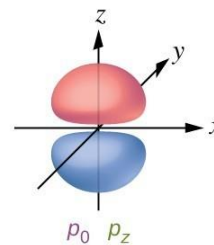
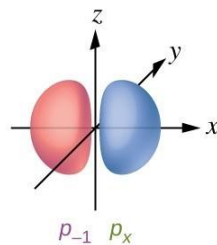


原子軌道

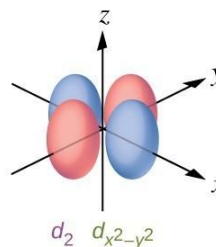
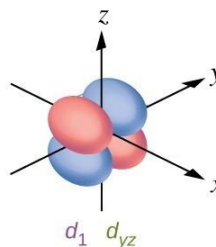
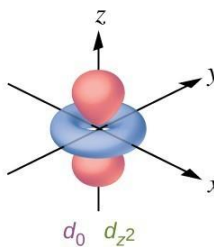
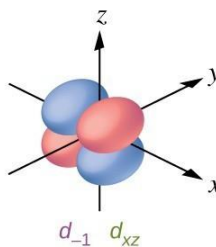
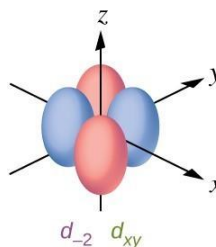
s軌道



p軌道



d軌道



重心運動と相対運動の分離 (量子力学の場合2/2: 変数分離)

✓ 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

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (\hat{H}_{\text{c.m.}} + \hat{H}_{\text{rel}})\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

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

$$\frac{1}{\Phi(\mathbf{R})}\hat{H}_{\text{c.m.}}\Phi(\mathbf{R}) + \frac{1}{\varphi(\mathbf{r})}\hat{H}_{\text{rel}}\varphi(\mathbf{r}) = E \quad E = E_{\text{c.m.}} + E_{\text{rel}}$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{= \text{定数} \equiv E_{\text{c.m.}}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{= \text{定数} \equiv E_{\text{rel}}} \quad \leftarrow \text{定数}$

✓ 重心運動 = 質量 M の自由粒子 (平面波, 運動量の固有状態)

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

✓ 相対運動 = 質量 μ の粒子に対する1体問題と等価

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

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：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

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

➤ 分離型 $\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$ を代入し， $2\mu r^2/R(r)Y(\theta, \phi)$ を掛けると...

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

↑ 角度方向の方程式の分析から求まる


$$\left[\frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] R_{nl}(r) = E_{nl}R_{nl}(r) \quad \text{: 動径方向のSchrödinger方程式}$$

→ 中心からの距離 r の関数に対する1次元に！

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \phi) \quad \text{: 角度方向のSchrödinger方程式}$$

→ ポテンシャルに依らず，解析解がある！

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^{(m+|m|)/2} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi} \quad \text{: 球面調和関数 (Spherical Harmonics)}$$

$$P_l^m(x) = \frac{1}{2^l} (1-x^2)^{m/2} \sum_{j=0}^{(l-m)/2} \frac{(-1)^j (2l-2j)!}{j!(l-j)!(l-2j-m)!} x^{l-2j-m} \quad \text{: ルジャンドル陪多項式}$$

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 $\frac{d^2 u(r)}{dr^2} = f(r)u(r)$ という形で書ける

➤ 動径波動関数に対する Schrödinger 方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] R_{nl}(r) = E_{nl} R_{nl}(r)$$


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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \frac{Z \hbar c}{r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] u_{nl}(r) = E_{nl} u_{nl}(r)$$

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

$-2\mu/\hbar^2$ を掛けて整理すると

➤ 解くべき方程式


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

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

\hbar : プランク定数 ($\sim 1.1 \times 10^{-34}$ J s)

ϵ_0 : 真空の誘電率 ($\sim 8.9 \times 10^{-12}$ F/m)

e : 素電荷 ($\sim 1.6 \times 10^{-19}$ C)

$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$: 換算質量

m_e : 電子質量 ($\sim 9.1 \times 10^{-31}$ kg)

m_p : 陽子質量 ($\sim 1.7 \times 10^{-27}$ 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)

ヌメロフ法の復習

➤ 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

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

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

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

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

(a)+(b) $\rightarrow u_{i+1} - 2u_i + u_{i-1} = (\Delta r)^2 u''_i + \frac{1}{12}(\Delta r)^4 u''''_i + \mathcal{O}[(\Delta r)^6]$
 $= f_i u_i \approx \frac{u''_{i+1} - 2u''_i + u''_{i-1}}{(\Delta r)^2} + \mathcal{O}[(\Delta r)^2]$
 $= (\Delta r)^2 \left[f_i u_i + \frac{1}{12} (f_{i+1} u_{i+1} - 2f_i u_i + f_{i-1} u_{i-1}) \right] + \mathcal{O}[(\Delta r)^6]$

左辺に $i \pm 1$ が来るように書き換えると...

➤ ヌメロフ法に基づいて解を求めるための漸化式

最初の2点さえ分かれば解ける！

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

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

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

✓ 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

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

原点 ($r \rightarrow 0$) 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

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

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

$\lambda = l+1$ もしくは $\lambda = -l$ で成立
↑原点で発散

遠方 ($r \rightarrow \infty$) 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

➡ $\frac{d^2 u_{nl}(r)}{dr^2} \approx -\frac{2\mu E_{nl}}{\hbar^2} u_{nl}(r) = \frac{2\mu |E_{nl}|}{\hbar^2} u_{nl}(r)$

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

遠方で発散しない、-符号を採用する

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

基底状態 ($n = 1, n_r = 0, l = 0$) の場合

➤ 解くべき方程式

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

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

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

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！

- 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 $\sim 0.5 \times 10^6$ (eV)
 mc2_p . . . 陽子質量 $\sim 938 \times 10^6$ (eV)
 muc2 . . . 換算質量 $m_e c^2 m_p c^2 / (m_e c^2 + m_p c^2)$ (eV)
 hbarc . . . $\hbar c \sim 197.32705 \times 10$ (eV Å)
 Z . . . 原子核の電荷 (水素原子なら1)
 alpha . . . 微細構造定数 ($\sim 1/137$)
 beta . . . $\beta = \sqrt{2\mu c^2 |E|} / \hbar c$
 dr . . . 動径方向の刻み幅 (Å) ※ $\sim 10^{-4}$ 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 ※ $Nr * dr \sim 10 \text{Å}$ 以上は必要

ヒント：これを書くだけ

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

$$= f(r)$$

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

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

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

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

- $u(r)$, $f(r)$, $g(r)$ 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。

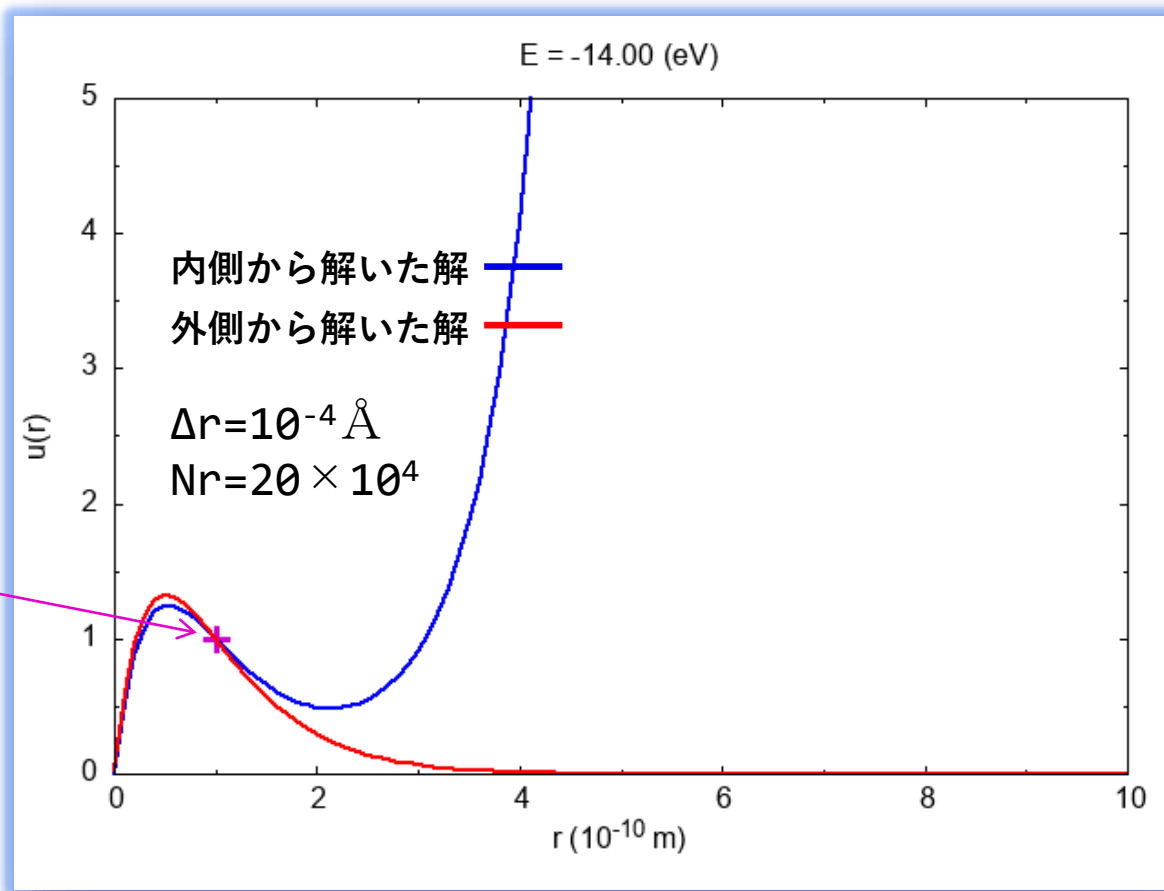
※ E を変えると、 $u(r)$ の振る舞いはどのように変化するか、調べてみましょう。

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？

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



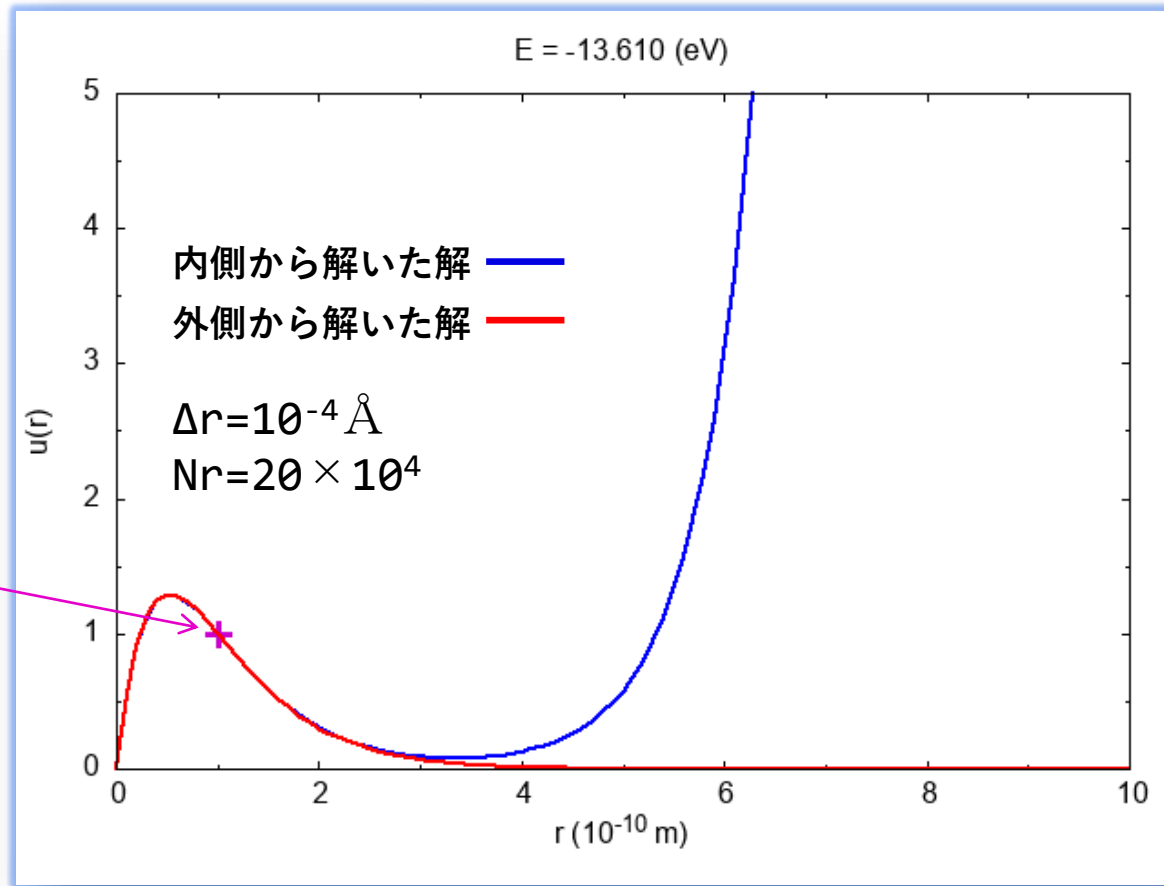
比較のため
 $r = 1$ Åで $u(1) = 1$
となるように規格化

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

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

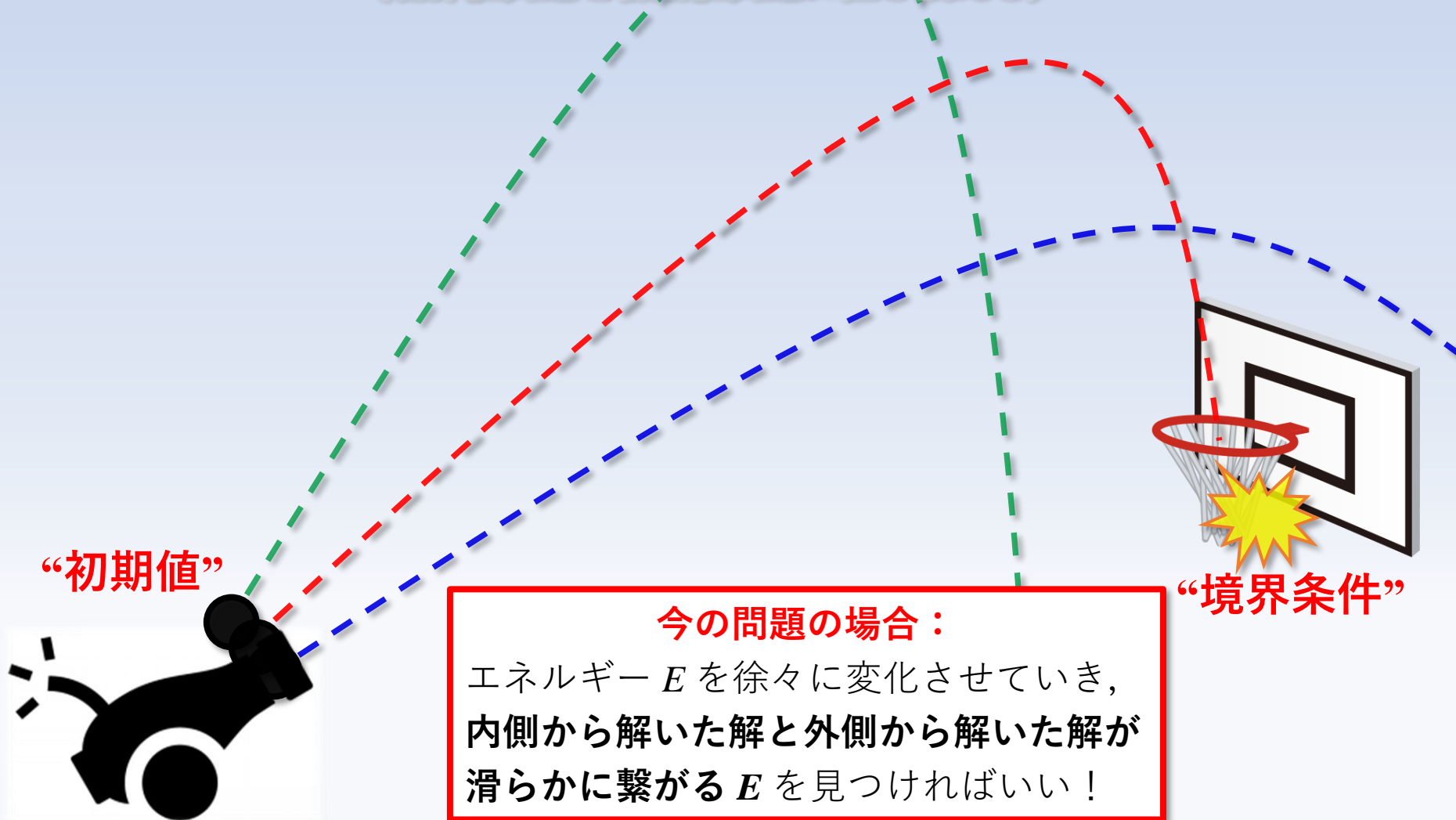


$r \sim 0$ と $r \rightarrow \infty$ 両方の境界条件を満たす
解 $u(r)$ を求めるにはどうしたらいいか？

→ 狙い撃ち法 (Shooting Method)

狙い撃ち法 (Shooting Method)

初期値を徐々に変化させていき、境界条件を満たす解を見つける方法
(境界値問題を初期値問題に置き換える)



“初期値”

“境界条件”

今の問題の場合：

エネルギー E を徐々に変化させていき、
内側から解いた解と外側から解いた解が
滑らかに繋がる E を見つければいい！

2つの波動関数を滑らかに接続する方法

✓ 2つの解が線形従属となる, エネルギー E を見つければいい!

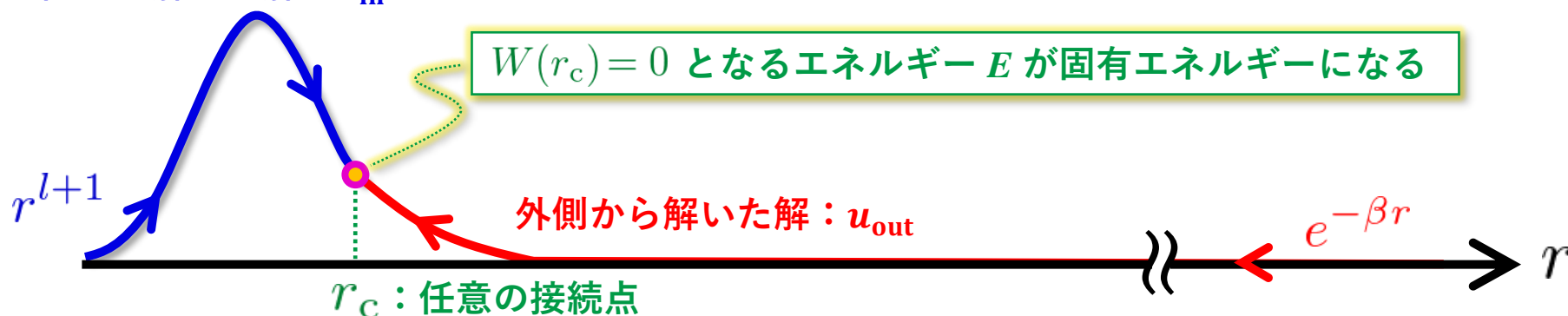
➤ ロンスキー行列式 (Wronski determinant) あるいはロンスキアン (Wronskian)

$$W(f_1, f_2)(x) \equiv \begin{vmatrix} f_1(x) & f_2(x) \\ f_1'(x) & f_2'(x) \end{vmatrix} \quad : \text{2つの関数 } f_1, f_2 \text{ のロンスキアン}$$
$$= f_1(x)f_2'(x) - f_2(x)f_1'(x)$$

✓ 2つの解が線形従属である場合, $f_2(x) = cf_1(x)$ と書けるので, $W = 0$ となる:

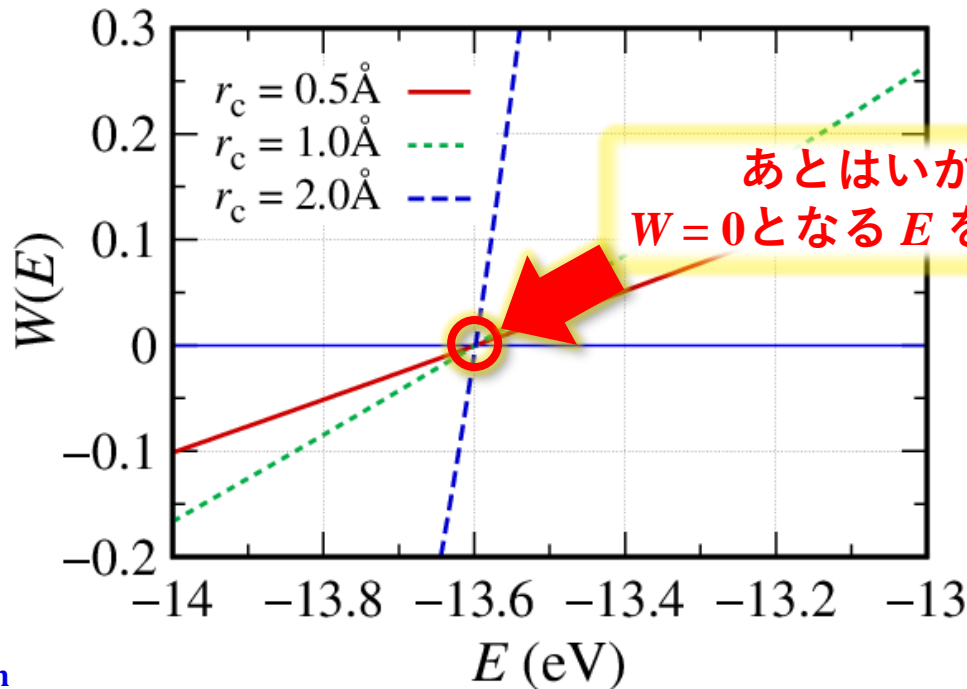
$$W(f_1, f_2)(x) = c[f_1(x)f_1'(x) - f_1(x)f_1'(x)] = 0$$

内側から解いた解: u_{in}

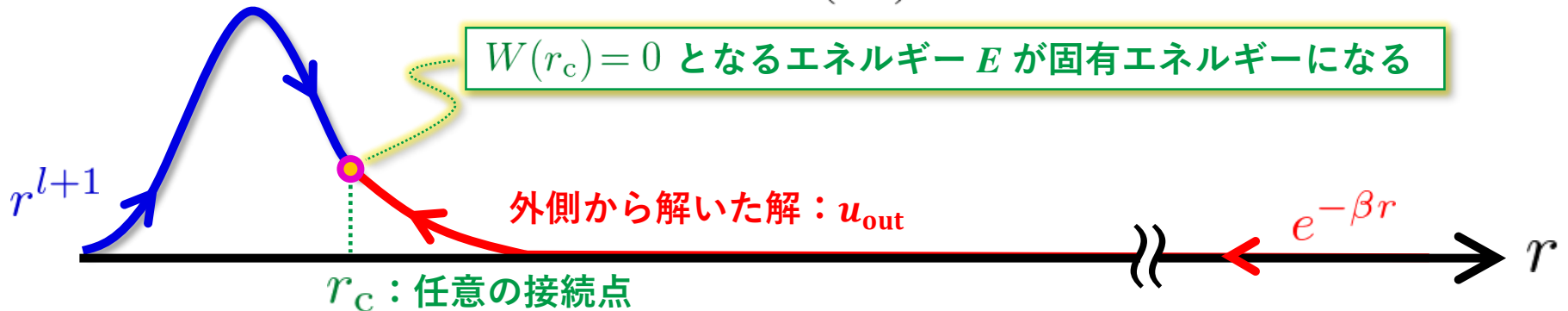


ロンスキアのエネルギー依存性：基底状態 ($n=1, n_r=0, l=0$) の場合

✓ 接続点 r_c の値に依らず， $E \approx -13.6$ eV 付近で $W \approx 0$ となっている



内側から解いた解： u_{in}



補足：接続点の選び方について

2つの解の接続点の選び方

r_c が大きすぎると上手くいかないことがある (u_{in} が発散 and/or u_{out} が微小)

古典的な“**転回点**” (turning point) を接続点に選ぶといい

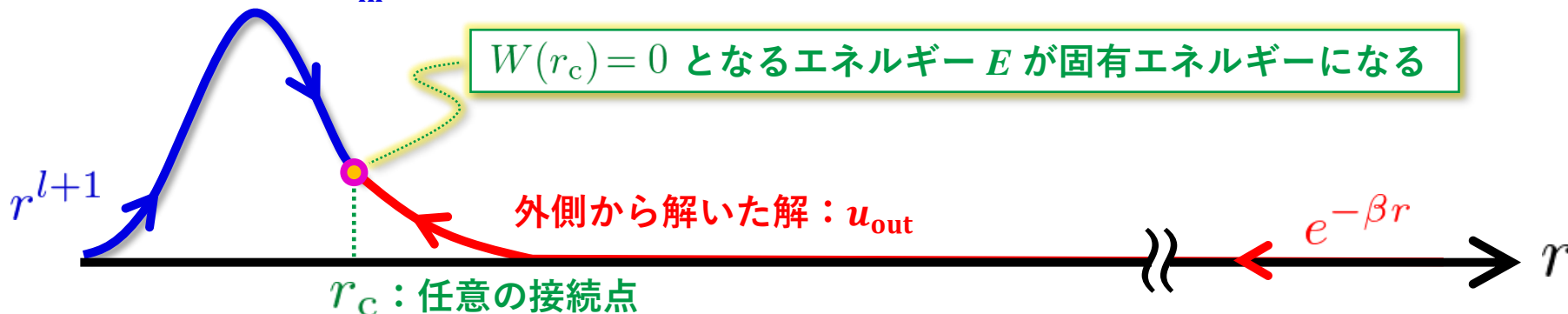
$$V_{\text{eff}}(r_c) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_c} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r_c^2} = E_{nl}$$

(束縛状態の場合、 r がこれより大きいと波動関数が指数関数的に減衰してしまう)

関数 $f(r)$ の定義より：

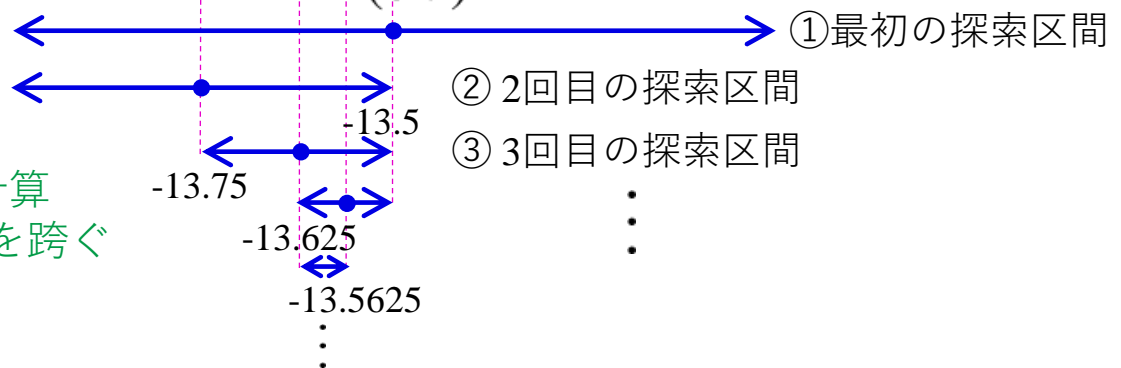
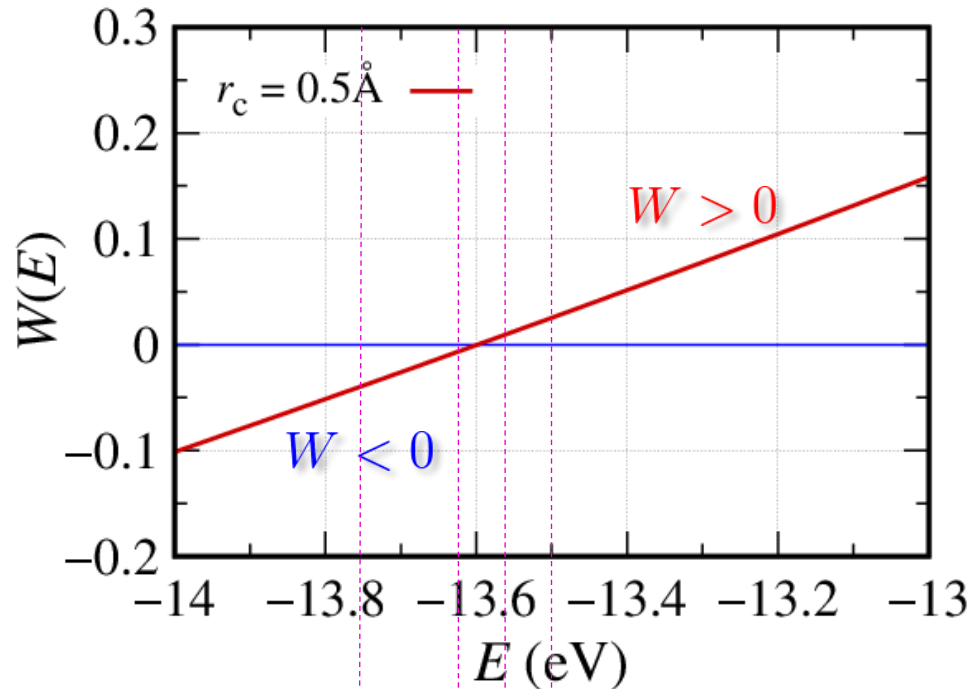
$$f_{nl, E_{nl}}(r) = -\frac{2\mu}{\hbar^2} (V_{\text{eff}}(r) - E_{nl}) = 0 \text{ となる点で接続させればいい}$$

内側から解いた解： u_{in}



二分法による $W(E) = 0$ の求根

✓ 解の存在領域を繰り返し半減させることにより、解を求める方法



✓ $W(E)$ は単調に増加

- 3点 $E_1, (E_1+E_2)/2, E_2$ の W を計算
- 符号が異なるならその間で0を跨ぐ
- さらにその中間点を調べる
- 繰り返し

二分法による $W(E) = 0$ の求根：数値計算の結果

Step	探索区間の下限 E_1	探索区間の中間点 $(E_1+E_2)/2$	探索区間の上限 E_2	(中間点の)ロンスキアン W
1	-14.000000000000000	-13.500000000000000	-13.000000000000000	0.047627324383599
2	-14.000000000000000	-13.750000000000000	-13.500000000000000	-0.069574245227195
3	-13.750000000000000	-13.625000000000000	-13.500000000000000	-0.012588595977399
4	-13.625000000000000	-13.562500000000000	-13.500000000000000	0.017095548076314
5	-13.625000000000000	-13.593750000000000	-13.562500000000000	0.002151030930440
6	-13.625000000000000	-13.609375000000000	-13.593750000000000	-0.005244106845071
7	-13.609375000000000	-13.601562500000000	-13.593750000000000	-0.001552904575452
8	-13.601562500000000	-13.597656250000000	-13.593750000000000	0.000297467099145
9	-13.601562500000000	-13.599609375000000	-13.597656250000000	-0.000628057955434
10	-13.599609375000000	-13.598632812500000	-13.597656250000000	-0.000165416880872
11	-13.598632812500000	-13.598144531250000	-13.597656250000000	0.000065988220395
12	-13.598144531250000	-13.598144531250000	-13.598144531250000	-0.000049716619142
13	-13.598144531250000	-13.598144531250000	-13.598144531250000	0.000008135435332
14	-13.598144531250000	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-0.000020790657908
15	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-0.000006327595462
16	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000903725680
17	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-0.000002711739241
18	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-0.000000903992073
19	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
20	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
21	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
22	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
23	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
24	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
25	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
26	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
27	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
28	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
29	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
30	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
31	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
32	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
33	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
34	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
35	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
36	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
37	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
38	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
39	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
40	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
41	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
42	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
43	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
44	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
45	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
46	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
47	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
48	-13.598266601562500	-13.598266601562500	-13.598266601562500	0.000000000000000
49	-13.598283767692585	-13.598283767692584	-13.598283767692582	-0.000000000000823
50	-13.598283767692584	-13.598283767692582	-13.598283767692582	0.000000000000842

実験データ： $E = -13.59844$ eV
計算結果： $E = -13.5982838$ eV
解析解： $E = -13.5982876$ eV

$$E = -\frac{1}{2}\mu c^2 \alpha^2$$
 ※ずれの原因は主に相対論効果

$$\frac{E_1 + E_2}{2} = E_2$$
 となっている
→ 倍精度の限界

練習課題：基底状態 ($n = 1, n_r = 0, l = 0$) の数値計算②

□ プログラム (Hydrogen_gs_for_Lecture_bisect.f90) を配布します。

□ 各種パラメータはこちらで準備しました：

mc2_e . . . 電子質量 $\sim 0.5 \times 10^6$ (eV)

mc2_p . . . 陽子質量 $\sim 938 \times 10^6$ (eV)

muc2 . . . 換算質量 $m_e c^2 m_p c^2 / (m_e c^2 + m_p c^2)$ (eV)

hbarc . . . $\hbar c \sim 197.32705 \times 10$ (eV Å)

Z . . . 原子核の電荷 (水素原子なら1)

alpha . . . 微細構造定数 ($\sim 1/137$)

beta . . . $\beta = \sqrt{2\mu c^2 |E|} / \hbar c$

dr . . . 動径方向の刻み幅 (Å) ※ $\sim 10^{-4}$ 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 ※ $Nr \cdot dr \sim 10 \text{Å}$ 以上は必要

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

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

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

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

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

□ $u(r)$, $f(r)$, $g(r)$ 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。

※二分法を完成させて、基底状態 (節の数 $n_r = 0, l = 0$) の固有値と固有関数を求める

※基底状態が求まったら、二分法を計算する区間を変えて、励起状態を求めてみよう

二分法による求解の方針

内側から外側に解くサブルーチン： E を渡すと $u_{in}(r)$ を返す
外側から内側に解くサブルーチン： E を渡すと $u_{out}(r)$ を返す

```
double precision :: E_lower, E_middle, E_upper, W_lower, W_middle, W_upper
```

```
E_lower=-14d0; E_upper=-13d0 ! エネルギーの下限と上限を設定  
ic = int(1d0/dr) ! r_c = ic*dr = 1Å で解を接続する場合
```

```
do
```

```
  E_middle = (E_upper + E_lower)/2d0 ! 中間のエネルギーを計算
```

```
  call compute_u_in (E_lower, u_in) ! 動径Schrödinger方程式をヌメロフ法で内側から解く  
  call compute_u_out(E_lower, u_out) ! 動径Schrödinger方程式をヌメロフ法で外側から解く  
  dudr_in = (u_in (ic+1)-u_in (ic-1))/(2*dr) ! 接続点 r_c で u_in の一回微分を計算  
  dudr_out = (u_out(ic+1)-u_out(ic-1))/(2*dr) ! 接続点 r_c で u_outの一回微分を計算  
  W_lower = u_in(ic)*dudr_out - u_out(ic)*dudr_in ! ロンスキアンの計算
```

E_{middle} に対し同じ計算を実行し、 W_{middle} を求める

E_{upper} に対し同じ計算を実行し、 W_{upper} を求める

↓ エネルギーの上限・下限を更新

if文で：
 $W_{lower} < 0$ かつ $W_{middle} > 0 \rightarrow E_{upper} = E_{middle}$ (左側に解が存在)
 $W_{middle} < 0$ かつ $W_{upper} > 0 \rightarrow E_{lower} = E_{middle}$ (右側に解が存在)

※もし W がある微小量より小さくなったら exit (do文から出る)

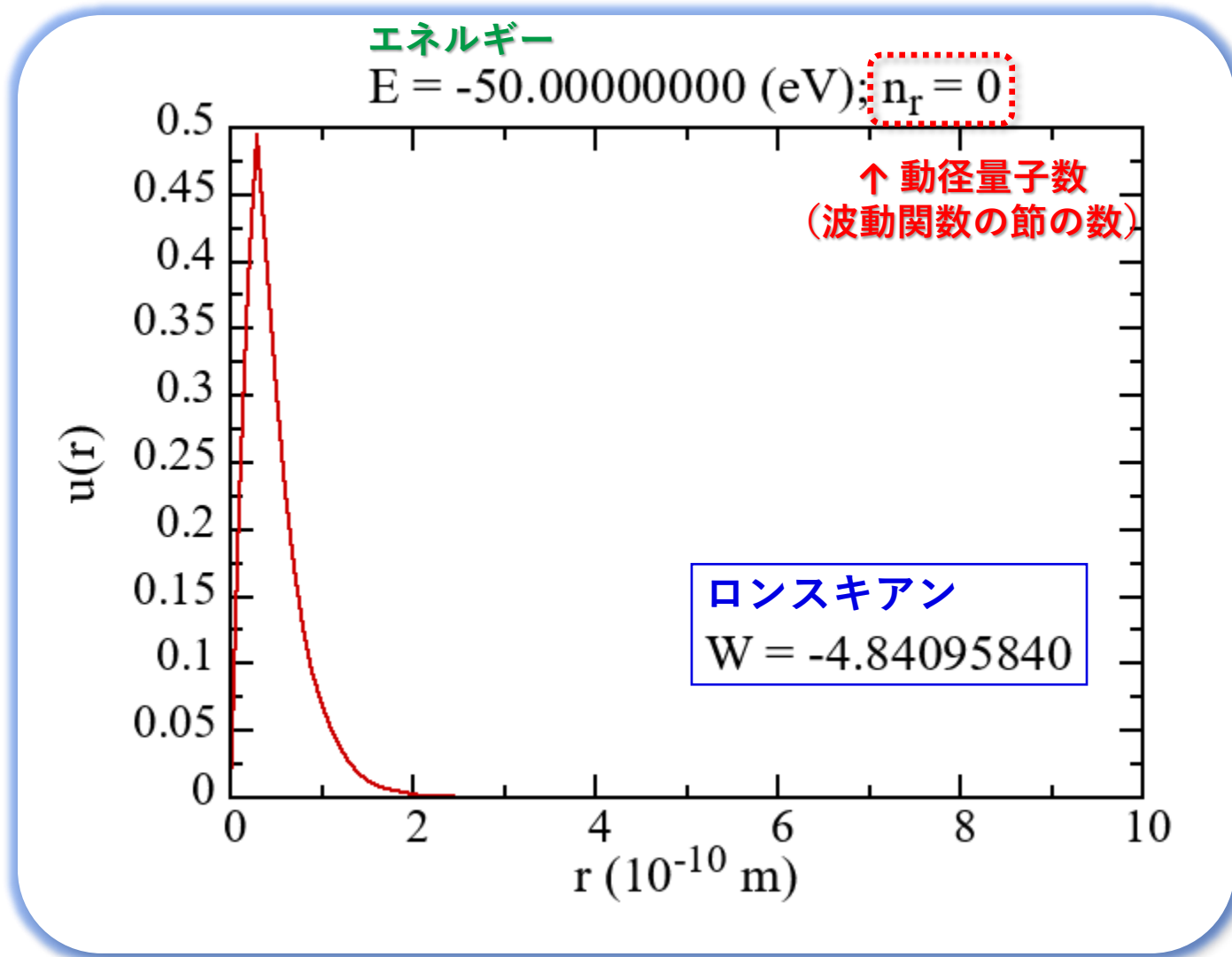
```
end do
```

エネルギーの探索区間の上限と下限はどう決めるのか？
励起状態の場合は？

→ 波動関数の節の数で探索すべきエネルギーの区間が決まる

「波動関数の節の数」のエネルギー依存性

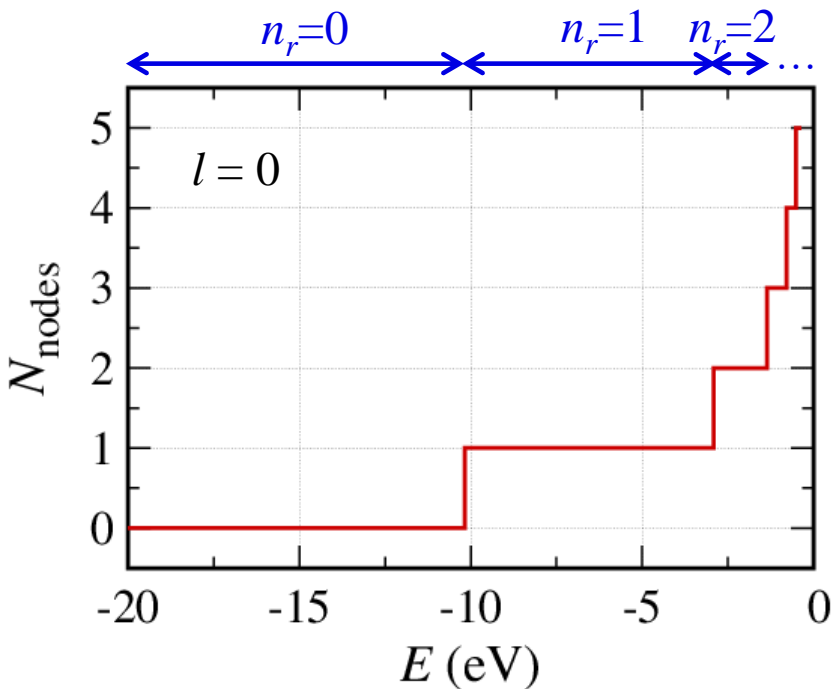
✓ エネルギーを高くしていくと、波動関数の節の数が増えていく！



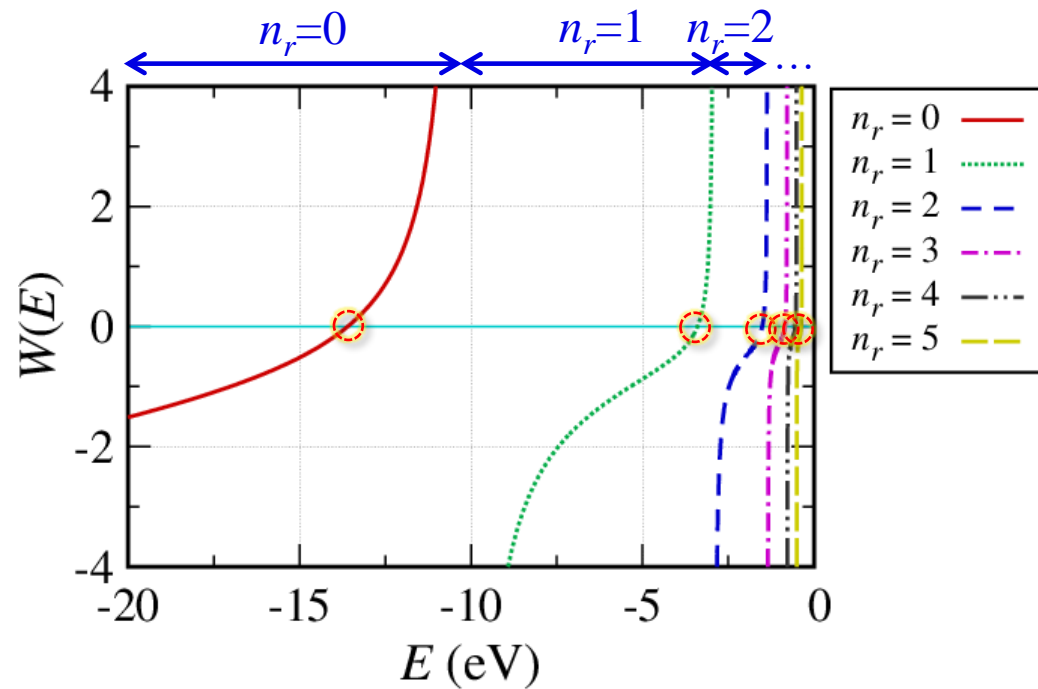
波動関数の節の数とロンスキアのエネルギー依存性

✓ 各 n_r を与えるエネルギーの範囲で二分法を適用することで、励起状態も求められる

波動関数の節の数 vs. E



ロンスキアン vs. E



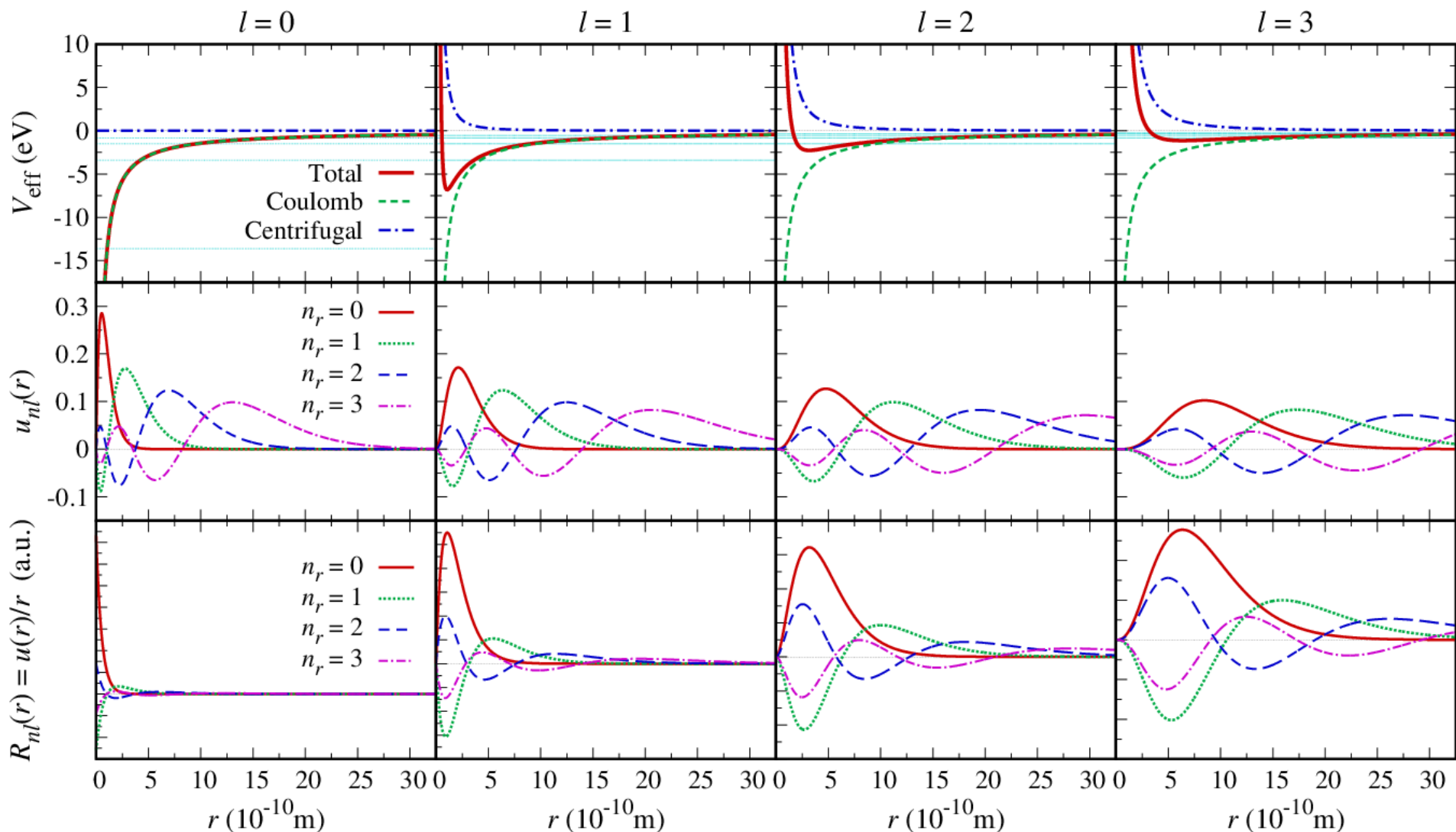
✓ エネルギーを高くしていくと、節の数が増えていく！

✓ それぞれの n_r に対し、 $W=0$ となる解が存在する！

計算結果のまとめ ($n_r = 0-3, l = 0-3$)

✓ n_r, l 毎に二分法で解を求めれば, 励起状態が求められる

$R_{\max} = 10^{-8} \text{m}, \Delta r = 10^{-14} \text{m}, \text{Numerov's method}$



本日の目標

- 正しい解を得るための、**狙い撃ち法**と**二分法**を理解する。
- **励起状態**の計算方法を理解する。
- 水素原子の電子の**固有関数・エネルギー**を数値的に求める。

- ✓ **狙い撃ち法**と**ロンスキー行列法**
- ✓ **二分法**を用いた求解
- ✓ **励起状態**の計算方法
- ✓ 練習課題：水素原子の電子状態の数値計算

ヌメロフ法で解を求められた！
次回は行列を対角化して
Schrödinger方程式を解きます

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:

