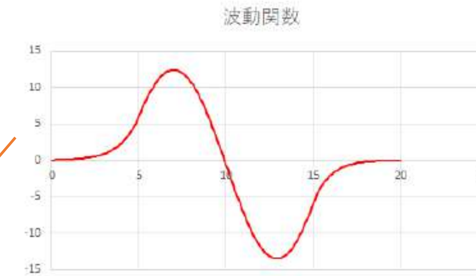
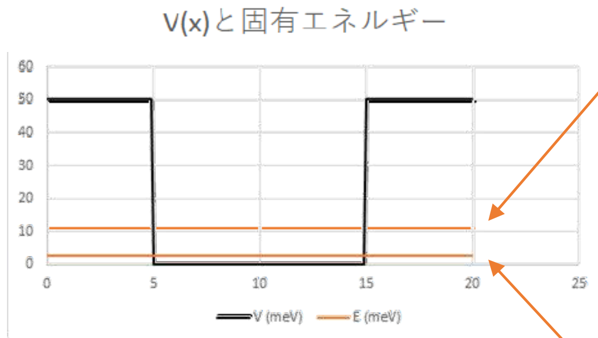
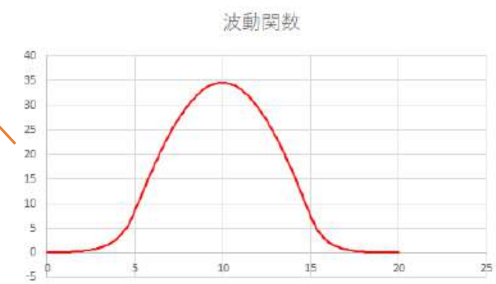
自由課題：シュレディンガー方程式を解くExcelプログラムをゼロから作る

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\right]\Psi(x)=E\Psi(x)$$







例）深さ50 meV, 長さ10 nmの一次元井戸型
ポテンシャル中の電子

1. 微分方程式を差分方程式に書き換えて数値的に解く
2. シューティング法により境界条件の要請を取り入れる

時間に依存しない
シュレディンガー方程式を解くとは

- 一次元の場合 $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\right]\Psi(x)=E\Psi(x)$

プランク定数

未知関数

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\Psi(x)+V(x)\Psi(x)=E\Psi(x)$$

xの関数だけど不変

未知パラメータ

粒子の質量なので
不変

ミリ エレクトロンボルト

*電子の場合は$\frac{\hbar^2}{2m}=\frac{\left(1.055\times10^{-34}\ [\mathrm{J\cdot s}]\right)^2}{2\times9.109\times10^{-31}[\mathrm{kg}]}=6.109\times10^{-39}\ [\mathrm{J\cdot m^2}]=\mathbf{38.14}\ [\mathrm{meV\cdot nm^2}]$

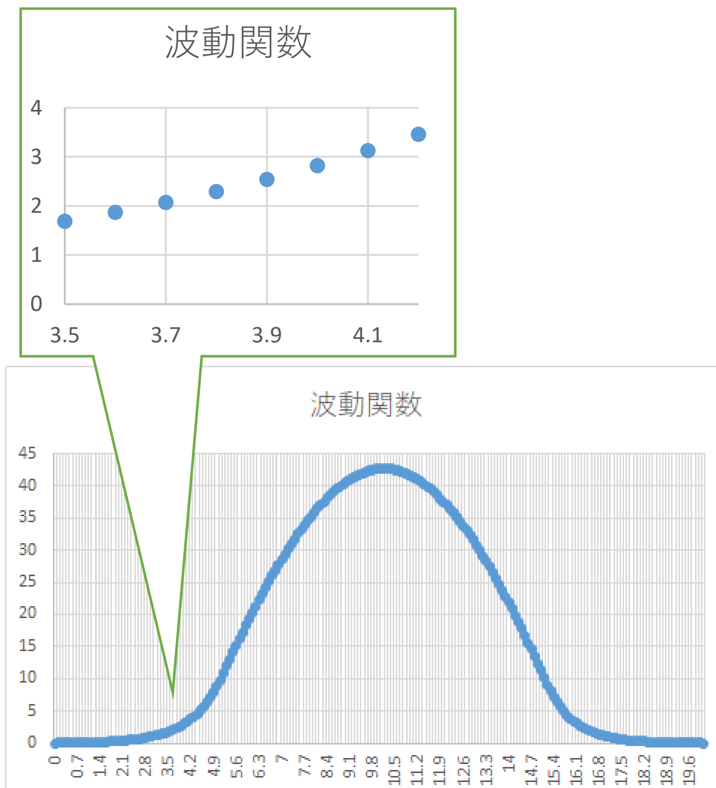
➢ **この式を満足する数値Eと$\Psi(x)$の組を求める作業**
（一旦、純粋な数学の問題と割り切りましょう）

数値計算では関数は数値の一次元列

	A	B
1	x [nm]	Ψ(x)
2	0	0
3	0.1	0.01
4	0.2	0.02
5	0.3	0.030124
6	0.4	0.040496
7	0.5	0.051241
8	0.6	0.062488
9	0.7	0.074371
10	0.8	0.087028
11	0.9	0.100607
⋮		
198	19.6	0.029739
199	19.7	0.021913
200	19.8	0.014455
201	19.9	0.007268
202	20	0.000261
203		

→一点一点の間隔が有限、離散的

今回の例の場合は Δx = 0.1 nm



微分操作を数値的に表現すると

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\boxed{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\Psi(x)}\right)+V(x)\Psi(x)=E\Psi(x)$$

- **微分** $\displaystyle \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\Psi(x+\Delta x)-\Psi(x)}{\Delta x}$
  - ➢ Δxは無限小

- **差分** $\displaystyle \frac{\Psi(x+\Delta x)-\Psi(x)}{\Delta x}$
  - ➢ Δxは**有限値**

✓数値計算では “微分” を “差分” に置き換える

“微分”方程式を“差分”方程式に書き換え

$$f(x) = \frac{\Psi(x+\Delta x) - \Psi(x)}{\Delta x}$$

と置けば、

*$f(x)$は$\Psi(x)$のxにおける傾きの意味を持つ

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{f(x+\Delta x) - f(x)}{\Delta x} + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x)$$

移項して整理

$$\Psi(x+\Delta x) = f(x)\cdot\Delta x + \Psi(x)$$

$$f(x+\Delta x) = -\frac{2m}{\hbar^2}\big(E - V(x)\big)\Psi(x)\cdot\Delta x + f(x)$$

この式をよく見てみると・・・

$$\begin{cases} \Psi(x+\Delta x) = f(x)\cdot\Delta x + \Psi(x) \\ f(x+\Delta x) = -\dfrac{2m}{\hbar^2}\left(E - V(x)\right)\Psi(x)\cdot\Delta x + f(x) \end{cases}$$

与える

不変　固定

✓ $\Psi(x+\Delta x), f(x+\Delta x)$が$\Psi(x), f(x)$から決まる**漸化式**のような形になっている

➢ $\Psi(0), f(0)$さえ与えてEを指定してやれば、式を満足する$\Psi(x)$が得られる！

下準備

- いっそ完全に漸化式の形式で描くとこんな感じ

$$\left.\begin{aligned}\Psi(x_{i+1}) &= f(x_i)\cdot\Delta x + \Psi(x_i)\\ f(x_{i+1}) &= -\frac{1}{38.14}\big(E - V(x_i)\big)\Psi(x_i)\cdot\Delta x + f(x_i)\end{aligned}\right\}\bigstar$$

✓次のスライドからは、

$$x_0, x_1, x_2, \dots, x_N = 0, 0.1, 0.2 \dots 50 \quad (\Delta x = 0.1\ [\mathrm{nm}])$$

$$\Psi(x_0) = 0, \qquad f(x_0) = 0.1$$

を例にして作り方を説明

いよいよExcelに打ち込んでいきましょう

式★の状況：
$V(x)$とEを与えたら、シュレディンガー方程式の要請を満たした$\Psi(x), f(x)$が計算できる

→まずはこれをExcelで作る

$x, V(x), E, \Psi(x), f(x)$の列を作成

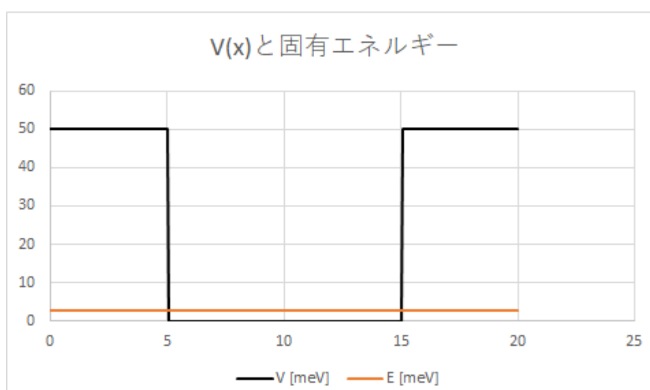
*セルの色は見やすさのため適当に変えている

	A	B	C	D	E
1	x [nm]	V [meV]	E [meV]	Ψ(x)	f(x)
2	0	50	2.5	0	0.1
3	0.1	50	2.5		
4	0.2	50	2.5		
5	0.3	50	2.5		
6	0.4	50	2.5		
7	0.5	50	2.5		
8	0.6	50	2.5		
		⋮			
51	4.9	50	2.5		
52	5	50	2.5		
53	5.1	0	2.5		
54	5.2	0	2.5		
		⋮			
151	14.9	0	2.5		
152	15	0	2.5		
153	15.1	50	2.5		
154	15.2	50	2.5		
		⋮			
200	19.8	50	2.5		
201	19.9	50	2.5		
202	20	50	2.5		
203					

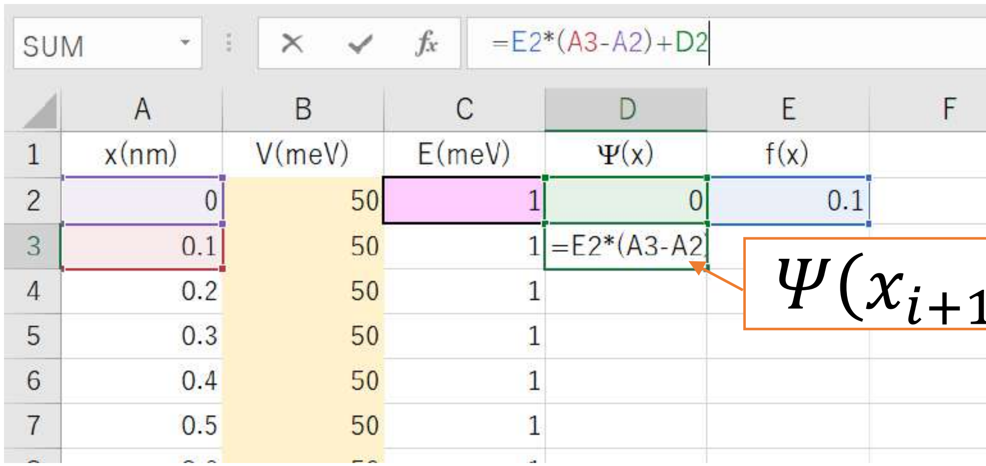
$$\Psi(x_0) = 0\,, \quad f(x_0) = 0.1$$

C2さえ変えれば全部一気に変わるように
“=C2”と打ってオートフィル

この三列を選択して
散布図描くとこんな感じ



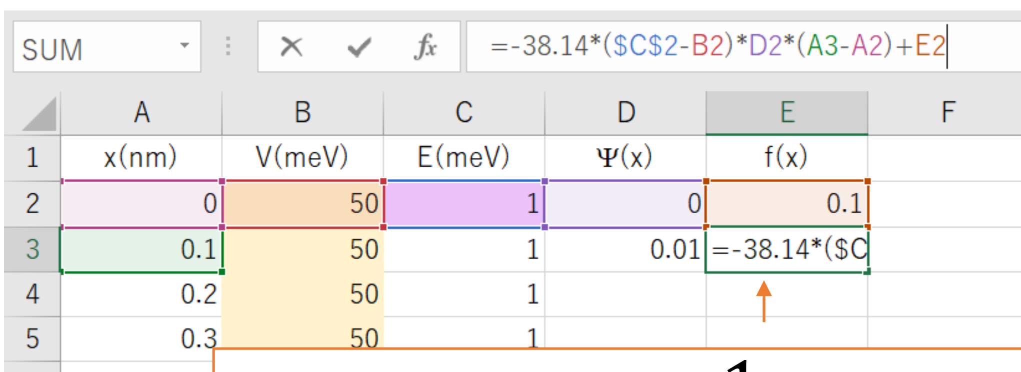
$\Psi(x_{i+1}), f(x_{i+1})$の入力



SUM | =E2*(A3-A2)+D2

	A	B	C	D	E	F
1	x(nm)	V(meV)	E(meV)	Ψ(x)	f(x)	
2	0	50	1	0	0.1	
3	0.1	50	1	=E2*(A3-A2		
4	0.2	50	1			
5	0.3	50	1			
6	0.4	50	1			
7	0.5	50	1			

$$\Psi(x_{i+1}) = f(x_i) \cdot \Delta x + \Psi(x_i)$$



SUM | =-38.14*(C2-B2)*D2*(A3-A2)+E2

	A	B	C	D	E	F
1	x(nm)	V(meV)	E(meV)	Ψ(x)	f(x)	
2	0	50	1	0	0.1	
3	0.1	50	1	0.01	=-38.14*($C	
4	0.2	50	1			
5	0.3	50	1			

$$f(x_{i+1}) = -\frac{1}{38.14}\left(E - V(x_i)\right)\Psi(x_i) \cdot \Delta x + f(x_i)$$

オートフィル

	A	B	C	D	E
1	x [nm]	V [meV]	E [meV]	Ψ(x)	f(x)
2	0	50	2.5	0	0.1
3	0.1	50	2.5	0.01	0.1
4	0.2	50	2.5		
5	0.3	50	2.5		
6	0.4	50	2.5		

E3 =-(38.14)^-1*(C2-B2)*D2*(A3-A2)+E2

	A	B	C	D	E	F
1	x [nm]	V [meV]	E [meV]	Ψ(x)	f(x)	
2	0	50	2.5	0	0.1	
3	0.1	50	2.5	0.01	0.1	
4	0.2	50	2.5	0.02	0.10124541	
5	0.3	50	2.5	0.03012454	0.10373623	
6	0.4	50	2.5	0.04049816	0.10748798	

・
・
・

198	19.6	50	2.5	357.203632	398.492294
199	19.7	50	2.5	397.052861	442.97885
200	19.8	50	2.5	441.350746	492.428276
201	19.9	50	2.5	490.593574	547.394612
202	20	50	2.5	545.333035	608.493707
203					

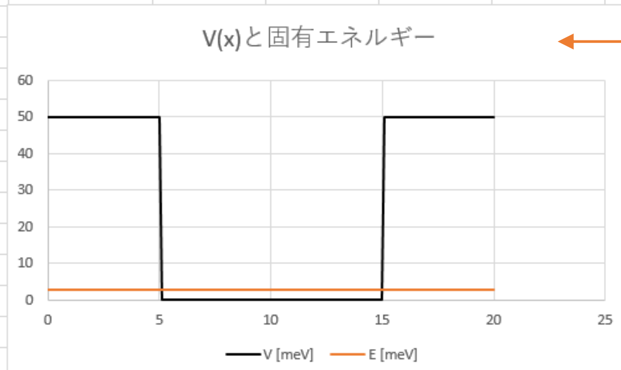
図を足して体裁をちょっと整えて完成

これはただのラベル

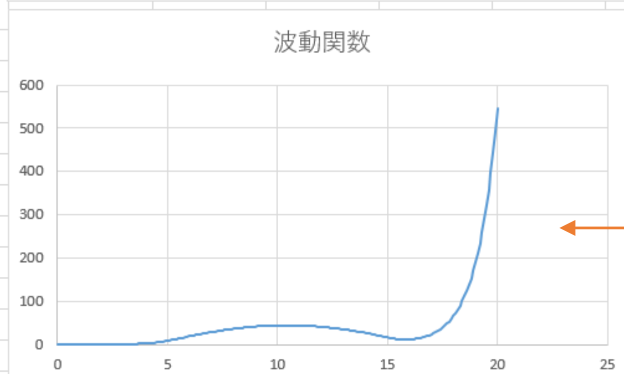
後で便利なので波動関数の最後の値をここにも表示するように“=D202”

H2 | =D202

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	x [nm]	V [meV]	E [meV]	Ψ(x)	f(x)			
2	0	50	2.5	0	0.1		Ψ(x=20):	545.333035
3	0.1	50	2.5	0.01	0.1			
4	0.2	50	2.5	0.02	0.10124541			
5	0.3	50	2.5	0.03012454	0.10373623			
6	0.4	50	2.5	0.04049816	0.10748798			
7	0.5	50	2.5	0.05124696	0.11253167			
8	0.6	50	2.5	0.06250013	0.11891403			
9	0.7	50	2.5	0.07439153	0.12669786			
10	0.8	50	2.5	0.08706132	0.13596267			
11	0.9	50	2.5	0.10065759	0.14680539			
12	1	50	2.5	0.11533812	0.1593414			
13	1.1	50	2.5	0.13127227	0.17370575			
14	1.2	50	2.5	0.14864284	0.19005455			
15	1.3	50	2.5	0.16764829	0.2085667			
16	1.4	50	2.5	0.18850496	0.22944581			
17	1.5	50	2.5	0.21144955	0.25292244			
18	1.6	50	2.5	0.23674179	0.27925661			
19	1.7	50	2.5	0.26466745	0.30874071			
20	1.8	50	2.5	0.29554152	0.34170271			
21	1.9	50	2.5	0.32971179	0.37850979			
22	2	50	2.5	0.36756277	0.41957248			
23	2.1	50	2.5	0.40952002	0.46534918			
24	2.2	50	2.5	0.45605494	0.51635128			
25	2.3	50	2.5	0.50769007	0.57314889			
26	2.4	50	2.5	0.56500496	0.6363772			
27	2.5	50	2.5	0.62864268	0.70674358			
28	2.6	50	2.5	0.69931703	0.78503547			



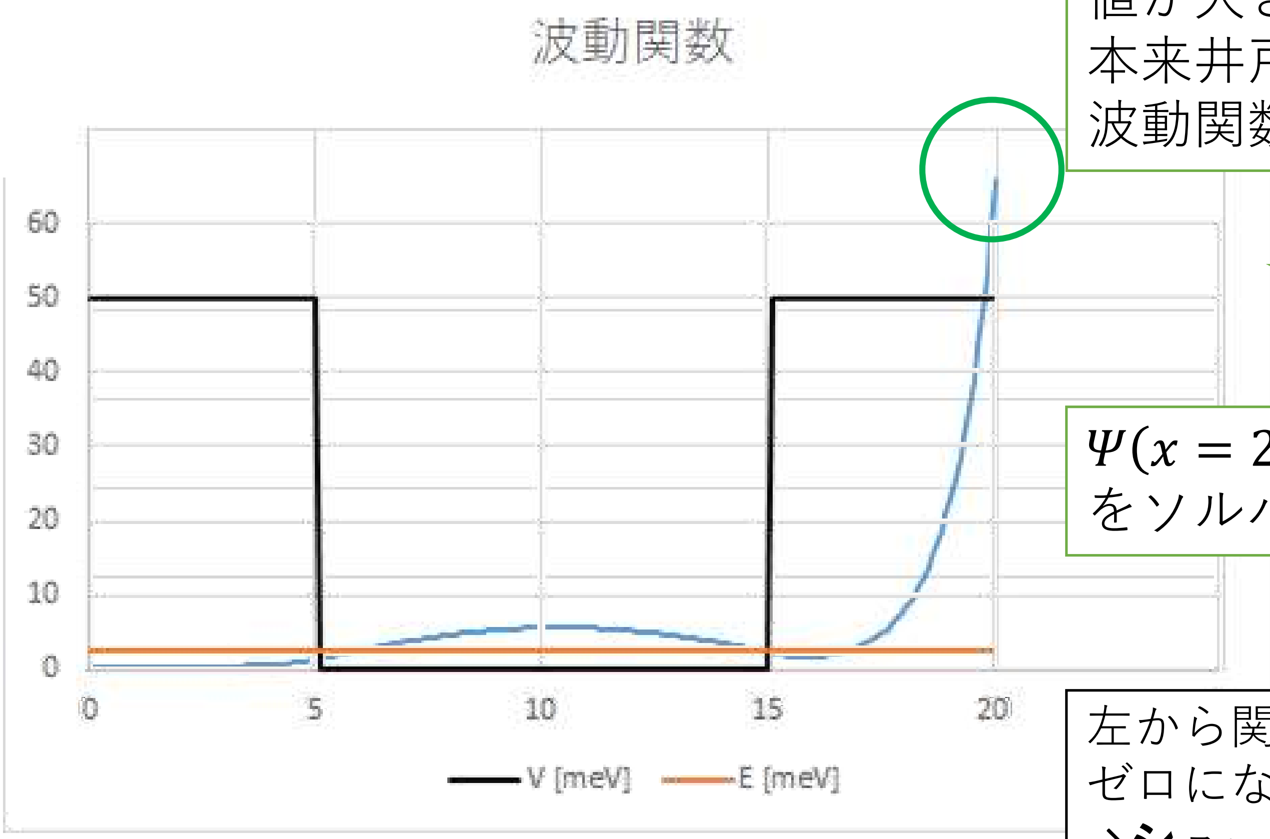
列ABCを選択して散布図描く



列ADを選択して散布図描く

E=2.5 meVとして出てきた波動関数は解としての要件を満たしているか？

➢**境界条件を満たしていない！**



こんなところで
値が大きくなってはダメ。
本来井戸から遠い領域では
波動関数の値0になるはず

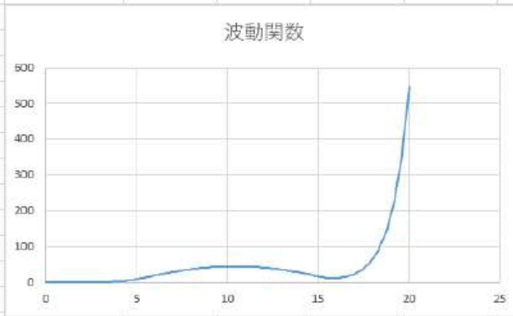
$\Psi(x = 20)$=0となるようなE
をソルバーで探せばよい！

左から関数を計算して、右端で
ゼロになるように狙う
→シューティング法

その前に手動で様子を見てみよう

E [meV]	Ψ(x)	f(x)
2.5	0	0.1
2.5	0.01	0.1
2.5	0.02	0.10124541
2.5	0.03012454	0.10373623
2.5	0.04049816	0.10748798
2.5	0.05124696	0.11253167
2.5	0.06250013	0.11891403
2.5	0.07439153	0.12669786
2.5	0.08706132	0.13596267
2.5	0.10065759	0.14680539
2.5	0.11533812	0.1593414
2.5	0.13127227	0.17370575
2.5	0.14864284	0.19005455
2.5	0.16764829	0.2085667
2.5	0.18850496	0.22944581

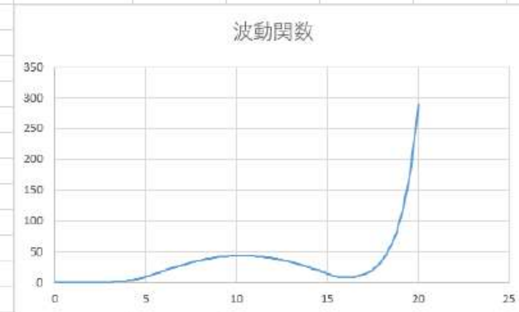
Ψ(x=20): 545.333035



E=2.5, ψ(x=20)=545

E [meV]	Ψ(x)	f(x)
2.6	0	0.1
2.6	0.01	0.1
2.6	0.02	0.10124279
2.6	0.03012428	0.10372837
2.6	0.04049712	0.10747218
2.6	0.05124433	0.11250512
2.6	0.06249485	0.11887372
2.6	0.07438222	0.12664051
2.6	0.08704627	0.13588466
2.6	0.10063474	0.14670268
2.6	0.115305	0.15920946
2.6	0.13122595	0.17353945
2.6	0.14857989	0.18984807
2.6	0.1675647	0.20831343

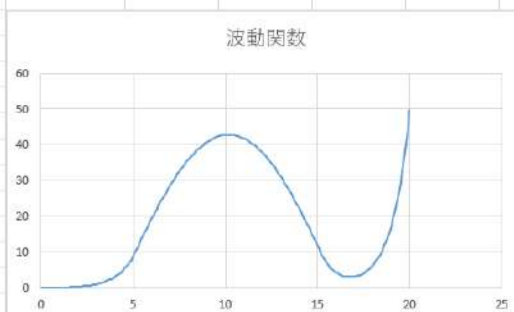
Ψ(x=20): 289.131958



E=2.6, ψ(x=20)=289

E [meV]	Ψ(x)	f(x)
2.7	0	0.1
2.7	0.01	0.1
2.7	0.02	0.10124017
2.7	0.03012402	0.1037205
2.7	0.04049607	0.10745639
2.7	0.05124171	0.11247858
2.7	0.06248956	0.11883341
2.7	0.0743729	0.12658316
2.7	0.08703122	0.13580665
2.7	0.10061189	0.14659998
2.7	0.11527188	0.15907755
2.7	0.13117964	0.17337319
2.7	0.14851696	0.18964167
2.7	0.16748113	0.20806027
2.7	0.18828715	0.22883074

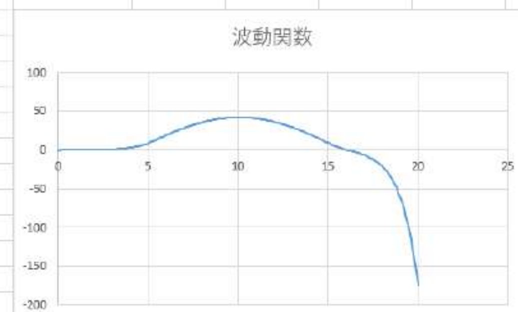
Ψ(x=20): 49.5916202



E=2.7, ψ(x=20)=49

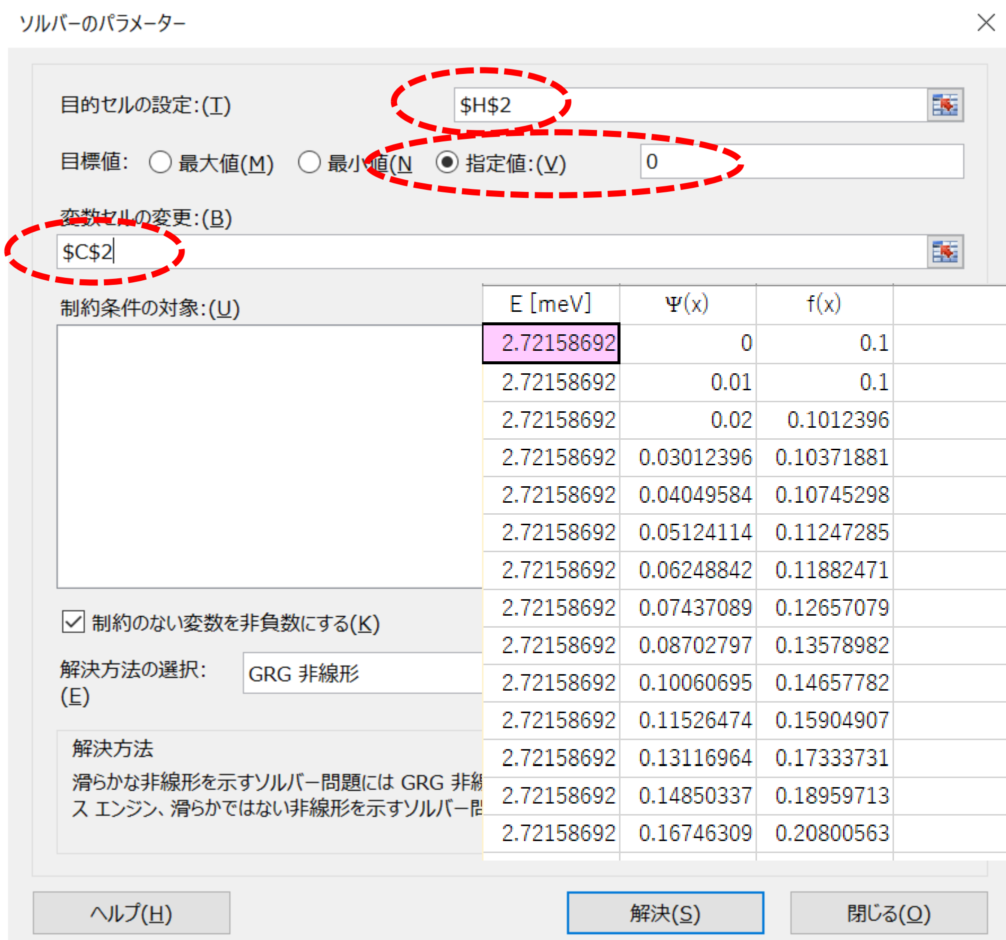
E [meV]	Ψ(x)	f(x)
2.8	0	0.1
2.8	0.01	0.1
2.8	0.02	0.10123755
2.8	0.03012375	0.10371264
2.8	0.04049502	0.10744059
2.8	0.05123908	0.11245203
2.8	0.06248428	0.11879311
2.8	0.07436359	0.12652582
2.8	0.08701617	0.13572866
2.8	0.10058904	0.14649731
2.8	0.11523877	0.15894566
2.8	0.13113334	0.17320699
2.8	0.14845404	0.18943534
2.8	0.16739757	0.20780721

Ψ(x=20): -173.99253

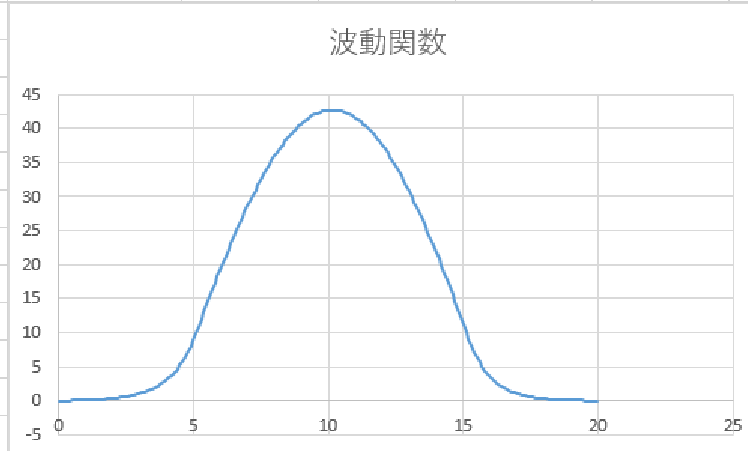


E=2.8, ψ(x=20)=-173

ソルバーを使うと…



E [meV]	Ψ(x)	f(x)			
2.72158692	0	0.1		Ψ(x=20):	-3.848E-05
2.72158692	0.01	0.1			
2.72158692	0.02	0.1012396			
2.72158692	0.03012396	0.10371881			
2.72158692	0.04049584	0.10745298			
2.72158692	0.05124114	0.11247285			
2.72158692	0.06248842	0.11882471			
2.72158692	0.07437089	0.12657079			
2.72158692	0.08702797	0.13578982			
2.72158692	0.10060695	0.14657782			
2.72158692	0.11526474	0.15904907			
2.72158692	0.13116964	0.17333731			
2.72158692	0.14850337	0.18959713			
2.72158692	0.16746309	0.20800563			



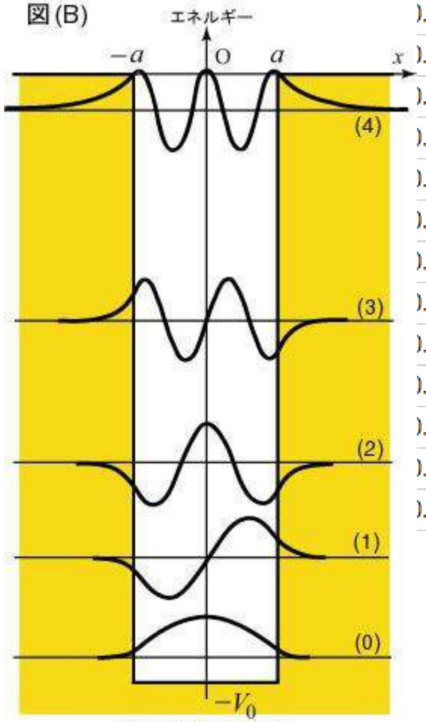
- ➢ 境界条件を満たした波動関数
  →固有値と固有関数がわかった！

ちなみに初期値を10としてやると

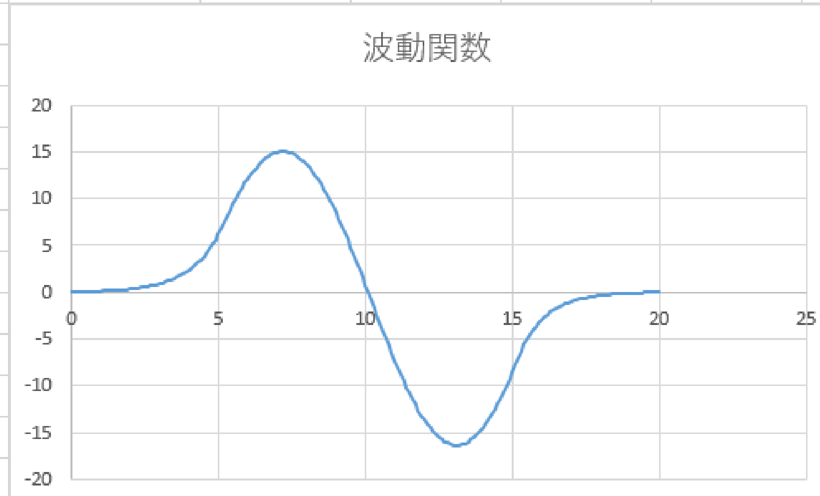
C2 | 10.8006621628144

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	x [nm]	V [meV]	E [meV]	Ψ(x)	f(x)			
2	0	50	10.8006622	0	0.1		Ψ(x=20):	0.00011839
			).8006622	0.01	0.1			
			).8006622	0.02	0.10102777			
			).8006622	0.03010278	0.10308332			
			).8006622	0.04041111	0.10617721			
			).8006622	0.05102883	0.11033057			
			).8006622	0.06206189	0.11557518			
			).8006622	0.07361941	0.12195375			
			).8006622	0.08581478	0.12952017			
			).8006622	0.0987668	0.13833999			
			).8006622	0.1126008	0.148491			
			).8006622	0.1274499	0.16006383			
			).8006622	0.14345628	0.17316281			
			).8006622	0.16077256	0.18790689			

図(B)



太い実曲線が波動関数
(0)：基底状態
(1) (2) (3) ‥‥：励起状態



➢ 二つ目の解が得られた！！

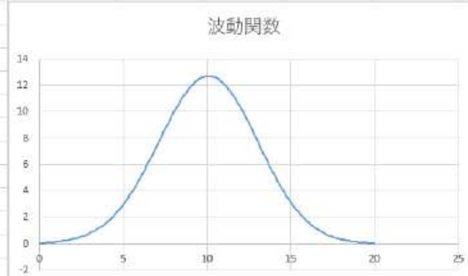
参照：わかりやすい量子力学入門（高田健次郎/丸善）

調和ポテンシャルの場合

例：
“=(A2-10)^2/2”
としてオートフィル

	A	B	C	D	E
	x [nm]	V [meV]	E [meV]	Ψ(x)	f(x)
	0	50	4.36851014	0	0.1
	0.1	49.005	4.36851014	0.01	0.1
	0.2	48.02	4.36851014	0.02	0.10117033
	0.3	47.045	4.36851014	0.03011703	0.10345935
	0.4	46.08	4.36851014	0.04046297	0.10682927
	0.5	45.125	4.36851014	0.0511459	0.11125447
8	0.6	44.18	4.36851014	0.06227134	0.11671993
9	0.7	43.245	4.36851014	0.07394334	0.12321997
10	0.8	42.32	4.36851014	0.08626533	0.13075709
11	0.9	41.405	4.36851014	0.09934104	0.13934099
12	1	40.5	4.36851014	0.11327514	0.14898766
13	1.1	39.605	4.36851014	0.12817391	0.15971865
14	1.2	38.72	4.36851014	0.14414577	0.17156029
15	1.3	37.845	4.36851014	0.1613018	0.18454304
16	1.4	36.98	4.36851014	0.1797561	0.19870093
17	1.5	36.125	4.36851014	0.1996262	0.21407092
18	1.6	35.28	4.36851014	0.22103329	0.23069238
19	1.7	34.445	4.36851014	0.24410253	0.24860656
20	1.8	33.62	4.36851014	0.26896318	0.26785603
21	1.9	32.805	4.36851014	0.29574879	0.28848418
22	2	32	4.36851014	0.3245972	0.31053467
23	2.1	31.205	4.36851014	0.35565067	0.33405093
24	2.2	30.42	4.36851014	0.38905576	0.35907562
25	2.3	29.645	4.36851014	0.42496333	0.38565004
26	2.4	28.88	4.36851014	0.46352833	0.4138136
27	2.5	28.125	4.36851014	0.50490969	0.44360324

G	H
Ψ(x=20):	-0.0010585



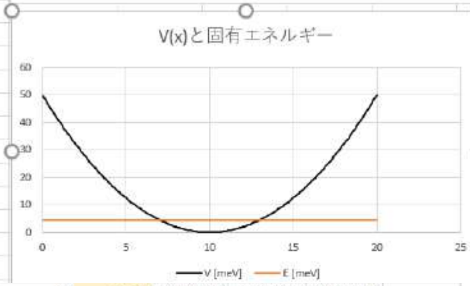
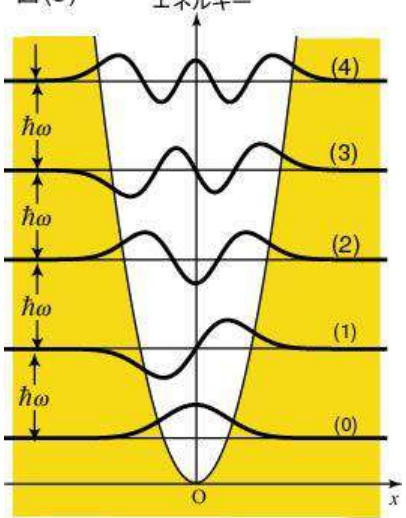


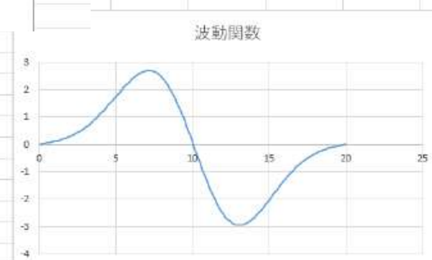
図 (C)

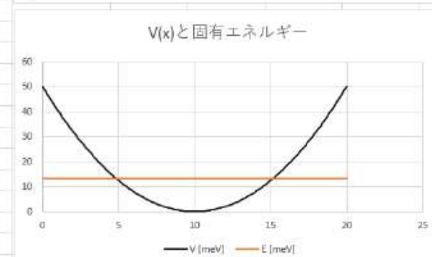


太い実曲線が波動関数
(0)：基底状態
(1) (2) (3) ….：励起状態

H	I	J	K
4.1679E-05			

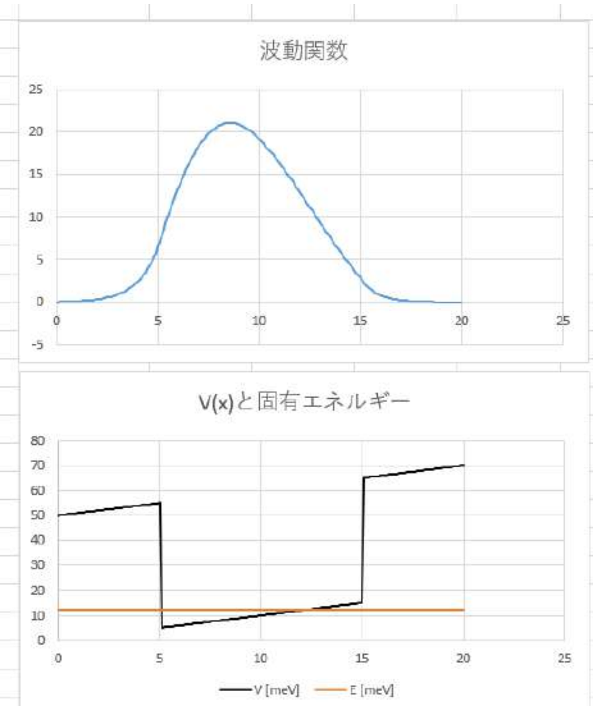
5	0.3	47.045	13.1189386	0.03009409	0.10277106
6	0.4	46.08	13.1189386	0.0403712	0.10544797
7	0.5	45.125	13.1189386	0.05091599	0.1089369
8	0.6	44.18	13.1189386	0.06180968	0.11320963
9	0.7	43.245	13.1189386	0.07313065	0.11824339
10	0.8	42.32	13.1189386	0.08495499	0.12401984
11	0.9	41.405	13.1189386	0.09735697	0.13052423
12	1	40.5	13.1189386	0.11040939	0.13774459
13	1.1	39.605	13.1189386	0.12418385	0.14567098
14	1.2	38.72	13.1189386	0.13875095	0.15429485
15	1.3	37.845	13.1189386	0.15418043	0.16360835
16	1.4	36.98	13.1189386	0.17054127	0.17360383
17	1.5	36.125	13.1189386	0.18790165	0.1842732
18	1.6	35.28	13.1189386	0.20632897	0.19560743
19	1.7	34.445	13.1189386	0.22588972	0.20759607
20	1.8	33.62	13.1189386	0.24664932	0.22022675
21	1.9	32.805	13.1189386	0.268672	0.23348467
22	2	32	13.1189386	0.29202046	0.24735225
23	2.1	31.205	13.1189386	0.31675569	0.26180861
24	2.2	30.42	13.1189386	0.34293655	0.27682922
25	2.3	29.645	13.1189386	0.37061947	0.29238551
26	2.4	28.88	13.1189386	0.39985802	0.30844445
27	2.5	28.125	13.1189386	0.43070247	0.32496827
28	2.6	27.38	13.1189386	0.4631993	0.34191413



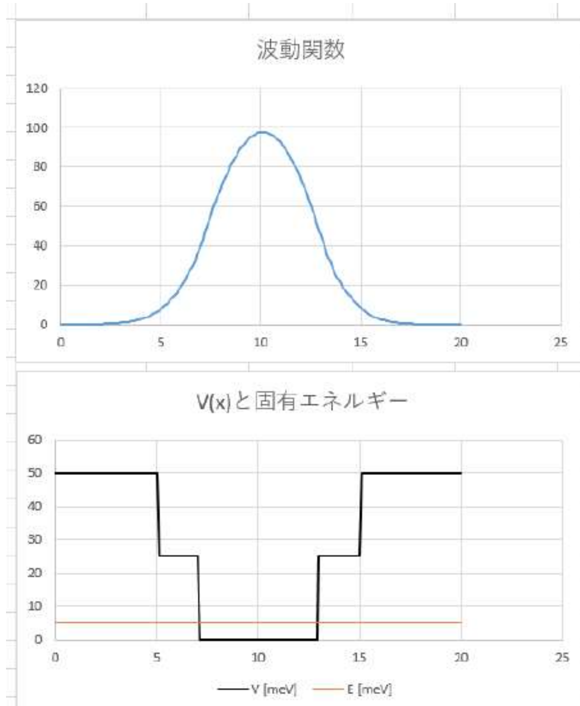


参照：わかりやすい量子力学入門（高田健次郎/丸善）

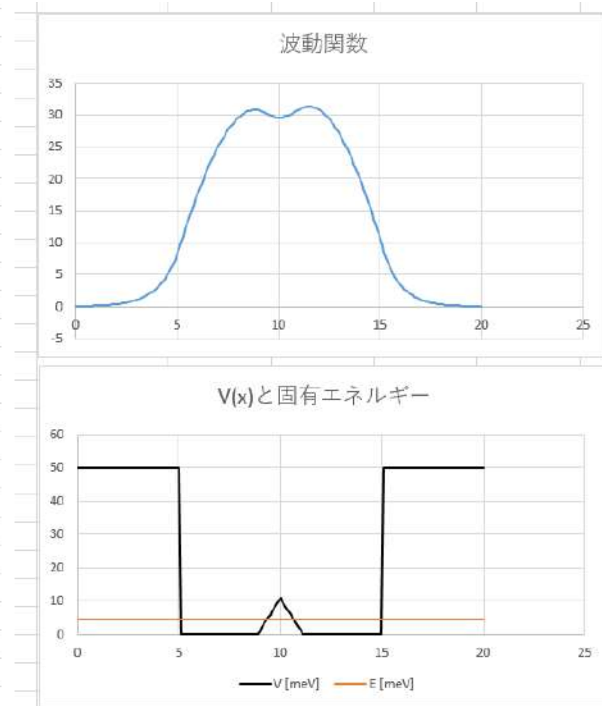
好きなポテンシャルを描いて固有関数を計算し、楽しんでみてください



傾き井戸ポテンシャル



二段井戸



井戸型＋ツノ

補足

1. 今回紹介したやり方で得られる波動関数は規格化されていないが、$\int |\psi(x)|^2 \, \mathrm{d}x = 1$、すなわち$\sum_i^N \psi(x_i)^2 \times \Delta x = 1$となるように規格化すればよい。
なお、今回$f(x_0) = 0.1$としたが、この値は変えても得られる波動関数の形は変わらないため、規格化すれば同じ結果となる。

2. 計算の精度はΔxをどれだけ細かくとるかで決まってくる。細かくする方がより正しい解が得られるが、計算量は大きくなる。

参考文献：今回の資料は、主に
『高校数学でわかるシュレディンガー方程式（竹内淳/講談社ブルーバックス）』の第三部の一部をアレンジしたものです。良書なので興味がある人はぜひ読んでみてください。

お疲れさまでした！

- 今回得たデータ操作・解析の知見を活かして、学生実験も引き続き頑張ってください。