

# 微分方程式：時間に依存しないシュレディンガー方程式

$$H\Psi = E\Psi$$

$H$  ハミルトニアン (エネルギー演算子)

$\Psi$  波動関数 (「状態」を表す関数)

$|\Psi|^2 d\mathbf{r}$  が状態 (電子など) の確率密度を表す

## 1次元のシュレディンガー方程式

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

波動方程式の形

$V(x)$  ポテンシャルエネルギー  $\longrightarrow$  任意の形

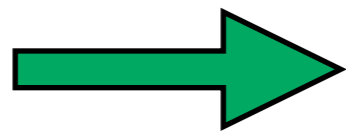
原子・分子、結晶、量子ドット、  
量子井戸 (デバイス)、、、

シュレディンガー方程式が解析的に解ける例は極めて少ない

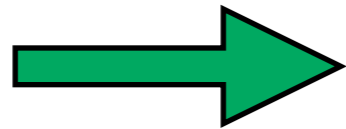
# 微分方程式：シュレディンガー方程式

シューティング法(Shooting method)による解法

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + [V(x) - E] \Psi(x) = 0$$



$\Psi(x)$  の 2 階微分を含む



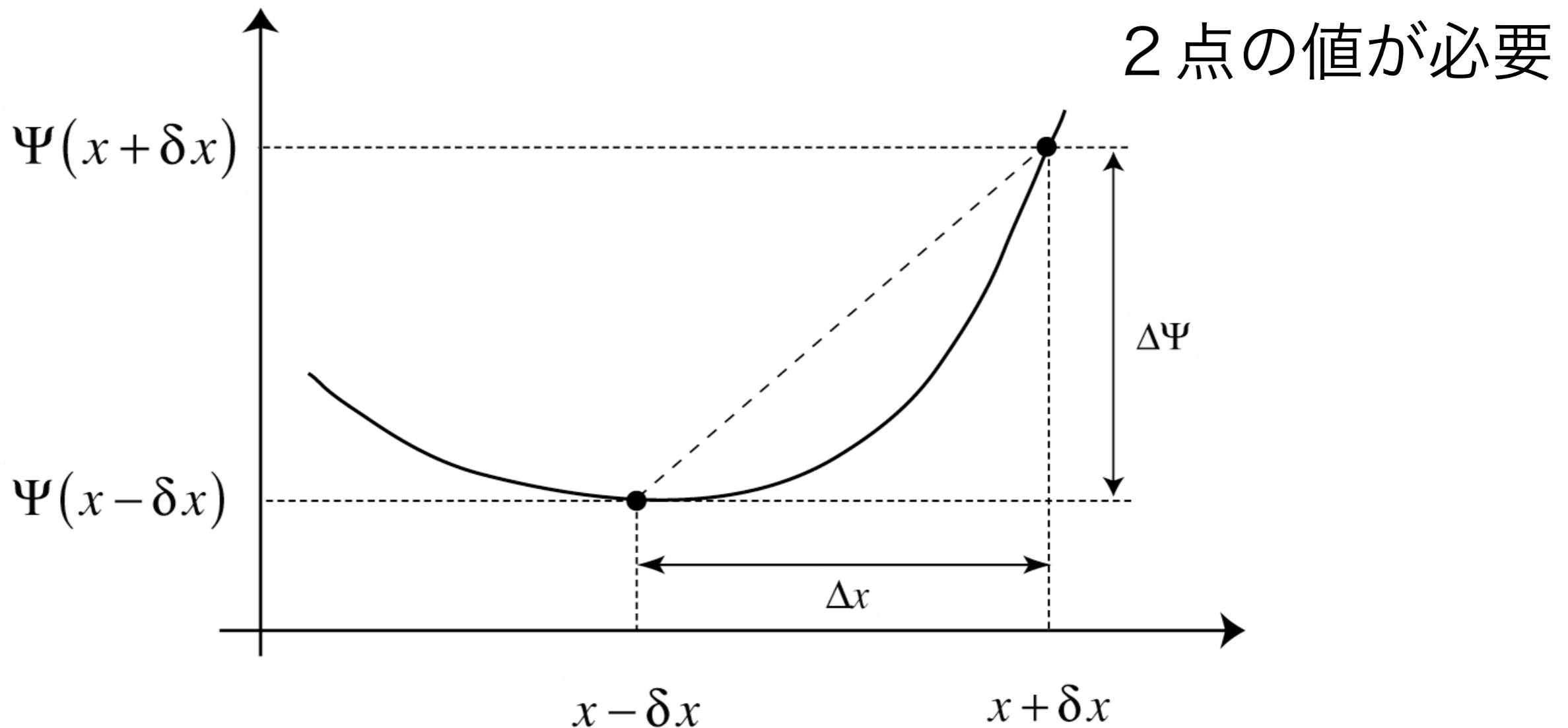
有限差分(finite difference)による解法

$$\frac{d\Psi}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta\Psi}{\Delta x}$$

# 微分方程式：シュレディンガー方程式

有限差分(finite difference)による微分の表現

$$\frac{d\Psi}{dx} \simeq \frac{\Delta\Psi}{\Delta x} = \frac{\Psi(x + \delta x) - \Psi(x - \delta x)}{2\delta x} \equiv \Psi'$$



# 微分方程式：シュレディンガー方程式

有限差分による2階微分の表現

$$\frac{d\Psi'}{dx} \simeq \frac{\Psi'(x + \delta x) - \Psi'(x - \delta x)}{2\delta x}$$
$$\Rightarrow \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) \simeq \frac{\left. \frac{d\Psi}{dx} \right|_{x+\delta x} - \left. \frac{d\Psi}{dx} \right|_{x-\delta x}}{2\delta x}$$

1階微分の表式を代入

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = \frac{\left\{ \frac{\Psi(x + 2\delta x) - \Psi(x)}{2\delta x} \right\} - \left\{ \frac{\Psi(x) - \Psi(x - 2\delta x)}{2\delta x} \right\}}{2\delta x}$$

$$\therefore \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} \simeq \frac{\Psi(x + 2\delta x) - 2\Psi(x) + \Psi(x - 2\delta x)}{(2\delta x)^2}$$

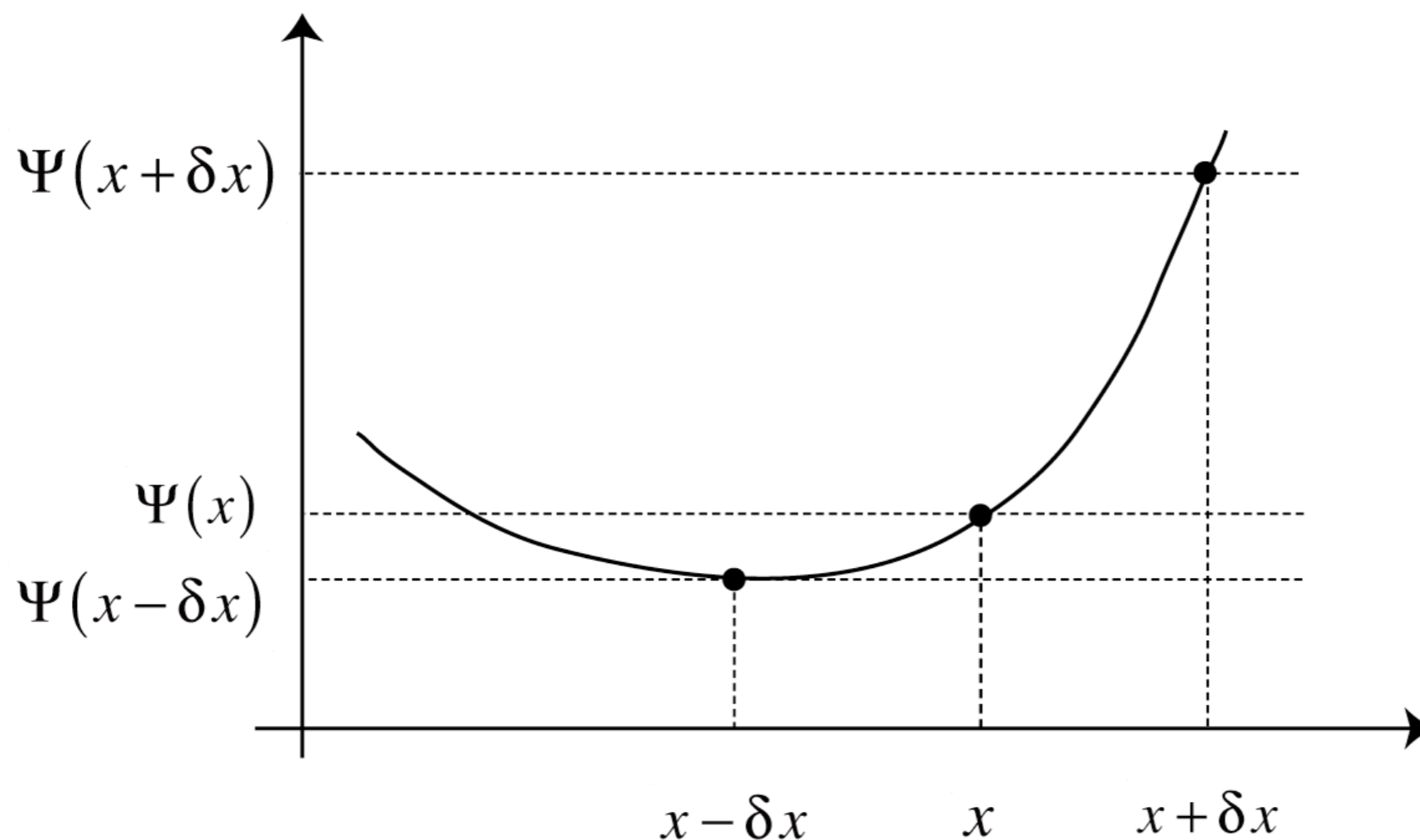
注意：最後の変形は（アルゴリズムを見やすくするために変形したが）  
本当はしない方がよい（引き算誤差が増大！）

# 微分方程式：シュレディンガー方程式

有限差分による2階微分の表現

$2\delta x \rightarrow \delta x$  と読み替える（書き直す）と

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} \simeq \frac{\Psi(x+\delta x) - 2\Psi(x) + \Psi(x-\delta x)}{(\delta x)^2}$$



2階微分

3点の値が必要

# 微分方程式：シュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + [V(x) - E] \Psi(x) = 0$$

→ 
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\Psi(x + \delta x) - 2\Psi(x) + \Psi(x - \delta x)}{(\delta x)^2} \right] + [V(x) - E] \Psi(x) = 0$$

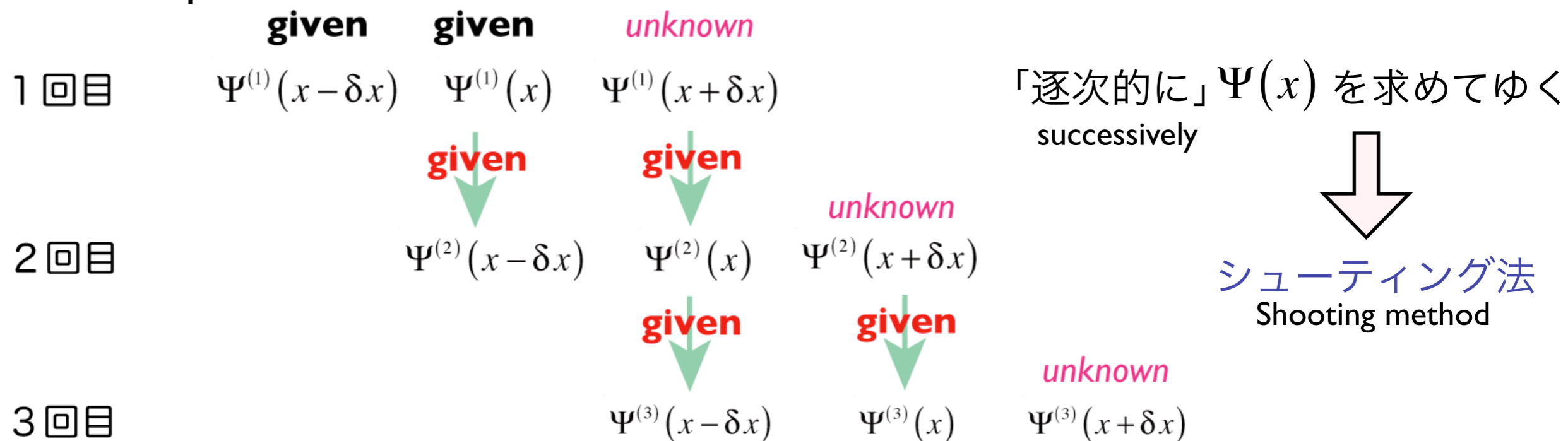
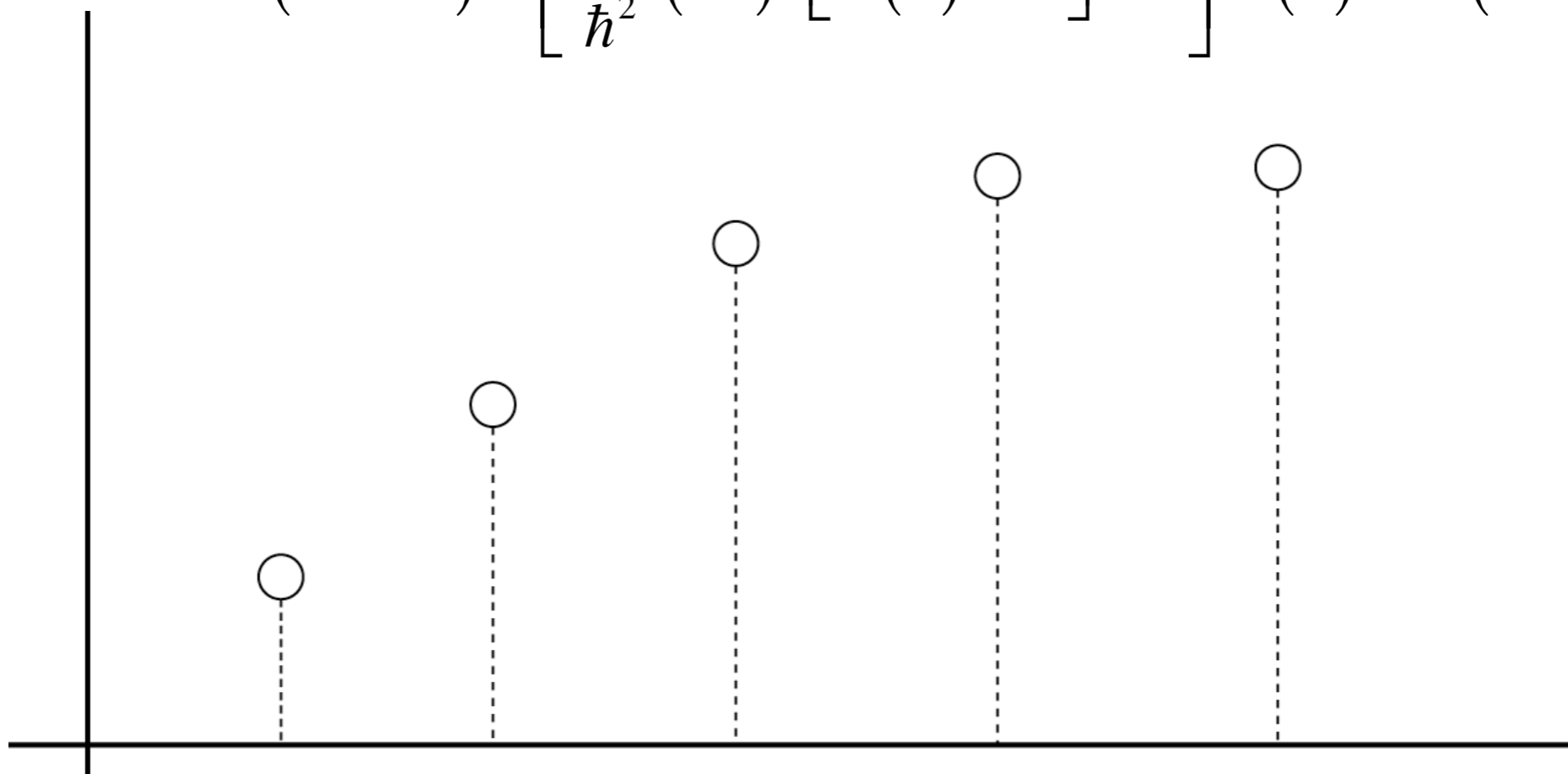
→ 
$$\Psi(x + \delta x) - 2\Psi(x) + \Psi(x - \delta x) = \frac{2m}{\hbar^2} (\delta x)^2 [V(x) - E] \Psi(x)$$

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

$\Psi(x - \delta x)$  と  $\Psi(x)$  の値を使って  $\Psi(x + \delta x)$  の値を求める式になっている

# 微分方程式：シュレディンガー方程式

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



# 微分方程式：シュレディンガー方程式

束縛状態について解く

Solution for the bound state

境界条件

Boundary conditions

固有状態 (Eigenstate =  $E$ ) に対して

$$\begin{cases} \Psi(x, E) \rightarrow 0 \\ \frac{\partial \Psi(x, E)}{\partial x} \rightarrow 0 \end{cases} \quad \text{for } x \rightarrow \pm\infty$$



# 微分方程式：シュレディンガー方程式

例：調和型ポテンシャル  $V = cx^2$   
Harmonic potential

$x$ に関して対称的

$$V(x) = V(-x)$$

波動関数

$$\Psi(x) = \Psi(-x)$$

symmetric (even parity)

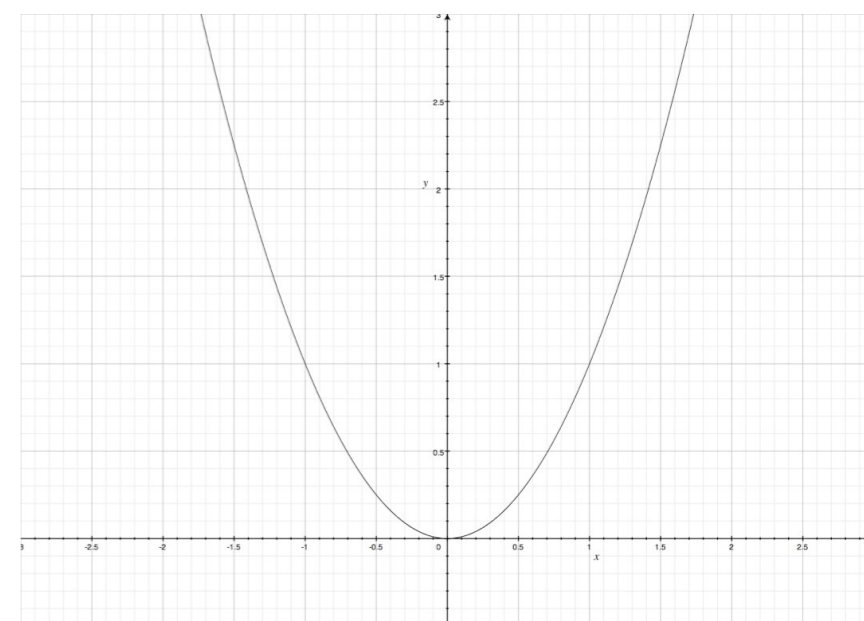
$$\Psi(x) = -\Psi(-x)$$

anti-symmetric (odd parity)

解析解(analytical solution)は知られている

$$E_n = \left( n - \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

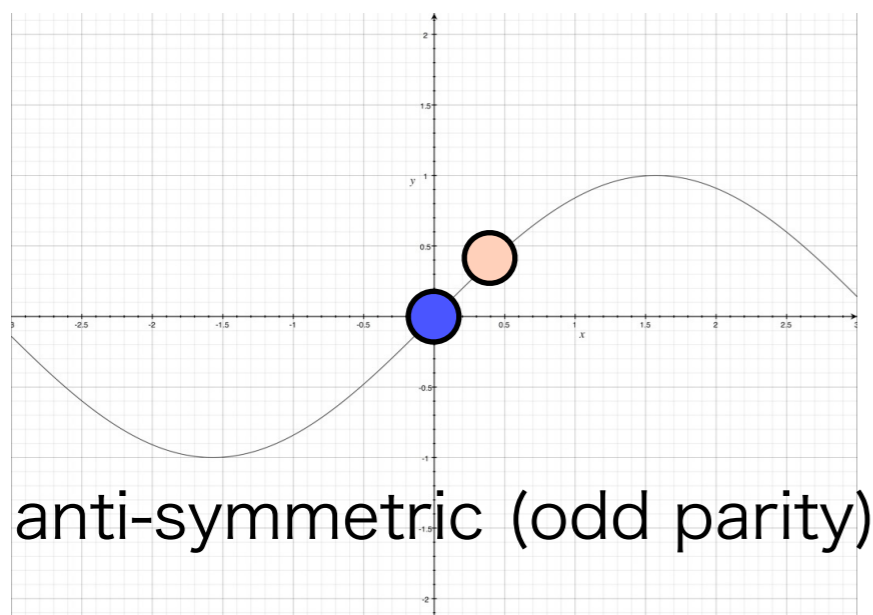
$$\omega = \sqrt{\frac{c}{m}}$$



# 微分方程式：シュレディンガー方程式

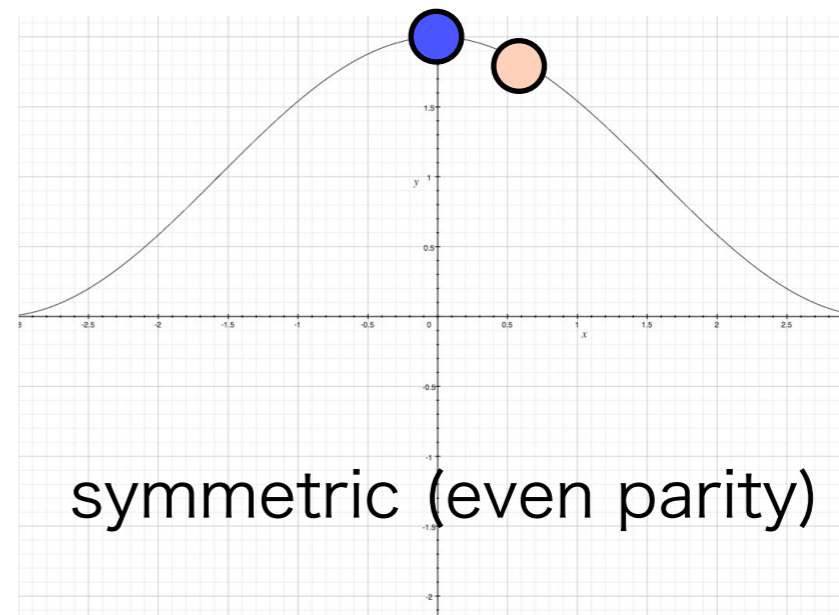
シュレディンガー方程式  $\longrightarrow$  線形(linear)

$\longrightarrow$  波動関数は定数倍の不定性



1st, 2nd pointの値

- $\Psi(0) = 0$
- $\Psi(0 + \delta x) = 1$



1st, 2nd pointの値

- $\Psi(0) = 10$
- $\Psi(0 + \delta x) = 9$

1st, 2nd pointの値はどのように設定しても問題なし  
最後に規格化 (正規化) すればよい

# 微分方程式：シュレディンガー方程式

シューティング法の計算式

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

1 番目、2 番目の値を用いて 3 番目の値を求める式

## Odd parityの場合に解いてみよう

$$\Psi(0) = 0$$

First point

$$\Psi(0 + \delta x) = 1$$

2nd point

初期条件

エネルギー  $E$  をいろいろ変えてみて、 $x \rightarrow \pm\infty$  で  
波動関数がゼロに漸近するものが物理的に意味のある  $E$ 。

# シュレディンガー方程式 : 擬似コード Pseudo code

```
define h_bar, m 変数、定数の定義
define delta_x, delta_E

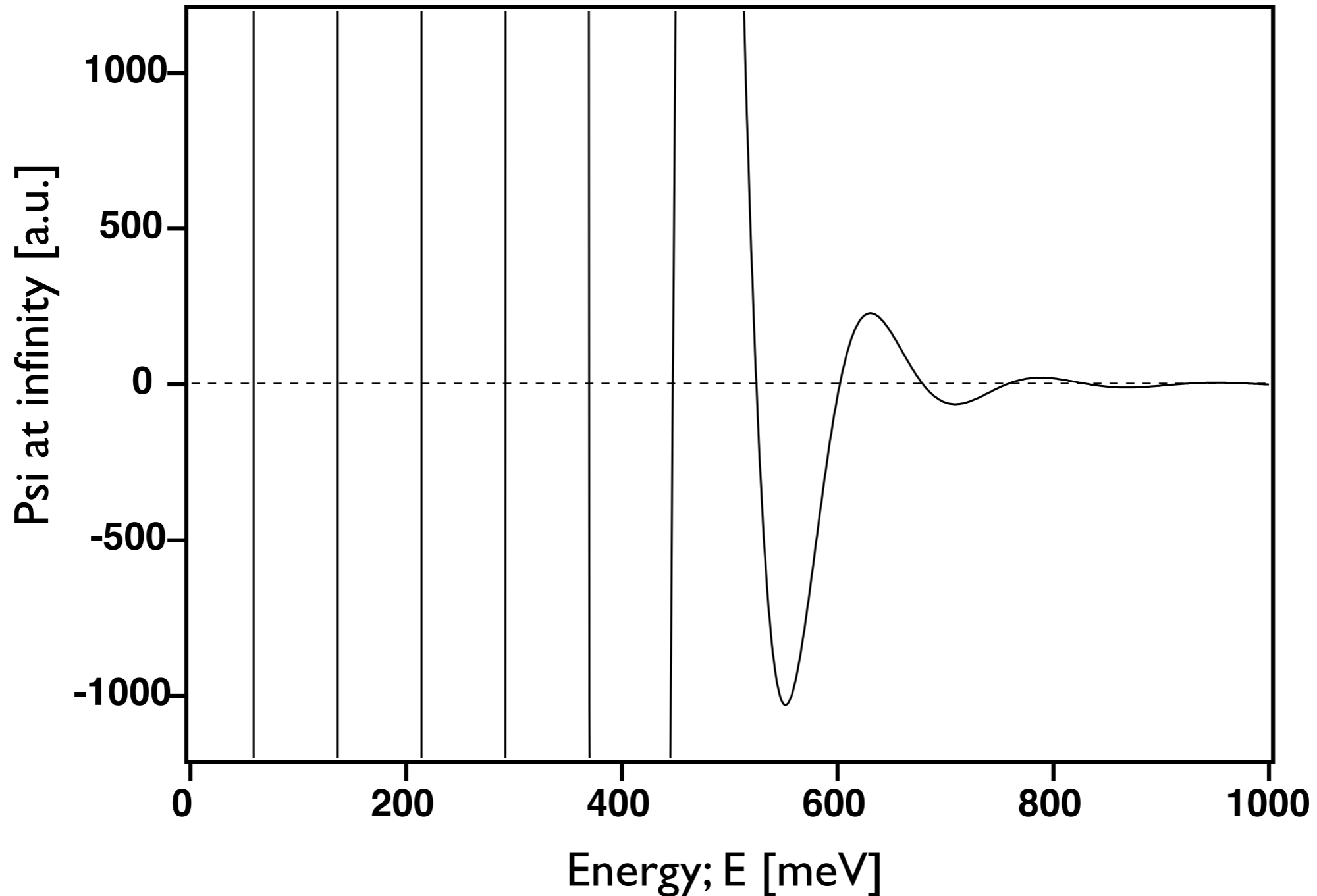
エネルギーのスキャンループ
begin do-loop (from E=0 to E=limit)
    psi0 = 0 初期値を代入
    psi1 = 1 座標のスキャンループ
    begin do-loop (from x=0 to effective_inf)
        calc psi2 3番目の点 (psi2) を計算
        psi0 = psi1 波動関数の値を (次の点の計算のために) シフト
        psi1 = psi2
    end do-loop
    print out ; E, psi2 (psi at inf)
end do-loop 実効的な無限大における波動関数の値を出力
```

# シュレディンガー方程式 : プログラム例

```
1 Shooting method program
2
3 #define hbar 1.05459e-34 /* プランク定数 */
4 #define m 9.109534e-31 /* 真空中の電子の質量 */
5 #define e_0 1.602189e-19 /* 電気素量 */
6 main()
7 {
8     float dE=1e-3*e_0; /* エネルギーの増分; dE*/ 1 meV
9     float dx=1e-10; /*座標の有限差分; dx*/ 1 Å
10    float E; /* the energy E */
11    float psi0,psi1,psi2; /* psi(x-dx), psi(x), and psi(x+dx) */
12    float x; /* 座標*/
13
14    for(E=0;E<e_0;E+=dE) /*エネルギーを0から変化させる*/ エネルギースキャンの上限=1 eV
15    {
16        psi0=0;psi1=1; /*波動関数の初期値*/
17        for(z=dx;x<100e-10;x+=dx) /*波動関数を変化させる; 初期値x=0+dx*/
18        {
19            psi2=(2*m*(dx/hbar)*(dx/hbar)*
20                (e_0*(x/100e-10)*(x/100e-10)-E)+2)*psi1-psi0; /*Shooting法でPsi2を求める*/
21            psi0=psi1; /*座標のシフト; */
22            psi1=psi2;
23        }
24        printf("E=%fmeV psi(infty)=%f¥n",E/(1e-3*e_0),psi2); /*結果の出力meV単位*/
25    }
26
27 }
```

$$V = \left( \frac{x}{100 \text{Å}} \right)^2 \text{eV}$$

# シュレディンガー方程式 : 計算結果



Energy s.t.  $\psi @ \infty = 0$  [meV] : 58.5, 136.5, 214.5, 292.5, 369.5, 447.5, 524.5, 602.5, 679.5, 756.5

$E_n / (n - 1/2)$  [meV] : 39.0, 39.0, 39.0, 39.0, 38.9, 38.9, 38.9, 38.9, 38.8, 38.8

Analytical solution = 39.039

# レポートNo.3 Report No.3

Deadline 19 August  
W2-1F Report Box

任意の境界条件（束縛状態）を設定し、シュレディンガー方程式を数値的に解け。

Set an arbitrary boundary condition (Bound state) you'd prefer to evaluate. Then, solve the Schrödinger equation numerically using the Shooting Method (see documents distributed)

1. Energy Eigenvalues
2. Wave Functions (Eigen functions)
3. and more

提出は任意  
Optional

e.g. Spherical Quantum Dots of Si  
in the  $\text{SiO}_2$  matrix

e.g. Bound states in the 1D quantum well  
in an external electrostatic field