

計算機課題/Python プログラミング

Author: No.7 05253011 Fumiya Kashiwai / 柏井史哉

2025 年 12 月 12 日

第Ⅰ部

FD-1：調和振動子の波動関数

1 Purpose and Background

有限差分法を用い、調和振動子の波動関数を計算する。

2 計算

$\delta\xi = 0.01$ として、 $n = 0, 1, \dots, 10$ に対する波動関数 $\Phi_n(\xi)$ を計算した。プロットしたものを 1 に示した。

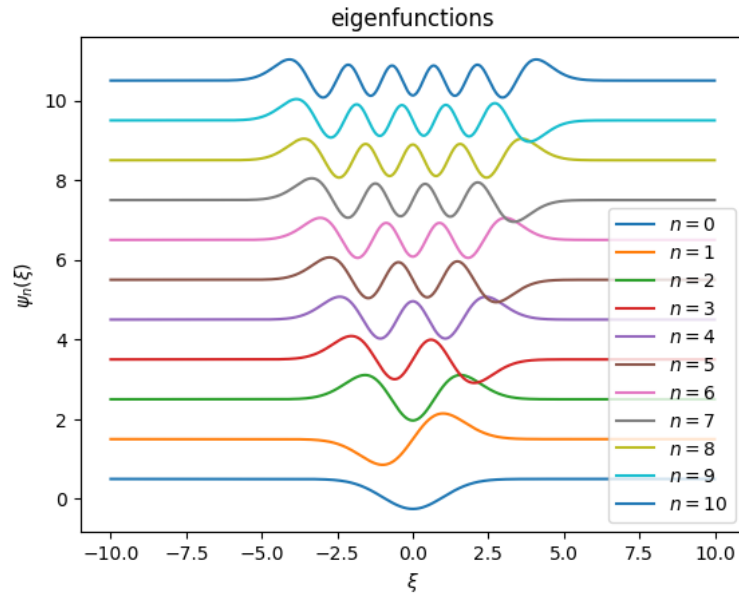


図 1: $\Delta\xi = 0.01$

節の数が n と一致することが確認できる。また、 Φ_n を縦軸 $n + \frac{1}{2}$ 、すなわち振動のエネルギーにとったところ、粒子の広がりが調和ポテンシャル内部に収まっている様子が確認できた。

第Ⅱ部

FD-2：非調和振動子の波動関数

3 Purpose and Background

FD-1 で計算した調和振動子に対して、非調和項 $g\xi^4$ を加えて議論する。この時の調和振動子の固有エネルギーを計算し、一次摂動により得られたエネルギーと比較した。

4 Result

表 1: 計算結果の相対誤差

g	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
0	6.25×10^{-6}	1.04×10^{-5}	1.63×10^{-5}	2.20×10^{-5}
0.01	0.000487	0.00122	0.00258	0.00447
0.05	0.00904	0.0202	0.0380	0.0589
0.1	0.0276	0.0563	0.097	0.139

$g = 0$ は、非調和項が 0 の、調和振動子の場合に相当し、誤差は極めて小さい。非調和性が大きく、また n が大きくなるのにしたがって誤差は大きくなり、特に $g = 0.1$ では基底状態でも 3% 程度の誤差が生じている。

計算されたポテンシャルの形状を示す。 g が大きくなるのに従って、振動の範囲が狭まっている (ポテンシャルが急峻になっている) ことが確認できた。

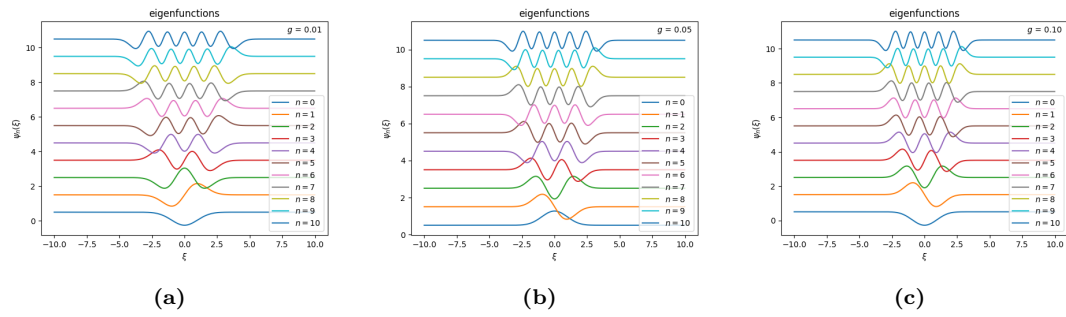


図 2: 非調和項 $g\xi^4$ を含む波動関数

第 III 部

FD-4 : 非調和振動子の波動関数-2

非対称な非調和項 $f\xi^3$ を含むポテンシャルの場合の、波動関数を計算し、示す。

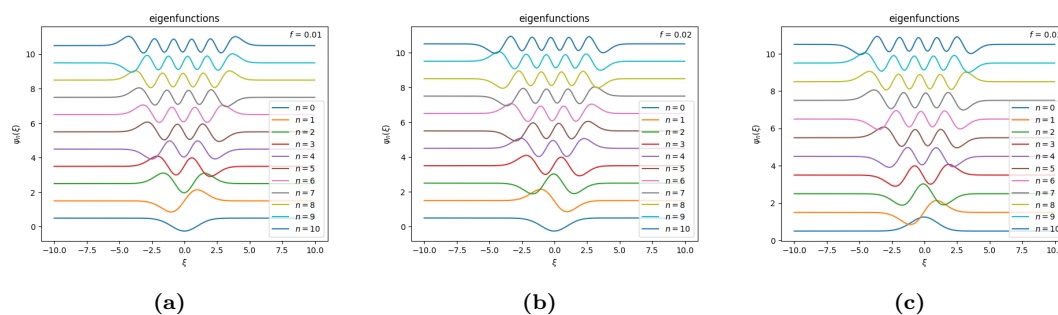


図 3: 非調和項 $f\xi^3$ を含む波動関数

第 IV 部

ODE-3 : Belousov-Zhabotinsky Reaction

5 Purpose and Background

Python プログラミングにより、Runge-Kutta 法によって複雑な反応速度式を有する Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応における、各化学種の濃度変化を数値的に解く。また、Runge-Kutta 法と Euler 法の計算結果を比較する。

6 基本の条件

まず、テキストに記載された速度定数、初期濃度を用いて計算を行った。4 次の Runge-Kutta 法を用いた。 $[\text{HBrO}_2]$, $[\text{Br}^-]$, $[\text{Ce}^{4+}]$ の初期濃度を $[0, 0.0015, 0.0015]$ (M) とした (条件 1)。

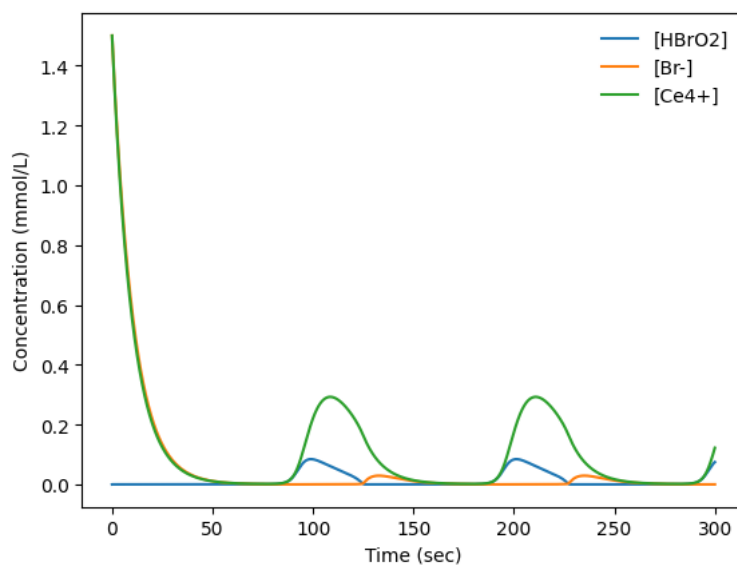


図 4: 初濃度 $[0, 0.0015, 0.0015]$ 、 $\Delta t = 0.001$ s

条件 1 では、100 s 程度の周期での振動が見られた。

7 初期濃度の変更

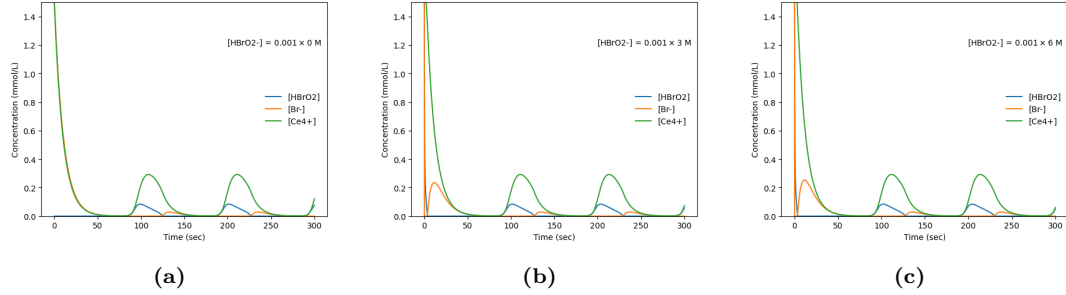


図 5: $[\text{HBrO}_2]$ を変化させた時の挙動

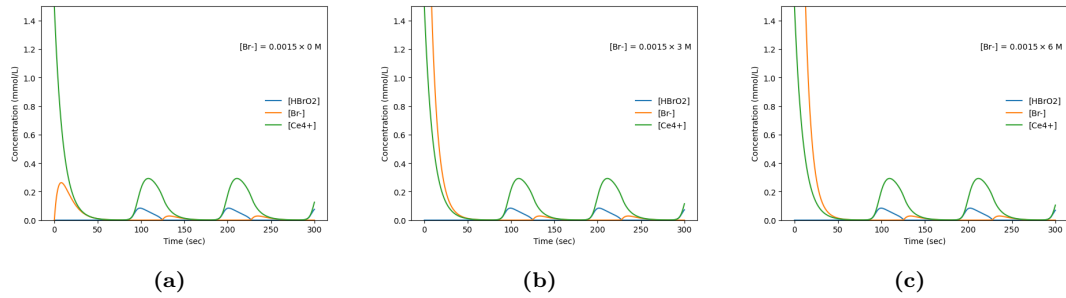


図 6: $[\text{Br}^-]$ を変化させた時の挙動

$[\text{HBrO}_2]$, $[\text{Br}^-]$ の初期濃度を変化させた時、初期の挙動には違いが見られものの、振動周期はほぼ変化しなかった。これは、 Br 種のうち、 BrO_3^- の濃度が非常に大きいため、 $[\text{HBrO}_2]$, $[\text{Br}^-]$ の変化はほぼ影響しないためと考えられる。

対して、 Ce^{4+} の初期濃度を大きくすると、振動周期の増大が確認された。これは、(定性的には) Ce^{4+} を消費するのに時間をより要することから説明される。

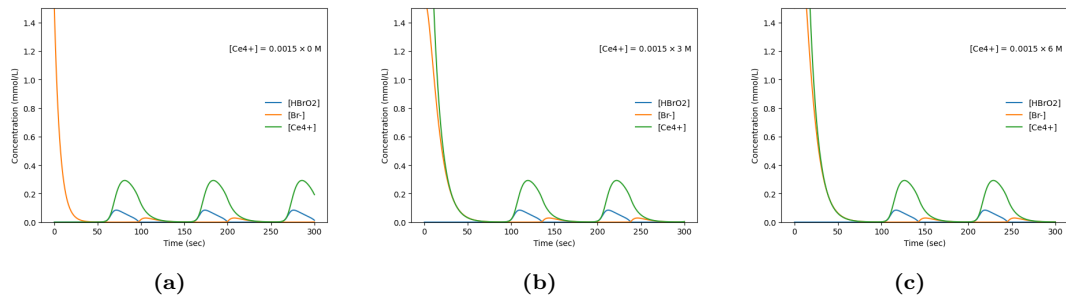


図 7: $[\text{Ce}^{4+}]$ を変化させた時の挙動

このモデルでは、簡略化に伴い Ce_4^+ の初期濃度が 0 の時にも、 $\frac{d[\text{Ce}_4^+]}{dt} \neq 0$ となってしまう。そのため、本

来振動しないはずの状況でも、振動している計算結果が出力されることが確認された。

8 反応速度定数の変更

8.1 k_1

$[\text{HBrO}_2]$, $[\text{Br}^-]$ に対する正のフィードバックを与える速度定数であり、 k_1 が大きくなることにより振動周期が短くなることが予測される。実際、反応の全体の速度は向上しており、しかしながら 10 倍した場合には 300 s の間に明らかに減衰振動している。また、0.1 倍した場合には、 k_1 は $[\text{Ce}^{4+}]$ には関わらないため、 $[\text{Ce}^{4+}]$ が早く消費されてしまい振動が見られないと考えられる。

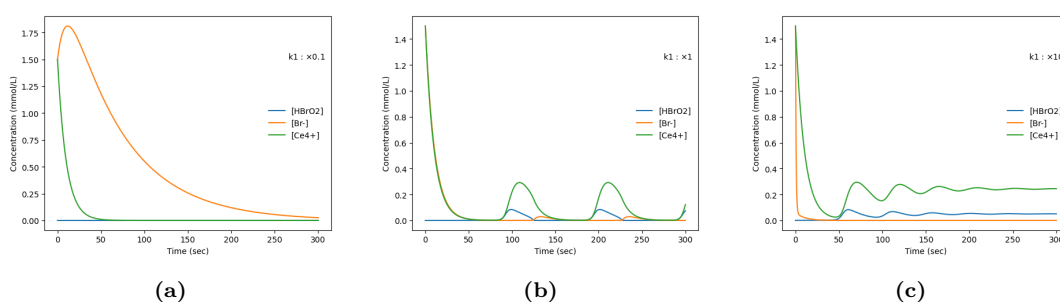


図 8: k_1 を変化した時の挙動

8.2 k_2

k_2 は $[\text{HBrO}_2]$, $[\text{Br}^-]$ に対して負のフィードバックを与える

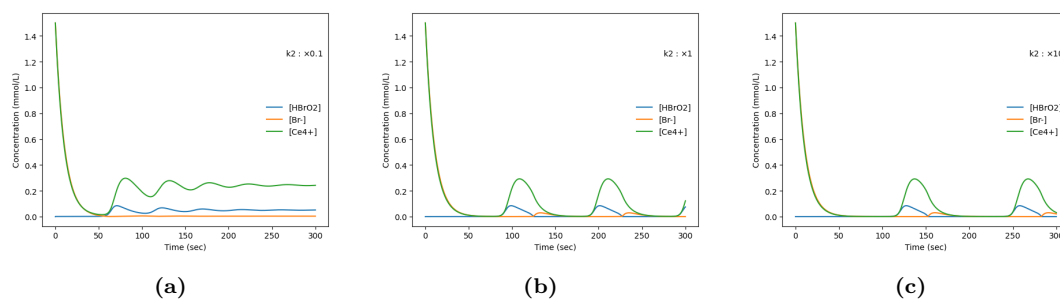


図 9: k_2 を変化した時の挙動

8.3 k_3

k_3 が小さくなった場合には、 $[\text{Ce}^{4+}]$ に対する正のフィードバックが小さくなり、 $[\text{Ce}^{4+}]$ の挙動はほぼ指数減衰となると考えられるが、実際 0.1 倍にした時には振動が確認できなかった。

対して、 k_3 を 10 倍にした場合には、 $[\text{Ce}^{4+}]$ が非常に小さくなった時には急激な増加が生じていた。しかしながら、この計算結果では Ce 種の総濃度 ($=[\text{Ce}^{4+}]$ の初濃度) よりも大きくなってしまっており、モデルの

適用範囲外であると考えられる。

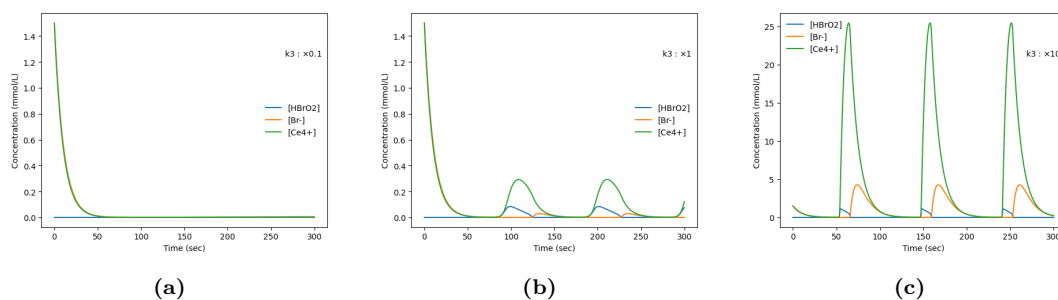


図 10: k_3 を変化させた時の挙動

8.4 k_4

k_4 は $[\text{HBrO}_2]$ の濃度により影響するが、2 次で効いているため大きな支配をしているようである。10 倍にした場合には、振動はしているものの、濃度の変化は非常に小さくなった。 $[\text{HBrO}_2]$ に対しての負のフィードバックが大きくなり、濃度変化は相対的に小さくなっていると考えられる。

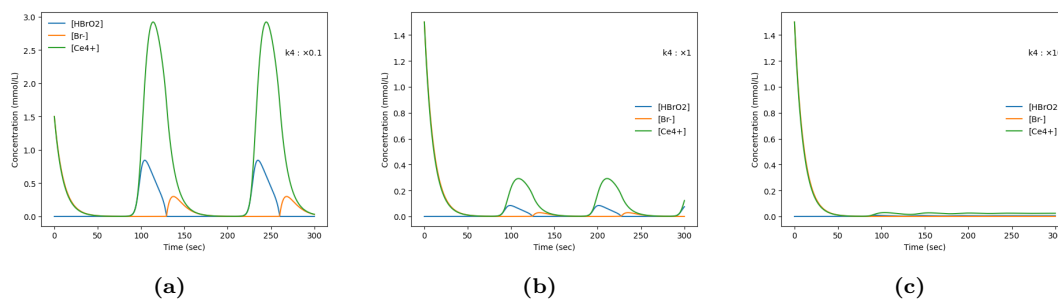


図 11: k_4 を変化させた時の挙動

8.5 k_5

k_5 を 10 倍にした場合には、振動をせず定常状態に至った。より詳細に検討 (図 15) したところ、 k_5 を 2 倍以上にすると、振動せずに定常状態に至った。また、1 倍以下の場合には、 k_5 が小さいほど振動周期は長く、各振動における化学種の濃度変化も大きかった。

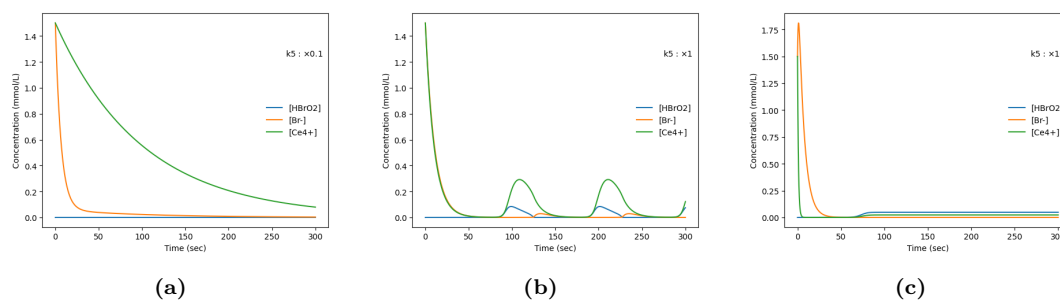


図 12: k_5 を変化した時の挙動

9 Runge-Kutta 法と Euler 法の比較

ともに $\Delta t = 0.0001$ s として、Runge-Kutta 法と Euler 法それぞれで計算をした。

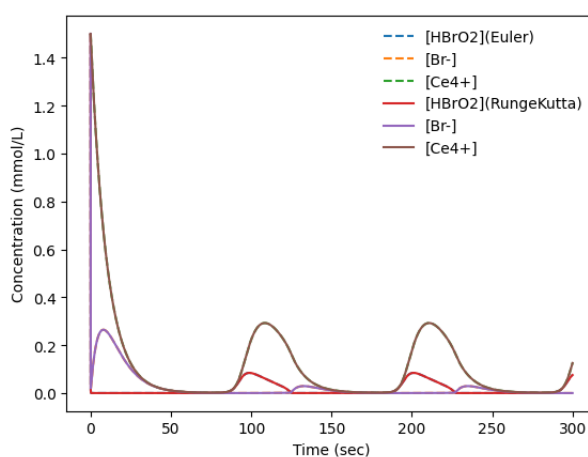


図 13: Runge-Kutta 法と Euler 法の計算値、 $\Delta t = 0.0001$ s

概ね一致しているが、詳細な比較のため両方の計算値の差を求め、図 14 にプロットを示した。この際、最初の部分に関しては他の時刻と比べて差が大きいが、周期などの情報と比較して化学的な意味合いは薄いと考えられる。そのため、最初の 0.1 s の部分はのぞいてプロットを行った。

差の計算では、図 4 と比較し、値の変化が急激である点において差が大きくなっていた。

10 Appendix

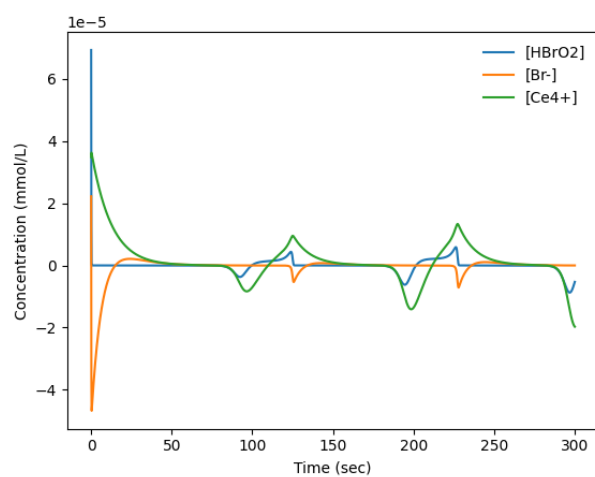


図 14: Runge-Kutta 法と Euler 法の計算値の差、条件 1

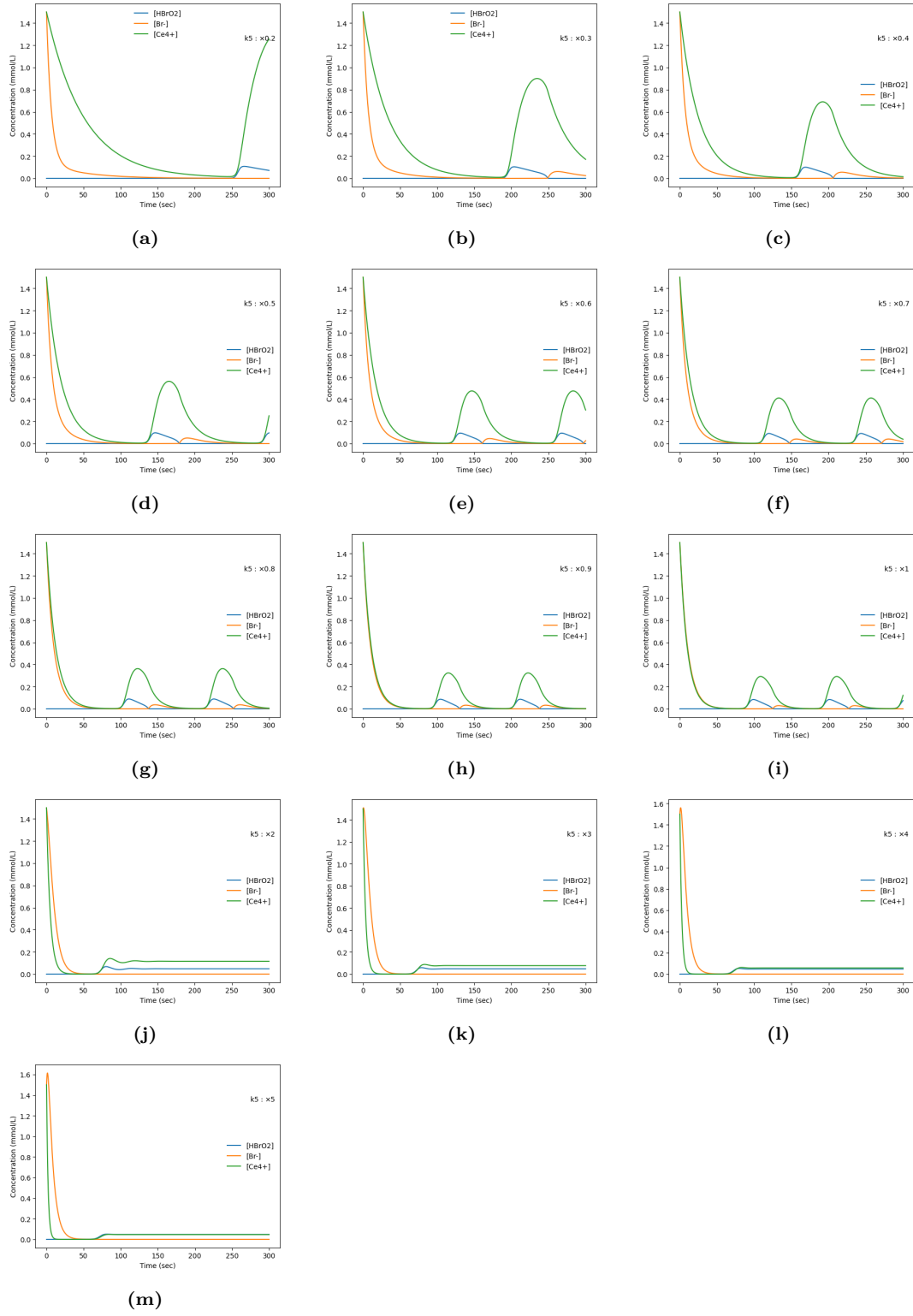


図 15: k_5 を詳細に変化させた時の挙動 $\Delta t = 0.0001$ s