

# 计算物理作业 5

谢昀城 22307110070

2024 年 10 月 31 日

## 1 题目 1：五点法二阶导数公式

### 1.1 题目描述

Derive the five-point formula for the second-order derivative.

### 1.2 解答

$$f_{i+1} = f_i + f'_i h + \frac{1}{2} f''_i h^2 + \frac{1}{6} f'''_i h^3 + \frac{1}{4!} f^{(4)}_i h^4 + \frac{1}{5!} f^{(5)}_i h^5 + O(h^6) \quad (1)$$

$$f_{i-1} = f_i - f'_i h + \frac{1}{2} f''_i h^2 - \frac{1}{6} f'''_i h^3 + \frac{1}{4!} f^{(4)}_i h^4 - \frac{1}{5!} f^{(5)}_i h^5 + O(h^6) \quad (2)$$

$$f_{i+1} + f_{i-1} = 2f_i + f''_i h^2 + \frac{1}{12} f^{(4)}_i h^4 + O(h^6) \quad (3)$$

同样的，有：

$$f_{i+2} + f_{i-2} = 2f_i + 4f''_i h^2 + \frac{4}{3} f^{(4)}_i h^4 + O(h^6) \quad (4)$$

组合 (3),(4) 以消去  $f^{(4)}_i$  项得到：

$$Bf_{i+2} + Af_{i+1} + Af_{i-1} + Bf_{i-2} = 2(A+B)f_i + (A+4B)f''_i h^2 + \frac{1}{6}(A+16B) + O(h^6) \quad (5)$$

令  $A+16B=0$ , 取  $B=-1, A=16$  所以得到：

$$f''_i = \frac{30f_i + f_{i+2} - 16f_{i+1} - 16f_{i-1} + f_{i-2}}{12h^2} + O(h^4)$$

## 2 题目 3

### 2.1 题目描述

The radial wave function of the 3s orbital is:

$$R_{3s}(r) = \frac{1}{9\sqrt{3}} \times (6 - 6\rho + \rho^2) \times Z^{3/2} \times e^{-\rho/2},$$

where:

- $r$  = radius expressed in atomic units (1 Bohr radius = 52.9 pm)

- $e \approx 2.71828$
- $Z$  = effective nuclear charge for that orbital in that atom
- $\rho = \frac{2Zr}{n}$  where  $n$  is the principal quantum number (3 for the 3s orbital)

Compute

$$\int_0^{40} |R_{3s}|^2 r^2 dr$$

for a Si atom ( $Z = 14$ ) with Simpson's rule using two different radial grids.

1. Equal spacing grids:  $r[i] = (i-1)h$ ;  $i = 1, \dots, N$  (try different  $N$ )
2. A nonuniform integration grid, more finely spaced at small  $r$  than at large  $r$ :

$$r[i] = r_0(e^{t[i]} - 1); \quad t[i] = (i-1)h; \quad i = 1, \dots, N$$

(One typically chooses  $r_0 = 0.0005$  a.u., try different  $N$ ). (1 a.u. = 1 Bohr radius)

3. Find out which one is more efficient, and discuss the reason.

## 2.2 程序描述

在本程序中，我们首先计算均匀网格上的 Simpson 积分，对于  $N = 2m + 1, m \in \mathbb{N}$  个在  $[0, r_m], r_m = 40$  上的采样点构造系数向量和函数值向量：

$$\vec{C} = \begin{bmatrix} 1 & 4 & 2 & 4 & 2 & \dots & 2 & 4 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\vec{F} = \begin{bmatrix} f(r_0) & f(r_1) & f(r_2) & \dots & f(r_{N-1}) & f(r_N) \end{bmatrix}$$

则积分值  $I = \frac{r_m}{3N} \vec{C} \cdot \vec{F}$

接着我们计算了按照  $r(t) = r_0(e^t - 1)$  的方式划分非均匀网格。只需做换元  $r(t) = r_0(e^t - 1), dr = (r + r_0)dt$ , 得到  $f^*(t) = |R_{3s}(r(t))|^2 r(t)^2 (r(t) + r_0)$  再对  $f^*(t)$  做均匀采样的 Simpson 积分即可。

由于  $R_{3s}$  为径向波函数，其在  $[0, \infty]$  上积分为 1，且随  $r$  增大迅速衰减， $|R_{3s}|^2 \sim 10^{-148}$  次，故可认为其精确值为 1，定义计算误差为  $Error = \log_{10}|I - 1|$ ，本程序将计算不同  $N$  下两种积分方式的误差大小。

本程序源文件为 integrate.py，在终端进入当前目录，使用命令 `python -u integrate.py` 运行本程序。运行时请保证 Python 第三方库 Numpy, Matplotlib 已安装。程序开发环境为 Python3.12.3，可在 Python3.8 以上版本中运行。

## 2.3 伪代码

### 2.3.1 Simpson Integrate 伪代码：

---

**Algorithm 2** intSimpson

---

**function** INTSIMPSON( $f, xl$ )

**INPUT:**  $f$  (function to integrate),  $xl$  (array of sample points)

**OUTPUT:**  $intf x$  (integral approximation using Simpson's rule)

$a \leftarrow xl[0]$

$b \leftarrow xl[\text{end}]$

**if**  $\text{len}(xl) \% 2 = 0$  **then**

```

    Raise ValueError('xl must have an odd number of elements')
end if
 $n \leftarrow (\text{len}(xl) - 1)/2$ 
 $c[1 : 2 : \text{end}] \leftarrow 4$ 
 $c[0 : 2 : \text{end}] \leftarrow 2$ 
 $c[0] \leftarrow 1$ 
 $c[-1] \leftarrow 1$ 
 $\text{intfx} \leftarrow (\text{dot}(f(xl), c)) \cdot (b - a) / (6 \cdot n)$ 
return  $\text{intfx}$ 
end function

```

---

## 2.4 输入输出实例

对于本程序，运行后会生成图1和图2为"integrate.png" 和 "R2.png" 于当前目录下，并打印  $N = 101$  时的积分值。程序运行截图如图3所示。

图1展示了均匀和非均匀采样的 Simpson 积分的误差随  $N$  的变化情况，为方便展示均取了 10 为底的对数。可以看到，在  $N$  较大时，其均为  $N^{-4}$  次的速度收敛 (在  $N > 10^3$  非均匀采样误差小于数值精度)，但是非均匀采样误差小的多。

我们画出被积函数图像如图2(a) 所示，可以看到被积函数值集中在 0 附近，而随着  $r$  的增大快速的趋于 0。

考虑非均匀采样时  $r$  在  $[0, r_m]$  上的分布  $p(r)$ :

$$\int_0^{r_m} p(r) dr = \int_0^{t_m} \frac{1}{t_m} dt \quad r_m = 40, t_m = \ln\left(\frac{r_m}{r_0 + 1}\right)$$

得到  $p(r) = \frac{1}{(r+r_0)t_m}$ ，如图2(b)，其随着  $r$  减小而增大，因此非均匀采样可以更多的采样  $r = 0$  附近对积分值贡献更大的函数值，因而可以获得更好的结果。

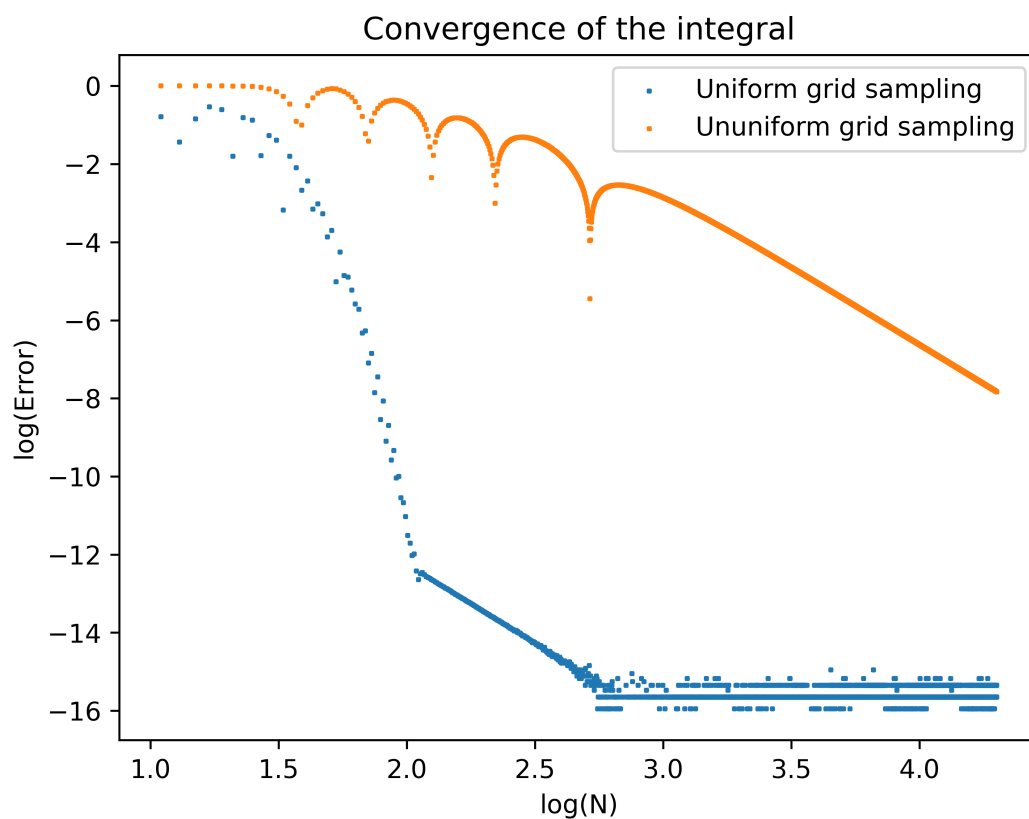


图 1:  $V(x) = x^2$  时的归一化波函数和势能

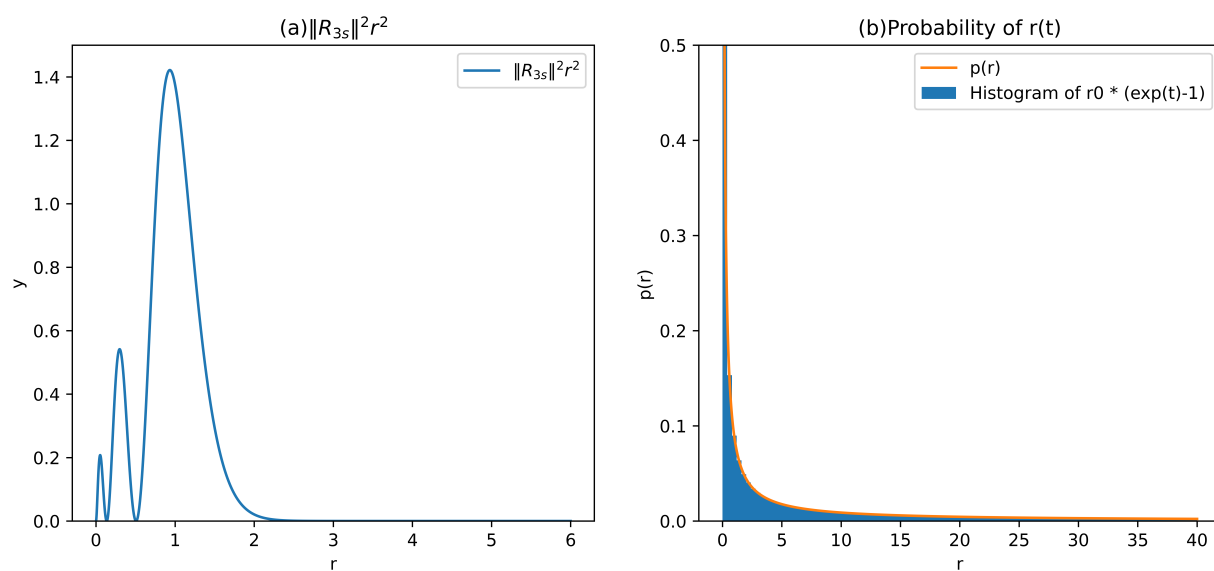


图 2: (a)  $|R_{3s}|^2 r^2$  随  $r$  的变化.(b) 非均匀采样时  $r$  的分布

```
(base) PS C:\Users\ASUS\Desktop\计算物理基础\hws> python -u .\integrate.py
Simpson Intergrate with uniform grid(N=1001):1.0013910642383852
Simpson Intergrate with ununiform grid(N=1001):1.0000000000000002
```

图 3: 题目 2 程序运行截图