シュレーディンガー方程式を有限要素法で解く

山本峻介

2024 年 3 月 2 日

1　水素原子

1.1　シュレーディンガー方程式

水素原子のシュレーディンガー方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi = E\psi \tag{1}$$

である。無次元量 R, E_0 により、

$$r = R\tilde{r}, \quad E = E_0\varepsilon \tag{2}$$

と変換すると、

$$\left(-\frac{1}{2}\tilde{\nabla}^2 - \frac{\mu R e^2}{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}\frac{1}{\tilde{r}}\right)\psi = \frac{\mu E_0 R^2}{\hbar^2}\varepsilon\psi \tag{3}$$

となる。ここで、

$$R = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{\mu e^2}, \quad E_0 = \frac{\hbar^2}{\mu R^2} \tag{4}$$

とすれば、

$$\left(-\frac{1}{2}\tilde{\nabla}^2 - \frac{1}{\tilde{r}}\right)\psi = \varepsilon\psi \tag{5}$$

となる。R はボーア半径である。

(5) の動経成分は

$$\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) - \frac{1}{r}\right]\psi = \varepsilon\psi \tag{6}$$

となる。$\chi = rR$ を導入すると、

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)\chi - \frac{1}{r}\chi = \varepsilon\chi \tag{7}$$

となる。

1.2　弱形式

次の固有方程式

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+v(x)\right)f=\lambda f \tag{8}$$

の弱解を求める。f に対してテスト関数 g を掛けて積分すると、

$$\begin{aligned}\int_0^L g\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+v\right)f\,\mathrm{d}x&=\lambda\int_0^L gf\,\mathrm{d}x\\ \left[g\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}\right]_0^L+\int_0^L\left(\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}+gvf\right)\mathrm{d}x&=\lambda\int_0^L gf\,\mathrm{d}x \qquad (9)\end{aligned}$$

境界条件 $\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}|_{x=0}=\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}|_{x=L}=0$ を課すと、

$$\int_0^L\left(\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}+gvf\right)\mathrm{d}x=\lambda\int_0^L gf\,\mathrm{d}x \tag{10}$$

となる。任意の g に対して (10) が成り立つとき、f は (8) の弱解である。

1.3　有限要素法

区間 $[0,L]$ を N 等分する。l 番目の区間を $[x_0^l,x_1^l]$ とし、$g_{0(1)}=g(x=x_{0(1)}^l)$, $f_{0(1)}=f(x=x_{0(1)}^l)$, $h^l=x_1^l-x_0^l$ とすると、

$$g(x)=\frac{x_1^l-x}{h^l}g_0+\frac{x-x_0^l}{h^l}g_1, \tag{11}$$

$$f(x)=\frac{x_1^l-x}{h^l}f_0+\frac{x-x_0^l}{h^l}f_1, \tag{12}$$

$$v(x)=\frac{x_1^l-x}{h^l}v_0+\frac{x-x_0^l}{h^l}v_1 \tag{13}$$

となる。これらにより、

$$\begin{aligned}\int_0^L\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}x&=\sum_{l=1}^N\frac{1}{{h^l}^2}\int_{x_l^e}^{x_1^l}\left(-g_0^l+g_1^l\right)\left(-f_0^l+f_1^l\right)\mathrm{d}x\\&=\sum_{l=1}^N\frac{1}{{h^l}^2}\int_{x_0^l}^{x_1^l}\begin{pmatrix}g_0^l & g_1^l\end{pmatrix}\begin{pmatrix}-1\\1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}-1 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}f_0^l\\f_1^l\end{pmatrix}\mathrm{d}x\\&=\sum_{l=1}^N\frac{1}{{h^l}^2}\int_{x_0^l}^{x_1^l}\begin{pmatrix}g_0^l & g_1^l\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & -1\\-1 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}f_0^l\\f_1^l\end{pmatrix}\mathrm{d}x\\&=\sum_{l=1}^N\frac{1}{h^l}\begin{pmatrix}g_0^l & g_1^l\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & -1\\-1 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}f_0^l\\f_1^l\end{pmatrix}, \qquad (14)\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\int_0^L vgf\,\mathrm{d}x =& \sum_{l=1}^{N} \frac{1}{{h^l}^3} \int_{x_0^l}^{x_1^l} \left((x_1^l - x)v_0^l + (x - x_0^l)v_1^l\right)\left((x_1^l - x)g_0^l + (x - x_0^l)g_1^l\right) \\
& \times \left((x_1^l - x)f_0^l + (x - x_0^l)f_1^l\right)\mathrm{d}x \\
=& \sum_{l=1}^{N} \frac{1}{{h^l}^3} \int_{x_0^l}^{x_1^l} \begin{pmatrix} g_0^l & g_1^l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1^l - x \\ x - x_0^l \end{pmatrix} \left((x_1^l - x)v_0^l + (x - x_0^l)v_1^l\right) \\
& \times \begin{pmatrix} x_1^l - x & x - x_0^l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_0^l \\ f_1^l \end{pmatrix} \mathrm{d}x \\
=& \frac{1}{12} \sum_{l=1}^{N} h^l \begin{pmatrix} g_0^l & g_1^l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3v_0^l + v_1^l & v_0^l + v_1^l \\ v_0^l + v_1^l & v_0^l + 3v_1^l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_0^l \\ f_1^l \end{pmatrix},
\end{aligned}
\tag{15}
$$

$$
\begin{aligned}
\int_0^L gf\,\mathrm{d}x =& \sum_{l=1}^{N} \frac{1}{{h^l}^2} \int_{x_0^l}^{x_1^l} \left((x_1^l - x)g_0^l + (x - x_0^l)g_1^l\right)\left((x_1^l - x)f_0^l + (x - x_0^l)f_1^l\right)\mathrm{d}x \\
=& \sum_{l=1}^{N} \frac{1}{{h^l}^2} \int_{x_0^l}^{x_1^l} \begin{pmatrix} g_0^l & g_1^l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1^l - x \\ x - x_0^l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1^l - x & x - x_0^l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_0^l \\ f_1^l \end{pmatrix} \mathrm{d}x \\
=& \frac{1}{6h^l} \sum_{l=1}^{N} \begin{pmatrix} g_0^l & g_1^l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_0^l \\ f_1^l \end{pmatrix},
\end{aligned}
\tag{16}
$$

となる。(10) は

$$
\sum_{l=1}^{N} \begin{pmatrix} g_0^e & g_1^e \end{pmatrix} \left[\frac{1}{h^l} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} + \frac{h^l}{12} \begin{pmatrix} 3v_0^l + v_1^l & v_0^l + v_1^l \\ v_0^l + v_1^l & v_0 + 3v_1^l \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} f_0^l \\ f_1^l \end{pmatrix} = \lambda \sum_{l=1}^{N} \frac{1}{6h^l} \begin{pmatrix} g_0^l & g_1^l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_0^l \\ f_1^l \end{pmatrix} \tag{17}
$$

となる。任意の g に対して上式が成り立つとき、

$$
\sum_{l=1}^{N} \left[\frac{1}{h^l} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} + \frac{h^l}{12} \begin{pmatrix} 3v_0^l + v_1^l & v_0^l + v_1^l \\ v_0^l + v_1^l & v_0^l + 3v_1^l \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} f_0^l \\ f_1^l \end{pmatrix} = \lambda \sum_{l=1}^{N} \frac{1}{6h^l} \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_0^l \\ f_1^l \end{pmatrix} \tag{18}
$$

左辺第１項の行列を K, 第２項の行列を V、右辺の行列を M、固有関数の列を u とすると、

$$
K = \frac{1}{h^l} \begin{pmatrix}
1 & -1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
-1 & 2 & -1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
0 & -1 & 2 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
\vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\
0 & 0 & 0 & \cdots & 2 & -1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \cdots & -1 & 2 & -1 \\
0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & -1 & 1
\end{pmatrix}, \tag{19}
$$

$$
V = \frac{h^l}{12} \begin{pmatrix}
3v_0 + v_1 & v_0 + v_1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
v_0 + v_1 & 3v_0 + 4v_1 & v_1 + v_2 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
0 & v_1 + v_2 & 4v_1 + 4v_2 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
\vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\
0 & 0 & 0 & \cdots & 4v_{N-1} + 4v_N & v_{N-1} + v_N & 0 \\
0 & 0 & 0 & \cdots & v_{N-1} + v_N & 4v_{N-1} + 3v_N & v_N + v_{N+1} \\
0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & v_{N-1} + v_N & 3v_N + v_{N+1}
\end{pmatrix}, \tag{20}
$$

$$M = \frac{1}{6h^l}\begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 4 & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 4 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 4 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & 4 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & 2 \end{pmatrix}, \tag{21}$$

$$u = \begin{pmatrix} f_0 & f_1 & \cdots & f_N & f_{N+1} \end{pmatrix}^T \tag{22}$$

となる。ただし、$f_N^0 = f_N$, $f_N^1 = f_{N+1}$（v についても同様) である。これらから、

$$(K+V)u = \lambda M u \tag{23}$$

となる。

ディリクレ境界条件 $f(0) = f_0 = \alpha$, $f(L) = f_{N+1} = \beta$ を課すと

$$K = \frac{1}{h^l}\begin{pmatrix} -\alpha+2 & -1 & \cdots & 0 & 0 \\ -1 & 2 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 2 & -1 \\ 0 & 0 & \cdots & -1 & 2-\beta \end{pmatrix}, \tag{24}$$

$$V = \frac{h^l}{12}\begin{pmatrix} \alpha(v_0+v_1)+3v_0+4v_1 & v_1+v_2 & \cdots & 0 & 0 \\ v_1+v_2 & 4v_1+4v_2 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 4v_{N-1}+4v_N & v_{N-1}+v_N \\ 0 & 0 & \cdots & v_{N-1}+v_N & 4v_{N-1}+3v_N+\beta(v_N+v_{N+1}) \end{pmatrix}, \tag{25}$$

$$M = \frac{1}{6h^l}\begin{pmatrix} \alpha+4 & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ 1 & 4 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 4 & 1 \\ 0 & 0 & \cdots & 1 & 4+\beta \end{pmatrix}, \tag{26}$$

$$u = \begin{pmatrix} f_1 & \cdots & f_N \end{pmatrix}^T \tag{27}$$

となる。