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 10 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、

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

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

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

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、

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

となる。任意の g に対して (9) が成り立つとき、f は (8) の弱解である。

1.3　有限要素法

1.3.1　v に特異性がない場合

補完関数

$$N_p(x) = \begin{cases} \dfrac{x - x_{p-1}}{h_{p-1}} & x_{p-1} < x < x_p, \\ \dfrac{x_{p+1} - x}{h_p} & x_p < x < x_{p+1}, \\ 0 & \text{otherwise}, \end{cases} \tag{10}$$

を導入する。$g(x) = \sum_{p=1}^{N} g_p N_p(x)$, $f(x) = \sum_{q=1}^{N} f_q N_q(x)$ と近似すると、

$$\begin{aligned} -\int_0^L \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}x = &-\sum_{p,q} g_p f_q \Bigg(\delta_{p-1,q}\frac{-1}{h_{p-1}} \cdot \frac{1}{h_{p-1}} \cdot h_{p-1} + \delta_{q,p}\left(\frac{1}{h_{p-1}} \cdot \frac{1}{h_{p-1}} \cdot h_{p-1} + \frac{-1}{h_p} \cdot \frac{-1}{h_p} \cdot h_p\right) \\ &+ \delta_{q,p+1}\frac{1}{h_p} \cdot \frac{-1}{h_p} \cdot h_p\Bigg) \\ =& \sum_{p,q} g_p f_q \left(\delta_{q,p-1}\frac{1}{h_{p-1}} + \delta_{q,p}\left(\frac{-1}{h_{p-1}} + \frac{-1}{h_p}\right) + \delta_{q,p+1}\frac{1}{h_p}\right), \end{aligned} \tag{11}$$

$$\begin{aligned} \int_0^L gf \,\mathrm{d}x = &\sum_{p,q} g_p f_q \Bigg(\delta_{q,p-1}\int_{x_{p-1}}^{x_p} \frac{x_p - x}{h_{p-1}} \cdot \frac{x - x_{p-1}}{h_{p-1}} \,\mathrm{d}x \\ &+ \delta_{q,p}\left(\int_{x_{p-1}}^{x_p} \frac{x - x_{p-1}}{h_{p-1}} \cdot \frac{x - x_{p-1}}{h_{p-1}} \,\mathrm{d}x + \int_{x_p}^{x_{p+1}} \frac{x_{p+1} - x}{h_p} \cdot \frac{x_{p+1} - x}{h_p} \,\mathrm{d}x\right) \\ &+ \delta_{q,p+1}\int_{x_p}^{x_{p+1}} \frac{x - x_p}{h_p} \cdot \frac{x_{p+1} - x}{h_p} \cdot h_p\Bigg) \\ =& \sum_{p,q} g_p f_q \left(\delta_{q,p-1}\frac{h_{p-1}}{6} + \delta_{q,p}\left(\frac{h_{p-1}}{3} + \frac{h_p}{3}\right) + \delta_{q,p+1}\frac{h_p}{6}\right), \end{aligned} \tag{12}$$

$$
\begin{aligned}
&\int_0^L vgf \,\mathrm{d}x \\
&= \sum_{p,q} g_p f_q \Bigg(\delta_{q,p-1} v_{p-1} \int_{x_{p-1}}^{x_p} \frac{(x-x_{p-1})(x_p-x)^2}{h_{p-1}^3} \,\mathrm{d}x \\
&\quad + \delta_{q,p-1} v_p \int_{x_{p-1}}^{x_p} \frac{(x-x_{p-1})^2(x_p-x)}{h_{p-1}^3} \,\mathrm{d}x \\
&\quad + \delta_{q,p} v_{p-1} \int_{x_{p-1}}^{x_p} \frac{(x-x_{p-1})^2(x_p-x)}{h_{p-1}^3} \,\mathrm{d}x \\
&\quad + \delta_{q,p} v_p \int_{x_{p-1}}^{x_p} \frac{(x-x_{p-1})^3}{h_{p-1}^3} \,\mathrm{d}x \\
&\quad + \delta_{q,p} v_p \int_{x_p}^{x_{p+1}} \frac{(x_{p+1}-x)^3}{h_p^3} \,\mathrm{d}x \\
&\quad + \delta_{q,p} v_{p+1} \int_{x_p}^{x_{p+1}} \frac{(x_{p+1}-x)^2(x-x_p)}{h_p^3} \,\mathrm{d}x \\
&\quad + \delta_{q,p+1} v_p \int_{x_p}^{x_{p+1}} \frac{(x_{p+1}-x)^2(x-x_p)}{h_p^3} \,\mathrm{d}x \\
&\quad + \delta_{q,p+1} v_{p+1} \int_{x_p}^{x_{p+1}} \frac{(x_{p+1}-x)(x-x_p)^2}{h_p^3} \,\mathrm{d}x \\
&\Bigg) \\
&= \sum_{p,q} g_p f_q \Bigg(\delta_{q,p-1} v_{p-1} \frac{h_{p-1}}{12} + \delta_{q,p-1} v_p \frac{h_{p-1}}{12} + \delta_{q,p} v_{p-1} \frac{h_{p-1}}{12} + \delta_{q,p} v_p \frac{h_{p-1}}{4} \\
&\quad + \delta_{q,p} v_p \frac{h_p}{4} + \delta_{q,p} v_{p+1} \frac{h_p}{12} + \delta_{q,p+1} v_p \frac{h_p}{12} + \delta_{q,p+1} v_{p+1} \frac{h_p}{12} \Bigg) \\
&= \frac{1}{12} \sum_{p,q} g_p f_q \Bigg(\delta_{q,p-1} h_{p-1} (v_{p-1} + v_p) + \delta_{q,p} h_{p-1} (v_{p-1} + 3v_p) \\
&\quad + \delta_{q,p} h_p (3v_p + v_{p+1}) + \delta_{q,p+1} h_p (v_p + v_{p+1}) \Bigg)
\end{aligned}
\tag{13}
$$

$$
\begin{aligned}
\int_0^L vgf \,\mathrm{d}x &= \sum_{l=1}^{N} \frac{1}{{h^l}^3} \int_{x_0^l}^{x_1^l} \big((x_1^l - x)v_0^l + (x - x_0^l)v_1^l\big)\big((x_1^l - x)g_0^l + (x - x_0^l)g_1^l\big) \\
&\quad \times \big((x_1^l - x)f_0^l + (x - x_0^l)f_1^l\big) \,\mathrm{d}x \\
&= \sum_{l=1}^{N} \frac{1}{{h^l}^3} \int_{x_0^l}^{x_1^l} \begin{pmatrix} g_0^l & g_1^l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1^l - x \\ x - x_0^l \end{pmatrix} \big((x_1^l - x)v_0^l + (x - x_0^l)v_1^l\big) \\
&\quad \times \begin{pmatrix} x_1^l - x & x - x_0^l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_0^l \\ f_1^l \end{pmatrix} \,\mathrm{d}x \\
&= \frac{1}{12} \sum_{l=1}^{N} h^l \begin{pmatrix} g_0^l & g_1^l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3v_0^l + v_1^l & v_0^l + v_1^l \\ v_0^l + v_1^l & v_0^l + 3v_1^l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_0^l \\ f_1^l \end{pmatrix},
\end{aligned}
\tag{14}
$$

となる。(9) は

$$\sum_{l=1}^{N}\begin{pmatrix} g_0^e & g_1^e \end{pmatrix}\left[\frac{1}{h^l}\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} + \frac{h^l}{12}\begin{pmatrix} 3v_0^l + v_1^l & v_0^l + v_1^l \\ v_0^l + v_1^l & v_0 + 3v_1^l \end{pmatrix}\right]\begin{pmatrix} f_0^l \\ f_1^l \end{pmatrix} = \lambda\sum_{l=1}^{N}\frac{h^l}{6}\begin{pmatrix} g_0^l & g_1^l \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} f_0^l \\ f_1^l \end{pmatrix} \tag{15}$$

となる。任意の g に対して上式が成り立つとき、

$$\sum_{l=1}^{N}\left[\frac{1}{h^l}\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} + \frac{h^l}{12}\begin{pmatrix} 3v_0^l + v_1^l & v_0^l + v_1^l \\ v_0^l + v_1^l & v_0^l + 3v_1^l \end{pmatrix}\right]\begin{pmatrix} f_0^l \\ f_1^l \end{pmatrix} = \lambda\sum_{l=1}^{N}\frac{h^l}{6}\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} f_0^l \\ f_1^l \end{pmatrix} \tag{16}$$

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、

$$K = \begin{pmatrix} \frac{1}{h_0} & -\frac{1}{h_0} & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{h_0} & \frac{1}{h_0}+\frac{1}{h_1} & -\frac{1}{h_1} & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{h_1} & \frac{1}{h_1}+\frac{1}{h_2} & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \frac{1}{h_{N-2}}+\frac{1}{h_{N-1}} & -\frac{1}{h_{N-1}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & -\frac{1}{h_{N-1}} & \frac{1}{h_{N-1}}+\frac{1}{h_N} & -\frac{1}{h_N} \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & -\frac{1}{h_N} & \frac{1}{h_N} \end{pmatrix}, \tag{17}$$

$$V = \frac{1}{12}\begin{pmatrix} (3v_0+v_1)h_0 & (v_0+v_1)h_0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ (v_0+v_1)h_0 & (v_0+3v_1)h_0+(3v_1+v_2)h_1 & (v_1+v_2)h_1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & (v_1+v_2)h_1 & (v_1+3v_2)h_1+(3v_2+v_3)h_2 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & h_{N-2}(v_{N-2}+3v_{N-1})+h_{N-1}(3v_{N-1}+v_N) & h_{N-1}(v_{N-1}+v_N) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & h_{N-1}(v_{N-1}+v_N) & h_{N-1}(v_{N-1}+3v_N)+h_N(3v_N+v_{N+1}) & h_N(v_N+v_{N+1}) \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & h_N(v_N+v_{N+1}) & h_N(v_N+3v_{N+1}) \end{pmatrix}, \tag{18}$$

$$M = \frac{1}{6}\begin{pmatrix} 2h_0 & h_0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ h_0 & 2h_0+2h_1 & h_1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & h_1 & 2h_1+2h_2 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 2h_{N-2}+2h_{N-1} & h_{N-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & h_{N-1} & 2h_{N-1}+2h_N & h_N \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & h_N & 2h_N \end{pmatrix}, \tag{19}$$

$$u = \begin{pmatrix} f_0 & f_1 & \cdots & f_N & f_{N+1} \end{pmatrix}^T \tag{20}$$

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、

$$(K+V)u = \lambda M u \tag{21}$$

となる。

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

$$K=\begin{pmatrix} \frac{1}{h_0}+\frac{1}{h_1} & -\frac{1}{h_1} & \cdots & 0 & 0 \\ -\frac{1}{h_1} & \frac{1}{h_1}+\frac{1}{h_2} & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \frac{1}{h_{N-2}}+\frac{1}{h_{N-1}} & -\frac{1}{h_{N-1}} \\ 0 & 0 & \cdots & -\frac{1}{h_{N-1}} & \frac{1}{h_{N-1}}+\frac{1}{h_N} \end{pmatrix}, \tag{22}$$

$$V=\frac{1}{12}\begin{pmatrix} (v_0+3v_1)h_0+(3v_1+v_2)h_1 & (v_1+v_2)h_1 & \cdots & \cdots & 0 & 0 \\ (v_1+v_2)h_1 & (v_1+3v_2)h_1+(3v_2+v_3)h_2 & \cdots & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \cdots & h_{N-2}(v_{N-2}+3v_{N-1})+h_{N-1}(3v_{N-1}+v_N) & h_{N-1}(v_{N-1}+v_N) \\ 0 & 0 & \cdots & \cdots & h_{N-1}(v_{N-1}+v_N) & h_{N-1}(v_{N-1}+3v_N)+h_N(3v_N+v_{N+1}) \end{pmatrix}, \tag{23}$$

$$M=\frac{1}{6}\begin{pmatrix} 2h_0+2h_1 & h_1 & \cdots & 0 & 0 \\ h_1 & 2h_1+2h_2 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 2h_{N-1}+2h_N & h_N \\ 0 & 0 & \cdots & h_N & 2h_N+2h_{N+1} \end{pmatrix}, \tag{24}$$

となる。井戸型ポテシャルのシュレーディンガー方程式の数値計算の結果を図1に示す。エネルギーの収束の様子を図2, 3に示す。$\mathcal{O}(h^2)$ で収束することがわかる。

1.3.2　$v \propto 1/x$ の場合

固有値方程式は

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{v_0}{x}\right)f=\lambda f$$
$$\left(x^2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+xv_0\right)f=\lambda x^2 f \tag{25}$$

弱形式にすると、

$$\int_0^L g\left(x^2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+xv_0\right)f\mathrm{d}x=\int_0^L g\lambda x^2 f\mathrm{d}x$$
$$\int_0^L\left(-\frac{\mathrm{d}gx^2}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}+gxv_0f\right)\mathrm{d}x=\int_0^L g\lambda x^2 f\mathrm{d}x$$
$$\int_0^L\left(-x^2\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}-2gx\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}+gxv_0f\right)\mathrm{d}x=\int_0^L g\lambda x^2 f\mathrm{d}x \tag{26}$$

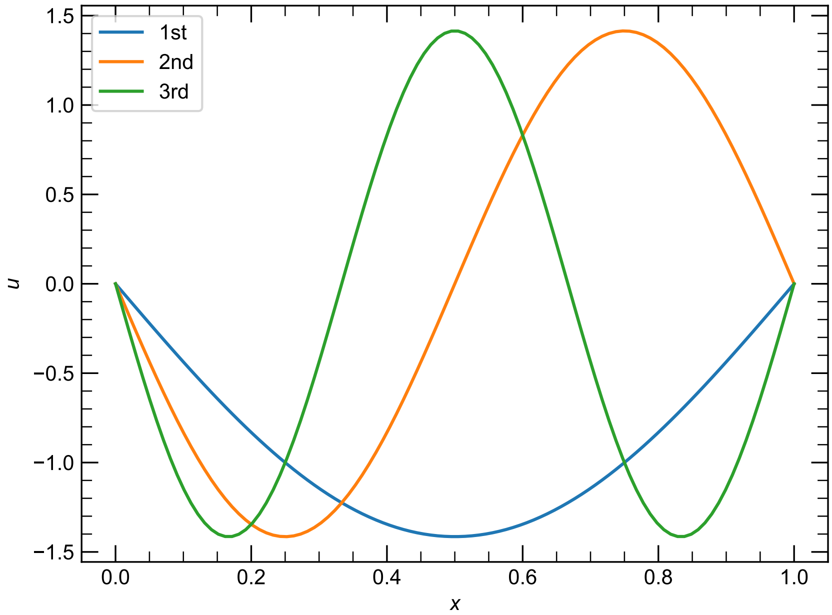

図1　固有関数

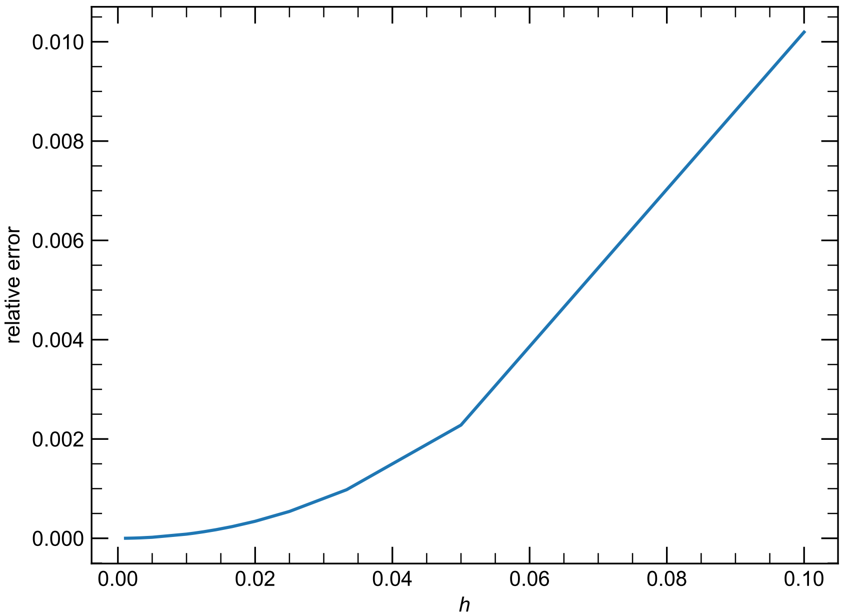

図2　エネルギー収束の様子。横軸は刻み幅、縦軸はエネルギーの相対誤差。

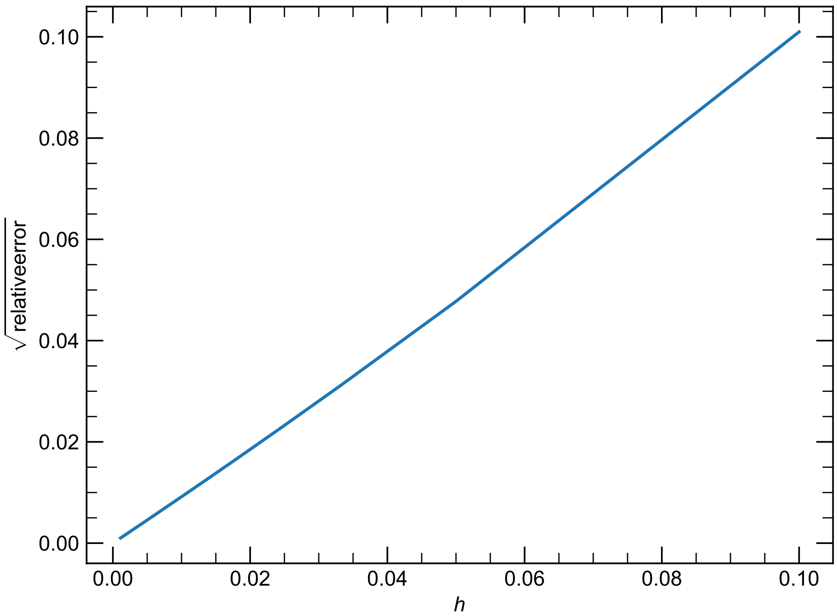

図3　エネルギー収束の様子。横軸は刻み幅、縦軸はエネルギーの相対誤差の平方根。

補完関数

$$N_p(x) = \begin{cases} \dfrac{x - x_{p-1}}{h_{p-1}} & x_{p-1} < x < x_p, \\ \dfrac{x_{p+1} - x}{h_p} & x_p < x < x_{p+1}, \\ 0 & \text{otherwise}, \end{cases} \tag{27}$$

を導入する。$g(x) = \sum_{p=1}^{N} g_p N_p(x),\ f(x) = \sum_{q=1}^{N} f_q N_q(x)$ と近似すると、

$$\begin{aligned} -\int_0^L x^2 \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}x &= -\sum_{p,q}\left(\delta_{p-1,q}\frac{-1}{h_{p-1}}\cdot\frac{1}{h_{p-1}}\cdot h_{p-1} + \delta_{q,p}\left(\frac{1}{h_{p-1}}\cdot\frac{1}{h_{p-1}}\cdot h_{p-1} + \frac{-1}{h_p}\cdot\frac{-1}{h_p}\cdot h_p\right)\right. \\ &\quad \left. + \delta_{q,p+1}\frac{1}{h_p}\cdot\frac{-1}{h_p}\cdot h_p\right) \\ &= \sum_{p,q}\left(\delta_{q,p-1}\frac{1}{h_{p-1}} + \delta_{q,p}\left(\frac{-1}{h_{p-1}} + \frac{-1}{h_p}\right) + \delta_{q,p+1}\frac{1}{h_p}\right), \end{aligned} \tag{28}$$

$$
\begin{aligned}
\int_0^L gf \,\mathrm{d}x =& \sum_{p,q} \left(\delta_{q,p-1} \int_{x_{p-1}}^{x_p} \frac{x_p - x}{h_{p-1}} \cdot \frac{x - x_{p-1}}{h_{p-1}} \,\mathrm{d}x \right. \\
&+ \delta_{q,p} \left(\int_{x_{p-1}}^{x_p} \frac{x - x_{p-1}}{h_{p-1}} \cdot \frac{x - x_{p-1}}{h_{p-1}} \,\mathrm{d}x + \int_{x_p}^{x_{p+1}} \frac{x_{p+1} - x}{h_p} \cdot \frac{x_{p+1} - x}{h_p} \,\mathrm{d}x \right) \\
&\left. + \delta_{q,p+1} \int_{x_p}^{x_{p+1}} \frac{x - x_p}{h_p} \cdot \frac{x_{p+1} - x}{h_p} \cdot h_p \right) \\
=& \sum_{p,q} \left(\delta_{q,p-1} \frac{h_{p-1}}{6} + \delta_{q,p} \left(\frac{h_{p-1}}{3} + \frac{h_p}{3} \right) + \delta_{q,p+1} \frac{h_p}{6} \right) \qquad (29)
\end{aligned}
$$