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　水素原子のシュレーディンガー方程式

1.1　動径成分波動関数

水素原子のシュレーディンガー方程式は

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\boldsymbol{r},t) - \frac{e^2}{r}\psi(\boldsymbol{r},t) \tag{1}$$

である。ここで、$\psi(\boldsymbol{r},t)$ は波動関数、$\hbar$ はディラック定数、m は電子の質量、e は電気素量、$\boldsymbol{r}$ は位置ベクトル、t は時間である。エネルギー E の固有関数 $\psi(\boldsymbol{r})$ は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\boldsymbol{r}) - \frac{e^2}{r}\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{2}$$

動経成分は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} - \frac{l(l+1)}{r}\right)R(r) - \frac{e^2}{r}R(r) = ER(r) \tag{3}$$

となる。$\chi = rR$ を導入すると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)\chi - \frac{e^2}{r}\chi = E\chi \tag{4}$$

となる。

1.2　弱形式

固有値方程式

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}f + \frac{a}{x^2}f + \frac{b}{x}f = \lambda f \tag{5}$$

に対して、弱形式を求める。f に対してテスト関数 g を掛けて積分すると、

$$\begin{aligned}\int_0^L g\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}f + \frac{a}{x^2}f + \frac{b}{x}f\right)\mathrm{d}x &= \lambda\int_0^L gf\,\mathrm{d}x \\ \left[g\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}\right]_0^L + \int_0^L\left(\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x} + \frac{a}{x^2}gf + \frac{b}{x}gf\right)\mathrm{d}x &= \lambda\int_0^L gf\,\mathrm{d}x \end{aligned}\tag{6}$$

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、

$$\int_0^L \left(\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x} + \frac{a}{x^2}gf + \frac{b}{x}gf \right) \mathrm{d}x = \lambda \int_0^L gf \, \mathrm{d}x \tag{7}$$

となる。

1.3 有限要素法

(7) の被積分関数は、$\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}$ と $h(x)g(x)f(x)$ からなる。区間 $[0, L]$ を N 等分する。e 番目の区間を $[x_e^0, x_e^1]$ とし、$g^{0(1)} = g(x = x_e^{0(1)})$, $f^{0(1)} = f(x = x_e^{0(1)})$, $l_e = x_e^1 - x_e^0$ とすると、

$$g(x) = \frac{x_e^1 - x}{l_e} g^0 + \frac{x - x_e^0}{l_e} g^1, \tag{8}$$

$$f(x) = \frac{x_e^1 - x}{l_e} f^0 + \frac{x - x_e^0}{l_e} f^1, \tag{9}$$

$$h(x) = \frac{x_e^1 - x}{l_e} h^0 + \frac{x - x_e^0}{l_e} h^1 \tag{10}$$

となる。これにより、

$$\begin{aligned}
\int_0^L \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}x &= \sum_{e=1}^N \frac{1}{l_e^2} \int_{x_e^0}^{x_e^1} \left(-g_e^0 + g_e^1\right)\left(-f_e^0 + f_e^1\right) \mathrm{d}x \\
&= \sum_{e=1}^N \frac{1}{l_e^2} \int_{x_e^0}^{x_e^1} \begin{pmatrix} g_e^0 & g_e^1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_e^0 \\ f_e^1 \end{pmatrix} \mathrm{d}x \\
&= \sum_{e=1}^N \frac{1}{l_e^2} \int_{x_e^0}^{x_e^1} \begin{pmatrix} g_e^0 & g_e^1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_e^0 \\ f_e^1 \end{pmatrix} \mathrm{d}x \\
&= \sum_{e=1}^N \frac{1}{l_e} \begin{pmatrix} g_e^0 & g_e^1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_e^0 \\ f_e^1 \end{pmatrix},
\end{aligned} \tag{11}$$

$$\begin{aligned}
\int_0^L hgf\,\mathrm{d}x =& \sum_{e=1}^N \frac{1}{l_e^3} \int_{x_e^0}^{x_e^1} \left(\left(x_e^1 - x\right)h_e^0 + \left(x - x_e^0\right)h_e^1\right)\left(\left(x_e^1 - x\right)g_e^0 + \left(x - x_e^0\right)g_e^1\right) \\
& \times \left(\left(x_e^1 - x\right)f_e^0 + \left(x - x_e^0\right)f_e^1\right) \mathrm{d}x \\
=& \sum_{e=1}^N \frac{1}{l_e^3} \int_{x_e^0}^{x_e^1} \begin{pmatrix} g_e^0 & g_e^1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_e^1 - x \\ x - x_e^0 \end{pmatrix} \left(\left(x_e^1 - x\right)h_e^0 + \left(x - x_e^0\right)h_e^1\right) \\
& \times \begin{pmatrix} x_e^1 - x & x - x_e^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_e^0 \\ f_e^1 \end{pmatrix} \mathrm{d}x \\
=& \frac{1}{12} \sum_{e=1}^N l_e^3 \int_{x_e^0}^{x_e^1} \begin{pmatrix} g_e^0 & g_e^1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3h_0 + h_1 & h_0 + h_1 \\ h_0 + h_1 & h_0 + 3h_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_e^0 \\ f_e^1 \end{pmatrix} \mathrm{d}x
\end{aligned} \tag{12}$$

となる。