# 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　動経成分波動関数

水素原子のハミルトニアンは

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

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 $[x_0^e, x_1^e]$ とし、$g_{0(1)} = g(x = x_{0(1)}^e)$, $f_{0(1)} = f(x = x_{0(1)}^e)$, $l^e = x_1^e - x_0^e$ とすると、

$$g(x) = \frac{x_1^e - x}{l^e} g_0 + \frac{x - x_0^e}{l^e} g_1, \tag{8}$$

$$f(x) = \frac{x_1^e - x}{l^e} f_0 + \frac{x - x_0^e}{l^e} f_1, \tag{9}$$

$$h(x) = \frac{x_1^e - x}{l^e} h_0 + \frac{x - x_0^e}{l^e} h_1 \tag{10}$$

となる。これらにより、

$$\begin{aligned}
\int_0^L \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}x &= \sum_{e=1}^N \frac{1}{l_2^e} \int_{0_x^e}^{x_1^e} (-g_0^e + g_1^e)(-f_0^e + f_1^e)\,\mathrm{d}x \\
&= \sum_{e=1}^N \frac{1}{l_2^e} \int_{x_0^e}^{x_1^e} \begin{pmatrix} g_0^e & g_1^e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_0^e \\ f_1^e \end{pmatrix} \mathrm{d}x \\
&= \sum_{e=1}^N \frac{1}{l_2^e} \int_{x_0^e}^{x_1^e} \begin{pmatrix} g_0^e & g_1^e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_0^e \\ f_1^e \end{pmatrix} \mathrm{d}x \\
&= \sum_{e=1}^N \frac{1}{l^e} \begin{pmatrix} g_0^e & g_1^e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_0^e \\ f_1^e \end{pmatrix},
\end{aligned} \tag{11}$$

$$\begin{aligned}
\int_0^L hgf\,\mathrm{d}x =& \sum_{e=1}^N \frac{1}{l_3^e} \int_{x_0^e}^{x_1^e} ((x_1^e - x)h_0^e + (x - x_0^e)h_1^e)((x_1^e - x)g_0^e + (x - x_0^e)g_1^e) \\
& \times ((x_1^e - x)f_0^e + (x - x_0^e)f_1^e)\,\mathrm{d}x \\
=& \sum_{e=1}^N \frac{1}{l_3^e} \int_{x_0^e}^{x_1^e} \begin{pmatrix} g_0^e & g_1^e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1^e - x \\ x - x_0^e \end{pmatrix} ((x_1^e - x)h_0^e + (x - x_0^e)h_1^e) \\
& \times \begin{pmatrix} x_1^e - x & x - x_0^e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_0^e \\ f_1^e \end{pmatrix} \mathrm{d}x \\
=& \frac{1}{12} \sum_{e=1}^N l^e \begin{pmatrix} g_0^e & g_1^e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3h^0 + h^1 & h^0 + h^1 \\ h^0 + h^1 & h^0 + 3h^1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_0^e \\ f_1^e \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{12}$$

となる。

$$V_{\mathrm{cf}} = \frac{a}{x^2}, \quad V_{\mathrm{c}} = \frac{b}{x} \tag{13}$$

と定義すると、(7) は

$$\sum_{e=1}^{N}\begin{pmatrix} g_0^e & g_1^e \end{pmatrix}\left[\frac{1}{l^e}\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} + \frac{l^e}{12}\begin{pmatrix} 3V_{\mathrm{cf}\,0} + V_{\mathrm{cf}\,1} & V_{\mathrm{cf}\,0} + V_{\mathrm{cf}\,1} \\ V_{\mathrm{cf}\,0} + V_{\mathrm{cf}\,1} & V_{\mathrm{cf}\,0} + 3V_{\mathrm{cf}\,1} \end{pmatrix}\right.$$
$$\left. + \frac{l^e}{12}\begin{pmatrix} 3V_{\mathrm{c}\,0} + V_{\mathrm{c}\,1} & V_{\mathrm{c}\,0} + V_{\mathrm{c}\,1} \\ V_{\mathrm{c}\,0} + V_{\mathrm{c}\,1} & V_{\mathrm{c}\,0} + 3V_{\mathrm{c}\,1} \end{pmatrix}\right]\begin{pmatrix} f_0^e \\ f_1^e \end{pmatrix} = \lambda\sum_{e=1}^{N}\begin{pmatrix} g_0^e & g_1^e \end{pmatrix}\begin{pmatrix} f_0^e \\ f_1^e \end{pmatrix} \quad (14)$$