

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 3 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

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

である。無次元量 R, E_0 により、

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

と変換すると、

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

となる。ここで、

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

とすれば、

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

となる。 R はボーア半径である。

(5) の動経成分は

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

となる。 $\chi = rR$ を導入すると、

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

となる。

1.2 弱形式

次の固有方程式

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

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、

$$\begin{aligned} \int_0^L g \left(\frac{d^2}{dx^2} + v \right) f \, dx &= \lambda \int_0^L g f \, dx \\ \left[g \frac{df}{dx} \right]_0^L + \int_0^L \left(\frac{dg}{dx} \frac{df}{dx} + g v f \right) dx &= \lambda \int_0^L g f \, dx \end{aligned} \quad (9)$$

境界条件 $\frac{df}{dx}|_{x=0} = \frac{df}{dx}|_{x=L} = 0$ を課すと、

$$\int_0^L \left(\frac{dg}{dx} \frac{df}{dx} + g v f \right) dx = \lambda \int_0^L g f \, dx \quad (10)$$

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、

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

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

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

となる。これらにより、

$$\begin{aligned} \int_0^L \frac{dg}{dx} \frac{df}{dx} \, dx &= \sum_{l=1}^N \frac{1}{h^{l^2}} \int_{x_0^l}^{x_1^l} (-g_0^l + g_1^l)(-f_0^l + f_1^l) \, dx \\ &= \sum_{l=1}^N \frac{1}{h^{l^2}} \int_{x_0^l}^{x_1^l} (g_0^l \quad g_1^l) \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} (-1 \quad 1) \begin{pmatrix} f_0^l \\ f_1^l \end{pmatrix} \, dx \\ &= \sum_{l=1}^N \frac{1}{h^{l^2}} \int_{x_0^l}^{x_1^l} (g_0^l \quad g_1^l) \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_0^l \\ f_1^l \end{pmatrix} \, dx \\ &= \sum_{l=1}^N \frac{1}{h^l} (g_0^l \quad g_1^l) \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_0^l \\ f_1^l \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned}
\int_0^L v g f \, dx &= \sum_{l=1}^N \frac{1}{h^l} \int_{x_0^l}^{x_1^l} ((x_1^l - x)v_0^l + (x - x_0^l)v_1^l)((x_1^l - x)g_0^l + (x - x_0^l)g_1^l) \\
&\quad \times ((x_1^l - x)f_0^l + (x - x_0^l)f_1^l) \, dx \\
&= \sum_{l=1}^N \frac{1}{h^l} \int_{x_0^l}^{x_1^l} \begin{pmatrix} g_0^l & g_1^l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1^l - x \\ x - x_0^l \end{pmatrix} ((x_1^l - x)v_0^l + (x - x_0^l)v_1^l) \\
&\quad \times \begin{pmatrix} x_1^l - x & x - x_0^l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_0^l \\ f_1^l \end{pmatrix} \, dx \\
&= \frac{1}{12} \sum_{l=1}^N h^l \begin{pmatrix} g_0^l & g_1^l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3v_0^l + v_1^l & v_0^l + v_1^l \\ v_0^l + v_1^l & v_0^l + 3v_1^l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_0^l \\ f_1^l \end{pmatrix}, \tag{15}
\end{aligned}$$

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

となる。(10) は

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

となる。任意の g に対して上式が成り立つとき、

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

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、

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

$$V = \frac{1}{12} \begin{pmatrix} (3v_0 + v_1)h_0 & (v_0 + v_1)h_0 & 0 & \cdots \\ (v_0 + v_1)h_0 & (v_0 + 3v_1)h_0 + (3v_1 + v_2)h_1 & (v_1 + v_2)h_1 & \cdots \\ 0 & (v_1 + v_2)h_1 & (v_1 + 3v_2)h_1 + (3v_2 + v_3)h_2 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots & h_{N-2}(v_{N-2} + 3v_{N-1}) + h_{N-1}(3v_{N-1} + v_N) & h_{N-1}(v_{N-1} + v_N) & 0 \\ \cdots & h_{N-1}(v_{N-1} + v_N) & h_{N-1}(v_{N-1} + 3v_N) + h_N(3v_N + v_{N+1}) & h_N(v_N + v_{N+1}) \\ \cdots & 0 & h_N(v_{N-1} + v_N) & h_N(v_N + 3v_{N+1}) \end{pmatrix}, \quad (20)$$

$$M = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} 2h_0 & h_0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ h_0 & 2h_0 + 2h_1 & h_1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & h_1 & 2h_1 + 2h_2 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 2h_{N-2} + 2h_{N-1} & h_{N-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & h_{N-1} & 2h_{N-1} + 2h_N & h_N \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & h_N & 2h_N \end{pmatrix}, \quad (21)$$

$$u = (f_0 \quad f_1 \quad \cdots \quad f_N \quad f_{N+1})^T \quad (22)$$

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。これから、

$$(K + V)u = \lambda Mu \quad (23)$$

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

$$K = \begin{pmatrix} -\frac{\alpha}{h_0} + \frac{1}{h_0} + \frac{1}{h_1} & -\frac{1}{h_1} & \cdots & 0 & 0 \\ -\frac{1}{h_1} & \frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2} & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \frac{1}{h_{N-2}} + \frac{1}{h_{N-1}} & -\frac{1}{h_{N-1}} \\ 0 & 0 & \cdots & -\frac{1}{h_{N-1}} & \frac{1}{h_{N-1}} + \frac{1}{h_N} - \frac{\beta}{h_N} \end{pmatrix}, \quad (24)$$

$$V = \frac{1}{12} \begin{pmatrix} (v_0 + v_1)h_0\alpha + (v_0 + 3v_1)h_0 + (3v_1 + v_2)h_1 & (v_1 + v_2)h_1 & \cdots \\ (v_1 + v_2)h_1 & (v_1 + 3v_2)h_1 + (3v_2 + v_3)h_2 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \\ 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots \\ \cdots & 0 & 0 \\ \cdots & 0 & 0 \\ \cdots & 0 & 0 \\ \ddots & \vdots & \vdots \\ \cdots & h_{N-2}(v_{N-2} + 3v_{N-1}) + h_{N-1}(3v_{N-1} + v_N) & h_{N-1}(v_{N-1} + v_N) \\ \cdots & h_{N-1}(v_{N-1} + v_N) & h_{N-1}(v_{N-1} + 3v_N) + h_N(3v_N + v_{N+1}) + \beta h_N(v_N + v_{N+1}) \end{pmatrix}, \quad (25)$$

$$M = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} \alpha h_0 + 2h_0 + 2h_1 & h_1 & \cdots & 0 & 0 \\ h_1 & 2h_1 + 2h_2 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 2h_{N-1} + 2h_N & h_N \\ 0 & 0 & \cdots & h_N & 2h_N + 2h_{N+1} + \beta h_{N+1} \end{pmatrix}, \quad (26)$$

$$u = (f_1 \quad \cdots \quad f_N)^T \quad (27)$$

となる。