

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 2 月 28 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

水素原子のシュレーディンガー方程式は

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

である。ここで、 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 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、 \mathbf{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 $\psi(\mathbf{r})$ は

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

動経成分は

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

となる。 $\chi = rR$ を導入すると、

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

となる。

1.2 弱形式

固有値方程式

$$\frac{d^2}{dx^2} f + \frac{a}{x^2} f + \frac{b}{x} f = \lambda f \quad (5)$$

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、

$$\begin{aligned} \int_0^L g \left(\frac{d^2}{dx^2} f + \frac{a}{x^2} f + \frac{b}{x} f \right) dx &= \lambda \int_0^L g f dx \\ \left[g \frac{df}{dx} \right]_0^L + \int_0^L \left(\frac{dg}{dx} \frac{df}{dx} + \frac{a}{x^2} g f + \frac{b}{x} g f \right) dx &= \lambda \int_0^L g f dx \end{aligned} \quad (6)$$

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

$$\int_0^L \left(\frac{dg}{dx} \frac{df}{dx} + \frac{a}{x^2} g f + \frac{b}{x} g f \right) dx = \lambda \int_0^L g f dx \quad (7)$$

となる。

1.3 有限要素法

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、

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

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

となる。これを代入すると、

$$\begin{aligned} \int_0^L \frac{dg}{dx} \frac{df}{dx} dx &= \sum_{e=1}^N \frac{1}{l_e^2} \int_{x_e^0}^{x_e^1} (-g_e^0 + g_e^1)(-f_e^0 + f_e^1) dx \\ &= \sum_{e=1}^N \frac{1}{l_e^2} \int_{x_e^0}^{x_e^1} (g_e^0 \quad g_e^1) \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} (-1 \quad 1) \begin{pmatrix} f_e^0 \\ f_e^1 \end{pmatrix} dx \\ &= \sum_{e=1}^N \frac{1}{l_e^2} \int_{x_e^0}^{x_e^1} (g_e^0 \quad g_e^1) \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_e^0 \\ f_e^1 \end{pmatrix} dx \\ &= \sum_{e=1}^N \frac{1}{l_e} (g_e^0 \quad g_e^1) \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_e^0 \\ f_e^1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (10)$$