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

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

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

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

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、

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

境界条件 $f(0) = f(L) = 0$ のとき、$g(0) = g(L) = 0$ としてよく、

$$\int_0^L \left(-\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x} + gvf\right) \mathrm{d}x = \lambda \int_0^L g f \,\mathrm{d}x \tag{10}$$

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、

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

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

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

となる。これらにより、

$$\begin{aligned}
\int_0^L \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x} \,\mathrm{d}x &= \sum_{l=1}^N \frac{1}{{h^l}^2} \int_{x_l^e}^{x_1^l} \left(-g_0^l + g_1^l\right)\left(-f_0^l + f_1^l\right) \mathrm{d}x \\
&= \sum_{l=1}^N \frac{1}{{h^l}^2} \int_{x_0^l}^{x_1^l} \begin{pmatrix} g_0^l & g_1^l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_0^l \\ f_1^l \end{pmatrix} \mathrm{d}x \\
&= \sum_{l=1}^N \frac{1}{{h^l}^2} \int_{x_0^l}^{x_1^l} \begin{pmatrix} g_0^l & g_1^l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_0^l \\ f_1^l \end{pmatrix} \mathrm{d}x \\
&= \sum_{l=1}^N \frac{1}{h^l} \begin{pmatrix} g_0^l & g_1^l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_0^l \\ f_1^l \end{pmatrix}, \qquad (14)
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\int_0^L vgf\,\mathrm{d}x =& \sum_{l=1}^{N} \frac{1}{{h^l}^3} \int_{x_0^l}^{x_1^l} \left((x_1^l - x)v_0^l + (x - x_0^l)v_1^l\right)\left((x_1^l - x)g_0^l + (x - x_0^l)g_1^l\right) \\
& \times \left((x_1^l - x)f_0^l + (x - x_0^l)f_1^l\right)\mathrm{d}x \\
=& \sum_{l=1}^{N} \frac{1}{{h^l}^3} \int_{x_0^l}^{x_1^l} \begin{pmatrix} g_0^l & g_1^l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1^l - x \\ x - x_0^l \end{pmatrix} \left((x_1^l - x)v_0^l + (x - x_0^l)v_1^l\right) \\
& \times \begin{pmatrix} x_1^l - x & x - x_0^l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_0^l \\ f_1^l \end{pmatrix} \mathrm{d}x \\
=& \frac{1}{12} \sum_{l=1}^{N} h^l \begin{pmatrix} g_0^l & g_1^l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3v_0^l + v_1^l & v_0^l + v_1^l \\ v_0^l + v_1^l & v_0^l + 3v_1^l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_0^l \\ f_1^l \end{pmatrix},
\end{aligned} \tag{15}
$$

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

となる。(10) は

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

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、

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

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

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

$$u=\begin{pmatrix}f_0 & f_1 & \cdots & f_N & f_{N+1}\end{pmatrix}^T \tag{22}$$

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。これらから、

$$(K+V)u=\lambda Mu \tag{23}$$

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

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

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

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

$$
u = \begin{pmatrix} f_1 & \cdots & f_N \end{pmatrix}^T \tag{27}
$$

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に示す。刻み幅に対して線形であり、収束が遅いことがわかる。

2　非斉次方程式

(10) から、

$$
\int_0^L \left(\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x} + g\lambda(1-\frac{v}{\lambda})f \right) \mathrm{d}x = 0 \tag{28}
$$

となる。次の補完関数

$$
N_p(x) = \begin{cases} \frac{x-x_{p-1}}{h} & x_{p-1} < x < x_p \\ \frac{x_{p+1}-1}{h} & x_p < x < x_{p+1} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \tag{29}
$$

により、

$$
f(x) = \sum_{p=1}^{N} f_p N_p(x), \quad g(x) = \sum_{p=1}^{N} g_p N_p(x) \tag{30}
$$

とし近似する。(28) に代入すると、

$$
\sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1}^{N} \left(\int_0^L \left(\frac{\mathrm{d}N_p}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}N_q}{\mathrm{d}x} + N_p\lambda(1-\frac{v}{\lambda})N_q \right) \mathrm{d}x \right) f_q g_p = 0 \tag{31}
$$

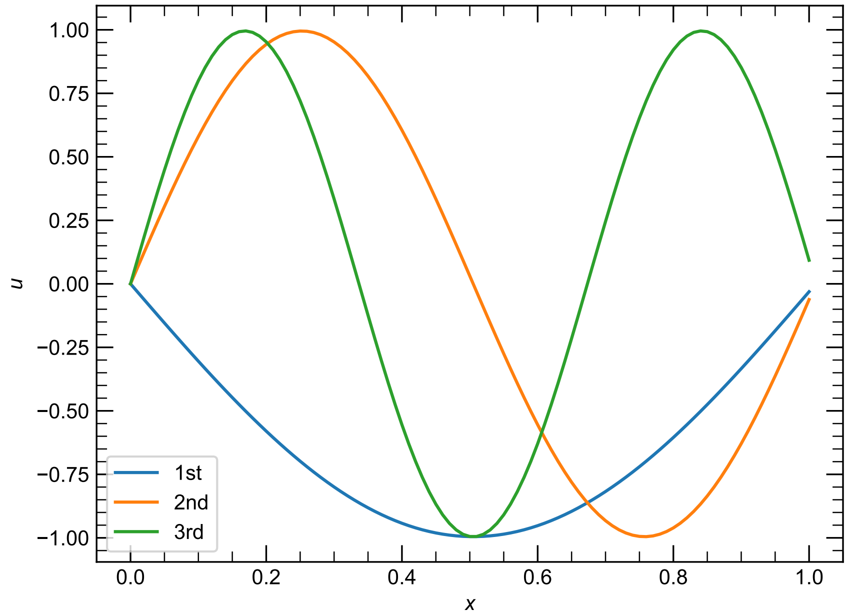

図1　固有関数

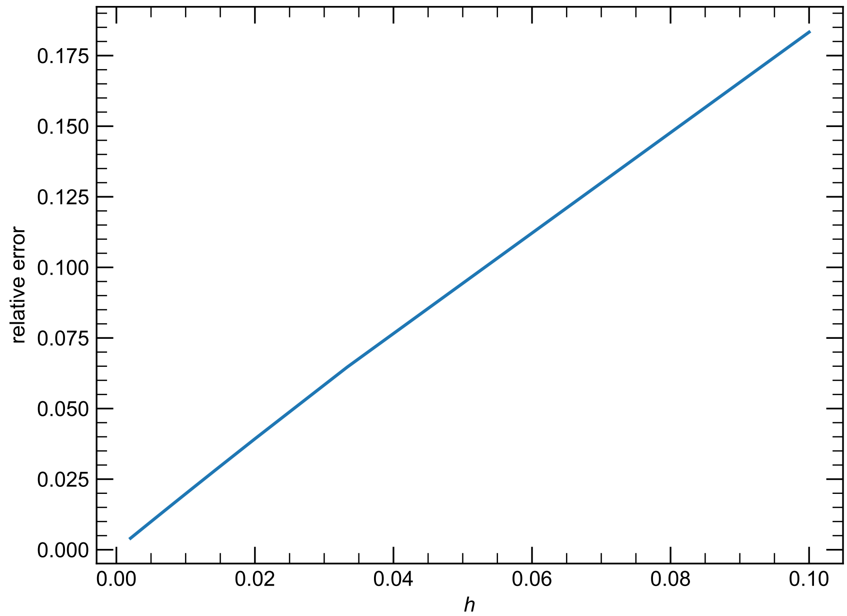

図2　エネルギー収束の様子。横軸は刻み幅、縦軸はエネルギーの相対誤差。

となる。左辺第１項は

$$
\begin{aligned}
K_{pq} &= \int_0^L \frac{\mathrm{d}N_p}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}N_q}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}x \\
&= \frac{1}{h}(-\delta_{p,q-1} + 2\delta_{p,q} - \delta_{p,q+1})
\end{aligned}
\tag{32}
$$

$v = 0$ の時左辺第２項は

$$
\int_0^L N_p N_q \,\mathrm{d}x = \frac{2h}{3}\delta_{p,q} + \frac{h}{6}(\delta_{p,q-1} + \delta_{p,q+1}) \tag{33}
$$