有限要素法を用いたシュレディンガー方程式の解法

阿部友紀

1997 年 11 月 25 日

1　シュレディンガー方程式 (Schrödinger equation)

Conventional Hamiltonia (CH) と BenDaniel and Duke Hamiltonian (BDDH) を用いた, 時間に依存しない有効質量近似シュレディンガー方程式は, 波動関数を $\psi(z)$, 波動のエネルギーを E, ポテンシャル (potential) を $V(z)$, 有効質量を $m(z)$ として, 次の形式をとる。

Conventional Hamiltonian,

$$-\frac{\hbar^2}{2m(z)}\frac{d^2}{dz^2}\psi(z)+V(z)\psi(z)=E\psi(z) \tag{1}$$

BenDaniel and Duke Hamiltonian,

$$-\frac{\hbar^2}{2}\frac{d}{dz}\left[\frac{1}{m(z)}\frac{d\psi(z)}{dz}\right]+V(z)\psi(z)=E\psi(z) \tag{2}$$

電子が束縛された状態では次の境界条件が満たされる。

$$\psi(z=\pm\infty)=0 \tag{3}$$

式 (1), (2) の両辺を見ると, どちらの場合についても次の境界条件が満たされることがわかる。

$$\psi(z_0^-)=\psi(z_0^+) \tag{4}$$

また, 式 (1), (2) の両辺を積分すると, Conventional Hamiltonian についての境界条件は

$$\frac{d\psi(z_0^-)}{dz}=\frac{d\psi(z_0^+)}{dz} \tag{5}$$

であるが, BenDaniel andk Duke Hamiltonian についての境界条件は

$$\frac{1}{m(z_0^-)}\frac{d\psi(z_0^-)}{dz}=\frac{1}{m(z_0^+)}\frac{d\psi(z_0^+)}{dz} \tag{6}$$

であることがわかる。

ここで, 式 (1), (2) の一般表現として次式を導入する。

$$-\frac{d}{dz}\left[\alpha(z)\frac{d\psi(z)}{dz}\right]+\beta(z)\psi(z)=E\gamma(z)\psi(z) \tag{7}$$

Conventional Hamiltonian,

$$\alpha(z)=\frac{\hbar^2}{2},\quad \beta(z)=m(z)V(z),\quad \gamma(z)=m(z) \tag{8}$$

BenDaniel and Duke Hamiltonian,

$$\alpha(z)=\frac{\hbar^2}{2}\frac{1}{m(z)},\quad \beta(z)=V(z),\quad \gamma(z)=1 \tag{9}$$

2　汎関数 (functional)

シュレディンガー方程式 (7) の解は, これを直接解く代わりに次の汎関数

$$I[\psi] = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\alpha(z) \left(\frac{d\psi(z)}{dz} \right)^2 + \beta(z)\psi(z)^2 - E\gamma(z)\psi(z)^2 \right] dz \tag{10}$$

を停留にするという変分問題の解として求めることができる。

[証明]

式 (10) を停留にする関数があるとして $\psi(z)$ とする。至る所で連続な $\eta(z)$ と極めて小さい δ をとって,

$$\psi_{\mathrm{pert}}(z) = \psi(z) + \delta\eta(z) \tag{11}$$

として, 式 (10) に代入すると $I[\psi_{\mathrm{pert}}]$ は $\eta(z)$ の関数となる。$\delta = 0$ のときに $I[\psi_{\mathrm{pert}}]$ は停留値をとるから,

$$\begin{aligned} & \lim_{\delta \to 0} \left\{ \frac{\partial}{\partial \delta} I[\psi_{\mathrm{pert}}] \right\} \\ & \quad = \lim_{\delta \to 0} \left\{ \frac{\partial}{\partial \delta} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\alpha(z) \left(\frac{d\psi}{dz} + \delta \frac{d\eta}{dz} \right)^2 + \beta(z)(\psi + \delta\eta)^2 - E\gamma(z)(\psi + \delta\eta)^2 \right] dz \right\} \\ & \quad = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \left[\alpha(z) \frac{d\psi}{dz}\frac{d\eta}{dz} + \beta(z)\psi\eta - E\gamma(z)\psi\eta \right] dz = 0 \end{aligned} \tag{12}$$

が満たされる。式 (12) の第 1 項に部分積分を用いると,

$$2 \left[\eta\alpha(z) \frac{d\psi}{dz} \right]_{-\infty}^{\infty} + 2 \int_{-\infty}^{\infty} \eta \left[-\frac{d}{dz} \left(\alpha(z) \frac{d\psi}{dz} \right) + \beta(z)\psi - E\gamma(z)\psi \right] dz = 0 \tag{13}$$

$\eta(z)$ は任意の関数であるから, シュレディンガー方程式 (7) は式 (10) の停留条件となる。

3　有限要素法による解析

有限要素法解析においては, 全領域を要素数 N, 節点数 n に分割して各要素同士を節点でつなぎ合わせ, 全領域にわたって式 (10) の汎関数を求める。要素 e におけるシュレディンガー方程式 (7) の一般解は, 要素毎に異なる定数 A^e, B^e と伝搬定数 β^e を用いて

$$\psi(x, y, z) = A^e \exp(\beta^e z) + B^e \exp(-\beta^e z) \tag{14}$$

のような形になるが, テーラー (Tailor) 展開の 1 次までの項を用いて,

$$\psi(z) = p_0^e + p_1^e z \tag{15}$$

のように z の 1 次式で表されるとする。ただし, p_0^e, p_1^e は定数であり, 要素毎に異なる。したがって, 要素 e の両端の 2 つの節点の座標を z_i, z_{i+1} とすると, 各節点における波動関数の値 ψ_i, ψ_{i+1} は次式で与えられる。

$$\begin{bmatrix} \psi_i \\ \psi_{i+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \psi(z_i) \\ \psi(z_{i+1}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & z_i \\ 1 & z_{i+1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_0^e \\ p_1^e \end{bmatrix} \tag{16}$$

式 (16) から要素 e に対する波動関数の展開係数 p_0^e, p_1^e を求めると次のようになる.

$$\left[\begin{array}{c} p_0^e \\ p_1^e \end{array}\right] = \left[\begin{array}{cc} 1 & z_i \\ 1 & z_{i+1} \end{array}\right]^{-1} \left[\begin{array}{c} \psi_i \\ \psi_{i+1} \end{array}\right] = \frac{1}{z_{i+1} - z_i} \left[\begin{array}{cc} z_{i+1} & -z_i \\ -1 & 1 \end{array}\right]^{-1} \left[\begin{array}{c} \psi_i \\ \psi_{i+1} \end{array}\right] \tag{17}$$

要素 e 内での式 (10) の積分 I^e は式 (16) を用いて次のように求められる。

$$I^e = \int^e \left[\alpha(z)\left(\frac{d\psi(z)}{dz}\right)^2 + \beta(z)\psi(z)^2 - E\gamma(z)\psi(z)^2\right] dz \tag{18}$$

$$= \int^e \left[\alpha(z)(p_1^e)^2 + \beta(z)\left(p_0^e + p_1^e z\right)^2 - E\gamma(z)\left(p_0^e + p_1^e z\right)^2\right] dz \tag{19}$$

これより, 式 (10) の汎関数は

$$I = \sum_{e=1}^{N} I^e \tag{20}$$

で与えられる。

式 (20) の停留条件を求めるために, 式 (20) を $\psi_m (1 \leq m \leq n)$ で偏微分して

$$\frac{\partial I}{\partial \psi_m} = \sum_{q=1}^{n} c_{mq}\psi_q = 0 \quad (1 \leq m \leq n) \tag{21}$$

とおくと,

$$c_{ij} = p_{ij} - E r_{ij} \tag{22}$$

の形に表される。ただし, p_{ij}, r_{ij} は固有値 E を含まない行列要素である。したがって, 式 (21) は, それぞれ c_{ij}, p_{ij}, r_{ij} を i 行 j 列要素とする $n \times n$ の行列 C, P, R, および ψ_j を j 列要素とする n 列の列ベクトル $\boldsymbol{\Psi}$ を用いて次のように表される。

$$\mathrm{C}\,\boldsymbol{\Psi} = (\mathrm{P} - E\,\mathrm{R})\,\boldsymbol{\Psi} = 0 \tag{23}$$

つまり, 次の一般固有値問題に帰着される。

$$\mathrm{P}\,\boldsymbol{\Psi} = E\,\mathrm{R}\,\boldsymbol{\Psi} \tag{24}$$

この一般固有値問題を解くことにより, 固有エネルギーおよび各節点における波動関数の値を求めることができる。