

## 差分法・Lanczos 法を用いた高次元での振動状態計算法

(慶大院理工) ○岩井 敦、菅原 道彦、藪下 聡

【序】時間に依存しない Schrödinger 方程式を解いて振動状態を求める手法としては、基底関数展開法が広く用いられている。多次元の振動状態計算においては、必要な基底関数の数が増えて、ハミルトニアン行列のサイズが急激に大きなものとなるため、計算機を用いた数値解法が困難となる。一方で、微分方程式の近似解法として一般的に用いられている差分法を直接的に適用すると、多次元問題を取り扱う際にグリッドの数が飛躍的に増え、計算に必要なメモリの量が莫大になってしまう。我々は差分法によって得られるハミルトニアン行列が非常に高い疎性と規則性を持っていることに注目し、Lanczos 法を組み合わせることで、ハミルトニアン行列をメモリ上で効率よく表現し、多数のグリッドを取って精度よく計算することに成功した。本研究では、縮退のある場合などの広い系に対応できるように改良し、より実的な系への適用を試みた。

【理論】運動エネルギー項が、デカルト座標に対するラプラシアンからなるハミルトニアン (1) と、それに関する Schrödinger 方程式  $H\mathbf{x} = \lambda\mathbf{x}$  を考える。空間にグリッドをとって、この方

$$H(x_1, \dots, x_n) = \sum_{k=1}^n \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + V(x_1, \dots, x_n) \quad (1)$$

程式に含まれる 2 階微分に差分法を適用する。Taylor 展開を利用した差分法では、2 次以上のオーダーの項を誤差と扱うことにより、2 階の導関数を(2)のように表すことができ (高次の

$$f''_i = \frac{f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1}}{\Delta x^2} + O(\Delta x^2) \quad (2)$$

項を(2)式に含めることにより、精度を上げることも可能である)、微分項は隣り合うグリッドとの代数的関係で表される。これにより、 $\mathbf{c}$  を各グリッドでの関数値を並べたベクトルとすると、Schrödinger 方程式は  $H\mathbf{c} = \lambda\mathbf{c}$  という固有値問題に帰着される。ここで得られるハミルトニアン行列  $H$  のうち、運動エネルギー行列  $K$  は(2)の関係を行列で表したものの、ポテンシャルエネルギー行列  $V$  は各グリッドでのポテンシャルの値を並べた対角行列となる。 $K$  を具体的に表すと、一次元では(3)のように多重対角な行列となる。多次元ではブロック対角となって

$$K = \frac{1}{\Delta x^2} \begin{bmatrix} 1 & -1/2 & & & 0 \\ -1/2 & 1 & -1/2 & & \\ & -1/2 & 1 & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & -1/2 \\ 0 & & & -1/2 & 1 \end{bmatrix} \quad (3)$$

少し複雑化するが、値を持っている成分だけをメモリに保持することで表現できる。これにより、基底関数法で得られる密行列ではグリッド数  $N$  に対して  $N^2$  のメモリを用意する必要があったが、差分法では、微分の近似に用いられる数個の値と、グリッド毎のポテンシャルの値  $N$  個を保持するだけで済む。しかし、この行列の対角化には、Householder 法などのように行列要素を直接操作して固有値を得る方法は有効でない。

そこで Lanczos 法を用いる。Lanczos 法は、任意の初期ベクトル  $\mathbf{u}$  をとり、それにハミルト

ニアンを掛けた  $Hu, H^2u, \dots, H^Mu$  を基底ベクトルとして Krylov 部分空間を作り、その中で固有値問題を解く方法である。これにより、 $N \times N$  の行列  $H$  の固有値問題が、 $N \gg M$  である  $M \times M$  の行列  $H^{sub}$  の固有値問題に置き換えられる。この方法では、ハミルトニアン行列はベクトルとの積の演算のみに用いられるため、差分法のように疎行列として行列を保持する方法に適した解法である。

Lanczos 法には、アルゴリズムを進めていくうちに、基底として得られた Lanczos ベクトルの間の大域的直交性が失われて一次従属となってしまい、その結果、一つの固有ベクトルに属する固有値が複数出現し、結果だけを見ると縮退しているかのように見えてしまう、などの問題点が存在する。

この解決法として、重複した固有値を含む幾つかの固有ベクトルを抜き出して、それらを Gram-Schmidt 法により規格直交化する。そして、それらを改めて基底として固有値問題を解くことで重複した固有値を排除することができる。この手順を踏むことにより、Lanczos 法を用いて、本来の縮退度を反映した固有値問題の解を得ることができるようになる。

【結果】水三量体のフリッピング運動に対してこの方法を適用した。このモデルは van der Avoird[1]らによってハミルトニアンが導かれ、Blume[2]らが運動エネルギー項から回転の項を除くことで簡略化したものである。表式は(3)の通り。

$$H = -\frac{\hbar^2}{2A} \sum_{v=A,B,C} \frac{\partial^2}{\partial \omega_v^2} + V(\omega_A, \omega_B, \omega_C) \quad (3)$$

これは、図1のように O-H-O の水素結合を非常に強い結合として、位置関係を保ったまま、水素結合に関与していない方の H 原子が回転する運動である。3つの O のつくる平面となす角度をそれぞれ、 $\omega_A, \omega_B, \omega_C$  とし、ポテンシャル  $V(\omega_A, \omega_B, \omega_C)$  の表式は与えられている。[2]によると、この基底状態から6つまでの固有値を DVR 法により求めると、低い方から 1, 2, 2, 1 のように縮退している。

この系に対し、格子化範囲  $-\pi \leq \omega_A, \omega_B, \omega_C \leq \pi$ 、一自由度のグリッド数 200、Lanczos 回数 2000 で計算を行うと、低い方から表1のような計算結果が得られるが、これは文献[2]の計算結果と合わない。そこで、これらの11個の固有ベクトルを直交化し、改めて固有値問題を解くことで、表2の通りに文献どおりの値を得ることができた。なお、これらの固有値は全て、文献[2]に合わせて基底状態との差で表している。

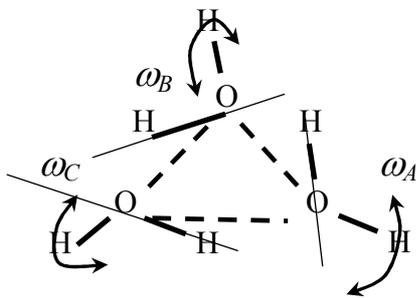


図1 水三量体のフリッピング運動

表1 偽縮退した固有値 (cm<sup>-1</sup>)

0	43.24976
$1.12 \times 10^{-10}$	43.24976
1.457547	43.58594
13.63012	61.33595
13.63015	61.33595
13.63015	

表2 文献値との比較 (cm<sup>-1</sup>)

	計算値	文献値[3]
$A_g$	0	0
$E_u$	13.63012	13.63
	13.63015	13.63
$E_g$	43.24976	43.26
	43.24977	43.26
$A_u$	61.33595	61.35

[1] A. van der Avoird, E. H. T. Olthof and P. E. S. Wormer, *J. Chem. Phys.* **105**, 8034-8050 (1996).

[2] D. Blume, K. B. Whaley, *J. Chem. Phys.* **112**, 2218-2226 (2000).