

量子力学と原子構造における固有値問題の数値計算法

○石川 英明

【序】

原子・分子では、原子自身が大きな全エネルギーを持ち、化学結合のエネルギーが 0.01 au 或いはそれ以下のオーダーであるため、結合エネルギーの計算には高い計算精度を必要とする。振動や回転のエネルギーは更にオーダーが低いので、高精度計算が必要である。また、計算結果と実験結果を比較するために種々の行列要素を精度良く計算する必要がある。計算精度の目安は分子構造計算で 10 桁以上、原子構造計算で 13 桁以上である。現状出回っているコードの数値計算精度は分子構造計算で 5 桁、原子構造計算で 8 桁位である。計算精度が低くても化学結合を扱うために経験的な工夫がされているが、我々が本来なすべきは数値計算精度を高めることにある。

我々は単一中心の三次元数値積分で 15 桁[1]、多中心の三次元数値積分では 13 桁の高精度数値計算を実現した[2]。更に改良を加えた数値積分法を使って分子構造計算を実行したが、被積分関数の計算精度が不十分であった[3]。原子構造と分子構造の高精度計算を実現するためには、被積分関数の高精度高速計算が不可欠である。

この高精度高速計算を実現するには、数値計算の方法を基礎から再構築し直すことが必要であった。本報告では、量子力学と原子構造における固有値問題の数値計算法とその結果を述べる。

【方法と結果】

高精度数値計算法の基礎（補間、微分、積分）：単純かつ高精度の補間法は古典的な Lagrange 補間である。標本点間の幅を十分狭めて関数値が滑らかにつながるようにし、近似多項式の次数を上げると、全標本点区間の中央付近で高精度の補間値が得られる。微分は高精度の Lagrange 補間を基に二段階で計算する。標本点での微分は Lagrange 補間多項式を微分して標本点の座標を代入した公式を用いる。微分は全標本点区間の中央にある標本点での値を用いる。標本点以外の任意の点における微分は、標本点の微分値を使って Lagrange 補間で計算する。更に、標本点での関数値のみを用いた、隣り合う二区間の積分区間に対する高精度数値積分は、中心差分一積分公式に対する高次の公式により可能である。補間、微分、積分のいずれも倍精度演算で絶対誤差は $1D-15$ ($= 1 \times 10^{-15}$) から $1D-16$ のオーダーである[4,5,6,8]。

一体の Schrödinger 固有値問題では、ポテンシャルを与えて固有値問題を解く。一次元問題における二階線形常微分方程式の固有値問題の数値解法では、離散化行列固有値法と shooting 法が有用である。離散化行列固有値法では、空間変数に関する微分を離散化し、微分方程式の固有値問題を実空間での行列固有値方程式に変換する。その際、高次の数値微分公式を用いて精度良く離散化する。また、全区間は問題に応じて適切に広くとる。行列の固有値問題を標準的な方法で解く。（行列を Householder 変換により三重対角行列に変換し、バイセクション法で必要な個数の固有値を求め、逆反復法で固有ベクトル（関数）を求める。）一次元の調和振動子、非調和振動子、Morse ポテンシャル及び変形 Pöschl-Teller ポテンシャルの束縛状態を計算した。固有値は倍精度計算で 13–15 桁、固有関数の最大誤差は $5D-13$ という高精度の結果を得た。ハミルトニアン行列要素（数値微分と積分で計算）も固有値と同様の桁数で正確であった[4,6,8]。

Shooting 法では二点境界値問題を、両端を出発点とする初期値問題と解の接続問題に書き換えて解く。計算は 3 つのステップから成る：固有値と固有関数の初期値を求め、初期値問題を数値的に解き、接続点で固有値の修正を許容誤差以下になるまで繰り返し行う。固有値と固有関数の初期値は、離散化行列固有値法で計算した（精度がそれほど要らないので、最低次の離散化公式を用いた）。初期値問題の解法では、線形多段法（空間変数について離散化した点における関数値のみを用いる方法）の新しい高次の公式を用いることにより、高精度かつ安定な数値解を得た。固有値の改良には接続点での微分を合わせ込む公式を用いた。更に、ハミルトニアンの対角行列

要素を計算し、固有値との一致度で計算精度を評価した。一次元の調和振動子、非調和振動子、Morse ポテンシャル及び変形 Pöschl-Teller ポテンシャルの束縛状態を計算した。固有値は 13–15 桁、固有関数の最大誤差は 5D-13 という高精度の結果を得た。ハミルトニアン of 行列要素も固有値と同様の桁数で正確であった[5,6,8]。

一体の Schrödinger 方程式の中心力場に対する動径固有値問題では、境界条件は原点と無限遠で動径波動関数が正則となる。更に動径波動関数が満たす二階常微分方程式は、原点が確定特異点、無限遠が不確定特異点となる。この状況は全区間の端点に特異性を持たない通常の一次元問題と異なっている。固有値と固有関数の初期値には、最低次の離散化公式を用いた離散化行列固有値法の解を用いる。次に各量子状態で、shooting 法で固有値と固有関数の精度を高める。その際、原点の周りとは無限遠点の周りにおける固有関数の初期値として、原点の周りで Frobenius 型冪級数の形式解、無限遠点の周りで漸近級数の形式解を用いて、それぞれに高精度の数値解を得た。次に、中間の領域では一次元問題と同様、shooting 法で高精度のエネルギー固有値と固有関数を得た。更に、ハミルトニアン of 対角行列要素を計算した。中心力場問題では、Coulomb ポテンシャル、Hulthén ポテンシャル、Yukawa ポテンシャル、Hellmann ポテンシャルに適用した。固有値は 13–15 桁正確、固有関数の最大誤差は 5D-13 という高精度の結果を得た。更に、ハミルトニアン of 行列要素も固有値と同様の桁数で正確であった[7,8]。

原子構造計算では、多電子系の Schrödinger 固有値問題は、一電子近似を導入することにより、固有値、固有関数とポテンシャルの連立非線形微分方程式をセルフ・コンシステントに解く形式に帰着される[9-11]。一電子近似において、多電子系の全波動関数を一電子波動関数の積で近似すると、電子間のポテンシャルは動径波動関数に依存する関数 $Y^k(i,j;r)$ を用いて表わされる[9-11]。ここで量子数 i は方位量子数と全動径量子数の組である。Hartree 近似では $k = 0$ のみが現れ、Fock 近似では高次の k まで計算する必要がある。 $Y^k(i,j;r)$ は二つの半無間区間における不定積分 $Z_1^k(i,j;r)$ と $Z_2^k(i,j;r)$ の和で定義される。 $Y^k(i,j;r)$ と $Z_1^k(i,j;r)$ を r につき微分すると、これら二つの関数は 1 階常微分方程式の初期値問題の解として表わされる[9-11]。不定積分は単一区間の定積分の累積を取るにより計算する。単一区間の積分には新しい積分公式を用いた。1 階の常微分方程式では、高次の線形多段法の新しい公式を用いて、初期値問題を解いた。ポテンシャル計算の検証は数値解と水素型波動関数を用いた厳密解とを比較して行った。絶対誤差の最大値は 1D-15 から 1D-16 のオーダーであった。セルフ・コンシステント計算では、固有値と固有関数を更新の対象にしてイタレーション計算を行った。最も簡単な 2 電子系の He 原子の基底状態に Hartree 近似を適用した。動径固有値問題では、固有値とハミルトニアン of 対角行列要素が一致している桁までは正しく解けていて、固有値は 13 桁まで正確であった。尚、これまでの最高水準の結果[11]とは 8 桁まで一致した。

参考文献

- [1] K. Yamamoto, H. Ishikawa, K. Fujima, and M. Iwasawa, J. Chem. Phys. **106** (1997) 8769-8777.
- [2] H. Ishikawa, K. Yamamoto, K. Fujima, and M. Iwasawa, Intern. J. Quantum Chem. **72** (1999) 509-523.
- [3] H. Ishikawa, unpublished.
- [4] H. Ishikawa, J. Phys. A **35** (2002) 4453-4476.
- [5] H. Ishikawa, J. Comput. Appl. Math. **208** (2007) 404-424.
- [6] 石川英明, J. Comput. Chem. Jpn **6** (2007) 199-216.
- [7] H. Ishikawa, J. Comput. Chem. Jpn **9** (2010) 89-108.
- [8] H. Ishikawa, "Numerical methods for the eigenvalue determination of second-order ordinary differential equations in quantum mechanics," in Quantum Mechanics, edited by J. P. Groffe, NOVA Science, New York, 2010, in press.
- [9] D. R. Hartree, The Calculation of Atomic Structures, Wiley, 1957.
- [10] J. C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure, 2 vols., McGraw-Hill, 1960.
- [11] C. Froese Fischer, The Hartree-Fock Method for Atoms, Wiley, 1977.