

原子構造の高精度数値計算法

石川 英明

Highly accurate, numerical methods of calculation in atomic structures

Hideaki Ishikawa

【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。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る。本報告では、原子構造の数値計算法とその結果を述べる。

【方法と結果】

原子構造計算では、原子の電子状態（固有値と固有関数）を計算する。原子は一般に多電子系である。平均場近似では、全エネルギーの期待値を規格直交性の束縛条件下で固有関数に関して変分することにより、電子状態計算は固有値、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問題に帰着される[4-6]。即ち、電子状態は中心力場のポテンシャル中を運動する動径固有値問題の解である。そのポテンシャルは核の引力が他の電子が作る平均のポテンシャルで遮断（スクリーニング）されたものである。従って、我々は動径固有値方程式とポテンシャルの構成方程式とをセルフ・コンシステントに解かねばならない。

原子構造計算全体の流れを以下に示す。

- ◆原子の状態（原子番号、電子数、量子状態（角量子数、動径量子数、占有数、等））を設定
- ◆計算条件（動径メッシュ（等比メッシュ））を設定
- ◆動径固有値問題の初期値（固有値、固有関数）を設定
 - ・水素型固有値問題の解、或いは Thomas-Fermi 近似の解を用いる
- ◆セルフ・コンシステント計算を実行（iteration 計算を実行）
 - ・ポテンシャルを計算
 - ・動径固有値問題を解く
 - ・離散化行列固有値法で固有値と固有関数の初期値を計算
 - ・shooting 法で固有値と固有関数を高精度に計算
 - ・固有関数のミキシング（混合）を実行
 - ・固有関数の規格化或いは規格直交化を実行
 - ・次回 iteration 計算の準備
 - ・収束判定を実行

個別の計算の主な説明は以下の通りである。

動径固有値問題の初期値：軽元素では水素型固有値問題の解が分かり易く便利であるが、原子番号が大きくなると Thomas-Fermi 近似の解が便利である。

ポテンシャル計算：一電子近似において、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[4-6]。ここで量子数 i と j はそれぞれ方位量子数と全動径量子数の組、 r は動径である。Hartree 近似では次数 $k = 0$ 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の和で定義される。また連立1階常微分方程式の初期値問題の解として表わされる[4,6]。不定積分の計算と1階常微分方程式の解法では、新しい数値計算公式を用いた。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 $1D-15$ ($= 1 \times 10^{-15}$) から $1D-16$ のオーダーであった。

動径固有値問題：ポテンシャルを固定して動径固有値問題を解くので、一体問題の数値解法を用いる。一体問題の動径固有値問題で、数値解と厳密解との比較から、固有値とハミルトニアンに対角行列要素が一致している桁までの数値は確実に正しく、13 から 15 桁の計算精度を確認した。セルフ・コンシステント計算では厳密解が一般に得られないが、固有値とハミルトニアンに対角行列要素が一致している桁までは動径固有値問題を正しく解いている。

セルフ・コンシステント計算を収束させる工夫：iteration 計算が安定な収束に向かうまでと、収束にむけて安定な計算に入った後では扱いが異なる。iteration 計算が安定な収束に向かうまでは、各 iteration の最終段階で得られた固有値と固有関数は次の iteration 計算における shooting 法のための良い初期値には必ずしもなっていない。このため、動径固有値問題を解く際に shooting 法のみでは計算が行き詰まるケースが多々ある。そこで、前回の計算結果を使って計算したポテンシャルを用いて離散化行列固有値法で固有値と固有関数の初期値を求め、続いて shooting 法でそれらを高精度化する。これにより、動径固有値問題については iteration 計算全体が安定化した。(一体問題の動径固有値問題では離散化行列固有値法は最初の1回のみ行えば十分である。) iteration 計算が安定な収束に向かった後では、離散化行列固有値法をスキップできる。iteration 計算の安定化には、他に固有関数のミキシング(前回の結果と今回の結果を混合したものを次の iteration の初期値に用いる)[4,6]も有用である。これは iteration 計算で起こるスクリーニングの過剰と過小の繰り返しによる解の振動的な挙動を抑制する効果がある。ミキシングした後では固有関数の規格化を再度行う必要がある(動径固有値問題でも規格化しているが)。

固有関数の規格直交化：同じ角量子数で異なる動径量子数を持つ状態を直交化し、更に規格化するため、丸め誤差の影響を受けにくい修正 Gram-Schmidt 法[7]を用いた。規格直交化の影響は以下の事に表れる；固有関数に変形を受けるので、それに伴いポテンシャルが変形し、エネルギー固有値が変わる。Ar の例では、規格直交化のありとなしで、固有値の3桁から4桁目に差が出ることを確認した。

iteration 計算の収束判定：固有値、固有関数、ポテンシャルのそれぞれで更新前後の差の相対値(更新後の値で割った値)の収束により確認した。

以上に基づいて、Hartree 近似で周期律表の第6周期の Rn (原子番号 86) までの原子の基底状態を計算し、iteration 計算の収束と固有値とハミルトニアンの対角行列要素が13 から15桁一致していることを確かめた。尚、最も簡単な2電子系の He 原子の基底状態で、Fock 近似でこれまでの最高水準の結果[6]と我々の Hartree 近似の結果は8桁まで一致している。

今後、Fock 近似での原子構造計算を行う。

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] D. R. Hartree, The Calculation of Atomic Structures, Wiley, 1957.
- [5] J. C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure, 2 vols., McGraw-Hill, 1960.
- [6] C. Froese Fischer, The Hartree-Fock Method for Atoms, Wiley, 1977.
- [7] 中川徹、小柳義夫、最小二乗法による実験データ解析、東大出版、1982.