

Fock 近似における原子構造計算のための高精度数値計算法

石川 英明

Highly accurate, numerical methods for atomic structure calculations
in the Fock approximationHideaki Ishikawa

【序】

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。平均場近似では以下の定式化を行う。(1) 系の全波動関数を 1 電子波動関数の積和或いは積和の線形結合で近似する。(2) 全波動関数を用いた全エネルギーの期待値を 1 電子波動関数で表す際、電子間の Coulomb 反発エネルギーを 1 次摂動で取り込む。(3) 規格直交性の束縛条件下で全エネルギーの期待値を 1 電子波動関数に関して変分することにより、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導く。これらの方程式はセルフ・コンシステントに解く問題に帰着される [1-3]。

我々はこれまで最も簡単な Hartree 近似で高精度の数値計算法を提示してきた[4]。現実の系を扱うには、近似の精度を更に高める事が必要である。その第 1 歩として、Pauli の排他原理を満たすよう、全電子波動関数を 1 電子波動関数から成る 1 個の行列式 (Slater 行列式) で近似する (単一配置)。この全電子波動関数を用いて全エネルギーの表式を求め (Slater による[1,2])、更にそれを 1 電子波動関数に関して変分することにより得られる連立非線形微分方程式 (Fock 方程式) を扱う。本報告では単一配置の Fock 方程式を解くために必要な高精度数値計算法を述べる。

【Fock 方程式の特徴】

問題の設定：

典型例として、Fock 近似で最も簡単なケースである閉殻の場合の Fock 方程式を以下に示す (文献[1]の p. 54 と p. 50)

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} Y(nl; r) - \varepsilon_{nl, nl} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P(nl; r) = X(nl; r) + \sum_{n' \neq n} \varepsilon_{nl, n'l} P(n'l; r),$$

$$Y(nl, r) = N - \sum_{nl} q(nl) Y_0(nl, nl; r) + \sum_k \alpha_{lk} Y_k(nl, nl; r),$$

$$\alpha_{l0} = 1, \alpha_{lk} = 2A_{lk} / q(nl),$$

$$X(nl; r) = -(2/r) \sum_{n'l'k} \beta_{ll'k} Y_k(nl, n'l'; r) P(n'l', r),$$

$$\beta_{ll'k} = B_{ll'k} / q(nl),$$

$$Y_k(nl, n'l'; r) = \int_{s=0}^r \left(\frac{s}{r} \right)^k P(nl; s) P(n'l'; s) ds + \int_{s=r}^{\infty} \left(\frac{r}{s} \right)^{k+1} P(nl; s) P(n'l'; s) ds.$$

ここで、 $P(nl;r)$ は1電子の動径波動関数、 n と l はそれぞれ全動径量子数と方位量子数、 $Y(nl;r)$ は全ポテンシャルの係数、 $\epsilon_{nl,nl}$ はエネルギー・パラメータの対角成分、 N は原子番号、 $q(nl)$ は状態 nl の占有数、 A_{lk} と B_{llk} は定数で、閉殻の場合の値は表に示されている。Fock近似では、交換積分の存在により、 $Y(nl;r)$ の中には関数 $Y_k(nl,n'l';r)$ の $k=0$ の成分のみならず $k>0$ の成分も出現する。更に他の状態 $P(n'l';r)$ と関係した(非対角の)項として、右辺第1項の $X(nl;r)$ と第2項が現れる。Hartreeの方程式は、 $Y(nl;r)$ の中で $Y_k(nl,n'l';r)$ の $k=0$ のみを残し、かつ右辺の非対角のポテンシャルを含む項を落とし、非対角のパラメータ $\epsilon_{nl,nl}$ をゼロに置いたものである。数学的な観点からは、Fock方程式は非同次項を含む一般化された固有値方程式(或いは単に境界値問題の微分方程式とも呼ばれる)であり、Hartree方程式は非同次項がない固有値方程式である。

境界条件は $P(nl;r=0) = 0$ 及び $r \rightarrow \infty$ で $P(nl;r) \rightarrow 0$ である。

【数値解法】

Fock方程式を解くためには、全ポテンシャルと非対角ポテンシャルを計算すること、一般化された固有値方程式を解くこと、及びこれらをセルフ・コンシステントになるまで計算を繰り返すことが必要である。ポテンシャル計算の要点は、構成要素である $Y_k(nl,n'l';r)$ を定義に従って波動関数 $P(nl;r)$ から計算することである。これについては、 $k>0$ の場合も含めて、これまでに高精度の数値計算法を確立している。また、 $Y_k(nl,n'l';r)$ を合成して全ポテンシャル等を計算するために必要な電子間クーロン反発エネルギーの2電子積分でクーロン積分及び交換積分に現れるSlaterの a 係数と b 係数、及びそれらを計算するための c 係数[2]を数式処理で求め、文献の表にある数値を確認した。(これらは係数 A_{lk} 、 B_{llk} に反映される[1].)

Fock方程式が非同次項を含むことから、同次方程式であるHartree方程式で開発した動径固有値問題の数値計算法をそのまま使うことはできない。このため、数値計算法を拡張する必要がある。これまで、種々の数値計算法が提出されてきたが[1,3]、数学的にスッキリと表現された方法は、広義の(或いは一般化された)Green関数を用いる方法である[5]。この仕事は1930年代(手回し計算機の時代)に行われた。現代では、計算機と数値計算法はこの時代のものに比べて格段に進歩している。この一般的な方法に従って数値解を得るため、数値計算法の開発を進めている：原点近傍での線形独立な二つの冪級数解、微分方程式の初期値問題の数値解、無限遠点近傍での線形独立な二つの漸近展開の解、及びそれらの接続方法、種々のパラメータの更新法、等。方法と結果は当日発表する。

参考文献

- [1] D. R. Hartree, The Calculation of Atomic Structures, Wiley, 1957.
- [2] J. C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure, 2 vols., McGraw-Hill, 1960.
- [3] C. Froese Fischer, The Hartree-Fock Method for Atoms, Wiley, 1977.
- [4] 石川英明、第6回分子科学討論会2012講演要旨1E05.
- [5] V. Fock, M. J. Petrashen, Z. Sowjetunion 6 (1934) 368-414, reissued in Selected Works V. A. Fock, Quantum Mechanics and Quantum Field Theory, edited by L. D. Faddeev, L. A. Khalfin, and I. V. Komarov, Chapman & Hall/CRC, 2004.