スペクトル分解法による Schrödinger 方程式の数値解法(II)

(名工大工¹、名工大院・おもひ領域²) ○滝本理人¹、志田典弘²

【序】

振動や回転等の原子核の運動に対して量子学的に固有解を求める方法は、Numerov 法、有限要素法、DVR 法等数多くの方法が知られているが、一般的かつ複雑な問題にまで対応できるような方法は現在まで確立されていない。そこで我々は、複雑な系や高エネルギー状態等の多様な問題にも対応可能な方法としてスペクトル分解法に注目し、この方法を洗練し実用化のレベルにまで高めるための工夫を行ってきた。特に昨年は、高エネルギー状態を精度良く求めることに焦点を当て、初期波動関数の選択やノイズの除去等に関する工夫を行い、その成果を本討論会において報告した。今回の発表では、多次元への拡張とそれに伴う計算時間、計算量の軽減に対する工夫について報告する。

【計算方法】

スペクトル分解法は、時間依存の波動関数が、定常状態の固有関数と、固有値に対応した位相因子との積の重ね合わせであることに注目し、フーリエ変換で位相因子の違いを基に分解することによって固有値と固有関数を求める数値解法である。その具体的な計算方法の概略は次のようである。まず波動関数を Split Operator を用いて時間発展させることで波動関数の時系列を得る。

$$\Psi(x, y, z, t_0 + \Delta t) = \exp\left(\frac{i\Delta t}{4M}\nabla^2\right) \times \exp(-i\Delta tV) \times \exp\left(\frac{i\Delta t}{4M}\nabla^2\right) \times \Psi(x, y, z, t_0) \times O[(\Delta t)^3] \quad ①$$

ここで Split Operator は波動関数の微小時間変化における時間発展を、右辺第一、三項によって表される自由粒子としての伝播と第二項によって表されるポテンシャルの寄与とに分離して行うものであり、これは波動関数の表示形式をそれぞれ運動量表示と座標表示にフーリエ変換で変換することで可能となる。得られた波動関数の自己相関関数を以下の式により求める。

$$\rho(t) = \langle \Psi(x, y, z, 0) | \Psi(x, y, z, t) \rangle \quad ②$$

そしてこの自己相関関数に対し、Wiener-khinchin の定理に従ってフーリエ変換を行いパワースペクトルを求める。

$$S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(t) \exp(-i\omega \cdot t) dt \quad ③$$

なお、実際に③式を評価するときには Window Function を付加し、計算精度を安定させる。

スペクトル分解法では、ここで得られたパワースペクトルのピークの位置より固有値を求め、更にこの固有値に対応した位相因子を時間依存の波動関数に掛けて時間で積分することにより固有関数を求める。

$$\Psi_n(x, y, z) = \int_0^{Tf} dt \sum_i C_i \Phi_i(x, y, z) \exp[i(E_n - E_i) \cdot t] \quad (4)$$

この方法の大きな利点として、全ての固有状態を同等に扱うために理論上高エネルギー状態においても精度の低下がないこと、多次元の問題への拡張が比較的容易であること等が挙げられる。しかしながら、この方法を実際に化学の問題に応用するためには、計算精度や計算時間といった数値計算上のいくつかの問題を解決する必要がある。このうち高エネルギー状態を求める際に発生する計算精度の問題については、序で述べたように改善法を考案した。そこで、今回の講演では多次元とそれに関連する問題点に対する改良について報告する。スペクトル分解法においては多次元化の際に次元数の増加とともに計算量が飛躍的に増大し、その増加量はおおよそ次元数のべき乗となる。従ってこのままでは理論上何の制約がなくとも2～3次元の計算で破綻がきてしまう。そこで我々は Split Operator による波動関数の時間発展をすべて運動量空間で行うことにより計算量の軽減を図る方法を考案した。又、この方法は計算時間だけでなく必要とされる計算機リソース（メモリやディスク）も次元数のべき乗で増大する。そこで我々はこの点についても計算アルゴリズムを洗練することにより解決した。

【計算結果】

多次元の計算のプロトタイプとして2次元のモデル系の計算結果を示す。これは Hamiltonian が(1)式で与えられる、プロトン移動反応に類似したモデル系である。表1は、得られたモデル系のエネルギーである。表1より、このような2次元の計算でも系のエネルギーを正確に再現できることがわかる。この例からも、スペクトル分解法が分子振動等を計算するための、

多次元の Schrödinger 方程式の数値解法として有用な方法であることがわかる。又、現実系に即したより複雑な問題への応用は、方法論についての詳細と合わせ当日報告の予定である

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + V(x, y) \quad (1)$$

$$V(x) = 0.01x^4 - 0.02x^2 + 0.01 + 0.0005y^2$$

$m = 1000 \quad (\text{a.u.})$

表1, モデル系の計算結果 (a.u)			
n	E_n 計算値 $\times 10^3$	E_n 理論値 $\times 10^3$	
1	4.6136	4.6136	
2	4.7387	4.7387	
3	5.6136	5.6136	
4	5.7387	5.7387	
5	6.6136	6.6136	
6	6.7387	6.7387	