

2P065 クーロンポテンシャルを含むシュレディンガー方程式における  
基底関数ネットワーク法による数値解法  
(電通大) 佐野達司

[序] 固有値問題は、ほとんどが変分法により数値的に解かれてきた。変分法に基づく有限要素法は、量子力学における境界値問題に対する有力な解法の一つであるが、節点に置かれる区分的線形関数は演算子積分を単純にするが、膨大な数の基底関数を必要とする。変分法とは全く異なるアプローチを用いて固有値問題を解く方法がいくつか提案されている。Lagarisらは階層型ニューラルネットワークの概念を用いて固有値問題を微分方程式に対する解の最小2乗法的最適化問題とする数値的解法を提案した<sup>1</sup>。彼等の方法は、少ないパラメータで固有関数を正確に表現することが可能であり、特に局所演算子に対しては演算子積分を行う必要はなく、変分法より計算コスト面で有利である。しかしながら、原子や分子の電子状態計算に対しては、ハミルトニアン中の核-電子間あるいは電子間相互作用演算子を持つ特異性によりこの方法の適用は変分法と異なり困難となる。

本研究においては、シュレディンガー方程式に対してこれらの演算子の特異点における特異性を緩和するような同値変形を行うことにより無限大の困難を回避する方法を提案する。この考え方は中辻のスケールドシュレディンガー方程式に類似したものである<sup>2</sup>。ニューラルネットワークを構成する基底関数系としてガウス型関数を用いて、その有効性を検討する。

[計算方法] 固有値問題

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

が与えられているとする。ここで、原子あるいは分子のハミルトニアンでは核-電子引力相互作用  $V_{ne}$ (ここでは、局所演算子のみを考慮)が核座標に特異点を持つので、スケール関数  $g(\mathbf{r}) = 1/V_{ne}$  を導入して

$$g(\mathbf{r})H\psi(\mathbf{r}) = Eg(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$$

となるように同値変形する。この変形により特異点における特異性を緩和することが可能となる。この固有波動関数  $\psi(\mathbf{r})$ がある空間領域  $D$  において有界であり、境界上において  $\psi(\mathbf{r}) = 0$  であると仮定し、空間領域  $D$  内にサンプリング格子点として有限個の離散的空間座標点を選択する。 $\psi(\mathbf{r})$ と  $E$  はこれらすべての離散的空間座標点  $\mathbf{r}_p$  において固有値方程式を満足しなければならないので、試行波動関数にパラメータ  $\lambda$  を導入して  $\psi(\mathbf{r}, \lambda)$  と表せば、固有値問題は規格化2乗誤差和

$$\text{Error}(\lambda, E) = \int_D [g(\mathbf{r}_p)\{H\psi(\mathbf{r}_p, \lambda) - E\psi(\mathbf{r}_p, \lambda)\}]^2 / |g(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$$

を最小化する問題に帰着される。この規格化2乗誤差和を最小にするパラメータ  $\lambda$  から構成される試行波動関数  $\psi(\mathbf{r}_p, \lambda)$  が近似的固有関数、同時に最適化されたパラメータ  $E$  が近似的固有値となる。さらに、既にいくつかの固有関数系が得られている場合には、これらに直交する試行波動関数をデフレーション法により求めることが可能である。

試行波動関数を基底関数ネットワークの概念に基づいて組み立てるには、ネットワークを  $n_i$  個の入力変数(空間座標)で与えられる入力層、 $n_H$  個の隠れユニットから成る隠れ層、 $n_o$  個の出力ユニットから成る出力層から構成する。ここでは、隠れユニットの基底関数として

## ガウス型関数

$$K(\mathbf{z}) = \exp(-\mathbf{z}^T \mathbf{z} / 2)$$

を用いる。試行波動関数を重み係数  $v_k$  による基底関数の線形結合として

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^{N_H} v_k K(\mathbf{D}_k (\mathbf{r} - \mathbf{c}_k))$$

で与える。ただし、 $\mathbf{c}_k$  は基底関数中心、 $\mathbf{D}_k$  は基底関数の広がりに関する対角行列であり、これらのネットワークパラメータを最適化するのに大域的探索法である Solis-Wets 改良型ランダム探索法と局所的探索法であるパターン探索法を組み合わせたハイブリッド探索アルゴリズム<sup>3</sup>を用いる。

[計算結果] テスト計算モデルとして、水素原子における動径方程式の数値解法に適用した。ハミルトニアンは方位量子数を  $L$  として

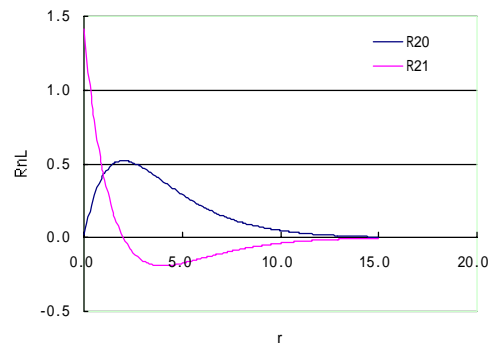
$$H = -1/(2r)d^2/dr^2 r + L(L+1)/(2r^2) - 1/r$$

で与えられる。スケール関数として  $L=0$  に対して  $g=r$ 、 $L=1$  に対して  $g=r^2$  を選択した。隠れユニット(基底関数)数を 10 とし、空間領域  $[0,15]$  上に 200 の格子点を等間隔に取った。表 1 と図 1 にいくつかの状態の固有値と得られた動径波動関数をそれぞれ示す。

表 1 エネルギー固有値

n	L	E
1	0	-0.50021
2	0	-0.12508
2	1	-0.12482

図 1 動径関数



モデル 2 として、デカルト座標における 2 中心 1 電子問題(水素分子イオン)に適用した。ハミルトニアンとして

$$H = -1/2 \nabla^2 - 1/r_A - 1/r_B$$

$$r_A = |\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|, r = |\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|$$

とする。スケール関数として

$$g = 1/(1/r_A + 1/r_B)$$

を選び、隠れユニット(基底関数)数を 22 とし、空間領域  $[-5,5] \times [-5,5] \times [-5,5]$  上に  $50 \times 50 \times 50$  の格子点を取った。 $|\mathbf{R}| = 2$  の場合の基底状態に対して得られた固有値は -1.09322(厳密値 -1.10263)で精度は若干悪いが、固有波動関数は核付近の特異性をほぼ示す結果が得られた。強磁場中における水素原子の 2 次ゼーマン問題への適用例なども報告する予定である。

[参考文献] <sup>1</sup> IE Lagaris et al: Comput Phys Commun 104 (1997) 1 <sup>2</sup> H Nakatsuji: Phys Rev Lett 93 (2004) 030403 <sup>3</sup> T Sano: 1st AFACTC, O19 (2004)