2O05

二階線型常微分方程式の固有値問題の高精度数値解法と量子力学への応用

石川 英明 （（株）半導体先端テクノロジーズ、Selete）

【緒言】

二階線型常微分方程式の固有値問題は、確定/不確定特異点を持つ微分方程式と Strum-Liouville 型微分方程式の研究を通じて 19 世紀における数学の主要なテーマとして発展し、20 世紀に引き継がれた。その成果は量子力学の形成において Schrödinger 方程式を解くのに役立った。量子力学は原子、分子、固体へと適用範囲を広げ、固体物性、材料開発の基礎として役立ってきた。しかしながら、量子力学の使われ方を見直してみると、解析解や近似解を用いる方法は固体物性等で一定の成果を収めてきたが、全ての現象を多電子系の Schrödinger 方程式から解き明かす所謂第一原理計算の利用は制限されている。その根本原因のひとつは計算技術の脆弱さにある。即ち、実際に知りたい知見が近似や計算誤差のなかに埋もれてしまうという事態が続いている。我々がなすべきことは、基本から見直し、信頼できる数値計算技術を確立することである。それは近似法の改良につながって行く。

本報告では、二階線型常微分方程式の固有値問題を高精度に解く数値解法を述べる。先ず基礎となる補間、微分、積分の高精度数値計算法を述べる。次に固有値問題の高精度数値解法として離散化行列固有値法と shooting 法を述べる。方法と量子力学の一次元問題の結果は[1-3]に詳述されている。更に、量子力学の中心力場問題に対する動径固有値問題を高精度に解く数値解法と結果を述べる。

【方法】

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十分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。(実は、Lagrange 補間が高精度であることはこれまで一般に認識されていなかった。) 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。（数値微分が高精度で得られることはこれまで一般に認識されてこなかった。）更に、標本点での関数値のみを用いた、狭い積分区間に対する高精度数値積分は、中心差分－積分公式に対して新たに導出した高次の公式を用いることで始めて可能となった。

二階線形常微分方程式の固有値問題を解くため、離散化行列固有値法では、常微分方程式の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。次に行列の固有値問題を標準的な方法で解く。即ち、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。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、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、最低次の離散化公式を用いた離散化行

列固有値方程式の解法により計算した。この方法のメリットは、固有値を自動的にかつ漏れなく見つけ、しかも精度の高い初期値を与えることにある。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導いた。これら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 Ridley の公式を用いた。更に、ハミルトニアンの対角行列要素を（数値微分と積分で）計算することにより、固有値の初期値をより精度の高い値に改良でき、また固有値との一致度を見ることで計算精度を評価できるというメリットがある。

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は最低次の離散化公式を用いた離散化行列固有値方程式を解いて得る。次に 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（動径の指数関数と動径の逆数に対する Frobenius 型冪級数展開式との積）を用いて、それぞれに高精度の数値解を得た。次に、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、ハミルトニアンの対角行列要素を計算した。

【適用例】

量子力学への応用では、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。特に調和振動子では、補間、微分、積分、初期値問題の誤差を系統的に調べた。更に、離散化行列固有値法、shooting 法それぞれに対して、固有値は倍精度計算で 13－15 桁、固有関数は 13 桁以上正確な結果を得た。更に、得られた固有関数を用いて計算したハミルトニアンの行列要素も固有値と同様の桁数で正確であった。更に、我々の方法とこれまで最高水準と言われている他の方法、例えば SLEIGN2、CPM（Constant reference potential Perturbation Method)、との比較を述べる。

中心力場問題では、水素型原子、Hulthen ポテンシャル、Yukawa ポテンシャルに適用した。固有値は倍精度計算で 13－15 桁正確、固有関数の最大誤差は 5D-14 という高精度の結果を得た。更に、固有関数を用いて計算したハミルトニアンの行列要素も固有値と同様の桁数で正確であった。水素型原子と Hulthen ポテンシャルの結果は（複雑な手法である）CPM を用いた結果に比して遜色がない。

参考文献

[1] H. Ishikawa, An accurate method for numerical calculations in quantum mechanics, J. Phys. A: Math. Gen. 35 (2002), 4453-4476. http://stacks.iop.org/JPhysA/35/4453.

[2] H. Ishikawa, “Numerical methods for the eigenvalue determination of second-order ordinary differential equations,” J. Comput. Appl. Math. (2006), doi: 10.1016/j.cam.2006.10.035.

[3] 石川、「二階線形常微分方程式の固有値問題の高精度数値解法と量子力学への応用」、J. Computer Chem., Japan, 総合論文投稿中.