

原子構造の高精度数値計算法

石川 英明

1. はじめに

一体の Schrödinger 固有値問題では、ポテンシャルを与えて固有値問題を解く。我々は、一次元問題で高精度の固有値、固有関数、行列要素を得るため、数値計算法の本質的な改良を行った：補間法、微分法、積分法、微分方程式の離散化法、及び shooting 法における 2 階常微分方程式の線形多段法の高精度化[1-3]。3次元の中心力場（ポテンシャルが動径のみの関数）問題では、半無限区間の両端（原点と無限遠点）に特異性があるため、原点近傍では冪級数展開法で、無限遠点近傍では漸近級数展開法でそれぞれ高精度解を求め、それらを初期値として中間領域で shooting 法を適用した[4,5]。原子構造計算では、多電子系の Schrödinger 固有値問題は、一電子近似を導入することにより、固有値、固有関数とポテンシャルの連立方程式をセルフ・コンシステントに解く形式に帰着される[6-8]。本報告では原子構造計算の高精度数値解法を述べる。

2. 多電子系におけるポテンシャルの計算法

2 - 1 . ポテンシャルの表式

一電子近似では、多電子系の全波動関数を一電子波動関数の積和で近似すると、電子間のポテンシャルは本質的に動径 r の関数 $Y^k(i,j;r)$ を用いて表わされる[6-8]

$$Y^k(i, j; r) = r^{-k} \int_0^r ds s^k P(i; s) P(j; s) + r^{k+1} \int_r^\infty ds s^{-k-1} P(i; s) P(j; s).$$

ここで量子数 i は n と l の組で、 l は方位量子数、 n は全動径量子数である。 P は動径波動関数 $P(i; r) = r R_i(r)$ である。Hartree 近似では $k=0$ のみが現れ、Hartree-Fock 近似では高次の k まで計算する必要がある。右辺の第 1 項と第 2 項をそれぞれ $Z_1^k(i,j;r)$, $Z_2^k(i,j;r)$ と置くと、これらは二つの半無間区間における不定積分である。 $Y^k(i,j;r)$ と $Z_1^k(i,j;r)$ を r につき微分すると、これら二つの関数は 1 階常微分方程式の初期値問題の解として表わされる[5-7]。更に、動径の固有値問題を解く際、ポテンシャルは原点近傍で冪級数展開式、無限遠点近傍で漸近級数展開式を計算する必要がある。

2 - 2 . 数値解法

不定積分は単一区間の定積分の累積を取ることにより計算する。Lagrange 補間多項式を中央の一区間で積分することにより、単一区間の新しい積分公式を得た。1 階の常微分方程式では、

Dahlquist と Henrici による最良作用素の構成法 [9]に基づく高次の線形多段法の新しい公式を導き、それを用いて初期値問題を解いた。ポテンシャルの冪級数展開と漸近級数展開は以下のように求めた。動径波動関数 P は、原点近傍で Frobenius 型の冪級数に展開できるので[4]、それを $Z_1^k(i,j;r)$ と $Z_2^k(i,j;r)$ の表式にそれぞれ代入し、各冪で項別積分すると冪級数展開式を得る。これらの式を用いて冪級数を計算する。無限遠点近傍で P は漸近級数に展開できるので[4]、それを $Z_1^k(i,j;r)$ と $Z_2^k(i,j;r)$ の表式にそれぞれ代入し、数値積分を実行することで漸近級数展開が得られる。

2 - 3 . 適用例

以上の手法を $Z_1^k(i,j;r)$, $Z_2^k(i,j;r)$, 及び $Y^k(i,j;r)$ の計算に適用した。これらは P に水素型波動関数を用いると、解析的な表式が得られる。また、冪級数展開式と漸近級数展開式も解析的な表式が得られる。数値計算では、不定積分法、1階常微分方程式を解く方法、いずれの方法も高精度かつ高速という結果を得た。原点近傍では、冪級数展開を用いて計算することが最も高精度の結果を与えることが分かった。原子構造計算におけるポテンシャルは、通常、無限遠点近傍で一定値に近づき、変化は小さいので、漸近級数展開は、低次の展開式で十分高精度であることが分かった。以上により、ポテンシャルを動径の全領域で、冪級数展開と漸近級数展開を含めて、高い k まで高精度高速に計算できるようになった。

種々の一電子近似法に対する中心力場の動径固有値問題の計算については、開発を進めている。

参考文献

- [1] H. Ishikawa, "An accurate method for numerical calculations in quantum mechanics," J. Phys. A **35** (2002) 4453-4476.
- [2] H. Ishikawa, "Numerical methods for the eigenvalue determination of second-order ordinary differential equations," J. Comput. Appl. Math. **208** (2007) 404-424.
- [3] 石川英明, "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," J. Comput. Chem. Jpn **6** (2007) 199-216.
- [4] H. Ishikawa, "Numerical methods for the eigenvalue determination of central-force-field problems in quantum mechanics," J. Comput. Chem. Jpn **10** (2010) No. 2, in press.
- [5] H. Ishikawa, "Numerical methods for the eigenvalue determination of second-order ordinary differential equations in quantum mechanics," in preparation.
- [6] J. C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure, 2 vols., McGraw-Hill, 1960.
- [7] D. R. Hartree, The Calculation of Atomic Structures, Wiley, 1957.
- [8] C. Froese Fischer, The Hartree-Fock Method for Atoms, Wiley, 1977.
- [9] P. Henrici, Discrete Variable Methods in Ordinary Differential Equations, Wiley, 1968.