

## 原子構造計算におけるセルフ・コンシステント計算法の改良

石川 英明

〒257-0001 秦野市鶴巻北 2-8-1-001

### 1. はじめに

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、全エネルギーの期待値を規格直交性の束縛条件下で固有関数に関して変分することにより、電子状態計算は固有値、固有関数とポテンシャルの連立非線形微分方程式をセルフ・コンシステントに解く問題に帰着される[1-3]。即ち、電子状態は中心力場のポテンシャル中を運動する動径固有値問題の解である。そのポテンシャルは核の引力が他の電子が作る平均のポテンシャルで遮断（スクリーニング）されたものである。従って、我々は動径固有値方程式とポテンシャルの構成方程式とをセルフ・コンシステントに解かねばならない。

我々は等間隔メッシュ[4,5]を用いてこれらの方程式を He に対して高精度で解いた。より重い原子に対しては、等比メッシュを用いて、ポテンシャルを与えて動径固有値問題を解く方法と[6]、ポテンシャルの計算法とセルフ・コンシステント計算法と Ne までの計算結果を述べた[7]。本報告ではセルフ・コンシステント計算の安定化及び規格直交性の実装に関する改良を述べる。

### 2. 原子構造計算

今回、我々が行った原子構造計算（Hartree 近似）全体の流れとその中におけるセルフ・コンシステント計算のアルゴリズムを以下に示す。

- ◆原子の状態（原子番号、電子数、量子状態（角量子数、動径量子数、占有数、等））を設定
- ◆動径固有値問題の初期値（固有値、固有関数）を設定
- ◆セルフ・コンシステント計算を実行（iteration 計算を実行）
  - ・ポテンシャルを計算
  - ・動径固有値問題を解く
    - ・離散化行列固有値法で固有値と固有関数の初期値を計算
    - ・shooting 法で固有値と固有関数を高精度に計算
  - ・固有関数のミキシング（混合）を実行
  - ・固有関数の規格化或いは規格直交化を実行
  - ・次回 iteration 計算の準備
  - ・収束判定を実行

セルフ・コンシステント計算が収束するためには、初期値の設定と iteration 計算の更新の方法を工夫する必要がある。iteration 計算が安定な収束に向かうまでと、収束にむけて安定な

計算に入った後では扱いが異なる。iteration 計算が安定な収束に向かうまでは、各 iteration の最終段階で得られた固有値と固有関数は次回の iteration 計算における shooting 法での良い初期値には必ずしもなっていない。このため、動径固有値問題を解く際に shooting 法のみでは計算が行き詰まるケースが多々ある。そこで、前回の計算結果を使って計算したポテンシャルを用いて離散化行列固有値法で固有値と固有関数の初期値を求め、続いて shooting 法でそれらを高精度化する。これにより、動径固有値問題については iteration 計算全体が安定化した。iteration 計算が安定な収束に向かった後では、離散化行列固有値法をスキップできる。iteration 計算の安定化には、他に固有関数のミキシング（前回の結果と今回の結果を混合したものを次回の初期値に用いる）[1,3]も有用である。これは iteration 計算で起こるスクリーニングの過剰と過小の繰り返しによる解の振動的な挙動を抑制する効果がある。ミキシングした後では固有関数の規格化を再度行う（動径固有値問題でも規格化している）。固有関数の規格直交化（同じ角量子数で異なる動径量子数を持つ状態を直交化）には丸め誤差の影響を受けにくい修正 Gram-Schmidt 法[8]を用いた。

### 3. 計算結果

規格直交化の影響は以下の事に表れる：固有関数に変形を受けるので、それに伴いポテンシャルが変形し、エネルギー固有値が変わる。Ar の例では、規格直交化のありとなしで、固有値の 3 桁から 4 桁目に差が出ることを確認した。

計算の信頼性を以下のように確認した：ポテンシャル計算が正しく計算されていることは [4,5,7] で検証済である。動径固有値問題の計算精度は、固有値とハミルトニアン の対角行列要素が一致している桁で確認した。（この桁までは確実に正しい。） iteration 計算が収束していることは、固有値、固有関数、ポテンシャルのそれぞれで更新前後の差の相対値（更新後の値で割った値）の収束により確認した。以上に基づいて、周期律表の第 4 周期の Ca（原子番号 20）までの原子の基底状態を計算し、固有値とハミルトニアン の対角行列要素が 13 から 15 桁一致していることを確かめた。

今後、ミキシング係数の計算方法を工夫することと、更に重い原子での計算を行う。

### 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、“原子構造計算の高精度数値計算法、”日本コンピュータ化学会 2010 春季年会講演予稿集。
- [5] 石川英明、“原子構造の高精度数値計算 — 軽元素への適用 —、”日本コンピュータ化学会 2010 秋季年会講演予稿集。
- [6] 石川英明、“中心力場問題の高精度数値計算法の改良、”日本コンピュータ化学会 2011 秋季年会講演予稿集。
- [7] 石川英明、“原子構造の高精度数値計算法の改良、”日本コンピュータ化学会 2011 秋季年会講演予稿集。
- [8] 中川徹、小柳義夫、最小二乗法による実験データ解析、東大出版、1982.