

## 原子構造計算の平均場近似における高精度数値計算法

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、1 電子波動関数の積和或いは積和の線形結合で近似した系の全波動関数を用いて全エネルギーの期待値を表し、更に規格直交性の束縛条件下で 1 電子波動関数に関して変分することにより、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導き、それらをセルフ・コンシステントに解く [1-3]。我々はこれまで最も簡単な Hartree 近似（1 電子波動関数の単純な積で近似）で高精度の数値計算法を提示してきた[4-9]。現実の系を扱うには、近似の精度を更に高める必要がある。手始めとして、全波動関数を単一の Slater 行列式で近似し（単一配置）、全エネルギーの表式を求め（Slater）、更にそれを変分して得られる連立非線形微分方程式（Fock 方程式）を扱う。本報告では単一配置の Fock 方程式を解くために必要な高精度数値計算法を述べる。

### 2. Fock 方程式の特徴

典型例として、Fock 近似で最も簡単なケースである閉殻の場合の Fock 方程式を以下に示す（文献[1]の p. 54 と p. 50）

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} Y(nl; r) - \varepsilon_{nl, nl} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P(nl; r) = X(nl; r) + \sum_{n' \neq n} \varepsilon_{nl, n'l} P(n'l; r),$$

$$Y(nl, r) = N - \sum_{nl} q(nl) Y_0(nl, nl; r) + \sum_k \alpha_{lk} Y_k(nl, nl; r),$$

$$\alpha_{l0} = 1, \alpha_{lk} = 2A_{lk} / q(nl),$$

$$X(nl; r) = -(2/r) \sum_{n'l'k} \beta_{ll'k} Y_k(nl, n'l'; r) P(n'l'; r),$$

$$\beta_{ll'k} = B_{ll'k} / q(nl),$$

$$Y_k(nl, n'l'; r) = \int_{s=0}^r \left( \frac{s}{r} \right)^k P(nl; s) P(n'l'; s) ds + \int_{s=r}^{\infty} \left( \frac{r}{s} \right)^{k+1} P(nl; s) P(n'l'; s) ds.$$

ここで、 $P(nl, r)$ は1電子の動径波動関数、 $n$ と $l$ はそれぞれ全動径量子数と方位量子数、 $Y(nl, r)$ は全ポテンシャルの係数、 $\epsilon_{nl, nl}$ はエネルギー・パラメータの対角成分、 $N$ は原子番号、 $q(nl)$ は状態 $nl$ の占有数、 $A_{lk}$ と $B_{lk}$ は定数で、閉殻の場合の値は表に示されている。Fock近似では、交換積分の存在により、 $Y(nl, r)$ の中には関数 $Y_k(nl, n'l'; r)$ の $k=0$ の成分のみならず $k>0$ の成分も出現する。更に他の状態 $P(n'l'; r)$ と関係した(非対角の)項として、右辺第1項の $X(nl, r)$ と第2項が現れる。Hartreeの方程式は、 $Y(nl, r)$ の中で $Y_k(nl, n'l'; r)$ の $k=0$ のみを残し、かつ右辺の非対角のポテンシャルを含む項を落とし、非対角のパラメータ $\epsilon_{nl, nl}$ をゼロに置いたものである。数学的な観点からは、Fock方程式は非同次項を含む一般化された固有値方程式(或いは単に境界値問題の微分方程式とも呼ばれる)であり、Hartree方程式は非同次項がない固有値方程式である。

### 3. 数値解法

Fock方程式を解くためには、ポテンシャルの計算と一般化された固有値方程式を解くことをセルフ・コンシステントになるまで繰り返す。ポテンシャルの計算には構成要素である $Y_k(nl, n'l'; r)$ を定義に従って波動関数 $P(nl, r)$ から計算する。これについては、 $k>0$ の場合も含めて、これまでに高精度の数値計算法を確立している。また、電子間クーロン反発エネルギーの2電子積分でクーロン積分及び交換積分に現れるSlaterの $a$ 係数と $b$ 係数、及びそれらを計算するための $c$ 係数[2]を数式処理で求め、文献の表にある数値を確認した。(これらは係数 $A_{lk}$ ,  $B_{lk}$ に反映される[1].)

Fock方程式が非同次項を含むことから、Hartree方程式で開発した数値計算法をそのまま使うことはできない。(例えば、動径 $r$ の両端での境界条件 $P(nl, r=0)=0$ と $r \rightarrow \infty$ で $P(nl, r) \rightarrow 0$ を満たすようにshooting法で $\epsilon_{nl, nl}$ を調節することと、 $P(nl, r)$ を規格化すること( $P(nl, r)$ の2乗を積分して、その平方根で割る)とを独立に実行できない。)このため、数値計算法を拡張する必要がある。冪級数解、微分方程式の初期値問題の数値解、無限遠点近傍での処方、種々のパラメータの更新法、等、開発を進めており、結果は当日発表する。

### 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] 石川英明、“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、”日本コンピュータ化学会2012春季年会講演予稿集。
- [9] 石川英明、“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 その2、”日本コンピュータ化学会2012秋季年会講演予稿集。