

ランチョス法による状態分布関数の近似計算

岩田 末廣      井上 敏宏  
慶応大学 理工学部 化学科

ランチョス漸化式法を一般化した状態分布関数の近似計算に応用する。離散準位と同時に連続準位をもつエルミート微分演算子にこの方法を応用し、ある初期関数 $\Psi$ からはじめて、数値的に差分法で漸化式を計算していくと、離散準位のみならず、連続準位中の「共鳴」状態の分布も計算できることを示す。また、大次元行列に応用した場合も、広い固有値の領域の状態分布を近似的に計算できることを示す。

STATE DENSITY FUNCTIONS WITH THE NUMERICAL LANCZOS METHOD

Suehiro Iwata      Toshihiro Inoue

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology,  
Keio University,

3-14-1 Hiyoshi, Kohoku, Yokohama 223, Japan

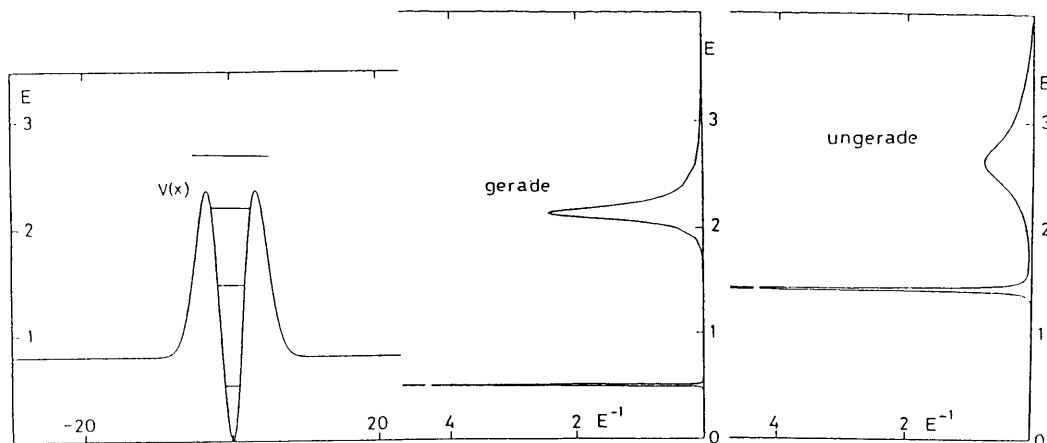
The Lanczos recursive method is applied to evaluate the approximate generalized state density distribution function. The method is used to study a Hermite operator which has both discrete and continuum eigenstates. Starting from an initial function  $\Psi_g$ , the distribution function  $|\langle \Psi(E) | \Psi_g \rangle|^2$  is evaluated, and it clearly shows both the pure discrete state and the resonance state embedded in the continuum.

## 1. はじめに

ランチョス漸化式法は大次元行列固有値問題の解法の有力な手段として広く知られている。この方法は、固体物理の分野でたんに recursive method と呼ばれているものや古くから moment法といわれているものと等価な方法である。化学の分野では、量子力学のシュレディンガー方程式（2階の偏微分方程式）を近似的に解くのに、解（波動関数）を基底関数で展開し、その係数を変分因子とする線形（Ritz）変分法によって決定する方法が広く用いられている。解かなければいけない行列固有値問題の次元数は  $10^3$  から  $10^6$  以上におよぶ。この場合には、固有値の小さい根から順に数根求める方法としては、ランチョス漸化式法は大次元行列固有値問題の解法としては、実際には必ずしも最良の方法ではなく、行列の性質に応じて別の方法が利用されている。しかしながら、ランチョス法で求まってくる近似固有値とその固有ベクトルの性質が、漸化式の初期ベクトルに依存していることを逆に利用すると、固有値（状態）分布に特別な重みをかけたスペクトルを近似的に描くことができる。この近似方法の一つの利点は、使う基底関数を問題に適した選択をすれば連続スペクトルも、かなり大胆な近似ではあるが、描けることにある。

原子や分子のシュレディンガー方程式の解には、離散的な固有状態と同時に連続的な固有状態が存在し、物理・化学現象に重要な役割を果たしている。特に、大切で、かつ取扱いが困難な場合は、同じエネルギー固有値の領域に離散状態の性質と連続状態の性質の波動関数が混在しているときである。この場合は、しばしば、「共鳴」という言葉で呼ばれている。この報告では、ランチョス法を二種類の問題に応用する。第一例では、基底関数を使わずに、シュレディンガー方程式の中の微分演算子を差分法で処理する。従って、近似はランチョス漸化式の打ち切り、直交性の破れ、差分化にある。第二例では、基底関数展開を使い、大次元行列（ $10^4$ 次）のハミルトニアン行列を扱い、光吸収スペクトルに対応する重み付き固有値分布関数を計算する。この場合は漸化式の打ち切りよりも基底関数とその次元数に問題がある。

図1：モデルポテンシャル ( )。 a) ポテンシャル関数。 b) 対称状態 c) 反対称状態のスペクトル



## 2. 方法

ランチョス漸化式は

$$\beta_j \psi_{j+1} = w_j - \alpha_j \psi_j - \beta_{j-1} \psi_{j-1} \quad (1)$$

で表わされる。ここで各行列要素は、

$$S w_j = A(H) \psi_j \quad (2)$$

$$\alpha_j = \langle \psi_j | A(H) | \psi_j \rangle \quad (3)$$

$$\beta_j = \langle \psi_{j+1} | A(H) | \psi_j \rangle \quad (4)$$

であり、式(2)の左辺の S は関数  $\psi_j$  の規格化

$$\langle \psi_j | S | \psi_j \rangle = 1 \quad (5)$$

を保証する重なり(質量)行列あるいは体積要素である。式(2)の右辺の A(H) は、ハミルトニアン行列あるいはハミルトニアン演算子 H の汎関数としてよいが、普通は H そのものかその逆数が使われる。漸化式(1)は、

$$\psi_{-1} = 0, \quad \psi_0 = \text{任意} \quad (6)$$

から開始するが、 $\psi_0$  がランチョス基底関数  $\psi_j$  の性格を決める。 $\psi_0$  を

$$\psi_0 = M \Psi_g \quad (7)$$

とおくと、分布関数

$$G(E) dE = \int f(E) |\langle \Psi(E) | M | \Psi_g \rangle|^2 dE \quad (8)$$

の近似計算が可能になる。 $\Psi(E)$  はエネルギー E をもつハミルトニアンの固有関数、 $f(E)$  は任意の関数である。離散の状態というのは、 $E = \epsilon$  で

$$\Psi(E) = \Psi(\epsilon) \delta(E - \epsilon) \quad (9)$$

とデルタ関数の分布をしている。 $M$  と  $\Psi_g$  は任意のエルミート行列(演算子)と関数ではあるが、 $\Psi_g$  をたとえばエネルギー  $E_g$  の基底状態の波動関数とし、 $M$  を電気双極子モメン  
ト演算子、 $f(E) = (E - E_g)$  とすると、式(8)は、光吸収スペクトルを表わすこと

なる。

## 3. 応用 1

一次元のハミルトニアン演算子に応用する。

$$A(H) = H = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad (10)$$

とする。図 1 a) は、位置エネルギー項

$$V(x) = (0.5 x^2 - 0.8) \exp(-0.1 x^2) + 0.8 \quad (11)$$

を描いている。式(10)をハミルトニアンとするシュレディンガー方程式は、離散的固有

値 ( $E < 0.8$ ) が一つだけしかない。エネルギー  $E > 0.8$  を満たすエネルギーに対して常に固有関数 (連続準位) が存在する。このハミルトニアンにランチョス漸化式を応用する。但し、通常と違い微分演算子をそのまま5点差分して  $\psi$  に演算する。

$\Psi_g$  として  $x$  について対称的な

$$\Psi_g(x) = \exp(-\alpha x^2) \quad [\text{gerade}] \quad (12)$$

と反対称な

$$\Psi_g(x) = x \exp(-\alpha x^2) \quad [\text{ungerade}] \quad (13)$$

とし、 $S=1, M=1$  とすると、分子分光家がフランク・コンドン因子と呼んでいる分布関数

$$G(E) dE = |\langle \Psi(E) | \Psi_g \rangle|^2 dE \quad (14)$$

がえられる。図1b)が式(12)を、c)が式(13)を初期関数としたとき得られるスペクトルである。スペクトルに共鳴状態が明瞭に現われている。スペクトルの幅はこの共鳴状態の寿命の逆数に比例している。大切なことは、共鳴状態がポテンシャルの極大のさらに上にまで分布していることである。このモデルは、たんなるモデルのためモデルではなく、 $x$  軸を反応座標とすると、 $V(x)$  の極小は反応中間体、極大は遷移状態となっている

図2. CH 分子のC←X遷移の

フランク・コンドン因子。

a)ポテンシャルエネルギー曲線。

b)フランク・コンドン因子。

c)C状態のポテンシャルエネルギー曲線と振動準位。

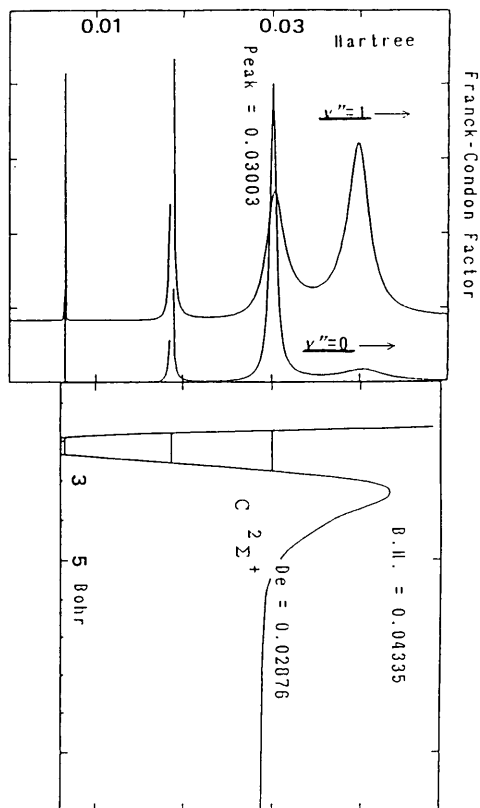
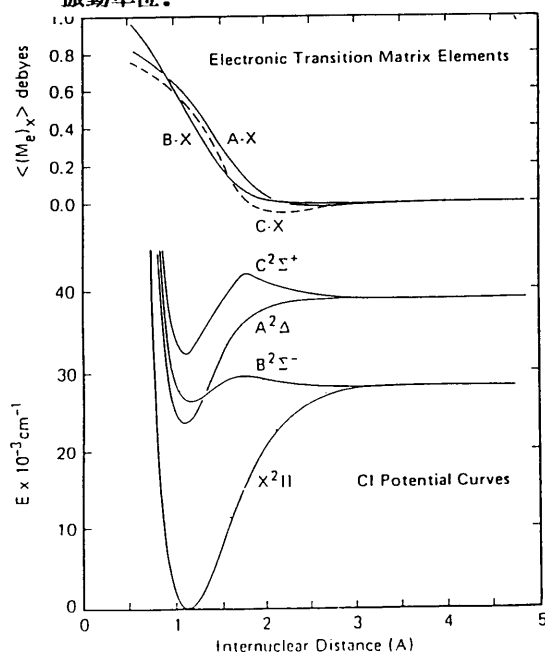


図2は、より実際的な応用で、CH という分子の X といういちばん安定な状態から、C という励起状態への遷移フランク・コンドン因子の計算である。この場合も、離散準位と連続準位が現れ、両者を同等に取り扱っていることを図2b)は示している。

ランチョス漸化式法では、繰り返しの回数を上げていくと、関数  $\{\phi_j, j=1, N\}$  の直交性の破れが問題になる。この応用では、差分の刻みを小さくすると直交性が長く保たれることが経験的にわかった。ランチョス漸化式法では、3本のベクトルが主記憶におければ良いし、5点差分は十分早いので、10000点の刻み数も SONY NEWS 831 のような EWS で容易に計算できる。また、アルゴリズムはベクトル型スーパーコンピュータに適しているので、2次元、3次元の問題への拡張も可能と考えられる。

#### 4. 応用2

この応用では、

$$A(H) = H \quad : \quad \text{対称行列} \quad (15)$$

とする。行列の次元が  $10^4$  を越えている場合そのすべての固有値と固有ベクトルを求めるのは実際的でないが、できるだけその情報を利用したいのが人情である。量子化学の分野では配置間相互作用(CI)法といって、大次元対称行列の固有値問題を頻繁に解かなくてはならない。普通は小さい順に固有値とそのベクトルを数根求める。最小固有値のベクトル  $\Psi_g$  が求められているとすると、初期ベクトルを式(7)のようにとることができる。この場合、M は双極子演算子行列である。図3はこのようにして計算した窒素分子の光吸収スペクトルに対応する分布関数(8)である。ハミルトニアン行列 H の次元数は 10400 で、繰り返しの打ち切りは 100 である。この応用では H を作る途中で問題を離散化しているので、連続スペクトルは得られないはずであるが、近似的には求めることができる。鋭いピークが 400 eV に現われているが、これは実験的に良く知られた N 原子の K 吸収端の離散準位であり、ランチョス法を100回程度の繰り返しでこの準位に対応する固有値と固有ベクトル  $\Psi_e$  はほぼ収束している。

の理由は、行列要素

$$\langle \Psi_e | M | \Psi_g \rangle$$

が大きいことによっている。

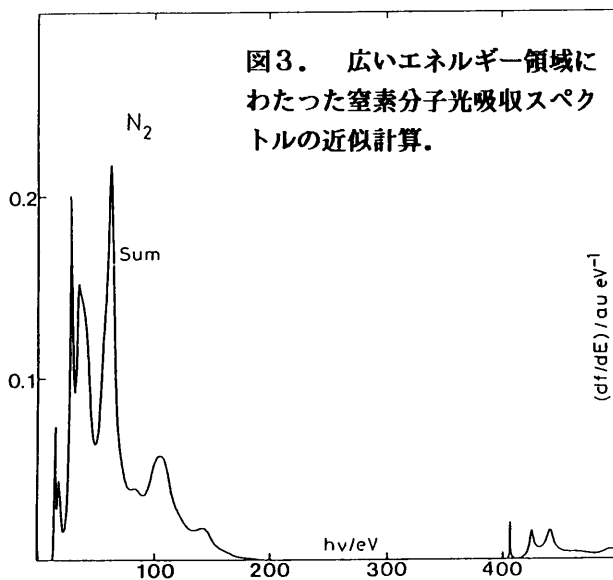


図3. 広いエネルギー領域にわたった窒素分子光吸収スペクトルの近似計算。