

言語PLAINによる 量子力学シミュレーション

吉岡 志郎 大沢 暁† 川合 敏雄
(慶応義塾大学 理工学部 物理学科)
† (慶応義塾大学 理工学部 電気工学科)

物理学の問題の中には空間に分布する物理量が一定の物理法則に従って時刻とともに変化してゆく偏微分方程式で記述される分布系の問題が少なくなく、その問題のうち解析的に解けないものは数値的に解くしかない。

水素原子もまた時刻とともに変化してゆく物理現象の1つであり、電子の存在確率(波動関数)は空間に分布し時々刻々と変化するものとしてとらえることができる。しかし、普通は波動方程式は時間依存性を取り除き固有値問題に帰着して解いている。本論文では並列計算機PAXと言語PLAINとを用いて水素原子の時間依存の波動方程式を分布系の問題として解き、その結果をフーリエ変換して振動数(すなわち固有エネルギー)を求める方法について紹介する。

A simulation of hydrogen atom with Language PLAIN

Shirou Yoshioka, Gyo Osawa† and Toshio Kawai

Department of Physics
† *Department of Electrical engineering*
Keio University
Yokohama 223 Japan

There are many physical problems of distributed systems described by partial differential equations. Partial differential equations represent physical phenomena that change every moment by interacting with nearest neighbors. Most of these equations can only be solved numerically.

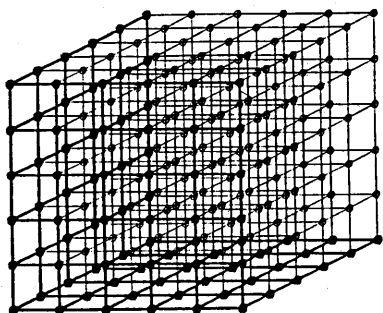
Schrödinger equation that describes the probability of an electron of a hydrogen atom is also one of the time marching physical phenomena; the electron can be regarded as distributed over space and time. Usually the Schrödinger equation is transformed into time-independent one, and results in the eigenvalue problem. In this paper, the method is presented by which the time-dependent Schrodinger equation of the hydrogen atom is solved as a problem of distributed system by using the language PLAIN on the parallel computer PAX and the eigenvalue is found by Fourier transformation of the time-dependent wave function.

I. はじめに

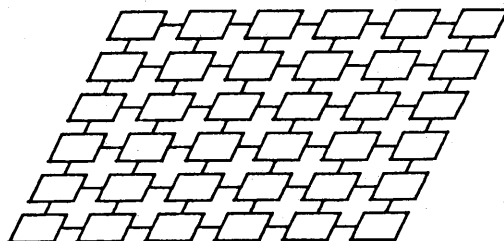
物理学の問題の中には偏微分方程式で記述される分布系の問題が少なくなく、その問題のうち解析的に解けないものは数値的に解くしかない。しかし、現在は計算機的能力不足のためその問題のほとんどが十分に解けないままで残っている。

近年、半導体技術の発達によりCPU、RAMなどの集積回路が安価に大量生産できるようになってきた。このようなCPU、RAMを用いたプロセッサを並べればコストパフォーマンスの良い並列計算機を作ることができると考えられる。実際このような考えに基づいて並列計算機PAX-32が作られた¹⁾。この計算機は32個のプロセッサを持つ。今回のシミュレーションには全面的にこのPAXを用いた。

分布系シミュレーションの高速化にも、この並列計算機の使用が考えられる。つまり分布系を離散化し格子状にメッシュを切って数値的に解く場合、その問題の構造は格子状プロセッサ-アレイのアーキテクチャ上の構造と一致するので、プロセッサを格子状に並べれば並べるほど計算力を増大することができると思われる。(図1)



分布系離散空間



格子状アレイ-プロセッサ

図1 問題と計算機アーキテクチャーとの構造上的一致

ところで量子力学の問題の中でも強磁場中の水素原子は解析的に解けないことが知られている。また、一般に波動方程式は時間依存性を取り除き固有値問題に帰着しているが、この問題ではカオスが発生するとも言われており定常問題に帰着できずしたがって時間経過を追っていくしかない。この場合、電子の存在確率と関係のある『波動関数』 ψ は空間に分布し時々刻々と変化するものとしてとらえることができる^{2), 3)}。本論文では、時間依存の波動方程式に従い時々刻々と変化する磁場のかかっていない水素原子をシミュレーションし、フーリエ変換で固有エネルギーを求める方法について述べてゆく。

従来PAXでは言語SPL/Mが使用されてきた。SPL/Mでは、1PUに割当てられた多数の格子点についての処理を逐次化して記述しなければならない。しかし、物理法則は一般にすべての点において同一であり1格子点に着目した記述の方が本来自然である。国政らにより開発された格子状計算機用言語PLAIN⁴⁾は、このような記述を基本とする言語であり、今回のシミュレーションはすべてPLAINで記述した。

II. 水素原子

水素原子の波動方程式は

$$i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[\frac{1}{2m} \vec{p}^2 - \frac{e^2}{r} \right] \psi$$

$$\vec{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$$

..... (1)

である。シミュレーションでは、問題に応じた適当な時間・空間のスケールで考えた方が便利である。したがって式(1)を $t = T t^*$, $x = L x^*$ により無次元化して

$$\frac{\partial \psi}{\partial t^*} = i \left[\frac{\Delta}{2} + \frac{1}{r^*} \right] \psi$$

..... (2)

とする。ここで無次元化パラメータ T , L は

$$T = \frac{\hbar^3}{m e^4} = \frac{(1.05421)^3 \times 10^{-81}}{9.10721 \times (4.80223)^4 \times 10^{-68}}$$

$$= 2.41892 \times 10^{-17} (\text{sec})$$

$$L = \frac{\hbar^2}{e^2 m} = \frac{(1.05421)^2 \times 10^{-54}}{(4.80223)^2 \times 9.10721 \times 10^{-48}}$$

$$= 5.29154 \times 10^{-9} (\text{cm}) \dots \dots \dots (3)$$

である。Lはボーア半径になっている。なおエネルギーの単位は

$$E = \frac{\hbar}{T} = \frac{9.10721 \times (4.80223)^4 \times 10^{-68}}{(1.05421)^2 \times 10^{-54}}$$

$$= 4.35816 \times 10^{-11} (\text{erg}) \dots \dots \dots (4)$$

である。このとき水素原子の固有エネルギー $-$ (すなわち振動数) は

$$- \frac{1}{2n^2} \quad (n=1,2,3,\dots) \dots \dots (5)$$

となる。

III. シミュレーション アルゴリズム

ここではまず、時間発展の方法を決定したのちシミュレーションスタイルを決める。このシミュレーションスタイルに関して束縛されない振動数の高い電子状態が発生するが、この『自由電子』の振動数から数値的に安定な Δt が決まる。

1) 時間発展の2つの方法

波動方程式に従う波動関数は常に振動しており、その『振幅増幅率』が1以上の場合は数値解が発散してしまうので時間発展にどのような方法を用いるかは重要な問題である。ここでは、2つの代表的な方法を検討してみる。

今、波動方程式

$$i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H \psi \dots \dots \dots (6)$$

の ψ が固有関数で、その固有値が λ' であったとすると上式は簡単に書けて

$$i \hbar \dot{\psi} = \lambda' \psi \dots \dots \dots (7)$$

となる。さらに無次元化して整理すると

$$\dot{\psi} = -i \lambda \psi \dots \dots \dots (8)$$

となる。

●Euler 法

式(8)をEuler法で離散化して計算する場合の『振幅増幅率』は

$$\left| \frac{\psi^{v+1}}{\psi^v} \right|^2 = 1 + \Lambda^2 > 1$$

$$\Lambda = \lambda \Delta t$$

..... (9)

となる。Euler法は振幅増幅率が1以上なので、常に発散してしまう。

●4次のRunge-Kutta

式(8)を4次のRunge-Kutta法で離散化して計算すると

$$\psi^{v+1} = \left(1 + i\Lambda - \frac{\Lambda^2}{2} - i\frac{\Lambda^3}{6} + \frac{\Lambda^4}{24} \right) \psi^v$$

$$\equiv A e^{i\omega} \psi^n \quad \Lambda = \lambda \Delta t$$

..... (10)

となる。ここに、振幅増幅率A、1ステップの位相変化 ω は簡単な計算から

$$A^2 = 1 - \frac{\Lambda^6}{72} + \frac{\Lambda^8}{576}$$

$$\omega = \Lambda \left(1 - \frac{\Lambda^4}{120} \right) + O(\Lambda^7)$$

..... (11)

と求まる。振幅増幅率Aが1に等しいのは $\lambda \Delta t = 0, 2\sqrt{2}$ のときで $0 < \lambda \Delta t < 2\sqrt{2}$ では1以下になる。4次のRunge-Ku

ttta は $\lambda \Delta t \leq 2\sqrt{2}$ を満たせば必ず振幅は1以下であり、 λ が大きいほど振幅減衰率が大きくなる傾向があるので高周波のノイズの発生する可能性がある場合などに適している。また、時刻 $T = \nu \Delta t$ での解は

$$\psi^\nu = (A e^{i\omega})^\nu \psi^0 = A^\nu e^{i\nu\omega} \psi^0$$

$$\equiv A^\nu \exp i\lambda T \left(1 - \frac{\Lambda^4}{120} \right) \psi^0$$

..... (12)

となり、絶対位相誤差は

$$-i \frac{\lambda^5 T}{120} (\Delta t)^4 \propto (\Delta t)^4$$

..... (13)

となる。

以上2つの方法における振幅増幅率のグラフが図2である。ここで横軸は $\lambda \Delta t$ で縦軸は振幅増幅率である。Runge-Kutta法では $\lambda \Delta t$ が $2\sqrt{2}$ 以下では振幅増幅率は1以下だが、 $2\sqrt{2}$ 以上になると急激に1より大きくなっているのがわかる。これに対し、Euler法ではすべての $\lambda \Delta t$ の値に対して振幅増幅率が1以上になっていることがわかる。

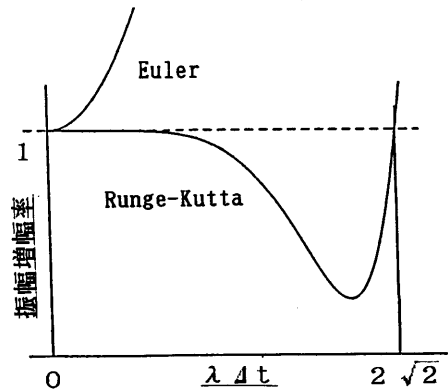


図2 振幅増幅率

2) シミュレーションの方法

前で述べた水素原子とは、無限に広がる空間に置かれた孤立水素原子を意味したが、シミュレーションでは記憶容量、計算速度などの制限から、図3のように箱に閉

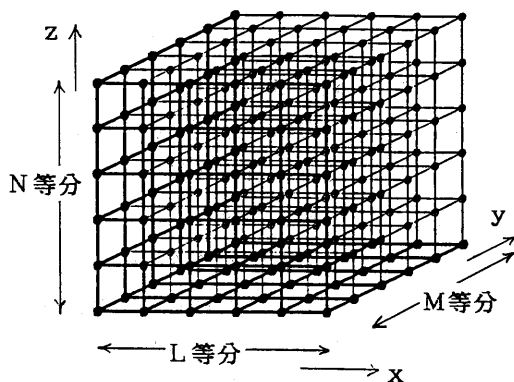


図3 シミュレーション・メッシュ

じ込めた水素原子を考えることにする。そして箱は立方体で、x方向、y方向、z方向はそれぞれこの箱の辺に平行で箱の中心に原点があるものとする。また、その一辺を奇数個に等分割して離散化する。これは中心に格子点があると水素原子のポテンシャル $1/r$ の項が発散してしまうからである。また時間発展には4次のRunge-Kuttaを用い、その結果をフーリエ変換して固有値を求める。

3) 自由電子

ここでは有限な大きさの箱に閉じ込められた電子を考えているため箱の壁で $\psi = 0$ とおいている。このため、正のエネルギーを持ち箱の壁で $\psi = 0$ となる電子の解も混ざって見えてしまう。かような電子の理論的検討は不可能であるがポテンシャル $1/r$ の項を取り除いた完全に自由な電子については、この方程式を離散化したときの

解析解を求めることができる。

今、一辺が X, Y, Z の箱を考える。その中に存在できる定在波は、微分方程式

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i \Delta \psi}{2} \dots \dots \dots (14)$$

の解であって

$$\begin{aligned} \psi = & \sin \frac{\pi l x}{X} \cdot \sin \frac{\pi m y}{Y} \cdot \sin \frac{\pi n z}{Z} \\ & l=1,2,\dots, \infty \\ & m=1,2,\dots, \infty \\ & n=1,2,\dots, \infty \\ & \cdot e^{-i \omega_c t} \\ & \dots \dots \dots (15) \end{aligned}$$

である。この微分方程式を数値的に解くために図3のように各辺を L, M, N 等分した格子上の ψ_{ijk} は

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t} = & \frac{i}{2} \left(\frac{\psi_{i+1} - 2\psi_i + \psi_{i-1}}{(\Delta x)^2} \right. \\ & + \frac{\psi_{j+1} - 2\psi_j + \psi_{j-1}}{(\Delta y)^2} \\ & \left. + \frac{\psi_{k+1} - 2\psi_k + \psi_{k-1}}{(\Delta z)^2} \right) \\ & \dots \dots \dots (16) \end{aligned}$$

をみだす。その解は

$$\begin{aligned} \psi_{ijk}^v = & \sin \frac{\pi l i \Delta x}{X} \cdot \sin \frac{\pi m j \Delta y}{Y} \cdot \sin \frac{\pi n k \Delta z}{Z} \\ & \cdot e^{-i \omega_d^v \Delta t} \\ = & \sin \frac{\pi l i}{L} \cdot \sin \frac{\pi m j}{M} \cdot \sin \frac{\pi n k}{N} \\ & \cdot e^{-i \omega_d^v \Delta t} \\ & (1 \leq l \leq L, 1 \leq m \leq M, 1 \leq n \leq N) \\ & \dots \dots \dots (17) \end{aligned}$$

であることがわかる。実際これを式(16)に代入して整理すると、

$$\omega_d = 2\pi$$

$$\left(\left(\frac{\sin \frac{1}{2} \pi}{\Delta x} \right)^2 + \left(\frac{\sin \frac{m}{2} \pi}{\Delta y} \right)^2 + \left(\frac{\sin \frac{n}{2} \pi}{\Delta z} \right)^2 \right)$$

..... (18)

となる。よって、自由電子の固有値の絶対値の最大値はsinの値が1のときで

$$\omega_{MAX} =$$

$$2 \left(\frac{1}{(\Delta x)^2} + \frac{1}{(\Delta y)^2} + \frac{1}{(\Delta z)^2} \right)$$

..... (19)

となる。

4) Δtの決定

以上のように、このシミュレーションでは水素原子のエネルギーに混ざって『自由電子』のエネルギーが見えてくる。Runge-Kutta法の振幅増幅率は $\lambda \Delta t \leq 2\sqrt{2}$ のとき1以下になることは述べたが、シミュレーションが発散しないためには λ の最大値に対しても $\lambda \Delta t \leq 2\sqrt{2}$ が満たされていなければならない。水素原子の固有エネルギーの絶対値は式(5)からわかるとおり1/2以下であるが、自由電子の固有エネルギーの絶対値の最大値は、 $\Delta x = \Delta y = \Delta z$ のとき $6/(\Delta x)^2$ であり水素原子の固有エネルギーの絶対値の最大値より一般に大きい。よって、この自由電子の最大固有エネルギーに対しても ψ が発散しないようにするためには、Runge-Kuttaの議論から振幅増幅率が1以上にならないように、 Δt を

$$\Delta t < \frac{2\sqrt{2}}{\lambda} = \frac{2\sqrt{2}}{6} (\Delta x)^2$$

..... (20)

にしなければならない。

5) 外挿

一般に有限の Δt , Δx でシミュレーションするとその結果は何かある誤差を持つ。しかし、 Δt , Δx と誤差との間に一定の関係がある場合、 $\Delta t \rightarrow 0$, $\Delta x \rightarrow 0$ の正解を見積ることができる。例えば、ここでは式(13)より固有振動数の誤差が $(\Delta t)^4$ に比例することがわかっている。同様に Δx ($= \Delta y = \Delta z$)に関しては、誤差は $(\Delta x)^2$ に比例すると仮定する(付録1)。ここでは、このようにして $\Delta t \rightarrow 0$, $\Delta x \rightarrow 0$ での正解を外挿した。

6) フーリエ変換の精度

離散フーリエ分解の結果得られるのは一定間隔 $\Delta\omega$ おきのスペクトルである。つまり得られる固有振動数の精度はこのままでは $\Delta\omega$ より良くなる。またRunge-Kuttaの場合振幅増幅率は周波数により違い一般に1にならないため、さらに精度を悪くする原因となる。ここではさらに分析をし固有振動数を精度よく求める方法を考案し用いている(付録2)。

IV. シミュレーション結果

図4が水素原子シミュレーションのプログラムで、図5が計算結果である。横軸は箱の一辺の長さXの逆数で、縦軸は振動数である。初期値には基底状態を選んだ。

```

node[16,12,12];

float f_r,f_i,fnu_r,fnu_i;
float df_r,df_i,dfnu_r,dfnu_i;
float a[4];
int b[4];
:
:
main()
{
    int il;

    initialize();

    for(il=0; il<n; il++) {
        detect();
        runge();
    }
}

runge()
{
    int q;

    df_r=0.0; df_i=0.0;

    for(q=0; q<4; q++) {
        fnu_r=f_r+dfnu_r*a[q];
        fnu_i=f_i+dfnu_i*a[q];

        dfnu_r=-dt*(dd(fnu_i)/2+fnu_i/r);
        dfnu_i= dt*(dd(fnu_r)/2+fnu_r/r);
        if(fg==2) {
            dfnu_r=0.0; dfnu_i=0.0;
        }

        df_r=df_r+dfnu_r/b[q];
        df_i=df_i+dfnu_i/b[q];
    }

    f_r=f_r+df_r; f_i=f_i+df_i;
}

float dd(f)
float f;
{
    return(
        (f{1,0,0}-2*f+f{-1,0,0})/dx/dx
        +(f{0,1,0}-2*f+f{0,-1,0})/dy/dy
        +(f{0,0,1}-2*f+f{0,0,-1})/dz/dz
    );
}

```

図4 PLAINで記述した水素原子シミュレーションのプログラム

このとき固有値の厳密解は $1/2$ である。箱の一辺の長さ X が4,6,8,10,12の5つのケースについて計算し、この時点で Δt の外挿を行った。 Δx の外挿は同じ X の値に対し格子点数が $12 \times 12 \times 12$ と $10 \times 10 \times 10$ との2ケースから行った。

ここで、箱の一辺が8のときの値が正解0.5に一番近く、それ以下でもそれ以上でも値は正解から遠ざかっているのがわかる。これは、箱の大きさを大きくしてゆけば空間が無限大に近づくので計算モデルは物理モデルに近づくが、格子点数が一定のため Δx が大きくなり、そのために誤差が大きくなっていると思われる。

Δx を小さくしたままで箱の大きさをさらに大きくするためには、格子点の数を増やさなければならない。またたとえそれが可能であっても、やはり計算機のメモリ

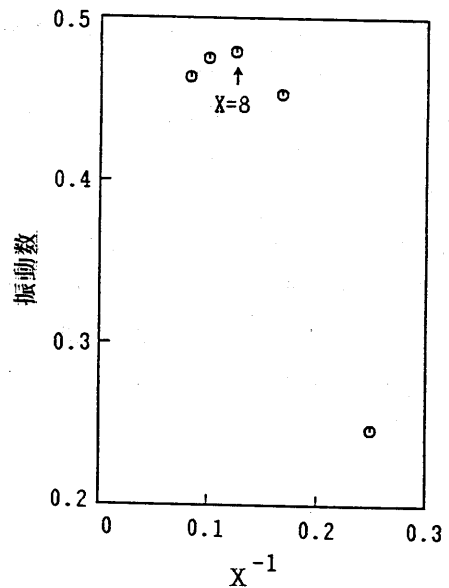


図5 振動数と箱の大きさとの関係

計算力などが有限なため格子点の数に上限があるから、箱が無限大でないための誤差

の問題は残る。よって、箱の大きさが無限大に近づく極限の外挿なども考える必要がある。

IV. まとめ

以上のシミュレーションにより並列計算機と言語PLAINとを用いて時間依存の波動方程式を解く方法がわかった。つまり、

- (1) 最大固有値とRunge-Kuttaの増幅率の議論とから時間刻みを決定し、
- (2) 時間依存の波動方程式に従うシミュレーションを行い、
- (3) その結果をフーリエ変換しさらに分析して精度のよい周波数を導き、
- (4) 最後に Δt , Δx について外挿すれば大きさ X の箱に閉じ込められた水素原子の固有エネルギーが得られる。 $X \rightarrow \infty$ の外挿は今後の課題である。ここで3次元の問題として解いたのは、今後磁場の中の水素原子の問題へ拡張するためである。以上の成果をもとに、現在磁場中の水素原子のシミュレーションを行っている。

謝辞 計算機の使用を快諾して下さった筑波大学構造工学系星野力教授、本研究において御協力、御助言頂いた慶応義塾大学理工学部電気学科国政力氏に深く感謝致します。

参考文献

- (1) T. Hoshino, "An Invitation to the World of PAX", IEEE COMPUTER, vol.19, no.5, pp.68-79, May 1986.

(2) Robert L.W.Chen, "Computer graphics for solutions of time-dependent Schrödinger equations", Am. J. Phys., vol.50, no.10, pp.902-906, Oct 1982.

(3) J. P. Killingbeck, DSc, "Microcomputer Quantum Mechanics", Adam Hilger Ltd, Bristol, 1983.

(4) 国政力, 大沢暁, 相磯秀夫, "格子状接続並列計算機のための言語PLAIN", 情報処理学会第19回数値解析研究会資料19-3, 昭和61年12月.

付録

(1) Δx での外挿

厳密に求めることができるのは自由電子の場合である。誤差は離散解と連続解の差を計算すればよい。まず連続解を求める。式(15)を式(14)に代入すると、

$$\omega_c = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi l}{X} \right)^2 + \dots \dots \dots (21)$$

となる。一方、離散解は式(18)で与えられる。よって誤差は

$$\begin{aligned} \omega_c - \omega_d &= \frac{1}{2} \left(\frac{\pi l}{X} \right)^2 - 2 \left(\frac{\sin \frac{l\pi}{2L}}{\Delta x} \right)^2 + \dots \dots \dots \\ &= \frac{1}{24} \left(\frac{l\pi}{X} \right)^4 (\Delta x)^2 + \dots \dots \dots (22) \end{aligned}$$

となり、 Δ^2 に比例することがわかる。

(2) フーリエ変換結果の分析

図6で ω_1 と ω_2 から ω_0 を推定することを考える。発散の様子が e^{St} である波 $e^{St} e^{i(\omega_0 t + \alpha)}$ を考えることにする。有限時間Tで離散フーリエ分解をすると $T = N \Delta t$ として

$$\frac{1}{T} \sum_{i=0}^{N-1} e^{Si \Delta t} e^{i(\omega_0 i \Delta t + \alpha)} e^{-i\omega_1 i \Delta t}$$

$$= \frac{1}{T} \sum_{i=0}^{N-1} \exp \left[\left(S - i(\omega_1 - \omega_0) \right) i \Delta t + i \alpha \right]$$

$$= \frac{1}{T} \sum_{i=0}^{N-1} \exp \left[\left\{ \sigma - i(x-m) \right\} i \Delta t \Delta \omega + i \alpha \right]$$

$$= \frac{1}{T} \sum_{i=0}^{N-1} \exp \left[\frac{\left\{ \sigma - i(x-m) \right\} 2\pi i}{N} + i \alpha \right]$$

$$= \frac{e^{i\alpha}}{N} \cdot \frac{\exp \left(\left\{ \sigma - i(x-m) \right\} 2\pi \right) - 1}{\exp \left(\frac{\left\{ \sigma - i(x-m) \right\} 2\pi}{N} \right) - 1}$$

$$= \frac{e^{i\alpha}}{N} \cdot \frac{\exp \left(\frac{\left\{ \sigma - i(y - i n) \right\} 2\pi - 1}{N} \right) - 1}{\exp \left(\frac{\left\{ \sigma - i(y - i n) \right\} 2\pi - 1}{N} \right) - 1}$$

$$= \frac{e^{i\alpha}}{N} \cdot \frac{\exp \left(\frac{\left\{ \sigma - i y \right\} - 1}{N} \right) - 1}{\exp \left(\frac{\left\{ \sigma - i y - i n \right\} 2\pi - 1}{N} \right) - 1}$$

$$= C(y, n, N) \dots \dots \dots (23)$$

ここで $A = C^{-1}$ とおくと

$$A(y, n, N) = B \left[\exp \frac{\sigma - i y - i n}{N} 2\pi - 1 \right]$$

$$B = \frac{N}{e^{i\alpha} \left[\exp 2\pi (\sigma - i y) - 1 \right]} \dots \dots \dots (24)$$

と表わせるので

$$A(y, 0, N) = \exp \left(i 2\pi \frac{n}{N} \right) A(y, n, N) = B \left(\exp i 2\pi \frac{n}{N} - 1 \right) \dots \dots \dots (25)$$

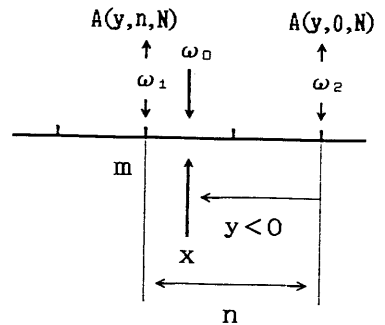
などの計算からBがわかり、したがって

$$\exp \frac{\sigma - i y}{N} 2\pi = \left[\frac{A(y, 0, N)}{B} + 1 \right] \dots \dots \dots (26)$$

の位相からyがわかる。このとき

$$\omega_0 = x \Delta \omega = (y + n + m) \Delta \omega = \omega_2 + y \Delta \omega \dots \dots \dots (27)$$

と計算される。



$$\omega_1 = m \Delta \omega \quad \sigma = S / \Delta \omega$$

$$x = \omega_0 / \Delta \omega$$

$$\Delta \omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi}{N \Delta t}$$

図6 フーリエ空間での様子