共役勾配法による Schrödinger 方程式の解法

凝縮系物理学研究室　A1577143 上原隆寛

1　はじめに

本研究では、共役勾配法を用いた Schrödinger 方程式の解法について説明する。

2　共役勾配法

ある関数 $f(x)$ の極小値を求める時、ある一点を与え、その点での勾配方向を探索方向として極小値を求める操作を繰り返す事により、その関数の極小値を求める事ができる。これは最急降下法と呼ばれ、そのアルゴリズムは

$$x_{k+1} = x_k - c_k r_k, \quad r_k = \mathrm{grad} f(x_k)$$

と表され、第 k ステップでは r_k 方向に極小値を探索して c_k を決めていく事になる。しかし、この方法では似た方向での極小値探索を繰り返してしまう非効率な場合が多く存在する。これに対し、共役勾配法は、古い探索で用いた勾配に対して共役な方向で探索を行うことによって、少ない探索回数で極小値に達することができる方法である。ここで、最急降下法の探索方向を r_k とした時に、共役勾配法の探索方向 p_k は

$$p_{k+1} = r_{k+1} - \beta_k p_k$$

のように表すことができ、これを共役勾配の方向と呼ぶ。特に、$f(x)$ が 2 次形式の場合は有限回の更新で真の極小点に到達できる事が示される。

3　$\langle H \rangle$ の極小化

今、解くべき Schrödinger 方程式を

$$H\psi(x) = E\psi(x)$$

とすると、基底状態 $\psi(x)$ は汎関数

$$F[\psi] = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

を極小化する事により求める事ができる。1 次元での問題を例にとると、空間をメッシュ間隔 h で離散化して各点 x_i での ψ の値 $\psi_i = \psi(x_i)$ を使って、ψ をベクトル $\vec{\psi} = (\psi_1, \psi_2, \ldots)^T$ と表現する事で、$F[\psi]$ を

$$F(\vec{\psi}) = \frac{h\sum_{ij}\psi_i H_{ij}\psi_j}{h\sum_i \psi_i\psi_i}$$

としてベクトル $\vec{\psi}$ の関数として表す事ができる。この $F(\vec{\psi})$ を極小化する事により、基底状態を表す $\vec{\psi}$ が求められ、この時の $F(\vec{\psi})$ が対応する基底状態のエネルギーになっている。

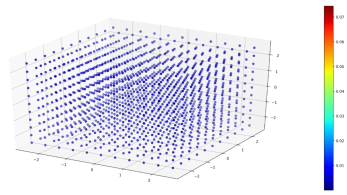
4　調和振動子を用いた検証

ここでは 3 次元の Schrödinger 方程式

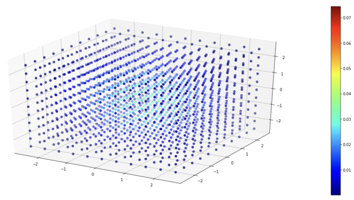
$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \frac{1}{2}r^2\right)\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r})$$

を、上に示した共役勾配法を用いて解いた。用いた空間は $-3 \leqq x, y, z, \leqq 3$ であり、メッシュ間隔は h=0.5 とした。図 1 は共役勾配法のステップ数 n が各々1, 10, 30 での $\psi(\boldsymbol{r})$ を表している。第 1 ステップ $(n = 1)$ では $\psi(\boldsymbol{r})$ として全空間で一様なものを採用した。共役勾配方向の探索を 10 回繰り返した図 $(n = 10)$ では $\psi(\boldsymbol{r})$ は原点近くに極大値を持つ形になっているのがわかる。30 回目の探索を行なった後の $\psi(\boldsymbol{r})$ は図 $(n = 30)$ に示す様にほぼ真の解に一致している。これは $F(\vec{\psi})$ の極小化を行う空間の次元が 13^3 である事を考えると、共役勾配法の効率が極めて高いことを示している。実際、最急降下法で図 $(n = 30)$ と同程度の制度で $\psi(\boldsymbol{r})$ を求めようとすると 110 回程度の探索が必要であった。

$n = 1$



$n = 10$



$n = 30$

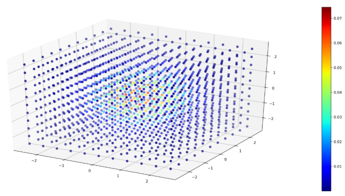


図 1 . 共役勾配法での第 n ステップでの $\psi(\boldsymbol{r})$

5　まとめ

本研究では Schrödinger 方程式を共役勾配法を用いて解く方法を紹介した。この方法はどの様な形のポテンシャルに対しても適用可能な為、大きな汎用性を持っていることが示せた。

memo 最急勾配法の更新方向に対して、共役な方向に修正している。pk は k 回分の情報を含んでいるため、k 回の探索で k 次元を全探索した事に等しくなる。(よって n 次元の探索は n 回以内で終了する) $x_1 x_2 r_1 x_3 x_4 x_5 x_6 x_7 x_8 p_1$

$$f(x) = \frac{x^T A x}{x^T x}$$

$$Ax = \lambda x$$

$$V(x, y, z) = \frac{1}{2}(x^2 + y^2 + z^2) + (x-1)^2(y-1)^4$$