

粒子法を用いた実空間における電子状態計算

SUGIMOTO, Soichiro / 杉本, 宗一郎

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院情報科学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 情報科学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 情報科学研究科編

(巻 / Volume)

9

(開始ページ / Start Page)

113

(終了ページ / End Page)

118

(発行年 / Year)

2014-03

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00010531>

粒子法を用いた実空間における電子状態計算 Real-Space Electronic Structure Calculations using Meshfree Particle Method

杉本 宗一郎

Soichiro Sugimoto

法政大学 情報科学研究科 情報科学専攻

12t0007@cis.k.hosei.ac.jp

Abstract—This paper presents a meshfree particle method for real-space electronic structure calculations using symmetric smoothed particle hydrodynamics (SSPH). In the presented method, the real-space is represented by a finite set of particles without using any mesh. The Schrödinger and Poisson equations are self-consistently solved in real-space electronic structure calculations based on the density functional theory. These equations are discretized using particles, which are distributed on the real-space as computation points. As numerical tests, SSPH is applied to the Poisson and Schrödinger equations which can be solved analytically. The results using SSPH are compared to those of the finite-difference method. As an application of the presented method, we have calculated the electronic structure of atoms such as H, He, and Li. The orbital energy eigenvalues are compared to those of the finite-difference method and the literature. The results calculated using SSPH are in good agreement with those of the finite-difference method. This means that SSPH has the application capability to practical electronic structure calculations.

I. 序論

電子と原子核は物質を構成する基本的な粒子であり、物質の構造や性質は電子の運動状態によって決定されている。電子状態を知ることによって、物質の力学的、熱的、電気的、磁氣的、光学的性質などを理解することができる。電子状態を求める計算は物性物理学や材料科学の分野で重要な役割を担っており、ディスプレイの発光材料となる高分子の光学特性の解析や次世代トランジスタの材料として期待されているシリコンナノワイヤの電気特性の解析などに用いられている [1], [2]。現在最も広く使われている電子状態計算手法の一つが密度汎関数法である [3], [4]。

密度汎関数法に基づく電子状態計算において実空間法は広く用いられている。実空間法は大規模並列計算に適しているため、特に多数の原子を含む大規模な系の計算において利用される [2]。実空間法は、平面波やガウス基底のような基底関数を用いないため、物理的イメージが直感的に理解しやすく実装が容易であるという特徴がある。実空間法の最も単純な実装として、実空間格子と有限差分法を用いた方法がある [2], [5], [6]。規則的な空間格子は構造的な疎行列を生成するため効率的である。また、有限要素法を用いた実空間法の実装もある [6], [7]。

物質中の電子は原子核付近に局在しているため、電子の波動関数は原子核付近で比較的激しく変化し、原子核から離れるに従って減衰する。したがって、なるべく少ない格子点数で高精度な計算結果を得るには、原子核付近の空間分解能を上げることが必要である。これを実現する方法として、非一様な格子やメッシュを用いた有限差分法や有限要素法がある。複雑な形状に対しても格子やメッシュを構築すれば計算することは可能だが、これらの手法では格子点間の接続関係を考慮して格子やメッシュを構築する必要があるため、複雑形状に対する格子（メッシュ）構築そのものに困難さや時間的コストが存在する。

一方、粒子法は格子やメッシュを全く用いることなく有限個の粒子（計算点）のみを用いて偏微分方程式を離散化する手法である。粒子法では格子やメッシュの構築が不要であり、粒子（計算点）間の接続関係を与える必要がない。そのため、非一様な計算点の分布を用いて局所的に空間分解能を向上させることが容易になると期待される。解析対象の形状に合わせて粒子（計算点）を分布させるだけで良いため、複雑形状に合わせた計算点の生成においても高い柔軟性と効率化が期待される。

粒子法を電子状態計算へ応用する試みはほとんど行われていないが、粒子法以外のメッシュフリー法を電子状態計算へ応用する研究は行われている。Jun の研究 [8] では、Galerkin 法に基づく Reproducing kernel particle method (RKPM) を Kronig-Penney のモデル、Si, GaAs などの結晶性固体の電子状態計算に適用している。これは周期系における電子状態計算への応用例である。Nicomedes らの研究 [9] では、Meshless local petrov-galerkin (MLPG) method

を 3 次元調和振動子の Schrödinger 方程式、3 次元井戸型ポテンシャルの Schrödinger 方程式、Kronig-Penney のモデルなどの解析的に解くことができる電子状態計算に適用している。しかしながら、分子の電子状態計算など非周期系の電子状態計算に対するメッシュフリー法（粒子法含む）の適用と検証は未だ十分に行われていないと考えられる。

代表的な粒子法の一つに Smoothed particle hydrodynamics (SPH) [10], [11] がある。SPH は宇宙物理学や電磁流体力学など様々な分野で流体の方程式を解くために利用されている手法である [12]。SPH は主に流体解析に応用されているが、SPH に基づいた手法を拡散方程式、波動方程式、Poisson 方程式、Maxwell 方程式などの流体以外の偏微分方程式に適用するという研究も行われている [13]–[16]。しかしながら、粒子法を電子状態計算へ応用する試みはほとんど行われていない。

SPH では Kernel 関数を用いた積分表現によって空間に分布する関数を近似する。空間微分は Kernel 関数の微分を用いた積分表現によって近似される。しかし、SPH の Kernel 関数近似では、空間微分が一次以上の収束性を示さないことが知られている [13], [17]。

SPH における Kernel 関数近似の修正法として、Reproducing kernel particle method (RKPM) [18], Corrective smoothed particle method (CSPM) [19], Modified smoothed particle hydrodynamics (MSPH) [20], Symmetric smoothed particle hydrodynamics (SSPH) [21]–[23] などが提案されている。移動最小二乗近似 (Moving Least Square Approximation: MLS 近似) を導入した MLSPH [24] も提案されている。MSPH と SSPH では、高次の Taylor 展開を用いることによって、任意の階数の空間微分を任意の次数の精度で得ることを可能にしている。RKPM や MLS 近似を用いた手法においても、高次の項まで考慮することにより、任意の階数の空間微分を任意の次数の精度で得ることが可能である。しかし、高次の項まで考慮すると、MSPH と RKPM では Kernel 関数、MLS 近似では重み関数の高階微分が必要となる。SSPH の場合は、Kernel 関数の微分が必要ないため、Taylor 展開を高次の項まで考慮することが簡単である。また、SSPH は MSPH に比べて計算が簡単でありながらも MSPH と同等以上の計算精度を得ることができる [22]。

Chelikowski ら [5] や Iwata ら [2] の研究において高次の有限差分法が用いられているように、実空間電子状態計算においては空間微分を高次精度で計算する必要がある。したがって、粒子法を用いた実空間電子状態計算では、高次精度の実現が簡単である SSPH を採用することが適切であると考えられる。

本研究の目的は、粒子法を用いた電子状態計算の方法論の確立と、実用的な電子状態計算への応用可能性を示すことである。本研究では、実空間における電子状態計算の空間離散化手法として粒子法の一つである SSPH を応用する方法を示し、実際の応用として密度汎関数法に基づく原子の電子状態計算に SSPH を適用する。

II. 密度汎関数法に基づく電子状態計算

密度汎関数法では多体効果を取り込んだ一電子の状態を組み合わせることによって相互作用している多電子系の状態を表す。密度汎関数法の基礎方程式は、多体効果を取り込んだ有効ポテンシャル中の一電子の状態を表す Schrödinger 方程式 (Kohn-Sham 方程式) である。Hartree 原子単位系を用いると Kohn-Sham 方程式は次のように表される。

$$H\psi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k\psi_k(\mathbf{r}) \quad (1)$$

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r}) \quad (2)$$

ここで、 $\psi_k(\mathbf{r})$ は一電子の状態を表す波動関数（軌道）、 ε_k はエネルギー固有値、ハミルトニアン演算子 H における $-\frac{1}{2}\nabla^2$ は電子

の運動エネルギー, V_{ext} は外部ポテンシャル, V_H はハートリー・ポテンシャル, V_{xc} は交換相関ポテンシャルを表す演算子である. V_{ext} は原子核や外部場との相互作用, V_H と V_{xc} は電子間相互作用に関するポテンシャルである. V_H と V_{xc} は次に定義される電子密度 ρ から求められる.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^{N_{\text{orbit}}} f_k |\psi_k(\mathbf{r})|^2 \quad (3)$$

ここで, N_{orbit} は軌道数, f_k は k 番目の軌道における電子の占有数である.

ハートリー・ポテンシャル V_H は次の Poisson 方程式を解くことによって求められる.

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (4)$$

交換相関ポテンシャルは交換相関エネルギー E_{xc} の電子密度 ρ に関する汎関数微分として与えられる. 交換相関エネルギー E_{xc} は密度汎関数法における重要な量であり, これは電子密度 ρ の汎関数として与えられる. 本研究では, 交換相関エネルギーに局所密度近似を用いた. 相関エネルギーについては, Perdew-Zunger の相関汎関数を用いた [25].

Kohn-Sham 方程式は, 電子密度から得られるポテンシャルと電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が無撞着であるという条件の下で解かなければならない. 実際の計算では, ポテンシャルと電子密度を順次変化させて Self-Consistent な解に計算が収束するまで反復を繰り返す (Fig.1).

III. 粒子法を用いた方程式の離散化

密度汎関数法に基づく電子状態計算では, 一電子の状態に関する Schrödinger 方程式である Kohn-Sham 方程式と Poisson 方程式を連立して解く必要がある. 本章では, 粒子法の一つである SSPH を用いて Schrödinger 方程式と Poisson 方程式を離散化する方法を示す. 粒子法は解析対象を有限個の粒子 (計算点) で表現することによって偏微分方程式の離散化を行う手法である. 実空間の電子状態計算においては, 実空間格子の格子点に代わる計算点として, 空間に粒子を分布させることで離散化を行う (Fig.2).

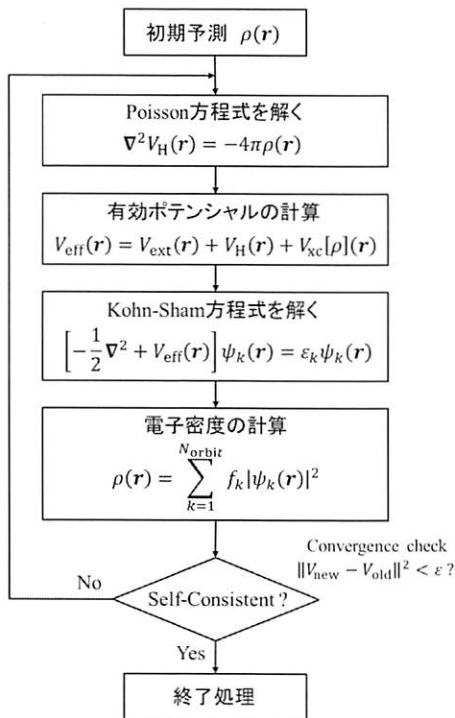


Fig. 1. 密度汎関数法による電子状態計算の手順. Kohn-Sham 方程式は有効ポテンシャル $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ と電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が無撞着であるという条件の下で解かなければならない. 実際の計算では, V_{eff} と ρ を順次変化させて Self-Consistent な解に計算が収束するまで反復を繰り返す.

A. Smoothed particle hydrodynamics の原理

SPH では空間における任意の関数 $\psi(\mathbf{r})$ を積分表現で近似する. $\psi(\mathbf{r})$ は Dirac の Delta 関数を用いると次のように表せる.

$$\psi(\mathbf{r}) = \int_{\Omega} \psi(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (5)$$

式(5)における Delta 関数を Kernel 関数と呼ばれる関数 $W(\mathbf{r} - \mathbf{r}', h)$ で置き換えると, 次のように近似できる.

$$\psi(\mathbf{r}) \approx \int_{\Omega} \psi(\mathbf{r}') W(\mathbf{r} - \mathbf{r}', h) d\mathbf{r}' \quad (6)$$

ここで, h は平滑化距離 (smoothing length) である. Kernel 関数は Delta 関数を近似した関数であるから, Gauss 関数や数値的に定めた局在関数を用いられる (Fig.3). Gauss 関数の場合は次のようになる.

$$W(\mathbf{r} - \mathbf{r}', h) = W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, h) = W(r, h) = \alpha \exp\left(-\frac{r^2}{h^2}\right) \quad (7)$$

ここで, α は規格化定数である. 1 次元の場合 $\alpha = 1/(h\sqrt{\pi})$, 2 次元の場合 $\alpha = 1/(h^2\pi)$, 3 次元の場合 $\alpha = 1/(h^3\pi^{3/2})$ である.

本研究では, 局在関数の一つである Wendland 関数 [26], [27] を Kernel 関数として採用する. 平滑化距離 h を同じ値に設定した場合, Wendland kernel の方が Gaussian kernel よりも高精度な計算結果を与えることが報告されている [32].

$$W(r, h) = \begin{cases} \alpha \left(1 - \frac{1}{2} \frac{r}{h}\right)^5 \left(2 \left(\frac{r}{h}\right)^2 + \frac{5}{2} \frac{r}{h} + 1\right) & (0 \leq \frac{r}{h} \leq 2) \\ 0 & (\frac{r}{h} \geq 2) \end{cases} \quad (8)$$

規格化定数は, 1 次元の場合 $\alpha = 3/(4h)$, 2 次元の場合 $\alpha = 9/(5\pi h^2)$, 3 次元の場合 $\alpha = 45/(32\pi h^3)$ となる.

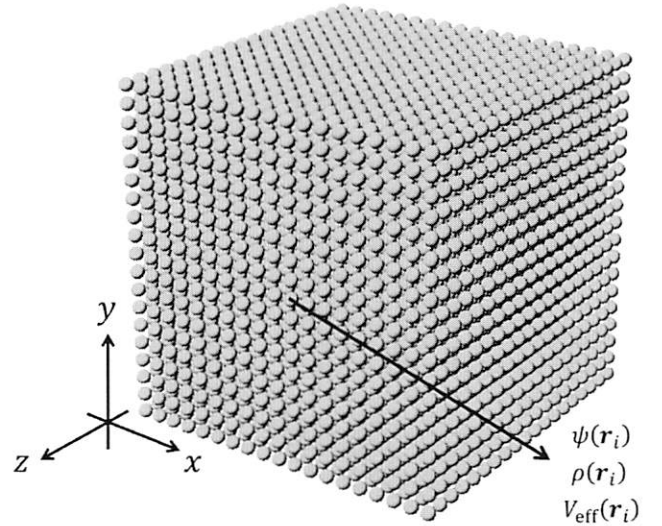


Fig. 2. 3次元空間における粒子分布のイメージ. 格子状に粒子を分布させた場合を示している. 視覚的に捉えるために体積を持った球のように描画されているが, 実際には粒子は単なる計算点であり, 粒子を質点と見なした場合の空間位置座標における物理量を保持する.

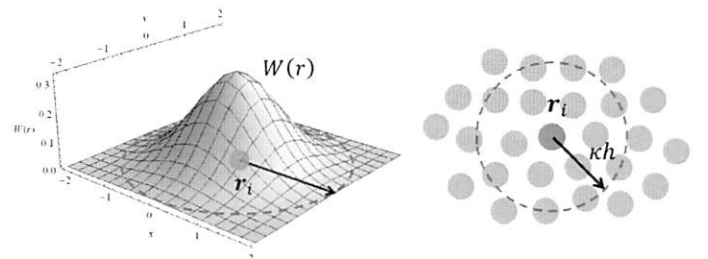


Fig. 3. 2次元空間における Kernel 関数. Kernel 関数は粒子の位置を中心として広がる関数である. κh は Kernel 関数の影響半径であり, κ は関数の形によって異なる. Wendland kernel の場合は $\kappa = 2$ である.

SPH では解析対象を有限個の粒子 (計算点) で表現することによって離散化を行う。したがって、粒子 j の位置における微小体積 dr' を有限の体積 ΔV_j で置き換えることによって、式 (6) の積分表現は粒子についての総和の形に離散化される。

粒子数密度を次のように定義する。

$$n(\mathbf{r}) \equiv \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (9)$$

ここで、 j は粒子のインデックス、 N は粒子数である。Kernel 関数を用いると式 (9) は次のように近似できる。

$$n(\mathbf{r}) \approx \sum_{j=1}^N W(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j, h) \quad (10)$$

粒子 j の位置における体積 ΔV_j は粒子数密度を用いて次のように表せる。

$$\Delta V_j = \frac{1}{n(\mathbf{r}_j)} \quad (11)$$

以上より、式 (6) を次のように離散化できる。

$$\psi(\mathbf{r}) \approx \sum_{j=1}^N \psi(\mathbf{r}_j) W(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j, h) \Delta V_j \quad (12)$$

B. Symmetric smoothed particle hydrodynamics

SSPH は Taylor 展開を用いることで SPH における Kernel 関数近似を修正する。Kernel 近似式 (6) の右辺とそのモーメントに対して関数 $\psi(\mathbf{r}')$ の Taylor 展開を考え、それらの積分表現を式 (12) を用いて離散化することによって式 (13) の連立方程式が導かれる。式 (13) の連立方程式を解くことによって、粒子 i の位置 $\mathbf{r}_i$ における関数の値 $\psi_i = \psi(x_i, y_i, z_i)$ とその微分値を得ることができる。全ての粒子について式 (13) を解くことで、各粒子の位置における関数の値とその微分値が得られる。

$$\mathbf{KQ} = \mathbf{T} \quad (13)$$

行列 $\mathbf{K}$ とベクトル $\mathbf{T}$ の成分は

$$K_{IJ} = \sum_{j=1}^N P_I(x_j, y_j, z_j) P_J(x_j, y_j, z_j) W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j, h) \Delta V_j \quad (14)$$

$$T_I = \sum_{j=1}^N P_I(x_j, y_j, z_j) \psi(\mathbf{r}_j) W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j, h) \Delta V_j \quad (15)$$

と与えられる。ここで、 N は粒子数、 i, j は粒子のインデックスである。また、ベクトル $\mathbf{P}$ と $\mathbf{Q}$ は次のように与えられる。

$$\mathbf{P}(x, y, z) = [1, (x - x_i), (y - y_i), (z - z_i), (x - x_i)^2, (y - y_i)^2, (z - z_i)^2, (x - x_i)(y - y_i), (y - y_i)(z - z_i), (z - z_i)(x - x_i), (x - x_i)^3, (y - y_i)^3, \dots]^T \quad (16)$$

$$\mathbf{Q} = [\psi_i, \frac{\partial \psi_i}{\partial x}, \frac{\partial \psi_i}{\partial y}, \frac{\partial \psi_i}{\partial z}, \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial x^2}, \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial y^2}, \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial z^2}, \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial x \partial y}, \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial y \partial z}, \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial z \partial x}, \dots]^T \quad (17)$$

$\mathbf{K}$ は M 次正方行列、 $\mathbf{T}, \mathbf{Q}, \mathbf{P}$ は M 次元ベクトルであり、 $I, J = 1, 2, \dots, M$ である。 M は Taylor 展開の項数に相当する。ここで言う Taylor 展開の項数は「 m 階偏微分可能で m 階偏導関数が連続な関数については m 階までの偏微分が交換可能である」ことに基いて式を整理した場合の項数である。3 変数関数 $\psi(\mathbf{r}) = \psi(x, y, z)$ を m 次の項まで Taylor 展開すると、 $M = \frac{1}{6}(m+1)(m+2)(m+3)$ である。2 次の項まで Taylor 展開した場合は $M = 10$ である。

C. SSPH を用いた Poisson 方程式の離散化

次の Poisson 方程式の離散化を行う。

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) \quad (18)$$

粒子 i の位置 $\mathbf{r}_i$ における式 (18) を考えると、

$$\frac{\partial^2 \phi_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial z^2} = f(\mathbf{r}_i) \quad (19)$$

となる。Laplacian の部分に式 (13) の解を代入すると、式 (18) の Poisson 方程式は次のような連立方程式の形に離散化できる。

$$\mathbf{Lv} = \mathbf{f} \quad (20)$$

$$\mathbf{v} = [\phi(\mathbf{r}_1), \phi(\mathbf{r}_2), \dots, \phi(\mathbf{r}_N)]^T \quad (21)$$

$$\mathbf{f} = [f(\mathbf{r}_1), f(\mathbf{r}_2), \dots, f(\mathbf{r}_N)]^T \quad (22)$$

Laplacian を表す行列 $\mathbf{L}$ の成分は次のように与えられる。

$$L_{ij} = [0, 0, 0, 0, 2, 2, 2, 0, \dots, 0] \mathbf{K}^{-1} \mathbf{T}' \quad (23)$$

行列 $\mathbf{K}$ の成分は式 (14) で与えられ、ベクトル $\mathbf{T}'$ の成分は

$$T'_i = P_I(x_j, y_j, z_j) W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j, h) \Delta V_j \quad (24)$$

と与えられる。

D. SSPH を用いた Schrödinger 方程式の離散化

次の Schrödinger 方程式の離散化を行う。

$$H\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}) \quad (25)$$

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (26)$$

粒子 i の位置 $\mathbf{r}_i$ における式 (25) を考えると、

$$-\frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \psi_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial z^2} \right] + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i) \psi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}_i) \quad (27)$$

となる。Laplacian と $\psi(\mathbf{r}_i)$ の部分に式 (13) の解を代入すると、Schrödinger 方程式は次のような一般化固有値問題の形に離散化できる。

$$\mathbf{Hu} = \varepsilon \mathbf{Su} \quad (28)$$

$$\mathbf{u} = [\psi(\mathbf{r}_1), \psi(\mathbf{r}_2), \dots, \psi(\mathbf{r}_N)]^T \quad (29)$$

行列 $\mathbf{S}$ の成分は次のように与えられる。

$$S_{ij} = [1, 0, \dots, 0] \mathbf{K}^{-1} \mathbf{T}' \quad (30)$$

行列 $\mathbf{K}$ の成分は式 (14) で与えられ、ベクトル $\mathbf{T}'$ の成分は式 (24) で与えられる。ハミルトニアンを表す行列 $\mathbf{H}$ の成分は次のように与えられる。

$$H_{ij} = -\frac{1}{2} L_{ij} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i) S_{ij} \quad (31)$$

ここで、 L_{ij} は式 (23)、 S_{ij} は式 (30) で与えられる。

E. 離散化のための前処理

SSPH を用いて Schrödinger 方程式と Poisson 方程式を離散化する手順について確認する。実際に離散化された方程式の数値解析を行う前に、前処理として以下の処理が必要である。

- 1) 粒子の生成
3 次元空間の計算領域内に粒子 (計算点) を分布させる。
- 2) 各粒子の平滑化距離 h の設定
本研究では、kd 木 (k -dimensional tree) による近傍粒子探索を用いることで平滑化距離を設定している。粒子 i の最近傍粒子を指定個数探索し、Kernel 関数の影響半径内にそれらが全て含まれるように平滑化距離を設定する。各粒子の平滑化距離を直接設定する場合は、近傍粒子探索は不要である。
- 3) 近傍粒子探索
本研究では kd 木による近傍粒子探索を行っている。粒子 i の影響半径内に存在する粒子を近傍粒子としてリストに登録する。全ての粒子について近傍粒子のリストを作成する。
- 4) 粒子数密度の計算
式 (10) を用いて各粒子の粒子数密度を計算する。影響半径外では Kernel 関数の値が 0 となるので、近傍粒子リストに登録されている粒子 j についてのみ Kernel 関数の値を計算してその総和を求める。
- 5) 行列の成分の計算
式 (23), (30), (31) によって行列の成分を計算する。影響半径外では Kernel 関数の値が 0 となるので、近傍粒子リストに登録されている粒子 j のみを考慮して計算すればよい。

IV. POISSON 方程式と SCHRÖDINGER 方程式の数値解析

SSPHを用いて3次元空間におけるPoisson方程式とSchrödinger方程式を離散化して解き、計算精度の評価を行う。いずれも解析的に解くことができる方程式を用いて解析解と数値解の誤差を評価する。また、有限差分法についても同じ方程式を離散化して解き、SSPHの結果と比較する。

計算領域は $0 \leq x, y, z \leq 7$ の立方体領域とし、粒子を格子状に等間隔に分布させた。有限差分法における格子点と SSPH における粒子の位置が同じになる粒子分布とした。計算点数（粒子数、格子点数）は、粒子（格子）間隔を Δ として $(7/\Delta + 1)^3$ である。SSPH における Taylor 展開は 2 次の項まで考慮した。

SSPH を用いて Poisson 方程式を離散化すると非対称行列を係数行列とする連立一次方程式となる。また、Kernel 関数は粒子の近傍でのみ値を持ち影響半径の外側では値が 0 となるので、係数行列は疎行列となる。したがって、非対称行列系の連立一次方程式の反復解法として知られている BiCGSTAB 法 [28] によって解析した。有限差分法を用いて Poisson 方程式を離散化した場合は係数行列が対称行列となるため、対称行列系の連立一次方程式の反復解法として知られている Conjugate Gradient (CG) 法によって解析した。

SSPH を用いて Schrödinger 方程式を離散化すると非対称行列を係数行列とする一般化固有値問題となるため、非対称行列系の一般固有値問題の反復解法として知られている Conjugate Residual 法 (Orthomin(1) 法とも呼ばれる) [29], [30] によって解析した。有限差分法を用いて Schrödinger 方程式を離散化した場合は対称行列系の固有値問題となるため、CG 法によって解析した。

A. Poisson 方程式の数値解析

次の Poisson 方程式

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) \quad (32)$$

は $f(\mathbf{r}) = f(r) = (4r^2 - 6)\exp(-r^2)$ とすると、境界条件が $\phi(\mathbf{r}) = 0$ の場合に解析解が

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi(r) = \exp(-r^2) \quad (33)$$

となる。ここで、 r は中心位置座標からの距離である。今回は $(x, y, z) = (3.5, 3.5, 3.5)$ を中心位置座標とした。

式 (32) の Poisson 方程式を数値解析した結果の最大絶対誤差を Fig.4 に示す。最大絶対誤差は $\max_i |\phi(\mathbf{r}_i) - \tilde{\phi}(\mathbf{r}_i)|$ と定義した。ここで、 ϕ は数値解、 $\tilde{\phi}$ は解析解である。Fig.4 は粒子及び格子点の間隔 Δ に対する最大絶対誤差を表している。空間に分布させる計算点（粒子、格子点）を増加させて間隔 Δ を小さくするほど誤差が小さくなっていることが分かる。SSPH と有限差分法の結果

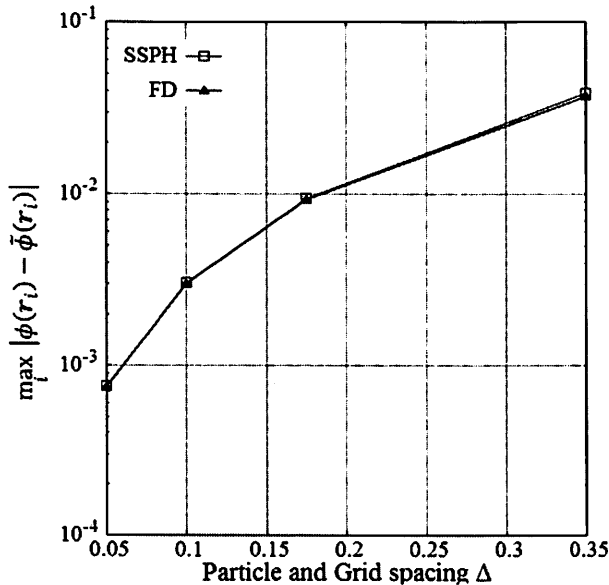


Fig. 4. Poisson 方程式の数値解の最大絶対誤差。SSPH と有限差分法を用いた計算結果を示している。空間に分布させる計算点（粒子、格子点）を増加させて間隔 Δ を小さくするほど誤差が小さくなっていることが分かる。

は良く一致しており、SSPH を用いて Poisson 方程式を離散化した場合、有限差分法と同程度の精度で計算結果を得られることが分かる。また、収束性についても SSPH と有限差分法の結果は良く一致していることが分かる。

B. 三次元調和振動子の Schrödinger 方程式の数値解析

三次元調和振動子の Schrödinger 方程式を Hartree 原子単位系で表すと次のようになる。

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (34)$$

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} (\omega_1^2 x^2 + \omega_2^2 y^2 + \omega_3^2 z^2) \quad (35)$$

この方程式は解析的に解くことができ、エネルギー固有値は

$$E_n = \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) \omega_1 + \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) \omega_2 + \left(n_3 + \frac{1}{2} \right) \omega_3 \quad (36)$$

となる。ここで、 $n = n_1 + n_2 + n_3$ である。 $n = 0$ の場合以外の状態は全て縮退しており、 $n = n_1 + n_2 + n_3$ となるような n_1, n_2, n_3 の組み合わせの数だけ縮退がある。

$\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = 1$ として数値解析を行った。固有値が小さい方から 5 つの状態について固有値と固有関数を求めた。 $n = 0$ の場合、 $n = 1$ の場合（縮退 3）、 $n = 2$ の場合が求められた。固有値の相対誤差を Fig.5 に示す。相対誤差は

$$Error = \frac{|E - E_{exact}|}{|E_{exact}|} \quad (37)$$

と定義した。ここで、 E は数値解、 E_{exact} は解析解の固有値である。

Fig.5 は粒子及び格子の間隔 Δ に対する固有値の相対誤差を表している。空間に分布させる計算点（粒子、格子点）を増加させて間隔 Δ を小さくするほど誤差が小さくなっていることが分かる。SSPH と有限差分法の結果を比較すると、SSPH の結果の方が誤差が大きいことが分かる。

SSPH による離散化の場合、Laplacian の項だけでなく $\psi(\mathbf{r})$ 自体を Kernel 関数を用いて近似するため、0 階微分が誤差を含むことになる。この部分が原因で固有値の相対誤差が有限差分法よりも大きくなったと考えられる。また、SSPH の場合の解析に用いた CR 法は CG 法よりも収束が遅いため、同じ最大反復回数では計算が十分に収束しなかったことも原因と考えられる。

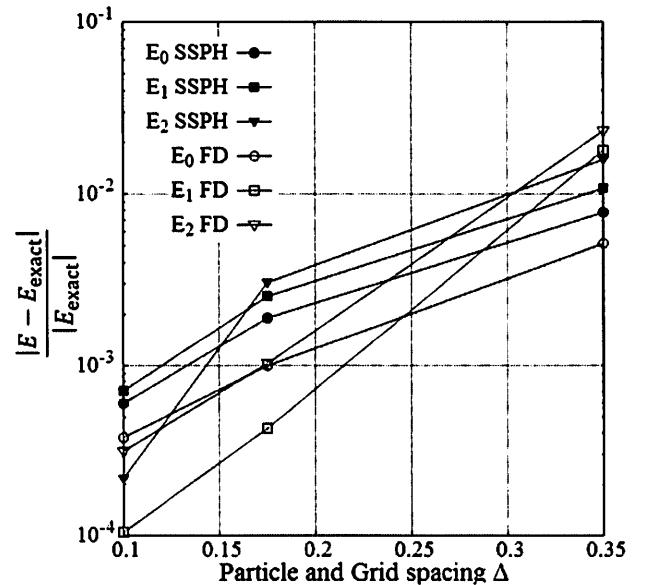


Fig. 5. Schrödinger 方程式の固有値の相対誤差。SSPH と有限差分法を用いた計算結果を示している。空間に分布させる計算点（粒子、格子点）を増加させて間隔 Δ を小さくするほど誤差が小さくなっていることが分かる。

V. 原子の電子状態計算

実際の電子状態計算への応用例として、密度汎関数法に基づく原子の電子状態計算を行う。水素、ヘリウム、リチウムなどの軽い原子について電子状態を計算する。SSPHを用いてPoisson方程式とKohn-Sham方程式を離散化して3次元の実空間で電子状態を計算する。各軌道の固有値を文献値[31]及び有限差分法を用いた計算結果と比較する。

計算領域は $-8 \leq x, y, z \leq 8$ の立方体領域として解析を行った。有限差分法における格子点とSSPHにおける粒子の位置が同じになるように粒子を格子状に分布させた。計算点数(粒子数, 格子点数)は、粒子(格子)間隔を Δ として $(16/\Delta + 1)^3$ である。今回は $\Delta = 0.2$ としたため、計算点数は531441である。SSPHにおけるTaylor展開は2次の項まで考慮した。

SSPHを用いて離散化した場合は、Poisson方程式をBiCGSTAB法、Kohn-Sham方程式をCR法によって解析した。有限差分法を用いて離散化した場合は、Poisson方程式とKohn-Sham方程式をCG法によって解析した。

SSPHを用いた電子状態計算によって得られた水素、ヘリウム、リチウム原子の各軌道の固有値をTABLE Iに示す。有限差分法を用いた場合についてはTABLE IIに示す。文献値[31]をTABLE IIIに示す。文献[31]の固有値に対するSSPHの計算結果の相対誤差は、水素: 1.5×10^{-2} , ヘリウム: 4.7×10^{-2} , リチウム(1s軌道): 8.3×10^{-2} , リチウム(2s軌道): 1.1×10^{-1} である。有限差分法の計算結果の相対誤差は、水素: 1.2×10^{-2} , ヘリウム: 4.2×10^{-2} , リチウム(1s軌道): 8.0×10^{-2} , リチウム(2s軌道): 8.5×10^{-2} である。SSPHと有限差分法の結果はほとんど一致しているが、SSPHの方が誤差が大きい結果となっている。

ヘリウム原子のハートリー・ポテンシャルをFig.6に示す。原子核からの距離 r に対するハートリー・ポテンシャル V_H を原子単位で示している。原子核付近では変化量が大いことが分かる。 $r \approx 2$ 以上では $2/r$ の曲線と一致しており、遠方でも有限な値を持つことが分かる。遠方では変化量が小さいことも分かる。

水素、ヘリウム、リチウム原子の電子密度をFig.7に示す。Fig.7は電子密度を等高線で表している。 $z = 0$ における xy 平面方向の断面図を示している。原子核付近で電子密度が高く、その変化が大いことが分かる。重い原子になるに従って中心部分の電子密度が大きくなり、電子密度の平均的な半径が小さくなっていることが分かる。等高線の密度を見ると、重い原子ほど中心部分の電子密度の変化量が大きくなっていることが分かる。

VI. 考察

有限差分法との精度比較や簡単化のため格子状に粒子を配置して計算を行ったが、本研究で示した手法は粒子(計算点)の分布が規則的でないことを前提に定式化が行われているため、同じアルゴリズムを用いて一様でない粒子分布を用いた計算が実現可能

であると考えられる。一様でない粒子分布を用いると空間の一部に粒子を多く集めて空間分解能を上げることができるので、高精度な計算が必要な領域の分解能を上げて効率的な計算ができると考えられる。原子の電子状態計算を例にとると、原子核付近において電子密度やハートリー・ポテンシャルの変化量が大いので、原子核付近に粒子(計算点)を細かく分布させて計算することで高精度な結果が得られると考えられる。ハートリー・ポテンシャルが遠方でも有限な値を持つため計算領域自体は十分に大きく確保する必要があるが、遠方ではポテンシャルの変化量が小さいため空間分解能はそれ程必要ないと考えられる。

VII. まとめ

本研究では、実空間における電子状態計算の空間離散化手法として粒子法の一つであるSSPHを応用する方法について示した。Poisson方程式と3次元調和振動子のSchrödinger方程式の数値解析によって計算精度を確認した上で、実際の電子状態計算への応用として、密度汎関数法に基づく原子の電子状態計算にSSPHを適用した。これにより、実用的な電子状態計算への応用可能性を示した。

粒子法を用いて実空間の電子状態計算を行う場合、実空間格子の格子点に変わる計算点として、空間に粒子を分布させることで離散化を行う。密度汎関数法に基づく電子状態計算では一電子の状態に関するSchrödinger方程式とPoisson方程式を連立して解く必要があるため、SSPHを用いてこれらの方程式を離散化する方法について示した。

解析的に解くことができる偏微分方程式の数値解析によってSSPHの計算精度の評価を行った。Poisson方程式の場合は有限差分法と良く一致した結果が得られた。Schrödinger方程式の場合は、有限差分法における格子点と同じ位置に粒子(計算点)を配置したとき、SSPHの結果の方が有限差分法の結果よりも誤差が大きい結果となった。

実際の電子状態計算への応用例として、密度汎関数法に基づく原子の電子状態計算を行った。水素、ヘリウム、リチウム原子の電子状態を計算し、各軌道の固有値を文献値[31]や有限差分法の結果と比較した。有限差分法における格子点と同じ位置に粒子(計算点)を配置したとき、SSPHと有限差分法の結果はほとんど一致したがSSPHの方が誤差が大きい結果となった。

SSPHを用いた計算では、Taylor展開を高次の項まで考慮することで収束性が向上することが報告されている[32]。したがって、高次のTaylor展開を考慮すれば、同じ位置に計算点を配置した場合であっても有限差分法より計算誤差を小さくすることができる。また、計算の収束性を有限差分法より向上させることもできる。

今後の展開として、高次のTaylor展開を用いた高精度を有する計算、非一様な粒子分布を用いて局所的に空間分解能を向上させた計算、分子の電子状態計算への応用などが考えられる。

TABLE I
SSPHを用いて計算した各軌道の固有値。(粒子間隔 $\Delta = 0.2$)

Atom	1s orbital	2s orbital
H	-0.2300	-
He	-0.5434	-
Li	-1.7218	-0.0942

TABLE II
有限差分法を用いて計算した各軌道の固有値。(格子間隔 $\Delta = 0.2$)

Atom	1s orbital	2s orbital
H	-0.2308	-
He	-0.5465	-
Li	-1.7282	-0.0965

TABLE III
ATOMIC REFERENCE DATA FOR ELECTRONIC STRUCTURE CALCULATIONS [31] による各軌道の固有値。

Atom	1s orbital	2s orbital
H	-0.2335	-
He	-0.5704	-
Li	-1.8786	-0.1055

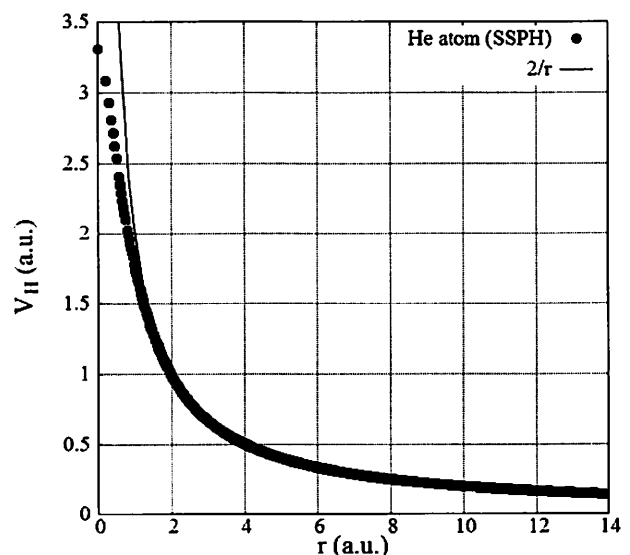


Fig. 6. ヘリウム原子のハートリー・ポテンシャル。原子核からの距離 r に対するポテンシャルの値を示している。原子核付近では変化が大きく、遠方では変化が小さいことが分かる。

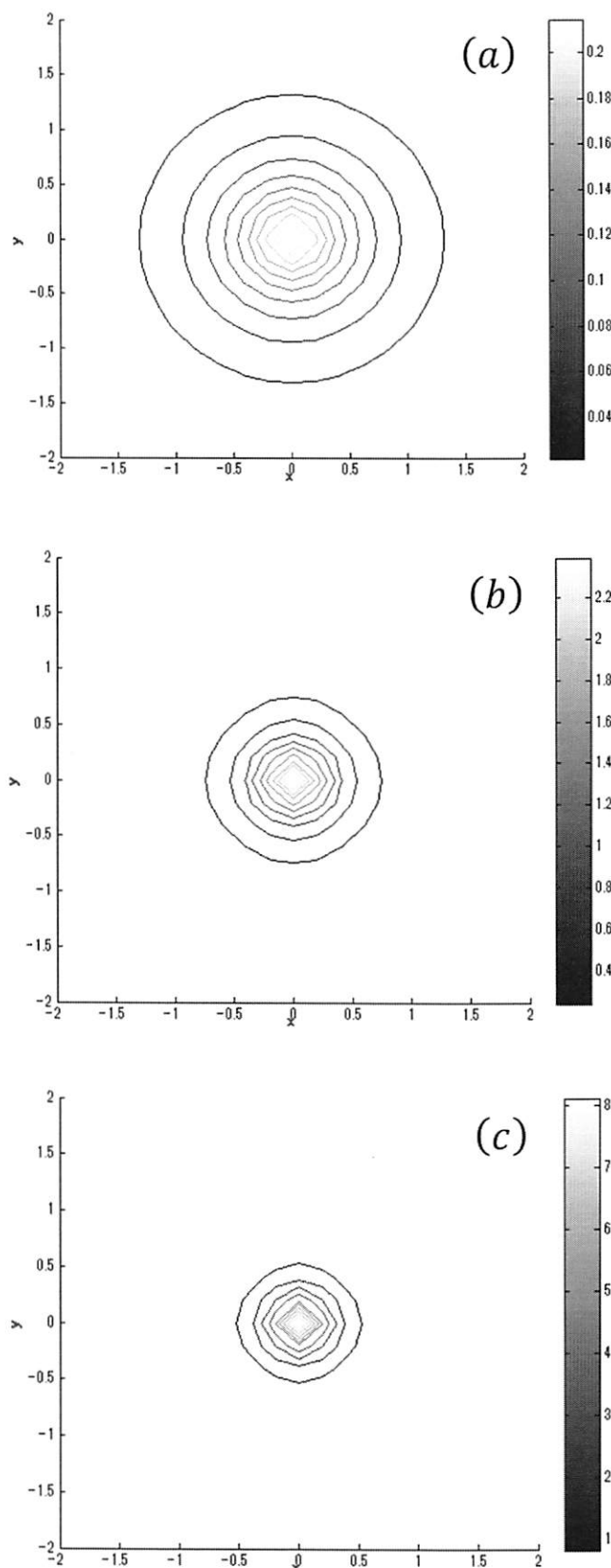


Fig. 7. (a) 水素原子, (b) ヘリウム原子, (c) リチウム原子の電子密度の等高線. $z = 0$ における xy 平面方向の断面図を示している. 原子核付近で電子密度が高いことが分かる. 等高線の密度を見ると, 原子核付近では電子密度の変化が大きいが分かる.

REFERENCES

- [1] Y. Zempo, N. Akino, M. Ishida, M. Ishitobi, and Y. Kurita, "Optical properties in conjugated polymers," *J. Phys. Cond. Matt.* **20** pp.64231, 2008.
- [2] J.-I. Iwata, D. Takahashi, A. Oshiyama, T. Boku, K. Shiraishi, S. Okada, K. Yabana, "A massively-parallel electronic-structure calculations based on real-space density functional theory," *J. Comput. Phys.* **229**, pp.2339-2363, 2010.
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev.* **136**, B864-B871, 1964.
- [4] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev.* **140**, A1133-A1138, 1965.
- [5] J. R. Chelikowski, N. Troullier, K. Wu, and Y. Saad, "Higher-order finite-difference pseudopotential method: An application to diatomic molecules," *Phys. Rev. B* **50**, pp.11355-11364, 1994.
- [6] T. L. Beck, "Real-space mesh techniques in density-functional theory," *Rev. Mod. Phys.* **72**, pp.1041-1080, 2000.
- [7] E. Tsuchida and M. Tsukada, "Electronic-structure calculations based on the finite-element method", *Phys. Rev. B* **52**, pp.5573-5578, 1995.
- [8] S. Jun, "Meshfree implementation for the real-space electronic-structure calculation of crystallike solids," *Int. J. Numer. Meth. Engng.* **59**, pp.1909-1923, 2004.
- [9] W. L. Nicomedes, R. C. Mesquita and F. J. S. Moreira, "Meshless local Petrov-Galerkin (MLPG) methods in quantum mechanics," *COMPEL: The International Journal for Computation and Mathematics in Electrical and Electronic Engineering*, **30**, pp.1763-1776, 2011.
- [10] J. J. Monaghan, "An introduction to SPH," *Comput. Phys. Commun.* **48**, pp.89-96, 1988.
- [11] G. R. Liu and M. B. Liu, *Smoothed Particle Hydrodynamics: a meshfree particle method*, World Scientific, 2003.
- [12] D. J. Price, "Smoothed particle hydrodynamics and magnetohydrodynamics," *J. Comput. Phys.* **231**, pp.759-794, 2012.
- [13] T. Stranex and S. Wheaton, "A new corrective scheme for SPH," *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* **200**, pp.392-402, 2011.
- [14] P. Laguna, "Smoothed Particle Interpolation," *Astrophys. J.* **439**, pp.814-821, 1995.
- [15] E. Toscano, G. Di Blasi and A. Tortorici, "The Poisson problem: A comparison between two approaches based on SPH method," *Appl. Math. Comput.* **218**, pp.8906-8916, 2012.
- [16] G. Ala, E. Francomano, A. Tortorici, E. Toscano and F. Viola, "Smoothed Particle ElectroMagnetics: A mesh-free solver for transients," *J. Comput. Appl. Math.* **191**, pp.194-205, 2006.
- [17] T. Belytschko, Y. Krongauz, J. Dolbow and C. Gerlach, "On the completeness of meshfree particle methods," *Int. J. Numer. Meth. Engng.* **43**, pp.785-819, 1998.
- [18] W. K. Liu, S. Jun, and Y. F. Zhang, "Reproducing kernel particle methods," *Int. J. Numer. Meth. FL*, **20**, pp.1081-1106, 1995.
- [19] J. K. Chen, J. E. Beraun and C. J. Jih, "Completeness of corrective smoothed particle method for linear elastodynamics," *Comput. Mech.* **24**, pp.273-285, 1999.
- [20] G. M. Zhang and R. C. Batra, "Modified smoothed particle hydrodynamics method and its application to transient problems," *Comput. Mech.* **34**, pp.137-146, 2004.
- [21] R. C. Batra and G. M. Zhang, "SSPH basis functions for meshless methods, and comparison of solutions with strong and weak formulations," *Comput. Mech.* **41**, pp.527-545, 2008.
- [22] G. M. Zhang and R. C. Batra, "Symmetric smoothed particle hydrodynamics (SSPH) method and its application to elastic problems," *Comput. Mech.* **43**, pp.321-340, 2009.
- [23] C. L. Tsai, Y. L. Guan, R. C. Batra, D. C. Ohanehi, J. G. Dillard, E. Nicoli, D. A. Dillard, "Comparison of the performance of SSPH and MLS basis functions for two-dimensional linear elastostatics problem-including quasistatic crack propagation," *Comput. Mech.* **51**, pp.19-34, 2013.
- [24] G. A. Dilts, "Moving-least squares-particle hydrodynamics—I. Consistency and stability," *Int. J. Numer. Meth. Engng.* **44**, pp.1115-1155, 1999.
- [25] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Phys. Rev. B* **23**, pp.5048-5079, 1981.
- [26] H. Wendland, "Piecewise polynomial, positive definite and compactly supported radial functions of minimal degree," *Adv. Comput. Math.* **4**, pp.389-396, 1995.
- [27] J. J. Monaghan and J. B. Kajtár, "SPH particle boundary forces for arbitrary boundaries," *Comput Phys. Commun.* **180**, pp.1811-1820, 2009.
- [28] H. A. van der Vorst, "Bi-CGSTAB: A Fast and Smoothly Converging Variant of Bi-CG for the Solution of Nonsymmetric Linear Systems," *SIAM J. Sci. and Stat. Comput.* **13**, pp.631-644, 1992.
- [29] 末富英一, 関本博, 多群中性子拡散方程式に現れる非対称行列系的一般固有値問題に対する ORTHOMIN(1) 法の適用, 情報処理学会論文誌, **30**, pp.661-667, 1989.
- [30] E. Suetomi and H. Sekimoto, "Conjugate gradient like methods and their application to eigenvalue problems for neutron diffusion equation," *Ann. nucl. Energy* **18**, pp.205-227, 1991.
- [31] S. Kotochigova, Z. H. Levine, E. L. Shirley, M. D. Stiles, and C. W. Clark, "Atomic Reference Data for Electronic Structure Calculations," National Institute of Standards and Technology, see also <http://www.nist.gov/pml/data/dftdata/>, 2005.
- [32] S. Sugimoto and Y. Zempo, "Smoothed Particle Method for Real-Space Electronic Structure Calculations," *J. Phys.: Conf. Ser.*, in press.