

時間依存密度汎関数法による非断熱結合係数の計算手法：

擬ポテンシャル・平面波基底を用いた高精度計算

(物材機構 MANA・ナノ環境拠点¹, 東大物性研², JST さきがけ・CREST³)○胡春平¹, 杉野修², 平井宏俊², 館山佳尚^{1,3}

【序】非断熱結合係数(NAC)は、非断熱量子シミュレーションの柱である。NAC の計算には多体波動関数が必要になるため、ほとんどの研究で CI などの量子化学の手法に頼ってきた。しかし、自由度の大きな系を計算するためには、他の高効率な計算を用いる必要がある。この点を注目し、我々は時間依存密度汎関数(TDDFT)による NAC の計算手法を開発してきた[1-3]。これまでの研究では、平面波擬ポテンシャル枠組みと全電子・原子基底での NAC の計算を両方とも実証した。平面波擬ポテンシャル枠組みで Pulay 項がなく計算効率が良いであることを示したが、擬ポテンシャルによって計算精度が保証されていないことが分かった[2]。この問題をどのように解決できるかは、NAC の実際応用に関わる重要なテーマである。

今回、我々は Kohn-Sham 系に基づく NAC の計算式をさらに発展し、擬ポテンシャル近似による問題を回避できたことを明らかにする。さらに、修正線形応答理論(modified linear response) [4, 5]を用いて擬ポテンシャル・平面波基底で高精度計算を達成したことを示す。

【式の導出】我々の最初の研究で導いた NAC の計算式[1]は、次式に示されるように TDDFT 線形応答理論で NAC を厳密に求めることができ、多体波動関数を求める必要が一切ない。

$$\text{NAC の計算式: } \langle \Psi_0 | \partial_\mu | \Psi_I \rangle = \frac{\mathbf{h}_\mu^\dagger \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{F}_I}{\omega_I^{3/2}}, \quad h_{ij\sigma,\mu} = \langle \varphi_{i\sigma} | \frac{\partial H}{\partial R_\mu} | \varphi_{j\sigma} \rangle, \quad \omega_I : \text{励起エネルギー}$$

ここで Ψ_0 と Ψ_I は基底状態と励起状態の多体波動関数で、 \mathbf{F}_I が Casida 方程式の固有関数で、 \mathbf{S} は Kohn-Sham 軌道の占有数と軌道エネルギーから構成される対角行列である。しかし、NAC の計算は原子核近傍での摂動に対する応答であるため内殻電子の記述が重要であるのに、擬ポテンシャル近似でこれを想定していないので、 $h_{ij\sigma,\mu} = \langle \varphi_{i\sigma} | \partial H / \partial R_\mu | \varphi_{j\sigma} \rangle$ という多体 Hamiltonian に対する原子核位置の微分の非対角行列要素を精確に求めることが保証されていない。その結果、NAC の計算は水素原子や一価の元素に対しては良好であるが、その他の元素に対しては擬ポテンシャルに由来する精度の劣化が一般に見られる。

この問題を解決するには、我々は以下の点を着目する：

$$h_{ij\sigma,\mu} = \langle \varphi_{i\sigma} | \frac{\partial V_{e-n}}{\partial R_\mu} | \varphi_{j\sigma} \rangle, \quad d_{ij\sigma,\mu} \equiv \langle \varphi_{i\sigma} | \frac{\partial}{\partial R_\mu} | \varphi_{j\sigma} \rangle = \frac{\langle \varphi_{i\sigma} | \frac{\partial H_{\text{KS}}}{\partial R_\mu} | \varphi_{j\sigma} \rangle}{\epsilon_{j\sigma} - \epsilon_{i\sigma}} = \frac{\langle \varphi_{i\sigma} | \frac{\partial V_{\text{eff}}}{\partial R_\mu} | \varphi_{j\sigma} \rangle}{\epsilon_{j\sigma} - \epsilon_{i\sigma}}$$

ここで Kohn-Sham 軌道の波動関数の原子核位置微分を用いて \mathbf{d} matrix を導入した。さらに有効ポテンシャル V_{eff} と電子-核の相互作用 V_{e-n} の関係から以下の関係式を導ける：

$$h_{ij\sigma,\mu} = \sum_{kl\tau} [(\varepsilon_{j\sigma} - \varepsilon_{i\sigma})\delta_{i,k}\delta_{j,l}\delta_{\sigma,\tau} + 2(f_{k\tau} - f_{l\tau})K_{ij\sigma,kl\tau}] d_{kl\tau,\mu}$$

この関係を用いて NAC の計算式を \mathbf{h}_μ の代わりに \mathbf{d}_μ の行列要素で表現できる：

$$\langle \Psi_0 | \frac{\partial}{\partial R_\mu} | \Psi_I \rangle = \omega_I^{1/2} \mathbf{d}_\mu^+ \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{F}_I \quad \text{式 1}$$

よって \mathbf{d}_μ の行列要素を精確に求めれば（例えば差分法で）NAC も精度よく計算できる。

【精度の検証】我々は式 1 を用いて擬ポテンシャル・平面波基底で様々な Jahn-Teller および Renner-Teller 系の NAC を計算した。交差点の近傍での計算に修正線形応答理論 (MLR) [4,5] を適用した。つまり、基底状態と励起状態の平均である中間励起状態からの応答を解析して NAC を計算する。テスト計算の結果、様々な多価元素の原子に対しても高精度で NAC を計算できることを明らかにした。表 1 は図 1 の原子構造での Renner-Teller 系の基底状態と第一励起状態の NAC の計算結果を示した。交差点から 0.1 bohr の半径で、MLR の計算による NAC の値は Renner-Teller の理論モデル[6]による予測値と非常によく一致した。

表 1. XH_2 ($\text{X} = \text{B}, \text{N}$) 或いは XH_2^+ ($\text{X} = \text{C}, \text{O}$) の Renner-Teller 系の NAC の x 成分 (単位: bohr⁻¹)。原子の構造は図 1 のようにした。交差点からの半径 q は 0.1 bohr で、回転角 φ は 0° である。

	BH ₂	NH ₂	CH ₂ ⁺	H ₂ ⁺ O	Model
水素原子 H ₍₁₎	-4.995	-5.000	-4.997	-5.001	-5.0
原子 X	9.994	10.001	10.000	10.001	10.0
水素原子 H ₍₂₎	-4.995	-5.000	-4.997	-5.001	-5.0

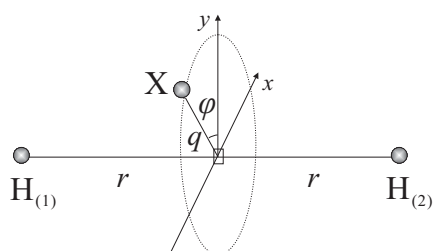


図 1. Renner-Teller 系の交差点 (□) の近傍での原子構造

Jahn-Teller 系 (H₃, Li₃, Na₃, Cu₃, Ag₃ など) に対しても交差点のすぐ近傍 (半径 0.02 bohr) で Jahn-Teller モデルと非常によく一致した結果が得られた。

- [1] C. Hu, H. Hirai, and O. Sugino, *J. Chem. Phys.* **127**, 064103 (2007).
- [2] C. Hu, H. Hirai, and O. Sugino, *J. Chem. Phys.* **128**, 154111 (2008).
- [3] C. Hu, O. Sugino, and Y. Tateyama, *J. Chem. Phys.* **131**, 114101 (2009).
- [4] C. Hu, O. Sugino, and Y. Miyamoto, *Phys. Rev. A* **74**, 032508 (2006).
- [5] C. Hu and O. Sugino, *J. Chem. Phys.* **126**, 074112 (2007).
- [6] M. Desouter-Lecomte et al., *J. Phys. Chem.* **89**, 214 (1985).