

時間依存コーンシャム法のプログラム開発と評価

(弘前大・理工) ○ 岡崎 功

Development of a program for solving the time dependent kohn-sham equation

(Hiroasaki Univ.) ○ Isao Okazaki

【序】

近年、電子波動関数の定常状態の計算を用いた研究は非常に多く行われており、関心は大規模な系や高精度な計算方法へと広がっている。これとは別に、波動関数の時間発展が必要な物理現象の解明が行われ始めている。我々はこのような物理現象を研究対象とするために、実空間をグリッド分割して有限要素法に基づき、時間依存コーンシャム(TD-KS)方程式から電子波動関数の時間発展を求めるプログラムを開発している。本発表では、開発中のプログラムについて1電子系についてテスト計算を行ったので報告する。

【計算方法】

開発中のプログラムは、次の TD-KS 方程式により電子波動関数の時間発展を求める。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t) \quad , \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad , \quad V = V_N + V_H + V_{XC} + V_{ext}$$

V の項は順に核引力ポテンシャル、ハートリーポテンシャル、交換相関ポテンシャル、外場ポテンシャルの和であり、1電子系では V_H と V_{XC} はゼロである。

TD-KS 方程式は次のように解いた[1,2]。 V が時間 t に依存しない場合は指数積展開法により、

$$\psi(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \exp\left[-\frac{i\Delta t}{\hbar} \hat{H}\right] \psi(\mathbf{r}, t) \approx \exp\left[-\frac{i\Delta t}{2\hbar} V\right] \exp\left[\frac{i\hbar\Delta t}{2m} \nabla^2\right] \exp\left[-\frac{i\Delta t}{2\hbar} V\right] \psi(\mathbf{r}, t)$$

と表せる。今、自由電子($V = 0$)を考えると

$$\psi(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \exp\left[\frac{i\hbar\Delta t}{2m} \nabla^2\right] \psi(\mathbf{r}, t) = \exp\left[\frac{i\hbar\Delta t}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right] \exp\left[\frac{i\hbar\Delta t}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right] \exp\left[\frac{i\hbar\Delta t}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] \psi(\mathbf{r}, t)$$

であり、特に一次元系の場合、

$$\psi(x, t + \Delta t) = \exp\left[\frac{i\hbar\Delta t}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] \psi(x, t)$$

は、次の Cayley 形式で表現できる。

$$\left\{1 - \frac{i\hbar\Delta t}{4m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right\} \psi(x, t + \Delta t) \approx \left\{1 + \frac{i\hbar\Delta t}{4m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right\} \psi(x, t)$$

ここで実空間グリッド上の ψ の値 ψ_k を用いた差分法を使うと、上式は

$$-\psi'_{i-1} + (A + 2)\psi'_i - \psi'_{i+1} = \psi_{i-1} + (A - 2)\psi_i + \psi_{i+1} \quad , \quad A = \frac{4m\Delta x^2}{i\hbar\Delta t}$$

になる(FDM 法)。なお、 $\psi'_k \equiv \psi(x_k, t + \Delta t)$ 及び $\psi_k \equiv \psi(x_k, t)$ とした。 Δx はグリッド間隔である。一方、2次の形状関数を用いた有限要素法によれば、

$$\psi(x, t) = \psi_{i-1} u_{ai}(x) + \psi_i u_{oi}(x) + \psi_{i+1} u_{bi}(x)$$

と、上の Cayley 形式の式から

$$(1 - 5c)\psi'_{i-1} + (8 + 10c)\psi'_i + (1 - 5c)\psi'_{i+1} = (1 + 5c)\psi_{i-1} + (8 - 10c)\psi_i + (1 + 5c)\psi_{i+1} \quad ,$$

$$C = \frac{i\hbar\Delta t}{2m\Delta x^2}$$

が得られる(FEM 法)。このように FDM 法も FEM 法も ψ_k から Δt 進んだ ψ'_k を求めるには連立方程式を解けばよい。二次元系や三次元系の場合も一次元系と同じく連立方程式を x 、 y 、 z 方向の順番で解くことに帰着される。 t に依存しない V ポテンシャルがある場合には $\exp\left[-\frac{i\Delta t}{2\hbar}V\right]\psi(r,t)$ が現れるが、これはグリッド上の値 ψ_k がそれぞれ個々に掛算によって位相を変えるだけである(FDM 法と FEM 法とで同じ)。最後に、 V が t に依存する場合は $\psi(r,t+\Delta t) \approx \exp\left[-\frac{i\Delta t}{2\hbar}V(t+\frac{\Delta t}{2})\right]\exp\left[\frac{i\hbar\Delta t}{2m}\nabla^2\right]\exp\left[-\frac{i\Delta t}{2\hbar}V(t+\frac{\Delta t}{2})\right]\psi(r,t)$ と表せるため、 t に依存しない場合と同様に ψ'_k を求めることができる。

プログラムの主要部分は C 言語でコード化・並列化(OpenMP)し、ユーザ入力の解析部分は flex と bison でコード化した。さらに、我々は FEM 法でも周期境界条件を課した計算が行えるように、連立方程式を巡回三重対角行列を解く形に計算手法を拡張した。現在、プログラムは一次元、二次元、三次元系に対して 1 電子系の FDM 法と FEM 法による時間発展が行える。ポテンシャルについては V_N 及び V_{ext} が利用可能である。また、FDM 法と FEM 法のいずれについても固定境界条件もしくは周期境界条件を課することができる。なお、 V_N はポアソン方程式から求めている。 ψ_k の初期値($t=0$)はエネルギー最小化により求めることができる[3]。

【結果と考察】

FEM 法の有効性を確認するために、一次元系で x 軸正方向に運動量をもつガウス型波束である電子波動関数の時間発展を、FDM 法の場合と比較した。FDM 法の場合は波束の進行がやや遅れるが、FEM 法は解析解とほぼ一致した。さらに二次元系と三次元系についてガウス型波束や平面波の時間発展を確認した(1 例を図 1 に示す)。そして、実際の 1 電子系(水素原子、ヘリウムイオン、水素分子イオン)についてテスト計算を行った。水素原子については、レーザー光を当てた時に発せられるスペクトルを、水素原子の電気双極子モーメントの変化から求めた。この結果は FDM 法と FEM 法の場合とで比較した。プログラムは OpenMP により並列化しているが、並列化効率についても調べた。以上の事柄から、開発中のプログラムの評価を行った。詳細は当日報告する。

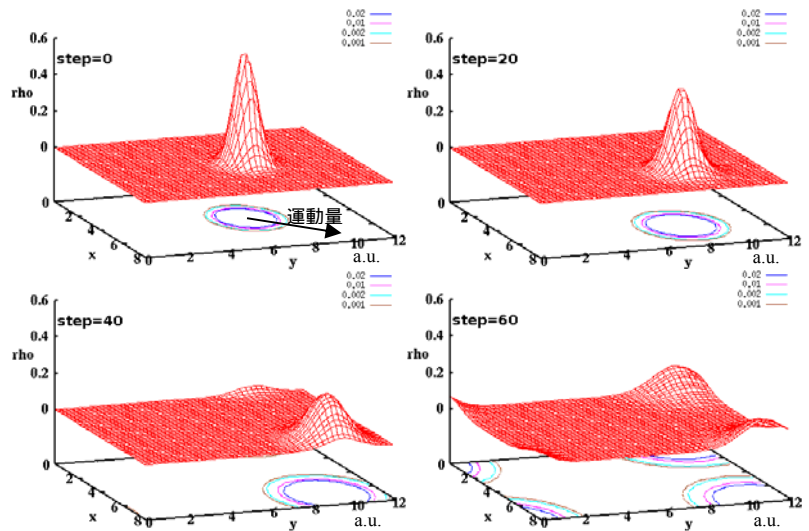


図 1 二次元系におけるガウス型波束 ψ の時間発展。時間発展は周期境界条件下で FEM 法により求めた。縦軸は $|\psi|^2$ であり、下にその等高線を示す。 $\Delta x = 0.125$ a.u., $\Delta y = 0.125$ a.u., $\Delta t \approx 0.015$ a.u. であり、ポテンシャルは無し($V=0$)。0, 20, 40, 60 ステップ目を示した。