

3P112

時間依存コーンシャム法プログラムの多電子系への拡張

(弘前大院・理工) ○岡崎 功

Expansion of our time dependent kohn-sham program to solve many-electron systems

(Hirosaki Univ.) ○Isao Okazaki

【序】

我々は波動関数の時間発展が必要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)方程式を解くことで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。昨年度、開発中のプログラムについて1電子系のテスト計算を報告した[1]。今回、多電子系について、スピン分極、及びスピン非分極の時間依存コーンシャム方程式を解くことができるようにプログラムを拡張した。さらに、初期電子波動関数として系の固有関数を求めるために必要な波動関数の非束縛最小化(Eum)法についても多電子系に拡張したので報告する。

【計算方法】

開発中のプログラムは、次の TD-KS 方程式によって $\psi^{s\ell}$ の時間発展を求める。 $\psi^{s\ell}$ はスピン s の ℓ 番目の空間軌道である。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^{s\ell}(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \psi^{s\ell}(\mathbf{r}, t), \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V$$

V の項は、核引力ポテンシャル V_N 、ハートリーポテンシャル V_H 、交換相関ポテンシャル V_{XC} 、外場ポテンシャル V_{ext} の和からなる。

この TD-KS 方程式は次のように解いた[2]。指数積展開法を用いて Δt 秒後の $\psi^{s\ell}$ は $\psi^{s\ell}(\mathbf{r}, t + \Delta t) \approx \exp\left[-\frac{i\Delta t}{\hbar} \hat{H}\left[t + \frac{1}{2}\Delta t\right]\right] \psi^{s\ell}(\mathbf{r}, t) \approx \exp\left[\frac{i\hbar\Delta t}{4m} \nabla^2\right] \exp\left[-\frac{i\Delta t}{\hbar} V\right] \exp\left[\frac{i\hbar\Delta t}{4m} \nabla^2\right] \psi^{s\ell}(\mathbf{r}, t)$ と表せる。ここで

$$\begin{aligned} V &= V_N + V_H + V_{XC} + V_{ext} = V_{int}\left[\rho^\alpha\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right), \rho^\beta\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)\right] + V_{ext}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \\ &\approx V_{int}\left[\rho^{(1)\alpha}, \rho^{(1)\beta}\right] + V_{ext}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \end{aligned}$$

であり ($V_{int} \equiv V_N + V_H + V_{XC}$ とした)、 $\frac{1}{2}\Delta t$ 秒進んだ電子密度 ρ^α と ρ^β を直接利用する代わりに、 $\rho^{(1)\alpha}$ と $\rho^{(1)\beta}$ を利用して V を求める。ここで

$$\rho^{(1)s} \equiv \sum_\ell |\psi^{(1)s\ell}|^2 \equiv \sum_\ell \left| \exp\left[\frac{i\hbar\Delta t}{4m} \nabla^2\right] \psi^{s\ell}(\mathbf{r}, t) \right|^2 \approx \rho^s\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)$$

である。計算の流れは次のようになる。指数積展開法からまず $\psi^{s\ell}(\mathbf{r}, t)$ に $\exp\left[\frac{i\hbar\Delta t}{4m} \nabla^2\right]$ を作用させる。これは x 、 y 、 z 方向の順に有限要素法に基づき、連立方程式を解くことで求めることができる[1]。 $\psi^{(1)s\ell} = \exp\left[\frac{i\hbar\Delta t}{4m} \nabla^2\right] \psi^{s\ell}(\mathbf{r}, t)$ を得たのち、 $\rho^{(1)s}$ そして V を求める。このように $\psi^{s\ell}(\mathbf{r}, t + \Delta t)$ を求める途中の段階で V を得ることができる。続いて $\psi^{(1)s\ell}$ に $\exp\left[-\frac{i\Delta t}{\hbar} V\right]$ を作用させて、 $\psi^{(2)s\ell}$ を得る。これは単なる掛算であり、グリッド上の $\psi^{(1)s\ell}$ の

位相が変わるだけである。最後に $\psi^{(2)sl}$ に再び $\exp\left[\frac{i\hbar\Delta t}{4m}\nabla^2\right]$ を作用させて $\psi^{sl}(\mathbf{r}, t + \Delta t)$ を得る。 V_H は全電子密度 ($\rho^{(1)\alpha} + \rho^{(1)\beta}$) からポアソン方程式を解いて求めた。 V_{XC} は $\rho^{(1)\alpha}$ と $\rho^{(1)\beta}$ をもとに LIBXC ライブラリ [3] を使用して求めた。

昨年度 1 電子系について作成した Eum 法については差分法ではあるが、スピン分極、及びスピン非分極の多電子系に拡張した。Mauri らによりスピン非分極の系については Eum 法が与えられている [4]。スピン分極の系についても同様に以下の目的関数 E の最小化により、全電子エネルギーを最小化する規格直交の空間軌道を求めることができる。スピン s の l 番目の空間軌道を ψ^{sl} としたとき、最小化すべき E は

$$E[\psi^\alpha, \psi^\beta] = \sum_s \sum_i \sum_j Q^{sij} \left\langle \psi^{si} \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right| \psi^{sj} \right\rangle + F[\tilde{\rho}^\alpha, \tilde{\rho}^\beta] + \sum_s \eta(N^s - \int \tilde{\rho}^s dr)$$

である。ただし Mauri らと同じく ψ^{sl} は実関数とした。ここで

$$Q^{sij} \equiv 2\delta_{ij} - \langle \psi^{si} | \psi^{sj} \rangle, \quad F[\tilde{\rho}^\alpha, \tilde{\rho}^\beta] \equiv \int V_N \tilde{\rho} dr + \frac{1}{2} \int V_H[\tilde{\rho}] \tilde{\rho} dr + E_{XC}[\tilde{\rho}^\alpha, \tilde{\rho}^\beta],$$

$$\tilde{\rho} \equiv \tilde{\rho}^\alpha + \tilde{\rho}^\beta, \quad \tilde{\rho}^s \equiv \sum_i \sum_j Q^{sij} \psi^{si} \psi^{sj}$$

である。 N^s はスピン s の電子数、 E_{XC} は交換相関エネルギー汎関数である。 η はフェルミエネルギーよりも大きな適当な値を与える。 E の ψ^{sl} による汎関数微分を求めたのち、グリッド上の値 $\psi_{ijk}^{sl} \equiv \psi^{sl}(x_i, y_j, z_k, t=0)$ による E と $\frac{\delta E}{\delta \psi^{sl}}$ の表式を書き出し、共役勾配法による最小化のプログラムコードを拡張した。電子波動関数の時間発展のときと同様に、 V_H はポアソン方程式から求め、 E_{XC} と $\frac{\delta E}{\delta \psi^{sl}}$ から現れる V_{XC} は LIBXC ライブラリを使用して求めた。以上のプログラムコードは三次元系だけでなく、一次元系、二次元系でも実行できるようにした。

プログラムは主に C 言語によりコード化し、ユーザ入力の解析部分は flex と bison でコード化している。現状で、ポアソン方程式の解法と Eum 法を除いた主要部分を OpenMP により並列化している。

【検証計算】

拡張したプログラムコードを検証するために、まず仮想的に電子間相互作用が無いとした場合について、2～4 電子から成るスピン分極とスピン非分極の系についてテスト計算を行った。算出される期待値が対応する 1 電子系のときの和になることを確認した。次に電子間相互作用を含めて水素分子やリチウム原子などについてテスト計算を行った。一例を図 1 に示す。詳細は当日報告する。

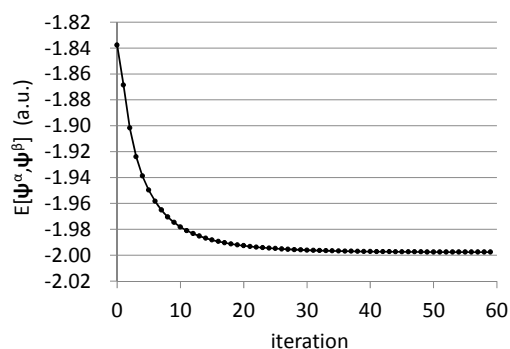


図 1 H₂ 分子の Eum 法における収束過程。グリッド間隔は約 0.12 a.u. である。 E_{XC} は PBE を用いた。初期空間軌道は H 原子の 1s を与えた。E は核間反発を除いた全電子エネルギーに収束する。

[1] 岡崎功, 第 8 回分子科学討論会, 3P123 (東広島, 2014). [2] N. Watanabe, M. Tsukada, Phys. Rev. E **65**, 036705 (2002). [3] M. A. L. Marques, M. J. T. Oliveira, T. Burnus, Comput. Phys. Commun. **183**, 2272 (2012); <http://www.tddft.org/programs/Libxc>. [4] F. Mauri, G. Galli, R. Car, Phys. Rev. B **47**, 9973 (1993).