

## Vanderbilt 擬ポテンシャルの 時間依存コーンシャム法プログラムへの導入

岡崎 功

弘前大学大学院理工学研究科 (〒036-8561 青森県弘前市文京町 3)

### 【緒言】

我々は時間依存コーンシャム(TD-KS)方程式を実空間グリッド分割して解くことで、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[1]。今回、一般化ノルム保存型 Vanderbilt 擬ポテンシャルを利用した時間発展を計算できるように、プログラムを拡張したので報告する。この Vanderbilt 擬ポテンシャルの非局所項 $V_{NL}$ は、よく利用されている Troullier と Martins による KB 近似した擬ポテンシャルや、Blöchl 展開したときと同様の表式である。そのためこれらの擬ポテンシャルも利用可能となる。本研究では、擬ポテンシャル自体は電子状態計算プログラム OpenMX [2]にデータベースとして用意されているものを使用した。これらはプログラム ADPACK [2]により作成されている。

### 【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  $\ell$  番目の空間軌道である。

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

$$V = V_{loc} + V_{NL} + V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad , \quad V_{NL} = \sum_{A=1}^M \sum_{j=1}^{N^A} \lambda_j^A |\alpha_j^A\rangle \langle \alpha_j^A|$$

ポテンシャル $V$ は、擬ポテンシャルの局所項 $V_{loc}$ と非局所項 $V_{NL}$ 、及び価電子によるハートリーポテンシャル $V_H$ 、交換相関ポテンシャル $V_{XC}$ 、そして外場ポテンシャル $V_{ext}$ の和で表される。 $V_{NL}$ は $M$ 個ある原子について、原子 $A$ に $N^A$ 個ある射影関数 $|\alpha_j^A\rangle$ と射影エネルギー $\lambda_j^A$ から成る。ここで $\{l, m, p\}$ をまとめて $j$ で表した。 $l$ は軌道角運動量子数、 $m$ は磁気量子数、 $p$ は複数ある $\{l, m\}$ を区別する添字である。

この TD-KS 方程式から、 $|\alpha_j^A\rangle \langle \alpha_j^A|$  の非可換性を考え、指数積展開法を用いることで $\Delta t$ 秒後の  $\psi^{s\ell}$  を

$$\begin{aligned} \psi^{s\ell}(\mathbf{r}, t + \Delta t) \approx & \exp\left[-\frac{i\Delta t}{\hbar} \hat{H} \left[t + \frac{1}{2}\Delta t\right]\right] \psi^{s\ell}(\mathbf{r}, t) \approx \exp\left[\frac{i\hbar\Delta t}{4m} \nabla^2\right] \prod_{A=1}^M \prod_{j=1}^{N^A} \exp\left[-\frac{i\Delta t}{2\hbar} \lambda_j^A |\alpha_j^A\rangle \langle \alpha_j^A|\right] \\ & \times \exp\left[-\frac{i\Delta t}{\hbar} (V_{loc} + V_H + V_{XC} + V_{ext})\right] \prod_{A=M}^1 \prod_{j=N^A}^1 \exp\left[-\frac{i\Delta t}{2\hbar} \lambda_j^A |\alpha_j^A\rangle \langle \alpha_j^A|\right] \exp\left[\frac{i\hbar\Delta t}{4m} \nabla^2\right] \psi^{s\ell}(\mathbf{r}, t) \end{aligned}$$

と表せる。ここで、 $V_H$ と $V_{XC}$ の計算に必要な $t + \frac{1}{2}\Delta t$ 秒後の価電子密度は  $\sum_{\ell} \left| \exp\left[\frac{i\hbar\Delta t}{4m} \nabla^2\right] \psi^{s\ell}(\mathbf{r}, t) \right|^2 \approx \rho^s\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)$  から求めることができる[3]。時間発展を計算するために、新たに必要となる演算子は

$$\begin{aligned} \exp\left[-\frac{i\Delta t}{2\hbar} \lambda_j^A |\alpha_j^A\rangle \langle \alpha_j^A|\right] = \\ 1 + \frac{1}{\langle \alpha_j^A | \alpha_j^A \rangle} \left\{ \exp\left[-\frac{i\Delta t}{2\hbar} \lambda_j^A \langle \alpha_j^A | \alpha_j^A \rangle\right] - 1 \right\} |\alpha_j^A\rangle \langle \alpha_j^A| \end{aligned}$$

と変形でき、OpenMX で用意されている $\lambda_j^A$ と $|\alpha_j^A\rangle$ の動径関数、及び球面調和関数からこの演算子の作用を計算できる。

### 【結果】

プログラムは主にC言語によりコード化している。拡張したプログラムコードなどを検証するために、いくつかの原子について  $\psi^{s\ell}$  の時間発展を計算した。一例を図1に示す。詳細は当日報告する。

### 参考文献

- [1] 岡崎功, 第9分子科学討論会, 講演プログラム 3P112 (東工大, 2015).
- [2] T.Ozaki, H.Kino, Phys.Rev.B **72**, 045121 (2005)など; <http://www.openmx-square.org/>
- [3] N.Watanabe, M.Tsukada, Phys.Rev.E **65**, 036705 (2002).

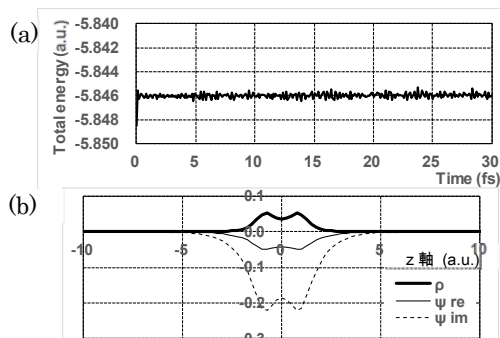


図1 原点に置いた三重項C原子の (a) 全エネルギーの保存( $V_{ext} = 0$ の場合)と (b) 約30fs後の擬2s 軌道とその電子密度(a.u.<sup>-3</sup>)のz軸上での値