

時間依存密度汎関数理論に基づく第一原理電子ダイナミクス計算序論

佐藤駿丞*

May 8, 2026

Contents

1	序論: 電子多体系に対する時間依存Schrödinger方程式	3
2	時間依存密度汎関数理論の基礎	5
2.1	Runge–Grossの定理	5
2.2	Kohn–Sham写像と時間依存Kohn–Sham方程式	6
3	擬ポテンシャル法	8
4	分子に対する実時間電子ダイナミクス計算	11
4.1	分子基底状態計算	11
4.2	分子の線形応答計算	13
5	固体に対する実時間電子ダイナミクス計算	16

*東北大学理学研究科物理学専攻物性理論研究室

まえがき

このノートは、東北大学理学研究科物性理論研究室佐藤グループで研究を行う学生向けに、時間依存密度汎関数理論に基づく第一原理電子ダイナミクス計算の基礎に触れてもらうことを目的として作成したものである。また、第一原理計算ソフトを用いた簡単な分子や固体に対する密度汎関数理論・時間依存密度汎関数理論の計算の方法に触れ、光と物質の相互作用に関する理論的研究の準備を行うためのものである。また、本ノートは草稿版であり、内容は随時更新されている。最新の内容は下記URLの最新のノートを確認してほしい。

https://shunsuke-sato.github.io/page/etc/lecture_notes/LectureNoteForTDDFT.pdf

1 序論: 電子多体系に対する時間依存Schrödinger方程式

本ノートでは、時間依存密度汎関数理論(TDDFT)に基づく第一原理電子ダイナミクス計算を扱う。その出発点となるのは、多電子系の時間発展を支配する多体時間依存Schrödinger方程式である。本節では、まずこの厳密な多体問題の形を確認し、どの量を与えれば時間発展が定まるのかを整理する。これは、次節で密度を基本変数とするTDDFTを導入するための準備である。

本ノートで主として考えるのは、次の形の N 粒子系の時間依存Schrödinger方程式によって記述される量子多体系である。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N, t) = \hat{H}(t) \Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N, t), \quad (1)$$

$$\hat{H}(t) = \sum_{j=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + v(\mathbf{r}_j, t) \right] + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} w(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|). \quad (2)$$

ここで、 \mathbf{r}_j は j 番目の粒子の位置、 σ_j はその粒子のスピン座標を表す。また、 $v(\mathbf{r}, t)$ は外部一体ポテンシャル、 $w(r)$ は二体相互作用ポテンシャルである。

本ノートで念頭に置く多電子系では、これらのポテンシャルを例えば次のように与える。

$$v(\mathbf{r}, t) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_a \frac{Z_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a(t)|} - e\phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t), \quad (3)$$

$$w(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}. \quad (4)$$

ここで、 Z_a および $\mathbf{R}_a(t)$ は a 番目の原子核の核電荷と位置を表し、 $\phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ は時間依存する外部電磁スカラーポテンシャルである。このように一体ポテンシャルと二体相互作用ポテンシャルを設定すると、式(1)は、原子核が作るクーロンポテンシャルと外部電磁スカラーポテンシャルのもとで運動する N 電子系のダイナミクスを記述する方程式となる。

原理的には、式(1)を直接解くことができれば、外部ポテンシャルによって駆動される電子系のダイナミクスを詳細に理解できる。さらに、その解析を通じて、光と物質の相互作用によって生じるさまざまな物性現象を理論的に記述できる。しかしながら、多体系のSchrödinger方程式を直接解くことは一般にきわめて困難である。これは、粒子数が増えるにつれて、波動関数が定義される空間の次元が指数関数的に増大するためである。

そこで、以後は式(1)を初期値問題として捉える。初期時刻 $t = t_0$ における波動関数を

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N, t_0) = \Psi_0(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N) \quad (5)$$

とする。さらに、本ノートでは次の二点を前提とする。

- 二体相互作用 $w(r)$ はあらかじめ与えられており、任意に変更できないものとする。例えば電子系では、 $w(r)$ はCoulomb相互作用そのものであり、これを変更することはできない。
- 一体外部ポテンシャル $v(\mathbf{r}, t)$ は問題ごとに設定される量とする。例えば、外部から電磁波を照射して電子系を制御する場合には、考えている物理問題に応じて $v(\mathbf{r}, t)$ を適切に与える。

この立場では、二体相互作用 $w(r)$ は固定されているので、問題ごとに指定すべき量は初期波動関数 $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N)$ と一体ポテンシャル $v(\mathbf{r}, t)$ である。したがって、これらが与えられれば具体的な物理問題が定まり、式(1)を解くことで時間依存する多体波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N, t)$ が一意に定まる。これを

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N, t) = \Psi[\Psi_0(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N), v(\mathbf{r}, t)](\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N, t)$$

と書けば、多体波動関数が初期波動関数 $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N)$ と一体ポテンシャル $v(\mathbf{r}, t)$ の汎関数であることが分かる。さらに、波動関数がこれらの量の汎関数であるならば、そこから計

算されるあらゆる物理量も同様にこれらの量の汎関数として表される。この見方は、次節で述べる時間依存密度汎関数理論の基本的な考え方につながる。また、今考えている問題において、初期時刻($t = t_0$)の一体ポテンシャルが定まれば多体系のハミルトニアン[式(2)]が定まる。また、そのハミルトニアンの基底状態は初期時刻の一体ポテンシャルの汎関数である。さらに、多くの問題では、初期波動関数はこの基底状態に取られる。したがって、初期条件を基底状態に限れば、多体波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N, t)$ は一体ポテンシャル $v(\mathbf{r}, t)$ のみの汎関数とみなすことができ、あらゆる物理量もまた $v(\mathbf{r}, t)$ の汎関数となることにも注意しておこう。

2 時間依存密度汎関数理論の基礎

前節では、初期波動関数と一体ポテンシャルが与えられれば、多体系の時間発展が一意に定まることを確認した。本節では、その記述を波動関数から粒子数密度へと置き換える時間依存密度汎関数理論(TDDFT)の基本的な考え方を導入する。まずRunge–Grossの定理によって密度を基本変数にとれることを説明し、ついでそれを実際の計算へと結びつけるKohn–Sham写像を導入する。

2.1 Runge–Grossの定理

基底状態を扱う密度汎関数理論(DFT)では、一体ポテンシャルと基底状態密度の間の一対一対応を与えるHohenberg–Kohnの定理が中心的な役割を果たす。時間依存問題における対応物がRunge–Grossの定理である。これは、固定された初期状態のもとで、一体ポテンシャル $v(\mathbf{r}, t)$ と粒子数密度 $\rho(\mathbf{r}, t)$ が一対一に対応することを主張する。したがって、密度は波動関数に代わる基本変数として用いることができる。

以下では、多体波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N, t)$ は規格化されているものとし、粒子数密度 $\rho(\mathbf{r}, t)$ と流れの密度 $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ を

$$\rho(\mathbf{r}, t) = N \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \int d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N, t)|^2, \quad (6)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = N \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \operatorname{Re} \left[\int d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N, t) \frac{\mathbf{p}}{m} \Psi(\mathbf{r}, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N, t) \right] \quad (7)$$

で定義する。ここで、 $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ は座標 \mathbf{r} に作用する運動量演算子である。これらの間には、粒子数保存を表す連続の式

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (8)$$

が成り立つ。

前節と同様に、二体相互作用 $w(r)$ は固定されているものとし、多体波動関数は式(1)にしたがって時間発展するものとする。時刻 $t = t_0$ での初期条件を

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N, t_0) = \Psi_0(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N) \quad (9)$$

と書く。このとき、初期波動関数 Ψ_0 と二体相互作用 $w(r)$ は固定されているので、問題ごとに自由に選べる量は一体ポテンシャル $v(\mathbf{r}, t)$ だけである。

Runge–Grossの定理の内容は、この条件のもとで、一体ポテンシャル $v(\mathbf{r}, t)$ と密度 $\rho(\mathbf{r}, t)$ の間に一対一対応が成り立つ、というものである。¹以下では、ポテンシャルが $t = t_0$ の近傍でTaylor展開可能であると仮定し、証明の流れを追う。

まず、時間だけの関数を除いて一致しない二つのポテンシャル $v(\mathbf{r}, t)$ と $v'(\mathbf{r}, t)$ を考える。すなわち、

$$v(\mathbf{r}, t) - v'(\mathbf{r}, t) \neq C(t) \quad (10)$$

とする。このとき、次の条件を満たす最小の非負整数 k が存在する。

$$\frac{\partial^k}{\partial t^k} [v(\mathbf{r}, t) - v'(\mathbf{r}, t)] \Big|_{t=t_0} \neq \text{const.} \quad (11)$$

二つの系は同じ初期波動関数 Ψ_0 から出発し、二体相互作用も共通であるから、流れの密度の差の時間微分について

$$\frac{\partial}{\partial t} [\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t)] = -\frac{1}{m} [\rho(\mathbf{r}, t) \nabla v(\mathbf{r}, t) - \rho'(\mathbf{r}, t) \nabla v'(\mathbf{r}, t)] \quad (12)$$

¹ただし、一体ポテンシャルに時間のみの関数を加えたものは同一のポテンシャルとみなす。

が成り立つ。さらに両辺を t で k 階微分し、 $t = t_0$ で二つの波動関数が式(9)の初期条件に一致することをを用いると、

$$\frac{\partial^{k+1}}{\partial t^{k+1}} [j(\mathbf{r}, t) - j'(\mathbf{r}, t)] \Big|_{t=t_0} = -\frac{\rho(\mathbf{r}, t_0)}{m} \nabla \frac{\partial^k}{\partial t^k} [v(\mathbf{r}, t) - v'(\mathbf{r}, t)] \Big|_{t=t_0} \neq 0 \quad (13)$$

を得る。したがって、二つのポテンシャルが異なれば、それらに対応する流れの密度も $t > t_0$ で異なる。

次に、密度の差 $\rho(\mathbf{r}, t) - \rho'(\mathbf{r}, t)$ を t で $(k+2)$ 階微分し、式(8)と式(13)を用いると、

$$\frac{\partial^{k+2}}{\partial t^{k+2}} [\rho(\mathbf{r}, t) - \rho'(\mathbf{r}, t)] \Big|_{t=t_0} = \frac{1}{m} \nabla \cdot \left(\rho(\mathbf{r}, t_0) \nabla \frac{\partial^k}{\partial t^k} [v(\mathbf{r}, t) - v'(\mathbf{r}, t)] \Big|_{t=t_0} \right) \quad (14)$$

となる。したがって、式(14)の右辺が零でないことを示せば、異なる二つのポテンシャルは異なる密度を与えることが分かる。

そこで、 $u(\mathbf{r}) \neq \text{const.}$ である関数 $u(\mathbf{r})$ に対して

$$\nabla \cdot (\rho(\mathbf{r}, t_0) \nabla u(\mathbf{r})) = 0 \quad (15)$$

と仮定する。これに $u(\mathbf{r})$ を掛けて空間積分し、部分積分を行うと、

$$\begin{aligned} 0 &= \int d\mathbf{r} u(\mathbf{r}) \nabla \cdot (\rho(\mathbf{r}, t_0) \nabla u(\mathbf{r})) \\ &= - \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}, t_0) |\nabla u(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2} \int_S d\mathbf{S} \cdot \rho(\mathbf{r}, t_0) \nabla u^2(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (16)$$

を得る。初期密度 $\rho(\mathbf{r}, t_0)$ が十分遠方で急速に零になる場合、表面積分は消失する。すると $\rho(\mathbf{r}, t_0) |\nabla u(\mathbf{r})|^2 = 0$ となるが、これは $u(\mathbf{r}) \neq \text{const.}$ に矛盾する。したがって、

$$\nabla \cdot (\rho(\mathbf{r}, t_0) \nabla u(\mathbf{r})) \neq 0 \quad (17)$$

であり、式(14)の右辺は零ではない。よって、異なるポテンシャルのもとで時間発展する密度は必ず異なる。

以上より、与えられた初期波動関数から時間発展を行うとき、一体ポテンシャル $v(\mathbf{r}, t)$ と密度 $\rho(\mathbf{r}, t)$ の間には一対一の対応関係が成り立つ。これがRunge–Grossの定理であり、TDDFTの出発点である。前節の議論と合わせると、多体波動関数

$$\Psi [\Psi_0(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N), v(\mathbf{r}, t)] (\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N, t)$$

は、初期波動関数 Ψ_0 と密度 $\rho(\mathbf{r}, t)$ の汎関数

$$\Psi [\Psi_0(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N), \rho(\mathbf{r}, t)] (\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N, t)$$

としても表せる。したがって、任意の物理量は初期波動関数 Ψ_0 と密度 $\rho(\mathbf{r}, t)$ の汎関数として記述できる。

さらに、多くの応用では初期波動関数は初期ハミルトニアン基底状態に取られる。この場合、Hohenberg–Kohnの定理により、初期時刻 $t = t_0$ での一体ポテンシャル $v(\mathbf{r}, t_0)$ と基底状態密度 $\rho_{\text{gs}}(\mathbf{r})$ の間にも一対一対応がある。そのため、初期波動関数自体を初期密度の汎関数とみなすことができ、多体波動関数は密度 $\rho(\mathbf{r}, t)$ のみの汎関数として扱える。これが、TDDFTで密度を基本変数とする理由である。

2.2 Kohn–Sham写像と時間依存Kohn–Sham方程式

Runge–Grossの定理により、密度を基本変数として多体系を記述できることが分かった。しかし、この定理だけでは、相互作用をもつ多体系の時間発展を具体的にどのように計算すればよいかはまだ分からない。TDDFTを実用的な計算手法にしているのが、密度を保ったまま相互作用系を非相互作用系に写すKohn–Sham写像である。

まず、実際に解きたい元の多体系を相互作用系と呼ぶことにしよう。これは、初期状態 $|\Psi_0\rangle$ 、一体ポテンシャル $v(\mathbf{r}, t)$ 、二体相互作用 $w(r)$ によって定まる系であり、その密度を $\rho(\mathbf{r}, t)$ と書く。これに対して、同じ粒子数をもつ非相互作用系を導入し、これを**Kohn-Sham系**と呼ぶことにする。Kohn-Sham系では、各粒子は実効的一体ポテンシャル $v_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t)$ のもとで運動し、その密度を $\rho_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t)$ と書く。

TDDFTの基本的な考え方は、相互作用系と同じ密度を与えるKohn-Sham系を構成することである。すなわち、 $\rho_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t)$ となるような非相互作用系を考える。厳密には、Kohn-Sham系の初期状態 $|\Phi_0\rangle$ は初期密度 $\rho(\mathbf{r}, t_0)$ だけでなく、その時間微分（あるいは等価な初期電流密度）も整合するように選ぶ必要がある。この条件が満たされれば、相互作用系で求めたい密度を、非相互作用系の一粒軌道から再現できる。

非相互作用系に対してもRunge-Grossの定理が成り立つので、初期状態 $|\Phi_0\rangle$ を固定すれば、密度 $\rho_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t)$ とKohn-Shamポテンシャル $v_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t)$ の間にも一対一対応がある。したがって、相互作用系と同じ密度を与える $v_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t)$ を見つければ、相互作用を含む多体問題は、実効的一体ポテンシャルのもとでの非相互作用問題へと置き換えられる。この対応づけをKohn-Sham写像と呼ぶ。

多くの応用では、初期時刻 t_0 において系は一体ポテンシャル $v(\mathbf{r}, t_0)$ の基底状態として準備される。このとき、相互作用系およびKohn-Sham系の初期状態を、それぞれの初期ハミルトニアン H_0 の基底状態として選ぶのが自然である。さらにHohenberg-Kohnの定理により、初期の基底状態密度が与えられれば、それに対応する初期状態も定まる。したがって、基底状態からの時間発展に限れば、Kohn-Sham写像に現れる初期状態依存性は実質的に初期密度に吸収できる。

Kohn-Sham系の初期状態が単一のSlater行列式で表される場合、時間発展後の状態も単一のSlater行列式で表される。このとき、行列式を構成する一粒軌道 $\phi_k(\mathbf{r}, \sigma, t)$ はKohn-Sham軌道と呼ばれ、密度は $\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_k \sum_\sigma |\phi_k(\mathbf{r}, \sigma, t)|^2$ と表される。各軌道は次の時間依存Kohn-Sham方程式を満たす。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_k(\mathbf{r}, \sigma, t) = \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + v_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t) \right] \phi_k(\mathbf{r}, \sigma, t). \quad (18)$$

したがって、多体時間依存Schrödinger方程式(1)を直接解く代わりに、式(18)で与えられる一体方程式を解くことがTDDFTの実際の計算課題となる。

実際の計算では、Kohn-Shamポテンシャルを

$$v_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t) = v(\mathbf{r}, t) + v_{\text{H}}(\mathbf{r}, t) + v_{\text{XC}}(\mathbf{r}, t) \quad (19)$$

と分解して扱う。ここで、 $v(\mathbf{r}, t)$ は外部一体ポテンシャル、 $v_{\text{H}}(\mathbf{r}, t)$ は古典的な平均場相互作用を表すHartreeポテンシャル、 $v_{\text{XC}}(\mathbf{r}, t)$ はHartree項では表せない残りの多体効果を担う交換相関ポテンシャルである。Hartreeポテンシャルは

$$v_{\text{H}}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}', t) \quad (20)$$

で定義される。一方、交換相関ポテンシャルは

$$v_{\text{XC}}(\mathbf{r}, t) = v_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t) - v(\mathbf{r}, t) - v_{\text{H}}(\mathbf{r}, t) \quad (21)$$

で定義され、Kohn-Sham系の密度が相互作用系の密度と一致するように選ばれる。

ここまでの議論は厳密な枠組みである。しかし、厳密な $v_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t)$ や $v_{\text{XC}}(\mathbf{r}, t)$ の明示的な表式は一般には知られておらず、実際のTDDFT計算では $v_{\text{XC}}(\mathbf{r}, t)$ を何らかの近似で与える必要がある。本ノートの後半では、最も基本的な近似の一つである断熱局所密度近似(Adiabatic Local Density Approximation; ALDA)を用いる。この近似では、各時刻の交換相関ポテンシャルをその瞬間の電子密度の関数として近似する。

以上のように、TDDFTでは、相互作用多体系のダイナミクスを、密度を再現する非相互作用Kohn-Sham系の時間発展として扱うことができる。したがって、以後の議論では、適切な交換相関ポテンシャルの近似を選び、式(18)を数値的に解くことが中心課題となる。次節では、その実装で重要となる擬ポテンシャル法を導入する。

3 擬ポテンシャル法

前節では、時間依存Kohn–Sham方程式を自己無撞着に解くことがTDDFT計算の中心課題であることを見た。しかし、それをそのまま実装しようとする、原子核近傍における電子波動関数の急峻な振る舞いが大きな数値的困難を生む。本節では、この困難を軽減しつつ、価電子の物理をできるだけ保ったまま計算を行うための擬ポテンシャル法を導入する。

外部電磁ポテンシャルによって駆動される電子系を記述するには、式(3)で表されるような一体ポテンシャルを用いるのが自然である。このように原子核近傍の電子まで明示的に扱う計算は全電子計算と呼ばれる。しかし、原子核の作るCoulombポテンシャルは原子核位置で発散しており、その結果、波動関数はその近傍で鋭い構造をもつ。このため、全電子計算を数値的に扱うことは容易ではない。²

一方、多くの分子・固体の問題では、原子核に浅く束縛された価電子が主な役割を果たし、原子核に深く束縛された内殻電子は、孤立原子の基底状態からほとんど変化しないとみなしても十分よい精度が得られる。この観点から、擬ポテンシャル法では

- 内殻電子の自由度を凍結すること、
- 価電子波動関数を、原子核近傍でより滑らかに振る舞う関数で置き換えること

によって、計算コストを大幅に下げる。これが擬ポテンシャル法の基本的な考え方である。以下では、原子のDFT計算を出発点として構成される擬ポテンシャルのうち、Troullier–Martinsのノルム保存型擬ポテンシャル [1]を例に、その考え方を説明する。より詳しい事項については、例えば文献 [2]を参照されたい。

まず、球対称な原子に対する動径Kohn–Sham方程式を考える。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m} + v_{\text{KS}}^{\text{AE}}[\rho^{\text{AE}}(r)](r) \right] \chi_{nl}^{\text{AE}}(r) = \epsilon_{nl} \chi_{nl}^{\text{AE}}(r). \quad (22)$$

ここで、 n は主量子数、 l は方位量子数を表す。また、 $\rho^{\text{AE}}(r)$ は全電子計算で得られる密度であり、Kohn–Shamポテンシャル $v_{\text{KS}}^{\text{AE}}[\rho^{\text{AE}}(r)](r)$ は、原子核のCoulombポテンシャル、Hartreeポテンシャル $v_{\text{H}}[\rho^{\text{AE}}(r)](r)$ 、交換相関ポテンシャル $v_{\text{xc}}[\rho^{\text{AE}}(r)](r)$ の和として

$$v_{\text{KS}}^{\text{AE}}[\rho^{\text{AE}}(r)](r) = -\frac{eZ}{4\pi\epsilon_0 r} + v_{\text{H}}[\rho^{\text{AE}}(r)](r) + v_{\text{xc}}[\rho^{\text{AE}}(r)](r) \quad (23)$$

と書ける。さらに、動径波動関数 $\chi_{nl}(r)$ は球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ と組み合わせることで、一つのKohn–Sham軌道

$$\phi_{nlm}(\mathbf{r}) = \frac{\chi_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (24)$$

を与える。

擬ポテンシャルを構成する第一歩は、原子のKohn–Sham軌道を内殻電子と価電子に分けることである。内殻電子は深く束縛され、空間的にも原子核近傍に局在しているため、分子や固体においても孤立原子の場合と大きくは変わらないと近似する。他方、価電子は浅く束縛され、空間的に広がっているため、結合や励起、外場応答に直接関与し、実際の計算で明示的に扱うべき自由度となる。どこまでを内殻とみなし、どこからを価電子とみなすかは、擬ポテンシャルの設計における重要な選択であり、対象とする系や物理量に応じて適切に決める必要がある。

内殻自由度を凍結したあとも、価電子の全電子波動関数は原子核近傍でなお急峻である。そこで、原子核近傍ではより滑らかな関数でそれを置き換え、カットオフ半径の外側では全電子波動関数と一致するように、擬波動関数 $\chi_{nl}^{\text{PP}}(r)$ を

$$\chi_{nl}^{\text{PP}}(r) = \begin{cases} \chi_{nl}^{\text{AE}}(r) & \text{if } r > r_{c,l} \\ r^{l+1} \exp[p(r)] & \text{if } r \leq r_{c,l} \end{cases} \quad (25)$$

²例えば、波動関数を平面波で展開する場合には、鋭い構造を再現するために非常に大きな波数をもつ平面波まで展開に含める必要があり、結果として非常に多数の基底関数を要する。

と定義する。ここで、 $r_{c,l}$ はカットオフ半径であり、この半径の外側では擬波動関数は全電子波動関数に一致する。また、 $p(r)$ は多項式であり、Troullier–Martinsの方法では

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (26)$$

の形を用いる。多項式の係数 c_j は、次の7つの条件を満たすように定められる。

- 条件1. ノルム保存条件

$$\int_0^{r_{c,l}} dr |\chi_{nl}^{\text{AE}}(r)|^2 = \int_0^{r_{c,l}} dr |\chi_{nl}^{\text{PP}}(r)|^2$$
- 条件2.–6.
 カットオフ半径 $r = r_{c,l}$ における波動関数およびその4階微分までの連続性
- 条件7.
 原点($r = 0$)における遮蔽された擬ポテンシャル $v_{\text{scr},l}(r)$ の曲率がゼロ: $v_{\text{scr},l}''(r = 0) = 0$ 。ただし、 $v_{\text{scr},l}(r)$ は後で定義する。

特に、条件1のノルム保存条件を満たすように構成された擬ポテンシャルはノルム保存型擬ポテンシャルと呼ばれる。これは、擬波動関数が単に滑らかであるだけでなく、全電子波動関数の重要な情報をできるだけ保つように設計されていることを意味する。

次に、擬波動関数 $\chi_{nl}^{\text{PP}}(r)$ で表された価電子が作る電子密度を

$$\rho^{\text{PP}}(r) = \sum_{n,l} f_{n,l} |\chi_{nl}^{\text{PP}}(r)|^2 \quad (27)$$

と定義する。ここで、 $f_{n,l}$ は状態の占有数である。これを用いて、遮蔽された擬ポテンシャル $v_{\text{scr},l}(r)$ を

$$v_{\text{scr},l}(r) = \begin{cases} v_{\text{KS}}^{\text{AE}}[\rho^{\text{AE}}(r)](r) & \text{if } r > r_{c,l} \\ \epsilon_{nl} + \frac{\hbar^2}{m} \frac{l+1}{r} \frac{p'(r)}{2} + \frac{\hbar^2}{m} \frac{p''(r) + [p'(r)]^2}{2} & \text{if } r \leq r_{c,l} \end{cases} \quad (28)$$

と定める。このとき、擬波動関数 $\chi_{nl}^{\text{PP}}(r)$ は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m} + v_{\text{scr},l}(r) \right] \chi_{nl}^{\text{PP}}(r) = \epsilon_{nl} \chi_{nl}^{\text{PP}}(r) \quad (29)$$

を満たす。したがって、価電子に対するDFT計算の自己無撞着場として $v_{\text{scr},l}(r)$ が得られれば、そこで得られる軌道関数は擬波動関数になっていることが分かる。

ただし、 $v_{\text{scr},l}(r)$ には価電子の作るHartreeポテンシャル $v_{\text{H}}[\rho^{\text{PP}}(r)](r)$ と交換相関ポテンシャル $v_{\text{xc}}[\rho^{\text{PP}}(r)](r)$ も含まれている。そこで、それらを差し引くことで、イオンが価電子に及ぼす擬ポテンシャルを

$$v_l^{\text{PP}}(r) = v_{\text{scr},l}(r) - v_{\text{H}}[\rho^{\text{PP}}(r)](r) - v_{\text{xc}}[\rho^{\text{PP}}(r)](r) \quad (30)$$

と定義する。

この擬ポテンシャルは角運動量 l ごとに異なるので、実際の一体ポテンシャルとして用いるには、それらを一つの演算子にまとめる必要がある。そのために、局所ポテンシャル $v_{\text{ion,local}}^{\text{PP}}(r)$ を一つ選び、残りを非局所項として表して

$$\hat{v}_{\text{ion}}^{\text{PP}} = v_{\text{ion,local}}^{\text{PP}}(r) + \sum_{lm} \Delta v_l^{\text{PP}}(r) \hat{P}_{lm} \quad (31)$$

と書く。ここで、非局所部分に現れる $\Delta v_l^{\text{PP}}(r)$ は

$$\Delta v_l^{\text{PP}}(r) = v_l^{\text{PP}}(r) - v_{\text{ion,local}}^{\text{PP}}(r) \quad (32)$$

で定義される。また、 \hat{P}_{lm} は角運動量射影演算子であり、任意関数 $f(\mathbf{r})$ に対して

$$\hat{P}_{lm}f(\mathbf{r}) = Y_{lm}(\theta, \phi) \int d\Omega Y_{lm}^*(\theta, \phi)f(\mathbf{r}) \quad (33)$$

と定義される。

このようにして定義した式(31)の擬ポテンシャルをKohn–Sham方程式の一体ポテンシャルとして用いると、その構成のしかたから、擬波動関数 $\chi_{nl}^{\text{PP}}(r)$ が自己無撞着解になっていることが分かる。また、局所ポテンシャル $v_{\text{ion,local}}^{\text{PP}}(r)$ は原理的には自由に選べるが、多くの場合は、ある角運動量 l に対応する擬ポテンシャル $v_l^{\text{PP}}(r)$ を採用する。局所ポテンシャルとして参照する角運動量を l_{ref} とすると、非局所ポテンシャル $\Delta v_l^{\text{PP}}(r)$ は $r > \max(r_{c,l}, r_{c,l_{\text{ref}}})$ でゼロとなり、有限の範囲でのみ作用する演算子となる。

式(31)によって、内殻自由度の凍結と滑らかな擬波動関数の導入は実現できるが、実際の数値計算では角運動量射影演算子をそのまま扱うことは計算コストの点で不利である。そこで、多くの実用計算ではKleinman–Bylanderの分離形を用いて、擬ポテンシャルを

$$\hat{v}_{\text{ion}}^{\text{PP,KB}} = v_{\text{ion,local}}^{\text{PP}}(r) + \sum_{lm} \frac{|\Delta v_l^{\text{PP}}(r)\phi_{lm}^{\text{PP}}\langle\phi_{lm}^{\text{PP}}|\Delta v_l^{\text{PP}}(r)|\phi_{lm}^{\text{PP}}\rangle}{\langle\phi_{lm}^{\text{PP}}|\Delta v_l^{\text{PP}}(r)|\phi_{lm}^{\text{PP}}\rangle} \quad (34)$$

の形で表すことが多い。ここで、状態ベクトル $|\phi_{lm}^{\text{PP}}\rangle$ および $|\Delta v_l^{\text{PP}}(r)\phi_{lm}^{\text{PP}}\rangle$ は

$$\langle\mathbf{r}|\phi_{lm}^{\text{PP}}\rangle = \frac{\chi_{nl}^{\text{PP}}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (35)$$

$$\langle\mathbf{r}|\Delta v_l^{\text{PP}}(r)\phi_{lm}^{\text{PP}}\rangle = \Delta v_l^{\text{PP}}(r) \frac{\chi_{nl}^{\text{PP}}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (36)$$

によって導入される。式(34)の形にすると、非局所項の評価をより効率よく行うことができる。

以上のように、擬ポテンシャル法では、内殻電子を凍結し、価電子に対して滑らかな擬波動関数と有効な一体ポテンシャルを導入することで、全電子計算の本質を保ちながら計算負荷を大きく下げることができる。次節以降では、このように構成した擬ポテンシャルを用いて、分子や固体に対する実時間電子ダイナミクス計算を具体的に扱う。

4 分子に対する実時間電子ダイナミクス計算

この節では、孤立境界条件を課された孤立系の電子ダイナミクス計算を、分子を例にして議論していく。ただし、簡単のため、スピン自由度は縮退しているものとする。

4.1 分子基底状態計算

孤立系の実時間電子ダイナミクス計算では、時間発展を始める前に、まず外場のない分子の基底状態を求める必要がある。これは、式(18)で時間発展させるKohn-Sham軌道の初期条件を与えるためである。

本節では、孤立した N_2 分子を例として、分子の基底状態計算の考え方と入力ファイルの確認点を説明する。簡単のため、スピン自由度は縮退しているものとし、各空間軌道には二つの電子が占有しているものとする。

外場を含まない基底状態は、時間に依存しないKohn-Sham方程式

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \hat{v}_{\text{ion}} + v_{\text{H}}[\rho](\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r}) \right] \phi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_n \phi_n(\mathbf{r}) \quad (37)$$

を自己無撞着(self consistent)に解くことで得られる。ここで、 $\phi_n(\mathbf{r})$ はKohn-Sham軌道、 ϵ_n はそのエネルギー固有値、 $\rho(\mathbf{r})$ は電子密度である。また、 \hat{v}_{ion} は電子とイオンの相互作用を表す擬ポテンシャル、 $v_{\text{H}}[\rho](\mathbf{r})$ はHartreeポテンシャル、 $v_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r})$ は交換相関ポテンシャルである。擬ポテンシャルの考え方は前節で述べた通りであり、実際の計算では内殻電子を明示的には扱わず、価電子に対する有効ポテンシャルとして \hat{v}_{ion} を用いる。

スピン縮退を仮定すると、電子密度は占有されたKohn-Sham軌道から

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{n=1}^{N_{\text{occ}}} |\phi_n(\mathbf{r})|^2 \quad (38)$$

と構成される。ここで、 N_{occ} は占有された空間軌道の数であり、右辺先頭の係数2はスピン縮退を表す。したがって、明示的に扱う電子数を N_e とすれば、

$$N_e = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = 2N_{\text{occ}} \quad (39)$$

が満たされる必要がある。擬ポテンシャルを用いる場合、ここでの N_e は全電子数ではなく、擬ポテンシャルが明示的に扱う価電子数で決まる点に注意する。

式(37)は通常固有値問題の形をしているが、 $v_{\text{H}}[\rho]$ および $v_{\text{xc}}[\rho]$ が未知の密度 $\rho(\mathbf{r})$ に依存するため、一度対角化すれば終わりではない。実際には、次の手順を反復する。

1. 初期密度 $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$ を仮定する。
2. その密度からKohn-Shamハミルトニアン $\hat{h}_{\text{KS}}[\rho^{(i)}]$ を構成する。
3. 固有値問題を解き、軌道 $\phi_n^{(i)}(\mathbf{r})$ を求める。
4. 式(38)により新しい密度 $\rho^{(i+1)}(\mathbf{r})$ を作る。
5. 密度、固有値、または全エネルギーが十分に変化しなくなるまで反復する。

この反復計算が収束したとき、得られた密度と有効ポテンシャルは互いに整合しており、自己無撞着な基底状態解が得られたとみなす。

ソースコード 3に、Octopusを用いた N_2 分子の基底状態計算の入力例を示す。この例では、計算モードとして基底状態計算を指定し、孤立分子を実空間グリッド上で扱う。入力ファイルを読む際には、特に次の点を確認するとよい。

- CalculationMode = gsは、基底状態計算を行う指定である。

- `FromScratch = yes`は、以前の計算で作られたデータを再利用せず、新しく計算を始めるための指定である。
- `Coordinates`では、分子を構成する原子種と原子位置を指定する。結合距離などの幾何構造を変えたい場合は、この部分を講義ノート内の既存例に合わせて調整する。
- `Radius`は孤立分子を入れる計算領域の大きさを、`Spacing`は実空間グリッドの細かさを制御する。分子が計算領域の境界に近すぎると、密度の裾が不自然に切られるため、後で収束性を確認する必要がある。
- `XCFUNCTIONAL`は交換相関汎関数を指定する。後続の時間依存計算と同じ近似を用いることで、基底状態と時間発展の間で理論的な整合性を保つ。
- `PseudopotentialSet`は使用する擬ポテンシャルの集合を指定する。
- `EIGENSOLVER`, `MaximumIter`, `EIGENSOLVERTOLERANCE`は、固有値問題の解法および収束条件に関する。収束しない場合には、反復回数や許容誤差を見直す。

https://shunsuke-sato.github.io/page/etc/lecture_notes/src_tddft_note/lin_res_n2/inp_gs

ソースコード 1: Octopus入力ファイル: N_2 分子基底状態

```

1 CalculationMode = gs
2 FromScratch = yes
3
4 Radius = 10.0
5
6 XCFUNCTIONAL = lda_x + lda_c_pw
7 Spacing = 0.4
8
9 ExtraStates = 2
10
11 PseudopotentialSet = hgh_lda
12
13 # User defined variable, (N-N distance)
14 NN_distance = 2.0
15
16 %Coordinates
17 "N" | 0 | 0 | 0.5*NN_distance
18 "N" | 0 | 0 | -0.5*NN_distance
19 %
20
21 EIGENSOLVER = cg
22 MaximumIter = 60
23 ConvEIGENERROR = yes
24 EIGENSOLVERTOLERANCE = 1e-8

```

ソースコード 2は、基底状態計算を実行するためのシェルスクリプトの例である。この例では、基底状態計算用の入力ファイルをOctopusが読む標準的な入力ファイル名にコピーし、実行時の標準出力をログファイルに保存している。実行環境によってOctopus本体のパス、MPIプロセス数、OpenMPスレッド数は異なるため、これらは各自の計算機環境に合わせて変更する。

https://shunsuke-sato.github.io/page/etc/lecture_notes/src_tddft_note/lin_res_n2/run_gs.sh

ソースコード 2: N_2 分子の基底状態計算を実行するためのシェルスクリプト

```

1 #!/bin/bash
2
3 export OMP_NUM_THREADS=2
4 export MY_OCTOPUS="/work/sato/octopus_tutorial/octopus_execute/install/bin/octopus"
5
6
7 cp inp_gs inp
8
9 mpirun -np 1 "${MY_OCTOPUS}" >log.gs.log 2>&1

```

計算が終了したら、出力されるログファイルを確認してみよう。また、グリッド間隔が粗すぎると、基底状態のエネルギーや固有値の精度が悪くなる。したがって、実際の研究で用いる場合には、RadiusおよびSpacingを変え、基底状態エネルギーや主要な固有値がほとんど変化しないことを確認する必要がある。

以上により得られた基底状態のKohn–Sham軌道と密度が、次節で扱う線形応答計算の初期状態となる。したがって、時間依存計算に進む前に、ここで得られた基底状態が物理的にも数値的にも妥当であることを確認しておくことが重要である。

4.2 分子の線形応答計算

次に、分子の光学応答を調べるために、光電場の下で運動する電子ダイナミクスを解析する。ただし、光の波長(マイクロメートル程度)は電子の運動の空間スケール(ナノメートル程度)よりも十分大きく、電子ダイナミクスを考える空間領域においては、光電場は空間的に一様な電場とみなすことができる。このような近似を長波長近似または双極子近似と呼ぶ。

空間的に一様な外部電場 $\mathbf{E}(t)$ の下で運動する電子のダイナミクスを次の時間依存Kohn–Sham方程式により記述する。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_m(\mathbf{r}, t) = \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \hat{v}_{\text{ion}} + v_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r}, t)](\mathbf{r}, t) + v_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r}, t)](\mathbf{r}, t) - e\mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{r} \right] \psi_m(\mathbf{r}, t) \quad (40)$$

ここで $\rho(\mathbf{r}, t)$ は時間に依存する電子密度であり、時間に依存するKohn–Sham軌道 $\psi_m(\mathbf{r}, t)$ を用いて次のように構成される。

$$\rho(\mathbf{r}, t) = 2 \sum_{m=\text{occ}} |\psi_m(\mathbf{r}, t)|. \quad (41)$$

また、Hartreeポテンシャル $v_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r}, t)](\mathbf{r}, t)$ と交換相関ポテンシャル $v_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r}, t)](\mathbf{r}, t)$ は $\rho(\mathbf{r}, t)$ の汎関数である。一般に、時刻 t の交換相関ポテンシャルは、それより前のすべての時刻($t' \leq t$)の密度 $\rho(\mathbf{r}, t')$ に依存しており、これをメモリー効果と呼ぶ。実用上は、交換相関ポテンシャル $v_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r}, t)](\mathbf{r}, t)$ をその時刻 t の密度 $\rho(\mathbf{r}, t)$ のみにを用いて近似する断熱近似が採用されることがほとんどである。

ここで、外部電場 $\mathbf{E}(t)$ が系に誘起する電気双極子モーメント $\mathbf{d}(t)$ について考えてみよう。時刻 t_0 に基底状態にあった系に電場 $\mathbf{E}(t)$ が印可されたとすると、誘起される電気双極子モーメントは電子密度 $\rho(\mathbf{r}, t)$ を用いて次のように書ける：

$$\mathbf{d}(t) = -e \int d\mathbf{r} \mathbf{r} [\rho(\mathbf{r}, t) - \rho(\mathbf{r}, t_0)]. \quad (42)$$

電場 $\mathbf{E}(t)$ が与えられれば時間依存Kohn–Sham方程式[式 40]を解くことで $d_a(t)$ が定まる。したがって、電場が誘起する電気双極子モーメント $\mathbf{d}(t)$ は電場 $\mathbf{E}(t)$ の汎関数である。ここで、電場 $\mathbf{E}(t)$ が十分弱い場合、電気双極子モーメントを電場の1次までの展開で近似することができる。

$$d_a(t) = \sum_{b=\{x,y,z\}} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \alpha_{ab}(t, t') E_b(t'). \quad (43)$$

ここで、 $d_a(t)$ と $E_b(t)$ はそれぞれ $\mathbf{d}(t)$ と $\mathbf{E}(t)$ の a 成分である。また、 $\alpha_{ab}(t, t')$ は外場と応答を関連付ける応答テンソルである。系が時間並進対称性を持つ場合、応答テンソルは時間差 $t - t'$ のみにより、以下のように書ける。

$$d_a(t) = \sum_{b=\{x,y,z\}} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \alpha_{ab}(t - t') E_b(t'). \quad (44)$$

さらにこの両辺をFourier変換することで次の関係式を得る。

$$\tilde{d}_a(\omega) = \sum_{b=\{x,y,z\}} \tilde{\alpha}_{ab}(\omega) \tilde{E}_b(\omega). \quad (45)$$

ここで、Fourier変換はそれぞれ次のように定義される。

$$\tilde{d}_a(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt d_a(t) e^{i\omega t} \quad (46)$$

$$\tilde{\alpha}_{ab}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \alpha_{ab}(t) e^{i\omega t} \quad (47)$$

$$\tilde{E}_b(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt E_b(t) e^{i\omega t}. \quad (48)$$

特に $\tilde{\alpha}_{ab}(\omega)$ は分極テンソルと呼ばれる。

ここで、分極テンソル $\tilde{\alpha}_{ab}(\omega)$ のもつ重要な性質について見てみよう。式(44)の電気双極子モーメントは電場 $E(t)$ によって駆動されるが、因果律により未来の時刻の電場が現在の電気双極子モーメントに影響を与えることはない。すなわち時刻 t における $\mathbf{d}(t)$ に対して、未来の時刻($t' > t$)の電場 $\mathbf{E}(t')$ は影響しない。これは、時間領域の分極テンソル $\alpha_{ab}(t)$ が $t < 0$ で0となることで保証される。したがって次の等式が成立する。

$$\alpha_{ab}(t) = \Theta(t) \alpha_{ab}(t). \quad (49)$$

ここで $\Theta(t)$ はHeavisideのステップ関数である。この両辺をFourier変換することで次式を得る。

$$\tilde{\alpha}_{ab}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \tilde{\Theta}(\omega - \omega') \tilde{\alpha}_{ab}(\omega'). \quad (50)$$

ここで $\tilde{\Theta}(\omega)$ は $\Theta(t)$ のFourier変換であり、次式で与えられる。

$$\tilde{\Theta}(\omega) = \pi\delta(\omega) + i\mathcal{P}\frac{1}{\omega}. \quad (51)$$

ここで、 \mathcal{P} はCauchyの主値を表す。これを用いて式(50)は次のように書き換えられる。

$$\begin{aligned} \tilde{\alpha}_{ab}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \left[\pi\delta(\omega - \omega') + i\mathcal{P}\frac{1}{\omega - \omega'} \right] \tilde{\alpha}_{ab}(\omega') \\ &= \frac{1}{2} \tilde{\alpha}_{ab}(\omega) + \frac{i}{2\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\alpha_{ab}(\omega')}{\omega - \omega'}. \end{aligned} \quad (52)$$

したがって、

$$\tilde{\alpha}_{ab}(\omega) = \frac{i}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\alpha_{ab}(\omega')}{\omega - \omega'} \quad (53)$$

を得る。両辺を実部と虚部のそれぞれについて考えれば、次のKramers-Kronig関係式を得る。

$$\text{Re} [\tilde{\alpha}_{ab}(\omega)] = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\text{Im} [\alpha_{ab}(\omega')]}{\omega' - \omega} \quad (54)$$

$$\text{Im} [\tilde{\alpha}_{ab}(\omega)] = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\text{Re} [\alpha_{ab}(\omega')]}{\omega' - \omega}. \quad (55)$$

このように、因果律に由来して、応答関数のFourier変換の実部と虚部が互いに関連している。

次に、分極テンソル $\tilde{\alpha}_{ab}(\omega)$ の具体的な評価方法について述べる。式(45)の分極と電場の関係式は、電場が十分弱いという条件の下で任意の電場 $\mathbf{E}(t)$ について成立する。

https://shunsuke-sato.github.io/page/etc/lecture_notes/src_tddft_note/lin_res_n2/inp_td

ソースコード 3: Octopus入力ファイル: N_2 分子の線形応答

```
1 CalculationMode = td
2 FromScratch = yes
3
4 Radius = 10.0
5
6 XCFunctional = lda_x + lda_c_pw
7 Spacing = 0.4
8
9 ExtraStates = 0
10
11 PseudopotentialSet = hgh_lda
12
13 # User defined variable, (N-N distance)
14 NN_distance = 2.0
15
16 %Coordinates
17 "N" | 0 | 0 | 0.5*NN_distance
18 "N" | 0 | 0 | -0.5*NN_distance
19 %
20
21 Eigensolver = cg
22 MaximumIter = 60
23 ConvEigenError = yes
24 EigensolverTolerance = 1e-8
25
26
27 TDPropagator = aetrs
28 TDExponentialMethod = taylor
29 TDExpOrder = 4
30 TDPropagationTime = 10*fs
31 TDTimeStep = 0.08
32
33 TDDeltaStrength = 0.01
34 TDPolarizationDirection = 3
```

https://shunsuke-sato.github.io/page/etc/lecture_notes/src_tddft_note/lin_res_n2/run_td.sh

ソースコード 4: N_2 分子の線形応答計算を実行するためのシェルスクリプト

```
1 #!/bin/bash
2
3 export OMP_NUM_THREADS=4
4 export MY_OCTOPUS="/work/sato/octopus_tutorial/octopus_execute/install/bin/octopus"
5
6 cp inp_td inp
7
8 mpirun -np 2 "${MY_OCTOPUS}" >log.td.log 2>&1
```

5 固体に対する実時間電子ダイナミクス計算

References

- [1] N. Troullier and J. L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations", *Phys. Rev. B* 43, 1993 (1991).
- [2] M. Oliveira and F. Nogueira, "Generating relativistic pseudo-potentials with explicit incorporation of semi-core states using APE, the Atomic Pseudo-potentials Engine", *Comput. Phys. Comm.* 178, 524 (2008).