

Nonadiabatic couplings from time-dependent density functional theory
combined with density functional perturbation theory胡春平¹、塚越隆行²、杉野修²、渡辺一之¹東理大理¹、東大物性研²

非断熱遷移は状態変化の基本メカニズムであり、極めて学際的な概念・現象である [1]。その過程において、断熱近似(ボルン・オッペンハイマー近似) で無視した非断熱結合係数 (Nonadiabatic Couplings; NAC) は中心的な役割を果たす。これを念頭に、我々は時間依存密度汎関数法(Time-Dependent Density Functional Theory; TDDFT)に基づき、NAC を効率的に求める計算手法を開発してきた [2, 3]。特に、**d-matrix** (演算子 $\partial/\partial\mathbf{R}$ の行列; \mathbf{R} は原子核位置) に基づいた手法では、擬ポテンシャル近似による問題を回避でき、並進不変対称性を満たすように高精度な結果を達成した [3]。しかし、これまで **d-matrix** の行列要素の計算は、すべての原子の位置を微小に変位させ、それぞれの原子構造での DFT-SCF 計算をしてから差分法より実行してきた。このような数値微分の方法では、試行錯誤で微小な変位の量を適当に設定する必要がある。そこで今回、我々は密度汎関数摂動論(Density Functional Perturbation Theory; DFPT)を用いたことで、**d-matrix** を“analytic”に計算でき、計算コストも半分以下に抑えた。

フォノンの第一原理計算手法として知られた DFPT では、Kohn-Sham 軌道の原子変位に対する微分を linear response orbitals として定義し、それが Sternheimer 方程式の解であることが導かれていた[4]。よって、Sternheimer 方程式を自己無撞着に解けば **d-matrix** も求められる。(実装上は linear response density から **d-matrix** を求めることになっている)。この DFPT の手順は、ABINIT コード[5]にすでに実装されていたので、**d-matrix** の計算に非常に簡単な方法で移植することができた。様々の分子系に対してその Jahn-Teller / Renner-Teller 交差点の近傍で NAC を計算した結果、差分法より低いコストで高精度を達成したことが分かった。さらに、以前の研究との比較から、これまで NAC の計算において多体系 Hamiltonian の原子核微分と Kohn-Sham 系 Hamiltonian の原子核微分のマッピングに関する confusing point をクリアすることができた[6]。

[1] H. Nakamura, Nonadiabatic Transition: Concept, Basic Theories and Applications (World Scientific, Singapore, 2002).

[2] C. Hu, H. Hirai and O. Sugino, J. Chem. Phys. **127**, 064103 (2007); **128**, 154111 (2008). C. Hu, O. Sugino, and K. Watanabe, J. Chem. Phys. **135**, 074101 (2011).

[3] C. Hu, O. Sugino, H. Hirai and Y. Tateyama, Phys. Rev. A **82**, 062508 (2010).

[4] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. D. Corso, and P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001).

[5] X. Gonze et al., Comp. Mater. Sci. **25**, 478 (2002). URL: <http://www.abinit.org>

[6] C. Hu, T. Tsukagoshi, O. Sugino, and K. Watanabe, Phys. Rev. B **87**, 035421 (2013).