

液体 Na の第一原理的分子動力学計算

福井県立大学 上田 顯
 (株) 豊田中央研究所 福本 敦勇

1. はじめに

Car & Parrinello(以下 CP) 法は、波動関数に人工的な質量 μ を導入することによって、原子と電子の運動を効率よく計算できるようにした画期的な方法である。しかし、そのために、CP 法では波動関数は Kohn-Sham 汎関数を最小化するような path を動くのではなく、そこからずれて時間発展していくことになる。すなわち、本来電子系が満たさなければならない Born-Oppenheimer(以下 BO) 近似が満たされなくなる。BO 面からのずれがどの程度であるかを把握することは、分子動力学 (以下 MD) 計算の結果を評価するに当たって重要な課題であるが、これまでに報告された研究例では BO 面からのずれに関する詳細な議論は行われていない。本研究の目的は、液体 Na を例にして、CP 法で系のダイナミクスを計算した場合に、BO 面からどの程度ずれながら運動するのかを明らかにすることである。さらに、CP 法で得られる液体 Na の性質についても報告する。

2. 計算方法

計算手法は、局所密度近似とノルム保存擬ポテンシャル法を用いた標準的な CP 法である。ただし、金属状態におけるエネルギー汎関数は、Fermi エネルギー ϵ_F 近傍での中途半端な電子の占有数 f_i を考慮する必要があるため、通常の局所密度汎関数法での E_{LDA} に代わって、電子配置のエントロピー S を考慮した次の自由エネルギー F となる。

$$F = E_{LDA}[\{f_i\}, \{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_n\}] - T_F S \quad (1)$$

$$S = -k_B \sum_i \{f_i \log f_i + (1 - f_i) \log(1 - f_i)\} \quad (2)$$

$$f_i = \frac{1}{1 + \exp\{(\epsilon_i - \epsilon_F)/k_B T_F\}} \quad (3)$$

ここで問題になるのが、(3) 式の ϵ_i の部分で、Fermi 分布を仮定した場合に電子の占有数が正しく与えられるためには、波動関数が Lagrangian λ_{ij} を対角化する表現 (対角要素が ϵ_i) になっていなければならない。MD 計算を行う場合には、 λ_{ij} は初期状態では対角化されていても、時間がたつにつれて次第に非対角要素が現れてくる。ここでは ϵ_i として λ_{ii} を用いる [1] が、この仮定が妥当であるためには、MD 計算の過程で λ_{ij} の非対角成分が小さくとどまることが必要になる。

計算条件は以下のとおりである。周期境界条件の単位となるセルの大きさは 1 辺 13.2Å の立方体で、Na の原子数は 54 個、初期配置は bcc 構造とした。擬ポテンシャルは exact nonlocal (not separable)、波動関数を Fourier 級数で記述するための平面波の数は 4945 ($E_{cut}=3.5$ hartree)、Brillouin zone 内の k 点は Γ 点のみとし、波動関数の人工的質量 μ は 100au、 Δt は 5au (1.206×10^{-16} sec) とした。温度は、能勢の方法を用いて、500K、770K、1400K の 3 種類で行った。Na 原子 54 個の bcc 構造での Γ 点でのエネルギー固有値は下

から、1重、6重、12重、8重、6重に縮退しているので、波動関数の数は33とした。これは(価電子数)/2より6個多い数である。波動関数の初期値は、BO面にのせておく必要があるが、ここでは前処理付き共役勾配法を用いてエネルギー汎関数の最小化を行った。

CP法でBO面とどの程度のずれが生じるかを評価するためには、まず、約11000stepまでのMD計算をCP法で行い、そのときの約350MDstep毎の波動関数を前処理付き共役勾配法で最適化するという方法で行った。最適化前と最適化後の状態での、エネルギーや原子に働く力などを比較すれば、BO面からのずれの影響が評価できる。

なお、液体Naの第一原理的MD計算については、筆者の知る限り3つの報告例がある。Qianら[2]はCP法で計算しているが、Bylanderら[3]は毎時刻波動関数を最適化しながら計算を行っている。Theilhaber[4]は時間依存の密度汎関数法による定式化を提案している。我々の方法はQianらの方法とほぼ同じであるが、擬ポテンシャルをexactに扱っている点が異なる。

3. 結果

ポテンシャルエネルギー E_{LDA} のCP法における値とBO面にのせた時の値の差を図1に示した。この値が、時間的に徐々に大きくなっていくようであれば、BO面からのずれが増加していることになるが、結果は時間的に振動しているため、BO面からのずれはほぼ一定のまま時間発展していると言える。温度が高いほどエネルギー差は大きくなってはいるが、だいたい1原子あたり1mhartree程度の値が得られている。この値は十分小さいとは言いきれないが、BO面から大きくずれて時間発展しているというほどの値ではないと考えられる。

1個の原子に働く力に関する同様の比較の例を示したのが図2である。ここでは $T=770\text{K}$ の結果のみを示したが、他の場合でも定性的に大きな違いはなく、CP法とBO面にのせた場合の力の差は10%程度である。この結果から、力に関してもポテンシャルエネルギーと同様、CP法で大きな誤差は生じないと考えられる。図3には全ての原子に働く力の和を示した。BO面にのせた場合には当然のことながら0になっているが、CP法では時間的に振動している。この振動の周期は、後で示す速度相関関数の周期と同程度になっている。従って、原子の振動の周期より十分に長い時間を考えれば、CP法における原子に働く力のBO面からずれたことによる誤差は相殺されると考えられる。

次に770Kの場合のCP法におけるLagrange乗数の対角成分の値と、BO面にのせたときのエネルギー固有値を図4に示した。まずここで言える重要な結果は、k点として Γ 点のみをとった今回の計算では、Fermiエネルギーをはさんでの状態の交差が起こらず(Pseudogapが存在)、金属的にはならないということである。原子配置は十分に乱れた液体状態になっているが、初期のbcc構造で見られた縮退が大きくとけることがないのは、Naのような系では、原子間の結合の異方性が弱いためと考えられる。また、BO面にのせる前と後では、低いエネルギーを持つ状態では差が大きいですが、Fermiエネルギー付近での差は小さいため、(3)式の ϵ_i として λ_{ii} を用いる今回の方法でも、電子の占有数に大きな誤差は無いと考えられる。なお、Fermiエネルギー付近での状態の交差が頻繁に起こる場合には、波動関数の人工的な運動エネルギーが増大して、系がBO面からず

れていくことが Blöchl ら [5] によって明らかにされている。この場合には、波動関数の運動に関しても能勢の方法を適用することで、運動エネルギーの上昇を避けるなどの工夫が必要になる。しかし、ここでは状態の交差が起こらないため、図 1 に示した BO 面からのずれの原因は波動関数の人工的な運動エネルギーの増加ではない。実際、我々の計算ではこの項は 10000step 以上にわたって、 10^{-4} hartree 以下におさまっている。

それでは、BO 面からのずれの原因について考える。ここでは、Fermi 分布を仮定しているが、便宜上、下から 27 番目までを占有状態、それより上を非占有状態と呼ぶことにする。非占有状態まで考慮する必要がある場合には、初期状態で 0 であった占有状態と非占有状態との間の Lagrange 乗数が 0 からはずれないことは CP 法では避けられない。従って、低いエネルギーを持つ状態への、高いエネルギーを持つ状態の混じり合いが大きいほど BO 面からのずれが大きくなると考えられる。それを見積もるために、CP 法で得られる Lagrange 乗数と、それを対角化した後 (BO 面にはのせていない) の Lagrange 乗数のそれぞれの占有状態 (27 番目まで) の対角要素の 2 倍の和の差の値を示したのが図 5 である。この値が図 1 に示した結果に非常に近いことから、BO 面からのずれの原因は占有状態と非占有状態との間の混じり合い (すなわち、Lagrange 乗数の非対角要素) の寄与が最も大きいことが結論できる。

以上が、CP 法における BO 面からのずれに関して調べた結果である。結論としては、ポテンシャルエネルギーのずれは、時間的に増大はしていないこと (図 1)、原子に働く力の和は時間的に振動していること (図 3)、Fermi エネルギー付近の Lagrange の未定乗数の対角要素とエネルギー固有値との差が小さいこと (図 4) などから、CP 法で得られる原子の軌跡は毎時刻 BO 面にのせて計算した場合と大きくは違わないと言える。

最後に、CP 法で得られた液体 Na の性質について述べる。図 6 は動径分布関数である。関数の立ち上がりの位置や、ピークの値などは Qian ら、Bylander らの結果とほぼ一致している。図 7 には速度相関関数を示したが、Qian ら、Bylander らの論文にはこれに関する記載はない。温度の違いによる first minimum の現れ方に関しては妥当な結果が得られているが、それ以降の関数形に関しては、やや不規則な温度依存性を示している。この原因としてまず考えられるのは、統計量の不足である。CP 法では古典的な MD に比べて時間刻みが小さく、しかも図 3 に示したような原子に働く力の和の振動もあるので、より多くのデータの重ね合わせが必要と考えられる。拡散係数は平均自乗変位の傾きから得られるが、ここでも統計量の問題があって、計算値には 10% 程度の不確定さがともなう。結果としては、 $T=500$ で $0.9 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{sec}$ 、 $T=770$ で $2.1 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{sec}$ 、 $T=1400$ で $4.3 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{sec}$ となり、Arrhenius plot でほぼ直線にのる。これらの結果も Qian ら、Bylander らの結果と同程度であり、実験値との誤差は 15% 程度である。なお、図 4 に示したように、本来あってはならない Pseudogap があるにも関わらず、拡散係数が良い一致を示しているのは、主に s 電子のみで作られる単純なバンド構造を持つ Na のような単純金属では、Brillouin zone 内での積分量 (電子密度、力など) は Γ 点で代表させても大きな誤差を生まないためであると考えられる。

4. まとめ

液体 Na に関して CP 法で MD 計算を行った。今回の系では、BO 面からのずれは時間的に増大することはないため、液体 Na の性質としては妥当な結果が得られた。BO 面

からのずれの原因としては Lagrange 乗数の占有状態と非占有状態間の混ざり合い (非対角要素の大きさ) が最も大きく寄与しているということが明らかになった。従って、CP 法の過程でどの程度 BO 面からずれているかは、Lagrange 乗数の非対角要素の大きさをモニターしていれば、おおよその見当はつくことになる。

参考文献

- [1] G. W. Fernando, G.-X. Qian, M. Weinert, and J. W. Davenport, *Phys. Rev. B* **40**, 7985 (1989).
- [2] G.-X. Qian, M. Weinert, G. W. Fernando, and J. W. Davenport, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1146 (1990).
- [3] D. M. Bylander and L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **45**, 9663 (1992).
- [4] J. Theilhaber, *Phys. Rev. B* **46**, 12990 (1992).
- [5] P. Blöchl and M. Parrinello, *Phys. Rev. B* **45**, 9413 (1992).

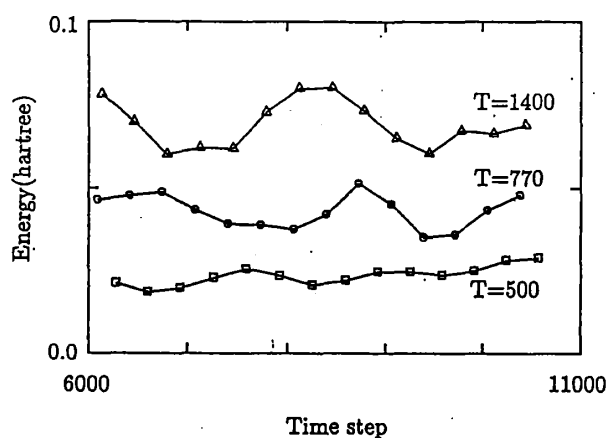


図 1. ポテンシャルエネルギーの BO 面からのずれ

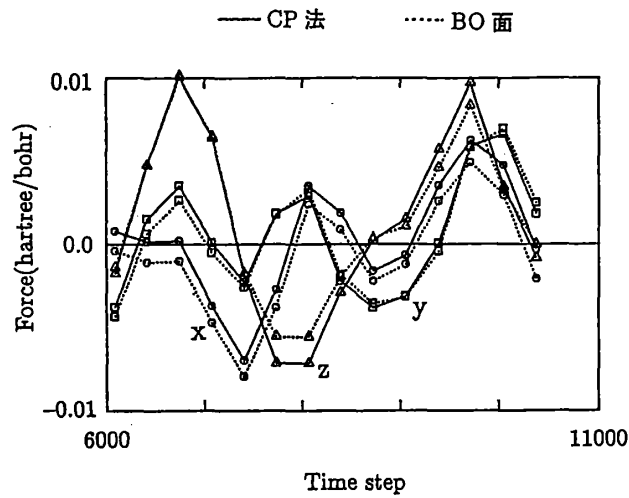


図 2. 原子に働く力 (T=770K)

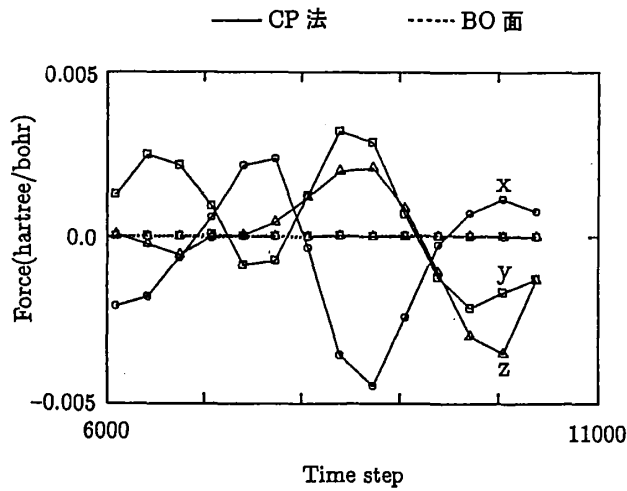


図 3. 原子に働く力の和 (T=770K)

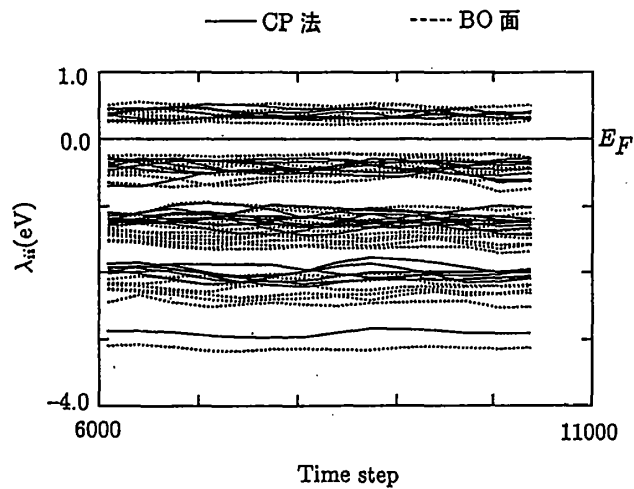


図 4. Lagrange 乗数の対角成分 (T=770K)

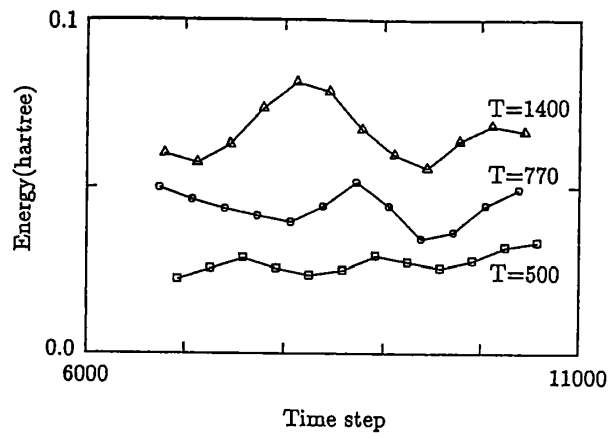


図 5. $2 \left\{ \sum_i^{occ} \lambda_{ii}(\text{対角化前}) - \sum_i^{occ} \lambda_{ii}(\text{対角化後}) \right\}$ の値

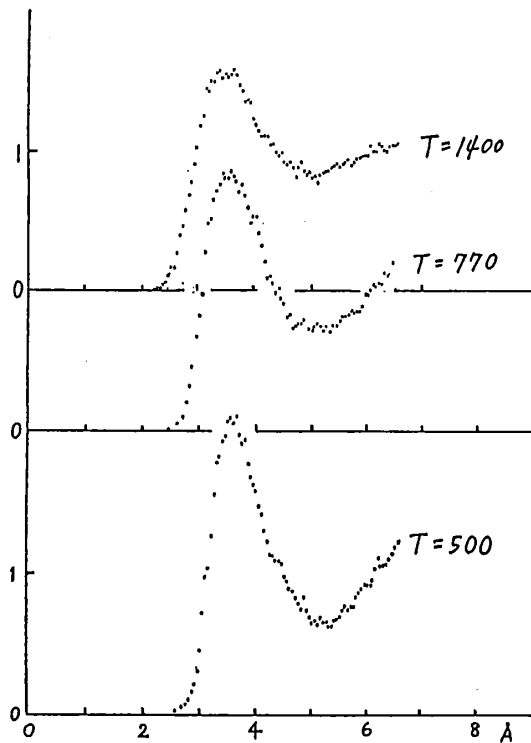


図 6. 動径分布関数

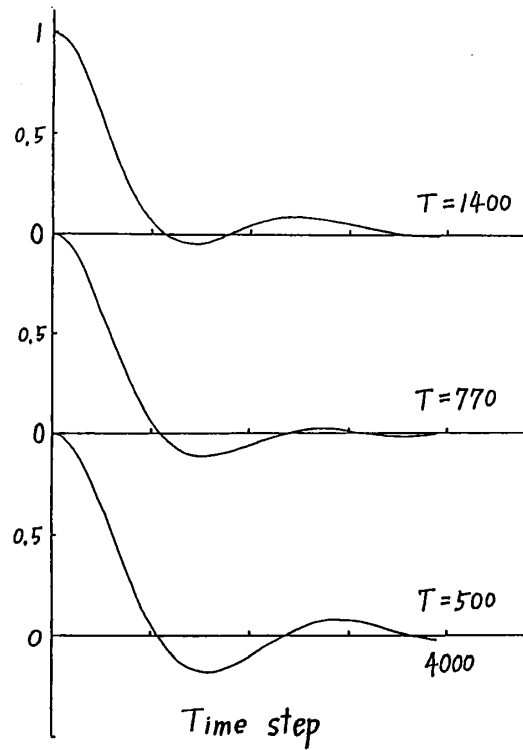


図 7. 速度相関関数