

Orbital-Free第1原理分子動力学法における 電子の運動エネルギー汎関数の評価

青 木 優

- I. はじめに
- II. 計算方法
- III. 結晶シリコンの電子状態の計算結果
- IV. まとめ

I. はじめに

近年、計算機を用いた物質科学の研究は、理論、計算手法、そして計算機の進歩と共に目覚しく発展している。また、その研究対象は、固体物理学、液体化学、分子科学、表面化学、ナノ・テクノロジー、環境科学、生命科学等、従来の物性物理学の分野に留まらず広がってきており、その実用性は益々大きくなるばかりである。

特に第1原理計算は、新物質発見や物質設計を可能にする手法として、注目を浴びている。第1原理計算とは、実験等から得られた経験的なパラメータを用いることなく、原子番号と原子の位置だけをインプットすることによって、その物質の性質を物理学（量子力学）の第1原理から求める手法である。この方法の利点は、多額の費用が掛かる実験を行なうことなく、高い精度で物性を調べられることである。またこのような計算機を用いた手法は計算物理学と呼ばれ、実験物理学、理論物理学に次いで、第3の物理学と呼ばれる程、その信頼性は高くなっている。

その第1原理計算理論の中で最も成功した理論は、密度汎関数理論である。以前から多電子系の問題を正確に解くことは物理学の重要な課題の一つであるが、それはごくわずかな場合を除いては困難である。なぜならば、一般的に多電子系のSchrödinger方程式はHartree-Fock法¹⁾で解かれるが、これは基底関数の数の4乗に比例して計算時間が掛かるため、固体や液体などの大きな系に対する問題を解くことは非常に困難だからである。

この計算困難な問題を解く為に、HohenbergとKohn²⁾、及びKohnとSham³⁾によって、密度汎関数理論が考案された⁴⁾。この理論は、系の全エネルギーを電子密度の汎関数として表すことによってHartree-Fock法よりも演算回数を減らすことができる為、近年、幅広く用いられている。またこの理論では、多電子系のSchrödinger方程式をKohn-Sham (KS) 方程式⁵⁾と呼ばれる1粒子Schrödinger方程式に置き換えて、有効ポテンシャルと電子密度がセルフ・コンシステントになるように非線形最適化問題を解く。KS方程式の解き方には、LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital) 法⁶⁾、FLAPW (Full potential Linear Augmented Plane Wave) 法⁷⁾、FP-LMTO (Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital) 法⁸⁾、擬ポテンシャル法⁹⁾などの様々な方法が考案されており、対象に応じて様々な手法を選ぶことができる。そこで、筆者もこれらの手法

1) 例えば、次の文献を参照のこと。A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Tokyo, Macmillan, 1982.

2) P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev.* vol. 136, 1964, pp. 864-871.

3) W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev. A* vol. 140, 1965, pp. 1133-1138.

4) W. Kohnは、この功績によって1998年にノーベル化学賞を受賞している。

5) W. Kohn et al., "Self-Consistent Equations".

6) 里子允敏、大西樞平『密度汎関数法とその応用 分子・クラスターの電子状態』、講談社、1994年。

を用いて金属ガラス等の研究¹⁰⁾を行なっている。しかし、これらの方法ではKS方程式を解く際に基底関数を導入して固有値問題として解く為、行列の対角化が必要となる。計算機で行列の対角化を行なうには、基底関数の数をMとすると、メモリはM²に比例した容量が必要であり、演算はM³に比例した回数が必要である。Mは、原子数に比例して大きくなるので、様々な系を研究するには更に新しい計算手法の開発が必要となる。そのため、この手法は主に静的物性研究に用いられており、原子の動きをシミュレートするような、動的物性研究には困難であった。

そのような問題を解決したのが、CarとParrinello¹¹⁾による第1原理分子動力学法¹²⁾である。この方法では、まず電子の質量は原子核の質量に比べて著しく軽いのでBorn-Oppenheimer (BO) 近似を用いて電子系と原子核系を分離する。電子系に対してはKS方程式を適用して系の全エネルギー(断熱ポテンシャル)を求める。原子核系に対してはニュートン方程式を適用し、全エネルギーから得られる原子間力を用いて原子の動力学シミュレーションを行なう。KS方程式は擬ポテンシャル法で解くが、行列の対角化を行わず、電子の質量を仮想的に大きく設定することによって原子核と電子を同じ時間スケールで動かし、シミュレーティッド・アニーリング法等を用いて電子系の全エネルギーを最小化する。これにより少容量メモリの計算機でも第一原理計算が行なわれるようになり、それまで動的物性研究には実験から得られたパラメータを用いた経験的分子動力学法が主流であったのが、現在では第1原理分子動力学法がそれにとって変わりつつある。しかし、第1原理分子動力学法で大規模系をシミュレートするためには、多くの計算時間が必要になる問題があり、更なる計算手法や計算機の進歩が不可欠であった。

そのような状況下で、M. Pearson等¹³⁾によってOrbital-Free第1原理分子動力学法が開発され、更に大きな系を扱うことが可能となった。この方法では、Car-Parrinello法同様BO近似を用いており、電子の波動関数を用いることなく電子系の全エネルギーを電子密度の汎関数として陽に表現するところが異なっているだけで、大まかな計算手順は同じである。電子の運動エネルギーの汎関数型には未だ改良の余地があり、これが精度を左右してしまうが、電子密度のみで全エネルギーを表現することは、密度汎関数理論が本来目指していた方法と言える。また、計算時間と計算機のメ

7) H. Krakauer, M. Posternak and A. J. Freeman, "Linearized augmented plane-wave method for the electronic band structure of thin films", *Phys. Rev. B* vol. 19, 1979, pp. 1706-1719. E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman, "Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule", *Phys. Rev. B* vol. 24, 1981, pp. 864-875. M. Weinert, E. Wimmer and A. J. Freeman, "Total-energy all-electron density functional method for bulk solids and surfaces", *Phys. Rev. B* vol. 26, 1982, pp. 4571-4578.

8) O. K. Andersen, "Linear methods in band theory", *Phys. Rev. B* vol. 12, 1975, pp. 3060-3083. H. L. Skriver, *The LMTO method in Solid State Sciences* vol. 41, Berlin, Springer-Verlag, 1984. M. Methfessel, C. O. Rodriguez, and O. K. Andersen, "Fast full-potential calculations with a converged basis of atom-centered linear muffin-tin orbitals: Structural and dynamic properties of silicon", *Phys. Rev. B* vol. 40, 1989, pp. 2009-2012.

9) J. Ihm, A. Zunger, and M. L. Cohen, "Momentum-space formalism for the total energy of solids", *J. Phys. C: Solid State Phys.* vol. 12, 1979, pp. 4409-4422.

10) M. Aoki, S. Ohnishi, H. Odaka, and K. Tsumuraya, "The most localized linear muffin-tin orbital study for electronic structures of amorphous metals", *Computer Aided Innovation of New Materials*, Amsterdam, North-Holland, 1991, pp. 245-248.

11) R. Car and M. Parrinello, "Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory", *Phys. Rev. Lett.* vol. 55, 1985, pp. 2471-2474; D. K. Remler and P. A. Madden, "Molecular dynamics without effective potentials via the Car-Parrinello approach", *Mol. Phys.* vol. 70, 1990, pp. 921-966.

12) 第1原理分子動力学法にも様々な方法がある為、擬ポテンシャル法でKS方程式を解く第1原理分子動力学法は、Car-Parrinello法と呼ばれる。

13) M. Pearson, E. Smargiassi, and P. A. Madden, "Ab initio molecular dynamics with an orbital-free density functional", *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 5, 1993, pp. 3221-3240.

メモリ容量を格段に節約できるので、金属ガラス¹⁴⁾、金属液体¹⁵⁾、格子欠陥¹⁶⁾、金属クラスター¹⁷⁾などの大きな系へ応用されている。

しかしながら、これまでのOrbital-Free第1原理分子動力学法を用いた研究は、殆ど軽金属に限られてきた。その理由は、電子の運動エネルギー汎関数が軽金属に適した理論から構築されているからである。しかし、シリコンや炭素などの共有結合物質の物性を上手く再現できないとは言い切れない。もしも共有結合物質の物性を上手く再現できるのであれば、ナノ・テクノロジー研究等の重要なツールとなるに違いない。そこで本研究では、結晶シリコンの安定な格子定数と電子密度分布をCar-Parrinello法とOrbital-Free第1原理分子動力学法の両方で求め、Orbital-Free第1原理分子動力学法が共有結合物質の物性を再現できるかどうか評価した。またその際、電子の運動エネルギー汎関数をThomas-Fermi-von Weizsäcker (TFvW) 汎関数¹⁸⁾とPerrot汎関数¹⁹⁾の両方について比較した。

II. 計算方法

1. 密度汎関数法

密度汎関数理論はHohenbergとKohn²⁰⁾によって最初に考案され、その後Levy²¹⁾によって修正された。その理論によると、縮退の無い系の全エネルギー E_{tot} は、外場 $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ と電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ によって次のように表される。

$$E_{\text{tot}} = \int \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (1)$$

ここで汎関数 $F[\rho(\mathbf{r})]$ は、電子の運動エネルギーと電子間相互作用を含んでいる。この時、基底状態の E_{tot} は、式(1)の右辺を $\rho(\mathbf{r})$ に関して最小化することによって得られる。この理論の重要な点は、考えている系に依存しないユニバーサルな汎関数 $F[\rho(\mathbf{r})]$ が与えられれば、系の基底状態が $\rho(\mathbf{r})$ だけで決定されるということである。そうなれば、計算量は格段に減少して実用に値することになる

¹⁴⁾ M. I. Aoki and K. Tsumuraya, "Ab initio molecular dynamics studies on volume stability of Voronoi polyhedra under pressures in a metal glass", *J. Chem. Phys.* vol. 104, 1996, pp. 6719-6723; M. I. Aoki and K. Tsumuraya, "Ab initio molecular-dynamics study of pressure-induced glass-to-crystal transitions in the sodium system", *Phys. Rev. B* vol. 56, 1997, pp. 2962-2968.

¹⁵⁾ M. Foley, E. Smargiassi and P. A. Madden, "The dynamic structure of liquid sodium from ab initio simulation", *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 6, 1994, pp. 5231-5241.

¹⁶⁾ E. Smargiassi, and P. A. Madden, "Free energies of point defects in sodium from first-principles molecular-dynamics simulations", *Phys. Rev. B* vol. 51, 1995, pp. 129-136; E. Smargiassi, and P. A. Madden, "Free-energy calculations in solids from first-principles molecular dynamics: Vacancy formation in sodium", *Phys. Rev. B* vol. 51, 1995, pp. 117-128.

¹⁷⁾ V. Shah, D. Nehete and D. G. Kanhere, "Ab initio molecular dynamics via density based energy functionals", *J. Phys. Condens. Matter* vol. 6, 1994, pp. 10773-10781; D. Nehete, V. Shah and D. G. Kanhere, "AIMD using density-based energy functionals: Application to ground-state geometries of some small clusters", *Phys. Rev. B* vol. 53, 1996, pp. 2126-2131.

¹⁸⁾ L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields", *Proc. Cambridge Phil. Soc.* vol. 23, 1927, pp. 542-548; E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atome", *Rend. Accad. Naz. Lincei* vol. 6, 1927 pp. 602-607; E. Fermi, "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente", *Z. Phys.* vol. 48, 1928, pp. 73-79; C. F. von Weizsäcker, "Zur Theorie der Kernmassen", *Z. Phys.* vol. 96, 1935, pp. 431-458.

¹⁹⁾ F. Perrot, "Hydrogen-hydrogen interaction in an electron gas", *J. Phys. Condens. Matter* vol. 6, 1993, pp. 431-446.

²⁰⁾ P. Hohenberg et al., "Inhomogeneous Electron Gas".

²¹⁾ M. Levy, "Universal Variational Functionals of Electron-Densities, 1st-Order Density-Matrices, and Natural Spin-Orbitals and Solution of the V-Representability Problem", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 76, 1979, pp. 6062-6065.

わけである。そこで次に、 $F[\rho(\vec{r})]$ がどのような形の汎関数なのかという問題が重要になった。

KohnとSham²²⁾は、 $F[\rho(\vec{r})]$ を有効ポテンシャル中の仮想的な独立粒子系で置き換えて、次のように表した。

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2)$$

ここで右辺第1項は相互作用の無い電子の運動エネルギー、第2項は電子の静電エネルギー²³⁾、第3項は第1項と第2項で記述できない残り全ての電子間相互作用エネルギーであり、交換相関エネルギーと呼ばれる。式(2)を式(1)に代入することにより、 E_{tot} は次のように表わすことができる。

$$E_{tot} = T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3)$$

ここで、右辺第3項は電子と外場の相互作用エネルギーである。後は $T[\rho(\vec{r})]$ と $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ の形を求めればよい。

まず初めに、 $T[\rho(\vec{r})]$ は次のようにして求めることができる。有効ポテンシャル $v_{eff}[\rho(\vec{r})]$ 中における1粒子Schrödinger方程式(KS方程式)を考える。

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}[\rho(\vec{r})] \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (4)$$

ここで、 ε_i は*i*番目のエネルギー準位、 $\phi_i(\vec{r})$ はそれに対応する波動関数であり、また、 $v_{eff}[\rho(\vec{r})]$ は次のように表される。

$$v_{eff}[\rho(\vec{r})] = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{ext}(\vec{r}) + v_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (5)$$

ここで、第1項は電子による静電場、第2項は原子核による外場、第3項は交換相関ポテンシャルと呼ばれる。

このKS方程式(4)を解いて得られるエネルギー準位とそれに対応する1粒子波動関数から、式(4)を $T[\rho(\vec{r})]$ について解くと、次の式が導かれる。

$$T[\rho(\vec{r})] = \sum_i^{occ} f_i \varepsilon_i - \int \rho(\vec{r})v_{eff}[\rho(\vec{r})]d\vec{r} \quad (6)$$

ここで f_i は、下から*i*番目のエネルギー準位における電子の占有数であり、電子密度は次のように求められる。

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^{occ} f_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (7)$$

また式(4)は $\rho(\vec{r})$ と $v_{eff}[\rho(\vec{r})]$ に対してセルフ・コンシステントになるように解かれる。ここで断っておくが、ここまでは正確な理論であり、近似は一切入っていない。

次に $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ についてであるが、正確な形を求めることは非常に困難である。そこで、密度汎関数理論においては重要な課題となっているが、一般的に次の式で与えられる局所密度近似

22) W. Kohn et al., "Self-Consistent Equations".

23) Hartree項とも呼ばれる。

(Local Density Approximation : LDA) という近似が用いられる。

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (8)$$

ここで、 $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ は交換相関エネルギー密度汎関数である。局所密度近似では、不均質電子ガスの $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ を局所的に均質電子ガスの $\varepsilon_{xc}[\bar{\rho}]$ に置き換えている。また、局所密度近似における交換相関ポテンシャルは次のように求められる。

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (9)$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ は、交換エネルギー密度汎関数 $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ と相関エネルギー密度汎関数 $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ の和として表される。

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (10)$$

ここで、交換エネルギー密度は次の式で与えられる。

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{4/3}(r) \quad (11)$$

また相関エネルギー密度は、様々な形のものがあるが、本研究ではD. M. Ceperley等²⁴⁾による量子モンテカルロ法の計算結果からJ. P. Perdew等が求めた内挿公式²⁵⁾を用いて計算している。

$$\varepsilon_c[\rho(\vec{r})] = \begin{cases} \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} & : r_s \geq 1 \\ -0.048 + 0.03111nr_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s & : r_s \leq 1 \end{cases} \quad (12)$$

ここで、局所電子パラメータ r_s は次のように定義される。

$$r_s = \left[(4\pi/3)\rho(\vec{r}) \right]^{-1/3} \quad (13)$$

2. Car-Parrinello法

Car-Parrinello法²⁶⁾は、動的な物性を研究する為の有用なツールである。以下、その方法について説明する。

密度汎関数理論において、全エネルギー E_{tot} は、位置ベクトル $\{\vec{R}_I\}; I = 1, \dots, N^{ion}$ にあるイオン(または原子核)を外場とした場合の電子密度 $\rho(\vec{r})$ で表すことができるので、 $E_{tot}[\rho(\vec{r}), \{\vec{R}_I\}]$ と表現できる。この時、 $E_{tot}[\rho(\vec{r}), \{\vec{R}_I\}]$ はBO近似を用いた場合の断熱ポテンシャルである。正確なBO面 $E_{tot}^{BO}[\{\vec{R}_I\}]$ は、 $E_{tot}[\rho(\vec{r}), \{\vec{R}_I\}]$ を $\rho(\vec{r})$ に関して汎関数微分して得られる。

²⁴⁾ D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the Electron Gas by a stochastic method", *Phys. Rev. Lett.* vol. 45, 1980, pp. 566-569.

²⁵⁾ J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many electron systems", *Phys. Rev. B* vol. 23, 1981, pp. 5048-5079.

²⁶⁾ R. Car and M. Parrinello, "Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory"; D. K. Remler et al., "Molecular dynamics".

$$E_{\text{tot}}^{\text{BO}}[\{\tilde{\mathbf{R}}_I\}] = \min_{\rho} E_{\text{tot}}[\rho(\tilde{\mathbf{r}}), \{\tilde{\mathbf{R}}_I\}]. \quad (14)$$

しかし、正確なBO面からのずれが原子の運動エネルギーと比較して無視できる程度であれば、適当な $E_{\text{tot}}[\rho(\tilde{\mathbf{r}}), \{\tilde{\mathbf{R}}_I\}]$ 上でのダイナミクスは良い近似である。

Car-Parrinello法に於いては、原子に関して、ポテンシャル面 $E_{\text{tot}}[\rho(\tilde{\mathbf{r}}), \{\tilde{\mathbf{R}}_I\}]$ 上の古典的運動を考える。その際のラグランジアン L は、次のように表される。

$$L = \sum_i \mu \langle \dot{\phi}_i(\tilde{\mathbf{r}}) | \dot{\phi}_i(\tilde{\mathbf{r}}) \rangle + \sum_I \frac{1}{2} M_I |\dot{\tilde{\mathbf{R}}}_I|^2 - E_{\text{tot}}[\rho(\tilde{\mathbf{r}}), \{\tilde{\mathbf{R}}_I\}] + \sum_i \sum_j \Lambda_{ij} [\langle \phi_i(\tilde{\mathbf{r}}) | \phi_j(\tilde{\mathbf{r}}) \rangle - \delta_{ij}] \quad (15)$$

ここで、 μ は電子の仮想質量、 $\phi_i(\tilde{\mathbf{r}})$ は電子の波動関数、 M_I はイオンの質量、ドットは時間に関する微分を表す。ラグランジュ未定乗数 Λ_{ij} は、 $i = j$ の時は波動関数の規格化を保証し、 $i \neq j$ の時は波動関数の直行化を保証している。

電子に関する運動方程式は、ラグランジュ方程式から次のように求められる。

$$\mu \ddot{\phi}_i(\tilde{\mathbf{r}}) = -H\phi_i(\tilde{\mathbf{r}}) + \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j(\tilde{\mathbf{r}}) \quad (16)$$

ここで、 H はKSハミルトニアンである。 $-H\phi_i(\tilde{\mathbf{r}})$ は $E_{\text{tot}}[\rho(\tilde{\mathbf{r}}), \{\tilde{\mathbf{R}}_I\}]$ を電子の波動関数に関して微分して得られる力であり、 $\sum_j \Lambda_{ij} \phi_j(\tilde{\mathbf{r}})$ は規格直行化を保証する為に働く力である。

原子の運動方程式は、ラグランジュ方程式から次のように求められる。

$$M_I \ddot{\tilde{\mathbf{R}}}_I = -\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \tilde{\mathbf{R}}_I} - \frac{\partial E_{\text{II}}}{\partial \tilde{\mathbf{R}}_I} \quad (17)$$

ここで、 E_{II} はイオン間の静電エネルギーである。

式(16)と式(17)を正確なBO面を這うように解く。この方法は行列の対角化を必要としない為、大きな系を扱うことが可能である。しかし、計算量が基底関数に依存して増加する為、計算時間が掛かるという問題がある。

その後の研究で、擬ポテンシャルの改良²⁷⁾、共役勾配法を用いた方法の開発²⁸⁾、Order-N法²⁹⁾の開発等の計算量を減らす工夫がなされた。Order-N法²⁹⁾の開発は、大きな系の計算を可能にした。

3. Orbital-Free第1原理分子動力学法

密度汎関数法の精神は、系の基底状態の E_{tot} を $\rho(\tilde{\mathbf{r}})$ で表すことにある。そのような意味では、 $T[\rho(\tilde{\mathbf{r}})]$ をKS方程式(4)を解いて求めるのではなく、 $\rho(\tilde{\mathbf{r}})$ のみの汎関数として陽に表現できれば一番良い。実際に、そのような汎関数はいくつか考案されており、詳しくは次節で説明する。このよ

²⁷⁾ D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism", *Phys. Rev. B* vol. 41, 1990, pp. 7892-7895; N. Troullier and J. L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations", *Phys. Rev. B* vol. 43, 1991, pp. 1993-2006.

²⁸⁾ I. Štich, R. Car, M. Parrinello, and S. Baroni, "Conjugate gradient minimization of the energy functional: A new method for electronic structure calculation", *Phys. Rev. B* vol. 39, 1989, pp. 4997-5004; M. P. Teter, M. C. Payne, and D. C. Allan, "Solution of Schrödinger's equation for large systems", *Phys. Rev. B* vol. 40, 1989, pp. 12255-12263; M. J. Gillan, "Calculation of the vacancy formation energy in aluminium", *J. Phys. Condens. Matter* vol. 1, 1989, pp. 689-711.

²⁹⁾ G. Galli and M. Parrinello, "Large scale electronic structure calculations", *Phys. Rev. Lett.* vol. 69, 1992, pp. 3547-3550; S. Baroni and P. Giannozzi, "Towards very large scale electronic structure calculations", *Europhys. Lett.* vol. 17, 1992, pp. 547-552; X. P. Li, W. Nunes, and D. Vanderbilt, "Density-matrix electronic-structure method with linear system-size scaling", *Phys. Rev. B* vol. 47, 1993, pp. 10891-10894.

うに、 E_{tot} を $\rho(\vec{r})$ で陽に表現する密度汎関数理論をOrbital-Free密度汎関数理論³⁰⁾という。

E_{tot} が $\rho(\vec{r})$ で陽に表現できれば、 E_{tot} を $\rho(\vec{r})$ に関して最小化する、つまり次のオイラー方程式³¹⁾を解くことにより、基底状態の E_{tot} を求めることができる。

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})}\{E_{\text{tot}}[\rho(\vec{r})]-\lambda\left[\int\rho(\vec{r})d\vec{r}-N\right]\}=0 \quad (18)$$

ここで、 λ はラグランジュ未定乗数、 N は系の電子数である。

M. Pearson等³²⁾はCar-Parrinello法を応用し、Orbital-Free密度汎関数理論に於いて、 E_{tot} の最小化と各原子位置の時間発展を同時に求めるOrbital-Free第1原理分子動力学法³³⁾を開発した。この方法では、系のラグランジアン L を次のように表す。

$$L = \frac{1}{2}\mu \int d\vec{r} |\dot{\rho}(\vec{r})|^2 + \frac{1}{2} \sum_i M_i |\dot{\vec{R}}_i|^2 - E_{\text{tot}}[\rho(\vec{r}), \{\vec{R}_i\}] + \Lambda \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \quad (19)$$

ここで、 μ は電子の仮想的な質量³⁴⁾、 M_i は原子核の質量、 \vec{R}_i はイオン³⁵⁾の位置、 Λ はラグランジュの未定定数、ドットは時間に関する微分を表わす。

このラグランジアン L を $\rho(\vec{r})$ で汎関数微分することにより、次の運動方程式を得る。

$$\mu\ddot{\rho}(\vec{r}) = -\frac{\delta E_{\text{tot}}}{\delta\rho(\vec{r})} + \Lambda \quad (20)$$

$$M_i\ddot{\vec{R}}_i = -\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial\vec{R}_i} - \frac{\partial E_{\text{II}}}{\partial\vec{R}_i} \quad (21)$$

ここで、 E_{II} はイオン間の静電エネルギーである。

式(20)を解く為には、電子密度を次のようにフーリエ級数展開する。

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} \exp(i\vec{G}\cdot\vec{r}) \quad (22)$$

ただし、 \vec{G} は逆格子ベクトルである。これを式(20)に代入すると次のようになる。

$$\mu_{\vec{G}}\ddot{\rho}_{\vec{G}} = -\frac{\delta E_{\text{tot}}}{\delta\rho_{\vec{G}}} \quad (23)$$

また式(23)を解く際には、前処理³⁶⁾を行い逆格子ベクトル \vec{G} に依存した電子の仮想質量 $\mu_{\vec{G}}$ を用いると、電子密度の収束を速めることができる。

30) 'Orbital-Free'というのは、Kohn-Sham方程式(4)を解かない為、波動関数が式の中に現れないという意味から、このような呼び名が付いている。

31) R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, Berlin, Springer-Verlag, 1990.

32) M. Pearson, E. Smargiassi, and P. A. Madden, "Ab initio molecular dynamics with an orbital-free density functional", *J. Phys. Condens. Matter* vol.5, 1993, pp. 3221-3240.

33) 計算量が、基底関数の数に比例することから、Order-N法の一つである。これは、Car-Parrinello法が登場する以前には一般的であった行列の対角化法がOrder-N³であることを考えると、画期的に計算量が減少している。

34) シミュレーティッド・アニーリングを行なう為の仮想質量であり、実際の電子の質量と比べると、かなり重くなっている。

35) 本来であれば外場は原子核であるが、内殻電子は変化しない (frozen-core) と仮定して価電子の $\rho(\vec{r})$ だけを求める為、外場をイオンとする。

36) M. Pearson et al., "Ab initio molecular dynamics".

4. 電子の運動エネルギー汎関数

(1) Thomas-Fermi-von Weizsäcker (TFvW) 汎関数

密度汎関数法の精神は、系の基底状態のエネルギーを電子密度で表すことであるが、その精神は Thomas-Fermi理論³⁷⁾に端を発している。Thomas-Fermi理論では、相互作用の無い均質電子ガスの運動エネルギーを次のように表わす。

$$T_{\text{TF}}[\rho] = C_{\text{TF}} \int_{\text{cell}} \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} d\vec{r}, \quad C_{\text{TF}} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad (24)$$

この汎関数は、電子密度の高い系に対しては精度が良いが、現実の系に対しては適用できない。実際にこの汎関数で分子や固体の最適な構造を求めようとしても原子間の結合を再現できない。これを「non-binding定理」³⁸⁾ という。

C. F. von Weizsäcker (vW)³⁹⁾ は、電子密度の不均質な効果をThomas-Fermi理論に取り入れる為に、次の修正項を考案した。

$$T_{\text{vW}}[\rho] = \frac{1}{8} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} d\vec{r} \quad (25)$$

これを、von Weizsäcker汎関数と呼ぶ。この汎関数は、急激に変化する摂動に対する正確な運動エネルギー汎関数の漸近的振る舞いを与える。⁴⁰⁾ Thomas-Fermi汎関数に、このvon Weizsäcker汎関数を加えた汎関数をThomas-Fermi-von Weizsäcker (TFvW) 汎関数と呼ぶ。

$$T_{\text{TFvW}}[\rho] = T_{\text{TF}}[\rho] + T_{\text{vW}}[\rho] \quad (26)$$

$$T_{\text{TF}}[\rho] = C_{\text{TF}} \int_{\text{cell}} \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} d\vec{r}, \quad C_{\text{TF}} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad (27)$$

$$T_{\text{vW}}[\rho] = \frac{1}{8} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} d\vec{r} \quad (28)$$

(2) Perrot汎関数

M. Pearson等⁴¹⁾によって開発されたOrder-N法の一つであるOrbital-Free第一原理分子動力学法では、電子の運動エネルギー汎関数としてPerrot汎関数⁴²⁾

$$T_{\text{P}}[\rho(\vec{r})] = T_{\text{TFvW}}[\rho(\vec{r})] - T_{\text{lim}}[\rho(\vec{r})] + T_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] \quad (29)$$

が用いられている。ここで、 $T_{\text{lim}}[\rho]$ は線形化されたTFvWエネルギー汎関数であり、

³⁷⁾ L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields".; E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atome".; E. Fermi, "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente".

³⁸⁾ E. Teller, "On the Stability of Molecules in the Thomas-Fermi Theory", *Rev. Mod. Phys.* vol. 34, 1962, pp. 627-631.

³⁹⁾ C. F. von Weizsäcker, "Zur Theorie der Kernmassen".

⁴⁰⁾ W. Jones, "Density functionals for conduction electrons in metals", *Phys. Lett.* vol. 34A, 1971, pp. 351-352; W. Jones and W. H. Young, "Density functional theory and the von Weizsäcker method", *J. Phys. C: Solid State Phys.* Vol. 4, 1971, pp. 1332-1330.

⁴¹⁾ M. Pearson et al., "Ab initio molecular dynamics".

⁴²⁾ F. Perrot, "Hydrogen-hydrogen interaction".

$$T_{\text{lim}}[\rho] = T_{\text{TFvW}}[\bar{\rho}] + \frac{\Omega}{2} \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}}^* \rho_{\vec{G}} K_{\text{TFvW}}(\vec{G}) \quad (30)$$

$$K_{\text{TFvW}}(\vec{G}) = -\frac{1}{\chi_{\text{TFvW}}(\vec{G})} \quad (31)$$

$$\chi_{\text{TFvW}}(\vec{G}) = -\frac{k_{\text{F}}}{\pi^2} \frac{1}{1+3\eta^2} \quad (32)$$

と表される。ここで、 $\bar{\rho}$ は平均電子密度、 $\eta = G/2k_{\text{F}}$ 、 k_{F} はフェルミ波数ベクトルである。また、 $T_{\text{HK}}[\rho]$ はHohenberg等によって得られた汎関数⁴³⁾

$$T_{\text{HK}}[\rho] = T_{\text{TF}}[\bar{\rho}] + \frac{\Omega}{2} \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}}^* \rho_{\vec{G}} K_0(\vec{G}) \quad (33)$$

$$K_0(\vec{G}) = -\frac{1}{\chi_0}, \quad \chi_0 = -\frac{k_{\text{F}}}{\pi^2} \left(\frac{1}{2} + \frac{1-\eta^2}{4\eta} \ln \left| \frac{1+\eta}{1-\eta} \right| \right) \quad (34)$$

であり、応答関数としてLindhard関数 χ_0 を用いている。

$T_{\text{TFvW}}[\rho]$ による第1原理計算では、金属結合におけるFriedel振動を再現しないという欠点がある。一方、 $T_{\text{HK}}[\rho]$ はFriedel振動を再現するが、負の電子密度を与えるという欠点がある。しかし、 $T_{\text{P}}[\rho(\vec{r})]$ は正の電子密度を与え、Friedel振動も再現可能であることがわかっている。また、この汎関数はすべてのG成分に対して正確な線形応答をし、更に第1原理分子動力学法の計算ステップ幅を古典的分子動力学法のそれと同程度に大きくとれるという利点もわかっている。M. Pearson等は現実の系に適用できるかどうか確かめる為、NaとAl結晶に対する格子定数、体積弾性率、空孔形成エネルギーなどを計算し、これらの計算結果が実験値と良く一致することを確認した。

III. 結晶シリコンの電子状態の計算結果

これまでのOrbital-free第1原理分子動力学法を用いた研究対象は、殆どLi、Mg、Na、Alなどの軽金属に限られてきた。その理由は、運動エネルギー汎関数が軽金属に適した理論から構築されているからである。しかし、シリコンや炭素などの共有結合物質の物性を上手く再現できないとは言いきれない。もしもOrbital-Free第1原理分子動力学法が共有結合物質の物性を上手く表せるのであれば、ナノ・テクノロジー研究の重要なツールとなるに違いない。

そこで本研究では、結晶シリコンの安定な格子定数と電子密度分布をCar-Parrinello法とOrbital-Free第1原理分子動力学法の両方で求め、Orbital-Free第1原理分子動力学法が共有結合物質の物性を再現できるかどうか評価した。また、Orbital-Free第1原理分子動力学法においては、電子の運動エネルギー汎関数をTFvW汎関数とPerrot汎関数の両方について比較している。

計算した系は、単純立方格子中に8個のシリコン原子が入ったダイヤモンド構造である。相関エネルギー密度汎関数 $\epsilon_{\text{c}}[\rho(\vec{r})]$ は、Perdew等によって得られた内挿公式⁴⁴⁾を用いている。またシリコン・イオン Si^{4+} による外場の効果は、Appelbaum等によって得られた局所擬ポテンシャル⁴⁵⁾を用いた。高速フーリエ変換のメッシュは、 $16 \times 16 \times 16$ とした。 E_{tot} の最小化には最急降下法を用いた。またその際、収束は6桁で打ち切った。Car-Parrinello法とOrbital-Free第1原理分子動力学法における基底関数の数は、それぞれ437個、1213個とした。また、Car-Parrinello法における \vec{k} 点は

⁴³⁾ P. Hohenberg et al., "Inhomogeneous Electron Gas".

⁴⁴⁾ J. P. Perdew et al., "Self-interaction correction to density-functional approximations"

⁴⁵⁾ J. A. Appelbaum and D. R. Hamann, "Self-Consistent Pseudopotential for Si", *Phys. Rev. B* vol. 8, 1973, pp. 1777-1780).

Monkhorst等⁴⁶⁾による特殊点を用いた。

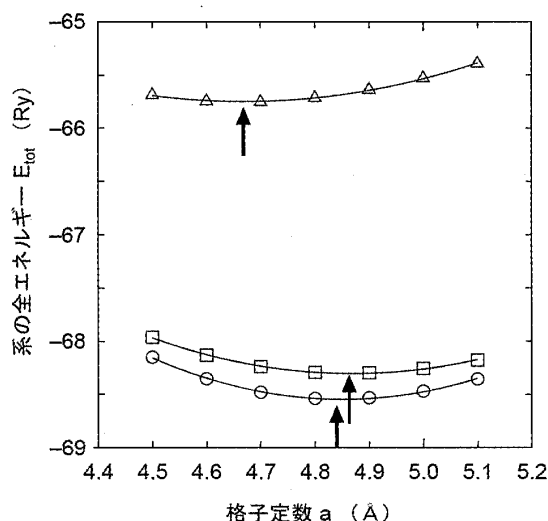
最初に、安定な格子定数を求める為、格子定数を4.5Åから5.1Åまで0.1Åずつ変化させて系の全エネルギー E_{tot} を求めた。その結果を図1に示す。 E_{tot} の値は、Perrot汎関数による結果がCar-Parrinello法の結果に近いことがわかる。それに比べてTFvW汎関数による結果はCar-Parrinello法の結果と比べると2 Ry以上大きく、この方法では結晶シリコンの E_{tot} を再現できないことがわかる。図1では、計算結果を2次関数でフィッティングしているが、その場合のピアソン積率相関係数は、3つの方法全てで0.999であり、2次関数で十分にフィッティングできていることがわかる。また、矢印はその2次関数の最小値を示し、最小値における格子定数が安定な格子定数である。

表1では計算によって得られた安定な格子定数の結果を比較している。Perrot汎関数による結果は、Car-Parrinello法の結果に対して僅か0.4%の差であり、結晶シリコンの格子定数を再現できている。一方、TFvW汎関数による結果は、-3.7%となっており、 E_{tot} と同様、結晶シリコンの格子定数を再現できていない。

次に、結晶シリコン中の(001)面上の電子密度分布を図2に示す。3つの等高線図の中では、Car-Parrinello法による結果が、最も電子密度の高い所(山)と低い所(谷)の差が大きくなっているが、Perrot汎関数による結果はCar-Parrinello法による結果に非常に近くなっている。それに対して、TFvW汎関数による結果は山と谷の差が小さい。これは、TFvW汎関数が結晶シリコンの共有結合を上手く再現できない証拠である。

以上から、結晶シリコンの全エネルギーと格子定数、及び電子密度分布については、Perrot汎関数を用いたOrbital-Free第1原理分子動力学法は、Car-Parrinello法と同程度の精度で適用できることがわかる。一方、TFvW汎関数は、結晶シリコンの物性評価には適用できないことがわかる。

図1. 系の全エネルギー E_{tot} の格子定数依存性



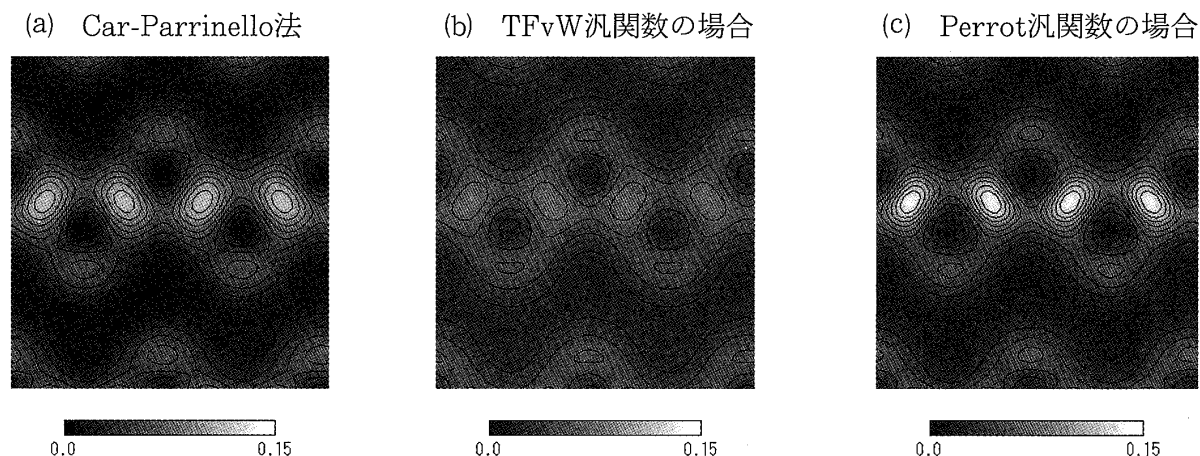
(注) ○はCar-Parrinello法、□はPerrot汎関数を用いた場合、△はTFvW汎関数を用いた場合を表す。実線は、計算結果を2次関数でフィッティングした結果である。

⁴⁶⁾ H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations", *Phys. Rev. B* vol. 13, 1976, pp. 5188-5192.

表1. 計算によって得られた安定な格子定数

	Car-Parrinello法	TFvW汎関数	Perrot汎関数
安定な格子定数 (a.u.)	4.85	4.67	4.87
Car-Parrinello法に対する誤差 (%)	0.0%	-3.7%	0.4%

図2. 結晶シリコン中の(001)面上の電子密度分布



(注) 等高線は0から0.15の間を10等分している。したがって、等高線の幅は0.015である。また、電子密度が高いところは色が明るく、低いところは暗くなっている。

IV. まとめ

1964年に誕生した密度汎関数理論は、この40年余りの間に理論が改良され、計算手法が発展してきた。そして計算機の進歩と共に、その実用性が次第に認められてきた。特にCar-Parrinello法の登場は、必要な計算機のメモリを格段に減らし、さらに第1原理分子動力学法という物性研究にとっては画期的なツールを提供し、静的物性だけではなく、安定構造の決定や動的物性の研究を可能とした。しかし、更に大きな系を扱うには、計算手法や計算機の進歩が不可欠であった。

そのような状況で、M. Pearson等によるOrbital-free第1原理分子動力学法が登場し、更に大きな系を扱うことができるようになった。しかし、これまでのOrbital-free第1原理分子動力学法を用いた研究の対象は、殆ど軽金属に限られてきた。その理由は、運動エネルギー汎関数が軽金属に適した理論から構築されているからである。しかし、シリコンや炭素などの共有結合物質の物性を上手く再現できないとは言い切れない。もしも共有結合物質の物性を上手く再現できるのであれば、ナノ・テクノロジー研究の重要なツールとなるに違いない。そこで本研究では、結晶シリコンの安定な格子定数と電子密度分布をCar-Parrinello法とOrbital-Free第1原理分子動力学法の両方で求め、Orbital-Free第1原理分子動力学法が共有結合物質の物性を再現できるかどうか評価した。また、Orbital-Free第1原理分子動力学法においては、電子の運動エネルギー汎関数をTFvW汎関数とPerrot汎関数の両方について比較した。

研究の結果、結晶シリコンの全エネルギーと格子定数、及び電子密度分布については、Perrot汎関数を用いたOrbital-Free第1原理分子動力学法は、Car-Parrinello法と同程度の精度で結晶シリコンに適用できることがわかった。一方、TFvW汎関数は、結晶シリコンの物性評価には適用できないことがわかった。

今後の課題としては、結晶シリコンの静的な物性だけでなく、動的な物性の評価も必要である。また、Orbital-Free第1原理分子動力学法の今後の課題としては、更に精度の良い運動エネルギー汎関数の開発、及び局所擬ポテンシャルの開発が挙げられる。

参考文献

- R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, Berlin, Springer-Verlag, 1990.
- C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed., New York, John Wiley & Sons, 1986.
- S. Lundqvist and N. H. March, *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, New York, Plenum Press, 1983.
- R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, New York, Oxford University Press, 1989.
- A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Tokyo, Macmillan, 1982.