

第一原理分子動力学法の基礎  
—拡張系からのアプローチ—

森下 徹也

2002年7月27日-29日

# 目次

第1章	はじめに	2
第2章	電子状態計算と Car-Parrinello 法	3
2.1	密度汎関数法と Kohn-Sham 方程式	3
2.2	Car-Parrinello (CP) 法	4
第3章	圧力及び温度一定の Car-Parrinello 法	7
3.1	圧力一定の CP 法	7
3.1.1	Parrinello-Rahamn (PR) 法	7
3.1.2	CP 法と PR 法の組合せ	9
3.2	温度一定の CP 法	9
3.2.1	Nosé-Hoover thermostat	10
3.2.2	2つの熱浴が付いた場合の CP 法	10
3.3	CP 法での運動量保存則について	11
3.3.1	通常の CP 法での運動量保存則	11
3.3.2	定温 CP 法での運動量保存則	12
第4章	定温定圧第一原理 MD の応用例	14
	Bibliography	16

# 第 1 章

## はじめに

分子動力学法における様々な手法の中で、拡張系に分類される手法は非常に重要な位置を占めている。拡張系の基本骨子は、計算する物理系に含まれる各原子の自由度に加え、新たに仮想的な力学的自由度を加えることにある。Andersen による圧力制御手法 [1] や能勢による温度制御手法 [2, 3] は、拡張系の手法の最たるものである。これらの手法における仮想的な力学変数は、体積や時間に関するスケール変換量である。例えば Andersen の定圧手法では、原子座標  $\mathbf{R}$  をシミュレーションセルの体積  $V$  (立方体とする) を用いて次のように規格化し、

$$\mathbf{R} = V^{1/3}\mathbf{s} \quad (0 \leq s_x, s_y, s_z < 1) \quad (1.1)$$

以下のラグランジアンを導入する ( $V$  は力学変数として扱うことに注意)。

$$L = \frac{1}{2} \sum_I M_I V^{2/3} \dot{\mathbf{s}}_I^2 - \Phi(V^{1/3}\mathbf{s}) + \frac{1}{2} W \dot{V}^2 - P_{\text{ext}} V \quad (1.2)$$

ここで、 $M_I$  は  $I$  番目の原子の質量、 $\Phi$  は原子のポテンシャルエネルギー、 $W$  は仮想的な力学変数  $V$  の質量に相当するもの、 $P_{\text{ext}}$  は外圧である。最初の二つの項は通常 (原子の) 運動エネルギーとポテンシャルエネルギーであり、第三項と第四項はそれぞれ、力学変数  $V$  の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーに相当する。このラグランジアンから、 $s_I$  と  $V$  に関する運動方程式が得られる。この定圧手法では、シミュレーションセル内の圧力を、 $P_{\text{ext}}$  の値に保つようにセルの体積  $V$  が変化できる仕組みになっており、その時間発展は  $V$  の仮想的な力学的運動方程式に従う。

第一原理 MD として知られる Car-Parrinello 法 [4] もこのような拡張系の一つであり、電子の波動関数が、新たに加えられた仮想的な力学変数として扱われる。次の章から、Car-Parrinello 法を圧力や温度制御手法との関連から紹介し、いくつかの応用例もまじえて、第一原理 MD の有効性を議論する。

## 第 2 章

# 電子状態計算と Car-Parrinello 法

### 2.1 密度汎関数法と Kohn-Sham 方程式

Car-Parrinello(CP) 法では密度汎関数法を基に電子状態を扱う。この節では、電子状態計算の基礎となる密度汎関数法と Kohn-Sham 方程式について述べる。

本来解くことの出来ない多電子問題を、一電子密度による扱いに還元したのが密度汎関数法である。これは Hohenberg と Kohn によって証明された以下の 2 つの事項を基礎としている [5]。

1. 縮退のない多電子系の基底状態は電子密度  $n(\mathbf{r})$  の汎関数として一意的に決まる。
2. 基底状態のエネルギーは正しい電子密度に対して最小値をとる。

密度汎関数法での多電子系の全エネルギーの表式は、次のようになる。

$$E[n(\mathbf{r})] = \int v_{\text{ex}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \sum_i \int \psi_i^*(\mathbf{r})(-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2)\psi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] \quad (2.1)$$

第一項は外場ポテンシャルによる寄与、第二項は古典的な電子間クーロン相互作用エネルギー、第三項は相互作用のない電子系での電子の運動エネルギー、そして最後の項は交換・相関エネルギーである。第二項と第三項は独立電子系における表式であり、多電子系におけるエネルギーとの差は、全て最後の交換・相関エネルギーに押し込められた形になっている。

しかしながら、密度汎関数法は具体的な計算方法を与えるものではない。そこで Kohn と Sham は、具体的に式 (2.1) のエネルギーを求める方法を提案した [6]。

正しい電子密度を以下のように表すことのできる、一電子波動関数  $\psi_i(\mathbf{r})$  が存在するとする。

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.2)$$

この一電子波動関数でエネルギー  $E[n(\mathbf{r})]$  を変分すると、以下の Kohn-Sham 方程式と呼ばれる方程式が得られる。

$$\left\{ -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ex}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

$$V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \int \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.5)$$

$$V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.6)$$

この方程式は左辺の  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  が波動関数  $\psi_i(\mathbf{r})$  に依存する項なので、セルフコンシステントな固有値問題として解くことで、電子のエネルギーを求めることができる。ここで問題となるのは交換・相関エネルギーの項である。厳密に  $E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]$  を求めることは困難であるため、多くの場合は局所密度近似を用いて

$$E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{\text{XC}}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.7)$$

とすることが多い。 $\epsilon_{\text{XC}}$  としては、密度が一様である電子ガスについて解かれたものが用いられる。

## 2.2 Car-Parrinello (CP) 法

密度汎関数を基礎とする Car-Parrinello 法 [4] は、以下の 2 つの機能を備えている。

- (1) 前節で述べた Kohn-Sham 方程式を、行列の対角化より効率良く計算できる (simulated annealing)
- (2) 原子間に働く力を第一原理的に求め、有限温度において原子の動力学を扱うことができる (第一原理分子動力学法)

Car と Parrinello は Kohn-Sham 方程式を効率良く解くために、次のようなラグランジアンを考案した [4]。 $\mathbf{R}_I$  と  $M_I$  はそれぞれ、 $I$  番目の原子核 (イオン) の位置と質量である。

$$L = \mu \sum_i \int |\dot{\psi}_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E[\{\psi_i(\mathbf{r})\}, \{\mathbf{R}_I\}] + \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \int (\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \delta_{ij}) \quad (2.8)$$

ここで  $\psi_i(\mathbf{r})$  と  $\mathbf{R}_I$  は独立な力学的自由度として扱われている。 $\mu$  は波動関数  $\psi_i(\mathbf{r})$  の慣性運動を考えるために導入された仮想的な質量であり、第二項はイオンの古典的な運動エネルギーである。 $E[\{\psi_i(\mathbf{r})\}, \{\mathbf{R}_I\}]$  は式 (2.1) にイオン同士のクーロン相互作用を加えたもので、具体的には以下のような項から成り立っている。

$$E[\{\psi_i(\mathbf{r})\}, \{\mathbf{R}_I\}] = E_{\text{kin}} + E_{\text{H}} + E_{\text{XC}} + E_{\text{ex}} + E_{\text{ion}} \quad (2.9)$$

$$E_{\text{kin}} = \sum_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.10)$$

$$E_{\text{H}} = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.11)$$

$$E_{\text{XC}} = \int \epsilon_{\text{XC}}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

$$E_{\text{ex}} = \int v_{\text{ex}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

$$E_{\text{ion}} = \frac{1}{2} \sum_I \sum_J \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2.14)$$

式 (2.14) は原子核 (イオン) 間のクーロン相互作用である。式 (2.8) の最後の項の  $\epsilon_{ij}$  は、波導関数の規格直交化条件によるラグランジュの未定係数である。このラグランジアンから、次の運動方程式が得られる。

$$\mu \ddot{\psi}_i(\mathbf{r}) = -\frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} + \sum_j \epsilon_{ij} \psi_j(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\nabla_I E \quad (2.16)$$

ここで、

$$\frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \int \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{ex}}(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

$$= \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) \equiv H \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

式 (2.15) の左辺を 0 とおいた式は、Kohn-Sham 方程式と同じ形をしている。従って電子の基底状態を求める場合は、式 (2.15) のみを時間発展させれば良い。その際、速度  $\dot{\psi}_i(\mathbf{r})$  を徐々に小さくしながら時間発展を行う。その結果、 $\psi_i(\mathbf{r})$  にかかる力が 0 になるようなポテンシャルの極小点に到達し、基底状態を得ることができる (simulated annealing)。基底状態では  $\ddot{\psi}_i(\mathbf{r}) = 0$  となるので、式 (2.15) は

$$\frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = H \psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \epsilon_{ij} \psi_j(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

となり、Kohn-Sham 方程式をユニタリー変換したものと一致する。すなわち、行列を対角化をすることなく電子基底状態が求められたことになる。

電子状態の基底状態が得られたのなら、式 (2.16) よりイオンに働く力が求まり、その結果イオンの動きを追うことが可能になる。イオンが動くことによって電子状態は最初の基

底状態からずれることになるが、イオンの動きに追従して基底状態から大きく外れずに波動関数が式 (2.15) に従って時間発展できれば、物理的に意味のあるイオンの動きを再現できる。そのために、電子の仮想質量を原子核の質量に比べて十分小さく取っておき、電子系が常にイオンよりも速く動けるようにしておく。 $\psi_i$  に関する力学的な運動エネルギーが小さいままに保たれ、近似的に Kohn-Sham 方程式を満たすように時間発展が可能であれば (式 (2.15) の左辺が十分小さければ) イオンに働く力が正しく得られ第一原理的な MD が実行できる。このような MD は第一原理 MD (FPMD) とよばれる。MD の各時間ステップでは、電子状態は厳密な基底状態から少しずれているが、時間平均するとそのずれは互いにキャンセルしてほとんど無視できる。最近では、常に電子基底状態を実現する FPMD も提案されている [7, 8, 9]。

最急降下法 (Steepest Descent 法) CP 法の電子基底状態を求める側面に関して、もう一つ別の方法を述べておく。

電子系のみ注目すると、局所的な極小値がないことが経験的に知られているので、式 (2.15) の二階微分方程式を一階微分方程式にして解く手法も存在する。

$$\dot{\psi}_i(\mathbf{r}) = -\frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} + \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

この方法では、波動関数がエネルギー面の最急降下線方向に変化していくので、CP 法の simulated annealing よりも速く電子状態を収束させることができる。波動関数の直交化は Ryckaert 法でも Gram-schmidt 法でもよいが、後者の場合は自然に対角化された表現に収束することがわかっている。また波動関数の対称性を破る性質をもっており [10]、初期値依存性が小さい。

最近では、ここで述べた最急降下法よりさらに高速な収束法 [7] がいくつか提案されている。

## 第 3 章

# 圧力及び温度一定の Car-Parrinello 法

### 3.1 圧力一定の CP 法

1990 年代に入って Car-Parrinello 法の改良が多くなされるようになってきた。そのなかでもここ数年注目されてきているのは、結晶構造変化を再現する FPMD [11, 12, 13] である。この方法は、結晶の構造変化を第一原理的に扱うことが可能で、新しい物質の構造予測にも利用できると思われる。この方法は一般に、圧力一定の CP 法 或は定圧第一原理 MD 法とよばれている。これは Car-Parrinello 法などの FPMD と、従来から構造変化のシミュレーションによく用いられてきた Parrinello-Rahman (PR) 法 [14] を組み合わせたものである。系の圧力を一定に保つように、シミュレーションセルが変化できるのが PR 法の特徴である。しかしながら、そのために計算労力が非常に大きくなる。従って、定圧 FPMD は現在でも限られた研究グループでしか行われていない。

#### 3.1.1 Parrinello-Rahamn (PR) 法

圧力を一定に保つようにシミュレーションセルの変化を許した MD の手法が、1980 年に Parrinello と Rahamn [14] によって提案された。この方法はそれ以前に Andersen [1] によって考案されていた、セルの体積を変化させて圧力を一定に保つ方法を拡張したものである。セルの体積だけでなく、セルの形自体が変化できるようになっているので、自発的な構造変化を再現することが容易である。

セルの形は、各辺を表す 3 つの基本ベクトル  $h_1, h_2, h_3$  によって決められる。セル内の原子の座標  $\mathbf{R}$  は、この基本セルベクトルを使って

$$\mathbf{R} = \underline{h}\mathbf{s} \quad (3.1)$$

$$\underline{h} = \{h_1, h_2, h_3\} \quad (3.2)$$

と表すことができる。 $\mathbf{s} = (s_x, s_y, s_z)$  は規格化された原子座標で  $0 \leq s_x, s_y, s_z < 1$  の範囲にある。周期境界条件はこの基本ベクトルを用いて

$$f(\mathbf{R}) = f(\mathbf{R} + \mathbf{L}) \quad (3.3)$$



$$\mathbf{L} = N_1 \mathbf{h}_1 + N_2 \mathbf{h}_2 + N_3 \mathbf{h}_3 \quad (3.4)$$

と表すことができる。ここで  $N_1, N_2, N_3$  は整数であり、原子座標やポテンシャルは  $\mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2, \mathbf{h}_3$  の周期性を持つことになる。

原子間ポテンシャルが二体間ポテンシャルで表されるとき (古典 MD)、この系のラグランジアンは以下のように表せる。

$$L = \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\mathbf{s}}_I^t \underline{G} \dot{\mathbf{s}}_I - \sum_I \sum_{J>I} \varphi(|R_{I,J}|) + \frac{1}{2} W \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \dot{h}_{ij}^2 - P_{\text{ext}} V \quad (3.5)$$

ここで  $\varphi(|R_{I,J}|)$  は原子間ポテンシャルであり、 $|R_{I,J}|$  は  $I$  番目と  $J$  番目の原子間距離、 $h_{ij}$  は  $3 \times 3$  行列  $\underline{h}$  の  $(i, j)$  成分である。  $W$  はセルベクトルの仮想的な質量、  $P_{\text{ext}}$  は外圧、  $V$  は系の体積、  $\underline{G}$  は  $\underline{G} = \underline{h}^t \underline{h}$  であり  $\underline{h}^t$  は  $\underline{h}$  の転置行列である。このラグランジアンの第二項は原子のポテンシャルエネルギー、第三項はセルベクトルの運動エネルギー、第四項がセルベクトルに対するポテンシャルエネルギーである。このラグランジアンでは、原子位置座標  $R_I$  を  $h_{ij}$  と  $s_I$  の独立な自由度に分けて考えるので、

$$\ddot{\mathbf{s}}_I = \frac{1}{M_I} \sum_{J \neq I} \chi(|R_{I,J}|) (\mathbf{s}_I - \mathbf{s}_J) - \underline{G}^{-1} \underline{G} \dot{\mathbf{s}}_I \quad (3.6)$$

$$\ddot{h}_{ij} = \frac{1}{W} (\pi - P_{\text{ext}}) \sigma_{ij} \quad (3.7)$$

の2つの運動方程式が得られる。ただし

$$\chi(r) \equiv -\frac{d\varphi(r)}{r dr} \quad (3.8)$$

$$\sigma_{ij} \equiv \frac{\partial V}{\partial h_{ij}} \quad (3.9)$$

また原子の速度を

$$\mathbf{v} \equiv \underline{h} \dot{\mathbf{s}} \quad (3.10)$$

と定義すると、 $\pi$  は

$$V \pi = \sum_I M_I \mathbf{v}_I \mathbf{v}_I + \sum_I \sum_{J>I} \chi(|R_{I,J}|) \mathbf{R}_{IJ} \mathbf{R}_{IJ} \quad (3.11)$$

と定義される。  $\mathbf{R}\mathbf{R}'$  はベクトル  $\mathbf{R}$  と  $\mathbf{R}'$  の直積 (dyadic tensor) である。  $\pi$  はビリアル定理に対応する内圧 (圧力テンソル) であり、外圧との差  $\pi - P_{\text{ext}}$  が正であればセルが広がり反対に負であれば縮む。このように外圧と内圧がつり合うようにシミュレーションセルが自動的に変化し、圧力一定のシミュレーションが実現される。式 (3.6)、(3.7) を時間発展させ圧力が平衡状態に達した後では、式 (3.5) の第三項のセルベクトルの運動エネルギーは非常に小さい値となる。従って近似的に、系の内部エネルギーに  $P_{\text{ext}} V$  項を加えたエンタルピーが保存されるシミュレーションとなる。

### 3.1.2 CP 法と PR 法の組合せ

Car-Parrinello 法に Parrinello-Rahman 法を組み合わせれば、構造相転移のシミュレーションを第一原理的に行うことができる。Car-Parrinello 法のラグランジアンに、Parrinello-Rahman 法のセルの運動エネルギーと位置エネルギーの項を加えたものを考える。前節と同様に、式 (3.1)、式 (3.2) の規格化された原子座標を用いる。さらに一電子波動関数に対して、次のような関係を適用する。

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\phi_i(\underline{h}\mathbf{s}) \quad (3.12)$$

その結果、具体的にラグランジアンは次のようになる。

$$\begin{aligned} L = & \mu \sum_i \int |\dot{\phi}_i(\underline{h}\mathbf{s})|^2 ds + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\mathbf{s}}_I^\dagger \underline{G} \dot{\mathbf{s}}_I + \frac{1}{2} W \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \dot{h}_{ij}^2 - E[\{\phi_i(\underline{h}\mathbf{s})\}, \{\underline{h}\mathbf{s}_I\}] \\ & - P_{\text{ext}} V + \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \int (\phi_i^*(\underline{h}\mathbf{s}) \phi_j(\underline{h}\mathbf{s}) ds - \delta_{ij}) \end{aligned} \quad (3.13)$$

このラグランジアンから波動関数、イオン、セルについての運動方程式が導かれる。

$$\mu \ddot{\psi}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = -\frac{\delta E}{\delta \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{G})} + \sum_{n'} \varepsilon_{nn'} \psi_{n'\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \quad (3.14)$$

$$M_I \underline{G} \ddot{\mathbf{s}}_I = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{s}_I} - M_I \dot{\underline{G}} \dot{\mathbf{s}}_I \quad (3.15)$$

$$W \ddot{h}_{ij} = \frac{\partial L}{\partial h_{ij}} = \frac{\partial}{\partial h_{ij}} (K_{\text{ion}} - E - P_{\text{ext}} V) \quad (3.16)$$

$K_{\text{ion}}$  はイオンの運動エネルギーである。これら 3 式により時間発展させることで、構造相転移を第一原理的に有限温度の動力学から扱うことができる。

実際の応用例として、結晶シリコンや炭素、氷や液体リンなどの構造相転移シミュレーションが報告されている [11, 13, 15, 16, 17]。

## 3.2 温度一定の CP 法

前節では、圧力一定の方法 (PR 法) を CP 法と組み合わせた手法を述べた。同様に、古典 MD でよく用いられる温度一定の方法を組み合わせることも可能である。多くの実験は等エネルギー下ではなく等温条件下で行われるので、特定の温度下での MD が実行できれば、実験との比較が容易になる。本研究では定温手法として代表的な手法である、Nosé-Hoover thermostat [2, 3, 18] をとり挙げる。

### 3.2.1 Nosé-Hoover thermostat

系の温度を制御するには、原子の運動エネルギー  $K$  を制御すればよい。1984年に能勢は、 $K$  が目的の値の周りでゆらぐように熱浴に相当する新たな力学的自由度を導入して、カノニカル分布を実現する定温手法を構築した [2, 3]。その後、Hooverによって改良された Nosé-Hoover thermostat [18] は、MDで最もよく使われている定温手法の一つである。この方法では、運動方程式は以下ようになる。

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\nabla_I E - \zeta \mathbf{P}_I \quad (3.17)$$

$$\dot{\zeta} = \left( \sum_I \mathbf{P}_I^2 / M_I - 3NkT \right) / Q \quad (3.18)$$

$\zeta$  は熱浴に相当する仮想的な力学的変数で、式 (3.18) に従って時間発展する。 $N$  は原子数で  $k$  はボルツマン定数、 $T$  は目的の温度である。 $Q$  は PR 法での  $W$  と同じように、 $\zeta$  に対する仮想質量である。原子の運動方程式には、エネルギーの散逸項が加わっている。 $\zeta$  は  $K$  の値に応じて正負の符号をとり、エネルギーの出入りを実現する。前述の定圧法 (PR 法) と同じように、式 (3.18) で  $2K$  と  $3NkT$  がつりあうように  $\zeta$  が変化する。これらの式によって得られた原子の位相空間図上での軌跡は、エルゴード性を満たす限りカノニカル分布に対応することが証明されている [2, 3, 19]。従ってこのシミュレーション法で得られる様々な物理量は、カノニカル集合のそれに対応している (通常の MD はミクロカノニカル)。このことは、比熱等のある物理量の揺らぎから求める際、カノニカル集合での表式を使うことができることを意味する [19, 20]。

### 3.2.2 2つの熱浴が付いた場合の CP 法

定温の CP 法を行うには、イオン系に熱浴を付ければよい。古典 MD と同様に、イオンの運動方程式に散逸項を加えれば、イオン系の温度は一定に保たれる。しかしながら、CP 法では波動関数も力学的な運動方程式に従って時間発展するので、電子系の自由度にも熱浴を付けることができる。元来、電子系は BO 面から大きくはずれないように、波動関数の力学的な仮想運動エネルギーは小さくしなければならない。半導体などでは、イオン系と電子系の自由度間でのエネルギーの出入りは小さいので、電子系は最初の運動エネルギーが小さければ、そのまま低温状態で保たれる。しかし金属ではイオン系と電子系の結合が強く、イオン系から低温の電子系へのエネルギーの流入が生じる。その結果、電子系の運動エネルギーが徐々に大きくなり BO 面からのずれが大きくなる [21]。これを防ぐには、電子系に低温の熱浴を付ければ良い。この場合イオン系と電子系を違う温度に保つため、2つの熱浴が必要である。それらの熱浴に対応する変数を  $\eta$  (イオン系)、 $\xi$  (電子系) とすると、各運動方程式は以下ようになる [22]。

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\nabla_I E - \eta \mathbf{P}_I \quad (3.19)$$

$$\mu \ddot{\psi}_i(\mathbf{r}) = -\frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} + \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j(\mathbf{r}) - \xi \mu \dot{\psi}_i \quad (3.20)$$

$$\dot{\eta} = \left( \sum_I \mathbf{P}_I^2 / M_I - 3NkT_{\text{ion}} \right) / Q_{\text{ion}} \quad (3.21)$$

$$\dot{\xi} = \left( \sum_i 2\mu \int_{\mathbf{v}} |\dot{\psi}_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} - gkT_{\text{wf}} \right) / Q_{\text{wf}} \quad (3.22)$$

$g$  は電子系の自由度の数である。金属物質を扱う場合は、2つの熱浴が不可欠である。尚この場合、イオンの全運動量が増幅されることが、詳細な解析からわかっている [23]。全イオンの重心が大きく動かないようにするには、シミュレーション中に定期的に全運動量を0にスケールすればよい。次の節で、CP法での運動量保存則と熱浴との関係について述べる。

### 3.3 CP法での運動量保存則について

一般に古典MDでは、イオン(原子)の全運動量は力学での作用反作用則から保存される。しかしながら、CP法では保存されないことが示されている [21, 23]。3.3.1節でオリジナルのCP法での運動量保存則について述べる。この場合イオンの全運動量は保存されないものの、一定値(通常は0)の周りを揺らぐだけで大きな影響はない。しかしながら前節で述べた温度一定のCP法では、場合によってイオンの全運動量が時間とともに増幅されてしまうことがわかった [23]。3.3.2節で定温CP法での運動量保存則について記述する。

#### 3.3.1 通常のCP法での運動量保存則

運動量保存則は、系が座標軸の平行移動に対して不変であることから導かれる(系の空間に対する不変性)。言い換えると、位置座標の平行移動を行う演算に対して、ラグランジアンが不変であるということである。即ち、

$$\begin{aligned} \delta L &= L(\mathbf{q} + \delta\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}} + \delta\dot{\mathbf{q}}) - L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) \\ &= \sum_i \left( \frac{\partial L(q, \dot{q})}{\partial q_i} \delta q_i + \frac{\partial L(q, \dot{q})}{\partial \dot{q}_i} \delta \dot{q}_i \right) = 0 \end{aligned} \quad (3.23)$$

$\delta\mathbf{q}$  と  $\delta\dot{\mathbf{q}}$  はそれぞれ位置座標と速度の、ある演算子による微小変化である。位置座標の平行移動を行う演算子によるものならば、式(3.23)から全運動量が保存量として得られる。

しかしながらCP法では、ラグランジアンはイオンの位置座標  $\mathbf{R}$  や速度  $\dot{\mathbf{R}}$  だけではなく、 $\{\psi_i\}$  とその時間微分の  $\{\dot{\psi}_i\}$  の関数でもある。従って、座標の平行移動  $\delta\mathbf{R}$  による波動関数の変化も考慮する必要がある。この変位によって波動関数の位置座標は  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \delta\mathbf{R}$  となり、演算後の波動関数を  $\psi'_i$  とすると  $\psi'_i(\mathbf{r}') = \psi_i(\mathbf{r})$  を満たす。従って、 $\psi'_i(\mathbf{r}) (= \psi_i(\mathbf{r} - \delta\mathbf{R}))$  は変位演算子 [24] を用いて以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \psi'_i(\mathbf{r}) &= \exp(-i\delta\mathbf{R} \cdot \hat{\mathbf{p}}/\hbar) \psi_i(\mathbf{r}) \\ &\simeq \psi_i(\mathbf{r}) - \delta\mathbf{R} \cdot \nabla \psi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.24)$$

ただし、 $\hat{p} = -i\hbar\nabla$  は運動量演算子で  $\delta\mathbf{R}$  は無限小だとしている。これより、圧力や温度制御のない通常の CP 法でのラグランジアンの不変性は、

$$\left[ \sum_I \frac{\partial L}{\partial \mathbf{R}_I} + \sum_i \int_{\mathbf{v}} \frac{\delta L}{\delta \psi_i} (-\nabla \psi_i) d\mathbf{r} + \sum_i \int_{\mathbf{v}} \frac{\delta L}{\delta \dot{\psi}_i} (-\nabla \dot{\psi}_i) d\mathbf{r} + \text{c.c.} \right] \cdot \delta \mathbf{R} = 0 \quad (3.25)$$

と表すことができる。式 (3.25) には  $\delta \dot{\psi}_i (= -\delta \mathbf{R} \cdot \nabla \dot{\psi}_i)$  に関連する項も含まれている。 $\psi_i$  と  $\mathbf{R}_I$  の運動方程式 (式 (2.15) と式 (2.16)) から、式 (3.25) の各項は次の関係を満たす。

$$\frac{\partial L}{\partial \mathbf{R}_I} = \dot{\mathbf{P}}_I \quad (3.26)$$

$$\frac{\delta L}{\delta \psi_i} = \mu \ddot{\psi}_i^* \quad (3.27)$$

$$\frac{\delta L}{\delta \dot{\psi}_i} = \mu \dot{\psi}_i^* \quad (3.28)$$

ここで部分積分を実行し、

$$\int_{\mathbf{v}} \ddot{\psi}_i^* \nabla \psi_i d\mathbf{r} = \frac{d}{dt} \left( \int_{\mathbf{v}} \dot{\psi}_i^* \nabla \psi_i d\mathbf{r} \right) - \int_{\mathbf{v}} \dot{\psi}_i^* \nabla \dot{\psi}_i d\mathbf{r} \quad (3.29)$$

式 (3.25) は以下の量の時間微分として記述できる。

$$\frac{d}{dt} \left[ \sum_I \mathbf{P}_I + \sum_i \mu \int_{\mathbf{v}} \dot{\psi}_i^* (-\nabla \psi_i) d\mathbf{r} + \text{c.c.} \right] = 0 \quad (3.30)$$

この式の括弧内の量、

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{\text{cp}} &= \mathbf{P}_{\text{ion}} + \mathbf{P}_{\text{wf}} \\ &= \sum_I \mathbf{P}_I + \sum_i \mu \int_{\mathbf{v}} \dot{\psi}_i^* (-\nabla \psi_i) d\mathbf{r} + \text{c.c.} \end{aligned} \quad (3.31)$$

が通常の CP 法での運動量保存則に対応する保存量である。古典 MD とは異なり、波動関数の運動量に相当する項も保存量に寄与している。

実際のシミュレーションでは、 $\mathbf{P}_{\text{ion}}$  と  $\mathbf{P}_{\text{wf}}$  が反対称に揺らぎながら、互いの値の合計は一定に保たれるように時間発展する。この現象は、波動関数を新たな力学的自由度とした CP 法独自のもので、各時間ステップ毎に波動関数を基底状態に落として MD を実行するタイプの FPMD では、古典 MD と同様にイオンの全運動量が保存される (ただし、各ステップで電子系が十分に基底状態に達していなければいけない)。

### 3.3.2 定温 CP 法での運動量保存則

温度一定の CP 法では、3.3.1 節とは違って保存量は存在しない。1 つの熱浴をイオン系と電子系の双方に付けた場合のみ、例外的に保存量は存在する。ただしその場合は電子系がイオン系と同じ温度になり、明らかに B O 面からはずれる状態になる。このような状況は物理的に意味がないのでここでは省略する (詳細は文献 [23] を参照)。熱浴をイオン系に 1 つ付けた場合と、イオン系と電子系に 2 つ付けた場合のどちらも基本的には同じ議論になるので、ここでは 2 つの熱浴の CP 法に関してのみ説明する。

前節の式 (3.26) と (3.27) は、熱浴 (Nosé-Hoover 熱浴とする) が付くことによって、以下のように変わる (式 (3.19) と (3.20) も参照)。

$$\frac{\partial L}{\partial \mathbf{R}_I} = \dot{\mathbf{P}}_I + \eta \mathbf{P}_I \quad (3.32)$$

$$\frac{\delta L}{\delta \psi_i} = \mu \ddot{\psi}_i^* + \xi \mu \dot{\psi}_i^* \quad (3.33)$$

前節と同様に式 (3.28) と上記関係式から、式 (3.25) は次のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left( \sum_I \mathbf{P}_I + \sum_i \mu \int_{\mathbf{v}} \dot{\psi}_i^* (-\nabla \psi_i) d\mathbf{r} + \text{c.c.} \right) = \\ -\eta \sum_I \mathbf{P}_I - \xi \left( \sum_i \mu \int_{\mathbf{v}} \dot{\psi}_i^* (-\nabla \psi_i) d\mathbf{r} + \text{c.c.} \right) \end{aligned} \quad (3.34)$$

この式はある量の時間微分の形にすることはできず、保存量は存在しない。これは古典 MD で複数の熱浴を用いた場合と同じ結果である [25]。ここで、イオン系に熱浴を付けた場合に気を付けなければいけないことがある。3.2.2 節で説明したように、金属物質ではエネルギーの流れが生じるため、イオン系の熱浴 ( $\eta$ ) は熱を与えることが多くなる。もし電子系にも熱浴 ( $\xi$ ) が付いていれば、それは逆に熱を取り去ることが多くなる。その結果、 $\eta$  は負の値になりやすく、 $\xi$  は逆に正の値であることが多い。式 (3.19) の両辺のイオンに関する和をとると

$$\sum_I \dot{\mathbf{P}}_I = \sum_I \mathbf{F}_I - \eta \sum_I \mathbf{P}_I \quad (3.35)$$

となるが、右辺第 1 項が前節で示したように CP 法では 0 にはならないので、上式は金属などではイオンの全運動量を増幅するように働く。右辺第 2 項の  $-\eta$  は正であることが多いので、 $\sum \mathbf{P}_I$  がある程度の大きさになると増幅がより大きく働く。 $\sum \mathbf{F}_I$  が無視できる状態では式 (3.35) は解くことができ、

$$\sum_I \mathbf{P}_I = \mathbf{P}^0 \exp \left( - \int^t \eta(s) ds \right) \quad (3.36)$$

となる ( $\mathbf{P}^0$  は積分定数)。時間発展とともに指数関数的に増幅されることがわかる。

このような金属物質での  $\mathbf{P}_{\text{ion}}$  の増幅は、シミュレーションの実行や結果の解析には不都合なものである。従って定温 CP 法を実行する場合、シミュレーション中に  $\mathbf{P}_{\text{ion}}$  を定期的に 0 にスケールした方がよい。この現象はイオン系の熱浴によるものなので、電子系にのみ熱浴を付けた場合は生じない。逆にイオン系だけにでも熱浴が付けられていると、エネルギーの流れが大きければ同じように  $\mathbf{P}_{\text{ion}}$  の増幅は生じる。

## 第 4 章

### 定温定圧第一原理 MD の応用例

- ・ シリコン結晶の圧力誘起構造相転移 [11, 13]

P. Focher *et al.*, Europhys. Lett. **26**, 345 (1994).

T. Morishita and S. Nosé, Mol. Simul. **28**, 249 (2002).

- ・ 液体リンの液–液相転移 [17]

T. Morishita, Phys. Rev. Lett. **87**, 105701 (2001).

# Bibliography

- [1] H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **72**, 2384 (1980).
- [2] S. Nosé, *Mol. Phys.* **52**, 255 (1984).
- [3] S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).
- [4] R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [6] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [7] M. C. Payne *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [8] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev.* **B49**, 14251 (1994).
- [9] F. Shimojo, Y. Zempo, K. Hoshino, and M. Watabe, *Phys. Rev.* **B52**, 9320 (1995).
- [10] M. C. Payne, M. Needels, and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **37**, 8138 (1988).
- [11] P. Focher, G. L. Chiarotti, M. Bernasconi, E. Tosatti, and M. Parrinello, *Europhys. Lett.* **26**, 345 (1994).
- [12] R. M. Wentzcovitch, *Phys. Rev. B* **50**, 10358 (1994).
- [13] T. Morishita and S. Nosé, *Mol. Simul.* **28**, 249 (2002).
- [14] M. Parrinello and A. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1196 (1980).
- [15] S. Scandolo, M. Bernasconi, G. L. Chiarotti, P. Focher, and E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4015 (1995).
- [16] M. Benoit, M. Bernasconi, P. Focher, and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2934 (1996).
- [17] T. Morishita, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 105701 (2001).
- [18] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).



- [19] S. Nosé, Prog. Theor. Phys. Suppl. **103**, 1 (1991).
- [20] T. Morishita, J. Chem. Phys. **113**, 2976 (2000).
- [21] G. Pastore, E. Smargiassi and F. Buda, Phys. Rev. A **44** 6334 (1991).
- [22] P. Blöchl and M. Parrinello, Phys. Rev. B **45**, 9413 (1992).
- [23] T. Morishita and S. Nosé, Phys. Rev. B **59**, 15126 (1999).
- [24] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics 3rd ed.* (McGraw-Hill, New York, 1968), Chap. 7.
- [25] S. Nosé, Mol. Phys. **57**, 187 (1986).