

夏の学校テキスト

東京工業大学理学部地球惑星科学科 土屋卓久

1. 第一原理計算からの相互作用モデル導出
 - 1-1. 分子シミュレーションと物質設計
 - 1-2. 断熱ポテンシャル面と原子間相互作用
 - 1-3. 相互作用モデルの最適化
2. 電荷可変 MD 法
 - 2-1. 電気陰性度均等化原理
 - 2-2. 電荷平衡化法
 - 2-3. 可変電荷 MD 法

1 第一原理計算からの相互作用モデル導出

1.1 分子シミュレーションと物質設計

計算物質設計

計算機シミュレーションによる物質設計とは,,,

- 現象や性質の発現機構をそれらをコンピュータ上で再現することにより理解する
- 実際に実験することなく物質の構造や物性をコンピュータを用いて予測する

ことである.

物質設計の対象は何も微視レベルの現象だけに限らない. 例えば地球進化 (気候変動, 大陸移動) なども含めて, 我々の身の周りのものはすべて原子から成り立っている. 究極的目標はあらゆる現象を原子・分子の世界から説明できるようにすることでしょう. どのようにしたら微視情報と巨視情報を結び付けられるか, ということも我々は常に念頭に置いています. そのためには各スケールでの異なる計算手法の間をうまく繋げてやる必要がある (Fig. 1.1).

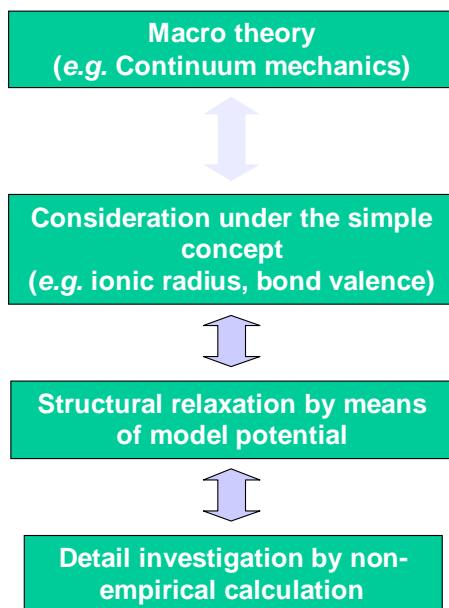


Figure 1.1: 計算物質設計の概略図

分子シミュレーション

原子・分子のレベルからそれらの集団系としての振る舞いを取り扱う, 計算物質設計の中で一番根源的レベルの部類に属する方法.

粒子間に働く力を簡単な解析関数でモデル化した場合は, 計算結果は用いた相互作用モデルに全面的に依存する. 原子などの間に働く力 (化学結合) は本来量子力学に基づき規定されるものだが

ら、理想的にはすべて量子力学的非経験的方法でシミュレーションを行うべきであるが、多粒子系においてそれは現実的ではない。モデル計算は多少定量性を欠いても量子計算では扱えないサイズの系が扱えるという点で大きなメリットがある。というように分子シミュレーションも階層化されている。これらの様子を Fig. 1.2, Table I) に示す。

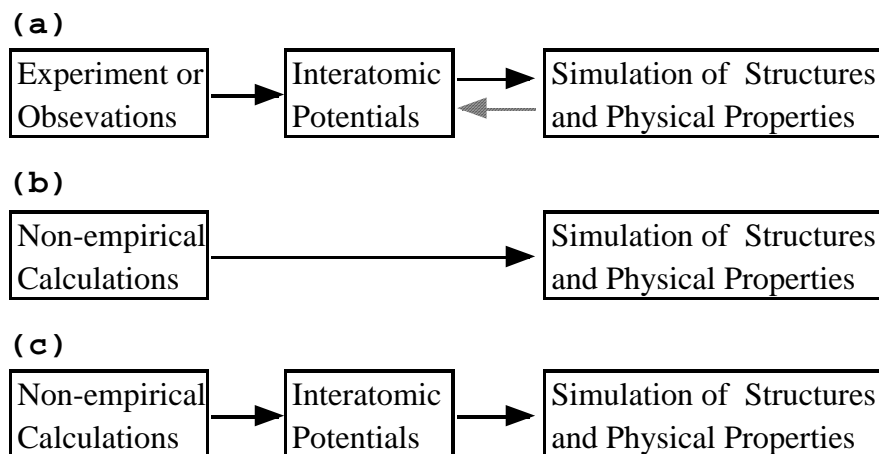


Figure 1.2: 分子シミュレーション手法の階層化

Table I: 現在の計算物質科学手法の能力の比較

method	最大粒子数	MD	reliability
Empirical (Classical)	$>10^4$	○	low
Non-empirical (Quantum, PWPP)	10^2	○	high
Non-empirical (Quantum, All-electron)	10^1	×	very high
Quantum-Classical	$>10^4$	○	moderately high

モデル相互作用を用いる計算でなるべく信頼度の高い計算を行うには、なるべく“良い”相互作用モデルを用いる必要がある。良い相互作用モデルとは、計算しようと考えている対象の鍵となる物理量や現象をうまく再現する能力を有するものである。“何でも”定量的に再現できる“万能モデル”が望ましいが、それを得るのは極めて困難である。

たいていの場合は常温常圧下から高温常圧下、また数万気圧程度の圧力まで構造・圧縮率・熱膨張率・振動特性などが実測値をよく再現できれば良しとされる。とはいえ、複数のパラメータを含む非線形関数で表される原子間相互作用ポテンシャルは、これらの条件を満足させるのでさえ経験的に（試行錯誤的に）行うのは極めて困難な作業となる。そこでなるべく量子力学的手法を利用し非経験的にモデル化を行うことが極めて重要となる。

第一原理計算からの相互作用モデル導出

相互作用のモデル化には 2 種類の段階がある。それは、

1. ポテンシャル関数の最適化
2. ポテンシャルパラメータの最適化

である。1 に関して結論から言うと対象とする物質や精度のレベルに応じて、関数形を自動的に最適化する方法は今のところない。従ってポテンシャルモデルを構築する際にそれらをあらかじめ設定しておかなければならない。ここでいう関数形とは 2 体中心力、多体、汎関数といったことのことでもあるし、2 体力モデルで LJ ポテンシャルか BMH ポテンシャルかといったことでもある。

関数形をどのように設定するかは問題ではあるが、ひとたび仮定した上で含まれるパラメータ (ポテンシャルパラメータと呼ぶ) を非経験的に最適化することは比較的容易に実行可能となってきた (2)。その方法を以下に述べる。

1.2 断熱ポテンシャル面と原子間相互作用

電子の役割

原子・イオンは原子核がある距離で結合し安定な距離を保つ。そこからわずかにずれると安定位置の周りを振動する。正の電荷をもつ原子核同士を結び付けているのはもちろん電子である。原子と原子が近づくと電子の一部はどちらかの原子核に属するというよりは、結合領域に広がって原子核同士を一定の距離に保つ役割をする。この化学結合を形成する一部の電子のことを価電子と呼ぶ。結合に関する価電子の振る舞いを古典力学的描像で描くことはほとんど意味が無く、量子力学的に取り扱わなければならない。しかし多数の電子を含む多体問題をまともに解くことは現在でも極めて困難であり実際には種々の近似法を導入することになる。

最近では計算法と計算機プログラムの開発が進み、固体の電子構造の理論的研究は構造決定、1 電子的性質、動的性質などの関しかなり定量的な計算が可能となっている。

原子核と電子の分離

原子核と電子の座標と質量を、 \mathbf{R}_α (α 番目原子核の座標)、 M_α (α 番目原子核の質量)、 \mathbf{r}_i (i 番目電子の座標)、 m_e (電子の質量) と定義する。系のハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{\alpha}, \dots). \quad (1.1)$$

ポテンシャル V は、

$$V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{\alpha}, \dots) = - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{\alpha>\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \quad (1.2)$$

と表せられる。 Z は核電荷。定常状態においては状態はシュレーディンガー方程式

$$\mathcal{H}\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{\alpha}, \dots) = \epsilon\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{\alpha}, \dots) \quad (1.3)$$

に従う。これを満たす固有関数として

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \dots; \mathbf{R}_1, \dots) = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots; \mathbf{R}_1, \dots) \phi(\mathbf{R}_1, \dots) \quad (1.4)$$

という形の解を仮定する。ここで Ψ は (1.1) の内、電子系のハミルトニアン

$$\mathcal{H}_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.5)$$

の固有関数で,

$$\mathcal{H}_e \Psi(\mathbf{r}_1, \dots; \mathbf{R}_1, \dots) = E(\mathbf{R}_1, \dots) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots; \mathbf{R}_1, \dots) \quad (1.6)$$

を満たす. 電子系のエネルギー固有値 E はもちろん原子核位置に依存する. (1.4) に (1.1) のハミルトニアンを作用させ (1.3) の左辺を計算すると,

$$\mathcal{H} \Psi = \Phi \left\{ - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} + E(\mathbf{R}_1, \dots) + \sum_{\alpha > \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \right\} \phi - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} (2 \nabla_{\alpha} \Psi \cdot \nabla_{\alpha} \phi + \phi \Delta_{\alpha} \Psi) \quad (1.7)$$

となる. (1.1) のハミルトニアンの固有関数 Ψ は, (1.7) の右辺第 2 項を無視する近似を導入すると, 原子核の状態関数 ϕ が,

$$\left\{ - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} + E(\mathbf{R}_1, \dots) + \sum_{\alpha > \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \right\} \phi(\mathbf{R}_1, \dots) = \epsilon \phi(\mathbf{R}_1, \dots) \quad (1.8)$$

を満たせば解ける.

(1.8) の右辺第 2 項を無視するということは, 電子系と原子核系の運動を断熱的に分離するということである. 従ってこの近似は断熱近似 (Born-Oppenheimer 近似) と呼ばれている. (1.8) の左辺第 2 項は格子系に対する電子系からの断熱的な寄与で, その第 2 項と第 3 項との和が原子核の運動に対するポテンシャル項を表すことになるので, それらを断熱ポテンシャルと呼ぶ.

振動・変形のエネルギー

物質の構造は原子核の相対的な位置関係で決まるから \mathbf{R} によって記述される. そのうち, エネルギー的に最も安定な平衡点, すなわち E が最小となる点を \mathbf{R}^0 と表す. 古典力学的な見方をすると, 原子が \mathbf{R}^0 からわずかにずれたときに復元力が働き原子振動が起こるとみることができる. このイメージは量子力学的にも引き継ぐことができ, その際原子の運動を規定するものが上記の断熱ポテンシャルであることは言うまでもない (このことから原子は断熱ポテンシャルに沿って運動すると言う). 断熱ポテンシャルを原子核の位置の関数として $W(\mathbf{R}_1, \dots)$ と表すと, 原子 i に働く力は

$$\mathbf{f}_i = - \frac{\partial W}{\partial \mathbf{R}_i}. \quad (1.9)$$

原子の振動を i 原子と j 原子が調和ポテンシャルによって相互作用していると近似すると力定数として,

$$\Psi_{\alpha\beta}(i, j) = \frac{\partial^2 W}{\partial u_{\alpha}(i) \partial u_{\beta}(j)} \quad (1.10)$$

が得られる. ここで $\alpha, \beta = (x, y, z)$ で, $u = |\mathbf{R} - \mathbf{R}^0|$ は平衡位置からの変位である.

このように平衡位置近傍での原子の熱振動特性などを計算する場合は断熱ポテンシャルの 2 階微分による力定数を求めれば良い (調和近似). こうして固体の振動特性 (格子振動という) を計算する手法を格子動力学 (LD) 法という. 格子に対する歪みの関数として断熱ポテンシャルを考えれば, 力定数は変形とその応答である応力を関係付ける弾性テンソルとなる. 一様電場に対する応答としては圧電テンソルが定義できる.

しかし当然断熱ポテンシャルのより高次微分が重要になる場合もある. それらは例えばフォノン-フォノン相互作用, 非線形応答, 比調和弾性定数, Grüneisen 定数 (熱膨張率) などである. また相転移や原子拡散, 変形, 流体など広い範囲での原子の移動を伴うような現象を扱う場合には, ポテンシャルの比調和性が本質的となるので原子間の相互作用を調和ポテンシャルで近似することは明らかに不適当であり, 断熱ポテンシャルの広範囲における形状が重要となる.

例:弾性定数テンソル

線形応答の範囲内で, 断熱ポテンシャルと格子歪みテンソルは

$$\Delta W = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} c_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \quad (1.11)$$

の関係で結ばれる. 歪みテンソルは 3×3 の対称テンソルで, 係数の 4 階のテンソル c_{ijkl} は弾性テンソルと呼ばれる. その独立成分の数は対称性により 2(等方体) から 21(三斜晶) まで変化する.

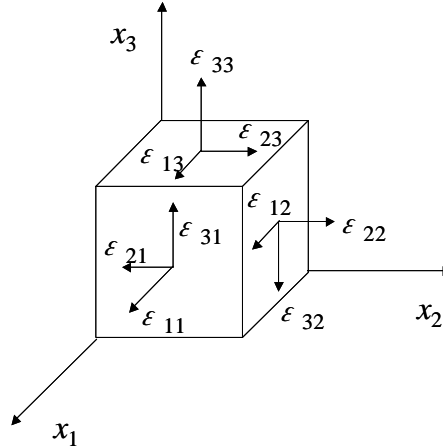


Figure 1.3: 歪みテンソル

原子間相互作用

古典力学的描像において原子間の相互作用ポテンシャルを原子の位置 \mathbf{R} の関数として $\psi(\mathbf{R}_1, \dots)$ と表す. 今もっとも簡単な場合として, 対相互作用のかたちで $\psi_{ij}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$ と表せたとする. 2 原子間に働く力は

$$\mathbf{f}_{ij} = - \frac{d\psi_{ij}}{d|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \frac{\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}. \quad (1.12)$$

原子 i が感じる力の総和は,

$$\mathbf{f}_i = - \sum_{j \neq i} \frac{d\psi_{ij}}{d|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \frac{\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} = - \frac{\partial \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \psi_{ij}}{\partial \mathbf{R}_i} \quad (1.13)$$

と書ける. 最右辺の和は系の全ポテンシャルエネルギーであるから

$$\mathbf{f}_i = - \frac{\partial U_T}{\partial \mathbf{R}_i} \quad (1.14)$$

となる. これと (1.9) を比べればモデル系の全ポテンシャル U_T が量子力学的な断熱ポテンシャル W と積分定数 C の分, 芯電子など結合に関与しない電子のエネルギーを含んでいる, の差の範囲内で一致することがわかる. つまり

$$W = U_T + C. \quad (1.15)$$

従って, ある物質に対するモデルポテンシャルをいくつかのパラメータを用いて $\psi_{ij}(p_1, p_2, \dots; \mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$ と表したとき, これらのパラメータを (1.15) を完全に満たすように設定すれば断熱ポテンシャルがモデル化できたことになる.

1.3 相互作用モデルの最適化

第一原理電子状態計算法と計算機の進歩により、大抵の系において高精度に断熱ポテンシャルを予測することが可能になった。電子状態計算によって得られた断熱ポテンシャルから実際のところどの程度“使える”ポテンシャルモデルを決定することが可能かは、大変興味ある問題である。

断熱ポテンシャルの計算

断熱ポテンシャル面をモデル化する場合、モデルポテンシャルの計算精度は電子状態計算の精度に依存することになる。気体分子間の相互作用を調べるならばクラスターの電子状態計算が望ましい。しかし一般的にクラスターに対して最適化されたポテンシャルが結晶に対しても適用可能である保障はない。凝集相(固相・液相)を目的とするならば、電子状態計算そのものもクラスターでなく結晶状態で行うべきであるのは明らかである。結晶すなわち周期系の電子状態を扱う方法にもさまざまな方法が存在し、まとめると以下のような分類が可能である。

- 周期的 LCAO 法
 - HF 近似
 - 密度汎関数 (DFT) 法-局所密度近似 (LDA), 密度勾配補正 (GGA)
- 平面波基底+擬ポテンシャル (PWPP) 法
 - 密度汎関数 (DFT) 法-局所密度近似 (LDA), 密度勾配補正 (GGA)
- 全電子法 (FLAPW, FPLMTO, KKR)
 - 密度汎関数 (DFT) 法-局所密度近似 (LDA), 密度勾配補正 (GGA)

全エネルギー(断熱ポテンシャル)を計算するという目的において、これらの手法にはそれぞれ長所・短所が存在する。LCAO のような局在基底は固体中に広がる電子に対しては表現性が乏しすぎ、実質的には基底サイズが不十分になってしまう場合が多い。従って HF 近似, DFT を用いても計算精度はあまり高くない。またこの方法は SCF が最も収束しにくい。

一方, PWPP 法はこれらの中でもっとも計算効率がよく、従って扱える系のサイズも最も大きい (Table I)。擬ポテンシャルのタイプ・決定法などさまざまな方法が提唱されているが、基本的には全電子計算による原子の性質を再現するように決められる。現在もっともよく用いられるのはノルム保存非局所擬ポテンシャル (Troullier-Martins(TM) 型など) である。計算結果は用いた擬ポテンシャルに依存するが、もちろん原子間モデルポテンシャル程の不確定性はない。

最後に全電子法は計算に用いる近似が最も少なく、ほとんど不確定要素のない厳密な方法である。しかしそれゆえ最も多くの計算機資源を必要とし、実質的には残念ながら 10 原子程度までの小さなサイズの系しか扱えない (Table I)。(ただし smooth Hunkel 基底などの計算効率向上の試みも精力的に行われている。) これらのことを考えると、現在のところ凝集体の断熱ポテンシャル面を最も効率よく求めることが可能な方法は PWPP 法であるといえる。

次に密度汎関数理論における交換相間ポテンシャルの取り扱い、すなわち LDA と GGA(ここでは主に Perdew, Burke, Ernzerhof 1996, 通称 PBE) の相違を簡単に記す。LDA や GGA ではフェルミ粒子であることに起因する電子どうしの相互作用を交換相間ポテンシャルの形で電子密度の汎関数として与える。原理的には LDA よりも GGA の方がより厳密だが、実際には“実測値との一致

の程度”ということでは GGA が必ず優れているわけではない。断熱ポテンシャルに対しては、概ね次のような傾向がある。

LDA – イオン結晶, 共有結合結晶, 金属結晶, (ファンデアワールス結晶 Δ)

GGA – 水素結合

固体に対してはより厳密な配置間相互作用 (CI) 法などは現実的でなく, LDA や GGA を超えて電子の多体性を 1 電子近似 (バンド理論) に取り込む試みも多く行われてはいるが, 現在のところ全エネルギー計算に関して確立された方法はない。

ポテンシャルパラメータ最適化

断熱ポテンシャル面をモデル化するには, (1.15) に基づきさまざまな原子配置における断熱ポテンシャルに対し, 最小自乗法を用いてパラメータを最適化すればよい。つまり,

$$w = \sum_X \{W(X) - U_T(p_1, p_2, \dots; X)\}^2 \quad (1.16)$$

を最小化するパラメータ (p_1, p_2, \dots) の組を探索する。ここで, X は原子配置で, 多くの独立の X を用いることによって, パラメータの信頼度は向上する。

具体的には,

1. 断熱ポテンシャル面の最小 (極小) 値を与える X を求める。
2. その最小値の周囲の断熱ポテンシャルを格子の歪みテンソル ϵ の関数として求める (音響フォノン)。こうすることにより弾性定数テンソルをモデル化できる。この際さまざまな格子歪みのモードをとる。多くの結晶の場合この程度のモデル化で, まずまずの精度を持つパラメータセットを決定することができる (Fig. 1.4, Table II)。
3. さらに補強をする場合は, 原子の変位に関する情報を加えていく (光学フォノン)。

このようにして決定されたポテンシャルモデルには, 以下のような特に重要な利点がある。

- 経験的モデルと比べればモデルの性質と計算結果の因果関係が理解しやすい (化学結合の理解)
- パラメータ探索の試行錯誤を大幅に減少することができ, パラメータの数も少なくできる
- 得られたパラメータセットは実験値を参照せずに決定されたことになる
- 実験的な情報がない相互作用のモデル化 (局所物性)

例 1: 石英型 SiO₂ に対するポテンシャルパラメータ最適化

部分イオン性固体に対する最も簡単なモデルとして次式のような、クーロン+BMH 型反発+ファンデアワールス+Morse の 2 体相互作用モデルを仮定.

$$\psi_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + f(B_i + B_j) \exp\left(\frac{A_i + A_j - r_{ij}}{B_i + B_j}\right) - \frac{C_i C_j}{r_{ij}^6} + D_{ij} [\exp 2\{-\beta(r_{ij} - r_{ij}^0)\} - 2 \exp\{-\beta(r_{ij} - r_{ij}^0)\}]] \quad (1.17)$$

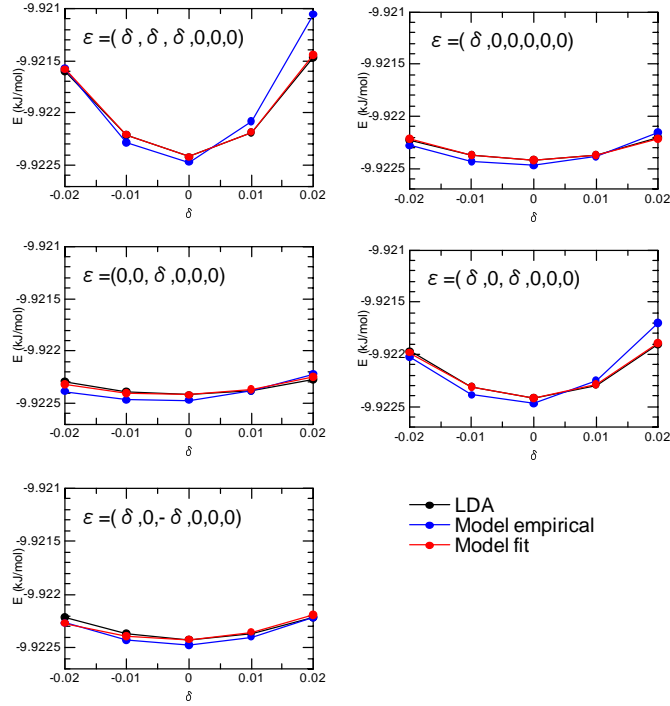


Figure 1.4: 石英型 SiO₂ に対するポテンシャルパラメータ最適化. $\epsilon = (\epsilon_{11}, \epsilon_{22}, \epsilon_{33}, \epsilon_{23}, \epsilon_{31}, \epsilon_{12})$

Table II: 300K における MD 計算結果

Model	a (Å)	c (Å)	c/a	B_0 (GPa)	α (10^{-5}K^{-1})
Exp	4.913	5.405	1.100	38	2.43
Empirical	4.926	5.403	1.097	43	4.93
PWPP-LDA fit	4.914	5.396	1.098	38	4.54
PWPP-LDA	4.873	5.376	1.103	39	—

Fig. 1.4 に示される 5 通りの格子の変形モード (注, 音響・光学両フォノン情報含) の最適化により, ほぼ α -石英を再現するパラメータセットが得られた. Empirical モデルでは a 軸が大きくなりすぎている. これは Fig. 1.4 のほとんどのグラフで極小位置が δ の負の方にずれていることと関係する. LDA fit モデルは PWPP-LDA の結果をよく再現できている. PWPP-LDA を反映して c 軸が多少小さくなった. Empirical, LDA fit とともに熱膨張率は過大評価 (2 体力モデルの限界?).

例 2: ブルーサイト ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) 表面上における H_2O 分子

一般的に、固液界面での結合の強さは、固体中とも液体中とも異なっているだろう。しかし実験情報が得にくいので界面をはさむ原子間の相互作用は経験的にはモデル化できない。電子状態計算法に基づき表面上での安定分子配置を求め、その結果に対しポテンシャルパラメータを設計する。こうして決定した相互作用モデルを大規模計算に適用する。

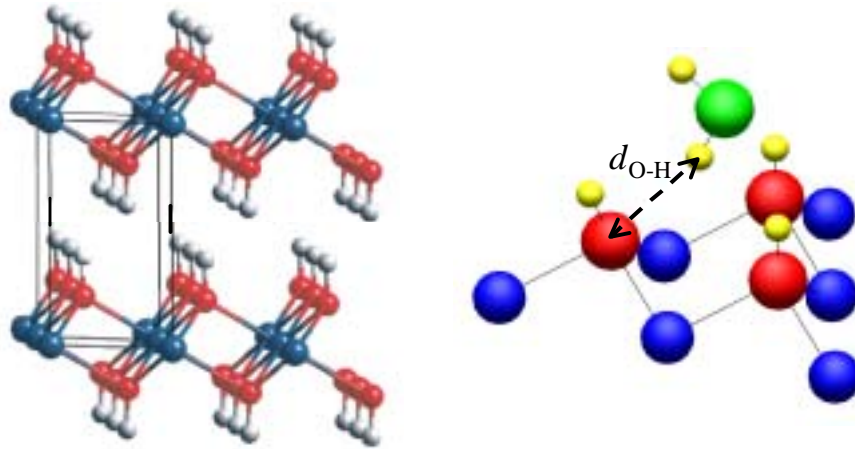


Figure 1.5: brucite 結晶構造 (左図) と PWPP-GGA 計算により得られた brucite 表面-水配置 (右図)

Table III: brucite 表面酸素-水分子水素間距離

Interaction type of hydrogen bond	$d_{\text{O-H}}$ length (\AA)
W-W	1.892
B-B	1.838
Non	1.923
PWPP-GGA	2.132
GGA fit	2.056

問題点

(1.16) は一般に非線形の最小自乗法となるので、パラメータの初期値に強く依存してしまう場合がある。そのため最小限の試行錯誤は避けて通れない。ただしモデルポテンシャルと最適化すべき断熱ポテンシャルを系統的に見比べれば、どのような初期値が適切かどうかはたいていすぐに分かる。またこの方法ではモデルポテンシャルの関数系はあらかじめ与えられていなければならない。すなわち、あらかじめ妥当な関数形を用いない限り、なかなか最小自乗がうまくいかない(このことは今後の重要な問題)。また場合によってはいくらパラメータを増やしても断熱ポテンシャルをモデル化できない(モデルの限界)。

2 電荷可変 MD 法

汎関数ポテンシャル

Rigid Ion Model(RIM) ではポテンシャルパラメータは常に固定される。しかし現実には結合種・配位数・局所構造に応じて原子間ポテンシャルも変化すべきである。そのような状況をモデル化する手法が汎関数ポテンシャルモデルである。汎関数ポテンシャルモデルではポテンシャルパラメータ自体が周囲の原子配置などの(汎)関数となり、そのため暗に多体の情報を含むモデルとなる。このようなモデルでは、一般に

$$\mathcal{L} = T_{\text{part}} + T_{\text{param}} - V_{\text{part,param}} - V_{\text{param}} \quad (2.18)$$

としてラグランジアンが立てられ MD に組み込める。ここで T, V はそれぞれ運動エネルギー及びポテンシャルエネルギー、part, param は粒子系及びポテンシャルパラメータ系を示す。

原子間相互作用イオン系においては有効電荷は構造や物性を規定する最も支配的なファクターである。電気陰性度均等化原理 (EEM) に従い状況に応じて有効電荷を変化させる新しい相互作用モデル及び MD 法が以下に紹介する電荷可変 MD 法である。その他金属に対する Embedded Atom Model や半導体 (共有結合性結晶) に対するターソフポテンシャル、近接反発パラメータを可変にする Breathing Shell Model などの汎関数ポテンシャルがある。

2.1 電気陰性度均等化原理

密度汎関数理論的には温度をゼロにした極限でグランドカノニカルアンサンブルの理論が存在し、この場合の化学ポテンシャルは有限温度のグランドカノニカルアンサンブルの化学ポテンシャル

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right) = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right) - \theta \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right) \quad (2.19)$$

を温度ゼロの極限に持っていったものであり、

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right) = \lim_{\theta \rightarrow 0} \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right) \quad (2.20)$$

である。ここで F は電子系の自由エネルギー、 E は電子系の全エネルギーである。密度汎関数理論において化学ポテンシャルは電子が流出しようとする傾向の目安となっている。

孤立原子のエネルギーを電荷で以下のように展開して

$$E(q) = E_0 + aq + bq^2 + \mathcal{O}(q^3), \quad (2.21)$$

と表してみる。3 次以上の項はたいていの元素の場合無視できる程度である (後述)。これを用いれば、

$$\begin{aligned} E(+1) - E(0) &= a + b \\ E(0) - E(-1) &= a - b \end{aligned} \quad (2.22)$$

となるが、これらはそれぞれイオン化ポテンシャル I と電子親和力 A である。これらから

$$\mu \sim -\frac{I + A}{2} \quad (2.23)$$

と表せる. これを Mulliken の電気陰性度の式,

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (2.24)$$

と比べると, $\mu \sim -\chi$ であることが分かる. つまり化学ポテンシャルの概念と電気陰性度の概念は同一のものとなる.

それぞれ異なる化学ポテンシャルを持つ原子が集まって結合を作ったときに, 各原子が集団中で独自性を保ちながら全体としても化学ポテンシャルを持っているなら, 各原子の化学ポテンシャルはみな等しくなる. つまり n 個の原子系において平衡状態では, 個々の原子の間に

$$\chi_1 = \chi_2 = \dots = \chi_n \quad (2.25)$$

のような関係が成り立つように電子密度分布の分布の変化が起こる. これを電気陰性度均等化原理 (Electronegativity Equalization Method) という. これを電子密度が原子の電荷をパラメータとして表せるとすると,

$$\frac{\partial E(\{q_i\})}{\partial q_1} = \frac{\partial E(\{q_i\})}{\partial q_2} = \dots = \frac{\partial E(\{q_i\})}{\partial q_n} \quad (2.26)$$

となる.

2.2 電荷平衡化法

電子密度が原子の電荷をパラメータとして表せるとする. n 個原子がありそれらの電荷を未知数とした場合, (2.26) から得られる $n - 1$ 個の条件と全電荷量に関する条件

$$\sum_i q_i = n_q \quad (2.27)$$

の計 n 個の方程式を連立させ, 個々の原子の電荷を決定することが可能である (もちろん $n_q = 0$ とおけば全電荷中性条件). この理屈に基づき以下のようにして有効電荷を計算する方法を電荷平衡化 (Charge Equilibration) 法という (Mortier et al. 1986, Rappé and Goddard 1991, etc.). 多粒子系の場合, 静電的全エネルギーは (2.21) の原子内エネルギー (自己エネルギー, J_{ii} と書く) と原子間エネルギー (J_{ij}) の和, すなわち

$$E(\{q_i\}) = J_{ii}(q_i) + \sum_i \sum_{j>i} J_{ij}(r_{ij}; q_i, q_j) \quad (2.28)$$

である. ここで $J_{ij}(i \neq j)$ は密度 ρ_i, ρ_j 間のクーロン積分

$$J_{ij}(r_{ij}; q_i, q_j) = \iint \rho_i(\mathbf{r}_1, q_i) \frac{1}{r_{12}} \rho_j(\mathbf{r}_2, q_j) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.29)$$

で与えられる. この積分を次のような単純化を行って実行する. \mathbf{R}_i に中心を持つ原子の密度分布を δ 関数で表される原子核の正の電荷と電子の負の密度の和として,

$$\rho_i(\mathbf{r}, q_i) = Z_i e \delta(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|) + (q_i - Z_i) e f_i(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|) \quad (2.30)$$

と表す. 多電子原子に対しては Z を内殻電子により遮蔽された原子核の残りの電荷, f を価電子分布と考える. さらに電子密度をスレータ型局在関数を用い

$$f_i(r) = \left[\sqrt{\frac{\zeta_i^3}{\pi}} \exp(-\zeta_i r) \right]^2 \quad (2.31)$$

とする。(2.30)(2.31) は実際には荒い近似であるが、単純化により (2.29) の積分を高速で実行することは、電荷平衡化法を MD へ適用する場合に極めて重要である。

一方 (2.28) において $i = j$ の場合は粒子間のエネルギーではなく原子の自己エネルギーである。これは原子内エネルギーを電荷の関数として表したものであり、(2.21) に相当する。(2.21) における q の 1 次及び 2 次係数は (2.22) より

$$\begin{aligned} a &= \frac{I + A}{2} \equiv \chi^0 \\ b &= \frac{I - A}{2} \equiv \eta^0 \end{aligned} \quad (2.32)$$

と計算される。これらは孤立原子の電気陰性陰性度、硬さとして定義される量である、この結果原子の自己エネルギーは

$$J_{ii}(q) = \chi^0 q + \eta^0 q^2 \quad (2.33)$$

として与えられる。電子状態計算法を用いて原子のエネルギーを電荷の関数として求めることによりおおむねどの元素に対してもこれらのパラメータを決定することができる (Fig. 2.6)。

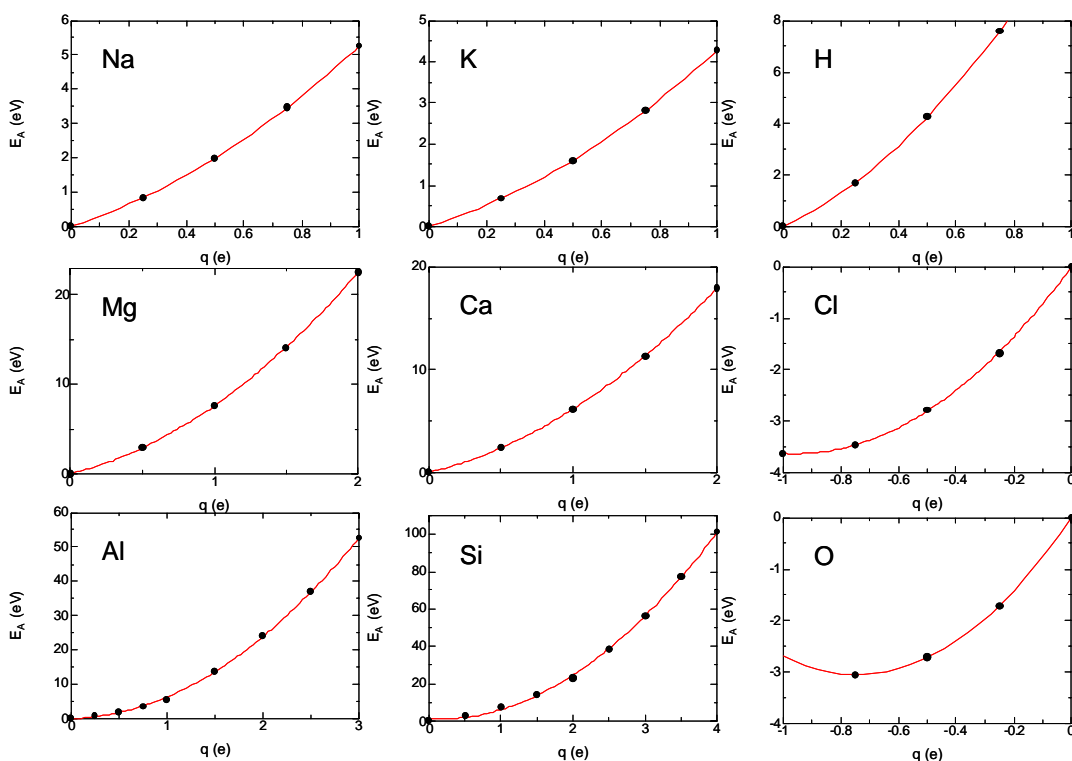


Figure 2.6: 孤立原子のエネルギーの電荷依存性. 曲線は 2 次多項式フィット

結局、電荷を求めるための n 元連立方程式は以下ようになる。

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & \cdots & 1 \\ \frac{\partial J_{21}}{\partial q_2} - 2\eta_1^0 & 2\eta_2^0 - \frac{\partial J_{12}}{\partial q_1} & \frac{\partial J_{23}}{\partial q_2} - \frac{\partial J_{13}}{\partial q_1} & \cdots & \frac{\partial J_{2n}}{\partial q_2} - \frac{\partial J_{1n}}{\partial q_1} \\ \frac{\partial J_{31}}{\partial q_3} - 2\eta_1^0 & \frac{\partial J_{32}}{\partial q_3} - \frac{\partial J_{12}}{\partial q_1} & 2\eta_3^0 - \frac{\partial J_{13}}{\partial q_1} & \cdots & \frac{\partial J_{3n}}{\partial q_3} - \frac{\partial J_{1n}}{\partial q_1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial J_{n1}}{\partial q_n} - 2\eta_1^0 & \frac{\partial J_{n2}}{\partial q_n} - \frac{\partial J_{12}}{\partial q_1} & \frac{\partial J_{n3}}{\partial q_n} - \frac{\partial J_{13}}{\partial q_1} & \cdots & 2\eta_n^0 - \frac{\partial J_{1n}}{\partial q_1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \\ \vdots \\ q_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_q \\ \chi_1^0 - \chi_2^0 \\ \chi_1^0 - \chi_3^0 \\ \vdots \\ \chi_1^0 - \chi_n^0 \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

補足 1 周期系の計算に拡張するには、言うまでも無いが Ewald 法を適用する。しかし $\partial J_{ij}/\partial q_i$ の計算の際、 G, i, j の 3 重ループが現れる。これが次節で述べる DFCMD の計算時間を律速する。

補足 2 電荷平衡化法は系の全静電エネルギーを最小化するような原子の電荷の組を求めることと等しい。つまり電気陰性度均等化原理は最小エネルギーを与える電荷に関する条件なのである (Fig. 2.7)。

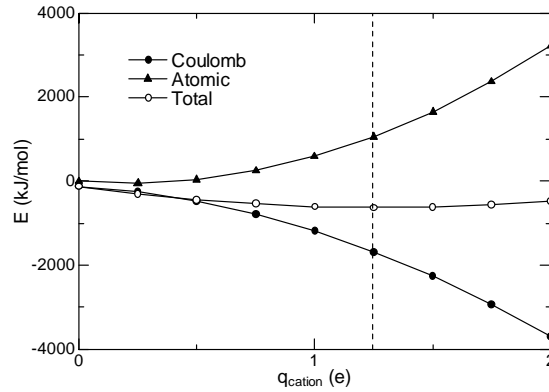


Figure 2.7: 有効電荷の関数として示した静電エネルギーとその内訳

2.3 可変電荷 (DFC)MD 法

電荷平衡化法により配位数や原子間距離に依存した有効電荷の変化を許すポテンシャルモデルが構築できる。ポテンシャルパラメータそのものが構造情報の関数になっているという意味で、このポテンシャルモデルは汎関数ポテンシャルの一種であるということになる。しかし電荷平衡化法は $n \times n$ 行列の固有値問題であるため大粒子数での計算に多くの時間を必要とし、そのまま MD に組み込むことは必ずしも現実的でない。そこで電気陰性度均等化原理に基づいたまま、MD の通常の原子の座標の運動と同時に電荷も動的に安定化する方法として可変電荷 (Dynamical Fluctuating Charge)MD 法 (Rick et al. 1994) が導かれた。

粒子系の運動と並行して電荷の力学系を記述するために次のような拡張ラグランジアンを導入する。

$$\mathcal{L} = \sum_i^N \frac{1}{2} m_i \dot{r}_i^2 + \sum_i^N \frac{1}{2} M_q \dot{q}_i^2 - U(\mathbf{r}, \mathbf{q}) - \lambda \sum_i^N q_i. \quad (2.35)$$

ここで m_i , M_q , λ はそれぞれ i 番目原子の質量, 電子系の仮想質量, 未定乗数である. 右辺第 1 項は通常の粒子系の運動エネルギー, 第 2 項は電子系の運動エネルギーである. 第 3 項は通常の古典 MD におけるポテンシャルエネルギーであるが, 今の場合は (2.29) を含むため電子系に対するポテンシャルでもある. 第 4 項は新たに追加された電子系のポテンシャルエネルギーである. 粒子系の自由度からは通常の粒子の運動に対応する方程式

$$m_i \ddot{r}_i = -\frac{\partial U(\mathbf{r}, \mathbf{q})}{\partial r_i} \quad (2.36)$$

が得られる. 一方電子系の自由度からは

$$M_i \ddot{q}_i = -\frac{\partial U(\mathbf{r}, \mathbf{q})}{\partial q_i} - \lambda = -\chi_i - \lambda \quad (2.37)$$

が得られる. 全電荷中性条件下では

$$\sum_i^N \ddot{q}_i = 0 \quad (2.38)$$

であるから

$$\lambda = -\frac{1}{N} \sum_i^N \chi_i \quad (2.39)$$

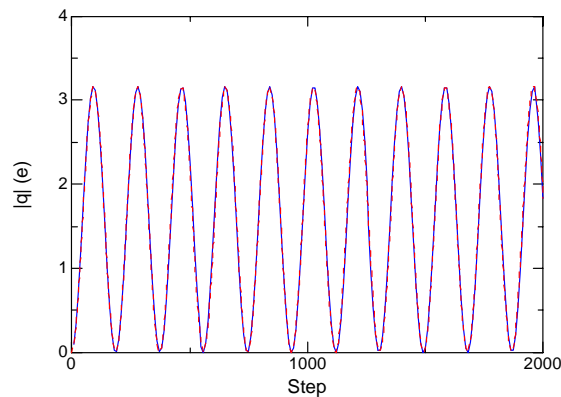
として未定乗数 λ は平均電気陰性度であることが分かる. 結局電荷の運動方程式は,

$$M_i \ddot{q}_i = -\frac{1}{N} \sum_j^N (\chi_i - \chi_j) \quad (2.40)$$

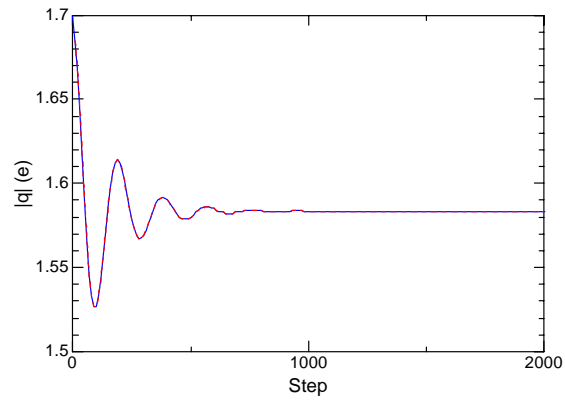
となる. これが DFC 方程式であり, 原子の電気陰性度と平均電気陰性度との差が電子系の運動における“力”になる. 電気陰性度が電子が流出する傾向の目安であることを考えれば, この方程式は直感的にも妥当である. これらの定式化により座標と同様に“個々の粒子の有効電荷”が“別個”に運動するようになる.

例 1: MgO (512 粒子)

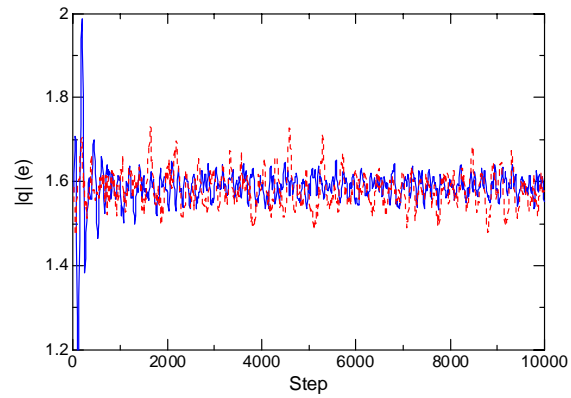
I. 電子系緩和 (減衰無): 初期電荷=0, 原子座標=fix, Mg(実線), O(破線) 1 原子ずつに着目



II. 電子系緩和 (減衰):初期電荷=±1.7, 原子座標 fix



III. 電子系緩和+粒子系緩和開始:初期電荷=平衡電荷

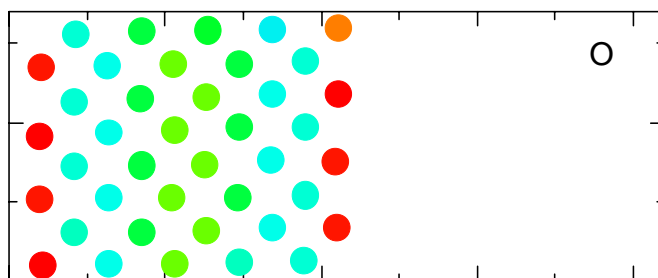
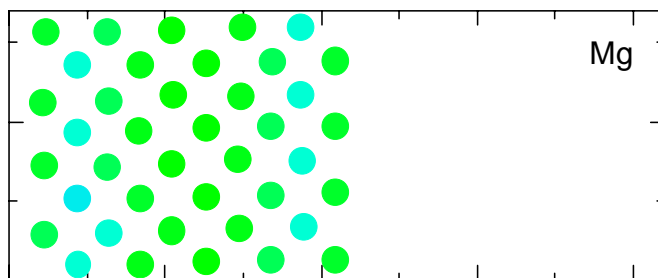


IV. 断熱ポテンシャルの多体性 (Cauchy relation)

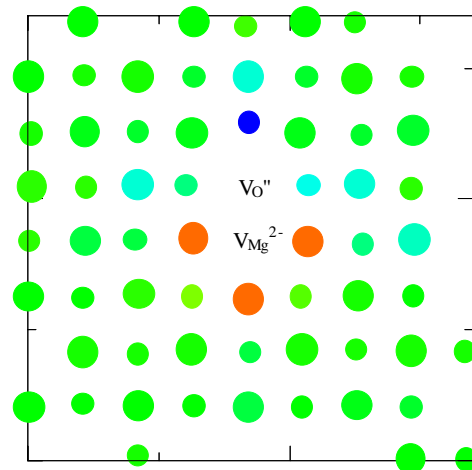
Method	c_{11} (GPa)	c_{12} (GPa)	c_{44} (GPa)	c_{22}/c_{44}
Exp	297	95	156	0.6
Empirical RIM	279	130	129	1.0
LDA fit RIM	182	147	149	1.0
LDA fit DFC	287	106	163	0.7
FPLMTO-LDA	318	87	144	0.6

例 2: MgO(局所構造)

I. 表面を含む系 ($q_i > q_{\text{bulk}}$:赤, $q_i < q_{\text{bulk}}$:青)

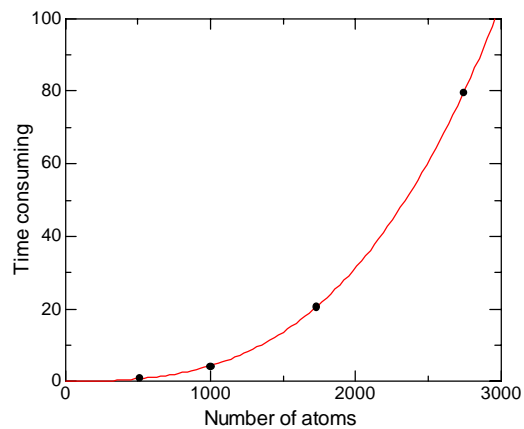


II. 点欠陥を含む系 ($q_i > q_{\text{bulk}}$:赤, $q_i < q_{\text{bulk}}$:青, \circ :Mg, \bigcirc :O)



例 3:DFC-MD 計算時間

I. 粒子数依存性 ($N = 512$ の値で規格化)



II. Ewald 逆格子点数依存性 ($N(G) = 125$ の値で規格化)

