

有限温度電子液体の交換相関自由エネルギー

(神戸大学大学院システム情報学研究科) 田中 成典

Exchange-correlation free energy of electron liquid at finite temperature

(Graduate School of System Informatics, Kobe University) Shigenori Tanaka

【序】 ここでいう「有限温度」とは一様（ジェリウム）電子系が有限のフェルミ縮退度をもつことを表す。この系は密度 n 、温度 T 、スピン分極度 ζ で特徴付けられ、その組み合わせに応じて（ヘルムホルツ）自由エネルギー、ならびにそこから相互作用のないフェルミ気体の寄与を差し引いた交換相関自由エネルギーが定まる。フェルミ縮退度 $\theta = k_B T / E_F$ 、縮退電子系のクーロン結合定数 $r_s = a/a_B$ （あるいは古典極限でのクーロン結合定数 $\Gamma = e^2 / ak_B T$ ）およびスピン分極度 ζ の関数として全ての温度・密度領域（但し、流体相に限定する； $E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$, $k_F = (3r^2 n)^{1/3}$, $a = (3/4\pi n)^{1/3}$, $a_B = \hbar^2 / me^2$ ）にわたって交換相関自由エネルギーを求めることがここでの課題である。この問題は量子統計力学の典型的な応用例と位置付けられ、ハートリー・フォック近似や乱雑位相近似（RPA）でどのようにアプローチするかは、例えば Fetter-Walecka や Mahan などの教科書に詳しく述べられている。そして、RPA による記述が不十分となる、いわゆる強相関領域（ウイグナー結晶化に近づくため「液体」状態とも呼ばれる）に対しても、積分方程式に基づく解析的手法により、概ね 1980 年代までにほぼ正確と思われる（例えば、「真の値」から 2-3% 以内の誤差）計算が実行された[1,2]。しかしながら、古典一成分プラズマ（OCP）や $T=0$ の基底状態電子ガスとは異なり、今世紀に至るまでモンテカルロ（MC）法などによる「厳密な」シミュレーション計算はなされなかった。しかるに近年、恒星や惑星内部などの天体科学的あるいは高温高圧の極限状態実験等への関心の高まりとともに、ようやく 2013 年になって、Ceperley らのグループによって経路積分量子モンテカルロ法による 3 次元有限温度電子ガスのシミュレーションが $\zeta=0$ の paramagnetic 状態ならびに $\zeta=1$ の ferromagnetic 状態に対して実行された[3]。彼らが得た交換相関自由エネルギーは密度と温度の関数として解析的にフィッティングされ、いわゆる Warm dense matter (WDM) に対する有限温度密度汎関数計算を行う上での入力情報として供されている。ところがその後、彼らのシミュレーションは（特に r_s が小さい領域で）不正確（場合によっては 10% 以上の誤差）であるという指摘がなされ[4,5]、温度・密度の全領域で利用できる交換相関自由エネルギーの値については不確定の状況が続いている。そこで本研究では、かつて行われた Singwi-Tosi-Land-Sjolander (STLS) 近似[1]、Modified convolution approximation (MCA) [2]より高精度の結果が期待できる Hypernetted-chain (HNC) 近似を用いた計算を実行し、各種の量子モンテカルロ計算に対するガイドラインを与える。

【方法】 HNC 近似は古典 OCP に適用された場合、流体相の全領域にわたって、計算機シミュレーション（MC あるいは MD）の相関関数（動径分布関数、静的構造因子）ならびに相互作用エネルギーを精度良く（例えば、後者でいうと 1% 以内の誤差）再現できることが知られている。ところが量子系を考える場合、いわゆる HNC 方程式と呼ばれる対相関関数と直接相関関数を結びつける closure 方程式はそ

のままの形では使えない。そこでここでは、この関係式の座標微分をとり、波数空間にフーリエ変換した関係式を用いる。こうすることで、HNC 方程式と等価な、静的構造因子と局所場補正関数を結びつける関係式が得られる。(この関係式はある極限で、STLS 近似あるいは Convolution approximation に帰着する。) この式と、局所場補正関数を含む密度応答関数と構造因子を結びつける揺動散逸関係式 (これは古典極限ではいわゆる Ornstein-Zernike 方程式に帰着) とを自己無撞着に解くことで、有限温度量子系に対する「HNC 近似」の解を求めることができる。古典極限では、得られる解は古典系に対する従来の HNC 近似解と同一である。有限温度量子系に対する計算では、動的構造因子から静的構造因子を求める際に周波数積分が現れるが、これは複素積分路を変更することで離散的な松原周波数上の和として効率的に求められる。この自己無撞着計算は波数空間で閉じたスキームであり、最終的な相関情報は静的構造因子の形に集約される。

【結果と考察】 今回の HNC 計算の精度を確かめるために、まず基底状態 ($T=0$) に対して、量子 MC 計算との比較を行った。表 1 は HNC 近似で得られた交換相関エネルギー (e^2/a 単位で符号を反転させたもの; $\zeta=0$ の paramagnetic 状態) をグリーン関数モンテカルロ (GFMC) 計算[6]、変分量子モンテカルロ (VMC) 計算[7]、拡散量子モンテカルロ (DMC) 計算[7,8]の結果と比較したものである。これを見ると、HNC 計算の結果は DMC や GFMC の結果と $0.5 < r_s < 100$ の幅広い密度領域で良く一致 (1%程度の差) することがわかる。VMC ならびにノード固定 DMC 計算は原理的に基底状態エネルギーの上限値を与えるので、HNC 近似は真のエネルギー値をかなり精度良く再現していると考えられる。基底状態での計算に続き、有限温度 $\theta=0.2, 1, 5$ に対する計算を $\zeta=0, 1$ の両方の場合に対して行い、結合定数に関する積分を実行して交換相関自由エネルギーに対する解析的なフィッティング表式を導出した。図 1 に $\theta=1, \zeta=0$ の場合に HNC 近似で得られた静的構造因子の計算結果を示す。

r_s	VMC[7]	DMC[7]	DMC[8]	GFMC[6]	HNC
0.5			0.495		0.499
1.0	0.511	0.514	0.517	0.518	0.522
2.0	0.542	0.546	0.548	0.548	0.553
3.0	0.567	0.570	0.570		0.575
4.0	0.583	0.589			0.592
5.0	0.596	0.599	0.600	0.599	0.606
8.0	0.626	0.630			0.636
10.0	0.641	0.646	0.646	0.644	0.650
20.0			0.691	0.688	0.693
50.0				0.743	0.743
100.0				0.777	0.774

表 1 Paramagnetic state, $\theta=0$ での (基底状態) 交換相関エネルギー (e^2/a 単位で負号をとったもの)。

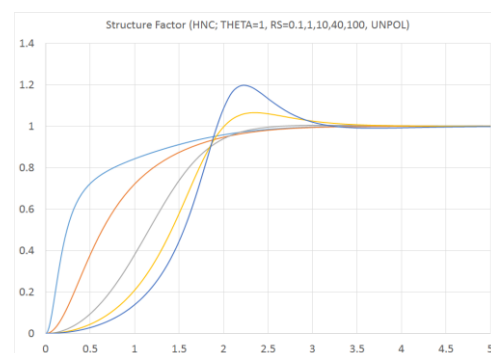


図 1 HNC 近似で求められた静的構造因子 $S(k)$ (paramagnetic state, $\theta=1$ 。曲線は左から $r_s = 0.1, 1, 10, 40, 100$ に対する計算値。横軸は k/k_F)。

【文献】

- [1] S. Tanaka and S. Ichimaru, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 2278 (1986).
- [2] S. Tanaka and S. Ichimaru, *Phys. Rev. B* **39**, 1036 (1989).
- [3] E. W. Brown, B.K. Clark, J.L. DuBois and D.M. Ceperley, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 146405 (2013); E.W. Brown, J.L. DuBois, M. Holzmann and D.M. Ceperley, *Phys. Rev. B* **88**, 081102(R) (2013).
- [4] V.V. Karasiev, T. Sjostrom, J. Dufty and S.B. Trickey, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 076403 (2014).
- [5] T. Schoof, S. Groth, J. Vorberger and M. Bonitz, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 130402 (2015).
- [6] D.M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [7] G. Ortiz and P. Ballone, *Phys. Rev. B* **50**, 1391 (1994).
- [8] G.G. Spink, R.J. Needs and N.D. Drummond, *Phys. Rev. B* **88**, 085121 (2013).