

量子-古典混合系の有限温度 DFT による高密度流体水素の理論解析

(豊橋技科大工, CREST-JST) ○墨 智成, 関野 秀男

【研究背景】我々はこれまで、液体状態を統一的に理解する事を目指して、密度汎関数理論(DFT)の枠組みで、様々な液体や溶液、特に、分子性液体、高分子溶融体、ならびに高分子溶液等を扱うための統計力学的手法の構築を行ってきた。また、これらを用いて超臨界溶媒中での高分子鎖の解析を行い、溶媒の長波長密度揺らぎによって誘起される“高分子に対して普遍的”な膨張現象や、高分子-溶媒間引力の強度によって出現する“高分子の個性”を反映した折り畳み現象が、超臨界溶媒中で観測される事を理論的に示した。

これらと平行して、溶液中での過剰電子や陽電子(ポジトロン)等の量子粒子の無限希釈系を扱う手法として、経路積分影響汎関数理論と DFT を組み合わせた経路積分モンテカルロ法を提案した。そして、超臨界希ガス流体中において観測されているポジトロン消滅率の増大のメカニズムを解析し、ポジトロンの局在化をきっかけとして生成される溶媒和クラスターの急成長により説明される事を示した。

その一方で、我々が構築してきた手法の量子多体系への適用は困難であることが理論的に明らかとなり、DFT を使って液体金属の様な電子-核混合系を解析するには、電子液体に対して他の処方箋が必要であるという結論に達した。本研究では、電子系に対して一般的に用いられている Kohn-Sham(KS)法を有限温度に拡張した有限温度 KS 法に基づき、電子液体に有効な交換相関ポテンシャルに対する新たな近似法を導入し、電子-核混合系の DFT を再構築するとともに、最も単純であるが複雑な相図を持つ水素に適用した結果について報告する。

【理論】電子-核混合系の DFT の定式化は千原[1]により与えられており、Quantal hyper-netted chain (QHNC)積分方程式と呼ばれている。千原が最終的に採用した交換相関ポテンシャルは、電子ガスに対する局所場補正を用いた現象論的な手法であった。本研究ではこの部分の再定式化を試みる。説明の簡略化のため、電子密度 n_e^0 をもつ均一な電子液体に、ある外場 $U_e^1(\mathbf{r})$ が加えられた系を考える。 $U_e^1(\mathbf{r})$ の上付きの“1”は電子による一成分系であることを意味する。適当に $U_e^1(\mathbf{r})$ を選べば電子-核混合系を扱う事に対応するが、その詳細は省略する。この系の Kohn-Sham ポテンシャルは、次式として与えられる。

$$U_e^{KS}(\mathbf{r}) = U_e^1(\mathbf{r}) + \left. \frac{\delta \mathcal{F}^{ex}[n_e^1]}{\delta n_e^1(\mathbf{r}|U_e^1)} \right|_{T,V} - \mu_e^{ex}, \quad (1)$$

また、電子密度 $n_e^1(\mathbf{r}_1|U_e^1)$ の汎関数である交換相関ポテンシャル $\mu_e^{xc}(\mathbf{r}|n_e^1)$ は、次式

$$U_e^{KS}(\mathbf{r}) = U_e^1(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}_1 v_{ee}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|) [n_e^1(\mathbf{r}_1|U_e^1) - n_e^0] + \mu_e^{xc}(\mathbf{r}|n_e^1) - \mu_e^{xc}[\mathbf{r}|n_e^0], \quad (2)$$

で定義される。ここで $v_{ee}(r)$ は電子間相互作用であり、 $\mu_e^{xc}[\mathbf{r}|n_e^0]$ は電子密度 n_e^0 の様な電子ガスの交換相関エネルギーを与える“局所”密度汎関数である。単純に局所密度 $n_e^1(\mathbf{r}_1|U_e^1)$ のみを使って、この $\mu_e^{xc}(\mathbf{r}|n_e^1)$ を次の式(3)で近似してしまうのが局所密度近似(LDA)である。

$$\mu_e^{XC}(\mathbf{r}|n_e^1) \approx \mu_e^{XC}[n_e^1(\mathbf{r}|U_e^1)]. \quad (3)$$

これに対して以下の関係式を厳密に満たす様な有効密度 $n_e^{eff}(\mathbf{r}|U_e^1)$ を導入し、

$$\mu_e^{XC}[n_e^{eff}(\mathbf{r}|U_e^1)] = \mu_e^{XC}(\mathbf{r}|n_e^1), \quad (4)$$

この有効密度を何らかの方法で最適化する近似法、有効密度近似(EDA)を本研究では採用する。この有効密度を $n_e^1(\mathbf{r}|U_e^1)$ に関する汎関数テーラー展開の一次で打ち切ると、以下の式(5)が得られる。この展開係数として現れた未知の関数 $C_{ee}^1(r)$ は、液体の DFT で導入される、いわゆる“直接相関関数”とよばれる関数である。また、 $\mu_e^{XC'}[n_e^0]$ は $\mu_e^{XC}[n_e^0]$ の一回微分を示す。

$$n_e^{eff}(\mathbf{r}|n_e^1) = n_e^0 - \int d\mathbf{r}' \{ C_{ee}^1(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) + \beta v_{ee}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \} [n_e^1(\mathbf{r}'|U_e^1) - n_e^0] / \beta \mu_e^{XC'}[n_e^0]. \quad (5)$$

一方、式(1)の右辺第二項を $n_e^1(\mathbf{r}|U_e^1)$ に関するテーラー展開の一次で近似すると、展開係数に $C_{ee}^1(r)$ を持つ式(6)が得られる。

$$U_e^{KS}(\mathbf{r}) = U_e^1(\mathbf{r}) - \frac{1}{\beta} \int d\mathbf{r}_1 C_{ee}^1(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|) [n_e^1(\mathbf{r}_1|U_e^1) - n_e^0]. \quad (6)$$

式(2)と式(6)との比較から未知関数 $C_{ee}^1(r)$ を決定する方程式(7)を得る。

$$\int d\mathbf{r}_1 \{ C_{ee}^1(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) + \beta v_{ee}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \} [n_e^1(\mathbf{r}_1|U_e^1) - n_e^0] = -\beta \mu_e^{XC}[n_e^{eff}(\mathbf{r}|n_e^1)] + \beta \mu_e^{XC}[n_e^0]. \quad (7)$$

EDA 法の特筆すべき点は、式(5), (6)から分かる様に、非局所密度形式を持つ事であり、式(4)を満たす有効密度が存在するという Ansatz と、式(5), (6)に関して一次の密度汎関数テーラー展開による近似のみから構成されている。

【計算結果】 EDA 法の最初の応用として、高密度流体水素への適用を試みる。木星の構成要素の約 9 割は水素であり、その内部には液体金属水素が存在すると考えられている。そして水素の金属化による自由電子の存在が、地球の約 1200 倍の磁気を発生する要因であると考えられている。内殻電子を持たない水素流体は電子密度の変化が小さいため、LDA 法が比較的良い近似であると考えられるので、LDA 法と比較することにより、EDA 法が正常に働くかどうかを確認する。計算は密度パラメーター $r_s = 0.5$ の等密度線に沿った温度 5000K から 10^6 K の範囲で行った。以下に得られた電子-プロトン間動径分布関数 $g_{ep}(r)$ を示す。図(a), (b) はそれぞれ EDA 法と LDA 法の結果を示す。LDA 法の方がどの温度でもプロトン付近の電子密度が高くなっているが、どちら方法の結果も温度が 10^4 K から $10^{5.25}$ K に増加するに伴い電子密度が増加し、それ以上の温度で逆に電子密度が減少する事が分かる。様々な解析の結果、水素流体は温度 $T_{M-P} = 10^{5.25}$ K で金属からプラズマへ“クロスオーバー”すると結論した。また、電子の縮退フェルミガスから非縮退フェルミガスへの遷移に伴う電子励起状態の寄与の増加により、顕著なクロスオーバーが出現する事を見いだした。

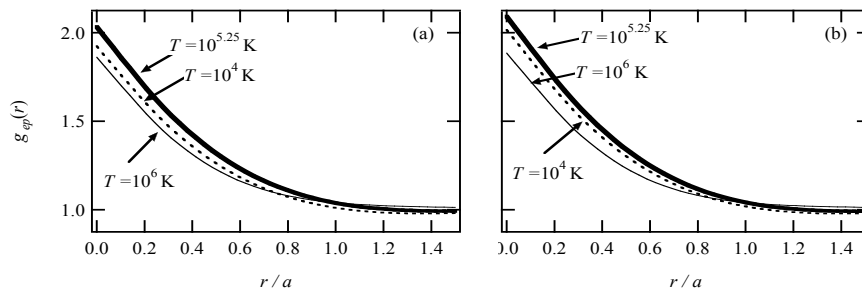


図 1 電子-プロトン間動径分布関数。(a) EDA 法, (b) LDA 法。

【参考文献】 [1] J. Chihara, Prog. Theo. Phys. **72**, 940 (1984).