

# 第一原理分子動力学シミュレーション法による液体合金の研究

仙田康浩\* 下條冬樹\*\* 星野公三\*\*

## 1. はじめに

液体金属は乱れたイオン配列と価電子状態が強く相関した系であり、「複雑液体」のひとつである。液体金属の中でも、二つの異なる原子から構成される液体合金は、その凝集形態によって大まかに次のように分類される。

- 異種原子同士がランダムに混ざり合う。(理想混合系)
- 同種原子同士が凝集し、2液相分離する。(相分離系)
- 液体中に化合物を形成する。(化合物形成系)

これらの液体合金系の物性については、実験、理論両面から国内外で精力的に研究されており、電気抵抗や熱力学的性質の特異な組成依存性、構造因子から観測される中距離相関の存在等、非常に興味ある現象が報告されている。これらの現象のミクロスコピックな観点からの理解は、時間的・空間的に乱れたイオン配列と電子状態を扱う理論の困難性のため、これまでは定性的な段階に留まっていたが、最近、イオン配列と電子状態を同時に扱える第一原理分子動力学シミュレーション法が有力な方法として適用され、成功しつつある。本研究の目的は、

液体 Li-Na 合金 (相分離系)

液体アルカリ-Pb 合金 (化合物形成系)

を典型的な例としてとりあげ、これらの液体合金に対して第一原理分子動力学シミュレーションを実行することにより、(1) 実験からは直接得ることのできない微視的なイオン配列や電子状態を明らかにし、(2) 液体合金の特徴的性質を微視的立場で理解することである。

---

\* 広島大学生物圏科学研究科(現在、金沢大学理学部計算科学科)

\*\* 広島大学総合科学部

## 2. 計算方法

### 2. 1. 第一原理分子動力学シミュレーション法

液体金属は電子状態がイオン配列に、またイオン配列が電子状態に強く反映される系であり、従来の古典的分子動力学シミュレーション法を用いてその物性を十分に理解することは困難であった。それに対し、電子の量子性とイオンの古典力学的振る舞いを同時に扱う第一原理分子動力学シミュレーション法は、液体金属に対する有力な理論的研究手段の一つである。

第一原理分子動力学シミュレーション法の概略を図1に示す。計算では断熱近似、フローズン・コア近似（擬ポテンシャル法）、局所密度近似を用いた。電子状態の計算には密度汎関数法を用い、エネルギー汎関数を共役勾配法で最小化することにより、電子基底状態を得た。さらに、イオンに働く力を求め、それを用いて古典的分子動力学シミュレーションによりイオン配置を更新する。以上の過程を繰り返すことにより、イオンの運動とそれにとまなう電子状態の変化を同時に追跡する。本計算においては、立方体セル（スーパーセル）に合計 100 個のイオンを配置し、周期的境界条件を課した。また、波動関数は平面波基底を用いて展開している。

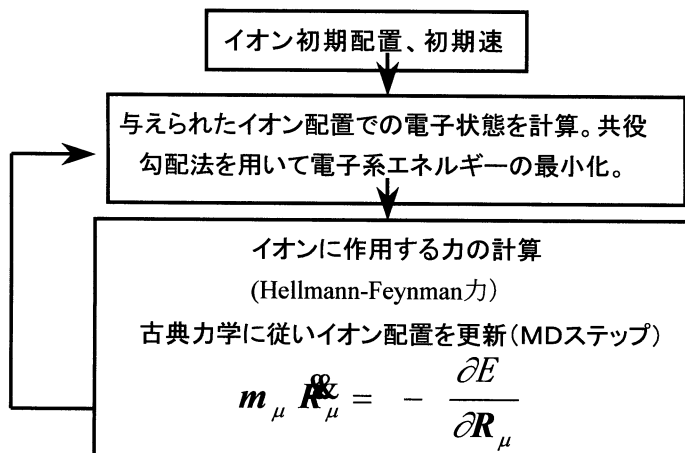


図 1: 第一原理分子動力学シミュレーション法の概略

## 2. 2. 電子状態計算の並列化

第一原理分子動力学シミュレーション法においては、計算時間の大部分は電子状態計算に費やされる。N 個の電子を計算するのに必要な計算量は  $N^2 \log N$  のオーダーになるので、システムサイズの増加に伴い計算量は膨大になる。一方、イオンの中距離秩序や相分離現象などの物理現象を正確に表現するためには、大きなシステムが必要である。例えば電子数 600 個、平面波数 10000 個のシステムでは、1 ステップの電子状態の計算には数分を要し、数千ステップのイオンの軌跡を追跡するには合計数ヶ月の時間がかかる。このような大規模計算の高速化を図るために電子状態計算の並列化を行った。

先述のように、電子基底状態はエネルギー汎関数を共役勾配法を用いて最小化することによって求められる。このエネルギー最小化の作業を電子状態ごとの作業に分割し、それに対して並列化軸をとる。プログラムの並列化ツールとして、並列プログラミングの標準言語となっている MPI(Message Passing Interface)を採用した。その結果、高速計算が可能となり、大量の計算量を必要とする大きな物理系を扱うことができた。ただし、MPI で作成したプログラムを東北大学大型計算機センターの SX-4 上で並列実行した場合、各プロセッサの使用時間の合計時間で課金されてしまう。長時間の計算を行う場合、予算オーバーにならぬよう注意が必要である。現在、さらなる並列化効率の向上をめざしてアルゴリズムやプログラムを改良している。

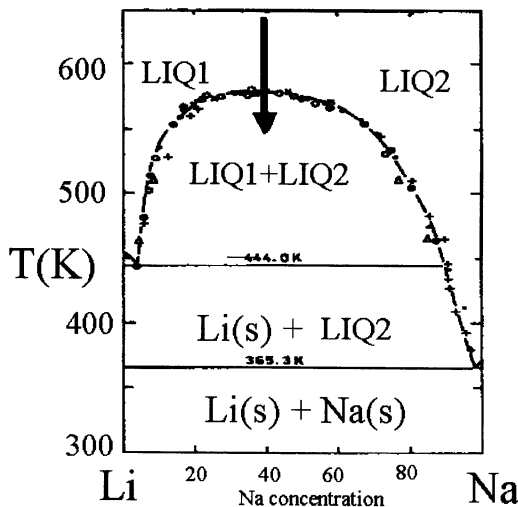


図 2: Li-Na 合金の相図。矢印に沿って温度を下げる。

### 3. 計算結果

#### 3. 1 液体 Li-Na 合金の相分離現象

液体 Li-Na 合金は典型的な相分離系液体合金である。図2に示すように、相分離曲線より高温側では2種の金属が混ざり合い、低温側ではLiが豊富な液体 (LIQ1) とNaが豊富な液体 (LIQ2) の2つの異なる相に分離する。我々はゼロ合金と呼ばれる液体  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  合金に第一原理分子動力学シミュレーション法を適用し、温度変化によるイオン配列の変化を調べた[1]。

第一原理分子動力学シミュレーション法より得られたイオン配列のスナップショットを図3および図4に示す。高温 (900K) では2種の原子が均一に混ざりあっているが (図3)、相分離温度 587K より低い温度 (500K)では、Liが豊富な領域とNaが豊富な領域の2液相分離現象の傾向が見られた (図4)。有限温度における液体合金の相分離現象を第一原理計算により忠実に再現し、ミクロな視点からイオンの動きを捕らえたのは本研究が初めてである。

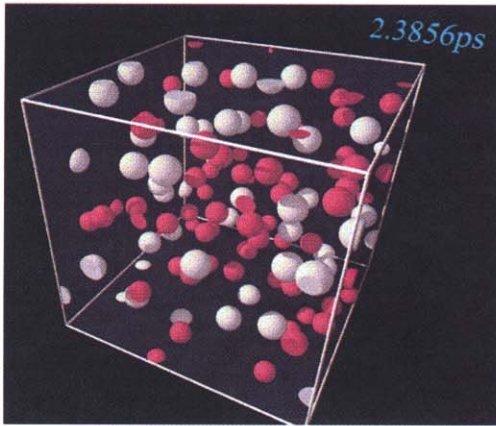


図3: 高温(900K)での液体  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  合金のイオン配列のスナップショット。赤球が Li 原子、白球が Na 原子をあらわす。Li 原子と Na 原子が均一に混合している。

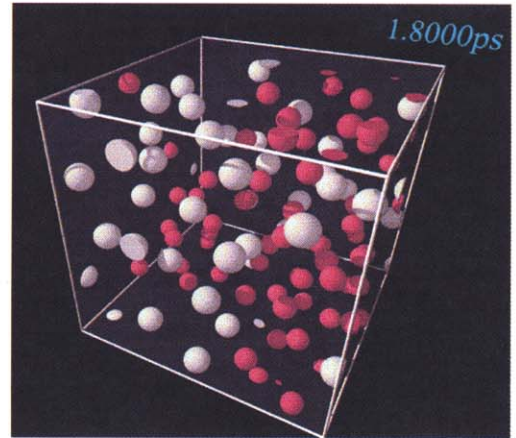


図4: 低温(500K)でのイオン配列のスナップショット。Li 原子の豊富な領域と Na 原子の豊富な領域ができ、2液相分離の傾向がうかがえる。

### 3 2 液体アルカリ-Pb 合金

アルカリ金属-鉛(Pb)合金は化合物を形成することが知られており、NaPb, KPb 結晶化合物は Pb 原子からなる四面体構造  $Pb_4^{4-}$  (Zintl イオン) を含んだ特徴的な構造を持つ (図 5)。Zintl イオンの形成はアルカリ金属原子から Pb 原子への価電子の移動と密接に関連していると考えられている。近年、これらの液体合金に関する電気伝導度や中性子散乱による構造因子などの観測結果から、次のような可能性が予言された[2]。

○高温の液体状態でも、結晶化合物で見られるような Zintl イオンが生き残り、Zintl イオン同士の中距離相関が存在する。

○アルカリ金属原子のサイズが大きい程、液体中の Zintl イオンは安定に存在する。これらの予言の正否を理論的に調べるために、第一原理分子動力学シミュレーション法をこれらの液体合金に適用した[3-6]。液体  $K_{0.5}Pb_{0.5}$  合金および液体  $K_{0.8}Pb_{0.2}$  合金のイオン配列のスナップショットを図 6 と図 7 に示す。Pb 原子間距離が約  $4 \text{ \AA}$  になった時、2 原子間にボンド線を引き、2 原子がより近くなった場合にはボンド線を太く描いた。

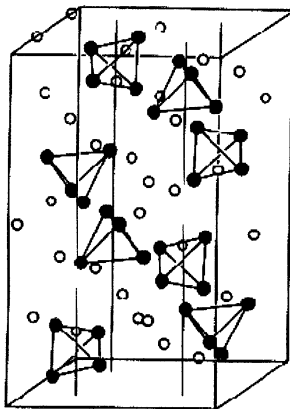


図 5 NaPb または KPb 結晶化合物の構造。  
黒丸が Pb 原子、白丸がアルカリ金属原子  
(Na または K)

1 1 の組成比である液体  $K_{0.5}Pb_{0.5}$  合金は最も Zintl イオンが存在しやすいと考えられていた。しかし、結晶で見られるような孤立したクラスターとしては安定に存在していない。Pb イオンのネットワーク的な構造の中で、四面体構造中の Pb の結合が壊

れ、他の Pb 原子とボンドの組み替えが頻繁に生じている (図6)。一方、Pb の少ない液体  $K_{0.8}Pb_{0.2}$  合金では、孤立 Zintl イオンが非常に安定に存在し、太いボンド線で結ばれた Pb 原子の四面体構造がシミュレーション時間内で一度も壊れずに存在している (図7：左側)。解析結果から、この孤立 Zintl イオン同士が結晶中での Zintl イオン間の距離に相当する中距離相関を持つことを確認した。Zintl イオンは 1:1 の組成で最も安定していると考えられていたが、我々の計算結果の可視化により、アルカリ金属の濃度の高い液体合金中に、より安定に Zintl イオンが存在していることが本研究において初めて明らかになった。

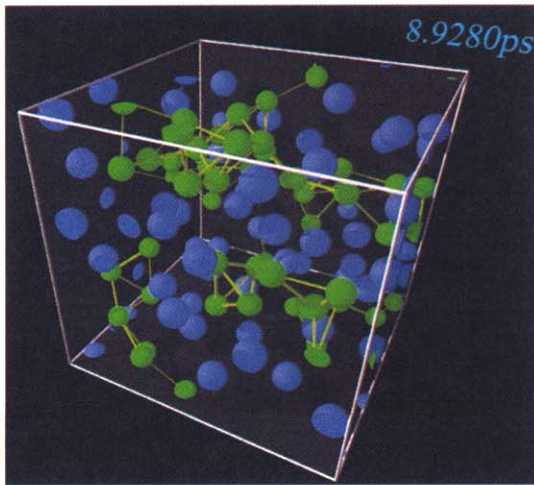


図6：液体  $K_{0.5}Pb_{0.5}$  合金のイオン配列のスナップショット。緑球が Pb 原子、青球が K 原子をあらわす。Pb 原子が互いに 4 Å 以内に近づいたときにボンド線を書いている。所々で Pb 原子からなる四面体構造(Zintl イオン)がみられるが、それらはお互いにつながっている。

次に、アルカリ金属原子のサイズと Zintl イオンの安定性について調べた。K 原子よりもサイズの小さい Na 原子の場合、液体合金中に安定な Zintl イオンは存在するだろうか？ 液体  $Na_{0.8}Pb_{0.2}$  合金のイオン配列からは、安定した四面体構造は見られない (図7：右側)。2~3 個の Pb 原子が細いボンド線で繋がり、小さな Pb クラスターが形成されている。液体  $K_{0.8}Pb_{0.2}$  合金のイオン構造と比較することにより、アルカリ金属のサイズが大きくなると、安定な Zintl イオンが形成されることが確認できた。

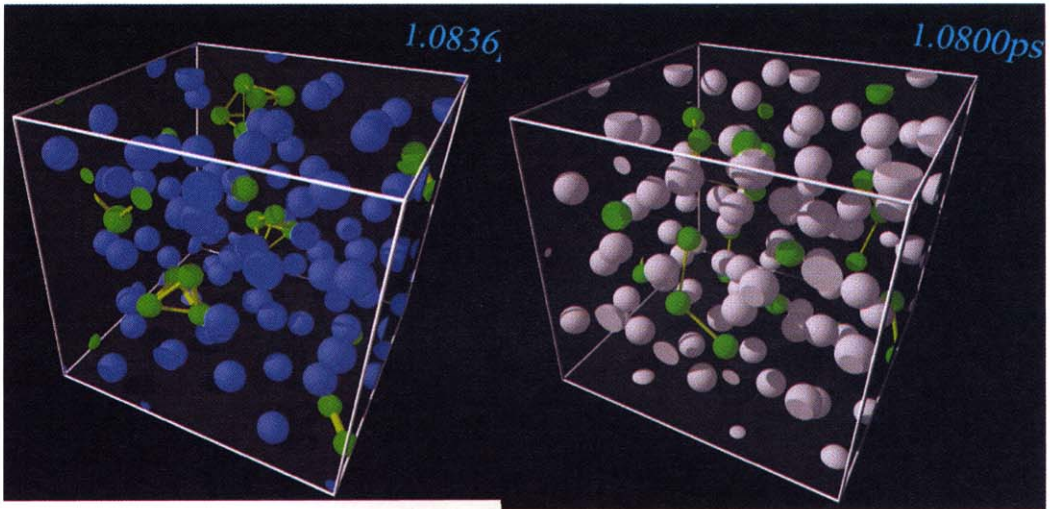


図7: Pb が少ない時の液体アルカリ-Pb 合金のイオン配列のスナップショット。緑球は Pb 原子で、左図の青球が K 原子、右図の白球は Na 原子をあらわす。左の液体  $K_{0.8}Pb_{0.2}$  合金では四面体構造の Zintl イオンが安定に存在している。一方、右の液体  $Na_{0.8}Pb_{0.2}$  合金中ではその四面体構造は壊れてしまっている。

これらの Zintl イオンの形成は、アルカリ金属原子から Pb 原子への価電子の移動と密接に関連している。価電子移動が起こることにより Zintl イオンが安定化することが指摘されており、このことを確認するために、液体  $K_{0.8}Pb_{0.2}$  合金中の価電子移動量  $\Delta\rho$  を次のように定義した。

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \sum_{\mu} \rho_{\text{atom}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}|)$$

$\rho(\mathbf{r})$ : 液体の 価電子密度

$\rho_{\text{atom}}(\mathbf{r})$ : 孤立原子の 価電子密度

$\mathbf{R}_{\mu}$ :  $\mu$  番目の原子の位置

$\Delta\rho$  の負値は価電子の減少、正値は価電子の増加を意味する。スナップショットの  $\Delta\rho$  の電子密度分布 (図8) から、Zintl イオンの周りの価電子が増え、一方、アルカリ

金属原子の周りの価電子は減少していることがわかる。つまり、アルカリ金属原子から Zintl イオンへの価電子移動が起きている。また、Zintl イオン内の Pb-Pb 間には、より電子密度の高い領域が存在している。これは Pb-Pb 間の強固なボンド形成を意味しており、価電子をもらい受けた Zintl イオン内の Pb 原子同士が太いボンド線で結合し、安定に存在していることを裏付けている。



図8: Zintl イオン形成時における価電子密度分布。赤、緑の等密度面で囲まれた領域は価電子が増加した領域を示している。Zintl イオンのまわりでは電子が増え、特に Zintl イオン内の Pb 原子間で高い電子密度を示している。一方でアルカリ金属の周りでは電子が減少していることがわかる。

#### 4. まとめ

第一原理分子動力学シミュレーション法を液体合金に適用し、そのイオン配列と電子状態を明らかにした。液体  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  合金の相分離現象を再現し、化合物形成系である液体アルカリ金属 (K,Na) -Pb 合金では、(1) 1:1 の組成では、従来指摘されていた程、Zintl イオンは孤立したクラスターとして安定には存在せず、(2) アルカリ金属側の組成で安定した孤立 Zintl イオンが見られ、(3) アルカリ金属のサイズが大きい



ほど、Zintl イオンは安定に存在することが確認できた。電子密度分布から、価電子移動が生じ、Zintl イオンが安定化されていることが明らかになった。

## 謝辞

第一原理分子動力学法の数値計算は東北大学大型計算機センターの NEC SX-4、日本原子力研究所科学技術計算促進センターの NEC SX-4 および富士通 VPP300、分子科学研究所電子計算機センターの NEC SX-3/34R の各スーパーコンピュータ上で行った。これらのセンターのスーパーコンピュータを有効に利用させていただいたことに感謝いたします。

## References

- [1] Senda Y, Shimojo F and Hoshino K 1998 *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** 2753.
- [2] van der Lugt W 1996 *J. Phys.: Condense. Matter* **8** 6115.
- [3] Senda Y, Shimojo F and Hoshino K 1999 *J. Non-Cryst. Solids* 250-252, 258.
- [4] Senda Y, Shimojo F and Hoshino K 1999 *J. Phys.: Condense. Matter* **11** 2199.
- [5] Senda Y, Shimojo F and Hoshino K 1999 *J. Phys.: Condense. Matter* **11** 5387.
- [6] Senda Y, Shimojo F and Hoshino K 2000 *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **138** 245.