

チュートリアル: 第一原理計算は何の役に立つか

神谷利夫

東京工業大学
国際先駆研究機構
元素戦略MDX研究センター

応物 結晶工学スクール: バンド構造を用いた材料開発 (実践編)

<https://annex.jsap.or.jp/kessho/contents/2024/school240729.html>

■ 結晶工学スクール

公益社団法人応用物理学会結晶工学分科会主催

第30回結晶工学スクール (2024年)

共催: 上智大学半導体研究所

協賛: 電子情報通信学会, 日本化学会, 日本金属学会, 日本結晶学会, 日本結晶成長学会, 日本物理学会, 日本表面真空学会

開催日: 2024年7月29日(月), 30日(火), 31日(水)

スクール会場: 上智大学 四谷キャンパス 11号館704号室 / オンライン

(東京都千代田区紀尾井町7-1 (JR中央線, 東京メトロ丸ノ内線・南北線/四ツ谷駅 麹町口・赤坂口から徒歩5分) [アクセス](#))

結晶工学分科会では, 結晶工学に関する科学・技術の普及を目的として, 毎年「結晶工学スクール」を開催致しております。結晶成長, 構造解析, 電子・光物性にかかわる基礎的内容を厳選し, (1) 教育者として優れた講師陣を選ぶ, (2) 教科書を作成し継続して用いる, (3) 講義時間と共に質問コーナーを十分に設けるなどを特徴とし, 大変好評を頂いております。講義レベルは, 大学院生, 企業の研究・開発に新たに参加される方々などを対象に設定しておりますが, すでに研究者として活躍されている方々にもバックグラウンドや関心分野の補強に十分に利用して頂けます。

また併せて, 「結晶工学交流会 ~質問・相談-なんでも聞いていいん会~」を開催します。ここでは, 参加の皆様が日頃の業務や勉学の場で抱えている疑問や相談事にお答え, もしくは一緒に考え, 交流を深めます。

7/29(月)

- 結晶成長の基礎と状態図
- 化学熱力学から見た気相成長論
- 有機金属気相エピタキシャル成長法(実践編)
- 分子線エピタキシャル成長法(実践編)

7/30(火)

- 結晶のバンド構造と電子の振る舞い(基礎編)
- バンド構造を用いた材料開発(実践編)**
- 電氣的評価の基礎と実践
- 光学的評価の基礎と実践

7/31(水)

- 回折結晶学の基礎
- 結晶と電子回折(実践編)
- 結晶とX線回折(実践編)

参考Web: <http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/jsap-crystal/>

2023年度 応用物理学会 結晶工学分科会

結晶工学スクール 関連資料

東京工業大学 科学技術創成研究院 神谷利夫

★注意★ 以下の資料、python プログラムは教育目的で作成したもので、間違いやバグ、計算精度の不足、プログラムの最適化などの保証は全くありません。自己責任でお使いください。

2023年度結晶工学スクール参加者以外への拡散・共有もご遠慮ください。

- pythonは、anaconda 3x を推奨します。(インストール方法はこのページ最後をご覧ください)。必要なモジュール (numpy, scipyなど) をインストールしてください。コマンドプロンプトで pip install xxx を実行すると、モジュールのダウンロードができます。pip install xxx --user を実行し、ファイルに保存してください。コマンドプロンプトで python xxx.py を実行すると、実行結果を出力します。web browser上でプログラムコードを表示し、コメントが色付けされているので、プログラムを理解する場合はこちらをご覧ください。

参考文献

2023年度 結晶工学スクール 「バンド構造を用いた材料開発 (実践編)」 資料

- 神谷講義スライド [Kamiya-Slides2023-1.pdf](#) (2023/7/25 7:15更新)
- 講義資料本文 [20220702Text.pdf](#) (2022/7/28 15:18更新)
付録 [20210805Appendix.pdf](#)

2023年7月28日 東工大内部限定チュートリアル 「どのように第一原理バンド計算の条件を決めるか」

- 講義スライド [20230728DFT-Tutorial.pdf](#) (2023/7/24更新)

結晶学関係一般

- pythonについて: [python.pdf](#)

結晶関係

- VESTAによる見やすい結晶構造図の描き方 (VESTAについては <http://jp-minerals.org/vesta/jp/>)
複雑な結晶構造: [VESTA-DrawComplexCrystal.pdf](#)
結晶の表面構造: [VESTA-DrawSurfaceStructure.pdf](#)
ミラー指数の表記法: [MillerIndex.pdf](#)
結晶格子とベクトル演算 - 非直交格子の法線ベクトルの計算法 -: [Crystal-VectorAnalysis.pdf](#)

結晶構造関係プログラム

資料: [Crystal.pdf](#)

* レベル★★ 結晶構造・ベクトル解析基本ライブラリ [tkcrystalbase.py](#) (プログラムコード)
説明: 他のpythonプログラムからimportして使用する。

* レベル★★ 単格子・逆格子描画 [crystal_draw_cell.py](#) (プログラムコード・実行結果)
実行方法: `python crystal_draw_cell.py`

* レベル★★ 単格子変換・描画 [crystal_convert_cell.py](#) (プログラムコード・実行結果)
実行方法: `python crystal_convert_cell.py crystal_name conversion_mode kRatom`
実行例: `python crystal_convert_cell.py FCC FCCPrim`

* レベル★★ 原子間距離 [crystal_distance.py](#) (プログラムコード)
実行方法: `python crystal_distance.py`

* レベル★★ Bragg角度 [crystal_XRD.py](#) (プログラムコード)
実行方法: `python crystal_XRD.py`

* レベル★★★ Madelung potentialの計算 [crystal_MP_Ewald.py](#) (プログラムコード)

バンド理論

- レベル★ 二次元波動関数の描画 [wavefunction2D.py](#) (プログラムコード・実行結果)

説明: 自由電子モデル、箱型ポテンシャル量子ドット、水素原子用モデルの2次元波動関数を描画
使用しているアルゴリズム: なし

Usage1: `python wavefunction2D.py pw kx0 ky0 kz0 kx ky kz`

自由電子。

波数ベクトル(量子数) (kx0, ky0, kz0) (任意実数) をもち、

Bloch波数 (kx, ky, kz) の波動関数 (平面波) を描画

Usage2: `python wavefunction2D.py qbox nx ny nz kx ky kz`

無限大ポテンシャルに閉じ込められた量子ドット。

量子数 (nx, ny, nz) (= 1, 2, 3...) をもち、

Bloch波数 (kx, ky, kz) の波動関数 (正弦・余弦関数) を描画

Usage3: `python wavefunction2D.py H n l m kx ky kz`

水素原子様モデル。

量子数 (n, l, m) (n = 1, 2, ..., l = 0, 1, ..., n-1, m = -l, -l+1, ..., l-1, l) をもち、

Bloch波数 (kx, ky, kz) の波動関数 を描画。見やすいように、動径関数のサイズは適当に変えている

実行方法: `python wavefunction2D.py pw 0.1 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0`

波数ベクトル (0.1, 0, 0), Bloch波数 (0, 0, 0) の平面波波動関数を描画

実行方法: `python wavefunction2D.py pw 0.1 0.0 0.0 0.5 0.0 0.0`

波数ベクトル (0.1, 0, 0), Bloch波数 (1/2, 0, 0) の平面波波動関数を描画

実行方法: `python wavefunction2D.py pw 0.1 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0`

波数ベクトル (0.1, 0, 0), Bloch波数 (1, 0, 0) の平面波波動関数を描画

実行方法: `python wavefunction2D.py pw qdot 1 1 1 0.0 0.0 0.0`

量子数 (1, 1, 1) の量子ドットの波動関数を描画

実行方法: `python wavefunction2D.py H 1 0 0 0.0 0.0 0.0`

H 1s (n = 1, l = 0, m = 0)の水素原子の波動関数を描画

実行方法: `python wavefunction2D.py H 2 1 1 0.0 0.0 0.0`

H 2p_x (n = 2, l = 1, m = 1)の水素原子の波動関数を描画

- レベル★★ 三次元自由電子バンド [free_electron_band.py](#) (プログラムコード・実行結果)

説明: 自由電子モデル (ゼロポテンシャル) による三次元バンド構造

使用しているアルゴリズム: なし

実行方法: `python free_electron_band.py`

資料: [pw.pdf](#)

- レベル★★ 平面波基底による一次元バンド計算 [pw1d.py](#) (プログラムコード・実行結果)

説明: 平面波基底と井戸型ポテンシャルによる一次元バンド構造

使用しているアルゴリズム: フーリエ変換 (numpy.fft.fft()), エルミート行列の対角化 (numpy.linalg.eig())

Usage: `python pw1d.py mode (args)`

mode: ft: ポテンシャルのフーリエ変換を表示

band: バンド構造を表示

wf: 波動関数を表示

バンド計算法全般に関する参考文献

初心者、材料学者向け

材料電子論入門 第一原理計算の材料科学への応用

田中功、松永克志、大場史康、世古敦人 共著、内田老鶴圃 (2017).

量子計算の実際

密度汎関数理論入門 理論とその応用

佐々木泰造、末原茂共訳、吉岡書店 (2014).

量子計算の物理的基礎

固体電子構造論 密度汎関数理論から電子相関まで

藤原毅夫著、内田老鶴圃 (2015)

物質の電子状態

R.M. マーチン著、寺倉清之、寺倉郁子、善甫康成訳、Springer Japan (2010).

密度汎関数法の基礎

常田貴夫著、講談社 (2012)

内 容

- | | |
|---|--------------------------------|
| 1. 密度汎関数理論 | 3章 |
| 2. (バンド構造図の読み方)
有効質量・輸送特性 | 4~6章
7章 |
| 3. 状態密度
波動関数の可視化
バンドギャップのでき方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
光学スペクトル | 8章
9章
付録3a
10章
11章 |
| 4. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和) | 12章
13章
13~14章 |
| 5. 欠陥形成エネルギー図の読み方 | 付録4a |
| 6. その他(付録) | |

内 容

- | | |
|---|--------------------------------|
| 1. 密度汎関数理論 | 3章 |
| 2. (バンド構造図の読み方)
有効質量・輸送特性 | 4~6章
7章 |
| 3. 状態密度
波動関数の可視化
バンドギャップのでき方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
光学スペクトル | 8章
9章
付録3a
10章
11章 |
| 4. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和) | 12章
13章
13~14章 |
| 5. 欠陥形成エネルギー図の読み方 | 付録4a |
| 6. その他(付録) | |

2. 第一原理計算とは

広義:

経験的パラメータを用いずに、
物理の基礎方程式から
望まれる計算結果を出力する

量子計算:

原子配列のみの入力から、
量子方程式に基づいて
精度の高い全エネルギーを出力する

⇔ 半経験法 (Tight-binding法)

どれだけの精度が得られるか？

L/APW法

PAW法

構造パラメータで **2%**、物性で **数%** 程度
全エネルギー差で **10 meV**程度

バンドギャップを精度良く求めることは難しい
実験値を再現できる計算法もあるが、

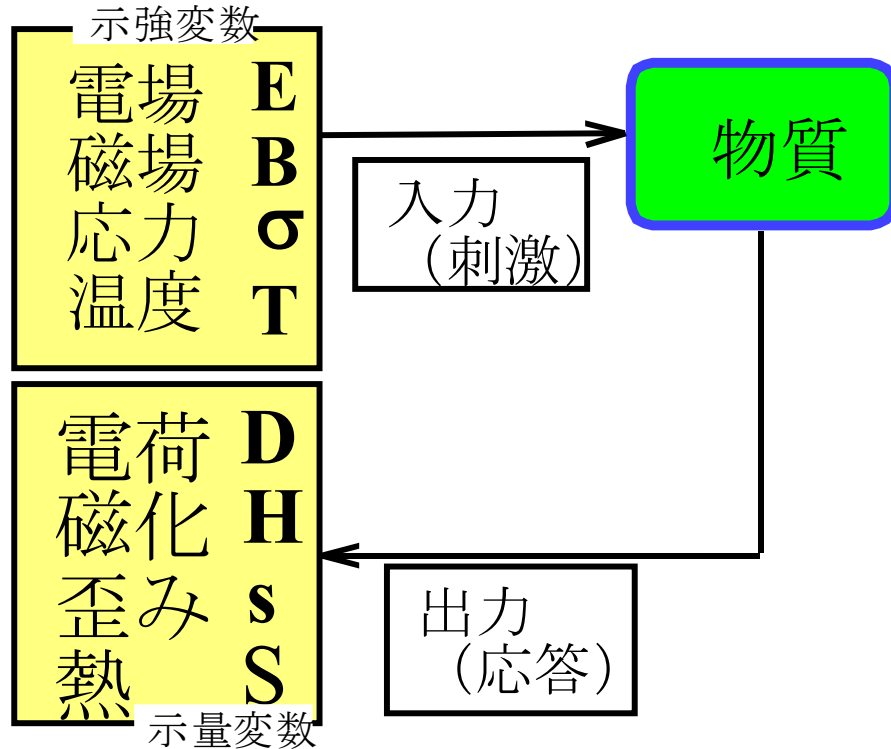
- ・経験パラメータが必要 (+U法、d/f電子系のみ)
- ・エネルギー計算ができない (mBJ)
- ・計算時間がかかる

⇒ **計算モデルの特徴と精度を理解する**
適切な目的に、適切なモデルを選択する

全エネルギーから何が計算できるか

基本：エネルギーがわかれば、あらゆる物性が計算できる

物性とは何か？ 「入力」を「出力」に変換する係数



物性：熱力学的エネルギーの微分

$$G = U - TS - \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{s} - \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} - \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}$$

$$D_k = \frac{\partial G}{\partial E_k} = \sum_j \epsilon_{kj} E_j + \sum_{i,j} d_{kij} \sigma_{ij}$$

$$\epsilon_{kj} = \frac{\partial G}{\partial E_k \partial E_j}$$

自由エネルギーの近似

熱力学的エネルギー:

- 定温、定圧 : Gibbsエネルギー $G = E + PV - TS$
- 定温、定積 : Helmholtzエネルギー ($P = 0$) $F = E - TS$
- 定エネルギー、定圧 : エンタルピー ($T = 0$) $H = E + PV$
- 定エネルギー、定積 : 内部エネルギー ($T = 0, P = 0$) E

第一原理計算: 全エネルギーを精度良く計算できる

- イオンを固定した場合は比較的高速: Born-Oppenheimerの断熱近似
系の全エネルギー : 内部エネルギー E
外圧 P_{ext} と平衡な構造を計算 : エンタルピー $H = E + PV$
- イオンが動く (格子エントロピー) 場合の計算は時間がかかる
フォノン計算によりエントロピーを計算: 自由エネルギー G, F

自由エネルギーの近似

Helmholtzエネルギー : $F(V, T) = E - TS$

1. 分配関数 Z を計算 : $Z = \sum_i \exp(-\beta E_i)$ $\beta = \frac{1}{k_B T}$

2. Helmholtzエネルギー : $F = -k_B T \ln Z$

3. エントロピー項 : $TS = E - F$

Helmholtzエネルギー: 電子項とフォノン項

$$F_{electron} = E_{electron} - TS_{electron}$$

$$E_{electron} = \int_{-\infty}^{\infty} e D(e) f(e) de - \int_{-\infty}^{E_F(0K)} e D(e) de$$

$$S_{electron} = -k_B \int_{-\infty}^{\infty} D(e) [f(e) \ln f(e) + (1 - f(e)) \ln(1 - f(e))] de$$

$$F_{phonon} (\text{調和近似}) = \frac{1}{2} \sum \hbar \omega_q + k_B T \sum \ln(1 - e^{-\hbar \omega_q / k_B T})$$

第一原理計算: 全エネルギーから何が計算できるか

- 電子準位 (バンド構造):

$$e_i(\mathbf{k}) = E(n_{\mathbf{k},i}) - E(n_{\mathbf{k},i} - 1) \quad (\text{実際には一電子方程式の解})$$

- 安定構造:

E_{tot} が最小になる格子定数、原子座標を求める

13~14章

- 弾性率テンソル

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} C_{ijkl} e_{ij} e_{kl}$$

歪 e_{ij} を与えて $U(e_{ij})$ を計算

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} e_{kl}$$

歪 e_{ij} を与えて応力 σ_{ij} を計算

- 誘電率テンソル

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} E_i E_j$$

電場 E_i を与えて $U(E_i)$ を計算

$$D_i = \varepsilon_0 E_i + P_i = \sum_j \varepsilon_{ij} E_j$$

分極 P_i は **Berry位相** から計算

付録2e~2g

13章, 付録2f~2g

第一原理計算による物性計算

第一原理計算

変分原理: 全エネルギーの期待値 $\langle \psi | H | \psi \rangle$ を最小化する固有状態を見つける

エネルギー準位

波動関数

全エネルギー

k 依存性

E 依存性
第1B.Z.で総和

電気双極子遷移確率
 $\langle \psi_{fin} | x | \psi_{ini} \rangle$

Berry位相

$|\psi|^2$

バンド構造

状態密度

光学スペクトル

電気分極

電子分布

$$m^* = \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k^2} \right)^{-1}$$

有効質量

$$n_e = \int_{E_c}^{\infty} f_e(E) D_e(E) dE$$

自由キャリア密度
イオン化不純物
状態密度有効質量

$$c_i c_j \langle \phi_j | H | \phi_i \rangle$$

化学結合の知見
結合あたりエネルギー (iCOHP)

磁気物性、半導体物性: 移動度、キャリア濃度、電子伝導度、Hall係数、熱電係数

第一原理計算による物性計算

第一原理計算

全エネルギー U

自由エネルギー

$$H = U - PV \quad F = U + TS \quad G = U - PV + TS$$

波動関数

Berry位相

電気分極

微小変位モデルから微分
(finite displacement method)

誘電率
圧電定数

フォノン分散

歪モデルから
全エネルギー微分

弾性定数

反応式中の物質の
全エネルギーの差

反応エネルギー

安定構造

欠陥モデルとの
全エネルギーの差

欠陥生成
エネルギー

異なる帯電状態の欠陥モデルの比較

電荷遷移準位
(ドナー／アクセプター準位)

すべての物性を計算できるプログラムは無い

「第一原理計算」であれば、同様の精度は出るはず

**=> 必要な機能を持つ複数のプログラムを
組み合わせて使えばいい**

例:

- 1. 安定構造、電子構造: 計算が早いVASP**
- 2. 内殻準位、X線吸収:**
内殻を計算できる全電子法 Wien2k
- 3. COOP/COHP : LOBSTER**
- 4. フォノン分散 : Phonopy、ALAMODE**
- 5. ラマン散乱強度 : raman-sc**
- 6. キャリア輸送特性 : BoltzTraP2**

量子理論の基本と定式化のバリエーション

古典論と量子論の違い:

プランク定数 $h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js を無視できるか、できないか

共役な物理量 q, p_q の交換関係 $[q, p_q] = qp_q - p_qq = ih/2\pi$ (Fermi粒子)

(古典力学、直交座標系では、 $p_x = dx/dt$ 。一般的な導出については解析力学を参照)

=> Heisenbergの不確定性関係が導出される

定式化: どの定式化を使っても良い。問題によって解の容易さに違いがある

1. Heisenbergの行列力学: 行列方程式 (参考: 朝永振一郎 量子力学I)

固有値 (固有エネルギー)、固有状態 (線形代数的ベクトル) が得られる。

2. 波動力学 (Schrödinger方程式): 微分方程式

古典的なHamiltonianに、物理量の交換関係を導入 (第一量子化)。

固有値 (固有エネルギー)、固有状態 (関数空間のベクトル、場) が得られる。

3. 第二量子化 (場の量子論): 非可換代数方程式

場を量子論的な交換関係を満たすように量子化

固有値 (固有エネルギー)、

固有状態 (状態ベクトル $\prod_q \hat{a}_q^\dagger |0\rangle$: 真空 $|0\rangle$ に生成演算子 \hat{a}_q^\dagger を作用)

4. 密度汎関数理論: Hohenberg-Kohnの定理

数学的定理: すべての物理量を電子密度 $\rho(r)$ の汎関数として扱える

一般にSchrödinger方程式類似の一電子微分方程式として扱う (Kohn-Sham方程式)

数学的定理: **Hohenberg-Kohnの定理**

1. 外部ポテンシャル $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 中で相互作用しあう電子ガスについて、**全電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が与えられると、 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ は一意的に決まる。**
 2. 全エネルギーは $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数 $E[\rho(\mathbf{r})]$ で与えられ、**最小の $E[\rho(\mathbf{r})]$ を与える $\rho(\mathbf{r})$ が基底状態の電子密度**
- ・ 形式的に、「交換相互作用」と「電子相関相互作用」の両方とも、全電子密度の汎関数として厳密に扱える
 簡単に電子相関を取り込める => 多体問題に適している
 - ・ ただし、汎関数の形を通して近似が入る
 - ・ 実際の電子密度を再現する1電子系を解く問題に還元する
 「1自由電子」ではSchrödinger方程式の解に一致

p.196 **3. Schrödinger方程式と密度汎関数理論**

Hartree-Fock (HF) 方程式 (一電子Schrödinger方程式)

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_l^2 + V_{ext}(\mathbf{r}_l) + V_{e-e}(\mathbf{r}_l) \right\} \varphi_l(\mathbf{r}_l) + \mathbf{V}_{Xl}(\mathbf{r}_l, \varphi_i(\mathbf{r}_l)) = \varepsilon_l \varphi_l(\mathbf{r}_l)$$

Kohn-Sham方程式 (密度汎関数法, DFT: Density Functional Theory)

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\rho(\mathbf{r})) + V_{e-e}(\rho(\mathbf{r})) + \mathbf{V}_{XC}(\rho(\mathbf{r})) \right\} \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$

• 数式表現は似ている

▪ **Schrödinger方程式:**

1. 古典的なハミルトニアンを量子化
2. **各電子の座標 r_l** に関する方程式
3. (HF近似) エネルギー固有値 はイオン化ポテンシャル

▪ **密度汎関数法:**

1. Hohenberg-Kohn定理 (電子密度で系の基底状態が決まる)
2. **空間座標 r** (電子密度 $\rho(r)$ の汎関数) だけに依存。
3. エネルギー固有値は軌道の化学ポテンシャル

Kohn-Sham方程式 (密度汎関数法, DFT: Density Functional Theory)

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\rho(\mathbf{r})) + V_{e-e}(\rho(\mathbf{r})) + V_{XC}(\rho(\mathbf{r})) \right\} \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$

- ・ $V_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$ のモデル精度を上げれば、いくらでも厳密解に近づける
- ・ プログラムの大きな変更を必要とせず、新しい $V_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$ に対応できる

密度汎関数理論: 要するに

- DFTは任意の多体系で**厳密に正確な量子理論**である
全ハミルトニアン**の固有値 (全エネルギー)**、**電子密度**は物理的意味が保証されている
- ただし、**基底状態のみ**しか保証されない

- 励起状態が絡む量(伝導帯、バンドギャップ、イオン化エネルギーなど)の妥当性は保証されない
- 一電子方程式化した固有値、固有ベクトルの物理的意味は慎重に議論する必要がある

4. 「電子準位」 ε_i の意味

- **Hartree-Fock法: Koopmansの定理**

電子軌道から電子1個を抜き取るエネルギー

$$\varepsilon_i = E(n_i) - E(n_i - 1)$$

- イオン化ポテンシャルに対応

原理的には光電子分光の結合エネルギーに対応

実際にはかなり深くなる

- **密度汎関数法: Janakの定理**

$$\varepsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i}$$

- 化学ポテンシャルに対応

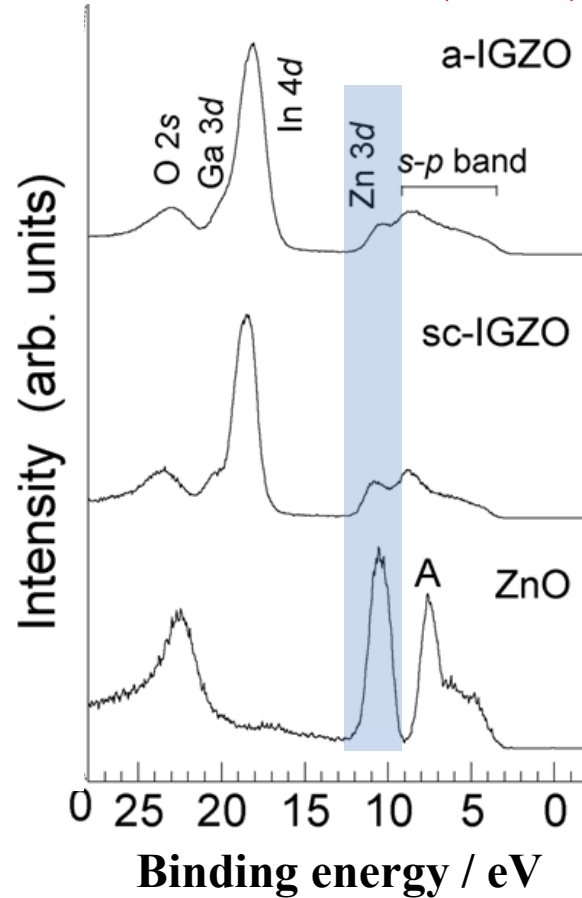
光電子分光の結合エネルギーより浅くなる

- $n_i = 1/2$ の ε_i がHF法のイオン化ポテンシャルに近似:

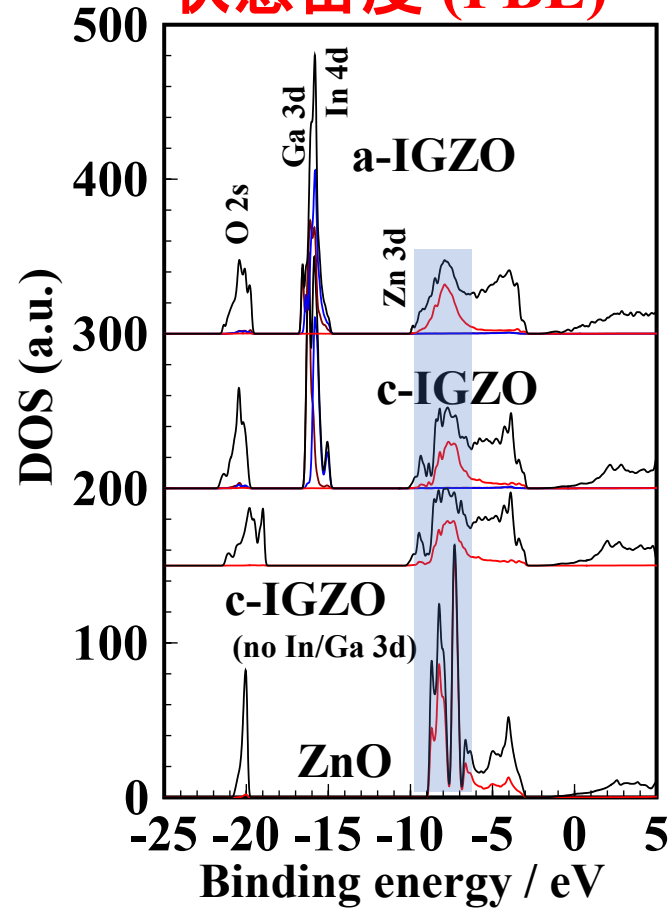
Slaterの遷移状態理論

図4-1 Zn基酸化物のXPSとDOS

光電子スペクトル (XPS)



状態密度 (PBE)



E_F より測ったZn 3d 準位
 XPS : -11 eV
 DFT(PBE96) : -8 eV



DFTの過小評価問題

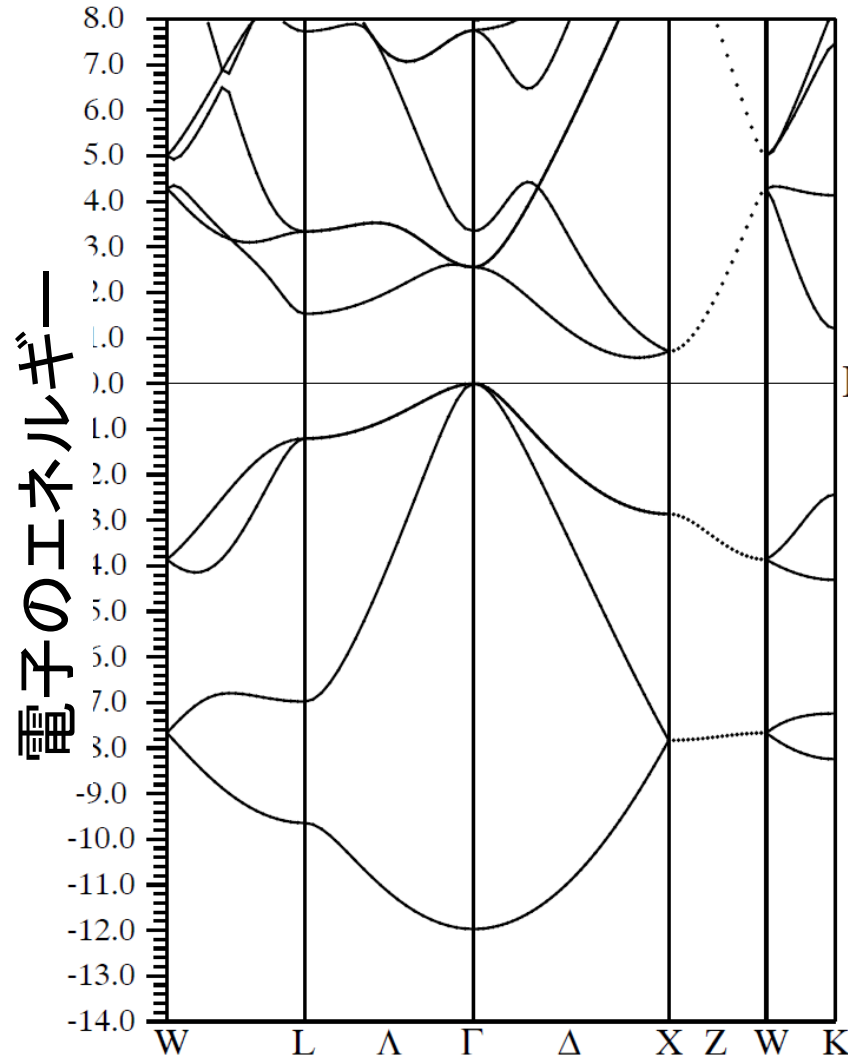
- ・バンドギャップ
- ・内殻準位
- ・真空準位

内 容

- | | |
|------------------------------|------------|
| 1. 密度汎関数理論 | 3章 |
| 2. (バンド構造図の読み方)
有効質量・輸送特性 | 4~6章
7章 |
| 3. 状態密度 | 8章 |
| 波動関数の可視化 | 9章 |
| バンドギャップのでき方 | 付録3a |
| バンドギャップ問題(密度汎関数) | 10章 |
| 光学スペクトル | 11章 |
| 4. 全エネルギー | |
| 凝集エネルギー・生成エネルギー | 12章 |
| 物性(弾性定数) | 13章 |
| 安定構造(構造緩和) | 13~14章 |
| 5. 欠陥形成エネルギー図の読み方 | 付録4a |
| 6. その他(付録) | |

図5-1 バンド構造の読み方

Si (WIEN2k, PBE)



波数ベクトル

- 縦軸は電子のエネルギーを表す
下へ行くほど電子は安定
- 特に明記されていない場合、
フェルミエネルギーを原点にとっている
- 電子は線で描かれたエネルギーをとる

非占有軌道

伝導帯

仮想軌道 (virtual states)

経験的に伝導帯をよく表す

被占有軌道

価電子帯

実軌道 (real states)

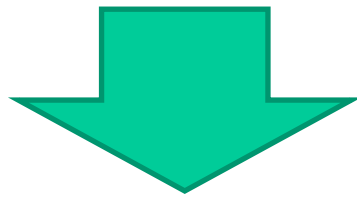
7. 有効媒質近似・有効質量近似

半導体は原子がとびとびに並んでいるが……

バンド理論、Blochの定理により、

バンド $E(k)$ にある電子には周期的に並んだ原子による

散乱は受けない



神谷利夫、「機能性化合物の設計」、金属 2020年10月号

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/jsap-crystal/metal202010-preprint.pdf>

848ページ以降に、周期構造の透過率スペクトルとバンド構造の関係についての説明があります

波数 k 、エネルギー $E(k)$ をもつ電子にとって:

- ・ 結晶は誘電率 ε の均質媒質とみなせる
- ・ 電子は有効質量 m_e^* と電荷 $-|e|$ を持つ粒子と近似できる

ε , m_e^* , m_h^* がわかると、
いろいろな物性値を計算できる

有効質量からどこまでわかるか (自由電子近似)

移動度、伝導度 $\mu = \frac{e\tau}{m_e^*}$ $\sigma = eN_{free}\mu$

状態密度 M_C は等価なLUMOの k 点の数。

$$N(E) = M_C \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{\sqrt{E - E_C}}{\hbar^3} m_e^{*3/2} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{\sqrt{E - E_C}}{\hbar^3} m_{de}^{*3/2}$$

バースタイン・モスシフト
(縮退半導体の E_F) $\Delta E_g^{BM} = \frac{\hbar^2}{m_{de}^*} \left(\frac{3N_e}{16\sqrt{2}\pi} \right)^{2/3}$

有効状態密度 スピン以外の縮退のない等方的なsバンド ($M_C = 1$)では、
状態密度有効質量 m_{de}^* はキャリア有効質量 m_e^* に等しい

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad M_C = 2 \left(\frac{2\pi m_{de}^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$$

熱速度 $\frac{1}{2} m_e^* v_{th}^2 = \frac{3}{2} k_B T$ $v_{th} = \sqrt{3k_B T / m_e^*}$

フェルミ速度 $\frac{1}{2} m_e^* v_F^2 = E_F - E_C$ $v_F = \sqrt{2(E_F - E_C) / m_e^*}$

図7-1(A) 有効質量

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k^2}$$

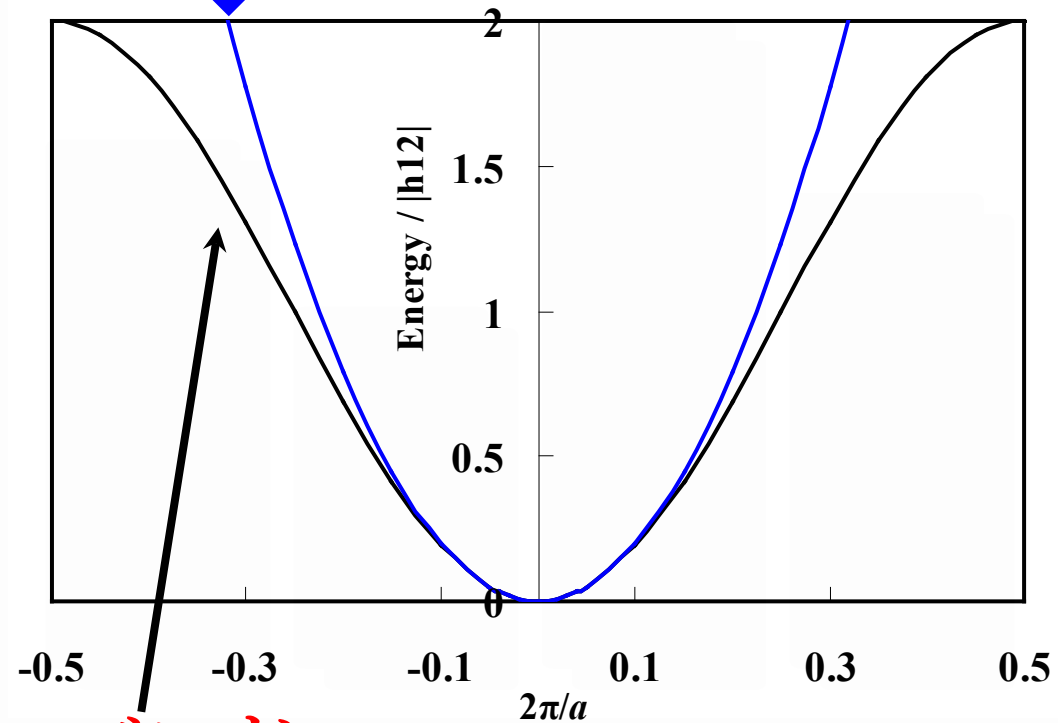
$$m^* = \frac{\hbar^2}{2|h_{12}|a^2}$$

大きな混成($|h_{12}|$)により質量 m^* は小さくなる

バンド幅 $W = 4|h_{12}|$

$$m_e^* = 2\hbar^2 / Wa^2$$

自由電子 $E(k) = E_0 + \frac{|\mathbf{P}|^2}{2m^*} = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} |\mathbf{k}|^2$

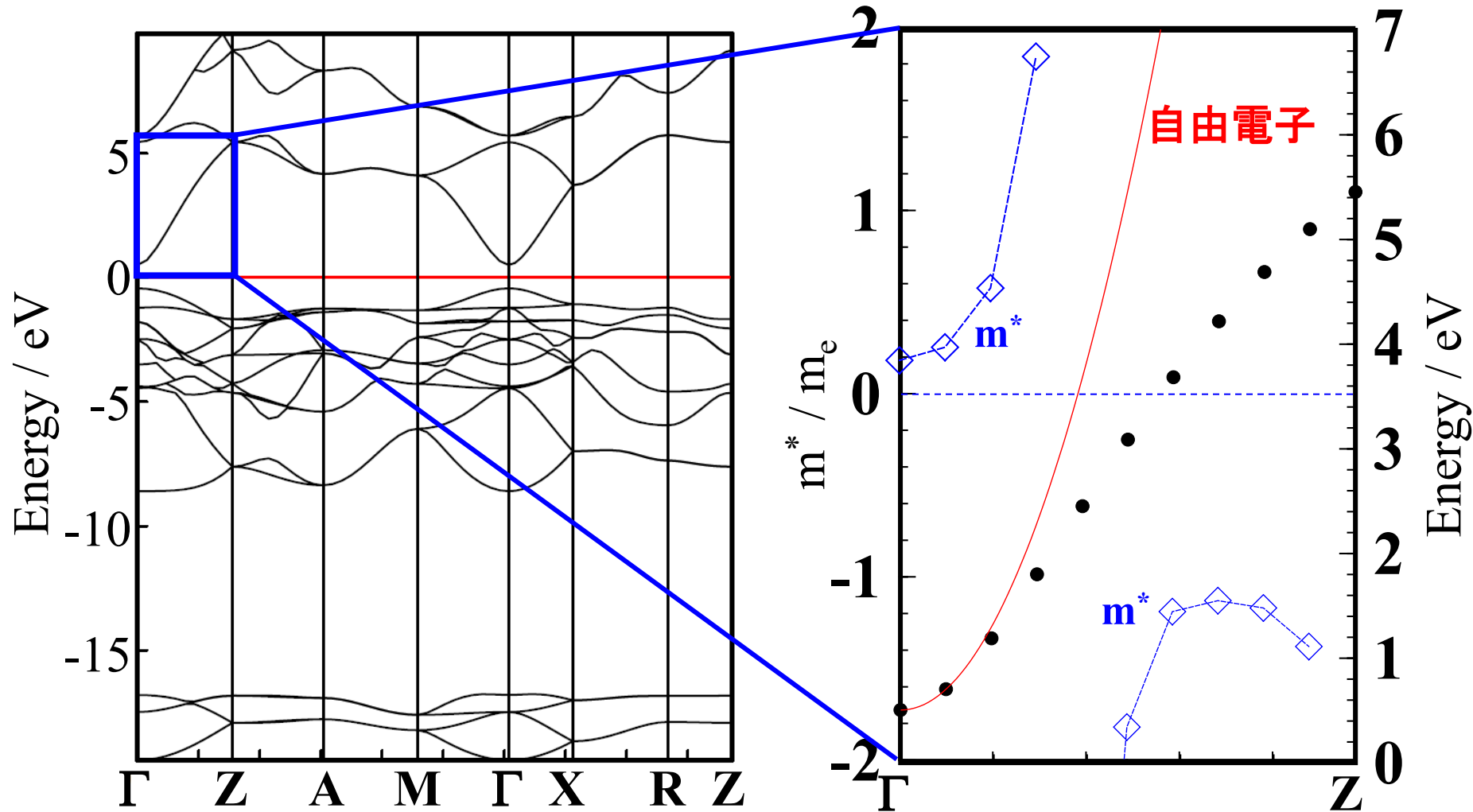


TBバンド

$$E(k) \sim \varepsilon_1 - 2|h_{12}|\cos(ka) \sim \varepsilon_1 - 2|h_{12}| + |h_{12}|a^2k^2$$

図7-1(B,C) 有効質量: SnO₂

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k^2}$$



バンド有効質量と実測される有効質量

バンド有効質量: 電子が動いてもバンド構造に影響しない

(Rigid bandモデル)

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k^2}$$

バンドギャップに比例する傾向

$k \cdot p$ 摂動理論 $\frac{m}{m^*} = 1 + \frac{2P^2}{m E_g}$

キャリア有効質量: 電子が動くと格子イオンと相互作用して重くなる

$$\mu = \frac{e\tau}{m_e^*}$$

Frölich ポーラロンモデル *H. Frolich: Adv. Phys. 1954, 3, p. 325.*

$$m^* = m_0^*(1 + \alpha/6 + 0.0236\alpha^2 \dots)$$

結合定数 (Fröhlich coupling constant) $\alpha = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\hbar^2} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar\omega}} \left(\frac{1}{\epsilon_{r\infty} - \epsilon_{rs}} \right)$

$$\alpha = 0.068 \text{ (GaAs)}, 3.77 \text{ (SrTiO}_3\text{)}$$

Hall効果など

状態密度有効質量: m_e^* の異方性、多重度 M を考慮

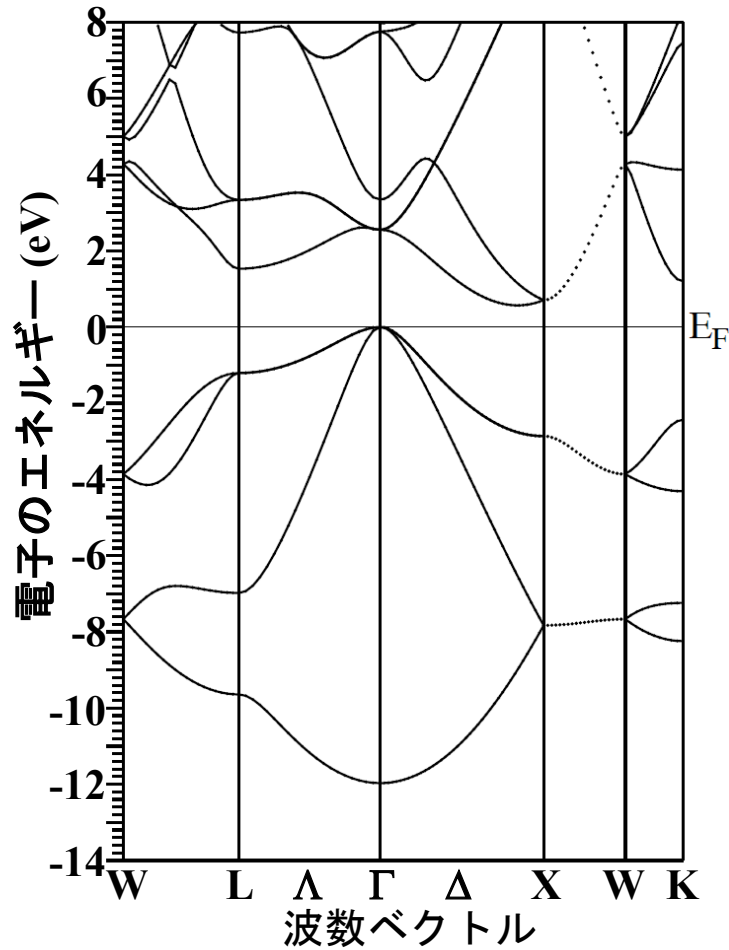
$$D(E) = M \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{\sqrt{E - E_C}}{\hbar^3} m_e^{3/2} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{\sqrt{E - E_C}}{\hbar^3} m_{de}^{3/2}$$

有効状態密度
熱電係数など
(weighted mobility)

内 容

- | | |
|---|--------------------------------|
| 1. 密度汎関数理論 | 3章 |
| 2. (バンド構造図の読み方)
有効質量・輸送特性 | 4~6章
7章 |
| 3. 状態密度
波動関数の可視化
バンドギャップのでき方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
光学スペクトル | 8章
9章
付録3a
10章
11章 |
| 4. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和) | 12章
13章
13~14章 |
| 5. 欠陥形成エネルギー図の読み方 | 付録4a |
| 6. その他(付録) | |

図8-1 状態密度 (Density Of States: DOS)



状態密度 $D(E)$:

$E \sim E + dE$ の範囲の状態数

$$dN(E) = D(E)dE$$

E を ΔE 毎のメッシュに区切り、

第一B.Z.内の $E \sim E + \Delta E$ 内にある準位数を足し合わせることで計算される

状態密度 $D(E)$

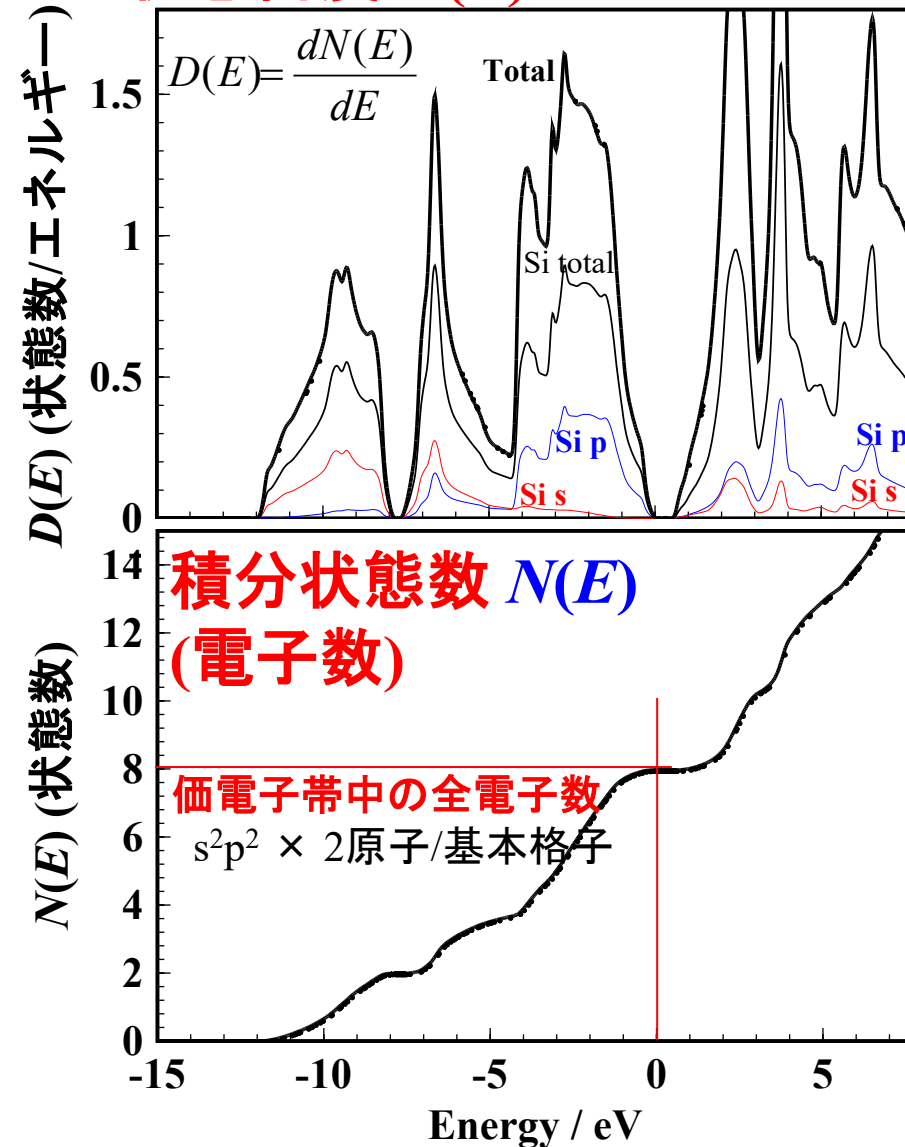
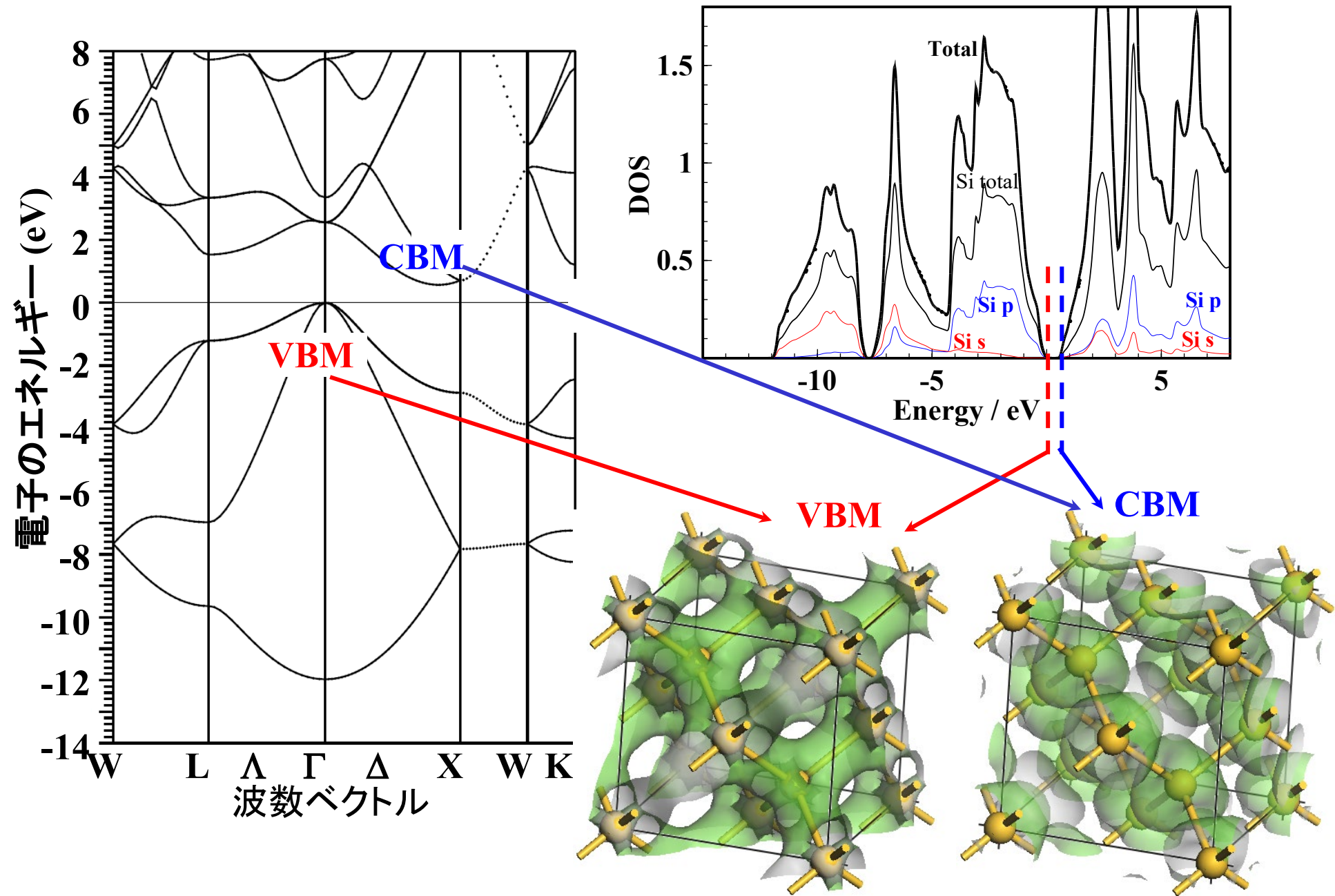
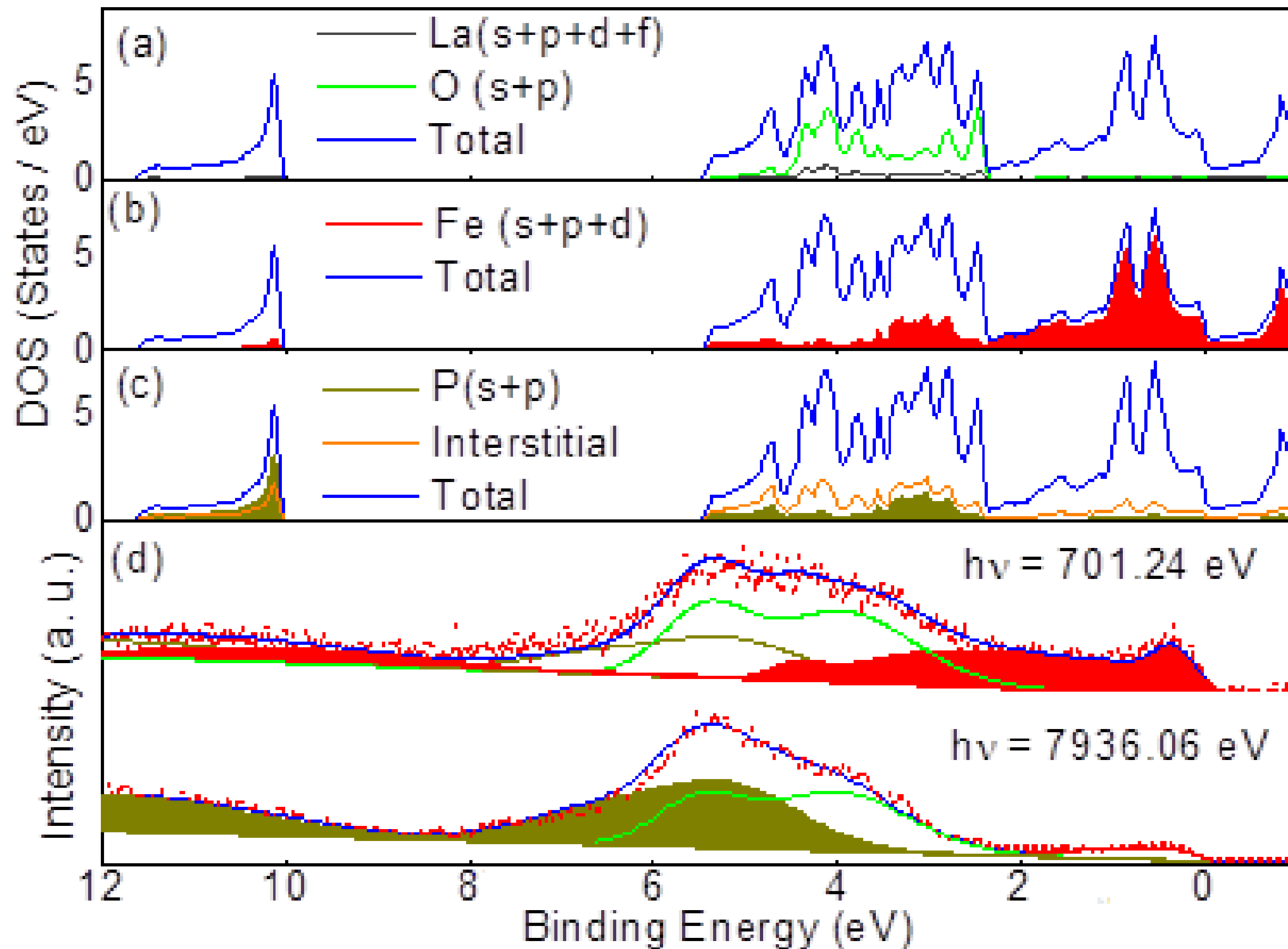


図8.1,9-1 結合状態の見方



鉄系超伝導体 LaFeOP の投影状態密度



内 容

- | | |
|---|--------------------------------|
| 1. 密度汎関数理論 | 3章 |
| 2. (バンド構造図の読み方)
有効質量・ 輸送特性 | 4~6章
7章 |
| 3. 状態密度
波動関数の可視化
バンドギャップのでき方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
光学スペクトル | 8章
9章
付録3a
10章
11章 |
| 4. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和) | 12章
13章
13~14章 |
| 5. 欠陥形成エネルギー図の読み方 | 付録4a |
| 6. その他(付録) | |

電子伝導度と移動度: Boltzmann方程式＋緩和時間近似

キャリア密度 $n_e = \int_{E_C}^{\infty} D_C(E) f_e(E) dE = \sum_{\text{occupied states in CB}} n_i$

伝導度 $\sigma_x = en_e \frac{e}{m_e^*} \langle \tau^1 \rangle$ **ドリフト移動度** $\mu_{\text{drift}} = \frac{e}{m_e^*} \langle \tau^1 \rangle$

Hall係数: $R_H = \frac{E_y}{J_x B_z} = \frac{F_H}{qn} = \frac{1}{qn_H}$ ($q = -e$ for electron, $+e$ for hole)

Hall因子: $F_H = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2}$ **Hall移動度**: $\mu_H = F_H \mu_{\text{drift}}$ **Hallキャリア濃度**: $n_H = \frac{1}{F_H} n_e$

熱電係数: $S = -\frac{k}{e} \frac{\int \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) D(E) v^2 \tau \left[\frac{E-E_F}{kT}\right] dE}{\int \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) D(E) v^2 \tau dE} + \frac{1}{e} \frac{\partial E_F}{\partial T}$

$$\langle \tau^k \rangle = -\frac{2}{3} \int_{E_C}^{\infty} (E - E_C) \tau(E)^k D_C(E - E_C) \frac{\partial f_e(E)}{\partial E} dE / n_e$$

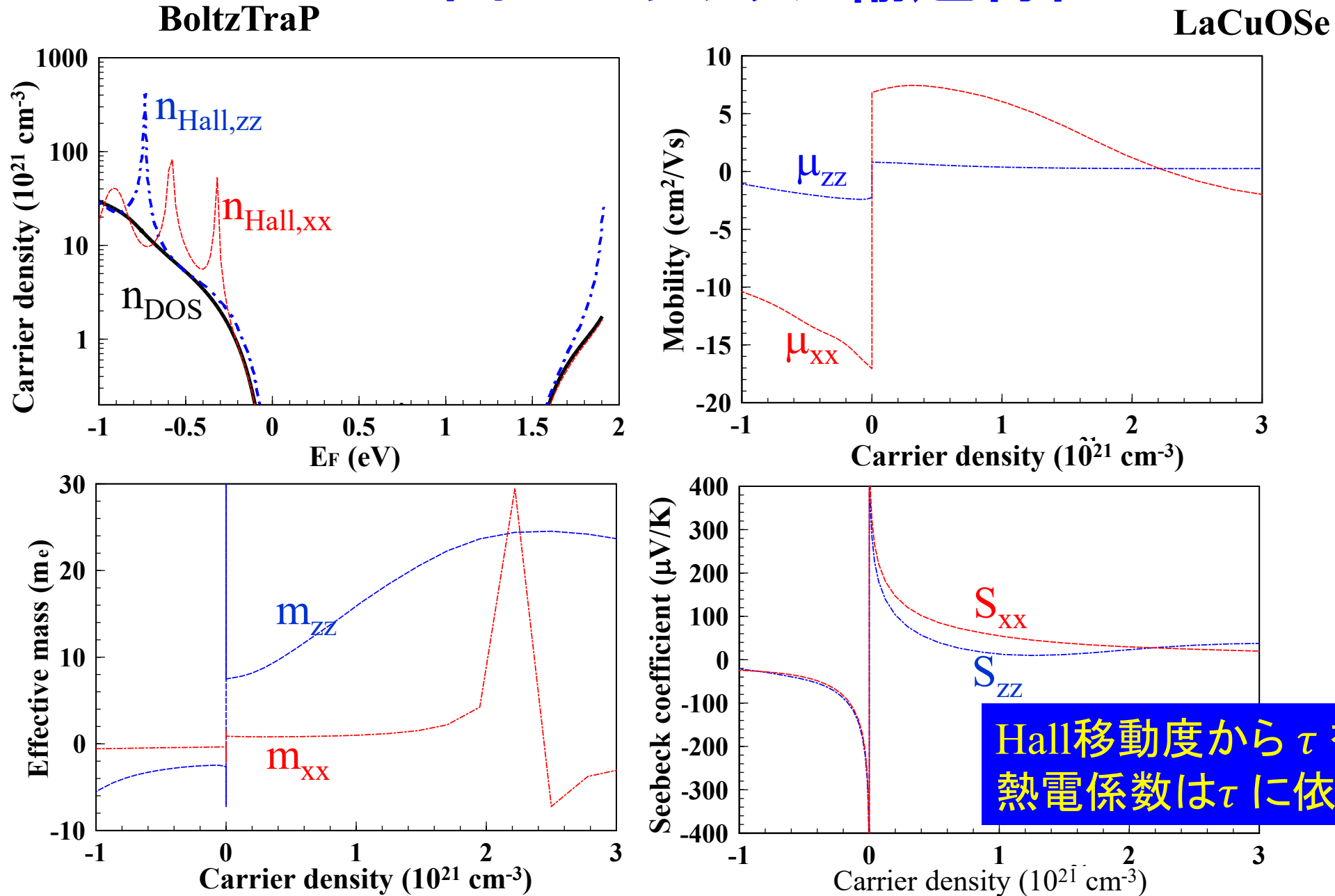
$$\tau(E, T) = \tau_0 T^p (E - E_C)^{r-1/2} \quad r: \text{散乱因子}$$

例えば、 $\tau(E) = \text{一定}$ という仮定をすると計算できる

実験値に合うように τ を決めると、いろいろなキャリア輸送特性を計算できる

S は τ に依存しない

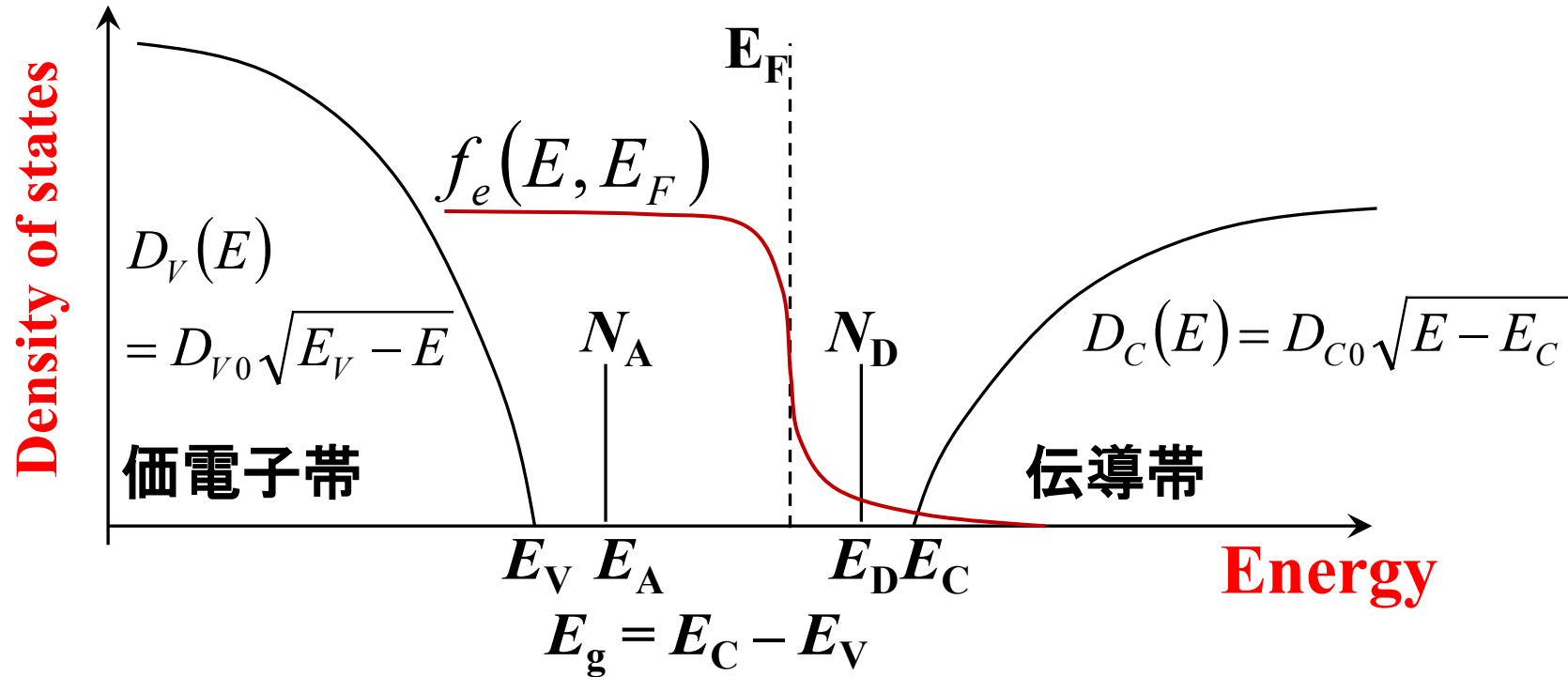
図7-4 キャリア輸送特性



フェルミ準位 E_F の計算方法

<http://conf.msl.titech.ac.jp/jsap-crystal/>

半導体の統計物性の温度依存性

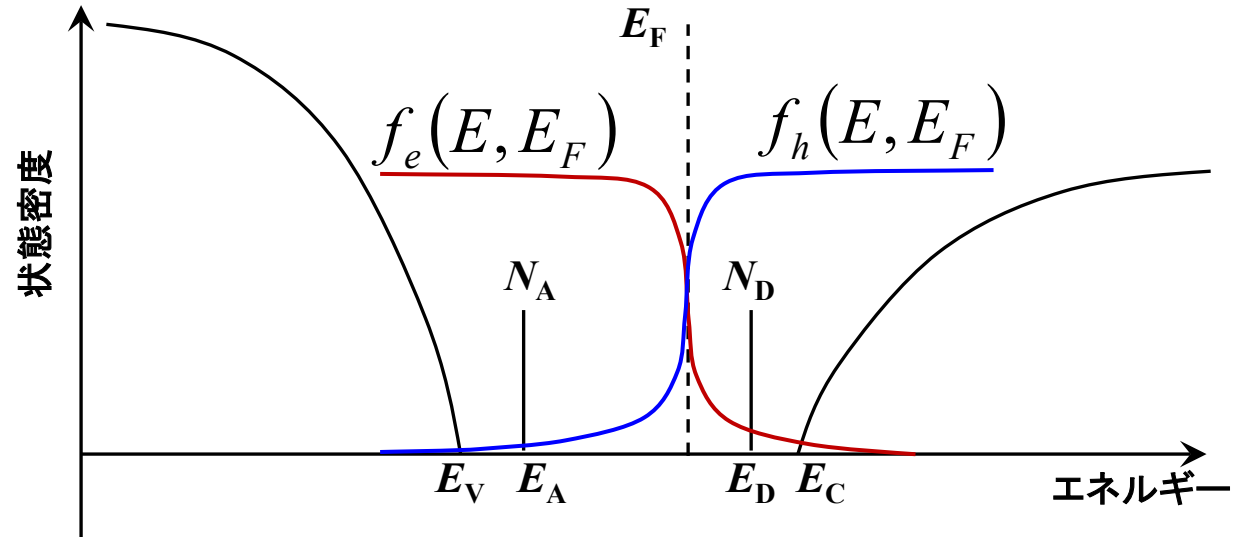


電荷中性条件

$$N_A^- + N_e = N_D^+ + N_h \longrightarrow E_F$$

半導体の状態密度、電子、正孔

全状態密度: $D(E) = D_e(E) + D_h(E) + D_D(E) + D_A(E)$



価電子帯側

$$D_h(E) = D_{V0} \sqrt{E_V - E}$$

$$D_A(E) = N_A \delta(E - E_A)$$

$$f_h(E, E_F) = \frac{1}{\exp(\beta(E_F - E)) + 1}$$

自由正孔密度

$$n_h = \int_{-\infty}^{E_V} f_h(E, E_F) D_h(E) dE$$

非縮退半導体密度

$$n_h \sim N_V \exp(-\beta(E_F - E_V))$$

イオン化アクセプター密度

$$N_A^- = N_D(1 - f_h(E_A, E_F))$$

伝導帯側

$$D_e(E) = D_{C0} \sqrt{E - E_C}$$

$$D_D(E) = N_D \delta(E - E_D)$$

$$f_e(E, E_F) = \frac{1}{\exp(\beta(E - E_F)) + 1}$$

自由電子密度

$$n_e = \int_{E_C}^{\infty} f_e(E) D_e(E) dE$$

非縮退半導体密度

$$n_e \sim N_C \exp(-\beta(E_C - E_F))$$

イオン化ドナー密度

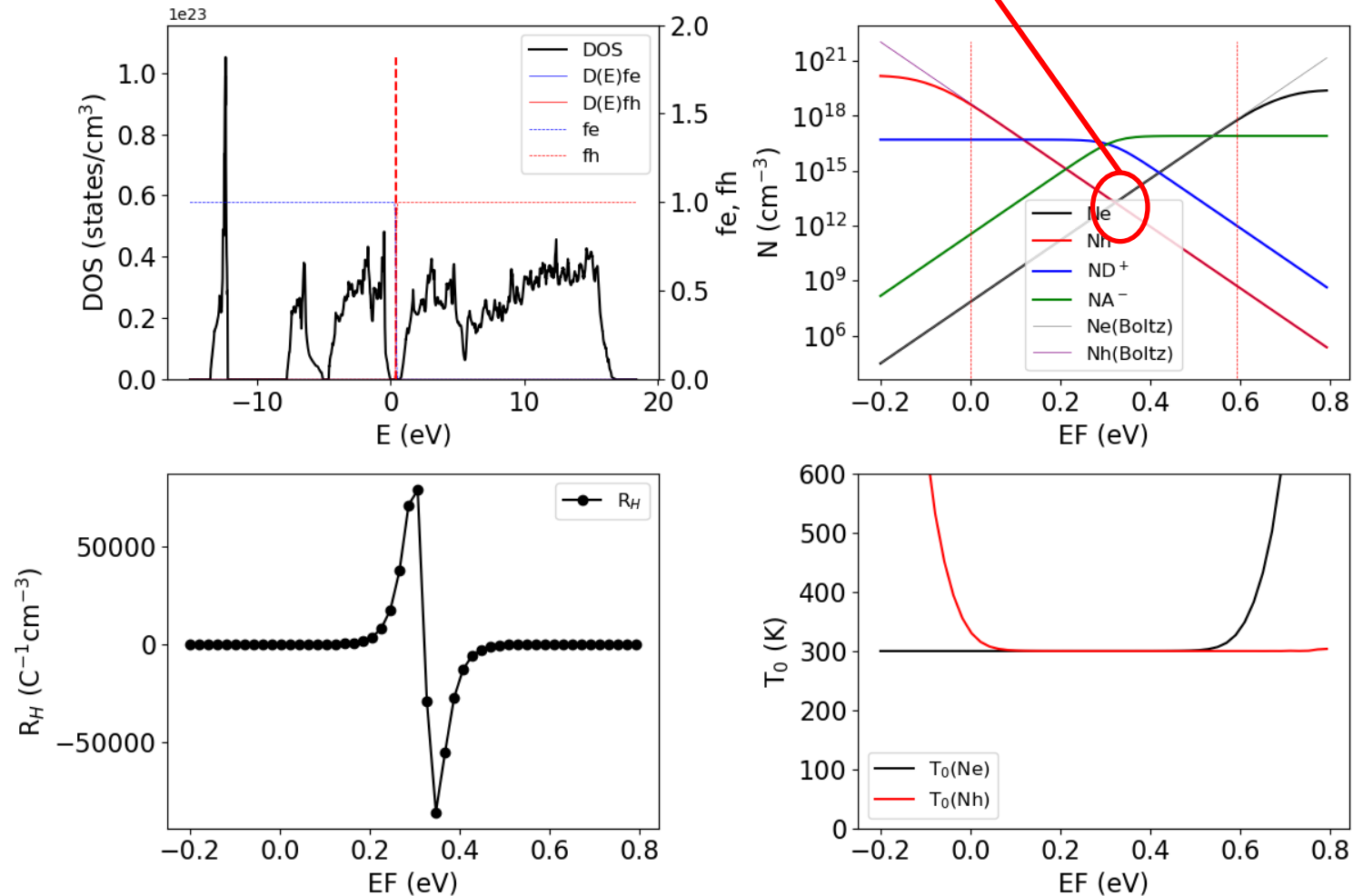
$$N_D^+ = N_D(1 - f_e(E_D, E_F))$$

VASPの $D(E)$ を使って N_C , N_V を計算

python EF-T-DOS.py EF

T = 300 K , EF = 0.4 eV

$$N_C = 6.36 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \quad N_V = 4.75 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$



内 容

- | | |
|---|--------------------------------|
| 1. 密度汎関数理論 | 3章 |
| 2. (バンド構造図の読み方)
有効質量・輸送特性 | 4~6章
7章 |
| 3. 状態密度
波動関数の可視化
バンドギャップのでき方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
光学スペクトル | 8章
9章
付録3a
10章
11章 |
| 4. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和) | 12章
13章
13~14章 |
| 5. 欠陥形成エネルギー図の読み方 | 付録4a |
| 6. その他(付録) | |

付録3a: バンドギャップの成因

1. **共有結合(等極結合)** Siなど
結合、反結合軌道のエネルギー分裂
2. **イオン結合(異極結合)** 酸化物など
イオンのエネルギー準位の違いが大きく影響
(共有結合性バンドギャップ+イオン結合性バンドギャップ)

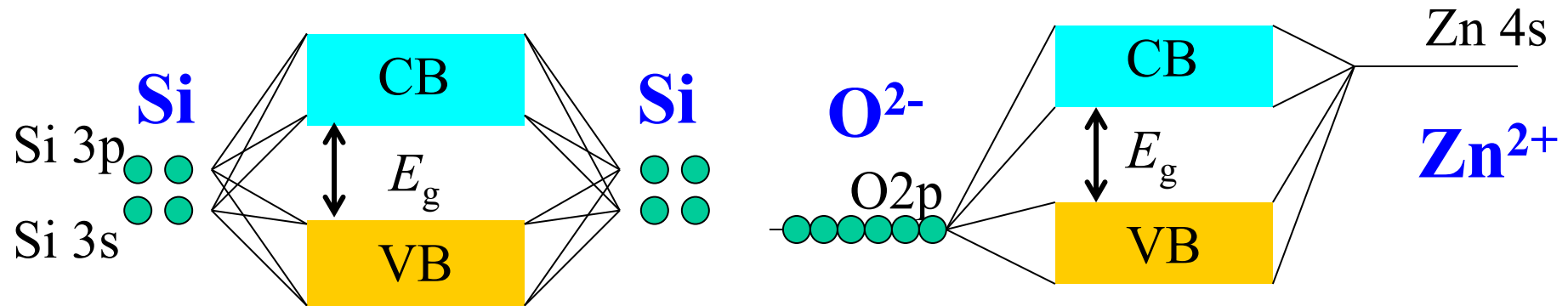
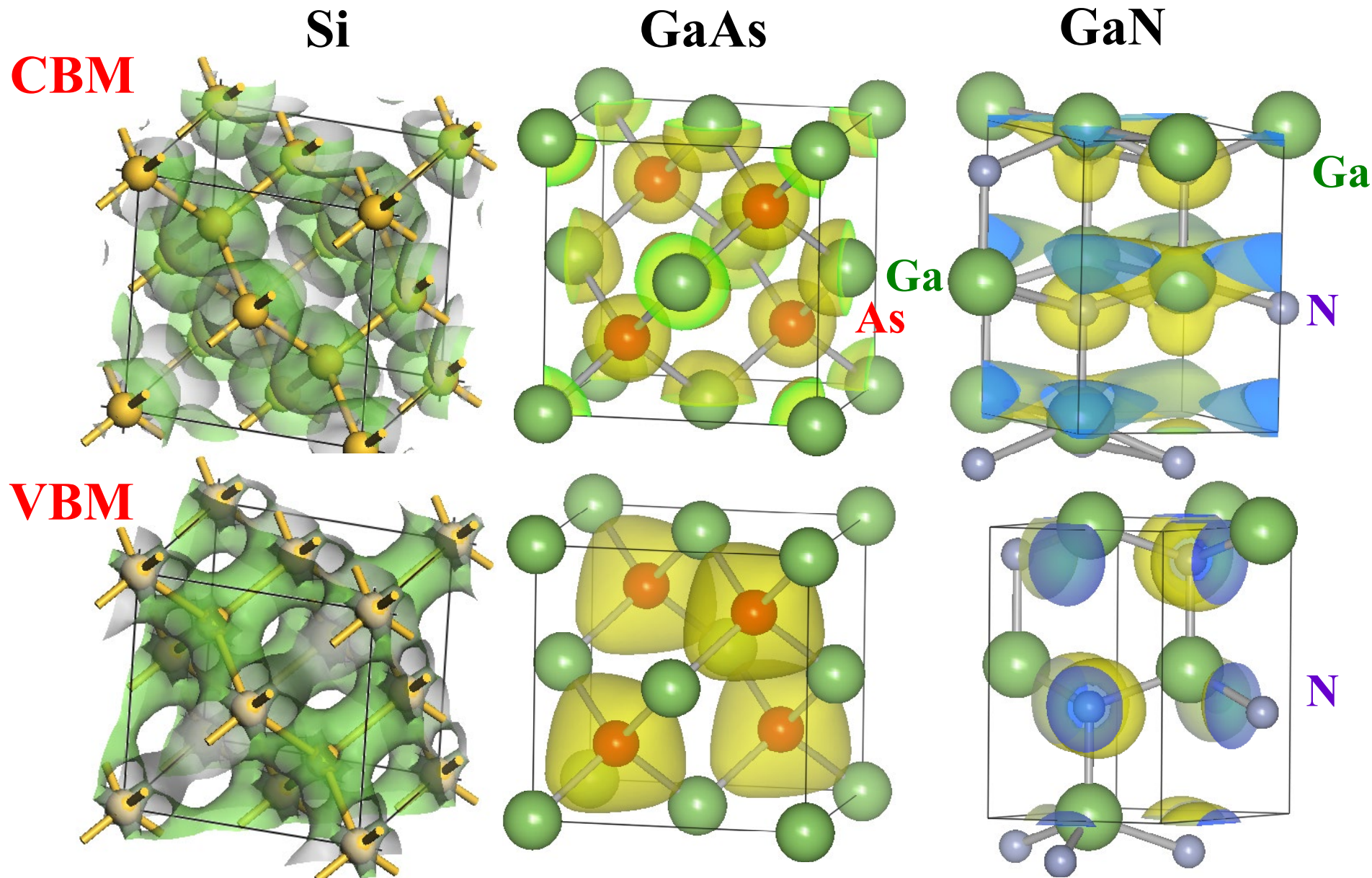


図9-1 波動関数 (電子密度)

VASP,PBE96



付録3a: バンドギャップの成因

1. 共有結合(等極結合)Siなど
結合、反結合軌道のエネルギー分裂
2. イオン結合(異極結合)酸化物など
イオンのエネルギー準位の違いが大きく影響
(共有結合性バンドギャップ+イオン結合性バンドギャップ)
3. **BZ境界での干渉**: Bragg反射
(ほぼ)自由な電子近似ででてくる広義のバンドギャップ
「パイエルズ転移」など
4. 強電子相関係材料
DFTなどの一電子近似では再現できないバンドギャップ。
d 電子、f 電子系で重要。
LDA/GGA+U, GW近似などの「beyond DFT」

付録2b 汎関数: 交換汎関数と相関汎関数

密度汎関数理論:

Kohn-Sham方程式 (密度汎関数法, DFT: Density Functional Theory)

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\rho(\mathbf{r})) + V_{e-e}(\rho(\mathbf{r})) + \underline{V_{XC}(\rho(\mathbf{r}))} \right\} \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon \phi(\mathbf{r})$$

V_{XC} の形がわからない
=> いろいろな近似でいろいろな V_{XC} が提案されている

付録2b 汎関数: 交換汎関数と相関汎関数

L(S)DA: Local (Spin) Density Approximation: 局所密度近似

$$v_{XC} = -3\alpha \left((3/8\pi) \rho(\mathbf{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{局所: 一点 } r \text{ だけで決まる}$$

非局所: r 以外の情報も考慮する => 微分で取り入れる

GGA: Generalized Gradient Approximation: 一般化密度勾配近似

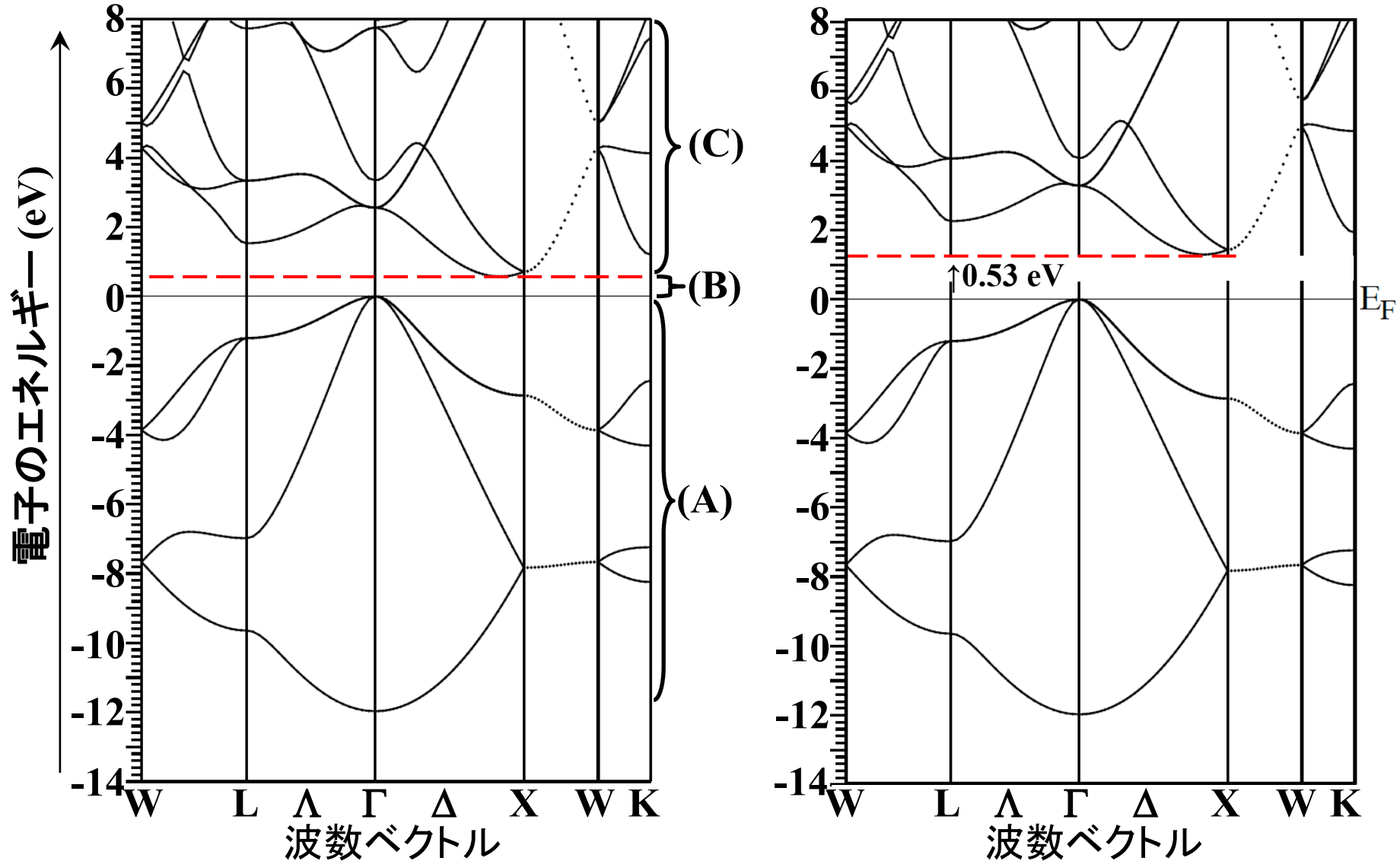
$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} - b \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} \frac{x_{\sigma}^2}{1 + 6bx_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} dv + E_X^{NL}$$

$$x_{\sigma} = |\nabla \rho_{\sigma}| / \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}$$

meta-GGA: 運動エネルギー密度 $\tau_{\sigma} = \sum_{occ} |\nabla \phi_{i,\sigma}|^2$ を取り込む

Exact exchange: Hartree-Fock 交換相互作用

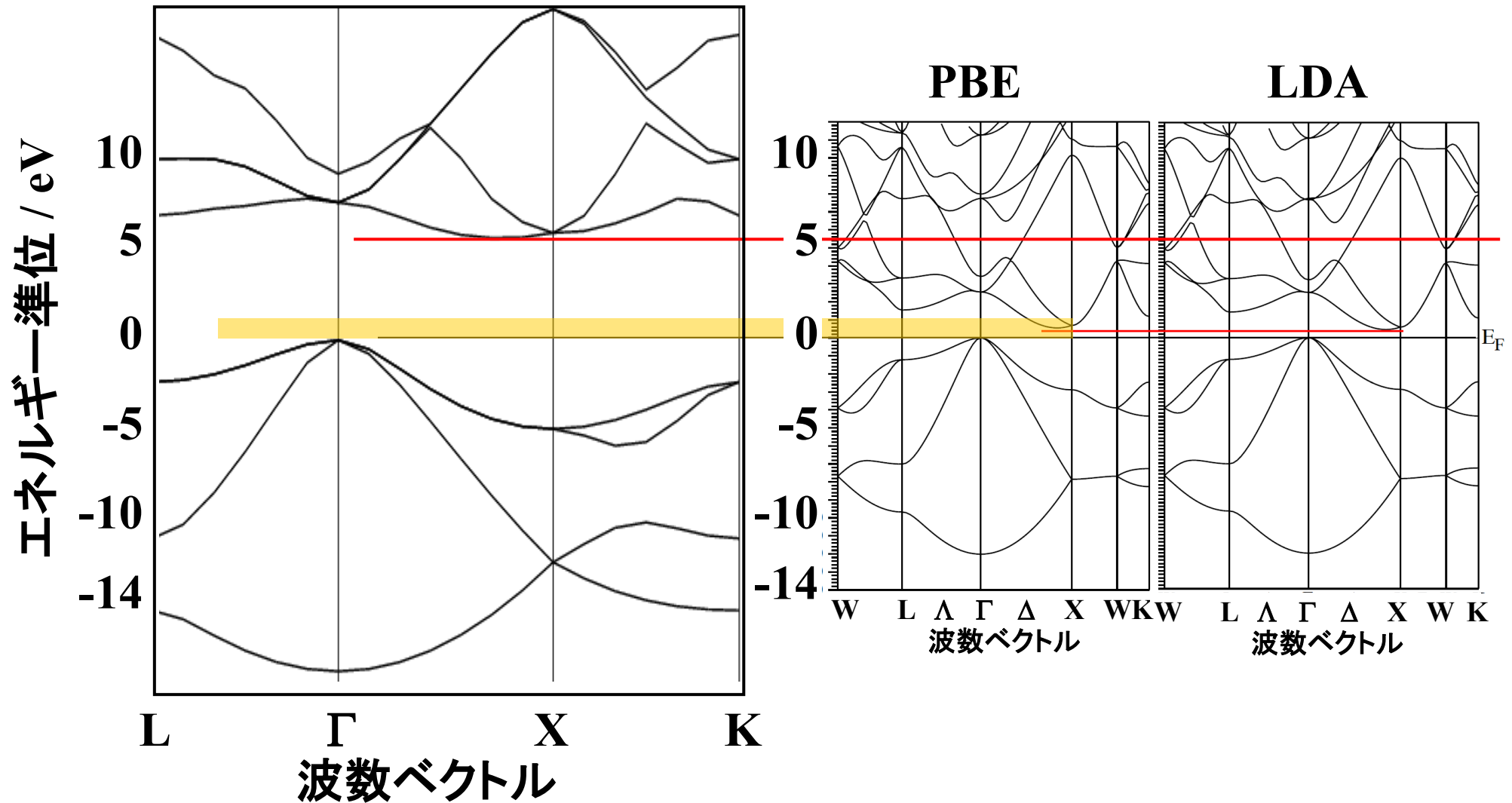
10章, 図5-1 バンドギャップ問題

Si (WIEN2k, PBE) 実測値: $E_g = 1.12 \text{ eV}$ (300K)

10. バンドギャップ問題: HF近似とDFT

HF近似 (CRYSTAL06, 3(6)-21G)

DFT (WIEN2k)



10. よりもっともらしい バンドギャップの計算 – beyond DFT –

- (i) 配置間相互作用 (Configuration Interaction: **CI**)
分子軌道法 (Gaussianなど) で広く使われている
バンド計算で実行するのは難しい

バンド計算の場合

- (i) 自己相互作用補正 (Self-Interaction Correction: **SIC**)
- (ii) EE項に遮蔽パラメータを入れる方法
Screened Exchange: **sX近似**
- (iii) HF近似とDFTが E_g の値を逆方向に間違える
=> これらを適当な割合で混合した**混合汎関数 (Hybrid DFT)**
 - (a) 実測のバンドギャップに合うようにEE項と密度汎関数を
適当な比で混合したもの。
B3PW91, B3LYPなど。混合係数が経験的に決められている。
 - (b) (a)に似ているが、係数が理論的に決定されている。
PBE0 や、その遮蔽版 (HSE)
- (iv) **GW近似** (準粒子近似)

10. 混合汎関数: PBE0, HSE03/06

PBE0混合汎関数

$$E_{xc}^{SR,HF PBE0} = aE_x^{HF,SR} + (1-a)E_x^{PBE} + E_c^{PBE}$$

混合パラメータ $a = 1/4$

HSE混合汎関数

$$E_{xc}^{\omega PBEh} = aE_x^{HF,SR}(\omega) + (1-a)E_x^{PBE,SR}(\omega) + aE_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE}$$

混合パラメータ $a = 1/4$

遮蔽パラメータ $\omega \rightarrow 0$: **PBE0** $\omega \rightarrow \infty$: **PBE (GGA)**

(バンドギャップが合うように調節されたりすることもある)

HSE03 : $\omega = 0.15$

HSE06 (HSE03のERRATA): $\omega = 0.15/2^{1/2} = 0.106$ (HF part)

$\omega = 0.15 \times 2^{1/3} = 0.189$ (PBE part)

John P. Perdew, Matthias Ernzerhof and Kieron Burke

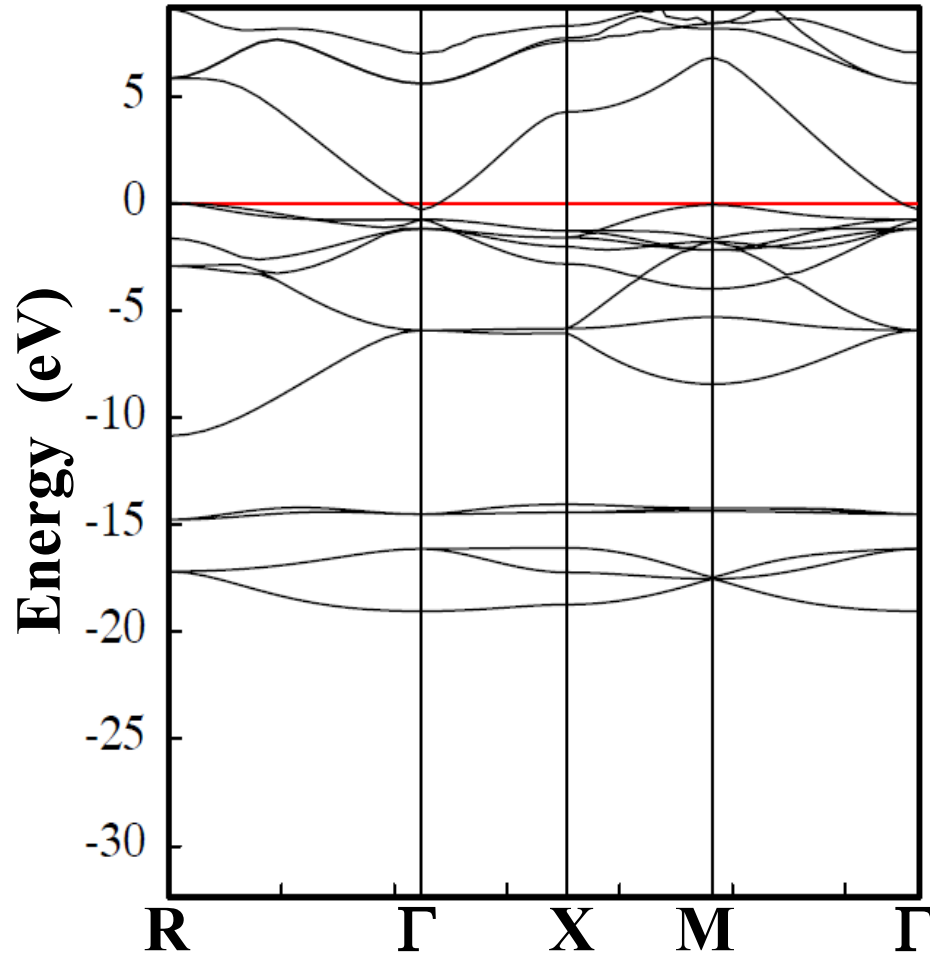
J. Chem. Phys. **105** (1996) 9982

Jochen Heyd, Gustavo E. Scuseria, Matthias Ernzerhof

J. Chem. Phys **118** (2003) 8207; **124** (2006) 219906

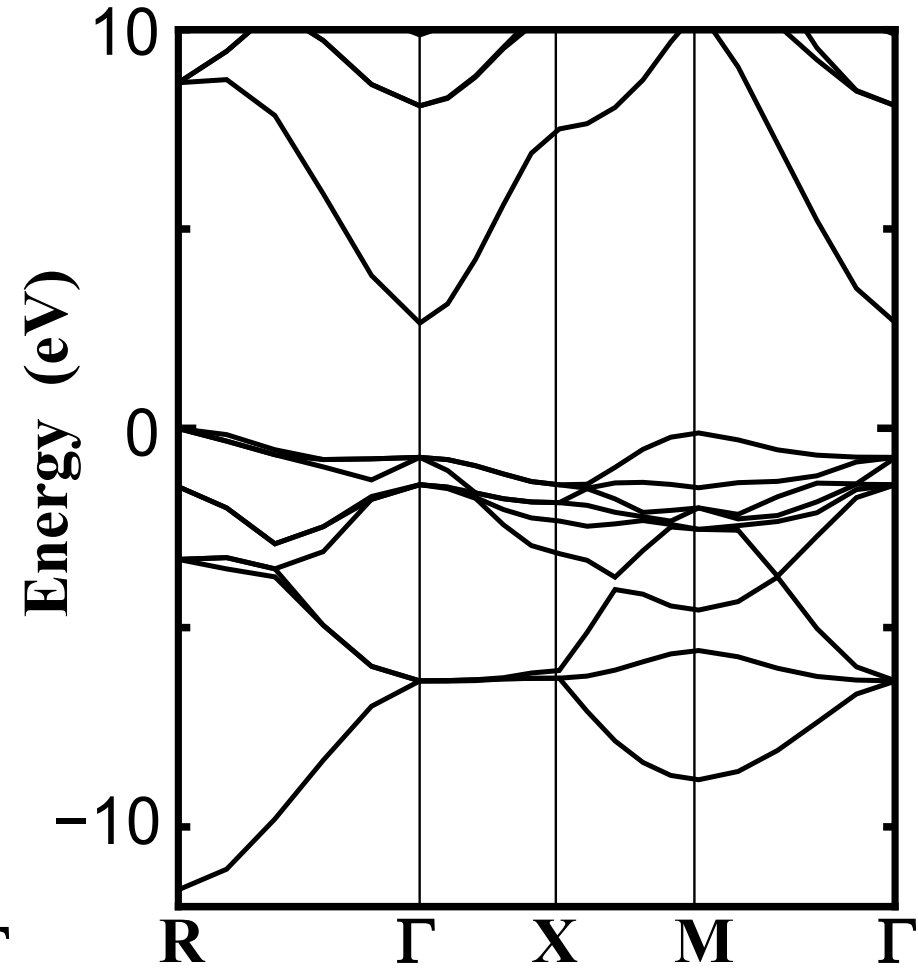
立方晶SrGeO₃のバンド構造

GGA (GGA PBE)



バンドギャップが負になってしまう

混合汎関数 (PBE0)

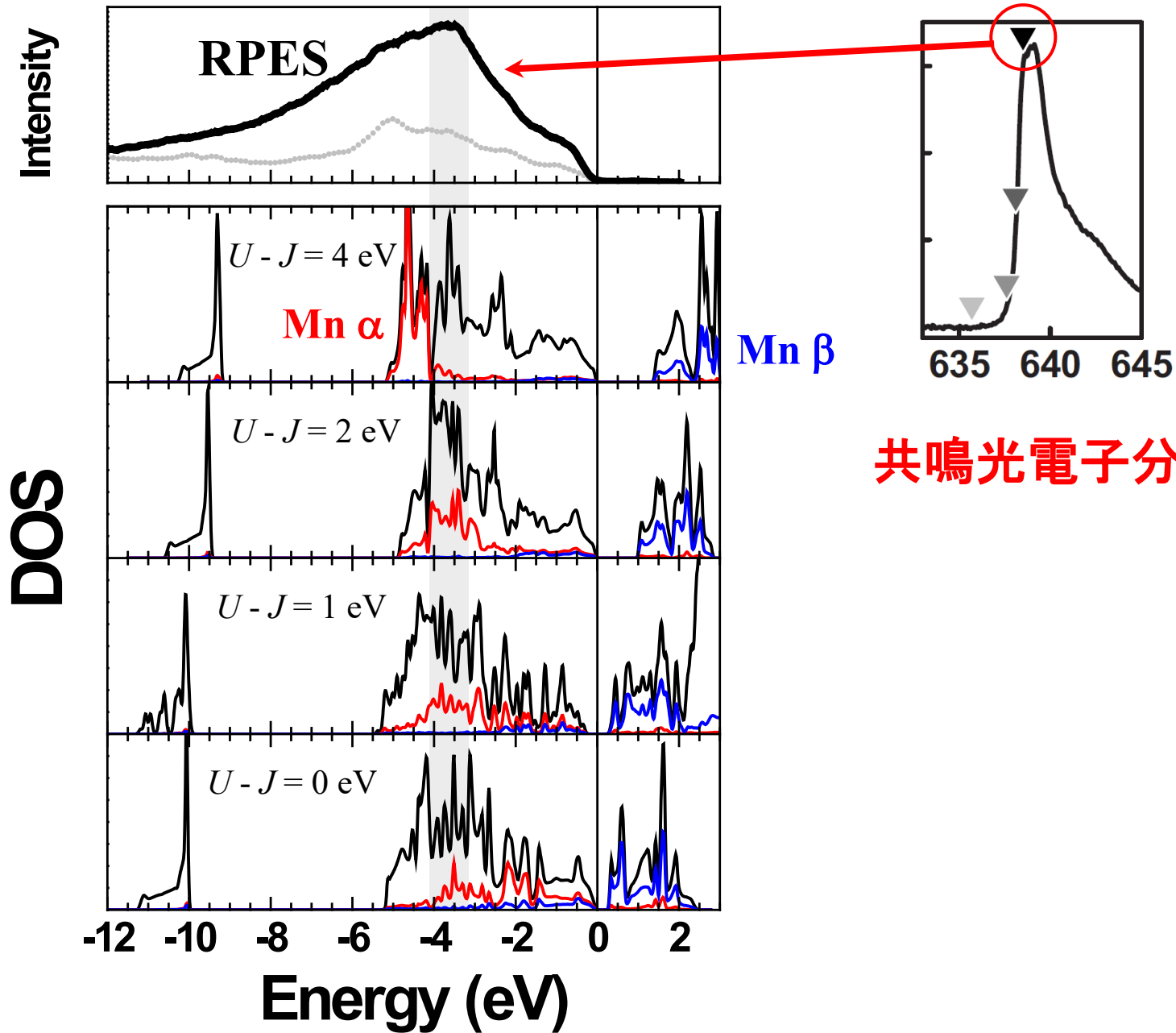


実測値 $E_g \sim 2.7$ eV

付録3a. バンドギャップの成因

1. 共有結合(等極結合)Siなど
結合、反結合軌道のエネルギー分裂
2. イオン結合(異極結合)酸化物など
イオンのエネルギー準位の違いが大きく影響
(共有結合性バンドギャップ+イオン結合性バンドギャップ)
3. BZ境界での干渉: Bragg反射
(ほぼ)自由な電子近似ででてくる広義のバンドギャップ
「パイエルス転移」など
4. 強**電子相関**系材料
DFTなどの一電子近似では再現できないバンドギャップ。
d 電子、f 電子系で重要。
LDA/GGA+U, GW近似などの「beyond DFT」。

p.211 **10. $+U$ 近似: LaOMnP, AFM, $U - J = 0-4$ eV**



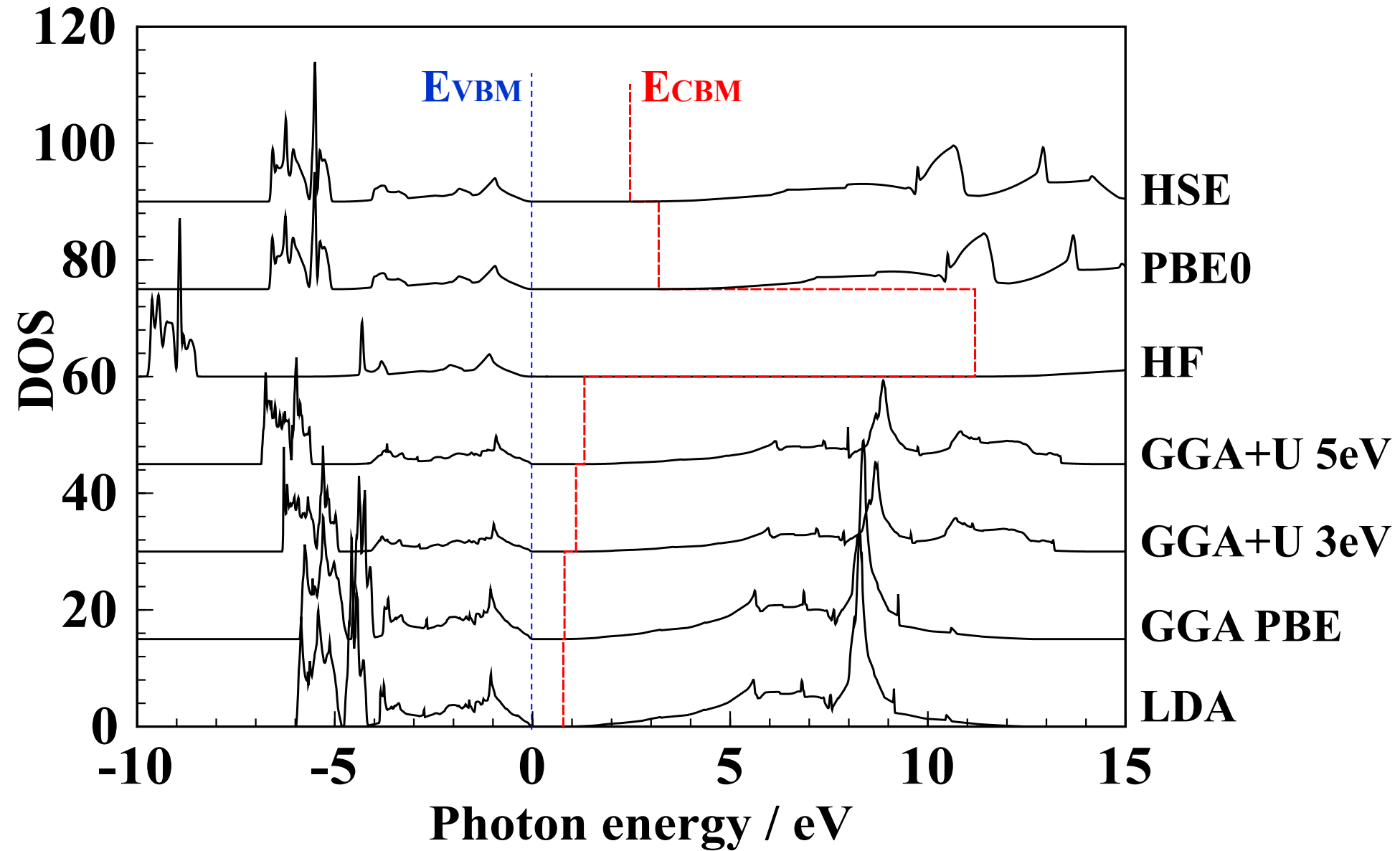
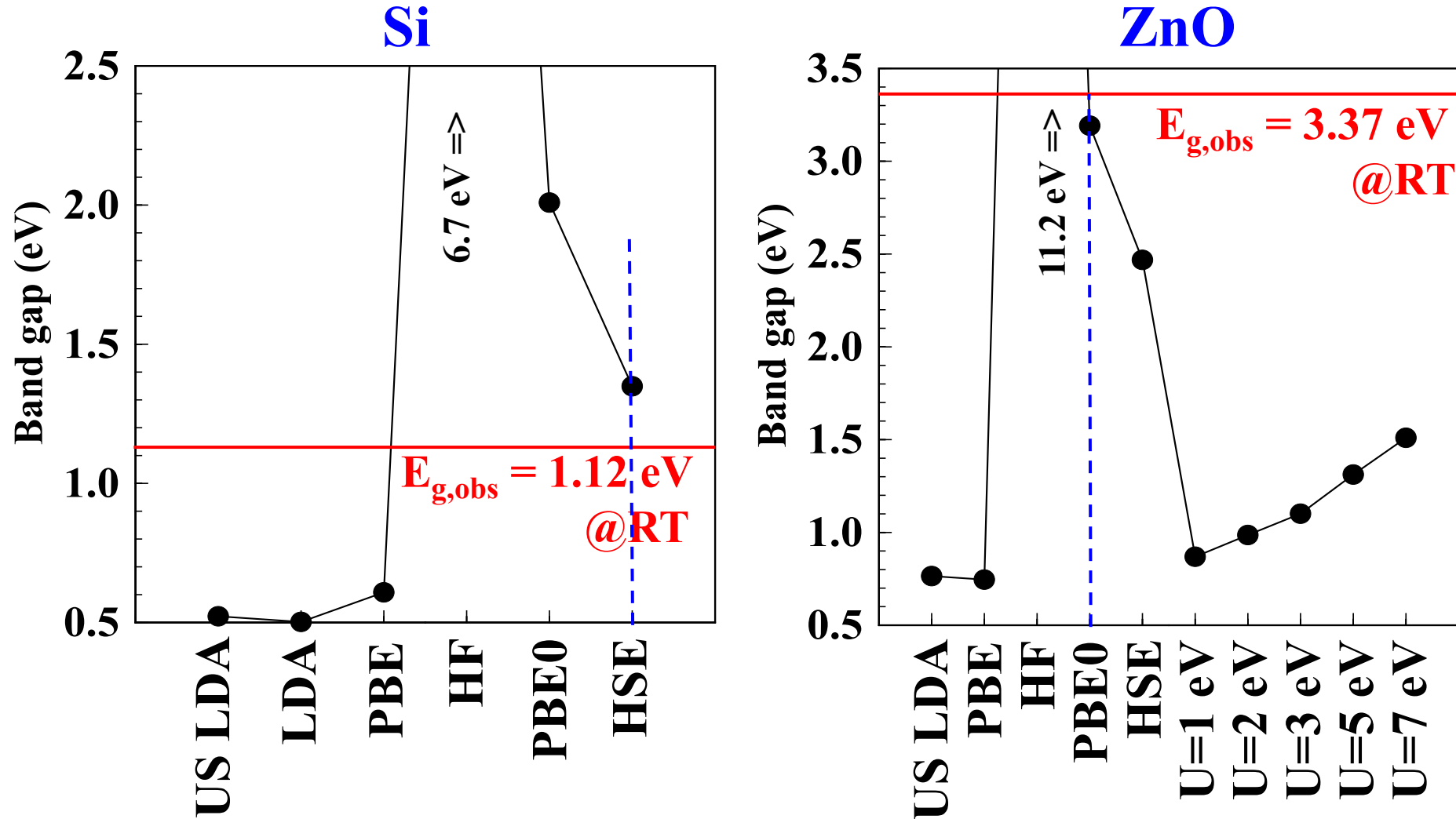
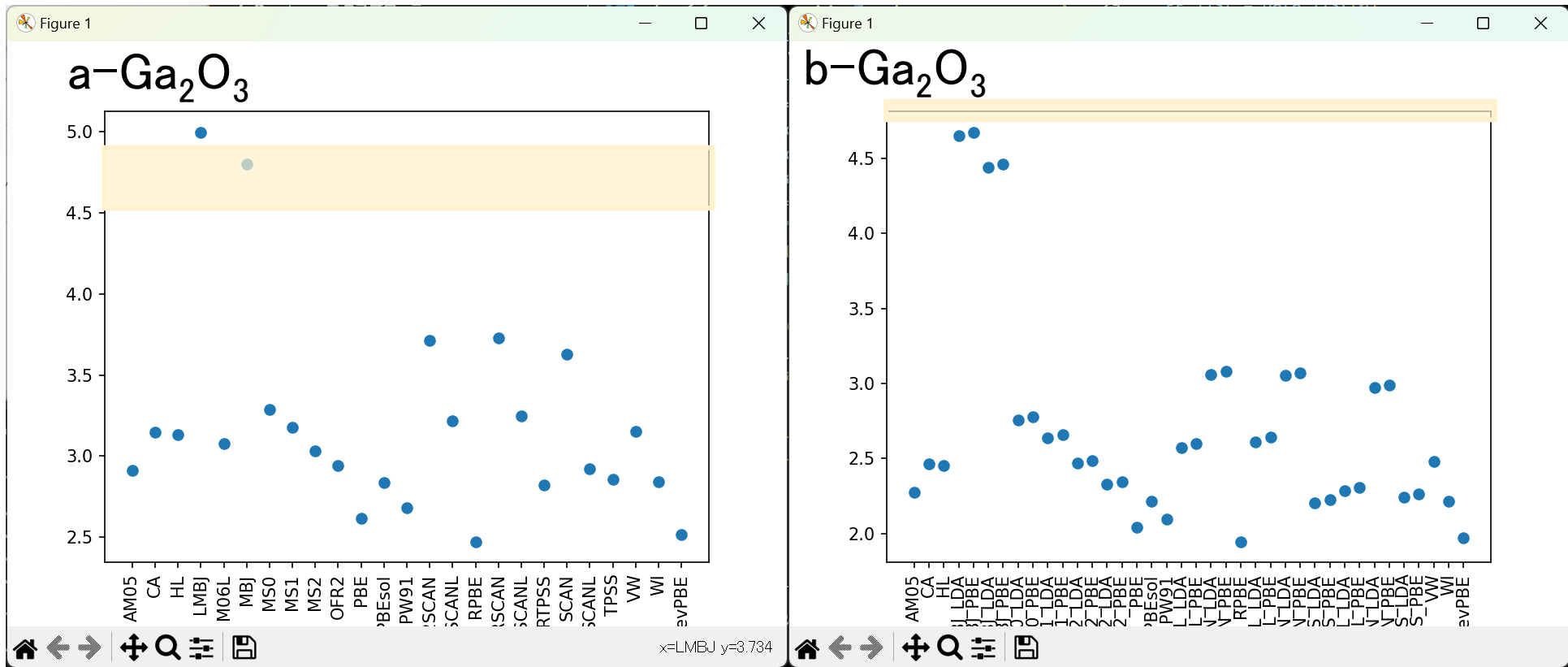


図10-1(A)汎関数とバンドギャップの計算値

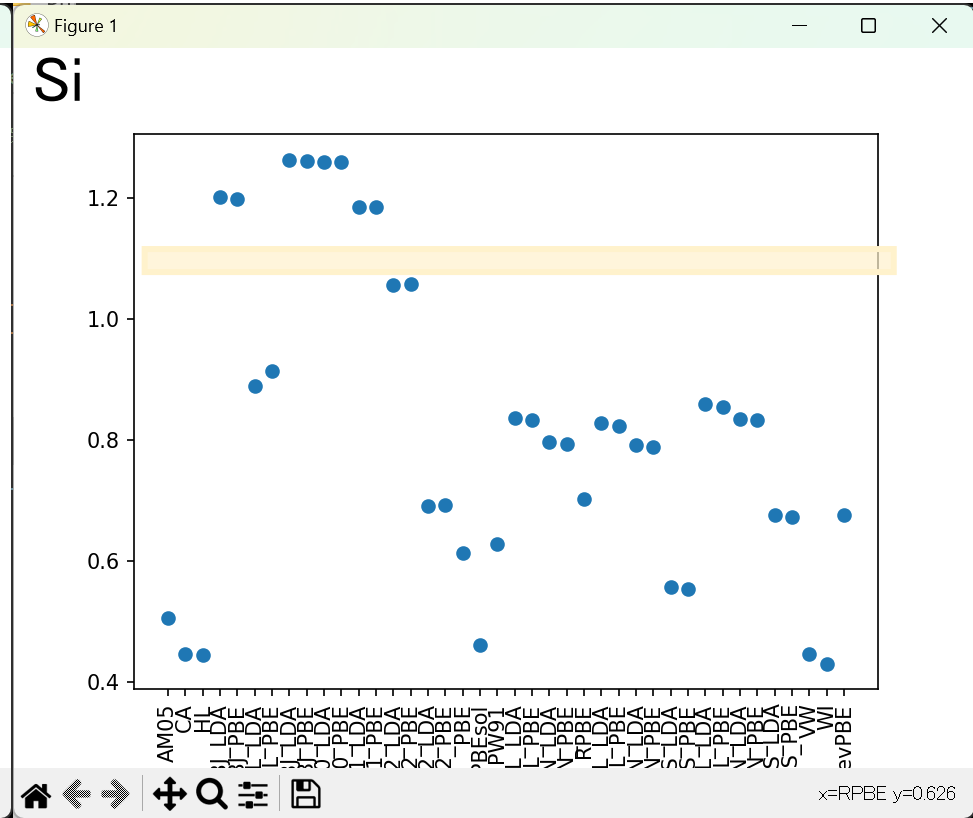
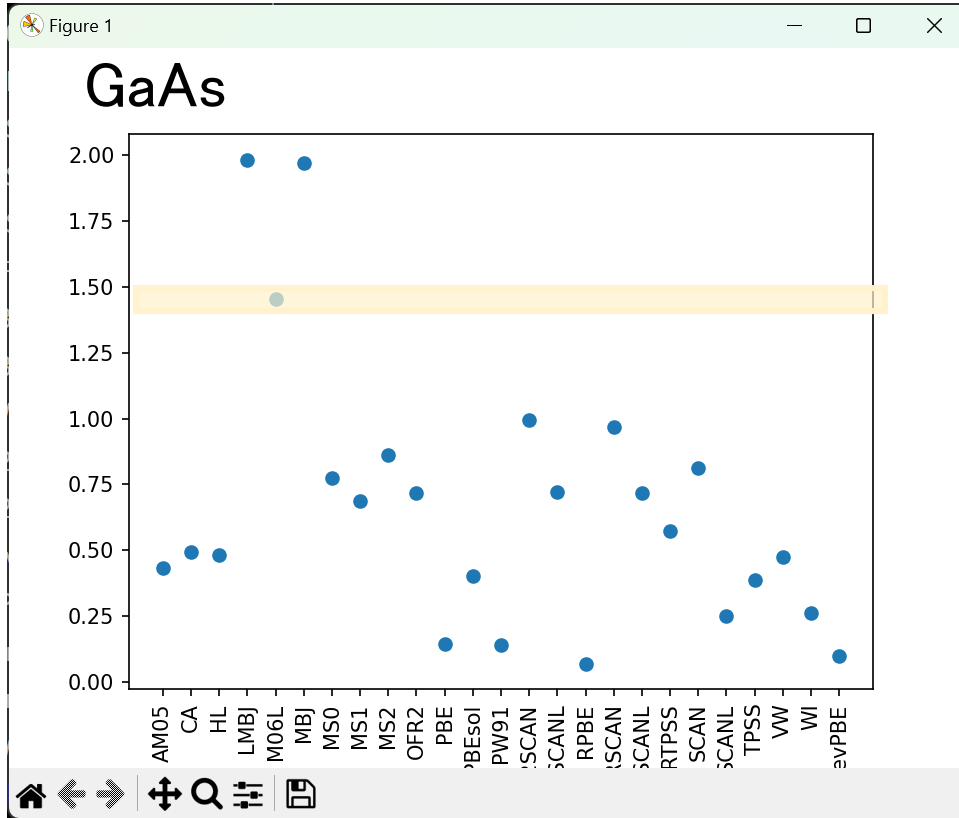
VASP



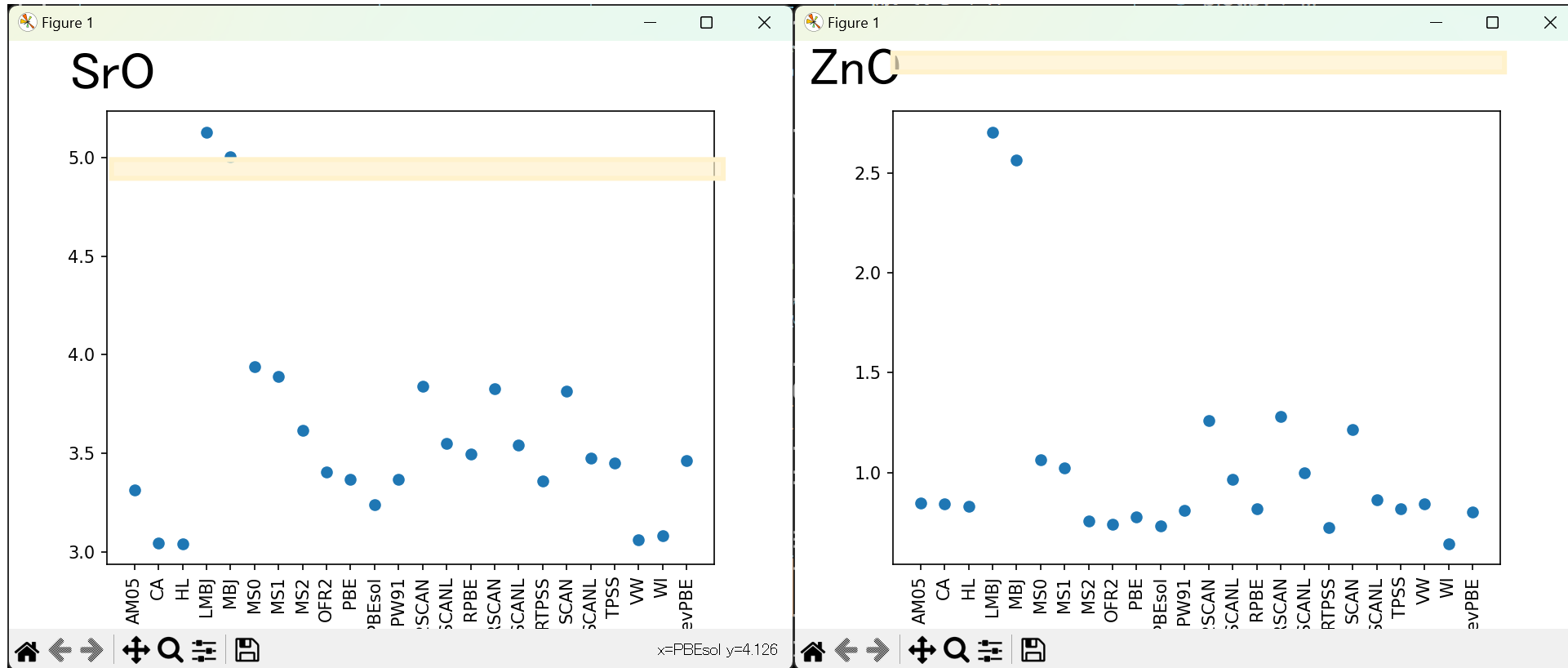
VASPの汎関数



VASPの汎関数



VASPの汎関数



汎関数の選択に関する神谷のアドバイス

1. まず、あたりをつける / 構造緩和計算
計算の速い DFT を使う

金属: **LDA**

半導体、絶縁体: GGA (**PBEsol**, PBE, revPBE)

PBEsol: 300Kでの実測構造の再現性が高いが、 E_g はPBEより過小評価

2. 電子構造:

- ・ Modified Becke-Johnson (**mBJ**): HSE相当の E_g が出る。エネルギー計算はできない
- ・ 狭バンドギャップ半導体: **HSE** 混合汎関数
- ・ 広バンドギャップ半導体: **PBE0** 混合汎関数

有効質量: BoltzTraP2: FTによる $E(k)$ の内挿 (高密度メッシュ化)

輸送特性 (σ/τ 、 μ/τ 、 S) に対応した有効質量

3. フォノン計算: VASP、phonopy、ALAMODE

PBEsol

内 容

- | | |
|---|--------------------------------|
| 1. 密度汎関数理論 | 3章 |
| 2. (バンド構造図の読み方)
有効質量・輸送特性 | 4~6章
7章 |
| 3. 状態密度
波動関数の可視化
バンドギャップのでき方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
光学スペクトル | 8章
9章
付録3a
10章
11章 |
| 4. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和) | 12章
13章
13~14章 |
| 5. 欠陥形成エネルギー図の読み方 | 付録4a |
| 6. その他(付録) | |

p.213 **11. 光学スペクトル (誘電関数 ϵ^* , 吸収係数 α)**

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}$$

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + 4\pi \sum_j \frac{e^2 |T_{0j}|^2}{\hbar} \frac{2\omega_j}{\omega_j^2 - \omega^2}$$

$$T_{ij} = \langle \Psi_i | \mathbf{r} | \Psi_j \rangle = \int \Psi_i^* \mathbf{r} \Psi_j d\mathbf{r}$$

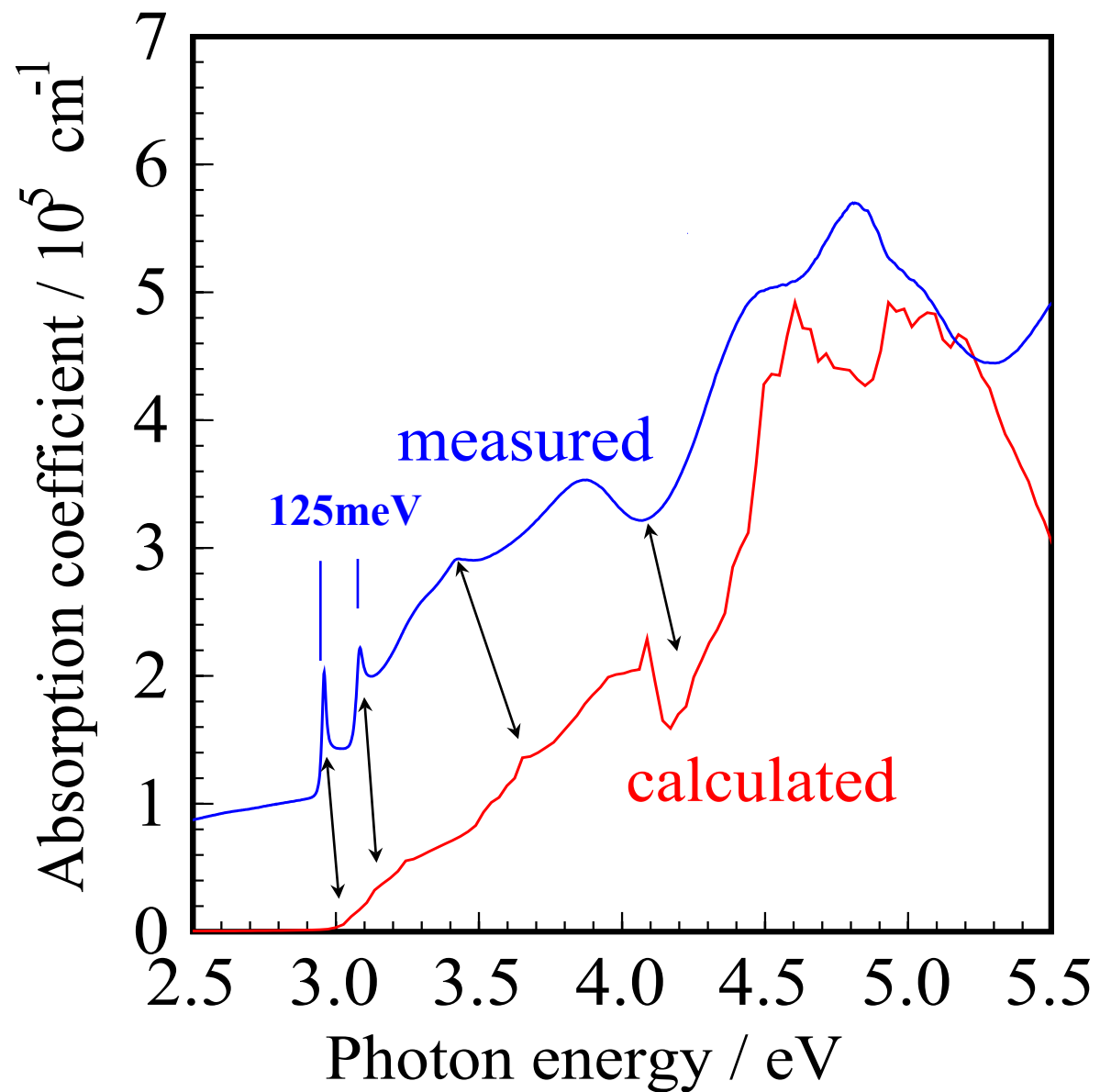
Kramers-Kronig変換

$$\begin{aligned} \epsilon_2(\omega) &= \frac{4\pi N e^2}{m} \sum_j f_j \pi \delta(\omega^2 - \omega_j^2) \\ &= \frac{4\pi N e^2}{m} \sum_j f_j \frac{\pi}{2\omega} [\delta(\omega - \omega_j) + \delta(\omega + \omega_j)] \end{aligned}$$

$$n(\omega) - i\kappa(\omega) = \sqrt{\epsilon_1(\omega) - i\epsilon_2(\omega)}$$

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} \kappa(\omega)$$

WIEN2k+OPTICS

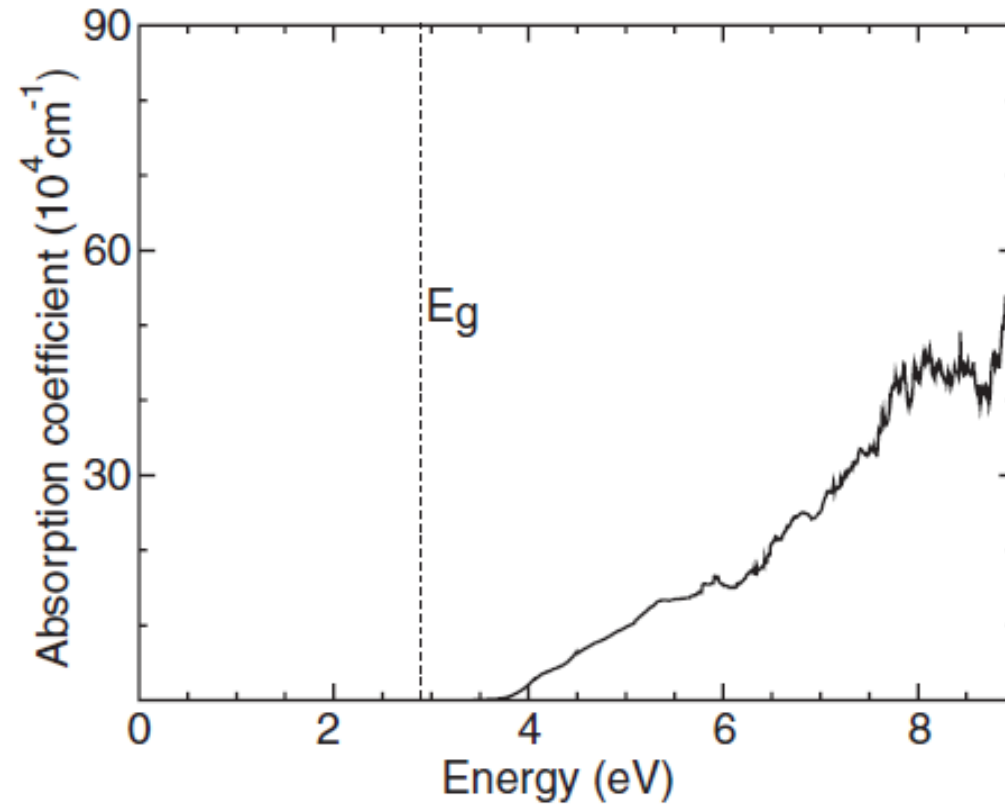
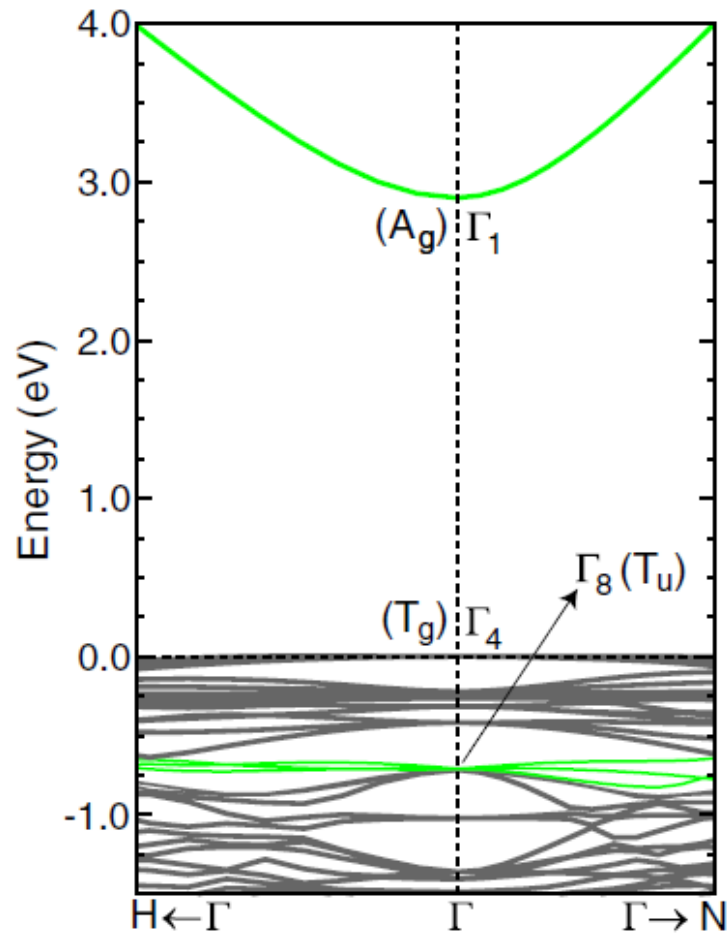


In₂O₃の直接/間接バンドギャップ

Nature of the band gap of In₂O₃ revealed by first-principles calculations and x-ray spectroscopy

Aron Walsh, Juarez L.D.F. Da Silva, Su-Huai Wei, C. Korber, A. Klein, L.F.J. Piper, Alex DeMasi, Kevin E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D.J. Payne, A. Bourlange, and R.G. Egdell

Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 167402



$$E_{\text{ind}} = 2.89 \text{ eV}$$

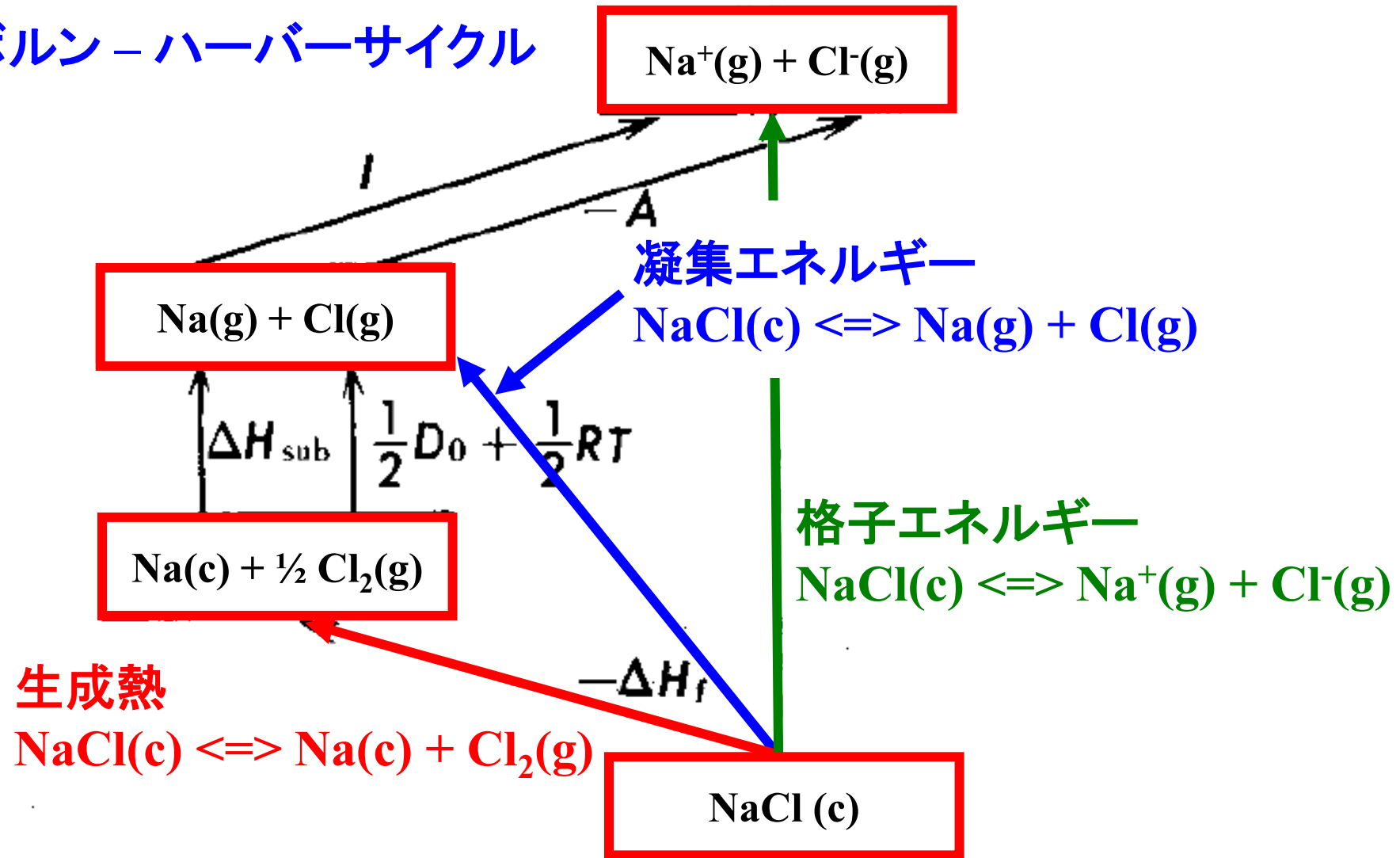
$$E_{\text{dir}} = 3.70 \text{ eV}$$

内 容

- | | |
|---|--------------------------------|
| 1. 密度汎関数理論 | 3章 |
| 2. (バンド構造図の読み方)
有効質量・輸送特性 | 4~6章
7章 |
| 3. 状態密度
波動関数の可視化
バンドギャップのでき方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
光学スペクトル | 8章
9章
付録3a
10章
11章 |
| 4. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和) | 12章
13章
13~14章 |
| 5. 欠陥形成エネルギー図の読み方 | 付録4a |
| 6. その他(付録) | |

全エネルギーから...

ボルン-ハーバーサイクル



反応式を書き、それぞれのエネルギーを計算



$$0 \text{ K}, 0 \text{ atm} \quad : \Delta E = (E(C) + E(D)) - (E(A) + E(B))$$

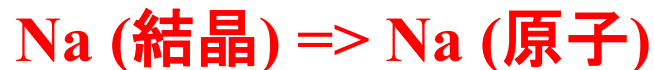
$$0 \text{ K}, \text{有限圧力} \quad : \Delta H = (H(C) + H(D)) - (H(A) + H(B))$$

$$H(a) = E(a) + PV(a)$$

$$\text{有限温度, 有限圧力: } \Delta G = (G(C) + G(D)) - (G(A) + G(B))$$

$$G(a) = E(a) + PV(a) - TS(a)$$

例: Naの昇華熱



$$\times \text{ Na(結晶)の全エネルギー} \quad : E = -2.6203 \text{ eV/cell}$$

$$\times \text{ Na(原子)の全エネルギー} \quad : E = -0.0007 \text{ eV/atom}$$

$$\times \text{ Na(結晶)} \Rightarrow \text{Na(原子)} \quad : \Delta E = 1.3094 \text{ eV} = 126 \text{ kJ/mol}$$

$$\times \text{ RT} = 2.49 \text{ kJ/mol (300 K)を足してエンタルピーにする:}$$

$$\Delta H = 128 \text{ kJ/mol}$$

$$\times \text{ 文献値: } 108 \text{ kJ/mol}$$

例12-2: NaClの生成・凝集エネルギー

NaCl (結晶) => Na (結晶) + 1/2 Cl₂ (気体)

※ NaCl(結晶)の全エネルギー: $E = -27.2610 \text{ eV/cell (4NaCl)}$

※ Na(結晶)の全エネルギー : $E = -2.6203 \text{ eV/cell (2Na)}$

※ Cl₂(分子)の全エネルギー : $E = -3.5504 \text{ eV/cell (2Cl)}$

※ 生成エネルギー NaCl(結晶) => Na(結晶) + 1/2 Cl₂(分子):
 $-3.7301 \text{ eV/Na} = 359.9 \text{ kJ/mol}$

※ 1/2 RT = 1.2 kJ/mol (300 K)を足してエンタルピーにする:

$\Delta H = 361 \text{ kJ/mol}$ 文献値 411 kJ/mol

例12-3: Siの凝集エネルギー

Si (結晶) => Si (原子)

※ Si(結晶)の全エネルギー: $E = -43.3748 \text{ eV} / 8\text{Si}$
 $= 523 \text{ kJ/mol}$

※ Si(原子)の全エネルギー -0.862 eV

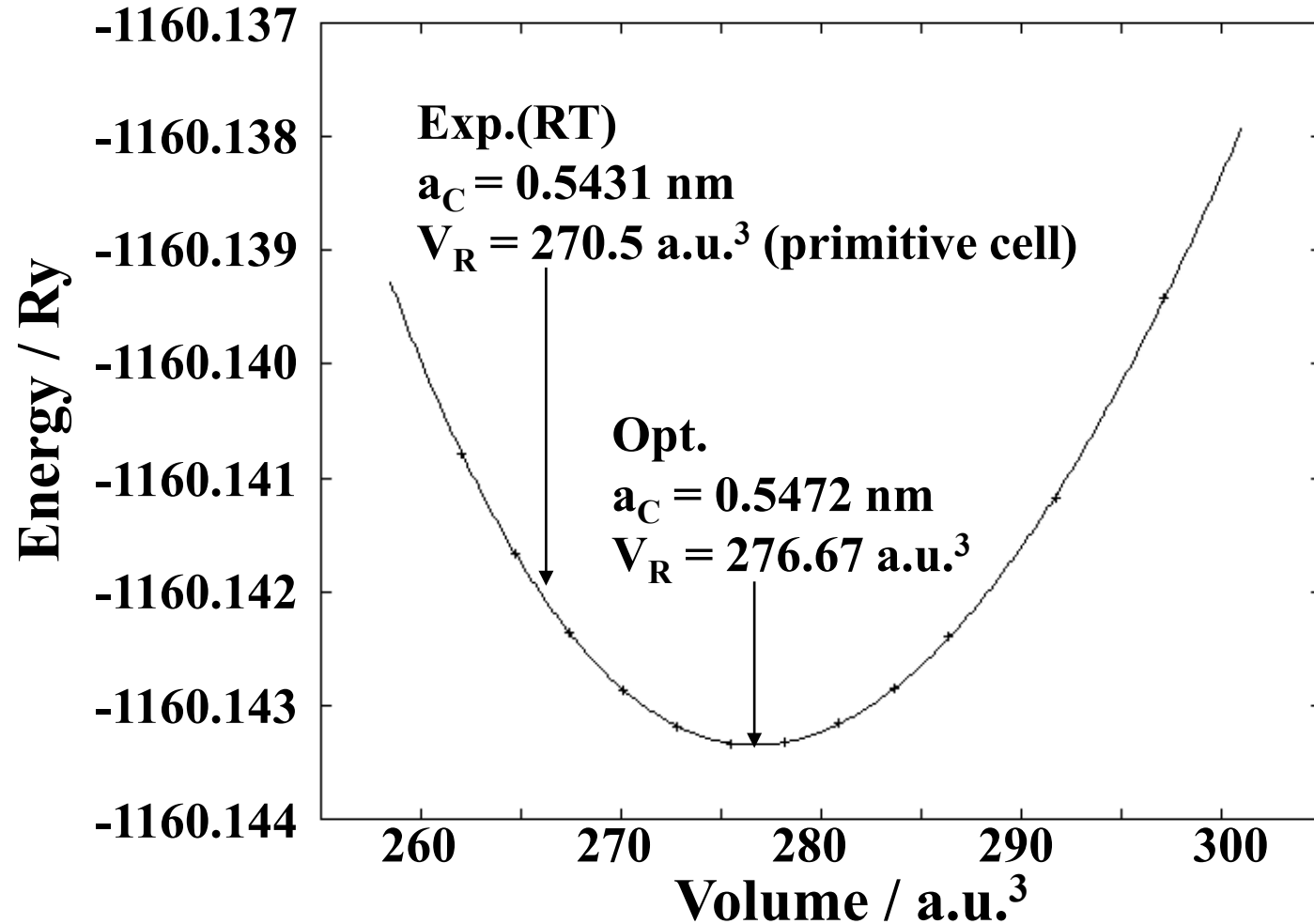
※ RT = 2.49 kJ/mol (300 K)を足してエンタルピーにする:

$\Delta H = 434 \text{ kJ/mol}$ 文献値 446 kJ/mol

結合エネルギーは、結合数 2 で割ればよい。

Si-Siの結合エネルギー: $E = 217 \text{ kJ/mol}$ 文献値 224 kJ/mol

図13-1 構造緩和計算と体積弾性率: Si



$$E = E_{\min} + 1/2 B_0 (V / V_0)^2$$

$$B_0 \text{ (GPa)} = 87.57 \text{ GPa (exp: 97.88 GPa)}$$

14. 一般的な構造緩和: C12A7

VASP, PBE

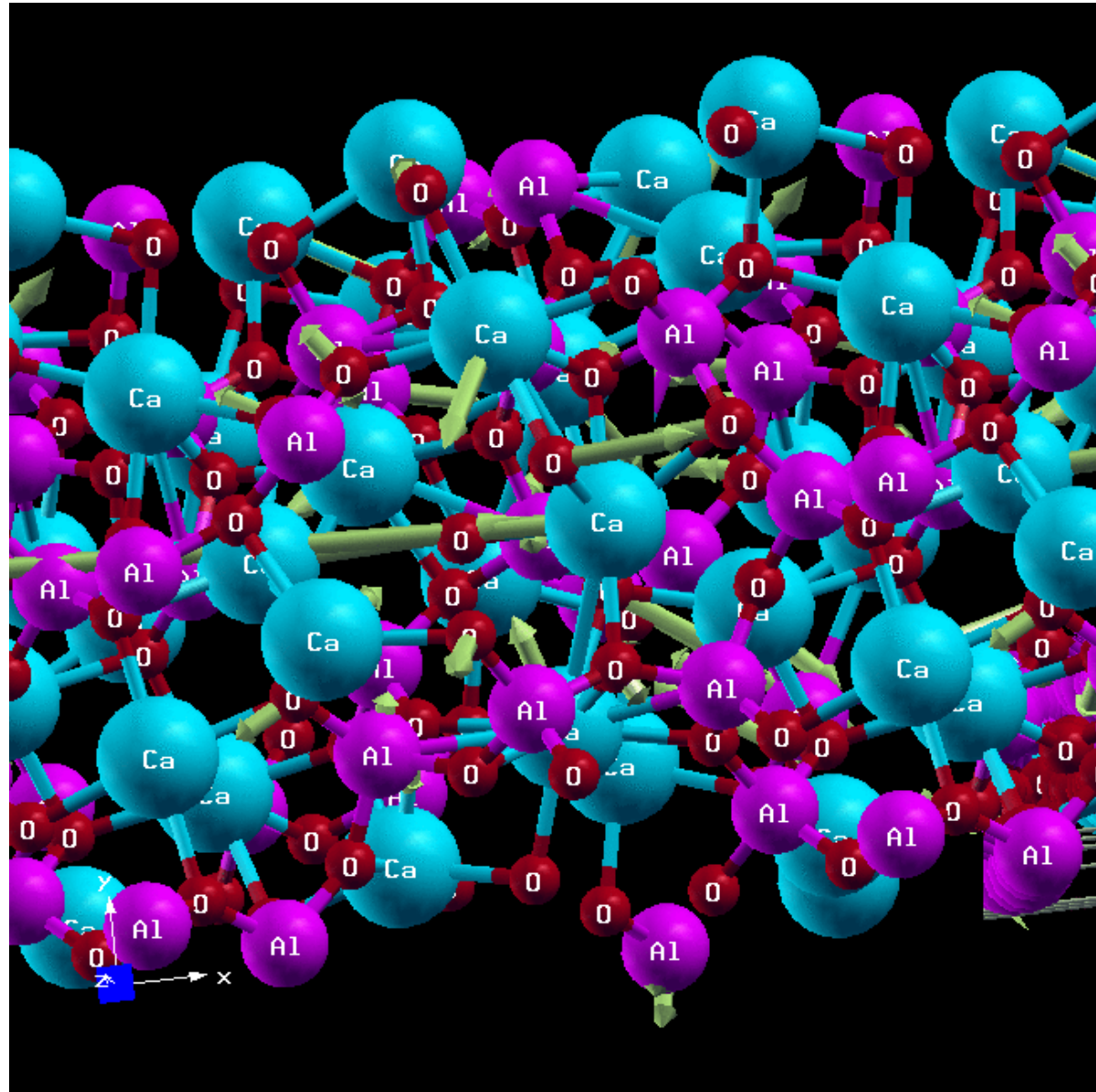


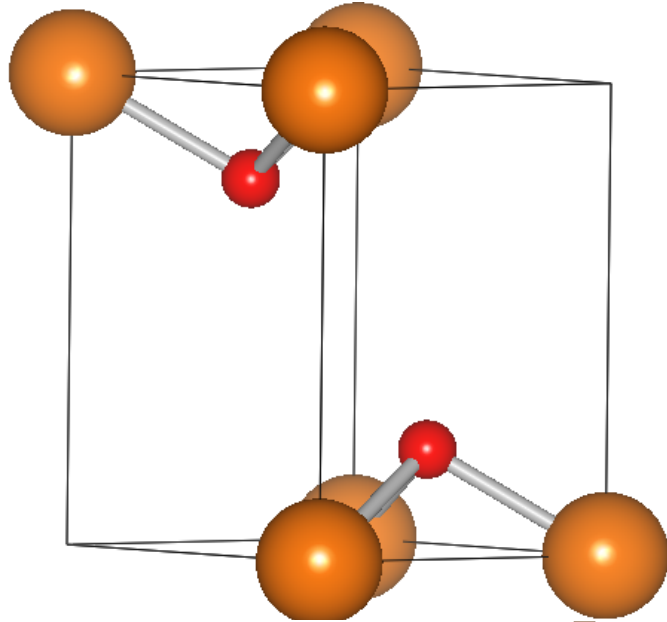
表14-1 一般的な構造緩和計算の結果

カッコ内がPBE96での計算結果。1%以内の誤差で計算できている

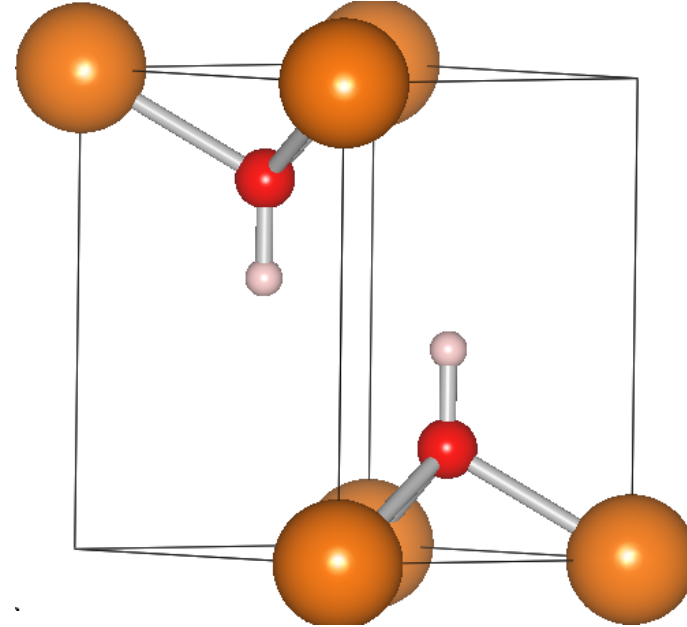
Al (FCC)	$a = 4.04975$ (4.0462)
Ca (FCC)	$a = 5.5884$ (5.51942)
Mg (HCP)	$a = 3.2094$ (3.1869) $c = 5.2103$ (5.19778)
Na (BCC)	$a = 4.235$ (4.20437)
Si	$a = 5.41985$ (5.46631)
GaAs	$a = 5.65359$ (5.7605)
GaN (wurzite)	$a = 3.186$ (3.24541) $c = 5.176$ (5.28965) $z(\text{N}) = 0.375$ (0.375783)
NaCl	$a = 5.62$ (5.65062)
MgO	$a = 4.2109$ (4.23617)
CaO	$a = 4.8112$ (4.83784)
ZnO	$a = 3.2427$ (3.25452) $c = 5.1948$ (5.21411) $z(\text{O}) = 0.3826$ (0.3816)
In ₂ O ₃	$a = 10.117$ (10.0316)
SnO ₂	$a = 4.738$ (4.71537) $c = 3.1865$ (3.18356)
TiO ₂	$a = 4.6061$ (4.5941) $c = 2.9586$ (2.9589)
SrCu ₂ O ₂	$a = 5.458$ (5.48) $c = 9.837$ (9.825)
CuAlO ₂	$a = 5.9169$ (5.896) $\alpha = 27.915$ (28.1)
β -Ga ₂ O ₃	$a = 12.23$ (12.026) $b = 3.04$ (2.9927) $c = 5.8$ (5.7185) $\beta = 103.7$ (103.86)
InGaO ₃ (ZnO) ₁	$a = 3.299$ (3.29491) $b = 5.714$ (5.70415) $c = 26.101$ (25.4037)
12CaO·7Al ₂ O ₃ (C12A7)	$a = 11.989$ (12.0284, 11.997, 11.9884) $\alpha = 90$ ($\alpha=89.9895$, $\beta=89.9334$, $\gamma=89.9619$)

付録6b $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の構造緩和計算の結果

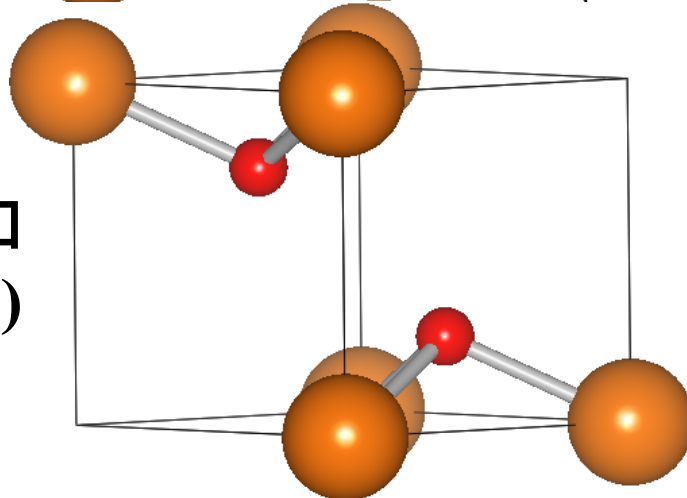
ICSD#28275



DFTで構造緩和 (水素有)



DFTで構造緩和
(水素無)



P-3m	a (Å)	c (Å)	z(O)	z(H)
ICSD (#28275)	3.147	4.768	0.217	
ICSD (#34401)	3.142	4.766	0.2216	0.4303
構造緩和 (H 有)	3.162	4.721	0.223	0.429
構造緩和 (H 無)	3.235	3.477	0.252	

表A6b-1 水酸化物の構造緩和計算の結果

	計算値 (eV/molecule)	文献値 (eV/molecule)	文献値 (kJ/mol)
Mg(OH) ₂	8.79	8.74	924.66
Ca(OH) ₂	9.52	9.32	986.09
Sr(OH) ₂	9.31	9.16	968.89
Ba(OH) ₂	8.85	8.95	946.3
Fe(OH) ₂	5.25	5.43	574.04
MgO	5.49	5.68	601.24
Fe ₂ O ₃	7.26	7.81	825.5

自由エネルギー G と化学ポテンシャル μ_i の関係: Gibbs-Duhemの法則

$$G = \sum \mu_i$$

安定性と自由エネルギー

$$G(\text{生成物}) < G(\text{他の相})$$

- ・ 反応式 $nA + mB \Rightarrow A_nB_m$ の場合
- ・ 自由エネルギー G をDFTの全エネルギー E で近似

$$\Delta G(A_nB_m) \sim E(A_nB_m) - nE(A) - mE(B) = n\Delta\mu_A + m\Delta\mu_B$$

化学ポテンシャルの拘束条件:

自由に変えられる化学ポテンシャル = 構成元素数 - 1

$$G(A_nB_m) < nG(A) + mG(B) \text{ (すべての異相)}$$

相安定性: 化学ポテンシャル

粒子 a の化学ポテンシャルの定義:

$$\mu_a = \left(\frac{\partial G}{\partial N_a} \right)_{T,p,(N_a \text{ 以外})}$$

相 A, B 間の化学平衡: $\mu_{a,A} = \mu_{a,B}$

その他の関係式

$$dS = \frac{P}{T} dV + \frac{dU}{T} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j$$

$$G(T, p, N_a) = \sum_a N_a \mu_a \quad (\text{A4a-0})$$

$$0 \text{ K: } H_A(T, p, N_a) = \sum_A (E_A + PV_A) = \sum_a N_a \mu_a$$

化学的相安定性: SrTiN₂を例に

1. 可能性のある相: Sr, Ti, N₂, SrN, Sr₂N, SrN₂, SrN₆, TiN, Ti₂N, など
2. 熱力学条件: 自由エネルギー = 構成元素の化学ポテンシャルの和

例: $\Delta\mu_{Sr} + \Delta\mu_{Ti} + 2\Delta\mu_N = \Delta H_{SrTiN_2}$ (DFTで計算): 束縛条件

$\mu_e = \mu_e^0 + \Delta\mu_e$: 元素 e の化学ポテンシャル (μ_e^0 は単体の化学ポテンシャル)
 化学ポテンシャルは合成条件におけるパラメータ: 計算結果は μ_e に関するマップになる

3. 自由エネルギー (計算されるのは一般的にエンタルピー) に関する相安定条件

$$\Delta\mu_{Sr} + \Delta\mu_{Ti} + 2\Delta\mu_N = \Delta H_{SrTiN_2} = -5.87\text{eV} < 0$$

2. 異相として単体が析出しない条件

$$\Delta\mu_{Sr} < 0 \text{ ①}, \Delta\mu_{Ti} < 0 \text{ ②}, \Delta\mu_N < 0 \text{ ③}$$

3. 他の異相が出現しない条件:

$$2\Delta\mu_{Ti} + \Delta\mu_N < \Delta H_{Ti_2N} \text{ ④}$$

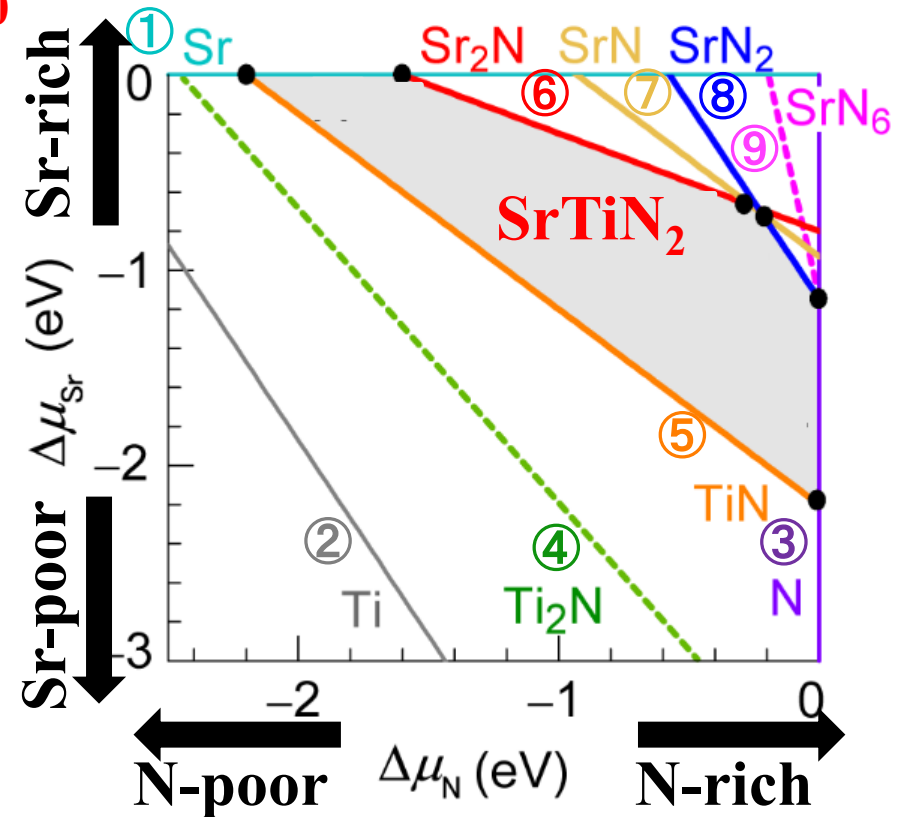
$$\Delta\mu_{Ti} + \Delta\mu_N < \Delta H_{TiN} \text{ ⑤}$$

$$2\Delta\mu_{Sr} + \Delta\mu_N < \Delta H_{Sr_2N} \text{ ⑥}$$

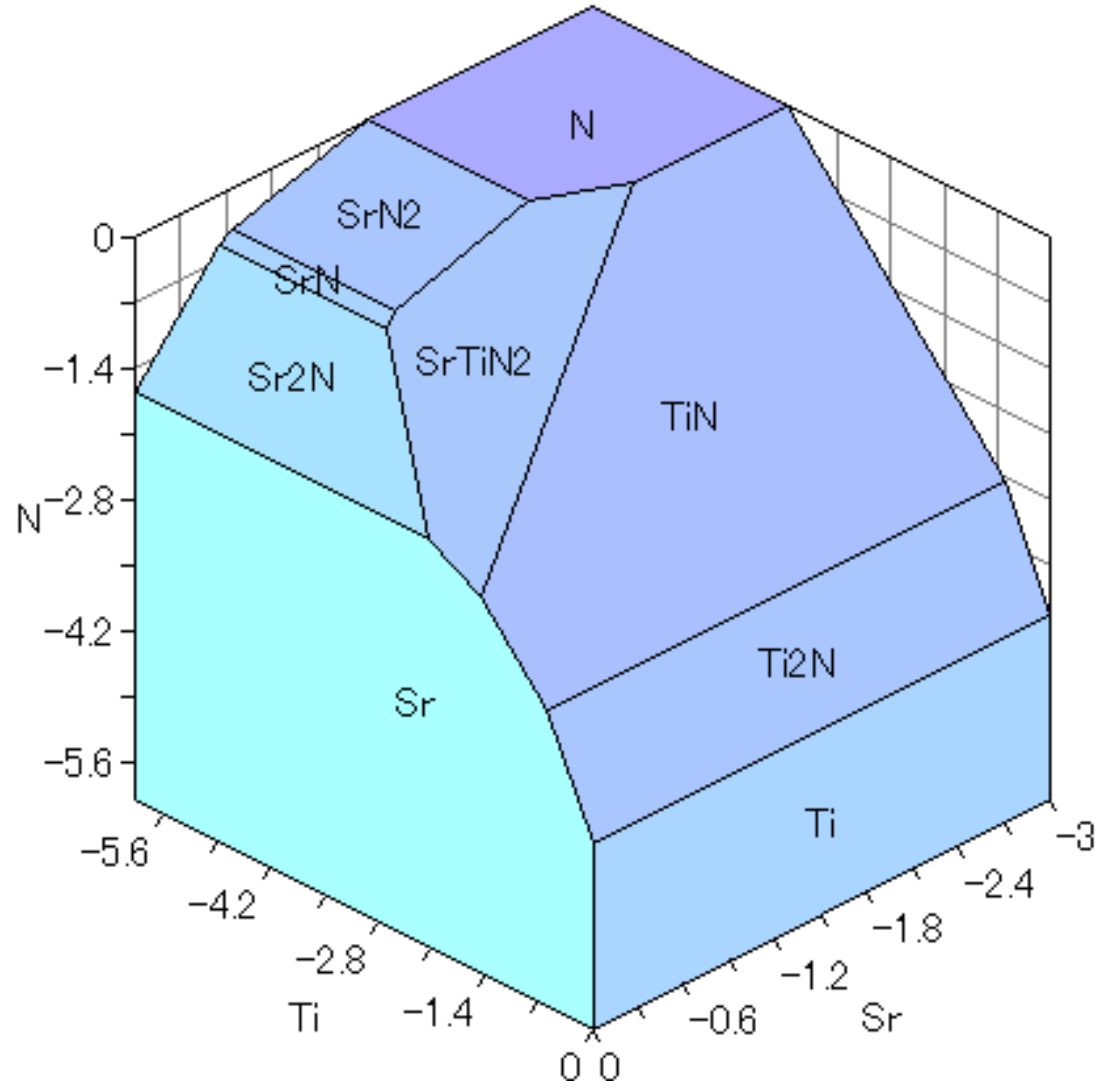
$$\Delta\mu_{Sr} + \Delta\mu_N < \Delta H_{SrN} \text{ ⑦}$$

$$\Delta\mu_{Sr} + 2\Delta\mu_N < \Delta H_{SrN_2} \text{ ⑧}$$

$$\Delta\mu_{Sr} + 6\Delta\mu_N < \Delta H_{SrN_6} \text{ ⑨}$$



<https://www.aqua.mtl.kyoto-u.ac.jp/wordpress/chesta.html>



安定境界 Point Aにおける欠陥生成エネルギー

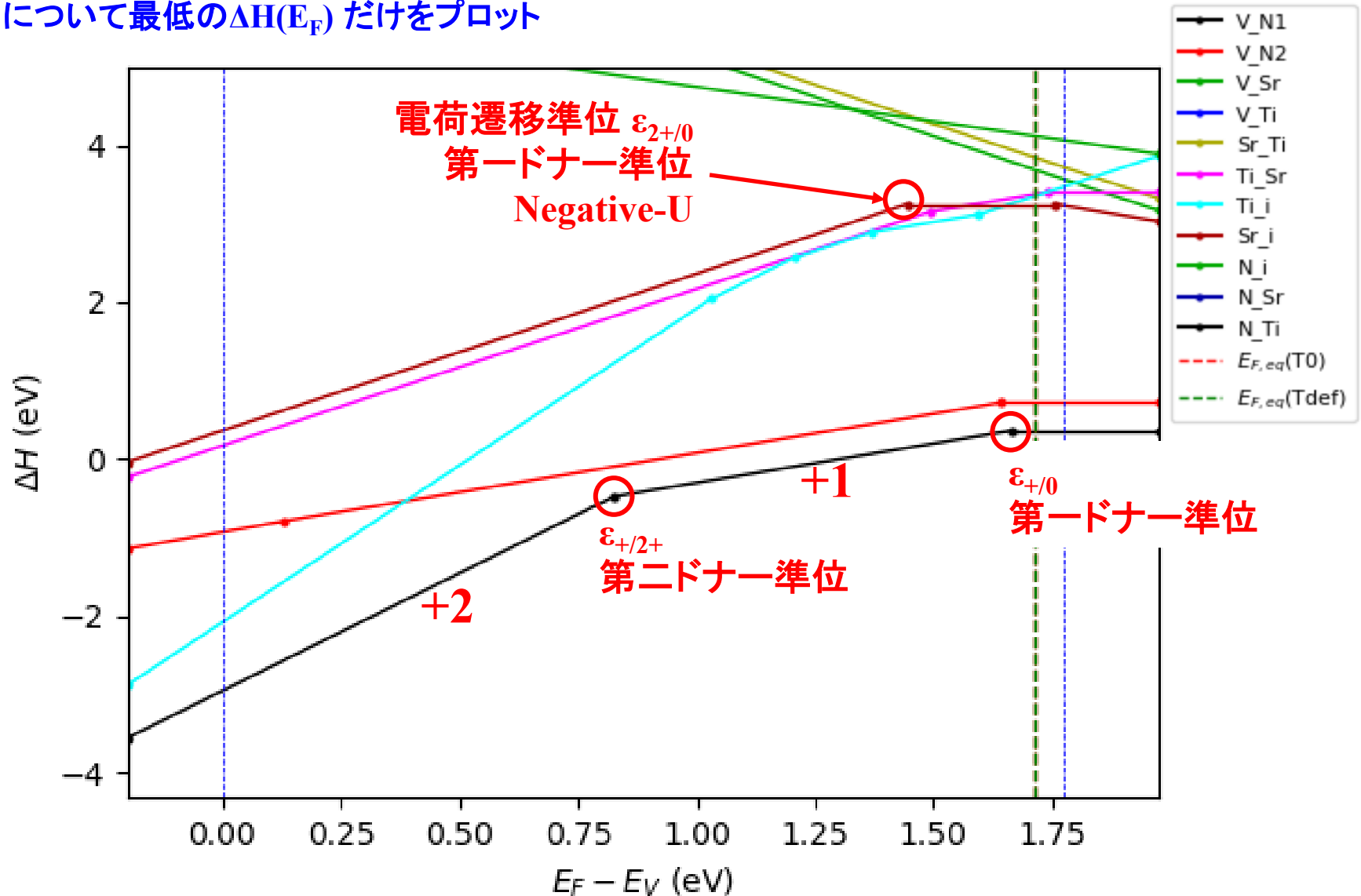
$E_{F,eq}$: 1.71 eV($T_{def}=300.0$ K) 1.71 eV($T_0=300.0$ K)

T_{def} : 欠陥凍結温度

T_0 : 欠陥濃度計算温度

python vasp_defect.py EF min

各欠陥について最低の $\Delta H(E_F)$ だけをプロット



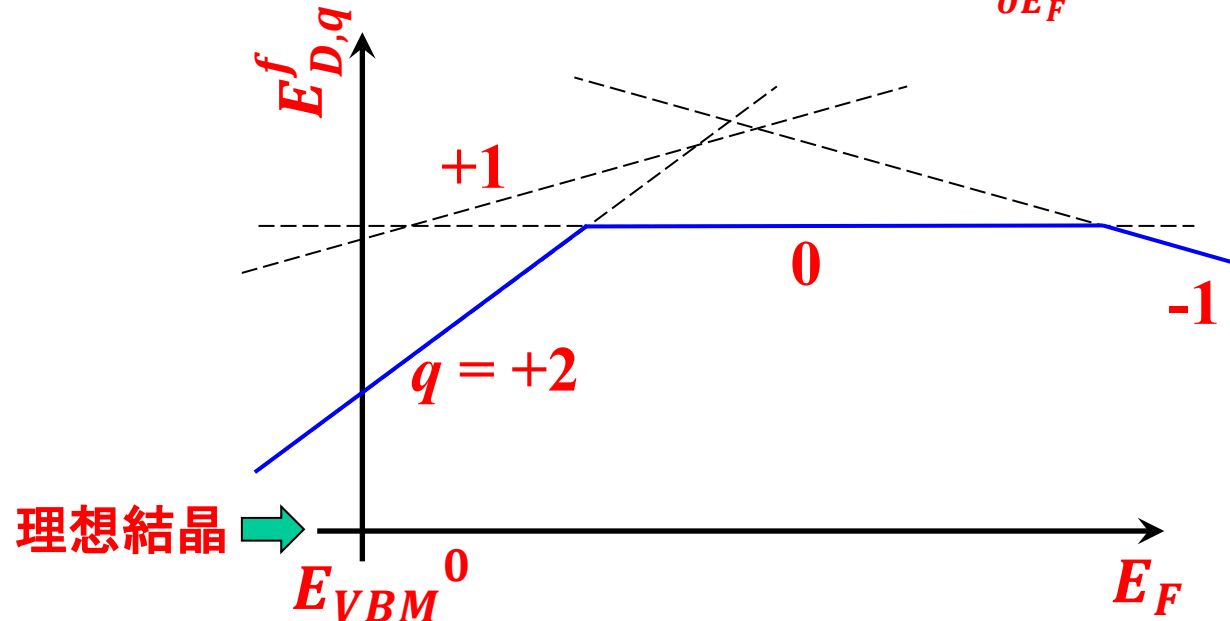
$E^f_{D,q}(E_F)$ 図の読み方

$$E^f_{D,q}(E_F, \mu) = E_{D,q} - E_0 - n_{Zn}\mu_{Zn} - n_O\mu_O + q(E_F - E_{VBM}^0)$$

q : 欠陥の正味電荷 (理想結晶で存在していたイオン価数との相対価数)
e.g., H⁻ at O²⁻ site: $q = +1$, H_O⁺

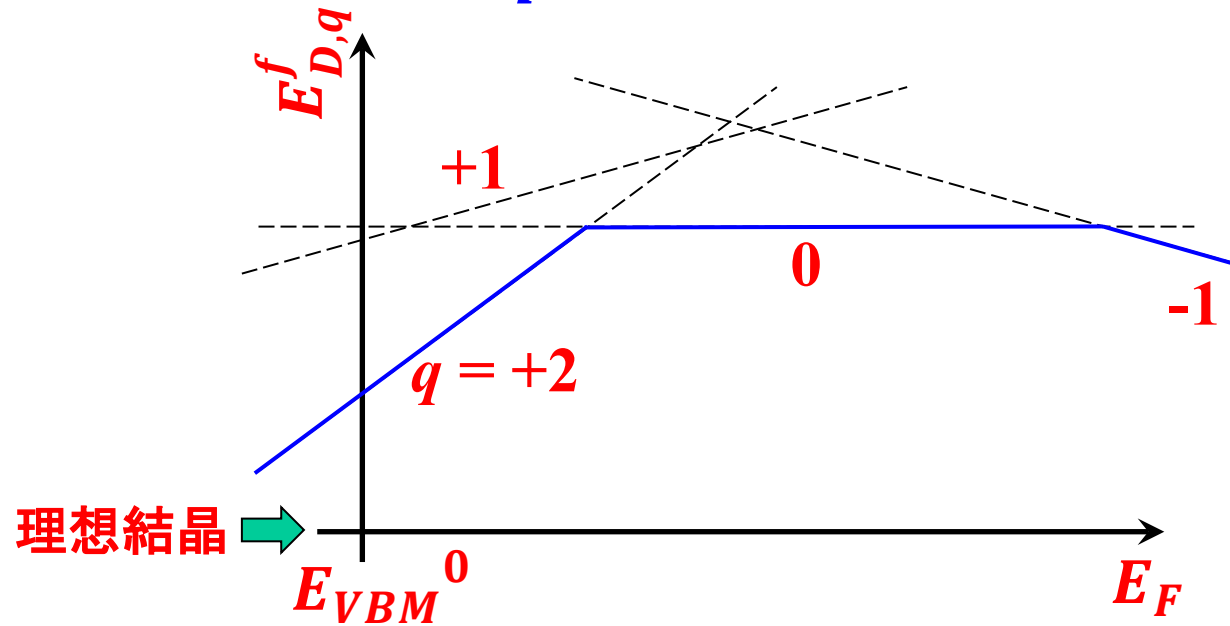
E_{VBM}^0 (理想結晶の E_{VBM}) を原点にとる

$$E^f_{D,q}(E_F, \mu) = E^f_{D,q}(0, \mu) + qE_F \quad \text{勾配} \quad \frac{\partial E^f_{D,q}}{\partial E_F} = q$$



一般に、 E_F において最低の $E^f_{D,q}$ の荷電状態のみプロットする
=> エネルギーの高い荷電状態が存在しないわけではない

$E_{D,q}^f(E_F)$: 欠陥濃度



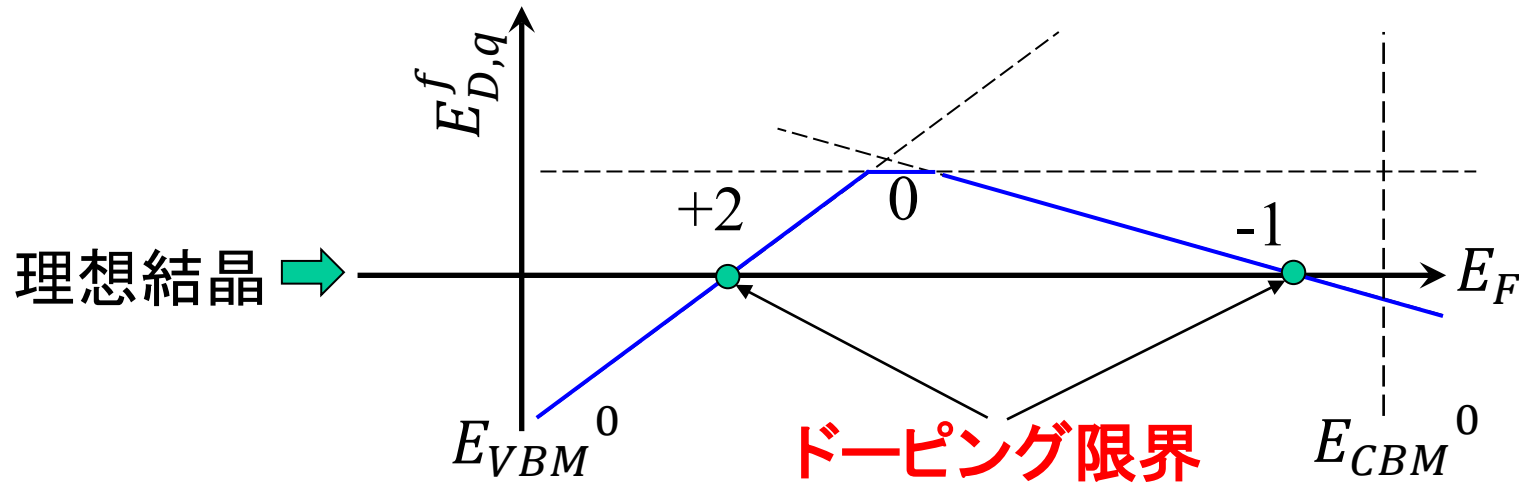
統計力学の正準分布より:

$$[\text{ideal}]: [D^{+2}]: [D^{+1}]: [D^0]: [D^{-1}] =$$

$$1: N_{\text{site}}^{D,+2} e^{-\frac{E_{D,+2}^f(E_F)}{k_B T}} : N_{\text{site}}^{D,+1} e^{-\frac{E_{D,+1}^f(E_F)}{k_B T}} : N_{\text{site}}^{D,0} e^{-\frac{E_{D,0}^f(E_F)}{k_B T}} : N_{\text{site}}^{D,-1} e^{-\frac{E_{D,-1}^f(E_F)}{k_B T}}$$

$N_{\text{site}}^{D,q}$: 欠陥 D, q のサイト数 (複合欠陥の場合は配置数を含む)

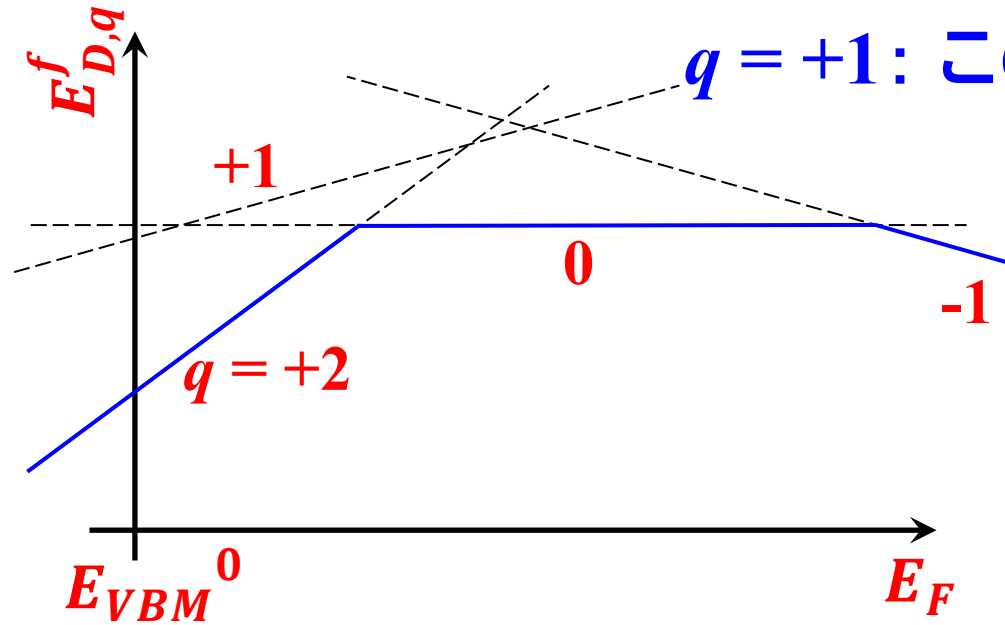
負の $E_{D,q}^f(E_F)$: ドーピング限界



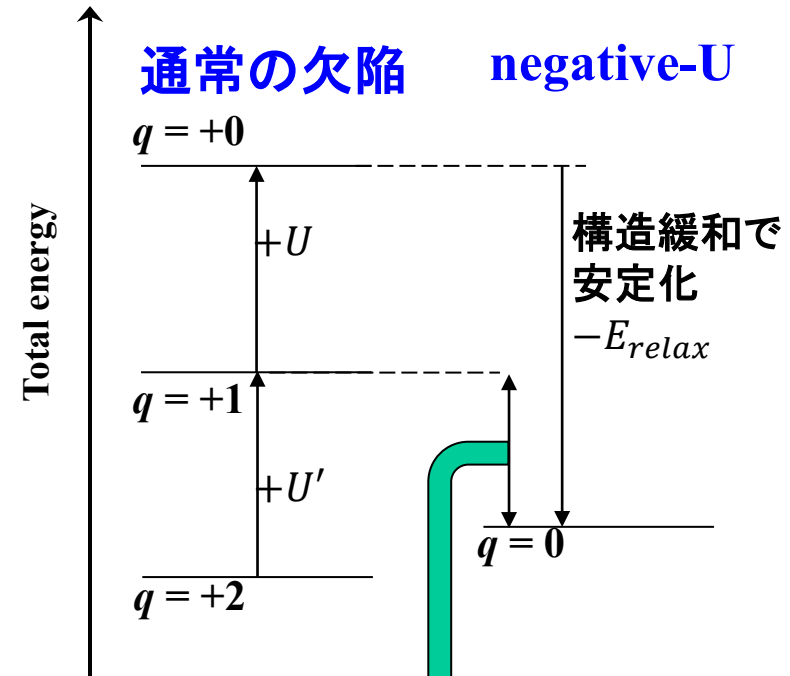
負の $E_{D,q}^f$ に対しては $[D^q] > [\text{ideal}]$ (理想結晶のサイト数) と大きな数値になり、もはや欠陥では無くなり、別の化合物になる。

E_F は $E_{D,q}^f(E_F) \sim 0$ となる E_F の範囲内にピンされる

$E^f_{D,q}(E_F)$: Negative-U欠陥



$q = +1$: この荷電状態の欠陥は現れない

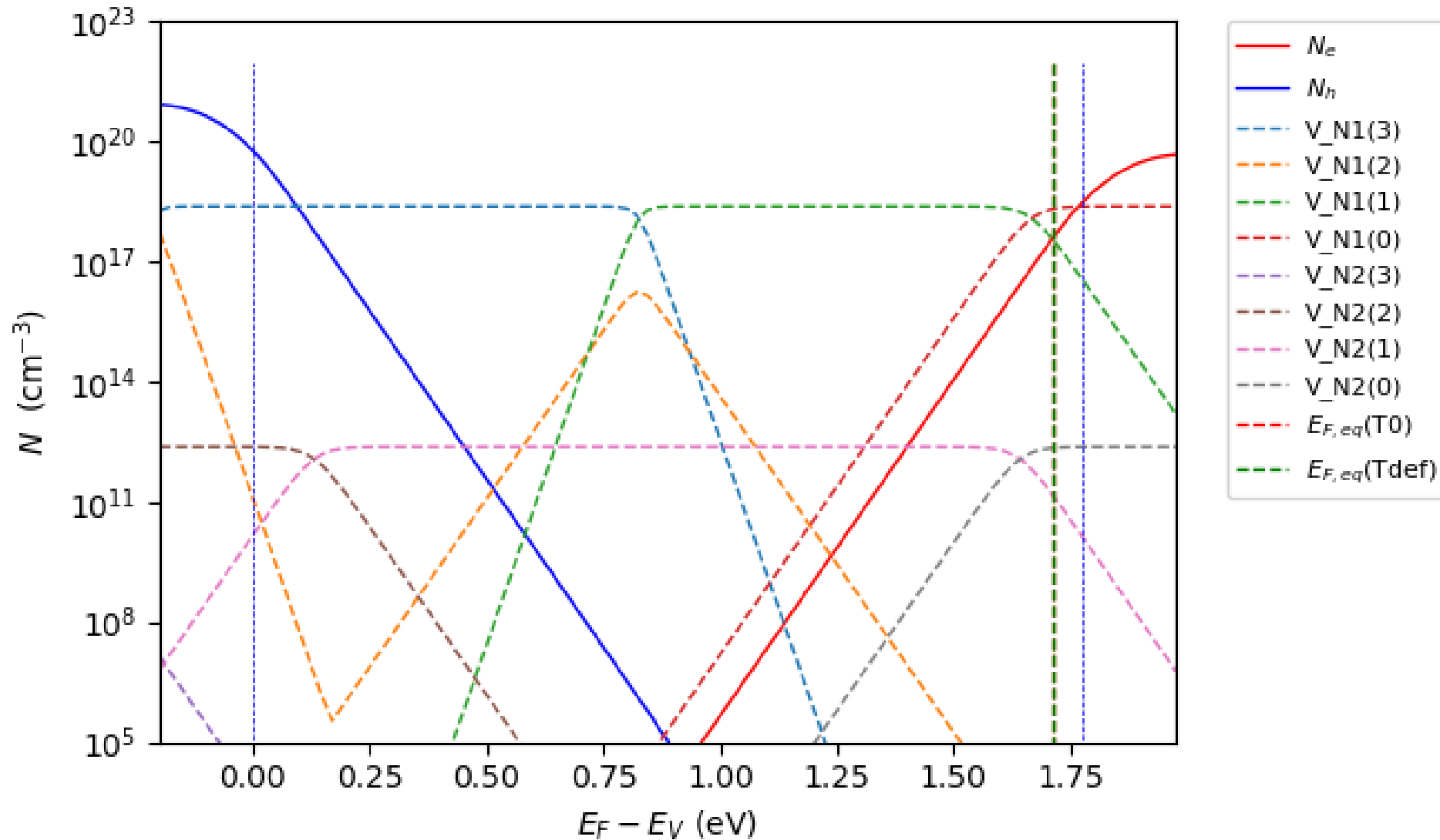


$$U_{eff} = U - E_{relax} < 0$$

Point Aにおける欠陥濃度

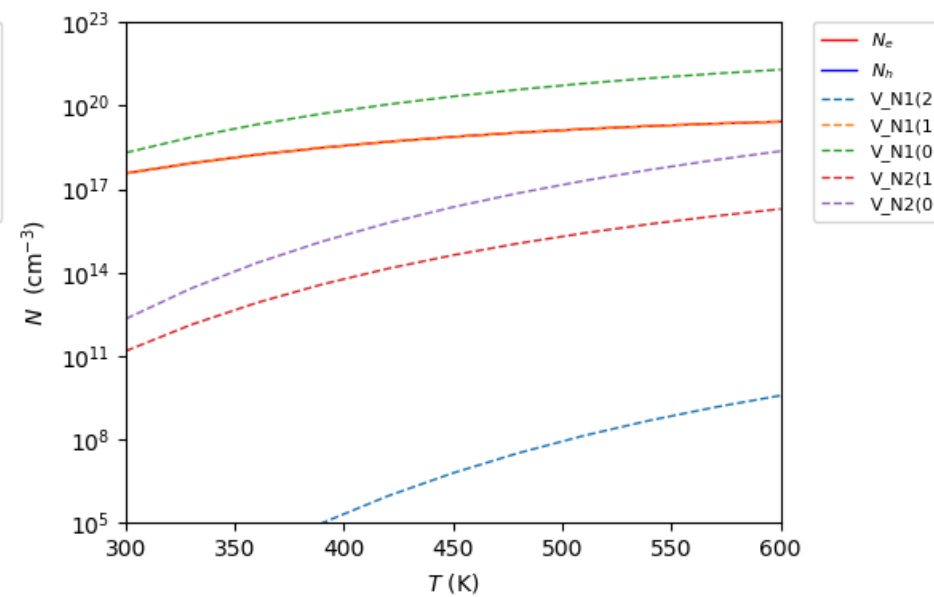
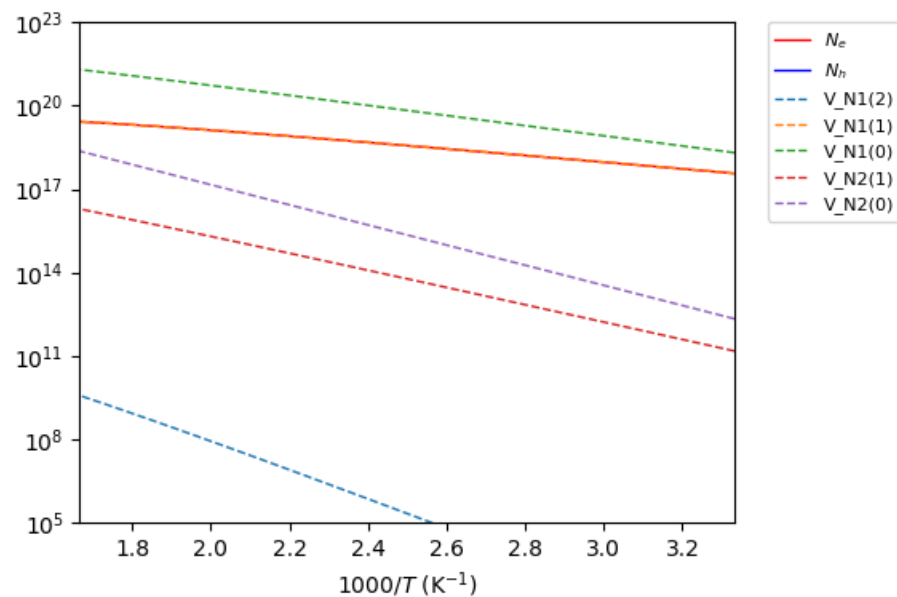
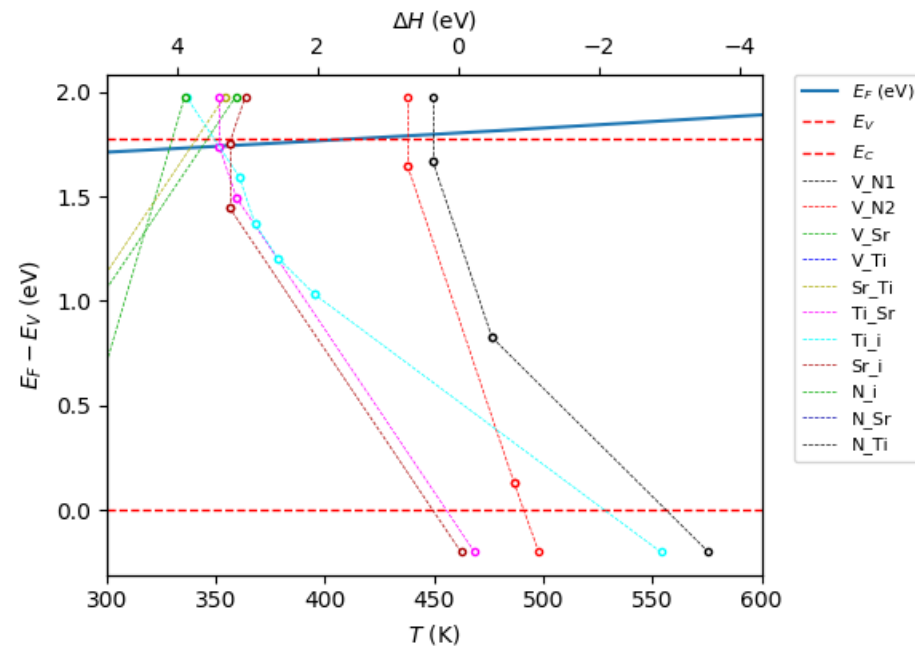
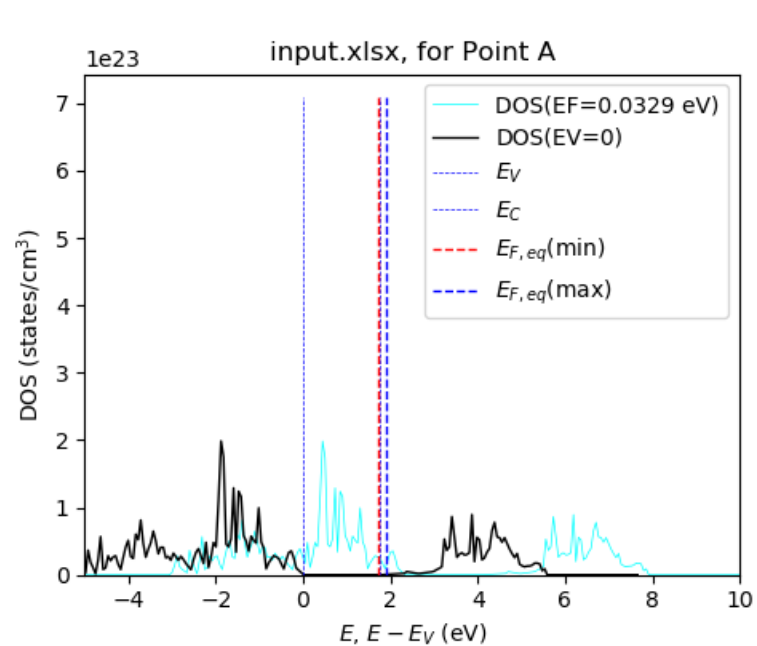
python vasp_defect.py EF min

$$\Delta S = 5k_B, \Delta G(E_F) = \Delta H(E_F) - T\Delta S, N_d(E_F) = N_{site,d} \exp\left[-\frac{\Delta G_d(E_F)}{k_B T}\right] / \sum_{d \text{ at site}} \exp\left[-\frac{\Delta G_d(E_F)}{k_B T}\right]$$



Point Aにおける欠陥濃度等の温度依存性

python vasp_defect.py T



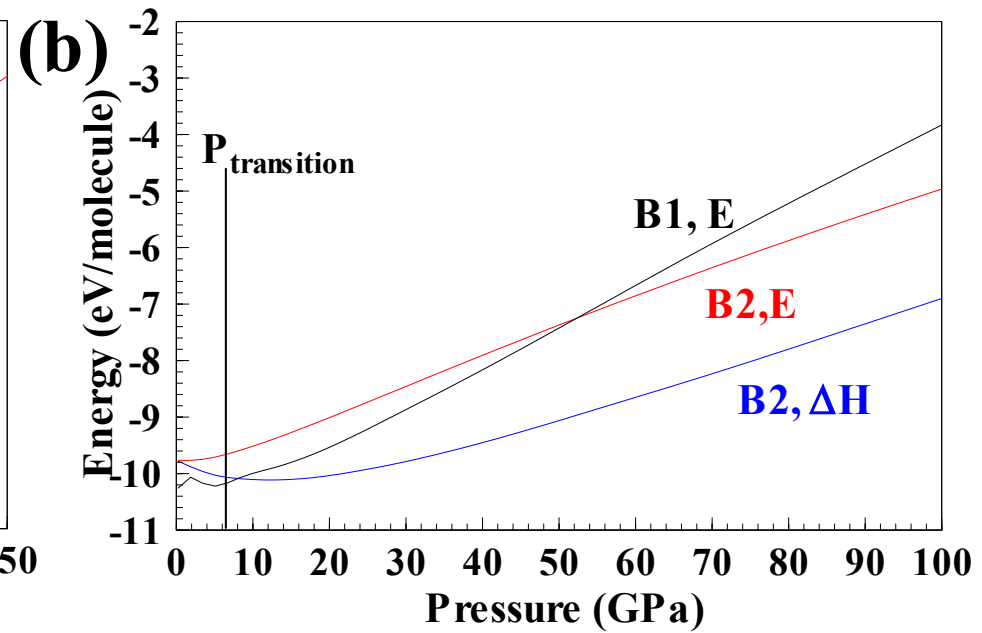
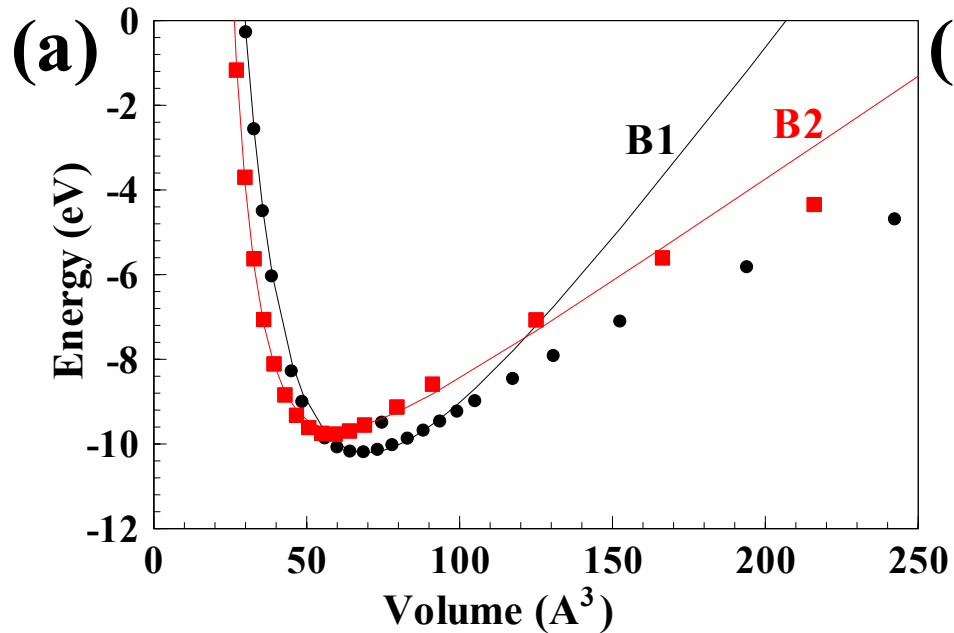
図A5-1 BaSの圧力誘起相転移

常圧安定相: NaCl型構造(B1)

高压安定相: CsCl型構造(B2)

$$\Delta G = \Delta(U + PV - TS)$$

$$\Rightarrow \sim \Delta H = \Delta E_{scf} + P\Delta V$$



有限温度計算

YCuの高温相 (HT) と低温相 (LT)

溝口他, Inorg. Chem. 58, 11819 (2019)

調和近似: $F(V, T) =$

$$E_0(V) + F_{phonon}(V, T) + F_{electron}(V, T)$$

非調和フォノン計算

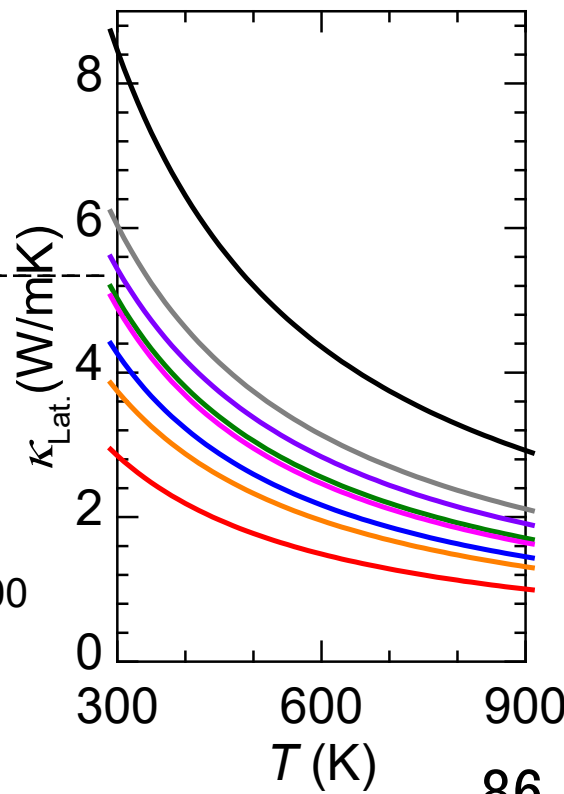
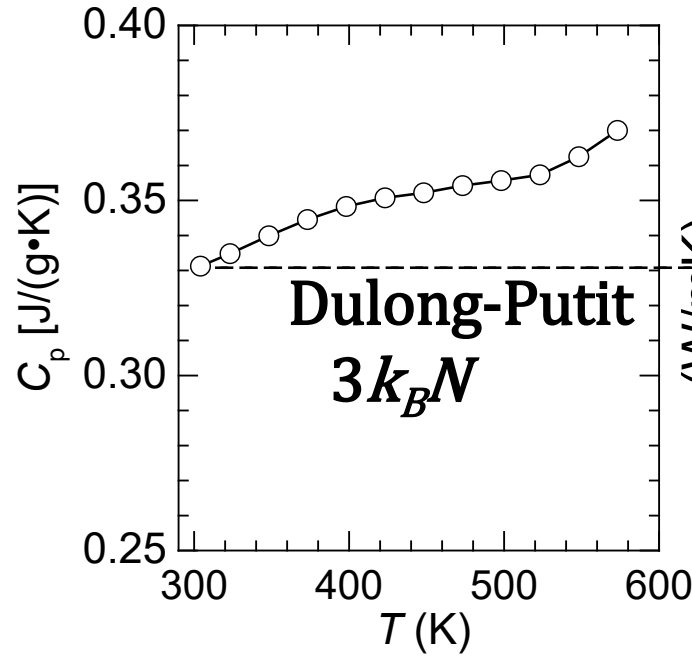
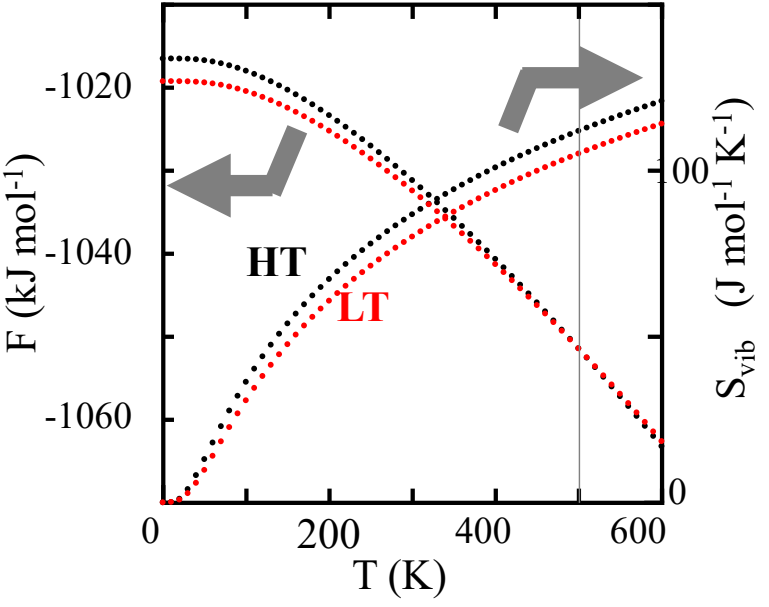
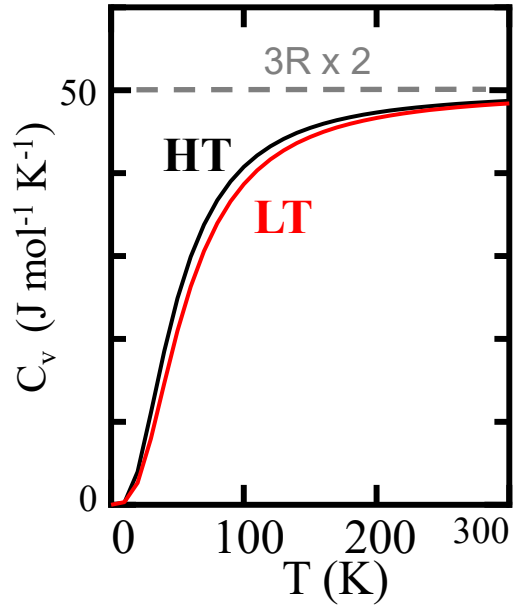
NIMS 只野先生と共同研究 (ALAMODE)

SnS

AB:X

高温物性:
過剰比熱

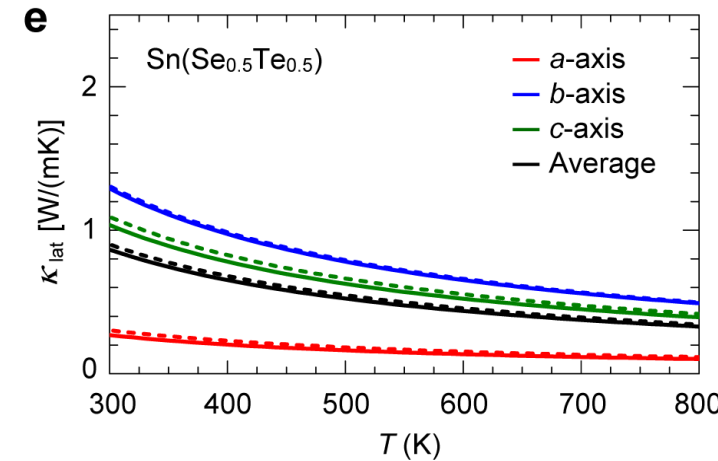
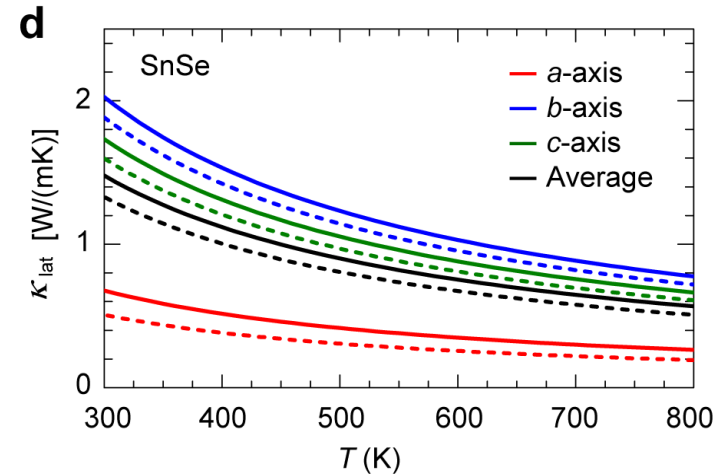
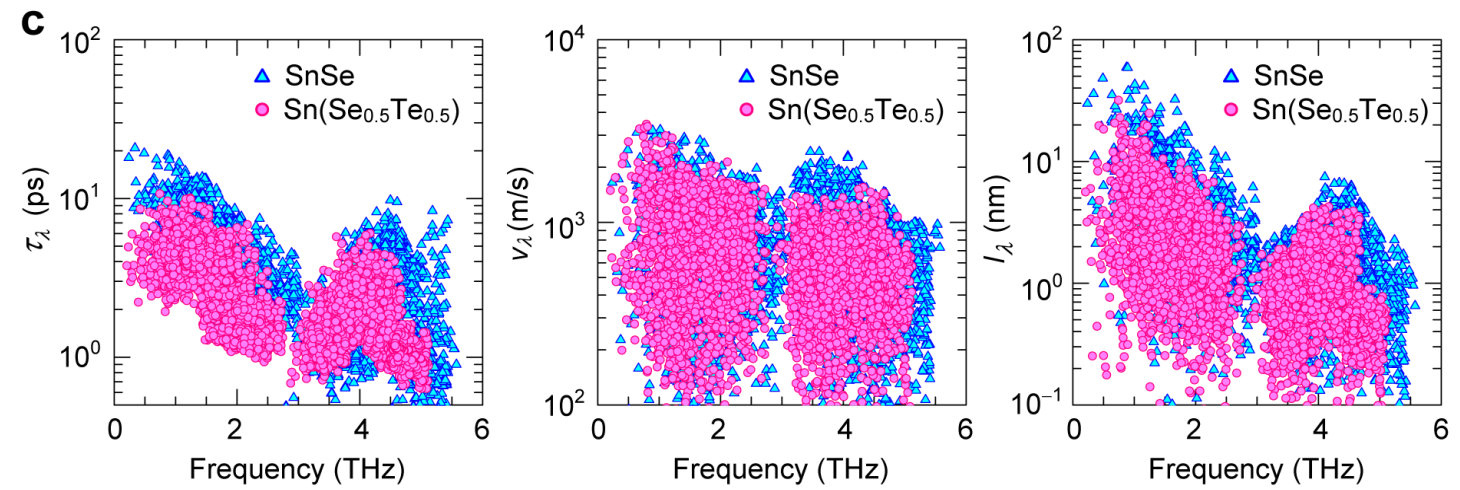
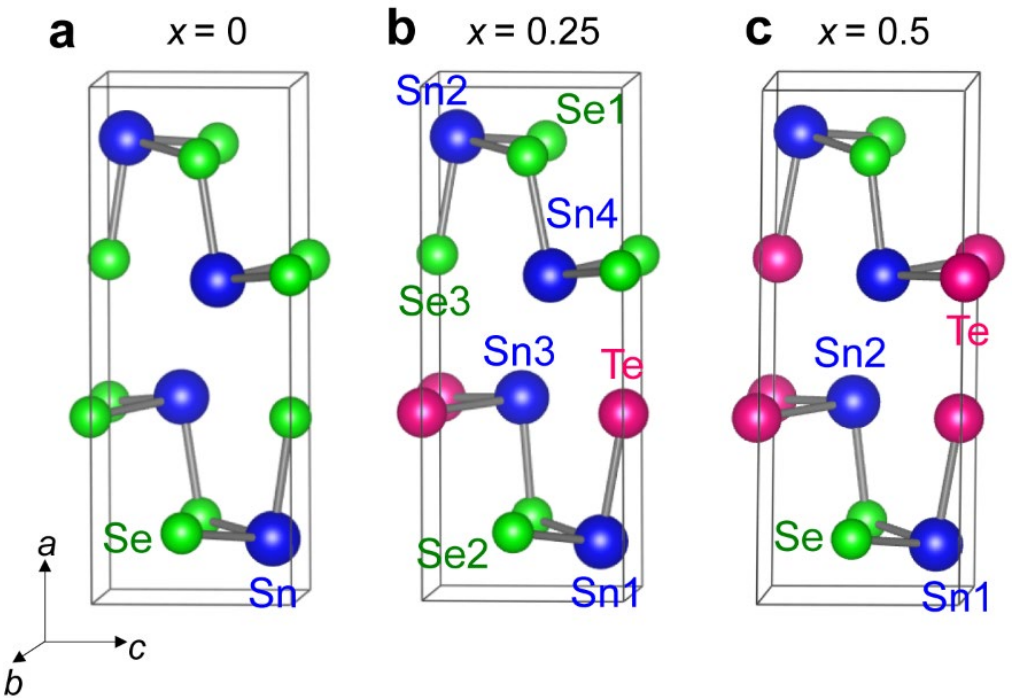
熱伝導度:
強い配置依存性



フォノン-フォノン散乱: 非調和フォノン計算

He, Katase, Tadano他, Adv. Sci. 2105958 (2022)

非平衡 TeドーピングSnSe



まとめ：第一原理計算で何ができるか

1. 原子・電子の状態の可視化

- ・電子準位、波動関数、電子分布(電子の伝導路、欠陥)、など

2. 精度の高い全エネルギー計算を行える

- ・安定な構造(構造解析結果の確認、計算モデルの確認)
- ・実験で決めるのが難しい構造(アモルファス、混晶、水素)
- ・生成エネルギーなど

3. 電子構造の定量的計算

バンド構造

- ・直接遷移か間接遷移か、許容遷移か禁制遷移か
- ・光学スペクトル(屈折率、吸収係数)
- ・キャリア輸送特性(有効質量,フェルミエネルギー,状態密度)
電子伝導度、電子比熱、熱電係数
- ・化学結合性状に関する定性的な知見
共有結合性、投影(部分)状態密度

スピン: スピン配置、スピン配列、自発分極など

4. 電子-格子結合系の物性

フォノン分散、赤外/ラマンスペクトル、誘電率(Berry位相)、圧電定数
電気伝導率、移動度、熱伝導率など