

# 第 41 回 薄膜・表面物理基礎講座

「簡単に使えるようになります！」

実験補完ツールとしての材料シミュレーション入門」

2012 年 10 月 17 日，18 日

於

東京工業大学（大岡山キャンパス）



主 催

公益社団法人応用物理学会薄膜・表面物理分科会

協 賛

日本物理学会，日本化学会，日本表面科学会，電子情報通信学会，日本金属学会，触媒学会，精密工学会，日本結晶学会，日本磁気学会，日本セラミックス協会，日本シミュレーション学会，日本コンピュータ化学会



## はじめに： 講座の目的と方針

最近のパーソナルコンピュータ (PC) では 1 GB 以上のメモリーとクロック周波数 3 GHz オーバーのマルチコア CPU が当たり前となっています。これは既に、第一原理計算によって 100 原子を超える結晶の安定構造から機械物性・光学物性などの計算を数日で完了できる能力です。80 万円程度を出せば、64GB メモリー、8 コア×2CPU といった、より本格的な計算機にも手が届くようになりました (2012 年時点)。現在の信頼できる第一原理計算プログラムでは、計算の近似・モデルが妥当である系について、構造パラメータで 2% 以内、反応熱・弾性物性など全エネルギーに関する物性についても 数% 以内で再現・予測できるところまで精度・信頼性が向上しています。

このことは、材料の合成・評価を主とする実験家が、実験を進める傍ら、これらの材料シミュレーションを新しい実験補完ツールとして、あるいは、新材料設計ツールとして利用できることを意味しています。一方で、実験家がこれら物理理論に基づくソフトウェアを使いこなすことに対しては高い心理障壁があるのではということが、本講座を企画するきっかけとなりました。

これまでも材料シミュレーションに関する多くの講座が開催され、中には 2 日以上をかけて演習を行ってくれるものまであります。一方で、

- ・研究者主体で企画した講義中心の講座には、最先端の計算結果の紹介に偏ることがあり、非専門家が自分で使えるような内容が少ない
- ・演習が中心となる場合、ある程度プログラムを使いこなせるようにはなるが、「どのようなことまで計算のできるのか」までを説明する時間がない
- ・ソフトウェア販売をビジネスとする企業のセミナーでは、限定されたソフトウェアに関する説明・演習になってしまう

といった問題を感じていました。

そこで本講座では、

1. 実験的に材料開発をしている人が、自分で材料シミュレーションを使えるようになり、研究・開発に役立てること

を最終的な目標とし、

2. 現在容易に入手可能なプログラムを用いて「どのような計算が可能か」を、材料設計、実験結果の解析に役に立てるという視点から講義を構成する
3. 特定のプログラムなどには拠らない、一般的な知識を習得できる

との方針で企画を進めました。しかしながら、2 日間の講座でこれらを両立させることは無理です。そのため、2. を主点としつつ、一部の講義では、簡単な演習を入れていただき、「どのようにして計算を実行し、結果を視ることができるか」を体験していただくことで、参加者が講座修了後に自分でシミュレーションを試そうとするきっかけになるのではと期待しました。

また、入門者がとっつきやすい MS-Windows 上で使えるプログラムでの実習を取り入れました。しかしながら、講義時間が限られているため、これはあくまでも、「自

分で試してみて、"できる気になれる"」ことが目的の実習であり、深いことまでを習得する時間がないこと、参加者全員が操作を確実に完了できることを保証するものではないことについてはご理解ください。

講義の内容ですが、固体物理・半導体工学・表面科学などを扱う研究者を想定し、固体の第一原理バンド計算を中心としました。一方、小分子を扱う経験的分子軌道法は構造モデル、計算内容や結果の理解がバンド計算よりも容易であり、また、計算モデル (ハミルトニアン)、自己無撞着計算 (SCF)、電子構造、状態密度、構造最適化、振動計算など、バンド計算にも共通する基礎知識が多くあります。そのため、経験的分子軌道法プログラムである MOPAC を Windows 上から使える Winmostar を用いた講義・演習を先に行っていただくこととしました。Winmostar からは、第一原理分子軌道法プログラムの GAMESS を使うこともできるので、第一原理バンド計算への橋渡しにもなると思います。第一原理バンド計算プログラムについては、MS-Windows 上の Graphical User Interface (GUI) からモデル作成、計算実行、結果の確認が可能で、無償でも使えるものとして、PHASE と PHASE-Viewer を選択しました。

講座の2日目には、材料開発者にとって興味のある物性について、各論の講義をお願いしました。これには、

- ・安定構造、熱力学パラメータ、平衡状態図への展開と現状
- ・半導体中の欠陥、不純物
- ・電子輸送 (バリスティック(弾道的)伝導、散乱効果の取り込み)
- ・誘電特性
- ・超伝導、トポロジカル絶縁体

が含まれ、この多くが、現在の最先端のプログラムで計算可能な物性です。ただし、有限温度での計算が必要な平衡状態図、散乱効果を第一原理的に考慮した電子輸送、複雑な電子相関・電子-格子相互作用を取り入れる必要のある超伝導などはこの限りではありません。近い将来にこれらの計算も手軽に使えるようになることを期待し、トピックスとして取り入れました。

以上の講義でも説明しきれないことは多く残っています。その中でも一般に興味をもたれるであろう、磁気構造、非晶質、表面、界面の計算を中心に、最後の講義で補足することとしました。

本講座の参加者にはぜひ、講座修了後にもいろいろな物質について自身で実習をしていただき、研究へ利用するようになっていただきたいと思います。これをきっかけに、実際の研究のツールとして計算シミュレーションを使える方が増えるのであれば、企画者としてこれ以上の喜びはありません。

企画幹事

東京工業大学 神谷利夫

筑波大学 山部紀久夫

NTT(株) 物性科学基礎研 影島博之

# プログラム（目 次）

## 簡単に使えるようになります！ 実験補完ツールとしての材料シミュレーション入門

### 10月17日

- 13:00~13:40 Introduction: 計算材料シミュレーションの基礎知識…………… 1 (17p01)  
神谷利夫（東京工業大学）
- 13:40~15:10 Winmostar を利用した MOPAC と GAMESS による分子軌道計算の紹介と実習  
…………… 15 (17p02)  
実習マニュアル…………… 20  
木原寛（富山大学）
- 15:30~17:00 第一原理バンド計算の現状、実演と自由実習—PHASE を例に—…………… 34 (17p03)  
実習マニュアル…………… 43  
(実演・実習あり) 甲賀淳一郎（アスムス）

### 10月18日

- 09:40~10:40 第一原理計算による熱力学パラメータ算出の基礎と構造予測…………… 60 (18a01)  
東健司（大阪府立大学）
- 10:40~11:40 第一原理計算による点欠陥の特性、ドーピングの予測…………… 70 (18a02)  
大場史康（京都大学）
- 11:40~12:45 第一原理計算による電荷輸送シミュレーションの現状と今後…………… 80 (18a03)  
浅井美博（産業技術総合研究所）
- 13:40~14:40 第一原理計算による誘電率の計算…………… 88 (18p01)  
実習マニュアル…………… 98  
濱田智之（日立製作所）
- 14:40~15:40 第一原理計算による超伝導、トポロジカル絶縁体の計算…………… 103 (18p03)  
有田亮太郎（東京大学）
- 15:40~16:40 その他の計算: 磁気構造、非晶質、表面、界面…………… 112 (18p03)  
神谷利夫（東京工業大学）

## Introduction : 計算材料シミュレーションの基礎知識

東京工業大学応用セラミックス研究所 神谷利夫

### 1. はじめに

この講義では、この後の分子軌道法・バンド計算法の講義に必要な基礎知識についてまとめます。

### 2. 計算の流れ

最初に、材料シミュレーションを行う際の流れをまとめます。

- 1) 計算したい材料・構造・物性などを決める
- 2) その計算が可能なプログラムを選び、入手する
- 3) プログラムのインストール
- 4) 入力データ (原子配列、計算モデル、計算条件、計算過程制御) の作成
- 5) 計算実行、計算過程の監視、確認
- 6) 計算結果の確認
- 7) 他の物性の計算

#### 2-1. プログラムの選択

ここで注意していただきたいのは、原理的には、第一原理計算<sup>1</sup>によってあらゆる固体物性の計算が可能はずですが、現実に入手できるプログラムではその一部しかサポートしていません。電子構造の計算しかできないもの、構造最適化まで可能なものから、弾性物性、誘電・光学物性、スペクトル解析など、非常に幅広い物性までカバーしているものがあります。また、計算モデルについても、半経験法、第一原理 Hartree-Fock (HF) 法、密度汎関数法、混合汎関数法、GW 法といった、いろいろな方法があり、それぞれ、得られる計算精度、対象とする材料系、必要な計算機能力・時間などから、現実的なものを選ぶことになります。

そのため、ある目的を実現するために、1つだけのプログラムしか使ってはいけないことはありません。構造最適化が速く信頼性も高い A というプログラムで安定構造を決め、目的とする物性の計算ができる B というプログラムを組み合わせるということもありますし、むしろ現実的な選択です。このことはまた、複数のプログラムの使用方法をマスターすることで、研究の幅が大きく広がることを意味しています。

また、計算結果はあくまでも多くの仮定・近似に基づいたものです。結果が妥当であるかどうか、実験結果と合わせて確認することも必要ですが、計算モデルが異なる複数のプログラムを用いて同じ結果が出ることを確認することも強く推奨されます。

#### 2-2. プログラムのインストール

プログラムを選択した後はインストールが必要になりますが、数百万円かかる商用ソフトウェアであれば、ここはほとんど問題になりません。一方、現在ではインターネットから、無償あるいは廉価で入手できるプログラムが多くあります。しかし、それらの多くでは、複数のプログラムをインストールしてそれぞれを適切に設定する必

---

<sup>1</sup> “最初から”という意味のラテン語から派生した“*ab initio* 法”とも呼ばれます。明確に区別されて使われてはいませんが、前者はバンド計算、後者は分子軌道法で使われる (非経験法) ことが多いようです。

要がある、MS-Windows が使えず Unix/Linux の知識が必要、といった障壁があります。本講座では、MS-Windows で使えるプログラムについて、インストールの仕方を細かく説明することでこの問題に対応しました。しかしながら、上述したように、使えるプログラムの種類を増やすことは、研究の幅が広がるとともに結果の信頼性を確認する上で非常に重要です。ぜひ、これをきっかけに、Unix/Linux も扱えるようになっていただきたいと思います。

### 2-3. 構造データの作成

計算シミュレーションにとっかかりにくい障壁が、入力データの作成であることも多いと思います。これも、商用ソフトウェアでは GUI を使ってわかりやすくしているものが多くありますが、無償・廉価なものとは限りません。また、理想構造の分子や結晶を扱っている場合はまだ良いのですが、欠陥、界面、超格子などを扱いたい場合には、構造データを作成するだけで大変な作業になります。

このような場合に役に立つのが、Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)<sup>2</sup>, Cambridge Crystallographic Data Centre<sup>3</sup>などのデータベースです。これらからは、Crystal Structure Information (CIF) という書式の構造ファイルを出力でき、多くのプログラムでこれを読み込む (ファイル読み込みではなく、import というメニューであることも多い) ことができます。また、これらの構造を視覚的に確認したり、構造を修正したりすることのできる無償のプログラムとして、ここでは VESTA<sup>4</sup> と XCrySDen<sup>5</sup>を紹介させていただきます。

### 2-4. その他の入力データ

第一原理計算は基本的に、「原子の配列のみを入力したら、信頼性の高い計算結果が得られる」ものです。しかしながら、後述するように、実際には物理理論や近似といった計算モデル、モデルを実際に解く計算アルゴリズム、計算精度を決めるパラメータなどを適切に選んで入力する必要があります。また、それらの指定も、わかりにくいキーワードと厳しい書式に合わせて入力する必要があるものも多いです。そのためにはこれらの理論・アルゴリズムをある程度理解した方がいいのですが、そうでない場合は、試行錯誤を繰り返し、計算結果をきちんと吟味し、信頼できる計算条件を見つかるというやり方もあり得ます。

このような場合に、早く慣れるという意味で、プログラムやマニュアルに添付されているサンプル入力データを一通り実行し、入力と出力結果を見通してみることが役に立ちます。そのうえで、自分が計算したい系に近い入力データを選び、必要な部分を修正して計算を実行してみます。「どのような入力をしていいかわからないので頑張ってマニュアルを読む」ということは大事ですが、まず、「とりあえず計算してみて、わからなかったらまじめにマニュアルを読む」方が立ち上がりが早くなります。もちろん、学会で発表したり論文を書く前には、入力データと出力結果の意味をきちんと理解していなければいけません。

また、入力データで重要なことに、「計算精度」の設定があります。これについては後述しますので、注意してください。

<sup>2</sup> <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>

<sup>3</sup> <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>

<sup>4</sup> <http://jp-minerals.org/vesta/jp/>

<sup>5</sup> <http://www.xcrysden.org/>

### 2-5. 計算の実行など

計算を実行する場合にも、GUI から実行するのであればマウスでボタンを押すだけです。そうでない場合は、キーボードから直接コマンドを打ち込むことが多いので、MS-Windows のコマンドラインや Unix/Linux のシェルコマンドの知識が必要になりますが、これはこの講義では扱いません。

計算中に重要なのは、計算が正しく進んでいるかどうかを逐次確認することです。後述のように、量子計算や、構造最適化などの非線形最適化計算では、変数の精度を上げながら同じ計算を繰り返す「収束計算」が頻繁に行われます。適切な初期パラメータと計算条件が設定されていれば、何度か計算サイクルを繰り返したのち、設定された「収束精度」内に収まる計算結果を出力してくれます。そうでない場合は、とんでもない値へ変わっていく「発散」や、ある範囲内の値を行き来して収束しない「振動」が起こることも多くあります。そのため、計算の途中経過を適宜観察し、このようなことが起こっている場合、入力条件を変えた計算をやり直す必要があります。

収束計算については、振動などが起こると無限に計算が続いてしまうため、最大繰り返し数を指定するものがほとんどです。最大繰り返し数の計算を行っても指定した収束精度が出なかった場合、わかりやすいエラーメッセージを出してくれるプログラムもあれば、出力ファイルの途中にその旨のメッセージだけが出て、見かけ上は正常に計算が終わったように見える場合もあります。設定した収束精度まで計算結果が到達しているか、あるいは、他の計算結果も、問題のない過程で信頼できる結果が得られているかを必ず確認しないとはいけません。

### 2-6. 計算結果の精度

現在の量子計算の特徴の一つは、全エネルギーを高い精度で出力してくれて、そのために多様な物性の計算が可能になることです。一方で、行っている計算に必要な精度が確保されているかどうか、常に確認する必要があります。

計算誤差の原因としては、モデル精度、計算誤差、収束誤差、などがあります。7, 8 章で説明するように、第一原理計算といっても、様々な近似・擬ポテンシャル・汎関数から適当なものを選ぶ必要があります、それぞれで得られる計算精度はほぼ決まっています。これは目安ですが、全エネルギーの計算精度 (同じ条件で計算した際に比較して意味のある有効数字) は 10 meV 程度です (慎重に計算して 1 meV 程度とのことですが、計算に慣れていないときは無理な計算をしないように)。計算誤差は、コンピュータで数値計算する際に発生するもので、数値データメモリの bit 数が限られていることによる丸め誤差、微小数の和差演算による桁落ちや、計算範囲が有限なことによる打ち切り誤差などが含まれます。

第一原理計算では、特に全電子法 (7 章) では内殻電子のエネルギーもすべて全エネルギーに積算されるので、全エネルギーは  $10^4$  eV より大きくなることもあります。これで 1 meV の精度を確保するためには 7 桁以上の有効数字が必要になります。そのため、第一原理計算プログラムは 8~10 桁の有効数字が取れるように設計されていますので、ユーザーがこの点を意識することはほとんどないはずですが。

一方で、平面波基底の上限エネルギー (cut-off energy)、LCAO 基底での移送積分/重なり積分計算の上限距離 (cut-off radius) など、本来は無限に計算に取り込まなければいけない計算を途中で打ち切るために設定するパラメータがあります。

また、バンド計算では、第一ブリルアンゾーン内から適当な  $k$  点 (Bloch の波数ベクトル) を抽出して計算を行います。どの程度の数の  $k$  点を取り入れる必要があるかは、バンド構造に強く依存します。



以上の打切りパラメータ、 $k$  点数を決める際には、最初に精度の低い計算を行い、その後精度を上げながら計算をします。全エネルギーや安定構造がどの程度変化するかを調べ、その変化が必要とする計算精度よりも小さくなるように設定します。

最後に収束誤差ですが、11 章で説明するように、量子方程式を精確に解くためには、SCF 計算をする必要があります。また、構造最適化の際にも、非線形最適化により全エネルギーが最小になる構造パラメータを求めることとなります。いずれの場合にも、波動関数やパラメータの精度を上げながら繰り返し計算を行い、それぞれの変化量が、必要とする精度 (EPS と書かれることが多い) 以下に収束するまで繰り返します。全エネルギーに関する EPS は、最終的に必要とするエネルギー精度よりも低くする必要があります。構造パラメータに関する EPS は、原子にかかる力や格子にかかる圧力で指定することもあります。これらの値からでは、構造パラメータの精度がどの程度得られているかはわかりません。そのため、構造パラメータに関する EPS を変えながら安定構造を計算し、必要とする精度の構造パラメータが得られる条件を確認する必要があります。

## 2-7. 他の物性の計算

第一原理計算で時間がかかるのは、

- ・ハミルトニアンの計算 (数値積分など)
- ・行列の対格化
- ・波動関数と電荷密度の自己無撞着計算 (Self-consistent field、SCF 計算)
- ・構造最適化

です。一方、バンド構造、状態密度、光学スペクトルなどの計算では、これらの結果を利用して計算できますので、ハミルトニアン・SCF 計算と構造最適化を繰り返す必要がありません。そのため、これらの計算では、まず SCF 計算 (と構造最適化) を行い、これらの結果を保存しておいて、他の物性計算を行います (post-processing などと呼ばれます)。

## 2-8. 計算結果 (物性) の確認

計算結果が、全エネルギー、弾性率、静的誘電率のような数値であれば、出力ファイルを見るだけで十分です。光学スペクトルなどの場合は、Excel などでグラフに加工できるテキストファイルを出力してくれる場合もありますし、簡単なプログラムによってそのようなファイルに作り直す必要がある場合もあります。波動関数や電子密度を描画する場合には、その機能を持った Graphical なソフトウェアが必要になります。上述のような GUI が整ったものであれば、計算結果も GUI で確認できる機能があるものが多いですが、そうでない場合は、上述の VESTA や XCrySDen などを使っても表示することができます。

このような場合にも、出力ファイルを加工して、これらのプログラムで読み込める形にする必要が出てきます。Perl や python などのいわゆる「軽量プログラム言語 (LWL)」は、このようなプログラムを数行~数十行で作ることができますし、計算結果をまとめたり、複数のプログラムを関連付けて実行することなどもできますので、学ばれることを奨めます。

## 3. 量子計算でなにができるか

分子軌道計算やバンド計算で得られるのは、電子構造ではありません。むしろ、全エネルギーを精度よく計算できるように計算できる物性・情報も多いことに注意し

てください。

- 1) 原子・電子の状態 (電子準位、波動関数、電位分布など) を視覚化できる
  - ・ 講義で学んだ理論を直観的に理解できる
  - ・ 自分が組み立てた理論・モデルが正しいかどうかを検証するツールになる
- 2) 精度の高い全エネルギー計算を行える
  - ・ 絶対零度の基底状態<sup>6</sup>で安定な構造がわかる
  - ・ 生成エネルギーが計算できる
    - 合成できるはずのない (準安定にもなっていない) 構造をスクリーニングできる
    - 標準状態で安定でない構造を安定化させる条件についてヒントをくれる
  - ・ 力学物性 (弾性テンソル、格子振動分散など) の計算を行える
    - 赤外分光、Raman 分光スペクトルなどのピーク、振動モードの同定
- 3) 電子構造を定量的に計算できる (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 (誘電関数 = 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 (別途散乱モデルを考慮する必要がある)
  - ・ 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
  - ・ フェルミ面の形状
  - ・ スピン分極した系: 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: 誘電率 (Berry 位相)、圧電定数など

#### 4. プログラムの種類

現在私たちが使える量子計算プログラムは、無償のものから有償のものまで、数多くあります。これらをまとめた Web ページも複数ありますので、「第一原理計算」「分子軌道法」「バンド計算」「プログラム」などをキーワードにして検索してみてください。

ここでは、代表的なものとして以下のものを紹介するにとどめます。第一原理密度汎関数法バンド計算ソフトには、無償で使える PHASE<sup>7</sup>, Quantum ESPRESSO (PWScf)<sup>8</sup>, ABINIT<sup>9</sup>、無償ではないけれども比較的安価な VASP<sup>10</sup>, WIEN2k<sup>11</sup>、商用で高価だが入門者も使いやすい PHASE/Advance<sup>12</sup>, CASTEP<sup>13</sup>, VASP<sup>14</sup>、Atomistic ToolKit/Virtual NanoLab (ATK/VNL)<sup>15</sup> などがあります。分子軌道法では、半経験的分子軌道法の MOPAC<sup>16</sup>、第一原理法の GAMESS<sup>17</sup>などがあり、これらは Winmostar<sup>18</sup>

<sup>6</sup> 一番全エネルギーが低くなる原子配位、電子構造の状態

<sup>7</sup> <https://azuma.nims.go.jp/cms/software/phase>; <http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/dl/index.php>

<sup>8</sup> <http://www.pwscf.org/>

<sup>9</sup> <http://www.abinit.org/>

<sup>10</sup> <http://www.vasp.at/>

<sup>11</sup> <http://www.wien2k.at/>

<sup>12</sup> <http://www.advancesoft.jp/>

<sup>13</sup> Materials Studio 6.0, <http://www.comtec.daikin.co.jp/SC/prd/ms/>

<sup>14</sup> <http://www.rsi.co.jp/kagaku/cs/medea/abinitio.html>

<sup>15</sup> <http://www.quantumwise.com/>

<sup>16</sup> <http://openmopac.net/index.html>

を使って Windows の GUI から計算できます。商用で広く使われているものに Gaussian<sup>19</sup> があります。

## 5. 分子軌道法とバンド計算

### 1) 分子軌道法

分子の電子構造を量子論に則って計算する方法です。構造モデルは有限の大きさです。電子構造は、縦軸にエネルギーをとって占有状態、非占有状態、場合によってはスピン状態を表示した「エネルギー準位図」で表わされます。横軸にエネルギー、縦軸にそのエネルギーをもつ電子の数をプロットした「状態密度」も使われますが、分子軌道法の場合には、両者はほぼ同一です。

### 2) バンド計算

周期的な構造をもつ結晶を扱います。Bloch の定理を利用して計算対象を単位格子内の原子だけに減らしていますが、その代償として、バンド計算に固有のパラメータ「Bloch の波数ベクトル  $\mathbf{k}$ 」が現れます。エネルギー固有値は  $\mathbf{k}$  の関数  $E(\mathbf{k})$  になり、電子構造は、横軸を  $\mathbf{k}$ 、縦軸を  $E(\mathbf{k})$  とする「バンド構造」となります。バンド構造を使うことにより電子構造を直観的に理解しやすくなりますが、多くの学生からはわけがわからないと嫌われ、「スパゲッティ」と呼ばれることもあります。バンド構造は対称性の高い特定の方向だけでしか表示できず、結晶の全体の電子構造を理解する場合には見落としが出る可能性があります。一方で状態密度はすべての  $\mathbf{k}$  に関する積分<sup>20</sup>となるため、全電子状態の情報を判断することができます。

## 6. 第一原理法、半経験法、経験法

### 1) 第一原理法/非経験法 (first-principles/ab initio method)

量子論の基礎方程式をなるべく忠実にコンピュータを使って解く方法。基本的に入力は原子の種類と座標の「構造パラメータ」のみです。ただし、第一原理とは言っても、構造パラメータ以外に、計算のモデルの種類、精度を決めるパラメータ群を適切に入力する必要があります。これらのパラメータを多少変えたとしても計算結果に与えることは無く<sup>21</sup>、本質的な結果に影響を与えるのは、構造パラメータだけです。

### 2) 経験的分子軌道法、半経験法 (semi-empirical method)

物理方程式は Schrödinger 方程式を用いるものの、計算に時間がかかる項—エネルギー積分や共鳴積分—を経験パラメータに置き換えることで計算時間を短くした方法。構造パラメータの他にこれらの実験などによって決めた経験パラメータを入力する必要があります。計算結果は経験パラメータによって大きく変わる（逆に言えば、都合の良い結果を出せるように変えることができる）ため、これらの選択が計算の信頼性を決定します。実験結果に合うようにパラメータを再設定しなおす必要がでることも多く、この時間の方が第一原理計算よりも長くかかることも珍しくありません。

分子軌道法で使われる（拡張）Hückel 法とバンド計算への拡張である Tight

<sup>17</sup> <http://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/>; <http://www.cfs.dl.ac.uk/index.shtml>

<sup>18</sup> <http://winmostar.com/>

<sup>19</sup> <http://gaussian.com/>

<sup>20</sup> 正確には「第一ブリルアンゾーン内の積分」

<sup>21</sup> もちろん、計算モデルが保証している計算結果について、という意味です

Binding (TB) 法が典型的な半経験法の例です。CNDO/MNDO 法 (MOPAC) や高度な TB 法では HF 近似などを取り込み、分子軌道法の係数を self-consistent に決定しますが、これらは特に経験的分子軌道法と呼ばれます。

### 3) 経験法 (empirical method)

量子論的な効果を明示的に考慮せず、原子間の相互作用ポテンシャルの形を実験から決め、古典力学の運動方程式 (Newton の運動方程式) を用いて材料中の原子の運動をシミュレーションする方法です。格子力学法、分子動力学 (Molecular dynamics: MD) 法、モンテカルロ法などがあります。これらには量子計算法もあり、区別する場合には「古典 MD 法」「量子/第一原理 MD 法」などと呼ばれます。

## 7. 基底関数 (basis set) と擬ポテンシャル (pseudo potential)

量子方程式を実際に解く場合には、波動関数を、計算しやすい簡単な関数 (基底関数) の和 (一次結合: Linear Combination, LC) で近似することが広く行われています。基底関数として原子波動関数を使うのが LCAO (LC of Atomic Orbitals) 法で、平面波を使うのが平面波 (Plain Wave: PW) 法です。

平面波はポテンシャルが一定のときの自由電子の正確な波動関数なので、金属や半導体のエネルギーの高い伝導帯を記述するのには良い近似になります。一方、原子の内殻など、ポテンシャル変化が急で波動関数も短い距離で大きく変わるような場合には、非常に多くの PW を取り込まないと精度が出ません。

原子基底関数は、電子がそれぞれの原子内に強く局在化しているときには良い近似になりますが、金属や半導体の伝導帯の精度を出そうとすると、主量子数の大きな基底関数や空間的な拡がりの大きい関数 (diffuse function) を入れる必要があります。また、原子が置かれている位置の対称性が低い場合など、分極した関数 (polarized function) を使う必要があることがあります。しかしながら、これらの関数を取り入れたとしても、計算精度は基底関数の選択によって制限されます。この点は、PW の数を多く取り入れれば計算精度が上がる PW 法に比較した場合の短所といえます。

PW 法の内殻波動関数の問題を解決する方法として、まず、内殻の波動関数を正確に計算し、原子核ポテンシャルと合わせて「擬ポテンシャル」を作り、浅い価電子と非占有軌道だけを解く「擬ポテンシャル (Pseudo-Potential: PP) 法」が広く使われています。PW 基底と PP を使う場合には PW-PP 法、LCAO 基底と一緒に使う場合は LCAO-PP 法などと呼びます。これに対して、内殻の波動関数全ても解く方法を「全電子法」と呼びます。

PW 法の内殻の問題を別の方法で解決するのが Augmented Plain Wave (APW) 法で、原子の波動関数がよい近似である球領域内 (Muffin-Tin (MT) 球と呼ばれます) は原子の波動関数を使い、その外側は PW 基底を使い、MT 球表面で波動関数が連続になる条件から量子方程式を解きます。APW 法の固有値方程式を線形方程式になおしてコンピュータで解きやすくしたのが Linearized APW (LAPW) 法ですが、どちらも一長一短があるため、Wien2k では両方を使う L/APW 法を使っています。また、MT 球内部のポテンシャルを正確に計算する方法が Full potential (FP) 法で、このため、Wien2k は FP L/APW 法とも呼ばれます。

以前は、FP L/APW 法がもっとも精度の高い計算が可能といわれていましたが、最近では、APW 法のアプローチを擬ポテンシャルの形式に取り込んだ Projector Augmented Wave (PAW) 法<sup>22</sup> が使われるようになり、PP 法のプログラムでも同等の高精度の計

<sup>22</sup> P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50, 17953 (1994); G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B 59, 1758 (1999).

算ができるようになっていきます。

## 8. 計算モデル

そのほか、相対論効果を考慮するかどうかという点も重要になることがあります。この場合は、非相対論計算、準相対論近似、相対論計算などに分けられます。相対論効果は、電子の速度  $v$  が光速  $c$  に近くなると無視できなくなります。この効果は内殻電子で大きく、エネルギーの浅い価電子以上の軌道では小さくなるため、比較的軽い原子が対象の場合には無視できます。一方、Pb のような重原子では価電子より浅いエネルギー準位の順番が逆転するほど重要な影響があります。

相対論計算では、Dirac 方程式に従って 4 つの成分を持つスピノルとして波動関数を解きます。そのため計算が複雑になりますし、また、陽電子のように通常の物性では影響が無視できる解まで得られて無駄であることから、L/APW 法の原子波動関数や擬ポテンシャルの計算にだけ相対論計算をすることもあります。バンド計算では、Dirac 方程式を  $v/c$  で展開・近似した準相対論近似を使うことが多くあります。これによりスピン-軌道 (Spin-Orbit: SO) 相互作用を取り込むことができるようになり、半導体の価電子帯のように SO 分裂が重要な場合や、磁性元素のスピン向きが問題になるような場合の計算が可能になります<sup>23</sup>。

## 9. 密度汎関数理論

現在の第一原理バンド計算プログラムのほとんどが密度汎関数理論 (Density Functional Theory: DFT)<sup>24</sup> を用いて計算を行っています。量子力学の教科書に出てくる Schrödinger 方程式が、古典力学に位置  $\mathbf{x}$  と運動量  $\mathbf{p}$  の量子力学的交換関係を取り入れて導出されるのに対し、DFT は「多電子系の状態は電子密度によって一意的に決まる」という Hohenberg-Kohn の定理<sup>25</sup> による異なる形式の量子理論です。実際に解くときには Kohn-Sham (KS) 方程式<sup>26</sup> を解くこととなりますが、これと Schrödinger 方程式を一電子方程式化した一電子 Hartree-Fock (HF) 方程式は、次のようによく似た形をしています。

$$\text{KS 方程式: } \left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\rho(\mathbf{r})) + V_{e-e}(\rho(\mathbf{r})) + V_{\text{XC}}(\rho(\mathbf{r})) \right\} \phi(\mathbf{r}) = \epsilon \phi(\mathbf{r}) \quad (1)$$

$$\text{HF 方程式: } \left\{ -\frac{1}{2}\nabla_l^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{e-e}(\mathbf{r}_l) + V_{\text{Xl}}(\mathbf{r}_l) \right\} \phi_l(\mathbf{r}_l) = \epsilon_l \phi_l(\mathbf{r}_l) \quad (2)$$

ここで  $V_{\text{ext}}$  は原子核と電子の相互作用、 $V_{e-e}$  は電子-電子間の相互作用で、単純な Coulomb ポテンシャルです。 $V_{\text{X}}$  の X は交換相互作用 (eXchange interaction) の意味で、HF 近似に交換相互作用のみが現れることからこのように書かれます。 $V_{\text{X}}$  と  $V_{\text{XC}}$  が違って見えますが、C は電子相関 (electron correlation) の意味で、HF 近似では考慮されていないために入っていないだけです。ですから、両者は  $V_{\text{XC}}$  項を除いて計算式上はまったく同じになります。

これはある意味当然の話で、どちらも同じ物理現象を扱っているのです、得られる結果は本質的に同じにならないといけません。そのため、物理的な基盤が異なっても正

<sup>23</sup> 相対論を考慮しない Schrödinger 方程式ではスピンの効果が入っていないので、スピンの向きを取り入れることができません。

<sup>24</sup> 関数  $g(x)$  が関数  $f(x)$  の関数  $g(f(x))$  であるとき、 $g$  を  $f$  の「汎関数」といいます。

<sup>25</sup> P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).

<sup>26</sup> W. Kohn and L. J. Sham: Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).

しい方程式は数学的に似ることになります。KS 方程式を導き出す際には、Schrödinger 方程式をまねして電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  を波動関数のような関数  $\phi(\mathbf{r})$  で展開し、運動エネルギー項も微分演算子で置き換えていますので、これらの帰結として同じような形の一電子方程式になるわけです。

実際に量子計算を行って結果を解釈する際には、この両者を混同しても問題を起こすことはほとんどありません。しかし、違う量子理論ということを理解しておくに越したことはありません。一番重要な違いは、Schrödinger 方程式が各電子の座標  $[(x_i, y_i, z_i), x = 1, 2, \dots, N]$  を変数としているのに対し、DFT では電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  も波動関数に相当する  $\phi(\mathbf{r})$  も、空間座標  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  だけを変数としています。そのため、N 電子系の Schrödinger が  $3N$  個の変数の偏微分方程式であるのに対し、DFT では 3 個の変数しかありません。これが、DFT が多電子系に適した理論である理由の一つです。

また、Schrödinger 方程式で電子相関を取り入れるためには配置間相互作用 (Configuration Interaction: CI) のような、HF 近似を越えたより複雑なモデルを取り入れる必要があります。それに対して DFT の場合は、形式上、これらの効果もすべて  $V_{XC}$  項に含まれます。そのため、 $V_{XC}$  項の近似をあげることにより、理論や計算プログラムの枠組みを大きく変更せずに、多電子系のより高度な相互作用を含んだ計算が可能になります。

HF 近似と DFT には他にも、似ているけれども違うことがいくつかあります。HF 近似で得られるエネルギー固有値  $\varepsilon_i$  はイオン化ポテンシャル  $\varepsilon_i = E_N - E_{N-1}$  ( $E_N$  は電子が N 個あるときの全エネルギー) や電子親和力  $\varepsilon_i = E_{N+1} - E_N$  に対応します<sup>27</sup> が、DFT では  $\varepsilon_i = \partial E / \partial n_i$  ( $E$  は全エネルギー、 $n_i$  は i 番目の軌道を占有している電子数で、非整数として扱う) と、化学ポテンシャルのような量に対応します<sup>28</sup>。そのため、DFT で得られるエネルギー固有値は光電子分光法などで測定される束縛エネルギーよりも小さくなる<sup>29</sup> ため、遷移状態法などによってイオン化ポテンシャルを求める必要があります。

## 10. 汎関数

密度汎関数法は Thomas-Fermi 近似と Slater の  $X\alpha$  法に起源をもとめることができます。Hartree-Fock 近似では交換相互作用項の計算が複雑なため、Slater は平面波の基底関数を用いて近似しました。そうすると、交換相互作用が次のように電子密度の  $1/3$  乗に比例することを見出しました。

$$V_{Xc\uparrow}(\mathbf{r}) = -3 \left[ \frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) \right]^{\frac{1}{3}}$$

このポテンシャルに対して Slater は原子に依存する係数  $\alpha$  を導入したため、 $X\alpha$  近似と呼ばれます。この後、Gaspar, Kohn, Sham らが一般的な理論に展開し、密度汎関数法を作り上げ、この  $V_{Xc\uparrow}$  に因子  $2/3$  をかけなければいけないことを示しました。そのため、 $\alpha$  は  $2/3$  に近い値をとります。実際、K. Schwarz は多くの原子について最適な  $\alpha$  を求め、軽原子から重原子まで、 $0.75$  から  $0.69$  まで  $\alpha$  が変化することを見出しています。

Slater の交換相互作用は、「位置」 $\mathbf{r}$  における電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  だけで決まっているので、「局所密度近似 (Local Density Approximation, LDA)」として分類されます。その後、

<sup>27</sup> Koopmans の定理: T. Koopmans, Physica **1** (1933) 104.

<sup>28</sup> Janak の定理: J.F. Janak, Phys. Rev. B **18** (1978) 7165.

<sup>29</sup> 例えば W.R.L. Lambrecht et al., Phys. Rev. B **50** (1994) 14155.

LDA で計算するとバンドギャップを過小評価するなどの問題が指摘され、 $\mathbf{r}$  の周囲の  $\rho(\mathbf{r})$  の効果を取り込むことで局所近似の改良がされました。これが「非局所近似」であり、 $\rho(\mathbf{r})$  の微分を使う方法を「一般化勾配近似 (Generalized Gradient Approximation)」と呼びます。

一般に、金属では LDA がよい近似になりますが、半導体などでは GGA の方がよいといわれており、PBE96<sup>30</sup> と呼ばれる汎関数がよく使われています。また、一般的な傾向として、LDA では安定格子定数を過小評価し、PBE96 では過大評価します。ただしいずれの場合でも、計算モデルが妥当な系について、室温の格子定数に対して  $\pm 2\%$  以内の精度の再現性があります。

汎関数の多くは、提案者のイニシャルと提案年をつなげた名前と呼ばれます。以下、よく出てくる汎関数をまとめておきます。

**LDA/LSDA:** CA (Ceperley-Alder)/PZ (Perdew-Zunger)<sup>31</sup>, PW92 (Perdew-Wang 92)<sup>32</sup>

**GGA:** PBE96, revPBE (Revised PBE)<sup>33</sup>, RPBE (Revised PBE)<sup>34</sup>,

PBEsol (PBE for solids)<sup>35</sup>, WC (Wu-Cohen modification of PBE)<sup>36</sup>

## 11. 電子構造を解く際の自己無撞着 (SCF) 計算

9章の (1), (2) 式を解くことで、一電子波動関数  $\phi_i(\mathbf{r})$  とエネルギー準位  $\varepsilon_i$  が求まります。しかし、いずれの場合にも、Hamiltonian (左辺の {} 内の式) にも波動関数が入っているため、これを精確に解くことは簡単ではありません。広く使われているのは、まず、適当な方法で予測した電子密度  $\rho_i(\mathbf{r})$  [ $\phi_i(\mathbf{r})$ ] を用いて Hamiltonian を計算し、 $\phi_i(\mathbf{r})$  を求めます。この  $\phi_i(\mathbf{r})$  は  $\phi_i(\mathbf{r})$  とは異なっていますので、次に、 $\phi_i(\mathbf{r})$  を使って Hamiltonian を計算しなおし、あらためて  $\phi_i(\mathbf{r})$  を求めます。このサイクルを繰り返すことで十分精確な  $\phi_i(\mathbf{r})$  が得られるというのが「自己無撞着 (Self-consistent) 法」です。量子計算の場合には、Self-consistent field という意味で、SCF 法や SCF サイクルと呼ばれます。

ただし、この場合も「2-5. 計算の実行など」で説明したのと同様に、SCF サイクルでも、発散したり振動したりして解が得られないことがよくおこります。特に、上記のように、得られた  $\phi_i(\mathbf{r})$  をそのまま使って Hamiltonian を計算するとほぼ確実に発散します。そのため、過去の SCF サイクルに用いた  $\phi_i(\mathbf{r})$  を適当な割合で平均した値を次の SCF サイクルの Hamiltonian 計算に使います。最新の  $\phi_i(\mathbf{r})$  の混合割合は mixing factor と呼ばれることが多く、収束特性を決定する重要な入力パラメータです。

SCF サイクルを理解するのに、 $g(x) = 0$  を満足する  $x$  を求める簡単な例を考えてみましょう (図 1)。一般的に、このような非線形方程式は、Newton 法のような逐次近似を繰り返すことで解かれます。ここではこの式を SCF 計算に使えるように、 $x = f(x) = g(x) + x$  と変形しましょう (この計算は MS-Excel で簡単にできるので試してみてください)。図 1 は、 $f(x) = 1/4(-x^3 + x^2 - 2)$  の例です。このようなグラフを作ると、 $x = f(x)$  の解は  $y = f(x)$  と  $y = x$  の交点であり、この場合は 3 点あることがわかります。図(b)のように初期値  $x_0 \sim 2.0$  から始めると、 $f(x_0)$  がすぐに求まります。この値と  $y = x$  の交点が  $x_1$  になります。この作業を繰り返すと、 $x \sim 0.4$  の交点に収束することが視覚的に

<sup>30</sup> J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865; *ibid.*, 78 (1997) 1396

<sup>31</sup> Perdew and Zunger, Phys. Rev. B **23** (1981) 5048

<sup>32</sup> J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45** (1992) 13244

<sup>33</sup> Y. Zhang and W. Yang, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 890

<sup>34</sup> B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, Phys. Rev. B **59** (1999) 7413

<sup>35</sup> J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, et al., Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 136406

<sup>36</sup> Z. Wu and R.E. Cohen, Phys. Rev. B **73** (2006) 235116

わかります。一方、図(c)のように  $x_0 > 2.3$  から出発すると、SCF サイクルを繰り返すごとに  $x$  が大きくなり、 $+\infty$  に発散することがわかります。

この例では、どのような初期値から始めても、 $x$  は  $+\infty$  か  $-\infty$  に発散するか、 $x \sim 0.4$  の解 ('安定な解' といいます) のみに収束します。つまり、 $x \sim \pm 2$  の解 ('不安定な解' といいます) は得られません。ほかの形の  $f(x)$  を描いてみると、収束時に  $x$  が振動することがあることがわかります。このように、SCF 計算では、初期値はなるべく正しい解に近いものを使うこと、収束しやすくなる工夫をする (上述の mixing factor など) などの注意が必要になります。

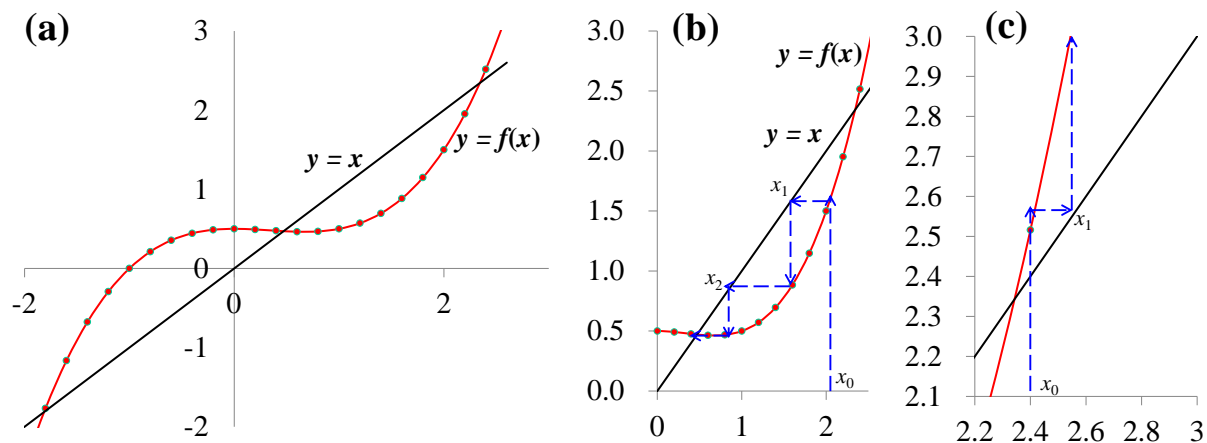


図1 SCF サイクルの進行。(a)  $x=f(x)$  の解は  $y=f(x)$  と  $y=x$  の交点。(b) 初期値  $x_0 \sim 2.0$  で始めた SCF サイクルの進行。  $x \sim 0.4$  の交点に収束する。(c) 発散する例。

## 12. バンド構造の読み方: フェルミエネルギー、バンドギャップ、間接遷移

バンド構造図の読み方をまとめておきます。図 2(A)に WIEN2k で計算した Si のバンド構造図を示しますので、比べながら読んでみてください。

- 1) 横軸は Bloch の波数ベクトル  $\mathbf{k}$  を表しています。ただし  $\mathbf{k}$  を数値で表記してもわかりにくいので、対称性が高い  $\mathbf{k}$  点にはそれぞれ記号が定義されています。記号の定義は脚注37の結晶構造データベースなどで調べられますが、知らなくても、重要な情報 (バンドギャップ、間接遷移など) はわかります。
- 2) 大雑把には、逆空間における  $\mathbf{k}$  を、電子が進む方向とみなせます<sup>38</sup>。
- 3) バンド構造は記号の書いてある  $\mathbf{k}$  点において縦線で区切られており、この縦線は、逆空間の原点 ( $\Gamma$ 点) か第一ブリルアンゾーン (Brillouin Zone: BZ) の境界である。
- 4) 縦軸は電子のエネルギーを表し、下へ行くほど電子のエネルギーが深く、安定になります。
- 5) エネルギー固有値は波数ベクトル  $\mathbf{k}$  の連続関数  $E(\mathbf{k})$  になるため、複数の複雑な曲線で描かれています。
- 6) スピン分極を考慮しない場合は、一本のエネルギーバンド<sup>39</sup>には、単位格子あた

<sup>37</sup> 例えば、bilbao crystallographic server (<http://www.cryst.ehu.es/>) を見てください。この Web ページから "KVEC" を選び、空間群の番号 (たとえば Si の空間群は  $Fd\bar{3}m$  で、空間群番号は 227 です) を入力すると、図 1(C) のような第一 BZ の絵と、対応する点の記号、座標が表示されます。

<sup>38</sup>  $\mathbf{k}$  は運動量のようにふるまいますが、例えば BZ 境界では Bragg 条件  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl}$  が成立し、 $\mathbf{k}$  は保存されません。つまり、Bloch の波数  $\mathbf{k}$  は運動量保存則を満たさないの、厳密な意味での運動量ではなく、結晶運動量と呼ばれることもあります。

<sup>39</sup> 第一 BZ 全体で「一本」のバンドに入る電子の数が 2 個であって、バンド構造図の一区画のバンド「一本」に入る数ではありません。



り up スピンと down スピンの 2 つの電子が入ることができます。スピン分極したバンドの場合は、これらのバンドが分裂するため、それぞれ 1 つずつが入ることができます<sup>40</sup>。

- 7) 特に明記されていない場合、縦軸のエネルギーの原点はフェルミエネルギー (Fermi energy:  $E_F$ ) とされています。つまり、0 K において、0 eV より下の軌道は電子が詰まっている被占有準位で、それより上の軌道は電子がない非占有準位です<sup>41</sup>。
- 8) 金属であるか、絶縁体 (半導体) であるかは、 $E_F$  を交差するエネルギーバンド  $E(k)$  があるかどうかでわかります。このことは、後述の状態密度が  $E_F$  で有限の値であるかどうかで判断することと等価です。

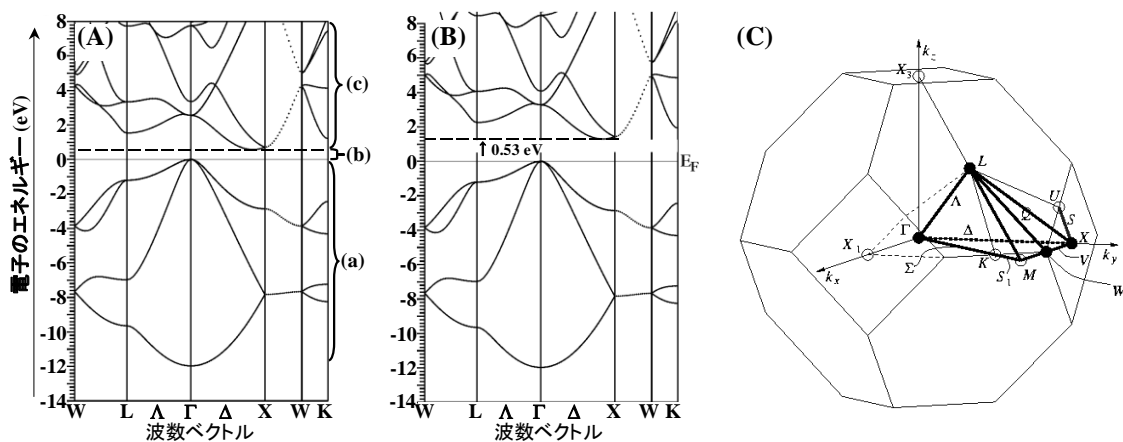


図 2 Si のバンド構造。(A) DFT で計算した結果。(B) 非占有状態を平行移動させてバンドギャップ値を実測値にあわせたもの。(C) 第一 BZ と対称性の高い  $k$  点の位置と記号。

上でまとめたように、図 2(A) のようなバンド構造図の横軸は、第一 BZ 内の波数ベクトル  $k$  を表しています。ただし、3次元に広がる波数ベクトルのすべてを表示するのは無理がありますから、結晶格子の中でも対称性の高い方向についてだけ抜き出して描きます。横軸の記号、W, L,  $\Gamma$ , X, K は逆空間における対称性の高い点、 $\Delta$ ,  $\Delta$  は対称性の高い逆空間の方位を表している (図 2(C)) のですが、脚注 37 のように、データベースなどで調べられますから、この記号を覚える必要はありません。ただ、 $\Gamma$  点は逆空間の原点、つまり、 $k = (0, 0, 0)$ 、X 点は  $x$  軸方向の BZ 境界。

<sup>40</sup> 強磁性体の場合は、すべての磁性原子のスピンの向きが同じなので、同じスピン状態のスピンの空間的な向きは同じなので、up スピン、down スピンと書けます。一方、反強磁性の場合は、隣同士の磁性原子のスピンの向きは逆に向くため、up/down という表現が適切でなくなります。このような場合、 $\alpha$  スピン、 $\beta$  スピンなどと表記することもあります。

<sup>41</sup> 金属の場合は  $E_F$  がバンドを横切るので  $E_F$  は一意的に決まります。絶縁体や真性半導体ではバンドギャップ中のどのエネルギーもこの条件を満たすので一意的に決まりません。半導体物理で使われる  $E_F$  は化学ポテンシャルの意味があり、Fermi 分布関数と電荷中性条件から決まり、真性半導体ではほぼバンドギャップの中央にあります。固体物理やバンド計算では化学ポテンシャルとして  $E_F$  を扱うことが少ないため、単純に、「絶対零度での電子配置における最高の電子のエネルギー」をフェルミエネルギーと呼ぶことも多くあります。そのため、価電子帯上端をエネルギー原点としたバンド構造図が良く使われます。

### 13. 状態密度

図 3(A)は状態密度<sup>42</sup>  $D(E)$  と呼ばれるもので、Si について計算したものです(図 2(A)と対応させて見てください)。横軸に電子のエネルギー、縦軸にその付近のエネルギーを持つ電子が何個存在できるか<sup>43</sup>をプロットしたものです。縦軸の単位は [状態数/eV] なのでちょっとわかりにくいので、先に図 3(B)を説明しましょう。これはエネルギー  $-15$  eV から  $E$  までの準位を占有している電子の総数、積算状態数  $N(E)$  です。これから、 $-15 \sim 0$  eV ( $E_F$ )までを占めている電子数  $N(0)$  は 8 個であることがわかります。もともと Si 原子 1 つには、 $(3s)^2(3p)^2$  の 4 つの電子があったわけですが、 $N(0) = 8$  というのは、基本格子に含まれる 2 つの Si 原子にある 3s, 3p 電子の総数になっています。このようにして、図 3(B)の  $N(E)$  が積算電子数であることは納得してもらえるとと思います。

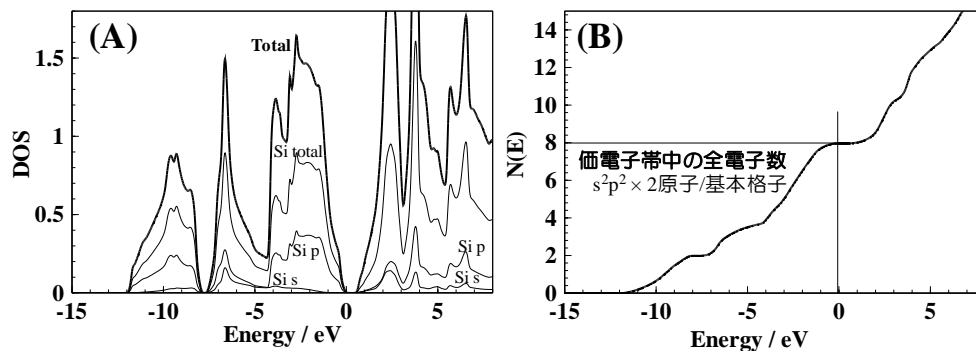


図 3 Si の(A) 状態密度  $D(E)$ と(B) 積算状態数  $N(E)$ 。

図 3(A)の  $D(E)$  というのは、 $N(E)$  のエネルギー微分、つまり  $D(E) = dN(E)/dE$  になります。実際に電気伝導度や磁化率などを決めるのは状態密度  $D(E)$ ですから、ほとんどの場合、論文などでは  $D(E)$ だけを示します。状態密度を各原子ごと、あるいは原子軌道ごとに分解すると、化学結合に関するイメージを作ることができます。図 3(A)では、結晶中の全状態密度(Total)、Si 原子の全状態密度(Si total)、Si p 軌道だけの状態密度(Si p)と s 軌道だけの状態密度(Si s)をそれぞれ描いてあります。このような図を、投影状態密度 (projected density of state: PDOS) あるいは部分状態密度 (partial density of state: やはり PDOS)と呼びます<sup>44</sup>。一方、位置の違う原子毎に描いたものを局所状態密度 (local DOS: LDOS)と呼びます。PDOS から、 $0$  eV より下の領域、つまり価電子帯は p 軌道が主で、それより上の伝導帯は p 軌道と s 軌道が同程度の割合で混成していることが読み取れます。これは、Si が四面体状の結合を作っており、 $sp^3$  混成軌道で化学結合が形成されていることを反映しています。これは化学結合論で  $CH_4$  分子などを例に  $sp^3$  結合と分子の形が説明されるのと同じです。一方で、Si の価電子帯は p 軌道が強く、伝導帯端は s 軌道が強く出ており、理想的な  $sp^3$  混成軌道でないことも

<sup>42</sup> 「状態」とは state の和訳で、電子準位と同一と考えてください。電子数と言い換えた方がわかりやすいのですが、非占有準位には電子がないのでこのような言い方になります。

<sup>43</sup>  $E \sim E + \delta E$  の範囲にある状態の総数  $N(E + \delta E) - N(E)$  が  $D(E) \delta E$  と定義されます。

<sup>44</sup> 「投影」というのは数学用語で、例えば「ベクトル  $(0.7, 0.5, 0.2)$  の  $x$  軸への投影ベクトルは  $(0.7, 0, 0)$  である」というように、ある量を、ある特徴を持つ別の量の成分として表すときに使います。ここでは、L/APW 法や PP-PW 法などで使われる平面波基底の波動関数を、特定の位置の原子や、特定の対称性を持つ関数など (つまり s 軌道、p 軌道など) へ「投影」していることから、このように呼ばれます。

読み取れます。後者は、伝導帯の波動関数が大きく空間的に広がっているため、4s成分も混成している結果です。この意味で Si の伝導帯は”s 性が強い”と言われます。

分子軌道法と比較すると、バンド計算で得られる PDOS の解釈にはより慎重になる必要があります。分子軌道法のように LCAO を使っている場合、分子軌道を各原子へ割り振る寄与率は LCAO の係数 $|C_i|^2$ で決まります。原子間の波動関数の寄与 (非対角項  $C_i^* C_j + C_j^* C_i$ ) をどのように各原子に分配するかは若干の任意性が残りますが、それほど大きな問題ではありません<sup>45</sup>。ところが、バンド計算の基底関数としてよく使われている平面波は空間全体に一様に広がっていますから、原子ごとの PDOS を一意的に計算する方法がありません。そのため、L/APW 法である WIEN2k は MT 球内の波動関数の積分値を原子の PDOS としています。VASP などを使う平面波法では MT 球を使いませんので、各原子に半径を与え(Wigner-Seitz (WS) 半径と呼んでいます)、その中の波動関数の積分値を原子の PDOS として使っています。Total DOS は変わることはありませんが、PDOS は MT/WS 半径の選び方によって変わります。意味のある PDOS を得るためにはコツをつかむ必要がありますし、逆に、化学者としての直観に合うように PDOS を意図的に変えることもできますので、注意が必要です<sup>46</sup>。

また、このように PDOS を決めると、MT/WS 球に属さない波動関数成分がでてきます。これは、現実の固体の波動関数が原子の波動関数よりも外部に広がりをもちことを反映しており、特に、金属や半導体の伝導帯では無視できなくなります<sup>47</sup>。このような、原子に帰属しにくい状態密度を”Interstitial (格子間)”として表示することがあります。

<sup>45</sup> 広く用いられている Mulliken 電荷解析では、非対角成分  $C_i C_j$  を i 原子と j 原子に同量割り当てるという単純なやり方をしています

<sup>46</sup> L/APW 法の場合、MT 球半径がとんでもない値だと、計算結果もとんでもなくなります。そのため、PDOS にもある程度の制限がかかりますが、VASP の場合には、電子構造の計算結果とは全く関係なく WS 半径を決めることができますので、後者の方が”自由度”は大きくなります。

<sup>47</sup> このため、LCAO 法や TB 法では金属や半導体のバンド構造は正確に計算できないといわれることがあります。しかしながら、原子軌道を基底関数に使う場合も、主量子数の大きい軌道まで加えたり、広がりの大きい diffuse 関数などを加えたりすることでこの問題は解決できます。現在の第一原理計算や TB 法ではこの指摘は当たらない場合が多いので注意が必要です。

## Winmostar を利用した MOPAC と GAMESS による分子軌道法計算の紹介と実習

木原 寛

富山大学 総合情報基盤センター

〒930-8555 富山市五福 3190

### 1 はじめに

分子軌道法計算は、化学の諸現象を説明する際の理論的根拠を与えるものとして、しばらく前からその重要性が高まってきている。ここでは、計算方法について概説した後、無償で利用可能な計算化学プリ・ポストシステム Winmostar と半経験的分子軌道法パッケージ MOPAC および非経験的分子軌道法パッケージ GAMESS とを組み合わせ、机上のパソコンで分子軌道法計算を実行し、得られた結果を図示する方法を紹介する。

### 2 計算方法

#### 2.1 分子軌道法

分子の電子状態を理論的に計算する場合に広く用いられている分子軌道法<sup>1)</sup>は、「分子全体に広がった分子軌道 (**Molecular Orbital**) があって、個々の電子の振舞いが分子軌道関数で記述される」とする方法である。

Schrödinger 方程式

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

のハミルトニアン  $H$  は、 $m$  個の原子核と  $2n$  個の電子を持つ系に対しては次のようになる。

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2n} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{2n} \sum_{\alpha}^m \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i>j}^{2n} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2)$$

1 電子オービタル近似の波動関数は、スピン関数を含む Slater 行列式の形で表される。

$$\Phi = \|\varphi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1)\varphi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) \dots \varphi_n(\mathbf{r}_{2n-1})\alpha(\sigma_{2n-1})\varphi_n(\mathbf{r}_{2n})\beta(\sigma_{2n})\| \quad (3)$$

系の全電子エネルギーは

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^n 2H_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4)$$

ここで、 $H_i$ ,  $J_{ij}$ ,  $K_{ij}$  は次のように定義される。

$$H_i = \int \varphi_i^*(r) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{4}{r} \right) \varphi_i(r) dr \quad (5)$$

$$J_{ij} = \int \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \frac{1}{|r' - r|} \varphi_j^*(r) \varphi_j(r) dr dr' \quad (6)$$

$$K_{ij} = \int \varphi_i^*(r) \varphi_j(r) \frac{1}{|r' - r|} \varphi_j^*(r) \varphi_i(r) dr dr' \quad (7)$$

適当な関数系  $\{\chi_p\}$  を選んで  $\{\varphi_i\}$  を

$$\varphi_i = \sum_{p=1} \chi_p c_{pi} \quad (8)$$

の形に展開し、変分法でエネルギー  $\varepsilon$  を極小にする最適の係数の組  $\{c_{pi}\}$  を求める。

次のような Hartree - Fock - Roothan 方程式が得られる。

$$\mathbf{F} \mathbf{c}_i = \varepsilon_i \mathbf{S} \mathbf{c}_i \quad (9)$$

$$F_{pq} = H_{pq} + \sum_r^m \sum_s^m P_{rs} [pq|rs] - \frac{1}{2} [ps|rq] \quad (10)$$

$$H_{pq} = \int \chi_p \hat{h} \chi_q d\tau \quad (11)$$

$$P_{rs} = 2 \sum_{j=1}^n 2 c_{rj} c_{sj} \quad (12)$$

$$[pq|rs] = \int \chi_p(1) \chi_q(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_r(2) \chi_s(2) d\tau \quad (13)$$

係数の組  $\{c_{pi}\}$  の値を最初に仮定し、繰り返し計算を行って、密度行列の変化が充分小さくなり self-consistent な解が得られたら計算を終了する。

## 2.2 *ab initio* 分子軌道法

*ab initio* 分子軌道法では、(9) 式を解く際に、積分を実験値で置き換えることはせずに、すべての計算を行う。Hartree - Fock 近似の範囲内で最良の波動関数を求め、次いで、配置間相互作用 (CI) 法、摂動法あるいは結合クラスター法などを用いて電子相関を考慮する。

## 2.2.1 基底関数系

積分の計算が容易になることから、基底関数としては、ガウス型軌道関数 (GTO) の一次結合が広く用いられている。積分の計算時間は形式的には基底関数の数の 4 乗に比例するため、基底関数の数になるべく少なくてしかも良い結果を与える基底関数系が工夫されている。

### (a) 最小基底系

各原子の内殻と価電子殻にそれぞれ 1 個のスレーター型軌道 (STO) を当てる。例えば、 $\text{H}_2\text{O}$  では、O 原子に  $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  の 5 個の軌道を、H 原子に  $1s$  軌道を置く。STO は GTO の一次結合で表す。例 STO-3G

### (b) 2 倍基底関数系

各電子殻にそれぞれ 2 個の基底関数を割り当てる。(内殻は 1 個のままとすることもある。) 一方を最小基底関数よりやや縮んだものに、他方をやや広がったものにして自由度を高めている。例えば、6-31G では、O 原子に  $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2s', 2p'_x, 2p'_y, 2p'_z$  の 9 個の軌道を、H 原子に  $1s, 1s'$  の 2 個の軌道を置く。

### (c) 3 倍基底関数系

各電子殻にそれぞれ 3 個の基底関数を割り当てる。(内殻は 1 個のままとすることもある。) 例 6-311G

### (d) 分極基底関数系

結合の形成に伴う電子分布の偏りを表すため、分極効果を与える軌道を混合する。H 原子に p 型関数を、Li~F 原子に d 型関数を、遷移元素に f 型関数を加える。例えば、6-31G(d) (または 6-31G\*) では、H 原子以外に d 型関数を加え、6-31G(d,p) (または 6-31G\*\*) では、H 原子以外に d 型関数を加え、H 原子に p 型関数を加える。

### (e) Diffuse 基底関数系

陰イオンやラジカルあるいは励起状態などの外側に広がった軌道を表すため、広がりが大きな軌道を混合する。通常、重原子の各価電子殻の軌道に加えられる。

例 6-31+G(d) (または 6-31+G\*)

### (f) 拡張基底関数系

6-31G(d) に基底関数をさらに加えたものと cc-pVDZ などのように相関効果を取り込んだ基底系がある。

## 2.3 MOPAC

MOPAC<sup>2)</sup>は半経験的分子軌道法の代表的なプログラムで、特に有機化学で用いられている。MOPACは、M. J. S. Dewarが、化学反応を理論的に研究するために“化学的正確さ”を持った実際的な近似計算法を求めて開発したNDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) 近似に基づくMNDO法やAM1法のプログラムが元となっている。3中心以上の電子間反発積分をすべて0とすることにより大幅に計算量を削減するとともに、核間反発積分などに実験値を再現するように決めた経験的パラメータを用いることによって、計算コストを掛けずに精度の高い計算を可能にしている。

1989年にPDSとして公開されたMOPAC6は長い間広く使われてきている。Winmostarにも組み込まれているため、すぐに利用することができる。一方、最新のMOPAC2012では、MOPAC 6と比べ大幅な機能強化がなされている。<sup>3)</sup>

### 2.3.1 PM3法における近似

1 中心1電子コア積分は $U_{ss}$ と $U_{pp}$ を区別して、それぞれ各原子ごとのパラメータとする。

1 中心2電子反発積分 $[pp|qq]$ と交換積分 $[pq|pq]$ はOleariの方法に従い決定する。

2 中心2電子反発積分は1中心積分と核間距離をもとに計算する。 $[pq|rs]$ は $\chi_p\chi_q$ および $\chi_r\chi_s$ で示される電荷分布を点電荷、双極子および四重極子で近似して、Dewar - Sabelli - Klopmanの式で近似的に評価する。

2 中心1電子コア共鳴積分 $H_{pq}$ は重なり積分と各原子のs軌道、p軌道に固有なパラメータ $\beta$ を使って次の式で求める。

$$\beta_{pr} = \frac{1}{2} S_{pr} (\beta_p^A + \beta_r^B) \quad (14)$$

核間反発エネルギーは次の式で求める。

$$E_{AB}^{core} = Z_A Z_B (s^A s^A | s^B s^B) \{1 + f_{AB} e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}\} \quad (15)$$

$$+ \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \left\{ \sum_{k=1}^2 a_{kA} \exp[-b_{kA} (R_{AB} - c_{kA})^2] + \sum_{k=1}^2 a_{kB} \exp[-b_{kB} (R_{AB} - c_{kB})^2] \right\}$$

各原子ごとに定めるパラメータは、軌道関数の指数も含めて合計18個となる。当初は、H, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Br, Iの12の原子種について、657個の通常分子と106個のハイパーバレント分子の生成熱、双極子モーメント、イオン化ポテンシャル、分子構造を再現するように、重み付きの非線形最小自乗法によりこれらのパラメータが同時に決定された。(MOPAC 2009では、対象原子種は42に増加している。)

AM1, PM3およびPM6法による計算値と実験値との平均絶対誤差を表1に示す。

表 1 AM1, PM3, PM6 法の平均絶対誤差<sup>4)</sup>

物性	Units	AM1	PM3	PM6
生成熱	Kcal/mol	22.86	18.20	8.01
結合距離	Angstroms	0.130	0.104	0.091
結合角	Degrees	8.77	8.50	7.86
双極子モーメント	Debye	0.67	0.72	0.85
イオン化ポテンシャル	eV	0.63	0.68	0.50

### 2.3.2 MOPAC2012 について

新しいMOPAC<sup>5)</sup>では、MOPAC 6に対して主として次のような機能拡張がなされている。

- MNDO、AM1、PM3に加えて、MNDO-d、RM1、PM6およびPM7ハミルトニアンが利用可能
- PM6およびPM7は、すべての主族元素および遷移金属をサポートしている
- MOZYME法では15,000原子まで扱える。
- 最適化ルーチンの改善
- 水素結合の扱いの改善
- 固体やポリマーの扱いの改善

### 2.4 密度汎関数法<sup>6)</sup>

Kohn-Sham 方程式は Hartree-Fock 方程式と似た形をしており、同じように繰り返し計算で self-consistent になるまで解かれる点も類似している。

$$F_{KS}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (16)$$

Kohn-Sham 演算子 $F_{KS}$ は次の形をしている。

$$F_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum \left( \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} \right) + \int \left( \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) d\mathbf{r}' + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (17)$$

最初の項は電子の運動エネルギーの演算子、2項目は核による引力の演算子、3項目は電子間の Coulomb 演算子である。4項目の $V_{XC}$ は交換・相関演算子である。 $\rho$ は電子密度であり、Kohn-Sham 起動関数 $\{\varphi_i\}$ とは次の関係にある。



$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^n \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (18)$$

分子を構成する原子とその原子の位置がわかればハミルトニアンを定義できる。この時、もし  $V_{XC}$  が正確な交換・相関演算子であれば、電子相関を含む正確なエネルギーが求められることになる。

「系の電子密度とエネルギーの間には1対1の対応関係がある」ことが知られているが、これらの2つの量を結びつける汎関数は分かっていない。一様電子ガスモデルから始まりさまざまな汎関数が提唱されている。近年では、GGA (generalized gradient approximation)の導入や交換汎関数および相関汎関数の改善によって、Hartree-Fock 計算とほぼ同じ計算コストでより定量的な値が得られるようになり、注目されている。とくに、分子の平衡構造近くの基底状態の物性に関しては、実験値に近い精度の良い結果を与える。

### 3 Winmostar

Winmostar <sup>7)</sup>は、Windows 上で動作する計算化学支援ソフトで、画面上で分子モデルを作成し、MOPAC、Gaussian、GAMESS などを利用した分子軌道法計算を実行することができる。また、それらによる計算結果を読み込んで、構造、エネルギー準位、波動関数、分子振動の振動数などを図示することができる。

#### 3.1 Winmostar による分子モデルの作成 <sup>8)</sup>

Winmostar を起動すると、図1のような画面が表示される。初期画面では、CH分子のモデルが左画面に表示され、その原子種、結合長、結合角などが右画面に表形式で表示されている。

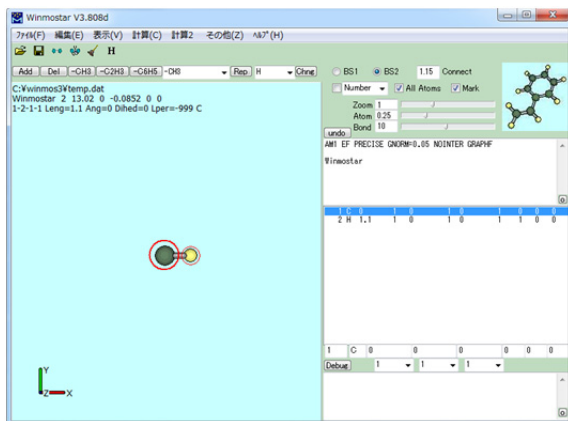


図1 Winmostar の初期画面

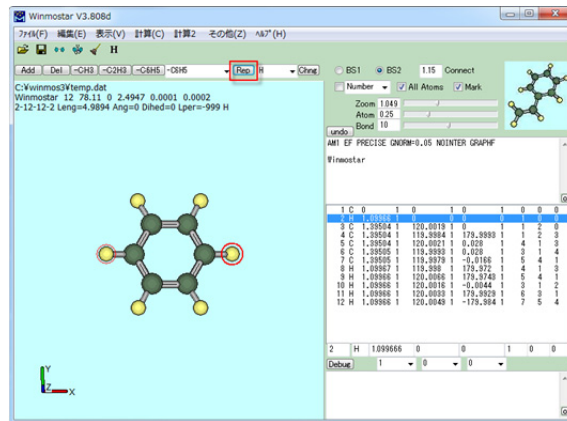


図2 C原子を-C6H5基で置き換えた結果

マウスを使って分子モデルを組み立てる際の基本的な操作を次に示す。

### 3.1.1 官能基または骨格の追加

表示されている分子モデルの末端原子の上でマウスの右ボタンをクリックすると、現在選択されている官能基で置換される。(選択は、ツールバー下の“-C6H5”ボタンの右のリストボックスで行う)

図2には、-C6H5基で置き換えた結果を示している。

### 3.1.2 原子の置き換え

既にある原子を他の原子種に置き換えるには、まず置き換えたい原子をマウスの左ボタンをクリックして選択し、ツールバーの一段下にある“Chng”ボタンの左にあるリストボックスで置き換えたい原子種を選択し、次に“Chng”ボタンを押す。

図1のCH分子で、水素原子を-CH<sub>2</sub>に置き換え、炭素原子をOで置き換えてホルムアルデヒド分子を作成した例を図3に示す。

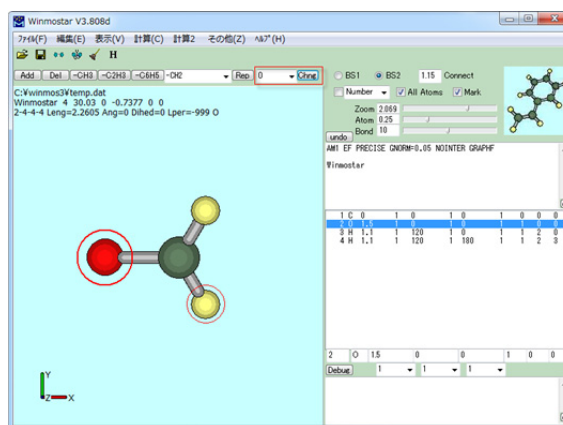


図3 ホルムアルデヒドの作成例

### 3.1.3 水素の付加

原子に水素を付加する場合は、付加したい原子を選択し、「編集」メニューの「水素付加」メニューから適当なものを選ぶ。

### 3.1.4 クリーン

クリーン・ボタン (箒のアイコン) をクリックすると、分子力学による簡易的な構造最適化が行われる。図3の例で、クリーンを行うと、C-O距離が1.5 Åから1.25 Åに、∠H-C-Hが120°から123°に変わる。

### 3.1.5 その他の機能

他に、原子追加、原子削除、原子移動、結合付加、結合削除、部分回転、環構築、座標反転などの機能がある。また、計算プログラムのデータファイル以外に、PDB、mol、car、xyz、CIF形式などの構造データを読み込むことができる。

### 3.2 Winmostar による MOPAC 計算の実行

このモデルを利用して、MOPAC による分子軌道法計算を行うには以下の手順に従う。

1. 計算条件を設定する。「計算」メニューの「MOPAC キーワード」の「Setup」を選ぶと、下図左のようなダイアログが現れる。

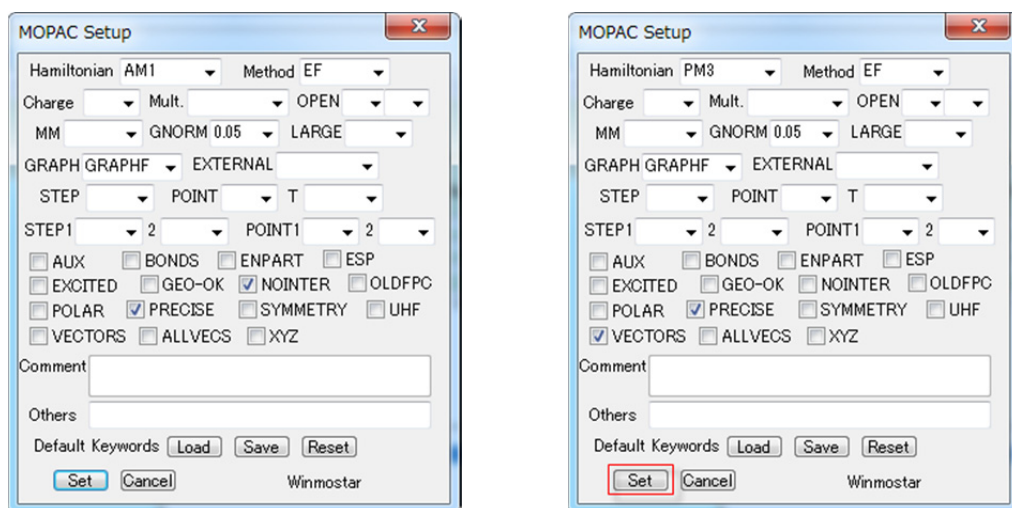


図4 MOPAC の計算条件の設定画面。(左) 初期設定、(右) 今回用いる設定。

2. MOPAC で利用できる計算方法は、上のダイアログボックスの **Hamiltonian** で選択できる。以下では、MOPAC Ver.6 で使うことのできる最も新しい PM3 法を利用していく。  
**Method** では、"EF"を選ぶと、全エネルギーが最小になるように分子構造を最適化する際に、Eigenvector Following 法を利用する。"FORCE"を選ぶと分子振動の振動数の計算も行う。  
 波動関数を描かせるためには、**GRAPH** で"GRAPHF"を選び、描画用ファイルを作成する必要がある。**VECTORS** をチェックすると、波動関数の係数 ( $C_{i,n}$ ) を出力し、可能な場合は対称性 (点群の規約表現) も出力される。
3. 図4(右)のように設定し、下部の"Set"ボタンをクリックし、設定を確定する。
4. キーワード欄の3行目を、Formaldehyde と書き換える。
5. ファイルを保存する。「ファイル」メニューの「名前を付けて保存」を選び、ファイル名を H2CO として保存する。(dat は自動的に付加される。)
6. 「計算」メニューの"MOPAC6W70 start"を選ぶと、MOPAC 6 による計算が実行される。
7. 計算はすぐに終了し、自動的にエディターが起動して出力ファイル H2CO.out を表示する。これから、計算結果を読み取ることができる。

```

1 | .....
2 | ** [MOPAC] Ver.6 : ..... by Dr. James J.P. Stewart, ..... **
3 | ** FRANK J. SETTLER RES. LAB., U.S. AIR FORCE ACADEMY, COLO. SPCS., CO. 80840 **
4 | ** MPA63S.D3 ON Windows95.NT.XP : ..... by N.Senda(Tencube) : 2008.04.26 **
5 | .....
6 | .....
7 | .....
8 | .....
9 | .....
10 | .....
11 | .....
12 | .....
13 | * MOPAC: VERSION 6.03 ..... CALC'D. 22-Sep-12 .....
14 | * VECTORS - FINAL EIGENVECTORS TO BE PRINTED:
15 | * GRAPH - GENERATE FILE FOR GRAPHICS:
16 | * T= - A TIME OF 3600.0 SECONDS REQUESTED:
17 | * DUMP=N - RESTART FILE WRITTEN EVERY 3600.0 SECONDS:
18 | * EF - USE OF ROUTINE FOR MINIMUM SEARCH:
19 | * PM3 - THE PM3 HAMILTONIAN TO BE USED:
20 | * PRECISE - CRITERIA TO BE INCREASED BY 100 TIMES:
21 | * GNORM - EXIT WHEN GRADIENT NORM DROPS BELOW 500E-01:
22 | .....
23 | 0: .....
24 | .....
25 | PM3 EF PRECISE GNORM=0.05 GRAPH VECTORS:
26 | .....
27 | Formaldehyde:
28 | .....

```

図5 H2CO.dat を用いた MOPAC 6 による計算の結果

### 3.3 出力ファイルの見方

#### 生成熱と全エネルギー

```

FINAL HEAT OF FORMATION =      -34.08164 KCAL
TOTAL ENERGY           =      -442.70830 EV

```

生成エネルギーの計算値は -143 kJ/mol になる。ホルムアルデヒド(気体)の実測値は、-108.7 kJ/mol である。

#### 分子の安定構造を Z マトリックス形式で表示

ATOM NUMBER (I)	CHEMICAL SYMBOL	BOND LENGTH (ANGSTROMS) NA:I	BOND ANGLE (DEGREES) NB:NA:I	TWIST ANGLE (DEGREES) NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	C						
2	O	1.20216 *			1		
3	H	1.09122 *	121.78998 *		1	2	
4	H	1.09122 *	121.78976 *	179.99980 *	1	2	3

初期モデル構造では C=O 結合長が 1.25 Å, C-H 結合長が 1.10 Å, ∠H-C-H 結合角が 122.6° であったが、構造緩和計算の結果、C=O 結合長が 1.20 Å, C-H 結合長が 1.09 Å, ∠H-C-H 結合角は 121.8° になったことがわかる。文献値は 1.21 Å, 1.11 Å, 116.5° である。

#### 波動関数: エネルギーの低い方から 10 の波動関数の軌道番号、エネルギー準位 (エネルギー固有値)、波動関数の一次結合係数 (C<sub>in</sub>) を表示

ROOT NO.	1	2	3	4	5	6
	-38.12523	-24.22436	-17.14038	-16.39974	-14.32888	-10.63006
S C 1	.47344	-.60504	.00000	-.00922	.00000	.00000
PX C 1	.27661	.27411	.00000	.54026	.00000	.00000
PY C 1	.00000	.00000	-.62269	.00000	.00000	-.27392
PZ C 1	.00000	.00000	.00000	.00000	-.59566	.00000

### 各原子の電荷

NET ATOMIC CHARGES AND DIPOLE CONTRIBUTIONS				
ATOM NO.	TYPE	CHARGE	ATOM	ELECTRON DENSITY
1	C	.2972	3.7028	
2	O	-.3101	6.3101	

ホルムアルデヒド分子中ではO原子が0.31 e 負に帯電し、C原子が0.30 e 正に帯電していることを意味している。

### 双極子モーメント

DIPOLE	X	Y	Z	TOTAL
SUM	-2.163	.000	.000	2.163

文献値は2.34D (双極子モーメントの単位、debye CGS 静電単位の  $10^{-18}$  倍)

### 3.4 波動関数の描画

1. 波動関数を描くには、「計算」メニューの「分子軌道表示」を選ぶ。
2. 描画用ファイルを選択するダイアログボックスが出るので、ここではH2CO.mgfを選ぶ。
3. 右の図のようなダイアログが表示される。Meshでは網目状に、Contour Mapではボリューム・レンダリングにより表示される。
4. 表示したい分子軌道(MO: Molecular Orbital)の番号 (Number of MO) を選択し、「3D」ボタンを押すと、波動関数が表示される。

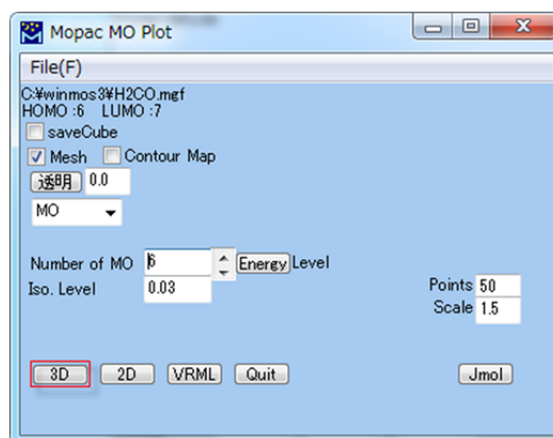


図6 分子軌道表示設定ウィンドウ

Number of MO の初期値は、HOMO (最高被占有準位: Highest Occupied Molecular Orbital) になっている。波動関数の符号の正・負はそれぞれ青や黄などの色で区別している。(色は変更可能である。)

図7に5,6,7番目の波動関数を表示した結果を示す。ここで、5番目の分子軌道は炭素と酸素の  $2p_z$  軌道だけでできており、 $\pi$ 結合を作っていることがわかる。また、7番目の分子軌道も炭素と酸素の  $2p_z$  軌道だけでできており、反結合的な  $\pi^*$  結合を作っていることがわかる。

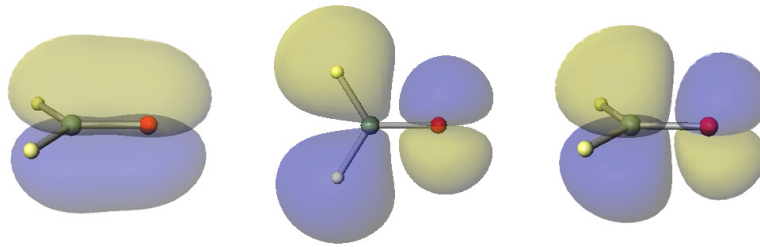


図7 ホルムアルデヒド分子の波動関数を MOPAC 出力の 5 番目から 7 番目まで並べた

### 3.5. MOPAC による振動数計算の実行

1. 計算条件を設定する。「計算」メニューの「MOPAC キーワード」の「Setup」を選ぶ
2. **Hamiltonian** は "PM3" のままとし、**Method** で "FORCE" を選ぶ。
3. 下部の "Set" ボタンをクリックし、設定を確定する。
4. キーワード欄の 3 行目を、Formaldehyde Frequency と書き換える。
5. ファイルを保存する。「ファイル」メニューの「名前を付けて保存」を選び、ファイル名を H2CO-Freq として保存する。( .dat は自動的に付加される。)
6. 「計算」メニューの "MOPAC6W70 start" を選ぶと、MOPAC 6 による計算が実行される。

```
PM3 FORCE PRECISE GNORM=0.05
Formaldehyde Frequency
```

### 3.6 Winmostar による振動計算結果の表示

1. 計算が終了すると、「H2CO-Freq.out」が開かれる。
2. "DESCRIPTION OF VIBRATION" 以下の表示を確認する。
3. [計算]メニューから、[Import] – [Force(out)]を選び、ファイル「H2CO-Freq.out」から MOPAC 6 による振動計算結果を読み込む。
4. 左側の波数と強度が表示されている欄内の行をクリックするか、スペクトル図内の該当位置をクリックして、Normal Mode を選択する。Y-Level で縦軸の強度の表示スケールを変更することができる。Width で半値幅を変更することができる。
5. [Vector] ボタンをクリックすると、基準振動のベクトルが表示される。
6. [Anim] ボタンをクリックすると振動アニメーションが表示される。
7. [View] – [Animation] メニューで表示される制御ウィンドウで、振動アニメーションの表示設定ができる。

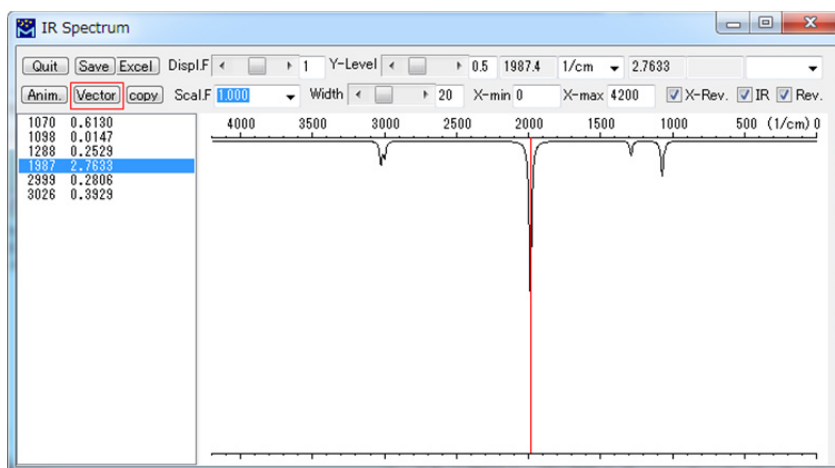


図 8 MOPAC で計算したホルムアルデヒド分子の振動スペクトルの表示

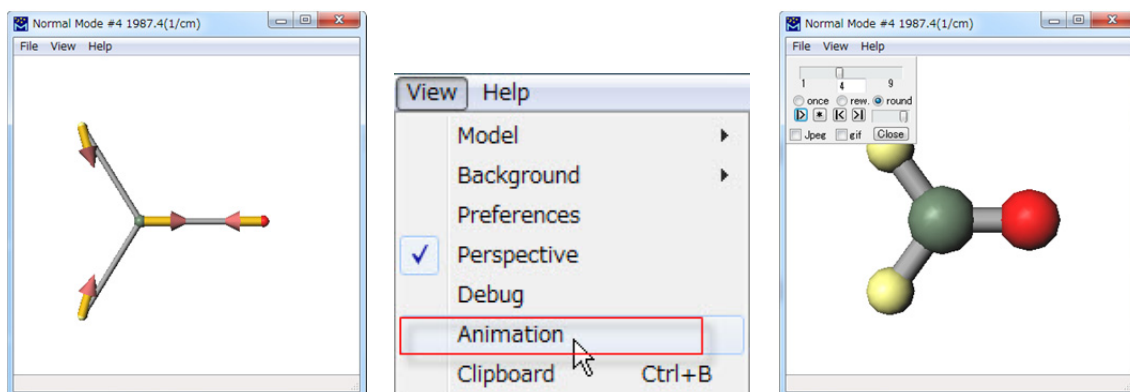


図 9 ホルムアルデヒド分子の基準振動のモードとアニメーションの表示

### 3.6 演習

【演習 01】 エチレンの構造を作成し、PM3 法による構造最適化計算を行い、波動関数を表示しなさい。次に、振動数計算を行い、振動数の図示と基準振動のアニメーションを実施しなさい。

【演習 02】 ブタンの構造を作成し、PM3 法による Minimum Energy Path 計算を行い、C-C 軸の回りの回転ポテンシャルのグラフを表示しなさい。

## 4 GAMESS

**GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System)** は、Gaussian と並んで広く利用されている非経験的分子軌道法計算パッケージである。

今回の実習では、Iowa 州立大学の Gordon Research Group により保守されているいわゆる GAMESS (US)<sup>9)</sup> の Windows 版を使用する。

### 4.1 GAMESS でできること

GAMESS では、閉殻/開殻系の Hartree-Fock 法(HF)、密度汎関数法(DFT)、一般化原子価結合法(GVB)、多配置 SCF 法 (MCSCF)を含む一般的な量子化学計算を実行することができ、双極子モーメントから周波数依存超分極率までの広い範囲にわたる様々な分子物性を求めることができる。<sup>10)</sup> GAMESS には多くの基底関数が内蔵されており、さらに外部から基底関数を読み込むことも可能なため、本質的には周期表のすべての原子に対する計算が可能である。電子相関補正は、配置間相互作用(CI)、Möller-Plesset 摂動法(MPn)などにより見積もることができる。GAMESS には比較的新しい機能が取り込まれ、溶媒効果や相対論的補正を含めた計算に加えて、フラグメント分子軌道法(FMO)に基づく全電子計算、Coupled Cluster 法や EFP/PCM、NMR 計算、Tinker による QM/MM などの幅広い計算が可能になっている。

### 4.2 Winmostar を利用した GAMESS による水分子の分子軌道法計算<sup>11)</sup>

#### 4.2.1 分子モデルの作成と MOPAC による構造最適化

MOPAC に比べ、GAMESS で非経験的計算を実行する場合は時間が長く掛かる。構造最適化を行う際は、初期構造によって計算時間が異なるため、GAMESS で非経験的計算を実行する前に少なくとも MOPAC などであらかじめ構造最適化を行っておくべきである。また、大きな基底関数系を使用する場合は、その前により小さな基底関数系で構造最適化を行っておくことが望ましい。

1. 「ファイル」メニューの「新規作成」を選択する。
2. 炭素原子を-OH で置き換え、H<sub>2</sub>O の構造を作成する。
3. 「計算」メニューの「MOPAC キーワード」の「Setup」を選ぶ。
4. **Hamiltonian** で”PM3”を選択し、**PRECISE** をチェックする。
5. 下部の”Set”ボタンをクリックし、設定を確定する。
6. キーワード欄の 3 行目を、H<sub>2</sub>O または Water と書き換える。
7. ファイルを保存する。「ファイル」メニューの「名前を付けて保存」を選び、ファイル名を H<sub>2</sub>O として保存する。(dat は自動的に付加される。)
8. 計算はすぐに終了し、自動的にエディターが起動して出力ファイル H<sub>2</sub>O.out を表示する。



#### 4.2.2 GAMESS 用データの作成と保存

1. 計算条件を設定する。「計算」メニューの「GAMESS キーワード」の「Setup」を選ぶと、下図左のようなダイアログが現れる。

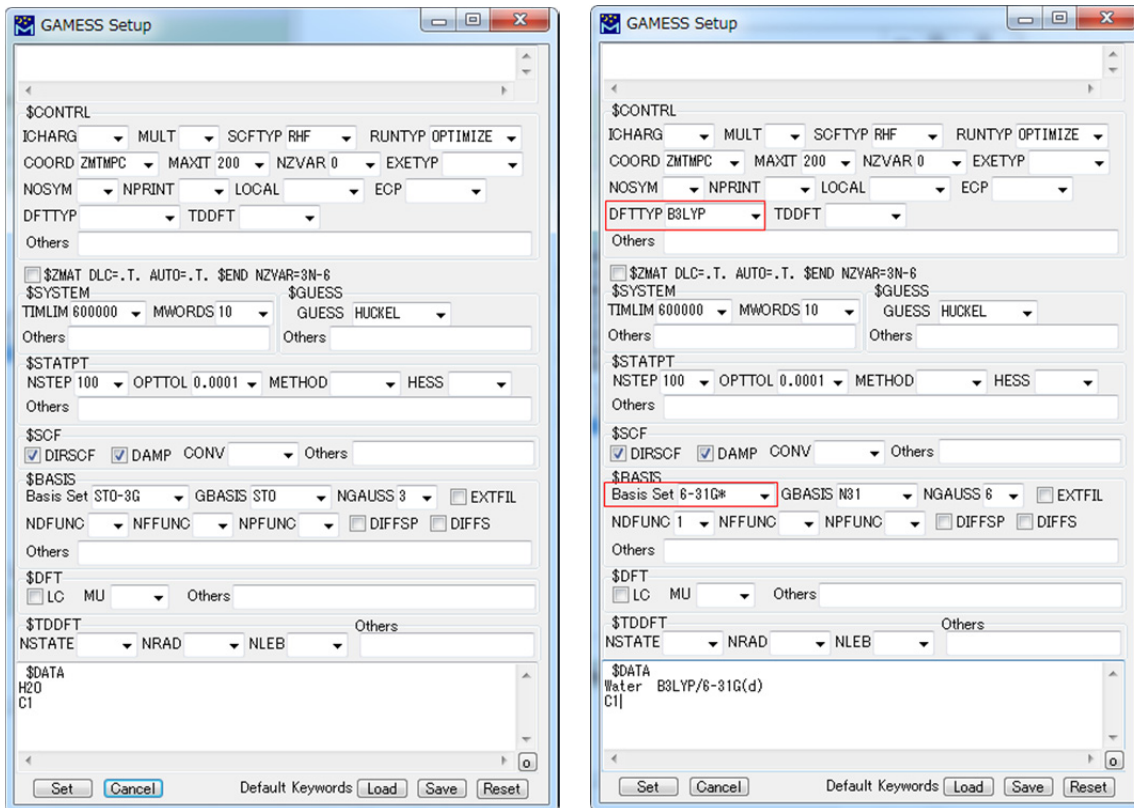


図 10 GAMESS の計算条件の設定画面 (左) 初期設定、(右) 演習 01 での設定。

2. GAMESS では各種の基底関数を利用でき、中程の\$BASIC の欄で選択できる。ここでは、Basis Set はデフォルトの STO-3G のままとする。
3. 下部の”Set”ボタンをクリックし、設定を確定する。
4. 「ファイル」メニューの「名前を付けて保存」を選び、ファイル名を”H2O-STO3G”として保存する。(inp は自動的に付加される。)

GAMESSの入力データは、計算方法や出力する情報を指定するキーワードと構造データからなる。(図11参照)

入力データの前半部分には、\$で始まるグループごとに計算方法や出力する情報を指定するキーワードが記入されている。Winmostarでは、図4に示すような設定画面を表示させ、使用頻度の高いキーワードについては、プルダウンメニューから項目を選んで簡単に指定することができる。また、既存のデータファイルを読み込んで、キーワード部分のみを新しいデータの設定に反映させることもできる。

分子構造のフォーマットは \$CONTRLセクションのCOORDキーワードで指定され、Cartesian座標（直交座標）およびGaussianまたはMOPAC形式のZ-matrixが利用される。Winmostarを利用すると、自動的にMOPAC形式のZ-matrixまたはCartesian座標を作成してくれる。

構造データは\$DATAグループに置かれ、コメント、点群、続いて分子構造の順になっている。

```
! Example of a H2O geometry optimization
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE COORD=ZMTMPC MAXIT=200 NZVAR=0 $END
$SYSTEM TIMLIM=600000 MWORDS=10 $END
$STATPT NSTEP=100 OPTTOL=0.0001 $END
$SCF DIRSCF=.T. DAMP=.T. $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
H2O
C1
O 0 0 0 0 0 0 0
H 0.948842 1 0 0 0 1 0 0
H 0.948841 1 107.57173 1 0 0 1 2 0
$END
```

図 11 Winmostar で作成した GAMESS 用のデータ STO-3G による水分子の構造最適化

#### 4.2.3 GAMESS による構造最適化

1. 「計算」メニューの「GAMESS キーワード」の「NCPUS」を選び、使用するコア数を指定する。（一度設定すれば良い。）
2. 「計算」メニューの「GAMESS.11-xx start」を選ぶと、GAMESS による計算が実行される。
3. 計算はすぐに終了する。
4. 「計算」メニューの「Edit out(log)」を選ぶと、エディターが起動して出力ファイル「H2O-STO3G.out」が表示される。

出力ファイルには、プログラムのバージョンから始まり、入力データや計算の条件設定そして計算結果が含まれている。計算がうまく行かなかった場合は、失敗の原因に関するヒントが得られる。

```
[..]
Input Filename           : H2O-STO-3G.inp
GAMESS Version          : gamess.11-64.exe
[..]
                ECHO OF THE FIRST FEW INPUT CARDS -
INPUT CARD>! Example of a H2O geometry optimization
INPUT CARD> $CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE COORD=ZMTMPC
[..]
                NONZERO      BLOCKS
ITER  EX  DEM  TOTAL ENERGY      E CHANGE  DENSITY CHANGE  DIIS ERROR  VIR. SHIFT  DAMPING
  1    0  0   -74.7982322679  -74.7982322679   0.597966957    0.000000000  0.000000    1.0000
  2    1  0   -74.9469951092  -0.1487628413   0.091382586    0.000000000  0.000000    1.0000
[..]
.....END OF GEOMETRY SEARCH.....
CPU      0: STEP CPU TIME=      0.00 TOTAL CPU TIME=      0.1 (      0.0 MIN)
TOTAL WALL CLOCK TIME=      0.1 SECONDS, CPU UTILIZATION IS 100.00%
                580000 WORDS OF DYNAMIC MEMORY USED
EXECUTION OF GAMESS TERMINATED NORMALLY Thu Sep 20 15:09:36 2012
DDI: 263624 bytes (0.3 MB / 0 MWords) used by master data server.
```

図12 GAMESSによる計算結果（抜粋） STO-3Gによる水分子の構造最適化

### 4.3 波動関数の描画

1. 波動関数を描くには、「計算」メニューの「Import」－「MO, UV, Charge, Dipole, NMR」を選ぶ。
2. 描画用ファイルを選択するダイアログボックスが出るので、ここでは“H2O-STO-3G.out”を選ぶ。
3. 右の図のようなダイアログが表示される。
4. 表示したい分子軌道(MO: Molecular Orbital)の番号 (Number of MO) を選択し、“3D”ボタンを押すと、波動関数が表示される。

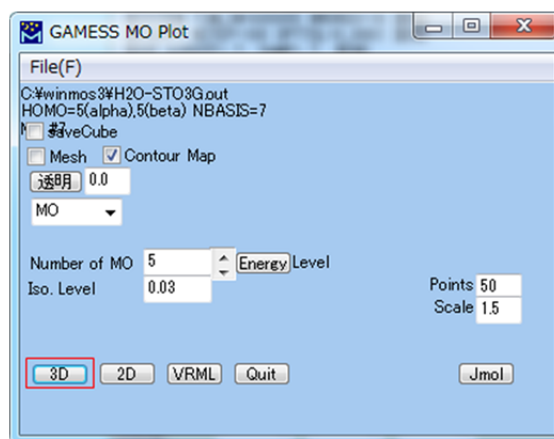


図13 分子軌道表示設定ウィンドウ

図14にHOMO軌道である5番目の波動関数を示す。酸素の2p<sub>z</sub>軌道だけでできており、「孤立電子対」で結合を作っていないことがわかる。

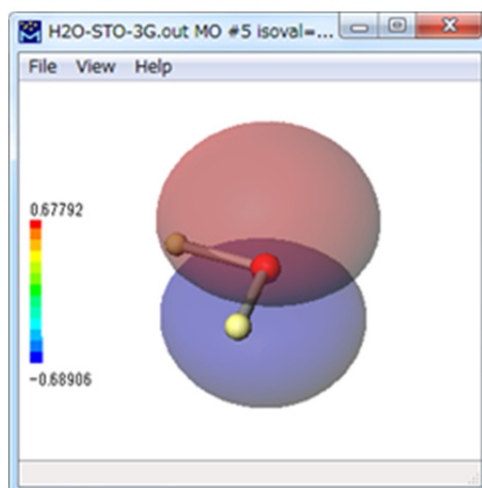


図 14 水分子の 5 番目の波動関数の表示

#### 4.4 GAMESSの主なキーワードの概要

GAMESSのキーワードのうち使用頻度の高いものについて、以下にその意味と利用方法を簡単に説明する。

##### \$CONTRLグループ

ICHARG : 系全体の電荷を指定する。

MULT : 系全体のスピン多重度を指定する。

SCFTYP : 制限(閉殻系)ならRHF、非制限(開殻系)ならUHFを指定する。

RUNTYP : 計算目的の指定で、最適化ならOPTIMIZE、シングルポイントエネルギー計算ならENERGY、振動計算ならHESSIANを指定する。Möller – Plesset 摂動法を用いる際はMPLEVLを指定する。

COORD : \$DATA グループに格納する分子構造のフォーマット指定で、Cartesian座標ならばUNIQUE、Gaussian形式の Z-matrixならばZMT、MOPAC形式の Z-matrixならばZMTMPCと指定する。

EXETYP : 実際に計算を行うかどうかの指定で、実際に計算を実行する場合はRUNを、入力データのチェックを行う時はCHECKを指定する。

##### \$SYSTEMグループ

TIMLIM : 計算時間 (分) の上限を指定する。指定しない場合は5,25,600分

MWORDS : 確保するメモリサイズを指定する。指定しない場合は1 MWORDS

##### \$STATPTグループ

NSTEP : 構造最適化の際の探索回数の上限を指定する。指定しない場合は50回

OPTTOL : 収束判定の際の閾値を指定する。指定しない場合は0.0001

\$SCFグループ

DIRSCF : Direct SCF 法を用いるか否かを指定する。

\$BASISグループ

GBASIS : 基底関数の基本セットの選択で、STO、N21、N31、N311、DZV などが指定できる。

NGAUSS : Gaussian関数の数を指定する。

NDFUNC : 加えるd-分極関数の数

NPFUNC : 加えるp-分極関数の数

DIFFSP : sp-diffuse関数の数

DIFFS : s-diffuse 関数の数を指定する。

Winmostarでは、Basis Setを指定すると、GBASIS以下の項目については自動的に適切な値が選択されるようになっている。

GAMESSプログラムに組み込まれてない基底関数系を利用したい場合は、\$DATAグループに直接書き込むか、基底関数を記入したファイルを別に用意して読み込ませることになる。基底関数は、例えばGaussian Basis Set Order Formなどから入手することができる。

## 4.5 演習

【演習01】水分子のB3LYP / 6-31G(d) 法による構造最適化計算を行いなさい。HOMOとLUMOの波動関数を図示しなさい。

【演習02】水分子のB3LYP / 6-31G(d) 法による振動数計算を行い、振動数を図示しなさい。B3LYP/6-31G(d)のスケーリング・ファクターは0.9806 である。

参考文献

- 1) 分子軌道法については、以下の成書などを参考にされたい。
  - a) 藤永 茂, 「入門分子軌道法 分子計算を手がける前に」, 講談社
  - b) 永瀬 茂, 平尾 公彦, 「分子理論の展開」, 岩波書店
  - c) 原田 義也, 「量子化学 (下)」, 裳華房
- 2) MOPAC については、以下の成書などを参考にされたい。
  - a) 平野恒夫, 田邊和俊編, 「分子軌道法 MOPAC ガイドブック 3 訂版」, 海文堂
  - b) 木原 寛, 生田 茂, 内田 希, 「分子軌道法」, 講談社
- 3) <http://openmopac.net/>
- 4) <http://openmopac.net/manual/>の Accuracy of PM6
- 5) <http://openmopac.net/MOPAC2009brochure.pdf>
- 6) 常田 貴夫, 「密度汎関数法の基礎」, 講談社
- 7) <http://winmostar.com/>
- 8) <http://www3.u-toyama.ac.jp/kihara/cc/wm/>
- 9) <http://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/index.html>
- 10) 平尾 公彦(監修), 武次 徹也(編) 「すぐできる 量子化学計算ビギナーズマニュアル」, 講談社
- 11) <http://www3.u-toyama.ac.jp/kihara/cc/wm/>

## 第一原理バンド計算の現状、実演と自由実習－PHASE を例に

甲賀淳一郎

株式会社アスミス 技術部

〒141-0022 東京都品川区東五反田 1-10-7

### 1 はじめに

PHASE は、密度汎関数理論にもとづく第一原理バンド計算ソフトウェアです。擬ポテンシャル法と平面波基底を採用することにより、様々な系の電子状態計算を効率よく行うことが可能となっています。Windows PC や Linux ワークステーションのような安価な環境から、地球シミュレーターや京コンピューターのような超大型計算機まで、幅広い範囲で動作させることが可能です。本稿では PHASE の機能や事例を簡単に紹介し、また行っていただく予定の実習について説明します。実習は、PHASE 付属の GUI プログラムをインストールし、Windows 版の PHASE バイナリーを利用して行っていただくことを予定しています。

### 2 第一原理バンド計算ソフトウェア PHASE の紹介

#### 2.1 PHASE の特徴

PHASE は、密度汎関数理論と第一原理擬ポテンシャル法に基づく電子状態計算プログラムです。実験結果をフィッティングするパラメーターがないため、未知の物質に対する物性予測を（近似の範囲内で）精度良く行うことができます。擬ポテンシャルとしては、ノルム保存型擬ポテンシャル[1]、ウルトラソフト型擬ポテンシャル[2]が利用できるほか、より高精度とされている PAW 法[3]による計算も実行することが可能です。交換相関相互作用の計算手法として局所密度近似 (LDA) [4]や一般化勾配近似 (GGA)[5]を利用できるほか、厳密交換相互作用を一部取り入れる、いわゆるハイブリッド汎関数法を利用することも可能です。コードのチューニングや並列化を高度に行った結果、非常に高速な第一原理電子状態計算を実行することが可能です。電子状態（波動関数）を用いて様々な物理量の解析が可能です。原子配置に関しては、構造最適化、化学反応経路解析、分子動力学シミュレーションなど、様々な解析が可能となっています。さらに、入力パラメーターファイルの形式はわかりやすいキーワード形式を採用しており、不慣れなユーザーでも容易に入力パラメーターの意味を把握できるような配慮がなされています。

#### 2.2 PHASE によって遂行可能な計算

表 1 に、PHASE がサポートする主な機能をまとめます。

表 1 PHASE の主な機能一覧

機能項目	説明
自己無撞着場計算 (SCF 計算)	LDA および GGA を利用した SCF 計算。スピン分極も考慮可。チューニングの施された高効率の波動関数ソルバー・電荷密度ミキサーを複数備えているので、問題に応じて少ない計算時間で自己無撞着場を得ることが可能。途中で停止させた計算を再開する機能も搭載。
対称性自動認識	結晶の対称性を自動的に検出し、演算量を低減することが可能（対称性をマニュアル指定することも可能）
格子定数	複数の格子定数において SCF 計算を行うことによって、結晶の格子定数を計算することが可能。
状態密度	全状態密度、局所状態密度、射影状態密度の計算に対応。計算結果から状態密度図を作成するためのスクリプトも含まれている。
バンド構造	結晶のバンド構造を計算することが可能。計算結果よりバンド構造図を作成するためのスクリプトも含まれている。
電荷密度	全価電子密度および部分電荷密度を実空間で出力。
構造最適化	電子状態計算の結果得られる原子間力から、構造最適化を実施することが可能。quenched MD 法、CG 法、GDIIS 法、BFGS 法が利用可能。
ストレステンソル	単位胞にかかる応力のテンソルを計算することが可能。
弾性定数	ストレステンソル計算機能を応用することによって、体積弾性率、ヤング率、剛性率、ポアソン比などの計算が可能。
誘電関数	電子系および格子系の誘電関数計算に対応。
並列化	バンド・ $k$ 点 2 軸の並列化による高効率な並列計算に対応。
分子動力学	NVE および NVT 分子動力学シミュレーションを行うことが可能。
振動解析	結晶の対称性を考慮した効率のよい振動解析が実行可能。フォノンバンドの計算にも対応。
STM 像	部分電荷密度出力機能を利用して、STM 像を模擬することが可能。
XPS	XPS で得られる表面コアレベルシフトの計算が可能。
化学反応	NEB 法、拘束条件付き構造最適化機能、Blue Moon 法、メタダイナミクス法による化学反応追跡に対応。
非線形光学効果	2 次および 3 次の非線形光学感受率が計算可能。



圧電効果	圧電応答のベリー位相理論より、圧電定数の計算が可能。
高精度な計算	DFT+U 法、ハイブリッド汎関数法、ファンデルワールス相互作用など、通常の密度汎関数理論の枠組みを超えた、高精度な電子状態計算を遂行することが可能。
その他解析機能	最大局在ワニエ関数の出力、陽電子寿命解析、などが可能。
解析支援	解析用の各種スクリプトおよび GUI プログラムが付属する。

## 2.3 事例紹介

PHASE を利用した計算事例を紹介します。ここで紹介する事例は、一般的なワークステーションや PC クラスタを利用すれば最長でも数日のオーダーの時間で実行できる事例であり、第一原理バンド計算は、高価な大型計算機を活用しないと実施できない計算ばかりではないことがご理解いただけると幸いです。

### 2.3.1 ヨウ化銀の分子動力学シミュレーション

ヨウ化銀は最も単純なイオン伝導材料の一つです。その結晶構造は、図 1 に示したようなものです。147°C以上の高温下においては、銀がイオン伝導するとされています。第一原理分子動力学シミュレーションによってこのような振る舞いを再現することができるかどうか、PHASE を利用して確認してみました。なお、第一原理分子動力学シミュレーションとは、電子状態計算によって得られた原子間力を利用して分子動力学シミュレーションを行うというシミュレーション手法であり、通常分子動力学シミュレーションと違い、経験的なパラメーターが不要である点が大きな特徴です。

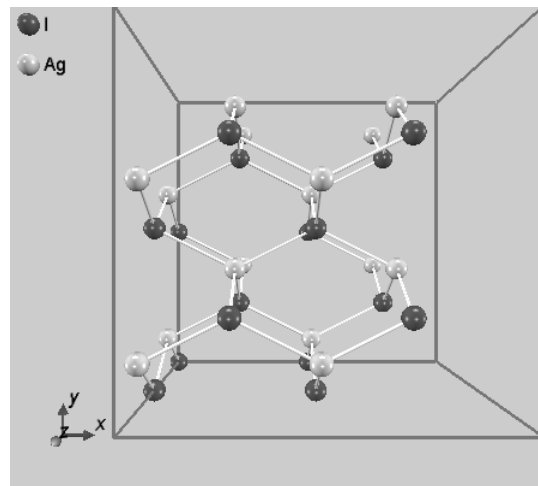


図 1 ヨウ化銀の結晶構造

計算は、以下のような条件で行いました。

- 初期原子配置は、ヨウ化銀の単位胞を  $a$  軸  $b$  軸  $c$  軸それぞれに対して 2 倍したスーパーセル、原子数は 32。
- カットオフエネルギーは 16 Rydberg
- $k$  点サンプリングは  $\Gamma$  点のみ
- 分子動力学シミュレーションの時間刻みは 8.46 fs
- 温度制御の分子動力学シミュレーションを実行、ターゲット温度は 500 K

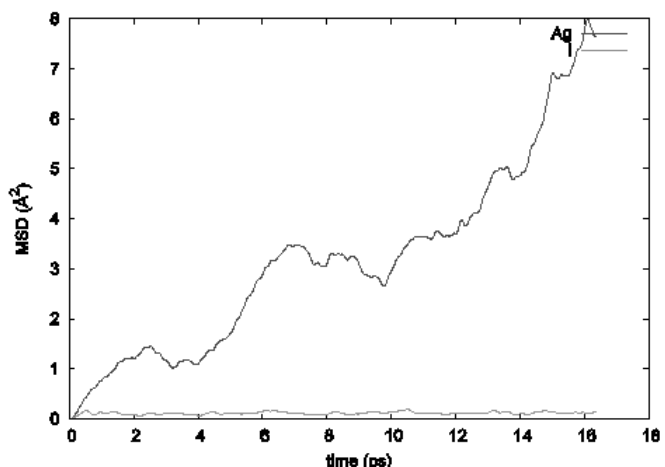


図 2 銀およびヨウ素の平均二乗変位

- 計 16 ps のシミュレーションを実施

以上のような計算条件で分子動力学シミュレーションを行った結果、確かにヨウ素は結晶位置にとどまり、銀はあたかも液体であるかのように拡散する現象を確認することができました。このことは、図 2 に示す銀およびヨウ素の平均二乗変位と時間の関係によってはっきりと理解することができます。図 2 から明らかなように、ヨウ素は時間が経過しても最初の結晶位置にとどまっていますが、銀は結晶位置にはとどまらず、拡散しています。

### 2.3.2 酸素欠損のある $\text{TiO}_2$ 表面の STM 像

STM 像の解析事例として、ルチル型  $\text{TiO}_2$  (110)表面に酸素欠損を導入し、構造最適化を施したのちに STM 像の計算を実行しました。

まずは構造最適化計算を行いました。初期原子配置の表面構造は、以下のように作成しました。

- ルチル型  $\text{TiO}_2$  の  $4 \times 2 \times 2$  のスーパーセルを作成する
- スーパーセルの(110)面を作成する
- 2 配位の酸素原子 ( $\text{O}_{2c}$ ) を 1 つ取り除く

上記の作業の結果、初期原子配置は計 95 原子の系となりました。構造最適化の計算条件は下記の通りです。

- カットオフエネルギーは 25 Rydberg
- $k$  点サンプリングは  $\Gamma$  点のみ
- 構造最適化の手法は BFGS 法、力の収束判定は  $5 \times 10^{-4}$  hartree/bohr

このような条件で構造最適化計算を実施した結果、原子配置更新 34 回で収束させることができました。

次に、得られた最適構造を初期原子配置とし、STM 像のシミュレーションを行いました。計算上の STM 像は、調べたいバイアスポテンシャルに対応する部分電荷密度を、表面からある程度離れた地点で射影することによって得ることができます[6]。計算は、以下のような条件で行いました。

- 原子配置は構造最適化によって得られた安定な原子配置
- カットオフエネルギーは 65 Rydberg
- $k$  点サンプリングは  $\Gamma$  点のみ
- 部分電荷密度は、フェルミエネルギーからみて -1 eV から 0 eV (占有状態の像) と 0 eV から 1 eV (非占有状態の像) のデータを出力

部分電荷密度を表面からある程度離れた地点でも精度よく計算するため、カットオフエネルギーは比較的大きくとして計算を行いました。結果得られた STM 像を図 3 に示します。

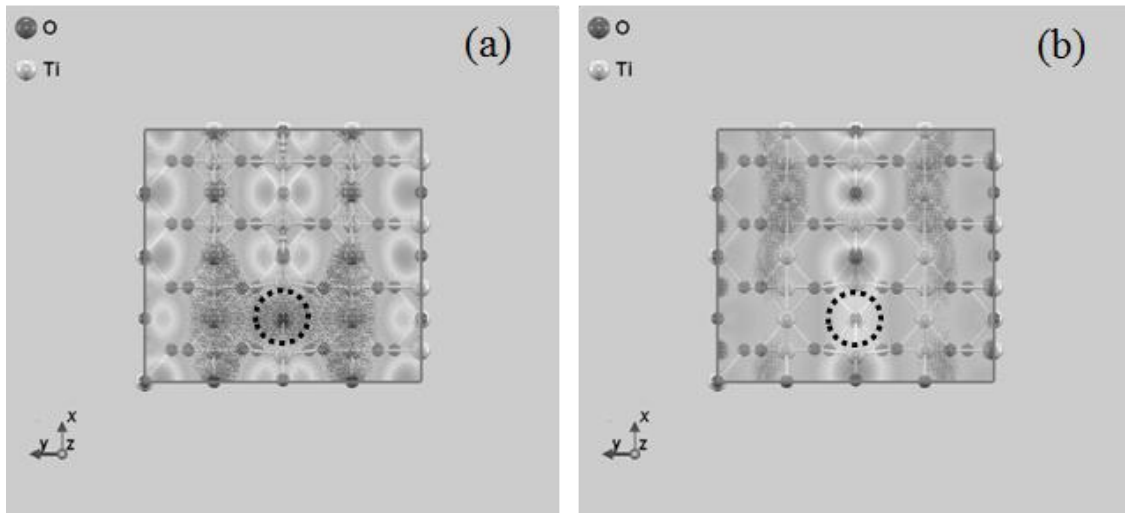


図 3 酸素欠損のあるルチル型  $\text{TiO}_2$  (110)面の STM 像。破線の丸で囲った領域が酸素欠損のある領域。(a) 占有状態の像 (b) 非占有状態の像。

### 2.3.3 遷移金属ダイボライドの XPS 解析

遷移金属ダイボライドの(0001)面 XPS コアレベルシフトの解析を実施しました。具体的に対象とした系は、 $\text{NbB}_2$ および $\text{ZrB}_2$ です。 $\text{NbB}_2$  (0001)面の原子配置は図 4 のようなものです。 $\text{ZrB}_2$  (0001)面も似た構造ですが、表面末端が B ではなく Zr である点が異なります。

PHASE によって計算可能な物理量は、XPS によって得られる表面コアレベルシフトです。XPS は X 線によって内殻準位の電子を励起させる実験手法ですが、擬ポテンシャル法においては内殻準位をポテンシャルとして扱うため、通常的手法では XPS の解析を行うことはできません。PHASE によって XPS 解析を行うためには、「内殻準位から電子が抜けた状態」の特殊な擬ポテンシャルを作成し、通常擬ポテンシャルで得られる全エネルギーとの差をもとめることによって表面コアレベルシフトを計算します[7]。遷移金属ダイボライドの場合 XPS によって放出される電子は B の  $1s$  電子なので、B の  $1s$  電子が抜けた状態の擬ポテンシャルを、擬ポテンシャル作成プログラム CIAO を利用して作成しました。計算の手続きとしては、まず通常擬ポテンシャルを利用して全エネルギーを計算します。その後、各 B 原子を  $1s$  電子の抜けた擬ポテンシャルによって表現される元素で置きかえ、全エネルギーを計算します。この 2 種類の計算によって得られるエネルギー差が XPS によって得られる表面コアレベルシフトに対応します。なお、計算条件としては以下を採用しました。

- カットオフエネルギーは 25 Rydberg

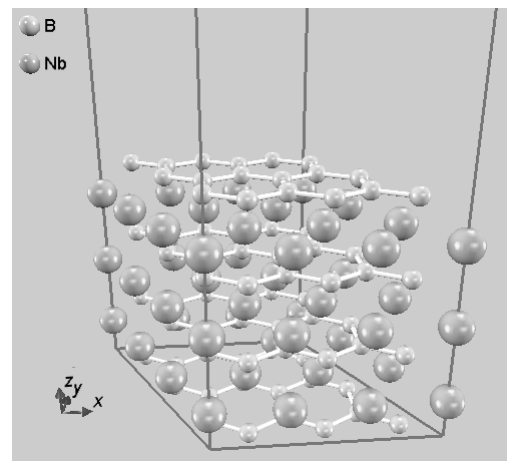


図 4  $\text{NbB}_2$ の結晶構造

- k 点サンプリングは  $6 \times 6 \times 1$  の Monkhorst-Pack メッシュ
- 系の規模は、 $\text{NbB}_2$  が B 22 個 Nb10 個,  $\text{ZrB}_2$  が B 20 個 Zr 11 個

以上の計算によって得られる  $\text{NbB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$  の表面コアレベルシフトと表面からの距離の関係は図 5 の通りです。最表面のシフト量と表面の中心位置におけるシフト量の差が観測される表面コアレベルシフトに対応します。この表面コアレベルシフトの結果をまとめると、表 2 のようになります。表 2 には、比較のため実験によって結果と全電子計算 (FLAPW 法)

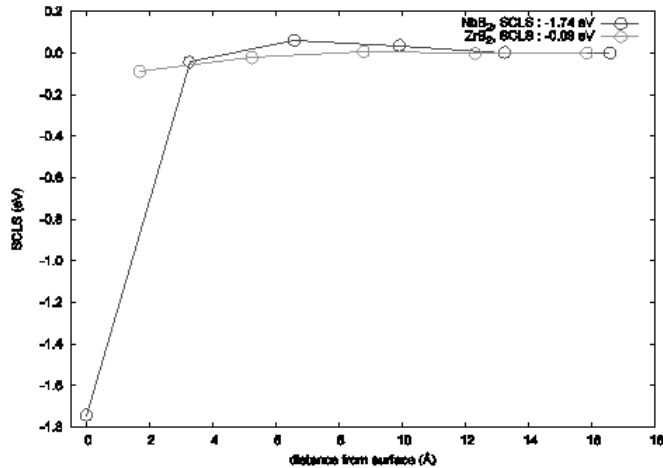


図 5 コアレベルシフトと表面からの距離の関係

によって得られた結果も表示します[8]。表から分かるように、擬ポテンシャル法を採用していても全電子計算と遜色のない精度で表面コアレベルシフトの値が予測できています。

表 2 遷移金属ダイボライドの表面コアレベルシフトの比較。単位は eV

	実験	FLAPW	PHASE
$\text{NbB}_2$	-1.6	-1.85	-1.74
$\text{ZrB}_2$	0	-	-0.1 以下

### 2.3.4 白金表面における水素分子の解離吸着

白金には触媒作用があり、安定な分子をその表面に解離吸着させることができます。ここでは、PHASE に搭載された Nudged Elastic Band (NEB) 解析機能を利用して、このような現象を解析した例を紹介します。NEB 法とは、反応経路における始状態と終状態の間を結ぶ最小エネルギー経路を求める計算手法です[9]。始状態と終状態の間に仮想的な“レプリカ列”を想定し、原子配置やエネルギーなどを隣接する状態間がばねによって結ばれているという拘束条件の下で構造最適化計算を行います。この際、原子間力は経路に垂直な成分のみ、レプリカ間のばねの力は経路に水平な成分のみを考慮します。このような力を採用し構造最適化を実施すると、収束した場合は経路に垂直な力の成分が 0 で、レプリカ間の仮想的な距離が等しいという、最小エネルギー経路の必要条件を満たしたレプリカ列を得ることが可能です。

採用した始状態と終状態を図 6 (a) および (b) に示します。図 6 (a) は、Pt (111) 面からある程度離れた場所に水素分子が配置されている原子配置です。図 6 (b) は、水素分子が解離

し、表面に吸着した様子です。それぞれの原子配置は、あらかじめ構造最適化がなされている原子配置であり、局所極小状態にあります。

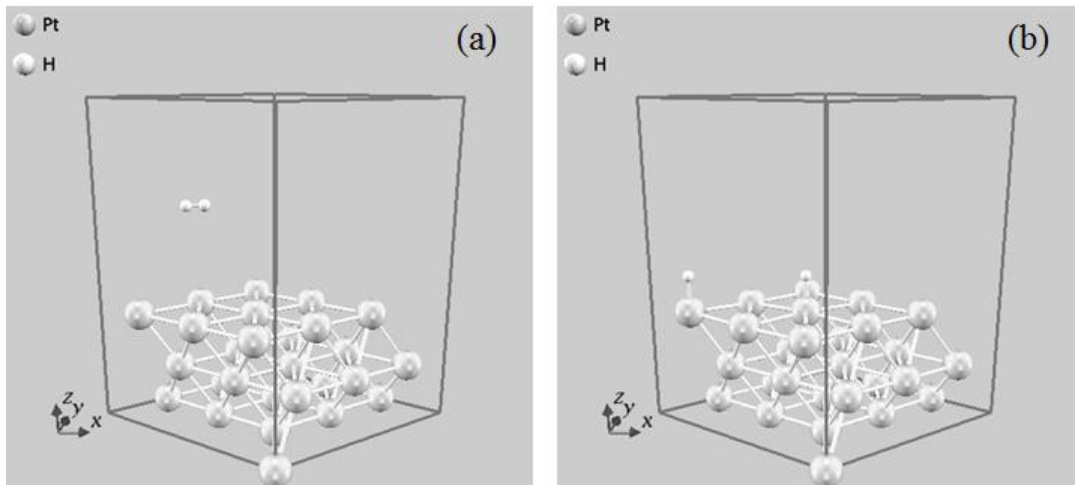


図 6 本解析で利用した、(a) 始状態 および (b) 終状態 の原子配置

この始状態、終状態の間を、線形補間することによって 10 のレプリカ原子配置を準備し、NEB 計算を実行しました。計算条件

は、以下のようなものを採用しました。

- カットオフエネルギーは 25 Rydberg
- k 点サンプリングは  $2 \times 2 \times 1$  Monkhorst-Pack メッシュ

得られた反応経路とエネルギーの関係を図 7 に示します。図 7 に示す横軸は反応座標であり、0 が図 6 (a) の状態、1 が図 6 (b) の状態に対応します。白金表面上の  $H_2$  分子は、1kcal/mol 程度の非常に小さなエネルギーで解離することができるが示されています。

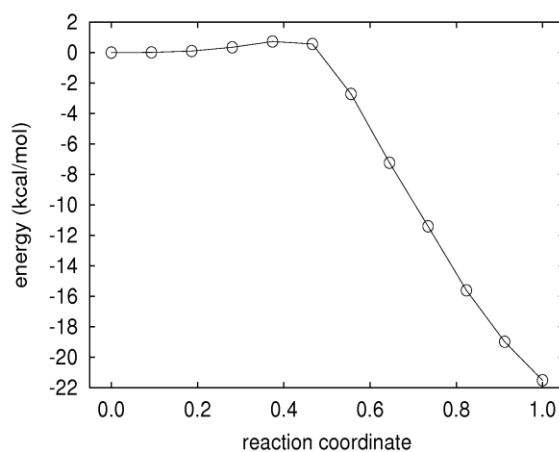


図 7 反応経路とエネルギーの関係

### 3 実習の内容

ここで、皆さまに実行していただく予定の実習の内容を説明します。実習の際の具体的な手順などは、別冊の実習マニュアルをご覧ください。

#### 3.1 Si 結晶の計算

最も簡単な計算事例として、Si 結晶の計算を行います。計算の流れは、下記の通りです。

- SCF 計算を実行します。この際、電荷密度を実空間に出力する機能を有効にし、電荷密度の可視化の方法を体験していただく予定です。
- 得られた SCF を入力電荷密度として、状態密度の計算を行います。
- 得られた SCF を入力電荷密度として、対称線上の固有値計算を行うことによってバンド構造の計算を行います。得られた結果から、バンド構造図を作成する作業も予定しています。
- 得られた SCF を入力電荷密度として誘電関数の計算を行います。

### 3.2 Si (001) 表面の構造最適化、STM 像、局所状態密度

表面の計算例として、Si (001)表面の計算を実行します（ただし、構造最適化計算は時間がかかるので、計算の準備の仕方と結果の解析法を説明する予定です）。構造最適化によって得られた最適な原子配置を利用して、STM 像用の入力データの作成や局所状態密度計算の入力データを作成し、実際に計算を実行していただく予定です。表面の計算は真空層を必要とするので通常の計算と比較すると長い時間がかかりますが、それでも構造最適化を伴わない一点計算ならば一般的な Windows PC を利用して現実的な時間で計算を行うことができることを実感していただく予定です。

### 3.3 ルチル型 TiO<sub>2</sub> の構造最適化計算

ルチル型の TiO<sub>2</sub> 結晶の構造最適化計算を行います。この計算は、無機材料データベース AtomWork (<http://crystdb.nims.go.jp/>)から取得した CIF (Crystallographic Information File) をもとに、PHASE-Viewer を利用して入力データを自動生成することによって行います。結晶構造データさえ用意することができれば、少ない手続きで第一原理計算が実行できることを体感していただくことができると思います。

## 4 最後に

以上、本稿では第一原理バンド計算プログラム PHASE の概要および計算例と、PHASE を利用して行っていただく予定の実習内容について説明しました。本稿および実習用マニュアル、そして体験していただく実習によって、今後の皆さまの研究開発に PHASE をお役立ていただけるようになれば幸いです。

### 参考文献

- [1] N. Troullier and J. L. Martins, Solid State Commun. 74, 613(1990).
- [2] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892-7895 (1990); K. Laasonen, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **43**, 6796-6799 (1991).
- [3] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50** 17953-17979 (1994); G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**,

1758-1775 (1999).

- [4] John P. Perdew and Yue Wang, Physical Review B **45**, 13244 (1992).
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Physical Review Letters **77**, 3865 (1996)
- [6] J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
- [7] E. Pehlke and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **71**, 2338 (1993).
- [8] Takashi Aizawa, Shigeru Suehara, Shunichi Hishita, Shigeki Otani, and Masao Arai Phys Rev B **71** 165405 (2005).
- [9] G. Mills and H. Jonsson, Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 1124.

## PHASE 実習マニュアル

甲賀淳一郎

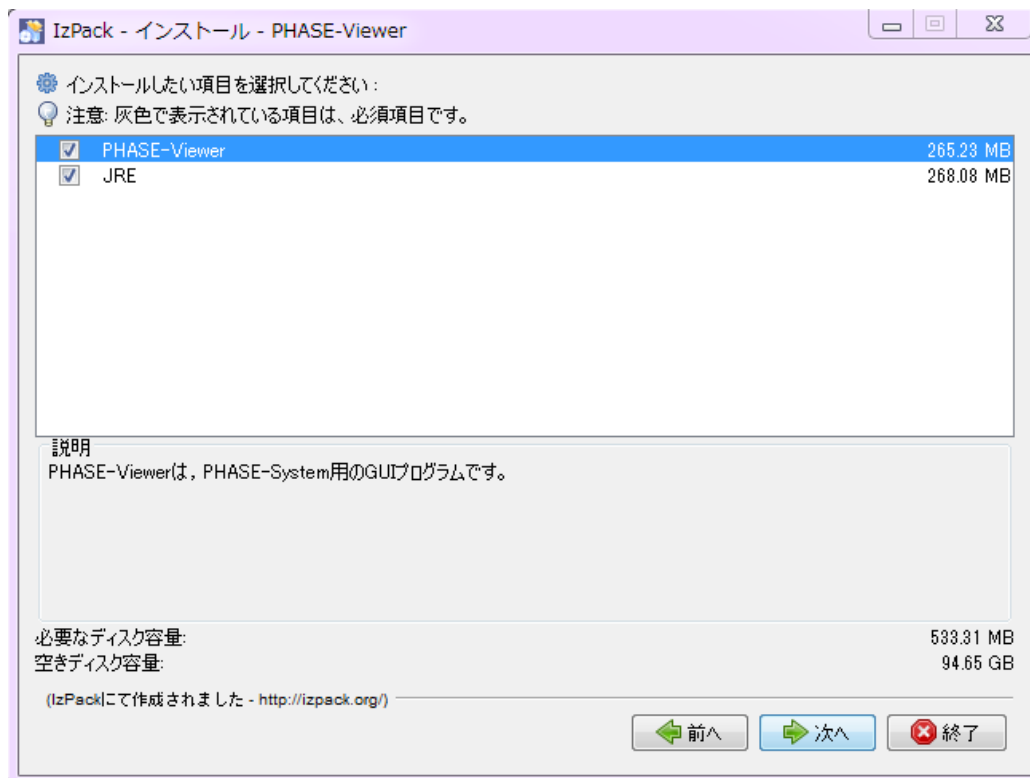
株式会社アスミス 技術部

〒141-0022 東京都品川区東五反田 1-10-7

### 1 インストール

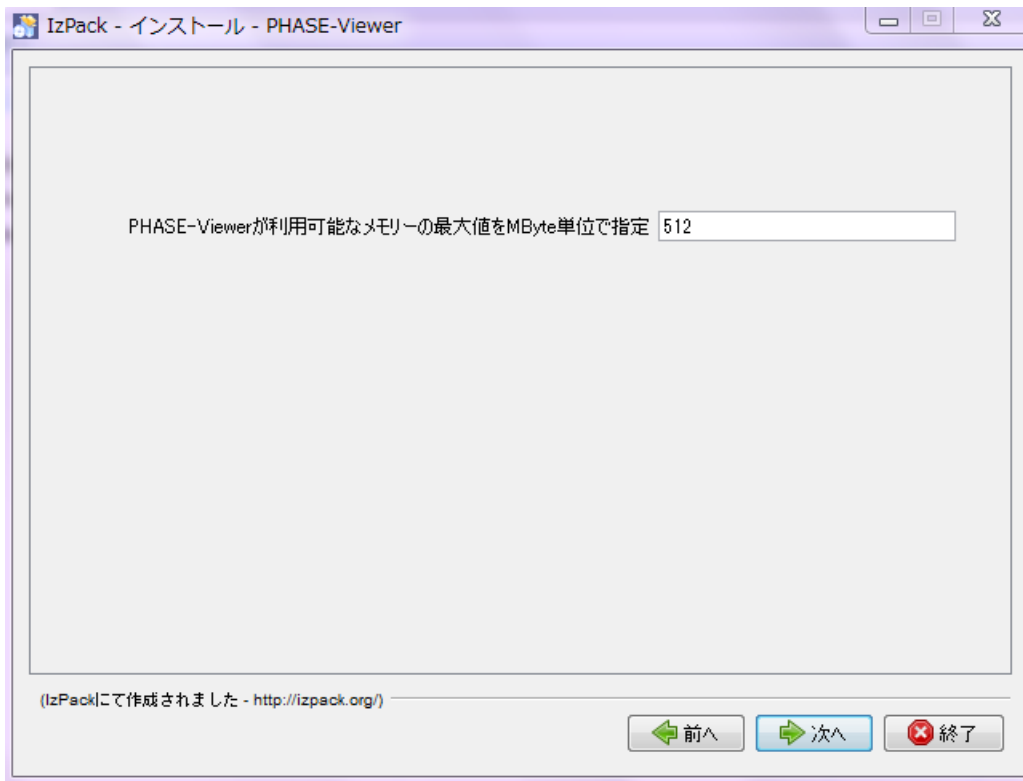
#### 1.1 PHASE-Viewer のインストール

PHASE-Viewer を、付属のインストーラーを利用してインストールします。インストーラーのファイル名は `installer.exe` です。インストーラーを起動しインストール作業を進めると、まずは以下のようにインストールするコンポーネントを選ぶように促されます。



PHASE-Viewer と JRE の双方をインストールすることを推奨します。つぎにインストールする場所の入力を促されますが、通常デフォルトのインストール場所で問題ありません。つぎに、以下のように PHASE-Viewer の利用することのできる最大のメモリーを MByte 単位で入力するように促されます。





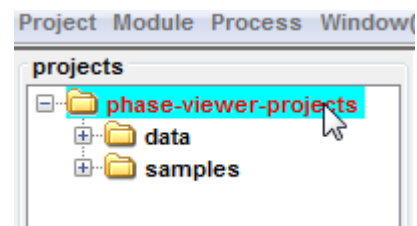
お使いのマシンに 1GB 以上のメモリーが実装されている場合は、デフォルト値の 512MB のまま「次へ」をクリックしてください。そうでない場合は、実装メモリーの半分程度の値を入力して「次へ」をクリックしてください。インストール作業が開始されます。

## 1.2 GhostScript のインストール

PHASE には解析結果をもとに Encapsulated Post Script (EPS)形式の画像ファイルを作成するスクリプトが多数付属していますが、PHASE-Viewer で EPS 形式のファイルを表示させるにはお使いの環境に GhostScript (<http://pages.cs.wisc.edu/~ghost/>)がインストールされている必要があります。もしお手元の環境に GhostScript がインストールされていない場合、インストーラー (gs902w32.exe) を利用してインストールしてください。この作業は、2.1 節の PHASE-Viewer 初回起動の前に行っておくことを推奨します。

## 1.3 サンプルデータの取り込み

本実習のために準備したサンプルデータを、PHASE-Viewer を起動してインストールします。2.1 節の要領で PHASE-Viewer を起動し、画面左上の phase-viewer-projects を選択します。その状態でマウス右クリックをすると得られるメニューから import project を選択します。この操作によってファイル選択ダイアログが表れるので、そこから配布データの samples フォルダにある spec.xml というファイルを選択します。



phase-viewer-projects の下に、121017 というプロジェクトが作成されれば無事サンプルデ

ータを取り込むことができます。

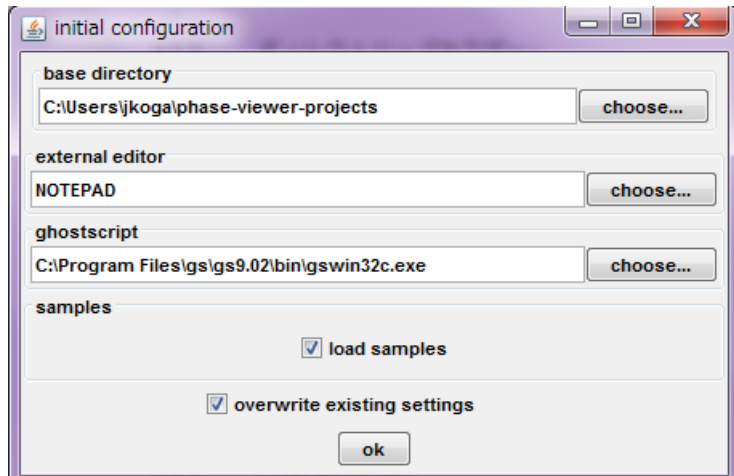
## 2 GUI プログラム PHASE-Viewer の利用方法

実習の手続きを説明する前に、PHASE 用の GUI プログラムである、PHASE-Viewer の基本的な利用方法を説明します。

### 2.1 初回起動

PHASE-Viewer を起動するためには、スタートメニューの「すべてのプログラム」から CISS → PHASE → PHASE-Viewer と選択します。初回起動に限り、スプラッシュスクリーンが現れたあと右に示す画面が得られます。

この画面において、PHASE-Viewer の初期設定を



行います（いずれも、起動後に変更することも可能です）。以下の設定を行います。

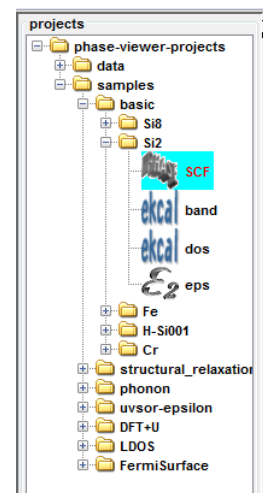
- **base directory** 計算の入出力ファイルや擬ポテンシャルファイルなどが保存される最上位のディレクトリーを指定します。デフォルト値はユーザープロファイルディレクトリー¥phase-viewer-projects です。通常変更する必要はありません。
- **external editor** テキストファイルを参照する際などに利用される外部エディターを指定します。デフォルト値は NOTEPAD です。
- **ghostscript** GhostScript のパスを指定します。GhostScript がすでにインストールされている場合、そのパスを推測します。この推測がうまくいかなかった場合や GhostScript がインストールされていなかった場合は空白となりますが、その場合は GhostScript のインストールフォルダーの下の bin フォルダーの下の gswin32c.exe (64bit 版の場合は gswin64c.exe)を選んでください。

以上の設定を行い、「ok」ボタンをクリックすると初期化作業（擬ポテンシャルファイルやサンプルデータのコピーなど）がおこなわれ、PHASE-Viewer のメイン画面が表示されます。

### 2.2 ディレクトリーブラウザー

PHASE-Viewer には、計算の入出力ファイルを管理する「ディレクトリーブラウザー」というユーザーインターフェースが備わっています。そのスクリーンショットは右図に示す通りです。


PHASE-Viewer は、計算用のディレクトリーを便宜上次のように分類しています。本稿の説明でもこのような分類を利用しますのでご留



意ください。

**プロジェクト** いくつかの計算をひとまとめで管理するための単位です。プロジェクトディレクトリーに、計算用の入出力ファイルが直接置かれることはありません。プロジェクトディレクトリーは、エクスポート/インポートすることも可能です。インポートするためには、インポートしたい親プロジェクトを選択状態として右クリックすると得られるメニューから `import project` を選択します。するとファイル選択ダイアログが現れるので、プロジェクト指定ファイル（本実習の場合はサンプル¥spec.xml というファイル）を選択します。

**サブプロジェクト** 実際の計算用ファイルが置かれたり、実際に計算が実行されるディレクトリーです。

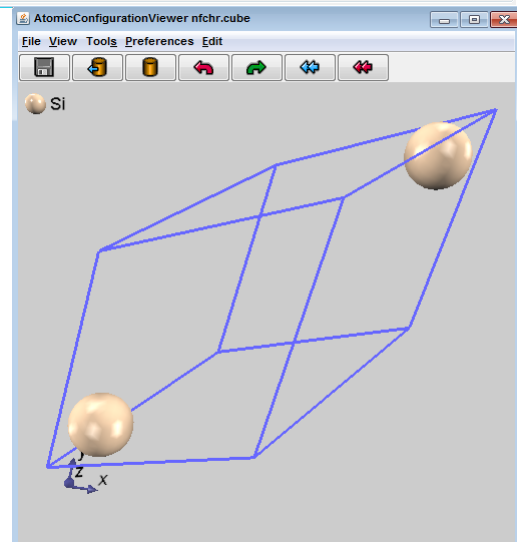
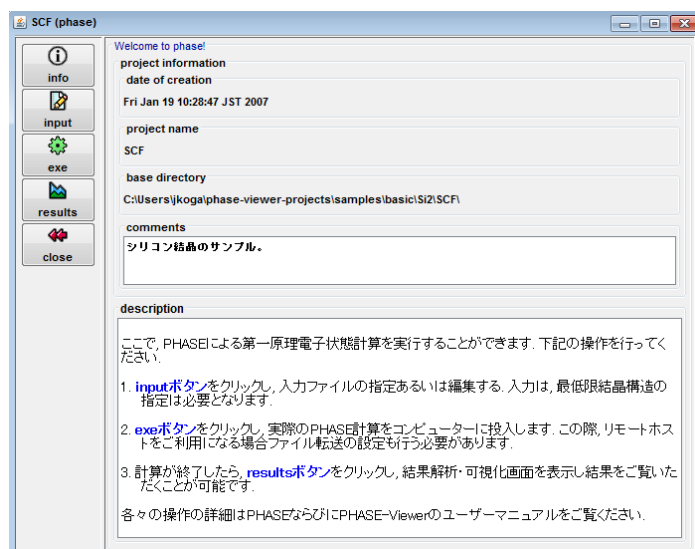
「プロジェクト」は  のアイコンによって表されます。他方、「サブプロジェクト」を表すアイコンは、計算の種類に応じて変化します。右の図に示すような、3種類のアイコンが用意されています。左の



アイコンが **SCF** 計算や構造差定期化計算などを行う **PHASE** サブプロジェクト、真ん中のアイコンが固定電荷の固有値計算を行う **ekcal** サブプロジェクト、右のアイコンが誘電関数の計算を行う **epsmain** サブプロジェクトに対応します。

### 2.3 サブプロジェクト制御用 GUI

ディレクトリーブラウザーの「サブプロジェクト」を表すアイコンをダブルクリックする（もしくは選択状態にし **Enter** キーを押下する）と、右の図に示す「サブプロジェクト制御用 GUI」が得られます。この画面を通じて入力データを編集したり、計算を投入したり、得られた結果を解析することが可能となっています。 **input** ボタンをクリックすると入力編集用の画面が、 **exe** ボタンをクリックすると計算実行用の画面が、 **results** ボタンをクリックすると結果解析用の画面が得られます。各々の機能の利用方法は、実習の際に必要なに応じて説明します。



## 2.4 原子配置ビューアー

PHASE-Viewer には、原子配置の 3 次元表示や電荷密度の可視化、構造最適化や分子動力学シミュレーションの座標履歴の解析などに利用することのできる「原子配置ビューアー」が備わっています。原子配置ビューアーを利用して、Si 結晶の結晶構造を表示した例を右の図に示します。原子配置ビューアーは PHASE-Viewer の様々な箇所から起動することができます。本実習では、利用する度にその都度起動の仕方を説明する予定です。

## 3 Si 結晶の計算

もっとも単純な問題の一つとして Si 結晶の計算を実施します。まずは、最も基本となる self-consistent field (SCF) 計算を行います。ここでは、電荷密度の可視化も体験していただきます。つぎに、得られた SCF を入力として、状態密度計算やバンド構造、そして誘電関数の計算を行っていただく予定です。

### 3.1 Self-consistent field (SCF) 計算

121017 プロジェクトの下にある Si2 プロジェクトを展開します。SCF, dos, band, eps の 4 つのサブプロジェクトがありますが、このうち SCF サブプロジェクトノードをダブルクリックすると SCF 計算用の入力データを読み込んで「サブプロジェクト制御用 GUI」が起動します。

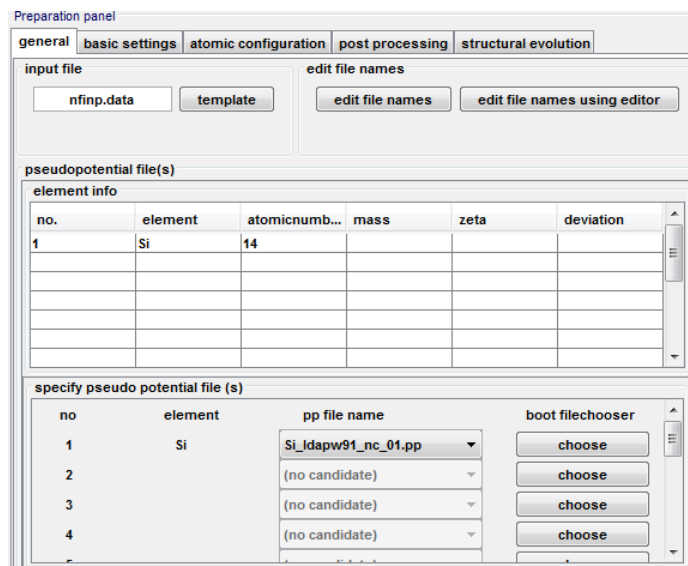
#### 3.1.1 入力データの確認

計算を実行する前に、入力データの説明を行う予定です。input ボタンをクリックすると、入力編集画面が得られます。入力編集画面は、右の図に示す通り入力項目に応じたタブによって区切られています。各タブにおいて編集できる編集項目などについては実習時に説明します。ここでは、以下の設定の確認を行います。

- 計算精度：カットオフエネルギーや k 点サンプリングなど、計算精度を決めるパラメータの設定の確認
- 波動関数ソルバーや電荷密度ミキサーの設定の確認
- 結晶構造：計算に利用する結晶構造やその対称性などの確認
- ポスト処理：SCF 計算収束後、電荷密度を実空間に出力する設定となっていることなどの確認

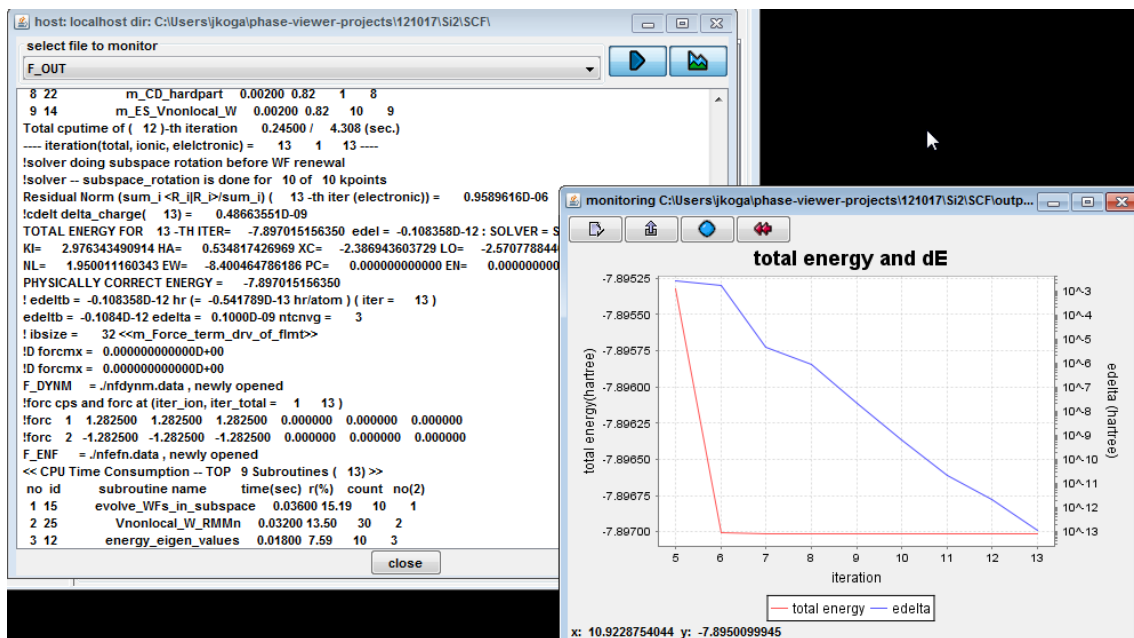
#### 3.1.2 計算の実行



exe ボタンをクリックすると、計算実行画面が得られます。この画面には計算をリモートホ



ストで行いたい場合に対象となるリモートホストを選択する画面や、MPI 並列の設定を行うインターフェースなどが備わっていますが、本実習では PHASE-Viewer と同じホストで計算を実行し、MPI 並列も行わないので、これらを利用することはありません。本実習で利用するのは、“execute”ボタンと“monitor”ボタンです。“execute”ボタンをクリックすると計算を実行することができます。このサンプルの参考計算時間は、Intel Core2Duo U9400 1.40GHz を利用して、4 秒ほどです。

計算実行中、“monitor”ボタンをクリックすると計算のログファイルを参照することのできる、「計算モニター画面」が得られます。



得られる画面の  ボタンを押しこんだ状態にするとログファイルの監視が始まります。また、この操作の結果有効になる  ボタンを押しこんだ状態にすると収束具合を表すグラフが得られます。実行中の計算が正しく進行しているかどうか、このような手続きで確認することが可能です。

### 3.1.3 結果の解析

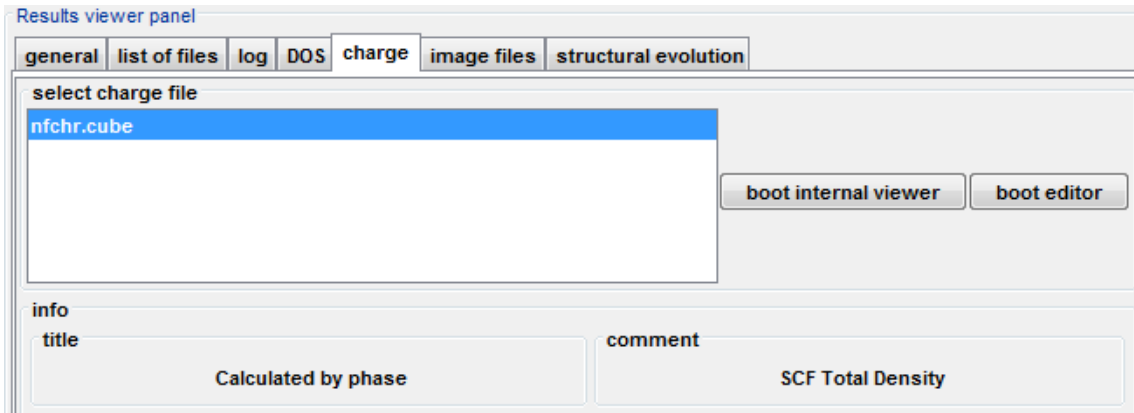
計算が終了したら、「サブプロジェクト制御用 GUI」の **results** ボタンをクリックして結果の解析を行います。ここでは、以下の解析を行います。

- ログファイルの確認
- 電荷密度の可視化

ログファイルの確認を行うためには、**results** ボタンをクリックすると得られる画面から **log** タブを選択します。結果得られる画面から、計算の開始時刻や経過時間、SCF 計算の履歴、（構造最適化や分子動力学シミュレーションを行っている場合）原子配置が何度更新されたか、などの情報を参照することができます。

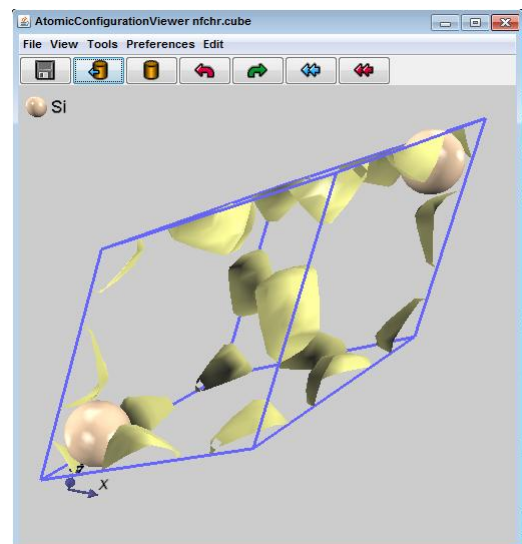
電荷密度の可視化を行うには、**charge** タブをクリックします。結果得られる画面は下図の

通りです。



“select charge file”とある領域には、複数の電荷密度データファイルが存在するときはそのすべてのファイル名が表示されますが、今のケースでは全電荷密度が記録されたファイルである `nfchr.cube` ファイルのみが表示されています。このファイルを選択状態とし、`boot internal viewer` ボタンをクリックすると、原子配置ビューアーが電荷密度データを読み込んだ状態で起動します。電荷密度の等値面を可視化するには、以下の操作を行います。

1. 原子配置ビューアーの **Tools** メニューから `charge density`→`isosurface` を選択します。すると、等値面描画用の画面が得られます。
2. 等値面描画画面の `value` から、等値面の値を入力します。
3. 等値面描画画面の下部に配置された `apply` もしくは `add` ボタンをクリックすると等値面が描画されます。
4. 原子配置ビューアー起動時は面心立方格子の基本格子で原子配置が表示されています。これを、より見やすいブラベー格子に変換して表示させるには、**Tools** メニューから `unit cell` を選択し、結果得られる画面の `unitcell tye` リストから `Bravais` を選択します。この状態で画面下部の `sublattice atoms` の `draw` ボタンを選択すると、面心の原子を描画することもできます。
5. 等値面は、描画する値を変更したり、描画色を変更したり、半透明で描画したり、複数描画したりすることができるようになっています。実習では、さまざまな方法で等値面の描画を行っていただく予定です。参考のため、右の図にこの例題の等値面を描画した例を示します。



### 3.2 状態密度の計算

SCF が得られたので、それを入力として状態密度の計算を実施します。この計算では電荷

密度は入力として与え、計算中固定するので、「固定電荷の計算」と呼ばれます。固定電荷の計算を実行するプログラムは、PHASE の関連プログラムである ekcal プログラムです。状態密度の計算自体は ekcal ではなく PHASE を利用して行うことも可能ですが、固定電荷の計算はバンド数や k 点サンプリングを自由に変更することが可能な点に特徴があります。この例題のサブプロジェクトは、Si2 プロジェクトの下の dos サブプロジェクトです。

### 3.2.1 入力データの確認

以下の入力項目を確認します。

- 「固定電荷の計算」を行う設定
- 固定電荷計算の収束にかかわる設定

状態密度計算は、この例題では「四面体法」を利用して行います。四面体法を利用するためには k 点サンプリングやスメアリングの設定において、SCF 計算とは異なる設定を採用する必要がありますが、実習ではこの違いを説明する予定です。具体的には、四面体法による状態密度計算を行うためには以下のような設定を施す必要があります。

- k 点サンプリング法を mesh とする
- スメアリングを tetrahedral とする
- 「状態密度計算を行う」スイッチを有効にし、その計算手法を tetrahedral とする

この例題において、上記のような設定が施されていることを確認します。

### 3.2.2 計算の実行

計算実行画面から計算を実行します。このサンプルの参考計算時間は、Intel Core2Duo U9400 1.40GHz を利用して、5 秒ほどです。

### 3.2.3 結果の解析

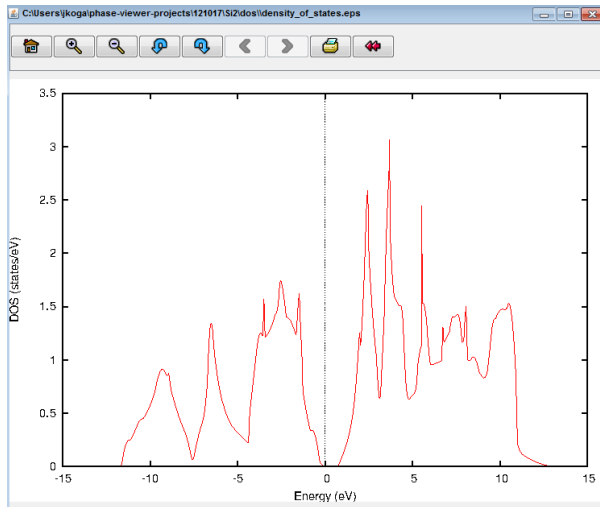
状態密度の解析を行うには、結果解析画面の”DOS”タブを選択します。次に示す画面が得られます。状態密度データがテーブルで記録されていることがわかります。このデータから状態密度図を得る方法は複数ありますが、ここでは PHASE に同梱されている dos.pl という Perl スクリプトを利用する方法を紹介します。dos.pl を PHASE-Viewer から利用するためには、以下の手続きを踏みます。

1. run dos.pl ボタンをクリックします。
2. この操作の結果得られる画面から、dos.pl に渡すオプションを設定します。たとえば、カラーの状態密度図がほしい場合は color オプションのチェックボックスを有効にします。
3. 所望のオプションを設定したあと、OK ボタンをクリックします。dos.pl が起動し、状

No.	E(hr.)	dos(hr.)	E(eV)	dos(eV)	sum
6	-0.20500	0.0000000000	-11.941627	0.0000000000	0.0000000000
16	-0.20400	0.0000000000	-11.914416	0.0000000000	0.0000000000
26	-0.20300	0.0000000000	-11.887204	0.0000000000	0.0000000000
36	-0.20200	0.0000000000	-11.859993	0.0000000000	0.0000000000
46	-0.20100	0.0000000000	-11.832781	0.0000000000	0.0000000000
56	-0.20000	0.0000000000	-11.805570	0.0000000000	0.0000000000
66	-0.19900	0.0000000000	-11.778359	0.0000000000	0.0000000000
76	-0.19800	0.0000000000	-11.751147	0.0000000000	0.0000000000
86	-0.19700	0.0000664016	-11.723936	0.0000024402	0.0000000020
96	-0.19600	0.0394621709	-11.696724	0.0014502075	0.0000112529
106	-0.19500	0.2219427369	-11.669513	0.0081562419	0.0001286293
116	-0.19400	0.5643353977	-11.642302	0.0207389350	0.0005084424
126	-0.19300	1.0666401534	-11.615090	0.0391982869	0.0013106042
136	-0.19200	1.7288570039	-11.587879	0.0635342975	0.0026950267
146	-0.19100	2.5509859493	-11.560667	0.0937469669	0.0048216222
156	-0.19000	3.4667070631	-11.533456	0.1273990836	0.0078407255
166	-0.18900	4.0295777977	-11.506245	0.1480841933	0.0116139217
176	-0.18800	4.4873357481	-11.479033	0.1649064809	0.0158758109
486	0.48700	4.0039065928	11.464822	0.4802464342	0.0206748630

態密度をグラフ化した EPS ファイル、`density_of_states.eps` が作成されます。

4. GhostScript がインストールされていれば、状態密度解析画面の view ボタンをクリックすると得られた EPS ファイルを参照することができます。右の図に、`with_fermi` オプションを有効にした場合に得られる状態密度図を示します。



### 3.3 バンド構造の計算

バンド構造は、PHASE によって得られた SCF を入力とし、固定電荷で第一ブリュアンゾーン内の対称な  $k$  点の固有値を

計算することによって得ることができますので、`ekcal` プログラムを利用します。また、SCF 計算と状態密度計算においては  $k$  点サンプリングはプログラム側に行わせましたが、バンド構造の計算の場合は第一ブリュアンゾーン内の対称な  $k$  点の情報をユーザーが指定する必要があります。この指定は、 $k$  点の情報が記録されたファイルを介して行います。この例題のサブプロジェクトは、Si2 プロジェクトの下の `band` サブプロジェクトです。

#### 3.3.1 入力データの確認

バンド構造を計算するために必要な、下記の設定項目を確認します。

- 「固定電荷の計算」を行う設定
- $k$  点サンプリングの設定; バンド計算の場合は  $k$  点はファイルから読み込む必要があります。
- 対称  $k$  点の指定と  $k$  点ファイルの作成

#### 3.3.2 計算の実行

計算実行画面から計算を実行します。このサンプルの参考計算時間は、Intel Core2Duo U9400 1.40GHz を利用して、30 秒ほどです。

#### 3.3.3 結果の解析

バンド計算の結果を解析するためには、結果解析画面の `band` タブを選択します。右に示したような画面が得られます。この画面の下部のテーブルに、検討した対称な  $k$  点と対応する固有値が表示されます。このような情報からバンド構造図を得るのは煩雑な作業ですが、PHASE 付

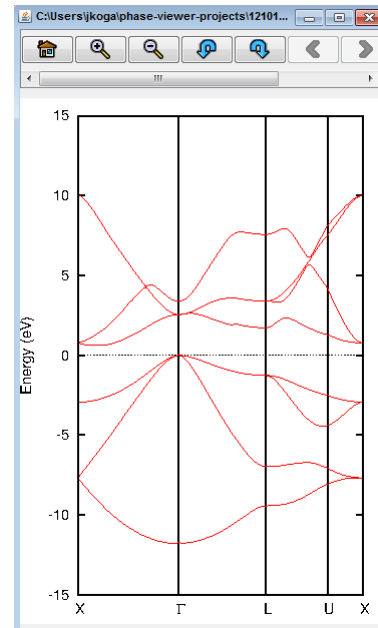
ik	kx	ky	kz	k	eig1	eig2	eig3
1	0.000000	0.500000	0.500000	0.0	-0.04843235...	-0.04843235...	0.1
2	0.000000	0.487805	0.487805	0.020324999...	-0.05529875...	-0.04144960...	0.1
3	0.000000	0.475610	0.475610	0.040649998...	-0.06204385...	-0.03435571...	0.1
4	0.000000	0.463415	0.463415	0.060974997...	-0.06866289...	-0.02715606...	0.1
5	0.000000	0.451220	0.451220	0.081299996...	-0.07515136...	-0.01985629...	0.1
6	0.000000	0.439024	0.439024	0.101626662...	-0.08169997...	-0.01246221...	0.1
7	0.000000	0.426829	0.426829	0.121951661...	-0.08792316...	-0.00497983...	0.1
8	0.000000	0.414634	0.414634	0.142276660...	-0.09400378...	0.0025846603	0.1
9	0.000000	0.402439	0.402439	0.162601660...	-0.099933817...	0.0093158482	0.1
10	0.000000	0.390244	0.390244	0.182926659...	-0.10572285...	0.0170066591	0.1
11	0.000000	0.378049	0.378049	0.203251658...	-0.11135456...	0.0247604148	0.1
12	0.000000	0.365854	0.365854	0.223576657...	-0.11778492...	0.0314987049	0.1
13	0.000000	0.353659	0.353659	0.243901656...	-0.12421465...	0.0393488847	0.1



属の band.pl という Perl スクリプトを利用すれば少ない手続きでこのようなデータからバンド構造図を得ることが可能です。band.pl スクリプトを利用するためには、以下のような手続きを踏みます。

1. run band.pl ボタンをクリックします。
2. この操作の結果得られる画面から、band.pl に渡すオプションを設定します。たとえば、カラーの状態密度図がほしい場合は color オプションにチェックをします。
3. 所望のオプションを設定したあと、OK ボタンをクリックします。band.pl が起動し、バンド構造をグラフ化した EPS ファイル、band\_structure.eps が作成されます。

GhostScript がインストールされていれば、バンド構造解析画面の view ボタンをクリックすると得られた EPS ファイルを参照することができます。右の図に、with\_fermi オプションを有効にした場合に得られる状態密度図を示します。



### 3.4 誘電関数の計算

誘電関数も、SCF を入力として固定電荷の計算を実行することによって計算します。利用するプログラムは、関連するプログラムの epsmain です。この例題のサブプロジェクトは、Si2 プロジェクトの下の eps サブプロジェクトです。

#### 3.4.1 入力データの確認

誘電関数の計算は、バンド構造の計算と同様 PHASE によって得られた SCF を入力とし、固定電荷の計算によって得られた波動関数を利用して行います。以下の設定項目の確認を行います。

- 「固定電荷の計算」を行う設定
- 誘電関数計算に関する設定

#### 3.4.2 計算の実行

計算実行画面から計算を実行します。このサンプルの参考計算時間は、Intel Core2Duo U9400 1.40 GHz を利用して、5 秒ほどです。

#### 3.4.3 結果の解析

計算終了後、結果解析画面の epsout タブを選択すると右の図のように誘電関数やそこから導出できる光学的性質の計算結果がテーブルで表示されます。各カラムが表す物理量は下記の通りです。

- energy (eV) : 電磁波のエネルギー

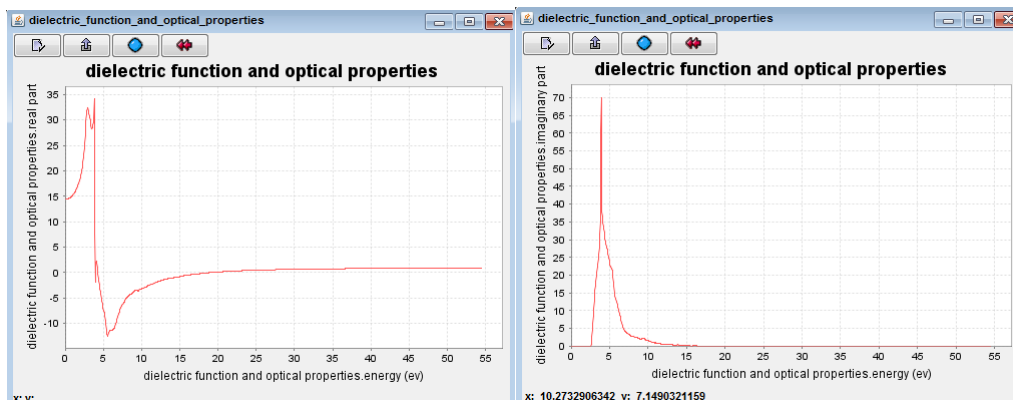
Results viewer panel						
general   list of files   log   epsout   SHG   image files						
energy (ev)	real part	imaginary...	n	k	abs	R
0.00000	14.39100	0.00000	3.79355	0.00000	0.00000	0.33962
0.05442	14.39330	0.00000	3.79385	0.00000	0.00000	0.33965
0.10885	14.40021	0.00000	3.79476	0.00000	0.00000	0.33975
0.16327	14.41175	0.00000	3.79628	0.00000	0.00000	0.33990
0.21769	14.42794	0.00000	3.79841	0.00000	0.00000	0.34012
0.27211	14.44882	0.00000	3.80116	0.00000	0.00000	0.34040
0.32654	14.47445	0.00000	3.80453	0.00000	0.00000	0.34074
0.38096	14.50490	0.00000	3.80853	0.00000	0.00000	0.34114
0.43538	14.54023	0.00000	3.81317	0.00000	0.00000	0.34161
0.48980	14.58055	0.00000	3.81845	0.00000	0.00000	0.34214
0.54423	14.62596	0.00000	3.82439	0.00000	0.00000	0.34274
0.59865	14.67657	0.00000	3.83100	0.00000	0.00000	0.34340
0.65307	14.73253	0.00000	3.83830	0.00000	0.00000	0.34414
0.70750	14.79400	0.00000	3.84630	0.00000	0.00000	0.34494
0.76192	14.86113	0.00000	3.85501	0.00000	0.00000	0.34581
0.81634	14.93413	0.00000	3.86447	0.00000	0.00000	0.34675
0.87076	15.01321	0.00000	3.87469	0.00000	0.00000	0.34777
0.92519	15.09861	0.00000	3.88569	0.00000	0.00000	0.34886
0.97961	15.19059	0.00000	3.89751	0.00000	0.00000	0.35003
1.03403	15.28944	0.00000	3.91017	0.00000	0.00000	0.35127
1.08846	15.39549	0.00000	3.92371	0.00000	0.00000	0.35260
1.14288	15.50910	0.00000	3.93816	0.00000	0.00000	0.35401

- real part : 誘電関数の実部
- imaginary part : 誘電関数の虚部
- n : 屈折率の実部
- k : 屈折率の虚部
- abs : 吸収係数
- R : 反射スペクトル

このテーブルから、内蔵のグラフツールを利用してエネルギーと誘電率の実部および虚部の関係のグラフを作成する方法を説明します。

1. energy カラムの任意の要素をクリックし、選択します。
2. Control キーを押下しながら real part カラムの任意の要素をクリックし、選択します。
3. 画面下部の quick plot ボタンをクリックします。エネルギーと誘電関数の実部の関係がプロットされたグラフが得られます。
4. Control キーを押下しながら再度 real part カラムの任意の要素をクリックし、選択解除します。
5. Control キーを押下しながら imaginary part カラムの任意の要素をクリックし、選択します。
6. 再び quick plot ボタンをクリックすると、エネルギーと誘電関数の虚部の関係がプロットされたグラフが得られます。

このような手続きによって、以下に示すような誘電関数のグラフを得ることができます。左が誘電関数の実部、右が誘電関数の虚部に対応します。



また、画面下部に配置された to clipboard ボタンをクリックすると、MS Excel などに張り付けられる形式でクリップボードにデータが送られます。この機能を利用すれば、MS Excel などの市販ソフトを利用してグラフを作成することもできます。

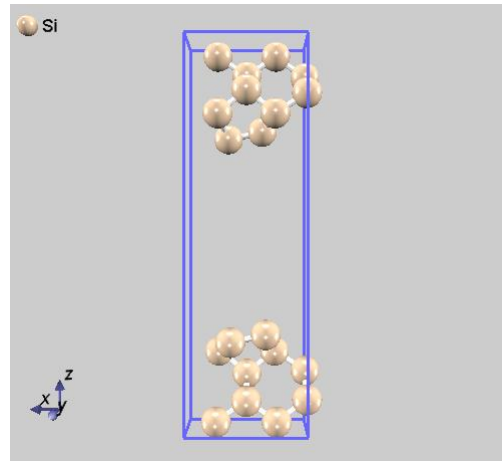
#### 4 Si (001) 表面の計算

表面の計算例として、Si (001)表面の計算を実行します。まず、構造最適化計算の例を紹介します。構造最適化計算は時間がかかるのでこの場では行わず、入力データの確認と結果の解析方法の説明を行います。次に、構造最適化計算の結果得られた安定な原子配置を利

用して STM 像の計算を行います。最後に、やはり安定な原子配置を利用して、局所状態密度の計算を実行します。ここで紹介する例題のデータは、Si\_surface プロジェクトの下の各サブプロジェクトに置かれています。

#### 4.1 構造最適化計算

まずは、表面の構造最適化を行った結果を紹介します。構造最適化計算は時間がかかるので、実習の場では行わない予定です。あらかじめ実施した結果を利用して説明を行います。構造最適化に利用した初期原子配置は、右の図のようなものです。単位胞の上下に Si 原子を配置していますが、このように座標を指定することによって反転対称性をもたせて計算負荷を低減しています。この例題のサブプロジェクトは、Si\_surface プロジェクトの relax です。



##### 4.1.1 入力データの確認

構造最適化計算を行うためには、通常の SCF 計算に加え以下の設定を行う必要があります。

- 構造最適化の対象にしたい原子を“可動”にする
- 構造最適化の収束判定（原子間力の最大値）を設定する
- 構造最適化手法を設定する

以上の設定がサンプルデータにおいてどのように成されているかを確認します。

##### 4.1.2 結果の解析

構造最適化の結果を解析するには、結果解析画面から structural evolution タブを選択すると得られる右の画面を利用します。まずは、構造最適化の履歴をまとめたテーブルが表示されます。テーブルの 1 カラム目は原子の更新回数、2 カラム目は電子状態計算の総更新回数、3 カラム目が全エネルギー、4 カラム目が原子間力の最大値に対応します。原子間力の最大値が入力データで指定する閾値よりも小さくなると収束が得られたと判定され、計算は終了します。構造最適化の履歴を、3.4.3 で説明した方法で内蔵グラフツールによってグラフ表示させることも可能です。

Results viewer panel

general | list of files | log | DOS | charge | image files | structural evolution

energy | trajectory

info

file name	nsteps	type
nfnfn.data	25	geom. optimization

boot editor

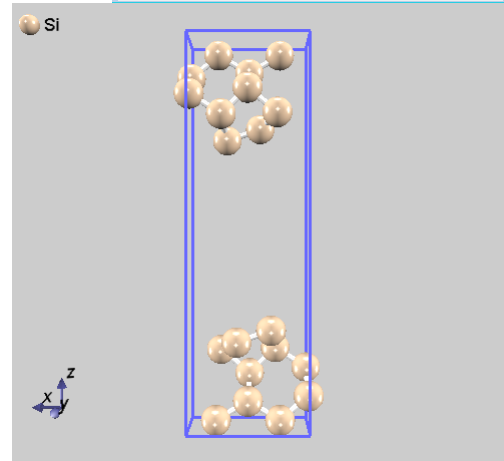
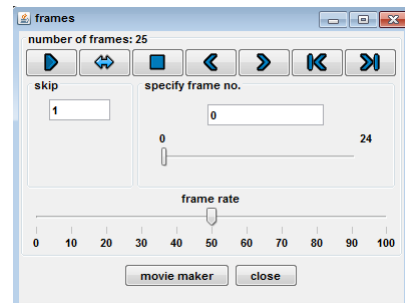
data

iter_ion	iter_total	etotal	forcmax
1	36	-78.5784631...	0.0222602624
2	59	-78.5814783...	0.0173411819
3	83	-78.5839435...	0.0129813221
4	105	-78.5854111...	0.0116013775
5	133	-78.5911252...	0.0094509836
6	151	-78.5919187...	0.0099930340
7	175	-78.5926480...	0.0094072377
8	203	-78.5982107...	0.0157600883
9	225	-78.5993410...	0.0121402931
10	249	-78.6005310...	0.0089728504
11	278	-78.6025539...	0.0039898475
12	302	-78.6032062...	0.0029006396
13	323	-78.6033444...	0.0022492909
14	347	-78.6034358...	0.0023753773
15	368	-78.6035103...	0.0020967338
16	392	-78.6035680...	0.0015396408

to clipboard | export | toggle selection mode | quick plot | xy | plot

reload

原子配置そのものの履歴は、**trajectory** タブを選択することによって参照することができます。**trajectory tab** を選択すると得られる画面の右上に配置された **viewer** ボタンをクリックすることによって、座標履歴データを取り込んだ状態で原子配置ビューアーを起動することが可能です。座標履歴を原子配置ビューアーで確認するには、まず原子配置ビューアーの **Tools** メニューから、**frames** を選択します。右の図に示す、「フレームコントローラー」画面が得られます。フレームコントローラーに配置された GUI コンポーネントを利用することによって、構造最適化の過程を動画表示したり任意のコマを表示させることができます。なお、この例題によって得られる最適化された原子配置は、右に示した図のようなものです。



## 4.2 STM 像の計算

表面からある程度離れた地点で、調べたいバイアス電圧に対応する部分電荷密度を平面に投影した像が計算によって得られる **STM 像** に対応します。ここでは、4.1 節で得られた **Si** 表面の安定構造を入力データとし、**STM 像** の計算とその可視化を行います。対応するサブプロジェクトは **Si\_surface** プロジェクトの下の **STM** サブプロジェクトです。

### 4.2.1 入力データの確認

STM 像のシミュレーションを実施するためには、以下の設定を行います。

- カットオフエネルギーを通常の **SCF** 計算よりも大きくします。これは、表面から離れた地点においても精度よく電子状態を得るためです。
- 部分電荷密度出力の設定を行います。

このような設定がなされた入力データが用意されていますので、実習ではその設定の確認を行います。

### 4.2.2 計算の実行

計算はこれまで通り計算実行画面から行います。このサンプルの参考計算時間は、**Intel Core2Duo U9400 1.40GHz** を利用して、140 秒ほどです。

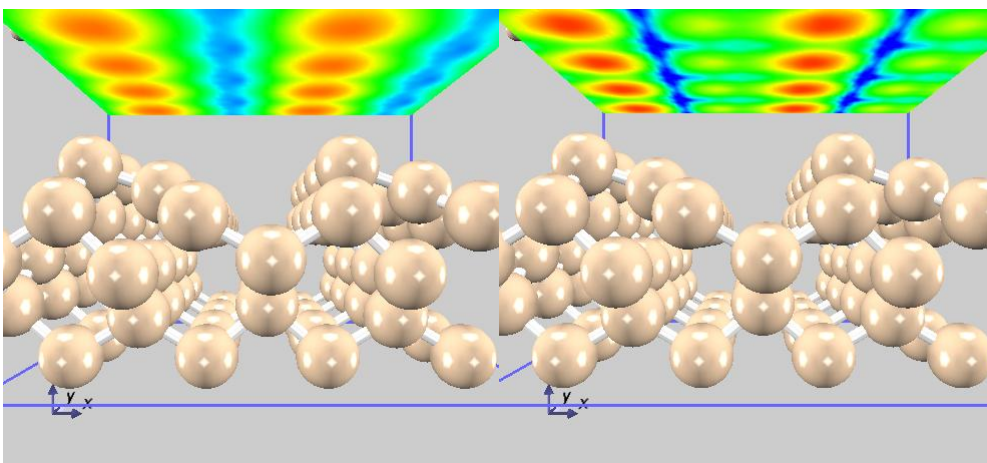
### 4.2.3 結果の解析

結果の解析は、3.1 でも利用した電荷密度解析画面を利用して行います。3.1 のケースと違い、この場合は **nfchr.cube** , **nfchr.0001.cube** , **nfchr.0002.cube** の 3 種類の電荷密度データファイルが得られているはずですが、**nfchr.cube** は全電荷密度、**nfchr.0001.cube** はフェルミエネルギーから測って **-1 eV** から **0 eV** の状態の部分電荷密度、**nfchr.0002.cube** はフェルミエネルギーから測って **0 eV** から **1 eV** の状態の部分電荷密度です。**nfchr.0001.cube** からは

バイアス電圧 $1\text{ V}$ のSTM像を、nfchr.0002.cubeからはバイアス電圧 $+1\text{ V}$ のSTM像を得ることができます。STM像の描画は、原子配置ビューアーに備わっている電荷密度等高線描画機能を利用します。たとえば、以下のような手続きを踏みます。

1. view internal viewer ボタンをクリックし、原子配置ビューアーを起動します。
2. 原子配置ビューアーのメニューから Tools→charge density→contour を選択します。
3. 結果得られる等高線描画面から、まずは等高線を描く面を指定します。このケースでは面の法線方向を変更する必要はないので、origin を選んで面の高さを指定します。たとえば、axis 3 を  $10.5$  とします。
4. appearance タブを選択し、等高線の最小値と最大値を指定します。たとえば、nfchr.0001.cube の場合は最小値を  $1e-7$  最大値を  $1e-5$ 、nfchr.0002.cube の場合は最小値を  $1e-8$  最大値を  $1e-6$  とします。
5. 画面下部に配置されている apply ボタンをクリックします。等高線が描画されるはずです。
6. この例題は、スーパーセルを作成した方が見やすい結果が得られます。スーパーセルを作成するには、edit メニューから edit atomic coordinates を選択し、結果得られる画面の unit cell タブを選択し、結果得られる画面の supercell の a-axis, b-axis, c-axis にそれぞれ a 軸 b 軸 c 軸を何倍とするかを入力したあとに apply ボタンをクリックします。この例題の場合、たとえば a 軸を 2 倍、b 軸を 4 倍、c 軸はそのまま 1 倍とします。

以上の手続きを踏めば、以下に示すような STM 像が得られるはずです。左図が nfchr.0001.cube の結果、右図が nfchr.002.cube の結果です。



#### 4.3 局所状態密度の計算

PHASE には、全状態密度だけでなく原子ごとや層ごとに分割した状態密度を計算する機能が備わっています。ここでは、4.1 節で得られた安定な表面の原子配置を入力とし、Si 表面の原子分割局所状態密度の計算を行います。利用するサブプロジェクトは、Si\_surface プロジェクトの下の ALDOS サブプロジェクトです。

#### 4.3.1 入力データの確認

局所状態密度の計算を実行するには、以下の設定を行います。

- 状態密度計算がおこなわれる設定となっている
- 局所状態密度計算を行う設定が施されている

また、ここでは四面体法による状態密度計算を実施する予定です。四面体法による状態密度計算を実行するには、以下の設定が施されている必要があります。

- k 点サンプリング手法が **mesh** である
- スメアリング手法が **tetrahedral** である
- 状態密度の計算手法が **tetrahedral** である

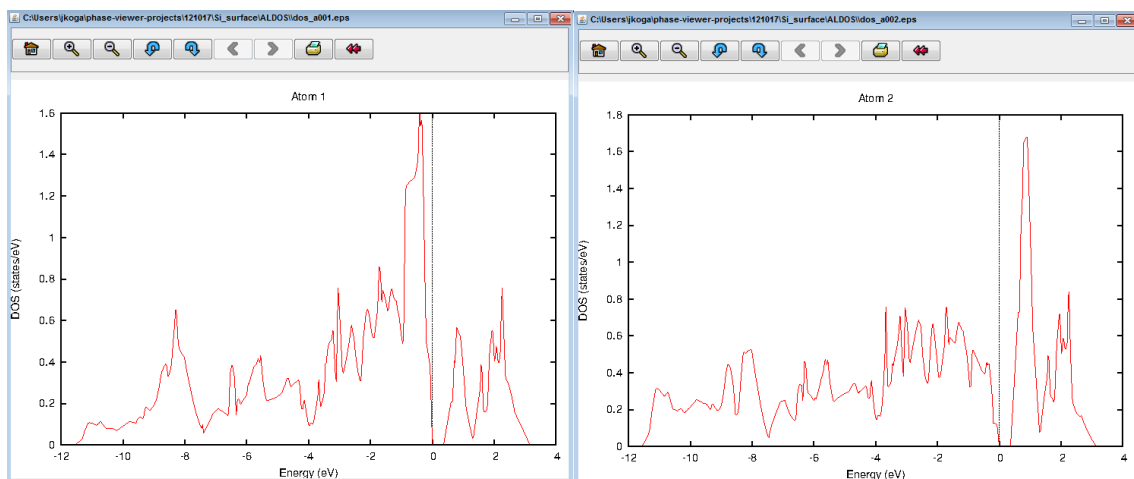
実習では、サンプル入力データには以上のような設定が施されていることを確認します。

#### 4.3.2 計算の実行

計算はこれまで通り計算実行画面から行います。このサンプルの参考計算時間は、Intel Core2Duo U9400 1.40GHz を利用して、170 秒ほどです。

#### 4.3.3 結果の解析

状態密度計算の結果は、3.2 節の説明と同様結果解析画面の **DOS** タブを選択すると参照することができます。3.2 節の場合は全状態密度のみでしたが、今回のケースでは全状態密度のデータと各原子の状態密度のデータを記録したテーブルがタブで選択できるようになっています。これらのデータより、3.2 節で行ったように **dos.pl** を利用して状態密度図を作成します。基本的には 3.2 節の場合と同じ手続きになりますが、**dos.pl** のオプションを設定する際に **mode** の **total** を **atom** に変更して実行してください。すると、**dos\_a001.eps**, **dos\_a002.eps**,... というファイル名で、各原子の状態密度図を得ることができます。参考のため、1 番目の原子（最表面の原子）と 2 番目の原子（最表面の 1 つ下の原子）の局所状態密度図を以下の図に示します。



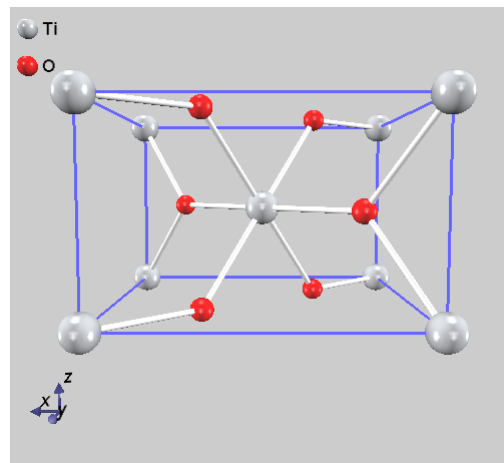
なお、**dos\_a00x.eps** ファイルは原子の数よりも 1 つ多く作成されますが、最後の状態密度はどの原子にも割り当てられなかった領域（真空領域）の状態密度に相当します。

## 5 Crystallographic Information File (CIF)を利用した計算

結晶構造データベースなどにおいて、しばしば結晶構造が Crystallographic Information File (CIF) という形式のファイルで登録されていることがあります。PHASE-Viewerは、この CIF を読み込んで、PHASE で利用できる入力データファイルを作成する機能を備えています。ここでは、AtomWork データベース (<http://crystdb.nims.go.jp/>)から取得したルチル型  $\text{TiO}_2$  の CIF から PHASE 用の入力データを作成し、構造最適化計算を実施します。

### 5.1 入力データ作成ウィザードを利用した入力データ作成

1. 121017 プロジェクトの下にある  $\text{TiO}_2$  プロジェクトを右クリックし、結果得られるメニューから **create subproject** を選択します。
2. 結果得られる画面の **subproject name** にサブプロジェクト名として任意の文字列を指定し、**OK** ボタンをクリックします (サブプロジェクト名はそのままディレクトリ名にもなるので、**OS** の許す文字列である必要があります)
3. 結果得られる画面の **initial input file** リストから **wizard** を選択し、**next** ボタンをクリックします。
4. ここで原子配置指定を行う画面が得られます。この画面の **select coords file** ボタンをクリックしてください。ファイル選択ダイアログが得られるので、**TiO2.cif** を選んでください。すると、原子配置データが読み込まれるはずですが、**boot viewer** ボタンをクリックすると、原子配置ビューアで取り込んだ原子配置を確認することも可能です。ルチル型  $\text{TiO}_2$  の結晶構造は、右の図の通りです。
5. 対称性を考慮した方が高速な計算ができるので、**symmetry** チェックボックスを有効にしてください。その後、**next** ボタンをクリックします。
6. 結果得られる画面から、**optimize structure** を有効にしてください。その後、**OK** ボタンをクリックします。



以上の手続きによって、入力データが作成され、サブプロジェクト制御 GUI が起動します。

### 5.2 得られた入力データの確認

5.1 節の手続きによって、標準的な設定の施された入力データが作成されたはずですが。作成された入力データの、計算精度に関わる設定や原子配置などの確認を行います。

なお、ここで扱うルチル型  $\text{TiO}_2$  には、反転対称性があります。PHASE は反転対称性がある系に関してはそれを考慮することによって計算負荷を減らすことができるようになっていました。そこで、必須ではありませんが、この機能を有効にすることが推奨されます。有効にするには以下の操作を行います。

1. atomic configuration タブを選択します。
2. 結果得られる画面の symmetry タブを選択します。
3. 結果得られる画面の inversion リストから on を選択します。
4. 画面下部の save ボタンをクリックして結果をディスク上の入力データファイルに反映します。

### 5.3 計算の実行

計算はこれまで通り計算実行画面から行います。このサンプルの参考計算時間は、Intel Core2Duo U9400 1.40GHz を利用して、290 秒ほどです。

### 5.4 結果の解析

構造最適化計算を実施したので、4.1 節の場合と同様に結果解析画面の structural evolution タブを選択し結果を解析します。

全エネルギーおよび原子に働く力の最大値の履歴は、おおよそ下記のようにになっています。

iter_ion	iter_total	etotal (ha)	forcmx (ha/bohr)
1	18	-181.2813933395	0.0025098762
2	28	-181.2814156787	0.0019420261
3	38	-181.2814323136	0.0013749913
4	47	-181.2814390160	0.0010633284
5	57	-181.2814490948	0.0000143421

5 回目の原子配置更新の結果得られた原子間力の最大値が十分に小さいので、収束したと判定され計算が終了しています。座標データ履歴も 4.1 節で説明した方法によって調べることが可能です（ただし、もともと初期原子配置が安定な構造にかなり近いので、原子の移動はほとんど確認できません）。



## 第一原理計算による熱力学パラメータ算出の基礎と構造予測

上杉徳照、東 健司

大阪府立大学大学院 物質・化学系専攻 マテリアル工学分野

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1

### 1. はじめに

図1は金属材料分野において著名な雑誌である *Acta Materialia* における第一原理計算に関係する発表論文数の推移 (Abstract に *ab initio* または *first principle\**を含む論文数) を示したものである。図を見て分かるように第一原理計算に関係する発表論文数は現在も上昇傾向を維持しており、材料分野における第一原理計算の重要性は今後も増していくものと思われる。第一原理計算で再現可能な物性値として、基本的なところでは、格子定数、凝集エネルギー、弾性定数などが考えられる。これらの物性値は第一原理計算で算出される全エネルギーを出発点としている。全エネルギーとは、熱力学でいうところの内部エネルギーのことである。本セミナーでは、第一原理計算の初心者らを想定しているため、第一原理計算の基礎から始まり、実際のプログラムを説明し、第一原理計算で得られる全エネルギーから格子定数などを得る手順を解説する。さらに、合金系での化合物の形成熱の算出と固溶体の溶解熱の算出について解説するが、これらの物性値も基本的には構造間の全エネルギーの差から算出されるものである。ただし、全エネルギーを正しく算出するためには電子状態計算特有の様々な問題に注意する必要がある。具体例として  $k$  点サンプリングや構造緩和について具体例を挙げつつ解説する。また得られた溶解熱を用いた、合金での相安定・構造予測への応用例としてチタン合金での計算結果を紹介する。

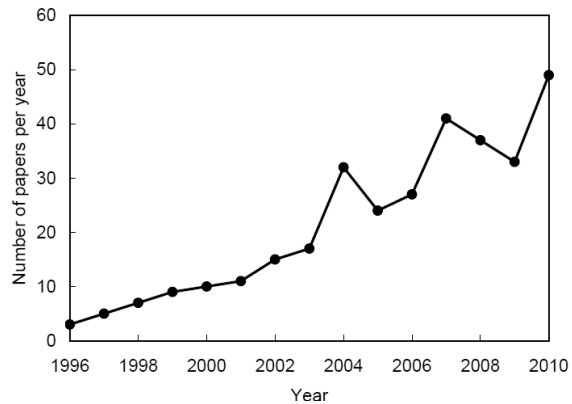


図1 *Acta Materialia* における第一原理計算に関係する発表論文数の推移 (Abstract に *ab initio* または *first principle\**を含む論文数)。

### 2. 第一原理計算の基礎

#### 2. 1 密度汎関数理論

第一原理計算に関しては既に多くの解説がある。例えば小林による全12回の詳細な連載講座解説がある[1]。また、筆者らのグループでも第一原理計算の合金系への適用例を幾つかの解説記事で紹介している[2-4]。そのため、ここでは第一原理計算そのものに関してはごく簡単に密度汎関数理論のあらましを説明しておく。

解析的に解くことができるシュレーディンガー方程式はせいぜい水素原子までで、それ以上の分子や結晶についての具体的なシュレーディンガー方程式の解き方をみかけることはなくなる。3個以上の電子についてシュレーディンガー方程式を解析的には解くことは不可能であるので、いわゆる多体問題を解く必要がある。多体問題を解くために考え出されたのが密度汎関数理論(DFT: Density Functional Theory)[5-6]である。Kohnは密度汎関数理論の業績により1998年のノーベル化学賞を受賞している。密度汎関数理論によれば、基底状態での電子系の全エネルギー  $E_{tot}[\rho]$  が電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  の汎関数として次のように記述できる。

$$E_{tot}[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (1)$$

ここで第一項は通常は原子核からの静電ポテンシャル  $v(\mathbf{r})$  に起因するエネルギー、第二項は  $\rho(\mathbf{r})$  を与えるような一電子近似の電子系の運動エネルギー、第三項は電子間の静電相互作用エネルギー、第四項は全ての電子間多体相互作用を含めた交換相関エネルギーである。式(1)によって複雑な多体の波動関数を知らなくても、電子密度さえ求めれば、基底状態での全エネルギーを厳密に求めることが可能となる。 $E_{tot}[\rho]$  は正しい基底状態の  $\rho(\mathbf{r})$  において最少となる。それ故、変分原理により、式(1)から  $N$  個の一電子シュレディンガー方程式(Kohn-Sham 方程式)を求める事が出来る。

$$\left\{ -\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right\} \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (2)$$

ただし、 $v_{eff}(\mathbf{r})$  は電子が感じる有効一電子ポテンシャルである。

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho} \quad (3)$$

電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  は式(2)の解  $\Psi_i(\mathbf{r})$  を用いて、

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (4)$$

で表される。このようにして  $N$  電子系の多体問題が  $N$  個の一電子問題に置き換えることができる。この時点では近似を用いていないが、複雑な多電子の相互作用をすべて交換相関項  $E_{xc}$  に繰り込んでいることに注意しなければならない。なお当然ながら、正しい電子密度は最初から分かっているわけではないので、適当な初期値を与えたのちに、何度もループ計算を行い、入力した電子密度と出力の電子密度が変化しない状態まで計算を行うことで解を得る。このような入力と出力が変わらない状態をセルフコンシステント（自己無撞着）と呼ぶが、セルフコンシステントに至るまでには膨大な数値計算を処理しなくてはならないので、必然的に計算時間も長くなる。

密度汎関数理論にはそれ自体には近似は含まれていないが、複雑な電子間の相互作用は全て電子密度の関数として交換相関項に含めている。この交換相関項の厳密な表式は分からないので、何らかの近似を用いることになる。一般的には局所密度近似(LDA: Local Density Approximation) [7]もしくは精度が比較的良好とされる一般化密度勾配近似(GGA: Generalized Gradient Approximation) [8]が用いられている。このような近似を用いることは厳密には第一原理の定義に抵触するが、一般的には第一原理計算とはこの密度汎関数理論に基づくものを指す。また、LDA や GGA からの改良は現在でも続いている。

密度汎関数理論を用いた第一原理計算に唯一万能な手法があるわけではなく、波動関数を再現するための基底関数の取り方などでいくつかの方法論が存在する。たとえば、基底関数として平面波あるいはガウス関数などの局在関数を用いることになる。一般的には、金属を扱う場合には平面波が有利であるが、分子の場合には局在関数の方が有利である。基底関数の選択肢としては、計算対象によって向き不向きがある。このように密度汎関数理論を用いた第一原理計算にも、バンド計算と分子軌道法の違い、基底関数の違い、内殻電子の扱いの違いでいくつかの方法が存在する。本セミナーで紹介する第一原理計算は平面波を用いた結晶系（バンド計算）の計算を前提にして話を進める。具体的には金属や半導体を扱うことを想定しており、このような場合には第一原理擬ポテンシャル法(Ab-Initio Pseudopotential method)[9]と FLAPW 法(Full-potential Linearized Augmented Plane Wave method)[10]がよく使われるようである。この2手法の最大の違いは第一原理擬ポテンシャル法では価電子のみを取り扱い内殻電子の部分は適当な浅いポテンシャル（擬ポテンシャル）で置き換えを行うことで計算量を削減しているが、FLAPW 法においては全電子を扱うという点である。FLAPW 法のような手法を全電子手法とよぶ。当然のことながら、全電子手法である FLAPW 法は、第一原理擬ポテンシャル法よりも精度は良いが、計算時間は第一原理擬ポテンシャル法よりも長く、原子に働く力やセルに働く応力などの計算も難しい。

計算時間の問題はプログラムの改良により改善されつつあるが、原子に働く力やセルに働く応力は後述する構造緩和の問題につながるので重要である。また第一原理擬ポテンシャル法でもウルトラソフト型擬ポテンシャル[11]やPAW法(Projector Augmented Wave)[12]により内殻電子の影響をある程度取り込むことに成功している。第一原理擬ポテンシャル法とFLAPW法の精度の違いが特に問題となるのは内殻電子の影響が顕著になる系(希土類など重い元素を含む系で顕著)においてである。両者の特徴は一長一短なので、扱う計算ごとに使い分けるのが良いと思われる。たとえば構造緩和までは第一原理擬ポテンシャル法で扱い、全エネルギーを得るための電子状態計算はFLAPW法を用いるといったやり方も有効であろう。

## 2. 2 パッケージソフト

おそらく本セミナーの参加者はゼロから第一原理計算プログラムを構築することは無いと思われるので、最初に接する第一原理計算のパッケージソフトの選定は非常に重要である。現在では第一原理計算にも多数のパッケージソフトが配布・販売されている。第一原理擬ポテンシャル法における代表的なパッケージソフトとしては例えば、VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)、CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package)、PHASE (First-principles Electronic Structure Calculation Program)、ABINITがある。もちろんこれら以外にも公開・非公開を問わず、第一原理擬ポテンシャル法には多数の優れたプログラムが存在する。筆者らのグループではCASTEPを主に用いているが、個人的には論文や学会発表で最も使用率の高いパッケージソフトはVASPだと思われる。VASPの特徴としては、擬ポテンシャルのデータベースがある程度は用意されており、さらにspin分極の計算が行える(鉄やニッケルの強磁性状態の計算には必須)、原子に働く力とセルに働く応力が計算可能(後述するように構造緩和には必須)、GGAに対応している、フォノンの計算に対応している、PAW法を採用しているというように第一原理擬ポテンシャル法では標準的な機能を備えており、かなりのユーザーを獲得している。VASPは開発者のHafnerらからライセンスを購入するか、日本の代理店から購入できる。価格はAcademic Priceで数十万円である。GUI(Graphical User Interface)は標準装備ではないが、MedeAという商用パッケージソフトにVASPは組み込まれており、GUIが必要な場合はこちらを購入すれば良い。MedeAは株式会社菱化システムから購入することができる。CASTEPはケンブリッジのPayneらのグループによって開発されたものであるが、Accelrys社が販売をしている。ただし、Accelrys社のMaterials Studioというパッケージソフトのモジュール群のひとつという位置付けで、CASTEP以外のインターフェイスのモジュールも購入する必要がある。またプログラムソースの公開もされていないというデメリットがあるが、GUIが特に優れている。全電子手法を用いている代表的なパッケージソフトとしてはWINE2kがある。WINE2kではFLAPW法を採用しており、応力の計算は対応していないが、GUIにもある程度対応している。価格はAcademic Priceで数万円、Commercial Priceで数十万円、日本の代理店から購入できる。パッケージソフトの選定においてGUIの有無は重要である。もしユーザーがこれまでに古典分子動力学計算など原子シミュレーションにまったくの経験がないのであれば、この点はさらに強調しておきたい。個人的経験から言えば、GUIと同時にプログラムソースもある程度は読み込んでおくことが理想的であると思われる。特にプログラミングをないがしろにしている場合には、構造ファイルの作成や結果の解析において、おのずと限界が来るので注意が必要である。なお、使用期間は限られるがデモソフト(CASTEPなど)やソースのみはフリーの第一原理ソフト(ABINITなど)があるので、予算をかけずに第一原理計算を試したい方にはお勧めする。

第一原理計算を始めるには、これらのパッケージソフトの他に当然ながらコンピュータの準備とインストール作業が必要となる。計算機センターなどを使用する環境になれば自前で準備する必要があるが、予算に余裕があればこの点に関しても代理店で行ってもらうという選択肢も存在する。幾つかの化合物を計算することが目的であればコンピュータ

も数台で十分である。しかし、欠陥を含んだ原子数の多いスーパーセルやフォノンの影響を計算しようとする、複数のコンピュータを並列化した PC クラスタなどが必要となるはずである。ただし、昨今のコンピュータはマルチコア化に進化しており、メモリの転送速度も向上しているため、必ずしも膨大なノード数の PC クラスタが必要とは言えない。PC クラスタの導入・運用には予算と労力の両面においてユーザーに大きなコストとなりやすい。表 1 は CASTEP を用いて  $\text{Al}_{63}\text{Fe}_1$  合金の計算を行うのに要した 1node 当たりの計算時間（ただし構造緩和 1step に要する時間）を示す。計算に用いたソフトウェアや計算条件は同一の条件で測定している。一般的に第一原理計算の計算時間とメモリ使用量は原子数  $N$  の 3 乗に比例して増大するので、少し大きなスーパーセルを計算すると 32bit の OS を用いた場合にはたちまち 2G バイトの壁に達する。そのため、現在のように 64bit の OS が一般化して、かつ大容量・安価なメモリが入手できることで大きな恩恵を受けることができる。また、第一原理計算ではこのような膨大な量のメモリに頻繁にアクセスするのでメモリの転送速度がボトルネックになりやすいが、最近のメモリの高速化も有利に働く。

表 1 CASTEP を用いて  $\text{Al}_{63}\text{Fe}_1$  合金を計算するのに要した 1node 当たりの計算時間。

CPU	メモリ	core 数	発売年	非並列計算時 (hour)	並列計算時 (hour)
Pentium4 3.2GHz	DDR	1	2004	24	
Pentium4 3.0GHz	DDR2	1	2006	13	
Core2Duo E6600	DDR2	2	2007	8	5
Core i7 2600	DDR3	4	2011	3	1

### 3. 第一原理計算の実際

#### 3. 1 全エネルギー

第一原理計算で得られる結果には、全エネルギー、原子に働く力、応力、電子密度分布、バンド構造など複数あるが、構造間の全エネルギーを比較することで多くの情報を得ることができる。ここでいう全エネルギーとは電子系も含めた基底状態でのエネルギーという意味で、第一原理計算では一般的に用いられる用語である。密度汎関数理論は基底状態での電子系の算出について保証しているが、基本的に励起状態は扱うことはできない。基底状態とは絶対零度の波動関数を意味しており、現在の第一原理計算は基本的に全て 0K を計算していることになる。ある相のギブスの自由エネルギー  $G$  は

$$G = H - ST = U + PV - ST \quad (5)$$

で与えられるが、 $H$  はエンタルピー、 $S$  はエントロピー、 $T$  は絶対温度、 $P$  は圧力、 $V$  は系の体積である。第一原理計算の全エネルギーは 0 気圧での状態を常に基準にするので、第一原理計算でいうところの全エネルギーとは 0K での内部エネルギー  $U$  に相当する。ただし、固体では  $PV$  の変化は内部エネルギーの変化よりはるかに小さいので、多くの場合では全エネルギーの変化のことを、便宜上はエンタルピーの変化と呼んでいる。第一原理計算で算出される各種の熱力学的パラメータである、溶解熱（エンタルピー）や形成熱（エンタルピー）などは第一原理計算の全エネルギーの変化量として算出する。

#### 3. 2 有限温度の計算

有限温度での熱力学パラメータを議論するのであれば自由エネルギーの比較が必要になる。そのため、有限温度での内部エネルギーとエントロピーを考慮しなくてはならない。

有限温度の影響としては原子の格子振動（フォノン）の寄与、電子の運動からの寄与、磁性体ではスピンの寄与などが考えられる。さらには空孔など格子欠陥の影響も考慮する必要があるかもしれない。実際には有限温度の影響の大半はフォノンによることが知られている。そのため、第一原理計算によりフォノンの影響を計算し、自由エネルギーを算出することも行われている。フォノンを計算するには微小な変位を与えてフォノンの波数ベクトルと振動数の分散関係を第一原理から算出する。調和近似により得られた分散関係から振動数を積分することで温度の関数としてフォノンの寄与を含めたヘルムホルツの自由エネルギーを求めることができる。同時に内部エネルギー、エントロピー、定積比熱といった各種の熱力学パラメータを得ることが可能である。調和近似とは温度が変化しても体積が一定であればフォノンの振動数は一定であるとする近似のことである。ここで注意しないといけないのは調和近似から得られるのは定積比熱であって、実験的に測定される定圧比熱とは異なる。また、定積比熱の積分が内部エネルギーに相当し、定圧比熱の積分がエンタルピーに相当するので、調和近似では内部エネルギーしか計算できないことになる。最近の取り組みでは体積変化を考慮した準調和近似を用いることで定圧比熱を算出することも行われている。フォノン計算の詳細については他の著者の解説[13, 14]を参照してもらいたい。本セミナーで扱う熱力学パラメータは0Kでの内部エネルギーに限定しておく。

### 3. 3 格子定数

全エネルギーの計算結果の扱いについて、簡単な例で説明する。図2はbcc、hcp構造でのチタンについて、1原子当たりの体積と1原子当たりの全エネルギーとの関係を示した計算例である。各構造で格子定数を少しずつ変化させ、全エネルギーの変化を調べれば図2のような体積と全エネルギーの関係が描ける。図2からチタンでは全エネルギーがより低い安定な構造はhcpであることが予測される。実際にチタンは低温ではhcp構造の $\alpha$ 相となるが、高温ではbcc構造の $\beta$ 相に変態するので、第一原理計算の予測と一致している。さらに、各構造について全エネルギーが極小となる体積から0Kでの格子定数を予測することができる。第一原理計算の特徴は任意の構造について全エネルギーを算出することができる点であり、0Kでは純チタンのbcc構造は自然界には存在しないが、容易に全エネルギーを算出することができる。

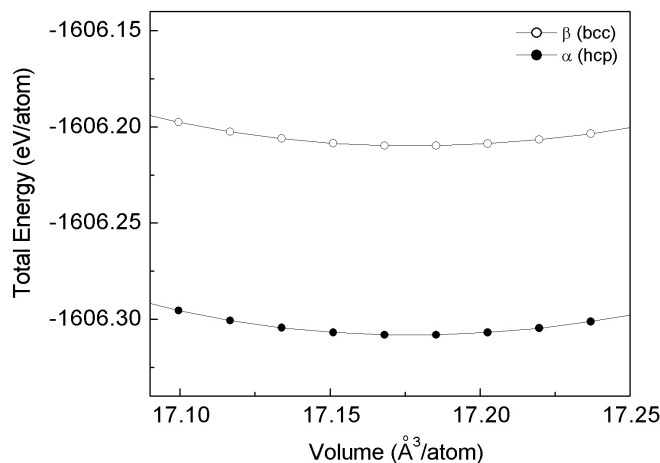


図2 チタンにおける結晶体積と全エネルギーの関係。

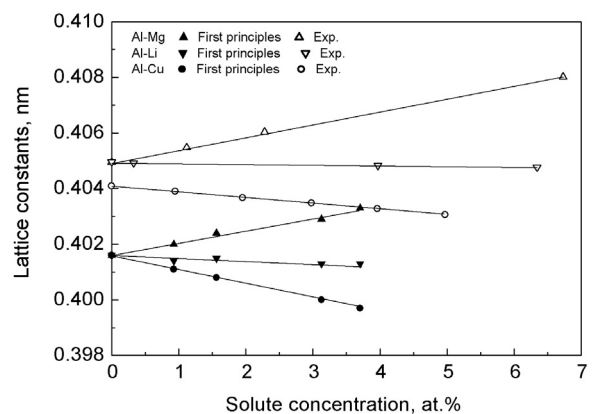


図3 Al-Mg、Al-Li、Al-Cu 合金における格子定数の変化[15]。

後述するようなスーパーセル法を用いれば、合金（固溶体）での格子定数を算出することもできる。図3はAl-Mg、Al-Li、Al-Cu 固溶体合金での格子定数の変化を示している。溶質濃度0%つまり純アルミニウムの格子定数が実験値と異なっているのは、実験結果が室温での測定値であり、第一原理計算が0Kでの計算値によることに主に起因している。このような熱膨張の寄与を考慮しても、格子定数の第一原理計算結果と実験値との誤差はGGAで約1%程度、LDAでは数%になる。ただし、図3を見て分かるように、合金化による格子定数変化の傾向は再現されている。

### 3. 4 形成熱

第一原理計算による化合物の形成熱の計算方法を示すが、結局のところ全エネルギー差をどのように扱うかの問題に帰着する。全エネルギーの差を表すのに、エネルギーの基準値が必要となってくる。一般的にこの基準は **segregation limit** が用いられる。**segregation limit** とは元素Aと元素Bを混ぜ合わせたときに図4(a)のように完全に混ざっていない状態を指す。このときAとBはそれぞれ無限に広がっていると考えるので、AとBが接する界面や表面は存在しないと考える。結局のところ **segregation limit** とは純物質AとBでの状態になる。なお似たような用語として **dilution limit** がある。**dilution limit** では無限に母相Aが広がる空間に溶質原子Bが1原子で存在する状態を指す。このときB原子同士の距離は無限に広がっているため **dilution limit** とは無限希釈の状態を指すことになる。

化合物の形成熱（エンタルピー）はその化合物の成分元素の単体から形成されるときに発生する熱量のことである。形成熱は成分元素の **segregation limit** を基準とし、エンタルピー変化であるから第一原理計算の全エネルギー差から算出できる。まず形成熱を算出したい化合物  $A_mB_n$  の全エネルギーを第一原理計算で算出しておく。また、**segregation limit** を基準にしているので化合物を構成する成分元素の純物質での全エネルギーもそれぞれで算出しておく。ただしこれらの全エネルギーは後述する、 $k$  点数や平面波打ち切りエネルギーに対する収束テストと構造緩和を終えている必要がある。化合物  $A_mB_n$  の形成熱  $\Delta H_f$  は以下の式で算出できる。

$$\Delta H_f = E[A_mB_n] - mE[A] - nE[B] \quad (6)$$

ここで  $E[A_mB_n]$  は  $m$  個のA原子と  $n$  個のB原子を含む化合物の全エネルギー、 $E[A]$  と  $E[B]$  はAとBの純物質での全エネルギーである。 $E[A]$  と  $E[B]$  についてはそれぞれ fcc や bcc などのユニットセルから算出すれば良い。形成熱の単位は一般的には kJ/mol of atoms が用いられ、ここで化合物の 1mol とは元素Aと元素Bの原子数の総数がアボガドロ数個のときのエネルギーを指しているため注意が必要である。

### 3. 5 予備計算

第一原理計算では予備計算として  $k$  点数、平面波打ち切りエネルギーなどに関して収束テストを行う必要がある。このような予備計算は形成熱の算出に限った話ではなく、基本的にどのような物性値を算出するにも必要であるため注意が必要である。ただし、経験を

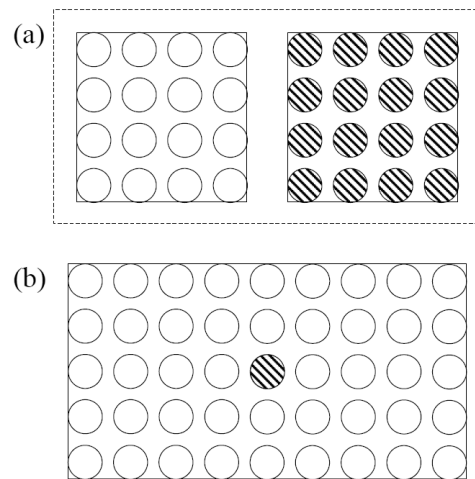


図4 元素A（白丸）と元素B（斜線）の混合における(a) segregation limit と(b) dilution limit の模式図。

積みおのずとおおまかな必要精度が分かってくるものである。少なくとも学会や論文で発表した後に  $k$  点数や平面波打ち切りエネルギーについて質問されてから、慌てないように準備したいものである。

第一原理擬ポテンシャル法でも FLAPW 法でも周期境界条件の系を計算するバンド計算なので、ブリルアンゾーンで適当な  $k$  点をサンプリングして数値積分を行っている。 $k$  点数を増やせば計算精度を向上できるが、それだけ計算量が増大する。そこで適当な  $k$  点の数を見積もるため、収束テストを行う。 $k$  点数に対して全エネルギーの変化を調べ、必要な精度で収束する最小の  $k$  点のセットを見つけなければならない。特に金属の場合はフェルミ面が複雑になるので必要となる  $k$  点が多量にいる上、全エネルギーは  $k$  点数に対して振動しながら収束するので注意が必要である。

同様に第一原理擬ポテンシャル法でも FLAPW 法でも基底関数を平面波で展開しているので、どの程度のエネルギーを有した平面波の数まで計算するかを決定しなくてはならない。 $k$  点数と同様に全エネルギーに対して必要な程度まで収束する平面波打ち切りエネルギーを確認しておけば良い。

全エネルギーの収束性を調べるよりも、形成熱のように必要とする物性値に対しての収束性を調べたほうが、効率が良い場合が多い。例えば化合物の形成熱では、全エネルギーの絶対値は収束性が悪い場合でも、化合物と純物質について同じ平面波打ち切りエネルギーにそろえて収束性を確認すると、形成熱に関しては全エネルギーより少ない平面波打ち切りエネルギーで到達できる。 $k$  点に関しては化合物と純物質のユニットセルでブリルアンゾーンの形状・サイズが異なるので  $k$  点サンプリングをそろえることが難しい。そこで、純物質のユニットセルは十分な数の  $k$  点で計算しておき、化合物のセルについて  $k$  点を変化させ収束性を確認すればよい。

図5にアルミニウムの粒界エネルギーの算出における  $k$  点数(全ブリルアンゾーン内のサンプリング  $k$  点数)の収束テストの例を示す[15]。用いた粒界は  $\Sigma 11(1\bar{1}3)[110]$  対応傾角粒界であり、構造緩和後に  $k$  点数以外の計算条件を同じにして、収束性を確認した。 $k$  点数を増やしていくにつれて粒界エネルギーが振動しながら収束していくことが分かる。

### 3. 6 構造緩和

収束性テストのあとは原子位置や格子定数が最安定になるように構造緩和を行う。形成熱にせよ溶解熱にせよ、最終的な計算結果に用いる全エネルギーは構造緩和を終えた全エネルギーである。過去の第一原理計算の報告では、このような構造緩和の影響を考慮していない場合が

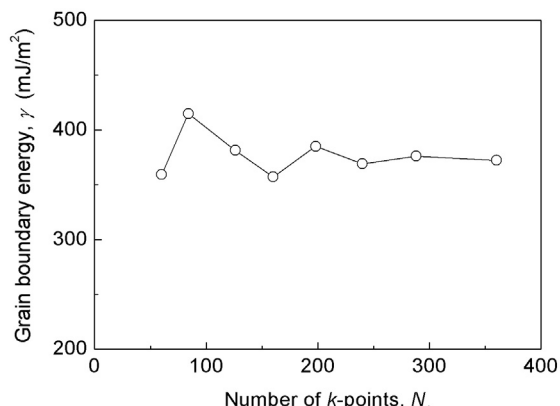


図5 アルミニウムの粒界エネルギーの算出における  $k$  点数の収束テスト結果 [15]。

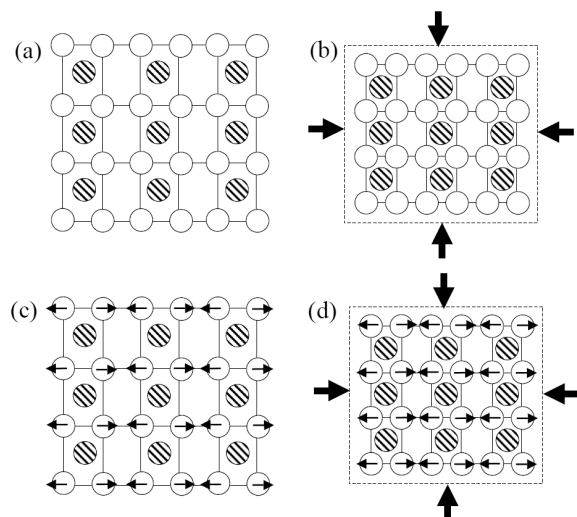


図6 構造緩和の模式図。(a)構造緩和はなく、原子位置は理想位置に設定し格子定数も実験値などを参照した状態を想定。(b)格子定数のみを最適化した場合、(c)原子位置の最適化のみを行った場合、(d)原子位置も格子定数も最適化した状態。

しばしばあるので、注意が必要である。構造緩和はどの程度まで考慮するかによって段階がある。単純な構造ではセル内の原子位置は固定されるが、対称性の低い構造では原子位置のずれも考慮する必要がある。図6に幾つかの構造緩和を示した。図6(b)のような格子定数の最適化には立方晶であれば格子定数の変数は一つだが、正方晶であれば  $cla$  比も最適化しなくてはならない。さらに対称性の低い結晶であれば最適化すべき格子定数の変数も増えていく。格子定数の最適化には図2に示したように全エネルギーを極小化する格子定数を見つければよいが、格子定数の変数が多い場合はこの方法は容易ではない。第一原理ポテンシャル法のようにセルに働く応力が計算できれば応力をゼロにするように格子定数を最適化する方法が取られる。原子位置も同様に原子に働く力を計算し、力がゼロになるように計算することで原子位置を最適化できる。

### 3. 7 溶解熱

形成熱と同じように固溶体の溶解熱も重要な熱力学パラメータである。ここではスーパーセル法を用いた dilution limit での固溶体の溶解熱の算出方法を紹介する。化合物の全エネルギーを計算するにはその構造のユニットセルを計算すれば良いが、スーパーセル法ではユニットセルを強制的により大きなセルに拡張し格子欠陥などを計算する計算法である。図7に  $A_{31}B_1$  固溶体のスーパーセルの模式図を示すが、図7(a)のユニットセル表示を図7(b)では3倍に拡張して表示している。周期的境界条件は、無限に同じセルが繰り返された系を仮定するので、図7(b)から想像できるようにスーパーセル法では無限に続く規則構造を計算していることになる。

溶解熱の算出には溶質原子を含まない完全結晶のセルと、図7のように溶質原子を1個含む固溶体のセルを用意し、それぞれについて全エネルギーを計算しておく。もちろん、これらの全エネルギーは  $k$  点数や平面波打ち切りエネルギーに対する収束テストと構造緩和を終えている必要がある。以下に溶解熱  $\Delta H_{\text{sol}}$  の算出式を示す。

$$\Delta H_{\text{sol}} = E[A_{n-1}B_1] - \frac{n-1}{n} E[A_n] - E[B] \quad (7)$$

ただし、 $E[A_{n-1}B_1]$  は  $n-1$  個の母相原子 A と 1 個の溶質原子 B を含む固溶体のスーパーセルの全エネルギー、 $E[A_n]$  は  $n$  個の A 原子を含む完全結晶のスーパーセルの全エネルギー、 $E[B]$  は溶質原子 1 個当たりの全エネルギーである。溶解熱の単位は一般的には kJ/mol of solute atoms が用いられ、ここでの 1 モルは溶質原子のみについてであり、化合物の形成熱とは定義が異なる。 $E[A_n]$  については  $E[B]$  と同じくユニットセルから全エネルギーを得ても良いが、固溶体のスーパーセルと同じ形状・大きさのセルにしておき、 $k$  点サンプリングも同じように行ことで  $k$  点サンプリングの誤差を減らして計算できる。

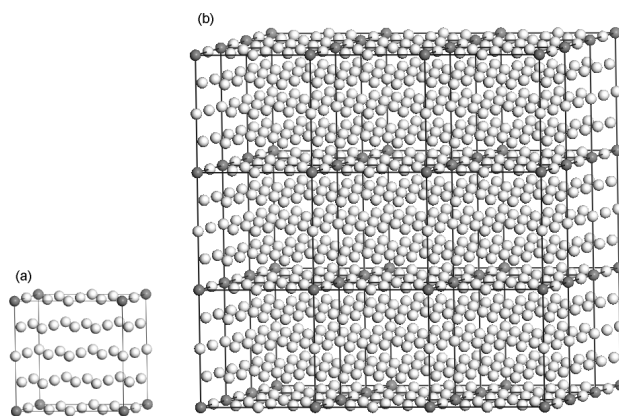


図7 固溶体のスーパーセルの例。ここでは fcc 構造で32個の原子を含む  $A_{31}B_1$  のスーパーセルを示した。(a)はスーパーセルのユニットセル表示で、(b)は3倍に拡張して表示している。



dilution limit の溶解熱の計算では溶質原子同士の相互作用がなくなるまでスーパーセルを大きくする必要があるので、溶解熱に対してスーパーセルを大きくしていき溶解熱が適当な値に収束するスーパーセルを予備計算により確認しておく必要がある。図 8 は Mg-Cu、Mg-Li 固溶体合金について溶解熱を第一原理擬ポテンシャル法で算出したときの、スーパーセルサイズの収束性に関する計算結果である。スーパーセルに含まれる全原子数は 2 個、8 個、16 個、36 個、96 個と多くしているが、36 個を含むスーパーセルで溶解熱はほぼ収束していることが分かる。

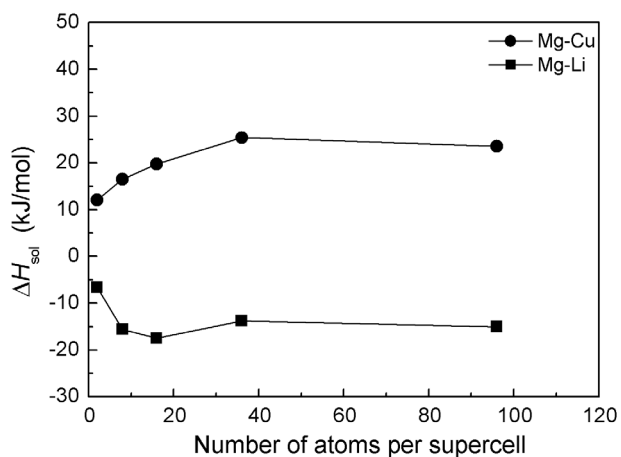


図 8 Mg-Cu、Mg-Li 固溶体合金における溶解熱と計算に用いたスーパーセルの大きさの関係。

### 3. 8 チタン合金の相安定性

チタンは低温では hcp 構造の  $\alpha$  相となるが、高温では bcc 構造の  $\beta$  相に変態する。ただし、Al や O は  $\alpha$  -  $\beta$  遷移温度を増加させ ( $\alpha$  安定化元素)、Mo や V は  $\alpha$  -  $\beta$  遷移温度を減少させる ( $\beta$  安定化元素)。筆者らはチタンの相安定性に与える溶質元素 X の影響を第一原理計算により報告しており[16]、その一部を紹介する。

まず結晶構造  $\Phi$  で組成  $Ti_{1-x}X_x$  の 2 元系固溶体合金のエンタルピーは以下の式で表される。

$$H^\Phi(x) = H_{Ti}^\Phi(1-x) + H_X^\Phi x + \Delta H_{mix}^\Phi \quad (8)$$

ここで、 $H_{Ti}^\Phi$  と  $H_X^\Phi$  はそれぞれ結晶構造  $\Phi$  での純金属 Ti と X のエンタルピーである。 $\Delta H_{mix}^\Phi$  は合金化による混合エンタルピーであり、準正則溶体近似から、以下のように算出することができる。

$$\Delta H_{mix}^\Phi(x) = \Delta H_{X(Ti)}^\Phi x(1-x)^2 + \Delta H_{Ti(X)}^\Phi x^2(1-x) \quad (9)$$

ただし、 $\Delta H_{X(Ti)}^\Phi$  と  $\Delta H_{Ti(X)}^\Phi$  はそれぞれ結晶構造  $\Phi$  での Ti 中への X の溶解熱と、X 中への Ti の溶解熱である。第一原理計算により hcp 構造の hcp-Ti<sub>35</sub>X<sub>1</sub> と hcp-Ti<sub>35</sub>X<sub>1</sub>、bcc 構造の bcc-Ti<sub>26</sub>X<sub>1</sub> と bcc-X<sub>26</sub>Ti<sub>1</sub> の全エネルギーを算出することで、4 つの溶解熱  $\Delta H_{X(Ti)}^{hcp}$ 、 $\Delta H_{Ti(X)}^{hcp}$ 、 $\Delta H_{X(Ti)}^{bcc}$ 、 $\Delta H_{Ti(X)}^{bcc}$  を算出することができ、式(8)と(9)を用いて Ti-X 合金の  $\alpha$  相(hcp)と  $\beta$  相(bcc)のエンタルピー曲線を算出することができる。図 9 に Ti - Mo 合金におけるエンタルピー曲線を示す。Mo の濃度が増加するにつれ  $\alpha$  相のエンタルピーは増加したが、 $\beta$  相のエンタルピーは減少していることが分かる。これは Mo が  $\beta$  安定化元素である実験事実とも一致する。

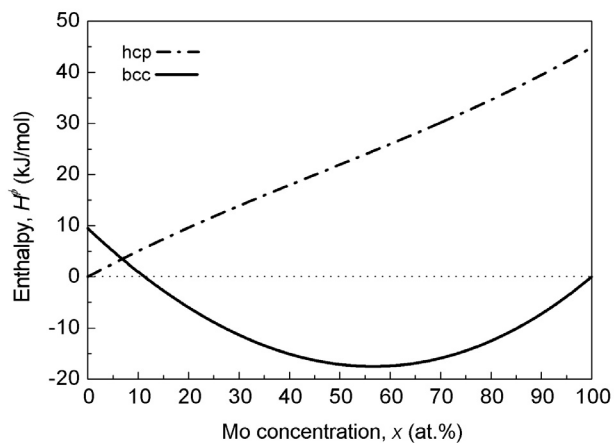


図 9 Ti - Mo 合金のエンタルピー曲線 [16]。

## 4. まとめ

第一原理計算の基礎から、化合物の形成熱や固溶体の溶解熱といった熱力学パラメータの算出について駆け足で説明を行った。これらの算出の基となる考え方は全エネルギー差の原則である。その要諦は①基準となる全エネルギーをどこに設定したか注意を払うこと、②全エネルギーを比較する際には原子数の帳尻が合うようにすること、③全エネルギーを比較する際に両者の計算条件は可能な限り同一にしておくことであると思われる。むしろ計算によって得られた熱力学パラメータをどのように解釈・活用するかが遥かに重要と言える。この点に関しては第一原理計算よりも材料科学における既存のマイクロ組織・原子スケールでの熱力学との融合のほうが重要になってくるが、有限温度での第一原理計算と合わせて、まだまだ未発達の領域である。今回のセミナーを通じて新たに第一原理計算を始めようとする方々の一助になれば幸いである。

## 謝辞

本稿におけるチタンの計算結果の一部は大学院生の宮前将君（大阪府立大学大学院）によるものであり、感謝の意を表する。

## 参考文献

1. 小林一昭：金属, **79** (2009) 931, **79** (2009) 1029, **79** (2009) 1120, **80** (2010) 63, **80** (2010) 133, **80** (2010) 243, **80** (2010) 327, **80** (2010) 407, **80** (2010) 494, **80** (2010) 593, **80** (2010) 695, **80** (2010) 786.
2. 上杉徳照, 東健司: 軽金属, **54** (2004) 82.
3. 東 健司: 軽金属, **60** (2010) 411, **60** (2010) 458.
4. 上杉徳照, 東 健司: 金属, **80** (2010) 4.
5. P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev., **136** (1964) B864.
6. W. Kohn and L. J. Sham: Phys. Rev., **140** (1965) A1133.
7. J. P. Perdew and A. Zunger: Phys. Rev. B, **23** (1981) 5048.
8. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais: Phys. Rev. B, **46** (1992) 6671.
9. M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos: Rev. Mod. Phys., **64** (1992) 1045.
10. D. J. Singh: Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method, Kluwer Academic, (1994).
11. D. Vanderbilt: Phys. Rev. B, **41** (1990) 7892.
12. P. E. Blöchl: Phys. Rev. B, **50** (1994) 17953.
13. 末原茂：金属, **80** (2010) 11.
14. 大谷博司, 飯久保智, 長谷部光弘：金属, **80** (2010) 18.
15. T. Uesugi and K. Higashi: Comput. Mater. Sci. **67** (2013) 1.
16. T. Uesugi, S. Miyamae and K. Higashi: Mater. Trans. (2013) in press.

## 第一原理計算による点欠陥の特性、ドーピングの予測

大場 史康

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻  
〒606-8501 京都市左京区吉田本町

### 1. はじめに

半導体における点欠陥は、ドーパント添加・無添加系のいずれにおいても諸特性を決定する上で重要な役割を担う。とくに酸化物や窒化物などの化合物では、複数のサイトにおける空孔や格子間原子、アンチサイト原子といった多様な欠陥種が存在し、さらに各欠陥がフェルミレベルに応じて様々な電荷状態をとることで自由度が増す。その結果として多彩な欠陥由来の電子状態が生じ、興味深い電氣的、光学的、磁氣的機能をもたらしている。半導体中の点欠陥は、このような重要性から数多くの研究の対象となってきた。しかしながら、点欠陥の実験による直接的な検出や評価は容易でなく、多くの系において点欠陥の原子・電子レベルでの理解は十分になされていない。

点欠陥の原子・電子構造の理解には、計算科学的アプローチも有効である。とくに第一原理計算を用いた研究が近年盛んに行われており、有益な知見を与えている。本稿では、第一原理計算による半導体中の固有点欠陥やドーパントの評価方法について解説するとともに、その応用例を紹介する。

### 2. 点欠陥の形成エネルギーと電子準位

点欠陥の形成エネルギーと電子準位は、点欠陥の性質を議論する上で最も基本的な情報となる。ここでは、ZnO 中の固有点欠陥の例を挙げながら、点欠陥の形成エネルギーと電子準位について説明する。

#### 2.1 欠陥形成エネルギー

電荷状態  $q$  にある希薄な点欠陥（あるいは不純物、ドーパント）の形成ギブズエネルギーは、次式で与えられる。

$$\Delta G_f = G_{\text{def}} - \sum_i N_i \mu_i + q \varepsilon_F \quad (1)$$

ここで、 $G_{\text{def}}$  は電荷状態  $q$  にある点欠陥を含むシミュレーションモデルのギブズエネルギーである。また、 $N_i$  はモデルの中に含まれる原子  $i$  の数、 $\mu_i$  は原子  $i$  の化学ポテンシャルであり、 $\varepsilon_F$  はフェルミレベルである。

化学ポテンシャルは、標準状態での化学ポテンシャル  $\mu_i^0$  を基準として  $\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^0$  と表される。例えば、ZnO 中の固有点欠陥の場合は、 $i = \text{Zn}, \text{O}$  であり、 $\Delta\mu_{\text{Zn}}$  および  $\Delta\mu_{\text{O}}$  は次のような範囲の値をとる。

$$\Delta\mu_{\text{Zn}} + \Delta\mu_{\text{O}} = \Delta G_f(\text{ZnO}), \Delta\mu_{\text{Zn}} \leq 0, \Delta\mu_{\text{O}} \leq 0 \quad (2)$$

ここで、 $\Delta G_f(\text{ZnO})$  は、 $\text{ZnO}$  の生成ギブズエネルギーである。 $\Delta\mu_{\text{O}}$  の下限 ( $\Delta\mu_{\text{Zn}} = 0, \Delta\mu_{\text{O}} = \Delta G_f(\text{ZnO})$ ) は、 $\text{ZnO}$  と  $\text{Zn}$  金属が平衡した還元側極限に対応する。還元下での  $\text{ZnO}$  における欠陥生成を議論する際には、還元側の極端な条件としてこの極限を考えることが多い。一方、上限 ( $\Delta\mu_{\text{Zn}} = \Delta G_f(\text{ZnO}), \Delta\mu_{\text{O}} = 0$ ) は酸化側極限とみなす。なお、不純物（ドーパント）を考える場合は、 $i$  に不純物原子を含めて考える。この場合、式(2)のような化学ポテンシャルの範囲は、 $\text{Zn}$ 、 $\text{O}$ 、不純物原子から成る 3 元系における相平衡により決定される。

帯電した欠陥 ( $q \neq 0$ ) の場合、式(1)より欠陥形成ギブズエネルギーは化学ポテンシャルだけでなく、フェルミレベル  $\varepsilon_{\text{F}}$  にも依存する。縮退半導体を対象とする場合を除き、フェルミレベルは価電子帯上端 (valence band maximum: VBM) と伝導帯下端 (conduction band minimum: CBM) の間で変動すると考える。また、次のように VBM のエネルギー  $\varepsilon_{\text{VBM}}$  を基準として考えることが多い。

$$\Delta\varepsilon_{\text{F}} = \varepsilon_{\text{F}} - \varepsilon_{\text{VBM}} \quad (3)$$

フェルミレベルは、与えられた温度、圧力、組成（あるいは化学ポテンシャル）の下で、すべての帯電した欠陥とキャリアの濃度を考慮した電気的中性条件により決定される。一方で、フェルミレベルを雰囲気やドーピングなどにより制御できるパラメータと考えて、欠陥形成ギブズエネルギーをフェルミレベルの関数として議論することも多い。

第一原理計算からギブズエネルギーを直接的に求めることはできず、その算出にはフォノン計算や分子動力学計算などにより振動の寄与を求める必要がある。このような計算を点欠陥に適用する場合、高い計算コストが妨げとなるが、最近になって酸化物中の点欠陥についても計算が試みられている[1,2]。また、酸素や窒素等の分子については、理想気体モデルに基づいて温度および分圧依存性を取り入れることができる[3]。

温度の寄与がそれほど重要でない場合は、式(1)および式(2)中のギブズエネルギーおよびその変化を、第一原理計算から得られた全エネルギーに置き換えて、欠陥形成エネルギー  $\Delta E_{\text{f}}$  を求める。第一原理計算による研究において、通常この欠陥形成エネルギーを取り扱う。

例えば、 $\text{ZnO}$  中の  $\text{O}$  空孔の場合、欠陥形成エネルギー  $\Delta E_{\text{f}}$  は次式のように与えられる。

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{f}} &= E_{\text{def}} - N_{\text{Zn}}\mu_{\text{Zn}} - N_{\text{O}}\mu_{\text{O}} + q\varepsilon_{\text{F}} \\ &= E_{\text{def}} - E_{\text{per}} + \mu_{\text{O}} + q\varepsilon_{\text{F}} \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、 $E_{\text{def}}$  は  $\text{O}$  空孔を含むモデルの全エネルギーである。また、 $E_{\text{per}}$  は  $\text{O}$  空孔モデルと同じサイズにとった完全結晶のモデルの全エネルギーであり、 $\text{O}$  空孔モデルより  $\text{O}$  原子を 1 つ多く含むことになる。

## 2.2 熱力学的遷移準位（欠陥準位）と光学遷移エネルギー

熱力学的遷移準位 (thermodynamic transition level) は、いわゆる欠陥準位のことであり、欠陥の 2 種類の電荷状態  $q, q'$  が平衡するフェルミレベルの値として定義される。価電子

帯上端 (VBM) に対する熱力学的遷移準位の位置は、次式のように与えられる。

$$\varepsilon(q/q') = \frac{\Delta E_{f,\text{VBM}}^q - \Delta E_{f,\text{VBM}}^{q'}}{q' - q} \quad (5)$$

ここで、 $\Delta E_{f,\text{VBM}}^q$  および  $\Delta E_{f,\text{VBM}}^{q'}$  は、フェルミレベルが価電子帯上端にある場合 ( $\Delta\varepsilon_{\text{F}} = 0$ ) での電荷状態  $q$  および  $q'$  の欠陥の形成エネルギーである。これらは、それぞれ  $q$  および  $q'$  の電荷状態について、最も安定な緩和構造に対して算出されるべき量である。一般に 2 つの状態の安定な緩和構造は異なるため、この熱力学的遷移準位には格子緩和の変化の寄与が含まれる。また、熱力学的遷移準位と価電子帯上端あるいは伝導帯下端との差は、欠陥 (あるいはドーパント) のイオン化エネルギーを与える。これは、半導体中でドナーあるいはアクセプタとして働く点欠陥を議論する上で重要な量である。

一方、光学遷移のエネルギーは、Franck-Condon の原理に基づいて、原子配置を遷移の初期状態に固定して算出される。格子緩和の寄与が含まれないため、全エネルギー差の代わりに、一電子の欠陥準位と価電子帯上端あるいは伝導帯下端のエネルギーの差から見積もることもできる。しかし、計算に用いる近似や欠陥の電子状態の局在性によっては、全エネルギー差と一電子エネルギー差の違いが大きくなることに注意が必要である。また、光学遷移エネルギーの算出においては、厳密には励起子の寄与を考慮すべきである。最近になって、SiC 中の C 空孔について計算例が報告されており、励起子の寄与は約 0.2 eV と見積もられている[4]。

### 3. 点欠陥の計算手法

#### 3.1 計算のモデルと境界条件

第一原理計算の手法は、バンド計算法とクラスター法に大別される。バンド計算法では、3次元周期的境界条件の下でブリルアンゾーン内の逆格子点 ( $k$  点) をサンプリングして計算を行う。完全結晶の計算では、基本単位格子のモデル (セル) を用いる。この手法で点欠陥を取り扱う場合は、完全結晶の基本単位格子を整数倍に拡張したスーパーセルを構築し、その中に点欠陥を導入する。この際、点欠陥は 3次元周期的境界条件の下でスーパーセルの周期で繰り返されることになるため、欠陥間に相互作用が生じる。点欠陥が規則配列した構造が対象である場合を除いて、この相互作用を後述のように補正する必要がある。

クラスター法では、結晶の一部を切り出したクラスターモデルを対象に計算を行う。表面やナノ粒子を扱う場合を除いて、クラスターモデルの表面の効果をできる限り取り除くことが重要となる。この観点からは、embedded cluster hybrid quantum mechanical/molecular mechanical (QM/MM) 法が適している。クラスター法では、有限個の原子に対して計算が実行されるため、非局在した電子状態の再現性に注意する必要がある。

#### 3.2 点欠陥計算における補正

点欠陥の計算に用いる電子系の近似の問題やモデルの制約のため、様々な補正を考慮する必要がある。ここでは、このような補正方法について、スーパーセル法の場合を中心に概説する。詳細については、各項目の参考文献や関連のレビュー論文[3,5,6]を参照されたい。

### 3.2.1 電子構造

密度汎関数理論への標準的な近似である局所密度近似 (local density approximation: LDA) や一般化勾配近似 (generalized gradient approximation: GGA) では、多くの固体について格子定数の計算精度は高い。しかし、電子構造に関しては、半導体や絶縁体のバンドギャップが大幅に過小評価される。このように、ホストのバンド構造が十分に再現されていない場合、欠陥の形成エネルギーや電子準位の位置についてもエラーが含まれるため、補正が必要である。

最も簡便な補正方法として、欠陥準位が伝導帯の軌道成分により構成されている場合、欠陥準位はバンドギャップの実験値と計算値の差 $\Delta E_g$ だけ上昇すべきと考える。また、形成エネルギーについては、その準位の占有数  $m$  を掛けた  $m\Delta E_g$  だけ高くなると考える。この補正は、バンドギャップが過小評価されていても、価電子帯上端の位置が十分に再現されているという前提のもとで行われる。しかし、最近になって、電子構造を LDA や GGA に比べて大幅に改善するハイブリッド汎関数、sX (screened exchange) 法、GW 近似による検討が様々な系についてなされ、酸化物等では価電子帯上端についても補正が必要であることが指摘されている[7]。最近ではハイブリッド汎関数を用いた点欠陥の計算例が増えている[5,8]。

### 3.2.2 バンドの占有率

スーパーセル法により、浅いドナーを扱うことを考える。通常用いられる 100~200 原子程度のセルサイズでは、ドナーにより導入されたキャリア電子の密度が非常に高くなるため、電子が伝導帯下端からかなり上まで占有することになる。希薄なドナーについて形成エネルギーを算出するためには、この過剰な電子占有によるエネルギーの増加分を差し引く必要がある[3,9,10]。浅いアクセプタを扱う場合も同様に、ホールが過剰に存在する寄与を考慮する必要がある。一方、伝導帯下端および価電子帯上端を与えるスーパーセルの  $k$  点 (多くの場合、 $\Gamma$  点) のみをサンプリングすれば、このような補正は不要である。しかし、非常に大きなセルを用いないと、 $k$  点のサンプリング密度が十分でないことによるエラーが含まれることに留意する必要がある。

### 3.2.3 欠陥間の相互作用

スーパーセル法における欠陥間の相互作用としては、弾性相互作用と帯電した点欠陥間の静電相互作用が考えられる。とくに電荷の大きな点欠陥については、静電相互作用が非常に大きな寄与になることが知られている。これについては、孤立イオンやイオン性結晶中の点欠陥について古くから検討されており、欠陥間の相互作用エネルギーの多極子展開に基づいた補正方法が提案されている[11,12]。共有結合性の強い半導体中の点欠陥については、この補正はうまく適用できないと考えられてきた。しかし、最近になって大きなセルを用いた詳細な検討がなされ、同様な補正が有効であることがわかってきた[13,14]。また、欠陥間の相互作用を欠陥の電荷密度分布から直接的に見積もる方法も提案されている[15]。なお、半導体の浅いドナーやアクセプタの場合は、このような補正に用いる欠陥の電荷を形式電荷から有効電荷に変更する必要がある[8]。

### 3.2.4 ポテンシャルアラインメント

帯電した欠陥について式(1)あるいは式(4)により形成エネルギーを算出する際、欠陥を含むセルと完全結晶セルとでポテンシャルの基準を揃える必要がある。これは、式(3)においてフェルミレベルの基準となっている  $\epsilon_{\text{VBM}}$  の補正とみなす場合も多い。ポテンシャルアラインメントの方法としては、欠陥から十分に遠い完全結晶様領域の値を用いる方法[16]と欠陥スーパーセル全体の平均値を用いる方法が提案されている[13,14]。3.2.3 節で述べた欠陥間の静電相互作用の補正と併せて適用する場合、前者の方法では補正がダブルカウントされることが指摘されている[14]。

## 4. 酸化物・窒化物半導体中の点欠陥への応用

### 4.1 ZnO における点欠陥の形成と電子準位

ZnO は典型的な機能性セラミックスとして、バリスタや触媒、ガスセンサーなど、様々な用途に用いられてきた。また、最近では酸化物半導体として、その高い  $n$  型伝導性と可視光透過性を活かした透明電極、 $p$ - $n$  ヘテロ接合やホモ接合を用いた紫外発光素子などが活発に研究されている[17]。このような応用において、点欠陥の性質の理解や制御は本質的であり、ZnO 中の点欠陥は古くから基礎研究の対象となってきた。しかし、ZnO の還元により  $n$  型伝導性をもたらす点欠陥種については、O 空孔、格子間 Zn、合成時に混入した不純物など、様々な候補が挙げられており、未だに統一的な見解が得られていない。ここでは、ハイブリッド汎関数により ZnO 中の点欠陥の電子構造および形成エネルギーを評価した結果を紹介する[8]。

図 1 に、ZnO 中の O 空孔の形成エネルギーと準位を示す。図 1 (a)では、O 空孔の形成エネルギーが最も低くなる還元側極限 (ZnO と Zn 金属が平衡する条件) における各電荷状態の O 空孔の形成エネルギーのフェルミレベル依存性を示している。式(1)または式(4)からわかるように、形成エネルギーはフェルミレベルに対して直線的に変化し、その傾きは電荷状態に対応する。図から、フェルミレベルが低いときは  $2+$  の状態が、高いときは中性の状態が安定であることがわかる。各電荷状態の形成エネルギーを表す直線の交点が、式(5)の熱力学的遷移準位となる。これを、縦軸をフェルミレベルとしたエネルギーダイアグラムとして図 1 (b)に示す。ZnO 中の O 空孔の場合は、 $1+$  の状態が不安定であるため、 $2+$  から中性に遷移する  $2+/0$  準位が見られる。このように、O 空孔は正に帯電することから、ドナー型の欠陥と言える。

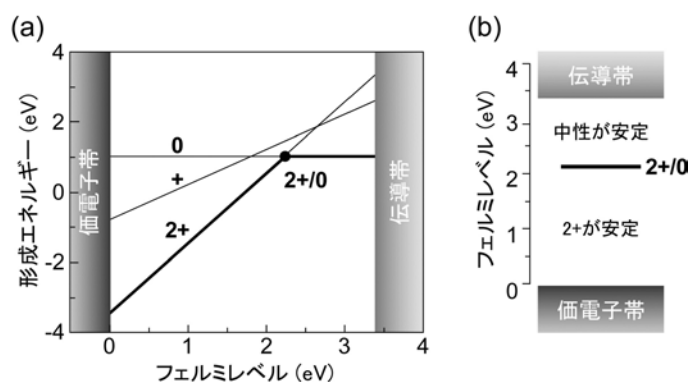


図 1 (a) ZnO 中の中性、 $1+$ 、 $2+$  の O 空孔の形成エネルギーのフェルミレベル依存性。還元側極限での化学ポテンシャルの条件下で算出している。(b) 熱力学的遷移準位 (欠陥準位) 図。図(a)中の丸印は熱力学的遷移準位を表しており、これを図(b)ではバーにより示す。

しかし、 $2+/0$  ドナー準位が伝導帯下端から  $1.2 \text{ eV}$  も離れているため、キャリアの生成には寄与しないと考えられる。一方、還元側極限での形成エネルギーは、フェルミレベルが伝導帯下端付近となる  $n$  型の  $\text{ZnO}$  の場合でも、約  $1 \text{ eV}$  と低い値となる。これは、Hagemark らの  $\text{ZnO}$  のノンストイキオメトリの定量結果（例えば、 $1373\text{K}$  で  $\text{O}$  欠損 ( $\text{Zn}$  過剰) 側に  $190\text{ppm}$ ) や、ノンストイキオメトリの起源となる欠陥について見積もられた形成エネルギーの値  $0.9 \text{ eV}$  [18]と相容れる。彼らは、ノンストイキオメトリを格子間  $\text{Zn}$  に帰属しているが、後述のように格子間  $\text{Zn}$  の形成エネルギーは非常に高く、 $\text{O}$  空孔がノンストイキオメトリの起源であると考えられる。

図 2 (a)には、 $\text{O}$  空孔の形成エネルギーのフェルミレベル依存性を、他のドナー型欠陥および実験・理論の両面から支配的なアクセプタ型欠陥と結論されている  $\text{Zn}$  空孔と比較して示している。左図は図 1 と同様な還元側極限の場合であり、右図は酸化側極限の場合である。図 2 (b)は、欠陥準位のエネルギーダイアグラムであり、格子間位置( $\text{OH}$ 様構造) [19] および  $\text{O}$  位置[20]の  $\text{H}$  不純物のドナー準位の計算値も併せて示している。

$\text{O}$  空孔や格子間  $\text{Zn}$ 、アンチサイト  $\text{Zn}$  の形成エネルギーは、還元側極限において最も低くなり、酸化側極限において最も高くなる。 $\text{O}$  空孔とともにノンストイキオメトリの起源や  $n$  型伝導性をもたらすドナーの候補として考えられている格子間  $\text{Zn}$  は、伝導帯下端近傍にドナー準位を導入する。このため、格子間  $\text{Zn}$  は浅いドナーとして働くことが期待される。しかし、フェルミレベルが伝導帯に近い場合、還元側極限においてもその形成エネルギーは約  $4 \text{ eV}$  もの高い値となる。このため、 $n$  型の  $\text{ZnO}$  においては、格子間  $\text{Zn}$  の熱平衡濃度は非常に低いと考えられる。アンチサイト  $\text{Zn}$  についても同様に結論される。

アクセプタ型の欠陥である  $\text{Zn}$  空孔は、価電子帯上端から  $0.7 \text{ eV}$  および  $2.4 \text{ eV}$  の位置に準位を形成する。つまり、 $\text{Zn}$  空孔は、ホールをほとんど生成しない深いアクセプタとなる。 $\text{Zn}$  空孔の形成エネルギーは、酸化側極限かつフェルミレベルが伝導帯下端の場合に最も低くなる。一方、還元側極限では、フェルミレベルが伝導帯下端の場合でもその値は約  $4 \text{ eV}$  と高い。このような条件では、アクセプタ型の  $\text{Zn}$  空孔の形成は十分に抑えられ、 $n$  型の  $\text{ZnO}$  におけるキャリア電子はほとんど相殺されないと考えられる。これに対して、 $\text{ZnO}$  を  $p$  型にした場合は、酸化側極限においても  $\text{O}$  空孔、格子間  $\text{Zn}$ 、アン

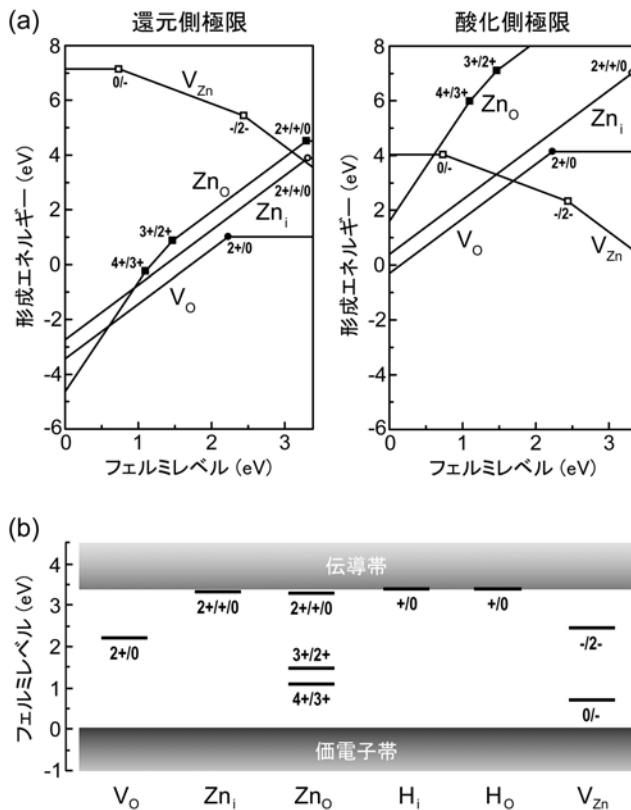


図 2 (a)  $\text{ZnO}$  中の欠陥形成エネルギーのフェルミレベル依存性と (b) 熱力学的遷移準位 (欠陥準位) 図。



チサイト Zn の形成エネルギーが非常に低くなり、これらの欠陥はホールを相殺するように働くと考えられる。

以上のように、ZnO のノンストイキオメトリは O 空孔の形成によるものであることが示唆された。一方、ZnO の還元による  $n$  型伝導性は、O 空孔や格子間 Zn などの固有な点欠陥では説明できない。これについては、第一原理計算に基づいて、H などの残存不純物[19,20] や格子間 Zn と N 不純物の複合体[21]など、様々な起源が提案されている。Van de Walle らにより提案されている H 不純物[19,20]は、格子間サイト、置換サイトいずれの場合も図 2 (b) に示すように浅いドナー準位を生じる。彼らの LDA および LDA+ $U$  に基づいた計算[20]では、いずれのサイトの形成エネルギーも還元側極限で 2.6 eV と、H の固溶エネルギーの実験値 0.8 eV[22]に比べかなり高く見積もられている。本研究ではハイブリッド汎関数を適用することで、格子間サイトで 1.1 eV、置換サイトで 1.2 eV と実験値に近い値が得られ、高濃度の H が固溶し得ることが示唆された。しかし、様々なプロセスにより作製された試料中に、常に高濃度の H が存在するとは限らず、この問題については更なる実験および理論的検討が必要であろう。

#### 4.2 ペロブスカイト酸化物における点欠陥

SrTiO<sub>3</sub> は ZnO と並ぶ代表的な酸化物半導体であり、近年そのヘテロ界面における 2 次元輸送特性が活発に研究されている[23]。一方で、還元や Ar<sup>+</sup>イオン照射された SrTiO<sub>3</sub> から、バンドギャップ 3.3 eV に比べて小さなエネルギーに対応する緑色 (2.4 eV) あるいは青色発光 (2.9 eV) [24]が観測されることや、還元や Sr/Ti 比の調整がなされたドーパント無添加 SrTiO<sub>3</sub> 薄膜において強誘電性が発現する[25,26]など、点欠陥由来と考えられる興味深い特性が報告されている。SrTiO<sub>3</sub> の還元に伴う欠陥としては、O 空孔や O 空孔のクラスター[27,28]、O 空孔と Sr 空孔の複合体[29]などが考えられてきた。これに対して、著者らは第一原理計算の結果に基づいて、Sr サイトから大きく変位した Ti オフセンター・アンチサイト欠陥が、SrTiO<sub>3</sub> の電氣的・光学的特性において重要な役割を果たすことを提案している[30]。本節では、このアンチサイト欠陥についての計算結果を紹介する。

図 3 に、SrTiO<sub>3</sub> 中の Ti オフセンター・アンチサイト欠陥の原子構造を示す。アンチサイト欠陥として Sr を Ti で置換すると、イオン半径の大きな差により Ti は[100]あるいは[110]方向に大きく変位し、ほぼ等しい形成エネルギーを持つ 2 種類の構造が得られる。このような Ti アンチサイト欠陥は深いドナー準位を有し、上述の可視発光や、強誘電性を有する試料に見られる欠陥由来の吸収[29]を説明できるものである[30]。また、Ti アンチサイト欠陥は、Sr サイトから大きく変位することにより双極子を形成し、様々な<100>および<110>構造間を小さな活性化エネルギー (約 0.2 eV) で移り変わることが予測された。SrTiO<sub>3</sub> において、Sr サイトから変位した Ca ドーパントが分極をもたらすことが

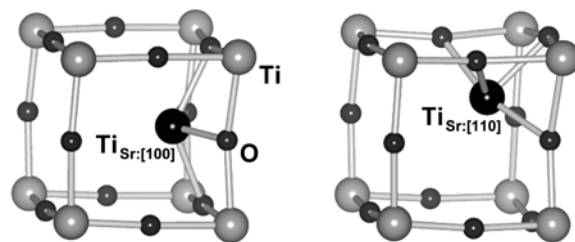


図 3 SrTiO<sub>3</sub> 中の 2 種類の Ti オフセンター・アンチサイト欠陥の原子構造。アンチサイト Ti は、それぞれ Sr サイトから[100]方向 (左) および[110]方向 (右) へ大きく変位している。

報告されている[31]。Ti アンチサイト欠陥は、このようなオフセンターCa ドーパントに類似しており、SrTiO<sub>3</sub>のノンストイキオメトリによる強誘電性の発現[25,26]に関係している可能性がある。このTi アンチサイト欠陥について、今後実験的検証がなされることを期待する。

ペロブスカイト酸化物中のO空孔の原子・電子構造についても、第一原理計算に基づいて新しい知見が得られつつある。立方晶SrTiO<sub>3</sub>中のO空孔近傍では、TiO<sub>6</sub>八面体の回転が起これ、それに伴って局在した電子状態が形成されることが予測された[32]。また、立方晶BaTiO<sub>3</sub>およびNaTaO<sub>3</sub>、KTaO<sub>3</sub>において、O空孔は浅いドナーとなる安定状態だけでなく、局在電子を有する準安定状態を取り得ることを提案している[33,34]。

#### 4.3 六方晶BNのドーピング

2004年に、窒化ホウ素の六方晶相(h-BN)から、150 meVもの大きな励起子束縛エネルギーと電子線励起による紫外レーザー発振が観測された[35]。立方晶相(c-BN)がドーピングにより半導体化されていることから、h-BNについても同様に半導体化、さらには深紫外域の発光素子等への応用が期待されている。本節では、h-BNの*n*型、*p*型ドーパントの探索を目的として、h-BN中の不純物のイオン化エネルギーを第一原理計算により評価した結果を紹介する[36]。

表1にh-BN、c-BN中の様々な不純物のイオン化エネルギーを示す。イオン化エネルギーの算出方法は2.2節に記したとおりである。Be、Sは、それぞれc-BNの*p*型、*n*型化の実績のあるドーパントである。しかし、h-BN中ではBe、Sのイオン化エネルギーはそれぞれ0.53 eV、1.22 eVと非常に大きな値となり、これらはドーパントとしては好ましくないといえる。このような大きなイオン化エネルギーは、図4に示すSドーパントの例のように、一電子構造において、バンドギャップ内に局在した深いドナー状態が形成されることに由来している。

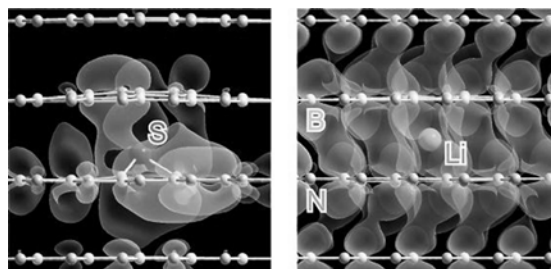


図4 h-BN中のNサイト置換Sドーパント(左)および層間Liドーパント(右)のドナー状態の空間分布。緩和構造に重ねて示す。

表1 h-BNおよびc-BNにおけるドーパントのイオン化エネルギー (eV単位)。S<sub>N</sub>、O<sub>N</sub>の実験値は、これらのいずれかの値として報告されている[37]。

		ドナー			アクセプタ	
		Si <sub>B</sub>	S <sub>N</sub>	O <sub>N</sub>	Be <sub>B</sub>	Mg <sub>B</sub>
h-BN	計算値	1.19	1.22	0.33	0.53	1.45
c-BN	計算値	0.18	0.17	0.27	0.16	0.28
	実験値		(0.32) [37]	(0.32) [37]	0.22 [38]	0.3 [39]

一方、h-BN の層間に Li や Na 等のアルカリ金属原子を挿入した場合、0.2~0.3 eV のイオン化エネルギーをもつドナー型の準位が形成されることがわかった。その一電子状態は、図 4 に示す Li の例のように、空間的に広がった、典型的な浅いドナー状態となっている。これは、層間へのアルカリ金属原子のドーピングによる h-BN の *n* 型半導体化の可能性を示唆する結果である[36]。

## 5. おわりに

第一原理計算による半導体中の固有点欠陥やドーパントの評価法について解説した。また、その応用として、ZnO、SrTiO<sub>3</sub>、BN 中の固有点欠陥やドーパントについての著者らの研究例を紹介した。このような点欠陥への計算科学的アプローチは、高精度化・高効率化へ向けた手法開発とコンピュータの演算能力の向上が相俟って目覚ましく進展しており、今後の材料開発・設計において重要な役割を担っていくと考えられる。

## 謝辞

本稿で紹介した研究は、京都大学 Minseok Choi 氏、熊谷 悠氏、東後篤史氏、田中 功氏、物質・材料研究機構 渡邊賢司氏、谷口 尚氏、ウィーン大学 Joachim Paier 氏、Georg Kresse 氏と共同で行われました。ここに謝意を表します。

## 参考文献

- 
- <sup>1</sup> J. B. Keith, H. Wang, B. Fultz, and J. P. Lewis, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 022202 (2008).
  - <sup>2</sup> P. Agoston and K. Albe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 3226 (2009).
  - <sup>3</sup> C. G. Van deWalle and J. Neugebauer, *J. Appl. Phys.* **95**, 3851 (2004).
  - <sup>4</sup> M. Bockstedte, A. Marini, O. Pankratov, and A. Rubio, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 026401 (2010).
  - <sup>5</sup> F. Oba, M. Choi, A. Togo, and I. Tanaka, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **12**, 034302 (2011)
  - <sup>6</sup> R. M. Nieminen, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **17**, 084001 (2009).
  - <sup>7</sup> A. Alkauskas, P. Broqvist, and A. Pasquarello, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 046405 (2008).
  - <sup>8</sup> F. Oba, A. Togo, I. Tanaka, J. Paier, and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **77**, 245202 (2008).
  - <sup>9</sup> S.-H. Wei, *Comput. Mater. Sci.* **30**, 337 (2004).
  - <sup>10</sup> C. Persson, Y.-J. Zhao, S. Lany, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **72**, 035211 (2005).
  - <sup>11</sup> M. Leslie and M. J. Gillan, *J. Phys. C* **18**, 973 (1985).
  - <sup>12</sup> G. Makov and M. C. Payne, *Phys. Rev. B* **51**, 4014 (1995).
  - <sup>13</sup> S. Lany and A. Zunger, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **17**, 084002 (2009).
  - <sup>14</sup> S. E. Taylor and F. Bruneval, *Phys. Rev. B* **84**, 075155 (2011).
  - <sup>15</sup> C. Freysoldt, J. Neugebauer, and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 016402 (2009).
  - <sup>16</sup> A. Garcia and J. E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1131 (1995).
  - <sup>17</sup> 例えば, H. Ohta, K. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 475 (2000); A. Tsukazaki *et al.*, *Nat. Mater.* **4**, 42 (2005).
  - <sup>18</sup> K. I. Hagemark and P. E. Toren, *J. Electrochem. Soc.* **122**, 992 (1975).

- <sup>19</sup> C. G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett. **85**, 1012 (2000).
- <sup>20</sup> A. Janotti and C. G. Van de Walle, Nat. Mater. **6**, 44 (2007).
- <sup>21</sup> D. C. Look, G. C. Farlow, P. Reunchan, S. Limpijumngong, S. B. Zhang, and K. Nordlund, Phys. Rev. Lett. **95**, 225502 (2005).
- <sup>22</sup> J. J. Lander, J. Phys. Chem. Solids **3**, 87 (1957).
- <sup>23</sup> 例えば, A. Ohtomo and H. Y. Hwang, Nature (London) **427**, 423 (2004); H. Ohta *et al.*, Nat. Mater. **6**, 129 (2007).
- <sup>24</sup> D. Kan *et al.*, Nat. Mater. **4**, 816 (2005).
- <sup>25</sup> Y. S. Kim, D. J. Kim, T. H. Kim, T. W. Noh, J. S. Choi, B. H. Park, and J.-G. Yoon, Appl. Phys. Lett. **91**, 042908 (2007).
- <sup>26</sup> H. W. Jang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 197601 (2010).
- <sup>27</sup> D. A. Muller, N. Nakagawa, A. Ohtomo, J. L. Grazul, and H. Y. Hwang, Nature (London) **430**, 657 (2004).
- <sup>28</sup> D. D. Cuong, B. Lee, K. M. Choi, H.-S. Ahn, S. Han, and J. Lee, Phys. Rev. Lett. **98**, 115503 (2007).
- <sup>29</sup> Y. S. Kim, J. Kim, S. J. Moon, W. S. Choi, Y. J. Chang, J.-G. Yoon, J. Yu, J.-S. Chung, and T.W. Noh, Appl. Phys. Lett. **94**, 202906 (2009).
- <sup>30</sup> M. Choi, F. Oba, and I. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **103**, 185502 (2009).
- <sup>31</sup> T. Mitsui and W. B. Westphal, Phys. Rev. **124**, 1354 (1961).
- <sup>32</sup> M. Choi, F. Oba, Y. Kumagai, and I. Tanaka, Adv. Mater., in press.
- <sup>33</sup> M. Choi, F. Oba, and I. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **98**, 172901 (2011).
- <sup>34</sup> M. Choi, F. Oba, and I. Tanaka, Phys. Rev. B **83**, 214107 (2011).
- <sup>35</sup> K. Watanabe, T. Taniguchi, and H. Kanda, Nat. Mater. **3**, 404 (2004).
- <sup>36</sup> F. Oba, A. Togo, I. Tanaka, K. Watanabe, and T. Taniguchi, Phys. Rev. B **81**, 075125 (2010).
- <sup>37</sup> T. Taniguchi, T. Teraji, S. Koizumi, K. Watanabe, and S. Yamaoka, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 **41**, L109 (2002).
- <sup>38</sup> T. Taniguchi, S. Koizumi, K. Watanabe, I. Sakaguchi, T. Sekiguchi, and S. Yamaoka, Diamond Relat. Mater. **12**, 1098 (2003).
- <sup>39</sup> M. Lu, A. Boussetta, A. Bensaoula, K. Waters, and J. A. Schultz, Appl. Phys. Lett. **68**, 622 (1996).

## 第一原理計算による電荷輸送シミュレーションの現状と今後

浅井美博

産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門

〒305-8568 つくば市梅園1-1-1 中央第2

【概要】元々はメゾスコピック系の理論であったランダウアの量子弾道伝導理論は第一原理電子状態計算と結び付き、原子構造・組成に基づいた定量的な伝導シミュレーションを可能にしている。平均場近似の範囲での電子間相互作用の影響を取り入れ、有限バイアス電圧がかかった時の導体内部での電荷の非平衡応答効果も含めた、“非平衡グリーン関数法”を用いたシミュレーションも行われ始めている。適用範囲も原子・分子ワイヤなどの基礎研究対象物質から抵抗変化(型)ランダムアクセスメモリ (ReRAM) などのナノエレクトロニクス実用材料まで幅広く広がっている。一方、伝導に伴う熱発生の問題やその緩和過程などの問題など現状の第一原理伝導シミュレーションを超えた問題も多く、また熱電効果や太陽電池などといったエネルギー変換材料への適用も現状の第一原理伝導シミュレーションの守備範囲外である。これ等の現状と今後の問題についてそれらの本質に触れながら解説的な講演を行う。

### 1. 本講演の目的

散乱の影響がないという仮定(量子弾道伝導)の下に、電気伝導度などの計算を可能とする第一原理伝導シミュレーションプログラムが開発され、その内の幾つかは市販/公開されている。薄膜や原子・分子ワイヤなどの系の電気特性解析に特に向いている。実験家が伝導計算を試みている例も増えている。一方、この分野の進展は他の第一原理電子状態計算と比して非常に急であり、計算シミュレーション手法の基礎となる理論論文が出て間もなく、プログラムが商用化または公開されている例が少なくない。理論シミュレーションコミュニティで良く検証されていない状態のコードが出回ってしまう恐れもなくはない。本講演では第一原理伝導シミュレーションコードを用いてどの問題がどの程度、どの様に理解されるに至っているかを概観し、上記の事情によるミスリードを防ぐ一助としたい。現状の課題を洗い出し、今後どの様な伝導問題に理論シミュレーションが切り込む事が可能になるかについて予見する。この目的の為に、精密な計測実験との比較が可能な単分子ブレークジャンクション系を例題として揚げ、実験との比較がどの程度成功しているかについて議論した後、ナノエレクトロニクスなどの現実的な技術問題への応用例を示す。現在、10nm 程度の薄膜の量子弾道伝導シミュレーションが可能になっており、ReRAM (Resistance Random Access Memory) などのナノエレクトロニクス実用材料の研究に非常に有用である事が判明している。

## 2. 量子弾道伝導シミュレーションの理論的背景

電子の平均自由行程より試料サイズが小さくなると、電気伝導に対する散乱効果の影響が小さくなる。この様な状況では量子弾道伝導シミュレーション結果が実在系の電気伝導の良い近似になると考えて良い。[1] その様な場合、図1に示された様な薄膜を流れる電流  $I$  は印可されたバイアス電圧を  $V$  とすると

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E, V) \{f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R)\} dE \quad (1)$$

と表される。 $f$  はフェルミ分布関数であり、 $\mu_{L/R}$  は左／右電極の化学ポテンシャルで電極のフェルミエネルギー  $E_F$ 、バイアス電圧  $V$  を用いて  $\mu_L = E_F - \eta V$ 、 $\mu_R = E_F + \eta V$  と表される。 $\eta$  は電圧降下の按分を表すパラメータで対称電極の場合は  $\eta = 0.5$  とする。 $T(E, V)$  は電子が薄膜を透過する確率であり電極間にかかる電界の影響を受けて薄膜の電子状態が変化の様な、つまり非平衡電圧効果が重要な、場合は電圧 ( $V$ ) 依存性を持つ。この弾道伝導近似を超えて電子・フォノン、電子・電子散乱効果を含めた理論計算の例を後ほど示すが、非弾性散乱効果を含めた時には電流の数式表現は  $T(E, V)$  のみでは表せずもう少し複雑になる。

$T(E, V)$  は薄膜のグリーン関数と薄膜と電極の接合を表す“接合自己エネルギー”を用いて表される。導出は煩雑なのでここでは割愛し結果式のみ示す：

$$T(E, V) = Tr[\Gamma_L(E)G^R(E, V)\Gamma_R(E)G^A(E, V)] \quad (2)$$

$G^{R/A}(E, V)$  は電極との接合の影響を組み込んだ薄膜の遅延 (R) / 先進 (A) グリーン関数であり、 $\Gamma_{L/R}(E)$  は左 (L) / 右 (R) 電極と薄膜との接合自己エネルギー  $\Sigma_{L/R}^{R/A}(E)$  の虚部である： $\Gamma_{L/R}(E) = Im\Sigma_{L/R}^{R/A}(E)$ 。薄膜と電極の接合トランスファー積分を  $t_{L/R}$ 、半無限電極の表面グリーン関数を  $g_{00}^{R/A}$  とすると  $\Sigma_{L/R}^{R/A}(E) = t_{L/R}^2 g_{00}^{R/A}(E)$  と表される。電子間相互作用を局所電子密度近似で取り扱おうと

$$G^{R/A}(E, V) = 1 / \left( E - H - eF - \Sigma_L^{R/A}(E) - \Sigma_R^{R/A}(E) - \Sigma_{LDA}^{R/A}(E, \rho) \mp \delta \right) \quad \text{となる。} \quad [2] \quad eF \text{ は電}$$

極間の電界効果を表す一電子ハミルトニアンである。 $\Sigma_{LDA}^{R/A}(E, \rho)$  は局所密度近似の範囲で与えられる電子間相互作用に由来する自己エネルギーであり電子密度  $\rho$  に依存する。これは Hartree 項と交換相関項からなる。

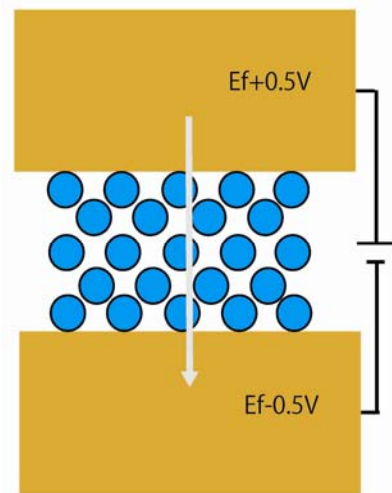


図1. 薄膜を挟んだ2電極系

$$\rho = 1/2\pi \int_{-\infty}^{\infty} (f(E - \mu_L)G^R(E)\Gamma_L(E)G^A(E) + f(E - \mu_R)G^R(E)\Gamma_R(E)G^A(E))dE \quad (3)$$

と与えられから薄膜の電子密度は電極間に印可する電圧に依存する。 $eF$ による電圧効果も含めて考えると  $\rho$  の  $V$  依存性は明らかである。 $\rho(V)$  と表すべきである。この為  $T(E, V)$  は電圧  $V$  に依存する。通常の電子状態計算と同様に  $\rho(V)$  は  $G^{R/A}(E, V)$  と相互依存するので自己無撞着 (Self-Consistent Filed: SCF) 的に解かねばいけないが、電流計算の場合、薄膜のハミルトニアン  $H$  に加えて電極との接合自己エネルギー  $\Sigma_{L/R}^{R/A}(E)$  を考慮に入れ、かつ  $eF$  を考慮に入れなければならない。非平衡解放系特有の要請である。この様な電流計算スキームをしばしば、非平衡グリーン関数法 (Non-equilibrium Green's Function 法: NEGF 法) と呼ぶ。電子間相互作用の平均場近似に限定する問題に対して、いささか一般的な呼称を流用しすぎの感はあるが、伝導計算のコミュニティで非常に広範に用いられるので留意願いたい。 $\rho$  の  $V$  依存性を無視して  $\rho(0)$  を代用して用いる簡便な計算スキームは平衡グリーン関数法 (Equilibrium Green' Function 法: EGF 法) と時々呼ばれる。グリーン関数  $G^{R/A}(E, V)$  には特異点が存在し、 $\rho(V)$  の計算に現れるエネルギー積分には複素積分法を用いる必要がある。 $\rho(V)$  と  $G^{R/A}(E, V)$  の SCF 計算には問題があり、NEGF 法を用いた SCF 計算は不安定である事が知られている。文献ではゼロバイアス・コンダクタンス  $G(0) = (2e/h)T(E, 0)$  を議論するに留まる例が非常に多い。非平衡グリーン関数法を適用する散乱領域と熱電極領域の境界面は、通常半無限電極内にとるが、この境界面での電界の扱いなど、幾つかの落とし穴があり、実際のコードでその点が混乱していた時期もあるように思える。実空間法の幾つかの手法では伝導状態と独立な孤立状態の寄与を取りこぼす危険性があり、SCF 計算の際のクーロン場の見積もりに悪影響を及ぼす危険性が高い。未だ NEGF 計算には問題が多い。

収束性の問題は状態密度がピーキーな狭い状態の存在・出現が原因であるので、これに対して smearing 因子を導入する事により回避する事が出来る。また NEGF の SCF 計算は非常に時間が掛かるが、SCF 計算を行うバンド・インデックス・ウィンドウを限定し、アクティブなバンド空間のみで SCF 計算を行えばかなりの高速化が達成できる。この様な手法は現在、コード HiRUNE (や一部機能が SMEAGOL でも) で採用されており、NEGF/SCF 計算の安定化・高速化に大きく寄与している。[3] これらの理論・計算スキームの正しさ・有用性を検証・実証する為に、実際の計算シミュレーション結果を解説する。

### 3. 量子弾道伝導シミュレーションの実例

最初に“正しさ”を検証する為に、精密計測実験が可能な単分子ブレイクジャンクション系を対象とした理論シミュレーション結果を実験との比較と共に解説する。単分子ブレイクジャンクション系では不純物散乱の様な付加的な unknown 因子の影響が無いので、理論と実験の比較には好適である。ここでは非対称分子の整流作用に関する問題を取り上げ

る。この問題は Aviram-Ratner が 1974 年に取り上げた時から、分子エレクトロニクス研究の中心に居続けた。[4] 実験的な困難は熱擾乱の為に非対称分子の基板・電極に対する配向制御が難しい事に尽きるが、2002 年に Luping Yu が合成化学的な手法を用いてこの問題を克服した後、研究が格段に進んだ。[5] 2009 年には Nongjian Tao のグループがブレイクジャンクション計測を行う事に因り、単分子レベルで整流性が発現している可能性を指摘し、[6] 2011 年には Nongjian Tao のグループが非弾性トンネル分光 (Inelastic Tunneling Spectroscopy; IETS) を行い、我々がその結果を理論解析する事に因り、単分子整流機構をより確実にした。[7] IETS の解析結果から整流電流が分子を介している事の確認が得られるのである。

ここでは量子弾道伝導シミュレーションの実例を解説する為に、Nongjian Tao 等のグループが研究した dipyrimidinyl-diphenyl diblock 分子を用いた単分子接合の  $I$ - $V$  とそれから導かれる整流パラメータの電圧

依存性の計算結果を、実験と比較しながらお見せする。[8,9] 図 2 には  $I$ - $V$  計算結果を、図 3 には整流比の電圧依存性を各々実験結果と共に示した。図 2 に示した  $I$ - $V$  計算結果は電流量  $I$  を  $1 \times 10^{-2}$  倍したものである。一般に NEGF 法により得られる電流の絶対値は実験値に比べて二桁程度過大である事が知られており、この結果も例外ではない。一方、 $1 \times 10^{-2}$  倍した結果、 $I$ - $V$  計算結果は低いバイアス電圧領域では良く実験に一致していることには着目すべきであろう。図 3 には  $\eta(V) = I(V)/I(-V)$  で定義される整流比の計算結果を実験と比較して示しているが、この図から、低バイアス電圧領域においては、計算によって得られる  $\eta(V)$  が定量的にも実験値と非常に良く一致している事が読み取れる。整流比の電圧依存性は電圧による分子の電子状態変化に大きく影響を受けるので、この理論・実験比較結果は少なくとも低電圧領域においては NEGF 法によりその様な効果が適切に取り扱われている事を証明す

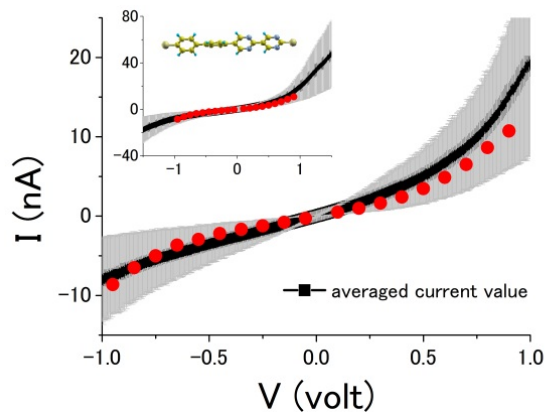


図 2. 整流性分子の  $I$ - $V$  曲線。実験 (黒線) と第一原理計算 (赤丸) の比較。グレーは測定誤差。

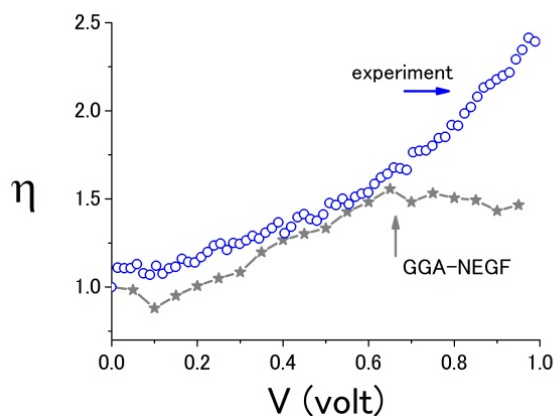


図 3. 非整流パラメータの電圧依存性。実験 (青丸) と第一原理計算 (灰色星印) の比較。計算には GGA 近似を用いた。



るといって良いであろう。高電圧領域では電子相関効果が効いてくる事が予想されるが、この事については後ほど議論する。この様に、理論計算は単分子ブレイクジャンクション系での実験との比較を通じて、その妥当性を十分に検証されている。

検証を受けた理論シミュレーション手法を実用ナノエレクトロニクス材料の研究に応用する事が出来る。図4には抵抗変化(型)ランダムアクセスメモリ (Resistance Random Access Memory; ReRAM) の ON 状態と OFF 状態での  $I-V$  計算結果を示す。第一原理計算により ON 状態と OFF 状態の原子構造を決定し、その原子構造を用いて NEGF 法により  $I-V$  を第一原理的に計算した結果である。酸素欠損が電流の ON と OFF を決めている事が非常に明瞭に示されている。[10] 更にいろいろな理論解析を行う事により材料設計指針の導出や、スイッチング機構解明が可能である。

#### 4. 量子弾道伝導シミュレーションの限界と課題

その名の通り、量子弾道伝導シミュレーションでは散乱の効果を無視している。フォノンやマグノンによる散乱は不純物と違って、材料サイズが小さくなくても散乱源がなくなる訳ではないので注意を要する。実際、トンネル磁気抵抗 (TMR) 材料などではフォノン散乱やマグノン散乱が性能 (TMR 比) を決める要因になっている事が知られているし、単分子ブレイクジャンクションを用いた電流計測研究では分子振動による散乱が IETS 法などを用いて観測・研究されている。図2、3の高バイアス電圧領域における理論と実験のずれは電子相関効果、即ち電子・電子散乱効果によるものであろう。これらの問題はナノ材料においても散乱効果が量子伝導に影響を及ぼしている事を示し、散乱の影響がないという仮定 (量子弾道伝導) には限界が存在する事を示唆する。散乱効果やそれに伴うエネルギー散逸・緩和過程を理論シミュレーションに取り入れる必要がある。その様な研究は理論面では進んでいる。今後の第一原理伝導シミュレーションを展望する意味も含めてそれらの概要に少し触れる。電子・電子散乱や電子・フォノン散乱による影響を電流計算に取り入れるには、電子・電

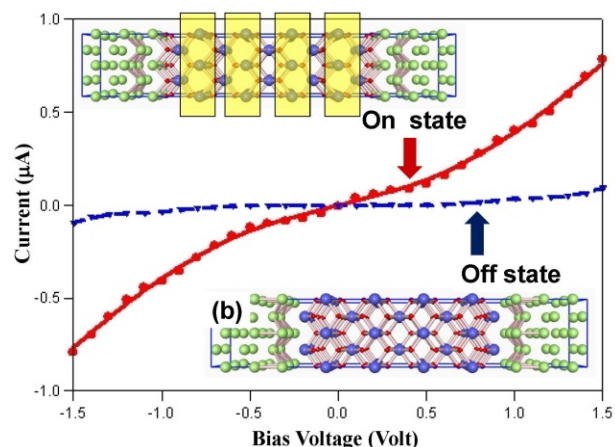


図4. 第一原理計算によって得られた ReRAM モデル系の電流電圧特性 (オン状態: 赤、オフ状態; 青)。スイッチング領域として正方晶  $\text{HfO}_2$ 、電極として体心立方格子の Ta を用いた。挿入図(a)および(b)は、それぞれ、オン状態とオフ状態を想定した原子配列を示す。青、赤、緑の球は Hf, O, Ta を表す。オン状態の構造(a)では、スイッチング領域の黄色の部分で酸素原子が欠損している。オフ状態の構造(b)では、 $\text{HfO}_2$  中に酸素原子の欠損がない。

子散乱自己エネルギー $\Sigma_{ee}^{<(>)}(E)$ 、電子・フォノン散乱自己エネルギー $\Sigma_{e-ph}^{<(>)}(E)$ を SCF 的に計算しその結果を以下の電流式：

$$I = \frac{2e}{h} \int Tr[\Sigma_L^>(E)G_R^<(E) - \Sigma_L^<(E)G_R^>(E)]dE + \frac{2e}{h} \int Tr[\Sigma_L^>(E)G_{perturb}^<(E) - \Sigma_L^<(E)G_{perturb}^>(E)]dE \quad (4)$$

に代入すれば良い。ただし  $G_{perturb}^{<(>)}(E) = G^R(E)[\Sigma_{ee}^{<(>)}(E) + \Sigma_{e-ph}^{<(>)}(E)]G^A(E)$  であり、 $G_R^{<(>)}(E) = G^R(E)\Sigma_R^{<(>)}(E)G^A(E)$  である。例えば $\Sigma_{ee}^{<(>)}(E)$  は自己無撞着 GW 近似、 $\Sigma_{e-ph}^{<(>)}(E)$  は自己無撞着 Born 近似

などを用いて計算できる。これらの計算にエネルギー散逸の効果も取り入れようとするれば、その重要なチャンネルの一つとなるフォノン伝導も電子伝導に加えて取り扱い、電子・フォノン散乱によるフォノン自己エネルギーも考慮し、電極と薄膜のメカニカルな接合自己エネルギーの Keldysh 成分に対して、ボーズ熱平衡条件を課した上で、電子グリーン関数、フォノングリーン関数に対する SCF 計算を行う

必要がある。[11-13] そのスキームを図5にまとめた。この様な計算を行う事により IETS の線型に関しても低エネルギーモードの寄与も含めて満足な計算が行う事が出来るようになり、伝導に伴う“ジュール熱”（局所加熱）を取り扱う事が出来るようになる。例えばアルカン・ジチオール分子膜に対する STM 測定結果と非常に良く一致する IETS 線型が Su-Schrieffer-Heeger (SSH)モデルを用いた理論計算で得られている。[12-14] 同じモデルを用いてブレイクジャンクションの破断寿命から見積もった局所加熱による“有効温度”の電圧依存性(実験結果)と良く一致している理論計算結果も得られている。[12,13,15] (図6) 電子相関効果が高バイアス電圧領域でより大きく整流性を増大させる結果も Pariesr-Parr-Pople (PPP)モデルを用いて得られており、[9] 図3の高バイアス電圧領域における理論と実験の乖離の理由を説明づける事が出来る。また有機分子膜の伝導度では高温領域で熱活性型、低温領域ではトンネル型で近似されるクロスオーバー的な温度依存性が実験的に見出されているが、そういった振る舞いも図5のスキームを用いた理論計算に

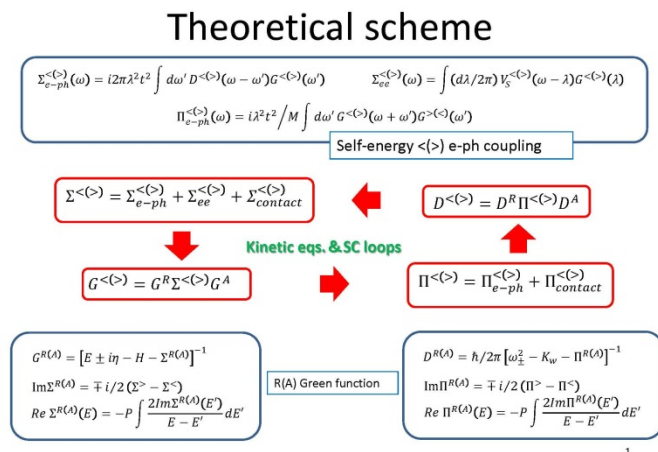


図5. 電流とフォノン流の自己無撞着計算スキーム。詳細はテキストを参照。

より良く理解されている。[16] これ等に関して、もう少し詳しい解説が文献[13] でされている。参照頂きたい。

## 5. 今後に向けて

第一原理計算による電荷輸送シミュレーションの現状と今後について量子弾道伝導シミュレーションを中心に解説してきた。現状でもナノエレクトロニクス分野の中心的な課題に充分寄与できる事がお判り頂けたのではないかと思う。散乱効果の影響を電流計算に取り入れる為の理論研究が進んで

おり、そこで確立した理論計算スキームはいずれ第一原理計算でも活かされるであろう。そういった研究を

推し進めていけば、熱電材料や光電変換材料（太陽電池）などのエネルギー材料の問題へも理論シミュレーションが大きく寄与できるようになるであろう。ナノエレクトロニクスやスピントロニクス分野における更なる展開に加えて、今後の大きな課題となるであろうと期待される。

## 6. 謝辞

この解説は筆者が行ってきた多くの方々との共同研究に基づいている。特に、今回の解説は産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門の中村恒夫博士との共同研究成果によるところが大きい旨、記して感謝する。ナノエレクトロニクス関係の問題への応用に関しては、中村博士に加えて、同部門の宮崎剛英博士、西尾憲吾博士、ナノデバイスセンターの秋永広幸博士、島久博士との共同研究に依るところ甚大である。阪大基礎工・埴田博一教授の研究室グループ（実験）、アリゾナ州立大・Nongjian Tao 教授の研究室グループ（実験）との共同研究も今回の解説執筆に有益であった。

参考文献

.....

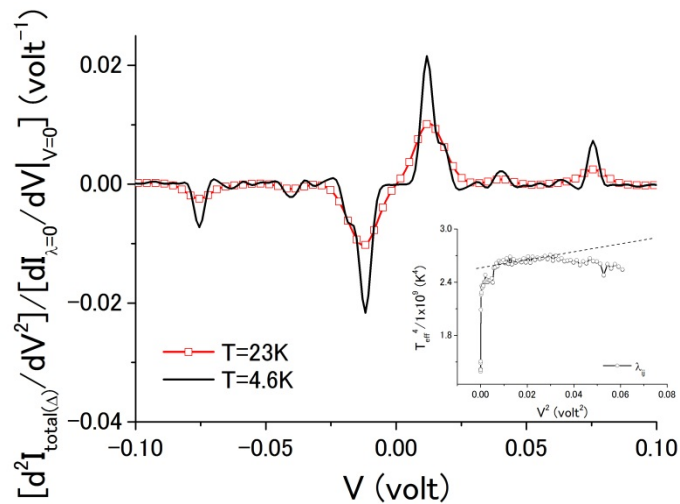


図 6. アルカンチオール単分子ジャンクションの IETS ( $d^2 I_{total(\Delta)}/dV^2$  vs  $V$ ) と破断寿命から見積もった局所加熱による“有効温度”。実験結果（文献 14、15）と良く一致する。

- <sup>1</sup> S. Datta, *“Electronic Transport in Mesoscopic Systems”*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- <sup>2</sup> Y. Xue and M. A. Ratner, Phys. Rev. B 68, 115406-1 – 115406-18 (2003).
- <sup>3</sup> H. Nakamura, K. Yamashita, A.R. Rocha and S. Sanvito, Phys. Rev. B 78, 235420-1 – 235420-18 (2008).
- <sup>4</sup> A. Aviram and M. A. Ratner, Chem. Phys. Lett. 29, 277-283 (1974).
- <sup>5</sup> M.-K. Ng, D.-C. Lee, and L. Yu, J. Am. Chem. Soc. 124, 11862-11863 (2002).
- <sup>6</sup> I. Díez-Pérez, J. Hihath, Y. Lee, L. Yu, L. Adamska, M. A. Kozhushner, I. I. Oleynik, and N. J. Tao, Nat. Chem. 1, 635-641 (2009).
- <sup>7</sup> J. Hihath, C. Bruot, H. Nakamura, Y. Asai, I. Díez-Pérez, Y. Lee, L. Yu, and N.J. Tao, ACS Nano, 5, 8331-8339 (2011).
- <sup>8</sup> H. Nakamura, Y. Asai, J. Hihath, C. Bruot, and N.J. Tao, J. Phys. Chem. C, 115, 19931-19938 (2011).
- <sup>9</sup> Y. Asai, H. Nakamura, J. Hihath, C. Bruot, and N.J. Tao, Phys. Rev. B 84, 115436-1 – 115436-5 (2011).
- <sup>10</sup> T. Miyazaki, H. Nakamura, K. Nishio, H. Shima, H. Akinaga, and Y. Asai, unpublished results.
- <sup>11</sup> Y. Asai, Phys. Rev. B 78, 045434-1 – 045434-24 (2008).
- <sup>12</sup> Y. Asai, Phys. Rev. B 84, 085436-1 – 085436-7 (2011).
- <sup>13</sup> 浅井美博、中村恒夫、島崎智実、*“分子エレクトロニクス基礎理論の最近の進展 – 熱散逸を伴う非平衡伝導問題を中心にして –”*、固体物理、46, 777 (2011).
- <sup>14</sup> N. Okabayashi, Y. Konda, and T. Komeda, Phys. Rev. Lett. 100, 217801-1 – 217801-4 (2010). Fig.2a を参照.
- <sup>15</sup> Z. Huang, B. Xu, Y. Chen, M. Di Ventra, and N. J. Tao, Nano Lett. 6, 1240-1244 (2006). Fig.3d を参照.
- <sup>16</sup> S.-K. Lee, R. Yamada, S. Tanaka, G.-S. Chang, Y. Asai, and H. Tada, ACS Nano, 6, 5078-5082 (2012).

# 第一原理計算による誘電率の計算

## —講義ノート—

濱田智之<sup>1,3</sup>、大野隆央<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> (株) 日立製作所・中央研究所  
〒350-0395 埼玉県比企郡鳩山町赤沼 2520

<sup>2</sup> (独) 物質・材料研究機構  
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

<sup>3</sup> 東京大学生産技術研究所  
〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1

### 1. はじめに

すべての絶縁体は、外部から電場が加えられると電氣的に分極する誘電応答を示します。誘電応答には、静電場に対する応答から光やX線に対する応答に至るまで、様々な形態があり、それらが絶縁体の電氣的・光学的な性質を決定づけています。電子デバイスや光学デバイスは、絶縁体で構成されており、絶縁体の誘電特性がデバイスの動作特性に重大な影響を与えます。エレクトロニクスや光エレクトロニクスにおいて、絶縁体の誘電応答が重要な研究対象であるのはこのためです。

物質の電氣的な分極のしやすさを示す物理量が誘電率 $\epsilon$ です。 $\epsilon$ は、外部電場の周波数 $\omega$ に依存して変化し、 $\omega=0$ 以外ではその値は一般的に複素数です( $\epsilon=\epsilon'+i\epsilon''$ )。  $\epsilon$ が複素数である理由は、物質の外部電場に対する分極が、電場に対して時間的な遅れを伴うためです。図1に、絶縁体の $\epsilon$ 実部( $\epsilon'$ )の周波数依存性を模式的に示します。

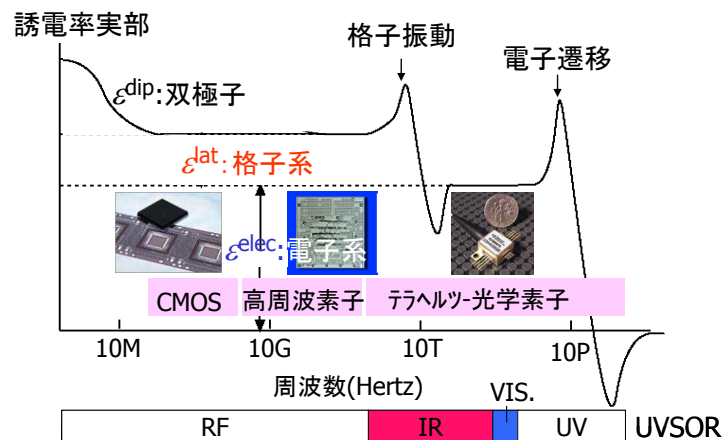


図1 誘電率の周波数分散と UVSOR の解析周波数域

$\epsilon'$ は、 $\omega$ が高くなるにつれ、段階的に小さくなります。これは、 $\epsilon'$ が3つの異なる微視的起源をもつためです[1]。

図2にそれらの微視的起源を模式的に示します。第1の起源は、双極子分極です。双極子分極は、双極子を有する分子性液体ならびに高分子等で見られ、電場に対して分子あるいは高分子の双極子が電場に対して配向する結果として生じます。双極子分極により生じる $\epsilon$ が双極子誘電率 $\epsilon^{\text{dip}}$ です。 $\epsilon^{\text{dip}}$ は、物質にもよりますが、概ね $10^7(10 \text{ メガ}) \sim 10^9(1 \text{ ギガ})\text{Hz}$ 以下の $\omega$ で観測されます。第2の起源は、格子分極です。格子分極は、化合物液体及び固体で見られ、電場により化合物を構成する原子の配置が変化することにより生じます。格子分極により生じる $\epsilon$ が格子系誘電率 $\epsilon^{\text{lat}}$ です。 $\epsilon^{\text{lat}}$ は、概ね $10^{13}(10 \text{ テラ})\text{Hz}$ 以下の $\omega$ で観測されます。第3の起源は、電子分極です。電子分極は、すべての物質において見られ、電場により物質の電子状態が分極することにより生じます。電子分極による $\epsilon$ が電子系分極率 $\epsilon^{\text{elec}}$ です。 $\epsilon^{\text{elec}}$ は、 $10^{16}(10 \text{ ペタ})\text{Hz}$ 以下の $\omega$ で観測されます。実際に測定される $\epsilon'$ は、 $\epsilon^{\text{dip}}$ 、 $\epsilon^{\text{lat}}$ 、及び $\epsilon^{\text{elec}}$ の和です( $\epsilon = \epsilon^{\text{dip}} + \epsilon^{\text{lat}} + \epsilon^{\text{elec}}$ )。  $\epsilon^{\text{dip}}$ 、 $\epsilon^{\text{lat}}$ 、及び $\epsilon^{\text{elec}}$ は、それぞれ発現する $\omega$ 域が異なるため、結果として、 $\epsilon'$ は図1に示すような $\omega$ 依存性を示します。半導体や金属酸化物のような固体の場合、 $\epsilon^{\text{dip}}$ は無視できるので、 $\epsilon = \epsilon^{\text{lat}} + \epsilon^{\text{elec}}$ となります。

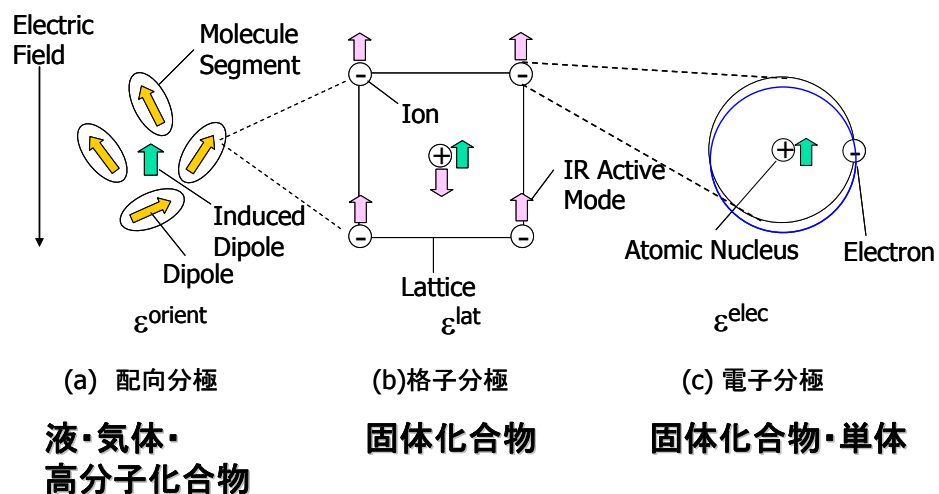


図2 誘電率の微視的起源

*UVSOR* (Universal Virtual Spectroscopy for Optoelectronics Research)[2]は、 $\epsilon^{\text{lat}}$ および $\epsilon^{\text{elec}}$ を第一原理計算に基づいて計算するプログラムです。*UVSOR*は、静電場( $\omega=0\text{Hz}$ )から真空紫外域( $\omega=10^{16}\text{Hz}$ )に至る $\omega$ 帯域における $\epsilon$ を計算することが可能であり、産業上興味あるほとんどすべての電子・光学デバイス用絶縁体の誘電応答を解析することが可能です(図1)。*UVSOR*は、近年注目を集めているBDS (Broadband Dielectric Spectroscopy : 広帯域誘電分光法)[3]に理論的な基礎を与えるものです。本講義は、*UVSOR*による $\epsilon$ の計算理論と計算例を紹介するとともに、実際に*UVSOR*を用いて、立方晶SiCの $\epsilon^{\text{lat}}$ 及び $\epsilon^{\text{elec}}$ の計算を演習していただくことを目的とします。

## 2. 計算理論

### 2.1 概要

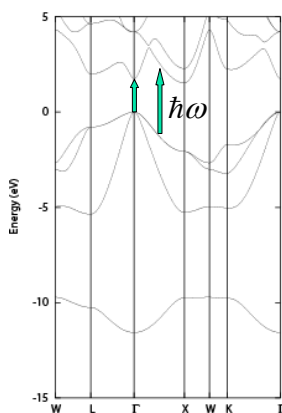
*UVSOR* は、平面波基底を用いる第一原理擬ポテンシャル法に基づき、絶縁体の  $\epsilon^{\text{lat}}(\omega)$  と  $\epsilon^{\text{ele}}(\omega)$  を独立に計算し、それらの和として  $\epsilon(\omega)$  を計算します ( $\epsilon(\omega) = \epsilon^{\text{ele}}(\omega) + \epsilon^{\text{lat}}(\omega)$ )。  $\epsilon^{\text{ele}}(\omega)$  と  $\epsilon^{\text{lat}}(\omega)$  の計算に必要な物質の電子状態及び格子振動状態の計算は、局所密度近似(LDA)あるいは一般化勾配近似(GGA)での密度汎関数(DFT)法を用いておこないます。 *UVSOR* には、*PHASE*[4]が組み込まれており、これらの計算には *PHASE* を用います。擬ポテンシャルには、ノルム保存型及びウルトラソフト型擬ポテンシャルを用いることができます。  $\epsilon^{\text{ele}}(\omega)$  の計算には時間依存摂動法[5]、  $\epsilon^{\text{lat}}(\omega)$  の計算には、時間依存摂動法及びベリ一位相分極理論[6]を用います。

### 2.2 電子系誘電率

$\epsilon^{\text{ele}}(\omega)$  の計算は、独立粒子近似での時間依存摂動法を用い、外部電場による電子分極を計算して求めます(図 3)。摂動計算では、DFT 計算の結果得られるコーン・シャム(KS)状態を中間状態とし、ブリルアン・ゾーン内の各  $k$  点における価電子の伝導帯への直接遷移を考慮します。  $\epsilon^{\text{ele}}(\omega)$  の虚部( $\text{Im}[\epsilon^{\text{ele}}(\omega)]$ )の計算式は以下の通りです[5]。

$$\text{Im}[\epsilon^{\text{ele}}(\omega)] = \frac{2e^2\pi}{V\epsilon_0} \sum_{\mathbf{k},c,v} \langle \psi_c^{\mathbf{k}} | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \psi_v^{\mathbf{k}} \rangle \delta(E_c^{\mathbf{k}} - E_v^{\mathbf{k}} - \hbar\omega) \quad (1)$$

ここで、 $\psi_c^{\mathbf{k}}$  及び  $\psi_v^{\mathbf{k}}$  はそれぞれ波数  $\mathbf{k}$  を有する価電子バンド  $c$  及び伝導バンド  $v$  の KS 波動関数、  $E_c^{\mathbf{k}}$  及び  $E_v^{\mathbf{k}}$  はこれら波動関数のエネルギー固有値、  $\mathbf{u}$  は外部電場の偏極ベクトル、  $\mathbf{r}$  は位置演算子、  $\epsilon_0$  は真空の誘電率、  $V$  は計算対象物質の体積です。右辺の  $\Sigma$  は、全ての可能な  $\mathbf{k}$ 、  $c$ 、 及び  $v$  に対して和をとることを意味します。右辺の遷移モーメントは、擬ポテンシャルの非局所項及び欠損電荷の影響を考慮して計算します[7,8]。  $\epsilon^{\text{ele}}(\omega)$  実部( $\text{Re}[\epsilon^{\text{ele}}(\omega)]$ )は、虚部  $\text{Im}[\epsilon^{\text{ele}}(\omega)]$  をクラマース・クロニッヒ変換することにより求めます。



#### ■ バンド間遷移モーメント⇒誘電率虚部

$$\text{Im}[\epsilon^{\text{elec}}(\omega)] = \frac{2e^2}{V\epsilon_0} \sum_{\mathbf{k},c,v} \left| \langle \phi_c^{\mathbf{k}} | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \phi_v^{\mathbf{k}} \rangle \right|^2 \delta(E_c^{\mathbf{k}} - E_v^{\mathbf{k}} - \hbar\omega)$$

**遷移モーメント    共鳴条件**

#### ■ 誘電率虚部⇒実部: Kramers-Kronig変換

$$\text{Re}[\epsilon(\omega)] = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\omega' \text{Im}[\epsilon(\omega')]}{\omega'^2 - \omega^2}$$

#### ■ 遷移モーメント補正⇒全電子計算と同結果

$$\langle \phi_c^{\mathbf{k}} | \mathbf{r} | \phi_v^{\mathbf{k}} \rangle = \frac{\hbar}{i(E_c^{\mathbf{k}} - E_v^{\mathbf{k}})m} \langle \phi_c^{\mathbf{k}} | \mathbf{p} | \phi_v^{\mathbf{k}} \rangle + ppc$$

**擬ポテンシャル補正項**

図 3 電子系誘電率の計算

DFT 法は、KS 電子の自己相互作用のため、絶縁体のバンドギャップを過小評価することが知られています。このためギャップの補正を行わずに絶縁体の  $\epsilon^{ele}(0)$  を計算すると、 $\epsilon^{ele}(0)$  を過大評価してしまいます。UVSOR では scissors 演算子法[9]を用いてバンドギャップ補正を行い、この問題を解決できるようにしています。Scissors 演算子法は、バンドギャップが実測値と一致するように、伝導帯のエネルギーを一様にシフトさせる方法で、KS 波動関数が準粒子波動関数のよい近似となっている、という仮定[10]に基づいています。

### 2.3 格子系誘電率

$\epsilon^{lat}(\omega)$  は、電場による格子分極を時間依存摂動法により解析して計算します。摂動計算は、 $\Gamma$  点格子振動状態を中間状態に用います。計算式は以下の通りです[11]。

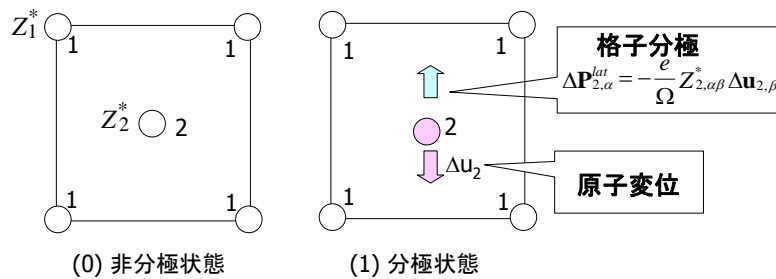
$$\epsilon_{\alpha\beta}^{lat}(\omega) = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\lambda} \frac{\overline{Z_{\lambda\alpha}}^* \overline{Z_{\lambda\beta}}}{\omega_{\lambda} - \omega + i\Gamma} \quad (2)$$

ここで、 $\alpha$  及び  $\beta$  は  $xyz$  座標インデックス、 $\lambda$  は格子振動モードのインデックス、 $\omega_{\lambda}$  は  $\lambda$  番目の振動モードの振動数、 $\Gamma$  は経験的なダンピングファクター、 $\Omega$  はユニットセルの体積です。

ダンピングファクターは 0.05eV 程度です。 $\overline{Z_{\lambda\alpha}}^*$  及び  $\overline{Z_{\lambda\beta}}^*$  は、それぞれモード有効電荷  $Z_{\lambda}^*$  の  $\alpha$  及び  $\beta$  成分です。 $\overline{Z_{\lambda\alpha}}^*$  は次式により計算します。

$$\overline{Z_{\lambda\alpha}}^* = \sum_{i\beta} \frac{1}{\sqrt{m_{\lambda}}} Z_{i,\alpha\beta}^* \xi_{i,\lambda\beta} \quad (3)$$

$Z_{i,\alpha\beta}^*$  は原子  $i$  のボルン有効電荷の  $\alpha\beta$  成分です。 $\xi_{i,\lambda\beta}$  は振動モード  $\lambda$  の固有ベクトルの原子  $i$ 、座標  $\beta$  に関する成分、 $m_{\lambda}$  はその振動モードの有効質量です。 $\overline{Z_{\lambda}^*}$  は、振動モード  $\lambda$  のフォノン励起に伴う遷移モーメントです。モード固有ベクトル及び有効質量は、振動解析を行うことにより計算します。



$$\Delta P_{2,\alpha}^{lat} = \frac{i2e}{(2\pi)^3} \sum_{\nu} \int_{BZ} d\mathbf{k} \left[ \underbrace{\langle u_{\nu}^{(1)}(\mathbf{k}) | \frac{\partial}{\partial k_{\alpha}} | u_{\nu}^{(1)}(\mathbf{k}) \rangle}_{(1)\text{状態での電子のベリー位相}} - \underbrace{\langle u_{\nu}^{(0)}(\mathbf{k}) | \frac{\partial}{\partial k_{\alpha}} | u_{\nu}^{(0)}(\mathbf{k}) \rangle}_{(0)\text{状態のベリー位相}} \right]$$

$u$ : Bloch関数の周期関数部分

図4 ベリー位相分極理論



ボルン有効電荷の計算には、ベリー位相分極理論を用います。この理論は、原子変移に伴う格子分極が、変移が引き起こす価電子のベリー位相の変化から計算できる、とする理論です(図4)[6]。原子  $i$  の変移  $\Delta \mathbf{u}_i$  に伴う分極  $\Delta \mathbf{P}_i^{lat}$  は、次式で計算されます。

$$\Delta \mathbf{P}_i^{lat} = \frac{i2e}{(2\pi)^3} \sum_v \int_{BZ} d\mathbf{k} \left[ \langle u_v^{(1)}(\mathbf{k}) | \frac{\partial}{\partial k_\alpha} | u_v^{(1)}(\mathbf{k}) \rangle - \langle u_v^{(0)}(\mathbf{k}) | \frac{\partial}{\partial k_\alpha} | u_v^{(0)}(\mathbf{k}) \rangle \right] \quad (4)$$

$u_v$  は価電子バンド  $v$  のブロッホ関数の周期関数部分、インデックス(0)及び(1)は、それぞれ原子変移前及び変移後の状態を示すインデックスです。右辺の積分は、ブリルアン・ゾーン全体に対して行い、 $\Sigma$  はすべての価電子バンドに対してとります。被積分関数は、原子変移に伴う価電子のベリー位相の差になっています。 $\Delta \mathbf{P}_i^{lat}$  と原子の変移  $\Delta \mathbf{u}_i$  の間には以下の関係式があります。

$$\Delta \mathbf{P}_i^{lat} = -\frac{e}{\Omega} \mathbf{Z}_i^* \Delta \mathbf{u}_i \quad (5)$$

この関係式と(4)式で求めた  $\Delta \mathbf{P}_i^{lat}$  より、 $\mathbf{Z}_i^*$  を求めます。

### 3. 計算精度

#### 3.1 電子系誘電関数

Si は単体であるため、 $\epsilon^{lat}=0$  すなわち  $\epsilon = \epsilon^{ele}$  です。シリコンの  $\epsilon^{ele}(\omega)$  を計算した例を図5に示します。計算では LDA 法を用い、Scissors 演算子法を用いてバンドギャップ補正を行っています。計算により得られた  $\epsilon^{ele}(\omega)$  は、実測によく対応していることが確認できます。

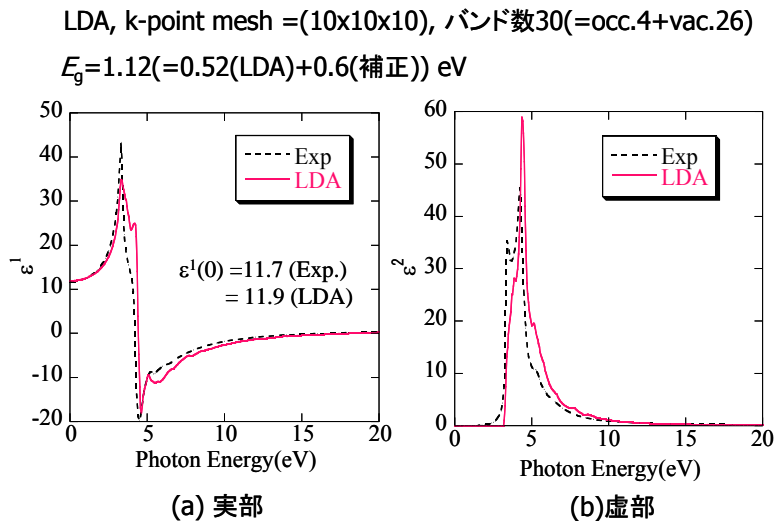


図5 シリコンの電子系誘電関数

シリコン及び他の半導体の  $\epsilon^{ele}(0)$  を計算した結果を表1に示します。Scissors 演算子法を用

いることにより、各種半導体の $\epsilon^{\text{ele}}(0)$ を精度よく計算できます。

表 1 各種半導体の $\epsilon^{\text{ele}}(0)$ . Scissors 演算子法によるバンドギャップ補正を行った場合の計算値を括弧内に示す。

結晶	UVSOR	文献値(LDA)	実測値
Si	13.5(11.9)*	13.6 <sup>a</sup>	11.7 <sup>d</sup>
C(Diamond)	6.1(5.6)*	5.9 <sup>a</sup>	5.6 <sup>d</sup>
SiC(cubic)	7.2(6.5)*	7.3 <sup>b</sup>	6.7 <sup>e</sup>
Ge	21.01(16.8)*	—	16.0 <sup>d</sup>
GaAs	12.9(10.9)**	(10.9) <sup>c</sup>	10.8 <sup>d</sup>

\*LDA \*\*GGA

<sup>a</sup>Adolph et al., Phys. Rev. B 53, 9797 (1996).

<sup>b</sup>Adolph et al., Phys. Rev. B 55, 1442 (1997).

<sup>c</sup>J. L. P. Huges and J. E. Sipe, Phys. Rev. B 53, 10751 (1996).

<sup>d</sup>Physics of Group IV Elements and III-V Compounds, Springer, Berlin(1982).

<sup>e</sup>CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, New York(1998).

#### 4.2 電子+格子系誘電関数

単結晶アルミナ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )の $\epsilon(\omega)=\epsilon^{\text{ele}}(\omega)+\epsilon^{\text{lat}}(\omega)$ を赤外周波数域で計算した例を図 6 に示します。比較のため、実測の誘電関数も示してあります。計算により、実測に近い $\epsilon(\omega)$ が得られます。

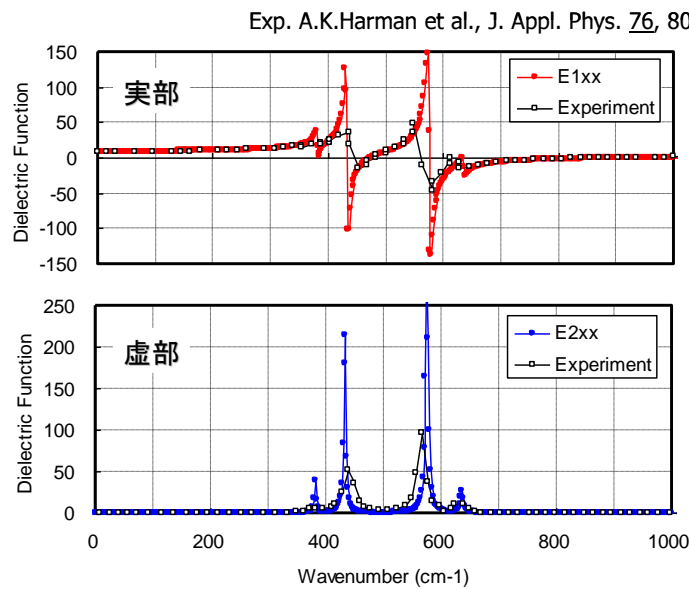


図 6 単結晶アルミナ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )の赤外域誘電関数. 実測誘電関数を比較のため示す。

## 4. 計算例

各種 high- $k$  金属酸化物の  $\epsilon^{\text{ele}}(0)$ 、 $\epsilon^{\text{lat}}(0)$ 、及び  $\epsilon(0)=\epsilon^{\text{ele}}(0)+\epsilon^{\text{lat}}(0)$  を計算した例を表 2 に示します。計算は LDA 法により行い、バンドギャップの補正は行っていません。表には、比較のため、これら誘電率の実測値も示してあります。アモルファス  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 及びハフニア  $\text{HfO}_2$  ( $\alpha\text{-HfO}_2$ ) の計算は、図 7 に示すモデル構造に対して行いました。これらのモデル構造は、古典分子動力学計算で求めた構造を更に第一原理計算でエネルギー最適化した構造です。計算により、 $\epsilon^{\text{ele}}(0)$ 、 $\epsilon^{\text{lat}}(0)$ 、及び  $\epsilon(0)$  実測値を精度良く再現できます。 $\epsilon^{\text{ele}}(0)$  計算値は、実測値よりやや大きめですが、これはバンドギャップ補正を行っていないためです。アモルファス材料に対する計算値は、実測のばらつき範囲にあります。high- $k$  金属酸化物は、 $\epsilon(0)$  への  $\epsilon^{\text{lat}}(0)$  の寄与が大きい点に特徴があります。計算により、high- $k$  材料の  $\epsilon(0)$  を精度よく予測できることがわかります。

表 2 各種 high- $k$  材料の電子系誘電率  $\epsilon^{\text{ele}}(0)$ 、格子系誘電率  $\epsilon^{\text{lat}}(0)$  及び全誘電率  $\epsilon(0)$ 。括弧内に実測値を示す。

材料	$\epsilon^{\text{ele}}(0)$	$\epsilon^{\text{lat}}(0)$	$\epsilon(0)=\epsilon^{\text{ele}}(0)+\epsilon^{\text{lat}}(0)$
<b>結晶</b>			
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.25(3.05)	7.21(6.58)	10.46(9.63)
monoclinic- $\text{HfO}_2$	4.74(4~5)	11.24(~11)	15.98(~16)
cubic- $\text{CeO}_2$	7.5(6)	16.8(17)	24.3(23)
<b>アモルファス</b>			
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3.11(2.5~2.8)	7.53(5.5~8.5)	10.64(8.2~11.0)
$\text{HfO}_2$	4.96(4~5)	13.78(11~20)	18.74(16~25)

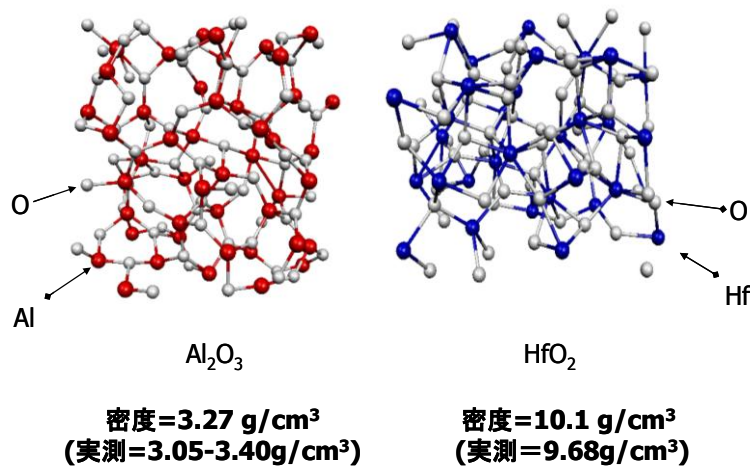


図 7 アモルファスアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )及びハフニア( $\text{HfO}_2$ )のモデル構造

計算により得られた $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{a-Al}_2\text{O}_3$ の $\epsilon(\omega)$ 実部( $\epsilon^1(\omega)$ )及び誘電損失 $\tan\delta(\omega)$ を図8に示します[12]。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{a-Al}_2\text{O}_3$ の $\epsilon^1(\omega)$ は、 $\omega$ が500GHz以下の領域では約10程度とほぼ同じですが、 $\omega$ が500GHz以上の領域では異なる挙動を示します。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の $\epsilon^1(\omega)$ は $\omega$ が2000GHzに至るまでほぼ一定で分散を示しませんが、 $\text{a-Al}_2\text{O}_3$ の $\epsilon^1(\omega)$ は、 $\omega$ が1500GHz付近で大きな分散を示します。また、 $\text{a-Al}_2\text{O}_3$ は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ よりも大きな $\tan\delta$ を有し、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と比較してより大きな誘電損失を示します。これらのことから、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{a-Al}_2\text{O}_3$ は、低 $\omega$ 域で同様な誘電応答を示すものの、高 $\omega$ 域ではまったく異なる誘電応答を示し、これらは異なる誘電体であることがわかります。 $\text{a-Al}_2\text{O}_3$ が $\omega=1500\text{GHz}$ 付近で大きな $\omega$ 分散を示す理由は、 $\text{a-Al}_2\text{O}_3$ が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ には見られない低酸素配位数のAl原子を有するためです。このAl原子は、約1500GHzの振動数で振動し、この振動により誘電率の $\omega$ 分散が生じます。一方、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ にはこのような振動は存在せず、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の $\epsilon^1(\omega)$ はこの $\omega$ 域で分散を示しません。

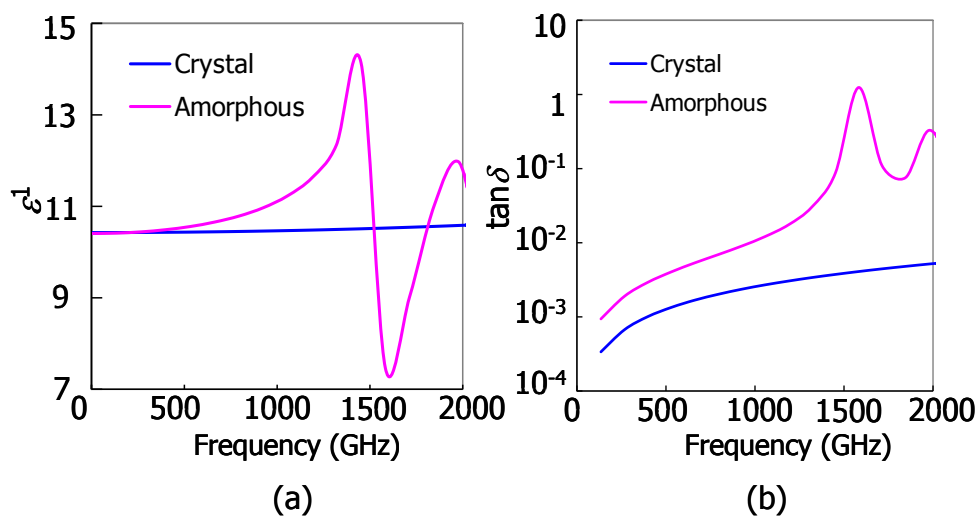


図8 (a)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  結晶及びアモルファス  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の誘電関数(実部)及び(b)  $\tan\delta$ .

図9に、計算により得られた単斜晶  $\text{HfO}_2(m\text{-HfO}_2)$ 及び $\text{a-HfO}_2$ の $\epsilon^1(\omega)$ 及び $\tan\delta(\omega)$ を示します[12]。 $m\text{-HfO}_2$ 及び $\text{a-HfO}_2$ の $\epsilon^1(\omega)$ は大きく異なり、 $\omega=0$ において、 $\text{a-HfO}_2$ は $m\text{-HfO}_2$ よりも大きな $\epsilon(0)$ を示します。この結果は、実験結果と一致します。 $m\text{-HfO}_2$ の $\epsilon^1(\omega)$ は、 $\omega$ が2000GHzに至るまでほぼ一定で分散を示しませんが、 $\text{a-HfO}_2$ の $\epsilon^1(\omega)$ は、 $\omega$ が1000GHz付近で大きな分散を示します。また、 $\text{a-HfO}_2$ は、 $m\text{-HfO}_2$ よりも大きな $\tan\delta$ を有し、より大きな誘電損失を示します。 $\text{a-HfO}_2$ の $\epsilon^1(\omega)$ の分散は、 $\text{a-HfO}_2$ の骨格振動によります。 $\text{a-HfO}_2$ は、 $\text{a-Al}_2\text{O}_3$ 同様、低 $\omega$ 域で大きな誘電分散を示しますが、その原因は $\text{a-Al}_2\text{O}_3$ とは異なることがわかります。このように第一計算により、結晶及びアモルファス high- $k$  酸化物の誘電応答の違いを原子レベルで理論的に明らかにすることができます。

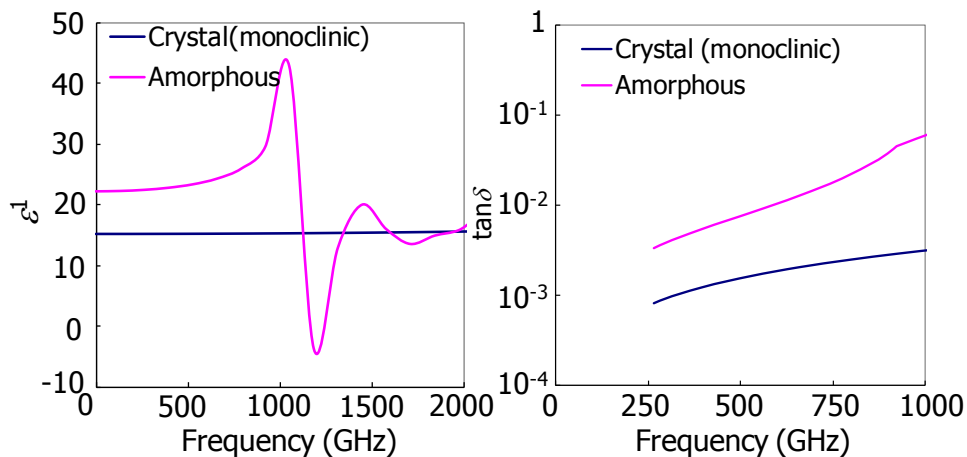


図 9 (a) 単結晶  $\text{HfO}_2$  結晶及びアモルファス  $\text{HfO}_2$  の誘電関数(実部)及び(b)  $\tan\delta$

以上の計算より、結晶性 high-k 金属酸化物は、高周波域での誘電分散・損失が少なく、高周波デバイス材料として優れていることがわかりました。周波域での誘電応答は測定が困難なため、*UVSOR* は高周波誘電応答解析の有力な手段であることが期待されます。

## 5. 計算プログラムについて

*UVSOR* は、東京大学生産技術研究所・革新シミュレーションセンターが開発したプログラムです。革新シミュレーションセンターのホームページ[13]でソースコード公開されており、ユーザ登録を行っていただくことにより、誰でも無償で利用できます。動作環境は LINUX 及び Windows です。*UVSOR* は MPI を用いて並列化されており、LINUX 環境でソースコードをコンパイルするには、あらかじめ MPI をインストールしておく必要があります。詳しくは、*UVSOR* のユーザマニュアルを参照してください。

## 6. 結言

*UVSOR* は、絶縁性固体の誘電関数を、静電場から真空紫外域のきわめて広い周波数域で精度良く計算することができ、エレクトロニクス及びオプトエレクトロニクス用材用の誘電・光学特性の解析に威力を発揮します。本稿では述べませんでしたが、複素屈折率、吸収・反射スペクトル、ならびに非線形光学感受率の計算を行うことも可能です。今後、ラマン、NMR 等の解析機能を追加する予定です。

## 7. 謝辞

本研究は、文部科学省「イノベーション基盤シミュレーションプログラムの研究開発」  
において行われました。

## 8. 参考文献

- [1] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics, 8th Edition* (Wiley & Sons: New York, 2005), Chapter 16.
- [2] *UVSOR* ver. 3.42 (東京大学生産技術研究所、東京、2012) .
- [3] *Broadband Dielectric Spectroscopy*, edited by F. Kremer and A. Schönhalz (Springer-Verlag, Heidelberg, 2003).
- [4] *PHASE* ver. 11.00 (東京大学生産技術研究所、東京、2012) .
- [5] G. Harbeke, in *Optical properties of solids*, edited by F. Abelès (North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1972), p.21.
- [6] R. Resta, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 899 (1994).
- [7] A. J. Read and R. J. Needs, *Phys. Rev. B* **44**, 13071 (1991).
- [8] H. Kageshima and K. Shiraishi, *Phys. Rev. B* **56**, 14985 (1997).
- [9] J. L. P. Hughes and J. E. Sipe, *Phys. Rev. B* **53**, 10751 (1996).
- [10] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham, *Phys. Rev. B* **37**, 10159 (1988).
- [11] X. Zhao and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **65**, 233106 (2002).
- [11] T. Hamada and T. Ohno, *J. Aust. Ceram. Soc.* **47**, 61 (2011).
- [12] <http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/dl/index.php>

## —演習マニュアル—

### D1. 目的

以下の演習では、Windows版 *UVSOR* を用いて立方晶 SiC の  $\epsilon^{ele}$  及び  $\epsilon^{dat}$  を実際に計算し、実測値と比較します。プログラムの動作環境は、Windows-XP 及び Windows-7(32bit)です。

### D2. 準備

#### (1) *UVSOR* のダウンロード

東京大学生産技術研究所・革新シミュレーションセンターの下記ホームページにアクセスして、*UVSOR* ver. 3.42 をダウンロードしてください。ダウンロードにはユーザ登録が必要です。ファイルは、`uvsor_v342.tar.gz` の名称でダウンロードされます。

<http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/dl/index.php>

#### (2) 演習用ファイルのダウンロード

基礎講座のホームページから演習用のファイル `Epsilon.zip` をダウンロードしてください。

#### (3) ダウンロードファイルの解凍

適当なファイル解凍ソフトを使用して、(1)及び(2)でダウンロードしたファイルを解凍してください。解凍ソフトとして、次のソフトを利用することができます。

<http://www.forest.impress.co.jp/lib/arc/archive/archiver/lhaplus.html>

`uvsor_v342.tar.gz` を解凍すると、`uvsor_v342` というフォルダが作成されます。`Epsilon.zip` を解凍すると、`Epsilon` というフォルダが作成されます。`Epsilon` フォルダの構造は、図 10 のようになっています。

#### (4) ActivePerl のインストール

`Epsilon` フォルダの中に、`installer` というフォルダがあります。この中に ActivePerl のインストーラーが入っているので、ダブルクリックしてインストールしてください。

#### (5) *UVSOR* 実行体のコピー

`UVSOR_v342` の中に、`wbin` というフォルダがあります。`wbin` の中にある、`ekcal`、

epsmain、及び phase を Epsilon の bin フォルダの中にコピーしてください。

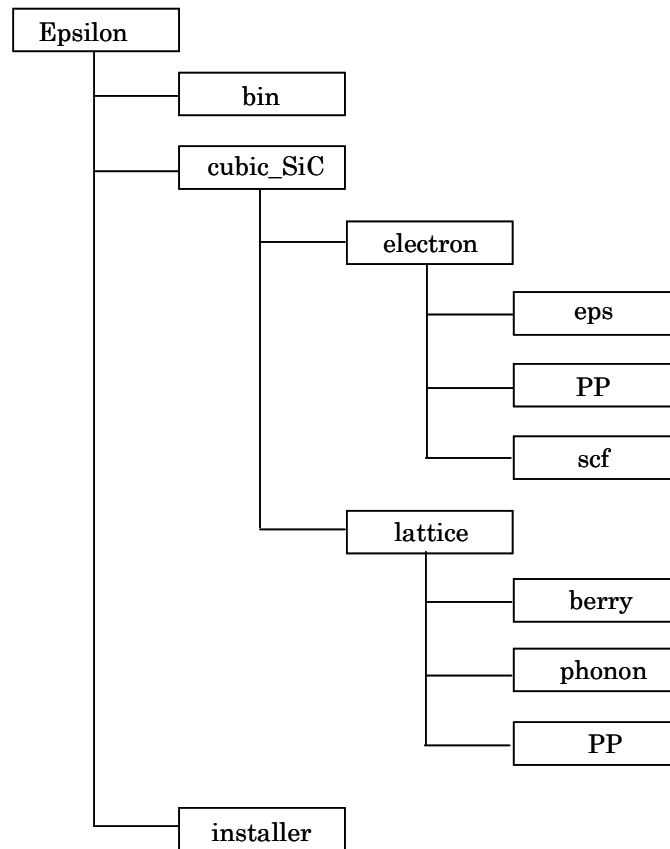


図 10 Epsilon フォルダの構造

以上で演習の準備は完了です。

## D3. 立方結晶 SiC 誘電率の計算

### D3.1 電子系誘電率の計算

$\epsilon^{\text{ele}}$  の計算は、(1)*PHASE*による電子状態の計算、(2)*UVSOR*による $\epsilon^{\text{ele}}$ の計算（ギャップ補正あり）、(3)*UVSOR*による $\epsilon^{\text{ele}}$ の計算（ギャップ補正なし）の手順で進めます。*cubic\_SiC*フォルダの中に *electron* というフォルダがあります。これが、 $\epsilon^{\text{ele}}$  計算用のフォルダです（図 10 参照）

#### (1) 電子状態の計算

*Electron* フォルダの中にある *scf* フォルダに移動します。*scf* フォルダは、*PHASE*による電子状態計算用のフォルダです。*scf* フォルダの中には、以下のファイルがあります。



ninput.data, file\_names.data, phase.bat

ninput.data は *PHASE* 入力データファイル、file\_name.data はファイル定義ファイル、phase.bat は *PHASE* 実行のコマンドスクリプトです。電子状態は、GGA 法を用いて計算します。phase.bat をダブルクリックして、*PHASE* による電子状態計算を行ってください。

(2)  $\epsilon^{\text{ele}}$  の計算 (ギャップ補正あり)

電子状態の計算が終了したら、electron フォルダの中にある eps フォルダに移動します。eps フォルダーの中には、以下のファイルがあります。

ninput.data, file\_names.data, phase.bat

ninput.data は *UVSOR* 入力データファイル、file\_name.data はファイル定義ファイル、epsmain.bat は *UVSOR* 実行のコマンドスクリプトです。

*UVSOR* 入力データファイルは、*PHASE* 入力データファイルと同様ですが、 $\epsilon^{\text{ele}}$  計算のためのデータを記述する epsilon タグが追加されています。epsilon タグの詳細については、*UVSOR* のマニュアルを参照してください。*UVSOR* のマニュアルは、uvSOR\_v342 フォルダ (上記 D2(3)参照) の中にある doc フォルダの中にあります。

epsmain.bat をダブルクリックして *UVSOR* の計算を行ってください。本計算は、GGA 法で電子状態を計算し、scissors 演算子法によるバンドギャップ補正を行って  $\epsilon^{\text{ele}}$  を求める設定になっています。

計算が終了すると、eps.data というファイルが作成されます。eps.data を開くと、以下のようにになっているはずですが。

Photon Energy(eV)	Dielectric Function		Optical Properties			
	Real Part	Imaginary Part	n	k	abs(in 10**9 m-1)	R
0.00000	6.44920	0.00000	2.53953	0.00000	0.00000	0.18918
0.05442	6.44942	0.00000	2.53957	0.00000	0.00000	0.18919
0.10885	6.45010	0.00000	2.53970	0.00000	0.00000	0.18921
0.16327	6.45123	0.00000	2.53993	0.00000	0.00000	0.18924
0.21769	6.45281	0.00000	2.54024	0.00000	0.00000	0.18928
0.27211	6.45484	0.00000	2.54064	0.00000	0.00000	0.18934

以下略

各エネルギーの光子に対する立方晶  $\epsilon^{\text{ele}}$  の実部(Real part)及び虚部(Imaginary part)、複素屈折率の実部(n)及び虚部(k)、吸光係数(abs)、及び反射係数(R)が出力されています。

エネルギーがゼロのフォトンに対する  $\epsilon^{\text{ele}}$  が、 $\epsilon^{\text{ele}}(0)$  です。 $\epsilon^{\text{ele}}(0)$  は約 6.4 となっています。 $\epsilon^{\text{ele}}(0)$  の実測値は 6.7 です。本計算では、scissors 演算子法によるバンドギャップ補正を行っているため、実測に近い  $\epsilon^{\text{ele}}(0)$  が得られています。

### (3) $\epsilon^{\text{ele}}$ の計算 (ギャップなし)

続いて、ギャップ補正を行わずに  $\epsilon^{\text{ele}}$  を計算します。ギャップ補正を行わないようにするには、ninput.data の epsilon タグにおいて

```
band_gap_correction{
    scissor_operator = 0.0d0
}
```

とします。このようにして再度 epsmain.bat をダブルクリックします。計算終了後、eps.data を開くと以下のようにになっているはずです。

Photon Energy(eV)	Dielectric Function		Optical Properties			
	Real Part	Imaginary Part	n	k	abs(in 10**9 m-1)	R
0.00000	7.05552	0.00000	2.65622	0.00000	0.00000	0.20520
0.05442	7.05584	0.00000	2.65628	0.00000	0.00000	0.20521
0.10885	7.05680	0.00000	2.65646	0.00000	0.00000	0.20523
0.16327	7.05840	0.00000	2.65676	0.00000	0.00000	0.20527
0.21769	7.06064	0.00000	2.65719	0.00000	0.00000	0.20533
0.27211	7.06352	0.00000	2.65773	0.00000	0.00000	0.20540

以下略

$\epsilon^{\text{ele}}(0)$  は約 7.06 で、実測値より大きくなっています。 $\epsilon^{\text{ele}}(0)$  の精度よい予測には、バンドギャップ補正が必要であることがわかります。

## D3.2 格子系誘電率の計算

$\epsilon^{\text{dat}}$  の計算は、(1) *UVSOR* によるベリー位相の計算、(2) *PHASE* による格子振動の計算の手順で進めます。cubic\_SiC フォルダの中に lattice というフォルダがあります。これが、 $\epsilon^{\text{dat}}$  計算用のフォルダです (図 10 参照)。

### (1) ベリー位相の計算

lattice フォルダーの中に、berry というフォルダがあります。berry フォルダに移動して、その中にある berry.bat をダブルクリックしてください。berry.bat は、原子変位の前後で

のベリー位相を計算するコマンドスクリプトです。

## (2) 格子振動の計算

ベリー位相の計算が終了したら、`lattice` フォルダの中にある `phonon` フォルダに移動してください。`phonon` フォルダの中には、`phonon.bat` というファイルがあります。`phonon.bat` は、格子振動及び $\epsilon^{\text{lat}}$ 計算を行うコマンドスクリプトです。`phonon.bat` をダブルクリックして、計算を行います。計算が終了すると、`mode.data` というファイルが作成されます。`mode.data` ファイルの末尾に、以下のように $\epsilon^{\text{lat}}$ が出力されているはずです。

```

--- Lattice and static dielectric tensors ---
[ 3.4539 0.0000 0.0000 ] [ 3.4539 0.0000 0.0000 ]
[ 0.0000 3.4539 0.0000 ] [ 0.0000 3.4539 0.0000 ]
[ 0.0000 0.0000 3.4539 ] [ 0.0000 0.0000 3.4539 ]

```

$\epsilon^{\text{lat}}(0)=3.45$  であることがわかります。 $\epsilon^{\text{lat}}(0)$ 実測値は、3.02 です。実測に近い $\epsilon^{\text{lat}}(0)$ が得られることがわかります。

### D3.3 全誘電率の計算

全誘電率 $\epsilon$ を $\epsilon^{\text{ele}}+\epsilon^{\text{lat}}$ により求めます。バンドギャップ補正を行った場合の $\epsilon^{\text{ele}}(0)$ 計算値は、6.45 です。 $\epsilon^{\text{lat}}(0)$ 計算値は 3.45 なので、 $\epsilon$ は 9.9 と計算されます。 $\epsilon$ 実測値は 9.72 です。計算値は実測値に近い値となっています。

## D4. 終わりに

以上で演習は終わりです。今回は、単純な立方晶 SiC の $\epsilon$ 計算を行いました。より複雑系でも、計算の流れは基本的に同じです。`UVSOR`は `PHASE` とソースコード、入力ファイルを共有しているので、`PHASE` と同様な感覚で計算を行うことが可能です。`UVSOR` が皆様のお役に立てば幸いです。

## 第一原理計算による超伝導体とトポロジカル絶縁体の計算

有田 亮太郎

東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻/JST-PRESTO

〒153-8656 東京都文京区本郷7-3-1

### 1. 本講演の目的

第一原理計算の最近の応用として二つの話題を紹介する。前半では、密度汎関数理論の最近の発展で超伝導状態を議論できるように拡張された超伝導密度汎関数理論 (SCDFT) について議論する。SCDFT では normal density の他に anomalous density が考慮され、超伝導転移温度が経験的なパラメータを一切含まない形で評価できることを示す。どのような超伝導体で実験値との一致がよく、一致がよい超伝導体についてはどのような改善の可能性があるかを議論する。後半では、反転対称性がないトポロジカル絶縁体の  $\mathbb{Z}_2$  トポロジカル不変量を第一原理的に評価する方法を紹介する。時間が許せば、最近の例を紹介する。

### 2. 超伝導体の第一原理計算

#### 2.1 はじめに

超伝導体の転移温度  $T_c$  は、超伝導に関係する物理量の中で最も人々の耳目を集める物理量である。BCS 理論に従えば、 $T_c$  は指数関数の肩にフェルミ面上の状態密度  $N(0)$  と有効電子間相互作用  $V$  の積の逆数が乗った

$$T_c = \omega_D e^{-\frac{1}{N(0)V}}$$

という表式であらわされる (ここで  $\omega_D$  はフォノンのエネルギースケールを表す)。この表式を見ると、 $N(0)$  や  $V$  の評価におけるわずかな誤差が転移温度の評価において大きな誤差につながる事がわかる。このことから、従来、超伝導の転移温度は定量的な理論計算が難しいとされてきた。

一方、新しい高温超伝導体、ひいては室温超伝導体を理論的に設計することを目指すなら、超伝導転移温度を経験的な調整パラメータを一切用いずに精密に定量評価する方法論の開発が不可欠である。最近、密度汎関数理論を拡張した超伝導密度汎関数理論 (density functional theory for superconductors, 略して SCDFT) が定式化され、多くのフォノンを媒介とする従来型の超伝導の  $T_c$  がきわめて高い精度で理論的に再現されることが示された [1]。本章では文献 [1] に従い、SCDFT の基本的な考えをまとめた後、どのような超伝導体でどの程度実験値を再現するのかを紹介する。

#### 2.2 超伝導密度汎関数理論

密度汎関数理論は、言うまでもなく電子の密度を基礎においた理論であるが、長距離秩序をもつ状態を記述するために様々な拡張を考えることが出来る。例えば、磁気秩序をもつ状

態を議論するときには、電子の密度の他にスピン密度を導入してスピン密度汎関数理論に拡張することが考えられる。同様に、超伝導状態を記述するために、電子密度の他に anomalous density を導入して超伝導密度汎関数理論に拡張することも考えられる。本節ではこの超伝導密度汎関数理論の基本的な考え方を紹介する。

まず、通常の密度汎関数理論における Kohn-Sham 方程式を Kohn-Sham Bogoliubov-de Gennes 方程式に拡張する。

$$\begin{aligned} \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + v^s(\mathbf{r}) - \mu \right] u_i(\mathbf{r}) + \int dV \Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v_i(\mathbf{r}') &= E_i u_i(\mathbf{r}) \\ - \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + v^s(\mathbf{r}) - \mu \right] v_i(\mathbf{r}) + \int dV \Delta^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}') u_i(\mathbf{r}') &= E_i v_i(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

ここで  $u_i(\mathbf{r})$  と  $v_i(\mathbf{r})$  は電子と正孔の amplitude をあらわし、 $v^s(\mathbf{r})$  と  $\Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  は交換相関ポテンシャルの electron density, anomalous density の汎関数微分から求めることができる。electron density, anomalous density は  $u_i(\mathbf{r})$  と  $v_i(\mathbf{r})$  から求めることができ、anomalous density が有限になる温度が超伝導転移温度である。特に超伝導転移温度近傍では、線形化されたギャップ方程式を導くことができる。

$$\Delta_i = -\frac{1}{2} \sum_j F_{ij} \frac{\tanh[(\beta/2)\xi_j]}{\xi_j} \Delta_j$$

ここで  $F_{ij}$  はギャップ方程式のカーネルで、交換相関汎関数の anomalous density の二階の汎関数微分と関連する量である。従って、交換相関汎関数さえ決まればこのギャップ方程式を解くことで非経験的に転移温度を評価することができる。

ところで、上のギャップ方程式をみると、強結合超伝導の標準的な枠組みである Migdal-Eliashberg 理論におけるギャップ方程式と異なり、周波数依存性がどこにもない。これは密度汎関数理論が密度という静的な量を基礎におく理論であるから当然のことであるが、その結果として、一見、Migdal-Eliashberg 理論で記述されている、準粒子の寿命であるとか、遅延効果といった物理を記述することが難しいように見える。しかしながら  $\Delta_i$  や  $F_{ij}$  と言った量は Kohn-Sham 軌道依存性を持っており、たとえば  $\Delta_i$  の主な寄与はフェルミ面近傍の状態のみに集中している。この軌道依存性が適切なエネルギー依存性を持てば、Migdal-Eliashberg 理論と同等の結果を密度汎関数理論の枠組みの中で再現することができる。

### 2.3 従来型超伝導体に対する交換相関汎関数

前節で述べたように、交換相関汎関数として適切なものが構成できれば、それをもとにギャップ関数が導出でき、非経験的な計算によって超伝導転移温度を見積もることができる。交換相関ポテンシャルとしては、現在、フォノンを媒介とする従来型超伝導体の転移温度をよく再現するものが提案されている [1]。この交換相関ポテンシャルの構成は、Migdal-Eliashberg 理論の結果をうまく再現することを目指しながら作られている。具体的には、まず、Kohn-Sham 軌道を用いて、図 2.1 に示すようなファインマン図形を評価するこ

とを考える。ここで(a)は正常グリーン関数とフォノンのグリーン関数、(b)は異常グリーン関数とフォノンのグリーン関数、(c)は異常グリーン関数とスクリーンされた電子間相互作用で構成される。グリーン関数は周波数依存性をもっているために密度汎関数理論とのマッチングがよく

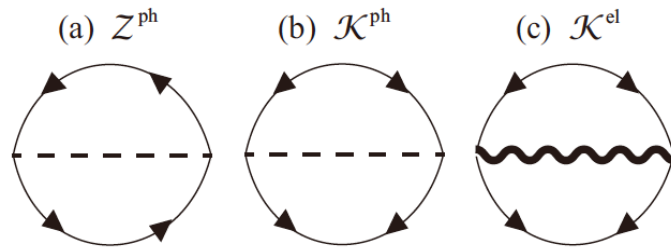


図 2.1 SCDFT で交換相関汎関数を構築する際に考慮するファインマン図形。

ないが、図 2.1 のファインマン図形では周波数に関して積分が行われるのでこれらの図形には周波数依存性がない。超伝導密度汎関数理論におけるギャップ方程式のカーネルはこれらの図形を超流動密度で汎関数微分することで求められる。(a)はカーネルの対角項、(b)は非対角項のうちフォノンによる引力を表現する部分、(c)は非対角項のうち電子間斥力を表現する部分を与える。

前節で述べたように、カーネルには軌道依存性があり、(a)および(b)はフェルミ面近傍 $\omega_D$ 程度のエネルギースケールの中の状態にのみ重要な寄与がある。そこで仮に(c)の寄与を忘れて、(a)、(b)から導かれるカーネルがフェルミ面近傍 $\omega_D$ のエネルギースケールの範囲内で一定値 $Z^{ph}, K^{ph}$ をとるとするとギャップ方程式は解けてしまって

$$T_c \sim \exp \left[ \frac{1 + Z^{ph}}{N(0)K^{ph}} \right]$$

となる。この表式は、Migdal-Eliashberg 理論におけるマクミランの式

$$T_c \sim \exp \left[ -\frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right]$$

において電子間斥力を表す $\mu^*$ をゼロとおいたときの表式と非常によく似ている(ここで $\lambda$ は電子格子相互作用の強さを表す)。実際、単純金属ではおおむね $Z^{ph} = \lambda, N(0)K^{ph} = -\lambda$ が成立する。

次に(c)の項の寄与を考える。(a)および(b)から導かれるカーネルと異なり、(c)から導かれるカーネルは eV のオーダーの広いエネルギースケールで大きな変化をしない。この(a)、(b)、(c)の異なる軌道依存性を考慮してギャップ方程式を解けば、Migdal-Eliashberg 理論で考慮されている遅延効果が適切に考慮されることになる。

#### 2.4 従来型超伝導体への適用

前節で考えられた交換相関汎関数を用いて従来型超伝導体に適用した結果を紹介しよう。まず、単純金属の転移温度がどの程度の正確さで再現されるかを見てみる。図 2.2 には Al と Nb に適用した結果を示す。ギャップ関数が温度の関数としてプロットされている。Al は弱結合の超伝導体で、転移温度は 1K 程度であるが、Nb は 10K 程度の転移温度を持つ。実験値と SCDFT が与える転移温度の比較をみると、両者が非常によく一致していることが見て取

れる。ここで強調すべきことは、SCDFT の計算においては、マクミランの方程式における  $\mu^*$  のような経験的なパラメーターが一切含まれないということである。このことは、理論計算に実験事実の説明能力だけでなく、未知の物質の超伝導転移温度に対する予言能力があることを意味する。

図 2.2 で示したような比較は、文献[1]において Mo, Ta, V, Pb など他の金属とも系統的になされ、非常に高い精度で実験と理論の一致が見られている。さらに  $\text{MgB}_2$  や  $\text{CaC}_6$  などの超伝導体の転移温度についてもきわめてよい一致が報告されている [2]。

一方、文献[1]で提案された交換相関汎関数を用いた SCDFT は、Migdal-Eliashberg 理論で説明できない非従来型の超伝導体についてはその転移温度を再現することができない。従って、超伝導の発現機構が従来型なのか非従来型なのかははっきりしない物質についてその転移温度を計算し、理論と実験の比較を行うことで、Migdal-Eliashberg 理論の適用可能性を議論することも可能である。最近、著者らは超伝導の発現機構がはっきりとわかっていない層状窒化物超伝導体に SCDFT を適用し、この超伝導体の理解には標準的な Migdal-Eliashberg 理論を越える必要があることを明らかにしている [3]。

## 2.5 今後の展望

文献[1]で定式化された SCDFT では、電子間相互作用は長距離クーロン力を乱雑位相近似、あるいはトーマスフェルミ近似で取り扱われている。銅酸化物高温超伝導体や鉄系超伝導体などにおける、電子格子相互作用よりも電子間相互作用を活用する非従来型の電子機構を取り扱う為にはこの近似を超える必要があり、現在様々な取り組みがなされている。

## 参考文献

- [1] M. Lueders *et al.*, Phys. Rev. B 72 024525(2005), M. A. L. Marques, Phys. Rev. B 72 024526(2006)
- [2] A. Floris, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 94 037004 (2005), A. Sanna *et al.*, Phys. Rev. B. 75 020511(R) (2007)
- [3] R. Akashi, K. Nakamura, R. Arita and M. Imada, Phys. Rev. B 86 054513 (2012)

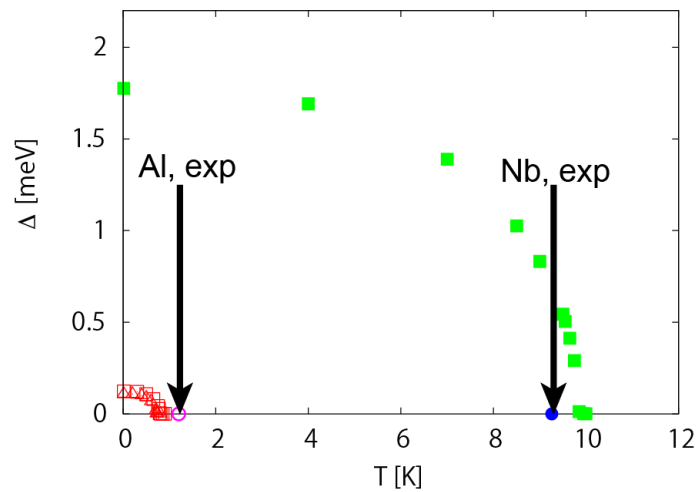


図 2.2 SCDFT を Al, Nb に適用した結果。ギャップ関数を温度の関数としてプロットしている。ギャップ関数がゼロになる温度が転移温度である。黒い矢印で実験値を示している。

### 3. 絶縁体の $\mathbb{Z}_2$ トポロジカル不変量の第一原理計算

#### 3.1 はじめに

近年、時間反転対称性がある非磁性バンド絶縁体が $\mathbb{Z}_2$ トポロジカル不変量と呼ばれる量によってトポロジカルに自明な絶縁体と非自明な絶縁体の二つに分類できることが明らかにされた。後者は奇数の $\mathbb{Z}_2$ トポロジカル不変量によって特徴づけられ、絶縁体試料の端ないし表面にトポロジカルに保護されたギャップレスの金属状態があらわれることが知られている。トポロジカル絶縁体に対しては表面における磁気モノポール鏡像や超伝導体との接合系におけるマヨラナ粒子の出現など興味深い物性が議論され、活発な実験的、理論的研究が行われている[1]。

第一原理電子状態計算を活用した、物質設計を視野にいたしたトポロジカル絶縁体の理論を行う上では、与えられた絶縁体がトポロジカル絶縁体かを判定するため、簡便に $\mathbb{Z}_2$ トポロジカル不変量を計算する方法が必要不可欠である。空間反転対称性を持つ系については、文献[2]で示されているように、ブリルアンゾーン内の時間反転対称な波数におけるブロッホ波動関数のパリティを見るだけで判別することができる。一方、空間反転がない系を第一原理計算で判別することはそれほど簡単なことではなかった。本章では、最近文献[3], [4]で開発・提案された方法を[3]の記述に従って紹介する。

#### 3.2 $\mathbb{Z}_2$ トポロジカル不変量

まず、文献[5]に従って一次元のギャップのあるハミルトニアン $H(x)$ から考察をはじめよう。このハミルトニアンは時間 $t$ に依存し、その周期が $T$ であるとする。すなわち、 $H[t+T] = H[t]$ が成立するものとする。時間反転演算子 $\theta$ を次のように定義する。

$$H[-t] = \theta H[t] \theta^{-1}$$

ハミルトニアンが時間 $T$ の周期をもつことから $t = 0, T/2$ でハミルトニアンは時間反転対称であることがわかる。また、空間 $x$ について $x \rightarrow x + 1$ に関する並進対称性があるものとする。このとき、ブロッホの定理よりハミルトニアンの固有関数はブロッホ波動関数 $|\psi_{nk}\rangle = e^{-ikx} |u_{nk}\rangle$ となる。ここで $n$ はバンドを指定する。 $t = 0, T/2$ では、 $k = 0, \pi$ でクラーマース縮退があるが、ハミルトニアンにスピン軌道相互作用がある場合には、一般の波数では必ずしも縮退しない(図3.1参照)。

ブロッホ波動関数の周期部分 $|u_{nk}\rangle$ については各波数で任意の線形結合(ゲージ変換)を考えてよいが、ここでは $t, k$ について $|u_{nk}\rangle$ が連続的になるゲージを考えよう。特に以下の等式が成立するものとする。

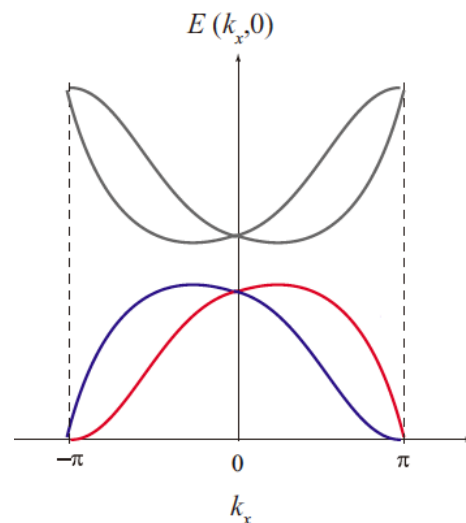


図 3.1 一次元のギャップのあるハミルトニアンの時刻 0 における分散。



$$\begin{aligned} |u_{\alpha,-k}^I\rangle &= -e^{-i\chi_{\alpha,k}\theta} |u_{\alpha,k}^I\rangle \\ |u_{\alpha,-k}^{II}\rangle &= e^{-i\chi_{\alpha,-k}\theta} |u_{\alpha,k}^I\rangle \end{aligned}$$

ここで $N$ 個のバンドは二つずつ組をつくり、 $\alpha$ というインデックスでラベルされるものとする。図 3.1 の例であれば、上の二本のバンドで一つの組、下の2本のバンドで一つの組である。 $I, II$ は組の中の二本のバンドをラベルするインデックスである。図 3.1 の例であれば、例えば正の波数に最大値をもつバンドが $I$ 、他方のバンドが $II$ 、という具合である。時間反転演算子を用いて、バンド $I$ はバンド $II$ に、バンド $II$ はバンド $I$ に関連づけられる。

ここで、以下の式で定義されるベリー接続という量を考えることにする。

$$\begin{aligned} A(k) &= A^I(k) + A^{II}(k) \\ A^S(k) &= i \sum_{\alpha} \langle u_{\alpha k}^S | \partial_k | u_{\alpha k}^S \rangle \end{aligned}$$

このベリー接続の波数空間における積分

$$\begin{aligned} P_{\rho} &= P^I(k) + P^{II}(k) \\ P^S &= \frac{1}{2\pi} \oint dk A^S(k) \end{aligned}$$

は、上で述べた $|u_{nk}\rangle$ に対するゲージ変換に対して不変ではないが、時刻 $T$ とゼロにおける値の差

$$C = P_{\rho}[T] - P_{\rho}[0]$$

はゲージ不変であり、一回の断熱サイクルによる粒子のシフト、あるいは分極を表す。 $C$ は第一チャーン数と呼ばれるもので、整数値に量子化されることが知られている[6, 7]。特に時間反転対称な場合には $C$ はゼロとなる。

そこで、時間反転対称な系に対しても非自明な値をとりうるトポロジカル不変量として、次の量を考える。

$$\begin{aligned} P_{\theta} &= P^I(k) - P^{II}(k) \\ \Delta &= P_{\theta}[T/2] - P_{\theta}[0] \end{aligned}$$

$\Delta$  は次節で議論されるようにハミルトニアンを時刻ゼロから $T/2$ まで時間変化させたときにクラマースペアのペアスイッチングが起こるか起こらないかを記述するものである。 $\Delta$ が奇数のとき、試料の端ないし表面にギャップレスの状態が現れる。

### 3.3 ワニエ中心の考え方をういた $\mathbb{Z}_2$ トポロジカル不変量の計算

前節で導入した $\Delta$ をワニエ関数の言葉で表現することを考える。まず、ブロッホ波動関数からワニエ関数を次のように構成する。

$$|Rn\rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dk e^{-ik(R-x)} |u_{nk}\rangle$$

ワニエ関数 $|0n\rangle$ の中心 $\bar{x}_n$ は位置の演算子 $\hat{x}$ を用いて $\langle 0n | \hat{x} | 0n \rangle$ と表現される。これは $|u_{nk}\rangle$ を用いると

$$\bar{x}_n = \frac{i}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dk \langle u_{nk} | \partial_k | u_{nk} \rangle$$

と表現できる。 $|u_{nk}\rangle$ のかわりに $|u_{\alpha k}^S\rangle$ を使えば $|u_{\alpha k}^S\rangle$ に対する $\bar{x}_\alpha^S$ を考えることができる。これと前節で導いた $\Delta$ の表現を比較すると

$$\Delta = \sum_{\alpha} \left[ \bar{x}_{\alpha}^I \left( \frac{T}{2} \right) - \bar{x}_{\alpha}^I(0) \right] - \sum_{\alpha} \left[ \bar{x}_{\alpha}^{II} \left( \frac{T}{2} \right) - \bar{x}_{\alpha}^{II}(0) \right]$$

と書けることが示せる。

$\bar{x}_{\alpha}^S$ には $|u_{\alpha k}^S\rangle$ のゲージ変換に由来する格子定数分の不定性があるが、時刻ゼロと $T/2$ の間におこった $S = I$ のワニエ関数の中心のずれと $S = II$ のワニエ関数の中心のずれの差が格子定数の奇数倍か偶数倍かはゲージによらないトポロジカル不変量である。図 3.2 にはワニエ関数の中心が時間の関数としてプロットされている。点線と実線はそれぞれ $S = I$ および $S = II$ のワニエ関数の中心を表す。時刻がゼロ、 $T/2$ 、 $T$ の各点においては、クラマース縮退に対応して $S = I$ および $S = II$ のワニエ関数が二つずつペアになって同じ位置に存在する。 $\Delta$ が奇数の場合には時刻ゼロと $T/2$ の間でペアの組み替えがおこる。図 3.2 の場合には時刻 $T/2$ において $x$ 軸の端にペアを組まない状態が現れることが見てとれる。

ところで、これまでの議論では、一次元系のハミルトニアンが周期 $T$ で時間変化するとしてきたが、二次元系においては、ハミルトニアンをブロッホ表示すると $y$ 方向の波数 $k_y$ がこれまでの議論における時間 $t$ と同じ役割を果たす。従って二次元系においては、ブロッホ波動関数のある一次元方向についてワニエ表示し、ワニエ中心を他方の波数の関数としてトレースすると $\Delta$ の偶奇が判定でき、系が端状態を持つトポロジカル絶縁体かどうかを決めることができる。

三次元系については、ブリルアンゾーンの中の $k_x = 0, \pi$ 、 $k_y = 0, \pi$ 、 $k_z = 0, \pi$ の6つの平面に対して二次元系と同様の計算によってそのトポロジカル不変量を求めることができる。ただし、 $k_x = 0, \pi$ 、 $k_y = 0, \pi$ 、 $k_z = 0, \pi$ のトポロジカル不変量の積は等しくなければならないという条件があるので、独立なトポロジカル不変量は合計4つとなる。この4つの不変量によって、どの表面を作ってもそこに表面状態があらわれる強いトポロジカル絶縁体、特定の表面を作ったときだけ表面状態が現れる弱いトポロジカル絶縁体、通常の絶縁体、という分類ができる[8, 9]。

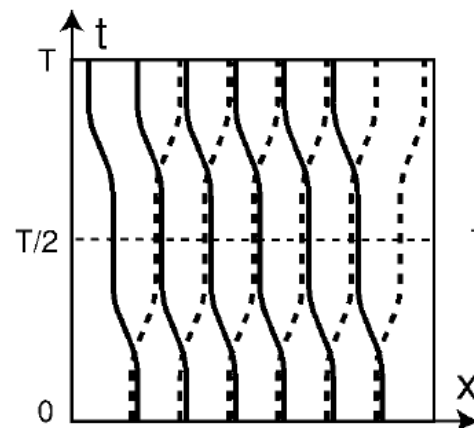


図 3.2 ワニエ関数の中心の動き。断熱サイクルでどのように変化したかを点線( $S = I$ )および実線( $S = II$ )で示している。

3.4 実際の計算

前節で述べたように、系がトポロジカル絶縁体かどうかを判定するには $\overline{x}_\alpha^S$ を計算する必要がある。 $\overline{x}_\alpha^S$ の計算には $\langle u_{nk} | \partial_k | u_{nk} \rangle$ という量を計算する必要があるが、数値計算上は次の近似関係式を活用する方法を用いると効率的である[10]。まずブリルアンゾーンを有限のメッシュで切り、隣接する波数同士のブロッホ波動関数の周期部分の内積を計算する。

$$M_{mn}^{(k,k+b)} = \langle u_{nk} | u_{mk+b} \rangle$$

すると $\overline{x}_n$ は次式で表現される。

$$\overline{x}_n = -a \text{Im} \log \prod_j M_{nn}^j$$

ここで $a$ は格子定数程度の定数である。また、 $\prod_j M_{nn}^j$ の計算において、 $M_{nn}^j$ を特異値分解して実対角行列 $\Sigma$ 、ユニタリ行列 $V, W$ を用いて $M = V \Sigma W^\dagger$ と表現すると $b$ が十分小さいときには $\Sigma$ が単位行列となるので $\tilde{M} = VW^\dagger$ と近似してよい。 $\tilde{M}$ はユニタリ行列であるので $\Lambda = \prod_j \tilde{M}_{nn}^j$ もユニタリ行列である。 $\overline{x}_n$ は $\Lambda$ の固有値 $\lambda_n$ を用いて

$$\overline{x}_n = -a \text{Im} \log \lambda_n$$

と求めることができる。

ワニエ関数の数が少ないときには、上で述べた方法で各ワニエ関数の中心の動きを手で追えばよいが、ワニエ関数の数が多いときには、ペアの組み替えが奇数回おこっているかを目で判別するのはなかなか難しい。文献[3]では、図 3.3 で示すような、もっと簡便な方法が提案されている。すなわち、すべてのワニエ関数の中心を追うのではなく、ワニエ中心の差が一番大きいところに印をつけて(点線)、これが時刻 $t$ の関数としてどのように変化するかを調べるのである。不連続なジャンプが奇数回起こっていれば $\mathbb{Z}_2$  トポロジカル不変量は奇、偶数回起こっていれば $\mathbb{Z}_2$  トポロジカル不変量は偶、ということになる。

第一原理計算の結果から $M_{nn}^j$ を計算するコードについては、例えば WIEN2k[11]については最近筆者達が WIEN2Wannier[12]というコードを開発し、公開している。このコードを用いれば、比較的簡単に $M_{nn}^j$ のリストを作ることが可能である。

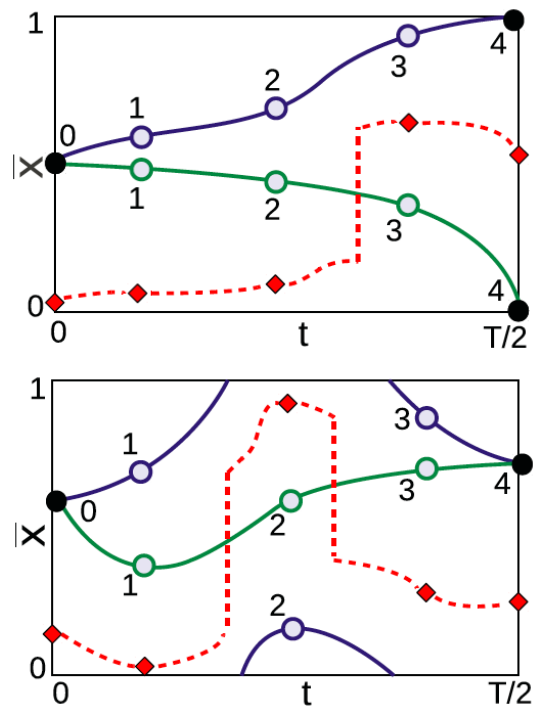


図 3.3 ワニエ関数の中心の動き。トポロジカル不変量の計算においては、各クラスペアの動き(実線)を追う必要はなく、両者の間のギャップが一番大ききところがどこか(点線)を追えばよい。

## 参考文献

- 1 総合報告として、例えば M. Z. Hasan and C. L. Kane, Rev. Mod. Phys. 82, 3045 (2010), X. -L. Qi and S. -C. Zhang, Rev. Mod. Phys. 83, 1057 (2011) など。
2. L. Fu and C. L. Kane, Phys. Rev. B 76, 045302 (2007)
3. A. A. Soluyanov and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 83, 235401 (2011)
4. R. Yu, X. -L. Qi, A. Bernevig, Z. Fang, and X. Dai, Phys. Rev. B 84, 075119 (2011)
5. L. Fu and C. L. Kane, Phys. Rev. B 74, 195312 (2006)
6. R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 47, 1651 (1993)
7. D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale, and M. den Nijs, Phys. Rev. Lett. 49 405 (1982)
8. L. Fu, C. L. Kane, and E. J. Mele, Phys. Rev. Lett. 98, 106803 (2007)
9. J. E. Moore and L. Balents, Phys. Rev. B 75, 121306 (2007)
10. A. A. Soluyanov and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 83, 035108 (2011)
11. P. Blaha *et al.*, Comput. Phys. Commun., 59 399 (1990)
12. J. Kunes, R. Arita, P. Wissgott, A. Toschi, H. Ikeda and K. Held, Comp. Phys. Commun., 181 1888 (2010)

## その他の計算：磁気構造、非晶質、表面、界面

東京工業大学応用セラミックス研究所 神谷利夫

### 1. はじめに

ここまでの講義で、第一原理計算により、安定構造、欠陥、電子輸送、光学・誘電スペクトル、超伝導などを計算できることを学んできました。本講義では、ここまでに説明しきれなかったうち、特に一般に興味をもたれるであろう、磁気構造、非晶質、表面、界面の計算を中心に補足します。

### 2. スピン分極計算と磁気構造

最初の講義でも説明していますが、相対論を考慮しない **Schrödinger** 方程式ではスピンを扱えません。この点に関しては、**Pauli** 行列を後付で取り入れることで扱えるように **Hamiltonian** を拡張しています。密度汎関数もスピン密度に拡張することが可能で、このような計算を「スピン分極計算」と呼び、磁性体や、不対スピンの重要な物質や物性についてはスピン分極計算を行うことが必須です。この結果、異なるスピン状態 (**up** スピン、**down** スピン状態と呼ばれます) 毎に電子状態が得られます。この時、**up** スピン状態を占有している電子の数と **down** スピン状態を占有している電子の数の差がスピンモーメントになり、ゼロでないスピンモーメントが残る物質は、絶対零度で強磁性 (**Ferromagnetic: FM**) であるとわかります。また、このような状態のことを「スピン分極している (**Spin polarized**)」と呼ばれます。ただしこれはあくまでも計算上での話であり、実際にそうなるかどうかは実験で確認しないとはいけません。基底状態が強磁性であることが正しいとしても、有限温度では熱擾乱がスピン-スピン相互作用より大きくなり、常磁性 (**Paramagnetic: PM**) になっているかもしれません。

スピン分極計算も **SCF** サイクルによって収束させますので、最初の電子配置はスピン分極していたとしても、最終的には **up** スピンと **down** スピンの電子構造が完全に同じ状態へ収束することがあります。全ての原子について **up** スピンと **down** スピンの電子構造が全く同じであれば、基底状態の **SCF** 解ではその材料がスピンモーメントを持たないこと、つまり、非磁性 (**Non-magnetic: NM**) であることを示しています (非分極状態)。

材料全体では **up** スピンと **down** スピンの電子構造が全く同じになりスピンモーメントもゼロになるが、原子の中ではスピン分極しているということがあります。これが反強磁性 (**Anti-ferromagnetic: AFM**) です。バンド構造と状態密度だけを見ていると非分極状態と区別ができませんが、個々の原子の **up/down** スピン状態を占有している電子数が同じでない、原子投影状態密度を見たときに **up/down** スピン状態が異なる場合には **AFM** であることがわかります (**AFM** の場合、同じバンドであっても原子ごとに **up** スピン、**down** スピンが逆転します。そのため、材料全体で **up/down** という直観的なイメージと整合しないので、むしろ  $\alpha$  スピン、 $\beta$  スピンというかたちで、2つのスピン状態を区別することがあります)。

磁性体の計算で問題になるのは、各磁性元素のスピンが材料中でどのように配列しているか、無限の可能性のあることです。実際のスピン配列は、中性子回折により決定することができます。一方、スピン配列を変えて第一原理計算により全エネルギーを計算し、最低エネルギーの構造をとることで最安定磁気構造を予測することができます。一番エネルギーの低いスピン配列が基底状態であり、他のスピン配置とのエネ

ルギー差 ( $\Delta E$ ) がスピン-スピン相互作用の大きさに相当することになります。表 1 に示すように、LaMnOP という層状結晶では、面内反強磁性配列が強磁性配列よりも 1.8 eV も安定ですが、面間のスピン配列によるエネルギー差はなく、面間のスピン間相互作用は無視できる (PM) ことがわかります<sup>1)</sup>。一方、BaMn<sub>2</sub>P<sub>2</sub> のように面間隔が小さくなると、スピン相互作用も 80 meV ほどになり、AFM/FM 配列が安定でなります。

この例では、面内と面間のスピンの FM の場合と AFM の場合を比較しています。FM の場合はすべての磁性原子が up スピンの状態として一意的に決まりますが、AFM には無数の配置があります。全てのスピン配置の計算を行って基底状態を決めるのが望ましいのですが、現実的ではありません。実際には、あり得そうな AFM スピン配置を予測して計算を繰り返し、その中で最低エネルギー構造を採用するのが一般的です。ただし実際の磁気構造は、螺旋磁性、弱強磁性など非常に多くの可能性があり、これらは実際に観測もされています。つまり、スピンの向きも up, down だけでなく、徐々に回転するなどの構造もあります。これらの構造の話をするのは私の能力を超えるので割愛いたします。

表 1 Mn 化合物の磁性構造と結晶構造、Mn イオンあたりのスピンモーメントの計算結果。FM, AFM, NM はそれぞれ、強磁性配列、反強磁性配列、非磁性を示す。スピン配置の *a-b, c* はそれぞれ、*a-b* 面内および *c* 軸方向での配列を表す。

化合物 式量 Z	スピン配列 <i>a-b / c</i>	$\Delta E$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\mu_{\text{Mn}}$
LaMnOP Z = 2	FM/FM	---	0.4091	0.4091	0.8259	2.1
	AFM/AFM	-1.781	0.4110	0.4110	0.8940	3.9
	AFM/FM	-1.782	0.4111	0.4111	0.8955	3.9
	実測	AFM/FM	0.4058	0.4058	0.8843	2.26
BaMn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Z = 2	FM/FM	---	0.4139	0.4139	1.254	3.5/3.1
	AFM/AFM	-2.649	0.4071	0.4071	1.302	3.9
	AFM/FM	-2.567	0.3893	0.4072	1.309	3.9
	実測	AFM/AFM	0.4037	0.4037	1.3052	4.2

### 3. アモルファス物質の局所構造

結晶では有限個のパラメータで原子の位置を決められ、これらを X 線/中性子回折法などの構造解析で決定できます。しかしながら、アモルファス物質の場合は、電子密度の動径分布関数のように、平均的な構造情報しか実験では得られません。

そこで「局所構造を決められる」という第一原理計算の利点が活きるわけですが、構造緩和計算では、初期構造モデルの近くで全エネルギーが極小値を持つ構造 (local minimum) に収束してしまいます。そのため、なるべく実際に近い初期構造モデルを作らないといけません。有限温度の動力学シミュレーションができる MD 法で、モデル構造を一旦融解させ、再固化させてアモルファス構造を作るのが直接的で単純な方法です。しかし、第一原理 MD 法は計算に時間がかかるため、時系列を追って熔融-再固化をシミュレーションするのは大変です。そこでまず、同じ構成原子で構造が近い結晶の構造や、アモルファス材料の実験データに合うように、大雑把に原子間ポテンシャルを決めます。これを用いて古典 MD 法で熔融-再固化シミュレーションを行

<sup>1</sup> T. Kamiya, H. Yanagia, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono: Mater. Sci. Eng. B **173** (2010) 239.

い、アモルファスの初期構造モデルを作ります (melt-quench 法)。この構造から第一原理構造緩和計算をすることで、アモルファス材料の安定構造や電子構造の計算ができます (図 1)<sup>2</sup>。

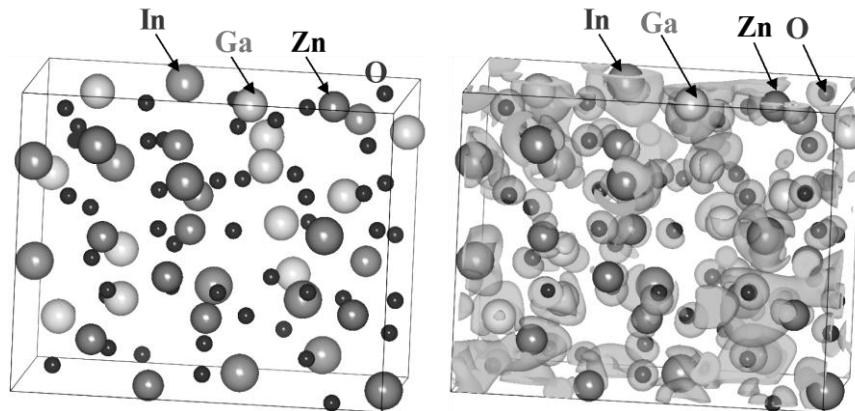


図 1 MD 法と VASP (PAW, LDA)で求めたアモルファス  $\text{InGaZnO}_4$  の原子配列 (左)。84 原子を持つスーパーセル<sup>3</sup> について計算した。右図は、最低非占有準位の波動関数  $|\psi|^2$  を等高面で描いている。

#### 4. 表面

多くの第一原理計算プログラムでは 3 次元周期をもつ結晶しか扱えないため、表面や界面の計算をする場合は、一次元方向に大きなスーパーセルを組み、界面や表面がこの方向に周期的に現れる構造について計算を行います。これらの場合、表面・界面の原子配列を実験的に決めることは難しく、また、決められたとしても、その配列が物性測定にかかっているマクロな範囲で理想的に保たれていることは稀です。そのため、表面・界面の計算は原理的には可能であるものの、本当に実験結果と対応した結果が得られたかどうかの判断は非常に難しいといえます。

表面と界面の計算モデルの違いは、表面の場合には原子をおかない空間をスーパーセル内に作るだけです。しかしながら、界面の場合は界面を作っている物質の価電子帯上端 (VBM) や伝導帯下端 (CBM) のエネルギー差を直接局所状態密度などから求めることができるのに対し、表面の場合は相手が真空となるために問題が生じます。表面を含む計算をすることで固体中の電子準位と真空中における電子準位が得られ、後者の最低エネルギーがいわゆる真空準位になるはずですが。しかしながら、DFT ではバンドギャップを過小評価してしまうという問題と同じ理由で、非占有状態である真空準位もそのまま使えません。

そのため、図 2 のように、静電ポテンシャル分布から見積もられることがあります<sup>4,5,6</sup>。Rutile 構造の  $\text{SnO}_2$  の (001) 面は電荷中性であり、かつ、電気分極も持たないため、真空中の静電ポテンシャル ( $E_{\text{vac,pot}}$ ) は一定になります。ここで真空の厚さを変えた結果を重ねているのは、このような計算は真空や固体のスラブ厚さに大きく依存する可能性があり、その問題がないことを確認するためです。仕事関数( $\phi$ )は定義から、 $\phi =$

<sup>2</sup> K. Nomura et al., Phys. Rev. B **75** (2007) 035212.

<sup>3</sup> 材料シミュレーションでは、基本となる単位格子を複数個つなげて大きい格子の基本構造をつくることが多い。これを super cell と呼びますが、結晶学ででてくる本来の超格子 (superlattice) や、薄膜などででてくる人工超格子 (artificial superlattice) とは英語語源が異なります。

<sup>4</sup> C.J. Fall, N. Binggeli and A. Baldereschi: J. Phys.: Condens. Matter **11**, 2689 (1999).

<sup>5</sup> A. Baldereschi, S. Baroni and R. Resta: Phys. Rev. Lett. **61**, 734 (1988).

<sup>6</sup> H. Zhu, M. Aindow and R. Ramprasad: Phys. Rev. B **80**, 201406 (2009).

$(E_{\text{vac}} + E_{N-1}) - E_N$  で計算できます。ここで  $E_{\text{vac}}$  は無限遠点での真空準位ですが、光電子分光などで仕事関数を測定する場合には、物質表面の真空準位の方が高く、それに対する仕事関数しか測定できません。そのためここでは、 $E_{\text{vac}}$  は物質表面での真空準位にとります。 $E_N$  は系に  $N$  個の電子がある場合の全エネルギーであり、電子数を変えることで  $E_{N-1}$  も計算できます。上述のように DFT の量子計算から正確な  $E_{\text{vac}}$  を得ることはできませんが、静電ポテンシャルは Poisson 方程式により電荷密度から正確に計算できます。しかも、孤立自由電子の最低エネルギーは静電ポテンシャルに等しいため、 $E_{\text{vac,pot}}$  を  $E_{\text{vac}}$  とみなすことができます。このようにして得られる  $\phi$  はこの場合はイオン化エネルギーに相当し、8.0 eV が得られます。この値は光電子分光による実測値 8.6 eV よりも 0.6 eV 小さい。仕事関数は物質中のキャリア濃度によっても変わるため、仕事関数を出す場合には、バルク中の計算結果と仕事関数の相対値を使って比較する必要があります。

ただし図 2 の(100)面や(110)面の結果からわかるように、表面が帯電している場合、真空中にも電束が漏れ出し、電界が発生します。実際の測定でこのような状況が起こると、いわゆるチャージアップ効果と区別がつかず、また、測定装置の電位境界条件で結果が変わるため、実測は困難になります。また、実際の物質表面では環境中からの分子吸着、電子の取り込みや、バルク中の電子伝導によりこのような電束の漏れは抑えられているはずであり、このようなモデル計算に現実的な意味があるかは慎重に考える必要があります。プログラムによってはこのような電界の補正ができますが、その場合も補正の物理的意味を十分考慮しなければいけません。

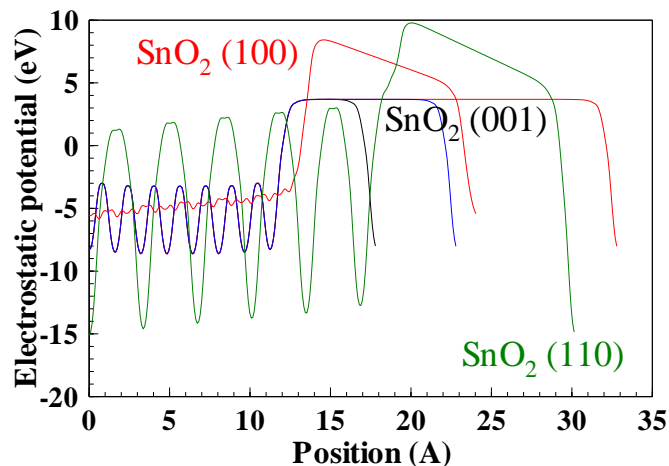


図 2 SnO<sub>2</sub>/表面構造モデルの静電ポテンシャル分布。(001)表面については、真空領域の厚さを 5, 10, 20Å と変えて計算した結果を示している。振動しているのが SnO<sub>2</sub> 固体領域であり、原子がある位置かどうかで静電ポテンシャルが変わる。平坦あるいは直線的に変わっている領域が真空領域である。

## 5. バンドギャップ問題

DFT/PBE96 で Si のバンドギャップを計算すると 0.6 eV になり、300 K での実験値 1.1242 eV よりずいぶん小さい値です。絶対零度への外挿値ではさらに大きく 1.17 eV になりますから、これは温度のせいではありません。これが DFT の最大の問題と言われる、いわゆる「DFT のバンドギャップ問題 (Bandgap problem)」です。DFT ではバンドギャップをかなり過小評価しますので、バンドギャップの定量的な議論には使えません。逆に HF 近似には、バンドギャップを過大評価する「バンドギャップ問題」があります。



図 3 に、異なる汎関数( $V_{XC}$ )を用いて計算した ZnO のバンドギャップと状態密度を示します。ZnO のバンドギャップの実測値は 3.37 eV ですが、HF 近似の結果は 11.2 eV<sup>7</sup>と、4 倍近く過大評価しています。一方で、右端図の LDA では 0.7 eV と逆に過小評価しています。PBE96 汎関数を用いた結果を見ると、バンドギャップは LDA よりは若干改善されているものの、依然として大きく過小評価しています。このように、第一原理計算でバンドギャップを正確に計算するのは現在でも難しい問題です。

これは、非占有準位の意味を考えてみると理解できます。被占有準位というのは、現実には電子がいる状態そのものを計算した結果です。ところが非占有状態というのは、量子理論の方程式を数値的に解いた結果として現れた、数学的な解にすぎません。計算しているときには存在していない電子の状態ですから、その結果に物理的意味はありません。そのため、被占有軌道を real state、非占有軌道を「仮想軌道 (virtual state)」と呼ぶことがあります。ですから、物理的意味の無い仮想軌道とのエネルギー差であるバンドギャップの計算値が実測値に合わないからといって、DFT や HF 近似の精度が悪いということではありません。バンドギャップと非占有軌道は DFT の前提外であるということです<sup>8</sup>。

ただし、「仮想軌道」とはいつても、経験的に、非占有準位の構造が励起状態の電子構造をかなり良く反映していることが確認されています。そのため、これを「伝導帯」の電子構造として解釈するということが一般的に認知されています。「バンドギャップ問題」に対しては、実験値のバンドギャップを再現するように、非占有準位全部を適当なエネルギー $\Delta_{sc}$ だけ平行移動してしまう、という対応がされ、 $\Delta_{sc}$ を「Scissor operator」と呼びます<sup>9</sup>。

バンドギャップを正確に計算する方法として GW 近似、時間依存 DFT 法などが提案されていますが、いずれも発展途上の理論であり、一般的な場合に正しい結果を与えるかどうかはまだ保証されていません。また、非常に計算コストが高いため、まだ一般的には使われていません。現状では、HF 近似と DFT がバンドギャップの値を逆方向に間違えることを利用し、これらを適当な割合で混合した混合汎関数が使われることがあります。HF 項は波動関数の汎関数であり、電子密度の汎関数ではありませんが、HF 項を汎関数の仲間とみなし、Exact Exchange (EE) と呼んでいます。実験値に近いバンドギャップを与える汎関数として提案されているのは、次のグループに分けられます。

(i) EE 項に遮蔽パラメータを入れる方法 (Screened Exchange: sX)

(ii) 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 (Becke の 3 パラメータ法で PW91, LYP 汎関数を用いたもの)。混合係数が経験的に決められている。

<sup>7</sup> 平面波基底から出てくる波動関数は無限に広がっているので、そのまま使って HF 項の計算をすると無限個の計算が必要になります。そのため、平面波を使ったバンド計算では HF 近似は使われていませんでしたが、最近では WS 球内部の波動関数成分だけを使ったり、Wannier 関数を使ったりして計算しています。このため、HF 近似を使ったバンドギャップはプログラムにより違う結果がでるようです。

<sup>8</sup> 非占有軌道の計算精度を上げるには、ここに電子が入った場合、つまり、励起状態を考えて計算しないといけません。CI, 時間依存 DFT (time dependent DFT: TDDFT) 法, GW 近似などが必要とされますが、計算時間が膨大になることや、TDDFT のように適用可能範囲がまだわかっていないものもあり、まだ実験研究者が手軽なツールとして使うほどは簡単ではないようです。

<sup>9</sup> 物理学者というのは、普段は厳密に数式を扱っているように思えますが、必要なときには極端な単純化や、非常に荒っぽい手段も平気で使います。

(iii) (ii)に似ているが、係数が理論的に決定されている。PBE0<sup>10</sup> や、その EE 項に sX を用いた HSE03/06<sup>11</sup> など。

このうち、特に(ii)のグループは、混合係数に任意性がでてくるため、第一原理法の概念からは一步退化したように思えます。しかしながらそもそも、DFT では汎関数の選択自体に任意性があるため、任意の汎関数の和は常に DFT 理論の枠内で正しい汎関数になります (ここで”正しい”というのは、理論の枠組みのことであり、正確な計算結果を与えるという意味ではありません)。そのため、汎関数の係数に経験パラメータがある場合も、現在の一般的な第一原理計算とは”第一原理”の程度は変わりませんので、これらすべてが”第一原理法”として分類されることがあります。ただし、図7を見てわかるように、(iii)の場合も含め、混合汎関数を使ってもバンドギャップの計算値やイオン化エネルギーが合わないことも多く、混合係数などをさらに変えることもされています<sup>12</sup>。そのため、これらを”混合汎関数法”と呼び、第一原理法と呼ばない研究者も多くいます。

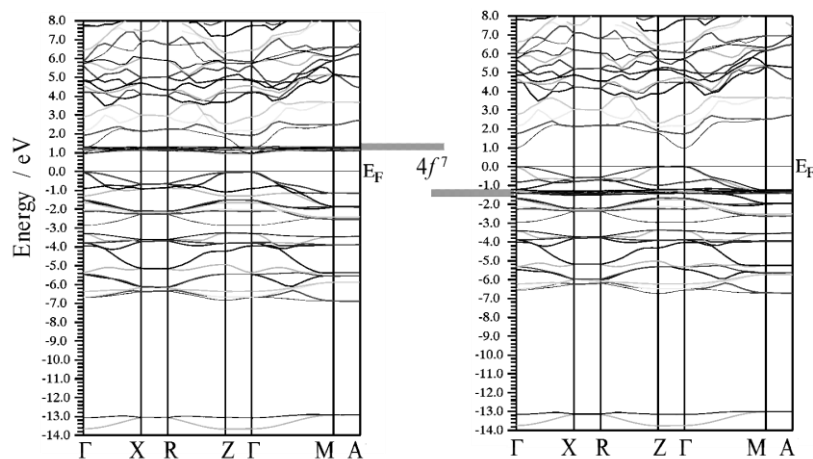


図3 開殻 $f$ 電子をもつEuCuFSのバンド構造。DFT (PBE96) で計算すると $f$ 軌道がフェルミエネルギー ( $E_F$ ) に集まってしまう。上図は右はEu $f$ 電子に $U-J=11$  eVを考慮し、PBE96+U計算を行った結果。左がup スピンバンド、右がdown スピンバンドで、強磁性となっている。

任意パラメータを使う簡便な方法に LDA/DFT+U 法があります。これは、 $d$  軌道あるいは $f$  軌道のような局在性の強い軌道のみ、同じ軌道内の電子-電子反発ポテンシャル  $U$  (Coulomb パラメータ) と交換ポテンシャル  $J$  (Exchange パラメータ) を補正として考慮する方法で、これらの軌道エネルギー値や、遷移金属化合物のように $d$  軌道がバンドギャップを作っている場合にはバンドギャップの値を実測値に合わせるすることができます。また、Euのような開殻 $f$  電子をもつ場合に DFT で計算すると占有・非占有の両方の $f$  軌道がフェルミエネルギー ( $E_F$ ) に集まってしまい、計算上の「フェルミ準位ピニング」が起こります。この計算結果が間違っていることもありますが、占有・非占有準位が近いエネルギーで $E_F$  付近に共存すると、(i) SCF 計算の最中にこれらの上下関係が逆転 => (ii) 電子密度が大きく変わる => (iii) 新しい電子密度で計

<sup>10</sup> J.P. Perdew, M. Ernzerhof and K. Burke, J. Chem. Phys. **105** (1996) 9982.

<sup>11</sup> J. Heyd and G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **118** (2003) 8207; ERRATUM, ibid **124** (2006) 219906.

<sup>12</sup> 例えば F. Oba, A. Togo, I. Tanaka, . Paier and G. Kresse, Phys. Rev. B **77** (2008) 245202 では HSE のパラメータを  $a=0.25$  から  $0.375$  に増やしています。

算すると、上下関係が元に戻る といったようなことが起こり、SCF 計算が終息せず振動することが頻繁に起こります。+U 計算をすることで、非占有の d/f 軌道のエネルギーは上昇し、占有軌道が下がるためこのような問題がなくなるとともに、適切な U, J を用いることで、実験をよく説明できる計算結果が得られるようになります。+U 法の場合は任意パラメータとして U, J が入ってくるので、厳密な意味で第一原理法と呼ぶには抵抗があります。一方、U, J パラメータを第一原理計算から見積もる方法もあります。

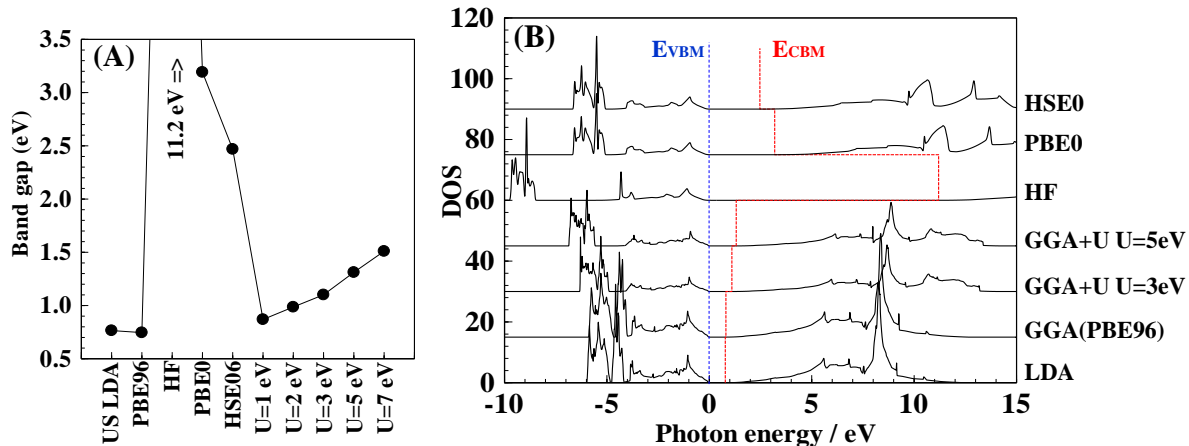


図 4 異なる汎関数を用いて計算した ZnO の(A)バンドギャップと(B)状態密度 (VASP.2)。バンドギャップの実測値は 3.37 eV。

表 2 密度汎関数法 (PBE96) と混合汎関数法 (HSE) で計算したバンドギャップと実測値 ( $E_g(\text{obs})$ ) の比較 (単位 eV)。\*で示した Mn 化合物のバンドギャップは Mn 3d で形成されているため、 $E_g(\text{PBE96})$  に書いてある値は、Mn 3d 軌道に  $U = 0.15 \text{ eV}$  を用いた PBE96+U 計算の結果である。\*\*で示した ZnO, SrGeO<sub>3</sub> の  $E_g(\text{HSE})$  は PBE0 を使った結果。EE は、HSE 計算における EE 項の比率。

	EE	$E_g$ (HSE)	$E_g$ (PBE96)	$E_g$ (obs)		EE	$E_g$ (HSE)	$E_g$ (PBE96)	$E_g$ (obs)
LaCuOS	0.25	3.00	1.72	3.1	LaMnOP	0.25	1.88	0.871*	1.3
	0.30	3.26				0.15	1.37		
LaCuOSe	0.25	2.78	1.55	2.8	LaMnOAs	0.25	1.74	0.878*	1.4
	0.3	2.97				0.15	1.53		
LaCuOTe	0.25	2.27	1.21		LaMnOSb	0.25	1.17	0.586*	1.0
LaZnOP	0.25	1.50	0.63	1.7		0.15	0.89		
LaZnOAs	0.25	1.38	0.55	1.5	SrGeO <sub>3</sub> <sup>13</sup>	0.25	2.7**	-0.4	2.7
LaZnOSb	0.25	0.57	0.03		ZnO	0.25	3.17**	0.7	3.37

図 4、表 2 には、上記の方法で得られた結果を比較しています。一般的に、DFT で計算したバンドギャップの大小の傾向は、類似した物質系では直接比較できるとして議論されることも多いのですが、そうではない例もあることが表 2 から見てとれます。また、図 3 で見たように ZnO では PBE0 が一番実測値に近いバンドギャップを与えますが、Si の場合には PBE0 では過大評価し、HSE で良い値が得られます。表 2 の立方晶 SrGeO<sub>3</sub> の例からは、実測値が 2.5 eV と大きいものでも、DFT では負のバンドギャ

<sup>13</sup> H. Mizoguchi, T. Kamiya, S. Matsuishi, H. Hosono, Nat. Commun. **2** (2011) 470.

ップを与える場合もあることがわかります。Mn 化合物を比較すると、磁性元素がバンドギャップを構成している場合はむしろ、混合汎関数ではバンドギャップを過大評価し、EE 項の比率を下げないとならないことがあることもわかります。このように、構造や構成元素が大きく異なる物質の DFT のバンドギャップの比較はできないと考えるべきです。

## 6. スピン軌道相互作用

‘普通の’ DFT で計算した Si の VBM は  $\Gamma$  点で三重に重なった 2 つのバンドからなっているように読み取れます。しかしながら詳しい実験をすると、これらのエネルギー準位は 44 meV ほど分裂していることがわかります (表 3, バンド分裂を  $\Delta_0$  であらわしています)。これは GaAs ではもっと大きく、341 meV にもなり、正孔輸送特性に大きな影響を与えます。このような分裂はスピンの持つ磁気モーメントと、電子の軌道運動によって作る磁場の相互作用として理解できるもので、スピン軌道 (Spin-Orbit: SO) 相互作用と呼ばれます。

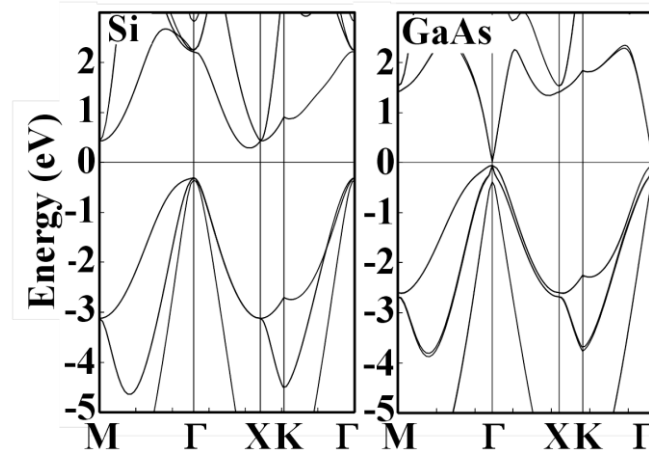


図 4 スピン軌道相互作用を考慮した Si, GaAs のバンド構造 (VASP, PAW, PBE96)。X 点が  $\langle 100 \rangle$ 、M 点が  $\langle 110 \rangle$  方位。

表 3 代表的な半導体の SO 分裂値  $\Delta_0$ 。カッコ内は VASP, PAW, PBE96 での計算値。

	$\Delta_0$ [meV]		$\Delta_0$ [meV]
Si	44 (47)	Ge	295 (341)
GaAs	341 (328)	InAs	380
GaSb	750	InSb	810

図 4 に SO 相互作用を考慮した Si と GaAs のバンド構造を示します。GaAs の M- $\Gamma$  上のバンドを見るとはっきりわかりますが、VBM には  $\Gamma$  点で重なった、バンド分散が違う 2 つのバンドがあります。これらは軽い正孔 (light hole: lh) と重い正孔 (heavy hole: hh) バンドと呼ばれます。その下に SO 相互作用で  $\Delta_0$  離れた位置にもう一つバンドがあり、これは「スピン軌道分裂バンド」と呼ばれます。表 3 から、高い精度で  $\Delta_0$  が計算できることがわかります。

## 7. DFT で構造が正確に計算できない例

DFT ではバンドギャップが正確に求められないけれども、構造の精度は高いという話をしました。また、磁性体の構造は磁気構造 (スピン配置) にも大きく影響されるため、正しい磁気構造で計算する必要があること、電子相関が大きい系の計算結果の

信頼性には注意する必要があることを説明してきました。しかしながら、これらに該当しない、“単純な”系でも、DFT の計算結果が大きく外れる系があることが知られています。

一つの例が、希ガス原子や分子から構成されている結晶のように、構成粒子間の相互作用が弱い場合です。分子間力の代表的なものが London 相互作用ですが、この場合は、他の原子の影響により自身の電子分布が扁形して電気分極を形成する効果によるものであり、扁形しているという意味で励起状態の効果によって現れます。このため、基底状態を前提にしている DFT では分子間力を過小評価します。例えば、層状化合物で層間が分子間力で結合しているグラファイトの場合、格子定数の実験値は  $a = 0.2464$ ,  $c = 0.6711$  nm (ICSD#: 76767) ですが、PBE96 を使うと  $a = 0.2468$ ,  $c = 0.7471$  nm と、分子間力を弱く  $c$  軸長を大きく計算してしまうことがわかります<sup>14</sup>。この問題に対して、nonlocal correlation 項  $E_c^{nl}$  として分子間力項を取り入れる van der Waals density functional (vdW-DF) 法が提案されています<sup>15,16</sup>。ただしこの場合、相関エネルギー、係数が異なる様々な vdW-DF が提案されており、対象とする系に対してどれが良い結果を与えるか、まだよく整理されていません。“第一原理計算的”に使うのはまだ難しいかもしれません。

表 6  $\text{PbTiO}_3$  の正方晶強誘電体層の安定構造の計算結果。表中上段は  $a$  軸長、下段は  $c$  軸長 (単位 nm)。HSE 混合汎関数の場合は、EE 項の係数を変えた計算を行った。

	実験値	PBE96	HF	PBE0	HSE (EE=0.25)	HSE (EE=0.35)	HSE (EE=0.50)
$\text{PbTiO}_3$	0.3902	0.3875	0.3909	0.3855	0.3860	0.3856	0.3919
	0.4156	0.4510	0.3740	0.4353	0.4349	0.4289	0.3894

また、 $\text{BaTiO}_3$  や  $\text{PbTiO}_3$  など強誘電体の場合も、構造精度が出ない場合があることが報告されています。これらは室温では正方晶となって強誘電性を示し、Curie 温度  $T_c$  が格子軸率  $c/a$  比と良い相関があることが知られています。表 6 に  $\text{PbTiO}_3$  の計算結果を示していますが、PBE96 を使うと、 $c/a$  比を非常に過大評価することがわかります。一方、HF 近似では、逆に  $c$  軸長の方が  $a$  軸長よりも短くなり、その結果、EE 項の係数を適当に選ぶと、実測値に近い構造を再現できることがあります。 $\text{BaTiO}_3$  の場合には、実際の最安定構造は菱面体格子で、室温の強誘電体相とは違うので比較は難しいのですが、それでも  $c/a$  比を過大評価することが確認できます。

Wu-Cohen など、改善された汎関数も報告されていますが、割と身近に興味のある物質系に対しても、系統的に DFT の精度が悪い系が存在するという点には注意が必要です。

<sup>14</sup> グラファイトの場合は、実は LDA で計算すると  $a = 0.2447$ ,  $c = 6.70$  nm と、実測値に近い結果が出ます。が、これは偶然の一致です。

<sup>15</sup> M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D.C. Langreth and B.I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 246401.

<sup>16</sup> Review: D.C. Langreth et al., J. Phys. Condens. Matter **21** (2009) 084203



第 41 回薄膜・表面物理基礎講座

「実験補完ツールとしての  
材料シミュレーション入門」

(© 2012 無断転載を禁ず)  
ISBN: 978-4-86348-296-8

発行日	2012年10月17日
発行	(公社) 応用物理学会
編集	(公社) 応用物理学会 薄膜・表面物理分科会 幹事長 山部 紀久夫
印刷	カクマル印刷 (株) 〒106-0031 東京都港区西麻布 2-23-18 電話 03-3400-4537

ISBN: 978-4-86348-296-8