

# 第一原理計算シミュレータ Advance/PHASE

宇田 肇\* 大庭 広士\*

## The first-principles calculation simulator, Advance/PHASE

Tsuyoshi Uda\* and Hiroshi Ohba\*

### 1. はじめに

水素(H)は、常温では2原子分子( $H_2$ )からなる気体で無色透明で電気を通さない。一方、ナトリウム(Na)は固体金属となり光を通さないが、電気の良導体である。同じ1価の元素でありながらなぜこのような差が生じるのだろうか。第一原理計算はこのような素朴な疑問に答えることができる。物質の性質は原子核の周りを飛び回っている電子によって決まり、その運動を支配する方程式は既知である。したがって、原理的にはすべての材料特性を予測することができるはずである。例えば、マクロな世界を支配する方程式はニュートン方程式である。日食や月食が正確に予測できるのは、太陽、月、地球の軌道がニュートン方程式によって正確に記述されるからである。最近話題となった「ハヤブサ」が、小惑星「イトカワ」との間を無事往復できたのもニュートン力学によって精密な軌道が予測できたからである。

電子が活躍するミクロな世界を支配する運動方程式、シュレーディンガー方程式は前世紀前半(1925年)には見出されていた。しかし、ニュートン方程式に比べ膨大な計算量が必要とされるため、長い間現実の問題には適用されてこなかった。第一原理計算、すなわち、シュレーディンガー方程式を実験的パラメタを用いないで解く計算法が現実的な問題に適用され始めたのは1980年代に入

ってベクトル型スーパー・コンピュータが登場してからである。その後の絶え間ないコンピュータの進歩と、ナノテクノロジー分野への応用に対する期待から、単なる研究用ではない問題解決を指向した第一原理計算シミュレータが開発されてきた。CASTEP, VASP, Wien2K, CPMD, ABINITなどがある。ところで、これらはすべて外国産のシミュレータである。21世紀の産業において、根幹的役割を担うと期待されるシミュレーションが外国産によって占められるのは憂慮すべき事態である。このような危機意識のもとに、文部科学省は2002年、我が国の科学計算技術の育成と産業界での使用に供するシミュレータの開発を目指したプロジェクトを発足させた。PHASEはこのプロジェクトにおいて開発された第一原理シミュレータである。アドバンスソフト株式会社は、当初よりプロジェクトに参加し、開発に携わってきた。また、産業界での広範な利用を目指した使い易さを特長とする商用版Advance/PHASEを提供している。

### 2. 第一原理計算の道具立て

第一原理計算とは、ミクロの世界の現象を経験や実験的パラメタを用いないで、純粹に理論の枠内で解くといった意味合いの計算法であり、決して厳密解ではない。第一原理計算が数値的に解けるようになったのはすでに述べたようにコンピュータの進歩によるところが大きいが、それ以外に2つの理論的ブレークスルーによっている。1つ

\*アドバンスソフト株式会社 技術第2部

2<sup>nd</sup> Technical Division in AdvanceSoft Corporation

は密度汎関数法 (density functional theory: 以下 DFT と略す) の発見、もう 1 つは擬ポテンシャル法の開発である。

## 2.1. 密度汎関数法 (DFT)

シュレーディンガ一方程式を解くのに膨大な計算量が必要になるのは構成粒子の数が圧倒的に大きいからである。1 辺 1 μm の目に見えないほど微小な立方体にも地球上の人類の数とほぼ同じ約  $10^{10}$  個の電子が含まれている。電子同士の相互作用エネルギー  $\Sigma$  は  $N$  個の電子座標  $r_i$  の関数となる。

$$\Sigma = \Sigma(\{r_i\}) : i = 1, \dots, N \quad (1)$$

いくら計算機が進歩しても  $10^{10}$  個もの変数からなる系のエネルギーを精密に解くことは困難である。DFT<sup>1),2)</sup> の功績は  $\Sigma$  がただ 1 つの関数、電子密度  $n(r)$  だけによって決定されること、すなわち

$$\Sigma = \Sigma(n(r)) \quad (2)$$

と書けることを厳密に示した点にある。DFT が提出されたのは 1964 年、当時の'大型' コンピュータは、現在のプログラム電卓程度の能力でしかなく、現実の問題への適用には半世紀近くを要することになった。

現在の第一原理計算プログラムのほとんどは DFT を採用している。DFT による計算ではエネルギー・ギャップが小さく評価されるとよく言われる。このため、DFT の信頼性に対して漠然たる'気持ち悪さ'をお持ちのユーザーも少なくないものと思われる。DFT によって正しく計算される物理量と注意して扱わなければならない物理量を明確にしておく必要があるだろう。

$i$  で指定される準位のエネルギー  $\varepsilon_i$  は、本来以下のように定義される量である。

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= E_T(f_i + 1) - E_T(f_i), & f_i = 0 & \quad (3) \\ &= E_T(f_i) - E_T(f_i - 1), & f_i = 1 & \end{aligned}$$

ここで、 $E_T$  は系の全エネルギー、 $f_i$  は準位  $i$  の電子の占有数である。これに対し、DFT での準位  $i$  のエネルギー  $\varepsilon_i$  とは

$$\varepsilon_i = \partial E_T(f_i) / \partial (f_i) \quad (4)$$

で、(3) と (4) では差分と微分の差がある。バンド構造計算では隣り合う  $k$  点での両者の差は微小であるため、DFT によってもそれなりに正しいバンド分散曲線が得られる。しかし、同じ  $k$  点であっても占有準位と非占有準位では両者の差は有限に残る。

このように、DFT での 1 電子準位が正しく得られないのは DFT の責任ではなく、近似であるはずの量を無理に代用する人間側の責任である。もちろん、正しい 1 電子準位を求めることが重要であるが、同時に困難な問題もある。それについては 5 章でふれることにし、ここでは DFT での 1 電子準位を用いた場合に誤差の生じる物理量について列挙しておくこととする。

よく知られているようにバンド・ギャップは過小評価される。Si のように非直接遷移型の半導体では 50% 近くになる場合もあるが、直接遷移型では 60%~80% の範囲にあるものが多い。このことを反映して、電子系誘電率は大きく評価される。

一方、金属の仕事関数は小さめに評価される。これは DFT でのフェルミ準位が高めに評価されるためと考えられる。

DFT は電子間相互作用を厳密に記述する汎関数  $\Sigma$  が存在することを保証しているだけで、具体的な汎関数が知られているわけではない。具体的な汎関数として、初期には LDA (Local Density Approximation) が用いられたが、現在では電子密度の勾配まで考慮した GGA (Generalized Gradient Approximation) が標準である。一般に、

GGA の方が実測値をよく再現するが、詳細にみると LDA では凝集エネルギーを過大評価、結合距離を過小評価する。逆に、GGA では凝集エネルギーを過小評価し、結合距離を過大評価する傾向にある。

## 2.2. 擬ポテンシャル

孤立原子と固体（液体）における電子状態の差は化学結合に寄与する外殻軌道電子だけであり、深いエネルギーを持つ内殻電子はほとんど変化しない。したがって、固体の計算の際に、毎回 1s 軌道から計算するのは不経済である。このような観点から、内殻電子を無視し、結合に寄与する外殻電子だけを正しく記述するポテンシャルを擬ポテンシャルという。第一原理計算ソフトウェアのほとんどは擬ポテンシャルを採用している[3]。外殻電子も内殻領域では強いクーロン・ポテンシャルによって大きな運動エネルギーを持っている。両者は符号が逆で互いに相殺する方向であるために、内殻領域での実効ポテンシャルはクーロン・ポテンシャルよりはるかに弱いポテンシャルで置き換えることができる。これが、擬ポテンシャルの概念である。クーロン・ポテンシャルによる散乱と擬ポテンシャルによる散乱の影響が外殻領域で一致するためには内殻領域での電子密度が一致しなくてならない。このような要請を満たす擬ポテンシャルをノルム保存型擬ポテンシャル[4]という。ノルム保存型擬ポテンシャルはもとのクーロン・ポテンシャルに比べ、弱く滑らかなポテンシャルとなっているが、2p, 3d, 4f 軌道に対しては、まだまだ強く急峻である。そこで、ノルム保存を満たさなくても外殻領域では正しい散乱性質を持たせた柔らかい擬ポテンシャルの構成法が Vanderbilt[5] によって提唱された。ノルム保存型に対し、超軟擬ポテンシャル(ultra-soft pseudopotential) とよばれている。

Advance/PHASE には元素に依存して、ノルム保存型か、超軟型かの擬ポテンシャルを、原子番号

118 番までのすべての元素について収録したデータ・ベースが付属している。

## 3. 機能

Advance/PHASE の機能を以下に列挙しておく。

- 全エネルギー, バンド構造
- 原子に働く力, 構造最適化, 弹性定数
- 分子動力学  
定エネルギー, 定温, 温度制御は空間指定も可.
- 状態密度  
系全体, 原子軌道射影, 層ごとの局所状態密度, 原子の周り（球, ポロノイ多面体）での局所状態密度の表示可.
- 仕事関数
- 電子誘電関数
- ボルツマン有効電荷
- 格子振動  
ラマン活性, IR 活性の判別, 分散曲線, 状態密度表示が可能.
- 格子誘電関数
- ビエゾ定数
- ヘルムホルツ自由エネルギー
- 化学反応経路探索  
Blue Moon 法  
各種の拘束条件を用意.
- NEB (Nudged Elastic Band) 法
- Meta-Dynamics 法
- 剛体緩和法  
基板への高分子の吸着解析のような場合に有効  
高分子を剛体とみなした緩和を行うことで吸着  
サイトを高速で探索.
- DFT+U 法
- XPS  
2. 2 で述べたように、標準的擬ポテンシャル  
では内殻ホールを記述できないが、内殻にホー  
ルのある状態での擬ポテンシャルを作成するこ  
とで対応.
- STM

表面からの高さに応じた電子密度の2次元マップの表示。

#### ・AFM

各点での力曲線の計算。2次元マップ表示はサポートしていない。

## 4. 計算事例

### 4.1. 状態密度とバンド構造

図1に体心立方強磁性鉄( $\alpha$ -Fe)の状態密度とバンド構造を示す。図の2本の矢印はスピン・アップとスピン・ダウンに対応しており、アップ・スピンの数が多く強磁性となることがわかる。また、点線で示したフェルミ・エネルギーにおいて、状態密度は小さくなっているが、有限の値を持っていることから、金属であることを示している。

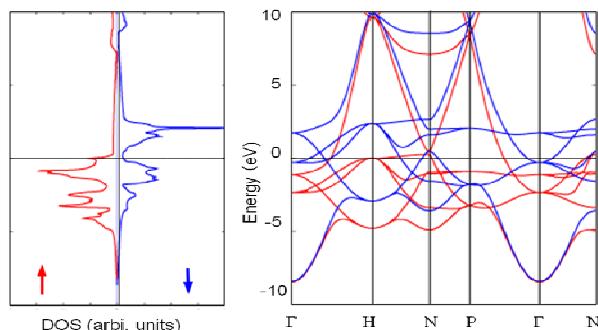


図1  $\alpha$ -Feの状態密度とバンド構造

一方、図2に示した酸化クロム( $\text{CrO}_2$ )ではアップ・スピンに対しては金属的であるが、ダウン・スピンに対しては絶縁体となっている。このためスピンのそろった電子線源として用いられる。

図3に $\text{LiCoO}_2$ の軌道関数射影状態密度を示す。点線はフェルミ準位を示す。価電子帯は酸素(O)の2p軌道とコバルト(Co)のxyタイプの3d軌道

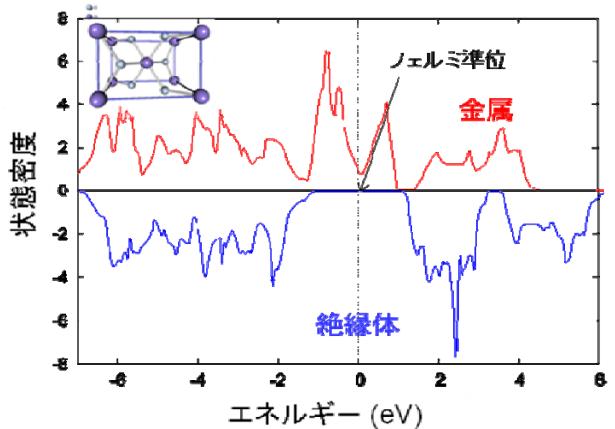


図2 酸化クロム( $\text{CrO}_2$ )の状態密度

からできていることが分かる。一方、~3. 5 eVのエネルギー・ギャップを隔てた伝導帯はCo原子の $x^2-y^2$ タイプの3d軌道からできている。また、ここでは図示していないが、同様に軌道射影状態密度を計算することによって、全状態密度の-17 ~ 19 eV付近の準位はO 2s軌道、10 eV以上の準位はLi 2s軌道からできていることが分かる。さらに図から各原子の価数を予測することができる。O原子は3. 5 eV付近の空の軌道に成分を持っているため-2より少し大きく、また、Li原子

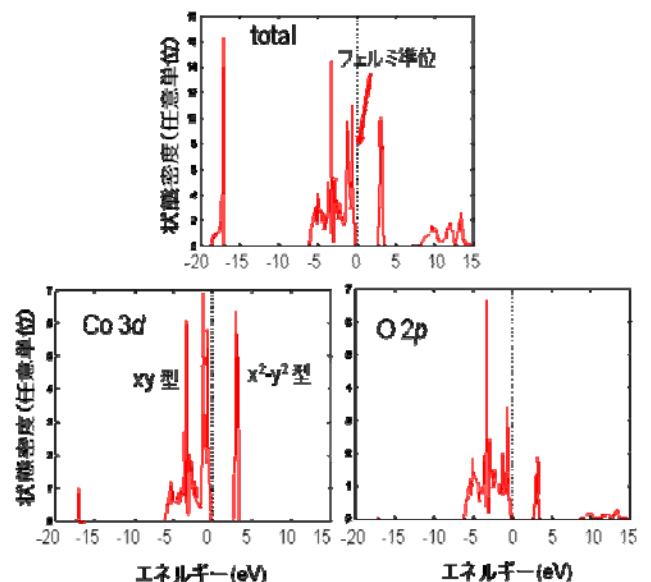


図3  $\text{LiCoO}_2$ の軌道関数射影状態密

はかなり高い位置にあるため、ほとんどイオン化して+1に近いと考えられる。Co原子は3つのxy軌道に6個の電子が詰まっている。一方、孤立原子は(3d)<sup>7</sup>(4s)<sup>2</sup>と9個の電子を持っているので+3、ただし、+3では電荷の中性条件が満たされないために+3よりやや小さな値と予測される。

図4にSiC/SiO<sub>2</sub>界面構造の層分割局所状態密度を示す。(a)に構造面図、(b)～(c)は矢印で示した層の、また(d)の局所状態密度はSiCバルクの全状態密度に殆ど一致する。界面に近い層(c)ではギャップが大きくなり始めるとともに界面でのダングリング・ボンドの状態がエネルギー0の位置に見え始める。界面(b)での局所状態密度にはダングリング・ボンドに起因するギャップ準位が顕著に認められる。このダングリング・ボンドは構造図(a)において界面層原子の右から3番目のSi原子に存在している。SiCはパワーデバイス材料として研究開発が進められているが、図から見ても明らかなように、界面での原子密度が異なっている。このため界面でのボンドを過不足なく繋ぐことが難しく、Si/SiO<sub>2</sub>界面に比べ界面準位が多く発生する原因となっている。

図5に空孔(vacancy)を持つSi結晶の空間分割局所状態密度を示す。空孔は図5の上段左の構造図に白ぬき点線球で示したように、Si64個につき1個(15.6%)存在する場合の計算である。上段右図は全状態密度で、高濃度の空孔が存在するにもかかわらず、全体にわたって結晶Siの状態密度に近い。大きな違いはエネルギー・ギャップの中に2つのギャップ準位が生じていることである。中段左図は空孔の周りの局所状態密度を示しており、ギャップ準位だけが強調されている。中段右図に示した空孔の隣りのSi原子周辺の局所状態密度では、これらのダングリング・ボンド起因の準位が減少し、バルクの状態密度が増大している。以下、下段左、下段右と参照Si原子が空孔から

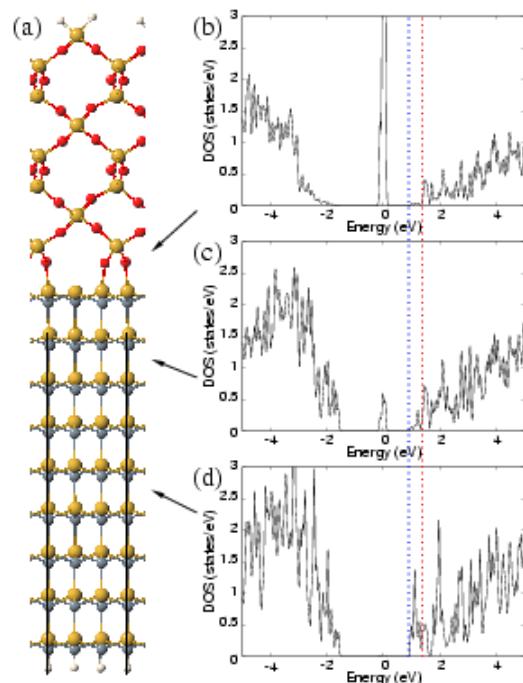


図4 SiC/SiO<sub>2</sub> の層分割状態密度

遠くなるにつれこの傾向は顕著になり、空孔から最も遠い原子の周りの局所状態密度ではダングリング・ボンド起因の準位は殆ど消滅している。

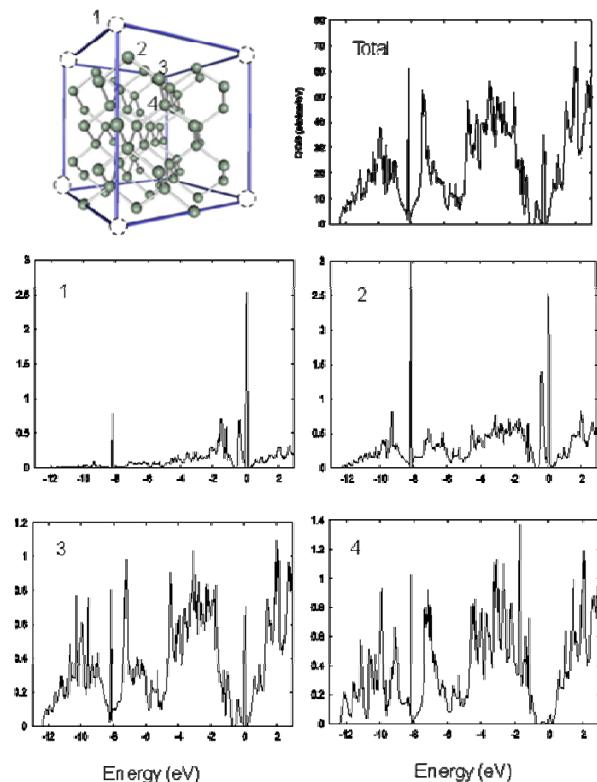


図5 Si の原子分割局所状態密度

今回の計算では空孔による格子緩和は行っていない。したがって、4個のダングリング・ボンドは、対称性より1重と3重に縮重した2つの準位に分裂する。図のギャップ準位も明らかにこの条件を満たしている。

ところで、現実のSi結晶には単独の空孔(single vacancy)より対になった空孔(di-vacancy)の方が圧倒的に多い。ダングリング・ボンドの数が8から6に減少するからである。では、3個、4個と空孔は寄り集まつた方が安定かというとそうでもないらしくこれらの中途半端に集まつた空孔はみられていない。ダングリング・ボンドの数を減らすだけでなく応力の発生の少ない構造が実現される。

図6に格子欠損を持つGaNの状態密度を示す。上段はGa欠損の場合、下段はN欠損の場合を示す。Ga, Nは結晶中ではそれぞれ+3, -3に帯電している。図で点線はフェルミ準位、また鎖線はフェルミ準位を起点とした完全結晶でのバンド・ギャップの位置を示している。Ga欠損では価電子帯のトップにホール・バンドが形成されている。ホール・バンドの状態密度の積分値は3となっており、Gaが3個の電子を引き連れて抜けていくという素朴な描像が成り立っている。一方、N欠損では3個の電子を置き去りにするので、伝導帶に3個の電子が詰まったn型半導体となると予想されるが、状態密度の積分からは伝導帶には1個の電子しか存在しないことが分かる。残りの電子は価電子帯のトップに収容されている。Nの抜けた領域は周りのGaの正電荷のために正に帯電している。このため、ギャップ準位が形成され、この準位を2個の電子が占めていると考えられる。実際、これらの電子は図7に示したようにN欠損位置に局在化している。図7はこの構造が一種のエレクトライドと見做せることを示している。エレクトライド[6]とは局在化した電子が陰イオンの代わりに結晶を安定化している物質群の総称である。

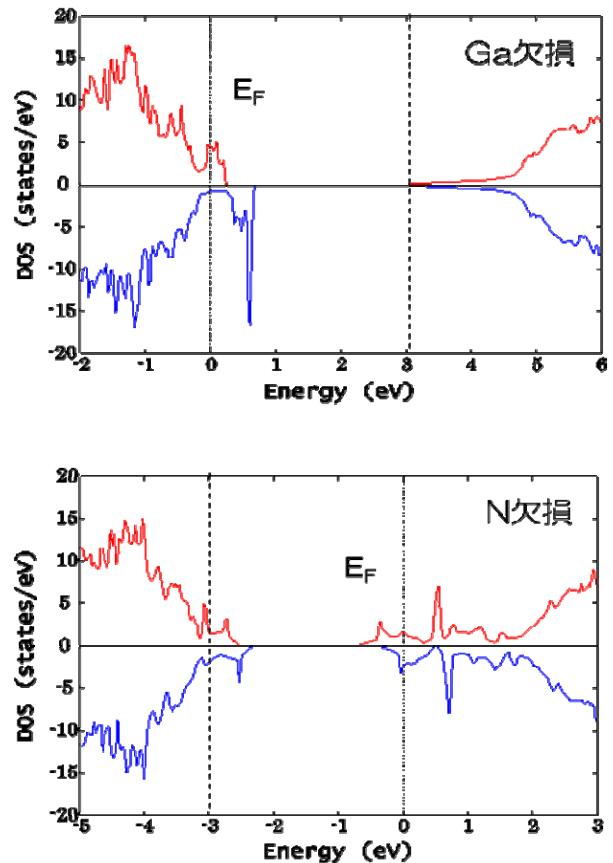


図 6 欠損原子を持つGaNの状態密度

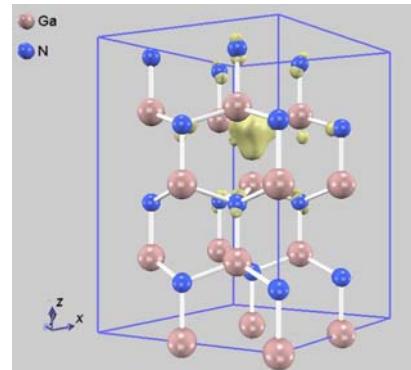


図 7 N欠損試料の価電子帯トップの電子密度

#### 4.2. 弹性定数

ヤング率(Y), ポアソン比(P), 体積弾性率(B)の定義とシリコンの弾性定数を表1に示す。

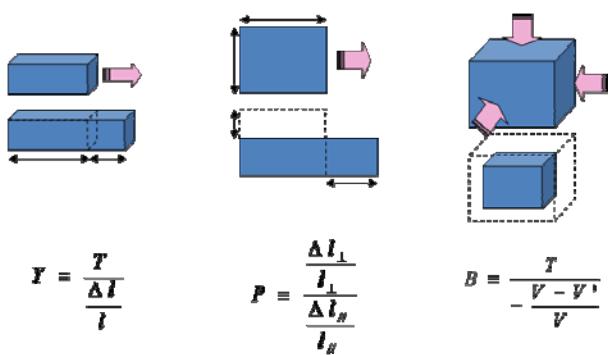


表1 シリコンの弾性定数

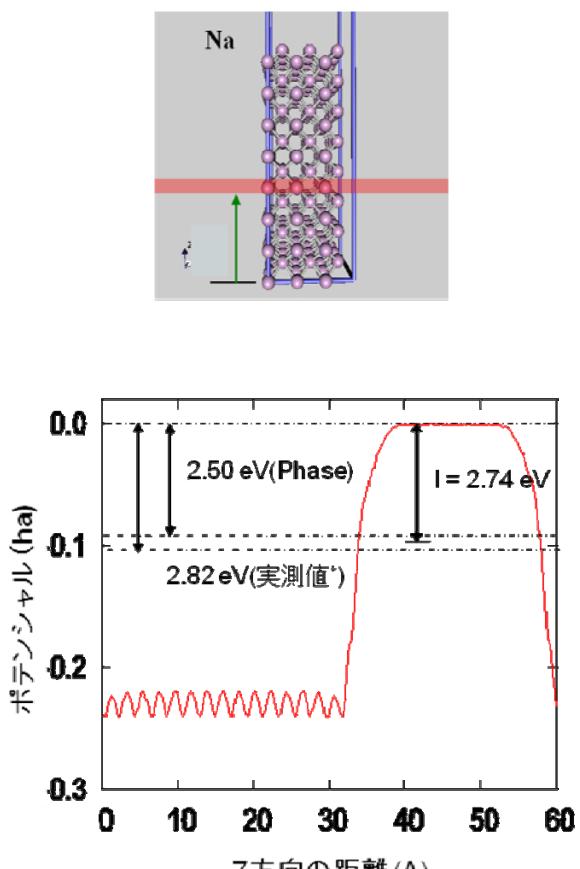
	PHASE	実測値
ヤング率 Y (GPa)	124.0 (-5.4%) 127.3 (-2.9%)	131.1
ポアソン比 P	0.264 (-5.4%) 0.271 (-2.9%)	0.279
体積弾性率 B (GPa)	88.0 (-11.3%) 92.5 (-6.8%)	99.2

Advance/PHASE による計算値で上段が GGA によるもの、下段が LDA による結果である。格子間隔、凝集エネルギーなどといった物理量は GGA の方が精度がよいことが知られているが、弾性定数は LDA の方が実測値に近い。

LDA が GGA より精度がよいとされるもう 1 つの例はグラファイトの層間距離である。実際 GGA ではグラファイトは不安定で積層しないが、LDA では実測値に近い値を与える。しかし、これは偶然のたまものである。グラファイトの層間距離はファン・デル・ワールス力が支配的で、DFT ではこの効果を考慮していない。したがって、DFT の範囲でグラファイトが結合しないのはむしろ正しい結果である。同じくファン・デル・ワールス力が考慮されていない LDA で層間距離が再現されるのは、LDA では結合エネルギーが過大評価され、したがって、原子間隔が過小評価されるという欠点がたまたまファン・デル・ワールス力らしく見えたにすぎない。

### 4.3. 仕事関数

図 8 に Na の仕事関数の計算結果を示す。上段に示した表面をモデル化したスラブ構造において表面に平行な面でのポテンシャルの平均値を高さ Z に対してプロットしたものである。



\*S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices (Wiley)

図 8 Na の仕事関数

表面は Z~30 Å にある。表面を境にポテンシャルは急激に立ち上がり~40Å でフラットな真空準位に漸近する。この例での真空準位はたまたま 0 に近いが、一般には周期境界条件を採用しているため 0 ではなく正の値となる。しかも試料の膜厚と真空層の厚さに依存する。しかし、図に示したように試料内部と真空層で十分平らな部分が生じるような厚いスラブ構造を用いれば、「真空準

位'から'フェルミ準位'を差し引いた'仕事関数'はバラツキの少ない良く定義された値を与える。例として、表 2 に **TaN** についての真空層厚依存性を示す。

表 2 TaN の真空準位、フェルミ準位、仕事関数の真空層厚(L)依存性、試料の膜厚は 20Å

試料	(a)	(b)
計算値	$L = 15\text{\AA}$	$L = 20 \text{\AA}$
真空準位 (eV)	4.130	3.041
フェルミ準位(eV)	0.623	-0.470
仕事関数 (V)	3.507	3.511

真空層厚が 5Å 異なると真空準位には~1 eV の変化がもたらされる。しかし、この差はフェルミ準位の変化によって相殺され、仕事関数は小数点 2 術の精度で一致する。一方、その絶対値は、一般に実測値より小さく評価される。フェルミ準位は 1 電子レベルに関するもので、2. 1 で述べたように、DFT 理論の枠内では必ずしも正しい値を与えない。仕事関数に関する不確かさは真空準位ではなく、フェルミ準位にあると考えられる。つまり、バンド・ギャップが過小評価されるのと同じ原因によるものであり、たいていの問題ではこの事実に注意すれば、定性的に間違った結果を引き出すことは少ない。しかし、図 8 に示した **Na** の仕事関数における 0.3eV の差は、かなり微妙な問題を含んでいる。図に示したように、**Na** 原子の最外殻 3s 準位のエネルギーは 2.74 eV である。**Na** が表面から真空中に脱離していく場合、3s 準位は仕事関数の計算値より大きいのでイオン化しないが、仕事関数の実測値より小であるためイオン化するという定性的に異なる結果となる。

#### 4.4. 分子動力学計算

エネルギー一定の条件での分子動力学計算の例

として、**Si** のフォノン振動の計算結果を図 9 に示す。図中左のように I 点での LO フォノン振動に対応する変位を初期値として与え、動力学計算をした結果が右図である。電子系の全エネルギー（ここでは古典分子動力学に従ってポテンシャルエネルギーと呼ぶ。）と原子の運動エネルギーを足した全体のエネルギーはよく保存されている。また、振動の周期はラマン散乱から得られた測定値をよく再現している。この結果は派生的に得られたものであり、フォノン振動を求めることが目的である場合は原子に働く力を用いる方法が効率的で精度もよい。

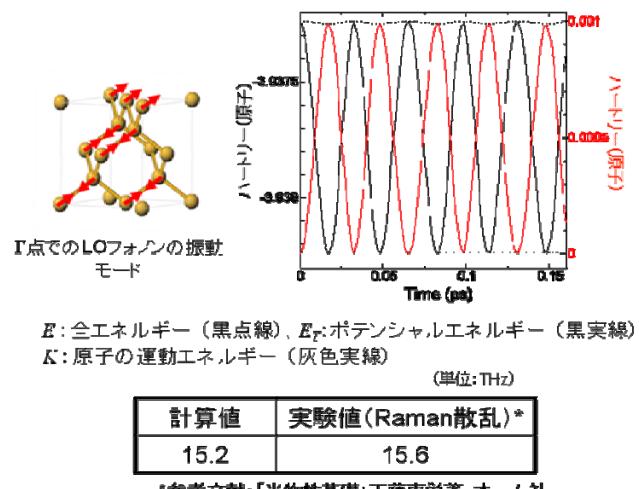


図 9 Si のフォノン振動

温度制御分子動力学の例としてアニーリングの計算例を図 10 に示す。初期構造は水素(H)をよく吸収する金属合金にできるだけ H を吸収させ、絶対零度で構造最適化を行ったものである。金属原子は~100 個、H 原子は~200 個である。系全体に熱浴をつけ -10°C での分子動力学計算を行った。~2.5 ピコ秒程度で熱平衡状態に達していることが分かる。平衡後の全エネルギーは少数系を反映して変動幅は大きいが平均値は初期エネルギーより低くアニーリングの効果が認められる。

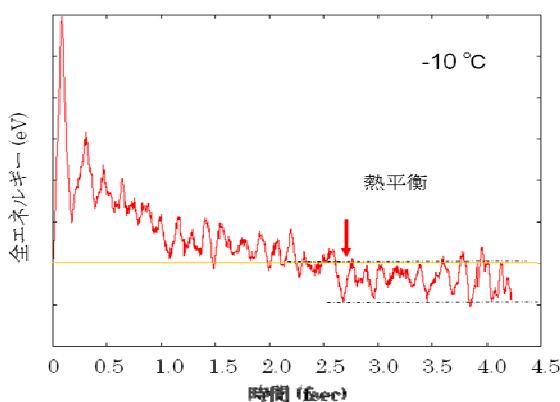


図 10 水素吸収合金のアニーリング効果

#### 4.5. 電子誘電関数

図 11 に Si の誘電関数を示す。上段が実部、下段が虚部である。虚部の測定値には～3.5 eV と～4.5 eV にそれぞれ、E1, E2 と呼ばれる 2 つの

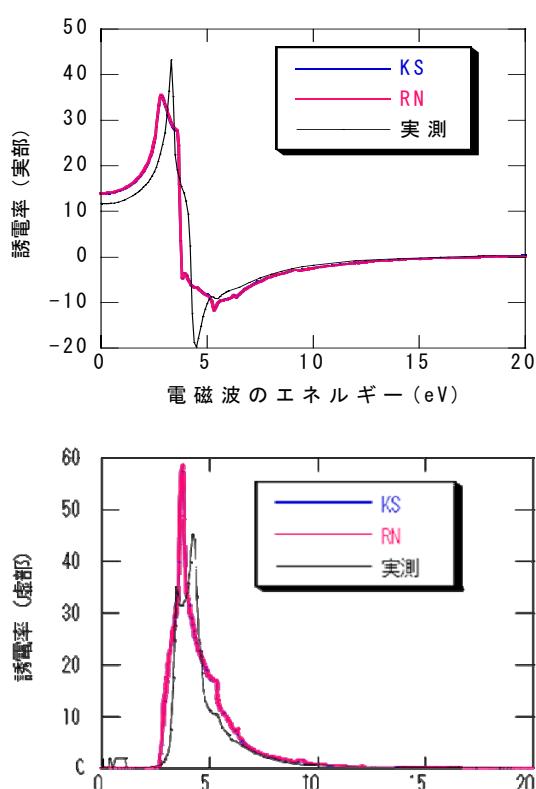


図 11 シリコンの誘電関数

ピークがある。計算値の誘電関数には E1 ピークは顕著に認められずショルダーを成すだけである。

E2 ピークはよく再現されているが、ピーク位置は～0.7 eV 程低エネルギー側にシフトしている。DFT 固有の問題がここでも露呈されている。このため、実部に現れるピークも低エネルギー側にシフトする。したがって、静誘電率は 14.1 と実測値 12 より大きく評価されている。

方解石の複屈折率を表 3 に示す。方解石が複屈折率を持つのは光の電場ベクトルの方向によって屈折率が異なるためである。

表 3 方解石の屈折率

	計算値[1]	実測値[2]
$n_0$	1.659	1.658
$n_e$	1.483	1.486

1) バンド・ギャップ補正込

2) E. Hecht, Optics 3rd ed. (Addison-Wesley, 1998).

また、図 12 上段に結晶構造 下段に方解石を通してみた文字の写真を示す。

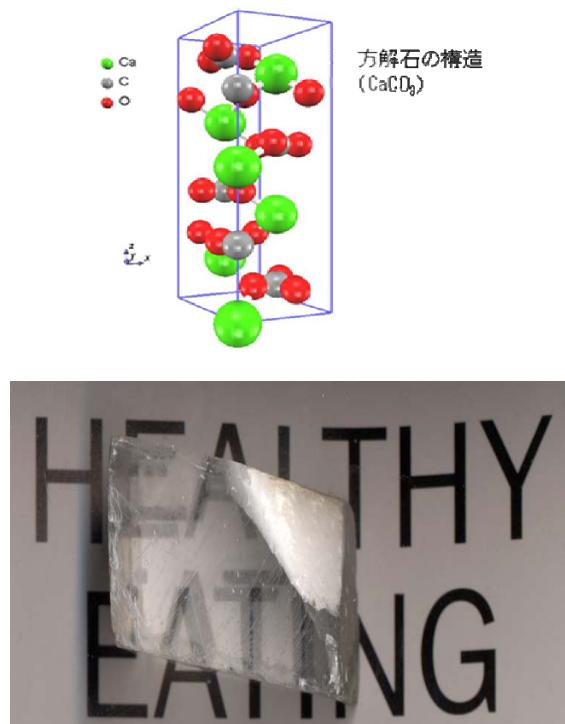


図 12 方解石の複屈折

#### 4.6. ボルン有効電荷

平面波を基底関数として用いる場合、原子の価数を決めることが困難である。ある原子周辺のどこまでの空間をどの原子に属するかを任意性なしに決定することができないからである。一方、局在軌道を基底関数とする場合、価数の定義は明らかである。Mulliken 電荷と呼ばれる各原子に属する電子数と原子核価数との差で決めることができる。

平面波基底の場合、不確定無に定義される電荷として、ボルン有効電荷、あるいは動的電荷がある。各原子を $\Delta$ だけシフトさせたときの分極 $P$ を第一原理計算で求め、

$$P = \Delta Z^*$$

から有効電荷 $Z^*$ を求める方法である。ところで、分極の向きはシフトの向と平行とは限らないから、 $Z^*$ は一般にはテンソル量である。

図 13 に  $\text{LiFePO}_4$  の結晶構造、表 4 に有効電荷を示す。複雑な結晶構造を反映して、非対角成分が残っている。

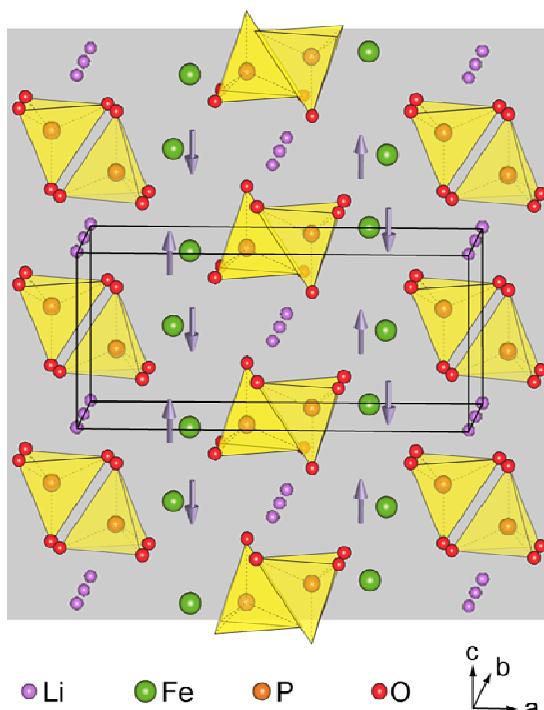


図 13  $\text{LiFePO}_4$  の構造

表 4  $\text{LiFePO}_4$  の有効電荷テンソル

	ボルン有効電荷テンソル		
Li	0.94	0.24	0.05
	0.14	1.05	0.09
	-0.02	0.01	1.30
Fe	2.45	0.00	-0.09
	-0.01	2.46	-0.02
	-0.02	0.00	2.00
P	3.30	-0.01	0.11
	-0.02	3.42	0.00
	-0.16	0.00	3.32
O(1)	-1.34	0.02	-0.18
	0.02	-1.19	0.00
	-0.25	-0.01	-2.25
O(2)	-2.30	0.01	0.19
	0.00	-1.27	-0.01
	0.02	0.00	-1.38
O(3)	-1.53	0.34	0.26
	0.50	-2.29	-0.07
	0.27	0.04	-1.49
O(4)	-1.53	0.34	0.26
	0.50	-2.29	-0.07
	0.27	0.04	-1.49

#### 4.7. 格子振動

格子振動は 4. 4 に述べた分子動力学計算によっても原理的には計算可能である。図 9 の例では  $\Gamma$  点での LO フォノン振動に対応する変位を初期値として与えたために、1 つの振動数しかあらわれていないが、ランダムな変位を与え長時間分子動力学を行ったあとで、各原子の変位のフーリエ変換を行えばその他の基準振動も求めることができる。ただし、この方法では多大な計算時間を要するだけでなく、初期変位のなかに、ある基準振動の成分が運悪く含まれていない場合はその基準振動は得られない。

もっと簡便で厳密な方法は各原子に  $x$ ,  $y$ ,  $z$  方

向にそれぞれ微小変位を与え、各原子に働く力のマトリックスを対角化することである。また、ユニットセルを大きくしたスーパー格子を用いることによって、フォノン分散、またフォノンの状態密度を求めることができる。図 14 に結晶 Si のフォノン分散と状態密度を示す。

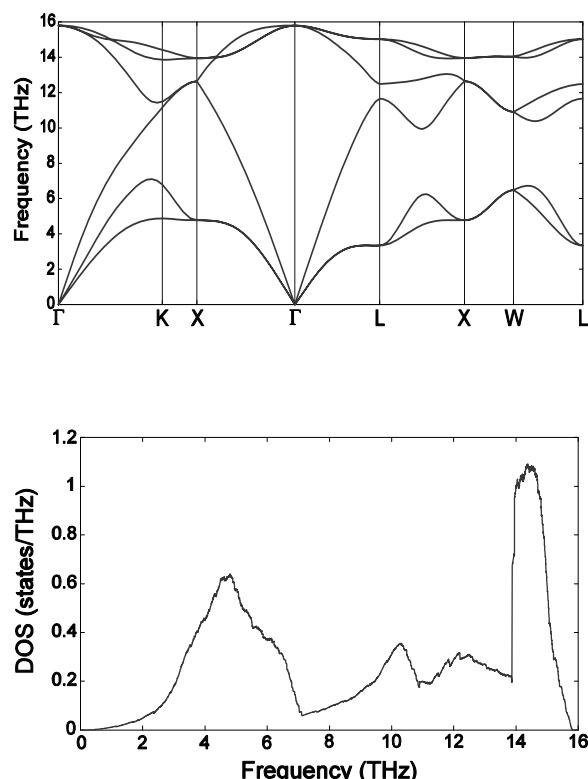
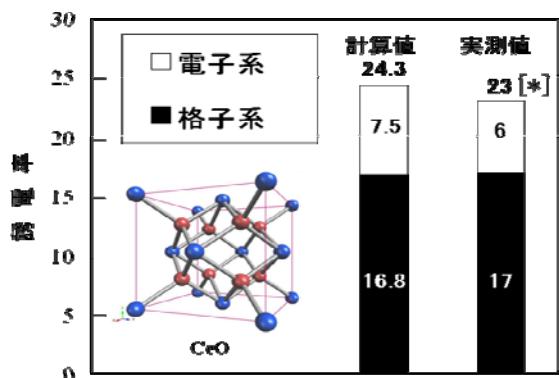


図 14 Si のフォノン分散(上)と状態密度(下)

#### 4.8. 格子誘電関数

ボルツマン有効電荷と格子振動数より、格子系の誘電関数を求めることができる。図 15 に酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) の格子誘電率(黒色)を示す。また、白色領域は電子誘電率を示す。格子誘電率に関する計算値と実験値はよく一致している。一方、電子誘電率は、すでに述べた理由によって計算値の方が実験値に比べ 25%ほど過大評価されている。



[\*] N. I. Santha et al. J. Am. Ceram. Soc. 87 (2004) 1233.

図 15 酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) の誘電率

#### 4.9. STM

$\text{Si}(001)$  表面の  $p(2\times 2)$  再構成の STM 像を図 16 に示す。上段 (a) は  $\text{Si}$  基板に対する探針バイアスが 1.0 V の場合、下段 (b) は -1.0 V の場合の像である。つまり、(a) では電子が基板より探針にトンネル電流として流れ込み、(b) では探針から基板へと電子が流れ込む測定条件になっている。また、それぞれの図に表示した 2 枚の STM 像は、探針が基板表面から  $\sim 0.7 \text{ \AA}$  と  $\sim 3.5 \text{ \AA}$  の高さにある場合の像に対応している。なお、実験における探針の高さはトンネル電流値の大きさによって間接的に制御されており、絶対値そのものが制御されているわけではない。

図(a) では、探針の高さによらず、表面から突き出した原子（アップ・ダイマー）が観測されている。これに対し、図(b) では探針が表面に非常に近い時は飛び出た原子が観測されているが、 $3.5 \text{ \AA}$  程度はなれると、ダイマーの位置ではなく、原子の存在しない溝上に像が見える。STM 像から表面構造を解釈するにあたって、シミュレーションが必要となるよい例といえる。

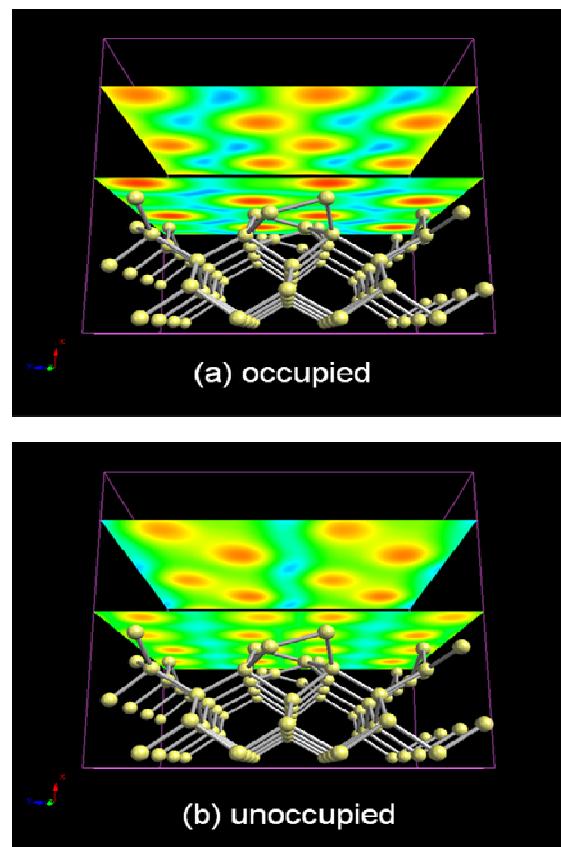


図 16 Si(001)表面-p(2x2)

#### 4.10. XPS

励起光  $h\nu$  の照射によって穴のできた内殻電子のフェルミ準位から計った束縛エネルギー  $E_C$  と測定される光電子の運動エネルギー  $K$  の間には以下の関係がある。

$$h\nu = K + W + E_C \quad (5)$$

ここで、 $W$  は仕事関数である。2. 2 で述べたように擬ポテンシャルでは内殻電子状態が扱えないため、 $E_C$  の解析に対しては1章で紹介した Wien2K[3] のような全電子計算シミュレータを用いる必要があると考えられる。しかし、 Scheffler らは内殻に正孔のある擬ポテンシャルを用いることによって全電子計算によらなくとも  $E_C$  の解析が可能となること示した[7]。すなわち、原子 I を正孔のある擬ポテンシャルに置き換えた系の全エネルギーを  $E_T^I$  として、初期状態と終状

態でのエネルギー保存則を書き下すと、

$$h\nu + E_T = K + E_T^I \quad (6)$$

となり、 $K$  を求めることができる。ただし、この方法での  $K$  にはかなりの誤差が含まれる。ところで我々が知りたいのは  $K$  の絶対値ではなく、原子 I と原子 II の内殻エネルギーの相対的シフトである。すなわち、

$$\begin{aligned} \Delta K &\equiv K^I - K^{II} = -(E_C^{I\text{-}} - E_C^{II\text{-}}) \\ &= -(E_T^{I\text{-}} - E_T^{II\text{-}}) \end{aligned} \quad (7)$$

Scheffler らは、この方法によって Si(001)表面-(2x2)再構成のレベル・シフトの実験結果がよく再現されることを示した。

図 17 に表面が B で覆われた  $\text{NbB}_2$  の構造と B 1s 内殻レベル・シフトの表面からの距離依存を示す。

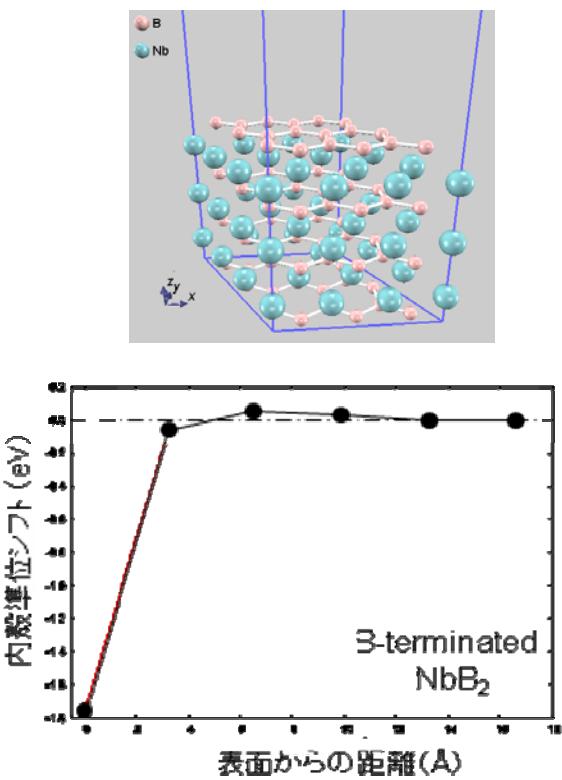
図 17 B 終端化された  $\text{NbB}_2$  の構造（上段）と内殻レベル・シフト（下段）

表 5 B 終端 NbB<sub>2</sub> の表面原子内殻レベル・シフト

PHASE	Wien2K	実測値
-1.74 eV	-1.85 eV	-1.6 eV

図 17 から明らかなように 2 層目の B 層ですでにバルクのレベル・シフトに近づいている。バルクの内殻レベル・シフトに対する表面内殻レベル・シフトは -1.74 eV である。また、表 5 に表面内殻レベル・シフトの Wien2K による全電子計算の結果と実測値を示す[8]。Advance/PHASE による計算結果は全電子計算の結果より実測値に近い。これは偶然のことと思われるが、正孔を持つ擬ポテンシャル法によっても全電子計算に匹敵する精度での解析が可能であることを強調しておきたい。

## 5. 残された課題と将来計画

4 章で紹介したように、Advance/PHASE に用意された機能を駆使すれば、多くの問題に対応できるが、まだまだ不十分な点も残されている。以下に課題とその対策について述べる。

4.1 で Fe の強磁性が再現できることを示した。しかし、磁化軸方向の解析はできない。磁化の方向は電子スピンと電子の軌道角運動量との相互作用によって決まる。スピン - 軌道相互作用機能は現在開発中であり、半年後にはリリース予定である。

4.10 に XPS の解析を紹介したが、元素と正孔が存在する内殻軌道ごとに擬ポテンシャルを新たに作成しなければならないという不便さがあった。より簡便な方法として、PAW 型擬ポテンシャル[9]の導入を計画中である。PAW が搭載されれば、XPS の解析が簡単になるだけでなく、現バージョンでは不可能な NMR の解析なども可能となる。PAW、および NMR 解析機能は 1 年後にリリース予定である。

2.1 に述べたように、エネルギー・ギャップを始めとする 1 電子準位にまつわる問題の正統的改

良は相当困難である。DFT 理論を越える多体問題に踏み込まなければならないからである。研究レベルでは GW 近似、GWI 近似などが成功を収めているが、多大な計算時間を要するため、現在のところ、このようなアプローチ法を Advance/PHASE に導入する計画はない。代替案として 2 つの方法を計画している。

1 つは混合汎関数 (hybrid functional) の導入である。混合汎関数では現在の DFT 汎関数にフォック項(交換相互作用項)を混ぜることによってエネルギー・ギャップを補正する。フォック項はエネルギー・ギャップを過大評価することが知られており、両者を混ぜ合わせることによってバンド・ギャップを再現できるはずである。対症療法的対策であるが、GW 方などに比べれば、はるかに少ない計算時間で実行可能である。

もう 1 つは TDDFT[10] (Time dependent DFT) の導入である。TDDFT では印加された外場に対する波動関数の時間変化を追跡し、そのフーリエ変換からギャップを求めることができる。時間変動の項にギャップ上端の準位の情報が含まれているからである。この方法では、DFT では保証されていない 1 電子準位を直接用いないため、実測値に近い値が期待される。混合汎関数法と TDDFT のリリースは 1 年後の予定である。

## 参考文献

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn: "Inhomogeneous Electron Gas", Phys. Rev. 136, (1964) B664.
- [2] W. Kohn and L. J. Sham: "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", Phys. Rev. 140, (1965) B1133.
- [3] 1 章に紹介した第一原理計算シミュレータ CASTEP, VASP, Wien2K, CPMD, ABINIT の中で、擬ポテンシャルを用いず、全電子計算によっているのは Wien2K だけである。

- [4] D. R. Hamann and M. Schlüter: "Norm-Conserving Pseudopotentials" , Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1494.
- [5] D. Vanderbilt: "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism" , Phys. Rev. B 41 (1990) 7892.
- [6] J. L. Dye, M. J. Wagner, G. Overney, R. H. Huang, T. F. Nagy, and D. Tomanek: "Cavities and Channels in Electrides" , J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 7329.
- [7] E. Pehlke and M. Scheffler: "Evidence for site-sensitive screening of core holes at the Si and Ge (001) surface" , Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 2338.
- [8] T. Aizawa, S. Suehara, S. Hishita and S. Otani: "Surface core-level shift and electronic structure on transition-metal diboride (0001) surfaces" , Phys. Rev. B 71 (2005) 165405.
- [9] P. E. Blöchl: "Projector augmented-wave method" , Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.
- [10] E. Runge and E. K. Gross: "Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems" , Phys. Rev. Lett. 997 (1984).