

# 第一原理電子構造計算手法とその酸化物格子への応用

新井正男

物質・材料研究機構 計算材料科学研究センター

December 19, 2004

# 講義内容

## 目的

- (非専門家向け) 第一原理電子構造計算手法の紹介
- 得られる結果を正しく解釈する。
- 簡単な系の計算を正しく実施する。

## 必要な予備知識

- 量子力学、固体物理学の基本知識
- Unix/Linux の簡単な知識  
(または Windows のコマンドプロンプトを利用)

# 参考文献

- 小口多美夫著: バンド理論 (内田老鶴圃)
- 藤原毅夫著: 固体電子構造 (朝倉書店)
- 柳瀬章著: ブリルアン・ゾーンとは (丸善株式会社)
- 小林一昭著: バンド計算入門,  
<http://aml.nims.go.jp/staff/kobayak/> からリンクされている。または直接  
<http://aml.nims.go.jp/staff/kobayak/INTRO/intro0.html> (日本でのバンド計算関連情報の集大成。頻繁に更新)
- 物質・材料研究機構 計算材料科学研究センター:  
<http://www.nims.go.jp/cmssc/index.html>, 第一原理反応グループ: <http://www.nims.go.jp/cmssc/fps2/indexJ.html>
- 私のウェブページ:  
<http://www.nims.go.jp/cmssc/staff/arai/index.html> (バンド計算関連メモ、C++で記述したバンド計算プログラムを公開。最近は更新をさぼっている。)

# 小林一昭:バンド計算入門

Simple Menu of Introduction of electronic structure calculations

http://aml.nims.go.jp/staff/kobayak/INTRO/intro0.html

Simple Menu of Introductio...

## バンド計算入門 [Top][Guide][総合索引][QQC]

(簡易版, 11/30, 2001) (9/30, 2004, 更新)

**[注意]** ほとんどのページは予備サイト側にあり、そちらへジャンプします。

1. [\[総\]目次](#)——今日の[\[新\]着](#)バンド計算関連論文
2. [特別企画](#)、次の学会に[\[向\]けて](#) (再利用) | [?](#)
3. [\[選\]子](#)状態計算法入門
4. [\[空\]き](#)しい(?) バンド計算プログラムの作り方、[\[各\]論](#)編  
[\[使\]っ](#)てみようバンド計算プログラム、[\[並\]張](#)編
5. [\[筆\]者](#)の個人的な経験によるデバッグの仕方
6. [\[最\]近](#)やらかしたバグ、失敗
7. [\[並\]列](#)化 (V P P) [\[並\]列](#)化 2 (V P P)
8. [\[並\]列](#)化 (S X 4)、[\[並\]列](#)化 (OpenMP)、[\[並\]列](#)化情報
9. [\[極\]ポ](#)テンシャル関連情報
10. [\[密\]度](#)汎関数法、局所密度近似関連情報
11. [\[レ\]ン](#)ド計算関係論文ベスト10
12. [\[レ\]ン](#)ド計算関連重要論文
13. [\[レ\]ン](#)ド計算関連用語集
14. [\[レ\]ン](#)ド計算関連備忘録
15. [\[レ\]ン](#)ド屋さんか計算した物質
16. [\[日\]本](#)バンド屋さんマップ
17. [\[世\]界](#)バンド屋さんマップ
18. [\[レ\]ン](#)ド計算の歴史の概観
19. [\[筆\]者](#)ウェブページの歴史
20. [\[レ\]ン](#)ド計算専用PC (自作)
21. [\[付\]録](#)、[\[感\]速](#)化、補足[\[感\]速](#)、[\[感\]速](#) 2

[\[N C P S 2 K用CD-R人手希望\]](#)[|](#)[\[重要なバンド屋さんへの告知\]](#)[|](#)[\[JavaScriptテスト版へ\]](#)

[Top][Guide][Java][QQC][Feedback]

# 講義内容

- 第一原理電子構造計算とは
- 多電子系への近似手法
  - ハートリーフォック近似、
  - 密度汎関数法に対する局所密度近似
- 計算例:  $C_2$  分子
- 固体に対するバンド計算手法
  - 擬ポテンシャル法
  - LAPW 法
- 計算例: ペロブスカイト型酸化物
  - 電子構造
  - 構造相転移

# 歴史

- 1897 年 J.J.Thomson による電子の発見
- 1900 年 P. Drude の金属モデル
- 1920 年代 ~ 量子力学の発展
  - Bloch の定理
  - ハートリー・フォック近似、ハートリー・フォック・スレーター近似
  - 計算手法: APW 法, KKR 法, 擬ポテンシャル
  - 経験的計算: 実験結果と一致するように
- 1960 年代頃 密度汎関数法 (W. Kohn ノーベル化学賞)
- 1970-80 年代 (数值的) 計算手法の発展
- 同時期に大型計算機の高速化と普及
  - 第一原理電子構造計算の応用: 実験結果と独立した計算
- 1985 年 R. Car, M. Parinello: 第一原理分子動力学法
  - 構造最適化; 原子座標、単位胞形状
  - 動的性質
- 1990 年代以降 小型計算機の急激な高速化と計算コードの共有化
  - 第一原理電子構造計算の一般への普及

# 第一原理電子構造計算とは

## 第一原理にもとづく...

- 本来は基本原理にもとづいた近似なしの理論という意味だが、実際上は不可能。
- $\approx$  非経験的計算 (non-empirical): 実験に一致するように決定する任意定数を含まない。
- 広い範囲の物質群に適用可能

## 電子構造計算

- $\approx$  バンド計算: 周期的結晶に対する量子力学計算
- 結晶以外にも非周期系: 不純物
- 固体内電子の基底状態の性質: 結晶構造、原子位置、フォノン...

# 多電子問題

## 基礎方程式

波動関数

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) \quad (1)$$

ハミルトニアン

$$H = T + V \quad (2)$$

$$\text{Kinetic Energy } T = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \quad (3)$$

$$\text{Potential Energy } V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (4)$$

$$H\Psi = E\Psi \quad (5)$$



## ポテンシャル

$$V = V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (6)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (7)$$

$$V_{en} = \sum_i v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \quad (8)$$

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\nu, \nu'} \frac{Z_\nu Z_{\nu'} e^2}{|\mathbf{R}_\nu - \mathbf{R}_{\nu'}|} \quad (9)$$

## 原子核の作るポテンシャル

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} \frac{Z_\nu e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu|} \quad (10)$$

## 単位系

	Rydberg-unit	Hartree-unit	
$\hbar$	1	1	
$m$	1/2	1	
$e^2$	2	1	
Bohr radius $a = \frac{\hbar^2}{me^2}$	1 (a.u.)	1(a.u.)	0.5292Å
$ E_{1s}  + \frac{me^2}{2\hbar^2}$	1 (Ry)	1/2 (Hartree)	13.6058 eV

Table: 電子構造計算で用いる単位系

# 多電子問題を解く

多電子問題をそのまま扱うことは困難。

## 基本法則

### 電子と原子核理論

解析的近似手法 (ハートリーフォック、密度汎関数理論の局所密度近似)

## 近似理論

有効場中の「一電子問題」など

数値計算手法

## 計算可能なスキーム

- 分子: ガウシアン等
- 固体: 平面波展開 + 擬ポテンシャル, LAPW, LMTO

# 計算方法

多体のシュレディンガー方程式を近似的に解く。  
平均場中のシュレディンガー方程式 ~ 自己無撞着近似

## 密度汎関数法

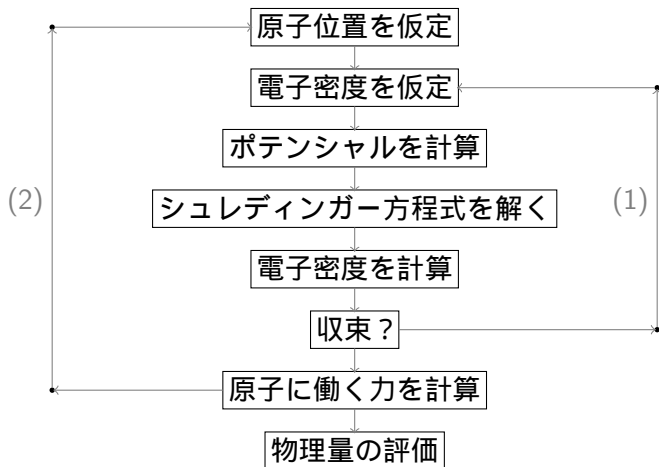
- 電子密度分布  $\rho(\mathbf{r})$   $\rightarrow$  Energy, Potential
- LDA (Local Density Approximation)

$$v_{XC}(\mathbf{r}) = f(\rho(\mathbf{r}))$$

- GGA (Generalized Gradient Approximation)

$$v_{XC}(\mathbf{r}) = f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho, \Delta\rho)$$

# 計算手順



- (1) 自己無撞着計算 (Self-consistent field calc. SCF 計算)
- (2) 構造最適化、分子動力学

# 何が得られるか

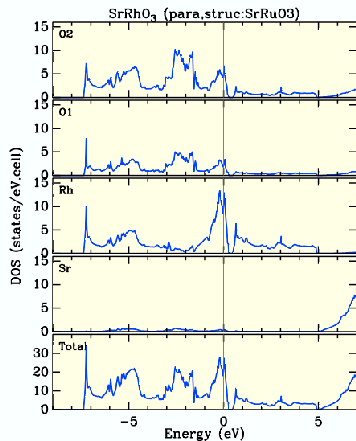
## 電子構造

- エネルギーバンド
- 化学結合
- 一電子励起エネルギー

## 全エネルギー

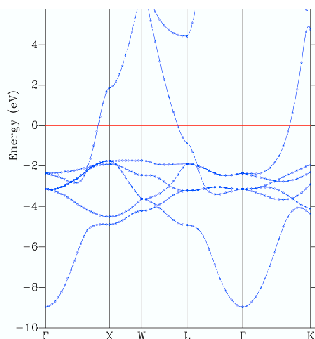
- 凝集エネルギー
- 結晶構造
- 原子に働く力, ストレス
  - Pressure, Stress
  - Crystal Structure
  - Dynamical Properties(Phonon, et al)

# 状態密度



- 単位エネルギー内に存在する状態の数
- 部分状態密度：波動関数を各軌道に射影した重み
- $N(E_F)$ : 電子比熱  $C = \gamma T$ ,  
パウリ常磁性

# 状態密度



- 並進対称性  
(擬)運動量 (= 波数  $k$ ) で軌道を分類することができる。  
各波数に対して離散的エネルギー
- s バンド: 自由電子的
- d バンド: バンド幅が狭い。  
電子に強く束縛され動きにくい。



# 計算時間 (1998)

WIEN

- 5原子のユニットセル ~ WS または PC
- 10 ~ 数 10 原子
  - 電子状態 (バンド) ~ WS または PC
  - 構造最適化、Phonon ~ highend WS or Super Computer
  - (例) Tetragonal BaTiO<sub>3</sub>
  - PC: 1 iteration = 104min. (Pentium 200MHz)
  - WS: 1 iteration = 20min. (DEC Alpha 400MHz?)

# 酸化物格子

## 技術的問題

### 計算時間の増加

**問題** 擬ポテンシャル + 平面波: 遷移金属、酸素では、多量の平面波が必要

**解決策** Vanderbilt の Ultra Soft 擬ポテンシャル

**問題** 全電子計算: force, stress の計算が難しい。

**解決策** 解析的表式の導出

### 電子相関

- 遷移金属酸化物では重要
- 密度汎関数法、局所密度近似の限界