

## 0.1 構造緩和

第一原理計算を行うにあたって、まず計算者が結晶構造を与える必要があるが、与えた結晶構造が最適な構造になっているとは限らない。ここで最適な構造とは各原子にとって最も力のかからない状態である。そこで一度、第一原理計算を行いポテンシャルを求め、そこから原子に働く力を計算する。後は得られた力の向きにそって原子を移動させ、その構造に対して再度第一原理計算を行う。この過程を繰り返し、エネルギー的に一番安定な構造を見つける。このように原子、または原子の集団を移動させて、最安定構造を見つけることを構造緩和という。

**E-V 曲線** E-V 曲線は系のエネルギーの体積依存性を示す。この E-V 曲線を利用して、最安定の体積を求めることや、正しく緩和できているかの確認などができる。この他にも結晶の堅さなどを考える際にも利用される。図 1 は実際にダイヤモンド構造の Si の体積を変化させ作成した E-V 曲線である。E-V 曲線の詳しい作成方法は 1.2 節で述べる。

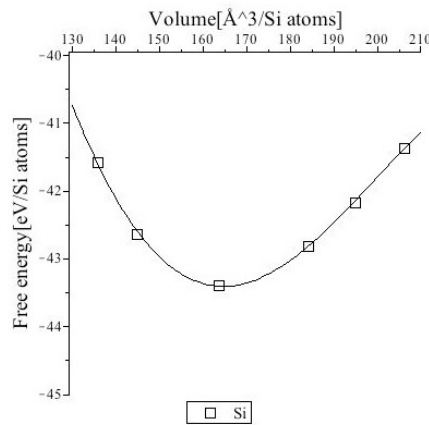


図 1: Si の E-V 曲線.

**堅い柔らかい** 最も単純な原子のモデルは図 2 に示すバネモデルであり、各原子同士がバネでつながっているというものである。バネを用いている為、結合エネルギーは

$$E = \frac{1}{2}kx^2 \quad (1)$$

という二次関数の形で表される。図 3 のように平衡原子間距離周辺の結合エネルギーは二次関数に近似できる為、このモデルが用いられる。

原子同士の結合の堅さを表すバネ定数  $k$  は、式 (1) よりエネルギー  $E$  の原子間距離  $x$  での二次微分で求められる。これと同様に E-V 曲線を利用し、エネルギーの体積  $V$  での二次微分から結晶の堅さを表す体積弾性率を  $B$  (Bulk Modulus) と表した、式 (2) が求められる。

$$B = \frac{1}{V} \frac{d^2 E}{dV^2} \quad (2)$$

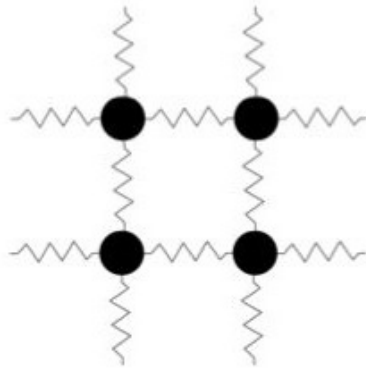


図 2: バネモデル.

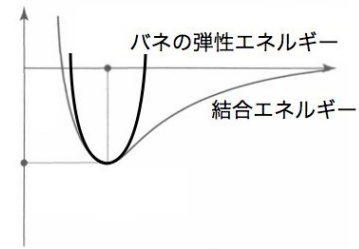


図 3: 結合エネルギーとバネの弾性エネルギー.

**内部・外部緩和** 構造緩和には各原子一つ一つを移動させる内部緩和と、格子定数を変化させ格子自体を緩和させる外部緩和に大別される。図 4 は原子系のモデルであり、実線の矢印は一つの原子が動ける方向を表し、点線の矢印は格子全体が動ける方向を表す。これらの矢印の方向のベクトルのことを軸と呼ぶ。また、点線の軸で作られる角度は軸角と呼ぶ。外部緩和は体積を変えただけでなく、軸角を変更し構造そのものを変えるということもある。内部緩和は緩和する原子が他の原子から受けるエネルギーの一次微分によって得られる Force を利用する。Force のベクトルの向きと大きさに従って原子を軸にそって動かすことで緩和を行う。これに対して外部緩和では系全体のエネルギーを求め、体積を変え再度エネルギーを求める。この操作を繰り返し、最小のエネルギーを求めることで最適な体積を求める。

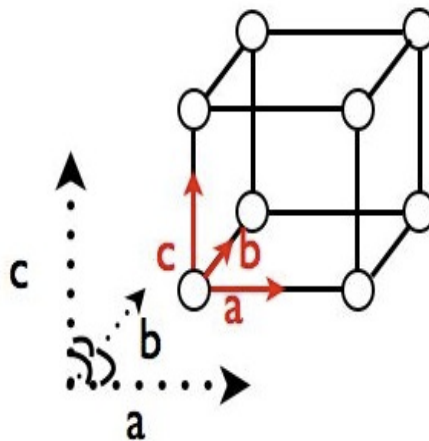


図 4: 原子のモデル、実線の矢印が内部緩和に関する軸で点線の矢印が外部緩和に関する軸と軸角。

**軸（自由度）** 自由度とは緩和する原子に関して自由に動かせる軸の数のことである。例えば図 4 の原子を一つ動かす場合は  $a, b, c$  の 3 方向に動かせるため自由度 3 となる。b 方向に動かさないなどの制約をつけて動かせる軸を減らすと、それにつれて自由度は下がっていく。これらのことから  $n$  個の原子を緩和させる場合の自由度は最高  $3n$  となる。更に、上述のように外部緩和の場合は軸角を変えることがあるため、軸角の数も自由度に含む。

**断熱ポテンシャル平面** 内部緩和を用いて原子を動かし，複数の点で第一原理計算をすることによって，ポテンシャルエネルギーの等しい場所を求められる．例えば，Si 中の O 原子の侵入位置を特定する計算 (3.2 節に詳述) の場合，図5のように O 原子の配置位置を9カ所定めて第一原理計算を行う．ここで VASP は断熱近似を用いている．これを用いることで原子と電子の運動を分けて考えることが可能となり，原子の持つポテンシャルエネルギーを，原子の座標にのみ依存する電子からのエネルギーと原子間の相互作用エネルギーの和で表せる．このように断熱近似を用いて表される原子のポテンシャルエネルギーを断熱ポテンシャルという．この断熱ポテンシャルから得られる等高線図のような図6を断熱ポテンシャル平面と呼ぶ．

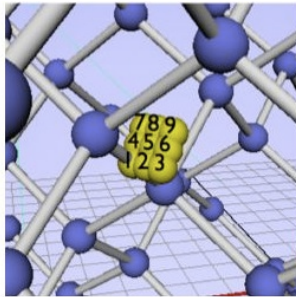


図 5: Si 原子の間に O 原子を9カ所指定して挿入した模式図.

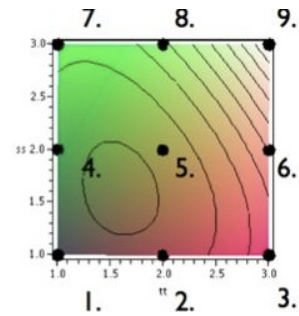


図 6: 断熱ポテンシャル平面.