

『はじめてのVASP 原理から使用法、適用例まで』

関西学院大学・理工学部 西谷滋人

平成23年10月4日

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一番、力が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る。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ができたり、正しく緩和できているかの確認などができたりする。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。

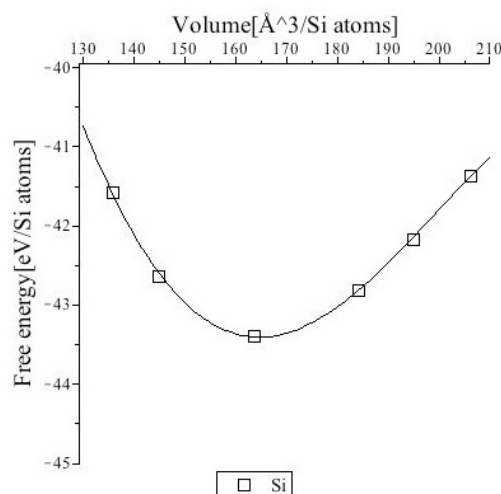


図 1: Si の E-V 曲線.

強い柔らかい 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 の二次微分で求められる。このことから結晶の堅さは E-V 曲線の二次微分、または最安定の時の体積での曲率で与えられる。

内部・外部緩和 構造緩和には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の 2 種類に大別される。

軸 (自由度) 自由度とは独立に選ぶうる変数のことである。つまり、全変数の中から相互間に成り立つ関係式である拘束条件の数を引いたものである。今回の場合は x, y, z 軸の 3 つの要素が独立な変数となる。

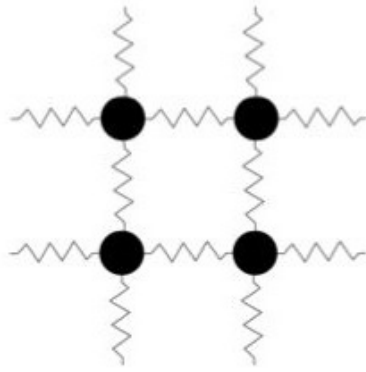


図 2: バネモデル.

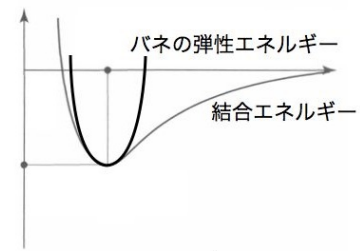


図 3: 結合エネルギーとバネの弾性エネルギー.

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ることが出来る。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 4 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。その結果から得られたエネルギーから等高線図のような図 5 を作成する。ここで VASP は断熱近似、つまり熱を考慮しない計算を行っているため、このようにして作られる平面を断熱ポテンシャル平面という。

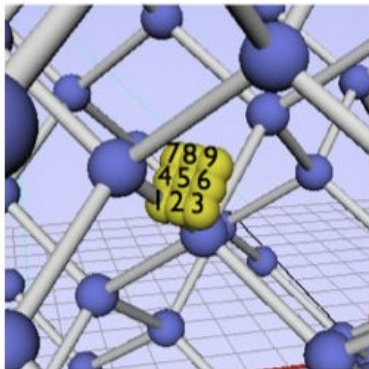


図 4: Si 原子の間に O 原子を 9 カ所指定して挿入した模式図.

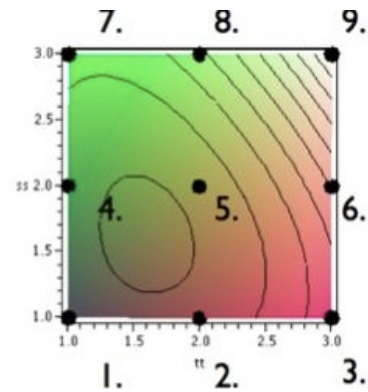


図 5: ポテンシャル平面.