

『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30年11月28日

第一原理計算は計算結果の信頼性と，ユーザインターフェースが近年格段に向上したことから，一般の研究者，技術者がちょっとしたアイデアを試すことができる手軽な計算ツールとなりつつある。どれだけお手軽で，どれだけ有用かをこの講演でお伝えすることを目的としている。また，実際の材料開発においてモデルをどのように作るか，起こりがちなトラブル・間違への対策をいくつかの具体的な事例で紹介する。

目 次

1 第一原理計算法	2
1.1 計算原理とその特徴	2
1.2 電子構造と系のエネルギー	5
1.3 材料開発で必要となるエネルギー値	7
1.3.1 欠陥エネルギー	7
1.3.2 状態図	7
1.3.3 活性化エネルギー	8
1.3.4 組織発展	8
1.4 構造緩和	9
2 具体的な適用例	12
2.1 化合物半導体の安定性と積層欠陥エネルギー	12
2.2 SiO ₂ 多形の高圧平衡：E-V曲線からの高圧平衡算出	14
2.2.1 2相間の平衡圧力の求め方	14
2.3 Si完全結晶内でのO原子の侵入位置：手動緩和	17
2.4 ZrCr ₂ Laves相のphonon計算による高温安定性	19
2.5 SiC結晶多形における熱膨張率	21
2.6 SiC表面におけるC原子の拡散活性化エネルギー	23
2.7 SiC極性表面のエネルギー計算	25
2.7.1 表面モデル	25
2.7.2 被覆率と化学ポテンシャル	25
2.8 P, Bを含んだSi結晶の積層欠陥エネルギーの第一原理計算	28
2.9 核生成の活性化エネルギー	30

3 VASP の使用法	34
3.1 計算ホストへのログイン	34
3.2 VASP の実行	34
3.3 E-V 曲線の作成	36
3.4 Linux コマンド	39
3.5 設定ファイル	42
3.6 INCAR	42
3.7 POSCAR	46
3.7.1 KPOINTS	49
3.8 POTCAR	49
3.9 電子状態密度の表示	50
3.9.1 入力ファイルの設定	50
3.9.2 DOS 計算の精度	51
3.9.3 DOS 分布の表示	51
4 特殊な例, 他	54
4.1 GUI で VASP の実行, MedeA の使用	54
4.1.1 MedeA の基本環境	54
4.1.2 計算の流れ	54
4.2 構造緩和	58
4.3 磁性材料での spin 計算	59
4.4 Phonon 計算	62

1 第一原理計算法

1.1 計算原理とその特徴

まず、「第一原理計算って何？」というと、

系の原子位置を入力として、電子構造を Schrödinger 方程式に従って計算し、系のエネルギーポテンシャルを出力する。

である。電子系の応答は、原子系の動きより圧倒的に早いため、分離して計算しても悪くない(断熱近似 adiabatic approximation)。

Schrödinger 方程式 は

$$\begin{aligned} H\psi &= \epsilon\psi \\ \left(\frac{d}{dx} + V\right)\psi &= \epsilon\psi \end{aligned} \tag{1}$$

と書かれる。それぞれハミルトニアン (Hamiltonian: H) と波動関数 (wave function: ψ)、エネルギー固有値 (energy Eigen value: ϵ) を表わす。ハミルトニアンは運動エネルギー (Kinetic Energy) を表わす微分作用素項 ($d\psi/dx$) と、ポテンシャルエネルギーを表わす項 ($V\psi$) とからなる。ポテンシャル (potential: V) には、入力としていた原子座標にある原子がもつ核ポテンシャル (nuclear potential) と、周りの電子の相互作用 (交換相関相互作用, exchange-correlation interaction) が

含まれている。したがってこのポテンシャルは繰り返し計算によって決定されなければならない。つまり、左辺に入力として入れるポテンシャルは周りの電子の構造に依存するため、(1)式の出力である電子波動関数 ψ に依存する。通常は、この入力と出力のループを、エネルギーあるいは波動関数が収束するまで繰り返す必要がある。このループを self consistent loop と呼ぶ。

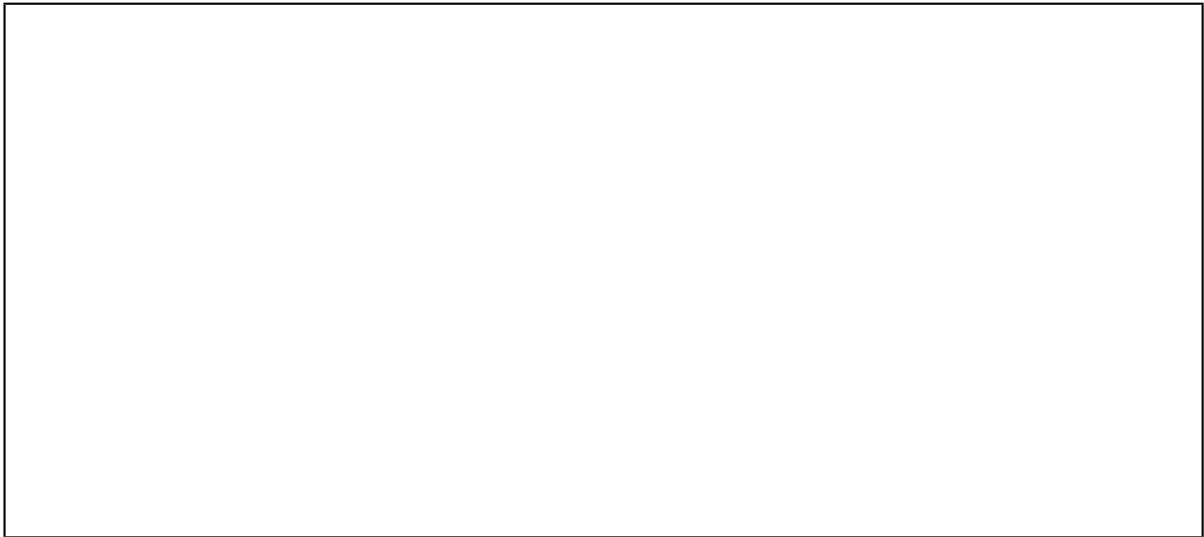


図 1: セルフコンシステントループ。

第一原理計算手法につけられた沢山の名前は、この核ポテンシャル、波動関数、電子の相互作用の近似の組み合わせにつけられている。

核ポテンシャル 原子核の静電的ポテンシャルは、全く近似を用いない Full Potential と、内殻電子を有効的に取り込んだ pseudo potential に2分される。PseudoP にはその作り方によって ultra soft, norm 保存などがある(区別は覚えてない)。

波動関数 電子の波動関数の二乗が電子の存在確率になる。現実の固体中の波動関数を記述するには原子サイトからの複雑なポテンシャルにしたがって、微調整する必要がある。その出発点としては、原子的な軌道(Atomic Orbital)と、平面波(Plane Wave)の2種類がある。AO の線形結合(Linear Combination)の LCAO, 計算を速めるための工夫が施された PW には、改良(augment)した APW, 線形(Linearized)などの名前がついている。また、AO と PW を合体したような Muffin Tin Orbital なんかも有名。原子ポテンシャルとして FP を用いた場合はすべての電子を計算するという意味で、All Electron の計算と呼ばれる。AE の一種である Projector Augmented Wave は、内殻の変化を取り入れた Pseudo P のような形式となっており、計算時間が早い。

電子の相互作用 電子の相互作用を近似する方法には局所密度近似(Local Density Approximation)と一般化勾配近似(Generalized Gradient Approximation)がある。あるいは開発者の version によって Perdew-Wang 91 などと呼ばれる。後述のバンドギャップとか、ファンデルワールス(Van der Waals)相互作用はこの近似では原理的に計算できない。このあたりは強相関電子系と共に、GGA を超えて GW とかいろいろ開発されているホットな領域。GW はちょっとネーミングが変なんで書いとくと、一電子グリーン関数 G と遮蔽したクーロン相互作用 W から自己エネルギー Σ を計算してバンド構造を求めるところから。

周期的境界条件 PWを効率的に記述し、計算を高速化するため、計算は逆空間(k-space)で行われる。これは、高速フーリエ変換(Fast Fourier Transformation)の発展が大いに寄与している。実空間(real space)での計算もあるが、積分の精度が上がらずあまり普及していない。このPWのため周期的境界条件(periodic boundary condition)が第一原理計算では大きな制約条件となっている。

学習のコツ 計算時間と計算精度、信頼性等はそれぞれの計算手法によって違い、計算対象によって一概にどれがいいとは言えない。ただ、お手軽計算には、PseudoP+PW、精密計算にはFP+LAPWが第一選択肢となる。それと、これらの細かいところの原理は必死で勉強しなくともやっているうちに馴染むので、どの程度の怪しさかさえ気をつけていればいい。それよりも系のもつエネルギーとは何かが分かってないと駄目。

1.2 電子構造と系のエネルギー

原子-太陽系とのメタファ
原子の構造モデルは、太陽系とのメタファで構築された。従って、軌道を指す orbital は orbit(惑星の軌道) みたいなものとして形容詞化語尾 (tal) がついている。太陽系の場合は、中心に太陽があり、重力ポテンシャルを持っており、惑星はその半径を任意に取ってポテンシャルの谷間を滑っている。一方、原子系では、中心に陽子と中性子とからなる核があり、静電ポテンシャルを持っており、電子の軌道エネルギーはある限られたとびとびしかとれない。半径とエネルギーは量子力学と古典力学の違いであり、また軌道関数の 2 乗が電子の存在確率となる。

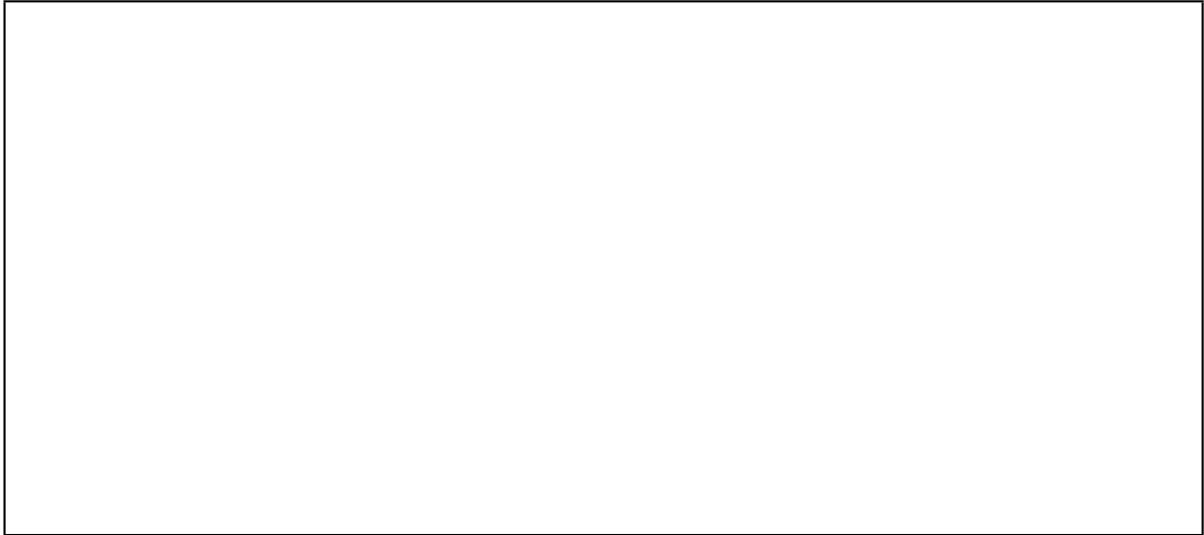


図 2: 太陽系と原子系のメタファ。

2 原子分子-エネルギー準位 VASP は主に固体系のエネルギーを対象としているが、固体のバンド構造や電子状態密度、フェルミ準位等は 2 原子分子から理解することができる。遠方に離れた 2 個の原子が近づいて、新たな分子を構成したとしよう。単純のために、2 個の原子は s 軌道に 1 個ずつ電子が入った初期状態を仮定しよう。新たに構成された分子の核ポテンシャルは、2 個の原子核からのポテンシャルの単純な重ね合わせとなる。あらたにできた分子軌道 (Molecular Orbital) はセルフコンシスティントに自分に作用しながら、あらたなエネルギー準位 (energy level) を構成する。新たな結合 (bonding energy level, E^+)、反結合準位 (antibonding energy level, E^-) は

$$E^\pm = \bar{E} + |h|S \mp \sqrt{4h^2 + \Delta E^2} \quad (2)$$

となる。ここで \bar{E} は 2 原子の平均エネルギー準位、 h は共有結合性の強さを表わすボンド積分 (bond integral)、 S は反発力を示す重なり積分 (overlap integral)、 ΔE はイオン性を表わす 2 原子のエネルギー準位の差を示している。

これらの導出は赤本に詳述したが、使っている数学は高校の 2 次方程式以上の知識は必要ないでの、自分で解いてみよ。

さて、こうしてできたエネルギー準位は何を意味するかを考えてみたい。今考えている 2 原子には 2 個の電子しかないから、この 2 個の電子は結合準位に入る。したがって、結合前と結合後の電子系のエネルギーの総和の差を計算すると

$$\Delta E_{\text{total}} = 2 \times E_{AB} - (1 \times E_A + 1 \times E_B) \quad (3)$$

となる。おなじ E という記号を左辺と右辺で使っているが中身が少し違っている。つまり、右辺ではエネルギー準位を指しているが、左辺ではある基準（ここでは結合前のエネルギー）から測った系の電子エネルギー全体を指していることに注意。これは全エネルギー (total energy) と呼ばれる。化学結合の起源はここにある。すなわち、孤立した原子の系のエネルギーよりも、分子系のエネルギーの方が低くなり、安定となる。これが生成熱 (formation energy: ΔH) の起源である。

この準位が増えてくると、クラス A 組と B 組の点数の総和を計算しているみたいなイメージとなる。全エネルギーの定義は、

$$E_{\text{total}} = \sum_i E_i n_i \quad (4)$$

となり、すべての準位 (i) について、そのエネルギー値 (E_i) とそこにいる電子の個数 (n_i) との積を足し合わせることを意味する。元々の原子が持っていた供給できる電子数以上では n_i は 0 となる。この前後の準位を、分子や半導体の分野では最高被占軌道 (Highest Occupied MO), 最低空軌道 (Lowest Unoccupied MO) と呼ぶ。先の式と比べると、元の原子のエネルギー準位を引くことが省かれているが、これは、通常それらが 0 となるようにエネルギー準位の基準 (zero point, level) を定めるために自動的に消える（ほんまかな）。

固体一バンド さて、固体に話を移そう。まず、核ポテンシャルは隣同士が連結して、たこ焼きの鉄板みたいになっている。欧米ではマフィンの鋸型のようという意味で Muffin Tin。それぞれのポテンシャルが深い場合は誘電体、浅い場合は井戸型ポテンシャルとなって金属となる。エネルギー準位は 2 原子分子程度だと離散的だが、 10^{23} 個程度になると連続してしまい区別がつけられなくなる。これがバンド構造と呼ばれるゆえん。また、ポテンシャルが中間的な半導体では、2 原子分子の結合・反結合準位のように分かれ、価電子バンド (Valence Band) と伝導バンド (Conduction Band) ができる、その間にバンドギャップ (band gap: E_g) が開く。エネルギー準位の足し算は、クラスの成績を離散ではなく分布でみるよう変更する。そうすると和は積分となって、

$$E_{\text{total}} = \int_{-\infty}^{E_F} E n(E) dE \quad (5)$$

で求められる。ここで、 E_F は電子がここまで詰まっていることを示す Fermi 準位、 $n(E)$ は電子状態密度 (Density Of States) と呼ばれる。

ポテンシャルから見ていくつかの一般的な注意を。誘電体 (dielectrics) では軌道は小さい領域に束縛 (bound) されるあるいは局在 (localized) した AO が、金属は広がって (unbound, extended) おり PW が記述として自然。ただし、此処で言う金属は Na 等の単純金属 (simple metals) で、遷移金属 (transition metals) はその限りでない。また、誘電体では局在した電子の中心が核とずれると誘電分極 (dielectric polarization) が生まれる。外部からの電圧印加の場合でも分極している場合は、自発分極 (spontaneous polarization) とよばれる。この用な系では長範囲におよぶ静電エネルギー (マーデルングエネルギー, Madelung energy) を計算する必要があり、エバルトの方法 (Ewald method, sum) が用いられる。金属では電子がこのような分極を相殺するよう遮蔽効果 (screening effect) が働き、相互作用のおよぶ範囲は短距離。

以上見て来た通り、第一原理計算内部ではいろいろ複雑な原理、近似、高速化手法、高精度化手法が駆使されているが、それらは世界中の研究者が検証しており、数値計算のライブラリと同様に正しく使えば正しい答えが返ってくることが保証されている。材料開発を進めていく上では、第一原理計算が求めてくれる系全体の全エネルギーがもっとも欲しい値で、これをそれぞれの個別の系で高精度に求められることが第一原理計算の最大の利点である。

1.3 材料開発で必要となるエネルギー値

先に示した通り，第一原理計算では容易に完全結晶 (perfect lattice) の安定性 (stability) や，原子位置の緩和 (relaxation) ができる。これらを使って求めたエネルギーから，新素材の物性予測や，組織生成のシミュレーションが可能となる。本節ではその基本となる部分を抽出して一般論をしめす。具体的な計算事例は次章で紹介する。材料開発で使う時のこつは，律速する素過程・構造を抽出し，周期的境界条件の影響を考慮しつつ，できるだけユニットセル (unit cell) サイズの小さなモデルを作成すること。また，エネルギー差を求めるときには，始状態と終状態の原子数を合わせることである。

1.3.1 欠陥エネルギー

欠陥 (defect) は組織 (microstructure) の基礎的な構成要素である。また，物性に与える影響は甚大であり，その原子構造，エネルギー，電子構造すべてが非常に重要な計算対象となる。

0次元 対象は点 (point) 欠陥で計算は容易。空孔 (vacancy) や置換 (substitutional)，侵入 (interstitial) 原子を扱う。周期的境界条件により隣の欠陥との相互作用が懸念されるので，ユニットセルのサイズを大きしながら収束を見る。金属系では比較的早く収束するが，ギャップのある系では注意。また，侵入原子では格子 (lattice) の，四面体位置 (tetragonal site)，八面体位置 (octahedral site)，ボンドセンター (bond center) などのサイトエネルギーを比較する。

1次元 対象は転位 (dislocation) で計算は困難。周期的境界条件を満足するように転位を入れるのが難しい。刃状 (edge) 転位はプラスとマイナスの転位をおくが，full relax がうまくいくと extra half plane が消える。また，現実の材料では，拡張転位を扱うことが多いので，この拡張幅まで再現しようと...「お京はん」に頼りましょ。らせん (screw) 転位は，薄いユニットセルに四重極子のように転位を配置して計算する。これは原子の連続性だけでなく，力もキャンセルさせるため。ただし，拡張幅の目安となる積層欠陥は事項で計算できる。また，グリーン関数法によって flexible boundary condition を使って力のキャンセルをうまくする方法が開発されている。

2次元 対象は積層欠陥 (stacking fault)，表面 (surface)，界面 (interface)。計算の難易度は問題による。積層欠陥はとても楽。表面は1次元の外側に真空層をとり，それを他の2次元方向に拡張した厚板 (slab) モデルを使う。化合物では表面に同じ原子だけが出てくる極性面 (polarized plane) と非極性面 (non-polarized plane) があり計算が信頼できるかは確認する必要がある。また，表面再構成 (surface reconstruction) があり，どこまで再現するかによって計算は難しくなるが，地道に統ければだいじょうぶ。界面のモデルは整合界面 (coherent interface) を対象とするが，大きなサイズを取りないため周期が短い小さなシグマ値 ($\Sigma 3, \Sigma 5$ など) の界面構造を計算対象としており，積層欠陥と同じような計算になる。傾角 (tilt) とねじり (twist) 界面とも2枚の界面を入れて周期性を保証する必要がある。

1.3.2 状態図

状態図は相の安定性や組織生成過程，駆動力の推測の基本となる。絶対0度の基底状態 (ground states) を対象とするだけでなく，いくつかの有限温度 (finite temperature) での計算がある。

生成熱 生成熱 (formation enthalpy: ΔH) の正負が



の反応が進むかどうかを決める。2原子分子で説明したのと同じ議論を固体に適用する。生成する可能性のある構造がいくつもある場合はそれらを比較する。状態図上では純物質 A と B の平均を意味する偏析極限 (segregation limit) を基準にして生成熱をとる。

phonon 計算 有限温度の効果である振動効果 (vibrational effect) と配置効果は時定数 (time constant) がまったく違うため相互作用を無視して別々に扱うことができる。振動効果は力定数 (force constant) を求め、そこから phonon 状態密度をだし、その積分によって求める。擬調和振動子近似 (pseudo harmonic oscillator approximation) では熱膨張 (thermal expansion) の効果を取り入れて各温度での振動自由エネルギーを計算する。

配置エントロピー 原子の配置 (configuration) の違いによるエントロピーは2体の相互作用のみを考える Bragg-Williams 近似がもっとも単純。さらに3体、4体のクラスターの相互作用を取り入れたクラスター変分法 (cluster variation method) が開発されている。実用上は、状態図を経験パラメータから求める CALPHAD 法で必要となる生成エンタルピーを第一原理計算から求める手法が確立し、多くの適用例がある。

1.3.3 活性化エネルギー

拡散 拡散 (diffusion) の活性化エネルギー (activation energy, barrier) は拡散経路 (path) の鞍点 (saddle point) のエネルギーが目安となる。鞍点での原子緩和が複雑な拡散パスの場合には、nudged elastic band 法が取られる。

核生成 組織発展の起点となる核生成 (nucleation) の活性化エネルギーを求める手法は確立していないが、我々の扱いを後で紹介する。

1.3.4 組織発展

このようにして求まったエネルギー値や実験値を使って組織生成、発展過程を丸ごと扱う phase field 法がある。しかし、通常の材料開発においては、界面エネルギーの異方性や拡散速度のそれぞれの値を見積もり、律速段階 (直訳は rate-determining step ですが、control mechanism のつもり) を見極め、添加元素 (additives) や温度を調整する戦略が取られる。

1.4 構造緩和

第一原理計算を行うにあたって、まず計算者は結晶構造あるいは原子配置を与える必要がある。しかし、平衡状態あるいは基底状態の計算でも、与えられた結晶構造が最適な構造とは限らない。最適な構造とは各原子にまったく力のかからない状態である。完全結晶であっても、特に体積は文献値や実験値からずれているので、注意が必要である。そこで一度、第一原理計算を行い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 構造緩和の第一歩は系のエネルギーの体積依存性を示す $E - V$ 曲線 (energy-volume curve) である。図 3 は実際にダイヤモンド構造の Si の体積を変化させた $E - V$ 曲線である。この $E - V$ 曲線を一度計算すると、平衡体積、凝集エネルギー、体積弾性率という最も重要な物性を求めることができる。一粒で 3 度おいしい。結晶の硬さを表す体積弾性率 B は、エネルギーに対する体積 V の二次微分

$$B = \frac{1}{V} \frac{d^2 E}{dV^2} \quad (7)$$

から求められる。これらの物性は、たいがい計算や実験で求まっているので、計算が合っているかどうかを確かめる最初の一歩となる。 $E - V$ 曲線の詳しい作成方法は 3.3 節で述べる。

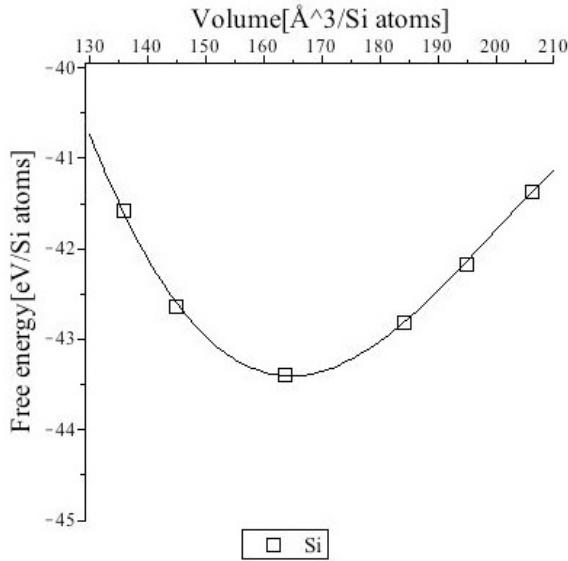


図 3: Si の E-V 曲線 (energy-volume curve, エネルギー体積曲線)。

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の構造自体を緩和させる外部緩和に大別される。図 4 のような格子モデルを考えたとき、原子一個一個は、実線の矢印のように格子の内部で動ける。さらに、点線の矢印で示した格子全体を構成する軸ベクトルも長さ、方向を変化させることが可能である。第一原理計算では、エネルギーと同時に力 (force) が求まり、そのベクトルの向きと大きさに従って原子を動かすこと

で内部緩和を行う。これに対し
求める。

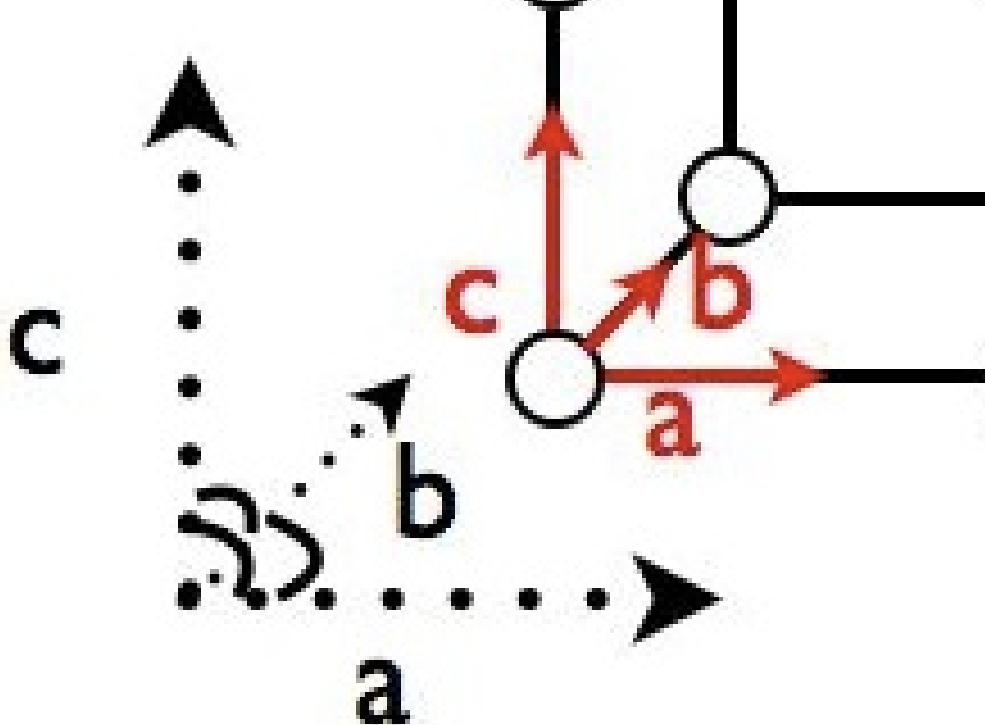


図 4: 格子構造のモデル。実線の矢印が内部緩和に関する軸を、点線の矢印が外部緩和に関する軸ベクトルをあらわす。

軸と断熱ポテンシャル面 (adiabatic potential surface) 格子緩和において、自由に動かせるパラメータ自身を軸と呼ぶ場合がある。またその数を自由度あるいは次元とよぶ。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。内部緩和の自由度だけでなく、前述のように外部緩和の軸角も自由度に含まれる。

このようなパラメータを軸として、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が求められる。例えば、Si 中の酸素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 のように酸素原子の配置位置を 9 力所定めて第一原理計算を行う。第一原理計算では、原子の動きに対して電子は高速に反応するので、相互作用がないとする断熱近似を用いている。多様な軸上の原子配置に対して求めた電子系の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面と呼ぶ。

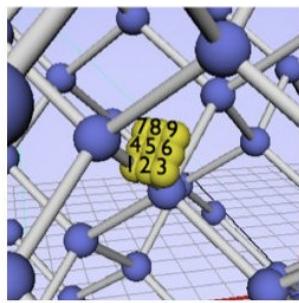


図 5: Si 原子のボンドの中間位置に酸素原子を 9 力所指定して挿入した模式図。

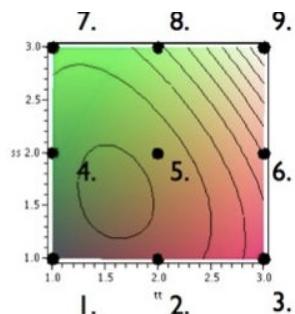


図 6: 左のモデルの各点に対応する断熱ポテンシャル面。

構造緩和とは、この断熱ポテンシャル面のもっとも低い位置を探すことに相当する。この面の傾きが Force の向きと強さを意味している。軸が増えると面という捉え方が難しくなるが、多

次元の面での最適化問題と等価である。したがって、その分野での一般的な手法である、最急降下法や擬ニュートン法、共役勾配法などが構造緩和に使われる。

2 具体的な適用例

2.1 化合物半導体の安定性と積層欠陥エネルギー

背景 第一原理計算は種々の元素に対して、汎用に計算精度が確保できるところが利点である。ここでは、第一原理計算で求めた化合物半導体の安定性と、実験的に求まっている積層欠陥エネルギーを比較し、計算精度がどの程度であるかを検証した例を報告する。

Zincblende 構造 (ZB) と Wurtzite 構造 (WZ) の積層欠陥部は、それぞれ WZ と ZB を有している。したがって積層欠陥エネルギー (γ') は、ZB と WZ の構造エネルギー差 ($\Delta E_{\text{ZB-WZ}}$) と高い相関がある。また、図 7 に示すように、竹内、鈴木によって実験的に得られた γ' は、有効電荷 e^* や WZ の c/a 比と強い相関をもつことが報告されている。

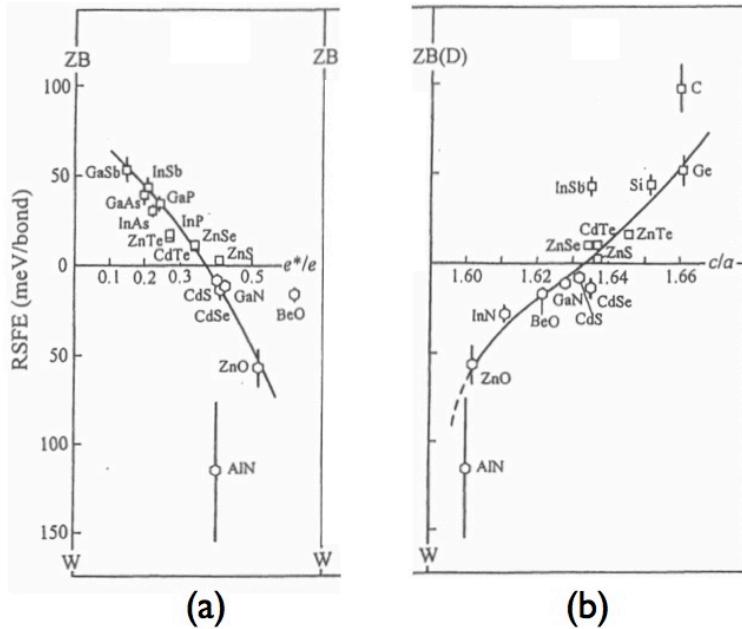


図 7: 積層欠陥エネルギー (γ') との相関. (a) 有効電荷 e^* , (b) WZ 構造の c/a 比.

計算モデル III-V 族半導体、II-VI 族半導体から成る ZB と WZ のユニットセルを作り、第一原理計算ソフト VASP を用いてそれぞれのエネルギーを計算し、 $\Delta E_{\text{ZB-WZ}}$ および WZ の c/a 比を求めた。また、これらの結果から ZB と WZ の安定性について調べた。計算条件として、エネルギーが精度よく再現されるように、カットオフエネルギーを 1000 eV に設定した。

計算結果と議論 図 8 に、実験で得られた γ' と、我々が計算で求めた $\Delta E_{\text{ZB-WZ}}$ との相関関係を示した。 γ' と $\Delta E_{\text{ZB-WZ}}$ は正の相関を示しており、これらの値の間には、線形近似が成り立つことを期待させる。しかし、これらの相関はそれほど高くない。これは、積層間の相互作用が単純な 2 層間の相互作用だけで決定しないことを示唆している。また、CdSe に関しては、実験的に得られた安定構造を再現しておらず、矛盾が生じた。この矛盾に関しては、VASP の計算精度を再検討する必要がある。

図 9 に、我々が計算で求めた $\Delta E_{\text{ZB-WZ}}$ と WZ の c/a 比との相関関係を示した。この結果から、 $\Delta E_{\text{ZB-WZ}}$ と WZ の c/a 比との間には線形近似が成立した。また、ZB については理想的な軸比 $c/a = 1.633$ よりも大きいこと、WZ においては小さいことが示され、実験結果と整合し

た。これは図7(b)に示した γ' と c/a 比の関係と、図8に示した γ' と ΔE_{ZB-WZ} の関係から、理解できる。以上より、 γ' と ΔE_{ZB-WZ} との相関性、およびZBとWZの安定性は、第一原理計算により求めた ΔE_{ZB-WZ} や c/a 比からアプローチを行うことで議論できることを示唆している。

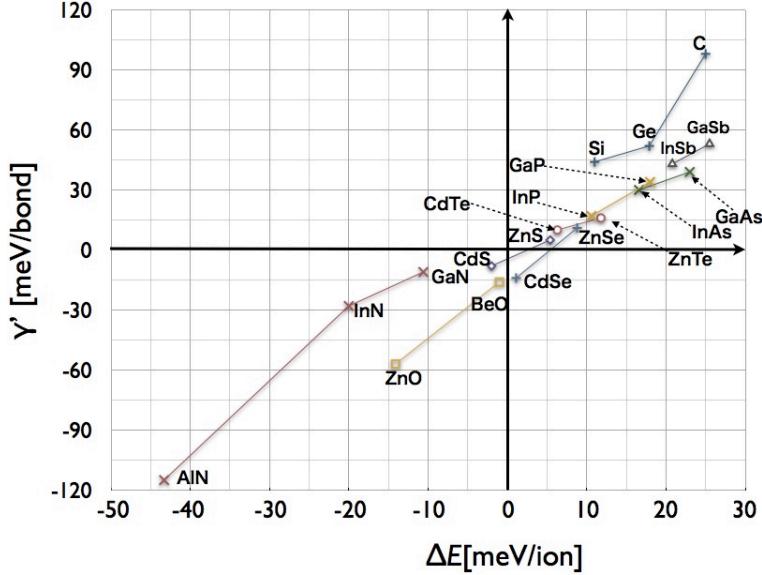


図8: 積層欠陥エネルギー(γ')と、ZBとWZの構造エネルギー差(ΔE_{ZB-WZ})との相関。

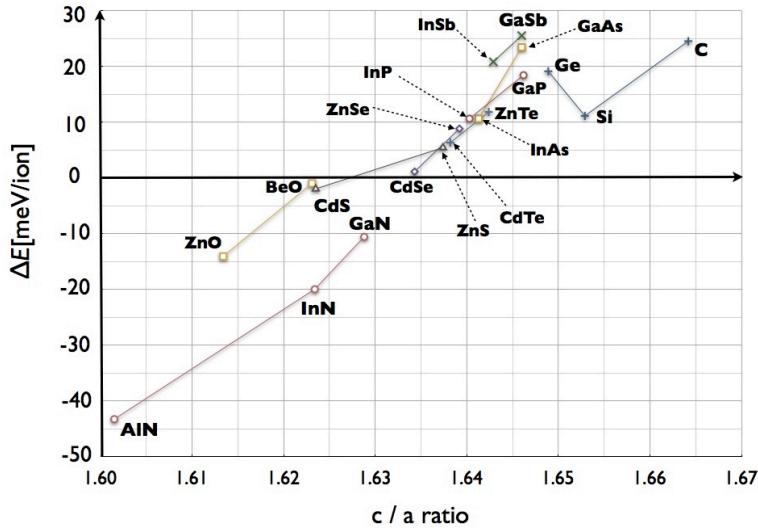


図9: 構造エネルギー差(ΔE_{ZB-WZ})と、WZの c/a 比との相関。

引用文献 [1] S. Takeuchi, and K. Suzuki, “Stacking Fault Energies of Tetrahedrally Coordinated Crystals,” Phys. Stat. Sol., (a) 171 (1999), 99-103.

2.2 SiO_2 多形の高圧平衡：E-V 曲線からの高圧平衡算出

背景 VASP で求めた E-V 曲線から 2 相が高圧で平衡する時の圧力を見積もる。

SiO_2 は種々の多形をとることが知られている。図 10 は SiO_2 の温度圧力状態図である。これら高温、高压相は、一度できてしまうと常温常压でも安定に存在する場合がある。Stishovite を除いた多形においてはシリコンを中心とした SiO_4 四面体を作る。この局所的な相似性にも関わらず、密度では約 2 倍、体積弾性率は約 18 倍もの広範囲にも及ぶことが SiO_2 の特徴でもある [1]。また、高温で安定な Cristobalite, Tridymite の 2 つの多形は、急冷却することで低温では準安定相として存在することが確認されている [2]。

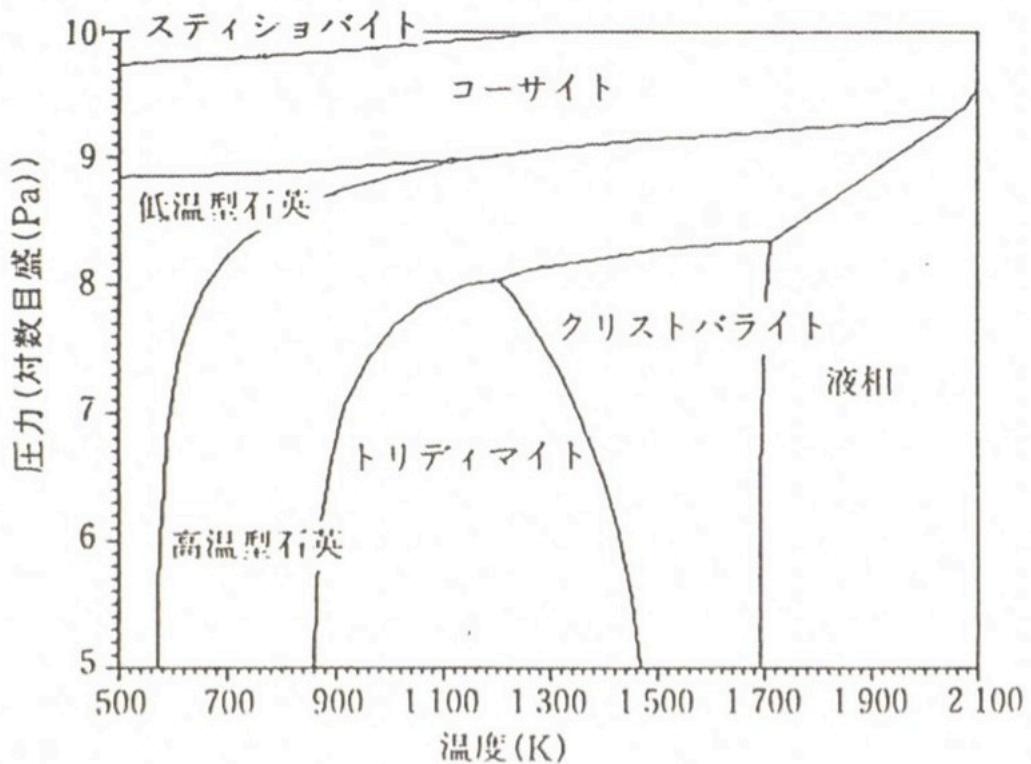


図 10: SiO_2 多形の状態図。

計算結果 図 11(a) は、VASP を用いて描いた、各 SiO_2 多形の基底状態における E-V 曲線である。縦軸、横軸はそれぞれ、一原子あたりのエネルギー、体積を表している。高压で安定な Stishovite 以外の構造はほぼ同じエネルギーで最安定となった。

2.2.1 2 相間の平衡圧力の求め方

VASP で求めた E-V 曲線から 2 相が高圧で平衡する時の圧力を見積もる。まず熱力学の第一法則より、内部エネルギー変化 dE は、系に取り込まれた熱 δQ から系のした仕事 δW をひいて

$$dE = \delta Q - \delta W \quad (8)$$

これは可逆な断熱過程では $\delta Q = 0$ および $\delta W_{\text{rev}} = PdV$ であるから

$$dE = -PdV \quad (9)$$

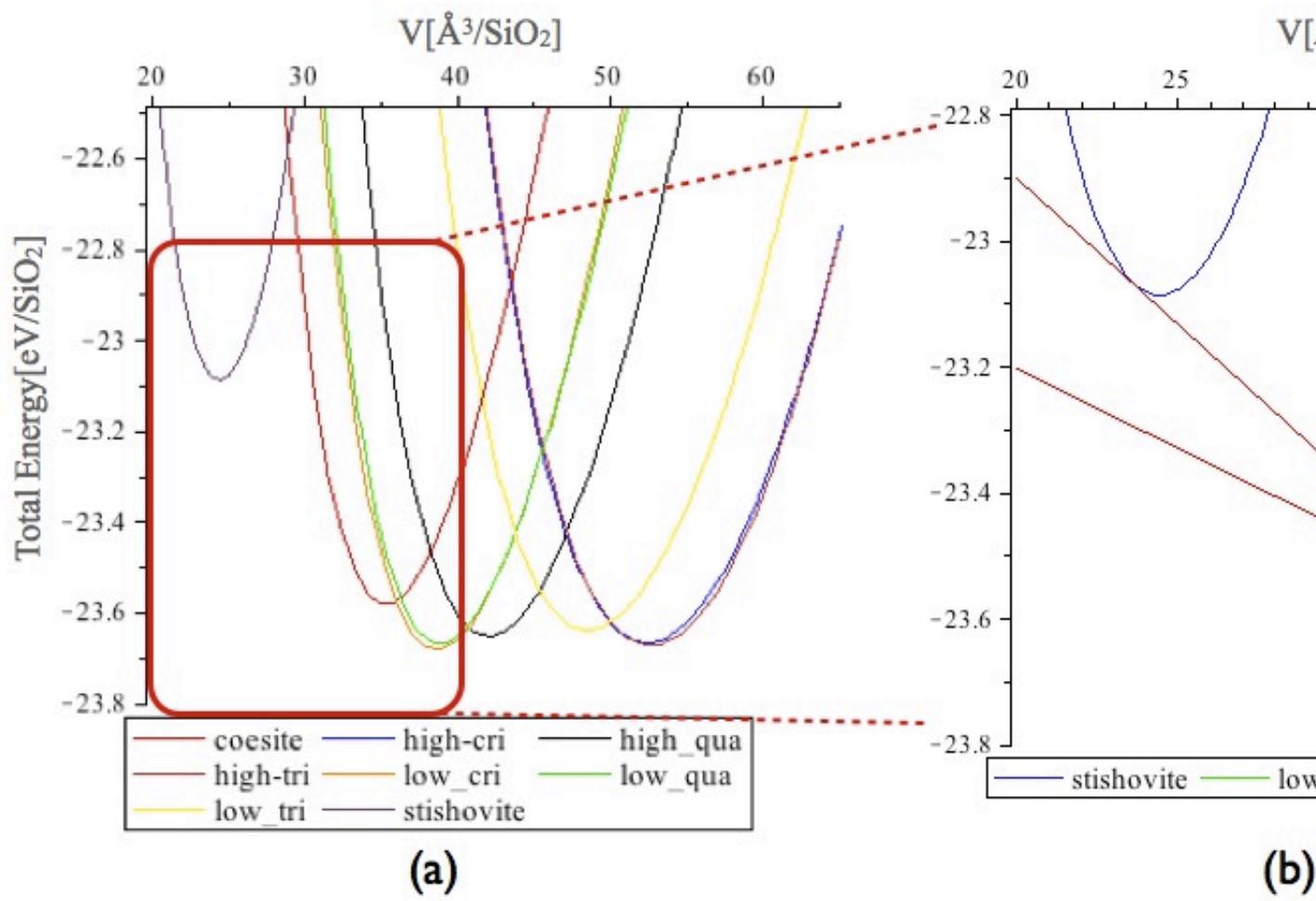


図 11: SiO₂ 多形の E-V 曲線. (a) 多形 8 種の E-V 曲線. (b) stishovite と coesite, coesite と low quartz の共通接線.

よって、圧力 P は

$$P = -\frac{dE}{dV} \quad (10)$$

で求めることができる。この式 (10) より、E-V 曲線の傾きが圧力を示していることがわかる。つまり、2 本の E-V 曲線があるとき、その共通接線の傾きは相転移時の圧力と等しい。

そこで図 11(b) のように Stishovite, Coesite, Low Quartz の E-V 曲線を取り出して、それぞれの E-V 曲線の共通接線の傾きを測った。ここで共通接線の単位は eV/Å である。これを GPa に変換するには

$$1[\text{GPa}] = 0.00624150948[\text{eV}/\text{\AA}] \quad (11)$$

を用いる。Stishovite と Coesite, Coesite と Low Quartz の E-V 曲線の共通接線の傾き-0.047,-0.025 を、この式 (11) に基づいて変換した結果は表 1 のようになった。計算結果は、文献値と比較的よく一致している。

表 1: 2 相共存圧力.

	計算結果 [GPa]	文献値 [GPa][3]
Stishovite-Coesite	7.5	10.0
Coesite-Low Quartz	4.5	3.5

参考文献

- [1] 森口 晃治, 関 彰, 「シリコン-酸素間の局所相互作用から見たバルク物性ー」, (住友金属 1995).
- [2] 砂川 一郎, 「結晶 成長, 形, 完全性」,(共立出版 2003).
- [3] 黒田 吉益, 諏訪 兼位, 「偏光顕微鏡と岩石鉱物」,(共立出版 1968).

2.3 Si 完全結晶内での O 原子の侵入位置：手動緩和

背景 VASP に組み込まれている構造緩和スイッチ (IBRION) を入れて、おまかせで緩和させると時々最安定位置ではないところでストップする。詳しくは分からぬが、電子構造計算の対称性を無くした (P1 に設定) 場合でも起こることから、構造緩和ルーチンに問題があるようと思われる。これをもっとも簡単に回避するには、動かしたい原子を対称性から外れた位置においてから実行する。それでもおかしい場合は、原子位置を手動で設定してエネルギー曲面を書かせる必要がある。ここでは、Si 結晶中に O 原子を入れた時の安定位置を求めた例を紹介する。O は Si-Si 間のボンドセンターから少し外れた位置 (off-center) に居ることが知られている。

計算手法 O 原子を配置する Si 完全結晶は、ダイヤモンド構造を示す Si₈ 原子のユニットセルを 3 次元方向にそれぞれ 2 倍ずつ拡張した 2x2x2 スーパーセル、64 原子のモデルを作成した。任意の Si-Si 結合付近に酸素を 1 原子配置した。図 12(a) は視覚的に表した今回の計算モデルである。なお、この図において O 原子を配置している面は、Si-Si 結合に垂直である。対称性の観点から、結晶の (111) 面に直交する Si-Si 結合のボンドセンターを site1 として、計 9ヶ所の配置位置を図 12(b) のように定めた。ここでは、隣接する配置サイト間の距離は Si-Si 結合の 1/8 の長さとなる約 1.62Å でとっている。配置した O 原子の第一、および第二近接 Si 原子である 8 原子を緩和させ、それ以外の原子を固定し、安定位置と系のエネルギーを求める計算を行った。

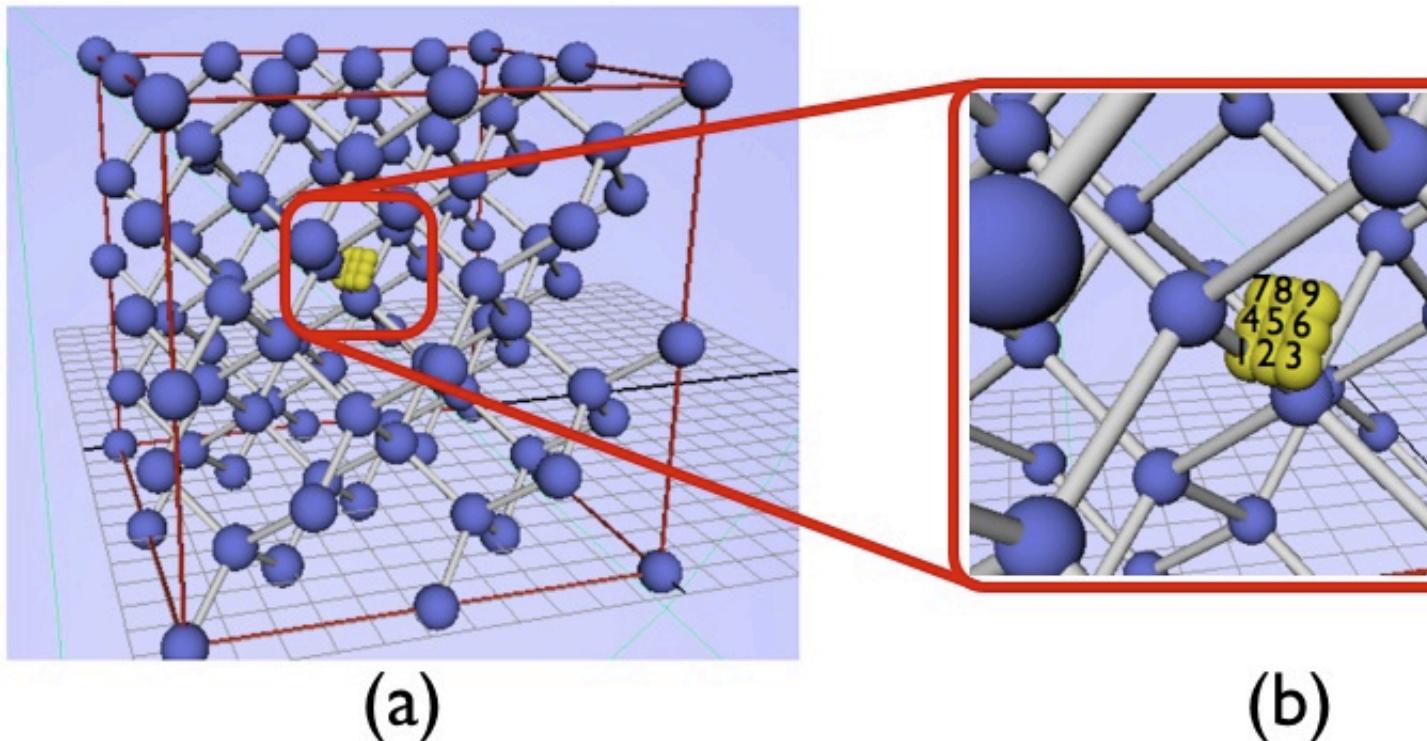


図 12: Si 完全結晶内に O 原子を配置した構造モデル。 (a) Si スーパーセル、(b) O 原子の配置面。

計算結果 図 13(a) は、酸素原子の配置面の site1, 3, 7, 9 それぞれの座標を (1.0, 1.0), (3.0, 1.0), (1.0, 3.0), (3.0, 3.0) として 9 点の規格位置を定めた等エネルギー線図である。この図から、site1, 2, 4, 5 で囲まれた範囲にエネルギーの最安定域が存在することが分かるため、その範囲に対してより詳細な計算を行った。

図 13(b) のように、新たに縦横 5 点ずつの O 原子配置位置を定め、site1, 2, 4, 5 を含めた合計 25 点それぞれに対する第一原理計算を行った。その計算結果を、図 13(a) と同様に等エネルギー線図として表した。この図を site 2 の斜め上方から見た 3 次元的なエネルギー曲面を図 13(c) としている。図 13(c) における高さは、それぞれの原子配置で系のトータルエネルギーである。図 13(b),(c) において、Si-Si 結合のボンドセンターである site1 に酸素原子を配置した場

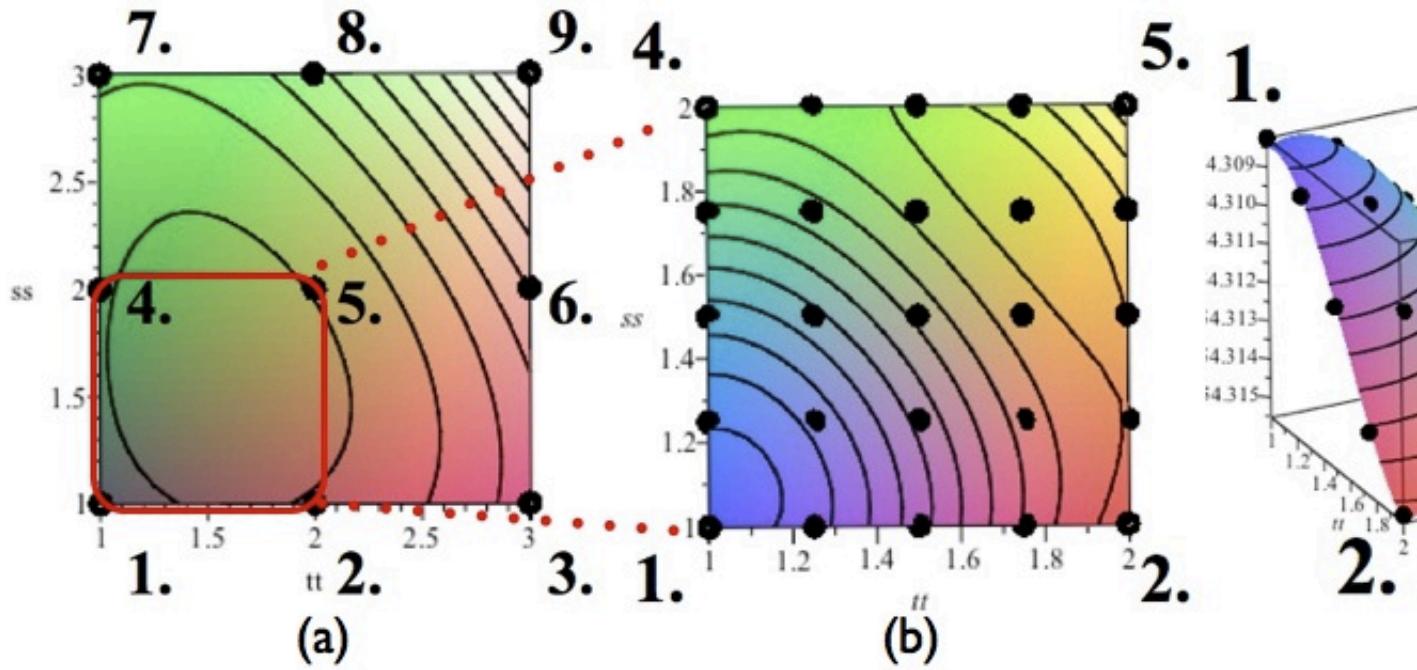


図 13: O 原子の侵入位置の違いによるエネルギー曲面図。(a) 求めたエネルギー曲面。(b) site1, 2, 4, 5 で囲まれた範囲のエネルギー曲面図。(c) (b). を斜め上方からみたエネルギー曲面の 3 次元図。

合、最もエネルギーが高く、不安定となった。その一方で、site2, 4 程度までボンドセンターから離れた位置に酸素原子を配置すると同心円状にエネルギーが低くなり、site5 付近で再びエネルギーが高くなるまで一定の範囲のエネルギー安定域が広がる。酸素原子の配置面は Si-Si 結合に垂直な面であり、またその対称性から、結合からその 1/8 程等しく離れた安定域が結合を取り囲むように存在すると考えられる。つまり、Si 完全結晶中に侵入した酸素原子は、結合の中心を取り囲むドーナツ状の安定域の任意の場所で安定すると示唆される。また、この Si 中の酸素侵入位置を求める計算を VASP の緩和機能を用いて行うと図 12(b) の site1、つまりボンドセンターが最安定となった。このことより VASP の緩和機能を使用する際は注意が必要である。

2.4 ZrCr₂Laves 相の phonon 計算による高温安定性

背景 本節では有限温度効果を加味した自由エネルギーの温度依存性を第一原理計算から求める手法を紹介する。対象は、典型的な AB₂ 型の構造を形成する ZrCr₂ Laves 相である。図 14 に示した通り ZrCr₂ Laves 相は MgCu₂(C14) 型, MgZn₂(C15) 型, MgNi₂(C36) 型という 3 つの構造をとり、図 15 のように高温になるにつれ C15 → C36 → C14 と最安定構造が遷移することが確認されている [?].

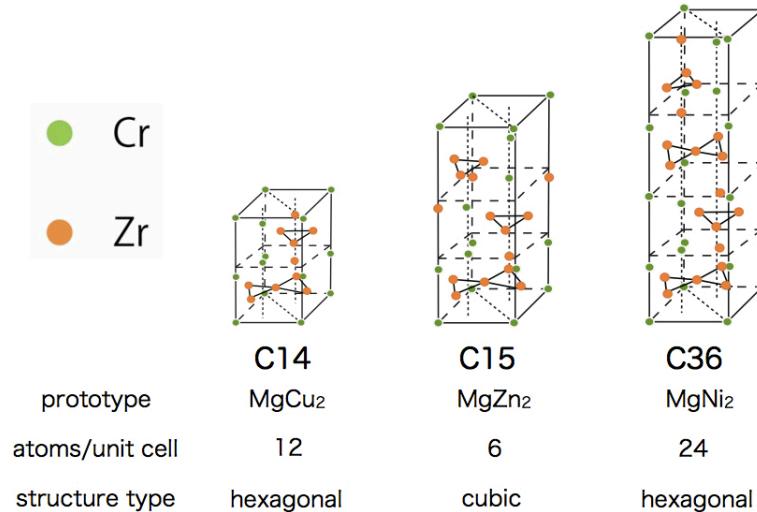


図 14: ZrCr₂ Laves 相の各積層構造。

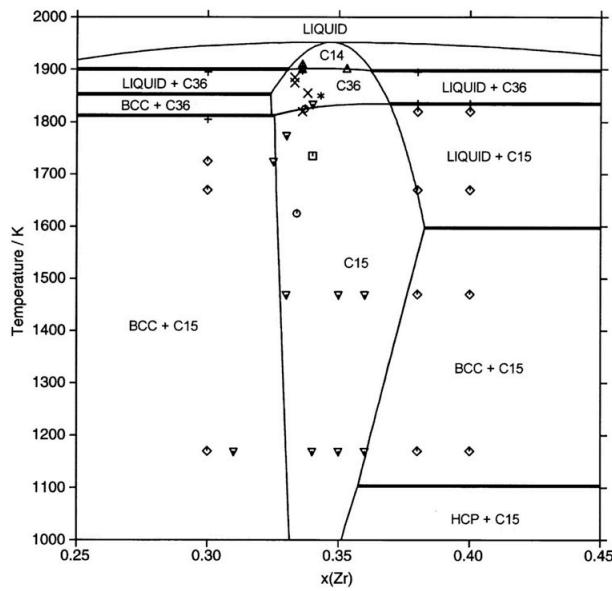


図 15: Zr-Cr 二元系状態図。

計算手法 まず計算モデルは実験的に報告されている各多形の格子定数を採用し、有限温度の熱振動効果を取り入れるため、Phonon-DOS 法を用いて各多形の自由エネルギーを求めた。?? 節で詳述するが、Phonon-DOS 法とはまず原子を調和振動子とみなし、力定数を求める。そし

てその力定数からフォノン分散曲線を求め、それを積分することでフォノン状態密度を算出し、熱振動効果を加味した有限温度の自由エネルギーを求めるという流れである。

本計算で Phonon-DOS 法を採用するにあたり、特に C36 に含まれる単位胞あたりの原子数が多く、計算時間も長時間に及ぶため、計算精度をやや低く設定しており、さらに熱膨張も取り入れていない。

結果 図 16 は C15 を基準とした各相の自由エネルギー差を示している。高温になるにつれ C15 から C14 へ安定相が変化するという点で、図 15 に示した実験結果と整合している。しかし 1800 ~ 1900 K において、C36 が最安定構造であるという実験結果を再現するには至らなかった。

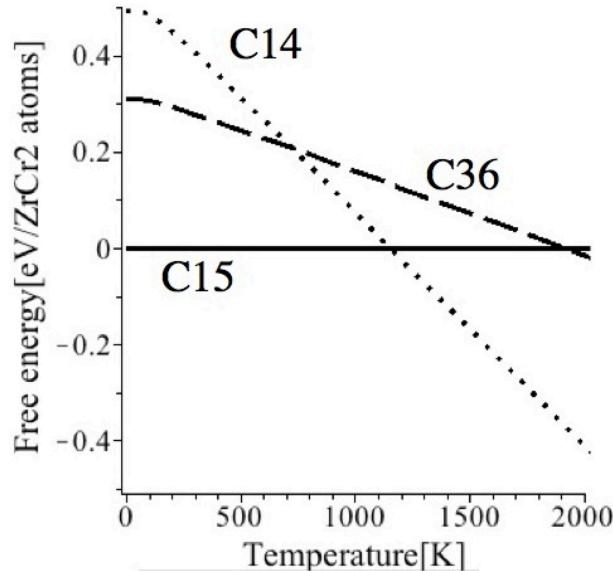


図 16: ZrCr_2 Laves 相における結晶多形の自由エネルギーの温度依存性。

参考文献

- [1] J. Pavlu, J. Vrestal, M. Sob, "Stability of Laves Phases in the CrZr System", CALPHAD-COMPUTER COUPLING OF PHASEDIAGRAMS AND THERMOCHEMISTRY, 2009.

2.5 SiC 結晶多形における熱膨張率

背景 2.4 節において、自由エネルギー算出に用いた MedeA-Phonon は、熱振動効果を加味するものの、熱膨張は取り入れることができない。しかし格子定数を意図的に操作し、各温度における最安定体積を計算することによって、熱膨張を求めることができる。本節では 3C, 4H-SiC を計算対象とし、この MedeA-Phonon を使って算出した熱膨張率を紹介する。

手法 3C-SiC は $c/a = 1$ の立方晶を形成する。それに対し、4H-SiC は、hexagonal 構造であるため、 c/a 比は一般的に最密充填構造の理想軸比 1.63 と異なる。VASP で構造最適化を行うと、 $c/a = 3.10(1.55 \times 2)$ となる。したがって熱膨張を議論する際、3C-SiC は等方的な膨張を考えればよいが、4H-SiC は a 軸と c 軸の線形膨張率が異なる。

今回利用した MedeA-Phonon は一定体積のもと、系の自由エネルギーの温度依存性を計算する。そこで 3C-SiC は a 軸、 c 軸方向に等法的に格子定数を変化させ、各モデルの自由エネルギーを求め、各温度での最安定体積を計算し、熱膨張率を求めた。4H-SiC は a 軸、 c 軸方向を別々に格子定数を変化させ、各温度における自由エネルギーの格子定数依存性を表すエネルギー曲面を描いた。そしてその最小値をとる格子定数を算出し、 a 軸、 c 軸各々に対する線形膨張率の温度依存性を求めた。

結果 図 17 は各温度における 3C-SiC の自由エネルギーの格子定数依存性を示している。横軸とした a/a_0 において a_0 は零点振動を加味していない基底状態における格子定数を示している。各温度の自由エネルギー曲線における最小値は、その温度での格子定数および自由エネルギーを示している。これによると温度の上昇とともに、格子定数は増加し、熱膨張を再現している。

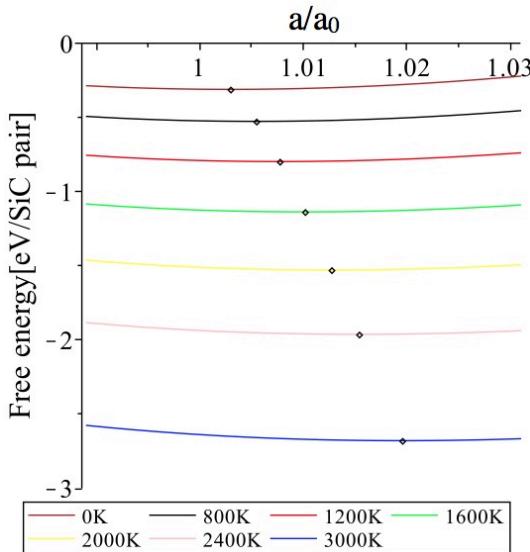


図 17: 各温度における 3C-SiC の自由エネルギーの格子定数依存性。

一方、図 18 は各温度における 4H-SiC の自由エネルギーの a 軸、 c 軸の依存性を示している。すべての温度域において、基底状態における格子定数 ($(a/a_0, c/c_0) = (1.0, 1.0)$) を青点、(a)500K (b)1000K (c)1500K における格子定数を赤点で示している。こちらも 3C-SiC と同様に、温度上昇とともに格子定数が推移し、熱膨張を再現していることがわかる。

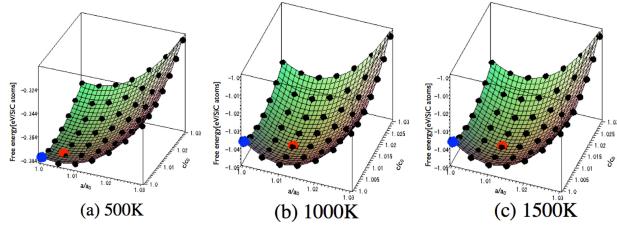


図 18: (a) 500K (b) 1000K (c) 1500K における 4H-SiC の自由エネルギーの格子定数依存性.

図 19 は、図 17 と図 18 で示した各温度域の格子定数を用いて求めた (a)3C (b)4H-SiC の線形膨張率の理論計算結果と、実験的に報告されている線形膨張率を示している。両図とも実験値と計算値の最大誤差は 0.03% ほどであり、計算値と実験値が非常に良く整合している。

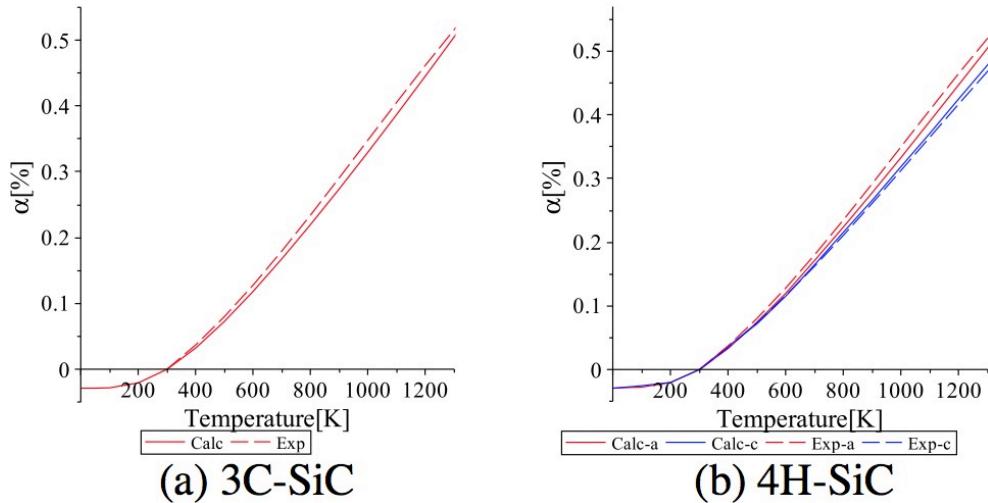


図 19: (a)3C-SiC (b) 4H-SiC における線形膨張率の温度依存性.

2.6 SiC 表面における C 原子の拡散活性化エネルギー

背景 拡散の活性化エネルギーを求めるのも第一原理計算では比較的簡単にできる。拡散パスに対応するエネルギー曲面の中で、按点となりそうなところを探してそのエネルギー値を求めれば良い。ここでは、もっとも簡単な SiC 表面の C 原子の拡散過程の活性化エネルギーを求めた例を紹介する。

高品質の SiC 単結晶を生成する成長手法として関学大金子らによって開発された準安定溶媒エピタキシー (Metastable Solvent Epitaxy) と呼ばれるプロセスでは、溶媒の液体 Si から 4H-SiC が析出してくる。図 20 に示した通り、MSE で生成された 4H-SiC 単結晶の {0001} 面の C-face は Si-face に比べて極端にステップが少ない。MSE において両界面が接する環境相は、微量の C 原子が拡散している液体 Si 薄膜であり、差異はない。そこで両界面における C 原子の吸着頻度、及び核生成頻度を等価と仮定すると、両面の形状は、吸着した C 原子の表面拡散速度に依存すると考えられる。

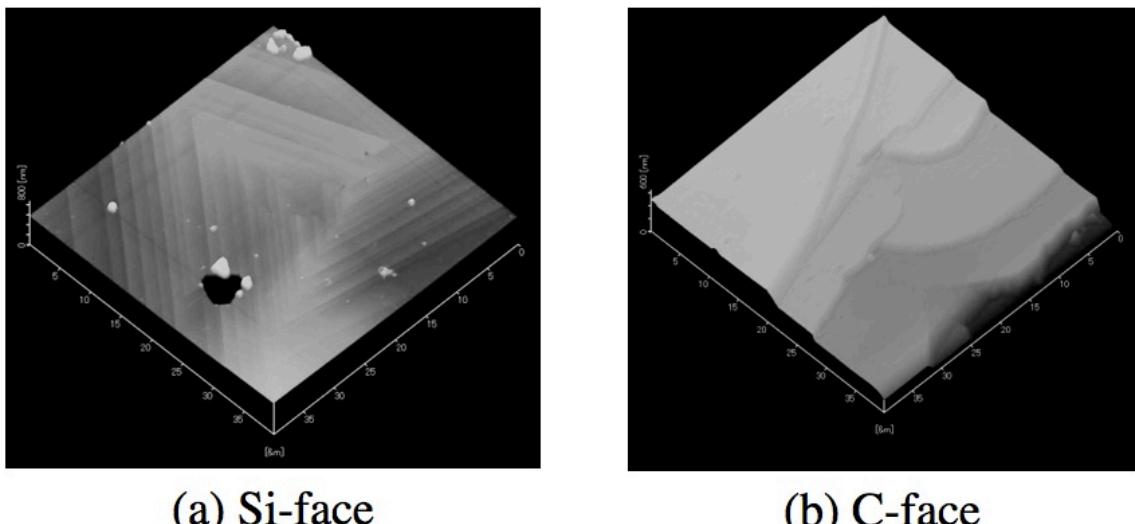


図 20: 4H-SiC の (a) Si-face および (b) C-face の走査トンネル顕微鏡像。

手法 実験は固液界面での反応であるが、計算は真空との界面を想定した。図 21(a) の Si-face、及び (b) の C-face で特徴的な 3 点をとり、C 原子を付着させたモデルを作成した。第一原理計算は表面を固定し、付着させた C 原子の位置を縦方向に振り、安定位置を求めた。そしてこれらの値からそれぞれの表面拡散経路の活性化エネルギーを求めた。

結果 図 22 は Si-face, C-face における C 原子が拡散する際の活性化エネルギーの模式図である。ここでは、両面においてもサイト 3 はエネルギーレベルが高く、C 原子は $2 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ のようにサイト 3 を通らずに、拡散すると予想される。また Si-face および C-face 共に、拡散経路における活性化エネルギーは小さく、高速に拡散する事が期待される。特に、C-face 側ではエネルギーバリアが 0.004eV とほとんどなく、さらに等価な拡散経路が多数存在するため、高速な拡散が期待でき、表面に付着した原子は即座にキンクに運ばれると予想できる。この差が face によるフラットさの違いの原因であることが示唆される。

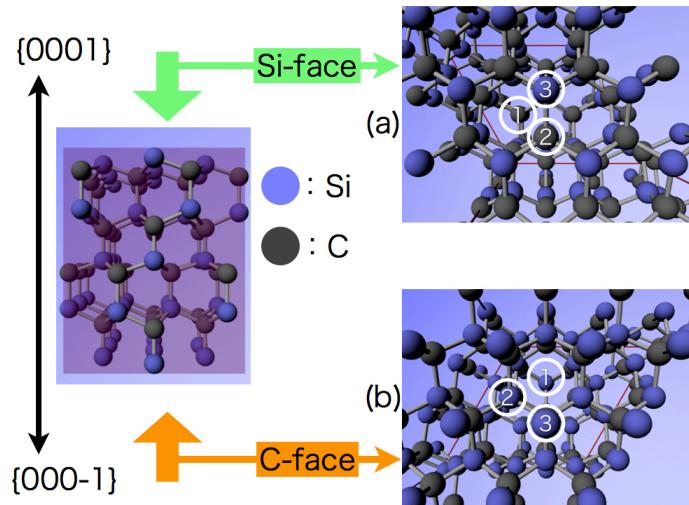


図 21: 4H-SiC の (a) Si-face (b) C-face における C 原子の吸着位置.

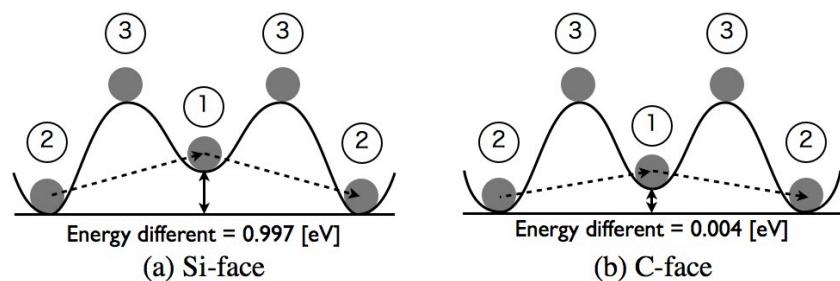


図 22: (a)Si-face (b)C-face での C 原子の活性化エネルギーの模式図.

2.7 SiC 極性表面のエネルギー計算

2.7.1 表面モデル

第一原理計算で単純な表面エネルギーを求めるのは容易である。完全結晶の上下に真空層を置き、ある方位を持った表面を2枚作る。これは、周期的境界条件を課した時、厚板のような形状となることから slab モデルと呼ばれる。そのような系のエネルギーと、原子数をそろえた完全結晶のそれとの差から表面積で割れば、表面エネルギーが算出できる。表面再配列 (surface reconstruction) の影響は、金属ではそれほどではないが、半導体では大きい。また、化合物の場合は原子数を合わせることが困難な状況が存在する。ここでは、SiC の(0001)面を対象として、化学ポテンシャルを用いた見積もり方を紹介する。

2.7.2 被覆率と化学ポテンシャル

SiC は $\langle 0001 \rangle$ 方向に向かって、Siだけの面、Cだけの面が交互に配列した構造をとる。この構造では (0001) 面と (000 $\bar{1}$) 面の終端面の構成元素の組み合わせにより、表面エネルギーが変わってくる。この様子を模式的に示すと図 23 のようになり、表面を覆う Si 原子の割合 (被覆率, coverage ratio) θ_{Si} によってまったく違った構造を取れることができわかる。現物の表面においても化合物表面がおかれた環境によって、どのような構造を取るかは非常に多様である。本研究では図 23 のようなスラブモデルを作成し、それぞれの表面エネルギーを計算した。 $\theta_{\text{Si}} = 0.5$ でないモデルでは、スラブ中の Si 原子数と C 原子数の比が 1:1 でなくなる。その場合、基準とする化合物だからでは表面エネルギーを見積もるために必要な適切な引き算ができない。この状態での表面エネルギー計算のためには、化学ポテンシャルに依存した計算法を利用する必要がある。

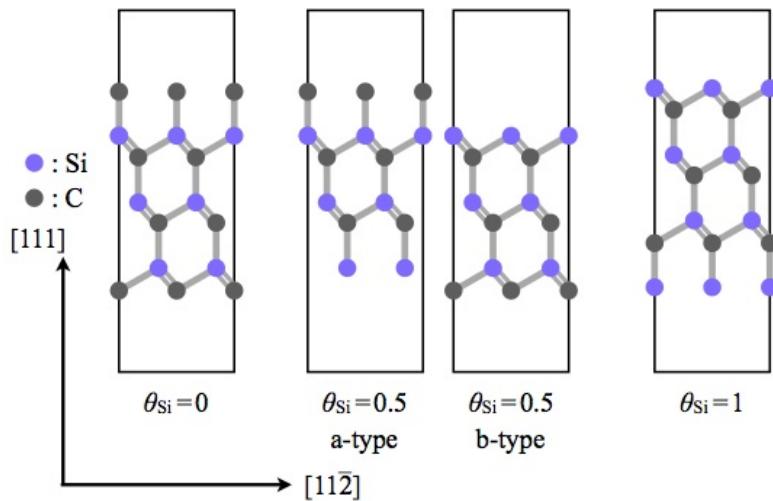


図 23: 表面を覆う Si 原子の割合を θ_{Si} とし、Si-rich, C-rich の環境を考慮したスラブモデルの模式図。なお $\theta_{\text{Si}}=0.5$ の場合、図のように a-type と b-type のモデルを作成した。

化学ポテンシャルの復習から始めよう。化学ポテンシャル μ は原子あたりの自由エネルギーを意味している。Si-C 系の組成-自由エネルギーが図 24 のようになっていると仮定しよう。横軸において、左端が Si100%，右端が C100% を示し、SiC は組成比 1:1 なので、中心に位置する。縦軸はエネルギーを示す。図中の曲線は、それぞれ Si バルク、C バルク、SiC バルクの模式的

な自由エネルギー曲線を示す。SiCは組成幅のないline compoundであるが、細かく見れば図に書いた通り、幅を持ち、先端では曲率を持っている。すると、SiCとSi完全結晶が平衡した状態では、2相の自由エネルギー曲線に破線Aで示した共通接線が引かれる。この両端にそれぞれ相に含まれる原子の化学ポテンシャル($\mu_{\text{Si}}, \mu_{\text{C}}$)が位置することになる。SiCはSiと平衡していることからこれをSi-rich環境と称する。

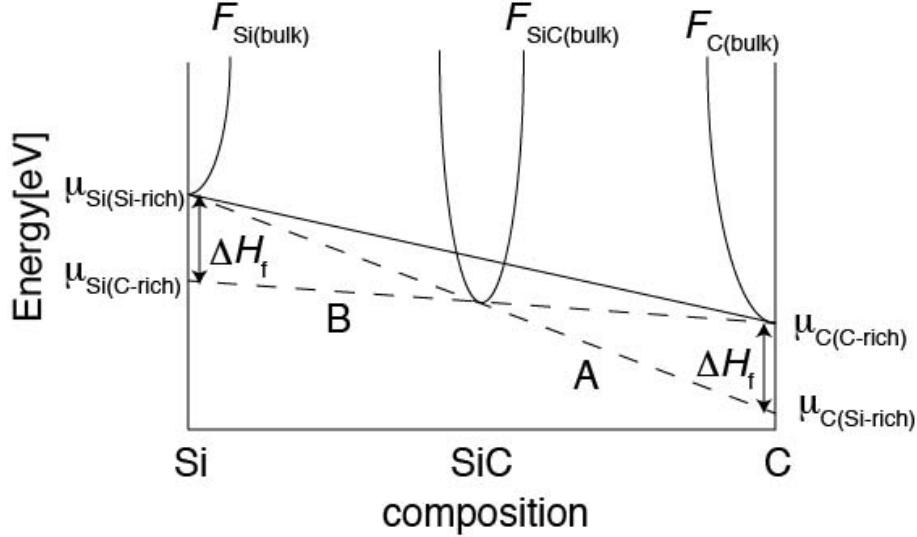


図 24: Si-C の系の組成・自由エネルギー図。横軸において、左端が Si100 %、右端が C100 % を示し、SiC は組成比 1:1 なので、中心に位置する。縦軸はエネルギーを示す。

このとき、SiC 中の化学ポテンシャルの値は、

$$\begin{aligned}\mu_{\text{Si}(\text{Si-rich})} &= \mu_{\text{Si}(\text{bulk})} \\ \mu_{\text{C}(\text{Si-rich})} &= \mu_{\text{C}(\text{bulk})} + \Delta H_f\end{aligned}\quad (12)$$

として計算される。ここで ΔH_f は SiC の生成エネルギー [eV/SiC pair], $\mu_{\text{Si}(\text{bulk})}$ は Si バルクの化学ポテンシャル, $\mu_{\text{C}(\text{bulk})}$ は C バルクの化学ポテンシャルを意味している。一方、C-rich 環境でも同様に、

$$\begin{aligned}\mu_{\text{C}(\text{C-rich})} &= \mu_{\text{C}(\text{bulk})} \\ \mu_{\text{Si}(\text{C-rich})} &= \mu_{\text{Si}(\text{bulk})} + \Delta H_f\end{aligned}\quad (13)$$

となる事が分かる。

これらの化学ポテンシャルの概念を反映させる事により、Si-rich と C-rich 環境それぞれの場合の表面エネルギー $E_{\text{SiC(surface)}}$ は、Si および C の原子数を $n_{\text{Si}}, n_{\text{C}}$ として、

$$\begin{aligned}E_{\text{SiC(surface)}} &= E_{\text{SiC(slab)}} - n_{\text{Si}}\mu_{\text{Si}(\text{bulk})} - n_{\text{C}}(\mu_{\text{C}(\text{bulk})} + \Delta H_f) \quad (\text{Si-rich}) \\ E_{\text{SiC(surface)}} &= E_{\text{SiC(slab)}} - n_{\text{Si}}(\mu_{\text{Si}(\text{bulk})} + \Delta H_f) - n_{\text{C}}\mu_{\text{C}(\text{bulk})} \quad (\text{C-rich})\end{aligned}\quad (14)$$

のように求められる。ここで注意してほしいのは、被覆率 θ_{Si} と C-rich, Si-rich とは関係ないことである。つまり、極端に言えば、C-rich においても Si で覆われた方がエネルギーが低くなることもあり得、一般に表面エネルギーは被覆率 θ_{Si} に依存して変化する関数となる。

計算結果 Si-rich, C-rich 両環境において, SiC の多形ごと, 表面ごとの表面エネルギーをそれぞれ図 25 にまとめた. $(1\bar{1}20)$, $(1\bar{1}00)$ 面は (0001) 面に直交した面で, Si と C が同数からなる非極性界面である. (a) より, Si-rich 環境下では, 3C, 4H, 6H といった多形に応じた大きな変化は見られることなく, (0001) 面が最も安定している事が分かる. 一方で, (b) より, C-rich 環境下でも, Si-rich 同様に多形に応じた変化は見られないが, (0001) 面が最も不安定である事が分かる.

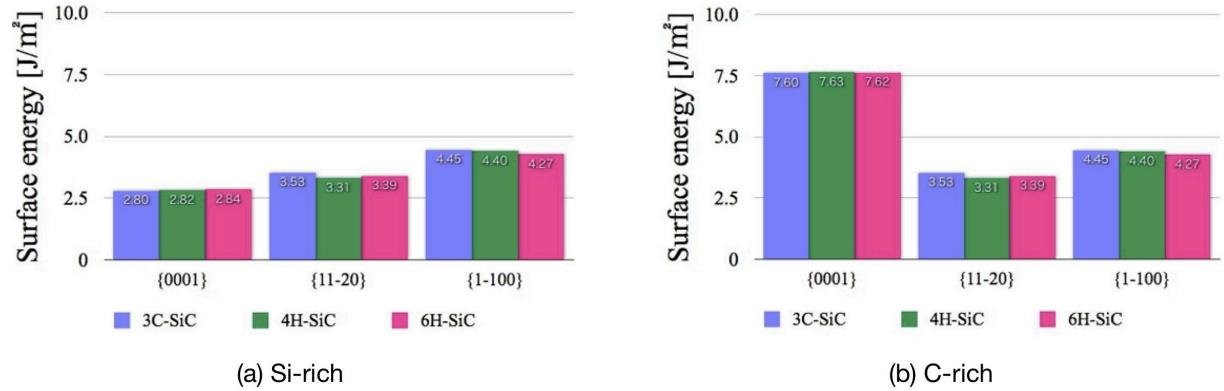


図 25: SiC の多形ごと, 表面ごとの表面エネルギー.

2.8 P, B を含んだ Si 結晶の積層欠陥エネルギーの第一原理計算

背景 欠陥エネルギーの中で第一原理英計算が比較的簡単な 2 次元欠陥の積層欠陥エネルギーに適用した例を紹介する。

最近、リン (P) をドープした Si 単結晶中の転位芯の分解挙動を、大野らが電子顕微鏡によって詳しく観察した [1]。図 26 は模式図で示した転位の分解挙動の week beam 法による電子顕微鏡像、この幅を測定し集計したヒストグラム、および、それから求めた stacking fault energy の dopant 濃度依存性を示している。それによると P の dopant 濃度が増えるにしたがって転位芯の分解幅が増加する、つまり stacking fault energy が減少する傾向を示している。一方、B を dopant とした場合は、このような依存性は見られない。これは、P の積層欠陥への拡散によると考えられる。この仮説を確認するため、第一原理計算で積層欠陥の振る舞いを調べた。

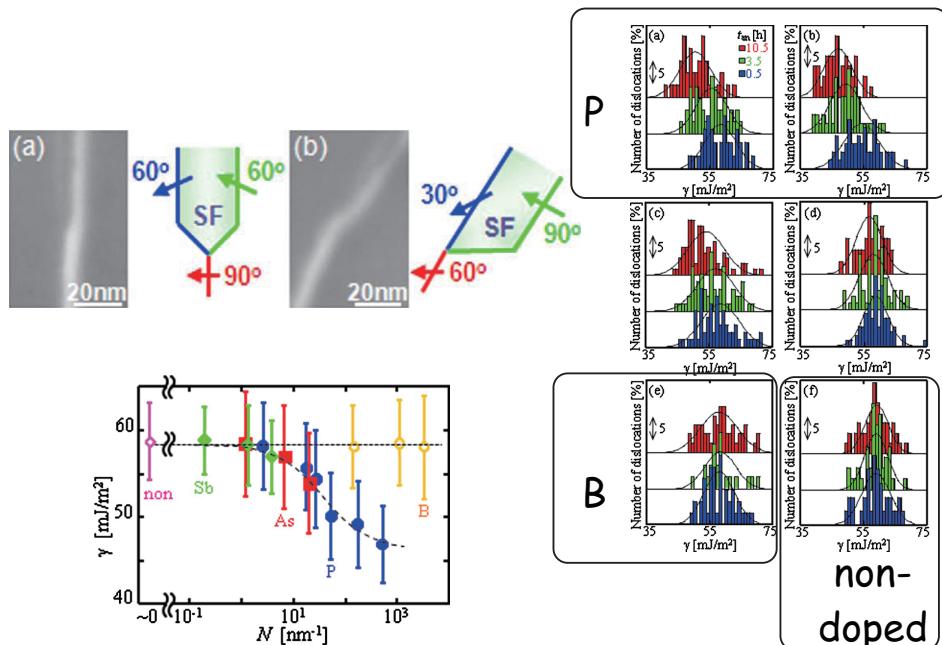


図 26: 模式図で示したような転位の分解挙動の week beam 法による電子顕微鏡像、この幅を測定し集計したヒストグラム、および、それから求めた stacking fault energy の dopant 濃度依存性。

計算モデル 図 27 の左パネルに示すような積層欠陥を含んだ 16 層で構成する長周期モデルを作った。ダイアモンド構造の四面体で $2 \times 2 \times 16$ で、No.10site と No.11site の間に四面体構造を崩さない glide-set の stacking fault が入っている。第一原理計算は VASP で、カットオフエネルギー 1000eV、PAW 近似を用いた。P および B を各層に配置してそのエネルギーを調べた。

結果 図 27 の右パネルは第 1 層から第 16 層を横軸にとり、それぞれの stacking の Si1 原子を P に置き換えた場合の計算結果である。9-12 層は cubic の積層から hexagonal の積層に変化している。縦軸に P をそれぞれの層で置換したモデル (ESF-Si(P)) と、P をいれていないモデル (ESF-Si) とのエネルギー差を表示している。これから明らかかなように、10,11 層の積層欠陥領域に P をおいた場合に、エネルギーは 0.1eV 程度下がっている。

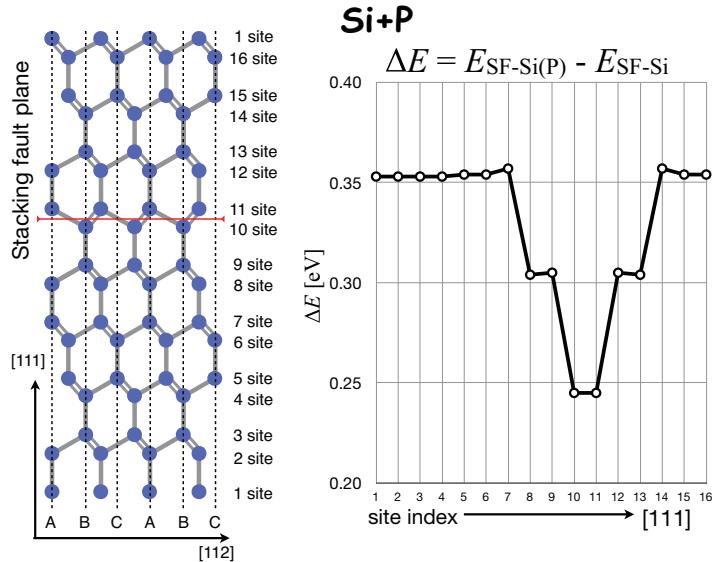


図 27: 原子配置の模式図と、それぞれの層の Si 一原子を P と置換した場合のエネルギー変化。

一方 B に関しても同様の計算を行った。その結果図 28 に示した通り、B が積層欠陥領域に入った場合は、完全結晶領域にいるよりもエネルギーが高くなる傾向があった。これより、P は積層欠陥領域に濃化する傾向が強く、さらに積層欠陥エネルギーを下げる傾向があることがわかった。一方、B に関してはこのような傾向は見られなかった。これらの結果は、実験結果と整合しており、積層欠陥エネルギーは P が濃化することによって減少し、B の場合は、積層欠陥領域から遠ざかり、エネルギー変化を与えないことが、第一原理計算によって判明した。

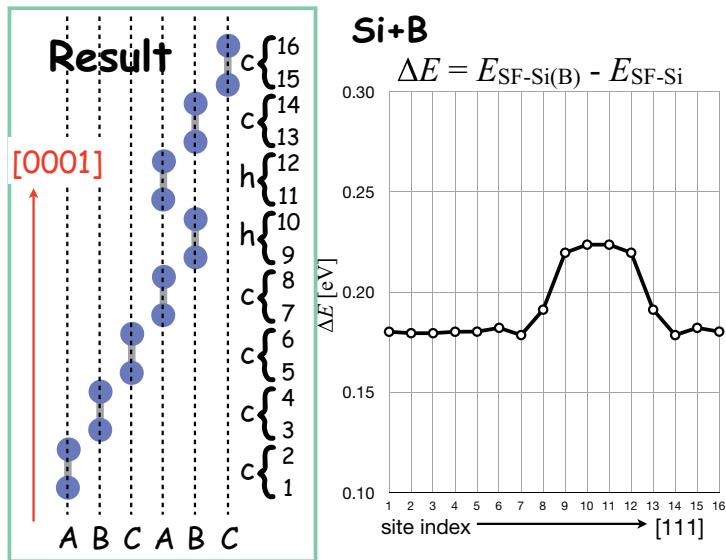


図 28: 原子配置の模式図と、それぞれの層の Si 一原子を B と置換した場合のエネルギー変化。

[1] Y. Ohno, T. Taishi, Y. Tokumoto, and I. Yonenaga, J. Appl. Phys. 108(2010), 073514.

2.9 核生成の活性化エネルギー

背景 拡散の活性化エネルギーと違って、核生成の活性化エネルギーは原理自身が大変難しい。ここでは、熱統計力学と組み合わせて、固々反応の析出過程で算出した例を紹介する。

古典的核生成論は、多くの教科書に出てくるとおり、1次の相転移において新相の芽(embryo)が核として成長する前段階では系のエネルギーは正となり、それを超えるための活性化過程(activation process)があるとする。エンブリオを半径 r の球状として、そのエネルギーを表現する式、

$$\begin{aligned}\Delta F &= -\frac{4}{3}\pi r^3 \epsilon(V) + 4\pi r^2 \sigma(S) \\ &= -\epsilon(n)n + n^{\frac{2}{3}}\sigma(n)\end{aligned}\quad (15)$$

において、 r が小さいと r^2 を含む表面エネルギー σ による右辺第二項が、 r^3 を含む体積エネルギー ϵ による第一項を優越し、図 29 の左パネルに示すように、成長初期には ΔF が上昇し、エネルギーに山が現れるとされている。半径 r に代わってクラスターサイズ n でとっても同じような式となる。この核生成の自由エネルギーを、金属系材料において一般的な析出過程を対象にして、求めようというのが本節での取り扱いである[1]。析出処理は状態図からは図 29 の右パネルに示すようなものである。高温の焼き入れ温度(quenching temp.; T_q)の単相領域に保持された試料を、低温に焼き入れた後、時効温度(annealing temp.; T_a)の2相領域で保持することに相当する。これによって溶質(solute)が過飽和(super saturation)となり、固溶限(solubility limit)からの比によって析出の駆動力(driving force)が働く。

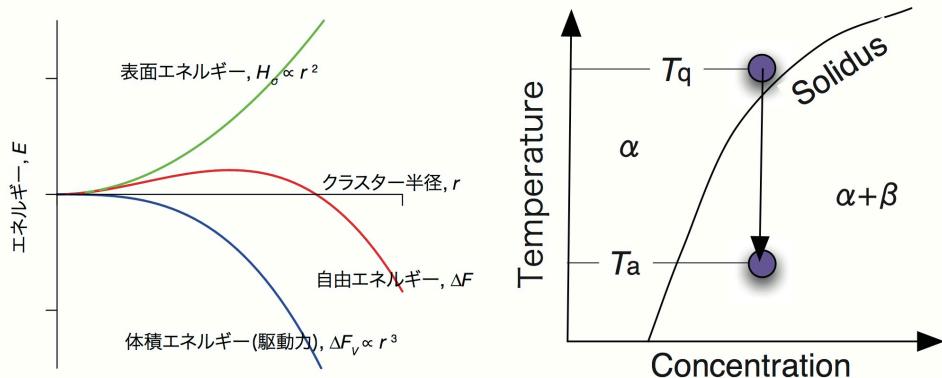


図 29: 核生成にともなう自由エネルギー変化のクラスター半径依存性。固体の析出現象の状態図による解説。

析出の核生成の始状態と終状態として図 30 のようなモデルを考える。析出の初期では、高温の均質固溶体での原子の配置はランダムな状態であり、孤立・分散した溶質原子が溶媒原子中にはばらばらに浮いている状態であり、正則溶体あるいは Bragg-Williams 近似が妥当である。一方、終状態はサイズ n のクラスターを 1 個作った状態である。すべての溶質原子はこのように反応し、それ以外に残る場合を考えなくてよい。このような系がいくつも存在する集団の平均を取ることが、カノニカルアンサンブルの自由エネルギーを考えることに相当する。この 2 つの状態のエンタルピー、エントロピー変化を別々に計算することによって、核生成に伴う系の平衡自由エネルギー変化を求めることが出来る。

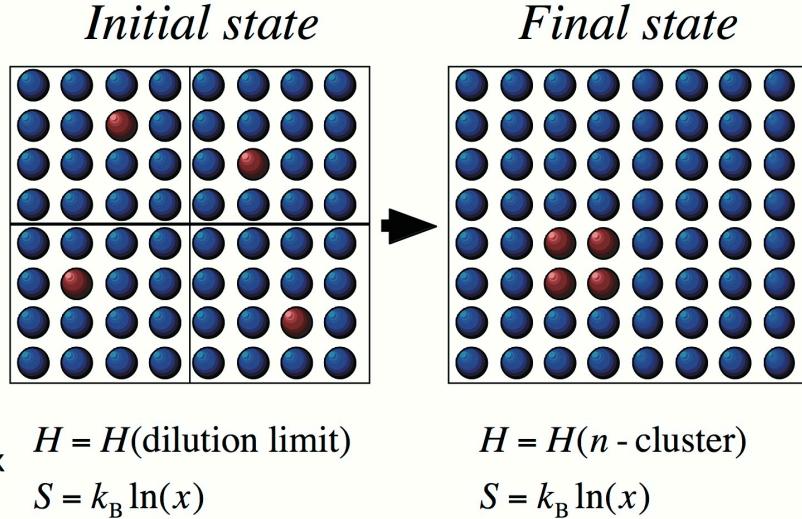


図 30: 析出核の自由エネルギー変化の始状態と終状態を示すモデル.

このようなモデルに基づく計算法は上条と福富によって導入された手法と同じである [2]. 彼らは, 析出にともなうエントロピー変化が, 初期組成を x とすると, 近似的に

$$\Delta S = k_B(n - 1) \ln x \quad (16)$$

となることを理想溶体近似から導出している.

計算モデル 計算は, 析出物の整合性が高い bcc Fe 中の bcc Cu の析出を対象とした. Fe-Cu 系は, 格納容器の実用鋼としても重要である. Cu は fcc 構造が安定だが, bcc Fe 中に析出する初期段階では歪みをなくすために整合析出する. 第一原理計算で求めた基底状態の格子定数は bcc-Fe 2.867Å および bcc-Cu 2.900Å である. 歪みエネルギーは 0.02eV/atom 程度であるので, これを無視している. 小さいモデルでは 54 原子, 大きいクラスタサイズの時には 128 原子の unit cell を用い, Fe 原子の一部を Cu に置き換えて内部緩和させてエネルギーを求めた. ここには, Cu 原子同士の結合生成にともなうエネルギー変化と界面の Fe-Cu 原子間の結合による界面エネルギーとが含まれている.

結果 図 31 には, それぞれのクラスター サイズを固定したときに最低エネルギーを示した Cu 原子の配置を示した. ここで示した Cu クラスターは Fe 原子に取り囲まれている. 例えば, $n = 4$ の場合には, 線状あるいは面上の配置も考えられるが, Cu はできるだけ Fe との結合を避けるために球状に集まる. n が大きくなったときにもこの傾向は見られるが, 必ずしも表面積を下げるだけではない. bcc Fe と bcc Cu の界面エネルギーは, 別におこなった VASP を使った計算から {110}, {111}, {100} 面でそれぞれ 0.24, 0.38 および 0.60 J/m² であるため, {110} 面で囲まれた構造を好む傾向がある.

図 32 の左パネルは純組成の bcc Fe と bcc Cu のエネルギーを結んだ線分である偏析極限 (segregation limit) から測ったクラスター エネルギーである. 析出の始状態から分かる通り, エンタルピー変化は孤立した溶質原子のエネルギーからのズレである. したがって図 32 の左パネルで原点と $n = 1$ の点を結んだ直線, つまり希薄極限 (dilution limit) からの差がこれに相当する. この希薄極限の延長線を新たな基準としてエネルギーを測ると, 基準軸の傾きが変わり, 図 32 の右パネル中にクラスター エネルギーと記した曲線が得られる. これに (16) 式のエントロ

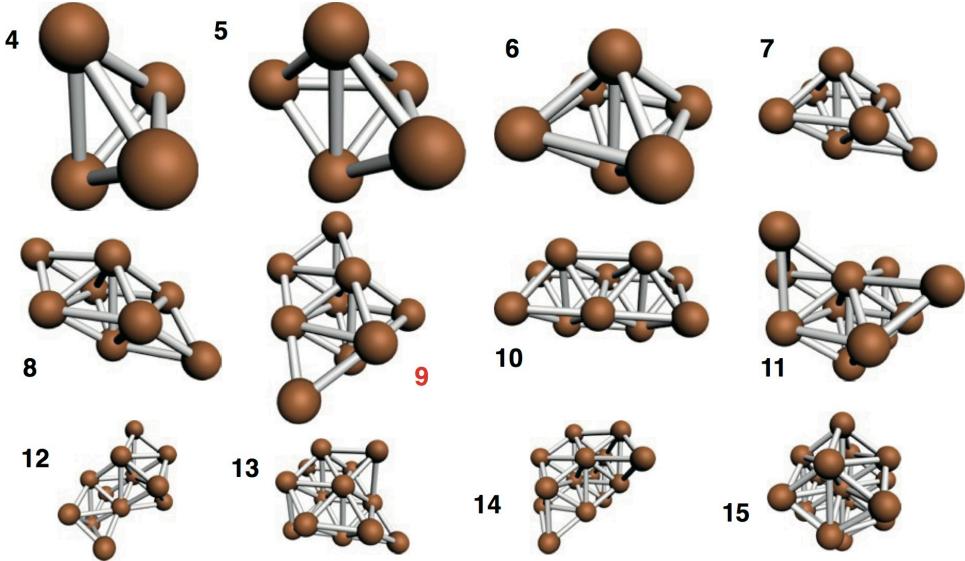


図 31: クラスター サイズ n で最安定エネルギーを示した原子の配置.

ピー変化を加えるとクラスター生成自由エネルギー変化が得られる. 曲線フィットによって求めた臨界半径と活性化エネルギーはそれぞれ 10-25 個, 0.4-0.8eV であった. これらは Goodman らが経験的に推測し, その後の実験の解釈に用いられている値と一致している [4].

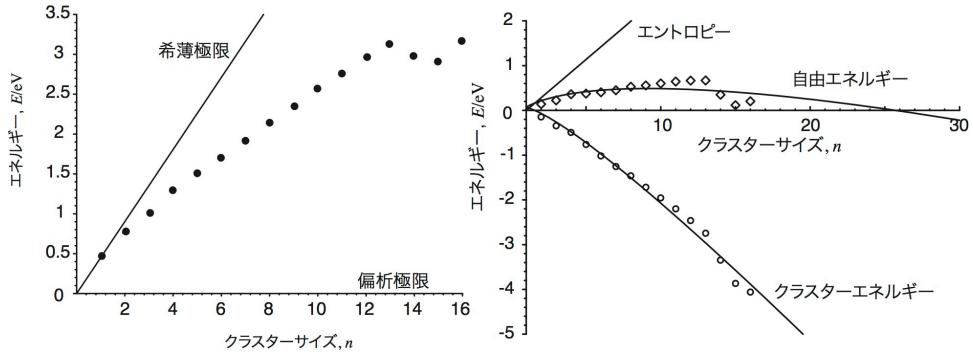


図 32: 偏析極限からの差で示した最安定エネルギーのクラスター サイズ 依存. Cu のクラスター サイズによる自由エネルギー変化. エントロピーは焼鈍温度 773K, 初期組成 1.4%Cu として求め, 曲線は計算値にフィットしてある.

さらに 3 元系へ拡張した場合にも, 同様にしてエントロピー効果を見積もることができる [3]. 構成している原子の種類と数が等しいのでエントロピー効果は等しく, エンタルピーの差が自由エネルギーの差となる. 図 30 は添加元素 Ni を, 対称的な $n = 15$ のクラスターの (a) 内部か (b)Fe との界面に配置した場合である. エンタルピー差は (a)2.73, (b)2.35eV となり, Ni は界面に偏析する傾向が強い. それぞれの原子間の相互作用パラメータを計算すると Fe-Cu:59.0, Cu-Ni:-0.7, Fe-Ni:0.5meV であり, Fe-Cu 間の強い正の反発的な相互作用を, 相互作用のほとんどない Ni を挟むことで緩和させていることが分かる. これらは実験結果と整合している.

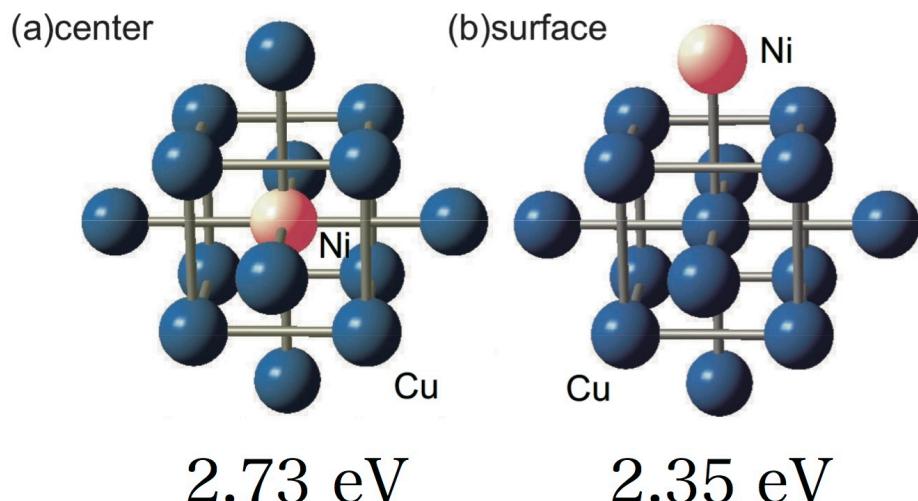


図 33: 第3元素として Ni を添加した場合の中心と表面のモデル.

参考文献

- [1] 西谷滋人, まてりあ, 46巻3号(2007), 創立70周年記念特集「材料科学の課題と展望 ナノマテリアル・環境材料を中心として」 pp.216-219.
 - [2] T. Kamijo and H. Fukutomi: Phil. Mag. A, 48(1983), 685-693.
 - [3] A.Seko, N.Odagaki, S.R.Nishitani, I. Tanaka and H. Adachi: Materials Trans., 45(2004), 1978-1981.
 - [4] S. R. Goodman, S. S. Brenner and J. R. Jow Jr.: Metal. Trans., 4(1973), 2371-2378.

3 VASPの使用法

3.1 計算ホストへのログイン

研究室の計算ソフトのインストールされているサーバ（以下計算ホスト）へは、外部から直接ログインできない構成になっている。本節では、研究室内のPCへリモートログインし、そのPCから、計算ホストへリモートログインするまでの操作を説明する。

1. 研究室のPCへログインする。下記のアカウント名とPasswordの欄には、配布したプリントに記載されているアカウント名とパスワードを入力する。

——ターミナル——

```
/Users/sakamotoyuichi% ssh {アカウント名}@192.218.172.38
Password:
Last login: Wed Oct 19 17:26:37 2011 from 192.168.1.59
nishitani-shigeruhito-no-mac-mini:~ vaspguest$ pwd
/Users/vaspguest
```

2. 計算ホストにログインする。

※こちらは先ほどのアカウント名とパスワードとは異なる。

——ターミナル——

```
nishitani-shigeruhito-no-mac-mini:~ vaspguest$ ssh {アカウント名}@192.168.5.12
Password:
Last login: Fri Oct 14 20:17:27 2011 from 192.168.1.61
Have a lot of fun...
test2@asura0:~>
```

3.2 VASPの実行

VASPでは図34のようなプロセスで計算が実行される。

VASPを実行するためにはINCARファイル、POSCARファイル、KPOINTSファイル、POTCARファイルの4つのInputファイルを用意する。なお、操作性を向上させるため、一つの計算ごとにディレクトリを作ることを推奨する。これらのファイルの詳細は付録3.5節に記載する。

まず、計算に使用するディレクトリの作成、ファイルのコピーの操作を行う。

——ターミナル——

```
#絶対パスを表示
default@asura0:~> pwd
/home/default
default@asura0:~> ls
Documents/ bin/ data/ public_html/
#ディレクトリの作成
default@asura0:~> mkdir guest
default@asura0:~> ls
Documents/ bin/ data/ guest/ public_html/
default@asura0:~> cd guest
default@asura0:~/guest> mkdir Si
#data のディレクトリにあるファイルをコピーする
default@asura0:~/guest> cp /home/default/data/Si/* Si/
#ファイル、ディレクリを表示
default@asura0:~/guest> ls Si/
INCAR KPOINTS POSCAR POTCAR
default@asura0:~/guest>
```

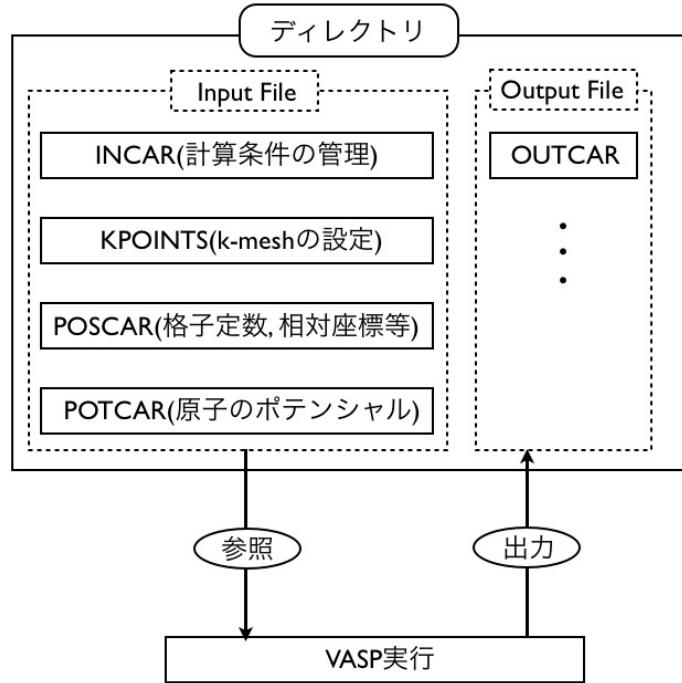


図 34: VASP の計算のプロセス. ディレクトリの中に 4 つの入力ファイルを用意して VASP を実行. 計算終了後, 結果をディレクトリに出力する.

次に, 用意した 4 つのファイルを使い VASP を実行する.

——ターミナル——

```
#コマンドのパスを表示
test@asura0:~/Si> which vasp
/usr/local/vasp/vasp.4.6.28/vasp
#計算実行のコマンド
test@asura0:~/Si> vasp
running on 1 nodes
distr: one band on 1 nodes, 1 groups
vasp.4.6.28 25Jul05 complex
POSCAR found : 1 types and 2 ions
LDA part: xc-table for Pade appr. of Perdew
POSCAR, INCAR and KPOINTS ok, starting setup
FFT: planning ... 1
reading WAVECAR
entering main loop
      N          E          dE          d eps        ncg        rms ...
DAV:  1  0.912638858489E+01  0.91264E+01 -0.30406E+03  560  0.809E+02.
DAV:  2  -0.873197391498E+01 -0.44878E+00 -0.44879E+00  720  0.138E+01
DAV:  3  -0.873458183285E+01 -0.26079E-02 -0.26075E-02  832  0.130E+00
DAV:  4  -0.873458882206E+01 -0.69892E-05 -0.69892E-05  768  0.611E-02 ...
DAV:  5  -0.872574201848E+01 -0.11826E-02 -0.17346E-03  640  0.263E-01 ...
DAV:  6  -0.872581715611E+01 -0.13583E-04 -0.25872E-05  568  0.323E-02 ...
DAV:  7  -0.872581713107E+01  0.25041E-07 -0.70291E-07  288  0.681E-03
   1 F= -.87258171E+01 E0= -.87256900E+01 d E =-.872582E+01
curvature: 0.00 expect dE= 0.000E+00 dE for cont linesearch 0.000E+00
trial: gam= 0.00000 g(F)= 0.144E-44 g(S)= 0.000E+00 ort = 0.000E+00 ...
search vector abs. value= 0.100E-09
reached required accuracy - stopping structural energy minimisation
```

計算終了後, ディレクトリ内に OUTCAR ファイル等が生成される.

——ターミナル——

```
test@asura0:~/Si> ls
CHG      CONTCAR    EIGENVAL  INCAR*   KPOINTS*  OUTCAR  POSCAR*   POTCAR*  WAVECAR  vasprun.xml
CHGCAR   DOSCAR     IBZKPT    INCAR~*  OSZICAR   PCDAT  POSCAR~*  PROCAR   XDATCAR
```

OUTCAR ファイルは計算終了後に作成されるファイルである。この OUTCAR ファイルには計算終了後の自由エネルギー、基本並進ベクトル、各座標座標データなどのデータが出力される。また、他にもバンドの数、原子にかかるフォースの大きさや計算時間も出力される。

——ターミナル——

```
test2@asura0:~/Si> cat OUTCAR
vasp.4.6.28 25Jul05 complex
executed on           LinuxIFC date 2011.10.14 21:58:52
running on      1 nodes
distr: one band on 1 nodes,    1 groups
:
:
:
VOLUME and BASIS-vectors are now :

-----
energy-cutoff :     600.00
volume of cell :    70.65
direct lattice vectors          reciprocal lattice vectors
0.000000122 3.281162598 3.281162538 -0.152385014 0.152385017 0.152385014
3.281162598 0.000000061 3.281162538 0.152385014 -0.152385017 0.152385014
3.281162598 3.281162538 0.000000001 0.152385014 0.152385011 -0.152385020
```

3.3 E-V 曲線の作成

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。さらに、エネルギーを体積で一次微分して圧力を得ることができ、二次微分では、固体の硬さを求める 것도できる。以下では、ダイヤモンド構造をもつ Si をモデルとして E-V 曲線を描く操作を示した。

1. VASP の計算を実行する。

——ターミナル——

```
test@asura0:~/Si> ls
INCAR KPOINTS POSCAR POTCAR
test@asura0:~/Si> vasp
```

2. 計算実行後、まずはエラーが起こっていないかを確認するため、cat で OUTCAR ファイルを確認する。エラーがなければ、OUTCAR ファイルから体積とエネルギーを抽出する。OUTCAR ファイルは行数が多いため、grep することを勧める。TOTEN は一番最後に出力された値がエネルギーの収束値を表す。

——ターミナル——

```
test@asura0:~/Si> grep "TOTEN" OUTCAR
free energy TOTEN =       6.85808160 eV
free energy TOTEN =      -10.78884267 eV
free energy TOTEN =     -11.01663957 eV
free energy TOTEN =     -10.90056580 eV
test@asura0:~/Si> grep "volume of cell" OUTCAR
volume of cell :        40.89
volume of cell :        40.89
```

3. 次の計算を実行すると、OUTCAR ファイル等の出力ファイルが上書きされてしまうため、バックアップをとっておく。

```
test@asura0:~/Si> mkdir default
test@asura0:~/Si> cp ./* default/
cp: omitting directory './default'
test@asura0:~/Si> ls
CHG CONTCAR EIGENVAL INCAR OSZICAR PCDAT POSCAR~ PROCAR XDATCAR
vasprun.xml CHGCAR DOSCAR IBZKPT KPOINTS OUTCAR POSCAR POTCAR WAVECAR default/
test@asura0:~/Si> ls default/
CHG CONTCAR EIGENVAL INCAR OSZICAR PCDAT POSCAR~ PROCAR XDATCAR
CHGCAR DOSCAR IBZKPT KPOINTS OUTCAR POSCAR POTCAR WAVECAR vasprun.xml
```

4. POSCAR ファイルの格子定数の倍率を 1.0 から 0.8 や 1.2 などに書き換える。

```
test2@asura0:~/Si> emacs POSCAR
```

倍率の変え方は1を基準に0.1(0.8,0.9,1.0,1.1,1.2) や0.05(0.9,0.95,1.00,1.05,1.10)刻みでとることをお勧めする。

```
(Si)8 (P1) diamond Si / k-0.3 / cut 400
1.0000000000000000
5.4689000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 5.4689000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 5.4689000000000000
(8)
Direct
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.0000000000000000
0.5000000000000000 0.0000000000000000 0.5000000000000000
0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.5000000000000000
0.2500000000000000 0.2500000000000000 0.2500000000000000
0.7500000000000000 0.7500000000000000 0.2500000000000000
0.7500000000000000 0.2500000000000000 0.7500000000000000
0.2500000000000000 0.7500000000000000 0.7500000000000000
```

○：格子定数の倍率

：基本並進ベクトル

○：原子数

O：原子位置

図 35: POSCAR ファイル

5. 計算を実行する.

```
test2@asura0:~/Si> vasp
```

6. 2と同様に6で計算したOUTCARファイルをcatし、エラーがないかを確認する。その後、体積とエネルギーを抽出する。

7. 新しいディレクトリを作り、入力ファイルと出力ファイルのコピーを取る。

```
test@asura0:~/Si> mkdir scale08
test@asura0:~/Si> cp ./* scale08/
cp: omitting directory './default'
cp: omitting directory './scale08'
test@asura0:~/Si> ls
CHG      CONTCAR  EIGENVAL  INCAR    OSZICAR  PCDAT  POSCAR~
PROCAR   XDATCAR  scale08/  CHGCAR  DOSCAR  IBZKPT
KPOINTS  OUTCAR  POSCAR  POTCAR  WAVECAR  default/
test@asura0:~/Si> ls scale08/
CHG      CONTCAR  EIGENVAL  INCAR    OSZICAR  PCDAT  POSCAR~
PROCAR   XDATCAR  CHGCAR  DOSCAR  IBZKPT  KPOINTS  OUTCAR
POSCAR  POTCAR  WAVECAR  vasprun.xml
```

8. 格子定数の倍率を変化させる分だけ、5から8の作業を繰り返す。

9. OUTCARファイルから抽出した体積を横軸に、エネルギーを縦軸にしてプロットし、E-V曲線を作成する。

以上のプロセスから図36のようなダイヤモンド構造のSiのE-V曲線を作成した。この図を作成するにあたり数値計算ソフトであるMapleを使用した。

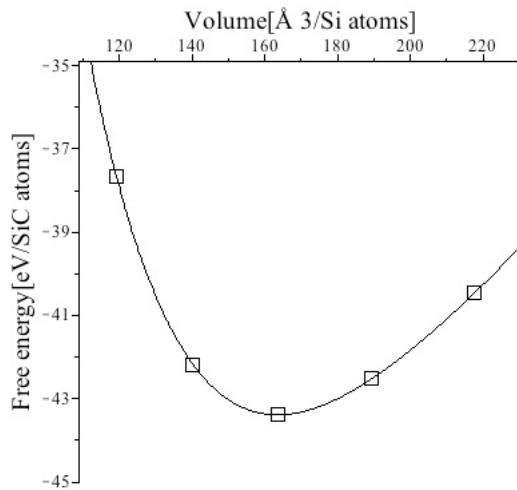


図 36: Si の E-V 曲線

3.4 Linux コマンド

- **cd**

- cd コマンドは、現在作業しているディレクトリを指定したディレクトリに移動するためのコマンド。cd [ディレクトリ名] で指定したディレクトリに移動できる。コマンド名 cd は Change Directory に由来する。

- **pwd**

- pwd コマンドは、現在作業しているディレクトリを表示させるためのコマンド。現在作業しているディレクトリのことをカレントディレクトリと呼ぶ。コマンド名 pwd は Print Working Directory に由来する。Linux のファイルシステムはルート「/」を起点とするツリー構造である。このルートから順にツリー構造をたどっていく指定方式を絶対パスと呼び、この方法では目的のディレクトリやファイルは必ず一意に指定できる。一方、カレントディレクトリから相対的にパスを指定する方法を相対パスと呼ぶ。カレントディレクトリは「.」という絶対パスで表されるという慣例があり、カレントディレクトリを基準にして相対パスを入力するには「./(目的のディレクトリまでの相対パス)」という体裁をとる。例えば、UNIX のコマンドラインで「./bin/xedit」というコマンドを入力した場合、このコマンドは「カレントディレクトリの真下にある「bin」というディレクトリから、「xedit」というファイルを探して実行する」と解釈される。GUI ベースのプログラムではカレントディレクトリを把握しにくいため、ほとんどの処理は絶対パスを用いて行われている。

- **ls**

- ls コマンドは、ls [オプション] でカレントディレクトリにあるファイルやディレクトリを表示するためのコマンド。コマンド名 ls は List directory に由来する。
 - * オプション
 - a 隠しファイルを含む全てのファイルを表示する。
 - l ファイルの詳細を表示する。
 - G ファイルタイプに応じて色分けする。
 - t タイムスタンプ順にソートする。
 - F ディレクトリには /、実行ファイルには * をつけて出力する。

- **mkdir**

- mkdir コマンドは、mkdir [作成ディレクトリ名] で指定したディレクトリを作成する。コマンド名 mkdir は Make Directory に由来する。

- **touch**

- touch コマンドは touch [オプション] [変更ファイル名] で更新日時を変更する。また指定した名前のファイルやディレクトリが存在しない場合、空ファイルを作成する。
 - * オプション
 - c 指定したファイルが存在しない場合でもファイルを作成しない。

- **cat**

- cat コマンドはファイルの内容の閲覧をしたり、ファイルを連結するためのコマンドであり、cat [ファイル名] で指定したファイルの内容を標準出力に出力する。コマンド名 cat は concatenate stdout に由来する。

- **more**

- more コマンドは、more [オプション] [閲覧したいファイル名] でファイルの内容を閲覧するためのコマンド。
 - * オプション
 - +/[パターン] パターン検索をし、そこから表示を開始する。
 - +[行数] 表示開始行を指定する。

- **less**

- less コマンドは、less [オプション] [閲覧したいファイル名] でファイルの内容を閲覧するためのコマンド。
 - * オプション
 - e ファイルの終端に二度到達すると終了する。
 - f テキストファイル以外でも警告を表示せずにファイルを開く。
 - E ファイルの終端に一度到達すると終了する。

- **grep**

- grep コマンドは、grep [オプション] [文字列パターン] [ファイル名] で文字列を検索するためのコマンド。
 - * オプション
 - n 入力ファイルにおける行番号を表示する。
 - v 指定した文字列パターンを含まない行を表示する。

- **diff**

- diff コマンドは、diff [オプション] [ファイル名 1] [ファイル名 2] で指定したファイルの内容の違いを調べられるコマンド。
 - * オプション
 - a 全てのファイルをテキストとみなして比較を行う。
 - b 空白の数だけが違う場合には違いを無視する。
 - i 英大文字と小文字の違いを無視する。
 - q ファイルが違うかどうかだけを報告する。

- **cp**

- cp コマンドは、cp [オプション] [コピー元ファイル名] [コピー先ファイル名] で指定したファイルをコピーするためのコマンド。コマンド名は Copy file に由来する。
 - * オプション
 - i ファイルの上書きを確認する。
 - R ディレクトリを再帰的にコピーする。
 - p コピー元ファイルのオーナー、グループ、パーミッション、最終更新日時、最

終サクセス日時を可能な限り保持してコピーする.

-a コピー元ファイルの構成と属性を可能な限り保持してコピーする.

- **mv**

- mv コマンドは, mv [変更前ファイル名] [変更後ファイル名] でファイルの名前を変更するコマンド. また, mv [ファイル名] [移動先ディレクトリ名] でファイルを移動させることができる. コマンド名は Move file に由来する.

- **rm**

- rm コマンドは rm [オプション] [削除ファイル名, ディレクトリ名] で指定したファイルやディレクトリを削除する. コマンド名 rm は Remove file に由来する.
 - * オプション
 - f ファイルを削除するとき, 削除の確認をしない.
 - i ファイルを削除するとき, 削除の確認をする.
 - r ディレクトリを再帰的に削除する.

- **emacs**

- emacs コマンドは, emacs [ファイル名] で指定したファイルを emacs というエディタで開き, 編集するコマンド.

- **top**

- top コマンドは, 現在の実行プロセスを表示させるコマンド. 終了するには q を入力する.

- **ps**

- ps コマンドは, ps [オプション] で現在起動しているプロセスを表示するためのコマンド.
 - * オプション
 - a 他のユーザーのものも含め, このターミナルの全てのプロセスを選択する.
 - u プロセスを実行しているユーザの名前を表示する.
 - x 制御端末の無いプロセスの情報も含める.

- **which**

- which コマンドは, which [コマンド名] で指定したコマンドのパスを表示するコマンド.

- **ssh**

- ssh コマンドは, ssh [ユーザー名]@[ホスト名 or IP アドレス] で指定したホストに ssh で接続するコマンド. ssh は通信が暗号化されるため, セキュリティ上, 比較的安全な接続が実現される.

- **man**

- man コマンドは, man [コマンド名] で指定したコマンドのマニュアルを表示するコマンド. 終了するには q を入力する.

3.5 設定ファイル

3.6 INCAR

INCAR ファイルは VASP における入力ファイルである。INCAR ファイルにはどのような条件下で第一原理計算を行うかを決定するパラメータが明記されている。

例として、Si の計算を行う際の INCAR ファイルを図 37 に示した。以下に示されているパラメータを説明する。

```
PREC = Accurate
ENCUT = 600
IBRION = 2
NSW = 100
ISIF = 3
NELMIN = 2
EDIFF = 1.0e-05
EDIFFG = -0.02
VOSKOWN = 1
NBLOCK = 1
NELM = 60
ALGO = Normal (blocked Davidson)
ISPIN = 1
INIWAV = 1
ISTART = 0
ICHARG = 2
LWAVE = .FALSE.
LCHARG = .FALSE.
ADDGRID = .FALSE.
ISMEAR = 1
SIGMA = 0.2
LREAL = .FALSE.
RWIGS = 1.11
```

図 37: INCAR ファイル。

PREC(Precision) 計算の精度をつかさどるパラメータである。Low, Medium, High, Normal, Accurate などがあり、Normal と Accurate は VASP4.5 以降の ver. のみで使用できる。なお、構造最適化を目的とした計算の場合、より正確なエネルギーを求める必要があるので、もっとも精度の高い Accurate と設定するのが望ましい。

default PREC=Medium

ENCUT(Energy Cut-off) Cut-off energy と呼ばれる値を入力するパラメータである。これは、どれだけ短波長の平面波を使い、波動関数をより精密に表現することに関連するパラメータである。また、入力した値が大きいほど、短波長の平面波も計算に考慮し、より精密な計算を行うことができる。なお、計算系によって最適な Cut-off energy の値は異なるため、まず系毎に適切な精度の検証を行い、十分にエネルギーが収束する値を用いることが理想的である。

default ENCUT=largest ENMAX from POTCAR

NBANDS(Number of Bands) バンドの数を決定するパラメータである。一般的には、記述しなくとも適當な値をとる。

ISIF(Ion Stress Ion Freedom) 応力テンソルをどのように計算するかを決めるパラメータである. force や応力テンソル, イオンのリラックス, セルの形や体積の変化などを考慮するか否かを決定できる. 詳細は表 2 に示す. 応力テンソルの計算は比較的時間がかかる.
default

if IBRION=0 ISIF=0

else ISIF=2

表 2: ISIF (0~7) による相違点

ISIF	calculate	calculate	relax	change	change
	force	stress tensor	ions	cell shape	cell volume
0	yes	no	yes	no	no
1	yes	trace only	yes	no	no
2	yes	yes	yes	no	no
3	yes	yes	yes	yes	yes
4	yes	yes	yes	yes	no
5	yes	yes	no	yes	no
6	yes	yes	no	yes	yes
7	yes	yes	no	no	yes

IBRION(Ionic Relaxation) 構造緩和に利用する計算手法を決定する.

default

if NSW=0 or 1 IBRION=-1.

else IBRION=0

-1 イオンをリラックスさせない.

0 分子動力学 (MD:molecular dynamics) .

1 準ニュートン法 (quasi-Newton) .

2 共役勾配法 (conjugate-gradient) .

3 最急降下法 (Steepest descent method) .

NSW(Number of ion Steps) イオンの最大ステップ数を決定するパラメータである. 原子への力やストレスはイオンのステップ数の計算により求まるので, 構造緩和において重要な項目である. つまり, 少なすぎると, 計算精度が落ち, 収束せずに計算を終える場合がある. その反面大きくすると計算時間が長くなるが, 収束した際にはその時点で計算は打ち切られる.

default NSW=0

NELM(Number of Electronic Maximum) セルフコンシステントループのループ数の上限を決定するパラメータである. NSW と同様に計算結果が収束すると, 上限に達せずとも計算は終了する.

default NELM=60

NELMIN(Number of Electronic Minimum) セルフコンシステントループの下限を決定するパラメータである.

default NELMIN=2

EDIFF(Energy Difference) 電子計算の際, どの程度の収束で計算を終了するかを決めるパラメータである. イタレーション毎のエネルギー差を算出し, その値が EDIFF で指定した値以下になれば, 計算が終了する.

default EDIFF=1.0e-04= 10^{-4}

EDIFFG(Energy Difference) イオン計算の際に, どの程度の収束で計算を終了するかを決めるパラメータである. イタレーションごとに前の結果とのエネルギー差を算出し, その値が EDIFF で指定した値以下になれば, 計算が終了する.

default EDIFFG=EDIFF*10

VOSKWN(Vosko-Wilk-Nusair) 一般的な計算で, 電子の相関がある一部を補間する場合に使う, 補間の方法を決定するパラメータである.

default VOSKWN=0

0 磁性を考慮する

1 磁性を考慮しない

ISPIN(Ion Spin) スピンを考慮するどうかを指定するパラメータである.

default ISPIN=1

1 スピンを考慮しない.

2 スpinを考慮する.

MAGMOM(Magnetic Moment) 計算対象とするモデルに含まれる各原子の磁気モーメントを指定するパラメータである。もし、ISPIN=1 の場合は考慮しない。

default

if non-collinear magnetic systems MAGMOM=3*NIONS*1.0
else MAGMOM=NIONS*1.0

NIONS は POSCAR ファイルの原子数である。強磁性の場合は、MAGMOM=8*1.0 のように入力する。反強磁性の場合は、MAGMOM=1 -1 1 -1 1 -1 1 -1 のように原子ごとに磁性の方向を入力する。

INIWAV(Initial Wave) 計算をスタートさせるときに使用する初期の波動関数を決定するパラメータである。また ISTART=0 なら意味をなさない。

default INIWAV=1

0 Jellium wave function simply

1 wave function arrays random numbers definitely

ISTART(Iteration Start) WAVECAR ファイルを読み込み、波動関数に使用するかを指定するパラメータである。

default

if WAVECAR exists ISTART=1

else ISTART=0

1 WAVECAR ファイルを読み込む。

0 WAVECAR ファイルを読み込まない。常に初期化された波動関数を使用。

ICHARG(Initial Charge) 電荷密度の初期状態の構成法を決定するパラメータである。

default

if ISTART=0 ICHARG=2

else ICHARG=0

0 電子密度を初期の波動関数から導出。

1 CHGCAR ファイルから初期のポジションを読み取り、線形的な組み合わせで新しいポジションへと外挿法から推定し導出。

2 スーパーポジションを取り電化密度を導出（磁性を考慮する場合は設定）

LWAVE(Less Wave) 波動関数を WAVECAR に書き込むかどうか決定するパラメータである。.TRUE. の場合、WAVECAR ファイルが作成される。

default LWAVE=.TRUE.

LCHARG(Less Charge) 電化密度を CHGCAR に書き込むかどうか決定するパラメータである。.TRUE. の場合は CHGCAR ファイルが作成される。

default LCHARG=.TRUE.

ISMEAR(Ion Smearing) 波動関数の表現法を設定するパラメータである。

default ISMEAR=1

0 Gaussian モデル

-1 fermi モデル

1..N Methfessel-Paxton 法

-4 Tetrahedron with Bloch correction (use a Γ -centered k-mesh)

金属の緩和法を考慮する場合は 1 か 2 を用いるが、この二つは比較的同じような解を算出する。より正確に全エネルギーを計算する場合、Tetrahedron with Bloch correction (-5) を推奨する。しかし、この手法は Force に対する評価が正しく行えないことがある。そのため、構造最適化計算や Phonon 計算の場合には、Methfessel-Paxton を推奨する。半導体、もしくは絶縁体の場合、Methfessel-Paxton では、電子の占有数が 2 以上になる場合がある。そのため、Tetrahedron with Bloch correction を推奨する。k 点数が少ない場合は、Gaussian を推奨する。

LREAL(Less Real) 積分法を決定するパラメータである。Real space と Reciprocal space は積分の方法が異なる。大きな系（格子定数が 5Å 以上）のときは、Real space の方が、計算が速い。小さな系の場合には、Reciprocal space で計算することを推奨する。高精度の計算を行いたい場合は、Reciprocal space で計算することを推奨する。

default LREAL = .FALSE.

.FALSE. Reciprocal space を使用。

.TRUE. Real space を使用。

RWIGS(Wigner Seitz Radius) 原子半径を表すパラメータである。

default RWIGS = RCORE

3.7 POSCAR

POSCAR ファイルは原子モデルを構築するために使用するファイルである。格子定数や原子数、および各原子の相対座標を入力でき、局所的な原子緩和の指定も行える。図 38 には、Si のダイヤモンド構造の POSCAR ファイルを、図 39 には、その POSCAR ファイルに対応する Si のダイヤモンド構造を示した。

図 38 の実線で囲まれた部分は、格子定数の倍率である。この倍率を 1.1 や 1.2 に変更することで、基本並進ベクトルはすべて 1.1 倍、1.2 倍され、格子を膨張させることができる。点線で囲まれた部分は基本並進ベクトルで、1, 2, 3 行目は a, b, c のベクトルを表す。破線で囲まれた部分は原子数を表し、太線で囲まれた部分はそれぞれの原子の相対座標を表している。2 元系の計算を行う際、1 つ目の原子数の後にスペースを入力し、続けて 2 つ目の原子数を入力する。この際、原子数を表す各原子の順序は後述の POTCAR ファイルに明記された各原子のポテンシャルの順序と対応させなければならない。

次に、各原子を個別に緩和させたい場合の POSCAR ファイルを図 40 に示した。先ほど示したファイルとの違いは、各原子の相対座標の横に実線で囲まれた部分が追加されていることである。この実線で囲まれた部分を変更することで、それぞれの原子の a, b, c の方向にそれぞれ緩和させるかを決めることができる。T は True, F は False を表している。例えばこの図に示された点線で囲まれた部分は緩和を行わないが、破線で囲まれた部分は z 軸方向にだけ緩和を行う。

```
(Si)8 (P1) diamond Si / k=0.3 / cut 400
1.000000000000000
5.468900000000000 0.000000000000000 0.000000000000000
0.000000000000000 5.468900000000000 0.000000000000000
0.000000000000000 0.000000000000000 5.468900000000000
8
Direct
0.000000000000000 0.000000000000000 0.000000000000000
0.500000000000000 0.500000000000000 0.000000000000000
0.500000000000000 0.000000000000000 0.500000000000000
0.000000000000000 0.500000000000000 0.500000000000000
0.250000000000000 0.250000000000000 0.250000000000000
0.750000000000000 0.750000000000000 0.250000000000000
0.750000000000000 0.250000000000000 0.750000000000000
0.250000000000000 0.750000000000000 0.750000000000000
```

- : 格子定数の倍率
- : 基本並進ベクトル
- : 原子数
- : 原子位置

図 38: POSCAR ファイル.

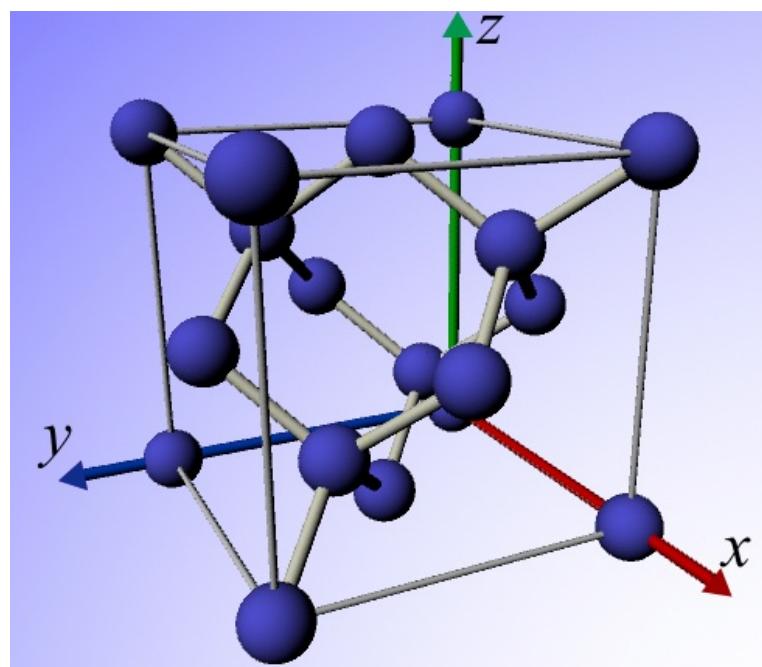


図 39: Si のダイヤモンド構造

yosuke Si64 C65 4H-SiC 0 0 1 Si _face 4x
 1.0

12.320000000000000	0.000000000000000	0.000000000000000	
-6.159997400000000	10.669433130000000	0.000000000000000	
0.000003700000000	0.000006400000000	20.100000000000000	
64 49			
Selective dynamics			
Direct			
0.000000000000000	0.000000000000000	0.750000000000000	F F F
0.000000000000000	0.000000000000000	0.500000000000000	F F F
0.0833333300000021	0.166666669999979	0.625087499999994	F F F
0.166666669999979	0.0833333300000021	0.375087499999994	F F F
0.000000000000000	0.250000000000000	0.750000000000000	F F F
0.000000000000000	0.250000000000000	0.500000000000000	F.F.F.
⋮			
0.750000000000000	0.750000000000000	0.656250000000000	F F F
0.750000000000000	0.750000000000000	0.406250000000000	F F F
0.8333333300000021	0.916666669999979	0.531337499999994	F F F
0.500000000000000	0.500000000000000	0.312500000000000	F.F.T.

- : 各原子における緩和手法の記述
 - : a方向-緩和しない, b方向-緩和しない, c方向-緩和しない
 - : a方向-緩和しない, b方向-緩和しない, c方向-緩和する

図 40: 各原子ごとに緩和させるか指定する POSCAR ファイル.

3.7.1 KPOINTS

逆格子空間における点のことを k 点と呼ぶ。KPOINTS ファイルはその k 点のメッシュの細かさ、また k 点の数を指定するファイルである。Si のダイヤモンド構造の KPOINTS ファイルを図 41 に示した。図の実線で囲まれた部分はメッシュを区切る方法である。default は Automatic mesh であるが、k 点の数から可能な最大限の精度を得たい場合は、最適な k 点を選択する Monkhorst-Pach を用いることが望ましい。点線で囲まれた部分でメッシュの区切りたいメッシュの数を入力する。default は 0 である。点線の部分が 0 の場合は、破線で囲まれた部分で k 点を決定する。例えばこの図の場合は、 $4 \times 4 \times 4 = 64$ 個のメッシュに区切って計算する。

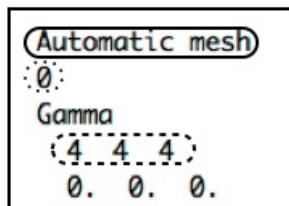


図 41: Si のダイヤモンド構造の KPOINTS ファイル。

3.8 POTCAR

POTCAR ファイルは計算に用いる各原子の擬ポテンシャルを示したファイルである。POTCAR ファイルは Cut-off energy のデフォルトの値も含んでいるため、基本的には INCAR ファイルで ENCUT を指定する必要はない。INCAR ファイルの ENCUT を指定した場合は、POTCAR ファイルにその値が上書きされる。図 42 に Si の簡単な POTCAR ファイルを示した。実線で示した部分では原子の種類を確認できる。また、破線で示した部分はファイルの終端である。もし、2 元系以上の計算を行う場合は、この終端直後に別の原子のポテンシャルを記述する。注意点として、ポテンシャルを記述する順番は、POSCAR ファイルに対応させなければならない。

```
PAW_PBE Si 05Jan2001
4.0000000000000000
parameters from PSCTR are:
  VRHFIN =Si: s2p2
  LEXCH = PE
  EATOM = 103.0669 eV,    7.5752 Ry
  :
  :
 -.631516436073E-01  -.757171941354E-01  -.896411710603E-01  -.105014918512E+00  -.121930338317E+00
 -.140479159189E+00  -.160752140242E+00  -.182838197398E+00
 { End of Dataset }
```

図 42: Si の POTCAR ファイル。

3.9 電子状態密度の表示

電子状態密度 (DOS : Density of States) の表示は計算の妥当性を確認するために重要であり、またそれだけでなく、その物性の直観的な理解にも必要不可欠である。ここでは、CUI 上での DOS の計算手法、並びに計算後の DOS 分布の表示の仕方を見ていく。なお本計算例には Diamond 構造を持つ Si モデルを用い、対応する POSCAR ファイルを図 43 に示した。結晶の対称性には、DOS の射影の綺麗さや計算時間の短縮を考慮して、F43m を適用した。計算から

```
(Si)8 (F-43m) ~ Diamond-Si/ Spacing of k-points 0.3/ Ecut 400
1.0
 0.0000000000000000  2.7343500000000000  2.7343500000000000
 2.7343500000000000  0.0000000000000000  2.7343500000000000
 2.7343500000000000  2.7343500000000000  0.0000000000000000

2
Direct
 0.0000000000000000  0.0000000000000000  0.0000000000000000
 0.2500000000000000  0.2500000000000000  0.2500000000000000

 0.0000000E+00  0.0000000E+00  0.0000000E+00
 0.0000000E+00  0.0000000E+00  0.0000000E+00
```

図 43: Si の POSCAR ファイル。

表示までの大まかな流れは次の通りである。

1. 入力ファイルの設定
2. DOS 計算の精度変更
3. DOS 分布の表示

3.9.1 入力ファイルの設定

DOS の計算モードを指定するには、入力ファイル中の INCAR ファイルの tag を変更する必要がある。以下に、DOS 計算の実行に関わる 2 種類の tag の設定内容を示した。

ICHARG ICHARG は初期の電荷密度の導出法を決定するパラメータである。初期値と、各値に割り振られた導出法は次の通り。

```
Default: ICHARG=2 if ISTART=0
          =0 else
0 初期の波動関数から導出。
1 CHGCAR ファイルから電荷密度を読み込み,
   電荷密度の線形的な組み合わせにより新しいポジションへと外挿し導出。
2 電荷密度の重ね合わせ (super position) により導出。
+10 Non-selfconsistent calculation
```

いずれの値でも DOS 計算が実行可能で, Total DOS を得ることが出来る. ただし, partial DOS を計算したい場合には, ICHARG の値を, 元の値に 10 を足すことで 10, 11, 12 のいずれかに設定する. 一度セルフコンシステントループをまわした後に, 部分 DOS の描画のための精密な k-point での再計算において計算時間を短縮する時に設定する.

ISMEAR ISMEAR は各電子軌道に対する部分占有の設定法を決定する変数である. smearing の語源は, もともと Gaussian でとるとギザギザしていた DOS を広げて滑らかに表示させたことから来ている. 初期値と, 各値に割り振られた手法は次の通り.

Default: ISMEAR=1
 1..N Methfessel-Paxton 法 (N オーダー)
 0 Gaussian 関数
 -1 Fermi 関数
 -4 Bl\"{o}chl 補正なしの Tetrahedron 法
 -5 プロッホ補正ありの Tetrahedron 法

DOS の表示には, Blochl 補正を入れたテトラヘドロン法を使うべきである. 高い精度のエネルギー計算にもテトラヘドロン法が適している. しかし, 金属の力の計算 (phonon 計算も含む)においては Methfessel-Paxton 法が適切である. これは, テトラヘドロン法では部分占有されたバンドに対しての微分が取れないためである. 金属ではバンドギャップがなく, フェルミ面でカットされた部分 DOS がある. しかし, 半導体や誘電体ではこのような状況は起こらないので, テトラヘドロン法が適している. ユニットセルサイズが非常に大きい場合は, k-point を 1 個か 2 個しか取らないので, Gaussian を使っても問題ない.

3.9.2 DOS 計算の精度

前述のように INCAR ファイルの tag を設定することで, DOS 計算を実行することができる. さらに, その計算の精度を向上させたい場合には, 他の tag を変更する必要がある. 以下に, DOS 計算の精度に関わる 4 種類の tag の設定内容を示した.

SIGMA SIGMA は ISMEAR で設定した smearing の幅を指定する初期値は SIGMA = 0.2 [eV] であり,

EMIN, EMAX and NEDOS EMIN, EMAX はそれぞれ, DOS 計算によるエネルギーの最小値, 最大値である. この値を変更することで, 出力するエネルギー範囲を指定することができる. また, NEDOS は DOS 計算における格子点 (grid points) の数を表している. 初期値は NEDOS = 301 である.

3.9.3 DOS 分布の表示

DOS の計算が完了すると, 出力ファイルとして図 44 のような DOSCAR ファイルが作成される. その記述から目的の値を抽出し作成した DOS グラフが, 図 45 である. このグラフの作成には, 数値計算用ソフト Maple を使用した. なお今回は, 計算精度に関わるパラメータは変更せず, ICHARG = 2, ISMEAR = -5 と設定し, 計算モデルである半導体 Si に関して有効とされる Tetrahedron 法を用いた DOS 計算の実行結果を見ていく.

DOSCAR ファイル 図 44 は、今回の計算で得られた DOSCAR ファイルの記述である。記述の 6 行目の左から 4 項は、EMAX, EMIN, NEDOS, Fermi 準位 (E_F) に対応する。7 行目以降は、左から 1 列目が格子点毎の Energy, 2 列目が Total DOS, 3 列目が Total DOS の積分となる integrated DOS である。spin を考慮した計算であれば、左から Energy, DOS(up), DOS(down), integrated DOS(up), integrated DOS(down) と記述され、partial DOS に関する計算であれば、Energy, s-DOS, p-DOS, d-DOS の値が 1 原子毎に Total DOS の記述の後に追記される。

2	2	1	0			
0.2044383E+02	0.3866955E-09	0.3866955E-09	0.3866955E-09	0.5000000E-15		
1.000000000000000E-004						
CAR						
(Si)8 (F-43m) ~ 475 minimized: Diamond						
16.73733062	-8.19574431	301	5.68496600	1.00000000		
-8.196	0.0000E+00	0.0000E+00				
-8.113	0.0000E+00	0.0000E+00				
-8.030	0.0000E+00	0.0000E+00				
-7.946	0.0000E+00	0.0000E+00				
-7.863	0.0000E+00	0.0000E+00				
.	.	.				
.	.	.				
.	.	.				
16.405	0.0000E+00	0.1600E+02				
16.488	0.0000E+00	0.1600E+02				
16.571	0.0000E+00	0.1600E+02				
16.654	0.0000E+00	0.1600E+02				
16.737	0.0000E+00	0.1600E+02				
Energy[eV]	DOS[1/eV]	integrated DOS[1/eV]				
			EMAX[eV]	EMIN[eV]	NEDOS	E_F [eV]

図 44: Si diamond 構造の DOSCAR ファイル。

DOS 分布グラフ 図 45 の DOS 分布グラフは、縦軸は $EMIN = -8.196$ [eV] から $EMAX = 16.737$ [eV] までの $NEDOS = 301$ 点分の格子点毎の Energy[eV]、横軸は Total DOS[1/eV] として表している。またこのときの Fermi 準位 $E_F = 5.685$ [eV] を横軸に平行な直線で示した。このグラフの伝導帯、価電子帯には、Si 原子の s, p, d 各軌道からの射影が綺麗に反映されており、本モデルを用いた SCF 計算や DOS 計算の結果の妥当性を確認できる。なお、バンドギャップは LDA あるいは GGA では再現できないので、実験値とは違う。ただし、バンドギャップ中の準位は相対的な評価をすることが妥当と言われている。

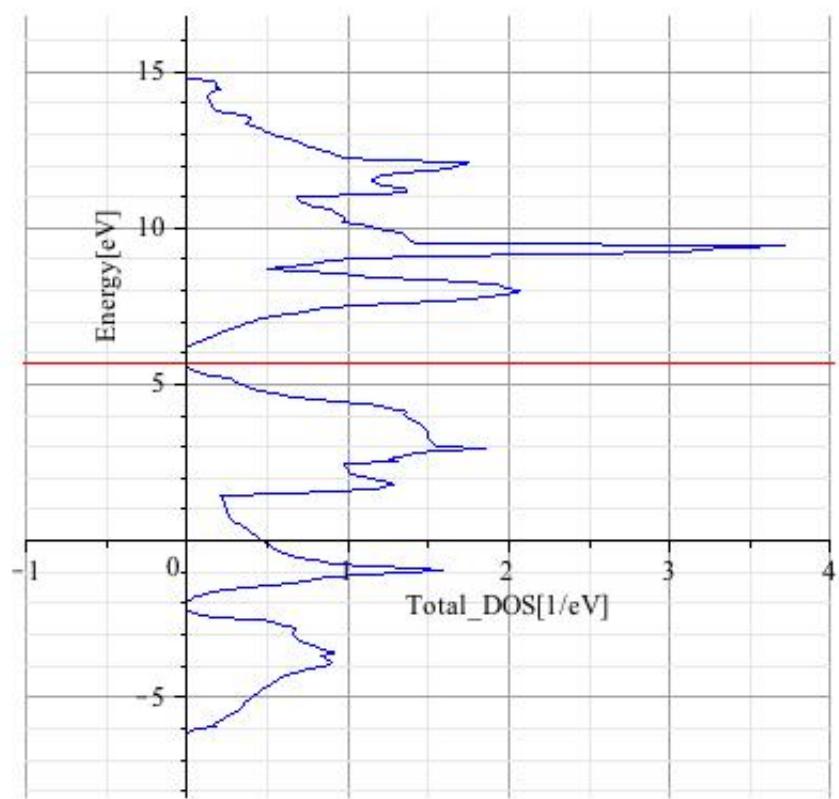


図 45: diamond 構造の Si の電子状態密度分布 (electron DOS:electron density of states). 縦軸が Energy[eV], 横軸が DOS[1/eV] (状態密度) である。

4 特殊な例,他

4.1 GUI で VASP の実行, MedeA の使用

4.1.1 MedeA の基本環境

MedeA は、計算による材料設計のための統合支援ソフトウェアである。原子サイズのシミュレーションを基にして、金属、半導体、セラミックス、酸化物など主に無機結晶をターゲットとして研究に便利なツールを実装している。グラフィカルユーザインタフェース (GUI) および計算プログラムは、すべて Windows システム上で稼働し、「モデル構造の構築、編集、計算の実行、結果」といった一連の作業を 1 つのプラットフォーム上で行うことができる。

4.1.2 計算の流れ

MedeA では、基本的に以下の流れに沿って計算を進める。

1. モデル構築
2. 計算設定
3. 計算実行
4. 計算結果の表示

次にそれぞれのプロセスで行う実際の作業を簡単に記す。

1. モデル構築 ダイヤモンド構造の Si のモデルを MedeA で構築したものを 図 46 に示す。MedeA はウィンドウ上で計算対象となる結晶モデルの元素記号や格子定数等を設定し、モデルの構築・編集ができる。新しく結晶モデルを作成すること、また、データベースから読み込んだ結晶モデルを編集することも可能である。更に、スーパーセルや表面モデル、点欠陥モデルを作成するためのツールも用意されている。

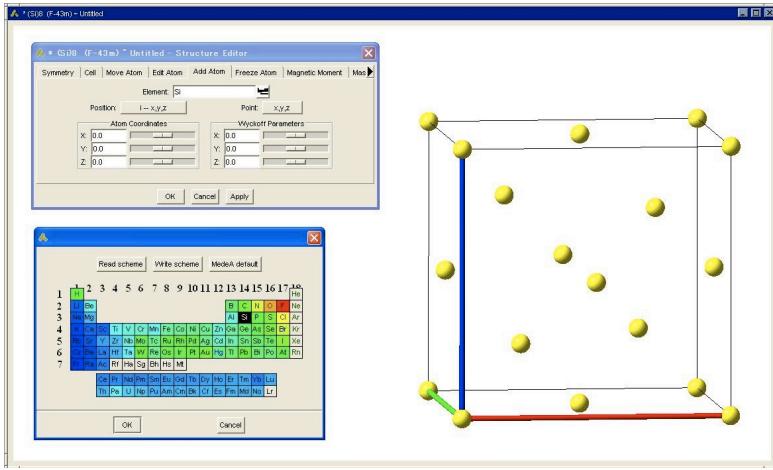


図 46: 計算に必要なパラメータの設定（構造緩和, DOS やバンド構造出力等の設定）.

- 2. 計算設定** MedeA には VASP の計算エンジンがあり、インターフェースが用意されている。図 47, 図 48 に示すように、インターフェースから構築したモデルに対して、計算の設定を行うことができる。例えば、構造緩和の指定、DOS やバンド構造の出力、Energy cut-off 等がある。

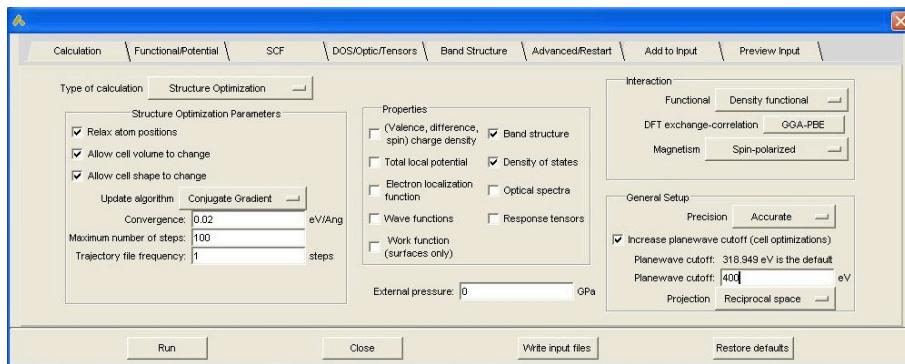


図 47: 計算に必要なパラメータの設定（構造緩和, DOS やバンド構造出力等の設定）.

- 3. 計算実行** 構築したモデルに対して、計算設計が完了したら、計算を実行する。MedeA には JobServer / TaskServer とうジョブ管理システムが導入されており、これらを活用して、計算ジョブの管理を行う。これにより、計算ジョブをネットワーク経由で、他のマシンに投入することが可能である。
- 4. 計算結果の表示** 実行した計算が終了すると、計算結果は JobServer に集約される。JobServer へのアクセスはウェブベースで行う。ブラウザ上に、これまでの計算を一覧表示したり、

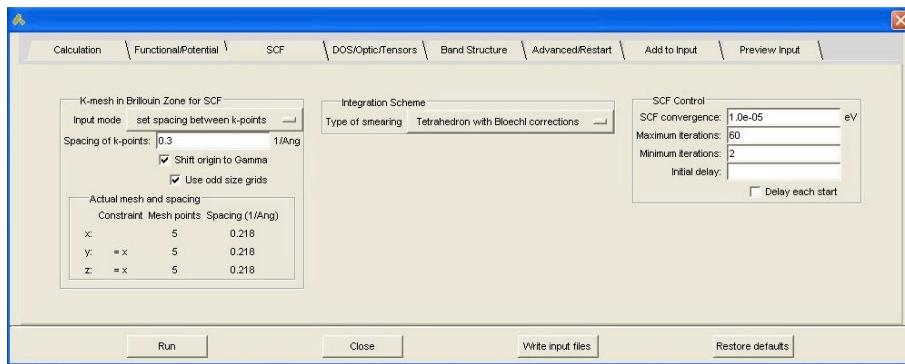


図 48: 計算に必要なパラメータの設定 (k-mesh 等の設定) .

そこからテキストベースの計算結果を参照することができる。また、図 51, 図 50 に示すように、DOS, バンド構造図をグラフィック表示することができる。

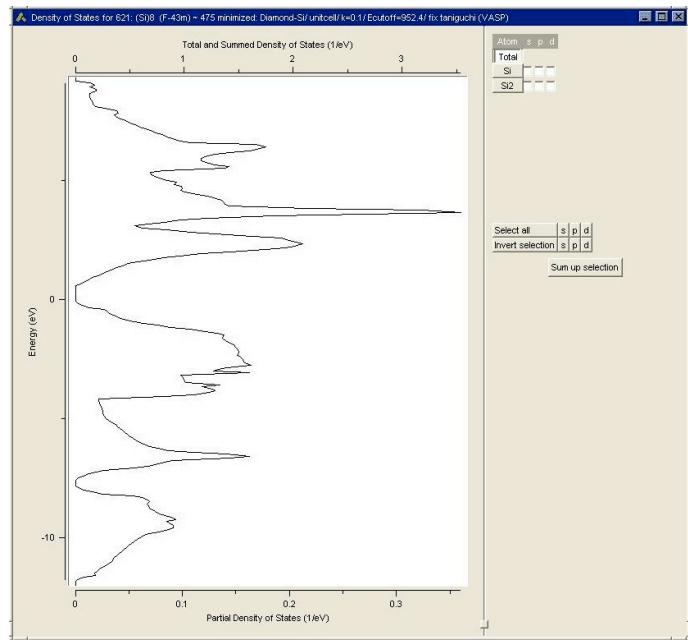


図 49: Si の Density of States.

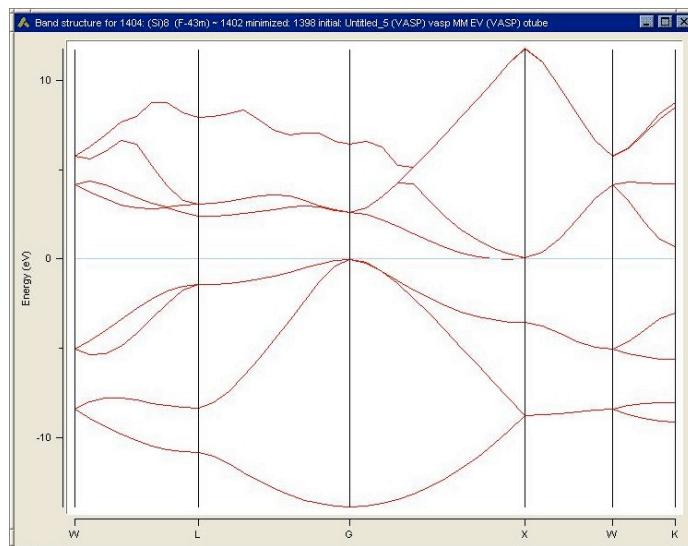


図 50: Si のバンド構造.

4.2 構造緩和

CUI から構造緩和を実行するには、INCAR ファイルの IBRION, NSW, ISIF という 3 つの要素を設定する。

IBRION 原子の構造緩和を行う手法を指定するパラメータ。

IBRION	手法
-1	原子を緩和しない
0	分子動力学 (molecular dynamics)
1	準ニュートン法 (quasi-Newton)
2	共役勾配法 (conjugate-gradient)
3	最急降下法 (steepest descent)

NSW 構造緩和において原子、または原子の集団を動かす回数を決めるパラメータである。少なすぎると収束せずに終わる場合がある。緩和を行わない場合は 0 とし、内部緩和と外部緩和の両方を考慮する場合は 100 とする。(これほんま ??)

ISIF 応力テンソルをどのように計算させるかを決めるパラメータ。force や応力テンソル、原子 (ion) の移動、セルの形や体積を変化させるかを指定。

ISIF	calculate force	calculate stress tensor	relax ion	change cell shape	change cell volume
0	yes	no	yes	no	no
1	yes	total pressure	yes	no	no
2	yes	yes	yes	no	no
3	yes	yes	yes	yes	yes
4	yes	yes	yes	yes	no
5	yes	yes	no	yes	no
6	yes	yes	no	yes	yes
7	yes	yes	no	no	yes

4.3 磁性材料での spin 計算

磁性 磁性材料を原子レベルから理解するには上向きスピン (spin-up) と下向きスピン (spin-down) の状態密度図をみるのが基本である。図 51 は代表的な強磁性体である bcc-Fe の状態密度で、3d 金属に特徴的な箱形の DOS がほぼそのまま並行移動した形状を示している。破線で示した Fermi 準位より下側のエネルギーレベルに電子が入っているが、spin-up 側に多く入って、強磁性を示すことが理解できる。

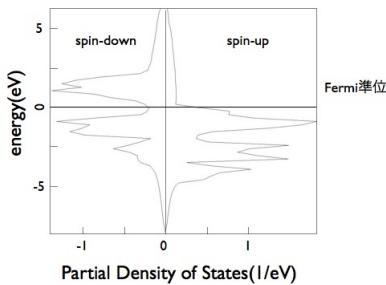


図 51: 強磁性を示す bcc-Fe の上向きスピン (spin-up) と下向きスピン (spin-down) の状態密度図。

強磁性, 反強磁性 図 52(a) のようにスピンが平行にならんでいる物質が強磁性で、遷移金属の Fe, Ni, Co や希土類金属の Gd もしくは ErO のような酸化物などある。一方、反強磁性体は図 52(b) に示した通り、各サイトで交差にスピンが反平行に並び、合成された磁気モーメントが 0 となる。

と上向きス

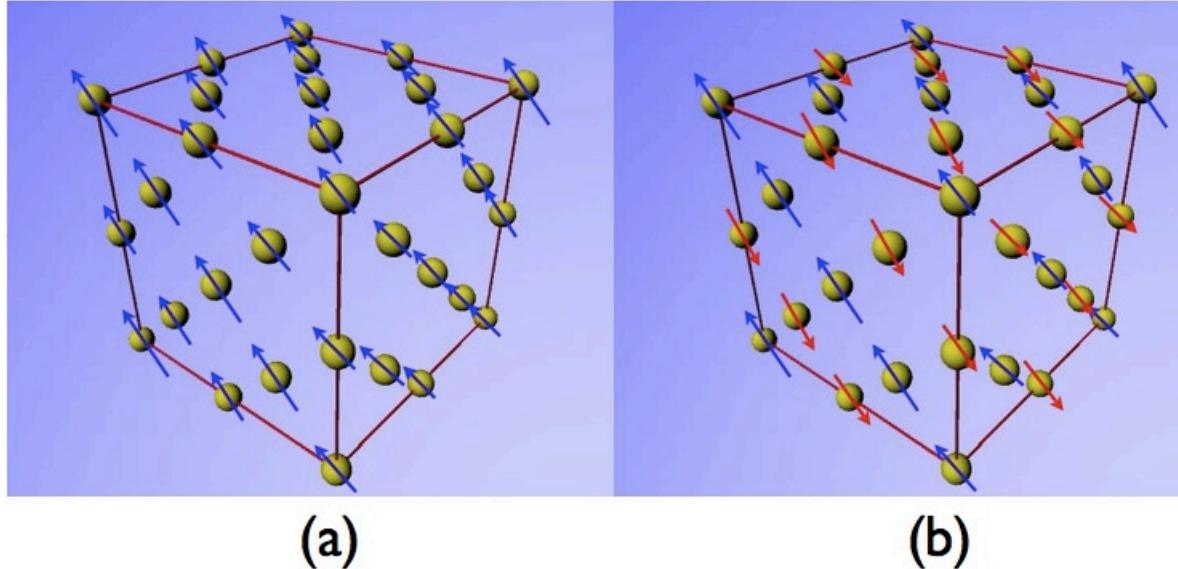


図 52: (a) 強磁性体, (b) 反強磁性体のモデル。

計算実例 磁性を考慮した計算のためには, INCAR ファイルにおいて, VOSKOWN=1, ISPIN=2, ICHARG=2 とし, MAGMON で原子の磁気モーメントを設定する.

VOSKOWN VASP は普通, 交換相関汎関数の相関部分は, 一般的な補間公式を使う. VOSKOWN が 1 にセットされた場合, Vosko-Wilk-Nusair の公式で内挿する. これは, 通常, 磁性モーメントや磁性エネルギーの計算を向上させる. GGA と併用のこと.

```
default VOSKOWN=0
0 一般的な補間公式
1 Vosko-Wilk-Nusair の公式で内挿
```

ISPIN スピンを考慮するどうかを指定するパラメータ.

```
default ISPIN=1
1 スピンを考慮しない
2 スpinを考慮する
```

ICHARG 初期の電荷密度をどう構成するかを決定するパラメータ.

```
default
if ISTART=0 ICHARG=2
else ICHARG=0
0 電子密度を初期の波動関数から導出
1 CHGCAR file から初期のポジションを読み取り, 線形的な組み合わせで新しいポジションへと外挿法から推定し導出
2 スーパーポジションを取り電荷密度を導出 (磁性を考慮する場合は設定)
```

MAGMON 計算対象とするモデルに含まれる各原子の磁性モーメントを指定するパラメータ. ISPIN=1 の場合は考慮しない.

```
default
if non-collinear magnetic systims MAGMOM=3*NIONS*1.0
else MAGMOM=NIONS*1.0
NIONS は POSCAR ファイルに表示されている原子の数.
```

MAGMON のパラメータ記法は, POSCAR ファイルにある原子の磁気モーメントを順番に記述している. 例えば, 図 53 のように

```
MAGMON=5 4*-5
```

と書かれている場合, 図 54 のような POSCAR に記述された原子の磁気モーメントは一番上が 5, 次から 4 つがそれぞれ -5 を意味する.

```

PREC = Accurate
ENCUT = 1000
IBRION = 2
    NSW = 100
    ISIF = 3
NELMIN = 2
    EDIFF = 1.0e-05
    EDIFFG = -0.02
VOSKOWN = 1
NBLOCK = 1
    NELM = 60
    ALGO = Normal (blocked Davidson)
    ISPIN = 2
MAGMOM = 6
INIWAV = 1
ISTART = 0
ICHARG = 2
    LWAVE = .FALSE.
    LCHARG = .TRUE.
ADDGRID = .FALSE.
ISMEAR = 1
SIGMA = 0.2
LREAL = .FALSE.
RWIGS = 1.17

```

```

PREC = Accurate
ENCUT = 1000
IBRION = 2
    NSW = 100
    ISIF = 3
NELMIN = 2
    EDIFF = 1.0e-05
    EDIFFG = -0.02
VOSKOWN = 1
NBLOCK = 1
    NELM = 60
    ALGO = Normal (blocked Davidson)
    ISPIN = 2
MAGMOM = 5 4*-5 3*5 -5 4*5 4*-5 4*5 3*-5 5 4*-5
INIWAV = 1
ISTART = 0
ICHARG = 2
    LWAVE = .FALSE.
    LCHARG = .TRUE.
ADDGRID = .FALSE.
ISMEAR = 1
SIGMA = 0.2
LREAL = .FALSE.
RWIGS = 1.17

```

図 53: (a) 強磁性体と (b) 反強磁性体の INCAR ファイル.

32
Direct

0.00000000 0.00000000 0.00000000	原子座標
0.00000000 0.25000000 0.25000000	磁気モーメントが 5
0.25000000 0.00000000 0.25000000	
0.25000000 0.25000000 0.00000000	
0.00000000 0.00000000 0.50000000	これらの原子、各々の
0.00000000 0.25000000 0.75000000	磁気モーメントが -5
0.25000000 0.00000000 0.75000000	
0.25000000 0.25000000 0.50000000	
⋮	
0.50000000 0.50000000 0.50000000	
0.50000000 0.75000000 0.75000000	
0.75000000 0.50000000 0.75000000	
0.75000000 0.75000000 0.50000000	

図 54: POSCAR ファイル中の原子座標

4.4 Phonon 計算

ここでは、2.4節、2.5節で用いたPhonon-DOS法を紹介する。Phonon-DOS法とは基底状態におけるPhonon分散曲線(図55(a))を求め、それを積分することによってPhonon-DOSを算出し、熱振動自由エネルギーを求める手法である。このルーチンは、VASPのモデル構築前処理ソフトであるMedaAに組み込まれている。Phonon計算自身はParlinskiが開発し、フリーソフトとして公開されている直接法を採用している[1]。

直接法は、単純に一個の原子を平衡位置から微少量だけ動かし、その時のエネルギー変化を微分し、原子間の力定数を求める。そしてその力定数から振動数 ω のPhonon分散曲線を描き、Phonon-DOSを求める手法である。

Phonon-DOS $n(\omega)$ から自由エネルギー F を導出する関係式は

$$F(a, T) = E(a) + k_B T \int_0^\infty n(\omega) \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \right] d\omega \quad (17)$$

となる。 ω はk-spaceにおける振動数、 $E(a)$ は系の静止エネルギー、 a はそのときの格子定数、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。 \hbar はプランク定数 h を 2π で割った定数である[2][3]。

式(17)で明示したように、Phonon-DOS法から算出する自由エネルギーは、格子定数 a と温度 T を変数パラメータとしている。つまり、基底状態における系のエネルギー、およびPhonon-DOSを決定できる高精度な第一原理計算と、Phonon-DOS法を組み合わせると、結晶格子の格子モデルさえ設定すれば、その系における自由エネルギーの温度依存性を算出できることを意味する。これを利用すると、同様の結晶格子において、格子定数などを意図的に操作し、各々のモデルにおける自由エネルギーの温度依存性を求めると、ある温度での最安定構造を決定でき、結晶多形等の相安定性のみならず、熱膨張率や体積弾性率などの諸物性も求めることができます。

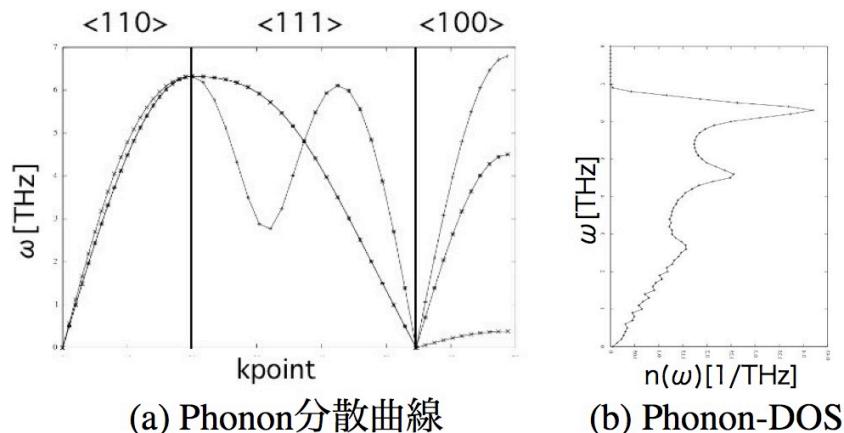


図 55: アルミニウムにおける (a) Phonon 分散曲線、(b) Phonon-DOS.

参考文献

- [1] K. Parlinski, Z. Q. Li, and Y. Kawazoe: Phys. Rev. Lett. 78(1997) 4063-4066.
- [2] C.Kittel著、宇野良清、津屋昇、新関駒二郎、森田章、山下次郎訳(2005)、『キッテル 固体物理学入門』、丸善株式会社。

[3] 沼居貴陽著 (2005) ,『固体物理学演習 キッテルの理解を深めるために』, 丸善株式会社.