

▶ \subsection{構造緩和}

▼ \paragraph{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\ref{fig1EV}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

\begin{equation}

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

\label{bulk-modulus}

\end{equation}

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步となる。\$E-V\$曲線の詳しい作成方法は\ref{makeE-VCurve}節で述べる。

- \begin{figure}[htbp]
 \begin{center}
 \includegraphics[width=80mm]{./majima/Figure/Si_EVcurve2.jpg}
 \caption{SiのE-V曲線(energy-volume curve, エネルギー体積曲線). }
 \label{fig1EV}
 \end{center}
 \end{figure}

▶ \paragraph{内部・外部緩和}

▼ \paragraph{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\ref{axis}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\ref{position}のように酸素原子の配置位置を9カ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\ref{potential_flat}を断熱ポテンシャル面と呼ぶ。

- 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。