

1 特殊な例, 他

1.1 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 の共型モデルを用い, POSCAR ファイルを図 1 に示した. 結晶の対称性には $F\bar{4}3m$ を適用したが, これは DOS の射影の綺麗さや計算時間の短縮を重視したためである. 計算から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

```
(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

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
```

図 1: Si の POSCAR ファイル.

1.1.1 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 を更新する必要がある. 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 まずは, ICHARG の設定である. これ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) 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. このときの DOS 計算では, 電子計算中, 電荷密度の値は一定に保たれる. なお, partial DOS の計算結果を出力するには, INCAR ファイル中で NPAR=1 と設定する必要がある.

ISMEAR 次に, ISMEAR の設定である. これは各電子軌道に対する部分占有の設定法 (smearing) を決定する変数である. 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 ブロッホ補正なしの Tetrahedron 法
- 5 ブロッホ補正ありの Tetrahedron 法

このパラメータは計算対象となる物質の電気伝導により値が異なる. 例えば, 半導体や絶縁体の DOS 計算において, 仮に構造モデルが大きすぎる場合, または k 点が 1, 2 点しかない場合には, Gaussian 関数を用いた smearing (ISMEAR = 0) でその幅を SIGMA = 0.05 と細かくすべきであるが, 基本的にはブロッホ補正を入れた Tetrahedron 法での smearing (ISMEAR = -5) を用いるほうが DOS 計算の精度を保つことができる. これは, Tetrahedron 法が他の手法と違ってどんな経験的なパラメータも要求しないため, 誰にでも扱える手法であるからである.

1.1.2 DOS 計算の精度

前小々節のように 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. しかし, その計算の精度を変化させたい場合には, また異なった tag を更新する必要がある. 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 初期値は SIGMA = 0.2 [eV] であり, ISMEAR で設定した smearing の幅を指定することができる.

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, 得られるエネルギーの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.

1.1.3 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 2 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 の分布グラフが, 図 3 である. このグラフの作成には, 数値計算用ソフトウェアである 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 2 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 の足し合わせである 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]

```

図 2: diamond 構造の Si の DOSCAR ファイル.

DOS 分布グラフ 図3の DOS 分布グラフは、縦軸を $E_{\text{MIN}} = -8.196[\text{eV}]$ から $E_{\text{MAX}} = 16.737[\text{eV}]$ までの $\text{NEDOS} = 301$ 点分の格子点毎の $\text{Energy}[\text{eV}]$ ，横軸を $\text{Total DOS}[\text{1/eV}]$ として表している．またこのときの Fermi 準位 $E_{\text{F}} = 5.685[\text{eV}]$ 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窺い知ることができる．

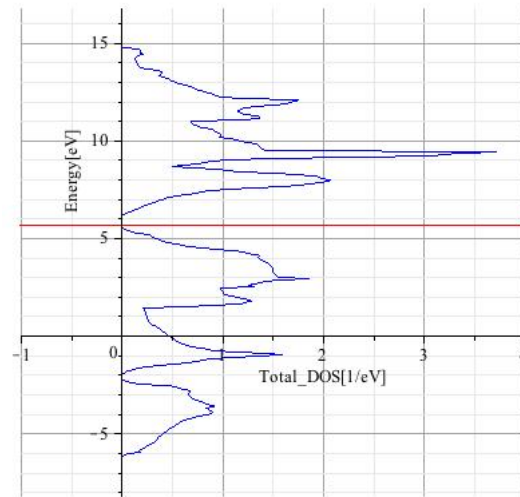


図 3: diamond 構造の Si の電子状態密度分布．縦軸が $\text{Energy}[\text{eV}]$ ，横軸が $\text{DOS}[\text{1/eV}]$ である．