

バンド構造を用いた材料開発(実践編) ー第一原理バンド計算(など)で何がわかるかー

神谷利夫

東京科学大学

総合研究院

元素戦略MDX研究センター



Institute of
SCIENCE TOKYO

スケジュール

9:00～10:30 10:30～10:50	結晶のバンド構造と電子の 振る舞い（基礎編）	杉山 正和 (東大・工)
10:50～12:20 (講義) 12:20～12:40 (質問/相談コーナー)	バンド構造を用いた 材料開発（実践編）	神谷 利夫 (東京工業大学)
	昼食	

1. バンド計算について
2. バンド構造の読み方: 有効質量、輸送特性
3. 状態密度: 波動関数の可視化
4. バンドギャップ問題: 光学スペクトル
5. 全エネルギー: 凝集エネルギー・生成エネルギー、安定構造
6. 最近の話題
7. その他 (付録参照。基本的に質問として受ける)
 - 欠陥形成エネルギー図の読み方 (チュートリアルWeb参照)
 - 誘電率、電荷、水素位置、アモルファス、磁性、
 - 界面、表面、仕事関数
 - 相転移、...

第一原理計算による物性計算

第一原理計算

変分原理: 全エネルギーの期待値 $\langle \psi | H | \psi \rangle$ を最小化する固有状態を見つける

エネルギー準位

波動関数

全エネルギー

k 依存性

E 依存性
第1B.Z.で総和

電気双極子遷移確率
 $\langle \psi_{\text{fin}} | x | \psi_{\text{ini}} \rangle$

Berry位相

$|\psi|^2$

バンド構造

状態密度

光学スペクトル

電気分極

電子分布

$$m^* = \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k^2} \right)^{-1}$$

有効質量

$$n_e = \int_{E_c}^{\infty} f_e(E) D_e(E) dE$$

自由キャリア密度
イオン化不純物
状態密度有効質量
磁性

$$c_i c_j \langle \phi_j | H | \phi_i \rangle$$

化学結合の知見
結合当たりエネルギー (iCOHP)

磁気物性、半導体物性: 移動度、キャリア濃度、電子伝導度、Hall係数、熱電係数

密度汎関数法 (Density Function Theory: DFT)

多体問題を正確に、簡単に扱えるか？

Thomas-Fermiモデル：電子密度から電子構造を決定する

Hohenberg-Kohnの定理

外部ポテンシャル $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 中で相互作用しあう電子ガスの
全エネルギーは全電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数で一意的に決まる

$$E = \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho]$$

密度汎関数法 (DFT: Density Functional Theory)

- ・簡単に電子相関を取り込める => 多体問題に適している
- ・全エネルギーは全電子密度の汎関数である
- ・形式的に、「交換相互作用」と「電子相関相互作用」の両方とも、

全電子密度の汎関数として厳密に扱える

- ・ただし、汎関数の形を通して近似が入る
- ・実際の電子密度を再現する一電子系を解く問題に還元する

Kohn-Sham方程式

全エネルギー (Hohenberg-Kohnの定理)

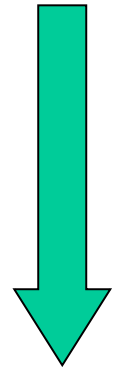
$$E = T_0[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho]$$

相互作用の
無いときの
運動エネルギー

電子のポテンシャル
エネルギー

電子-電子
静電相互作用

交換相互作用
電子相関相互作用



$T_0[\rho]$ の形はわからないので、Schrödinger方程式の運動エネルギー形式にとる
 $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r})$ (一電子方程式がSchrödinger方程式に一致する)
 変分をとる

Kohn-Sham方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\rho(\mathbf{r})) + V_{Hxc}(\rho(\mathbf{r})) + V_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \right) \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$