

3Aa01 摂動論による誘電体の電場応答解析および誘電物性予測

(京大院工) ○中村 康一、土井 謙太郎、藤谷 究、立花 明知

エレクトロニクス材料の設計・制御において材料の誘電物性を理論的に予測することはきわめて有用である。本研究では外部電場による電子波動関数への応答を分子科学計算の分野で用いられる摂動論の手続きによって導出し、波動関数の一次摂動項を用いて固体誘電物性予測に応用する手法を示す。

電磁気学によれば分極 $\vec{P}$ 、電場の強さ $\vec{E}$ 、電気変位 $\vec{D}$ の間には $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$ なる関係式が成り立つ。そして電子誘電テンソル ϵ は、その成分が

$$\epsilon_{ij} = \frac{\partial D_i}{\partial E_j} = \delta_{ij} + 4\pi \frac{\partial P_i}{\partial E_j} \quad (1)$$

によって定義される対称テンソルである。したがって、誘電物性を議論することは、さまざまな条件において巨視的な誘電分極の電場応答 $\partial P_i / \partial E_j$ を解析することに相当する。

固体結晶の電子状態は周期境界条件の下で議論されることが多く、波数ベクトル $\vec{k}$ に対する m 番目のバンドの 1 電子波動関数は LCAO 展開を用いる場合、

$$\psi_{m\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu, m\vec{k}} \sum_{\vec{L}} \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_{\mu} - \vec{L}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{L}} \quad (2)$$

と書ける。ただし $\vec{L}$ は格子並進ベクトル、 $\varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_{\mu})$ は単位格子内の座標 $\vec{R}_{\mu}$ に原子核がある原子 μ の原子軌道を表す。また、平面波展開を用いる場合は

$$\psi_{m\vec{k}}(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}m\vec{k}} e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (3)$$

と表現される。 $\vec{G}$ は逆格子ベクトル、 Ω は単位格子の体積である。これらの 1 電子波動関数を用いると、 $\partial P_i / \partial E_j$ の非変分表現は

$$\frac{\partial P_i}{\partial E_j} = 2 \times \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} \sum_m \nu_{m\vec{k}} \left\langle \psi_{m\vec{k}}^{E_i} \left| i \psi_{m\vec{k}}^{k_j} \right. \right\rangle d\vec{k} \quad (4)$$

であり[1]、 $\psi_{m\vec{k}}^{E_i}$ および $\psi_{m\vec{k}}^{k_j}$ はそれぞれ基底状態波動関数の電場ベクトル成分と波数ベクトル成分に関する微分、 $\nu_{m\vec{k}}$ は波数ベクトル $\vec{k}$ に対する m 番目のバンドの占有数である。波動関数の電場に関する微分 $\psi_{m\vec{k}}^{E_i}$ は、誘電分極による原子核の変位 $\{R_j | R_j = \vec{e}_j \cdot \Delta \vec{R}_{\mu}\}$ も考慮して

$$\psi_{m\vec{k}}^{E_i}(\vec{r}) = \left. \frac{\partial \psi_{m\vec{k}}(\vec{r})}{\partial E_i} \right|_{R_j=0} + \sum_{\mu_j} \frac{dR_j}{dE_i} \left. \frac{\partial \psi_{m\vec{k}}(\vec{r})}{\partial R_j} \right|_{E_i=0} \quad (5)$$

と表現できる。波動関数の各微分の導出は、分子の電子状態計算においてヘッセ行列を導出する際に用いる Coupled-perturbed Hartree-Fock (CPHF) 法[2]による摂動論を応用したアルゴリズムによって行った。

LCAO 展開波動関数では、波動関数の微分を

$$\frac{\partial \psi_{m\vec{k}}(\vec{r})}{\partial \lambda} = \sum_{\mu} c'_{\mu, m\vec{k}} \sum_{\vec{L}} \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_{\mu} - \vec{L}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{L}} \quad (6)$$

($\lambda = E_i, R_j, k_i$) として係数 $c'_{\mu, m\bar{k}}$ を決定した。 $c'_{\mu, m\bar{k}}$ は、(2)式の係数 $c_{\mu, m\bar{k}}$ からなる行列 $\mathbf{C}^{(0)}$ と、行列要素 $u_{mn}^{(1)}$ が

$$u_{mm}^{(1)} = -\frac{1}{2}S_{mm}^{(1)}, \quad u_{mn}^{(1)} = \frac{F_{mn}^{(1)} - S_{mn}^{(1)}\varepsilon_{n\bar{k}}^{(0)}}{\varepsilon_{n\bar{k}} - \varepsilon_{m\bar{k}}} \quad (m \neq n) \quad (7)$$

である行列 $\mathbf{U}^{(1)}$ との行列積 $\mathbf{C}^{(1)} = \mathbf{C}^{(0)}\mathbf{U}^{(1)}$ で決定される行列の行列要素 $\{\mathbf{C}^{(1)}\}_{\mu, m}$ である。 $S_{mn}^{(1)}$ および $F_{mn}^{(1)}$ はそれぞれ重なり行列 $S_{\mu\nu}$ と Fock 行列 $F_{\mu\nu}$ の 1 次摂動寄与

$$S_{mn}^{(1)} = \sum_{\mu, \nu} c_{\mu, m\bar{k}}^* \left(\frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0} c_{\nu, n\bar{k}} \quad (8)$$

$$F_{mn}^{(1)} = \sum_{\mu, \nu} c_{\mu, m\bar{k}}^* \left(\frac{\partial F_{\mu\nu}}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0} c_{\nu, n\bar{k}} \quad (9)$$

であり、前者は容易に解析的な計算ができるが、後者は右辺の計算が $u_{mn}^{(1)}$ 自身に依存するので(7)式と(9)式について自己無撞着的に値を求めた。また、 $\varepsilon_{m\bar{k}}$ は波数ベクトル $\bar{k}$ に対する m 番目のバンドのエネルギー固有値である。(5)式第 1 項の計算では重なり行列が電場に依存しないので、すべての成分で $S_{mn}^{(1)} = 0$ となり、とくに $\mathbf{U}^{(1)}$ の対角成分は 0 である。

平面波展開波動関数では、波動関数の微分を

$$\frac{\partial \psi_{m\bar{k}}(\vec{r})}{\partial \lambda} = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{G}} c'_{\vec{G}m\bar{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (10)$$

と表現して係数 $c'_{\vec{G}m\bar{k}}$ を求めればよい。LCAO 展開の場合と同様にして行列積 $\mathbf{C}^{(1)} = \mathbf{C}^{(0)}\mathbf{U}^{(1)}$ により係数 $c'_{\vec{G}m\bar{k}}$ からなる行列 $\mathbf{C}^{(1)}$ が得られるが、平面波展開では重なり行列に対応する行列は単位行列となるので、(8)式は意味をなさず ($\mathbf{U}^{(1)}$ の対角成分は常に 0 である)、例えば E_i に関する微分の場合、(9)式は

$$F_{mn}^{(1)} = \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} c_{\vec{G}m\bar{k}}^* \left\{ \int_{\Omega} \frac{\partial v_{\vec{E}_{\text{ext}}}(\vec{r})}{\partial \vec{E}_{\text{ext}}} e^{i(\vec{G}'-\vec{G})\cdot\vec{r}} d\vec{r} \right\} c_{\vec{G}'m\bar{k}} \quad (11)$$

のように計算できる。

我々のグループは、外部電場による電位を 1 電子 effective potential に加味した Kohn-Sham 方程式の SCF 計算によって外部電場下における周期系モデルの電子状態を与えるプログラムを開発しており[3]、立法晶 LiF, CaF₂, ZrO₂, HfO₂, CaTiO₃ (空間群 $Fm\bar{3}m$) や正方晶 rutile-TiO₂, stishovite-SiO₂ (空間群 $P4_2/mnm$) について、外部電場を考慮した SCF 計算から得られる周期波動関数の電場応答の結果と本研究で用いた摂動論による周期波動関数の電場応答を比較することにより計算方法の評価を行った。さらに(1)式および(4)式によって得られる誘電物性について議論した。これらの空間群では格子振動固有ベクトルが容易に得られるので、これを用いて低振動数誘電テンソルへの拡張を行い、乱雑位相近似(RPA)による複素誘電率との比較も検討する。誘電物性について電子状態計算方法・基底依存性、“scissors correction”等によるバンドギャップ補正の効果、さらに量子エネルギー密度[4]による内部電場の評価を含め、計算結果の詳細は当日発表する。

- [1] X. Gonze, *Phys. Rev. B* **55**, 10337 (1997); X. Gonze and C. Lee, *Phys. Rev. B* **55**, 10355 (1997).
- [2] A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, and J. S. Binkley, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **13**, 225 (1979).
- [3] *Periodic Regional DFT program package, ver. 1*, Tachibana Lab., Kyoto University, Kyoto, 2001.
- [4] A. Tachibana, *J. Chem. Phys.* **115**, 3497 (2001).