

2002 年度 卒業論文

# 第一原理計算法によるグラファイトおよび カーボンナノチューブの電子状態計算

電気通信大学 電子工学科

9912127 目崎 高志

指導教官 齋藤 理一郎 助教授  
木村 忠正 教授

提出日 平成 12 年 2 月 6 日

# 第 1 章

## 概要

一本のカーボンナノチューブの電子状態を第一原理計算法により、計算する。そのために幾つかの物質の電子状態を計算した。順は原子のポテンシャルエネルギー計算し、結晶構造を作成する。その後は系の基底状態の計算を行い、それをエネルギーバンド図に表す。結果は、シリコン、グラファイトなどの計算は出来たが、カーボンナノチューブの電子状態は結晶構造を決定するところまで出来た。

# 目次

<b>1 概要</b>	<b>1</b>
概要	1
<b>2 序論</b>	<b>4</b>
2.1 背景	4
2.2 カーボンナノチューブの構造	4
2.3 背景	6
2.4 目的	6
2.5 本論文の構成	6
<b>3 計算理論</b>	<b>7</b>
3.1 近似法の選択	7
3.2 密度汎関数法	7
3.3 局所密度近似	8
3.4 擬ポテンシャル法	9
3.5 平面波展開	9
3.6 平面波のカットオフ	9
<b>4 計算方法</b>	<b>10</b>
4.1 Osaka2000 の計算順	10
4.2 ポテンシャルの作成	11
4.2.1 入力データの作成	11
4.2.2 atom 実行	12
4.3 結晶データの作成	14
4.3.1 入力データの作成	14
4.3.2 cryst 実行	15
4.4 プログラムサイズの決定 (inip)	17
4.4.1 入力データの作成	17
4.4.2 inip の実行	18
4.5 電子基底状態の計算	19
4.5.1 入力データの作成	19
4.5.2 pwm の実行	19

目次	3
4.6 バンド計算	22
4.6.1 入力データの作成	22
4.6.2 バンド構造	23
<b>5 計算結果</b>	<b>25</b>
5.1 ダイヤモンド構造元素	25
5.1.1 ダイヤモンド	25
5.1.2 ゲルマニウム	28
5.1.3 ガリウム砒素	31
5.2 グラファイト	35
5.2.1 結晶構造	35
5.3 カーボンナノチューブ	39
5.3.1 結晶構造	39
<b>6 結論・考察</b>	<b>46</b>
謝辞	47
参考文献	48
謝辞	49

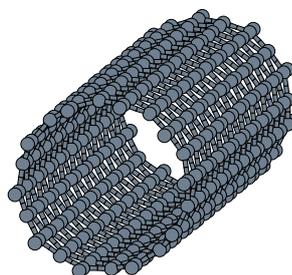
## 第 2 章

### 序論

#### 2.1 背景

カーボンナノチューブとは、グラファイトの一層が円筒形にくるまってできた素材である。円筒は直径  $0.5\text{nm}$  から  $10\text{nm}$  程度で長さも  $1\mu\text{m}$  程度の微小構造体である。その巻き方により螺旋度、半径をさまざまに変える。そしてその構造をきめる指数で電子的性質を一意に決められることが理論計算によって明らかにされている。[1]

#### 2.2 カーボンナノチューブの構造



1

図 2.1: 単層カーボンナノチューブ<sup>2</sup>

カーボンナノチューブの構造は、カイラルベクトルと二つの整数値のペアで指定することができる。[2] カイラルベクトル  $C_h$  を指定してチューブの直径  $R$  やカイラル角  $\theta$ 、チューブの並進ベクトル  $T$ 、単位格子あたりの原子数  $N$  を計算で求めることができる。

---

<sup>1</sup>eps/fcc.ps

<sup>2</sup>eps/tube1.ps

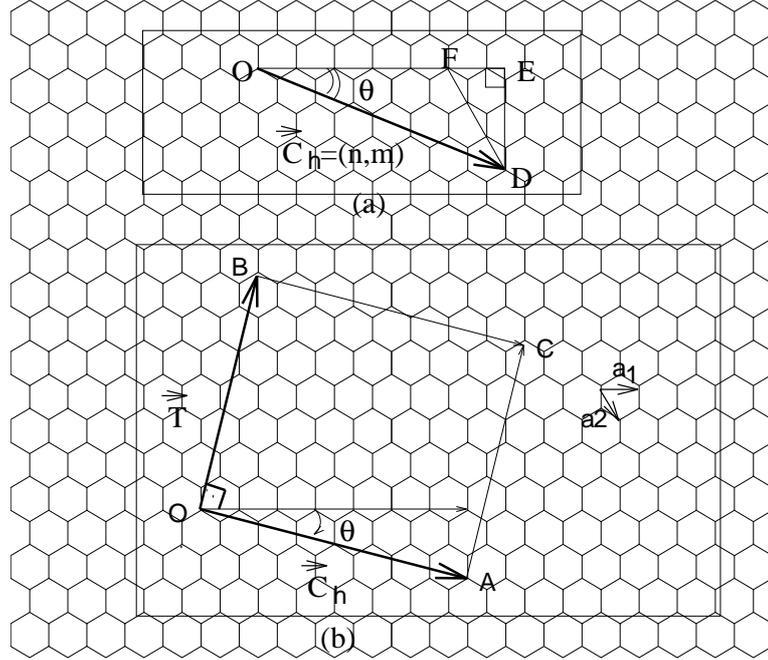


図 2.2: チューブの展開図 ( T.Takenaka 卒業論文より引用 [2]  $C_h = (6, 2)$ , 半径  $R = 2.8\text{\AA}$ ,  $T = \text{\AA}$ ,  $N = 104$ ,  $\theta = 13.9$  度<sup>3</sup>)

カイラルベクトル  $C_h$

カーボンナノチューブを表す場合一番最初にくるのがカイラルベクトルである。カイラルベクトル  $C_h$  は二次元六方格子の基本並進ベクトル  $a_1$  と  $a_2$  を用いて

$$C_n = na_1 + ma_2 \quad (2.1)$$

と表すことができる。ここで  $n, m$  は整数である。チューブの直径  $d_t$  およびカイラル角  $\theta$  は  $n$  と  $m$  を用い  $a_{c-c} = |a_1| = |a_2| = 2.46\text{\AA}$  とし、

$$d_t = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (2.2)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{\sqrt{3}m}{2n + m} \right) \quad (2.3)$$

と表すことができる。図 2.2において  $O$  から  $C_h$  に垂直方向にある  $O$  と最初に等価な格子点を  $B$  とおく。チューブの並進ベクトル  $T$  では  $OB$  である。  $T$  は  $a_1, a_2$  を用いて次式で表される。

$$\mathbf{T} = \frac{(2m + n)\mathbf{a}_1 - (2n + m)\mathbf{a}_2}{d_r} \quad (2.4)$$

ここで、ベクトル  $T$  の長さは、カイラルベクトルの長さ (つまりカーボンナノチューブの一周分)  $L$  を用いれば、

<sup>3</sup>eps/tenkai.ps

$$|\mathbf{T}| = \frac{\sqrt{3}L}{d_R} \quad (2.5)$$

$$L = |\mathbf{C}_h| = \sqrt{3}a_{c-c}\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (2.6)$$

となる。 $d_R$  は、 $n$  と  $m$  の最大公約数  $d$  を用いて、次式のように定義される。

$$d_R = \begin{cases} d : n - m \text{ が } 3d \text{ の倍数じゃないとき} \\ 3d : n - m \text{ が } 3d \text{ の倍数のとき} \end{cases} \quad (2.7)$$

チューブのユニットセルは図 2.2 で  $\mathbf{C}_h$  と  $\mathbf{T}$  からなる長方形 OABC である。このユニットセル内の六員環の数  $N$  は面積  $\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}$  を六員環 1 個の面積  $|a_1 \times a_2|$  で割ると、求められ次式のようにになる。

$$N = 2 \frac{n^2 + m^2 + nm}{d_R} \quad (2.8)$$

これによってチューブのユニットセル内の炭素原子数は  $2N$  となる。

### 2.3 背景

第一原理計算とは、シュレディンガー方程式を経験的なパラメータを用いずに数学的に解くことによって、理論的に電子状態を表すことであるが、多電子系における電子の位置を交換することによって起こる多体波動関数の正負の反転により、多数の原子の結晶では膨大な計算量となってしまふ。そこで、シュレディンガー方程式を解く上で、一体近似を用いることによってその計算の総量を減らしてやることのできる。このような多体系に近似を用いた計算方法を個体物理での第一原理計算という。[1]。

### 2.4 目的

カーボンナノチューブという素材の特性でカーボンナノチューブの直径によって金属又は、非金属になることが分かっている。従来電子構造計算は最も簡単なタイトバインディング (TB) 近似を用いたが半径の小さいカーボンナノチューブでは、TB 近似が良く働かないことが指摘されていた。そこで、シミュレートするためには第一原理計算法を用いる必要がある。第一原理計算法による計算ソフトは幾つかあるが、その中で Osaka2000 という大阪大学・産業科学研究所の白井光雲氏が開発されたソフトはフリーソフトとして配布されている。この Osaka2000 の使い方を学びながらバンド計算法を理解し一本のカーボンナノチューブの電子状態を計算することが目標である。

### 2.5 本論文の構成

この論文の構成を述べる。第 2 章では第一原理計算で用いられる理論を説明する。第 3 章では実際に第一原理計算ソフトをシリコンを例にとり計算を行う手順を説明する。第 4 章ではシリコン以外ダイヤモンド構造物質の計算結果を載せる。付録として、計算で用いた入力データを収める。



$$E[\rho] = c_0 \int \rho(r)^{\frac{5}{3}} dv \quad (3.3)$$

$$c_0 = 2.871234$$

と表される。このようにすると、電子密度  $\rho(r)$  のみの関数で全エネルギーが表され、たとえば閉殻原子間の相互作用などは、原子電荷の組合わせから計算できる。

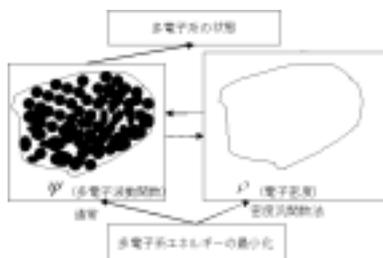


図 3.1: 密度汎関数法 の概念図 <sup>1</sup>

原子・分子の系においては、系は一様な電荷密度でないため、 $\rho(r)^{\frac{5}{3}}$  だけでなく、さらに  $\rho(r)$  の複雑な関数を考える必要がある。しかし、多電子系の運動エネルギーについて精度のよい汎関数形を求めることはなかなか難しい。そこで運動エネルギー演算子をそのままにして、ある有効 1 電子ポテンシャル中の 1 体問題にすり替えたシュレディンガー方程式 (コーンシャム方程式) を解く方法がとられている。この有効 1 電子ポテンシャルが存在することは、その状態に依存する電子間のクーロン相互作用エネルギーが電子の密度汎関数で表される、という定理 (コーン、シャム) で保証される。

具体的には、自由電子モデルから求めた全エネルギーの計算結果に基づいた。電子間相互作用エネルギー  $\rho(r)$  の汎関数形で内挿したものが、現在最も良く使われている。この方法の信頼性は、形の凝縮エネルギーや磁気モーメントが数 % 以下、結晶の格子定数や個体表面上の吸着原子間距離が 0.5% 以下の精度で求められることが知られている。

密度汎関数法の利点は、計算効率の良さである。形の原子数が  $N$  とすると、クーロンポテンシャルは  $N$  の 1 乗で、全エネルギーは  $N$  の 2 乗に比例した積分で求めることができる。それに対してハートリーフォック法による電子状態計算法では、波動関数の積分がクーロンポテンシャルは  $N$  の 2 乗、全エネルギーは  $N$  の 4 乗に比例した数だけ必要になる。したがって、基底関数の数が 2 倍になっただけで、16 倍の計算をしなければならない。[3]

### 3.3 局所密度近似

多電子系を密度汎関数法で単純化する場合、未知の電化密度の汎関数、すなわち交換相関エネルギーを求めなければならない。そこで系の微小な領域での、ポテンシャルが一様である電子ガスポテンシャルを仮定して、エネルギーと密度の関数関係を定め、それが場所の関数つまり局所の汎関数として、全体の量を求める方法である。

<sup>1</sup>eps/mitudo1.ps

### 3.4 擬ポテンシャル法

第一原理により周囲に依存しない擬ポテンシャル法として Osaka 2000 では「ノルム保存」型を採用している。これは動径方向に節を持たず外殻領域で孤立原子の正しい波動関数と一致するように擬波動関数を決める。次に外殻領域で節を持たず、さらにノルム

$$\int_0^{r_c} R_i^2(r) r^2 dr \quad (3.4)$$

が正しい波動関数のそれと一致するようにする（ノルム保存の条件） $r = r_c$  で擬波動関数の対数微分は実際の波動関数と一致するようにする。次にその擬波動関数が孤立原子の荷電子状態の固有エネルギーを正しく与えるように擬ポテンシャル  $V_\ell^{ps}$  を定める。つまりシュレディンガー方程式で波動関数を与えてポテンシャルを決める。 $V_{ell}^{ps}$  は方位量子数  $l$  に依存する。 $r > r_c$  では孤立原子のポテンシャルとは完全に一致している。こうして作られた  $V_{ell}^{ps}$  から荷電子によるクーロンポテンシャル、交換相関ポテンシャルを引きさり、内殻電子のみによる擬ポテンシャル  $V_\ell^{ps:ion}$  を作る。

### 3.5 平面波展開

結晶中の並進ベクトル  $t = n_1 R_1 + n_2 R_2 + n_3 R_3$  に対して次の式で表されるベクトルを逆格子ベクトルという。

$$R_{ij} G_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (3.5)$$

逆格子ベクトルは  $k$  空間内の任意の周期関数のフーリエ展開につかわれる。 $f(r)$  がブラベー格子ベクトルについて滑らかな関数であるとき、

$$f(r) = \sum_G A_G e^{iGr} \quad (3.6)$$

となる。（ $A_G$  はフーリエ展開係数）波動関数の周期は波数  $k$  とバンド指数で表され、

$$\Psi_{kn}(r) = \exp(ikr) u_k(r) \quad (3.7)$$

これを逆格子ベクトルのフーリエ展開式に当てはめて、

$$\Psi_{kn}(r) = \sum_G c_{k+G} e^{i(k+G)r} \quad (3.8)$$

となり、平面波展開はブロッホの定理を満たし、さらに電荷密度を片寄りなくもたせることができる。

### 3.6 平面波のカットオフ

カットオフとは、カットオフ半径以上の影響を無視して計算することである。平面波展開で用いた逆格子ベクトル  $G$  の和である。

$$\Psi_{kn}(r) = \sum_G c_{k+G} e^{i(k+G)r} \quad (3.9)$$

は、あるポテンシャル（カットオフエネルギー）より小さい平面波の領域のみで構成される。

## 第 4 章

### 計算方法

#### 4.1 Osaka2000 の計算順

第 3 章では Osaka2000 を用いた計算方法について述べる。シリコン（ダイヤモンド構造）を例にとって手順を書く。全体図は以下ようになる。



図 4.1: Osaka2000 の概略図<sup>1</sup>

図 4.3.1では、まず原子ポテンシャルを求め、次に対象の物質の結晶を作成する。この二つの計算が出来たらつぎに密度汎関数法で計算するサイズを計算する。これが終わると Osaka2000 の中心である。基底状態の計算を行う事ができる。基底状態が求まったら、今度はバンド構造を計算する。

---

<sup>1</sup>eps/osaka.ps

## 4.2 ポテンシャルの作成

### 4.2.1 入力データの作成

最初に fortran compiler によってソースファイル atomk.f をコンパイル。入力データシリコンの場合を作成する。

入力データは

1. 計算の種類コード
2. 擬ポテンシャルの種類
3. 原子記号、計算法の種類
4. 原子の主量子数  $n$ 、角運動量子数  $l$  で表される内殻軌道の数、荷電子軌道の数  $n, l$ 、スピンドウン、アップの占有数
5. 擬ポテンシャルのカットオフ半径 (原子単位)

と順番に書く。シリコンの場合は

1. pg; 擬ポテンシャル法
2. tm2; Improved Troullier and Martins
3. Si,ca;Ceperly-Alder(Perdew-Zunger parameterization)
4.  $Si = (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^2$  より、内殻軌道は  $(1s),(2s),(2p)$  で 3 つ、外殻軌道は  $(3s)(3p)$  なので 2 つ。よって 3 2
5. 今回はスピンドウンのみで計算するので外殻軌道の二つずつ電子を占有させる。

と書き込む。実際の入力ファイルは

```

1|  pg      Silicon
2|      tm2
3| n=Si c=ca
  |    0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
4|  3  2
  |  3  0      2.00      0.00
  |  3  1      2.00      0.00
5|  2.13      2.57      0.00      0.00

```

と書く。入力ファイルの名前は atom.dat と統一する。

## 4.2.2 atom 実行

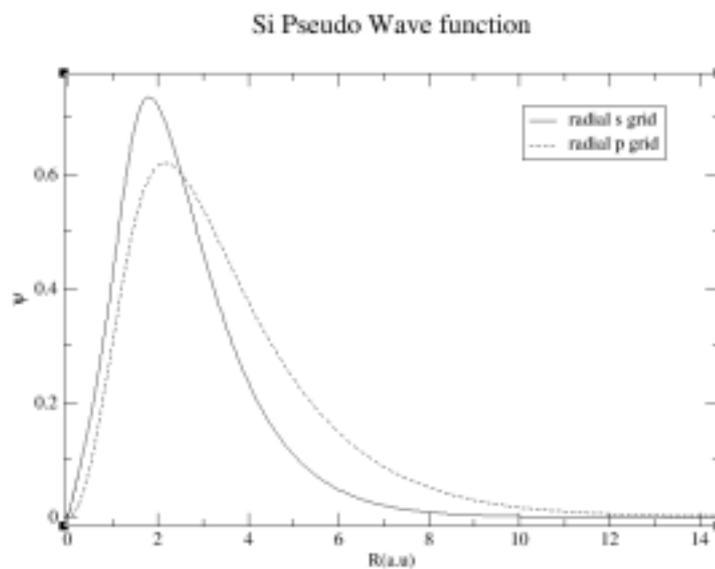
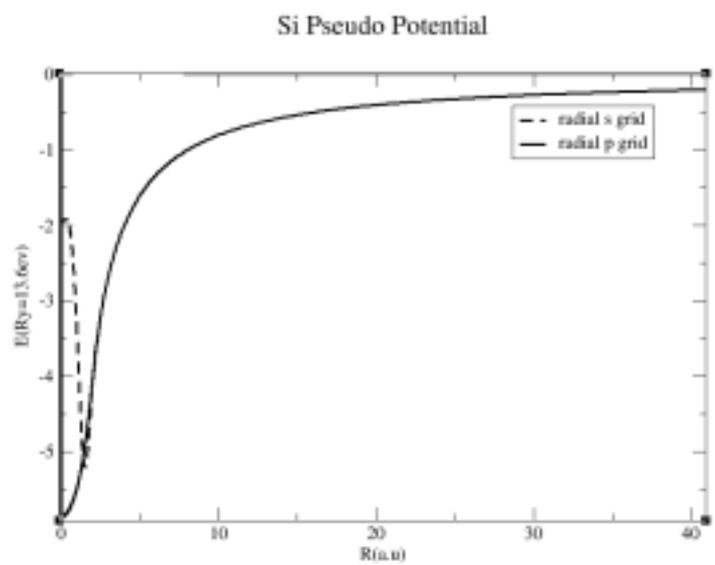
実行ファイルと入力データを同じディレクトリに入れたら atom を実行する。出力されるファイルは

```
-rw-r--r--    1 mesaki  student      4703 Jan 27 22:11 atom.out
-rw-r--r--    1 mesaki  student    202013 Jan 27 22:11 fort.10
-rw-r--r--    1 mesaki  student   101009 Jan 27 22:11 fort.11
-rw-r--r--    1 mesaki  student    54280 Jan 27 22:11 fort.14
-rw-r--r--    1 mesaki  student    6744 Jan 27 22:11 fort.18
-rw-r--r--    1 mesaki  student    81622 Jan 27 22:11 fort.21
-rw-r--r--    1 mesaki  student   309417 Jan 27 22:11 fort.3
-rw-r--r--    1 mesaki  student    43252 Jan 27 22:11 pseudo.dat01
-rw-r--r--    1 mesaki  student    17224 Jan 27 22:11 fort.13
```

と 9 種類出力される。ここで必要になるのは fort.13 と pseudo.dat01 である。それぞれ si.pwf と名前を変更して /ppot/nom に移動させる。計算結果を確認するときには atom.dat と fort.10 でを参照する。atom.out では各軌道での動径軌道方向の特徴が数値データで示されている。例をとると、

```
n = 3  l = 0  s = 0.0
  a extr      0.181  -0.345  0.737
  r extr      0.056   0.384  1.778
  r zero      0.150   0.724
  r 90/99 %   3.315   4.884
```

の部分では、3s 軌道の特徴を表しており、極値が三つになり零点以外でも 0 になる零点が二つある。a extr は極値、r extr はその極値の位置（原子単位）を表して。図 4.2 はシリコンの擬波動関数を、図 4.3 は擬ポテンシャル関数をあらわしている。本論文ではグラフ図は全て、xmgrace で表示させている。擬ポテンシャル計算では s 軌道を点線 p 軌道を実践で表している。

図 4.2: シリコンの擬波動関数<sup>2</sup>図 4.3: シリコンの擬ポテンシャル<sup>3</sup>

atom.out を示す。

---

<sup>2</sup>eps/si-wave.ps

<sup>3</sup>si-ppt

### 4.3 結晶データの作成

#### 4.3.1 入力データの作成

結晶データは、単位格子とその中の原子位置で表される。単位格子は Osaka2k では基本単位格子 (primitive unit cell) ではなく、結晶を表すときに良く用いられる慣用単位格子 (conventional unit cell) を用いる。慣用単位格子は 3 つの基本ベクトルとそれらの間の角度で表される。

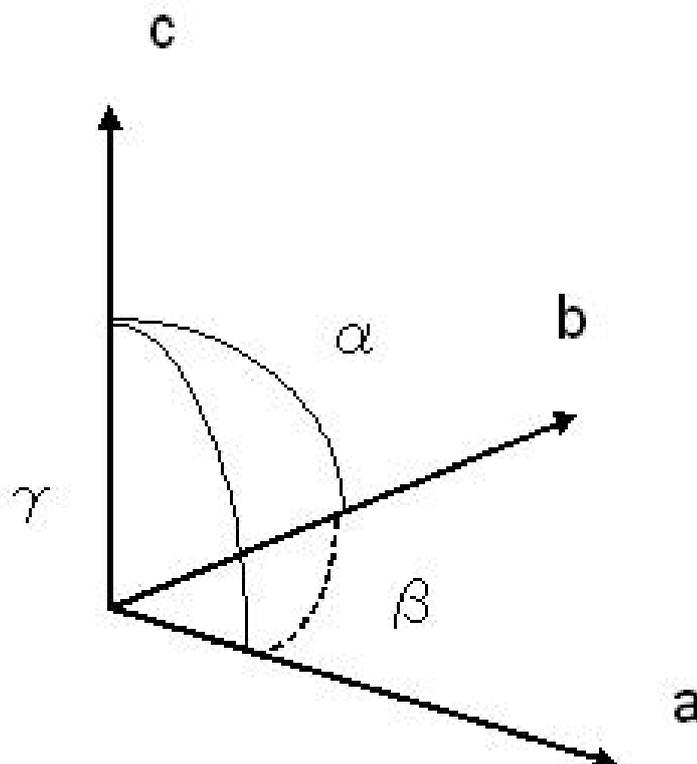


図 4.3: 慣用単位格子

結晶データは元素名.xtl (この場合は si.xtl) と書く。ダイヤモンド構造のシリコンの場合は、

```
1| TITLE SI
  |DIMENSION 3
  |CELL
2|  5.43070    5.43070    5.43070  90.00000  90.00000  90.00000
3|SYMMETRY NUMBER 227 LABEL FD-3M QUALIFIER ORIGIN_1
  |
  |ATOMS
  |NAME      X          Y          Z    POT  CHARGE  TEMP
OCCUP SCAT
```

```
4| SI1    0.00000    0.00000    0.00000 si   4.0000  0.5000
1.0000  SI4+
```

それぞれの項目は

1. タイトル
2. 格子定数
3. 空間群の番号
4. 各原子の座標、相対座標 (conventional unit cell)、荷電子数、(この場合は s,p 軌道)

ここで空間内の原子は、存在する全てを表すことはしない。規約サイト数  $N_{ka}$  という結晶の対称性では結ばれない原子数だけ記述すればいいのである。シリコンの空間群 227 の場合一つの原子だけで単位格子の全ての原子と対称性があるので、一つでいいのである。

#### 4.3.2 cryst 実行

date/sidat/ 内で si.xtl を作成したら cryst を実行する。cryst と入力したら、読み込む先を問われるので、si. と入力ファイルの元素名とピリオドを入力する。

実行後出来た出力ファイルは、元素名.prim (この場合 si.prim) である。si.prim では格子定数、次に規約サイト  $N_{ka}$  という順番で表示されている。以下に出力例を示す。

```
TITLE SI
      date:
DIMENSION 3
LATTICE PARAMETERS (A,B,C,CA,CB,CC) in a.u.
      10.2625349  10.2625349  10.2625349
      0.0000000  0.0000000  0.0000000
Space group
      227  Oh7    Fd-3m    ORIGIN_1
IL      NG      NC
      2      48      1      ORI
The conventional vectors
      10.2625349    0.0000000    0.0000000
      0.0000000    10.2625349    0.0000000
      0.0000000    0.0000000    10.2625349
The primitive vectors
      0.0000000    5.1312675    5.1312675
      5.1312675    0.0000000    5.1312675
      5.1312675    5.1312675    0.0000000
The primitive reciprocal vectors without 2Pi
```

```

-0.0974418    0.0974418    0.0974418
 0.0974418   -0.0974418    0.0974418
 0.0974418    0.0974418   -0.0974418
VUNCL(ab^3) = 270.211578    1080.84631
UNIT of G space = 0.612244962

KIND OF ATOMS
1
Wycoff Positions
ATM (      x,      y,      z)    Nos    Wycf          Code
1 ( 0.00000, 0.00000, 0.00000)  1/ 1    8a    0 0/1  0 0/1  0 0/1
NUMBER OF ATOMS
2
L.L. AND U.U.    VALENCE    ELEMENT
 1      2      4.0000    1    si
POSITIONS RELATIVE TO A UNIT CONVENTIONAL CELL          TYPE    SYM(IG)
 1    0.000000    0.000000    0.000000    1    si    1
 2    0.250000    0.250000    0.250000    1    si   13
KION (the last index of k-th kind element)
2
IAA (the kind index of all the atoms)
 1      1

```

#### 4.4 プログラムサイズの決定 (inip)

Fortran プログラムでは、Dimension を指定することにより計算の汎用変数のサイズを指定する。基底状態を計算する pww(Plane Wave Molecular) でサイズを指定する pww.inc を構築し計算に必要な dimension を計算する必要がある。その役目が inip である。

##### 4.4.1 入力データの作成

inip.inc というあらかじめ上限値を設けておくファイルがあり、ここではそのパラメータは変更しない。

inip.inc を示す。

```

|input file name (prior is needed at the end)
|si.
|Parameters about k points
1|Cutoff k radius (AMAX) given by lattice index without 2Pi
|4.1
|way to give sampling points (0:given manually, 1:calc)
2|1
|number of segmentation (NKDIV)
3|4
|Real-space cut off AM in relative units'
4|8.1
|number of electrons per cell (NEPC)
5|8
|need initial WFs? (needWFs =1 if needed, needWFs =0 if not)
6|0
|potential type (spin, NLCC, relativistic)
7|0      0      0
|cutoff parameter in Ewald sum (ALPHA) in the unit of the bond length
8|1.0

```

inip の入力パラメータは inip.para で項目はそれぞれ、

1. 平面波のカットオフ半径
2. k サンプルング点の与え方 ( 1 自動、 0 手動 )
3. k サンプルング分割数
4. 実空間カットオフ半径
5. 基本単位格子あたりの全電子数
6. 初期波動関数の有無 ( 0 無 )

7. ポテンシャルに対する補正の有無。内殻補正、スピン、相対的効果（擬ポテンシャル作成時のオプション）
8. カットオフパラメータ

（ここで大きなサイズを選べばそれだ基底状態の計算は精度が増すが計算のサイズは爆発的にあがり、計算時間に跳ね返ってくる。さらに幾つかのカットオフ半径を試し計算が収束するかを確認する必要がある。）

#### 4.4.2 `inip` の実行

`inip` を実行したら出力ファイルは

```
rope51% new
total 4096
-rw-r--r--  1 mesaki    29873 Jan 28 09:06 fort.15
-rw-r--r--  1 mesaki     394 Jan 28 09:06 inip_si.inp
-rw-r--r--  1 mesaki    3406 Jan 28 09:06 inip_si.kpt
-rw-r--r--  1 mesaki   15300 Jan 28 09:06 inip_si.out
-rw-r--r--  1 mesaki    5913 Jan 28 09:06 inip_si.rmesh
```

の五種類。 `inipsi.out` の中で `NHDIM,NKDIOM,NKPTS,NEDIM` を `pwm.inc` に書き加える。

## 4.5 電子基底状態の計算

OSAKA2000 での最も重要な基底状態計算を行うのが pwm である。セルフコンシステントな電荷密度分布を、および全エネルギーを求める。

### 4.5.1 入力データの作成

pwm のパラメータ設定は pwm.inc と pwm.para で行う。なお pwm.inc では inip で計算した NHDIM,NGDIM,NKDIM(NKPTS),NEDIM を代入する。

NEDIM	NKDIM	NHDIM	NGDIM
4	2	59	4

図 4.4: シリコンの計算サイズ

pwm.inc を示す。

```

INCLUDE 'TSPARAM'
PARAMETER (LMAX=1, !max of angular momentum
&          NAMDIM=1,      !n of elements
&          KADIM=1,      !n of kinds of atoms
&          NPDIM=2,      !n of atoms in a cell
&          MSDIM=1200,   !n of mesh points
&          NEDIM=4,      !The n of energy levels = half of elec.
&          NKDIM=2,      !n of k points
&          NHDIM=59,     !The n of plane waves
&          NGDIM=4,      !Max of G-G'
&          NRLIM=10,     !n in real lattice sum
&          NLRDIM=(2*NRLIM+1)**3,
&          NLKDIM=(2*NGDIM+1)**3,
&          NADIM=NGDIM*2,
&          NG3=(2*NGDIM+1)**3,
&          NA3=NADIM**3)
PARAMETER(LLMAX=4)

```

二つ目のパラメータである pam.para は、収束条件に対するなどを記述する。

パラメータファイルを作成したら、実行ファイル pwm を作成 (make pwm) する。

### 4.5.2 pwm の実行

pwm を実行する。出力は

```

-rw-r--r--  1 mesaki  student    2109 Jan 28 10:15 fort.15
-rw-r--r--  1 mesaki  student    1038 Jan 28 10:15 pwm_si.eks
-rw-r--r--  1 mesaki  student    4196 Jan 28 10:15 pwm_si.etot
-rw-r--r--  1 mesaki  student    1895 Jan 28 10:15 pwm_si.frc

```

```

-rw-r--r--    1 mesaki  student    19940 Jan 28 10:15 pwm_si.out
-rw-r--r--    1 mesaki  student    6601 Jan 28 10:15 pwm_si.rho
-rw-r--r--    1 mesaki  student    2867 Jan 28 10:15 pwm_si.sum
-rw-r--r--    1 mesaki  student    12172 Jan 28 10:15 pwm_si.wfn

```

出力ファイルで確認すべきなのは (pwm 実行中にエラーがでる間は pwm\_si.out) pwm\_si.etot である。Etot という項目で値が小さいほど安定したセルフコンセスタントな解を求められたということである。Etot を確認すると、その計算結果の成功度を知ることができる。

pwm\_si.etot を示す。

```
===== Main Calculation =====
```

```

iter          Eel (Ry/cell)  deE (Ry/cell)  Xsi (Ry^2/cell)  nst/bk  aglmax
  0          3.298044561      0.000000      0.3283345        0/ 0     0.00000000

Main loop
  1          1.115410021     -2.182635      0.1540757E-01    5/ 0     1.14409278
  2          0.976935646     -0.1384744     0.4363495E-04    5/ 0     0.28395002
STEP  Etot          delE          resid          rsf          rfm
  0     -15.81984385    -0.1385E+00    0.4363E-04     0.2437E-04    0.4758E-04

KS levels
  1 :
    -0.379279    0.159043    0.394557    0.394566
  2 :
    -0.236495   -0.023881    0.185172    0.285122

Etot= -1.58198438E+01 (Ry/cell)      -2.15240397E+02 (eV/cell)

```

二度計算を繰り返して解がでている。計算を繰り返して Etot が小さくなり  $\Delta E$  の絶対値が小さくなる。この繰り返しは  $|\delta E| < etol (etol = 1.00E-12)$  となる 2 回目までストップしている。このときの電子系のエネルギー  $E_{el}$  にイオンの Edwald エネルギー  $E_{ewald}$  (イオン-イオン間直接クーロン相互作用) を加えて、全結晶エネルギー  $E_{tot}$  が出力される。

```

component of Etot
kin          5.76613318
hart         1.07098516
exc          -4.76728395
loc          -1.85087493
nonloc       0.75794048

```

```
ewald      -16.79677949
-----
total      -15.81987955
```

トータルエネルギーをみると、  
 $E=15.81987955[\text{atomic unit}]$   
となる。(1 atomic unit=27.6eV)

## 4.6 バンド計算

基底状態の計算が終わったら、バンド図を描く。結晶のブリュアン領域における対称点をつないで行き各電子のエネルギー状態をグラフに表す。

### 4.6.1 入力データの作成

バンド計算には `bandk.f` をコンパイルすることにより実行ファイル `band` を作成する。(バンド計算は) バンド計算に必要な入力ファイルは、`band.inc`、`band para` の二つである。`band.inc` では、`pwm.inc` と同じ条件の他に、

- 対称線の本数 + 1
- k 点の上限
- バンド数の上限

などがバンド計算用に加えられている。次に、`band.para` においては、

- ブリュアン結晶における対称点の相対座標
- 分割数
- バンド数

について書き入れる。ブリュアン結晶の対称点については、図 4.5 のようになる。

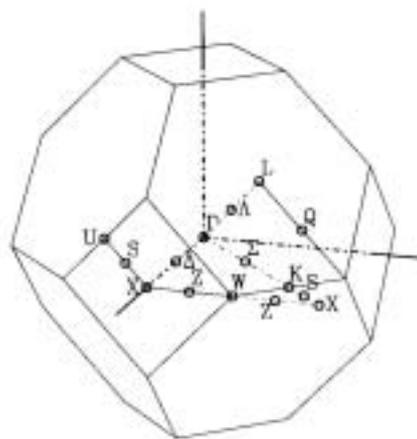


図 4.5: fcc 構造のブリュアン領域

柳瀬 章著 ”空間群のプログラム TSPACE” 裳華房 [4] <sup>4</sup>

---

<sup>4</sup>eps/fcc.ps

## 4.6.2 バンド構造

band の実行ファイルを作成・実行すると出力ファイルは、

```
-rw-r--r--  1 mesaki  student  229538 Feb  1 19:34 band_si.out
-rw-r--r--  1 mesaki  student   15154 Feb  1 19:34 band_si.tbl
-rw-r--r--  1 mesaki  student   18704 Feb  1 19:34 fort.15
-rw-r--r--  1 mesaki  student   36630 Feb  1 19:34 fort.18
-rw-r--r--  1 mesaki  student   45808 Feb  1 19:34 fort.2
```

band\_si.out に出力結果がかかっているが、実際のバンド数値は band\_si.tbl に書き込まれている。しかし内容は

```
rope60% cat band_si.tbl | more
```

```
1      -0.268082642
1      -0.0774083959
1       0.353225011
1       0.353225011
1       0.564379521
1       0.725571757
1       0.725571757
1       1.00666452
2      -0.270577093
2      -0.0738649709
2       0.353568139
2       0.353568139
```

これでは対称点間の距離を反映できないので、si.prim から逆格子ベクトルを読み込んで距離と順番を対応させる。これによって得られたデータを図 4.6 に示す。

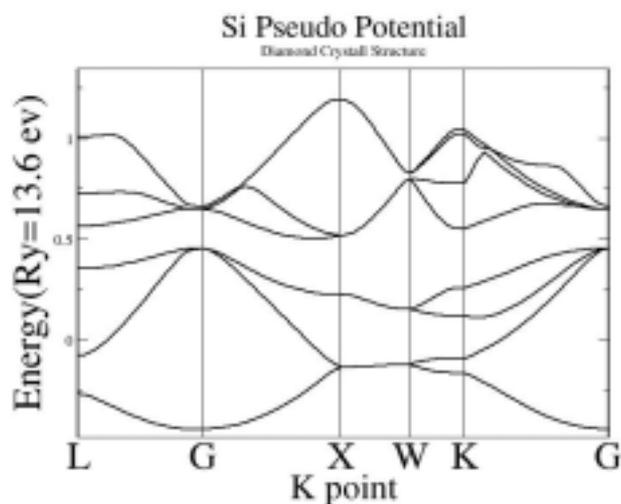


図 4.6: シリコンのバンド図

この図はブリュアン領域における対称点での、シリコンの電子のエネルギーバンド図<sup>5</sup>

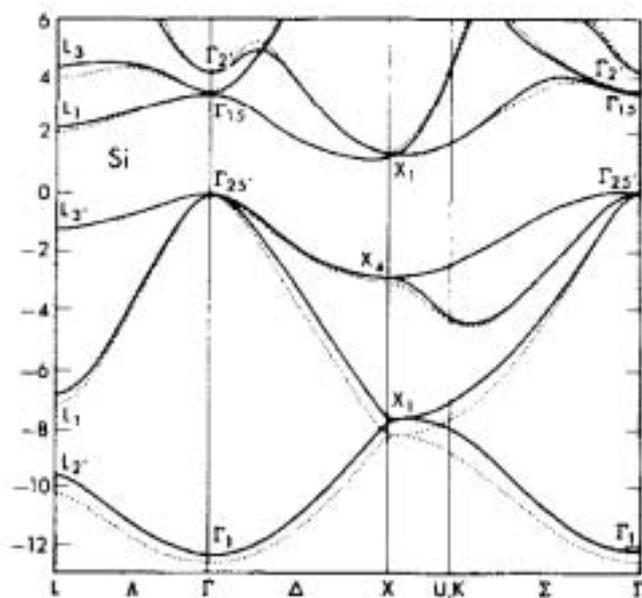


図 4.7: シリコンのバンド図

James R. Chelikowsky and Marvin L. Cohen Phys.Rev.B14,556-582(1976) より<sup>6</sup>

<sup>5</sup>eps/si-band.ps

<sup>6</sup>eps/si-eps2.ps

## 第 5 章

### 計算結果

前章ではシリコンを例にとり計算順序をたどったが、この章では他の元素での計算結果を載せる。

#### 5.1 ダイヤモンド構造元素

シリコンはダイヤモンド結晶であった。よってほかのダイヤモンド構造の結晶についての計算は容易になる。ダイヤモンド構造を持つダイヤモンド、物質ゲルマニウム、ガリウム砒素についての計算結果を示す。

##### 5.1.1 ダイヤモンド

ダイヤモンドの擬波動関数と擬ポテンシャルを示す。atom.dat は付録参照

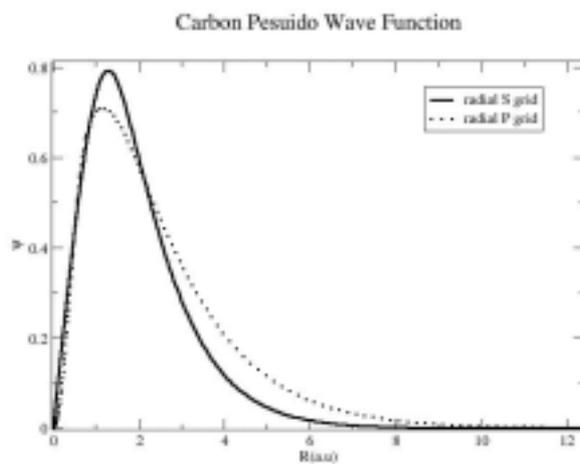
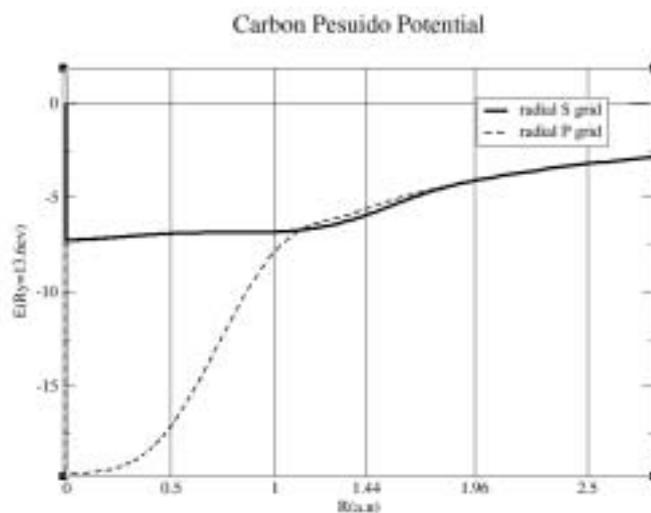


図 5.1: 炭素の擬波動関数 <sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> c-wavef.ps

図 5.2: 炭素の擬ポテンシャル<sup>2</sup>

ダイヤモンドはもちろんシリコンと同じ fcc 構造なので、空間群、規約サイトの位置などは同じである。よって原子とその荷電子数を書き換え、格子定数のサイズを変更すれば結晶の入力データは作成できる。ダイヤモンドの格子定数は  $3.567 \text{ \AA}$  pwm の計算範囲は、

NEDIM	NKDIM	NHDIM	NGDIM
4	2	59	4

図 5.3: ダイヤモンドの計算サイズ

として計算すると、トータルエネルギーは

$$E_{\text{tot}} = -2.15627246\text{E}+01 \text{ (Ry/cell)} \quad -2.93376437\text{E}+02 \text{ (eV/cell)}$$

---

<sup>2</sup>c-pf.ps

となった。ダイヤモンドのバンド構造をしめす。

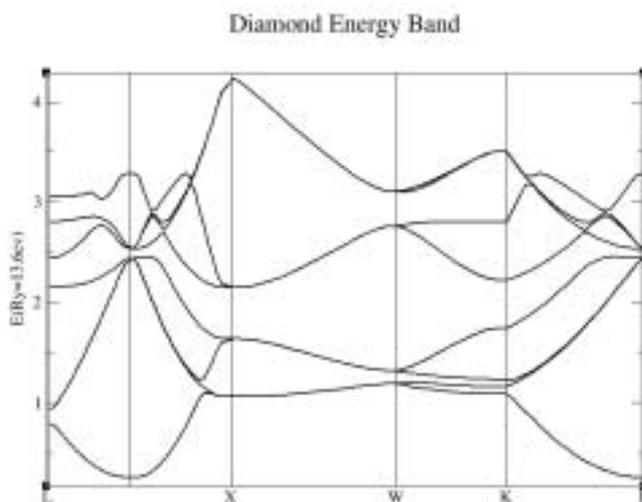


図 5.4: ダイヤモンドのバンド構造

Osaka2000 calculation

平面波カットオフ半径  $G^*4.1, R4.1^3$

C Diamond  $a=6.74$  a.u.

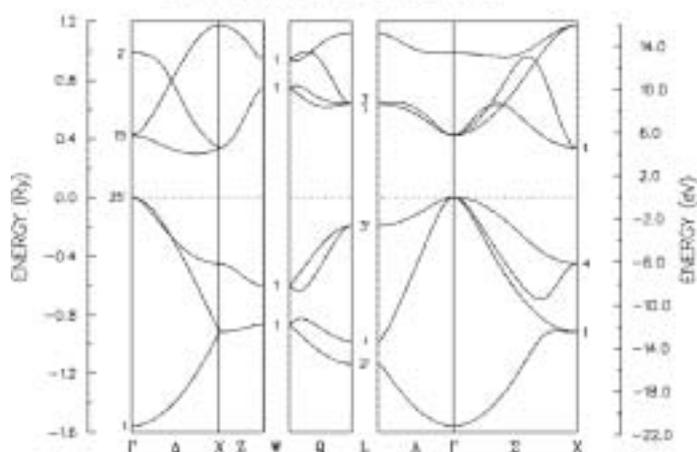


図 5.5: ダイヤモンドのバンド構造

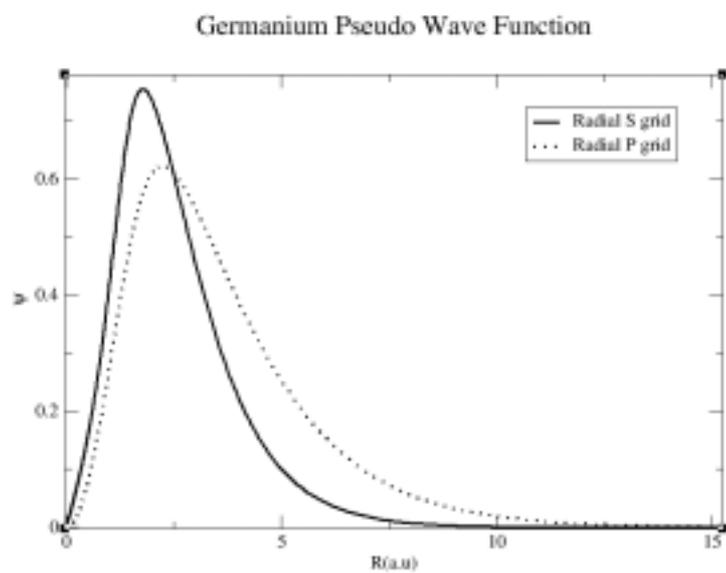
<http://cst-www.nrl.navy.mil/esdata/database.html> より<sup>4</sup>

<sup>3</sup>eps/dia-band.ps

<sup>4</sup>eps/Cd.ps

## 5.1.2 ゲルマニウム

ゲルマニウムの擬波動関数と擬ポテンシャルを示す。



capfig ge1 ゲルマニウムの擬波動関数<sup>5</sup>

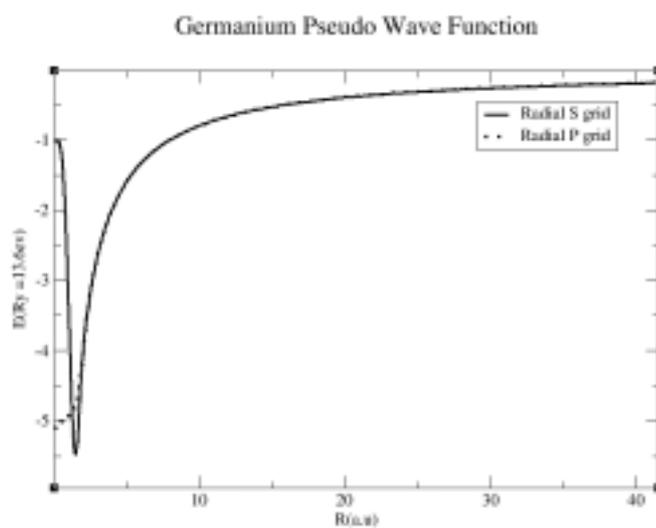


図 5.6: ゲルマニウムの擬ポテンシャル<sup>6</sup>

ゲルマニウムもダイヤモンドと同様に、格子定数と原子を変更するだけである。格子定数  $5.68 \text{ \AA}$  pwm の計算範囲は、

NEDIM	NKDIM	NHDIM	NGDIM
4	2	339	8

<sup>5</sup>eps/ge-wavef.ps

<sup>6</sup>ge-pf.ps

図 5.7: ゲルマニウムの計算サイズ

として計算すると、トータルエネルギーは

$$E_{\text{tot}} = -1.45839974\text{E}+01 \text{ (Ry/cell)} \quad -1.98425814\text{E}+02 \text{ (eV/cell)}$$

component of  $E_{\text{tot}}$

kin	7.59467717
hart	1.69441384
exc	-4.86647274
loc	-3.11497169
nonloc	0.23035529
ewald	-16.12199919
-----	
total	-14.58399731

となった。

ゲルマニウムのバンド構造をしめす。

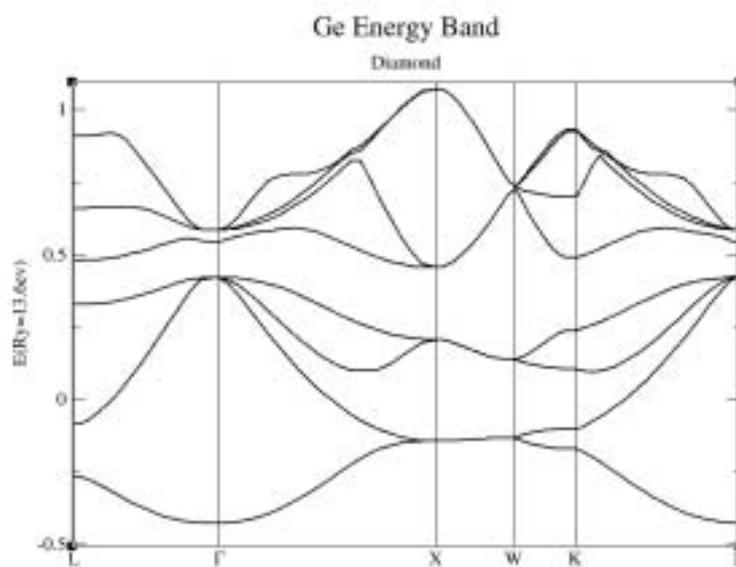


図 5.8: ゲルマニウムのバンド構造  
Osaka2000 calculation  
平面波カットオフ半径  $G^*4.1, R8.1$ <sup>7</sup>

<sup>7</sup>eps/dia-band.ps

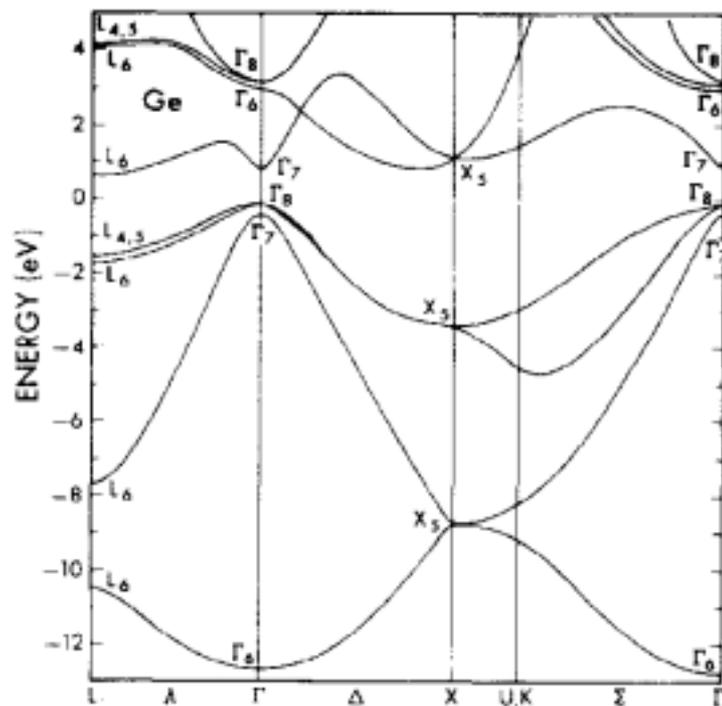


図 5.9: ゲルマニウムのバンド構造

James R. Chelikowsky and Marvin L. Cohen Phys.Rev.B14,556-582(1976) より<sup>8</sup>

---

<sup>8</sup>eps/Cd.ps

## 5.1.3 ガリウム砒素

ガリウムの擬波動関数と擬ポテンシャルを示す。

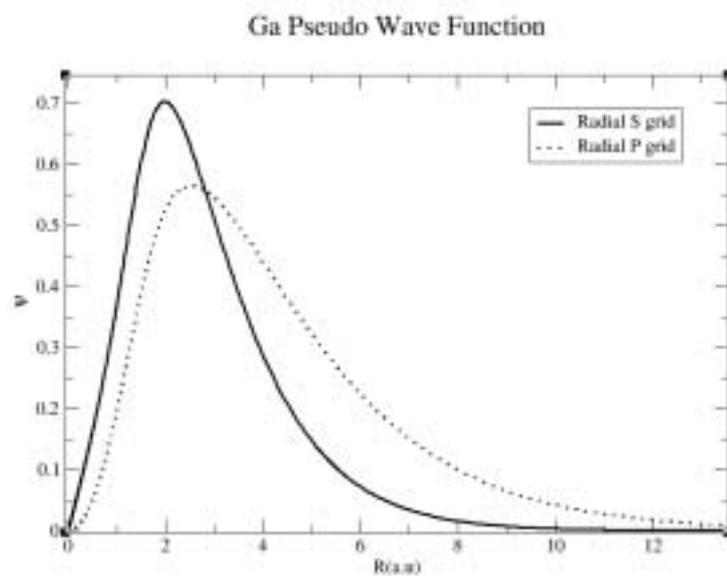


図 5.10: ガリウムの擬波動関数<sup>9</sup>

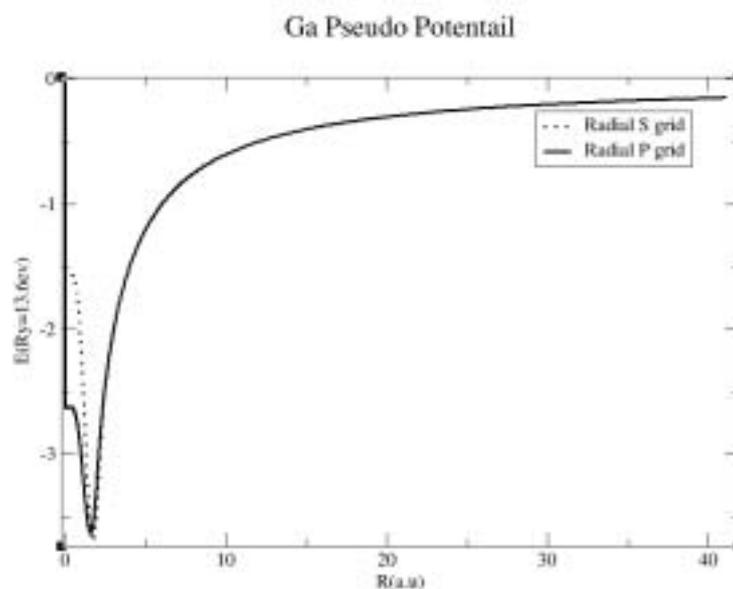


図 5.11: ガリウムの擬ポテンシャル<sup>10</sup>

<sup>9</sup>eps/ga-wavef.ps

<sup>10</sup>eps/ga-pf.ps

砒素の擬波動関数と擬ポテンシャルを示す。

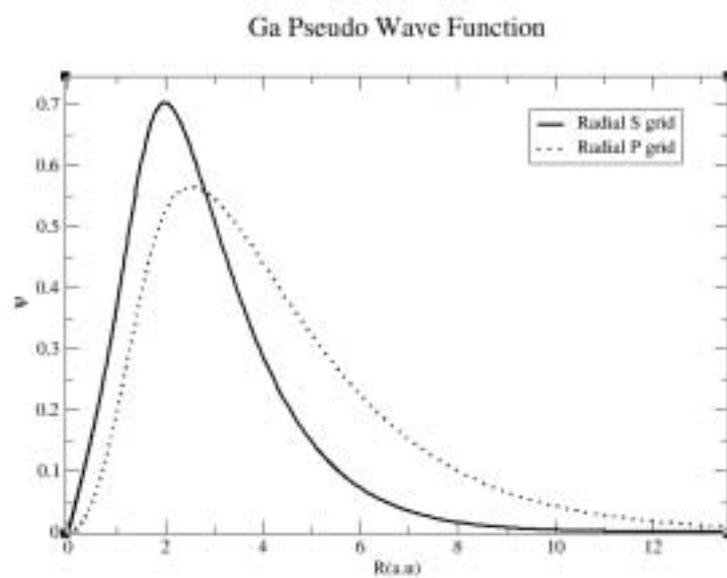


図 5.12: 砒素の擬波動関数<sup>11</sup>

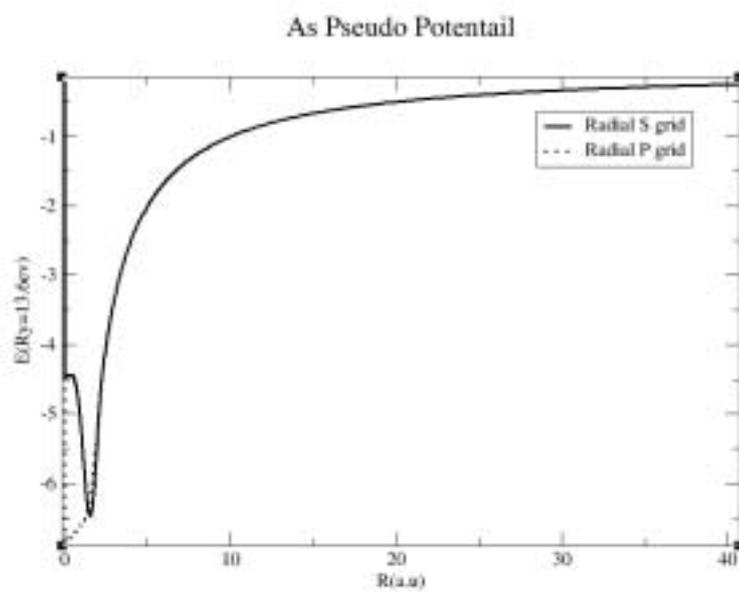


図 5.13: 砒素の擬ポテンシャル<sup>12</sup>

ガリウム砒素は結晶の対称性はシリコンと同じであるが、格子内の原子の種類に違いがあり、面心立方が  $(1/4, 1/4, 1/4)$  ずれて存在するように考えることができる。

TITLE GAAS

<sup>11</sup> as-wavef.ps

<sup>12</sup> as-pf.ps

DIMENSION 3

CELL

5.65315 5.65315 5.65315 90.00000 90.00000 90.00000

SYMMETRY NUMBER 216 LABEL F-43M QUALIFIER ORIGIN\_1

ATOMS

NAME	X	Y	Z	POT	CHARGE	TEMP	OCCUP	SCAT
GA1	0.00000	0.00000	0.00000	ga	3.0000	0.5000	1.0000	GA
AS1	0.25000	0.25000	0.25000	as	5.0000	0.5000	1.0000	AS

pwm の計算範囲は

NEDIM	NKDIM	NHDIM	NGDIM
4	2	377	10

図 5.14: ガリウム砒素の計算サイズ

ゲルマニウムのバンド構造をしめす。

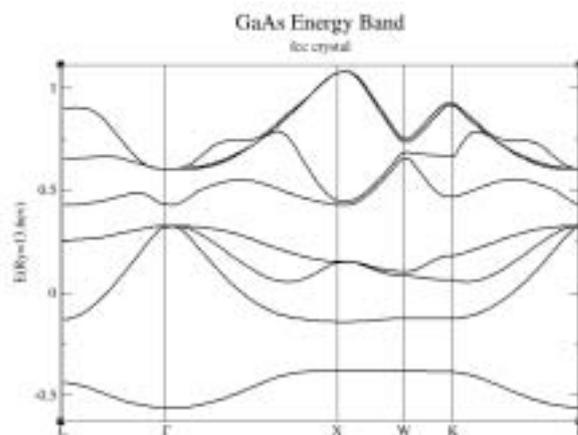


図 5.15: ガリウム砒素のバンド構造

Osaka2000 calculation

平面波カットオフ半径  $G^*4.1, R4.1$  <sup>13</sup>

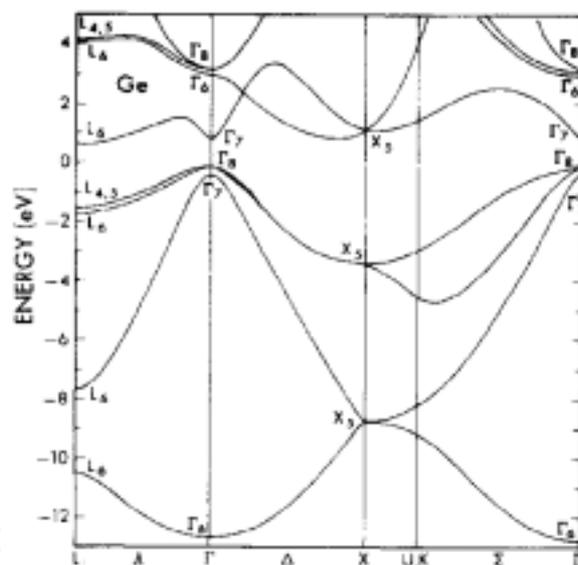


図 5.16: ガリウム砒素のバンド構造

James R. Chelikowsky and Marvin L.Cohen Phys.Rev.B14,556-582(1976) より <sup>14</sup>

<sup>13</sup>eps/dia-band.ps

<sup>14</sup>eps/GaAs-band.ps

## 5.2 グラファイト

ダイヤモンド構造の結晶について計算をおこなったが、炭素の結晶構造にはグラファイト構造もある。炭素の擬ポテンシャルについては、ダイヤモンドと同じものを扱う。

### 5.2.1 結晶構造

グラファイト構造は、図 5.17 のような、グラフェン（六角格子状の炭素膜）が幾つも重なった構造を持つ。つぎにグラファイト単位格子を 5.18 のようにして対称性を考える。六角格子であるから、主軸に  $60^\circ$  回転させることができ主軸に垂直な面で鏡映させることができるので、シェーンフリース記号では  $D_6h$  となる。さらに、空間群では、 $P6_3/mmc$  となる。よって symmetry number は 194 となる。

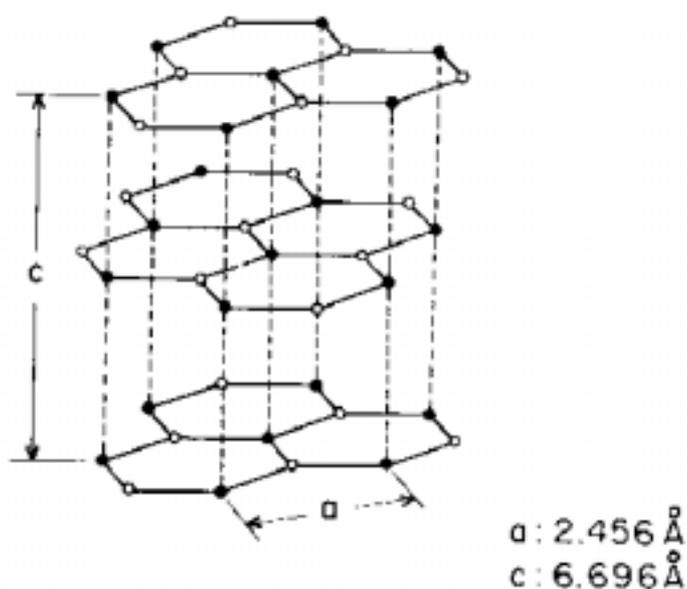


図 5.17: グラファイトの結晶構造

R. C. Tatar and S. Tabii "Electronic properties of graphite: A unified theoretical study" Physical Review B.25.4126 <sup>15</sup>

<sup>15</sup>eps/gr1.ps

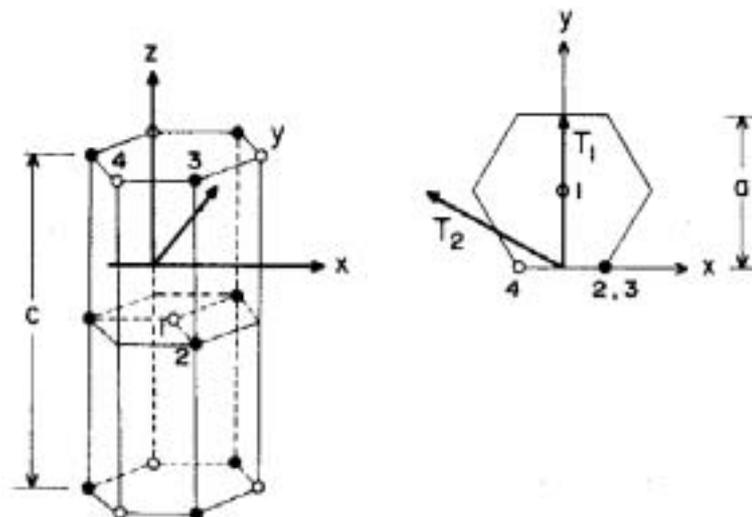


図 5.18: グラファイトの単位格子

R. C. Tatar and S. Tabii "Electronic properties of graphite:A unified theoretical study" Physcal Review B.25.4126 <sup>16</sup>

TITLE graphite from Wycoff VOL I p.26

DIMENSION 3

CELL

2.45600 2.45600 6.69600 90.00000 90.00000 120.00000

SYMMETRY NUMBER 194

ATOMS

NAME	X	Y	Z	POT	CHARGE	TEMP	OCCUP	SCAT
C1	0.00000	0.00000	0.25000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C2	0.66666	0.33333	0.25000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C

---

<sup>16</sup>eps/gr2.ps

pwm の計算範囲は、

NEDIM	NKDIM	NHDIM	NGDIM
4	2	39	8

図 5.19: グラファイトの計算サイズ

そして、全エネルギーは、

$$E_{\text{tot}} = -3.97679836\text{E}+01 \text{ (Ry/cell)} \quad -5.41072130\text{E}+02 \text{ (eV/cell)}$$

component of  $E_{\text{tot}}$

```

kin          22.06724468
hart         8.06992764
exc          -12.77163626
loc          -33.13491792
nonloc       9.91081471
ewald       -33.90941644

```

-----  
total -39.76798359

となる。

バンド計算をするためにグラファイトのブリュアン領域の対称点 5.2.1 のようになる。

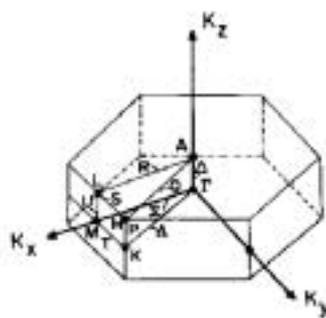


図 5.20: グラファイトのブリュアン領域

R. C. Tatar and S. Tabii "Electronic properties of graphite: A unified theoretical study" *Physical Review B*.25.4126 <sup>17</sup>

<sup>17</sup>eps/gr3.ps

バンド計算は 5.2.1 のようになる。

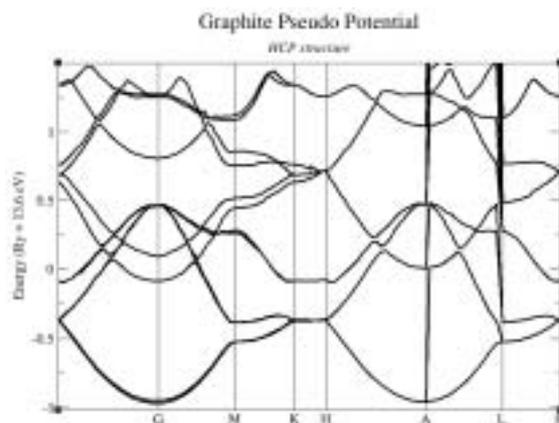


図 5.21: グラファイトのバンド構造<sup>18</sup>

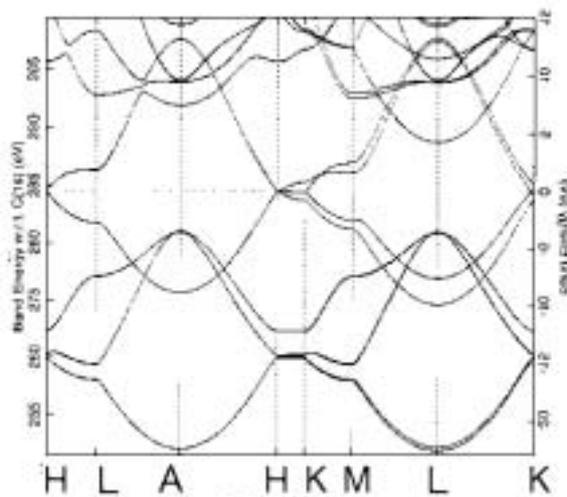


図 5.22: グラファイトのバンド構造

J.A Carlisle et al.”Band-structure and core-hole effects in resonant inelastic soft-x-ray scattering Experiment and theory”  
Physical Review B vol,59<sup>19</sup>

<sup>18</sup>eps/gr4.ps

<sup>19</sup>eps/gr5.ps

## 5.3 カーボンナノチューブ

本論文の目標である、カーボンナノチューブの電子状態計算について述べる。

### 5.3.1 結晶構造

カーボンナノチューブはグラファイトが丸まった円筒状の物質であるため表面がグラファイトの六角形が整然とならんでいる。さらに円筒の直径を小さくしていくと、より構造は単純化する。よって今回はカイラルベクトルが (3,3) の 5.23カーボンナノチューブの結晶構造について考える。(3,3) カーボンナノチューブは直径では存在できる大きさの中でも一番小さい直径のカーボンナノチューブである。 5.23

Active

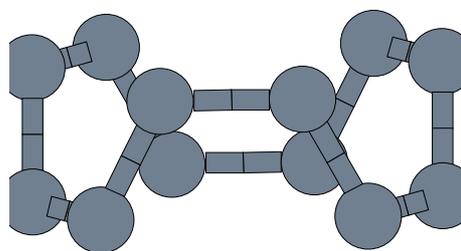


図 5.23: (3,3) カイラルベクトルのカーボンナノチューブ <sup>20</sup>

図 5.24: は(3,3) カーボンナノチューブのカイラルベクトルが一周した分の長さである。今回の実験ではカーボンナノチューブの分子を上図の構造で、18 個の炭素で構成されるものを単位として考える。このように考えると、六角形が一段ごとに逆向きに積み重なっているように考えることができる。さらに結晶構造を考えると、カーボンナノチューブは束になった場合は段違いに重なっていくのでこれは六方晶もしくは三方晶となる。

<sup>20</sup>eps/tube2.ps

Active

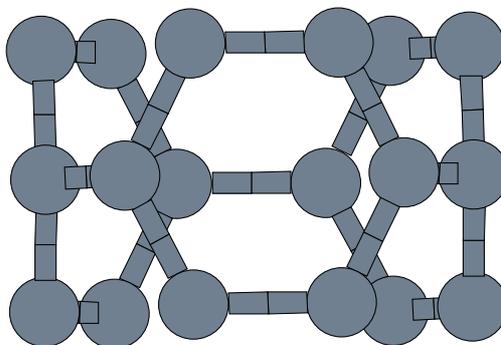


図 5.25: (3.3) カーボンナノチューブ単位結晶 <sup>21</sup>

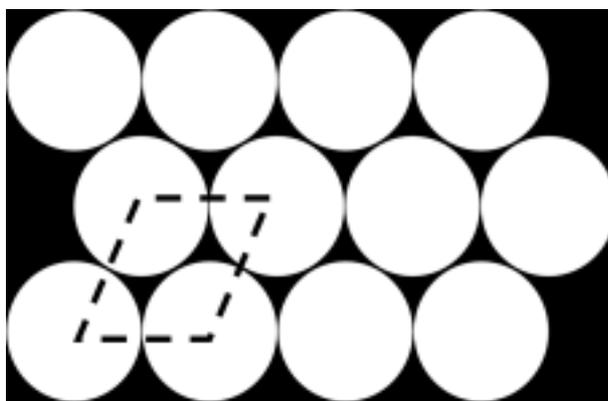


図 5.26: 単位結晶 <sup>22</sup>

---

<sup>21</sup> eps/3-3tube2.ps

<sup>22</sup> eps/3-3tube2.ps

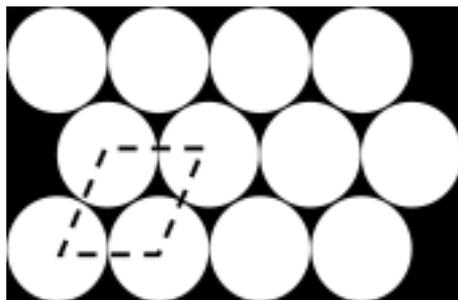


図 5.27: 六方晶の単位格子 <sup>23</sup>

---

<sup>23</sup>eps/hex.ps

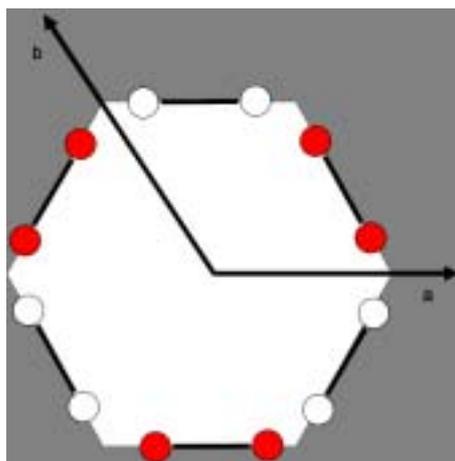


図 5.28: 六方晶で考えるカーボンナノチューブ<sup>24</sup>

しかし今回は一本のカーボンナノチューブの電子状態を計算することが目的であるため、六方晶の格子定数をカーボンナノチューブの直径の 10 倍にして計算する。これによりあたかも一本のカーボンナノチューブであるかのように扱うことができる。単位格子を決定したら次は Symmetry Number の決定である。(空間群) Symmetry Number は 230 種類の中から一つを選びますが、これはチャートで決めることができる。。 [5]。

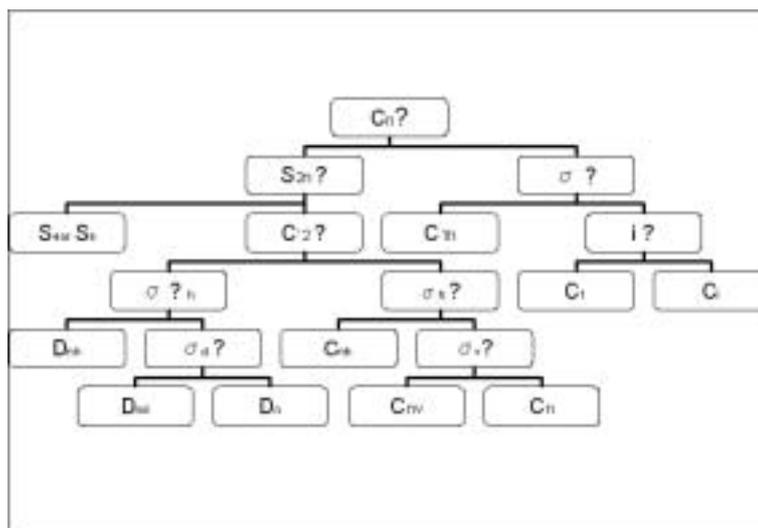


図 5.29: 結晶構造決定チャート Gerald Burns 著；寺内暉, 中村輝太郎訳 ”結晶としての個体” 東海大学出版会, 1989(パース固体物理学:1).<sup>25</sup>

図 5.30: ではカーボンナノチューブの点群 (対称操作の集合) をフローチャートにしたがって分類できる。18 個の原子を含む場合は、

- 分子は  $C_n$  (主軸のまわりに)  $360^\circ/n$  回転するか? yes  $n=3$

<sup>24</sup>eps/hex.ps

<sup>25</sup>cry.ps

- ( $S_n$  ( $C_n$  で回転させた後水平面に鏡映を行う) のみであるか? no
- $C'_n$  2 回軸 (主軸以外の回転軸) をもつか? yes
- $\sigma_h$  (主軸に垂直な面で (鏡映面)) ができるか? yes
- よってこのカーボンナノチューブの点群は  $D_{nh}$

となる。点群を決めることによって、230 ある空間群を決める上で 187-190 の 4 種類に特定することができる。では 4 種類の空間群の対称要素を見ると、

空間群	187	188	189	190
対称要素	$P6m2$	$P6c2$	$P62m$	$P62c$

対称要素は、 $P6$  ( $[001]$  方向に六回軸) 以外を考えるとそれぞれ、

- 187 ; $[100]$  軸方向に垂直な鏡映面があり、 $[010]$  軸方向に 2 回軸がある。Yes
- 188 ; $c$  軸方向に  $1/2$  並進した後、 $a$  面で鏡映する、 $[010]$  軸方向に 2 回軸がある NO
- 189 ; $[100]$  軸方向に 2 回軸があり、 $[010]$  軸方向に垂直な鏡映面がある。NO
- 190 ; $[100]$  軸方向に 2 回軸があり、 $c$  軸方向に  $1/2$  並進した後、 $b$  面で鏡映する。NO

この場合 187,189 のどちらかを選べることができるが、それぞれ規約サイトの位置が変わる。空間群 187 で結晶入力データを作成すると、入力ファイルは 18.txtl

TITLE 3.3 carbon nano tube

DIMENSION 3

CELL

40.680 40.680 2.4500 90.00000 90.00000 12.00000

SYMMETRY NUMBER 187 HEXAGONAL

ATOMS

NAME	X	Y	Z	POT	CHARGE	TEMP	OCCUP	SCAT
C1	0.050000	0.0000	0.00000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C2	0.039798	0.01503	0.50000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C3	0.050000	0.0000	0.00000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C4	0.050000	0.0000	0.50000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C

しかし結果は螺旋を表現していない。出力結果をみると規約サイトが正しくない。18.prim

POSITIONS RELATIVE TO A UNIT CONVENTIONAL CELL		TYPE	SYM(IG)
1	0.2399990 0.0500000 0.2500000	1 c	1
2	0.9500000 0.1899990 0.2500000	1 c	2
3	0.8100010 0.7600010 0.2500000	1 c	3
4	0.1899990 0.9500000 0.7500000	1 c	4

```

5      0.7600010    0.8100010    0.7500000    1    c    5
6      0.0500000    0.2399990    0.7500000    1    c    6
7      0.8100010    0.7600010    0.7500000    1    c    7
8      0.2399990    0.0500000    0.7500000    1    c    8
9      0.9500000    0.1899990    0.7500000    1    c    9
10     0.1899990    0.9500000    0.2500000    1    c   10
11     0.7600010    0.8100010    0.2500000    1    c   11
12     0.0500000    0.2399990    0.2500000    1    c   12

```

KION (the last index of k-th kind element)

12

IAA (the kind index of all the atoms)

```

1      1      1      1      1      1      1      1
1      1      1      1

```

12 個の結晶で考えた場合。チャートでは、 $D_{3d}$  となり、三方晶となる。そして空間群は 162-167 と 6 個の中から選ぶことになる。では 6 種類の空間群の対称要素を見ると、

空間群	162	163	164	165	166	167
対称要素	$P\bar{3}1m$	$P\bar{3}1c$	$P\bar{3}m1$	$P\bar{3}c1$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}c$

の 166 と 167 は除くとして、162-165 の 4 種類の空間群の対称要素を見ると、 $P\bar{3}$  ([001] 軸に 3 回反転回転) 以外の要素を見ると、

- 162 ;[100] 軸方向に 1 回回転があり、[010] 軸方向に垂直な鏡映面がある。YES
- 163 ;[100] 軸方向に 1 回回転があり、c 軸方向に 1/2 並進した後 a 面で鏡映する NO
- 164 ;[100] 軸方向に垂直な鏡映面があり、c 軸方向に 1/2 並進した後 b 面で鏡映する。yes
- 165 ;c 軸方向に 1/2 並進した後、a 面で鏡映し、[010] 軸方向に 1 回回転する。NO

空間群を 164 番と決定できる。入力ファイルは、12.txt

TITLE 3.3 carbon nano tube

DIMENSION 3

CELL

```
40.0680    40.0680    2.5000    90.00000    90.00000    12.00000
```

SYMMETRY NUMBER 164

ATOMS

```

NAME      X      Y      Z    POT  CHARGE  TEMP  OCCUP  SCAT
C1       0.524  0.505  0.250  c    4.0000  0.5000  1.0000  C

```

で出力結果は、12.prim で

POSITIONS RELATIVE TO A UNIT CONVENTIONAL CELL				TYPE	SYM(IG)
1	0.5240000	0.5050000	0.2500000	1 c	1
2	0.4950000	0.0190000	0.2500000	1 c	2
3	0.9810000	0.4760000	0.2500000	1 c	3
4	0.0190000	0.4950000	0.7500000	1 c	4
5	0.4760000	0.9810000	0.7500000	1 c	5
6	0.5050000	0.5240000	0.7500000	1 c	6
7	0.4760000	0.4950000	0.7500000	1 c	7
8	0.5050000	0.9810000	0.7500000	1 c	8
9	0.0190000	0.5240000	0.7500000	1 c	9
10	0.9810000	0.5050000	0.2500000	1 c	10
11	0.5240000	0.0190000	0.2500000	1 c	11
12	0.4950000	0.4760000	0.2500000	1 c	12

KION (the last index of k-th kind element)

12

IAA (the kind index of all the atoms)

1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1				

18.xtl よりもこちらの方が正しい対称性といえる。

## 第 6 章

### 結論・考察

第一原理計算法を用いて、シリコン他ダイヤモンド構造 4 種類、さらにグラファイトのエネルギーバンド計算をすることができた。シリコン、ダイヤモンド、ゲルマニウムにおいては、参考グラフと近いものがえられた。しかし、グラファイトのバンド図では対称点においては過去の結果と少しずれている結果となり平面波のカットオフ半径を変化させる必要があることを示している。さらに目標である。カーボンナノチューブの結晶状態については空間群を選んで計算させた。今後エネルギー計算を行い、物性計算に役立てたい。

## 謝辞

本研究及び論文作成に当たり、御指導を賜りました指導教官の齋藤理一郎助教授に厚く御礼の言葉を申し上げます。また研究室セミナー等にてさまざまな御指導を賜りました、木村忠正教授、湯郷成美教授、一色秀夫助手に感謝致します。そして、パート秘書をされています渡辺美帆子さんに感謝致します。そして、勉強や遊びと一緒にすごしてきた、木村・湯郷研究室の学生の皆様に感謝の意を表したいと思います。最後に、経済的援助と生活を支えくださった私の両親に感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] 齋藤 弥八 ”カーボンナノチューブの基礎” コロナ社 1998
- [2] 竹中 隆男 ”カーボンナノチューブの構造” 電子工学専攻 1998 修士論文
- [3] 菅野 暁 / 監修 ; 里子 充俊、大西 梢平著 ”密度汎関数法とその応用 ” 講談社 1994
- [4] 柳瀬 章著 ”空間群のプログラム TSPACE” 裳華房 1995
- [5] Gerald Burns 著 ; 寺内暉, 中村輝太郎訳 ”結晶としての個体” 東海大学出版会, 1989(バーンズ固体物理学.1)

## 付録 入力データ

シリコンの他の入力データを示す。

炭素のポテンシャル入力データ -----

```
pg      Carbon
      tm2
n=C  c=ca
      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
  1   2
  2   0      2.00      0.00
  2   1      2.00      0.00
 1.96      1.44      1.25      1.25
```

ゲルマニウムのポテンシャル入力データ -----

```
pg      Germanium
      tm2
n=Ge  c=ca
      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
  6   2
  4   0      2.00      0.00
  4   1      2.00      0.00
 2.11      2.64      0.00      0.00
```

ガリウムのポテンシャル入力データ -----

```
pg      Gallium
      tm2
n=Ga  c=ca
      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
  6   2
  4   0      2.00      0.00
  4   1      1.00      0.00
 2.50      2.35      0.00      0.00
```

## 砒素のポテンシャル入力データ -----

```

pg      Arsenic
      tm2
n=As c=ca
      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
6      2
4      0      2.00      0.00
4      1      3.00      0.00
2.34      2.53      0.00      0.00

```

結晶入力データを載せる。

ge.xtl (ダイヤモンドの結晶構造入力データ)

```

TITLE GE
DIMENSION 3
CELL
  5.65800  5.65800  5.65800  90.00000  90.00000  90.00000
SYMMETRY NUMBER 227 LABEL FD-3M QUALIFIER ORIGIN_1

```

```

ATOMS
NAME      X      Y      Z      POT  CHARGE  TEMP  OCCUP  SCAT
GE      0.00000  0.00000  0.00000  ge    4.0000  0.5000  1.0000  SI4+

```

gaas.xtl (gaasの結晶構造入力データ)

```

TITLE GAAS
DIMENSION 3
CELL
  5.65315  5.65315  5.65315  90.00000  90.00000  90.00000
SYMMETRY NUMBER 216 LABEL F-43M QUALIFIER ORIGIN_1

```

```

ATOMS
NAME      X      Y      Z      POT  CHARGE  TEMP  OCCUP  SCAT
GA1      0.00000  0.00000  0.00000  ga    3.0000  0.5000  1.0000  GA
AS1      0.25000  0.25000  0.25000  as    5.0000  0.5000  1.0000  AS

```

c.xtl (ダイヤモンドの結晶構造入力データ)

```

TITLE C
DIMENSION 3
CELL

```

```
3.56700 3.56700 3.56700 90.00000 90.00000 90.00000  
SYMMETRY NUMBER 227 LABEL FD-3M QUALIFIER ORIGIN_1
```

## ATOMS

NAME	X	Y	Z	POT	CHARGE	TEMP	OCCUP	SCAT
C1	0.00000	0.00000	0.00000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C

gr.xtl(グラファイトの結晶構造入力データ)

TITLE graphite from Wycoff VOL I p.26

DIMENSION 3

## CELL

```
2.45600 2.45600 6.69600 90.00000 90.00000 120.00000  
SYMMETRY NUMBER 194
```

## ATOMS

NAME	X	Y	Z	POT	CHARGE	TEMP	OCCUP	SCAT
C1	0.00000	0.00000	0.25000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C
C2	0.66666	0.33333	0.25000	c	4.0000	0.5000	1.0000	C