



Title	APW法によるMgOの電子構造
Author(s)	前田, 亘
Citation	北海道大学地球物理学研究報告, 35, 33-53
Issue Date	1976-06-30
DOI	10.14943/gbhu.35.33
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/14059">http://hdl.handle.net/2115/14059</a>
Type	bulletin (article)
File Information	35_p33-53.pdf



[Instructions for use](#)

## APW 法による MgO の電子構造

前 田 亟

北海道大学理学部地球物理学教室  
(昭和51年2月28日受理)

### Electronic Structure of MgO at Normal and Compressed States by the APW Method in the Muffin-Tin Potential Approximation

By Itaru MAEDA

Department of Geophysics, Faculty of Science, Hokkaido University  
(Received February 28, 1976)

A brief review on the technical part of the APW method is made. An analytical expression for the stability condition of the lattices having NaCl structure is obtained using the augmented plane waves. Electronic structures of MgO are calculated by the APW method in the muffin-tin potential approximation. The stability condition is given in a form of rather simple expression. Band structures, total energies, and pressures are calculated at compressed states. These results indicate that the crystal potential of MgO cannot be expressed by the muffin-tin potential.

#### I. 序 文

鉱物は一般に極めて複雑で、その性質を理論的に導くことはほとんど不可能であると考えられている。それ故、普通行なわれている手法は、多くを実験に頼り、実験結果の間の関連を、理論（主に自由エネルギーやエントロピーを扱う熱力学的理論）的に考察するというものである。しかし、完全に理論的な研究が必要でないということではない。

ここで述べる研究は、完全に理論的な手法を用いた研究の試みである。

一般に *ab initio* な計算と呼ばれる固体の物性に関する計算は、Hartree-Fock の波動方程式を解くことにある。この式をそのまま解くことは出来ないので、種々の近似法が編み出されてきた。古くは LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital) 法があり、Cellular 法、OPW 法、APW 法、KKR 法等が開発されてきた。パラメータを含んだ半経験的方法となると、その数は膨大なものである。これ等の計算手法の簡単なまとめは、例えば、Fletcher (1971) に見られる。また

計算手法の相互の関係は Ziman (1971) に述べられている。

最近多く用いられている方法は APW 法, KKR 法, LCAO 法である, *ab initio* な計算ではないが pseudo potential 法も固体物性を研究するによく用いられる。分子に関する計算でも用いられる Molecular orbital. (MO)法と同様な手法を用いる LCAO の band 計算では,スレーター型の波動函数 (STO) の代りにガウス型の函数 (GTO) を用いる方法が開発されている (Chaney et al. 1970, Drost et al. 1972, Langlinsais et al. 1970), これは行列の次元が STO を用いた場合よりも大きくなるという欠点をもつが, 多くの積分 (3 中心積分) が解析的に解ける事が長所である。たぶん局在軌道の特徴をもつイオン性結晶や共有性結晶には, この方法が有効であろう。

次に APW 法と KKR 法であるが, 両者は物理的に同じ様な固体の描像を与える。これ等の方法は, かなり以前から精力的に開発, 応用されている。計算を実行するにあたっては, 具体的な計算手法が十分解説されているという利点もある。

この論文では APW 法を主にした応用を MgO を例にして行った結果を述べる。APW 法の応用の物質別の総説が Dimmock(1971) により行なわれている。

II 章では, 技術的な側面に関する簡単な review を行う。III 章では band 計算の具体的な問題点について述べる。IV 章では, band 計算の結果の物性への応用の理論的考察を行う。V 章では MgO の計算例を示す。

## II APW 法の技術的側面の概観

APW 法は1937年に J.C.Slater により固体に関する Hartree-Fock の式の近似解法の1つとして導入された。

APW 法を実行する試みは, Wood (1962) 以前にもいくつかなされていたが, 計算量が膨大であるために具体的成果を挙げるまでには至っていなかった。Wood は新しい電子計算機が開発されたことにより, それを利用して鉄の band 構造を計算した。APW 法が具体的成果を挙げたのはこれが最初である。

APW 法は金属に対して特に有効である。しかも金属の興味ある性質を決定する d-電子を特別扱いせずに調べることができる。

Burdick (1963) は, これを用いて銅についての計算を行った。この論文では APW の行列要素を対称化しない型で計算を行っている。その代り Brillouin Zone (B.Z.) を等分割して, 対称点でない波動ベクトル  $\mathbf{K}$  をもつ電子も計算の対象としている。B.Z. の対称点でない点を, 対称化されている行列要素を用いて計算すると, かえって計算量を増すことになる。この論文の面白いところは状態密度の数え方や B.Z. の分割法等が具体的に述べられていることである。

d-電子をさらに追求したのは Connolly (1967) である。しかし, この論文では計算方法として特別新軌軸を出してはいない。

Snow and Waber (1967) は銅について self-consistent-field calculation (SCF-C) を行った。それ以前の計算は一回切りの計算で, 初期ポテンシャルは自由原子の波動函数から適当な方法に

より合成されている (Loucks 1967). SCF-C で難しい問題は, APW 球表面でのポテンシャルの不連続を正しく与えることである. Snow 等は, Slater and DeCicco による出版されていない報告に基いて, この不連続の問題を処理している.

APW 法は band 構造を決定するだけでなく P-V 曲線や, 相転移の問題にも応用されている.

Ross and Johnson (1970) は SCF-APW 法を用いてアルミニウムの P-V 曲線を算出した. 彼等は Slater による自由電子ガス近似での exchange ポテンシャルの係数を変えることによって, 圧力がゼロでの格子定数をもつ場合について計算した圧力が正しくゼロになる様に調節するという方法を用いた. 圧力の算出には系の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーから Virial 定理を用いている.

同様の計算を Snow (1973) は銅について行った. 超大型高速の計算機を用い, 倍精度以上の計算精度で, 数年かけて計算を行った. その結果得られた体積弾性率は実験値と驚くほど一致している. この計算では, 今まで述べた研究と同様に muffin-tin 型のポテンシャルを用いている. Snow の結果から見て filled d-band 金属よりも簡単な金属では muffin-tin 近似は十分な精度を有していることがわかる.

Averill (1971, 1972) はセシウムやアルカリ金属の全エネルギーを計算し fcc.-bcc. 相転移や体積弾性率を論じている. しかし Snow (1973) の結果程は実験結果との一致が良くない. Averill の計算も可能な限り高性能の計算機を用いている. それ程の計算を行っても相転移の議論に要求される精度のエネルギーを求めるのは困難である. しかも扱われた金属は, 金属の中でも特に簡単なものに属しているのである.

McCaffrey 等 (1973) はカルシウムの metal-semimetal 相転移に関する計算を行い, band 構造と状態密度から, この相転移を論じている. 結果は満足すべきものである. これは全エネルギーの算出を必要としないからであると思われる.

以上の計算は単原子種金属結晶に関するものであって, かなりの精度で muffin-tin 近似が成立している場合である. 異性が強い共有性結合の物質については, APW 法の適用はあまり成功してはいない. Keown (1966) がダイヤモンドについて行った計算では, パラメータを含んだ muffin-tin ポテンシャルを用いている. このパラメータは実験結果と合う様に決められている. この様な方法は, 簡便さから言って pseudo potential 法 (Harrison 1966, Heine and Weiare 1970) には及ばない. 勿論, pseudopotential 法が共有性結合物質に対して有効であるということではない.

結晶構造が複雑であると計算量が膨大になる. 計算量を減らす目的で結晶の対称性を利用し, 行列の次元を下げる必要がある. 対称性の考慮は, 物理的な観点からも有用であるのは勿論である.

Arlinghaus (1974-a) は  $S_nO_2$  の band 構造を決定した.  $D_{3h}^{14}$  の対称性をもつこの結晶を計算する為に Gay and Arlinghaus (1968) は  $D_{3h}^{14}$  の既約表現の行列要素を求めている. 対称性を利用しなければならぬ (経済的観点から) 例である.

いくつかの既約表現の行列要素は Slater (1972) による表から得られる. 計算時に必要な群論の

知識は Cornwell (1969) の本から得られる。

Arlinghaus (1974 a) の計算は  $S_nO_2$  が半導体だということ、それを muffin-tin ポテンシャルを用いて求めたところに特色がある。ただし、結果が十分満足なものであるかどうかは不明である。

Arlinghaus (1974 b) は Au Sn についても対称性を十分に利用した半相対論的計算を行っている。ただし今回の論文では相対論的 band 計算については考慮しない。

計算技法として目新しいものはないが、 $\beta$ -CuZn のとき “複雑な” 金属について Skriver and Christensen (1974) が Fermi 面等の物性を求め de-Hass alv'en 効果を用いた実験と比較している。それによると結晶方向によって実験結果と一致したりしなかったりしている。

今まで muffin-tin ポテンシャルを用いた non SCF-C 又は SCF-C の可能な到達範囲を述べてきた。以下で異方性を考慮したポテンシャルを用いた band 計算の試みについて述べる。

DeCicco (1967) は KCl について non-muffin-tin 効果を考慮した band 計算を行った。彼はポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  を

$$V(\mathbf{r}) = V_m(\mathbf{r}) + V_1(\mathbf{r}) + V_2(\mathbf{r})$$

の形に分解した。  $V_m$  は muffin-tin ポテンシャルであり、  $V_1$  は球内での  $V_m$  からのずれ、  $V_2$  は球外での  $V_m$  からのずれを表す。実際の計算では  $V_1$  は小さいものとして無視している。  $V_2$  は Fourier 分解し行列要素に加えられる。計算結果は大変良好である。しかし、本来 KCl は異方性が小さいと考えられるから、  $V_2$  の寄与も小さく、収束が速い。それ故結果も良好なのであろう。 Fourier 分解の方法は異方性が強くなると収束が急速に悪くなるため実用的とは言い難い。この型のポテンシャルは warped muffin-tin ポテンシャル (WMT) と呼ばれる。

Kleinman and Shurtleff (1969) は、やはり WMT を用いた計算方式を提出している。彼等の基本的考えは OPW 法から出ているもので、 APW 球 (以後 MT 球とする) 内での波動函数の球調和函数による展開を初めから有限項で打切って、その波動函数による行列要素を求めるやり方である。普通の APW 法でも球調和函数の次数  $l$  について有限項の計算を行うのであるから、大幅な改良にならないとも考えられる。しかし、無限項とることにして解析的に計算を行い、数値計算の時に有限項で打切ると、残りの項は誤差となる。

これに対して有限項で打切ること前提にして解析すれば、行列要素に余分の項が加わって複雑になるが、上述の誤差は生じない。同じ次数  $l$  を用いれば Kleinman 等の方法はより正しい値を得るであろうが、計算量は増す。

ポテンシャルを結晶の対称性に従って調和函数で分解し、その行列要素を求めるという方法が Rudge (1969-b) や Page and Hygh (1970) により用いられた。 Rudge は同次に静電ポテンシャルの高次モーメントも求めている (1969-a)。

実例としてリチウムについての計算を行っている (Rudge 1969-c) が、この原子に対しては、上述の大きな計算はあまり有意とは言えないだろう。

Page and Hygh (1970) は cubic harmonics でポテンシャルの non muffin-tin 部分を分解する方法を述べている。アルカリ-ハライドに関する計算を行ったが、上の展開は大変困難であるとし

ている。

Koelling (1969) も WMT を用いているが  $V_1$  が小さいとして無視している。Koelling, Freeman and Mueller (1970) は相対論的金属 (パラディウム等) について計算を行い、 $V_1 + V_2$  の効果が無視できないと述べている。この non muffin-tin 効果が相対論的な効果によるものかどうか不明である。

更に Koelling (1970) は augmented plane wave 自体について別の表現法を提出している。それは角度部分を球面調和函数で展開するところは同じだが、動径波動函数を、

$$u_n^l(R_s) = 0, \quad du_n^l(R_s)/dr = 1$$

及び

$$v_n^l(R_s) = 1, \quad dv_n^l(R_s)/dr = 0$$

なる2つの境界条件の下で radial Schrödinger の方程式を解いた結果得られる二種類の函数  $u$  と  $v$  で表現しようというものである。

この試みは未だ非金属には応用されていない。彼の応用した銅の場合には、普通の APW で十分であることが Snow (1973) の研究により明らかである。

異方性を考慮する別の方法として、対称点についてのみ APW 法を用い、この結果に Slater and Koster (1954) のパラメータ化された LCAO を合せるというやり方がある (c.f. Nussbaum 1966)。これによって電子状態の AO (atomic-orbital) 的解釈が可能になる。この方法は Mattheiss (1965, 1969, 1972, 1973) により精力的に用いられている。この方法では LCAO で近似した後は SCF-C は行なえないが計算が簡単になる為に B.Z. 内の多くの点で固有値を求められる。それで、この方法は band 計算の結果の内挿法として用いられる。実際の計算では非線形の内挿法が面倒である。

Mattheiss (1969) は  $\text{ReO}_3$  についての計算で non muffin-tin の寄与、即ち  $V_1 + V_2$  の効果により O2p-Re5d band gap は半分になるという結果を得ている。V章で述べる MgO に関する計算で得られた band gap の矛盾を、これは説明するものと思われる。

### § その他の事項

APW の線形化が Koelling (1972) により試みられている。

KKR 法との数値的な比較が Lawrence (1971) によりなされ、両方法ともほぼ同じ結果を得ることが明らかになった。ただし KKR-Z 式がこの計算では用いられている。

APW 波動函数及び行列要素の収束性が Harmon et al. (1973) により論じられている。これは、実際の計算では、主として経済的理由から、極めて重要な問題である。

Schoen (1969) は disordered 系に関する APW 法 (APW-VCA) を開発した。そして TiO に適用し (Schoen and Denker 1969)、ほぼ満足すべき値を得ている。

更に応用として、phonon-electron 行列要素が Golibersuch (1967) や Sinha (1968) により与えられているが、実際の計算には収束が悪く不適當である。目的に応じて適当な式を導入する必要がある (IV章参照)。

APW 法では、今のところ overlap ポテンシャルの問題は解かれていない。KKR 法の場合には Williams (1970) により解決された。しかし実際の計算では、計算量が多くなる為にパラメータを導入している。

最後に exchange パラメータについて述べる。最近では、Slater の exchange ポテンシャルの係数を 1 として、その  $\frac{2}{3}$  の値をもつ Kohn and Sham (1965) の exchange ポテンシャルの係数の間で適当な値を用いるという方法がとられている。これを Slater (1974) は  $X_0$  法と呼んでいる。遷移金属酸化物を系統的に調べた Wilson (1970) は exchange パラメータを原子毎に変えるという方法を用いている。使用したパラメータの値は、自由原子の Hartree-Fock の式の解と Hartree-Fock-Slater の式の解が一致する様に決められたものを用いている。この exchange パラメータの決定は Slater (1974) による。Wilson の方法は技巧的で他には用いられていない。

自由電子ガスではなく nearly free 電子の exchange ポテンシャル (Payne 1967) や非局所性ポテンシャルを考慮した band 計算は報告されていない。

### III. band 計算に於ける技術的問題

計算機による band 計算の計算手順を Fig.1 に示す。APW 法の全般的な計算手順は Loucks (1967) と Mattheiss et al. (1968) の解説書に詳しく述べられている。そこで、この章では MgO についての計算過程で生じる問題点を Fig.1 の流れ図に従って述べる。

II 章から明らかな様に、APW 法は金属や“純粹”なイオン性結晶 (アルカリハライド等) に対しては十分良い計算方法であるが、共有性結晶やイオン性と共有性を合せもつ結晶では、十分良い計算方法であるとは言えない。

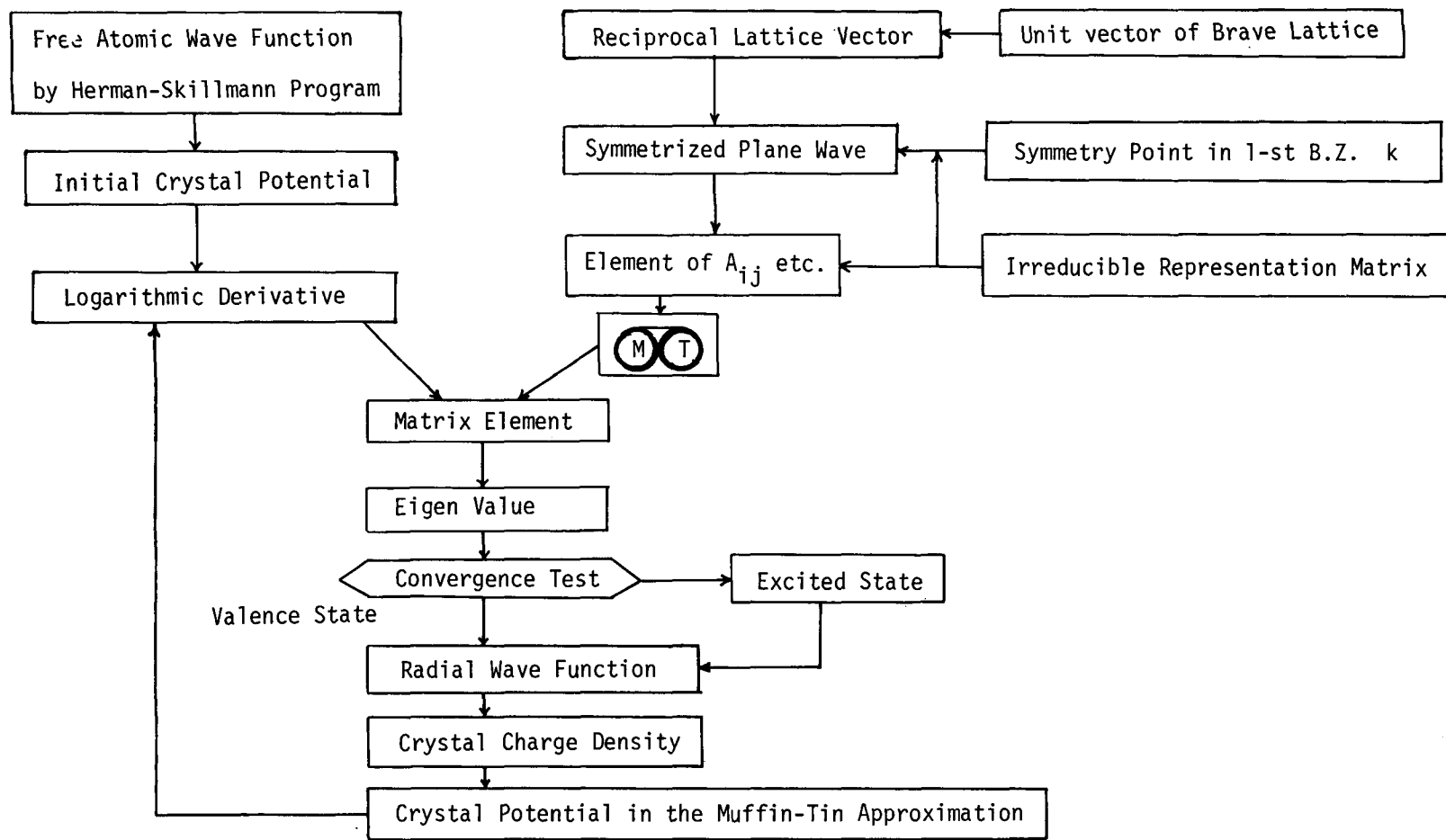
ここでとりあげる MgO は大局的にはイオン性結晶であるが、その他の結合性も持っていると考えられる。この計算の目的の一つは APW 法が MgO で代表される様な結合様式をもつ物質に対して APW 法がどの程度適用できるかを知ることにある。MgO を用いる理由は次の様である。

- 1) 力学的、熱的に極めて安定である。
- 2) NaCl 構造という結合物では最も簡単な結晶構造を有している。
- 3) 大局的に負の 2 価の酸素をもつ。
- 4) 下部マントルで重要な鉱物であると考えられている。

以上の理由による。

計算に用いたポテンシャルは muffin-tin 型である。これは必ずしも最良の方法とは言えないが経済的理由でこれを採用する。

Herman-Skillmann のプログラムにより計算された波動函数から初期ポテンシャルを作る。一般に、自由原子の波動函数は、結合状態から予想されるイオンについて求める。MgO の場合には  $Mg^{++}$  と  $O^{--}$  というイオン性が予想される。ところが  $O^{--}$  の自由原子は不安定で存在しない。中性酸素から出発して  $O^{--}$  について SCF-C を行うと電子は流れ出してしまって解が収束しない。そこで、酸素については中性の状態の波動函数を用いることになる。O2P については band 計算



APW法によるMgOの電子構造

Fig. 1. Flow chart for the self-consistent-field symmetrized augmented plane wave band calculation.



で問題になることはないが、core 電子として O1S, O2S を用いる場合には、band 計算の結果に影響する。これは O1S も O2S も SCF-C には組入れないで自由イオンの値そのままを用いるから、この値からはずれていれば、それだけ valence band の準位に誤差を生じるからである。Yamashita et al. (1970) が行った KKR 法を用いた計算では O2S も SCF-C に組入れている。今回の計算では O2P だけを valence band とする。

SCF-C の場合には上述の問題を別にすれば、初期ポテンシャルは、あまり厳密でなくても良い。SCF-C を行なわない場合には隣接原子の波動函数から得られる電荷を  $\alpha$ -function 展開法 (Lowdin 1956) を用いて重ね合わせる (Loucks 1967) ことにより得られる電荷密度 (C.D.) を用いてポテンシャルを作る。この方法は Mg の高圧下での電気伝導率変化を計算した (Maeda 1974) 際用いられている。

今回は重ね合せを行なわないで、自由原子の波動函数を用い酸素の 2P 電子は 6 個、マグネシウムの 3S 電子はゼロとして得られる C.D. と 2 価のイオンとして求めた静電エネルギーから初期ポテンシャルを作る。各原子点での静電エネルギーの与え方は Ern and Switendick (1965) の方法を用いる。

MT 球上で  $V(R_0) \neq V(R_{Mg})$  である。 $R_s$  は S 原子球の半径である。そこで  $V(R_0) = V(R_{Mg})$  となる様に適当に両ポテンシャルをずらす。もし muffin-tin ポテンシャルが十分良い近似ポテンシャルであるならば、 $V(R_0) = V(R_{Mg})$  でなければならないからである。さらに球外のポテンシャル  $V^c$  と  $V(R_s)$  に適当な差を与えてこれを初期ポテンシャルとする。

Exchange パラメータは Slater の値を用いている。このパラメータの影響を見る為に 1 以外の値も使う必要がある。動径方向の計算はすべて対数座標を用いている。

対数微分の計算は最も重要な部分の一つである。この計算方式は Loucks (1967) による方法と全く同じである。ただし、Loucks の行っている様に計算値を多項式で近似しておくという方法は用いず、必要に応じて、ファイルに収められた値からラグランジュの内挿法を用いて内挿した値を使用する。対数微分は予め与えられた固有値の範囲で行うのであるが、計算量をできるだけ少なくする為に SCF-C の途中の段階では、計算する範囲は valence band の幅よりわずかに大きくとる。ただし、SCF-C の回を重ねる毎にこの範囲を、固有値が変化した分だけ自動的にずれる様にしておく必要がある。

対称化された APW 行列要素を求めるには別の準備が必要である。先ず APW を対称化しなければならない。APW の対称性は平面波の対称性で表わされる。そこで平面波を作る。入力情報としてブラベ格子の逆格子基本ベクトル、計算しようと思う B.Z. 点を表わす波動ベクトル  $\mathbf{k}$ 、及び既約表現の行列要素  $\Gamma_{pp}(\mathbf{R})$  を与える。行列要素は Slater (1972) の表にある  $O_p^s$  の値を用いる。

十分多数の逆格子ベクトル  $\mathbf{G}_i$  を発生させ、小さい方から順に並べるプログラムを作る。何個のベクトルを計算に用いるかは収束の様子を見て判断する。最終的に用いたベクトル数は 181 である。 $\mathbf{k}_i = \mathbf{k} + \mathbf{G}_i$  ( $i = 1, \dots$ ) を入力とし、これを対称化するプログラムは Mattheiss et al.

(1968)の方式を採用する。即ち、projection operator を与えられた  $\mathbf{k}_i$  に作用させる事を次の手順で行う。必要な対称操作の行列  $\mathbf{R}_m$  を  $\mathbf{k}_i$  に作用させ、それに  $\Gamma_{11}(\mathbf{R}_m)$  をかけて  $\Gamma_{11}(\mathbf{R}_m) \cdot \mathbf{R}_m \mathbf{k}_i$  を作る。これ等のベクトルを成分別に比較し、3成分共等しいものについてそれぞれ加え合せる。 $\mathbf{k}$  の群に含まれるすべての対称操作  $\mathbf{R}_m$  を作用させた結果これがゼロでないものだけを  $\mathbf{k}_i$  の組から選び出す。演算は、整数型で行うのが都合が良い。この結果、対称化された augmented plane wave は  $\mathbf{k} + \mathbf{G}_i$  の組合せで与えられる。

Hamiltonian の行列要素は Mattheiss et al. (1968)により表現された形を使用するのだが NaCl 構造に都合良く、かつ高圧下での計算に便利な様に無次元の形に表現したものをを用いる。即ち、

$$H_{ij}^{\alpha} = -EA_{ij}^{\alpha} + \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 B_{ij}^{\alpha} + \sum_{S_l} C_{ijl}^{\alpha} \frac{u_l(\mathbf{R}_S, E)}{u_l(\mathbf{R}_S, E)}$$

$$(1) A_{ij}^{\alpha} = -\frac{g}{n_{\alpha}} \sum_m [\Gamma_{pp}^{\alpha}(\mathbf{R}_m)]^* \cdot D$$

$$(2) B_{ij}^{\alpha} = -\frac{g}{n_{\alpha}} \sum_m [\Gamma_{pp}^{\alpha}(\mathbf{R}_m)]^* (\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{R}_m \mathbf{k}_j) \cdot D$$

$$D = \left\{ \delta(\mathbf{R}_m \mathbf{k}_j, \mathbf{k}_i) - \sum_l 16r_s^2 e^{i\pi(\mathbf{R}_m \mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i)} \cdot \rho_s \frac{j_l(\pi|\mathbf{R}_m \mathbf{k}_j - \mathbf{k}_j|r_s)}{|\mathbf{R}_m \mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i|} \right\}$$

$$(3) C_{ijl}^{\alpha} = \frac{g}{n_{\alpha}} 16r_s^2 (2l+1) j_l(\pi R_j r_s) j_l(\pi R_j r_s) \times \sum [\Gamma_{pp}^{\alpha}(\mathbf{R}_m)]^* e^{i\pi(\mathbf{R}_m \mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i)} \cdot \rho_s P_l(\hat{\mathbf{k}}_j \cdot \mathbf{R}_m \hat{\mathbf{k}}_j)$$

上式に用いた記号は以下の通りである。

$a$  ; 格子定数

$r_s = a/2 \cdot \rho_s$  ; S番目の原子の位置ベクトル

$\mathbf{k}_i = \mathbf{k} \mathbf{G}_i = \frac{\pi}{a} \mathbf{k}_j$  ; 対称化された波動ベクトル

$R_s = ar_s$  ; S原子点のMT球の半径

$\Gamma_{pp}^{\alpha}(\mathbf{R}_m)$  ; 対称操作  $\mathbf{R}_m$  の既約表現  $\alpha$  の行列の (p, p) 要素, ただし  $\mathbf{R}_m$  は群  $\mathbf{k}$  の要素

$n_{\alpha}$  ; 既約表現  $\alpha$  の次元

$g$  ; 群  $\mathbf{k}$  の位数

$\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|, \mathbf{k} = |\mathbf{k}|$

$j_l$  ; 次数  $l$  の球 Bessel 函数

$P_l$  ; 次数  $l$  の Legendre 函数

$\delta(x, y) = 0$  ;  $x \neq y$  のとき

$= 1$  ;  $x = y$  のとき

要素  $A_{ij}^{\alpha}$ ,  $B_{ij}^{\alpha}$ ,  $C_{ijl}^{\alpha}$  は SCF-C 及び圧縮状態の計算で不変であるから磁気テープに収められる。 $i$  の最大値は44,  $l$  の最大値は12とした。これ等の要素は膨大な量でありテープの読み出し時間が相当に長大である。jobが計算機に入っている時間は極めて長くなる。

既に求めてある対数微分値と要素 A, B, C を組合せて行列を作り Gauss の三角化法で行列式の値を求める。ここだけは倍精度 (一語 36 bit × 2) で行う。SCF-C の途中の段階では valence band についてのみ固有値を求めれば良いから、 $\Gamma_{15}$  での固有値を用いて計算の収束状態を判定し収束条件を満たした段階で excited band を計算する。

得られた固有値と 1 回前のポテンシャルを用いて動径 Schrodinger の式と解き C. D. を決定する。これに適当な重みをかけて (c.f. Burdick 1963) 加え合せ valence band の C. D. とする。さらに core 電子の C. D. を加えて結晶の C. D. とする。この手順は Mattheiss et al. (1968) と同じである。

MgO の結果を見ると partner 間で規格化定数が異っている。この不一致はプログラムミスによるものと思われたのであるが、そうでもない様である。これは早急に解決する必要がある。partner の一つについてだけ固有値を求め、これから他の partner の C. D. を決めるので、行列が十分収束していないと、partner の C. D. の精度が悪くなる。これが主な原因と考えられる。

結晶のポテンシャルは Asano and Yamasita (1971) の表式を用いるのが良い。電子-電子の Coulomb ポテンシャルを開いた形で書くと次の様になる。

MT 球内では

$$V_s(r) = -\frac{2Z_s}{r} + \frac{2}{r} \int_0^r \sigma_s(r') r' + 2 \int_r^{R_s} \frac{\sigma_s(r')}{r'} dr'$$

$$(4) \quad -6 \cdot \alpha \left[ \frac{3}{3\pi} \sigma_s(r) \right]^{\frac{1}{3}} - 2 \sum_{s'} M_{ss'} Q_{s'} - \frac{3\rho_0 \Omega_s}{R_s}$$

MT 球の外では

$$(5) \quad V^c = \frac{1}{\Omega'} \left\{ \frac{3}{5} \sum_s \frac{\rho_0 \Omega_s^2}{R_s} + 3 \sum_s \frac{\Omega_s Q_s}{R_s} + 2 \sum_{ss'} M_{ss'} Q_{s'} \Omega_s \right\} - 6\alpha \left[ \frac{3\rho_0}{8\pi} \right]^{\frac{1}{3}}$$

(単位: Rydberg atomic unit)

$$(5) \quad NM_{ss'} Q_s Q_{s'} \equiv N \sum_{nss'} \frac{Q_s Q_{s'}}{|\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_{s'} - \mathbf{r}_n|} + \iint \frac{\rho_0^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - 2 \sum_{ns} \int \frac{\rho_0 \Omega_s}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_s - \mathbf{r}_n|} d\mathbf{r}$$

上式に用いた記号は以下の通りである。

$$Q_s = Z_s - P_s + \rho_0 \Omega_s$$

$$P_s = \int_{\Omega_s} \sigma_s(r) dr$$

$$\sigma_s(r) = \sum_{\text{occ. p.}} (r u_l(r))^2$$

$u_l$  ; 動径 Schrodinger 方程式の解

$Z_s$  ; S 番目の原子の核の電荷

$\alpha$  ; exchange パラメータ

$\Omega_s$  ; S 番目の MT 球の体積又は領域

$\Omega' \equiv \Omega - \sum_s \Omega_s$ ,  $\Omega$  は単位胞の体積

$\rho_0$  ; 球外の平均電荷密度

$N$  ; 結晶中の単位胞の数

$\sum_n$  ;  $n=1 \sim N$  の和

$M_{ss'}$  は Ewald の方法により求められる (c.f. Tosi 1964)

実際の計算では  $V^c = 0$  になる様  $V_s(r)$  をずらす。新しく求められたポテンシャルと 1 回前の SCF-C で得られたポテンシャルを  $(1-X)$ ;  $X$  の比で合成する。

今回は主に  $X=0.75$  を用いた。

以上で SCF-C の 1 サイクル分の計算が終る。MgO の計算では、演算時間は FACOM360-75 を使用して、1 サイクル約 70 秒である。常圧の格子定数での結果から出発して 0.95 の格子定数での固有値が 0.01 Ry 以内に収束するのに要する SCF-C の回数は 7 である。

#### IV・全エネルギー、圧力、安定性

固体の古典的物性の中で band 計算から求められるものは全エネルギー、圧力等である。

又、格子力学的観点からは結晶の安定性の議論が可能である。APW 法に限らず、pseudopotential 法をはじめとして、電子エネルギーを求める諸計算法はそれぞれ長所短所を持ちながらも、上の諸性質を調べることができる。簡便さから言って、phonon-electron 系に対しては pseudopotential 法が最も多く用いられている (Harrison 1966, Heine Weiare 1970, and Wallace 1972)。これに反し、APW 法や KKR 法、或いは OPW 法や LCAO 法は計算が複雑で phonon が関与した問題は扱い難い。この章の最後にこの問題を考える。

band 計算の結果を用いて全エネルギーを求める方式は次の様に分類できる。

- 1) APW 法で求めた C. D. から変分式に従って直接積分して求める。
- 2) APW を原子軌道で近似し、エネルギー積分をこの原子軌道を用いて実行する。
- 3) SCF-C で得られるポテンシャルを積分する。

ここで全エネルギーというのは絶対温度 0 において、ゼロ点振動を無視した系のエネルギーである。

2) は Yamashita et al. (1970) が KKR 法を用いて MgO の結合エネルギーを求めた時の方法である。3) は DeCicco (1967) が KCl の計算の時用いた方法である。1) は最も原始的方法である。今回の計算方法は 1) である。

unit cell あたりのエネルギーの表現は次の通りである。これは Asano et al. (1971) の変分式を更に展開した形である。

$$(7) \quad E/\text{cell} = \sum_s \left[ \int_0^{R_s} \frac{\sigma_s(r)}{r} \int_0^r \sigma_s(r') dr' dr + \int_0^{R_s} \frac{\sigma_s(r')}{r'} dr' dr \right. \\ \left. - 2Z_s \int_0^{R_s} \frac{\sigma_s(r)}{r} dr - \alpha \frac{3}{\pi^2} \left[ \frac{3\pi}{4} \right]^{\frac{4}{3}} \int_0^{R_s} \frac{[\sigma_s(r)]^{\frac{4}{3}}}{r^{\frac{2}{3}}} dr \right]$$

$$\begin{aligned}
& -6\alpha \frac{3}{4\pi^3} \Omega' (3\pi^2 \rho_0)^{\frac{4}{3}} - \frac{6}{5} \sum_S \frac{(\rho_0 \Omega_S)^2}{R_S} + 3 \sum_S \frac{\Omega_S Q_S \rho_0}{R_S} \\
& + \sum_{S^*} M_{S^*} Q_S Q_{S^*} + T \\
& \equiv E_V + T \\
T = & \sum_{n,l}^{\text{core}} (E_{n,l} - MT_0) - \sum_{k,\alpha}^{\text{valence}} p E_k^{\alpha} \frac{W_k}{N_{B.Z.}} \\
& - \sum_S \int_{\Omega_S} \sigma_S(r) V_S(r) dr \\
T^S & ; \text{運動エネルギー} \\
n & ; \text{orbital quantum number} \\
l & ; \text{角運動量子数} \\
p & ; \text{partner の数 (既約表現の次元)} \\
N_{B.Z.} & ; \text{B.Z. を分割した数} \\
W_k & ; \text{点 } k \text{ の重み}
\end{aligned}$$

その他の記号はポテンシャルに関する表現の場合と同じである。\$V\_S\$ は球外のポテンシャルがゼロになる様にずらしたものをを用いる。

圧力の計算は格子定数を \$a\$ として \$dE/da\$ から求める方法と Virial 定理

$$P\Omega = \frac{2}{3} T + \frac{1}{3} E_V$$

\$P\$; 圧力

から求める方法がある。本来両方法による値は一致するべきものであるが、MgO の計算では十分一致してはいない。これは計算誤差である。

### § 結晶格子の安定性

格子の安定性を electron-phonon 系として厳密に扱うのは極めて困難である。APW 法を適用してこれを扱った研究 (Golibersuch 1967, Sinha 1968) はあるが、式の収束が悪く実用的でない。

安定性だけを考えるには必しも phonon の分散状態を全部知る必要は無い。Born の格子力学 (Born and Huang 1954) によれば、\$\omega > 0\$ (\$\omega\$ は phonon の角振動数) が安定の条件である。\$\omega \to 0\$ になる場合の条件を shell model を用いて求める (Cochran 1960, 1961, Wood et al. 1960)。Cochran により得られた条件は系の反発ポテンシャルと誘電率の関係で決まるものである。この誘電率を Clausius-Mossotti の関係を利用して分極率 \$\alpha\_e\$ と結びつける。さらにこの \$\alpha\_e\$ を電場による 2 次の摂動エネルギーから求める。この摂動エネルギーからの表現を APW で展開すれば、安定性の議論を APW 法で行ったことになる。

2 次の摂動エネルギーに含まれる行列要素を \$\langle n | \hat{H} | n' \rangle \equiv \gamma\_{nn'}\$ と書くと、unit cell あたり

$$(9) \quad \alpha_e = -4 \sum_{n'}^{\alpha, k} \frac{|\gamma_{nn'}|^2}{\Delta E_{nn'}}$$

\$n\$ は valence band の電子 \$\mathbf{k}\$ の、\$n'\$ は excited band の電子 \$\mathbf{k}'\$ に関する量であることを示す。

この表現では \$\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}\$ でも良い。即ち phonon を媒介とした間接遷移でも良い。しかし、以下で示す表現は直接遷移の場合についてのものである。このことは、原子の変位により出来た電場に

より、基底状態にある電子が励起される時、更にその結果として原子の位置が変化しない場合を意味している。

APW  $\Psi$  で展開した  $\gamma_{nn'}$  は

$$(10) \quad \gamma_{nn'} = \sum_{\mathbf{S}} \int_{\Omega_{\mathbf{S}}} d\mathbf{r} \Psi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{k}, E_{nn}) \cdot \mathbf{x} \cdot \Psi_{n'}(\mathbf{r}, \mathbf{k}, E_{n'}) \\ + \int_{\Omega'} d\mathbf{r} \Psi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{k}, E_n) \cdot \mathbf{x} \cdot \Psi_{n'}(\mathbf{r}, \mathbf{k}, E_{n'}) \\ \equiv \sum_{\mathbf{S}} \text{I} + \text{II}$$

$$(11) \quad \text{I} = (\mathbf{r}_{\mathbf{S}})_x \int d\rho \int_0^{R_{\mathbf{S}}} d\rho \cdot \rho^2 \cdot {}^s\Psi_n^*(\rho, \mathbf{k}, E_n) {}^s\Psi_{n'}(\rho, \mathbf{k}, E_{n'}) \\ + \int d\hat{\rho} \cos \theta \int_0^{R_{\mathbf{S}}} d\rho \cdot \rho^3 \cdot {}^s\Psi_n^*(\rho, \mathbf{k}, E_n) {}^s\Psi_{n'}(\rho, \mathbf{k}, E_{n'}) \\ \equiv \text{I}_1 + \text{I}_2$$

ここで  $\rho$  は MT 球の中心を原点とするベクトルで  ${}^s\Psi$  は S 番目の球内での APW であることを示す。また

$$\mathbf{x} = (\mathbf{r}_{\mathbf{S}})_x + \rho \cos \theta.$$

$$\int Y_{lm}^*(\hat{\rho}) Y_{l'm'}(\hat{\rho}) d\hat{\rho} = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

$$\sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}_j) Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}_i) = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\hat{\mathbf{k}}_i \cdot \hat{\mathbf{k}}_j)$$

を用いると  $\text{I}_1$  は

$$(12) \quad \text{I}_1 = \sum_{ij} C_i^* C_j (\mathbf{r}_{\mathbf{S}})_x 4\pi \sum_l (2l+1) \cdot \mathbf{S} \cdot \\ \times j_l(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{R}_{\mathbf{S}}) j_{l'}(\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{R}_{\mathbf{S}}) \cdot P_l(\hat{\mathbf{k}}_i \cdot \hat{\mathbf{k}}_j) \\ \times \int_0^{R_{\mathbf{S}}} d\rho \cdot \rho^2 \cdot \frac{u_l(\rho, E_n)}{u_l(R_{\mathbf{S}}, E_n)} \cdot \frac{u_l(\rho, E_{n'})}{u_l(R_{\mathbf{S}}, E_{n'})}$$

と書ける。  $C_i$  は固有ベクトル、  $\mathbf{S}$  は

$$\mathbf{S} \equiv e^{-i\mathbf{k}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{S}}}, \quad \mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i \equiv \mathbf{k}_{ij}$$

である。

$$(13) \quad \text{I}_2 = \sum_{ij} C_i^* C_j 16\pi^2 \int d\hat{\rho} \cos \theta \int_0^{R_{\mathbf{S}}} d\rho \cdot \rho^3 \cdot \mathbf{S} \cdot \\ \times \sum_{l'l'} \sum_{mm'} j_l(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{R}_{\mathbf{S}}) j_{l'}(\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{R}_{\mathbf{S}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}_j) Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{k}}_i) \\ \times Y_{lm}^*(\hat{\rho}) Y_{l'm'}(\hat{\rho}) \frac{u_l(\rho, E_n)}{u_l(R_{\mathbf{S}}, E_n)} \cdot \frac{u_{l'}(\rho, E_{n'})}{u_{l'}(R_{\mathbf{S}}, E_{n'})}$$

であるから、角度部分の積分を  $\text{I}_3$  と書いて、

$$Y_{lm}(\hat{\rho}) A e^{im\varphi} P_l^m(\cos \theta)$$

A; 規格化定数

を用いて, 積分を実行すると

$$I_3 = 2 \pi A \delta_{mm'} \int_{-1}^1 y P_l^m(y) P_{l'}^{m'}(y) dy$$

更に

$$(2l+1)yP_l^m(y) = (l-m+1)P_{l+1}^m(y) + (l-m)P_{l-1}^m(y) \quad (\text{Erdelyi-1953})$$

及び

$$\int_{-1}^1 P_l^m(y) P_{l'}^m(y) dy = \delta_{ll'} \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \cdot \frac{(l+m)!}{(l-m)!}$$

$$P_{-1}^m = P_1^m$$

を用いると

$$I_3 = \pi \left\{ \frac{2 \pi (l-m)!}{(l+\frac{1}{2})(l-m)!} \right\}^{\frac{1}{2}} \times \left[ \delta_{l+1, l'} \frac{(l-m+1)(l+m+1)!}{(l+\frac{3}{2})(l-m+1)!} + \delta_{l-1, l'} \frac{(l+m)(l+m-1)!}{(l-\frac{1}{2})(l-m-1)!} \right]_{l \geq 1}$$

を得る. これは APW の遷移に関する選択規則を表す. 故に  $I_2$  は

$$(15) \quad I_2 = \sum_{ij} C_i^* C_j \cdot 16 \pi^2 \cdot \mathbf{S} \cdot \sum_l \sum_m j_l(k_i R_s) j_{l'}(k_j R_s) \times I_3 \times Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}_j) Y_{l'm}^*(\hat{\mathbf{k}}_j) \times \int_0^{R_s} \frac{u_l(\rho, E_n)}{u_l(R_s, E_n)} \cdot \frac{u_{l'}(R_s, E_{n'})}{u_{l'}(R_s, E_{n'})} \rho^3 d\rho$$

となる.

(10)式のIIの積分(球外の積分)は

$$(16) \quad \Pi = \sum_{ij} C_i^* C_j \left[ \int_{\Omega} d\mathbf{r} \mathbf{r}_x \mathbf{S} - \sum_{\mathcal{S}} \int_{\Omega_{\mathcal{S}}} d\rho \left\{ (\mathbf{r}_{\mathcal{S}})_x + \boldsymbol{\rho} \right\} e^{-i\mathbf{k}_{\mathcal{S}} \cdot (\mathbf{r}_{\mathcal{S}} + \boldsymbol{\rho})} \right]$$

であるが, [ ]内の第1項はゼロであるから

$$(17) \quad \Pi = \sum_{ij} \sum_{\mathcal{S}} C_i^* C_j \left[ 4 \pi R_{\mathcal{S}}^2 (\mathbf{r}_{\mathcal{S}})_x j_1(k_{ij} R) + \frac{4 \pi i}{k_{ij}} R_{\mathcal{S}}^2 \left\{ \sin(k_{ij} R_s) - j_1(k_{ij} R_s) \right\} \right]$$

が得られる.

得られた積分の表現を対称化, 無次元化するのは容易である. (12)式と(15)式を(11)式に代入し, 更に(11)式と(17)式を(10)式に代入すれば  $\gamma_{nn'}$  が求まる. 実際の計算では, band 計算を行った  $\mathbf{k}$  につい

て和をとれば良い。

以上の表現は phonon-electro 行列要素を直接求めるよりずっと簡単である。少くとも格子和が無いだけ収束が速い。Sinha (1968) の表現から安定性の計算を行うのは不可能に近いことを考えれば、上に得られた表現は NaCl 構造の格子には役に立つものである。

## V. MgO の計算例

MgO は力学的に安定であり、物理的に興味ある性質を多く有するので数多くの研究がある。MgO に関する電子エネルギーや phonon の状態等の計算も数多く発表されている。band 計算についてみれば、最近のものでは、KKR 法を用いた Yamashita et al. (1970), pseudo-potential 法を用いた Cohen et al. (1970), 及び discrete variational 法 (DVM) を用いた Walch and Ellis (1973) 等の研究がある。

すでに述べた様に Yamashita 等の研究では muffin-tin 近似ポテンシャル ( $V_{MT}$ ) を用いているので今回の APW 法での計算と同じ欠点をもっている。数値的に見ても、計算の精度の範囲で同じ値を与えることから、このことが言える。

異方性を考慮することのできる DVM による結果によると、ポテンシャルの異方性は極めて大きい。このことを念頭に置いて計算結果を考えることにする。

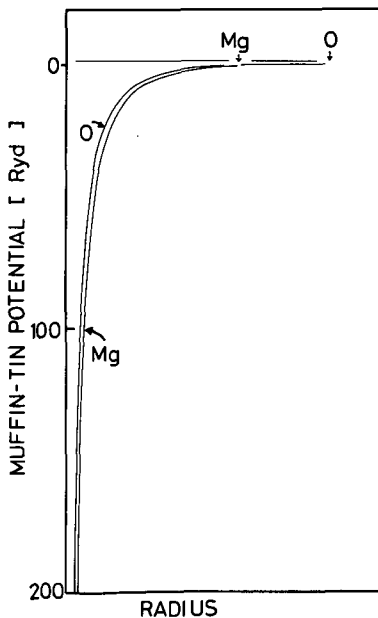


Fig. 2. Potentials inside the muffin-tin sphere.  $R_{Mg}=3.184$ ,  $R_O=4.777$  in atomic unit. The horizontal line indicates the absolute zero of the potential.

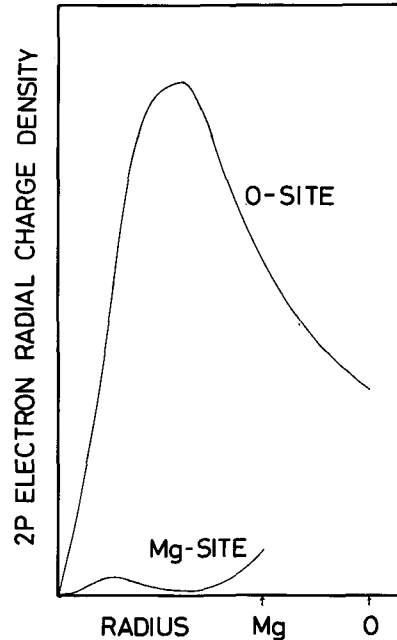


Fig. 3. Radial charge distribution of valence electrons.



$V_{MT}$  を用いて得られた  $a/a_0 = 1$  ( $a_0$  は常圧での格子定数) でのポテンシャルの様子を Fig-2 に、その時の valence band (O2P) の動径電荷密度を Fig.3 に示す。明らかに酸素球側に電子が入り過ぎている。この結果、酸素側のポテンシャルは  $R_0$  に近いところで浅くなり過ぎている。ただし  $R_0 = 4.777 \text{ a.u.}$   $R_{Mg} = 3.184 \text{ a.u.}$  である。物理的に言って  $\sigma_o(R_0) / \sigma_{Mg}(R_{Mg}) = 2.25$  である筈であるのに、この比は 2.25 よりずっと大きくなっている。

この原因は次の様に考えられる。ポテンシャルは異方的であり、酸素とマグネシウムの間にはポテンシャルの谷が形成され、その結果酸素側から電子が流れ出してこの谷に余分の電荷を形成する (即ち bond charge, c.f. Phillips 1970), ところが  $V_{MT}$  を用いると、この谷をならしてしまうので酸素側の電子は移動できなくなり酸素球内に止まり、酸素が余分に電子を持つことになる。

もう一つの原因は exchange パラメータを 1 とした為に電子密度の高い方へ必要以上に電子を引きつけることによる。しかし、このパラメータを下げて計算を行っても大して改善されないことからみて、この効果は小さい。

Band gap は約 0.3 Ryd ( $a/a_0 = 1$ ) であるが Walch 等の得た値, 0.5 Ryd よりずっと小さい。逆に valence band の幅は、今回の計算では約 0.31 Ryd であるのに対し Walch 等は約 0.25 Ryd の値を得ている。これは APW 法による結果の方がより励起された電子像を与えることを意味し、Hartree-Fock の変分原理から考えて DVM に対して APW 法は MgO に関してはより悪い近似であることになる。

Excited band について見れば、更に両方法の間に大きな差があることがわかる。数値的なことは勿論のこと、準位の順序が入れ換っている。例えば  $X_1$  と  $X_3$  の順序は DVM によるものと APW 法によるものでは逆になっている。valence band の結果に関して APW 法の方が良くないのであるからより高い band についてもこれが言えるだろう。

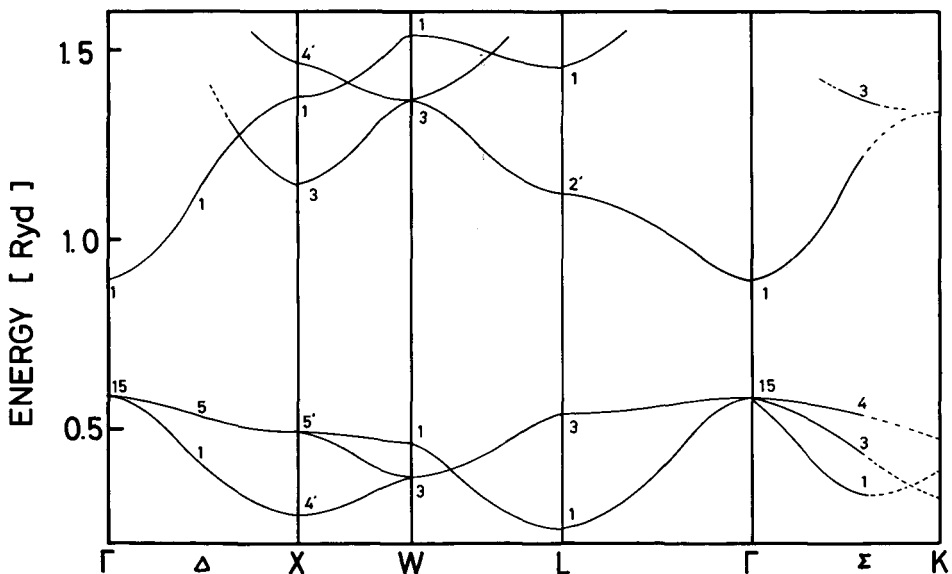


Fig. 4, Band structure of MgO at normal state ( $a/a_0 = 1$ )

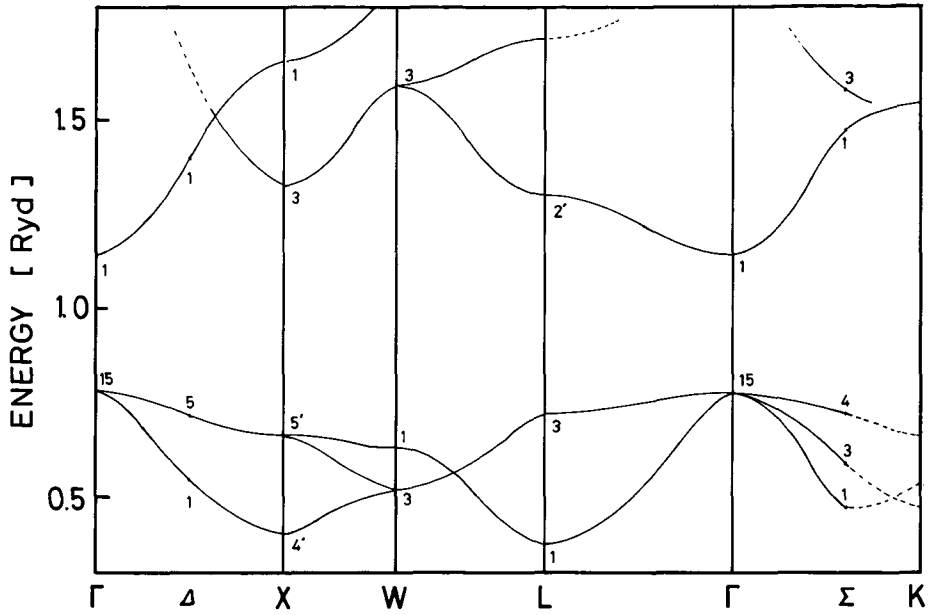


Fig. 5. Band structure at compressed state  $a/a_0=0.95$

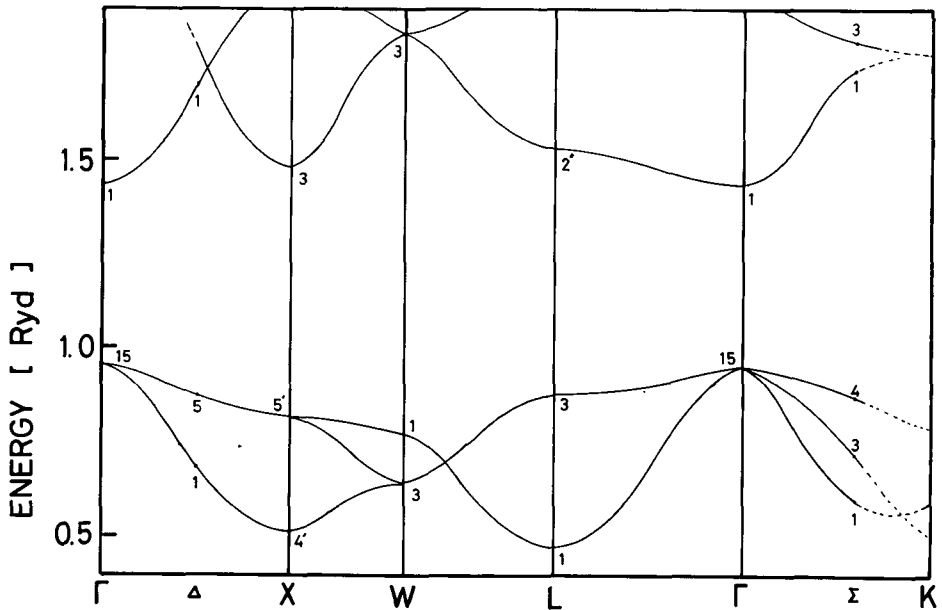


Fig. 6. Band structure at compressed state  $a/a_0=0.90$

$a/a_0 = 1$ での band 図を Fig. 4 に、 $a/a_0 = 0.95$ のそれを Fig. 5 に、 $a/a_0 = 0.9$  の場合のそれを Fig. 6 に示す。計算された B.Z. 点是对称点または線名が記されているものについてのみ行われ、その間の曲線は適当に内挿されたものである。これ等の点は B.Z. の等分割点となっている。

励起 band が使用に耐えない (IV 安定性では、励起 band が必要である) であろうことは、圧縮状態の band 構造を見れば明らかである。例えば  $\Gamma_1-L_2$  の有効質量は圧縮されるに従って小さくなっている。換言すれば、分散が小さくなっている。これは理解し難いことである。valence band の方は定性的には、圧縮された状態を表わしており、正しい振舞をしている様に見える。しかし、後述する全エネルギー又は圧力の計算から判る様に定量的には正しい変化を示していない。

最も顕著な異常は、圧縮されるにつれて band gap が拡大することである。定性的にはこれは小さくなるものと考えられ、最終的には金属に転移するものと予想されている。ただしこれは考えている状態から最終状態の間で相転移が無い場合について言えることである。MgO が数 Mbar で金属化するかどうか明らかではないが、その様な主張もある (川井 1974)。高压実験による P-V 曲線から 1.5 Mbar で  $V/V_0 \approx 0.7$  であるから  $a/a_0 \approx 0.89$  である。もし計算が正しく、数 Mbar で金属化することが真実ならば、band gap は  $a/a_0 = 0.9$  でほとんどゼロでなければならない。

本来相転移をするのは系のエネルギーをより低い状態に移行させるためであるから、低压相での高压状態の計算値は、より高いエネルギー値を示す筈である。塩化ナトリウムは高压で CsCl 構造をもつことが知られている。これに類似を求めるとすれば、MgO は高压下で CsCl 構造になる可能性が考えられる。

もしそうだとすれば NaCl 構造のまま圧縮状態を計算すれば、本来あるべきエネルギー単位より高い値を得ることになる。これは band gap はより小さく算出されることを意味する。ところが、求まった値は逆の振舞をしており、excited band が極めて不正確であることが判る。

次に全エネルギーについてみる。

$a/a_0 = 1$  の時の全エネルギーの値は 584.9 Ryd である。valence band の電子の固有値の収束条件は 0.01 Ryd であるが、真実の値からは 0.5 Ryd 程度離れていると予想される。勿論真実の値は判ないのであるが、例えば、DVM の結果と比較すると相対的にさえ (band gap 等) 0.2 Ryd の差があるので、絶対値ではその 2 倍以上の誤差があるものと考えられる。従って、全エネルギーは unit cell についてのポテンシャルの積分を含むことを考えれば更に 2 ケタ精度が落ちると思われる。小さく見積って 10 Ryd 程度の誤差があるものとする。

圧力の計算は  $dE/da$  と Virial 定理の双方から求まる。既に述べた様に両者は一致しない。 $\frac{2}{3}T + \frac{1}{3}V = PV = 1$  Ryd で  $V = 100$  原子単位体積の場合  $P \approx 1.5$  Mbar である。左辺に 10 Ryd の誤差があれば、同じ  $V$  で 15 Mbar の圧力誤差を生じることになる。実際の計算では  $V = 126$  であり  $a/a_0 = 1$  での圧力は -13 Mbar である。本来 0 bar でなければならないのであるから、上の誤差の評価から全エネルギーに関する誤差は 10 Ryd 程度であると言える。これは band 構造に関しては 0.5 Ryd 程度或いはもう少し小さい誤差を持っていることが判る。

Mattheiss (1969) (c.f II 章) の結果から見て band gap も 2 倍程度の誤差が考えられ、これは DVM の結果からの推定とも一致する。Mattheiss や Walch et al. の結果から推定されることは、計算値の多くの矛盾は、主として、 $V_{MT}$  に原因がある。更に圧力が負になることは運動エネルギーが過小評価されていることを意味する。Silicon に関する Williams (1970) の研究では overlap

ポテンシャルによって運動エネルギーが補なわれるとしている。彼の方法は KKR 法を overlap ポテンシャルが扱える様に発展させたものである。

以上の様に MgO に関しては APW 法は少なくとも  $V_{MT}$  を用いる限り役に立たないことが判る。結局 IV 章で展開した安定性の式を用いて NaCl  $\rightarrow$  CsCl 転移の可能性を調べるまでには至らなかった。

## 結 論

- (1) MgO は異方性が強く、そのポテンシャルは  $V_{MT}$  では表現できない。
- (2) overlap ポテンシャルも考慮する必要がある。
- (3) P-V 曲線を得るには機械的な計算精度を高めねばならない。
- (4) 結晶の安定性だけを考える場合 (NaCl 構造に関して) には(10)式を利用できる。

計算は北大 FACOM 360-75(課題番号1001FS 0221)により行なわれた。

## Reference

- Arlinghaus, F. J., 1974 a, Energy bands in stannic oxide ( $\text{SnO}_2$ ), J. Phys. Chem. Solids, **35**, 931-935.  
 Arlinghaus, F. J., 1974 b, Energy bands and Fermi surface of AuSn, phys. Rev. B, **9**, 5071-5076.  
 Asano, S. and J. Yamashita, 1971, on the self-consistent potential of the band calculation, J. phys. Soc. Japan, **30**, 667-674.  
 Averill, F. W., 1972, Calculation of the cohesive energies and bulk properties of the alkali-metals, phys. Rev. B, **6**, 3637-3642.  
 Averill, F. W., 1971, Calculation of the total energy and pressure of cesium, Phys. Rev. B, **4**, 3315-3317.  
 Born, M. and K. Huang, 1954, *Dynamical theory of crystal lattices*, pp420, oxford.  
 Burdick, G. A., 1963, Energy band structure of copper, Phys. Rev., **129**, 138-150.  
 Chaney, R. C., T. K. Tung, C. C. Lin and E. E. Lafon, 1970, Application of the Gaussian-type orbitals for calculating energy band structures of solids by the method of tight binding, J. chem. Phys., **52**, 361-365.  
 Cochran, W., 1960, Crystal stability and the theory of ferroelectricity Adv. Phys., **9**, 387-423.  
 Cochran, W., 1961, Crystal stability and the theory of ferroelectricity part II. Piezoelectric crystals, Adv. Phys., **10**, 401-420.  
 Cohen, M. L. and V. Heine, 1970, The fitting of pseudopotentials to experimental data and their subsequent application, *Solid State Phys.*, **24**, 37-248, ed. H. Ehrenreich et al., Academic Press.  
 Cornwell, J. E., 1969, Group theory and electronic energy bands in solids, pp287, North-Holland.  
 DeCicco, P. D., 1967, Self-consistent energy bands and cohesive energy of potassium chloride, phys. Rev., **153**, 931-938.  
 Dimmock, J. O., 1971, The calculation of electronic energy bands by the augmented plane wave method, *Solid State Phys.*, **26**, 103-274, ed. H. Ehrenreich et al., Academic press.  
 Drost, D. M. and J. L. Fry, 1972, A self-consistent procedure for the linear-combination-of-atomic-orbitals method: Application to LiF, Phys. Rev. B, **5**, 684-697.  
 Erdelyi, A., 1953, *Higher transcendental functions*, vol 1, pp300, McGraw-Hill.  
 Ern, V. and A. C. Switendick, 1965, Electronic band structure of TiC, TiN, and TiO, Phys. Rev., **137**, A1927-1936.

- Fletcher, G. C., 1971, *The electron band theory of solids*, pp260, North-Holland.
- Gay, J. G. and W. A. Albers and F. J. Arlinghaus, 1968, Irreducible representations of the little groups of  $D_{4h}^4$ , *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 1449-1459
- Golubersuch, D. C., 1967, Electron-phonon interaction via the augmented-plane-wave method, *phys. Rev.*, **157**, 572-538.
- Harmon, B. N., D. D. Koelling and A. J. Freeman, 1973, Convergence properties of APW wave functions and matrix elements, *J. Phys. C.: solid state phys.*, **6**, 2294-2299.
- Harrison, W. A., 1966, *Pseudopotential in the theory of metals*, pp336, Benjamin.
- Heine, V. and D. Weaire, 1970, Pseudopotential theory of cohesion and structure, *Solid State phys.*, **24**, 249-463, ed. H. Ehrenreich et al., Academic Press.
- Kawai, N., 1974, Private communication
- Keown, R., 1966, Energy bands in diamond, *Phys. Rev.*, **150**, 568-573.
- Kleinman L. and R. Shurtleff, 1969, Modified augmented-plane-wave method for calculating energy bands, *phys. Rev.*, **188**, 1111-1116.
- Koelling, D. D., 1969, Symmetrized relativistic augmented-plane-wave method: Gray tin and the warped muffin-tin potential, *Phys. Rev.*, **188**, 1049-1059.
- Koelling, D. D., 1970, Alternative augmented-plane-wave technique: Theory and application to copper, *Phys. Rev. B*, **2**, 290-298.
- Koelling, D. D., 1972, Linearized form of the APW method, *J. Phys. Chem. Solids*, **33**, 1335-1338.
- Koelling, D. D., A. J. Freeman and F. M. Mueller, 1970, Shifts in the electronic band structure of metals due to non-muffin-tin potentials, *Phys. Rev. B*, **1**, 1318-1324.
- Kohn, W and L. J. Sham, 1965, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.*, **140**, A1133-1137.
- Langlinsais, J and J. Callaway, 1972, Energy bands in ferromagnetic nickel, *Phys. Rev. B*, **5**, 124-134.
- Lawrence, M. J., 1971, A numerical comparison of APW and KKRZ methods of band structure calculation, *J. Phys. C.: State Phys.*, **4**, 1737-1746.
- Loucks, T. L., 1967, *Augmented plane wave method*, pp256, Benjamin.
- Lowdin, Per-O. 1956, Quantum theory of cohesive properties of solids, *Adv. Phys.*, **5**, 1-171.
- Maeda, I., 1974, The electrical resistance of magnesium under high pressure, *J. Facult. Sci. (Geophys.)*, **4**, 81-92.
- Mattheiss, L. F., 1965, Energy bands for  $V_3X$  compounds, *Phys. Rev.*, **138**, A112-128.
- Mattheiss, L. F., 1969, Band structure and Fermi surface of  $ReO_3$ , *Phys. Rev.*, **181**, 987-1000.
- Mattheiss, L. F., 1972, Electronic structure of the 3d transition metal monoxides. I. Energy band results, *Phys. Rev. B*, **5**, 290-306.
- Mattheiss, L. F., 1972, Electronic structure of the 3d transition metal monoxides. II. Interpretation. *Phys. Rev. B*, **5**, 306-315.
- Mattheiss, L. F., 1972, Electronic band structure of Niobium Nitride, *Phys. Rev. B*, **5**, 315-320.
- Mattheiss, L. F., 1973, Band structures of transition-metal-Dichalcogenide layer compounds, *Phys. Rev. B*, **8**, 3719-3740.
- Mattheiss, L. F. and J. H. Wood A. C. Switendick, 1968, A procedure for calculating electronic energy bands using symmetrized augmented plane waves, in *Method in Computational physics* vol 8, ed. B. Alder et al., 63-147, Academic Press.
- McCaffrey, J. W., J. R. Anderson and D. A. Papaconstantopoulos, 1973, Electronic structure of calcium as a function of the lattice constant, *Phys. Rev. B*, **7**, 674-684.
- Nussbaum, A., 1966, Crystal symmetry, group theory, and band structure calculations, *Solid State Phys.*, **18**, 165-272, ed. H. Ehrenreich et al., Academic Press.
- Page, L. J., and E. H. Hygh, 1970, Calculation of energy bands in Alkali Halides, *Phys. Rev. B*, **1**, 3472-3479.
- Payne, H, 1967, Exchange potential for nearly free electrons, *Phys. Rev.*, **157**, 515-517.
- Phillips, J. C., 1970, Ionicity of the chemical bond in crystals, *Rev. Mod. Phys.*, **42**, 317-356.
- Ross, M, and K. W. Johnson, 1970, Augmented-plane-wave calculation of the total energy, bulk modulus, and band structure of compressed aluminum, *Phys. Rev. B*, **2**, 4709-4714.

- Rudge, W. E., 1969a, Generalized Ewald potential problem, *Phys. Rev.*, **181**, 1020-1024.
- Rudge, W. E., 1969b, Self-consistent augmented-plane-wave method, *Phys. Rev.*, **181**, 1024-1032.
- Rudge, W. E., 1969c, Variation of lattice constant in Augmented-plane-wave energy band calculation for Lithium, *phys. Rev.*, **181**, 1033-1035.
- Schoen, J. M. and S. P. Denker, 1969, Band structure, physical properties, and stability of TiO by the augmented-plane-wave virtual-crystal approximation, *Phys. Rev.*, **184**, 864-873.
- Schoen, J. M., 1969, Augmented-plane-wave virtual-crystal approximation, *Phys. Rev.*, **184**, 853-863.
- Sinha, S. K., 1968, Electron-phonon interaction and phonon dispersion relations using the augmented-plane-wave method, *Phys. Rev.*, **169**, 477-495.
- Skriver, H. L. and N. E. Christensen, 1973, Band structure and Fermi surface properties of ordered  $\beta$ -bass, *Phys. Rev. B*, **8**, 3778-3793.
- Slater, J. C., 1974, *Quantum theory of molecules and solids - the self-consistent field for molecules and solids*, pp579, McGraw-Hill.
- Slater, J., 1972, *Symmetry and energy bands in crystal*, pp557, Dover.
- Slater, J. C. and G. F. Koster, 1954, Simplified LCAO method for the periodic potential problem, *Phys. Rev.*, **94**, 1498-1524.
- Snow, E. C. and J. T. Waber, 1967, Self-consistent energy bands of metallic copper by the augmented-plane wave method, *Phys. Rev.*, **157**, 570-578.
- Snow, E. C., 1973, Total energy as a function of lattice parameter for copper via the self-consistent augmented-plane-wave method, *Phys. Rev. B*, **8**, 5391-5397.
- Walch, P. F., and D. E. Ellis, 1973, One electron interpretation of optical absorption and soft-X-ray data in MgO, *Phys. Rev. B*, **8**, 5920-5933.
- Wallace, D. C., 1972, *Thermodynamics of Crystals*, pp484, John Wiley & Sons.
- Williams, A. R., 1970, Non-muffin-tin energy bands for silicon by the Korringa-Kohn-Rostoker method, *Phys. Rev. B*, **1**, 3417-3426.
- Wilson, T. M., 1970, A study of the electronic structure of the first-row transition-metal compounds, *Inter. J. Quantum Chem.*, **111s**, 757-774.
- Wood, J. H., 1962, Energy bands in iron via the augmented plane wave method, *Phys. Rev.*, **126**, 517-527.
- Woods, A. D. B., W. Cochran and B. N. Brockhouse, 1960, Lattice dynamics of alkali halide crystals, *Phys. Rev.* **119**, 980-999.
- Yamashita, J. and S. Asano, 1970, Electronic State of doubly charged oxygen negative ion in MgO, *J. Phys. Soc. Japan*, **28**, 1143-1150.
- Ziman, J. M., 1971, The calculation of Bloch function, *Solid State Phys.*, **26**, 1-101, ed. H. Ehrenreich et al., Academic Press.