α -PbO における化学結合と電子状態：第一原理バンド計算による解析

野口祐二^{*,**}・高橋尚武^{*}・宮山 勝^{*}^{*}東京大学生産技術研究所, 153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1^{**}科学技術振興事業団さきがけ研究 21, 332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8

Chemical Bonding and Electronic States in α -PbO: Analysis by an *ab initio* Band Calculation

Yuji NOGUCHI^{*,**} Masatake TAKAHASHI^{*} and Masaru MIYAYAMA^{*}^{*}Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 4-6-1, Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505^{**}PRESTO, Japan Science and Technology Corporation (JST), 4-1-8, Honcho, Kawaguchi-shi, Saitama 332-0012

Ab initio band-structure calculations using density-functional theory within the generalized gradient approximation have been performed on α -PbO. The structure optimization of the ground state of α -PbO showed that the calculated lattice parameters and the fractional coordinate of Pb(z) are in good agreement with those of experiments. Partial covalent bonding caused by hybridization of crystal orbitals was seen in the charge density map between Pb and O in the *a*-*a* plane. The analysis through an energy diagram of band structures clearly showed that the hybridization of Pb 6s (6p) and O 2p as well as Pb 6s–Pb 6s interaction is the origin of the structure distortion in α -PbO.

[Received September 18, 2003; Accepted November 27, 2003]

Key-words: *Ab initio* calculation, First principle calculation, Band structure, Density of states, α -PbO

1. 緒 言

現在、電子機器などの広範な分野で重要な働きをしている元素の一つとして、鉛 (Pb) が挙げられる。Pb が有害であることはローマ帝国の時代から知られていたが、蓄電池やはんだ、誘電体の分野で Pb 系物質が他の追随を許さないほどの高機能性を示すことから、今もなお Pb は使われ続けている。強誘電体・圧電体を例にとると、チタン酸鉛 (PbTiO₃) をベースとしたペロブスカイト型酸化物が応用上重要な位置を占めている。圧電体の非鉛化を目指した研究が精力的に行われているが、コストや性能の面で数々のハードルをクリアしなければならないのが現状である。電子材料の非鉛化を実現するには、Pb とその化合物の電子状態を把握することが必要である。

Pb 酸化物の一つに、 α -PbO がある。 α -PbO において、Pb と酸素の結合は等方的ではなく、Pb は四配位構造をとる¹⁾。非鉛強誘電体の候補の一つであるビスマス層状構造強誘電体における酸化ビスマス層は、 α -PbO 構造と同じ原子配列である^{1)~3)}。また、PbTiO₃ における Pb と酸素の配列も、 α -PbO と類似している。したがって、Pb 酸化物の中で最も単純な構造をもつ α -PbO の電子状態を正確に把握して、Pb-酸素間の化学結合についての知見を得ることは、電子材料の非鉛化を推進するうえで重要であると思われる。

現在までに、 α -PbO の電子状態については多数報告されている^{4)~7)}。しかし、第一原理に基づいた電子構造計算の報告例は少ない^{8),9)}。Terpstra⁸⁾らは、第一原理バンド計算による電子構造の解析を行ったが、計算において単位格子は実験で得られた値に固定した。Watson⁹⁾は、格子緩和を考慮した第一原理バンド計算を行い、 α -PbO における構造歪みは、Pb6s と O2p の相互作用に起因することを報告している。しかし、バンド構造の成因について詳しい解析は行われていない。

本研究では、バンド構造の成因および Pb-酸素間の化学結合について明らかにすることを目的として、 α -PbO の第一原理バンド計算を行った。Watson⁹⁾は、交換相関エネルギーを局所密度近似 (Local Density Approximation, LDA)¹⁰⁾を用いて、また平面波基底-ウルトラソフト擬ポテンシャル (Ultra-

soft pseudopotentials, USPP)¹¹⁾を用いて、計算を行っている。本研究では、よりエネルギー精度の高い計算を行うために、交換相関エネルギーの計算には、一般化密度勾配近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA)^{12)~14)}を、また平面波基底-PAW (Projector Augmented Wave) ポテンシャル法¹⁵⁾を用いた。本論文では、Pb6s と O2p 軌道間の混成だけでなく、Pb6p と O2p 軌道の混成及び Pb6s–Pb6s 相互作用も、 α -PbO における構造歪みに重要な働きをしていることを示す。

2. 第一原理バンド計算

本研究における第一原理バンド計算は、密度汎関数理論に基づく平面波基底-PAW ポテンシャル法 (コード名 VASP^{16)~18)}で行った。共役勾配法を用いた繰り返し計算により、Kohn–Sham 方程式をセルフコンシステントに解いた。Pb5d, Pb6s, Pb6p, O2s, O2p を価電子として取り扱い、その内核は USPP¹¹⁾及び PAW ポテンシャル¹⁵⁾を用いて計算した。この二つのポテンシャルには、半相対論的な効果が考慮されている。原子間に働く力とストレステンソルを Hellman–Feynman 定理を利用して計算し、最低エネルギーの結晶構造を求めた。計算は、原子間力が 0.05 eV/nm 以下に収束するまで繰り返し行った。交換相関エネルギーは、LDA¹⁰⁾及び GGA^{12)~14)}により評価した。400 eV 以上のカットオフエネルギーで、単位格子の全エネルギーが -21.5917 eV に収束した。したがって、本研究ではカットオフエネルギーを 400 eV、*k* 点グリッドを 16×16×13 として計算を行った。波動関数の計算は、ノルム保存擬定ポテンシャル+LDA でコード名 ABINIT¹⁹⁾で行った。また、波動関数は、VEND²⁰⁾により可視化した。

3. 結果及び考察

3.1 酸化鉛 (α -PbO) の結晶構造

図 1 に、 α -PbO の結晶構造を示す。 α -PbO 単位格子の 1.5 × 1.5 × 1.5 倍の構造 (図 1 右図) を見ると、Pb と酸素が *a*-*a* 面で層を形成していることが分かる。ここで、*a*-*a* 面に平行にある酸素面 (単位格子の下面) 付近を考える。Pb は、最近接サ

Fig. 1. Crystal structure of α -PbO. The solid line shows the unit cell edge.

イトにある酸素四つが作る正方形の中心の上であり、これらが PbO_4 ピラミッドを形成する。したがって、Pb は 4 配位である。PbO₄ ピラミッドは、酸素面から c 軸の上下方向に交互に突き出て、PbO 層を形成する。上面の PbO 層では、Pb 位置が分率座標で $[0.5, 0.5, 1-z]$ ずれるため、PbO₄ ピラミッドの形成順序が下面と逆転する。表 1 に PbO の構造データを示す。PAW+GGA の計算結果と実験値を比べると、格子体積や格子定数は比較的良く一致している。Pb の分率座標 (z) において、実験結果との差が若干大きい。本論文での計算は、絶対零度を前提としている。熱振動が小さい低温では α -PbO の格子ひずみは大きくなり、 z の誤差は小さくなると予想される。Watson ら⁹⁾ が行った LDA+USPP の計算では、格子体積は実験結果よりも 2.9% 小さい。また、USPP+GGA を用いて同様の計算を行ったところ、格子体積が実験結果よりも 3% 大きくなった。したがって、本研究では実験値と最も良い一致を示した PAW+GGA を採用し、バンド構造の計算を行った。

α -PbO における格子ひずみは、対称性の高い CsCl 構造から Pb が微小距離だけ変位した原子配列と見なせる。図 2 に、CsCl 構造と α -PbO の違いを示す。図 2 (a) の CsCl 構造において、Pb は単位格子の体心に位置している。 α -PbO は、図 2 (b) に示すように、CsCl 構造の Pb が c 軸方向に交互に変位した構造をとる。 α -PbO では結晶の対称性が低下するため、その単位

Fig. 2. Structural difference between PbO(CsCl structure) and α -PbO.

格子は大きくなる (単位格子を点線で示す)。格子定数で比べると、立方晶である CsCl 構造では a が 0.4006 nm であるのに対し、正方晶の α -PbO の a は、その $\sqrt{2}$ 倍 (0.4407 nm) よりも小さい 0.3965 nm である。また α -PbO の c 軸長は、CsCl 構造の a よりも長い 0.4927 nm である。したがって α -PbO は、Pb が c 軸方向に変位することにより、CsCl 構造が細長くなった構造であると見なせる。Pb の変位を分率座標 (z) で見ると、CsCl 構造では 0.5 であるのに対し、 α -PbO では 26% も減少して 0.24 になる。同様に、Pb-O 距離も 0.274 nm (CsCl 構造) から 0.232 nm (α -PbO) に減少する。後で述べるように、 α -PbO において Pb-O 距離が短いことが、電子構造に大きく影響する。

図 3 に、等電荷密度面を示す。 α -PbO では、PbO 層の中で Pb と O が強く結合していることに起因する電荷密度の重なりが見られ、Pb と酸素の混成軌道の形成が示唆される。Pb-O 間の結合がイオン結合であるならば、Pb²⁺ の配位数が大きい CsCl 構造をとるはずである。図 3 で見られた電荷密度の重なりは、Pb-O 間においてイオン結合だけでなく共有結合が重要であることを示している。なお、Watson ら⁹⁾ は、Pb6s 電子からなるローンペアが Pb-O ピラミッドの頂点上方に局所的に電荷密度の高い領域を形成することを示している。しかし、著者らの計算では Pb 原子近傍における電荷密度の局所化は観察さ

Table 1. Comparison of the Experimental and Calculated Crystal Data for α -PbO (Tetragonal, Space Group: $P4/nmm$, $Z=2$)

Properties	Experimental * ¹	Calculated	Difference * ³ (%)
Unit-cell volume / nm ³ * ²	0.0393	0.0395 (PAW+GGA)	+0.7
		0.0365 (PAW+LDA)	-7.1
		0.0405 (USPP+GGA)	+3.1
		0.0381 (USPP+LDA) ⁷⁾	-2.9 ⁷⁾
a / nm	0.3965	0.4006 (PAW+GGA)	+1.0
c / nm	0.4996	0.4927 (PAW+GGA)	-1.4
Fractional coordinate, z (Pb)	0.2368	0.2426 (PAW+GGA)	+2.4
Pb-O distance / nm	0.232	0.233 (PAW+GGA)	+0.4
Density / Mg · m ⁻³ * ²	9.441	9.372 (PAW+GGA)	-0.7

*¹ See Ref.1*² per one PbO molecule*³ Considering experimental data as the standards. When calculated values are larger than experiment, “+” is indicated, and vice versa.

Fig. 3. Three-dimensional electron density contour view ($33/\text{nm}^3$). Fig. 4. First Brillouin zone; α -PbO: $\Gamma=(0\ 0\ 0)$, $M=(1/2\ 1/2\ 0)$, $Z=(0\ 0\ 1/2)$, $A=(1/2\ 1/2\ 1/2)$, $R=(0\ 1/2\ 1/2)$, $X=(0\ 1/2\ 0)$.

れなかった。

3.2 バンド構造と状態密度

固体の電子構造は、バンド構造と状態密度 (DOS) で特徴づけられる。本研究では、次に定義する副格子を導入し、 α -PbOの化学結合を議論する。副格子を、 α -PbO構造からPbもしくは酸素を仮想的に除去し、単位格子中にPb原子のみ (Pb副格子) 及び酸素原子のみ (酸素副格子) をもつ格子と定義する。Pb副格子を例にとると、中性のPb原子が α -PbO構造と同様に配列し、Pbの波動関数の相互作用により、バンド構造を形成する。

図4に、第一ブリュアン帯域を示す。正方晶 ($a=b, c>a$) である α -PbOにおいて、 $g_1=g_2>g_3$ となり、そのブリュアン帯域は k_z 方向で短くなる。このため、 z 方向のZ点(0 0 1/2)とR点(1/2 0 1/2)が、帯域境界の特別な点に追加される。図5に、(a)酸素副格子、(b)Pb副格子のバンド構造、及び(c) α -PbOのバンド構造と(d)状態密度を示す。O2s及びO2pバンドの拡大図を、図6に示す。なお、バンド構造において、各軌道のバンドを明確に識別するために各種シンボルを付した。

3.2.1 酸素副格子バンド構造

図6(b)に、 Γ 点からM点までのO2sバンドの拡大図を示

す。また図7に、対応するs軌道の結晶軌道の模式図を示す。単位格子に二個の酸素があり、 a - a 面内で酸素原子が四つ角だけでなく中央にもあるため、二本のO2sバンドが形成される。 Γ 点において、低エネルギーの軌道 (s_1) は、s軌道の結合を最大にした $s\sigma$ から形成される。高いエネルギーの軌道 (s_2) は、sの反結合性軌道 ($s\sigma^*$) からなる。 Γ 点 $\rightarrow$ X点で、 s_1 は波動関数の変調により隣り合うs軌道の位相がずれるため、エネルギーが増加する。X点では s_1 と s_2 軌道は縮退する。M点でも同様に、 s_1 と s_2 軌道は縮退する。

図6(c)に、 Γ 点からM点までのO2pバンドの拡大図を示す。 α -PbOでは6本のpバンドが形成される。 Γ 点において、低いエネルギー側から順に、 $p_1, p_2, \dots$ と軌道に名前を付ける。図8に、 Γ 点における各p軌道の波動関数を示す。ここで着目すべきは、 p_x/p_y の向きであり、単位格子 (黒線) に対し 45° の角度を成す。これは、軌道間の重なりを最大にするのは、p軌道の主軸が a 軸から 45° の角度を成す配置だからである。この配置は、CsCl構造と同一の単位格子 (図8の p_1 結晶軌道に示されている破線) でみると、何ら変化がない (図2の結晶構造を参照)。最低エネルギーにある p_1 と p_2 軌道では、四隅と中心のp軌道の位相が逆転し、 $p\sigma$ 結合を形成する。一方、この配置では、 $p\pi^*$ 結合も同時に形成されるが、 σ 結合の重なり積分が大きいため、 p_1 と p_2 が最低エネルギーになる。 p_1 の波動関数 (二次元: 2D) をみると、 $p\sigma$ 結合が形成されていることが分かる。

次にエネルギーの低い p_3 は、 p_z の π 結合性軌道である。この軌道では、四隅と中心にある p_z の位相が一致し、PbO層と平行に π 結合が形成される。 p_4 は、 p_z の π^* である。四隅と中心にある p_z の位相が逆転し、PbO層の内部で波動関数の節が形成される。 p_5 と p_6 は、 p_x (p_y) の反結合性軌道である。四隅と中心にあるp軌道の位相が一致するため、隣接する軌道は $p\sigma^*$ を形成する。波動関数の三次元 (3D) 像に、節の幾何学的配置が示されている。

3.2.2 Pb副格子バンド構造

Pb6sバンドは、バンド幅とエネルギー値を除いて、定性的にO2sバンドと良く一致する (Pbと酸素の原子配列は違うので、Z点では異なった分散挙動を示す)。一方、Pb6pバンドは、波動関数の空間的な重なりが大きく、かつPb原子の複雑な配置のため、O2pバンドとは少々異なった分散を示す。しかし、 Γ 点付近で結合・反結合による軌道分裂の結果として6本のバンドが形成されること、X点からM点では三本のバンドに縮退する等、O2pバンドとの類似点も多い。

3.2.3 α -PbOのバンド構造と状態密度

図5(c)と(d)に示した α -PbOの電子状態でまず注目すべきは、価電子帯において、Pb6sとO2p軌道だけではなく、Pb6p軌道も大きな状態密度を持つことである。これは、O2pとPb6pの波動関数の重なりが大きく、混成軌道を形成していることに起因する。また、バンド構造を見ると、O2pバンドが副格子と大きく異なっている。 p_x と p_y 軌道からなる p_{xy} (結合性、反結合性軌道の両方) が、フェルミレベルから大きく離れ、低エネルギー側にシフトしている。また、Pb6sバンドにおいて、 Γ 点 $\rightarrow$ Z点の分散が、Pb副格子と大きく異なる。これらの違いは、結合距離が短いPbと酸素の間に形成された共有結合に起因する。共有結合の形成により、Pb6pの結合性軌道のみ電子が占有することで、系の安定化がもたらされる。ここでは、 Γ 点における波動関数及びエネルギーについて述べる。そして Γ 点からの類推で、Z点においても同様な混成軌道が形成されることを示す。

Fig. 5. Band structure and (partial) density of states in α -PbO using PAW+GGA; (a) the band structure of oxygen sublattice, (b) the band structure of Pb sublattice, (c) the band structure of α -PbO, (d) the density of states (DOS) of α -PbO.

Fig. 6. Details of the band structure of oxygen sublattice in α -PbO; (a) the expansion of Figure 5 (a), (b) O2s bands (Γ -M point), (c) O2p bands (Γ -M point).

Fig. 7. Crystal orbitals of O2s for the oxygen sublattice in α -PbO.

図9(a)に、 α -PbOのバンド構造の拡大図（ Γ 点から M 点まで）を、図9(b)に、Pb副格子、酸素副格子と α -PbOの軌道準位図（ Γ 点）を示す。また図10に、 Γ 点における α -PbOの波動関数を示す。図9と図10に数字（③、④・・・）で記した軌道は、それぞれ対応している。

Γ 点において -7 eV付近のPb6sバンドを考える。Pb6sはO2s及びO2 p_z との混成軌道の形成により、軌道のエネルギーが大きくシフトする。図10の③の波動関数を見ると、主な軌道はPb6s σ^* （隣接する6s軌道の位相が逆転していることに注意）であるが、O2 $p_z\pi$ と結合性の混成軌道を形成している。この結合性軌道である③は低いエネルギーになる。一方、Pb副格子ではより低いエネルギーに位置しているPb6s σ （隣接する6s軌道は同位相）は、O2s σ との混成により、結合性①と反結合性④の軌道を形成する。④はPb6s σ -O2s σ 反結合性軌道（図10の波動関数④を参照）であるため、高エネルギー側に大きくシフトして、Pb6s σ とPb6s σ^* 主体の軌道エネルギーが逆転する。

先に、③の軌道は、Pb6s σ^* -O2 $p_z\pi$ の混成により生ずる結合性軌道であることを述べた。この混成により生成する反結合性軌道⑧は、フェルミ面を形成するため非常に重要である。

図10の波動関数⑧を見ると、数多くの節が形成され、高いエネルギーの軌道であることが容易に分かる。⑧の反結合性軌道が高エネルギー側へシフトしてフェルミレベルを押し上げることは、その他のO2 p 軌道がフェルミ面から離れ低エネルギー化することに等しい。この結果、フェルミ面付近のO2 p の状態密度が減少し、構造の安定化に寄与する。

図9(b)の⑤と⑥の軌道を考える。これらの主たる軌道はO2 $p_{xy}\sigma$ とO2 $p_{xy}\sigma^*$ であり、Pb6 p_{xy} と混成軌道を形成することで、低エネルギー側へシフトする（図10の⑤と⑥の波動関数を参照）。ここでは、O2 $p_{xy}\sigma^*$ とPb6 $p\sigma^*$ 軌道の混成（図10⑥）を中心に述べる。図11に、 α -PbOの軌道⑥の結晶軌道を示す。上下のPbO層において、Pb6 p 軌道とO2 p 軌道の空間的配置と位相が、混成軌道の形成に有利になっている。

図12に、 Γ 点におけるバンド⑥の波動関数の詳細を示す。単位格子の波動関数（図12(a)）の z が0から0.65までの領域を、図12(b)に示す。 $z=0.65$ の断面において、明らかにPb6 p 軌道の寄与が見られ、 $z=1.0$ にあるO2 $p_{xy}\sigma^*$ と混成軌道を形成している。また、図12(d)の z が0から0.35までの領域の波動関数には、 $z=0.35$ の断面においてもPb6 p 軌道が見られる。図12(c)の酸素副格子におけるO2 $p_{xy}\sigma^*$ では、 $z=0.35$ において波動関数の絶対値は非常に小さい。 α -PbOのバンド⑥は、O2 p とPb6 p の結合性軌道であることが分かる。

Z点でも、 Γ 点と同様のPbと酸素の共有結合による結合性軌道の低エネルギー化が見られる。図5のZ点付近のバンドエネルギーを見ると、Pb6sバンドに大きな変化があるものの、O2 p 軌道は Γ 点とほとんど同じエネルギー値を示す。Z点では、 c 軸方向に π/c の変調がかかるものの、この変調は a - a 面内のPb-O結合にはほとんど変化を及ぼさない。したがって、 Γ 点で見られたPb6 p とO2 p 軌道の混成が、Z点でも同様に起こり、結合性軌道が低エネルギー側へシフトする。 Γ 点とZ点で見られたO2 p_{xy} 軌道の低エネルギー化は、他のブリュアンゾーンでも同様な軌道安定化が起こると予想される。図5(c)のバンド構造を見ると、X点、M点、A点でもO2 p_{xy} バンドはフェルミ面から離れ、低エネルギー側にシフトしている。これは、 α -PbOにおいてPbと酸素の共有結合性が、構造

Fig. 8. Crystal orbitals and wave functions of O2 p for the oxygen sublattice in α -PbO. The dashed line in the crystal orbital (p1) represents the unit cell of PbO(CsCl). Only the absolute value of the wave function is depicted.

Fig. 9. (a) Details of the band structure and (b) energy diagram of the hybridized orbitals at the Γ point in α -PbO.

Fig. 10. Wave functions of the hybridized orbitals at the Γ point in α -PbO. The orbital followed by the number indicates the main orbital consisting of the hybridized orbital, and hybridizes with the one in parenthesis. “+” and “-” represent binding and anti-binding interactions, respectively.

安定化の要因であることを示している。 Γ 点との違いとして、Z点ではPb $6s\sigma^*$ 軌道の安定化により、バンド③とバンド⑧がより低エネルギーになる反面、Pb $6s\sigma$ 軌道の不安定化によりバンド④が高エネルギーへシフトする。この結果、Pb $6s$ 軌道の分散が大きくなる。

Fig. 11. Crystal orbitals consisting of O $2p_{xy}$ (anti-bonding) and Pb $6p_{xy}$ (anti-bonding) at the Γ point in α -PbO.

4. まとめ

α -PbOの第一原理バンド計算を行い、Pb-O間の化学結合について詳細な解析を行った。Pb-O間の共有結合の形成により、フェルミ面近傍の状態密度の低下(O $2p$ 軌道の低エネルギー化)がもたらされ、Pbが四配位で安定化されることが分かった。以下に、 α -PbOが安定構造になる要因をまとめる。

(1) Pb $6s$ -Pb $6s$ 相互作用、及びPb $6s$ 反結合軌道とO $2p$ 軌道の混成

Pb $6s$ の反結合軌道であるPb $6s\sigma^*$ とO $2p_z\pi$ からなる反結合性軌道が大きく高エネルギー側にシフトして、 Γ 点でフェルミ面を形成する。この結果、他のO $2p$ 軌道はフェルミレベルから低エネルギー側に離れ、全エネルギーの減少に寄与する。

(2) Pb $6p$ 軌道とO $2p$ 軌道の混成

この混成により、 a - a 面内に形成されたO $2p$ バンドが低エ

Fig. 12. Details of the wave function of band ⑥ at the Γ point in α -PbO; (a) z : 0.0–1.0, (b) z : 0.0–0.65, (c) the wave function of $O2p_{xy}\sigma^*$ orbital with z : 0.0–0.35 in the oxygen sublattice, (d) z : 0.0–0.35.

エネルギー化する。この混成によりフェルミ面近傍の状態密度が大幅に減少し、 α -PbO 構造が安定化する。

謝 辞 Pb化合物の電子状態について議論させて頂きましたセイコーエプソン株式会社の宮澤 弘博士に感謝致します。また、本研究の一部は、科学技術振興事業団「さきがけ研究21」の支援を受けて行われたものである。

References

1) Hill, J., *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*,

- Vol. 41, pp. 1281–1284 (1985).
- 2) Noguchi, Y., Miyayama, M. and Kudo, T., *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 77, pp. 3639–3641 (2000).
- 3) Noguchi, Y., Miyayama, M. and Kudo, T., *Phys. Rev. B*, Vol. 63, No. 21, 214102 (2001).
- 4) Bordovskii, G. A., Bordeev, N. L., Ermoshkin, A. N., Izvozhikov, V. A. and Evarestov, R. A., *Phys. Status Solidi B*, Vol. 115, pp. K15–K19 (1983).
- 5) Trinquier, G. and Hoffmann, R., *J. Phys. Chem.*, Vol. 88, pp. 6696–6716 (1984).
- 6) Evarestov, R. A. and Veryazov, V. A., *Phys. Status Solidi B*, Vol. 165, pp. 401–410 (1991).
- 7) Evarestov, R. A. and Veryazov, V. A., *Phys. Status Solidi B*, Vol. 165, pp. 411–418 (1991).
- 8) Terpstra, H. J., de Groot, R. A. and Hass, C., *Phys. Rev. B*, Vol. 52, pp. 11690–11697 (1995).
- 9) Watson, G. W., Parker, S. C. and Kresse, G., *Phys. Rev. B*, Vol. 59, pp. 8481–8486 (1999).
- 10) Jones, R. O. and Gunnarson, O., *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 61, pp. 689–746 (1989).
- 11) Vanderbilt, D., *Phys. Rev. B*, Vol. 41, pp. 7892–7895 (1990).
- 12) Langreth, D. C. and Perdew, J. P., *Phys. Rev. B*, Vol. 21, pp. 5469–5493 (1980).
- 13) Langreth, D. C. and Mehl, M. J., *Phys. Rev. B*, Vol. 28, pp. 1809–1834 (1983).
- 14) Perdew, J. P., *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 55, pp. 1665–1668 (1985).
- 15) Blöchl, P. E., *Phys. Rev. B*, Vol. 50, pp. 17 953–17 979 (1994).
- 16) Kresse, G. and Hafner, J., *Phys. Rev. B*, Vol. 49, pp. 14251–14269 (1994).
- 17) Kresse, G. and Furthmüller, J., *Comput. Mater. Sci.*, Vol. 6, pp. 15–50 (1996).
- 18) Kresse, G. and Furthmüller, J., *Phys. Rev. B*, Vol. 54, pp. 11169–11186 (1996).
- 19) Gonze, X., Beuken, J.-M., Caracas, R., Detraux, F., Fuchs, M., Rignanese, G.-M., Sindic, L., Verstraete, M., Zerah, G., Jollet, F., Torrent, M., Roy, A., Mikami, M., Ghosez, Rh., Raty, J.-Y. and Allan, D. C., *Comput. Mater. Sci.*, Vol. 25, pp. 478–492 (2002).
- 20) Izumi, F., *J. Crystallogr. Soc. Jpn.*, Vol. 44, pp. 380–388 (2002). See <http://homepage.mac.com/fujioizumi/visualization/VENUS.html>.