

文部科学省次世代IT基盤構築のための研究開発プログラム
「革新的シミュレーションソフトウェアの研究開発」
第一原理擬ポテンシャルバンド計算ソフト PHASE
— 強相関電子系の電子状態計算法・DFT+U法 —

Next-generation IT program of MEXT, "Revolutionary Simulation Software"
First-principles plan-wave pseudopotential program package: PHASE
— A calculation method for strong correlated electron systems: DFT+U method —

東京大学生産技術研究所 ————— 計算科学技術連携研究センター

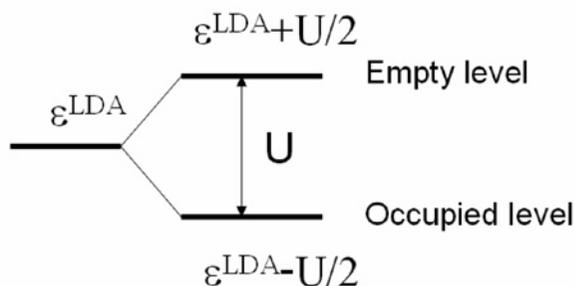
分類	ナノシミュレーション
キーワード	第一原理計算、強相関電子系
開発者	山本武範、宇田 毅、大野隆央
作成年月	2006年6月
コード名	PHASE:DFT+U
使用言語	Fortran90

◇強相関電子系の電子状態計算法：DFT+U法

第一原理擬ポテンシャルバンド計算プログラム PHASE は密度汎関数理論に基づき多くの物質の電子状態を高精度に計算できる。しかし、強相関電子系と呼ばれる局在した電子を含む物質群に対しては、密度汎関数法で計算された電子構造は実験により知られているものと大きくかけ離れている。この問題は密度汎関数法で用いられている局所密度近似が強相関電子系に対しては良い近似になっていないことによるものである。この問題を解決する方法のひとつとして、局在電子間のクーロン相互作用を補正することが考えられており、この方法は DFT+U 法と呼ばれている。

◇プログラムの概要

本プログラムでは、局在軌道間のクーロン相互作用を補正する項を加えたエネルギー汎関数から導出されるハミルトニアンを逐次法で求め、電子波動関数とその固有エネルギーを得る。有効クーロン相互作用を U とすれば、占有した局在軌道は局所密度近似での固有エネルギーから $U/2$ だけ下がり、空いた局在軌道は $U/2$ だけ上がる。



◇プログラムの特徴

- (1) DFT+U法の入力は局所密度近似または一般化勾配近似での電子状態計算の入力に局在軌道と有効クーロン相互作用の大きさの指定を追加するだけで簡易に作成できる。

(2) DFT+U 法はノルム保存型及びウルトラソフト型擬ポテンシャルを用いることができる。

◇計算例

SrTiO₃ のバンドギャップは 3.2eV であるが、一般化勾配近似 (GGA) で計算した場合は、バンドギャップは 1.8eV であり、著しくバンドギャップが過小評価される。これは Ti の局在した 3d 軌道間のクーロン相互作用が GGA では正しく表現されていないことによる。Ti の 3d 軌道間の有効クーロン相互作用を 10eV とし、GGA+U 法により電子状態を計算した場合には、バンドギャップは 3.1eV となり、実験値を再現する。GGA と GGA+U 法で計算した状態密度の比較を図 2 に示す。GGA での状態密度でピークを形成する 0eV から 2eV までの電子状態はほぼ Ti の空いた 3d 軌道からなる。Ti の 3d 軌道間のクーロン相互作用を補正することにより、局在した空 3d 軌道が引きあがる。それらの電子状態が 1eV から 3eV に移っていることが見て取れる。

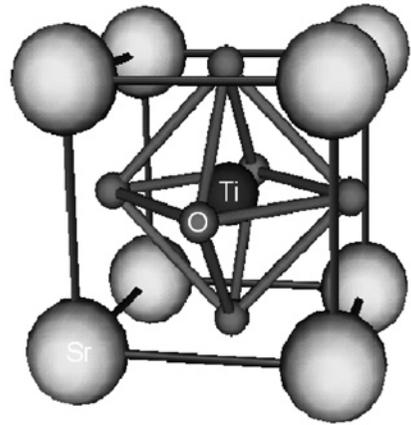


図 1 SrTiO₃ の構造

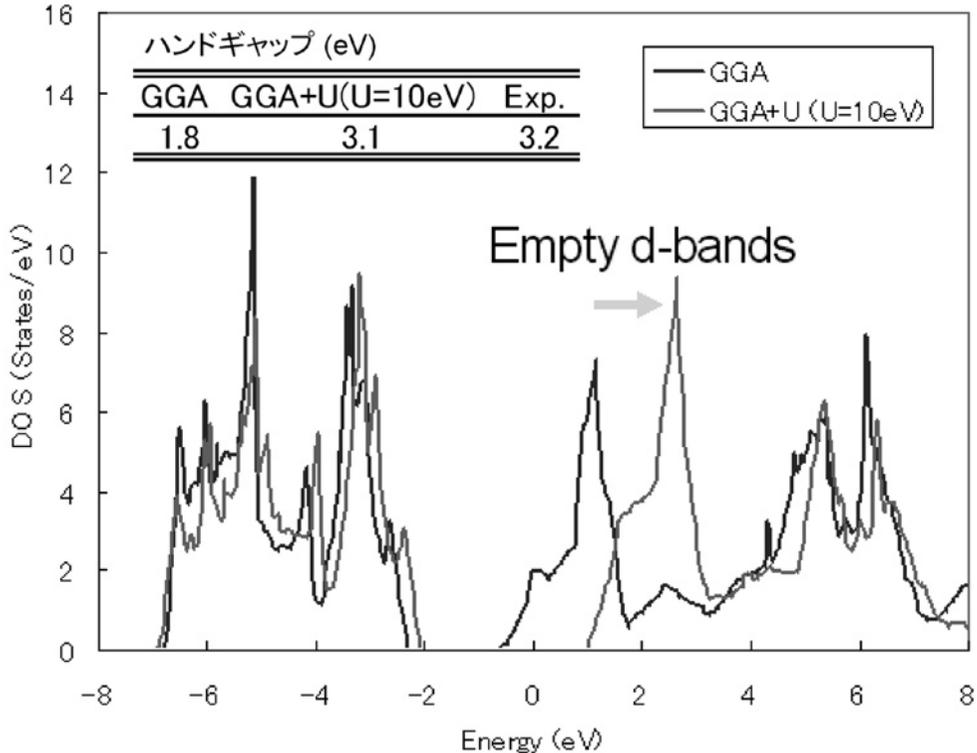


図 2 SrTiO₃ の状態密度