



| | |
|-------|------------|
| 分類 | ナノシミュレーション |
| キーワード | 第一原理分子動力学法 |
| 開発者 | 田上勝規 |
| 作成年月 | 2009年4月 |
| コード名 | PHASE |
| 使用言語 | Fortran90 |

第一原理分子動力学法プログラム PHASE は、密度汎関数理論に基づきほとんどの物質の電子状態は高精度に計算することができるが、電子相関の強い系に対しては、実験事実と一致しない結果を与えることがある。これは、密度汎関数法を適用する際に導入した局所密度近似では、電子相関の記述が不十分なためである。その処方箋として、オンサイトクーロン相互作用を補正の形で導入することが、しばしば行われる。このような補正を密度汎関数に加えた第一原理計算法を DFT+U 法と呼ぶ。DFT+U 法では、通常計算のエネルギーに占有行列 ρ の関数であるハバード補正項を加える。

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{U_{eff}}{2} \sum_l \sum_{m,\sigma} \left\{ \rho_{m,m}^{\sigma} - \sum_{m'} \rho_{m,m'}^{\sigma} \rho_{m',m}^{\sigma} \right\} \quad (1)$$

占有行列はハバード補正を行う各サイトの原子軌道ごとに構成する。サイト l の占有行列はサイト l の局在軌道 χ (原子軌道や球面調和関数) に電子波動関数を射影することにより計算する。

$$\rho_{mm'}^{\sigma} = \sum_{k,n} f_{onk} \left\langle \psi_{onk} \left| \chi'_m \right. \right\rangle \left\langle \chi'_{m'} \left| \psi_{onk} \right. \right\rangle \quad (2)$$

ここで、 k, n, σ はそれぞれ波数ベクトル、バンド指標、スピン指標に対応し、また f_{onk} は電子状態 ($kn\sigma$) の占有数である。

以下では、解析事例として、ペロブスカイト $KCuF_3$ の協調的ヤーンテラー変形、及びスピン交換相互作用について紹介する。 $KCuF_3$ は、ヤーンテラーイオンである Cu 原子を含むため、F 原子が協調的に変位した歪んだ構造をとることが知られている。この際、F 原子間の距離には長短が生じ、最短の距離は図1の太実線のように、隣接するセル間で異なる方向にならぶ。これにより、電子状態においても、占有される Cu の 3d 軌道 (e_g 軌道) の向きがセル間で異なるようになる。このような軌道整列とともに、低温領域では c 軸方向に反強磁性秩序 (図1中の矢印参照) を形成することが知られている。

計算条件として、格子定数 (a, b 軸方向: 4.149 Å, c 軸方向: 3.936 Å) を採用し、波動関数と電

荷のカットオフはそれぞれ、25 及び 350Ry とした。また、k 点のサンプリングは $4 \times 4 \times 4$ の Monkhorst-Pack grid を使用し、擬ポテンシャルとして K、Cu、F 原子いずれも超ソフトポテンシャルを採用した。交換相関相互作用には GGAPBE 汎関数を用いた。また、オンサイトクーロン相互作用として Cu 3d 軌道に対して、 $U_{\text{eff}}=6.6\text{eV}$ を与えた。

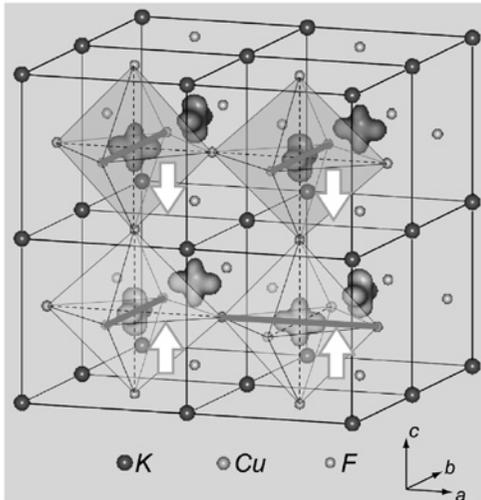


図1 KCuF₃ 結晶構造。太実線は、F 原子間距離が最短となるものを示す。また、矢印は、反強磁性秩序を示す。

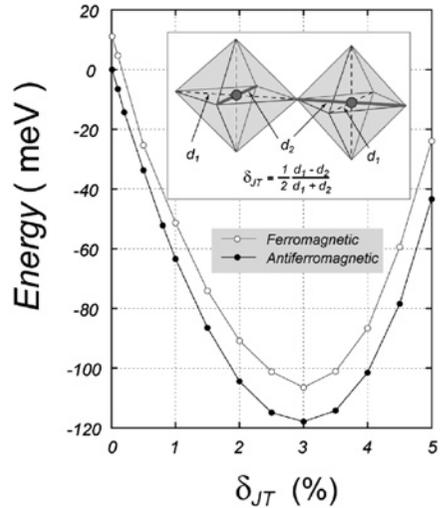


図2 格子歪みに対する Cu 1 原子あたりのエネルギー変化。白丸及び黒丸は、c 軸方向に強磁性及び反強磁性秩序をもつ状態に対応する。

格子歪み δ_{JT} をパラメータとしてエネルギーをプロットしたのが、図2である。ここで、 δ_{JT} は ab 面上にある Cu、O 原子に対して、長短の O-Cu-O 長をそれぞれ d_l 、 d_s として、

$$\delta_{JT} = (d_l - d_s) / (d_l + d_s) / 2$$

で定義する。白丸及び黒丸で示された点は、c 軸方向の磁気秩序がそれぞれ、強磁性及び反強磁性に対応する。最低エネルギー状態は、反強磁性秩序をもち、格子歪みは $\delta_{JT}=3.0\%$ 程度と分かる。また、他の軌道秩序をもつ状態のエネルギーを計算したが、上記の基底状態よりもエネルギーが高く、実験では観測されていない。

さて、 $\delta_{JT}=3.0\%$ における強磁性と反強磁性状態のエネルギー差から、c 軸方向の最近接サイト間のスピン交換パラメータ J を求めると、 $J=22.92\text{meV}$ となる。この値は、実験値 26.0meV [1]、 $29.04-34.99\text{meV}$ [2] と同程度のオーダーである。一方、DFT+U 法ではない通常計算の場合には、 $J=100\text{meV}$ 程度と過大評価される。

以上の解析事例から、DFT+U 法では、軌道秩序及び磁気秩序を実験に合う形で正しく表現できることを確認した。

[1] D.A. Tennant, S.E. Nagler, D. Welz, G. Shirane, and K. Yamada. Phys. Rev. B52 (1995) 13381.
 [2] I.d.P.R. Moreira and F. Illas. Phys. Rev. B60 (1999) 5179 and references therein.