



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	2010年4月
コード名	PHASE
作成言語	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  $\rho$  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  $\chi$  (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。

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

ここで、 $k$ 、 $n$ 、 $\sigma$  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、遷移金属酸化物の1つである NiO の電子誘電率計算について紹介する。NiO 結晶は、図1のようにほぼ NaCl 型の構造をとることが知られている。また、Ni 原子上の磁気モーメントは、同一 (111) 面上で揃うが隣接面間では反平行な構造をもつ、反強磁性構造をとる。

計算条件として、格子定数  $4.177 \text{ \AA}$  [1, 2] を採用し、波動関数と電荷のカットオフはそれぞれ、30 及び 360Ry とした。また、 $k$  点のサンプリングは、電荷分布計算には  $6 \times 6 \times 6$  の Monkhorst-Pack grid を使用し、誘電率計算には  $6 \times 6 \times 6$  の mesh を使用した。なお、擬ポテンシャルとして Ni、O 原子いずれも超ソフトポテンシャルを採用し、交換相関相互作用には GGAPBE 汎関数を用いた。有効ハ

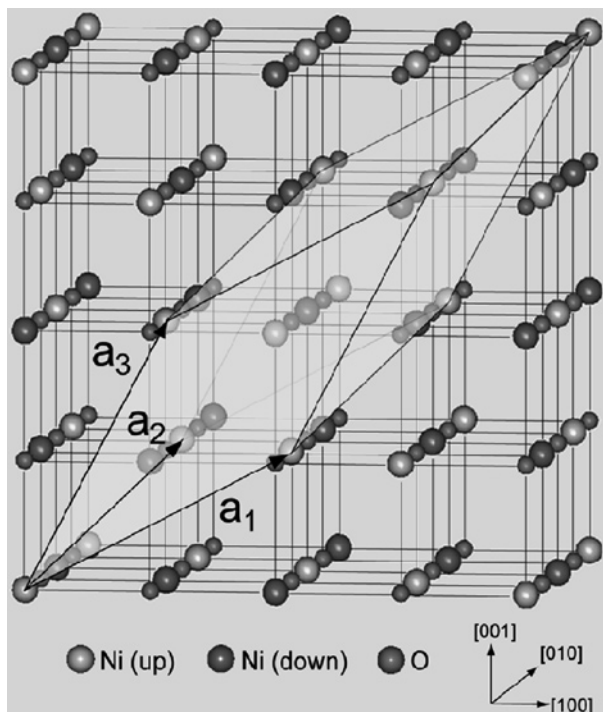


図1 NiOの結晶構造。菱面体で囲んだ領域は単位胞に対応する。

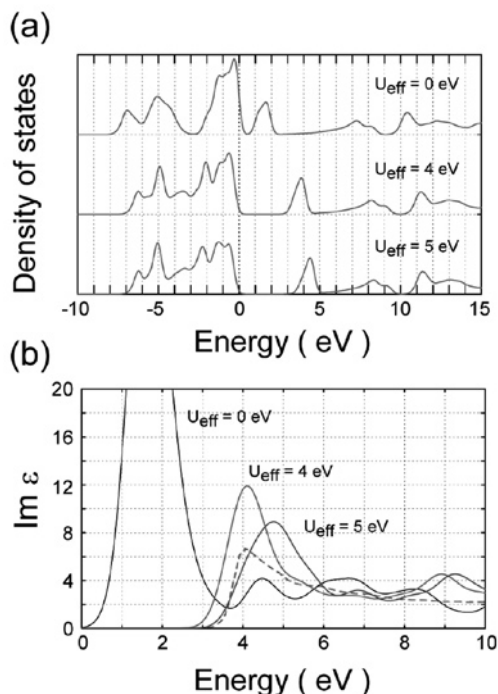


図2 (a) NiOの電子状態密度の  $U_{\text{eff}}$  依存性。(b)電子誘電率虚部の  $U_{\text{eff}}$  依存性。点線は実験データ[3]。

ハート相互作用  $U_{\text{eff}}$  は、Ni 3d 軌道に対して  $U_{\text{eff}}=0$ 、4 及び 5eV を試した。

図2(a)は、電子状態密度の  $U_{\text{eff}}$  依存性を示したもので、横軸の原点は価電子帯上端に対応する。図より  $U_{\text{eff}}$  の増加に従いバンドギャップが増加することが分かる。図2(b)は、各電子状態に対して計算した電子誘電率虚部を示したもので、横軸は光子のエネルギーに対応する。 $U_{\text{eff}}$  の増加とともにピーク位置が高エネルギー側に移動し、またピーク高さが減少することが確認される。点線は、Powellらの実験データ[3]である。これらは、DFT+U法の枠内で、適切な  $U_{\text{eff}}$  (4-5eV) を用いることにより、電子誘電率を実験と理論で比較可能なことを示している。

さらに、本年度は、バンドギャップや希ガス原子間相互作用の改善策として、PBE0 汎関数及び van der Waals (vdW) 相互作用の導入も行い、良好な結果を得ている。

[1] S. Iino, N. Motohira, N. Kamiya, and K. Ota, Bull. Chem. Soc. Jpn 72, 321 (1999).

[2] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 79th ed. (CRC, Boca Raton, FL, 1998/1999).

[3] R.J. Powell and W.E. Spicer, Phys. Rev. B 2, 2182 (1970).

(執筆責任者：田上勝規)