

ハイブリッド密度汎関数と結晶中電子の局在性

Locality of electrons in crystalline solids described by hybrid density functionals

合田 義弘、常行 真司

Yoshihiro Gohda and Shinji Tsuneyuki

東京大学大学院理学系研究科物理学専攻

Department of Physics, The University of Tokyo, Hongo, Tokyo 113-8656

密度汎関数理論(DFT)における一般化密度勾配近似(GGA)に代表される準局所汎関数は単純金属あるいは共有結合性結晶等の遍歴電子系に対して大きな成功を収めている。一方、局在電子間の強い相関は GGA で記述する事は出来ず、第一原理電子状態理論の克服すべき重要な課題と言える。DFT+U 法は局在電子に対する簡便な補正として有効ではあるが、酸素の 2p 状態の様な中間的な局在性を示す状態に適用する事は難しい。また、遷移金属の 3d 電子は結合状態に応じてその局在性が変化するため、遍歴性と局在性をシームレスに扱う事が望ましい。そこで本研究課題では、比較的計算コストが少ないかつ半導体のバンドギャップの改善での有用性が確かめられている[1]ハイブリッド密度汎関数理論[2]に着目し、遍歴電子と局在電子を統一的に記述するハイブリッド DFT の枠組みを見いだす事を試みた。

Hartree-Fock (HF)法の Koopmans の定理では、電子軌道を固定した際の電子の追加において電子親和力と最低非占有軌道エネルギーの和が 0 となるが、実際の電子系では電子の引き抜きあるいは追加に於いて電子状態の緩和が起きる。その際、一般的には電子状態を固定した条件での電子数変化による自己相互作用エネルギーと電子状態の緩和エネルギーが現れるが、電子系における全エネルギーの電子数依存性が満たすべき条件を考慮すると両者は相殺する[3]。その結果得られる全エネルギーと 1 電子エネルギーとの関係を用い、HSE ハイブリッド汎関数における混合パラメーター α の最適化を行った。発表では磁性金属元素として Fe と Ni を例として絶縁体中の孤立ドーパント、酸化物、単体金属状態それぞれに対する計算結果を示し、3d 電子の遍歴性/局在性の変化を議論する。

[1] Y. Gohda and S. Tsuneyuki, Appl. Phys. Lett. **102**, 023901 (2013).

[2] J.P. Perdew and M. Ernzerhof, and K. Burke, J. Chem. Phys. **105**, 9982 (1996).

[3] A. Zunger and A.J. Freeman, Phys. Rev. B **16**, 2901 (1977).