The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Exact exchange potential band-structure calculations by the LMTO-ASA method
Author(s)	小谷, 岳生
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39171
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【 13 】

氏　　名	小谷岳生（こたにたかお）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学位記番号	第　11538　号
学位授与年月日	平成6年9月26日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科　物理系専攻
学位論文名	Exact exchange potential band − structure calculations by the LMTO − ASA method (LMTO − ASA法において正確な交換項を用いたバンド計算)
論文審査委員	(主査) 教授　張　紀久夫 (副査) 教授　朝山　邦輔　　教授　鈴木　直　　助教授　宮城　宏 助教授　馬越　健次

論文内容の要旨

固体における電子のエネルギーバンド計算の多くは，密度汎関数法に基づくKohn − Sham（KS）方程式を自己無撞着に解くという計算法により実行されている。そのKS方程式において現れる密度の汎関数である交換項E_xと相関項E_cに対しては，通常，局所密度近似（LDA）によって与えられるものが用いられる。このバンド計算法は確立されており，多くの固体に適用され，種々の物性を再現するのに成功している。しかしながら難点も多く，特に半導体等におけるバンドギャップは，LDAによる計算は実験値に比してかなり小さい値を与える。これはLDAにおける交換項が自己相互作用を正確に相殺するものとなっていないことに起因しており，占有電子に対する交換ポテンシャルV_xが過大評価されているためである。この難点を解消すべく，強制的に自己相互作用を補正するSIC − LDA法による計算が進展してきてはいるが，その理論的基礎づけは明確でない。我々は，LMTO − ASA（Linear muffin−tin orbital method in the atomic sphere approximation）法の定式化の下で，正確な交換項E_x（Hartree − Fock近似における交換項と同様の形をしたもの，Exact exchangeと呼ばれる）を用いたKS方程式を結晶に適用する方法を考え実行した。このExact exchange項は正確に自己相互作用を相殺する寄与を持っている。原子等にこのExact exchange項を用いた計算例はあるが，固体に適用されたのは，本研究が初めてである。

半導体（Si, Ge, C），NaCl型MgOおよびCaO，反強磁性MnOについて計算を行った。得られたバンドギャップは，実験値より若干大きめの値となった。たとえばSiについては得られたバンドギャップは1.67eVで，実験値1.17eV（LDAの計算では0.45eV）である。交換ポテンシャルV_xは，原子のshell構造を反映した凹凸をもつものになっている。また特に，占有された電子に対する交換ポテンシャルがLDAのものと比して小さく，占有電子はLDAで見積もられるほどに大きい交換ポテンシャルを感じていない（故に占有電子のバンドは引き下げられる）ことがわかる。

論文審査の結果の要旨

本論文は，固体電子論の基礎であるバンド構造の理論的研究に新しい方法を導入し，それに基づく数値計算を通して，実際の物質の性質が従来の理論より正しく再現されることを示したものである。

これまでのバンド計算法では，交換相互作用ポテンシャルとして局所密度近似（LDA）が広く用いられてきたが，この方法ではバンドギャップが小さ過ぎるという欠点のあることが知られている。これはLDAを用いたときの交換ポテンシャルが，電子の自己相互作用を正確に相殺しないため，占有電子に対するポテンシャルが過大に評価されるからである。この困難を解決するためにさまざまな方法が考えられているが，まだこれといって確立したものが無い。

本論文の中心的課題もこの困難を解消することにあり，そのためにハートリー・フォック法における交換ポテンシャルと同じ形の「厳密な交換ポテンシャル」を用いたバンド計算の定式化を行い，具体的物質についての数値計算により，この方法の効果を確かめた。この「厳密な交換ポテンシャル」を用いた計算は原子などの系では前例があるが，結晶に用いられたのはこれが初めてである。

具体的には，結晶全体をマフィン・ティン球の配列で表し，各球殻内でのマフィン・ティン軌道を上述の厳密な交換ポテンシャルを用いて作り，その1次結合でバンド波動関数を表して，固有関数と固有エネルギーを求める。このような自己無撞着な計算のプログラムを作り，立方晶半導体シリコン，ゲルマニウムおよびダイヤモンド，アルカリ土類酸化物CaOおよびMgO，さらに反強磁性酸化物MnOについて，バンド構造を計算した。その結果バンドギャップの値として，実験値よりやや大きめではあるがLDAの結果を大幅に改善するものが得られた。

このように，従来からの困難に対して独自の解決法を提案・定式化し，それを自己無撞着な数値計算のプログラムに組み上げて，具体的物質について計算することにより，確かに初期の目的に合致した結果が得られることを示したことは，博士論文として十分価値あるものと認められる。