



| | |
|--------------|--|
| Title | Exact exchange potential band-structure calculations by the LMT0-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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

| | |
|---------------|--|
| 氏 名 | 小 谷 岳 生 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博 士 (理 学) |
| 学 位 記 番 号 | 第 1 1 5 3 8 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 助教授 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。