

誘電率依存の遮蔽 Hartree-Fock および

Slater 交換ポテンシャルの理論的研究

(理研・計算機構) ○島崎智実、中嶋隆人

Theoretical study on dielectric-dependent Hartree-Fock and Slater exchange potential

(RIKEN・AICS) ○Tomomi Shimazaki, Takahito Nakajima

第一原理計算法は様々なマテリアルの物理・化学的性質を調べるために使われている。特に材料の研究では、密度汎関数理論(DFT)の枠組みの中で局所密度近似(LDA)に基づいた手法が広く用いられているが、LDA はバンドギャップを過小評価することが知られている。この点を改善するために、以前に 遮蔽 Hartree-Fock (HF) 交換ポテンシャルの提案を行った[1-3]。本発表では、遮蔽 Hartree-Fock 交換ポテンシャルに加えて、Coulomb-hole (COH)相互作用および遮蔽交換ポテンシャルについての議論を行う。本発表では、我々の理論の妥当性を検証するために、ダイヤモンド、シリコン、AlAs、AlP、GaAs、GaP や InP といった基本的な半導体のバンド構造を遮蔽ポテンシャルによって計算を行った。また、遮蔽 HF および Slater 交換ポテンシャルは簡略化された誘電関数より導出されており、そのため、それらのポテンシャルは次のように表式の中に露わに誘電定数を持つ。

$$V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = -\xi \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{q_{\text{TF}}(\mathbf{r})}{\sqrt{\beta}} - \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s}\right) F\left(\frac{\tilde{q}_{\text{TF}}(\mathbf{r})}{q_{\text{F}}(\mathbf{r})}\right) V_{\text{Slater}}(\mathbf{r}) - \frac{1}{\epsilon_s} \frac{1}{r_{12}}$$

$$F(x) = 1 - \frac{1}{6}x^2 - \frac{4}{3}x \tan^{-1} 2x^{-1} + \frac{1}{2}x \log(1 + 4x^{-2}) + \frac{1}{24}x^4 \log(1 + 4x^{-2})$$

$$q_{\text{F}}(\mathbf{r}) = (3\pi^2 \rho(\mathbf{r}))^{\frac{1}{3}}$$

$$q_{\text{TF}}(\mathbf{r}) = (2/\sqrt{\pi})(3\pi^2 \rho(\mathbf{r}))^{1/6}$$

$$\tilde{q}_{\text{TF}}(\mathbf{r}) = q_{\text{TF}}(\mathbf{r}) \sqrt{\beta^{-1}(1 + (\epsilon_s - 1)^{-1})}$$

ここで、 $\rho(\mathbf{r})$ は電子密度、 $q_{\text{F}}(\mathbf{r})$ はフェルミ波数、 $q_{\text{TF}}(\mathbf{r})$ は Thomas-Fermi 遮蔽長である。上式は COH 相互作用をもった遮蔽 HF および Slater 交換ポテンシャルであり、誘電定数 ϵ_s を材料依存パラメータとして使っている。我々は、誘電定数 ϵ_s を自動的に決定するために、SCF ループ中に誘電定数を決定するための式を組み込む手法の検討も行

った。図 1 は遮蔽ポテンシャル法によって計算されたバンドギャップを実験結果と比較して記載したものである。図中の直線に近づくほど、実験と理論の結果が一致する。図から、LDA はバンドギャップを過小評価していることが分かる。一方、B3LYP 法はダイヤモンドの場合は良い一致を示すが、バンドギャップの小さな半導体では過大評価する傾向がある。遮蔽ポテンシャル法の理論によれば、ポテンシャルに組み込まれる HF 交換項は誘電定数 ϵ_s の逆数に比例する。バンドギャップの小さな材料では誘電定数 ϵ_s が大きく、HF 交換項の割合は小さくなる。一方、B3LYP 法ではすべての半導体で HF 交換項に対して同一の割合を用いていることが、バンドギャップの小さな材料で B3LYP 法がバンドギャップを過大評価する原因であると考えられる。遮蔽ポテンシャルは実験と良い一致を示すことを確認できる。

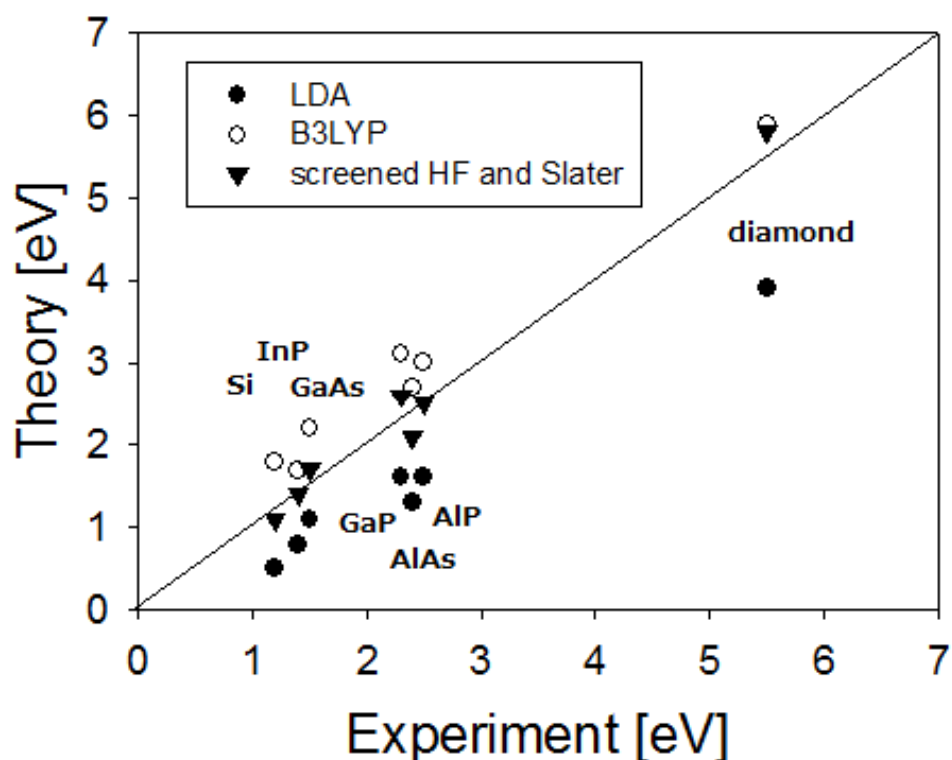


図 1 実験・理論のバンドギャップの対比

当日は、誘電率に依存した遮蔽交換ポテンシャルの導出に加えて、誘電率依存の遮蔽ポテンシャルを用いた計算結果の詳細についても議論を行う。

- [1] T. Shimazaki et al., *Chem. Phys. Lett.*, **466**, 91, 2008.
- [2] T. Shimazaki et al., *J. Chem. Phys.*, **130**, 164702, 2009.
- [3] T. Shimazaki et al., *J. Chem. Phys.*, **132**, 224105, 2010.