

# 電子系励起状態の 第一原理計算— QSGW 法と応用の 可能性

First-Principles Calculations of Electronic Excitations Using the QSGW Method and Its Possible Applications

**Key-words** : QSGW, Quasiparticle, Dielectric function, Impact ionization, Spin fluctuation

小谷 岳生

Takao KOTANI (Tottori University)

## 1. はじめに

第一原理電子状態計算では局所密度近似 (LDA) や一般化勾配近似 (GGA) を用いた密度汎関数法 (DFT) が成功を収めてきたが、さまざまな難点も知られている。アルカリ金属や半導体など遍歴性の強い電子についての DFT による全エネルギー計算はフォノン計算に見られるように、かなりの信頼性がある。しかし、バンドギャップや有効質量など電子 (あるいは正孔) 励起に関わる量を DFT の結果から直接に読み取することは困難である。たとえば LDA 計算の与える GaAs の電子有効質量は実験値の 1/3 程度である。また、遷移金属酸化物の 3d 電子など局在性の強い電子がある場合には LDA+ $U$  法を用いざるをえず計算の信頼性に疑問が残る場合もある— $U$  はパラメータであり、例えば Fe/MgO の界面上の Fe における  $U$  の値として金属 Fe での値と FeO での値のどちらを用いるべきか? に理論的に答えられず何らかの経験的推定法を用い計算で確認するしかない。酸素 2p の  $U$  はゼロでよいか? という疑問も出る。このように異物質を含むことで局在的電子と遍歴的電子が共存する系はしばしば重要になる。このような系を信頼性をもって取り扱える計算手法はいまだに発展途上である。

以下では、平均場近似についての説明の後、小谷らが開発した GW 法の発展形である準粒子自己無撞着 GW (Quasiparticle Self-consistent GW: QSGW) 法について説明した後、応用例のいくつかについて紹介する。この QSGW 法を進化させていくことで上述の難点をかなり解消することが可能になると考えている。

そもそも GW 法とは、多電子系において電子間相互作用がスクリーンされたクーロン相互作用となることを考えに入れて電子系の励起状態を計算するものである (全エネルギー計算はまだ可能でない)。QSGW 法の中核となるのはこの電子間有効相互作用の計算技術などであるが、これらの技術は多様な物理量の計算に応用可能である。

我々の QSGW 法の計算パッケージ ecalj<sup>1), 2)</sup> は github からダウンロードできる。主要部は最新の Fortran を活用して記述してある。インストールなどは自動化してあり特に Linux 上での計算のテストは容易である。ecalj には、通常の DFT でのバンド計算や QSGW 法に加えて、有効モデル化手法、誘電関数計算 (金属も可能)、インパクトイオン化計算、スピンゆらぎ計算、スラブ計算の有効遮蔽媒質 (Effective Screening Medium: ESM) 法などが組み込んである点で、他パッケージに対する優位性がある。

## 2. 平均場近似について

第一原理電子状態計算では平均場近似をその基礎としている。まず何らかの「平均場ポテンシャル」を与える—これに運動エネルギー項を付け加えたものが一体問題のハミルトニアン  $H_0$  である。次に  $H_0$  の固有関数・固有値を求める。これらは電子軌道とそのエネルギー準位であり、低い準位から順に電荷中性になるまで (フェルミエネルギーまで) 電子が詰まっているとして電子密度などが計算できる。そして、その電子密度などから再度「平均場ポテンシャル」を計算する (すなわち  $H_0$  を更新する)—これを自己無撞着になるまで繰り返すのである。平均場近似とは「いかに電子間相互作用も含む全ハミルトニアン  $H$  を  $H = H_0 + (H - H_0)$  と分割するのか」という問題であるともいえる。 $(H - H_0)$  が極力小さくなるように選ぶのが平均場近似である。平均場近似において、電子励起は、占有された電子が非占有軌道へ移動することで記述される。平均場近似はおおよそ独立粒子近似と同義である。電子軌道・エネルギー準位のことを、固体物理では準粒子波動関数、準粒子エネルギーと呼ぶと考えてよい。

平均場近似の基本が Hartree-Fock 法 (HF 法) である。HF 法での平均場ポテンシャルは、3つの項からなる。すなわち (1) 原子核からの静電ポテンシャル項、(2) 電子密度からの静電ポテンシャル項、および (3) 交換項である。電子が一個のみの水素原子は電子間相互作用を考える必要がなく (1) 項のみとなり初等量子力学で厳密に解くことができるが、「あえて」HF 法を適用しても厳密に解ける。すなわち (2) 項と (3) 項は完

全に相殺している一電子自身の作る静電荷が自身の運動に影響を及ぼさないことが正しく取り入れられており（自己相互作用相殺）、全エネルギー計算は厳密に正しい値を再現する。

一方 DFT においては、(3)項のかわりに電子密度により決定される交換相関項を用いる。もし厳密な交換相関項（理論的には計算可能だが煩雑である）を用いるなら誤差は生じないはずだが、実際には LDA による交換相関項を用いるための正確な全エネルギーは再現できない。また固有値を電子のイオン化エネルギーとみなすことができ HF 法では正しく 1 Ry (=13.6058 eV) を与えるが、LDA を用いた固有値は 0.5 Ry 程度である。水素原子についての考察からではこれらの誤差は LDA を用いるためであって DFT そのものの問題ではないと言えなくもないが、 $H_2^+$  イオンや半導体の LUMO-HOMO ギャップなどを考察してみると、結局、 $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  という形の非局所的なポテンシャルを与える交換項が重要であり、それをいくらか強引に局所的ポテンシャル  $V(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$  で表現する点が DFT の難点であるという考えに行きつく（ポテンシャルを波動関数  $\psi(\mathbf{r})$  に作用させると  $\int d^3r' V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')$  となる）。DFT のエッセンスは「局所的ポテンシャルに限定して最適解を探す」ことで高精度な数値計算が容易になる点、そして得られる結果も下手な局所ポテンシャルを用いるよりはるかに良好になる点にあるのだが、ひるがえって DFT の記述力の限界を規定しているとも言える。

一方、正電荷を空間的に均一に分布させた一様電子ガスモデルにおいては、事情が逆である。LDA はその近似手法からして厳密な結果を与えるが HF 法は不自然な結果を与える—HF 法ではフェルミエネルギーでの有効質量が発散してしまう。また、半導体 Si ではバンドギャップ  $\geq 10$  eV という過大評価となる。一方 LDA では、バンドギャップこそ実験値の半分程度と過小評価するが電子系そのものの全エネルギー計算にはかなりの信頼性がある。全エネルギーの原子位置での微分でフォノンなどが正確に計算できる。

これらを合わせて考えると、結局、LDA と HF 法は両極端にある方法であり、それらのどこか中間に何らかの最適な「平均場近似」があるのだろうということになる。この考えを素直な形で取り入れたのがハイブリッド法である—B3LYP、HSE06 などが提唱されているが大雑把に言えば HF を  $\alpha$ 、LDA を  $(1-\alpha)$  の割合で混合し一体ポテンシャルを計算する方法である。 $\alpha$  として 0.25 をとれば汎用性が高いとされており、かなりの成功を収めてきた。その限界も調べられており

$\alpha$  を物質依存として扱う場合もある。ただしこの方法では異物質界面を扱うのは困難である。

### 3. GW 法と QSGW 法の特徴

第一原理計算における GW 法は Si 等のバンドギャップ計算について 1986 年に Hybertsen と Louie により導入された<sup>3)</sup>。G はグリーン関数、W はスクリーンされた電子間相互作用を意味している（故に、斜体で GW 法と書くことが多い）。GW 法では、一つの電子を付加するとき、それがどのような平均場ポテンシャルを感じるかを考えるのである。このとき HF 法の(1)(2)(3)項に加えて、電子が誘電分極をひきおこすことを考慮する必要がある。まず、付加した電子の電荷をトリガーとして誘電分極が引き起こされることで、付加した電子自身の感じるポテンシャルが変化する。これは絨毯の上においた鉄球が沈むことにたとえられる。この効果はクーロンホール効果と呼ばれ(2)項への補正効果である。また、誘電分極により、電子間相互作用はスクリーンされたクーロン相互作用となるため(3)の交換項は「スクリーンされた交換項」に置き換わる。この「クーロンホール効果+スクリーンされた交換項」(GW 法の COHSEX 近似)という見方が GW 法のおもな理論的解釈である。実際の GW 法では、多体摂動論を用いた系統的方法で誘電分極の動的効果も取り入れた平均場ポテンシャルを扱っている。GW 法には「自己相互作用相殺が不完全」、「外部攪乱に対する保存量が完全には保存しない」という理論上の難点があるが現実的評価は実験値との比較においてなされるべきである。GW 法は HF 法の自然な拡張であり、誘電分極を考慮に入れた平均場ポテンシャルを考える方法である。誘電分極による電子間相互作用は、通常は乱雑位相近似 (Random Phase Approximation: RPA) 法で計算し自己無撞着に決定される。

GW 法においては、もとの  $H_0$  から出発して、上述の「GW 法での平均場ポテンシャル」を作ることができる。GW 法では、このポテンシャルと  $H_0$  の平均場ポテンシャルとの差をポテンシャル差として考慮するのである。すなわち LDA での計算を行ったのち、このポテンシャル差から励起エネルギーへの補正（電子の励起エネルギーともとの  $H_0$  の固有値との差）を計算する。以下の QSGW 法との比較で「ワンショット GW 法」と呼ぶこともある。この方法で実験値との一致がかなり改善される。しかし問題点は残る。たとえば、Ge の LDA 計算ではバンドギャップが消えており、このエネルギー補正だけではバンドギャップは開かない。あるいは一般的に言っても補正が大きいと結果の

信頼性は低くなる。初期の GW 法では、擬ポテンシャルやプラズモンポール近似など適用範囲の明瞭でない近似法も多用されていた。バンド図を書くことも有効質量を求めることも困難であった。

このような難点を打開するため著者らはできるだけ近似を排除した新たな GW 法、そしてそれを基にした QSGW 法を開発した。QSGW 法では、上述した GW 法にもとづいて「GW 法での交換相関項」を計算する。これを用いて自己無撞着になるまで計算を繰り返すのである。また継続的に計算法に改良を加え、ecalj パッケージとしてまとめている。英国 King's College のグループも Questaal<sup>4)</sup> と名づけた QSGW 計算が可能なパッケージを公開しているがこれは 2009 年から開発が分岐したものである。

#### 4. QSGW 法による結果

図 1 は QSGW 法で求めたさまざまな無機材料のバンドギャップである。生の QSGW 法では RPA 法によるスクリーン効果の過小評価により系統的に値が大きくなるので、これを経験的に補正するために QSGW80 法、すなわち交換相関項として「GW 法での交換相関項」を 80% とし「LDA での交換相関項」を 20% 加え合わせる簡易な混合法を用いている。この混合は微調整でありハイブリッド法の  $\alpha$  のように結果を大きく変えるものではない。擬ポテンシャルなど

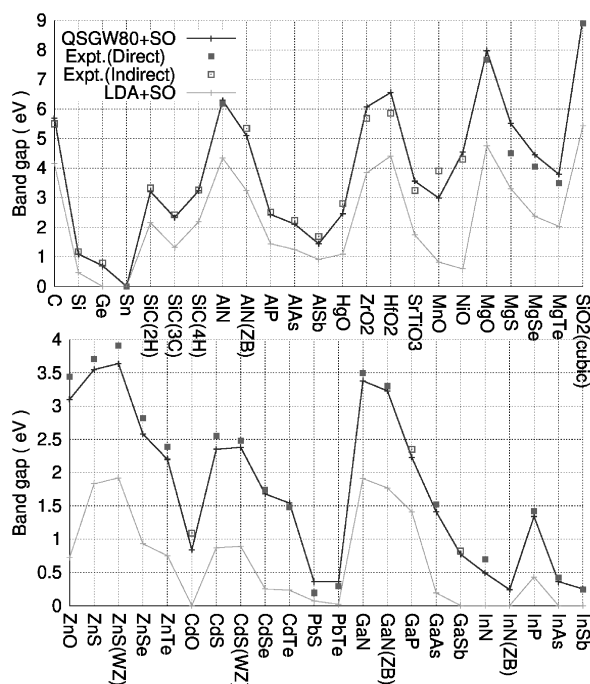


図 1 QSGW80 法（暗線）と LDA 法（明線）で求めたバンドギャップの比較<sup>6)</sup>。スピン軌道相互作用も考慮。点値は実験値。NiO, MnO は反強磁性を仮定。

の近似法も極力排除した計算方法を用いている。酸化物を含む多様な物質において良好な一致が確認できる。ecalj の工夫された計算手法によりバンド構造や有効質量も直接に計算でき実験値との一致も良好である（一般には GW 計算でバンド構造をプロットするにはワニエ関数法を介するなど煩雑な手順が必要）。2002 年に InN の実験値が 1.9 eV から 0.7 eV へ改定されるという驚愕の事件があったが、我々は先んじて GW 計算との大きな不一致を報告していた<sup>5)</sup>。

QSGW80 法は金属にも問題なく適用できる。図 2 は金属 Ag について、QSGW80 法で計算した結果をもとに波数  $q$  を固定して、角振動数  $\omega$  の関数として誘電関数  $\epsilon(q, \omega)$  を計算したものである。実験値との一致は良好で、3.4 eV あたりで  $\epsilon$  の実部がゼロとなっている（少し見にくいがこのときの虚部はゼロである）。これは電子系に自励的振動があることを意味し、擬プラズモンポールと呼ばれている。また、インセットに示した低エネルギーの部分はフェルミ面近傍の寄与である。単純な金属モデルとは違い、その虚部はシャープなピークを示す。この低エネルギーでの振る舞いは波数  $q$  を変えるとスケールする（波数  $q$  を半分にするとピーク位置も半分のエネルギーまで動く）。波数の逆数が銀薄膜の厚みに対応しており、固体表面に蒸着した銀薄膜の厚みを変えることで赤外線吸収波長を制御できる可能性を示している。銀薄膜は赤外センサや太陽電池において重要である。

図 3 に示したのはパワーデバイスで重要になる衝突イオン化率の計算例である。衝突イオン化率とは、高いエネルギーの電子（正孔）が単位時間当たりどれだけ低エネルギーの電子正孔ペアを生成するかを示す量

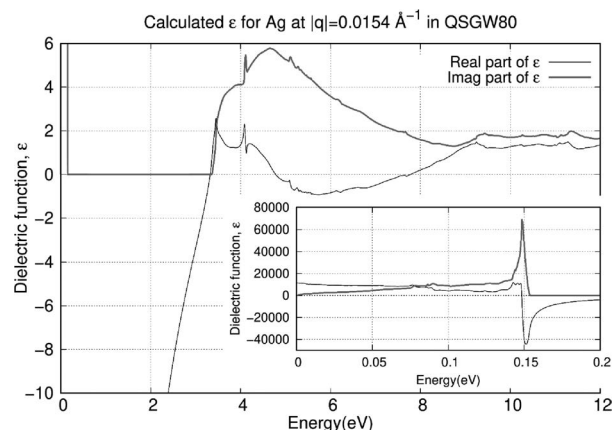


図 2 QSGW80 法に基づく金属 Ag の誘電関数  $\epsilon$ 。波数  $q$  を  $0.0154 \text{ \AA}^{-1}$  に固定。虚部（太線）と実部（細線）を示す。インセットは低エネルギーの部分のズームアップ（縦軸はズームアウト）。横軸は、光子のエネルギー ( $\hbar\omega$ ) である。



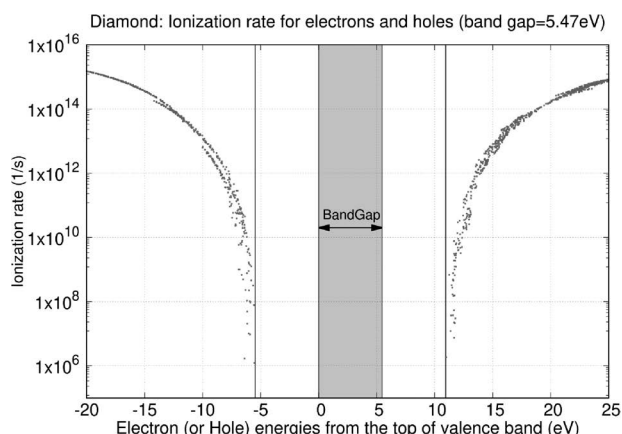


図3 QSGW 法に基づくダイヤモンドの電子・正孔についての衝突イオン化率の計算<sup>7)</sup>。バンドギャップは微少な調整で正確に実験値 5.47 eV に合わせてある。結晶運動量の違いによって衝突イオン化率は違うのであるが、すべての場合でプロットしているのでばらついて

いる。これは GW 計算での平均場ポテンシャル（自己エネルギーと呼ばれる）の虚部から直接に計算することができる。伝導体の電子であれば伝導体の底から測ってバンドギャップよりも大きなエネルギーをも持てばペア生成が可能になる（価電子帯の正孔でも同様）。その閾値は縦線で示してある。

図4に示したのは、最近開発した高解像度スピンゆらぎ計算法による金属 Fe のスピン横ゆらぎの計算例である。スピン波励起のピークは (1/3 0 0) あたりまで続いていること、またストーナー励起（スピン反転励起）の領域は複数の分断されており、スピン波ピークと反発的に混成することが明瞭に見て取れる。

QSGW 法の結果の指し示すのは、第一原理計算の基礎的方法論の発展には誘電分極を自己無撞着に正しく取り入れるレベルの計算が必須ということである。また QSGW 法に用いた計算技法の応用により新奇な物理量の計算が可能になる。現在入手可能な計算パッケージで信頼性をもって取り扱える系は限定的であるとも言え、実験値との対応を見る場合に苦慮する場合も多い。データ同化手法で対応するにしても DFT では限界がある。コミュニティとして方法開発を継続進展させていく必要があると考えている。

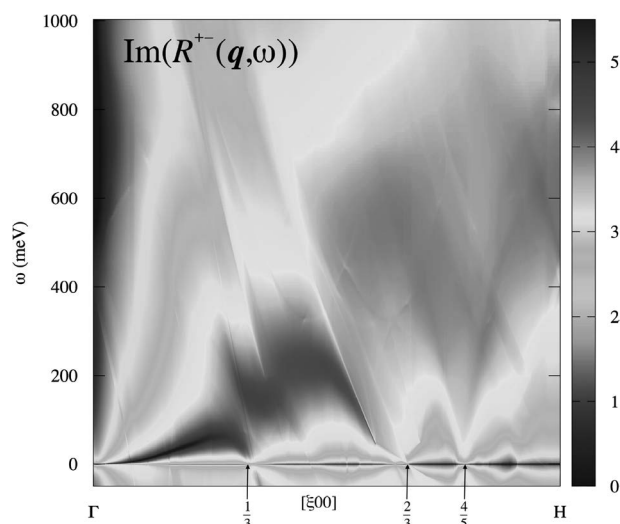


図4 金属 Fe のスピンゆらぎスペクトル（スピン横ゆらぎ応答関数  $R^+$  の虚部）の計算例<sup>8)</sup>。横軸の結晶運動量  $\mathbf{q}$  と縦軸の振動数  $\hbar\omega$  の関数として強度の強い部分が見て取れる（オンラインカラー版を参照）。他文献と比較のため LDA を元にした計算の場合例である。東大物性研、奥村晴紀氏に文献4の図を微調整していただいた。

#### 文 献

- 1) T. Kotani, M. van Schilfgaarde and S. V. Faleev, *Phys. Rev. B*, **76**, 165106 (2007).
- 2) T. Kotani and M. van Schilfgaarde, *Phys. Rev. B*, **81**, 125117 (2010).
- 3) H. Y. Hybertsen and S. G. Louie, *Phys. Rev. B*, **34**, 5390 (1986).
- 4) D. Pashov et al., *Comp. Phys. Comm.*, **249**, 107065 (2020).
- 5) T. Kotani and M. van Schilfgaarde, *Solid State Commun.*, **461** (2002).
- 6) D. Deguchi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 051201 (2016).
- 7) Y. Kamakura et al., *2015 IEEE IEDM* 5.2.1-5.2.4 (2015).
- 8) H. Okumura, K. Sato and T. Kotani, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **90**, 094710 (2021).

#### 筆 者 紹 介



小谷 岳生（こたに たかお）

1994 大阪大学基礎工学研究科修了（理学）  
1995 大阪工業技術研究所博士研究員  
1996 大阪大学理学部助手  
2005 アリゾナ州立大学研究准教授  
2009 鳥取大学工学部教授。

〔連絡先〕 〒 680-8551 鳥取市湖山町南 1-401  
鳥取大学工学部

E-mail : takaokotani@gmail.com