

# 電子系の励起状態計算(GW近似)の応用可能性

小谷岳生(Takao Kotani), 鳥取大学  
takaokotani@gmail.com

## 自己紹介:

1995: 大阪工業技術研究所ポスドク(香山正憲グループ)

1996: 大阪大学理学部助教(赤井久純グループ)

2005: アリゾナ州立大学研究准教授

2009: 鳥取大学工学部教授

## 電子状態計算の方法開発 (github ecalj)

self-consistent GW法を中心にして線形応答の計算など  
誘電関数、超電導物質、半導体超格子、インパクトイオン化、  
3d不純物のモデル化、スピンゆらぎ

- 有用性が実証できた. 容易な利用も可能になった.  
応用可能性を探る時期

# 第一原理電子状態計算(バンド計算)の現状

## ○ or $\Delta$ : DFTによる全エネルギー計算がうまく行く

- フォノン計算, 構造緩和
- 遷移金属酸化物ではLDA+ $U$ 法など(現象論的補正)

実験結果を見ながら $U$ パラメータなどで補正して解釈する。

## $\Delta$ or $X$ : 電子系の励起エネルギー

- 線形応答などの物理量の計算に必要
- DFTではバンドギャップが計算できない。
- ハイブリッド法(HSE法)やLDA+ $U$ 法を用いる
- GW近似法

「計測と理論」の整合性が明瞭でなく困難な場合もある。

## 目標:

材料の研究開発のための信頼性のあるツールにする。AIと結合する

# 今日の話

## Quasiparticle Self-consistent GW (QSGW)法

かなり使いやすくなった(github, ecalj)

- 自動設定.
- 大規模系が可能(4GPUで～40原子/1日)

## 何が求まるのか？

- 一電子状態の電子エネルギーと波動関数を決める $H^0$   
これらを用いての応用計算

応用の可能性: エネルギー準位(バンドギャップ、有効質量)  
半導体超格子、パワーデバイス、界面・表面、磁性

QSGW法は第一原理計算の現状を打破する有望な方法

全エネルギー計算が計算できていない。  
いまだどう働くのか不明な面もある。

# QSGW法は「正しいバンド構造」を得る方法 (ただし結晶構造は与えないといけない)

1.Theory

2. Examples.

3. Automatic QSGW(一括計算), GPU implementation

高野翔大, 齋藤悠宇, 佐藤和則 (osaka-u)  
小幡正雄、小田竜樹 (kanazawa-u)

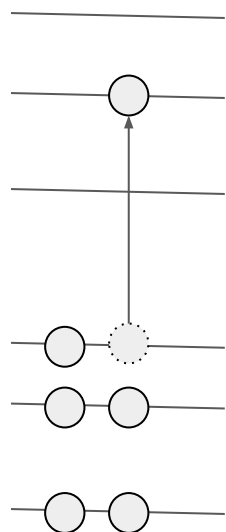
平均場近似:

$$H^0 \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

一電子ハミルトニアン  $H^0$  が、固有値(エネルギー準位)、固有関数(オービタル)を決める  
 電子が下からフェルミエネルギーまで詰まった状態が基底状態。電子密度も作れる。

$H^0$  を固定して電子励起を考える → 電子励起の独立粒子近似

### 独立粒子近似による電子励起の記述



← 電子励起

- 励起エネルギーはエネルギー差による。
- オービタルは変わらない。

現実には電子間相互作用がある  
 そもそも電子を下から詰めた状態で基底状態を表すのも近似

## Hartree-Fock近似での $H^0$ 交換項の役割

$$H^0\psi_i(\mathbf{r}) = \left(\frac{-\hbar^2\nabla^2}{2m} - \sum_R \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_R}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}\right)\psi_i(\mathbf{r})$$

$$+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\sum_j^{\text{occupied}} \psi_j(\mathbf{r}')\psi_j^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\sum_j^{\text{occupied}} \psi_j(\mathbf{r})\psi_j^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}')$$

(電子間) 静電ポテンシャル項
交換項

- 静電ポテンシャル, 交換項の作用は  $\int d^3r' V_{ee}(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') + \int d^3r' V_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}')$
- 交換項において  $\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$  を定数で置き換えると 占有状態への射影演算子。  
占有状態の固有値のみをグッと引き下げる(以下、射影効果とよぶ)。  
非局所的ポテンシャル。
- 軌道が一つしかない時、完全にキャンセル。  
水素原子の基底状態はHF近似でキッチリ解ける！
- 交換項の役割。局在化させる。スピンも揃うほうが好ましい。
- DFTでは交換項は交換相関項に置きえて評価する。 $V_{xc}(\mathbf{r})$ という形

最良の独立粒子近似は？

HF近似もDFTも全エネルギー最小化(変分原理) $H^0$ を決める。

$$H^0\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$

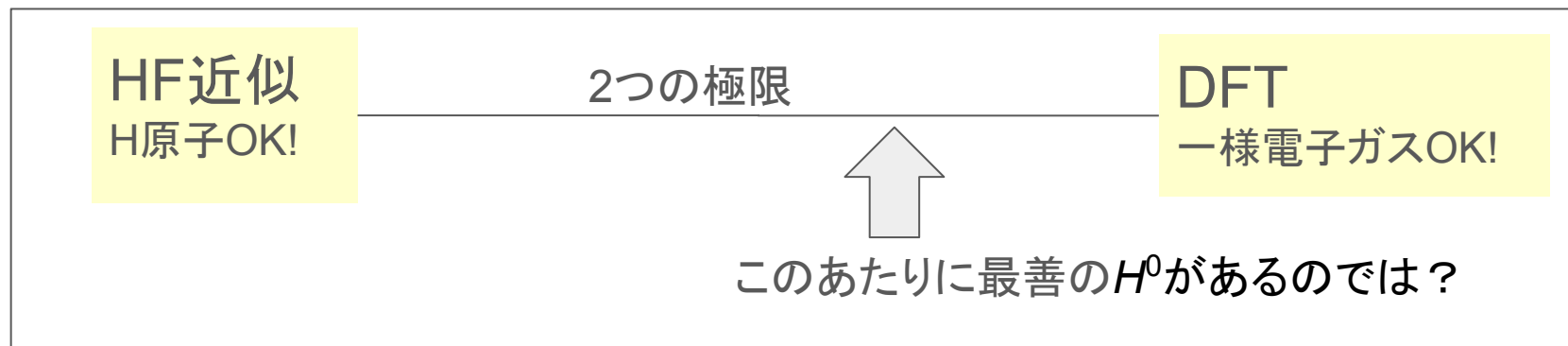
	HF近似	DFT
一様電子ガス モデル	フェルミエネルギーで状態密度がゼロ	一様電子ガスの分散関係は自由電子と同じ(良好). 全エネルギーは完全に再現
Si	バンドギャップは10eV以上	バンドギャップは0.5eVぐらい
水素原子	占有準位は完全に解ける (静電項と交換項がキャンセルする)	バンドギャップは13.6eVの半分程度。

交換項の効果はもうちょっと弱く評価されるべき。

- HF近似の何が問題か？

物質中では電子間相互作用が弱くなり $W$ となる(スクリーン効果)。  
これを考えた交換項(Screened exchange)を考える必要。

GW (Wで交換項を評価)とすべき。



1. 適当に混合する(25%のHF近似を混合) -->HSE法
2. オンサイトの3dだけにHF近似を効かせてみる-->LDA+U



## GW近似 (系に電子を追加・引抜きしたときのエネルギー増減を考える)

出発点の一体ハミルトニアン  $H^0$  があったとする。

- まず電子間相互作用  $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t')$  の計算:  
 $H^0$  の与える独立粒子近似を用いて外場による電子分極が計算できる。  
 (外場に対する電子密度応答は, 「時間依存ハートリー近似(RPA)」で計算 )
- 「交換項」を計算するときに、電子間相互作用を  $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t')$  に置き換える。  
 結果、交換項に対応して「自己エネルギー」 $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t')$  が得られる。

→これはもとの「交換項」を代替するもの

→ 自己無撞着(self-consistent)すると QSGW法となる

$$\begin{array}{lcl}
 H = H_0 + (H - H_0) & \xrightarrow{\text{GW}} & \frac{-\nabla^2}{2m} + V_{\text{core}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \\
 H_0 = \frac{-\nabla^2}{2m} + V_{\text{core}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') & & \\
 \\
 H = H_0 + (H - H_0) & \xrightarrow{\text{GW}} & \frac{-\nabla^2}{2m} + V_{\text{core}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \\
 H_0 = \frac{-\nabla^2}{2m} + V_{\text{core}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}^{\text{QSGW}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') & & \\
 \\
 H = H_0 + (H - H_0) & \xrightarrow{\text{GW}} & \frac{-\nabla^2}{2m} + V_{\text{core}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \\
 H_0 = \frac{-\nabla^2}{2m} + V_{\text{core}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}^{\text{QSGW}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') & & 
 \end{array}$$

Curved arrows indicate the iterative update of the exchange-correlation potential from  $V_{\text{xc}}$  to  $V_{\text{xc}}^{\text{QSGW}}$  in each step.

Until converged...

- We remove  $\omega$ -dependence by a simple average

$$\begin{aligned}
 & V_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\
 &= \sum_{i,j} \varphi_i(\mathbf{r}) \frac{\langle \varphi_i | \text{Re}[\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon_i) + \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon_j)] | \varphi_j \rangle}{2} \varphi_j^*(\mathbf{r}')
 \end{aligned}$$

## QSGW(ecalj)の特徴 まとめ

- 内部的に $W$ (スクリーンされた電子間相互作用)を決定し、それを使って交換項(に対応するもの)を計算。  
HSEに比して理論的に優位。
- 自己無撞着なGW近似。界面での電荷移動も記述できる。
- オンサイトの非局所性とオフサイトの非局所性。  
LDA+ $U$ における $U$ の効果も入る。

## Band gap in QSGW

D.Deguch, K.Sato,TK,H.Kino, JJAP.55.051201 (2016)

	LDA+SO	QSGW+SO	QSGW80+SO	Expt.	
GaN	1.91	3.84	3.38	3.50	
GaN(ZB)	1.77	3.69	3.23	3.30 <sup>26)</sup>	
GaP	1.41	2.49	2.23	2.35	
GaAs	0.19	1.89	1.41	1.52	
GaSb	0.00	1.20	0.77	0.82	
InN	0.00	0.80	0.49	0.7 <sup>27,28)</sup>	
InN(ZB)	0.00	0.55	0.24	—	
InP	0.43	1.65	1.34	1.42	
InAs	0.00	0.80	0.36	0.42	
InSb	0.00	0.77	0.25	0.24	

QSGW80  
=  
20% LDA  
mixing  
(ad hoc  
correction)

numerical accuracy ~0.1eV

## Effective mass

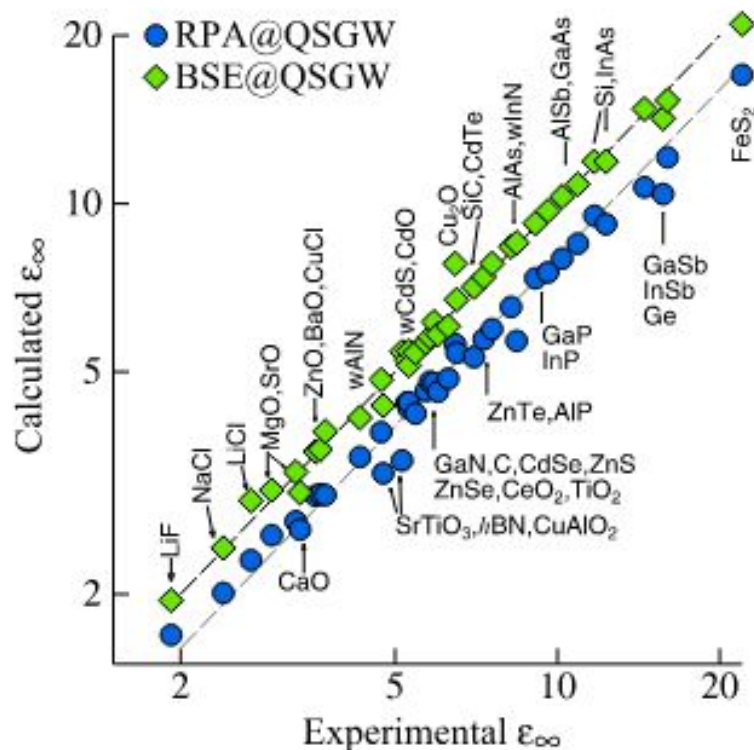
	$m_c$	$m_{lh}$	$m_{hh}$	$m_{so}$	
InAs	0.024	0.028	0.344	0.100	
	(0.026)	(0.027)	(0.333)	(0.140)	Expt.

# QSGW80?

現状のQSGW法ではシステマティックに交換効果を過大評価

これはWが大きすぎる(電子分極によるスクリーン効果の過小評価)。

QSGW80は安易な補正法(LDA20%とQSGW80%の混成)



BSE:

電子分極の摂動計算において  
「電子正孔ペア中間状態の励起エネルギーが引力により低下」  
を考慮する-->より安易に分極する。  
時間がかかる。ecaljには未実装。

QSGW80で悪くなさそうだが、  
簡便な補正もあり得るかもしれない。

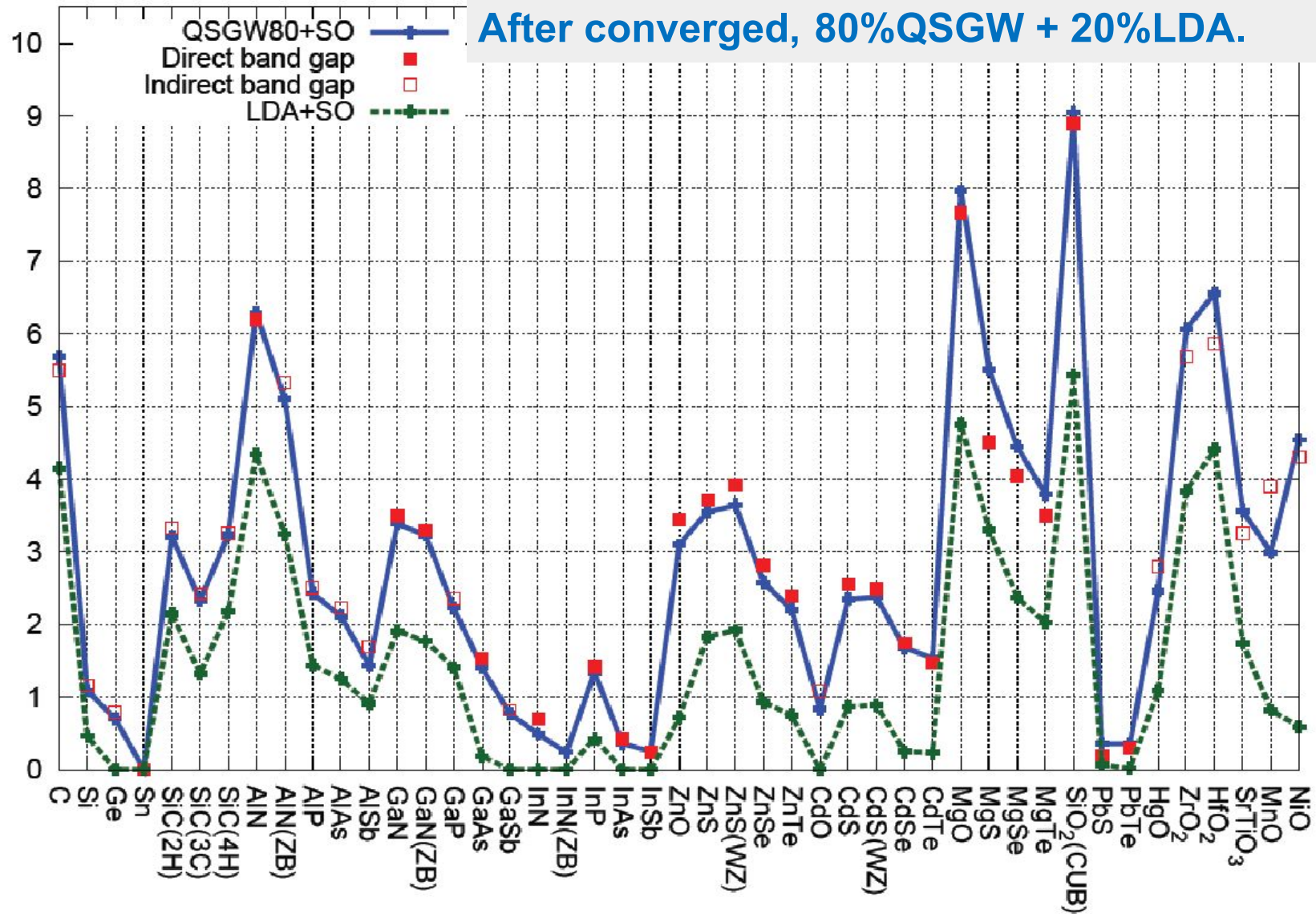
QSGWは理論的に改善の余地がある。  
論理的に正しい改良により、よりよく実験  
値を再現できる。

Cunningham et al. 10.1103/PhysRevB.108.165104 (2023)

Questaal(Kings College London)による計算 ecaljと2009に分岐

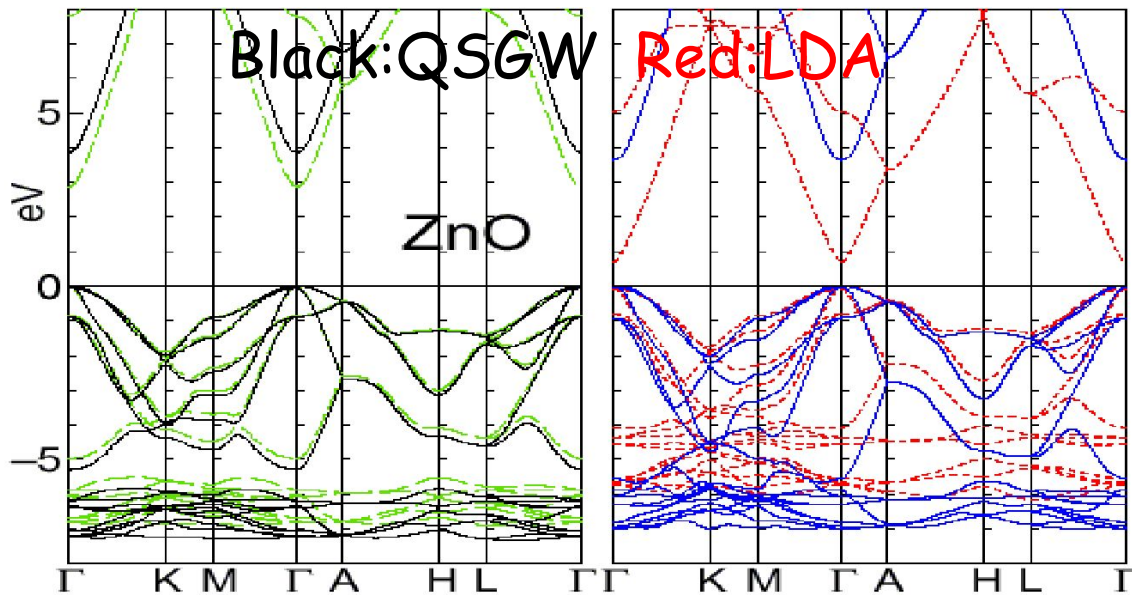
## 2. How QSGW works? Basis example.

D.Deguch, K.Sato,TK,H.Kino, JJAP.55.051201 (2016)



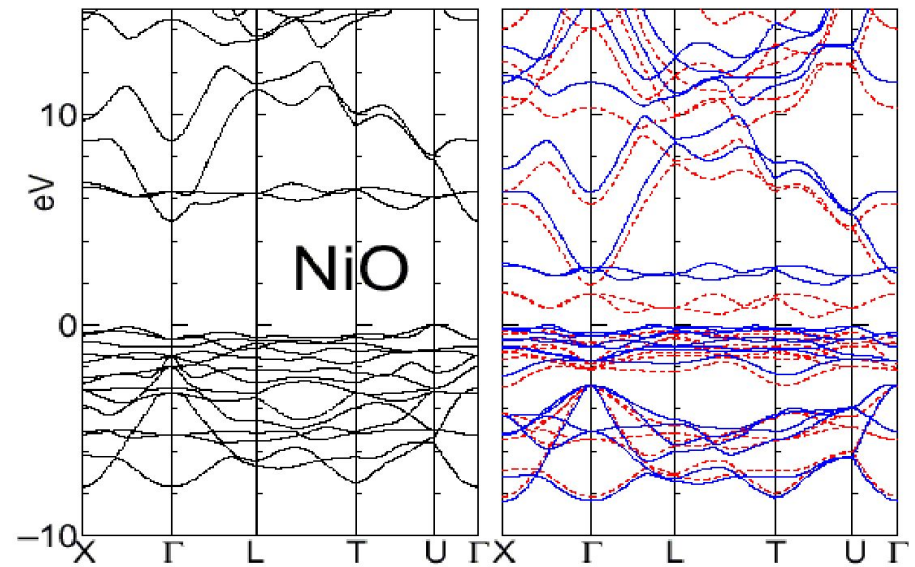
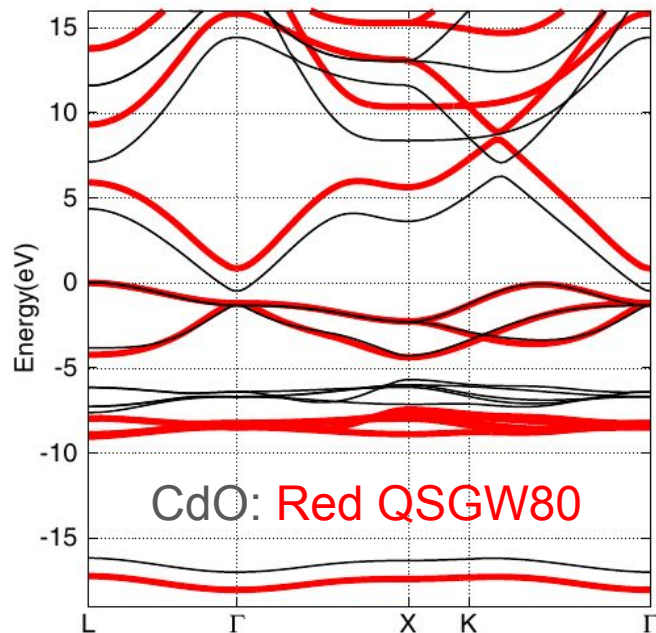


## 2. How QSGW works? Basis example.



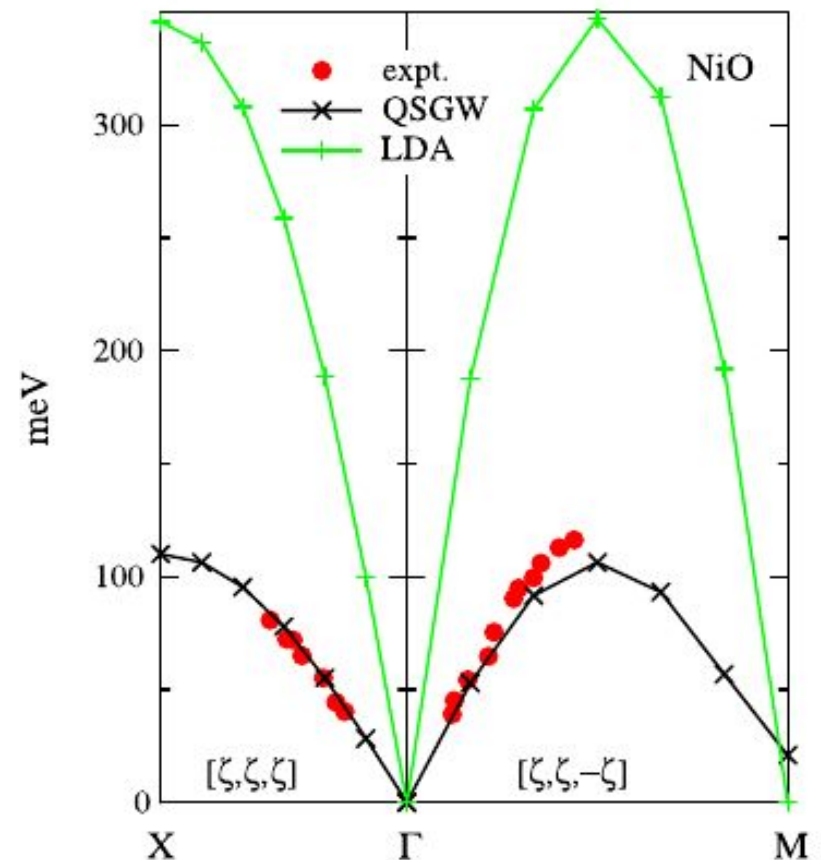
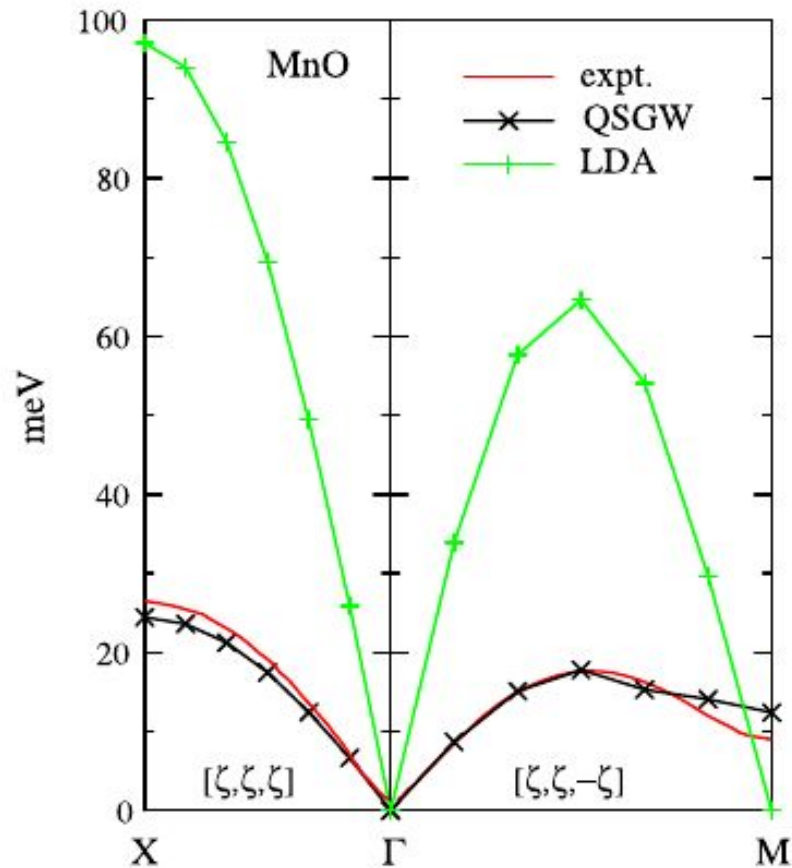
Kotani et al PRB76,165106(2007)

bandwidth, band positions.  
LDA+U effects  
+ usual GW effects



Black:QSGW Red:LDA

## 2. How QSGW works? Basis example.



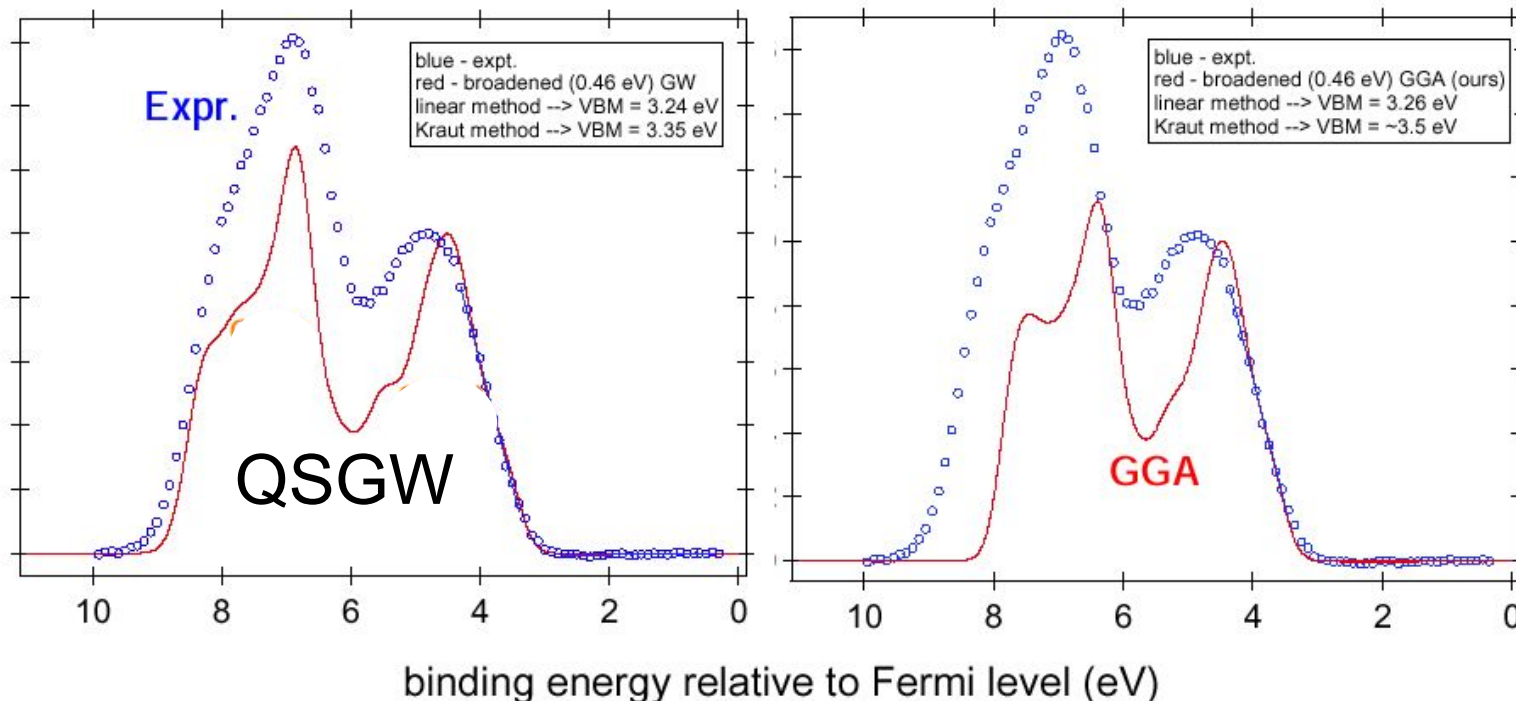
TK and M.van Schilfgaarde

J. Phys.: Condens. Matter **20** (2008) 295214



# SrTiO<sub>3</sub> Valence DOS

fit of properly broadened theoretical DOS with experiment  
n-STO(001) VB excited with monochromatic AlK $\alpha$  x-rays (resolution = 0.46 eV)



S. A. Chambers et al, Surface Sci 554,81-89 (2004)

We have accurate description for O<sub>2</sub> band width.

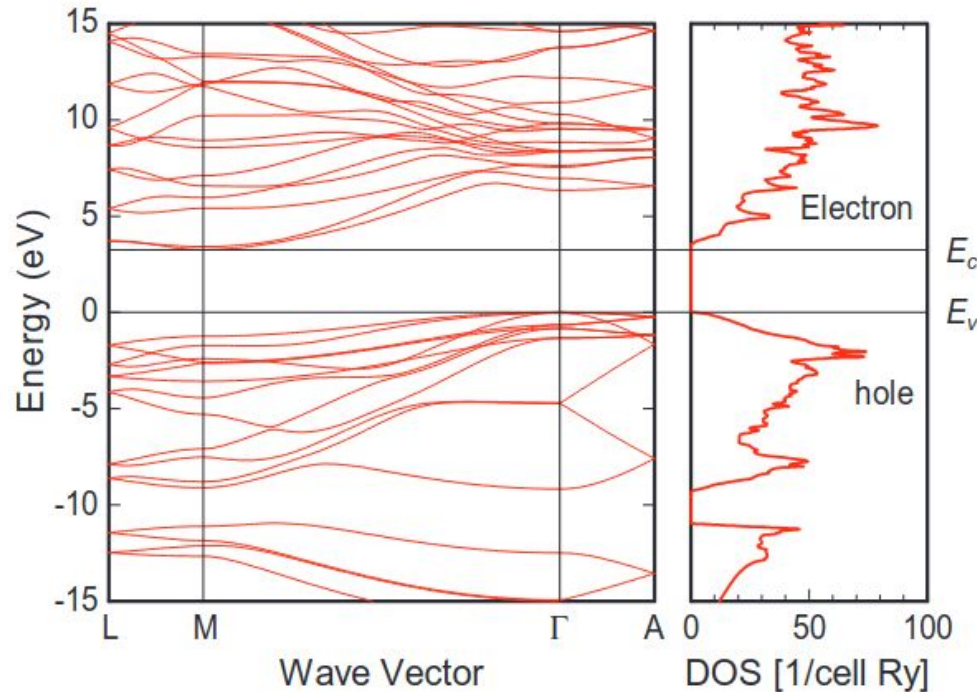


Fig. 1. Band structure and density of states of bulk 4H-SiC calculated by the hybrid QSGW method.

TABLE I. DIRECT BAND GAP ENERGIES AND EFFECTIVE MASSES OF 4H-SiC COMPARED WITH THE EXPERIMENTAL DATA [5,6].

	Direct band Gap energy at symmetry points (eV) [5]		Effective mass at conduction band bottom ( $m_0$ ) [6]	
	$\Gamma$	M	$m_{M\Gamma}^*$	$m_{MK}^*$
Experiment	6.18	4.56	0.58	0.31
This Work	6.36	4.50	0.53	0.28

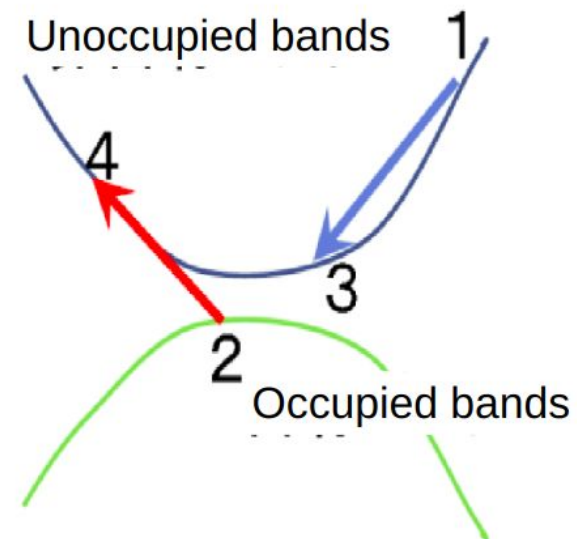
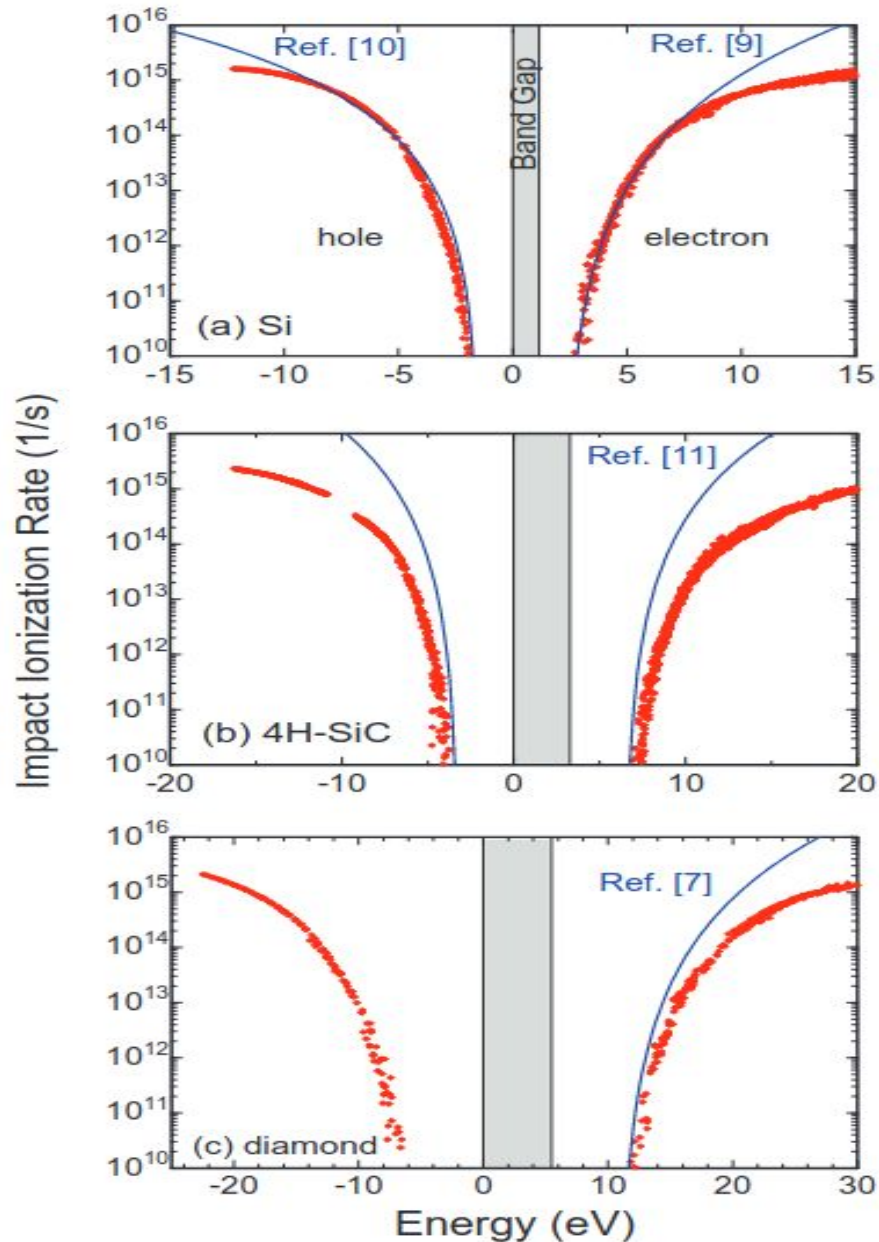
### 4H-SiC

QSGW80でバンドギャップ  
3.26eVは正確に再現できている。

有効質量は実験値と一致。

[Y.Kamakura et al.](#)  
[10.1109/SISPAD.2016.7605145](#)

## 2. How QSGW works? Basis example.

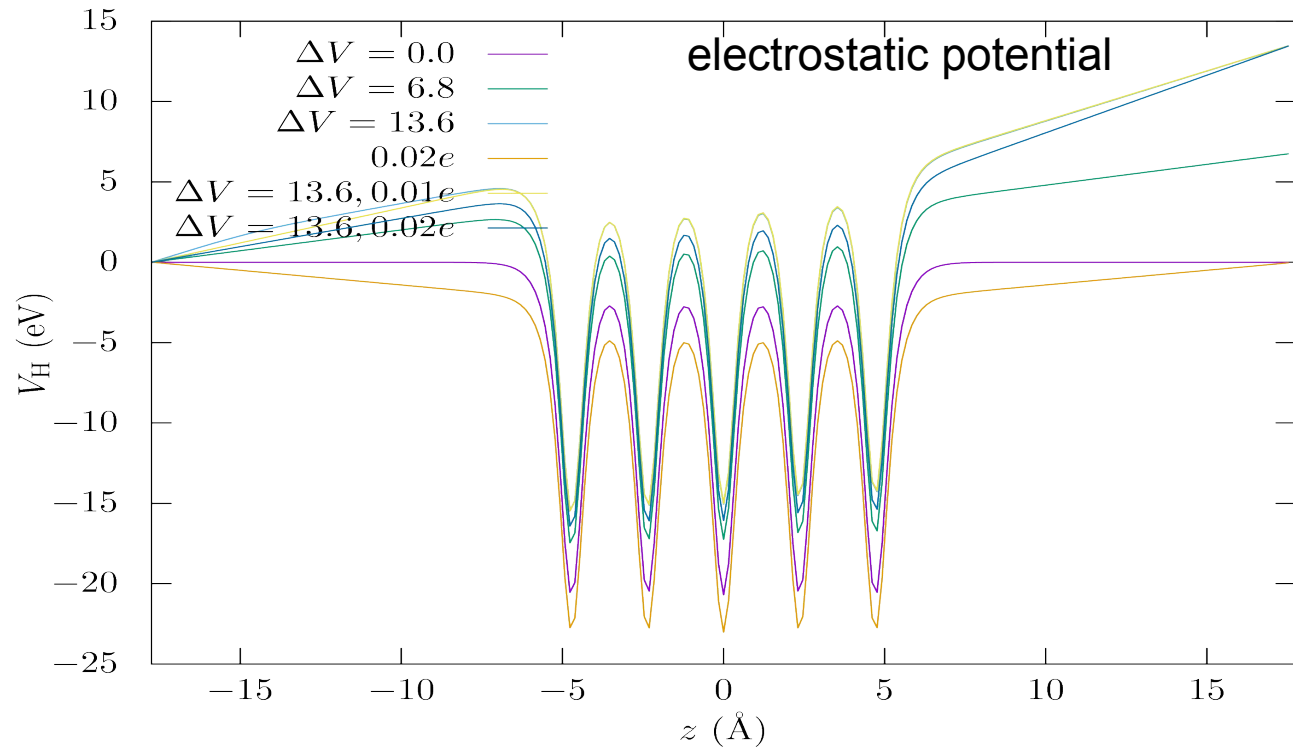
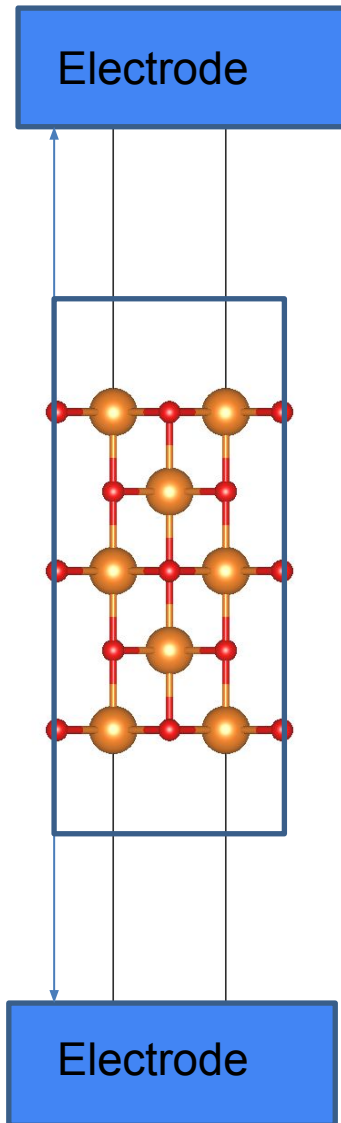


### Impact ionization rate

(Auger effect)

自己エネルギーの虚部から、電子電子散乱による寿命が計算できる。

## MgO 5ML

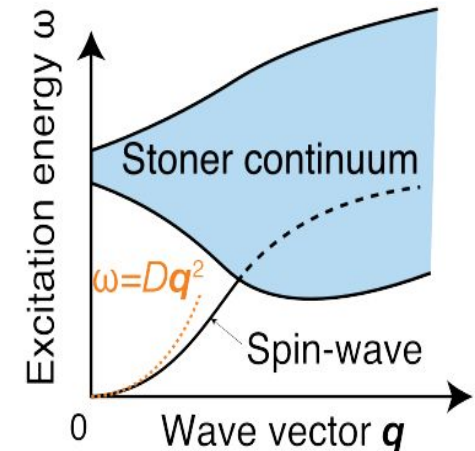
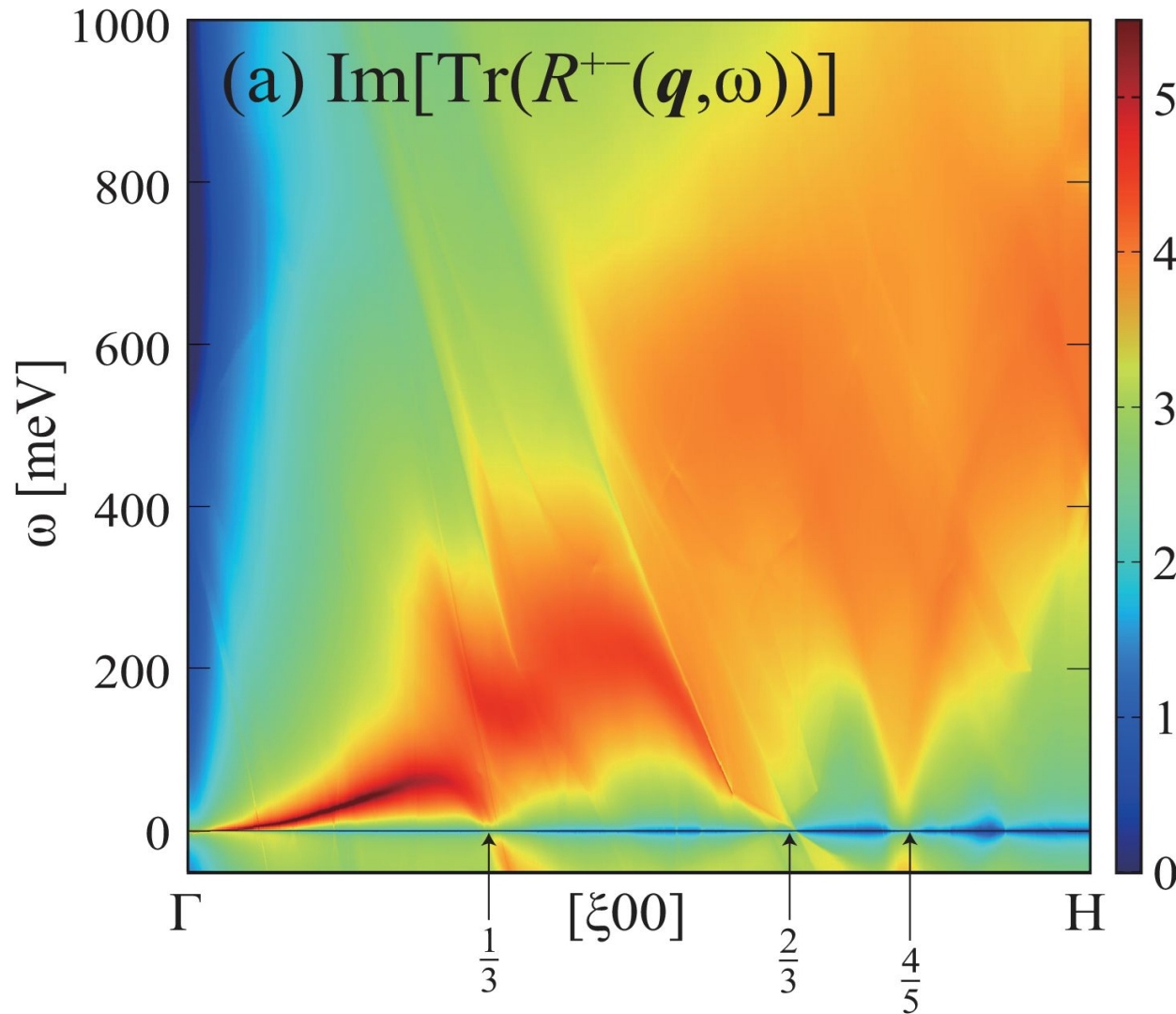


スラブモデル:

電場をかけたQSGW計算が可能  
 たとえば、Field Emissionの計算ができるはず。  
 (構造は与える必要がある)。

ESM + QSGW

Spin susceptibility for Fe (LDAを元にした計算 --- 蛇足ではある)



We see Spin waves, Multiple Stoner boundaries.



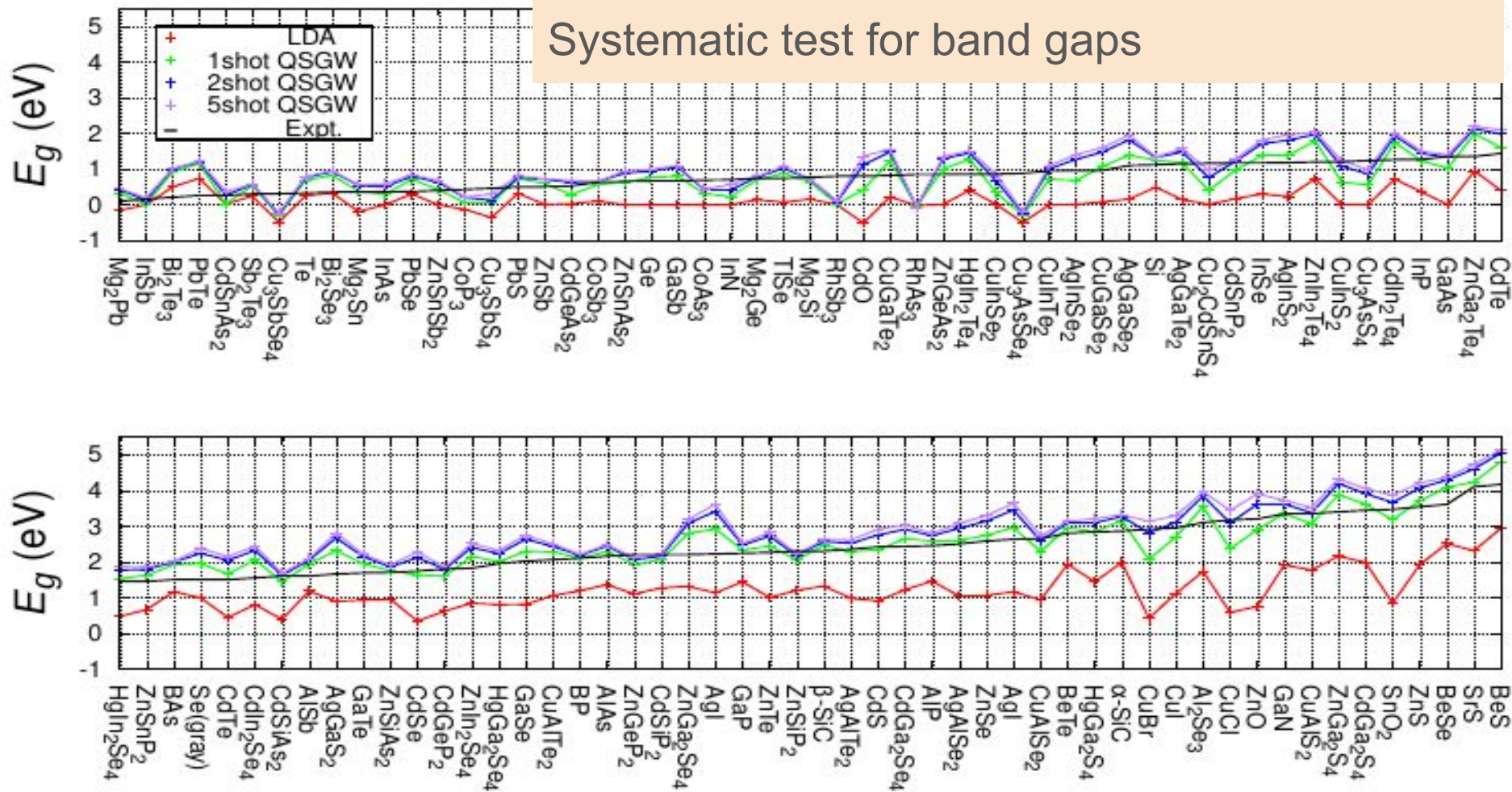
### 3. Automatic QSGW and GPU implementation

現実の問題をサクサク取り扱いたい。構造は与えられたとする。

#### 問題点は何か？

1. ロバストで自由な適用可能性  
人間がいちいち入力ファイルを作るのでは話にならない。
  - ・大量一括計算、機械学習との組み合わせ
2. 計算速度  
第一原理計算の有用性は、  
「界面、表面、不純物、分子、など異物質との接合系」にある。  
ある程度のサイズの系を計算する必要がある --> GPU
  - ・InAs/GaSbの超格子(以前は4+4層ぐらいが限界だった)。  
今は現実に使われる11+11層でもGPUを使えば(およそ)実用。
3. 便利な環境が必要。  
自動でインストール、自動で実行。どう読み解くか？

### 3. Automatic QSGW(自動計算)



- Only for materials for experimental Band gap (Black line) available.
- No SOC

**We see systematic over estimation in QSGW.**  
(QSGW100 only)

Master Thesis 2015  
S.Takano  
(K.Sato group, osaka-u)

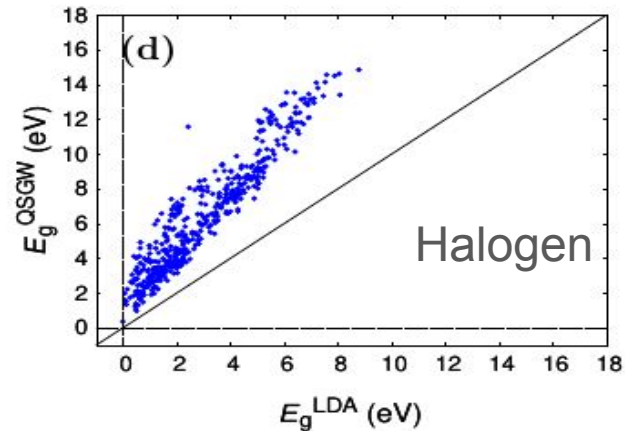
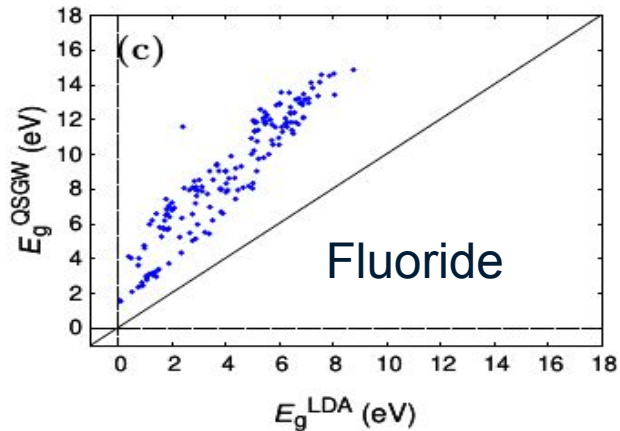
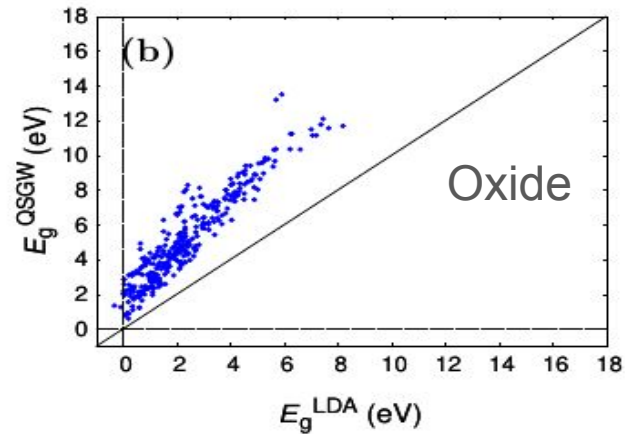
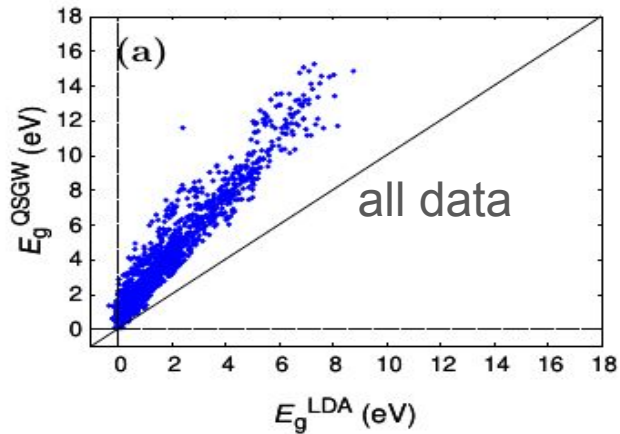
### 3. Automatic QSGW

#### Massive calculation for material design:

S.Takano (osaka-u, K.Sato group)

~1500 MaterialProject samples . No SOC.

Without 4f,5f, With band gap, non-magnetic, less than 8 atoms/cel.





### 3. Automatic QSGW for machine learning

機械学習スキームDOSnpを構築した。

(DOSNET: Fung, V., Hu, G., Ganesh, P. *et al. Nat Commun* 12, 88 (2021)を改良)  
LDA計算のみでQSGWの結果を予測。(PDOSを使う)

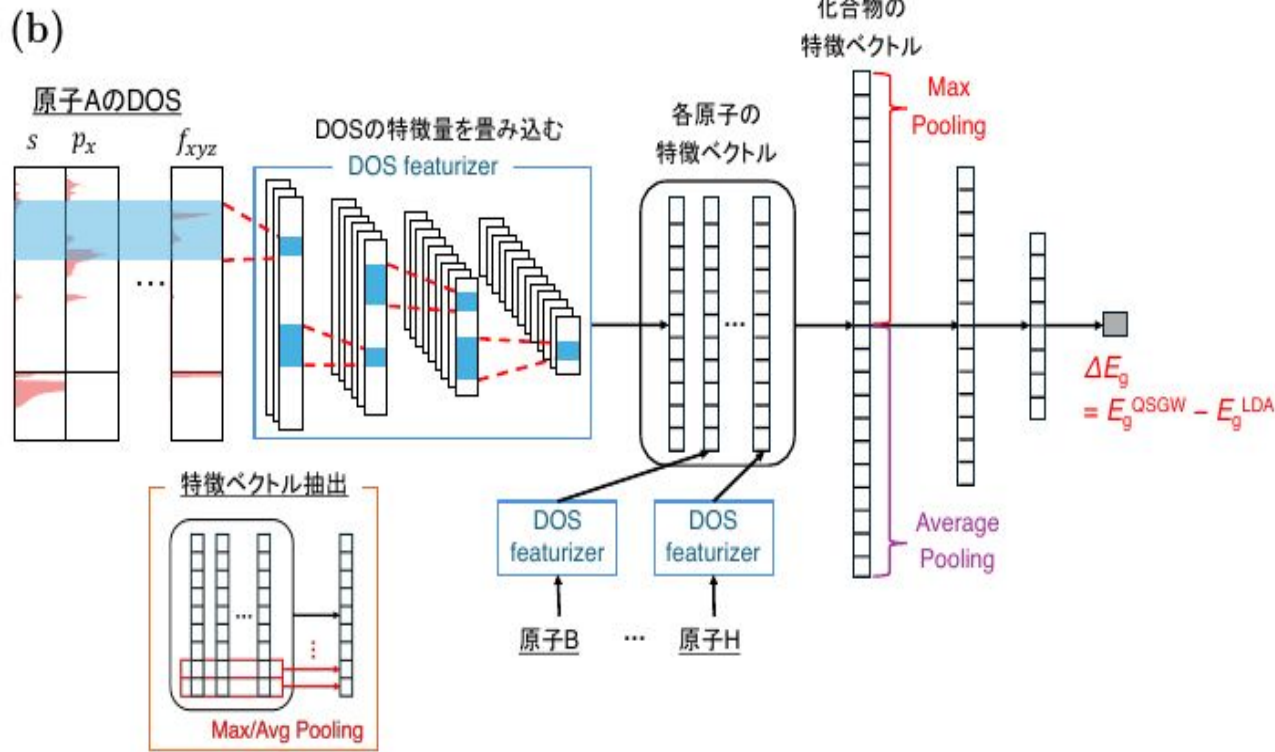


図 3.2.2 CNN を用いた QSGW バンドギャップの予測モデルのアーキテクチャ: (a) は

(注: 結晶グラフCNNは採用しなかった--> s軌道のみDOS. 物理的スペクトルでもない!)

### 3. Automatic QSGW for machine learning

DOSnpのテスト(トレーニングデータに入れていない系の予測計算)

MPid	$N_a$	Composition	space group		LDA	QSGW	DOSnp	Literatures
1105229	4	$\beta$ -GaCuO <sub>2</sub>	Pna2 <sub>1</sub>	$E_g$ (eV)	0.10	0.61	1.81	1.47[37]
1243	10	$\alpha$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R3c	$E_g$ (eV)	2.73	5.53	5.38	5.3[38]
				$m_e^*$	0.23	0.24	0.26	0.3-0.32[39]
886	10	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C2/m	$E_g$ (eV)	2.16	5.22	5.07	4.9[38]
				$m_e^*$	0.23	0.25	0.28	0.28[40]
1143	10	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R3c	$E_g$ (eV)	5.87	9.69	9.59	8.8[38]
				$m_e^*$	0.38	0.35	0.37	0.3[41]
22323	10	$\alpha$ -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R3c	$E_g$ (eV)	1.08	3.19	3.06	3.75[42]
				$m_e^*$	0.15	0.19	0.19	0.18-0.24[42]
542734	10	$\alpha$ -Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R3c	$E_g$ (eV)	0.54	1.75	1.69	1.41[43]
11794	16	$\beta$ -AlAgO <sub>2</sub>	Pna2 <sub>1</sub>	$E_g$ (eV)	0.71	3.64	3.16	2.95[44]
				$m_e^*$	0.30-0.43	0.32-0.42	0.33-0.41	-
1096976	16	$\alpha$ -GaAgO <sub>2</sub>	R3m	$E_g$ (eV)	0.25	2.12	2.06	2.4[44]
				$m_e^*$	0.17	0.19-0.26	0.22	0.27-0.42[45] <sup>U</sup>
1105293	16	$\beta$ -GaAgO <sub>2</sub>	Pna2 <sub>1</sub>	$E_g$ (eV)	0.21	2.53	2.10	2.1[46]
				$m_e^*$	0.16-0.27	0.22-0.28	0.24-0.30	0.14-0.33[45] <sup>U</sup>

まだこれからではある。投稿準備中。

Machine Learning Band Gap Predictions: Linking Quasiparticle Self-Consistent GW and LDA-Derived Partial Density of States

Shota Takano,<sup>1,\*</sup> Takao Kotani,<sup>2,3</sup> Masao Obata,<sup>4</sup> Hitoshi Fujii,<sup>5</sup> Kazunori Sato,<sup>1,3,6</sup> Harutaka Saito,<sup>1</sup> and Tatsuki Oda<sup>4,3</sup>

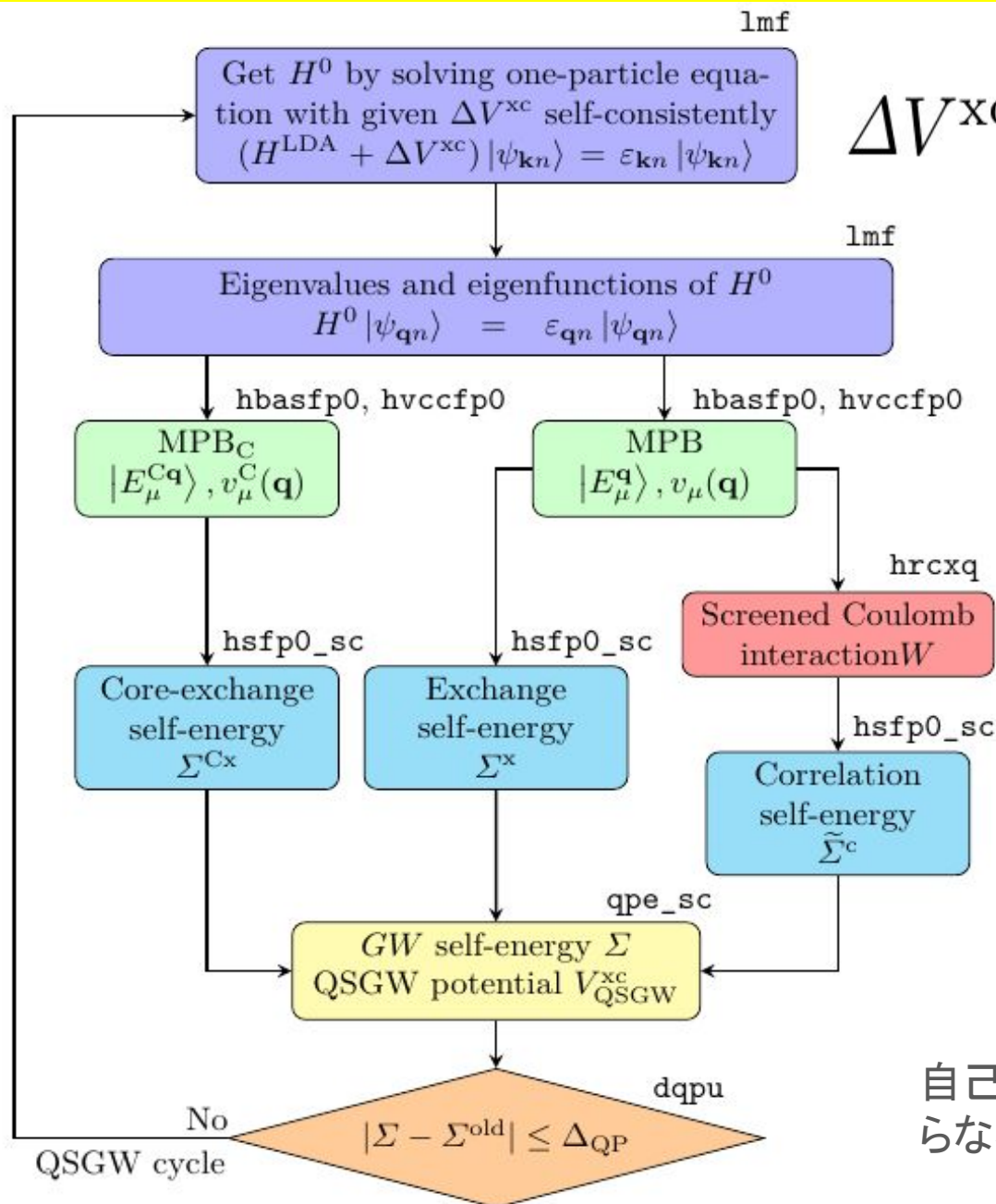
## QSGWのGPU実装:

- QSGW とGPU計算は相性が良い
- 他のグループの仕事: H.Ness et al, PRB110,195301(2024)  
InAs/Al 半導体/金属界面 (138 atoms).  
1152個のGPU (NVIDIA A1)を使ったQSGW計算.  
著者7人中4人がMicrosoft Azure Quantumなど。どうGPU化？

### 我々のQSGW実装の特徴 (小幡、小谷、小田)

- 基底にPMT (LMTO+LAPW)を用いた自動化
- f90に基づく単純なオブジェクト指向プログラミング。  
与えた結晶構造に対して自動適用可能(kugui,ohtakaなどでテスト).  
クリーンなGPU化。

### 3. GPU implementation



$$\Delta V^{xc} = V_{QSGW}^{xc} - V_{LDA}^{xc}$$

#### Expensive parts

1. Core exchange
2. Exchange
3.  $W = v + W_c$
4. Correlation

自己エネルギー項は3つの項からなる。

### 3. GPU implementation

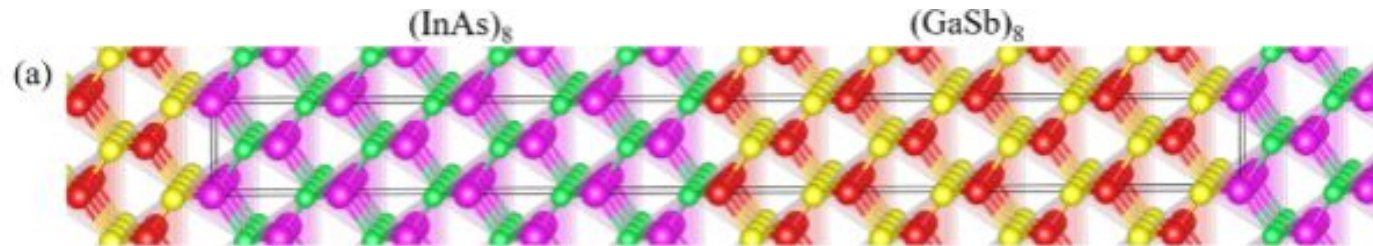
$W$ を求めるには以下のような大きな和の計算が必要 Polarization

$$\text{Im}[I_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega_j)] = \frac{\pi}{i} \sum_{\mathbf{k}}^{\text{BZ}} \sum_n^{\text{occ}} \sum_{n'}^{\text{unocc}} Z_{\mu n n'}^{\mathbf{k}, \mathbf{q}+\mathbf{k}} [Z_{\nu n n'}^{\mathbf{k}, \mathbf{q}+\mathbf{k}}]^* w_{n' n}^{\mathbf{q}, \mathbf{k}}(\omega_j),$$

$$Z_{\mu n' n}^{\mathbf{q}-\mathbf{k}, \mathbf{q}} = \langle E_{\mu}^{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{q}-\mathbf{k} n'} | \Psi_{\mathbf{q} n} \rangle$$

T2SL InAs(10)/GaSb(10) (40 atoms per cell)

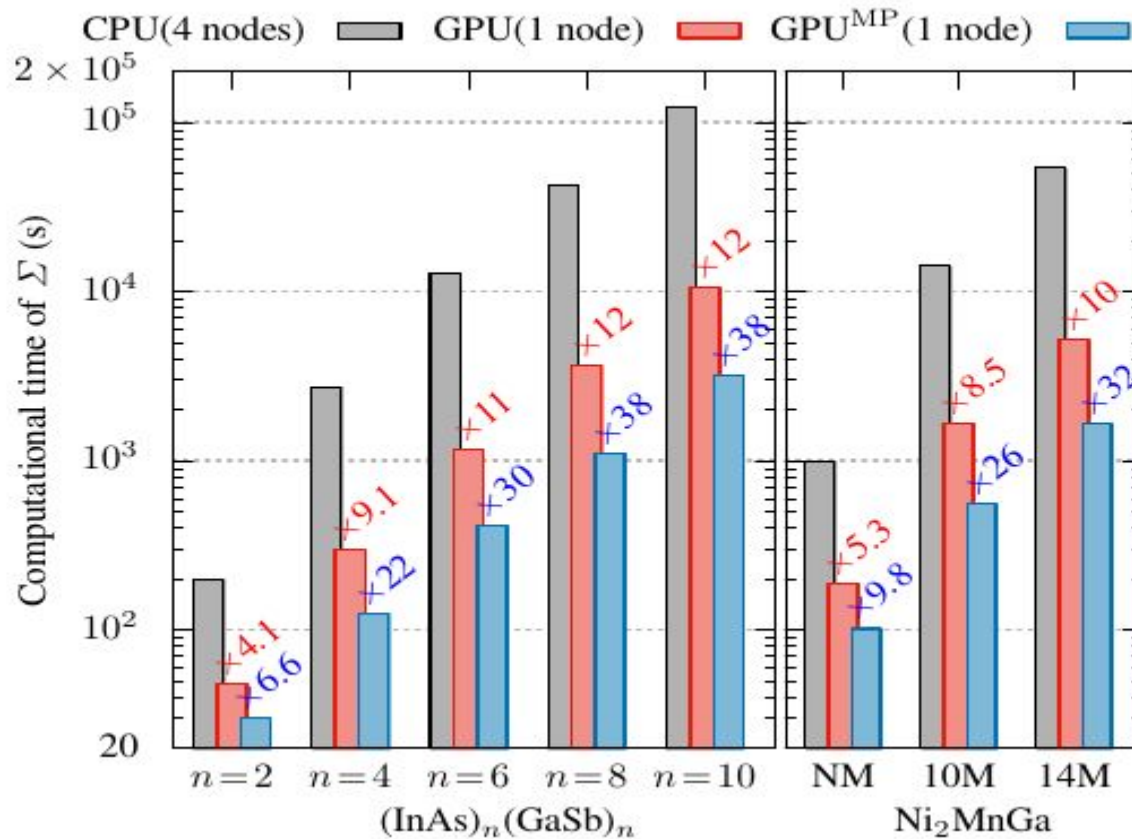
$\mathbf{q}$ : 9  
 $\mathbf{k}$ : 16  
 $n$ : 460  
 $n'$ : 1348  
 $\mu, \nu$ : 5231  
 $\omega_j$ : 100



巨大な計算サイズ！ ---> GPUの得意技！



### 3. GPU implementation



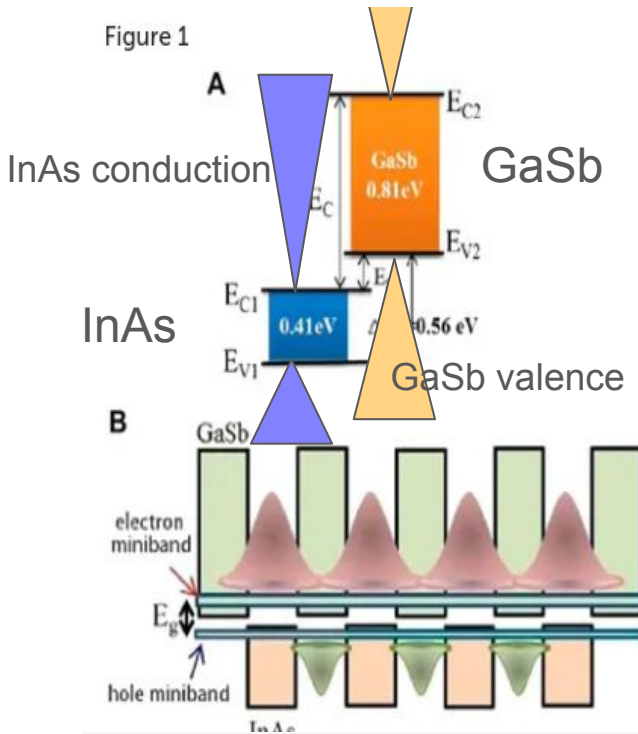
OpenACC, cuSOLVER

CPU	: 4 node (128 MPI process, 4x128=512cores)	
GPU	: 4 GPU (NVIDIA A1), Kugui(ISSP)	12倍速
GPU(MP):	4 GPU, 混合精度 (TF32)	38倍速

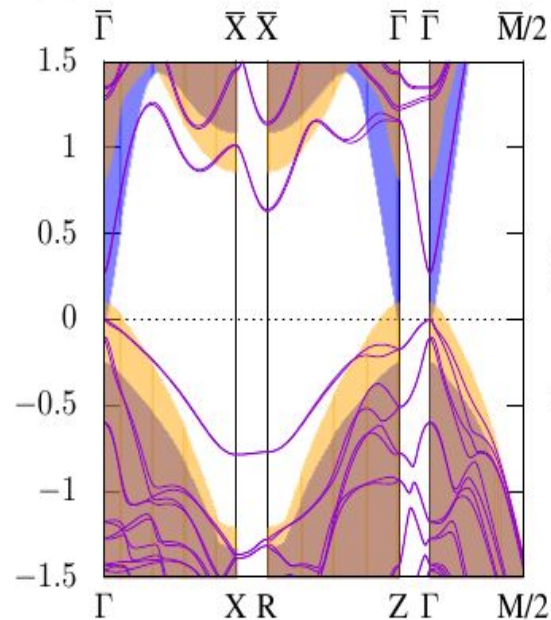
### 3. GPU implementation

## 赤外線センサ用タイプ2 半導体超格子のバンド構造

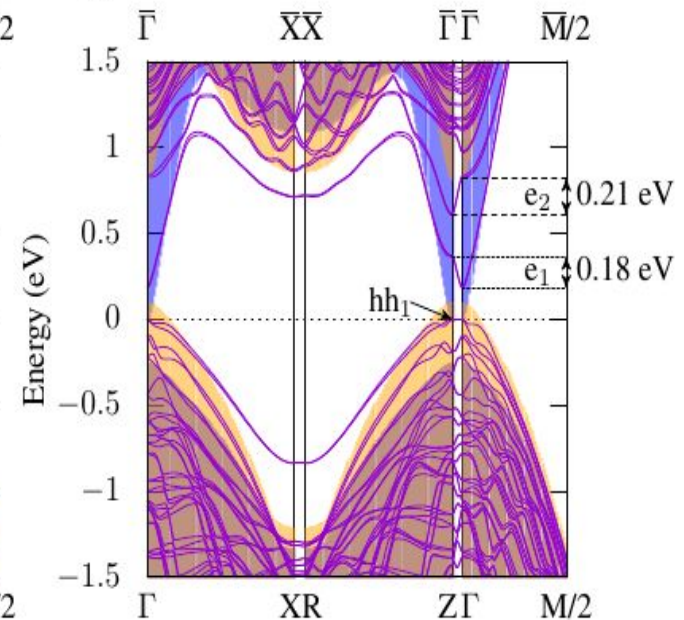
(SOCの入った計算)



InAs(3)/GaSb(3)



InAs(10)/GaSb(10)



S.Fang, et al, Front.Phys, 14Apr(2022)  
<https://doi.org/10.3389/fphy.2022.822800>

紫: InAsバルク

オレンジ: GaSbバルク

- 量子井戸を捉えることができています(<https://arxiv.org/pdf/2506.03477>)
- InAsのconduction bandがGaSbのvalenceに0.1eV食いこむ(過去理論と整合)
- Tight-Binding理論よりパラメタチューニング不要という点で簡単。

## まとめ

- QSGW法=self-consistentなGW法。HSEと比較すると、内部的に分極関数を評価している点でマジメな方法になっている。スクリーンされた交換項を扱う。
- 有効なバンド構造(バンドギャップや有効質量など)が求められる。ESMとの組み合わせ可。インパクトイオン化、スピンゆらぎなども計算できる。
- QSGWを1500の結晶に一括適用できている。DOSnpを構築して有効性を確認した。
- GPUで現実的サイズのInAs/GaSbを扱うことができ良好な結果を得た。混合精度なら3000秒で自己エネルギー一部分が計算できる。さらなる高速化も望める。

Thank you!