

博士論文

論文題目

Green関数法に基づいた  
X線分光に関する第一原理計算

Ab initio calculations of X-ray spectroscopy  
based on Green's function method

横浜国立大学大学院 工学府

物理情報工学専攻

物理工学コース

氏名 青木 翼

学位授与 西暦 2020 年 9 月



## 概要

X線領域の分光技術に関する近年の発展により、各種 X 線分光法は物質の電子構造を取得する実験的手法として重要性が増している。この状況において、経験的要素に依存せずに各種 X 線分光の実験を高精度再現及び予測可能な理論的分析手法の確立が要請される。特に第一原理計算によるアプローチが期待され、近年では X 線分光法や内殻励起現象に関する新規手法開拓が報告されている。しかしながら、第一次光学過程と第二次光学過程の統一的手法の確立には至っていない。本学位論文では、X 線分光に関する第一次光学過程及び第二次光学過程に適用可能な第一原理計算手法の構築を目指す。以下の研究では、X 線光電子分光法 (XPS:X-ray photoelectron spectroscopy) と X 線発光分光法 (XES:X-ray emission spectroscopy) に対して Green 関数法を基礎とする第一原理計算法を適用及び改良した内容を報告する。

第一の研究では、バンドギャップを持つ結晶系について XPS の内殻電子束縛エネルギーを GW 近似により検討した。また、緩和エネルギーに対する内殻電子と価電子の寄与を個別に評価し、内殻正孔に対する遮蔽効果を調査した。既知の XPS 実験値と比較して、GW 計算では過剰な緩和エネルギーを持つため、内殻電子束縛エネルギーを過小評価する傾向があった。この過小評価は GW 計算に自己遮蔽効果の補正を導入することで改善した。その結果から得られる内殻電子束縛エネルギーは 1 eV 以内の精度で実験値と一致した。本研究の自己遮蔽効果を補正した GW 計算により、バンドギャップを持つ結晶系の内殻電子束縛エネルギーを高精度に予測可能となった。

第二の研究では、XES に対して拡張準粒子法に基づいた GW + Bethe-Salpeter 方程式 (拡張 GW+BSE) 計算を適用した研究内容を報告する。任意の励起状態を初期状態として設定可能な拡張準粒子法を利用することで、始状態に内殻正孔を持つ XES の電子状態を正確に取り扱った。さらに、拡張準粒子法に加えて GW+BSE 計算を適用することで、価電子が内殻正孔に遷移する際に発生する X 線発光エネルギーを高精度に計算可能とした。既知の実験値と比較した結果、拡張 GW+BSE 法は 1 eV の精度で X 線発光エネルギーを再現した。また、拡張準粒子法により始状態の取り扱いを正確にした結果、拡張 GW+BSE 法の計算結果においても、実験の XES スペクトルに現れる各発光ピークの再現を確認した。BSE 計算により得られる遷移確率と X 線発光エネルギーを利用して、XES スペクトルの各発光ピークに対応する励起子準位と価電子準位の対応関係を明確化した。以上により、拡張 GW+BSE 法の計算結果から XES スペクトルに関する価電子状態の帰属分析が可能となった。

本学位論文を構成する二つの研究から、第一次光学過程の XPS と第二次光学過程の XES の両方に一貫して適用可能な第一原理計算手法を構築した。

## 研究業績

横浜国立大学大学院 工学府 物理情報工学専攻 物理工学コース 博士後期課程の在籍中に発表した研究業績を以下に示す。

### 原著論文 [1]

Tsubasa Aoki and Kaoru Ohno,

“ Accurate quasiparticle calculation of x-ray photoelectron spectra of solids, ”

J. Phys. Condens. Matter, vol. 30, no. 21, pp. 21LT01, 2018.

(©2018 IOP Publishing Ltd.)

<https://doi.org/10.1088/1361-648X/aabdfc>

### 原著論文 [2]

Tsubasa Aoki and Kaoru Ohno,

“ Ab initio simulations of x-ray emission spectroscopy with the GW+Bethe-Salpeter equation method, ”

Phys. Rev. B, vol. 100, no. 7, pp. 75149, 2019.

(©2019 American Physical Society.)

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.075149>

### 学会発表

青木 翼, 大野 かおる,

“ GW+BSE 法による X 線発光スペクトルの第一原理計算 ”,

日本物理学会 2019 年秋季大会 [物性], 岐阜大学柳戸キャンパス,

2019 年 9 月 10 日 (火)~13(金)

本学位論文は上記の原著論文の内容に基づいて構成する。本学位論文の第 3 章と原著論文 [1]、第 4 章と原著論文 [2] が直接的に関係した内容構成となる。各原著論文の作成については、指導教官による助言の下、著者が主体となり研究課題の設定、計算による検証、計算結果の分析および論文執筆を実施した。



# 目次

概要	i
研究業績	ii
<b>第 1 章 序論</b>	<b>3</b>
1.1 Green 関数法と X 線分光実験における第一原理計算	3
1.2 各 X 線分光法の基本的側面と第一原理計算の現状	4
1.2.1 X 線光電子分光法	4
1.2.2 X 線吸収分光法	6
1.2.3 X 線発光分光法	7
1.3 目的	9
1.4 論文構成	10
<b>第 2 章 理論構成</b>	<b>11</b>
2.1 Green 関数の性質	11
2.2 準粒子方程式	13
2.3 GW 近似	15
2.4 one-shot GW 法	17
2.5 Bethe-Salpeter 方程式	20
<b>第 3 章 X 線光電子分光法に関する GW 計算と自己遮蔽効果</b>	<b>23</b>
3.1 背景と目的	23
3.2 計算方法	26
3.3 計算条件	29
3.4 計算結果と考察	30
3.4.1 参照準位問題	30
3.4.2 プラズモンポールモデルと数値的振動数積分の比較	31
3.4.3 緩和エネルギー寄与に関する分析	33
3.4.4 自己遮蔽補正 GW 計算	34

3.4.5	$\Delta$ SCF 法と GW 近似の関係 . . . . .	35
3.5	まとめ . . . . .	36
<b>第 4 章</b>	<b>X 線発光分光法に関する拡張 GW+BSE 計算</b>	<b>37</b>
4.1	背景と目的 . . . . .	37
4.2	計算方法 . . . . .	39
4.3	計算条件 . . . . .	42
4.4	結果と考察 . . . . .	44
4.4.1	X 線発光エネルギーの精度検証 . . . . .	44
4.4.2	XES スペクトルの価電子状態分析 . . . . .	45
4.4.3	励起子効果 . . . . .	53
4.5	まとめ . . . . .	54
<b>第 5 章</b>	<b>結論</b>	<b>55</b>
5.1	総括 . . . . .	55
5.2	展望 . . . . .	56
	<b>謝辞</b>	<b>57</b>
	<b>参考文献</b>	<b>58</b>

# 第1章 序論

## 1.1 Green 関数法と X 線分光実験における第一原理計算

凝縮系物理学において、物質に関する励起状態の特徴を理解することは一つの大きな目標である。そのために、第一原理計算によるアプローチでは電子と原子核から構成される量子多体系のシュレディンガー方程式に対する解法が必要である。密度汎関数理論 (DFT: density functional theory) [3] に代表される変分法に基づいた第一原理計算手法は基底状態計算で成功した一方、摂動論の枠組みを基礎とする Green 関数法 [4] は励起状態計算を得意とする第一原理計算手法である。

Green 関数法では電子間相互作用に対して系統的な摂動展開方法を示し、1965 年に Hedin は電子相関を遮蔽クーロン相互作用により展開する GW 近似を提案した [5]。現実の物質系を対象とした GW 近似の第一原理計算事例は 1986 年の Hybertsen と Louie による半導体バンドギャップ計算から始まる [6]。近年では凝縮系物理と量子化学の研究者が共同して、分子系 100 種類に対するイオン化エネルギーなどの励起情報を GW 近似により評価した研究論文が発表された [7]。GW 近似に代表される Green 関数法の有効性は広く、結晶固体系や孤立分子系を対象に適用されて、凝縮系物理学を超えて量子化学分野でも適用され始めている [8]。このような計算対象物質系の多様性だけでなく、より広い励起現象に対して Green 関数法を用いた第一原理計算が普及していくことが今後期待される。

1960 年前後に Siegbahn 等による X 線分光の高分解能化技術が登場して以来 [9–11]、X 線分光法は内殻軌道に関連した励起スペクトルを物質の化学分析に応用する実験手法として確立されてきた [12]。特に、過去 10 年間にわたる実験技術の向上により、X 線領域の高速分光研究は大きく発展を遂げた [13–17]。この状況において、各種 X 線分光法は物質の化学情報や電子状態を取得及び分析する実験的手法として重要性が増している [18]。そのため、各種 X 線分光の実験に対して、経験的要素に依存せずに高精度再現及び予測可能な理論的分析手法の確立が要請される。特に第一原理計算によるアプローチが期待され、近年では各種 X 線分光法や内殻励起現象に関する新規手法開拓が報告されている [19]。

このような X 線分光実験に対する第一原理計算の役割と上記で述べた Green 関数法の適用領域を拡張することの相乗効果を狙い、本学位論文では X 線分光法に対する Green 関数法による第一原理計算研究を取り扱う。

## 1.2 各 X 線分光法の基本的側面と第一原理計算の現状

本節では各種 X 線分光法の基本的側面と第一原理計算手法開発に関する現状を紹介する。各種 X 線分光法の中でも、最も代表的な 3 種を図 1.1 に示す。すなわち、X 線光電子分光法 (XPS:X-ray photoelectron spectroscopy) [20]、X 線吸収分光法 (XAS:X-ray absorption spectroscopy) [21]、X 線発光分光法 (XES:X-ray emission spectroscopy) [22] である。始状態が基底状態である XAS と XPS は第一次光学過程、また XPS の終状態を始状態とする XES は第二次光学過程に分類される [23–25]。以下の各節では、各 X 線分光法の概要と第一原理計算手法の比較を紹介する。

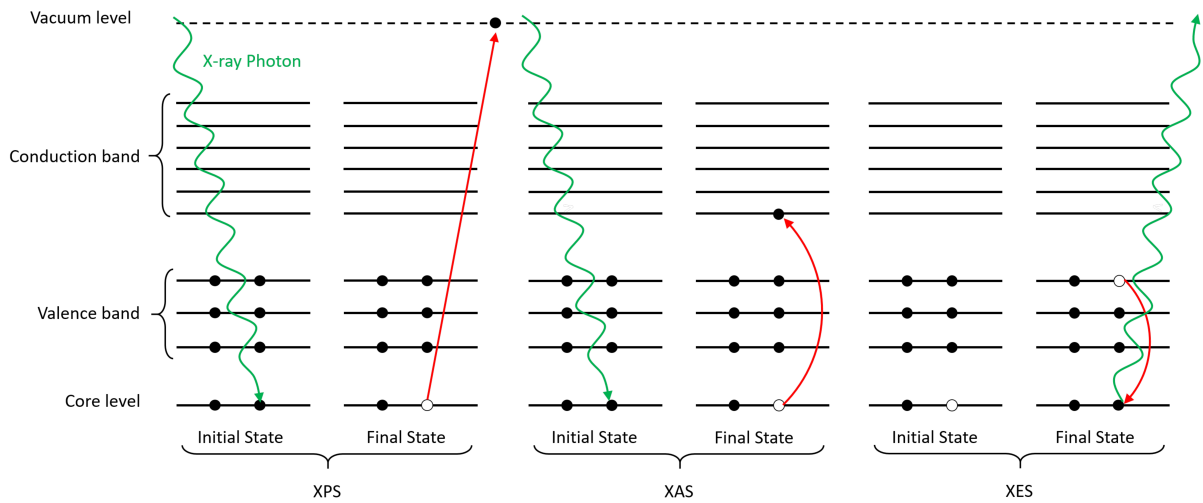


図 1.1: XPS、XAS、XES の各 X 線分光過程に関する始状態と終状態の概要図を示す。原著論文 [2] より引用。

### 1.2.1 X 線光電子分光法

図 1.1 に XPS の始状態と終状態を示す。XPS の測定原理は Einstein の光電効果に基づいて、次のようなプロセスで理解される [26]。単色 X 線光  $h\nu$  が物質に照射されることで占有電子が励起されて正孔が発生する。その後、物質から飛び出して自由になった光電子が持つ運動エネルギー  $E_{kinetic}$  が測定される。つまり、 $N$  電子系の基底状態である始状態から光電子の放出と共に内殻正孔を持つ  $N-1$  電子系の励起状態である終状態へと変化する。XPS はエネルギー保存則を使って式 (1.1) のように表される。左辺は始状態、右辺は終状態を表している。

$$h\nu + E(N) = E(N-1) + E_{kinetic} + \phi \quad (1.1)$$

ここで  $h\nu$ 、 $E(N)$ 、 $E(N-1)$ 、 $\phi$  はそれぞれ光子のエネルギー、始状態の全エネルギー、終状態の全エネルギー、測定系の仕事関数を表す。電子の束縛エネルギーは始状態と終状態の全エネルギー差  $E_b = E(N-1) - E(N) > 0$  として定義される。 $E_b^F = E(N-1) - E(N) + \phi$  は仕事関数を参照にしたときの束縛エネルギーを意味し、固体物質では光電子の運動エネルギーは真空準位を参照準位として測定されるため仕事関数  $\phi$  が必要になる。しかし、原子や分子を気体で測定する孤立系では真空準位を参照するため、仕事関数は  $\phi = 0$  とする。

XPS の測定では内殻電子の束縛エネルギーが非常に重要な意味を持つ物理量である。内殻電子束縛エネルギーには 2 つの代表的な特徴が存在する。第一に、内殻電子束縛エネルギーは各元素の原子軌道に対して固有の値を持つため、測定対象の試料中の元素種を特定できる。第二は化学シフトである。XPS の高分解能化 (1 eV 以下) によって [9]、Siegbahn 等は内殻電子の束縛エネルギーが同じ元素種であっても内殻軌道が化学結合の違いにより数 eV 程度のわずかなシフトがあることを発見した [12]。XPS は化学シフトにより物質の電子状態の差異を観測できることから、化学分析の手法として広く使われる。束縛エネルギーの定義から物質 A と物質 B 間での化学シフト  $\Delta E_b(A, B)$  は式 (1.2) で表される [27]。

$$\Delta E_b(A, B) = [E_A(N-1) - E_B(N-1)] - [E_A(N) - E_B(N)] \quad (1.2)$$

つまり、化学シフトは物質 A と B の内殻電子束縛エネルギーの差であり、全エネルギーの差として始状態効果  $[E_A(N-1) - E_B(N-1)]$  と終状態効果  $[E_A(N) - E_B(N)]$  の二つの効果が含まれている。化学シフトを利用した化学分析では始状態効果と終状態効果の両方を考慮しなければならない [28]。

式 (1.1) の内殻電子束縛エネルギーの定義にしたがった第一原理計算手法として、 $\Delta$ SCF (self-consistent field) 法が存在する。 $\Delta$ SCF 法とは、始状態と終状態の各電子配置ごとに全エネルギー差を算出し、内殻電子束縛エネルギーを求める計算方法である。したがって、始状態の電子状態のみならず、内殻正孔の存在に由来する遮蔽効果を終状態の電子状態として反映する。1965 年に Bagus による  $\Delta$ SCF 法の提案以来 [29]、その有効性が認められて長期に渡り利用されてきた [30, 31]。

$\Delta$ SCF 法と同様に式 (1.1) の内殻電子束縛エネルギーの定義に対応した第一原理計算方法として、Green 関数法における準粒子エネルギー計算が存在する。特に、本学位論文で言及する GW 近似における準粒子エネルギー計算と  $\Delta$ SCF 法との特徴の違いを表 1.1 に示す。両計算手法ともに始状態効果と終状態効果を反映するが、結晶系への適用性と内殻正孔に対する遮蔽効果の定量化という 2 点で差異がある。近年では  $\Delta$ SCF 法を結晶系へ適用した研究が多く見受けられるが [32-36]、ユニットセルの電荷中性条件の破綻する課題が存在し、遮蔽効果の取り扱いに問題がある。これらの差異の課題に関する詳細は第 3 章で言及する。これら課題の上で、GW 近似による準粒子エ

エネルギー計算は XPS の内殻電子束縛エネルギーに対する第一原理計算法として期待が高い。ただし、登場初期から価電子励起に限定して適用されてきた経緯があり、XPS へ GW 近似を適用するための新規研究調査が求められる。

XPS	$\Delta$ SCF法	GW近似
始状態効果	○	○
終状態効果	○	○
孤立系への適用性	○	○
結晶系への適用性	×	○
遮蔽効果の定量化	×	○

表 1.1:  $\Delta$ SCF 法と GW 近似について、XPS に対する手法的特徴の比較を示す。

### 1.2.2 X 線吸収分光法

X 線吸収分光法は X 線に励起された内殻電子が非占有軌道に遷移する X 線分光法である。図 1.1 に示すように、XPS と同様に XAS の始状態は  $N$  電子系の基底状態であり、終状態は内殻正孔を持つ励起状態である。始状態が基底状態であるため、XAS は XPS と同様に第一次光学過程に分類される。ただし、XPS と異なり XAS では光電子の放出するかわりに、励起した電子は非占有軌道に遷移した束縛状態となる。つまり、XAS は X 線励起にともなう光吸収過程と呼ぶことができる。XAS の中でも特に X 線吸収端近傍のエネルギー領域を X 線吸収端近傍構造 (XANES: X-ray absorption near edge structure) と呼び、XANES は終状態で遷移した非占有軌道に応じて X 線吸収エネルギーと振動強度が異なるため、非占有軌道の化学分析に利用される。

表 1.2 に XAS に対する各第一原理計算手法の特徴の比較を示す。XPS と同様に XAS に対しても、 $\Delta$ SCF 法による第一原理計算事例が存在する [37–39]。DFT を利用した  $\Delta$ SCF 法は電子数  $N$  について  $N^3$  の計算量であり、大規模系への適応に利点が存在する。しかし、 $\Delta$ SCF 法は独立一電子近似に基づいた計算方法であり、2009 年の田中による総説論文 [40] では電子-正孔間も相互作用を取り込んだ手法の必要性が主張されている。

電子-正孔間相互作用を考慮した研究報告としてEOM-CCSD(equation of motion coupled-cluster singles and doubles) [41] やTD-DFT(time-dependent density functional theory) [42] が適用された研究事例がBesley等により報告されている [43]。EOM-CCSD法では高精度な電子-正孔間相互作用を取り扱う代わりに、電子数  $N$  について  $N^6$  の計算量となるため、大規模系への適応には限界がある。一方、TD-DFTでは  $N^4$  の計算量で電子-正孔間相互作用と取り込むことができる第一原理計算手法である。Fock項を取り込んだshort-range corrected(SRC)汎関数 [44] によるTD-DFT計算では  $N^4$  の計算量により高精度計算を実現した。ただし、電子-正孔間相互作用の記述方法とX線吸収スペクトルの予測精度はDFTに基づいた計算手法であるため汎関数依存性が存在する。

GW+BSE法はGW近似による準粒子エネルギー計算とBethe-Salpeter方程式による電子-正孔間相互作用を取り扱う第一原理計算手法であり、その計算量はTD-DFTと同様に  $N^4$  である。Vinsonや野口等のGW+BSE計算 [45–47] では $\Delta$ SCF法のような独立一電子近似を超えて、電子-正孔間相互作用として励起子効果を取り込んだ研究結果を示した。しかし、VinsonのGW+BSE計算ではX線領域のBSE計算に必要な内殻軌道の準粒子エネルギーについて、経験的パラメータに依存している。また、Vinsonとは異なり、野口のGW+BSE計算では経験的パラメータを排除しているが、X線吸収エネルギーに関して実験値との乖離が大きい。これらのGW+BSE法をXASに適用した先行研究では、GW近似計算を用いたXPSの内殻電子束縛エネルギーに関する実験再現精度に問題がある。以上より、XASに対するGW+BSE法については、従来では価電子励起を対象に扱ってきたGW計算をX線領域へ適用するための再検証が必要である。

XAS	$\Delta$ SCF法 (DFT)	EOM-CCSD	TD-DFT	GW+BSE
電子-正孔間 相互作用	×	◎	○	○
計算量	$N^3$	$N^6$	$N^4$	$N^4$

表 1.2: XAS に対する各種第一原理計算手法と手法的特徴の比較を示す。

### 1.2.3 X線発光分光法

図 1.1 に示すように XES の始状態は XPS の終状態に相当する。XES では内殻正孔を持つ高励起状態から、価電子が内殻軌道へ遷移することにより X 線発光と同時に終状態へ変化する。XAS は伝導帯の非占有軌道に関する電子状態の分析に利用される。一方、XES では発光 X 線を測定することで価電子の占有軌道に関する電子状態の分析に利用される [21]。このように実験的分析の

観点から見ると、XAS と XES は相補的關係にある化学分析手法であると言える。ただし、理論的計算の観点から見ると、XES には特有の課題が存在する。すなわち、XES の第一原理計算では内殻正孔を持つ始状態を求める必要があり、基底状態に限定した理論的枠組みを基礎とする第一原理計算手法の適用限界を超えてしまう。したがって、内殻正孔を持つ始状態に関する電子状態計算の実現方法が XES における中心的な問題となる [19]。

表 1.3 に XES に対する各第一原理計算手法の特徴の比較を示す。XAS との相補關係にあることに基づいた第一原理計算として TD-DFT、EOM-CCSD、 $\Delta$ SCF を XES 計算に用いた研究事例が存在する [43]。XAS の場合と同様に、 $\Delta$ SCF 法は電子-正孔間相互作用が取り込まれず、EOM-CCSD 法は電子数に対して  $N^6$  の計算量となる問題となる。TD-DFT 法は  $N^4$  の計算量で電子-正孔間相互作用のバランスが取れた第一原理計算法ではあるが、内殻軌道が励起した始状態の取り扱いを必要性とする XES 特有の問題を残している。以上のように従来手法では計算量の多寡、電子-正孔間相互作用の有無、励起した始状態への適応性のいずれかに関して欠点が存在する。したがって、X 線発光エネルギーの高精度計算と XES スペクトルの価電子状態分析を実現する第一原理計算法が新たに求められる。Green 関数法に関する近年の発展では励起した電子配置を始状態とした電子状態計算が正当化されている。そのため、Green 関数法を基礎とする GW+BSE 法は電子-正孔間相互作用の考慮と  $N^4$  の計算量とともに、XES のように内殻励起した始状態の取り扱いに有効性が高いことが期待できる。

XES	$\Delta$ SCF法 (DFT)	EOM-CCSD	TD-DFT	GW+BSE
電子-正孔間 相互作用	×	◎	△	○
計算量	$N^3$	$N^6$	$N^4$	$N^4$
励起した 始状態への拡張性	×	○	×	◎

表 1.3: XES に対する各種第一原理計算手法と手法的特徴の比較を示す。



### 1.3 目的

前節までの背景を踏まえて、XPS、XAS、XES という代表的な X 線分光過程に関する第一原理計算研究の現状は以下のように要約できる。TD-DFT や GW+BSE 法といった電子-正孔間相互作用を考慮した第一原理計算の応用により、第一光学過程の XAS に対しては過去の研究でも一定の成果を収めている。ただし、内殻電子束縛エネルギーを経験的パラメーターとして仮定するなどの課題も見受けられる。この原因は XPS の内殻電子束縛エネルギーを高精度に予測および再現可能な第一原理計算手法として  $\Delta$ SCF 法以外の手段がほとんど存在しないことに由来する。特に、結晶系に対しては  $\Delta$ SCF 法の限界が存在する研究事例が報告されている。また、XPS に続く第二次光学過程である XES についても、始状態が内殻正孔を持つ励起状態であるため、既存の DFT 計算の適用限界を逸脱する問題がある。つまり、XPS と XES に関する第一光学過程と第二次光学過程の両方に対して有効な第一原理計算手法が確立できていない問題がある。これらの問題を解決するためには、束縛エネルギーや遷移エネルギーなどの励起状態に関係した物理的特徴を直接的に算出可能な Green 関数法が最適である。そこで、本学位論文は以下の項目を研究主題とする。

1. X 線励起現象の第一次光学過程および第二次光学過程に適用可能とすべく、Green 関数法に基づいた第一原理計算手法の発展開拓
2. 第一次光学過程の代表例として XPS に関する内殻電子束縛エネルギーの高精度計算を目的とした第一原理計算法の開拓
3. 第二次光学過程の代表例として XES に関する X 線発光スペクトルの再現・分析を目的とした第一原理計算の開拓

1 番目の研究主題は本学位論文全体に及ぶ内容であり、具体的には 2 番目と 3 番目の研究主題として実施した研究内容となる。

## 1.4 論文構成

本学位論文は全5章により構成される。以下に各章の内容を列挙する。

### 第1章：序論

第1章では本学位論文の主題を述べる。始めに、第一原理計算における Green 関数法の特徴と X 線分光に対する役割を述べる。次に、各種 X 線分光法に関する第一原理計算の研究課題を整理する。最後に、本学位論文の目的を述べる。

### 第2章：理論構成

第2章では本学位論文で適用する Green 関数法の理論的構成を述べる。第2章の各節では、準粒子方程式、拡張準粒子方程式、GW 近似、Bethe-Salpeter 方程式を紹介する。

### 第3章：X 線光電子分光法に関する GW 計算と自己遮蔽効果

第3章では XPS の準粒子エネルギー計算に関する研究内容を述べる。第3章の研究では GW 近似を用いて結晶系に関する XPS の内殻電子束縛エネルギーや緩和エネルギーを扱う。各節では GW 近似の振動数依存性、遮蔽効果寄与、自己遮蔽効果について議論を実施した。

### 第4章：X 線発光分光法に関する拡張 GW+BSE 計算

第4章では XES に関する拡張 GW+BSE 法を孤立系へ適用した研究内容を述べる。内殻電子が励起した始状態という XES の課題について拡張 GW+BSE 法を用いて取り扱った。各節では X 線発光エネルギーの実験再現精度、XES スペクトルの価電子準位分析、X 線発光エネルギーの励起子効果について議論を実施した。

### 第5章：結論

第5章では本学位論文の総括として各章の研究成果の要約とこの研究に関する展望を述べる。

## 第2章 理論構成

本章では本学位論文で使用する Green 関数法を準備する。節 2.1 では Green 関数の定義とその性質を確認する。節 2.2 では準粒子方程式と任意の励起状態へ拡張した拡張準粒子方程式を確認する。節 2.3 では自己エネルギーに対して GW 近似を導入する。節 2.4 では準粒子エネルギーに対する解法である one-shotGW 法を紹介する。節 2.5 では準粒子間の相互作用を記述する Bethe-Salpeter 方程式の固有値問題を確認する。本章では原則として Hartree 原子単位系  $e^2 = m_e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$  の記述を用いる。

### 2.1 Green 関数の性質

$n$  粒子 Green 関数  $G_n$  は式 (2.1) のように定義される [4, 48]。

$$G_n(1, 2, \dots, n; 1', 2', \dots, n') = (-i)^n \langle N, 0 | T[\hat{\psi}(1) \cdots \hat{\psi}(n) \hat{\psi}^\dagger(1') \cdots \hat{\psi}^\dagger(n')] | N, 0 \rangle \quad (2.1)$$

$j = (\mathbf{r}_j, t_j)$  は  $j$  番目の電子に関する位置座標と時刻を示す。 $|N, 0\rangle$  と  $T$  は、それぞれ  $N$  電子系の基底状態と Wick の時間順序積 [49] を表す。 $\hat{\psi}(j = \mathbf{r}_j, t_j) = e^{i\hat{H}t_j} \hat{\psi}(\mathbf{r}_j) e^{-i\hat{H}t_j}$  はハミルトニアン  $\hat{H}$  で記述する多電子系の電子  $j$  を一つ取り去る Heisenberg 表示の場の消滅演算子であり、一方  $\hat{\psi}^\dagger(j = \mathbf{r}_j, t_j) = e^{i\hat{H}t_j} \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_j) e^{-i\hat{H}t_j}$  は多電子系に電子  $j$  を一つ付け加える Heisenberg 表示の場の生成演算子である。Heisenberg 表示の場の演算子は式 (2.2) の反交換関係を満たす。

$$\begin{cases} [\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}'_1, t_1)] &= \hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}'_1, t_1) + \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}'_1, t_1) \hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1) = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1) \\ [\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1), \hat{\psi}(\mathbf{r}'_1, t_1)] &= \hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1) \hat{\psi}(\mathbf{r}'_1, t_1) + \hat{\psi}(\mathbf{r}'_1, t_1) \hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1) = 0 \end{cases} \quad (2.2)$$

本節の以下では、1 粒子の場合を具体例として Green 関数の性質を確認する。式 (2.1) の  $n$  粒子 Green 関数の定義から 1 粒子 Green 関数  $G_1$  は式 (2.4) となる。

$$G_1(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}'_1, t'_1) = (-i) \langle N, 0 | T[\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}'_1, t'_1)] | N, 0 \rangle \quad (2.3)$$

$$= \begin{cases} (-i) \langle N, 0 | \hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}'_1, t'_1) | N, 0 \rangle, & (t_1 > t'_1) \\ (+i) \langle N, 0 | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}'_1, t'_1) \hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1) | N, 0 \rangle, & (t'_1 > t_1) \end{cases} \quad (2.4)$$

時間順序積を  $t_1 > t'_1$  のように展開した場合、1 粒子 Green 関数  $G_1$  は次のように理解できる。すなわち、 $N$  粒子系の基底状態にある系に電子  $1 = (\mathbf{r}_1, t_1)$  が付け加えられた後、電子  $1' = (\mathbf{r}'_1, t'_1)$  が取り去られて  $N$  電子系の基底状態に戻る電子状態変化に関する確率振幅を表している。また、 $t'_1 > t_1$  の場合には  $t_1 > t'_1$  とは反対に正孔が発生する電子状態変化の確率振幅を表している。このような理解から Green 関数は多体系の相互作用による影響を受けた準粒子の動きを捉えたプロパゲーターとも呼ばれる。特に 1 粒子 Green 関数は準粒子として電子及び正孔の 1 電子励起の情報を持つ。

完全性条件  $\sum_j |N \pm 1, j\rangle \langle N \pm 1, j| = 1$  を 1 粒子 Green 関数の中間状態に挿入すると式 (2.5) が得られる。

$$G_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1; t_1 - t'_1) = (-i) \sum_j \hat{\phi}_j^{\text{QP}}(\mathbf{r}_1) \hat{\phi}_j^{\text{QP}*}(\mathbf{r}'_1) \exp\left(-i\varepsilon_j^{\text{QP}}(t_1 - t'_1)\right) \times \left[\theta(t_1 - t'_1)\theta(\varepsilon_j^{\text{QP}} - \varepsilon^F) - \theta(t'_1 - t_1)\theta(\varepsilon^F - \varepsilon_j^{\text{QP}})\right] \quad (2.5)$$

$$\phi_j^{\text{QP}}(\mathbf{r}_1) = \begin{cases} \langle N, 0 | \hat{\psi}(\mathbf{r}_1) | N + 1, j \rangle, & \varepsilon_j^{\text{QP}} = E_j(N + 1) - E(N) > \varepsilon^F \\ \langle N - 1, j | \hat{\psi}(\mathbf{r}_1) | N, 0 \rangle, & \varepsilon_j^{\text{QP}} = E(N) - E_j(N - 1) < \varepsilon^F \end{cases} \quad (2.6)$$

$$\phi_j^{\text{QP}*}(\mathbf{r}'_1) = \begin{cases} \langle N + 1, j | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}'_1) | N, 0 \rangle, & \varepsilon_j^{\text{QP}} = E_j(N + 1) - E(N) > \varepsilon^F \\ \langle N, 0 | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}'_1) | N - 1, j \rangle, & \varepsilon_j^{\text{QP}} = E(N) - E_j(N - 1) < \varepsilon^F \end{cases} \quad (2.7)$$

ここで、 $\theta$ 、 $\varepsilon^F$ 、 $\varepsilon_j^{\text{QP}}$ 、 $\phi_j^{\text{QP}}(\mathbf{r}_1)$  はそれぞれ Heaviside 関数、Fermi エネルギー、軌道  $j$  の準粒子エネルギー、軌道  $j$  の準粒子波動関数である。準粒子エネルギーが Fermi エネルギーより高い場合 ( $\varepsilon_j > \varepsilon^F$ ) は非占有軌道、Fermi エネルギーより低い場合 ( $\varepsilon_j < \varepsilon^F$ ) が占有軌道に対応する。式 (2.5) について時間差  $t_1 - t'_1$  を振動数  $\omega$  へ Fourier 変換を行うと Lehmann 表示の Green 関数が式 (2.8) として得られる。

$$G_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1; \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1; t_1 - t'_1) e^{i\omega(t_1 - t'_1)} d(t_1 - t'_1) = \sum_n \frac{\phi_n^{\text{QP}}(\mathbf{r}_1) \phi_n^{\text{QP}*}(\mathbf{r}'_1)}{\omega - \varepsilon_n^{\text{QP}} - i\eta} \quad (2.8)$$

Green 関数のエネルギー分母の極が準粒子エネルギーである。エネルギー分母の  $\eta$  は占有状態で  $+0$ 、非占有状態で  $-0$  である。以下で登場する  $\eta$  も同様である。Green 関数の準粒子エネルギーは準粒子方程式から求められることを次節で確認する。

## 2.2 準粒子方程式

前節で確認した 1 粒子 Green 関数に含まれる準粒子エネルギーを計算可能とするために、本節では準粒子エネルギーに関する固有値方程式である準粒子方程式を導入する。式 (2.9) に示す場の消滅演算子  $\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1)$  と第二量子化した多電子系のハミルトニアン  $\hat{H}$  に対する Heisenberg の運動方程式を考える。

$$i\frac{\partial\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1)}{\partial t_1} = [\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1), \hat{H}] \quad (2.9)$$

ここで  $\hat{H}$  は第二量子化した多電子系のハミルトニアンであり、一体ハミルトニアン  $h(\mathbf{r}_1)$  とクーロン相互作用  $v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  を用いて式 (2.10) に示される。

$$H = \int d\mathbf{r}\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_1, t_1)h(\mathbf{r}_1)\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_1, t_1)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_1)v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\hat{\psi}(\mathbf{r}_2, t_1)\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1) \quad (2.10)$$

式 (2.9) に示す場の消滅演算子に対する Heisenberg の運動方程式は式 (2.2) の反交換関係を用いて式 (2.11) の微分方程式に帰着する。

$$i\frac{\partial\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1)}{\partial t_1} = h(\mathbf{r}_1)\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1) + \int d\mathbf{r}_2\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_1)v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\hat{\psi}(\mathbf{r}_2, t_1)\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1) \quad (2.11)$$

時間順序積の時間微分  $\frac{\partial}{\partial t_1}T[\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2)]$  と式 (2.11) の微分方程式を用いて、時間順序積に関する微分方程式が式 (2.12) のように得られる。

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t_1}T[\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2)] = \\ & -ih(\mathbf{r}_1)T[\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2)] - i \int d\mathbf{r}_2v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)T[\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_1)\hat{\psi}(\mathbf{r}_2, t_1)\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2)] \\ & + \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\delta(t_1 - t_2) \end{aligned} \quad (2.12)$$

式 (2.12) について、 $N$  電子系の基底状態  $|N, 0\rangle$  で期待値を評価すると、式 (2.4) の一粒子 Green 関数  $G_1$  に関する微分方程式が式 (2.13) のように得られる。

$$\begin{aligned} & \left(i\frac{\partial}{\partial t_1} - h(\mathbf{r}_1)\right)G_1(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_2, t_2) + i \int d\mathbf{r}_3v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3)\langle N, 0|T[\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_1)\hat{\psi}(\mathbf{r}_2, t_1)\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2)]|N, 0\rangle \\ & = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\delta(t_1 - t_2) \end{aligned} \quad (2.13)$$

ここで、自己エネルギー  $\Sigma$  を式 (2.14) のように導入する。

$$\int d(3)\Sigma(1,3)G_1(3,2) = -i \int d\mathbf{r}_3 v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \langle N, 0 | T[\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_1)\hat{\psi}(\mathbf{r}_2, t_1)\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2)] | N, 0 \rangle \quad (2.14)$$

式 (2.13) に示す 1 粒子 Green 関数  $G_1$  に関する微分方程式は自己エネルギー  $\Sigma$  を用いて式 (2.15) と書ける。

$$\left( i \frac{\partial}{\partial t_1} - h(\mathbf{r}_1) \right) G_1(1,2) - \int d(3)\Sigma(1,3)G_1(3,2) = \delta(1-2) \quad (2.15)$$

式 (2.15) を Fourier 変換した後、相互作用のない Green 関数  $G_0 = \frac{\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{\omega - h + i\eta}$  使って、式 (2.16) の Dyson 方程式が得られる

$$G_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = G_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) + \int d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 G_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3; \omega) \Sigma(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4; \omega) G_1(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}_2; \omega) \quad (2.16)$$

式 (2.16) の Dyson 方程式に  $G_0$  と式 (2.8) の  $G_1$  を代入し、両辺に  $(\omega - \varepsilon_n^{\text{QP}} + i\eta)(\omega - h(\mathbf{r}) + i\eta)$  をかけて、 $\omega = \varepsilon_n^{\text{QP}}$  および  $\eta \rightarrow 0$  とおくと、式 (2.17) の準粒子方程式が導かれる。

$$h(\mathbf{r}_1)\phi_n^{\text{QP}}(\mathbf{r}_1) + \int d\mathbf{r}_1 \Sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \varepsilon_n^{\text{QP}})\phi_n^{\text{QP}}(\mathbf{r}_2) = \varepsilon_n^{\text{QP}}\phi_n^{\text{QP}}(\mathbf{r}_1) \quad (2.17)$$

この準粒子方程式を導出する過程では  $N$  電子系の基底状態  $|N, 0\rangle$  を用いて時間順序積の微分方程式の期待値計算を実施した。したがって、この準粒子方程式、準粒子エネルギー、準粒子波動関数はすべて基底状態を始状態とする励起状態計算となる。ただし、時間順序積の微分方程式の期待値計算に使用する固有状態は  $N$  電子系の基底状態に限定する必要はない。 $M$  電子系の  $\gamma$  励起状態  $|M, \gamma\rangle$  を用いて同様に時間順序積の微分方程式を処理すれば、任意の励起状態を始状態とした準粒子方程式が成り立つ。この任意の励起状態を参照状態とする準粒子方程式を拡張準粒子方程式という [50]。拡張準粒子方程式では第二次光学過程のような内殻正孔をもつ始状態においても束縛エネルギーなどの計算が可能となる。

## 2.3 GW 近似

準粒子方程式を解いて、準粒子エネルギーを得るためには自己エネルギーの具体的表現が必要となる。標準的な Wick の方法 [49] では裸のクーロン相互作用で摂動的に展開するが、この方法では遮蔽効果で重要な役割を果たす高次項までを取り込むことは難しい。そこで、Hedin は裸のクーロン相互作用ではなく、誘電遮蔽効果を取り込んだ遮蔽クーロン相互作用で自己エネルギーを展開する方法を提案した [5]。Hedin の Dyson 方程式を解く解法は一連の方程式でまとめられる。

$$G_1(1, 2) = G_0(1, 2) + \int d(34)G_0(1, 3)\Sigma(3, 4)G_1(4, 2) \quad (2.18)$$

$$W(1, 2) = v(1, 3)\delta(2, 3) + \int d(34)v(1, 3)P(3, 4)W(4, 2) \quad (2.19)$$

$$P(1, 2) = -i \int d(34)G_1(1, 3)G_1(4, 1^+)\Gamma(3, 4; 2) \quad (2.20)$$

$$\Sigma(1, 2) = i \int d(34)G_1(1, 3)\Gamma(3, 2; 4)W(4, 1^+) \quad (2.21)$$

$$\Gamma(1, 2; 3) = \delta(1, 2)\delta(1, 3) + \int d(4567)\frac{\delta\Sigma(1, 2)}{\delta G_1(4, 5)}G_1(4, 6)G_1(7, 5)\Gamma(6, 7; 3) \quad (2.22)$$

ここで  $v$ 、 $W$ 、 $P$ 、 $\Gamma$  は裸のクーロン相互作用、遮蔽クーロン相互作用、分極関数、3点頂点関数を表す。Hedin の解法では自己エネルギーは式 (2.23) のように遮蔽クーロン相互作用  $W$  で展開されるが、3点頂点関数を  $\Gamma(1, 2; 3) \simeq \delta(1, 2)\delta(1, 3)$  のように近似して、遮蔽クーロン相互作用  $W$  の 1 次までを自己エネルギーに取り込む近似を GW 近似 [51–53] という。

$$\Sigma(1, 2) = iG_1(1, 2)W(1^+, 2) - \int d(34)G_1(1, 3)G_1(3, 4)G_1(4, 2)W(1, 4)W(3, 2) + \dots \quad (2.23)$$

$$\simeq iG_1(1, 2)W(1^+, 2) \quad (2.24)$$

GW 近似では 3 点頂点関数、分極関数、遮蔽クーロン相互作用、自己エネルギーは次のように記述される。

$$\Gamma(1, 2; 3) = \delta(1, 2)\delta(1, 3) \quad (2.25)$$

$$P(1, 2) = -iG_1(1, 2)G_1(2, 1^+) \quad (2.26)$$

$$W(1, 2) = \int d(3)\epsilon^{-1}(1, 3)v(3, 2) \quad (2.27)$$

$$\Sigma(1, 2) = iG_1(1, 2)W(2, 1^+) \quad (2.28)$$

ここで  $\epsilon^{-1} = 1 - vP$  は誘電関数である。3 点頂点関数を無視するため、GW 近似における分極関数は乱雑位相近似 (RPA: random phase approximation) [54] に対応する。乱雑位相近似での分極関数  $P^0(t_1, t_2)$  は時刻  $t_1$  に励起電子と正孔が対生成し、時刻  $t_2$  に対消滅することを意味する。た

だし、この分極関数では電子-正孔間相互作用を考慮していない。図 2.1 は GW 近似の遮蔽クーロン相互作用  $W$  を表す Feynman 図形である。波線は遮蔽クーロン相互作用  $W$ 、点線は裸のクーロン相互作用  $v$ 、矢印つき実線は 1 粒子 Green 関数  $G_1$  を表す。遮蔽クーロン相互作用  $W$  は分極関数  $P^0$  を仲介して裸のクーロン相互作用  $v$  が伝搬する描像を無限次のリング型図形として取り込んでいる。裸のクーロン相互作用  $v(q) = \frac{4\pi}{\Omega q^2}$  は長波長極限  $q \rightarrow 0$  で大きく働く相互作用であるため、遮蔽クーロン相互作用  $W$  の高次項が重要な相互作用である。図 2.2 の左辺は GW 近似の自己エネルギーを表す Feynman 図形である。右辺の第一項は Fock 項、第二項は相関項と呼ばれる。

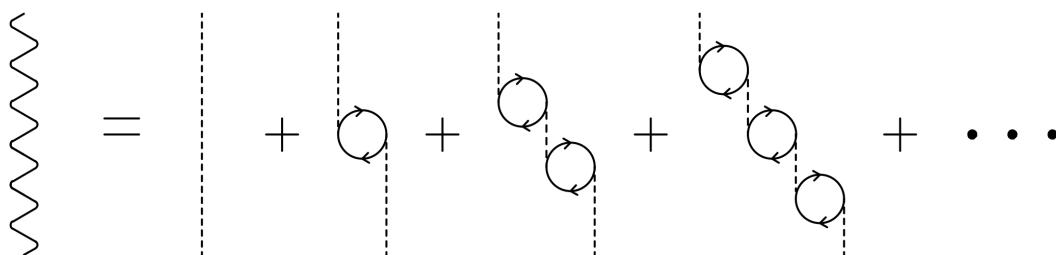


図 2.1: GW 近似での遮蔽クーロン相互作用  $W$  の分極関数  $P$  と裸のクーロン相互作用  $v$  に関する展開を表す Feynman 図形。波線は  $W$ 、点線は  $v$ 、矢印つき実線は  $G_1$  を表す。

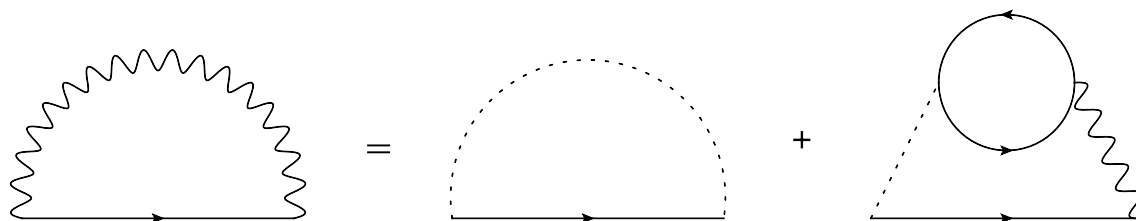


図 2.2: GW 近似での自己エネルギーを表す Feynman 図形。波線は  $W$ 、点線は  $v$ 、矢印つき実線は  $G_1$  を表す。



## 2.4 one-shot GW 法

自己エネルギーが準粒子エネルギーへの依存性を持つため、準粒子方程式はセルフコンシステントに解く必要がある。しかし、GW 近似のセルフコンシステント計算は計算コストが非常に高いため現実的な計算方法ではない。この原因は GW 近似では分極関数の非占有軌道が多数必要であること、遮蔽クーロン相互作用の振動数依存性による数値的振動数積分が必要であることに由来する。そこで、Hybertsen と Louie は準粒子方程式を Kohn-Sham 方程式 [3,55] から得た Kohn-Sham 固有値と Kohn-Sham 波動関数を利用して解く one-shot GW 法 [6,56] を提案した。one-shot GW 法はバンドギャップ計算で大きな成功を評価されてきた [53,57]。Hybertsen と Louie の提案では価電子帯と伝導帯の計算に限定したが、one-shot GW 法は内殻電子軌道にも自然に拡張可能である。

軌道準位  $n$  と  $\mathbf{k}$  空間のサンプリング点  $\mathbf{k}$  毎の Kohn-Sham 方程式と準粒子方程式は次の式 (2.29) および式 (2.30) で表される。

$$H_0\phi_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' V_{xc}^{\text{KS}}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\phi_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}}(\mathbf{r}') = \varepsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}}\phi_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \quad (2.29)$$

$$H_0\phi_{n,\mathbf{k}}^{\text{QP}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{QP}})\phi_{n,\mathbf{k}}^{\text{QP}}(\mathbf{r}') = \varepsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{QP}}\phi_{n,\mathbf{k}}^{\text{QP}}(\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

ここで、 $\varepsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}}$ 、 $\phi_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}}$ 、 $V_{xc}^{\text{KS}}$  はそれぞれ Kohn-Sham 固有値、Kohn-Sham 波動関数、交換相関エネルギーを意味する。ただし  $H_0 = h(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}$  は一体ハミルトニアンと Hartree ポテンシャル  $V_{\text{Hartree}}$  の和であり、自己エネルギーからは Hartree ポテンシャル  $V_{\text{Hartree}}$  を差し引いてある。one-shot 計算では  $\phi_{n,\mathbf{k}}^{\text{QP}}(\mathbf{r}) \simeq \phi_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = |n, \mathbf{k}\rangle$  のように Kohn-Sham 波動関数で準粒子波動関数を近似する。そして、Kohn-Sham 方程式と準粒子方程式の差をとると、準粒子エネルギーは式 (2.31) で表される。式 (2.31) での自己エネルギーは準粒子エネルギー依存性を持つため、one-shot GW 法では Kohn-Sham 固有値まわりでの線形外挿として準粒子エネルギーは式 (2.33) のように得られる。

$$\varepsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{QP}} = \varepsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}} + \langle n, \mathbf{k} | \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{QP}}) - V_{xc}^{\text{KS}}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') | n, \mathbf{k} \rangle \quad (2.31)$$

$$\simeq \varepsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}} + \langle n, \mathbf{k} | \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}}) - V_{xc}^{\text{KS}}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') | n, \mathbf{k} \rangle + \frac{\Delta\Sigma}{\Delta\varepsilon}(\varepsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{QP}} - \varepsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}}) \quad (2.32)$$

$$= \varepsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}} + \left[ 1 - \frac{\Delta\Sigma_{xc}^{\text{GW}}}{\Delta\varepsilon} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}}} \right]^{-1} \langle n, \mathbf{k} | \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}}) - V_{xc}^{\text{KS}}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') | n, \mathbf{k} \rangle \quad (2.33)$$

Kohn-Sham 固有値と Kohn-Sham 波動関数を用いて準粒子エネルギーを算出する式 (2.33) を解くことが one-shot GW 法の中心的問題となる。以下では GW 近似における自己エネルギーの行列要素  $\langle n, \mathbf{k} | \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}}) | n, \mathbf{k} \rangle$  の計算手順をまとめる。one-shot GW 法では Kohn-Sham 波動関

数  $\phi_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}}$  と Kohn-Sham 固有値  $\varepsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}}$  を使い、Green 関数  $G_1$  は式 (2.34) で表される。

$$G_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \simeq \sum_{n,\mathbf{k}} \frac{\phi_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \phi_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}*}(\mathbf{r}')}{\omega - \varepsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}} - i\eta} \quad (2.34)$$

分極関数  $P$ 、遮蔽クーロン相互作用  $W$ 、自己エネルギー  $\Sigma$  は 2 つの電子位置座標  $(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  に依存する。これらの実空間  $(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  から運動量空間  $(\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mathbf{G}')$  への離散 Fourier 変換は式 (2.35) を用いている。

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} W_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'} \quad (2.35)$$

$\mathbf{q}$  は既約単位格子を越えて振動する運動量ベクトルである。 $\mathbf{G}, \mathbf{G}'$  は既約逆格子空間ベクトルである。 $\mathbf{G}$  と  $\mathbf{G}'$  が独立に現れることは考えている系が空間的に一様でなく  $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$  に独立に依存する局所場効果 [58] に起因するためである。図 2.2 のように遮蔽クーロン相互作用  $W$  に含まれる裸のクーロン相互作用  $v$  の項と分けることで、GW 近似の自己エネルギー  $\Sigma^{\text{GW}}$  は次のように Fock 項  $\Sigma_x$  と相関項  $\Sigma_c$  に分けて考えることが出来る。

$$\Sigma^{\text{GW}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega + \omega') W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega') d\omega' \quad (2.36)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega + \omega') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') e^{i\eta\omega'} d\omega' \\ &\quad + \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' G_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega + \omega') [W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega') - v(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] e^{i\eta\omega'} \end{aligned} \quad (2.37)$$

$$= \Sigma_x + \Sigma_c(\omega) \quad (2.38)$$

Heaviside 関数の性質を利用して、Fock 項は解析的に振動数  $\omega'$  の積分が可能であり、その行列要素は式 (2.39) のように表される。

$$\langle n, \mathbf{k} | \Sigma_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | n, \mathbf{k} \rangle = \sum_{n'}^{\text{occupy}} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'} \langle n, \mathbf{k} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} | n', \mathbf{k} - \mathbf{q} \rangle \langle n', \mathbf{k} - \mathbf{q} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'} | n, \mathbf{k} \rangle v(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \quad (2.39)$$

一方、相関項の計算には分極関数、誘電関数、遮蔽クーロン相互作用を順番に求める必要がある。

乱雑位相近似の分極関数  $P^0$  は式 (2.34) の Green 関数を用いて、式 (2.40) のように計算される。

$$\begin{aligned}
P^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) &= -2i \int d\omega' G_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) G_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega' - \omega) \\
&= 2 \sum_{n, \mathbf{k}} \sum_{n', \mathbf{k}'}^{\text{occupy empty}} \phi_{n, \mathbf{k}}^{\text{KS}*}(\mathbf{r}) \phi_{n', \mathbf{k}'}^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \phi_{n', \mathbf{k}'}^{\text{KS}*}(\mathbf{r}') \phi_{n, \mathbf{k}}^{\text{KS}}(\mathbf{r}') \\
&\quad \times \left[ \frac{1}{\omega - \varepsilon_{n', \mathbf{k}'}^{\text{KS}} + \varepsilon_{n, \mathbf{k}}^{\text{KS}} + i\eta} - \frac{1}{\omega + \varepsilon_{n', \mathbf{k}'}^{\text{KS}} - \varepsilon_{n, \mathbf{k}}^{\text{KS}} - i\eta} \right] \tag{2.40}
\end{aligned}$$

実空間  $(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  から逆格子空間  $(\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mathbf{G}')$  への Fourier 変換後の分極関数  $P_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^0(\mathbf{q}, \omega)$  は式 (2.41) で表される。

$$\begin{aligned}
P_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^0(\mathbf{q}, \omega) &= 2 \sum_{\mathbf{k}} \sum_n^{\text{occ}} \sum_{n'}^{\text{emp}} \langle n, \mathbf{k} | e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} | n', \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle \langle n', \mathbf{k} + \mathbf{q} | e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}'} | n, \mathbf{k} \rangle \\
&\quad \times \left[ \frac{1}{\omega - \varepsilon_{n', \mathbf{k} + \mathbf{q}}^{\text{KS}} + \varepsilon_{n, \mathbf{k}}^{\text{KS}} + i\eta} - \frac{1}{\omega + \varepsilon_{n', \mathbf{k} + \mathbf{q}}^{\text{KS}} - \varepsilon_{n, \mathbf{k}}^{\text{KS}} - i\eta} \right] \tag{2.41}
\end{aligned}$$

また、誘電関数  $\epsilon$  と遮蔽クーロン相互作用  $W$  は式 (2.41) の分極関数  $P_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^0(\mathbf{q}, \omega)$  を使って、式 (2.42) と式 (2.43) で表される。

$$\epsilon_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) = \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} - v(\mathbf{q} + \mathbf{G}) P_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^0(\mathbf{q}, \omega) \tag{2.42}$$

$$W_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) v(\mathbf{q} + \mathbf{G}') \tag{2.43}$$

相関項は式 (2.44) のように振動数積分を含む行列要素を評価する。

$$\begin{aligned}
\langle n, \mathbf{k} | \Sigma_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_{n, \mathbf{k}}^{\text{KS}}) | n, \mathbf{k} \rangle &= \frac{i}{2\pi} \sum_{n'} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'} \langle n, \mathbf{k} | e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} | n', \mathbf{k} - \mathbf{q} \rangle \langle n', \mathbf{k} - \mathbf{q} | e^{-i(\mathbf{q} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}'} | n, \mathbf{k} \rangle \\
&\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\eta\omega'} d\omega' \left( W_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega') - v(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \right) \\
&\quad \times \left[ \frac{1}{\varepsilon_{n, \mathbf{k}}^{\text{KS}} + \omega' - \varepsilon_{n', \mathbf{k} - \mathbf{q}}^{\text{KS}} - i\eta_{n', \mathbf{k} - \mathbf{q}}} \right] \tag{2.44}
\end{aligned}$$

## 2.5 Bethe-Salpeter 方程式

準粒子方程式では準粒子エネルギーとして光電子の発生に関する束縛エネルギーを算出することはできるが、光吸収エネルギーや発光エネルギーのような遷移エネルギーを直接的に算出することはできない。遷移に関与する軌道の準粒子エネルギー同士の差分を遷移エネルギーとして扱っても、光吸収で重要な電子-正孔間の相互作用を考慮していない問題がある。この問題の解決法として、Strinati が固有値問題として定式化した Bethe-Salpeter 方程式が有効である [59]。Rohlfing と Louie は価電子帯から伝導帯への吸収エネルギーと光吸収スペクトルについて分子、クラスター、結晶といった実際の系における Bethe-Salpeter 方程式の第一原理計算を詳しく紹介している [60,61]。本節では固有方程式としての Bethe-Salpeter 方程式に関して内容を確認する。位置  $\mathbf{r}$ 、スピン  $\sigma$ 、時刻  $t$  の変数を  $1 = (x_1, t_1) = (\mathbf{r}_1, \sigma_1, t_1)$  と表す。

節 2.1 で確認した  $n$  粒子 Green 関数から 2 粒子 Green 関数は式 (2.45) ように定義される。

$$G_2(1, 2; 1', 2') = (-i)^2 \langle N, 0 | T[\hat{\psi}(1)\hat{\psi}(2)\hat{\psi}^\dagger(1')\hat{\psi}^\dagger(2')] | N, 0 \rangle \quad (2.45)$$

2 粒子 Green 関数は 2 粒子相関関数  $L$  と相互作用のない場合の 2 粒子相関関数を  $L_0 = G_1 G_1$  を用いて式 (2.46) と書ける。

$$\begin{aligned} G_2(1, 2; 1', 2') &= L(1, 2; 1', 2') + G_1(1, 1')G_1(2, 2') \\ &= L(1, 2; 1', 2') + L_0(1, 2; 1', 2') \end{aligned} \quad (2.46)$$

この 2 粒子相関関数  $L$  に関するセルフコンシステント型の方程式が Bethe-Salpeter 方程式 [62] である。

$$\begin{aligned} L(1, 2; 1', 2') &= L_0(1, 2; 1', 2') \\ &+ \int d(3456)L_0(1, 4; 1'3)\Xi(3, 5; 4, 6)L(6, 2; 5, 2') \end{aligned} \quad (2.47)$$

この Bethe-Salpeter 方程式では 1 粒子 Green 関数同士の相互作用を記述した方程式となる。Bethe-Salpeter 方程式には電子-電子対、正孔-正孔対、電子-正孔対のように相互作用に関する組み合わせが 3 種類あるが [4]、ここでは電子-正孔間相互作用に限定する。その電子-正孔間相互作用はカーネル関数  $\Xi$  によって与えられる。カーネル関数  $\Xi$  は式 (2.48) のように 1 粒子 Green 関数に対する自己エネルギーの汎関数微分で表される。

$$\Xi(3, 5; 4, 6) = \frac{\delta \Sigma(3, 4)}{\delta G_1(6, 5)} \quad (2.48)$$

準粒子方程式の解として電子と正孔の準粒子エネルギーと準粒子波動関数が与えられると、2粒子相関関数の Lehmann 表示は次のようになる。

$$L_0(x_1, x_2, x_1', x_2'; \omega) = i \sum_{n,m} \left[ \frac{\phi_m^{\text{QP}}(x_1) \phi_n^{\text{QP}*}(x_1') \phi_n^{\text{QP}}(x_2) \phi_m^{\text{QP}*}(x_2')}{\omega - (\varepsilon_m^{\text{QP}} - \varepsilon_n^{\text{QP}}) + i\eta} - \frac{\phi_n^{\text{QP}}(x_1) \phi_m^{\text{QP}*}(x_1') \phi_m^{\text{QP}}(x_2) \phi_n^{\text{QP}*}(x_2')}{\omega + (\varepsilon_m^{\text{QP}} - \varepsilon_n^{\text{QP}}) - i\eta} \right] \quad (2.49)$$

$$L(x_1, x_2, x_1', x_2'; \omega) = i \sum_{\lambda} \left[ \frac{\chi_{\lambda}(x_1, x_1') \chi_{\lambda}^*(x_2', x_2)}{\omega - \Omega^{\lambda} + i\eta} - \frac{\chi_{\lambda}(x_2, x_2') \chi_{\lambda}^*(x_1', x_1)}{\omega + \Omega^{\lambda} - i\eta} \right] \quad (2.50)$$

ここで  $n, m, \lambda, \Omega_{\lambda}$  はそれぞれ、占有準位、非占有準位、励起子準位、励起子準位  $\lambda$  の遷移エネルギーを表す。 $\chi_{\lambda}(x_1, x_2)$  は Bethe-Sapleter 振幅と呼ばれ、式 (2.51) のように表される。

$$\chi_{\lambda}(x_1, x_2) = \sum_n \sum_m \left[ A_{nm}^{\lambda} \phi_n^{\text{QP}}(x_2) \phi_m^{\text{QP}*}(x_1) + B_{nm}^{\lambda} \phi_m^{\text{QP}}(x_2) \phi_n^{\text{QP}*}(x_1) \right] \quad (2.51)$$

式 (2.51) から確認できるように励起子準位  $\lambda$  の波動関数を記述する Bethe-Sapeter 振幅は 1 対 1 の電子-正孔対ではなく、複数の軌道が掛け合わさった状態として現れる。これこそが、 $\Delta$ SCF 法では記述できない励起子効果であり、2粒子 Green 関数を取り扱うことの重要性が存在する。以上の 2粒子相関関数、Bethe-Sapeter 振幅を用いて、Bethe-Salpeter 方程式は式 (2.52) の固有方程式に帰着する。

$$\begin{aligned} (\varepsilon_m^{\text{QP}} - \varepsilon_n^{\text{QP}}) \delta_{nn'} \delta_{mm'} A_{n'm'}^{\lambda} + \sum_{n''m''} K_{nm,n''m''}^{AA}(\Omega^{\lambda}) A_{n''m''}^{\lambda} + \sum_{n''m''} K_{nm,n''m''}^{AB}(\Omega^{\lambda}) B_{n''m''}^{\lambda} &= \Omega^{\lambda} \delta_{nn'} \delta_{mm'} A_{n'm'}^{\lambda} \\ \sum_{n''m''} K_{nm,n''m''}^{BA}(\Omega^{\lambda}) A_{n''m''}^{\lambda} + (\varepsilon_m^{\text{QP}} - \varepsilon_n^{\text{QP}}) \delta_{nn'} \delta_{mm'} B_{n'm'}^{\lambda} + \sum_{n''m''} K_{nm,n''m''}^{BB}(\Omega^{\lambda}) B_{n''m''}^{\lambda} &= -\Omega^{\lambda} \delta_{nn'} \delta_{mm'} B_{n'm'}^{\lambda} \end{aligned} \quad (2.52)$$

式 (2.52) の固有値として遷移エネルギー  $\Omega^{\lambda}$  が得られる。カーネル関数の各行列要素は次のように記述される。

$$K_{nm,n'm'}^{AA}(\Omega^{\lambda}) = i \int d(3456) \phi_n^{\text{QP}}(x_4) \phi_m^{\text{QP}*}(x_3) \Xi(x_3, x_5, x_4, x_6; \Omega^{\lambda}) \phi_{n'}^{\text{QP}}(x_5) \phi_{m'}^{\text{QP}*}(x_6) \quad (2.53)$$

$$K_{nm,n'm'}^{AB}(\Omega^{\lambda}) = i \int d(3456) \phi_n^{\text{QP}}(x_4) \phi_m^{\text{QP}*}(x_3) \Xi(x_3, x_5, x_4, x_6; \Omega^{\lambda}) \phi_{n'}^{\text{QP}}(x_6) \phi_{m'}^{\text{QP}*}(x_5) \quad (2.54)$$

$$K_{nm,n'm'}^{BA}(\Omega^{\lambda}) = i \int d(3456) \phi_n^{\text{QP}}(x_3) \phi_m^{\text{QP}*}(x_4) \Xi(x_3, x_5, x_4, x_6; \Omega^{\lambda}) \phi_{n'}^{\text{QP}}(x_5) \phi_{m'}^{\text{QP}*}(x_6) \quad (2.55)$$

$$K_{nm,n'm'}^{BB}(\Omega^{\lambda}) = i \int d(3456) \phi_n^{\text{QP}}(x_3) \phi_m^{\text{QP}*}(x_4) \Xi(x_3, x_5, x_4, x_6; \Omega^{\lambda}) \phi_{n'}^{\text{QP}}(x_6) \phi_{m'}^{\text{QP}*}(x_5) \quad (2.56)$$

この固有値方程式では BSE ハミルトニアンは  $2 \times 2$  の行列で示されるが、スピン座標を省略した表式である。 $\uparrow\uparrow$ 、 $\uparrow\downarrow$ 、 $\downarrow\uparrow$ 、 $\downarrow\downarrow$  のように 4 通りの singlet 励起と triplet 励起を考慮すると、スピン分極系での全ての励起パターンは  $8 \times 8$  の行列となる。

## 第3章 X線光電子分光法に関するGW計算と自己遮蔽効果

本章では第一章で紹介した結晶系のXPSに関する問題を対象とした研究を報告する。節3.1ではXPSの内殻電子束縛エネルギーと緩和エネルギーに関する研究背景を詳細に述べ、本章で扱う問題と目的を明確化する。節3.2では第2章で紹介したone-shot GW法に関する振動数依存性の計算方法を詳細に述べる。また緩和エネルギーの分析方法と自己遮蔽効果への対応方法も確認する。節3.3では計算対象の系と詳細な計算条件を列挙する。節3.4では内殻電子束縛エネルギーの実験予測精度、緩和エネルギーの寄与、自己遮蔽効果の影響を計算結果に基づいて議論する。節3.5では本章の研究成果に関するまとめを述べる。

### 3.1 背景と目的

XPSの第一原理計算に関する歴史をたどると、その黎明期では内殻電子束縛エネルギーの計算には始状態効果のみを考慮していた[27]。具体的には、Koopman定理に基づいて、Hartree-Fock(HF)計算の内殻準位に関するエネルギー固有値 $\epsilon_i^{\text{HF}}$ を単純に内殻電子束縛エネルギーとして扱っていた[10,11]。しかし、1993年のPehlke等[28]が始状態効果のみでは化学シフトを表現できないことを報告して以来、終状態の遮蔽効果を取り込むことが内殻電子束縛エネルギーの高精度計算に不可欠であると認識されている[27,30,31]。Hartree-Fock近似を超えて終状態の遮蔽効果を考慮した代表的な第一原理計算法として $\Delta\text{SCF}$ 法が存在する[29–31]。第一章でも紹介したように、 $\Delta\text{SCF}$ 法では始状態と終状態の各電子配置における全エネルギーを計算し、その全エネルギー差から束縛エネルギーを直接的に求める[32]。しかし、このような方法ではいくつかの問題は存在する。1つ目は、密度汎関数理論[3,55]はその適用範囲を基底状態に限定した理論であり、内殻正孔を持つ終状態のような励起状態に関しては密度汎関数理論の適用限界を超えている。2つ目は、バンドギャップを持つ半導体や絶縁体に対する終状態の電子状態が正確ではないことである。周期的境界条件の下で $\Delta\text{SCF}$ 法を終状態へ適用する場合、ユニットセルの電荷中性条件を破綻させてしまうため電荷補正が必要となる[33–35]。電荷補正をすると $N-1$ 電子系ではなく $N$ 電子系を計算することになる。金属結晶ではFermi準位近傍に電荷を追加することで遮蔽効果に影響を与えないが、バンドギャップのある物質では本来の遮蔽効果を変化させてしまうため、この電荷補正は半

導体や絶縁体に対して不適切であると Susi 等 [33] は指摘されている。Susi の指摘を具体的に示す Walter 等の先行研究 [34] がある。Walter 等の研究では、密度汎関数理論を適用した  $\Delta$ SCF 法で計算した内殻電子束縛エネルギーと実験値を比較して、物理的に明確な説明が見つからないが経験的なオフセットパラメーター  $\delta = E_b^{\text{cal}} - E_b^{\text{expt}}$  が存在することを示した。このオフセットパラメーターは汎関数の種類にも依存しているが、依存性の差異は不明確である。さらに、Frozen Core 近似 [32] のような終状態の遮蔽効果を意図的に制限する近似が最近の研究 [33–35] においても利用されているが、内殻電子束縛エネルギーへの遮蔽効果に内殻電子が影響しないという判断は推測の域にとどまっている。単に内殻電子束縛エネルギーの計算結果が実験値と一致を示すことの確認だけでは第一原理計算手法として不十分である。

ここまで述べてきたように内殻電子束縛エネルギーの高精度計算と同時に終状態の遮蔽効果を定量的に議論する必要がある。しかし、内殻電子束縛エネルギーと緩和エネルギー (定量的な遮蔽効果) との関係を  $\Delta$ SCF 法に基づいて議論することは困難である。Hedin [63] や Bechstedt [64] は、定量的な遮蔽効果の先行研究として軌道  $i$  の Hartree-Fock エネルギー固有値  $\varepsilon_i^{\text{HF}}$  と、分極ポテンシャル [63] と呼ばれる緩和エネルギー  $R_i$  の関係を次のように示した。

$$R_i + \varepsilon_i^{\text{HF}} = -E_b \quad (3.1)$$

つまり、束縛エネルギー  $E_b$  の負符号の中で、Hartree-Fock エネルギー固有値  $\varepsilon_i^{\text{HF}}$  として記述されないエネルギー寄与として緩和エネルギー  $R_i$  を表す。Koopman 定理から Hartree-Fock 近似計算のエネルギー固有値  $\varepsilon_i^{\text{HF}}$  は遮蔽効果による波動関数の変化を含まないため、緩和エネルギー  $R_i$  は終状態の遮蔽効果を全て含んでいる。実際の物質を対象とした計算例ではないが、Bechstedt [64] は結晶系の緩和エネルギーを取り扱う方法として Green 関数法の必要性を示した。Green 関数法では自己エネルギーの摂動展開により、準粒子エネルギーに含まれる緩和エネルギーを分離して定量化することができる。軌道  $i$  に対する緩和エネルギー  $R_i$  は自己エネルギーの相関項  $\Sigma_c(\varepsilon_i)$  の期待値として以下のように示される。

$$R_i = \langle i | \Sigma_c(\varepsilon_i^{\text{QP}}) | i \rangle \quad (3.2)$$

ここで、 $\varepsilon_i^{\text{QP}}$  と  $|i\rangle$  は軌道  $i$  の準粒子エネルギーと準粒子波動関数を意味する。式 (3.1) からわかるように、第 2 章で確認した準粒子エネルギー計算から直接的に緩和エネルギーを算出できる利点が Green 関数法には存在する。したがって、Green 関数法に基づいた第一原理計算は内殻電子束縛エネルギー計算と緩和エネルギー評価を両立する優れたアプローチであると言える。

Green 関数法に基づいた第一原理計算手法として、長距離相関の遮蔽効果を取り込んだ GW



近似 [5, 51–53] が有力候補に挙げられるが、内殻電子束縛エネルギーおよび緩和エネルギーの計算に適用するにはいくつかの課題が存在する。1つ目は、GW 近似の自己エネルギーには振動数依存性があるが、計算コストを理由に数値的振動数積分は避けられて、一般化プラズモンポール (GPP:generalized plasmon pole) モデル [6] が利用されてきた。価電子帯の束縛エネルギー計算では数値的振動数積分の必要性に関する再調査が進められているが [56, 65, 66]、内殻電子領域では未だ GPP モデルの有効性や数値的振動数積分の必要性は不明である。2つ目は、GW 近似の分極関数には物理的に不適切な自己遮蔽効果が含まれていることが指摘されている [67–69]。Fock 項は内殻軌道で大きい寄与を持ち、また Hartree 項に対して自己相互作用の補正する効果を考慮すると、内殻電子束縛エネルギー計算でも GW 近似の自己遮蔽効果について検討する価値は十分にある。3つ目は、これまでの GW 計算のほとんどは価電子と伝導電子の特性に焦点が当てられており、全電子 GW 計算の事例は少ない。そのため、内殻電子束縛エネルギー計算における緩和エネルギーに対する内殻電子寄与は不明である。

以上より、本章の研究目的は3つ存在する。1つ目は、バンドギャップを持つ結晶系の内殻電子束縛エネルギー計算に関して GW 近似の GPP モデルと数値的振動数積分を比較検討である。2つ目は、全電子 GW 計算の緩和エネルギー以外に、内殻電子と価電子の個別の緩和エネルギー寄与を分析する。3つ目は、自己遮蔽効果を補正した GW 計算を内殻電子束縛エネルギー計算に適用し、通常の GW 計算との実験再現精度を比較する。

## 3.2 計算方法

第3章では、第2章で述べた one-shot GW 計算とその改良手法を適用する。準粒子エネルギーを計算するため、one-shot GW 法では第2章で登場した次の式を用いる。

$$\varepsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{QP}} = \varepsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}} + Z_{n,\mathbf{k}} \langle n, \mathbf{k} | \left[ \Sigma_{\text{xc}}^{\text{GW}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}}) - \mathbf{V}_{\text{xc}}^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right] | n, \mathbf{k} \rangle \quad (3.3)$$

ここで繰り込み因子  $Z_{n,\mathbf{k}}$  は次のように定義される。

$$Z_{n,\mathbf{k}} = \left[ 1 - \frac{\Delta \Sigma_{\text{xc}}^{\text{GW}}}{\Delta \varepsilon} \Big|_{\varepsilon = \varepsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}}} \right]^{-1} \quad (3.4)$$

自己エネルギーに GW 近似を適用した場合の相関項  $\Sigma_c^{\text{GW}} = \Sigma_{\text{xc}}^{\text{GW}} - \Sigma_x$  は式 (3.2) の緩和エネルギーを記述する電子相関に対応する。Fock 項は第2章と同様であるが、相関項の行列要素は次のように変形する。

$$\begin{aligned} \langle n, \mathbf{k} | \Sigma_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}}) | n, \mathbf{k} \rangle &= \sum_{n'} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'} \langle n, \mathbf{k} | e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} | n', \mathbf{k} - \mathbf{q} \rangle \langle n', \mathbf{k} - \mathbf{q} | e^{-i(\mathbf{q} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}'} | n, \mathbf{k} \rangle \\ &\times \frac{i}{2\pi} \int_0^\infty e^{i\eta\omega'} d\omega' \left( W_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega') - v(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \right) \\ &\times \left[ \frac{1}{\varepsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}} + \omega' - \varepsilon_{n', \mathbf{k} - \mathbf{q}}^{\text{KS}} - i\eta_{n', \mathbf{k} - \mathbf{q}}} + \frac{1}{\varepsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}} - \omega' - \varepsilon_{n', \mathbf{k} - \mathbf{q}}^{\text{KS}} - i\eta_{n', \mathbf{k} - \mathbf{q}}} \right] \end{aligned} \quad (3.5)$$

遮蔽クーロン相互作用が偶関数  $W(\omega') = W(-\omega')$  であるから、ここでは数値積分の計算量を削減するために積分区間  $[-\infty, \infty]$  を  $[0, \infty]$  のように変更した。本節では分極関数を式 (3.6) および式 (3.7) のように記述する。

$$P_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^0(\mathbf{q}, \omega') = 2 \sum_m^{\text{occ}} P_{m, \mathbf{G}, \mathbf{G}'}^0(\mathbf{q}, \omega') \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} P_{m, \mathbf{G}, \mathbf{G}'}^0(\mathbf{q}, \omega') &= \sum_{m'}^{\text{emp}} \left( \frac{\langle m', \mathbf{k} | e^{-i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} | m, \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle \langle m, \mathbf{k} + \mathbf{q} | e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}'} | m', \mathbf{k} \rangle}{\omega' - \varepsilon_{m', \mathbf{k}}^{\text{KS}} + \varepsilon_{m, \mathbf{k} + \mathbf{q}}^{\text{KS}} + i\eta} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\langle m, \mathbf{k} | e^{-i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} | m', \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle \langle m', \mathbf{k} + \mathbf{q} | e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}'} | m, \mathbf{k} \rangle}{\omega' - \varepsilon_{m, \mathbf{k}}^{\text{KS}} + \varepsilon_{m', \mathbf{k} + \mathbf{q}}^{\text{KS}} - i\eta} \right) \end{aligned} \quad (3.7)$$

相関項については動的遮蔽クーロン相互作用の振動数依存性があり、数値的振動数積分の計算を

直接的に行うには膨大な計算量を必要とする。Hybertsen と Louie は数値的振動数積分を回避するために GPP モデルを提案した。GPP モデルでは式 (3.8) と式 (3.9) を使用する。

$$\text{Im}\epsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1} = A_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \left[ \delta(\omega - \tilde{\omega}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}) + \delta(\omega + \tilde{\omega}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}) \right] \quad (3.8)$$

$$\text{Re}\epsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1} = \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + \frac{\Omega_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^2}{\omega^2 - \tilde{\omega}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^2} \quad (3.9)$$

$\tilde{\omega}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}$  はプラズモン振動数、 $A_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}$  はプラズモン振動数の強度、 $\Omega_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^2$  は実部での振動強度を表す。式 (3.8) のように GPP モデルでは一つの振動数での集団励起のみしか遮蔽効果には寄与しないことを意味している。

$$\text{Re}\epsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega = 0) = \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^\infty d\omega \frac{1}{\omega} \text{Im}\epsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) \quad (3.10)$$

$$\int_0^\infty d\omega \omega \text{Im}\epsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\pi}{2} \omega_p^2 \frac{(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot (\mathbf{q} + \mathbf{G}')}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \frac{\rho(\mathbf{G} - \mathbf{G}')}{\rho(0)} \equiv -\frac{\pi}{2} \Omega_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^2 \quad (3.11)$$

これらのパラメータは Johnson の振動数総和則 [70]、誘電関数の静的極限  $\omega \rightarrow 0$ 、Kramers-Kronig の関係式から決定される。

$$\tilde{\omega}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^2 = \frac{\Omega_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^2}{\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} - \epsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega = 0)} \quad (3.12)$$

$$\Omega_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^2(\mathbf{q}) = \omega_{pl}^2 \frac{(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot (\mathbf{q} + \mathbf{G}')}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \frac{\rho(\mathbf{G} - \mathbf{G}')}{\rho(0)} \quad (3.13)$$

$\rho$  は電子密度、 $w_{pl} = \sqrt{4\pi\rho(0)}$  はプラズマ振動数を表す。GPP モデルでの相関項の期待値は式 (3.14) で表される。

$$\begin{aligned} \langle n, \mathbf{k} | \Sigma_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}}) | n, \mathbf{k} \rangle &= \sum_{n'}^{\text{occupy}} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \langle n, \mathbf{k} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} | n', \mathbf{k} - \mathbf{q} \rangle \langle n', \mathbf{k} - \mathbf{q} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'} | n, \mathbf{k} \rangle \\ &\times \frac{1}{2} \frac{\Omega_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^2(\mathbf{q})}{\tilde{\omega}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}) [\epsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}} - \epsilon_{n',\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\text{KS}} + \tilde{\omega}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q})]} v(\mathbf{q} + \mathbf{G}') \\ &+ \sum_{n'}^{\text{empty}} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \langle n, \mathbf{k} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} | n', \mathbf{k} - \mathbf{q} \rangle \langle n', \mathbf{k} - \mathbf{q} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'} | n, \mathbf{k} \rangle \\ &\times \frac{1}{2} \frac{\Omega_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^2(\mathbf{q})}{\tilde{\omega}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}) [\epsilon_{n,\mathbf{k}}^{\text{KS}} - \epsilon_{n',\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\text{KS}} - \tilde{\omega}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q})]} v(\mathbf{q} + \mathbf{G}') \end{aligned} \quad (3.14)$$

次に緩和エネルギーの分析方法を記述する。Frozen core 近似で無視される内殻電子からの遮蔽効果を式 (3.2) の緩和エネルギーから評価するため、次のように分極関数  $P^0$  を内殻電子の分極  $P^{\text{core}}$  と価電子の分極  $P^{\text{valence}}$  に分離する。

$$P^0 = 2 \sum_m^{\text{occ}} P_m^0 = 2 \sum_m^{\text{core}} P_m^0 + 2 \sum_m^{\text{valence}} P_m^0 = P^{\text{core}} + P^{\text{valence}} \quad (3.15)$$

これらの分極関数による遮蔽クーロン相互作用を  $W^\alpha = (1 - vP^\alpha)^{-1}v$  ( $\alpha = \text{core or valence}$ ) として定義する。内殻電子と価電子のそれぞれの遮蔽効果による軌道  $n$  への緩和エネルギーを式 (3.16) と式 (3.17) のように定義する。

$$\begin{aligned} R_n^{\text{core}} &= \langle n | \Sigma_c^{\text{core}} | n \rangle \\ &= \langle n | iGW^{\text{core}} | n \rangle \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} R_n^{\text{valence}} &= \langle n | \Sigma_c^{\text{valence}} | n \rangle \\ &= \langle n | iGW^{\text{valence}} | n \rangle \end{aligned} \quad (3.17)$$

ここで  $R_{1s}^{\text{core}}$  は内殻軌道  $1s$  の束縛エネルギーに対する内殻電子からの遮蔽効果を意味する。

上記までの通常の GW 近似に加えて、自己遮蔽効果を補正した GW 近似を導入する。自己遮蔽効果 [67–69] は XPS 過程の終状態の遮蔽効果において重大な問題となり、この自己遮蔽効果は以下のように説明される。例えば、 $1s$  軌道に内殻正孔が生成された後、スピンを考慮した  $1s$  軌道には占有軌道と非占有軌道が存在する状況を考える。この状況では  $1s$  軌道に残った内殻電子だけが内殻正孔を遮蔽するはずである。しかし、GW 近似では始状態で占有状態にあった全ての軌道による分極を取り込んでしまうため、過剰な緩和エネルギーが発生する。自己遮蔽効果を補正した GW 計算では自己遮蔽効果によるこの過剰な緩和エネルギーを排除する。軌道  $i$  の自己遮蔽効果を補正した分極関数 (self-screening corrected polarization function)  $P_{\text{SSC}}^0$  を次のように導入する。

$$P_{\text{SSC}}^0 = 2 \sum_{m(\neq i)}^{\text{occ}} P_m^0 + P_i^0 \quad (3.18)$$

式 (3.18) の分極関数から遮蔽クーロン相互作用を  $W^{\text{SSC}} = (1 - vP^{\text{SSC}})^{-1}v$  のように改めて、自己遮蔽効果を補正した GW 近似 (SSC-GWA: self-screening corrected GW approximation) を  $\Sigma^{\text{SSC-GW}} = iGW^{\text{SSC}}$  として計算する。

### 3.3 計算条件

表 3.1: GW 計算の計算条件を示す。計算対象物質、結晶構造、格子定数、原子基底 (AO)、平面波のカットオフエネルギー  $E_{\text{PW}}^{\text{cutoff}}$ 、Fock 項のカットオフエネルギー  $E_{\text{x}}^{\text{cutoff}}$ 、相関項のカットオフエネルギー  $E_{\text{c}}^{\text{cutoff}}$ 、軌道数、 $k$  点数を列挙する。原著論文 [1] より引用。

material	structure	lattice parameter (Å)	AO	$E_{\text{PW}}^{\text{cutoff}}$ PW (eV)	$E_{\text{x}}^{\text{cutoff}}$ exchange (eV)	$E_{\text{c}}^{\text{cutoff}}$ correlat- ion (eV)	number of levels	$\mathbf{k}$ points, $\mathbf{k}_{\text{s}}$ points, $\mathbf{q}$ points
silicon	diamond	$a = b = c = 3.840$	Si1s2s2p	2,204	13,223	1,469	520	8, 10, 8
diamond	diamond	$a = b = c = 2.500$	C1s	2,913	16,275	1,180	360	8, 10, 8
$\beta$ -SiC	zinc blend	$a = b = c = 3.063$	Si1s2s2p, C1s	3,607	18,529	2,308	560	8, 10, 8
h-BN	hexagonal	$a = b = 2.491, c = 6.687$	(B,N)1s	4,750	18,998	2,932	350	18, 9, 12
AIP	zinc blend	$a = b = c = 3.863$	(Al,P)1s2s2p	2,579	16,125	1,703	750	8, 10, 8

本研究の計算対象物質は silicon、diamond、 $\beta$ -SiC、 $h$ -BN、AIP とした。これらの結晶系について、格子定数の決定には CASTEP [71, 72] の局所密度近似による構造最適化計算を利用した。それ以外の計算について、平面波 (PW:plane wave) と数値的原子軌道 (AO:atomic orbital) を基底関数とする全電子混合基底関数プログラム TOMBO [73] を用いて一連の GW 計算を実施した。本研究の one-shot GW 計算では局所密度近似の DFT 計算から得られる Kohn-Sham 固有値と Kohn-Sham 波動関数を利用した。局所密度近似には Perdew-Zunger の交換相関関数を使用した [74]。また、内殻軌道の計算精度を高めるため、DFT 計算の際に mass-velocity 項と Darwin 項による半相対論補正を考慮した。その他、本研究の詳細な計算条件を表 4.1 に示す。

### 3.4 計算結果と考察

#### 3.4.1 参照準位問題

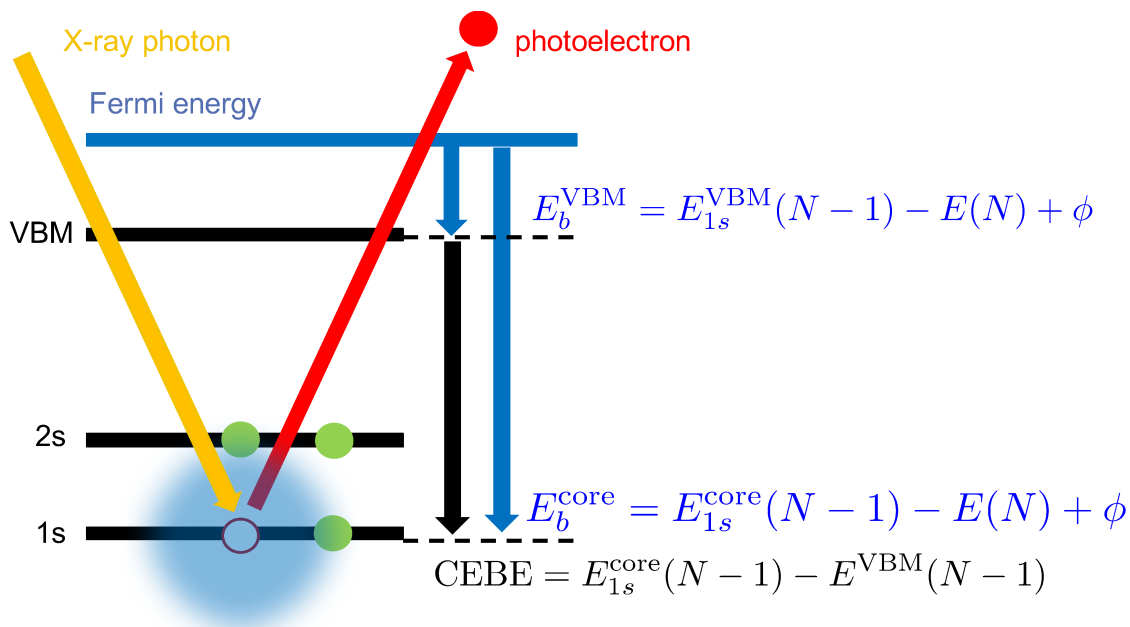


図 3.1: XPS における内殻電子束縛エネルギーの定義に関する概要図。原著論文 [1] より引用。

まず XPS の実験値と正確な比較検討を行うための参照準位問題 [27] を議論し、非金属系の内殻電子束縛エネルギーを再定義する。結晶系での XPS 実験において束縛エネルギーは分光計のフェルミ準位  $\varepsilon_F^{\text{spec}}$  を参照準位として測定される。真空準位と分光計のフェルミ準位  $\varepsilon_F^{\text{spec}}$  から得られる仕事関数  $\phi = -\varepsilon_F^{\text{spec}} + \varepsilon^{\text{vacuum}}$  を用いて、束縛エネルギーは  $E_b = E(N-1) - E(N) + \phi$  として定義される。金属の場合には電気伝導性が良く、測定装置と物質間のフェルミ準位が一致するため、参照準位となる仕事関数  $\phi$  と束縛エネルギーは実験環境に依存しない測定が可能である。しかしながら、バンドギャップを持つ半導体と絶縁体では参照準位問題 [27] が存在する。ここでの参照準位問題とは半導体と絶縁体では測定装置と物質間のフェルミ準位が必ずしも一致しないため、仕事関数  $\phi$  の値が不確定になってしまう問題を意味する。実際、過去の第一原理計算研究に関する報告では内殻電子束縛エネルギーの実験値は非常に散逸した値を参照していた [34]。バンドギャップを持つ半導体や絶縁体では参照準位問題が存在するため、単純に実験値と第一原理計算の結果を比較することは不適切である。

このような問題を解決する方法として、分光計の仕事関数は実験中に一定値 [10] であることを利用する。図 3.1 に示すように、価電子帯の最大占有準位 (VBM: valence band maximum)  $E_b^{\text{VBM}} =$

$E^{\text{VBM}}(N-1) - E(N) + \phi$  と内殻軌道準位  $E_b^{\text{core}} = E^{\text{core}}(N-1) - E(N) + \phi$  は同一の仕事関数  $\phi$  を共有しているため、 $E_b^{\text{VBM}}$  を参照準位に設定すれば物質に固有の内殻電子束縛エネルギーを定義できる。そこで、本研究で計算結果と比較するために内殻電子束縛エネルギーを  $\text{CEBE} = E_b^{\text{core}} - E_b^{\text{VBM}}$  と再定義する。このように価電子準位でオフセットする方法はバンドギャップが不連続な半導体-半導体界面の XPS 実験で利用される方法である [75, 76]。

### 3.4.2 プラズモンポールモデルと数値的振動数積分の比較

前節で再確認した定義に基づいて、本節では内殻電子束縛エネルギーに対する GPP モデルと数値的振動数積分の実験再現精度を比較および検証する。表 3.2 に GPP モデルと数値的振動数積分で評価した内殻電子束縛エネルギーの GW 計算結果と対応する実験値を示す。

Si2p(silicon)、C1s(diamond)、Si2p( $\beta$ -SiC)、C1s( $\beta$ -SiC)、N1s(h-BN)、B1s(h-BN)、Al2p(AlP) に対して、 $\text{CEBE}(\text{GPP})$  と  $\text{CEBE}(\text{NI})$  の差  $\text{CEBE}(\text{GPP}) - \text{CEBE}(\text{NI})$  はそれぞれ 0.9 eV、5.0 eV、1.0 eV、2.0 eV、2.5 eV、2.0 eV、1.0 eV であった。節 3.2 で確認したように、GPP モデルではプラズモン振動数による集団励起のみが遮蔽効果に寄与すると仮定する。しかしながら、このような仮定に基づいた GPP モデルでは振動数空間において多数のピークを持つような誘電関数を正確に記述することができていない。内殻電子束縛エネルギーに対する GW 計算について、表 3.2 と図 3.2 で示した結果から GPP モデルは数値的振動数積分に置き換わる計算手法として不適切であると言える。

次に、数値的振動数積分による GW 計算で評価した内殻電子束縛エネルギー  $\text{CEBE}(\text{NI})$  の実験再現精度を検証する。 $\text{CEBE}(\text{NI})$  と対応する実験値  $\text{CEBE}(\text{Expt})$  との差  $\text{CEBE}(\text{NI}) - \text{CEBE}(\text{Expt})$  は、Si2p(silicon)、C1s(diamond)、C1s( $\beta$ -SiC)、Si2p( $\beta$ -SiC)、B1s(h-BN)、N1s(h-BN)、Al2p(AlP) のそれぞれについて -0.2 eV、-0.7 eV、-1.1 eV、0.3 eV、-1.5 eV、-1.3 eV、-0.2 eV であった。この結果の全体的な傾向として、数値的振動数積分を適用した GW 計算による内殻電子束縛エネルギーは実験値と比べて過小評価する傾向にあった。一方で GPP モデルを適用した GW 計算は内殻電子束縛エネルギーを過大評価する傾向にあった。表 3.2 から確認できるように、数値的振動数積分を適用した場合の緩和エネルギー  $R(\text{NI})$  は GPP モデルを適用した緩和エネルギー  $R(\text{GPP})$  よりも大きい。数値的振動数積分による GW 計算では集団励起と個別励起の両方の寄与を考慮するため、GPP より大きい緩和エネルギーを算出すると理解できる。内殻電子束縛エネルギー計算結果と実験値の差  $\text{CEBE}(\text{NI}) - \text{CEBE}(\text{Expt})$  として評価した GW 近似の実験再現精度について、C1s( $\beta$ -SiC)、B1s(h-BN)、N1s(h-BN) は 1 eV よりわずかに大きい誤差を示し、GW 近似の内殻電子束縛エネルギー計算は実験値を過小評価する傾向にあった。

表 3.2: 緩和エネルギー  $R_i$  の計算結果と内殻電子束縛エネルギーの計算結果 CEBE および実験値 CEBE(Expt)。GPP と NI はそれぞれ GPP モデルと数値的振動数積分の GW 計算を意味する。SSC は数値的振動数積分を用いた自己遮蔽効果補正 GW 計算を意味する。原著論文 [1] より引用。(eV 単位)

material	orbital	$R_i$			CEBE (eV)			
		(GPP)	(NI)	(SSC)	(GPP)	(NI)	(SSC)	(Expt)
silicon	Si2p	10.5	11.2	11.0	99.7	98.8	98.8	98.95 <sup>a</sup>
diamond	C1s	12.5	14.0	13.4	288.7	283.7	284.1	284.44 <sup>b</sup>
$\beta$ -SiC	Si2p	9.9	10.7	10.2	100.6	99.6	100.2	99.3 $\pm$ 0.1 <sup>c</sup>
	C1s	15.0	15.5	14.2	282.4	280.4	281.3	281.45 <sup>c</sup>
h-BN	N1s	16.7	17.3	16.9	395.6	393.1	393.4	394.4 <sup>d</sup>
	B1s	12.0	12.7	12.0	187.2	185.2	185.7	186.7 <sup>d</sup>
AlP	Al2p	8.7	9.6	9.2	73.2	72.2	72.5	72.43 $\pm$ 0.03 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Ref. [77], <sup>b</sup> Ref. [78], <sup>c</sup> Ref. [75], <sup>d</sup> Ref. [79], <sup>e</sup> Ref. [76].

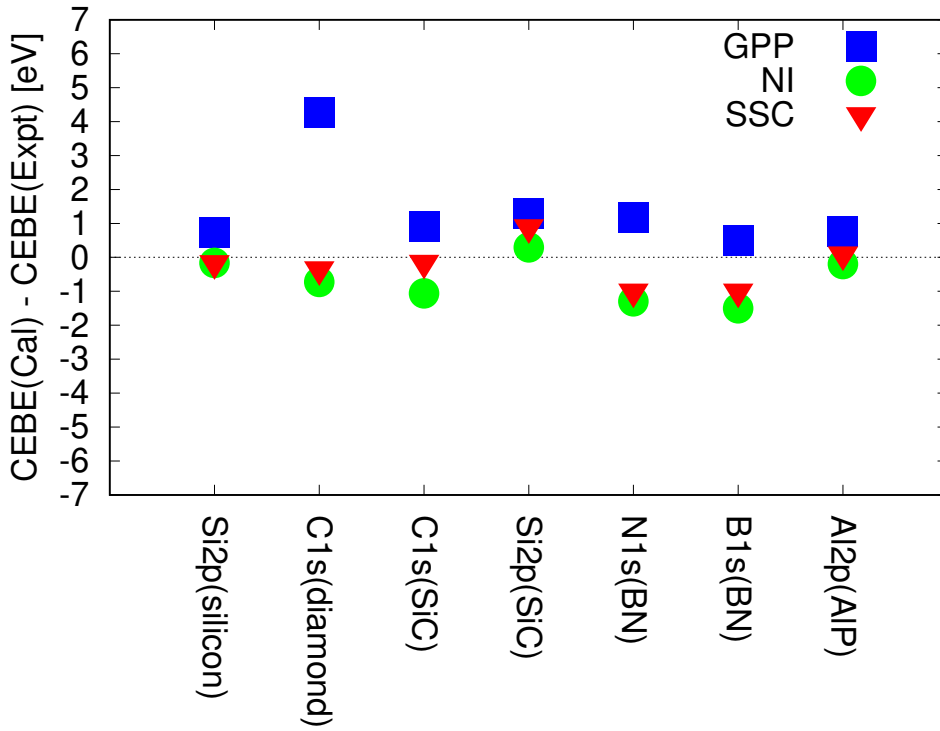


図 3.2: 内殻電子束縛エネルギーの実験値と計算値の誤差  $CEBE(\text{Cal}) - CEBE(\text{Expt})$  を示す。GPP と NI はそれぞれ GPP モデルと数値的振動数積分の GW 計算を意味する。SSC は数値的振動数積分を用いた自己遮蔽効果補正 GW 計算を意味する。原著論文 [1] より引用。(eV 単位)



### 3.4.3 緩和エネルギー寄与に関する分析

表 3.3: 各内殻軌道  $i$  への緩和エネルギー  $R_i$  について価電子、内殻電子、全電子ごとの寄与を  $R_i^{\text{valence}}$ 、 $R_i^{\text{core}}$ 、 $R_i^{\text{all}}$  として示す。これらは数値的振動数積分を適用した GW 計算結果である。原著論文 [1] より引用。(eV 単位)

material	orbital	$R_i^{\text{all}}$ (NI)	$R_i^{\text{core}}$ (NI)	$R_i^{\text{valence}}$ (NI)	
silicon	Si2p	11.2	6.6	7.7	
	Si2s	12.4	7.3	6.9	
diamond	C1s	14.0	2.2	12.4	
	$\beta$ -SiC	Si2p	10.7	6.2	6.6
	Si2s	12.3	8.1	6.2	
BN	C1s	15.5	2.5	13.8	
	N1s	17.3	2.0	16.1	
BN	B1s	12.7	3.1	10.5	
	AlP	Al2p	9.6	5.6	5.7

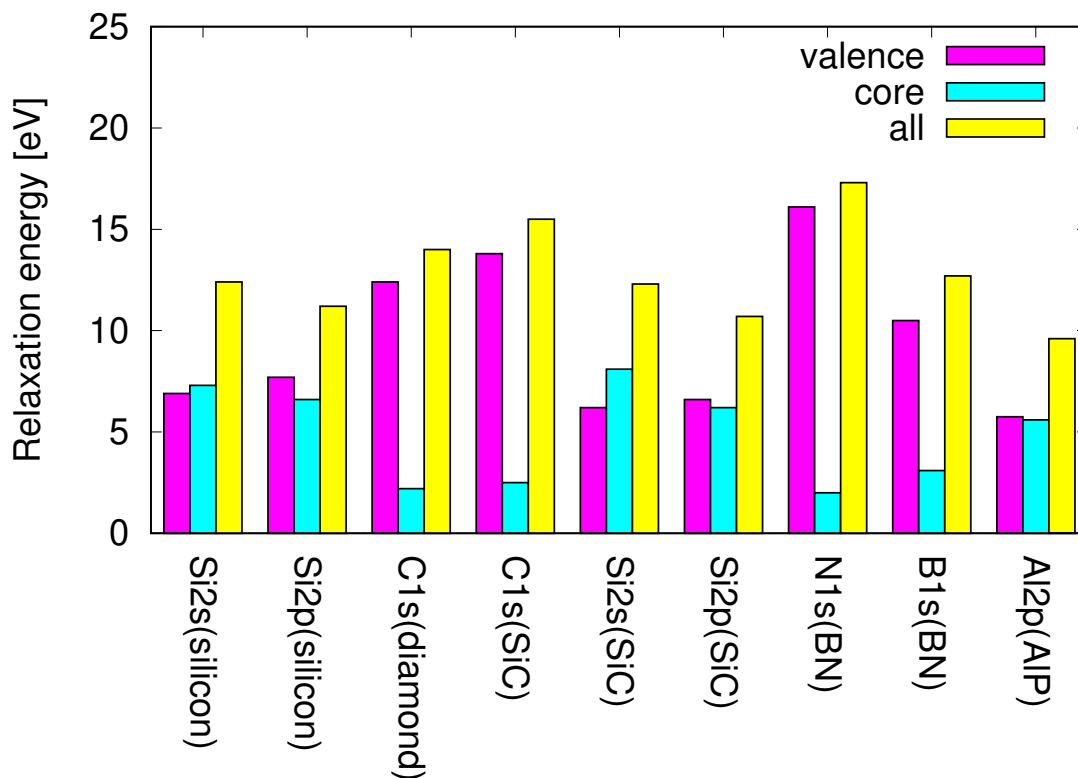


図 3.3: 各内殻軌道  $i$  に対する価電子 (マゼンタ色)、内殻電子 (シアン色)、全電子 (黄色) による緩和エネルギーの計算結果を示す。原著論文 [1] より引用。(eV 単位)

表 3.3 と図 3.3 に価電子、内殻電子、全電子ごとの寄与による緩和エネルギーを示す。第二周期元素である B 原子、C 原子、N 原子、O 原子の 1s 軌道について内殻電子による緩和エネルギー  $R_i^{\text{core}}(\text{NI})$  は価電子による緩和エネルギー  $R_i^{\text{valence}}(\text{NI})$  よりも小さいという傾向が確認できた。その一方で、第三周期元素である Si 原子と Al 原子の 2s/2p 軌道に関して  $R_i^{\text{core}}(\text{NI})$  は  $R_i^{\text{valence}}(\text{NI})$  と同等の寄与を持つことが確認できた。この結果から、Frozen core 近似のような価電子だけで遮蔽効果を考慮することは不十分であり、特に第三周期元素の内殻電子束縛エネルギーの GW 計算には全電子計算が不可避であると言える。内殻電子励起の場合、終状態は高励起状態であり、内殻正孔周辺の内殻電子による遮蔽効果も存在するのである。この傾向は内殻電子の数に関連している。第 2 周期元素には 1s 軌道しか分極に寄与する内殻電子が存在しないが、第 3 周期元素では 1s 軌道、2s 軌道、2p 軌道が分極に寄与できるため上記のような傾向になる。本節では、緩和エネルギーに関する調査を通して価電子と内殻電子の両方が遮蔽効果に重要であり、信頼性の高い内殻電子束縛エネルギーのためには全電子計算が必要であることを確認した。

#### 3.4.4 自己遮蔽補正 GW 計算

節 3.4.2 で確認したように数値的振動数積分を適用した GW 計算では内殻電子束縛エネルギーをわずかに過小評価する傾向であった。この原因として、GW 近似自体がパウリの排他原理を満たさない [67-69] ことがあげられる。この問題は自己遮蔽効果とも呼ばれ、物理的に矛盾した緩和エネルギーへの寄与が GW 近似で計算した内殻電子束縛エネルギーの過小評価を引き起こす可能性がある。本節では GW 近似に内在する自己遮蔽効果が XPS の内殻電子束縛エネルギーと緩和エネルギーにどの程度影響するか、自己遮蔽効果を補正した GW 計算により検証した。

数値的振動数積分を適用した通常の GW 計算と自己遮蔽効果を補正した GW 計算による内殻電子束縛エネルギー CEBE(SSC) を表 3.2 に示す。また、実験値と計算結果との差も図 3.2 に示す。C1s(diamond)、C1s( $\beta$ -SiC)、N1s(h-BN)、B1s(h-BN) に対して、CEBE(SSC) の方が CEBE(NI) よりも実験値 CEBE(Expt) により一致する結果を示した。特に、C1s( $\beta$ -SiC) に関しては誤差 0.1 eV の実験再現精度を示した。

さらに、表 3.2 に示すように、自己遮蔽効果を補正した緩和エネルギー  $R_i(\text{SSC})$  は通常の GW 計算による緩和エネルギー  $R_i(\text{NI})$  よりも小さい値  $R_i(\text{SSC}) < R_i(\text{NI})$  を示した。図 3.2 から確認できるように、自己遮蔽効果を補正した場合の方が過剰な緩和エネルギーを改善した結果として、より実験値に近い内殻電子束縛エネルギーを示した。さらに表 3.2 から、Si2p や Al2p のような第三周期元素に関する自己遮蔽効果の補正は 0.2-0.5 eV 程度の微小なエネルギー変化であったが、第二周期元素の 1s 軌道に関しては、0.4-1.3 eV もの比較的大きなエネルギー変化であったという特徴も確認できた。この特徴は第二周期元素の 1s 軌道に関する内殻電子束縛エネルギー計算では

自己遮蔽効果の補正が特に重要であることを意味している。本節では、自己遮蔽効果を補正した GW 近似の方が補正なしの GW 近似と比較して内殻電子束縛エネルギーをより高精度に計算し、絶対誤差 1 eV の範囲で実験値と一致することを確認した。

### 3.4.5 $\Delta$ SCF 法と GW 近似の関係

最後に、なぜ GW 近似や自己遮蔽効果を補正した GW 近似が内殻電子束縛エネルギーを高精度に計算できたのか、 $\Delta$ SCF 法との理論的構造の違いを議論する。Hedin の研究 [63] によると Hartree-Fock 近似による  $\Delta$ SCF 法は 2 次の直接項を取り込んだ摂動計算と対応する。また Galitskii-Migdal の全エネルギー [80] から、行列要素  $\langle 1s | \Sigma_{xc} | 1s \rangle$  は Hartree 項を除いた 1s 軌道に対する電子間相互作用を意味する。したがって、GW 計算に現れる行列要素  $\langle 1s | \Sigma_{xc}^{GW} - \Sigma^{2d} - V_{xc}^{LDA} | 1s \rangle$  は GW 近似によって記述される遮蔽効果の中で Fock 項と 2 次の直接項を超えた電子相関を意味する。つまり、本研究の GW 計算と自己遮蔽効果補正 GW 計算では 2 次の直接項を超えた高次の遮蔽効果を考慮することで高精度計算を実現可能していると理解できる。本質的に  $\Delta$ SCF 法は 2 次摂動までの計算精度しか到達できない問題があり、高次の電子相関を取り込んだ計算を必要とする内殻電子束縛エネルギーには自己エネルギーを系統的に摂動展開できる Green 関数法が有効である。

### 3.5 まとめ

本章の研究では XPS の内殻電子束縛エネルギーと緩和エネルギーに関して Green 関数法に基づいた通常の GW 計算および自己遮蔽効果補正付き GW 計算の精度を検証した。本章の研究からは 3 点の成果がある。内殻電子と価電子に分離して緩和エネルギーを分析した結果、第三周期元素では価電子だけでなく内殻電子の緩和エネルギー寄与も重要であることが確認された。この事実は信頼性のある内殻電子束縛エネルギーを求めるためには全電子計算の重要性を意味する。一般化プラズモンポールモデルと比較して数値的振動数積分を実施した全電子 GW 計算では一切の経験的パラメーターに頼らずに XPS の内殻電子束縛エネルギーを再現することができた。ただし、過剰な緩和エネルギーが存在するため、この GW 計算により得られた内殻電子束縛エネルギーは実験値よりも僅かに過小評価する傾向にあった。そこで、XPS の内殻電子束縛エネルギーに影響する自己遮蔽効果の改善を実施した。自己遮蔽効果を補正した GW 計算を提案および検証したところ、過剰な緩和エネルギーの改善に伴い、内殻電子束縛エネルギーの計算誤差は補正なしの GW 計算より改善される傾向を示した。本章の研究では自己遮蔽効果補正 GW 計算により、一切の経験的パラメーターを用いることなく、内殻電子束縛エネルギーを 1 eV 以下 (平均 0.5 eV) の誤差範囲で再現することに成功した。

最後に GW 計算と  $\Delta$ SCF 法の理論的構造の違いを検討した。両者は共通して束縛エネルギーの定義に従い終状態効果を反映した計算手法であるが、電子相関の記述範囲が違いがある。すなわち、 $\Delta$ SCF 法は 2 次の直接項までの電子相関を考慮するが、一方で GW 近似は Fock 項と 2 次の直接項に加えてより高次の直接項も電子相関として記述する。そのため、本章で検証した通常の GW 計算と自己遮蔽効果を補正した GW 計算は  $\Delta$ SCF 法よりも正確に緩和エネルギーを考慮した内殻電子束縛エネルギーを算出できたのである。

# 第4章 X線発光分光法に関する拡張GW+BSE 計算

第4章では、第1章にて目的として挙げた Green 関数法を用いた XES の第一原理計算に関する研究を述べる。節 4.1 では第1章にて紹介した XES に関する第一原理計算の研究課題を詳細に言及し、具体的な研究方針を明確化する。節 4.2 では拡張 GW+BSE 法の計算方法を紹介する。節 4.3 では計算対象の系と詳細な計算条件を列挙する。節 4.4 では X 線発光エネルギーの実験再現精度、価電子準位の帰属分析、XES における励起子効果を計算結果に基づいて議論する。節 4.5 では本章の研究成果に関するまとめを述べる。

## 4.1 背景と目的

近年では XES を対象とした第一原理計算手法開発が活発化している [43,81–86]。本節では XES に関係した第一原理計算の先行研究から課題と目的を整理する。第1章でも言及したように、第一次光学過程の XPS や XAS は基底状態を始状態とするが、第二次光学過程の XES は内殻正孔を持つ励起状態を始状態とする。そのため、XES では内殻正孔を持つ電子状態に対応する第一原理計算を必要とする問題が存在する。

Bagus 等は内殻正孔による遮蔽効果を取り扱うため Hartree-Fock 近似による  $\Delta$ SCF 法を孤立系の XPS 計算へ適用する先駆的研究 [29] を実施した。さらに、Ågren 等 [87] は Hartree-Fock 近似の  $\Delta$ SCF 法を初めて XES スペクトル計算へ適用した。ここまでは  $\Delta$ SCF 法に基づいているため、励起効果のような電子-正孔間の相互作用は考慮していない。XAS との相補関係にあるという特徴から、電子-正孔間相互作用を考慮した XAS 計算に用いられてきた第一原理計算手法である TD-DFT、EOM-CCSD 法を適用して Besley は XES スペクトルを計算した [43]。Besley の計算では X 線発光エネルギーについて、BLYP 交換相関関数 [88,89] と B3LYP 交換相関関数 [90–92] を使用した TD-DFT 計算は、実験値と 10 eV 程度の乖離が存在した。一方、SRC 交換相関関数による TD-DFT 計算、B3LYP 交換相関関数による  $\Delta$ SCF 計算、EOM-CCSD 計算の結果は実験値と高精度に一致した。しかし、XES スペクトルの発光ピークに関しては問題が未解決のままである。具体的には、 $\text{CH}_3\text{OH}$  分子について C 原子 K 端の XES スペクトル計算で示された発光ピーク数は実験よりも少ない結果であった。

本来、XES は価電子の電子状態分析に活用される X 線分光法である。いくつかの X 線発光エネルギーが高精度であっても、計算による発光ピークが実験結果と対応していなければ化学分析を誤る可能性がある。このような XES スペクトルの第一原理計算手法に関する問題解決には、やはり XES の始状態に関する遮蔽効果と終状態の電子-正孔間相互作用を適切に取り扱う必要がある。ただし、この問題解決には密度汎関数理論のような基底状態の電子状態計算を基本とする第一原理計算手法の適用限界を超えた計算に取り組む困難がある。

上記の背景において、内殻正孔を持つ電子状態に対応し、X 線発光エネルギーの高精度計算と XES スペクトルの価電子状態分析を実現する新規第一原理計算手法が要請される。XES 過程に関する第一原理計算のこのような課題を解決する方法として、多体摂動論 [4,48] を基礎とする Green 関数法が有効である。その理由として Green 関数法には 2 つの利点がある。1 つ目の利点は、第 2 章で確認したように準粒子描像に基づいた Green 関数法は準粒子方程式や Bethe-Salpeter 方程式 [4,57,59-62] を解くことにより、束縛エネルギーや遷移エネルギーなどの励起スペクトルを直接的に算出できる利点がある。実際に、GW+BSE 計算は電子-正孔間相互作用である励起子効果を取り込んで分子、クラスター、固体の XAS スペクトル計算に成功してきた [45,47,93,94]。さらに、XPS 過程の内殻電子束縛エネルギーに対する第一原理研究も高精度計算へ向けた事例が登場しつつある [1,95,96]。第二の利点として、近年に提案された拡張準粒子方程式 [50] を適用することで、Green 関数法では任意の励起状態を始状態とした電子状態計算が可能である。この利点を活用すれば、始状態に内殻正孔を電子配置とすることを正當的に取り扱い、XES スペクトルの第一原理計算を実現可能となる。

本章の目的は、XES スペクトルの第一原理計算手法として拡張準粒子方程式に基づいた GW+BSE(拡張 GW+BSE) 計算を提案および検証することである。さらに、拡張 GW+BSE 法により計算した XES スペクトルについて価電子準位の帰属分析を実施して、本手法の実用性を示す。

## 4.2 計算方法

本節では XES を目的とした拡張 GW+BSE 法 [2] の計算方法を述べる。拡張 GW+BSE 法では拡張準粒子方程式に基づいて内殻励起した電子状態の GW 計算を one-shot GW 法で実施した後、BSE 計算では電子-正孔間相互作用を考慮した X 線発光エネルギーなどのスペクトル情報を算出する。本節では Tamm-Dancoff 近似 [97] と GW 近似を適用したスピン分極系の計算方法を記述する。第 2 章や第 3 章と重複する部分も多いため、XES スペクトル計算に関係した要点に限定する。本節では位置座標、スピン座標、時刻を示す省略表記  $\mathbf{l} = (\mathbf{r}_1, \sigma_1, t_1)$  を使用する。

はじめに GW 近似  $\Sigma^{\text{GW}} = i\text{GW}$  の下で、 $N-1$  電子のスピン分極系の電子状態計算を行う。one-shot GW 計算法 [6, 56] は状態  $(n, \sigma)$  の準粒子エネルギー  $\varepsilon_{n\sigma}^{\text{QP}}$  を次のように計算できる。

$$\varepsilon_{n\sigma}^{\text{QP}} = \varepsilon_{n\sigma}^{\text{KS}} + Z_{n\sigma} \langle n, \sigma | \left[ \Sigma_{\sigma}^{\text{GW}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \varepsilon_{n\sigma}^{\text{KS}}) - V_{\sigma}^{\text{KSxc}}(r) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \right] | n, \sigma \rangle \quad (4.1)$$

ここで、 $\varepsilon_{n\sigma}^{\text{KS}}$  と  $V_{\sigma}^{\text{KSxc}}$  はそれぞれ状態  $(n, \sigma)$  の Kohn-Sham 固有値と Kohn-Sham 交換相関関数を示す。前章までと同様に one-shot GW 計算では準粒子波動関数は Kohn-Sham 波動関数を近似的に代用する。つまり、 $\phi_{n\sigma}^{\text{QP}} \simeq \phi_{n\sigma}^{\text{KS}} = |n, \sigma\rangle$  のように扱う。スピン分極系の繰り込み因子  $Z_{n\sigma}$  は次式で示される。

$$Z_{n\sigma} = \left[ 1 - \frac{\Delta \Sigma_{\sigma}^{\text{GW}}}{\Delta \varepsilon} \Bigg|_{\varepsilon = \varepsilon_{n\sigma}^{\text{KS}}} \right]^{-1} \quad (4.2)$$

自己エネルギーの行列要素に関する計算方法は第 2 章や第 3 章と同様であり、各スピン座標  $\sigma$  毎に計算を実施する。

次に BSE の計算方法を説明する。Tamm-Dancoff 近似を適用して singlet 励起に限定した場合、BSE の固有ベクトル  $A_{n\sigma, m\sigma}^{\lambda}$  と準粒子波動関数  $\phi_{n\sigma}^{\text{QP}}(\mathbf{r})$  を用いて、BSE の波動関数  $\chi_{\sigma, \sigma}^{\lambda}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  は式 (4.3) と近似される。

$$\chi_{\sigma, \sigma}^{\lambda}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \simeq \sum_n \sum_m^{\text{occupy empty}} A_{n\sigma, m\sigma}^{\lambda} \phi_{n\sigma}^{\text{QP}}(\mathbf{r}_2) \phi_{m\sigma}^{\text{QP}*}(\mathbf{r}_1) \quad (4.3)$$

GW 近似の下では電子-正孔間相互作用を記述するカーネル関数  $\Xi$  は式 (4.4) となる。

$$\begin{aligned}
\Xi(3, 5; 4, 6) &= \frac{\partial \Sigma(3, 4)}{\partial G_1(6, 5)} \\
&\simeq \frac{\partial [V_{\text{Hartree}}(3)\delta_{3,4} + \Sigma^{\text{GW}}(3, 4)]}{\partial G_1(6, 5)} \\
&\simeq -i\delta_{3,4}\delta_{5,6}v(3, 6) + i\delta_{3,6}\delta_{4,5}W(3, 4) \\
&= \Xi^x + \Xi^d
\end{aligned} \tag{4.4}$$

ここでは自己エネルギー  $\Sigma$  として Hartree ポテンシャル  $V_{\text{Hartree}}$  も加えている。さらに GW 近似への汎関数微分において、遮蔽クーロン相互作用の微分  $\frac{\partial W}{\partial G}$  を含む項は無視している。結果として残った  $\Xi^x$  は裸のクーロン相互作用の寄与による交換項、 $\Xi^d$  は動的遮蔽クーロン相互作用の寄与による直接項と呼ばれる。図 4.1 に交換項と直接項の Feynman 図形を示す。図 4.1 のように直接項は電子-正孔対に働く電子正孔間相互作用として作用し、セルフコンシステント型の BSE 方程式では直接項がはしご型図形を形成する。つまり、GW 近似を適用したカーネル関数は電子-正孔間の相互作用として短距離相関で重要なはしご型図形を取り込んでいる。

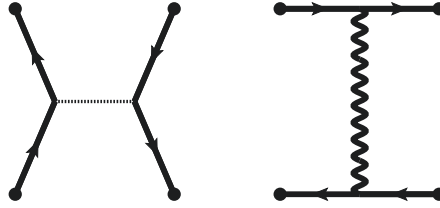


図 4.1: GW 近似を適用したカーネル関数の Feynman 図形を示す。左が交換項  $\Xi^x$ 、右が直接項  $\Xi^d$  を表す。

BSE ハミルトニアン の行列要素は交換項  $\Xi^x$  と直接項  $\Xi^d$  から構成され、各項を以下のように示す。

$$X_{n_1, m_1; n_2, m_2}^{\sigma, \sigma'} = \int \phi_{n_1 \sigma}^{\text{QP}*}(\mathbf{r}_1) \phi_{m_1 \sigma}^{\text{QP}}(\mathbf{r}_1) v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \phi_{n_2 \sigma'}^{\text{QP}}(\mathbf{r}_2) \phi_{m_2 \sigma'}^{\text{QP}*}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \tag{4.5}$$

$$\begin{aligned}
D_{n_1, m_1; n_2, m_2}^{\sigma, \sigma}(\Omega^\lambda) &= (\varepsilon_{n_1 \sigma}^{\text{QP}} - \varepsilon_{m_1 \sigma}^{\text{QP}}) \delta_{n_1, n_2} \delta_{m_1, m_2} \\
&\quad - \frac{i}{2\pi} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\omega \phi_{n_1 \sigma}^{\text{QP}*}(\mathbf{r}_1) \phi_{m_1 \sigma}^{\text{QP}}(\mathbf{r}_1) W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) \phi_{n_2 \sigma}^{\text{QP}}(\mathbf{r}_2) \phi_{m_2 \sigma}^{\text{QP}*}(\mathbf{r}_2) \\
&\quad \times \left[ \frac{1}{\Omega^\lambda - \omega - (\varepsilon_{n_2 \sigma}^{\text{QP}} - \varepsilon_{m_1 \sigma}^{\text{QP}})} + \frac{1}{\Omega^\lambda + \omega - (\varepsilon_{n_1 \sigma}^{\text{QP}} - \varepsilon_{m_2 \sigma}^{\text{QP}})} \right]
\end{aligned} \tag{4.6}$$



$D$  は電子-正孔対の準粒子エネルギー差も含む直接項の行列要素であり、 $X$  は交換項の行列要素である。GW 近似と Tamm-Dancoff 近似を適用して singlet 励起に限定したスピン分極系の BSE は式 (4.7) に示す  $2 \times 2$  の固有方程式に帰着する。

$$\begin{pmatrix} D_{\uparrow\uparrow} + X_{\uparrow\uparrow} & X_{\downarrow\uparrow} \\ X_{\uparrow\downarrow} & D_{\downarrow\downarrow} + X_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{\uparrow\uparrow}^\lambda \\ A_{\downarrow\downarrow}^\lambda \end{pmatrix} = \Omega^\lambda \begin{pmatrix} A_{\uparrow\uparrow}^\lambda \\ A_{\downarrow\downarrow}^\lambda \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

X 線発光スペクトルは誘電関数  $\epsilon_M$  [57, 98] の虚部により与えられる。Tamm-Dancoff 近似の下で、長波長極限  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  の誘電関数  $\epsilon_M^{\text{TDA}}$  は以下ようになる。

$$\epsilon_M^{\text{TDA}}(\omega) = 1 + \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} v(\mathbf{q}) \sum_\lambda \frac{\left| \sum_\sigma \sum_n^{\text{occupy}} \sum_m^{\text{empty}} \langle n\sigma | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | m\sigma \rangle A_{n\sigma, m\sigma}^\lambda \right|^2}{\Omega^\lambda - \omega} \quad (4.8)$$

### 4.3 計算条件

表 4.1: 拡張 GW+BSE 法による XES 計算の計算条件を示す。計算対象の分子、ユニットセル、数値的原子関数 (AO)、平面波 (PW) のカットオフエネルギー  $E_{\text{PW}}^{\text{cutoff}}$ 、Fock 項のカットオフエネルギー  $E_{\text{x}}^{\text{cutoff}}$ 、相関項のカットオフエネルギー  $E_{\text{c}}^{\text{cutoff}}$ 、軌道数を列挙する。原著論文 [2] より引用。

molecule	cell parameter (Å)	AO	$E_{\text{PW}}^{\text{cutoff}}$ PW (Ry)	$E_{\text{x}}^{\text{cutoff}}$ exchange (Ry)	$E_{\text{c}}^{\text{cutoff}}$ correlat- ion (Ry)	number of levels
CH <sub>4</sub>	$a = b = c = 12.0$	C1s	30.7	155.5	17.3	2000
NH <sub>3</sub>	$a = b = c = 10.0$	N1s	69.1	276.4	24.9	2000
H <sub>2</sub> O	$a = b = c = 10.0$	O1s	63.7	276.4	24.9	2500
CH <sub>3</sub> OH	$a = b = c = 14.0$	(C,O)1s	47.4	124.6	18.3	3000

本節では XES に拡張 GW+BSE 計算を適用した第一原理計算の計算条件を述べる。拡張 GW+BSE 法を適用する対象系は CH<sub>4</sub> 分子、NH<sub>3</sub> 分子、H<sub>2</sub>O 分子、CH<sub>3</sub>OH 分子とした。これらの分子系は TD-DFT、EOM-CCSD、 $\Delta$ SCF 法を用いた先行研究 [43] と実験 [99–102] の XES スペクトルが両方とも存在する。したがって、これらの分子系は新規計算手法の検証対象系として既存の第一原理計算手法との比較や実験との精度比較が実施可能となる。始状態の電子状態計算に必要な各分子系の 3 次元構造は PubChem3D のデータベースを利用した [103]。

本研究の計算手順は以下の通りである。XES の始状態を再現するため、本研究では内殻軌道に非占有軌道を持つ  $N-1$  電子系の電子配置を初期条件として設定した。この  $N-1$  電子系の始状態に対してスピン分極を含む DFT 計算を実施して、Kohn-Sham 固有値および Kohn-Sham 波動関数を算出した。この DFT 計算の結果では内殻正孔に由来する遮蔽効果を反映した電子状態を生成する。続いて、この Kohn-Sham 固有値と Kohn-Sham 波動関数を入力とした one-shot GW 計算を行い、準粒子エネルギーを算出した。最後に Tamm-Dancoff 近似と GW 近似を用いた singlet 励起の BSE ハミルトニアンについて固有値方程式を解き、誘電関数の虚部から発光スペクトルを算出した。

上記の計算には第 3 章と同様に全電子混合基底関数プログラム TOMBO を使用した [73]。DFT 計算では Perdew-Zunger の交換相関関数 [74] を使用した局所密度近似を適用した。また、内殻軌道の計算精度を高めるため、DFT 計算の際に mass-velocity 項と Darwin 項による半相対論補正を考慮した。本手法では GW 計算に加えて BSE 計算も実施するため計算コストが高くなりやすい。そのため、one-shot GW 計算と BSE 計算では動的遮蔽クーロン相互作用を含む GW 近似の相関項 [6] と BSE ハミルトニアンの直接項 [60] に対して GPP モデルを適用した。さらに式 (4.6) の直接項は BSE の遷移エネルギー  $\Omega^\lambda$  自体に依存性を持つため、Rohlfing の方法 [60] と同様に BSE

計算を繰り返し解くことで対応した。本研究の計算はすべて周期的境界条件が適用されているが、分子系を取り扱うためにクーロン相互作用に対して spherical cut 条件 [60] を適用した。全電子混合基底法で必要となる数値原子基底 AO と平面波 PW の計算条件、その他 GW 計算および BSE 計算の計算条件を表 4.1 に示す。

## 4.4 結果と考察

### 4.4.1 X線発光エネルギーの精度検証

表 4.2: 拡張 GW+BSE 法により計算された X 線発光エネルギーと先行研究の参考値および実験値を示す。原著論文 [2] より引用。(eV 単位)

Molecule	experimental assignment	GW+BSE	TD-DFT <sup>a</sup>			EOM-CCSD <sup>a</sup>	$\Delta$ SCF <sup>a</sup> (B3LYP)	Expt.
			(BLYP)	(B3LYP)	(SRC)			
CH <sub>4</sub>	1t <sub>2</sub> → 1a <sub>1</sub>	278.3	286.4	283.3	279.5	276.2	276.8	276.3 <sup>b</sup>
NH <sub>3</sub>	1e → 1a <sub>1</sub>	391.1	399.5	395.8	390.8	388.0	388.2	388.8 <sup>c</sup>
	2a <sub>1</sub> → 1a <sub>1</sub>	396.7	406.3	403.0	399.0	395.6	395.3	395.1 <sup>c</sup>
H <sub>2</sub> O	1b <sub>2</sub> → 1a <sub>1</sub>	523.0	534.3	530.0	524.0	521.0	520.9	521.0 <sup>d</sup>
	3a <sub>1</sub> → 1a <sub>1</sub>	526.8	538.2	534.3	528.9	525.4	525.0	525.1 <sup>d</sup>
	2a <sub>1</sub> → 1a <sub>1</sub>	529.2	540.0	536.2	531.3	527.8	527.2	527.0 <sup>d</sup>
CH <sub>3</sub> OH	5a' → 2a'	275.7	-	-	-	-	-	274.8 <sup>e</sup>
	1a'' → 2a'	278.2	-	-	-	-	-	276.6 <sup>e</sup>
	6a' → 2a'	279.0	287.5	284.1	279.8	276.6	278.0	277.4 <sup>e</sup>
	7a' → 2a'	280.8	290.1	286.1	281.5	278.7	280.4	279.5 <sup>e</sup>
	2a'' → 2a'	281.4	291.7	287.4	282.0	280.0	282.0	281.2 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Ref. [43],

<sup>b</sup> Ref. [99],

<sup>c</sup> Ref. [100],

<sup>d</sup> Ref. [101],

<sup>e</sup> Ref. [102].

本節では拡張 GW+BSE 法の計算結果と既知の XES 実験データを比較する。表 4.2 に CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、CH<sub>3</sub>OH の各分子を対象に計算した X 線発光エネルギーと対応する実験結果を列挙する。さらに、図 4.2 と図 4.3 に各対象分子に計算した XES スペクトルと対応する実験結果を示す。

CH<sub>4</sub> 分子について、拡張 GW+BSE 計算による C 原子 K 端の XES スペクトルでは 278.3 eV に 1 つの発光ピークが現れた。対応する実験値は 276.3 eV であり、計算値との差は 2.0 eV であった。NH<sub>3</sub> 分子について、拡張 GW+BSE 計算による N 原子 K 端の XES スペクトルでは 391.1 eV と 396.7 eV に合計 2 つの発光ピークが現れた。この計算結果に対応する実験値はそれぞれ 388.8 eV と 395.1 eV であり、計算値との差は 2.3 eV と 1.6 eV であった。H<sub>2</sub>O 分子について、拡張 GW+BSE 計算による O 原子 K 端の XES スペクトルでは 523.0 eV、526.8 eV、529.2 eV に合計 3 つの発光ピークが現れた。この計算結果に対応する実験値はそれぞれ 521.0 eV、525.1 eV、527.0 eV であり、計算値との差は 2.0 eV、1.7 eV、2.2 eV であった。CH<sub>3</sub>OH 分子について、拡張 GW+BSE 計算による C 原子 K 端の XES スペクトルでは 275.7 eV、278.2 eV、279.0 eV、280.8 eV、281.4 eV に合計 5 つの発光ピークが現れた。この計算結果に対応する実験値はそれぞれ 274.8 eV、276.6 eV、277.4 eV、279.5 eV、281.2 eV であり、計算値との差は 0.9 eV、1.6 eV、1.6 eV、1.3 eV、0.2 eV であった。

計算値は実験値に対して 1 eV 程度の過大評価が確認されたが、拡張 GW+BSE 法の X 線発光エネルギーに関する計算結果は対応する実験値を良く再現した。特に CH<sub>3</sub>OH 分子に関して、本手法の計算値と実験値の絶対誤差は 1.1 eV であった。この結果を先行研究と比較してみると、BLYP 交換相関関数、B3LYP 交換相関関数、SRC 交換相関関数 [44] による TD-DFT 計算の絶対誤差はそれぞれ 10.4 eV、6.5 eV、1.7 eV である。また、EOM-CCSD 法と B3LYP 交換相関関数による  $\Delta$ SCF 法の絶対誤差はそれぞれ 0.9 eV と 0.8 eV であった。ただし、これらの先行研究結果では 5 つ発光ピークの中で 3 つだけの結果しか示されていない。X 線発光エネルギーの実験再現精度に関して、拡張 GW+BSE 法は BLYP 交換相関関数、B3LYP 交換相関関数による TD-DFT 計算より優れた結果を示し、さらには EOM-CCSD や  $\Delta$ SCF 法に匹敵する結果を示した。

#### 4.4.2 XES スペクトルの価電子状態分析

表 4.3: XES 発光ピークの励起子準位  $S_n$  に対する各価電子準位の構成比率  $|A_{vc}^{S_n}|^2$  を示す。原著論文 [2] より引用。

Molecule	Exitonic state	$\Omega^{S_n}$	$ A_{vc}^{S_n} ^2$							Total
			HOMO-6	HOMO-5	HOMO-4	HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	
CH <sub>4</sub>	$S_1$	278.3	-	-	-	0.0	0.938	0.0211	0.0412	1
	$S_2$	278.3	-	-	-	0.0	0.0438	0.888	0.681	1
	$S_3$	278.3	-	-	-	0.0	0.249	0.00548	0.746	1
NH <sub>3</sub>	$S_1$	391.1	-	-	-	0.0	0.996	0.00431	0.0	1
	$S_2$	391.1	-	-	-	0.0	0.00166	0.998	0.0	1
	$S_3$	396.7	-	-	-	0.000788	0.0	0.0	0.999	1
H <sub>2</sub> O	$S_1$	522.8	-	-	-	0.0	0.999	0.0	0.0	1
	$S_2$	526.6	-	-	-	0.00355	0.0	0.996	0.0	1
	$S_3$	528.9	-	-	-	0.0	0.0	0.0	0.999	1
CH <sub>3</sub> OH	$S_1$	275.7	0.0	0.0428	0.648	0.0	0.0132	0.296	0.0	1
	$S_2$	278.2	0.0	0.0	0.0	0.737	0.0	0.0	0.262	1
	$S_3$	279.0	0.00737	0.0238	0.0272	0.0	0.710	0.231	0.0	1
	$S_4$	280.8	0.000117	0.000371	0.289	0.0	0.242	0.468	0.0	1
	$S_5$	281.4	0.0	0.0	0.0	0.262	0.0	0.0	0.737	1

本節では XES スペクトルの分析のため、BSE 波動関数と価電子の準粒子波動関数との関係を議論する。図 4.2 と図 4.3 に CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、CH<sub>3</sub>OH の各分子に対する XES スペクトルの計算結果と実験データ、さらには各発光ピークの励起子準位に対応した BSE 波動関数を示す。一方、図 4.4 と図 4.5 には図 4.2 と図 4.3 に対応する価電子の準粒子波動関数と準粒子エネルギーを示す。これらの図 4.2、図 4.3 および図 4.4、図 4.5 に示す波動関数は符号付きの実数値である。BSE 波動関数は式 (4.3) において正孔座標  $\mathbf{r}_h$  を励起原子の中心位置で固定した場合の波動関数である。XES スペクトルから価電子準位を特定するため、準粒子波動関数と BSE 波動関数の対応関係を考える。拡張 GW+BSE 法では BSE ハミルトニアンに関する固有値方程式の解として、各励起子準

位  $\lambda$  に対応した固有値  $\Omega^\lambda$  と固有ベクトル  $A_{vc}^\lambda$  を算出できる。これらの固有値と固有ベクトルは励起子準位に対応した励起子の遷移エネルギーおよび遷移確率振幅を意味する。XES スペクトルの各遷移エネルギー  $\Omega^\lambda = \Omega^{S_n}$  に対して、各価電子準位  $\phi_v(\mathbf{r}_e)$  から 1s 軌道の内殻正孔軌道  $\phi_{1s}(\mathbf{r}_h)$  へ遷移確率を  $|A_{v,1s}^{S_n}|^2$  として算出する。表 4.3 では XES スペクトル中の各励起子準位  $S_n$  に対する価電子準位の構成比率を示す。各励起子準位  $S_n$  の遷移確率  $|A_{v,1s}^{S_n}|^2$  は価電子準位  $v$  に対して和を計算すると 1 になり、各価電子準位の遷移確率への寄与  $|A_{v,1s}^{S_n}|^2$  は励起子準位  $S_n$  に関する混合比率を意味する。

図 4.3b には CH<sub>3</sub>OH 分子に関する C 原子 K 端の XES スペクトルの計算結果と実験データを図示する。さらに図 4.3b には各発光ピークの励起子準位に対応する BSE 波動関数も図示する。既知の実験データと同様に本研究の計算結果は 5 つの発光ピークを示した。ここで、この 5 つの発光ピークを  $S_n$  ( $n = 1-5$ ) という記号を与える。つまり、図 4.3b では 275.7 eV、278.2 eV、279.0 eV、280.8 eV、281.4 eV の発光ピークに対して、それぞれ拡張 GW+BSE 計算の励起子準位を  $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ 、 $S_4$ 、 $S_5$  と呼称する。275.7 eV に位置する励起子準位  $S_1$  はその構成比率として、64.8%、29.6%、4.3%、1.3% の割合でそれぞれ HOMO-4 軌道、HOMO-1 軌道、HOMO-5 軌道、HOMO-2 軌道の価電子に由来する。ここで 1% 未満の寄与となる価電子準位は無視している。278.2 eV に位置する励起子準位  $S_2$  はその構成比率として、73.7% と 26.2% の割合でそれぞれ HOMO-3 軌道と HOMO 軌道の価電子に由来する。励起子準位  $S_2$  では主要な寄与を持つ HOMO-3 軌道と HOMO 軌道の準粒子波動関数は C 原子周りで反対称であるため、BSE 波動関数の振幅は非常に小さい。279.0 eV に位置する励起子準位  $S_3$  はその構成比率として、71.0%、23.1%、2.7%、2.4% の割合でそれぞれ HOMO-2 軌道、HOMO-1 軌道、HOMO-4 軌道、HOMO-5 軌道の価電子に由来する。280.8 eV に位置する励起子準位  $S_4$  はその構成比率として、46.8%、28.9%、24.2% の割合でそれぞれ HOMO-1 軌道、HOMO-4 軌道、HOMO-2 軌道の価電子に由来する。281.4 eV に位置する励起子準位  $S_5$  はその構成比率として、73.7%、26.2% の割合でそれぞれ HOMO 軌道と HOMO-3 軌道の価電子に由来する。励起子準位  $S_2$  と同様に、反対称の準粒子波動関数により構成される励起子準位  $S_5$  の BSE 波動関数の振幅は小さい。以上の各励起子準位  $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ 、 $S_4$ 、 $S_5$  ではそれぞれ HOMO-4 軌道、HOMO-3 軌道、HOMO-2 軌道、HOMO-1 軌道、HOMO 軌道に最大の寄与を持つ。

図 4.3b に示す 5 つの発光ピークに対応する励起子準位は反対称構造とそれ以外の 2 種類に分類することができる。上記で価電子の構成比率を分析したように、 $S_2$  と  $S_5$  の励起子準位を示す BSE 波動関数は反対称型であり、HOMO 軌道と HOMO-3 軌道の 2 つの準粒子波動関数から構成される。CH<sub>3</sub>OH 分子の C 原子 K 端の XES スペクトルにおいて、これらの 2 つの準粒子波動関数だけが H 原子、C 原子、O 原子から構成される平面に対して反対称である。そのため、これらの 2

つの準粒子波動関数の組み合わせからは反対称型の励起子は  $S_2$  と  $S_5$  の 2 つだけに限定される。他方、 $S_1$ 、 $S_3$ 、 $S_4$  の励起子準位は反対称型には属さない BSE 波動関数であり、HOMO-1 軌道、HOMO-2 軌道、HOMO-4 軌道、HOMO-5 軌道、HOMO-6 軌道の準粒子波動関数から構成される。これらの 5 つの準粒子波動関数はいずれも反対称型以外の波動関数であるが、HOMO-6 軌道と HOMO-5 軌道は内殻正孔と禁制遷移を構成するため、 $S_1$ 、 $S_3$ 、 $S_4$  のいずれの励起子準位にもほとんど寄与を持たない。したがって、残る HOMO-1 軌道、HOMO-2 軌道、HOMO-4 軌道の準粒子波動関数だけが反対称型以外の励起子準位  $S_1$ 、 $S_3$ 、 $S_4$  に主要な寄与を持つ。

先行研究 [43] の TD-DFT、EOM-CCSD 計算では、 $\text{CH}_3\text{OH}$  分子に対する C 原子 K 端の XES スペクトルはいずれの計算手法でも 3 つの発光ピークしか示していない。このように実験と一致した発光ピークが得られていない第一原理計算結果では XES スペクトルへの価電子準位の帰属を解釈することが難しい。一方、本研究の拡張 GW+BSE 計算により得られた XES スペクトルは実験データ [102] と一致する 5 つの発光ピークを明確に示すことができた。この結果から、拡張 GW+BSE 法は TD-DFT 法や EOM-CCSD 法よりも正確に XES スペクトルを予測および解釈可能な第一原理計算法であると言える。

以下、 $\text{CH}_4$  分子、 $\text{NH}_3$  分子、 $\text{H}_2\text{O}$  分子について  $\text{CH}_3\text{OH}$  分子と同様に XES スペクトルの分析を進める。図 4.2a、図 4.2b、図 4.3a のそれぞれに  $\text{CH}_4$  分子、 $\text{NH}_3$  分子、 $\text{H}_2\text{O}$  分子の K 端 XES スペクトルと BSE 波動関数を示す。各図に示すように  $\text{CH}_4$  分子、 $\text{NH}_3$  分子、 $\text{H}_2\text{O}$  分子にはそれぞれ 1 つ、2 つ、3 つの発光ピークが現れるが、実際には共通して 3 つの励起子状態を持つ。 $\text{CH}_3\text{OH}$  分子の場合と同様にして、各励起子状態を  $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$  と呼称する。

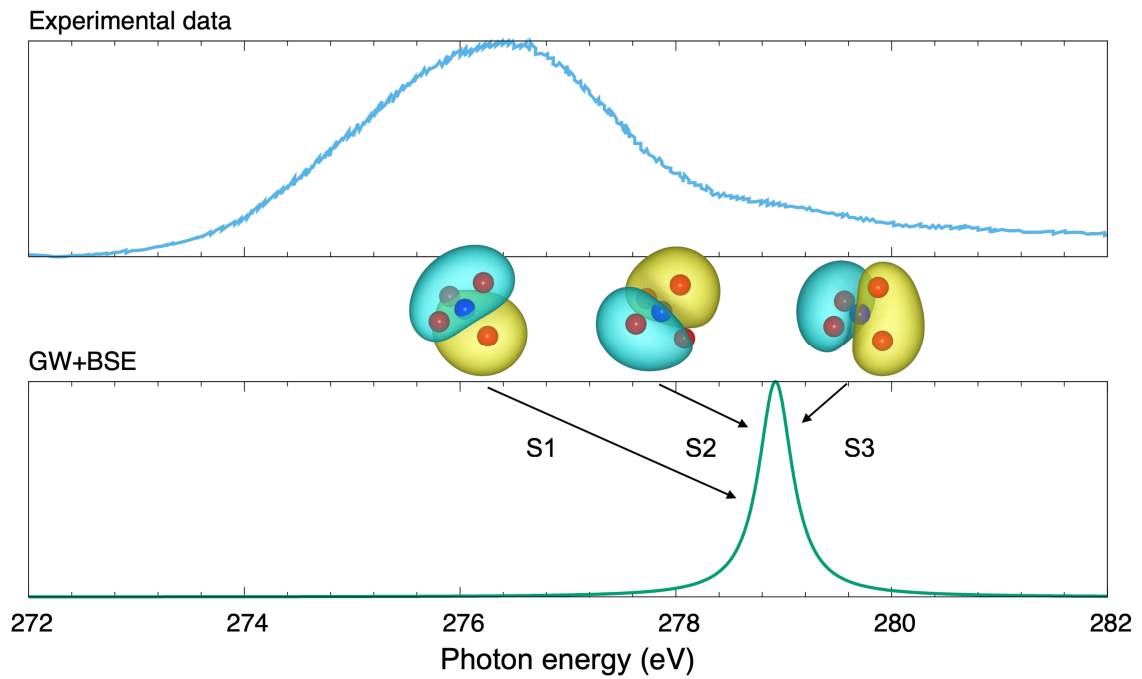
図 4.2a に示す  $\text{CH}_4$  分子の XES スペクトルでは、遷移エネルギー 278.3 eV に 3 重縮退した励起子状態の発光ピークを持つ。これらの 3 重縮退した励起子準位は図 4.4a に示す -24.9 eV に 3 重縮退した各価電子準位から構成される。278.3 eV の遷移エネルギーとして現れる  $\text{CH}_4$  分子の励起子準位  $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$  への価電子構成比率を表 4.3 に記載した。 $\text{CH}_4$  分子では各励起子状態  $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$  に対して主要な寄与を持つ価電子準位は HOMO-1 軌道から 88.8%、HOMO-2 軌道から 93.8%、HOMO 軌道から 74.6% であった。

$\text{NH}_3$  分子と  $\text{H}_2\text{O}$  分子の XES スペクトルに現れる発光ピークに関しても上記と同様な解釈方法が適用できる。図 4.2b に図示する  $\text{NH}_3$  分子の XES スペクトルには遷移エネルギー 391.1 eV に 2 重縮退した励起子準位  $S_1$  と  $S_2$  と 396.7 eV に励起子準位  $S_3$  を持つ。表 4.3 に示すように  $\text{NH}_3$  分子の場合、各励起子準位  $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$  に対する主要な寄与を持つ価電子準位は HOMO-2 軌道から 99.6%、HOMO-1 軌道から 99.8%、HOMO 軌道から 99.9% であった。また、図 4.3a に図示する  $\text{H}_2\text{O}$  分子の XES スペクトルには遷移エネルギー 523.0 eV、526.8 eV、529.2 eV に励起子準位  $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$  の発光ピークを持つ。表 4.3 に示すように  $\text{H}_2\text{O}$  分子の場合、各励起子準位  $S_1$ 、 $S_2$ 、

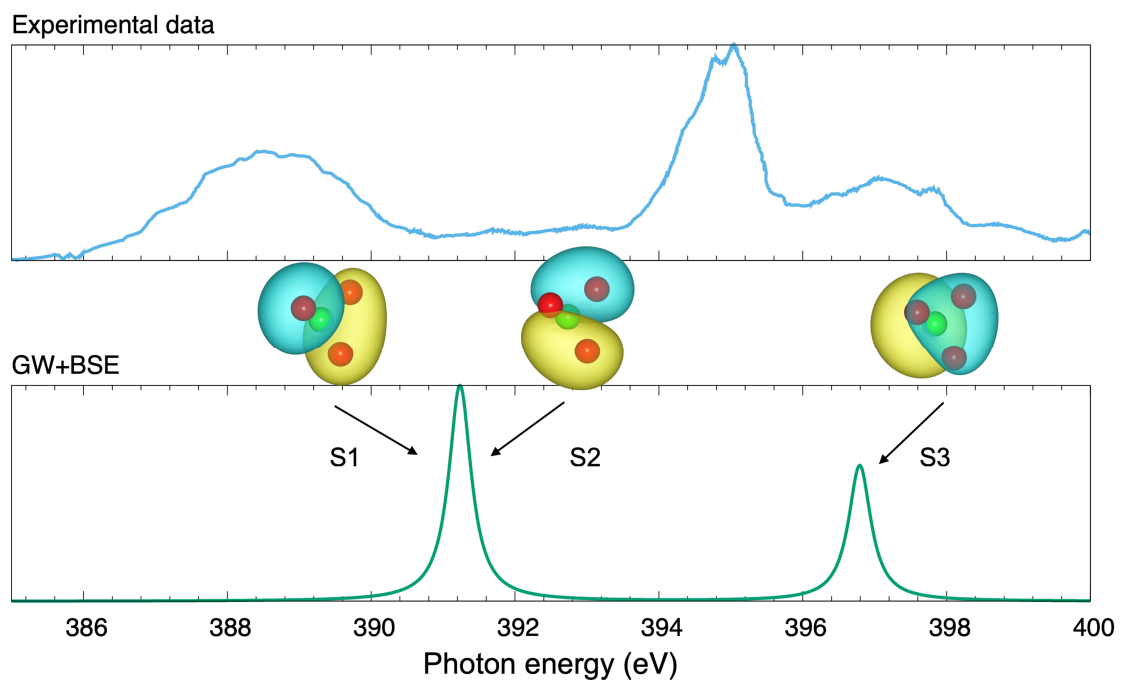
$S_3$  に対する主要な寄与を持つ価電子準位は HOMO-2 軌道から 99.9%、HOMO-1 軌道から 99.6%、HOMO 軌道から 99.9% であった。

表 4.3 ように  $\text{CH}_4$  分子、 $\text{NH}_3$  分子、 $\text{H}_2\text{O}$  分子は特定の価電子準位が遷移確率の大半を占めるため、図 4.2a、図 4.2b、図 4.3a に図示する BSE 波動関数は図 4.4a、図 4.4b、図 4.5a に図示する準粒子波動関数の形状と対称性を色濃く反映している。そのため、結果的には  $\text{CH}_4$  分子、 $\text{NH}_3$  分子、 $\text{H}_2\text{O}$  分子に対する XES 計算では、各価電子の寄与を独立して記述した  $\Delta\text{SCF}$  法もある程度有効性があるかもしれない。しかし、 $\text{CH}_3\text{OH}$  分子のように複数の価電子準位から発光ピークが構成される場合には、Bethe-Salpeter 方程式のように励起子効果を考慮した第一原理計算が重要となる。以上より、拡張 GW+BSE 計算の固有ベクトルは励起子準位と価電子準位を関係を示し、XES スペクトルの各発光ピークに対する帰属の解釈を明確化する機能を持つことが確認できた。



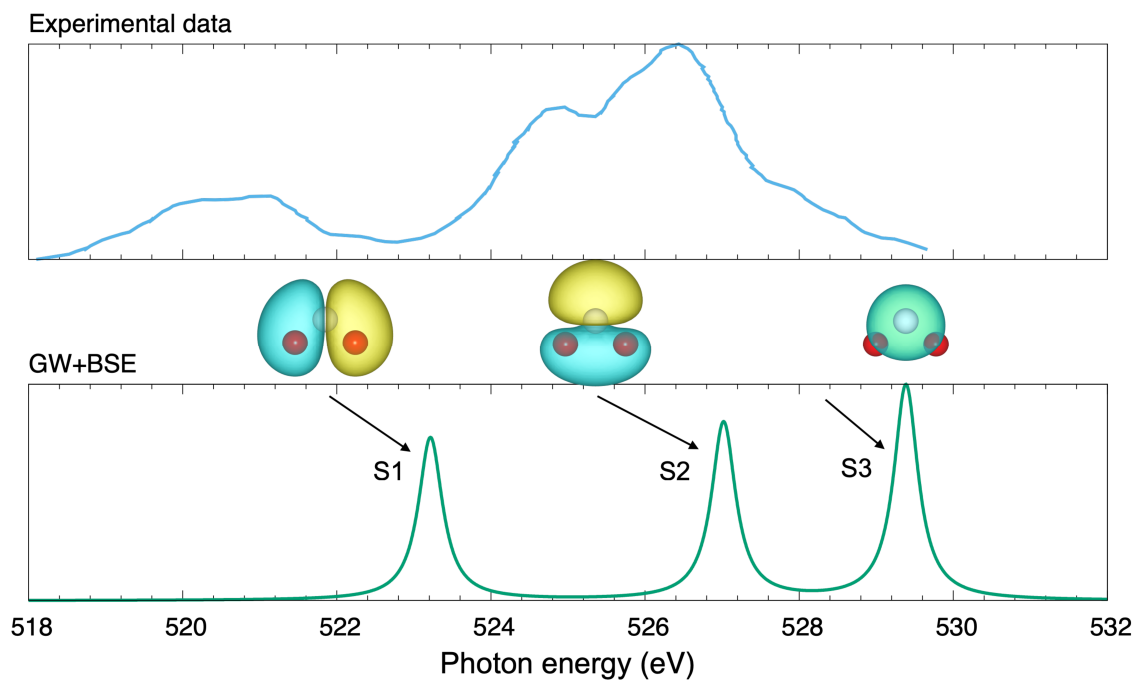


(a)  $\text{CH}_4$  分子の C 原子 K 端の XES スペクトル

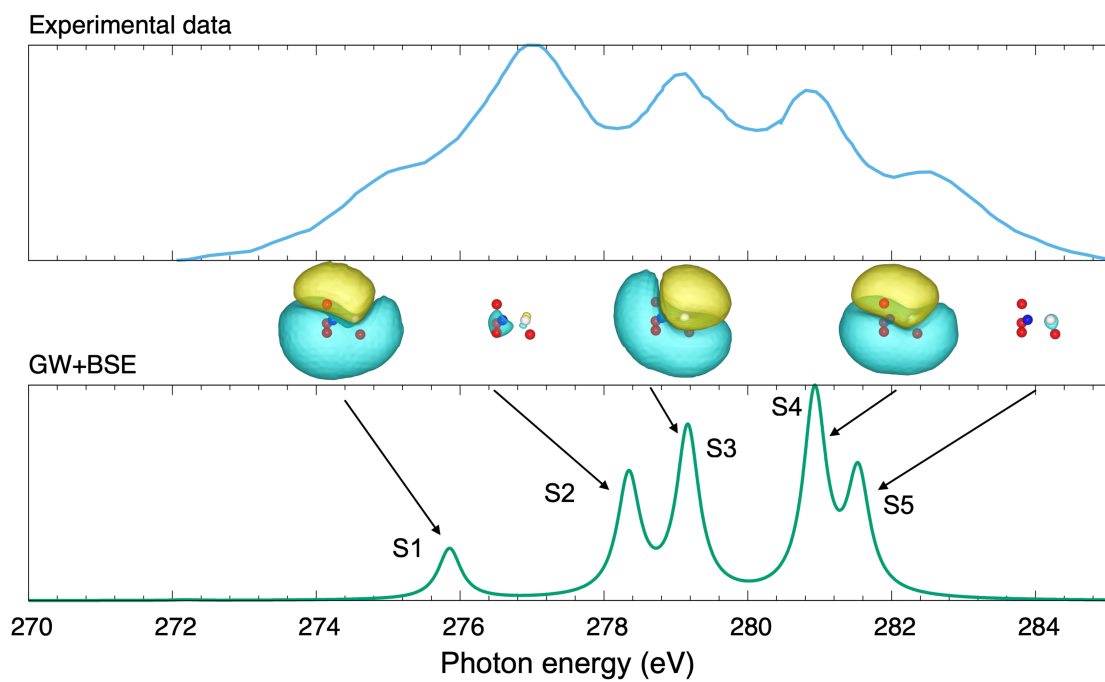


(b)  $\text{NH}_3$  分子の N 原子 K 端の XES スペクトル

図 4.2:  $\text{CH}_4$  分子と  $\text{NH}_3$  分子の XES スペクトルについて、拡張 GW+BSE 法による計算結果と実験データ [99, 100] を示す。また、各発光ピークの励起子準位に対応する BSE 波動関数を示す。原著論文 [2] より引用。

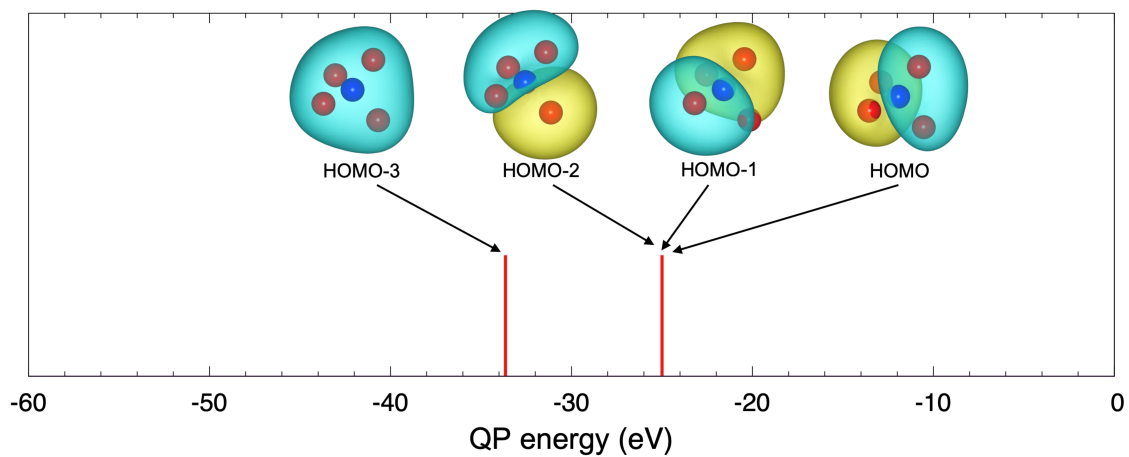


(a)  $\text{H}_2\text{O}$  分子の O 原子 K 端の XES スペクトル

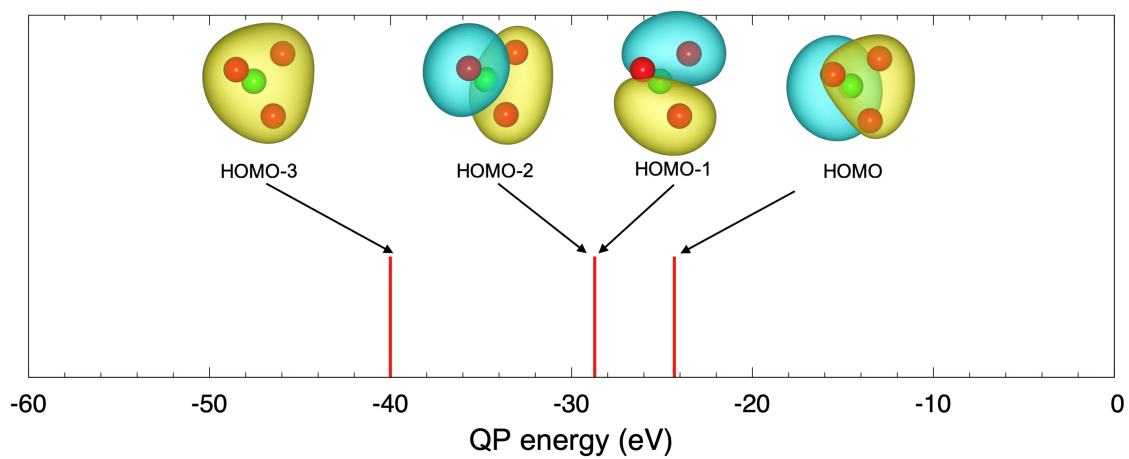


(b)  $\text{CH}_3\text{OH}$  分子の C 原子 K 端の XES スペクトル

図 4.3:  $\text{H}_2\text{O}$  分子と  $\text{CH}_3\text{OH}$  分子の XES スペクトルについて、拡張 GW+BSE 法による計算結果と実験データ [101,102] を示す。また、各発光ピークの励起子準位に対応する BSE 波動関数を示す。原著論文 [2] より引用。

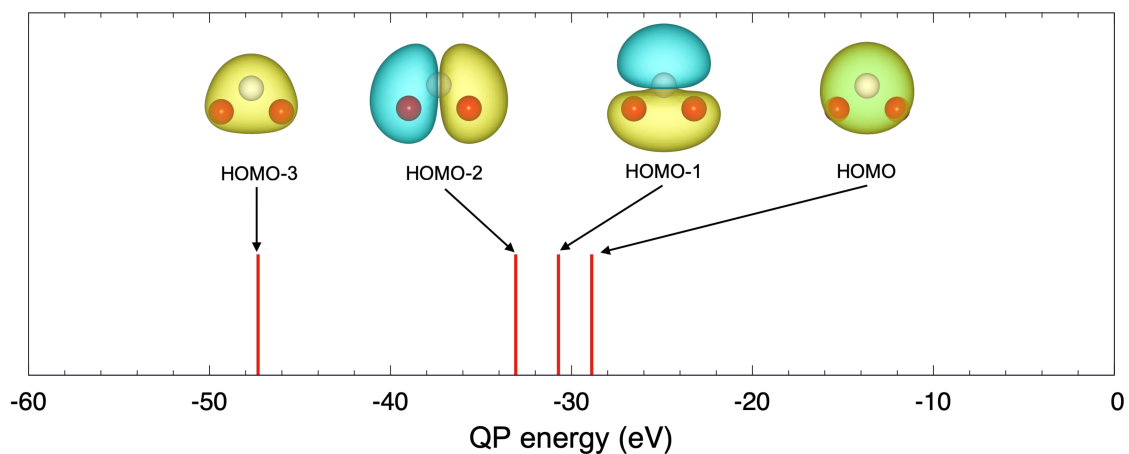


(a) CH<sub>4</sub> 分子に関する価電子準位の準粒子エネルギーと準粒子波動関数

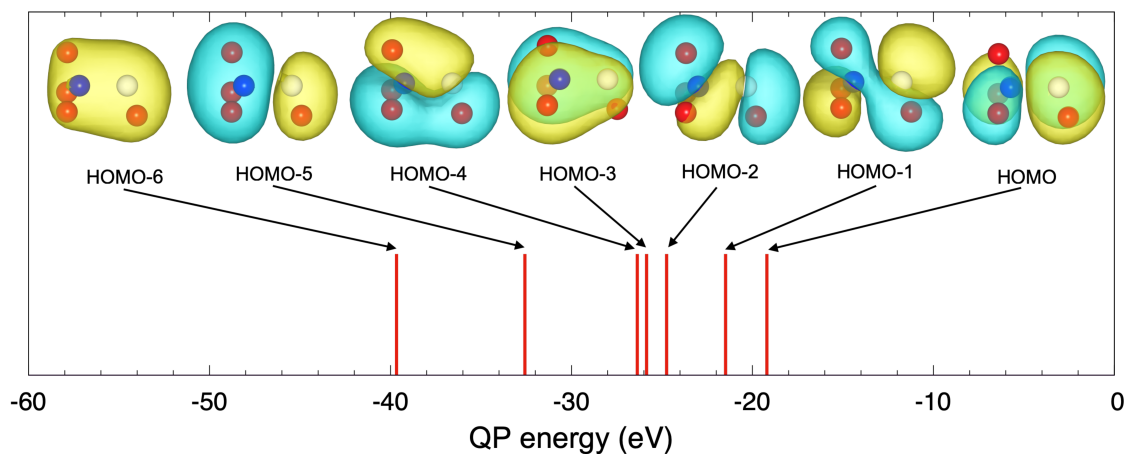


(b) NH<sub>3</sub> 分子に関する価電子準位の準粒子エネルギーと準粒子波動関数

図 4.4: 拡張準粒子方程式により計算された CH<sub>4</sub> 分子と NH<sub>3</sub> 分子の準粒子エネルギーと準粒子波動関数を示す。原著論文 [2] より引用。



(a) H<sub>2</sub>O 分子に関する価電子準位の準粒子エネルギーと準粒子波動関数



(b) CH<sub>3</sub>OH 分子に関する価電子準位の準粒子エネルギーと準粒子波動関数

図 4.5: 拡張準粒子方程式により計算された H<sub>2</sub>O 分子と CH<sub>3</sub>OH 分子の準粒子エネルギーと準粒子波動関数を示す。原著論文 [2] より引用。

### 4.4.3 励起子効果

表 4.4: 拡張 GW+BSE 法で計算した各 X 線発光エネルギー  $\Omega^{S_n}$ 、準粒子エネルギー差  $\epsilon_{\text{core}} - \epsilon_{\text{valence}}$ 、励起子効果のエネルギー寄与  $\Omega^{S_n} - (\epsilon_{\text{core}} - \epsilon_{\text{valence}})$  を示す。原著論文 [2] より引用。(eV 単位)

Molecule	assignment	BSE transition energies	QP energy differences	excitonic contributions
CH <sub>4</sub>	$S_1(\text{C}1s \rightarrow \text{HOMO} - 2)$	278.3	263.3	15.0
	$S_2(\text{C}1s \rightarrow \text{HOMO} - 1)$	278.3	263.3	15.0
	$S_3(\text{C}1s \rightarrow \text{HOMO})$	278.3	263.3	15.0
NH <sub>3</sub>	$S_1(\text{N}1s \rightarrow \text{HOMO} - 2)$	391.1	374.0	17.1
	$S_2(\text{N}1s \rightarrow \text{HOMO} - 1)$	391.1	374.0	17.1
	$S_3(\text{N}1s \rightarrow \text{HOMO})$	396.7	378.4	18.3
H <sub>2</sub> O	$S_1(\text{O}1s \rightarrow \text{HOMO} - 2)$	523.0	502.1	20.4
	$S_2(\text{O}1s \rightarrow \text{HOMO} - 1)$	526.8	504.5	22.4
	$S_3(\text{O}1s \rightarrow \text{HOMO})$	529.2	506.3	22.9
CH <sub>3</sub> OH	$S_1(\text{C}1s \rightarrow \text{HOMO} - 4)$	275.7	264.2	11.5
	$S_2(\text{C}1s \rightarrow \text{HOMO} - 3)$	278.2	264.7	13.5
	$S_3(\text{C}1s \rightarrow \text{HOMO} - 2)$	279.0	265.8	13.2
	$S_4(\text{C}1s \rightarrow \text{HOMO} - 1)$	280.8	269.0	11.8
	$S_5(\text{C}1s \rightarrow \text{HOMO})$	281.4	271.3	10.1

最後に本節では XES の X 線発光エネルギーにおける励起子効果を議論する。前節で分析した図 4.2、図 4.3 および図 4.4、図 4.5 の XES スペクトルに関して、BSE 計算の X 線発光エネルギーと準粒子エネルギー差を表 4.4 に示す。XES での BSE の X 線発光エネルギー  $\Omega^{S_n}$  は内殻正孔と価電子との間で相互作用する励起子効果を含む。一方、内殻正孔準位と価電子準位の準粒子エネルギー差  $\epsilon_{\text{core}}^{\text{QP}} - \epsilon_{\text{valence}}^{\text{QP}}$  は励起子効果を含まない。したがって、これらのエネルギー差  $\Omega^{S_n} - (\epsilon_{\text{core}}^{\text{QP}} - \epsilon_{\text{valence}}^{\text{QP}})$  は XES の X 線発光エネルギーに含まれる励起子効果の寄与を意味する。

CH<sub>3</sub>OH 分子の C 原子 K 端、CH<sub>4</sub> 分子の C 原子 K 端、H<sub>2</sub>O 分子の O 原子 K 端、NH<sub>3</sub> 分子の N 原子 K 端に関する X 線発光エネルギーについて、励起子効果のエネルギー寄与の平均値はそれぞれ 12.0 eV、15.0 eV、22.0 eV、17.5 eV であった。これらの結果に関する全体傾向として、エネルギー差  $\Omega^{S_n} - (\epsilon_{\text{core}}^{\text{QP}} - \epsilon_{\text{valence}}^{\text{QP}})$  は正の値となる。しかし、XAS を含む光吸収過程においては一般的に、このエネルギー差は負の値となる。この差異は以下のように理解できる。

光吸収過程においては BSE 計算は電子-正孔間の相互作用として束縛エネルギーが励起子効果寄与に現れるが、一方の発光過程では励起子効果寄与は電子-正孔間の束縛状態が開放されるエネルギーとして現れる。さらに言うならば、拡張準粒子方程式に基づいた XES の始状態は内殻正孔に由来する遮蔽効果が含まれている。したがって、この始状態に対して計算された GW 近似の準粒子エネルギー差  $\epsilon_{\text{core}}^{\text{QP}} - \epsilon_{\text{valence}}^{\text{QP}}$  にはすでに束縛エネルギーが含まれている。XES では価電子が内殻正孔と再結合する際に、この束縛状態は X 線発光エネルギーとともに開放されるのである。

## 4.5 まとめ

本研究では XES の第一原理計算のために拡張 GW+BSE 計算法を新規提案および検証した。検証に用いた物質は実験データと他手法の先行研究結果が存在する CH<sub>4</sub> 分子、NH<sub>3</sub> 分子、H<sub>2</sub>O 分子、CH<sub>3</sub>OH を対象とした。本研究からは 2 点の成果がある。

第 1 成果として、Tamm-Dancoff 近似と一般化プラズモンポールモデルを用いた拡張 GW+BSE 計算は X 線発光エネルギーを 1 eV の精度で実験値を再現した。この結果は過去の研究で報告された TD-DFT(SRC)、EOM-CCSD、 $\Delta$ SCF(B3LYP) 計算の結果と同等の実験再現精度である。特に精度が高い EOM-CCSD では電子数  $N$  に対して  $N^6$  の計算量が必要であるが、本研究の拡張 GW+BSE 計算では  $N^4$  の計算量のため大規模系への適用可能性が高い。また、 $\Delta$ SCF 法とは異なり、本研究の拡張 GW+BSE 計算は各終状態の電子状態毎に再計算をする必要がなく、内殻正孔を持つ始状態に対して GW+BSE 計算を一度適用するだけで XES スペクトルが求められる。

第 2 成果として、XES スペクトルに現れる各発光ピークに関して価電子準位の帰属分析を実施した。拡張 GW+BSE 計算により得られた XES スペクトルは一つの発光ピークも欠くことなく、実験の XES スペクトルを再現した。BSE 計算により得られた遷移確率を利用して、XES スペクトルに現れる各発光ピークの励起子準位と価電子準位の対応付けることが可能であった。このような拡張 GW+BSE 計算の結果を用いた遷移確率の調査から、実験と対応した XES スペクトルについて価電子準位の帰属分析に成功した。

拡張 GW+BSE 計算は拡張準粒子方程式に基づいているため、XES の始状態に関して内殻正孔に由来する遮蔽効果を電子状態に取り込んだ計算が可能である。その後、GW 計算による内殻正孔準位と価電子準位の高精度計算を経て、BSE 計算により終状態に関する内殻正孔と価電子準位の励起子効果を取り扱う。以上により、拡張 GW+BSE 法では実験を高精度に再現する XES スペクトルの計算結果が得られる。本手法は単に実験再現精度だけでなく、大規模系への適用可能性と価電子準位の帰属分析に対応可能という有効性も備えている。

## 第5章 結論

### 5.1 総括

第3章と第4章では第1章で提起した本学位論文の課題について取り組んだ。以下では各章の結果を要約する。

第3章では第一次分光過程の代表としてX線光電子分光法を対象にして、内殻電子束縛エネルギーと緩和エネルギーに対するGW計算の実験再現精度と自己遮蔽効果を検証した。第3章の研究からは3つの成果事項が得られた。第1成果として内殻電子と価電子の緩和エネルギーに対する寄与を調査した結果から、第三周期元素では価電子だけでなく内殻電子の緩和エネルギー寄与も重要であることが確認された。この事実は信頼性のある内殻電子束縛エネルギーを求めるためには全電子計算の重要性を意味する。第2成果として、数値的振動数積分を実施した全電子GW計算から得られる準粒子エネルギーは、経験的パラメーターを用いることなく、XPS過程の内殻電子束縛エネルギーを高精度に再現可能であった。ただし、自己遮蔽効果による過剰な緩和エネルギーが存在するため、このGW計算により得られた内殻電子束縛エネルギーは実験値よりも僅かに過小評価する傾向にあった。そこで、自己遮蔽効果を補正したGW計算を提案および実施した。第3成果として、自己遮蔽効果を補正したGW計算では通常のGW計算に含まれる過剰な緩和エネルギーを改善し、より高精度な内殻電子束縛エネルギーを再現することができた。以上、第3章の研究では自己遮蔽効果補正GW計算により、一切の経験的パラメーターを用いることなく、X線光電子分光法の内殻電子束縛エネルギーを1 eV以下の誤差範囲で再現することに成功した。

第4章では、第二次分光過程の代表であるX線発光分光法を対象に高精度計算および分析可能な第一原理計算の実現を目的として、拡張GW+BSE計算という計算手法を提案および検証した。第4章の研究からは2つの成果事項が得られた。第1成果としてTamm-Dancoff近似と一般化プラズモンポールモデルを用いた拡張GW+BSE計算はX線発光エネルギーを1 eV程度の精度で実験値を再現した。第2成果としてBSE計算により得られる遷移確率からXESスペクトルの発光ピークについて価電子準位の帰属分析に成功した。拡張GW+BSE計算では、任意の励起状態を初期状態として設定可能な拡張準粒子方程式を利用することで、始状態に内殻正孔を持つXESの電子状態を正確に取り扱った。その取り扱いにより、X線発光エネルギーの高精度計算が可能となった。さらにXESスペクトルの発光ピークを実験と同様に再現可能となり、BSE計算の遷移確率か

ら各ピークの価電子状態の帰属分析まで可能となった。以上、第4章の研究では拡張 GW+BSE 計算により X 線発光分光法の高精度再現および価電子準位の帰属分析に成功した。

以上の各研究調査から、本学位論文では第一次光学過程の X 線光電子分光法と第二次光学過程の X 線発光分光法の両方に一貫して適用可能な Green 関数法に基づく第一原理計算手法を構築した。

## 5.2 展望

本学位論文では X 線光電子分光法と X 線発光分光法という2つの X 線分光法を対象として Green 関数法に基づいた第一原理計算研究を実施したが、実験領域で発展が著しい時間分解 X 線分光への研究応用には未だ解決すべき課題は多い。その主要な課題とは、Green 関数法の電子状態計算を利用した第一原理分子動力学法の開発である。量子化学系の第一原理計算として開発が進められてきた非断熱第一原理分子動力学計算法 [104] として、Trajectory Surface Hopping 法 [105] や Ab initio Multiple Spawning 法 [106] が有名である。これらの手法と組み合わせる電子状態計算法として TD-DFT やポスト Hartree-Fock 法が通常では利用される。電子状態計算法として実験再現精度と計算コストという観点からは Green 関数法が第一原理分子動力学計算へ応用される価値は十分にあると考える。



## 謝辞

本学位論文は、筆者が横浜国立大学大学院 工学府 物理情報工学専攻 物理工学コース 社会人博士後期課程に在籍中の研究成果をまとめたものです。

同専攻の大野 かおる教授には指導教官として本研究の実施の機会を与えていただき、その遂行にあたって終始丁寧なご指導をいただきました。ここに深い感謝を申し上げます。同専攻の関谷 隆夫 教授、片山 郁文 教授、Hannes Raebiger 准教授、那須 譲治 准教授には副査としてご助言をいただくとともに本学位論文の細部にわたりご指導をいただきました。ここに深い感謝を申し上げます。所属研究室の皆様には研究遂行にあたり日頃より有益なご討論ご助言をいただきました。ここに深い感謝を申し上げます。

株式会社いすゞ中央研究所におきましては、本研究の機会を下さり、また筆者の学位取得へ向けた大学院への入学を快諾してくださった関係者の皆様に深い感謝を申し上げます。

最後に、常に筆者の心の支えであり続けてくれた家族とその他の筆者にかかわった全ての人へ改めて感謝を申し上げます。

青木 翼

## 参考文献

- [1] T. Aoki and K. Ohno, “Accurate quasiparticle calculation of x-ray photoelectron spectra of solids,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 30, no. 21, pp. 21LT01, 2018, doi: 10.1088/1361-648X/aabdfc.
- [2] T. Aoki and K. Ohno, “Ab initio simulations of x-ray emission spectroscopy with the GW+Bethe-Salpeter equation method,” *Phys. Rev. B*, vol. 100, no. 7, pp. 75149, 2019, doi: 10.1103/PhysRevB.100.075149.
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864, 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [4] G. Y. Csanak, H. S. Taylor, and R. Yaris, “Green ’ s Function Technique in Atomic and Molecular Physics,” D. R. Bates and I. Esterman, Eds. Academic Press, vol. 7, pp. 287, 1971, doi: 10.1016/S0065-2199(08)60363-2.
- [5] L. Hedin, “New Method for Calculating the One-Particle Green ’ s Function with Application to the Electron-Gas Problem,” *Phys. Rev.*, vol. 139, pp. A796, 1965, doi: 10.1103/PhysRev.139.A796.
- [6] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, “Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies,” *Phys. Rev. B*, vol. 34, no. 8, pp. 5390, 1986, doi: 10.1103/PhysRevB.34.5390.
- [7] M. J. van Setten, F. Caruso, S. Sharifzadeh, X. Ren, M. Scheffler, F. Liu, J. Lischner, L. Lin, J. R. Deslippe, S. G. Louie, C. Yang, F. Weigend, J. B. Neaton, F. Evers, and P. Rinke, “GW 100: Benchmarking  $G_0W_0$  for Molecular Systems,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 11, no. 12, pp. 5665–5687, 2015, doi: /10.1021/acs.jctc.5b00453.
- [8] X. Blase, I. Duchemin, and D. Jacquemin, “The Bethe-Salpeter equation in chemistry: Relations with TD-DFT, applications and challenges,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no. 3, pp. 1022–1043, 2018, doi: 10.1039/C7CS00049A.

- [9] C. Nordling, E. Sokolowski, and K. Siegbahn, “Precision Method for Obtaining Absolute Values of Atomic Binding Energies,” *Physical Review*, vol. 105, no. 5. pp. 1676, 1957, doi: 10.1103/PhysRev.105.1676.
- [10] K. Siegbahn, C. Nordling, R. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, K. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren, and B. Lingberg, “ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studies by Means of Electron Spectroscopy”, *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Ups.*, Uppsala, 1967.
- [11] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne, and Y. Baer, “ESCA, Applied to Free Molecules”, North-Holland, Amsterdam, 1969.
- [12] O. Travnikova et al., “The ESCA molecule - Historical remarks and new results,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 185, no. 8–9, pp. 191, 2012, doi: 10.1016/j.elspec.2012.05.009.
- [13] L. Young, K. Ueda, M. Gühr, P. H. Bucksbaum, M. Simon, S. Mukamel, N. Rohringer, K. C. Prince, C. Masciovecchio, M. Meyer, A. Rudenko, D. Rolles, C. Bostedt, M. Fuchs, D. A. Reis, R. Santra, H. Kapteyn, M. Murnane, H. Ibrahim, F. Légaré, M. Vrakking, M. Isinger, D. Kroon, M. Gisselbrecht, A. L’Huillier, H. J. Wörner, and S. R. Leone, “Roadmap of ultrafast x-ray atomic and molecular physics,” *J. Phys. B At. Mol. Phys.*, vol. 51, pp. 032003, 2018, doi: 10.1088/1361-6455/aa9735.
- [14] M. Chergui, “Time-resolved X-ray spectroscopies of chemical systems: New perspectives,” *Struct. Dyn.*, vol. 3, no. 3, pp. 031001, 2016, doi: 10.1063/1.4953104.
- [15] L. X. Chen, X. Zhang, and M. L. Shelby, “Recent advances on ultrafast X-ray spectroscopy in the chemical sciences,” *Chem. Sci.*, vol. 5, no. 11, pp. 4136, 2014, doi: 10.1039/c4sc01333f.
- [16] S. Neppl and O. Gessner, “Time-resolved X-ray photoelectron spectroscopy techniques for the study of interfacial charge dynamics,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 200, pp. 64, 2015, doi: 10.1016/j.elspec.2015.03.002.
- [17] C. J. Milne, T. J. Penfold, and M. Chergui, “Recent experimental and theoretical developments in time-resolved X-ray spectroscopies,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 277, pp. 44, 2014, doi: 10.1016/j.ccr.2014.02.013.

- [18] P. M. Kraus, M. Zürch, S. K. Cushing, D. M. Neumark, and S. R. Leone, “The ultrafast X-ray spectroscopic revolution in chemical dynamics,” *Nat. Rev. Chem.*, vol. 2, no. 6, pp. 82, 2018, doi: 10.1038/s41570-018-0008-8.
- [19] P. Norman and A. Dreuw, “Simulating X-ray Spectroscopies and Calculating Core-Excited States of Molecules,” *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 15, pp. 7208, 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00156.
- [20] C. S. Fadley, “X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 178–179, pp. 2, 2010, doi: 10.1016/j.elspec.2010.01.006.
- [21] F. de Groot, “High-Resolution X-ray Emission and X-ray Absorption Spectroscopy,” *Chem. Rev.*, vol. 101, no. 6, pp. 1779, 2001, doi: 10.1021/cr9900681.
- [22] F. Gel’mukhanov and H. Ågren, “Resonant X-ray Raman scattering,” *Phys. Rep.*, vol. 312, no. 3, pp. 87, 1999, doi: 10.1016/S0370-1573(99)00003-4.
- [23] F. de Groot and A. Kotani, *Core Level Spectroscopy of Solids*. Boca Raton: CRC Press, (2008).
- [24] A. Kotani and S. Shin, “Resonant inelastic x-ray scattering spectra for electrons in solids,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 73, no. 1, pp. 203–246, 2001, doi: 10.1103/RevModPhys.73.203.
- [25] M. Rovezzi and P. Glatzel, “Hard x-ray emission spectroscopy: A powerful tool for the characterization of magnetic semiconductors,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 2, pp. 023002, 2014, doi: 10.1088/0268-1242/29/2/023002.
- [26] S. Hüfner, “Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications”, Berlin, Germany:Springer, 2003.
- [27] W. F. Egelhoff, “Core-level binding-energy shifts at surfaces and in solids,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 6, no. 6–8, pp. 253, 1987, doi: 10.1016/0167-5729(87)90007-0.
- [28] E. Pehlke and M. Scheffler, “Evidence for site-sensitive screening of core holes at the Si and Ge (001) surface,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, no. 14, pp. 2338, 1993, doi: 10.1103/PhysRevLett.71.2338.
- [29] P. S. Bagus, “Self-consistent-field wave functions for hole states of some Ne-like and Ar-Like ions,” *Phys. Rev.*, vol. 139, pp. A619, 1965, doi: 10.1103/PhysRev.139.A619.

- [30] P. S. Bagus, E. S. Ilton, and C. J. Nelin, “The interpretation of XPS spectra: Insights into materials properties,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 68, no. 2, pp. 273, 2013, doi: 10.1016/j.surfrep.2013.03.001.
- [31] P. S. Bagus, C. Sousa, and F. Illas, “Consequences of electron correlation for XPS binding energies: Representative case for C(1s) and O(1s) XPS of CO,” *J. Chem. Phys.*, vol. 145, no. 14, pp. 144303, 2016, doi: 10.1063/1.4964320.
- [32] M. P. Ljungberg, J. J. Mortensen, and L. G. M. Pettersson, “An implementation of core level spectroscopies in a real space Projector Augmented Wave density functional theory code,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 184, no. 8–10, pp. 427, 2011, doi: 10.1016/j.elspec.2011.05.004.
- [33] T. Susi, D. J. Mowbray, M. P. Ljungberg, and P. Ayala, “Calculation of the graphene C 1s core level binding energy,” *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 8, pp. 081401(R), 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.91.081401.
- [34] M. Walter, M. Moseler, and L. Pastewka, “Offset-corrected  $\Delta$ -Kohn-Sham scheme for semiempirical prediction of absolute x-ray photoelectron energies in molecules and solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 94, no. 4, pp. 041112(R), 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.94.041112.
- [35] T. Ozaki and C.-C. Lee, “Absolute Binding Energies of Core Levels in Solids from First Principles,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 118, no. 2, pp. 026401, 2017, doi: 10.1103/PhysRevLett.118.026401.
- [36] C.-C. Lee et al., “Peculiar bonding associated with atomic doping and hidden honeycombs in borophene,” *Phys. Rev. B*, vol. 97, no. 7, pp. 75430, 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.97.075430.
- [37] T. Mizoguchi, I. Tanaka, S. Yoshioka, M. Kunisu, T. Yamamoto, and W. Y. Ching, “First-principles calculations of ELNES and XANES of selected wide-gap materials: Dependence on crystal structure and orientation,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, no. 4, pp. 20, 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.70.045103.
- [38] T. Mizoguchi, I. Tanaka, S. P. Gao, and C. J. Pickard, “First-principles calculation of spectral features, chemical shift and absolute threshold of ELNES and XANES using a plane wave pseudopotential method,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 10, pp. 104201, 2009, doi: 10.1088/0953-8984/21/10/104204.

- [39] S. P. Gao, C. J. Pickard, A. Perlov, and V. Milman, “Core-level spectroscopy calculation and the plane wave pseudopotential method,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 10, pp. 104203, 2009, doi: 10.1088/0953-8984/21/10/104203.
- [40] I. Tanaka and T. Mizoguchi, “First-principles calculations of x-ray absorption near edge structure and energy loss near edge structure: Present and future,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 10, pp. 104201, 2009, doi: 10.1088/0953-8984/21/10/104201.
- [41] R. J. Bartlett and M. Musiał, “Coupled-cluster theory in quantum chemistry,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 79, no. 1, pp. 291, 2007, doi: 10.1103/RevModPhys.79.291.
- [42] A. Dreuw and M. Head-Gordon, “Single-Reference ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules,” *Chem. Rev.*, vol. 105, no. 11, pp. 4009, 2005, doi: 10.1021/cr0505627.
- [43] N. A. Besley and F. A. Asmuruf, “Time-dependent density functional theory calculations of the spectroscopy of core electrons,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 38, pp. 12024, 2010, doi: 10.1039/c002207a.
- [44] N. A. Besley, M. J. G. Peach, and D. J. Tozer, “Time-dependent density functional theory calculations of near-edge X-ray absorption fine structure with short-range corrected functionals,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 44, pp. 10350, 2009, doi: 10.1039/B912718F.
- [45] J. Vinson, J. J. Rehr, J. J. Kas, and E. L. Shirley, “Bethe-Salpeter equation calculations of core excitation spectra,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 11, pp. 115106, 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.115106.
- [46] J. Vinson, T. Jach, W. T. Elam, and J. D. Denlinger, “Origins of extreme broadening mechanisms in near-edge x-ray spectra of nitrogen compounds,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 20, pp. 205207, 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.90.205207.
- [47] Y. Noguchi, M. Hiyama, H. Akiyama, Y. Harada, and N. Koga, “First-principles investigation of strong excitonic effects in oxygen 1s X-ray absorption spectra,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 11, no. 4, pp. 1668, 2015, doi: 10.1021/acs.jctc.5b00082.
- [48] A. L. Fetter and J. D. Walecka, “Quantum Theory of Many-Particle Systems“, Dover Publications, New York, 2003.

- [49] G. C. Wick, “The Evaluation of the Collision Matrix,” *Phys. Rev.*, vol. 80, no. 2, pp. 268, 1950, doi: 10.1103/PhysRev.80.268.
- [50] K. Ohno, S. Ono, and T. Isobe, “A simple derivation of the exact quasiparticle theory and its extension to arbitrary initial excited eigenstates,” *J. Chem. Phys.*, vol. 146, no. 8, pp. 084108, 2017, doi: 10.1063/1.4976553.
- [51] L. Hedin and S. Lundqvist, “Effects of Electron-Electron and Electron-Phonon Interactions on the One-Electron States of Solids,” *Solid State Phys. - Adv. Res. Appl.*, vol. 23, pp. 1, 1970, doi: 10.1016/S0081-1947(08)60615-3.
- [52] L. Hedin, “On correlation effects in electron spectroscopies and the GW approximation On correlation effects in electron spectroscopies and the GW approximation,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 11, no. 42, pp. R489, 1999, doi: 10.1088/0953-8984/11/42/201.
- [53] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, “The GW method,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 61, no. 3, pp. 237, 1998, doi: 10.1088/0034-4885/61/3/002.
- [54] X. Ren, P. Rinke, C. Joas, and M. Scheffler, “Random-phase approximation and its applications in computational chemistry and materials science,” *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 21, pp. 7447, 2012, doi: 10.1007/s10853-012-6570-4.
- [55] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133, 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [56] W. Kang and M. S. Hybertsen, “Quasiparticle and optical properties of rutile and anatase  $\text{TiO}_2$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 8, pp. 85203, 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.085203.
- [57] G. Onida, L. Reining, and A. Rubio, “Electronic excitations: Density-functional versus many-body Green’s-function approaches,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 74, no. 2, pp. 601, 2002, doi: 10.1103/RevModPhys.74.601.
- [58] S. L. Adler, “Quantum theory of the dielectric constant in real solids,” *Phys. Rev.*, vol. 126, no. 2, pp. 413, 1962, doi: 10.1103/PhysRev.126.413.
- [59] G. Strinati, “Effects of dynamical screening on resonances at inner-shell thresholds in semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 29, no. 10, pp. 5718, 1984, doi: 10.1103/PhysRevB.29.5718.
- [60] M. Rohlfing and S. G. Louie, “Electron-Hole Excitations in Semiconductors and Insulators,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 11, pp. 2312, 1998, doi: 10.1103/PhysRevLett.81.2312.

- [61] M. Rohlfing and S. Louie, “Electron-hole excitations and optical spectra from first principles,” *Physical Review B*, vol. 62, no. 8, pp. 4927, 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.62.4927.
- [62] E. E. Salpeter and H. A. Bethe, “A relativistic equation for bound-state problems,” *Phys. Rev.*, vol. 84, no. 6, pp. 1232, 1951, doi: 10.1103/PhysRev.84.1232.
- [63] L. Hedin and A. Johansson, “Polarization corrections to core levels,” *J. Phys. B At. Mol. Phys.*, vol. 2, no. 12, pp. 1336, 1969, doi: 10.1088/0022-3700/2/12/313.
- [64] F. Bechstedt, “Electronic Relaxation Effects in Core Level Spectra of Solids,” *Phys. Status Solidi*, vol. 112, no. 1, pp. 9, 1982, doi: 10.1002/pssb.2221120102.
- [65] A. Miglio et al., “Effects of plasmon pole models on the G0W0 electronic structure of various oxides,” *Eur. Phys. J. B*, vol. 85, no. 9, pp. 322, 2012, doi: 10.1140/epjb/e2012-30121-4.
- [66] P. Larson, M. Dvorak, and Z. Wu, “Role of the plasmon-pole model in the GW approximation,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, no. 12, pp. 42, 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.88.125205.
- [67] W. Nelson, P. Bokes, P. Rinke, and R. W. Godby, “Self-interaction in Green’s function theory of the hydrogen atom,” *Phys. Rev. A*, vol. 75, no. 3, pp. 32505, 2007, doi: 10.1103/PhysRevA.75.032505.
- [68] F. Aryasetiawan, R. Sakuma, and K. Karlsson, “GW approximation with self-screening correction,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 3, pp. 32505, 2012, doi:10.1103/PhysRevB.85.035106.
- [69] Y. W. Chang and B. Y. Jin, “Self-interaction correction to GW approximation,” *Phys. Scr.*, vol. 86, no. 6, pp. 065301, 2012, doi: 10.1088/0031-8949/86/06/065301.
- [70] D. Johnson, “Local field effects and the dielectric response matrix of insulators: A model,” *Phys. Rev. B*, vol. 9, no. 10, pp. 4475, 1974, doi: 10.1103/PhysRevB.9.4475.
- [71] S. J. Clark et al., “First principles methods using CASTEP,” *Zeitschrift für Krist.*, vol. 220, pp. 567, 2005, doi: 10.1524/zkri.220.5.567.65075.
- [72] K. Refson, P. R. Tulip, and S. J. Clark, “Variational density-functional perturbation theory for dielectrics and lattice dynamics,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 15, pp. 155114, 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.73.155114.



- [73] S. Ono, Y. Noguchi, R. Sahara, Y. Kawazoe, and K. Ohno, “TOMBO: All-electron mixed-basis approach to condensed matter physics,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 189, pp. 20, 2015, doi: 10.1016/j.cpc.2014.11.012.
- [74] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 23, no. 10, pp. 5048, 1981, doi: 10.1103/PhysRevB.23.5048.
- [75] J. R. Waldrop and R. W. Grant, “Formation and Schottky barrier height of metal contacts to  $\beta$ -SiC,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, no. 6, pp. 557, 1990, doi: 10.1063/1.102744.
- [76] J. R. Waldrop, R. W. Grant, and E. A. Kraut, “Measurement of AlP/GaP (001) heterojunction band offsets by x-ray photoemission spectroscopy,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 11, no. 4, p. 1617, 1993, doi: 10.1063/1.116355.
- [77] E. T. Yu, E. T. Croke, T. C. McGill, and R. H. Miles, “Measurement of the valence-band offset in strained Si/Ge (100) heterojunctions by x-ray photoelectron spectroscopy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, no. 6, pp. 569, 1990, doi: 10.1063/1.102747.
- [78] R. G. Cavell et al., “X-Ray Photoemission Cross-Section Modulation in Diamond, Silicon, Germanium, Methane, Silane, and Germane,” *Phys. Rev. B*, vol. 7, no. 12, pp. 5313, 1973, doi: 10.1103/PhysRevB.7.5313.
- [79] K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, C. Nordling, and K. Siegbahn, “Valence Bands and Core Levels of the Isoelectronic Series LiF, BeO, BN, and Graphite Studied by ESCA,” *Phys. Scr.*, vol. 1, no. 5–6, pp. 277, 1970, doi: 10.1088/0031-8949/1/5-6/018.
- [80] V. M. Galitskii and A. B. Migdal, “Application of Quantum Field Theory Methods to the Many Body Problem,” *Sov. Phys. JETP*, vol. 34, no. 1, pp. 96, 1958.
- [81] M. W. D. Hanson-Heine, M. W. George, and N. A. Besley, “Density functional theory calculations of the non-resonant and resonant X-ray emission spectroscopy of carbon fullerenes and nanotubes,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 696, pp. 119, 2018, doi: 10.1016/j.cplett.2018.02.028.
- [82] J. D. Wadey and N. A. Besley, “Quantum chemical calculations of X-ray emission spectroscopy,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 10, no. 10, pp. 4557, 2014, doi: 10.1021/ct500566k.

- [83] Y. Zhang, S. Mukamel, M. Khalil, and N. Govind, "Simulating Valence-to-Core X-ray Emission Spectroscopy of Transition Metal Complexes with Time-Dependent Density Functional Theory," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 11, no. 12, pp. 5804, 2015, doi: 10.1021/acs.jctc.5b00763.
- [84] I. P. E. Roper and N. A. Besley, "The effect of basis set and exchange-correlation functional on time-dependent density functional theory calculations within the Tamm-Dancoff approximation of the x-ray emission spectroscopy of transition metal complexes," *J. Chem. Phys.*, vol. 144, no. 11, pp. 114104, 2016, doi: 10.1063/1.4943862.
- [85] D. R. Mortensen et al., "Benchmark results and theoretical treatments for valence-to-core x-ray emission spectroscopy in transition metal compounds," *Phys. Rev. B*, vol. 96, no. 12, pp. 125136, 2017, doi: 10.1103/PhysRevB.96.125136.
- [86] A. E. A. Fouda and N. A. Besley, "Assessment of basis sets for density functional theory-based calculations of core-electron spectroscopies," *Theor. Chem. Acc.*, vol. 137, no. 1, pp. 6, 2018, doi: 10.1007/s00214-017-2181-0.
- [87] H. Ågren and J. Nordgren, "Ab initio Hartree-Fock calculations of molecular X-ray intensities. Validity of one-center approximations," *Theor. Chim. Acta*, vol. 58, no. 2, pp. 111, 1981, doi: 10.1007/BF00550423.
- [88] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Phys. Rev. A*, vol. 38, no. 6, pp. 3098, 1988, doi: 10.1103/PhysRevA.38.3098.
- [89] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss, "Results obtained with the correlation energy density functionals of becke and Lee, Yang and Parr," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 157, no. 3, pp. 200, 1989, doi: 10.1016/0009-2614(89)87234-3.
- [90] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 2, pp. 785, 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- [91] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 7, pp. 5648, 1993, doi: 10.1063/1.464913.
- [92] A. D. Becke, "A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 2, pp. 1372, 1993, doi: 10.1063/1.464304.

- [93] E. L. Shirley, “ Ab initio inclusion of electron-hole attraction: Application to x-ray absorption and resonant inelastic x-ray scattering,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, no. 4, pp. 794, 1998, doi: 10.1103/PhysRevLett.80.794.
- [94] C. Vorwerk, C. Cocchi, and C. Draxl, “ Addressing electron-hole correlation in core excitations of solids: An all-electron many-body approach from first principles,” *Phys. Rev. B*, vol. 95, no. 15, pp. 155121, 2017, doi: 10.1103/PhysRevB.95.155121.
- [95] M. J. van Setten, R. Costa, F. Viñes, and F. Illas, “ Assessing GW Approaches for Predicting Core Level Binding Energies,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 14, no. 2, pp. 877, 2018, doi: 10.1021/acs.jctc.7b01192.
- [96] D. Golze, J. Wilhelm, M. J. van Setten, and P. Rinke, “ Core-Level Binding Energies from GW: An Efficient Full-Frequency Approach within a Localized Basis,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 14, no. 9, pp. 4856, 2018, doi: 10.1021/acs.jctc.8b00458.
- [97] S. M. Dancoff, “ Non-Adiabatic Meson Theory of Nuclear Forces,” *Phys. Rev.*, vol. 78, pp. 382, 1950, doi: 10.1103/PhysRev.78.382.
- [98] S. Albrecht, L. Reining, R. Del Sole, and G. Onida, “ Ab Initio Calculation of Excitonic Effects in the Optical Spectra of Semiconductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, no. 20, pp. 4510, 1998, doi: 10.1103/PhysRevLett.80.4510.
- [99] P. Glans, R. E. La Villa, Y. Luo, H. Agren, and J. Nordgren, “ X-ray emission spectroscopy measurements of fluorine substituted methanes,” *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 27, no. 15, pp. 3399, 1994, doi: 10.1088/0953-4075/27/15/016.
- [100] J. Nordgren, H. Agren, L. O. Werme, C. Nordling, and K. Siegbahn, “ X-ray emission spectra of NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O,” *J. Phys. B At. Mol. Phys.*, vol. 9, no. 2, pp. 295, 1976, doi: 10.1088/0022-3700/9/2/016.
- [101] S. Kashtanov, A. Augustsson, Y. Luo, J. L. Guo, C. Sathe, J. E. Rubensson, H. Siegbahn, J. Nordgren, and H. Ågren, “ Local structures of liquid water studied by x-ray emission spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 2, pp. 24201, 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.69.024201.

- [102] J.-E. Rubensson, N. Wassdahl, R. Brammer, and J. Nordgren, “Local electronic structure in simple alcohols studied in x-ray emission,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 47, pp. 131, 1988, doi: 10.1016/0368-2048(88)85008-4.
- [103] E. E. Bolton et al., “PubChem3D: A new resource for scientists,” *J. Cheminform.*, vol. 3, no. 9, pp. 32, 2011, doi: 10.1186/1758-2946-3-32.
- [104] R. Crespo-Otero and M. Barbatti, “Recent Advances and Perspectives on Nonadiabatic Mixed Quantum-Classical Dynamics,” *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 15, pp. 7026, 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00577.
- [105] M. Barbatti, “Nonadiabatic dynamics with trajectory surface hopping method,” *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, vol. 1, no. 4, pp. 620, 2011, doi: 10.1002/wcms.64.
- [106] B. F. E. Curchod and T. J. Martínez, “Ab Initio Nonadiabatic Quantum Molecular Dynamics,” *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 7, pp. 3305, 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00423.