

令和2年度博士論文

多体摂動論 Green 関数法に基づく GW 近似の拡張及び評価

Extension and evaluation of the GW approximation
based on the Green's function method in many-body
perturbation theory

横浜国立大学大学院理工学府

数物・電子情報系理工学専攻 大野かおる・桑畑 研究室

18QC202 磯部 智遥

研究業績

筆者のこれまでの投稿論文及び、横浜国立大学大学院 理工学府 数物・電子情報系理工学専攻 物理工学教育分野 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。

博士論文を構成する発表論文

[1] Tomoharu Isobe, Riichi Kuwahara, and Kaoru Ohno,
"GW(Γ) method without the Bethe-Salpeter equation for photoabsorption energies of spin polarized system",
Phys. Rev. A **97**, 060502(R) (2018)

[2] Tomoharu Isobe and Kaoru Ohno,
"Renormalization of the linear energy dependence of the self-energy without linearization in the GW approximation",
投稿予定

その他の共著論文

Kaoru Ohno, Shota Ono, and Tomoharu Isobe,
"A simple derivation of the exact quasiparticle theory and its extension to arbitrary initial excited eigenstates",
J. Chem. Phys. **146**, 084108 (2017).

国際会議発表

Tomoharu Isobe, Riichi Kuwahara, and Kaoru Ohno
"Calculation of Photoabsorption Spectra by GW without BSE Method : Application of the GWT Method and LGWT Method",
Asian Symposium on Nanoscience and Nanotechnology 2018,
Tokyo, Japan, May 13 (2018)

Tomoharu Isobe, Riichi Kuwahara, and Kaoru Ohno,
"GW(Γ) calculation for photoabsorption energies of spin polarized system",
10th Triennial Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics,
Tromsø, Norway, July 12(2019)

Tomoharu Isobe and Kaoru Ohno,
"Effect of linear extrapolation of self-energy in GW approximation",
The 10th International Conference of Asian Consortium on Computational Materials Science,
Hong Kong, China, July 25 (2019)

国内学会発表

磯部智遥, 桑原理一, 大野かおる,

”GW without BSE 法による光吸収スペクトルの計算:GWT 法の適用”,
ナノ学会第 16 回大会, 東京大学, 2018 年 5 月 10 日

磯部智遥, 大野かおる,

”準粒子方程式における自己エネルギーのエネルギー依存性の効果”,
日本物理学会秋季大会, 同志社大学, 2018 年 9 月 11 日

磯部智遥, 大野かおる,

”準粒子方程式の線型化の効果の研究”,
第 14 回ナノテク交流シンポジウム, 横浜市立大学, 2019 年 3 月 8 日

磯部智遥, 大野かおる,

”準粒子方程式の線型化に依る効果の研究”,
日本物理学会, 九州大学, 2019 年 3 月 16 日

磯部智遥, 大野かおる,

”準粒子方程式のエネルギー依存性に関する研究”,
ナノ学会第 17 回大会, 鹿児島県 かがしま県民交流センター, 2019 年 5 月 9 日

磯部智遥, 大野かおる,

”多体摂動論に基づいた GW 近似の高精度化”,
日本物理学会秋季大会, 岐阜大学, 2019 年 9 月 12 日

磯部智遥, 大野かおる,

”GW 近似の系統的高精度化の研究” (概要投稿のみ),
日本物理学会年次大会, 愛知県 名古屋大学 (現地開催中止), 2020 年 3 月 19 日

磯部智遥, 大野かおる

”GW 計算の系統的高精度化の研究調査-G0W0 から scLGWT まで-” (概要投稿のみ),
ナノ学会第 18 回大会, 横浜国立大学 (現地開催中止), 2020 年 5 月 27 日~29 日

目次

第 1 章 序論	5
1.1 第一原理計算の近似手法	5
1.2 光吸収の計算	6
1.3 GW 近似の高精度化の要求及び研究	8
1.4 本博士論文の目的	9
第 2 章 理論	10
2.1 Hartree-Fock 近似	10
2.2 密度汎関数理論 (Density functional theory(DFT))	11
2.2.1 DFT の基礎理論	11
2.2.2 Kohn-Sham 方程式 (Kohn-Sham equation)	14
2.2.3 局所密度近似 (Local density approximation(LDA))	15
2.3 多体摂動論	16
2.3.1 Rayleigh-Schrödinger の摂動理論	16
2.3.2 Møller-Plesset 法	16
2.3.3 準粒子方程式 (Quasiparticle equation)	17
2.3.4 G_0W_0 近似 (G_0W_0 approximation)	22
2.4 多体摂動論に基づいた光吸収の基礎理論	25
2.4.1 GW+BSE 法	25
2.4.2 GW method without BSE 法 (GW method without BSE)	27
2.5 GW 近似の高精度化に関する理論	29
2.5.1 自己無撞着 GW 及びその線形化	29
2.5.2 バーテックス関数 Γ を加えた計算	32
2.6 全電子混合基底法	33
第 3 章 GW method without BSE による光吸収エネルギーの計算	34
3.1 G_0W_0 による計算	34
3.1.1 計算条件	34
3.1.2 イオン化ポテンシャルの計算結果	35
3.1.3 光吸収スペクトル	36
3.1.4 GW method without BSE の計算精度の考察	38
3.2 scLGWT による計算	38
3.2.1 計算条件	38
3.2.2 計算結果	40
3.2.3 考察	43

第 4 章 準粒子方程式の系統的高精度化	44
4.1 計算条件	44
4.2 実験値と計算結果の比較	44
4.3 G_0W_0 におけるエネルギー依存性の影響	51
4.4 scLGW における線形化の効果	53
4.5 光吸収エネルギーの計算	54
4.6 scGWT の計算も含めたまとめ	55
第 5 章 まとめ	57
第 6 章 謝辞	61

第1章 序論

一般に多体問題とは3つ以上の物体が互いに相互作用しながら運動する問題を差し、特殊な場合を除いて解析解を得ることはできない。古典系においてはこの多体問題は主に天体の運動における問題として興味を持たれてきた。月、太陽、地球の3つを考えた際の地球の運動は典型的な3体問題である。摂動法とはこのような問題を近似的に解く手法の1つである。摂動法では、相互作用を予め主要なものと副次的なものに分け、まず主要なもののみを考えて運動を計算する。その後、得られた軌道が副次的な相互作用によってどのように変化するかを逐次的に計算する。この際、天体の軌道が変化することを摂動と呼ぶ。先の地球の運動の例では、まず、地球と太陽の間の万有引力のみを考えて軌道を計算する。その後、得られた軌道が月と地球の万有引力によってどのように変化するかを計算する。結果として、地球の軌道は正確な楕円軌道ではなくより複雑な軌道へと変化する。摂動は通常小さな影響であるが、例に挙げたように正確な軌道を計算するためには無視することはできない重要な要因である。

では量子力学において電子状態を扱う場合、多体問題はどのような場合に出てくるのであろうか。結論は、原子核が1つの物体だと考えた場合の、水素原子、あるいは水素と同様に電子を1つしか持たない陽イオン以外の全ての系である。それ以外の系は常に1つ以上の原子核と2つ以上の電子が存在する多体系である。この多体系の問題を正確に取り扱うことは古典系の場合と同様に難しい。そのため、本来、第一原理計算とはあくまでも真の厳密な多体 Schrödinger 方程式を何の近似もなく計算することを指すが、これは不可能である。そこで、様々な近似手法が用いられる。まず、よく使われるのは、原子核の質量が電子の質量に比べて十分に大きいことから、原子核位置を固定して点電荷として扱う Born-Oppenheimer 近似である^[3]。それでも多体の問題を解くことは難しいので、多体の電子波動関数を近似的に展開する、有効1電子問題に焼き直して有効ポテンシャルを近似する、等の近似が用いられる。量子力学における多体摂動論もこの第一原理計算の中に含まれる。この第一原理計算によって得られる物理量は物質のバンドギャップや光吸収のスペクトル等多岐に渡る。しかしながら、計算のコストが大きいため巨大な系での計算が不可能な場合や、計算精度が十分とは言えない場合もあり、今後の更なる発展が期待される分野である。

1.1 第一原理計算の近似手法

近年、コンピュータの発展により第一原理計算は各分野の研究において重要性を増している。現在、第一原理計算は3つの主要な近似手法が存在する。1つは Schrödinger 方程式を変分原理によって解く Hartree-Fock 近似や配置間相互作用 (Configuration interaction: CI) 法、結合クラスター法 (Coupled cluster: CC) 法といった量子化学的な計算手法である^[4]。この手法では多体の電子波動関数について変分原理を利用しているため、波動関数の取り扱いを高度にすることによって厳密解へ近づくことができる。そのため、厳密解に近い計算結果を出すことができる。しかし、Hartree-Fock を超える計算では多粒子波動関数やその固有エネルギーを求めることはできるが、1粒子描像を得るには近似が必要である。また、計算規模に対する計算コストの次数が高く、電子数が多い系には適用しづらい点や、結晶に対して適用が困難であることが問題点となる。

2つ目は電子密度に対する変分原理を基礎としている、密度汎関数理論 (Density functional theory: DFT) である^{[5],[6]}。この手法では、物体の電子密度とそれに対応する最低のエネルギーを得ることができる。実

実際の計算は Kohn-Sham(KS) 方程式という、Schrödinger 方程式を独立 1 粒子問題に焼き直した方程式を解いている。この方程式に含まれる交換相関ポテンシャルは近似を用いて計算されるが、実際の表式が未だに不明であるため、厳密解を得るための道筋は明らかになっていない。また、こうして得られた固有値 (KS エネルギー固有値) は光電子分光や逆光電子分光の実験で見られる準粒子エネルギーを再現する保証はない。そうした問題の 1 つが、自己相互作用が原因で起こる、バンドギャップ過小評価の問題である。^[7]

3 つ目が、多体摂動論による計算である。元々摂動論は天文学において利用されており、主となる力の寄与によって決定された運動が小さな力によってどのように乱されるのかを取り扱う手法である。量子力学においては、ある無摂動ハミルトニアン H の固有波動関数やエネルギー固有値が、摂動ハミルトニアン H' を加えることによりどのように変化するかを取り扱う。この手法では無摂動ハミルトニアンの固有波動関数等が摂動後のものと近ければ近いほど計算精度が信頼できる。摂動論の 1 つに Green 関数法に基づいた多体摂動論がある^{[8],[9]}。この理論において、 n 粒子 Green 関数は $2n$ 個の生成消滅演算子の組を N 粒子系の波動関数に作用させた際の期待値で定義される。特に 1 粒子の Green 関数は、あるエネルギーにおいて 1 次の極を持ち、そのエネルギーは準粒子エネルギーと呼ばれる。この準粒子エネルギーは電子を 1 つ取り除く、あるいは付け加える際のエネルギー変化に相当し、光電子スペクトルや逆光電子スペクトルを再現する。このエネルギーは準粒子方程式を解くことで計算できる^[10]。また、2 粒子 Green 関数の極は 2 電子、2 正孔、電子-正孔対を生成するエネルギーを与え、これを用いれば電子-電子対や正孔-正孔対、電子-正孔対の計算を行うことができる。電子-正孔対の計算を行うことにより、光吸収スペクトルを計算できるとともに、それに関係する励起子効果を計算することができる。2 粒子 Green 関数を構成する 2 粒子相関関数は Bethe-Salpeter 方程式 (BSE) によって計算される。^[11]

準粒子方程式の具体的な解法として GW 近似が定式化されたのは 1965 年の Hedin によってである^[10]。この手法が実際に計算されたのは 1986 年の Hybertsen-Louie の報告が初である^[12]。よく行われる計算としては、先に DFT で計算した KS 固有エネルギーに対し、交換相関相互作用について摂動的に補正を加える方法である。この補正により、DFT のバンドギャップ過小評価の問題等はある程度改善することができる。難点としては元々の計算コストが高い点や、分子動力学のように原子位置が変わるような計算が困難であることが挙げられる。しかし、計算のボトルネックとなる部分が和の計算であるために並列化効率は高く、昨今のスーパーコンピュータの傾向であるメニーコア・メニーメモリの恩恵を強く受けることができ、計算も容易になってきた。量子化学的な計算方法と同様に厳密解の表式が明らかであり、系統的な高精度化が可能であることも特徴であり、それに基づいた計算精度の向上の研究も行われるようになってきた。

1.2 光吸収の計算

光吸収スペクトル (Photoabsorption spectra: PAS) は電子状態における重要な情報であり、光が関係する多くの現象 (光合成、太陽光電池、光触媒、光化学反応等) において決定的な役割を果たす。PAS のピーク値は吸収される波長を持つ光のエネルギーと一致しており、光吸収エネルギー (Photoabsorption energy: PAE) と呼ばれる。原子、分子振動による効果を見れば、PAE は基底状態と励起状態の全エネルギーの差によって決定される。

この PAE を計算するためには大きく分けて三つの方法がある。1 つは CI 法や CC 法等の量子化学的な計算手法^{[4],[13],[14]}による励起状態の直接計算、2 つ目は DFT に時間依存の効果を加えた時間依存密度汎関数理論 (Time dependent density functional theory: TDDFT)^{[15]-[17]}に基づいた計算手法、3 つ目は多体摂動論に基づいた GW + BSE 法^{[11],[18]-[22]}である。

量子化学的手法は高精度な計算が可能であるが、光吸収の計算では特に計算コストの問題が大きい。例え

ば多参照 CI (Multi reference single and double configuration interaction: MRDCI) 法は分子の大きさを N として、計算コストは N^6 に比例して大きくなる^[23]。計算コストを小さくするためには Slater 行列式の数を減らすしかないが、そのような対処は電子励起状態を計算する際には適していない。なぜならば、量子化学的手法においては電子励起状態は多くの Slater 行列式の線形結合として表現する必要があるためである。また、並列化の効率も比較的良くないので、結果として大きな分子の計算を行うことは不可能である。TDDFT に基づいた計算手法は三つの中では最も計算コストが低い。しかし、その計算精度については疑問が残る。なぜならば、多体相互作用を全て押し込めたものである交換相関相互作用の汎関数の真の形式は未だに不明であるが、その計算精度は汎関数依存性が大きいためである。そのため系統的に精度を向上させる方法が存在しないためである。頻繁に使われるのは、局所密度近似 (Local density approximation: LDA)^[6] や一般化勾配近似 (Generalized gradient approximation: GGA)^[24] や B3LYP^[25] といったものである。LDA や GGA は交換相関相互作用が局所的な電子密度やその勾配によって決定されるという仮定のもとの近似であるが、バンドギャップを過小評価することで知られる。B3LYP は高精度な計算として広く使われているが、既存の物質を対象にした計算の結果が実験値と良く一致するように作られた汎関数であるため、実際に新奇物質を精度よく計算できるかは疑問である。

GW + BSE 法とは GW 近似による準粒子方程式の計算と BSE の計算を組み合わせた計算手法である。この計算手法は十分な計算機資源があるのならば有力な候補である。計算コストそのものは高いが、他の手法と比べると並列化効率が圧倒的に高い。そのため、量子化学的な手法とは違い結晶系も大きな系も計算機資源さえあれば十分可能となりうる。また、TDDFT とは違い系統的に精度を向上させる方法が既に考案されている。しかし、励起状態の対称性に関する情報は一般の場合において得ることが難しい。更に近年、GW 近似を適用した計算では、比較的小さな分子の計算において PAE を過小評価すると報告され^{[26]-[28]}、精度の向上が求められるようになってきている。

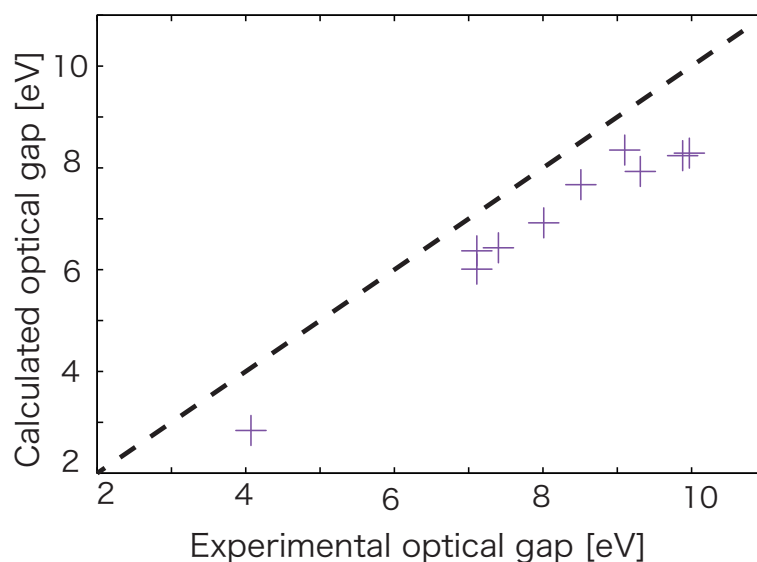


図 1.1. GW+BSE による N_2 , CO , H_2O , C_2H_4 , CH_2O の PAS の第 1 ピーク及び第 2 ピーク値の計算結果^[26]

縦軸が計算値で横軸が実験値

この過小評価に関しては改善する方法が報告されたが^[28]、この方法で以後全ての場合に関して問題が解決できない恐れもある。そのような場合は、この手法は 2 つの異なる方程式を連続して解く複雑な計算であるため、多岐に渡る精度の改善方針 1 つ 1 つあるいは全て纏めて対処する必要があり、困難であると予

想される。

我々は今回、BSE を用いずに PAE を計算する手法を新たに開発し、問題を解決すべき対象を準粒子方程式に絞った。

1.3 GW 近似の高精度化の要求及び研究

物質の光学特性に関する研究は盛んに行われており、国内においても大規模な放射光施設が作られるなど高精度な実験を行うための環境も整っており、量子通信のように励起状態の微小なエネルギー差が重要となる研究もあるため、今後も理論計算の計算精度は高いものが求められていくと考えられる。GW 近似は光学応答の計算を得意としているが、計算コストが高いために今まではあまり使われてこなかった。しかし、上述のように近年のコンピュータの発展の利益を大いに受けることができ、研究に必要なコストが相対的に下がってきたため大規模なベンチマーク等も行われ始めた^[29]。また、我々の光吸収の計算の要となる部分でもあり、高精度化による影響は大きい。

DFT の波動関数を使っただけで、自己エネルギーのエネルギー依存性について自己無撞着に解く手法 (eigenvalue self consistent GW: evGW) やそれに類する研究が多くされており、バーテックス関数 Γ を取り入れた evGWT の計算も行われている^{[30],[31]}。しかし、必ずしもうまくいくわけではなく、問題も多い。最も大きな問題は、この手法では DFT の範疇でしか電子密度を求めることができない点である。また、結果が初期波動関数に大きく依存することとなる。これらは波動関数を自己無撞着に計算しない以上、どうしても切り離せない問題である。多体摂動論が持つ長所の 1 つである、厳密解への系統的な高精度化が可能である、という点を自ら放棄しているのに等しい。その上、evGW や ecGWT で計算精度が上がる、と言い切れない計算結果が出ている^[30]。

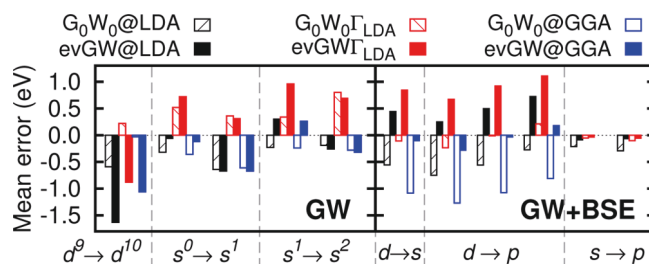


図 1.2. evGW による IB 族及び IIB 族の計算結果

Reprinted (adapted) with permission from [30]. Copyright (2017) American Chemical Society.

しかし、GW の波動関数を用いて自己無撞着に解いた計算では、逆に DFT の波動関数を用いて摂動的に解いた GW 近似よりもバンドギャップを過大評価する問題がある。これは GW 近似では Ward-Takahashi identity^[32] が成立せず、ミクロな観点で電子密度保存則が成り立たないためであると解釈されている。波動関数を自己無撞着に解く方法においても、自己エネルギーのエネルギー依存性に着目した研究は行われている。それらの研究は、準粒子方程式を線形化する、ということで Linearized GW (LGW) 近似^{[33],[34]} と呼ばれる。この手法では Ward identity^[35] が成立し、 Γ 点の計算においては電子密度保存則も成り立っている。2016 年にはバーテックス関数を取り入れた GWT の計算も行われ^[28]、その高い計算精度が示された。しかし、GWT の計算コストはとて大きく、複雑な系にはまだまだ適用することができない。加えて、現在は当研究室の独自の研究方法であり、その系統的な高精度化についての研究が十分に行われているとは言い難い。

1.4 本博士論文の目的

本博士論文は2つの研究から構成されている。まず第1の研究では以下の問題の1、2を解決するために新しい光吸収の計算方法を提案した。

1. 励起状態の対称性を一般の場合に得ることが難しい。
2. 2つの異なる方程式を解く必要があり、原因の特定が困難。
3. 小さな分子系での PAE 過小評価すること。

問題3に関しては scLGWT 法による計算を行うことで解決したが、その計算コストの問題が残った。

第2の研究では、第1の研究で残った課題を受けて、GW 近似の効率的な高精度化を目標とした。GW 近似は厳密解へ向かう道筋が明快であることから、GW 近似の系統的調査を行った。その中でも特に準粒子方程式のエネルギー依存性に着目して研究を行なった。

第2章においてはこれらの基礎となる理論をまとめた。まず第一原理計算の基礎となる Hartree-Fock 近似や密度汎関数理論の理論を簡単に紹介した後、本論文の主題である多体摂動論についての説明を行う。その後、主に第1の研究の主題である光吸収の計算手法の理論についてまとめる。我々が考案した新手法の理論の説明もここに含まれている。その後、主に第2の研究の主題である GW 近似の高精度化に関する理論をまとめた。

第3章においては我々の考案した新手法による光吸収エネルギーの計算結果と考察をまとめた。まず基準となるイオン化ポテンシャルが GW 近似の範囲で正しく計算されていることを確認した。その後、第1ピークのエネルギーについて従来法である GW + BSE 及び実験値との比較を行った。さらに、より高次のピークのエネルギーについても計算し、量子化学的手法の計算結果及び実験値との比較を行った。

第4章においては GW 近似及び GW 近似を超えた近似の計算結果と考察をまとめた。まず、摂動的に解いた GW 近似と線形化を取り入れて自己無撞着に解いた LGW 近似を用いてイオン化ポテンシャル及び電子親和力を計算し、それぞれの値を実験値と比較した。次に、それぞれの計算方法についてエネルギー依存性の効果を評価した。また、1つ目の研究で開発した手法を用いることによって光吸収エネルギーの計算も行い、それぞれ実験値と比較した。本論文には結果を記載できていないが、バーテックス関数を取り入れた際の傾向についてもまとめた。

第2章 理論

本章ではまず摂動論において非摂動ハミルトニアンを用いた手法として捉えることができる手法として Hartree-Fock 近似や密度汎関数理論を紹介する。

2.3 章では多体摂動論の理論とその具体的な解法をセットにして紹介する。1 つ目の理論として多体摂動論の中でもよく知られている Rayleigh-Schrödinger の摂動理論を紹介した後、Hartree-Fock 近似のハミルトニアンを非摂動ハミルトニアンとした場合に相当する、Møller-Plesset 法を紹介する。2 つ目の理論では本論文の主題でもある Green 関数法を用いた多体摂動論を取り扱い、そこから得られる方程式である準粒子方程式を紹介し、その具体的な解法である G_0W_0 近似を紹介する。

2.4 章では光吸収の計算方法を紹介する。まず、従来法である GW+BSE 法の紹介を行う。次に、我々が開発した手法である GW method without BSE 法の紹介を行う。

2.5 章では G_0W_0 近似を超えた手法についてまとめた。まず、自己無撞着に解いた場合とさらに準粒子方程式の線形化を行った理論を紹介する。その後、バーテックス関数 Γ を加えた計算理論を紹介する。

最後に、本研究で利用した計算コードである TOMBO にて採用されている基底関数の表現方法である全電子混合基底法を紹介する。

2.1 Hartree-Fock 近似

Hartree-Fock 近似 (Hartree-Fock Approximation: HFA) は Pauli の排他原理を満たすような波動関数を用いた解法であり、量子力学に基づいた基本的な解法の 1 つである。運動エネルギー T 、電子間の相互作用 V_{ee} 、原子核からのポテンシャルエネルギー等の外場を V_{ext} 、ハミルトニアンを H とすれば、それぞれは次のように書ける。

$$K = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} \quad (2.1a)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.1b)$$

$$V_{\text{ext}} = \sum_{i=1}^N v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^{N_I} v_I(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I) \quad (2.1c)$$

$$H = T + V_{ee} + V_{\text{ext}} \quad (2.1d)$$

ここで、(2.1b) 式においては、 v_{ext} は電子の各原子核からの距離の関数 v_I によって表せるものと仮定した。こうして得られたハミルトニアンを用いて、Schrödinger 方程式は次式のように書ける。

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.2)$$

一般の多電子系において議論してきたが、以下では有限の M 電子系を考える。HFA においては、 M 電子系の波動関数は以下のような Slater 行列式で表せると近似する。

$$|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_M)\rangle = |\chi_1(\mathbf{r}_1), \chi_2(\mathbf{r}_2), \dots, \chi_M(\mathbf{r}_M)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_0(\mathbf{r}_0) & \chi_0(\mathbf{r}_1) & \cdots & \chi_0(\mathbf{r}_M) \\ \chi_1(\mathbf{r}_0) & \chi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \chi_1(\mathbf{r}_M) \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \chi_M(\mathbf{r}_0) & \chi_M(\mathbf{r}_1) & \cdots & \chi_M(\mathbf{r}_M) \end{vmatrix} \quad (2.3)$$

これを (2.2) に代入し、左側から $\langle\Psi|(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_M)$ をかけることによりエネルギーを以下のように計算できる。

$$E = \sum_{i=1}^M \int d\mathbf{r} \chi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \chi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^M \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\chi_i^*(\mathbf{r})|^2 |\chi_k^*(\mathbf{r}')|^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^M \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \chi_i^*(\mathbf{r}) \chi_k^*(\mathbf{r}') \chi_k(\mathbf{r}) \chi_i(\mathbf{r}') \quad (2.4)$$

これをラグランジュの未定乗数法を用いて 1 粒子波動関数 $\chi_i(\mathbf{r})$ について変分することにより、以下の HF 方程式を得る。

$$-\frac{\nabla^2}{2} \chi_i(\mathbf{r}) + V_H \chi_i(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \Sigma_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \chi_i(\mathbf{r}') = \varepsilon_i \chi_i(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

ここで V_H は Hartree ポテンシャル、 $\Sigma_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は Fock ポテンシャルと呼ばれ、それぞれ以下のように計算される。

$$V_H(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^M \int d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\chi_k^*(\mathbf{r}')|^2 \quad (2.6)$$

$$\Sigma_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{k=1}^M \int d\mathbf{r}'' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} \chi_k^*(\mathbf{r}'') \chi_k(\mathbf{r}'') \quad (2.7)$$

HF 方程式の左辺は 1 つの演算子 $\hat{F}(\mathbf{r})$ にまとめることができる。この演算子は Fock 演算子と呼ばれ、この演算子を用いると HF 方程式は

$$\hat{F}(\mathbf{r}) \chi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \chi_i(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

と表せる。

2.2 密度汎関数理論 (Density functional theory(DFT))

HFA は波動関数に対して変分原理を利用することで波動関数と全エネルギーの最低値を求めた。密度汎関数理論 (Density Functional Theory: DFT) ではそれとは異なり、電子密度に対して変分原理を利用することで、その系の全エネルギーの最低値と対応する電子密度を求めることが可能となる。

2.2.1 DFT の基礎理論

DFT の基礎理論は、1960 年代に Hohenberg と Kohn によって定式化され、Kohn と Sham の理論によって、具体的な計算の処方箋が与えられた [5],[6]。

HFA との 多電子波動関数 Ψ が求められれば、電子密度 $n(\mathbf{r})$ は、

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right| \Psi \right\rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \int |\Psi(\xi_1, \dots, \xi_{i-1}, \xi_i, \xi_{i+1}, \dots, \xi_n)|^2 d\xi_1, \dots, d\xi_{i-1}, ds_i, d\xi_{i+1}, \dots, d\xi_n \end{aligned} \quad (2.9)$$

と表される。ここで、各原子の軌道座標とスピン座標はまとめてスピン軌道座標 $\xi_i = (\mathbf{r}_i, s_i)$ とし、 i に関する和の中で、 $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}$ である。Hohenberg-Kohn の第一定理によれば、1 電子密度を与える波動関数は一義的に定まるため、ハミルトニアンは電子密度によって表現可能になる。第二定理によって、電子密度によって表現されたハミルトニアンの変分原理が成立することが証明された。これらの定理は後で証明する。以上によって、電子密度によってハミルトニアンの期待値を変分することが可能であることが示された。

[定理一 証明]

ともに同じ電子密度 $n(\mathbf{r})$ を与える二種類の外場 $v(\mathbf{r})$ と $v'(\mathbf{r})$ の存在を仮定する。各外場によって作られるハミルトニアンを H 、 H' 、基底状態の波動関数を、 Ψ 、 Ψ' 、そしてエネルギーを E_0, E'_0 とする。このとき、各ハミルトニアンに関するシュレーディンガー方程式は次式となる。

$$\begin{aligned} H\Psi &= E_0\Psi \\ H'\Psi' &= E'_0\Psi' \end{aligned} \quad (2.10)$$

基底状態に対する最小エネルギーの原理より、 H について次式の関係式が成り立つ。

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | H' - V' + V | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.11)$$

同様にして、 H' についても次式の関係が成り立つ。

$$E'_0 = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < E_0 + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

(2.11) 式と (2.12) 式について両辺の和をとった後に整理すると、次式のように矛盾が生じる。

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 \quad (2.13)$$

よって、同じ電子密度を与える外場はただ 1 つに定まる。(証明終わり)

[定理二 証明]

ハミルトニアンの期待値の中で、波動関数 Ψ によって作られる電子密度 $n(\mathbf{r})$ に依存する部分を $E_0[\Psi]$ とすると、そのときの外場を $v(\mathbf{r})$ として、基底状態のエネルギーは、

$$E_v[\Psi] = F[n(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.14)$$

$$F[n] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.15)$$

と表される。ここで、 $F[n]$ は外場 $v(\mathbf{r})$ に依存しない、電子密度 $n(\mathbf{r})$ の汎関数である。外場 $v(\mathbf{r})$ を含むハミルトニアンに対して、 $n'(\mathbf{r}) \neq n(\mathbf{r})$ となるような波動関数 Ψ' に関しての期待値をとると、基底状態に関する最小エネルギーの原理より、

$$\begin{aligned} E_v[\Psi'] &= \langle \Psi' | V | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | T + V_{ee} | \Psi' \rangle \\ &= \int v(\mathbf{r})n'(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n'] \\ &> E_v[\Psi] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n] \end{aligned} \quad (2.16)$$

以上より、電子密度表現のハミルトニアンについてもエネルギーの変分原理は成り立つ。(証明終わり)

2.2.2 Kohn–Sham 方程式 (Kohn–Sham equation)

DFT ののりつた理論で、実際に計算をするために使われているのが Kohn–Sham 方程式である [6]。この項ではこの方程式の導出を行う。

まず、 $F[n]$ を次のように分解する。

$$F[n] = T_s[n] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{\mathbf{r} - \mathbf{r}'} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n] \quad (2.17)$$

右辺第 1 項 $T_s[n]$ は電子密度が $n(\mathbf{r})$ であるような、電子間相互作用がない仮想的な系の基底状態での運動エネルギーである。第二項の積分は電子間クーロン相互作用であり、第三項は交換相関エネルギーと呼ばれるものである。交換相関エネルギーは、第二項以外の全ての多体効果を含む項である。

この仮想系は、ある有効 1 電子ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ のもとで次のような方程式を満たすはずである。

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.19)$$

ここで、 N は電子数であり、 $i < j$ を満たす i, j に関して、 $\varepsilon_i \leq \varepsilon_j$ である。運動エネルギー $T_s[n]$ は、その定義に則って

$$T_s[n] = \sum_i^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.20)$$

なので

$$T_s[n] = \sum_i^N \varepsilon_i - \int v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

となる。導入した $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ を求めるため、(2.18) において、 ψ_i について変分を取った式を考える。それと (2.18) 自身から、次式が導かれる。

$$\sum_i^N \delta\varepsilon_i = - \int \delta v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

これを用いると、(2.15) についての変分は、(2.17) と (2.21) より、

$$\delta E[n] = \int \delta n(\mathbf{r}) \left[-v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{\mathbf{r} - \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \right] d\mathbf{r} \quad (2.23)$$

ここで、 $\delta E_{xc}/\delta n(\mathbf{r})$ は、 δE_{xc} の $n(\mathbf{r})$ に関する汎関数微分である。電子数不変の条件

$$\int \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (2.24)$$

のもとで、(2.23) の $E[n]$ についての変分が 0 となる条件は、 \mathbf{r} によらない一定の任意性を用いて、

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{\mathbf{r} - \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.25)$$

ここで、交換相関ポテンシャル μ_{xc} を次のように定義する。

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.26)$$

(2.18) を解くことにより $\psi_i(\mathbf{r})$ が求められ、それを用いて (2.19) より、 $n(\mathbf{r})$ が求められる。この $n(\mathbf{r})$ は、(2.25)、すなわち (2.18) に表れるので、これら 3 つの式は自己無撞着に解かれるべき方程式である。これが Kohn–Sham 方程式である。

Kohn–Sham 方程式の導出には近似が含まれていないため、 E_{xc} の形式さえ分かれば、正確な電子密度及びエネルギーが求まるはずである。ただし、多体系と同一の電子密度 $n(\mathbf{r})$ をもつ有効 1 電子系の存在は一般的に保証されたものではないことに注意が必要である。

2.2.3 局所密度近似 (Local density approximation(LDA))

先の Kohn-Sham 方程式では、交換相関ポテンシャルの形式さえ分かれば電子密度とエネルギーが求まる、ということはすでに述べた通りである。この項では、交換相関ポテンシャルの近似として広く用いられ、大きな成功を取めた近似である局所密度近似 (Local Density Approximation: LDA)^[6] について述べる。物質中の原子核の集まりを電荷密度 n_0 をもつ均一な正電荷で置き換え、そこに $N = n_0\Omega$ 個の相互作用し合う電子が存在する体積 Ω の系を考えることができる。これを電子ガス模型という。この系を HFA で解くと、電子密度は一様であり、その値は n_0 である。この系に対する相関エネルギー $\varepsilon_{xc}(n_0)$ については、 n_0 の値に応じて理論手法や、量子モンテカルロ法の適用により、解析的または数値的に得ることができる。実際の物質中の電子密度 $n(\mathbf{r})$ は電子ガス模型と違い、空間的に変化している。しかし、その変化が十分に緩やかであるならば、物質内の各点 \mathbf{r} の近傍では、電子密度が $n(\mathbf{r})$ である微小電子ガスの系と見なすことができる。物質全体の交換相関エネルギーは、各微小電子ガスの系の交換相関エネルギーの和で書けるので、

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.27)$$

となる。よって、交換相関ポテンシャルは、

$$E_{xc}[n] = \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) + \frac{d\varepsilon_{xc}(n)}{dn} \quad (2.28)$$

となる。交換相関ポテンシャルに関するこの近似が LDA と呼ばれている。LDA は、一見すると定量的では無いように思われるが、実際には多くの物質に適用されその有効性が示されてきた。しかし逆に、LDA では議論ができない問題も明らかになってきた。半導体のバンドギャップ問題はその典型例である。これを改善するための試みはポスト LDA と呼ばれる。後述する GW 近似もポスト LDA の 1 つである。

2.3 多体摂動論

2.3.1 Rayleigh–Schrödinger の摂動理論

一般にそれぞれの物体が相互作用する多体問題は個々の運動がその他の物体の運動に寄与するため非常に難しい。二体問題であれば解析解は得られるものの、三体以上の問題については特殊な場合を除いて解析解を示すのは不可能である。そこで、近似的に解を得るための手法が摂動法である。摂動法では物体に働く力を主要な力である非摂動項と副次的な力である摂動項に分け、非摂動項による運動を計算した後に摂動項によってどのように変化するかを計算する。摂動が使われ始めたのは主に天体の軌道に関する問題であり、例としては恒星と惑星の間の方有引力を非摂動項、衛星と惑星や衛星と恒星の間の方有引力を摂動項とする場合が挙げられ、摂動によって惑星は楕円軌道から外れた運動をする。

多体電子系における量子力学においても摂動法は近似的解法として重要であり、様々な研究がなされてきた。その中でも最も簡単な Rayleigh–Schrödinger の摂動理論 (Rayleigh–Schrödinger perturbation theory: RSPT) を紹介する。ハミルトニアン H を非摂動項 H_0 と摂動項 H' に分け、以下のように表す。

$$H = H_0 + H' \quad (2.29)$$

この時、 H_0 の固有ベクトルである $|\Psi_n^{(0)}\rangle$ 及び固有エネルギー $E_n^{(0)}$ について以下の関係が成り立っている。

$$H_0 |\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Psi_n^{(0)}\rangle \quad (2.30)$$

求めたい固有ベクトル $|\Psi_n\rangle$ 及び固有エネルギー E_n についても同様に以下の式が成り立つ。

$$(H_0 + H') |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle \quad (2.31)$$

ここで、 H' がパラメータ λ を用いて以下のように表せるとする。

$$H' = \lambda V \quad (2.32)$$

このとき、 λ について固有ベクトル $|\Psi_n\rangle$ 及び固有エネルギー E_n は連続的に変化するため、Taylor 展開によって

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i |\Psi_n^{(i)}\rangle \quad (2.33)$$

$$E_n = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i E_n^{(i)} \quad (2.34)$$

と表すことができる。これらを (2.31) に代入すると

$$(H_0 + \lambda V) \left(\sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i |\Psi_n^{(i)}\rangle \right) = \left(\sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i E_n^{(i)} \right) \left(\sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i |\Psi_n^{(i)}\rangle \right) \quad (2.35)$$

となる。上式によって λ について恒等式であるように $|\Psi_n^{(i)}\rangle$ 、 $E_n^{(i)}$ が定まる。 n 次の λ の係数から得られる補正を n 次の補正と呼ぶ。

2.3.2 Møller-Plesset 法

HF 近似に対する摂動補正の代表的なものとして Møller-Plesset (MP) 法が挙げられる。今回は簡単のために縮退がない M 電子系における Møller-Plesset 法を紹介する。この方法では非摂動ハミルトニアンとして Fock 演算子 \hat{F} を用いて以下のように定義する。

$$H_0 = \hat{F} \quad (2.36)$$

摂動ハミルトニアンは補正ポテンシャルとして定義され、以下の式で表される。

$$H' = \lambda V = \lambda(H - \hat{F}) \quad (2.37)$$

これらのハミルトニアンを用いて RSPT に基づいて計算を行う。RSPT における摂動の次数をどこまで計算するかに応じて MP 法は MP2、MP3 と区別される。波動関数は、以下のようにして表す。

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_M) = \Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_M) + \sum_{a < r} \lambda \Psi_a^r(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_M) + \sum_{a < r} \lambda^2 \Psi_{ab}^{rs}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_M) + \dots \quad (2.38)$$

ここで、 Ψ_0 は \hat{F} の固有状態の内、最低のエネルギーを持つ状態である。 Ψ_a^r の右下と右上の英字は Slater 行列式の軌道 χ_a を χ_r へと励起していることを表す。 Ψ_{ab}^{rs} についても同様に軌道の励起を表し、それぞれ式に表すと以下のようになる。

$$\Psi_a^r(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_M) = |\chi_1(\mathbf{r}_1), \chi_2(\mathbf{r}_2), \dots, \chi_r(\mathbf{r}_a), \dots, \chi_M(\mathbf{r}_M)\rangle \quad (2.39)$$

$$\Psi_{ab}^{rs}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_M) = |\chi_1(\mathbf{r}_1), \chi_2(\mathbf{r}_2), \dots, \chi_r(\mathbf{r}_a), \dots, \chi_s(\mathbf{r}_b), \dots, \chi_M(\mathbf{r}_M)\rangle \quad (2.40)$$

0 次の補正については、

$$E_{\text{MP0}} = \langle \Phi_0 | \hat{F} | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^M \varepsilon_i \quad (2.41)$$

となる。このエネルギーは電子間相互作用が二重に計算されているため、HFA のエネルギーとは一致しない。1 次の摂動エネルギーは

$$E_{\text{MP1}} = \langle \Phi_0 | H - \hat{F} | \Phi_0 \rangle = E_{\text{HF}} \quad (2.42)$$

となり、HFA のエネルギーと一致する。2 次の摂動エネルギーは

$$E_{\text{MP2}} = \frac{1}{2} \sum_{a,b,r,s} \frac{\langle \chi_a(\mathbf{r}) \chi_b(\mathbf{r}') | v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | \chi_r \mathbf{r} \chi_s \mathbf{r}' \rangle \langle \chi_r(\mathbf{r}) \chi_s(\mathbf{r}') | v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | \chi_a \mathbf{r} \chi_b \mathbf{r}' \rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} + \frac{1}{2} \sum_{a,b,r,s} \frac{\langle \chi_a(\mathbf{r}) \chi_b(\mathbf{r}') | v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | \chi_r \mathbf{r} \chi_s \mathbf{r}' \rangle \langle \chi_r(\mathbf{r}) \chi_s(\mathbf{r}') | v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | \chi_b \mathbf{r} \chi_a \mathbf{r}' \rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \quad (2.43)$$

と表せる。ここで $v(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ は

$$v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.44)$$

である。更に、閉殻系においては

$$E_{\text{MP2}} = 2 \sum_{a,b,r,s}^{M/2} \frac{\langle \chi_a(\mathbf{r}) \chi_b(\mathbf{r}') | v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | \chi_r \mathbf{r} \chi_s \mathbf{r}' \rangle \langle \chi_r(\mathbf{r}) \chi_s(\mathbf{r}') | v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | \chi_a \mathbf{r} \chi_b \mathbf{r}' \rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} + \sum_{a,b,r,s}^{M/2} \frac{\langle \chi_a(\mathbf{r}) \chi_b(\mathbf{r}') | v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | \chi_r \mathbf{r} \chi_s \mathbf{r}' \rangle \langle \chi_r(\mathbf{r}) \chi_s(\mathbf{r}') | v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | \chi_b \mathbf{r} \chi_a \mathbf{r}' \rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \quad (2.45)$$

と表すことができる。MP2 のエネルギーは HFA のエネルギーより小さくなることは確実だが、変分原理を利用していないため過小評価する危険性がある。また、系統的な研究により高次の収束性に問題点があることも分かっている [36]。

2.3.3 準粒子方程式 (Quasiparticle equation)

RSPT とは別の摂動論のアプローチとして、Green 関数を用いる方法がある。この方法は、光電子スペクトルや逆光電子スペクトルによって観測されるイオン化ポテンシャル (Ionization potential: IP) や電子

親和力 (Electron affinity: EA) の計算に適している。まず、Green 関数を以下のようにして導入する [8]。

$$G_{\sigma}^{\gamma}(x, x') = -i \left\langle N, \gamma \left| T \left[\hat{\psi}_{\sigma}(x) \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(x') \right] \right| N, \gamma \right\rangle \quad (2.46)$$

ここで、 $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ は消滅演算子、 $\hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r}')$ は生成演算子、 T は T 積を意味し、 $[\]$ 内に含まれる各因子の、 x に含まれる時間の順序が早い順に右側に並べる演算子である。この Green 関数は参照系である $|N, \gamma\rangle$ の状態にある時刻 t に位置 \mathbf{r} から電子を取り除き、時刻 t' に位置 \mathbf{r}' に電子を付け加えた際の応答を示す。生成演算子と消滅演算子の間には以下の様な反交換関係がある。

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) \hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r}') + \hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.47)$$

ここで、(2.46) 式において、生成演算子が先に作用する場合と消滅演算子が先に作用する場合の 2 つの場合について場合分けし、それぞれの場合において、完全性の条件

$$\sum_{\nu}^{\text{emp}} |N+1, \nu\rangle \langle N+1, \nu| = 1 \quad (2.48a)$$

$$\sum_{\mu}^{\text{occ}} |N-1, \mu\rangle \langle N-1, \mu| = 1 \quad (2.48b)$$

を生成演算子と消滅演算子の上に挿入する。

$$G^{\gamma}(x, x') = -i \sum_{\nu}^{\text{emp}} \left\langle N, \gamma \left| \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}, t) \right| N+1, \nu \right\rangle \left\langle N+1, \nu \left| \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}', t') \right| N, \gamma \right\rangle \theta(t < t') \quad (2.49a)$$

$$G^{\gamma}(x, x') = i \sum_{\mu}^{\text{occ}} \left\langle N, \gamma \left| \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}', t') \right| N-1, \mu \right\rangle \left\langle N-1, \mu \left| \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}, t) \right| N, \gamma \right\rangle \theta(t' < t) \quad (2.49b)$$

ここで、下付き文字 ν と μ はそれぞれ参照系において非占有の準位及び占有されている準位のインデックスである。また、非占有と占有を区別しない場合には、準位のインデックスとして、下付き文字 λ を用いる。以下、特に注釈がない場合下付き文字 ν 、 μ 及び λ は同様の意味を持つ。この 2 つの場合を階段関数 $\theta(t)$ を用いて 1 つにまとめると、

$$\begin{aligned} G^{\gamma}(x, x') &= -i \sum_{\nu}^{\text{emp}} \left\langle N, \gamma \left| \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}, t) \right| N+1, \nu \right\rangle \left\langle N+1, \nu \left| \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}', t') \right| N, \gamma \right\rangle \theta(t' - t) \\ &\quad + i \sum_{\mu}^{\text{occ}} \left\langle N, \gamma \left| \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}', t') \right| N-1, \mu \right\rangle \left\langle N-1, \mu \left| \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}, t) \right| N, \gamma \right\rangle \theta(t - t') \\ &= -i \sum_{\nu}^{\text{emp}} \phi_{\nu\sigma}^{\gamma}(\mathbf{x}') \phi_{\nu\sigma}^{\gamma*}(\mathbf{x}) \theta(t' - t) \\ &\quad + i \sum_{\mu}^{\text{occ}} \phi_{\mu\sigma}^{\gamma}(\mathbf{x}') \phi_{\mu\sigma}^{\gamma*}(\mathbf{x}) \theta(t - t') \\ &= -i \sum_{\nu}^{\text{emp}} \phi_{\nu\sigma}^{\gamma}(\mathbf{r}') \phi_{\nu\sigma}^{\gamma*}(\mathbf{r}) e^{-i\varepsilon_{\nu\sigma}^{\gamma}(t-t')} \theta(t' - t) \\ &\quad + i \sum_{\mu}^{\text{occ}} \phi_{\mu\sigma}^{\gamma}(\mathbf{r}') \phi_{\mu\sigma}^{\gamma*}(\mathbf{r}) e^{-i\varepsilon_{\mu\sigma}^{\gamma}(t-t')} \theta(t - t') \end{aligned} \quad (2.50)$$

ここで、 $\phi_{\nu\sigma}^{\gamma}$ 、 $\varepsilon_{\nu\sigma}^{\gamma}$ 、 $\phi_{\mu\sigma}^{\gamma}$ 、及び $\varepsilon_{\mu\sigma}^{\gamma}$ はそれぞれ、

$$\phi_{\nu\sigma}^{\gamma}(\mathbf{x}) = \left\langle N, \gamma \left| \hat{\psi}(\mathbf{x}) \right| N+1, \nu \right\rangle = \phi_{\nu\sigma}^{\gamma}(\mathbf{r}) e^{-i\varepsilon_{\nu\sigma}^{\gamma}t} \quad (2.51a)$$

$$\varepsilon_{\nu\sigma}^{\gamma} = E_{\nu}^{N+1} - E_{\gamma}^N \quad (2.51b)$$

$$\phi_{\mu\sigma}^{\gamma}(\mathbf{r}) = \left\langle N-1, \mu \left| \hat{\psi}(\mathbf{x}) \right| N, \gamma \right\rangle = \phi_{\mu\sigma}^{\gamma}(\mathbf{r}) e^{-i\varepsilon_{\mu\sigma}^{\gamma}t} \quad (2.51c)$$

$$\varepsilon_{\mu\sigma}^{\gamma} = E_{\gamma}^N - E_{\mu}^{N-1} \quad (2.51d)$$

ここで、 E_λ^M は、 M 電子系における状態 λ のエネルギーを示す。実はこの ϕ は電子波動関数と非常によく似た性質を持つ。以後これらの ϕ と ε をそれぞれ準粒子波動関数あるいは準粒子エネルギーと呼ぶ。また、以後この項では、表記を簡単にするために $\gamma = 0$ の場合、つまり基底状態の場合のみを考え、 γ については表記しないこととする。

この準粒子波動関数の性質について調べる。まず、準粒子波動関数を空軌道と占有軌道の2つに関して総和をとると、(2.47)の交換関係より、次の完全性を満足する。

$$\sum_{\lambda}^{\text{all}} \phi_{\lambda\sigma}^{\gamma}(\mathbf{r}) \phi_{\lambda\sigma}^{\gamma*}(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.52)$$

波動関数同士の重なり行列の性質について調べるために、重なり積分 $S_{\alpha\beta}$ の積分計算と $S_{\alpha\lambda} S_{\lambda\beta}$ の同一性を考える。まず、重なり積分 $S_{\alpha\beta}$ は次の様に計算される。

$$S_{\alpha\beta} = \int d\mathbf{r} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) \phi_{\beta}^*(\mathbf{r}) \quad (2.53)$$

$S_{\alpha\lambda} S_{\lambda\beta}$ の計算においては、(2.48a) あるいは (2.48b) 式の完全性を利用することで、次の同一性が得られる。

$$\sum_{\lambda}^{\text{all}} S_{\alpha\lambda} S_{\lambda\beta} = S_{\alpha\beta} \quad (2.54)$$

よって、この重なり行列 S を Unitary 変換により対角化した \tilde{S} の対角成分は 0 か 1 となる。以上の様にして、準粒子波動関数の性質が調べられた。

次に、電子密度や運動エネルギーが準粒子波動関数を用いてどの様に表されるかを調べる。電子密度演算子 $\hat{\rho}(x)$ と、運動エネルギー演算子 $\hat{T}(t)$ は第二量子化によって次のようになる。

$$\hat{\rho}(x) = \hat{\psi}^{\dagger}(x) \hat{\psi}(x) \quad (2.55)$$

$$\hat{T}(t) = \int \hat{\psi}^{\dagger}(x) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \hat{\psi}(x) dx \quad (2.56)$$

(2.55) と (2.56) に $N \pm 1$ 電子系の完全性の条件を挿入した後に期待値を計算すると、

$$n = \sum_{\mu}^{\text{occ}} \sum_{\mu} \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (2.57)$$

$$T = \sum_{\mu}^{\text{occ}} \sum_{\mu} \int \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_{\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.58)$$

と、通常の波動関数と同様に書ける。

ここからは、準粒子波動関数及び準粒子エネルギーが満たすべき方程式である準粒子方程式の導出を行う。(2.46)の Green 関数を ω 空間へフーリエ変換すると、その形式は

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega(t-t')} G(x, x') dt \\ &= \sum_{\lambda}^{\text{all}} \frac{\varphi_{\mu}(\mathbf{r}) \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r}')}{\omega - \varepsilon_{\lambda} - i\delta_{\lambda}} \end{aligned} \quad (2.59)$$

となる。 δ_{λ} は、 λ が占有状態のとき+0、空状態のとき-0となる微量である。

(2.1d) 式によって定義されるハミルトニアンを用いて、消滅演算子のハイゼンベルグの運動方程式は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}(x) &= [\hat{\psi}(x), H] \\ &= h_0 \hat{\psi}_{\sigma}(x) + \int V(x-x') \hat{\psi}^{\dagger}(x') \hat{\psi}(x') dx' \hat{\psi}(x) \end{aligned} \quad (2.60)$$

生成演算子についても同様にして、

$$\begin{aligned} i\frac{\partial}{\partial t}\hat{\psi}^\dagger(x) &= [\hat{\psi}_\sigma^\dagger(x), H] \\ &= -h_0\hat{\psi}_\sigma^\dagger(x) - \int h_0\hat{\psi}_\sigma^\dagger(x)V(x-x')\hat{\psi}^\dagger(x')\hat{\psi}(x')dx' \end{aligned} \quad (2.61)$$

h_0 はハミルトニアン H の 1 体部分であり、(2.1a)、(2.1c) 式の和である。 $V(x-x') = V(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\delta(t-t')$ は、電子間クーロン相互作用 $V(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = 1/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$ の空間-時間表現である。(2.60) あるいは (2.61) の両辺に左から生成演算子あるいは消滅演算子 $\hat{\psi}_\sigma^\dagger(x)$ を作用させた後、更に左から T 積を作用させた後、最後に $\langle N|$ と $|N\rangle$ の 2 つによりはさみ込むと、

$$\left[i\frac{\partial}{\partial t} - h_0 \right] G(x, x') - \int \Sigma(x, y)G(y, x')dy = \delta(x - x') \quad (2.62)$$

$$\left[-i\frac{\partial}{\partial t} - h_0 \right] G(x', x) - \int G(x', y)\Sigma(y, x)dy = \delta(x - x') \quad (2.63)$$

ここでは本来は 2 粒子 Green 関数で表される電子間 Coulomb 相互作用が、冪展開によって新たに導入した自己エネルギー $\Sigma(x, y)$ に押し込められることによって 1 粒子 Green 関数に関する方程式として扱っている。(2.62) 式と (2.63) 式の 2 つの方程式は、ハミルトニアンがエルミートである場合は、複素共役となるため、どちらかの式を解くだけで良い。以下では、簡単のためにハミルトニアンがエルミートである場合に限定して、(2.62) 式のみについて論じることとする。この式に関して、 ω 空間へのフーリエ変換を行うことにより以下のように変形できる

$$[\omega - h_0] G_\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) - \int \Sigma_\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega)G_\sigma(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'; \omega)d\mathbf{r}'' = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.64)$$

相互作用の無い系における Green 関数である $G_0 = \frac{\delta(x-x')}{\omega - h_0 + i\eta}$ を用いて、

$$G(x, x') = G_0(x, x') + \int G_0(x, y)\Sigma(y, y')G(y', x')dydy' \quad (2.65)$$

$$(2.66)$$

と表せる。この方程式は Dyson 方程式と呼ばれる。図. 2.1 には Dyson 方程式をファインマンダイアグラム (以下ダイアグラム) を用いた表式を示した。ダイアグラム表示においては、矢印付きの太線が G 、細線が G_0 を表している。

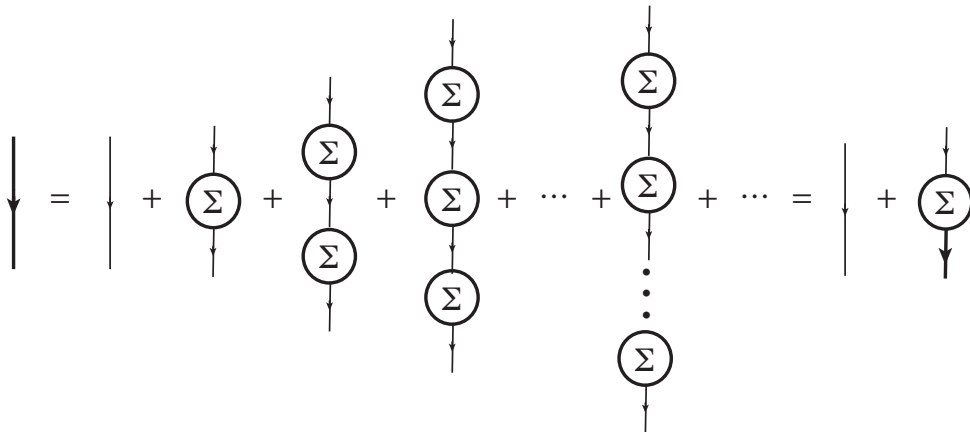


図 2.1. Dyson 方程式のダイアグラム表示

(2.64) 式に (2.59) を代入し、その後に ω を $\varepsilon_{\lambda\sigma}$ へと近づけることにより、次の準粒子方程式が得られる。

$$\left[h_s^{(1)} - \varepsilon_{\lambda\sigma} \right] \phi_{\lambda\sigma}(\mathbf{r}, s) - \int \Sigma_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_{\lambda\sigma})d\mathbf{r}'\phi_{\lambda\sigma}(\mathbf{r}', s) = 0 \quad (2.67)$$

固有値 ε_λ が m 重に縮退しているとき、その固有値を持つ m 個の準粒子波動関数はその縮退の部分空間で互いに直行するよう選ぶことができる。ダイアグラム表示を用いると自己エネルギー Σ の形式が以下の図. 2.2 で表される。真ん中の式と右辺の第 1 項に現れる図形は Hartree 項、真ん中の式の第 2 項は Fock 交換項にそれぞれ相当する。このうち、自己エネルギーの直接項以外の部分をまとめて、 $\Sigma^{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ と表現する場合は有る。

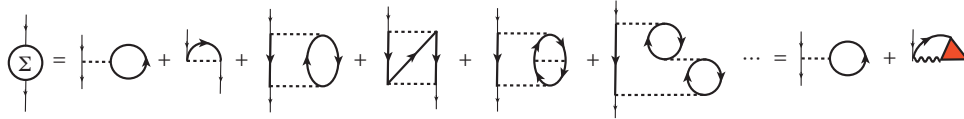


図 2.2. 自己エネルギーのダイアグラム表示

本来自己エネルギーは 1 つに繋がった図形を全て集めることで全ての相互作用を表すことができるが、図形では赤く塗りつぶされている部分に相当する、バーテックス関数 Γ と動的遮蔽 Coulomb 相互作用 W を用いることによって単純な表式にすることができる。バーテックス関数は図. 2.3 のように表される。 Γ に関する近似で最も単純なものは第 1 項のみを用いる、つまり $\Gamma = 1$ とすることであり、この場合自己エネルギーが直接項と G と W の積の和で表されるため、このような近似は GW 近似と呼ばれる。

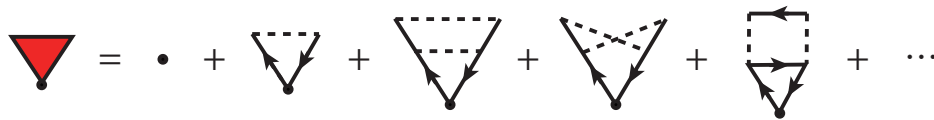


図 2.3. バーテックス関数のダイアグラム表示

動的遮蔽 Coulomb 相互作用の計算には分極関数 P が必要であるが、それはダイアグラムを用いて図. 2.4 のように表される。 $\Gamma = 1$ とした場合は第 1 項のみを計算することになるが、この場合は乱雑位相近似 (Random phase approximation: RPA) に相当する。この分極関数を用いれば、動的遮蔽 Coulomb 相互作用が図. 2.5 のように表される。

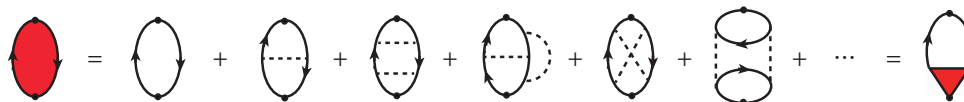


図 2.4. 分極関数のダイアグラム表示

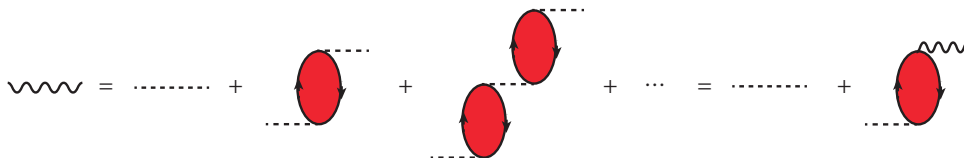


図 2.5. 動的遮蔽 Coulomb 相互作用のダイアグラム表示

2.3.4 G_0W_0 近似 (G_0W_0 approximation)

GW 近似は、Hedin が定式化し^[10]、その実際の計算はHybertsen と Louie によって為された^[12]。GW という名称は、自己エネルギーの Fock 交換項と相関項の和 $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ を、1 粒子 Green 関数 G と RPA における動的に遮蔽されたクーロン相互作用 W の積の積分、つまり

$$\Sigma^{GW} = iGW \quad (2.68)$$

と近似していることに由来する。

本来の GW 近似ではこの近似の中で波動関数も自己無撞着的に求められるべきであるがその計算は非常に計算コストが高いため、この G_0W_0 近似では他の近似を用いて求められた波動関数を利用し、摂動的に計算を行う。この際には Kohn-Sham 方程式を LDA 等の近似を用いて自己無撞着に解くことにより求められた波動関数を利用することが多い。これは、これらの近似を用いて得られた波動関数が GW 近似により得られる波動関数と酷似していることが知られているためである。波動関数まで自己無撞着に求めた場合は GW 近似、波動関数を利用した場合は G_0W_0 として区別する。

フーリエ空間において、 W と誘電関数 ϵ との間には次式のような関係がある。

$$W_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) = [\epsilon^{-1}]_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega)v(\mathbf{q} + \mathbf{G}') \quad (2.69)$$

ここで \mathbf{G} と \mathbf{G}' は逆格子ベクトルである。 Ω を単位格子の体積とすれば、 $v(\mathbf{q} + \mathbf{G}')$ はフーリエ空間でのクーロンポテンシャルであり、

$$v(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \frac{4\pi}{\Omega|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \quad (2.70)$$

と書ける。 $\epsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ は、RPA での分極関数 P を用いて次のように計算できる。

$$\epsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - v(\mathbf{q} + \mathbf{G}')P_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.71)$$

分極関数 P の計算に必要なのは波動関数とそのエネルギー固有値及びフェルミ分布関数 f なので、 G_0W_0 A では分極関数を求めることから始めることができる。

また、上記までの W の ω 依存性は全て P の ω 依存性によるものである。そのため、 P の周波数依存性を省略するような近似モデルがあれば、 W の周波数依存性まで省略でき、計算コストは大幅に削減される。それを可能にするのが、Generalized Plasmon-Pole (GPP) モデルである^{[12], [37]}。このモデルによれば、分極率は $\omega = 0$ の場合だけを計算すればよく、そのとき、

$$P_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, 0) = \sum_{n, n_1, \mathbf{k}} \langle n\mathbf{k} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} | n_1\mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle \langle n_1\mathbf{k} + \mathbf{q} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'} | n\mathbf{k} \rangle \frac{f(\epsilon_{n_1\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\text{KS}}) - f(\epsilon_{n\mathbf{k}}^{\text{KS}})}{\epsilon_{n_1\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\text{KS}} - \epsilon_{n\mathbf{k}}^{\text{KS}}} \quad (2.72)$$

となる。実際の計算では、自己エネルギーについて、(2.68) の表式をそのまま計算せずに、Fock 交換項と相関項に分ける。Fock 交換項の期待値は次で与えられる。

$$\begin{aligned} \Sigma_{x, n\mathbf{k}} &= \langle n\mathbf{k} | \Sigma_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | n\mathbf{k} \rangle \\ &= \sum_{n_1} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{G}}^{\text{occ}} \langle n\mathbf{k} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} | n_1\mathbf{k} - \mathbf{q} \rangle \langle n_1\mathbf{k} - \mathbf{q} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'} | n\mathbf{k} \rangle v(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \end{aligned} \quad (2.73)$$

GPP モデルのプラズマのモード振動数を $\tilde{\omega}$ 、裸の有効プラズマ振動数を $\Omega_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ として、

$$\tilde{\omega}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^2(\mathbf{q}) = \frac{\Omega_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^2(\mathbf{q})}{\delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - \epsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, 0)} \quad (2.74)$$

$$\begin{aligned} \Omega_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^2(\mathbf{q}) &= \omega_p^2 \frac{(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot (\mathbf{q} + \mathbf{G}')}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \frac{\rho(\mathbf{G} - \mathbf{G}')}{\rho(0)} \\ &= -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \omega \text{Im}[\epsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)] d\omega \end{aligned} \quad (2.75)$$

である。これらを用いて、GPP モデルにおける相関項の期待値は、

$$\begin{aligned} \Sigma_{c, n\mathbf{k}}(E) &= \langle n\mathbf{k} | \Sigma_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) | n\mathbf{k} \rangle \\ &= \sum_{n_1}^{\text{occ}} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{G}\mathbf{G}'} \langle n\mathbf{k} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} | n_1\mathbf{k} - \mathbf{q} \rangle \langle n_1\mathbf{k} - \mathbf{q} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'} | n\mathbf{k} \rangle \\ &\quad \times \frac{1}{2} \frac{\Omega_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^2(\mathbf{q})}{\tilde{\omega}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}) [E - \epsilon_{n_1\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\text{KS}} + \tilde{\omega}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q})]} v(\mathbf{q} + \mathbf{G}') \\ &+ \sum_{n_1}^{\text{occ}} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{G}\mathbf{G}'} \langle n\mathbf{k} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} | n_1\mathbf{k} - \mathbf{q} \rangle \langle n_1\mathbf{k} - \mathbf{q} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'} | n\mathbf{k} \rangle \\ &\quad \times \frac{1}{2} \frac{\Omega_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^2(\mathbf{q})}{\tilde{\omega}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}) [E - \epsilon_{n_1\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\text{KS}} + \tilde{\omega}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q})]} v(\mathbf{q} + \mathbf{G}') \end{aligned} \quad (2.76)$$

となる。(2.73) 及び、(2.76) の n_1 に関する和は、occ、emp に応じてそれぞれ占有軌道、空軌道のための総和を取る。

KS エネルギーに対する GW 近似の補正は、RSPT において非摂動ハミルトニアンを DFT におけるハミルトニアンとし、摂動ハミルトニアンを GW 近似の交換相関項と DFT の交換相関ポテンシャルの差とした際の、1 次の摂動項として計算され、

$$E_{n\mathbf{k}}^{qp} = \epsilon_{n\mathbf{k}}^{\text{KS}} - \langle n\mathbf{k} | \mu_{xc}^{\text{KS}} | n\mathbf{k} \rangle + \langle n\mathbf{k} | \Sigma(E_{n\mathbf{k}}^{qp}) | n\mathbf{k} \rangle \quad (2.77)$$

で与えられる。この式を自己無撞着に解くのは難しいため、ここでは、右辺第三項のエネルギーに関して、 $\epsilon_{n\mathbf{k}}^{\text{KS}}$ の周辺で零次あるいは 1 次の展開を行う。零次の展開を行えば、

$$E_{n\mathbf{k}}^{\text{QP}} = \epsilon_{n\mathbf{k}}^{\text{KS}} - \langle n\mathbf{k} | \mu_{xc}^{\text{KS}} | n\mathbf{k} \rangle + \langle n\mathbf{k} | \Sigma(\epsilon_{n\mathbf{k}}^{\text{KS}}) | n\mathbf{k} \rangle \quad (2.78)$$

となり、1 次の展開を行えば、以下のようなになる。

$$E_{n\mathbf{k}}^{\text{RQP}} = \epsilon_{n\mathbf{k}}^{\text{KS}} + Z \left[-\langle n\mathbf{k} | \mu_{xc}^{\text{KS}} | n\mathbf{k} \rangle + \langle n\mathbf{k} | \Sigma(\epsilon_{n\mathbf{k}}^{\text{KS}}) | n\mathbf{k} \rangle \right] \quad (2.79)$$

ただし、 Z は繰り込み因子であり、

$$Z = \left[1 - \left\langle n\mathbf{k} \left| \frac{\partial \Sigma}{\partial E} \right| n\mathbf{k} \right\rangle \right]^{-1} \quad (2.80)$$

である。(2.79) 式を G_0W_0 による準粒子エネルギーとして扱うことが多い。繰り込み因子による準粒子エネルギーの変化を見るためには、(2.79) 式において $Z=1$ と近似したものと (2.79) 式の差をとれば良い。両辺をそれぞれ引いた後に整理すると、

$$\epsilon_n^{G_0W_0}(Z \neq 1) = \epsilon_n^{G_0W_0}(Z = 1) + Z' (\Sigma(\epsilon_n^{\text{KS}}) - V_{xc,n}^{\text{KS}}) \quad (2.81)$$

ここで、

$$Z' = Z - 1 = \frac{\left. \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \right|_{E=\epsilon_n^{\text{KS}}}}{1 - \left. \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \right|_{E=\epsilon_n^{\text{KS}}}}. \quad (2.82)$$

である。自己エネルギーのエネルギー依存性は (2.76) 式の相関項にのみ存在する。式を見ると、E 依存性は $1/(E-A)$ の形式であり、 $E = \epsilon_n^{\text{KS}}$ における微分は以下の不等式を満たす。

$$\left. \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \right|_{E=\epsilon_n^{\text{KS}}} < 0 \quad (2.83)$$

このことから容易に、 Z' についても同様の式が成り立つ。

$$Z' < 0 \quad (2.84)$$

よって、(2.81) 式より、エネルギー依存性の効果の正負は GW 近似と DFT で計算される交換相互作用の大きさでまることが分かる。これは GPP モデルを用いた GW 近似に特有の性質ではなく、一般の場合にも同様の性質を有する。真の相関エネルギーを考えたとき、繰り込み因子は以下の不等式を満たす [9], [38]。

$$Z_{\text{true}} \leq 1 \quad (2.85)$$

よって、一般の場合においても Z' は負となり、GW 近似はこの性質を満たしていることが分かる。

2.4 多体摂動論に基づいた光吸収の基礎理論

2.4.1 GW+BSE 法

ここでは、簡単のために HOMO から LUMO への励起によるスペクトル (HOMO-LUMO 励起スペクトル) について、模式図等を用いて説明する。多体摂動論において、HOMO-LUMO 励起は HOMO から電子を1つ取り除いた後に、LUMO に電子を吸着させ直す操作を行った際の総計のエネルギー利得によって計算できる。そして、GW 近似を用いて準粒子方程式を解くと、参照系に対して電子を1つ着脱する際に放出あるいは吸収されるエネルギーが計算できる。しかし、これだけでは実際の PAE を計算するには不十分である。このことは下の図. 2.6 に示されている通りである。PAE の計算を行うためには、この後に全系の電子

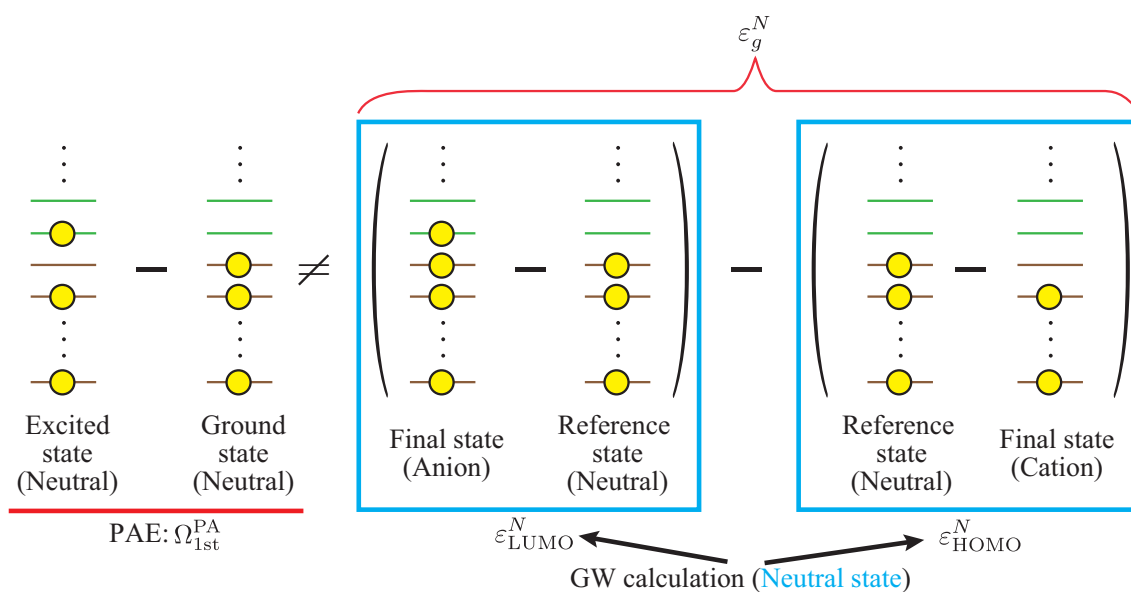


図 2.6. 中性の状態に GW 近似を適用した計算の模式図

右辺の四項の内、括弧で括られた一対が GW 近似で計算できる準粒子エネルギー。1つ目の項が中性の状態の LUMO に電子を付け加える際の準粒子エネルギーであり、2つ目の項が中性の状態の HOMO から電子を取り除く際の準粒子エネルギーである。右辺の計算結果はエネルギーギャップ ε_g^N に相当し、PAE Ω^N とは異なる。

状態を緩和させることが必要となる。この緩和を計算するために解くのが Bethe-Salpeter 方程式 (BSE)^[11] である。このようにして、 G_0W_0 近似の後に BSE を解くことから、この手法は GW+BSE^{[11],[18]-[20]} と呼ばれている。この BSE は二粒子 Green 関数を解くための方程式である。実際には、2 粒子 Green 関数を 2 粒子相関関数 L と相関の無い 2 粒子相関関数 L_0 で以下のように表わし、 L を求めるための方程式となる。

$$G_2(x_1, x'_1, x_2, x'_2) = L(x_1, x'_1; x_2, x'_2) + L_0(x_1, x'_1; x_2, x'_2) \quad (2.86)$$

ダイアグラムで表すと図. 2.7 のように表せる。

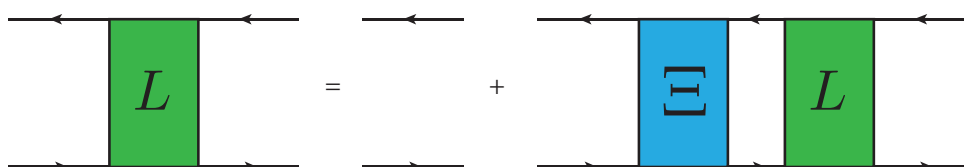


図 2.7. BSE のダイアグラム表示

この BSE を実際に解くべき固有値問題に落とし込むと、下の式となる。

$$\Omega A = [(\varepsilon_c^{GW} - \varepsilon_v^{GW}) + K] A \quad (2.87)$$

ここで、 Ω は PAE、 ε_c^{GW} 及び ε_v^{GW} はそれぞれ伝導帯及び価電子帯の GW 近似による準粒子エネルギー、 K はカーネル、そして A は固有ベクトルである。カーネルには 2 つの準粒子間の相互作用が含まれている。PAE を計算する際には、電子-ホール間相互作用のみを考え、更に、ブロック化された行列の対角項のみ取り入れる、Tamm-Dancof 近似を用いて、以下の形式で計算を行う。

$$K^{\text{BSE}} = 2K^{R,x} + K^{R,d} \quad (2.88)$$

ここで、 $K^{R,x}$ 及び $K^{R,d}$ はそれぞれ交換項及び直接項に該当するものであり、

$$K^{R,x} = - \sum_l \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \phi_c^*(\mathbf{r})\phi_{c'}(\mathbf{r})\phi_v(\mathbf{r}')\phi_{v'}^*(\mathbf{r}')W_l(\mathbf{r},\mathbf{r}') \times \frac{\omega_l}{2} \left[\frac{1}{\omega_l - [\Omega - \varepsilon_c^{GW} - \varepsilon_v^{GW}]} + \frac{1}{\omega_l - [\Omega - \varepsilon_c^{GW} - \varepsilon_{v'}^{GW}]} \right] \quad (2.89)$$

$$K^{R,d} = \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{\phi_c^*(\mathbf{r})\phi_{c'}(\mathbf{r}')\phi_v(\mathbf{r})\phi_{v'}^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.90)$$

と表される。ここでも、エネルギー依存性の問題が出てくるので、精度を上げるためには自己無撞着に解く必要が出てくる。(2.87) 式を解く過程においては、上述の様に GW 近似と BSE によって一粒子 Green 関

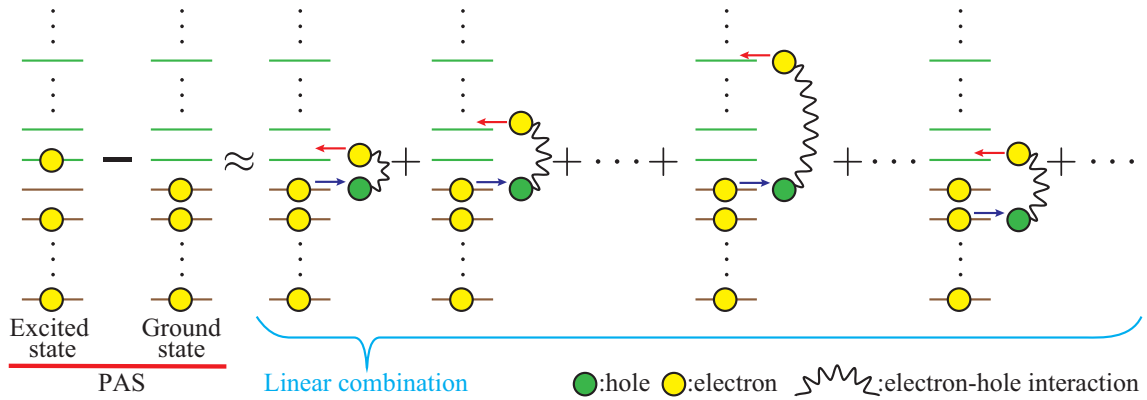


図 2.8. GW + BSE による HOMO-LUMO 励起の計算の模式図

励起状態は 1 つの状態だけではなく、任意の占有軌道から電子を取り除き、任意の非占有軌道に電子を付け加え、それらの電子-ホール間相互作用を考えた状態の線形結合として表現される。

数及び二粒子 Green 関数の 2 つを解くことが必要となる。このため、計算の精度を向上させるためには、両方の Green 関数についてそれぞれ別個に計算の精度を向上させる必要がある。また、図. 2.8 に示されている様に、複数の波動関数の線形結合として表されるため、励起状態の対称性の特定も一般の場合において困難である。

2.4.2 GW method without BSE 法 (GW method without BSE)

多体摂動論において HOMO-LUMO 励起スペクトルは HOMO から電子を取り除き、LUMO に電子を付け加えた際の総計のエネルギー利得によって計算できるというのは上述の通りである。ここで注意しておきたいのは、HOMO から電子を取り除いた後に、もう一度その陽イオンの状態の LUMO (中性の状態における HOMO に相当する) に電子を吸着させた際はエネルギー利得が 0 となる、つまり電子の着脱は双方向から計算を行うことができるという点である。このことを利用すれば、図. 2.9 の様にして、HOMO から電子を取り除いた状態に対して、電子を 1 つ吸着させるエネルギーを 2 つ計算することで、励起エネルギーを求めることが可能である。この時、2 つの電子を吸着させるエネルギーは一度の GW 近似の計算で

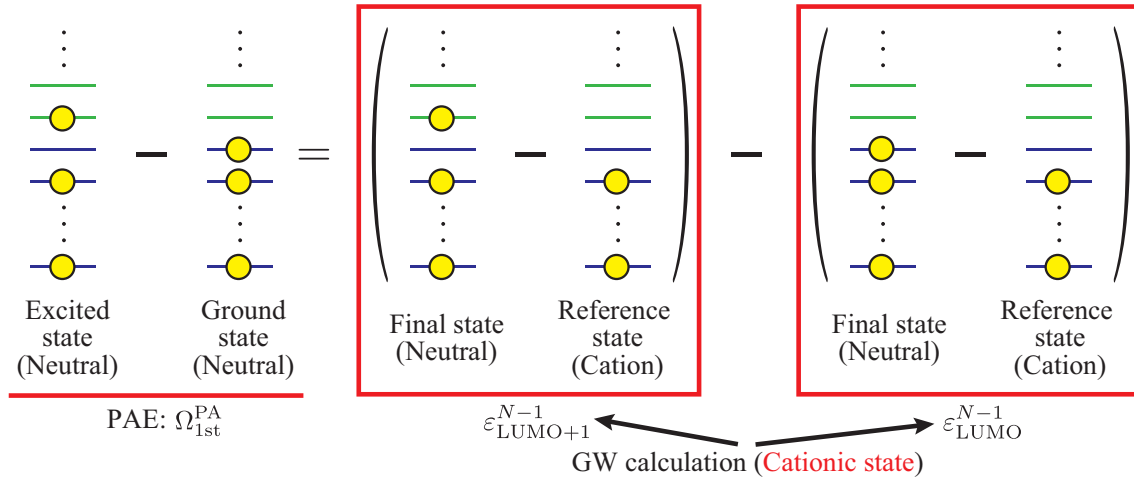


図 2.9. GW method without BSE 法の計算の模式図 [1]

右辺の四項の内、括弧で括られた一対が GW 近似で計算できる準粒子エネルギー。1 つ目の項が陽イオンの状態の LUMO + 1 に電子を付け加える際の準粒子エネルギーであり、2 つ目の項が陽イオンの状態の LUMO に電子を付け加える際の準粒子エネルギーである。参照状態のエネルギーについては互いに相殺し合うため、右辺は中性の状態について励起状態と基底状態のエネルギー差となる。

求めることが可能である。このようにして、PAE を求めることが可能であることを、以下で式を用いて証明する。また、以下の証明では HOMO-LUMO 励起だけでなく、一般の場合の励起について証明を行う。

PAS のピーク値 Ω_ν は、中性の状態の ν 番目の励起状態及び基底状態の全エネルギー E_G^N 及び E_ν^N を用いて、

$$\Omega_\nu = E_\nu^N - E_G^N \quad (2.91)$$

と求められる。ここで、参照状態として、中性の状態の任意の占有順位 γ から電子を取り除いた状態の全エネルギーを E_γ^{N-1} を導入する。この参照状態と励起状態及び基底状態の関係性は図. 2.10 の通りである。参照状態に電子を付け加える際に放出されるエネルギーは、

$$\epsilon_\nu = E_\nu^N - E_\gamma^{N-1} \quad (2.92a)$$

$$\epsilon_0 = E_G^N - E_\gamma^{N-1} \quad (2.92b)$$

と表される。これらについて差分をとると、右辺第二項の E_γ^{N-1} に関して互いに打ち消し合い、次式となる。

$$\epsilon_\nu - \epsilon_0 = E_\nu^N - E_G^N = \Omega_\nu \quad (2.93)$$

以上の式に使用されている ϵ_ν 及び ϵ_0 は (2.51b) 式と同等のものであり、陽イオンの励起状態 γ についての準粒子方程式を解くことで両方とも一度に得ることができる。例えば、 $\gamma = 0$ つまり、基底状態の陽イオ

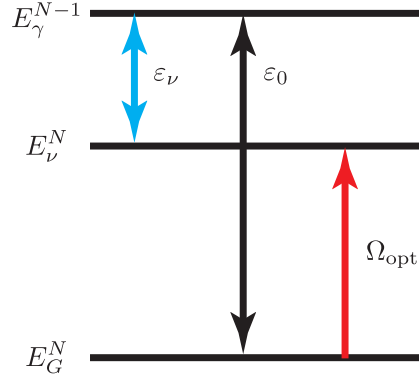


図 2.10. 励起状態、基底状態及び参照状態のエネルギーダイアグラム

ンを参照状態としたときは、HOMO の電子が LUMO 以上の任意の軌道に励起される際のピーク値が計算できる。また、このときには ϵ_0 は IP と一致する。一般には励起状態は HOMO の電子が励起されるとは限らないが、その際には陽イオンを励起状態にすることによって対応することができる。以上の様にして、BSE を用いず、GW の計算のみで PAE が得られるので、この手法を GW method without BSE 法と命名した。この手法では、二粒子 Green 関数を求める際に必要な諸々の近似や計算から解放される

PAE 以外にも励起状態の情報として重要な物理量が多い。以下では、それらの計算に対して、陽イオンの状態の計算によって得られる情報からどのように対処していくかを述べる。

通常の場合、参照状態の電子密度が (2.57) 式のように書けるということは既に示した通りである。陽イオンの状態であっても、その参照状態の電子状態は同様にして求めることができる。参照状態において非占有の軌道において、準粒子波動関数はその軌道に電子を付け加えた際の電子密度の変化を表すので、

$$\begin{aligned} n_\nu^N(\mathbf{r}) &= n_\gamma^{N-1}(\mathbf{r}) + \phi_\nu^*(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mu} \sum_{\text{occ}} \phi_\mu^*(\mathbf{r})\phi_\mu + \phi_\nu^*(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.94)$$

と任意の励起状態について電子密度を得ることができる。その他にも励起状態の物理量を求めることができる。例えば全エネルギーについては、

$$E_\nu^N = E_\gamma^{N-1} + \epsilon_\nu \quad (2.95)$$

と得ることができる。もちろん、エネルギーの原子位置座標 R についての偏微分を、

$$\frac{\partial E_\nu^N}{\partial R} = \frac{\partial E_\gamma^{N-1}}{\partial R} + \frac{\partial \epsilon_\nu}{\partial R} \quad (2.96)$$

と求めることにより、励起状態におけるダイナミクスを論じることも可能である。

この手法が最大の長所を発揮するのは、全電子数が奇数でありスピン分極している系の、HOMO の電子の励起を計算する時である。このとき、中性の状態ではスピン分極が起こっているため、スピン非制限の計算を行わなければならない。この計算では対称性が破れているために、計算が難しく、またコストも大きくなる。一方で、我々の GW method without BSE の計算においては陽イオンの状態を計算するため、電子数は偶数となり、スピン制限の計算で十分となる。また、励起の対象となる電子を選ぶことができるため、局在化した特定の電子の励起のみを取り出すことが非常に容易である。更に言うと、この手法は準粒子エネルギーを計算できる手法であればその手法は GW 近似でなくとも良い。実際、scLGMT 法による計算も行っている。計算精度は劣るが、HFA や Møller Pleset 法を用いて計算することも可能である。

2.5 GW 近似の高精度化に関する理論

G_0W_0 には自己エネルギーの表式、エネルギー依存性、波動関数と多くの近似が使われており、精密化のためにはそれぞれを取り扱う必要がある。それらをまとめたのが図. 2.11 である。

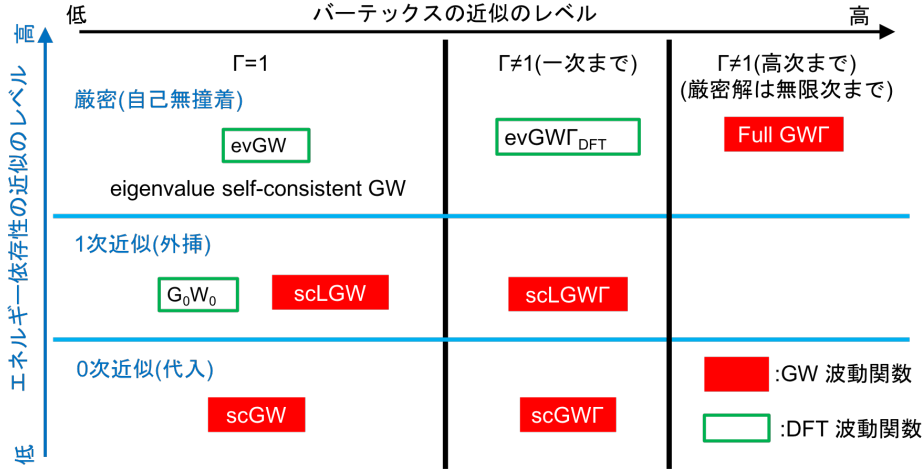


図 2.11. 様々な GW 近似の手法

以上の表では、上に行くほど自己エネルギーのエネルギー依存性の取り扱いが厳密になり、右に行くほどパーテックス関数の取り扱いが厳密となる。赤い四角に白抜きで示されている手法では波動関数を自己無撞着に解き、緑の枠で囲われている手法では DFT の波動関数を用いて摂動的に準粒子エネルギーを計算する。第 4 章ではエネルギー依存性の問題を議論するために、主に $\Gamma = 1$ の領域においてエネルギー依存性を 0 次近似した手法と 1 次近似手法を主に扱う。また、パーテックス関数を計算する scGWΓ についても触れている。

2.5.1 自己無撞着 GW 及びその線形化

まず、 G_0W_0 近似では準粒子方程式を自己無撞着に解かないことは既に述べた。それに対して、自己無撞着に解く手法は自己無撞着 GW (self-consistent GW: scGW) 近似と呼ばれる。この手法で解くべき方程式は以下の式となる。

$$H^{GW}(\varepsilon_0) |n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle \quad (2.97)$$

ここで、ハミルトニアン $H^{GW}(\varepsilon_0)$ は、

$$H^{GW}(\varepsilon_0) = \hat{T} + \hat{v}_{\text{ext}} + \Sigma^{GW}(\varepsilon_0) \quad (2.98)$$

である。 \hat{T} 、 \hat{v}_{ext} 及び $\Sigma^{GW}(\varepsilon_0)$ はそれぞれ運動エネルギー、外場ポテンシャル、自己エネルギーの演算子である。 ε_0 は本来 ε_n として各準位毎に定められるべきであるが、そうすると一般の場合に波動関数の直交性が成り立たない。そのため、ある定数にするか 1 つの順位に対してのみ自己無撞着に解く近似が多く用いられる。波動関数の初期値には DFT の計算結果や HF の計算結果を用いることが多い。初期波動関数を用いて Green 関数 G を計算すると、分極関数 P を以下の式によって求められる。

$$P = -iGG \quad (2.99)$$

この P を用いれば、動的遮蔽 Coulomb 相互作用 W は、

$$W = [1 - vP]^{-1} v \quad (2.100)$$

と表され、自己エネルギー Σ が G と W の積によって計算できる。自己エネルギー Σ^{GW} を求めた後は、Green 関数 G を

$$G = \frac{1}{\omega - H_0 - \Sigma} \quad (2.101)$$

により求めることができる。ここまですを1サイクルとし、自己無撞着な解が得られるまで繰り返す。この手法は準粒子方程式をある程度自己無撞着に解くという点で G_0W_0 近似よりも精密な手法である。しかし、scGW はむしろバンドギャップを過大評価するということが知られている [33],[39]。

scGW を超える近似の1つに、純粒子方程式を線形化する方法である Linearized GW(LGW)^[34] がある。この手法は Ward-identity^[35] を満たすことのできる計算手法である。自己エネルギーを以下のように E の1次展開を行い、自己エネルギーのエネルギー依存性を取り入れる。

$$\Sigma^{GW}(\varepsilon_0) = \Sigma^{GW}(E) + (\varepsilon_n - \varepsilon_0) \left. \frac{\partial \Sigma^{GW}(E)}{\partial E} \right|_{E=\varepsilon_0} \quad (2.102)$$

この自己エネルギーを準粒子方程式に代入し、 ε_n がかかっている項を右辺に移動すれば、

$$H^{LGW} |n\rangle = \varepsilon_n^{LGW} \Lambda |n\rangle \quad (2.103)$$

と纏められる。ここで、 H^{LGW} 及び Λ は、

$$H^{LGW}(\varepsilon_0) = H^{GW}(\varepsilon_0) - \varepsilon_0 \left. \frac{\partial \Sigma^{GW}(E)}{\partial E} \right|_{E=\varepsilon_0} \quad (2.104)$$

$$\Lambda = 1 - \left. \frac{\partial \Sigma^{GW}(E)}{\partial E} \right|_{E=\varepsilon_0} \quad (2.105)$$

である。 Λ は Cholesky 分解により下三角行列の L と L^\dagger を用いて以下のように表せる。

$$\Lambda = LL^\dagger \quad (2.106)$$

この L によって、準粒子状態を以下のように繰り込むことができる。

$$\tilde{H} |\tilde{n}\rangle = \varepsilon_n^{LGW} |\tilde{n}\rangle \quad (2.107)$$

対応するハミルトニアン \tilde{H} は、

$$\tilde{H} = L^{-1} H^{LGW} L^{-1\dagger} \quad (2.108)$$

となる。また、このとき Green 関数も繰り込まれ、以下の式で表される。

$$\tilde{G} = L^\dagger G L \quad (2.109)$$

以上の結果より、線形化された準粒子方程式が得られる。

$$\tilde{H} |\tilde{n}\rangle = \varepsilon_n^{LGW} |\tilde{n}\rangle \quad (2.110)$$

LGW は自己エネルギーの1次微分を考慮に入れるという点で、 G_0W_0 法における繰り込み因子と似ている。しかし、注意しなければならないのは LGW では波動関数も繰り込まれているという点である。この波動関数の変化のために、繰り込みが準粒子エネルギーに与える影響は G_0W_0 法とは異なる。言い方を変えれば、波動関数の変化を無視すれば G_0W_0 法と同様に論じることができる。

$|n\rangle = c|\tilde{n}\rangle$ (c は定数) となるためには $\Lambda = cI$ (I は単位行列) であれば良い。このとき、行列 Λ の非対角項 $\langle n' | \Sigma^{GW}(E)/\partial E|_{E=\varepsilon_0} |n\rangle$ が0であるため、 $|n\rangle$ は $\Sigma^{GW}(E)/\partial E$ の同時固有状態である。よって、準粒子方程式より準粒子エネルギーの期待値は

$$\varepsilon_n^{GW} - \varepsilon_0 \left\langle n \left| \frac{\partial \Sigma^{GW}(E)}{\partial E} \right|_{E=\varepsilon_0} \right| n \rangle = \varepsilon_n^{LGW} \left(1 - \left\langle n \left| \frac{\partial \Sigma^{GW}(E)}{\partial E} \right|_{E=\varepsilon_0} \right| n \right\rangle \right) \quad (2.111)$$

となる。(2.80) 式と同様に Z' を定義してまとめれば、

$$\varepsilon_n^{\text{LGW}} = \varepsilon_n^{\text{GW}} + Z'(\varepsilon_n^{\text{GW}} - \varepsilon_0) \quad (2.112)$$

となり、(2.81) 式と同様の式が得られる。

$\varepsilon_0 = \varepsilon_{\text{HOMO}}^{\text{LGW}}$ とし、最高占有分子軌道 (Highest occupied molecular orbital: HOMO) の準粒子エネルギーについて自己無撞着に解く場合を考える。このとき、(2.112) 式より、 $\varepsilon_{\text{HOMO}}^{\text{LGW}} = \varepsilon_{\text{HOMO}}^{\text{GW}}$ である。その場合、最低非占有分子軌道 (Lowest unoccupied molecular orbital: LUMO) はどうなるのであろうか。GPP モデルを用いる場合、 G_0W_0 の場合と同じく Z' は常に負である。 $\varepsilon_{\text{LUMO}}^{\text{GW}} > \varepsilon_{\text{HOMO}}^{\text{GW}}$ が成り立つことより、LUMO の準粒子エネルギーは線形化により小さくなる。よって、scGW で過大評価するバンドギャップを補正する効果が期待される。ギャップを縮小する効果は、 $\varepsilon_{\text{LUMO}}^{\text{GW}} \geq \varepsilon_0 \geq \varepsilon_{\text{HOMO}}^{\text{GW}}$ の範囲であれば同様の議論が成り立つ。等号がどちらとも成り立たない場合、HOMO が大きくなる一方で LUMO は小さくなり、ともにギャップを縮小するように変化する。なお、HOMO 及び LUMO は分子軌道に対して使う言葉であり、原子軌道を占有する単原子やそのイオンには本来使えない言葉であるが、本稿では便宜的に単原子に置いてこの表現を用いる。

2.5.2 バーテックス関数 Γ を加えた計算

LGW では Ward-identity を満たすことができたが、より一般的な Ward-Takahashi-identity^[32] を満たすことができる手法も存在する。その1つとして、自己無撞着 GWT (self-consistent GWT: scGWT) 法^{[10],[28]} がある。この手法では、自己エネルギーは以下の表式で表される。

$$\Sigma = iGWT \quad (2.113)$$

ここで新たに現れた関数 Γ は以下の様にして定義される。

$$\Gamma = 1 + \sum \frac{\partial \Sigma}{\partial G} G \Gamma \quad (2.114)$$

この表式から改めて GW 近似を説明すると、GW 近似は GWT 法において $\partial \Sigma / \partial G$ を 0 として近似したものに相当する。

Γ の導入により変化するのは自己エネルギーだけではなく、分極関数 P もまた以下の様にして変化する。

$$P = -i\Sigma G \Gamma \quad (2.115)$$

$\Gamma \neq 1$ の場合において P は最早 RPA の範疇を超えたものとなるが、誘電関数の計算には何の支障もなく使用することができる。

以上のことを踏まえると、scGWT の計算の流れは下の図. 2.12 のようになる。通常、最初の Green 関数を

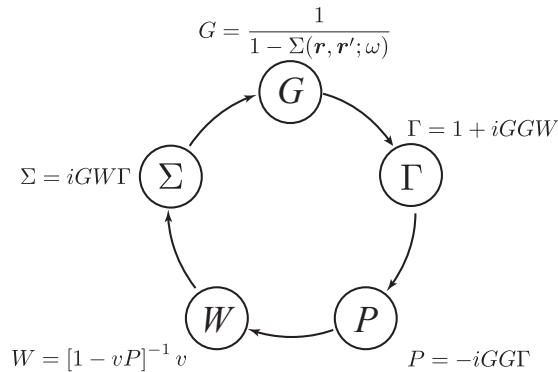


図 2.12. scGWT 計算フロー

求めるためには、DFT で計算した Kohn-Sham 軌道を用いる。そして、その Green 関数を用いて、 Γ を求め、更にその Γ を用いて分極関数 P を求める。その後動的遮蔽クーロン相互作用 W を計算したのちに自己エネルギー Σ を求める。そしてまた Green 関数を求め、自己無撞着な解が得られるまでこのサイクルを繰り返す。

バーテックス関数が入った場合においても、準粒子方程式の線形化を行うことは可能である。線形化とバーテックス関数の取り込みの両方を行う計算方法を scLGWT 法と呼称する。

scGWT と同様の計算フローを図. 2.13 に示した。自己エネルギーの計算の後に行列 Λ を計算する過程が追加されている。自己エネルギーのエネルギー依存性はバーテックス関数を取り入れても、依然相関項に存在する。バーテックス関数を入れることにより新たに計算することになる項についても線形化を行うことは可能である。しかし、バーテックス関数が GW 近似の相関項よりも小さく、かつバーテックス関数部分の線形化の効果はバーテックス関数よりも小さいことから本研究ではバーテックス関数のエネルギー依存性は取り扱わない。

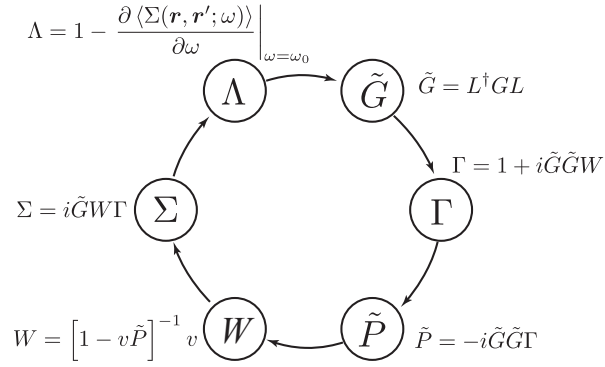


図 2.13. scLGWT 計算フロー

2.6 全電子混合基底法

全電子混合基底法では、波動関数は以下のように原子基底 (Atomic orbital basis: AOs) と平面波基底 (Plane wave basis: PWs) の線型結合によって表される。

$$|\nu\rangle = \sum_{\mathbf{G}} c_{\nu}(\mathbf{G}) |\mathbf{G}\rangle + \sum_{jnlm} c_{\nu}(jnlm) |jnlm\rangle \quad (2.116)$$

$$= \sum_{\lambda} c_{\nu}(\lambda) |\lambda\rangle \quad (2.117)$$

ここで \mathbf{G} は格子ベクトルを、 j 、 n 、 l 、 m はそれぞれ各原子の番号、主量子数、角運動量子数、及び立法調和関数のインデックスを示す。AOs は Herman–Skillman^[40] のコードを用いて球面座標系で数値的に計算される。その際、半径 r のメッシュには対数メッシュが使用されている。これは、原子核近傍の波動関数を正確に表現するためである。

第3章 GW method without BSEによる光吸収エネルギーの計算

本章では2章で紹介した、我々が新たに開発した手法である GW method without BSE を使った計算結果を紹介する。まず、良く使われる計算手法である G_0W_0 を新手法に適用した場合の結果を示し、従来法である GW + BSE と比較した。次に、より高精度な計算手法である scGW Γ による計算を実行し、それらの結果を高精度な量子化学計算と比較した。

3.1 G_0W_0 による計算

今回の計算では、GW + BSE で過小評価が報告された、比較的小さな分子系を対象とし、GW + BSE の過小評価は確認できるのか、あるいは我々の手法でも過小評価が起こるのかを確認した。そこで、計算対象として Be、Al、B の三種類の原子及び N_2 、CO、 Na_3 、 Li_3 の四種類の分子及びクラスターを選んだ。

3.1.1 計算条件

計算には本研究室で独自に研究開発を行っている第一原理計算プログラムである TOMBO^[41] を用いた。TOMBO は原子軌道 (Atomic orbital:AO) 及び平面波 (Plane wave:PW) を基底関数としているが、AO に関しては規定値、つまり占有電子の数だけの基底を用いている。また、7.27 (69.10) Ry、11.06 (44.20) Ry、14.44 (57.76) Ry、19.65(78.61) Ry、24.87(99.50) Ry、2.18 (30.7) Ry、2.76(38.9) Ry を Be、Al、B、 N_2 、CO、 Na_3 、 Li_3 それぞれの PW (Σ_x) に使用した。単位格子は面心立方格子を採用し、1辺の長さは Be、Al、B、 N_2 、CO、 Na_3 、 Li_3 それぞれについて、12 Å、18 Å、14 Å、12Å、12Å、18 Å、16 Å とした。結合長は構造最適化により得られた値であり、 N_2 が 1.11Å、CO が 1.14Å、 Na_3 が 3.23Å と 3.23Å と 5.01Å、 Li_3 が 2.76Å と 2.76Å と 3.38Å である。陽イオンの基底状態と対象として G_0W_0 近似の計算を行い、HOMO の電子の IP 及び励起スペクトルを計算した。GPP モデルによる計算を行い、Be、Al、B、 N_2 、CO、 Na_3 、 Li_3 に関してそれぞれ、600、800、1400、5000、4000、600、600 の非占有軌道を用いた。

3.1.2 イオン化ポテンシャルの計算結果

PAE の計算結果の前にまず、陽イオンの状態から計算した IP の計算結果を示す。この値は、HOMO の電子の全ての PAE の計算に使われる重要なものである。計算結果は、縦軸を計算値 (eV)、横軸を実験値 (eV) として、下図 3.1 に示した。点線は $y=x$ の線分であり、計算値と実験値が完全に一致した場合、プロットの中心は点線上に乗る。全てのプロットが点線に近い位置に来ていることから、精度よく IP が計算

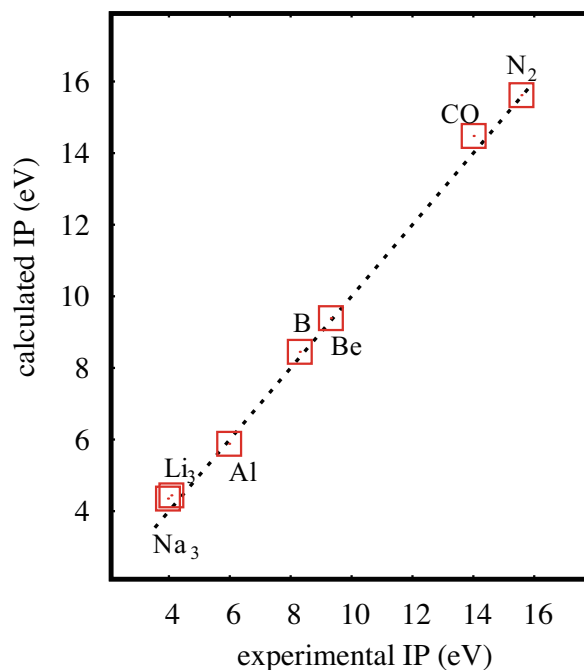


図 3.1. $(N - 1)$ -電子系 (陽イオン状態) から計算した IP (eV) 実験値は参考文献からの引用.[42]-[47]

できたことが分かる。差は最大で 0.5 eV であり、平均すると 0.2 eV であった。最も実験値と計算値が異なったのは CO 分子の 0.5 eV であり、次点が Li₃ と Na₃ の 0.4 eV であった。

他の QPE が IP と同等の精度で表されると仮定した場合、PAE の計算精度も同程度のものであると考えられ、大きくとも平均で 0.4 eV 以内で実験値と計算値が一致するのではないかと考えられる。また、ここでは示されていないが、中性の状態から計算を行った場合でも同様の精度で IP の計算が可能である。

3.1.3 光吸収スペクトル

HOMO の電子を励起したことにより得られる PAE の計算結果の内第 1 ピークに相当するものを、IP の場合と同様に縦軸を計算値 (eV)、横軸を実験値 (eV) として、下図. 3.2 に示した。詳細な数値については表 3.1 にまとめている。Be、Al、B、N₂、CO に関しては HOMO から LUMO への電子の励起を計算しているが、Na₃ 及び Li₃ については、実験で観測されている第 1 ピークに相当する軌道を、先行研究の計算による対称性を参考にして特定した^{[48],[49]}。Be、CO、N₂ に関しては、singlet の状態から singlet の状態への励起 (singlet-singlet 励起) 及び singlet の状態から triplet の状態への励起 (singlet-triplet 励起) について示した。点線の意味は図. 3.2 と同様である。

比較のために、GW method without BSE 法だけでなく、GW + BSE による計算も行った。四角のプロットは GW method without BSE による計算結果で、丸のプロットは GW + BSE による計算結果である。

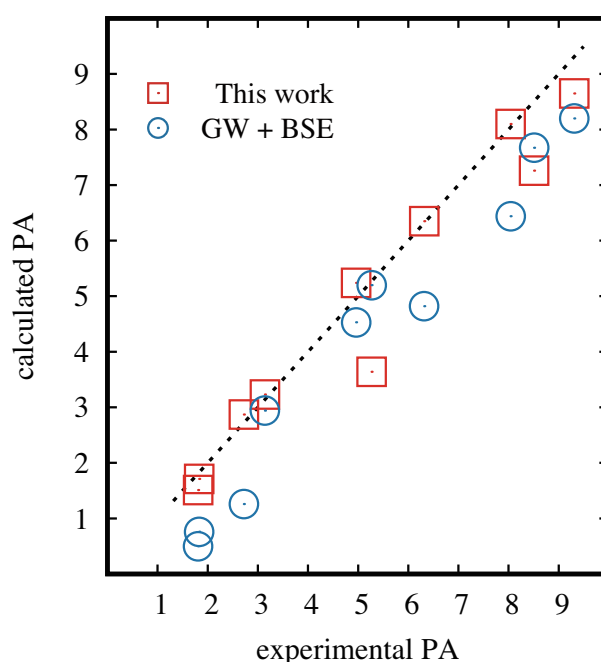


図 3.2. HOMO の電子の励起による第 1 ピーク (eV) Be、CO、N₂ の左上の添字の 1 及び 3 はそれぞれ singlet-singlet 励起及び singlet-triplet 励起を表す。実験値は参考文献からの引用^{[46]-[48],[50]-[52]}

表 3.1: 従来法と新手法の第 1 励起エネルギーの計算結果 (eV)

	GW + BSE	GW method without BSE	実験値
^1Be	1.26	4.80	5.27 ^a
^3Be	5.20	2.87	2.72 ^a
B	4.53	5.24	4.96 ^b
Al	2.94	3.23	3.14 ^c
$^1\text{N}_2$	6.44	8.65	9.31 ^d
$^3\text{N}_2$	8.20	8.10	8.04 ^d
^1CO	4.82	7.26	8.51 ^d
^3CO	7.67	6.35	6.32 ^d
Li_3	0.50	4.12	4.06 ^e
Na_3	0.76	1.71	1.83 ^f

^a 参考文献 [50] を参照

^b 参考文献 [46] を参照

^c 参考文献 [51] を参照

^d 参考文献 [47] を参照

^e 参考文献 [52] を参照

^f 参考文献 [48] を参照

GW method without BSE の計算に関しては、大凡の計算結果は点線に近い位置にある一方、GW + BSE の計算結果は大きく過小評価する傾向にある。実際に実験値との差について平均値を計算すると、GW method without BSE では ± 0.3 eV であるが、GW + BSE では -1.0 eV の過小評価となった。このことから、我々が提案した新手法は GW + BSE に比べて計算の簡略化だけではなく、計算精度も向上していることが分かった。計算結果の内、最も過小評価したのは CO の singlet-singlet 励起で 1.3 eV、次点が N_2 の singlet-singlet 励起で 0.7 eV であった。

3.1.4 GW method without BSE の計算精度の考察

まず、IP と PAE の精度の関係性について議論する。IP は実験値と平均して 0.2 eV の範囲で一致し、PAE は実験値と平均して 0.3 eV の範囲で一致している。この 2 つの計算精度は、ほぼ同程度であると言える。そのため、QPE は LUMO 以上の軌道についても同程度の精度で計算ができるということが示されたこととなる。

一方で、IP の場合は最大でも 0.5 eV の乖離だったが、PAE の場合は最大で 1.3 eV の過小評価となっている。しかし、singlet-singlet 励起の PAE 大きく過小評価している一方で、singlet-triplet 励起に関しては 0.1 eV 以内で非常に良く一致している。よって、単純に LUMO 以上の軌道についての計算精度が悪いとは言い切れない。大きく疑われるのが、計算時のスピンの対称性である。比較的大きく過小評価している PAE は、Be、CO、N₂ の singlet-singlet 励起であるが、これらの計算を GW method without BSE で行うときには、陽イオンの状態つまり、電子スピンの 1 つ残った系を取り扱うこととなる。このスピンに関する非対称性が精度を悪化させた原因ではないかと疑われる。

また、CO と N₂ はよく似た分子であるが、CO は N₂ と比べて分子の対称性が低いため、計算精度が落ちると考えられる。

Al、B、Na₃、Li₃ はどれも中性の状態でも対電子を 1 個荷電子を持つ原子・クラスターであるため、2.4.2 章で述べたように、電子を HOMO から 1 つ取り除いた陽イオンの状態においてスピン分極は消えている。実際に、これらの PAE の計算精度は Be、CO、N₂ に比べて高く、また計算コストも低く、このような系を GW method without BSE が得意としていることを示せた。しかし、IP と PAE が実験値と 0.1 eV 以内の精度で一致しているのは Al のみである。Be、CO、N₂ の計算精度を更に向上させるには、G₀W₀ 近似を超えた手法による計算が必要となる。

3.2 scLGWT による計算

本計算では、G₀W₀ の計算において我々の開発した手法が得意とする、doublet のスピン状態を持つ系に対してバーテックス関数 Γ の計算を加えることで更に高い精度で計算できるかを確認した。その条件の下、B、Na₃、Li₃ の原子及びクラスターを計算対象として選んだ。

3.2.1 計算条件

本計算では、scGWT による計算と scLGWT による計算の 2 つを行った。

Γ の計算に関しては W の 1 次の項までを取り込んでいる。自己エネルギーをファインマンダイアグラムを用いて表したのが下の図 3.3 となる。このファインマンダイアグラムにおいて、点線は遮蔽が無い Coulomb 相互作用、波線が動的遮蔽 Coulomb 相互作用を表している。GW 近似の自己エネルギーと比較すると、波線が 2 つある項が新たに追加された形となる。

計算パッケージには TOMBO を用いた。また、AO、PW、 Σ_x 、単位格子、結合長、及び GPP モデルについては GW method without BSE の計算と同じものを用いた。対象とする陽イオンの状態は基底状態とし、HOMO の電子の励起スペクトルを計算した。

また、scLGWT の計算において、 ω_0 の値を、B では HOMO のエネルギー固有値 + 3.0 eV、Li₃ では HOMO と LUMO のエネルギー固有値の平均値、Na₃ は LUMO のエネルギー固有値とした。これらは HOMO のエネルギー固有値 + 3.0 ~ 4.5 eV の範囲で ω_0 を設定することに相当する。B 原子においては、

$$\Sigma^{GWF} = \text{[Diagram 1]} + \text{[Diagram 2]}$$

$$= \text{[Diagram 1]} + \text{[Diagram 3]} + \text{[Diagram 4]}$$

図 3.3. GWT の自己エネルギーのファインマンダイアグラム

陽イオンの状態において HOMO LUMO 間のエネルギー差が 17 eV 程度あり、HOMO と LUMO の平均値に設定すると、HOMO のエネルギー固有値から大きく離れてしまうため、このような値をとることにした。

3.2.2 計算結果

まず、scLGWT を用いた第 1 ピークの計算について以下の図. 3.4 に示した。

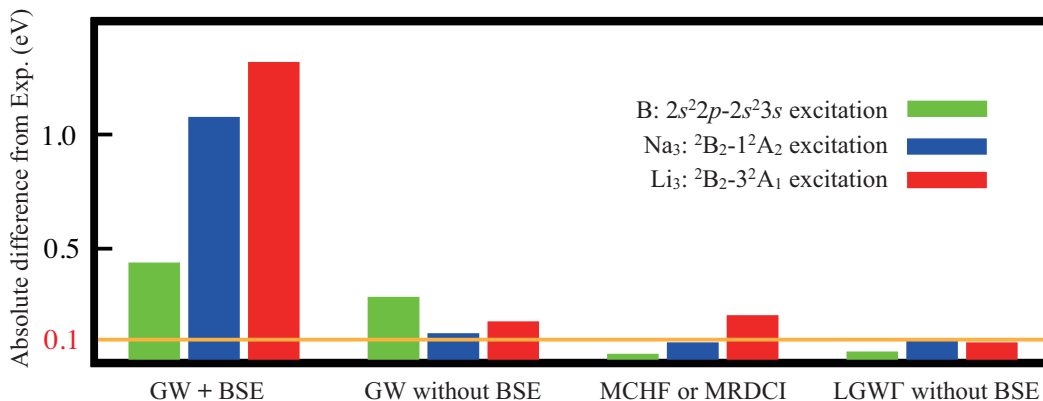


図 3.4. GW+BSE、新手法 (GW)、量子化学計算、新手法 (scLGWT) の実験値との差 [I]

縦軸が実験値との差であり、各手法についてそれぞれ B、Na₃、Li₃ の三つの第 1 ピークの計算結果を示した。0.1eV 以内での一致を 1 つの目安とし、横線を引いた。GW+BSE、GW method without BSE 法、実験値と量子化学計算の先行研究を比較対象としている。量子化学計算の先行研究の手法は、多参照 HF (Multi configuration Hartree-Fock: MCHF) 法や多参照 CI (Multi reference single and double configuration interaction: MRDCI) 法である。

新手法を用いるだけでも従来法に比べて実験値と良く一致する結果が得られているが、B と Li₃ において 0.1eV 以上の差が出ている。量子化学計算においても Li₃ で 0.1eV 以上の差が出ているが、scLGT においては全ての計算で 0.1eV 以内での一致を実現できている。

第 1 ピーク以外のピーク値や実験では観測されていない準位についても以下の表にまとめた。表. 3.2-3.4 に、IP 及び、左の列に書かれた対称性によって指定される状態への励起エネルギーを示した。表. 3.3 及び表. 3.4 においては、右端に実験で観測されたピーク値及び論文で付けられていたラベルを表記した。どちらの表においても、A というラベル付けされたピーク値が第 1 ピークであり、上述の GW method without BSE 法ではこの励起状態への励起エネルギーを計算した。

表 3.2: B: scGWT 及び scLGWT の計算結果 (eV)^[1]

	scGWT	scLGWT	量子化学計算 ^a	実験値 ^b
IP	7.62	8.20	-	8.298
励起エネルギー				
$2s^22p - 2s^23s$	4.39	4.92	4.93	4.96
$2s^22p - 2s^23p$	5.57	6.09	5.99	6.02
$2s^22p - 2s^23d$	6.15	6.71	6.76	6.79
$2s^22p - 2s^24s$	6.34	6.89	6.78	6.82

^a MCHF による計算結果^[53]

^b 参考文献 [46] を参照

表 3.3: Na₃ : scGWT 及び scLGWT による計算結果 (eV)^[1]

	scGWT	scLGWT	MRDCI ^a	実験値	
				ピーク値	ラベル
IP	3.83	4.12	4.06	3.97±0.05 ^b	
励起エネルギー					
$^2B_2 - 1^2A_1$	0.77	0.80	0.52		
$^2B_2 - 2^2B_1$	1.14	1.10	-		
$^2B_2 - 2^2A_1$	1.34	1.34	1.07		
$^2B_2 - 2^2B_2$	1.69	1.67	1.33		
$^2B_2 - 1^2A_2$	1.92	1.94	1.77	1.85 ^c	A
$^2B_2 - 4^2A_1$	1.99	2.12	1.97	2.02 ^c	B
$^2B_2 - 3^2B_1$	2.36	2.50	-		
$^2B_2 - 2^2A_2$	2.38	2.56	2.61	2.58 ^c	C
$^2B_2 - 6^2B_2$	2.56	2.60	2.85		
$^2B_2 - 4^2A_2$	2.67	2.85	3.09		

^a 参考文献 [54] を参照

^b 参考文献 [45] を参照

^c 参考文献 [55] を参照

表 3.4: Li₃ : scGWT 及び scLGWT による計算結果 (eV)^[1]

	scGWT	scLGWT	MRDCI ^a	FullCI(予測値) ^a	実験値	
					ピーク値	ラベル
IP	3.92	4.21	4.06	4.15	4.08±0.05 ^b	
励起エネルギー						
$^2B_2 - 1^2A_1$	0.34	0.36	0.317	0.216		
$^2B_2 - 1^2B_1$	0.73	0.71	0.787	0.711		
$^2B_2 - 2^2A_1$	1.19	1.25	1.206	1.136		
$^2B_2 - 2^2B_2$	1.63	1.67	1.430	1.346		
$^2B_2 - 3^2A_1$	1.80	1.89	1.612	1.498	1.81 ^c	A
$^2B_2 - 1^2A_2$	2.08	2.18	1.975	1.937		
$^2B_2 - 2^2B_1$	2.32	2.47	2.320	2.245		
$^2B_2 - 3^2B_2$	2.43	2.63	2.615	2.407	2.61 ^d	C

^a 参考文献 [49] を参照

^b 参考文献 [44] を参照

^c 参考文献 [52] を参照

^d 参考文献 [56] を参照

scLGWT の計算を行ったところ、IP に関しては、実験値の誤差の範囲の中と 0.10 eV 以内でよく一致した。また、PAS についても、実験値と比較できるものに関しては、実験値と 0.10 eV 以内でよく一致し、平均すると 0.06 eV で一致した。高精度な量子化学計算とも 0.35 eV 以内で精度よく一致している。一方で、scGWT の計算では、実験値と大きく異なる場合があった。特に B 原子については顕著であり、IP の過小評価は 0.68 eV と、むしろ G_0W_0 近似による計算のときよりも悪くなっている。同様に量子化学計算との一致も scLGWT の計算に比べて悪く、最大 0.65 eV 以内で一致している。

3.2.3 考察

まず、scLGWT の計算の結果と実験値を比較する。今回の計算では PW や非占有軌道の数はいくとも 0.10 eV は確実な精度で計算値が収束するようにとった。そのため、計算結果が実験値と 0.10 eV の範囲で一致したということは、実験値も scGWT の計算も真値から誤差 0.10 eV 以内の値を得ることができることを示している。

次に scLGWT 計算と量子化学計算を比較する。最大の差が 0.35 eV 以内で一致することから、互いに比較ができる精度で一致することが言える。互いの実験値との一致をみると、scLGWT が平均して 0.06 eV で一致するのにに対し、量子化学計算の場合は FullCI(予測値) を平均 0.05 eV で一致していることに着目すると、計算精度は同程度と言える。しかし、一方で量子化学計算の計算結果で最も実験値から離れている値は FullCI(予測値) を含めなかった場合でも 0.20 eV と、scLGWT の計算値よりも離れている。更に、FullCI(予測値) を含めた場合は平均して 0.09 eV で実験値と一致する。これらのことから、scLGWT の計算は、高精度な量子化学計算と同程度かそれ以上の計算精度があると考えられる。

次に scGWT と scLGWT の計算の精度の違いについて考える。特に大きな違いがあったのは B 原子の計算である。この場合においては scLGWT により大幅な改善が見られた。この理由としては、B 原子の陽イオンの状態では HOMO の軌道のエネルギーと LUMO の軌道のエネルギーの差が非常に大きいことが考えられる。つまり、LUMO の軌道のエネルギーを求める際に自己エネルギーに HOMO の軌道のエネルギーを代入することは良い近似ではないということである。

実際、B 原子の陽イオンの状態の HOMO の軌道のエネルギー、つまり B 原子の第 2IP は -25.15 eV であるのに対し、B 原子の陽イオンの状態の LUMO の軌道のエネルギー、つまり B 原子の第 1IP は -8.30 eV と 17 eV 程度の差がある。また、この傾向は Li_3 や Na_3 の PAS の計算にも見られる。これらのクラスターにおいては、ラベルが A や B のピーク値は scGWT と scLGWT で同程度の計算結果となっているが、それよりも更に高い励起であるラベル C への励起では scGWT の計算結果 scLGWT の計算値よりも実験値から離れている。以上のことより、第 2IP と第 1IP の差が大きい場合や、比較的高いエネルギー領域の PAS を計算するには準粒子方程式の線形化が必要であるということが考えられる。

第4章 準粒子方程式の系統的高精度化

前章ではBSEを解かないことにより、一部の光吸収のエネルギー計算を高精度化することに成功したが、準粒子方程式の取り扱いについて課題が残った。この章では、主にエネルギー依存性に注目することにより準粒子方程式を高精度に解くことを目指す。本研究の目的は線形化によるエネルギー依存性の問題に対する効果を明らかにすることである。そこで、前章において高い励起エネルギーの領域で線形化の影響が大きかったことを踏まえて、計算対象の物質は比較的HOMO-LUMOギャップが大きいものを選んだ。実際に計算対象としたのは、 Na_2 、 K_2 、 O_3 、 NaCl 、 LiCl 、 Cl 、 Mg^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 Be^+ 、及び B^+ の原子及び分子、陽イオンである。

4.1 計算条件

準粒子方程式を解くことにより、原子、イオン、及び分子のIP及びEAを計算した。計算には本研究室で独自に研究開発を行っている第一原理計算プログラムであるTOMBO^[41]を用いた。TOMBOは原子軌道(Atomic orbital:AO)及び平面波(Plane wave:PW)を基底関数としているが、AOに関しては規定値、つまり占有電子の数だけの基底を用いている。PW(Σ_x)のエネルギーカットオフは、2.18 (30.71) Ry、2.76 (44.22) Ry、17.23 (135.43) Ry、8.46 (69.10) Ry、8.73 (92.26) Ry、2.76 (38.9) Ry、7.30 (44.22) Ry、2.18 (30.71) Ry、2.76 (38.86) Ry、19.65 (78.61) Ry、及び11.01 (50.76) Ryをそれぞれ、 Na_2 、 K_2 、 O_3 、 NaCl 、 LiCl 、 Cl 、 Mg^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 Be^+ 、及び B^+ の計算で用いた。単位格子は面心立方格子を使い、一辺の長さはそれぞれ、18 Å、18 Å、12 Å、16 Å、18 Å、14 Å、16 Å、18 Å、16 Å、12 Å、及び16 Åを用いた。GPPモデル^{[12],[37]}を採用し、1500、650、3000、2000、3400、4000、1200、600、600、400、及び1500の空軌道をそれぞれ関連項の計算に使用した。周期的な像による非物理的な静電相互作用を避けるためにCoulomb spherical cutoff^[57]を用いたため、大きな単位格子を用意した。4つの二原子分子の結合長は、3.08 Å、3.91 Å、2.02 Å、及び2.36 Å、をそれぞれ、 Na_2 、 K_2 、 NaCl 、及び LiCl に用いた。 O_3 の結合長は、1.28Å、1.28Å、及び2.18Åを用いた。LGWの計算においてはHOMOの準粒子エネルギーについて自己無撞着に解いた。

4.2 実験値と計算結果の比較

表4.1に G_0W_0 、scGW、scLGWの全ての計算結果を載せた。3列目から7列目までは G_0W_0 の計算に必要な要素、8列目から11列目までが得られた準粒子エネルギーである。グラフでは、個々の計算結果毎に比較を行なっている。この章においては、 G_0W_0 において $Z=1$ とした場合を $G_0W_0(1)$ 、 Z を1次近似の範囲内で計算したものを $G_0W_0(Z)$ と表記する。図. 4.1-4.4では G_0W_0 及びscLGWで計算した結果と実験結果の差及び相対誤差を比較している。それぞれの手法における実験値との差は、 G_0W_0 では平均で0.4eV、最大で1.5 eV、scLGWでは平均で0.3eV、最大で1.2 eVとなっている。22の計算結果のうち、16の計算結果でLGWは G_0W_0 より実験値と良い一致を見せた。多くの場合でLGWはIPを過小評価し、EAを過大評価した。その結果として、ギャップを過大評価した。IPの相対誤差においてはLGWの計算

表 4.1: KS エネルギー ($\varepsilon_n^{\text{KS}}$)、交換エネルギー (Σ_x)、 GW の相関エネルギー (Σ_c^{GW})、KS 交換相関エネルギー ($V_{xc,n}^{\text{KS}}$)、 $Z' = Z - 1$ 、及び G_0W_0 ($Z = 1$ もしくは $Z \neq 1$)、scGW、scLGW を用いた準粒子エネルギーの計算結果と対応する実験値 [42],[46],[58]–[75] (Na_2 , K_2 , O_3 , Cl , F , Mg^+ , Na^+ , Li^+ , Be^+ , and B^+ の IP 及び EA) [eV]

		$\varepsilon_n^{\text{KS}}$	$\Sigma_{x,n}^{\text{GW}}$	$\Sigma_{c,n}^{\text{GW}}$	$V_{xc,n}^{\text{KS}}$	Z'	$\varepsilon_n^{G_0W_0}(1)$	$\varepsilon_n^{G_0W_0}(Z)$	$\varepsilon_n^{\text{GW}}$	$\varepsilon_n^{\text{LGW}}$	$\varepsilon_n^{\text{Expt.}}$
Na_2	HOMO	-3.25	-6.57	-0.95	-5.43	-0.19	-5.34	-4.94	-4.93	-4.90	-4.90 ^[58]
	LUMO	-1.96	-1.76	-0.77	-4.18	-0.16	-0.32	-0.58	-0.24	-0.42	-0.43 ^[59]
K_2	HOMO	-2.77	-5.40	-0.75	-4.81	-0.24	-4.11	-3.79	-3.98	-3.97	-4.06 ^[60]
	LUMO	-1.94	-1.70	-0.61	-3.85	-0.21	-0.40	-0.72	-0.47	-0.71	-0.50 ^[61]
O_3	HOMO	-8.31	-27.13	2.04	-20.42	-0.10	-12.97	-12.50	-13.47	-13.35	-12.73 ^[62]
	LUMO	-6.30	-15.78	0.68	-20.99	-0.10	-0.41	-1.00	-1.12	-1.76	-2.10 ^[63]
Cl	HOMO	-8.30	-20.43	0.14	-15.31	-0.08	-13.28	-12.87	-13.87	-13.54	-12.97 ^[64]
	LUMO	-8.30	-6.87	-2.40	-15.31	-0.08	-2.25	-2.75	-1.59	-2.53	-3.61 ^[65]
NaCl	HOMO	-5.09	-19.61	1.14	-15.07	-0.10	-8.49	-8.14	-9.30	-9.22	-9.20 ^[66]
	LUMO	-1.93	-1.36	-0.31	-3.19	-0.01	-0.41	-0.43	-0.87	-0.89	-0.73 ^[67]
LiCl	HOMO	-5.81	-19.52	0.78	-15.06	-0.08	-9.49	-9.18	-10.21	-10.17	-10.01 ^[68]
	LUMO	-1.53	-0.67	-0.38	-2.15	-0.01	-0.43	-0.44	-0.62	-0.61	-0.59 ^[67]
Mg^+	HOMO	-11.97	-10.45	-0.85	-7.71	-0.08	-15.57	-15.28	-15.05	-15.06	-15.04 ^[69]
	LUMO	-10.37	-1.52	-1.25	-6.00	-0.08	-7.13	-7.39	-6.88	-7.03	-7.65 ^[69]
Na^+	HOMO	-36.40	-45.30	0.49	-32.20	-0.02	-49.00	-48.76	-48.45	-48.44	-47.29 ^[70]
	LUMO	-6.87	-1.38	-0.15	-3.81	-0.00	-4.59	-4.59	-4.95	-4.96	-5.14 ^[71]
Li^+	HOMO	-59.56	-44.12	0.09	-27.35	-0.00	-76.25	-76.20	-75.96	-75.96	-75.64 ^[72]
	LUMO	-6.47	-0.83	-0.47	-2.21	-0.00	-5.14	-5.14	-5.34	-5.35	-5.39 ^[73]
Be^+	HOMO	-14.31	-12.00	-1.07	-8.15	-0.07	-19.23	-18.89	-18.56	-18.58	-18.21 ^[74]
	LUMO	-11.67	-1.06	-1.70	-5.22	-0.06	-9.18	-9.33	-8.39	-8.58	-9.32 ^[42]
B^+	HOMO	-19.39	-15.50	-1.43	-10.89	-0.08	-25.44	-24.98	-24.65	-24.67	-25.12 ^[75]
	LUMO	-13.39	-3.43	-0.94	-9.94	-0.03	-7.83	-8.00	-7.69	-8.19	-8.30 ^[46]

結果は5%以内に収まり、よく一致した。しかし、EAの相対誤差は非常に大きくなった。これは、EAの絶対値が小さいため、0.数eV程度の差でも大きく評価してしまうためである。図. 4.5–4.15においては各原子のHOMOとLUMOの計算値と実験値の絶対値をまとめた。これらのグラフを見ると、LDAのエネルギーギャップが $G_0W_0(1)$ により広がり、 $G_0W_0(Z)$ で少し狭まっている様子が見られる。同様に、scGWで過大評価しているエネルギーギャップが線形化によって狭められている様子も見られる。ClのLDAの計算においてはHOMOとLUMOが縮退しているため、(2.72)式を見ると分極関数が発散してしまうように見える。しかし、実際には分母には無限小の虚部があるため発散しないため、GW近似による計算を行うことができる。準粒子方程式の線形化によりGW近似のギャップの過大評価をある程度改善し、 G_0W_0 と同程度かそれ以上の精度で計算できること、より良い計算精度を実現するためにはギャップを更に縮小する補正が必要とされていることが明らかになった。

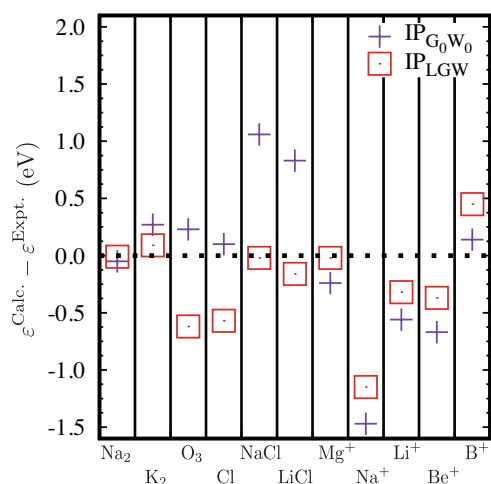


図 4.1. IP の計算結果と実験値との差

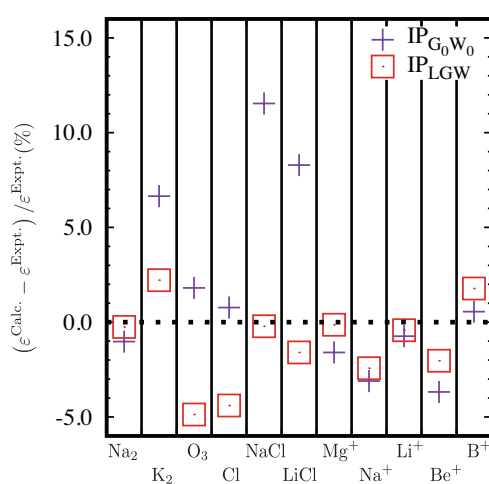


図 4.2. IP の計算結果と実験値との相対誤差

赤い四角は scLGW、紫の十字は G_0W_0 の計算結果 赤い四角は scLGW、紫の十字は G_0W_0 の計算結果

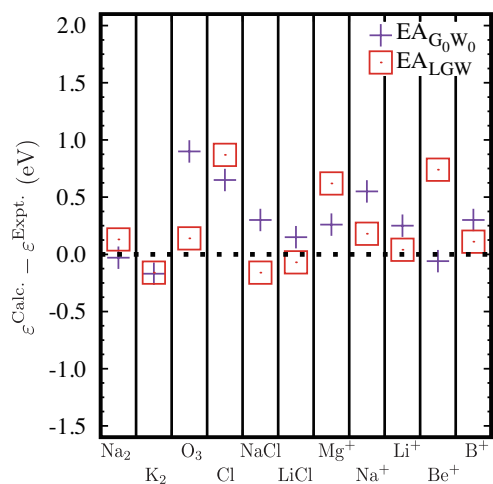


図 4.3. EA の計算結果と実験値との差
赤い四角は scLGW、紫の十字は G_0W_0 の計算結果

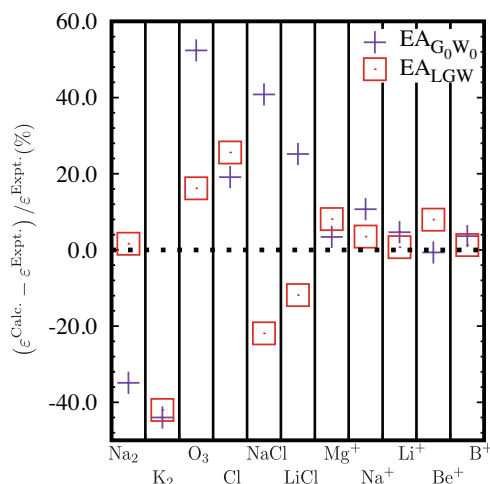


図 4.4. EA の計算結果と実験値との相対誤差
赤い四角は scLGW、紫の十字は G_0W_0 の計算結果

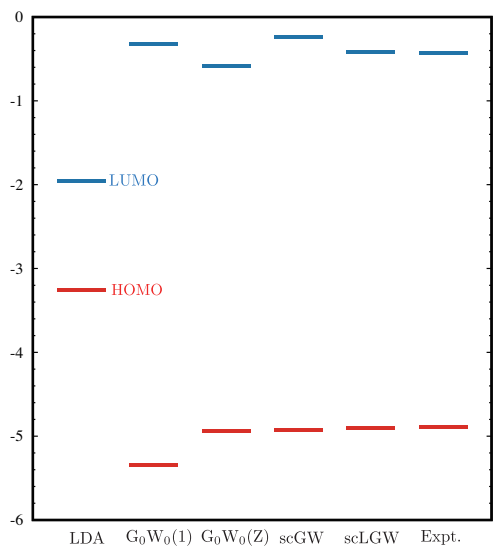


図 4.5. Na₂ の HOMO、LUMO の計算値
赤い横線は HOMO、青い横線は LUMO の準位

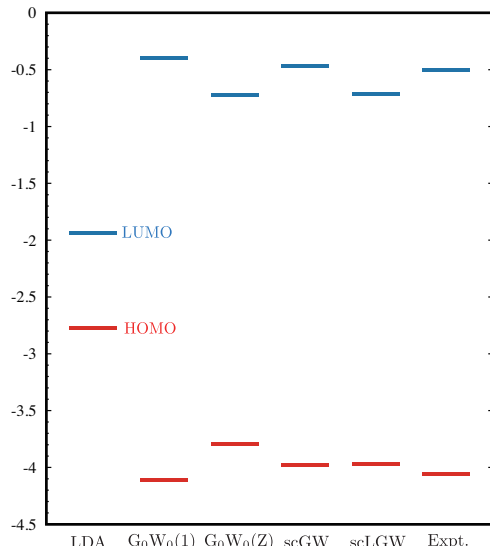


図 4.6. K₂ の HOMO、LUMO の計算値
赤い横線は HOMO、青い横線は LUMO の準位

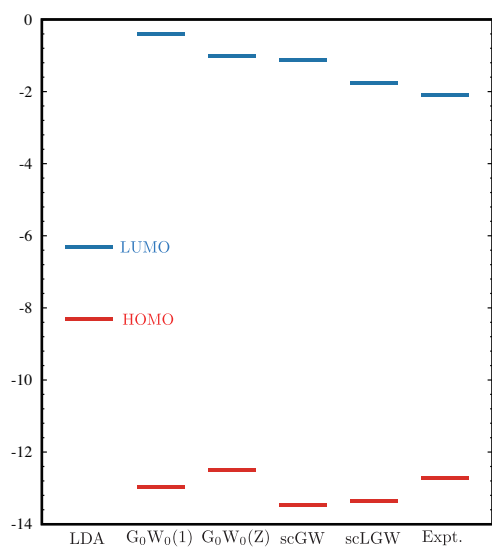


図 4.7. O₃ の HOMO、LUMO の計算値
赤い横線は HOMO、青い横線は LUMO の準位

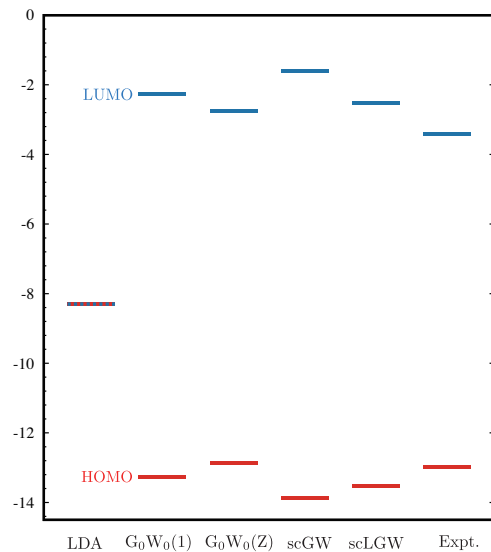


図 4.8. K₂ の HOMO、LUMO の計算値
赤い横線は HOMO、青い横線は LUMO の準位
(LDA だと縮退している)

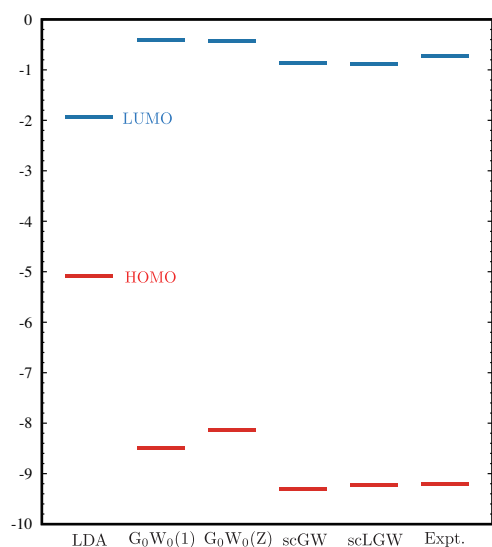


図 4.9. NaCl の HOMO、LUMO の計算値
赤い横線は HOMO、青い横線は LUMO の準位

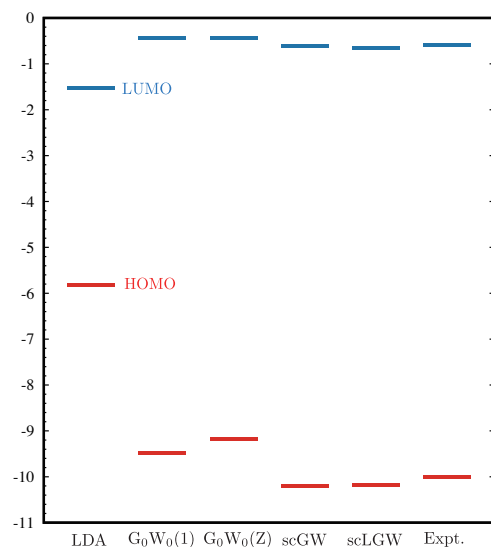


図 4.10. LiCl の HOMO、LUMO の計算値
赤い横線は HOMO、青い横線は LUMO の準位

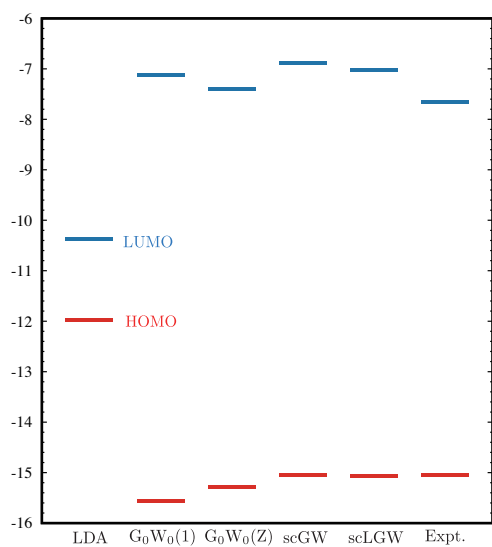


図 4.11. Mg⁺ の HOMO、LUMO の計算値
赤い横線は HOMO、青い横線は LUMO の準位

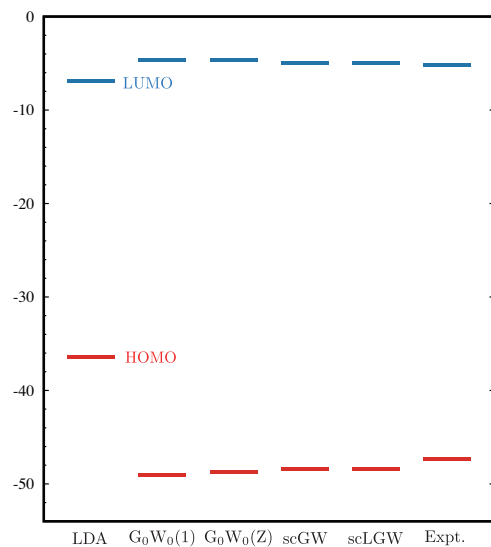


図 4.12. Na⁺ の HOMO、LUMO の計算値
赤い横線は HOMO、青い横線は LUMO の準位

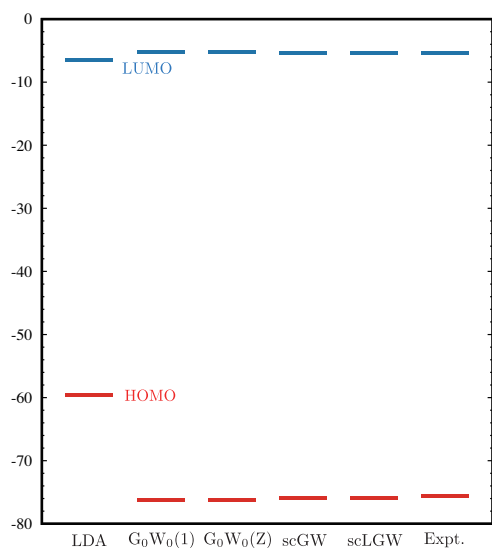


図 4.13. Li⁺ の HOMO、LUMO の計算値
赤い横線は HOMO、青い横線は LUMO の準位

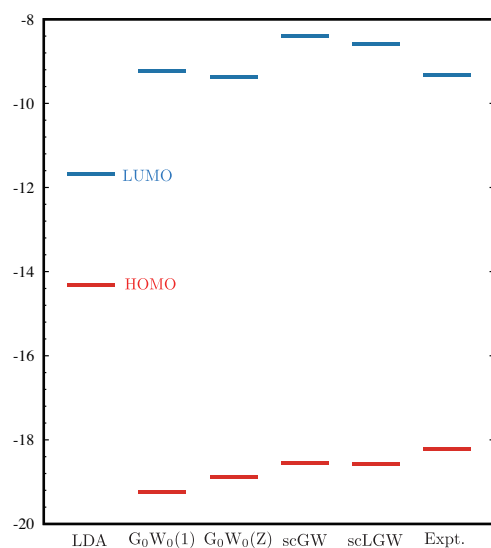


図 4.14. Be⁺ の HOMO、LUMO の計算値
赤い横線は HOMO、青い横線は LUMO の準位

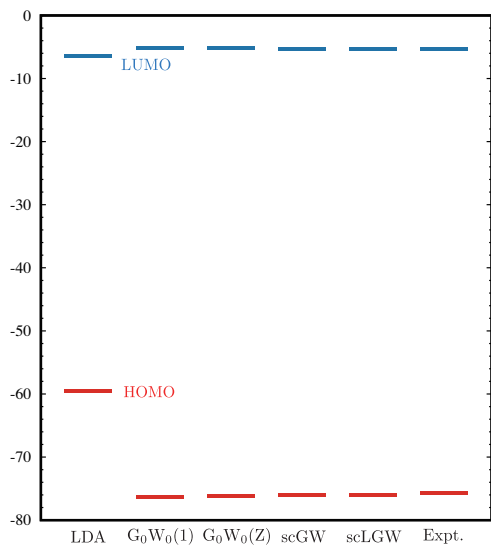


図 4.15. B^+ の HOMO、LUMO の計算値
赤い横線は HOMO、青い横線は LUMO の準位

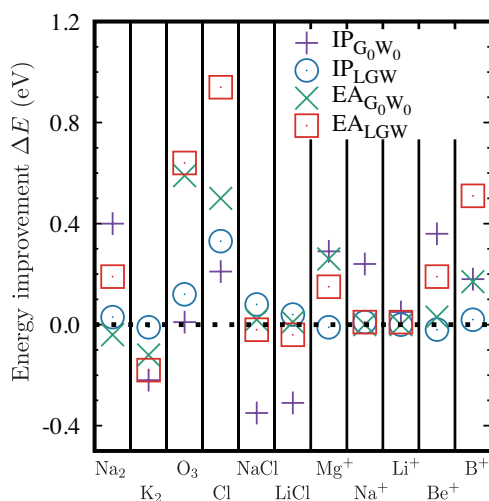


図 4.16. 繰り込み因子及び線形化による、実験値との差の絶対値の変化量エネルギーの補正 ΔE は以下の
ように定義する。

$$G_0W_0: \Delta E = |\varepsilon_n^{G_0W_0} - \varepsilon_n^{\text{Expt.}}| - |\varepsilon_n^{G_0W_0}(Z=1) - \varepsilon_n^{\text{Expt.}}| \quad \text{scLGW:}$$

$$\Delta E = |\varepsilon_n^{\text{LGW}} - \varepsilon_n^{\text{Expt.}}| - |\varepsilon_n^{\text{GW}} - \varepsilon_n^{\text{Expt.}}| \quad \text{プロットの対応は以下の通り}$$

G_0W_0 の IP: 紫の十字、scLGW の IP: 青い丸、 G_0W_0 の EA: 緑の x 印及び scLGW の EA: 赤い四角

4.3 G_0W_0 におけるエネルギー依存性の影響

ここからエネルギー依存性の影響について解析していくが、まずは G_0W_0 について解析を行う。 G_0W_0 においては、(2.81) 式に基づいて解析が可能である。特に重要なのが、第二項の第二因子 $\Sigma(\varepsilon_n^{KS}) - V_{xc,n}^{KS}$ の符号である。

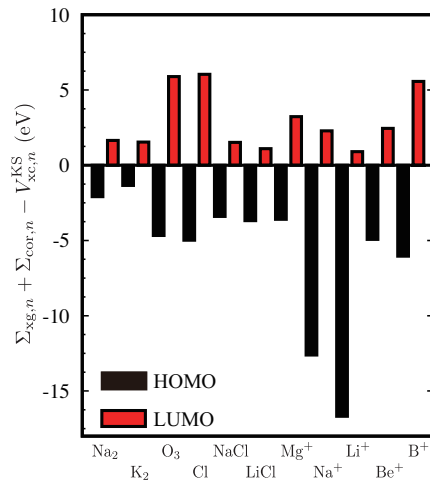


図 4.17. (2.81) 式の計算結果

各物質に対して黒い棒グラフが HOMO、赤い棒グラフが LUMO の計算結果を示す。

図. 4.17 に示したグラフを見れば、HOMO では常に負、LUMO では常に正となっている。(2.81) 式及び (2.83) 式より、繰り込みにより HOMO では常に正の補正、LUMO では常に負の補正を受けることになる。別の言い方をすれば、繰り込みはエネルギー準位の低い HOMO を上方に動かし、準位が高い LUMO を下方に動かすことにより、HOMO-LUMO ギャップを狭める効果がある、と言える。このことは、GW 近似においては自己エネルギーのエネルギー依存性を 0 次展開する手法ではエネルギーギャップの過大評価の問題があることを意味する。

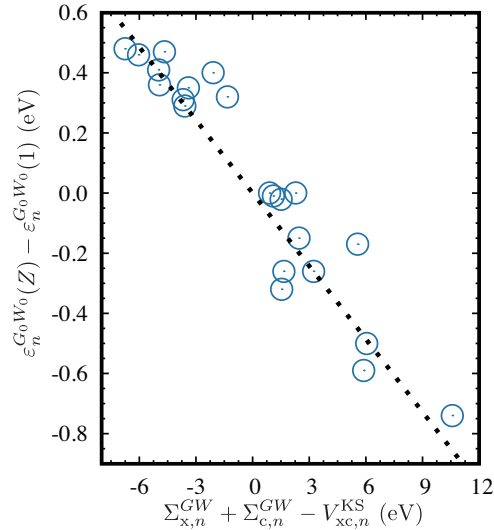


図 4.18. (2.81) 式の第二項の第二因子と $\varepsilon_n^{\text{Expt.}}$ の G_0W_0 の計算結果の比較
 点線はプロットを線形フィッティングしたものであり、係数と相関係数はそれぞれ、 $a = -0.08$ 、 $R^2 = 0.87$
 Li^+ 及び Na^+ の HOMO の計算結果は除外している。

図. 4.18 のグラフでは、横軸に (2.81) 式の第二項第二因子をとり、縦軸で繰り込みによる準粒子エネルギーの変化を取っている。ここで、準粒子エネルギーの絶対値が極端に大きかった Li^+ と Na^+ の HOMO の準粒子エネルギーは除いている。これらのエネルギーは、電子的に安定な閉殻構造から電子を取り除くエネルギーに相当するため、個別に議論する必要があるためである。相関係数は小さいものの、概ねの傾向としてプロットは線形であると言える。第二項第二因子は GW 近似と DFT のそれぞれにおける固有エネルギーの差を示しており、この差が大きいほど繰り込みの影響が大きくなる、ということが言える。繰り込みは自己エネルギーのエネルギー依存性をエネルギーに関して 1 次展開を行なっているものである、という立場に戻って考えて見ると展開点と目標点が離れているほど補正が大きい (近いほど補正が小さい) というのは数学的に妥当であると言える。

重要なのは、どのような系においてエネルギー依存性が重要であるか、という点である。図. 4.18 を見れば、実は HOMO においては IP の実験値が大きいほど、 $\Sigma(\varepsilon_n^{\text{KS}}) - V_{xc,n}^{\text{KS}}$ が大きくなっていることが分かる。残念ながら LUMO の EA については線形フィッティングできるほどの相関性が無いが、IP が大きい系ではエネルギー依存性が重要であると言える。例外は閉殻構造を持つ単原子分子やイオンであり、これらの安定した電子軌道においては相関エネルギーは無視できるほどに小さく、エネルギー依存性まで考える必要はない。

4.4 scLGW における線形化の効果

次に、準粒子方程式の線形化による効果を見ていく。線形化による波動関数の変化が及ぼす影響は小さいとすれば、(2.112) 式に基づいて G_0W_0 と同様にして議論が展開できることは前述の通りである。

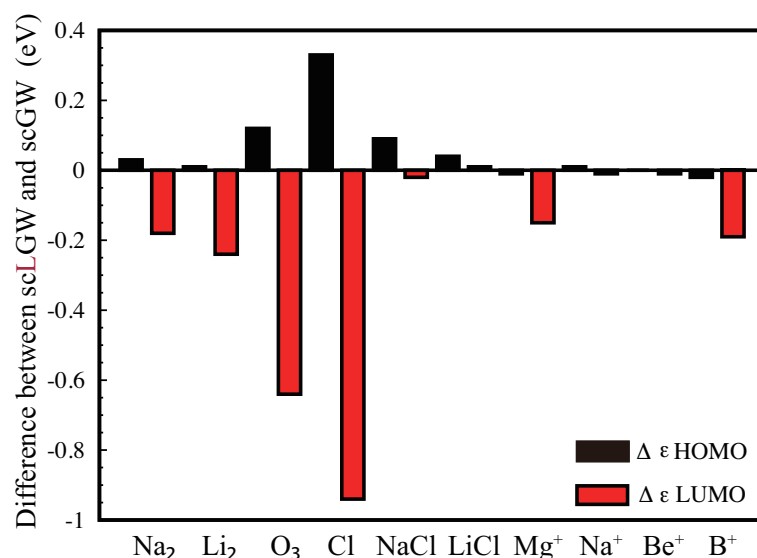


図 4.19. 線形化による準粒子エネルギーの変化量

各物質に対して黒い棒グラフがHOMO、赤い棒グラフがLUMOの計算結果を示す

今回の計算では、HOMOの準粒子エネルギーについては自己無撞着に解いているため、前章で議論したようにHOMOの準粒子エネルギーは線形化によって変化しないことが予想される。しかし、図. 4.19に見られるように、O₃、Cl、NaCl及びLiClにおいて比較的大きな違いが出ている。これは、線形化による波動関数の変化は無視できないほど大きくなる場合もあることを示している。これらの分子は、芯電子の外側にも多く電子を有している。それら価電子帯の電子が準粒子波動関数の線形化の効果で混ざり合うことにより、HOMOよりも低い順位では安定化した軌道もある一方、HOMOのように不安定化した軌道も出てきたのではないかと考えられる。Cl単原子で特に大きな変化が見られるのは、p軌道の5つの占有電子軌道のエネルギー差が小さいため互いの電子起動がよく混ざり合い、安定化と不安定化の影響が強く出たためではないかと考えられる。

続いてLUMOの準粒子エネルギーについても考えてみる。HOMOにおいては準粒子波動関数の繰り込みによる変化は無視できないと出たが、LUMOにおいてもそうであろうか。まずは波動関数の変化を無視して考えて見る。前章で議論したように、(2.112)式に従えば、全て負の補正を与えるはずである。図. 4.19を見ると、確かに全てが負の補正を与えていることが分かる。しかし、 G_0W_0 近似の場合とは違いプロットはとても線形とは言えない程に散らばっている。そういった点から、LUMOにおいても波動関数の変化の影響は受けていると推察できる。

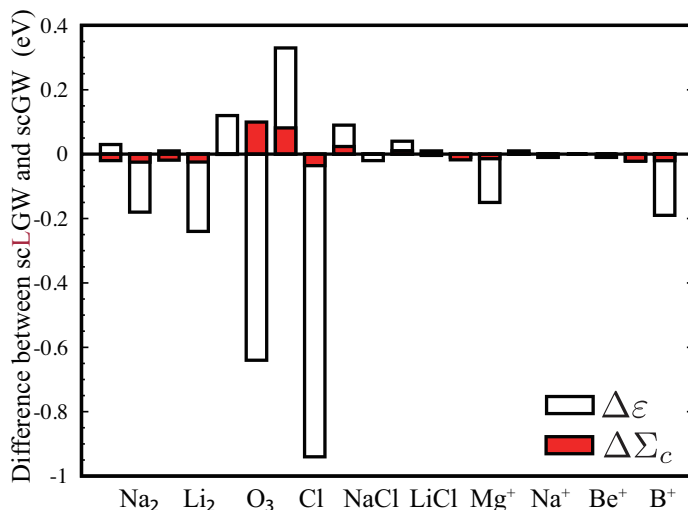


図 4.20. 線形化による準粒子エネルギーと相関エネルギーの変化
 各物質の左側の棒グラフが HOMO、右側が LUMO を示す
 白抜き棒のグラフが準粒子エネルギーの変化量、赤のグラフが相関項の変化量を示す

図. 4.20 では相関エネルギーの変化量と準粒子エネルギーの変化量を比較した。相関項の変化量が準粒子エネルギーの変化量よりも遥かに小さいことが見てわかる。また、Na₂ や Li₂ の HOMO や O₃ の LUMO を見ると相関エネルギーと準粒子エネルギーの変化量が逆符号となっていることが分かる。このようなことは (2.112) 式においてはあり得ないことである。そのため、少なくともこれらの計算結果においては波動関数の繰り込みは無視できないものであることが言える。以上のように、scLW においては自己エネルギーの補正は単なる補正項としての意味だけではなく、波動関数を繰り込んで変化させる効果も重要であると言える。また、エネルギー依存性の問題は G_0W_0 、scGW の両手法共にギャップを適正な幅に縮小するために重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

4.5 光吸収エネルギーの計算

今回計算対象とした Li、Be、B、Na、Mg の 5 種の陽イオンは、光吸収エネルギーを計算することによって LUMO 以上のエネルギー固有値の計算についても議論が可能となる。各原子種につき 3 つの PAE を計算し、以下の図. 4.21 で scLW と G_0W_0 を比較した。Be と Mg については Singlet への励起と Triplet の励起の 2 つが考えられるが、今回は我々の手法が得意とする Triplet の励起のみ考えた。

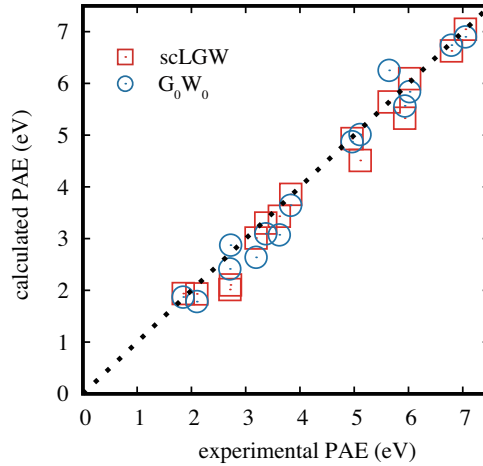


図 4.21. G_0W_0 及び scLGW による PAE の計算結果 [46], [50], [76]–[78]

赤い四角が scLGW の計算結果、青い丸が G_0W_0 の計算結果

scLGW と G_0W_0 のどちらも実験値とよく一致する結果になり、大きな過小評価は見られなかった。結果を解析するために線形フィッティングを行なった結果を表 4.2 にまとめた。フィッティングには gnuplot の統計機能を利用した。どれも強い相関を持ち、実験値とよく対応することが分かる。 G_0W_0 と scLGW の

表 4.2: 光吸収の計算結果の統計処理

計算手法	傾き (a)	切片 (b)	相関係数 (r)	実験値との差の平均 $ \Delta_{\text{PAE}} $ (eV)
G_0W_0 (Z=1)	1.014	-0.2756	0.9854	0.32
G_0W_0	1.037	-0.3148	0.9878	0.26
scGW	0.9353	-0.0476	0.9883	0.34
scLGW	1.023	-0.3053	0.9879	0.23

平均値やフィッティングから得られる情報はほぼ同じであるが、僅かに scLGW の方が理想とする $f(x) = x$ の形式に近く、実験値との差の平均も小さい。また、 G_0W_0 においてはフィッティングパラメータにはほぼ違いがない一方、scGW と scLGW には差がある。GW method without BSE も PAE を過小評価する傾向にあることを考えると、傾きが 1 を下回っているということは PAE が大きくなればなるほど実験値と計算結果が離れていくことを示す。このことから、高いエネルギーが必要な光吸収の計算では線形化が重要な役割を果たすと言える。

4.6 scGWT の計算も含めたまとめ

scGW Γ の計算については現在進行中のため、まだ論文として記載するに至っていない。この点をご容赦頂きたい。

まず、 G_0W_0 の計算結果についてまとめる。scLGW に比べると実験値との差は少し大きいものの、平均的な差は 0.4eV 程度であり、ある程度良い一致を示していると言える。エネルギー依存性の効果を決定する量は、HOMO、LUMO のそれぞれに対して負、正の値をとり、理論から予想される傾向と同一であった。その結果、エネルギー依存性の効果により HOMO の準位が上がり、LUMO の準位が下がることで HOMO-LUMO

エネルギーギャップが縮小することが示された。PAE の計算においては、エネルギー依存性の効果により 0.1eV 程度改善するが、その他に大きな影響は特に見られなかった。

scLGW の計算結果は実験値と平均 0.3eV 程度で良く一致し、 G_0W_0 よりも良い制度を示した。エネルギー依存性の効果については、LUMO に関しては理論からの予想通り準位の低下が確認できたが、HOMO に関しては準位が上昇するものもあった。結果として、 G_0W_0 と同様に線形化によって HOMO-LUMO エネルギーギャップが縮小することが確認できた。1 次近似まで取り入れたことによる相関項の変化を調べたものの、その変化量はエネルギー固有値の変化量に対して微小であり、逆符号のものも存在した。これらのことより、準粒子方程式の線形化に当たっては波動関数の繰り込みによる変化は無視できない影響を持つことが示された。PAE の計算においては、平均的な変化は 0.1eV 程度で G_0W_0 と同程度であったが、フィッティングした直線の傾きにも違いが現れた。scGW の直線は PAE の絶対値が大きくなるほど過小評価が大きくなることを示しており、絶対値の大きな PAE の計算には線形化が重要であることが示された。

今回結果を載せることはできなかったが、scLGW の IP、EA の計算結果は実験値と平均 0.2eV 程度の差であり、同じ計算対象のみに絞った場合 scLGW と同程度であった。一方で、最大の差に関しては 0.3eV 程度小さくすることができた。しかし、エネルギーギャップを見ると scLGW に対して実験値との平均的な差が 0.1eV 弱悪くなった。バーテックス関数の計算により、HOMO は上昇し、LUMO は低下する傾向が見られた。このことは通常の scGW がバーテックス関数を計算することで過大評価したギャップを改善することに相当し、妥当な結果である。今回、scLGW の計算結果で HOMO-LUMO ギャップが実験値から更に離れるような結果を示したのは、scLGW で既に計算値と十分近くなっているか、逆に過小評価してしまった物質である。このことから、scLGW における線形化は、本来よりも過剰にエネルギーギャップを縮小している可能性が示唆される。

第5章 まとめ

第1章ではまずは多体問題と摂動論について古典力学における扱いから量子力学についての扱いを紹介した。その中で、現実の物質系を量子力学の基本原理に基づいて正確に取り扱う第一原理計算について説明し、第一原理計算における多体摂動論の位置付けを説明した。その後、多体摂動論の立ち位置や問題点を紹介した。

第1の節では第一原理計算の近似手法は大きく分けて3つの手法に分けることができ、それぞれ特徴を持つことを紹介した。1つ目の手法である波動関数の変分により Schrödinger 方程式を解く量子化学的計算は高精度だが計算コストが高く、2つ目の手法である電子密度の変分により Kohn-Sham 方程式を解く密度汎関数理論 (Density functional theory: DFT) は計算コストは低いものの計算精度が悪い場合もあり、厳密解を得る方法は未だ不明である。3つ目の手法として多体摂動論を紹介したが、その中でも特に Green 関数を用いた多体摂動論は光電子スペクトルや逆光電子スペクトル、光吸収スペクトル (Photoabsorption spectrum: PAS) を Green 関数の極として計算することができ、並列化効率も非常に高い。しかし、元々の計算コストが高いことや、分子動力学の問題を苦手とすることが課題である。

第2の節ではこれらの計算手法を基礎として光吸収を計算することも可能であることを紹介した。多体摂動論 Green 関数法では、GW + BSE 法という手法が光吸収の計算に用いられる。この計算では GW 近似という計算手法と、Bethe-Salpeter 方程式 (BSE) の計算の2つを組み合わせている。Green 関数法は PAS の計算が可能であるが、近年小さな分子系においては過小評価することが報告されており、計算の高精度化が必要とされている。この際には2つの方程式を同時に精密に解く必要があり、複雑な問題となってしまう。

第3の節では GW 近似を更に精密に解くために行われている研究について紹介した。GW 近似では波動関数、自己エネルギーのエネルギー依存性、バーテックス関数の3つで近似が行われている。その内、波動関数の問題は DFT の範囲で計算し、別の部分に関して高精度化しようとする動きがある。しかし、電子密度が DFT の範疇でしか計算できなかつたり、計算精度が汎関数に依存するなど、課題も多い。一方で、波動関数を自己無撞着に計算しようとする動きもある。しかし、ただ自己無撞着に解いただけではエネルギーギャップを過大評価してしまい、通常の GW 近似よりも悪い結果になってしまう。これは元々 GW 近似では Ward-Takahashi identity という式が成立せず、ミクロな観点では電子密度保存則が成り立たないためである。これを改善する手法として、Ward identity を満たす手法である、準粒子方程式を線形化した GW 近似 (self-consistent iearized GW: scLGW) やバーテックス関数も計算する計算手法 (self-consistent GW Γ : scGWT) も計算できるようになってきたが、それらの研究はまだ不足している。

第1章の最後には本論文に含まれる2つの研究の目的を述べた。1つ目の研究では、1. 「励起状態の対称性を一般の場合に明らかにする」、2. 「1つの方程式を解くだけで光吸収が計算できるようにする」、という2つの目的を達成するために新しい光吸収の計算方法を開発した。その後、「小さな分子系における高精度計算を達成すること」、を目的に scLGW と scGWT を組み合わせた scLGWT の計算を行った。

2つ目の研究では1つ目の研究で課題として残った、準粒子方程式の計算精度と計算コストの問題に対処するため、「効率的な計算の高精度化」を目標として研究を行った。その中でも特に、「自己エネルギーのエネルギー依存性の効果を明らかにする」ことを目標とし、GW 近似の系統的調査を行った。

第2章では本論文の研究における基礎となる理論を紹介した。我々が新たに開発した計算手法もここで紹介している。最初の節では、摂動論において非摂動ハミルトニアンを用いた手法として捉えることができる手

法として、Hartree-Fock(HF) 近似の導出を紹介した。次の節で、 G_0W_0 の計算において必要となる局所密度近似 (Local density approximation: LDA) を、DFT の基礎理論の導出、基礎方程式である Kohn-Sham 方程式の紹介を経た後に紹介した。

2.3 章では多体摂動論の理論とその具体的な解法をセットにして紹介した。1 つ目の理論として多体摂動論の中でもよく知られている Rayleigh-Schrödinger の摂動理論を紹介した後、HF 近似のハミルトニアンを非摂動ハミルトニアンとした場合に相当する、Møller-Plesset 法を紹介する。2 つ目の理論では本論文の主題でもある Green 関数法を用いた多体摂動論を取り扱い、そこから得られる方程式である準粒子方程式を紹介し、その具体的な解法である G_0W_0 近似を紹介した。 G_0W_0 近似の紹介においては、繰り込み因子 Z に現れる自己エネルギーのエネルギー依存性の効果を評価する式を示した。

2.4 章では光吸収の計算方法を紹介する。まず、従来法である GW+BSE 法の理論を紹介した。次に、我々が開発した手法である GW method without BSE 法を紹介した。GW method without BSE 法では、計算の対象を通常の場合とは異なり、1 価の陽イオンとする。この系に対して準粒子方程式を計算し、LUMO と LUMO+n の軌道の準粒子エネルギーの差分を計算することで、PAS の第 n ピークに相当する光吸収エネルギー (Photoabsorption energy: PAE) を得ることができる。こ手法は電子を予め 1 つ抜くという特性上、特に不對電子を 1 つ荷電子に持つような系に対する計算を得意にしている。

2.5 章では G_0W_0 近似を超えた手法についてまとめた。まず、自己無撞着に解いた場合とさらに準粒子方程式の線形化を行った理論を紹介し、その後、バーテックス関数 Γ を加えた計算理論を紹介した。準粒子方程式の線形化による準粒子エネルギーの変化量を示す式を、繰り込みによる波動関数の変化が無視できるほど微小と仮定した上で導出した。

2 章の最後では、本研究で利用した計算コードである TOMBO にて採用されている基底関数の表現方法である全電子混合基底法を紹介した。

3 章では、第 1 の研究である GW method without BSE 法を実際に使用し、PAE を計算した結果と考察を示した。PAE の計算対象には、先行研究で問題が指摘されていた、比較的小きな分子系や原子を対象とした。まず、イオン化ポテンシャル (Ionization potential: IP) が精度よく計算できていたことから、我々の陽イオンにおける GW 近似の計算は良い精度で計算できていたことを示した。次に、第 1 ピークに相当する PAE の計算結果を GW method without BSE 法と GW + BSE の両手法で比較した。GW + BSE に関しては先行研究と同じく 1eV 程度の過小評価が確認された。一方で、我々の計算手法では平均して 0.43eV の誤差となり、大きく改善することができた。理論の項で予想した通り、特に不對電子を 1 つ持つような系に対する計算は高い精度で行うことができた。一方で、中性のときに閉殻である Be 原子や CO 分子の計算においては、逆に閉殻を壊す操作をしてしまったため、singlet-singlet 励起の PAE の計算を大きく過小評価してしまったと見られる。

より高精度な計算を目指して、scGWT や scLGWT による計算も行った。特に scLGWT による計算は実験値と 0.10 eV 以内で非常に良い一致を示した。この結果は、高精度な量子化学計算と同等かそれ以上の計算精度である。また、scGWT による計算結果と scLGWT による計算結果を比較したことにより、PAE の絶対値が高い領域においては線形化が重要であることが示唆された。

4 章では GW 近似の系統的調査を行った結果とその考察を示した。主に IP と電子親和力 (Electron affinity: EA)、エネルギーギャップを最高占有順位 (Highest occupied molecular orbital: HOMO) と最低非占有順位 (lowest unoccupied molecular orbital: LUMO) の準粒子エネルギーから求めた。

G_0W_0 の IP、EA の計算結果は scLGW に比べると実験値との差は少し大きいものの、平均的な差は 0.4eV 程度であり、ある程度良い一致を示していると言える。理論式から繰り込みの影響で HOMO が上昇

し、LUMO が低下するためにエネルギーギャップが縮小することが予想されていたが、実際の計算結果もそうなることが示された。PAE の計算においては、エネルギー依存性の効果により 0.1eV 程度改善するが、その他に大きな影響は特に見られなかった。

scLGW の IP、EA の計算結果は実験値と平均 0.3eV 程度で良く一致し、 G_0W_0 よりも良い精度を示した。理論では線形化により LUMO が低下し HOMO が変わらないことが予想されたが、LUMO は低下したものの HOMO が上昇する場合もあった。結果として、 G_0W_0 と同様に線形化によって HOMO-LUMO エネルギーギャップが縮小することが確認できた。1 次近似まで取り入れたことによる相関項の変化も調べたことにより、準粒子方程式の線形化に当たっては波動関数の繰り込みによる変化は無視できない影響を持つことが示された。PAE の計算においては、平均的な変化は 0.1eV 程度で G_0W_0 と同程度であったが、フィッティングした直線の傾きにも違いが現れた。scGW の直線は PAE の絶対値が大きくなるほど過小評価が大きくなることを示しており、絶対値の大きな PAE の計算には線形化が重要であることが示された。

今回結果を載せることはできなかったが、scLGWT の IP、EA の計算結果は実験値と平均 0.2eV 程度の差であり、同じ計算対象のみに絞った場合 scLGW と同程度であった。一方で、最大の差に関しては 0.3eV 程度小さくすることができた。しかし、エネルギーギャップを見ると scLGW に対して実験値との平均的な差が 0.1eV 弱悪くなった。バーテックス関数の計算により、HOMO は上昇し、LUMO は低下する傾向が見られた。このことは通常の scGW がバーテックス関数を計算することで過大評価したギャップを改善することに相当し、妥当な結果である。今回、scLGWT の計算結果で HOMO-LUMO ギャップが実験値から更に離れるような結果を示したのは、scLGW で既に計算値と十分近くなっているか、逆に過小評価してしまった物質である。このことから、scLGW における線形化は、本来よりも過剰にエネルギーギャップを縮小している可能性が示唆される。

以上、まとめると、第 1 の研究では新しい計算手法の開発と計算の精度の評価を行い、通常の計算においても GW + BSE 以上の計算精度を示し、バーテックス関数を含めた計算を行うと量子化学計算と同等かそれ以上の計算精度で計算可能なことを示した。しかし、計算対象とした系は単純な系であり、実験値が既に存在する系であるため、今回の計算で新たな発見ができたわけではない。そのため、今後実験値が未知の物質に対して予測値を与える研究が期待される。例としては、不對電子を持つ分子の光吸収が挙げられる。通常不對電子を持つような分子は反応性が高く実験を行うのが困難であるが、我々の開発した手法は不對電子を持つ系を得意とするため、研究に適していると期待される。LUMO 以上の準粒子エネルギーは陰イオンの励起状態への変化を示すエネルギーであり、真空準位を超えることも多い。そのため、それらの計算結果を実験値と比較することは難しかったが、我々の手法ならばそれらの評価を与えることも可能である。今後、光吸収の計算だけでなく、新規計算手法の計算精度を評価する手段としての運用も期待される。また、今回 singlet-singlet の励起エネルギーについては閉殻を崩してしまうために難しい計算になってしまったが、一方で singlet-triplet の計算結果については実験値とよく一致する結果が出ている。この問題の原因を探ることが今後の課題となる。

次に、第 2 の研究では線形化により GW 近似の高精度化を可能にすることが示された。しかし、まだ様々な物質を網羅的に計算できたとは言えないため、より多くの物質を対象に計算を行うことが課題である。特に、今回は比較的ギャップが大きい系を対象にしたが、逆にギャップが小さい系を扱うことにより、ギャップの大きさと線形化の重要性の相関関係を論じることができるとは期待される。また、scGW では基本的に波動関数を自己無撞着に扱うので初期波動関数の依存性は無いと考えられるが、HF や DFT の他の汎関数を利用した計算結果を初期波動関数としたときに変化が実際にかどうかを調べることは重要である。今回波動関数の繰り込みによる変化の重要性について論じたが、繰り込みを行なった上で自己無撞着に波動関数を求める必要があるのか、それとも自己無撞着に解いた後に繰り込みによる変化だけを

取り入れればいいのかは調査が必要である。もしも後者の場合は、scGW の計算を行なった後に繰り込みの効果を計算するだけでよくなり、計算効率が大幅に上がる。バーテックス関数を取り入れた計算において示唆された、scLGW の過剰なギャップ補正の問題も重要な課題である。あるいは、より高次のバーテックス関数を取り入れることにより解消される可能性もあるので、今後の研究が期待される。

第6章 謝辞

博士論文の研究を行うにあたり、自分にいつも丁寧に御指導頂いた横浜国立大学大学院工学府物理情報工学専攻の大野かおる教授と桑畑和明助教に厚く御礼申し上げます。その他にも、scGW Γ の計算に際して、計算の方法やソースコードについて丁寧に御指導頂いた、研究室のOB であり現ダッソーシステムズバイオビア社の社員であられる桑原理一さんにも御礼申し上げます。また、研究以外の面で様々なサポートをしていただいた渡辺裕子さんや、豊富な知識で様々なアドバイスをしていただいた博士課程後期の青木翼さんを始めとする研究室の皆様のご協力にも感謝いたします。最後に、合同のグループミーティングにおいて、的確に問題点や自分の至らないところを指摘していただいた Hannes Raebiger 准教授を始め、様々な意見をくださったハンネス研の皆様の協力が励みになったことも申し添えます。

参考文献

- [1] T. Isobe, R. Kuwahara, and K. Ohno, *Phys. Rev. A* **97**, 060502(R) (2018).
- [2] T. Isobe and K. Ohno, to be submitted.
- [3] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **389**, 457 (1927).
- [4] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, Courier Corporation (2012).
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [6] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [7] R. G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Science Publications, Oxford (1989).
- [8] A. L. Fetter and K. D. Walecka, *Quantum Theory of many particle system*, Dover, New York (2003).
- [9] P. Nozierés, *Theory of Interacting Fermi Systems*, Westview Press, Oxford (1997).
- [10] L. Hedin, *Phys. Rev.* **139**, A796 (1965).
- [11] G. Strinati, *Phys. Rev. B* **29**, 5718 (1984).
- [12] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **34**, 5390 (1986).
- [13] B. B. Stefanov and K. Raghavachari, *Phys. Rev. B* **56**, 5035 (1997).
- [14] W. E. Kammer, *Chem. Phys.* **5**, 408 (1974).
- [15] E. Runge and E. K. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
- [16] X. H. Hong and F. Wang, *Phys. Lett. A* **375**, 1883 (2011).
- [17] O. Baseggio, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **120**, 12773 (2016).
- [18] S. Albrecht, L. Reining, R. D. Sole, and G. Onida, *Phys. Rev. Lett.* **80**.
- [19] M. Rohlfing and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **62**, 4927 (2000).
- [20] G. Onida, *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 601 (2002).
- [21] S. Körbel, *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 3934 (2014).
- [22] P. Boulanger, *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 4548 (2014).
- [23] D. B. Krisiloff and E. A. Carter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 7710 (2012).

- [24] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Errata:(1997) Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1996).
- [25] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [26] D. Hirose, Y. Noguchi, and O. Sugino, *Phys. Rev. B* **91**, 205111 (2015).
- [27] D. Jacquemin, I. Duchemin, X. Blase, and N. Cedex, *J. Chem. Theo. Compt.* **11**, 5340 (2015).
- [28] R. Kuwahara, Y. Noguchi, and K. Ohno, *Phys. Rev. B* **94**, 121116 (2016).
- [29] M. J. Setten, *et al.*, *J. Chem. Theo. Compt.* **11**, 5665 (2015).
- [30] L. Hung, F. Bruneval, K. Baishya, and S. Ögüt, *J. Chem. Theo. Compt.* **13**, 2135 (2017).
- [31] S. Körbel, *et al.*, *J. Chem. Theo. Compt.* **10**, 3934 (2014).
- [32] Y. Takahashi, *Nuovo Cimento* **6**, 371 (1957).
- [33] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 246403 (2007).
- [34] R. Kuwahara and K. Ohno, *Phys. Rev. A* **90**, 032506 (2014).
- [35] P. Nozières and J. M. Luttinger, *Phys. Rev.* **127**, 1423 (1962).
- [36] M. L. Leininger, W. D. Allen, H. F. Schaefer III, and C. D. Sherrill, *J. Chem. Phys.* **112**, 9213 (2000).
- [37] W. von der Linden and P. Horsch, *Phys. Rev. B* **37**, 8351 (1988).
- [38] A. B. Migdal, *Sov. Phys. JETP* **5**, 333 (1957).
- [39] T. Kotani, M. van Schilfgaarde, and S. V. Faleev, *Phys. Rev. B* **76**, 165106 (2007).
- [40] F. Herman and S. Skillman, *Atomic Structure Calculations*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1963).
- [41] S. Ono, *et al.*, *Compt. Phys. Comm.* **189**, 20 (2015).
- [42] R. Beigang, D. Schmidt, and P. J. West, *J. Phys. (Paris) Colloques* **44**, C7 (1983).
- [43] V. Kaufman and W. C. Martin, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **20**, 775 (1991).
- [44] P. Dugourd, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **197**, 433 (1992).
- [45] André, S. Leutwyler, E. Schumacher, and L. Wöste, *Helv. Chim. Acta* **61**, 453 (1978).
- [46] A. E. Kramida and A. N. Ryabtsev, *Phys. Scr.* **76**, 544 (2007).
- [47] K.-P. Huber and G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure: IV. Constants of diatomic molecules*, Van Nostrand, New York (1979).
- [48] F. Cocchini, T. H. Upton, and W. Andreoni, *J. Chem. Phys.* **88**, 6068 (1988).
- [49] H. O. Beckmann, *Chem. Phys. Lett.* **93**, 240 (1982).
- [50] A. E. Kramida and W. C. Martin, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **26**, 1185 (1997).

- [51] W. C. Martin and R. Zalubas, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 817 (1979).
- [52] H. G. Krämer, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **299**, 212 (1999).
- [53] H. Lundberg, Z. S. Li, and P. Jönsson, *Phys. Rev. A* **63**, 0320505 1 (2001).
- [54] V. Bonačickoutecký, P. Fantucci, and J. Koutecký, *J. Chem. Phys.* **93**, 3802 (1990).
- [55] C. R. C. Wang, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **96**, 7931 (1992).
- [56] P. Dugourd, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **175**, 555 (1990).
- [57] G. Onida, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **75**.
- [58] B. Buhler, *Chem. Phys. Lett.* **113**, 243 (1985).
- [59] K. M. McHugh, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **91**, 3792 (1989).
- [60] M. M. Kappes, P. Radi, M. Schar, and E. Schumacher, *Chem. Phys. Lett.* **113**, 243 (1985).
- [61] J. G. Eaton, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **193**, 141 (1992).
- [62] S. Katsumata, H. Shiromaru, and T. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 1784 (1984).
- [63] D. W. Arnold, C. S. Xu, E. H. Kim, and D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **101**, 912 (1992).
- [64] K. Kimura, T. Yamazaki, and Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **58**, 104 (1978).
- [65] J. D. D. Martin and J. W. J. W. Hepburn, *J. Chem. Phys.* **109**, 8139 (1998).
- [66] D. J. Williams, *Aust. J. Chem.* **35**, 1531 (1982).
- [67] T. M. Miller, D. G. Leopold, K. G. Murray, and W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **85**, 2368 (1982).
- [68] A. W. Potts and E. P. F. Lee, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **75**, 941 (1979).
- [69] V. Kaufman and W. C. Martin, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **20**, 83 (1991).
- [70] C. M. Wu, Ph.D. thesis, University of British Columbia, Canada.
- [71] M. Ciocca, C. E. Burkhardt, J. J. Leventhal, and B. T., *Phys. Rev. A* **45**, 4720 (1992).
- [72] G. W. F. Drake, *Can. J. Phys.* **66**, 586 (1988).
- [73] B. A. Bushaw, W. Nörtershäuser, G. W. F. Drake, and H.-J. Kluge, *Phys. Rev. A* **75**, 052503 (2007).
- [74] A. E. Kramida, *Phys. Scr.* **72**, 309 (2002).
- [75] A. N. Ryabtsev, *et al.*, *Phys. Scr.* **71**, 489 (2005).
- [76] J. E. Sansonetti, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **37**, 1659 (2008).
- [77] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels as Derived from the Analyses of Optical Spectra: The spectra of hydrogen, deuterium, tritium, helium, lithium, beryllium, boron, carbon, nitrogen, oxygen, fluorine, neon, sodium, magnesium, aluminum, silicon, phosphorus, sulfur, chlorine, argon, potassium, calcium, scandium, titanium, and vanadium*, volume 1, US Department of Commerce, National Bureau of Standards (1949).
- [78] W. C. Martin and R. Zalubas, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **9**, 1 (1980).