

## 1P042 平面波基底を用いたトランスコリレイティッド法の固体系への応用 (東大院理<sup>1</sup>、産総研<sup>2</sup>、JST-CREST<sup>3</sup>) ○袖山慶太郎<sup>1</sup>、佐久間怜<sup>2,3</sup>、常行真司<sup>1</sup>

【緒言】 物性物理の分野では、無限系である固体の電子状態を計算するためこれまでに、平面波を用いた密度汎関数理論(DFT)が多く用いられてきた。現在、固体の第一原理計算の多くは相関交換汎関数として局所密度近似(LDA)や一般化勾配近似(GGA)を採用しており、様々な固体の物性を予測することに成功している。しかし、これらの近似では不十分である例も多く知られるようになってきた。例えば、半導体や絶縁体のバンドギャップを過小評価する、いくつかの絶縁体が金属になる、凝集エネルギーが一般に過大評価される、van der Waals 力がうまく表せないなどである。バンドギャップを精度よく計算する手法の一つに GW 近似があげられるが、GW 近似では全エネルギーを求めることが非常に困難である。また量子化学の分野でよく用いられる配置間相互作用(CI)法や多体摂動論(MBPT)といった post Hartree-Fock (HF)計算では、無限系である固体を扱うには計算コストが大きくなり過ぎてしまう。現在波動関数に基づく手法で固体の電子状態計算に最も成功している手法は変分量子モンテカルロ(VMC)や拡散量子モンテカルロ(DMC)法であるが、適切な試行関数の選択や初期値の選択が難しいという問題がある。

このような状況の下、当研究室では電子相関効果を考慮した電子状態計算手法であるトランスコリレイティッド(TC)法[1-4]を、平面波基底を用いて固体系に適用してきた。これまでに、TC 法では固体の半導体のバンドギャップが HF 法の結果と比べて大きく改善することが報告されている[5]。本発表では、いくつかの半導体に対して HF、LDA および TC 法による全エネルギーのセルパラメーター依存性およびバンドギャップについて議論する。

【理論】 TC 法は 1969 年に Boys と Handy によって初めて提案され、従来原子・分子系に適用されてきた方法である。TC 法において波動関数は、相関波動関数  $F\Phi$  で表される。 $\Phi$  はスレーター行列式であり、 $F$  はジャストロウ関数

$$F = \exp[-\sum_{i<j} u_{ij}] \quad (1)$$

である。ここで、 $u_{ij}$  はジャストロウ因子と呼ばれる 2 体関数である。多体ハミルトニアン  $H$  を相似変換することにより有効ハミルトニアン

$$H_{TC} = F^{-1}HF \quad (2)$$

が得られ、これを用いることにより 3 体積分までで必要な積分計算全てを行うことが可能である。しかし、 $H_{TC}$  はエルミーティアンでないため  $H_{TC}$  の期待値を求める際に変分法を使うことができない。そこで、この有効ハミルトニアンのエネルギー分散を

$$\sigma_{TC} = \langle \Phi | (H_{TC}^+ - \tilde{E})(H_{TC} - \tilde{E}) | \Phi \rangle / \langle \Phi | \Phi \rangle \quad (3)$$

とし、これを最小化することで TC 法における 1 電子軌道および軌道エネルギーが求

められる。また、本発表で用いたジャストロウ因子  $u_{ij} = u_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  は、以下のような形のものを用いた。(  $\sigma, \sigma'$  はスピン座標)

$$u_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = u_{\sigma\sigma'}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \frac{A}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} (1 - \exp[-|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|/F_{\sigma\sigma'}]) \quad (4)$$

ここで、 $A$  は電子ガスの RPA 理論より得られる値で、 $A = 1/\omega_p$  である。 $\omega_p$  はプラズマ振動数であり、 $F_{\sigma\sigma'}$  はカस्प条件を満たすように決めた値である。

**【結果と考察】** 本発表ではバルクシリコン(Si)、ダイヤモンド(C)およびシリコンカーバイド(SiC)に対して、TC 法における全エネルギーのセルパラメータ依存性を調べた。また、LDA および HF 法の結果と比較した。サンプル  $\mathbf{k}$  点は、全ブリルアンゾーンで 32 点を使用した。TC 法における平面波基底のカットオフエネルギー収束性は LDA や HF に比べて遅いが、Si, C, SiC においてそれぞれ 49 Ry, 64 Ry および 64 Ry のカットオフエネルギーを用いることで滑らかかつ十分に収束した全エネルギー曲線を描くことができた。図 1 に SiC の TC 法における全エネルギーの格子定数依存性を示す。この結果を用いて格子定数  $a_0$  および体積弾性率  $B_0$  を計算し、LDA、HF 法および実験値と比較した(表 1)。表 1 より、TC 法を用いることによって HF 法の結果を改善できていることが分かる。次に、TC 法によるバンドギャップの計算結果を表 2 に示す。TC 法が HF 法の結果を常に改善していることがわかる。また、Si や C、SiC に関しては LDA と TC 法の精度は同程度であるのに対し、LiF のように強く分極した系では、TC 法の方が LDA よりも実験値に近い値を与えていることがわかった。

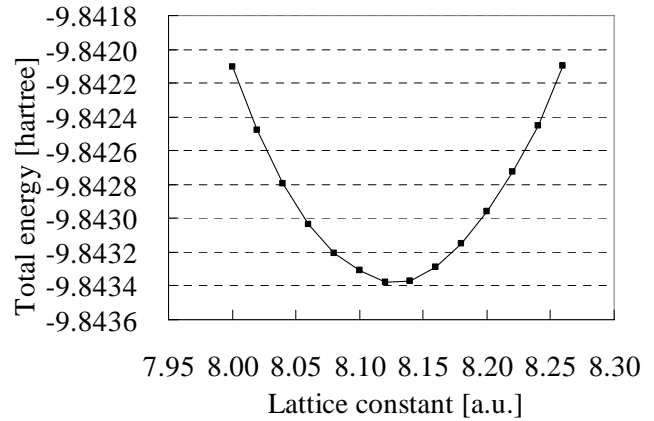


図 1. SiC の TC 法における全エネルギーの格子定数依存性

表 1. Si, C および SiC における格子定数  $a_0$  [Bohr] および体積弾性率  $B_0$  [GPa]

		LDA	HF	TC	Expt.
Si	$a_0$	10.16	10.16	10.16	10.26
	$B_0$	98	120	103	99
C	$a_0$	6.65	6.60	6.60	6.74
	$B_0$	467	524	501	443
SiC	$a_0$	8.15	8.08	8.13	8.24
	$B_0$	228	269	242	225

表 2. Si, C, SiC および LiF におけるバンドギャップ [eV]

	LDA	HF	TC	Expt.
Si	0.53	6.39	2.00	1.17
C	4.25	12.83	6.39	5.48
SiC	1.28	8.70	3.77	2.39
LiF	8.80	21.38	17.39	14.2

[1] S. F. Boys and N. C. Handy, Proc. R. Soc. London, Ser. A 309, 209 (1969); *ibid.* 310, 63 (1969); *ibid.* 311, 309 (1969).

[2] N. C. Handy, Mol. Phys. 21, 817 (1971).

[3] S. Ten-no, Chem. Phys. Lett. 330, 169 (2000); *ibid.* 330, 175 (2000).

[4] N. Umezawa and S. Tsuneyuki, J. Chem. Phys. 119, 10015 (2003).

[5] R. Sakuma and S. Tsuneyuki, J. Phys. Soc. Jpn. 75, 103705 (2006).