

1P107 平面波を用いたトランスコリレイティッド法による 固体の第一原理計算：SCF 効果の数値的検討

(東大院理¹、千葉大院融合科学²、JST-CREST³、AIST⁴)

○袖山慶太郎¹、佐久間怜^{2,3,4}、常行真司¹

【緒言】 物性物理の分野ではこれまで、無限系である固体の電子状態を計算するため、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交換相関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、様々な固体の物性予測に成功している。しかし、これらの近似では不十分である例も多く知られている。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。前回の討論会では、TC 法による固体の全エネルギー計算に成功し、共有結合性固体やイオン性固体のバンド計算において TC 法が HF 法の結果を改善したこと、またバンドギャップの大きい系に関しては TC 法が LDA よりも実験値に近い結果を与えることについて報告した。本発表では TC 法の波動関数における SCF の効果について、バンドギャップを中心に検討する。

【理論】 TC 法における多体波動関数は、相関波動関数 $F\Phi$ で表される。 Φ はスレーター行列式であり、 F はジャストロウ関数 $F = \exp[-\sum_{i<j} u_{ij}]$ 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 $H_{TC} = F^{-1}HF$ が得られ、これを用いることにより 3 体積分ま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} はエルミートでないため、 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以下のように定義する。

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

これを最小化することで 1 粒子方程式が得られ、これを解くことで 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、本発表ではジャストロウ因子 $u_{ij} = u_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ として、以下のような形のものを用いた。 $(\sigma, \sigma'$ はスピン座標)

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

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。 ω_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。TC 法でバンドギャップを求める際には、1 粒子方程式を SCF の手続きにより解き、得られた TC 波動関数を用いているが (SCF TC 法)、今回新たに SCF の手続きを行わず、LDA の波動関数を用いて TC 法によるバンドギャップを求めた (one-shot TC 法)。

【結果と考察】 共有結合性固体であるバルクシリコン (Si)、シリコンカーバイド (SiC)、ダイヤモンド (C) およびイオン性固体である NaCl、LiF に関して、one-shot TC 法と SCF TC 法によるバンドギャップの計算値を表 1 に示す。Si, SiC, C, NaCl では one-shot TC 法の結果は HF 法の結果を改善している。One-shot TC と SCF TC 法の差は、Si 及び C では小さいが SiC 及び NaCl では大きくなり、LiF では非常に大きくなっている。この結果から、Si や C では TC 波動関数における SCF の効果はあまり大きくないが、固体内で電子が分極している系では LDA の記述が悪く、SCF の効果が重要であることが示された。次に、TC 法による波動関数の収束およびバンド構造計算にかかる計算コストをそれぞれ表 2 に示す。TC 法では 3 体積分を計算する必要があり計算量が非常に大きくなってしまいが、one-shot TC 法では SCF の手続きを行わないので、その分計算コストを低下させることが可能である。以上から、one-shot TC 法は固体内で分極の小さい共有結合性固体において有効であると考えられる。

表 1. TC 法、HF 法および LDA における Si, SiC, C, NaCl, LiF のバンドギャップ [eV]

| | | TC | HF | LDA | Expt. |
|------|----------|-------|-------|------|-------|
| Si | one-shot | 2.03 | 6.02 | 0.52 | 1.17 |
| | SCF | 2.00 | 6.39 | | |
| SiC | one-shot | 4.44 | 8.71 | 1.28 | 2.39 |
| | SCF | 3.77 | 8.70 | | |
| C | one-shot | 6.36 | 12.43 | 4.19 | 5.48 |
| | SCF | 6.39 | 12.83 | | |
| NaCl | one-shot | 12.18 | 13.36 | 4.72 | 9.00 |
| | SCF | 11.25 | 13.42 | | |
| LiF | one-shot | 22.19 | 22.02 | 8.80 | 14.20 |
| | SCF | 17.39 | 21.38 | | |

表 2. TC 法の波動関数およびバンド構造計算にかかる計算コスト [H: 時間, M: 分, S: 秒]

| TC SCF | SiC | | | LiF | | |
|-----------------|-------------|------|------|-------------|------|------|
| Exchange term | 2 S | | | 2 S | | |
| two-body term | 37 S | | | 45 S | | |
| three-body term | 4 H | 40 M | 38 S | 5 H | 51 M | 10 S |
| one loop | 4 H | 41 M | 53 S | 5 H | 52 M | 8 S |
| | 8 iteration | | | 5 iteration | | |
| total time | 37 H | 30 M | 55 S | 29 H | 20 M | 12 S |
| TC Band | | | | | | |
| Exchange term | 11 S | | | 15 S | | |
| two-body term | 3 M | 15 S | | 4 M | 25 S | |
| three-body term | 28 H | 6 M | 35 S | 30 H | 59 M | 16 S |
| total time | 28 H | 10 M | 32 S | 31 H | 4 M | 28 S |

(Xeon X5355 2.67GHz 8Core×4)

- [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).