

| | |
|--------------|---|
| Title | DMC法によるGaNのバンドギャップ計算にセミアが与える顕著な影響について |
| Author(s) | 二階堂, 裕 |
| Citation | |
| Issue Date | 2022-06 |
| Type | Thesis or Dissertation |
| Text version | ETD |
| URL | http://hdl.handle.net/10119/18030 |
| Rights | |
| Description | Supervisor:前園 涼, 先端科学技術研究科, 博士 |

博士論文

DMC法によるGaNのバンドギャップ計算にセミ
コアが与える顕著な影響について

二階堂 裕

主指導教員 前園 涼

北陸先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科 [情報科学]

令和4年6月

概要

窒化ガリウム (GaN) は、Light Emitting Diode (LED) や太陽電池に使用される化合物半導体であり [1, 2, 3, 4, 5]、我々の社会に必要な極めて重要な材料である。GaN は同一波数における Valence Band Maximum (VBM) と Conduction Band Minimum (CBM) との差がバンドギャップとなる直接遷移型の半導体である。GaN の特徴的な性質は、Ga 原子が d 電子を有することに由来する。 d 電子はセミコア電子とも呼ばれ、価電子と芯電子の両方の性質を持った電子である。セミコア電子を持たない元素の化合物であれば、化学結合に寄与する価電子のみを考慮して物性計算を行えばよい。しかし、セミコア電子を有する元素の場合、価電子と芯電子のどちらとしてセミコア電子を取り扱えばいいかという点で任意性が残る [6]。特に、バンドギャップは VBM と CBM との差として定義されるため、セミコア電子の取り扱いによってはバンドギャップの予見値が大きく変わると考えられる。しかも、セミコア電子の寄与が予見物性にどう影響するかは、格子定数や体積弾性率といった基底状態での凝集特性においてさえも自明ではなく、励起状態が関連するギャップ予見においては、ますます非自明である。

バンドギャップの計算手法として広く普及している方法として密度汎関数法 (DFT) がある [7, 8]。密度汎関数法は多くの固体物性を精度良く求めることができるものの、典型的な交換相関汎関数 (LDA/GGA) では電子の自己相互作用をキャンセルできないため、バンドギャップを過小評価することがよく知られている [9, 10]。

一方、密度汎関数法とは別のアプローチを採用した第一原理計算手法として第一原理量子モンテカルロ法がある [11]。第一原理量子モンテカルロ法は、シュレーディンガー方程式に現れる実時間を虚時間に置き換えた虚時間発展方程式をモンテカルロ法でシミュレーションし、その定常分布からのサンプリングにより多体電子系の基底エネルギーを推定する手法である。密度汎関数法とは異なり、第一原理量子モンテカルロ法では電子間相互作用を直接数値サンプリングするため自己相互作用の問題は生じない。従って、第一原理量子モンテカルロ法は GaN のバンドギャップを高精度で算定可能であると考えられる。

本研究は、GaN の d 電子を芯電子として扱う「ラージコア」と呼ばれる擬ポテンシャルと、 d 電子を価電子として扱う「スモールコア」と呼ばれる擬ポテンシャルの各々を使って GaN のバンドギャップを第一原理量子モンテカルロ法で算定し、 d 電子がバンドギャップに与える影響を評価した。第一原理量子モンテカルロ法の試行関数として、ジャストロ因子と単一スレータ行列式との積で定義されるスレータ・ジャストロ型多電子波動関数 [12] を採用した。スレータ行列式のみでは電子-電子間相互作用や電子-イオン間相互作用を記述できないが、ジャストロ因子を乗じることでこれらの相互作用を取り込んだ試行関数を得ることができる。そのジャストロ因子に含まれるパラメータは、変分量子モンテカルロ法で最適化した。単一スレータ行列式部分は、一般化勾配近似 (GGA) を用いた密度汎関数法で Kohn-Sham 軌道から構築した。なお、本研究では、試行関数の節の位置を更新しない節固定近似 [12] を用いた。

バンドギャップは、基底状態と第一励起状態のそれぞれのエネルギーの差として求めた。第一励起状態のエネルギーを求めるために、本研究ではスレータ行列式を構成する Kohn-Sham 軌道の一つを CBM に対応した軌道に置き換えて、第一励起状態の多体波動関数を生成した。なお、第一原理量子モンテカルロ法の計算パッケージとしては CASINO [13] を使用し、試行関数を生成するための密度汎関数法の計算パッケージとして Quantum Espresso [14] を使用した。

第一原理量子モンテカルロ法による計算の結果、「スモールコア」と「ラージコア」のそれぞれのバンドギャップの予見値は実験値 (3.39 eV) を過大評価することが明らかとなった。また、 d 電子を芯電子として扱う「ラージコア」の予見値は、 d 電子を価電子として扱う「スモールコア」の予見値よりも約 1.2 eV 程度大きくなった。これにより、Ga の d 電子を芯電子に含めることは、バンドギャップを広めるバイアスとして作用することが明らかとなった。

このようなバイアスが生じる要因として pd 混成 [15, 16] が考えられる。 pd 混成は、Ga の d 軌道と VBM の p 軌道とが混成することで VBM が上方に持ち上げられ、これによりバンドギャップが狭まる現象である。しかし、 pd 混成によるバンドギャップの減少量は 0.1-0.3 eV 程度であることが知られており、本研究における予見差異は約 1.2 eV であるから、 pd 混成のみではバイアスが生じた理由を説明することができない。

「ラージコア」では d 電子が存在しないため d 電子による遮蔽効果を過小評価し、これが原因でバンドギャップの予見差異が生じたとも考えられる。しかし、GW 法では遮蔽効果を過小評価することでバンドギャップを過大評価するという先行研究 [17] もあるが、遮蔽効果による予見差異は 0.5 eV 程度であるとされており、遮蔽効果だけで説明するのは難しい。

有限サイズ誤差を見積もるために Kwee-Zhang-Kraukauer (KZK) 補正スキーム [18] による補正量を見積もったが、その補正量は殆ど 0 に等しいことが明らかとなった。「スモールコア」と「ラージコア」の予見値に差が生じた原因が有限サイズ誤差ではないことも明らかとなった。

従来法である密度汎関数法の範囲では、量子多体相互作用の記述性限界ゆえに、評価が過小か過大といったレベルでの切り分けさえ困難な状況が未踏となっていた。本研究では、大規模並列計算を駆使して第一原理量子モンテカルロ法を適用することで、これまでに未解明であったギャップ値予見に対するセミコア電子の影響を上記のようにはじめて解明した。具体的には、「ラージコア」の擬ポテンシャルによる予見では、セミコア電子の量子ダイナミクス寄与が考慮されない結果、ギャップ値は過大評価されることが明らかになった。また、混成効果 (pd 混成) や遮蔽効果におけるセミコア寄与の取りこぼし、および、価電子数減少により期待される価電子帯のエネルギーシフトは、いずれも、予見を過大評価側にバイアスし、計算結果を整合的に説明することが明らかになった。

目次

| | |
|---------------------------------|-----------|
| 第1章 序論 | 1 |
| 1.1 第一原理計算における課題 | 1 |
| 1.1.1 第一原理電子状態計算と材料科学 | 1 |
| 1.1.2 第一原理計算における研究課題 | 1 |
| 1.2 バンドギャップの問題 | 2 |
| 1.2.1 半導体のバンドギャップ | 2 |
| 1.2.2 バンドギャップ予見の重要性と問題点 | 3 |
| 1.3 擬ポテンシャルにおけるセミコア問題 | 5 |
| 1.3.1 擬ポテンシャルの利用 | 5 |
| 1.3.2 セミコアの問題 | 6 |
| 1.4 計算科学としての位置づけ | 6 |
| 1.4.1 第一原理計算とスパコン | 6 |
| 1.4.2 第一原理量子モンテカルロ法を実現する計算科学的事項 | 7 |
| 1.5 本研究の課題設定 | 9 |
| 1.5.1 研究の目的 | 9 |
| 1.5.2 対象系の選定 | 10 |
| 1.5.3 研究の特色 | 10 |
| 1.5.4 本論文の構成 | 10 |
| 第2章 背景理論の概略 | 11 |
| 2.1 バンド理論 | 11 |
| 2.1.1 バンド理論の概略 | 11 |
| 2.1.2 pd 混成 | 14 |
| 2.1.3 電子遮蔽 | 17 |
| 2.2 バンドギャップの同定法 | 18 |
| 2.2.1 実験による同定法 | 18 |
| 2.2.2 準粒子ギャップと光学ギャップ | 18 |
| 2.2.3 GW 法の概略 | 19 |
| 第3章 電子状態計算法の概略 | 24 |
| 3.1 多体シュレディンガー方程式による定式化 | 24 |
| 3.1.1 基礎方程式 | 24 |

| | | |
|--------------|------------------------------|-----------|
| 3.1.2 | 各手法における基礎方程式の取り扱いの違い | 25 |
| 3.2 | 密度汎関数法の概略 | 26 |
| 3.2.1 | 計算原理 | 26 |
| 3.2.2 | 密度汎関数法の記述性に与える非局所効果の影響 | 31 |
| 3.3 | 第一原理量子モンテカルロ法の概略 | 31 |
| 3.3.1 | 計算原理 | 31 |
| 3.3.2 | 密度汎関数法と比較したときの利点 | 37 |
| 3.3.3 | 第一原理量子モンテカルロ法によるギャップ算定 | 37 |
| 3.3.4 | 第一原理量子モンテカルロ法の並列計算実装 | 38 |
| 3.4 | 有限サイズ誤差 | 40 |
| 3.4.1 | 誤差の要因の分類 | 40 |
| 3.4.2 | 有限サイズ誤差の例 | 41 |
| 3.4.3 | 有限サイズ誤差の補正スキーム | 42 |
| 3.4.4 | Ewald 相互作用と MPC 相互作用 | 43 |
| 第 4 章 | 擬ポテンシャル法と芯電子/価電子分割の問題 | 45 |
| 4.1 | 擬ポテンシャル法の概略 | 45 |
| 4.1.1 | 擬ポテンシャル法の考え方 | 45 |
| 4.1.2 | ノルム保存型擬ポテンシャル | 45 |
| 4.1.3 | ウルトラソフト擬ポテンシャル | 46 |
| 4.1.4 | 生成法と参照状態 | 47 |
| 4.1.5 | 相対論効果 | 47 |
| 4.1.6 | Projector Augmented Wave 法 | 47 |
| 4.1.7 | 全電子計算 | 48 |
| 4.2 | 各手法での取り扱い概略 | 48 |
| 4.2.1 | 密度汎関数法での取り扱い | 48 |
| 4.2.2 | 第一原理量子モンテカルロ法での取り扱い | 49 |
| 4.2.3 | 擬ポテンシャル導入に伴う局所誤差 | 50 |
| 4.2.4 | 擬ポテンシャルの生成法 | 51 |
| 4.3 | 芯電子/価電子分割の問題 | 51 |
| 4.3.1 | 分割の恣意性 | 51 |
| 4.3.2 | コア偏極 | 53 |
| 4.4 | III-V 族半導体のバンドギャップ | 53 |
| 4.4.1 | 実験値 | 53 |
| 4.4.2 | 第一原理計算 | 53 |
| 第 5 章 | 研究の方法 | 55 |
| 5.1 | 計算手順 | 55 |
| 5.1.1 | 擬ポテンシャルの準備 | 55 |

| | | |
|------------|----------------------------|-----------|
| 5.1.2 | 試行関数の生成 | 56 |
| 5.2 | 量子モンテカルロ計算 | 58 |
| 5.2.1 | ジャストロ因子のパラメータ最適化 | 58 |
| 5.2.2 | タイムステップの設定 | 60 |
| 5.2.3 | 計算機環境 | 62 |
| 5.2.4 | 蓄積数と並列数 | 62 |
| 第6章 | 結果と考察 | 64 |
| 6.1 | 結果 | 64 |
| 6.1.1 | 第一原理量子モンテカルロ法によるバンドギャップ算定 | 64 |
| 6.1.2 | 密度汎関数法によるバンドギャップ算定 | 67 |
| 6.1.3 | KZK 補正 | 68 |
| 6.1.4 | 各手法で得られた算定値の比較 | 69 |
| 6.1.5 | 状態密度計算 | 69 |
| 6.2 | 考察 | 70 |
| 6.2.1 | 密度汎関数法との比較 | 70 |
| 6.2.2 | pd 混成による説明 | 71 |
| 6.2.3 | コア偏極による説明 | 72 |
| 6.2.4 | 電子遮蔽効果による説明 | 72 |
| 6.2.5 | 有限サイズ誤差の影響 | 72 |
| 6.2.6 | 節固定近似の影響 | 73 |
| 第7章 | 結論/総括 | 74 |
| 付録A | 擬ポテンシャル法 | 75 |
| A.1 | ノルム保存擬ポテンシャル | 75 |
| A.2 | ウルトラソフト擬ポテンシャル | 78 |
| A.3 | Projector Augmented Wave 法 | 80 |
| 付録B | 密度汎関数法におけるギャップ問題 | 83 |

第1章 序論

1.1 第一原理計算における課題

1.1.1 第一原理電子状態計算と材料科学

積極的な近似を使用せずに対象系の電子状態を算定する第一原理計算が材料科学、特に電子物性を扱う材料科学に浸透している。第一原理計算は電子系の基底エネルギー等を算定する計算手法であり、当初は対象範囲が電子物性そのものに限定されていたが、近年では「電子物性に帰着できる」物性にまで用いられるようになってきている。そのような物性としては、反応性 [19, 20, 21, 22, 23]、機械特性 [24]、及び生化学的特性 [25] 等がある。これにより、材料科学における第一原理計算の重要性はますます増加している。

1.1.2 第一原理計算における研究課題

第一原理計算は、その言葉自体が示すように、恣意性を排除して客観的な予測が行えるツールとしての位置づけを有する。ところが、算定実務上は幾つかの近似が不可避であるため、それに伴う記述性既存がある。例えば、手続き上の簡素化を行うために、局所的情報だけでは記述できない現象の記述性が確保できないという問題がある。典型的には、分子間力の記述性が悪いという問題 [26] がある。本論文が扱うバンドギャップの問題もここに端を発している。

第一原理計算の方法論上の研究課題設定としては、このような記述性毀損の問題に対して、

- (a) 記述性毀損の典型例を見つけ出すこと、
- (b) 記述性毀損の原因系を解明すること、
- (c) 記述性毀損の原因系を解決する方法を開発すること、

といった研究が展開されている。本研究は主に (a) と (b) を取り扱った研究である。

1.2 バンドギャップの問題

1.2.1 半導体のバンドギャップ

電子物性とは「系から取り出せる電子系の応答」なので、「応答に利用できる電子状態の分布」を知る/予測するというのが最も根本的である。金属と絶縁体とを分かつのは、無限小のエネルギーを与えたときに、電子系が状態(電子の準位占有の状況)を替えられるかという言葉で把握される。半導体や絶縁体の場合、バンドギャップと呼ばれる「準位が存在しないエネルギーレンジ」を隔てて空位が存在するため、このバンドギャップ値以上のエネルギーを与えないと応答を取り出すことができない。金属の場合には、バンドギャップが存在しないため、準位占有状況を即座に変更させることができ、これが「電流が流れる」という応答に対応している(図 1.1)。

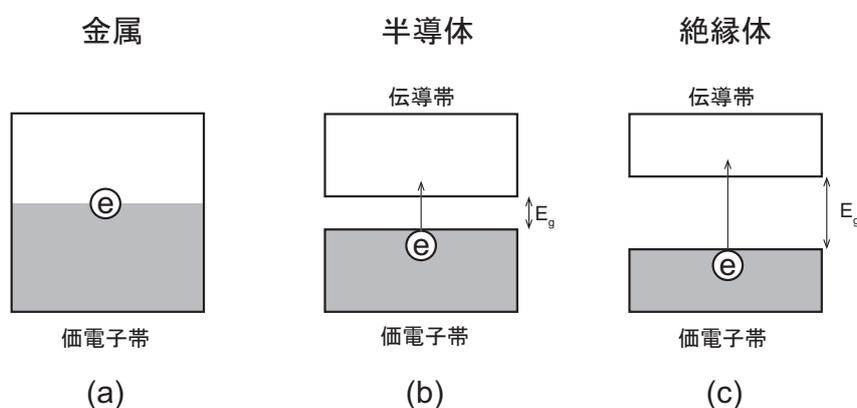


図 1.1: 金属 (a)、半導体 (b)、及び絶縁体 (c) のそれぞれのバンド模式図。金属 (a) は、バンドギャップが存在せず、伝導帯の中にフェルミ面があるため、僅かなエネルギーを電子 e に与えるだけで電流が流れる。一方、半導体 (b) と絶縁体 (c) は、0K において価電子帯の全ての準位が電子 e で占有されており、かつバンドギャップ E_g が存在するため、バンドギャップ E_g 以上のエネルギーを電子 e に与えないと電流が流れない。

一方、バンドギャップのある系は、「バンドギャップ値に満たない波長には応答しない」という特性が活用される。選択的な光吸収を利用した触媒効果 [27] がその例である。また、古くは不純物をドーピングしてギャップ内に新たに占有可能準位を構築して、応答制御に役立terるという形で半導体ベースの電子工学が発展した [28]。近年では、「ナノテクノロジーによる材料設計」の課題の1つとして、バンドギャップが所望のレンジにある材料を開発するという課題もある [29]。更に、ドーピングなどの元素置換、圧力印加による構造の変調などを利用したバンドギャップチューニング [27, 30, 31, 32] も研究対象となっている。

1.2.2 バンドギャップ予見の重要性と問題点

バンドギャップチューニングにおける第一原理計算活用は、第一原理計算における最も歴史の古い活用法である。これにより、元素置換や構造変調を与えた構造モデルに対して、バンドギャップ値が変化する程度や傾向を予見することができる。このような予見は、近年では特に光触媒関連の課題で精力的に行われている [27]。また、第一原理計算は、バンドアライメントを予見するのにも活用されている。第一原理計算で明らかとなったバンドアライメントの例を図 1.2 に示す。図 1.2 は、第一原理計算の一つである GW 法でバン

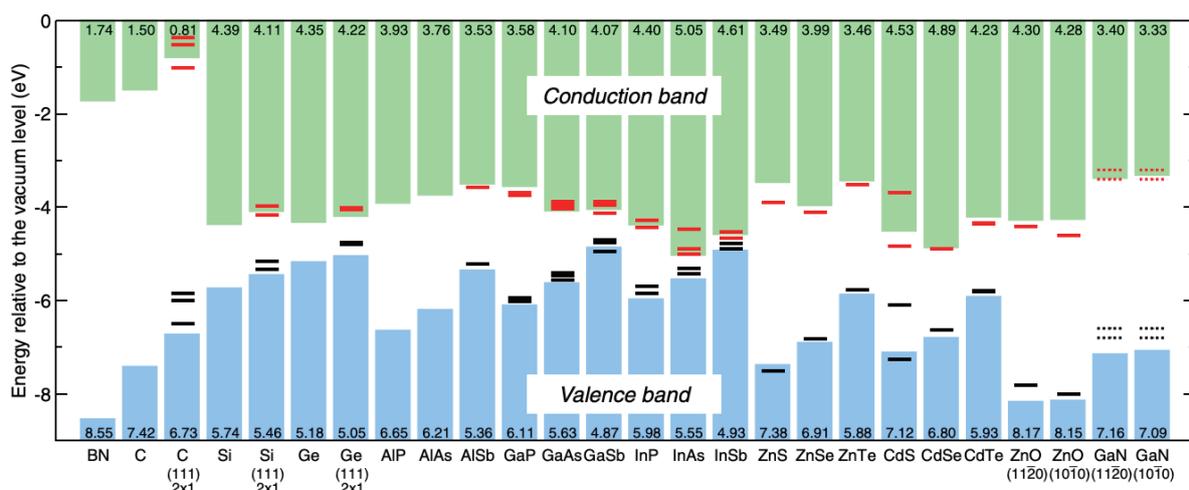


図 1.2: バンドアライメントの例。文献 [33] より引用。青と緑の縦棒がそれぞれ価電子帯と伝導帯の計算値を示す。横方向に延びる実線は実験値である。

ドアライメントを計算した例である。 GW 法は、多体摂動論に基づいた計算手法であるが、その計算コストは $\mathcal{O}(N^{4\sim 6})$ と大きい [34]。これに対し、本研究で採用した第一原理量子モンテカルロ法の計算コストは $\mathcal{O}(N^3)$ と小さく [12]、 GW 法よりも計算時間を短縮することができる。

第一原理計算が与えるバンドギャップ予見には様々な問題やバイアス要因が指摘されてきた。例えば、第一原理計算の一つである密度汎関数法 [7, 8] では、実験値よりもバンドギャップを過小に評価するギャップ問題がある [35]。ギャップ問題の典型例を表 1.1 に示す。表 1.1 に示すように、GaN のバンドギャップの実験値は 3.39 eV であるのに対し、密度汎関数法での予見値は 2.04 eV であり、実験値を 1 eV 以上も過小評価している。また、InN に至っては、負のバンドギャップを予見している例もある。

但し、付録において述べるように、このギャップ問題の原因系については詳しく調べられており、本研究はこれを扱うものではない。一方、ギャップ問題とは別のバイアス要因を明らかにすることは、バンドギャップを理論的に予見してそれを応用するために極めて重要である。

| 文献 | GaN | InN |
|--------------------------------|-----------|----------|
| Wright <i>et al.</i> [36] | 2.04 | - |
| Wright <i>et al.</i> [37] | 2.04 | -0.04 |
| Bechstedt <i>et al.</i> [38] | - | 0.58 |
| Furthmüller <i>et al.</i> [39] | - | -0.21 |
| 実験値 | 3.39 [40] | 0.7 [41] |

表 1.1: GaN と InN のギャップ問題の典型例。単位は eV。GaN と InN のいずれにおいても実験値を過小評価している。InN に至っては負のギャップを予見している例もある。

密度汎関数法におけるギャップの過小評価を改善する方策として Δ SCF 法がある [42]。密度汎関数法ではバンドギャップとして後述の Kohn-Sham ギャップを算定するが、 Δ SCF 法では準粒子ギャップを算定する。これにより、表 1.2 に示すように、ギャップの過小評価を改善することができる。

| 材料 | 実験値 | LDA | Δ SCF 法 |
|------|-----|-----|----------------|
| C | 5.5 | 4.1 | 5.3 |
| Si | 1.1 | 0.5 | 1.0 |
| Ge | 0.7 | 0.0 | 0.9 |
| SiC | 2.2 | 1.4 | 2.4 |
| BN | 6.2 | 4.4 | 5.8 |
| GaN | 3.4 | 1.6 | 3.9 |
| GaAs | 1.4 | 0.3 | 1.5 |
| AlP | 2.5 | 1.5 | 2.1 |
| ZnS | 3.7 | 1.8 | 3.6 |
| CdS | 2.5 | 0.9 | 3.0 |
| AlN | 6.1 | 4.2 | 5.3 |
| ZnO | 3.3 | 0.8 | 3.5 |

表 1.2: Δ SCF 法によるギャップ算定例。単位は eV。文献 [42] より引用。密度汎関数法の一つである LDA(Local Density Approximation) では実験値よりもギャップが過小評価されているが、 Δ SCF 法では過小評価が改善されている。

1.3 擬ポテンシャルにおけるセミコア問題

1.3.1 擬ポテンシャルの利用

第一原理計算には第一原理量子モンテカルロ法や密度汎関数法があるが、実用上の応用では、これらの方法のいずれにおいても擬ポテンシャルが用いられる。構成原子に付随した電子のうち、構成原子近傍の内側の電子は、非常に深いエネルギーで安定化され原子核近傍に固定化されているため、低エネルギーレンジで取り出される電子物性には与ることがなく、「芯電子」と呼ばれる。電子物性に寄与する主な電子は、この「芯電子」よりも外側に配置される「価電子」である。擬ポテンシャル法では、芯電子をシミュレーション予見の直接の対象から外し、真のポテンシャルを価電子が実効的に感じるポテンシャルに置き換えて、価電子のみをシミュレーション対象にするのが第一原理計算における通常の習いである。このような実効的なポテンシャルを擬ポテンシャルといい、カットオフ半径 r_c 以遠では真の波動関数と擬波動関数とが一致するように擬ポテンシャルを構成する(図 1.3)。擬ポテンシャル法の詳細は付録に回すが、「価電子が感じる原子核の存在」を数値的に実効ポテンシャルとして表現したものが擬ポテンシャルである。

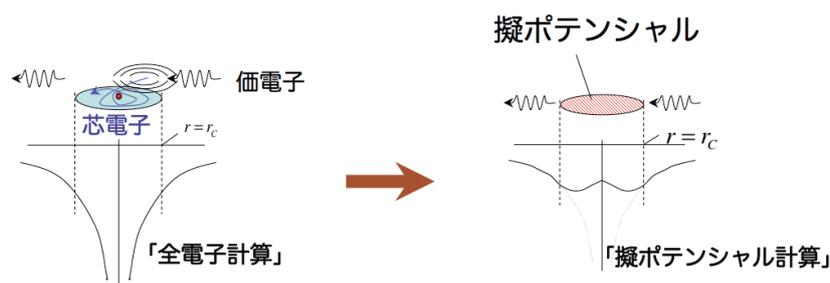


図 1.3: 擬ポテンシャルのイメージを示す模式図。文献 [43] より引用。

擬ポテンシャルの構築法としては、shape consistency アプローチと energy consistency アプローチとがある [44]。shape consistency アプローチは、全電子法で価電子の軌道を求め、コア径以遠においてこれらの軌道に擬軌道が一致し、コア径以内で擬軌道がノードレスとなるようにする構築法である。一方、energy consistency アプローチは、全電子法で計算した価電子のエネルギー準位を再現するように擬ポテンシャルを構築する方策である。また、これらの両方を取り入れた擬ポテンシャルもある [45]。当然、どの擬ポテンシャルを利用したかでシミュレーション予見の結果は影響を受ける。但し、一般的には、その影響が定性的にも問題になるほどのことがないように、精細に擬ポテンシャル開発が進んでいる。

1.3.2 セミコアの問題

使用擬ポテンシャルのチョイスで生じるバイアスが顕著になる問題がセミコア記述の問題である。セミコアは、芯電子と価電子の両方の性質を持った電子である (図 1.4)。セミ

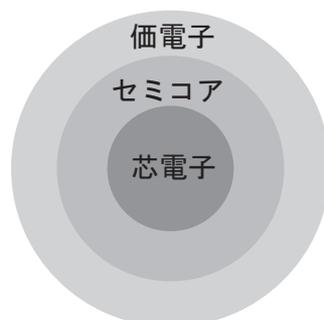


図 1.4: セミコアのイメージ。セミコアは、芯電子と価電子の境目にあり、これらの両方の電子の性質を持つ。

コアを持たない元素の化合物であれば、化学結合に寄与する価電子のみを考慮して物性計算を行えばよい。しかし、セミコアを有する元素の場合、価電子と芯電子のどちらとしてセミコアを取り扱えばいいかという点で任意性がある [6]。本研究が取り扱う GaN では、Ga の *d* 電子がセミコアである。セミコアの取り扱いによって凝集エネルギーの予見値が変わるので、格子定数や体積弾性率等の予見に比較的大きなバイアスが生じることが知られている [36, 37, 46]。

1.4 計算科学としての位置づけ

1.4.1 第一原理計算とスパコン

第一原理計算は大量の数値処理を必要とするので、科学技術計算の出現初期から両輪で進んできた。近似計算ではなく、厳密解に対するマッピング手法としての基礎づけは 1960 年代だが、それ以降も常に大型計算機上で運用される代表的な科学技術計算として位置付けられ、当該研究分野とハイパフォーマンスコンピューティング分野は表裏一体といった関係で、そのフィジビリティ実現への要求が、計算機科学技術の発展のきっかけを後押ししたりするような関係であった。第一原理計算の汎用法と呼べる密度汎関数法については、1980 代までは大規模スパコン、1990 年代あたりから研究室サーバレベル、2000 年代以降は個人所有のパソコンレベルで運用可能になった。現在では、ラズベリーパイ [47] 上でも十分に走るようになっている。

本研究が主務とする第一原理量子モンテカルロ法については、その着想自体は1960年代には理論的基礎は確立しているが [11]、「大量のサンプリングが実現できれば」という絵に書いた餅的なところがあって、水素分子など実用性からは程遠い基礎研究に適用範囲が限定されてきた。1990年代から、MPI 並列計算技術が実用普及するに至って、急速に実用化が進んだ手法で、大規模並列スパコン科学と切っても切れない関係にある。2000年代には128 並列程度、2010年代には500-1000 並列程度、2020年代に至っては数万並列規模の計算が実用化手法として運用されており、米国等のフラッグシップクラスのスパコンのキラアプリケーションプログラムに選定されている [48]。

1.4.2 第一原理量子モンテカルロ法を実現する計算科学的事項

並列化効率

並列計算機上で実行するプログラムはノード間通信の性能に大きく依拠し、ノード間通信が頻繁に発生するプログラムほど性能向上を図りにくい。一般に、並列計算機のコア数を増やしてもそれに見合った分だけプログラム実行速度が速くなるとは限らず、通常はコア数をある程度増やすと実行速度はそれほど向上しなくなる (図 1.5)。コア数に対して実行時間の逆数が線型に増加する場合は並列化効率が高いといい、これを実現できるプログラムは並列化に適したプログラムである。例えば、密度汎関数法は、並列化効率が悪く、現状では現状で数百並列程度しか並列化できていない。これに対し、第一原理量子モンテカルロ法は、各ノードがサンプリング統計処理を並列分散して行う手法であるため、ノード間通信はさほどは発生せず、並列化効率は著しく高い。

ロードバランス

しかしながら、第一原理量子モンテカルロ法の一つである拡散量子モンテカルロ法では、各ノードにおけるウォーカー数が計算途中で変動するアルゴリズムを採用しているため、ノード間でウォーカー数を一定に保つためのロードバランスを行う必要がある (図 1.6)。数千並列を超えてくると、ロードバランスの管理が問題となる領域となり、効率良くロードバランスを行う技術が必要となる。

プロセス並列とスレッド並列の効率的併用

第一原理量子モンテカルロ法の算法自体はプロセス並列による効率化を前提として発展してきたが、2010年代以降、先鋭化したノード内並列技術を活用した数万並列規模の計算機が普通になってきたところで、それまでの「プロセス並列しかない算法」では、計算機の性能を大きく活かすことができなくなってきた。ノード内において「メモリをシェアした演算コア」は、メモリを均等割にして従来通りのプロセス並列を行おうとしても、コア当たりのメモリ容量が小さくなり、そのままにはプロセス並列実装は走らない。

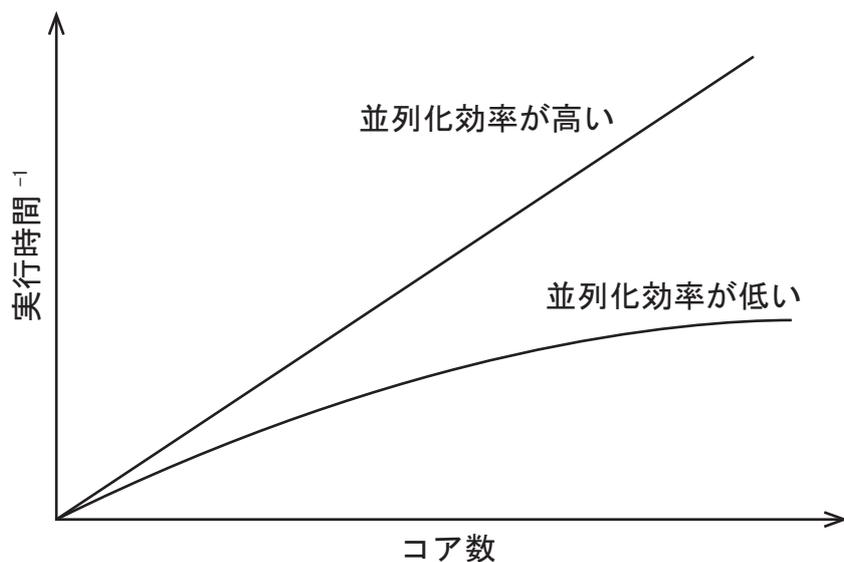


図 1.5: 並列化効率の模式図。コア数に対して線型に実行時間⁻¹が増加するのが並列化効率が高く理想的である。密度汎関数法等では、コア数をある程度多くするとそれ実行時間⁻¹が増加し難くなり、並列化効率が低い。

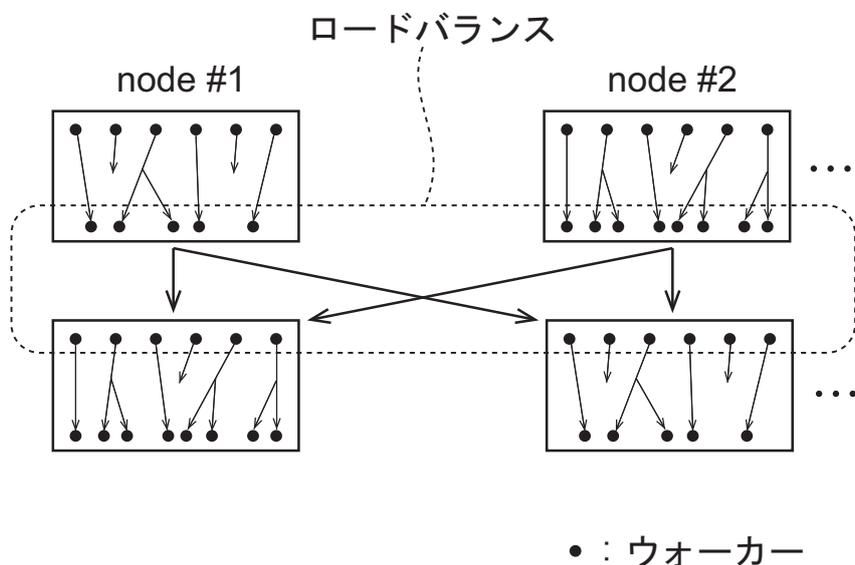


図 1.6: ロードバランスの模式図。各 node におけるウォーカー数は計算の前後で変化する。そのため、node 間通信によりウォーカーの数を一定に保つ必要がある。

更に、当該手法では、波動関数情報に相当する巨大データをメモリ上に搭載して計算しなければならない。そのため、計算実務上は、いかにして巨大データをメモリに搭載し、プロセス並列とスレッド並列とを効率的に併用するための工夫が必要となる。

計算科学における意義

本研究のサイエンスの本題としては取り上げていないが、本研究は、上記のような計算機科学技術上の最先端かつ精緻な実装の上に成立している。このような背景から、第一原理量子モンテカルロ法は、実用問題に対する運用にまで習熟することが比較的難しく、大規模並列コンピューティングと表裏一体であり、運用できるグループは国際的にも少ない。

1.5 本研究の課題設定

1.5.1 研究の目的

本研究では、「バンドギャップ算定におけるバイアス」と「セミア由来のバイアス」とを解明の対象に据える。バンドギャップ算定のバイアスには、バンドギャップを過小評価するギャップ問題が含まれるため、これを排除してセミア由来のバイアスのみを切り分けたいために、第一原理量子モンテカルロ法 [12, 49, 50, 51, 52, 45, 53, 54, 55, 56, 57, 58] を用いる。密度汎関数法におけるギャップ問題は、交換相関汎関数の記述性の悪さに起因しているが、第一原理量子モンテカルロ法では交換相関汎関数を用いないため原理的にギャップ問題が生じない。そこで、本研究では、第一原理量子モンテカルロ法でバンドギャップを算定することにより、セミア起因のバイアスがバンドギャップ予見値にどのような機序でどのような影響を与えるかを解明する (図 1.7)。

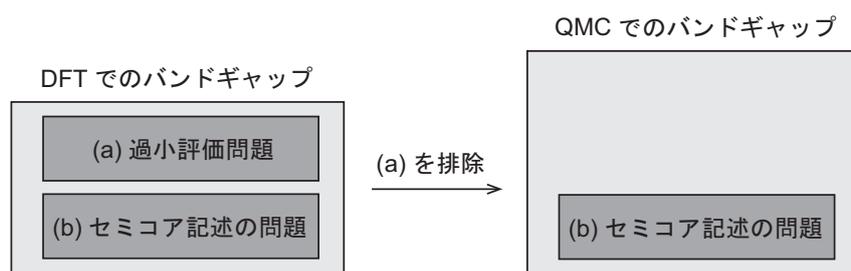


図 1.7: バンドギャップ算定値には、(a) 過小評価問題 (電子間相互作用の記述性に由来) に起因したバイアスと、(b) セミア記述の問題 (擬ポテンシャルの記述性に由来) バイアスとが含まれる。本研究では (a) を排除し、(b) のみに傾注するため [知見が少ないが重要]、第一原理量子モンテカルロ法を用いる。また、(b) のバイアスが顕著となる対象系として GaN を選定する。

1.5.2 対象系の選定

本研究では、セミア由来のバイアスを研究対象とするため、セミアの扱いが非自明となる対象を選ぶ必要がある。III-V 属半導体では、カチオンのセミアである d 電子が芯電子とも価電子とも取れる性質を有するため、このようにセミアの扱いが非自明となる。III-V 属半導体の典型例は窒化ガリウム (GaN) である。GaN は、Light Emitting Diode (LED) や太陽電池に使用される化合物半導体であり [1, 2, 3, 4, 5]、我々の社会に必要な極めて重要な材料である。その重要性により、GaN の物性についての実験値や計算値が豊富にあり、これらを参照して議論することができる。そこで、本研究では GaN を対象系に据える。

1.5.3 研究の特色

バンドギャップの過小評価の問題を排除したときにセミア起因のバイアスがバンドギャップの予見値にどのように作用するのかについての知見は殆ど知られていない [59]。密度汎関数法や GW 法において擬ポテンシャルのコア径に対してバンドギャップの算定値がどのように依存するかの研究はあるが [36, 37, 46, 60]、バンドギャップの過小評価の問題を排除するという観点で行われた先行研究は存在しない。バンドギャップの過小評価の問題を切り分けるために第一原理量子モンテカルロ法を用いるのが本研究の大きな特色であり他の先行研究はない。

1.5.4 本論文の構成

本論文は以下のように構成される。§ 2 では、本研究で必要となる背景理論について述べる。まず、バンド理論について述べた後、バンドギャップの同定法について述べる。§ 3 では、多体シュレーディンガー方程式による定式化を行った後、密度汎関数法と第一原理量子モンテカルロ法のそれぞれの概略について述べ、更に固体周期系に特徴的な有限サイズ誤差について述べる。§ 4 では、擬ポテンシャル法の概略を述べると共に、密度汎関数法や第一原理量子モンテカルロ法における擬ポテンシャルの取り扱いの概略について述べる。更に、芯電子と価電子とに分割する際の問題や、III-V 族半導体のバンドギャップについても述べる。§ 5 では、本研究で実際に行った計算手順や、量子モンテカルロ計算の詳細な計算条件等について述べる。§ 6 では、本研究で得られた結果とその考察を展開し、§ 7 で本論文を総括する。

第2章 背景理論の概略

2.1 バンド理論

2.1.1 バンド理論の概略

結晶中における一電子が満たすべきシュレーディンガー方程式は次のように書ける。

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

なお、本論文では、特に断らないかぎり原子単位系を採用する。結晶中ではハミルトニアン \hat{H} は基本格子ベクトル \mathbf{R} だけの並進操作 $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ と可換である。

$$[\hat{H}, \hat{T}_{\mathbf{R}}] = [\hat{T}_{\mathbf{R}}, \hat{H}] \quad (2.2)$$

よって、 \hat{H} と \hat{T} は同時固有関数を持つ。ブロッホの定理により、その同時固有関数は次の形となり、

$$\psi(\mathbf{r}) = \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] \cdot u(\mathbf{r}), \quad u(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

波数ベクトル \mathbf{k} がハミルトニアン \hat{H} の固有値のラベルとなる。そこで、一電子波動関数 ψ を改めて $\psi_{\mathbf{k}}$ と書き、それを平面波で展開する。

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{g}} a_{\mathbf{g}} |\mathbf{k} + \mathbf{g}\rangle \quad (2.4)$$

但し、 \mathbf{g} は、第一ブリュアンゾーン内の波数ベクトルである。式 (2.4) を式 (2.1) に代入し、左から $\langle \mathbf{k}' |$ をかけると、

$$\sum_{\mathbf{g}} a_{\mathbf{g}} \left\{ \frac{(k+g)^2}{2} \cdot \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{g}} + \langle \mathbf{k}' | v(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{g} \rangle - E \cdot \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{g}} \right\} = 0 \quad (2.5)$$

となる。 $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{k}''$ とすると、

$$\sum_{\mathbf{g}} \left\{ \frac{(k+g)^2}{2} \cdot \delta_{\mathbf{g}, \mathbf{k}''} + \langle \mathbf{k}'' + \mathbf{k} | v(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{g} \rangle \right\} a_{\mathbf{g}} = E \cdot \sum_{\mathbf{g}} \delta_{\mathbf{g}, \mathbf{k}''} \cdot a_{\mathbf{g}} \quad (2.6)$$

となる。式 (2.6) は、ベクトル a_g についての固有値方程式である。よって、結晶中の一電子波動関数を求めることは、結局、式 (2.6) の固有値方程式を \mathbf{k} ごとに解くことと等価である。 \mathbf{k} でラベルされたこの固有値方程式の n 番目の固有値を $E_{\mathbf{k}}^n$ と書く。 n はバンドインデックスと呼ばれる。また、 \mathbf{k} を変えながら $E_{\mathbf{k}}^n$ をプロットすると、各バンドインデックス n について \mathbf{k} とエネルギーとの分散関係を示す曲線が得られる。この曲線をプロットしたものがバンド分散図である。

但し、実際はバンドインデックス n を用いるよりも、以下のように結晶の点群の既約表現でバンドを特定するのが一般的である。式 (2.3) を式 (2.1) に代入すると

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 u(\mathbf{r}) + \{v(\mathbf{r}) + \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}\} u(\mathbf{r}) = \left(E - \frac{k^2}{2}\right) u(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

となる。この式を擬シュレーディンガー方程式と呼ぶこともある [61]。ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ は結晶の点群の各要素に対して不変であるのに対し、 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ は必ずしも不変ではない。例えば、 Γ 点 ($\mathbf{k} = (0, 0, 0)$) では擬シュレーディンガー方程式は結晶の点群の各要素に対して不変である。しかし、 $\mathbf{k} \neq (0, 0, 0)$ の一般の \mathbf{k} 点に対しては、 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ は、点群の部分群のうちで \mathbf{k} を不変にする要素からなる群に対してのみ不変である。その部分群の既約表現で一電子波動関数を特定すると、一電子波動関数が有する対称性が分かり便利である。一例を図 2.1 に示す。図 2.1 に示すように、各バンド上の波動関数は、 Γ_6 、 Γ_7 、 X_6 、 X_7 等の既約表現で示す対称性を有する。バンドとは、結局、このように波動関数の対称性に応じた複数のモードに系のエネルギーが分離されるということである。なお、図 2.1 では各バンドが連続した曲線となっているが、実際には各バンドは多数の離散点の集合となっており、隣り合う離散点の間を電子がホッピングする。

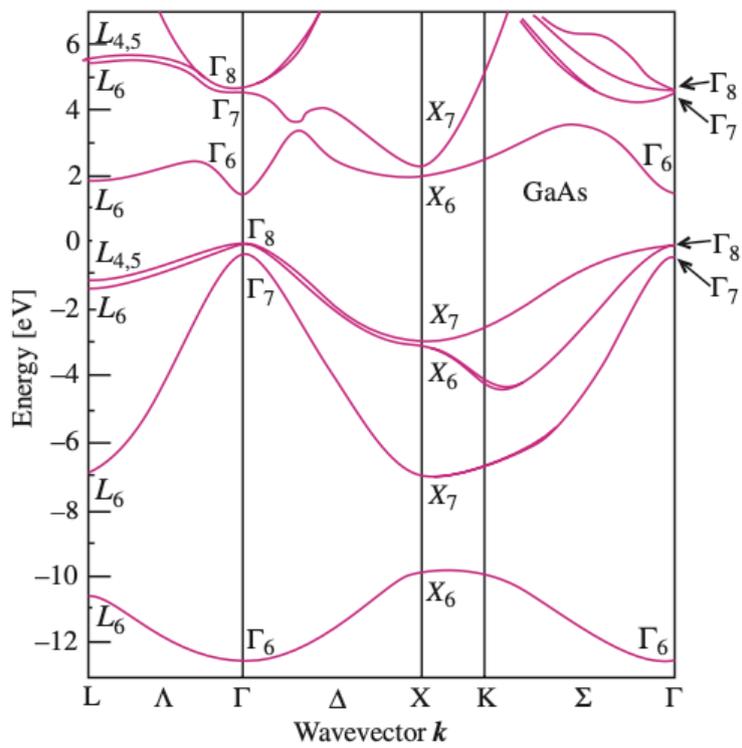


図 2.1: GaAs のバンド分散図。文献 [62] より引用。

上記の議論では価電子帯と伝導帯について触れていないが、これらは以下のようにそれぞれ結合状態と反結合状態に対応する。図 2.2 は、多数の原子が近接することでエネルギーバンドが生成される様子を示す図である。2 個の原子が近接すると、各原子のエネルギー準位が混成して結合状態と反結合状態の新たなエネルギー準位が生成される (図 2.2 (a))。更に多数の原子が近接すると、多数の結合状態から価電子帯が生成され、多数の反結合状態から伝導帯が生成される (図 2.2 (b))。伝導帯と価電子帯との間にはバンドギャップ E_g が存在するが、これは元の結合状態と反結合状態のエネルギー差 ΔE に由来する。このとき価電子帯のバンド幅は結合状態の分裂幅で定まり、伝導帯のバンド幅は反結合状態の分裂幅で定まる。

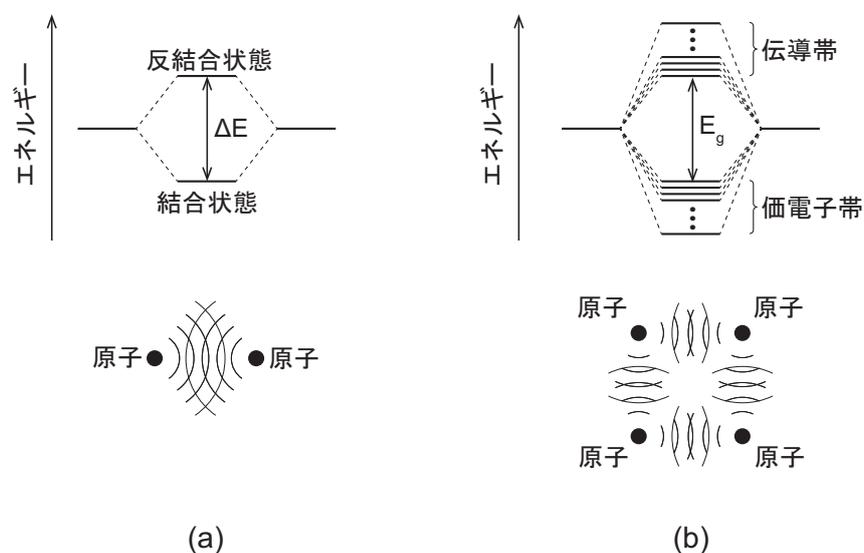


図 2.2: バンドが生成される様子を示す模式図。(a) 2 個の原子が近接すると、各原子のエネルギー準位が混成して結合状態と反結合状態のエネルギー準位が新たに生成される。結合状態のエネルギーは反結合状態のエネルギーよりも ΔE だけ小さい。(b) 更に多数の原子が近接すると、多数の結合状態により価電子帯が生成され、多数の反結合状態により伝導帯が生成される。また、元々のエネルギー差 ΔE に起因して、価電子帯と伝導帯とはバンドギャップ E_g だけ離れる。

2.1.2 pd 混成

一般に III-V 属の VBM はアニオンの p 軌道によって主に構成され、CBM はカチオンの s 軌道によって主に構成される [63]。例えば GaN の場合、アニオンである窒素の p 軌道が VBM を構成し、カチオンであるガリウムの s 軌道が CBM を構成する。 pd 混成とは、閃亜鉛鉱構造等の点群 T_d に属する半導体において、カチオンの d 軌道とアニオンの p 軌道とが混成することにより、混成で得られた結合性軌道が p 軌道よりもエネルギー的に上に

シフトすることを言う [15, 16]。これについて図 2.3 を参照して説明する。図 2.3 (a) は、

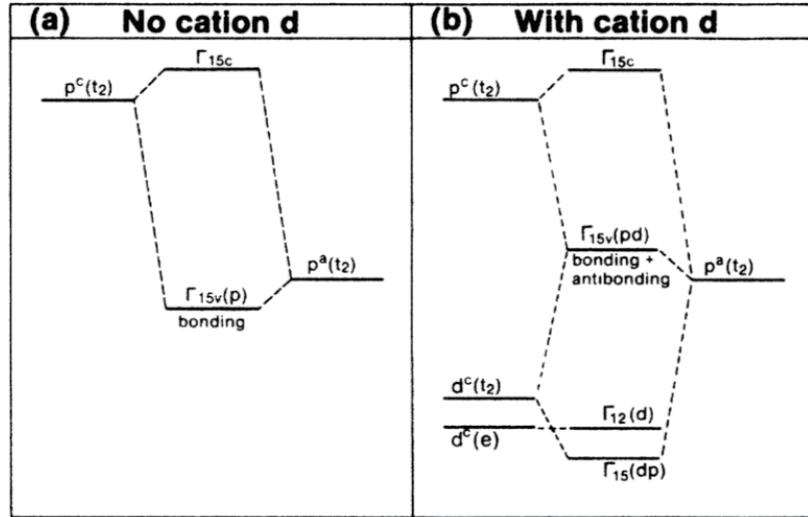


図 2.3: pd 混成が生じる様子を示す模式図。文献 [15] より引用。(a) カチオンの d 軌道を見捨てた場合。(b) カチオンの d 軌道を見込んだ場合。

点群 T_d に属する結晶において、カチオンの d 軌道を見捨て、アニオンとカチオンのそれぞれの p 軌道のみが混成した場合のエネルギー準位を示す図である。混成によって得られた結合性軌道と反結合性軌道はいずれも点群 T_d の既約表現 Γ_{15} に属する。前述のように、一般に結合性軌道は価電子帯を構成し、反結合性軌道は伝導帯を構成する。「 Γ_{15} 」では各軌道を区別できないため、文献 [15] に倣って反結合性軌道を $\Gamma_{15c}(p)$ で表し、結合性軌道を $\Gamma_{15v}(p)$ で表す。また、反結合性軌道のエネルギーを $\varepsilon(\Gamma_{15c}(p))$ で表し、結合性軌道のエネルギーを $\varepsilon(\Gamma_{15v}(p))$ で表す。これらのエネルギーは、次のハミルトニアン \hat{H}_{pp} の固有値で与えられる。

$$\hat{H}_{pp} = \begin{pmatrix} \varepsilon_p^c & V_{pp} \\ V_{pp}^* & \varepsilon_p^a \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

但し、 ε_p^c はカチオンの p 軌道のエネルギーであり、 ε_p^a はアニオンの p 軌道のエネルギーである。また、 V_{pp} は、これらの p 軌道同士の相互作用を表す摂動項である。このハミルトニアン \hat{H}_{pp} の固有値は直ちに求まり以下のようなになる。

$$\varepsilon(\Gamma_{15v}(p)) = \frac{\varepsilon_p^c + \varepsilon_p^a}{2} - \left[\left(\frac{\varepsilon_p^c - \varepsilon_p^a}{2} \right)^2 + |V_{pp}|^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.9)$$

$$\varepsilon(\Gamma_{15v}(c)) = \frac{\varepsilon_p^c + \varepsilon_p^a}{2} + \left[\left(\frac{\varepsilon_p^c - \varepsilon_p^a}{2} \right)^2 + |V_{pp}|^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

次に、図 2.3 (b) のように カチオンの d 軌道を考慮した場合について説明する。 d 軌道には、点群 T_d の既約表現 Γ_{12} に属するものと、既約表現 Γ_{15} に属するものがある。点群 T_d の指標表を以下に示す。表 2.1 に示すように、既約表現 Γ_{15} の基底関数としては、 p 軌道の

| | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6S_4$ | $6\sigma_d$ | 基底関数 (1 次形式, 回転) | 基底関数 (2 次形式) |
|---------------|-----|--------|--------|--------|-------------|-------------------|---------------------------------|
| Γ_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | $x^2 + y^2 + z^2$ |
| Γ_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | | |
| Γ_{12} | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 | | $(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$ |
| Γ_{25} | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | (R_x, R_y, R_z) | |
| Γ_{15} | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 | (x, y, z) | (xy, xz, yz) |

表 2.1: 点群 T_d の指標表

x 、 y 、 z と d 軌道の xy 、 xz 、 yz がある。これにより、 p 軌道 (x, y, z) と d 軌道 (xy, xz, yz) の任意の線形結合も既約表現 Γ_{15} に属することになるので、当該線形結合で得られる混成軌道はハミルトニアン固有関数となる。つまり、点群 T_d に属する結晶中においては、 p 軌道 (x, y, z) と Γ_{15} の d 軌道 (xy, xz, yz) との混成が許される。

次に、既約表現 Γ_{12} の d 軌道について考える。既約表現 Γ_{12} は、 p 軌道が属する既約表現 Γ_{15} とは別の既約表現である。よって、既約表現 Γ_{12} と既約表現 Γ_{15} の各々の基底関数の線形結合は、点群 T_d の表現に属さないため、ハミルトニアンの固有関数とはなり得ない。つまり、点群 T_d に属する結晶では、 p 軌道と既約表現 Γ_{12} の d 軌道との線形結合は許されない。

そこで、混成が可能な p 軌道 (x, y, z) と Γ_{15} の d 軌道 (xy, xz, yz) について考える。まず、アニオンの p 軌道のエネルギーを ε_p とし、カチオンの Γ_{15} の d 軌道のエネルギーを ε_d とする。また、これらの軌道を混成して得られた軌道のうちの一方のエネルギーを $\varepsilon(\Gamma_{15}(dp))$ で表し、他方のエネルギーを $\varepsilon(\Gamma_{15v}(pd))$ で表す。前述の式 (2.8) と同様に、各エネルギー $\varepsilon(\Gamma_{15}(dp))$ 、 $\varepsilon(\Gamma_{15v}(pd))$ は次のハミルトニアン H_{pd} の固有値で与えられる。

$$\hat{H}_{pd} = \begin{pmatrix} \varepsilon_p & V_{pd} \\ V_{pd}^* & \varepsilon_d \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

但し、 V_{pd} は、 p 軌道と Γ_{15} の d 軌道の相互作用を表す摂動項である。このハミルトニアン H_{pd} の固有値も直ちに求まり、以下ようになる。

$$\varepsilon(\Gamma_{15v}(pd)) = \frac{\varepsilon_p + \varepsilon_d}{2} + \left[\left(\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_d}{2} \right)^2 + |V_{pd}|^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

$$\varepsilon(\Gamma_{15}(dp)) = \frac{\varepsilon_p + \varepsilon_d}{2} - \left[\left(\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_d}{2} \right)^2 + |V_{pd}|^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.13)$$

式 (2.12) に示すように、エネルギー $\varepsilon(\Gamma_{15v}(pd))$ は、摂動がない場合のエネルギー ε_p よりも増加している。すなわち、 p 軌道のエネルギーは、 Γ_{15} の d 軌道によって上に押し上げられている。これを pd 混成と呼ぶ [15]。前述のように VBM は主に p 軌道で構成されているため、 pd 混成によって VBM が上に押し上げられることになる。

次に、CVM のエネルギーが d 軌道によってどのように変わるのかについて考える。CVM は s 軌道で構成されるため Γ_1 に属する。しかし、 s 軌道 (Γ_1) と d 軌道 (Γ_{12} , Γ_{15}) の任意の線型結合は点群 T_d の表現に属さないため、CVM と d 軌道 (Γ_{12} , Γ_{15}) との混成は許されない。よって、 d 軌道 (Γ_{12} , Γ_{15}) によって CVM のエネルギーが変わるということはない。この結果から、カチオンの d 軌道は、CBM の高さを変えずに VBM を上にシフトさせることで、バンドギャップを狭くする効果がある。

なお、上記の議論は、点群 T_d に属する結晶についてであったが、GaN の結晶構造の一つであるウルツ鉱型は点群 C_{6v} に属する。点群 C_{6v} の指標表を以下に示す。表 2.2 に示す

| | E | $2C_6(z)$ | $2C_3(z)$ | $C_2(z)$ | $3\sigma_v$ | $3\sigma_d$ | 基底関数 (1 次形式, 回転) | 基底関数 (2 次形式) |
|-------|-----|-----------|-----------|----------|-------------|-------------|----------------------|-------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | z | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z | |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | | |
| B_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | | |
| E_1 | 2 | 1 | -1 | -2 | 0 | 0 | $(x, y), (R_x, R_y)$ | (xz, yz) |
| E_2 | 2 | -1 | -1 | 2 | 0 | 0 | | $(x^2 - y^2, xy)$ |

表 2.2: 点群 C_{6v} の指標表

ように、点群 C_{6v} においても、 p 軌道 (x, y) と d 軌道 (xz, yz) とが同一の表現 E_1 に属しているため、上記と同様にして pd 混成が生じると考えられる。

2.1.3 電子遮蔽

多電子原子においては、原子核の正電荷を内核電子が遮蔽するため、外殻電子と原子核との間のクーロン相互作用が弱まる [64]。これにより、多電子原子のエネルギー準位は、主量子数 n の増加に伴って増加するというような単純な描像では予見することができない。実際、外殻軌道に関しては、主量子数 n が同一であっても、軌道角運動量 l が異なる軌道間のエネルギー差が大きくなることで、 $n = 3$ と $n = 4$ との間でエネルギーが重複し、 $3d$ 軌道が埋まる前に $4d$ 軌道が埋まる。なお、遮蔽によって外殻電子が実効的に感じる原子核の正電荷量は、有効核電荷 $Z^* = Z - S$ で近似することができる [65]。但し、 Z は原子番号であり、 S は遮蔽定数である。

2.2 バンドギャップの同定法

2.2.1 実験による同定法

GaN のバンドギャップの測定方法としては、分光測色器 (spectrophotometer) を用いる方法 [66] や光ルミネセンス (PL: Photoluminescence) 法を用いる方法 [67] 等がある。

分光測色器を用いる方法 [66] では、GaN 結晶に対して波長を変えながら光を照射し、系の光吸収係数を測定する。このとき、光吸収係数が急激に変化する波長がバンドギャップエネルギーに対応する。なお、GaN の場合、光吸収係数は極めて近い 2 つの波長で二段階で変化することが報告されている [66]。短波長側の変化は、光照射によって束縛状態にない電子とホールとが対生成されたときに現れ、この波長に対応したエネルギーは準粒子ギャップと呼ばれる。一方、長波長側の変化は、光照射によって束縛状態にある電子とホールとが生成されたときに現れ、この波長に対応したエネルギーは光学ギャップと呼ばれる。

光ルミネセンス (PL: Photoluminescence) 法を用いる方法では、GaN 結晶に対してエネルギーを変えながら光を照射し、GaN 結晶から再放出された光の強度を測定する。これにより測定された光の強度は、バンドギャップエネルギーに対応した入射光のエネルギーにおいてピークを有する。GaN ではピークが 2 つ現れ [67]、低エネルギー側のピークが光学ギャップに対応し、高エネルギー側のピークが準粒子ギャップに対応する。

2.2.2 準粒子ギャップと光学ギャップ

前述の準粒子ギャップと光学ギャップは、詳細には次のように定義される。準粒子ギャップ Δ_{QP} は、互いに束縛状態に無い電子とホールとを生成するのに要するエネルギーであって、伝導帯のエネルギー最小値 \mathcal{E}_{CBM} と価電子帯のエネルギー最大値 \mathcal{E}_{VBM} との差として次のように表すことができる [68]。

$$\begin{aligned}\Delta_{QP}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_t) &= \mathcal{E}_{CBM}(\mathbf{k}_t) - \mathcal{E}_{VBM}(\mathbf{k}_f) \\ &= [E_0^{N+1}(\mathbf{k}_t) - E_0^N(\mathbf{k}_t)] - [E_0^N(\mathbf{k}_f) - E_0^{N-1}(\mathbf{k}_f)] \\ &= E_0^{N+1}(\mathbf{k}_t) + E_0^{N-1}(\mathbf{k}_f) - E_0^N(\mathbf{k}_t) - E_0^N(\mathbf{k}_f)\end{aligned}\quad (2.14)$$

なお、 E_0^N は、 N 電子系の基底エネルギーである。また、 \mathbf{k}_f は電子の励起元の \mathbf{k} 点であり、 \mathbf{k}_t は電子の励起先の \mathbf{k} 点である。GaN は直接遷移型の半導体であるため $\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_t = 0$ となり、

$$\Delta_{QP} = E_0^{N+1} + E_0^{N-1} - 2E_0^N \quad (2.15)$$

となる。但し、 $\Delta_{QP} = \Delta_{QP}(\mathbf{0}, \mathbf{0})$ 、 $E_0^{N+1} = E_0^{N+1}(\mathbf{0})$ 、 $E_0^N = E_0^N(\mathbf{0})$ 、 $E_0^{N-1} = E_0^{N-1}(\mathbf{0})$ とおいた。

一方、光学ギャップ Δ_{Ex} は、束縛状態にある電子とホールとを生成するのに要するエネルギーであって、一つの電子が励起したときの系の全エネルギーと、系の基底状態エネルギーとの差として以下のように定義される [68]。

$$\Delta_{\text{Ex}}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_t) = E_i^N(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_t) - E_0^N \quad (2.16)$$

但し、 $E_i^N(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_t)$ は、価電子帯において \mathbf{k}_f にいた電子が \mathbf{k}_t の伝導帯に励起したときの N 電子系の全エネルギーである。直接遷移型の GaN では光学ギャップは以下のように表される。

$$\Delta_{\text{Ex}} = E_i^N - E_0^N \quad (2.17)$$

但し、 $\Delta_{\text{Ex}} = \Delta_{\text{Ex}}(\mathbf{0}, \mathbf{0})$ 、 $E_i^N = E_i^N(\mathbf{0}, \mathbf{0})$ とおいた。

準粒子ギャップと光学ギャップのイメージを図 2.4 に示す。図 2.4 に示すように、準粒子ギャップ Δ_{QP} は、CBM と VBM の差のエネルギーに等しい。光学ギャップ Δ_{Ex} は、束縛状態にある電子とホールとの結合エネルギー（エキシトンシフト）だけ準粒子ギャップ Δ_{QP} よりも小さくなる。

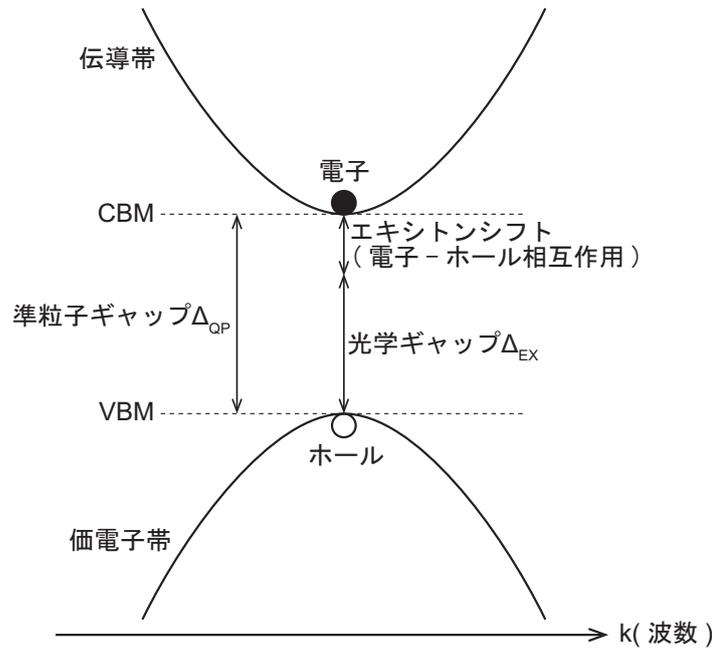


図 2.4: 準粒子ギャップと光学ギャップの模式図。

2.2.3 GW法の概略

多体電子系のエネルギー準位を多体効果を勘案して正確に計算する手法が GW 法である。その GW 法の概略について以下に説明する。以下では、 N 電子系のハミルトニアン

を \hat{H} とし、その i 番目の固有状態を $|\Phi_i^N\rangle$ ($i = 0, 1, 2, \dots$) とする。この N 電子系の i 番目のエネルギーを E_i^N とすると、

$$\hat{H} |\Phi_i^N\rangle = E_i^N |\Phi_i^N\rangle \quad (2.18)$$

が解くべきシュレディンガー方程式となる。ここで、1 粒子のグリーン関数を以下のように定義する。

$$G(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') := -i \frac{i}{\hbar} \langle \Phi_0^N | \hat{T} [\hat{\Psi}(\mathbf{r}, t) \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}', t')] | \Phi_0^N \rangle \quad (2.19)$$

ただし、 \hat{T} は時間順序積であり、 $|\Phi_0^N\rangle$ は N 電子系の基底状態である。また、 $\hat{\Psi}(\mathbf{r}, t)$ は時刻 t において位置 \mathbf{r} にある電子を消滅させる消滅演算子であり、 $\hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}', t')$ は時刻 t' に位置 \mathbf{r}' に電子を生成する生成演算子である。なお、以下の説明では、光電子分光法との関連で光子のエネルギー $\hbar\omega$ が頻繁に現れる。そのため、光子のエネルギーを想起し易くするために、本説では SI 単位系を採用する。

ここで、 $\tau = t - t'$ とし、式 (2.19) の 2 つの演算子の間に $\sum_{i=0} |\Phi_i^{N\pm 1}\rangle \langle \Phi_i^{N\pm 1}| = 1$ を代入すると、

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) &= -\frac{i}{\hbar} \sum_{i=1} \Phi_i^{N+1}(\mathbf{r}) \Phi_i^{N+1*}(\mathbf{r}') e^{-i\varepsilon_i^{N+1}\tau/\hbar} \theta(\tau) \\ &\quad + \frac{i}{\hbar} \sum_{i=1} \Phi_i^{N-1}(\mathbf{r}) \Phi_i^{N-1*}(\mathbf{r}') e^{-i\varepsilon_i^{N-1}\tau/\hbar} \theta(-\tau) \end{aligned} \quad (2.20)$$

を得る。なお、

$$\begin{aligned} \Psi_i^{N-1}(\mathbf{r}) &:= \langle \Phi_i^{N-1} | \hat{\Psi}(\mathbf{r}) | \Phi_0^N \rangle, \\ \Psi_i^{N+1}(\mathbf{r}) &:= \langle \Phi_0^N | \hat{\Psi}(\mathbf{r}) | \Phi_i^{N+1} \rangle \end{aligned} \quad (2.21)$$

であり、

$$\begin{aligned} \varepsilon_i^{N-1} &:= E_0^N - E_i^{N-1}, \\ \varepsilon_i^{N+1} &:= E_i^{N+1} - E_0^N, \end{aligned} \quad (2.22)$$

は準粒子エネルギーである。準粒子エネルギーは、直接光電子分光法と逆光電子分光法により測定することができる [69]。

図 2.5 に、各光電子分光法の原理を示す。直接光電子分光法では、系に光を入射したときに放出される電子の運動エネルギー E_{kin} を測定する。入射光のエネルギーを $\hbar\omega$ とすると、 $E_{\text{kin}} - \hbar\omega$ が準粒子エネルギー ε_i^{N-1} に等しい。一方、間接光電子分光法では、系に電子を入射したときに放出される光のエネルギーを測定する。この場合、 $E_{\text{kin}} - \hbar\omega$ は準粒子エネルギー ε_i^{N+1} に等しくなる。

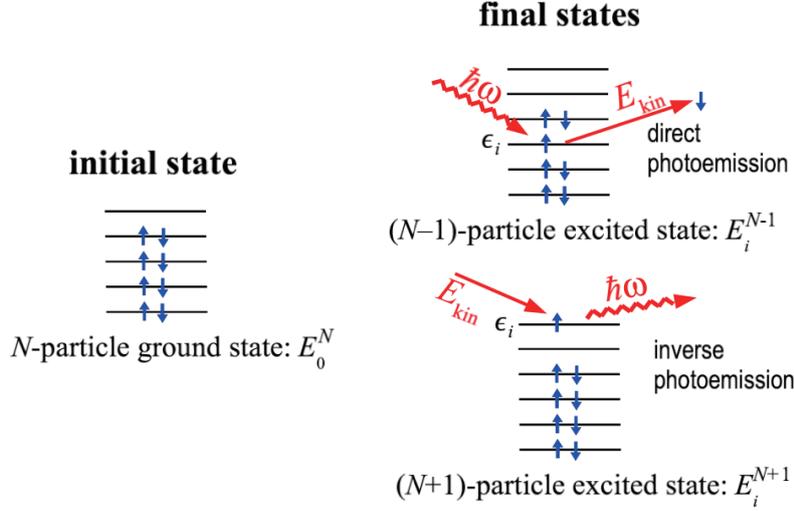


図 2.5: 直接光電子分光法と逆光電子分光法の原理図。文献 [69] より引用。

また、式 (2.15) と式 (2.22) から準粒子ギャップ Δ_{QP} は

$$\Delta_{\text{QP}} = \varepsilon_0^{N+1} - \varepsilon_0^{N-1} \quad (2.23)$$

と表される。これにより、準粒子ギャップ Δ_{QP} を求めるには準粒子エネルギー ε_0^{N+1} 、 ε_0^{N-1} を求めればよいことになる。GW法では、多体摂動論を用いて準粒子エネルギーを以下のように求める。式 (2.20) により、グリーン関数には、 $N+1$ 電子系と $N-1$ 電子系のそれぞれの全ての準粒子エネルギー ε_i^{N+1} 、 ε_i^{N-1} ($i = 0, 1, 2, \dots$) が含まれていることになる。式 (2.20) をフーリエ変換すると、 η を無限小の正の値として、次の Lehmann 表示を得る:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \sum_i \frac{\Psi_i^{N+1}(\mathbf{r})\Psi_i^{N+1*}(\mathbf{r}')}{\hbar\omega - \varepsilon_i^{N+1} + i\eta} + \sum_i \frac{\Psi_i^{N-1}(\mathbf{r})\Psi_i^{N-1*}(\mathbf{r}')}{\hbar\omega - \varepsilon_i^{N-1} - i\eta} \quad (2.24)$$

式 (2.24) に示されるように、準粒子エネルギー ε_i^{N+1} 、 ε_i^{N-1} は、グリーン関数 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ の極として定義される。グリーン関数 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ は、次の Dyson 方程式を満たす。

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) + \int \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega) \Sigma(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'''; \omega) G(\mathbf{r}''', \mathbf{r}'; \omega) d^3\mathbf{r}'' d^3\mathbf{r}''' \quad (2.25)$$

ただし、 Σ は電子の自己エネルギーである。また、 $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ は、次の 1 電子のハミルトニアン \hat{h}_0 の固有値方程式を満たす $\psi_i^0(\mathbf{r})$ から得られるグリーン関数である。

$$\hat{h}_0 \psi_i^0(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^0 \psi_i^0(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

$$\hat{h}_0(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (2.27)$$

式 (2.24) を式 (2.25) に代入すると、次の準粒子方程式が得られる。

$$\hat{h}_0(\mathbf{r})\psi_i^0(\mathbf{r}) + \int \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon_i^{N\pm 1}/\hbar)\psi_i^0(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}' = \epsilon_i^{N\pm 1}\psi_i^0(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

GW 法では自己エネルギー Σ を次で近似する。

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) \approx \Sigma^{GW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) = i\hbar G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau)W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau + \eta) \quad (2.29)$$

なお、 W は遮蔽されたクーロン相互作用である。式 (2.29) を GW 近似と呼ぶ。 GW 法では、 $\psi_i^0(\mathbf{r})$ の initial guess として密度汎関数法で得られた後述の Kohn-Sham 軌道を用い、式 (2.28) を逐次的に解くことで準粒子エネルギー $\epsilon_i^{N\pm 1}$ を得る。以上が GW 法の概略である。

近年では、方法論の開発だけでなく、実用計算にも GW 法が用いられている。例えば、ABINIT [70] や PySCF [71] 等の様々な計算パッケージに GW が実装されており、これらの計算パッケージを使用することで様々な実用計算を行うことができる。報告されている例としては、固体周期系のバンド構造に加えて、準粒子の寿命、2次元層状材料のバンドギャップ算定、及び分子結晶のバンドギャップ算定等もある [34]。

GW 法は、密度汎関数法のギャップ問題を解決し、ギャップ値の予見値を改善する方法論であるため、様々な材料のバンドギャップを予見するのに使用されている。表 2.3 に、様々な材料のギャップ値を LDA と GW 法で算定した先行研究 [72] の結果を示す。表 2.3 に示すように、LDA は、全ての材料でギャップ値を実験値よりも過小評価している。一方、 GW 法では、ほとんど全ての材料において LDA よりも実験値に近い予見値が得られている。

| 材料 | LDA | <i>GW</i> | 実験値 |
|------|-------|-----------|-----------|
| Ne | 11.42 | 22.1 | 21.70 |
| Ar | 8.16 | 14.9 | 14.20 |
| C | 4.11 | 6.18 | 5.48 |
| Si | 0.47 | 1.41 | 1.17 |
| Ge | 0.00 | 0.95 | 0.74 |
| LiF | 8.94 | 15.9 | 14.20 |
| MgO | 4.70 | 9.16 | 7.83 |
| ScN | -0.14 | 1.4 | ~ 0.9 |
| MnO | 0.76 | 3.5 | 3.9 ± 0.4 |
| NiO | 0.42 | 4.8 | 4.0, 4.3 |
| SiC | 1.35 | 2.88 | 2.40 |
| BN | 4.39 | 7.14 | ~ 6.25 |
| GaN | 1.63 | 3.82 | 3.20 |
| GaAs | 0.30 | 1.85 | 1.52 |
| AlP | 1.46 | 2.90 | 2.45 |
| ZnS | 1.84 | 4.15 | 3.91 |
| CdS | 0.86 | 2.87 | 2.42 |
| ZnO | 0.75 | 3.8 | 3.44 |

表 2.3: *GW*法によるギャップ予見の例。単位は eV。文献 [72] より引用。

第3章 電子状態計算法の概略

3.1 多体シュレディンガー方程式による定式化

3.1.1 基礎方程式

第一原理計算では、実験値や経験的なパラメータを用いずにシュレディンガー方程式を解くことにより、与えられた系の全エネルギー等の様々な物性値を計算する。その出発点となるシュレディンガー方程式は次式で与えられる。

$$\hat{H}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E \cdot \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (3.1)$$

\hat{H} はハミルトニアンであり、 $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ は N 個の各電子の位置ベクトルであり、 $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$ は M 個の各原子の位置ベクトルである。ハミルトニアン \hat{H} は具体的には以下のように書ける。

$$\begin{aligned} \hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = & \left[\sum_{j=1}^M \frac{\mathbf{P}_j^2}{2M_j} + \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2} \right] \\ & + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \right] \end{aligned} \quad (3.2)$$

なお、 M_j は j 番目の原子核の質量である。原子核の質量は電子の質量よりも十分大きい
ため、電子の運動を記述するには原子核が静止しているとみなしてもよい。この近似を断熱近似やボルン・オッペンハイマー近似と呼ぶ。ボルン・オッペンハイマー近似を採用すると、ハミルトニアン \hat{H} は以下のように書ける。

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \quad (3.3)$$

$$\hat{T} := \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \quad (3.4)$$

$$\hat{U} := \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.5)$$

$$\hat{V} := \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} =: \sum_{i=1}^N \hat{v}(\mathbf{r}_i) \quad (3.6)$$

なお、 $\hat{v}(\mathbf{r}_i)$ は、全原子核から i 番目の電子に作用する外場である。このハミルトニアン \hat{H} の基底状態の多体波動関数を $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ 、基底エネルギーを E とすると、シュレーディンガー方程式は次のようになる。

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E \cdot \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.7)$$

第一原理計算で解くべき基礎方程式は式 (3.7) であり、求める解は元来は全エネルギー E である。但し、励起状態と基底状態のそれぞれの全エネルギーからバンドギャップを求めたり、原子位置を微小にずらして全エネルギー E の空間微分を求めることでフォースを算出することもできる。

なお、多体波動関数を $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ を用いると、位置 \mathbf{r} における電子密度 $n(\mathbf{r})$ は、

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \int \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= \int |\Psi(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N + \dots \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.8)$$

と書ける。

3.1.2 各手法における基礎方程式の取り扱いの違い

第一原理計算には様々な手法があるが、基礎方程式 (3.7) の取り扱いは手法ごとに異なる。その概略を述べると、全エネルギー E の電子密度 $n(\mathbf{r})$ についての変分を取るのが物理学で発展してきた密度汎関数法である。

$$\frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n} = 0 \quad (3.9)$$

一方、全エネルギー E の波動関数についての変分を取るのが非経験的分子軌道法と第一原理量子モンテカルロ法であって、主に量子化学において発展してきた。非経験的分子軌道法の一つであるハートリー・フォック法では、一電子軌道 $\psi_i(\mathbf{r}_j)$ を要素とするスレーター行列式で多体波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ を近似し、

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.10)$$

全エネルギー E を N 個の一電子軌道 $\psi_i (i = 1, 2, \dots, N)$ の各々について変分を取ることで N 個のハートリー・フォック方程式を得る。

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) + \left[\sum_{j=1}^N \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \psi_i(\mathbf{r}) - \left[\sum_{j=1(//)}^N \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \cdot \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.11)$$

但し、

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) := \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|} \quad (3.12)$$

であり、式 (3.11) の左辺第 4 項の「//」は、 i 番目の電子と同じスピンの項のみが積分の結果として残ることを示す。基礎方程式 (3.7) は $3N$ 次元上で定義された多体波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ についての 1 個の偏微分方程式であるが、ハートリー・フォック方程式 (3.11) ではそれが 3 次元上で定義された一電子軌道 $\psi_i(\mathbf{r}_i)$ の N 個の偏微分方程式に分離される。

一方、変分原理によれば、全エネルギー E は正しい基底波動関数において最小となる。第一原理量子モンテカルロ法では、全エネルギー E がなるべく小さくなるような試行関数 $\Psi_T(\mathbf{R})$ を求め、その試行関数 $\Psi_T(\mathbf{R})$ に関する全エネルギー E の期待値

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{\int \Psi_T^*(\mathbf{R}) \hat{H} \Psi_T(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int \Psi_T^*(\mathbf{R}) \Psi_T(\mathbf{R}) d\mathbf{R}} \\ &= \frac{\int |\Psi_T(\mathbf{R})|^2 \left[|\Psi_T^{-1}(\mathbf{R}) \hat{H} \Psi_T(\mathbf{R}) \right] d\mathbf{R}}{\int |\Psi_T(\mathbf{R})|^2} \\ &= \left\langle \Psi_T^{-1}(\mathbf{R}) \hat{H} \Psi_T(\mathbf{R}) \right\rangle \end{aligned} \quad (3.13)$$

をモンテカルロサンプリングで求める。各手法における基礎方程式の取り扱いの違いのイメージを図 3.1 に示す。

3.2 密度汎関数法の概略

3.2.1 計算原理

式 (3.7) の解は $3N$ 次元の複素関数であり、一般にこれを解くのは困難を極める。そのため、Hohenberg と Kohn によって以下に述べる密度汎関数法 [7, 8] が考案された。密度

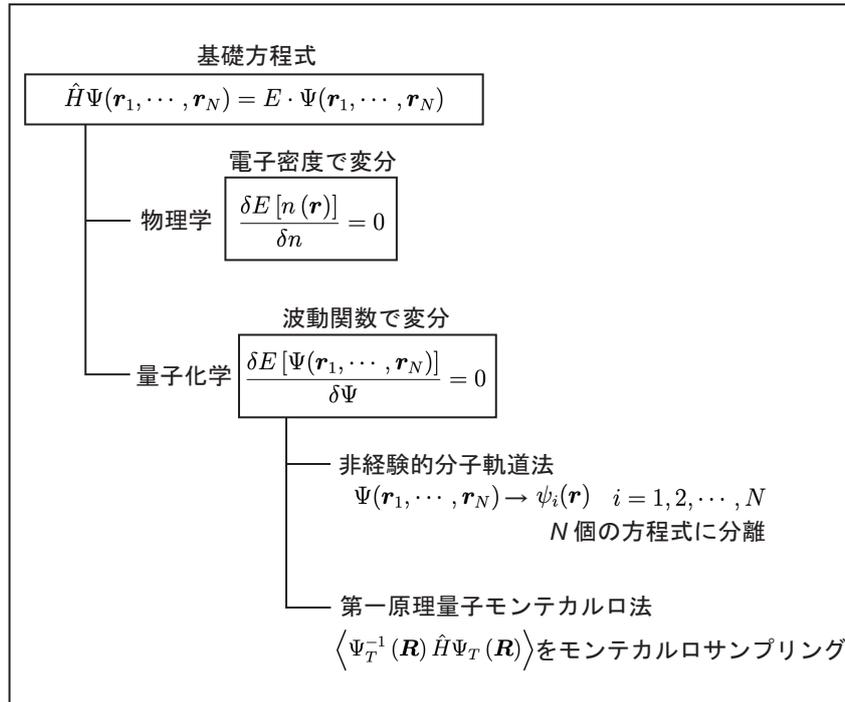


図 3.1: 各手法における基礎方程式の取り扱いの違い。

汎関数法では密度演算子 $\hat{n}(\mathbf{r})$ を次式で定義する。

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (3.14)$$

電子密度 $n(\mathbf{r})$ は、次式のように密度演算子 $\hat{n}(\mathbf{r})$ の基底状態での期待値である。

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \langle \Psi | \hat{n} | \Psi \rangle \\ &= \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{n}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \end{aligned} \quad (3.15)$$

電子密度 $n(\mathbf{r})$ について、Hohenberg と Kohn は次の 2 つの定理を証明した。

(定理 1) 基底状態が縮退していないとき、外場 $V(\mathbf{r})$ と基底状態の波動関数は電子密度 $n(\mathbf{r})$ を与えると一意的に決まる。

(定理 2) 基底エネルギー E は、正しい電子密度 $n(\mathbf{r})$ に対して最小になる。

定理 1 より電子密度 $n(\mathbf{r})$ から外場 V が一意に定まり、逆に外場 V が定めればシュレーディンガー方程式 (3.7) から基底エネルギー E が定まるため、結局、基底エネルギー E は次のように電子密度 $n(\mathbf{r})$ の汎関数となる。

$$E = E[n] \quad (3.16)$$

また、

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle &= \int \Psi^* \hat{V}(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N) \Psi d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \\
&= \int \Psi^* \left(\sum_{i=1}^N \hat{v}(\mathbf{r}_i) \right) \Psi d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \\
&= \int \Psi^* \left(\int \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}) \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r} \right) \Psi d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \\
&= \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}
\end{aligned} \tag{3.17}$$

であり、

$$F[n] = \langle \Psi | (\hat{T} + \hat{U}) | \Psi \rangle \tag{3.18}$$

とすると、

$$\begin{aligned}
E[n] &= \langle \Psi | (\hat{T} + \hat{U} + \hat{V}) | \Psi \rangle \\
&= F[n] + \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}
\end{aligned} \tag{3.19}$$

となる。

式 (3.19) は、基底エネルギー E を求めるには 3次元中の実関数である電子密度 $n(\mathbf{r})$ を求めればよく、 $3N$ 次元の複素関数である多体波動関数を求める必要がないことを示している。 $3N$ 個の自由度を持った問題が3個の自由度に落とせたことで、基底エネルギー E を求めるための計算コストを大幅に削減できることになる。

式 (3.18) の $F[n]$ は、外場 V に依存しないため、任意の系について同じ関数形をとる普遍的な関数である。すなわち、系が分子であっても結晶であっても $F[n]$ は同じ形となる。この $F[n]$ が分かれば前述の定理 2 により変分原理で基底エネルギー E を求めることができる。 $F[n]$ は、一般に次のように書ける [73]。

$$F[n] = T[n] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{XC}}[n] \tag{3.20}$$

右辺第 1 項の $T[n]$ は相互作用のない N 個の電子の運動エネルギーであり、右辺第 2 項は電子間のクーロン相互作用によるハートリーエネルギーである。そして、右辺第 3 項の $E_{\text{XC}}[n]$ は、多体効果を表す交換相関エネルギーである。

交換相関エネルギー $E_{\text{XC}}[n]$ は、一般の n については未知である。そこで、次の LDA(局所密度近似) で $E_{\text{XC}}[n]$ を近似する。

$$E_{\text{XC}}[n] \approx \int \varepsilon_{\text{XC}}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{3.21}$$

なお、 $\varepsilon_{\text{XC}}(n(\mathbf{r}))$ は、位置 \mathbf{r} にある一電子当たりのエネルギーである。次に、定理 2 により基底エネルギー E を求めるために、電子密度 $n(\mathbf{r})$ について基底エネルギー E の変分をとる。電子数が一定という条件

$$N = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.22)$$

の下で、式 (3.19) の両辺の変分を $n(\mathbf{r})$ についてとると、

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} [n] &= \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left[F[n] + \int v(\mathbf{r}') n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \mu \left(\int n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - N \right) \right] \\ &= \frac{\delta F[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \int v(\mathbf{r}') \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta n(\mathbf{r})} d\mathbf{r}' - \mu \int \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta n(\mathbf{r})} d\mathbf{r}' \\ &= \frac{\delta F[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \int v(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \mu \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ &= \frac{\delta F[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) - \mu \\ &= \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left[T[n] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}') n(\mathbf{r}'')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' + E_{\text{XC}}[n] \right] + v(\mathbf{r}) - \mu \\ &= \frac{\delta T[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{XC}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} - \mu \\ &= 0 \end{aligned} \quad (3.23)$$

となる。なお、 μ は、ラグランジュの未定乗数である。式 (3.23) の $\delta T[n]/\delta n(\mathbf{r})$ を求めたいのであるが、前述のように $T[n]$ は相互作用のない N 個の電子の運動エネルギーである。このように相互作用がない電子系は Kohn-Sham の補助系と呼ばれる。この補助系における電子を記述する次の一電子方程式を考える。

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \cdot \psi_i(\mathbf{r}), \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3.24)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.25)$$

ただし、 $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ は相互作用をしていない電子が感じる有効ポテンシャルであり、 $\psi_i(\mathbf{r})$ は一電子の軌道関数である。式 (3.24) は Kohn-Sham 方程式と呼ばれ、 $\psi_i(\mathbf{r})$ は Kohn-Sham 軌道、 ε_i は Kohn-Sham エネルギーと呼ばれる。

式 (3.24) より、

$$\begin{aligned} T[n] &= \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.26)$$

となる。よって、

$$\frac{\delta T[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = -v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (3.27)$$

これと式 (3.23) とを合わせると、

$$\begin{aligned} v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{XC}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} - \mu \\ &= v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{\text{XC}}(\mathbf{r}) - \mu \end{aligned} \quad (3.28)$$

ただし、

$$\mu_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3.29)$$

と置いた。式 (3.28) を用いると、式 (3.24) は、

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{\text{XC}}(\mathbf{r}) - \mu \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \cdot \psi_i(\mathbf{r}), \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3.30)$$

となる。

N 電子系の基底状態のエネルギーは、式 (3.30) の固有値問題の解 $\psi_i(\mathbf{r})$ 、 ε_i を式 (3.19) に代入することにより、次のようになる。

$$\begin{aligned} E[n] &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\ &\quad + \int [\varepsilon_{\text{XC}}(n(\mathbf{r})) - \mu_{\text{XC}}(n(\mathbf{r}))] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \mu N \end{aligned} \quad (3.31)$$

このように N 電子系の基底エネルギー E は式 (3.30) の解 $\psi_i(\mathbf{r})$ 、 ε_i から得られるが、式 (3.30) の左辺第 3 項にも求めるべき解から得られる電子密度 $n(\mathbf{r})$ が含まれている。よって、実際には、最初に適当な電子密度 $n(\mathbf{r})$ を与えて式 (3.30) の解を求め、その解から電子密度 $n(\mathbf{r})$ を計算して再び式 (3.30) の解を求めるという自己無頓着計算を行うことにより基底エネルギー E を求めることになる。

なお、基底エネルギー E を求める過程で副次的に Kohn-Sham エネルギー ε_i が出てくるが、Kohn-Sham エネルギー ε_i 自体には物理的な意味はない。但し、大まかな傾向はキャプチャできるため、実用的には Kohn-Sham エネルギー ε_i からバンド分散図やバンドギャップを求めたりしている。

3.2.2 密度汎関数法の記述性に与える非局所効果の影響

LDA は、簡便な近似方法であるものの、結合長や交換エネルギー等を高い精度で予見できる [74]。そのため、交換相関汎関数の開発は LDA ベースで発展してきた。LDA が大きな成功を収めたのは、大多数の価電子が存在する原子核近傍の領域では、もともとトーマス-フェルミ近似 [75, 76] でも良い結果が得られたのだから、LDA なら尚更良い結果が得られるためである [74]。

しかし、LDA は、分子間相互作用を生じさせる分散力を記述できないことが知られている。分散力は、空間的に隔てられた 2 つの電子分布がそれぞれの平衡分布の周りで振動することで生じる相互作用であり、1 体の平均場近似では取り込まれない純粋な 2 体間の電子相関相互作用であって、これについて LDA は全く考慮していないためである [77]。そのため、LDA では中性分子間に作用するファンデルワールス力が R^{-6} に依存した形とはならず [78]、中性分子の結合がスープリアスとなる。

更に、LDA には自己相互作用誤差の問題もある [77]。式 (3.31) の右辺第 2 項はハートリー項であるが、この表式では $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ の場合が除外されていないため、電子の自己相互作用項が含まれている。自己相互作用項は式 (3.31) の右辺で相殺されるべきであるが、相殺の相手方となるフォック項が LDA で近似されてしまっているため、自己相互作用が残ってしまう。これが自己相互作用誤差である。

自己相互作用誤差を低減する方策の一つに DFT+ U がある [79]。DFT+ U では、諸悪の根源である自己相互作用自体にペナルティを与えるという方策を用いる。前述のように密度汎関数法では自己相互作用が相殺されないため、本来は生じないはずの同じスピンと位置を持つ電子の存在を許容してしまう。そこで、同じ位置にある電子のスピン依存性に U からなるエネルギー差を与え、これによるペナルティーを与えることで自己相互作用が生じ難くするのが DFT+ U の着想である。

3.3 第一原理量子モンテカルロ法の概略

3.3.1 計算原理

電子状態計算の原義に戻って、 N 電子系の基底エネルギー E_0 を評価するというミッションに戻る。もし、真の多体波動関数 $\Psi(\mathbf{R})$ が既知であれば、 $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ として、基底エネルギー E_0 は次のように書ける。

$$E_0 = \frac{\int \Psi^*(\mathbf{R}) \hat{H} \Psi(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int \Psi(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{R}) d\mathbf{R}} \quad (3.32)$$

しかし、真の多体波動関数 $\Psi(\mathbf{R})$ は分からない。そこで、パラメータセット $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k)$ を含む何等かの試行関数 $\Psi_T(\mathbf{R}; \alpha)$ を用意して式 (3.32) の左辺を評価すると、変分原理

により

$$E_V := \frac{\int \Psi_T^*(\mathbf{R}; \alpha) \hat{H} \Psi_T(\mathbf{R}; \alpha) d\mathbf{R}}{\int \Psi_T(\mathbf{R}) \Psi_T(\mathbf{R}; \alpha) d\mathbf{R}} \geq E_0 \quad (3.33)$$

となる。パラメータ α を様々に変化させていき、その中で E_V が最小となるものを見つけると、その E_V が基底エネルギー E_0 の近似値となる。これが変分量子モンテカルロ (VMC: Variational Monte Carlo) 法の計算原理である。

変分量子モンテカルロ法は、通常は E_V を最小にするパラメータ α を見つけるために行われる。本研究では試行関数 $\Psi_T(\mathbf{R})$ として以下のスレータ行列式

$$\mathbf{D}_S(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.34)$$

にジャストロ因子 $J(\mathbf{R})$ を乗じたスレータ・ジャストロ型試行関数 [56]

$$\Psi_T(\mathbf{R}) = \exp\{J(\mathbf{R})\} \cdot \mathbf{D}_S(\mathbf{R}) \quad (3.35)$$

を用いる。なお、スレータ行列式 $\mathbf{D}_S(\mathbf{R})$ の各成分 $\phi_i(\mathbf{r}_j)$ 、($i, j = 1, 2, \dots, N$) は Kohn-Sham 軌道である。スレータ行列式は任意の二つの行や列の入れ替えに関して反対称であるため、フェルミオンの波動関数を表すことができる。ここではジャストロ因子 $J(\mathbf{R})$ に含まれるパラメータを最適化するために変分量子モンテカルロ法を行う。試行関数 $\Psi_T(\mathbf{R})$ を単なるスレータ行列式 $\mathbf{D}_S(\mathbf{R})$ で与えた場合、2つの電子が接近した場合のポテンシャル発散に伴う波動関数のカusp形状を再現することができない。このカusp形状を再現するために波動関数が満たすべき条件のことを加藤のカusp条件 [80] といい、これを数学的に与えるのがジャストロ因子 $J(\mathbf{R})$ である。

ジャストロ因子を構成する各項は、次に示すようなべき級数で表される:

$$u(r_{ij}) = (r_{ij} - L_u)^C \cdot \sum_{m=0}^{N_u} \alpha_m \cdot r_{ij}^m, \quad (3.36)$$

$$\chi(r_{iI}) = (r_{iI} - L_\chi)^C \cdot \sum_{m=0}^{N_\chi} \beta_{mI} \cdot r_{iI}^m, \quad (3.37)$$

$$f(r_{iI}, r_{jI}, r_{ij}) = (r_{iI} - L_f)^C (r_{jI} - L_f)^C \cdot \sum_{l=0}^{N_f^{e-N}} \sum_{m=0}^{N_f^{e-N}} \sum_{n=0}^{N_{fI}^{e-e}} \gamma_{lmnI} \cdot r_{iI}^l \cdot r_{jI}^m \cdot r_{ij}^n, \quad (3.38)$$

$$p(r_{ij}) = \sum_A a_A \sum_{\mathbf{G}_A^+} \cos(\mathbf{G}_A \cdot \mathbf{r}_{ij}). \quad (3.39)$$

このうち、加藤のカusp条件に主に関係するのは電子-電子相関項 (u 項) である。電子-原子核項 (χ 項) は、電荷密度の高い領域で u 項の作用により電荷密度が不当に小さくなる

この補正項として与えられている。 f 項は、 r_{iI} 、 r_{jI} 、 r_{ij} についての一般的な展開項である。平面展開項 (p 項) は、運動エネルギーに対して有限サイズ誤差補正をするときに重要となる項である。なお、平面波展開項における \mathbf{G}_A は、対象操作によって移り変わる逆格子空間における波数ベクトルであり、 \mathbf{G}_A^+ は、 \mathbf{G}_A を総和に入れた場合には $-\mathbf{G}_A$ を総和に入れないことを示す。 L_u 、 L_χ 、及び L_f 、 L をカットオフ半径といい、電子-原子核間、又は電子-電子間の距離がカットオフ半径よりも大きいときにはその項の値を0とする。カットオフ半径、及びべき級数の展開係数 α_m 、 β_{mI} 、 γ_{lmnI} 、及び a_A といったパラメータが変分量子モンテカルロ法による最適化の対象となる。

変分量子モンテカルロ法終了した後は拡散量子モンテカルロ (DMC: Diffusion Monte Carlo) 法が行われる。拡散量子モンテカルロ法の出発点となる基礎方程式は、多体シュレーディンガー方程式において $it \rightarrow t$ と変数変換した虚時間のシュレーディンガー方程式である。

$$-\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{R}, t) = (\hat{H} - E_T)\Psi(\mathbf{R}, t) \quad (3.40)$$

なお、 E_T はエネルギーオフセットである。式 (3.40) を積分形に書き直すと、

$$\Psi(\mathbf{R}, t + \tau) = \int G(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) \Psi(\mathbf{R}', t) d\mathbf{R}' \quad (3.41)$$

となる。但し、 $G(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau)$ は以下の式で定義されるグリーン関数である。

$$G(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) = \langle \mathbf{R} | \exp[-\tau(\hat{H} - E_T)] | \mathbf{R}' \rangle \quad (3.42)$$

グリーン関数 G の中に現れる作用素 $\exp[-\tau(\hat{H} - E_T)]$ は、 $\tau \rightarrow \infty$ の極限で、適当に選んだ $t = 0$ における初期状態 Ψ_{init} から基底状態 Ψ_0 のみを取り出すように作用する。

$$\begin{aligned} & \lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle \mathbf{R} | \exp[-\tau(\hat{H} - E_T)] | \Psi_{\text{init}} \rangle \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int G(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) \Psi_{\text{init}}(\mathbf{R}') d\mathbf{R}' \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \sum_i \Psi_i(\mathbf{R}) \exp[-\tau(E_i - E_T)] \langle \Psi_i | \Psi_{\text{init}} \rangle \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \Psi_0(\mathbf{R}) \exp[-\tau(E_0 - E_T)] \langle \Psi_0 | \Psi_{\text{init}} \rangle \end{aligned} \quad (3.43)$$

エネルギーオフセット E_T が真の基底エネルギー E_0 に等しくなるように調節することで、式 (3.43) において $i > 0$ の項を0に漸近させつつ、 $i = 0$ の項のみを残すことができる。

計算機で計算できるようにするために式 (3.42) を座標 \mathbf{R} で具体的に書き下ろしたいのであるが、一般にはハミルトニアン $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ の運動エネルギー部分 \hat{T} とポテンシャル部分 \hat{V} とは可換でない。そこで、以下の Trotter-Suzuki 公式を利用する。

$$e^{-\tau(\hat{A} + \hat{B})} = e^{-\tau\hat{B}/2} e^{-\tau\hat{A}} e^{-\tau\hat{B}/2} + \mathcal{O}[\tau^3] \quad (3.44)$$

これを利用すると、式 (3.42) は次のようになる。

$$\begin{aligned} G(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) &= \langle \mathbf{R} | e^{-\tau(\hat{T} + \hat{V} - E_T)} | \mathbf{R}' \rangle \\ &\approx e^{-\tau[V(\mathbf{R}) - E_T]/2} \langle \mathbf{R} | e^{-\tau\hat{T}} | \mathbf{R}' \rangle e^{-\tau[V(\mathbf{R}') - E_T]/2} \end{aligned} \quad (3.45)$$

ここで、運動エネルギー部分 $\langle \mathbf{R} | e^{-\tau\hat{T}} | \mathbf{R}' \rangle$ は次のように表されることが知られている [12]。

$$\langle \mathbf{R} | e^{-\tau\hat{T}} | \mathbf{R}' \rangle = (2\pi\tau)^{-3N/2} \exp\left[\frac{-|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|^2}{2\tau}\right] \quad (3.46)$$

これは、 $3N$ 次元の拡散方程式

$$-\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \Psi(\mathbf{R}, t) \quad (3.47)$$

に対応しており、その解 $\Psi(\mathbf{R}, t)$ はブラウン粒子の分布を表す。式 (3.46) を使うと、式 (3.45) は次のように書ける。

$$\begin{aligned} G(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) &\approx (2\pi\tau)^{-3N/2} \exp\left[-\frac{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|^2}{2\tau}\right] \exp\left[-\tau \frac{V(\mathbf{R}) + V(\mathbf{R}') - 2E_T}{2}\right] \end{aligned} \quad (3.48)$$

このようにあらわに与えられたグリーン関数を式 (3.41) で使用することで、与えられた分布 $\Psi(\mathbf{R}', t)$ からタイムステップ τ だけ経過した後の新たな分布 $\Psi(\mathbf{R}, t + \tau)$ を求めることができる。なお、式 (3.48) の近似誤差は、式 (3.44) の Trotter-Suzuki 公式に起因しており、そのオーダーは $\mathcal{O}[\tau^3]$ である。この誤差を刻み時間誤差 (time step error) という。

拡散量子モンテカルロ法では、分布 $\Psi(\mathbf{R}, t)$ をウォーカーの分布で表す。

$$\Psi(\mathbf{R}, t) \mapsto \sum_k \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_k) \quad (3.49)$$

インデックス k は、各々のウォーカーを表す添字である。各ウォーカーの位置は式 (3.41) に従って更新されるのであるが、位置更新に際して式 (3.48) の2つの指数関数の項の作用を受ける。最初の項 G_D はウォーカーの拡散を表す項である。

$$G_D = (2\pi\tau)^{-3N/2} \exp\left[-\frac{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|^2}{2\tau}\right] \quad (3.50)$$

一方、2つ目の項 G_B は、ウォーカーの生死を決めるブランディング項である。

$$G_B = \exp\left[-\tau \frac{V(\mathbf{R}) + V(\mathbf{R}') - 2E_T}{2}\right] \quad (3.51)$$

ブランディング項 G_B は、 $V(\mathbf{R})$ や $V(\mathbf{R}')$ が大きいほど小さくなるため、ポテンシャルが大きい位置にウォーカーが遷移するのを抑制するように作用する。

但し、実際には、ブランディング項 G_B はウォーカーの遷移の度に大きく変動し、解が収束し難くなる。これを回避するため、拡散量子モンテカルロ法の実際の実装では、インポートランスサンプリングと呼ばれる方策をとる [12]。インポートランスサンプリングでは、式 (3.40) の両辺に試行関数 $\Psi_T(\mathbf{R})$ を乗じ、新しい関数 $f(\mathbf{R}, t) = \Psi(\mathbf{R}, t) \Psi_T(\mathbf{R})$ を導入することで次式を得る。

$$-\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{R}, t) = -\frac{1}{2} \nabla^2 f(\mathbf{R}, t) + \nabla \cdot [\mathbf{v}_D(\mathbf{R}) f(\mathbf{R}, t)] + [E_L(\mathbf{R}) - E_T] f(\mathbf{R}, t) \quad (3.52)$$

ここで、 $\nabla = (\nabla_1, \nabla_2, \dots, \nabla_N)$ は $3N$ 次元の勾配演算子であり、 $\mathbf{v}_D(\mathbf{R})$ は次式で定義されるドリフト速度である。

$$\mathbf{v}_D(\mathbf{R}) = \nabla \ln |\Psi_T(\mathbf{R})| = \Psi_T(\mathbf{R})^{-1} \nabla \Psi_T(\mathbf{R}) \quad (3.53)$$

また、

$$E_L(\mathbf{R}) = \Psi_T(\mathbf{R})^{-1} \hat{H} \Psi_T(\mathbf{R}) \quad (3.54)$$

は局所エネルギーである。式 (3.52) は、積分形式で以下のように書ける。

$$f(\mathbf{R}, t + \tau) = \int \tilde{G}(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) f(\mathbf{R}', t) d\mathbf{R}' \quad (3.55)$$

但し、 $\tilde{G}(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau)$ は関数 f についてのグリーン関数であって、定義から

$$\tilde{G}(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) = \Psi_T(\mathbf{R}) G(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) \Psi_T(\mathbf{R}')^{-1} \quad (3.56)$$

となり、式 (3.48) と同様に

$$\tilde{G}(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) \approx G_d(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) G_b(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) \quad (3.57)$$

となる。但し、

$$G_d(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) = (2\pi\tau)^{-3N/2} \exp \left[-\frac{\{\mathbf{R} - \mathbf{R}' - \tau \mathbf{v}_D(\mathbf{R}')\}^2}{2\tau} \right] \quad (3.58)$$

はウォーカーの拡散を記述する項であり、

$$G_b = \exp \left[-\tau \frac{E_L(\mathbf{R}) + E_L(\mathbf{R}') - 2E_T}{2} \right] \quad (3.59)$$

はウォーカーのブランディングを記述する項である。

インポートランスサンプリングでは、式 (3.53) から分かるように $|\Psi_T|$ が大きくなる方向にウォーカーを遷移させるようにドリフト項 $\mathbf{v}_D(\mathbf{R})$ が作用するため、試行関数 Ψ_T の振幅が大きいところでウォーカーの密度が高くなる。また、 G_b には、式 (3.51) のポテンシャル

ル V の代わりに局所エネルギー E_L が含まれる。実際の基底状態に近い試行関数 Ψ_T では局所エネルギー E_L が実際の基底エネルギーに近づいて空間的にほぼ一定となるため、ウォーカー数が変動するのを抑制することができる。

インポートランスサンプリングは節固定近似 [12] との相性が良い。節固定近似は、ウォーカーの更新の際に波動関数の節の位置を更新せずに固定したままとする近似法であって、本研究でも採用した方法である。ウォーカーが試行関数 Ψ_T の節面に近づこうとすると、ドリフト速度が増加して節面から離れる方向にウォーカーが追い払われる。そのため、節面の近傍にはウォーカーが存在しなくなり、節固定近似が自動的に満たされるようになる。但し、これは近似なしのグリーン関数 \tilde{G} を使用した場合のことであり、式 (3.57) で近似した場合にはウォーカーが節面を跨ぐことがある。これを防ぐにはタイムステップ τ をなるべく小さくし、拡散項 G_d によってウォーカーが広がらないようにすればよい。これを考慮して、実計算ではタイムステップ τ を 1 a.u.^{-1} よりかなり小さくすることが多い [12]。なお、節固定の制約を満たすには、このようにタイムステップ τ を小さくする方策の他に、節面を跨ごうとするウォーカーの位置を更新しない方策もある [12]。

式 (3.57) による近似は、試行関数 Ψ_T が滑らかで非ゼロの場合には上手くいく。しかし、試行関数 Ψ_T の節面やポテンシャルの特異点の近傍では、ドリフト速度や局所エネルギーが発散してしまい、計算結果に大きなタイムステップバイアスが含まれてしまう [81]。これを防ぐために、 \mathbf{R} から \mathbf{R}' へのウォーカーの位置更新を確率 $p_{\text{accept}}(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}')$ で棄却、採択する方策がある [82]。

$$\begin{aligned} p_{\text{accept}}(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}') &= \min \left[1, \frac{G_d(\mathbf{R}' \leftarrow \mathbf{R}, \tau) G_b(\mathbf{R}' \leftarrow \mathbf{R}, \tau) \Psi_T(\mathbf{R})^2}{G_d(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) G_b(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) \Psi_T(\mathbf{R}')^2} \right] \\ &= \min \left[1, \frac{G_d(\mathbf{R}' \leftarrow \mathbf{R}, \tau) \Psi_T(\mathbf{R})^2}{G_d(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) \Psi_T(\mathbf{R}')^2} \right] \end{aligned} \quad (3.60)$$

この方策を採用することで、タイムステップバイアスを大幅に低減することができる [83]。

最終的な基底エネルギーを表す混合推定量 E_D は、試行関数 Ψ_T と真の基底状態 Ψ_0 とを用いて以下のように書ける。

$$\begin{aligned} E_D &= \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_T \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_T \rangle} \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\int f(\mathbf{R}, \tau) E_L(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int f(\mathbf{R}, \tau) d\mathbf{R}} \\ &\approx \frac{1}{M} \sum_m E_L(\mathbf{R}_m) \end{aligned} \quad (3.61)$$

但し、 $\{\mathbf{R}_m\}$ は、DMC 計算によって最終的に得られた $f(\mathbf{R}, \infty)$ の M 個のサンプル点である。

以上が拡散量子モンテカルロ法の概略である。以降、本論文において第一原理量子モンテカルロ法といった場合、拡散量子モンテカルロ法を指すものとする。

3.3.2 密度汎関数法と比較したときの利点

密度汎関数法においては、交換相関エネルギー $E_{XC}[n]$ を種々の汎関数で近似することで基底エネルギー E を求めるのに対し、第一原理量子モンテカルロ法では多体波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ をそのまま解くため、汎関数に依存しない信頼性の高い予見結果を与えることができる。特に、バンドギャップ算定においては、自己相互作用誤差が原理的に生じ得ず、密度汎関数法よりもバンドギャップを正確に算定することができる。計算コストに関しては、第一原理量子モンテカルロ法では $\mathcal{O}(N^3)$ であり、密度汎関数法と同程度の計算コストを要する [12]。しかし、第一原理量子モンテカルロ法は、各ウォーカーの独立な遷移として実装されることから、並列計算に非常に適した手法となっている。

3.3.3 第一原理量子モンテカルロ法によるギャップ算定

第一原理量子モンテカルロ法は、基本的には多体電子系の基底エネルギーを算定する計算手法であり、直接的にはバンドギャップを算定することができない。

2.2.2 節で述べたように、バンドギャップには準粒子ギャップ Δ_{QP} と光学ギャップ Δ_{Ex} とがある。準粒子ギャップ Δ_{QP} は、式 (2.15) に示すように、 E_0^{N+1} 、 E_0^{N-1} 、 $-2E_0^N$ の3項の和からなる。そのため、第一原理量子モンテカルロ法で準粒子ギャップ Δ_{QP} を算定するには、これらの3項の各々を第一原理量子モンテカルロ法で計算し、それらの結果を加算することになる。このとき、モンテカルロサンプリングに伴うエラーバーが3項のそれぞれで生じるが、加算結果には各エラーバーの二乗平均平方根に相当するエラーバーが生じ、統計誤差が大きくなる。

これに対し、光学ギャップ Δ_{Ex} は、式 (2.17) に示すように E_i^N 、 $-E_0^N$ の2項のみからなるため、準粒子ギャップ Δ_{QP} よりもエラーバーを低減できる。そのため、第一原理量子モンテカルロ法を用いた初期の研究 [84] でも、準粒子ギャップではなく光学ギャップを算定している。なお、光学ギャップと準粒子ギャップとの差(エキシトンシフト)は、エキシトンを構成する電子とホールとの束縛エネルギーに相当する。その束縛エネルギーは 0.1 eV 程度であることが知られており [84]、エラーバーに含まれる程度に小さい量である。そのため、このように光学ギャップを算定しても問題はないと考えられる。近年の先行研究 [55] でも、c-TiO₂ のバンドギャップとして光学ギャップを算定している。この先行研究では、エキシトンの束縛エネルギーを Mott-Wannier 公式 $E_b \propto 1/\epsilon_r$ [85] で評価し、比誘電率 ϵ_r が c-TiO₂ では十分に大きいため、束縛エネルギーは無視し得ると結論づけている。このようにエキシトンの束縛エネルギーを無視したときの c-TiO₂ のバンドギャップ算定値を表 3.1 に示す。これらに鑑み、本研究でも GaN のバンドギャップとし

| 遷移 | DMC | LDA | GW |
|--|-------|------|-------|
| $X_{2'\nu} \rightarrow \Gamma_{12c}$ | 2.90 | 1.05 | 2.369 |
| $X_{5\nu} \rightarrow \Gamma_{12c}$ | 5.21 | 3.29 | 4.932 |
| $\Gamma_{15\nu} \rightarrow X_{2c}$ | 4.76 | 2.76 | 3.994 |
| $\Gamma_{25'\nu} \rightarrow X_{2c}$ | 10.76 | 8.27 | 9.921 |
| $\Gamma_{15\nu} \rightarrow \Gamma_{12c}$ | 4.10 | 1.98 | 3.602 |
| $\Gamma_{25'\nu} \rightarrow \Gamma_{15\nu}$ | 6.01 | 5.49 | 5.927 |
| $X_{5\nu} \rightarrow X_{2'\nu}$ | 2.31 | 2.23 | 2.563 |

表 3.1: $c\text{-TiO}_2$ のバンドギャップ算定値。文献 [55] より引用。単位は eV。DMC が、束縛エネルギーを無視して得られた第一原理量子モンテカルロ法による算定値。比較のために LDA と GW 法での算定値も併記する。

て光学ギャップを算定した。

なお、光学ギャップを算定するには励起エネルギー E_i^N を計算する必要があるが、励起状態に対する変分原理には微妙な問題が含まれている。変分原理が成り立つ前提条件として、ターゲットとする状態がハミルトニアン の 1 次元既約表現に属するという条件が必要である [86]。物理の言葉で言えば、非縮退の状態あるいは、あっても偶然縮退の状態のみ成り立つ。この条件を満たさない状態に対しては、状態としては多次元既約表現になっているが、そのサブグループの 1 次元既約表現に従うような試行関数を採用する方策を採らざるを得ない。しかし、実用計算では、これを無視しても結果的には上手くいくことが多い [12]。

3.3.4 第一原理量子モンテカルロ法の並列計算実装

第一原理量子モンテカルロ法では、複数の MPI プロセスに均等にウォーカーが割り当てられ、各々の計算コアの上で各 MPI プロセスが実行される。この様子を図 3.2 に示す。この例では、各計算コアに 20 個ずつウォーカーが割り当てられている。各計算コアは、block と呼ばれる単位でウォーカーの位置更新を並列実行する。例えば、block の長さが 100 の場合は、ウォーカーの位置更新を 100 回行うことになる。ウォーカーの個数は、位置更新の採択や棄却によってタイプステップごとに常に変動する。そのため、block の最初で全ての計算コアに均等に 20 個のウォーカーが割り当てられていても、当該 block の最後にはウォーカーの個数が計算コアごとに異なる。そこで、一つの block が終了すると、各計算コアは相互に MPI 通信を行い、ウォーカーの個数が均等になるようにウォーカーを再分配する。各ウォーカーは相互に独立しているため、このように各計算コアがウォーカーの位置更新を並列実行することができ、第一原理量子モンテカルロ法は並列計算との相性が極めてよい計算手法である。

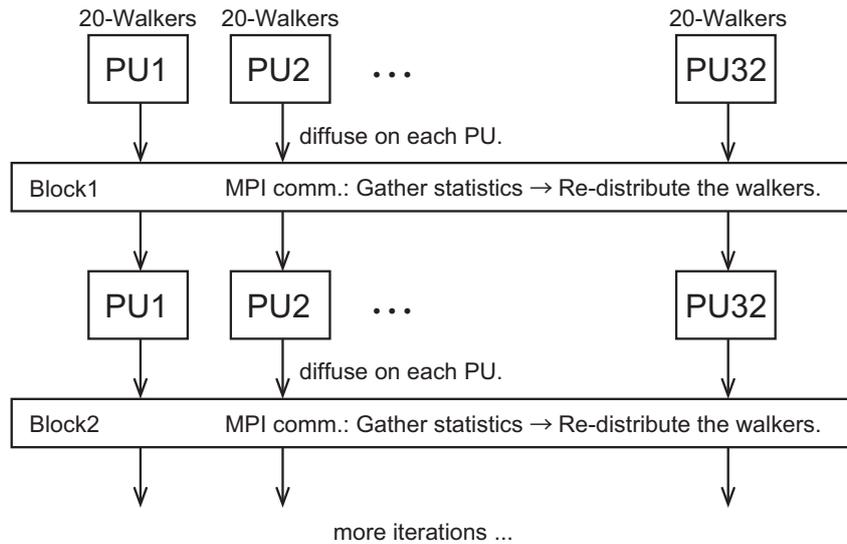


図 3.2: QMC における並列計算の原理図。

前述のようにブロック毎に各計算コアにウォーカーを再分配することをロード・バランシングと呼ぶ。ロード・バランシングを行うと計算コア間に MPI 通信が発生し、従来はその通信コストによって第一原理量子モンテカルロ法のスケールリングが低下することが問題となっていた [87]。しかし、近年では、計算コア間の非同期通信を利用することでスケールリングが向上するようになった。図 3.3 は、CASINO の旧バージョンと新バージョンのスケールリングを示す図である。図 3.3 に示すように、旧バージョンである CASINO 2.6 では、ある程度コア数が増えると CPU 時間の低下が抑制されてしまい、計算効率が向上し難くなる。一方、前述の非同期通信を採用した新バージョンの CASINO 2.8 では、コア数の増加に伴って CPU 時間が線型に低下し、理想的なスケールリングが実現できている。

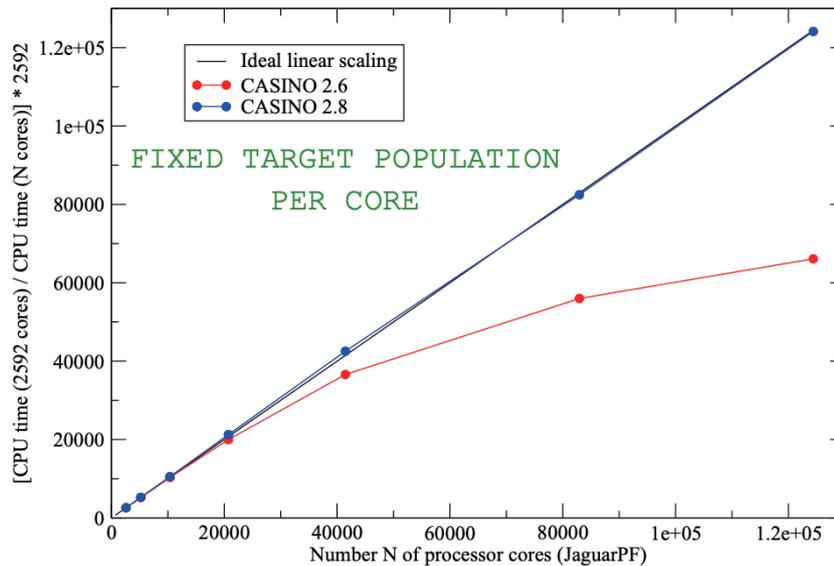


図 3.3: QMC 計算のスケールリング。文献 [87] より引用。

3.4 有限サイズ誤差

3.4.1 誤差の要因の分類

現実の固体にはアボガドロ数程度の電子が含まれるが、このような系の電子状態を第一原理計算で計算するのは現実的ではない。そこで、通常は、周期的境界条件を課した有限サイズのセル内で電子状態を計算することになるが、計算の対象を有限サイズに留めたことで誤差が生じる。これが有限サイズ誤差である。

有限サイズ誤差を考える際には、全エネルギーのそれぞれの項にどのように誤差が入るかという点で誤差の要因を切り分けていく。

まず、全エネルギーを図 3.4 に従って

- (1) 運動エネルギー
- (2) 電子間相関相互作用
- (3) 電子・イオン相互作用

のそれぞれの項に分ける。

(2) の電子間相互作用は、更に

- (2a) 交換相関エネルギー
- (2b) ハートリーエネルギー

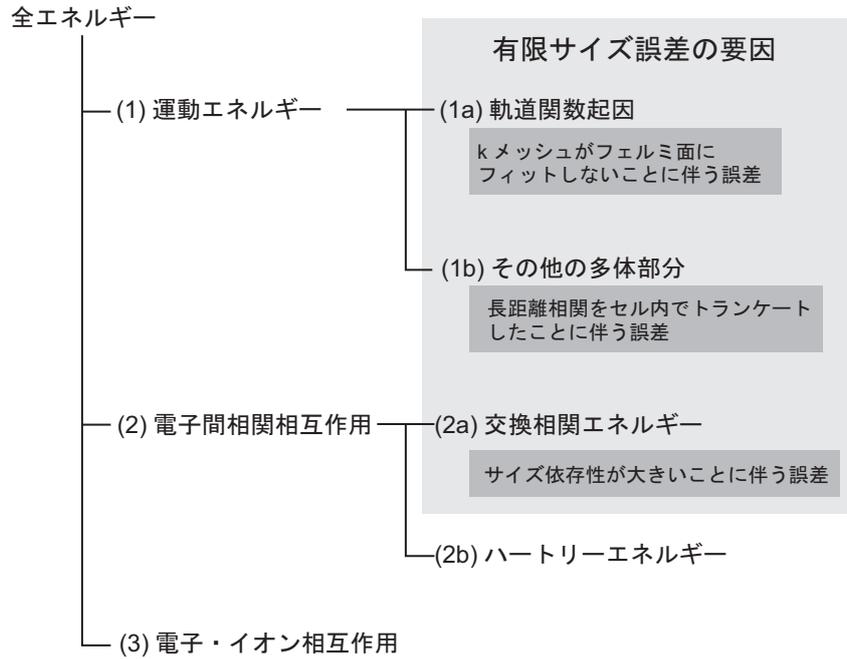


図 3.4: 有限サイズ誤差の要因

に分ける。周期系では、(2b) のハートリーエネルギーは周期的な電荷密度によるクーロンエネルギーで、(2a) の交換相関エネルギーはそれ以外のエネルギーである。

(3) の電子・イオン相互作用と、(2b) のハートリーエネルギーは、ユニットセルの周期性を持つ電荷密度にのみ依存し、これらのサイズ依存性は速く収束するため、有限サイズ誤差としては無視できる程度となる [88]。一方、(1) の運動エネルギーと (2a) の交換相関エネルギーはサイズ依存性が大きく、これらが考察の主な対象となる。

(1) の運動エネルギーについては、二つ要因があり、一つは k 点メッシュがフェルミ面形状にフィットしないことに伴う誤差であり、これを (1a) 一粒子有限サイズ誤差と呼ぶ。もう 1 点は、多体効果を取り入れるためのジャストロ因子から来る。ジャストロ因子が波動関数に含まれると、この部分も曲率、すなわち運動エネルギーに寄与する。ジャストロ因子というのは本来長距離相関を記述するが、有限シミュレーションセルでは長距離相関がセル内にトランケートされる。それが有限サイズ誤差を与えることになる。これを (1b) と分類できる。

3.4.2 有限サイズ誤差の例

本説では有限サイズ誤差の具定例について説明する。表 3.2 は、第一原理量子モンテカルロ法でシリコンのバンドギャップを計算した先行研究 [68] のシミュレーションサイズ依存性を示す表である。なお、 Δ_{QP} は準粒子ギャップであり、 Δ_{EX} は光学ギャップである。

この先行研究では、各遷移に対応したギャップを $2 \times 2 \times 2$ 、 $3 \times 3 \times 3$ 、及び $4 \times 4 \times 4$ のシミュレーションセルで計算している。表 3.2 に示すように、いずれの遷移でもセルサイズが大きくなるほどギャップ値が大きくなることを見て取れる。これは、ギャップ算定に用いた基底エネルギーと第一励起エネルギーの各々に前節の (1a)、(1b)、及び (2a) の各有限サイズが含まれているためである。

| 遷移 | $2 \times 2 \times 2$ | $3 \times 3 \times 3$ | $4 \times 4 \times 4$ |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $\Delta_{\text{QP}}(\Gamma_\nu \rightarrow \Gamma_c)$ | 3.56(6) | 3.9(2) | 4.0(2) |
| $\Delta_{\text{EX}}(\Gamma_\nu \rightarrow \Gamma_c)$ | 3.57(4) | 3.82(9) | 3.9(1) |
| $\Delta_{\text{EX}}(\Gamma_\nu \rightarrow X_c)$ | 1.24(4) | - | 1.8(1) |
| $\Delta_{\text{EX}}(\Gamma_\nu \rightarrow L_c)$ | 2.39(4) | - | 2.8(1) |
| $\Delta_{\text{EX}}(X_\nu \rightarrow X_c)$ | 4.55(4) | 5.01(8) | 5.5(1) |
| $\Delta_{\text{EX}}(L_\nu \rightarrow L_c)$ | 3.77(4) | 4.00(8) | 4.2(1) |

表 3.2: シリコンのバンドギャップ算定値。文献 [68] より引用。単位は eV。

3.4.3 有限サイズ誤差の補正スキーム

密度汎関数法では第一原理量子モンテカルロ法よりも有限サイズ誤差を簡単に回避できる。例えば、(1a) の一粒子有限サイズ誤差については、 k 点メッシュがフェルミ面形状にフィットするように k 点の個数を増やすことで有限サイズ誤差を回避できる。密度汎関数法では計算コストが k 点の個数に対して線型に増加するため、計算コストが大きく増大せず有限サイズ誤差を低減できる [89] また、(2a) の交換相関エネルギーに起因した有限サイズ誤差については、密度汎関数では、無限サイズに外挿したときの交換相関汎関数を使用するため、実質的には取り除かれていると考えてよい [89]。一方、第一原理量子モンテカルロ法で k 点の個数を増やそうとするとセルの体積を増やす必要があるが、第一原理量子モンテカルロ法ではセルの体積の 3 乗に比例してコストが増加するため、密度汎関数法のように k 点の個数を増やして有限サイズ誤差を低減するのが困難である。

第一原理量子モンテカルロ法において有限サイズ誤差を低減するスキームとして種々の方法がある。比較的簡単なスキームは以下の外挿公式を使う方法である [90]。

$$E_\infty^{\text{QMC}} = E_N^{\text{QMC}} + a (E_\infty^{\text{LDA}} - E_N^{\text{LDA}}) \quad (3.62)$$

なお、 E_N^{QMC} は $N \times N \times N$ のスーパーセルで第一原理量子モンテカルロ法で計算したエネルギーであり、 E_N^{LDA} は $N \times N \times N$ のスーパーセルに対応した k メッシュを採用した密度汎関数で計算したエネルギーである。また、 E_∞^{LDA} は、十分に密な k メッシュを採用した密度汎関数で計算したエネルギーであり、 a は適当なフィッティングパラメータである。

また、以下の外挿公式を用いるスキームもある [90]。

$$E(N) = E_\infty + \frac{b}{N} \quad (3.63)$$

なお、 $E(N)$ は、 N 個の電子を含むスーパーセルを採用したときに第一原理量子モンテカルロ法で計算した適当な単位あたりのエネルギーである。また、 E_∞ は、適当な単位あたりの真のエネルギーであり、 b は系に依存したパラメータである。

更に、以下のような Kwee, Zhang and Krakauer (KZK) 補正スキームもある [18]。

$$E_\infty = E_N^{\text{QMC}} + E_\infty^{\text{LDA}} - E_N^{\text{KZK}} \quad (3.64)$$

ここで、 E_N^{KZK} は、(1a) の一粒子有限サイズ誤差と (2a) の交換相関エネルギーに起因した有限サイズ誤差とを模擬した項であり、密度汎関数法で計算される。

3.4.4 Ewald 相互作用と MPC 相互作用

周期的境界条件を課した場合、クーロン相互作用の総和は特定の条件下でしか収束せず、更に収束速度も遅いため [91]、通常はクーロン相互作用を次式の Ewald 相互作用 v_{Ewald} [92] に置き換えて計算する。

$$v_{\text{Ewald}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} + \frac{2\pi}{3\Omega} \mathbf{r}^T \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{r} + \mathcal{O}\left(\frac{r^4}{\Omega^{5/3}}\right) \quad (3.65)$$

式 (3.65) の右辺第 1 項がクーロン相互作用であり、第 2 項がシミュレーションセルの形と大きさに依存した補正項である。なお、 \mathbf{D} は、シミュレーションセルの形に依存したテンソルである。

ハートリー相互作用は $1/r$ 依存性を有する古典的な長距離であり、式 (3.65) の第 1 項とそれに対する補正である第 2 項で適切に表現できる。一方、電子が作り出す XC ホールはその電子の近傍に存在するため、電子と XC ホールとの相互作用を式 (3.65) で表すと、その右辺第 2 項の補正がアーティファクトとなる。これが原因で (2a) の交換相関エネルギーに起因した有限サイズ誤差が生じる。そのため、第一原理量子モンテカルロ法では、クーロン相互作用を Model Periodic Coulomb (MPC) [93] に置き換えて計算することで、(2a) の有限サイズ誤差を低減する方策が採られる。MPC 相互作用 V_{MPC} は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} V_{\text{MPC}} = & \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} f(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \sum_i \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) [v_{\text{Ewald}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) - f(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})] d\mathbf{r} \\ & - \frac{1}{2} \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') [v_{\text{Ewald}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - f(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (3.66)$$

なお、 $f(\mathbf{r})$ は、ウィグナーザイツセル内では $1/r$ 依存性を有し、ウィグナーザイツセルの外側では 0 となる関数である。また、MPC 相互作用のエネルギー値は

$$\begin{aligned} \langle V_{\text{MPC}} \rangle &= \frac{1}{2} \int_{\Omega} \int_{\Omega} \rho_{\text{XC}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') f(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_{\Omega} \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') v_{\text{Ewald}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (3.67)$$

となる [88]。但し、 $\rho(\mathbf{r})$ は電子密度であり、 $\rho_{\text{XC}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は

$$\rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle \quad (3.68)$$

を電子の対密度としたとき、

$$\rho_{\text{XC}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}) = \rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \quad (3.69)$$

で与えられる XC ホールである。式 (3.67) の右辺第 1 項は、電子とそれが作り出す XC ホールとの相互作用を表すが、関数 f によってウィグナーザイツセルの内側の相互作用のみが積分されるため、式 (3.65) の第 2 項のようなアーティファクトが入らず、(2a) の有限サイズ誤差を低減することができる。また、式 (3.67) の右辺第 2 項はハートリーエネルギーであるが、これについては Ewald 相互作用 v_{Ewald} で正しく記述できる。

第4章 擬ポテンシャル法と芯電子/価電子分割の問題

4.1 擬ポテンシャル法の概略

4.1.1 擬ポテンシャル法の考え方

芯電子は化学結合にほとんど寄与しないため、価電子の波動関数と芯電子の波動関数との直交性を厳密に考えなくても、固体中における価電子の状態は上手く記述できると考えられる。よって、ある原子を中心にしたときに芯電子が存在している距離を r_c とすると、 $r_c < r$ となる距離 r では真の波動関数と一致し、 $r_c > r$ となる距離 r では空間的になめらかに変動する実効的な波動関数で価電子の波動関数を近似しても、固体の性質はこの波動関数でうまく記述できる。このような実効的な波動関数を与えるような実効的なポテンシャルを構成すると、より少ない平面波基底で波動関数を展開でき、計算効率が上がる。これが擬ポテンシャル法の基本的な考え方である。

4.1.2 ノルム保存型擬ポテンシャル

ノルム保存型擬ポテンシャル [94] は、 $r_c < r$ となる距離 r において、真の波動関数と擬波動関数のそれぞれのノルムが一致するように作られる擬ポテンシャルである。この条件は、直感的には、 $r > r_c$ から同じに見えるように、領域 $r < r_c$ に含まれる電荷数が同じになるように擬ポテンシャルを構成するというものである。擬ポテンシャルを具体的に構成するには、シュレーディンガー方程式を数値的に逆に解くことで、上記のような擬波動関数を解として与えるような擬ポテンシャルを見つければよい。なお、具体的な構成方法は付録で説明する。付録にあるように、ノルム保存型擬ポテンシャルは以下のような形となる。

$$\hat{v}_{\text{NC}}(r) = \sum_{\ell=0}^{\infty} v_{\ell}(r) |\ell\rangle \langle \ell| \quad (4.1)$$

ポテンシャルの感じ方は価電子の軌道角運動量 ℓ ごとに異なるため、擬ポテンシャル $\hat{v}_{\text{NC}}(r)$ には、は軌道角運動量 ℓ ごとにポテンシャル成分を射影するための射影演算子 $|\ell\rangle \langle \ell|$ が含

まれる。 $\ell = \ell'$ の項を和記号の外に出すと

$$\begin{aligned}\hat{v}_{\text{NC}}(r) &= \hat{v}_{\ell'}(r) + \sum_{\ell=0}^{\infty} (v_{\ell}(r) - v_{\ell'}(r)) |\ell\rangle \langle \ell| \\ &= \hat{v}_{\text{loc}}^{\text{ion}}(r) + \hat{v}_{\text{nl}}(r)\end{aligned}\quad (4.2)$$

となるが、

$$\hat{v}_{\text{loc}}^{\text{ion}}(r) := \hat{v}_{\ell'}(r) \quad (4.3)$$

を局所部分と言い、

$$\hat{v}_{\text{nl}}(r) := \sum_{\ell=0}^{\infty} (v_{\ell}(r) - v_{\ell'}(r)) |\ell\rangle \langle \ell| \quad (4.4)$$

を非局所部分と言う。擬ポテンシャルのどの角運動量成分を局所部分とするかは人為的に行われるが、この操作を局所・非局所部分分割の選択という。このように局所部分 $\hat{v}_{\text{loc}}^{\text{ion}}$ と非局所部分 \hat{v}_{nl} とを有する擬ポテンシャルはセミローカル擬ポテンシャルと呼ばれる。

擬ポテンシャルは、なるべく多くの系に適用できるのが望ましいが、多くの系に適用できる擬ポテンシャルはトランスファラビリティ（転用可能性）が良いと言い、逆に適用できる系が少ない擬ポテンシャルはトランスファラビリティが悪いと言う。ノルム保存型擬ポテンシャルは、トランスファラビリティが良い擬ポテンシャルである。また、トランスファラビリティの他に、擬ポテンシャルの性能を硬さで表すこともある。硬い擬ポテンシャルとは、擬波動関数を平面波で展開するとき、大きなカットオフエネルギーが必要な擬ポテンシャルである。逆に、柔らかい擬ポテンシャルとは、小さなカットオフエネルギーで擬波動関数を平面波展開できる擬ポテンシャルである。ノルム保存型擬ポテンシャルは、比較的硬い擬ポテンシャルである。

4.1.3 ウルトラソフト擬ポテンシャル

ウルトラソフト擬ポテンシャル [95] は、擬ポテンシャルの局所部分を任意に浅くすることで平面波で擬波動関数を展開するときのカットオフエネルギーを低くできる柔らかい擬ポテンシャルである。そのため、密度汎関数法でウルトラソフト擬ポテンシャルを使用すると、ノルム保存型擬ポテンシャルを使用する場合と比較して計算コストを大きく減らすことができる。但し、擬ポテンシャルの局所部分を本来よりも浅くするため、コア領域 $r < r_c$ における電荷量が実際よりも不足する。密度汎関数法では不足分の電荷量を補って計算をすることができるが、第一原理量子モンテカルロ法ではそれができない。そのため、ウルトラソフト擬ポテンシャルは、密度汎関数法では使用できるものの、第一原理量子モンテカルロ法では使用することができない。

詳細については付録で述べるが、ノルム保存型擬ポテンシャルと同様にウルトラソフト擬ポテンシャルも以下のように局所部分と非局所部分の和となる。

$$\hat{v}_{\text{US}}(r) = \hat{v}_{\text{loc}}^{\text{ion}}(r) + \sum_{ij} D_{ij}^0 |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (4.5)$$

4.1.4 生成法と参照状態

擬ポテンシャルは、シュレーディンガー方程式を数値的に逆に解くことで生成されるが、その方法としては密度汎関数法、ハートリー・フォック法、結合クラスター法、及びディラック・フォック法等がある。また、擬ポテンシャルを選定する場合には、どの擬ポテンシャルを生成したときの参照状態にも留意する必要がある。擬ポテンシャルは対象とする原子のエネルギー準位が再現されるように生成されるが、原子の価数状態によってエネルギー準位も異なる。このように擬ポテンシャルを生成するときに参照する価数状態やエネルギー準位を参照状態と言う。

4.1.5 相対論効果

原子番号が大きな原子では、最内核の $1s$ 電子が電荷数が大きい原子核に強く引きつけられる。その結果、 $1s$ 電子の速度の期待値は光速に近くなり、その質量も増大する。そのため、原子番号が大きな原子の擬ポテンシャルは、このような相対論的效果を取り込まなければならない。具体的には、シュレーディンガー方程式の代わりにディラック方程式

$$(c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\boldsymbol{p}} + \beta mc^2 + V)\phi = E \cdot \phi$$

$$\alpha_w = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \boldsymbol{\sigma}_w \\ \boldsymbol{\sigma}_w & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad w = (x, y, z) \quad (4.6)$$

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

$$\boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{I} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

$$(4.9)$$

を数値的に逆に解くことで相対論的效果を取り込んだ擬ポテンシャルを得ることができる。

4.1.6 Projector Augmented Wave 法

擬ポテンシャル法では、計算対象を価電子に限定することにより計算コストを減らすことができる一方で、芯電子の情報が失われてしまう。これにより、微細構造定数の算定

が困難になったり、そもそも擬ポテンシャルで得られた結果の信頼性が事前に分からないという問題がある [96]。このような擬ポテンシャル法の欠点を解決するのが projector augmented wave (PAW) 法である [97]。詳細については付録で述べるが、PAW 法は、真の波動関数を擬波動関数に写す線形変換を構築することで、擬波動関数を求める方策である。

4.1.7 全電子計算

擬ポテンシャルを用いずに第一原理計算を行う手法として全電子計算がある。Augmented Plane Wave (APW) 法 [98] や Linearized Augmented Plane Wave (LAPW) 法 [99] 等があり、WIEN2k [100] 等の計算パッケージに実装されている。

第一原理量子モンテカルロ法でも原理的には全電子計算をすることは可能である [101]。第一原理量子モンテカルロ法における全電子計算の統計誤差は原子番号 Z に対して $O(Z^5)$ – $O(Z^{6.5})$ 程度である [102, 103, 101]。したがって、水素やヘリウムに対して全電子計算を行うことは現実的には可能であるものの、これらよりも重い原子を含む系に対して全電子計算を行っても、現実的な時間で統計誤差を収束させるのは困難である。更に、リチウム以降の原子に対して全電子計算を行う場合には電子軌道をガウス型軌道やスレーター型軌道で展開する必要がある [104]。そのため、第一原理量子モンテカルロ法では擬ポテンシャルの利用は不可避である。

4.2 各手法での取り扱い概略

本説では、密度汎関数法と第一原理量子モンテカルロ法をそれぞれ定式化した際、擬ポテンシャルがどの項に現れるのかを考える。

4.2.1 密度汎関数法での取り扱い

密度汎関数法で解くべき方程式は、一電子方程式である式 (3.24) の Kohn-Sham 方程式である。再掲すると、 N 電子系については

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \cdot \psi_i(\mathbf{r}), \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (4.10)$$

であるが、この中の有効ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ は式 (3.28) に示したように以下の形をとる。

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{\text{XC}}(\mathbf{r}) - \mu \quad (4.11)$$

ここで、 $v(\mathbf{r})$ を定義する式 (3.6) において $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}$ は定数であるから、これがゼロとなるようにエネルギーの原点をとって式 (3.6) を整理すると、

$$v(\mathbf{r}) = - \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|} \quad (4.12)$$

となる。なお、添字の j は個々の原子に付けられたラベルであり、ここでは原子の総数が M 個であるとしている。ハートリー項については、

$$\int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \sum_{i=1}^N \delta^3(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r}' = \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} \quad (4.13)$$

となるが、 i 番目の電子が属する原子を明示し、更にそれが価電子と芯電子のどちらかを明示すると、

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} = \sum_{j=1}^M \left[\sum_{e \in C_j} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_e|} + \sum_{e \in V_j} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_e|} \right] \quad (4.14)$$

となる。但し、 C_j は j 番目の原子の芯電子からなる集合であり、 V_j は j 番目の原子の価電子からなる集合である。これにより、有効ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ は

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^M \left[-\frac{Z_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|} + \sum_{e \in C_j} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_e|} + \sum_{e \in V_j} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_e|} \right] + \mu_{\text{XC}}(\mathbf{r}) - \mu \quad (4.15)$$

となる。 $\mathbf{R}_j = \mathbf{0}$ を原点にとり直すと、式 (4.15) における原子核と芯電子のそれぞれのからの寄与分

$$W_{\text{DFT}}(\mathbf{r}) = -\frac{Z_j}{r} + \sum_{e \in C_j} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_e|} \quad (4.16)$$

が、式 (4.2) のノルム保存型擬ポテンシャル \hat{v}_{NC} や式 (4.5) のウルトラソフト擬ポテンシャル \hat{v}_{US} に置換されることになる。

4.2.2 第一原理量子モンテカルロ法での取り扱い

第一原理量子モンテカルロ法が解くべき方程式は、一電子方程式ではなく、式 (3.7) の多体シュレーディンガー方程式である。再掲すると、

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E \cdot \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (4.17)$$

であるが、式 (3.4) - (3.6) によりハミルトニアン \hat{H} の中身は次のようになる。

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (4.18)$$

式 (4.12) を導いたときと同様に右辺第3項がゼロとなるようにエネルギーの原点をとり、更に式 (4.14) 及び式 (4.15) と同様の手順をとると、

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{j=1}^M \left[-\frac{Z_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|} + \sum_{e \in C_j} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_e|} + \sum_{e \in V_j} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_e|} \right] \quad (4.19)$$

となる。 $\mathbf{R}_j = \mathbf{0}$ を原点にとり直すと、密度汎関数法の場合と同様に原子核と芯電子のそれぞれからの寄与

$$W_{\text{QMC}}(\mathbf{r}) = -\frac{Z_j}{r} + \sum_{e \in C_j} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_e|} \quad (4.20)$$

が擬ポテンシャルに置換される部分となる。

4.2.3 擬ポテンシャル導入に伴う局所誤差

第一原理量子モンテカルロ法の算定対象は系の基底エネルギーであるが、擬ポテンシャルを用いたことに伴うバイアスがエネルギー算定値に以下のように含まれる。インポートランスサンプリングにより関数 $f(\mathbf{R}, t) = \Psi(\mathbf{R}, t) \Psi_T(\mathbf{R})$ の時間発展は式 (3.52) で記述されることになるが、ハミルトニアン \hat{H} の中で式 (4.2) のセミローカル形式の擬ポテンシャル $\hat{v}_{\text{NC}} = \hat{v}_{\text{loc}}^{\text{ion}} + \hat{v}_{\text{nl}}$ を使用すると、式 (3.52) は

$$\frac{\partial}{\partial t} f = \frac{1}{2} \nabla^2 f - \nabla \cdot (\mathbf{v}_D f) - \frac{(\hat{H} - E_T) \Psi_T}{\Psi_T} \cdot f + \left\{ \frac{\hat{v}_{\text{nl}} \cdot \Psi_T}{\Psi_T} - \frac{\hat{v}_{\text{nl}} \cdot \Phi}{\Phi} \right\} f \quad (4.21)$$

となる [12]。但し、

$$\Phi(\mathbf{R}, t) = \exp(-\hat{H}t) \Psi_T(\mathbf{R}) \quad (4.22)$$

と置いた。式 (4.21) に擬ポテンシャルの非局所部分 \hat{v}_{nl} が現れたことにより、任意の \mathbf{R} や t に対して関数 f の値は必ずしも正とはならず [12]、関数 f を確率として解釈することができなくなる。この問題を避けるための方策として局所化近似がある [105]。局所化近似では、式 (4.21) において非局所部分 \hat{v}_{nl} が現れる最終項をゼロとする。

$$\frac{\hat{v}_{\text{nl}} \cdot \Psi_T}{\Psi_T} - \frac{\hat{v}_{\text{nl}} \cdot \Phi}{\Phi} = 0 \quad (4.23)$$

試行関数 Ψ_T が真の基底状態の波動関数 Ψ_0 に十分近い場合、局所化近似に伴う誤差は十分に小さく、 $(\Psi_T - \Psi_0)^2$ に比例することが知られている [105]。しかし、全ての系で局所化近似は全ての系で上手くいくとは限らない。例えば、3d 元素では凝集エネルギーの誤差が 0.2 eV - 0.3 eV 程度と大きくなり [106, 107]、4d 元素では更にその誤差が大きくなる [108]。このように局所化近似に伴って発生する誤差をバイアスを局所誤差と呼ぶ。

4.2.4 擬ポテンシャルの生成法

4.3 芯電子/価電子分割の問題

4.3.1 分割の恣意性

擬ポテンシャルは、固体の性質の大部分は芯電子よりも価電子に強く依存するという事実に基づき、芯電子と原子核のそれぞれのポテンシャルを、実際の原子核よりも弱いポテンシャルに置換するという発想に基づいている [109]。そのため、擬ポテンシャルを構築する場合には、ある軌道にある電子が原子の性質に与える影響を予め見定め、その影響が軽微ならばその電子を芯電子に分類し、影響が大きいなら価電子に分類する [110]。但し、これでは芯電子/価電子分割に恣意性が入り、算定結果が分割の仕方によって変わってしまうことがある。実際、II-IV 族半導体では、 d 電子のエネルギーが価電子帯に存在するため、 d 電子を芯電子として取り扱っているとバンド構造が実験と大きく異なってしまふ [111]。この先行研究 [111] は、CdS のバンド構造を密度汎関数法で算定しており、以下の表 4.1 のように Cd に対して 2 種類の芯電子/価電子分割を行っている。なお、「/」は、芯電子/価

| 芯電子/価電子分割 | 芯電子 | 価電子 |
|---------------------|----------------|---------------|
| [Kr] $4d^{10}/5s^2$ | [Kr] $4d^{10}$ | $5s^2$ |
| [Kr] $/4d^{10}5s^2$ | [Kr] | $4d^{10}5s^2$ |

表 4.1: 先行研究 [111] における Cd の芯電子/価電子分割。

電子分割の境界線である。 $[\text{Kr}]4d^{10}/5s^2$ は Cd の $4d$ 電子を芯電子として扱う芯電子/価電子分割であり、 $[\text{Kr}]/4d^{10}5s^2$ は Cd の $4d$ 電子を価電子として扱う芯電子/価電子分割である。計算の結果、Cd の $4d$ 電子を芯電子として扱うと価電子帯のバンド幅が 11.7 eV であるのに対し、Cd の $4d$ 電子を価電子として扱うと価電子帯のバンド幅が 12.3 eV になり、実験値 (12.5 eV) に近いバンド幅が得られると考察している。

III-V 族半導体でも状況は似ており、 d 電子のエネルギーが比較的高く価電子帯のバンド構造に d 電子が大きく影響を与えるため、 d 電子を芯電子に含めるとバンド構造が実験と大きく異なってしまふ [112]。この先行研究では、GaN のバンド構造を GW 法で算定しており、以下の表 4.2 のように Ga に対して 2 種類の芯電子/価電子分割を行っている。 $[\text{Ar}]3d^{10}/4s^24p^1$ は Ga の $3d$ 電子を芯電子として扱う芯電子/価電子分割であり、

| 芯電子/価電子分割 | 芯電子 | 価電子 |
|--------------------------------|-----------------------|-------------------|
| $[\text{Ar}] 3d^{10}/4s^24p^1$ | $[\text{Ar}] 3d^{10}$ | $4s^24p^1$ |
| $[\text{Ar}] /3d^{10}4s^24p^1$ | $[\text{Ar}]$ | $3d^{10}4s^24p^1$ |

表 4.2: 先行研究 [112] における Ga の芯電子/価電子分割。

$[\text{Ar}]/3d^{10}4s^24p^1$ は Ga の $3d$ 電子を価電子として扱う芯電子/価電子分割である。算定結果を図 4.1 に示す。図 4.1 に示すように、Ga の $3d$ 電子を価電子として扱う場合 (実線) では、Ga の $3d$ 電子を芯電子として扱う場合 (点線) よりもバンドギャップが狭くなっている。

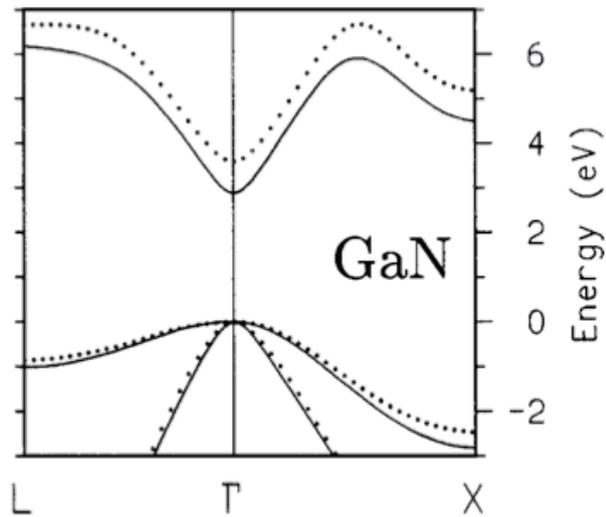


図 4.1: 芯電子/価電子分割によって GaN のバンド構造が変わることを示す図。文献 [112] より引用。実線は、Ga の $3d$ 電子を価電子として扱ったときのバンド分散曲線である。点線は、Ga の $3d$ 電子を芯電子として扱ったときのバンド分散曲線である。

4.3.2 コア偏極

芯電子/価電子分割は、コア偏極とも関連する [110]。ナトリウムのようにコアが偏極し易い原子では、偏極によって芯電子と価電子のそれぞれの軌道の重なりが大きくなるため、芯電子と価電子との相関が価電子に与える影響も大きくなる [113]。この影響を模擬したのが core-polarization-potential (CCP) であり [114]、CCP を使うと価電子軌道が芯電子軌道に近づくことが知られている [113]。また、第一原理量子モンテカルロ法で CCP を使用してナトリウムのバンド幅を算定した先行研究 [115] では、コア偏極によって占有状態のバンド幅が 0.01-0.05 eV 程度だけ僅かに減少すると報告されている。

4.4 III-V 族半導体のバンドギャップ

4.4.1 実験値

III-V 族半導体の多くは直接遷移型の半導体である。そのため、GaN に限らず、元素置換によって等のような直接遷移型の系を作ることができ、これらの系でセミコアの影響を調べることができる。また、III-V 族半導体は、LED や太陽電池等への応用が期待される重要な化合物であり [1, 2, 3, 4, 5]、バンドギャップ等の様々な実験値が豊富にある。例えば、AlN と GaN のバンドギャップの実験値はそれぞれ 6.28 eV [116, 117]、3.4 eV [118, 119, 40] であることが 1970 年代に既に報告されている。但し、InN は、熱的に不安定であることや、In と N のそれぞれの原子半径が大きくなることにより結晶成長が難しいことが知られている。[120, 121, 122] そのため、InN のバンドギャップを実験的に難しく、当初は 1.89 eV [123] であると報告されていたものの、その後は 0.7 eV. [124, 125, 126, 127, 41] 程度であると報告されている。これらの実験値を表 4.3 に示す。

| 半導体 | バンドギャップの実験値 |
|-----|----------------------------------|
| GaN | 3.4 eV [118, 119, 40] |
| AlN | 6.28 eV [116, 117] |
| InN | 1.89 eV [123] |
| | 0.7 eV. [124, 125, 126, 127, 41] |

表 4.3: 各半導体のバンドギャップの実験値。

4.4.2 第一原理計算

第一原理計算で III-V 族半導体のバンドギャップを算定した先行研究も多数ある。密度汎関数法ではギャップ問題が生ずるため、これを解消するために自己相互作用補正 (Self-Interaction Correction: SIC) [128] で III-V 族半導体のバンドギャップを評価した例があ

る [5]。また、LDA+ U で GaN のバンドギャップを評価した例もある [129, 130, 131, 132]。InN に関しては、In の $4d$ 電子を価電子として扱う LDA による初期の研究では InN をギャップレス (金属) と予見していた [133]。その後の研究では、SIC で InN を絶縁体として予見した [38, 39]。また、GW 法を InN に適用した研究 [134] では、最近の実験値である 0.7 eV [41] に近い 0.69 eV 程度のギャップ値が得られている。これらの算定値を表 4.4 に示す。

| 半導体 | 方法 | バンドギャップの算定値 |
|-----|----------|----------------|
| GaN | SIC | 4.0 eV [5] |
| | LDA+ U | 2.17 eV [129] |
| | LDA+ U | 2.4 eV [130] |
| | LDA+ U | 3.52 eV [131] |
| | LDA+ U | 2.489 eV [132] |
| InN | LDA | -0.40 eV [133] |
| | SIC | -0.19 eV [38] |
| | SIC | -0.21 eV [39] |
| | GW | 0.69 eV [39] |

表 4.4: 第一原理計算による各半導体のバンドギャップの算定値。

第5章 研究の方法

5.1 計算手順

第一原理量子モンテカルロ法で計算を行うには、擬ポテンシャルの準備と試行関数の生成が必要である。本説ではこれらの事項について説明する。

5.1.1 擬ポテンシャルの準備

1.5.2 節で述べたように、本研究では、我々の社会に必要な極めて重要な材料であり、バンドギャップ等の実験値が豊富な GaN を対象系に据える。GaN には閃亜鉛鉱型とウルツ型の結晶多形が存在するが、本研究ではウルツ型の GaN を第一原理量子モンテカルロ法による計算対象とする。計算に際しては Ga と N のそれぞれの擬ポテンシャルが必要となる。Ga については、 d 電子が GaN のバンドギャップに与える影響を調べるため、ラージコアとスモールコアの2種類の擬ポテンシャルを用意した。芯電子と価電子の分割を“/”で表すと、ラージコアの芯電子/価電子分割は $[\text{Ar}]3d^{10} / 4s^2 4p^1$ であり、 $4s$ 電子と $4p$ 電子を価電子として扱った。また、ラージコアの擬ポテンシャルとして、ノルム保存擬ポテンシャルの Trail-Needs 擬ポテンシャル [135] を使用した。

一方、スモールコアの芯電子/価電子分割は $[\text{Ar}] / 3d^{10} 4s^2 4p^1$ であり、 $3d$ 電子、 $4s$ 電子、及び $4p$ 電子を価電子として扱った。スモールコアの擬ポテンシャルとして、ノルム保存擬ポテンシャルを Opium [136] で生成した。なお、窒素については、 $2s$ 電子と $2p$ 電子とを価電子として扱う Trail-Needs 擬ポテンシャルを使用した。

4.1.2 節で説明したように、擬ポテンシャルを計算機で使用するには、どの角運動量成分を局所部分とするかを選択する必要がある。本研究では、スモールコアの擬ポテンシャルについては s 軌道を局所成分として選択した。 d 軌道よりも大きな角運動量成分をトラジェクトして

$$|s\rangle \langle s| + |p\rangle \langle p| + |d\rangle \langle d| \approx 1 \quad (5.1)$$

と近似すると、式 (4.2) によりスモールコアの Ga の擬ポテンシャルは

$$\hat{v}_s + (\hat{v}_p - \hat{v}_s) |p\rangle \langle p| + (\hat{v}_d - \hat{v}_s) |d\rangle \langle d| \quad (5.2)$$

となり、 \hat{v}_s が局所成分となる。このように s 軌道を局所成分として選択したのは、ゴースト準位の発生を抑制するためである。すなわち、 p 軌道のポテンシャル \hat{v}_p や d 軌道の

ポテンシャル \hat{v}_d は s 軌道のポテンシャル \hat{v}_s よりも深いため、 \hat{v}_d を局所部分に据えると、式 (5.1) の近似が不十分であることに起因して p 電子や s 電子が d 軌道のポテンシャル \hat{v}_d に捕まるというアーティファクトが生じ、これにより本来は存在しないはずのゴースト準位が発生する可能性があるためである。同様に、 \hat{v}_p を局所部分に据えると、 s 電子が p 軌道のポテンシャル \hat{v}_p に捕まってゴースト準位が発生する可能性がある。 \hat{v}_s を局所部分に据えればこのような問題の発生が抑制されるため、本研究では s 軌道を局所成分として選択した。

一方、ラージコアの擬ポテンシャルについては、 d 軌道を局所成分として選択した。これにより、ラージコアの Ga の擬ポテンシャルは

$$\hat{v}_d + (\hat{v}_s - \hat{v}_d) |s\rangle \langle s| + (\hat{v}_p - \hat{v}_d) |p\rangle \langle p| \quad (5.3)$$

となる。なお、 d 軌道が存在しないラージコアの擬ポテンシャルで s 軌道を局所成分として選択すると、非局所部分が p 軌道のみとなり s 軌道が含まれなくなってしまい、 s 電子の記述性が悪くなるため、このように d 軌道を局所成分として選択した。同じ理由で窒素についても d 軌道を局所成分として選択し、

$$\hat{v}_d + (\hat{v}_p - \hat{v}_d) |p\rangle \langle p| + (\hat{v}_d - \hat{v}_d) |d\rangle \langle d| \quad (5.4)$$

を窒素の擬ポテンシャルとした。

5.1.2 試行関数の生成

試行関数の生成に際しては、ウルツ鉱型の GaN を密度汎関数法で構造緩和した構造を使用した。構造緩和によって c 軸方向の格子定数が若干増大したものの、増大の程度は実験値 [134] の 0.3% 程度に過ぎない。第一原理量子モンテカルロ法の試行関数として、式 (3.35) のスレーター・ジャストロ型試行関数を生成した。スレーター・ジャストロ型試行関数のスレーター行列式

$$\mathbf{D}_S(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (5.5)$$

の各成分を構成する Kohn-Sham 軌道 $\phi_i(\mathbf{r})$ 、($i = 1, 2, \dots, N$) は、一般化汎関数近似 (GGA) を採用した密度汎関数法で生成した。その密度汎関数法における k -メッシュのサイズは $4 \times 4 \times 2$ とし、平面波のカットオフエネルギー E_{cut} は 100 Ry とした。これらの条件により、電子の全エネルギーは、 k -メッシュのサイズを $8 \times 8 \times 4$ としたときのエネルギー値に対して 0.0046 Ry/cell 以下の範囲で収束した。なお、密度汎関数法の計算パッケージとして Quantum Espresso [14] を使用した。

本研究では、GaNのバンドギャップとして光学ギャップを算定する。そのため、上記の条件で基底状態の試行関数を生成すると共に、第一励起状態の試行関数も生成した。具体的には、スレーター・ジャストロ型試行関数(式(3.35))のスレーター行列式 \mathbf{D}_S を構成する複数の軌道のうち、一つを最低非占有状態(CBM)に対応した軌道とし、残りを占有状態に対応した軌道とすることで、第一励起状態の多体波動関数を生成する方策[137, 115, 55, 68]を採用した。

なお、Quantum Espresso等の密度汎関数法の計算パッケージが出力するKohn-Sham軌道 $\phi_i(\mathbf{r})$ は平面波で展開された状態となっている。

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}}^{k_{\max}} c_{\mathbf{k}} \cdot e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (5.6)$$

平面波展開は、総和の上限 k_{\max} を大きくすることでKohn-Sham軌道 $\phi_i(\mathbf{r})$ の記述精度を向上させることができるという利点がある。しかし、空間内のある一点 \mathbf{r} におけるKohn-Sham軌道 $\phi_i(\mathbf{r})$ の値を求めるには、平面波の個数だけ展開係数 $c_{\mathbf{k}}$ を足し合わせる必要があり、上限 k_{\max} が大きいほど計算時間が長くなる。これを避けるための方策としてB-spline基底(blip基底)で一電子軌道を展開する方策があり[138]、本研究でもこの方策を採用する。blip基底 $\Theta_s(\mathbf{r})$ は、グリッド点 $\mathbf{R}_s = (X_s, Y_s, Z_s)$ の近傍に局在した関数である。隣接するグリッド点同士の間隔を a とすると、blip基底 $\Theta_s(\mathbf{r})$ は、グリッド点 $\mathbf{R}_s = (X_s, Y_s, Z_s)$ から X 方向、 Y 方向、 Z 方向の各々に $2a$ だけ離れた領域の内側においてのみ非ゼロとなり、その領域の外側ではゼロとなるように次のように構成される。

$$\Theta_s(\mathbf{r}) = B((x - X_s)/a) \cdot B((y - Y_s)/b) \cdot B((z - Z_s)/c) \quad (5.7)$$

ここで、 $B(\xi)$ は次式で定義される。

$$B(\xi) = \begin{cases} 1 - \frac{3}{2}\xi^2 + \frac{3}{4}|\xi|^3 & 0 \leq |\xi| \leq 1 \\ \frac{1}{4}(2 - |\xi|)^3 & 1 \leq |\xi| \leq 2 \\ 0 & 2 \leq |\xi| \end{cases} \quad (5.8)$$

blip基底 $\Theta(\mathbf{r})$ を用いると、Kohn-Sham軌道 $\phi_i(\mathbf{r})$ は次のように展開される。

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_s a_s \Theta_s(\mathbf{r}) \quad (5.9)$$

グリッド点 $\mathbf{R}_s = (X_s, Y_s, Z_s)$ から各方向に $2a$ だけ離れた領域の内側においてのみ非ゼロとなるというblip基底 $\Theta(\mathbf{r})$ の性質から、任意の一点 \mathbf{r} で非ゼロとなる基底の個数は64個しかない。よって、計算対象の系の規模や性質に関わらず、ある点 \mathbf{r} でのKohn-Sham軌道 $\phi_i(\mathbf{r})$ の値を算出するには高々64個のblip基底 $\Theta(\mathbf{r})$ の展開係数 a_s だけを足し合わせればよく、平面波基底と比較して一電子軌道を評価するのに要する計算時間が大幅に短縮される。但し、blip基底で展開すると、平面波基底で展開する場合と比較して波動関数のデータ量が多くなるため、メモリに波動関数のデータが乗るかどうかを注意する必要がある。

5.2 量子モンテカルロ計算

5.2.1 ジャストロ因子のパラメータ最適化

第一原理量子モンテカルロ法における統計誤差は、試行関数が真の基底波動関数に近いほど小さくなり、その結果、統計誤差の収束に要する計算機コストも小さくできる。真の基底波動関数に近い試行関数は「質が良い」と言う。質が良い試行関数を得るには、試行関数から得られるエネルギーをなるべく小さくする必要がある。そこで、拡散量子モンテカルロ法に先立ち、変分量子モンテカルロ法で試行関数の最適化を行う。通常は、試行関数のジャストロ因子が最適化の対象となる。最適化手法としては、全エネルギーを最小化するエネルギー最適化法 [102] と、エネルギーの分散値を最小化する分散値法 [12] とがあり、本研究ではこれらを併用した。また、本研究では、第一原理量子モンテカルロ法の計算パッケージとして CASINO [13] を用いた。CASINO にはジャストロ因子の変分パラメータとして式 (3.36) の u 項、式 (3.37) の χ 項、式 (3.38) の f 項、及び式 (3.39) の p 項があり、これらに含まれる各パラメータを以下のように最適化した。

まず、スモールコアの基底状態の試行関数に対しては、表 5.1 に従い、エネルギー最適化法のみを利用して u 項と χ 項とを最適化した。最適化は 6 回行い、最適化の前後においてエネルギーは $-138.389(3)$ a.u./prim.cell \rightarrow $-141.860(1)$ a.u./prim.cell となった。

| 最適化回数 | C | u 項 | | | χ 項 | | | p 項 | エネルギー変化 (a.u./prim.cell) |
|-------|-----|-------|-------|------------|----------|----------|--------------|-------|--|
| | | N_u | L_u | α_m | N_χ | L_χ | β_{mI} | a_A | |
| 1 回目 | 3 | 3 | 3 | ○ | - | - | - | - | $-138.389(3) \rightarrow -141.346(1)$ |
| 2 回目 | 3 | 8 | 3 | ○ | 3 | 3 | ○ | - | $-141.434(1) \rightarrow -141.8003(8)$ |
| 3 回目 | 3 | 8 | 3 | ○ | 8 | 3 | ○ | - | $-141.8091(8) \rightarrow -141.859(1)$ |
| 4 回目 | 3 | 8 | 3 | ○ | 8 | 3 | ○ | - | $-141.8574(9) \rightarrow -141.858(1)$ |
| 5 回目 | 3 | 8 | 3 | ○ | 8 | 3 | ○ | - | $-141.8600(9) \rightarrow -141.856(1)$ |
| 6 回目 | 3 | 8 | 3 | ○ | 8 | 3 | ○ | - | $-141.8600(9) \rightarrow -141.860(1)$ |

表 5.1: スモールコア、基底状態のジャストロ因子の最適化。数値の部分はその値に固定されていることを示す。「○」は最適化の対象のパラメータである。「-」は最適化の対象外のパラメータである。

スモールコアの第一励起状態の試行関数に対しては、表 5.2 に従って u 項、 χ 項、及び p 項を最適化した。1~4 回目はエネルギー最適化で行い、5 回目は分散値法で行った。最適化の前後においてエネルギーは $-138.388(4)$ a.u./prim.cell \rightarrow $-141.847(2)$ a.u./prim.cell となった。

ラージコアの基底状態の試行関数に対しては、表 5.3 に従い、 u 項、 χ 項、及び f 項の各々を分散値法で 1 回のみ最適化した。最適化の前後においてエネルギーの分散値は $168(3)$ a.u. \rightarrow $63.7(8)$ a.u. となった。

| 最適化回数 | C | u 項 | | | χ 項 | | | p 項 | エネルギー変化 (a.u./prim.cell) |
|-------|-----|-------|-------|------------|----------|----------|--------------|-------|---------------------------|
| | | N_u | L_u | α_m | N_χ | L_χ | β_{mI} | a_A | |
| 1回目 | 3 | 3 | 3 | ○ | - | - | - | - | -138.388(4) → -141.356(2) |
| 2回目 | 3 | 8 | 3 | ○ | 3 | 3 | ○ | - | -141.433(2) → -141.803(1) |
| 3回目 | 3 | 8 | 3 | ○ | 8 | 3 | ○ | - | -141.807(1) → -141.857(1) |
| 4回目 | 3 | 8 | ○ | ○ | 8 | ○ | ○ | - | -141.853(1) → -141.854(1) |
| 5回目 | 3 | 8 | ○ | ○ | 8 | ○ | ○ | ○ | -141.843(2) → -141.847(2) |

表 5.2: スモールコア、第一励起状態のジャストロ因子の最適化。各記号の意味は表 5.1 におけるのと同じである。

| C | u 項 | | | χ 項 | | | f 項 | | | 分散値変化 (a.u.) | |
|-----|-------|-------|------------|----------|----------|--------------|-------------|----------------|-------|--------------|------------------|
| | N_u | L_u | α_m | N_χ | L_χ | β_{mI} | N_f^{e-N} | N_{fI}^{e-e} | L_u | | γ_{lmnI} |
| 3 | 8 | ○ | ○ | 8 | ○ | ○ | 2 | 2 | ○ | ○ | 168(3) → 63.7(8) |

表 5.3: ラージコア、基底状態のジャストロ因子の最適化。各記号の意味は表 5.1 におけるのと同じである。

ラージコアの第一励起状態の試行関数に対しては、表 5.4 に従い、 u 項、 χ 項、及び f 項の各々を分散値法で 1 回のみ最適化した。最適化の前後においてエネルギーの分散値は 163(2) a.u. → 64.1(9) a.u. となった。

| C | u 項 | | | χ 項 | | | f 項 | | | 分散値変化 (a.u.) | |
|-----|-------|-------|------------|----------|----------|--------------|-------------|----------------|-------|--------------|------------------|
| | N_u | L_u | α_m | N_χ | L_χ | β_{mI} | N_f^{e-N} | N_{fI}^{e-e} | L_u | | γ_{lmnI} |
| 3 | 8 | ○ | ○ | 8 | ○ | ○ | 2 | 2 | ○ | ○ | 163(2) → 64.1(9) |

表 5.4: ラージコア、第一励起状態のジャストロ因子の最適化。各記号の意味は表 5.1 におけるのと同じである。

最適化の後、拡散量子モンテカルロ法による計算を行った。拡散量子モンテカルロ法におけるスーパーセルは $4 \times 4 \times 2$ とした。これはラージコアでは 512 個の電子に相当し、スモールコアでは 1,152 個の電子に相当する。スーパーセルを $4 \times 4 \times 2$ としたのは、現実的な計算時間と計算精度との兼ね合いによる。すなわち、スーパーセルを $4 \times 4 \times 2$ よりも大きくしたのでは現実的な計算時間でギャップ算定を終えることができず、逆にこれよりも小さいサイズでは十分な算定精度を得ることができないと考えたためである。

5.2.2 タイムステップの設定

拡散量子モンテカルロ法におけるタイムステップを τ とすると、前述のように式 (3.44) の Trotter-Suzuki 公式に起因した刻み時間誤差がエネルギー算定値に含まれる。刻み時間誤差を排除するには、2つの異なるタイムステップでエネルギー算定値を求め、これらの算定値を外挿することでタイムステップが0のときのエネルギーを求めればよい。また、式 3.45 のグリーン関数の値はタイムステップ τ が0に近いほど正確になるため、外挿を行うにしてもなるべく小さなタイムステップ τ を採用するのが好ましい。実際、CASINO では、擬ポテンシャルを用いた計算では $\tau=0.02$ a.u.⁻¹程度とすることが推奨されている [87]。そこで、本研究では基底状態と第一励起状態のそれぞれについて、推奨値の0.02よりも小さな $\tau=0.01$ a.u.⁻¹と $\tau=0.0025$ a.u.⁻¹の2つのタイムステップを採用し、これらの算定値から $\tau=0$ のときのエネルギー値を外挿により求めた。図 5.1 と図 5.1 にタイムステップ外挿の結果を示す。図 5.1 はスモールコアの擬ポテンシャルを使用したときの全エネルギーを示し、図 5.2 はラージコアの擬ポテンシャルを使用したときの全エネルギーを示す。これらの図に示すように、スモールコアとラージコアのいずれにおいても、 $\tau \rightarrow 0$ となるにつれて全エネルギーが増加する。

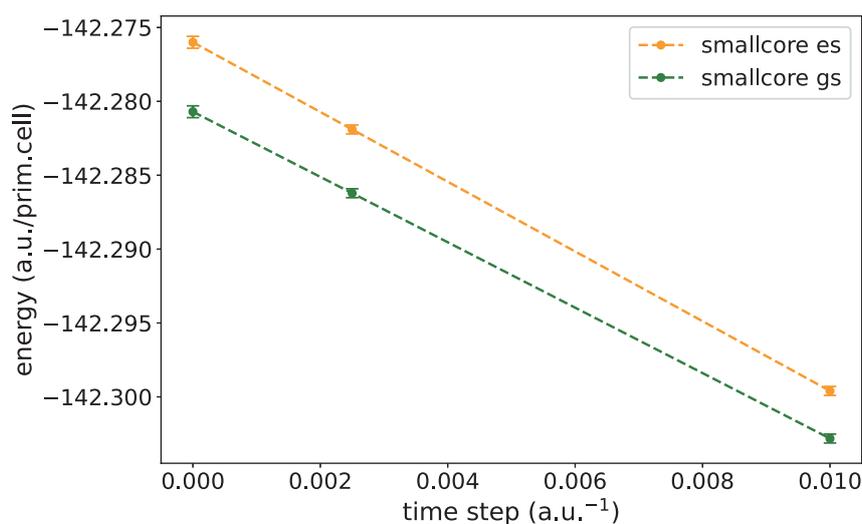


図 5.1: スモールコアのタイムステップ外挿の結果を示す図。「es」は第一励起状態を示し、「gs」は基底状態を示す。

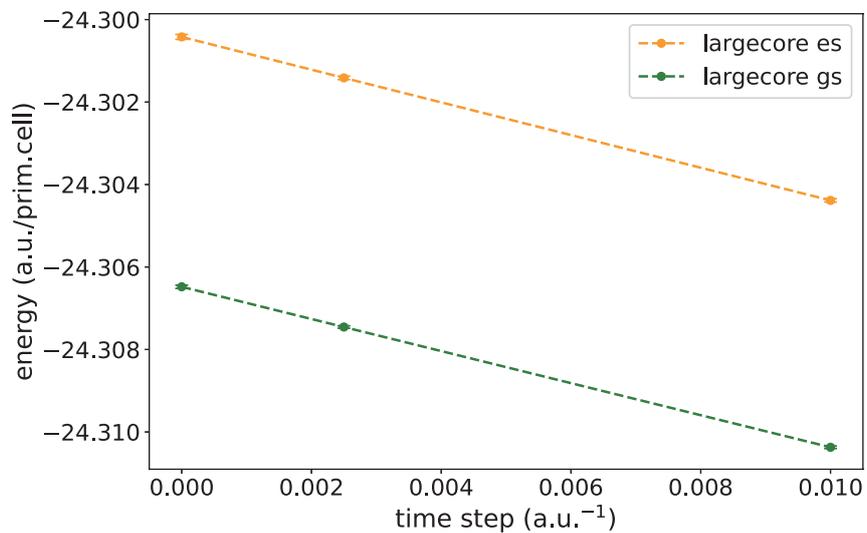


図 5.2: ラージコアのタイムステップ外挿の結果を示す図。「es」は第一励起状態を示し、「gs」は基底状態を示す。

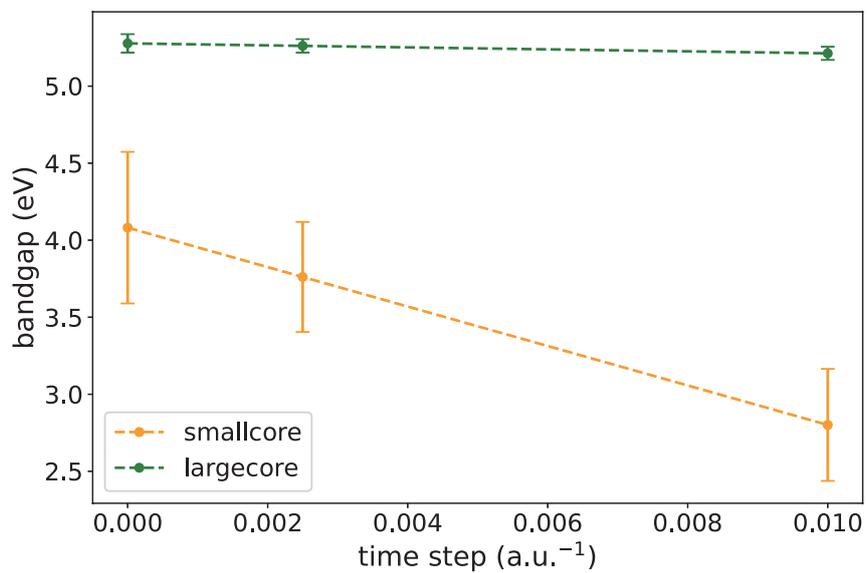


図 5.3: バンドギャップについてのタイムステップ外挿の結果を示す図。

また、図 5.3 は、バンドギャップについてのタイプステップ外挿の結果を示す図である。図 5.3 に示すように、スモールコアのバンドギャップは $\tau \rightarrow 0$ となるにつれて小さくなる。一方、ラージコアのバンドギャップは $\tau \rightarrow 0$ となるにつれて若干小さくなるものの、ラージコアに比べるとその変化の程度は小さい。

5.2.3 計算機環境

本研究では、基底状態と第一励起状態の 2 種類、タイムステップが $\tau = 0.0025 \text{ a.u.}^{-1}$ と $\tau = 0.0025 \text{ a.u.}^{-1}$ の 2 種類、擬ポテンシャルがスモールコアとラージコアの 2 種類の計算を行うため、合計で 8 ($= 2 \times 2 \times 2$) 個のジョブを流した。

1MPI プロセスあたりのウォーカー数はジョブごとに異なるが、本研究では 1~4 程度とした。また、計算時には、blip 基底に変換した試行関数のデータを各ノードのメモリにロードした。その試行関数のデータサイズは、スモールコアで 1.4GB 程度であり、ラージコアで 0.2GB 程度である。

計算機としては、JAIST が保有する XC40 と hster の各スーパーコンピュータを用いた。XC40 は、Cray 社製の分散メモリ型の並列計算機であって、1 ノードに 2 個の CPU (Intel Xeon E5-2695v4 2.1GHz 18 コア) と 128GB のメモリとを有する。一方、hster は、SGI 社製の分散メモリ型の並列計算機であって、1 ノードに 2 個の CPU (Intel Xeon E5-2680v2 2.8H 10 コア) と 64GB のメモリとを有する。

hster は XC40 と比べて 1 ノードあたりのメモリ容量が半分の 64GB であるが、これでも高々 1.4GB 程度の試行関数を展開するには十分である。また、hster と XC40 の CPU のスペックにも大差はない。そこで、本研究では、hster と XC40 の空き状況を見てどちらを使用するか判断した。具体的には、hster は (基底状態、タイムステップ=0.0025、スモールコア) と (第一励起状態、タイムステップ=0.0025、スモールコア) の 2 個のジョブについて使用し、これ以外のジョブは XC40 で実行した。

5.2.4 蓄積数と並列数

節固定近似を用いた拡散量子モンテカルロ法では、試行関数の節の位置を更新しないという条件のもとでウォーカーが位置更新を繰り返すことで全エネルギーが下がっていき、やがてエネルギーが平衡状態となる。この過程を平衡過程という [13]。その後、蓄積数 (ウォーカーの位置更新の回数) を増やすことでエネルギーの混合推定量 E_D のエラーバーを小さくしていく。この過程を蓄積過程という [13]。エラーバーは、蓄積数 N の $1/\sqrt{N}$ に比例することが知られている [139]。本研究では、スモールとラージのそれぞれのバンドギャップのエラーバーの重なりが解消されたときに蓄積過程を終えた。また、コア数は、計算機の平均的な空き状況を見て、可能な限り多くとることとした。各ジョブの蓄積数と

コア数は表 5.5 の通りである。表 5.5 には、第一原理量子モンテカルロ法で得られた全エネルギーも記載してある。

| ジョブ | 計算機 | コア数 | 蓄積数 | エネルギー (a.u./unit cell) |
|-------------------|-------|------|---------|------------------------|
| スモールコア /0.0025/gs | hster | 640 | 1041041 | -142.2862(3) |
| スモールコア /0.0025/es | hster | 640 | 1138491 | -142.2819(3) |
| スモールコア /0.01/gs | XC40 | 1152 | 677441 | -142.3028(3) |
| スモールコア /0.01/es | XC40 | 1152 | 676041 | -142.2996(2) |
| ラージコア /0.0025/gs | XC40 | 2304 | 607041 | -24.3075(2) |
| ラージコア /0.0025/es | XC40 | 2304 | 347541 | -24.30141(4) |
| ラージコア /0.01/gs | XC40 | 576 | 633241 | -24.31037(3) |
| ラージコア /0.01/es | XC40 | 576 | 383241 | -24.30439(4) |

表 5.5: コア数、蓄積数、及びエネルギーを示す図。ジョブの「スモールコア」と「ラージコア」は擬ポテンシャルを示す。また、「0.01」と「0.0025」はタイムステップである。「gs」は基底状態を示し、「es」は第一励起状態を示す。

なお、表 5.5 のいずれのジョブについても MPI 並列で実行した。更に、XC40 で実行したジョブについては、MPI 並列とノード内並列 (スレッド並列) とを組み合わせたハイブリッド並列で実行した。ノード内並列では、XC40 の一つのノードにある 36 個の CPU の全てを並列化し、これらの CPU が実行する各プロセスが 1 ノード内のメモリを共有するようにした。

第6章 結果と考察

6.1 結果

6.1.1 第一原理量子モンテカルロ法によるバンドギャップ算定

第一原理量子モンテカルロ法では、まずウォーカーが系の典型的な Wigner-Seitz 半径にわたって行き届くように平衡化した。ウォーカーが平衡に達したことは、局所エネルギーをサンプリングすることで確認した (図 6.1)。平衡後、モンテカルロサンプリングを蓄積していき、スモールコアとラージコアの各々の計算結果のエラーバー同士が重複しなくなった時点で計算を終了した。

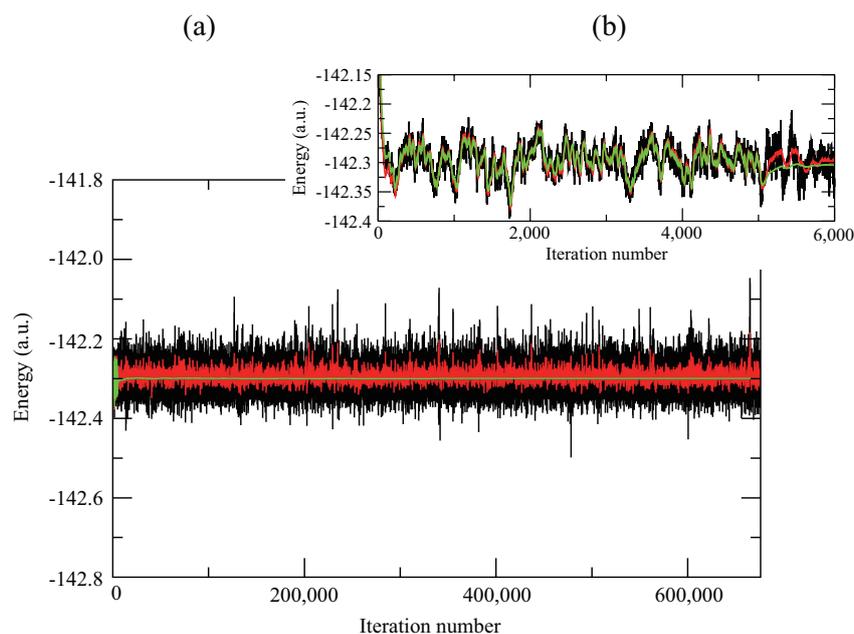


図 6.1: 第一原理量子モンテカルロ法による全体のサンプリング過程 (a) と、計算初期のサンプリング過程 (b)。ここでは第一励起状態におけるスモールコアでタイムステップを $\tau=0.01$ a.u. $^{-1}$ とした場合の過程を示している。黒、赤、及び緑の各線は、それぞれ局所エネルギー E_L (式 (3.54))、サンプリングブロック内で固定されたエネルギーオフセット E_T (式 (3.40))、及び混合推定量 E_D (式 (3.61)) を示す。(b) に示されるように、最初の 6,000 ステップでエネルギーが平衡に達していることが分かる。

次いで、タイムステップ外挿により $\tau = 0$ のときの全エネルギーを全ジョブについて求めた。その結果を表 6.1 に示す。

| ジョブ | エネルギー (a.u./unit cell) |
|------------|------------------------|
| スモールコア /gs | -142.2807(4) |
| スモールコア /es | -142.2760(4) |
| ラージコア /gs | -24.30648(4) |
| ラージコア /es | -24.30042(6) |

表 6.1: タイムステップ外挿後の全エネルギー。「スモールコア」と「ラージコア」は擬ポテンシャルを示す。また、「gs」は基底状態を示し、「es」は第一励起状態を示す。

次に、式 (2.17) に従って光学ギャップを求めた。以下では、スモールコアとラージコアの光学ギャップをそれぞれ $\Delta_{\text{Ex}}^{(S)}$ 、 $\Delta_{\text{Ex}}^{(L)}$ とする。また、スモールコアの N 電子系の第一励起エネルギーを $E_1^{N(S)}$ とし、基底エネルギーを $E_0^{N(S)}$ とする。同様に、ラージコアの N 電子系の第一励起エネルギーを $E_1^{N(L)}$ とし、基底エネルギーを $E_0^{N(L)}$ とする。スモールコアでは $N = 1152$ であり、ラージコアでは $N = 512$ である。これと表 6.1 の結果に基づき、各光学ギャップは次のように算出された。

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{Ex}}^{(S)} &= E_1^{1152(S)} - E_0^{1152(S)} \\ &= \{-142.2760(4) \text{ a.u.} - (-142.2807(4) \text{ a.u.})\} \times 32 \times 27.2114 \text{ eV/a.u.} \\ &= 4.1(5) \text{ eV}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{Ex}}^{(L)} &= E_1^{512(L)} - E_0^{512(L)} \\ &= \{-24.30042(6) \text{ a.u.} - (-24.30648(4) \text{ a.u.})\} \times 32 \times 27.2114 \text{ eV/a.u.} \\ &= 5.28(6) \text{ eV}\end{aligned}$$

なお、これらの光学ギャップの算出に際して 32 を乗じているが、これは CASINO の出力がユニットセルあたりのエネルギーであり、これをシミュレーションセルサイズ ($4 \times 4 \times 2$) のエネルギーに変換するためである。

また、 $\Delta_{\text{Ex}}^{(S)}$ と $\Delta_{\text{Ex}}^{(L)}$ のいずれにおいても第一励起エネルギーと基底エネルギーとの差を求める必要があるが、この際のエラーバーは次のように扱う。第一励起エネルギーのエラーバーを σ_1 、基底エネルギーのエラーバーを σ_0 とする。このとき、光学ギャップのエラーバー σ_{Ex} は、分散の和の法則から次のように求める。

$$\sigma_{\text{Ex}} = 32 \times 27.2114 \times \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_0^2}$$

ここで 32 を乗じたのは、CASINO が出力する各エラーバー σ_1 、 σ_0 はユニットセルあたりの値であるため、これをシミュレーションセルサイズ ($4 \times 4 \times 2$) でのエラーバーに変換するためである。

以上の結果より、第一原理量子モンテカルロ法による予見では、Gaのd電子を価電子として扱うスモールコアの擬ポテンシャルを使用すると、d電子を芯電子として扱うラージコアの擬ポテンシャルを使用する場合よりもGaNの光学ギャップが1.2 eV程度小さくなり、 $\Delta_{\text{Ex}}^{(S)} < \Delta_{\text{Ex}}^{(L)}$ となることが明らかとなった。更に、スモールコアとラージコアのどちらの擬ポテンシャルを使用する場合でも、光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(S)}$ 、 $\Delta_{\text{Ex}}^{(L)}$ が実験値 (3.39 eV [40]) よりも大きくなることが明らかとなった。

エキシトン補正

図 2.4 を参照して説明したように、光学ギャップ Δ_{Ex} は、エキシトンシフトだけ準粒子ギャップ Δ_{QP} よりも小さくなる。そのため、本研究で算定した光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(S)}$ 、 $\Delta_{\text{Ex}}^{(L)}$ から準粒子ギャップを求めるには、これらの光学ギャップにエキシトンシフトを加算する必要がある [140, 68]。エキシトンシフトは束縛状態にある電子とホールとの結合エネルギーであるが、その値は 0.023 eV 程度であり [85]、各光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(S)}$ 、 $\Delta_{\text{Ex}}^{(L)}$ のいずれのエラーバーよりも小さい。また、第一原理量子モンテカルロ法における光学ギャップと準粒子ギャップとの差は ~ 0.01 eV であり十分に小さいという先行研究 [68] もある。そのため、本研究で算定した各光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(S)}$ 、 $\Delta_{\text{Ex}}^{(L)}$ にエキシトンシフトを加算した準粒子ギャップ $\Delta_{\text{QP}}^{(S)}$ 、 $\Delta_{\text{QP}}^{(L)}$ を算定しても、準粒子ギャップの大小関係は光学ギャップと同様に $\Delta_{\text{QP}}^{(S)} < \Delta_{\text{QP}}^{(L)}$ となるものと考えられる。

計算規模

前述のように試行関数のデータサイズは高々1.4GB程度であり、XC40の1ノードのメモリ容量(128GB)よりも十分小さく、1ノードの36個のコアに割り当てるメモリ容量を十分に確保できる。そのため、XC40で実行した6個のジョブについては、ノード間でプロセスを並列化するMPIプロセスと、ノード内でプロセスを並列化するスレッド並列とを組み合わせたハイブリッド並列で実行した。並列化の対象は、図 3.2 に示したようにウォーカーの位置更新である。XC40で実行した6個のジョブのうち、最もコア数が多いものは2304個のコアを使用した。このように数千規模の並列数のジョブでスレッド並列を採用することで、ノード間通信を削減することができ、計算資源を有効活用した高速な計算が可能となる。

なお、計算の終了に要するCPU時間はジョブごとに異なる。例えば、(第一励起状態、タイムステップ=0.0025 a.u.⁻¹、スモールコア)のジョブでは、640個の計算コアを使って計算終了までのCPU時間が474日となった。また、第一原理量子モンテカルロ法におけるMPIプロセスごとのウォーカー数を一定に保つために、CASINOが実装しているロードバランスの機能を用いた。

本研究は、試行関数のデータサイズを勘案した計算機の選定、ハイブリッド並列によるノード間通信の削減、及びロードバランス機能によるウォーカー数の変動抑制等といった

計算科学を展開する上で留意すべき諸項目を緻密に検討したことで、計算資源の有効活用と計算コストの低減との両立を図りつつ、スモールコアとラージコアの各々を利用したときのバンドギャップを第一原理量子モンテカルロ法により算定することができた。

6.1.2 密度汎関数法によるバンドギャップ算定

本研究の主務は第一原理量子モンテカルロ法によるバンドギャップ算定であるが、比較のために密度汎関数法でもバンドギャップを算定した。密度汎関数法では、Kohn-Sham 軌道から以下のようにして N 電子系のバンドギャップを求める。

$$\varepsilon_{\text{KS}} = \varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N) \quad (6.1)$$

但し、 $\varepsilon_N(N)$ は、 N 電子系における N 番目の軌道 (最高占有軌道) の Kohn-Sham エネルギーであり、 $\varepsilon_{N+1}(N)$ は、 N 電子系における $(N + 1)$ 番目の軌道 (最低非占有軌道) の Kohn-Sham エネルギーである。式 (6.1) から得られるバンドギャップ ε_{KS} は KS ギャップとも呼ばれる。

シミュレーションセルとしては、Ga 原子と N 原子をそれぞれ 2 ずつ個含むユニットセルを採用した。また、波動関数のカットオフエネルギーは 100 Ry とし、 k メッシュは $4 \times 4 \times 2$ とした。汎関数は GGA 汎関数を用いた。この条件は、スモールコアとラージコアの各々で同一である。擬ポテンシャルは、第一原理量子モンテカルロ法で使用したのと同じの擬ポテンシャルを使用した。これにより、スモールコアでの電子数は 36 個となり、ラージコアでの電子数は 16 個となった。GGA 汎関数を使用したときのスモールコアの KS ギャップを $\varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{S.GGA})}$ 、ラージコアの KS ギャップを $\varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{L.GGA})}$ とすると、これらの値は以下ようになった。

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{S.GGA})} &= \varepsilon_{37}(36) - \varepsilon_{36}(36) \\ &= 14.3788 \text{ eV} - 12.1871 \text{ eV} \\ &\approx 2.19 \text{ eV} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{L.GGA})} &= \varepsilon_{17}(16) - \varepsilon_{16}(16) \\ &= 9.6947 \text{ eV} - 6.8931 \text{ eV} \\ &\approx 2.80 \text{ eV} \end{aligned}$$

これにより、GGA 汎関数を用いた密度汎関数法では、スモールコアの擬ポテンシャルを用いるとラージコアの擬ポテンシャルを用いる場合よりも KS ギャップが 0.6 eV 程度小さくなり、 $(\varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{S.GGA})} < \varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{L.GGA})})$ となることが明らかとなった。

また、汎関数以外の条件は変えずに局所密度近似でスモールコアとラージコアのそれぞれの KS ギャップ $\varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{S.LDA})}$ 、 $\varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{L.LDA})}$ も算定した。その結果、

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{S.LDA})} &= \varepsilon_{37}(36) - \varepsilon_{36}(36) \\ &= 13.9331 \text{ eV} - 11.9633 \text{ eV} \\ &\approx 1.97 \text{ eV}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{L.LDA})} &= \varepsilon_{17}(16) - \varepsilon_{16}(16) \\ &= 9.5017 \text{ eV} - 6.8214 \text{ eV} \\ &\approx 2.68 \text{ eV}\end{aligned}$$

となり、局所密度近似においてはスモールコアの擬ポテンシャルを用いるとラージコアの擬ポテンシャルを用いる場合よりも KS ギャップが 0.7 eV 程度小さくなり、 $\varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{S.LDA})} < \varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{L.LDA})}$ となることが明らかとなった。

6.1.3 KZK 補正

3.4.3 節で述べたように、第一原理量子モンテカルロ法における有限サイズ誤差の補正スキームとして KZK 補正スキームがある。式 (3.64) に示したように、KZK 補正スキームにおける補正量は $E_{\infty}^{\text{LDA}} - E_N^{\text{KZK}}$ であり、局所密度近似の KS ギャップと KZK 汎関数を使用したときの KS ギャップとの差が補正量となる。KZK 汎関数を用いたこと以外は局所密度近似におけるのと同じ計算条件を採用し、スモールコアとラージコアのそれぞれの KS ギャップ $\varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{S.KZK})}$ 、 $\varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{L.KZK})}$ を算定したところ、以下の値が得られた。

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{S.KZK})} &= \varepsilon_{37}(36) - \varepsilon_{36}(36) \\ &= 13.9238 \text{ eV} - 11.9567 \text{ eV} \\ &\approx 1.97 \text{ eV}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{L.KZK})} &= \varepsilon_{17}(16) - \varepsilon_{16}(16) \\ &= 9.4907 \text{ eV} - 6.8135 \text{ eV} \\ &\approx 2.68 \text{ eV}\end{aligned}$$

これにより、スモールコアの KZK 補正量 $\Delta_{\text{KZK}}^{(\text{S})}$ は

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{KZK}}^{(\text{S})} &= \varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{S.LDA})} - \varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{S.KZK})} \\ &\approx 1.97 \text{ eV} - 1.97 \text{ eV} \\ &= 0 \text{ eV}\end{aligned}$$

となり、ラージコアの KZK 補正量 $\Delta_{\text{KZK}}^{(L)}$ は

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{KZK}}^{(L)} &= \varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{L,LDA})} - \varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{L,KZK})} \\ &\approx 2.68 \text{ eV} - 2.68 \text{ eV} \\ &= 0 \text{ eV}\end{aligned}$$

となった。

6.1.4 各手法で得られた算定値の比較

表 6.2 に、上記の各手法で得られたギャップ算定値をまとめる。

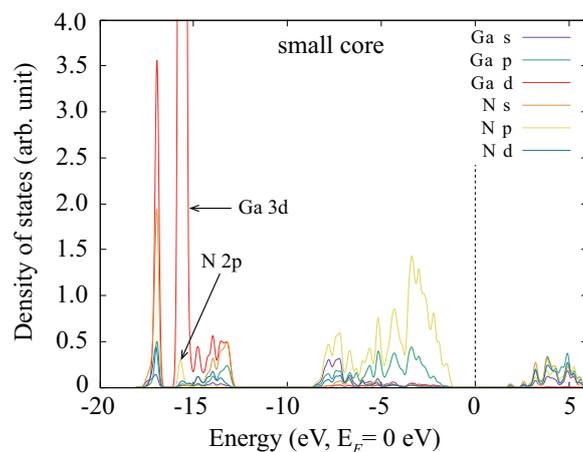
| 方法 | 擬ポテンシャル | ギャップ | 算定値 (eV) |
|-----|---------|--|-----------|
| GGA | スモールコア | KS ギャップ $\varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{S,GGA})}$ | 2.19 |
| GGA | ラージコア | KS ギャップ $\varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{L,GGA})}$ | 2.80 |
| LDA | スモールコア | KS ギャップ $\varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{S,LDA})}$ | 1.97 |
| LDA | ラージコア | KS ギャップ $\varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{L,LDA})}$ | 2.68 |
| KZK | スモールコア | KS ギャップ $\varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{S,KZK})}$ | 1.97 |
| KZK | ラージコア | KS ギャップ $\varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{L,KZK})}$ | 2.68 |
| DMC | スモールコア | 光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(\text{S})}$ | 4.1(5) |
| DMC | ラージコア | 光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(\text{L})}$ | 5.28(6) |
| 実験値 | | | 3.39 [40] |

表 6.2: 各手法で得られた GaN のギャップ算定値。

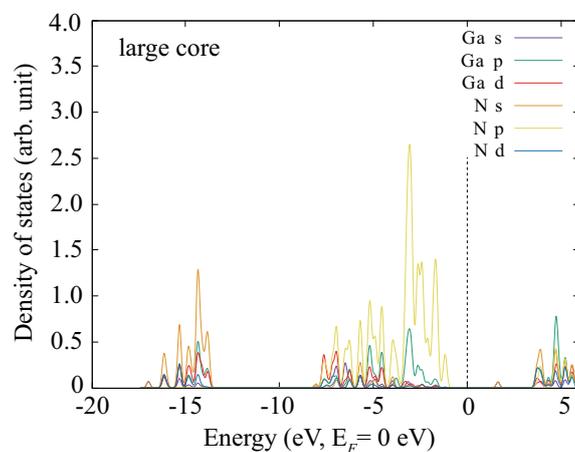
表 6.2 に示すように、LDA と GGA の各密度汎関数法で得られたギャップ算定値は実験値を過小評価している。これは、図 1.7 に示したように、密度汎関数法ではギャップ算定値に「(a) 過小評価問題」が含まれているためである。一方、第一原理量子モンテカルロ法で求めたギャップ算定値 $\Delta_{\text{Ex}}^{(\text{S})}$ 、 $\Delta_{\text{Ex}}^{(\text{L})}$ には「(a) 過小評価問題」が含まれていない。そのため、計算により明らかとなった各ギャップ算定値と実験値との差や、各ギャップ算定値の大小関係 ($\Delta_{\text{Ex}}^{(\text{S})} < \Delta_{\text{Ex}}^{(\text{L})}$) に基づいて、図 1.7 の「(b) セミコア記述の問題」に起因したバイアスを議論することができる。

6.1.5 状態密度計算

第一原理量子モンテカルロ法で $\Delta_{\text{Ex}}^{(\text{S})} < \Delta_{\text{Ex}}^{(\text{L})}$ となった理由を探るため、スモールコアとラージコアのそれぞれについて部分状態密度 (pDOS) を計算した。なお、pDOS の計算条件は、GGA 汎関数を用いて KS ギャップ $\varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{S,GGA})}$ 、 $\varepsilon_{\text{KS}}^{(\text{L,GGA})}$ を求めたときの条件と同一である。これにより得た pDOS を図 6.2 に示す。



(a)



(b)

図 6.2: スモールコア (a) とラージコア (b) のそれぞれの pDOS。フェルミ準位は 0 eV としてある。

6.2 考察

第一原理量子モンテカルロ法では、密度汎関数法におけるギャップ問題がギャップ算定値に含まれない。そのため、ラージコアの方がスモールコアよりも光学ギャップが大きいという算定結果 ($\Delta_{\text{Ex}}^{(S)} < \Delta_{\text{Ex}}^{(L)}$) にはギャップ問題が含まれておらず、擬ポテンシャルの相違のみが反映されている。そこで、本説では、この算定結果に基づいて、Ga の d 電子がギャップ算定値に与える影響について考察する。

6.2.1 密度汎関数法との比較

表 6.2 に示したように、第一原理量子モンテカルロ法では、ラージコアとスモールコアのそれぞれの光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(L)}$ 、 $\Delta_{\text{Ex}}^{(S)}$ の差が 1.17 eV 程度であるのに対し、GGA 汎関数を用いた密度汎関数法ではラージコアとスモールコアのそれぞれの KS ギャップ $\varepsilon_{\text{KS}}^{(L,\text{GGA})}$ 、 $\varepsilon_{\text{KS}}^{(S,\text{GGA})}$ の差は 0.61 eV 程度である。また、局所密度近似では、ラージコアとスモールコアのそれぞれの KS ギャップ $\varepsilon_{\text{KS}}^{(L,\text{LDA})}$ 、 $\varepsilon_{\text{KS}}^{(S,\text{LDA})}$ の差は 0.71 eV 程度である。第一原理量子モンテカルロ法では、このようにスモールコアとラージコアの各々のギャップ算定値の差が密度汎関数法における差よりも大きい、これは密度汎関数法におけるギャップ問題が第一原理量子モンテカルロ法にはないため、擬ポテンシャル差異に起因した予見値の相違が露に現れたものと考えられる。

6.2.2 *pd* 混成による説明

次に、2.1.2 節で説明した *pd* 混成 [15, 16] について検討する。*pd* 混成は、アニオンの *p* 軌道がカチオンの *d* 軌道によってエネルギー的に上に押し上げられることにより、アニオンの *p* 軌道で構成される VBM が上にシフトし、結果的にバンドギャップを狭める効果を有する。スモールコアの擬ポテンシャルでは Ga の *d* 電子が存在するため *pd* 混成を記述することができ、これによりラージコアの場合よりも光学ギャップが小さくなったと考えられる。一方、ラージコアの擬ポテンシャルでは Ga の *d* 電子が存在しないため *pd* 混成を記述することができず、光学ギャップが過大評価されたと考えられる [16]。

pd 混成の程度は、図 6.2 の pDOS から見積もることができる。図 6.2(a) に示すように、どのエネルギーにおいても Ga-3*d* と N-2*p* のそれぞれの DOS は一致していない。よって、実際には *pd* 混成はあまり生じていないと考えられる。更に、図 6.2(a) と図 6.2(b) とを比較して分かるように、スモールコアとラージコアのそれぞれのフェルミ準位付近の DOS の形状は類似しておらず、このことから *pd* 混成の程度は小さいと考えられる。

しかも、*pd* 混成によってバンドギャップは 0.1-0.3 eV 程度しか減少しないことも報告されているのに対し [15]、第一原理量子モンテカルロ法における減少量 ($\Delta_{\text{Ex}}^{(L)} - \Delta_{\text{Ex}}^{(S)}$) は 1.17 eV もあり、*pd* 混成のみでスモールコアの光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(S)}$ がラージコアの光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(L)}$ よりも小さくなったとは考え難い。

密度汎関数法で算定した KS ギャップにはギャップ問題によるバイアスと擬ポテンシャル差異によるバイアスが含まれているため、KS ギャップに基づいて擬ポテンシャル差異に起因したバイアスを議論するのは難しい。しかし、参考のために表 6.2 の算定値について検討すると、GGA 汎関数を用いた場合におけるラージコアとスモールコアの KS ギャップの差 ($\varepsilon_{\text{KS}}^{(L,\text{GGA})} - \varepsilon_{\text{KS}}^{(S,\text{GGA})}$) は 0.61 eV 程度であり、これは *pd* 混成で想定される減少量 (0.1-0.3 eV) よりも大きい。同様に、局所密度近似で算定したラージコアとスモールコアの KS ギャップの差 ($\varepsilon_{\text{KS}}^{(L,\text{LDA})} - \varepsilon_{\text{KS}}^{(S,\text{LDA})}$) も 0.71 eV 程度もあり、やはり *pd* 混成で想定される減少量 (0.1-0.3 eV) よりも大きい。よって、このことから、*pd* 混成のみでバンドギャップが狭くなったとは考え難い。

6.2.3 コア偏極による説明

4.3節で説明したように、コア偏極によって芯電子と価電子のそれぞれの軌道の重なりが大きくなると、芯電子と価電子との相関によって占有状態のバンド幅が減少する。本研究における芯電子/価電子分割を再掲すると、スモールコアでは $[\text{Ar}] / 3d^{10} 4s^2 4p^1$ であり、ラージコアでは $[\text{Ar}]3d^{10} / 4s^2 4p^1$ である。これによれば、ラージコアでは d 電子が芯電子として塗りつぶされているため、 d 電子と s 電子との相関や、 d 電子と p 電子との相関を記述することができない。一方、スモールコアでは d 電子に関するこれらの相関を記述することができる。よって、 d 電子が偏極したことで d 軌道と s 軌道との重なりや d 軌道と p 軌道との重なりが大きくなれば、これに伴うバンド幅の減少がスモールコアでの光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(S)}$ に反映され、これによりスモールコアの光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(S)}$ がラージコアの光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(L)}$ よりも小さくなったとも考えられる。しかし、コア偏極による占有状態のバンド幅の減少は 0.01-0.05 eV 程度と僅かであるのに対し [115]、各光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(S)}$ 、 $\Delta_{\text{Ex}}^{(L)}$ の差は 0.71 eV 程度と大きいことから、コア偏極が原因でスモールコアの光学ギャップがラージコアの光学ギャップよりも小さくなったとは考えられない。

6.2.4 電子遮蔽効果による説明

次に、2.1.3節で説明した電子遮蔽について検討する。GW法についての先行研究 [17] では、乱雑位相近似 (RPA: Random Phase Approximation) において電子遮蔽の効果が過小評価されるとバンドギャップが過大評価され、逆に電子遮蔽の効果が過大評価されるとバンドギャップが過小評価されることが報告されている。先行研究 [17] によれば、電子遮蔽を無視したことによるバンドギャップの増加量は ~ 0.5 eV 程度であるとされている。

Gaの d 電子を無視することは、 d 電子による遮蔽を無視することと等価であるため、電子遮蔽の効果を過小評価することになる。そのため、 d 電子電子を無視したラージコアにおいてはバンドギャップを過大評価することになり、ラージコアの光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(L)}$ がスモールコアの光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(S)}$ よりも大きくなった理由を上手く説明できると考えられる。但し、両者の差は 1.17 eV 程度であるのに対し、先行研究 [17] におけるバンドギャップの増加量は 0.5 eV 程度であるため、電子遮蔽のみでラージコアの光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(L)}$ がスモールコアの光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(S)}$ よりも大きくなったとは考え難い。

6.2.5 有限サイズ誤差の影響

次に、3.4.3節で説明した有限サイズ誤差の影響について検討する。第一原理量子モンテカルロ法において有限サイズ誤差を補正するスキームとして式 (3.62)、式 (3.63)、及び式 (3.64) の各のスキームがあるが、本研究では、計算コストが少ない式 (3.64) の KZK 補正 [18, 57] で有限サイズ誤差を評価する。但し、6.1.3節で説明したように、ラージコアとスモールコアのそれぞれの光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(L)}$ 、 $\Delta_{\text{Ex}}^{(S)}$ に対する KZK 補正による補正

量 $\Delta_{\text{KZK}}^{(L)}$ 、 $\Delta_{\text{KZK}}^{(S)}$ はいずれも 0 eV である。よって、有限サイズ誤差が原因でスモールコアの光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(S)}$ がラージコアの光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(L)}$ よりも小さくなったとは考えられない。

なお、近年ではバンドギャップの算定にツイスト平均法を適用することも可能となっているが [141]、ツイスト平均法は多くの計算資源を必要とするため、本研究では採用しなかった。但し、先行研究からツイスト平均法による補正量を見積もることはできる。例えば、 $3 \times 3 \times 3$ の有限サイズの Si 結晶に対してツイスト平均化で見積もった有限サイズ誤差の補正量は 0.01 eV 程度である [141]。マーデルング補正を考慮するとその補正量は 0.22 eV 程度に大きくなるが、その補正量は各光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(S)}$ 、 $\Delta_{\text{Ex}}^{(L)}$ の差 (1.17 eV) よりも十分に小さいため、仮にツイスト平均法を採用したとしてもスモールコアの光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(S)}$ がラージコアの光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(L)}$ よりも小さいという結果は変わらない。以上により、スモールコアの光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(S)}$ がラージコアの光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(L)}$ よりも小さくなった要因が有限サイズ誤差にあるとは考えられない。

6.2.6 節固定近似の影響

節固定近似を採用した第一原理量子モンテカルロ法では、その計算値が試行関数の節構造に本質的に依存しているため [142, 143, 144]、スモールコアの光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(S)}$ がラージコアの光学ギャップ $\Delta_{\text{Ex}}^{(L)}$ よりも小さくなった要因が試行関数の節構造にあるのかを検討する必要がある。

試行関数の節構造を変える方法としては、ハイブリッド汎関数や DFT+ U 法において、交換相関エネルギー $E_{\text{XC}}[n]$ の交換部分と相関部分との比を変える方法がある [145, 143]。NiO については、+ U を利用すると第一原理量子モンテカルロ法によるバンドギャップの算定値が過大評価され、かつ基底エネルギーを最小化させるために + U を最適化する方策も知られている [143]。+ U を調節することで NiO のバンドギャップが 1 eV 程度増加することが知られている [143]。よって、+ U を使用することで、本研究によるバンドギャップの算定値も同様に変化するものと考えられる。

試行関数の節構造は擬ポテンシャルにも依存する。コアサイズが異なる擬ポテンシャルを用いて生成した多体波動関数は次元数 ($3N$) が異なるため、それらの節構造を直接比較することはできない。一方、コアサイズが同一の異なる擬ポテンシャルで生成した多体波動関数の次元は同一であるためそれらの節構造を比較することができる。この場合は、用いる擬ポテンシャルによって多体波動関数の節構造が異なることになる。しかしながら、この点については研究が進んでおらず、更に第一原理量子モンテカルロ法で使用できるノルム保存型擬ポテンシャルの種類が限られていることから、本研究に顕著な影響を与えるとは考えられない。

第7章 結論/総括

本研究では、密度汎関数法のギャップ問題を除外して擬ポテンシャル差異のみに起因したギャップ算定値の相違を切り出すために、第一原理量子モンテカルロ法でギャップ算定を行った。また、セミア電子の取り扱いが非自明となる系として、バンドギャップ値等の参照値が豊富にあり、かつ工業的にも重要な GaN を採用した。

セミア電子の寄与が予見物性にどう影響するかは、格子定数や体積弾性率といった基底状態での凝集特性においてさえも自明ではなく、励起状態が関連するギャップ予見においては一層非自明である。従来法である密度汎関数法の範囲では、量子多体相互作用の記述性限界ゆえに、評価が過小か過大といったレベルでの切り分けさえ困難な状況が未踏となっていた。

本研究では、大規模並列計算を駆使して第一原理量子モンテカルロ法を適用することで、これまでに未解明であったギャップ値予見に対するセミア電子の影響を上記のようにはじめて解明した。第一原理量子モンテカルロ法では、密度汎関数法におけるギャップ過小評価の問題が生じないため、ギャップ予見値からギャップ過小評価のバイアスを排除して、純粹にセミア電子に起因したバイアスのみを議論することができる。

計算の結果、「ラージコア」の擬ポテンシャルによる予見では、セミア電子の量子ダイナミクス寄与が考慮されない結果、「スモールコア」の擬ポテンシャルによる予見と比較してギャップ値が 1.18 eV 程度過大評価されることが明らかになった。その原因として、*pd* 混成、コア偏極、電子遮蔽効果、有限サイズ誤差、及び節固定近似の影響について検討した。その結果、*pd* 混成や遮蔽効果におけるセミア電子の取りこぼし、及び、価電子数減少により期待される価電子帯のエネルギーシフトは、いずれも、予見を過大評価側にバイアスし、計算結果を整合的に説明することが明らかになった。

付録A 擬ポテンシャル法

A.1 ノルム保存擬ポテンシャル

ある原子のノルム保存擬ポテンシャルを構成するために、まずその原子の価電子の波動関数 ψ_{nlm} が満たすべきシュレーディンガー方程式を以下のように書き、

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2} + \hat{v}(r)\right) |\psi_{nlm}\rangle = \varepsilon_{nl} |\psi_{nlm}\rangle \quad (\text{A.1})$$

波動関数 ψ_{nlm} を動径成分と角度成分とに分ける。

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \langle r\theta\phi | \psi_{nlm}\rangle = \phi_{nl}(r) Y_\ell^m(\theta, \phi) \quad (\text{A.2})$$

このとき動径波動関数 $\phi_{nl}(r)$ は次の方程式を満たす。

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr}\right) + 2(\varepsilon_{nl} - v(r)) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right] \phi_{nl}(r) = 0 \quad (\text{A.3})$$

式 (A.1) のポテンシャル $\hat{v}(r)$ は、原子核と芯電子の各々から価電子が感じる厳密なポテンシャルである。このように芯電子を塗りつぶさないで厳密に考慮したポテンシャルを以下では全電子ポテンシャル $\hat{v}^{\text{ae}}(r)$ と呼ぶ。一方、擬ポテンシャルは、芯電子を塗りつぶした近似的なポテンシャルであって、以下ではそれを $\hat{v}_{nl}^{\text{ps}}(r)$ と書く。

全電子ポテンシャル $\hat{v}^{\text{ae}}(r)$ と擬ポテンシャル $\hat{v}_{nl}^{\text{ps}}(r)$ は、それぞれ式 (A.1) に対応した以下の方程式を満たす。

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2} + \hat{v}^{\text{ae}}(r)\right) |\psi_{nlm}^{\text{ae}}\rangle = \varepsilon_{nl}^{\text{ae}} |\psi_{nlm}^{\text{ae}}\rangle \quad (\text{A.4})$$

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2} + \hat{v}_{nl}^{\text{ps}}(r) + \hat{v}_{\text{val},nl}^{\text{ps}}(r)\right) |\psi_{nlm}^{\text{ps}}\rangle = \varepsilon_{nl}^{\text{ps}} |\psi_{nlm}^{\text{ps}}\rangle \quad (\text{A.5})$$

但し、 ψ_{nlm}^{ae} は全電子波動関数であり、 ψ_{nlm}^{ps} は擬波動関数である。全電子ポテンシャル $\hat{v}^{\text{ae}}(r)$ は、原子核、芯電子、及び他の価電子の全てから作用するポテンシャルであり、

$$\hat{v}^{\text{ae}}(r) = -\frac{Z}{r} + \hat{v}_{\text{core}}(r) + \hat{v}_{\text{val}}(r) \quad (\text{A.6})$$

と書ける。但し、 $-\frac{Z}{r}$ は、正の原子核から受けるクーロンポテンシャルである。また、 $\hat{v}_{\text{core}}(r)$ は芯電子との相互作用であり、 $\hat{v}_{\text{val}}(r)$ は他の価電子との相互作用である。この $(-\frac{Z}{r} + \hat{v}_{\text{core}}(r))$ を一つに塗りつぶしたのが擬ポテンシャル $\hat{v}_{nl}^{\text{ps}}(r)$ である。この塗りつぶしによって価電子間の相互作用が全電子計算のときと変わるため、その変化分 $\hat{v}_{\text{val},nl}^{\text{ps}}$ が式 (A.5) に含まれることになる。式 (A.2) に倣って全電子波動関数と擬波動関数を変数分離すると

$$\psi_{nlm}^{\text{ae}}(r, \theta, \phi) = \phi_{nl}^{\text{ae}}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad (\text{A.7})$$

$$\psi_{nlm}^{\text{ps}}(r, \theta, \phi) = \phi_{nl}^{\text{ps}}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad (\text{A.8})$$

となり、式 (A.3) に呼応してそれぞれ次の式を満たす。

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + 2(\varepsilon_{nl}^{\text{ae}} - v^{\text{ae}}(r)) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] \phi_{nl}^{\text{ae}}(r) = 0 \quad (\text{A.9})$$

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + 2(\varepsilon_{nl}^{\text{ps}} - \hat{v}_{nl}^{\text{ps}}(r) - v_{\text{val},nl}^{\text{ps}}(r)) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] \phi_{nl}^{\text{ps}}(r) = 0 \quad (\text{A.10})$$

ノルム保存擬ポテンシャルでは、擬波動関数 $\phi_{nl}^{\text{ps}}(r)$ が以下の条件 (a)~(d) を満たすような擬ポテンシャル $\hat{v}_{nl}^{\text{ps}}(r)$ を作る [94]。

- (a) $\varepsilon_{nl}^{\text{ps}} = \varepsilon_{nl}^{\text{ae}}$
- (b) $r_c > r$ で ϕ_{nl}^{ps} はノードレス
- (c) $r_c < r$ で $\phi_{nl}^{\text{ps}}(r) = \phi_{nl}^{\text{ae}}(r)$
- (d) $\int_{r < r_c} |\phi_{nl}^{\text{ps}}(r)|^2 r^2 dr = \int_{r < r_c} |\phi_{nl}^{\text{ae}}(r)|^2 r^2 dr$

条件 (a) は、全電子計算で得た原子のエネルギー準位 $\varepsilon_{nl}^{\text{ae}}$ と擬ポテンシャル計算で得た当該原子のエネルギー準位 $\varepsilon_{nl}^{\text{ps}}$ とが等しいという自明の条件である。

条件 (b) は、カットオフ半径 r_c よりも内側の領域において擬波動関数 $\phi_{nl}^{\text{ps}}(r)$ に節がないという条件である。原子核の近傍では真の波動関数は激しく振動するが、この条件により擬波動関数 $\phi_{nl}^{\text{ps}}(r)$ の振動が抑えられる。そのため、擬波動関数を展開するための平面波数を抑制でき、計算コストを低減することができる。

条件 (c) は、カットオフ半径 r_c 以遠の領域で擬波動関数 $\phi_{nl}^{\text{ps}}(r)$ が真の波動関数に一致するという条件である。元来、擬ポテンシャルは、原子核から十分に離れたところで価電子の擬波動関数が真の波動関数に一致するように構成されるため、この条件も自明である。

条件 (d) は、ノルム保存の条件であって $r > r_c$ から同じに見えるように、領域 $r < r_c$ に含まれる電荷数が同じになるように構成するという条件である。また、

$$-2\pi \left[(r\phi_{nl}^{\text{ps}}(r))^2 \frac{d}{d\varepsilon} \left(\frac{d}{dr} \ln \phi_{nl}^{\text{ps}}(r) \right) \right]_{r=r_c} = 4\pi \int_0^{r_c} |\phi_{nl}^{\text{ps}}(r)|^2 dr \quad (\text{A.11})$$

という式で現れる対数微分が散乱の位相シフトを与えるため、式 (A.11) の条件によって、 $r < r_c$ での内殻による散乱が実効的に正しく書けていることが保証される。

ノルム保存型の擬ポテンシャルは次のように構成される。まず、式 (A.9) の全電子計算を行うことにより全電子波動関数の動径部分 $\phi_{nl}^{\text{ae}}(r)$ を求める。次いで、前述の条件 (a)~(d) を満たすように、 $\phi_{nl}^{\text{ae}}(r)$ から $\phi_{nl}^{\text{ps}}(r)$ を構成する。その構成方法には幾つかの方法がある。代表的なものに、Troullier-Martins スキームがある [146]。このスキームでは、 $r < r_c$ において

$$\phi_{nl}^{\text{ps}}(r) = r^{\ell+1} \cdot \exp \left[\sum_{k=0}^6 c_k \cdot r^{2k} \right] \quad (\text{A.12})$$

とし、結合定数 c_k を、コア外側への全電子波動関数への接続条件やノルム保存条件から求める。このようにして $\phi_{nl}^{\text{ps}}(r)$ を構築できれば、式 (A.10) を変形した

$$v_{nl}^{\text{ps}}(r) = \varepsilon_{nl} - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\phi_{nl}^{\text{ps}}(r)} \cdot \frac{d^2}{dr^2} \phi_{nl}^{\text{ps}}(r) - v_{\text{val},nl}^{\text{ps}}(r) \quad (\text{A.13})$$

から擬ポテンシャル $v_{nl}^{\text{ps}}(r)$ が求まる。式 (A.13) では最後に $v_{\text{val},nl}^{\text{ps}}(r)$ を減じているが、これは他の価電子による遮蔽を取り除くことと等価であり、アンスクリーニングと呼ばれる。他の電子による遮蔽は原子が置かれている環境により異なるため、それをアンスクリーニングにより除去することで、転用可能性の高い擬ポテンシャルが得られる。なお、 $v_{\text{val},nl}^{\text{ps}}(r)$ はハートリー項 $v_H(r)$ と交換相関ポテンシャル $v_{XC}(r)$ との和に等しい [147]。

以上により軌道角運動量 ℓ の価電子の擬ポテンシャル $v_{nl}^{\text{ps}}(r)$ を構成できた。これを全ての軌道角運動量 ℓ についてまとめて書くことでノルム保存擬ポテンシャル

$$\hat{v}_{\text{NC}}(r) = \sum_{\ell=0}^{\infty} v_{\ell}(r) |\ell\rangle \langle \ell| \quad (\text{A.14})$$

が得られる。 $\ell = \ell'$ の項を和記号の外に出すと

$$\begin{aligned} \hat{v}_{\text{NC}}(r) &= \hat{v}_{\ell'}(r) + \sum_{\ell=0}^{\infty} (v_{\ell}(r) - v_{\ell'}(r)) |\ell\rangle \langle \ell| \\ &= \hat{v}_{\text{loc}}^{\text{ion}}(r) + \hat{v}_{\text{nl}}(r) \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

が得られる。

$$\hat{v}_{\text{loc}}^{\text{ion}}(r) := \hat{v}_{\ell'}(r) \quad (\text{A.16})$$

を局所部分と言い、

$$\hat{v}_{\text{nl}}(r) := \sum_{\ell=0}^{\infty} (v_{\ell}(r) - v_{\ell'}(r)) |\ell\rangle \langle \ell| \quad (\text{A.17})$$

を非局所部分と言う。擬ポテンシャルのどの角運動量成分を局所部分とするかは人為的に行われるが、この操作を局所・非局所部分分割の選択という。

A.2 ウルトラソフト擬ポテンシャル

ウルトラソフト擬ポテンシャルを構成するためには、まず式 (A.4) を変形して

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2} + \hat{v}^{\text{ae}} - \varepsilon_i^{\text{ae}} \right) |\psi_i^{\text{ae}}\rangle = 0 \quad (\text{A.18})$$

と書く。但し、添字が煩雑になるのを避けるため $i = nlm$ とした。ウルトラソフト擬ポテンシャルでは、 $r > r^{\text{loc}}$ の領域で

$$v_{\text{loc}}(\mathbf{r}) = v^{\text{ae}}(\mathbf{r}), \quad r > r^{\text{loc}} \quad (\text{A.19})$$

となるような局所ポテンシャル $v_{\text{loc}}(\mathbf{r})$ を任意に定めておく。また、擬波動関数 ψ_i^{ps} を、 $r > r^{\text{cl}}$ の領域で

$$\psi_i^{\text{ps}}(\mathbf{r}) = \psi_i^{\text{ae}}(\mathbf{r}), \quad r > r^{\text{cl}} \quad (\text{A.20})$$

となり、かつ $r < r^{\text{cl}}$ の領域では節を持たないように適当に定める。更に、新たな関数 χ_i を

$$|\chi_i\rangle = \left(\varepsilon_i^{\text{ae}} - \frac{\hat{p}^2}{2} - \hat{v}_{\text{loc}} \right) |\psi_i^{\text{ps}}\rangle \quad (\text{A.21})$$

と定義する。式 (A.18) により、関数 χ_i は、 $r > R = \max(r^{\text{loc}}, r^{\text{cl}})$ の領域でゼロとなる局在した関数となる。このとき、擬波動関数は以下の方程式を満たす。

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2} + \hat{v}_{\text{loc}} + \hat{v}'_{\text{NL}} \right) |\psi_i^{\text{ps}}\rangle = \varepsilon_i^{\text{ae}} |\psi_i^{\text{ps}}\rangle \quad (\text{A.22})$$

但し、 \hat{v}'_{NL} は次式で定義される非局所擬ポテンシャルであり、

$$\hat{v}'_{\text{NL}} = \sum_{i,j} B_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (\text{A.23})$$

B_{ij} と $|\beta_i\rangle$ はそれぞれ次式で定義される。

$$B_{ij} = \langle \psi_i^{\text{ps}} | \chi_j \rangle, \quad |\beta_i\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ji} |\chi_j\rangle \quad (\text{A.24})$$

ウルトラソフト擬ポテンシャルではノルム保存条件を課さないため、内核領域 $r < r_{cl}$ における電荷密度は

$$Q_{ij}(\mathbf{r}) = \psi_i^{\text{ae}}(\mathbf{r})^* \psi_j^{\text{ae}}(\mathbf{r}) - \psi_i^{\text{ps}}(\mathbf{r})^* \psi_j^{\text{ps}}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.25})$$

だけ不足する。また、内核領域における電荷量も

$$q_{ij} = \int_{r < r_{cl}} Q_{ij}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{A.26})$$

だけ不足する。但し、演算子 \hat{S} を次式で定義すると、

$$\hat{S} = 1 + \sum_{i,j} q_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (\text{A.27})$$

次の一般化した規格化条件が満たされる。

$$\begin{aligned} \langle \psi_i^{\text{ps}} | \hat{S} | \psi_j^{\text{ps}} \rangle_{r_{cl}} &:= \int_{r < r_{cl}} \psi_i^{\text{ps}}(\mathbf{r})^* S(\mathbf{r}) \psi_j^{\text{ps}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int_{r < r_{cl}} \psi_i^{\text{ae}}(\mathbf{r})^* \psi_j^{\text{ae}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &=: \langle \psi_i^{\text{ae}} | \psi_j^{\text{ae}} \rangle_{r_{cl}} \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

ここで、 $\langle \psi_i^{\text{ps}} | \beta_j \rangle = \delta_{ij}$ となることに注意すると、

$$\begin{aligned} |\psi_p^{\text{ae}}(\mathbf{r})|^2 &= |\psi_p^{\text{ps}}(\mathbf{r})|^2 + |\psi_p^{\text{ae}}(\mathbf{r})|^2 - |\psi_p^{\text{ps}}(\mathbf{r})|^2 \\ &= |\psi_p^{\text{ps}}(\mathbf{r})|^2 + \sum_{i,j} Q_{ij}(\mathbf{r}) \delta_{pi} \delta_{jp} \\ &= |\psi_p^{\text{ps}}(\mathbf{r})|^2 + \sum_{i,j} Q_{ij}(\mathbf{r}) \langle \psi_p^{\text{ps}} | \beta_i \rangle \langle \beta_j | \psi_p^{\text{ps}} \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

となり、価電子の電子密度 $n_v(\mathbf{r})$ は、価電子の個数を N_v として

$$\begin{aligned} n_v(\mathbf{r}) &= \sum_{p=1}^{N_v} |\psi_p^{\text{ae}}(\mathbf{r})|^2 \\ &= \sum_{p=1}^{N_v} \left[|\psi_p^{\text{ps}}(\mathbf{r})|^2 + \sum_{i,j} Q_{ij}(\mathbf{r}) \langle \psi_p^{\text{ps}} | \beta_i \rangle \langle \beta_j | \psi_p^{\text{ps}} \rangle \right] \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

となる。これを積分すれば、

$$\begin{aligned}
\int n_v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \sum_{p=1}^{N_v} \left[\int |\psi_p^{\text{ps}}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} + \sum_{i,j} \int Q_{ij}(\mathbf{r}) \langle \psi_p^{\text{ps}} | \beta_i \rangle \langle \beta_j | \psi_p^{\text{ps}} \rangle d\mathbf{r} \right] \\
&= \sum_{p,q=1}^{N_v} \delta_{pq} \left[\langle \psi_p^{\text{ps}} | \psi_q^{\text{ps}} \rangle + \sum_{i,j} q_{ij} \langle \psi_p^{\text{ps}} | \beta_i \rangle \langle \beta_j | \psi_q^{\text{ps}} \rangle \right] \\
&= \sum_{p,q=1}^{N_v} \delta_{pq} \langle \psi_p^{\text{ps}} | \hat{S} | \psi_q^{\text{ps}} \rangle \\
&= \sum_{p,q=1}^{N_v} \delta_{pq} \delta_{pq} \\
&= N_v
\end{aligned} \tag{A.31}$$

が得られる。

一方、 $D_{ij} = B_{ij} + \varepsilon_i^{\text{ae}} Q_{ij}$ として擬ポテンシャルの非局所部分 \hat{v}_{NL} を

$$\hat{v}_{\text{NL}} = \sum_{i,j} D_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \tag{A.32}$$

で定義し直すと、擬ポテンシャル ψ_i^{ps} は次の一般化した固有値方程式を満たす。

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2} + \hat{v}_{\text{loc}} + \hat{v}_{\text{NL}} \right) |\psi_i^{\text{ps}}\rangle = \varepsilon_i^{\text{ae}} \hat{S} |\psi_i^{\text{ps}}\rangle \tag{A.33}$$

最後に、ノルム保存型擬ポテンシャルの場合と同様に以下のように D_{ij} と v_{loc} をアンスクリーニングし、

$$D_{ij}^0 := D_{ij} - \int Q_{ij}(\mathbf{r}) v_{\text{loc}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \tag{A.34}$$

$$v_{\text{loc}}^{\text{ion}}(\mathbf{r}) := v_{\text{loc}}(\mathbf{r}') - \int \left(\frac{n_v(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - v_{\text{XC}}(r) \right) d\mathbf{r}' \tag{A.35}$$

ウルトラソフト擬ポテンシャル

$$\hat{v}_{\text{US}} = \hat{v}_{\text{loc}}^{\text{ion}} + \sum_{ij} D_{ij}^0 |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \tag{A.36}$$

を得る。

A.3 Projector Augmented Wave 法

PAW 法では、まず以下の Kohn-Sham 方程式を考える。

$$\hat{H}_{\text{ks}} |\psi_n^{\text{ae}}\rangle = \varepsilon_n |\psi_n^{\text{ae}}\rangle \quad (n = 1, 2, \dots, N) \quad (\text{A.37})$$

但し、

$$\hat{H}_{\text{ks}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2} + \hat{v}_{\text{eff}} \quad (\text{A.38})$$

である。また、 \hat{v}_{eff} には擬ポテンシャルは含まれておらず、 $|\psi_n^{\text{ae}}\rangle$ は全電子計算で得られる Kohn-Sham 軌道である。 $|\psi_n^{\text{ae}}\rangle$ は原子核近傍で激しく変化するため数値的に取り扱うのが難しい。そこで、滑らかな擬波動関数 $|\tilde{\psi}_n\rangle$ を考え、これを真の波動関数 $|\psi_n^{\text{ae}}\rangle$ に移す変換 \hat{T} を考える。

$$|\psi_n^{\text{ae}}\rangle = \hat{T} |\tilde{\psi}_n\rangle \quad (\text{A.39})$$

このような変換 T が見つかり、Kohn-Sham 方程式 (A.37) は

$$\hat{T}^\dagger \hat{H}_{\text{ks}} \hat{T} |\tilde{\psi}_n\rangle = \varepsilon_n \hat{T}^\dagger \hat{T} |\tilde{\psi}_n\rangle \quad (\text{A.40})$$

となる。このような方策によれば、Kohn-Sham 方程式 (A.38) を解く代わりに式 (A.40) を解き、これにより得られた $|\tilde{\psi}_n\rangle$ から式 (A.39) により全電子状態 $|\psi_n^{\text{ae}}\rangle$ を得ることができる。

変換 T は、原子核から離れた領域では恒等変換に等しくなるようにすればよい。そこで、

$$\hat{T} = 1 + \sum_R \hat{T}_R \quad (\text{A.41})$$

とする。但し、 R は個々の原子に付けられたラベルである。また、 \hat{T}_R は、 R 番目の原子を中心とした補正領域 Ω_R 内のみで非ゼロであり、それよりも外側の領域ではゼロとなる演算子である。変換 T をこの形にすることで、 $|\psi_n^{\text{ae}}\rangle$ と $|\tilde{\psi}_n\rangle$ は補正領域 Ω_R の外側では一致する。補正領域 Ω_R は、擬ポテンシャル法におけるコア領域に相当する。変換 \hat{T}_R は、補正領域 Ω_R 内で

$$|\phi_i\rangle = \left(1 + \hat{T}_R\right) |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (\text{A.42})$$

が成立するように作られる。但し、 $\tilde{\phi}_i$ は、各コア軌道と直交し、補正領域 Ω_R 内で完全系をなす関数である。また、 ϕ_i は補正領域 Ω_R 内における真の波動関数である。以下では、 $\tilde{\phi}_i$ を擬部分波と呼び、 ϕ_i を全電子部分波と呼ぶ。全電子部分波 ϕ_i としては、孤立原子のシュレーディンガー方程式の動径成分を採用するのが自然である。また、擬部分波 $\tilde{\phi}_i$ は、補正領域 Ω_R の外側で全電子部分波 ϕ_i に一致するようにとる。擬部分波 $\tilde{\phi}_i$ は補正領域 Ω_R 内で完全系をなすから、補正領域 Ω_R 内で任意の擬波動関数 $\tilde{\psi}$ を

$$|\tilde{\psi}_n\rangle = \sum_i c_i |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (\text{A.43})$$

と展開できる。式 (A.39) により \hat{T} は $|\tilde{\psi}_n\rangle$ について線型であるから、 $|\tilde{\psi}_n\rangle$ と同じヒルベルト空間に属するある状態 $|\tilde{p}_i\rangle$ が存在し、

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_i \rangle \quad (\text{A.44})$$

となる。以下ではこの関数 $\langle \tilde{p}_i |$ のことを射影関数と呼ぶ。なお、式 (A.43) の両辺に $\langle \tilde{p}_j |$ をかけると

$$\langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_n \rangle = c_j = \sum_i c_i \langle \tilde{p}_j | \tilde{\phi}_i \rangle \quad (\text{A.45})$$

であるから、 $\langle \tilde{p}_j | \tilde{\phi}_i \rangle = \delta_{ij}$ となる。

一方、 $|\phi_i\rangle = \hat{T} |\tilde{\phi}_i\rangle$ であるから、 $|\tilde{\psi}_n\rangle$ に対応した $|\psi_n^{\text{ae}}\rangle$ は補正領域 Ω_R 内で

$$|\psi_n^{\text{ae}}\rangle = \hat{T} |\tilde{\psi}_n\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle \quad (\text{A.46})$$

となる。したがって、

$$\begin{aligned} |\psi_n^{\text{ae}}\rangle &= |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_i c_i |\phi_i\rangle - \sum_i c_i |\tilde{\phi}_i\rangle \\ &= |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_i \left(|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \right) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle \\ &= \left\{ 1 + \sum_i \left(|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \right) \langle \tilde{p}_i | \right\} |\tilde{\psi}_n\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.47})$$

となるから、変換 \hat{T} を

$$\hat{T} = 1 + \sum_i \left(|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \right) \langle \tilde{p}_i | \quad (\text{A.48})$$

と定まる。

以上により、まず式 (A.40) の解 $\tilde{\psi}_n(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \tilde{\psi}_n \rangle$ を求めておき、それを式 (A.47) に代入することで、全電子 Kohn-Sham 軌道 $\psi_n^{\text{ae}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi_n^{\text{ae}} \rangle$ が

$$\psi_n^{\text{ae}}(\mathbf{r}) = \tilde{\psi}_n(\mathbf{r}) + \sum_i \left(\phi_i(\mathbf{r}) - \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) \right) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (\text{A.49})$$

から得ることができる。

付録B 密度汎関数法におけるギャップ問題

ギャップ問題 [35] は、Kohn-Sham 方程式から得られる KS ギャップ ε_{KS} が実験値より過小評価してしまう問題である。式 (6.1) に示したように、 N 電子系の KS ギャップ ε_{KS} は次式で定義される。

$$\varepsilon_{\text{KS}} = \varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N) \quad (\text{B.1})$$

一方、実際の準粒子ギャップ Δ_{QP} は、式 (2.15) に示したように、以下のように表される。

$$\Delta_{\text{QP}} = E_0^{N+1} + E_0^{N-1} - 2E_0^N \quad (\text{B.2})$$

但し、 E_0^N は N 電子系の基底エネルギーである。ここで、Koopmans の定理 [148] により

$$E_0^N - E_0^{N-1} = \int_0^1 \varepsilon_N(N-1+x) dx = \varepsilon_N(N) \quad (\text{B.3})$$

となるため、

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{QP}} &= \varepsilon_{N+1}(N+1) - \varepsilon_N(N) \\ &= \varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N) + \varepsilon_{N+1}(N+1) - \varepsilon_{N+1}(N) \\ &= \varepsilon_{\text{KS}} + \Delta \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

となる。ただし、

$$\Delta = \varepsilon_{N+1}(N+1) - \varepsilon_{N+1}(N) \quad (\text{B.5})$$

とおいた。KS ギャップ ε_{KS} は、このように実際の準粒子ギャップ Δ_{QP} と Δ だけ異なった値となる。これを密度汎関数法におけるギャップ問題という。 Δ は、 N 電子系に電子を一つ加えることにより $(N+1)$ 番目の軌道準位がどの程度変化するかを表す。この Δ は以下のように表されることが知られている [149, 150]。

$$\Delta = \left. \frac{\partial E_{\text{XC}}}{\partial N} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\partial E_{\text{XC}}}{\partial N} \right|_{N-\delta} \quad (\text{B.6})$$

一般に $\Delta > 0$ であることが予想されており [149]、この予想が正しければ一般の絶縁体や半導体で KS ギャップ ε_{KS} は実際のギャップ値 E_g よりも Δ だけ小さくなる。実際、種々の半導体においてこのことが確かめられている。

謝辞

本研究は、著者が北陸先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科の博士課程在学中に、前園 涼教授の指導のもとに行った研究成果をまとめたものであります。主指導教員の前園 涼教授には、学位論文指導のみならず、3年間の学生生活全般に関して、非常に厳しいながらも暖かい指導を賜りました。本学位論文の審査をご担当された本学の東条 敏教授、大島 義文教授、本郷 研太准教授、大阪大学の小口 多美夫教授には大変有益なコメントを賜りました。感謝申し上げます。本研究は多大な計算コストを要するものであり、その遂行にあたっては本学情報社会基盤研究センターの全学共用計算機であるXC40やhster等の計算資源が不可欠でありました。これらの計算機の安定稼働を日々確保頂いている同センターの職員の方々にも謝意を表します。また、研究室の先輩である市場 友宏さんにも、研究を進めるにあたり有益なアドバイスを頂き、大変感謝しています。すべての方の名前を挙げることはできませんが、ここに感謝の意を表明し、学位論文を書き終えたいと思います。最後になりましたが、大学院生活を陰ながら応援し、時には励ましてくれた家族に心から感謝します。

参考文献

- [1] Yong-Hua Li, Aron Walsh, Shiyu Chen, Wan-Jian Yin, Ji-Hui Yang, Jingbo Li, Juarez L. F. Da Silva, X. G. Gong, and Su-Huai Wei. Revised ab initio natural band offsets of all group IV, II-VI, and III-V semiconductors. *Appl. Phys. Lett.*, 94(21):212109, 2009.
- [2] F. Bechstedt K. Karch, J.-M. Wagner. Ab initio study of structural, dielectric, and dynamical properties of GaN. *Phys. Rev. B*, 57:7043, Mar 1998.
- [3] Z Dridi P Ruterana F Litimein, B Bouhafs. The electronic structure of wurtzite and zincblende AlN: an ab initio comparative study. *New J. Phys.*, 4:64, Aug 2002.
- [4] S Brand S K Pugh, D J Dugdale and R A Abram. Electronic structure calculations on nitride semiconductors. *Semicond. Sci. Technol.*, 14(1):23, 1999.
- [5] Dirk Vogel, Peter Krüger, and Johannes Pollmann. Structural and electronic properties of group-III nitrides. *Phys. Rev. B*, 55:12836–12839, May 1997.
- [6] Murilo L. Tiago, Sohrab Ismail-Beigi, and Steven G. Louie. Effect of semicore orbitals on the electronic band gaps of Si, Ge, and GaAs within the *GW* approximation. *Phys. Rev. B*, 69:125212, Mar 2004.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [8] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [9] C. S. Wang and W. E. Pickett. Density-Functional Theory of Excitation Spectra of Semiconductors: Application to Si. *Phys. Rev. Lett.*, 51:597–600, Aug 1983.
- [10] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kübler. Band theory of insulating transition-metal monoxides: Band-structure calculations. *Phys. Rev. B*, 30:4734–4747, Oct 1984.
- [11] W. L. McMillan. Ground State of Liquid He⁴. *Phys. Rev.*, 138:A442–A451, Apr 1965.

- [12] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal. Quantum Monte Carlo simulations of solids. *Rev. Mod. Phys.*, 73:33–83, Jan 2001.
- [13] R J Needs, M D Towler, N D Drummond, and P López Ríos. Continuum variational and diffusion quantum Monte Carlo calculations. *J.Phys.: Condens. Matter*, 22(2):023201, dec 2009.
- [14] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sclauzero, Ari P Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J.Phys.: Condens. Matter*, 21(39):395502, sep 2009.
- [15] S.-H. Wei and Alex Zunger. Role of metal d states in II-VI semiconductors. *Phys. Rev. B*, 37:8958–8981, May 1988.
- [16] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. First-principles study of ground- and excited-state properties of MgO, ZnO, and CdO polymorphs. *Phys. Rev. B*, 73:245212, Jun 2006.
- [17] M. Shishkin and G. Kresse. Self-consistent *GW* calculations for semiconductors and insulators. *Phys. Rev. B*, 75:235102, Jun 2007.
- [18] Hendra Kwee, Shiwei Zhang, and Henry Krakauer. Finite-Size Correction in Many-Body Electronic Structure Calculations. *Phys. Rev. Lett.*, 100:126404, Mar 2008.
- [19] Adie Tri Hanindriyo, TBM Yusuf Yuda Prawira, Mohammad Kemal Agusta, Ryo Maezono, and Hermawan K Dipojono. Computational design of Ni-Zn based catalyst for direct hydrazine fuel cell catalyst using density functional theory. *Procedia Eng.*, 170:148–153, 2017.
- [20] Adhitya Gandaryus Saputro, Mohammad Kemal Agusta, Brian Yulianto, Hermawan K Dipojono, Febdian Rusydi, Ryo Maezono, et al. Selectivity of CO and NO adsorption on ZnO (0002) surfaces: A DFT investigation. *Appl. Surf. Sci.*, 410:373–382, 2017.

- [21] Ryo Kuriki, Tom Ichibha, Kenta Hongo, Daling Lu, Ryo Maezono, Hiroshi Kageyama, Osamu Ishitani, Kengo Oka, and Kazuhiko Maeda. A stable, narrow-gap oxyfluoride photocatalyst for visible-light hydrogen evolution and carbon dioxide reduction. *J. Am. Chem. Soc.*, 140(21):6648–6655, 2018.
- [22] Tomohiro Yoshida, Ryo Maezono, and Kenta Hongo. Synergy of Binary Substitutions for Improving the Cycle Performance in LiNiO₂ Revealed by Ab Initio Materials Informatics. *ACS omega*, 5(22):13403–13408, 2020.
- [23] Takahiro Toma, Ryo Maezono, and Kenta Hongo. Electrochemical Properties and Crystal Structure of Li⁺/H⁺ Cation-Exchanged LiNiO₂. *ACS Appl. Energy Mater.*, 3(4):4078–4087, 2020.
- [24] Tom Ichibha, Kenta Hongo, Isaac Motochi, NW Makau, GO Amolo, and Ryo Maezono. Adhesion of electrodes on diamond (111) surface: A DFT study. *Diamond Relat. Mater.*, 81:168–175, 2018.
- [25] Ken Sinkou Qin, Tom Ichibha, Kenta Hongo, and Ryo Maezono. Inconsistencies in ab initio evaluations of non-additive contributions of DNA stacking energies. *Chem. Phys.*, 529:110554, 2020.
- [26] Genki I Prayogo, Hyeondeok Shin, Anouar Benali, Ryo Maezono, and Kenta Hongo. Importance of van der Waals interactions in hydrogen adsorption on a silicon-carbide nanotube revisited with vdW-DFT and quantum Monte Carlo. *arXiv preprint arXiv:2103.15377*, 2021.
- [27] Haruki Wakayama, Keishu Utimula, Tom Ichibha, Ryo Kuriki, Kenta Hongo, Ryo Maezono, Kengo Oka, and Kazuhiko Maeda. Light Absorption Properties and Electronic Band Structures of Lead Titanium Oxyfluoride Photocatalysts Pb₂Ti₄O₉F₂ and Pb₂Ti₂O_{5.4}F_{1.2}. *J. Phys. Chem. C*, 122(46):26506–26511, 2018.
- [28] K. Seeger. *Semiconductor Physics: An Introduction*. Springer, 1997.
- [29] Jun Hu, Yanning Zhang, Matt Law, and Ruqian Wu. Increasing the band gap of iron pyrite by alloying with oxygen. *J. Am. Chem. Soc.*, 134(32):13216–13219, 2012.
- [30] Shaojie Jiang, Yanan Fang, Ruipeng Li, Hai Xiao, Jason Crowley, Chenyu Wang, Timothy J White, William A Goddard III, Zhongwu Wang, Tom Baikie, et al. Pressure-Dependent Polymorphism and Band-Gap Tuning of Methylammonium Lead Iodide Perovskite. *Angew. Chem.*, 128(22):6650–6654, 2016.

- [31] Mauro Coduri, Thomas B Shiell, Timothy A Strobel, Arup Mahata, Federico Cova, Edoardo Mosconi, Filippo De Angelis, and Lorenzo Malavasi. Origin of pressure-induced band gap tuning in tin halide perovskites. *Mater. Adv.*, 1(8):2840–2845, 2020.
- [32] D Errandonea, E Bandiello, A Segura, JJ Hamlin, MB Maple, P Rodriguez-Hernandez, and A Muñoz. Tuning the band gap of PbCrO_4 through high-pressure: Evidence of wide-to-narrow semiconductor transitions. *J. Alloys Compd.*, 587:14–20, 2014.
- [33] Yoyo Hinuma, Andreas Grüneis, Georg Kresse, and Fumiyasu Oba. Band alignment of semiconductors from density-functional theory and many-body perturbation theory. *Phys. Rev. B*, 90(15):155405, 2014.
- [34] Dorothea Golze, Marc Dvorak, and Patrick Rinke. The *GW* compendium: A practical guide to theoretical photoemission spectroscopy. *Front. Chem.*, 7:377.
- [35] Lu J Sham and Michael Schlüter. Density-functional theory of the energy gap. *Phys. Rev. Lett.*, 51(20):1888, 1983.
- [36] Alan F. Wright and J. S. Nelson. Explicit treatment of the gallium 3d electrons in GaN using the plane-wave pseudopotential method. *Phys. Rev. B*, 50:2159–2165, Jul 1994.
- [37] A. F. Wright and J. S. Nelson. Consistent structural properties for AlN, GaN, and InN. *Phys. Rev. B*, 51:7866–7869, Mar 1995.
- [38] F. Bechstedt, J. Furthmüller, M. Ferhat, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, V. Yu. Davydov, O. Ambacher, and R. Goldhahn. Energy gap and optical properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. *Phys. Status Solidi A*, 195(3):628–633.
- [39] J. Furthmüller, P. H. Hahn, F. Fuchs, and F. Bechstedt. Band structures and optical spectra of InN polymorphs: Influence of quasiparticle and excitonic effects. *Phys. Rev. B*, 72:205106, Nov 2005.
- [40] Michael S. Shur (Editor) Michael E. Levinshtein (Editor), Sergey L. Rumyantsev (Editor). *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. Wiley, 2001.
- [41] H. Eisele, J. Schuppang, M. Schnedler, M. Duchamp, C. Nenstiel, V. Portz, T. Kure, M. Bügler, A. Lenz, M. Dähne, A. Hoffmann, S. Gwo, S. Choi, J. S. Speck, R. E. Dunin-Borkowski, and Ph. Ebert. Intrinsic electronic properties of high-quality wurtzite InN. *Phys. Rev. B*, 94:245201, Dec 2016.

- [42] MKY Chan and Gerbrand Ceder. Efficient band gap prediction for solids. *Phys. Rev. Lett.*, 105(19):196403, 2010.
- [43] 杉本 拓也. 量子モンテカルロ法計算用途の遷移金属元素ノルム保存型擬ポテンシャルに関する研究. Master's thesis, 北陸先端科学技術大学院大学, 2014.
- [44] M Burkatzki, C Filippi, and M Dolg. Energy-consistent pseudopotentials for quantum Monte Carlo calculations. *J. Chem. Phys.*, 126(23):234105, 2007.
- [45] J. R. Trail and R. J. Needs. Shape and energy consistent pseudopotentials for correlated electron systems. *J. Chem. Phys.*, 146(20):204107, 2017.
- [46] Agostino Zoroddu, Fabio Bernardini, Paolo Ruggerone, and Vincenzo Fiorentini. First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN: Comparison of local and gradient-corrected density-functional theory. *Phys. Rev. B*, 64:045208, Jul 2001.
- [47] Raspberry Pi Foundation. Raspberry Pi Foundation, 2021. www.raspberrypi.org.
- [48] Lixiang Luo, Tjerk P Straatsma, LE Aguilar Suarez, Ria Broer, Dmytro Bykov, Eduardo F D'Azevedo, Shirin S Faraji, Kalyana C Gottiparthi, Coen De Graaf, J Austin Harris, et al. Pre-exascale accelerated application development: The ORNL summit experience. *IBM J. Res. Dev.*, 64(3/4):11–1, 2020.
- [49] Kenta Hongo, Mark A. Watson, Roel S. Sánchez-Carrera, Toshiaki Iitaka, and Alán Aspuru-Guzik. Failure of Conventional Density Functionals for the Prediction of Molecular Crystal Polymorphism: A Quantum Monte Carlo Study. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1(12):1789–1794, 2010.
- [50] Kenta Hongo, Nguyen Thanh Cuong, and Ryo Maezono. The Importance of Electron Correlation on Stacking Interaction of Adenine-Thymine Base-Pair Step in B-DNA: A Quantum Monte Carlo Study. *J. Chem. Theory Comput.*, 9(2):1081–1086, 2013.
- [51] Kenta Hongo, Mark A. Watson, Toshiaki Iitaka, Alan Aspuru-Guzik, and Ryo Maezono. Diffusion Monte Carlo Study of Para-Diodobenzene Polymorphism Revisited. *J. Chem. Theory Comput.*, 11(3):907–917, 2015.
- [52] Kenta Hongo and Ryo Maezono. A Computational Scheme To Evaluate Hamaker Constants of Molecules with Practical Size and Anisotropy. *J. Chem. Theory Comput.*, 13(11):5217–5230, nov 2017.

- [53] C. N. M. Ouma, M. Z. Mapelu, N. W. Makau, G. O. Amolo, and Ryo Maezono. Quantum Monte Carlo study of pressure-induced $B3-B1$ phase transition in GaAs. *Phys. Rev. B*, 86:104115, Sep 2012.
- [54] Michael O Atambo, N W Makau, G O Amolo, and Ryo Maezono. QMC and phonon study of super-hard cubic boron carbon nitride. *Mater. Res. Express*, 2(10):105902, 2015.
- [55] M Abbasnejad, E Shojaee, MR Mohammadizadeh, M Alaei, and Ryo Maezono. Quantum Monte Carlo study of high-pressure cubic TiO_2 . *Appl. Phys. Lett.*, 100(26):261902, 2012.
- [56] Ryo Maezono. Optimization of Many-Body Wave Function. *J. Comput. Theor. Nanosci.*, 6(12):2474–2482, 2009.
- [57] Ryo Maezono, N. D. Drummond, A. Ma, and R. J. Needs. Diamond to β -tin phase transition in Si within diffusion quantum Monte Carlo. *Phys. Rev. B*, 82:184108, Nov 2010.
- [58] Ryo Maezono, A. Ma, M. D. Towler, and R. J. Needs. Equation of State and Raman Frequency of Diamond from Quantum Monte Carlo Simulations. *Phys. Rev. Lett.*, 98:025701, Jan 2007.
- [59] Jun Koseki, Ryo Maezono, Masanori Tachikawa, M. D. Towler, and R. J. Needs. Quantum Monte Carlo study of porphyrin transition metal complexes. *J. Chem. Phys.*, 129(8):085103, 2008.
- [60] A. Qteish, A. I. Al-Sharif, M. Fuchs, M. Scheffler, S. Boeck, and J. Neugebauer. Role of semicore states in the electronic structure of group-III nitrides: An exact-exchange study. *Phys. Rev. B*, 72:155317, Oct 2005.
- [61] M. Tinkham. *Group Theory and Quantum Mechanics*. Dover, 2003.
- [62] Manuel Cardona Peter Y.Yu. *Fundamentals of Semiconductors*. Springer, 2010.
- [63] T. Wunckebach. *Essentials of Semiconductor Physics*. Wiley, 1999.
- [64] G.L. Miessler and D.A. Tarr. *Inorganic Chemistry*. Prentice Hall, 2003.
- [65] John C Slater. Atomic shielding constants. *Phys. Rev.*, 36(1):57, 1930.
- [66] MO Manasreh. Optical absorption near the band edge in GaN grown by metalorganic chemical-vapor deposition. *Phys. Rev. B*, 53(24):16425, 1996.

- [67] W Shan, TJ Schmidt, XH Yang, SJ Hwang, JJ Song, and B Goldenberg. Temperature dependence of interband transitions in GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 66(8):985–987, 1995.
- [68] R. J. Hunt, M. Szyniszewski, G. I. Prayogo, R. Maezono, and N. D. Drummond. Quantum Monte Carlo calculations of energy gaps from first principles. *Phys. Rev. B*, 98:075122, Aug 2018.
- [69] Christoph Friedrich and Arno Schindlmayr. Many-body perturbation theory: the *GW* approximation. *NIC Series*, 31:335, 2006.
- [70] Xavier Gonze, Bernard Amadon, P-M Anglade, J-M Beuken, François Bottin, Paul Boulanger, Fabien Bruneval, Damien Caliste, Razvan Caracas, Michel Côté, et al. ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties. *Comput. Phys. Commun.*, 180(12):2582–2615, 2009.
- [71] Qiming Sun, Timothy C Berkelbach, Nick S Blunt, George H Booth, Sheng Guo, Zhendong Li, Junzi Liu, James D McClain, Elvira R Sayfutyarova, Sandeep Sharma, et al. PySCF: the Python-based simulations of chemistry framework. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 8(1):e1340, 2018.
- [72] Fabien Tran and Peter Blaha. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Phys. Rev. Lett.*, 102(22):226401, 2009.
- [73] 小口多美夫. **バンド理論: 物質科学の基礎として**. 材料学シリーズ / 堂山昌男, 小川恵一, 北田正弘監修. 内田老鶴圃, 1999.
- [74] 高田康民. **多体問題特論: 第一原理からの多電子問題**. 朝倉物理学大系. 朝倉書店, 2009.
- [75] Llewellyn H Thomas. The calculation of atomic fields. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, volume 23, pages 542–548. Cambridge University Press, 1927.
- [76] Enrico Fermi. Statistical method to determine some properties of atoms. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6(602-607):5, 1927.
- [77] 常田貴夫. **密度汎関数法の基礎**. 講談社, 2012.
- [78] Marcus Elstner, Pavel Hobza, Thomas Frauenheim, Sándor Suhai, and Efthimios Kaxiras. Hydrogen bonding and stacking interactions of nucleic acid base pairs: A density-functional-theory based treatment. *J. Chem. Phys.*, 114(12):5149–5155, 2001.

- [79] Vladimir I Anisimov, Jan Zaanen, and Ole K Andersen. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I . *Phys. Rev. B*, 44(3):943, 1991.
- [80] Tosio Kato. On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics. *Commun. Pure Appl.*, 10(2):151–177, 1957.
- [81] CJ Umrigar, MP Nightingale, and KJ Runge. A diffusion Monte Carlo algorithm with very small time-step errors. *J. Chem. Phys.*, 99(4):2865–2890, 1993.
- [82] David Ceperley, MH Kalos, and Joel L Lebowitz. Computer simulation of the static and dynamic properties of a polymer chain. *Macromolecules*, 14(5):1472–1479, 1981.
- [83] Peter J Reynolds, David M Ceperley, Berni J Alder, and William A Lester Jr. Fixed-node quantum Monte Carlo for molecules. *J. Chem. Phys.*, 77(11):5593–5603, 1982.
- [84] AJ Williamson, Randolph Q Hood, RJ Needs, and G Rajagopal. Diffusion quantum Monte Carlo calculations of the excited states of silicon. *Phys. Rev. B*, 57(19):12140, 1998.
- [85] Mark Fox. *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press, 2010.
- [86] WMC Foulkes, Randolph Q Hood, and RJ Needs. Symmetry constraints and variational principles in diffusion quantum Monte Carlo calculations of excited-state energies. *Phys. Rev. B*, 60(7):4558, 1999.
- [87] Richard Needs, Mike Towler, Neil Drummond, and Pablo López Ríos. CASINO User ’ s Guide Version 2.13 (2019). 2019.
- [88] N. D. Drummond, R. J. Needs, A. Sorouri, and W. M. C. Foulkes. Finite-size errors in continuum quantum Monte Carlo calculations. *Phys. Rev. B*, 78:125106, Sep 2008.
- [89] Hendra Kwee. *CORRECTION OF FINITE SIZE ERRORS IN MANY-BODY ELECTRONIC STRUCTURE CALCULATIONS*. PhD thesis, The College of William and Mary, 2008.
- [90] Simon J Binnie. *Ab initio surface energetics: Beyond chemical accuracy*. PhD thesis, UCL (University College London), 2011.
- [91] Hark Lee and Wei Cai. Ewald summation for Coulomb interactions in a periodic supercell. *Lecture Notes, Stanford University*, 3(1):1–12, 2009.
- [92] P Ewald. Evaluation of optical and electrostatic lattice potentials. *Ann. Phys.*, 64:253–287, 1921.

- [93] AJ Williamson, G Rajagopal, RJ Needs, LM Fraser, WMC Foulkes, Y Wang, and M-Y Chou. Elimination of Coulomb finite-size effects in quantum many-body simulations. *Phys. Rev. B*, 55(8):R4851, 1997.
- [94] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1494–1497, Nov 1979.
- [95] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41(11):7892, 1990.
- [96] Carsten Rostgaard. The projector augmented-wave method. *arXiv preprint arXiv:0910.1921*, 2009.
- [97] Peter E Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50(24):17953, 1994.
- [98] John C Slater. Wave functions in a periodic potential. *Phys. Rev.*, 51(10):846, 1937.
- [99] O Krogh Andersen. Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B*, 12(8):3060, 1975.
- [100] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg KH Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz, et al. wien2k. *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 60, 2001.
- [101] A Ma, ND Drummond, MD Towler, and RJ Needs. All-electron quantum Monte Carlo calculations for the noble gas atoms He to Xe. *Phys. Rev. E*, 71(6):066704, 2005.
- [102] Jr. B. L. Hammond, W. A. Lester and P. J. Reynolds. *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*. World Scientific, Singapore, 1994.
- [103] DM Ceperley. The statistical error of green’s function Monte Carlo. *J. Stat. Phys.*, 43(5):815–826, 1986.
- [104] N. D. Drummond, J. R. Trail, and R. J. Needs. Trail-Needs pseudopotentials in quantum Monte Carlo calculations with plane-wave/blip basis sets. *Phys. Rev. B*, 94:165170, Oct 2016.
- [105] Luboš Mitáš, Eric L Shirley, and David M Ceperley. Nonlocal pseudopotentials and diffusion Monte Carlo. *The J. Chem. Phys.*, 95(5):3467–3475, 1991.
- [106] Juan A Santana, Jaron T Krogel, Jeongnim Kim, Paul RC Kent, and Fernando A Reboredo. Structural stability and defect energetics of ZnO from diffusion quantum Monte Carlo. *J. Chem. Phys.*, 142(16):164705, 2015.

- [107] Jaehyung Yu, Lucas K Wagner, and Elif Ertekin. Towards a systematic assessment of errors in diffusion Monte Carlo calculations of semiconductors: Case study of zinc selenide and zinc oxide. *J. Chem. Phys.*, 143(22):224707, 2015.
- [108] Roman Nazarov, Luke Shulenburger, Miguel Morales, and Randolph Q Hood. Benchmarking the pseudopotential and fixed-node approximations in diffusion Monte Carlo calculations of molecules and solids. *Phys. Rev. B*, 93(9):094111, 2016.
- [109] Mike C Payne, Michael P Teter, Douglas C Allan, TA Arias, and ad JD Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64(4):1045, 1992.
- [110] Eric L Shirley and Richard M Martin. Many-body core-valence partitioning. *Phys. Rev. B*, 47(23):15413, 1993.
- [111] Peter Schröer, Peter Krüger, and Johannes Pollmann. Ab initio calculations of the electronic structure of the wurtzite compounds CdS and CdSe. *Phys. Rev. B*, 48(24):18264, 1993.
- [112] Michael Rohlfing, Peter Krüger, and Johannes Pollmann. Role of semicore d electrons in quasiparticle band-structure calculations. *Phys. Rev. B*, 57(11):6485, 1998.
- [113] Y Lee and RJ Needs. Core-polarization potentials for Si and Ti. *Phys. Rev. B*, 67(3):035121, 2003.
- [114] Wolfgang Müller, Joachim Flesch, and Wilfried Meyer. Treatment of intershell correlation effects in abinitio calculations by use of core polarization potentials. Method and application to alkali and alkaline earth atoms. *J. Chem. Phys.*, 80(7):3297–3310, 1984.
- [115] Ryo Maezono, M. D. Towler, Y. Lee, and R. J. Needs. Quantum Monte Carlo study of sodium. *Phys. Rev. B*, 68:165103, Oct 2003.
- [116] W. M. Yim, E. J. Stofko, P. J. Zanzucchi, J. I. Pankove, M. Ettenberg, and S. L. Gilbert. Epitaxially grown AlN and its optical band gap. *J. Appl. Phys.*, 44(1):292–296, 1973.
- [117] P. B. Perry and R. F. Rutz. The optical absorption edge of single - crystal AlN prepared by a close - spaced vapor process. *Appl. Phys. Lett.*, 33(4):319–321, 1978.
- [118] R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, and M. Ilegems. Absorption, Reflectance, and Luminescence of GaN Epitaxial Layers. *Phys. Rev. B*, 4:1211–1218, Aug 1971.

- [119] B. Monemar. Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra. *Phys. Rev. B*, 10:676–681, Jul 1974.
- [120] K.S.A. Butcher and T.L. Tansley. InN, latest development and a review of the band-gap controversy. *Superlattices Microstruct.*, 38(1):1 – 37, 2005.
- [121] Junqiao Wu. When group-III nitrides go infrared: New properties and perspectives. *J. Appl. Phys.*, 106(1):011101, 2009.
- [122] S. Strite and H. Morkoc. GaN, AlN, and InN: A review. *J. Vac. Sci. Technol., B: Microelectron. Nanometer Struct.–Process., Meas., Phenom.*, 10(4):1237–1266, 1992.
- [123] T. L. Tansley and C. P. Foley. Optical band gap of indium nitride. *J. Appl. Phys.*, 59(9):3241–3244, 1986.
- [124] J Wu, Wladek Walukiewicz, KM Yu, JW Ager Iii, EE Haller, Hai Lu, William J Schaff, Yoshiki Saito, and Yasushi Nanishi. Unusual properties of the fundamental band gap of InN. *Appl. Phys. Lett.*, 80(21):3967–3969, 2002.
- [125] Takashi Matsuoka, Hiroshi Okamoto, Masashi Nakao, Hiroshi Harima, and Eiji Kurimoto. Optical bandgap energy of wurtzite InN. *Appl. Phys. Lett.*, 81(7):1246–1248, 2002.
- [126] Yasushi Nanishi, Yoshiki Saito, and Tomohiro Yamaguchi. RF-Molecular Beam Epitaxy Growth and Properties of InN and Related Alloys. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42(Part 1, No. 5A):2549–2559, may 2003.
- [127] K. M. Yu, Z. Liliental-Weber, W. Walukiewicz, W. Shan, J. W. Ager III, S. X. Li, R. E. Jones, E. E. Haller, Hai Lu, and William J. Schaff. On the crystalline structure, stoichiometry and band gap of InN thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 86(7):071910, 2005.
- [128] Dirk Vogel, Peter Krüger, and Johannes Pollmann. Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 52(20):R14316, 1995.
- [129] R. Cherian, P. Mahadevan, and C. Persson. Role of Coulomb interactions in semicore levels Ga d levels of GaX semiconductors: Implication on band offsets. *Solid State Commun.*, 149(41):1810 – 1813, 2009.
- [130] Martin Magnuson, Maurizio Mattesini, Carina Höglund, Jens Birch, and Lars Hultman. Electronic structure of GaN and Ga investigated by soft x-ray spectroscopy and first-principles methods. *Phys. Rev. B*, 81:085125, Feb 2010.

- [131] Antonis N. Andriotis, Giannis Mpourmpakis, Sergey Lisenkov, R. Michael Sheetz, and Madhu Menon. U-calculation of the LSDA + U functional using the hybrid B3LYP and HSE functionals. *Phys. Status Solidi B*, 250(2):356–363.
- [132] J. Kaczkowski. Electronic Structure of Some Wurtzite Semiconductors: Hybrid Functionals vs. Ab Initio Many Body Calculations. *Acta Phys. Pol. A*, 121(5-6):1142–1144, 5 2012.
- [133] C. Stampfl and C. G. Van de Walle. Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, 59:5521–5535, Feb 1999.
- [134] Patrick Rinke, M. Winkelnkemper, A. Qteish, D. Bimberg, J. Neugebauer, and M. Scheffler. Consistent set of band parameters for the group-III nitrides AlN, GaN, and InN. *Phys. Rev. B*, 77:075202, Feb 2008.
- [135] J. R. Trail and R. J. Needs. Smooth relativistic Hartree-Fock pseudopotentials for H to Ba and Lu to Hg. *J. Chem. Phys.*, 122(17):174109, 2005.
- [136] J. Yang. Opium - pseudopotential generation project, 2018. <http://opium.sourceforge.net/>.
- [137] A. J. Williamson, Randolph Q. Hood, R. J. Needs, and G. Rajagopal. Diffusion quantum Monte Carlo calculations of the excited states of silicon. *Phys. Rev. B*, 57:12140–12144, May 1998.
- [138] D. Alfè and M. J. Gillan. Efficient localized basis set for quantum Monte Carlo calculations on condensed matter. *Phys. Rev. B*, 70:161101, Oct 2004.
- [139] RJ Needs, MD Towler, ND Drummond, Pablo Lopez Rios, and JR Trail. Variational and diffusion quantum Monte Carlo calculations with the CASINO code. *The J. Chem. Phys.*, 152(15):154106, 2020.
- [140] Shigenori Tanaka. Cohesive energy of NiO: a quantum Monte Carlo approach. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 62(6):2112–2119, 1993.
- [141] Yubo Yang, Vitaly Gorelov, Carlo Pierleoni, David M. Ceperley, and Markus Holzmann. Electronic band gaps from quantum Monte Carlo methods. *Phys. Rev. B*, 101:085115, Feb 2020.
- [142] Lucas Wagner and Lubos Mitas. A quantum monte carlo study of electron correlation in transition metal oxygen molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 370(3):412 – 417, 2003.

- [143] Hyeondeok Shin, Ye Luo, Panchapakesan Ganesh, Janakiraman Balachandran, Jaron T. Krogel, Paul R. C. Kent, Anouar Benali, and Olle Heinonen. Electronic properties of doped and defective NiO: A quantum Monte Carlo study. *Phys. Rev. Materials*, 1:073603, Dec 2017.
- [144] T. Frank, R. Derian, K. Tokár, L. Mitas, J. Fabian, and I. Štich. Many-Body Quantum Monte Carlo Study of 2D Materials: Cohesion and Band Gap in Single-Layer Phosphorene. *Phys. Rev. X*, 9:011018, Jan 2019.
- [145] Kateryna Foyevtsova, Jaron T. Krogel, Jeongnim Kim, P. R. C. Kent, Elbio Dagotto, and Fernando A. Reboredo. Ab initio Quantum Monte Carlo Calculations of Spin Superexchange in Cuprates: The Benchmarking Case of Ca_2CuO_3 . *Phys. Rev. X*, 4:031003, Jul 2014.
- [146] Norman Troullier and José Luís Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43(3):1993, 1991.
- [147] R. M. マーチン. **物質の電子状態 上**. 丸善出版, 2012.
- [148] T Koopmans. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica*, 1(1):104–113, 1934.
- [149] John P Perdew and Mel Levy. Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities. *Phys. Rev. Lett.*, 51(20):1884, 1983.
- [150] Paula Mori-Sánchez, Aron J Cohen, and Weitao Yang. Localization and delocalization errors in density functional theory and implications for band-gap prediction. *Phys. Rev. Lett.*, 100(14):146401, 2008.