

令和 3 年 5 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03458

研究課題名(和文) 多体摂動論に基づく大規模・高精度励起状態計算

研究課題名(英文) Large-scale excited state calculations based on many-body perturbation theory

研究代表者

濱田 幾太郎 (Hamada, Ikutaro)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80419465

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：環境・エネルギー問題を解決する一つのアプローチとして太陽電池や燃料電池に代表されるエネルギー変換デバイスが注目されており、エネルギー変換効率を向上させるためにはそのメカニズムを正しく理解することが重要と考えられる。その目的のためには高精度な多体摂動論(GW/BSE)に基づく電子状態計算を実行する必要があるが、その計算コストは非常に高く、複雑な系への適用は困難が多い。本研究では複雑・大規模なGW/BSEプログラムの開発を行い、そのクリティカル精度検証を行った。研究実施期間中にプログラムをエネルギー変換において重要となる半導体・酸化物などについての適用可能性と今後の課題を明かにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では開発されたプログラムはオープンソースで公開されており、このプログラムを用いることで大規模・複雑系の電子状態のより高精度な記述が可能になり、高効率なエネルギー変換デバイスのための材料開発に貢献することが期待される。

研究成果の概要(英文)：Energy conversion devices such as solar cell and fuel cell have attracted enormous attention as solutions to solve the current energy and environmental problems. To improve the efficiency of these devices, it is very important to understand the mechanisms of the energy conversion. For this purpose, it is important to understand the precise electronic structure of the materials used in these devices, and necessary to use highly accurate electronic structure calculation method based on many-body perturbation theory (GW/BSE). However, its computational cost is very high and application of GW/BSE is limited. In this work, we develop a GW/BSE program, which is capable of large systems, performed a critical assessment for the semiconductor/insulators, and clarified its applicability and limitations.

研究分野：物性理論

キーワード：多体摂動論 GW/BSE

1. 研究開始当初の背景

太陽電池や燃料電池に代表されるエネルギー変換デバイスは、エネルギー・環境問題を解決する一つ的手段としてその重要は増してきている。これらのデバイスにおけるエネルギー変換の電子論・原子論的メカニズムを解明し、エネルギー変換において重要な因子を明らかにすることで、高効率エネルギー変換デバイスのための新しい材料の研究開発が促進されると考えられる。

エネルギー変換デバイスのための材料を含む物質科学の理論研究において、局所密度近似 (LDA) と一般化密度勾配近 (GGA) 用いた密度汎関数理論 (DFT) が標準的理論として幅広く用いられている。DFT は構造や振動数など多くの物理量を予測することに成功し、物質科学の発展に大きく貢献しているが、バンドギャップ、光学特性など、物質の励起状態の計算精度は低いことが知られている。これは DFT が物質の基底状態のための理論であることに由来している。Hartree-Fock 交換エネルギーを導入する、いわゆる混成汎関数を導入することでバンドギャップが大きく改善されるが、混成汎関数の精度は物質に大きく依存する。そのため励起状態を高精度に予測するためには LDA/GGA あるいは DFT を超える理論が必要である。その一つが GW 近似に基づく多体摂動論を用いた電子状態計算理論である。

GW 近似は物質のバンドギャップ、あるいは分子の最高占有軌道 (HOMO) と最低非占有軌道 (LUMO) とのエネルギー差を精度良く記述できることが示されており、固体中の電子状態を高精度に記述するための手法として標準化されつつある。しかし物質の光学特性を記述するには GW 近似だけでは不十分であり、GW 近似で得られた準粒子エネルギーなどを元に Bethe-Salpeter 方程式 (BSE) を解き、電子・正孔相互作用も取り入れた高精度な電子状態計算を行う必要がある。BSE を解くことで物質の吸収スペクトルを精度良く記述できることが知られているが、その計算コストは極めて高く、適用できる系のサイズは極めて限定的であり、応用上重要な物質群への適用が難しかった。

近年、計算アルゴリズムに関する大きな発展があった：静的誘電関数の固有ベクトルを基底関数 (PDEP) としたコンパクトな応答関数の表現、ランチョス法を用いた非占有軌道を用いない応答関数とグリーン関数の計算により、従来の手法に比べて効率的な GW 計算が可能になった。さらに計算コードを超並列化することでスーパーコンピュータの性能を最大限に発揮し、水溶液、アモルファス、ナノ粒子、固体・液体界面など、これまでは難しかった複雑系の高精度な電子スペクトルの計算が可能となってきている。この方法は West と呼ばれるプログラムに実装され、オープンソフトウェアとして公開されている。

2. 研究の目的

本研究では大規模系のための GW/BSE 計算プログラムの開発し、光触媒における電極表面・界面や有機太陽電池など複雑系の光学スペクトル高精度予測を可能とすることを目的とした。

3. 研究の方法

研究開始当初は以下のような方法で計算を進めることを予定していた：本研究では PDPE 基底と密度行列摂動論を用いた効率的 GW/BSE 計算プログラムの開発を行うために、理論の定式化とプログラムのデザイン、実装を行う。完成したプログラムは大型計算機で効率的に実行するために最適化を行う。精度検証と速度の検証を行った上で大型計算機を用いて実行する。

4. 研究成果

本研究では固体への適用を念頭に GW/BSE 法の PDEP 基底と密度行列摂動論の、一般の波数ベクトル (k 点) を用いた定式化と実装を中心に行う予定であった。その目的のためには BSE 計算の基本となる GW 計算における計算精度、特に固体の準粒子エネルギーの精度を検証することが重要である。また本研究で使用しているプログラムは擬ポテンシャル法に基づいており、使用する擬ポテンシャルの GW 計算における精度と妥当性の検証も重要である。研究代表者は

これまでに West コードの GW 部分に複素波動関数とスピン軌道相互作用の導入、さらに一般の k 点の導入を行い、幾つかの系についてテスト計算を行った。本研究では固体・界面に向けた BSE プログラムの開発を行うことが当初の目的であったが、固体の計算における適切な擬ポテンシャルの選択、k 点についての収束性、さらには基底関数についての収束性が極めて重要であることが分かった。そこで本研究では BSE 計算に向けた基礎を構築する目的で、West プログラムをエネルギー変換材料において重要となる、遷移金属酸化物を含むエネルギーギャップのある半導体・絶縁体について系統的に適用し、k 点および基底関数の収束性を詳細に調べることから開始した。以下にその結果の一部を報告する。

本研究ではダイヤモンド、シリコンカーバイド、シリコン、窒化硼素、リン化アルミニウム、閃亜鉛鉱およびウルツ鉱型窒化ガリウム、ヒ化ガリウム、酸化マグネシウム、閃亜鉛鉱およびウルツ鉱型酸化亜鉛、硫化カドミウム、アルゴン、ネオン、フッ化リチウム、そしてルチルおよびアナターゼ型酸化チタンについて GW 計算を実行し、バンドギャップの評価を行った。GW 計算は主に GGA の波動関数を用いた非自己無到着計算、いわゆる $G_0W_0(G_0W_0@PBE)$ の範囲で行った。ポテンシャルとしては Shlipf-Gygi 最適化ノルム保存 Vanderbilt 擬ポテンシャル (SG15 ONCV) を採用し、必要に応じて van Setten らによって作成された PseudoDojo ONCV を使用した。本ベンチマーク計算では実験の構造を採用している。GW 計算により得られる準粒子エネルギーは PDEP 基底の数に敏感である。そのため本研究では準粒子エネルギーを PDEP の数 (N_{PDEP}) の関数として計算し N_{PDEP} の極限へ外挿することで得ている。

図 1 にはダイヤモンド構造のシリコンの高対称 k 点における準粒子エネルギーの N_{PDEP} 依存性を示し、表にはその結果得られた準粒子エネルギーギャップを示している。図には $N_{PDEP}=8-216$ までの結果を示しているが、より少ない PDEP 数 ($N_{PDEP}=8, 16, 24, 32, 64$) を用いて計算し外挿した値と大きな違いは無く、PDEP を採用することで基底関数について効率的な計算が可能であることが分かった。最近の $G_0W_0@PBE$ の結果と良い一致を示すこともわかり、計算プログラムの基本的な機能に問題無いことが確認された。

表 1: ダイヤモンド型シリコンにおける高対称 k 点での準粒子エネルギー。サンプリング k 点のメッシュと計算に用いた PDEP 基底数 (N_{PDEP}) を示す。すべての準粒子エネルギーは N_{PDEP} への外挿値として求められている。

Γ_v	Γ_c	L_v	L_c	X_v	X_c	
0.00	3.32	-1.23	2.27	-2.89	1.42	This work, $4\times 4\times 4$ k-point, $N_{PDEP}=8-64$
0.00	3.35	-1.23	2.30	-2.90	1.45	This work, $4\times 4\times 4$ k-point, $N_{PDEP}=8-216$
0.00	3.30	-1.19	2.40	-2.86	1.41	This work, $6\times 6\times 6$ k-point, $N_{PDEP}=8-64$
0.00	3.30	-1.20	2.23	-2.83	1.40	Del Ben <i>et al.</i> [Phys. Rev. B 99, 125128 (2019).]

本研究で中心的に使用した SG15 ONCV 擬ポテンシャルは多くの物質の準粒子エネルギーにおいて問題は無いが、ガリウムを含む物質 (GaAs, GaN) の準粒子エネルギーの計算については注意が必要であることが分かった。SG15 ONCV と PseudoDojo ONCV、 $3\times 3\times 2$ k 点を用いて

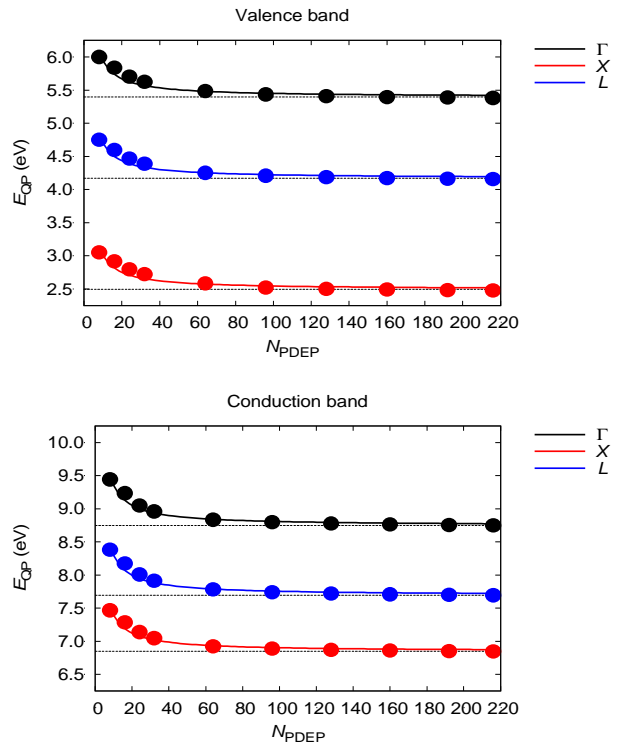


図 1: ダイヤモンド型シリコンにおける高対称 k 点上での準粒子エネルギーの PDEP 基底数 (N_{PDEP}) 依存性。

計算したウルツ鉱型窒化ガリウムの準粒子ギャップはそれぞれ 2.53 eV、2.96 eV となった。SG15 ONCV を用いることでバンドギャップが過小評価されていることが分かる。PseudoDojo ONCV と $5 \times 5 \times 4$ k 点を用いた場合は 3.0 eV となり過去の projector augmented wave 法によって得られた 3.23 eV と良い一致を示している。これは SG15 ONCV が Ga の 3s、3p 状態を内殻状態として取り扱っているためであると考えられる。また化合物を取り扱う際、すべての元素について内殻状態を適切に選ぶことが重要である。例えば GaAs であれば Ga だけでなく As についても 3s および 3d 状態も価電子帯として取り扱った擬ポテンシャルを作成し使用すべきである (Ga について 3s, 3p, 3d を価電子、As について 3s, 3p を内殻として扱うなどすると精度の低い結果が得られる)。実際、SG15 ONCV を用いて GaAs の計算を行ったところ、バンドギャップを大幅に過小評価することが分かった。なお亜鉛については 3s、3p 状態も価電子として取り扱われており、酸化亜鉛の計算においては擬ポテンシャルに由来する問題は発生しないことも分かった。また酸化物の計算の際には 2s、2p 状態は内殻状態として取り扱っても問題ないことも分かった。

またシリコンのような半導体の計算は効率的に計算ができるものの、酸化亜鉛については計算が極めて困難であることも分かった。GW 計算の出発点となる波動関数 (LDA/GGA) k 点、および PDEP 数についての収束性についての調査を詳細に行ったが、報告されている準粒子エネルギーギャップよりも小さい値が得られた ($G_0W_0@LDA$, 2.19 eV (本研究), $G_0W_0@LDA$, 2.83 eV (Del Ben *et al.*, Phys. Rev. B 99, 125128 (2019)))。酸化亜鉛のエネルギーを高精度に計算するためには極めて多くの k 点と基底関数が必要であるとの報告が多くある。本研究で開発を行っているプログラムは大規模系への適用を目指したものであり、並列化効率の観点からも系の対称性を考慮しない使用になっている。そのため使用できる k 点と基底関数の数に限りがあり、収束するために十分なパラメータを用いることができていることが原因であると考えている。より多くの k 点と基底関数を用いた計算を実施するためにより多くのコア数の計算も試みたが、メモリサイズや計算時間等の制約のため現状ではそれらのパラメータについて完全に収束した計算を実行することは難しいことが分かった。

その一方で、比較的サイズの大きい酸化チタンの計算の GW 計算を行ったところ、過去の文献と良い一致を示す準粒子エネルギーが得られることも分かった。最も難しいとされる酸化亜鉛を除いては高精度な準粒子エネルギーとギャップが得られているため、今後様々な系への適用が期待できる。残念ながら研究期間中に BSE 計算プログラムの完成には至らなかったが、本研究により今後の大規模励起状態計算の基盤が確立されたと考えている。本研究の結果は論文としてまとめられており、近日中に査読付き科学誌に投稿が予定されている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Taku Onishi	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Springer Nature	5. 総ページ数 544
3. 書名 Theoretical Chemistry for Advanced Nanomaterials - Functional Analysis by Computation and Experiment	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------