

バンド理論の最近の発展から

杉野 修

日本電気(株)基礎研究所

1. 始めに

話の都合上、密度汎関数理論(Density Functional Theory:DFT)の復習から始めたいと思います。DFTは驚くなけれ電子相関を(形式的には)すべて含んだ厳密理論で、電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数として基底状態のエネルギーが $E[\rho(\mathbf{r})]$ と一意的に与えられるとする Hohenberg-Kohn の定理に基づいています[1]。 $\rho(\mathbf{r})$ は E を最小化することにより求めることができます。ただし、汎関数の厳密な形がわからない限り基底状態を厳密に求めることができないという致命的欠点があります。そこで、一様な電子ガス $\rho(\mathbf{r})\equiv\rho_0$ に対して量子モンテカルロ計算を行った結果得られる関数 $E[\rho_0]$ を用い、この関係式が各点 \mathbf{r} で局所的に成り立つ ($E[\rho(\mathbf{r})]=E[\rho_0]$) とする大胆な仮定をして計算を可能にします。それが局所密度近似(Local Density Approximation:LDA)と呼ばれるものです。この近似は正当化できるものではありませんが、種々の分子や凝縮系において実験結果を驚くほど良く再現することから、多くの分野で広く用いられるようになってきました[2]。この驚くべき成功ゆえに W.Kohn がノーベル賞を獲得したと言っても過言ではないでしょう。現在では、 $\rho(\mathbf{r})$ の微分値まで考慮した汎関数型(GGA)を用いたり、LDA や GGA の交換相互作用を厳密な交換相互作用で部分的に補う Hybrid-DFT 法を用いたりする事によってさらに実験との一致が良好になっています[3]。

ただし、こうした近似を用いても実験との完全な一致が見られるわけではありません。LDA(GGA)はバンドギャップの大きさや化学反応障壁の大きさを低く見積もる傾向があるなどの不完全性が指摘されています。もちろん正統な多体理論に基づいた電子状態理論を開発し精度を向上させることは重要ですし、真の非経験理論(第一原理計算)を確立するという崇高な目標を貫くためにも必要な事なのですが、まだまだ発展途上段階にありますし計算量も極めて膨大になります。従って、複雑な物質・材料の物性を理解するためにはまだまだ LDA(GGA)に頼らなければならない状況にあると言えます。

さて、LDA(GGA)という第一原理的理論を用いるにしても、マクロな現象をミクロスコピックに理解するという物性物理の大目標を考えると、多電子相関の他にもこれから克服すべき問題が山のようにある事に気づかされます。電子系は格子系とほぼ断熱的に相互作用しており、通常絶対零度においては、両者が形成する断熱ポテンシャル面の底(最小エネルギー点)付近に状態が位置しているわけですが、格子系の自由度が非常に大きいので真の最小点を見つけだすことは困難を極め、現在でも有効な手段がありません。また、電磁場・光などの外場との相互作用が多様な応答・反応をもたらす、物性物理を興味深くしているわけですが、その際断熱近似の破綻がしばしば見られます。その時、電子・格子系のダイナミクス(電子系と格子系の多体相関)という根本に立ち返って系を見直す必要が生じます。また、電気伝導を考える場合、ミクロスコピックな量子系と電極というマクロな系とをどう繋ぐかという面倒な問題をクリアする必要があります。これらは LDA(GGA)計算プログラムが整備され電子状態計算の敷居が下がれば下がる程重要な問題として浮き上がってきます。その辺の事情を解説することにより、物性若手の方々が興味を持ってチャレンジするきっかけとなれば、という

のがこのサブゼミの願いです。

2. マクロな自由度・マクロな時間スケール

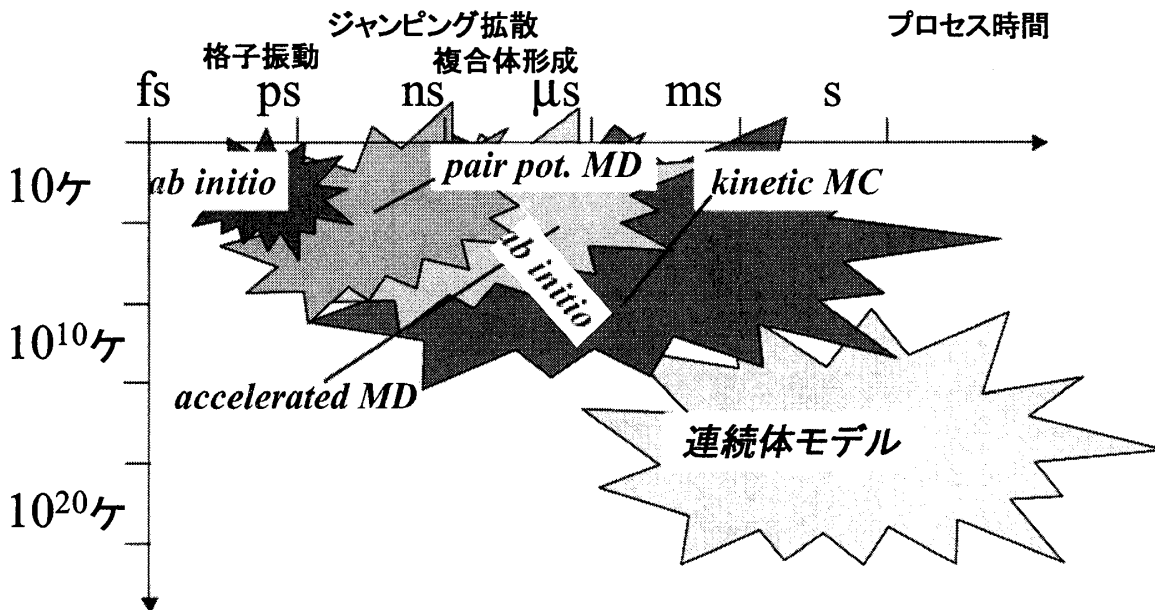


図1：各計算手法とカバーする時間・空間（原子数）領域。

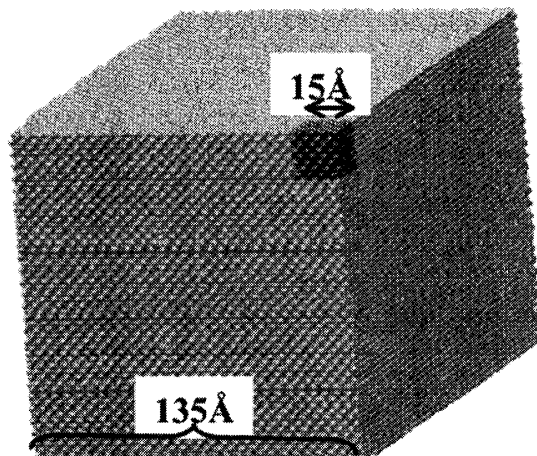


図2：第一原理計算は数百原子（例えば右上の領域）を取り扱えるのに対して、古典分子動力学計算は数十万原子（図の全領域）～数千万原子を扱える。いずれにしてもこの領域はマクロに比べれば非常に微小な領域に過ぎない。

現在、第一原理計算で計算可能な系は、原子数にしてせいぜい数百個（一辺の長さ 15Å）、第一原理計算と分子動力学計算を組み合わせた第一原理分子動力学法で追える時間スケールは数百 ps 程度です（図1、2）。例えば半導体開発の分野などではマクロなスケール(cm,s)でのシミュレーションが必要です。仮に五千 CPU の地球シミュレータを占有したとしても微々たる改善にしかなりません。図1の様に、第一原理分子動力学計算、経験的分子動力学計算、kinetic モンテカルロ計算、連続体計算、がそれぞれカバーできる時間・空間スケールが異なっており、それぞれの計算をうまく連携させた計算を行えば第一原理的なシミュレーションが可能です。しかし、第一原理計算の結果を再現するように経験的分子動力学計算用の parameter を決めるという具合に連携させる方法がしばしば採られていますが、必ずしもいつもうまくいっているわけではありません。これに対して、連続体計算と原子スケールの計算を直接シームレスに繋ぐ multiscale modeling 法[4]を開発するなど空間

スケールの問題を解決しようという様々な試みがあります。時間スケールの問題に対してもいくつかの試み[5]があります。しかし、第一原理的手法とマクロを結びつけるには、まだまだ多くのブレークスルーが必要と思われます。サブゼミでは、シリコンのバルク・表面・格子欠陥に関する代表的な計算例と、新しい試みについて解説を行う予定です。

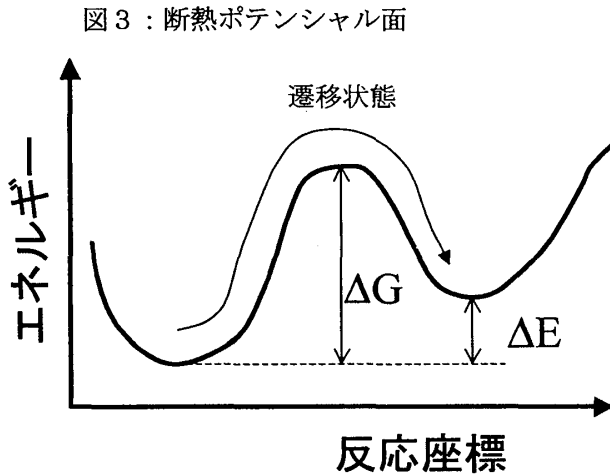


図3：断熱ポテンシャル面

さて、上記の時間スケールの問題に対しては、断熱ポテンシャル面に基づき静的に議論するというアプローチが有効な場合があります。図3の様に断熱ポテンシャル面が与えられていれば、反応速度（または障壁を越える確率）は遷移状態でのボルツマン因子 $\exp[-\Delta G/k_B T]$ に比例する形で得られます[5]。仮に遷移状態における自由エネルギー差 ΔG が 1eV あったとすると温度 300K ($k_B T = 0.026\text{eV}$) においてボルツマン因子は e^{-39} と極めて小さい値になりますから、分子動力学法で追うことは

ほぼ不可能ですが、遷移状態理論に基づけば遷移確率を計算することができます。

しかしながら、格子欠陥・アモルファス・巨大分子などでは自由度が非常に大きくなるため、断熱ポテンシャル面を求めてから議論する方法は有効ではありません。最小エネルギー点を見つけることから極めて困難です。ところが最小エネルギー点・反応経路を見つけることは物質・材料の物性を議論するうえでの出発点ですから、それを見つけるための方法が特に精力的に模索されています。サブゼミでは遺伝的アルゴリズム[6]等、最新の方法の紹介も含めてこれらの問題について議論したいと思います。

3. 断熱近似を越える

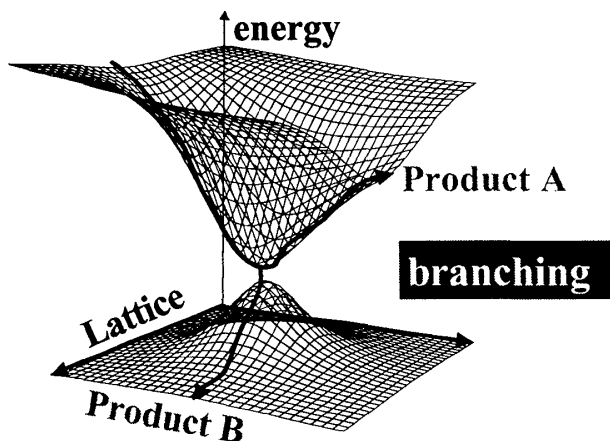


図4：断熱ポテンシャル面と擬交差点

これまでの話は基底状態の議論でしたが、物性の研究をしていると非常にしばしば励起状態の絡んだ問題に遭遇します。レーザー照射、電子注入などにより励起状態に押し上げられると、化学反応・構造変化など多様な現象が現れます。密度汎関数理論は基底状態理論ですから本来励起状態には使えないのですが、経験的には弱励起状態であれば実験との一致は良好であることが知られています[7]ので密度汎関数理論に基づく研究が現在なされています。

励起後のダイナミックスは、図4の上側に示したような励起状態の断熱ポテンシャル面をたどって進みます。しかし、もし他の断熱ポテンシャル面が存在すれば断熱ポテンシャル面同士のカップリングが生じ（いわゆる 2 level 問題

から解るように) 状態は両方にまたがったものになります。そのカップリングは波動関数の性質がスイッチする擬交差点で極大になります。擬交差点付近でもし原子核の運動が十分ゆっくりであれば断熱ポテンシャル面に沿って波動関数の性質が変化する時間が十分にありますが、反応は励起状態を断熱的に推移する傾向にあります。しかし、もし原子核の運動が速ければ波動関数の性質は変わる時間がなく、他の断熱ポテンシャル面へスイッチする傾向にあります。すなわち反応がどの様に進むかは静的に議論することができず、原子核・電子双方のダイナミックスを考える必要が生じます。

その際、解くべき方程式は時間依存 Schrödinger 方程式 $i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R},t)=H(\mathbf{r},\mathbf{R},t)\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R},t)$ です。電子座標を \mathbf{r} で、原子核座標を \mathbf{R} で表します。もちろんそのまま解くことは不可能ですので、いくつかの近似を導入する必要があります。最も簡単な近似は、原子核を古典的、電子を時間依存密度汎関数理論[1,9]に基づき計算するもので、

$$M\frac{d^2\mathbf{R}(t)}{dt^2}=-\frac{\partial V[\mathbf{R}(t),\rho(t)]}{\partial\mathbf{R}(t)} \quad (1)$$

$$i\frac{\partial\psi(t)}{\partial t}=H_{DFT}[\mathbf{R}(t),\rho(t)]\psi(t)$$

なる連立方程式を時間に関して積分する方法です[8,10]。上式で ρ は電子密度、 V はポテンシャルエネルギーです。全系の波動関数は、電子の波動関数 ψ と原子核の波動関数 φ を用いて $\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R},t)=\sum_n c_n(t)\varphi_n(\mathbf{R},t)\psi_n(\mathbf{r},t)$ と展開されますが、原子核の状態を一つに限り (平均場近似)

しかも古典近似したのが式(1)に至る際に用いた近似です。

式(1)は第一原理分子動力学計算と似た形をしています。電子系に関しては基底状態を計算しているのではなく時間発展計算をしている点が大きく異なります。時間発展計算では波動関数の位相の時間変化も追う必要が出てきますので、式(1)を解く際十分に細かい時間刻みをとる必要があります。計算量は膨大なものになります。計算で追える時間スケールはせいぜい 1ps です。しかし電子励起後の速い反応ならダイナミックスを追うことができます。この方法を使って計算した例 (図5) は表面からの原子の脱離、バルク中の欠陥の反応などありますので文献[8]を参照して下さい。

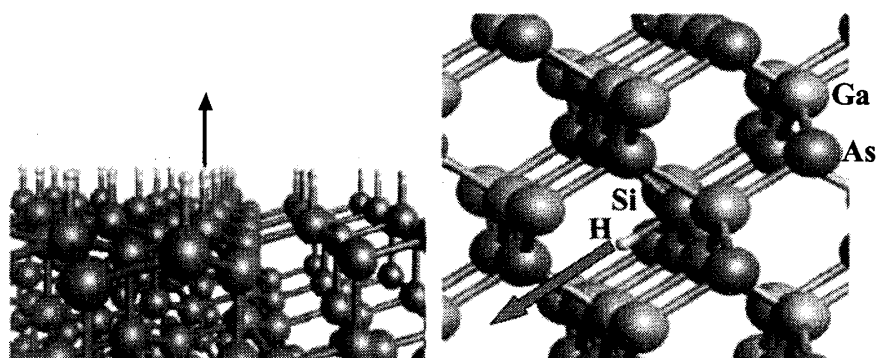


図5:(上)Si(111)からのHの脱離、(下) GaAs中のSi-H欠陥の反応

さて、この計算は、励起ポテンシャル面をどの様に状態が推移するか及び非断熱遷移がいつどの様に起こるかを調べるためには有効ですが、非断熱遷移後の取り扱いには正しくありません。平均場近似

に由来する問題が生じるためです。非断熱遷移がありますと、断熱ポテンシャル面間のカップリングのため、電子状態は複数の断熱状態 ϕ にまたがります。 $\psi(\mathbf{r}, t) = \sum c_n(t) \phi_n(\mathbf{r}, t)$ 。平均場近似のもとでは原子核状態は一つに限られてしまいますから、原子核はそれぞれの断熱状態に起因するHellmann-Feynman力の（重み付き）平均値を感じるようになります。しかし、この取り扱いは正しくなく、本来は $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_n c_n(t) \phi_n(\mathbf{R}, t) \psi_n(\mathbf{r}, t)$ の様に、それぞれの断熱状態に異なる原子核状態をあてがう必要があります（いわゆるパイブロニック状態）。すなわち電子系と格子系の量子相関を正しく考慮する必要に迫られるわけです。サブゼミではこの問題を紹介すると共に、それを克服するための取り組みについても議論する予定です。

4. 電気伝導---マクロ自由度との関連

第一原理計算に限らず原子スケールの計算をする時、計算できるのはマイクロな領域ですが、実験で制御・測定するのはマクロな量です。マイクロとマクロをどのように繋げて計算するかは必ずしも簡単な事ではありません。電気伝導、すなわち電位差というマクロな制御をしたときの電流という応答を考えてみましょう。マイクロな領域で電子がコヒーレントな状態を保つ場合、電気伝導は準位間のトンネリングで記述できます。しかし電位差を与えている電源部までコヒーレンスは保たれません。従って、

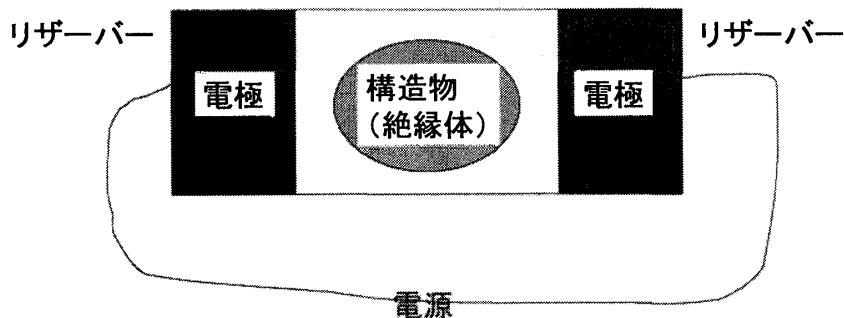


図6：電気伝導度

いま考慮しているマイクロなコヒーレントな領域は電極表面付近のマクロな系（リザーバー）と電子・エネルギーのやりとりをするという取り扱いをしなければなりません。リザーバーにある電子の密度・エネルギー・運動量分布はマイクロな系とマクロな系の性質を反映しており、自己無撞着に決める必要があります。

さて、図6においてナノスケールの構造物（カーボンナノチューブや有機分子など）を通して流れる電流の特性を利用して微細な電子デバイスを作ろうという試みが最近各地で行われています。その時電子の通るチャンネル数が少ないため大きな抵抗が生まれますので、両電極における電位差は電源の起電力に等しく、リザーバーの分布関数は電極物質のバルクのもので置き換えても良い近似になります。この近似に基づけば第一原理計算が可能になります。最近様々なナノ構造物に対する電気伝導特性の計算が盛んに行われるようになってきました。サブゼミではこのあたりの事情と最近の電気伝導計算に対する取り組みを解説したいと思います。

5 : 終わりに

第一原理計算を行うためには十数年位前までは自分でプログラムを書くか共同研究者等からもらうかして始めなければなりません。しかも大型計算機を長時間使用しなければならず、一部の恵まれた研究者のみしか計算ができませんでした。ところが計算機のダウンサイジングが起こり、現在ではPCを数台並列で走らせればかなり快適に計算ができるようになり、プログラムも有償無償の完成度の高いものが出回り計算を始めるための敷居が非常に低くなりました。量子化学の分野では7割8割の研究者が市販のパッケージ(Gaussian等)を使っているそうですが、私が簡単に概算したところ、バンド計算の分野でも一昨年の時点で1/4の論文が何らかのパッケージソフトを走らせて書かれたものであるとの結論を得ました。この傾向はどんどん強まっていますから現在ではさらに多くの研究者がパッケージを用いて研究していると思われます。

この状況から、'計算機で走らせさえすれば結果がでるレベルの低い分野'と偏見を持たれがちですが、それはほんの側面だけを捉えただけの間違っただけの独断であろうと思います。自然現象というまだまだ完全に捉えることのできないものを理解するには、大胆な物理的直感に基づくモデル化という過程を通じてはじめてその極一部が計算の対象となります。さらに計算結果から自然法則を導き出してはじめて研究が完成するわけで、それらの研究過程にパッケージソフト計算が入ることは何ら研究レベルを下げる原因にはならないと思います。モデル化した後、計算結果を得るところまでのプロセスがスピードアップされるわけですから、研究の加速という点では非常に歓迎すべき事だと思います。

また、計算の対象を広げるためには数値計算技術的な所にかかなりの時間を費やさなければなりません。物理学に対する深い理解が必要なクリエイティブな研究だと思います。その側面が日本では軽視されがちですが、その重要性をサブゼミを通じて伝えるのが私の目標とするところです。

また、計算機・コンパイラ等の進歩、プログラムの質的向上、ユーザー数の増加、データベースの発展の向こうには何があるかを考えますと、非常に多くのノウハウ・知識等がパッケージソフトに蓄積され、それらをユーザーは論文等以外にソフトから直接効率的に得ることができ、ユーザーの経験・研究がまたソフトに付加されるという連鎖が起こってくるのではないかと考えます。そこで重要な貢献をするのはやはり物理学・材料・物質に対する深い理解に基づく研究であり、凡庸な銅鉄主義的研究などというのは淘汰されてしまうのではないかと考えられます。

文献

[1]例えば、「原子・分子の密度汎関数法」狩野覚、関元、吉田元二監訳。(シュプリンガー・フェアラーク東京株式会社、1996年)などを参照下さい。

[2]例えば、'The density functional formalism, its applications and prospects', R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. 61, 689 (1989). を参照下さい。LDAは有効一電子理論という比較的簡便な手法に関わらず、分子・固体の構造・振動数等が一般にHartree-Fock計算よりも高い精度で与える理論であることが分かります。

[3]最近の発展に関しては例えば、「分子理論の展開」長瀬茂、平尾公彦著。(岩波書店、2002年)などを参照下さい。

[4]例えば、中野,Kalia,Vashishta「ナノ構造の原子論的シミュレーション」固体物理、35,3(2002).などを参照下さい。

- [5]例えば、「拡散現象の物理」深井有著。(朝倉書店 1988年)などを参照下さい。
- [6]'Structures of medium-sized silicon clusters', K. M. Ho et. al., Nature 392, 582 (1998).が遺伝的アルゴリズムを第一原理計算と組み合わせて最安定構造を求めた代表的な論文です。
- [7]密度汎関数応答理論に基づく計算例として'Time-dependent local-density approximation in real time', K. Yabana, G. F. Bertsch, Phys. Rev. B54, 4484 (1996)などがあります。分子では励起エネルギーが実験値や精密な量子化学計算結果と驚くほど良くあうことがわかってきました。
- [8]宮本、杉野、'電子励起後の原子移動と非断熱過程の第一原理計算',「固体物理」35,947(2000)。
- [9] E. Runge and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. 52, 997 (1984).
- [10]杉野、宮本,Phys. Rev. B 59,2579(1999).