

## 自己無撞着 GW 法に基づく電子励起状態の全エネルギー計算

### Total energy calculations of excited electronic states within the self-consistent GW method

桑原 理一<sup>1,2</sup>、大野 かおる<sup>1</sup>

Riichi Kuwahara<sup>1,2</sup> and Kaoru Ohno<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 横浜国立大学大学院 工学府 物理情報工学専攻 物理工学コース

<sup>2</sup> アクセルリス株式会社

Department of Physics, Graduate School of Engineering,  
Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai Hodogaya, Yokohama 240-8501, Japan.  
Accelrys K. K., Kasumigaseki Tokyu Buidling 17F,  
3-7-1 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0013, Japan.

物質の非平衡状態のダイナミクスを議論するためには、励起状態での全エネルギーを計算することが非常に重要である。全エネルギーは、基底状態においては、密度汎関数理論 (DFT) や Hartree-Fock 近似 (HFA) を使って簡単に計算することが可能で、これらの手法を使って系の安定性を議論することが広く行われてきた。しかし、DFT は基底状態に対して成り立つ理論であるから、励起状態の全エネルギーを計算することは理論上できない。また HFA では相関エネルギーが含まれないため、化学反応などの非平衡過程を取り扱うことには計算精度上の問題がある。

本研究では、自己無撞着 GW 法 (GW) を使って、 $N$  電子系の基底状態および  $N \pm 1$  電子系の励起状態の全エネルギーを計算し、基底状態および第一励起状態における二原子分子 ( $\text{Na}_2$ ) の安定性について議論し、平衡位置におけるベリアル比も算出する。また、原理上はさらに高次の励起状態の全エネルギーも計算可能である。あわせて、DFT, HFA, B3LYP に基づく全エネルギーも計算し、GW との比較を行う。また、系の相関エネルギーについて議論するために、W. von der Linden と P. Horsch により提案されたプラズモンポールモデル [1] を使った非常に簡便な相関エネルギーの計算法を導入する。この方法は、HFA に対して GW の相関項を断熱的に導入し、その係数に対する積分を行うものであるが、その際にすべての積分が解析的に実行でき、計算が非常に容易であるという利点がある。励起状態の全エネルギーや相関エネルギーを計算するためには、GW による基底状態の計算を一度実行するだけで十分であるため、非常に効率のよい手法である。

以上の計算手法を、我々のグループで開発を進めている全電子混合基底法のプログラム (TOMBO) に実装した。全電子混合基底法は、原子軌道 (AO) と平面波 (PW) の二つの基底関数を使って全電子の電子状態を表現する手法であり、内殻の非常に局在した電子状態から、価電子や非占有軌道の空間的に広がった電子状態まであらゆる電子状態を効率的に表現することができる手法である。とりわけ、局在基底のみを使用したプログラムと比べて、励起状態の計算に適したプログラムである。

[1] [W. von der Linden and P. Horsch, Phys. Rev. B \*\*37\*\*, 8351 \(1988\).](#)