

スーパーコンピュータを用いた物質の電子相関と励起スペクトルの計算

Calculation of electron correlations and excitation spectra of materials using a supercomputer

大野かおる

石井 聡

野口良史

横浜国立大学大学院工学研究院

スーパーコンピュータの発達により、物質の電子励起スペクトルや強い電子相関の問題を多体摂動論に基づいて精密に計算することが可能となりつつあります。最近の私達の研究成果を含めて紹介します。

1. はじめに

物質はすべて原子で構成されていますが、これは1ナノメートル(10^{-9} m)という極微の世界の話です。そこでは原子・分子を一個一個と数えることができます。また、原子を構成している電子の運動を捕らえることもできます。ナノテクノロジーはこのような極微の世界の現象をテクノロジーに利用しようとするもので、世界的に大きな関心が集まっています。そのような極微の世界の現象を最近ではスーパーコンピュータを用いて電子・原子核のレベルから正確に取り扱うことができるようになってきました。

物質中の電子は互いにクーロン相互作用で反発し合い、同じスピンを持つ電子はパウリの排他原理のために互いに近づけません。このような複雑な多電子の相関は、**グリーン関数**を用いた**量子多体摂動論**という方法で取り扱うことができます。グリーン関数法のメリットは、励起状態についての何らのインプット情報も必要とせず、一連の励起状態を全て一回の計算で求めることができることです。この方法によりこれまで実際の物質に対して光電子スペクトルや光吸収スペクトルの精密計算が行われてきました。しかし、これだけでは強い電子相関の問題は解決されておらず、強い電子相関の問題は原子核の正電荷を一樣な正のバックグラウンドにならしめる“電子ガス”と呼ばれる単純化されたモデルで主として取り扱われてきました。

最近のスーパーコンピュータの高速化と大容量化のお陰で、極く最近私達は実際の原子・分子について強い電子相関の問題を精密に取り扱うことに成功しました。この方法により、ダブル・イオン化エネルギー・スペクトルやそれに関係した2粒子波動関数の精密計算が可能となりました。また、この方法で強相関系のラジカル分子結晶モット絶縁相のオンサイト・クーロン・エネルギー（ハバードの U ）を計算することにも成功しました。このように多電子の相関をきちんと取り扱う計算が可能となったことは画期的なことで、これにより物質の電子状態を精密に調べることが可能となりつつあります。

本稿では、私達の研究成果を含めながら、このような量子多体摂動論のグリーン関数法による計算について、どのような現象・実験に対応するかを中心に、順を追ってなるべく分かりやすく紹介していきたいと思えます。

2. 光電子スペクトルと1粒子グリーン関数

原子や分子が光を吸収すると、励起された電子が飛び出します。これは光電効果として知られている現象と同じで、飛び出す電子を光電子と言います。振動数 ν の単色光を光源に用いると、光電子の運動エネルギー E の大きさの分布から、どの準位の電子がどれくらい飛び出てきたかが分かります。つまり、電子の占有軌道のエネルギー分布（状態密度）が分かります。正確には、 $\epsilon = h\nu - E$ から電子の束縛エネルギー ($\epsilon > 0$) の分布が得られます。このエネルギーの最小のものが**第1イオン化エネルギー**です。

結晶ではエネルギー原点を真空準位ではなく価電子帯のトップの最高占有準位（フェルミ準位）に選ぶのが普通で、それと真空準位の差である仕事関数 W を用いて $\epsilon = h\nu - E - W$ とします。このように電子の占有準位のスペクトルを実験的に測定する手段が**光電子分光**（PES, photoemission spectroscopy）です。

理論的には、原子・分子中の電子1個を真空準位まで引き上げて外に取り出すのに必要なエネルギー（あるいは結晶中の電子を価電子帯のトップまで引き上げるのに必要なエネルギー） $\epsilon > 0$ のスペクトルを計算すれば光電子スペクトルが得られます（図1）。

一方、これとは完全に逆の現象として、原子・分子は真空準位より少し上の一定の運動エネルギー E を持つ電子を吸収すると光を放出します。出てきた光の振動数 ν の大きさの分布によって、どの準位にどのくらい電子が吸収されたかが分かります。つまり、電子の空軌道のエネルギー分布（状態密度）が分かります。正確には $\epsilon = h\nu - E$ によって電子の束縛エネルギー ($\epsilon > 0$) の分布が得られます。このエネルギーの最大のものが**電子親和力**です。結晶の場合も同様ですが、価電子帯のトップをエネルギー原点にして $\epsilon = h\nu - E - W$ (< 0) とします。このようにして電子の空の（非占有の）準位のエネルギー・スペクトルを実験的に測定する手段が**逆光電子分光**（IPES, inverse photoemission spectroscopy）です。

理論的には、原子・分子のいろいろな非占有軌道に無限遠方の真空準位から電子1個をつけ加える際に放出されるエネルギー ($\epsilon > 0$) を計算すれば逆光電子スペクトルが得られます（図1）。（あるいは、結晶の場合には、価電子帯のトップの電子を非占有軌道に上げるのに必要なエネルギーにマイナスをつけたものが逆光電子スペクトルになります。）

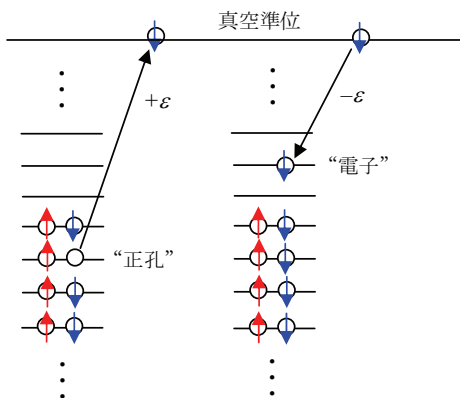


図1. 光電子分光(左)と逆光電子分光(右)で得られる準粒子エネルギー ϵ のスペクトル。“正孔”と“電子”が準粒子に相当します。

このように中性の原子・分子・結晶から電子を1個取り去ったり、電子を1個付け加えたりする際のエネルギーの授受を、全ての占有および非占有電子軌道に対するスペクトル情報として持っている関数が**1粒子グリーン関数**です。正確には、そのようなエネルギー・スペクトルを持つ個々の準粒子の伝搬を表している関数です。準粒子とは、占有軌道から電子が抜けた孔(実効的に電子とは逆の正の電荷を持つため、“正孔”と呼ばれます)や、空軌道に新たに入った“電子”を表します。1粒子グリーン関数の(複素関数論的な意味での)極の分布はこのような占有および非占有電子軌道の**1粒子エネルギー・スペクトル**を表します。極のエネルギー値は一般に複素数となり、その実部は**準粒子エネルギー**と呼ばれ、その虚部は**準粒子の寿命**を表します。

1粒子グリーン関数 G は、量子力学の多体摂動論に基づいて計算することができます。まず、電子間のクーロン相互作用を平均的に取り入れた近似理論(例えば、Hartree-Fock 近似や密度汎関数理論の局所密度近似)を出発点とします。それに対して電子間のクーロン相互作用を摂動として扱い、最も重要な項を無限次まで取り入れ、それによるエネルギー固有値のずれを計算します。その一つの計算方法が**GW 近似**と呼ばれているものです[1-3]。これは一言で言うと、Hartree-Fock 近似のFock項(交換項)の裸のクーロン相互作用 $V = 1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ を乱雑位相近似(RPA, random phase approximation)の動的遮蔽クーロン相互作用 W に置き換える方法です。 W について最低次(一次)の近似に相当します。もう少し高尚な言い方をすると、電子の自己エネルギー Σ を、1粒子グリーン関数 G と動的遮蔽相互作用 W の積 ($\Sigma = iGW$) で近似する方法です。近似とは言っても大規模な第一原理計算に基づくもので、大変精度の高い準粒子エネルギー・スペクトル(光電子・逆光電子スペクトル)の計算方法です。これによりすべてのエネルギー・スペクトルを一回の計算で一度に求めることができます。これまでに諸外国を中心に、多くの半導体や絶縁体の準粒子スペクトルが計算さ

れ、比較的電子相関の弱い物質について実験と大変良く一致することが分かっています。最近では表面やクラスターなどにもGW近似が適用されています。

ここでは、私達が米国カリフォルニア大学バークレイのSteven G. Louie教授との共同研究で行った全電子GW計算について紹介します[4,5]

私たちは、密度汎関数理論(DFT)の局所密度近似(LDA)から出発し、まず1電子波動関数を平面波と原子軌道関数の線形結合で表す全電子混合基底法(all-electron mixed basis approach)という方法で表しています。この方法は空間的に広がった波動関数と局在した波動関数の両方をうまく表すことができます。多体摂動論を用いる場合に注意しなければならないことは、空の電子状態に関する無限和を評価する際に、真空準位よりも高いエネルギーを持つ様々な自由電子状態を含める必要があるということです。全電子混合基底法はこの目的に対して威力を発揮します。

続いて乱雑位相近似(RPA)により誘電関数を計算し、それにより動的遮蔽クーロン相互作用を計算します。そして、GW近似により自己エネルギー Σ の期待値を求め、エネルギー・スペクトルのずれを計算します。図2にLi原子クラスターに対して得られた第1イオン化ポテンシャルと電子親和力の結果を図示します。どちらも実験値と非常に良く一致していることが分かります。

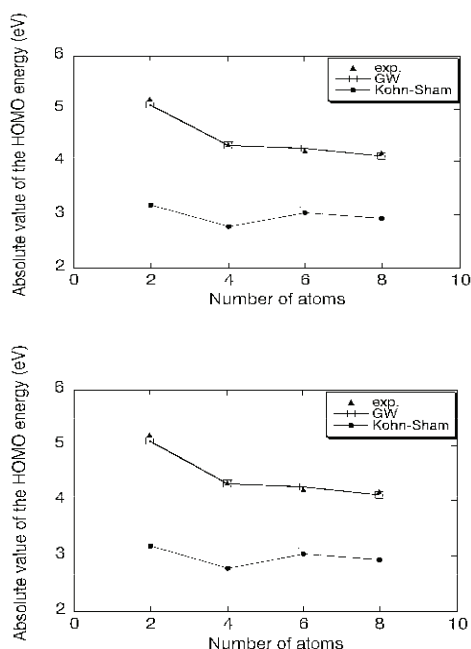


図2. 全電子GW近似により得られたLiクラスタ一の最高占有(HOMO)準位のエネルギーの絶対値(第1イオン化ポテンシャルに相当する)と最低非占有(LUMO)準位のエネルギーの絶対値(電子親和力に相当する)と実験値との比較。

この計算のメリットは、あらかじめ電子状態に関する何の知識も必要とせず、イオン化ポテンシャルと電子親和力などを含む全てのスペクトルが一挙に求まることです。

GW 近似を用いて準粒子スペクトルを計算するとき、LDA から出発する1次摂動論が有効かどうかということが問題になります。これは、LDA の波動関数が真の準粒子波動関数とどれ程近いものであるかということに関係しています。多くの半導体結晶の場合に、GW 近似で計算された波動関数は、LDA の波動関数と寸分違わないことが確認されています[2]。しかし、原子・分子・クラスターなどの孤立系では状況が少し異なります。

これは、真空準位よりも高いエネルギー状態として存在する無限に続く**連続スペクトル**に関係しています。この連続スペクトルは無限空間中に広がった自由電子の状態を表しています。原子・分子・クラスターなどの孤立系では、真空準位より高い準位の励起状態はこの連続スペクトルの中に埋もれてしまい、それらは束縛状態とはなりません。この場合、準粒子波動関数は LDA の波動関数とは異なり、空間的に無限に広がったものとなります。

したがって、LDA から出発した場合には、束縛エネルギーの小さい電子準位に対しては、**波動関数の再対角化**が極めて重要になります。波動関数の再対角化とは、GW 近似で得られた自己エネルギーの非対角要素を考慮して、波動関数を再度対角化し直す手続きのことを言います。原子・分子・クラスターなどの孤立系の真空準位に近い浅い準位については、GW 自己エネルギーと LDA 相関交換ポテンシャルの差の非対角要素が重要となり、このような波動関数の再対角化が必要となります。

図3に全電子混合基底法を用いて得られた孤立 Be 原子の1電子波動関数を示します。点線が LDA で得られる波動関数で、実線が GW 近似における非対角要素を考慮して再対角化した波動関数を示しています。2s 価電子準位については、両者は殆ど一致していますが、2p 非占有準位については、再対角化された波動関数は LDA のものに比べて空間的にかなり広がっていることが分かります。

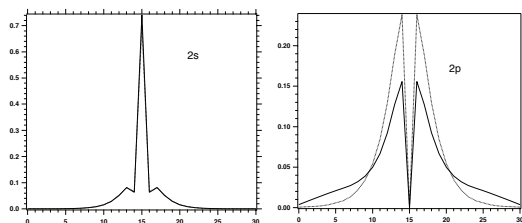


図3. 孤立 Be 原子の1電子波動関数（最高占有2s 準位と最低非占有2p 準位）。点線が LDA で、実線が非対角要素を考慮した GW 近似による準粒子波動関数。

私達の全電子 GW 計算プログラムは、このような波動関数の再対角化も一挙に行えるようになっていきます。図2に示した Li クラスターの結果もこのような波動関数の再対角化を行った結果です。

3. 光吸収スペクトルと電子・正孔グリーン関数

原子・分子あるいは結晶は、光を吸収すると光電子を放出する場合がありますが、電子を放出せずに単に光を吸収してしまうこともあります。これは、光によってたたき上げられた電子のエネルギーが真空準位よりも低いために、電子が原子・分子の中から出て来れないことに起因します。このような励起電子は、自分自身の抜けた孔（正孔）との間で**エキシトン**と呼ばれる電子・正孔対の自己束縛状態を作ります（図2）。**光吸収スペクトル**（photo absorption spectrum）はこのようなエキシトンの励起状態のスペクトルを表しています。

このように、エキシトンの励起スペクトル情報を持つ関数を**電子-正孔グリーン関数**と言います。これは**2粒子グリーン関数**の一種で、2粒子が電子1個と正孔1個からなる場合の2粒子グリーン関数に相当しています。電子-正孔グリーン関数の極が光吸収スペクトルを表しています。

電子-正孔グリーン関数を計算するには、やはり量子多体摂動論に基づいて、2つの1電子グリーン関数の間に働くクーロン相互作用のうち最も重要な項を無限次まで取り入れる必要があります。このために、まず GW 近似で1粒子グリーン関数を計算したときの自己エネルギー Σ を G で汎関数微分して得られる4点バーテックス関数 $\Xi = \delta\Sigma/\delta G$ を導入します。電子-正孔グリーン関数は、この Ξ を積分核とする **Bethe-Salpeter 方程式**と呼ばれる積分方程式を数値的に解いて得られます。最近、このような計算が諸外国を中心に幾つかの原子・分子・結晶に対して行われています[6-8]。

ここでは Be, Mg, Ca, Zn 原子や Na₂ クラスターについての私達の計算結果を紹介します[9,10]。私達は、まず GW 近似において非対角要素を考慮して波動関数の再対角化を行い、さらに Bethe-Salpeter 方程式を解いて光吸収スペクトルを計算しました。表1に、原子の singlet 吸収 (¹S→¹P) と triplet 吸収 (¹S→³P) エネルギーの計算値 (Theory) と実験値を示します。

Atom		Theory	Experiment
Be	Singlet	5.4 eV	5.28 eV
	triplet	2.6 eV	2.72 eV
Mg	Singlet	4.6 eV	4.34 eV
	triplet	2.4 eV	2.72 eV
Ca	Singlet	3.2 eV	2.94 eV
	triplet	1.6 eV	1.89 eV
Zn	Singlet	6.17 eV	5.78 eV
	triplet	3.84 eV	4.01 eV

表1. Be, Mg, Ca, Zn 原子の光吸収スペクトル

これらの原子の計算結果を見ると、実験値と系統的にずれていることが分かります。singlet 吸収と triplet 吸収のエネルギー差 (singlet-triplet splitting) は、交換積分 (exchange integral) が singlet 吸収では効くのにに対して triplet 吸収では効かないために生じます (したがって、この差を exchange splitting と言うこともあります)。計算結果は exchange splitting を過大評価していることが分かります。実は、 GW 近似から出発して Bethe-Salpeter 方程式を解く今の方法では、この exchange splitting の値が LDA の範囲で計算されるナイーブな exchange splitting の値と殆ど変わらないことが分かっています。つまり、せっかく GW 近似を行って、さらに Bethe-Salpeter 方程式まで解いても、その御利益が最終結果に現れてこないのです。これは電子間の短距離相関効果を含まない GW 近似が局在性の強いエキシトンに対してはあまり良い近似とはならないことを意味しています。比較的局在性の弱い空間的に広がったエキシトンに対しては、exchange splitting の値は小さく、この問題は顕著にはなりません。図4に、 Na_2 クラスターの singlet 吸収スペクトルの計算結果 (破線) を示します[9]。この場合には、光吸収スペクトルの実験 (実線) をほぼ忠実に再現していることが分かります。

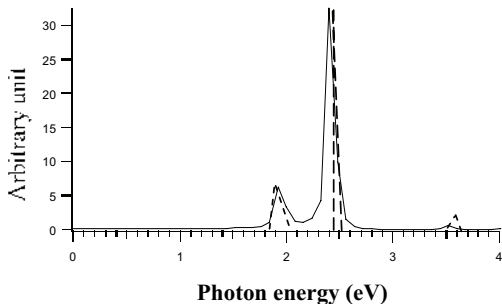


図4. GW + Bethe-Salpeter 方程式から計算された Na_2 クラスターの光吸収スペクトル (singlet)

4. ダブル・イオン化エネルギー・スペクトル

原子・分子は、光を吸収すると光電子を2個同時に放出する場合もあります(図5)。(あるいは逆に、2個の電子を同時に吸収する場合もあります。)この場合、2個の電子を放出するのに要するエネルギーは1個の電子を放出するのに要するエネルギーの2倍とは大きく異なります。これは原子・分子では第1イオン化ポテンシャルが第2イオン化ポテンシャルと大きく異なることと関係があります。これらの値が大きく異なる理由は、電子間のクーロン相互作用により、物質中の電子は互いに避け合って存在しているためです。初めの電子は(2番目の電子からのクーロン反発のために)2番目の電子よりも小さなエネルギーで放出されます。この現象は、電子間のクーロン反発相互作用の重要性を認識することのできる最も端的な例と言えます。

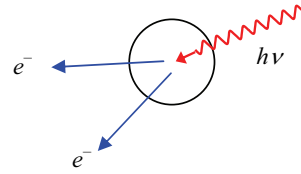


図5. 1光子による2電子放出(ダブル・イオン化)過程

以下で説明する事柄は、次節の強相関系のオンサイト・エネルギーの評価にも深く関係しています。現代物理学における未解決の問題として、高温超伝導体のような強相関物質において電子相関を正確に理解することが強く望まれています。以下の方法はこの問題に対する一つの解決の糸口を与えるかもしれません。

電気的に中性の物質からこのように2個の電子を同時に真空準位に引き上げて取り去るのに必要なエネルギーを**ダブル・イオン化エネルギー**と呼びます。また、同じく中性の物質に、真空準位から電子を2個同時に付け加える際に放出されるエネルギーを**ダブル・エレクトロン・アフィニティ**(電子親和力)と呼びます。このような2粒子のエネルギーのスペクトル情報を持つ関数は、2粒子が2個とも“電子”あるいは“正孔”であるような**2粒子グリーン関数**です。つまり、このような2粒子グリーン関数の極が**2粒子エネルギー・スペクトル**を表しています。

このような電子-電子あるいは正孔-正孔の2粒子グリーン関数を計算するには、やはり量子多体摂動論に基づいて、2つの1電子グリーン関数の間に働くクーロン相互作用のうち最も重要な項を無限次まで取り入れる必要があります。電子ガスの短距離電子相関の取り扱いでは、電子間の多重散乱効果を梯子図形の無限和を評価することが重要であることが知られており、これは **T -matrix 理論**と呼ばれています。2粒子グリーン関数は、 **T -matrix** に対する**Bethe-Salpeter 方程式**を解くことで得られます。私達は幾つかの原子・分子に対して、この方法によりダブル・イオン化エネルギーを計算することに世界ではじめて成功しました[11,12]。実際の計算では、 **T -matrix** に対する**Bethe-Salpeter 方程式**を固有値問題に焼き直して解いています。得られる固有関数は**2粒子波動関数**となっています。この2粒子波動関数を見れば、2電子の間の相関効果を詳しく調べることができます。ここでは幾つかの原子・分子についての私達の計算結果を紹介します[11,12]。

GW 近似から出発して電子の多重散乱効果を無限次までの梯子図形として取り入れる **T -matrix 理論**により2粒子グリーン関数の計算を行います。 **T -matrix** は、Bethe-Salpeter 方程式

$$T = V + VKT,$$

に従います。ここで K は 2 つの 1 粒子グリーン関数の積 (iGG) からなる 0 次の 2 粒子グリーン関数です。ここでは V に裸のクーロン相互作用を用いています。この式の左右両側から 1 粒子波動関数を 2 個ずつつけて空間積分することにより、行列の固有値問題の形に書き直すことができます。その固有値 Ω が T -matrix および 2 粒子グリーン関数の極を表し、ダブル・イオン化エネルギーを表します。

図 6 に、この方法により計算した一酸化炭素分子のダブル・イオン化エネルギー・スペクトルの結果 (棒グラフ) を示します。図には比較のために実験データ (折れ線グラフ) も示してあります。実験では分子振動によるスペクトル分裂がありますが、計算には分子振動の効果は考慮していませんので、幾つかのメイン・ピークのみが比較の対象となります。計算結果の実験ピークからのずれは大きくても 1 eV 程度であるのに対してエネルギーの絶対値は 40 eV 程度ありますから、計算結果は絶対誤差 2% 程度で実験を大変良く説明していることが分かります。

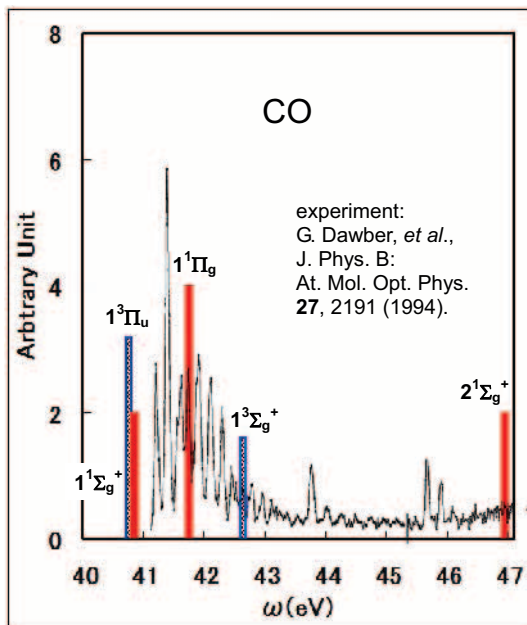


図 6. 一酸化炭素分子のダブル・イオン化エネルギー・スペクトル

私達は同様にして、希ガス原子やアセチレン分子や二酸化炭素分子なども計算して、実験と良く一致する結果を得ています[11,12]。また、これらの 2 粒子波動関数も計算し、電子間のクーロン斥力による避け合いの効果 (Coulomb hole) の存在を明らかにしました[13]。2 粒子波動関数の計算例は次の節でも出てきますのでここでは省略します。

5. 強相関係のオンサイト・エネルギー

電子相関の強い系では、DFT-LDA に基づく標準的なバンド計算は破綻してしまいます。例えば **モット絶縁体** などの遷移金属酸化物の絶縁体的な性質を表すことができず、金属であると予測してしまったりします。これは、DFT-LDA が **短距離電子相関効果** を正しく記述できないことに原因があります。分子結晶においても強い電子相関が働いており、DFT-LDA は分子を互いに結びつけている **ファン・デア・ワールス相互作用** を正確には記述できません。特に、1 個の不对電子をもつラジカルが等間隔に積層してできているような分子結晶はモット絶縁体となる可能性があります。そのような場合にも、DFT-LDA は金属であると予想してしまいます。DFT-LDA に代わってモット絶縁体を正しく扱うことのできる第一原理計算手法というものは現在存在せず、抜本的な方法論のブレークスルーが必要となっています。

ここでは 1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl (TTTA) という硫黄、窒素、炭素の計 8 原子からなる環状ラジカルをつくる結晶についての私達の最近の第一原理 T -matrix 計算によるアプローチ[14]を紹介します。

まず、この TTTA 結晶の DFT-LDA によるバンド計算の結果を紹介します。TTTA 結晶は室温付近で構造相転移をし、低温相では各ラジカルが 2 量体化してパイエルス絶縁体になります。このとき、不对電子はペアになって 2 分子の結合軌道に入ります。一方、高温相では、各ラジカルは等間隔に積層し、モット絶縁体になります (図 7)。このとき、各ラジカルに電子が 1 個ずつばらばらに局在しています。もし 1 つのラジカルに 2 個の電子が占有されると U の大きさのクーロン反発エネルギーの損をするために、不对電子は各ラジカルに局在して動かず絶縁体になっているのです。これがモット絶縁体の特徴です。このエネルギー U のことを **オンサイト・クーロン・エネルギー** と言います。あるいは、モデルとの関係から **ハバードの U** とも呼ばれます。ここでは、この U の大きさを評価する問題を考えます。

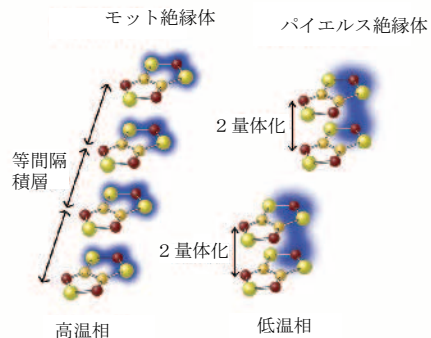


図 7. TTTA 結晶の模式図。不对電子の分布 (青色) は高温相では各ラジカルに局在するが、低温相では 2 量体化した分子間に広がっています。

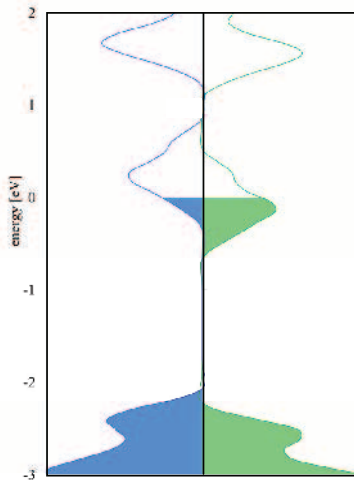


図 8. TTTA 結晶の高温相の DFT-LDA 計算によって得られた電子状態密度。左が↑スピン、右が↓スピンの電子を表します。エネルギー 0 がフェルミ面で、この結果は価電子帯が半分詰まった金属を表しますが、実際にはモット絶縁体です。

以下では、TTTA 結晶の高温相を考えることにします。この相がモット絶縁体である証拠として、スピン分極を考慮した DFT-LDA 計算結果[14]を図 8 に示します。この結果は明らかに価電子帯が半分詰まった金属を表しています。この相は実際には絶縁体ですから、DFT-LDA 計算が破綻していることが分かります。

次に、この物質において短距離相関を正確に扱うために、GW 近似から出発して電子の多重散乱効果を無限次までの梯子図形として取り入れる T-matrix 理論により 2 粒子グリーン関数の計算を行います。T-matrix は、Bethe-Salpeter 方程式

$$T = W + WKT,$$

に従います。ここで K は 0 次の 2 粒子グリーン関数で、 W は乱雑位相近似 (RPA) にさらに静的近似を施した遮蔽クーロン相互作用です。この式行列の固有値問題の形に書き直すと、その固有値 Ω が T-matrix および 2 粒子グリーン関数の極を表し、ダブル・イオン化エネルギーを表します。一方、固有関数は、そのダブル・イオン化エネルギーに対応する 2 粒子波動関数を表します。オンサイト・クーロン・エネルギーは**金森理論**にしたがって

$$U = \Omega_{\min} - E_{\alpha} - E_{\alpha},$$

となります。ここで Ω_{\min} は Ω の最低固有値を表し、 E_{α} は最高 (半) 占有準位の GW 準粒子エネルギーを表します。私達は、TTTA ラジカルを 1 個だけ含む大きなスーパーセルを考え、この計算を行いました。

得られた値は $\Omega_{\min} = 16.8$ eV (あるいは、 W に裸のクーロン相互作用を用いた場合の結果は 20.1 eV) であり、 Ω の最低固有値を表し、

$$U = \Omega_{\min} - E_{\alpha} - E_{\alpha} = 16.8 - 6.95 - 6.95 = 2.9$$
 eV

が得られました。

短距離相関の効果がどのくらいなのかは、ここで得られたオンサイト・クーロンエネルギー U を RPA 遮蔽クーロン相互作用 W のナイーブな期待値

$$W_{ij} = \iint \rho_i(\mathbf{r}) W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

と比較すれば分かります。ここで $\rho(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$ は最高 (半) 占有準位の波動関数を表します。この W_{ij} の計算では、やはり単位胞中にラジカル 1 個のみを含む系を考えて分子内相互作用 W_{11} を求めると同時に、高温相と同じ配置で単位胞中にラジカル 2 個のみを含む系を考えて分子間相互作用 W_{12} も求めました。分子間相互作用は $W_{12} = 1.3$ eV であり、分子内相互作用は $W_{11} = 5.7$ eV と求まりました。(これらの値は、 W としても遮蔽クーロン相互作用ではなく裸のクーロン相互作用を用いれば、5.8 と 7.3 eV になります。) W_{12} は電荷移動型のエキシトンの束縛エネルギーを表しますが、RPA は反平行スピンを持つ 2 電子間の短距離相関効果を表せないために、 W_{11} の方は正確なオンサイト・クーロン・エネルギーを表しません。電子ガス系では、短距離相関効果は Coulomb hole とよばれる反平行スピンを持つ 2 つの電子が近づけない領域として顕在化しています。(これは、平行スピンを持つ 2 つの電子が近づけないという原理 (パウリの排他律) とは本質的に異なります。) この比較から、分子内オンサイト・クーロン・エネルギー U は、分子内クーロン相互作用 $W_{11} = 5.7$ eV (裸のクーロン相互作用の場合には 7.3 eV) から 2.9 eV へと著しく小さくなります。これは驚くべき g 炎症で電子間の短距離相関の重要性を如実に物語っています。この値 $U = 2.9$ eV から $W_{12} = 1.3$ eV を引いた値である 1.6 eV は電荷移動型のエキシトンの結合エネルギーに等しく、この値は実験的に観測されている光学ギャップ 1.5 eV を説明します。

T-matrix に対する Bethe-Salpeter 方程式を固有値方程式化することにより価電子レベルトップの 2 粒子波動関数 $\psi_{\Omega_{\min}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ も同時に得られます。これは対応する 1 粒子波動関数 $\psi_{\alpha}(\mathbf{r})$ と同じく π 軌道のみからなり、分子面について反対称になっています。

図 9 a, b はそれぞれ 2 電子確率分布 $|\psi_{\Omega_{\min}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2$ と 1 電子確率分布 $|\psi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2$ を表しています (分子面から 0.2 Å 離れた面上の値を等高線で示しています)。2 電子確率分布関数 (図 9 a) は 2 番目の電子が S-N-S 結合付近の \times 印の位置にあるときの 1 番目の電子の位置の分布を示したものです。これを図 9 b の 1 電子分布と比較して分かるように、2 電子分布は 1 電子分布から特に \times 印付近で大きくずれています。つまり、主たる分布の高まりが 2 番目の電子から遠ざかる方向に移っています。この \mathbf{r}_2 付近での 1

番目の電子密度の低下は如実にクーロン・ホールを表しています。強いクーロン相互作用は量子力学的に2電子が互いに近づく運動を禁じています。この効果がオンサイト・クーロン・エネルギー U をナイーブな遮蔽クーロン相互作用 W_{11} の値から大きく減少したことの原因です。同時に、この強い電子-電子反発は個別電子の局在かの原因となっています。

次に、高温相と低温相の全エネルギーを議論することにします。DFT-LDAに基づく(スピンの依存しない)バンド計算により、高温相と低温相の全エネルギー差が分子あたり 0.077 eV であることが分かっています。しかし、この値は実験的に報告されているエンタルピーの飛び(潜熱) 0.024 eV に比べて非常に大きな値です。この不一致はバンド計算が高温相の基底状態を表していないことに起因しています。高温相で、電子構造が DFT-LDA の予想する金属相から再配置してモット絶縁相に移ると、いくらかのエネルギー減少が期待できます。実際、DFT-LDA 金属相では、電子は均等に分布し、2個の電子が1つのラジカルを占有する確率は $1/4$ です。これに対して、モット絶縁相ではこの確率は 0 です。それ故、モット絶縁相に転移すると分子あたり $U/4$ のポテンシャル・エネルギーの減少があります。その際、厳密なビリアル定理により、この $U/4$ のポテンシャル・エネルギーの減少には、その半分の値である $U/8$ の大きさの運動エネルギーの増加が伴わなければならないことが分かります。さらに、金属相では、フェルミ準位以下の価電子準位に電子が2個ずつ占有していましたが、これがモット絶縁相に移ると、全ての価電子準位に電子が1個ずつ第一ブリルワン帯の全ての領域を占有することになり、バンド・エネルギーの損失が生じます。平均バンド幅 $B = \langle |\epsilon_k - \epsilon_l| \rangle \sim 0.31 \text{ eV}$ 程度のエネルギーが電子1個ずつに要求されます。これら全てのエネルギー変化を足し合わせると、1分子あたり $\Delta E = U/8 - B \sim 0.05 \text{ eV}$ のエネルギー低下があることが分かり、この値は上に述べた DFT-LDA の全エネルギー差と実験的な潜熱との食い違いを定量的に説明します。これはかなり荒っぽい議論ではありますが、全ての値の整合性は私達の計算が正しいことの証拠となります。

ここで DFT-LDA による高温相のエネルギー分散曲線をタイトバインディング(強束縛)モデルにフィティングすることにより、表1に与えられたトランスファー積分 t_{ij} を得ることができます。図10は各々の記号が何を表しているかを示しています。最も大きなトランスファー積分である $p = 0.123 \text{ eV}$ は積層方向の2つのラジカル間の値です。 $U \gg p$ であるので、電子1個1個が別々のラジカルに局在してまいります。したがって、高温相が典型的なモット絶縁体であると結論づけることができます。

$p = +0.123$	$q_1 = +0.087$	$q_2 = +0.002$
$q_3 = -0.018$	$q_4 = -0.035$	$q_5 = -0.009$
$q_6 = -0.005$		

表2. TTTA 高温相のトランスファー積分 (eV)

オンサイト・クーロン・エネルギー U とトランスファー積分から、ハバード・ハミルトニアンを構築することができます。このハバード・ハミルトニアンから、 U が大きい極限からの2次の摂動論により、スピン・ハミルトニアンを導くことができます。得られたスピン・ハミルトニアンは

$$H' = -\sum_{i \neq j} J_{ij} (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - \frac{1}{4})$$

の形をしています。ここで、 \mathbf{s}_i は位置 i のラジカルに局在している不対電子のスピンを表し、交換相互作用は

$$J_{ij} = -\frac{2t_{ij}^2}{U}$$

で与えられます。積層方向の $|J_{ij}|$ が最大の値ですから、TTTA の高温相はこの方向について反強磁性的であることが分かります。別の方向にも弱い相互作用があります。基底状態のスピン配置は図10のような構造をしていることが予想されます。反強磁性状態への転移温度であるネール温度 T_N と室温付近での反強磁性状態における常磁性磁化率 χ_P は鎖間相互作用により弱く結合した1次元反強磁性鎖に関する転送行列の方法[15]により、およそ $T_N \sim 310 \text{ K}$, $\chi_P \sim 4.0 \times 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1}$ であると見積もられます。これは実験的[16]に求められている $T_N \sim 360 \text{ K}$ と $\chi_P \sim 4.7 \times 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1}$ と近い値になっています。

以上のように、電子間の短距離クーロン相互作用の効果を正しく記述できる第一原理 T -matrix 計算により、私達は TTTA 高温相のモット絶縁相としての電子状態を詳しく調べることに成功しました。特に、オンサイト・クーロン・エネルギー U が、遮蔽クーロン相互作用のナイーブな期待値である $W_{11} = 5.7 \text{ eV}$ よりも著しく小さい値である $U = 2.9 \text{ eV}$ になることを見出し、2粒子波動関数を明示することにより、電子間の短距離相関の現れであるクーロン・ホールが直接の原因であることを証明しました。この強い電子-電子反発が電子1個1個が別々のラジカルに局在する原因にもなっています。私達の計算は、高温相と低温相の間の相転移の潜熱やネール温度、常磁性磁化率など、実験データをほぼ正しく説明することができます。このことは、私達の研究方法の正しさと同時に、有機モット絶縁体における短距離相関の重要性を示しています。

6. まとめ

本稿では、物質の電子励起状態の精密計算について、私達の最近の研究成果を含めて紹介してきました。これまで、電子励起状態の理論計算は少なく、この分野は殆ど実験主体で進んできました。ここで紹介した多体摂動論に基づく第一原理グリーン関数法は、現在注目を集めている最新の計算技術です。

DFT-LDA などの現在広く用いられている第一原理計算手法は比較的電子相関の弱い物質の、しかも電子系の基底状態でのみ有効な方法です。基底状態の電子構造や最安定原子構造については信頼性の高い結果を与えますが、電子励起状態や電子相関の強い系に対しては計算が破綻してしまうという困難があります。また、これらの計算手法はそのほとんど全てが諸外国で開発されてきたもので、新しい第一原理計算手法の開発という面では我が国はかなり遅れをとってきました。ここで紹介した第一原理グリーン関数法はこのような状況を打開する上で期待が持てます。かなりヘビーな計算であることも事実ですから、まだなかなか大きな系には適用することができませんが、今後計算機の処理能力が益々アップし

ていくことは間違いありませんから、近い将来には DFT-LDA のような比較的軽い計算手法に相補的な精密な計算手法として標準化するものと考えられています。

今後若い研究者の方々にこの分野に入っていただき、この電子励起状態や強相関系の第一原理計算のさらなる発展に貢献して頂けることを願っています。

本研究の一部は日本学術振興会の科学研究費補助金（基盤研究 B No.17310067）の援助を受けて行われました。また、計算には東京大学をはじめ、北海道大学、東北大学金属材料研究所のスーパーコンピュータを使用しました。この場を借りて関係の方々に感謝致します。

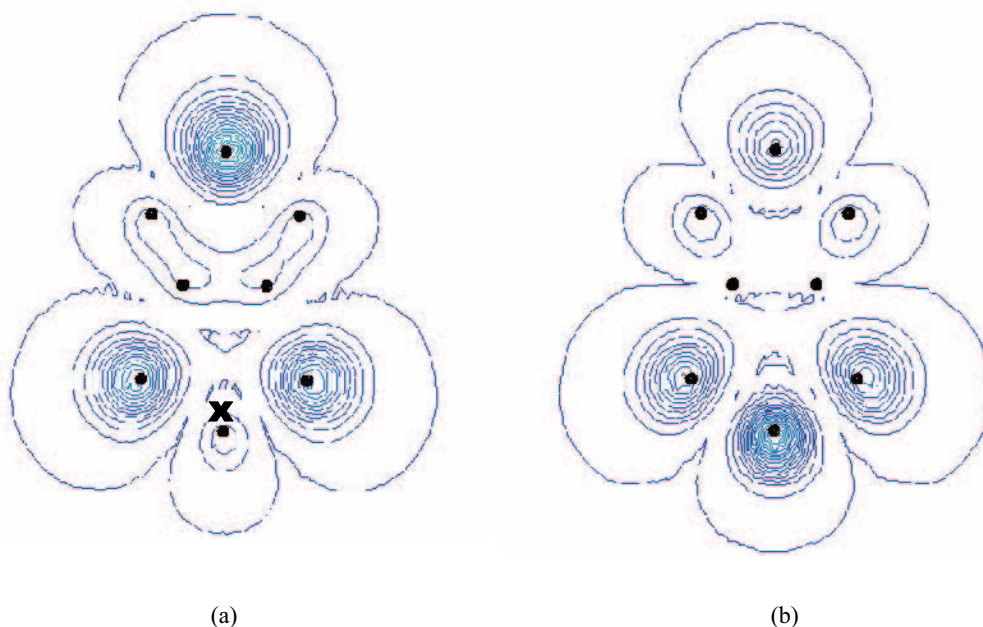


図9. TTTA ラジカルの電子分布。(a) が2電子分布（第2の電子が×にいるときの第1の電子の分布）を表し、(b) が1電子の分布を表します。等高線は分子面から 0.2Å離れた分子面に平行な面上で書かれています。黒丸はこの面に射影された原子核の位置を表します。上から順番に硫黄、窒素（2個）、炭素（2個）、硫黄（2個）です。分布(b)から(a)への顕著な変化が第2電子からの強いクーロン反発に起因するもので、クーロン・ホールを表しています。

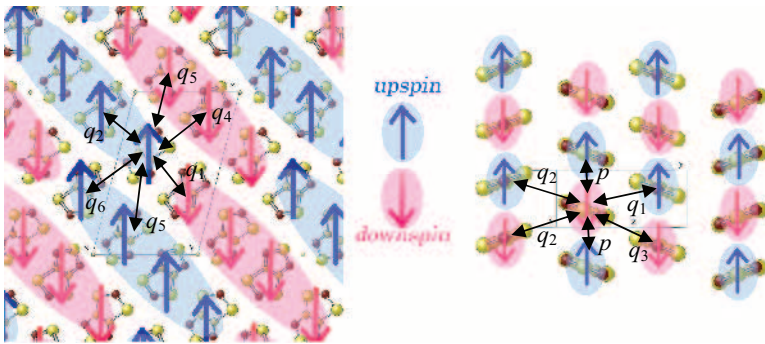


図 1 0. TTTA 高温相における TTTA ラジカル間のトランスファー積分。記号 p は分子積層方向のカラム間相互作用を表す。図ではハバード模型から導かれたスピン・ハミルトニアン基底状態のスピン配置を上向き・下向きの矢印で示しています。

参 考 文 献

- [1] L. Hedin, Phys. Rev. **139**, A796 (1965).
- [2] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **55**, 1418 (1985); Phys. Rev. B **34**, 5390 (1986).
- [3] R. W. Godby, M. Schueter, and L. J. Sham, Phys. Rev. B **37**, 10159 (1988).
- [4] S. Ishii, K. Ohno, Y. Kawazoe, and S. G. Louie, Phys. Rev. B **63**, 155104 (2001); *ibid.* **65**, 245109 (2002).
- [5] S. Ishii, K. Ohno, V. Kumar, and Y. Kawazoe, Phys. Rev. B **68**, 195412 (2003).
- [6] G. Onida, L. Reining, R. W. Godby, R. Del Sole, and W. Andreoni, Phys. Rev. Lett. **75**, 818 (1995).
- [7] M. Rohlfing and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **80**, 3320 (1998); Phys. Rev. B **62**, 4927 (2000).
- [8] S. Ablrecht, L. Reining, R. D. Sole and G. Onida, Phys. Rev. Lett. **80**, 4510 (1998).
- [9] K. Ohno, S. Ishii and Y. Noguchi, J. Phys.: Conference Series **29**, 39 (2006).
- [10] K. Ohno, M. Furuya, S. Ishii, Y. Noguchi, S. Iwata, Y. Kawazoe, S. Nagasaka, T. Yoshinari, and Y. Takahashi, Comp. Mater. Sci. **36**, 125 (2006).
- [11] Y. Noguchi, Y. Kudo, S. Ishii, and K. Ohno, J. Chem. Phys. **123**, 144112 (2005).
- [12] K. Ohno, S. Ishii, and Y. Noguchi, J. Phys.: Conference Series **29**, 39 (2006).
- [13] K. Ohno, Y. Noguchi, T. Yokoi, S. Ishii, J. Takeda, and M. Furuya, ChemPhysChem (2006) to be published.
- [14] W. E. Estes, D. P. Gravel, W. E. Hatfield, and D. J. Hodgson, Inorg. Chem. **17**, 1415 (1978).
- [15] W. Fujita, K. Awaga, H. Matsuzaki, and H. Okamoto, Phys. Rev. B **65**, 64434 (2002).