

東大工 星健夫、大谷寛明、藤原毅夫

'Order-N' electronic-structure calculations and Wannier states

Dept.of Appl. Phys, Univ. of Tokyo Takeo Hoshi, Hiroaki Ohtani, Takeo Fujiwara

大規模電子構造計算の手法である「オーダー N 法」が近年盛んに行われている。ワニア関数はその基礎理論の一つとして注目されている。ただし、ここで言うワニア関数は、複合バンド系や非周期系へ拡張された概念であり、ユニタリ(あるいは「ゲージ」)自由度のある平均場方程式($H_{\text{eff}}\psi_k = \sum_j^{\text{occ}} \varepsilon_{kj}\psi_j$)を満たす局在軌道として定義される。我々は、オーダー N 計算で実際に用いられるエネルギー汎関数より、ワニア関数の基礎理論を直接導いた。

オーダー N 電子構造理論の表式より、ワニア関数を基底状態にもつ 1 体ハミルトニアンを導くことができる。この 1 体ハミルトニアンを用いた(1 体の)固有値方程式は、1 ワニア関数の変分法に相当し、他のワニア関数のヒルベルト空間は project-out された形になっている。この 1 体ハミルトニアンにより、ワニア関数の局在性は、仮想的な不純物状態の局在性にマップすることができる。マップした系でのイオン化エネルギー Δ_{WS} をもちいて、ワニア関数の実効的な局在長 $\xi_{\text{WS}} \equiv \hbar/\sqrt{2m_e\Delta_{\text{WS}}}$ を定義することができる。一方、微視的には、ワニア関数は上記の 1 体ハミルトニアンの摂動計算により近似でき、その物理描像は「(結合軌道)+(近傍の反結合軌道)」である。また、この 1 体ハミルトニアンは、収束を加速するためのアルゴリズムとして、実際のプログラミングコードで活用されている。

これらの理論の適応例として、タイトバインディングハミルトニアンを用い、約 4000 原子を含む系の計算を行った。系としては、典型的な複合バンド系である、シリコンや炭素の結晶、及び、同じ構造をした artificial な原子を取りあげた。上記で定義した局在長は、得られたワニア関数から計算した局在長と数値的に一致した。得られた局在長は結合軌道のボンド長から約 1 – 2 割大きいだけであり、ワニア関数は極めて局在している、といえる。この事実は、オーダー N 法における人為的な局在化条件を正当化するものである。また、タイトバインディングパラメーターを artificial に調節することで、バンドギャップが小さくなくても上記描像が成り立つことを見た。一方、摂動計算は得られたワニア関数の特徴を記述でき、全エネルギーを 0.1eV/ボンドの精度で再現した。この精度は、例えば平衡原子間距離のような量的な議論には全く不十分だが、手計算だけで実行ができ、得られたワニア関数に対する物理的描像として意味を持つ。

これら理論から、ワニア関数は、結合軌道という直感的概念と、変分法に基づく現代的電子構造理論とを直接結びつけられるものになっていることが分かる。

Reference: cond-mat/9910424