



分類	ナノシミュレーション
キーワード	第一原理計算、ワニエ関数
開発者	山本武範、宇田 毅、大野隆久
作成年月	2007年6月
コード名	PHASE:WANNIER
使用言語	Fortran90

◇最大局在ワニエ関数

第一原理擬ポテンシャルバンド計算プログラム PHASE は密度汎関数理論に基づき物質の電子状態を計算するプログラムです。電子状態は結晶全体に広がったブロッホ波と呼ばれる波として表されます。ブロッホ波を k 空間に関してフーリエ変換することにより得られる局在した関数をワニエ関数と呼びます。ワニエ関数の中心位置は電子分布の平均位置を表すため、その和から結晶の分極を容易に知ることができます。また、ワニエ関数の自乗は電子の分布を表すため、化学結合に関する知見が得られます。

一般にワニエ関数は一意に定まりません。ワニエ関数の広がり最小になるように変換することにより得られる、一意に定まる関数を最大局在ワニエ関数といいます。

◇プログラムの概要

最大局在ワニエ関数はワニエ関数の広がりを出す汎関数（広がり汎関数）を最小にするようにブロッホ波をユニタリー変換して求めます。広がり汎関数はユニタリー変換行列の関数で、広がり汎関数をユニタリー変換行列に関して微分して得られる行列はワニエ関数の広がりを狭めるユニタリー変換の方向になっています。この方向にわずかにユニタリー変換していくことで、ワニエ関数の広がりを最小にすることができます。

◇プログラムの特徴

- (1) ワニエ関数は PHASE のポスト処理で計算するので、PHASE の入力にワニエ関数を計算するスイッチを書き加えるだけで簡単に入力を作成できる。
- (2) ノルム保存型及びウルトラソフト型擬ポテンシャルを用いることができる。
- (3) BioStationViewer などワニエ関数を可視化できる。

◇計算例

H_2O 分子のワニエ関数を図1に示す。 H_2O 分子のワニエ関数は四つあり、OH軸に沿って分布する共有電子対に対応するワニエ関数と非共有電子対に対応するワニエ関数とがある。共有電子対に対応するワニエ関数の中心は酸素から 0.53 \AA のところにあり、水素の近くに位置する。一方、非共有電子対のワニエ関数の中心は酸素から 0.31 \AA のところにあり、共有電子対に対応するワニエ関数よりも酸素の近くに位置する。

Si 結晶と GaAs 結晶のワニエ関数を図2に示す。Si 結晶のワニエ関数は共有結合軸に沿って分布している。ワニエ関数の中心は共有結合軸の真ん中に位置している。一方、GaAs 結晶のワニエ関数は結合軸に沿って分布しているものの、ワニエ関数の中心は結合軸の中心から As 側にずれている。これは、3価の Ga ではなく5価の As の方に電子分布が偏っていることを示している。

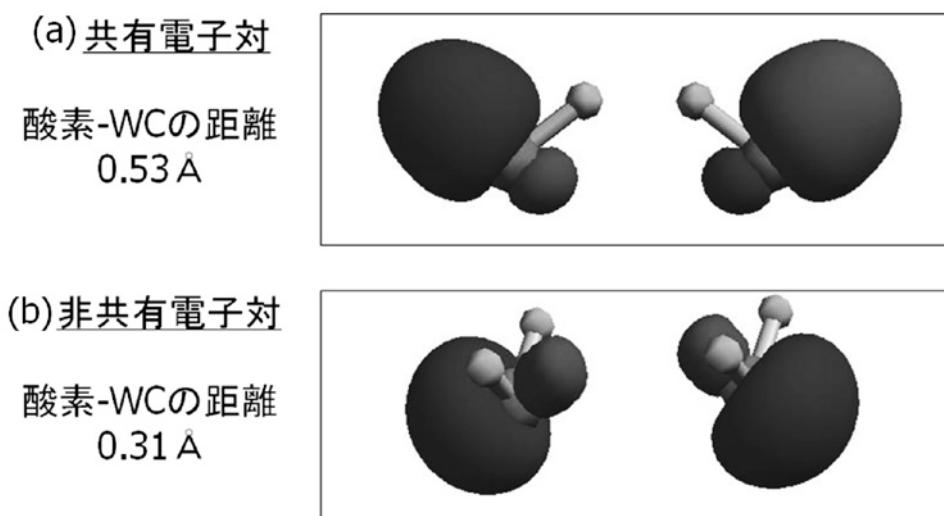


図1 H_2O の(a)共有電子対と(b)非共有電子対に対応するワニエ関数

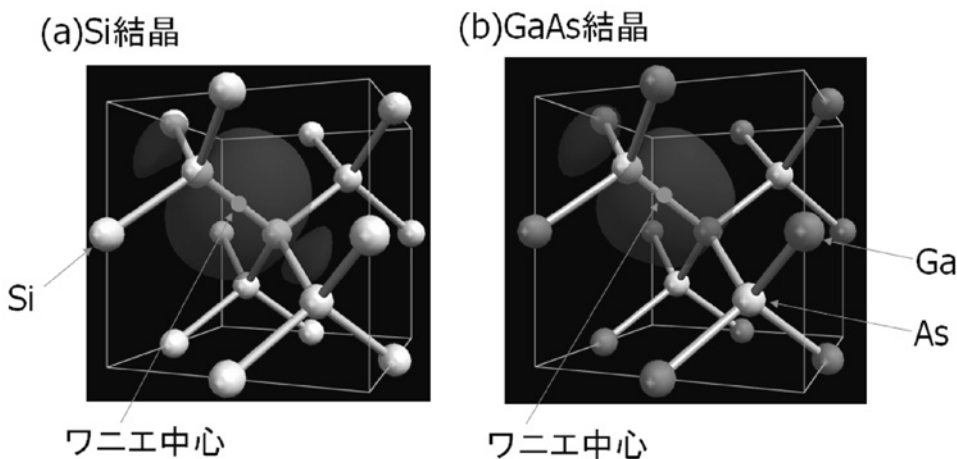


図2 (a) Si 結晶と(b) GaAs 結晶のワニエ関数