

ワニエ関数と部分状態密度 の計算入門

物性研究所 ソフトウェア高度化推進チーム

河村光晶

目次

- なぜバンド計算(1電子描像)をするのか
 - バンドを描く、部分状態密度を計算する
 - ワニエ関数を計算する
- 計算の流れ
- ワニエ関数を使った研究
 - 事例1/ $\text{Ca}_3\text{ReO}_5\text{Cl}_2$
 - 事例2/ボロフェン
- まとめと参考文献

バンド計算(1電子描像)をやる意義

本質的にはなんでも多体電子系

さらに、特に興味を持たれる強相関電子系はGGA/LDAが定性的にも間違ふ

実験

- 光電子分光
- 走査トンネル分光
- 中性子
- 核磁気共鳴
- バルク物理量測定
- 上記のin-situ実験

アドバンスな手法

- 量子/変分/拡散モンテカルロ法
- DMFT
- DMRG/テンソルネットワーク
- 厳密対角化

「何が考慮に入っていないか」を理解して、あたりを付けるために使う。

※対象となる系によっては十分に妥当な近似となっている場合もある。

まず何をするか

- ICSD(物性研図書館)やAtomWorks(NIMS)や、新しいX線回折のデータから得られた構造を手に入れる(たいていはCIFファイル)。
- 適当な第一原理計算プログラムの入力ファイルを作る。
- バンド計算

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{KS}(r) \right) \psi_{nk}(r) = \epsilon_{nk} \psi_{nk}(r)$$

バンド、状態密度、フェルミ面(金属の場合)

Kohn-Sham軌道、電荷/スピン密度、**部分状態密度**

簡単に計算できる

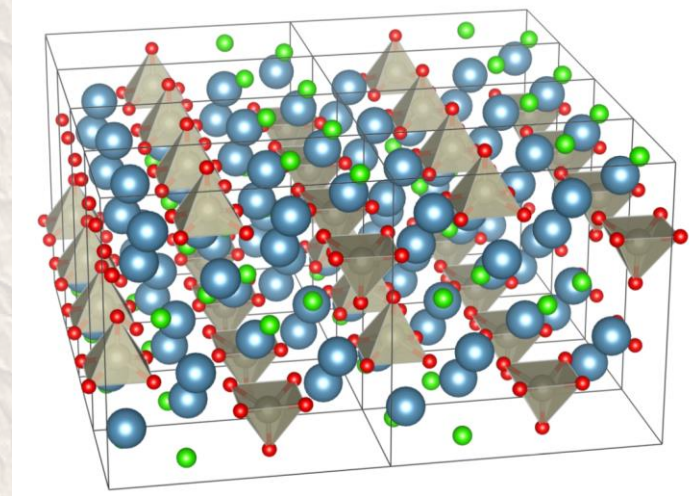
計算コストは小さいがやや複雑

ワニエ関数

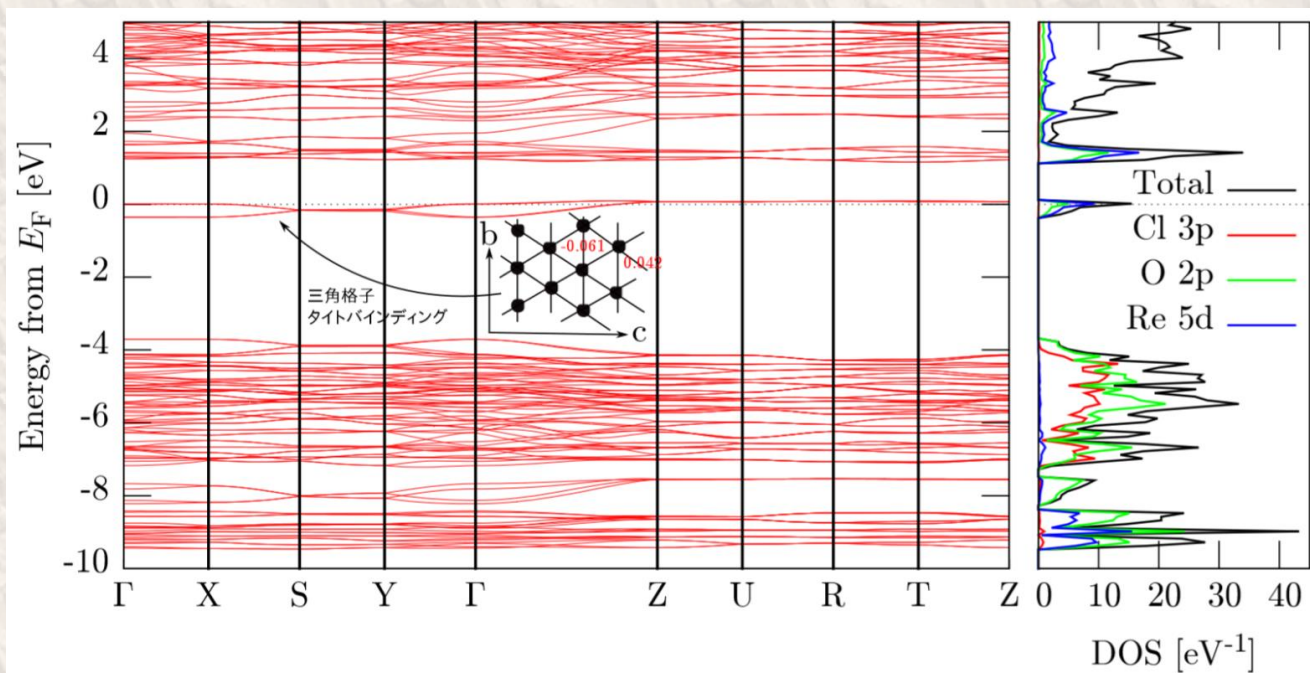
バンドと部分状態密度

$$D_{\tau}(\varepsilon) = \sum_n \int_{BZ} d^3k \left| \int d^3r \varphi_{\tau}^*(r) \psi_{nk}(r) \right|^2$$

原子軌道(いろいろな流儀がある)



Ca₃ReO₅Cl₂(後でまた出る)



- クラスタ(配位子、分子)の軌道で射影したい
- 注目しているバンドの本数と同じ数の局在基底で描きたい

ワニエ(Wannier)関数とは何か

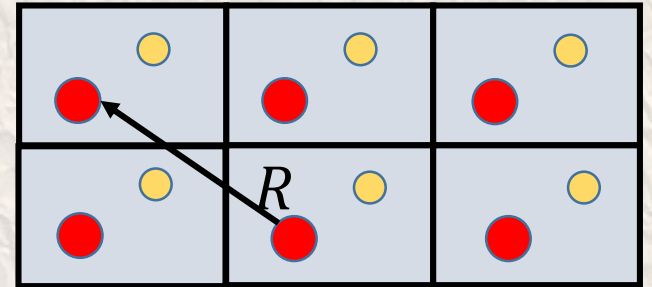
$\psi_{nk}(r) = e^{ikr} u_{nk}(r)$: ブロッホ軌道 (1電子波動関数)

$$w_{nR}(r) = \int_{\text{BZ}} d^3k e^{ikR} \psi_{nk}(r)$$

$$w_{n0}(r) = \int_{\text{BZ}} d^3k e^{ikr} u_{nk}(r)$$

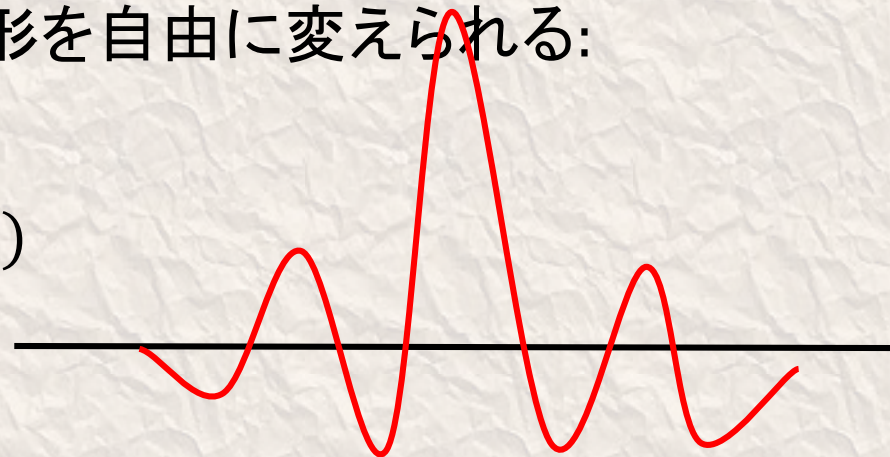
直交している

$$: \int d^3r w_{nR}^*(r) w_{n'R'}(r) = \delta_{nn'} \delta_{RR'}$$



Bloch関数の位相の自由度を使って形を自由に変えられる:

$$w'_{n0}(r) = \int_{\text{BZ}} d^3k e^{ikr} e^{i\chi_{nk}} u_{nk}(r)$$



最局在ワニエ関数

「拡がり」を最小にする

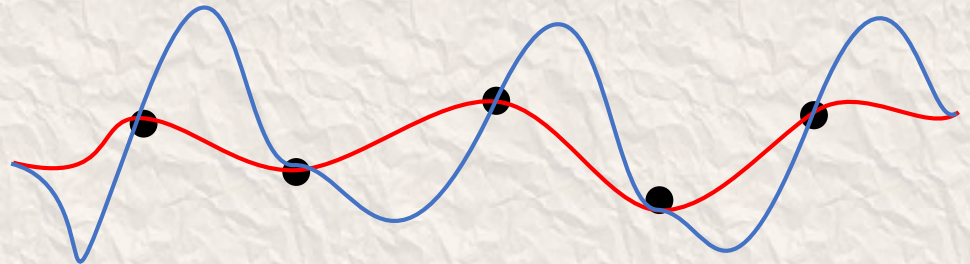
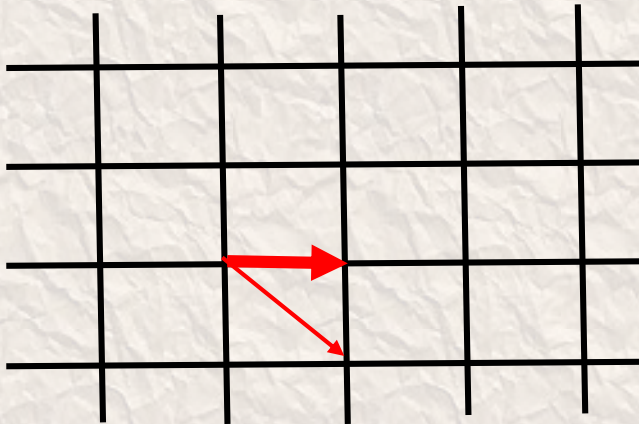
$$\Omega \equiv \sum_n \left[\int d^3 |w_{n0}^*(r)|^2 r^2 - \left(\int d^3 |w_{n0}^*(r)|^2 r \right)^2 \right]$$

$$\Omega \equiv \Omega_I + \tilde{\Omega}$$

↑
ブロッホ軌道の位相によらない部分

誘電分極やベリー曲率(割愛)

- ホッピングを短距離で打ち切ることが出来る。
- 普通バンドはあまり大きくうねったりしない(バンド幅大=ワニエの拡がり小)。



計算の流れ

QuantumESPRESSO+Wannier90

1. DFT-SCF計算により電荷密度を計算する。
2. バンド・部分状態密度を計算しておく。
3. ワニエ軌道を作るためのブロッホ軌道計算
4. Wannier90用のデータ変換
5. Wannier90の実行
6. ワニエバンドと実際のバンドの比較
7. ワニエ軌道の描画など

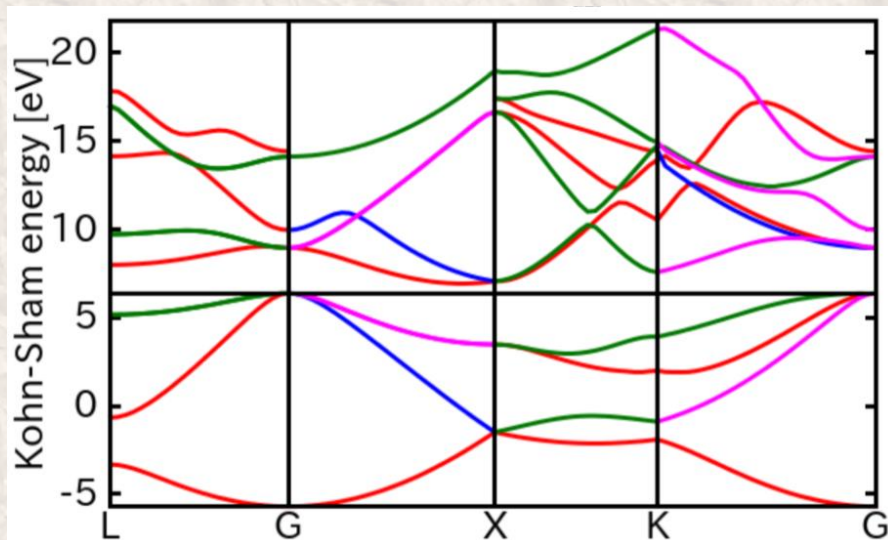
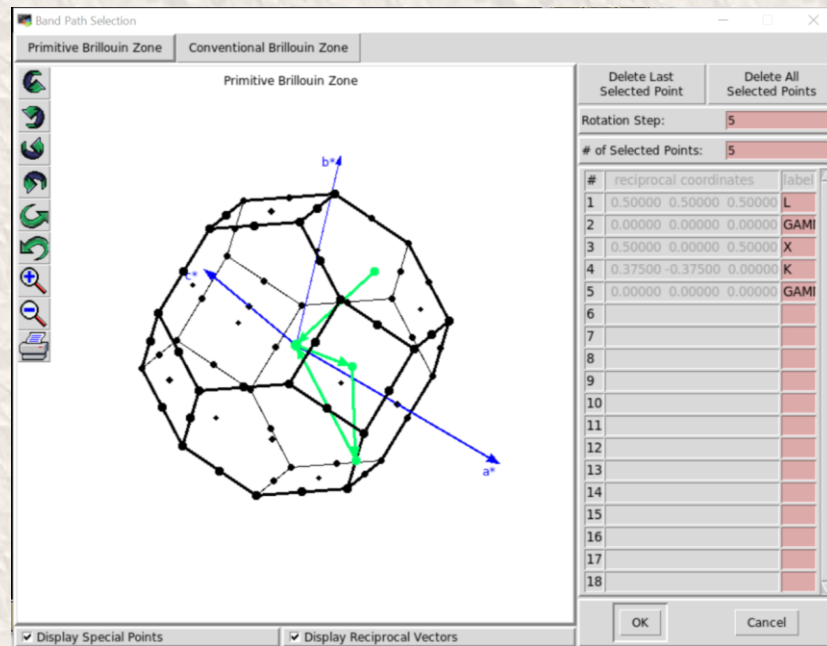
入力ファイルの変更



SCF計算とバンド計算

SCF計算:一様なk点を使う
バンド計算:k点のパスを指定する

```
&control
  calculation = 'scf'
  prefix = 'si'
  pseudo_dir = '../..//pseudo/'
  outdir = './'
/
&system
 ibrav = 2
  celldm(1) = 10.2
  nat = 2
  ntyp = 1
  ecutwfc = 25.0
/
&electrons
/
ATOMIC_SPECIES
Si 28 Si.pbe-n-van.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
Si -0.25 0.75 -0.25
Si 0.00 0.00 0.00
K_POINTS automatic
10 10 10 0 0 0
```



ワニエ関数の計算

ワニエ関数の計算用の波動関数を出すために、もう一回別のk点グリッドで計算する

$$w_{n0}(r) = \int_{\text{BZ}} d^3k e^{ikr} u_{nk}(r)$$

このk積分。

一般には細かいグリッドの方がk積分が正確だがこの積分は細かくしない方が良い。

変なワニエ関数でもバンドを補間できてしまうため

```
num_bands = 12
num_wann = 4
dis_froz_min = -6.0
dis_froz_max = 6.5
dis_win_min = -6.0
dis_win_max = 6.5
begin projections
f=-0.125,-0.125, 0.375:s
f= 0.375,-0.125,-0.125:s
f=-0.125, 0.375,-0.125:s
f=-0.125,-0.125,-0.125:s
end projections
他は割愛
```

複数のワニエ関数でフィットするときのパラメーター群

dis_froz_min~dis_froz_max

ワニエ関数を作る時に**元のバンドと一致させる**エネルギー範囲

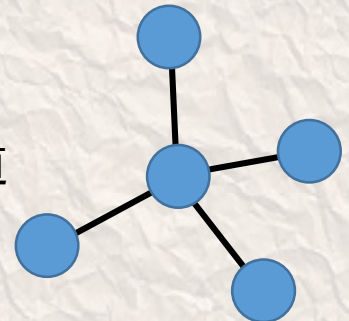
dis_win_min~dis_win_max

このエネルギー範囲にあるブロッホ関数を重ね合わせてワニエ関数を作る。こちらの範囲は前者より広い。

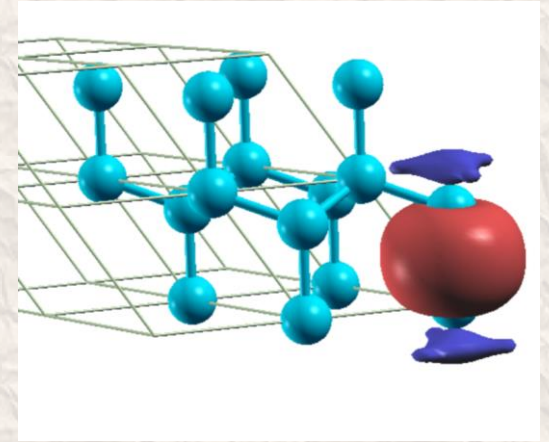
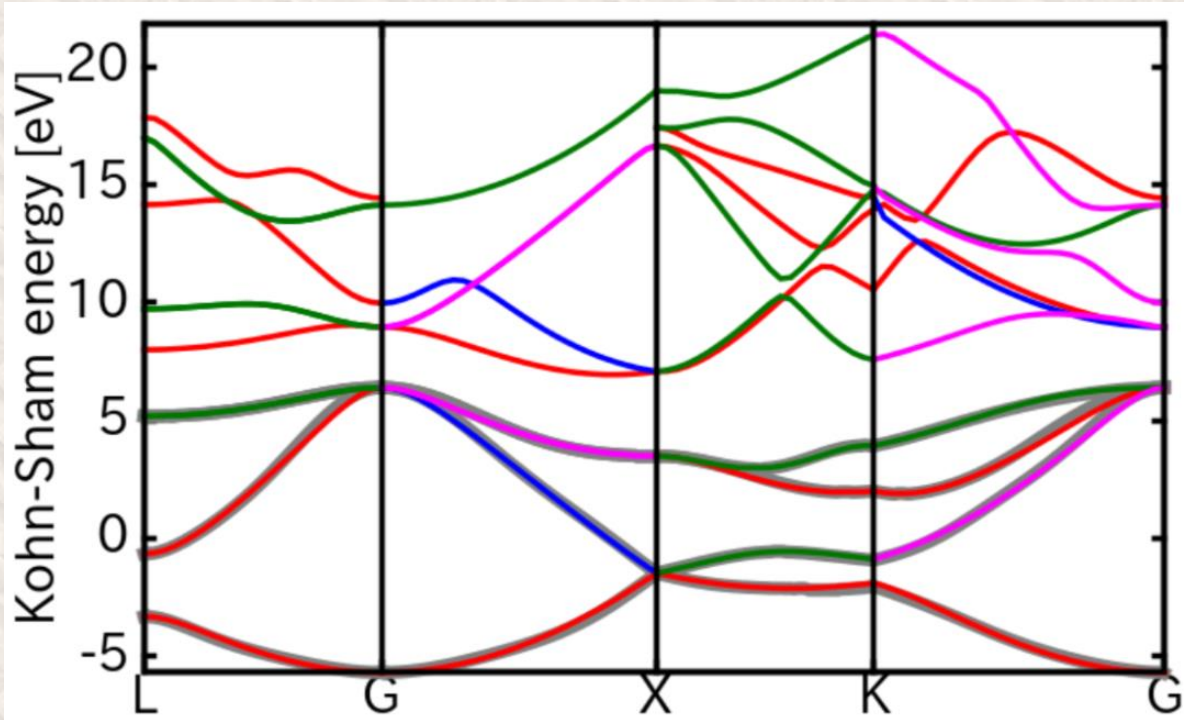
begin projections~end projections

ワニエ関数のイニシャルゲス

それぞれのボンドの中心に丸い軌道を(勘で)置いた。



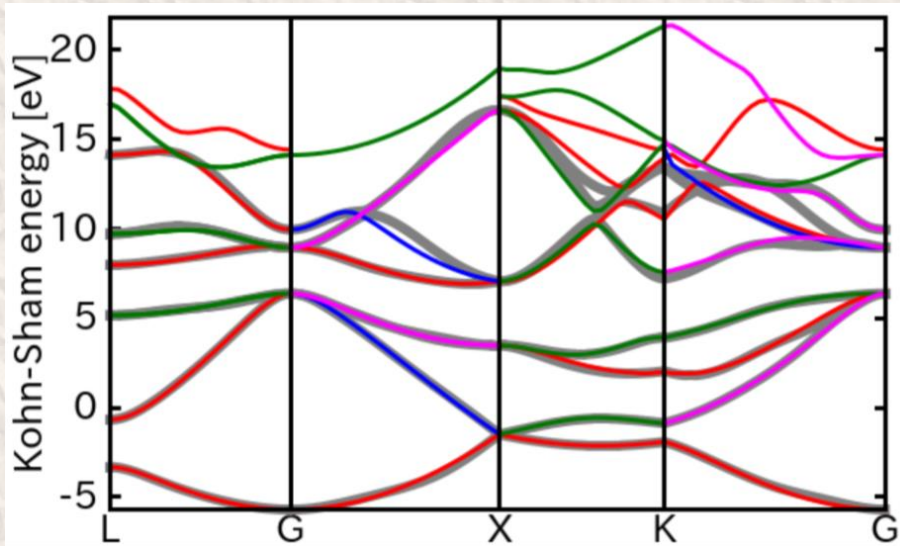
結果



dis_froz, dis_win

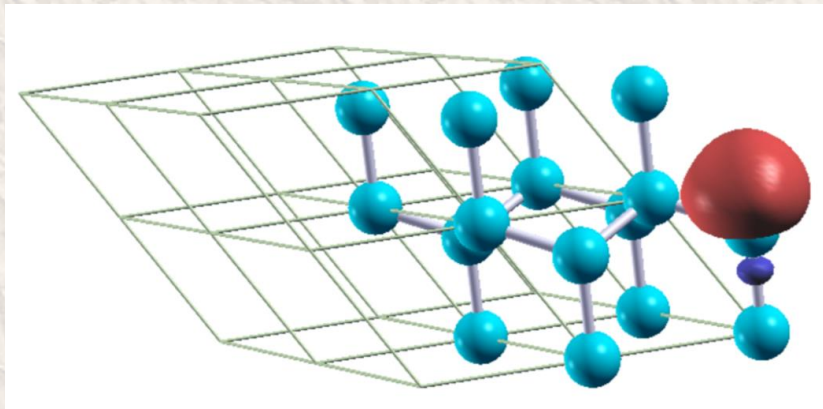
0	0	0	2	3	-1.254925	-0.000000
0	0	0	3	3	1.294344	-0.000000
0	0	0	4	3	-1.254925	-0.000000
0	0	0	1	4	-1.254925	-0.000000
0	0	0	2	4	-1.254925	0.000000
0	0	0	3	4	-1.254925	0.000000
0	0	0	4	4	1.294344	0.000000
0	0	1	1	1	0.348570	0.000000
0	0	1	2	1	0.014078	0.000000

上のバンドも含める



dis_win
dis_froz

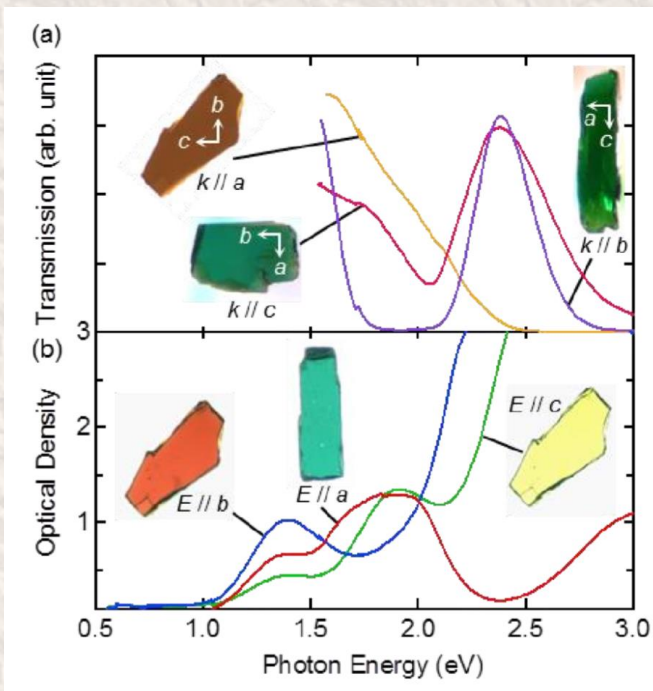
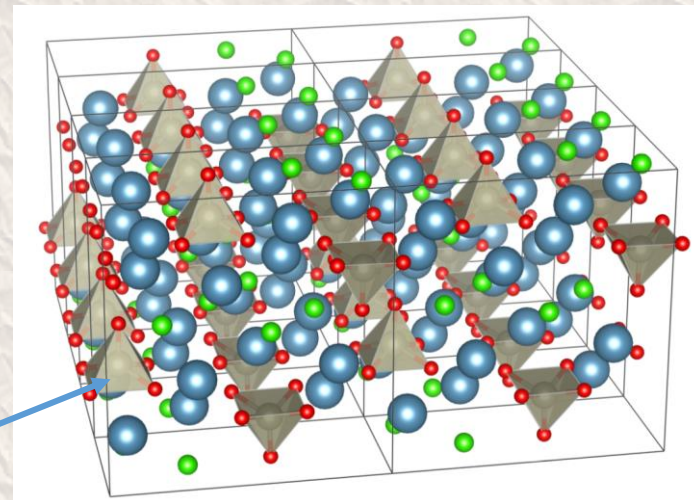
```
num_bands = 12  
num_wann = 8  
dis_froz_min = -6.0  
dis_froz_max = 6.5  
dis_win_min = -6.0  
dis_win_max = 17.8  
begin projections  
Si:sp3  
end projections
```



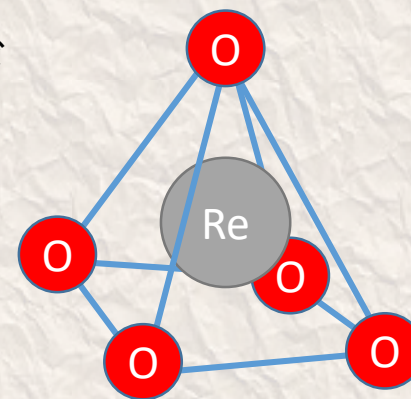
事例1 / $\text{Ca}_3\text{ReO}_5\text{Cl}_2$

廣井研 平井さん

多色性:結晶の向き(見る方向)によって色が違う



ReO₅ スクエアピラミッド

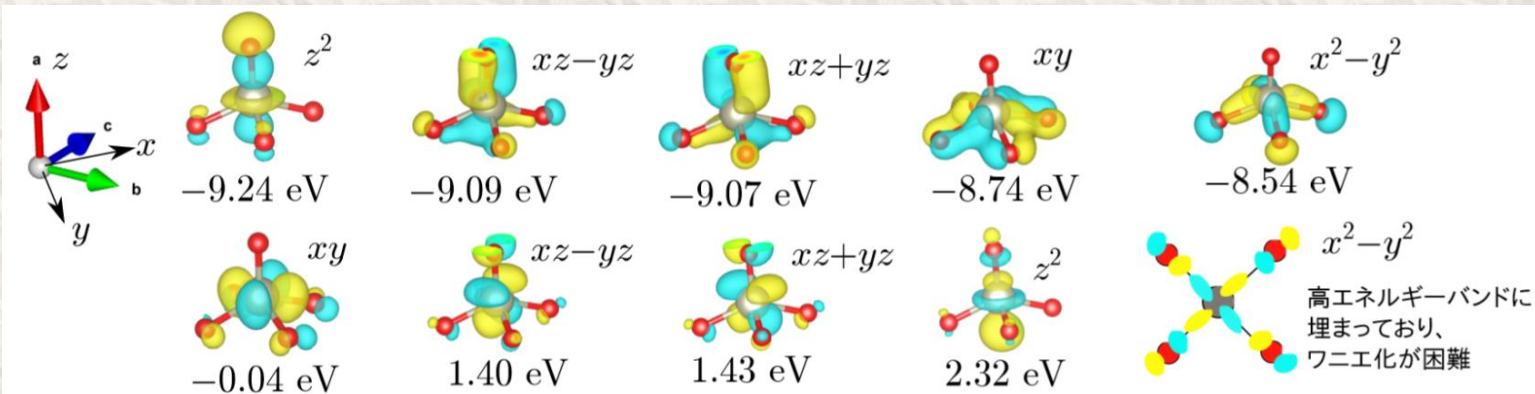
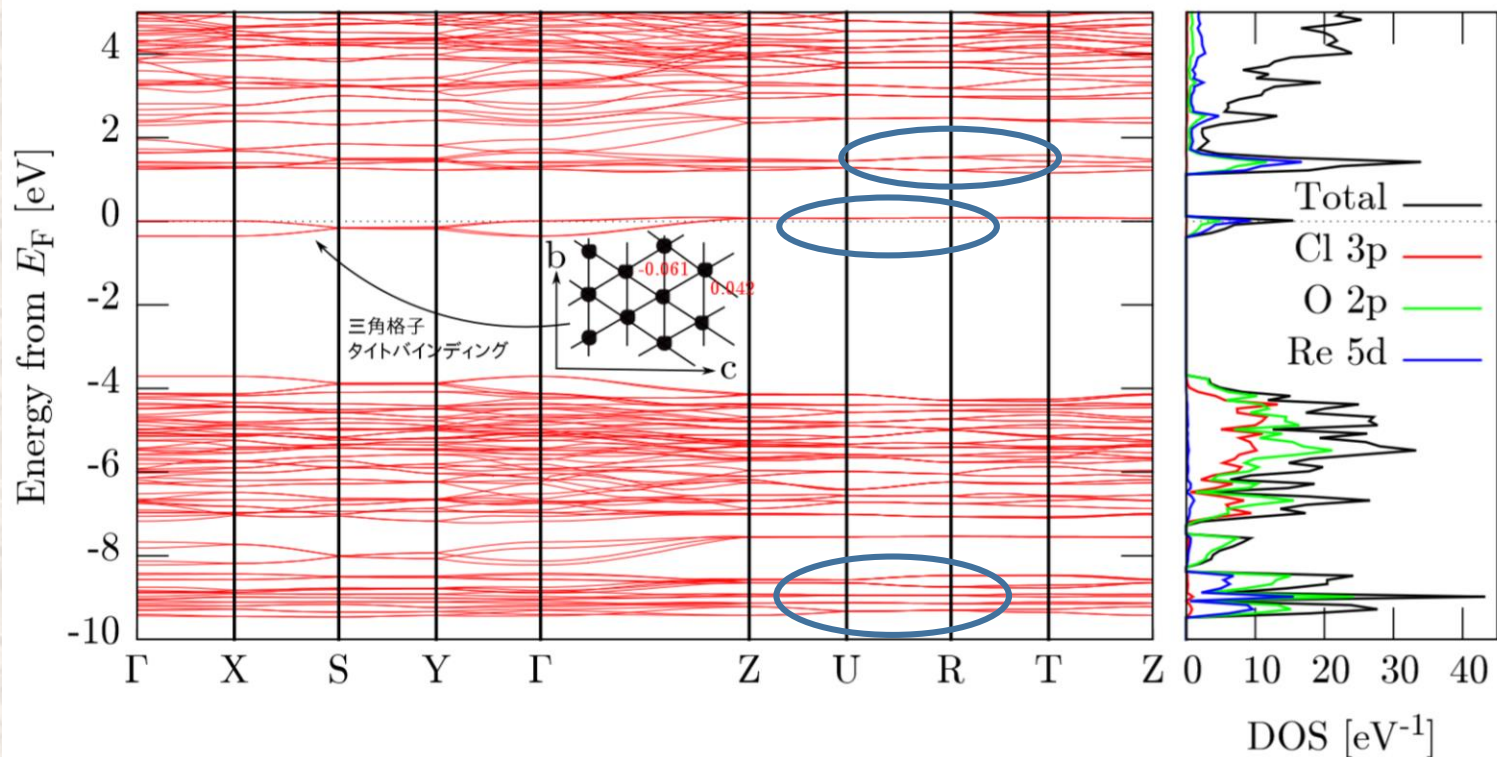


d軌道→d軌道の遷移の選択則

Re 5d軌道がOの結晶場によって、どう変形して準位の順番が変わるかを調べる。

D. Hirai*, T. Yajima, D. Nishio-Hamane, C. Kim, H. Akiyama, M. Kawamura, T. Misawa, N. Abe, T. Arima, and Z. Hiroi, JACS, submitted.

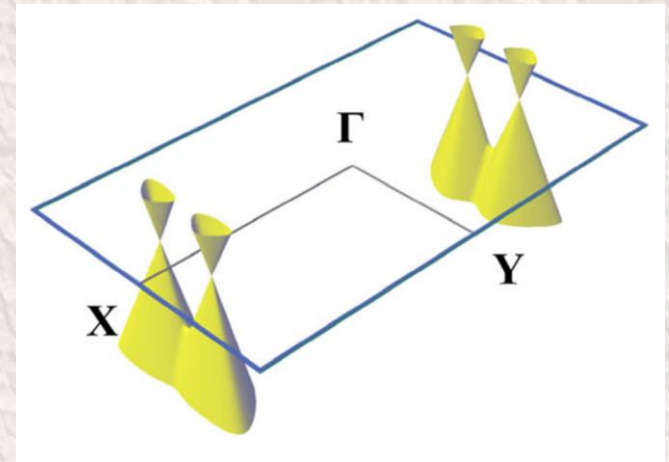
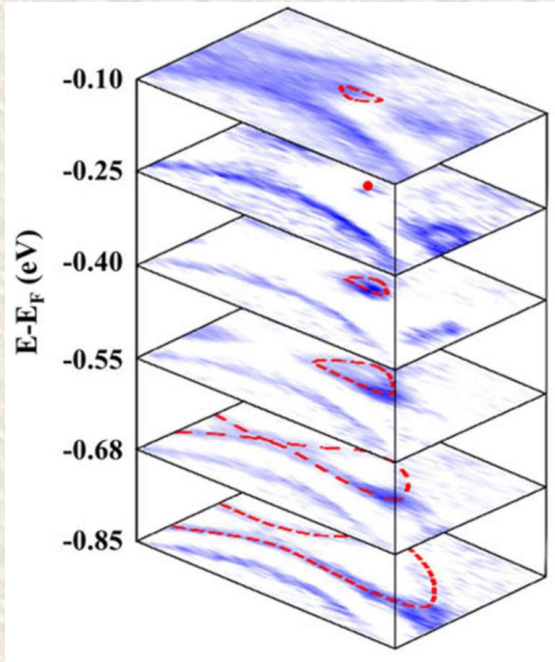
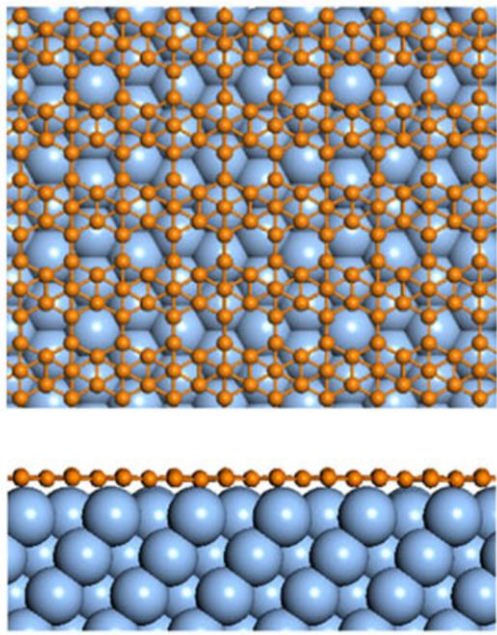
事例1 / $\text{Ca}_3\text{ReO}_5\text{Cl}_2$



事例2/ボロフェン

Baojie Fengさん(松田研)

Ag(111)表面にホウ素のシート(ボロフェン)を作成してARPESで測る。



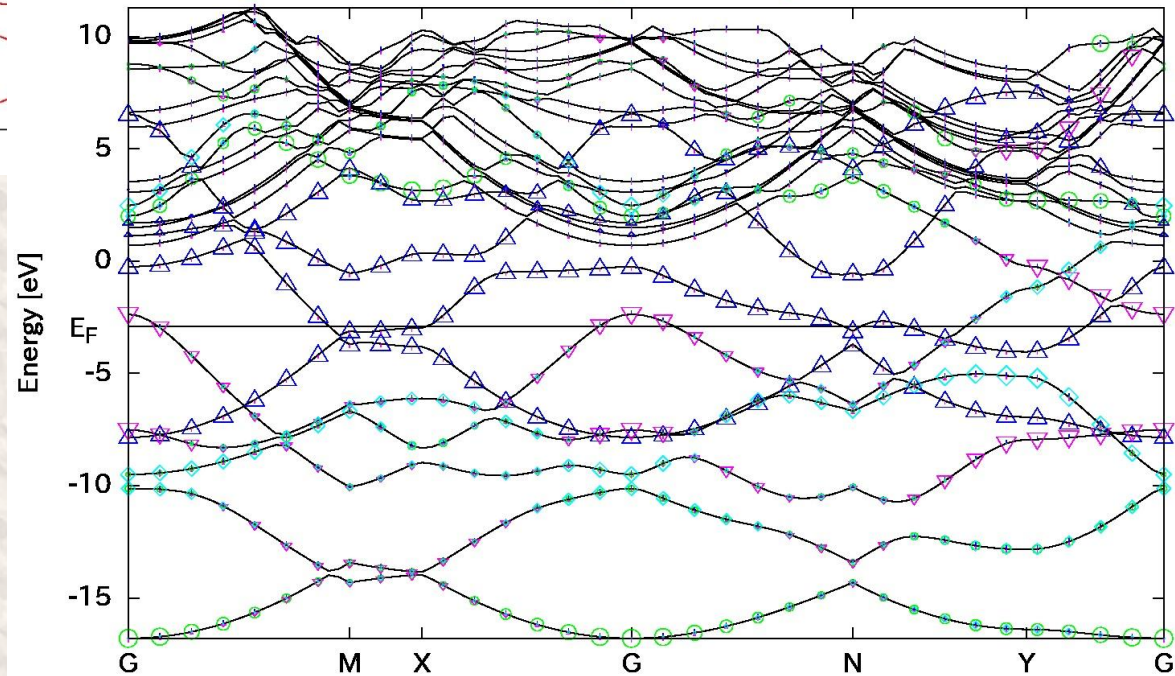
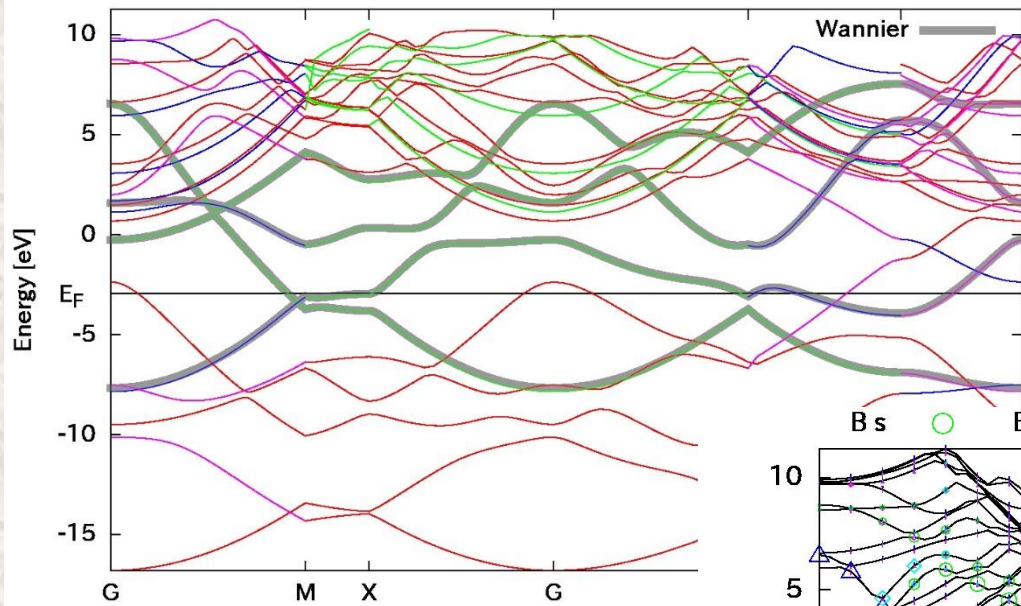
グラフェンで言うところのK点からずれたところに二つのディラックコーン

B. Feng, O. Sugino, R. Liu, J. Zhang, R. Yukawa, M. Kawamura, T. Iimori, H. Kim, Y. Hasegawa, H. Li, L. Chen, K. Wu, H. Kumigashira, F. Komori, T. Chiang, S. Meng, and I. Matsuda
PRL 118, 096401 (2017).

χ -ボロフェン

論文の方の β_{12} -ボロフェンとはまた別の構造

```
num_bands      = 25
num_wann       = 4
dis_win_max    = 7.87
dis_win_min    = -8.5
dis_froz_max   = 0.0
dis_froz_min   = 0.0
begin_projections
B:pz
end_projections
```



まとめ

- 新しい物質の研究を始める時に、まずバンド計算(含:ワニエ計算)をする。
- ソフトウェアのインストールと、シェルとgnuplotの知識があればすぐ始められる。
- Wannier90のexampleにあるものをいくつかピックアップしてやってみる。ノートPC/デスクトップPCでやれる規模。

参考文献:

Electronic Structure –Basic Theory and Practical Method-, R. M. Martin
上の和訳: 物質の電子構造(上下巻), 寺倉清之他

たとえ先行するバンド計算の結果があっても一度自分で計算してみるべき。

論文に書いてあるのは計算結果の一部なので、自分でやってみると新たな発見があるかもしれない。