

目次

第 1 章	ボンドオーダーポテンシャル	3
1.1	Tight-Binding 法	3
1.1.1	Tight-Binding 永年方程式	3
1.1.2	TB ハミルトニアン	3
1.1.3	総エネルギー	4
1.1.4	局所電荷中和条件 (LCN)	4
1.1.5	計算量の問題	4
1.2	Order-N TB 法 (Recursion 法)	4
1.2.1	局所状態密度 (LDOS) の定義	4
1.3	Order-N TB 法 (BOP 法)	6
1.3.1	基礎知識	6
1.3.2	two-site ボンドオーダーポテンシャル展開	7
1.3.3	single-site ボンドオーダーポテンシャル展開	8
1.4	2 レベル近似	9
1.4.1	概要	9
1.4.2	極による解説	9
1.5	4 レベル近似	11
1.5.1	TB モデル	11
1.5.2	ボンドオーダーポテンシャル展開	11
1.5.3	4 レベルボンドオーダーポテンシャル	12
1.5.4	σ ボンドオーダーの単純形式	12
1.5.5	π ボンドオーダー、BOP2M	12

第1章 ボンドオーダーポテンシャル

BOP(Bond Order Potential) は Tight-Binding 法を Order-N に拡張した手法である。Tight-Binding 法は量子効果をポテンシャル計算に取り込む最もシンプルなアプローチである。結合の方向性や結合・反結合状態の考慮ができる。ここでは、まず Tight-Binding 法の簡単な説明を行い、ボンドオーダーポテンシャルの説明を行う。

1.1 Tight-Binding 法

1.1.1 Tight-Binding 永年方程式

n 番目の固有状態の波動関数を原子軌道の線形結合で表す。 $\phi_{i\alpha}$ は原子 i の軌道 α の原子軌道である (規格直交系)。

$$\psi^{(n)} = \sum_{i\alpha} C_{i\alpha}^{(n)} \phi_{i\alpha} \quad (1.1)$$

これを波動関数 $\mathcal{H}\psi^{(n)} = \varepsilon^{(n)}\psi^{(n)}$ に代入すると、式 (1.2) の N 次永年方程式を得る¹。永年方程式はマトリックスの対角化によって解ける固有値問題である。

$$\sum_j \mathcal{H}_{i\alpha,j\beta} C_{j\beta}^{(n)} = \varepsilon^{(n)} C_{i\alpha}^{(n)} \quad (H_{i\alpha,j\beta} = \int \phi_{i\alpha}^* \hat{H} \phi_{j\beta} dV) \quad (1.2)$$

永年方程式の表現と結合すると、

$$E_{band} = \sum_{i\alpha,j\beta} 2 \sum_{n=1}^z C_{i\alpha}^{(n)} C_{j\beta}^{(n)*} H_{j\beta,i\alpha}$$

$$\rho_{i\alpha,j\beta} = \sum_{n=1}^z C_{i\alpha}^{(n)} C_{j\beta}^{(n)*}$$

¹重なり積分は対角行列になると近似する

は密度マトリックスと呼ばれる。対角項は電子数に対応 ($\hat{N}^e = 2\text{Tr}[\rho]$)、非対角項はボンドオーダー²に対応する。

原子間力はヘルマンファイマン則より、

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{band}}{\delta \mathbf{r}} &= \sum_{i\alpha,j\beta} \left(\rho_{i\alpha,j\beta} \frac{\partial \mathcal{H}_{j\beta,i\alpha}}{\partial \mathbf{r}} + \rho_{j\beta,i\alpha} \frac{\partial \mathcal{H}_{i\alpha,j\beta}}{\partial \mathbf{r}} \right) \\ &= -2\text{Tr} \left[\rho \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{r}} \right] \end{aligned} \quad (1.3)$$

1.1.2 TB ハミルトニアン

周期系において、波動関数はブロッホ和となる。

$$\phi^{Bloch} = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (1.4)$$

\mathbf{R}_i は原子 i の位置である。 $\phi_{i\alpha}$ は、一般に互いに直交していないので、直交系を作るためには Löwdin 関数を用いる。

$$\varphi_{i\alpha} = \sum_{j\beta} S_{i\alpha,j\beta}^{-1/2} \phi_{j\beta} \quad (S \text{ は重なり積分}) \quad (1.5)$$

これよりハミルトニアンマトリクス要素は

$$\begin{aligned} H_{i\alpha,j\beta} &= N^{-1} \sum_{\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)) \\ &\quad \times \int \varphi_{i\alpha}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \hat{H} \varphi_{j\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.6)$$

タイトバインディング計算では、積分を距離に依存したパラメータの式と近似する。第一近似として、ハミルトニアンのポテンシャル部分を2つの原子のみによるポテンシャルに置き換える。

$$H_{i\alpha,j\beta} = \sum_{\mathbf{R}_j, J} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)) h_{\alpha\beta J}(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|) G_{\alpha\beta J}(k, l, m) \quad (1.7)$$

J は角運動量 (Angular momentum) である ($0 \rightarrow \sigma, 1 \rightarrow \pi, 2 \rightarrow \delta$)。 $G_{\alpha\beta J}(k, l, m)$ は角度依存項である。

²ボンド間の電子数 ~ (結合電子数 - 反結合電子数)

1.1.3 総エネルギー

総エネルギーは、エネルギーバンド形成によるエネルギー³と、原子核の反発エネルギーの和から、自由原子のエネルギーを引いたものになる。バンドエネルギーを対角項 (on-site エネルギー) と非対角項 (bond エネルギー) に分け、整理すると式 (1.12) が得られる。第二項は、昇位エネルギーである。

$$E_{tot} = E_{band} + E_{rep} - E_{atom} \quad (E_{atom} = N_{i\alpha}^{atom} \varepsilon_{i\alpha}) \quad (1.8)$$

$$= E_{bond} + E_{on-site} + E_{rep} - E_{atom} \quad (1.9)$$

$$= 2 \sum_{i\alpha \neq j\beta} \sum_{n=1}^z + C_{i\alpha}^{(n)} C_{j\beta}^{(n)} H_{i\alpha, j\beta} + E_{rep} \quad (1.10)$$

$$+ \sum_{i\alpha} \left[2 \sum_{n=1}^z C_{i\alpha}^{(n)} C_{i\alpha}^{(n)} - N_{i\alpha}^{atom} \right] \varepsilon_{i\alpha} \quad (H_{i\alpha, i\alpha} = \varepsilon_{i\alpha}) \quad (1.11)$$

$$= E_{bond} + E_{prom} + E_{rep} \quad (1.12)$$

孤立原子が集合して固体を作る場合、電子構造は変化して広がったバンド構造を作る。それぞれの原子軌道に含まれる電子数は変化し、これが昇位エネルギーとなる (反発エネルギー)。例えば、孤立状態では $s^2 p^2$ である C 原子は、結合すると $s^1 p^3$ となる。

また、交換相関作用は 2 体力ポテンシャルの形で近似できることがわかっているため、 E_{rep} に含める⁴。

1.1.4 局所電荷中和条件 (LCN)

全体の電荷は、もとの孤立状態と変わらないように、フェルミエネルギーが調節されるが、格子欠陥がある場合などは電子構造が変化して、電子数の過不足が生じる。このように欠陥のまわりでは、電荷の中性が保たれない。そこで、各サイトの電荷を中性に保ち、式 (1.13) が成立するようにそれぞれの原子軌道の on-site エネルギーの差 ($E_p - E_s$) を一定にさせたまま、on-site エネルギーを $\Delta\varepsilon_i$ だけシフトさせる ($\varepsilon_{i\alpha} = \varepsilon_{i\alpha}^0 + \Delta\varepsilon_i$)。

$$\sum_{\alpha} = [2\rho_{i\alpha, i\alpha} - N_{i\alpha}^{atom}] = 0 \quad (1.13)$$

これにより、LCN を課した昇位エネルギーは式 (1.14) となる。

³孤立原子が結合をすることにより、孤立状態より低い結合準位を作り出す、その準位にエネルギーが低い順に電子が占有していくので、トータルのエネルギーは低下する

⁴実験値にあうようにフィッティングする

$$U_{prom}^{LCN} = \sum_{i\alpha} [2\rho_{i\alpha, i\alpha} - N_{i\alpha}^{atom}] \varepsilon_{i\alpha}^0 \quad (1.14)$$

1.1.5 計算量の問題

TB 法はマトリクスの対角化が必要なため、大きな系への適用が難しい。TB 法の計算量を減らして、Order-N に近づけるために、数多くの研究がなされている。

1.2 Order-N TB 法 (Recursion 法)

1.2.1 局所状態密度 (LDOS) の定義

状態密度は、以下の式で定義される。

$$n_{total}(E) = \sum_n \delta(E - \varepsilon^{(n)}) \quad (1.15)$$

状態密度は系のグローバルな性質である。これを、ローカルに拡張したものが局所状態密度 (LDOS) である。

$$n_{i\alpha}(E) = \sum_n | \langle i\alpha | n \rangle |^2 \delta(E - \varepsilon^{(n)}) \quad (1.16)$$

$$= \sum_n | C_{i\alpha}^{(n)} |^2 \delta(E - \varepsilon^{(n)}) \quad (1.17)$$

$$= \langle i\alpha | \delta(E - \hat{H}) | i\alpha \rangle \quad (1.18)$$

LDOS を用いると、band エネルギー、bond エネルギーは以下の式となる ($\varepsilon_{i\alpha} = H_{i\alpha, i\alpha}$)

$$E_{band} = 2 \sum_{i\alpha} \int_{\varepsilon_i}^{E_f} E n_{i\alpha}(E) dE \quad (1.19)$$

$$E_{bond} = 2 \sum_{i\alpha} \int_{\varepsilon_i}^{E_f} (E - \varepsilon_{i\alpha}) n_{i\alpha}(E) dE \quad (1.20)$$

また、電子数は以下の式となる。

$$N_e = 2 \sum_{i\alpha} \int_{\varepsilon_i}^{E_f} n_{i\alpha}(E) dE \quad (1.21)$$

グリーン関数とレカージョン法

グリーン関数を使うレカージョン法は、孤立原子とバルク状態を同じ定義で扱うことができる。

デルタ関数は、以下のように表現できる。

$$\delta(x) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \text{Im} \left[\frac{1}{x + i\eta} \right] \quad (1.22)$$

式 (1.18) を使うと, LDOS は, 以下のように書ける。

$$n_{i\alpha}(E) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \text{Im} \left[\langle i\alpha | \frac{1}{E + i\eta - \hat{H}} | i\alpha \rangle \right] \quad (1.23)$$

孤立原子に関しては, 結合がなくなり $\hat{H} \rightarrow E_{i\alpha}$ (孤立原子の準位) となって, 以下のようになる。

$$n_{i\alpha}(E) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \text{Im} \left[\frac{1}{E + i\eta - E_{i\alpha}} \right] \quad (1.24)$$

一粒子 Green 関数は $\hat{G}(Z) = [Z - \hat{H}]^{-1}$ で定義され⁵, これを式 (1.23) に代入すると以下の式を得る。 $G_{i\alpha, j\beta}$ は \hat{G} の行列表現である。

$$n_{i\alpha}(E) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \text{Im} [G_{i\alpha, i\alpha}(E + i\eta)] \quad (1.25)$$

$$G_{i\alpha, j\beta}(E + i\eta) = \langle i\alpha | \hat{G}(E + i\eta) | j\beta \rangle \quad (1.26)$$

また, これをフェルミエネルギー E_f まで積分すると軌道 $i\alpha$ の電子数が求まる。

式 (1.25) のように, Green 関数の対角項で LDOS が表現できることは, 非常に便利である。なぜなら, グリーン関数の行列要素は, Lanczos アルゴリズムを使って, 3重対角化されたハミルトニアン⁶の連分数で表現できるからである。

原子軌道 $|i\alpha\rangle = |0\rangle$ についての LDOS を求める。 $\hat{G}(E) = (E - \hat{H})^{-1}$ の 00 マトリックス要素, つまり, $G_{00}(E) = (EI - \hat{H})_{00}^{-1}$ を求めれば良い。 $(EI - \hat{H})$ は, 疎な行列のため, Lanczos レカージョン法が有効である。

\hat{H} を新しい Lanczos 直交基底 $|u_n\rangle$ により, 三重対角行列に変換する。

$$\begin{aligned} a_n &= \langle u_n | \hat{H} | u_n \rangle, b_{n+1} = \langle u_n | \hat{H} | u_{n+1} \rangle, \\ b_n &= \langle u_n | \hat{H} | u_{n-1} \rangle, \text{otherwise } 0 \\ &\langle u_n | u_n \rangle = 1 \end{aligned} \quad (1.27)$$

⁵ $(Z - \hat{H})\hat{G} = \hat{1}$

$$b_{n+1}|u_{n+1}\rangle = \hat{H}|u_n\rangle - a_n|u_n\rangle - b_n|u_{n-1}\rangle \quad (1.28)$$

a_n, b_n をレカージョン係数という。原子軌道 $|0\rangle$ の LDOS を求めたいので, 最初の Lanczos 基底を $|u_0\rangle = |0\rangle$ とおく。

$|u_1\rangle$ は以下のように, 0 軌道周りの Hopping によって求まる。

$$\begin{aligned} b_1|u_1\rangle &= \hat{H}|u_0\rangle - a_0|u_0\rangle \quad (a_0 = \langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle = 0) \\ &= \sum_i |i\rangle \langle i | \hat{H} | 0 \rangle \quad (0 \text{ 軌道まわりの Hopping}) \end{aligned} \quad (1.29)$$

さらに, 式 (1.27) により, $|u_1\rangle$ は規格化される。式 (1.29) より, Hopping は 0 の近接原子にのみ限られるため, 第一次 Lanczos 基底は, 第一近接殻の情報を含む。同様に, 第二次 Lanczos 基底は第二近接殻の情報を含む。このように, Lanczos 基底は原子軌道 0 を原点にした近接原子の情報を含む。

一方, ハミルトニアンは Lanczos 基底により, 三重対角化され, $G_{00}(E)$ は式 (1.30) のように変換される。

$$(EI - H)_{Lanc} = \begin{pmatrix} E - a_0 & -b_1 & 0 & 0 & \dots & (D_0) \\ -b_1 & E - a_1 & -b_2 & 0 & \dots & (D_1) \\ 0 & -b_2 & E - a_2 & -b_3 & \dots & (D_2) \\ 0 & 0 & -b_3 & E - a_3 & \dots & (D_3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix}$$

$$G_{00}(E) = (EI - H)_{00}^{-1} = \frac{\det |D_1|}{\det |D_0|} \quad (1.30)$$

Cauchy 展開 ($\det(D_0) = (E - a_0) \det D_1 - b_1^2 \det D_2$) を用いると, グリーン関数の対角要素は連分数で表現できることがわかる。

$$G_{00}(E) = \frac{1}{E - a_0 - \frac{b_1^2}{E - a_1 - \frac{b_2^2}{E - a_2 - \frac{b_3^2}{E - a_3 \dots}}}} \quad (1.31)$$

この手法は, 後のモーメント展開と異なり, 収束性が良い。よって, 連分数をあるレベル N で打ち切っても十分に精度は保たれる。最も単純な近似は $n > N$ で, $a_n = a_\infty, b_n = b_\infty$ とする近似であり, 遠い原子を有効媒質とみなす考えに基づく⁶。これを全原子について行い, $n_{i\alpha}$ を求め, 式 (1.20) により bond エネルギーを得る。

⁶ターミネーターを使う手法がある

1.3 Order-N TB法 (BOP法)

1.3.1 基礎知識

モーメント定理 (リカージョン係数との対応)

状態密度は分布形のモーメントによって記述できる. LDOS: $n_{i\alpha}(E)$ の p 次モーメントは以下の式で定義される.

$$(\mu_p)_{i\alpha} = \int E^p n_{i\alpha}(E) dE \quad (1.32)$$

一次モーメントは重心, 二次モーメントは平均自乗幅, 三次モーメントはゆがみに対応する. 式 (1.18) より,

$$(\mu_p)_{i\alpha} = \langle i\alpha | \hat{H}^p | i\alpha \rangle \quad (1.33)$$

ハミルトニアンマトリックスから, 状態密度のモーメントが評価できる.

$$(\mu_p)_{i\alpha} = \sum_{j_1\beta_1 \dots j_{p-1}\beta_{p-1}} H_{i\alpha, j_1\beta_1} H_{j_1\beta_1, j_2\beta_2} \dots H_{j_{p-1}\beta_{p-1}, i\alpha} \quad (1.34)$$

この式は, p 次モーメントと, 長さ p のホッピング (hopping) の関係を示す. モーメントの次数が増えれば増える程遠くの原子からの情報が加わることになる. よって, たかだか数次モーメントを考えれば, 状態密度は記述できると考えられる⁷.

モーメントを前述のリカージョン係数 (a_n, b_n) で表現することを考える. 基底が Lanczos 基底となり, ハミルトニアンが三重対角化されていることを考慮すると, 式 (1.34) より, 以下の関係式が得られる. ただし, $a_0=0$ とした.

$$\begin{aligned} (\mu_0)_i &= 1 \\ (\mu_1)_i &= \langle u_0 | \hat{H} | u_0 \rangle = a_0 = 0 \\ (\mu_2)_i &= \langle u_0 | \hat{H} | u_1 \rangle \langle u_1 | \hat{H} | u_0 \rangle = b_1^2 \\ (\mu_3)_i &= a_1 b_1^2 \\ (\mu_4)_i &= b_1^2 b_2^2 + b_1^4 + b_1^2 a_1^2 \end{aligned} \quad (1.35)$$

逆にリカージョン係数を, モーメントで書くこともできる.

$$b_1^2 = (\mu_2)_i$$

⁷各原子について計算にかかる時間を t_M とすると, 全計算時間は $t_M N$ となり, $O(N)$ の計算となる

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{(\mu_3)_i}{(\mu_2)_i} \\ b_2^2 &= \frac{(\mu_4)_i}{(\mu_2)_i} - \frac{(\mu_3)_i^2}{(\mu_2)_i^2} - (\mu_2)_i \end{aligned} \quad (1.36)$$

しかし, 係数を1つ求めるために, モーメントが1つ必要なので, 数学的に不安定であり, 式 (1.28) の求め方のほうが常に安定な結果を出す.

グリーン関数の微分形式

グリーン関数をリカージョン係数で微分する.

ハミルトニアンの微小変化による, グリーン関数の一次変化を考え, Dyson の式

$$\hat{G}(E) = \hat{G}_0(E) + \hat{G}_0(E) \delta \hat{H} \hat{G}(E)$$

を使い, \hat{H} が三重対角であることを考慮して以下の微分形式が得られる. $\delta \hat{H}$ はハミルトニアンの摂動項である. ここで, 式 (1.27) の関係を使った.

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_{00}(E)}{\partial a_n} &= G_{0n}(E) G_{n0}(E) \\ \frac{\partial G_{00}(E)}{\partial b_n} &= G_{0n}(E) G_{(n-1)0}(E) + G_{0(n-1)}(E) G_{n0}(E) \end{aligned} \quad (1.37)$$

• G_{0n}, G_{n0} の求めかた

式 (1.37) のグリーン関数の対角項の微分形式を求めるのに必要なグリーン関数の非対角項 (G_{0n}, G_{n0}) の求め方を示す. ただし, ここでの非対角項は三重対角化された Lanczos 空間上での非対角項であり, 後に出て来るボンドオーダーと関連する非対角項ではない.

\hat{G} の定義式より得られる, $(E - \hat{H})\hat{G} = \hat{1}$ に左右から, それぞれ $\langle n |, |m \rangle$ ⁸ をかけると以下の式が得られる.

$$EG_{nm} - \sum_l H_{nl} G_{lm} = \delta_{nm} \quad (1.38)$$

H は三重対角化されていることを考慮すれば, 式 (1.39) の関係式が得られ,

$$(E - a_n)G_{nm} - b_n G_{(n-1)m} - b_{n+1} G_{(n+1)m} = \delta_{nm} \quad (1.39)$$

$G_{0n}(E) = G_{n0}(E)$ の関係を使えば, $G_{00}(E)$ が求めれば, $G_{0n}(E)$ は式 (1.39) より, すべて得られる.

⁸ $n = i\alpha$ と略

グリーン関数とボンドオーダー

ボンドオーダーは密度マトリックス (Density matrix) の非対角成分であるから、

$$\begin{aligned}\rho_{i\alpha,j\beta} &= \sum_{n=1}^z C_{i\alpha}^{(n)} C_{j\beta}^{(n)} \\ &= \sum_n C_{i\alpha}^{(n)} \Theta(E_f - \varepsilon^{(n)}) C_{j\beta}^{(n)} \quad \Theta \text{はステップ関数} \\ &= \int^{E_f} dE \sum_n C_{i\alpha}^{(n)} \delta(E - \varepsilon^{(n)}) C_{j\beta}^{(n)} \\ &= \int^{E_f} dE \langle i\alpha | \delta(E - \hat{H}) | j\beta \rangle \quad (1.40)\end{aligned}$$

$$= -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \text{Im} \int^{E_f} dE G_{i\alpha,j\beta}(E + i\eta) \quad (1.41)$$

$$\Theta_{i\alpha,j\beta} = 2\rho_{i\alpha,j\beta} \quad (i \neq j) \quad (1.42)$$

$$\Theta_{i\alpha,j\beta} = -\frac{2}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \text{Im} \int^{E_f} G_{i\alpha,j\beta}(E + i\eta) dE \quad (i \neq j) \quad (1.43)$$

軌道中の電子数は密度マトリックス (Density matrix) の対角成分であるから、

$$N_{i\alpha}^e = 2\rho_{i\alpha,i\alpha} \quad (1.44)$$

$$N_{i\alpha}^e = -\frac{2}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \text{Im} \int^{E_f} G_{i\alpha,i\alpha}(E + i\eta) dE \quad (1.45)$$

非対角成分の評価 (問題点)

個々の結合のエネルギーを評価するためには、グリーン関数の非対角成分が必要となる。非対角成分を対角成分から求める単純な方法がある。すなわち、結合状態/非結合状態の2つの状態を $|i\alpha\rangle$ と $|j\beta\rangle$ から、式 (1.46) のように定義し、それらのグリーン関数の対角要素から非対角要素を式 (1.48) のように求める。

$$|+\rangle = (1/\sqrt{2})(|i\alpha\rangle + |j\beta\rangle), \quad |-\rangle = (1/\sqrt{2})(|i\alpha\rangle - |j\beta\rangle) \quad (1.46)$$

$$G_{++}(E) = \langle + | \hat{G}(E) | + \rangle \quad G_{--}(E) = \langle - | \hat{G}(E) | - \rangle \quad (1.47)$$

$$G_{i\alpha,j\beta} = \frac{1}{2}[G_{++}(E) - G_{--}(E)] \quad (1.48)$$

これを式 (1.43) に代入すると、ボンドオーダーが得られる。 G_{++} の積分の項は、式 (1.45) より、結合電子数を表すので、ボンドオーダーは結合/非結合電子数の差を表していることがわかる。

残念ながら、この手法は連分数のレベル数の点で収束性が悪いいため、 $G_{i\alpha,j\beta}$ を陽に評価する two-site 法が開発された。

1.3.2 two-site ボンドオーダーポテンシャル展開

two-site ボンドオーダー展開では、次のような原子軌道の線形結合を考える。これは、式 (1.46) の結合/非結合軌道の単純な一般化である。

$$|u_0^\lambda\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|i\alpha\rangle + e^{i\theta}|j\beta\rangle] \quad \theta = \cos^{-1}(\lambda) \quad (1.49)$$

よって、 $|u_0^\lambda\rangle$ を Lanczos 法に使うと、

$$G_{00}^\lambda = \langle u_0^\lambda | [E - \hat{H}]^{-1} | u_0^\lambda \rangle \quad (1.50)$$

$$= \frac{1}{2}[G_{ii}(E) + G_{jj}(E)] + \lambda G_{ij}(E) \quad (1.51)$$

これより、 G_{ij} は G_{00}^λ の変化として記述できる。

$$G_{ij}(E) = \frac{\partial G_{00}^\lambda(E)}{\partial \lambda} \quad (1.52)$$

Lanczos リカーゾン法により、 G_{00}^λ は計算できる。ここで、リカーゾン係数は以下のようになる。

$$\begin{aligned}a_0^\lambda &= \mu_1^\lambda = 0 \\ (b_1^\lambda)^2 &= \mu_2^\lambda \\ a_1^\lambda &= \frac{\mu_3^\lambda}{\mu_2^\lambda} \\ (b_2^\lambda)^2 &= \frac{\mu_4^\lambda}{\mu_2^\lambda} - \frac{\mu_3^{\lambda 2}}{\mu_2^\lambda} - \mu_2^\lambda \quad (1.53)\end{aligned}$$

ただし,

$$\mu_n^\lambda = \langle u_0^\lambda | \hat{H}^n | u_0^\lambda \rangle = \frac{1}{2} [(\mu_n)_i + (\mu_n)_j] + \lambda (\zeta_{n+1})_{ij} \quad (1.54)$$

$(\zeta_{n+1})_{ij} = \langle i | \hat{H}^{n+1} | j \rangle$ は干渉項と呼ばれる. 結合 $|i\rangle$ と $|j\rangle$ を長さ $n+1$ の経路でつなげている.

$$G_{ij}(E) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial G_{00}^\lambda(E)}{\partial a_n^\lambda} \frac{\partial a_n^\lambda}{\partial \lambda} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial G_{00}^\lambda(E)}{\partial b_n^\lambda} \frac{\partial b_n^\lambda}{\partial \lambda} \quad (1.55)$$

グリーン関数要素の微分は, 式 (1.37) と同様である. リカージョン係数の微分は,

$$\delta a_n^\lambda = \frac{\partial a_n^\lambda}{\partial \lambda} = \sum_{r=1}^{2n+1} \frac{\partial a_n^\lambda}{\partial \mu_r^\lambda} \frac{\partial \mu_r^\lambda}{\partial \lambda} = \sum_{r=1}^{2n+1} \frac{\partial a_n^\lambda}{\partial \mu_r^\lambda} (\zeta_{r+1})_{ij} \quad (1.56)$$

$$\delta b_n^\lambda = \frac{\partial b_n^\lambda}{\partial \lambda} = \sum_{r=1}^{2n+1} \frac{\partial b_n^\lambda}{\partial \mu_r^\lambda} \frac{\partial \mu_r^\lambda}{\partial \lambda} = \sum_{r=1}^{2n+1} \frac{\partial b_n^\lambda}{\partial \mu_r^\lambda} (\zeta_{r+1})_{ij} \quad (1.57)$$

$\mu_r^\lambda = \langle u_0^\lambda | \hat{H}^r | u_0^\lambda \rangle$ はモーメントである.

$$\delta a_0^\lambda = \frac{\partial a_0^\lambda}{\partial \mu_1^\lambda} (\zeta_2)_{ij} = (\zeta_2)_{ij} = \langle i | \hat{H} | j \rangle = H_{ij} \quad (1.58)$$

$$\delta b_1^\lambda = \frac{\partial b_1^\lambda}{\partial \mu_1^\lambda} (\zeta_2)_{ij} + \frac{\partial b_1^\lambda}{\partial \mu_2^\lambda} (\zeta_3)_{ij} = \frac{1}{2(\mu_2^\lambda)^{1/2}} (\zeta_3)_{ij} \quad (1.59)$$

$$\delta a_1^\lambda = \frac{1}{\mu_2^\lambda} (\zeta_4)_{ij} - \frac{\mu_3^\lambda}{(\mu_2^\lambda)^2} (\zeta_3)_{ij} - 2(\zeta_2)_{ij} \quad (1.60)$$

$\lambda = 0$ とおくことによって, グリーン関数の非対角成分について正確な多原子展開が可能になる ($\lambda = 0$ の表記は略した).

$$G_{ij}(E) = \sum_{n=0}^{\infty} G_{on}^2(E) \delta a_n + \sum_{n=0}^{\infty} 2G_{o(n-1)}(E) G_{on}(E) \delta b_n \quad (1.61)$$

微分計算には, 式 (1.53) の関係を使った. これを, 式 (1.43) に代入して, ボンドオーダーを得る.

$$\Theta_{i\alpha, j\beta} = -2 \left[\sum_{n=0}^{\infty} \chi_{on, no}(E_f) \frac{\partial a_n^\lambda}{\partial \lambda} + \sum_{n=1}^{\infty} \chi_{o(n-1), no}(E_f) 2 \frac{\partial b_n^\lambda}{\partial \lambda} \right] \quad (1.62)$$

式 (1.62) は, 結果のメインの式である. $\chi_{om, no}(E_f)$ は応答関数と呼ばれ, 以下の式で定義される.

$$\chi_{om, mo}(E_f) = \frac{1}{\pi} \int^{E_f} \text{Im} G_{on}(E) G_{mo}(E) dE \quad (1.63)$$

グリーン関数は, 式 (1.39) と同様なリカージョン関係式 (1.64) から得られる.

$$(E - a_n^\lambda) G_{nm}^\lambda - b_n^\lambda G_{(n-1)m}^\lambda - b_{n+1}^\lambda G_{(n+1)m}^\lambda = \delta_{nm} \quad (1.64)$$

$G_{0n}^\lambda = G_{n0}^\lambda$ の関係を使えば, G_{00}^λ より求まる.

式 (1.62) の物理的意味を述べる. 電子数依存は, 応答関数 χ に含まれている. 原子配位依存はリカージョン係数の導関数として含まれているが, 依存性は弱い.

すべてのリカージョン係数が等しいという近似 ($a_n = 0, b_n = b$) を行うと以下の応答関数が得られる.

$$b\chi_{0m, no}(E_f) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{\sin((m+n+1)\phi_F)}{m+n+1} - \frac{\sin((m+n+3)\phi_F)}{m+n+3} \right]$$

$$N = \frac{2\phi_F}{\pi} \left[1 - \frac{\sin 2\phi_F}{2\phi_F} \right] \quad (1.65)$$

ただし, $\cos(\phi_f) = E_f/(2b)$ である.

1.3.3 single-site ボンドオーダーポテンシャル展開

two-site 法をさらに改良したのが, single-site 法であるが, 扱いはとても複雑である.

two-site 法で導入した λ を結合毎に考えるために, $\Lambda_{i\alpha, j\beta}$ を導入する. これらの取扱いのために補空間の概念を用いている.

1.4 2レベル近似

1.4.1 概要

引力結合エネルギーは

$$U_{ij} = 2 \sum H_{i\alpha, j\beta} \Theta_{j\beta, i\alpha}$$

$sp\sigma = (|ss\sigma|pp\sigma)^{1/2}$ と近似することによってハミルトニアンの σ ブロックは対角化され、対角項はゼロと $-(|ss\sigma| + pp\sigma)$ となる。ここで π 結合の寄与を無視すると、 sp 結合エネルギーは

$$U_{ij} = -2h_\sigma(r_{ij})\Theta_{j\sigma, i\sigma}$$

となる。ここで、 $h_\sigma(r_{ij}) = (|ss\sigma| + pp\sigma)_{ij}$ であり、これはホッピング積分 $\langle i\sigma | H | j\sigma \rangle$ である。ここで σ 混成軌道は、

$$|i\sigma\rangle = \frac{(|ss\sigma|)^{1/2}|is\rangle + (|pp\sigma|)^{1/2}|iz\rangle}{(|ss\sigma|pp\sigma)^{1/2}}$$

$$|j\sigma\rangle = \frac{(|ss\sigma|)^{1/2}|js\rangle - (|pp\sigma|)^{1/2}|jz\rangle}{(|ss\sigma|pp\sigma)^{1/2}}$$

バンドオーダーは、正確な多原子展開より、二次モーメントの形式を取り出し、

$$\Theta_{i\sigma, j\sigma} = \frac{-2\chi(E_f)H_{i\sigma, j\sigma}}{\sqrt{\frac{1}{2}(\mu_{i\sigma}^{(2)} + \mu_{j\sigma}^{(2)})}}$$

$\mu_{i\sigma}^{(2)} = \langle i\sigma | H^2 | j\sigma \rangle$ 。 χ は応答関数であり、占有電子数に依存する。4価電子の sp 価系において、1 と仮定する。なぜなら、ダイマーにおいて、 sp の準位差がゼロの場合、バンドオーダーは単位量になるからである。

モーメントはホッピング積分と結合角の項によって陽に与えられる。

$$\Theta_{i\sigma, j\sigma} = \frac{1}{\sqrt{1 + \delta^2/h_\sigma^2(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_k (g_\sigma^2(\theta_{jik})h_\sigma^2(r_{ik})/h_\sigma^2(r_{ij})) + (i \leftrightarrow j)}}$$

δ^2 は、 sp エネルギー差と、他の成分が混じった場合の貢献が含まれる。

$$\delta^2 = \frac{1}{2(1 + p_{\sigma ii})} \left(\frac{1}{4} \Delta E + \frac{p_{\sigma ii}}{2(1 + p_{\sigma ii})} E_{spi}^2 \right) + \frac{1}{2(1 + p_{\sigma jj})} \left(\frac{1}{4} \Delta E + \frac{p_{\sigma jj}}{2(1 + p_{\sigma jj})} E_{spj}^2 \right) \quad (1.66)$$

$$\Delta E = E_{\sigma i} - E_{\sigma j}, E_{sp} = E_p - E_s$$

$$E_\sigma = \langle i\sigma | H | i\sigma \rangle = E_s + p_\sigma E_p / (1 + p_\sigma)$$

$$g_\sigma(\theta) = \frac{1}{1 + p_\sigma} (1 + p_\sigma \cos \theta), \quad p_\sigma = pp\sigma / |ss\sigma|$$

もし角度依存性がない水素の s 軌道の場合、 $p_\sigma = 0$ より、 $g_\sigma = 1$ p 軌道のみの場合、 $p_\sigma = \infty$ で、 90° でゼロになる。通常の sp^3 混成軌道の場合は $p_\sigma = 3$ で、 109° でゼロになる。炭素は 1.1、シリコンは 1.6 程度の値になる。 σ ボンドの $\theta = 100 \sim 120$ で結合数の増加によるエネルギー変化は小さく結合が飽和していることを表している⁹

ここで、角度依存項を Tersoff, Brenner ポテンシャルと比較すると、ほぼ一致することがわかっている。

2-level 近似は、結合の飽和度の予測は出来るが、結晶構造間の構造エネルギー差がゼロになってしまうという欠点がある。よって、さらに正確な 4-level 近似が提案されている [5]。

2-level 近似は、Alinaghian らの論文 [7] において、 s -, sp -valent 系の 2 レベルバンドオーダーポテンシャルとして提案された。[8] の文献には、2 レベルバンドオーダーポテンシャルの完全な形がかかっている。また、Horsfield の文献 [2] にも紹介されている。また、Conrad ら [9] は 2 レベルバンドオーダーポテンシャルの角度依存部をそのまま使い、2 体項のみを実験値にフィッティングして Tersoff と同レベルのポテンシャルを作成している。

1.4.2 極による解説

Lanczos 法を最近接で切り捨てる近似を行う。グリーン関数は以下のような簡単な式になる。

$$G_{00}^{\lambda=0}(E) = \frac{1}{E - \frac{b_0^2}{E}} = \frac{E}{E^2 - b_1^2} \quad (a_0 = 0, a_1 = 0) \quad (1.67)$$

$a_1 = 0$ は三員環がないと仮定した。 G_{01} は、式 (1.64) を使って、

⁹一方、 π 結合の角度依存性項は σ 結合のものより大きく、角度依存性も大きい。

$$G_{01}^{\lambda=0}(E) = \frac{1}{b_1}(EG_{00} - 1) = \frac{b_1}{E^2 - b_1^2} \quad (1.68)$$

式 (1.61) は, 三員環の無視から $\delta b_1 = 0$ なので,

$$G_{ij}(E) = G_{00}^2(E)\delta a_0 + G_{01}^2(E)\delta a_1 \quad (1.69)$$

G_{ij} が $G_{00} = \frac{1}{2} = (G_{ii} + G_{jj})$ と同じ極 (pole) を持っていると仮定すると, $\delta a_1 = -\delta a_0$ となり, 以下のようなになる.

$$G_{ij}(E) = \frac{\delta a_0}{E^2 - b_1^2} = \frac{\delta a_0}{2b_1} \left[\frac{1}{E + b_1} - \frac{1}{E - b_1} \right] \quad (1.70)$$

式 (1.43) に代入して, ボンドオーダーを求める. 半分埋まった価電子バンドの場合, ボンドオーダーは以下の式になる.

$$\Theta_{ij}(E_f = 0) = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2}(\mu_1^i + \mu_2^j)/H_{ij}^2}} \quad (1.71)$$

C と Si の σ 結合に対しては,

$$\Theta_{ij,\sigma}^{2S} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq i,j} \left[g_\sigma^2(\theta_{jik})(\beta_{ik,\sigma}^2/\beta_{ij,\sigma}^2) + (i \leftrightarrow j) \right]}} \quad (1.72)$$

ここで, 角度依存項を Tersoff, Brenner ポテンシャルと比較すると, ほぼ一致することがわかっている.

2-level 近似は, 結合の飽和度の予測は出来るが, 結晶構造間の構造エネルギー差がゼロになってしまうという欠点がある. よって, さらに正確な 4-level 近似が必要である.

1.5 4 レベル近似

1.5.1 TB モデル

$$U = U_{rep} + U_{prom} + U_{bond}$$

U_{rep} は反発項、 U_{prom} は昇位エネルギー

$$U_{prom} = \sum_i (E_s^C - E_p^C) (\Delta N_p)_i^C \delta_{\mu C}$$

ここで、LCN¹⁰を仮定している ($\Delta N_s + \Delta N_p = 0$)
第3項は引力共有結合エネルギーで(2レベル法の混成軌道の説明参照)

$$U_{bond} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (U_{bond})_{ij}^{\mu\nu} \quad (1.73)$$

$$(U_{bond})_{ij}^{\mu\nu} = -2\Theta_{ij,\sigma}^{\mu\nu} h_{\sigma}^{\mu\nu}(R_{ij}) - 2(\Theta_{ij,\pi_x}^{\mu\nu} + \Theta_{ij,\pi_y}^{\mu\nu}) \times h_{\pi}^{\mu\nu}(R_{ij}) \delta_{\mu C} \delta_{\nu C} \quad (1.75)$$

$$(1.76)$$

hopping 積分は GSP 形式により

$$h_{\tau}^{\mu\nu}(R) = h_{\tau}^{\mu\nu}(R_0) \left(\frac{R_0}{R}\right)^n \exp \left\{ n \left[-\left(\frac{R}{R_C}\right)^{n_c} + \left(\frac{R_0}{R_C}\right)^{n_c} \right] \right\} \quad (1.77)$$

τ は σ か π 、 R_0 は平衡結合長である。 n, n_c, R_C は合わせこみパラメータで、カットオフ距離 R_{cut} の設定も必要である。これらの値は Horsfield らの文献 [10] を参考に決められる。

1.5.2 ボンドオーダーポテンシャル展開

- ボンドオーダーは intersite グリーン関数の虚数部分であらわされる。

$$\Theta_{ij} = -\frac{2}{\pi} \text{Im} \int^{E_f} G_{ij}(E) dE \quad (1.78)$$

$$G_{ij}(E) = \langle i | [E - \hat{H}]^{-1} | j \rangle \quad (1.79)$$

¹⁰LCN はそれぞれのサイトの電子数を、そのサイトの価電子数に一致させるように行う。

- 非対角グリーン関数は対角グリーン関数 G_{00}^{λ} の微分

$$G_{ij}(E) = \frac{\partial}{\partial \lambda} G_{00}^{\lambda}(E) \quad (1.80)$$

- G_{00}^{λ} はリカーゾン法によって求まる。
- リカーゾン係数は LDOS のモーメントで得られる。

$$\mu_n^{\lambda} = \langle u_0^{\lambda} | \hat{H}^n | u_0^{\lambda} \rangle \quad (1.81)$$

u_0 はランチェス軌道である。

- 式 (1.80) をリカーゾン係数を経由した微分形式に変換

$$G_{ij}(E) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial G_{00}^{\lambda}(E)}{\partial a_n^{\lambda}} \frac{\partial a_n^{\lambda}}{\partial \lambda} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial G_{00}^{\lambda}(E)}{\partial b_n^{\lambda}} \frac{\partial b_n^{\lambda}}{\partial \lambda} \quad (1.82)$$

- 式 (1.82) の第一因子はリカーゾン鎖により G_{0n}^{λ} でかける。
- 式 (1.82) の第二因子はモーメント μ と干渉項 ζ でかける。

$$\delta a_n^{\lambda} = \frac{\partial a_n^{\lambda}}{\partial \lambda} = \sum_{r=1}^{2n+1} \frac{\partial a_n^{\lambda}}{\partial \mu_r^{\lambda}} \frac{\partial \mu_r^{\lambda}}{\partial \lambda} = \sum_{r=1}^{2n+1} \frac{\partial a_n^{\lambda}}{\partial \mu_r^{\lambda}} (\zeta_{r+1})_i \quad (1.83)$$

$$\delta b_n^{\lambda} = \frac{\partial b_n^{\lambda}}{\partial \lambda} = \sum_{r=1}^{2n+1} \frac{\partial b_n^{\lambda}}{\partial \mu_r^{\lambda}} \frac{\partial \mu_r^{\lambda}}{\partial \lambda} = \sum_{r=1}^{2n+1} \frac{\partial b_n^{\lambda}}{\partial \mu_r^{\lambda}} (\zeta_{r+1})_i \quad (1.84)$$

- 結局、得られた G_{ij} は $\lambda = 0$ として、

$$G_{ij}(E) = \sum_{n=0}^{\infty} G_{0n}^2(E) \delta a_n + \sum_{n=0}^{\infty} 2G_{0(n-1)}(E) G_{0n}(E) \delta b_n \quad (1.85)$$

- ボンドオーダーは式 (1.79) より、以下の式となる。

$$\Theta_{i\alpha, j\beta} = -2 \left[\sum_{n=0}^{\infty} \chi_{0n, no}(E_f) \frac{\partial a_n^{\lambda}}{\partial \lambda} + \sum_{n=1}^{\infty} \chi_{0(n-1), no}(E_f) 2 \frac{\partial b_n^{\lambda}}{\partial \lambda} \right] \quad (1.86)$$

$\chi_{0m, no}(E_f)$ は応答関数と呼ばれ、バンドの filling に対応し、以下の式で定義される。

$$\chi_{on,mo}(E_f) = \frac{1}{\pi} \int^{E_f} \text{Im}G_{on}(E)G_{mo}(E)dE \quad (1.87)$$

1.5.3 4 レベルボンドオーダーポテンシャル

式 (1.86) を近似的な形にするため。

- $G_{00}(E)$ の連分数を 4 次で打ち切る。

$$\varepsilon = E - \frac{1}{4}(a_0 + a_1 + a_2 + a_3), a'_n = a_n - \frac{1}{4}(a_0 + a_1 + a_2 + a_3) \text{ とすると、}$$

$$G_{00}(\varepsilon) = \frac{(\varepsilon - a'_1)(\varepsilon - a'_2)(\varepsilon - a'_3) - b_2^2(\varepsilon - a'_3) - b_3^2(\varepsilon - a'_1)}{\varepsilon^4 + p\varepsilon^2 + q\varepsilon + r} \quad (1.88)$$

p, q, r は a'_i, b_i の多項式である。 $G_{00}(\varepsilon)$ の極 (pole) は式 (1.88) の分母より、4 つ得られる。これがエネルギー固有値に対応する。

- ボンドオーダー展開を 4 次で打ち切る。

$$G_{ij}(\varepsilon) = \sum_{n=0}^3 G_{on}^2(\varepsilon)\delta a_n + \sum_{n=1}^3 2G_{o(n-1)}(\varepsilon)G_{on}(\varepsilon)\delta b_n \quad (1.89)$$

- 4 レベル intersite グリーン関数の $G_{ij}(\varepsilon)$ と 4 レベルグリーン関数 $G_{00}(\varepsilon)$ の極が等しいとして、単純化する。
- G_{ij} を極 ε_n と留数 w_n の項で書く。

$$G_{ij}(\varepsilon) = \sum_{n=1}^4 \frac{w_n}{\varepsilon - \varepsilon_n} \quad (1.90)$$

- ボンドオーダーは極の留数の和で与えられる。

$$\Theta_{ij}^{(4)} = 2 \sum_{n_{occ}} w_n \quad (1.91)$$

1.5.4 σ ボンドオーダーの単純形式

上のボンドオーダーポテンシャルは複雑で分子動力学には向いていないため、より単純なポテンシャルを作成する。ここでの近似は

$$\delta = E_p^C - E_s^C = 0, \Delta = E_s^H - \frac{1}{2}(E_s^C + E_p^C) = 0, b_3 = b_1$$

奇数環がないと仮定して $a_n = a'_n = 0$ (すべての n)、半分満たした固有スペクトル $E_F = 0$ を考えて、

$$\Theta_{ij,\sigma}^{(4S)}(E_F = 0) = \left(\frac{1 + \frac{\hat{b}_2^2 - (\hat{b}_1^2 - 1)}{2\hat{b}_1^2}}{\sqrt{1 + \frac{\hat{b}_2^2}{4\hat{b}_1^2}}} \right) \frac{1}{\hat{b}_1} \quad (1.92)$$

ここで、 $\hat{b}_n = b_n/h_\sigma$

$$\hat{b}_1^2 = 1 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq i, j} \left([g_\sigma^\mu(\theta_{jik})]^2 [\hat{h}_\sigma^{\mu\kappa}(R_{ik})]^2 + (i \leftrightarrow j) \right) \quad (1.93)$$

$$\hat{h}_\sigma^{\mu\kappa}(R_{ik})^2 = h_\sigma^{\mu\kappa}(R_{ik})/h_\sigma^{\mu\nu}(R_{ij})$$

$$g_\sigma^C(\theta) = [p_\sigma/(1 + p_\sigma)](p_\sigma^{-1} + \cos \theta) \quad (1.94)$$

$$g_\sigma^H(\theta) = 1 \quad (1.95)$$

$$\hat{b}_1^2 \hat{b}_2^2 = (\hat{b}_1^2 - 1) - (\hat{b}_2^2 - 1)^2 \quad (1.96)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{k \neq i, j} \left([g_\sigma^\mu(\theta_{jik})]^2 [\hat{h}_\sigma^{\mu\kappa}(R_{ik})]^4 + (i \leftrightarrow j) \right) \quad (1.97)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{k, k' \neq i, j, k \neq k'} \left([g_\sigma^\mu(\theta_{jik})g_\sigma^\mu(\theta_{kik'})g_\sigma^\mu(\theta_{k'ij})] \right. \\ \left. \times [\hat{h}_\sigma^{\mu\kappa}(R_{ik})]^2 [\hat{h}_\sigma^{\mu\kappa'}(R_{ik'})]^2 + (i \leftrightarrow j) \right) \quad (1.99)$$

BOP2S はエネルギーの構造依存性を再現できる。

1.5.5 π ボンドオーダー、BOP2M

マトリックスリカーション法によって導く。

$$\Theta_{ij,\pi}^{(2M)}(E_F = 0) = \frac{1}{\hat{b}_-} + \frac{1}{\hat{b}_+} \quad (1.100)$$

\hat{b}_+, \hat{b}_- はボンド積分と方向余弦、2 面角 ϕ (dihedral) の関数となる。 $C_2H_2, C_2H_4, C_2H_5, C_2H_6$ のボンドオーダーを再現する。2 面角を取り入れている。Tersoff では再現できなかったラジカル過結合の問題を解決している。回転障壁も備わっている。 π 結合は 2 レベル近似で扱っているが、 σ 結合より値が小さいため、誤差は小さい。

関連図書

- [1] D.G.Pettifor, MML Workshop (1999)
- [2] A.P.Horsfield, A.M.Bratkovsky, M.Fearn,
D.G.Pettifor, M.Aoki, Phys.Rev.B53 (1996),
12694
- [3] A.P.Horsfield, Philo.Mag.A73 (1996), 85
- [4] C.M.Goringe, D.R.Bowler, E.Hernandez,
Rep.Prog.Rhys., 60 (1997) ,1447-1512
- [5] D.G.Pettifor, I.I.Oleinik, Phys.Rev.B59(1999) ,8487
- [6] K.Laasonen(1990)
- [7] P.Alinaghian, P.Gumbsch, A.J.Skinner,
D.G.Pettifor, J.Phys.5(1993) ,579
- [8] P.Alinaghian, S.R.Nishitani, D.G.Pettifor,
Philo.Mag.B(1994) ,889
- [9] D.Conrad, K.Scheerschmidt, Phys.Rev.B58 (1998)
,4538
- [10] A.P.Horsfield, P.D.Godwin, D.G.Pettifor,
A.P.Sutton, Phys.Rev.B54 (1996) ,15773