

† 補足：ボンドオーダーポテンシャルの基礎

ボンドオーダーポテンシャルは Tight-Binding(TB) 法をもとに作られている。Tight-Binding 法は、 n 番目の分子軌道の固有状態 $\psi_{(n)}$ の波動関数を原子軌道 $\phi^{\alpha p}$ (原子 α , 軌道 p) の線形結合で表す。

$$\psi_{(n)} = \sum_{\alpha p} C_{(n)}^{\alpha p} \phi^{\alpha p} \quad (1)$$

式 (1) を波動方程式 $\hat{H}\psi_{(n)} = \varepsilon_{(n)}\psi_{(n)}$ に代入して、式 (2) の N 次永年方程式を得る¹。永年方程式はハミルトニアン行列 $H^{\alpha p, \beta q}$ の対角化によって解ける固有値問題である。

$$\sum_{\beta q}^N H^{\alpha p, \beta q} C_{(n)}^{\beta q} = \varepsilon_{(n)} C_{(n)}^{\alpha p} \quad (H^{\alpha p, \beta q} = \int \phi^{\alpha p*} \hat{H} \phi^{\beta q} dV) \quad (2)$$

得られた固有エネルギーを低い順に足していくと全バンドエネルギーが得られる。ただし、一つの準位にスピンの向きが異なる二つの電子が入る。

$$U_{band} = \sum_{\alpha p, \beta q} 2 \sum_{n=1}^z C_{(n)}^{\alpha p} C_{(n)}^{\beta q*} H^{\beta q, \alpha p}$$

次に、この TB 法を出発点にして経験的ポテンシャルを得ることを考える。原子と原子の結合力は、結合により、孤立原子の状態より低い順位にある価電子が生じることによって生じる。よって、結合状態の固有エネルギーの分布形状 (状態密度: Density Of States, $n_{total}(\varepsilon)$) と電子の占有度がわかれば、結合エネルギーが計算できる。

しかしながら、状態密度は系全体の性質であり個々の結合の情報ではない。そこで、個々の原子の結合特性を扱うために、状態密度をそれぞれの原子軌道に割り付けた局所状態密度 (Local Density Of States, 以後 LDOS, $n^{\alpha p}(\varepsilon)$) を考える。LDOS は角原子軌道の全体の結合エネルギーへの寄与を定義するものである。

$$n_{total}(E) = \sum_{\alpha p} n^{\alpha p}(E) \quad (3)$$

一般に LDOS のような任意の分布形状は、式 (4) のように、モーメント $(\mu_i)^{\alpha p}$ によって特徴付けられる。一次モーメントは分布の重心を与え、二次モーメントは平均二乗幅 (偏差) を与え、三次モーメントはゆがみを与える [1]。逆に、より高次のモーメントを考えることによって、もとの分布形状を再現することが可能である。

$$(\mu_i)^{\alpha p} = \int \varepsilon^i n_{\alpha p}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (4)$$

一方、LDOS のモーメントは、モーメント定理により、原子の局所的な結合状態に関連付けられている。すなわち、LDOS の l 次モーメントは、その原子 α から出発してもとの原子 β へ戻って来る長さ l の、すべての結合の経路についての、ホッピング積分 (TB ハミルトニアン行列) $H^{\alpha p, \beta q}$ の積の和で式 (5) のように与えられる。

$$(\mu_l)^{\alpha p} = \sum_{\beta_1 q_1, \beta_2 q_2, \dots, \beta_l q_l} H^{\alpha p, \beta_1 q_1} H^{\beta_1 q_1, \beta_2 q_2} H^{\beta_2 q_2, \beta_3 q_3} \dots H^{\beta_l q_l, \alpha p} \quad (5)$$

一次モーメント (重心) をゼロとおき、単純化のため、水素のように結合軌道の種類は一種類 (s 軌道) とすると、二次モーメントは式 (6) のような単純な式になる。

$$(\mu_2)^{\alpha} = \sum_{\beta} (H^{\alpha \beta})^2 \quad (6)$$

もし、原子 α が Z^{α} 個の等価な近接原子を持っていた場合、 $H^{\alpha \beta} = h$ とすると二次モーメントは $Z^{\alpha} h^2$ となる。ここで、分布を二次モーメント近似、すなわち図 1 のような矩形で近似することを考える [2]。

¹重なり積分は対角行列になると近似する

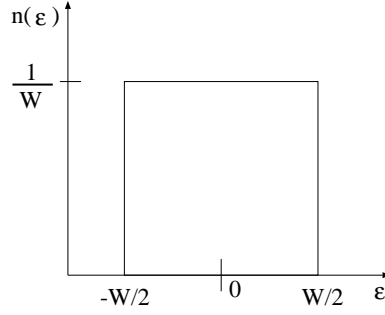


図 1: 1 次モーメントがゼロの場合の矩形状態密度

単純化のため水素原子どおしの結合を考え、局所状態密度の幅を $W/2$ とし、軌道数を 1 とすると、分布の 2 次モーメントは $\frac{1}{12}W^2$ となる。よって簡単な計算により、式 (8) のように結合エネルギーは二次モーメントの $1/2$ 乗で変化し、つまり配位数の $1/2$ 乗で変化することがわかる。結合毎では $1/\sqrt{Z^\alpha}$ の変化となる。 N^α は占有電子数 (0, 1, 2) を示す。

$$(U_{bond})^\alpha = 2 \int^{\varepsilon_F} \varepsilon n^\alpha(\varepsilon) d\varepsilon = -\frac{\sqrt{3}}{2} N^\alpha (2 - N^\alpha) ((\mu_2)^\alpha)^{1/2} \propto (Z^\alpha)^{1/2} h \quad (7)$$

ここで、全体の結合エネルギーと原子 α にかかる力は以下のようにになる。

$$U_{bond} = \sum_{\alpha} U_{bond}^{\alpha} = -\frac{\sqrt{3}}{2} N^\alpha (2 - N^\alpha) \left(\sum_{\beta} (H^{\alpha\beta}) \right)^{1/2} \quad (8)$$

$$\mathbf{F}^{\alpha} = \nabla_{\alpha} U_{bond} = \sum_{\beta} \left(\frac{U_{bond}^{\alpha}}{(\mu_2)^{\alpha}} + \frac{U_{bond}^{\beta}}{(\mu_2)^{\beta}} \right) H^{\alpha\beta} \nabla_{\alpha} H_{\beta\alpha} \quad (9)$$

ボンドオーダー $b^{\alpha\beta}$ は結合の局所的な強さを示すものであり、式 (8) より定義される系の全エネルギーと、 $U_{bond} = \sum_{\alpha\beta} b^{\alpha\beta} H^{\beta\alpha}$ より、式 (10) のように定義され、結局、配位数の平方根の逆数に比例することがわかる。

$$b^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{U_{bond}^{\alpha}}{(\mu_2)^{\alpha}} + \frac{U_{bond}^{\beta}}{(\mu_2)^{\beta}} \right) H^{\alpha\beta} \propto \frac{1}{\sqrt{Z^\alpha}} \quad (10)$$

二次モーメント近似は、EAM や Tersoff ポテンシャルなどの根拠となる近似であり、配位数が大きくなれば、結合を作るための十分な価電子がなくなり、電子が非局在化して結合間で共鳴し、結合を弱める効果を表現することができる。

参考文献

- [1] 分子・固体の結合と構造, D.Pettifor 著, 青木正人, 西谷滋人訳, 技報堂出版 (1997), p98
- [2] A. Horsfield, Philo. Mag. B73 (1996), 85