

目次

第 1 章 Tight-Binding 法	3
1.1 通常の Tight-Binding 法	3
1.1.1 直交二中心 TB 近似	3
1.1.2 密度マトリックス	4
1.1.3 TB ハミルトニアン行列	5
1.1.4 エネルギー	6
1.1.5 環境依存性	6
1.1.6 self-consist	6
1.1.7 計算量の問題	7
1.2 Order-N の Tight-binding 法	8
1.3 Density-Matrix 法	9

第1章 Tight-Binding法

1.1 通常の Tight-Binding 法

Tight-Binding 法 (TB 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。結合の方向性が自然な形で取り込まれる。また、結合・反結合状態の考慮ができることにより、結合の記述が高精度化する。

1.1.1 直交二中心 TB 近似

TB 法では、分子軌道法と同じく、 n 番目の固有状態の波動関数を式 (1.1) のように原子軌道の線形結合で表す。ここで、 $\phi_{i\alpha}$ は原子 i の軌道 α を示す。

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

これを Kohn-Sham 方程式 $\mathcal{H}\psi^{(n)} = \varepsilon^{(n)}\psi^{(n)}$ に代入し¹、両辺に $\phi_{i\alpha}$ を左からかけると式 (1.2) が得られる。

$$\sum_j^N \mathcal{H}_{i\alpha,j\beta} C_{j\beta}^{(n)} = \varepsilon^{(n)} \sum_{j\beta} S_{i\alpha,j\beta} C_{j\beta}^{(n)} \quad (1.2)$$

$$(H_{i\alpha,j\beta} = \int \phi_{i\alpha}^* \hat{H} \phi_{j\beta} dV) \quad (1.3)$$

$$(S_{i\alpha,j\beta} = \int \phi_{i\alpha}^* \phi_{j\beta} dV) \quad (1.4)$$

ここで、次のような近似を行う。

1. 最小限の基底を扱う。
角運動量・磁気量子数それぞれに 1 つの軌道とする。
2. 直交 TB モデル
重なり積分は対角行列とする ($i\alpha \neq j\beta$ の積分を無視する)。直交化 Lowdin 基底関数を使う場合は、自動的に対角行列となるが、非直交化基底関数を使う場合は、重なり積分に非対角項が現れる。非対角項の無視

¹ $\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla + V_{eff}(\mathbf{r})$

は原子間行列要素のシフトと平均一粒子エネルギーのシフトで解決できる。平均一粒子エネルギーのシフトは反発の 2 体ポテンシャルの項に吸収できる。

3. ハミルトニアンのカットオフ
第三近接程度でカットオフする (bcc などは第三近接以上必要)。
4. 二中心近似
KS 方程式の有効ポテンシャルは

$$V_{eff} = \sum_k V_{eff,k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \quad (1.5)$$

となるので、ハミルトニアン行列は以下の式となる。

$$H_{i\alpha,j\beta} = \int \phi_{i\alpha}^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla + \sum_k V_{eff,k} \right) \phi_{j\beta} dV \quad (1.6)$$

ここで

- 原子 $i \neq j \neq k$ の三中心積分を無視する²。ハミルトニアンのポテンシャル項は軌道が位置する i, j の 2 原子によるポテンシャル関数に置き換えることができる。
- 二中心行列要素は Slater-Koster 要素 $V_{lm'm}$ (同じ磁気量子数の軌道間の行列要素のみに生じる) の線形和で表現できる。

具体的なハミルトニアン行列については 1.1.3 で述べる。

重なり積分を対角行列とした近似より式 (1.7) の N 次永年方程式を得る。この永年方程式は固有値 ε^n 、固有ベクトル $C_{i\alpha}^n$ を求める固有値問題であり、マトリックス H の対角化によって解ける。

$$\sum_j^N \mathcal{H}_{i\alpha,j\beta} C_{j\beta}^{(n)} = \varepsilon^{(n)} C_{i\alpha}^{(n)} \quad (H_{i\alpha,j\beta} = \int \phi_{i\alpha}^* \hat{H} \phi_{j\beta} dV) \quad (1.7)$$

C (ベクトル) は固有値なので、以下の直交性・規格化・完全性が成り立つ。

$$(C^n)^* C^m = \delta^{nm} \quad (1.8)$$

²分子・固体の結合と構造 p190

$$|\mathbf{C}^n|^2 = 1 \quad (1.9)$$

$$|\mathbf{C}^n \rangle \langle \mathbf{C}^n| = \mathbf{I} \quad (1.10)$$

パウリの原理により、もし系が $2z$ 個の電子を持っていたら、小さいほうから z 個の固有値が占有され、バンドエネルギーは

$$E_{band} = 2 \sum_{n=1}^z \varepsilon^{(n)}$$

となる。永年方程式の表現と結合すると、

$$\begin{aligned} E_{band} &= \sum_{i\alpha, j\beta} 2 \sum_{n=1}^z C_{i\alpha}^{(n)} C_{j\beta}^{(n)*} H_{j\beta, i\alpha} \\ &= 2 \sum_{i\alpha, j\beta} \rho_{i\alpha, j\beta} H_{j\beta, i\alpha} (= 2\text{Tr}[\rho \mathbf{H}]) \end{aligned} \quad (1.11)$$

ここで、密度マトリックスを

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

で定義した。

密度マトリックスの対角項は電子数に対応 ($\hat{N}^e = 2\text{Tr}[\rho]$) し、非対角項はボンドオーダー³に対応することが知られている。密度マトリックスの詳細については 1.1.2 で考察する。

また、総電子密度は式 (1.12) で示される。

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{n=1}^z |\psi^n(\mathbf{r})|^2 \quad (1.12)$$

原子間力はヘルマンファイマン則より、

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{band}}{\delta \mathbf{r}} &= \sum_{i\alpha, j\beta} \left(\rho_{i\alpha, j\beta} \frac{\partial \mathcal{H}_{j\beta, i\alpha}}{\partial \mathbf{r}} + \rho_{j\beta, i\alpha} \frac{\partial \mathcal{H}_{i\alpha, j\beta}}{\partial \mathbf{r}} \right) \\ &= -2\text{Tr} \left[\rho \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{r}} \right] \end{aligned} \quad (1.13)$$

1.1.2 密度マトリックス

式 (1.1) は、 $\phi_{i\alpha}$ がヒルベルト空間上の完全規格直交系基底ならば、一般フーリエ級数展開と同義である。

基底の直交条件より以下の関係が得られる。

³ボンド間の電子数 \sim (結合電子数-反結合電子数)

$$C_{i\alpha} = \langle \phi_{i\alpha} | \psi^{(n)} \rangle \quad (1.14)$$

固有状態の波動関数も規格直交系となるため、

$$\begin{aligned} \langle \psi^{(n)} | \psi^{(m)} \rangle &= \sum_{i\alpha} \sum_{j\beta} C_{i\alpha}^{(n)*} C_{j\beta}^{(m)} \langle \phi_{i\alpha} | \phi_{j\beta} \rangle \\ &= \sum_{i\alpha} C_{i\alpha}^{(n)*} C_{i\alpha}^{(m)} \delta^{nm} \end{aligned} \quad (1.15)$$

ここで、 N は原子軌道の数である。よって、以下の規格条件が成り立つ。

$$\int |\psi^{(n)}|^2 dt = \sum_{i\alpha} |C_{i\alpha}^{(n)}|^2 = 1$$

固有関数を Kohn-Sham 方程式に代入することによって、固有ベクトル $\mathbf{C}^{(n)}$ の固有値問題が得られる。

$$\sum_{j\beta} \mathcal{H}_{i\alpha, j\beta} C_{j\beta}^{(n)} = \varepsilon^{(n)} C_{i\alpha}^{(n)} \quad (1.16)$$

$\mathbf{C}^{(n)}$ (ベクトル) は固有ベクトルであるため、前述のように以下の直交性・規格化・完全性が成り立つ。

$$(\mathbf{C}^n)^* \mathbf{C}^m = \delta^{nm} \quad (1.17)$$

$$|\mathbf{C}^n|^2 = 1 \quad (1.18)$$

$$|\mathbf{C}^n \rangle \langle \mathbf{C}^n| = \mathbf{I} \quad (1.19)$$

式 (1.20) のように、固有ベクトルによるスペクトル表示が密度マトリックスである。 n は z までしか占有されないため、 $\hat{\rho}$ は占有状態 (部分空間) への射影演算子と考えることができる [9]。

$$\hat{\rho} = \sum_n^z |\mathbf{C}^n \rangle \langle \mathbf{C}^n| \quad (1.20)$$

$\hat{\rho}$ をマトリックス (行列) 表記で書くと⁴、

$$\rho_{i\alpha, j\beta} = \sum_n^z C_{i\alpha}^n C_{j\beta}^{n*} \quad (1.21)$$

$\hat{\rho}$ は、以下のようにべき等の性質がある。

⁴スペクトル表示もマトリックス表示も作用素と考えることができる

$$\hat{\rho}^2 = \sum_n^z \sum_m^z |C^n\rangle \langle C^n| C^m \rangle \langle C^m| \quad (1.22)$$

$$= \sum_n^z C_{i\alpha}^m C_{j\beta}^{n*} = \hat{\rho} \quad (1.23)$$

また、ハミルトニアンは以下のようにスペクトル表示できる。

$$\hat{H} = \sum_n^z \varepsilon^n |C^n\rangle \langle C^n| \quad (1.24)$$

これは、スペクトル表示を使わないなら、

$$\hat{H}|f\rangle = \sum_n^z \varepsilon^n (\langle C^n|f\rangle) |C^n\rangle \quad (1.25)$$

1.1.3 TB ハミルトニアン行列

周期系において、波動関数はブロッホ和となり k 点毎に定義される。

$$\phi^{Bloch} = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (1.26)$$

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

$$\varphi_{i\alpha} = \sum_{j\beta} S_{i\alpha j\beta}^{-1/2} \phi_{j\beta} \quad (S \text{ は重なり積分}) \quad (1.27)$$

これを式(1.1) 右辺に代入して波動関数を定義し、永年方程式を導く。ハミルトニアンマトリクス要素は以下の式で定義できる。

$$H_{i\alpha, j\beta} = N^{-1} \sum_{\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)) \times \int \varphi_{i\alpha}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \hat{H} \varphi_{j\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\mathbf{r} \quad (1.28)$$

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。

$$H_{i\alpha, j\beta} = \sum_{\mathbf{R}_j, J} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)) h_{\alpha\beta J}(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|) G_{\alpha\beta J}(k, l, m) \quad (1.29)$$

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。角度依存項はSlater-Koster[3] の論文の表1に示されている。 $h_{\alpha\beta J}$ はTBパラメータと呼ばれ数々のモデルが提案されている。対称性のため、 $sp_x\sigma, sp_y\sigma, sp_z\sigma$ は同じ h の形にして角度項をかける

TB パラメータ

TB 永年方程式を解くためには、on-site エネルギー (第一イオン化エネルギー) と原子間行列要素が必要である。例えば、シリコンの場合 s と p の on-site エネルギー $\varepsilon_s, \varepsilon_p$ と、 s と p 軌道の4つの結合 $h_{\alpha\beta J}(ss\sigma, sp\sigma, pp\sigma, pp\pi)$ を設定しなくてはならない。

Chadi は、シリコンの経験的直交化 TB モデルを提案している [4][5]。 $\varepsilon_s = -5.20[\text{eV}], \varepsilon_p = 1.20[\text{eV}], V_{ss\sigma}(d_0) = 1.94[\text{eV}], V_{sp\sigma}(d_0) = 1.75[\text{eV}], V_{pp\sigma}(d_0) = 3.05[\text{eV}], V_{pp\pi}(d_0) = 1.08[\text{eV}]$ 。

$$V_{ss\sigma} = V_{ss\sigma}(d_0) d_0^2 / r^2, \quad V_{sp\sigma} = V_{sp\sigma}(d_0) d_0^2 / r^2$$

$$V_{pp\sigma} = V_{pp\sigma}(d_0) d_0^2 / r^2, \quad V_{pp\pi} = V_{pp\pi}(d_0) d_0^2 / r^2$$

反発力は Wolfsberg-Helmholz の式 ($\Phi_{rep} \simeq A[h(R)]^2$) から定義できる。

また、Goodwin[6] からも、異なる配位数に対応する TB モデルを提案している (GSP モデル)。

ボンド積分と反発力は以下の式のような形で定義されている。

$$h_J(r_0/r) = h_J(1)(r_0/r)^n \exp \left[n \left(-(r/r_c)^{n_c} + (r_0/r_c)^{n_c} \right) \right] \quad (3.0)$$

$$\Phi(r_0/r) = \Phi(1)(r_0/r)^m \exp \left[m \left(-(r/r_c)^{n_c} + (r_0/r_c)^{n_c} \right) \right] \quad (3.1)$$

ここで $\Delta\varepsilon_{sp} = 8.295[\text{eV}], h_{ss\sigma}(1) = -1.82[\text{eV}], h_{sp\sigma}(1) = 1.96[\text{eV}], h_{p_s\sigma}(1) = -h_{sp\sigma}(1), h_{pp\sigma}(1) = 3.06[\text{eV}], h_{pp\pi}(d_0) = -0.87[\text{eV}], n = 2, m = 4, 5, 4, r_c = 3.67\text{\AA}, n_c = 6.48, \Phi(1) = 3.4581$ 。

また、Xu[7]らは炭素についてのポテンシャルを作成している。

1.1.4 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⁵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 (1.36) が得られる。第二項は、昇位エネルギーである。

$$E_{tot} = E_{band} + E_{rep} - E_{atom} \quad (E_{atom} = N_{i\alpha}^{atom} \epsilon_{i\alpha}) \quad (1.32)$$

$$= E_{bond} + E_{on-site} + E_{rep} - E_{atom} \quad (1.33)$$

$$= 2 \sum_{i\alpha \neq j\beta} \sum_{n=1}^z + C_{i\alpha}^{(n)} C_{j\beta}^{(n)} H_{i\alpha, j\beta} + E_{rep} \quad (1.34)$$

$$+ \sum_{i\alpha} \left[2 \sum_{n=1}^z C_{i\alpha}^{(n)} C_{i\alpha}^{(n)} - N_{i\alpha}^{atom} \right] \epsilon_{i\alpha} \quad (H_{i\alpha, i\alpha} = \epsilon_{i\alpha}^{atom}) \quad (1.35)$$

$$= E_{bond} + E_{prom} + E_{rep} \quad (1.36)$$

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^2p^2 である C 原子は、結合すると s^1p^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⁶。

1.1.5 環境依存性

二中心積分は、シリコンのような半導体には適するが、金属のような系では向かない⁷。三中心積分つまり環境依存性の考慮が必要である。Haas[1]らは、 $h_J(V_{lm})$ (非対角項), on-site エネルギー (対角項 $\epsilon_s, \epsilon_p, \dots$), 反発ポテンシャル $\Phi(\mathbf{r})$ に以下の形の距離依存の環境依存項を含ませた。

$$f(r_{ij}) = C_1 \exp(-C_2 r_{ij})(1 - S_{ij}) \quad (1.37)$$

⁵ 孤立原子が結合を作ることにより、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

⁶ 実験値にあうようにフィッティングする

⁷ 例えば、第一近接と第二近接間の Slater-Kooster 要素のギャップが表現できない。

$$S_{ij} = \tanh 2\xi_{ij}, \quad \xi_{ij} = C_3 \sum_k \exp\left(-C_4 \frac{r_{ik} + r_{jk}}{r_{ij}}\right)^{C_5} \quad (1.38)$$

S はスクリーニング関数で原子 k が i と j の間にいる場合は 1 に近くなりスクリーニングが起こる。

1.1.6 self-consist

TB 法では、ハミルトニアンは電荷分布に依存せず、イオン結合など電荷の移動が著しい場合は破綻してしまう。電荷についてセルフコンシストを実現する方法として、局所電荷中和条件と、Hubbard U と、ab-initio TB 法がある (使われる順)。

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 (1.39) 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 ($\epsilon_p - \epsilon_s$) を一定にさせたまま、on-site エネルギーを $\Delta\epsilon_i$ だけシフトさせる ($\epsilon_{i\alpha} = \epsilon_{i\alpha}^0 + \Delta\epsilon_i$)。つまりは、電子数を調節する。

$$\sum_{\alpha} [2\rho_{i\alpha, i\alpha} - N_{i\alpha}^{atom}] = 0 \quad (1.39)$$

これをハミルトニアンをとくことによって得られた原子上の電子の数だけ、反復計算により求める。

これにより、LCN を課した昇位エネルギーは式 (1.40) となる。

$$U_{prom}^{LCN} = \sum_{i\alpha} [2\rho_{i\alpha, i\alpha} - N_{i\alpha}^{atom}] \epsilon_{i\alpha}^0 \quad (1.40)$$

この作業は力には直接的には影響しない。

Hubbard U

電荷の移動が著しいときは、LCN は使えない。Hubbard U では、ハミルトニアンの on-site エネルギーに一つの項を加える。それぞれの原子が原子核に等しい電荷を持つよ

うになるまで on-site エネルギーを繰り返し調節し、電荷の移動を抑える。トライアンドエラーで解を探す [6][8]。

$$\delta E_i = U \times (Q_i - Z_i) \quad (1.41)$$

Z_i は原子核の電荷、 Q_i は原子 i 上の電荷⁸、 U は Hubbard の U で 1~20[eV] の間にある。

1.1.7 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。

⁸ $Q_i = \sum_{k\alpha} |c_{i\alpha}^k|^2 f_k$

1.2 Order-NのTight-binding法

Tight-binding法をOrder-Nに拡張した手法として以下のようなものがある。

- ボンドオーダーポテンシャル (BOP)

Pettiforらによって、長年開発が進められてきたポテンシャル。モーメント定理を使っている。

- Density-Matrix法

エネルギーを電子密度 $\rho_{i\alpha j\beta}$ に対して、最小化する [12]。その際、密度行列が idempotent (べき: $\rho^2 = \rho$) であることを利用して、 ρ を試行密度マトリックス $\sigma_{i\alpha j\beta}$ を適用した、McWeenet 交換の結果より選ぶ ($\rho = 3\sigma^2 - 2\sigma^3$)。 σ を SD 法によって、最小化する。密度行列は疎であるため、Order-N の計算になる。シリコン等の半導体に適した手法である。

- Minimization法

K.Laasonen [10] らは、カー・パリネロのアルゴリズムを用い、基底展開定数 C に摩擦動係数を与え、TB法を高速に計算できる手法を提案している。これらは Yamada ら [11] によって、結晶成長等に利用されている。

- Fermi operator expansion法

1.3 Density-Matrix 法

規格直交系の基底関数⁹の線形和として波動関数が定義される。

$$|\psi_{i\alpha}^n\rangle = C_{i\alpha}^n |\phi_{i\alpha}\rangle, (|\psi^n\rangle = \sum_{i\alpha} |\psi_{i\alpha}^n\rangle)$$

密度行列 (Density Matrix) は、係数 C により以下の式で定義される。

$$\rho_{i\alpha,j\beta} = \sum_n C_{i\alpha}^n (C_{j\beta}^n)^* \quad (1.42)$$

$$= \sum_n |C^n\rangle\langle C^n| \quad (1.43)$$

ここで、 n は ∞ まで和をとれば、完全な空間であるが、占有数 z までの和しかとらないので、 ρ は部分占有空間への射影演算子となる。

C はハミルトニアンマトリックスの固有ベクトルであり、以下の直交性・規格化・完全性が成り立つ。

$$(C^n)^* C^m = \delta^{nm} \quad (1.44)$$

$$|C^n|^2 = 1 \quad (1.45)$$

$$|C^n\rangle\langle C^n| = I \quad (1.46)$$

行列 ρ の trace は以下の関係より電子数に対応する。 ρH の trace はエネルギーに対応する。

$$\text{Tr}[\rho_{i\alpha,j\beta}] = \sum_{i\alpha} \sum_n C_{i\alpha}^n C_{i\alpha}^n = \sum_{n=1}^N |C^n|^2 = N \quad (1.47)$$

$$\rho H = \sum_n |C^n\rangle\langle C^n| \phi\rangle H \langle\phi| \quad (1.48)$$

$$= \sum_n \langle C^n|\phi\rangle H \langle\phi|C^n\rangle \quad (1.49)$$

$$= \sum_n |\psi^n\rangle H \langle\psi^n| \quad (1.50)$$

$$= \sum_n \varepsilon_n |\psi^n\rangle\langle\psi^n| \quad (1.51)$$

$$(1.52)$$

⁹ $\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij}$

$$\text{Tr}[\rho H] = \sum_{i\alpha} \sum_n \varepsilon_n \int |\psi_{i\alpha}^n|^2 dt = \sum_n \varepsilon_n = E \quad (1.53)$$

Tight-Binding 法の場合、式 (1.54) を k 空間に変換してハミルトニアン行列を対角化 (k 点の密なメッシュ上で) して、 ρ を得る。

$$\sum_j H_{ij} \psi_{nj} = \varepsilon_n \psi_{ni} \quad (1.54)$$

しかし、Density-Matrix 法の場合は、 ρ を直接解く [12]。 ρ は占有状態空間への射影演算子であり、等べき (idempotency) の性質がある¹⁰。これを拘束状態として ρ を解かなければ、値は発散してしまう。¹¹

また、 ρ を $R_{ij} > R_C$ でゼロにすることによって、計算量を削減する¹²。

電子数 N_e は固定して、 E を ρ について最小化することを考える。電子数の保存のためにゼロエネルギーをシフトさせ、フェルミエネルギー μ にあわせる。すると、占有状態はマイナスエネルギー、非占有状態はプラスエネルギーになる。 μ は適当に選ぶが、半導体の場合バンドギャップ中に選ぶと収束性がよくなる¹³。この固定した化学ポテンシャル μ を使い、グラントポテンシャルを最小化することにより N_e を拘束する作業が削除できる。

$$\Omega = E - \mu N_e = \text{tr}[\rho(H - \mu)] \quad (1.55)$$

固有値が $[0,1]$ の間にあれば十分であることがわかっているため、精練変換 (purification transformation, McWeeney 変換) を用いる。つまり、等べき (idempotency) に近い試行密度行列 ρ について、さらに等べきに近い精練バージョン $\tilde{\rho}$ を式 (1.56) で定義する¹⁴。特に、カットオフを使うと、等べきでなくなるので、この変換が必要である。

$$\tilde{\rho} = 3\rho^2 - 2\rho^3 \quad (1.56)$$

¹⁰ $\rho^2 = \rho$

¹¹後に出てくる式 (1.55) を何の拘束もなく最小化すると ρ の固有値はフェルミレベル以下では $+\infty$ に、以上では $-\infty$ になってしまう。 ρ の固有値は 1 か 0 でなくてはならない (占有・非占有) ので、直接固有値を求めれば解決するが、 $O(N^3)$ の計算になってしまうため本末転倒である。

¹²減衰は金属で R^{-d} 、半導体で \exp であり、金属では多くの近接原子が必要のため、計算量は増える

¹³金属の場合はバンドギャップがないので、 N_e が価電子数に等しいという条件を課して μ を正しい値に調整する [14]

¹⁴ $\rho^2 = \rho$ なら $\tilde{\rho} = \rho$

ここで、

$$\rho_{ik} \times \rho_{kj} = \int d\mathbf{r}_k \rho_{ik} \rho_{kj}$$

この変換を使うと、 ρ の固有値が $[0,1]$ にあると、 $\tilde{\rho}$ の固有値も $[0,1]$ に拘束される。初期状態は $\frac{1}{2}\delta_{ij}$ とする。

グラントポテンシャルの密度行列による勾配 $\nabla\Omega$ を計算し、 ρ を共役勾配法・最急降下法などによって求める。

$$\nabla\Omega = 3(\rho H' + H\rho) - 2(\rho^2 H' + \rho H' \rho + H' \rho^2), \quad (H' = H - \mu) \quad (1.57)$$

これを探索方向として

$$\rho_{new} = \rho + \lambda \nabla\Omega$$

とする。 λ の決め方は、この式をグラントポテンシャルの式に代入した多項式より求める。

力の計算は、Hellman-Feynman 則により

$$\frac{d\Omega}{dx} = \text{tr} \left[\tilde{\rho} \frac{dH}{dx} \right] \quad (1.58)$$

で求められる。

また、Qiu ら [14] によって、この方法の一般的解釈がなされている。Nunes [13] らは、Gaussian などの非直交基底関数を使う LCAO にも対応する一般化 Density-Matrix 法を提案している。

関連図書

- [1] H.Hass,C.Z.Wang,M.Fahnle,C.Elsasser,K.M.Ho,
Phys.Rev.B57(1998),1461
- [2] C.M.Goringe,D.R.Bowler,E.Hernandez,Rep.Prog.Phys.,60
(1997),1447-1512
- [3] J.Slater,G.Koster, Phys.Rev.94(1954),1498
- [4] C.Z.Wang,C.T.Chen,K.M.Ho, Phys.Rev.B39(1989),8586
- [5] D.J.Chadi,Phys.Rev.Lett.,41,(1978),1062;
Phys.Rev.B29(1984),785
- [6] L.Goodwin,A.J.Skinner,D.G.Pettifor,
Europhys.Lett.,9(1989),701
- [7] C.H.Xu,C.Z.Wang,C.T.Chan,K.M.Ho,J.Phys.
:Condens.Matter.,4(1992),6047
- [8] M.W.Finnis,A.T.Paxton,D.G.Pettifor,A.P.Sutton,Y.Ohta,
Philo.Mag.A,58(1988),143
- [9] 工学系学生のためのヒルベルト空間入門、高橋宣明、東海
大学出版会 (1999)
- [10] K.Laasonen,R.Nieminen,J.Phys.Condens.Matter,2(1990),1509
- [11] A.Yamada,A.Endou,H.Takabe,et.al.,Jpn.J.Appl.Phys.Vol.38(1999),
pp.2434-2437
- [12] X.P.Li,R.W.Nunes,D.Vanderbilt,Phys.Rev.B47(1993),10891
- [13] R.W.Nunes,D.Vanderbilt,Phys.Rev.B50(1994),17611
- [14] S-Y.Qiu,C.Z.Wang,C.T.Chan,J.Phys.:Condens.Matter.,6(1994),9153-
917