

③ BANDH

本プログラムは半経験的パラメタを用いた LCAO tight-binding 法によるエネルギーバンド計算のプログラムである。方法論的には extended Hückel 法による分子軌道計算 (EXTDH) を、原子軌道を Bloch 関数の形に組み合わせることによってバンド計算に自然に拡張したものとなっている。また分子軌道を '基底関数' として用いる BANDM および重なり積分を求める SCAL は本プログラムを元としたものである。

§1. 原理

結晶の並進対称性を満たす軌道は、次のような Bloch 関数の形をしている。

$$\psi_a(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}} \chi_a(\mathbf{r}-\mathbf{l}) \quad (1)$$

tight-binding 法では $\chi_a(\mathbf{r}+\mathbf{l})$ としてセル \mathbf{l} 上に局在化した原子軌道のみを考える。 $\psi_a(\mathbf{k})$ の linear combination

$$\varphi_i(\mathbf{k}) = \sum_a c_{ia}(\mathbf{k}) \psi_a(\mathbf{k}) \quad (2)$$

をとって変分法により連立方程式

$$F(\mathbf{k}) C_i(\mathbf{k}) = \epsilon_i(\mathbf{k}) S(\mathbf{k}) C_i(\mathbf{k}) \quad (3)$$

を得る。 $S(\mathbf{k})$, $F(\mathbf{k})$ の行列要素は

$$\begin{aligned} S_{pq}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{N} \int \sum_{\mathbf{l}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}} \chi_p^*(\mathbf{r}-\mathbf{l}) \sum_{\mathbf{l}'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}'} \chi_q(\mathbf{r}-\mathbf{l}') d\tau \\ &= \sum_{\mathbf{h}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{h}} \int \chi_p^*(\mathbf{r}) \chi_q(\mathbf{r}-\mathbf{h}) d\tau \quad \mathbf{h} = \mathbf{l}' - \mathbf{l} \\ &= \langle \chi_p(\mathbf{r}) | \chi_q(\mathbf{r}) \rangle + \sum_{\mathbf{h}=\pm 1, \pm 2, \dots} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{h}} \langle \chi_p(\mathbf{r}) | \chi_q(\mathbf{r}-\mathbf{h}) \rangle \\ &= S_{pq}^0 + \sum_{\mathbf{h}=1, 2, \dots} (\cos \mathbf{k}\cdot\mathbf{h} + i \sin \mathbf{k}\cdot\mathbf{h}) (\langle \chi_p(\mathbf{r}) | \chi_q(\mathbf{r}-\mathbf{h}) \rangle + \langle \chi_p(\mathbf{r}-\mathbf{h}) | \chi_q(\mathbf{r}) \rangle) \\ &= S_{pq}^0 + \sum_{\mathbf{l}} (S_{pq}^{\mathbf{l}} + S_{qp}^{\mathbf{l}}) \cos \mathbf{k}\cdot\mathbf{l} + i \sum_{\mathbf{l}} (S_{pq}^{\mathbf{l}} - S_{qp}^{\mathbf{l}}) \sin \mathbf{k}\cdot\mathbf{l} \end{aligned} \quad (4)$$

$$S_{pq}^l = S_{qp}^{-l} = \langle \chi_p(r) | \chi_q(r-l) \rangle \quad (5)$$

ここで、 l はすべての nearest neighbor pair についてとる。($l=1$ をとつたら $l=-1$ は必要ない。) H も同様にして

$$F_{pq}(k) = F_{pq}^0 + \sum_l (F_{pq}^l + F_{qp}^l) \cos kl + i \sum_l (F_{pq}^l - F_{qp}^l) \sin kl \quad (6)$$

$$F_{pq}^l = \langle \chi_p(r) | \hat{H} | \chi_q(r-l) \rangle \quad (7)$$

である。第1 Brillouin zone 内の各点について永年方程式

$$| F(k) - \varepsilon(k) S(k) | = 0 \quad (8)$$

を解くと $\varepsilon(k)$ が求まり、これから $C(k)$ も求まる。

状態密度等を計算する際には $\varepsilon(k)$ の k に対する微分が必要である。これは

$$\frac{\partial \varepsilon_n(k)}{\partial k} = C_n^+(k) \frac{\partial H(k)}{\partial k} C_n(k) - \varepsilon_n(k) C_n^+(k) \frac{\partial S(k)}{\partial k} C_n(k) \quad (9)$$

で与えられる。 F, S, C は $k=0, k=\pi/a$ 等の端の点以外では一般に imaginary であるが、 F, S は Hermite であるから、 $\varepsilon(k)$ は real である。プログラム内では Gauss-Jordan 法で S の逆行列を求め、(3) にかけて

$$F(k) S^{-1}(k) C(k) = \varepsilon(k) C(k) \quad (10)$$

とし、 $F(k) S^{-1}(k)$ の固有値を Householder-bisection 法で求めている。状態密度は (9) の $\partial \varepsilon_n(k) / \partial k$ から

$$D(E) = \frac{R}{\pi} \sum_n \left| \frac{\partial k}{\partial \varepsilon_n(k)} \right|_{\varepsilon_n(k)=E} \quad (11)$$

で求められるが singular になる点で $\partial k / \partial \varepsilon_n(k)$ が発散するため、この方法で求められる $D(E)$ はあまりよい結果を与えない。

1) A. Amamura, J. Chem. Phys., 52, 3168 (1970).

2) J.M. Andre, Adv. Quant. Chem., 13, 65 (1980), J.-M. André, J. Delhalle, G. Kapsomenos and G. Leroy, Chem. Phys. Lett., 14, 485 (1972).

§2. 使用法.

- LM0, LCOB, TITLE
1. LIN, LOUT, LFIN, LSH, LM, LEN (6I4) ^{5=4, 5A4}
 2. NATM (I4)
 3. (xNATM) NSP, X, Y, Z (I4, IX, 3F10.0)
 4. blank
 5. (xNMAX) TLAM, NAOB, NZA, NCOB (A4, 3I4)
 6. NAT, LAT, ZST, HAT (2I4, 2X, 2F10.0) }
 7. * NZD, (ZSID, CORDT) * 3 (I4, IX, 6F10.0) }
 8. blank
 9. NTOT (I4)
 10. EN (18F4.0)
 11. CONSK, CON, IRES (2F10.0, I5)
 12. ISTOP, IADF (2I4) MOE, MOE (3I4)
 13. CELLA, CELLB, CELLC, ALPHA, BETA, GAMMA (6F10.0)
 14. (x4) CK (9F8.0 / 6F8.0) 12F6.0
 15. AKX, AKY, AKZ (3F10.0)
 16. IS (I4)

- LM0, LCOB, TITLE
1. LIN, LOUT, LFIN, LSH, LM, LEN (6I4)
- LIN: 入力機番 (card 2, 以後を二かす読む) (標準値 5)
- LOUT: S, H 行列出力. (<0, >20 ならば出力しない)
- LFIN: 計算結果エネルギー出力 (" 6)
- LSH: S, H 行列を次の計算で使用するため出力する機番 (=0 ならば出力しない)
- LM: 前回 LSH で出力した S, H 行列を読みこむ機番 (=0 ならば入力しない)
- LEN: 計算結果係数 C 出力 (標準値 6)

入出力機番の LRECL は次に従う.

	LCOB					
	LIN	LOUT	LFIN	LSH ^(M)	LM	LEN
	72	+20 133	120	+20 133	+20 20	+20
LM0		40 " 読みこむ		<0, >20 ならば出力しない		
LCOB		72 " 読みこむ		"		
TITLE		4 " 読みこむ				

2. NATM (I4)

原子の数. card 3. で入力する.

NATM=0 とすると card 4. の blank が来るまで card 4. を読む.

3. NSP, X, Y, Z (I4, IX, 3F10.0)

NSP: 原子の種類. この原子の上に card 5. 以下で定める
原子軌道を落とす. NSPは1から順に1, 2, 3...とし.
これが card 5. の現れる順に対応する. card 5. の
枚数とは NSPの最大数 NMAX と一致しなければならない.

X
Y
Z } 原子座標. fractional coordinates

4. blank 1枚, NATM ≠ 0 が必要

5. TLAM, NAOB, NZA, NCOR (A4, 3I4)

TLAM: 原子の名前

NAOB: 軌道の数

NZA: 原子番号

NCOR: core 電子数

} 計算には使われない.

6. NAT, LAT, ZST, HAT (2I4, 2X, 2F10.0) (NAOB枚)

NAT: 主量子数

LAT: 方位量子数

ZST: Slater orbital の l (z^* ではない).

$z=0$ とすると double or triple l と判断して
次に card 7. を読む

HAT: エネルギー I_p (Ryd 単位)

7. NZD, (ZSID, CODT) × 3 (I4, IX, 6F10.0)

NZD = 2 double l
= 3 triple l

ZSID: S: } 5ページの式 (2) 参照
CODT: C: }

8. blank 1枚

以上 card 5~8 を NMAX 回くり返す

9. NTOT (I4)

NTOT: card 10. に読ませる軌道数

ただし NTOT = 0 ならば "card 10. の第1番目のみ読み、これを2コずつ一番下の軌道から順番につめていく。

10. EN (I8F4.0)

① NTOT = 0 の場合

EN: 総電子数

② NTOT ≠ 0 の場合

EN: 下から順に各軌道に入る電子数

HOMO まで指定すれば残りは自動的に 0 とする

NTOT > 18 の場合 card 10. は 2枚以上になる

以上 card 9~10 は計算結果には影響を与えない。

以上 card 3~10. は EXTDH と同じである。

11. CONSK, CON, IRES (2F10.0, I5)

CONSK: 14ページ式(7), (8)における K 一般に $K = 1.75$

CON: dE/dR の出力にかめる factor. 100~1000 程度

IRES = 0: H_{ij} を求めるのに式(7) (14ページ)を用いる

≠ 0: " (8) "

12. ISTOP, IADF (3I#) 未使用

ISTOP } = 0 DERIV を計算する
 } ≠ 0 " " しない

MOB = 0 → MO 係数をすべて出力

≠ 0 → MO 係数を MOB番目のMOから MOEまで出力する。

ただし MOE < MOB ならば MOB番目1つのみ出力する。

13. CELLA, CELLB, CELLC, ALPHA, BETHA, GAMMA (6F10.0)
 結晶学的パラメタ $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ (Å, ° 単位)

14. CK (~~9F8.0 / 6F8.0~~) 12F6.0 (4組)
 考える隣りの unit cell へ行く回転, 並進ベクトル

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \textcircled{1} & \textcircled{2} & \textcircled{3} \\ \textcircled{4} & \textcircled{5} & \textcircled{6} \\ \textcircled{7} & \textcircled{8} & \textcircled{9} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \textcircled{10} \\ \textcircled{11} \\ \textcircled{12} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \textcircled{13} \\ \textcircled{14} \\ \textcircled{15} \end{pmatrix}$$

さらに $\textcircled{13}\textcircled{14}\textcircled{15}$ は S, H 行列を計算する時の exponent の
 R_e を計算する時の R_e として用いる。
 4組以外の場合は blank 2枚で次へ行く。 $\textcircled{1} \geq 10.0$ で次へ行く

15. AKX, AKY, AKZ (3F10.0)

計算すべき K 空間上の点 ($|k_x| \leq 1.0, |k_y| \leq 1.0, |k_z| \leq 1.0$)
 ただし ($\pi/a, \pi/b, \pi/c$) 単位。

最大 100 枚

AKX > 1.0 とすると計算終了して次へ。

16. IS (I4)

IS > 1000 だと 2枚目に戻る

≤ 1000 計算終了。

3. 入力例

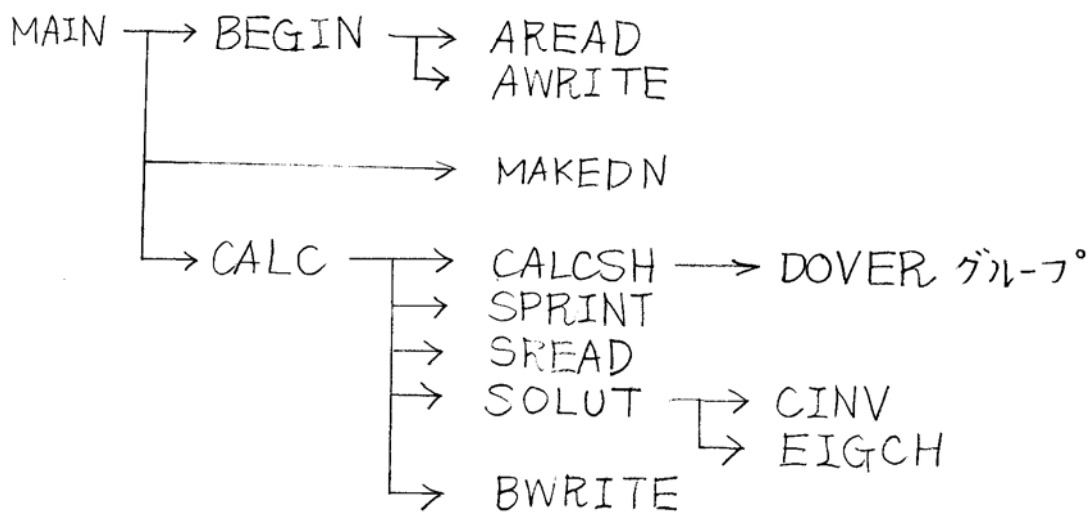
~~計算係数出力~~

'PH4' Linear Order

00000038	5	90	6	0	0										
00000020*	10														
00000030*	1	0.0		0.0		0.0									
00000000*	2	2.06		0.0		0.0									
00000000*	2	0.0		2.06		0.0									
00000000*	2	-2.06		0.0		0.0									
00000000*	2	0.0		-2.06		0.0									
00000000*	1	0.0		0.0		0.5									
00000000*	2	1.45665		1.45665		0.5									
00000100	2	-1.45665		1.45665		0.5									
00000110	2	-1.45665		-1.45665		0.5									
00000120	2	1.45665		-1.45665		0.5									
00000130															
00000100*	PT	1	8	0											
00000100*	3	2	1.86			-1.26		0.1							
00000100*															
00000100*	H	1	4	2											
00000100*	1	0	1.625			-1.0		0.1							
00000100*															
00000200	14														
00000210	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		
00000220	1.75														
00000230	0														
00000200*1.0	14	20													
00000200*1.0		1.0		5.76											
00000200*1.0		0.0		0.0		0.0		1.0		0.0		0.0	1.0		
00000200*0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0	1.0		
00000200*1.0		0.0		0.0		0.0		1.0		0.0		0.0	1.0		
00000200*0.0		0.0		1.0		0.0		0.0		1.0		0.0	1.0		
00000200*															
00000300															
00000310	0.0		0.0		0.0										
00000320	0.0		0.0		0.2										
00000330	2.0														
00000300*															

} 12760

34. プログラム構成



BEGIN は入力データの読みこみ (card. 14 まで) を AREAD に行なわせ、これらの初期値を AWRITE に出力し、原子軌道の配列を作り、電子を順に EN につめる。CALC の役割は EXTDH に比べて著しく拡張されている。まず LSH, LM に従って CALCSH で行列 S_{pq}^e, F_{pq}^e を計算して COMMON 領域 /SNF/ 内の行列にたくわえる。必要に応じて SPRINT はこれを LSH の機番に出力し、LM キロの時は CALCSH, SPRINT を飛ばしてそこから S_{pq}^e, H_{pq}^e を読みこむ。次に CALC 内で AKX, AKY, AKZ を読みこみ、式 (4), (6) (28~29 ページ) に従って $S(r), F(r)$ 行列を作り、SOLUT を呼んで永年方程式を解く。CINV, EIGCH はともに HITAC の MSL で、それぞれ S の逆行列を Gauss-Jordan 法で計算するのと、 F の固有値を Householder-bisection 法で計算するのに用いられている。 S_i, C_{ip} が求まったら CALC 内で式 (9) に従って $\partial E / \partial r_k$ を計算する。以上の計算結果 ($E_i, \partial E / \partial r_k, \partial^2 E / \partial r_k^2, C_{ig}$) を BWRITE で出力した後、次の K 空間の点 AKX, AKY, AKZ の計算に移る。