

III TBMAP

本プログラムは *tight-binding method* に基いて、結晶のバンド構造を計算するものである。バンド構造は k -空間でのエネルギーの数字マップの形、およびバンド構造図（横軸に k 縦軸にエネルギーをとった図）の形で得られる。またフェルミ面の、ある $k_i=0$ 面内での断面の図も得る事ができる。

§1. 原理

結晶のユニットセル中の各分子(原子)上の分子軌道(原子軌道) ϕ_m を用いた Bloch 関数

$$\psi_m(\mathbf{r}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}} \phi_m(\mathbf{r}-\mathbf{l}) \quad (1)$$

を考える。有機伝導体の場合は $\phi_m(\mathbf{r})$ はドナーの場合は最高被占軌道(HOMO)、アクセプターの場合は最低空軌道(LUMO)である。(1)の線型結合

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_m c_{im}(\mathbf{r}) \psi_m(\mathbf{r}) \quad (2)$$

を trial 関数とする変分法により、永年方程式

$$|F(\mathbf{r}) - \varepsilon(\mathbf{r}) I| = 0 \quad (3)$$

を得る。ここで I は本来分子(原子)間の重なり積分であるが、ここでは分子(原子)間の重なりは小さいものとして単位行列に置きかえる。また $F(\mathbf{r})$ の行列要素は

$$\begin{aligned} F_{mm'}(\mathbf{r}) &= N^{-1} \int \sum_{\mathbf{l}'} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}'} \phi_m^*(\mathbf{r}-\mathbf{l}') \hat{f}_{av} \sum_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}} \phi_{m'}(\mathbf{r}-\mathbf{l}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \phi_m^*(\mathbf{r}) \hat{f}_{av} \phi_{m'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad \mathbf{R} = \mathbf{l} - \mathbf{l}' \\ &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} t_{mm'} \end{aligned} \quad (4)$$

によって与えられる。以上において、分子の軌道 $\phi_m(\mathbf{r})$ はプログラム

EXTDH によって、また transfer integral の値 $t_{mm'}$ はプログラム SCAL によって計算されたものを用いる。ただし $t_{mm'}$ は通常重なり積分 $S_{mm'}$ より

$$t_{mm'} = ES_{mm'} \quad (5)$$

によって計算する。定数 E の値は用いる分子軌道によっても異なるが、通常 $-5 \sim -10 \text{ eV}$ である。

本プログラムでは SCAL で計算された $S_{mm'}$ (または $t_{mm'}$) および結晶内の分子の配列を入力する事によって (4) 式を作り、(3) 式を解いてエネルギーバンド構造 $\epsilon(\mathbf{k})$ を求める。結果は以下の形式で出力される。

- ① \mathbf{k} -空間でのエネルギーの数字マップ、およびそれをカウントした D.O.S.
- ② 横軸に指定された点から点までの \mathbf{k} の変化、縦軸にエネルギーをとったバンド構造図
- ③ ある1つの軸について $k_i = 0$ である平面上でのフェルミ面の断面 (第1 Brillouin zone 中)。

ここでフェルミ面を探し出す手続きは以下のとおりである。

- i) ① の D.O.S. よりフェルミエネルギーを求める。
- ii) ① のマップの端および(もしあれば)マップの中心を通る軸にそってエネルギーバンドがフェルミエネルギーを横切る点を求める
- iii) ii) の各点より出発し、① のマップを用いてフェルミ面をたどって行く。
- iv) このようにして探し出したフェルミ面を第1 Brillouin zone 内に収める。

フェルミ面を持たない半導体の場合は第1 Brillouin zone のみを書く。また半金属などでフェルミ面の大きさ (\mathbf{k}) が② のマップのメッシュよりも小さい場合には、iii) の過程でフェルミ面を最後までたどれない場合もありうる。軸または端の点を1回も通らない閉じたフェルミ面は探して来ないので注意が必要である。

§2. 使用法

- | | |
|--|--------------------------------|
| 1. ALAT (1~6) | (6F10.0) |
| 2. ND, RMOL (4, 1~ND) | (15, 12F5.0) |
| 3. RMOL (1~3, 1~ND) | (12F5.0) |
| 4. TMM (1~NT) | (6F10.0) |
| 5. ECoN | (F10.0) |
| 6. TRV (1~3, NC) | } NC 回 (3F10.0) |
| 7. LTS (1~ND ² , NC) | |
| 8. NRV1, NRV2, NRV3, NDV (1~3), EBAi | (6I5, F10.0) |
| 9. ED, EM:N, EMAX, EF:L | (4F10.0) |
| 10. NP, XLENG, YLENG | (I1, 2F10.0) |
| 11. LTEM, MP, PVA(1~3), PVB(1~3), LF:X, TF:X | NP 回 (I2, I3, 6F5.0, I5, F5.0) |
| 12. NFS, NS:G, TAU | |

1. ALAT (1~6) (6F10.0)
 格子定数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ (\AA , 度単位)
 標準値 $b=0.0 \rightarrow b=a$ $c=0.0 \rightarrow c=a$
 $\alpha, \beta, \gamma = 0.0 \rightarrow 90^\circ$

2. ND, RMOL (4, 1~ND) (15, 12F5.0)
 ND ユニットセル中の分子(原子)の数 $1 \leq ND \leq 8$
 RMOL (4, J) J ($1 \leq J \leq ND$) 番目の分子(原子)軌道のエネルギー.
 ND=1 がすべて同等分子ならばすべて 0.0 でよい
 分子の電荷が2種以上ある場合に用いる.

3. RMOL (1~3, 1~ND) (12F5.0)
 RMOL J ($1 \leq J \leq ND$) 番目の分子の位置座標 (fractional coordinates)
 1つの分子の中心を (0.0, 0.0, 0.0) と定義し、他の分子のだい

たいの位置を入力する。厳密な値ではなくてよく、分子がある方向にたどって隣のセルの等価な分子に至る時、平行移動ベクトル(RMOLの差)が1.0になればよい。ND>4の場合は2行になる。

4. TMM (1~NT) 1 ≤ NT ≤ 12 (6F10.0)

TMM $S_{mm'}$ の値. ($t_{mm'}$ を入力してもよい)
0 が入力されるとそれまでの TMM の数を NT とする
6 ≤ NT ≤ 12 の場合には 2 行になる。特に NT=6 の場合は 2 行目は空行になる。

5. ECON (F10.0)

ECON (5) 式の定数 E の値
 $t_{mm'}$ を TMM に入力した場合は = 1.0 とする
= 0.0 (空行) が入力されると -10.0 eV を仮定する。

6. TRV (1~3) (3F10.0)

TRV (4) 式の計算に含める隣接ユニットセルへの移動ベクトル。第1番目は (0.0, 0.0, 0.0) すなわち自分自身となる。反転対称は必ず存在するので、たとえば (1.0, 0.0, 0.0) を入力すれば (-1.0, 0.0, 0.0) を入力する必要はない。TRV(1) ≥ 3 を入力すると 8 番の入力へ飛ぶ

7. LTS (1~ND²) (30I2)

LTS 前の行 TRV で入力したユニットセル中の分子との間の $t_{mm'}$ として 4 行 TMM の何番目のものを用いるかを指定する。
LTS=0 とすると $t_{mm'} = 0$ とみなす。自分自身 (0.0, 0.0, 0.0) との間の LTS は必ず対称行列になる。ND=3 の場合の LTS の入力例は次のとおり

第2セル TRV(1~3)における m' 番目の分子

| $m \backslash m'$ | 1 | 2 | 3 |
|------------------------------|---|---|---|
| 第1セル(0,0,0)における m 番目の分子 | 1 | 2 | 3 |
| | 4 | 5 | 6 |
| | 7 | 8 | 9 |

} LTSの入力順

以上、行 $7, 8$ を自分自身 + 隣接ユニットセルの数 NC 回だけ繰り返す。 $(1 \leq NC \leq 8)$ 最後に頭に ≥ 3.0 の数を入力すると次の入力に移る。

8. $NRV1, NRV2, NRV3, NDV(1 \sim 3), EBAI, MMAP(615, F10.0, 15)$

| | | | |
|----------|------------|---|--------|
| $NRV1$ | マップの横軸にする軸 | } $x \rightarrow 1, y \rightarrow 2, z \rightarrow 3$ | |
| $NRV2$ | " 縦軸 " | | |
| $NRV3$ | " ページ " | | |
| $NDV(1)$ | マップの横軸の分割数 | $-15 \leq NDV(1) \leq 30$ | 標準値 20 |
| $NDV(2)$ | " 縦軸 " | $-25 \leq NDV(2) \leq 50$ | -25 |
| $NDV(3)$ | " ページ " | $1 \leq NDV(3) \leq 5$ | 1 |

$NDV(n) < 0$ の場合には $-\pi/a \leq k_a \leq \pi/a$ の間を $2 \times NDV(n)$ に分割する

$NDV(n) > 0$ の場合には $0 \leq k_a \leq \pi/a$ の間を $NDV(n)$ に分割する

$NDV(n) = 0$ の場合には標準値を用いる。

$NDV(1) = 1$ とするとマップの計算をしまい。この場合フェルミ面を採る

フェルミ面を採る場合は $NDV(1) > 0$ とすること。また $NRV3$ の角

すなわち、 $NRV1$ 軸と $NRV2$ 軸との間が 90° で $NRV2$ 軸が

ミラーとなっている場合は $NDV(2) > 0$ 。すなわち第1 Brillouin

zone の $1/4$ を計算すれば十分である。また $NRV3$ の角が 90°

の場合は $NDV(2) < 0$ として第1 Brillouin zone の $1/2$ を計算す

る必要がある。なお Γ 点は必ず反転中心にしている。

フェルミ面を書く場合、 $NRV3$ 軸が 0 の断面で、 $NRV1$ が水平方向

または $NRV2$ が垂直方向に向くように書く。

EBAI マップを出力する時エネルギーをEBAIとしてI4のフォーマットで出力する
従ってバンド中 0.2 ~ 2 eV の場合 EBAI = 10^3

EBAI = 0 とすれば標準値 EBAI = 10^3 をとる。

NMAP = 0 ならマップ出力。NMAP ≠ 0 か NRV1 > 30 なら出力しない

9. ED, EMIN, EMAX, EFIL (4F10.0)

ED マップからD.O.S.を計算する時のエネルギーのさざみ

EMIN D.O.S. 計算でいる最低エネルギー

EMAX " 最高エネルギー

従って EMIN と EMAX の間を $NDE = (EMAX - EMIN) / ED$
等分する。 $NDE \leq 98$ ED = 0.0 とおくと標準的処理
として $NDE = 50$ とおく。

EFIL バンドの占有率 $0.0 < EFIL < 1.0$

計算しているバンドの何分の何まで電子がつかまっているかを与える。
この値をもてにフェルミレベルを決定し、フェルミ面を探すのが
重要である。

10. NP, XLENG, YLENG (I1, 2F10.0)

NP バンド構造図を書くキ

" 書かない = 0

01に1の場合

XLENG バンド構造図の横軸の全長 標準値 10.0

YLENG " 縦軸 " 7.0

ただし画面の全長は横 29.0、縦 24.5 としている。必ずこの
中に収まるようにする事。なるべく標準値を用いるのが望ましい。
XLENGによって画面の縮尺率 XBAI が決まる。フェルミ面を
書く場合は、第1 Brillouin zone もこの同じ縮尺率で書く。

11. LTEM, MP, PVA(1~3), PVB(1~3), LFiX, TFiX

バンド構造図の点の入力 (I2, I3, 6F5.0, I5, F5.0)

LTEM { = 0 or 1 この点も読む
 ≥ 2 だとこの行は読まず行12の入力にうつる

MP この点から次の点までの間をMP等分して計算し、なめらかに結ぶ

以下 LTEM=0 の場合、点の座標そのものを入力

PVA(1~3) バンド構造図の点、 k 空間での座標

例えば $(T_A, T_B, 0)$ は $(1.0, 1.0, 0.0)$ と入力する。

LTEM≠0 の場合、3つの平面の交点として点を入力

PVA(1~3) 第1の点の k 空間での座標

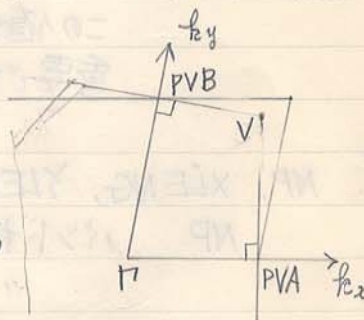
PVB(1~3) 第2 " "

PVA → 点PVAを通り Γ 点 $(0,0,0)$ とPVAを結ぶ直線に垂直な平面を考える

PVB → 点PVBを通る同様の平面を考える。

LFiX → 軸の名称

TFiX → LFiX番目の軸がTFiXである平面を考える。



以上、平面PVA, 平面PVB, 平面TFiXの交点を計算してバンド構造図の点とする。

例えば $PVA = (1.0, 0.0, 0.0)$, $PVB = (0.0, 1.0, 0.0)$, LFiX=3
 TFiX=0 とすると右図Vの $k_z=0$ の点が登録される。これは第一 Brillouin zoneの角の点である。

⑨ 結晶軸が直角に交わらない結晶系のために、プログラムでは (k_x, k_y, k_z) を直交座標系 (X, Y, Z) に直す変換マトリクス UR を発生する。この場合 NVR3。つまりマップのページ方向の軸で、フェルミ面を探すべき平面内には軸を犠牲にする。たとえば上図のように k_x が NVR1, k_y が NVR2 の場合には、 (k_x, k_y) は (X, Y) 面内にあり、 $k_z=0 \Leftrightarrow Z=0$ である。

ある。また k_x, k_y のどちらかが X か Y に一致している。

なお本プログラムでは第1 Brillouin zoneの正の方向の角、例えば前頁の図で k_x と k_y の間の角は $\leq 90^\circ$ になると仮定している。このことは結晶の格子定数において $NRV3$ に相当する角が $\gamma \geq 90^\circ$ であることと等価である。

以上行い、をバンド構造図で計算したい数だけ入れ、最後に $LEM \geq 2$ の行を入れて次へ行く。するとバンド構造図は次々に入れた点をまわっていく。一番目に入れた点を図の左端最後に入れた点を図の右端とする。図で点と点の間隔は逆空間での実際の長さに比例している。

12 NFS

(I)

= 0 フェルミ面を探さない. 第1 Brillouin zone の図も書かない

キ0 フェルミ面を探して作図する。ただし $NDV(1) > 1$ であること。

13. MASS \rightarrow p15 参照.

NDRAW, NTATE

13. NTER, NDC, NDC1, NDC2, NWRT, (515)

(515)

NTER = 0 なら熱起電力を計算せず、計算終了

70 熱起電力を計算する温度(K)を入力する板 (≤ 60)

＜○ “ (次のカード参照)

NDC 上から NDC 枚のレベルを越起電力の計算に用いる

NDG1 横軸に与った Z.B.) が総計 743 日数 = 1

NDG2 縦軸 11 4の他 = 0

NWRIT=1 V^2 のマ、 γ^0 に出カする、 $=0$ 出カしない

NDRAW $\neq 0$ S(T)の図も出力する $=0$ 出力しない
NTATE $\neq 0$ テンソルをしろ $=0$ そのまま主値のみ出す

NTATE $\neq 0$ テンソルセル $= 0$ の要素を値とみなす
MP(1~NTER) (14F5.0)

14. TEMP(1~NTER)

(14 F5.0)

NTER での温度 (K). NTER < 0 なら TEMP(1) を最初としてこれから TEMP(2) を |NTER| - 1 回引いていく。

15. TMIN, TMAX, SMIN, SMAX, TMAX2 (5F5.0)

(5F5.0)

横軸 $T_{MIN} \sim T_{MAX}$ ただし $S(T)$ 曲線は T_{MAX} までかく。
縦軸 $S_{MIN} \sim S_{MAX}$

53. 入力例

| LIST 13.DAT | | | | | | | | | |
|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|------|--|--|
| 00100 | 15.243 | 9.070 | 6.597 | 109.73 | 95.56 | 94.33 | | | |
| 00200 | 20.0 | 0.0 | | | | | | | |
| 00210 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | -0.5 | -0.5 | | | |
| 00200 | -0.0245 | -0.0084 | -0.0127 | -0.0068 | -0.0050 | | | | |
| 00400 | | | | | | | | | |
| 00500 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | | | | | | |
| 00600 | 0 1 1 0 | | | | | | | | |
| 00700 | 0.0 | 1.0 | 0.0 | | | | | | |
| 00800 | 0 3 0 0 | | | | | | | | |
| 00900 | 0.0 | 0.0 | 1.0 | | | | | | |
| 01000 | 5 4 0 5 | | | | | | | | |
| 01100 | 0.0 | 1.0 | 1.0 | | | | | | |
| 01200 | 0 2 0 0 | | | | | | | | |
| 01300 | 10.0 | | | | | | | | |
| 01500 | 2 | 3 | 1 | 10 | -10 | 1 | | | |
| 01510 | 0.02 | -0.5 | 0.5 | 0.75 | | | | | |
| 01520 | 1 | | | | | | | | |
| 01600 | 0 100.0 | 0.0 | 0.0 | | | | | | |
| 01700 | 0 50.0 | -1.0 | 1.0 | | | | | | |
| 01800 | 1 50.0 | -1.0 | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 10.0 | | |
| 01900 | 0 100.0 | 0.0 | 1.0 | | | | | | |
| 02010 | 0 100.0 | 0.0 | 0.0 | | | | | | |
| 02020 | 0 100.0 | 1.0 | 0.0 | | | | | | |
| 02030 | 1 100.0 | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 10.0 | | |
| 02100 | 1 | | | | | | | | |
| 02200 | 11 | | | | | | | | |
| 02300 | | | | | | | | | |
| 02400 | | | | | | | | | |

- ①
- ②
- ③
- ④
- ⑤
- ⑥
- ⑦
- ⑧
- ⑨
- ⑩
- ⑪
- ⑫
- ⑬
- ⑭
- ⑮
- ⑯
- ⑰

図1. β -(BEDT-TTF)₂I₃ バンド計算用入力データ

有機超伝導体 β -(BEDT-TTF)₂I₃ について説明する (図1参照)

- ① 格子定数
- ② 単位胞中に2つの分子がある(図2.) これらのHOMOのエネルギーは等しい
- ③ 図2. でAを(0,0,0) とはくとBは(0, -0.5, -0.5)にある.
- ④ 図2. と表1のように5種類のS_{mm'}があるのでこれを表と同じ順に入力
- ⑤ $t_{mn} = ES_{mn}'$ で $E = -10.0 \text{ eV}$ (標準値) を用いる
- ⑥ (0,0,0) 自分自身中にはAとBの間がp1、つまり1番目のS_{mm'}であるから、マトリクスは右のようになる。このように(0,0,0)の行列は対称で、かつ対角要素はすべて0になる。

| | |
|---|---|
| 0 | 1 |
| 1 | 0 |

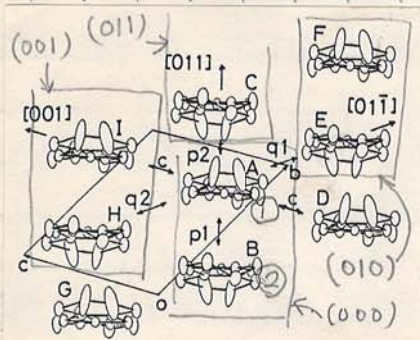
(000)→
- ⑦ (010)へはA-E (Eは第2分子)間にq1 つまり3がある
 だけだから右のようになる。反転対称も考慮しているからこ
 れでB-G間も入れたことになる。

| | |
|---|---|
| 0 | 3 |
| 0 | 0 |

(010)→
- ⑧ (001)へはA-I (第1分子-第1分子)にc (5), A-Hにq2,
 B-Hにc があるから右のようになる

| | |
|---|---|
| 5 | 4 |
| 0 | 5 |

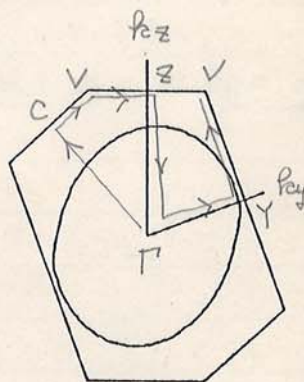
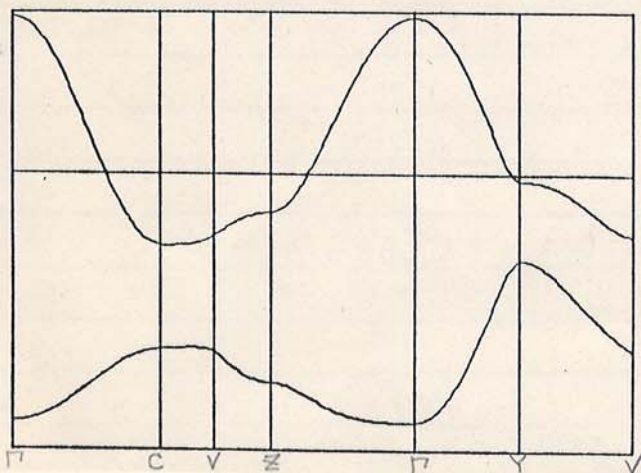
(001)→
- ⑨ A-Cのp2を入力する

表1. $S_{mm'}$ の値

| | Direction | $S / \times 10^{-3}$ |
|--------------|------------|----------------------|
| A - B | p1 [011] 1 | -24.5 |
| A - C | p2 [011] 2 | -8.4 |
| A - E | q1 [011] 3 | -12.7 |
| A - H | q2 [011] 4 | -6.8 |
| A - D, A - I | c [001] 5 | -5.0 |

図2. 結晶構造

- ⑩ 以上で隣接セルとの関係入力終了
- ⑪ マップの横軸を k_y 軸で $0 \leq k_y \leq \pi/b$ まで10分割、縦軸を k_z 軸で $-\pi/c \leq k_z \leq \pi/c$ まで20分割、 k_x は、 $k_x = 0$ のみで計算する
- ⑫ D.O.S. は $E_{\min} = -0.5 \text{ eV}$ から $E_{\max} = 0.5 \text{ eV}$ まで 0.02 eV 間隔で統計をとる。バンド構造出力 (図3左) の上端、下端も E_{\max} , E_{\min} とするが、エネルギーバンドがこれより over (under) flow する場合はぎりぎり収まるようにする。
- ⑬ エネルギーバンド図 (図3左) を出力する
- ⑭ $\Gamma (000)$ から $C (0 - \pi/b, \pi/c)$ までを10等分してバンド構造図のために計算。
- ⑮ $C (0 - \pi/b, \pi/c)$ に垂直な zone boundary と $Z (0, 0, \pi/c)$ に垂直な zone boundary との交点 V を次の点とせよ。 C と V との間は短いので5分割。
- ⑯ 以下同様に点を入力し、ここでも入力終了。 ⑰ フェルミ面も探る。(図3右)

図3. $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ バンド構造出力