

# Tight-Binding Model

$\text{H}_3\text{Li}_3$ 6角形分子のエネルギー準位図

1Y22F152  
矢澤駿

next page ↓



# 計算理論----ヒュッケル法

---

一般にシュレディンガー方程式はハミルトニアン  $\mathcal{H}$  を用いて以下のように書ける

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi$$

また変分原理より、任意の関数  $\Phi$  を用いてエネルギー期待値は以下のように書ける

$$\langle \varepsilon \rangle [\Phi] = \frac{\int \Phi^* \mathcal{H} \Phi dr}{\int \Phi^* \Phi dr}$$

今回は、LCAO近似を用いて、 $\Phi$ を、 $n$ 原子分子のそれぞれ個々の原子軌道  $\{\chi_i\}$  の線型結合和  $\Phi_n$  とする

$$\Phi = \Phi_n = \sum_i^n c_i \chi_i = (C_1 \quad C_2 \quad \cdots \quad C_n) \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \\ \vdots \\ \chi_n \end{pmatrix} = \mathbb{C}X$$

変分法でこのエネルギー期待値に最小値を与えるような未知定数  $\{C_i\}$  とその時のエネルギーを決定する

# 計算理論-ヒュッケル法(続き)

Lagrangeの未定乗数法を用いるとこのエネルギー期待値に最小値を与える条件がヒュッケル行列 $\mathbb{H}$ を用いて以下のように与えられた

$$\mathbb{H}\mathbb{C} = \varepsilon\mathbb{C}$$

$$\mathbb{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1(n-1)} & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2(n-1)} & H_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ H_{(n-1)1} & H_{(n-1)2} & \cdots & H_{(n-1)(n-1)} & H_{(n-1)n} \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{n(n-1)} & H_{nn} \end{pmatrix}$$

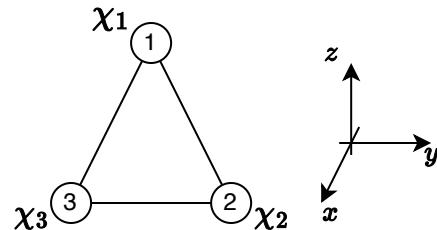
これは固有値が $\varepsilon$ 固有ベクトルが $\mathbb{C}$ となる固有値問題となる。また $\alpha, t$ を以下のように定めておく

$$\alpha = H_{ii} = \int \chi_i \mathcal{H} \chi_i d\mathbf{r}, \quad t_{ij} = H_{ij} = \int \chi_i \mathcal{H} \chi_j d\mathbf{r} \quad (i \neq j)$$

ここでは軌道の種類と、原子間の距離が同じ時は等しい値を取るものとする

# ヒュッケル法における正3角形分子の計算

とらえる描像は以下の正3角形である。便宜上ナンバリングも行う。



ただしここで最近接近似を取り入れ、最も近くに位置する軌道の相互作用エネルギーのみを有効としました、全ての原子が同じ種類の軌道であるとする

$(i, j)$ 成分に  $i$  番目の軌道と  $j$  番目の軌道の相互作用を対応させると、ヒュッケル行列は以下のように書ける

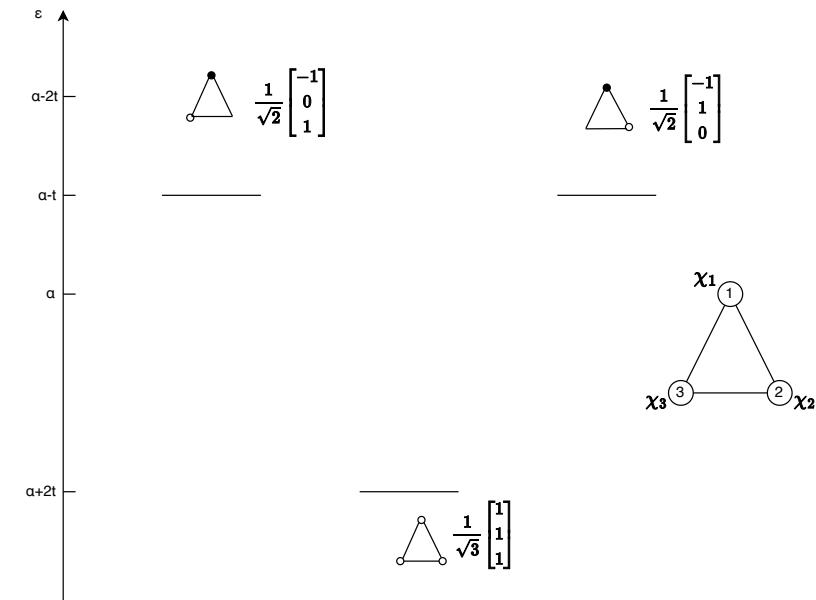
$$\mathbb{H} = \begin{pmatrix} \alpha & t & t \\ t & \alpha & t \\ t & t & \alpha \end{pmatrix}$$

固有値とそれに対応する固有ベクトルを解くと

エネルギー準位図は以下のようになる

$$\varepsilon = \alpha - t, \alpha - t, \alpha + 2t$$

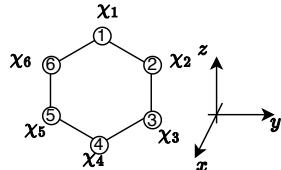
$$\{\mathbb{C}\} = \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$$



# ヒュッケル法における正6角形の分子の計算

三角形の時と同様に、最近接近似を導入したもとで、 $(i, j)$ 成分を軌道 $\chi_i, \chi_j$ の相互作用に対応させたヒュッケル行列と、その固有値とそれに対応する固有ベクトルは右の通りである。

描像

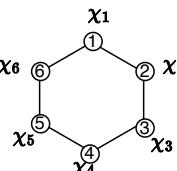
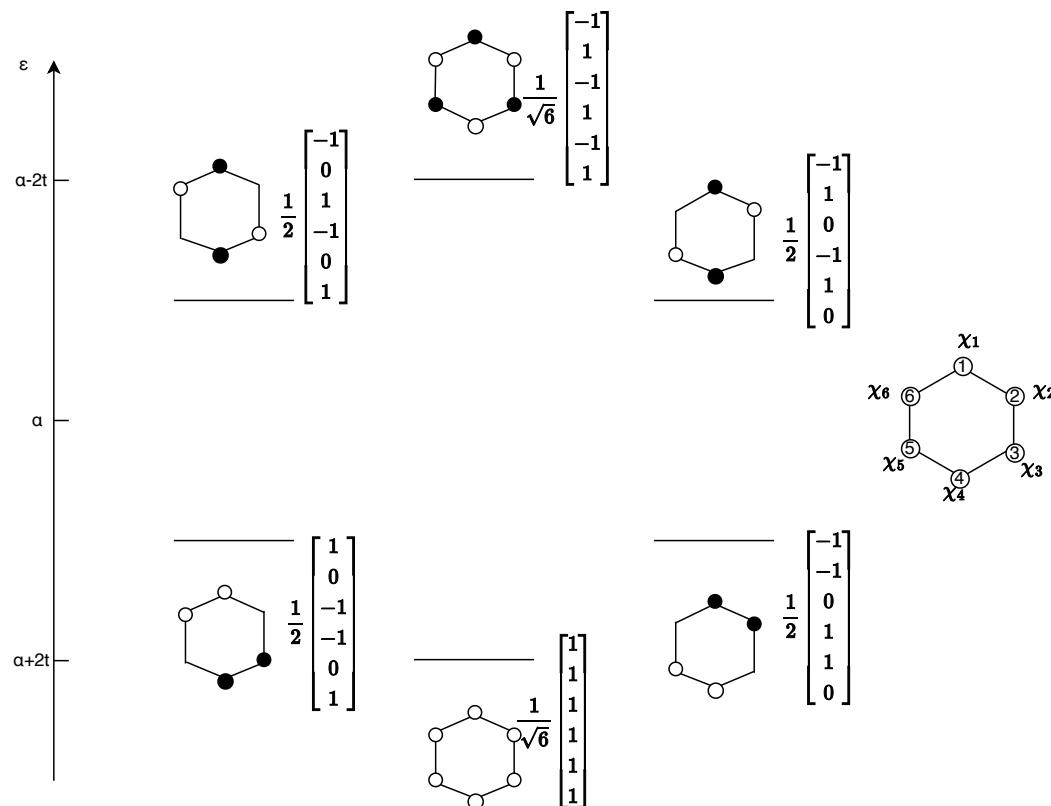


$$\mathbb{H} = \begin{pmatrix} \alpha & t & 0 & 0 & 0 & t \\ t & \alpha & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & \alpha & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & \alpha & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & \alpha & t \\ t & 0 & 0 & 0 & t & \alpha \end{pmatrix}$$

$$\varepsilon = \alpha - 2t, \alpha - t, \alpha - t, \alpha + t, \alpha + t, \alpha + 2t$$

$$\{\mathbb{C}\} = \left\{ \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$$

これをエネルギー準位図に描画すると以下のようになる



# Tight-Binding Model(強結合近似モデル)

電子バンド計算の際に用いられる近似の一つで、系の波動関数を各原子の場所に位置する孤立原子に対する波動関数の重ね合わせにより近似する手法

要は分子の形に注目して、その分子のエネルギー準位を、それを構成する部分に分けて結合(混成)の様式を考える手法のことと、なぜそのエネルギーの位置にそのようなエネルギーの準位が出るのかに解釈を与えるものやがては全ての分子を1原子の軌道(基底)同士の結合(混成)に還元させることが目的

## 混成の条件

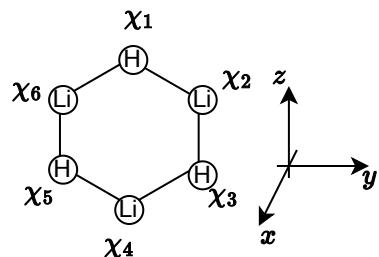
1. 同じ既約表現にある波動関数が混成する
2. 近しいエネルギーの波動関数が混成する

## 今回の目的

**Tight-Binding Model**を用いて、 $H_3Li_3$ 6角形分子のエネルギーの計算とその準位図がどこから起因するものなのかを調べる

# 計算理論-Tight-Binding

$\alpha$ (on-site energy)と $t_{ij}$ (transfer energy)は固体物性表の値とハリソンの方法による計算によって与えられる。今回は水素分子の結合長0.7414[Å]を基準としてそれを1辺とする正6角形分子を考える。(引用元: [1]) また、その中でも以下のようないわゆるリチウム水素分子がたがい違いに配置されている分子を考える



まず、固体元素表の値から,HとLiのon-site energy,  $\alpha$ の値が求められる

$\alpha$

---

H -13.6

---

# 計算理論-Tight-Binding(続き)

$t$ はハリソンの方法を用いることで、2つの軌道と、そのそれぞれの軌道の種類から以下のように与えられる

$$t_{ijp} = \eta_{ijp} \frac{\hbar^2}{md^2}$$

今回、H,Liとともに  $s$  軌道を考えているため、

ハリソン定数は  $\eta_{ijp} = \eta_{ss\sigma} = -1.40[-]$  と決定されさらに電子の質量と核間距離とディラック定数について

$m = 9.11 \times 10^{-31}[\text{kg}]$ ,  $d = 0.7414[\text{\AA}]$ ,  $\hbar = 1.05 \times 10^{-34}[\text{J} \cdot \text{s}]$  とすると以下のように求められる

$$t_{ss\sigma} = -1.4 \frac{1.05^2 \times 10^{-68}}{9.11 \times 10^{-31} \times 0.7414^2 \times 10^{-20}} = -3.08 \times 10^{-18} \quad \left[ \frac{J^2 \cdot s^2}{kg \cdot m^2} \right]$$

これはさらに、 $\left[ \frac{J^2}{N \cdot m} \right] = [J]$  と  $1eV = 1.60 \times 10^{-19}[J]$  より

$$t_{ss\sigma} = \frac{-3.08 \times 10^{-18}}{1.60 \times 10^{-19}} = -19.3 \quad [eV]$$

# 簡約

---

どのような既約表現が出てくるかは点群とそれのもとで基底を定めた分子を簡約すること決まる  
以下の $\Gamma$ は既約表現*i*の個数 $A_i$ の和を表していてこのように求められる

$$\Gamma = \sum_i A_i = \sum_i \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_i(R)$$

ただし、 $R$ :対称操作,  $\chi$ :基底が張る表現行列の指標,  $\chi_i$ :規約表現の指標,  $h$ :対称操作の数である

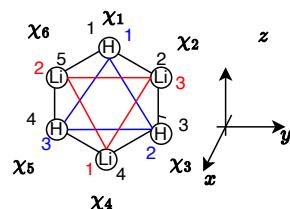
点群と基底で分子を簡約することで、どのような既約表現がいくつ出てくるかを事前に知れるため大変有用である

今回、6角形のリチウム水素 $H_3Li_3$ 分子の場合、点群は $D_{3h}$ 、基底は $1s(\times 6)$ である。よってこのもとで $1s$ 軌道を基底としたリチウム水素分子を簡約する

$$D_{3h} = \{E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_3, 3\sigma_v\}$$

# 簡約(続き)

便宜上以下のように $H_3Li_3$ に対して番号を振る



また一例として、 $C_2$ に対する表現行列の例は以下のようになる

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_1 \\ H_2 \\ H_3 \\ Li_1 \\ Li_2 \\ Li_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_1 \\ H_2 \\ H_3 \\ Li_1 \\ Li_2 \\ Li_3 \end{pmatrix}$$

よって  $\chi(C_2) = 2$  となる。よくみると、( $H_1 \sim H_3$ )と( $Li_1 \sim Li_3$ )に分かれた Block-out 行列の形をしている。

これから敷衍すると、ちょうど  $D_{3h}$  で  $1s (\times 3)$  の時の  $\chi(R)$  の 2 倍であるとわかる

よって  $\chi(R)$  は以下のようになる

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$
----------	-----	--------	--------	------------	--------	-------------

$\chi(R)$	$3 \times 2$	0	$1 \times 2$	$3 \times 2$	0	$1 \times 2$
-----------	--------------	---	--------------	--------------	---	--------------

簡約計算過程

$E, C_2\sigma_h, \sigma_v$ についてのみ計算すれば良いということを踏まえて

$$A(a'_1) = \frac{1}{12}(1 \times 1 \times 6 + 2 \times 1 \times 0 + 3 \times 1 \times 2 + 1 \times 1 \times 6 + 2 \times 1 \times 0 + 3 \times 1 \times 2) = 2$$

$$A(a'_2) = \frac{1}{12}(1 \times 6 - 1 \times 6 + 1 \times 6 - 1 \times 6) = 0$$

$$A(e') = \frac{1}{12}(2 \times 6 + 0 \times 6 + 2 \times 6 + 0 \times 6) = 2$$

$$A(a''_1) = \frac{1}{12}(1 \times 6 + 1 \times 6 - 1 \times 6 - 1 \times 6) = 0$$

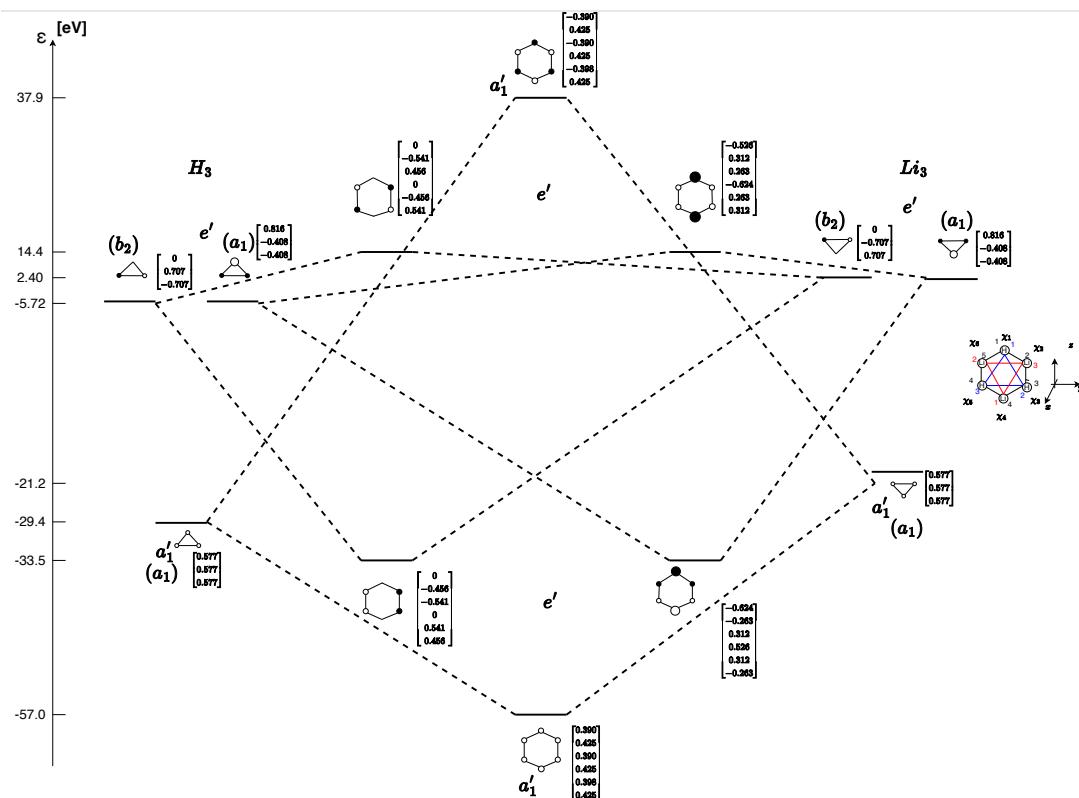
$$A(a''_2) = \frac{1}{12}(1 \times 6 - 1 \times 6 - 1 \times 6 + 1 \times 6) = 0$$

$$A(e'') = \frac{1}{12}(2 \times 6 + 0 \times 6 - 2 \times 6 + 0 \times 6) = 0$$

よって

$$\Gamma = 2a'_1 + 2e'$$

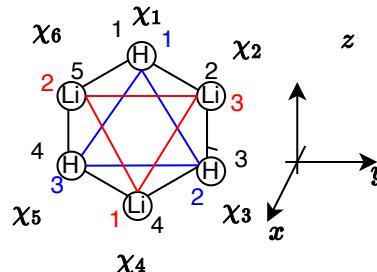
# 正6角形をTight-Binding Modelに従って考える



簡約結果のと比べてみても

$$\Gamma = 2e' + 2a'_1$$

現れる規約表現が一致していることがわかる。



# 考察-分かったことわからなかつたこと

- 縮退している点で、ヒュッケル法で求めた固有ベクトルではうまく既約表現が振れなかつた
  - →同じエネルギー固有値に対する固有ベクトルの線型結合もまた、同じエネルギーに対する固有ベクトルになる、という性質を生かして、基底を直行する形に直すと規約表現が振りやすくなつた
- 反結合性軌道の波動関数の規約表現が $A$ 表現になつた、 $A$ 表現は全対称だから不思議に思つた。
  - →  $B$ 表現がない点群もあるから全然不思議なことではないが、珍しいと思つた

# 参考文献

---

1. 日本科学会編 科学便覧 基礎編II 丸善株式会社
2. 中崎昌雄 分子の対称と群論 東京化学同人
3. 点群のまとめと座標表
4. SI単位換算表