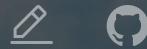


Tight-Binding Model

H₃Li₃6角形のエネルギーバンド図

1Y22F152
矢澤駿

next page ↓



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で、なぜそのエネルギーの位置にそのような波動関数のバンド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。また、

混成の条件

1. 同じ規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

H_3Li_3 六角形分子のエネルギーの計算とそのバンド図がどこから起因するものなのかを調べる

計算理論

LCAO近似

n 原子分子の波動関数 Ψ_n はそれぞれ個々の原子軌道 $\{\chi_i\}$ で以下のように近似されるとする。

$$\Psi_n = (C_1 \quad C_2 \quad \cdots \quad C_n) \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \\ \vdots \\ \chi_n \end{pmatrix}$$

この波動関数の未知定数 $\{C_i\}$ と取りうるエネルギーを決定したい。

変分法

変分法を用いると、この近似した波動関数を用いてエネルギー期待値の最小値を求める。

$$\langle \varepsilon \rangle [\Psi] = \frac{\int \Psi^* \mathcal{H} \Psi d\mathbf{r}}{\int \Psi^* \Psi d\mathbf{r}}$$

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る。

計算理論(続き)

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

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

ただしここで最近接似を取り入れた。これは固有値が ε 固有ベクトルが \mathbb{C} となる固有値問題となる。

計算理論(続き)

今回は水素の結合長 0.7414\AA を基準として正6角形を作る。 ハリソンの方法と、固体物性表の値より on-site energy と transfer energy は以下のようになる

$\alpha \quad t$

H(1s) -13.6 d

Li(2s) -5.48 d

簡約

どのような固有ベクトル(規約表現)が出てくるかは点群とそれのもとで決める基底によって簡約すること決まる

水素6角形 H_6 分子の場合、点群は D_{6h} 、基底は $1s(\times 6)$ である。よってこのもとで $1s$ 軌道を基底とした水素6角形分子を簡約する。

$$\begin{aligned} D_{6h} = D_6 \times C_i &= \{E, 2C_6, 2C_3, C_2, 3C'_2, 3C''_2\} \times \{E, i\} \\ &= \{E, 2C_6, 2C_3, C_2, 3C'_2, 3C''_2, i, 2S_3, 2S_6, \sigma_h, 3\sigma_d, 3\sigma_v\} \end{aligned}$$

Γ は規約表現 A_i がいくつ出てくるかを表していて、以下の式に従って求められる。

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

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
$\chi(R)$	6	0	0	0	2	0	0	0	0	6	2	0

ヒュッケル行列は

規約表現を振るコツ

規約表現はその分子が属する「点群」と、「その点群の対称操作による位相の状態の変化」から与えられるもの。 ポイントは、

- 同じエネルギー固有値を持つ波動関数(の基底ベクトル)に対して振っていくこと
- 基底ベクトルが直行性を満たしていないと規約表現が触れない
 - (必要であれば、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はまた、同じエネルギーに対する固有ベクトルとなることを用いる)

また混成前の分子に規約表現を振る際、注意するべき点は

- 混成後の分子の形に対して、混成前の分子それぞれの位置関係が変わらないような対称操作を集めた点群の規約表現を振るとよいということ

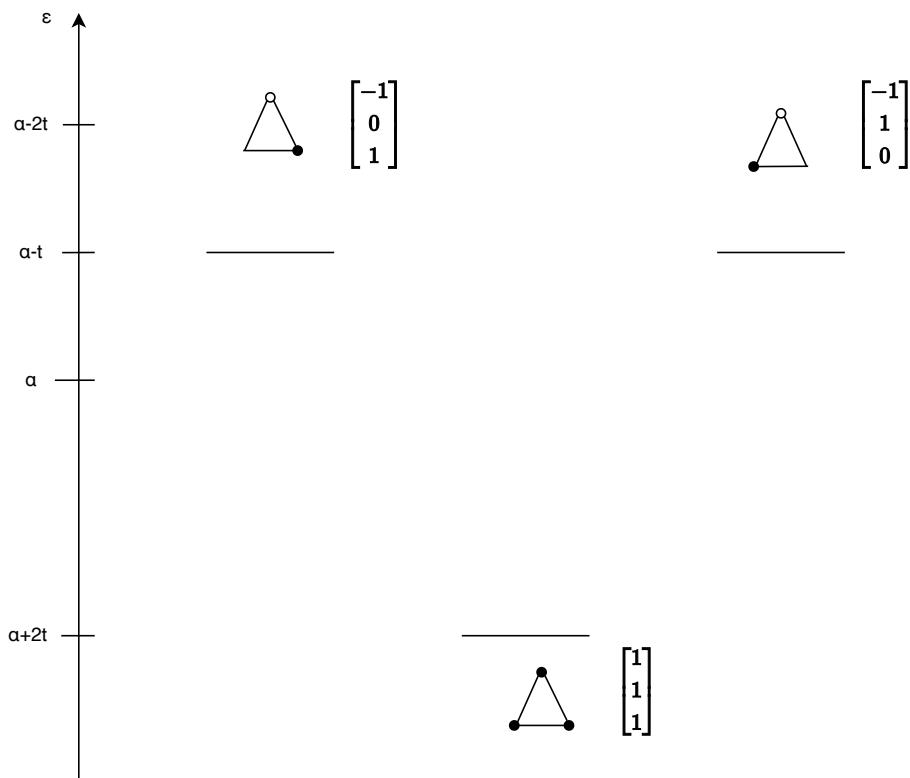
正3角形分子の計算

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

この固有値とそれに対応する固有ベクトルを解くと

$$\varepsilon = \alpha - t, \alpha - t, \alpha + 2t, \quad \{\mathbb{C}\} = \left\{ \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$$

エネルギーーバンド図は以下のようになる

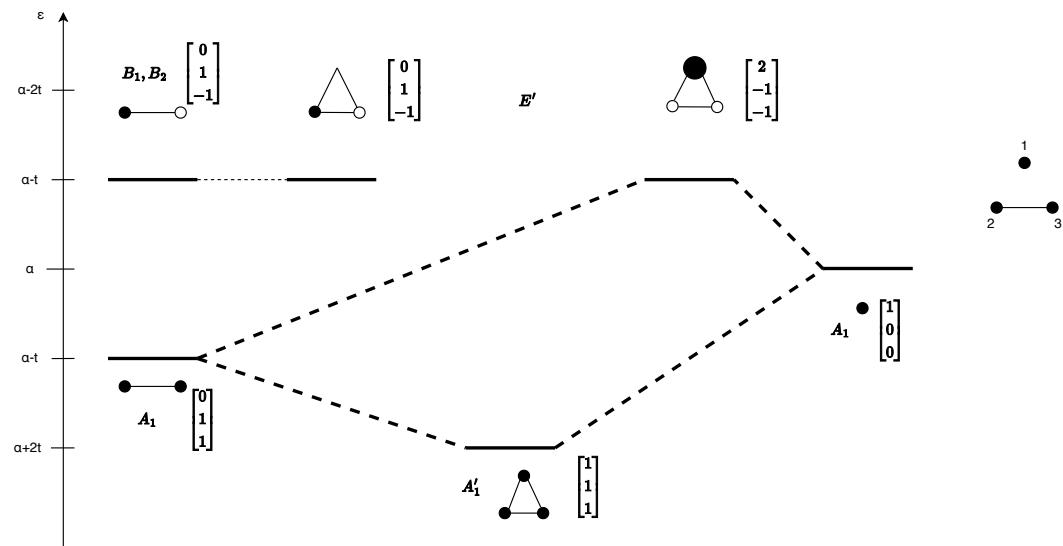


このエネルギーーバンドがどこから起因するものなのかを考えるのがtight-bindingの本懐

規約表現を振る

この三角形の分子が1つの直線分子と1つの単原子から混成してきたものとして考える。(実際はどのように混成させてもいい) 今回は混成前の分子(1つの直線分子と1つの単原子)は C_{2v} で規約表現を振る。

最終的には以下のようなバンド図が考えられる



結合-反結合を作らないバンドはそのまま出ることがわかる

正6角形の分子について計算してみる

ヒュッケル行列を直接解いて固有値固有ベクトルを求めてみる。最近接近似を用いればヒュッケル行列 \mathbb{H} は以下のように書ける

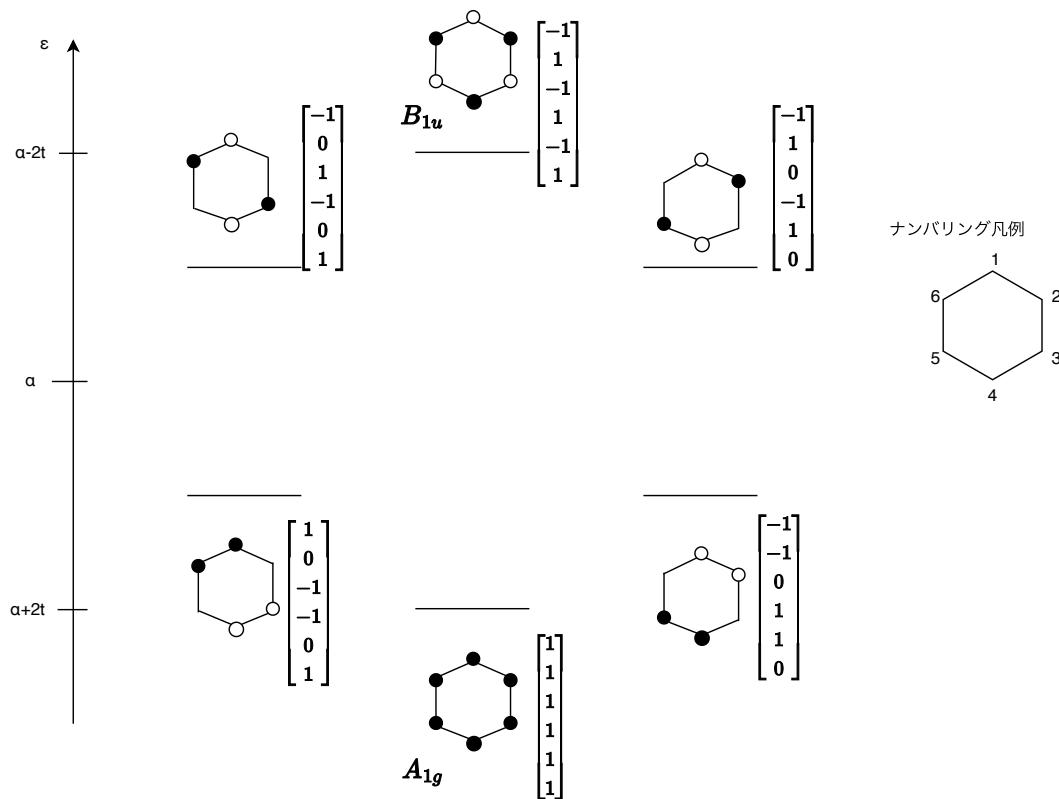
$$\mathbb{H} = \begin{pmatrix} \alpha & t & 0 & 0 & 0 & t \\ t & \alpha & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & \alpha & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & \alpha & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & \alpha & t \\ t & 0 & 0 & 0 & t & \alpha \end{pmatrix}$$

この固有値とそれに対応する固有ベクトルは

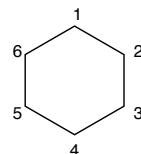
$$\varepsilon = \alpha - 2t, \alpha - t, \alpha - t, \alpha + t, \alpha + t, \alpha + 2t$$

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

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



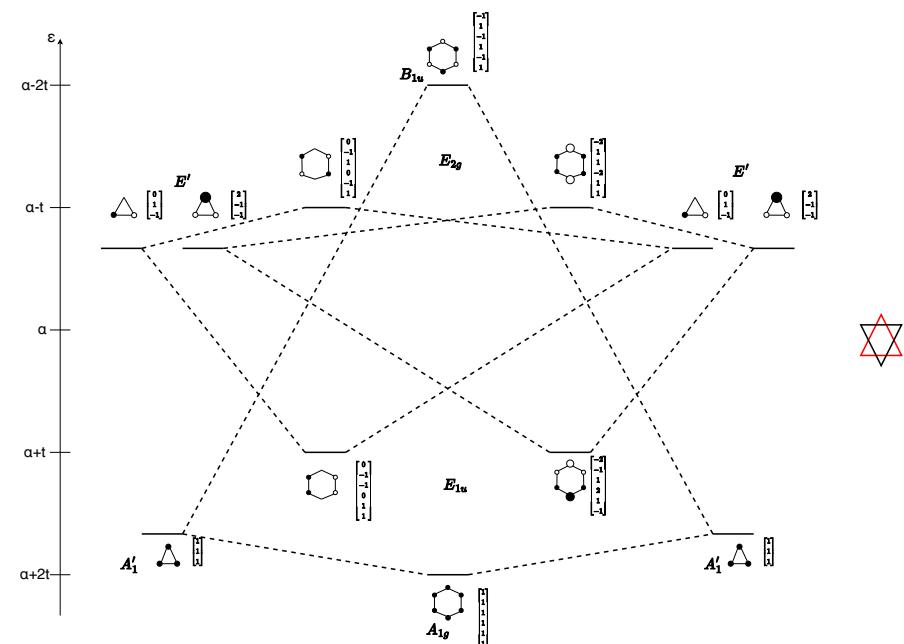
ナンパリング凡例



Tight-Binding Modelにしたがって考えてみる

せっかく三角形のバンド図を求めているから、正三角形(D_{3h})を構成分子として正六角形を考えてみる

三角形をずらして重ねた形が正六角形になるとすると、 D_{3h} で規約表現を振れることができるとわかる



番外編 指標表の作り方

指標表は、点群に一対一対応している

例として D_{7h} の指標表を作る

STEP1. 対称操作を列挙する

$$D_{7h} = \{E, 2C_7, 2C_7^2, 2C_7^3, 7C_2, \sigma_h, 2S_7, 2S_7^3, 2S_7^5, 7\sigma_v\}$$

あるいは $D_{7h} = D_7 \times C_s$ として得ても良い

$$D_7 = \{E, C_7, C_7^2, C_7^3, C_7^4, C_7^5, C_7^6, C_2, C_2', C_2'', C_2''', C_2^{iv}, C_2^v, C_2^{vi}\}$$

あるいは要素数を数えて $N(D_7) = 14$, $N(C_s) = 2$ より、 $N(D_{7h}) = 28$ と確認してもいい

参考文献

- 点群のまとめと座標表

STEP2.

ここまで書いて、、、指標表を作るのは難しいみたいです。調べた方が早いらしいので諦め キーワード：剩余類、部分群