

担当：藤森 淳

時間：90 分

答案用紙 (各問題 1 枚) に氏名, 学籍番号を明記のこと.

[問題 1] 電子配置 $3d^8 4s^2$ を持つ中性 Ni 原子を Hartree-Fock 近似で考える。3d 原子軌道の 1 電子エネルギーを ε_{3d}^0 、同じ 3d 原子軌道を占める電子間のクーロン積分を $U (\equiv \langle \xi\xi|v|\xi\xi \rangle)$ 、異なる 3d 原子軌道を占める電子間のクーロン積分を $U' (\equiv \langle \xi\eta|v|\xi\eta \rangle, \xi \neq \eta)$ 、3d 電子間の交換積分を $J_H (\equiv \langle \xi\eta|v|\eta\xi \rangle)$ として以下の問いに答えよ。4s 電子間および 4s 電子と 3d 電子の間の電子間相互作用は無視する。

- (1) 閉殻 ($3d^{10} 4s^2$ 電子配置) の全エネルギー E_{10} を、 U 、 U' 、 J_H 、 ε_{3d}^0 、および 3d 電子以外のエネルギー E_0 を用いて表せ。
- (2) 閉殻にホールを 1 個空けて出来た $3d^9 4s^2$ 電子配置の全エネルギー E_9 と E_{10} との差 $E_9 - E_{10}$ を、 U 、 U' 、 J_H 、 ε_{3d}^0 を用いて表せ。
- (3) (2) で求めた $E_9 - E_{10}$ を 1 ホールのエネルギー ε_{3d}^0 と定義し、ホール描像で 2 ホール状態を考える。スピンの揃った 2 個のホールを空けて出来た $3d^8 4s^2$ 電子配置のエネルギーを、 U 、 U' 、 J_H 、 ε_{3d}^0 、 E_{10} を用いて表せ。

[問題 2] ベンゼン分子 C_6H_6 は正六角形状であるが、シクロブタジエン分子 C_4H_4 は正形状ではなく長形状である。その原因を考えるため、以下の問いに答えよ。

- (1) 4 個の C 原子を原子配列順に a 、 b 、 c 、 d と呼び、 a - b 間および c - d 間の距離が短く、 b - c 間および d - a 間の距離が長いとする。π 原子軌道 ϕ_a 、 ϕ_b 、 ϕ_c 、 ϕ_d から形成される π 分子軌道の波動関数は、エネルギーが低い順に

$$\phi_I = \frac{1}{2}(\phi_a + \phi_b + \phi_c + \phi_d),$$

$$\phi_{II} = \frac{1}{2}(\phi_a + \phi_b - \phi_c - \phi_d),$$

$$\phi_{III} = \frac{1}{2}(\phi_a - \phi_b - \phi_c + \phi_d),$$

$$\phi_{IV} = \frac{1}{2}(\phi_a - \phi_b + \phi_c - \phi_d),$$

で与えられる。π 原子軌道の 1 電子エネルギーを ε_π^0 、距離が短い C 原子間の π 電子の移動積分を $-(t + \Delta t)$ 、距離が長い C 原子間の π 電子の移動積分を $-(t - \Delta t)$ (ここで、 $t \gg \Delta t > 0$) として、それぞれの分子軌道のエネルギー ε_I 、 ε_{II} 、 ε_{III} 、 ε_{IV} を求めよ。

以下では、シクロブタジエン分子の π 電子がとりうる状態のうち、エネルギーの低い 2 状態 $\Psi' = |\psi_{I\uparrow}\psi_{I\downarrow}\psi_{II\uparrow}\psi_{II\downarrow}|$ および $\Psi'' = |\psi_{I\uparrow}\psi_{I\downarrow}\psi_{III\uparrow}\psi_{III\downarrow}|$ に注目し、エネルギーを比較する。ここで、 $\psi_{I\uparrow} \equiv \phi_{I\uparrow}$ 等であり、 $|\dots|$ はスレーター行列式を表す。

- (2) Ψ' 、 Ψ'' における電子間相互作用エネルギーをそれぞれ $\beta'U$ 、 $\beta''U$ ($U \equiv \langle \phi_a\phi_a|v|\phi_a\phi_a \rangle = \langle \phi_b\phi_b|v|\phi_b\phi_b \rangle = \dots$ 、 β' 、 β'' は正の定数) とすると、 $\beta' > \beta''$ である。その理由を定性的に述べよ。
- (3) σ 電子系 (σ 結合) の全エネルギー E_σ は Δt に $E_\sigma = C + (1/2)k(\Delta t)^2$ のように依存する。ここで、 C 、 k は正の定数である。 Ψ' 、 Ψ'' の全電子エネルギー E' 、 E'' は Δt にどのように依存するか、横軸を Δt にとって描け。ここで、電子間相互作用エネルギーは Δt に依存しないことに注意。
- (4) $\beta' - \beta''$ 、 U 、 k がどのような条件を満たすとき、シクロブタジエン分子が正形状ではなく長形状で安定化するか。