

物質科学基礎 期末試験問題 (平成 13 年 1 月 30 日)

[問題 1] 異なった元素からなる 2 原子分子のなかで最も簡単なものの一つとして、LiF 分子を考える。

(1) 中性 Li 原子 ( $\text{Li}^0$ ) と中性 F 原子 ( $\text{F}^0$ ) の電子配置を示せ。

(2) Li 原子のイオン化エネルギーは 5.39 eV, 電子親和力は負の値、F 原子のイオン化エネルギーは 17.42 eV, 電子親和力は 3.45 eV である。Li 原子と F 原子が近付くと、原子間を電荷が移動し  $\text{Li}^+\text{F}^-$  状態が安定になる。 $\text{Li}^0\text{F}^0$  状態と  $\text{Li}^+\text{F}^-$  状態のエネルギーが等しくなる Li-F 原子間距離を求めよ。ただし、Li, F の原子軌道の広がり比べて原子間距離は十分に大きいとしてよい。ここで、0.0529 nm (Bohr 半径) だけ離れた正負電荷のクーロン・エネルギーが  $-27.19$  eV (水素のイオン化エネルギーの 2 倍) であることを用いてよい。

(3)  $\text{Li}^+\text{F}^-$  状態を表す全電子系の波動関数を、内殻軌道も含む Li, F の原子軌道  $\phi_{A n l m \sigma}$  ( $A = \text{Li, F}, n l = 1s, 2s, 2p, \dots, m$ : 磁気量子数、 $\sigma = \uparrow, \downarrow$ : スピン量子数) からなる Slater 行列式 ( $|\phi_{A n l m \sigma} \phi_{A' n' l' m' \sigma'} \dots|$ ) を用いて表せ。

(4) (3) で求めた波動関数に電荷移動の効果を取り入れた波動関数の一般形を示せ。電子の移動は 2 個まで取り入れる ( $\text{Li}^+\text{F}^-$  に  $\text{Li}^0\text{F}^0$  と  $\text{Li}^-\text{F}^+$  を重ね合わせる)。ここで、分子軸を  $z$  軸方向にとると、電荷移動は有限な移動積分を持つ Li  $2s$  軌道と F  $2p_0$  軌道 ( $m = 0$ ) の間でのみ起こることに注意。Li と F の原子軌道の重なり積分  $\tilde{S}$  は  $\tilde{S} \ll 1$  として無視する。また、内殻電子と F  $2p_{+1}, 2p_{-1}$  電子 ( $m = \pm 1$ ) は、波動関数の表記より省略してよい。

(5) Li  $2s$  軌道と F  $2p_0$  軌道は、それらの間の移動積分が有限であるため、分子軌道を形成することができる。同一の分子軌道  $\psi_b(\mathbf{r}) = \sin \theta \psi_{\text{Li}}(\mathbf{r}) + \cos \theta \psi_{\text{F}}(\mathbf{r})$  を  $\uparrow$  スピン電子と  $\downarrow$  スピン電子が占有するとして (制限 Hartree-Fock 近似) 全電子系の波動関数を書き下せ。

(6) (5) の波動関数と (4) の波動関数と比較し、違いを論ぜよ。

(7) 分子軌道  $\psi_b(\mathbf{r})$  が満たす Hartree-Fock 方程式を書き下せ。パラメータは、 $\tilde{\epsilon}_{\text{Li}}, \tilde{\epsilon}_{\text{F}}, t \equiv \langle \psi_{\text{Li}}(\mathbf{r}_1) | H_1 | \psi_{\text{F}}(\mathbf{r}_1) \rangle$ ,  $U_{\text{Li,Li}} \equiv \langle \psi_{\text{Li}} \psi_{\text{Li}} | \psi_{\text{Li}} \psi_{\text{Li}} \rangle$ ,  $U_{\text{F,F}} \equiv \langle \psi_{\text{F}} \psi_{\text{F}} | \psi_{\text{F}} \psi_{\text{F}} \rangle$ ,  $U_{\text{Li,F}} \equiv \langle \psi_{\text{Li}} \psi_{\text{F}} | \psi_{\text{Li}} \psi_{\text{F}} \rangle$  (但し、 $U_{\text{F,F}} \sim U_{\text{Li,Li}} \gg U_{\text{Li,F}}$ ) を用い、その他の積分は省略する。ここで、 $\tilde{\epsilon}_{\text{Li}}, \tilde{\epsilon}_{\text{F}}$  は、両原子の内殻電子と F  $2p_{+1}, 2p_{-1}$  電子によるポテンシャルを含む。

(8)  $\text{Li}^+\text{F}^-$  状態が近似的に実現するのは、(7) のパラメータがどのような条件を満たすときか?

(9)  $\text{Li}^0\text{F}^0$  状態が近似的に実現するのは、(7) のパラメータがどのような条件を満たすときか?