

[問題 1] d^2 電子配置を持つ遷移金属イオンのエネルギー準位は、Hartree-Fock 近似で金森パラメータ u, u', j ($u - u' = 2j$ を満たす) を用いて計算すると、次の 3 準位に多重項分裂する。

準位	エネルギー	S_z の固有値	縮退度	波動関数の例
I	$2\varepsilon_0 + u' - j$	± 1	20	$ \psi_{a\uparrow}\psi_{b\uparrow} $ ($a \neq b$)
II	$2\varepsilon_0 + u'$	0	20	$ \psi_{a\uparrow}\psi_{b\downarrow} $ ($a \neq b$)
III	$2\varepsilon_0 + u$	0	5	$ \psi_{a\uparrow}\psi_{a\downarrow} $

ここで、波動関数は Hartree-Fock 近似のため 1 つの Slater 行列式で与えられている。準位 I, II, III はいずれも、全スピンの z 成分 S_z の固有状態であるが、全スピンの大きさを表す S^2 の固有状態であるのは I, III のみである。準位 II について Hartree-Fock 近似を越え、 S^2 の固有関数を作るため、次の問いに答えよ。

1. 電子間クーロン相互作用 $\frac{e^2}{r_{12}}$ の $|\psi_{a\uparrow}\psi_{b\downarrow}|$ と $|\psi_{a\downarrow}\psi_{b\uparrow}|$ ($a \neq b$) の間の行列要素

$$\int d\tau_1 d\tau_2 |\psi_{a\uparrow}\psi_{b\downarrow}| \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_{a\downarrow}\psi_{b\uparrow}|$$

を、金森パラメータを用いて表せ。

2. 1. で求めた行列要素を用いてハミルトニアンを対角化すると、準位 II はどのように分裂するか。分裂後のエネルギー準位のそれぞれについて、エネルギー、 S^2 の固有値、縮退度を求めよ。

[問題 2] N 個の水素原子が等間隔でリング状に繋がった仮想的な中性分子を考え、これを制限 Hartree-Fock 近似 (すなわち、スピン分極がないという条件のもとでの分子軌道法) で取り扱う。 N は、整数 I を用いて $N = 4I + 2$ と表せるとする。LCAO 近似を採用し、分子軌道の波動関数 $\psi_{k\sigma}(\tau) = \phi_k(\mathbf{r})\chi_\sigma(s)$ の軌道部分 $\phi_k(\mathbf{r})$ を、 $1s$ 原子軌道の線型結合で表す。

1. n 番目の水素原子の $1s$ 軌道を $\phi_n(\mathbf{r})$ として、分子軌道が

$$\phi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{\frac{2\pi i n a_k}{N}} \phi_n(\mathbf{r}) \quad (a_k = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm 2I, 2I + 1) \quad (1)$$

で与えられるとする。これらの $2N$ 個の分子軌道のうち、どの分子軌道が基底状態において電子に占有されるか。また、電子に占有される分子軌道のなかで最もエネルギー ε_k の高い軌道 (最高占有分子軌道) はどれか。

2. 分子軌道 (1) のうち、電子に占有されず最もエネルギーの低い軌道 (最低非占有分子軌道) はどれか。
3. 式 (1) の満たす Hartree-Fock 方程式

$$H_{\text{HF}}\phi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k\phi_k(\mathbf{r}) \quad (2)$$

中の Hartree-Fock 演算子 H_{HF} を N 個の $1s$ 原子軌道 $\phi_n(\mathbf{r})$ を基底とした N 行 \times N 列の行列で表せ。最近接原子間の移動積分を t (< 0)、原子内の $1s$ 軌道間のクーロン積分を U とし、原子間のクーロン積分、交換積分、重なり積分、最近接原子間以外の移動積分は無視する。ただし、エネルギーの原点は適当に選んでよい。

4. 分子軌道 (1) が方程式 (2) の解であることを確かめ、最高占有分子軌道のエネルギーを求めよ。