

物質科学基礎 期末試験問題 (平成 15 年 1 月 28 日)

[問題] 正方形に 4 個の水素原子 a, b, c, d が $a-b-c-d-a$ の順に並んだ仮想的な分子を考え、これがハバード・モデルのハミルトニアン

$$H = t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma=\uparrow, \downarrow} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1)$$

で記述できるとする。ここで、 $t (< 0)$ は最近接原子間の移動積分、 U は原子内クーロン積分、右辺第 1 項の原子 i, j に関する和は最近接原子についてのみとる。各原子の $1s$ 原子軌道を $\phi_a, \phi_b, \phi_c, \phi_d$ とし、以下の問に答えよ。

1. $U = 0$ ($t \neq 0$) として得られる分子軌道

$$\phi_A = (1/2)(\phi_a + \phi_b + \phi_c + \phi_d) \quad (2)$$

$$\phi_B = (1/2)(\phi_a + \phi_b - \phi_c - \phi_d) \quad (3)$$

$$\phi_C = (1/2)(\phi_a - \phi_b - \phi_c + \phi_d) \quad (4)$$

$$\phi_D = (1/2)(\phi_a - \phi_b + \phi_c - \phi_d) \quad (5)$$

のエネルギー固有値 $\varepsilon_A, \varepsilon_B, \varepsilon_C, \varepsilon_D$ を求め、エネルギー準位を図示せよ。

以下では、 $U > 0$ ($U \ll |t|$) とする。

2. 分子軌道 (2)-(5) の間のクーロン積分 ($U_{AA} \equiv \langle AA|v|AA \rangle$ 、 $U_{AB} \equiv \langle AB|v|AB \rangle$ 、... 等)、交換積分 ($J_{AB} \equiv \langle AB|v|BA \rangle$ 、 $J_{BC} \equiv \langle BC|v|CB \rangle$ 、... 等) を求めよ。
3. 分子軌道 (2)-(5) のうちいくつかを 4 個の電子が占有した、全スピン $S = 0$ の Hartree-Fock 型波動関数

$$\Psi = |\psi_{A\uparrow}\psi_{A\downarrow}\psi_{B\uparrow}\psi_{B\downarrow}| \quad (6)$$

で表される状態を考える。ここで、 $\psi_{A\uparrow} \equiv \phi_{A\uparrow}$ 等である。この状態におけるエネルギー・ギャップの大きさ (最高占有軌道と最低非占有軌道のエネルギー差) を求めよ。

4. 式 (6) に類似の $S = 1$ の波動関数

$$\Psi' = |\psi_{A\uparrow}\psi_{A\downarrow}\psi_{B\uparrow}\psi_{C\uparrow}| \quad (7)$$

で表される状態におけるエネルギー・ギャップの大きさを求めよ。

5. 状態 Ψ (式 (6)) と状態 Ψ' (式 (7)) は、どちらがどれだけ全電子系のエネルギーが低いのか?

6. Ψ 以外の $S = 0$ の状態として、電子が異なる分子軌道を占有した

$$\Psi'' = |\psi_{A\uparrow}\psi_{A\downarrow}\psi_{C\uparrow}\psi_{C\downarrow}| \quad (8)$$

$$\Psi''' = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_{A\uparrow}\psi_{A\downarrow}\psi_{B\uparrow}\psi_{C\downarrow}| - |\psi_{A\uparrow}\psi_{A\downarrow}\psi_{B\downarrow}\psi_{C\uparrow}|) \quad (9)$$

を考える。これらと Ψ の間の非対角行列要素 $\langle \Psi|H|\Psi'' \rangle$ 、 $\langle \Psi|H|\Psi''' \rangle$ 、 $\langle \Psi''|H|\Psi''' \rangle$ を求めよ。

7. 6. で求めた非対角行列要素による混成を考慮に入れると、 Ψ よりエネルギーの低い $S = 0$ 状態が出現する。その $S = 0$ 状態と $S = 1$ 状態 Ψ' とのエネルギー差はどうなるか?