

平成 22 年度 物性物理学 1 解答

第 3 問

[1]

2 原子分子の 1 電子状態の固有状態を $|\Psi\rangle$ とすると、Schrödinger 方程式は

$$h|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (1)$$

ここで h は 2 原子分子の 1 電子 Hamiltonian である。いま、 $\{\phi_1, \phi_2\}$ を基底にとり

$$|\Psi\rangle = c_1|\phi_1\rangle + c_2|\phi_2\rangle \quad (2)$$

とすると (1) 式は

$$\left. \begin{aligned} \epsilon c_1 - t c_2 &= E c_1 \\ -t c_1 + \epsilon c_2 &= E c_2 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

となる。ただし以下を用いた。 ($t > 0$)

$$\langle\phi_1|h|\phi_1\rangle = \langle\phi_2|h|\phi_2\rangle = \epsilon \quad (4)$$

$$\langle\phi_1|h|\phi_2\rangle = \langle\phi_2|h|\phi_1\rangle = -t \quad (5)$$

$$\langle\phi_1|\phi_2\rangle = \langle\phi_2|\phi_1\rangle = 0 \quad (6)$$

(3) 式において (c_1, c_2) が非自明な解を持つ条件は

$$\begin{vmatrix} \epsilon - E & -t \\ -t & \epsilon - E \end{vmatrix} = 0 \quad (7)$$

$$\therefore E = \epsilon \pm t \quad (8)$$

i) $E_+ = \epsilon - t$ のとき、 $c_1 = c_2 \equiv c$ となるので

$$|\Psi_+\rangle = c(|\phi_1\rangle + |\phi_2\rangle) \quad (9)$$

規格化条件 $\langle\Psi_+|\Psi_+\rangle = 1$ から $c = \frac{1}{\sqrt{2}}$ を得る。

$$\therefore |\Psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi_1\rangle + |\phi_2\rangle) \quad (10)$$

ii) $E_- = \epsilon + t$ のとき、 $c_1 = -c_2 \equiv c'$ となるので

$$|\Psi_-\rangle = c'(|\phi_1\rangle - |\phi_2\rangle) \quad (11)$$

規格化条件 $\langle\Psi_-|\Psi_-\rangle = 1$ から $c = \frac{1}{\sqrt{2}}$ を得る。

$$\therefore |\Psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi_1\rangle - |\phi_2\rangle) \quad (12)$$

位置 \mathbf{r} の固有関数として表すと、状態ベクトルに $\langle\mathbf{r}|$ を作用させて

$$\begin{cases} \Psi_+(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(\mathbf{r}) + \phi_2(\mathbf{r})), & E_+ = \epsilon - t \\ \Psi_-(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(\mathbf{r}) - \phi_2(\mathbf{r})), & E_- = \epsilon + t \end{cases} \quad (13)$$

[2]

2 原子分子の 2 電子の軌道状態について、電子間の相互作用を無視したとき、それぞれの電子は 1 電子状態で記述できる。スピンの 1 重項の基底状態に対しては

$$\left. \begin{aligned} |\Psi_+\rangle_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_1\rangle_1 + |\phi_2\rangle_1) \\ |\Psi_+\rangle_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_1\rangle_2 + |\phi_2\rangle_2) \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

ここで、 $|\Psi_+\rangle_i$ などは電子 i についての軌道状態を表す。この 2 電子系の状態ベクトル ($|\Psi_{MO}\rangle$) は

$$|\Psi_{MO}\rangle = |\Psi_+\rangle_1 \otimes |\Psi_+\rangle_2 \equiv |\Psi_+^1, \Psi_+^2\rangle \quad (15)$$

となるので、煩雑になるので今後 $|\phi_i, \phi_j\rangle$ の 1 つ目の ϕ_i は電子 1 について、2 つ目の ϕ_j は電子 2 についてを表すとして次のスピン 1 重項の 3 つの軌道状態

$$|\Psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_1, \phi_2\rangle + |\phi_2, \phi_1\rangle), \quad |\Psi_1\rangle = |\phi_1, \phi_1\rangle, \quad |\Psi_2\rangle = |\phi_2, \phi_2\rangle \quad (16)$$

を用いると、

$$\begin{aligned} |\Psi_{MO}\rangle &= \frac{1}{2} \{|\phi_1, \phi_2\rangle + |\phi_2, \phi_1\rangle + |\phi_1, \phi_1\rangle + |\phi_2, \phi_2\rangle\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} |\Psi_0\rangle + \frac{1}{2} (|\Psi_1\rangle + |\Psi_2\rangle) \end{aligned} \quad (17)$$

となる。対応する固有エネルギー E'_{MO} は、電子 1,2 についての 1 電子 Hamiltonian をそれぞれ h_1, h_2 として

$$\begin{aligned} E'_{MO} &= \langle \Phi_{MO} | (h_1 + h_2) | \Phi_{MO} \rangle \\ &= \langle \Psi_+, \Psi_+ | (h_1 + h_2) | \Psi_+, \Psi_+ \rangle \\ &= 2 \langle \Psi_+ | h | \Psi_+ \rangle \\ &= 2(\epsilon - t) \end{aligned} \quad (18)$$

[3]

完全な 2 電子の Hamiltonian

$$\mathcal{H} = h_1 + h_2 + V_{12} \quad (19)$$

V_{12} は電子間相互作用で、ここでは同一原子上での Coulomb 斥力項

$$\langle \Phi_1 | V_{12} | \Psi_1 \rangle = \langle \Phi_2 | V_{12} | \Psi_2 \rangle = U \quad (20)$$

以外はゼロとする Hubbard 模型を採用する。このとき、 Φ_{MO} を用いた 2 電子系のエネルギー期待値 E_{MO} は

$$\begin{aligned} E_{MO} &= \langle \Phi_{MO} | \mathcal{H} | \Psi_{MO} \rangle \\ &= E'_{MO} + \langle \Phi_{MO} | V_{12} | \Psi_{MO} \rangle \\ &= 2(\epsilon - t) + \frac{1}{4} (\langle \Phi_1 | V_{12} | \Psi_1 \rangle + \langle \Phi_2 | V_{12} | \Psi_2 \rangle) \\ &= 2(\epsilon - t) + \frac{1}{2} U \end{aligned} \quad (21)$$

また、同一原子上に 2 電子が存在しないとした Heitler-London 近似

$$|\Psi_{HL}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_1, \phi_2\rangle + |\phi_2, \phi_1\rangle) (= |\Phi_0\rangle) \quad (22)$$

に対するエネルギー期待値 E_{HL}

$$\begin{aligned} E_{HL} &= \langle \Phi_{HL} | \mathcal{H} | \Phi_{HL} \rangle \\ &= 2 \langle \Phi_0 | h_1 | \Phi_0 \rangle \\ &= 2 \langle \phi_1, \phi_2 | h_1 (|\phi_1, \phi_2\rangle + |\phi_2, \phi_1\rangle) \\ &= 2\epsilon \end{aligned} \quad (23)$$

[4]

E_{HL} に対する配置間相互作用の影響を考えて、2 電子 Hamiltonian の Hubbard 模型におけるスピン 1 重項をとる正確な基底状態のエネルギー E_g を求める。そのため $|\phi_1, \phi_1\rangle, |\phi_2, \phi_2\rangle$ とを取り入れる。問題の対称性から

$$|\Phi'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_1, \phi_1\rangle + |\phi_2, \phi_2\rangle) \quad (24)$$

の形で入ることはすぐ分かる。そこで

$$|\Psi\rangle = c_1 |\Phi_{HL}\rangle + c_2 |\Phi'\rangle \quad (25)$$

として、Hamiltonian \mathcal{H} の Schrödinger 方程式を対角化する。すなわち

$$\begin{vmatrix} 2\epsilon + U - E_g & -2t \\ -2t & 2\epsilon - E_g \end{vmatrix} = 0 \quad (26)$$

$$\therefore E_g = 2\epsilon + \frac{1}{2}U - \sqrt{4t^2 + \frac{1}{4}U^2} \quad (27)$$

E_g, E_{HL}, E_{MO} をグラフにすると以下ようになる。(グラフは $t = 0.5\epsilon$ としている)

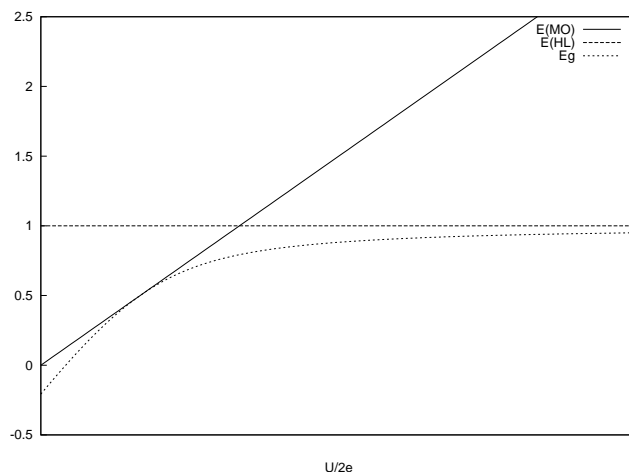


図 1 それぞれのエネルギーの大小