平成15年度　レポート問題

定期試験が70点未満の場合は、レポート1回5点とし最高40点まで加算します。加算後の最高点は70点です。意欲があればレポート再提出して下さって結構です。その場合の締切りは7月31日です。

第1回目

静電的相互作用のみを考慮した価電子とイオン殻に対するSchrödinger方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{\lambda=1}^{G}\frac{1}{M_\lambda}\Delta_\lambda - \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\Delta_i + \mathcal{V}(\boldsymbol{r},\,\boldsymbol{R})\right]\Psi = E_t\Psi \tag{2.1}$$

$$\mathcal{V}(\boldsymbol{r},\,\boldsymbol{R}) = \sum_{\lambda>\mu}\frac{Z_\lambda Z_\mu e^2}{|\boldsymbol{R}_\lambda - \boldsymbol{R}_\mu|} - \sum_{\lambda=1}^{G}\sum_{i=1}^{N}\frac{Z_\lambda e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_\lambda|} + \sum_{i>j}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} \tag{2.2}$$

に対して、断熱近似のもとでの電子系のSchrödinger方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i}\Delta_i + \mathcal{V}(\boldsymbol{r},\,\boldsymbol{R})\right]\psi = E\psi \tag{2.5}$$

の解 ψ と殻座標 $\boldsymbol{R}$ のみを含む関数 v との積を Ψ に代入すると、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{\lambda}\frac{1}{M_\lambda}\Delta_\lambda + E(\boldsymbol{R})\right]v = E_t\,v + \delta\mathrm{H}\cdot v \tag{2.8}$$

$$\delta\mathrm{H}\cdot v = \hbar^2\sum_{\lambda}\frac{1}{M_\lambda}(\nabla_\lambda v)\int\psi^*(\nabla_\lambda\psi)\,d\boldsymbol{r} + \frac{\hbar^2}{2}\sum_{\lambda}\frac{1}{M_\lambda}v\int\psi^*(\Delta_\lambda\psi)\,d\boldsymbol{r} \tag{2.9}$$

となることを示せ。

全員正解でした。

第2回目

N 電子系の N 個の電子座標に関して対称な1電子演算子および2電子演算子の和、$\hat{L} = \sum_{i=1}^{N}\hat{L}_i$ および $\hat{L} = \sum_{i>j}\hat{L}_{ij}$、のSlater行列式による期待値を求めよ。

2電子演算子の和に関する導出の途中で、1/2の因子が現れている解答がありました。この因子はでないこともないのですが、どこからでてきたのか明示する必要があると思います。

第 3 回目

$$n^\sigma(\boldsymbol{r}) = \sum_i \delta_{\sigma\sigma_i} \left|\varphi_i(\boldsymbol{r}\sigma)\right|^2 \tag{3.23}$$

$$n_{\mathrm{x}}^\sigma(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = -\left|\sum_i \delta_{\sigma\sigma_i}\, \varphi_i^*(\boldsymbol{r}_1\sigma)\varphi_i(\boldsymbol{r}_2\sigma)\right|^2 \Big/ n^\sigma(\boldsymbol{r}_1) \tag{3.24}$$

とおいたとき、

$$\int n_{\mathrm{x}}^\sigma(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\, d\boldsymbol{r}_2 = -1 \tag{3.26}$$

となることを示せ。また、

$$\rho_{\mathrm{x}}^i(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = -\frac{\varphi_i^*(\boldsymbol{r}_1\sigma_1)\varphi_i(\boldsymbol{r}_2\sigma_2)\displaystyle\sum_j \delta_{\sigma_i\sigma_j}\varphi_j^*(\boldsymbol{r}_2\sigma_2)\varphi_j(\boldsymbol{r}_1\sigma_1)}{\left|\varphi_i(\boldsymbol{r}_1\sigma_1)\right|^2} \tag{3.29}$$

が、

$$\int \rho_{\mathrm{x}}^i(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\, d\boldsymbol{r}_2 = -1 \tag{3.32}$$

を満たすことを示せ。

前者の証明に関して、和の絶対値の 2 乗であることに注意していない解答が見られました。$\{\varphi_i\}$ の規格直交性から気づかなくても結果は同じになるのですが、それがこの問題で一番示してほしかったところです。

$$\left|\sum_i \delta_{\sigma\sigma_i}\, \varphi_i^*(\boldsymbol{r}_1\sigma)\varphi_i(\boldsymbol{r}_2\sigma)\right|^2 = \Big\{\sum_i \delta_{\sigma\sigma_i}\, \varphi_i(\boldsymbol{r}_1\sigma)\varphi_i^*(\boldsymbol{r}_2\sigma)\Big\}\Big\{\sum_j \delta_{\sigma\sigma_j}\, \varphi_j^*(\boldsymbol{r}_1\sigma)\varphi_j(\boldsymbol{r}_2\sigma)\Big\}$$

第 4 回目

電子系波動関数 ψ に Slater 行列式を用いて、Hartree Fock 方程式を変分原理から導いたのと同様にして、電子系波動関数を $\psi = \varphi_1(\tau_1)\varphi_2(\tau_2)\cdots\varphi_N(\tau_N)$ とおいた場合には、1 電子方程式が

$$H_1\,\varphi_i(\tau_1) + \left[\sum_{j(\neq i)} \int \left|\varphi_j(\tau_2)\right|^2\, \frac{e^2}{r_{12}}\, d\tau_2\right] \varphi_i(\tau_1) = \epsilon_i\,\varphi_i(\tau_1) \tag{3.32}$$

となることを示せ。また、この方程式を満たすスピン軌道は互いに直交していないことを示せ。

非直交性を示すには、例えば次のような方法があります。(3.32) 式は φ_i^* についての変分から導くのですが、φ_k について変分を行なえば、φ_k^* に関する方程式

$$\varphi_k^*(\tau_1)\,H_1 + \varphi_k^*(\tau_1)\,\left[\sum_{l(\neq k)} \int \left|\varphi_l(\tau_2)\right|^2\, \frac{e^2}{r_{12}}\, d\tau_2\right] = \epsilon_k\,\varphi_k^*(\tau_1) \tag{3.32'}$$

を得ることができます。(3.32) に左から φ_k^* をかけた式と (3.32') に右から φ_i をかけた式とを比較してみます。

第 5 回目

i 番目の電子の運動方程式

$$m\ddot{\boldsymbol{r}}_i = -\nabla_i \Big\{ \sum_{j(\neq i)} \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} - \int d\boldsymbol{r} \frac{ne^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}|} \Big\} \tag{4.15}$$

を Fourier 展開を使って書き直すと

$$\ddot{\boldsymbol{r}}_i = -\frac{4\pi e^2 i}{m} \sum_j \sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}} \frac{\boldsymbol{k}}{k^2} \exp^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)} \tag{4.17}$$

となり、$\boldsymbol{k} = \boldsymbol{0}$ の特異点が背景の正電荷分布によって打ち消されることを示せ。また、裸の Coulomb ポテンシャルと遮蔽された Coulomb ポテンシャルの様子を図示せよ。

前者は、$\sum_j 1 = n$ がわかれば簡単なはずなのに、どうも出来が良くないと思ったら、<u>(4.15) を間違って板書していたようです。すいませんでした。</u>j に関する和は電子間のポテンシャルについてのみ行ないます。

第 6 回目

Bloch 関数の直交性と Wannier 関数の直交性を示せ。簡単のため、周期的境界条件として、各辺 Na の立方体を考えてよい。

どちらか一方の直交性をきちんと示せれば十分ですが、Bloch 関数の $\boldsymbol{k}$ が上の境界条件を満たすとすれば、Bloch 関数の一般的な展開式 (6.2) を直接積分すればすぐ示すことができます。一般の三斜晶系へ拡張するのは単なる積分の問題だと思います。

第 7 回目

各原子位置を中心とする原子軌道 ϕ_a の 1 次結合

$$\phi_k(\boldsymbol{r}) = N \sum_n e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\, \phi_a(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_n) \tag{6.7}$$

(Bloch 和) が、Bloch 条件を満たすことを示せ。また、この Bloch 和によるエネルギーの期待値 $\epsilon(\boldsymbol{k})$ は、異なる原子位置での原子軌道の重なりを無視すれば、

$$\varepsilon(\boldsymbol{k}) = \varepsilon_a + \sum_n e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\, \varepsilon_{\boldsymbol{R}_n} \tag{6.11}$$

$$\varepsilon_{\boldsymbol{R}_n} = \int d\boldsymbol{r}\, \phi_a^*(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}_n)\, [V(\boldsymbol{r}) - V_a(\boldsymbol{r})]\, \phi_a(\boldsymbol{r}) \tag{6.12}$$

となることを示せ。ただし ε_a は自由原子における ϕ_a のエネルギー固有値である。

コメントなし

第 8 回目

結晶中で価電子が感じるポテンシャルの空間変化部分を摂動 δV とし、また、縮退はないとした場合について、価電子のエネルギーおよび波動関数の補正に関する式

$$\phi_{1\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{k}'\neq\boldsymbol{k}} \frac{\langle \boldsymbol{k}'|\delta V|\boldsymbol{k}\rangle}{\epsilon_0(\boldsymbol{k}) - \epsilon_0(\boldsymbol{k}')}\,\phi_{0\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r}) \tag{7.8}$$

$$\epsilon_1(\boldsymbol{k}) = \langle \boldsymbol{k}|\delta V|\boldsymbol{k}\rangle \tag{7.9}$$

$$\epsilon_2(\boldsymbol{k}) = \sum_{\boldsymbol{k}'\neq\boldsymbol{k}} \frac{|\langle \boldsymbol{k}'|\delta V|\boldsymbol{k}\rangle|^2}{\epsilon_0(\boldsymbol{k}) - \epsilon_0(\boldsymbol{k}')} \tag{7.10}$$

を示せ。

コメントなし

第 9 回目

問題に誤りがあったので取消し。指摘に感謝します。

第 10 回目

Bloch 関数にスピン固有関数を含めた

$$\psi_\pm(\boldsymbol{k},\tau) = \varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\cdot\begin{cases}\alpha(\sigma)\\ \beta(\sigma)\end{cases} \tag{8.1}$$

をスピン軌道に採用した Slater 行列式で、結晶内多電子系の波動関数 Φ を近似する場合について考える。独立な $\boldsymbol{k}$ の総数を G 個とすると、全て電子がつまっているバンドに対する波動関数は、

$$^1\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{(2G)!}}\sum_{\mathrm{P}} \delta_{\mathrm{P}}\,\mathrm{P}\,\psi_+(\boldsymbol{k}_1,\tau_1)\psi_-(\boldsymbol{k}_1,\tau_2)\psi_+(\boldsymbol{k}_2,\tau_3)\cdots\psi_-(\boldsymbol{k}_G,\tau_{2G}) \tag{8.2}$$

と書くことができる。電子系の Hamiltonian H を

$$H = \sum_{i=1}^{G} H_i + \sum_{i<j}\frac{e^2}{r_{ij}} \tag{8.3}$$

とすると、系のエネルギーは

$$E(^1\Phi_0) = 2\sum_{i=1}^{G}\langle i|H_i|i\rangle + \sum_{i=1}^{G}\sum_{j=1}^{G}\Big(2\langle ij||ij\rangle - \langle ij||ji\rangle\Big) \tag{8.4}$$

となる。ここで $\varphi_{\boldsymbol{k}_i} \equiv |\,i\,\rangle$ と書いた。(8.4) の右辺の 3 項は、それぞれ、1 電子エネルギー、Coulomb 積分、交換積分を表している。このバンドの軌道 $\varphi_{\boldsymbol{k}_c}$ [エネルギー $\varepsilon(\boldsymbol{k}_c)$] にある 1 個の電子を、初めは空であったエネルギーの高いバンドの軌道 $\tilde{\varphi}_{\boldsymbol{k}_a}$ [エネルギー $\tilde{\varepsilon}(\boldsymbol{k}_a)$] へ励起したときのエネルギーを、電子の全スピン角運動量 $S=0$ および $S=1$ の場合について求めよ。