

分子科学アーカイブス

AC0016

量子化学ノート

朽津 耕三 著

公開日 2013年 6月 17日 第1版

分子科学会編集委員会は、優れたテキストを分子科学アーカイブスとして公開しますが、その内容の一切の責任は著者にあります。読者からの貴重なご意見は、(edit-office@j-molsci.jp) で随時受け付けております。ご意見は編集委員会から著者にお伝えし、テキストの内容に反映していきます。

著者紹介



朽津 耕三 (くちつ こうぞう)

身分：東京大学・長岡技術科学大学 名誉教授

東京農工大学 客員教授

専門分野：構造化学

「量子化学」の講義 – 経緯と背景

1. 「量子化学」の講義が始まった経緯
2. 講義について：私の思いと感い
 - (a) 学びながら学んだこと：特に戦時の激しい高校生活で
 - (b) 教えながら学んだこと：本務と非常勤で
3. 人から人への情報伝送：教育と国際交流の場で
 - (a) 教育の場で：
 - (b) 国際学术交流の場で：
4. 文献

1. 「量子化学」の講義が始まった経緯

「量子化学」という名前の講義が東大理学部化学科で3年生の必修科目として始まったのは、1969年（昭和44年）の4月からであった。森野米三教授はこの年の3月末に停年退官され、物理化学第三講座を私が引き継いだ時だった。その直前は、大学紛争が東大本郷キャンパスで最も激しい時期だった。前年の秋に始まった全学の学生ストライキで、学内の大半の建物は大学当局の処置に抗議する学生たちの手で教室も研究室も封鎖され、大規模な騒乱事件が絶えなかった。東大の象徴で総長室をはじめ主要な事務局があった安田講堂も、おもに全国から集まった全共闘の学生たちによって占拠された。化学教室でも、機動隊に追われた多数の学生たちが当時の新館（現在の化学本館）正面のガラス扉を叩き割って逃げこんだ事件が一度あったが、幸いに建物の封鎖と破壊は免れた。しかし、落ち着いて研究を続けられる雰囲気ではなかった。加藤一郎総長代行は69年1月18日に機動隊を学内に導入して、安田講堂から学生たちを排除した。この講堂以外にも学内の多くの建物はこれらの事件で散々に破壊され、3月には東大の入学試験が中止されるという空前の事態となった。大学紛争は、その後全国の多くの大学（特に国公立大学）に波及した。

紛争が終盤に入っていた68年暮のある夜に、助教授だった私はデモ隊で騒がしい赤門のあたりを何かの用事で化学教室主任の田丸謙二教授と一緒に歩いていた。そのとき田丸先生は突然に改まって、「化学教室では、4月から量子化学という3単位の講義を始めることになりました。貴方は教授になってこの講義を担当して下さい。」と言われた。この「主任のお言葉」を屋外で、しかも暴力学生たちの襲来を避けながら伺ったことに驚き、身が引き締まる思いだった。4月以降になると学内はやや平穏になって、3年生たちも駒場の教養学部から無事に進学し、講義と学生実験などの教育研究活動は、ほぼ順調に復旧された。

東大理学部では、量子力学が誕生した直後1930年代の初期に、早くも量子論の講義が行われていた。化学科での片山正夫教授の講義が嚆矢だったといわれている。¹⁾ 片山先生は物理化学本論と化学熱力学などを講じておられたので、量子論はその一部だったと思われる。

る。物理学科の学生たち、特に小谷正雄・岡小天の両先生も、学生時代にこの講義を聴講されたそうである。化学科で実質的に量子化学と関連した講義は、(公式の講義名に明示されなかったが)ずっと続けられ、きわめて充実していた。特に1953年に新制大学に変貌してから、水島三一郎、森野米三、赤松秀雄、島内武彦などの諸先生により学部および大学院レベルでの講義で量子化学の内容が詳しく取上げられ、さらに大学院では物性研究所の長倉三郎教授の「量子化学特論」をはじめ、斉藤喜彦教授の固体量子化学に関連した講義があり、若手の助教授や非常勤講師の先生方からも多種多様な講義がなされていた。また、新設の生物化学科の学生たちも、1960年ごろから化学科の講義の一部、特に物理化学の基礎的な講義のほとんどすべてを必修として聴講していた。

このような状況のもとで、私の3年生春学期の量子化学の講義は、化学科と生物化学科での必修3単位として1969年4月から始まった。何をどのように話せばよいのか、私はまったく手探りであったが、まず、以前に森野研究室で輪講のテキストとして丁寧に読んでいた「アイリングの量子化学の教科書²⁾」を使おうと決めた。この本の安価な(当時よく見かけた「海賊版」ではなく合法的な)複製版がトッパン社から発売された直後だったので、英文で書かれた教科書を学生諸君が丁寧に読む訓練にもなるだろうし、数式の説明が比較的やさしく詳しいので、卒業してからも座右に置けば、何かの折に参考となりそうな本だと思ったからであった。

学生時代に様々な講義を受講した経験から、「強行軍」と「つまみ食い」だけは避けたいと思ったので、「とにかく欲張らないで、基礎の基礎を、進める所まで進めよう」と思って始めた。しかし未熟だったので、怖れたとおり「基礎の基礎」をざっと紹介しただけで、9月の学期末になってしまった。そこで、秋学期に「単位に関係のない任意参加での補講」を学生たちに提案したら、希望者が意外に多かったので、「1.5単位ぐらいの非公式な補講」を夜学の形で定期的に行って、その学年で予定した内容の講義を何とか仕上げることができた。次の学年でも、同様の非公式な補講を加えて済ませたが、3年目からは、幸いに「量子化学」1.5単位を秋学期に増設して頂けたので、その後の12年間は、この計4.5単位の講義を続けることができた。

この講義体制は1984年度に大幅に変更され、量子化学は駒場の2年生4学期(秋学期)に移り、1988年春の私の停年退職まで続いた。4学期では、その前年まで長期にわたって島内武彦教授と、後任の田隅三生教授が引き続き「構造化学」を担当して下さっていたが、このときから「量子化学」と入れ代わって、私が「駒場の4学期」で「量子化学」の3単位を担当し、「本郷の5学期」で後半の「量子化学」の1.5単位を担当することになった。このあと停年までの4年間の講義は、私にとって大きな転機となった。それまで、受講生の大半は化学科と生物化学科の学生諸君で、必修の聴講者は60名あまりであったが、4学期では理学部への進学が決まった(数学科を除く)2年生諸君の大半が対象となったので、一挙に数倍になったからである。理学部と化学教室との両方で責任の重い役職につ

いていたので多忙な時期だったが、この講義にも専心できる得難い機会が与えられたことを、今でも深く感謝している。

後日に知ったところでは、物理系の諸学科では本格的な量子論の講義が3年生になるまでほとんどなかったようで、上記の化学系2学科のほかに、物理・生物・地学関係の学科に進学予定の学生諸君も、量子論入門の学修に多少は役立ったようであった。また、4学期の講義を始めてからは、他学科の学生諸君と卒業後まで個人的に親しく交流する契機が得られたことが、別の楽しみとなった。

2. 講義について：私の思いと惑い

「学問の教え方」について、生徒あるいは学生だった頃の「勉強の幼年期と青年期」に、私は「学びながら」教えられ、「成人期」に達して教員になってからは「教えながら」学んだ。「何をいつどのように教えればよいのか？」という平凡な課題は、どちらの側にいた時でも、どんな講義を問題にした時でも、私が生涯にわたって問い続けてきた難問だった。

(a) 学びながら学んだこと：特に戦時の激しい高校生活

小学校から大学までお世話になった多くの恩師は、言うまでもなく私の「講義への思い」を培い育てて下さり、卒業後に教師として過ごした半世紀あまりを支え続けて下さった。また、多くの「偶然の幸運」にも恵まれた。細部には個人差があるとしても、大半は誰もが経験することと思うので、多くを文献^{3,4)}に譲って、二三の挿話だけに留める。

私は終戦直前の1944年に東京都心の中学から16歳で旧制の第一高等学校（一高）理科に入学した。旧制高校は1951年に学制改革でその任を終えたが、入学した時までは明治初年以来の全寮制の伝統が続けられ、教室での授業も大らかで、豊かな風格を持つ先生方の面白いお話も多かった。たとえば学期試験の最中に、出題された先生が生徒の答案を一人ずつ覗きこんで正解を教えて下さったこともあり、私もお蔭で間違いに気づいたり、なかなか回って来て下さらなくて焦ったり、という不思議な経験をしたこともあった。

入学した直後に受講した柳田友輔教授の授業は、私が生涯で受講した講義の中でベストの一つだった。この年は日本本土への激しい空襲が始まる直前で、授業どころか教室も、我々の命さえ、いつ失われるかという緊張のさなかだった。文系の生徒の一部は在学中に陸海軍に徴兵されて学校を去り、すべての在學生は短期または長期の農工いずれかの労働に動員されて、授業はしばしば中断された。

しかし柳田先生は「日本がもし爆撃で廃墟になっても、君たちはぜひ生き残って学究の道に励んでほしい」と言われ、情熱に溢れた深みのある講義をされた。数十年後に到来する生命科学の飛躍的發展をまるで予想されたかのように、動物学の最初の授業の冒頭に「生物学の将来を担うのは化学だ。しっかり勉強したまえ」と言われて、まず基礎として有機化学の講義から始められた。当時の旧制高校での生物学の授業は、形態と分類についての古典的な説明が主流で、生物化学や生物物理学はほとんど取上げられなかった。また当時

は、海外の学術情報はほとんど入手できなかった。しかし一高には欧米の科学雑誌も多少は（同盟国ドイツからインド洋経由の船便で）輸入されていたようで、この授業では新著論文の一部がすぐに紹介されることもあった。

この授業のハイライトは、メーヴス Moewus の「クラミドモナスの生殖と遺伝」という話であった。「あわやノーベル賞」という大発見のニュースは、柳田先生だけでなく当時の世界中の研究者を震撼させたことであろう。先生のこの授業から、私は境界領域の学問の面白さを知った。（ただし後日談がある。メーヴスの実験は嘘だった。それから 25 年も経って大阪市立大学を訪ねたとき、はからずも久保田尚志教授から「幻のクラミドモナス」という論文の別刷を頂いた。⁵⁾ 帰途の新幹線の車中で読んだら、実験助手の夫人を巻きこんだ推理小説のような物語が詳しく記してあったので驚いた。柳田先生の仇名は「狸」だった。狸は見事にメーヴスに騙され、私は狸に騙されて化学の道に進んでしまった。）

動物学の授業というのに、先生が課外の名著として奨めた洋書の中にスレーター・フランクの「理論物理学入門」とポーリングの「化学結合論」があったことにも驚いた。私が柳田先生の授業にこれほど感動したのは、上記のような戦時下での異常な緊張があったためかも知れない。私は先生の上記の授業から「知識以上の学問をヘッドだけでなくハートに与える講義がある」ことを学んだ。そして後日に教壇に立ったとき、「もし柳田先生だったら、この話をどのように講義されるだろう？」と自問することが多かった。

駒場の教室と研究室の大半は、怖れたとおり翌 45 年 5 月に爆撃でほとんど焼失した。しかし、幸いに犠牲者は出なかったし、寄宿寮と食堂・浴場などの施設も焼失を免れた。授業はそれ以前の 45 年 4 月初から停止され、私たち理科 2 年生の一部は海軍第二技術廠に動員された。そして、動員先の研究所は 5 月の空襲の直前に新潟県の松之山温泉に疎開した。ここでは東大理学部化学科・水島研究室出身の諸先輩（長倉三郎大尉、野田春彦大尉、倉谷健治中尉などの海軍技術将校と今堀和友先輩）の指導を受けて電波兵器用の誘電物質の研究を始めたが、わずか 3 か月で 8 月 15 日の終戦になってしまった。

水島三一郎教授の講演から受けた感動も忘れ難い。高校 1 年生の時に、偶然に水島先生の短い講演を聞く機会があった。赤外・ラマンスペクトルの話の中で、「水の分子は二等辺三角形です」と言われた。この一言は、私の頭にあった H_2O という記号に「分子の形」を与えて下さった。さらに「この二等辺三角形は固定された定規ではなく、動いている」ことを教えて頂いた。幸いに学徒動員での配属先も実質的には水島研究室だったので、研究・教育の両面から「研究者の姿」に接する機会も与えられた。分子分光法を主体とする化学と生物学の最先端を長年にわたってリードし続けた水島研究室の雰囲気について、後に分子科学（たとえば生物物理化学）の礎を多方面にわたって築き上げた室員たちの見事な回想記が出版されている。⁶⁾

私の生涯の恩師となった森野米三教授は、「水島・森野のトランス・ゴース分子内回転異性体の研究」で著名であり、⁷⁾ 私が東大に入学した直後に名大から東大に移られた。先生の熱情をこめた統計熱力学の講義は歯が立たないほど難しかったが、最も印象に残った

のは最終試験だった。朝9時ごろから始まったとき、先生は教壇で問題と解答用紙を配られると、次のように言われた。「何時までかかってもよいから、あなた方の全力を尽くして解答しなさい。他人から情報を受けさえしなければ、教科書や講義ノート調べても図書館に行っても、食堂に行ってもよい。」多くの学生たちは夕方まで粘った。私は「大学の試験とは、こういうものか」と驚いた。ファウラー・グッゲンハイムの教科書に出ていた難問に苦労しながら、私はふと「僕は森野研に行こう」と思った。どんな試験問題が出てどこまで正解できたかも覚えていないが、この時に森野研を選んだ決心は、その後に揺らくことはなかった。⁷⁾

(b) 教えながら学んだこと：本務と非常勤で

助教授として講義を担当してまもなく、私は生涯にわたる「教育活動の手引き書」と出会った。中本一男教授が「化学と工業」誌⁷⁾に書かれた「アメリカの物理化学教育」という論説の中で紹介されていた“You and Your Students”⁸⁾というA5版43ページの小冊子である。MITが刊行して新任教師の全員に配布していた手引き書で、教員の誰もが心すべき当然自明の知恵を、詳細に具体的に集約してあった。座右に置いて教えられることが多かったので、後輩が新任の教師として各地に赴任する時に、しばしば就任祝いとして贈った。

一端を記すと次のようである。(1) 講義(授業)は一方通行であってはならない。教室は教師と生徒が一致協力して作り上げ磨き上げる場である。(2) 話し方と板書に注意する。板書は黒板を数段に縦分割して左上から右下に向けて整然と書き進み、また左上に戻る。このようにすると、生徒は一見して話の推移を追うことができる。(ちなみに、私は左隅の行にその日の講義内容の目次を書いた。)板書の大きさと縦幅は、後部座席の生徒が座ったまま楽に読めるようにする。(3) 講義の直後に反省点をノートに記載して次回に役立てる。(4) 試験は教師にも生徒にも「秤」であり、「どんなに重い人でも軽い人でも正確に測る」ことを目指す。(「試験が満点だった学生は『私の本当の成績は何点なのか、正確に測って下さい』と抗議する権利がある」と書いてある。日本では考えられないことである。)

私は教育学部の非常勤講師として数年にわたって、理科の教職課程を受講する理系全学部の学生たちに「理科教育法」の講義の一部(化学)を分担した。そのときにも上記のMIT資料を紹介した。レポート提出を求めた課題の一つは「初等・中等教育の場で最も強く印象に残った経験」であった。延べ数百名の受講生のレポートをまとめて整理してみると、学生たちの心に残った「良い先生」とは、例外なく次の4項目のすべてを充足する教師であった。「(1) 教えることがしっかりしている。(2) 熱心である。(3) 人間味に溢れている。(4) 生徒の自主性を尊重し、それを上手に引き出してくれる。」誰でも思いつきそうな平凡な答であるが、レポート書かれていた具体例には実に面白い物語が多かった。そして上記の4項目は、大学と大学院での講義と指導にも、そのまま通用する項目だと思った。

東大を1988年に停年退職してから、長岡技術科学大学工学部で5年、城西大学理学部で

10年を、それぞれ常勤の教授として過ごしたのち、東京農工大学で客員教授として現在に至っている。その間に各地の大学・高専と海外の大学で非常勤講師として様々な講義をした。また放送大学の客員教授として専任の濱田嘉昭教授とともに長年にわたり放送・面接指導・通信指導に参加した。これらの非常勤の講義では、常勤と違っていわば「一期一会」なので、「頭よりも心に向けて瞬時の情報伝達」ができるよう特に心がけた。

「試験（特に期末試験）は学生にとって絶好の勉強の機会になる」という考え方も、MITの本から教えられた知恵の一つだった。全国の方々の学校で、上記の東大時代とは学部も学科も学年も異なる学生たちに様々な科目の講義をする機会が多かったので、講義内容にも成績評価の方法にも工夫が必要だった。ただし共通点として、私が担当した講義の大半は「基礎的な科目」だったので、もし教え方が良くないと多数の学生が途中で落ちこぼれる心配があり、劣等感・屈辱感を味わったり、嫌いになったりしても不思議ではなかった。

しかし、学生たちが数十時間も費やして講義を聴講した末に、その学問分野について『嫌な思い出』だけを残して終わるのは、大学が掲げる「講義の目標」と正反対であり、私には堪え難いことだった。私の講義内容で学んだ学問の中身は、大多数の学生にとって、おそらく「一生に一度だけの機会」だったであろう。その折角の機会が「さっぱり分からなかった。つまらなかった」で終わったら、その学生は一生この学問との縁を断ってしまうに違いない。逆に「難しかったけど面白かった。よい勉強ができた！」と思い、少しでも「さわやかな達成感」が心に残ったら、卒業後どんなに遠く離れた分野に進んでも、折に触れてこの学問分野への懐かしい郷愁が甦り、興味と知識が一生にわたって膨らんで行くだろう。さらにその知識と知恵が、思いがけない形で問題解決に役立つかも知れない。特に女子学生では、家庭で幼児たちに母親からその「郷愁」が伝えられて、理科大好きの子供たちが育ったら、こんなに嬉しいことはない。「この目標を実現しようとしたら、最終試験も一つの大切な機会だ」と私は思い、次のようにして実行した。

(1) この講義を一人でも途中で投げ出すことなく、ぜひ最後まで出席して確実に何かを楽しく学び、「自分の努力で単位がとれた」と思うように導きたい。(2) それには何回かのレポートと試験で、一人も白紙の答案を出させない。全員に「全力を出し切って正解できた」という喜びを味あわせたい。そこで、次の方針をとった。

(2) 適当な節目にごく簡単な演習問題を出して、レポートを求めた。出題は「一般向き」と「健脚向き」の2本立てにして、前者は解答の寸前までヒントを出し、自力で「最後の一押し」だけすれば目から鱗が落ちて解けるように工夫した。後者は講義のレベルより高い「健脚向き問題」として、やはり詳しいヒントをつけて挑戦を求めた。

(3) 試験の直前の講義のとき、受講生全員に「試験問題の山」を教えて、予習の目標を明示した。これは甘すぎるように思われるが、「試験週間中に、同時期に多数の科目を受験する学生たちのための配慮」で、一面では私の科目だけに必要以上の負担を強いないようにするためであり、他面では私の試験を放棄したり姑息な便法で逃げたりしないようにする

ためだった。

(4) 横道にそれで見当はずれの解答をしないように、本質さえ理解できていれば解けるようにと、各問題にヒントを付記した。

(5) 「解答者が自問して自答せよ」という問題を1題入れておき、時間を一杯まで使って解答できるようにした。特に問題自身と回答に現れる奇抜な着想を評価して、コメントした。冒頭に「解答者の都合により、問題を次のように変更する」と書いた奇抜な答案もあった。

(6) 採点と詳しいコメントを赤字で記した答案用紙を、受験者に返した。

これらの配慮で、「全部または一部分が、そっくり白紙のまま」という答案を出す学生や、途中で諦めて退室する受験生はほとんど出なかったと記憶する。

事情によって稀には、教科書と講義ノート（もちろん自筆に限る。他人のノートのコピーは不可）と授業での配布資料などの持ち込みを認めたこともあった。（上記のMIT資料には、持ち込み方を open book、不可の場合を closed book と記している。）前者の場合、ノートに解答らしいものを書いてきて、試験の間に最後まで必死に写していた学生もあったが、試験時間一杯に筆写をしたこと自体が、前記の理由で何かの勉強をする機会になったことと思う。（もちろん、持ち込んだノートが他人の書いたものでないことを、そのつど確認した。学生たちはよく質問に来ていたし、個々の学生の平常の出来具合を見ていたので、こんなに楽な試験でも採点に困ることはなかった。）

3. 人から人への情報伝送：教育と国際交流の場で

(a) 教育の場で：

講義と講演を繰り返しながら、「一般に人と人との間の情報伝達は、分光学で見られる電磁波の共鳴吸収、あるいはテレビ電波の受信とそっくりではないか」と気がついた。人は誰でも「固有の共振帯域を持つ受信機」を持っていて、種々雑多な情報が耳から入力されたとき、ある決まった波長領域に届いた信号を最高の感度で吸収できるようである。「心の琴線に触れる」という言葉もある。反対に、まったく共振できなければ、どんなに大声で長く発信しても「馬の耳に念仏」で何も心に残らない。この自明の事実を目の前で教えられたのは、京都国際会議場での偶然の体験だった。

ある国際学会でのハイライトだった総合講演が終わって、多数の聴講者がロビーに出て休憩に入ったとき、庶務幹事をしていた私に海外から1通の電報が届けられた。雑踏の中で顔も知らない参加者を探し出すのは至難の業だったので、私は会館の受付に飛び込んで場内放送を依頼した。デスクの女性は、受信者の宛名を見てポーランド人と知ると、引出しから一束のパネルを取り出した。そこには呼び出しメッセージが様々な外国語で書かれていた。女性は受信者に向けて「何々先生、電報が届いています。受付にお出で下さい」と、ポーランド語でゆっくりと繰り返した。効果は観面で、教授はすぐに現れて電報を受け取り、嬉しそうにロビーの群集のもとに戻っていった。さすがに「国際会議場」だった。もし呼び出しデスクの放送が英語だったら、情報は騒音の中で無事に伝達できたらうか？

この出来事で、私は「母国語での情報発信」が如何に効果的かを実感した。「それなら普通の教室でも、何週間かの講義の中でたとえ一瞬でもよいから、個々の学生たちに向けてそれぞれ宛ての「個人電報」を「母国語」で発信し共鳴励起できないだろうか？」と思うようになった。もちろん、どんな教室でも学生たちの「感度分布曲線」の個人差はきわめて広いので、発信する側で周到な技術が必要であろう。

(b) 国際学术交流の場で：

国際共同研究あるいは国際学术交流の場での人間同士の交流でも、上記と同様の「電磁波の送受信」と共通する配慮が有効であることをしばしば経験した。特に学術国際連合（純正・応用化学連合 IUPAC と結晶学連合 IUCr）で様々な用務に 40 年あまり携わって、内外の識者の仕事ぶりから円滑な情報交流の大切さを学んだ。これらの国際学術連合は、どちらも ICSU（International Council for Science 国際科学会議）に所属する機関である。

周知のように、IUPAC の重要な仕事は、他の多くの国際学術連合と密接に連携・協力しながら、(1) 化合物命名法、(2) 原子量と同位体核種の自然存在比、(3) 単位・用語・記号の標準的な表記法を設定し、自然科学・工学の分野に広く普及させることで、学術情報の「標準化 standardization」とよばれる重要な国際活動の一部である。私は(3)の分野で、「グリーンブック」とよばれるテキストと、その日本語訳を刊行する仕事を続けてきた。¹⁰⁾ また IUCr は、結晶学の広い分野で学術研究、教育、応用を活発に円滑に推進している機構で、日本人の研究者たちの長年にわたる貢献が特に顕著である。私の担当は電子回折の委員会であったが、基盤となる理事会にも偶然の契機で参加する機会が与えられた。

これらの（通常の研究活動とはやや異質の）学術連合の活動を通じて、私は当然ながら「世界の各国や地域で、人々の生き方、考え方、話し方、暮らし方の違い」に直面し、「文化と社会活動での避け難い対立」と、「人間らしい思いやりと共感」、「相互理解と融和に向けた努力」、その中であって「研究者が互いに礼節をもって共存する協力と競争の姿」を垣間見ることができた。私が出会った超一流のリーダーたちは、まったく私心がなく、常に世界全体の学術発展を見通し、若い研究者たちの将来をいつも念頭に置いて、卓越した指導力を発揮していた。「この人たちこそ本当の賢人なのだ」と感心することが多かった。仁田勇先生や水島三一郎先生をはじめ、多数の日本人の活躍ぶりも見事だった。

5～15 名ぐらいの委員会にしばしば出席して、「ぜひ通したい提案があったとき、委員たちに耳を傾けて聞いてもらえるような話し方」を修得するのに苦労した。本来なら、議長のリードのもとで、各委員は整然と議論を集中させて個別に結論を出してゆくべきなのに、各自の不規則な発言で騒乱を極めることが多く、上記の「電磁波通信のたとえ」でいえば、「ノイズに埋まった私の発信を感度よく受信してもらおう工夫」をしない限り、全委員を説得するのは不可能だった。そこで、「レーザー発振」を思いついた。委員会をリードできる学識と知恵を持ち皆に尊敬されている委員を選び、その委員の「固有振動モード」をあら

かじめ察知して、その委員が共感して膝を乗り出してくれるようなキーワードを適時に発信して、増幅器になってもらう工夫である。それがうまく機能したこともあった。

私のように、戦中から終戦直後にわずかな語学教育だけを受けた者が経験した上記のような苦心と努力は、いま国際学术交流の表舞台で活躍されている日本人研究者の方々には、もはや不必要なものであろう。

文献

- 1) 東京大学理学部化学教室雑誌会、「東京大学理学部化学教室の歩み」(2007)。
- 2) H. Eyring, J. Walter, G.E. Kimball, "Quantum Chemistry," John Wiley. New York (1944)。
- 3) 朽津耕三、「花火との出会い」, 化学と工業、44, 2049 (1991)。
- 4) 朽津耕三、「不思議な出会い」, 化学、63, No. 12, 11 (2008)。
- 5) 久保田尚志、「幻のクラミドモナス」, 化学の領域 増刊 86, 12 (1968)。
- 6) 馬場宏明、坪井正道、田隅三生 編「回想の水島研究室 化学昭和史の一断面」, 共立 (1990)。
- 7) 「森野先生を偲ぶ」, 森野米三先生追悼記念事業会、非売品、(1997)。
- 8) 中本一男「アメリカの物理化学教育」, 化学と工業、17, 510 (1964)。
- 9) "You and Your Students", Office of Publications. MIT, Cambridge, MA, U.S.A. (1951)。
- 10) "Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry" IUPAC, Physical and Biophysical Chemistry Division, 3rd Edition, RSC Publishing (2007)。
「物理化学で用いられる量・単位・記号, 第3版」, 日本化学会監修, 産業技術総合研究所計量標準総合センター訳, 講談社(2009)。

目 次

I. 基本方針 (Introduction)	1
II. 量子力学の原理	2
1. 古典力学から量子力学へ	2
2. 演算子	5
3. 一次演算子	7
4. 固有値と固有関数	7
5. Hermite (エルミート) 演算子	9
6. 古典力学のあらまし	10
7. 量子力学の仮設	11
8. 直交関数系による展開	16
9. 演算子と行列との対応	26
10. 基底のユニタリー変換	28
11. 角運動量演算子	35
III. 波動方程式が正確に解ける場合	39
III-1. 自由粒子と箱型ポテンシャル	39
1. 自由粒子と de Broglie 波	39
2. 1次元の箱の中の粒子	43
3. ベンゼンの π 電子	46
4. 2次元の箱の中の粒子	50
5. 有限な障壁の場合	51
6. 境界における反射と透過	59
7. アンモニアの反転	62
III-2. 調和振動子	66
1. 波動方程式の解き方	67
2. 調和振動子のエネルギー	71
3. エルミート多項式	72
4. 行列要素	74
5. 2次モーメント	77
6. 生成と消滅の演算子	84
7. 多次元の調和振動子	85
III-3. 水素原子	87
1. 動径部分の解	89
2. 角度部分の解	93
3. 原子単位	96

IV 波動方程式の近似的な解き方	98
IV-1. 摂動論	99
IV-2. 変分法	111
1. 変分法	112
2. (例) 調和振動子	113
3. (例) He 原子の基底状態	113
4. 一次結合関数を用いる変分法	115
5. 水素分子 H_2	118
6. Hückel の LCAO-MO 法	130
7. Slater 軌道	136
8. Hartree の SCF	137
V 電子のスピンと原子の多重項構造	143
V-1. 角運動量演算子	143
V-2. 電子スピン	152
1. 電子スピンの発見	152
2. 演算子, 波動関数, 固有値	154
3. Pauli の原理	156
4. 行列式による表現	157
5. 角運動量の合成の一般則	166
V-3. 原子の多重項構造	172
1. 多電子系 (原子) のハミルトニアン	172
2. LS coupling	174
3. (例)	177

I. 基本方針 (Introduction)

量子力学の化学への応用に関する基礎的問題

Business

○演習 宿題 ○試験 ○出席

3回 選択

朽津…210号室 オフィスアワー：昼休み，土曜・日曜でもよい

試験

ノート・教科書 持込不可

数学の力をためす問題は出さない。 → 論述式

次の4題を出す予定：

- (1) 講義を聞いて，自分で「よくわかった」ということを書け，自問自答
- (2) 次のことについて知っていることを書け (2~3題，毎回異なる.)
- (3) (たとえば) 角運動量について書け.
- (4) 講義に出なかったこと (やさしい応用問題、ヒントつき) ?

◎学び方

- 自分なりの勉強のしかたを作ること
- できるだけ問題を解くこと
- 好きなことを探して，深く勉強すること

◎物理化学と量子化学の主な研究の領域

- 構造化学…分子1個がもつ性質の研究が基本
- 物性化学…分子の集団がもつ性質
- 反応化学…物質間に組替え・移動が起こる現象

量子力学の理論の役割

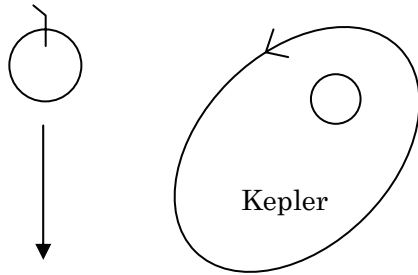
- ①実験結果の解析に関する方法論を与える.
- ②実験から知り得た自然現象を理解する方法論を与える.

II. 量子力学の原理

1. 古典力学から量子力学へ

朝永振一郎 量子力学：きわめて優れた教科書である。

古典力学



海王星の発見
冥王星の発見 } 惑星の軌道の予言

macroscopic な現象は古典力学で完全に説明がついた。

19 世紀 ~ macroscopic な現象に関心が向けられていた。

光, 電磁気, Åの世界, スペクトル, 熱放射

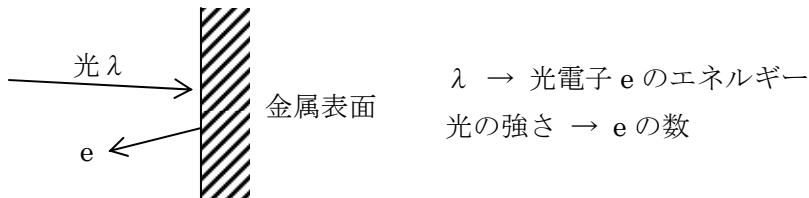
光電子放出.....etc.

↓

Newton 力学が通用しない問題の出現 (エネルギーの不連続性)

黒体放射 → Planck の公式 $\langle E \rangle$ p. 2 (1.3) ($\langle E \rangle$ は「Eyring の教科書」を指す.)

光電子放出

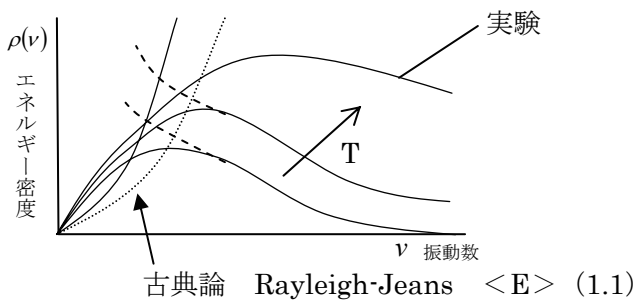


$$E = h\nu \quad \text{photon}$$

ストーブ...火焼けしない (日焼けの^{しきい}閾値以下)

スキー ...日焼けする

黒体放射



Wien の変位則につながる

Planck の公式 (1900)

経験式として書かれた.

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

実験とぴったり合う.

$$h = 6.6 \times 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s}$$

$$\text{エネルギー量子 } E = nh\nu \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

discrete value

エネルギーをどんどん細かく割っていくと, 物質と同様に,

「それ以上分割できない所」までくる. cf. 原子論

固体の比熱

Einstein
Debye

によって説明される

→ルイス・ランドール「熱力学」p55～

micro の世界
原子・分子の世界

では Newton 力学と違う力学法則がある.

↓
量子力学

→ Planck 1900
Heisenberg
Schrödinger 1926

行列力学
波動力学

前期量子論

Niels Bohr など

この四半世紀にわかったこと

- ① ミクロの世界の物理量は, 普通の数では表せない.
観測した量は実数で連続, それらの測定値を用いて→飛び飛びの不連続 (discrete) な量を表現しようとする, どこかに無理がくる.
- ② ミクロの世界の物理量, 物理法則を表現するには, 「かけ算の交換則が成り立たないような数学」を使わなければならない.

Bohr
Sommerfeld } 量子条件

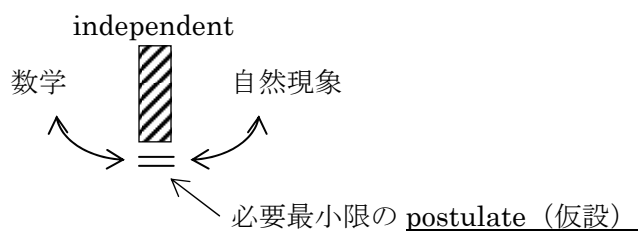
上の①, ②を使わないため, 不自然な仮定が必要となる. Heisenberg は, 「ミクロの世界の考察には行列の数学を使って考えよう」というアイデアを提案した. 彼はイタリア病気療養中, 変な「かけ算法則」に思いあたり, Born 先生に手紙を出した. Born は matrix を使うことを指摘した. → p. 36, (付帯資料 1 を参照.)

Schrödinger 演算子の数学

演算子では、かけ算の交換法則はもちろん成立しない。彼は de Broglie の「物質波」のアイデアに導かれて、「波動力学」を創設した。

数学と物理法則の関係

数学は自然現象を定量的に記述するのに適した言葉である。



- 1) 内部に矛盾がないこと
- 2) 飛躍・例外がないこと

ad hoc (その場限り) の約束があってはならない。

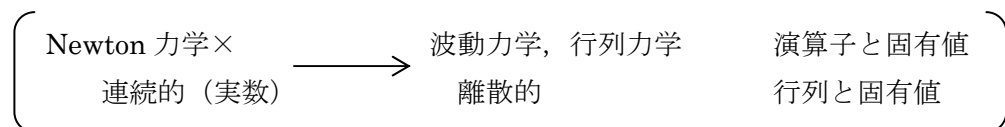
- 3) なるべく一般的, 普遍的であること。

ミクロの世界の自然現象の理路整然とした考察と記述を数学に頼むには、実数だけを使う数学に任せても無力であった。そこで行列あるいは演算子による表現を考え出した。

仮設 (postulate) の「適否」(「真偽」ではない) は、数学から出てきた結果が実験事実と合うかどうかで決まる。

(例) Dirac の相対論的量子力学 ← 3)

Schrödinger より広い。電子スピンの導入される。



2.演算子 Operator

Schrödinger の量子力学では、物理量が演算子の数学を用いて表わされる。

演算子 <E>p. 25

ある任意の数（の集まり）を与えたときに別の数（の集まり）が対応づけられる規則
（ある関数を別の決まった関数に対応させる規則）

e.g. ξ , δ 演算子

$$\xi f(x) \equiv x f(x)$$

ξ はある x の関数に x をかける演算子

$$\delta f(x) \equiv \frac{d}{dx} f(x) \quad \text{微分演算子}$$

演算子の和と積

α , β

$$(\alpha + \beta) f(x) \equiv \alpha f(x) + \beta f(x)$$

$$\alpha \beta f(x) \equiv \alpha [\beta f(x)]$$

$$\left(\begin{array}{l} \alpha + \beta = \beta + \alpha \text{ であるが,} \\ \alpha \beta = \beta \alpha \text{ とは限らない.} \end{array} \right)$$

交換則が成り立つと限らない。

e.g. $\xi \delta f(x) = x \left[\frac{d}{dx} f(x) \right]$

$$\delta \xi f(x) = \frac{d}{dx} [x f(x)] = f(x) + x \left[\frac{d}{dx} f(x) \right]$$

$$\therefore \xi \delta \neq \delta \xi$$

$$\left(\begin{array}{l} \text{演算子 operator} \\ \text{演算されるもの operand} \end{array} \right)$$

$$(\delta \xi - \xi \delta) f(x) = f(x) = 1 \times f(x)$$

演算子の等式 $\delta \xi - \xi \delta = 1$

一般に $\alpha\beta = \beta\alpha$ のとき, 演算子 α と β は可換であるという.
commutable

ξ と δ は可換でない.

$\alpha\beta - \beta\alpha$ を演算子の交換関係 commutation relation という.

$\delta\xi - \xi\delta = 1$ を $[\delta, \xi] = 1$ と書く.

3次元の演算子の例

○ベクトル演算子

・座標の演算子 $rf = (xf, yf, zf)$

x, y, z をその右側にあるものにかける.

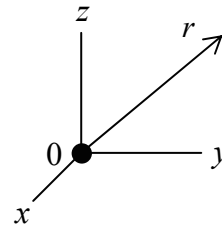
・偏微分演算子

grad...勾配 (gradient)

∇ ...nabra (atled)

$$\text{grad} \equiv \nabla \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

スカラーに演算してベクトルを作る演算子



・div 発散 (divergence)

ベクトルに演算してスカラーを作る演算子

$$A(A_x, A_y, A_z)$$

$$\text{div } A = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$$

・ $\text{div} \cdot \text{grad } f \equiv \nabla^2 f$

$$\begin{aligned} & \left. \begin{array}{l} \text{ベクトル} \\ \text{スカラー} \end{array} \right\} \text{スカラー} \\ & = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \\ & = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) f \end{aligned}$$

$$= \Delta f \quad (3 \cdot 26)$$

Laplacian

< E > p.363

3. 一次演算子 linear operator

量子力学に出てくる演算子の性質

1 次 Hermite 演算子である.

1 次…linear operator 線形ともいう.

$f_1(x), f_2(x)$ の 1 次結合 ($c_1 c_2$; 定数)

ある演算子 α

$$\alpha[c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)] = c_1 \alpha f_1(x) + c_2 \alpha f_2(x) \quad (3 \cdot 34)$$

が常に成立するとき, α を 1 次演算子という.

(中のたし算, 定数倍が外へ出る)

(演習) 1 次演算子であるもの
1 次演算子でないもの } の例をあげよ.

1 次演算子の例

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad \text{etc.}$$

1 次演算子でない例

$$\log, \text{ABS}, 1/x \quad \text{etc.}$$

絶対値 逆数

4. 固有値と固有関数

演算子の固有値

$$\alpha f(x) = a f(x)$$

↑ 定数

ある演算をした結果, もとの関数の定数倍になる場合

a を演算子 α の 固有値 eigenvalue という.

$f(x)$ のことを固有値 a に属する α の 固有関数 という.
eigenfunction

e.g. $\alpha = \frac{d}{dx} \quad f(x) = e^{kx} \quad k ; \text{constant}$

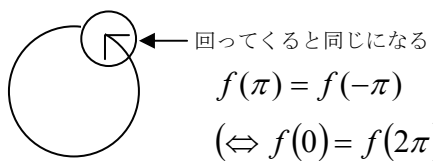
$$\alpha f(x) = \frac{d}{dx} e^{kx} = k e^{kx}$$

k ; operator α の eigenvalue

固有値 k は制限がない (どんな数でもよい)

ところが $f(x)$ に条件がつくと, k にも制限がつけられる.

周期的境界条件 (periodic boundary condition)



$$f(\pi) = f(-\pi)$$
$$(\Leftrightarrow f(0) = f(2\pi))$$

$$e^{k\pi} = e^{-k\pi}$$

$$e^{2k\pi} = 1$$

$$\underline{k = in} \quad n ; 0 \text{ を含む正負の整数}$$

これがそのまま固有値 k に対する制限になる.

5. Hermite (エルミート) 演算子

実数の固有値を出すような演算子

α ; operator

$\left. \begin{array}{l} \psi ; \\ \phi ; \end{array} \right\}$ function complex conjugate *

α ; Hermitian とは

$$\int \phi^* \alpha \psi d\tau = \int \psi (\alpha^* \phi^*) d\tau \quad (3 \cdot 29)$$

\uparrow
 定義された変数の体積要素
 3次元ならば $d\tau = dx dy dz$

$\alpha \psi = a \psi$ a : const. ← real であることの証明

eigenfunction ψ の comp. conj. ψ^*

上の comp. conj.

$$\alpha^* \psi^* = a^* \psi^*$$

$$\int \psi^* (\alpha \psi) d\tau = \int \psi^* (a \psi) d\tau = a \int \psi^* \psi d\tau$$

$$= \int \psi (\alpha^* \psi^*) d\tau = \int \psi (a^* \psi^*) d\tau = a^* \int \psi \psi^* d\tau$$

\uparrow
①

$$= a^* \int \psi^* \psi d\tau$$

\uparrow

ψ は単なる function なので可換

$$\therefore (a - a^*) \int \psi^* \psi d\tau = 0$$

積分は恒等的に 0 ではないので

$$a = a^*$$

$\therefore a$; 実数

したがって, Hermitian の eigenfunction の組は (規格) 直交系を作る → p.18

6. 古典力学のあらまし classical mechanics

質点 m の位置 $x(t), y(t), z(t) \rightarrow$ 質点の運動を記述

外力 $f(f_x, f_y, f_z) \cdots t$ の関数

Newton の運動法則

1. 慣性の法則

2. 力と加速度との関係 $f_x = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (2 \cdot 1)$

3. 作用と反作用の法則

ポテンシャルエネルギー $V(x, y, z)$ 位置だけの関数

$$f = -\text{grad } V$$

運動エネルギー

$$T = \frac{1}{2} m \left[\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 \right]$$

$$T + V = \text{const} \quad \text{energy conservation}$$

質点系への拡張

N 個の系 $3N$ 次元

$$x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2)$$

Lagrange の運動方程式

$$\text{Lagrangian } L = T - V$$

$x_1, \dots, z_N, \dot{x}_1, \dots, \dot{z}_N$ の関数

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad i = 1 \cdots f \quad f \leq 3N$$

↙ 自由度

q_i ; generalized coordinates

©Slater-Frank の教科書を参照

generalized momenta (複) $P_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$ (2・33)

↑
-um (単)

associated with the coordinate q_i 斜体

Hamiltonian $H = \sum_{i=1}^f P_i \dot{q}_i - L$

Hamilton's equations of motion

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i \quad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \quad (2 \cdot 40)$$

$i = 1, \dots, f$

7.量子力学の仮設 The formulation of quantum mechanics

本質的に同等ないろいろな表現のし方がある.

Eyring I ~ V (非相対論の方式である.)

Postulates の全内容

- I. 状態とその確率
- II. 力学的な物理量と演算子との対応
- III. Hamilton 演算子と時間微分演算子との対応
- IV. 固有状態
- V. 状態の重ね合わせ (期待値)

f 個の自由度を持つ系

$$q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f, t$$

I.系の状態は class Q (クーラン・ヒルベルト参照) に属する関数 $\Psi(q_1 \dots q_f, t)$ で

記述される.

(状態関数 State function)

変数 $q_1 \dots q_f$ が時刻 t において q_1 と $q_1 + dq_1$ の間 \dots $q_f + dq_f$ の間の

$d\tau \equiv dq_1 \dots dq_f$ の要素に存在する確率は $\Psi^* \Psi d\tau$ で与えられる.

e.g. 電子密度の計算にしばしば使われる.

$$(|\Psi|^2 d\tau)$$

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1 \quad \text{定義された全空間で積分すると, 存在確率は 1 になる.}$$

状態関数が満足すべき条件 (class Q の条件)

- i) single valued <E>p. 26
- ii) continuous

iii) $\int \Psi^* \Psi d\tau$ が有限 (これで存在確率が定義できる)
finite

e.g. Dirac の δ 関数 (座標のある 1 点で ∞ , それ以外の点ではゼロという関数) も OK

H ₂ 分子	H ¹ - H ²	{	<ul style="list-style-type: none"> 3 並進 (中心における重心の位置) 2 回転 (空間における軸の配向) 1 振動 (核間距離の変化) <u>6 電子の位置</u> 合計 12 個の座標
-------------------	---------------------------------	---	---

$$\Psi(x_1 \cdots z_1, t)$$

$\Psi^* \Psi d\tau$ 電子の存在確率

II. 力学的な物理量と演算子の対応

すべての古典力学における力学的な物理量 M には 1 次の Hermite operator μ が対応する.

$$M \rightarrow \mu$$

- (1) (generalized) coordinates q \longrightarrow q をかける operator
 時間 t \longrightarrow t "

- (2) q に共役な運動量 p \longrightarrow $-i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$ 微分演算子

$$\begin{pmatrix} L = T - V \\ p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \end{pmatrix}$$

↓
この仮定をすると de Broglie wave
がきれいにでてくる

- (3) $f(q, p, t)$ \longrightarrow $f\left(q, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}, t\right)$

↓
順序が問題になることがある. ($f(\quad)$ は定義できるか?)

$$\text{e.g. } p^2 q^2 \longrightarrow \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial p}\right)^2 q^2$$

$$q^2 p^2 \longrightarrow q^2 \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p}\right)^2 \Psi$$

$$qpqp \longrightarrow q \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial q}\right) q \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial q}\right) \Psi$$

こういう時はエルミート演算子になるようにする.

どんな場合でもエルミート演算子が一義的に出てくることが証明されている.

上の例では $\frac{1}{2}(p^2 q^2 + q^2 p^2)$ が Hermitian となる. → (演習 p.4)

III. Hamilton 演算子と時間偏微分演算子との対応.

状態関数 Ψ は次の方程式を満足する.

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi \quad (3 \cdot 38)$$

$$H = \sum_i p_i \dot{q}_i - L \quad (2 \cdot 41)$$

$$= T + V$$

) 量子状態の遷移に使われる.

$$H(q, p, t) \longrightarrow H\left(q, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}, t\right)$$

ハミルトン関数 ハミルトン演算子

time dependent

時間依存の系を扱うとき重要になる.

分子分光学・光の吸収・放出

磁気共鳴

* 化学反応の rate (t の関数) を表現する式と類似, 遷移の割合を

$$\frac{d\Psi_2(t)^* \Psi_2(t)}{dt}$$

なる連立微分方程式を解いて求めることができる.

IV. Eigenstate 固有状態

状態関数 $\Psi(q, t)$ がある物理量 M に対応する演算子 μ の固有関数であるとする.

$$\mu\Psi(q, t) = m\Psi(q, t) \quad (3 \cdot 39)$$

m : 定数

その状態において, M は厳密に定数 m をもつ.

Precisely

逆に M が定数 m を持つ時には, Ψ は μ の固有関数である.

このとき, Ψ は M の固有状態 eigenstate と呼ばれる.

系 1. 定常状態の Schrödinger 方程式

状態関数 $\Psi(q, t)$ が Hamiltonian H の固有関数であれば

$$H\Psi = E\Psi \quad (3 \cdot 40)$$

が成り立つ. (E ; 定数)

$$\text{III. } \longrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = E\Psi$$

$$\underline{\underline{\Psi(q, t) = \psi(q) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right)}} \quad (3 \cdot 41)$$

を代入すると, 上の式を満足する.

時間に依存しない関数 $\psi(q)$ は

$$H\psi(q) = E\psi(q) \quad (3 \cdot 42)$$

を満足する.

H の固有状態のことを, 特に定常状態 stationary state という.

e.g. one-dimensional motion in the potential field

$$x \qquad V(x)$$

1 粒子, m

$$H = T + V$$

$$= \frac{p_x^2}{2m} + V(x)$$

$$\begin{aligned} \longrightarrow H &= \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + V(x) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \end{aligned}$$

よって Schrödinger の方程式は

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi + V(x)\psi = E\psi}$$

あるいは,

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\psi = 0$$

↑
 ψ の曲率: ψ の変曲点は $E=V$ になった所. ポテンシャルエネルギーは ψ の曲率 (変化) を規制する.

3次元への拡張 (1粒子系)

同様にして

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z)$$

だから

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\psi = 0 \quad (3 \cdot 49)$$

演習問題

Heisenberg の不確定性原理は, 演算子 p と q の交換関係に由来している. p と q の交換関係 $[p, q]$ を求めよ.

$$(答) \quad pq\psi = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} x\psi = \frac{\hbar}{i} \left(\psi + x \frac{d\psi}{dx} \right) \quad qp = \frac{\hbar}{i} x \frac{d}{dx} \psi$$

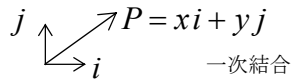
$$(pq - qp)\psi = \frac{\hbar}{i} \psi \quad \therefore [p, q] = pq - qp = \frac{\hbar}{i}$$

8.直交関数系による展開

e.g. ・波の合成…フーリエ (Fourier) 解析

成分に分解すると全体が合成できる.

・単位ベクトル



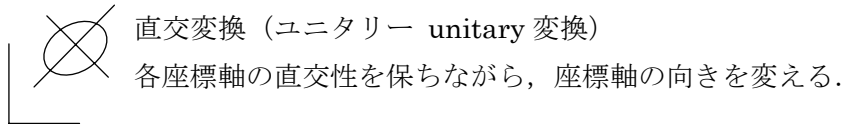
内積 単位ベクトルの数……次元の数

$$i \cdot j = 0 \quad \text{直交 orthogonal}$$

$$i \cdot i = 1, \quad j \cdot j = 1 \quad \text{規格 normalized}$$

投影 \longleftrightarrow 展開

・主軸変換 \longleftrightarrow 固有値問題



・多次元空間のベクトル

n 次元

$$\vec{A} (A_1, A_2, \dots, A_n)$$

$$\vec{B} (B_1, B_2, \dots, B_n)$$

単位ベクトル

$$\vec{e}_1, \vec{e}_2, \dots, \vec{e}_n$$

$$\vec{A} = A_1 \vec{e}_1 + A_2 \vec{e}_2 + \dots + A_n \vec{e}_n$$

$$\vec{B} = B_1 \vec{e}_1 + B_2 \vec{e}_2 + \dots + B_n \vec{e}_n$$

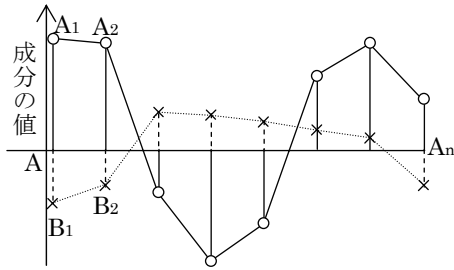
スカラー積

$$\vec{A} \cdot \vec{B} = A_1 \cdot B_1 + A_2 \cdot B_2 + \dots + A_n \cdot B_n$$

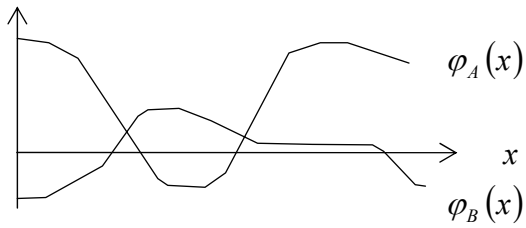
成分

$$A_i = \vec{A}_i \cdot \vec{e}_i \quad B_i = \vec{B}_i \cdot \vec{e}_i$$

$$\vec{A} \cdot \vec{B} = 0 \quad \text{かつ} \quad |\vec{A}| \neq 0, \quad |\vec{B}| \neq 0 \quad \text{ならば} \quad \vec{A} \text{ と } \vec{B} \text{ は直交する.}$$



さらに拡張して連続無限次元のベクトル



→ $\int \phi_A(x) \phi_B(x) dx$ でスカラー積が定義される.
 ϕ が定義された区間

A と B をかけて足し合わせた.

$\int \phi_A(x) \phi_B(x) dx = 0$ なら ϕ_A と ϕ_B は直交している.

$\int \phi_A(x) \phi_A(x) dx = 1$ なら ϕ_A は規格化されている.

複素関数を考えると

$$\int_a^b \phi_i^*(x) \phi_j(x) dx = 0 \quad \text{直交} \quad \begin{array}{l} \text{orthogonal} \\ \text{オーソゴナル} \end{array} \quad (3 \cdot 53)$$

$$\int_a^b \underbrace{\phi_i^*(x) \phi_i(x)}_{|\phi_i(x)|^2} dx = 1 \quad \text{規格化} \quad \text{normalized} \quad (3 \cdot 54)$$

$\varphi_1(x), \varphi_2(x), \dots, \varphi_n(x)$ がそれぞれ直交していてすべて規格化されていれば, それらの関数の組は規格直交 (関数) 系を作る.

orthonormal set (その空間における単位ベクトルの役目を果たす)

そのような規格直交系を使うと, その空間で定義された任意の関数を展開できる.

(Class Q に属する) (クーラン, ヒルベルトの教科書を参照)

$$f(x) = C_1 \varphi_1(x) + \dots + C_i \varphi_i(x) + \dots \quad (3.55)$$

$$C_n = \int_a^b \phi_n^* f(x) dx \quad (3.57)$$

展開係数の求め方 (n 成分) \dots projection 射影

定理 Hermite 演算子の固有関数の組は直交関数系を作る.

(1) 異なる固有値に属する固有関数は互いに直交する.

α : Hermitian

$$\alpha \psi_1 = a_1 \psi_1 \quad a_1, a_2 ; \text{const}$$

$$\alpha \psi_2 = a_2 \psi_2$$

$$a_1 \neq a_2 \text{ なら } \int \psi_1^* \psi_2 d\tau = 0 \text{ となる}$$

$$\therefore \int \psi_2^* \alpha \psi_1 d\tau = \int \psi_2^* a_1 \psi_1 d\tau = a_1 \int \psi_2^* \psi_1 d\tau$$

$$= \int \psi_2^* \alpha \psi_1 d\tau = \int \psi_2^* a_1 \psi_1 d\tau = a_1 \int \psi_2^* \psi_1 d\tau$$

\uparrow

\uparrow

$$\alpha ; \text{Hermitian} \quad \alpha^* \psi_2^* = a_2 \psi_2^* \quad = a_2 \int \psi_2^* \psi_1 d\tau$$

$a_2 ; \text{real}$

$$\therefore (a_1 - a_2) \int \psi_2^* \psi_1 d\tau = 0$$

$a_1 \neq a_2$ だから

$$\int \psi_2^* \psi_1 d\tau = 0$$

(2) 等しい固有値に属する固有関数は一般には直交しているとは限らない。しかし適当な一次結合をとることによって、互いに直交するような関数の組を選ぶことができる。

等しい固有値に属する固有関数が 2 つ以上あるとき、縮重 (縮退) しているという。

degenerate (\leftrightarrow nondegenerate)

Entartung (ドイツ語)

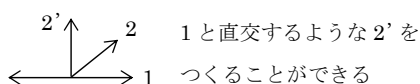
非縮重系



縮重系



どこにとっても固有値 1 であり直交していない。
独立な単位ベクトル 2 つを任意の方向に選ぶことができる。



直交するような関数の選び方

$$a\psi_1 = a\psi_1$$

$$a\psi_2 = a\psi_2$$

$$\int \psi_2^* \psi_1 d\tau = b \quad (\text{一般には } 0 \text{ でない。}) \quad (3 \cdot 63)$$

$$\psi'_2 = \psi_2 - b \psi_1 \quad \text{normalized, } |b| \leq 1$$

$$\begin{aligned} \int \psi'_2^* \psi_1 d\tau &= \int (\psi_2 - b \psi_1)^* \psi_1 d\tau = \int \psi_2^* \psi_1 d\tau - b \int \psi_1^* \psi_1 d\tau \\ &= b - b \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\alpha \psi'_2 = \alpha(\psi_2 - b^* \psi_1) = a \psi_2 - a b^* \psi_1 = a \psi'_2$$

↑

α ; linear

ψ'_2 はこのままでは normalized されていない

$$\psi'_2 \longrightarrow c \psi'_2$$

c 規格化定数

$$c^2 \int \psi'_2^* \psi'_2 d\tau = 1$$

$$= c^2 \int (\psi_2 - b^* \psi_1)^* (\psi_2 - b^* \psi_1) d\tau$$

$$= c^2 (1 - |b|^2)$$

$$\therefore c = (1 - |b|^2)^{-\frac{1}{2}}$$

結局 orthonormal function として
 ψ_1 と

$$(1 - |b|^2)^{-\frac{1}{2}} (\psi_2 - b^* \psi_1)$$

をとればよい.

このように関数の一次結合をとって直交する関数系を作ることを「シュミット Schmidt の直交化」という.

(演習)

$|b|^2 = 1$ だったらどうなるか.

$$|b|^2 = 1 \rightarrow \text{Schwarz の不等式} \rightarrow \psi_1 = \psi_2$$

Hermite 演算子の eigenfunction 系は, 定義された関数空間における任意の関数を記述するための単位ベクトル系になる. (…関数を展開するための orthonormal の基底となる.)

- complete orthonormal set 完全系
- Hilbert 空間
- → p. 25 を参照

V. 状態の重ね合わせ

ψ_1, ψ_2 がある物理量 M に対応する演算子 μ の固有関数であるとする.

$$\mu\psi_1 = m_1\psi_1$$

$$\mu\psi_2 = m_2\psi_2$$

μ の固有状態でない ψ が

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad (\text{normalized})$$

で表わされるとすると,

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1$$

この状態 ψ は, M が m_1 に測定される確率 $c_1^*c_1$, m_2 に測定される確率 $c_2^*c_2$ であるような状態である. (これを状態が 3 つ以上ある状態に拡張できる)

定理 1. 期待値

状態 ψ における M の平均値 average value (期待値 expectation value) は

$$\int \psi^* \mu \psi d\tau = \langle \mu \rangle$$

である.

(証明)

μ の固有関数系 ψ_1, ψ_2, \dots を考える (規格直交系)

$$\phi = \sum_i c_i \psi_i$$

$$(c_i = \int \psi_i^* \phi d\tau)$$

$$\mu\psi_i = m_i\psi_i$$

$$\begin{aligned} \int \phi^* \mu \phi d\tau &= \int \left(\sum_i c_i^* \psi_i^* \right) \mu \left(\sum_j c_j \psi_j \right) d\tau \\ &= \int \left(\sum_i c_i^* \psi_i^* \right) \left(\sum_j c_j m_j \psi_j \right) d\tau = \sum_i \sum_j c_i^* c_j m_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau \\ &\quad \uparrow \\ &\quad \mu_i \text{ linear} \end{aligned}$$

$$= \sum_i \sum_j c_i^* c_j m_i \delta_{ij} = \sum_i c_i^* c_i m_i = (\text{期待値}) \quad (3 \cdot 68)$$

\uparrow Kronecker の δ \uparrow 仮説 V より, これは確率
 二重和が一重和になる

$$= \langle \mu \rangle \text{ or } \langle M \rangle \text{ と書く}$$

(演習)

ある演算子 (1 次 Hermite) A が時間 t をあらわに含まないとき ($\partial A / \partial t = 0$) A

の期待値 $\langle A \rangle$ は次の式を満たす.

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [H, A] \rangle$$

$$[H, A] = HA - AH$$

交換関係

H ; Hamiltonian

- ヒント 仮説 III と定理 1 を使う.
- 演算子 A が t をあらわに含まないで, しかも H と可換であるとき $\langle A \rangle$ は保存される.

定理 2

可換な Hermite 演算子の固有関数共有

演算子 α と β が可換であれば, α と β の固有関数になるような関数系が存在する.

(証) 固有値に縮重がないとき

$$\alpha\psi = a\psi \quad \alpha \text{ の固有関数 } \psi$$

$$\beta\alpha\psi = \beta a\psi = a\beta\psi$$

$$= \alpha\beta\psi$$

↑
commute

$$\therefore \alpha(\beta\psi) = a(\beta\psi)$$

したがって $\beta\psi$ は固有値 a に属する α の eigenfunction. eigenvalue に degeneracy がない, ということは, a に属する独立な eigenfunction は ψ 1 つしかないということであるから

$$\beta\psi = b\psi \quad b ; \text{const}$$

すなわち, β は ψ を eigenfunction として持っている.

(証) degenerate している場合 (Strauss p.189)

—————→ p. 33 (Eyring p. 35~6)

演習問題

α, β, γ 3つの Hermite 演算子

$$\alpha\beta = \beta\alpha \quad \alpha\gamma = \gamma\alpha \quad \beta\gamma \neq \gamma\beta$$

であれば, α の固有値には縮重がある.

(ヒント) 帰謬法を使う.

(もし縮重がないとすると, ψ 以外には独立な eigenfunction がない.)

定理 3 (定理 2 の逆)

2つの operator α , β の固有関数となるような関数系が存在すれば
 α , β は commutable である

(証) degeneracy のあるなしに関らない.

$$(\alpha\beta - \beta\alpha)\varphi = 0$$

φ : 任意の関数が成立すればよい.

$$\varphi \text{ をその関数系 } \psi_i \text{ で展開する} \quad \varphi = \sum_i c_i \psi_i$$

(orthonormal)

$$\alpha\psi_i = a\psi_i$$

$$\beta\psi_i = b\psi_i$$

$$(\alpha\beta - \beta\alpha)\varphi = (\alpha\beta - \beta\alpha)\sum_i c_i \psi_i$$

$$= \sum_i c_i (\alpha\beta - \beta\alpha)\psi_i = \sum_i c_i (\alpha\beta\psi_i - \beta\alpha\psi_i)$$

$$= \sum_i c_i \underbrace{(a_i b_i - b_i a_i)}_{\text{数だから可換}} \psi_i = 0$$

$$\therefore \alpha\beta = \beta\alpha$$

定理 4.

Hermite 演算子 α , β が commutable ならば, α の異なる eigenvalue に属する eigenfunction ψ_1 , ψ_2 に対して

$$\int \psi_1^* \beta \psi_2 d\tau = 0$$

(証)

$$\int \psi_1^* \beta \alpha \psi_2 d\tau = \int \psi_1^* \beta a_2 \psi_2 d\tau = a_2 \int \psi_1^* \beta \psi_2 d\tau$$

$$= \int \psi_1^* \alpha (\beta \psi_2) d\tau = \int (\beta \psi_2) \alpha^* \psi_1^* d\tau = a_1 \int (\beta \psi_2) \psi_1^* d\tau$$

\uparrow commute \uparrow Hermite

$$= a_1 \int \psi_1^* \beta \psi_2 d\tau$$

$$a_1 \neq a_2 \text{ だから} \quad \int \psi_1^* \beta \psi_2 d\tau = 0$$

補足

(例) 規格直交系の例

Fourier 級数

$$\frac{d^2}{dx^2} \quad \text{Hermite 演算子}$$



benzene の環電流
ring current

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi = -n^2 \psi \quad \rightarrow \psi = e^{\pm i n x}$$

一周回って同じ所に来ることから

$$n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

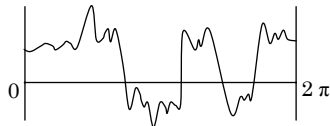
$$0 \leq x \leq 2\pi$$

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad \left(\int_0^{2\pi} \psi_0^2 dx = 1 \right)$$

$$\psi_{\pm 1} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin x, \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos x \quad \text{2重縮重}$$

$$\psi_{\pm 2} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin 2x, \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos 2x \quad \text{〃}$$

$$\psi_{\pm n} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin nx, \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos nx \quad \text{〃}$$



任意の (周期) 関数 \rightarrow Fourier 展開

Fourier 解析

各周波数成分を分析する.

9. 演算子と行列との対応 (p. 34)

(注) 量子力学の理論は、上記の「波動方程式」のほかに、それと数学的に等価と考えられる「行列」を用いて表現できる。量子力学が Bohr の対応原理に基づく前期量子論から、行列力学と波動力学の二つの数学的形式として発展した経緯には、Born をめぐる興味深いエピソードがある。化学の原典 化学結合論 I 小島頼男 (下記の付帯資料) を参照。

演算子 α と、任意の規格直交関数系 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_i \dots \psi_j \dots$ を考える。

$$\int \psi_i^* \alpha \psi_j d\tau = \alpha_{ij} \quad \left. \begin{array}{l} \langle i | \alpha | j \rangle \\ (i | \alpha | j) \end{array} \right\} \text{と書くこともある。}$$

$$\begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \dots & \dots \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} = (\alpha) \text{ 行列 matrix}$$

行列要素 matrix element

(α) は operator α の ψ を基底とする行列
basis

$$\left. \begin{array}{ll} \text{operand } \psi_j & |j\rangle \quad \text{ket} \\ \int \psi_i^* d\tau & \langle i| \quad \text{bra} \end{array} \right\} \text{bracket (Dirac の命名)}$$

数学における行列の演算規則に従う。

加法

$$(\alpha + \beta)_{ij} = (\alpha)_{ij} + (\beta)_{ij}$$

行・列の数は等しくなければならない。

乗法

$$(\alpha \times \beta)_{ij} = \sum_k (\alpha)_{ik} + (\beta)_{kj}$$

$$\left(\begin{array}{c} \circ \longrightarrow \\ \alpha \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \circ \\ \downarrow \\ \beta \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \circ \\ \alpha \beta \end{array} \right)$$

$$\begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array} = \square$$

k が共通

(証)

加法…自明

$$\langle i | (\alpha + \beta) | j \rangle = \langle i | \alpha | j \rangle + \langle i | \beta | j \rangle$$

乗法

$$\langle i | \alpha \beta | j \rangle$$

$$\beta | j \rangle = \sum_k c_k | k \rangle$$

$$\beta \psi_j = \sum_k c_k \psi_k$$

$$c_{kj} = \int \psi_k^* \beta \psi_j d\tau = \langle k | \beta | j \rangle$$

projection

$$\langle i | \alpha \beta | j \rangle = \left\langle i \left| \alpha \sum_k c_{kj} \right| k \right\rangle$$

$$= \sum_k c_{kj} \langle i | \alpha | k \rangle$$

$$= \sum_k \langle k | \beta | j \rangle \langle i | \alpha | k \rangle$$

$$= \sum_k \langle i | \alpha | k \rangle \langle k | \beta | j \rangle$$

$$= \sum_k \alpha_{ik} \beta_{kj}$$

基底として、その演算子の固有関数系をとると、それから作られる行列は対角行列である。

diagonal matrix

(証)

$$\alpha \psi_i = a_i \psi_i$$

この set $\{\psi_i\}$ を basis として α の行列を作ると

$$c_{ij} = \int \psi_i^* \alpha \psi_j d\tau = \int \psi_i^* a_j \psi_j d\tau = a_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau = a_j \delta_{ij}$$

したがって

$$(\alpha) = \begin{pmatrix} a_1 & 0 & \dots \\ 0 & a_2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

eigenvalue が対角行列要素になる。

演習問題

逆を説明せよ.

(証) $i=1$ の場合

$$\alpha\psi_i = a_i\psi_i \quad \begin{pmatrix} a_1 & 0 \\ 0 & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \cdot \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ \cdot \\ 0 \end{pmatrix}$$

よって ψ_i は α の eigenfunction である.

10. 基底のユニタリー変換

行列の立場で考えると

固有値問題

ある orthonormal の基底をとって問題としている.

演算子の行列を作る.

基底を unitary 変換して行列を対角形にする.

diagonalization

対角行列要素は eigenvalue その基底は eigenfunction

(ある単位ベクトル系を, その相互関係を保って動かすこと).

$$\begin{aligned} \alpha\psi_n &= a_n\psi_n & \psi_n &: \text{eigenfunction} \\ \varphi_1, \varphi_2 \cdots & & & \text{任意の orthonormal system} \\ \psi_n &= \sum_m c_{nm} \varphi_m & n, m &: \text{次元同じ} \end{aligned}$$

$$(C) = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots \\ c_{21} & c_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \end{pmatrix} \quad \text{正方行列}(C) \text{が分かれば } \psi_n \text{ が分かる.}$$

$$(\alpha) = \begin{pmatrix} a_1 & & \\ & a_2 & \\ & & \ddots \end{pmatrix} \quad \text{eigenvalue が決まる.}$$

$$\begin{aligned} \alpha\psi_n &= a_n\psi_n \\ \alpha \left(\sum_m c_{nm} \varphi_m \right) &= a_n \left(\sum_m c_{nm} \varphi_m \right) \end{aligned}$$

$$\sum_m c_{nm} \alpha \varphi_m = a_n \sum_m c_{nm} \varphi_m$$

$\int \phi_k^* d\tau$ を演算して, φ が orthonormal であることを使うと,

$$\sum_m c_{nm} \alpha_{km} = \sum_m c_{nm} a_n \delta_{km}$$

$\sum_m c_{nm} (\alpha_{km} - a_n \delta_{km}) = 0$; 未知数 c_{nm} に対する連立一次方程式となる.

n ; 固有値の番号

k ; 連立方程式の番号 $k = 1, 2, \dots$

m ; 1つの方程式の中の項の番号 $m = 1, 2, \dots$

線型代数の定理より, trivial (すべての変数=0) でない解を持つためには

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} \cdots \\ \vdots \end{pmatrix} \varphi = \begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \end{pmatrix} \varphi$$

$a_1 \cdots$ を求めるには, 右辺を左辺に移項して

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} - a_n & \alpha_{12} & \cdots \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} - a_n & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} = 0$$

<E> p. 368

secular equation (永年方程式)

root $\cdots a_1, a_2 \cdots a_n$

をもとの連立一次方程式に代入すると, c_{nm} の比が決まる.

$$\frac{c_{n2}}{c_{n1}} = \frac{c_{n3}}{c_{n1}} = \dots$$

$c_{n1}, c_{n2}, c_{n3}, \dots$ の値は normalize の条件により

$$c_{n1}^2 + c_{n2}^2 + \cdots = 1$$

$$\left(\because \psi_n = \sum_m c_{nm} \varphi_m \right)$$

係数 c_{nm} が作る行列の性質 $\varphi \longrightarrow \psi$

ある orthonormal basis を別の orthonormal basis に変換する変換行列は unitary matrix である. unitary matrix によって行なわれる変換を unitary transformation という.

unitary matrix U は次の条件を満足する.

$$U^\dagger \quad \begin{array}{l} \text{ダガー} \\ \text{随伴行列} \\ \text{転置複素共役 (adjoint matrix)} \end{array}$$

$$(U^\dagger)_{ij} = (U)^*_{ji}$$

$$\text{unitary} \Leftrightarrow U^\dagger = U^{-1} \quad (UU^\dagger = U^\dagger U = E)$$

Self-adjoint

演習問題

- (1) adjoint matrix が自分自身と等しい行列は何か.
- (2) unitary かつ Hermite である matrix はあるか.

(証) φ (orthonormal) \longrightarrow ψ (orthonormal)

$$\psi_n = \sum_m c_{nm} \varphi_m$$

$$\int \psi_k^* \psi_n \, d\tau = \delta_{kn}$$

$$\int \left(\sum_l c_{kl}^* \phi_l^* \right) \left(\sum_m c_{nm} \phi_m \right) \, d\tau$$

$$= \sum_l \sum_m c_{kl}^* c_{nm} \underbrace{\int \phi_l^* \phi_m \, d\tau}_{\delta_{lm}}$$

$$= \sum_m c_{km}^* c_{nm} = \sum_m c_{nm} c_{mk}^\dagger = (CC^\dagger)_{nk}$$

↑
adjoint の定義

$$\therefore (CC^\dagger)_{nk} = \delta_{nk} = (E)_{nk}$$

$$\therefore CC^\dagger = E \quad C \text{ は unitary 行列になる}$$

unitary transformation によって作られた行列の跡 (trace, 対角和 diagonal sum)

は元の行列の跡に等しい.

[行列の跡は unitary transformation において不変に保たれる.]

(証)

$$(\psi) = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_n \end{pmatrix} = U \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \vdots \\ \phi_n \end{pmatrix} \quad \psi_n = \sum_m U_{nm} \phi_m$$

$$\psi = U\phi$$

α の行列 ϕ を basis とする.

$$\int \phi_i^* \alpha \phi_j \, d\tau = \alpha_{ij}^\phi$$

α の行列 ψ を基底 basis とする.

$$\int \psi_k^* \alpha \psi_l \, d\tau = \alpha_{kl}^\psi$$

各自試みよ☆

$$\alpha^\psi = U^\dagger \alpha^\phi U$$

跡は

各自試みよ☆

$$\sum_i (\alpha^\psi)_{ii} = \sum_i (\alpha^\phi)_{ii} \quad \left. \begin{array}{l} \sum \sum \sum \text{の順番をとりかえて unitary を使う} \end{array} \right\}$$

<E>p. 182

$$\begin{aligned} \star \alpha_{kl}^\psi &= \int \psi_k^* \alpha \psi_l \, d\tau = \int \left(\sum_m U_{km}^* \phi_m^* \right) \alpha \left(\sum_n U_{ln} \phi_n \right) d\tau \\ &= \sum_m \sum_n U_{km}^* U_{ln} \int \phi_m^* \alpha \phi_n \, d\tau = \sum_m \sum_n U_{km}^* U_{ln} \alpha_{mn}^\phi = (U^\dagger \alpha^\phi U)_{kl} \end{aligned}$$

◎ 定理 2-4 の復習

定理 2

α, β ; Hermitian operator, commute

⇒ある基底を用いて α, β の行列を同時に対角形にすることができる.

定理 3

同時に対角形になる basis ⇒ Hermitian α, β は commute

Hermite 演算子の行列は Hermite 行列である.

self adjoint matrix

演習の答

$$\text{p.23①} \left. \begin{array}{l} \alpha\beta = \beta\alpha \\ \alpha\gamma = \gamma\alpha \\ \beta\gamma \neq \gamma\beta \end{array} \right\} \alpha \text{ の固有関数に縮重がある.}$$

$$\begin{array}{ccc} \alpha(\gamma\psi) = \gamma\alpha\psi = a(\gamma\psi) \\ \uparrow \quad \quad \uparrow \\ \alpha\gamma = \gamma\alpha \quad \alpha\psi = a\psi \end{array}$$

$\left\{ \begin{array}{l} \gamma\psi \text{ も } \alpha \text{ の eigenfunction, } \gamma\psi \text{ は } \psi \text{ の定数倍ではありえない. したがって } \psi \text{ と独立な} \\ \text{eigenvalue } a \text{ に属する } \alpha \text{ の eigenfunction が存在する.} \\ \therefore \alpha \text{ の eigenvalue に degeneracy がある} \end{array} \right.$
 もし $\gamma\psi = c\psi$ c : constant とすると

$$\beta\gamma\psi = \beta(c\psi) = c\beta\psi = c(b\psi) = b(c\psi) = b(\gamma\psi) = \gamma(b\psi) = \gamma\beta\psi$$

α, β は可換だから ψ を β の eigenfunction とすることができる.

したがって β と γ は可換になってしまう.

p.23② 可換な演算子 α , β は eigenfunction を共有する (縮重系の場合)

2 重縮重の場合 (独立な関数は 2 つ)

ψ_1, ψ_2 ; 独立な関数 orthonormal

$$\alpha\psi_1 = a\psi_1$$

$$\alpha\psi_2 = a\psi_2$$

$$\beta\alpha\psi_1 = \alpha\beta\psi_1 = a\beta\psi_1 \quad \text{同様にして} \quad \alpha\beta\psi_2 = a\beta\psi_2$$

$\beta\psi_1$ は α の eigenfunction になっている.

$\beta\psi_2$ " "

← 一般には対角でない.

$$* \begin{cases} \beta\psi_1 = B_{11}\psi_1 + B_{12}\psi_2 \\ \beta\psi_2 = B_{21}\psi_1 + B_{22}\psi_2 \end{cases} \quad \begin{array}{l} \downarrow \text{unitary trans} \\ \text{対角形} \end{array}$$

といった一次結合で表現できる.

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= c_{11}\psi_1 + c_{12}\psi_2 \\ \varphi_2 &= c_{21}\psi_1 + c_{22}\psi_2 \end{aligned} \quad \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{pmatrix} \quad \text{unitary matrix}$$

で変換して対角化すると

$$\beta\varphi_1 = b_1\varphi_1 = b_1c_{11}\psi_1 + b_1c_{12}\psi_2$$

$$\beta\varphi_2 = b_2\varphi_2 = b_2c_{21}\psi_1 + b_2c_{22}\psi_2$$

また,

$$\beta\varphi_1 = c_{11}\beta\psi_1 + c_{12}\beta\psi_2$$

$$= (c_{11}B_{11} + c_{12}B_{21})\psi_1 + (c_{11}B_{12} + c_{12}B_{22})\psi_2 \quad \text{の関係が成り立つ.}$$

$\int \psi_1^* d\tau, \int \psi_2^* d\tau$ を行おうと

$$b_1c_{11} = c_{11}B_{11} + c_{12}B_{12}$$

$$b_1c_{12} = c_{11}B_{21} + c_{12}B_{22}$$

同様にして

$$b_2c_{21} = c_{21}B_{11} + c_{22}B_{12}$$

$$b_2c_{22} = c_{21}B_{21} + c_{22}B_{22}$$

これより

$$\begin{aligned}(B_{11}-b_1)c_{11}+B_{12}c_{12}&=0 \\ B_{21}c_{11}+(B_{22}-b_1)c_{12}&=0\end{aligned}$$

よって secular equation

$$\begin{vmatrix} B_{11}-b_1 & B_{12} \\ B_{21} & B_{22}-b_1 \end{vmatrix} = 0 \quad (b_2 \text{ の式もまったく同じになる})$$

これを解くと、2根が b_1 と b_2 になる。

(*式からいきなり上の secular equation を導いてもよい)

$$b_1, b_2 \longrightarrow \frac{c_{12}}{c_{11}}, \frac{c_{22}}{c_{11}} \longrightarrow c_{11}, \dots, c_{22} \text{ の絶対値}$$

φ_1, φ_2 normalize

(C ; unitary)

以上のようにして適当な φ_1, φ_2 を選んで、 β の固有関数とすることができる。

φ_1, φ_2 は α の eigenfunction か?

$$\begin{aligned}\alpha\varphi_1 &= \alpha(c_{11}\psi_1 + c_{12}\psi_2) = c_{11}(\alpha\psi_1) + c_{12}(\alpha\psi_2) \\ &= a(c_{11}\psi_1 + c_{12}\psi_2) = a\varphi_1\end{aligned}$$

これでよい。

(b_1, b_2 は一般に異なる。すなわち β の eigenvalue も degenerate しているとは限らない。)

逆 (共有 \rightarrow 可換) は明らかである。

ex. 演習問題

演算子 α, β 可換であれば、任意の基底を選んで作った α と β の行列は可換である。
逆も真である。

演算子 基底

$$\alpha \longleftarrow \text{matrix} \longrightarrow$$

ヒント

$\alpha\beta - \beta\alpha$ を考えよ。

11. 角運動量演算子 Angular Momenta

古典論

$$\vec{M} = \vec{r} \times \vec{p} \quad \text{ベクトル積 (外積)}$$

$$\text{質点系の場合} \quad \vec{M} = \sum_i (\vec{r}_i \times \vec{p}_i)$$

量子論

$$p_i \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i} \quad \text{であるから}$$

$$M_x = yp_z - zp_y$$

$$\rightarrow -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (3 \cdot 97)$$

以下同様

全角運動量

$$\vec{M} \cdot \vec{M} = M^2$$

$$= M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$$

極座標表示

< E > p. 40 を見よ.

$$M^2 = \frac{-\hbar^2}{4\pi} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad \text{各自試みよ.}$$

$$\vec{M}_x \vec{M}_y - \vec{M}_y \vec{M}_x = i\hbar \vec{M}_z \quad \begin{array}{l} 3 \cdot 102 \\ 3 \cdot 103 \end{array}$$

$$\vec{M} \times \vec{M} = i\hbar \vec{M} \quad \leftarrow$$

普通のベクトルなら $\vec{a} \times \vec{a} = \mathbf{0}$ である. M は演算子で交換関係不成立だから, そうはならない. 量子力学の量子力学たるところである.

$$M^2 \vec{M}_x - \vec{M}_x M^2 = \mathbf{0} \quad (3 \cdot 10)$$

$$a_i M^2, \beta_i M_x, \gamma_i M_y$$

で

$$\alpha\beta = \beta\alpha, \alpha\gamma = \gamma\alpha, \beta\gamma \neq \gamma\beta$$

だから α の固有値には縮重がある。

ex. 演習問題

$$(M_x + iM_y)(M_x - iM_y) = M_x^2 + M_y^2 + \hbar M_z$$

$$(M_x - iM_y)(M_x + iM_y) = M_x^2 + M_y^2 - \hbar M_z \quad \text{を示せ。}$$

付帯資料 1：ハイゼンベルク行列力学の創設を導いたボルンの提言

小島頼男「化学結合論 I」の解説

「化学の原典 1 化学結合論 I」, 日本化学会編、東京大学出版会 (1976), p. 29 - 30.

Schrödinger (1887-1961) が de Broglie の論文に強く刺激されてここまで来たことは、厳然たる歴史的実事である。しかし、この第一報で de Broglie の名前が出てくるのは、彼の論議がほぼ終わった後のことで、ほとんどすべてが約 100 年前に発表された Hamilton の力学理論の延長のように処理されていることに注目したい。

化学結合論の解説として、ここで筆者が述べたいのは、上記のようなまったく新しい画期的な思想と考えられているものでも、よく見ると、過去にそれを生み出す立派な種が伏在している場合がある、ということである。「化学の原典」に収録されているような古典的論文がもつ現代的価値としては、二つのことが考えられる。一つは、現在使われている理論を真実に深く理解するには、その源流に直接にあたって自分でよく考えることが必要であるということである。他は、上の例でわかるように、新しい発展を企てる時、ときにそのような古典的論文が意外なほど重要な役を果たすことがあるということである。

文芸復興期以来の長い伝統をもつヨーロッパの学者には、研究生活の一部として古典文献に親しむことの必要性が良く理解され、その習慣が身についているようである。それは彼らの著書をみても容易にわかる。これに対し、自然科学を受容してまだ日の浅いわが学界では、この点の認識がなお非常に不十分と感ぜられてならない。これがこの機会に上記のような脱線をあえて行った理由である。

波動力学の他に、量子力学には W. K. Heisenberg (1901-) が創設したもう一つの形式のものがある。周知のように、その理論を運ぶマトリックスという数式表示は、それまでの物理学のどこにもなかったもので、この理論こそ最もよく創造ということばに値するものという感じを与える。筆者もまたその感を薄めようとは思わない。しかし、Heisenberg の仕事は思想的には Bohr 一門の長い間の研究につながるものであった。

1913 年の Bohr の理論は、古典的な力学および電磁気学には縁の薄い異質のものとするのが、ふつう行

なわれている解釈であるが、Bohr 自身は最初からそうは考えなかった。古典理論をもっと尊重し、自身のものはその一般化であると考えようとした。そして、形式上から古典理論と量子理論との間に対応するものを探し出し、そういう立場で量子理論を完成していこうとした。いわゆる対応原理を論理進行の指導則としたわけである。

そのなかで Bohr らがとくに注意したのは、古典理論のなかの Fourier による級数展開であった。意識すれば、任意の振動を多くの調和振動の和として扱うことといえようが、Heisenberg によって提案され、M. Born (1882-1970) によって代数学のマトリックスにほかならないと指摘された数式表示は、フーリエ級数の現代版とも言えるであろう。

1925 年当時まだ 24 歳であった Heisenberg は、Göttingen 大学で Born の下で研究していた。その夏にある海浜に療養をかねて滞在しているうち、あの有名な論文を書いたのである。そして、それを Born に送るとともに、もし内容がものになると Born が判断したら、発表の手続きをとってくれるようにと頼んだ。

それを受け取った Born には Heisenberg の考えの重要性がすぐ理解できたので、原稿を *Zeitschrift für Physik* の編集部に送ることにしたが、論文に書いてある奇妙な掛け算規則のことが頭から離れず、一週間ばかり熱心に考えたり、いろいろ計算を行ったりしていた。そのうち彼の頭に、突然、Breslau 大学の学生だったときに聴講した Rosanes 教授の代数学の理論が思い出されてきた。(朽津 注：Breslau はポーランド西部にある第 4 の都市 Wrocław ヴロツワフの別名で、東欧で著名な大学の一つである。) Heisenberg の論文で中心的な位置を占める四辺形の集合、そしてその特殊な掛算規則は、数学者にとっては早くからよく知られていたマトリックスであることがわかったのである。こうして、ひき続き Born, Heisenberg ならびに Jordan 三者の連名になる完成した形の理論が発表されることになった。

このエピソードは、Born が 1954 年度のノーベル物理学賞の受賞者になったときの記念講演中で示したものであるが、筆者がこの話から強調したいのは、基礎的なことは一度、しっかりと、できるならなるべく広く学んでおくべきだということである。それは一見自分のいまの研究と無関係にみえるかもしれない。しかし一度頭に入れたことのあるものは、たとえすっかりそこから去ったようにみえる場合でも、それが必要となって求められるときには、意外なほど役に立つものなのである。

朽津 注：(1) Born の物理学賞の内容と受賞記念講演については、ノーベル財団の下記のホームページを参照されたい。 http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1954/

(2) 私は小島教授の上記解説に深い感銘を受け、このエピソードと文末に書かれた教授の勧めを講義のときにかならず学生たちに紹介することにしていた。

付帯資料 2： 化学における精密測定 まえがき

化学総説 No. 10, 1976 「化学における精密測定」, 日本化学会編, 東京大学出版会

“科学上の偉大な発見のほとんどすべては、正確な測定と、その測定結果の数量を微細なふるいの目にかけて選別する辛抱強い長い間の労働とに対する報酬にほかならなかった。” Lord Kelvin *

Lavoisier に始まる近代化学の発展をたどると、Kelvin の言葉は化学においても決して例外ではないこと

に気づく。ノーベル賞に輝く科学者たちの業績の中で、質量・温度・電流・圧力などの正確な実験値の裏づけなしに得られたものが一つでもあったろうか。化学における重要な概念に革命が起こったとき、その起爆剤になったのはいつも正確な測定であった。

分析化学の最初の授業で教えられたのは、”測定値の桁を上げる“仕事の難しさと大切さであった。また、「よい仕事にはよい道具が要る。それにも増してよい腕とよい頭が要る」という平凡な真理であった。試料の精製と測定器の校正に始まって、再現性の確認、誤差の評価、標準物質との比較、等々と続く長い努力の積み重ねを経て、やっと求め求めた”次の桁“の数字をはっきりと掴んだとき、われわれは新しい知識を得た喜びにひたる。確かにそれは知的好奇心に過ぎないようにみえるかもしれない。しかし、われわれの手にしたデータが、もし明確な研究目標に基づいて得られたものであり、しかも信頼に値する正確な測定値であるならば、それはどんな人をも心から納得させる力をもつであろう。

化学における精密測定の長い歴史のうち、量子物理学が化学と結ばれた時期からの多彩な発展はとくに壮観であった。それは現在でも続いている。高性能の機器のあいつぐ出現は、化学の方法論を根底から変えてしまった。それらの測定値が描き出したミクロの世界の姿と、それらの測定法が隣接分野に投じた波紋とは、分子分光・磁気共鳴・X線回折など、どの一面を選んでも語りつくせるものではなかろう。さらにレーザーの出現によって、われわれはナノ秒からピコ秒までを測ることもできる。また、コンピューターの果てしない進歩は、理論計算と実験の間にそびえていた超え難い障壁をどんどん切り崩しつつある。最近の大きな話題の一つである“天文学と化学との出会い”は、精密でしかも正確な分子定数の測定値なしには想像もできないことであった。宇宙の片隅でわれわれが確かにとらえた、星空の彼方に起こっている（実はどうの昔に起こっていた）化学反応は、将来われわれに何を教えようとしているのであろうか。

高みをめざして黙々と岸壁に挑む登山者の苦しみと楽しみは、山のベテランにしかわからないかもしれない。しかし、その人たちの願いは、われわれ化学者の誰もが共感できるものであろう。先人の途方もない苦勞に支えられて、われわれは現在どんな場所に立っているのだろうか？あとわずか10メートルでも登ることができたら、いまわれわれの視界をさえぎっているあの嶺の向こうに、どんなすばらしい景色が見渡せるのだろうか？

編集者代表 朽津耕三

*高田誠二「単位の進化 原始単位から原子単位へ」講談社ブルーバックス（1970）、同学術文庫（2007）。

III 波動方程式を正確に解ける場合 (Chapter V)

III-1. 自由粒子と箱型ポテンシャル

- i) $V = 0$ (free electron theory 自由電子論)
——→ 気体分子の運動
——→ 分子線
——→ 電子 beam (電磁場のない場合)
——→ 導体の中での電子の運動

1. 自由粒子と de Broglie 波

1次元の Schrödinger 方程式

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V)\psi = 0$$

$$k^2 \equiv \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \quad \text{とおくと}$$

これが k^2 を決定

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi$$

ψ の x に関する二次微係数は $E - V$ と ψ に比例している。
(曲 率)

V は ψ の波数 (波長 λ の逆数) を control している。

$$\left. \begin{array}{l} E = V \text{ の所は変曲点} \\ E > V \quad k ; \text{実数} \\ E < V \quad k ; \text{純虚数} \end{array} \right\} \longrightarrow \text{波の性質を決める。}$$

自由粒子

問題としている区間の中で $V = \text{一定}$ (力が働いていない)
 $V = 0$ とする。

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi \quad k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (E \geq 0)$$

この解は

$$\psi = Ne^{\pm ikx}$$

$E < 0$ とすると, k は純虚数だから $k = -ik'$ (k' ; real)

$$\psi = Ne^{\mp k'x}$$

k' ; real だから $-\infty < x < \infty$ とすると $\psi \notin \text{class } Q$

エネルギー固有値

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m}$$

$E \geq 0$ できさえあれば, どんな実数も許される (固有値は連続)

k ; 波数 (単位の長さの中にある波の数)
位相

ex. λ ; 波長 $k = \frac{2\pi}{\lambda}$

(ヒント) x を $x + \lambda$ とする. $\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi = 0$

運動量の固有関数と固有値

ψ は運動量の演算子 p の eigenfunction になっている

(証明) これから演算子を区別して, しばしば「ハット[^]の記号」をつける

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (\text{postulate II})$$

この場合 \hat{p} と \hat{H} は commutable

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dx^2} \quad \hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

\hat{H} と \hat{p} に共通な固有関数系がある.

$$\begin{aligned} \hat{p}\psi &= -i\hbar \frac{d\psi}{dx} = (-i\hbar)(\pm ik) N e^{\pm ikx} \\ &= \pm k\hbar\psi \quad (\text{複号同順}) \end{aligned}$$

よって ψ は \hat{p} の eigenfunction

\longrightarrow + 運動量固有値は波数 k に比例する.

\longleftarrow - cf. current vector を定義することができる (\rightarrow p. 47)

$V = \text{const} \cdots \lambda$ は x によらず一定

k も " "

$$\left. \begin{array}{l} \sin kx \\ \cos kx \end{array} \right\} \lambda \text{ が至る所で一定である波}$$

de Broglie 波 (1924) (物質波 material wave)

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$$

$$\frac{h}{p} = \frac{h}{k\hbar} = \frac{2\pi\hbar}{k\hbar} = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi}{(2\pi/\lambda)} = \lambda$$

前頁 free particle の議論

量子力学的に考えると, de Broglie の関係式が出てくる.

ex. ψ を規格化せよ.

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1 \text{ に前ページの } \psi \text{ を入れて}$$

$$N^2 \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\mp ikx})(e^{\pm ikx}) dx = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} 1 dx \rightarrow \infty \quad (\text{これでは発散してしまう.})$$

(ヒント) δ -function を使う. (\rightarrow p. 47)

k と k' を変えて $k = k'$ のみ ∞ , 他では 0 になるようにする.

$\langle p \rangle$ でも同様になる。

不確定性原理 uncertainty principle

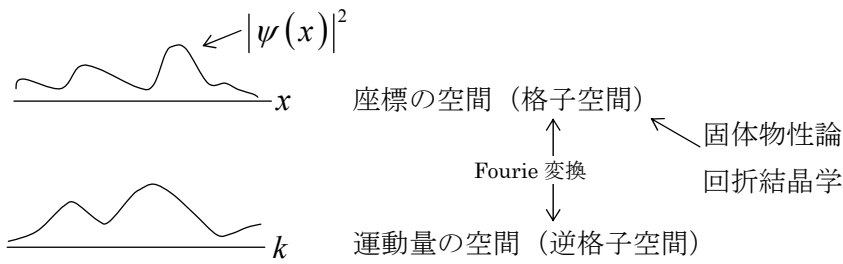
$\langle E \rangle$ p. 69

運動量 p の固有値が確定している.

x はまったく不定である.

($\psi^* \psi = N^2 = \text{一定}$ どこに存在する確率も同じ.)

$(\Delta x)^2 (\Delta p)^2 \geq \frac{\hbar^2}{4}$ となることが知られている. (健脚向き)



$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int f(k) e^{ikx} dk$$
 (↑ k の分布関数)

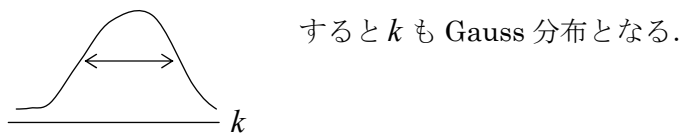
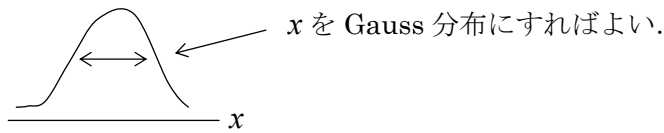
規格直交系で展開 (固有値を表わす k が連続にかわるので積分に至る)

$$f(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \psi(x) e^{-ikx} dx$$
 (↑ 上に e^{-ikx} をかけて積分)

Fourier 変換

いろいろの波長の波の合成のしかたを教えている。(波束 wave packet)

$\Delta x \Delta p$ を最小にするには

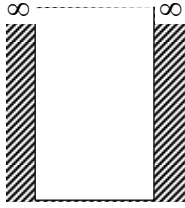


このとき $\hbar^2/4$ が出てくる.

ex. Gauss 分布が最小値を与えることを証明せよ.

→レポート

2. 1次元の箱の中の粒子 (<E> p. 70) The particle in a box



この箱における粒子の energy eigenvalue と eigenfunction を求める.

$$\left. \begin{array}{l} V = 0 \quad 0 < x < a \\ V = \infty \quad x \geq a, x \leq 0 \end{array} \right\} \text{boundary conditions}$$

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -k^2 \psi$$

$$\psi = N e^{\pm i k x}$$

同じ固有値を与える固有関数が

$e^{+i k x}, e^{-i k x}$ の2つある (2重縮重)

$$\cos(i k x), \sin(i k x)$$

$$\psi = A \cos k x + B \sin k x \quad (5 \cdot 16)$$

この A と B を境界条件に合うように決める.

$x = 0$ で $\psi = 0$ だから

$$0 = A$$

$x = a$ で $\psi = 0$ だから

$$\psi(a) = B \sin k a = 0$$

$$k a = n \pi \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$k = \frac{n \pi}{a}$$

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad (5 \cdot 17)$$

ψ の規格化

$$I = \int_0^a \left(B \sin \frac{n\pi}{a} x \right)^2 dx = \frac{a}{2} B^2$$

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x$$

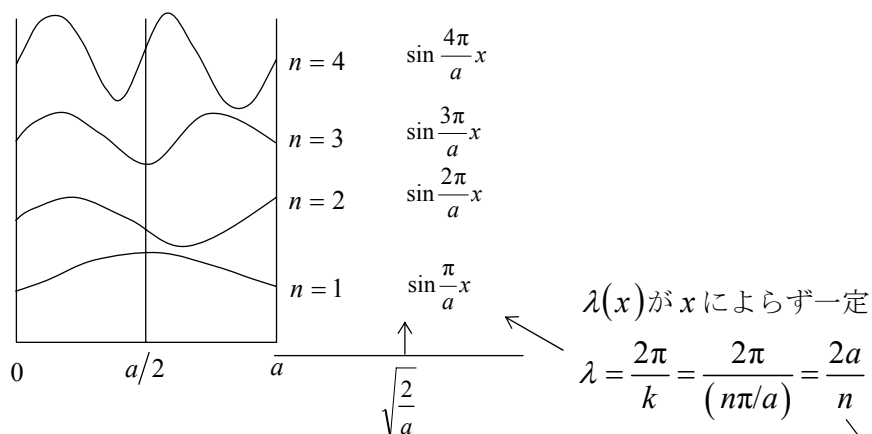
Fourier series の一部 (境界条件から, \cos のパートは要らない)

↑
 $x=0$ で $\psi \neq 0$ のものを表わすのに使う.

$n=0$ は考える必要がない.

$n=0$ では至る所 $\psi=0$ だから意味がない. (粒子が存在しない.)

$n < 0$ も考える必要はない. $n < 0$ は独立な ψ を与えない.



(1) (両端を除く) node の数は $n-1$

node は量子数 n が増すにつれて 1 つずつ増える.

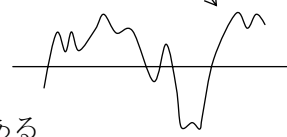
量子論における重要な問題で, 一般的な命題である

(証明) → 直感的には理解しやすいが, 数学的には難しい.

ランダウ・リフシッツ “量子力学” 参照

(クーラン・ヒルベルト 寺沢寛一でもよい.)

(2) ポテンシャルに対称性があるとき, ψ は対称, 反対称を交互に繰り返す.



対称 symmetric s
 反対称 antisymmetric a

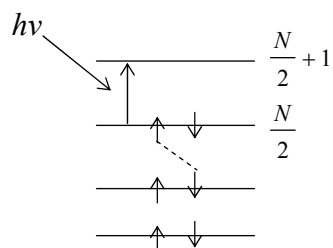
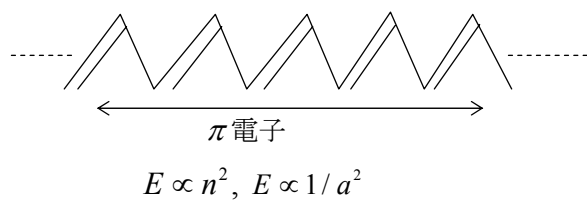
n ; odd $\longrightarrow s$

n ; even $\longrightarrow a$

ex. 次式を証明せよ.

$$V(x) = +V(-x) \Rightarrow \psi(x) = \pm \psi(-x)$$

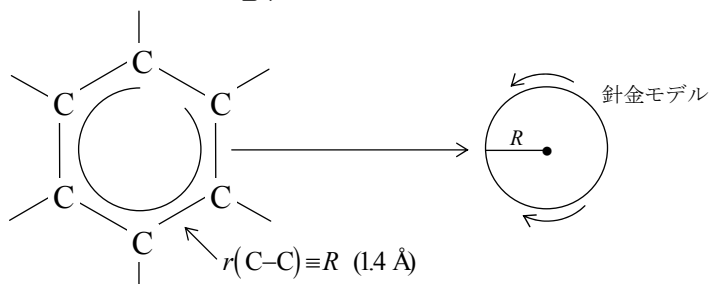
箱型ポテンシャルは, π 電子共役系のモデルになる.



$$E\left(\frac{N}{2} + 1\right) - E\left(\frac{N}{2}\right) = h\nu$$

吸収の最大波長

3. ベンゼンのπ電子



$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi \quad \psi \propto e^{\pm ikx}$$

periodic boundary condition

ひと回り ($x = 2\pi R$) したら ψ は元に戻る ($\psi \in \text{class Q}$)

$$\psi(0) = \psi(2\pi R)$$

$$\text{or } \psi(-\pi R) = \psi(\pi R)$$

これにより k に制限: ($\rightarrow E$ のとりうる値に制限)

k (or E) が量子化 quantize される

$$\psi = N e^{ikx}$$

$$N e^{ik(2\pi R)} = N$$

$$k2\pi R = 2n\pi$$

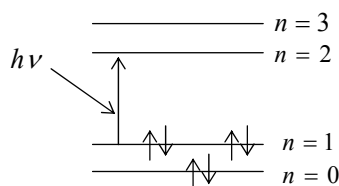
$$n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\therefore k = \frac{n}{R}$$

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = \frac{n^2 \hbar^2}{2mR^2}$$

$n = 0$ のレベルは縮重なし

$n = \pm 1, \pm 2 \dots$ は 2 重縮重



ex. ベンゼンの光吸収の最大波長を推定せよ.

$$E(2) - E(1) = \frac{3\hbar^2}{2mR^2} = \frac{hc}{\lambda} \quad \lambda = \frac{2mR^2 (hc)}{3\hbar^2} = 210 \text{ nm (UV)}$$

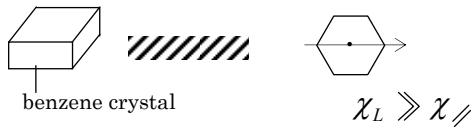
可視領域に吸収はないことが分かる.

$\lambda(\text{obs}) = 250 \text{ nm}$ 強い吸収がある.

ベンゼンの磁気的な性質を説明するのに「針金モデル」が使われた.

Linus Pauling による反磁性磁化率の異方性の説明

L. Pauling J. Chem. Phys. 4, 673 (1936).



縮重が破れて benzene ring に電流が流れ、磁場を打ち消す。(perturbation)

◎ δ -function

自由粒子

$$\psi = N e^{ikx} \quad k ; \text{任意の実数}$$

$$k \neq k'$$

e^{ikx} と $e^{ik'x}$ は直交している.

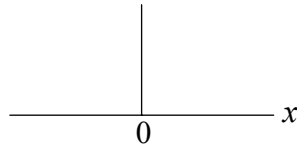
規格化するのに δ -function が必要である.

Dirac の δ -function $\delta(x)$

$$\int f(x) \delta(x) dx$$

← 0 を含む区間

$$\delta(x) = 0 \quad x \neq 0$$



デルタ関数の一例

$$\lim_{g \rightarrow \infty} \frac{\sin gx}{\pi x} = \delta(x)$$

$$x \rightarrow 0 \quad \frac{g}{\pi}$$

$$\text{周期} \quad \frac{2\pi}{g}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} e^{ik'x} dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(k-k')x} dx = 2\pi \delta(k-k')$$

(ex. 上式を確かめよ.)

したがって

$$\delta(x) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ixy} dy$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{k'}^* \psi_k dx = N^2 \cdot 2\pi \delta(k-k')$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{k'}^* \psi_k dx \right) dk = 2\pi N^2$$

$$\therefore N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

◎current vector (確率の流れ)

vector operator

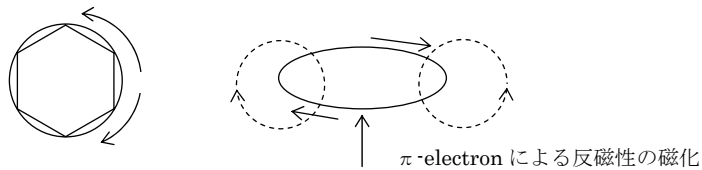
$$S(r, t) = \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \text{grad} \psi - (\text{grad} \psi^*) \psi)$$

単位面積を通過して単位時間に流れる物質粒子の量

ex. ψ に $\psi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\pi x}$ を入れてみよ.

$$\begin{aligned} S &= \frac{\hbar}{2im} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\pi x} \frac{i\pi}{\sqrt{2\pi}} e^{i\pi x} - \frac{i\pi}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\pi x} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\pi x} \right) \\ &= \frac{\hbar}{m} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \end{aligned}$$

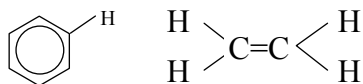
◎ ベンゼンの環電流 ring current



外磁場によって摂動が起こって、一方向に回る方が他方向より安定になる.

J. A. Pople. J. Chem. Phys. 24, 1111 (1956).

NMR の chemical shift (H の NMR)



benzene の水素原子の信号の方が低磁場側に shift する.

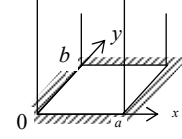
プロトンが感じる磁場 \longleftrightarrow 外からかけた磁場

↑
この違いを chemical shift という.

4. 2次元の箱の中の粒子

$\langle E \rangle$ p.70

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) = 0$$



至るところ $V = 0$ ($0 < x < a, 0 < y < b$)

変数分離 : Separation of variables

ポテンシャルエネルギー $V(x, y) = V_x(x) + V_y(y)$ が

と書ければ, 変数分離ができて波動方程式は1次元になる.

$$\psi(x, y) = X(x) \cdot Y(y)$$

とにおいて運動方程式に代入し, ψ で割る.

$$Y \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + X \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_x(x) - V_y(y)) XY = 0$$

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_x(x) - V_y(y)) = 0$$

$$\underbrace{\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_x(x))}_{x \text{ だけの function}} = \underbrace{-\frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} + \frac{2m}{\hbar^2} V_y(y)}_{y \text{ だけの function}}$$

これが恒等的に等しいためには, 両辺は定数でなければならない. これを $\frac{2m}{\hbar^2} E_y$ と

おき, $E - E_y = E_x$ とすると,

$$\frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E_x - V_x(x)) X = 0$$

$$\frac{d^2 Y}{dy^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E_y - V_y(y)) Y = 0$$

これらの常微分方程式を別々に解けばよい.

$V_x(x) = V_y(y) = 0$ のとき,

$$\frac{2m}{\hbar^2} E_x = k_x^2$$

$$\frac{2m}{\hbar^2} E_y = k_y^2$$

とおくと

$$E_x = \frac{n_x^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad E_y = \frac{n_y^2 \hbar^2}{8mb^2} \quad (n_x, n_y = 1, 2, 3 \dots)$$

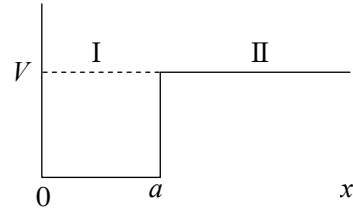
$$\psi(x, y) = \frac{2}{\sqrt{ab}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{b} y\right)$$

5. 有限な障壁の場合 (<Strauss> 4・2)

$$V = \infty \quad x < 0$$

$$V = 0 \quad 0 < x < a$$

$$V = V \quad a < x$$



古典的な波動光学とよく似ている.

eigenfunction $E < V$ の場合

$$0 < x < a \quad \text{振動解}$$

$$x > a \quad \text{減衰解}$$

I, II で波動方程式を解いて, ψ_I と ψ_{II} とを $x = a$ で なめらかにつなぐ.

$$\text{I : } \frac{d^2 \psi_I}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi_I = 0 \quad \leftarrow > 0 \text{ だから } \psi_I \text{ は上に凸}$$

$$\frac{2m}{\hbar^2} E = k^2 \quad k ; \text{ real}$$

$$\psi_I = A \sin kx \quad (x = 0 \text{ での境界条件により } \cos \text{ の項は消える})$$

$$\text{II : } \frac{d^2 \psi_{II}}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi_{II} = 0$$

< 0 だから ψ_{II} は下に凸

$$-\frac{2m}{\hbar^2} (E - V) = k'^2 \quad k' ; \text{ real}$$

$$\frac{d^2 \psi_{II}}{dx^2} = k'^2 \psi_{II}$$

$$\psi_{II} = B e^{-k'x} + C e^{+k'x}$$

$x = \infty$ で $\psi_{II} \rightarrow 0$ だから $C = 0$

以上をまとめると

$$\begin{cases} \psi_I = A \sin kx & (\text{振動解}) \\ \psi_{II} = B e^{-k'x} & (\text{減衰解}) \end{cases}$$

k と k' が任意の値をとれるわけではない。

k $x = a$ における解の接続条件は、次の二つの方程式になる。

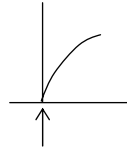
$$\psi_I(a) = \psi_{II}(a)$$

$$\left(\frac{d\psi_I}{dx} \right)_{x=a} = \left(\frac{d\psi_{II}}{dx} \right)_{x=a} \quad \{\text{なめらかにつながる}\} \leftarrow \text{ex. なぜこの条件が出てくるか?}$$

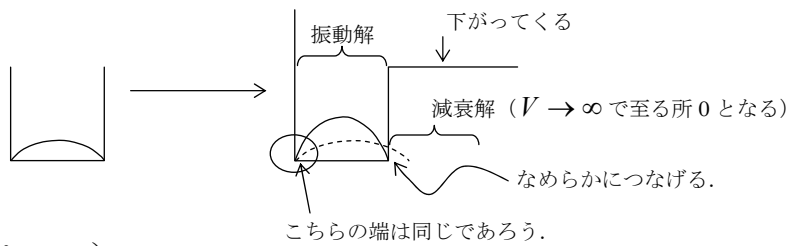
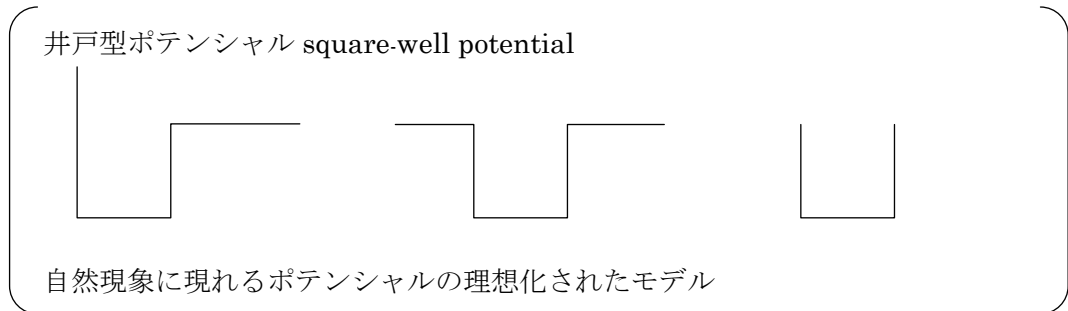
すなわち

$$A \sin ka = B e^{-ka}$$

$$A k \cos ka = -B k' e^{-k'a}$$

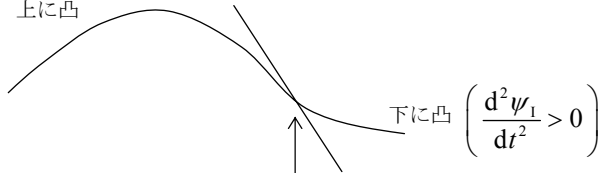


ex. ここで一次微係数が連続でないがよいのか? 答は次ページ



$$\left(\frac{d^2\psi_I}{dx^2} < 0 \right)$$

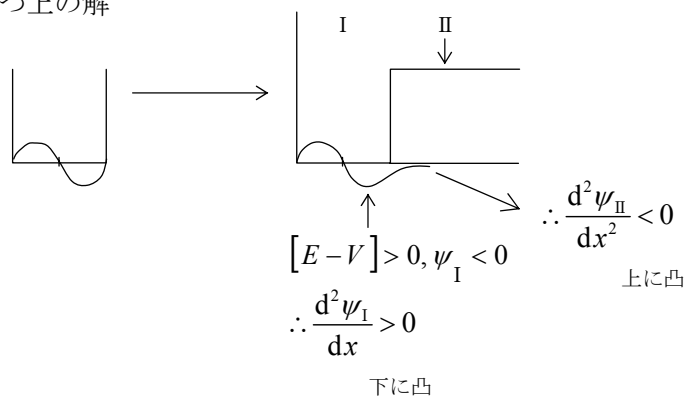
上に凸



$$\left(\frac{d^2\psi_I}{dx^2} > 0 \right)$$

2次微係数が不連続に変わる。

もう一つ上の解



前頁 ex. の答

$$\psi_I(a) = \psi_{II}(a) \longrightarrow \psi \text{ の連続性より}$$

$$\left(\frac{d\psi_I}{dx} \right)_{x=a} = \left(\frac{d\psi_{II}}{dx} \right)_{x=a} \longrightarrow \text{なぜか?}$$

$$\frac{d^2 \psi_I}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0$$

有限な値を持つ定数 問題によって与えられた x の関数

$V \rightarrow \infty$ の場合に限って, $\frac{d\psi}{dx}$ の不連続が I と II の波が接続する境界で許される.

V が有限で不連続の場合には, $d\psi/dx$ は境界点で不連続になる. しかし

$V \rightarrow \infty$ でない限り, $d\psi/dx$ は連続でなければならない.

以上の接続条件から連立方程式が立てられる.

$$A \sin ka = B e^{-k'a}$$

$$A k \cos ka = -B k' e^{-k'a} \quad \text{超越方程式}$$

グラフで考える

下の式を上ので割る

$$k \cot ka = -k'$$

$$ka \cot ka = -k'a$$

$$\xi = ka \quad \eta = k'a \text{ とおくと}$$

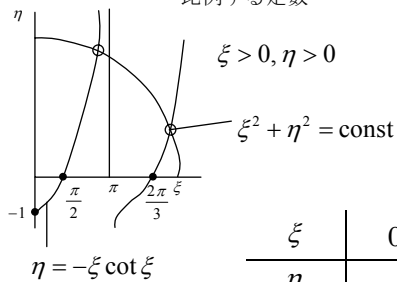
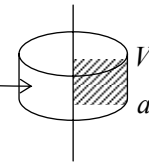
$$\eta = -\xi \cot \xi$$

一方で

$$\xi^2 + \eta^2 = (k^2 + k'^2)a^2 = \frac{2m}{\hbar^2}[E + (V - E)]a^2$$

$$= \frac{2m}{\hbar^2} Va^2$$

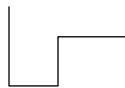
井戸の体積に
比例する定数



ξ	0	→	$\pi/2$	→	π	→
η	-1		0		$\infty/-\infty$	

$$Va^2 \rightarrow 0$$

$\frac{2m}{\hbar^2} Va^2 < \frac{\pi^2}{4}$ のとき解は存在しない。すなわち、



井戸が狭くて浅いと、定常解がなくなってしまう。

$$Va^2 \rightarrow \infty$$

$$\xi = n\pi \quad (n = 1, 2, \dots)$$

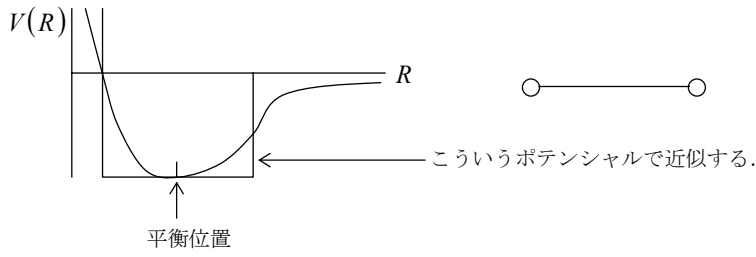
$$k = \frac{n\pi}{a}$$

$$\psi = A \sin \frac{n\pi}{a} x \quad E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2}$$

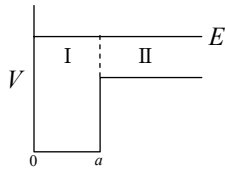
すなわち、箱の中の粒子の解と一致する。

(応用例)

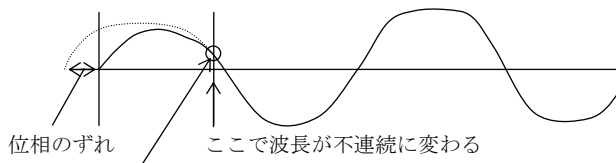
二原子分子のポテンシャル



$E > V$ の場合



I でも II でも振動解になる.

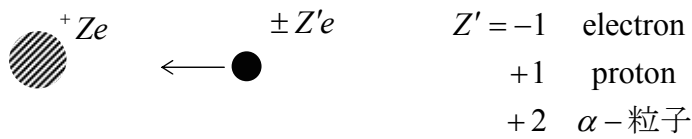


解を接続 → 位相のずれ

ψ_{II} は一般に $x = 0$ に node (ゼロ点) を持たない.

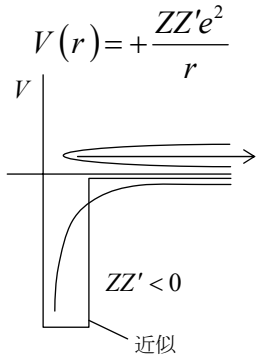
2つの粒子の衝突による散乱の問題に応用される.

ex. 自分で位相のずれを計算してみよ.

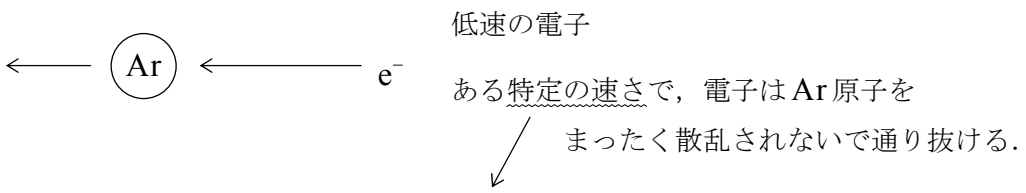


Rutherford 散乱・・・一般にクーロン力による粒子の散乱

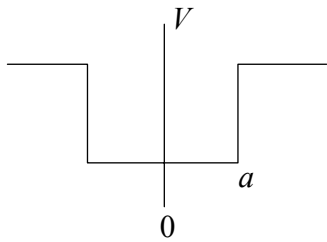
中心力の場合



e.g.

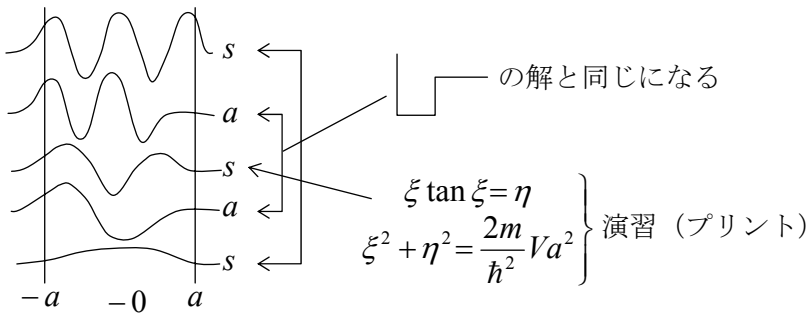


位相のずれ $0, \pi$

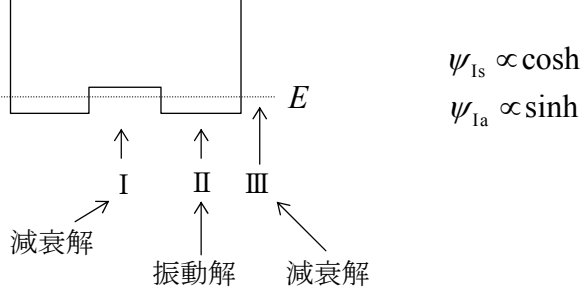


型のポテンシャル

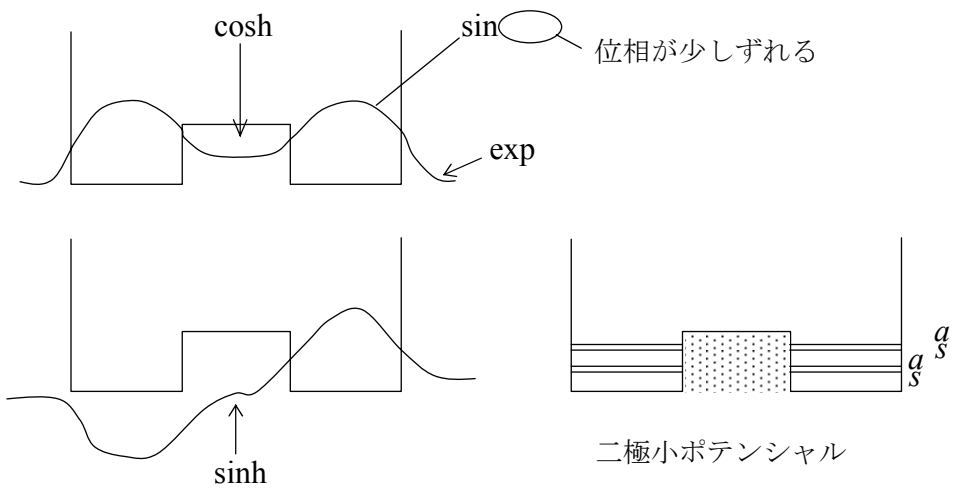
解が対称解と反対称解に分かれて (交互に) 出る.



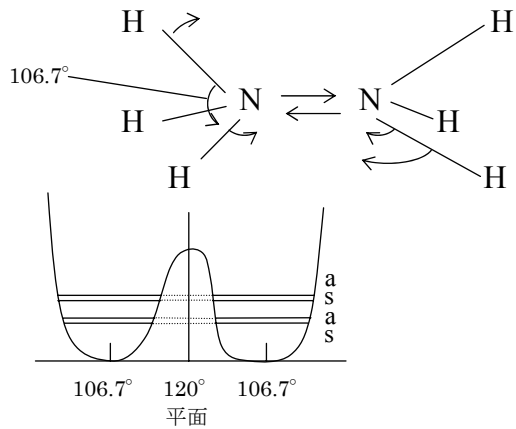
V ex. 型のポテンシャルの場合を解け



* ψ_s と ψ_a の解の固有値がきわめて近くなる.



e.g. NH_3 分子の反転

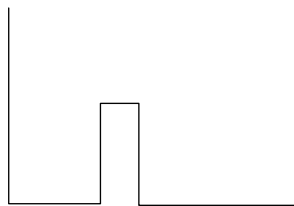


$V > E$ の領域において ψ が 0 でなく有限の値をとる.

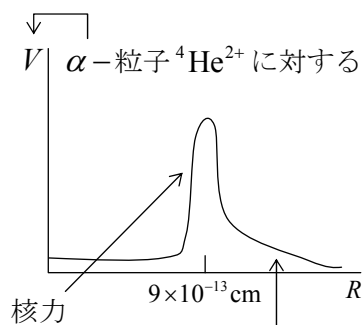
波動関数のしみ出し (トンネル効果)
tunneling

cf. 古典論では、運動エネルギーが負になるようなことは許されない。
(速度が虚数になってしまう.)

e.g.



放射性同位体の α 崩壊のモデル



($Z-2$) のプラスの電荷と
 He^{2+} とのクーロン反発ポテンシャル

α 崩壊の半減期

	障壁の高さ	α 粒子の energy	半減期
${}^{283}_{92}\text{U}$	28.1 MeV	4.2 MeV	$4.5 \times 10^9 \text{ y}$
${}^{152}_{92}\text{Sm}$	22 MeV	2.0 MeV	$2.5 \times 10^{11} \text{ y}$
${}^{214}_{84}\text{RaC}'$	26.5 MeV	7.365 MeV	<u>150 μs</u>

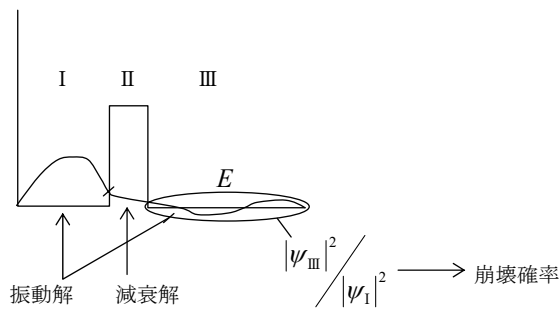
すごいトンネル効果!

これはどういうことか?
 10^{21} 倍違う.
 障壁の状態にきわめて敏感

崩壊確率 λ と E の関係

$$\tau = \frac{\log 2}{\lambda}$$

$\log \tau = A - B \log E$: Geiger-Nuttall の法則



$$\frac{|\psi_{\text{III}}|^2}{|\psi_{\text{I}}|^2} \rightarrow (\text{透過係数 } D)$$

× 単位時間に壁にぶつかる数

} ⇒ 確率

$$D = e^{-\beta d} \quad \beta = \frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V-E)}$$

↑
障壁の厚さ

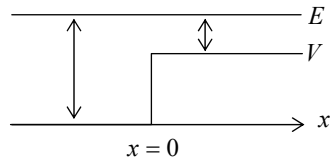
ex. 原子核から He^{2+} (α 粒子) が出てくる現象はしばしば観測されているが, H^+ (proton) が出てくる現象はいまだかつて観測されていない. なぜか? (2つ)
崩壊確率がきわめて大きく, 観測にかからない. (ps 以下の半減期)

1) 障壁が低くなる

2) しみ出しにおいて $D = e^{-\beta d}$ に質量がかかわってきてしみ出しやすくなる.

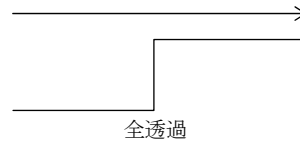
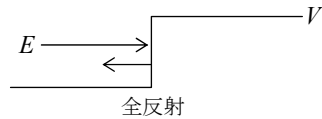
Gamov: 不思議の国のトムキンス \hbar の桁が変わったら, どんな現象が起こるか?

6. 境界における反射と透過



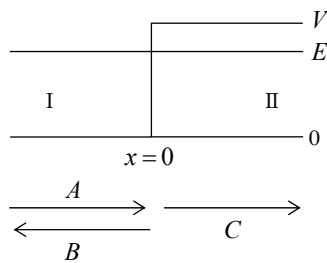
光の反射と透過 (屈折)

古典的



量子論

$V > E$ の場合



$$\Psi_{\text{I}} = Ae^{-ikx} + Be^{-ikx}$$

$$k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (E > 0)$$

$$\Psi_{\text{II}} = Ce^{-k'x}$$

$$k' \equiv \frac{\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar}$$

E 従って k , k' は連続の値をとりうる

k , k' : 実数

境界での接続

$$A + B = C$$

① 波動関数の連続性

$$ik(A - B) = -k'C$$

② 1次微係数の連続性

① × ik + ②

$$2ikA = (ik - k')C$$

$$A = \frac{ik + k'}{2ik}C$$

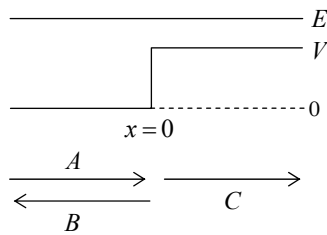
① × ik - ②

$$B = \frac{ik + k'}{2ik}C$$

$|A|^2 = |B|^2$: 進んで行く波と戻っていく波の振幅は等しい

$$\frac{|C|^2}{|A|^2} = \frac{4k^2}{k^2 + k'^2} // \text{透過率}$$

$V < E$ の場合



$$\psi_I = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

$$\psi_{II} = Ce^{ik''x}$$

無限遠からの反射波はない。

$$k'' \equiv \frac{\sqrt{2m(E - V)}}{\hbar}$$

接続条件

$$A + B = C$$

$$ik''(A - B) = ikC$$

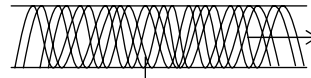
$$A = \frac{k + k''}{2k}C \quad B = \frac{k - k''}{2k}C$$

$$\frac{|B|^2}{|A|^2} = \frac{(k - k'')^2}{(k + k'')^2} \quad \frac{|C|^2}{|A|^2} = \frac{4k^2}{(k + k'')^2}$$

注意 $\psi = e^{ikx}$ は constant な波の流れと考えればよい.

$$|\psi|^2 = x \text{ によらない.}$$

$$\lambda = 2\pi/k$$



どこが腹・節ということもない

ex. $\frac{|C|^2}{|A|^2}$, $\frac{|B|^2}{|A|^2}$ はともに k''/k のみの関数である. ところが

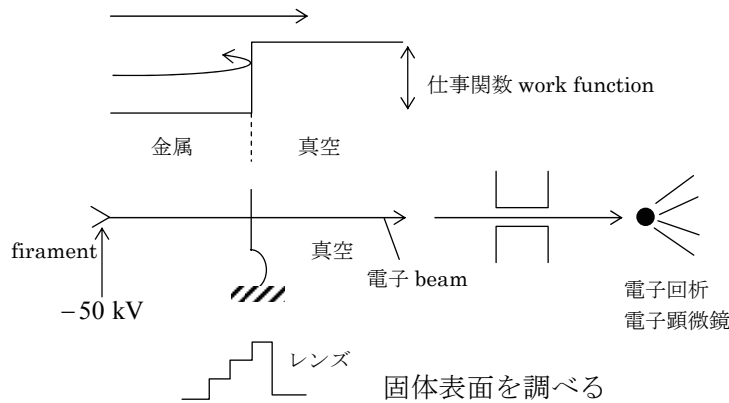
$$\frac{k'}{k} = \sqrt{\frac{E-V}{E}}$$

したがって $|C|^2/|A|^2$ などの中には \hbar も m も入っていない. これは, 「微視的な量でなくともこの現象は起こる」ということである. どこがおかしいのだろうか?

$E < V$ の場合の $|C|^2/|A|^2$ についても同様であるのだろうか? (ヒント) 壁があまりにも理想的すぎる.

◎ 真空中における電子ビームの発生と制御

熱電子の発生, 放射



数十 eV → 電子分光 (電子の運動 energy 分析)
光 → 光電子分光

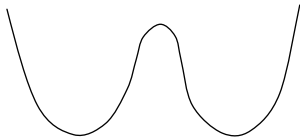
7. アンモニアの反転

量子化学の一つの応用

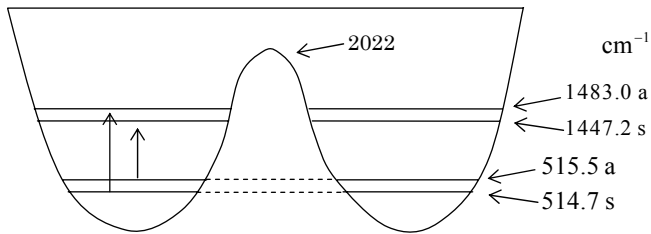
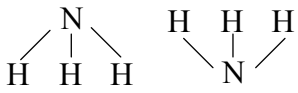
赤外吸収スペクトル二重線の原因になっている.

968.32 cm^{-1}

931.72 cm^{-1}



NH_3 分子の面外変角振動



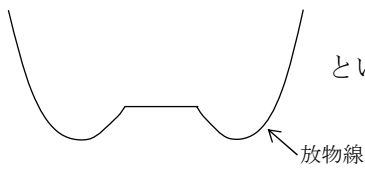
選択律

$s \rightarrow a$

$a \rightarrow s$



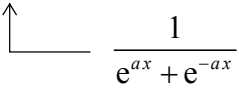
Dennison, Uhlenbeck



というモデルで考える.

Manning のポテンシャル

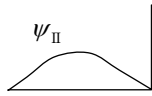
$$V(x) = A \operatorname{sech}^4 ax - B \operatorname{sech}^2 ax$$

これは前頁の図に似ている. 

最近の研究では

x の 2 次, 4 次, Gauss 関数の一次結合でモデルポテンシャルを作る.

反転の周期



$\psi_s \approx \psi_I + \psi_{II}$ Hamiltonian の固有状態 (定常状態)

$$\psi_a \approx \psi_I - \psi_{II}$$

ψ_I, ψ_{II} は定常状態ではない

$$\psi_I = \psi_s(x) e^{-(i/\hbar)E_s t} + \psi_a(x) e^{-(i/\hbar)E_a t}$$

$$\psi_{II} = \psi_s(x) e^{-(i/\hbar)E_s t} - \psi_a(x) e^{-(i/\hbar)E_a t}$$

(仮説 III より)

$$E_a - E_s \equiv \Delta E$$

$$\psi_I = (\psi_s - \psi_a e^{-(i/\hbar)\Delta E t}) e^{-(i/\hbar)E_s t}$$

$$\psi_{II} = (\psi_s - \psi_a e^{-(i/\hbar)\Delta E t}) e^{-(i/\hbar)E_s t}$$

$t \rightarrow t + \Delta t$ で e の位相が π だけ変わると ψ_I は ψ_{II} に変わる.

$$\frac{\Delta E}{\hbar} \Delta t = \pi$$

$$\Delta t = \frac{h}{2\Delta E} = \frac{1}{2\nu_{sa}} \quad \Delta E = h\nu_{sa}$$

$\nu_{sa} = 0.7935 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 0.7935 \times 3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ だから

$$\Delta t \approx 2 \times 10^{-11} \text{ s} = 20 \text{ ps}$$

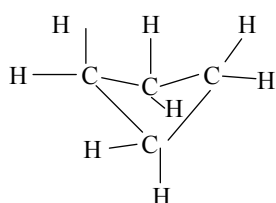
ND₃ 大きな同位体効果

$$\nu_{sa} = 0.53\text{cm}^{-1} \rightarrow 6.3 \times 10^{-11}\text{s}$$

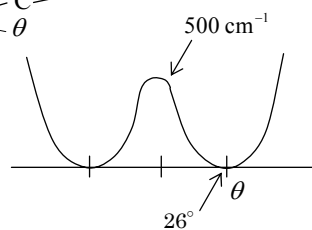
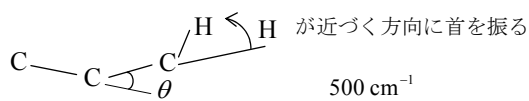
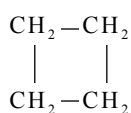
反転の周期は大きくなる.

NF₃ . . . ν_{sa} があまりに小さくて実測されていない.

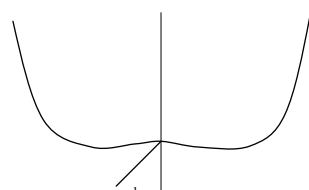
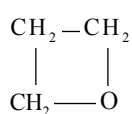
環状分子の面外振動



シクロブタン C₄H₈ の C 原子は平面上にいない.
どのくらい曲がった所が安定か?

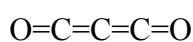


二極小ポテンシャル



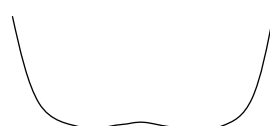
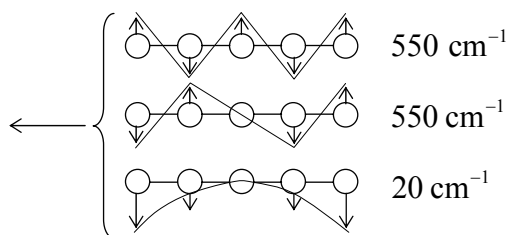
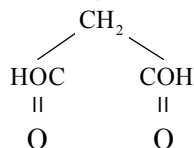
分子がぐにゃぐにゃ動く

直線形分子の折れ曲がり



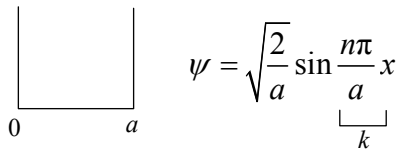
Carbon suboxide

マロン酸を
脱水する



ポテンシャル → 分子の形 動き

◎箱の中の粒子の運動量



$$\psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x$$

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

ψ は \hat{p} の固有関数ではない.

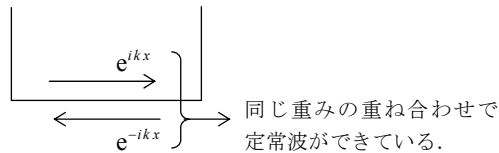
$$\hat{p}(\sin kx) = k(\cos x)$$

$$e^{ikx} - e^{-ikx} \quad e^{ikx} + e^{-ikx}$$

$$\hat{p}(e^{ikx}) = k\hbar e^{ikx}$$

$$\hat{p}(e^{-ikx}) = -k\hbar e^{-ikx}$$

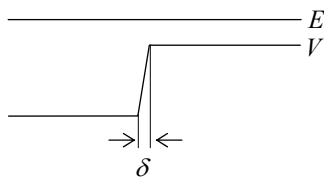
eigenfunction eigenvalue



$$\langle \hat{p} \rangle = \int_0^a \psi^* \hat{p} \psi d\tau = 0$$

運動量全体としてはどちら向きにも流れがなく、定常的になっている.

◎ p. 61 の ex. の解答



反射率 $\leftarrow k\delta$ で決まる.

$k\delta \ll 1$ のとき反射が起こる. 自然界にあるポテンシャルでは $k\delta \ll 1$ は起こらない.

こういう理想的な条件は作れない.

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \text{ で, } m = 1 \text{ g, } v = 1 \text{ cm/s とする (classical に)}$$

$$E = \frac{1}{2} m v^2 \text{ により } k = 10^{27} \text{ cm}^{-1}$$

すると $\delta = 10^{-27} \text{ cm}$ くらいになり, とても不可能であることが分かる.

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \text{I} & \text{II} \\ \hline \psi_{\text{I}} & \psi_{\text{II}} \\ \hline \end{array} \quad E \quad \begin{array}{l} \psi_{\text{I}} = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \\ \psi_{\text{II}} = C e^{-kx} \end{array}$$

$$\left| \frac{C^2}{A^2} \right| = \frac{4k^2}{k^2 + k'^2} \text{ は透過係数ではない.}$$

$\sqrt{\quad}$ $\hbar, m, V - E$ が入っている.

$$|\psi_{\text{II}}|^2 = |C|^2 e^{-2kx}$$

急激に減少

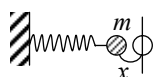
トンネル効果は障壁が低くて薄くないと起こらない.

ex. $E = V$ の場合について考えよ.

III-2. 調和振動子

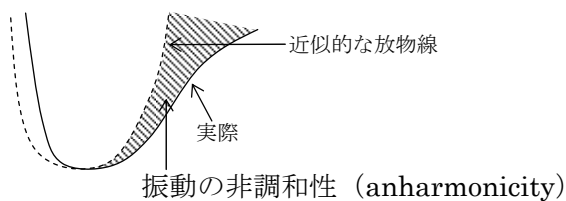
$$V = \frac{1}{2} k x^2 \quad k ; \text{force constant}$$

力の定数



Hooke の法則 復元力 $\propto x$ (x は平衡点からのはずれ)

(下記の考え方は分子の振動についても、固体 (液体) 中での原子, 分子の動きにもあてはまる.



$$V = \frac{1}{2} k x^2 + \underbrace{\circ x^3 + \circ x^4 + \dots}_{\text{perturbation}} \text{ Taylor 展開}$$

1 次の項が存在しないのは, $x = 0$ を平衡点にとったため.

1. 波動方程式の解き方

波動方程式

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi = E\psi}_{\hat{H}\psi}$$

変数変換 $x \rightarrow \xi$ $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$

$$\alpha \equiv \frac{2mE}{\hbar^2} \quad \beta \equiv \frac{\sqrt{mk}}{\hbar} = \frac{m\omega}{\hbar}$$

$$\xi \equiv \sqrt{\beta}x \quad \text{ex. } \hat{H} = \frac{1}{2} \hbar\omega \left(-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right) \text{ と書けることを示せ.}$$

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - \xi^2 \right) \psi = 0$$

$\xi \rightarrow \pm\infty$ での漸近解を考えると, $\psi \propto e^{\pm\frac{1}{2}\xi^2}$ となるであろう.

$$\left(\frac{d^2\psi}{d\xi^2} \propto (\xi^2 \pm 1) e^{\pm\frac{1}{2}\xi^2} \simeq \xi^2 e^{\pm\frac{1}{2}\xi^2} \right)$$

$e^{+\frac{1}{2}\xi^2}$ は発散するから, $e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$ を選んで $\psi(\xi) = u(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$ と表し,

多項式 $u(\xi)$ を決めることを考える.

この式をもとの微分方程式に入れて書き直すと,

$$\frac{d\psi}{d\xi} = \frac{du}{d\xi} \cdot e^{-\frac{1}{2}\xi^2} - u\xi e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$$

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = \frac{d^2u}{d\xi^2} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} - 2 \frac{du}{d\xi} \cdot \xi e^{-\frac{1}{2}\xi^2} + u\xi^2 e^{-\frac{1}{2}\xi^2} - u e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \text{ だから}$$

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} - 2 \frac{du}{d\xi} \xi e^{-\frac{1}{2}\xi^2} + u\xi^2 e^{-\frac{1}{2}\xi^2} - u e^{-\frac{1}{2}\xi^2} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - \xi^2 \right) u e^{-\frac{1}{2}\xi^2} = 0$$

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} - 2 \frac{du}{d\xi} \cdot \xi + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1 \right) u = 0 \quad \text{となる.}$$

< E > p. 63 以下

$u = a_0 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + \dots$ と多項式で表し,

a に関する連立方程式に直す. ξ^v の項は,

$$(v+2)(v+1)a_{v+2} - 2v a_v + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1\right)a_v = 0$$

|| < E > p.77
2n

$$a_{v+2} = \frac{2v+1 - \frac{\alpha}{\beta}}{(v+1)(v+2)} a_v$$

この形の式は漸化式とよばれる.
recursion formula

これは a_0, a_1 が決まれば全部決まる.

ポテンシャルは対称なので, 固有関数は対称か反対称, 偶関数と奇関数を繰り返す.

偶数項は a_0 , 奇数項は a_1 のみで決まる

$$v : \text{偶数} \rightarrow a_1 = a_3 = \dots = 0$$

$$v : \text{奇数} \rightarrow a_0 = a_2 = \dots = 0$$

$u(\xi)$ は有限項で打ち切らねばならない (\leftarrow Class Q の条件)

もし $v \rightarrow \infty$ とすると

$$\frac{a_{v+2}}{a_v} \rightarrow \frac{2}{v} \text{ となる.}$$

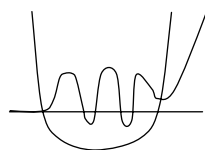
このような級数は望ましくない. この級数は e^{ξ^2} と同じものになるからである.

$$\left(\begin{array}{l} e^{x^2} = 1 + x^2 + \frac{x^4}{2!} + \frac{x^6}{3!} + \dots + \frac{x^{2n}}{n!} + \dots \\ n \text{ 項と } n+1 \text{ 項を比べると} \\ \frac{a_{n+1}}{a_n} = \frac{1}{n} \\ v = 2n \text{ とおくと上に対応する.} \end{array} \right)$$

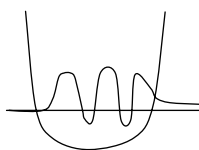
もし u が ξ の無限級数だとすれば

$$\psi = u e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \propto e^{\xi^2} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} = e^{+\frac{1}{2}\xi^2} \text{ となって, } \xi \rightarrow \infty \text{ で発散してしまい, } \psi \in \text{Class Q} \text{ に反する.}$$

よって u は有限項で打ち切られなければならない.



ではなくて

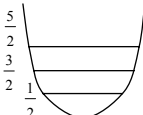


となる条件

そのためには分子が、ある v で 0 にならなければならない。

$$2n+1 - \frac{\alpha}{\beta} = 0 \quad (\text{これが量子条件となる}) \quad \alpha = (2n+1)\beta$$

変数を書き換えると、

$$\frac{2m}{\hbar^2} E = (2n+1) \frac{\sqrt{mk}}{\hbar}$$


$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad \text{となる。振動数は } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \text{ となり、}$$

調和振動子のエネルギー

多項式の次数

$$\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{は角振動数とよばれる。}$$

波動関数 (固有関数) は、多項式 u の解として、次のように求められる。

$$\frac{d^2 u_n}{d\xi^2} - 2\xi \frac{du_n}{d\xi} + 2n u_n = 0$$

$$u_n(\xi) = H_n(\xi) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x^2})$$

すなわち、 u は n 次のエルミート多項式 Hermite polynomials として知られている。

$$H_0(\xi) = 1$$

$$H_1(\xi) = 2\xi$$

$$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2$$

$$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$$

$$H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12$$

ψ の規格化

<E> (5.49) と (4.104) より ex. 各自試みよ.

$$\psi_n(\xi) = \left(\frac{\sqrt{\beta/\pi}}{2^n n!} \right)^{\frac{1}{2}} H_n(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$$

← n に関係

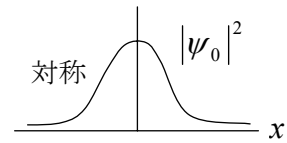
$$\xi = \sqrt{\beta} \cdot x$$

例えば

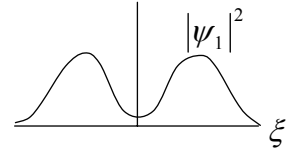
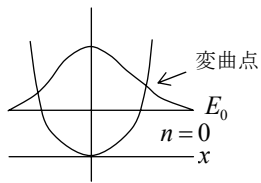
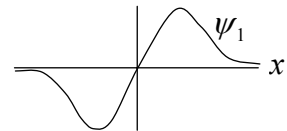
$$\psi_0(\xi) = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$$

$$\psi_0(x) = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} e^{-\frac{1}{2}\beta x^2}$$

Gauss function (誤差関数)

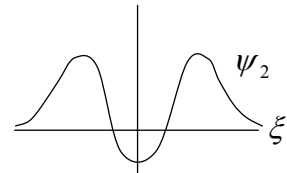


$$\psi_1(\xi) = \left(\frac{\sqrt{\beta/\pi}}{2} \right)^{\frac{1}{2}} (2\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$$

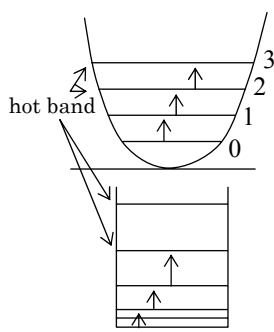


$\psi_n(\xi)$ の性質 :

ゼロ点の数は n 個で, n が偶数なら偶関数
奇数なら奇関数である.



2. 調和振動子のエネルギー



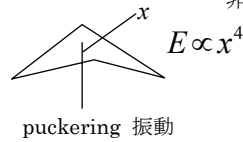
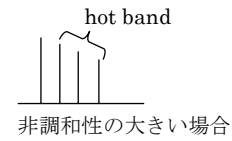
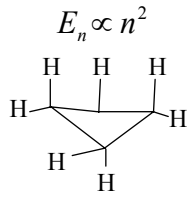
$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

等間隔になる

$$= \left(n + \frac{1}{2} \right) h \nu$$

(例) シクロブタン
(CH₂)₄

箱の中の粒子 p. 43



ゼロ点エネルギー

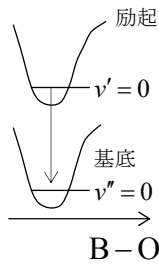
$$E_0 = \frac{1}{2} h \nu$$

0 K になっても振動が残る

↳ ゼロケルビン (絶対零度)

ex. BO (boron oxide) 酸化ホウ素同位体のゼロ点振動

¹⁰BO, ¹¹BO



0-0 band の遷移に同位体効果がはっきりと認められる.
(もしゼロ点エネルギーがないとすれば, 同位体効果は起こらない.)

$\frac{1}{2} h \nu$ の ν の中に換算質量 μ が入っている.)

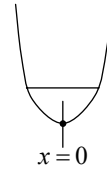
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_B m_O}{m_B + m_O}$$

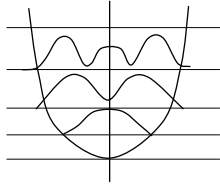
不確定性原理 → ゼロ点エネルギーとの関係

もし $x=0$ で底に静止すれば p_x も確定し、不確定性原理と矛盾する。

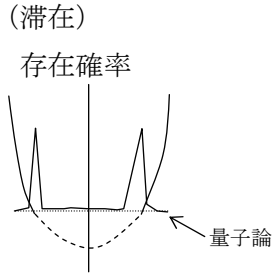
$$\langle x^2 \rangle \neq 0, \quad \langle p_x^2 \rangle \neq 0$$



$\langle E \rangle$ p.77

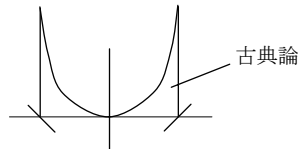
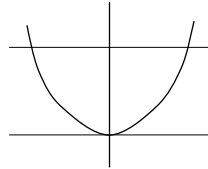


$n \rightarrow \infty$



Bohr の対応原理

n が大きくなると古典論に近づく



3. エルミート多項式

①微分方程式

$$\frac{d^2 u_n}{d\xi^2} - 2\xi \frac{du_n}{d\xi} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1 \right) u_n = 0 \quad (4 \cdot 92)$$

を満たす.

②定義

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} (e^{-\xi^2}) \quad (4 \cdot 93)$$

③母関数 (generating function) Strauss (4・66)

$$S(\xi, s) = e^{\xi^2 - (s-\xi)^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} s^n$$

(または Pauling, Wilson ; Introduction to Quantum Mechanics を参照)

$$H_n(\xi) = \frac{d^n}{ds^n} S(\xi, s) \Big|_{s=0}$$

④漸化式

$$\frac{dH_n(\xi)}{d\xi} = 2nH_{n-1}(\xi) \quad (4 \cdot 96)$$

H_n ; n 次多項式 $\xrightarrow{\text{1回微分}}$ $n-1$ 次

$$\xi H_n(\xi) = nH_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2}H_{n+1}(\xi) \quad (4 \cdot 99)$$

(例) $H_0 = 1$ $H_1 = 2\xi$ $H_2 = 4\xi^2 - 2$

$$H_3 = 8\xi^3 - 12\xi \quad H_4 = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12$$

$n=3$ のとき

$$\left[\begin{array}{l} \text{(左辺)} = \xi H_3 = 8\xi^4 - 12\xi^2 \\ \text{(右辺)} = 3H_2 + \frac{1}{2}H_4 = 3(4\xi^2 - 2) + \frac{1}{2}(16\xi^4 - 48\xi^2 + 12) \\ \quad = 8\xi^4 - 12\xi^2 \end{array} \right.$$

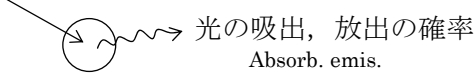
$$\left[\begin{array}{l} \frac{dH_3}{d\xi} = 24\xi^2 - 12 \\ 2 \times 3H_2(\xi) = 24\xi^2 - 12 \end{array} \right.$$

これを使うと、積分を実行しないでも積分ができる。

⑤積分表示

岩波, 数学公式集Ⅲを見よ.

4. 行列要素 (調和振動子の固有関数 ψ_a を基底にして, x と p_x の行列要素を計算する)



$$\psi_n \rightarrow \psi_{n+1} \propto \{ (x)_{n,n+1} \}^2$$

x の行列要素の 2 乗に比例

$$\begin{aligned} (x)_{m,n} &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* x \psi_n dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m(\xi) * \underbrace{\xi \psi_n(\xi)}_{\substack{\text{d}\xi \text{ になおしてはいけない} \\ x = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \xi}} dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m(\xi) * \left[\left(\frac{1}{2n} \right)^{\frac{1}{2}} n \psi_{n-1} \right] dx + \frac{1}{\sqrt{\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m(\xi) * \left[\frac{(2(n+1))}{2} \psi_{n+1}(\xi) \right] dx \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \xi \psi_n(\xi) &= \left(\frac{\pi}{\beta} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \left(\frac{1}{2^n n!} \right)^{\frac{1}{2}} \xi H_n(\xi) \leftarrow 4.99 \text{ を入れる} \\ &= \left(\frac{\pi}{\beta} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \left(\frac{1}{2^n n!} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\underbrace{n H_{n-1}(\xi)}_{\psi_{n-1}} + \frac{1}{2} \underbrace{H_{n+1}(\xi)}_{\psi_{n-2}} \right) \\ &= \left(\frac{\pi}{\beta} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \left\{ \left(\frac{1}{2^n n!} \right)^{\frac{1}{2}} n H_{n-1}(\xi) + \left(\frac{1}{2^n n!} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi) \right\} \\ &\quad \frac{1}{2^{n-1}(n-1)!} H_{n-1}(\xi) \quad \frac{1}{2^{n+1}(n+1)!} H_{n+1}(\xi) \\ &= \left(\frac{2^{n-1}(n-1)!}{2^n n!} \right)^{\frac{1}{2}} n \psi_{n-1}(\xi) + \left(\frac{2^{n+1}(n+1)!}{2^n n!} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{2} \psi_{n+1}(\xi) \end{aligned}$$

ψ_n ; orthonormalized

$$m = n - 1$$

$$m = n + 1$$

$$(x)_{n-1,n} = \sqrt{\frac{n}{2\beta}}$$

$$(x)_{n+1,n} = \sqrt{\frac{n+1}{2\beta}}$$

(第 1 項のみ残る)

(第 2 項のみ残る)

$$(x)_{n-1,n} = (x)_{n,n-1}$$

$$(x)_{n+1,n} = (x)_{n,n+1}$$

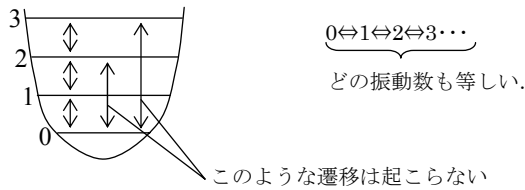
← 同じ結果になる.

$m \neq n \pm 1$ の場合はすべて $(x)_{m,n} = 0$

$$(x)_{m,n} = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \times$$

$m \backslash n$	0	1	2	3	4
0	0	$\sqrt{1}$	0	0	0
1	$\sqrt{1}$	0	$\sqrt{2}$	0	0
2	0	$\sqrt{2}$	0	$\sqrt{3}$	0
3	0	0	$\sqrt{3}$	0	$\sqrt{4}$
4	0	0	0	$\sqrt{4}$	0

(例) (完全な) 調和振動子では基本音の双極子遷移だけが起こる



(倍音, 結合音…非調和性のため, 実際には弱い倍音が現れる.)

$$\begin{aligned}
 (\hat{p}_x)_{n,m} &= -i\hbar \left(\frac{d}{dx} \right)_{m,n} \\
 &= -i\hbar \sqrt{\beta} \left(\frac{d}{d\xi} \right)_{m,n}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \frac{d}{d\xi} \psi_n dx & \\
 \frac{d}{d\xi} \left(e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H_n \right) &= e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \frac{dH_n}{d\xi} - \xi e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H_n \\
 &= \textcircled{\quad} \psi_{n-1} - (\textcircled{\quad} \psi_{n+1} + \textcircled{\quad} \psi_{n-1})
 \end{aligned}$$

$$(\hat{p}_x)_{m,n} = 0 \quad m \neq n \pm 1$$

$$(\hat{p}_x)_{n+1,n} = -(\hat{p}_x)_{n,n+1} = i\hbar \sqrt{\frac{(n+1)\beta}{2}}$$

$$(\hat{p}_x)_{n-1,n} = -(\hat{p}_x)_{n,n-1} = -i\hbar \sqrt{\frac{n\beta}{2}}$$

ex. 上の式を各自導け.

x は行列を転置しても符号が変わらないのに, \hat{p}_x はなぜ符号が変わるのか?

↑

Hermite matrix は, adjoint が自分自身と同じになる (self-adjoint).

随伴 (転置複素共役)

$$(\hat{p}_x)_{n,m} = i\hbar \sqrt{\frac{\beta}{2}} \times \begin{array}{c|cccc} & \begin{array}{c} n \\ \hline m \end{array} & 0 & 1 & 2 & 3 \\ \hline 0 & 0 & 0 & -\sqrt{1} & 0 & 0 \\ 1 & \sqrt{1} & 0 & -\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 2 & 0 & \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{3} & 0 \\ 3 & 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \end{array}$$

ex. $(\hat{p}_x x - x \hat{p}_x)$ の行列要素を計算せよ.

一般に $\hat{p}_x x - x \hat{p}_x = -i\hbar \rightarrow$ 単位行列

$$-i\hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & \\ 0 & 0 & 1 & \\ \vdots & & & \ddots \end{pmatrix}$$

$\hat{p}_x x$ の行列要素の計算 (2 とおり)

$$(1) \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) x \psi_n dx$$

↑

$x \rightarrow \xi$ として漸化式

(2) 行列の積を計算する.

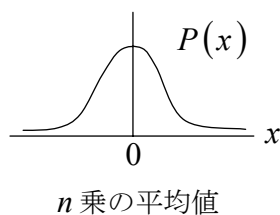
$$\begin{aligned}
 (p_x x)_{n,m} &= \sum_j (p_x)_{nj} (x)_{jm} \leftarrow \begin{cases} j = n \pm 1 \\ j = m \pm 1 \\ \therefore m = n + 2 \\ \quad \quad \quad n \\ \quad \quad \quad n - 2 \end{cases} \\
 &= (\hat{p}_x)_{n,n+1} (x)_{n+1,n+2} \\
 &\quad + (\hat{p}_x)_{n,n+1} (x)_{n+1,n} \\
 &\quad + (\hat{p}_x)_{n,n-1} (x)_{n-1,n} \\
 &\quad + (\hat{p}_x)_{n,n-1} (x)_{n-1,n-2} \\
 &= \frac{i\hbar}{2} \left[\sqrt{(n+1)(n+2)} + \sqrt{(n+1)^2 - n^2} - \sqrt{n^2} - \sqrt{n(n-1)} \right]
 \end{aligned}$$

5. 2次モーメント
n次モーメント

x と $x+dx$ の間にある確率 $P(x)dx$

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x P(x) dx$$

$$\langle x^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^n P(x) dx$$

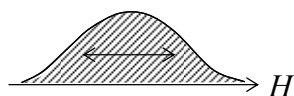


もし $P(x)$ が対称なら, 奇数次のモーメントは 0 になる.

$\left(\begin{array}{l} 1 \text{ 次モーメント} \quad \text{重心, 平均値} \\ 2 \text{ 次モーメント} \quad \text{分散に関する情報} \end{array} \right)$

$$\begin{aligned}
 \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle &= \langle x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle \\
 &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2
 \end{aligned}$$

(例) 磁気共鳴の線幅



線幅の 2 次モーメント
 \updownarrow
 スピン向き の 2 次モーメント

調和振動子の $\langle x^2 \rangle_n \leftarrow n$ 番目の固有状態

$$P(x) = |\psi(x)|^2$$

$$\langle x^2 \rangle_n = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \psi(x)^2 dx$$

$$= (x^2)_{n,n} \quad n \text{ 番目の対角要素に等しい.}$$

ex. (1) H_n の漸化式を使う

(2) (x) の行列の積をとる

$$(x^2) = (x)(x)$$

$$(x^2)_{nn} = \sum_m (x)_{nm} (x)_{mn}$$

$$= (x)_{n,n+1} (x)_{n+1,n} + (x)_{n,n-1} (x)_{n-1,n}$$

$$= \frac{n+1}{2\beta} + \frac{n}{2\beta}$$

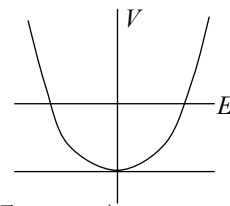
$$= \frac{2n+1}{2\beta} \quad // \quad x^2 \text{ の期待値}$$

(例) V の期待値

古典的には

$$\bar{V} \propto \frac{1}{T} \int_0^T (\cos^2 2\pi vt) dt$$

$$\therefore \bar{V} = \frac{1}{2} \bar{E} \text{ となる. (下記のビリアル定理を参照. p. 81)}$$

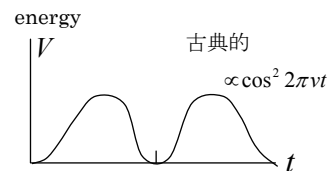


量子論

$$\langle V \rangle_{n,n} = \int_{-\infty}^{\infty} V(x) (\psi_n(x))^2 dx$$

$$= \frac{1}{2} k \langle x^2 \rangle_{n,n}$$

$$= \frac{1}{2} k \cdot \frac{2n+1}{2\beta}$$



$$\beta = \frac{\sqrt{mk}}{\hbar}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2}k \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar}{\sqrt{mk}} \\
&= \frac{1}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \\
&= \frac{1}{2} E_n
\end{aligned}$$

↖ total energy

$$\langle V \rangle = \frac{1}{2} E_n$$

Virial theorem の一例

ビリアル定理 Virial theorem 次式が成立する.

$$\langle T \rangle_n = \langle V \rangle_n \quad \text{期待値 (量子)}$$

$$\bar{T} = \bar{V} \quad \text{時間平均値 (古典)}$$

一般的には $\langle E \rangle$ p. 355

◎ $\langle x^2 \rangle$ の応用

(1) 熱振動によるゆらぎ fluctuation

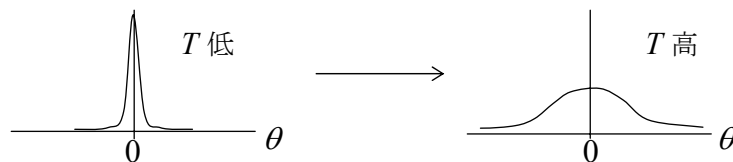
分子の振動

固体の熱振動

熱膨張, 熱伝導, 電気伝導, 帯磁率 などの温度依存性

高温度になると → 双極子モーメントの配向が乱れる

分極率の温度変化



θ の分散 $\langle \theta^2 \rangle$ を考える

調和振動子の $\langle x^2 \rangle_n$ の固有値

$$P(x) = |\psi(x)|^2$$

$$\langle x^2 \rangle_n = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \psi(x)^2 dx$$

$$= (x^2)_{n,n} \quad n \text{ 番目の対角要素に等しい.}$$

ex. (1) H_n の漸化式を使う (4・99) p. 73

(2) (x) の行列の積をとる

$$(x^2) = (x)(x)$$

$$(x^2)_{nn} = \sum_m (x)_{nm} (x)_{mn}$$

$$= (x)_{n,n+1} (x)_{n+1,n} + (x)_{n,n-1} (x)_{n-1,n}$$

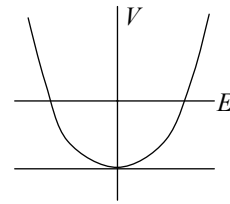
$$= \frac{n+1}{2\beta} + \frac{n}{2\beta}$$

$$= \frac{2n+1}{2\beta} \quad (x^2 \text{ の期待値})$$

(例) ポテンシャルエネルギー V の期待値

古典力学では、1周期 T_0 にわたる平均値が次のように導かれる。

$$\bar{T} = \bar{V} = \frac{1}{2}(\bar{T} + \bar{V}) = \bar{E} \quad (\text{注記を参照})$$



(注記 1) 古典力学での時間平均値 $\bar{V} = \bar{T} = \frac{1}{2}\bar{E}$ の証明

III-2 に従って、ニュートンの第 2 法則によりフックの復元力 $F(t) = m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx$

を解く。 $k/m = \omega^2$ とすると $x = A \cos \omega t$ となり、1周期は $T_0 = 2\pi/\omega$ となる。運動エネルギー

$$T = \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} k A^2 \sin^2 \omega t \quad \text{とポテンシャルエネルギー} \quad V = \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} k A^2 \cos^2 \omega t$$

の振動 1 周期 T_0 にわたる平均値は、 $\bar{T} = \frac{1}{T_0} \left(\frac{1}{2} k A^2 \right) \int_0^{T_0} \sin^2 \omega t dt = \frac{1}{4} k A^2 = \frac{1}{2} \bar{E}$

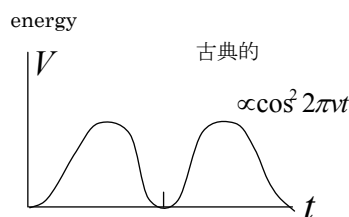
$\bar{V} = \frac{1}{T_0} \left(\frac{1}{2} k A^2 \right) \int_0^{T_0} \cos^2 \omega t dt = \frac{1}{4} k A^2 = \bar{T} = \frac{1}{2} \bar{E}$ となり、上記の等式が導かれる。

注記 2) **ビリアル定理** Virial theorem のあらまし

多粒子系で相互作用のポテンシャル関数がすべて距離の 2 乗に比例するとき (調和振動子) 次式が成立する。

$$\langle T \rangle_n = \langle V \rangle_n \quad \text{期待値 (量子)}$$

$$\bar{T} = \bar{V} \quad \text{時間平均値 (古典)}$$



一般論については <E> p. 355 を参照されたい。一般に、上記が r の ρ 乗に比例するとき、係数は $\rho/2$ 倍となる (調和振動子では $\rho=2$ なので等倍) となる。量子化学でもう一つ特に重要な場合は「クーロン相互作用の場」で、ポテンシャル関数は距離 r に対して一様に r^{-1} に比例する ($\rho=-1$) ので、

$$\langle T \rangle_n = -\frac{1}{2} \langle V \rangle_n \quad \text{期待値 (量子論)} \quad \bar{T} = -\frac{1}{2} \bar{V} \quad \text{時間平均値 (古典論) となる。}$$

(たとえば水素原子を参照) p. 92

量子論

$$\langle V \rangle_{n,n} = \int_{-\infty}^{\infty} V(x) (\psi_n(x))^2 dx$$

$$= \frac{1}{2} k \langle x^2 \rangle_{n,n} = \frac{1}{2} k \cdot \frac{2n+1}{2\beta} = \frac{1}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega = \frac{1}{2} E_n = \frac{1}{2} k \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar}{\sqrt{mk}}$$

$$= \frac{1}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad \left(\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2} E_n, \beta = \frac{\sqrt{mk}}{\hbar} \right)$$

total energy

$$\therefore \langle T \rangle_{n,n} = E_n - \langle V \rangle_{n,n} = \frac{1}{2} E_n = \langle V \rangle_{n,n}$$

$$= \frac{1}{2} k \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar}{\sqrt{mk}} = \frac{1}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega = \frac{1}{2} E_n \quad \left(\omega = \sqrt{k/m} \right)$$

total energy

$$\langle V \rangle = \frac{1}{2} E_n \quad \text{virial theorem の一例である。 (一般則は p. 92 に説明する.)}$$

ある θ の関数を Taylor 展開する.

$$f(\theta) = f(0) + f'(\theta)|_0 \theta + \frac{1}{2} f''(\theta)|_0 \theta^2 + \dots$$

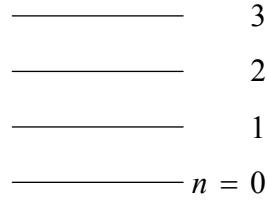
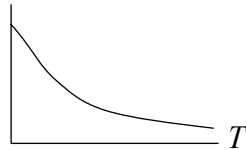
$$\langle f(\theta) \rangle = f(0) + f'(\theta)|_0 \langle \theta \rangle + \frac{1}{2} f''(\theta)|_0 \langle \theta^2 \rangle + \dots$$

↑ 定数 ↑ 分布関数が対称なら 0 ゆらぎを表わす主な量がこれから計算できる.

余談 Bloch の定理

Boltzmann 分布

$$p(n) \propto e^{-\frac{E_n}{kT}}$$



多数の系の分布を統計的に考える.

この熱平衡状態での $\langle x^2 \rangle$ を計算する.

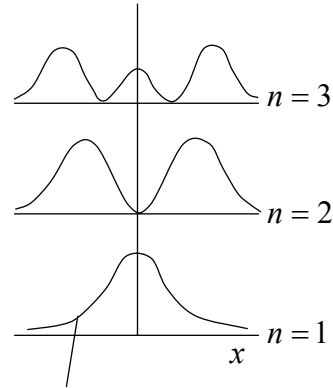
x の確率分布: 熱ゆらぎ

$$P_T(x) = \sum_{n=0}^{\infty} |\psi_n(x)|^2 e^{-E_n/kT}$$

ex*. $H_n(\xi)$ の積分表示を使う.

久保: 大学演習
熱学及び統計力学

全部たし合わせると $P_T(x)$ もまた、(幅の広がった) Gauss 型となる.



gauss 型

ex. $\langle x^2 \rangle$ の計算 (下) を実行せよ.

$$(1) \langle x^2 \rangle_T = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P_T(x) dx$$

$$(2) \langle x^2 \rangle_T = \sum_{n=0}^{\infty} \langle x^2 \rangle_n \frac{e^{-E_n/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/kT}}$$

(2) の計算 $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$ を入れて

$$\langle x^2 \rangle_T = \sum_{n=0}^{\infty} \langle x^2 \rangle_n \frac{e^{-n\gamma}}{\sum_n e^{-n\gamma}} \quad \gamma \equiv \frac{h\nu}{kT}$$

$$= \frac{1}{\beta} \left(\frac{\sum_n n e^{-n\gamma}}{\sum_n e^{-n\gamma}} + \frac{1}{2} \frac{\sum_n e^{-n\gamma}}{\sum_n e^{-n\gamma}} \right)$$

↑
等比級数

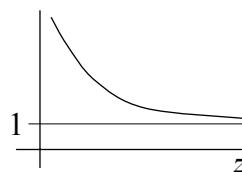
$$\langle x^2 \rangle_n = \frac{2n+1}{2\beta}$$

$$\sum_n n e^{-n\gamma} = -\frac{dy}{d\gamma} \quad y = \sum_n e^{-n\gamma}$$

(答) $\langle x^2 \rangle_T = \frac{1}{2\beta} \coth \frac{h\nu}{2kT}$

hyperbolic cotangent

$$\coth z = \frac{e^z + e^{-z}}{e^z - e^{-z}}$$



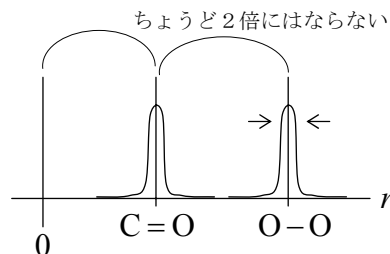
余談: CO₂分子の振動によるゆらぎ



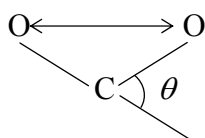
1.16 Å

← 2.32 Å → $k_{C=O}$ から Debye がゆらぎ幅を計算した. (1941)

↑
伸縮振動の力の定数

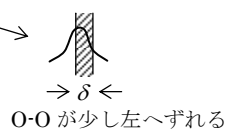


変角振動の影響



$$\delta \propto \theta^2$$

↑
振動のゆらぎから出る



6. 生成と消滅の演算子

$$(x)_{n,n+1} = (x)_{n+1,n} = \sqrt{\frac{n+1}{2\beta}}$$

$$(x)_{n,n-1} = (x)_{n-1,n} = \sqrt{\frac{n}{2\beta}}$$

$$(p_x)_{n,n+1} = \frac{\hbar}{i} \sqrt{\frac{\beta}{2}} \sqrt{n+1}$$

$$(p_x)_{n,n-1} = -\frac{\hbar}{i} \sqrt{\frac{\beta}{2}} \sqrt{n}$$

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx} = -i\hbar \sqrt{\beta} \frac{d}{d\xi} \quad x = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \xi$$

$$\langle \xi \rangle_{n,n+1} = \langle \xi \rangle_{n+1,n} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{n+1}$$

$$\langle \xi \rangle_{n,n-1} = \langle \xi \rangle_{n-1,n} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{n}$$

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{d}{d\xi} \right\rangle_{n,n+1} &= \left\langle \frac{d}{d\xi} \right\rangle_{n+1,n} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{n+1} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{n} \end{aligned}$$

次のような演算子を考える

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right) &\equiv a \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right) &\equiv a^\dagger \end{aligned} \right\}$$

$H\psi_n = E_n \psi_n \leftarrow$ 調和振動子

$$a\psi_n = \sqrt{n}\psi_{n-1} \quad a^\dagger\psi_n = \sqrt{n+1}\psi_{n+1}$$

a と a^\dagger によって ψ_n から $\psi_{n\pm 1}$ が作られる。

$$aa^\dagger\psi_n = (n+1)\psi_n \quad a^\dagger a\psi_n = n\psi_n$$

a と a^\dagger は commutable でない。 $aa^\dagger - a^\dagger a = 1$

$$H = \frac{1}{2} \hbar \omega \left(\xi^2 - \frac{d^2}{d\xi^2} \right)$$

$$= \hbar \omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right)$$

ex. 以上の諸式を確かめよ.

これらから \hat{H} の固有値 E_n を求めることができる.

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

電磁場の中での物質と電磁波との相互作用による光子の吸収と放出.

photon

固体の中での格子振動 phonon

7. 多次元の調和振動子

2次元の調和振動子

$$x, y \quad V = \frac{1}{2} (k_x x^2 + k_y y^2)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + V(x, y) \right] \psi(x, y) = E \psi(x, y)$$

$V(x, y) = V_x(x) + V_y(y)$ と書けるから, 次の操作で変数分離できる.

$$\psi(x, y) = X(x) \cdot Y(y)$$

$$E = E_x + E_y$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k_x x^2 \right) X = E_x X$$

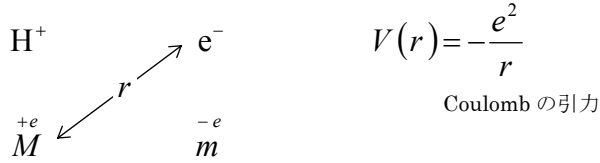
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2} + \frac{1}{2} k_y y^2 \right) Y = E_y Y$$

$$E = \left(n_x + \frac{1}{2} \right) h \nu_x + \left(n_y + \frac{1}{2} \right) h \nu_y$$

$$\nu_x = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_x}{m}} \quad \nu_y = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_y}{m}}$$

この操作は、「基準振動」の考え方の基礎となる。どんなに複雑な分子でも、通常の幾何学に従って分子内の原子の位置と振動による変位を表す座標を 1 次結合して上記の変数分離ができるような「基準座標」に変換することによって、かなり良い近似で振動自由度の数だけ固有の「基準振動数」を持つ「基準調和振動の重ね合わせ」と考えることができる。この数学的操作が、分子の振動分光法の基本となっている。

III-3 水素原子 <E> p. 80~



$$\text{H}^+(x_1, y_1, z_1) \quad \text{e}^-(x_2, y_2, z_2)$$

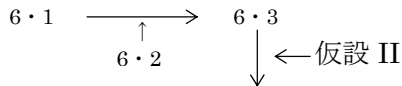
重心の座標

H^+ , e^- の相対座標 (極座標: r, θ, φ)

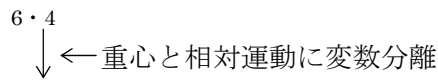
波動方程式を直交座標から極座標に変換する. 6・2

陽子と電子の換算質量 reduced mass $\mu = mM/(m+M)$ をとる.

classical Hamiltonian function



quantum theory



重心 (6・6), 相対運動 (6・7)

3次元の自由粒子

$$\nabla_{r,\theta,\varphi}^2 \psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0$$

波動方程式を球極座標 r, θ, φ に変数分離する.

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

↑
radial part
動 径

↑
angular part
角 (度)

$$\rightarrow \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \lambda Y = 0 \quad 6 \cdot 9$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \left\{ \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) - \frac{\lambda}{r^2} \right\} R = 0 \quad 6 \cdot 10$$

$$\lambda = l(l+1)$$

中心力の問題は必ずこの形になる.

$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$: spherical harmonics 球(面)調和関数とよばれる.

$-\frac{\lambda}{r^2}$ の項の物理的内容 ; 遠心力のポテンシャル

ex. この項を古典論で考察せよ

$$\text{(ヒント)} \quad \underset{\text{遠心力}}{F} = \mu r \omega^2 \qquad \underset{\text{角運動量}}{\vec{M}} = \vec{r} \times \vec{p} \qquad M = \mu r^2 \omega$$

$$p = \mu r \omega$$

$$\underset{\text{遠心力ポテンシャル}}{V_{\text{cent}}} = \int_{\infty}^r (-F) dr = \frac{M^2}{2\mu r^2} \left(= \frac{1}{2} \mu r^2 \omega^2 \right)$$

量子論で考えると $M^2 = l(l+1)\hbar^2$

これを使うと

$$V_{\text{cent}} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

よって 6・10 第 2 項

$$\frac{2\mu}{\hbar} \left(E - V_{\text{cent}} + \frac{e^2}{r} \right) = \frac{2\mu}{\hbar} \left(E - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r} + \frac{e^2}{r} \right) = \frac{2\mu}{\hbar} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} //$$

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

3つの量子数 n, l, m で記述される

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, \dots, n-1$$

n 個

$$m = l, l-1, \dots, -l$$

$2l+1$ 個

エネルギーは主量子数 n のみで決まる

$$E_n = \frac{-\mu e^4}{2n^2 \hbar^2} = -\frac{e^2}{2n^2 a_0^H} \propto n^{-2} \quad 6 \cdot 17$$

$$a_0^H = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \quad (\text{長さの次元をもつ量}) \quad \text{水素原子に対する Bohr 半径}$$

(m , e , \hbar を組み合わせると長さの次元をもつ量が作れる…次元解析という.)

(cf. $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ が, 基礎物理定数として定義された「Bohr 半径」である.)

$$a_0^H = \frac{m_e}{\mu} a_0 \quad (\text{水素原子のボーア半径})$$

以上の導出は数学的に複雑なので, $\langle E \rangle$ p. 63~67, p. 83 を見よ.

以下では a_0^H を a_0 と略記する.

1. 動径部分の解

$$r \rightarrow \infty \text{ のとき} \quad R(r) \propto e^{-cr}$$

$$x \equiv r/na_0, \quad r \equiv na_0 x$$

$$\frac{d^2 R}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dR}{dx} + \left(-\frac{1}{4} + \frac{n}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2} \right) R = 0$$

$$x \rightarrow \infty \quad \frac{d^2 R}{dx^2} - \frac{R}{4} = 0 \quad \therefore R \propto e^{-\frac{x}{2}}$$

$$x \rightarrow 0 \quad \frac{1}{x^2} \frac{d}{dx} \left(x^2 \frac{dR}{dx} \right) - \frac{l(l+1)}{x^2} R = 0$$

$$R \propto x^l$$

$$(\text{証}) \quad \frac{1}{x^2} \frac{d}{dx} (lx^{l+1}) = l(l+1)x^{l-2} = \frac{l(l+1)}{x^2} x^l$$

調和振動子の解き方と同様に, $R(x) = u(x)x^l e^{-\frac{1}{2}x}$ 6・15 とする.

これより

$$x \frac{d^2 u}{dx^2} + (2l+2-x) \frac{du}{dx} + (r-l-1)u = 0$$

$u \rightarrow$ Laguerre の陪多項式 4・129

ラゲール

これを規格化すると

$$R(r) = - \left[\left(\frac{2}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+1)!]^3} \right]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2r}{na_0} \right)^l e^{-\frac{r}{na_0}} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right) \quad 6 \cdot 22$$

<E> p. 63~ <Strauss> p. 86~

R の具体的な形 p. 85 Table 6・1

Z は 1 と限らない. ($\text{He}^+ \text{ Li}^{2+}$), $\rho = \frac{Z}{a_0} r$ とおく

$$R_{1,0} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\rho}$$

$$R_{2,0} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} (2-\rho) e^{-\frac{\rho}{2}}$$

$$R_{2,1} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \rho e^{-\frac{\rho}{2}}$$

⋮

R の一般的性質

① 指数関数に比例する. $\propto e^{-\frac{Zr}{na_0}}$

この落ち方は $\left\{ \begin{array}{l} z \text{ が大きいほど} \\ n \text{ が小さいほど} \end{array} \right\}$ 速くなる

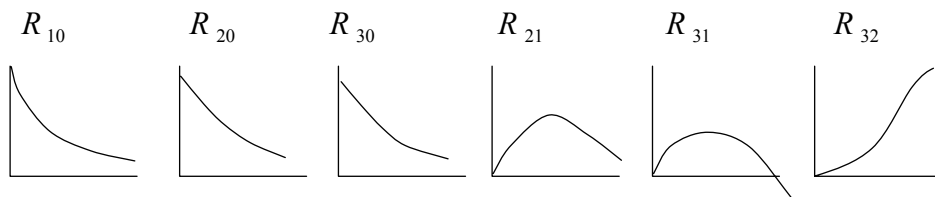
↑ $E \propto n^{-2}$ エネルギーが大きいほど

$$\langle r \rangle \propto n \quad \langle n \rangle \propto \frac{1}{Z}$$

cf. 調和振動子の $R \propto e^{-\beta x^2}$ Gauss 型

② r^l に比例する.

$r=0$ からの立ち上り方は r^l に比例する p.86 図



$l=0$ のときに $R(0) \neq 0$

(余談) Fermi の contact term (磁気共鳴 magnetic resonance で重要)

$$|\psi(0)|^2 \quad \text{s 関数のみに関係する. (それ以外の } \psi \text{ は原点でゼロになる.)}$$

$$\swarrow l=0 \text{ のときのみ } R(0) \neq 0$$

③ 節 (node、 ψ のゼロ点) の数は $n-l-1$, $l+1 \leq n$

Laguerre の陪多項式の性質で決まる

1s	$n=1$	$l=0$	node 0
2s	2	0	1
2p	2	1	0
3s	3	0	2
3p	3	1	1
3d	3	2	0

$$n-l-1 = (n+l) - (2l+1) \leftarrow L_{n+l}^{2l+1} \text{ で出てくる}$$

$\psi_{1s} \propto R_{10}$ に関する期待値 (6・30, 6・31)

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \int_0^\infty R_{10}^* r R_{10} r^2 dr \\ &= \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty e^{-\frac{2r}{a_0}} r^3 dr = \frac{3}{2} a_0 \end{aligned}$$

確率分布の極大値

$$\begin{aligned} P(r) &= |\psi_{1s}(r)|^2 & \frac{dP(r)}{dr} &= 0 \\ & & \swarrow & \\ & & P(r) &= |\psi_{1s}(r)|^2 4\pi r^2 \quad 6 \cdot 32 \end{aligned}$$

$r_{\max} = a_0 \Leftrightarrow$ Bohr の水素原子モデル

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^\infty R_{10}^* r^2 R_{10} r^2 dr = (4/a_0^3) \int_0^\infty e^{-(2r/a_0)} r^4 dr = 3a_0^2 \quad 6 \cdot 33$$

ex. $\langle 1/r \rangle$ を計算せよ. (答) $1/a_0$

$$\langle 1/r \rangle = (4/a_0) \int_0^\infty e^{-(2r/a_0)} r dr = 1/a_0$$

(注記) ビリアル定理 Virial Theorem の一般化 (調和振動子の注記 2 を参照. p. 81)

V が次式のような p 次の同次関数であると, $\langle T \rangle = \frac{p}{2} \langle V \rangle$ である.

$$a^p V(x_1, x_2, x_3, \dots) = V(ax_1, ax_2, ax_3, \dots)$$

$p = 2$ のとき $\langle T \rangle = \langle V \rangle$ となる. (調和振動子の場合)

今回のようにクーロンの静電場で $V = -e^2 / r$ ($p = -1$) のときには

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle \text{ となる.}$$

$$E = \langle T \rangle + \langle V \rangle = \frac{1}{2} \langle V \rangle = -\frac{e^2}{2a_0}$$

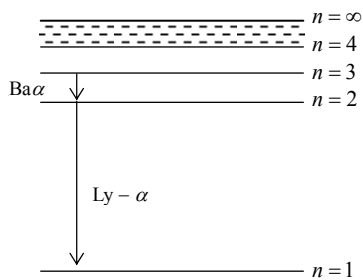
$$\langle V \rangle = -e^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle \quad \therefore \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{a_0}$$

n	principal quantum number	主量子数
l	azimuthal quantum number	方位量子数
m	magnetic quantum number	磁気量子数

水素原子に磁場をかけると, ゼーマン効果によるエネルギー準位の動き方が m に依存する.

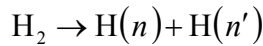
エネルギーの n 依存性

$$E \propto 1/n^2$$



$H^+ + e^-$ イオン化

水素放電管 \rightarrow 原子の輝線スペクトル



Lyman 系列 (uv) $n \rightarrow 1$

Balmer " (vis) $n \rightarrow 2$

Balmer α $3 \rightarrow 2$

β $4 \rightarrow 2$

γ $5 \rightarrow 2$

ex. Lyman α , Balmer α の波長を計算せよ.

2. 角度部分の解 $\langle E \rangle$ p. 82

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + l(l+1)Y = 0$$

変数分離

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

により

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m^2 \Phi$$

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad \langle E \rangle \text{ p. 58}$$

また

$$\frac{d^2 \Theta}{d\theta^2} + \cot \theta \frac{d\Theta}{d\theta} + \left\{ l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right\} \Theta = 0 \quad 4 \cdot 71$$

$$0 \leq \theta \leq \pi \quad -1 \leq \cos \theta \leq 1$$

$$x = \cos \theta$$

Legendre ルジャンドルの陪関数 (p. 52, 4・27~p. 57)

$$\Theta_{l,m}(\theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) \quad 4 \cdot 74$$

Table 4・1 (p. 59) が大切である.

$$\Theta_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\Theta_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$$

$$\Theta_{1,\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{4}} \sin \theta$$

$$\Theta_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{8}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$\Theta_{2,\pm 1} = \sqrt{\frac{15}{4}} \sin \theta \cos \theta$$

$$\Theta_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{16}} \sin^2 \theta$$

$l = 0, 1, 2, 3$ 量子状態と波動関数につけられた記号と語原
 s p d f

{	s	sharp
	p	principal
	d	diffuse
	f	fundamental

○ p 関数について, $l = 1$

$$\left. \begin{aligned} p_0 &\propto \cos \theta \propto z \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{+1} + p_{-1}) &= \sin \theta \cos \phi \propto x \\ \frac{-i}{\sqrt{2}}(p_{+1} - p_{-1}) &= \sin \theta \sin \phi \propto y \end{aligned} \right\} \begin{matrix} p_z \\ p_x \\ p_y \end{matrix} \quad 6 \cdot 35$$

○ d 関数について, $l = 2$

6 · 36 < E > p. 89 を見よ.

ex. s, p, d 関数のおよその形を描け

Unsöld の定理

「閉殻の電子分布は球対称である。」

$$\psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

n, l を与えて, $m = \underbrace{l, l-1, \dots, -l}_{2l+1}$ $2(2l+1)$ 個のすべての電子が入ったとき,

これを closed shell 閉殻という.

$$\sum_{m=-l}^l |Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi} = c$$

ex. 上の定理を説明せよ.

逆に, もし定数 c であることを知ったら, $c = \frac{2l+1}{4\pi}$ であることを示せ.

$$\text{(左辺)} = \sum_{m=-l}^l 1 = 2l+1 \quad \therefore c = \frac{2l+1}{4\pi}$$

本当の証明

< E > p. 369 以下. Legendre 陪関数に関する加法定理

$\frac{1}{r_{ij}}$ を θ, ϕ について展開 $\rightarrow V \cdot 17$ を使う. \rightarrow レポート (健脚向き)

$\psi_{n,l,m}$ Table 6-2, < E > p. 89

式, <E> p. 84, 6・23~6・25

$$\psi_{1s} = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-(Z/a_0)r}$$

$$\psi_{2s} = \left(\frac{Z^3}{32\pi a_0^3} \right)^{1/2} \left(2 - \frac{Z}{a_0}r \right) e^{-(Z/2a_0)r}$$

$$\psi_{2pz} = \left(\frac{Z^3}{32\pi a_0^3} \right)^{1/2} \frac{Z}{a_0} r e^{-\frac{Z}{2a_0}r} \cos \theta$$

$$\psi_{2px} = \quad \quad \quad \text{"} \quad \quad \quad \sin \theta \cos \varphi$$

$$\psi_{2py} = \quad \quad \quad \text{"} \quad \quad \quad \sin \theta \sin \varphi$$

ex. $z = r \cos \theta$ の $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ を基底とする行列要素の計算

($2s$, $2p_z$ の間の要素だけ残る) → レポート

◎現実の水素原子 hydrogen atom

$V = \frac{e^2}{r}$ はきわめてよいモデルである.

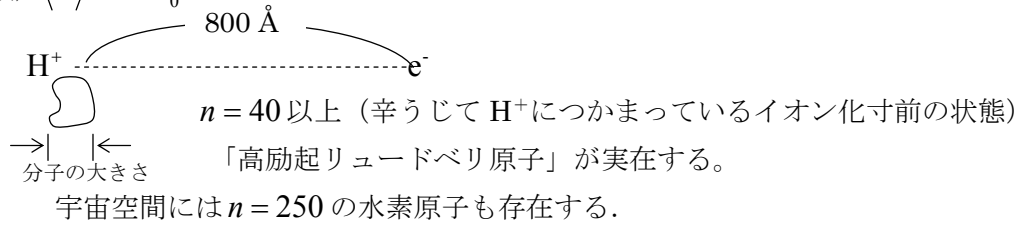
◎実際には $2s$, $2p$ のエネルギーがわずかに違う. (1052 MHz)

Lamb shift

相対論的効果

電子の軌道運動, 電子スピン, 核スピンの相互作用 ← 微細構造の原因となる.

(余談) $\langle r \rangle \propto n^2 a_0$



3. 原子単位 atomic units (Hartree 単位系)

a.u. (新実験化学講座, 基本操作 I)

$$\left. \begin{array}{l} m_e \quad \text{電子の静止質量} \\ e \quad \text{陽子の電荷} \\ \hbar \quad \text{作用 (energy} \times \text{時間, 角運動量)} \end{array} \right\}$$

原子・分子の系に関する物理量の単位とする。

(利点)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \rightarrow -\frac{1}{2}$$

(1) 方程式の表現がいくらか簡単になる。

(2) 計算の結果が, これらの基本物理定数の測定値と無関係に書ける。

$$-\frac{e^2}{2n^2 a_0} \rightarrow -\frac{1}{2n^2}$$

長さの原子単位 $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529177 \text{ \AA}$

速度の原子単位 $v = \frac{e^2}{\hbar} = 2.1876 \times 10^8 \text{ cm/s}$

時間の原子単位 $t = \frac{a_0 \hbar}{e^2} = 2.4189 \times 10^{-17} \text{ s}$

a_0 (1s) の長さ, 1s 軌道を走る電子の速さと時間が原子単位になる。

(例) 光速度を原子単位で表すと,

$$c = \frac{\hbar c_0}{e^2} = 137.036 = \frac{1}{\alpha} \quad (\text{無次元}) \quad \alpha \text{ は Sommerfeld の微細構造定数という。}$$

energy $E = \frac{e^2}{a_0} = -2E_{H_{1s}} = 27.210 \text{ eV}$

磁気モーメント Bohr magneton ボーア磁子

$$\frac{e\hbar}{2m_e c_0} = 0.9274 \times 10^{-20} \text{ erg/Gauss}$$

質量 $m_e = 9.1096 \times 10^{-28} \text{ g}$
電荷 $e = 4.80325 \times 10^{-10} \text{ esu}$
作用 $\hbar = 1.05459 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$
 $= \quad \text{''} \quad \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

VI 波動方程式の近似的な解き方

正解が解析的に与えられる問題は稀である

・近似法

- (1) 数値解法
- (2) 摂動法
- (3) 変分法
- (4) モデルを使う。

(1) 数値解法

利点：原理的に限界がない。他の近似法の評価の基準となる。

欠点：実際的には限界がある。単に数値の山を眺めただけでは、何も理解できないことはないか？物理的な意味（内容）を十分に読みとる必要がある。

(2) 摂動法 Perturbation

正解の分かっている系のすぐ近くの問題を扱う。

(例) $1 \gg |x|$ のとき $(1+x)^2 \approx 1+2x$

$$(1+x)^{-1} \approx 1-x$$

天文学に由来している ← 三体問題には正解が得られないが、近似解はうまく得られる。

(3) 変分法 Variation

問題の次元を限定して、その中でなるべく正解に近い答を探そうとする方法

最適解 optimum solution

次元（求める変数の数）の落とし方がポイント

最適解の求め方——変分原理 variation principle

「基底状態ではエネルギー最低」が最適解となる。

近似解とする関数に、動かさうるパラメーターを入れておき、それを調整して最適解にもって行く。

(4) モデルを使う方法

VI-1 Perturbation Theory 摂動論

ex. $\langle E \rangle$ p. 92~99 を follow せよ.

(1) $\hat{H}\psi = E\psi$ ψ と E を求める.

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{H}_0}_{\substack{\uparrow \\ \text{問題の大半を含む } H_0 \gg H'}} + \hat{H}'$$

\nwarrow H' の影響はあまり大きくない.

2) 「 \hat{H}_0 に対する正解は知っている」という前提に立つ.

$$\hat{H}_0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 \quad \text{無摂動解 unperturbed solution}$$

(3) $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}^{(1)}$ 7・2

λ : 外からかけた電場の強さ, 相互作用の係数のようなものをパラメーターとして
 とったもので, 相互作用の目安となる.

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}^{(1)} \right) \psi_n = E_n \psi_n$$

λ の同じ次数を等しいと置いて ψ_n^0 の規格直交性を用いると,

$$E_n^{(1)}, E_n^{(2)}, \dots, \psi_n^{(1)}, \psi_n^{(2)}, \dots \text{が求められる.} \quad (7 \cdot 31)$$

縮重のあるなしで解き方がちがう.

$E_1^0 \cong E_2^0$ のときには別の扱い方が必要. ($\frac{1}{E_1^0 - E_2^0}$ のような分母が式の中に現れる.)

縮重のない場合 $|E_n^0 - E_m^0| \gg 0$

$$\begin{aligned} \psi_n = & \psi_n^0 + \lambda \sum'_m \frac{H_{mn}^0}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 \\ & + \lambda^2 \sum'_k \left[\sum'_m \frac{H_{km}^{(1)} H_{mn}^{(1)}}{(E_n^0 - E_k^0)(E_n^0 - E_m^0)} - \frac{H_{nn}^{(1)} H_{kn}^{(1)}}{(E_n^0 - E_k^0)^2} \right] \psi_k^0 + \lambda^3 (\dots) + \dots \quad 7 \cdot 31 \end{aligned}$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda H_{nn}^{(1)} + \lambda^2 \sum_{n \neq m} \frac{H_{nm}^{(1)} H_{mn}^{(1)}}{E_n^0 - E_m^0} + \lambda^3 (\dots) + \dots \quad 7 \cdot 30$$

Schrödinger 方程式の解き方

- (1) $\hat{H}\psi = E\psi$ の微分方程式を解く (解析的)
- (2) 規格直交の基底 $\rightarrow H$ の行列 \rightarrow 永年方程式を解く (代数的)

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}^{(1)}$$

基底として H_0 の eigenfunction system ψ_n^0 を選ぶ。

問題の性質上, H の行列は, ほとんど対角形になっている。
永年方程式を次の操作で導く。

$$H_{11} = (H_0)_{11} + \lambda (H^{(1)})_{11} = E_1^0 + \lambda H_{11}^{(1)}$$

$$\because (H_0)_{11} = \int \psi_1^{0*} \hat{H}_0 \psi_1^0 d\tau = E_1^0 \int \psi_1^{0*} \psi_1^0 d\tau = E_1^0$$

$$H_{12} = (H_0)_{12} + \lambda H_{12}^{(1)} = \lambda H_{12}^{(1)}$$

$$(H) = \begin{pmatrix} E_1^0 & & 0 \\ & E_2^0 & \\ 0 & & \ddots \end{pmatrix} + \lambda \begin{pmatrix} H_{11}^{(1)} & H_{12}^{(1)} & \dots \\ H_{21}^{(1)} & H_{22}^{(1)} & \\ \vdots & & \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} E_1^0 + \lambda H_{11}^{(1)} & \lambda H_{12}^{(1)} & \dots \\ \lambda H_{21}^{(1)} & E_2^0 + \lambda H_{22}^{(1)} & \\ \vdots & & \end{pmatrix}$$

これを近似的に対角化することを考える。

簡単のために 2次元の永年方程式を考える.

$$\begin{vmatrix} E_1^0 + \lambda H_{11}^{(1)} - E & \lambda H_{12}^{(1)} \\ \lambda H_{21}^{(1)} & E_2^0 + \lambda H_{22}^{(1)} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} a - E & c \\ c & b - E \end{vmatrix} = 0$$

$$(a - E)(b - E) - c^2 = 0$$

$$E^2 - (a + b)E + (ab - c^2) = 0$$

$$E = \frac{1}{2}(a + b) \pm \frac{1}{2} \left[(a + b)^2 - 4(ab - c^2) \right]^{1/2}$$

$$= \frac{1}{2}(a + b) \pm \frac{1}{2}(a - b) \left[1 + \frac{4c^2}{(a - b)^2} \right]^{1/2}$$

$(a \neq b) \leftarrow$ 縮重のない場合

$|a - b| \gg c$ と考えると

$$E \cong \frac{1}{2}(a + b) \pm \frac{1}{2}(a - b) \left[1 + \frac{1}{2} \frac{4c^2}{(a - b)^2} \right] + \dots$$

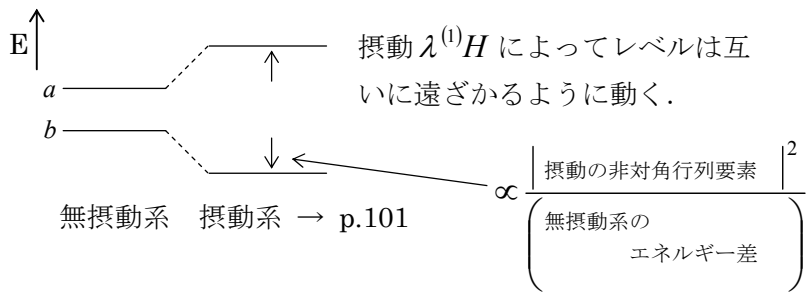
$$= \frac{1}{2}(a + b) \pm \frac{1}{2}(a - b) \pm \frac{c^2}{a - b} \quad (\text{複号同順})$$

+をとると

$$E_a = a + \frac{c^2}{a - b}$$

-をとると

$$E_b = b - \frac{c^2}{a - b} = b + \frac{c^2}{b - a} \quad (\text{cf. 7} \cdot 30)$$



ψ_n の求め方

$$\psi_1 = c_{11} \psi_1^0 + c_{12} \psi_2^0$$

$$\psi_2 = c_{21} \psi_1^0 + c_{22} \psi_2^0$$

$$c_{11} \cong 1, \quad c_{22} \cong 1 \quad c_{12}, \quad c_{21} \neq 0 \quad (\text{しかし } 0 \text{ に近い})$$

$$(\neq 1) \quad (\neq 1)$$

連立 1 次方程式

$$\begin{cases} (a - E_a) c_{11} + c c_{12} = 0 \\ c_{11} + (b - E_a) c_{12} = 0 \end{cases}$$

を解く.

$$a - E_a = -\frac{c^2}{a - b}$$

$$\frac{c^2}{a - b} c_{11} = c c_{12}$$

$$\frac{c_{12}}{c_{11}} = \frac{c}{a - b}$$

ψ_1 の規格化 $\rightarrow c_{11}, c_{12}$ が決まる.

同様に E_b から c_{21}, c_{22} が決まる.

近似的に

$$c_{11} \cong 1 \quad c_{12} = \frac{c}{a - b} \quad (\text{cf. } 7 \cdot 31)$$

$$\text{注) } \frac{c^2}{a - b} = \frac{\lambda^2 |H_{12}^{(1)}|^2}{(E_1^0 + \lambda H_{11}^{(1)}) - (E_2^0 + \lambda H_{22}^{(1)})}$$

$$= \frac{\lambda^2 |H_{12}^{(1)}|^2}{(E_1^0 - E_2^0) + \lambda \underbrace{(H_{11}^{(1)} - H_{22}^{(1)})}_{\text{---}}}$$

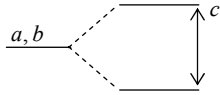
この項の影響は λ^3 以上に比例する項に入り, λ^2 の項には入らない.

縮重している場合

$$\begin{vmatrix} a-E & c \\ c & b-E \end{vmatrix} = 0$$

$a = b$ のとき

$$E = a \pm c$$

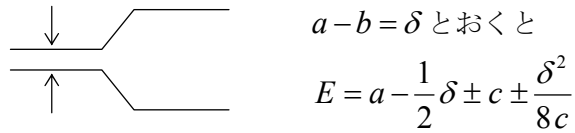


非対角要素の大きさだけ上下に分裂する.

$$\begin{cases} \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1^0 + \psi_2^0) \\ \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1^0 - \psi_2^0) \end{cases}$$

ex. この式を確かめよ.

ex. 縮重に近い場合を考えよ.

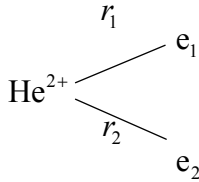


$a - b = \delta$ とおくと

$$E = a - \frac{1}{2}\delta \pm c \pm \frac{\delta^2}{8c}$$

(例) He 原子の基底状態を 1 次摂動で考える.

first order perturbation (p. 101)



- 電子 1,2 を独立と仮定すれば, 正確に解ける.
- 反発は小さい. (変数分離)

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)}_{\text{kinetic energy of electron 1,2}} - \underbrace{\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}}_{\text{Coulomb potential}} \quad \leftarrow \lambda H^{(1)} \quad \leftarrow \text{反発}$$

$n=1$ の場合 $(1s)^2$

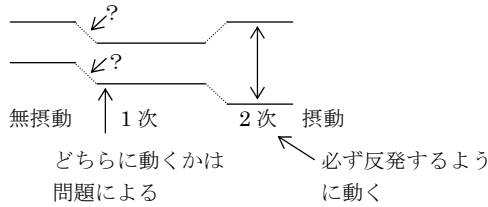
$$\psi_0^0 = \psi_0^0(1)\psi_0^0(2)$$

おのおの電子の座標 ($l=0$ では r のみに依存)

$$\psi_0^0(1) = (Z^3 / \pi a_0^3)^{1/2} e^{-(Zr_1/a_0)}$$

$$\psi_0^0(1,2) = [Z^3 / (\pi a_0^3)] e^{-(Z/a_0)(r_1+r_2)}$$

$$E_0^0 = E_0^0(1) + E_0^0(2) = 2Z^2 E_{1s}(H) = -2Z^2 (e^2 / 2a_0)$$



E の変化と ψ の変化

$$E = \int \psi_n^{0*} \hat{H} \psi_n^0 d\tau \quad \psi \text{ として } 0 \text{ 次近似解 } \psi_n^0 \text{ を入れる.}$$

ところが $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}^{(1)}$ だから

$$\begin{aligned} E &= \int \psi_n^{0*} \hat{H}_0 \psi_n^0 d\tau + \lambda \int \psi_n^{0*} \hat{H}^{(1)} \psi_n^0 d\tau \\ &= E_n^0 + \lambda H_{nn}^{(1)} \end{aligned}$$

従って、1次まで正しい解が出る。

ψ_n^0 (ゼロ次解) $\rightarrow E$ の1次解

波動関数が摂動 $\lambda H^{(1)}$ でたとえ歪まなかったと仮定しても、

エネルギー固有値は変る. その変り方は $\lambda H_{nn}^{(1)}$ として考慮される.

$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda \psi_n^{(1)}$ まで考えると (波動関数を分母で規格化して)

$$E = \frac{\int (\psi_n^0 + \lambda \psi_n^{(1)})^* \hat{H} (\psi_n^0 + \lambda \psi_n^{(1)}) d\tau}{\int (\psi_n^0 + \lambda \psi_n^{(1)})^* (\psi_n^0 + \lambda \psi_n^{(1)}) d\tau} \quad \text{となる.}$$

ex. これを実行せよ

答: $E = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)}$ ($E_n^{(2)}$ まで正しい答が出る.)

一般に n 次まで正しい ψ を使うと, $n+1$ 次まで正しい E が求められる.

(注記) 同じ問題の解を「行列の対角化」という立場で考える.

$\psi_1^0, \psi_2^0, \dots$ を基底として \hat{H} の行列を作る. (p.97)

$$\begin{vmatrix} E_1^0 + \lambda H_{11}^{(1)} - E & \lambda H_{12}^{(1)} & \dots \\ \lambda H_{21}^{(1)} & E_2^0 + \lambda H_{22}^{(1)} - E & \\ \vdots & & \end{vmatrix} = 0$$

$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}^{(1)}$ をうまく選ぶと, 上の行列は対角行列に近くなる.

(1) 縮重系: 対角要素が等しいか, ほとんど等しい. まともに行列式を解く.
縮重度 $g \rightarrow E$ について g 次の方程式を解く.

(2) 無縮重系

i) すべての非対角要素を無視

$$(E_1^0 + \lambda H_{11}^{(1)} - E)(E_2^0 + \lambda H_{22}^{(1)} - E)(\dots) \dots = 0$$

$$E = E_n^0 + \lambda H_{nn}^{(1)}$$

E に関して 1 次まで正しい解が求められる.

(ψ に関する混ざり合いを無視することに対応)

↑ ψ ; 0 次

ii) もう少し近似を上げて、問題にしているレベルと直接に関係した非対角要素だけを残して、あとは無視する.

$$\begin{vmatrix} E_1^0 + \lambda H_{11}^{(1)} - E & \lambda H_{12}^{(1)} & \lambda H_{13}^{(1)} & \dots \\ \lambda H_{21}^{(1)} & E_0^0 + \lambda H_{22}^{(1)} - E & & 0 \\ \lambda H_{31}^{(1)} & & \ddots & \\ \vdots & 0 & & \ddots \end{vmatrix} = 0$$

ex. 計算せよ.

$$\lambda^2 |H_{12}^{(1)}|^2 / (E_1^0 - E_2^0) + \dots \text{の項が出る.}$$

E に関して 2 次摂動

一般に永年方程式で

$$\begin{vmatrix} & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \end{vmatrix} = 0$$

の形に残したものが 2 次摂動に相当する. (間接的副反応を無視する.)

以上で、相互作用を多く考えるほど正解にいくらかでも近づく. (注記終り)

ヘリウム原子の基底状態 (p. 103~p. 104 の続き)

多原子系の扱い方

ex. なぜ $E \propto Z^2$ になるか. (引力ポテンシャル $\propto (Ze^2)/r$)

答 電子半径の期待値 $\langle 1/r \rangle \propto Z$

Z に比例して電子は平均として原子核の近くに引き寄せられる.

別解: $p = (Z/a_0)r$ スケーリングを微分方程式に施してみよ.

$$\begin{aligned}\psi^0 &= \psi_{1s}^0(1) \cdot \psi_{1s}^0(2) \\ &= (Z^3 / \pi a_0^3) e^{-(Z/a_0)(r_1+r_2)} \quad \theta, \varphi \text{ によらない.}\end{aligned}$$

電子間相互作用のない独立な運動になっている. これより 1 次摂動による E を求める.

$$\begin{aligned}E^{(1)} &= \lambda \iint \psi^{0*} \hat{H}^{(1)} \psi^0 d\tau_1 d\tau_2 \\ &\stackrel{\lambda}{=} \left(\frac{e^2}{\pi^2} \frac{Z^6}{a_0^6} \right) \iint e^{-(2Z/a_0)(r_1+r_2)} (1/r_{12}) d\tau_1 d\tau_2 \\ &\quad d\tau_1 = r_1^2 \sin \theta_1 dr_1 d\theta_1 d\varphi_1\end{aligned}$$

Appendix V により $1/r_{12}$ を展開. V・16 と V・17 → 7・76 積分 7・76 → 7・79
<E> (p. 369)

よって $E^{(1)} = (5/8)Z (e^2 / a_0)$

$$E = \left(\underbrace{2Z^2}_{\text{自由だと仮想した場合の引}} - \underbrace{\frac{5}{4}Z}_{\text{電子間反発によって不安定になった部分,}} \right) \left(-\frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0} \right) \quad (7 \cdot 80)$$

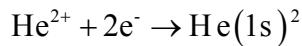
自由だと仮想した場合の引
力の部分

電子間反発によって不安定になった部分,

反発は Z に依存しないが $\langle 1/r_{ij} \rangle \propto Z$ のため.

実際の He 原子との比較

全エネルギー



1 次摂動 74.80 eV $\left. \begin{array}{l} \text{ } \\ \text{ } \end{array} \right\} \text{よく合う (<E> p. 104)}$

obs 78.98 eV

ゼロ次 ($2Z^2$) 108.80 eV

2 次摂動

$$\psi^0 = \psi_{1s}^0(1) \psi_{1s}^0(2)$$

$$\left. \begin{array}{l} \psi_{1s}^0(1) \psi_{2s}^0(2) \\ \psi_{2s}^0(1) \psi_{1s}^0(2) \end{array} \right\}$$

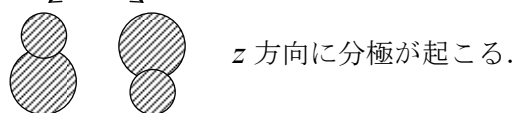
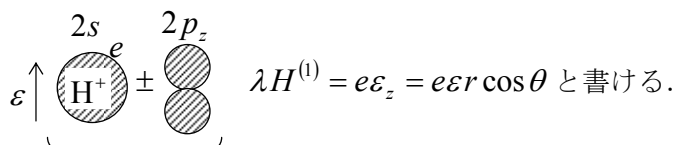
e^2 / r_{ij} の非対角要素を計算する

$$\sum_{m \neq 0} \frac{|(e^2 / r_{ij})_{0,m}|^2}{E_0^0 - E_m^0}$$

◎縮重系の摂動法の応用

H 原子の $n=2$ 状態でのシュタルク効果

電場 ε



$2s \pm 2p_z$

$2p_x, 2p_y$ は 1 次では影響を受けない

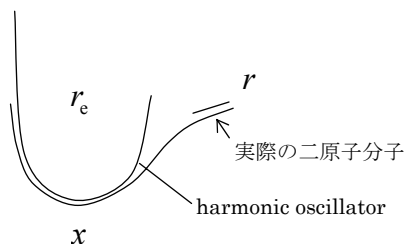
$$r \cos \theta \begin{vmatrix} 2s & 2p_z & 2p_x & 2p_y \\ 0 & \text{○} & 0 & 0 \\ \text{○} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

$$(\lambda H^{(1)}) = \begin{vmatrix} 0 & -3e\varepsilon a_0 & 0 & 0 \\ -3e\varepsilon a_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

$E = E_2^0 \pm 3e\varepsilon a_0, E_2^0, E_2^0$

ex. 上を確かめよ. → レポート

◎1次元の非調和振動子（2次摂動法の応用）



変位が大きくなると
ずれが大きくなる。
anharmonicity

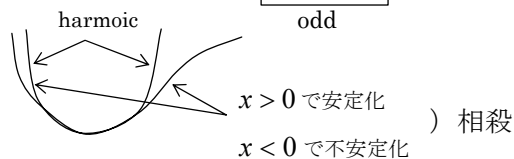
$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 + k_3x^3$$

$$k_3 < 0 \quad x \equiv r - r_e$$

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{1}{2}kx^2}_{\hat{H}_0} + \underbrace{k_3x^3}_{\lambda \hat{H}^{(1)}}$$

$E_n^{(1)}$ の計算（一次摂動）

$$E_n^{(1)} = \lambda H_{nn}^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{\psi_n^0 * x^3 \psi_n^0}_{\text{odd}} d\tau = 0$$



$E_n^{(2)}$ の計算（二次摂動）

$$\lambda \hat{H}^{(1)} \rightarrow H_{mn}$$

(x^3) の行列要素，調和振動子の ψ_n^0 を基底とする
(x^2) (x)

$$\begin{matrix} (x)_{n,n+1} & & (x^2)_{n,n+2} \\ & \text{---} & \\ & & \text{---} \\ & & \text{---} \\ & & (x^2)_{n,n} \\ & & \text{---} \\ & & \text{---} \\ & & (x^2)_{n,n-1} \\ & & \text{---} \\ & & \text{---} \\ & & (x^2)_{n,n-2} \end{matrix}$$

より

$$(x^3)_{n,n+3} \leftarrow (x^2)_{n+2,n+3}$$

$${}_{n,n+1} \leftarrow (x^2)_{n,n+2} (x)_{n+2,n+1} + (x^2)_{n,n} (x)_{n,n+1}$$

$${}_{n,n-1} \leftarrow (x^2)_{n,n} (x)_{n,n-1} + (x^2)_{n,n-2} (x)_{n-2,n}$$

$${}_{n,n-3} \leftarrow (x^2)_{n,n-2} (x)_{n-2,n-3}$$

他は 0

$$E^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|H_{mn}^{(1)}|^2}{E_n^0 - E_m^0}$$

$$= k_3^2 \sum_{m \neq n} \frac{|(x^3)_{m,n}|^2}{k\nu \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) - \left(m + \frac{1}{2} \right) \right]}$$

$$m = n + 3 \quad \cdot \cdot \cdot \quad k_3^2 \frac{|(x^3)_{n,n+3}|^2}{-3h\nu}$$

$$m = n + 1 \quad k_3^2 \frac{|(x^3)_{n,n+1}|^2}{-h\nu}$$

$$m = n - 1 \quad k_3^2 \frac{|(x^3)_{n,n-1}|^2}{h\nu}$$

$$m = n - 3 \quad \frac{k_3^2 |(x^3)_{n,n-3}|^2}{3h\nu} \quad (+$$

ex. 以下演習

→ レポート

VI-2 変分法 Variation method

- 不完全な答で甘んじる.
- ある限られた範囲の中では, なるべくよい答を出そうとする.
- 正解の分かっている問題から出発する必要はない (cf. Perturbation Theory).
- 多変数の問題を多く扱うのに便利 (変数分離できなくてもよい).
多電子系を扱うのに適している.
- 出発のし方が大切.

trial function の選び方により答の良さが決まる.

- trial function を決めたら, どうして最適解を見つけるか?

optimum solution

- trial function の中にパラメーターを入れておき, それを動かして最適解に導く.
- 最適解を見つける原理は変分原理である. p. 99

ϕ ; Class Q に属する任意の関数 (normalized)

\hat{H} ; Hamiltonian Operator

E_0 ; \hat{H} の最低の固有値

$$J \equiv \int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau \geq E_0 \quad 7 \cdot 55$$

(証) Postulate IV, \hat{H} の固有関数 ψ_i で任意の ϕ を展開する.

$$\phi = \sum_i c_i \psi_i$$

$$\int \phi^* (\hat{H} - E_0) \phi \, d\tau = \int \left(\sum_j c_j \psi_j \right)^* (\hat{H} - E_0) \left(\sum_i c_i \psi_i \right) d\tau$$

$$= \int \left(\sum_j c_j \psi_j \right)^* \left(\sum_i c_i (E_i - E_0) \psi_i \right) d\tau$$

$$= \sum_i \sum_j c_j^* c_i (E_i - E_0) \delta_{ji}$$

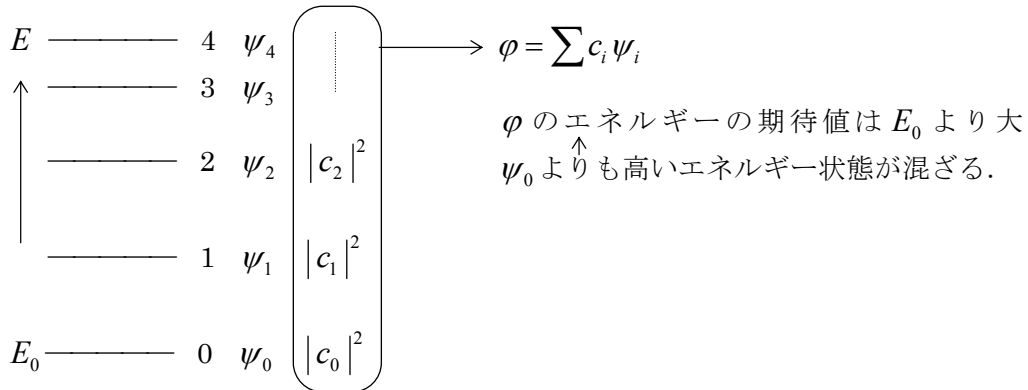
$$= \sum_i c_i^* c_i (E_i - E_0)$$

E_0 は 1 番低いものだから $E_i - E_0 \geq 0$ (等号成立は $i = 0$)

$c_i^* c_i = |c_i|^2 \geq 0$ したがって

$$\sum c_i^* c_i (E_i - E_0) \geq 0 \quad (\text{等号成立は } \phi = \psi_0 \text{ の場合のみ})$$

$$\therefore \int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau \geq E_0$$



1. 変分法の復習: ψ_i が分らない.

なるべく c_0 の寄与を大きくするような ϕ を考えて, それを ψ_0 の近似解とする.

- まず基底状態に着目する.
- \hat{H} の期待値をできるだけ低くするような答を探す.

励起状態の場合

- 一般には変分原理はそのままでは使えない.
- 使える場合, それより下の $\psi_j (j \leq i)$ が ϕ_i と直交していることが保証されている場合である.

$$\int \phi_i (\hat{H} - E_i) \phi_i \, d\tau = \sum_j \underbrace{c_j^* c_j}_{\geq 0} \underbrace{(E_j - E_i)}_{\geq 0}$$

$$\underbrace{E_j - E_i < 0 \text{ のときには } c_j^* c_j = 0 \text{ であれば } \rightarrow \geq 0.}_{\text{~~~~~}}$$

$$(j < i)$$

具体的には, 直交性が ϕ の対称性により明らかなことがある. その場合には, 変分原理が励起状態にも使える.

近似的に直交性が満たされるような trial function を考えたとき、近似的に変分原理を使うことができる。

2. (例) 調和振動子 ($\langle E \rangle$ p.100)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

$\phi = c e^{-\lambda x^2}$ を trial function に選ぶ。

試行関数

$$J = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^* \hat{H} \phi dx = \frac{\hbar^2}{2m} \lambda + \frac{k}{8\lambda} \quad c = (2\lambda/\pi)^{1/4} \quad (\text{規格化条件より})$$

$$\frac{dJ}{d\lambda} = 0 \text{ とおくと } \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{k}{8\lambda^2} = 0 \quad \lambda = \frac{\sqrt{mk}}{2\hbar}$$

$$\text{これより } J = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2} h\nu = E_0$$

ϕ は ψ_0 に等しい。(正解が出た.)

3. (例) He 原子の基底状態 ($\langle E \rangle$ p.101)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

trial function として一電子波動関数 (水素原子類似) の積をとる。

$$\phi(1, 2) = Z'^3 / \pi a_0^3 e^{-(Z'/a_0)(r_1+r_2)}$$

Z' を試行関数の変分パラメーターとする。

まず $Z' = 2$ と考えて出発する。

Z' : effective nuclear charge 「有効核電荷」という。

相手の電子の影響をある程度までとりこんだもの。(r_1 と r_2 を独立にとっている.)

J を計算すると (7・83~89)

$1/r_{12}$ を含んだ積分 (7・75)

$1/r_{12}$ を Legendre の陪関数で展開する.

$$\frac{\partial E}{\partial Z'} = 0 \rightarrow Z' = \frac{27}{16}$$

Z' を遮蔽定数という.

calc 77.45 eV

obs 78.98 eV

もっと改良するには, 変分パラメーターを多くすればよい.

Hylleraas (1930)

電子相関 を考える変分法

electron correlation

一電子近似から抜け出す.

r_{12} に依存するような trial function をとる.

$$\phi = A \left\{ e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)} \left(1 + c \frac{r_{12}}{a_0} \right) \right\} \quad (7 \cdot 90)$$

変分パラメーター

$\Delta_{\text{obs-calc}} = 0.34 \text{ eV}$ まで改良された.

$$\phi = A \left\{ e^{-\frac{Z'}{a_0}(r_1+r_2)} \left(r_1, r_2, r_{12} \text{ の多項式} \right) \right\}$$

14 項

$\Delta_{\text{obs-calc}} = 0.002 \text{ eV}$ まで一致した.

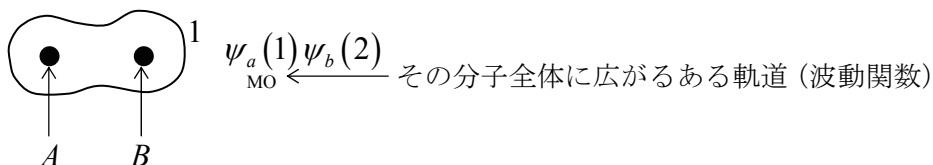
Hylleraas の業績は量子力学の力を世に知らしめるのに力があつた.

$$(\text{電子相関}) = \left\{ \begin{array}{l} \text{真の波動関数} \\ \text{エネルギー固有値} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{一電子近似} \\ \text{による計算} \end{array} \right\}$$

4. 一次結合関数を用いる変分法

LCAO-MO

Linear Combination of Atomic Orbitals → Molecular Orbital



$$\begin{cases} \psi_a = c_{aA}\phi_A + c_{aB}\phi_B \\ \psi_b = c_{bA}\phi_A + c_{bB}\phi_B \end{cases}$$

変分法の trial function

$$\varphi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots$$

ある既知の関数 ϕ の一次結合をとる

↑ — 変分パラメーターを含まない.

係数 c_1, c_2, \dots が変分パラメーターになる.

$$E = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau}{\int \phi^* \phi \, d\tau} = \frac{\langle \phi^* | H | \phi \rangle}{\langle \phi^* | \phi \rangle}$$

$E(c_1, c_2, \dots)$ —————> 最小

変分の条件 $\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0$ $\frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$

$$\int \varphi_i^* \varphi_j \, d\tau = S_{ij} \quad \text{overlap integral 重なり積分}$$

$$\int \varphi_i^* \hat{H} \varphi_j \, d\tau = H_{ij} \begin{cases} H_{ii} ; \text{Coulomb integral} & \text{クーロン積分} \\ H_{ij} (i \neq j) ; \text{resonance integral} & \text{共鳴積分} \end{cases}$$

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle - E \langle \varphi | \varphi \rangle = 0$$

c_i で偏微分するために

$$\sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij} - E \sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij} = 0 \quad \text{と書くと}$$

$$\sum_j c_j H_{ij} - \frac{\partial E}{\partial c_i} \left(\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij} \right) - E \left(\sum_j c_j \cdot S_{ij} \right) = 0 \quad \text{となる.}$$

変分の条件が満たされると, 第 2 項=0

$$\sum_j c_j (H_{ij} - ES_{ij}) = 0 \quad (i=1, 2, 3, \dots)$$

この c_i について連立一次方程式を解けばよい.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E & \vdots \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E & \vdots \\ \dots\dots\dots & \dots\dots\dots & \vdots \end{vmatrix} = 0 \quad (11 \cdot 12)$$

が満たされなければならない.

最も小さい根が最低固有値の近似値を与える.

係数 c_1, c_2, \dots を求めるには, 永年方程式の根 E を元の連立一次方程式に代入し, c の比を求めて φ を規格化する.

ex. 波動関数とエネルギー固有値の行列法による正しい求め方 $H\psi = E\psi$

任意の基底 (orthonormal でなくてもよい) ϕ_1, ϕ_2, \dots

によって ψ を展開し $\psi = \sum c_i \phi_i$

H の行列を対角化すればよい.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E & \vdots \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E & \vdots \\ \cdots & \cdots & \vdots \end{vmatrix} = 0$$

(疑問) もし orthonormal ならば $S_{ij} = S_{ji} = \delta_{ij}$ だから

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & \vdots \\ H_{21} & H_{22} - E & \vdots \\ \cdots & \cdots & \vdots \end{vmatrix} = 0$$

となって簡単になる. さて, これでは前頁の変分法の近似 (11.12) と同じことをやっているのではないか? それなのに, こちらはなぜ正解がでるのか.

(解) 量子力学に出てくる永年方程式には, 次の 3 種類がある. (次元の違いに注意)

- (1) 正解を求めるときの行列の計算
- (2) 一次結合の変分法
- (3) 縮重系の摂動法

答 (1) 正解の次元は無限の次元 (関数空間の次元)

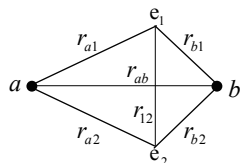
これを全部とれば, ϕ_i は完全な組を作るから, 正解が出る.

(2) 変分法の次元は適当に設定した変分パラメーターの次元

(3) 縮重系の摂動法では, マトリックスは縮重度の次元である.

縮重度をどうとるか (どの程度近い) の判断は, 我々の判断による.

5. 水素分子 H_2 (<E> p. 212) 二電子二中心問題



重心の運動の分離 (p.258)

回転の //

原子核の運動と電子の運動の分離 (p.190)

原子核の運動と電子の運動の分離

Born-Oppenheimer 近似

電子の運動を考えるときには、二つの原子核の動きは考えなくてよい、 r_{ab} を固定して考える。

Born-Oppenheimer の理論 (1927)

分子系の量子力学の出発点

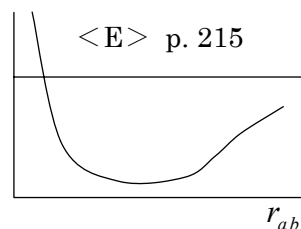
化学の原典 2.化学結合論IIに原論文と詳しい解説がある。

○—○ $\psi_e(r_{ab}) \quad E_e(r_{ab})$

○—○ $\psi_e(r_{ab}) \Rightarrow E_e(r_{eab})$

○—○ $\psi_e(r_{ab}) \quad E_e(r_{eab})$

それぞれの場所で



電子に関する波動方程式を解くときには、 r_{ab} を定数と考える。

電子状態の励起

Franck-Condon の原理

r_{ab} が変らないうちに電子の励起が起こる。

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)}_{\text{電子の運動エネルギー}} - \underbrace{\frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}}}_{\text{静電的なポテンシャルエネルギー}}$$

電子の運動エネルギー

静電的なポテンシャルエネルギー

変数とみない

☆Heitler-London の方法 (近似的な波動関数を用いた期待値の計算であり変分法ではない)
大野公男教授による原論文の訳と解説がある。「化学の原典 1, 化学結合論 I」(後記)

Strauss p. 117, <E> p. 212, 12a

ψ の近似関数として

$$\psi = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) \quad \text{を考える.} \quad (12 \cdot 5)$$

$r_{ab} \rightarrow$ 大のとき $H(1s) + H(1s)$ に収束する.

ψ_a と ψ_b ; 水素原子の 1s 波動関数と仮定する.

$$\psi_a(1) = (1/\pi a_0^3)^{1/2} e^{-(r_{a1}/a_0)} \quad \text{etc.}$$

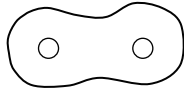
$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi \, d\tau}{\int \psi^* \psi \, d\tau}$$

ex 以下の計算を follow せよ.

$$\int [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)]^* \hat{H} [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)] \, d\tau$$

$$\int [\psi_a(1)\psi_b(2)]^* \boxed{\text{shaded}} \psi_a(1)\psi_a(2) \, d\tau_1 \, d\tau_2 \quad \text{Coulomb integral クーロン積分}$$

$$\int [\psi_a(1)\psi_b(2)]^* \boxed{\text{shaded}} \psi_b(1)\psi_a(2) \, d\tau_1 \, d\tau_2 \quad \text{exchange integral 交換積分}$$



2 つにまたがって電子が動く場合の期待値は次のようになった.

$$r_e \quad 1.64 a_0 \quad D_e \quad 3.14 \text{ eV} \quad (\text{結合エネルギーの実測値のおよそ } 2/3 \text{ が obs } 4.72 \text{ eV} \text{ 説明できた.)}$$

Heitler と London が上記の研究を行ったときのエピソードは, きわめて興味深い. 原典の訳者による解説を p. 121 以下に記す.

上記の計算は, その直後から変分法により大幅に改良された.

• Wang (1928)

$$\psi_a = \exp\left[\frac{-Z' r_{a1}}{a_0}\right]$$

これを実行すると \leftarrow 有効核電荷をパラメーターにとる.

$$Z' = 1.166, \quad D_e = 3.76 \text{ eV}$$

• Rosen (1931)

2p の波動関数を混ぜる. (球対称 \rightarrow 軸対称)

$$\psi_{a1} = (1 + c_1 Z_{a1}) \exp[(-Z'/a_0)r_{a1}]$$

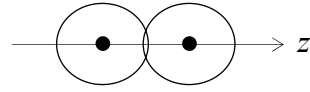
$$1s + c_1 2p_z$$

↑
変分パラメーター

$$Z' = 1.17$$

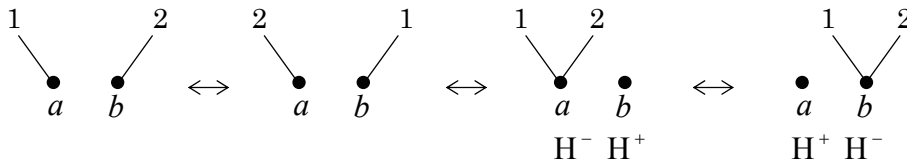
$$D_e = 4.02 \text{ eV}$$

$$c_1 = 0.10$$



• Weinbaum (1933)

さらにイオン構造の寄与を考える (番号は電子).



$$c_2 \{ \psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2) \} \text{ を加える}$$

$$Z' = 1.19 \quad c_1 = 0.07 \quad c_2 = 0.175$$

$$D_e = 4.10 \text{ eV}$$

• James-Coolidge (1933)

電子相関 r_{12} を試行関数に取り入れる.

p. 217 楯田座標

$$\mu_1 = \frac{r_{a1} + r_{b1}}{r_{ab}} \quad V_1 = \frac{r_{a1} - r_{b1}}{r_{ab}} \quad u = \frac{2r_{12}}{r_{ab}}$$

$$\psi = e^{-\delta(\mu_1 + \mu_2)} \sum_{klmnp} C_{klmnp} \{ \mu_1^h \mu_2^\lambda V_1^m V_2^n u^p + \mu_1^l \mu_2^k V_1^n V_2^m u^p \}$$

13 多項式 (12 · 16)

$$r_e = 1.40 a_0 \quad D_e 4.698 \text{ eV}$$

• Kolos-Roothaan (1962)

Computer を駆使して 60 個以上

• Kolos-Wolniewicz (~1970)

// ppm order まで合わせた.

G. Herzberg (大野公男訳)「水素分子の量子論の実験によるテスト」に、上記の経緯が詳しく記されている。以上は原子価結合法 (valence bond method) とよばれる方法である。

(付記) ハイトラーとロンドンの水素分子計算のエピソード

(1) W. Heitler, F. London: 量子力学による中性原子の相互作用と等極結合

解説: 大野公男, 化学の原典 1 化学結合論 I, 日本化学会編, 東大出版会 (1975)

ここに訳出した Heitler と London の論文は、等極結合の謎を量子力学を用いて初めて解明したのものとして、現在大学において化学を学ぶものの誰一人として知らぬ者はいくらも有名である。

この論文は 1927 年 6 月に学会で発表され、当時の物理学の代表的雑誌の観があった *Zeitschrift für Physik* に直ちに投稿、印刷されている。その前年 1926 年は Schrödinger が教授をしていた Zürich 大学一後に Heitler はここの物理の教授を長年にわたって勤めることになる一において、23 歳の Heitler と 27 歳の London が、誕生したての波動力学を H_2 分子、 He_2 分子の問題に適用したのだった。と言っても、波動方程式を H_2 のような二中心二電子問題に対して解こうという試みには、数学的な困難はもとより、概念的な困難をも乗り越える必要があった。

この論文を読むと直ちにわかるように、Heitler と London は、ハミルトニアン の期待値とか変分原理を知らず、また多電子波動関数が任意の 2 個の電子の位置およびスピン座標の入れ換えによって符号を変えることも知らず、また波動関数が分子の対称群の既約表現になることも知らずに、 H_2 分子の安定性、 He_2 分子の不安定性を量子力学的に説明するのに成功しているのである。すなわち、彼らは

$$1s_a(1)1s_b(2)+1s_b(1)+1s_a(2)$$

という形の波動関数に対するエネルギーを求めるのに、この波動関数に対する補正項 v の満足すべき非同次方程式の非同次項が、対応する同次方程式の解に直交するという定理を使っている。そればかりか、そもそも

$1s_a(1)1s_b(2)$ の項に $1s_b(1)+1s_a(2)$ の項を加えたものを近似波動関数として使うことの妥当性も、上述の直交条件のうちの一つを満足するというように求めている。波動関数の反対称性を知らなければ、二電子波動関数の空間部分が座標の入れ換えに対して対称か反対称でなければならないということもわからないからである。

波動関数の反対称性という形でのパウリの原理を知らないことは、 He_2 分子のような四電子系についての議論をするのにより重大な困難を生じる。電子数の階乗 (ここでは $4!=24$) 個のいわゆる交換縮退を、一つの軌道を占める 2 個の電子のスピン (スピンという言葉はこの論文には使われていない。回転という意味の Drall という言葉が用いられている) は逆向きでなければならないというパウリの禁止則から除いていき、その残った 1 個の波動関数がつねに反発を示すことを明らかにする過程は原論文に詳しい。

この画期的な論文の内容と現在われわれが学んでいる形の Heitler-London の理論とを比較してみると、思考の経済性がいかに科学の発展を助けかつ支えているか、また説明できなかった現象を本質的に新しい概念を使って説明することがいかに困難であるかを、強く感ぜざるをえない。たとえば、原論文の終わりにあるイオン構造の考察なども、波動関数と分子の対称性の関係を知ることによってこれがどれだけ簡単化されることか、またその関係を知らないで正しい結論に、いわば手探りで近付いていくことが、いかに英知を必要とするかを、われわれは知らされるのである。

そもそも、 H_2 分子のように核間距離が H 原子のボーア半径のわずか 1.5 倍くらいしかない系に、核間距離無限大の系を非摂動系と見なして近似しようとする考え自身が大変大胆のようにも思える。この点について、その理由を説明すると思われる話が、北海道大学の堀内寿郎前学長によって伝えられている。興味を感じられる方も多いと思われるので、少々長くなるけれど、堀内教授の著書『一科学者の生長』（北海道大学図書刊行会 1972 年刊）から、同教授および北大図書刊行会の許可を得て引用させていただく。

「ベルリンのポラニ研究室に通っていたある日、ゲッチンゲンからハイトラが私を訪ねてきました。ベルリン西部のグリュネワルド(Grünewald)を二人で散歩しながら、水素分子の共有結合を量子力学的に導出した彼とロンドンとの大作の動機を聞いたら、0 Gott! 0 Gott! と照れながら話し出しました。ロンドンと二人で水素原子間のファン・デア・ワールス力を計算するつもりだったが、とてつもなく大きな値がでてきたので二人ともしょげてしまって、計算に使った紙を棚にほおり上げ、ミュンヘンのゾンマーフェルトにこのいきづまりを手紙で訴えました。(Arnold Johannes Sommerfeld, 1868-1951)

ゾンマーフェルトから間もなく、しょげるな、今まで窺い知ることのできなかった化合力を解明したのかもしれないぞと激励の手紙がきました。それからチューリッヒの大学で、毎晩ガブガブとコーヒーを飲んで二三週間徹夜の討論を続け、ついにあの大作をものにしたというのです。かれはこのときを一生の最良のとき(schönste Zeit in meinem leben)とっていました。」

なるほど、ファン・デル・ワールスの引力を出そうと思ったら、2 分子間の摂動は弱く、1s 軌道の積を非摂動関数にとることが自然であるとうなずける。Heitler-London の方法およびその拡張としての原子価結合法は、電子対結合との対応がその特徴の一つとなっているが、これは結果として生まれてきたのであって、発想には関係がなかったようである。

なお、 $1/r_{12}$ を含む交換積分、つまり不等式(15)の左辺は、Heitler と London は計算することができず、上限を求めるのにとどまったが、その当時 Göttingen に留学中だった故杉浦義勝教授が Born 教授からこの話を聞きみごとにこの積分の評価に成功し、初めて Heitler-London 法による H_2 の結合エネルギーを定量的に与える*とともに、長い間分子の電子構造の壁となった分子積分の評価の研究の第一頁を飾ったことも、われわれにとって忘れることができない。同博士は $1/r_{12}$ を楕円座標の球関数を使って展開するノイマン(Neumann)の式を用いて、この積分を計算しているが、この公式を Göttingen の古本屋の店

先で見つけたという話が伝わっている. (* Y. Sugiura, *Z. Physik*, 45, 484 (1927).)

Heitler と London のこの仕事は、まさに量子化学の出発となった。これは Slater, Pauling とそれぞれ物性物理学, 理論化学の達人によって継承発展させられ, 原子価結合法として今日分子軌道法とともに化学結合論の二大方法の一つとなっている。この間の事情については、『化学結合論 I』の解説(p. 131)を参照されたい。

この論文の訳出については、ドイツ語の学力に乏しい訳者は何人かの方々の教えや協力を得た。とくに、理化学研究所の野村興雄氏は拙訳に目を通すなど格別の助力をしてくださった。ここに、これらの方々に感謝の意を表す。

(2) 水素分子の基本状態—ゲッティンゲンの思い出—

杉浦 義勝, 化学の領域, 8, 11-15 (1954).

(編集室の前書き)

1916年に Lewis は共有結合の考えを提出したが、電子対の共有によって何故安定な結合を生じ得るかは理解できなかった。その後 1927年に Heitler および London が原子価の問題に対して、初めて量子力学を応用し、合理的な理論を与えた。彼らは水素原子を考える際に、まず十分に離れた位置にある 2 つの水素原子から成る系の波動関数を考え、次にこの水素原子が互いに接近した場合の相互作用を考え、上の波動関数を補正して水素分子の波動関数とし、これに対するエネルギーを求めた。この系のエネルギーは、2 つの原子が接近するにつれて交換積分とよばれる積分の値だけ降下して、安定な結合が形成されることが示された。この交換積分の値は同じ 1927年に当時ゲッティンゲンに留学中の杉浦義勝博士によって実算され、Heitler-London の理論は初めて実験値と比較され、その正当性が理解された。この考え方は原子価結合法という名で一般化され、さらに複雑な分子を考える上に重要な近似法となったのである。本稿は杉浦博士が当時の経緯を追想して執筆されたもので、量子化学発展史上の貴重な資料である。

(本文)

昨年夏に開かれた国際理論物理学会に多くの著名な学者が各国から集まって、盛大なそして有意義な会が各方面で持たれた。それに出席するために来朝した Heitler と Fröhlich 教授を私の家に招いて夕食を共にし、昔話に興じたが、 H_2 分子の計算をしていた 1927年の春から夏までの一学期間のゲッティンゲン生活が、なつかしく思い出された。

この思い出は一度随筆として「科学世界」に書いたことがあるが、今度 Heitler に会ってその記憶を新たにし、化学に特に興味を持たれる読者に何らかの参考になればと思って、その昔話をしようと思う。二十五六年昔のことであるから、一種の懐古趣味に陥りはしないかと、それが心配である。

留学中できるだけ多くの国の学風を知りたいと思って、それにはその国の秀れた先生の下に相当の期間留まって少なくとも一論文が書けるくらいにしないと有効でないと考えて、

ソルボンヌ大学では Fabry 教授の研究室で Li^+ のスペクトルに関する論文を発表し、次にデンマークの Bohr 教授の理論物理学研究室で、ちょうど新しい量子力学が起こった時であったのを幸い、約 1 年半の間に 4 論文を書くことができた。コペンハーゲンに滞在中に、世界各国の一流の物理学者が Bohr の研究室に多勢こられるので、その人たちに会うことができて、有形無形に得るところが多かった。その後にゲッティンゲン学風を学ぼうと、Bohr 教授が書いて下さった紹介状を持って、Born 教授を訪れたのは春の学期が始まったときであった。

1737 年にゲッティンゲン大学が創立され、学問の町として有名になった。その創立当時の“7 教授”とあって有名な人たちのうち、自然科学方面の Weber と Gauss の記念像が町の誇りとして建っている。あのにこやかな Gauss の顔姿は、その前に立つ者に、学ぶ悦びと考える楽しみとを覚えさせずには置かない。

私のいた当時のゲッティンゲンは本当の大学町で、ここから大学を除くとあとには何も残らない位で、市街電車もなく、バスはあってもそれを待ちあわせている時間に町の端から端まで行けるくらい狭いところであった。今度の大戦後はどうなったことであろう。郊外にある戦国時代の古城は今でもレストランで、雑誌会や討論会のあと皆で出かけているだろうか。あそこの雑談の中から大きな学問的業績の種子が生まれていたが。

ゲッティンゲン駅に着いたその足で Born 教授を教室に訪れて、Bohr 教授の紹介状とコペンハーゲンでした仕事の論文別刷をお渡ししたら、しばらくそれを見ておられた教授は、よろしい、明日からでも研究室へ来なさい、適当な研究テーマを考えてあげるからとのことで、恵まれている自分を嬉しく思った。初対面のその席で、先生はさらに、君の宿は定まっているのかと聞かれ、まだの由を告げたら、実験物理教室の Privatdozent をしている Cario (分光学専門) の家へ行ってみたまえと、その家への路の略図を書いて下さった。遠く祖国を離れて旅にある者にとって、このように親切にして貰えると眼の下が自ら温くなるのを覚えた。

Cario の家に落ち着いたが、この家は二階建ての大きなもので、既に物理学者であるイギリスの Dirac、アメリカの Oppenheimer、Richtmeyer 家族たちが宿をここにとっていた。庭も広くてリンゴや梨の果樹園と菜園になっていて、蜜蜂も飼っていた。同宿の上記物理学者と食卓といわず常時、話ができるのが何より有難かった。議論好きで神経質な Oppenheimer は昼間寝て夜間に勉強する習慣で、夕食後に誘われるままに、よく彼の部屋で駄弁った。ピンと張ると大盥になるズック製のものを持っていたので、この家は古風で風呂は銭湯に行かねばならないから、Oppenheimer の風呂に時々浴させて貰った。昨年の国際学会で彼との再会を楽しみにしていたが、それができずに終わり、残念である。

Dirac は後に日本に来たし、量子力学の数学的基礎づけのほか量子論の多くの分野で活躍したイギリス紳士風の人であるが、あの当時は茶目けが多分にあって、一緒に梨の木に登って美味しい梨を食べ過ぎて腹を悪くしたこと、蜜蜂の箱に見入って危うく眼玉を刺

されかかったこと、新緑の森を一日歩きまわって郊外散歩を楽しんだことなど思い出は尽きない。年月日時分秒を指す大きな懐中時計を得意になって見せ、山高帽を常用し、タイプライターが嫌いなのか論文の原稿は実にきれいに細字で書くなど、ちょっと想像のつかない面が Dirac にある。30 歳前後の Richtmeyer (X線物理学の大家) は、あまり親しめなかった。

毎週 1 回の理論物理討論会は Born と数学の Hilbert 教授とが中心となって行われる物理と数学の共同の会であったから、両方面の者が集まって、それぞれの立場から激しい討論が毎会繰り返された。自分の論文を読むにしろ、他人の論文を紹介するにしろ、討論が激しくなると、話し手が話している間にも席から声をかけて質問し、話し手をそっちのけにして議論をしあう場合もあった。話題は大概の場合に量子力学の基礎についてであったが、数学者は数学的厳密性を要求し、物理学者は実在的物理概念に適合するように数学を使うという態度をとって、この両者に、ある場合には相当の差を生じ、議論が尽きないことがしばしば起こった。

語学のためになると思っ、Dirac と一緒に Born の光学に関する学生講義を聴講することにしたが、その際にも講義の途中で学生が随時先生に声をかけて質問する習慣で、いずれにしろ了解せずに先へ行くことを決してしないこの学風は羨ましく思った。

討論会のあと、いつも 20~30 人で郊外の古城レストランに 1 時間足らず歩いて行って夕食を共にした。その道すがら議論の続きをする者もあり、ほとんど喧嘩ごしで話した連中が、ふざけながら郊外の新緑を楽しんでいる者もいた。Born 教授は月に 1 回、研究室に入りする者を自宅に招いて、簡単ではあったが夕食のご馳走をされた。芸まわしなどをして一晩楽しく過ごす間にも、学問上の得物は無視できない位あった。昔の日本の塾がどんなものであったか詳しく知らないが、賢い先生を中心にその親しい薫陶を受けた塾生活は、このゲッティンゲンにおける生活に似ていたのではなかろうか。ただ講義のしっぱなし、聞きっぱなしという現在の日本の学校の物足りなさをつくづく感ずる。

このような環境に一学期という短い期間でもいられたおかげで、水素分子の基本状態について一論文書いたのであって、今でも当時を思い出して感謝と研究意欲を持ち続けている。Born 教授から貰った研究テーマは、水素原子 2 つが衝突するとどんな現象が起こるか量子力学的に解くという問題であった。イオン同士の結合 (有極結合) と区別されて水素分子のような無極結合にはどんな力が働いているのか、それらの静的理論でなく、衝突問題を考慮に入れた運動学的理論を立てて、一般的に化学反応速度など多くの興味深い問題を解くのが目的であった。

電子 2 個が関係する点で He 原子と同様であるが、水素分子の場合には 2 個の原子核があって、それらを結ぶ直線を軸にして、ある対称性を持つはずで、両水素原子が近づくに従って、ある種の偏極が両原子に起こるのであろう。He 原子の場合に Heisenberg が、両電子の位置交換をしても、それらが電子である以上全体として何も変わらないことから、オルトとパラという 2 体系が生じてくることを説明したのと同様に、水素分子にもオルトとパ

ラの水素があることであろう。水素分子において 4 個の荷電粒子間のクーロン斥力と引力以外に両水素原子の結合に役立つ力があるとすれば、まだ考えられていなかった両電子の位置交換にその力の現れる原因があるであろう。これらの事項は今日明快に理解されているが、Born からその研究題目を貰ったときに先ず念頭に浮かんだのが以上のことであった。

水素原子の量子力学的表現は厳密に得られていたが、基本状態におけるその核と電子との重心の運動と、核と電子との相対的運動とに、ある方向から飛んで来る水素原子の運動を分割し、それが静止している他の基本状態にある水素原子に衝突する場合、その衝突するエネルギーの大小によって多種多様の現象が起こることを予想できる。その諸現象のうち、いずれの起こる確率すなわちその断面積が最も大きいのか、それはもちろん衝突のエネルギーの関数である。諸現象として考えられるのは、(1) 弾性衝突、(2) 電子 1 個を放出して自由電子にするイオン化衝突、(3) 一方あるいは両方の水素原子が刺激状態にされる刺激的衝突(発光現象を結果する)、(4) 両水素原子が合体して分子が形成される化合衝突、(5) 以上の衝突に全衝突エネルギーが使用される場合と、余剰が生成された状態の原子または分子の運動エネルギーになる場合、などである。さらに、以上の諸現象が起こった後、次の衝突をして起こる現象も、ある場合には考慮に入れる必要がある。

上記の諸現象のうちで最も簡単な H_2 分子が形成される場合の第一近似的な取扱いとして、両原子が接近して当然起こる偏極を無視して両原子の状態を表すために、基本状態の波動関数を用いて、He 原子の場合と類似に対称的と逆対称的状态にある全体系のポテンシャルエネルギー関数の平均値を両核間の距離の関数として計算してみた。これは動的解答ではなく、静的 H_2 分子形成の解であるが、このポテンシャルエネルギー関数の値が各核間距離に対して求められれば、安定な H_2 分子ができたときの両原子の核間距離をそのポテンシャル曲線の最低を与える点から得られ、その最低部の深さから解離のエネルギー、最低部の曲率から固有振動数が算出されるはずである。

このポテンシャル曲線を求める計算の中に出てくる両電子の位置交換に起因する、そして両電子間の距離が入ってくる一つの積分値が、どうしてもうまく出せない。Dirac や Oppenheimer に聞くのも癪だし、Born に教えを乞うのは未だ早すぎると苦心をしていた。

そのとき Born が「君、こんな論文が出るよ」と手渡されたのが、今日有名な Heitler-London の Wechselwirkung neutraler Atome und Homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik と題する論文の初校かり刷であった。読んでみると、考えていた、そしてある程度計算していたのと全く同じで、行き詰まっていた交換積分は、やはり計算されずのままにされていた。そこで、残された面倒な積分を是非ともしてやれと、闘争心を起こして夢中になった。

ちょうどそのとき Oppenheimer も、何かに悩んでいたのであろう。ある晩 Dirac が慌てて呼びに来て、「大変だ、早く Oppenheimer の部屋の前で監視している、医者を迎えに行ってくるから」とのことだった。計算のしかけを放り出して行ってみると、室内では椅子を投げられるらしい音、紙を破る音、時々大声まで出していた。間もなく医者が来て適当な手当

をした結果やっと静まった。まさに夜の2時過ぎであった。とうとう朝まで一睡もせず、翌日の朝になっても眠れないので、外へ飛び出して街をぶらぶらしていたが、ふと古本屋で眼についたので、何の気なしに棚を見たら、C. Neumann の有名な本 *Vorlesung über die Theorie des Potentials*, 1887 があったので買って帰った。計算の気晴らしに2~3日その本に読みふけた。ところが意外にも、今まで苦心していた積分と同型の積分がちゃんとやってあるではないか。早速それを使って、問題の積分を立ちどころに解いてしまった。Born にその話をしたら、「直ぐ論文を書け、Heitler-London に手紙で知らせろ」とのことであった。

このようないきさつが、私のゲッティンゲンで発表した水素分子の基本状態に関する論文のできるまでに起こった概要である。かくして、第一近似ではあるが、 H_2 分子に関する実験値と比較できる理論値が出せて、さらに両核間の距離がゼロとなる極限を考えて He 原子のイオン化電圧も算出され、実験値と比べることができた。

因みに、このようにして得られた2個の水素原子間のポテンシャルエネルギー V は、両核間の距離 r の関数として次のようになる：分子を形成する場合の対称的状态に対し（逆対称的状态では互いに反発する）

$$V = \frac{e^2}{a(1+S)} \left[\frac{e^{-2\rho} + S}{\rho} - e^{-2\rho} \left(\frac{3}{4} + \frac{59}{10}\rho + \frac{103}{30}\rho^2 + \frac{11}{15}\rho^3 \right) + \frac{6}{5\rho} \left\{ S(\gamma + \log \rho) + S'E_i(-4\rho) - 2\sqrt{SS'}E_i(-2\rho) \right\} \right]$$

ここで e は電気素量、 $a = h^2 / (4\pi^2 m e^2)$ は Bohr の水素モデルの第一円軌道の半径 0.5281×10^{-8} cm (h は Planck 定数、 m は電子質量)、(朽津の注記：現在は「ボーア半径 a_0 」とよばれている)、 $e^2 / a = 2Rh = 4.307 \times 10^{-11}$ erg = 27.08 電子ボルト (R は Rydberg 定数、 Rh は水素原子のイオン化電圧)、 $\rho = r/a$ は a で測った両核間の距離、 γ は Euler 定数 0.57722, そして $S = (1 + \rho + \rho^2/3)^2 e^{-2\rho}$, $S' = (1 - \rho + \rho^2/3)^2 e^{2\rho}$, $E_i(-x) =$ 積分定数

$$= \int_{\infty}^{-x} \frac{e^{-y}}{y} dy \text{ を表している.}$$

これで日本へのお土産が一つ加わったと悦んだ次第である。あんなにお世話になった Born 教授は、その後ナチに追われてイギリスに行かれ、その他、当時のゲッティンゲン連中の大部分はアメリカに移っている。そして各人各所でその特色を発揮して活躍しておられる。

衝突問題として、水素原子間の相互作用を動的に取り扱う課題についての論文は、いまだに出さずじまいであるが、 H_2 分子の基本状態の高次近似計算がその後になされた。水素原子の基本状態に対する波動関数を第一近似では使ったが、その代わりに各電子による核力

場の遮蔽を考えたときの波動関数をもって計算したり、 H_2^+ の波動関数から出発して電子間の相互作用を擾乱項に考える方法、すなわち有極分子 $H^+ \cdot H^-$ を考慮に入れて計算したり、適当なパラメーターを取ってその変分をして最低エネルギーになるように定めて計算したりされている。いずれにせよ両電子に関して対称的な一重状態と、逆対称的な三重状態が現れて、一重状態が分子形成になり（ポテンシャル曲線に極小部がある）、三重状態では両分子は反発される。それゆえ、任意の方向のスピンの持った二つの水素原子を近づけると、すべての場合の $1/4$ は分子になり、 $3/4$ は反発されることになる。

最後にオルト水素とパラ水素について一言しておく。電子に対すると全く同様に、水素の核プロトンもスピン $1/2$ を持ち、それに対しても Pauli の原理が成り立って、2 個のプロトンの位置交換に関して逆対称的でなければならない。従って H_2 の場合、プロトンのスピンの逆向きか順向きかによって、この体系の空間座標に関する波動関数は、それぞれ対称的か逆対称的かである。前者がパラ、後者がオルト状態（それらの統計学的重価は $1:3$ ）である。 H_2 の空間的波動関数は電子、核振動、回転の波動関数で与えられるが、振動波動関数は核間距離の関数で、常に両プロトンに対して対称的であり、電子波動関数は基本状態であり両核において対称的である（刺激状態ではそうでない）。回転波動関数は、空間固定の極座標系における両核を結ぶ直線の方角を与える θ, φ を使って、簡単な球面関数で表され、両核の位置交換は θ, φ を $\pi-\theta, \pi+\varphi$ にすることで、その結果は波動関数に $(-1)^j$ が乗せられる。従ってパラ水素には偶数 j を持つ回転状態のみ、オルト水素には奇数 j を持つもののみが起こり得る。 J を分子の慣性モーメント（水素なら $0.467 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2$ ）として、 j 番目の回転状態は

$$E_j = E_0 + \frac{h^2}{8\pi^2 J} j(j+1)$$

で表され、回転準位 j と 0 とのエネルギー差は

$$E_j - E_0 = 59 j(j+1) \text{ cm}^{-1}$$

となる。従ってオルト水素の最低エネルギーレベル $j=1$ は、パラ水素の最低レベル $j=0$ より 118 cm^{-1} だけ高い。それゆえ、 H_2 分子は高温においてのみオルトとパラが $3:1$ の割合で混合されていて、低温ではオルトは不安定になってパラに転移してゆく。その転移確率は普通の状況では非常に小さく、 $T=20 \text{ K}$ で 1 か月間でも、あまりパラ水素にならないが、今日では特別な装置で完全なパラ水素だけを取り出すこともできる。この両水素は全く異なったガスのように振舞って、比熱、熱伝導度、結晶構造が異なる。普通の水素はこれら両水素の混合としての特性を示すのである。

いずれにせよ、 H_2 分子の量子力学的取扱いは、ある程度厳格に計算される点で興味あると同時に、実験的にも水素原子流を作ってそれを衝突させて起こる諸現象を検べることは、

理論とも比較されて面白い。(立教大学理学部)

[朽津の追記]

杉浦義勝教授(1895年5月15日-1960年12月7日)は、外遊から1927年秋に帰国されたのち理化学研究所で研究を続けられ、1948年から1960年まで立教大学理学部物理学科の教授として活躍された。

上記は、原文のすべてをほとんどそのまま転記したものである。たとえば、現代では「基底状態、励起状態、一重項状態」とよばれている用語が、原文では「基本状態、刺激状態、一重状態」と記されている。ごく一部の用語・記号・表記だけ、たとえば「慣性能率」を「慣性モーメント」に、また「熱力学温度の単位ケルビンの記号 °K」を、現代に使われている記号「K」に修正した。また日常語と仮名遣いの一部を、やや読みやすいと思われる現代の表現に変更したことをお許し頂きたい。

☆分子軌道法 MO molecular orbital method (<E> p. 212)

LCAO-MO Linear combination of atomic orbitals

$H_2 \cdots 1s\sigma$ の MO を AO の 1 次結合で近似する。

原子の軌道 (波動関数)

Atomic Orbital (AO)

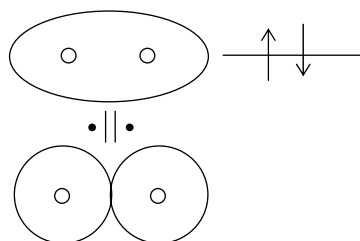
結合性軌道 bonding orbital

$$\psi_{1s\sigma} = \psi_a(1s) + \psi_b(1s)$$

(Pauli の原理)

$$\psi = \{\psi_a(1) + \psi_b(1)\} \{\psi_a(2) + \psi_b(2)\}$$

電子の番号



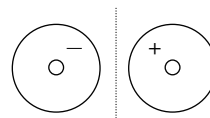
これは Weinbaum の VB で $c_2=1$ とおいた場合に当たる.

(VB の変分法の結果では $c_2 = 0.175$ であったから, イオン構造を過大に評価したことになる. これは, 電子 1,2 が相手に構わず, まったく自由に分子全体を動き回っていることに相当する.)

もう 1 つの波動関数を考える.

$$\psi_{1s\sigma}^* = \psi_a(1s) - \psi_b(1s)$$

反結合性軌道 antibonding orbital

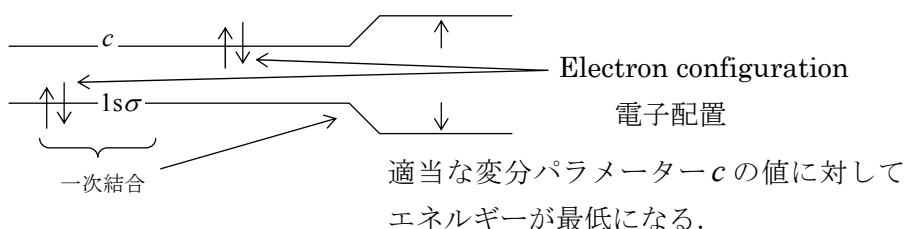


反対称

ψ を対称 (a と b をとりかえた時に符号が変わらない) にするためには,

$\psi_{1s\sigma}(1)\psi_{1s\sigma}(2)$ と $\psi_{1s\sigma}^*(1)\psi_{1s\sigma}^*(2)$ の一次結合をとればよい.

$$\left. \begin{array}{l} \psi_{1s\sigma}(1)\psi_{1s\sigma}^*(2) \\ \psi_{1s\sigma}^*(1)\psi_{1s\sigma}(2) \end{array} \right\} a, b \text{ の交換に対して反対称}$$



適当な係数をつけて, 異なる電子配置の一次結合をとる

→ 配置間相互作用 CI configuration interaction

$$\left\{ \psi_{1s\sigma}(1)\psi_{1s\sigma}(2) \right\} + c \left\{ \psi_{1s\sigma}^*(1)\psi_{1s\sigma}^*(2) \right\}$$

ex. ⇒ Weinbaum の関数の形と同等になる

CI を考えた MO と, イオン構造の寄与を考えた VB とは同等になる.

Simple MO $(1s\sigma)^2$ 2.65 eV

CI を考えると 4.00 eV 位まで行く.

6. Hückel の LCAOMO 法

化学の原典 化学結合論 II

E. Hückel. Z. Physik 70, 204 (1931). 長大な論文

(1) π 電子系のみを考える (π 電子近似) 1 電子 (有効) ハミルトニアン

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{effective}}(\vec{r}_i) = \sum_i \hat{H}_i$$

i は π 電子の番号, \hat{H}_i は後の計算にあらわな形では出てこない.

(2) 非局在化 (nonlocalized) された MO を考える. 分子全体にわたる.

LCAOMOで作る.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E & \cdots \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} = 0$$

(3) H と S の内容に近似を用いる. 積分の計算を全然しない.

$$H_{ii} \text{ はすべて等しい.} \quad \alpha \equiv \int \phi_i^* \hat{H} \phi_i d\tau$$

$\alpha < 0$; 実験的に推定する. (経験的パラメーター)

Coulomb integral

(4) H_{ij} C_i, C_j が結合していない場合 $H_{ij} = 0$

結合している場合 $H_{ij} = \beta$

$$\alpha \equiv \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau \quad \beta < 0, \text{ 実験的に推定する.}$$

隣 resonance integral
共鳴積分

(5) $S_{ij} = \delta_{ij}$ overlap integral

重なり積分

(応用例) ethylene の π 電子系



$$\varphi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 \quad \psi_{2pz}$$

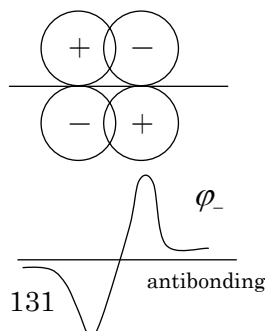
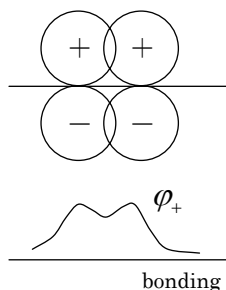
↑ carbon の $2p\pi$ wave function

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E = \alpha \pm \beta$$

$$\varphi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 + \phi_2) \quad E_+ = \alpha + \beta$$

$$\varphi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 - \phi_2) \quad E_- = \alpha - \beta$$



nonbonding orbital 非結合性軌道, エネルギーは変わらない.

β に付いた符号 $\left(\begin{array}{l} + \text{ bonding 結合性軌道} \\ - \text{ antibonding 反結合性軌道} \\ 0 \text{ nonbonding 非結合性軌道} \end{array} \right.$
 ($\beta < 0$)

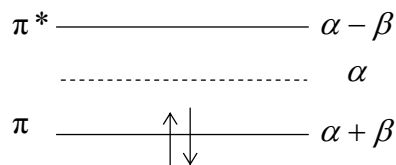
total energy

$$E_{\pi} = 2(\alpha + \beta)$$

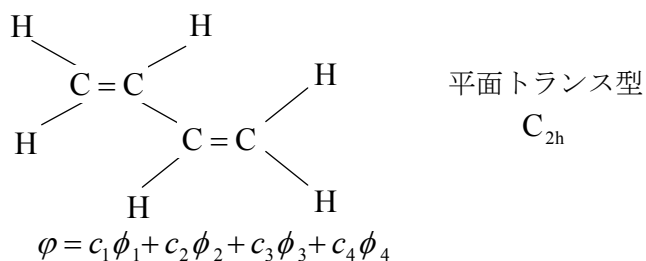
$\pi \rightarrow \pi^*$ の励起エネルギー

$$-2\beta$$

(逆にこれから β を決めることができる.)



Butadiene



永年方程式

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$x \equiv \frac{\alpha - E}{\beta}$ とおくと

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} \text{shaded} & 0 \\ 0 & \text{shaded} \end{vmatrix} = 0$$

2つの2次方程式になる

$$\begin{vmatrix} 2x+3 & -1 \\ -1 & 2x-1 \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} 2x-3 & 1 \\ 1 & 2x+1 \end{vmatrix} = 0$$

ex. これを導け.

$$\begin{cases} x = -\frac{1}{2} \pm \frac{\sqrt{5}}{2} \\ x = +\frac{1}{2} \pm \frac{\sqrt{5}}{2} \end{cases}$$

よって

$$E = \alpha - \beta x$$

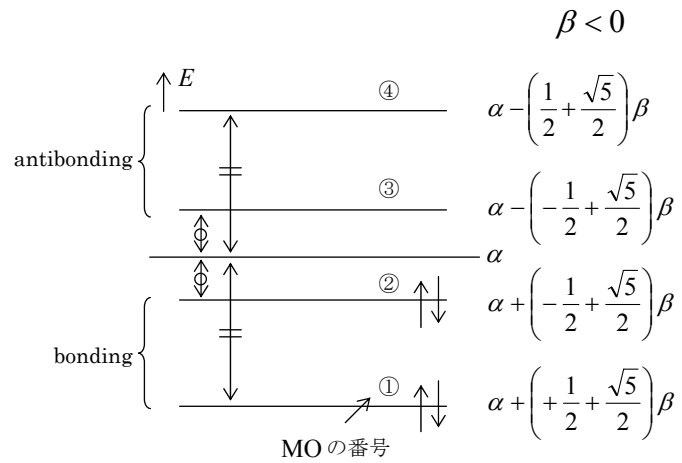
波動関数

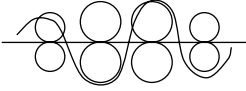
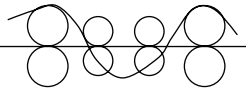
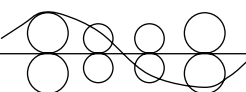
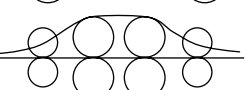
ex. 連立一次方程式を解く.

$$0.37 = \frac{1}{\sqrt{5+\sqrt{5}}} \quad 0.60 = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{5+\sqrt{5}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\begin{cases} \varphi_4 = 0.37\phi_1 - 0.60\phi_2 + 0.60\phi_3 - 0.37\phi_4 \\ \varphi_3 = 0.60\phi_1 - 0.37\phi_2 - 0.37\phi_3 + 0.60\phi_4 \\ \varphi_2 = 0.60\phi_1 + 0.37\phi_2 - 0.37\phi_3 - 0.60\phi_4 \\ \varphi_1 = 0.37\phi_1 + 0.60\phi_2 + 0.60\phi_3 + 0.37\phi_4 \end{cases}$$

$$\left(\begin{cases} (\alpha - E_1)c_{11} - \beta c_{12} = 0 \\ \beta c_{11} + (\alpha - E_1)c_{12} + \beta c_{13} = 0 \end{cases} \text{を解く} \right)$$



MO の略図		node	MO の 対称性 (群論)
φ_4 	antisymmetric	3	B_g
φ_3 	symmetric	2	A_u
φ_2 	antisymmetric	1	B_g
φ_1 	symmetric	0	A_u

↑
potential に対称性

A $1 \leftrightarrow 4, 2 \leftrightarrow 3$ に対称

B " 反対称

g 原点 (重心) のまわりでの反転に対称

u " 反対称

エネルギー

$$E_{\text{total}} = 2(E_1 + E_2)$$

$$= 4\alpha + 2\sqrt{5}\beta$$

MO の係数の物理的内容

π 電子密度

π 結合次数

$$\varphi_j = \sum_i C_{ji} \phi_i$$

↑ ↙
MO AO

$$|\varphi_j|^2 = \sum_k c_{jk} \phi_k^2 + 2 \sum_{k>l} c_{jk} c_{jl} \phi_k \phi_l$$

j 番目の MO に 1 個の電子が入ったときの電子の存在確率

電子が入っている MO についての和

$$\sum_j^{\text{occ}} |\phi_j|^2 = \sum_k q_k \phi_k^2 + 2 \sum_{k>l} p_{kl} \phi_k \phi_l$$

$$q_k = \sum_j^{\text{occ}} n_j c_{jk}^2 \quad k \text{ 番目の C 原子における } \pi \text{ 電子密度 } \quad \text{charge density}$$

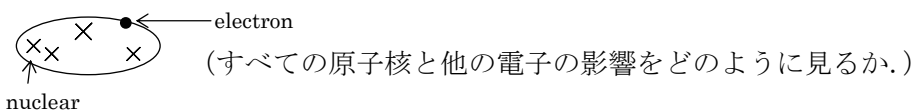
$$p_{kl} = \sum_j^{\text{occ}} n_j c_{jk} c_{jl} \quad k-l \text{ 結合の } \pi \text{ 結合次数 } \quad \pi\text{-bond order}$$

n_j ; j 番目の MO に入る π 電子の数.

$C_1 - C_2 - C_3 - C_4$	
$q_k \quad / \quad / \quad / \quad /$	$q_h = 2 \times (0.37^2 + 0.60^2) = 1$
$p_{kl} \quad 0.894 \quad 0.448 \quad 0.894$	$p_{12} = 2 \times (0.37 \times 0.60 + 0.60 \times 0.37) = 0.894$

• HMO 法の改良と発展

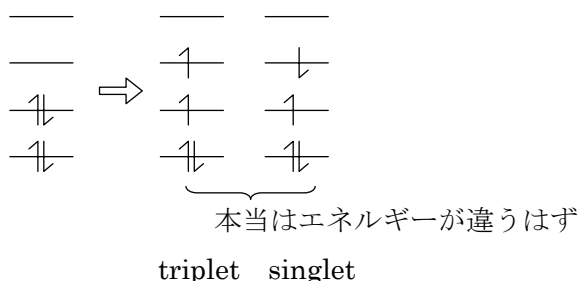
- 1) π 電子近似 \rightarrow σ 電子まで考えに入れた HMO 法 extended Hückel method
Hoffmann 拡張ヒュッケル法
- 2) Hamiltonian の内容の明確化 (特に V effective の内容)



ある電子が感じる有効ポテンシャル場 self-consistent field
Hartree-Fock の SCFMO (Roothaan の方法)

他の電子の影響を平均化して (ならして) 眺めると, 有効 Hamiltonian が 1 電子 Hamiltonian になる.

3) 電子スピンの影響



波動関数そのものを, Pauli の原理を満たすように考える必要がある.

MO を Slater 行列式 (後記) の形に書く. (電子波動関数が電子の交換について反対称化されている. ASMO anti symmetrized MO)

4) さらに CI (配置間相互作用) を考える.

5) 積分の計算

semi-empirical method 半経験的分子軌道法 (例) CNDO/2 法

non-empirical method 非経験的 (*ab initio*) 分子軌道法

7. Slater 軌道 〈E〉 p.162

原子の動径波動関数の近似形

多電子原子

$$\psi(r, \theta, \phi) = N r^{n^*-1} \exp\left[-\frac{(Z-s)r}{n^* a_0}\right] Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

主量子数 n の動径波動関数

角度部分 (球調和関数
spherical harmonics)

n^* 有効主量子数

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3.7	4.0	4.2

s : shielding constant 〈E〉 p.163

(例) C 原子

$$\phi(1s) \propto \exp(-5.70 r / a_0)$$

$$\left. \begin{array}{l} \phi(2s) \\ \phi(2p) \end{array} \right\} \propto r \exp(-3.25 r / 2a_0)$$

STO : Slater-type orbital

n の如何に拘らず node を持たない. (Laguerre 多項式: 省略)

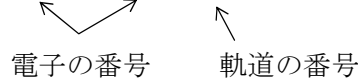
1s と 2s は直交していない. 一般に直交性は保証されない.

8. Hartree の SCF 〈E〉 p.163

self-consistent field

ψ : trial function ← 電子波動関数の積 (一電子近似)

$$\psi(1, 2, \dots, n) = \varphi_1(1) \varphi_2(2) \cdots \varphi_n(n)$$



$\varphi_1, \varphi_2, \dots$ は一般に異なる波動関数, その中に適当な変分パラメーターをいくつか含んでいる.

<疑問>: 電子を区別して各軌道に割り当ててよいのか? $\varphi_1(2), \varphi_2(1)$... などがあってもよいのではないか? Hartree の trial function はおかしくないか? (答: その通り)
(Pauli の原理に合わない)

この点を考えた trial function は, Hartree-Fock の関数である. ... スピンを考えて, 電子の交換に対して反対称化された波動関数 (Slater 行列式) を使う.

φ_i ; normalized, ただし orthogonal でなくてもよい.

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{H}_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{電子間 Coulomb 反発力}$$

$$\hat{H}_i \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr_i^2} - \frac{Ze^2}{r_i}$$

動径部分のハミルトニアンを Coulomb 引力
考えているので, 遠心力のポ
テンシャル

$$\left. \begin{array}{l} * 1 \times \sum_{j>i} \\ \frac{1}{2} \times \sum_{i \neq j} \end{array} \right\} \text{係数 } 1/2 \text{ がつく. (リーグ戦の試合を考えよ. 2者が1試合をする.)}$$

$$\begin{aligned}
E &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \\
&= \sum_i \langle \psi | \hat{H}_i | \psi \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left\langle \psi \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \psi \right\rangle \\
\langle \psi | \hat{H}_i | \psi \rangle &= \langle \varphi_1(1) | \varphi_1(1) \rangle \cdots \langle \varphi_i(i) | \hat{H}_i | \varphi_i(i) \rangle \cdots \langle \varphi_n(n) | \varphi_n(n) \rangle \\
&\quad \begin{array}{c} \text{\scriptsize } r_i \text{ しか含まない} \\ \uparrow \\ \text{normalized} \end{array} \\
&= \langle \varphi_i(i) | \hat{H}_i | \varphi_i(i) \rangle
\end{aligned}$$

$$\left\langle \psi \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \psi \right\rangle = \left\langle \varphi_i(i) \varphi_j(j) \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \varphi_i(i) \varphi_j(j) \right\rangle$$

φ_i の中の変分パラメーター $\lambda_{i1}, \lambda_{i2}, \dots$

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_{i1}} = \frac{\partial E}{\partial \lambda_{i2}} = \dots = 0 \quad (i=1 \dots n)$$

の条件を求める。(これを $\partial E = 0$ と書く)

$$\delta E = \sum_i \delta \langle \varphi_i(i) | \hat{H}_i | \varphi_i(i) \rangle + \sum_i \sum_{j \neq i} \delta \left\langle \varphi_i(i) \varphi_j(j) \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \varphi_i(i) \varphi_j(j) \right\rangle = C$$

$$\hat{F}_i = \hat{H}_i + \sum_{j \neq i} \left\langle \varphi_j(j) \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \varphi_j(j) \right\rangle \leftarrow \text{有効 1 電子ハミルトニアン}$$

$$\partial \langle \varphi_i(i) | \hat{F}_i | \varphi_i(i) \rangle = 0 \text{ と同じ. } (\delta E \text{ のかわりに})$$

i 番目の電子だけの 1 電子問題

多電子系 \rightarrow 1 電子系

(証) $\delta E \rightarrow \delta \langle \phi_i | \hat{F}_i | \phi_i \rangle$ となることの証明

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \sum_i \langle \phi_i | \hat{H}_i | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle$$

φ_i ; Normalized

$\frac{\partial}{\partial \lambda_{1k}}$ をとる. λ_{1k} は φ_1 だけに含まれている.

$$\begin{aligned}
 E &= \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle + \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle + \dots \\
 &+ \left\langle \varphi_1 \varphi_2 \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_1 \varphi_2 \right\rangle + \left\langle \varphi_1 \varphi_3 \left| \frac{e^2}{r_{13}} \right| \varphi_1 \varphi_3 \right\rangle + \dots \\
 \frac{\partial E}{\partial \lambda_{1k}} &= \frac{\partial}{\partial \lambda_{1k}} \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle + \frac{\partial}{\partial \lambda_{1k}} \underbrace{\left\{ \left\langle \varphi_1 \varphi_2 \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_1 \varphi_2 \right\rangle + \dots \right\}}_{\varphi_1 \text{ の入った項}} \\
 &= \frac{\partial}{\partial \lambda_{1k}} \left\langle \varphi_1 \left| \hat{H}_1 + \sum_{j \neq 1} \left\langle \varphi_j \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \varphi_j \right\rangle \right| \varphi_1 \right\rangle \\
 &= \frac{\partial}{\partial \lambda_{1k}} \langle \varphi_1 | \hat{F}_1 | \varphi_1 \rangle
 \end{aligned}$$

が 0 になる λ_{1k} を探せばよい. 以下同様.

あたかも, \hat{F}_i という 1 電子ハミルトニアンのもとでの電子 i のみの問題であるかのようになる. (1 電子問題)

\hat{F}_i の物理的内容

\hat{H}_i : 他の電子の存在に関係なく, 原子核 Ze との引力のみを考えた Hamiltonian (see

<E> p. 128)

$$\left\langle \varphi_j \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \varphi_j \right\rangle \quad \varphi_j \text{ で作った } \frac{e^2}{r_{ij}} \text{ の期待値}$$

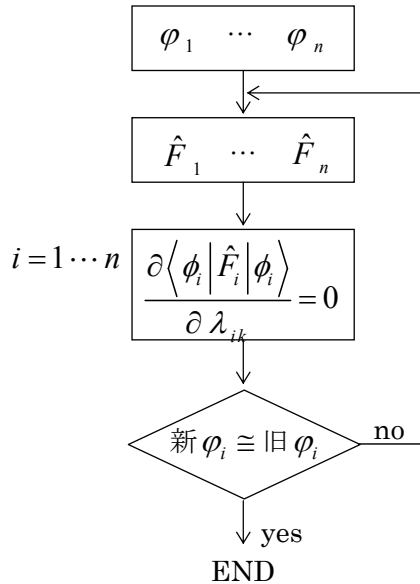
電子 j が電子 i に及ぼす j の分布についての平均の反発力

self-consistent field (自己無撞着の場合) SCF と略称

$$\underline{\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_n}$$

\hat{F}_1 を求めるのに φ_2 以下の関数が必要になる.

- 1) $\varphi_1, \dots, \varphi_n$ に適当な関数形を与える.
- 2) \hat{F}_i を計算, \rightarrow 最適化された φ_i を求める.
- 3) 最適化された φ_i を使って, 同様のことをする.
- 4) 以下, 上の操作を行っても φ_i が変化しなくなるまで操作を繰り返す.



注) $\text{He}(1s)^2$ で SCF を使うというのはおかしい.

全エネルギー E

$$\langle \varphi_i | \hat{F}_i | \varphi_i \rangle \equiv \underline{\underline{\varepsilon_i}}$$

↑
最適化された φ_i

- 電子エネルギー

電子間反発エネルギーを 2 回数えないための項

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left\langle \varphi_i \varphi_j \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \varphi_i \varphi_j \right\rangle$$

$$= \sum \langle \varphi_i | \hat{H}_i | \varphi_i \rangle + \sum_i \sum_{j \neq i} \left\langle \varphi_i \varphi_j \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \varphi_i \varphi_j \right\rangle - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left\langle \varphi_i \varphi_j \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \varphi_i \varphi_j \right\rangle$$

• Hartree-Fock の方法 〈E〉 p.165

電子は交換に関して反対称

$$\varphi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1))$$

とおけば

$$\varphi(1, 2) = -\varphi(2, 1)$$

Hartree はここだけを考えていた.

すべての電子の permutation (置換) を考えて、波動関数の対称性を考える.

有効 1 電子ハミルトニアン \hat{F}_i の内容が、もう少し複雑になり、

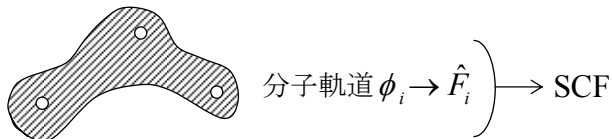
$$\left\langle \varphi_1(1) \varphi_2(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_1(2) \varphi_2(1) \right\rangle$$

のような交換積分が出てくる。この項は何かの「期待値」と解釈できない。

• 分子軌道法への拡張

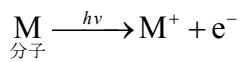
LCAOMO-SCF 法

C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951).

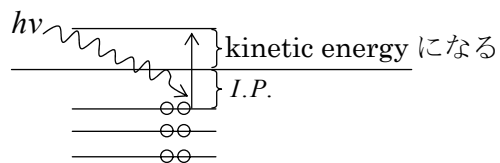


• Koopmans の定理

分子のイオン化ポテンシャルと SCFMO のエネルギー



光イオン化



$$h\nu = I.P. + K.E.$$

あまり違わない

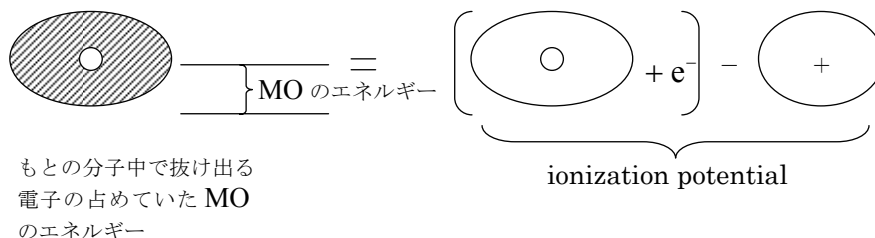
本当は

M の MO のエネルギー
M⁺ "

} 差をとるべきである.

Koopmans の定理 (経験則)

MO のエネルギーは近似的にイオン化ポテンシャルに等しい.

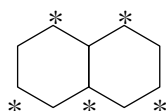


• Hückel MO の補足

交互炭化水素 alternant hydrocarbons

共役 π 電子系

炭素一つおきに * をつけていく.



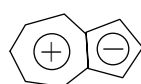
すべての C 原子が, 他のグループの C 原子のみと結合する場合, 交互炭化水素という.

特色:

1. 炭素の上の電荷密度は一定となる.
2. 分子は無極性になる.
3. π 電子のエネルギーは $\alpha \pm c\beta$ の形になる.

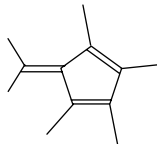
非交互炭化水素の例

アズレン,



0.796 D

フルベン



0.44 D

どちらの分子も極性を持つ.

HMO 3.8~6.9 D 1.9~4.8 D ← 無茶苦茶になる.

SCFMO 0.67 D (D は電気双極子モーメントの単位デバイ debye)

• 分子図 molecular diagram

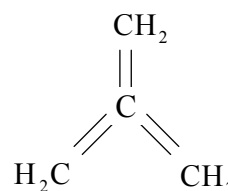
q π 電子密度

p π 結合次数

F free valence (自由原子価)

$$F = N_{\max} - \sum_l p_{kl}$$

↓ 可能な最大の結合次数 $\sqrt{3}$



V. 電子のスピンと原子の多重項構造

電子の軌道運動	}	角運動量
" スピン		
原子核のスピン		
分子の回転運動		
" 縮重振動		

原子分子の定常状態

分子の分光学的性質

分子の対称性

光に対する分子の挙動

電磁的性質

磁気共鳴

V-1. 角運動量演算子 (ベクトル演算子)

$\vec{M} = \vec{r} \times \vec{p}$ ($\langle E \rangle$ p. 39) \times はベクトル積 (外積)

2つ以上 (多粒子系, あるいは異なった角運動量) の和

$\vec{M} = \vec{M}_1 + \vec{M}_2 + \dots$ ベクトル和

(注記) 上の定義 $\vec{M} = \vec{r} \times \vec{p}$ では、スピン演算子は定義できない。よってこの定義は後述のように拡張される。

(1) 交換関係

$\vec{M} \times \vec{M} = i\hbar \vec{M}$ 3・101 成分は次のように表される.

$$\left\{ \begin{array}{l} M_x M_y - M_y M_x = i\hbar M_z \\ M_y M_z - M_z M_y = i\hbar M_x \\ M_z M_x - M_x M_z = i\hbar M_y \end{array} \right. \quad \left. \begin{array}{l} 3 \cdot 102 \\ 3 \cdot 103 \end{array} \right.$$

この交換関係を満たすような演算子 (角運動量演算子) の性質について考えよう。

$$\begin{cases} [M^2, M_x] = 0 \\ [M^2, M_y] = 0 \\ [M^2, M_z] = 0 \end{cases} \quad 3 \cdot 104$$

$[M^2, M_z] = 0$ の証明

$$M^2 = |\vec{M}|^2 = \vec{M} \cdot \vec{M} = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$$

M_x^2 と M_z は可換……自明 (結合則 → 交換則)

$$M_x^2 M_z - M_z M_x^2 = 0$$

$$\begin{aligned} M_x^2 M_z &= M_x (M_x M_z) \\ &= M_x (M_z M_x - i\hbar M_y) \quad \leftarrow 3 \cdot 103 \\ &= (M_x M_z) M_x - i\hbar M_x M_y \\ &= (M_z M_x - i\hbar M_y) M_x - i\hbar M_x M_y \quad \leftarrow 3 \cdot 103 \\ &= M_z M_x^2 - i\hbar (M_y M_x + M_x M_y) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_y^2 M_z &= M_y (M_y M_z) \\ &= M_y (M_z M_y + i\hbar M_x) \quad \leftarrow 3 \cdot 103 \\ &= (M_y M_z) M_y + i\hbar M_y M_x \\ &= (M_z M_y + i\hbar M_x) M_y + i\hbar M_y M_x \quad \leftarrow 3 \cdot 103 \\ &= M_z M_y^2 - i\hbar (M_x M_y + M_y M_x) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (M_x^2 + M_y^2) M_z - M_z (M_x^2 + M_y^2) \\ = i\hbar (-M_x M_y - M_y M_x + M_y M_x + M_x M_y) = 0 \quad // \end{aligned}$$

(2) 固有値

固有関数を 2 つの量子数 l, m で表わすと $Y_{l,m}$

($Y_{l,m}$ は spherical harmonics とは限らない)

$$M^2 Y_{l,m} = \underline{l(l+1)\hbar^2} Y_{l,m}$$

$$M_z Y_{l,m} = \underline{m\hbar} Y_{l,m}$$

↑ x, y でも同じだが普通は z をとる

(\because 可換な演算子 M^2, M_z は固有関数を共有できる.)

$$m = l, l-1, \dots, -l$$

$l; 0$, 正の整数, または正の半整数のどちらかである.

(3) 昇降演算子

$$M^\pm \equiv M_x \pm iM_y$$

とすると

$$M^\pm Y_{l,m} = [l(l+1) - m(m \pm 1)]^{\frac{1}{2}} \hbar Y_{l,m \pm 1} \quad \text{複号はすべて同順}$$

量子数 l を変えないで, 量子数 m を 1 つ増減する.

(4) 角運動量の合成

$$\vec{M}_1 + \vec{M}_2 = \vec{M}$$

2 つの角運動量をベクトル的に加えて作ったものは, 前述の交換関係 3・102, 3・103 を満足する.

(角運動量を合成すると, 新しい角運動量ができる.)

$$\left\{ \begin{array}{l} M_1^2 Y_{l_1, m_1} = l_1(l_1+1)\hbar^2 \underbrace{Y_{l_1, m_1}}_{\rightarrow m_1 \text{ に関する } 2l_1+1 \text{ 個の独立な基底}} \\ M_2^2 Y_{l_2, m_2} = l_2(l_2+1)\hbar^2 \underbrace{Y_{l_2, m_2}}_{\rightarrow 2l_2+1 \text{ 個}} \end{array} \right.$$

とすると M^2 については

$$M^2 Y_{l, m} = l(l+1)\hbar^2 Y_{l, m}$$

$$M_z Y_{l, m} = m\hbar Y_{l, m} \text{ となる.}$$

この $Y_{l, m}$ は, $(2l_1+1)(2l_2+1)$ 個の基底により表わされる.

$$l = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$

それぞれについての m の数を全部加えると $(2l_1+1)(2l_2+1)$ 個となる.

以下で証明する.

$$(2) \text{ 固有値 } l(l+1)\hbar^2 \\ m\hbar$$

M^2 と M_z が固有関数を共有すると考える.

(とすると, M_x と M_z , M_y と M_z は可換でないから, p. 23 に説明した定理により,

M_x と M_y とは M^2 と固有関数を共有できない.)

$$\left. \begin{array}{l} M^2 Y_{l, m} = k_l Y_{l, m} \\ M_z Y_{l, m} = k_m Y_{l, m} \end{array} \right\} \text{とおく} \quad \begin{array}{l} 3 \cdot 105 \\ 3 \cdot 106 \end{array}$$

(i) $k_l \geq k_m^2$ の証明

3・106 の両辺に M_z をかける

$$M_z^2 Y_{l, m} = k_m^2 Y_{l, m} \quad 3 \cdot 107$$

これを 3・105 に入れて

$$(M_x^2 + M_y^2) Y_{l, m} = (k_l - k_m^2) Y_{l, m} \quad 3 \cdot 108$$

M_x の固有関数 ψ_i を考える.

$$M_x \psi_i = m_{xi} \psi_i \quad 3 \cdot 109$$

ψ_i は完全系を作るから, $Y_{l,m}$ を ψ_i で展開できる.

$$Y_{l,m} = \sum_i c_i \psi_i \quad 3 \cdot 110$$

$$M_x^2 Y_{l,m} = \sum_i c_i m_{xi}^2 \psi_i \quad 3 \cdot 111$$

一方 $Y_{l,m}$ も完全系を作るから, 同様に展開できる.

$$M_x^2 Y_{l,m} = \sum_n \sum_p a_{np} Y_{n,p} \quad 3 \cdot 112$$

$$= \dots + \underline{a_{lm}} Y_{l,m} + \dots$$

$$\begin{aligned} a_{lm} &= \int Y_{l,m}^* M_x^2 Y_{l,m} d\tau \\ &= \int \left(\sum_i c_i^* \psi_i^* \right) \left(\sum_i c_i m_{xi}^2 \psi_i \right) d\tau \\ &= \sum_i c_i^* c_i m_{xi}^2 \quad (\because \int \psi_j^* \psi_i d\tau = \delta_{ij}) \quad 3 \cdot 113 \end{aligned}$$

M_x はエルミート演算子だから, 固有値 m_{xi} は実数である. よって

$$a_{lm} = \sum_i c_i^* c_i m_{xi}^2 \geq 0 \quad 3 \cdot 114$$

M_y についても同様にして

$$M_y^2 Y_{l,m} = \sum_n \sum_p b_{np} Y_{n,p} \quad 3 \cdot 115$$

$$b_{np} = \sum_i d_i^* d_i m_{yi}^2 \geq 0 \quad 3 \cdot 116$$

3・108 より

$$k_l - k_m^2 = a_{lm} + b_{np} = \sum_i (c_i^* c_i m_{xi}^2 + d_i^* d_i m_{yi}^2) \geq 0 \quad 3 \cdot 117$$

(3) 昇降演算子

$$M_z (M_x \pm iM_y) = (M_x \pm iM_y) (M_z \pm \hbar) \quad \text{複号同順}$$

を証明する.

$$\begin{aligned} & M_z M_x \pm i M_z M_y \\ &= (M_x M_z + i\hbar M_y) \pm i (M_y M_z - i\hbar M_x) \\ &= (M_x \pm iM_y) M_z \pm \hbar (M_x \pm iM_y) \\ &= (M_x \pm iM_y) (M_z \pm \hbar) \end{aligned}$$

これを Y_{lm} に演算すると

$$\begin{aligned} & M_z (M_x \pm iM_y) Y_{lm} = (M_x \pm iM_y) (M_z \pm \hbar) Y_{lm} \\ &= (M_x \pm iM_y) (k_m \pm \hbar) Y_{lm} \\ &= (k_m \pm \hbar) (M_x \pm iM_y) Y_{lm} \end{aligned}$$

ゆえに $(M_x \pm iM_y) Y_{lm}$ は, $k_m \pm \hbar$ の固有値を持つ M_z の固有関数になっている.

しかも $(M_x \pm iM_y) Y_{lm}$ は, 固有値 k_l を持つ M^2 の固有関数である.

ex. ($\because M^2$ は M_z , $M_x \pm iM_y$ と可換)

したがって, Y_{lm} に $(M_x \pm iM_y) \equiv M^\pm$ をくり返して演算すると, M^2 の固有値を k_l に

保ったままで, M_z の固有値を $\pm\hbar$ ずつ変えるような一連の M^2 , M_z の固有関数の組を作ることができる.

M_z の固有値は, $\dots, k_m - 2\hbar, k_m - \hbar, k_m, k_m + \hbar, k_m + 2\hbar, \dots$

$$\left\{ \begin{array}{l} M^+ \text{ step-up operator} \\ M^- \text{ step-down operator} \end{array} \right. \quad \begin{array}{c} \overline{\hspace{1cm}} \\ M^+ \overbrace{\hspace{1cm}}^{\hbar} \\ M^- \underbrace{\hspace{1cm}}_{\hbar} \\ \overline{\hspace{1cm}} \\ \underline{\hspace{1cm}} \end{array}$$

M^\pm を ladder operator 昇降演算子という.

(3)' k_m のシリーズには上限と下限がある.

(2) より $k_m^2 \leq k_l$ なので

k_m の最小値を $k_{m'}$, 最大値を $k_{m''}$ と表す.

$$(M_x + iM_y)Y_{l,m''} = 0 \quad 3 \cdot 118$$

$$(M_x - iM_y)Y_{l,m'} = 0 \quad 3 \cdot 119$$

$$M_z (M_x + iM_y)Y_{l,m''} = (k_{m''} + \hbar)(M_x + iM_y)Y_{l,m''} = 0$$

3・118 の両辺に $M_x - iM_y$ をかけて

$$(M_x - iM_y)(M_x + iM_y)Y_{l,m''} = 0$$

$$(\text{左辺}) = \{M_x^2 + M_y^2 + i(M_x M_y - M_y M_x)\}Y_{l,m''}$$

$$= (M_x^2 + M_y^2 - \hbar M_z)Y_{l,m''}$$

$$= (M^2 - M_z^2 - \hbar M_z)Y_{l,m''}$$

$$= (k_l - k_{m''}^2 - \hbar k_{m''})Y_{l,m''} = 0$$

$$\text{よって } k_l = k_{m''}^2 + \hbar k_{m''} \quad 3 \cdot 120$$

同様に $(M_x - iM_y)Y_{l,m'} = 0$ に $(M_x + iM_y)$ をかけて

$$k_l = k_{m'}^2 - \hbar k_{m'} \quad 3 \cdot 121$$

3・120 と 3・121 より

$$k_{m''}^2 + \hbar k_{m''} = k_{m'}^2 - \hbar k_{m'}$$

$$(k_{m'} + k_{m''})(k_{m'} - k_{m''}) = \hbar(k_{m'} + k_{m''})$$

$$k_{m'} - k_{m''} \leq 0 \quad \text{かつ} \quad \hbar > 0 \quad \text{であるので} \quad \therefore k_{m'} + k_{m''} = 0$$

$$\underline{k_{m'} = -k_m}$$

$$k_{m'} - k_m \equiv 2l\hbar \text{ とおく}$$

$l ; 0$, 正の整数か半整数.

$$k_{m'} = l\hbar \quad k_m = -l\hbar$$

$$k_l = k_{m'}^2 + \hbar k_{m'} = l^2 \hbar^2 + \hbar(l\hbar) = l(l+1)\hbar^2$$

以上をまとめると

$$M^2 Y_{l,m} = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m}$$

$$M_z Y_{l,m} = m\hbar Y_{l,m}$$

$$m = \underbrace{l, l-1, \dots, -l}_{2l+1 \text{ 個}}$$

$l ; \text{整数} \rightarrow m ; \text{整数}$

$l ; \text{半整数} \rightarrow m ; \text{半整数となる.}$

(3) 昇降演算子を演算した結果

$$M^\pm Y_{l,m} = N \underset{\substack{\uparrow \\ \text{定数}}}{Y_{l,m\pm 1}}$$

$Y_{l,m}, Y_{l,m\pm 1}$ が規格化されると N が決まる.

$$N = \{l(l+1) - m(m\pm 1)\}^{1/2} \hbar$$

$$\int (M^\pm Y_{l,m})^* (M^\pm Y_{l,m}) d\tau = N^2 \int |Y_{l,m\pm 1}|^2 d\tau = N^2$$

$$\begin{aligned}
N^2 &= \int \left\{ (M_x \pm iM_y) Y_{l,m} \right\}^* (M_x \pm iM_y) Y_{l,m} \, d\tau \\
&= \left\{ (M_x \pm iM_y) Y_{l,m} \right\}^* M_x Y_{l,m} \, d\tau \pm i \int \left\{ (M_x \pm iM_y) Y_{l,m} \right\}^* M_y Y_{l,m} \, d\tau \\
&= \int_{Y_{l,m}} M_x^* \left\{ (M_x \pm iM_y) Y_{l,m} \right\}^* \, d\tau \pm i \int_{Y_{l,m}} M_y^* \left\{ (M_x \pm iM_y) Y_{l,m} \right\}^* \, d\tau \\
&\quad \uparrow \\
&\text{Hermite} \\
&= \int_{Y_{l,m}} \left\{ M_x^{*2} + M_y^{*2} \mp i(M_x^* M_y^* - M_y^* M_x^*) \right\} Y_{l,m}^* \, d\tau \\
&= \int Y_{l,m}^* \left\{ M_x^2 + M_y^2 \pm i(M_x M_y - M_y M_x) \right\} Y_{l,m} \, d\tau \\
&= \int Y_{l,m}^* \left\{ M^2 - M_z^2 \mp i\hbar M_z \right\} Y_{l,m} \, d\tau \\
&= \left\{ l(l+1) - m^2 \mp m \right\} \hbar^2 \\
&= \left\{ l(l+1) - m(m \pm 1) \right\} \hbar^2 \\
N &= \left\{ l(l+1) - m(m \pm 1) \right\}^{1/2} \hbar
\end{aligned}$$

あるいは

└──→ M^\pm の符号と同順

$$N^2 = (l \pm m + 1)(l \mp m) \hbar^2$$

V-2. 電子スピン

- ・原子分子の固有状態を規定する.
 - ・パウリの原理 Pauli principle
 - ・(量子状態間遷移の) 選択率 selection rules
- ・スピン角運動量 - 磁気モーメント - 磁気共鳴

1. 電子スピンの発見 Goudsmit and Uhlenbeck

電子のもつ性質

- (1) m_e 静止質量
- (2) e 素電荷 (電気素量)
- (3) スピン角運動量と磁気モーメント

原子スペクトルに現れる多重線

NaCl の炎色反応 D 線 は 2 本に分裂する.

|| doublet


その原因は, 電子が自転していると考えた. (しかし, このモデルでは定量的な説明は不可能だった.)

alkali-earth metals

| |||
singlet triplet

スペクトルの解析から電子スピンの角運動量は $+\frac{1}{2}\hbar$ か $-\frac{1}{2}\hbar$ であることが分かる.

古典電磁気学から,

 回転する荷電体は次のような磁気モーメントを持つ.

電子のもつ磁気モーメント

$$\left(\frac{e}{2m_e c} \right) \times \left(\pm \frac{1}{2} \hbar \right)$$

gyromagnetic ratio (磁気回転比)

ジャイロ (回転)

ところが実際の測定値は

$$\underbrace{2 \times \left(\frac{e}{2m_e c} \right)}_{\uparrow} \times \left(\pm \frac{1}{2} \hbar \right)$$

古典的には定量的に説明できない。

相対論的量子論 (Dirac 方程式) を解くと正しい解が出てくる。

↑

2.0023. (ただし, 「輻射場の反作用」から, 正確には2にならない.)

ESR (電子スピン共鳴) で重要

電子の磁気モーメントは, したがって

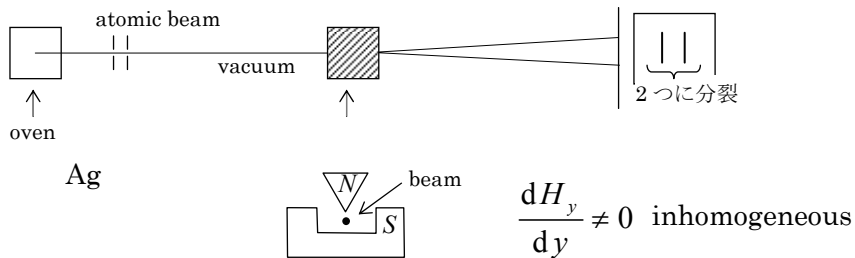
$$\underbrace{\beta_M \equiv \frac{e\hbar}{2m_e c}}_{\text{ボーア磁子}} = \text{Bohr magneton}$$

電子が磁気モーメントを持つ事実の実験的測定 (<E> p.125)

Stern-Gerlach の実験 (1922)

不均一な磁場を作って銀の原子ビームを通した。

原子が磁気モーメントを持つと, この原子に力が働く。



Ag の原子は磁気モーメントを持っていることが分かる。

Agの全軌道角運動量は0であることが分っている。

$${}^2S \text{ (S状態)} \quad \uparrow$$

(スペクトルを解析した結果)

したがって、電子の軌道運動に基づく磁気モーメントはない。

よってAgの磁気モーメントは5s¹電子が持つスピンの起因するものと考えられる。

2. 演算子, 波動関数, 固有値

◎ 電子スピンの角運動量演算子

Pauli のスピン行列

\hat{S} : ベクトル演算子 (x, y, z)

$$\left. \begin{aligned} S_x &= \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ S_y &= \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \\ S_z &= \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned} \right\} \text{エルミート演算子になっている.}$$

角運動量に関する交換関係が満たされている。

$$\vec{S} \times \vec{S} = i\hbar \vec{S}$$

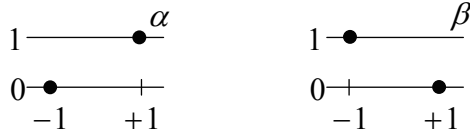
◎ スピンの波動関数

$$\uparrow \quad \alpha \quad \alpha(+1)=1 \quad \alpha(-1)=0$$

$\sigma \longrightarrow \uparrow$

$$\downarrow \quad \beta \quad \beta(+1)=0 \quad \beta(-1)=1$$

◎ スピン座標 σ ($\sigma = \pm 1$ しかとらない)



ベクトルで表すと,

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \left. \begin{array}{l} \leftarrow \sigma = +1 \\ \leftarrow \sigma = -1 \end{array} \right\} \text{に対する成分}$$

◎固有値など

$$\left\{ \begin{array}{ll} \hat{S}_x \alpha = \frac{\hbar}{2} \beta & \hat{S}_x \beta = \frac{\hbar}{2} \alpha \\ \hat{S}_y \alpha = \frac{i\hbar}{2} \beta & \hat{S}_y \beta = -\frac{i\hbar}{2} \alpha \\ \hat{S}_z \alpha = \frac{\hbar}{2} \alpha & \hat{S}_z \beta = -\frac{\hbar}{2} \beta \end{array} \right.$$

α, β は S_z の eigenfunction になっている.

昇降演算子

$$\hat{S}^{\pm} \equiv \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$$

$$\hat{M}^{\pm} Y_{l,m} = [l(l+1) - m(m \pm 1)]^{\frac{1}{2}} \hbar Y_{l,m \pm 1}$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} S^+ \alpha = 0 & S^- \alpha = \hbar \beta \\ S^+ \beta = \hbar \alpha & S^- \beta = 0 \end{array} \right.$$

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = S^+ S^- + S_z^2 - \hbar S_z$$

$$S_x^2 \alpha = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 \alpha \quad S_x^2 \beta = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 \beta$$

$$S_y^2 \alpha = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 \alpha \quad S_y^2 \beta = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 \beta$$

$$S_z^2 \alpha = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 \alpha \quad S_z^2 \beta = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 \beta$$

よって

$$S^2 \alpha = \frac{3}{4} \hbar^2 \alpha \quad S^2 \beta = \frac{3}{4} \hbar^2 \beta$$

一般に交換関係 (p.146) を満たす M について,

$$M^2 Y_{l,m} = l(l+1) \hbar^2 Y_{l,m} \text{ である.}$$

スピン角運動量の量子数

	S	m_s
α	1/2	1/2
β	1/2	-1/2

$\hookrightarrow 2S+1=2$
 a, β

3. Pauli の原理

原子の波動関数

1 電子 AO の積

$$\underbrace{n \quad l \quad m \quad \sigma}_{\text{量子数}}$$

$$\varphi(n, l, m, \sigma | i) \quad \text{1 電子 AO}$$

\uparrow 電子の番号

Pauli の原理は次のように表される.

n, l, m, σ が同じ値 (量子数) をとるような AO に入る電子はただ 1 個である.

別の表現:

波動関数は任意の 2 個の電子の取りかえに対して反対称である.

同一粒子, identical particle 区別しようとしても区別できない粒子

同一粒子の取りかえ permutation

Hamiltonian \hat{H} は permutation に対して対称 (不変) である. 自明
 よって \hat{H} と permutation \hat{X} とは可換である.

$$\hat{X} \hat{H} = \hat{H} \hat{X}$$

◎ $\hat{X} \quad 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 1$

$$\hat{X} \psi(1, 2) = \psi(2, 1) = x \psi(1, 2)$$

$$\hat{X}^2 \psi(1, 2) = \hat{X} \psi(2, 1) = \psi(1, 2)$$

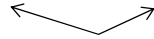
$$= \hat{X}x\psi(1,2) = x^2\psi(1,2)$$

$$\therefore x^2 = 1 \quad x = \pm 1$$

$$\psi(2,1) = \pm\psi(1,2)$$

↑

すなわち、すべての波動関数は粒子の交換に対し対称かまたは反対称である。



どちらであるかは実験で決まる。

実験の結果

整数スピンを持つ粒子 → 対称 (^{14}N 核, 光子, α 粒子, ^2D 核)

半整数スピンを持つ粒子 → 反対称 (電子, 中性子, 陽子, ^{19}F 核)

s . Bose-Einstein 統計に従う粒子 (対称) **Boson** ボソン

as . Fermi-Dirac 統計に従う粒子 (反対称) **Fermion** フェルミオン

(例) 2 電子系

1, 2 電子の空間座標, スピン座標

4 (1, 2) 軌道×スピン波動関数
(spin orbital)

$\psi(1,2)$ を 1 電子軌道の積で表わす場合, $\psi(1,2) = \varphi_1(1)\varphi_2(2)$ とは書けない。

↑

(理由: 電子の取り換えに対して反対称になっていないので. 電子 1 と 2 は同等でない.)

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)]$$

とすれば電子 1, 2 に対し同等で, しかも交換に対して反対称になる。

ここで, φ_1, φ_2 の 1,2 は軌道の番号, () 内の 1,2 は電子の番号である。

$\varphi_1 = \varphi_2$ とすると, $\psi(1,2) = 0$ となってしまう。すなわち, 電子 1, 2 は同じ「スピン軌道」を占めることはできない。(Pauli の原理)

4. 行列式による表現

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) \end{vmatrix}$$

一電子スピン軌道関数の積を, Pauli の原理に従って行列式の形に表わしたとき, これを Slater 行列式という。多電子系の波動関数を一電子近似で扱うとき, いつも Slater 行列式の形に表わされる。

N 電子系

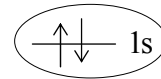
$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}$$

N 行 N 列の行列式で、行列式の性質から番号を取り換えると ψ の符号が変わる.

(例) He 原子の基底状態 $(1s)^2$

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\alpha(1) & \varphi_{1s}(2)\alpha(2) \\ \varphi_{1s}(1)\beta(1) & \varphi_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

Slater 行列式と右のようなモデルが 1 対 1 に対応する.



Slater 行列式を軌道部分とスピン部分とに分けて書くことができる。(共通因数をくり出すことがある.)

$$\psi(1,2) = \varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2) \left(\frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix} \right)$$

復習, 多電子系の考え方

1. orbital angular momentum
 - spin angular momentum
- } → 合成された角運動量
↓
エネルギー, 波動関数

2. Pauli の原理

3. 1 電子波動関数の積を使って全波動関数を表わす.

Slater 行列式

電子スピンの角運動量

\vec{S} ベクトル演算子

Schrödinger 方程式 (非相対論) の範囲では現れない.

Dirac 方程式 (相対論) には自然に含まれる.

Slater determinant

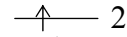
$$\psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p \hat{P} \varphi_1(1) \varphi_2(2) \cdots \varphi_N(N)$$

ここで, \hat{P} は同一粒子の permutation 示す演算子. \hat{P} が奇数回の permutation ならば $p=1$, 偶数回ならば $p=0$.

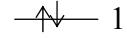
- (1) 一電子近似である. すなわち, 個々の電子の波動関数の積で表現されている.
- (2) Pauli の原理を表わしている.

(3) したがって, Pauli の排他律を満たしている

(4) すべての電子は同等の扱いを受けている.



(5) 電子配置図と一対一対応している.



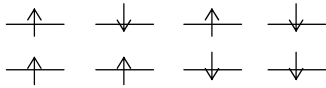
(6) ある原子または分子の波動関数が Slater 行列式の一次結合の形に表わされることがある. (閉殻の外に 2 個以上の電子または hole があるとき)

例 He 原子

$(1s)^2$ 基底状態 $\psi_g(1, 2)$

$$\begin{aligned} \uparrow \downarrow \quad 1s \\ \psi_g(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{1s}(1)\alpha(1) & \phi_{1s}(2)\alpha(2) \\ \phi_{1s}(1)\beta(1) & \phi_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2) \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix} \right\} \\ &= \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2) \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \right\} \end{aligned}$$

$(1s)(2s)$ 励起状態 (最低) $\psi_{el}(1, 2)$



$\alpha\alpha$

$$\begin{aligned} \psi_{el}(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{1s}(1)\alpha(1) & \phi_{1s}(2)\alpha(2) \\ \phi_{2s}(1)\alpha(1) & \phi_{2s}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) - \phi_{2s}(1)\phi_{1s}(2)) \alpha(1)\alpha(2) \end{aligned}$$

スピン角運動量演算子の固有値

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$$

$$(S_x = S_{x1} + S_{x2} \quad \text{etc.})$$

$$\begin{aligned} S_z \alpha(1)\alpha(2) &= (S_{z1} + S_{z2}) \alpha(1)\alpha(2) = S_{z1} \alpha(1)\alpha(2) + S_{z2} \alpha(1)\alpha(2) \\ &= \left(\frac{1}{2} \hbar \alpha(1) \right) \alpha(2) + \alpha(1) \left(\frac{1}{2} \hbar \alpha(2) \right) \\ &= \hbar \alpha(1)\alpha(2) \end{aligned}$$

同様にして

$$S_z \alpha(1) \beta(2) = \frac{1}{2} \hbar \alpha(1) \beta(2) + \left(-\frac{1}{2} \hbar \beta(2) \right) \alpha(1) = 0$$

$$S_z \beta(1) \alpha(2) = 0$$

$$S_z \beta(1) \beta(2) = -\hbar \beta(1) \beta(2)$$

一般に多電子系で α が n_α 個, β が n_β 個あるとき, S_z の固有値は $\frac{1}{2} \hbar (n_\alpha - n_\beta)$ になる.

$$S^2 \alpha(1) \alpha(2) = \left[(S_{x1} + S_{x2})^2 + (S_{y1} + S_{y2})^2 + (S_{z1} + S_{z2})^2 \right] \alpha(1) \alpha(2)$$

として計算しても求められるが, 昇降演算子を使って

$$S^2 \alpha(1) \alpha(2) = \left[(S_1^+ + S_2^+) (S_1^- + S_2^-) + (S_{z1} + S_{z2})^2 - \hbar (S_{z1} + S_{z2}) \right] \alpha(1) \alpha(2)$$

$$= (S_1^+ + S_2^+) \hbar (\beta(1) \alpha(2) + \alpha(1) \beta(2)) + (S_{z1} + S_{z2}) \hbar \alpha(1) \alpha(2) - \hbar^2 \alpha(1) \alpha(2)$$

$$= \hbar^2 (\alpha(1) \alpha(2) + \alpha(1) \alpha(2)) + \hbar^2 \alpha(1) \alpha(2) - \hbar^2 \alpha(1) \alpha(2)$$

$$= 2\hbar^2 \alpha(1) \alpha(2) \text{ としてもよい. } 2 = S(S+1) \text{ なので, } S=1 \text{ に相当する.}$$

$$\left. \begin{array}{l} \uparrow \frac{1}{2} \\ \uparrow \frac{1}{2} \end{array} \right\} \text{合成すると 1 になる}$$

$$H.T. \quad S^2 \alpha(1) \beta(2) = \hbar^2 (\alpha(1) \beta(2) + \beta(1) \alpha(2))$$

$$S^2 \beta(1) \alpha(2) = \hbar^2 (\alpha(1) \beta(2) + \beta(1) \alpha(2))$$

$$S^2 \beta(1) \beta(2) = 2\hbar^2 \beta(1) \beta(2) \quad \text{となることを示せ.}$$

$$\left. \begin{array}{l} \alpha(1) \alpha(2) \\ \alpha(1) \beta(2) \\ \beta(1) \alpha(2) \\ \beta(1) \beta(2) \end{array} \right\} \text{を基底とする } S^2, S_z \text{ の行列は}$$

orthonormal

$$\int \alpha(1)^* \alpha(1) d\tau = (1, 0) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1 \quad \text{normalized}$$

$$\int \alpha(1)^* \beta(1) d\tau = (1, 0) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0 \quad \text{orthogonal}$$

$$(S_z) = \begin{pmatrix} \hbar & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\hbar \end{pmatrix} \quad \text{対角形}$$

$$(S^2) = \begin{pmatrix} 2\hbar^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \hbar^2 & \hbar^2 & 0 \\ 0 & \hbar^2 & \hbar^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\hbar^2 \end{pmatrix} \quad \text{一部が非対角形である.}$$

$\begin{Bmatrix} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \end{Bmatrix}$ はそれぞれ S_z , S^2 の固有関数になっている.

$\begin{Bmatrix} \alpha(1)\beta(2) \\ \beta(1)\alpha(2) \end{Bmatrix}$ S_z の固有関数ではあるが, S^2 の固有関数ではない.

固有値は $\hbar^2 \begin{vmatrix} 1-x & 1 \\ 1 & 1-x \end{vmatrix} = 0$

$\therefore (1-x)^2 - 1 = 0$ として

$x = 2, 0$ と求められる.

すなわち $2\hbar^2$ または 0 が, いずれも S^2 の固有値である.

$$\begin{matrix} \uparrow & \uparrow \\ S=1 & S=0 \end{matrix}$$

(S^2) の中心部分は

$2\hbar^2$	0
0	0

となるはずである.

固有関数は

$$S=1 \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \}$$

$$S=0 \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \}$$

と求められる.

$$\hat{S}^2 \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \} = 2\hbar^2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \}$$

$$\hat{S}^2 \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \} = 0$$

よって第1励起状態の固有値は,

	S (\hat{S}^2 の固有値)	M_S (\hat{S}_z の固有値)
$\alpha(1)\alpha(2)$	1 $2\hbar^2$	1 \hbar
$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \}$	1 $2\hbar^2$	0 0
$\beta(1)\beta(2)$	1 $2\hbar^2$	-1 $-\hbar$
$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \}$	0 0	0 0

角運動量の合成則

$$\vec{M}_1 + \vec{M}_2 = \vec{M}$$

($\vec{M}_1^2 \rightarrow l_1, \vec{M}_2^2 \rightarrow l_2$) を合成すると

$$M^2 \rightarrow l = l_1 + l_2, \dots, |l_1 - l_2|$$

\uparrow
 l_1

\uparrow
 l_2

\uparrow
 l_1

\downarrow
 l_2

S が決まると M_S は $2S+1$ 個の値をとる

(角運動量演算子の一般則)

$S=1$ 3つの独立な波動関数 (三重項状態) triplet

$S=0$ 1つ " (一重項状態) singlet

He (1s)²

の波動関数のスピン角運動量演算子

(1s)(2s)

\hat{H} と \hat{S}^2, \hat{S}_z は可換である. (非常によい近似で)

\hat{H} = 電子の運動エネルギー + 核-電子の静電ポテンシャル
 + 電子-電子の静電ポテンシャル

$\underbrace{\hspace{10em}}$
 スピンを含まない.

\hat{S}^2 , \hat{S}_z は電子スピンの波動関数のみに演算する。(座標の関数)

→ \hat{H} は \hat{S}^2 , \hat{S}_z と可換 → \hat{H} の固有関数と \hat{S}^2 , \hat{S}_z の固有関数は同じものになりうる.

\hat{H} の固有状態 (定常状態) を記述するのに, 電子スピンの量子数 S , M_s を使うことができる. ある分子の定常状態をスピン量子数 S を用いて表わすことがある.

$2S+1$ (その系のスピン多重度)

ある S に対応する M_s は $S, S-1, \dots, -S$

$S=0$ 一重項 singlet

$S=1/2$ 二重項 doublet

$S=1$ 三重項 triplet

$S=3/2$ 四重項 quartet

基底状態

$$\uparrow\downarrow \text{--- } 1s$$

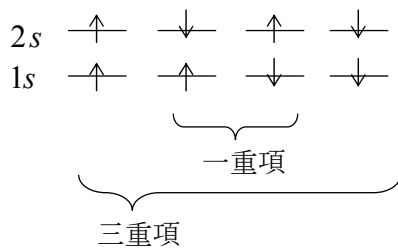
$$\psi_{\text{基底}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{1s}(2)\alpha(2) \\ \psi_{1s}(1)\beta(1) & \psi_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

電子 1, 2 の交換 軌道 (対称) × スピン (反対称) = 全波動関数 (反対称)

$$S^2\psi_{\text{基底}} = 0 \qquad S_z\psi_{\text{基底}} = 0$$

だから $S=0$ $M_s=0$ 一重項状態

励起状態



$$\begin{array}{l} \psi_1 = (1s\alpha, 2s\alpha) \\ \psi_2 = (1s\alpha, 2s\beta) \\ \psi_3 = (1s\beta, 2s\alpha) \\ \psi_4 = (1s\beta, 2s\beta) \end{array} \quad \left(\begin{array}{l} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{array} \right)$$

を基底とする規格直交系を考える.

1s, 2s がそれぞれ 1 つずつだから (L が違うので) L^2 について対角化する必要はない。(はじめから対角), S^2 についてだけ対角化して term を求めている.

$$\hat{S}^2 \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} \quad (\text{p. 154 参照})$$

	S	M_S		
ψ_1	1	1	}	三重項
$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 + \psi_3)$	1	0		
ψ_4	1	-1		
$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 - \psi_3)$	0	0	一重項	…(1s) ² の時と同じ形の波動関数である.

軌道部分は S が同じならばみな同じ.

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 + \psi_3) = \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)] \right\} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \right\}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 - \psi_3) = \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) + 1s(2)2s(1)] \right\} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \right\}$$

(問題) 上の 2 式を証明せよ. なぜこのように書けるか? (ヒント) 電子配置図を書いてみる.

三重項の波動関数

$$\left. \begin{matrix} \psi_1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 + \psi_3) \\ \psi_2 \end{matrix} \right\} = \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]}_{\text{軌道部分反対称}} \left\{ \begin{matrix} \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{matrix} \right\}$$

全体として反対称 (Pauli)

スピン部分対称

一重項の波動関数

基底状態 (1s)² と同様に, (全体は反対称) = (軌道部分対称) × (スピン部分反対称)

行列の対角化

$$\begin{pmatrix} \psi_2 \\ \psi_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{unitary 変換}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

に $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$ をかける

三重項波動関数の求め方の別解

S_z の固有値が最も大きいものを考える.

$$S_1 = 1/2 \quad S_2 = 1/2 \rightarrow S = 1$$

$S_z = S_{z1} + S_{z2}$, ψ が S_{z1} , S_{z2} の固有関数であれば

$$\hat{S}_z \psi = (S_{z1} + S_{z2}) \psi = \hbar (M_{S1} + M_{S2}) \psi$$

よって $\hat{S}_z \psi = M_s \hbar \psi \quad M_s = M_{S1} + M_{S2}$

ψ として各成分の固有関数の積をとると, S_z の量子数 M_s は各固有値 M_{s_i} の和となる.

最大の M_s を与える状態は $\psi_{1,1}$ である.

(必ず 1 つ存在する) $\psi_{1,1} = \dots [\alpha(1)\alpha(2)] \rightarrow M_s = 1$

M_s の最大は $1 \rightarrow S = 1 \rightarrow$ 三重項であることが分かる.

次に step-down operator を使う. $S^- = S_x + iS_y$

$$S^- \psi_{1,1} = [1(1+1) - 1(1-1)]^{1/2} \hbar \psi_{1,0} = \sqrt{2} \hbar \psi_{1,0}$$

$$\psi_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2} \hbar} S^- \psi_{1,1} = \frac{1}{\sqrt{2} \hbar} \{S_1^- [\alpha(1)\alpha(2)] + S_2^- [\alpha(1)\alpha(2)]\}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [\hbar \beta(1)\alpha(2) + \hbar \alpha(1)\beta(2)]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) \quad S^- = S_1^- + S_2^-$$

↑ 軌道部分は共通なので省略

同様にして

$$S^- \psi_{1,0} = [1(1+1) - 0(1-0)]^{1/2} \hbar \psi_{1,-1} = \sqrt{2} \hbar \psi_{1,-1}$$

$$\psi_{1,-1} = \frac{1}{\sqrt{2} \hbar} S^- \psi_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2} \hbar} \frac{1}{\sqrt{2}} \{S_1^- \alpha(1)\beta(2) + S_1^- \beta(1)\alpha(2) + S_2^- \alpha(1)\beta(2) + S_2^- \beta(1)\alpha(2)\}$$

$$= \frac{1}{2 \hbar} \{\hbar \beta(1)\beta(2) + \hbar \beta(1)\beta(2)\} = \beta(1)\beta(2)$$

一重項波動関数の作り方

$$S = 0 \quad M_s = 0$$

・系の自由度 (独立な波動関数の数) を考える.

一電子系 $\alpha \quad \beta \quad 2$

二電子系 $2 \times 2 = 4$

すでに三重項が出ているから、もう 1 つ (一重項) が出るはずである。
 ところで $(S=1, M_S=0)$ と $(S=0, M_S=0)$ とは直交するから、
 $\alpha\beta$ で対称 \leftrightarrow 反対称より

$$\psi_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad \text{が決まる。}$$

5. 角運動量の合成の一般則

$$\vec{M} = \vec{M}_1 + \vec{M}_2$$

$$M_1^2 Y_{l_1, m_1} = l_1(l_1+1)\hbar^2 Y_{l_1, m_1} \quad \text{など}$$

$$l_1 \text{ を決めると } m_1 = l_1, l_1-1, \dots, -l_1 \quad 2l_1+1 \text{ 個}$$

$$l_2 \quad m_2 = l_2, l_2-1, \dots, -l_2 \quad 2l_2+1 \text{ 個}$$

一般には $(2l_1+1)(2l_2+1)$ 個の独立な基底で合成された角運動量の波動関数が作られる。

$$M^2 Y_{l, m} = l(l+1)\hbar^2 Y_{l, m}$$

一般にはただし、

$$Y_{l, m} = \sum_{m_1, m_2} C Y_{l_1, m_1} Y_{l_2, m_2}$$

l はどうするだろうか。

M_z に着目して、 m の最大値は $l_1 + l_2$ であることがわかる。

($\because m = m_1 + m_2$, m_1, m_2 の最大値はそれぞれ l_1, l_2)

l の最大値によって、 $l_1 + l_2$ である。

m のとりうる値は 1 つの l について $2l+1$ 個だから

$$\sum_x^{l_1+l_2} (2l+1) = (2l_1+1)(2l_2+1)$$

これを解いて $x = |l_1 - l_2|$

よって l のとりうる値は

$$l = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$

で、このそれぞれについて

$$m = l, l-1, \dots, -l, (2l+1) \text{ 個}$$

$$Y_{l, m} = \sum_{m_1, m_2} C Y_{l_1, m_1} Y_{l_2, m_2} \quad \text{において}$$

$M_z = M_{z1} + M_{z2}$ を利用すると、 M_z と M_{z1}, M_{z2} は可換なので、 $Y_{l, m}$ は M_{z1}, M_{z2} の固有

関数でもある.

$$M_z Y_{l,m} = M_{z1} Y_{l,m} + M_{z2} Y_{l,m} = m_1 \hbar Y_{l,m} + m_2 \hbar Y_{l,m} = (m_1 + m_2) \hbar Y_{l,m}$$

$$\therefore m = m_1 + m_2$$

m については, 合成されたものはもとの量子数の和になる.

したがって, m のとりうる値は

$$l_1 + l_2, \dots, -l_1 - l_2$$

これより, たとえば

$$Y_{l_1+l_2, l_1+l_2} = Y_{l_1, l_1} Y_{l_2, l_2}$$

$$Y_{l_1+l_2, -(l_1+l_2)} = Y_{l_1, -l_1} Y_{l_2, -l_2}$$

しかないことが分かる. よって $l_1 + l_2$ のときの m は

$$\left. \begin{array}{cc} l_1 + l_2 & l_1 + l_2 \\ l_1 + l_2 & l_1 + l_2 - 1 \\ \vdots & \vdots \\ l_1 + l_2 & -(l_1 + l_2) \end{array} \right\} 2(l_1 + l_2) + 1 \text{個}$$

これは昇降演算子 $M^\pm = M_x \pm iM_y$ を $Y_{l_1+l_2, l_1+l_2}$ に演算することによって

$$Y_{l_1+l_2, m} = \sum \boxed{\text{ }} Y_{l_1, m_1} Y_{l_2, m_2}$$

がつくれることを意味する.

$l = l_1 + l_2 - 1$ などとも考えると,

$$l = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2|$$

$$m = \left\{ \begin{array}{ccc} l_1 + l_2 & & \\ l_1 + l_2 - 1 & l_1 + l_2 - 1 & \\ l_1 + l_2 - 2 & l_1 + l_2 - 2 & l_1 + l_2 - 2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \quad \dots \\ -(l_1 + l_2) + 2 & -(l_1 + l_2) + 2 & -(l_1 + l_2) + 2 \\ -(l_1 + l_2) + 1 & -(l_1 + l_2) + 1 & \\ -(l_1 + l_2) & & \end{array} \right.$$

2つの異なる固有値 l をもつ基底は独立.

$m = l_1 + l_2 - 1$ には二つの基底が存在する。(これらは l が違うから直交する.)

$$\square M^{-1} Y_{l_1, l_1} Y_{l_2, l_2} = Y_{l_1+l_2, l_1+l_2-1}$$

$$= \square Y_{l_1, l_1-1} Y_{l_2, l_2} + \square Y_{l_1, l_1} Y_{l_2, l_2-1}$$

↑
この係数を適当に選ぶと, これら二つの基底の一次結合をとって,

$Y_{l_1+l_2, l_1+l_2-1}$ のみでなく, $Y_{l_1+l_2-1, l_1+l_2-1}$ も決めることができる.

$m = l_1 + l_2 - 2$ には三つの(たがいに直交する)基底が存在する.

$$\left\{ \begin{array}{ll} l_1, l_1 & l_2, l_2-2 \\ l_1, l_1-1 & l_2, l_2-1 \\ l_1, l_1-2 & l_2, l_2 \end{array} \right\}$$

- 上の基底を使って, M^2 の行列を対角化して求める.
- または $l = l_1 + l_2$, $l = l_1 + l_2 - 1$ で $m = l_1 + l_2 - 2$ の基底と直交するように一次結合の係数を決めると, $l_1 + l_2 - 1$, $l_1 + l_2 - 2$ が求められる.

ところが, 全体の独立な基底の数は $(2l_1+1)(2l_2+1)$ 個であるから, l のとりうる係数にも限りがある. l の下限を x とすると

$$\sum_x^{l_1+l_2} (2l+1) = (2l_1+1)(2l_2+1)$$

を解けばよい. $x = |l_1 - l_2|$ となる.

(問) これを計算せよ.

物理的意味:

$$\begin{array}{ccc} \uparrow l_1 & \uparrow l_2 & \text{と加えると} \\ & & \uparrow l_2 \text{ が最大で} \\ & & \uparrow l_1 \\ & & l_1 + l_2 \\ & & \downarrow l_2 \text{ が最小} \\ & & \downarrow l_1 \\ & & |l_1 - l_2| \end{array}$$

古典的には, l_1 と l_2 は任意の角で(連続的に)合成できるが, 量子力学ではこれが不連続な値をとる.

(例) He (1s) (2s)

$$S = \frac{1}{2} \quad M_s = \frac{1}{2}, \quad -\frac{1}{2}$$

$$\alpha \quad \beta$$

$$l_1 + l_2 = 1 \quad |l_1 - l_2| = 0$$

l を S , m を M_s と書くと,

$S=1$ triplet 0 singlet	} について		
		$S=1$	$S=0$
$M_s = 1$		$\alpha\alpha$	
0		$\frac{1}{2}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$\frac{1}{2}(\alpha\beta - \beta\alpha)$
-1		$\beta\beta$	
		$(2S+1)=3$	$(2S+1)=1$

独立な基底の数

$$(2l_1+1)(2l_2+1) = \left(2 \cdot \frac{1}{2} + 1\right) \left(2 \cdot \frac{1}{2} + 1\right) = 4 \quad 3+1=4$$

三つのスピン系 :

2 スピン系と 1 スピン系の合成

(Pauli の原理が働く時は, その一部の Slater 行列式は 0 となって, 許されなくなる)

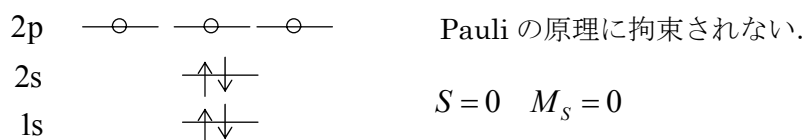
結論 (Pauli の条件なしの場合)

$$\begin{array}{lcl}
 l_1=1 & l_2=\frac{1}{2} & \longrightarrow l=\frac{3}{2} \quad \text{quartet} \quad 1 \text{ 組} \\
 & & \searrow \\
 l_1=0 & l_2=\frac{1}{2} & \longrightarrow l=\frac{1}{2} \quad \text{doublet} \quad 2 \text{ 組}
 \end{array}$$

(問) 独立な基底の数に対応することを確認せよ.

$$\begin{array}{l}
 2 \times \frac{3}{2} + 1 = 4 \\
 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2 \\
 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2 \\
 2^3 = \underline{\underline{8}}
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{l}
 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2 \\
 2^3 = \underline{\underline{8}}
 \end{array}$$

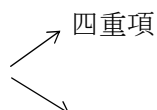
(例) N 原子 $(1s)^2(2s)^2(2p_x)(2p_y)(2p_z)$



3 つの電子系 (Pauli の原理に拘束されない)

2 つの電子スピンの合成 → 三重項, 一重項

→ これにさらにもう一つ電子スピンを合成



三重項

一重項 → 二重項

二重項

」復習

Slater 行列式の一例

$$\begin{array}{ccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \alpha & \alpha & \alpha \end{array} \quad \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \phi_{2px}\alpha(1) & \phi_{2px}\alpha(2) & \phi_{2px}\alpha(3) \\ \phi_{2py}\alpha(1) & \phi_{2py}\alpha(2) & \phi_{2py}\alpha(3) \\ \phi_{2pz}\alpha(1) & \phi_{2pz}\alpha(2) & \phi_{2pz}\alpha(3) \end{vmatrix} \equiv \alpha\alpha\alpha$$

独立な (スピン) 波動関数は 2^3 個存在する.

$\alpha\alpha\alpha \quad \alpha\alpha\beta \quad \alpha\beta\alpha \quad \beta\alpha\alpha$

← 下の 4 つは上の $\alpha \leftrightarrow \beta$ で作られる.

$\alpha\beta\beta \quad \beta\alpha\beta \quad \beta\beta\alpha \quad \beta\beta\beta$

スピンのみを考えて, L を考えていない. L と S を一緒に考えると, $(2p)^3$ として $(2p_x)(2p_y)(2p_z)$ に限定しなければ, ${}_6C_3 = 20$ 通りの組み合わせがあり, ${}^4S, {}^2D, {}^2P$ が出てくる.

(1) S_z の固有値で, 直交する波動関数の値を見つける.

$$M_s = (n\alpha - n\beta) \times \frac{1}{2} \text{ で } M_s \hbar \text{ が } S_z \text{ の固有値を与える.}$$

$$\begin{array}{ccc} \alpha\alpha\alpha & \frac{3}{2} & \\ \alpha\alpha\beta & \alpha\beta\alpha & \beta\alpha\alpha & \frac{1}{2} & \text{など} \end{array}$$

異なる固有値に属する固有関数は直交するから,

$(\alpha\alpha\alpha)$
 $(\alpha\alpha\beta, \alpha\beta\alpha, \beta\alpha\alpha)$ といた組は独立で.

α と β の数の同じものの組からできるものはたがいに直交する.

(2) M_s の最大値は S である. S を決めると M_s は

$$M_s = S, S-1, \dots, -S+1, -S \quad (2S+1) \text{ 個だから}$$

	M_s	S	必然的に $S = \frac{3}{2}$ の固有関数になっている ($M_s = S$ のときは 1 つのみ)
$\alpha\alpha\alpha$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	

$\alpha\alpha\beta$	$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{array} \right\}$
$\alpha\beta\alpha$	
$\beta\alpha\alpha$	

$\alpha\beta\beta$	$\left. \begin{array}{l} -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\}$
$\beta\alpha\beta$	

$$\begin{array}{c}
 \beta\beta\alpha \\
 \hline
 \beta\beta\beta \quad -\frac{3}{2} \quad \frac{3}{2} \leftarrow \text{一番上と同様} \\
 \left(\begin{array}{c} 1 \\ \vdots \\ 8 \end{array} \right) = \left(\begin{array}{ccc|ccc}
 \hline
 \text{斜線} & & 0 & & 0 \\
 0 & \text{斜線} & 0 & & 0 \\
 \hline
 0 & 0 & \text{斜線} & & 0 \\
 \hline
 0 & 0 & 0 & & \text{斜線} \\
 \hline
 \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \alpha\alpha\alpha \\ \vdots \\ \beta\beta\beta \end{array} \right)
 \end{array}$$

以上により、 $S = \frac{3}{2}$ の $M_s = \pm \frac{3}{2}$ の基底が決まった。

(3) 次に $\alpha\alpha\beta$, $\alpha\beta\alpha$, $\beta\alpha\alpha$ を基底として S^2 の行列を作り、それを対角化する。

これらは、 M_s がすべて $\frac{1}{2}$ だから

$$\left. \begin{array}{l}
 S = \frac{3}{2} \quad M_s = \frac{1}{2} \quad \leftarrow \text{が 1 つ} \\
 S = \frac{1}{2} \quad M_s = \frac{1}{2} \quad \leftarrow \text{が 2 つ}
 \end{array} \right\} \text{作られる.}$$

(問) 実行せよ。

(ヒント) S^2 を S^+ , S^- , S_z で書いて、これを $\alpha\alpha\beta$ などに演算してみる。

$$S = \frac{3}{2}, \quad M_s = \frac{1}{2} \text{ の波動関数}$$

$$\frac{1}{\sqrt{3}}(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha)$$

これに \hat{S}^2 を演算すると、固有値は $\frac{15}{4}\hbar^2 = \frac{3}{2}\left(\frac{3}{2}+1\right)\hbar^2$ になる。

(別解) $S = \frac{3}{2}$ $M_s = \frac{3}{2}$ の基底 $\alpha\alpha\alpha$ に S^- を演算すると、上の $(S = \frac{3}{2}, M_s = \frac{1}{2})$ の波

動関数が出る。

$$S^- \alpha\alpha\alpha = \frac{\hbar}{2}(\beta\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha + \alpha\alpha\beta)$$

$\frac{1}{\sqrt{3}}(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha)$ と直交するものとして $S = \frac{1}{2}$, $M_s = \frac{1}{2}$ の波動関数 (二つ

ある) は、

$$\frac{1}{\sqrt{6}}(2\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha)$$

と求められる。(係数を c_i とおいて直交条件から出せる.)

これらに S^2 を演算すると, 固有値は $\frac{3}{4}\hbar^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2$ となる.

α と β を取りかえると, $M_s = -\frac{1}{2}$ の三つの波動関数も出る.

V - 3 原子の多重項構造

1. 多電子系 (原子) のハミルトニアン (<E> p.128)

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum \nabla_i^2 - \underbrace{\sum \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \dots}_{\text{静電相互作用}}$$

ここにつく項のうち重要なのはスピン軌道相互作用である. (<E> p.152, 9・78)

$$H_{\text{so}} = \sum_i \xi_i(r_i) \bar{L}_i \cdot \bar{S}_i \quad (\text{微細構造と呼ばれる項})$$

fine structure

Spin-orbit \nearrow r_i の関数 \nearrow \bar{L}_i \nearrow \bar{S}_i \nearrow 電子 i のスピン角運動量演算子

電子 i の軌道角運動量演算子

$$\bar{L}_i = \frac{\hbar}{i} \bar{r}_i \times \bar{\nabla}_i$$

$$\xi_i(r_i) = \frac{1}{2mc^2} \frac{1}{r_i} \frac{\partial V(r_i)}{\partial r_i}$$

他に, 核スピンの影響, (超微細構造 hyperfine structure), 外部電磁場との相互作用 (Zeeman 効果, Stark 効果) などによる項もつく.

静電相互作用だけを考えると, そのハミルトニアンを \hat{H}_{es} (electrostatic) とすると,

\hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 , \hat{S}_z は \hat{H}_{es} と可換である.

$\bar{L} = \sum_i \bar{L}_i$ それぞれの電子のもつ軌道角運動量を合成したもの.

$\bar{S} = \sum_i \bar{S}_i$ 同様

(証明) \hat{S}^2 , \hat{S}_z については自明 (スピン座標に関する項は \hat{H}_{es} に含まれていない.)

\hat{L}^2 について, 第1回の演習 (2) で第2項まで可換であることを証明した.

\hat{L}_z も同様にして <E> p. 3・99 から出発して第1, 2項まで証明できる.

〈E〉 p. 134 $\sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ と \hat{L}^2 , \hat{L}_z との交換関係

- \hat{H}_{es} の固有関数は, L^2 , L_z , S^2 , S_z の固有関数で表される.
- \hat{H}_{es} が正しいハミルトニアンであるとする, L^2 , L_z , S^2 , S_z の量子数は保存される. これらを L , M_L , S , M_S とすると, これらにより, 静電的ハミルトニアンの (近似的) 定常状態 (固有状態) を表わすことができる.
- M_L と M_S は H_{es} の固有値に関係しない.

(証) 〈E〉 p. 140

$$\int \psi_{ML}^* H_{es} \psi_{ML} d\tau$$

$$\psi' = NL^\pm \psi_{ML}^* \text{ は } M_L \pm 1 \text{ の固有関数で}$$

$$\int \psi'^* H_{es} \psi' d\tau \text{ は } (H_{es} \text{ が Hermitian operator であることと}$$

$$L_x, L_y, L_z \text{ が } H_{es} \text{ と可換であることを使うと) 上と同じになる.}$$

よって, H_{es} の縮重度は, ある L , S を決めると, $(2L+1)(2S+1)$ 個である.

L と S によって, 決められた原子の固有状態を多重項 (multiplet) とよぶ.

表わし方 \square (L の記号)

$$\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{スピンの多重度} \\ 2S+1 \end{array} \quad \begin{array}{c} \uparrow \\ L \\ \text{記号} \end{array} \quad \begin{array}{|c} 0, 1, 2, 3, 4, \dots \\ \hline S, P, D, F, G, \dots \end{array}$$

(例) $L=1$ $S=\frac{1}{2}$ 2P (doublet P)

$L=2$ $S=\frac{3}{2}$ 4D (quartet D)

原子の定常状態は L , S で指定できる.

(例) p. 168 周期表で見る原子の基底状態

$$\begin{array}{cccccc} \text{H} & \text{He} & \text{C} & \text{N} & \text{O} & \\ {}^2S_{\frac{1}{2}} & {}^1S_0 & \dots & {}^3P_0 & {}^4S_{\frac{1}{2}} & {}^3P_2 \dots \end{array}$$

左肩 $2S+1$, スピンの多重度

中心のアルファベット L

右下の数字 J

$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ スピンと軌道の角運動量を合成したもの（全角運動量）の量子数 J のとりうる値

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$$

e.g. Sc: ${}^2D_{3/2}$ $L = 2$ $S = 1/2$ だから

$J = 5/2, 3/2$ の二つの値をとりうる.

低い方が 2D の右下に書いてある.

2. LS coupling ($\langle E \rangle$ p.151)

Russell-Saunders coupling ともいう.

ラッセル ソーンダース

比較的軽い原子の場合によく成り立つ、近似的な考え方である.

1次摂動法で、スピン・軌道相互作用をうまくとり入れる方法.

$$H = \underbrace{H_{es}}_{\text{ゼロ次}} + \underbrace{H_{so}}_{\text{摂動項}} + \dots$$

しかもその1次まで考える.

H_{es} の固有関数をゼロ次の基底として用いる.

本当は、 H_{so} を入れると、 L^2, S^2 は $H_{es} + H_{so}$ とは可換でなくなる. (L, S は可換).

したがって、 H_{so} まで考えると、 L^2, S^2 は保存されない.

e.g.	$L = 0$	$S = 1/2$	が 95%	} L, S のちがう波動関数の1次結合になる. (混ざりあう)
	$L = 1$	$S = 1/2$	3%	
	$L = 0$	$S = 3/2$	1%	
	\vdots	\vdots	\vdots	

摂動 (H_{so}) の影響が軽い原子については、混ざりあいはあまり大きくないので、一つの基底の寄与が圧倒的に大きい (ある一つの L, S 組に対する成分が 99% くらいである). (行列はほとんど対角形である.) よって L, S を「近似的な量子数」として使うことができる.

保存される量子数を「良い量子数 good quantum number」とよぶ.

量子数 J は H_{so} を考えても保存される.

($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ とすると、 J^2 と $H_{es} + H_{so}$ は可換. J_z も同様)

(例) $(2S+1)L^{\circ}J^{\circ}$

Sc 原子 $\underbrace{\dots | 3d^1 4s^2}_{\text{d 軌道以外の部分は, } S=0, L=0, J=0}$

$Z=21$

閉殻では、電子の軌道角運動量
スピン角運動量 } は打消されて 0 になる。

この場合、1 個の d 電子のみを考えればよい。

$L=2, S=1/2$ だから 2D と表され、 $J=5/2, 3/2$ の二つの値をとる。

すなわち、Sc の基底状態は ${}^2D_{\frac{5}{2}}, {}^2D_{\frac{3}{2}}$ で表される。

ex. その場合の波動関数を L, S の固有関数を基底として表現せよ。(Clebsch-Gordan 係数を求めよ)

答 独立な基底の数

$$L=2 \quad S=\frac{1}{2} \quad \text{だから} \quad (2 \cdot 2 + 1) (2 \cdot \frac{1}{2} + 1) = 10 \text{ 組}$$

5 組 2 組

J, M_J で考えてみると

$$J = \frac{5}{2} \quad M_J = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{5}{2} \quad \begin{array}{l} \parallel \\ 6 \text{ 組} \end{array}$$

$$J = \frac{3}{2} \quad M_J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2} \quad \begin{array}{l} + \\ 4 \text{ 組} \end{array}$$

$$J(J, M_J) = \sum_{M_L, M_S} C Y(L, M_L) X(S, M_S)$$

$\frac{5}{2}$ または $\frac{3}{2}$

\parallel
2 \parallel
 $\frac{1}{2}$

C ; Clebsch-Gordan 係数

• 一般的なやり方

$Y(2, M_L), X(\frac{1}{2}, M_S)$ による 10 個の基底を作り、 J^2, J_z の行列 (10 次) を作って、

これを対角化する。

$$\text{固有値として, } \frac{5}{2} \left(\frac{5}{2} + 1 \right) \hbar^2 \quad 6 \text{ つ}$$

$$\frac{3}{2} \left(\frac{3}{2} + 1 \right) \hbar^2 \quad 4 \text{ つ}$$

その連立 1 次方程式を解いて、1 次結合の係数を決めて規格化すればよい。

• 別のやり方

1) $M_J = M_L + M_S$

5/2とするのは、それぞれが 2, 1/2のときしかないから

$Y(2, 2) X(1/2, 1/2)$ は $M_J = 5/2$ である場合の波動関数になっている。

(同様にして最小値 $M_J = -5/2$ も求められる.)

2) それに J^\pm を演算させていく.

3) $J = 3/2, M_J = 3/2$ は $J = 5/2, M_J = 3/2$ と直交するように決める.

4) 以下同様.

L, S	M_J	$5/2$	$3/2$	$1/2$	$-1/2$	$-3/2$	$-5/2$
2	$1/2$	1					
2	$-1/2$						
1	$1/2$						
1	$-1/2$						
0	$1/2$						
0	$-1/2$						
⋮							

C, G 係数はこの中だけ考える

左と直交するようにここを決める.



$(5/2, 5/2) \rightarrow J^\pm$ によって求められる.

Note: $J^- = (L_x + S_x) - i(L_y + S_y) = L^- + S^-$

$$NJ^- Y(2, 2) X(1/2, 1/2)$$

$$= \square Y(2, 1) X(1/2, 1/2) + \square Y(2, 2) X(1/2, -1/2)$$

ただし係数は

$$J^- Y(L, M_L) = L^- Y(L, M_L) = [L(L+1) - M_L(M_L - 1)]^{1/2} \hbar Y(L, M_L - 1)$$

$$J^- X(S, M_S) = S^- X(S, M_S) = [S(S+1) - M_S(M_S - 1)]^{1/2} \hbar X(S, M_S - 1)$$

で決まる.

LS 結合における微細構造のエネルギー1次摂動の計算.

「エネルギーは摂動 $\lambda H^{(1)}$ の対角項分だけ変わる⁽¹⁾」と考える.

$$E_n^{(1)} = \lambda H_{nn}^{(1)}$$

L, S の基底をそのまま残して $\lambda H^{(1)} = H_{s_0}$ の対角項を計算する. (λ を $\xi(r_i)$ とする.)

$$\psi(J, M_J, L, M_L, S, M_S)$$

$$M_J = M_L + M_S \quad J = L + S, \dots, |L - S|$$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$\vec{J} \cdot \vec{J} = (\vec{L} + \vec{S})(\vec{L} + \vec{S}) = L^2 + S^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} \quad \text{だから}$$

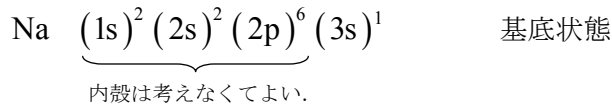
$$\vec{L} \cdot \vec{S} = (1/2)(J^2 - L^2 - S^2)$$

ψ は J, L, S に関して対角だから, (ψ は $H_0 = H_{e_s}$ の固有関数)

$$(\vec{L} \cdot \vec{S})_{(J,L,S)(J,L,S)} = \frac{1}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \hbar^2 \sim \langle E \rangle \quad \text{p. 158}$$

3. (例)

Na 原子の D 線 ————— 二重線



$$S = 1/2, \quad L = 0 \quad \text{だから} \quad {}^2S_{1/2} \quad \text{基底状態}$$

1 つ上の励起状態は,

$$(3p)^1 \quad S = 1/2, \quad L = 1 \quad \text{だから} \quad {}^2P_{1/2} \quad {}^2P_{3/2}$$

$$\left. \begin{array}{l} L=1 \quad M_L = 1, 0, -1 \quad 3 \\ S=1/2 \quad M_S = 1/2, -1/2 \quad 2 \end{array} \right\} 3 \times 2 = 6 \text{ とおり}$$

$$\left. \begin{array}{l} J=3/2 \\ J=1/2 \end{array} \right\} 4 + 2 = 6 \text{ とおり}$$

H_{e_s} だけを考えれば, 2P は 6 重縮重のはずである.

ところが H_{s_0} を考えると, ${}^2P_{3/2}$ 4 重と ${}^2P_{1/2}$ 2 重とに分裂する.

この時のエネルギー摂動を考える. (LS 結合)

$${}^2P_{3/2} : E^{(1)} = (\xi) (\bar{L} \cdot \bar{S})_{(3/2,1,1/2)(3/2,1,1/2)}$$

$$= (1/2) (\xi) \hbar^2 \left[(3/2)(3/2+1) - 1(1+1) - (1/2)((1/2)+1) \right]$$

↑
 $\hbar^2 \int_0^\infty |R(r)|^2 \xi(r) r^2 dr \equiv \zeta_{nl}$ とする

$$= (1/2) \zeta_{3p}$$

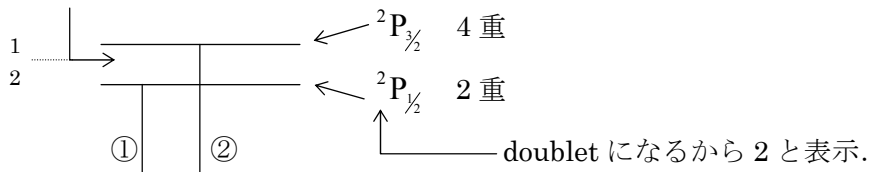
$${}^2P_{1/2} : E^{(1)} = (\xi) (\bar{L} \cdot \bar{S})_{(1/2,1,1/2)(1/2,1,1/2)}$$

$$= \frac{1}{2} \zeta_{3p} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - 1(1+1) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right]$$

$$\frac{3/4}{3/4} - 2 - \frac{3/4}{3/4}$$

$$= -\zeta_{3p} \quad (\zeta > 0)$$

$$(3/2) \zeta_{3p}$$



なぜ 2 なのか.
 答は次ページ

$$① \quad {}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2} \quad 589.59 \text{ nm}$$

$$② \quad {}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2} \quad 589.00 \text{ nm}$$

$$\frac{3}{2} \zeta_{3p} = 17.2 \text{ cm}^{-1}$$

$^2S_{1/2}$ の上付き添字は、既に説明したようにスピン多重度 ($2S+1$) を表す. それが 2 であるとき, 「doublet (二重項)」という. しかし L, S を与えたとき, とりうる J の数とスピン多重度 $2S+1$ との関係は単純ではない.

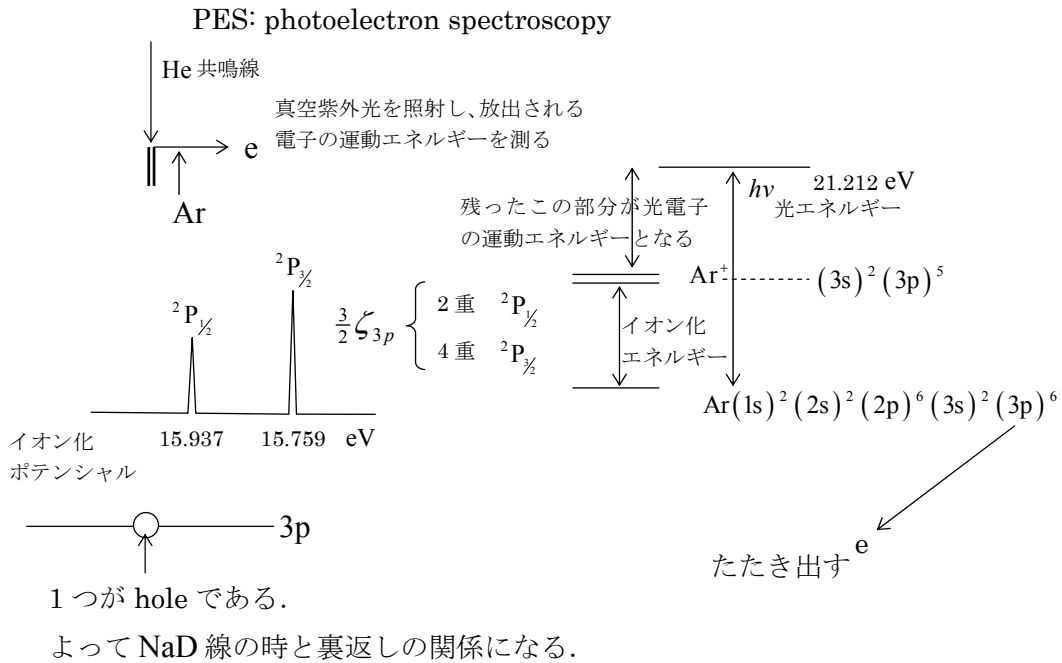
$$J = L + S, \dots, |L - S| \quad \rightarrow \text{スペクトル線の数に関係}$$

$L \geq S$ のときは, J の数と $2S+1$ が一致する.

$L < S$ のときは, J の数と $2S+1$ は一致しない.

($L < S$ は注意! それでも $2S+1$ と書いている.)

◎ Ar 原子の光電子スペクトル



3時間の試験について：

- (1) この講義を聞いてよく分かったと思ったこと（以下の問題に出題されると重なるので、補欠もあらかじめ考えておくとよい。）
- (2) 3~4, 次のものについて説明せよ（e.g. Slater 行列式, SCF）
- (3) 角運動量（今日やった所）
- (4) 講義でやらなかったことを調べて記載せよ.

量子化学 II

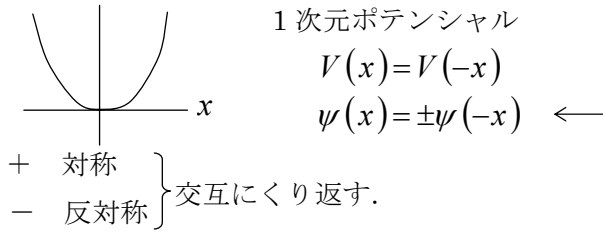
目 次

量子化学 II

I. 分子の対称性と群論の応用	183
§ 1. 分子の対称性	183
§ 2. 群論	184
§ 3. 対称要素と対称操作	185
§ 4. 点群の名称	186
§ 5. 対称操作と表現行列	190
§ 6. 既約表現の指標の性質	193
§ 7. 指標による表現の簡約	195
§ 8. 可約表現から既約表現に属する基底のみつけ方	197
§ 9. 基底の直積	200
§ 10. 積分の評価	202
§ 11. ベンゼンの HMO	204
§ 12. 振動に対する応用	206
II. 時間を含む摂動法	213
§ 1. 時間を含む摂動の扱い方	213
§ 2. ヘリウム原子 $(2s)^2$ の自動イオン化	217
§ 3. 周期的な摂動～分子と光（電磁波）との相互作用	219
§ 4. レーザー	223
§ 5. 振動子強度	224
§ 6. 遷移の選択律	227
補講	231

I 分子の対称性と群論の応用

§1. 分子の対称性

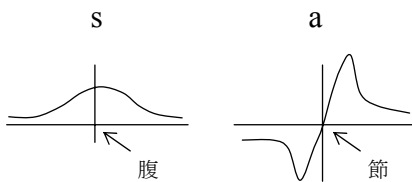


$$\left[\hat{H}(x) = \hat{H}(-x) \right]$$

座標の反転に対して \hat{H} は不変

群論による考察の主な効用：

- 1) レベルが分類できる (波動関数)



- 2) 波動関数 (レベル) がある条件のもとでいくつ可能であるかが分かる.

e.g. 基準振動の数

(振動数の数値については、波動方程式を実際に解かないと分からない.)

- 3) 行列要素が恒等的に 0 になるか、ならないかが分かる.

e.g. 1 をかける演算子の積分値 (s は対称, a は反対称)

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_s^* \psi_a d\tau = 0 \quad \text{無条件でゼロになる.}$$

任意の偶の演算子について

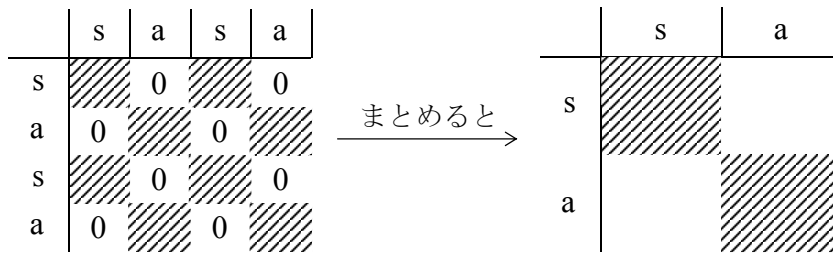
$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_s^* \hat{\alpha} \psi_a d\tau = 0$$

任意の反対称演算子 $\hat{\beta}$ について

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_s^* \hat{\beta} \psi_s d\tau = 0 \quad \int_{-\infty}^{\infty} \psi_a^* \hat{\beta} \psi_a d\tau = 0$$

→ 遷移に関する選択律 (可能か不可能かの判定) の基本になる.

4) Hamiltonian \hat{H} 行列が対称性によって簡約される.



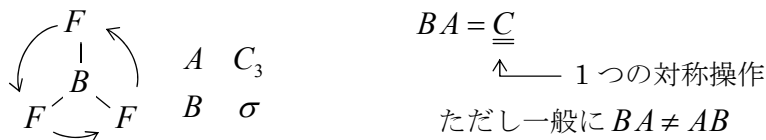
対称性が複雑になると、もっと細かく分裂する.

応用例：有機量子化学 } 反応の起こりやすさ
 無機 " }
 MO の対称性
 配位子場 (Ligand Field) 理論 (錯体の電子状態の考察)

§ 2. 群論

群の定義 (4 条件)

① The product of any two elements in the set is another elements in the set.



$AB = BA$ が要素のすべてについて必ず成り立つ時、アーベル群という。
 Abelian

- ② The set must contain the identity operation E which satisfies the relation $ER = RE = R$, where R is any element of the set.
- ③ The associative law of multiplication, $P(QR) = (PQ)R$, must hold.
- ④ Every element must have a reciprocal such that, if R is the reciprocal of S , then $RS = SR = E$.

(注) element は「要素」, または「元」と訳される.

定理

積の逆要素は逆要素を反対の順にかけたものに等しい.

$$(ABC)^{-1} = C^{-1}B^{-1}A^{-1}$$

要素の数は有限でも無限でもよい.

(要素の数を次数 order という.)

h

§ 3. 対称要素と対称操作

symmetry elements

symmetry operations → 分子を自分自身に重ね合わせる操作

対称要素
symmetry elements

対称面 (sym. plane)

σ

対称心 (center of sym.)

回転軸 (proper axis of rotation)

回映軸 (improper axis of rotation)

(回転鏡映)

symmetry operation

鏡面 (reflection)

$\sigma \leftarrow$ Spiegel

$$\begin{pmatrix} \sigma_h \\ \sigma_v \\ \sigma_d \end{pmatrix}$$

一般則 $\sigma^2 = E$

E は何もしない.

反転 (inversion)

$(x \rightarrow -x \quad y \rightarrow -y \quad z \rightarrow -z)$

i

一般則 $i^2 = E$

n 回回転 (n -fold rotation)

ある軸のまわりに反時計方向に $2\pi/n$ 回転

$$C_n^n = E$$

回映 (rotatory reflection)

$$S_n \equiv \sigma_h C_n$$

$$S_{2n}^n = i$$

$$S_{2n}^{2n} = E$$

どの対称要素も分子の重心を含んでいる.

何をやっても動かない.

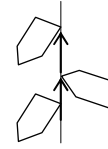
分子の対称操作の作る群を分子の (対称) 点群 point group という.

重心が対称中心の点となる.

空間群 space group

結晶の対称性を扱うと出てくる

(分子の対称性のほかに、分子または原子の配列の対称性
並進 (translation) すべり鏡映 (glide) = 並進 + 鏡映
らせん (screw) が含まれる.)



平衡状態の対称性を考える (振動によって対称が崩れる.)

§ 4. 点群の名前のつけ方 (Cotton の教科書による)

1. 非常に対称性のよい点群

1a) 直線形の分子 (C_∞ 軸がある $\rightarrow \sigma_v$ がある)

e.g. $C_{\infty v}$ OCS, N₂O, HCN
 C_n 軸を含む対称面

さらに $\left\{ \begin{array}{l} \sigma_h \text{ がある場合} \\ i \end{array} \right. D_{\infty v}$

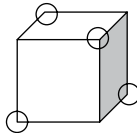
e.g. H₂, N₂, O₂, ..., CO₂, CS₂, C₂H₂, ...

1b). 正四面体が持つ対称要素を持つ分子

T_d p. 388

$E, 8C_3, 3C_2, 6\sigma_d, 6S_4$ ← 対称操作

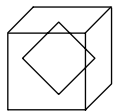
$E, 4C_3, 3C_2, 6\sigma_d, 3S_4$ ← 対称要素



1c) 正八面体が持つ対称要素を持つ場合

O_h p. 388

立方体が持つ対称要素と同型 isomorphic である.



e.g. SF₆, Cr(CO)₆

1d). 正二十面体が持つ対称要素を持つ場合

I_h icosahedral

e.g. B₁₂H₁₂²⁻

2.

回転軸があるか？

yes → 3

no

↓

対称面があるか？

yes → $C_s (C_{1h}) E, \sigma$

no

↓

対称中心があるか？

yes → $C_i (S_2) E, i$

no

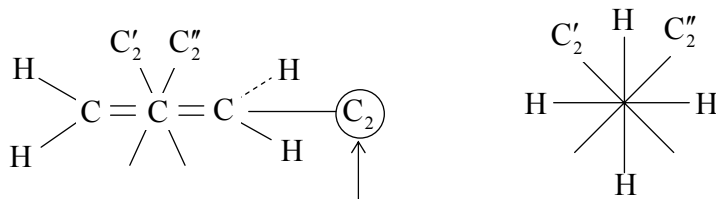
↓

C_1 E のみ

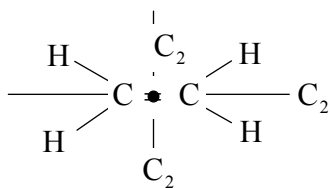
§3. 回転軸のうち主軸 (principal axis) の次数を n とする.

C_n のうち最大の n を持つもの

e.g. アレン



どれか unique な軸が 1 本あるとき, それを主軸に選ぶ.



好きなように選ばれている
→ 混乱している

S_{2n} があるか？

no → 4

yes

↓

S_{2n} のほかに i 以外の対称要素があるか？

yes → 4

no

↓

S_{2n}

§4. C_n 主軸に垂直な平面内に (n 個の) C_2 軸があるか?

yes \longrightarrow 5... Dihedral group (二面体群)

no \longrightarrow 6... Cyclic group (循環群)

§5. Dihedral group?

σ_h があるか.

yes \longrightarrow D_{nh} e.g. ethylene (D_{2h}) benzene (D_{6h})

no

↓

σ_d があるか.

yes \longrightarrow D_{nd}

no

└───→ D_n

§6. Cyclic group

σ_h があるか.

yes \longrightarrow C_{nh}

no

↓

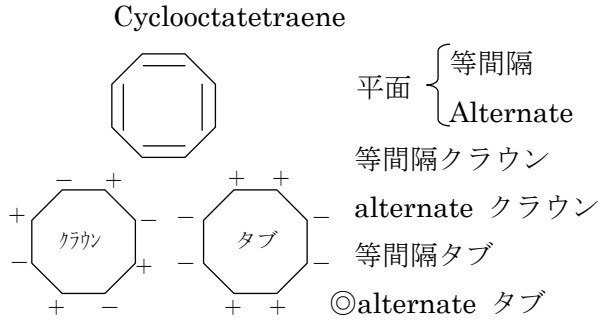
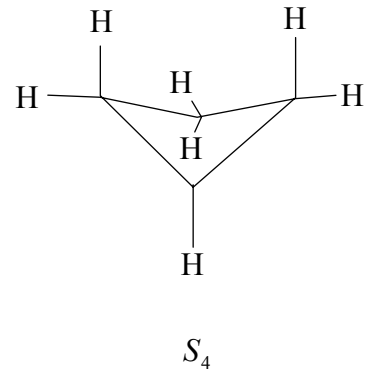
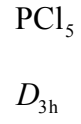
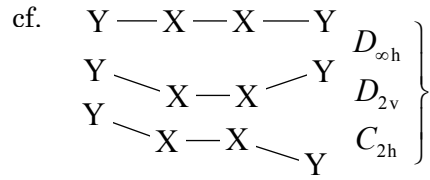
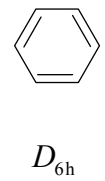
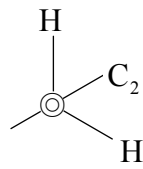
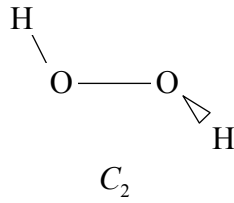
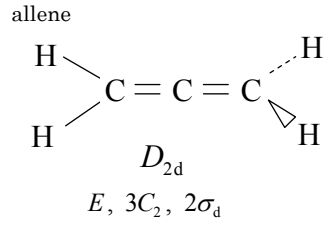
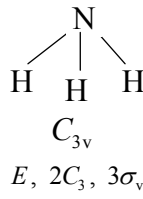
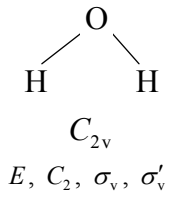
σ_v があるか.

yes \longrightarrow C_{nv}

no

└───→ C_n

ex. 次の分子の点群は何か？



§ 5. 対称操作と表現行列

対称操作に対応する行列 (群の表現 (行列))

(一般論)

基底—対称操作の対象となるもの—を考える.

対称操作の集まり—点群—を考える.

1 組の基底

それぞれの対称操作に対して, それぞれの基底がどのように変換されるかを行列の形で表わす. (対称操作に対応する)

変換行列

表現 (行列)

representation

$$\Gamma(R)$$

↑ 対称操作

指標 (表現行列の) character

右欄に示したように, 対称操作を行列で表すと, その対角和 (トレース) である.

$\chi(R)$ という記号で表す.

カイ

基底のユニタリー変換に対して指標は不変である.

基底のユニタリー変換

$$\psi = U\phi$$

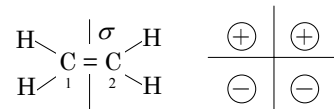
$$\swarrow UU^\dagger = U^\dagger U = E$$

$$\text{あるいは } U^\dagger = U^{-1}$$

ある規格直交の基底を別の規格直交の基底に変換する.

Example

ethylene 分子の π -MO



D_{2h} この対称面のみを 2 本の $2P\pi AO$ 考える.

σ のみを考えると C_s, E, σ

$$\begin{matrix} C_1 \text{ の } 2p_\pi \text{ AO} \\ C_2 \text{ の } 2p_\pi \text{ AO} \end{matrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} \equiv \phi$$

$$R: E, \sigma \rightarrow \Gamma(E), \Gamma(\sigma)$$

$$E\phi = (\Gamma_\phi(E)) \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} \quad \sigma\phi = (\Gamma_\phi(\sigma)) \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix}$$

$$\Gamma_\phi(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \Gamma_\phi(\sigma) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\chi(E) = 2 \quad \chi(\sigma) = 0$$

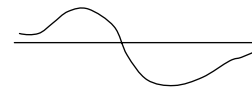
LCAO-MO



結合性 MO

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$$

反結合性 MO



$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$$

ψ_1, ψ_2 は基底のユニタリー変換になっていて

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} \quad \psi = U\phi$$

ψ に対する表現行列は

$$E\psi = (\Gamma_\psi(E)) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \quad \sigma\psi = (\Gamma_\psi(\sigma)) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$$

$$\Gamma_\psi(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \Gamma_\psi(\sigma) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

↑
ψ₂は符号だけが逆になる

(どれかの対称性に属する)
対称性を全部使わなくてもよい.

基底にユニタリー変換を施すことによって、
表現行列はどう変わるか.

$$\psi = U\varphi \quad \Gamma_\psi(R), \Gamma_\psi(R)$$

$$\Gamma_\psi(R) = U\Gamma_\varphi(R)U^{-1}$$

(証) $\varphi = U^{-1}\psi$

$$R\psi = \Gamma_\psi(R)\psi = R(U\varphi)$$

$$= U(R\varphi) = U(\Gamma_\varphi(R)\varphi)$$

$$= U\Gamma_\varphi(R)U^{-1}\psi$$

$$\therefore \Gamma_\psi(R) = U\Gamma_\varphi(R)U^{-1}$$

指標は unitary 変換に対して不変である.

(証明) $\chi_\psi \equiv \sum_i (\Gamma_\psi)_{ii} = \sum_i (U\Gamma_\varphi U^{-1})_{ii}$

$$= \sum_i \left(\sum_j \sum_k U_{ij} (\Gamma_\varphi)_{jk} U^{-1}_{ki} \right)$$

$$= \sum_j \sum_k \left(\sum_i U^{-1}_{ki} U_{ij} (\Gamma_\varphi)_{jk} \right)$$

$$= \sum_j \sum_k (U^{-1}U)_{kj} (\Gamma_\varphi)_{jk}$$

$$= \sum_j \sum_k \delta_{kj} (\Gamma_\varphi)_{jk}$$

$$= \sum_j (\Gamma_\varphi)_{jj} \equiv \chi_\varphi$$

〈E〉 p.182

表現行列の簡約

任意の基底をとると、一般には表現行列
は可約 (reducible) である.

適当な unitary 変換を施すと、その点群
の既約表現 (irreducible representation)
に対応する基底が作られる.

分子のあらゆる波動関数は、その分子が
属する対称点群の既約表現の基底となる.

$\Gamma_\psi(R)$ は、どちらも対角行列になる.

$$\Gamma_\psi(E) = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\Gamma_\psi(\sigma) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

ψでも確かに

$$\chi_\psi(E) = 2 \quad \chi_\psi(\sigma) = 0$$

になっている.

たとえば $\Gamma_\varphi(\sigma) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ は対角になって

いなくて、可約である.

(ここでとった基底は、分子の対称性を正
しく反映していない.)

↓

既約表現 (C_s)

$$\Gamma_A(E) = (1) \quad \Gamma_A(\sigma) = (1)$$

$$\Gamma_B(E) = (1) \quad \Gamma_B(\sigma) = (-1)$$

ψ_1 は C_s の既約表現 A } に属する
 ψ_2 " " B }

$A \cdots \sigma$ に対して対称

$B \cdots$ " 反対称

表現行列

対称性をもつある分子を構成している原子の座標の関数のセットを考える。— 基底 φ

対称操作 \hat{R}

$$\hat{R}\varphi = (\Gamma_\varphi(R))\varphi$$

(変換行列) (ベクトル)

その対称操作のセットが作る群 (点群) の表現になっている。

↓

基底のユニタリ変換

↓

可約表現を既約表現にする。(指標は不変)

指標は、その点群の要素である \hat{R} の性質を直接に表わしている。

$$\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4 \rightarrow \varphi \quad 1 \leftrightarrow 4$$

$$\psi = U\varphi \quad 2 \leftrightarrow 3$$

$$C_2(E, \sigma)$$

	E	σ
A	1	1
B	1	-1

既約表現に対する基底 (対象性をみだす波動関数) に対する変換行列
 [その行列の指標 そのものにもなる]

$$U = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_4) \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 + \varphi_3) \rightarrow A$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_4) \quad \psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 - \varphi_3) \rightarrow B$$

真の MO は、 ψ_1 と ψ_2 , ψ_3 と ψ_4 の一次結合。
 (混じりあわない。)

$$\Gamma_\varphi(C_2)$$

$$\Gamma_\psi(C_2)$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

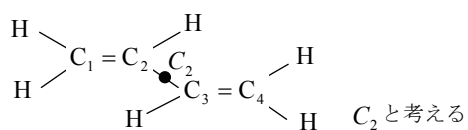
対角になる。

LCAO-MO を作ると、 C_2 に対して

{ 指標が 1 になるもの A }
 { " -1 " B } の 2 つに分かれる

A と B は、その中では 1 次結合するが、 A と B との 1 次結合はおこらない。

例. ブタジエンの LCAO-MO



波動方程式を解くと、

$$\begin{array}{l}
 \Psi_1 = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 \\
 \Psi_2 = c'_1 \psi_1 + c'_2 \psi_2 \\
 \Psi_3 = c_3 \psi_3 + c_4 \psi_4 \\
 \Psi_4 = c'_3 \psi_3 + c'_4 \psi_4
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 A \\
 \\
 B \\
 \\
 \end{array}
 \begin{array}{c|cc}
 & E & C_2 \\
 \hline
 A & 1 & 1 \\
 B & 1 & -1
 \end{array}$$

ということになって、 A の ψ_1, ψ_2 , B に属する ψ_3, ψ_4 とはたがいに混ざり合わない。
 点群 C_2 では、既約表現の指標のタイプはこの二つしかない。

ψ_1, ψ_2 , またはその適当な一次結合 $\begin{matrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{matrix}$ は、既約表現 A に属する基底である。

§ 6. 既約表現の指標の性質

- ・ 既約表現に関する直交定理 $\langle E \rangle$ A VI

群の要素 R の数 h

i 番目の既約表現の次元 l_i

i 番目の既約表現に対する行列要素 $\Gamma_i(R)_{mn}$ とすると、次の定理が成立する。

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{nm} \Gamma_j(R)_{m'n'} = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{nn'}$$

同じ既約表現 行列の同じ場所同士のみが残る。
 \downarrow

- ・ この定理の系

対角行列要素 mm をとって、 \sum_m をとり、 $\sum_R \chi_i(R) \chi_j(R)$ について考える。

独立なベクトルの次元を考える。

- (1) 既約表現の次元の総数に関する制約

$$\sum_i l_i^2 = h \quad (10 \cdot 25)$$

- (2) 指標の直交性

$$\sum_R \chi_i(R) \chi_j(R) = h \delta_{ij}$$

(問) (1), (2) を証明せよ。

類 class

群の要素のうちで、一部の要素がひとまとめにされることがある。

ある要素 A その群の任意の要素 X

$$X^{-1} A X = B \quad h \text{ 個}$$

となる時、 A と B とは「互いに共役である」という。

互いに共役な要素を集めたものを類 (class) という.

↙ 可換群
Abel 群では, それぞれの要素が別々の類になる. (二つ以上の要素が類を作ることはない.) (証) 上式の両辺に左から X をかけると,
 $X^{-1}AX \rightarrow AX = XB$ ところが可換だから任意の X について $AX = BX \therefore A = B$
ある類に含まれる要素の指標は互いに等しい.

$$R_1, R_2 \quad \chi_i(R_1) = \chi_i(R_2)$$

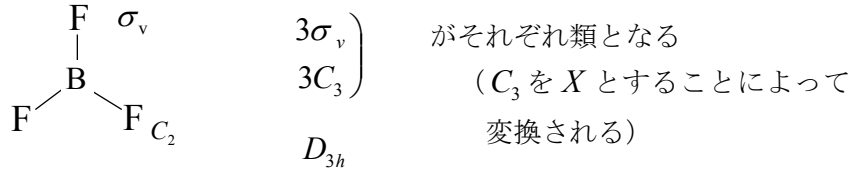
(問) 上を証明せよ (<E> p. 182)

互いに共役な行列の跡は等しい.

類の内容

同種の対称操作で, 対称要素が空間的に違っているものの集まりが類となる.

e.g.



(問) C_3 が X となっていることを確かめよ.

(4) 類の数と既約表現の数の関係

類の数は既約表現の数に等しい. <E> (10・28)

◎指標表の作り方と使い方

指標表の作り方

ある点群に対し, その点群の指標 $\chi_i(R)$ がどんな値となるかを, i と R の行列の形で

与えたもの.

↙ Abel 群

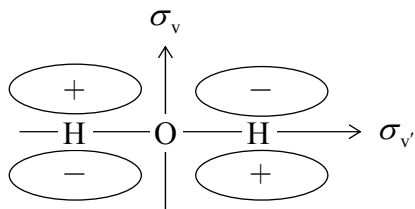
C_{2v}	C_2	σ'_v			
C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v	$h=4$
A_1	1	1	1	1	}
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	
B_2	1	-1	-1	1	

↑ C_2 で符号が変わる

1 が 2 つ, -1 が 2 つ
あればよい.

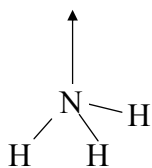
e.g. H_2O の電子状態の波動関数 A_2

σ_v, σ'_v が節面になっている.



$\langle E \rangle$ p. 175 以下

e.g. NH_3 (C_{3v})



C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

$h = 6$

$$6 = 1^2 + 1^2 + 2^2$$

↑
2次元である (縮退がある)

§ 7. 指標による表現の簡約

$$\Gamma = 2\Gamma_A + 2\Gamma_B \quad \text{butadiene}$$

$$2A \quad 2B$$

となることはどうやってすぐわかるか.

$$\chi(E) = 4 \quad \chi(C_2) = 0$$

と指標の表より

$$\chi(R) = 2\underline{\chi}_A(R) + 2\underline{\chi}_B(R)$$

の係数がわかる.

(既約表現の) 指標の直交定理は

$$\sum_R \chi_i(R) \chi_j(R) = h \delta_{ij} \quad (1)$$

であった.

$\Gamma = a\Gamma_1 + b\Gamma_2 + \dots = \sum_i a_i \Gamma_i$ と書けば, その指標は

$$\chi = \sum_i a_i \chi_i \quad \text{と書けるので,}$$

$$\sum_R \chi(R) \chi_i(R) = h a_i \quad \text{となる.} \quad (10 \cdot 30)$$

$$\begin{aligned} \text{(証)} \quad \sum \chi(R) \chi_i(R) &= \sum_R \left(\sum_j a_j \chi_j(R) \right) \chi_i(R) = \sum_j a_j \left(\sum_R \chi_i(R) \chi_j(R) \right) \\ &= \sum_j a_j h \delta_{ij} = h a_i \quad // \end{aligned}$$

既約表現に含まれる基底が何個含まれるか (a_i) を求めるためには, Γ の指標 $\chi(R)$ を求めて

$$\frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_i(R) = a_i \text{ を計算すればよい.}$$

(例) butadiene

$$\chi(E) = 4 \quad \chi(C_2) = 0$$

$$a_A = \frac{1}{2} (4 \times 1 + 0 \times 1) = 2$$

$$a_B = \frac{1}{2} (4 \times 1 + 0 \times (-1)) = 2$$

直交定理から考えられる結論として, 指標は h 次元空間の「単位ベクトルの役目」をする.
(10・30) は i 方向の射影 projection に相当する.

既約表現の記号

(1) 次元

1 次元 A or B (ちがうもの)

2 " E

3 " F or T (同じもの)

(2) E は二重縮重, F (または T) は三重縮重の既約表現の名前である.

(3) A と B の区別

A : 主軸のまわりの C_n に対して 1

B : " " -1

(4) 添字 1, 2 の区別

主軸に垂直な C_2 軸があるとき,

その C_2 に対して +1 1 e. g. D_4, D_6
-1 2

そのような C_2 軸がないとき

σ_v に対して +1 1 e. g. C_{2v}, C_{3v}
-1 2

(5) ' と " の区別

σ_h に対して	+1	'	e. g. C_{3h}
	-1	"	

(6) g と u の区別

i に対して	+1	g	gerade
	-1	u	ungerade
			e. g. C_{2h}

§ 8. 可約表現から既約表現に属する基底のみつけ方

$$\varphi \qquad \psi$$

⟨E⟩ p. 189 (10・47)

$$\varphi_1, \varphi_2, \dots$$

Γ_i に属する基底 ψ_i を求める.

$$\psi_{ij} = N \sum_R \chi_i(R) R \varphi_j$$

↑
規格化定数

縮重のない場合の証明

可約な基底 $\varphi_j = \sum_k c_{jk} \psi_k$ 既約な基底 ψ の一次結合で表わされる.

$$R \varphi_j = \sum_k c_{jk} R \psi_k = \sum_k c_{jk} \Gamma(R) \psi_k$$

縮重がない $\rightarrow \Gamma(R)$ は 1 次元の行列なので $\Gamma(R) = \chi(R)$

$$R \varphi_j = \sum_k c_{jk} \chi_k(R) \psi_k \qquad \begin{matrix} \nearrow \\ +1 \text{ or } -1 \end{matrix}$$

$$\sum_R \chi_i(R) R \varphi_j = \sum_R \chi_i(R) \left(\sum_k c_{jk} \chi_k(R) \psi_k \right)$$

$$= \sum_k c_{jk} \left(\sum_R \chi_i(R) \chi_k(R) \right) \psi_k$$

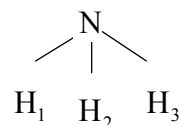
$$= \underbrace{hc_{ji}}_{\text{定数}} \psi_i \qquad h \delta_{ik}$$

定数を適当にかけて規格化すればよい.

e.g. NH_3 の伸縮振動の対称座標

$$\Delta r_i : r_i \text{ (N-H の長さ) のずれ } (r_i - r_e)$$

$i = 1, 2, 3$



から既約表現に属する基底を求める.

$$h = 6$$

$\chi(E)$	$\chi(C_3)$	$\chi(\sigma_v)$	C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
3	0	1	A_1	1	1	1
χ を求めるには、対角要素（対称操作をして も動かない基底の数）の和を求めればよい。			A_2	1	1	-1
			E	2	-1	0

$$\Gamma_1 = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_i(R)$$

より、 $A_1 + E$ がわかる。

$$\psi_{A_1,1} \propto \sum_R \chi_{A_1}(R) R \phi_1$$

同じ類では $\chi(R)$ は等しいが、 R はちがう。

$$\begin{aligned}
 & \chi_{A_1}(E) E \Delta r_1 + \chi_{A_1}(C_3) C_3 \Delta r_1 + \chi_{A_1}(C_3^2) \Delta r_1 \Delta r_3 \\
 & + \chi_{A_1}(\sigma_v) \sigma_v(1) \Delta r_1 + \chi_{A_1}(\sigma_v) \sigma_v(2) \Delta r_1 + \chi_{A_1}(\sigma_v) \sigma_v(3) \Delta r_1 \\
 & = 2(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3)
 \end{aligned}$$

規格化すると

$$\psi_{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3)$$

同様にして

$$\psi_{E,1} \propto \sum_R \chi_E(R) R \phi_1$$

$$\begin{aligned}
 & = \chi_E(E) E \Delta r_1 + \chi_E(C_3) C_3 \Delta r_1 + \chi_E(C_3^2) \Delta r_1 \\
 & = 2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3 \quad \text{他は } \chi_E(R) = 0
 \end{aligned}$$

規格化すると

$$\psi_{E1} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3)$$

同様にして

$$\psi_{E2} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_1)$$

$$\psi_{E3} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta r_3 - \Delta r_1 - \Delta r_2)$$

となるが、この3つは一次従属である。 $(\psi_{E1} + \psi_{E2} + \psi_{E3} = 0)$ 。 E は2次元の表現であるから、独立な基底は2つのはずである。二つの独立な基底を選ぶ方法は一義的ではない。例えば ψ_{E1} を1つの基底とすると、それに直交する基底は、 ψ_{E2} と ψ_{E3} の1次結合

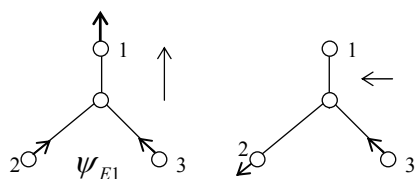
でつくられる.

$$(\psi_{E2} - \psi_{E3}) \propto \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_2 - \Delta r_3)$$

よって

$$\begin{cases} \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_2 - \Delta r_3) \end{cases}$$

が E の独立な基底



total はベクトルのイメージでも、ちゃんと直交している！

縮重した既約表現が現れる場合

点群の対称操作の中に C_n また S_n ($n \geq 3$) が含まれる場合. E (x, y が同等になる), T (または F) という記号の既約表現が現れる場合
 T, O, I (正四面体, 正八面体, 正十二面体) といった対称性のきわめて高い点群の場合. (x, y, z が同等になる.)

§9. 基底の直積 direct product (p. 187)

基底の積が基底となる場合 e. g. 分子運動の全波動関数

$$\Psi_{\text{total}} = \Psi_{\text{trans}} \Psi_{\text{elec}} \Psi_{\text{vib}} \Psi_{\text{rot}} \Psi_{\text{spin}}$$

$$\Psi_{\text{vib}} = \psi_1 \psi_2 \psi_3 \psi_4 \cdots \quad (\text{分子の基準振動の波動関数})$$

それぞれの波動関数が, その分子の点群の対称操作に対して基底になっている.

$$R \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = (\Gamma_A)_{2 \times 2} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} \quad R \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ B_3 \end{pmatrix} = (\Gamma_B)_{3 \times 3} \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ B_3 \end{pmatrix}$$

$$R \begin{pmatrix} \\ \\ \\ \\ \\ \end{pmatrix} = (\Gamma_C)_{6 \times 6} \begin{pmatrix} A_1 B_1 \\ A_1 B_2 \\ A_1 B_3 \\ A_2 B_1 \\ A_2 B_2 \\ A_2 B_3 \end{pmatrix}$$

指標を考えると

$$\chi_C(R) = \chi_A(R) \chi_B(R)$$

ある対称操作に対して, 直積の指標は, それぞれの指標の積に等しい.

(証) (10・42)

$$R A_i = \sum_{j=1}^m a_{ji} A_j \quad (\Gamma_A \text{ は } m \times m)$$

$$R B_k = \sum_{l=1}^n b_{lk} B_l \quad (n \times n)$$

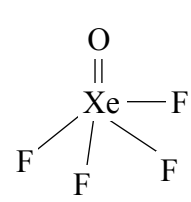
$$R A_i B_k = \sum_{j=1}^m \sum_{l=1}^n a_{ji} b_{lk} A_j B_l$$

$(m \times n) \quad (m \times n) \times (m \times n)$

C

$$\chi_C(R) = \sum_{j=1}^m \sum_{l=1}^n \underbrace{a_{jj} b_{ll}} = \left(\sum_{j=1}^m a_{jj} \right) \left(\sum_{l=1}^n b_{ll} \right) = \chi_A(R) \chi_B(R)$$

e.g. C_{4v} の対称性をもつ分子の基底の直積

	$h = 8$	C_{4v}	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
		A_1	1	1	1	1	1
		A_2	1	1	-1	1	-1
		B_1	1	1	-1	1	-1
		B_2	1	1	-1	-1	1
		E	2	-2	0	0	0

右の表から

$$A_1 \times A_2 = A_2$$

$$A_2 \times B_2 = B_1 \quad B_1 \times E = E$$

などがすぐ出てくる. ところで

$$E \times E = ?$$

$$\chi : (4, 4, 0, 0, 0) \quad A_1 \quad \frac{1}{8}(4 \times 1 + 4 \times 1) = 1$$

$$\frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \varphi_i(R) \text{ より}$$

A_2	1
B_1	1
B_2	1
E	0

したがって $E \times E$ は可約であり,

$$E \times E = A_1 + A_2 + B_1 + B_2$$

に簡約される.

◎縮重した表現に属する基底の直積

E の基底

$$\left. \begin{array}{l} X_1 Y_2 + X_2 Y_1 \\ X_1 Y_2 - X_2 Y_1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} B_2 \\ B_2 \end{array}$$

基底 (2重縮重) X, Y が異なるものであれば, どちらも既約表現の基底になりうる.

e. g. 結合音 (分子振動で, 異なる固有振動数を持つ二つの基準振動が同時に励起された場合に, その振動励起状態を (音響学にたとえて) 結合音 combination tone という.)

X と Y が同じものであると, $X_1 Y_2 - X_2 Y_1 = 0$ となるから, 基底とならなくなる.

e. g. 倍音 (同じ振動数を持つ基準振動モードが 2 量子分だけ励起された振動状態が実現することがある. これを倍音という.)

対称積 $X_1 Y_2 + X_2 Y_1$

反対称積 $X_1 Y_2 - X_2 Y_1$: X, Y がもし同じものであれば, 基底にならない.

X も Y も m 個あったとすると,

対称積 $\frac{1}{2}m(m+1)$ 個 反対称積 $\frac{1}{2}m(m-1)$ 個

$$[\chi^2](R) = \frac{1}{2} \{ [\chi(R)]^2 + \chi(R^2) \}$$

(問) 先の例について対称積と反対称積の属する既約表現は何か？

$$E^2 = E \quad C_2^2 = E \quad C_4^2 = C_2 \quad \sigma_v^2 = E \quad \sigma_d^2 = E$$

§ 10. 積分の評価

全空間にわたる積分の中で恒等的に 0 になるものが群論で分かる。

被積分関数が、全対称な既約表現に属する基底を含まない場合には、積分は恒等的に 0 になる。 (〈E〉 p. 187)

(証) $\hat{R} \int F d\tau = \int F d\tau$ だから

$$\begin{aligned} h \int F d\tau &= \sum_R \int F d\tau = \sum_R \hat{R} \int F d\tau = \int \sum_R \hat{R} F d\tau = \int \sum_R \left(\sum_j \Gamma_F(R)_{i,j} F_j \right) d\tau \\ &= \int \sum_j \left(\sum_R \Gamma_F(R)_{i,j} 1 \right) F_j d\tau \end{aligned}$$

全対称では $\Gamma_A(R) = 1$ だから

$$= \int \sum_j \left(\sum_R \Gamma_F(R)_{i,j} \Gamma_A(R)_{11} \right) F_j d\tau$$

表現行列の直交定理より、 Γ_F が Γ_A でなければ () の中は 0 になる。よって

$\int F d\tau = 0$ となる。

◎直積が全対称表現を含む場合

既約表現 A , B に属する基底の直積には, A と B が等しい場合に限って, 全対称の既約表現に属する基底がただ一つだけ含まれる.

指標の直交定理

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_i(R)$$

$$a_{A_1} = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \underbrace{\chi_{A_1}(R)}_1 = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R)$$

AB の中に A_1 がいくつ含まれるか?

$$a_{A_1} = \frac{1}{h} \sum_R \chi_{AB}(R) = \frac{1}{h} \sum_R \chi_A(R) \chi_B(R) = \delta_{AB}$$

直積の指標に関する 10・42

$$\int \psi_A^* \psi_B \, d\tau = 0 \quad (A \text{ と } B \text{ の既約表現が等しくないとき})$$

Hamiltonian の行列演算 \hat{H}

H は全対称の既約表現に属する.

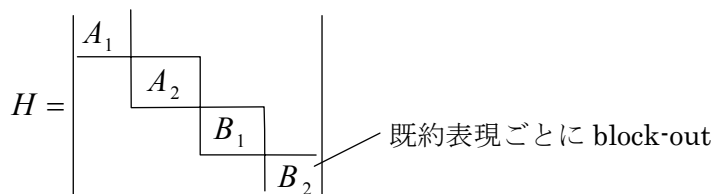
\hat{H} はあらゆる対称操作に対して不変である.

$$H_{ij} = \int \psi_i^* \hat{H} \psi_j \, d\tau$$

$\left. \begin{array}{l} \psi_i \text{ の属する基底} \\ \psi_j \quad \quad \quad \text{''} \end{array} \right\}$ が同一の対称性に属さなければ, この行列要素は恒等的に 0

H の固有関数は既約表現の基底となっている.

↑ その分子の属する点群の



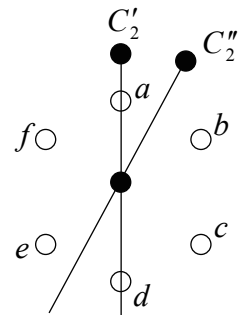
応用例

ベンゼンの π 電子状態 (<<E> p. 256)

D_{6h} の部分群 D_6 で考えている.

E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3C_2'$	$3C_2''$
6	0	0	0	2	0

指標表より



$$A_1 + B_1 + E_1 + E_2$$

D_{6h} でも考えてみよ. $D_{6h} = D_6 \times i$

ex. C_{4v} の直積

$$\left. \begin{aligned} A_1 \times A_2 &= A_2 \\ A_2 \times B_2 &= B_1 \\ B_1 \times E &= E \end{aligned} \right\}$$

$$E \times E = A_1 + A_2 + B_1 + B_2$$

このうち対称積と反対称積が含まれている.
基底の作り方の公式に従うと, どれがどれか分かる.

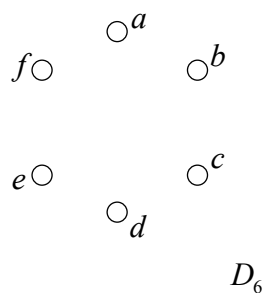
$$\chi^2(R) = \frac{1}{2} \{ (\chi(R))^2 + \chi(R^2) \}$$

p. 195 指標の表より

$(\chi_E(R))^2$	4	4	0	0	0	← 直積の指標
$\chi_E(R^2)$	2	2	-2	2	2	
$\chi^2(R)$	3	3	-1	1	1	← 対称積の指標 $A_1 + B_1 + B_2$
$\chi_E(R)^2 - \chi^2(R)$	1	1	1	-1	-1	← 反対称積の指標 A_2

§ 11. ベンゼンの HMO (〈E〉 p. 256. 13g)

$$R \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \\ \psi_c \\ \psi_d \\ \psi_e \\ \psi_f \end{pmatrix} = \Gamma(\psi) \begin{pmatrix} \\ \\ \\ \\ \\ \end{pmatrix}$$



a, b, c, \dots のうち, ある対称操作で動かないものの数が, a, b, \dots を基底とする表現行列の指標となる. たとえば,

$$C_2 \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ & & \vdots & & & \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & \vdots & & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$$X(R) \begin{matrix} E & C_2 & 2C_3 & 2C_6 & 3C'_2 & 3C''_2 & h=12 \\ 6 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 \end{matrix}$$

これを (10・30) によって既約表現に簡約すると,

$$\begin{matrix} A_1 & + & B_1 & + & E_1 & + & E_2 \\ 1 & & 1 & & 2 & & 2 & = & 6 \end{matrix}$$

あとは Van Vleck の generating method で基底ができる.

こうした ψ を使って H の行列を作ると

$$\begin{pmatrix} 1 & & & & \\ & 1 & & & \\ & & 2 & & \\ & & & 2 & \end{pmatrix}$$

D_{6h} の表現でこの問題を考える.

既約表現の数 12

$$D_{6h} = D_6 \times i \quad (\text{p. 387. 32})$$

$$h = 24$$

D_{6h}	E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3C'_2$	$3C''_2$	i	iC_2	$2iC_3$	$2iC_6$	$3iC'_2$	$3iC''_2$
$A_1 \begin{cases} A_{1g} \\ A_{1u} \end{cases}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_2 \begin{cases} A_{2g} \\ A_{2u} \end{cases}$	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1
$B_1 \begin{cases} B_{1g} \\ B_{1u} \end{cases}$							-1	-1	-1	-1	1	1
$B_2 \begin{cases} B_{2g} \\ B_{2u} \end{cases}$												
$E_1 \begin{cases} E_{1g} \\ E_{1u} \end{cases}$												
$E_2 \begin{cases} E_{2g} \\ E_{2u} \end{cases}$												

g は右もそのまま, u は符号反対

$\begin{matrix} \oplus & \oplus \\ \ominus & \ominus \end{matrix} \sigma_h$ に対して符号が変わる.

$$\begin{array}{cccccc} & E & 3C'_2 & iC_2 & 3iC''_2 & \\ \chi & 6 & -2 & -6 & +2 & \text{他は } 0 \\ & A_{2u} & + B_{2g} & + E_{1g} & + E_{2u} & \end{array}$$

D_6 の結果に u, g がついただけで, 何も新しいことは出てこない. よってなるべく簡単に, D_6 で考えた方がよいことがわかる.

§ 12. 振動に対する応用

基準座標 normal coordinate

基準振動モード normal mode

分子の属する点群の既約表現の基底になっている.

T と V は全対称な既約表現に属するから, Q_s^2 などは全対称な既約表現に属さないといけい. 従って Q_s は既約表現の基底でなければならない.

(反例) もし $Q_s = X_A + X_B$ とすると, $X_A X_B$ といった項が Q_s^2 の中に出てきて全対称ではなくなってしまう.

振動の波動関数の対称性

全部が振動基底状態にある場合, 全対称既約表現に属する基底になる.

$$\begin{aligned} \psi_{\text{vib}}^0 &= \underbrace{\psi_{v_1=0}(Q_1)}_{\downarrow} \psi_{v_2=0}(Q_2) \cdots \\ &= N_1 \underbrace{H_{v_1=0}(Q_1)}_{\downarrow} e^{-\frac{1}{2}Q_1^2} \quad \propto \exp \left[- \underbrace{(Q_1^2 + Q_2^2 + \cdots)}_{\uparrow} \right] \end{aligned}$$

$v_1 = 0$ だから 1

$v_s = 1$ の場合

$$\psi_s(Q_s) = N_s H_{v_s=1}(Q_s) = e^{-\frac{1}{2}Q_s^2} \propto Q_s \times (\text{全対称表現})$$

よって $v_s = 1$ の ψ_s の対称性は Q_s の対称性と同じ.

倍音 $\nu_s = 2$)
縮重振動)

$$\psi_s(Q_s) \propto \underbrace{(4Q_s^2 - 2)}_{\text{縮重がなければ全対称}} \exp\left(-\frac{1}{2}Q_s^2\right)$$

縮重がなければ全対称

縮重の場合の倍音

$$Q_{sa}^2 - Q_{sb}^2$$

となつてうまくいく.

分子全体の動きのうち、並進と回転の自由度を差し引く.

演習問題 I

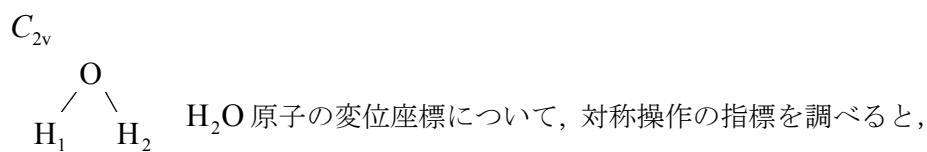
追加, 一般向き (3)

分子の振動

任意の分子 (たとえばエチレン, D_{2h}) について分子内対称座標の属する既約表現, 振動系, 赤外ラマン活性について考察せよ. (基準振動を解く必要はない.)

C_2H_4 $N = 6$ in plane は何個?

$3N - 6 = 12$ out of plane は何個?



$$\chi(R) \begin{matrix} C_{2v} & E & C_2 & \sigma_v & \sigma'_v \\ & 9 & 1 & 3 & 1 \end{matrix}$$

であるから，全ての変位座標は

$3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$ と簡約される．この変位座標の自由度は 3 つに分解できる．

分子全体の並進	3
" 回転	3
" 基準振動	$3N - 6$

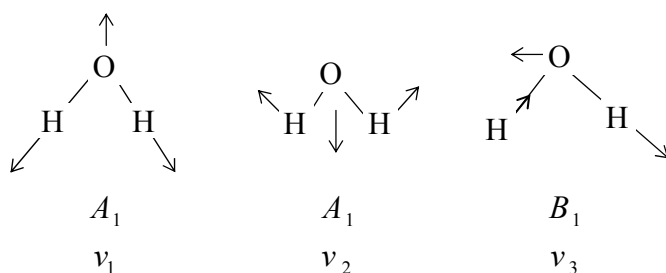
並進運動の座標が属する既約表現は， x ， y ， z 座標と同様に変換される．

$$x \cdots B_1 \quad y \cdots B_2 \quad z \cdots A_1$$

回転運動は R_x ， R_y ， $R_z \rightarrow yz$ ， zx ， xy と同等なので，

$$R_x \cdots B_2 \quad R_y \cdots B_1 \quad R_z \cdots A_2 \text{ となる． 以上により，水分子の振動は，}$$

並進	A_1	+	B_1	+	B_2	
回転			A_2		B_1	
振動	$2A_1$		B_1			に属する基準運動で表される．
全体	$3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$					



基準座標・基準振動の番号のつけ方

既約表現の順番に並べて，それぞれの中で振動数の高いものから番号をつける．(原則)

分子内対称座標 (下つき添え字 e は平衡位置での値を表す.)

$$S_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_1 + \Delta r_2)$$

$$S_2 = \Delta \alpha \text{ (or } r_e \Delta \alpha)$$

$$S_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_1 - \Delta r_2)$$

$$\begin{cases} \Delta r_i = r(\text{O}-\text{H}_i) - r_c(\text{O}-\text{H}_i) \\ \Delta \alpha = \alpha(\text{H}-\text{O}-\text{H}) - \alpha_c(\text{H}-\text{O}-\text{H}) \end{cases}$$

S_1, S_2 の適当な一次結合から基準座標 Q_1, Q_2 が決まる.

振動の一般的扱い方

基準座標の指標の一般則

直線形でない N 原子分子

$$\chi(E) = 3N - 6 \quad (\chi(C_n) \text{ で } C_1 \text{ とした場合になる})$$

$$\chi(C_n) = (N_c - 2)(1 + 2 \cos \phi) \quad \phi = 2\pi/n$$

N_c : その回転によって動かない原子の数

$$\chi(S_n) = N_s(1 + 2 \cos \phi) \quad N_s : \text{重心にある原子の数}$$

$$\chi(\sigma) = N_\sigma \quad N_\sigma : \text{鏡映面上にある原子の数}$$

$$\chi(i) = -3N_i \quad N_i : \text{重心にある原子の数}$$

(S_n で $n = 2$ とおいた場合)

H_2O の場合 $N = 3$

$$\chi(E) = 3 \times 3 - 6 = 3$$

$$\chi(C_2) = (1 - 2)(1 + 2 \cos \pi) = 1$$

$$\chi(S_n) \text{ なし}$$

$$\chi(\sigma_v) = N_\sigma = 3$$

$$\chi(\sigma'_v) = N_{\sigma'} = 1$$

E	C_2	σ_v	σ'_v
3	1	3	1

よって分子内振動の自由度は $2A_1 + B_1$ となる.

(証) $\phi = 2\pi/n$ の回転に対して, 回転軸 C_n を z 軸とすると

$$\left. \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ -\sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \right\} 1 + 2 \cos \phi$$

重心の並進に対して $1 + 2 \cos \phi$

回転 $1 + 2 \cos \phi$

この 2 つを引いて

$$(N_c - 2)(1 + 2 \cos \phi) \quad S_n \text{ 同様} \quad \sigma \quad (2 - 1) \quad N_\sigma$$

◎赤外・Raman の選択則

赤外吸収（光学的遷移）の選択則

$$\int \psi'_v{}^* \bar{\mu} \psi_v d\tau_v$$

$\bar{\mu}$; 双極子モーメントベクトル

μ_x, μ_y, μ_z は x, y, z の変換と同じになる. ($\bar{\mu} = e\vec{r}$)

上の積分が 0 でなければ, その遷移は許される.

普通は ψ_v の一方は基底状態. ところが基底状態は全対称.

よって, 上の積分が恒等的に 0 にならないためには, ψ'_v は μ と同じ既約表現に属さなければならない. (→ p. 196, 197)

よって

赤外許容の ν_i の基準座標は, x, y, z のどれかの属する既約表現に属さなければならない.

(例) H_2O

$z \quad 2A_1 \quad x \quad B_1$ どちらも赤外活性

ラマン活性の ν_i の基準座標は, $x^2, y^2, z^2, yz, zx, xy$ のどれかの属する

既約表現に属さなければならない.

(例) H_2O

$2A_1 \quad x^2, y^2, z^2$
 $B_1 \quad zx$ どちらもラマン活性

交互禁制則 law of mutual exclusion

i を持つ分子では, 赤外活性な基準振動はラマン不活性, およびその逆が成り立つ.

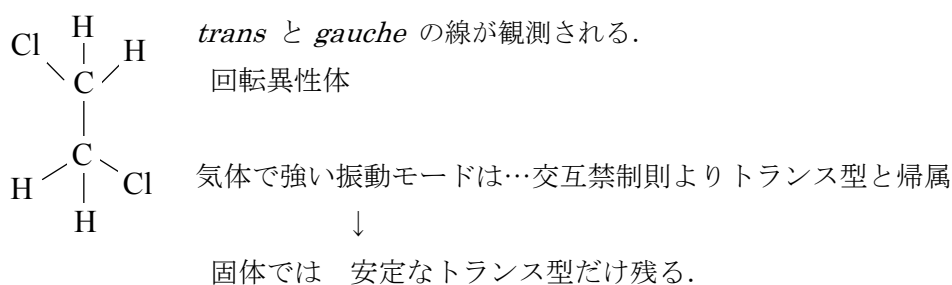
(証) (i は反転の対称操作を表す.)

$$\int \psi_i^* \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} \psi_f d\tau$$

赤外活性は, 双極子モーメント μ (i に対し -1) の積分がゼロにならないことを必要とする. (x, y, z の対称性は, μ の対称性と同等で, i に対して u である.)

Raman 活性は i に対して g でなければならない. ($\because x, y, z$ の 2 次の直積だから, 必ず g になる.)

(例) 水島, 森野: 1, 2-Dichloroethane のラマンスペクトル

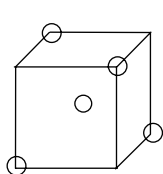


液体では, ゴーシュ型が安定になり, 両者のエネルギー差はほとんどない. Cl 原子の位置が2箇所あるので, ラマン強度がトランス型に比べてほぼ2倍に観測された.

◎混成軌道の作り方

〈E〉 p. 227 12d

methane の炭素原子



sp^3 混成 hybridization

どんな混成軌道が可能か、群論で決められる.

$$\begin{array}{c}
 \left(\begin{array}{c} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{array} \right) \\
 \chi(R) \\
 \text{これより} \\
 A_1 + T_2
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 E \quad 8C_3 \quad 3C_2 \quad 6S_4 \quad 6\sigma_d \\
 \begin{array}{ccccc}
 4 & 1 & 0 & 0 & 2
 \end{array}
 \end{array}$$

混成軌道は一般に, このように既約でない.

s A_1

$p_x, p_y, p_z \rightarrow x, y, z$ と同じ $\rightarrow T_2$

$\langle E \rangle$ p. 221

$$(2s)^2 (2p)^2 \rightarrow (2s)^1 (2p)^3$$

◎振動の指標の一般則

・直線形分子の場合

○—○—○—○ N 原子分子

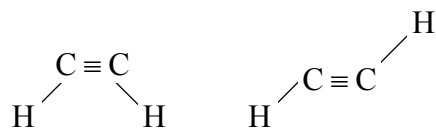
伸縮 (直線にそった振動) $N-1$ 分子に対称心がある場合 ($D_{\infty h}$)

変角 (それと⊥な縮重振動) $2(N-2)$ $C \equiv C$
全体 $3N-5$

e. g. $H-C \equiv C-H$

$N=4$ 伸縮 3 $\begin{cases} A & 2 & C-H, C \equiv C \\ B & 1 & C-H \end{cases}$

縮重変角 2×2



$$3N-5 = 7 = 3 + 2 \times 2$$

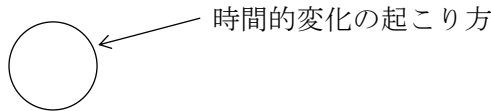
II 時間を含む摂動法

Time Dependent Perturbation Theory

§ 1. 時間を含む摂動の扱い方

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{H}_0}_{\uparrow} + \hat{H}'(t) \quad (8 \cdot 1)'$$

分子または分子の集まりが孤立して存在する
定常状態に対応する **Hamiltonian**



仮設 III, V

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (8 \cdot 1)$$

ゼロ次の定常状態

$$\begin{aligned} H_0 \Psi_n^0 &= E_n \Psi_n^0 \\ &= i\hbar \frac{\partial \Psi_n^0}{\partial t} \end{aligned} \quad (8 \cdot 2) \quad E_n : \text{energy eigenvalue}$$

$$\overset{\text{座標}}{\Psi_n^0}(q, t) = \psi_n^0(q) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) \quad (8.2)'$$

Ψ_n^0 は完全系 (規格直交系) を作っているのので, 摂動を受けた波動関数 Ψ を Ψ_n^0 で展開する.

$$\Psi(q, t) = \sum_n \underbrace{c_n(t)}_{\uparrow} \Psi_n^0(q, t) \quad (8 \cdot 3)$$

これを決めなければならない.

(8・1)' を (8・1) に代入

$$\hat{H}_0 \Psi + \hat{H}' \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

これに (8・3) を代入

$$\sum_n c_n \hat{H}_0 \Psi_n^0 + \sum_n c_n \hat{H}' \Psi_n^0 = i\hbar \sum_n \frac{dc_n}{dt} \Psi_n^0 + i\hbar \sum_n c_n \frac{\partial \Psi_n^0}{\partial t} \quad (8 \cdot 4)$$

(8・2) の両辺に c_n をかけて加えると

$$\sum_n c_n \hat{H}_0 \Psi_n^0 = i\hbar \sum_n c_n \frac{\partial \Psi_n^0}{\partial t}$$

これを (8・4) から差し引いて

$$\sum_n c_n \hat{H}' \Psi_n^0 = i\hbar \sum_n \dot{c}_n \Psi_n^0 \quad (8 \cdot 5)$$

$\int \Psi_m^{0*} d\tau$ を両辺に施す.

$$\sum_n c_n \underbrace{\int \Psi_m^{0*} \hat{H}' \Psi_n^0 d\tau}_{H'_{mn}} = i\hbar \sum_n \dot{c}_n \delta_{mn} = i\hbar \dot{c}_m \quad (8 \cdot 6)$$

よって連立微分方程式 (t に関して 1 階の常微分方程式)

$$\dot{c}_m = -\frac{i}{\hbar} \sum_n c_n H'_{mn}$$

これを解けば c_m が決まる.

$c_m(t)$ は状態 m に見出される (t とともに変化する) 確率を与える.

したがって同時に遷移確率を与える.

H'_{mn} 相互作用の行列要素 \rightarrow 遷移 の起こり方を支配する.

\uparrow \hat{H}' と n と m とで決まる \uparrow 混ざり合い方

H'_{mn} は上記 (8.2') の式を用いて

$$H'_{mn} = H'_{mn} \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t\right] \text{ と表される.}$$

$$H'_{mn} \equiv \int \psi_m^0(q)^* \hat{H}' \psi_n^0(q) dq$$

角振動数 $\rightarrow (E_n - E_m)/\hbar \equiv \omega_{mn}$

$$H'_{mn} = H'_{mn} \exp(i\omega_{mn}t)$$

$$\frac{dc_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n c_n H'_{mn} \exp(i\omega_{mn}t)$$

応用 1

摂動が小さい場合の初期過程

$$t=0 \quad c_n=1 \quad c_m(m \neq n)=0$$

弱い相互作用があつて c_m が少しずつ作られる

$$\dot{c}_m = -\frac{i}{\hbar} H'_{mn}$$

$$c_m(t') = -\frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} H'_{mn} \exp(i\omega_{mn}t) dt$$

$$\dot{c}_n = -\frac{i}{\hbar} H'_{nn}$$

$$c_n(t') = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} H'_{nn} dt$$

連立でなくなり，独立に解ける．

$\frac{|c_m(t')|^2}{t'}$ は単位時間あたりの遷移確率を与える．

あるいは，遷移確率は H'_{mn} の ω_{mn} 角周波数に対応する Fourier 成分の $| \quad |^2$ で与えられる．

応用 2

摂動の時間に対する依存性が 0 になった極限の場合 <Strauss>

0 ~ t' で constant な摂動 \hat{H}' が働いたとする． (t' 以後に摂動はない)

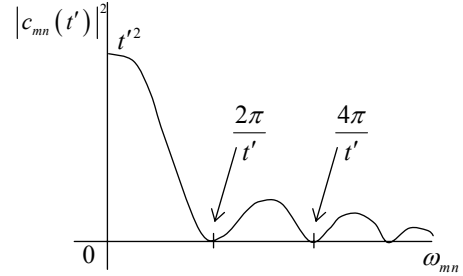
$$c_n=1 \quad C_m(m \neq n)=0 \quad t=0$$

$$\begin{aligned} c_m(t > t') &= -\frac{iH'_{mn}}{\hbar} \int_0^{t'} e^{i\omega_{mn}t''} dt'' \\ &= -\frac{H'_{mn}}{\hbar} \frac{e^{i\omega_{mn}t'} - 1}{\omega_{mn}} = \frac{H'_{mn}}{\hbar} \frac{1 - e^{i\omega_{mn}t'}}{\omega_{mn}} \end{aligned}$$

$$c_n(t > t') = 1 - \frac{iH'_{nn}}{\hbar} \int_0^{t'} dt'' = 1 - \frac{iH'_{nn}}{\hbar} t'$$

$$|c_m(t')|^2 \equiv |c_m(t > t')|^2 = \frac{|H'_{mn}|^2}{\hbar^2 \omega_{mn}^2} (1 - e^{i\omega_{mn}t'}) (1 - e^{-i\omega_{mn}t'})$$

$$= \frac{|H'_{mn}|^2}{\hbar^2 \omega_{mn}^2} (4 \sin^2(\omega_{mn}/2) t') = \frac{|H'_{mn}|^2}{\hbar^2} \left(\frac{\sin(\omega_{mn}/2) t'}{(\omega_{mn}/2) t'} \right)^2 t'^2$$



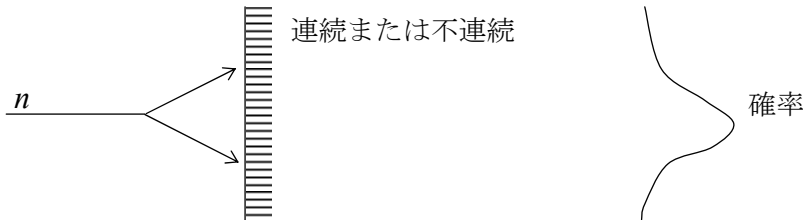
$|c_{mn}(t')|^2$ のピーク幅は $\frac{1}{t'}$ に比例する。
 // ピークは t'^2 //
 // 面積は t' //

よって

$\frac{|c_{mn}(t')|^2}{t'}$ 単位時間あたりの $n \rightarrow m$ 遷移確率は、時間によらず一定である。

($|H_{mn}|^2$ に比例する一定の割合で m 状態が作られていく.)

エネルギー E_m と E_n が完全にマッチしなくても ($\omega_{mn} \neq 0$) $n \rightarrow m$ の遷移が起こる.



不確定性原理

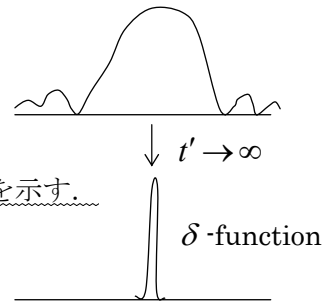
E_n を測ろうとして t' 時間かけると, $\frac{1}{t'}$ に比例する幅で ω_{mn} (したがって E_n) が測れる.

$t' \rightarrow \infty$ にすると δ 関数となって, E_n は正確に測られる.

$$\Delta E \equiv \hbar \Delta \omega_{mn} \sim \frac{2\pi}{\Delta t} \hbar$$

最初の谷までの幅

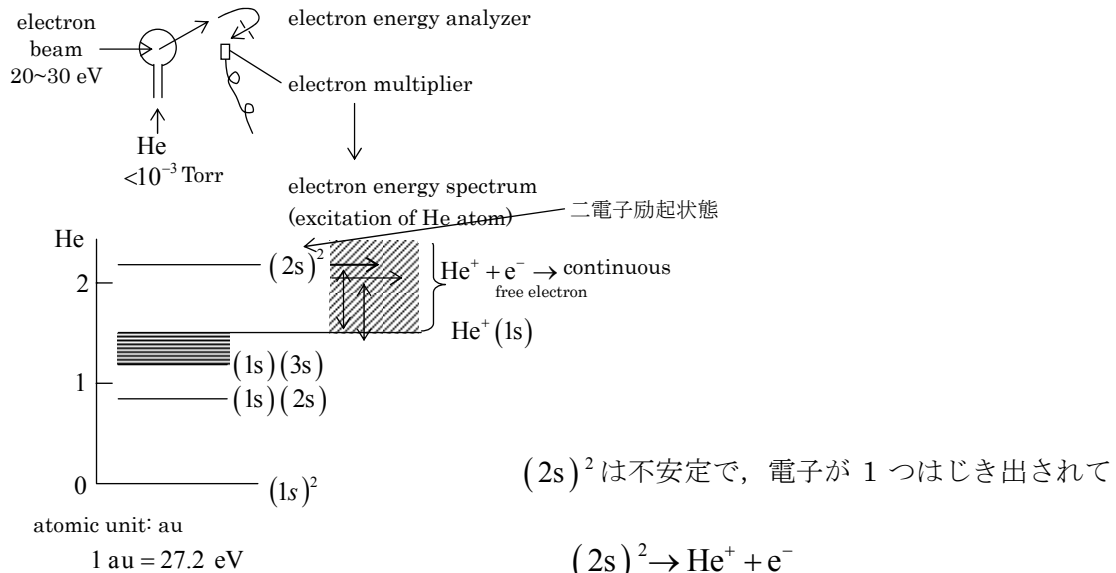
$\Delta E \Delta t \sim \hbar$ すなわち、これが E と t の積の不確定性を示す。



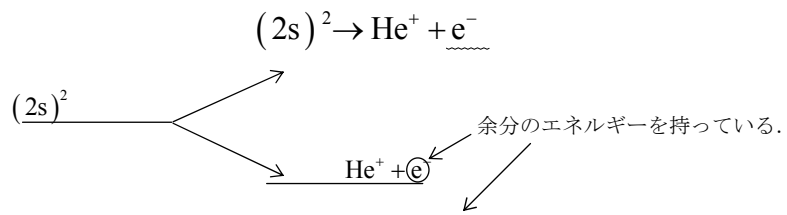
2. ヘリウム原子 $(2s)^2$ の自動イオン化
autoionization

二重励起状態

<Strauss>



$(2s)^2$ は不安定で、電子が 1 つはじき出されて



Auger effect の一種

$(2s)^2$ から連続状態への transition が起こることになる。

ある原子が励起状態にあって、一つの電子が下のレベルに落ちるエネルギーが、もう一つの電子の運動エネルギーとなる。

2 電子励起状態の寿命

遷移確率, S. T. Manson, Phys. Rev 145, 35 (1966).

$$|c_m|^2 = \frac{|H'_{mn}|^2}{\hbar^2} \frac{4 \sin^2 \frac{1}{2} \omega_{nm} t'}{\omega_{mn}^2}$$

(ε_m と $\varepsilon_m + d\varepsilon_m$ の間の状態密度)

$$\rho(\varepsilon_m) d\varepsilon_m$$

$\varepsilon = \hbar\omega$ という単位とする。

$$\hbar \rho(\omega_m) d\omega_m$$

$$\frac{|c_m|^2}{t'} = \frac{1}{t'} \frac{|H'_{mn}|^2}{\hbar} \rho(\omega_m) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{4 \sin^2 \frac{1}{2} \omega_{nm} t'}{\omega_{nm}^2} d\omega_{mn} \equiv P_{m \leftarrow n}$$

$t' \rightarrow \infty$

$x = \omega_{nm} t'$ とおいて $dx = t' d\omega_{mn}$

$$P_{m \leftarrow n} = \frac{|H'_{mn}|^2}{\hbar} \rho \int_{-\infty}^{\infty} \frac{4 \sin^2 \frac{1}{2} x}{x^2} dx = \frac{2\pi |H'_{mn}|^2}{\hbar} \rho(\omega_m)$$

<Strauss p. 194> \uparrow

$|H'_{mn}|$ の計算

ψ_n^o ; He(2s)² の波動関数

ψ_m^o ; He⁺(1s) と, 自由電子の波動関数 <E> p. 90

$$\hat{H}' = \frac{e^2}{r_{12}} \quad (\text{2 個の電子の反発ポテンシャル})$$

以上を計算すると,

$$P \sim 2.3 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau \sim \text{fs}$$

\uparrow

フェムト秒(10⁻¹⁵s)

§ 3. 周期的な摂動～分子と光（電磁波）との相互作用

〈E〉 p. 112

$$H'(q, t) = F(q) (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) = 2F(q) \cos \omega t$$

$$F(q) = -\frac{e}{2mc} \vec{A} \cdot \vec{p} \quad (8 \cdot 16)$$

$$\frac{dc_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar} F_{mn} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) e^{i\omega_m t}$$

$$\begin{aligned} c_m(t') &= -\frac{i}{\hbar} F_{mn} \left(\int_0^{t'} e^{i(\omega_m + \omega)t} dt + \int_0^{t'} e^{i(\omega_m - \omega)t} dt \right) \\ &= -\frac{i}{\hbar} F_{mn} \left[\frac{e^{i(\omega_m + \omega)t}}{i(\omega_m + \omega)} \Big|_0^{t'} + \frac{e^{i(\omega_m - \omega)t}}{i(\omega_m - \omega)} \Big|_0^{t'} \right] \\ &= \frac{1}{\hbar} F_{mn} \left\{ \frac{1 - e^{i(\omega_m + \omega)t'}}{\omega_m + \omega} + \frac{1 - e^{i(\omega_m - \omega)t'}}{\omega_m - \omega} \right\} \end{aligned}$$

$\omega_m > 0$ としておく（吸収）

Bohr の振動数条件

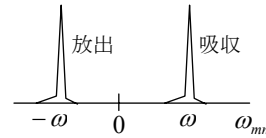
$$\omega_m = \omega$$

$$E_m - E_n = \hbar\omega$$

$\omega \sim \omega_m$ のとき

$$P_{m \leftarrow n} = \frac{|c_m|^2}{t'}$$

(約束) 左がエネルギー高い状態 ← 吸収
右が低い " ← 放出



$$= \frac{|F_{mn}|^2}{\hbar^2} \frac{4 \sin^2 \frac{1}{2}(\omega_m - \omega)t'}{(\omega_m - \omega)^2 t'}$$

ω に幅のあるような電磁波を考える.

$$\frac{1}{2}(\omega_m - \omega)t' = x \text{ とすると}$$

$$W_{m \leftarrow n} = \int_0^\infty P_{m \leftarrow n} d\omega = \frac{2}{\hbar^2} |F_{mn}|^2 \int_{-\infty}^\infty \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \frac{2\pi}{\hbar^2} |F_{mn}|^2$$

単位時間あたり
遷移確率

Fermi の黄金律 Golden rule

$$W_{m \leftarrow n} = c_{mn}^* c_{mn}$$

F の内容

$$F_{mn} = \left\langle m \left| -\frac{e}{2mc} \vec{A} \cdot \vec{p} \right| n \right\rangle$$

→ 双極子モーメント演算子の行列要素（1次元）

$$F(x) = -\frac{\hbar e}{2mci} A_x \frac{\partial}{\partial x}$$

$$F_{mn} = \frac{i\hbar e}{2mc} \left\langle n \left| A_x \frac{\partial}{\partial x} \right| m \right\rangle$$

場所によらず一定であると近似する。

要約：

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t)$$

↑
光による摂動

電磁場の中で動く電荷の受ける力（Lorenz force）

〈E〉 p. 108

$$H' = 2F \cos \omega t$$

$$\omega > 0 \quad F = -\frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} \quad (8 \cdot 16)$$

$$H_0 \Psi_m^0 = E_m^0 \Psi_m^0, \quad \Psi_n = \sum_m c_m \Psi_m^0 \quad \text{とすると}$$

$$n(t=0) \rightarrow m(t')$$

$$c_m(t') = \frac{F_{mn}}{\hbar} \left[\frac{1 - e^{i(\omega_{mn} + \omega)t'}}{\omega_{mn} + \omega} + \frac{1 - e^{i(\omega_{mn} - \omega)t'}}{\omega_{mn} - \omega} \right]$$

↑ m
吸収
↓ n
放出 } の遷移確率は等しい。

$$W_{m \leftarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |F_{mn}|^2$$

単位時間あたりの遷移確率は行列要素の2乗に比例する。

A を座標によらない一定値と見なす.

一次元では

↑ 見なさない時は x で展開すると, 四極子以下が出てくる. (禁制遷移の遷移確率を表す.)

$$F_{mn} = \frac{i\hbar e}{2mc} A_x^0 \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)_{mn}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} \right)_{mn} = -\frac{m}{\hbar} \omega_{mn} (x)_{mn} \quad (8 \cdot 18f)$$

(証明) 8・18a~e 光の摂動で双極子モーメントが出てくるのはこの式による.

$$X_{mn} \equiv (\mu_x)_{mn} = \left\langle m \left| e \sum_j x_j \right| n \right\rangle \quad \left\{ \begin{array}{l} \longleftarrow \\ \longrightarrow \end{array} \right. \left(= -\frac{m\omega_{mn}}{\hbar e} (\mu_x)_{mn} \right)$$

$$\begin{aligned} W_{m \leftarrow n} &= \frac{2\pi}{\hbar^2} |F_{mn}|^2 = \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{\hbar^2 |A_x^0|^2}{4m^2 c^2} \frac{m^2 \omega_{mn}^2}{\hbar^2} |X_{mn}|^2 \\ &= \frac{2\pi \omega_{mn}^2}{4\hbar^2 c^2} |A_x^0|^2 |X_{mn}|^2 \end{aligned}$$

等方的であるとき

$$|R_{mn}|^2 \equiv |\mu_{mn}|^2 = |X_{mn}|^2 + |Y_{mn}|^2 + |Z_{mn}|^2 = 3 |X_{mn}|^2$$

光の強さ...エネルギー密度 $\rho(\nu_{mn})$ を用いる.

$$\nu_{mn} \sim \nu_{mn} + d\nu$$

$$\rho(\nu_{mn}) = \frac{\omega_{mn}^2}{8\pi c^2} |A^0(\nu_{mn})|^2$$

だから $\omega = 2\pi\nu$ に注意して

$$W_{m \leftarrow n} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} |R_{mn}|^2 \rho(\nu_{mn}) \quad 8 \cdot 27$$

遷移確率

$$= \underbrace{B_{m \leftarrow n}}_{\substack{\longleftarrow \\ \longrightarrow}} \rho(\nu_{mn}) \quad \begin{array}{l} \text{Einstein の誘導吸収係数} \\ \text{induced absorption} \end{array}$$

$$B_{m \rightarrow n} \quad \begin{array}{l} \text{誘導放出係数} \\ \text{induced emission} \end{array}$$

$$B_{m \rightarrow n} = B_{n \leftarrow m}$$

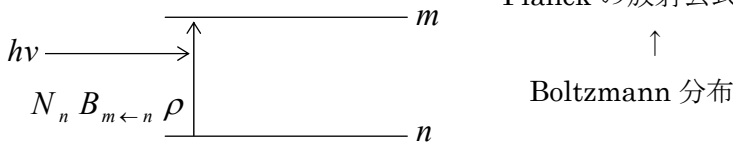
$A_{m \rightarrow n}$ Einstein の自然放出係数

励起状態は必ず有限の放射寿命を持つ (光を放出して下に落ちる)
 (量子電磁気学の結論, 放射場の量子化 (第2量子化))
 ↓
 photon の生成と消滅

熱平衡にある電磁場と分子

$$\rho(\nu_{mn}) = \frac{8\pi h\nu_{mn}^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu_{mn}/kT} - 1} \quad 8 \cdot 33$$

Planck の放射公式



induced absorption で上へ上がる数 $N_n B_{m \leftarrow n} \rho$ \searrow
 induced emission で下へ落ちる数 $N_m B_{m \rightarrow n} \rho$ \swarrow

さし引き $(N_n - N_m) B_{m \leftarrow n} \rho$ だけ上がっていく
 (平衡が不成立)

自発放出により失われる

$N_m A_{m \rightarrow n}$ とつりあう.

$$N_m A_{m \rightarrow n} = (N_n - N_m) B_{m \leftarrow n} \rho$$

$$\rho = \frac{A_{m \rightarrow n} / B_{m \leftarrow n}}{N_n / N_m - 1} = \frac{A_{m \rightarrow n}}{B_{m \leftarrow n}} \frac{1}{e^{h\nu_{mn}/kT} - 1}$$

これと Planck の式を比較して 8・27 を使い

$$A_{m \rightarrow n} = \frac{32\pi^3 \nu_{mn}^3}{3c^3 \hbar} |R_{mn}|^2 \quad 8 \cdot 34$$

$\frac{4\omega^3}{3\hbar c^3}$

- dipole moment の行列要素が大きく, したがって誘導放出 induced emission の確率が大きい遷移は自発放出も spontaneous emission も比例して大きい.
- 回転の励起状態などは, 放置しておいてもほとんど電磁波を放出しない. ところが, (遷移エネルギーが大きい) 真空紫外などは寿命がきわめて短く, エネルギー幅が広がってしまう. 係数は次のように書ける.

$$\tau = \frac{1}{A_{m \rightarrow n}} \quad \text{自然放射寿命} \quad A_{mn} = \frac{8\pi h \nu_{mn}^3}{c^3} B_{mn}$$

$A_{m \rightarrow n}$ 単位時間あたりの遷移確率

$$B_{m \rightarrow n} \rho(\nu_{mn}) = B_{m \leftarrow n} \rho(\nu_{mn}) \quad \text{同じく誘導放射遷移確率}$$

induced emission

” absorption

§ 4. レーザー laser

Light Amplification by stimulated Emission of Radiation

逆転分布 (負の温度) $N_m > N_n$ を利用した光学機器である.

population inversion (negative temperature)

要点は, 極端な非平衡状態を作ることである.

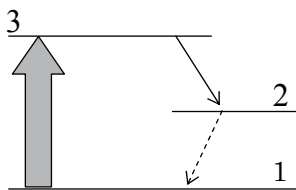
$$W_{2 \leftarrow 1} = B_{2 \leftarrow 1} \rho(\nu_{12}) = W_{2 \rightarrow 1} = B_{2 \rightarrow 1} \rho(\nu_{12})$$

$h\nu_{12}$ という電磁波が存在すると, 単位時間あたりの通常の平衡状態間での遷移は

$$\begin{array}{ll} 2 \leftarrow 1 & \text{の数} \quad W_{2 \leftarrow 1} N_1 \\ 2 \rightarrow 1 & \text{”} \quad -W_{2 \rightarrow 1} N_2 \end{array}$$

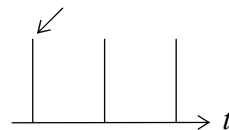
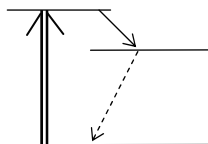
熱平衡状態では, 上のボルツマン分布式により $W_{2 \leftarrow 1} (N_1 - N_2) > 0$ で吸収が起こり,

単位時間あたりに吸収されるエネルギーは $(N_1 - N_2) B_{2 \leftarrow 1} \rho(\nu_{12}) h\nu_{12}$ である.



レーザーでは基底状態 1 にある分子または分子集団に光照射または放電によって 3 に励起し, 放射寿命の長い励起状態 (準安定励起状態) 2 に分子を大量に貯めて, 上記の非平衡状態を実現し, 一挙に「エネルギーの雪崩」を実現させる. (1 から 3 への励起は, 「水の汲み上げ作業」にたとえて, 「ポンピング」とよばれている.)

pulse laser では, パルス幅とパルス間の時間幅を, いずれも極めて短くできる.



§ 5. 振動子強度

Einstein の B 係数の計算

$$B_{m \leftarrow n} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} |R_{mn}|^2 \quad 8 \cdot 27$$

(例) 3次元の等方的調和振動子 質量 m , 電荷 e (電子) を考えて B を計算する.

$R (ex, ey, ez)$

$$\left(2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m}} \right)$$

$$(x)_{10} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* x \psi_0 dx = \sqrt{\frac{\hbar}{4\pi m \nu}}$$

$$B = \frac{2\pi}{3\hbar^2} e^2 \left((x)_{10}^2 + (y)_{10}^2 + (z)_{10}^2 \right)$$

$$= \frac{2\pi}{3\hbar^2} \times 3 \times \frac{e^2 \hbar}{4\pi m \nu} = \frac{e^2}{2\hbar m \nu}$$



この量を単位として計った B 係数を 振動子強度 f という.

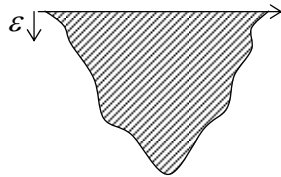
oscillator strength

Thomas - Kuhn の定理

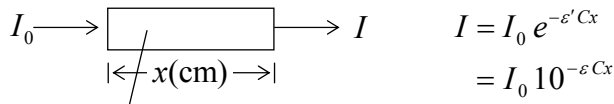
$$\sum_m f_{mn} = N \quad \text{系の全電子数}$$

その吸収 (放出) にあずかる電子の実効数

$\tilde{\nu}$ 波数 cm^{-1}



$$f = 4.33 \times 10^{-9} \int \epsilon d\tilde{\nu}$$



C (単位は mol/L) セル内の試料の濃度

$$-\frac{dI}{dx} = \epsilon' C I = (\ln 10) \epsilon C I$$

吸収された energy

$-dI =$ (分子数) (吸収確率) (エネルギー)

$$= \frac{C}{10^3} N_A dx \quad \frac{I}{c} B \quad hc\tilde{\nu}$$

上の左 2 式を等しいとおくと,

$$(\ln 10) \varepsilon C I dx = \frac{C}{10^3} N_A dx \frac{I}{c} B hc\tilde{\nu}$$

$$\int \varepsilon d\tilde{\nu} = \frac{(\log_{10} e) h\tilde{\nu} N_A B}{10^3}$$

これに $B = \frac{e^2}{2\hbar mc\tilde{\nu}} f$ を入れて

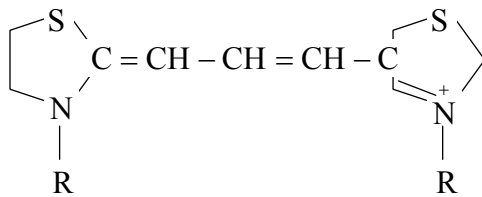
$$f = \frac{10^3 mc}{\pi (\log_{10} e) e^2 N_A} \int \varepsilon d\tilde{\nu}$$

計算例

Bayliss, Kuhn によるポリエーレン系の振動強度の計算

H. Kuhn, J. Chem. Phys. 17, 1198 (1949)

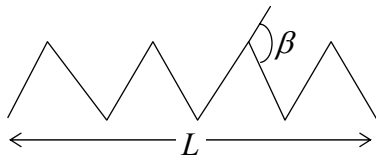
N. S. Bayliss, Quart. Rev. 6, 319 (1950)



箱の中の粒子の問題

$$\psi_{\frac{N}{2}+1}(s) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{s\pi}{L} \left(\frac{N}{2} + 1 \right)$$

$$\psi_{\frac{N}{2}}(s) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{s\pi}{L} \left(\frac{N}{2} \right)$$



C-C, C-N 全部等しく $1.39 \text{ \AA} = l$

$$f = B / \left(\frac{e^2}{2\hbar mv} \right) = \frac{2\pi}{3\hbar^2} |R_{mn}|^2 / \left(\frac{e^2}{2\hbar mv} \right)$$

$$= \frac{4\pi mv}{3\hbar e^2} |R_{mn}|^2$$

$$h\nu = \Delta E \quad |R_{mn}|^2 = e^2 (|x|^2 + |y|^2 + |z|^2)$$

$$f = \frac{2m\Delta E}{3\hbar^2} (|x|^2 + |y|^2 + |z|^2)$$

ところが遷移が起こるのは一方向 (x 方向) のみなので、

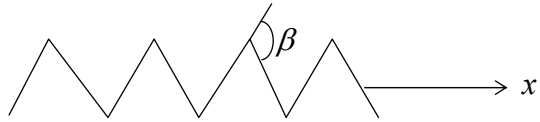
$$|y|^2 = |z|^2 = 0$$

$$f = \frac{2m\Delta E}{3\hbar^2} |x|^2$$

$$E = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \quad \text{だから} \quad \Delta E = E_{\frac{N}{2}+1} - E_{\frac{N}{2}} = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{8mL^2} (N+1)$$

$$|x| = \int_0^L \psi^*_{\frac{N}{2}+1}(x) \psi_{\frac{N}{2}} ds$$

$$x = s \cos \frac{\beta}{2}$$



$$= \cos \frac{\beta}{2} \int_0^L \psi^*_{\frac{N}{2}+1} s \psi_{\frac{N}{2}} ds$$

$$= \cos \frac{\beta}{2} \cdot \frac{2}{L} \cdot \int_0^L \sin \left[\frac{s\pi}{L} \left(\frac{N}{2} + 1 \right) \right] \sin \left[\frac{s\pi}{L} \left(\frac{N}{2} \right) \right] s ds$$

$$= -\frac{2L}{\pi^2} \cos \frac{\beta}{2} \cdot \frac{N(N+2)}{(N+1)^2}$$

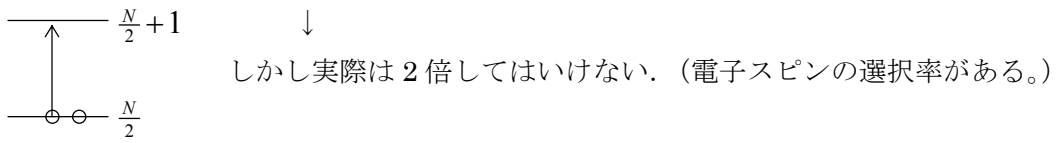
$$f = \frac{4}{3\pi^2} \cos^2 \frac{\beta}{2} \cdot \frac{N^2(N+2)^2}{(N+1)^3}$$

	$j+1$	obs	calc
	2	1.2	0.69
$\beta \cong 56^\circ$	3	1.2	0.89
	4	1.6	1.10
	5	1.9	1.31

carotenoid pigment

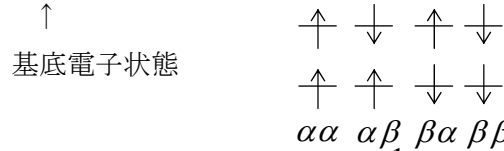
N	obs	calc
2	0.53	0.47
3	0.62	0.68
5	1.05	1.10
11	2.49	2.33

Bayliss の誤算 (2 個の電子が励起に関係するから強度 f を 2 倍とした.)



2 倍するか? $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$

f_{calc} は等しい 上に励起されると



ところが $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$ から $\alpha\alpha$, $\beta\beta$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$ への遷移確率は 0 になってしまう。

§ 6. 遷移の選択律

双極子遷移の選択律

遷移確率 $\propto |R_{mn}|^2 \neq 0$ なら許容遷移 allowed

= 0 禁制 forbidden

禁制遷移が起こるのは、別の演算子の行列要素による。

原子の場合

◎水素原子 (8e p. 116)

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = f(r) P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

$$R (ex, ey, ez)$$

$$= (er \sin \theta \cos \varphi, er \sin \theta \sin \varphi, er \cos \theta)$$

$$(ez) = (nlm | er \cos \theta | n' l' m')$$

$$\cos \theta \cdot P_l^{|m'|}(\cos \theta) = \frac{1}{2l'+1} \{ (l' - |m'| + 1) P_{l'+1}^{|m'|}(\cos \theta) + (l' + |m'|) P_{l'-1}^{|m'|}(\cos \theta) \}$$

4 · 85

よって

$$\langle l, m | z | l \pm 1, m \rangle \neq 0, \text{ 他は } 0$$

$$x \pm iy = r \sin \theta e^{\pm i\varphi} \text{ については } \langle E \rangle 8 \cdot 40, 8 \cdot 41$$

$$\Delta l = \pm 1, \Delta m = \pm 1$$

r について (n について) どれも許される.

試験について: 次の 3 題を出題する予定.

1. この講義でよく理解できたと思うこと. 問題を出して解く.
(以下の出題と重なるかもしれないので, 「補欠問題」も作って置くとよい.)
2. 群論の計算, 基準振動, IR, Raman 活性
指標表 $\chi(C_n) = \dots \chi(\alpha) = \dots$ も与える.
3. 時間を含む摂動法 内容を理解しておくこと. 数式を使って回答できるとよい.

補足: 多電子原子 ($\langle E \rangle$ p. 159~) の参考書:

Condon - Shortley, Theory of Atomic Spectra

◎ 反転に関する対称性

even (g) odd (u) とすると

dipole moment operator は odd だから

$$\mu = \sum (e r_i)$$

even \leftrightarrow even odd \leftrightarrow odd

even \leftrightarrow odd なら 0 にならない.

$\langle E \rangle$ p. 160, Laporte 選択律

$L \cdot S$ 結合が成り立つ場合

Russel-Saunders coupling

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0, \pm 1 \\ L = 0 \leftrightarrow L = 0 \quad \text{行列要素がたまたま 0 となり, 実際は禁制となる.} \\ \Delta J = 0, \pm 1 \\ J = 0 \leftrightarrow J = 0 \end{array} \right.$$

一電子の遷移 (e. g. アルカリ金属)

$ns \rightarrow mp$ 許容

$$(np)^2 \rightarrow (np)(nd)$$

$$\nrightarrow (np)(mp)$$

$$\nrightarrow (np)(mf)$$

◎ 分子の振動 (〈E〉 p. 273~)

$$\mu = \mu_e + \sum_s \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_s} \right) Q_s + \dots$$

$$\langle i | \mu | f \rangle = \langle i | \mu_e | f \rangle + \sum_s \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_s} \right) \langle i | Q_s | f \rangle$$

$\begin{array}{ccc} \uparrow f & \uparrow & \uparrow \\ \perp i & & \end{array}$

・その振動が起こることによって μ が変化するのは許容である。

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_s} \right) \neq 0$$

・ $\langle i | Q_s | f \rangle \neq 0$ なら許容

i と f との直積が Q_s の表現を含めば許容

基本音 : fundamental (tone)

ν_s : ψ が属する表現は Q_s の属する表現と等しい。

$Q_s \psi$ (全対称)
ground state (全対称) }]

overtone } が観測されることがある
combination } (単純な双極子遷移以外のところから出る)

(1) $\psi_i \cdot \psi_f$ 中の非調和性 mechanical anharmonicity と

(2) $\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial Q_s \partial Q_{s'}} \right)$ のような 2 次項からも遷移確率が出ることもある。

◎ 分子の回転

μ の方向余弦を考える。

e.g. 二原子分子

$$\theta, \varphi \quad \mu_x = \mu \sin \theta \cos \varphi$$

$$\mu_y = \mu \sin \theta \sin \varphi$$

$$\mu_z = \mu \cos \theta$$

$$\Psi_{J,M} = N_{J,M} P_J^{|M|}(\cos \theta) e^{iM\phi} \quad \text{分子の回転に関する波動関数}$$

(〈E〉 p. 72~)

水素原子の場合と同じになる

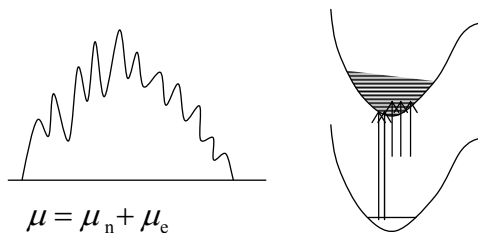
$$\Delta J = \pm 1, \Delta M = 0, \pm 1$$

純回転遷移が起こるためには $\mu \neq 0$ である必要がある。

$$(\propto \mu^2)$$

◎電子遷移の振動構造

分解能の高い電子スペクトルに振動構造が出る。



$$\psi = \psi_{el} + \psi_v$$

\uparrow $\nwarrow (Q)^\uparrow$
 (r, Q) ————— 変数としない.

$$\langle e'v' | \mu_n + \mu_e | e''v'' \rangle \quad \text{Born Oppenheimer の近似}$$

$$\langle e'v' | \mu_n | e''v'' \rangle + \langle e'v' | \mu_e | e''v'' \rangle$$

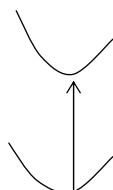
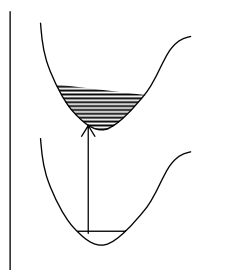
e' と e'' の Q は等しい。

$$\langle e | e' \rangle \langle v' | \mu_n | v'' \rangle + \langle v' | v'' \rangle \langle e' | \mu_e | e'' \rangle$$

Franck-Condon の原理

ある電子遷移の中で振動の構造の相対強度は

Franck-Condon の overlap integral $|\langle v' | v'' \rangle|^2$ で決まる.

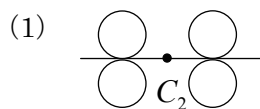


<スライド>

Wien filter (真空中を z 方向に直進する荷電粒子ビームの速度を選別する装置.
 x, y 方向にそれぞれ一様な電場と磁場を印加することによって, 進行方向を曲げずに粒子の速度を精密に一定値に揃えることができる.)

<補講>

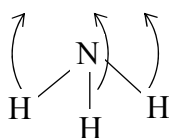
§ 1. 対称操作の考え方



- $1 \leftrightarrow 2$ 番号のつけかえ
- 原子のとりかえ
- wave function に対する操作
- 座標の操作

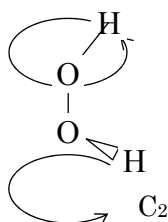
どれで考えてもよい.

(2) 対称操作の考え方があいまいになる時 → 大振幅振動の場合には



z 軸の方向がわからなくなる.

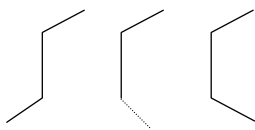
座標軸の定義を慎重に行なえばよい.



H 原子が回り出すと, どの点群に属すかわからなくなる.

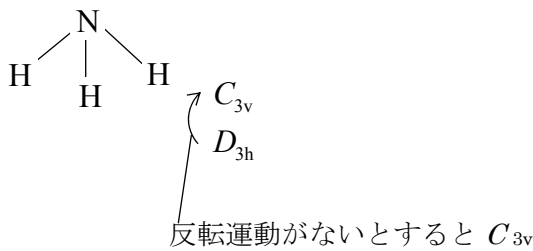


同等な原子のとりかえ (permutation)



座標軸の反転 (inversion)

- (3) 分子の点群
分子のおかれた場の点群



§ 2. 振動の選択則

双極子モーメントの演算子 $\bar{\mu}$

$$|\langle i | \mu | f \rangle|^2 \quad i \text{ 基底振動状態の } \psi_{\text{vib}}$$

- ① $\bar{\mu}$ (μ_x, μ_y, μ_z) は対称操作に対して x, y, z のようにふるまう.
- ② i (初期状態 initial) は全対称である.
- ③ f (終状態 final) の属する既約表現が x, y, z の属する既約表現を含むことが振動状態の遷移に必要なものである.
- ④ f の属する既約表現と基準座標との関係に注目する.
- ⑤ 普通に考えると基本音しか振動の遷移が起こらない.

$$v_s \quad |\langle i | \mu | f \rangle| \neq 0$$

$v_s = 0$ \uparrow ——— 振動励起状態：この対称性が問題

$$\mu = \mu_e + \sum_s \frac{\partial \mu}{\partial Q_s} Q_s + \sum_s \sum_{s'} \frac{\partial^2 \mu}{\partial Q_s \partial Q_{s'}} Q_s Q_{s'} + \dots$$

$$|\langle i | \mu_e | f \rangle| = \mu_e \langle i | f \rangle = 0$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial Q_s} |\langle i | Q_s | f \rangle| \text{ が } 0 \text{ にならないのは, } i \text{ が } v_s = 0 \text{ として } v_s = 1 \text{ のみ}$$

基本音以外の遷移が起こるのは

- i) i, f の非調和性による摂動
- ii) 第3項が効いてくること, の二つがある.

⑥ ψ_{vib} と Q の関係

$$\psi_{v=1} \propto Q_s \underbrace{\psi_0}_{\text{基底状態}}$$

$\psi_{v=1}$ と Q_s の対称性は等しい.

⑦ $\frac{\partial \mu}{\partial Q_s} \neq 0$ という選択則がある.

$\frac{\partial \mu}{\partial Q_s}$ の対称性は μ と Q_s の直積になるので, ⑦ は ③ と同じことになる.

(Q_s の対称性と $\frac{\partial}{\partial Q_s}$ の対称性は同じである.)

ex. 各自を確認せよ. (対称操作に対する交換行列の指標に着目する.)

§ 3. H' の内容——Maxwell の方程式から \hat{H}' へ

$$\vec{D}, \vec{B} \longrightarrow \vec{E}, \vec{H}$$

$$\epsilon = 1 \quad \mu = 1$$

Faraday の法則 (以下 cgs 単位系を用いる.)

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = 0 \quad \text{①}$$

Ampère-Maxwell の法則

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \vec{j} \quad \text{②}$$

Coulomb・Gauss の法則

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 4\pi\rho \quad \text{③}$$

free magnetic monopole がない

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0 \quad \text{④}$$

$$\vec{H} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad \text{(④より)} \quad \text{④'}$$

vector potential

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \text{grad } \varphi \quad \text{⑤}$$

scalar potential

A と φ の決め方 (gauge)

$$\left. \begin{aligned} A' &= A + \text{grad } \chi \\ \varphi' &= \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial \chi}{\partial t} \end{aligned} \right\} \text{で } \chi \text{ を適当に決めれば, 上の関係を満たす.}$$

§ 4. 電磁波の方程式

$A-M$ の法則に, ④', ⑤を代入

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} + \frac{1}{c} \text{grad} \frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \vec{J}$$

C-Gの法則に、⑤を代入

$$\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \vec{\nabla}^2 \phi = -4\pi\rho$$

ところが $\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \quad) = \text{grad} \cdot \text{div} - \vec{\nabla}^2$ だから

最初の式は ($\vec{J} = 0$)

$$\text{grad div } \vec{A} - \vec{\nabla}^2 \vec{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} + \frac{1}{c} \text{grad} \frac{\partial \phi}{\partial t} = 0$$

Lorentz gauge $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \phi}{\partial t} = 0$ を入れると、

$$\vec{\nabla}^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0$$

$$\vec{\nabla}^2 \phi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = 0 \quad (\because \rho = 0)$$

(真空中では $\vec{J} = 0, \rho = 0$)

電荷も電流も存在しない

$\text{div } A = 0, \phi = 0$ とおいてよい。

$$\vec{\nabla}^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0$$

\vec{A} の内容

- ① 上の方程式を満たす
- ② $\vec{\nabla} \times \vec{A} = \vec{H}$
- ③ $-\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = \vec{E}$

Hamiltonian の内容

動く電荷の受ける力 (Lorentz force)

$$\vec{F} = e \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{\nabla} \times \vec{H} \right)$$

< Eyring >

$$m \ddot{x} = -e \frac{\partial \phi}{\partial x} - \frac{e}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{e}{c} (y H_z - z H_y)$$

Lagrangian

$$L = T - V = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{e}{c}(\dot{x}A_x + \dot{y}A_y + \dot{z}A_z) - e\phi$$

運動量 $p_x = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} + \frac{e}{c}A_x$

を求めて

Hamiltonian

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum \dot{q}p - L = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + e\phi \\ &= -\frac{1}{2m} \left[\left(p_x - \frac{e}{c}A_x \right)^2 + \left(p_y - \frac{e}{c}A_y \right)^2 + \left(p_z - \frac{e}{c}A_z \right)^2 \right] + e\phi \end{aligned}$$

$p_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ etc. を入れると

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m} \left(-\hbar^2 \nabla^2 + \frac{i\hbar e}{c} (\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) + \frac{2i\hbar e}{c} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} + \frac{e^2}{c^2} A^2 \right) + e\phi \\ &\quad \begin{array}{ccc} \parallel & \parallel & \parallel \\ 0 & -\frac{2e}{c} \vec{A} \cdot \vec{p} & \downarrow \\ & & \text{通常は無視できる程度の寄与} \end{array} \\ &\simeq \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V}_{H_0} - \underbrace{\frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p}}_{H'} \end{aligned}$$

§5. 放射場の量子化の考え方 (概略)

→調和振動子の昇降演算子と類似した考え方を使える。

$\left(\begin{array}{l} E \text{ と } H \text{ の作る場のハミルトニアンを変形すると} \\ \text{調和振動子のハミルトニアンと同等な形に書ける。} \\ \text{調和振動子の量子数を変える演算子は} \end{array} \right)$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \text{ を昇降演算子で書き換えたものである。}$$

$$\xi \equiv \sqrt{\beta} x \quad \beta \equiv \frac{\sqrt{mk}}{\hbar} \quad \omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$\begin{aligned} \hbar\omega = h\nu &= \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \longrightarrow \frac{\hbar^2}{m} \frac{\sqrt{mk}}{\hbar} = \frac{\hbar^2}{m} \beta \\ &\quad \longleftarrow k \frac{\hbar}{\sqrt{mk}} = \frac{k}{\beta} \end{aligned}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \beta}{2m} \frac{d^2}{d(\beta x^2)} + \frac{1}{2} \frac{k}{\beta} (\beta x^2) = \frac{1}{2} \hbar \omega \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{1}{2} \hbar \omega \xi^2 = \frac{1}{2} \hbar \omega \left[-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right]$$

$$a^- \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right) \quad a^+ \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right)$$

とすると

$$\xi = \frac{1}{\sqrt{2}} (a^- + a^+) \quad \frac{d}{d\xi} = \frac{1}{\sqrt{2}} (a^- - a^+)$$

$$\hat{H} = \hbar \omega \left(a^+ a^- + \frac{1}{2} \right)$$

$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$ のとき

$$\left\{ \begin{array}{ll} a^- \psi_n = \sqrt{n} \psi_{n-1} & \text{annihilation} \\ a^+ \psi_n = \sqrt{n+1} \psi_{n+1} & \text{creation} \end{array} \right.$$

$$a^- a^+ \psi_n = (n+1) \psi_n \quad a^+ a^- \psi_n = n \psi_n$$

$a^- a^+$, $a^+ a^-$... number operator

photon, phonon の数を知ることができる.

$$a^- a^+ - a^+ a^- = 1$$

$$H\psi_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \psi_n$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{a^-}{\sqrt{n}} \quad \psi_n \rightarrow \psi_{n-1} \\ \frac{a^+}{\sqrt{n+1}} \quad \psi_n \rightarrow \psi_{n+1} \end{array} \right\} \text{ladder operator}$$

$$W_{nm} \quad \langle n+1 | \hat{H}' | n \rangle \propto \sqrt{n+1}$$

$$\langle n-1 | \hat{H}' | n \rangle \propto \sqrt{n}$$

$$| \langle n+1 | H' | n \rangle^2 | \propto n+1$$

$$| \langle n-1 | \hat{H}' | n \rangle^2 | \propto n$$