

第二回講義の補足

原子核の周りに電子が運動している波の様子を $|\psi\rangle$ で表す。電子が位置 x に存在しているという波の状態を $|x\rangle$ で表し、 $|\psi\rangle$ はそれらの線形結合(波の重ね合わせ),

$$|\psi\rangle = \psi(1)|1\rangle + \psi(2)|2\rangle + \dots \quad (1)$$

で表すものとする($\psi(1), \psi(2), \dots$ 等は係数)。 x を連続とみなして和(1)を積分に置き換えると,

$$|\psi\rangle = \int \psi(x)|x\rangle dx \quad (2)$$

となる。 $|x\rangle$ の係数の集合 $\psi(x)$ のことを普通、波動関数と呼んでいる。ここで x, x' について,

$$\langle x|x'\rangle = \begin{cases} \infty & (x=x') \\ 0 & (x \neq x') \end{cases} \quad \text{かつ} \quad \int \langle x|x\rangle dx = 1, \quad (3)$$

また,

$$\int f(x')\langle x|x'\rangle dx' = f(x) \quad (4)$$

という演算規則があると約束しておく。

$|\psi\rangle$ の複素共役を $\langle\psi|$ で表し、両者の積演算を $\langle\psi|\psi\rangle$ と書くことにする。

$$\begin{aligned} \langle\psi|\psi\rangle &= \left\{ \int \psi^*(x)\langle x| dx \right\} \left\{ \int \psi(x)|x\rangle dx \right\} \\ &= \int \int \psi^*(x)\psi(x')\langle x|x'\rangle dx dx' \end{aligned}$$

上記の演算規則(4)をつかって,

$$= \int \psi^*(x)\psi(x) dx = \int |\psi(x)|^2 dx \quad (5)$$

となる。 $\langle\psi|\psi\rangle$ が1になるようにする, つまり $\int |\psi(x)|^2 dx = 1$ になるように $\psi(x)$ を決めて(規格化して)やれば, $|\psi(x)|^2 dx$ は電子が x の周囲の微小体積 dx の中に存在する確率であると解釈できる(全空間で積分すると1だから)。

全エネルギーを求めるハミルトニアン演算子を \hat{H} とし, 位置 x にいる電子のエネルギーが $\hbar\omega(x)$ であることを,

$$\hat{H}|x\rangle = \hbar\omega(x)|x\rangle \quad (6)$$

と書き表すことにする。一回の観測で得られるエネルギーの期待値 $\langle H \rangle$ を,

$$\langle H \rangle \equiv \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (7)$$

と定義すると,

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \left\{ \int \psi^*(x) \langle x | \, dx \right\} \hat{H} \left\{ \int \psi(x) | x \rangle \, dx \right\} \\ &= \int \int \psi^*(x) \psi(x') \langle x | \hat{H} | x' \rangle \, dx dx' \\ &= \int \int \psi^*(x) \psi(x') \langle x | \hbar \omega | x' \rangle \, dx dx' \\ &= \int \int \psi^*(x) \psi(x') \hbar \omega(x') \langle x | x' \rangle \, dx dx' \\ &= \int |\psi(x)|^2 \hbar \omega(x) \, dx \end{aligned} \quad (8)$$

これは位置 x にある電子のエネルギー $\hbar \omega(x)$ に統計的重み $|\psi(x)|^2 \, dx$ をかけて和をとった、**重み付き平均**にほかならない。すべての x において $\omega(x) = \omega$ ならば,

$$\langle H \rangle = \hbar \omega \int |\psi(x)|^2 \, dx = \hbar \omega \quad (9)$$

となる。これは重ね合わせの原理から、状態 $|\psi\rangle$ のエネルギーが $\hbar \omega$ になるといっているのと同じことである。つまり,

$$\hat{H} |\psi\rangle = \hbar \omega |\psi\rangle \quad (10)$$

が成り立つ。(7-9)では規格化条件 $\int |\psi(x)|^2 \, dx = 1$ を使ったが、 $\psi(x)$ が規格化されていない一般的な場合(7)は,

$$\langle H \rangle \equiv \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (11)$$

となる。

練習問題： $\psi(x) = \langle x | \psi \rangle$ であることを示せ。

発展1： $\langle H \rangle$ の括弧を bracket ということから、 $\langle \psi |$ を bra, $|\psi\rangle$ を ket という。

発展2： $\delta(x-x') \equiv \langle x | x' \rangle$ にはデルタ関数という名前がついている。興味のある人はディラック, デルタ関数などをキーワードに調べてみよう。

第三回講義の補足

【演算子と固有関数】

ベクトル空間における作用素 \hat{A} について,

$$\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle \quad (1)$$

となるとき, a , $|\psi\rangle$ をそれぞれ \hat{A} の固有値, 固有ベクトルという。 $|\psi\rangle$ を $|x\rangle$ で展開して

$$|\psi\rangle = \int \psi(x') |x'\rangle dx' \quad (2)$$

と書き, (1)に(2)を代入して $\langle x|$ との内積をとれば,

$$\int \langle x|\hat{A}|x'\rangle \langle x'|\psi\rangle dx' = a\langle x|\psi\rangle \quad (3)$$

を得る。式中の要素をそれぞれ,

$$\langle x|\hat{A}|x'\rangle = \hat{A}\delta(x-x'), \quad \langle x|\psi\rangle = \psi(x) \quad (4)$$

と書き表せば, 以下の関係を得る。

$$\hat{A}\psi(x) = a\psi(x) \quad (5)$$

演算子 \hat{A} を \hat{A} の x -表示, $\psi(x)$ を \hat{A} の固有関数という。二つの演算子 \hat{A} , \hat{B} の作用順序が交換可能 (可換) であるとき, 同時に \hat{A} , \hat{B} の固有関数になるような $\psi(x)$ が存在する。

$$\hat{A}\hat{B}\psi(x) = \hat{B}\hat{A}\psi(x) \Rightarrow \hat{A}\psi(x) = a\psi(x), \hat{B}\psi(x) = b\psi(x)$$

つまりある状態 $|\psi\rangle$ において, 固有値 a, b が同時に, ただ一組だけ決まる。

【量子力学でつかう演算子】

下記のうち $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z$ は可換なので, 同時にこれらの固有関数となる $\psi(x)$ が存在し, n, l, m, s が一組決まる。 \hat{x}, \hat{p} は非可換なので x と p は同時には決まらない。

◆運動量

$$\hat{p} = -i\hbar\nabla : \quad \hat{p}\psi(x) = p\psi(x)$$

$\psi(x)$ が一般解 $e^{i(kx - \omega t)}$ の形をもつことと, $p = \hbar k$ (de Broglie の式) から導かれる。

◆運動エネルギー

$$\frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{2mr^2}\hat{L}^2 : \quad \frac{\hat{p}^2}{2m}\psi(x) = \frac{p^2}{2m}\psi(x)$$

右辺は極座標表示にしたもの (第一項は動径方向の, 第二項は回転の寄与と解釈できる)。

◆位置

$$\hat{x} = x : \quad \hat{x}\psi(x) = x\psi(x)$$

◆位置エネルギー

$$U(\hat{x}) = U(x) : \quad U(\hat{x})\psi(x) = U(x)\psi(x)$$

◆ハミルトニアン

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(x) : \quad \hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

水素型原子 ($U(x)$ が中心力ポテンシャル $-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$) の場合は $E = -\frac{Z}{2n^2} \frac{me^4}{16\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2}$ となる。

◆軌道角運動量

◇大きさの二乗： $|\vec{r} \times \vec{p}|^2$ を計算して極座標で表示

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right\} : \quad \hat{L}^2\psi(x) = \hbar^2 l(l+1)\psi(x)$$

◇z成分： $e_z \cdot (\vec{r} \times \vec{p})$ を計算して極座標で表示

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} : \quad \hat{L}_z\psi(x) = m\psi(x)$$

◆スピン角運動量

◇大きさの二乗

$$\hat{S}^2 : \quad \hat{S}^2\psi(x) = \hbar^2 s(s+1)\psi(x)$$

◇z成分

$$\hat{S}_z : \quad \hat{S}_z\psi(x) = \hbar s_z\psi(x)$$

スピン角運動量は古典力学的には説明できない内部自由度によるものなので、具体的に書き表すことができないが、固有値方程式の形は軌道角運動量の場合に似ている。内部自由度のパラメータを ω として、

$$\hat{S}_z\alpha(\omega) = \frac{\hbar}{2}\alpha(\omega), \quad \hat{S}_z\beta(\omega) = -\frac{\hbar}{2}\beta(\omega)$$

と書くこともある。 $\alpha(\omega)$, $\beta(\omega)$ をそれぞれ上向き, 下向きのスピン関数という。

【練習問題】

水素原子のある軌道の波動関数 (規格化定数は省略, また $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2$ なる定数)

$$\psi(r, \theta, \varphi) = (r/a_0) \exp(-r/2a_0) \cos\theta$$

につき, n, l, m を求めよ。

$$[n=2, l=1, m=0]$$

第4回・第5回講義の補足

【孤立した原子の多電子波動関数】

◆電子1が水素原子Aの1s状態 $|\psi_A\rangle$ にあることを、

$$|\Psi(1)\rangle = |\psi_A(1)\rangle \quad (1)$$

であらわす。左から $\langle x_1 |$ をかけて二乗した値、

$$\langle x_1 | \Psi(1) \rangle^2 = \langle x_1 | \psi_A(1) \rangle^2 \equiv |\psi_A(x_1)|^2 \quad (2)$$

を電子1が位置 x_1 に見つかる確率であると解釈する。

◆原子Aと原子Bがあつて、相互作用が無視できるほど離れているなら、電子1と電子2はそれぞれ独立に $|\psi_A\rangle$ と $|\psi_B\rangle$ にあると考えてよい。このとき全体の状態ベクトルはそれぞれの原子の状態ベクトルの積（直積）になる。

$$|\Psi(1,2)\rangle = |\psi_A(1)\rangle |\psi_B(2)\rangle \quad (3)$$

左から $\langle x_1 |, \langle x_2 |$ を順次かけて二乗した値は、電子1が x_1 に見つかり（事象I）、かつ電子2が x_2 に見つかる（事象II）確率である。

$$\langle x_2 | \langle x_1 | \Psi(1,2) \rangle^2 = \langle x_1 | \psi_A(1) \rangle^2 \langle x_2 | \psi_B(2) \rangle^2 \equiv |\psi_A(x_1)|^2 |\psi_B(x_2)|^2 \quad (4)$$

「事象Iかつ事象II」の確率が「事象I」と「事象II」のそれぞれの確率の積で表されるから、これらの事象は独立である。

【原子価結合法における多電子波動関数】

◆原子Aと原子Bが近づいてきて相互作用が無視できないとき、電子1と電子2はもはや独立に $|\psi_A\rangle$ と $|\psi_B\rangle$ にあるとはいえない。つまり属する原子が交換する状態を考えなくてはならない。

$$|\Psi(1,2)\rangle = (2 + 2S_{AB}^2)^{-1/2} \{ |\psi_A(1)\rangle |\psi_B(2)\rangle + |\psi_B(1)\rangle |\psi_A(2)\rangle \} \quad (5)$$

ここで S は次に定義される重なり積分で、 $|\Psi(1,2)\rangle$ を規格化するために導入された。

$$S_{AB} = \langle \psi_A(1) | \psi_B(1) \rangle = \langle \psi_A(2) | \psi_B(2) \rangle \quad (6)$$

式(5)に左から $\langle x_1 |, \langle x_2 |$ を順次かけて二乗すると、

$$\begin{aligned} \langle x_2 | \langle x_1 | \Psi(1,2) \rangle^2 &= (2 + 2S_{AB}^2)^{-1} \{ \langle x_1 | \psi_A(1) \rangle \langle x_2 | \psi_B(2) \rangle + \langle x_1 | \psi_B(1) \rangle \langle x_2 | \psi_A(2) \rangle \}^2 \\ &= (2 + 2S_{AB}^2)^{-1} \{ \langle x_1 | \psi_A(1) \rangle^2 \langle x_2 | \psi_B(2) \rangle^2 + \langle x_1 | \psi_B(1) \rangle^2 \langle x_2 | \psi_A(2) \rangle^2 \\ &\quad + \langle \psi_A(1) | x_1 \rangle \langle x_1 | \psi_B(1) \rangle \langle \psi_B(2) | x_2 \rangle \langle x_2 | \psi_A(2) \rangle \\ &\quad + \langle \psi_B(1) | x_1 \rangle \langle x_1 | \psi_A(1) \rangle \langle \psi_A(2) | x_2 \rangle \langle x_2 | \psi_B(2) \rangle \} \quad (7) \end{aligned}$$

となって、個々の事象の確率の単純な積にはなっていない。式(7)を x_1, x_2 で積分すれば当然1になる

(→練習問題) が、その内訳に注意しよう。二行目の第一項と第二項はそれぞれ独立な二電子の場合と同じだが、第三項、第四項で $|\psi_A\rangle$ と $|\psi_B\rangle$ の重なり積分に相当する分が増える。つまり電子は有限の確率で原子 A と B の間に見つかる。

◆練習問題： $\int |\langle x_2 | \langle x_1 | \Psi(1,2) \rangle|^2 dx_1 dx_2 = 1$ となることを確かめよ。ただし $|x\rangle\langle x|$ を含む積分のルールとして、

$$\int \langle \psi_A(1) | x_1 \rangle \langle x_1 | \psi_B(1) \rangle dx_1 = \langle \psi_A(1) | \psi_B(1) \rangle = S_{AB} \quad (8)$$

等を使ってよい。

【分子軌道法における多電子波動関数】

◆原子 A と原子 B からなる分子の分子軌道を ψ_a, ψ_b とし、電子 1 が ψ_a の状態にあることを

$$|\Psi(1)\rangle = |\psi_a(1)\rangle \quad (9)$$

で表す。分子軌道とは、各軌道にある電子が独立とみなせるように決められているので、電子 1 と電子 2 はそれぞれ $|\psi_a\rangle$ と $|\psi_b\rangle$ にあると考えてよい。このとき全体の状態ベクトルはそれぞれの原子の状態ベクトルの積（直積）になる。

$$|\Psi(1,2)\rangle = |\psi_a(1)\rangle |\psi_b(2)\rangle \quad (10)$$

左から $\langle x_1 |, \langle x_2 |$ を順次かけて二乗した値は、電子 1 が x_1 に見つかり（事象 I）、かつ電子 2 が x_2 に見つかる（事象 II）確率である。

$$|\langle x_2 | \langle x_1 | \Psi(1,2) \rangle|^2 = |\langle x_1 | \psi_a(1) \rangle|^2 |\langle x_2 | \psi_b(2) \rangle|^2 \equiv |\psi_a(x_1)|^2 |\psi_b(x_2)|^2 \quad (11)$$

事象 I, II の独立性は式(4)の場合と同様である。

◆より近似のレベルを上げようとするなら、電子の波動関数に反対称の性質を盛り込む。

$$|\Psi(1,2)\rangle = -|\Psi(2,1)\rangle \quad (12)$$

つまり電子の入れ替えについて符号が反転するように細工する。式(10)を少し拡張して次のようにすれば式(12)が満たされる。

$$|\Psi(1,2)\rangle = 2^{-1/2} \{ |\psi_a(1)\rangle |\psi_b(2)\rangle - |\psi_b(1)\rangle |\psi_a(2)\rangle \} \quad (13)$$

式(5)との違いに注意しよう。分子軌道法では ψ_a, ψ_b は直交するように作られているので重なり積分は 0 である。また、原子価結合法では反対称性はスピン関数で辻褄を合わせる。

◆練習問題：式(13)が規格化されていること、および式(12)を満たすことを確かめよ。

【参考】式(13)の形の反対称化波動関数をスレーター行列式といい、Hartree-Fock 理論の出発点となる。

◆空間の直積

n 次元ベクトル空間 U の要素を $|a\rangle$, m 次元ベクトル空間 V の要素を $|b\rangle$ とする。 $|a\rangle$ を成分で $(a_1 a_2 \cdots a_n)$, $|b\rangle$ を成分で $(b_1 b_2 \cdots b_m)$ と表す。すなわち、

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^n a_i |e_i\rangle$$

$$|b\rangle = \sum_{s=1}^m b_s |f_s\rangle$$

となるような基底系 $\{|e_i\rangle\}$, $\{|f_s\rangle\}$ を設定する。 U の要素と V の要素の任意の組み合わせからなる集合のことを U と V の直積といい、 $U \times V$ で表す。 $U \times V$ の要素もまた、 $|a\rangle$ と $|b\rangle$ の直積とよび、

$$|a\rangle \otimes |b\rangle, |a\rangle |b\rangle, \text{ または } |ab\rangle$$

などと表記する。 U, V の基底、 $\{|e_i\rangle\}$ と $\{|f_s\rangle\}$ の任意の組み合わせを、

$$|g_{(i,s)}\rangle = |e_i\rangle \otimes |f_s\rangle, |g_{(i,s)}\rangle = |e_i\rangle |f_s\rangle, \text{ または } |g_{(i,s)}\rangle = |e_i f_s\rangle$$

というように $\{|g_{(i,s)}\rangle\}$ で表せば、 $U \times V$ は基底系 $\{|g_{(i,s)}\rangle\}$ で張られる $n \times m$ 次元の空間とみなせる。 $|a\rangle \otimes |b\rangle$ は、 $\{|g_{(i,s)}\rangle\}$ を基底とするベクトルとして表現できる。

$$\begin{aligned} |a\rangle \otimes |b\rangle &= \left\{ \sum_{i=1}^n a_i |e_i\rangle \right\} \otimes \left\{ \sum_{s=1}^m b_s |f_s\rangle \right\} \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{s=1}^m a_i b_s |e_i\rangle \otimes |f_s\rangle \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{s=1}^m a_i b_s |g_{(i,s)}\rangle \end{aligned}$$

直積の代数計算を行うために、 $\{|g_{(i,s)}\rangle\}$ をテンソルとみなすと便利ことが多い。 $|g_{(i,s)}\rangle$ は (i, s) 成分だけが 1 で残りが 0 で満たされたテンソルである。直積をとる空間の個数をテンソルの階数という。上の例では階数は 2 で、2 階のテンソルは $n \times m$ の行列の形に表せる。 U 上の $|a\rangle$, V 上の $|b\rangle$ の成分の積 $a_i b_s$ を (i, s) 成分とすれば $|a\rangle$ と $|b\rangle$ はひとまとめに、

$$\begin{pmatrix} a_1 b_1 & a_1 b_2 & \cdots & a_1 b_m \\ a_2 b_1 & a_2 b_2 & \cdots & a_2 b_m \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_n b_1 & a_n b_2 & \cdots & a_n b_m \end{pmatrix}$$

と書ける。

$|a\rangle \otimes |b\rangle$ の転置は次のようになる。 $\langle b| \otimes \langle a|$ の行列表現は $|a\rangle \otimes |b\rangle$ の行列表現を転置した $m \times n$ 行列である。

$$\begin{aligned}\langle b| \otimes \langle a| &= \left\{ \sum_{s=1}^m b_s \langle f_s| \right\} \otimes \left\{ \sum_{i=1}^n a_i \langle e_i| \right\} \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{s=1}^m a_i b_s \langle f_s| \otimes \langle e_i| \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{s=1}^m a_i b_s \langle g_{(s,i)}| \end{aligned}$$

◆直積空間上の積

$|c\rangle, |d\rangle$ を $U \times V$ の要素（テンソルとみなしてよい）とする。

$$|c\rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{s=1}^m c_{(i,s)} |g_{(i,s)}\rangle, \quad |d\rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m d_{(i,s)} |g_{(i,s)}\rangle$$

テンソル同士の積の行列は、各テンソルに対応する行列の積に等しい。 $|h_{(s,t)}\rangle$ は (s, t) 成分だけが 1 で残りは 0 であるような $m \times m$ 次元テンソルである。

$$\begin{aligned}\langle c|d\rangle &= \sum_{i=1}^n \sum_{s=1}^m \sum_{j=1}^m \sum_{t=1}^m c_{(i,s)} d_{(j,t)} \langle g_{(i,s)} | g_{(j,t)} \rangle \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{s=1}^m \sum_{j=1}^m \sum_{t=1}^m c_{(i,s)} d_{(j,t)} |h_{(s,t)}\rangle \delta_{ij} \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{s=1}^m \sum_{t=1}^m c_{(i,s)} d_{(i,t)} |h_{(s,t)}\rangle \end{aligned}$$

U 上の要素 $|u\rangle$ と $U \times V$ 上の要素 $|a\rangle \otimes |b\rangle$ は属する空間が異なるが、直積空間全体を集合と見れば演算することができる。それぞれの成分表示（ベクトルと行列）の積を考えれば、

$$\begin{aligned}\langle u|(|a\rangle \otimes |b\rangle) &= \sum_{i=1}^n \sum_{s=1}^m \sum_{j=1}^n \sum_{t=1}^m u_i a_j b_s \langle e_i | g_{(j,s)} \rangle &= \sum_{i=1}^n \sum_{s=1}^m u_i a_i b_s |f_s\rangle \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{s=1}^m \sum_{j=1}^n \sum_{t=1}^m u_i a_j b_s \langle e_i | (|e_j\rangle \otimes |f_s\rangle) &= \langle u|a\rangle \sum_{s=1}^m b_s |f_s\rangle \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{s=1}^m \sum_{j=1}^n \sum_{t=1}^m u_i a_j b_s \delta_{ij} |f_s\rangle &= \langle u|a\rangle |b\rangle\end{aligned}$$

というように V 上のベクトルになる。

◆直積空間内の演算

空間 U 上で定義される作用素 A は、 $|a\rangle$ を $|a'\rangle$ に変換する、つまり

$$A|a\rangle = |a'\rangle$$

である。 A は U の基底を使って $n \times n$ の行列で表現される。

$$A_{ij} = \langle e_i | A | e_j \rangle$$

$$A|a\rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n |e_i\rangle \langle e_i | A | e_j \rangle a_j$$

同様に、空間 V 内の作用素 B とその表現行列を、

$$B|b\rangle = |b'\rangle$$

$$B_{st} = \langle f_s | B | f_t \rangle$$

とする。 $U \times V$ 上の要素 $|a\rangle \otimes |b\rangle$ を $|a'\rangle \otimes |b'\rangle$ に変換するような作用素を $A \otimes B$ と書くなら、

$$\begin{aligned} (A \otimes B)(|a\rangle \otimes |b\rangle) &= (A \otimes B) \sum_{i=1}^n \sum_{s=1}^m a_i b_s |g_{(i,s)}\rangle \\ &= |a'\rangle \otimes |b'\rangle \\ &= A|a\rangle \otimes B|b\rangle \\ &= \left\{ \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n |e_i\rangle \langle e_i | A | e_j \rangle a_j \right\} \otimes \left\{ \sum_{s=1}^m \sum_{t=1}^m |f_s\rangle \langle f_s | B | f_t \rangle b_t \right\} \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{s=1}^m \sum_{t=1}^m (|e_i\rangle \otimes |f_s\rangle) \langle e_i | A | e_j \rangle \langle f_s | B | f_t \rangle a_j b_t \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{s=1}^m \sum_{t=1}^m |g_{(i,s)}\rangle A_{ij} B_{st} a_j b_t \\ \therefore (A \otimes B)_{(i,s)(j,t)} &= \langle g_{(i,s)} | (A \otimes B) | g_{(j,t)} \rangle \\ &= A_{ij} B_{st} \end{aligned}$$

より、その成分表示が明らかになる。 B が恒等作用素 I であつたら、

$$\begin{aligned} (A \otimes I)(|a\rangle \otimes |b\rangle) &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{s=1}^m \sum_{t=1}^m |g_{(i,s)}\rangle A_{ij} \delta_{st} a_j b_t \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{s=1}^m |g_{(i,s)}\rangle A_{ij} a_j b_s \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{s=1}^m |g_{(i,s)}\rangle a'_i b_s = |a'\rangle \otimes |b\rangle \end{aligned}$$

より、 $A \otimes I$ は U 上の $|a\rangle$ に由来する部分だけに作用して $|a'\rangle$ の形に変換する。

ここで、 $|a\rangle$ が A の固有ベクトル、かつ $|b\rangle$ が B の固有ベクトルであるなら、すなわち、

$$A|a\rangle = \alpha|a\rangle$$

$$B|b\rangle = \beta|b\rangle$$

であるなら、以下が成り立つ。

$$(A \otimes I)(|a\rangle \otimes |b\rangle) = \alpha|a\rangle \otimes |b\rangle$$

$$(I \otimes B)(|a\rangle \otimes |b\rangle) = \beta|a\rangle \otimes |b\rangle$$

二式を辺々加えれば、

$$\{(A \otimes I) + (I \otimes B)\}(|a\rangle \otimes |b\rangle) = (\alpha + \beta)(|a\rangle \otimes |b\rangle)$$

となり、 $|a\rangle \otimes |b\rangle$ は $(A \otimes I) + (I \otimes B)$ の固有ベクトルであることがわかる。

◆量子力学での使われ方

V は 1 電子の状態ベクトル $\{|\psi_a\rangle\}$ で張られる空間とする。 n 電子系の状態ベクトル $|\Psi\rangle$ を直積空間 $V \times V \times \dots V$ の要素と考え、

$$|\Psi\rangle = |\psi_a(1)\rangle \otimes |\psi_b(2)\rangle \otimes \dots \otimes |\psi_z(n)\rangle$$

と書く。(1), (2), ..., (n) は何番目の電子が属する空間であるかを識別するためにつけた。

電子 1, 電子 2, ... の状態に作用するハミルトニアンをそれぞれ H_1, H_2, \dots とすると、各電子がハミルトニアンの固有状態であれば、

$$H_j|\psi_i(j)\rangle = \varepsilon_i|\psi_i(j)\rangle \quad \text{for every } i \text{ in } \{a, b, \dots, z\}$$

である。全ハミルトニアン H を、

$$H = (H_1 \otimes I_2 \otimes \dots \otimes I_n) + (I_1 \otimes H_2 \otimes \dots \otimes I_n) + \dots + (I_1 \otimes I_2 \otimes \dots \otimes H_n)$$

とすれば $|\Psi\rangle$ は H の固有ベクトルになる。

$$H|\Psi\rangle = \left\{ \sum_{i=a}^z \varepsilon_i \right\} |\Psi\rangle$$

全ハミルトニアンはしばしば、

$$H = H_1 + H_2 + \dots + H_n$$

と、略記される。

◆参考書

猪木慶治・川合光[著]「量子力学 II」 pp.392-398. 講談社サイエンティフィク(1994)

第8回講義の補足

【環状ポリエンのヒュッケル分子軌道】

◆環状ポリエンの分子軌道を LCAO 近似により,

$$|\psi_a\rangle = c_{1a}|\phi_1\rangle + c_{2a}|\phi_2\rangle + \cdots c_{Aa}|\phi_A\rangle + \cdots c_{na}|\phi_n\rangle \quad (1)$$

と表す。

通常のヒュッケル法により LCAO 係数 $\{c_{Aa}\}$ を求めるには, 行列をもちいた方程式,

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & \cdots & 0 & \cdots & \beta \\ \beta & \alpha & \cdots & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \beta & \cdots & \vdots \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ \vdots & \vdots & \cdots & \beta & \ddots & \vdots \\ \beta & 0 & \cdots & 0 & \cdots & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_A \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_A \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \quad (2)$$

を解かなければならない。これには $n \times n$ の行列の行列式を求める必要がある。

◆分子が環状であるという条件を利用すると解は容易に求められる。原子核の並びをそのままにして, $|\psi_a\rangle$ の LCAO 係数だけを結合ひとつ分ずらした分子軌道を $|\psi'_a\rangle$ とする。

$$|\psi'_a\rangle = c_{na}|\phi_1\rangle + c_{1a}|\phi_2\rangle + \cdots c_{(A-1)a}|\phi_A\rangle + \cdots c_{(n-1)a}|\phi_n\rangle \quad (3)$$

分子の対称性から考えて, $|\psi'_a\rangle$ もまた許される運動状態 (シュレーディンガー方程式の解) であり, $|\psi_a\rangle$ と同じ軌道エネルギーをもつことは明らかである。したがって $|\psi'_a\rangle$ は $|\psi_a\rangle$ の定数倍でなければならない。

$$|\psi'_a\rangle = \lambda |\psi_a\rangle \quad (4)$$

規格化条件より, 定数 λ の絶対値は 1 である。

$$|\lambda| = 1 \quad (5)$$

したがって,

$$\lambda = \exp(i\varphi) \quad (6)$$

と書ける。

LCAO 係数を結合ひとつ分ずらすという操作を n 回行うともとの状態 $|\psi_a\rangle$ にもどるはずだから,

$$\lambda^n = \exp(in\varphi) = 1 \quad (7)$$

である。よって可能な φ の値は,

$$\varphi = \frac{2mi\pi}{n}, (m=0,1, 2, \cdots n) \quad (8)$$

に限られる。式(4),(6),(8)を(3)に代入して式(1)と係数を比較すると、

$$c_{1m} = \exp\left(\frac{2mi\pi}{n}\right)c_{2m} = \left\{\exp\left(\frac{2mi\pi}{n}\right)\right\}^2 c_{3m} = \cdots = \left\{\exp\left(\frac{2mi\pi}{n}\right)\right\}^{n-1} c_{nm} \quad (9)$$

という関係が得られる。したがって係数 c_{Am} は一般式で

$$c_{Am} = \exp\left(-\frac{2(A-1)mi\pi}{n}\right)c_{1m} \quad (10)$$

と表せる。 m は n 通りあってそれぞれが異なる分子軌道に対応するから、これを分子軌道の識別子 a に置き換えてもよい。また規格化条件より、

$$c_{1m} = \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (11)$$

が出るので、結局、

$$c_{Aa} = \frac{1}{\sqrt{n}} \exp\left(-\frac{2(A-1)ai\pi}{n}\right) \quad (12)$$

式(12)を式(2)に代入すると容易に、

$$\varepsilon_a = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2a\pi}{n}\right) \quad (13)$$

がわかる。

◆例： $n=3$ の場合、

$$\begin{aligned} |\psi_0\rangle \quad \varepsilon &= \alpha + 2\beta & c_{10} &= \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad c_{20} = \frac{1}{\sqrt{3}}, & c_{30} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \\ |\psi_1\rangle \quad \varepsilon &= \alpha - \beta & c_{11} &= \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad c_{21} = \frac{1}{\sqrt{3}} \exp\left(-\frac{2i\pi}{3}\right), & c_{31} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \exp\left(-\frac{4i\pi}{3}\right) \\ |\psi_2\rangle \quad \varepsilon &= \alpha - \beta & c_{12} &= \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad c_{22} = \frac{1}{\sqrt{3}} \exp\left(-\frac{4i\pi}{3}\right), & c_{32} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \exp\left(-\frac{2i\pi}{3}\right) \end{aligned}$$

$|\psi_1\rangle$ と $|\psi_2\rangle$ には複素数の係数が現れるので図にうまく表すことができない。軌道エネルギーは縮重しているから、適当な線形結合をとって実数化しても構わない。

$$\begin{aligned} |\psi_+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle\} \quad \varepsilon = \alpha - \beta & c_{1+} &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}, \quad c_{2+} = -\frac{1}{\sqrt{6}}, & c_{3+} &= -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ |\psi_-\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}} \{|\psi_1\rangle - |\psi_2\rangle\} \quad \varepsilon = \alpha - \beta & c_{1-} &= 0, \quad c_{2-} = \frac{1}{\sqrt{2}}, & c_{3-} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

第10回講義の補足

【原子の誘起分極】

◆古典力学的な考え方

z 軸方向にかかる電場 E の中に置かれた原子が誘起分極し、双極子モーメント μ を生じているとする。正電荷中心（原子核）と負電荷中心（電子雲の重心）との距離を z とすれば、誘起分極率 α との関係は以下ようになる。

$$\mu = ez = \alpha E \quad (1)$$

原子核を原点として電子雲の運動方程式を立てると

$$F = m \frac{d^2 z}{dt^2} = -eE \quad (2)$$

(1), (2)をあわせて、

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = -\frac{e^2}{\alpha} z \equiv -kz \quad (3)$$

したがって電子雲は力の定数 $k = e^2/\alpha$ のばねでつながれた振動子のように考えることができる。ばねが z 伸びたことによって蓄えられるエネルギー $\Delta \varepsilon$ は、

$$\Delta \varepsilon = \frac{1}{2} kz^2 \quad (4)$$

なので、 z を固定して分極率 α を $\Delta \varepsilon$ で表すと、

$$\alpha = \frac{e^2}{k} = \frac{e^2 z^2}{2\Delta \varepsilon} \quad (5)$$

となる。

◆誘起分極した原子のエネルギー

電場がない時の原子のエネルギーを ε_0 とする。誘起分極により原子に蓄えられるエネルギーと、電場中の双極子モーメントの配向エネルギーを考えると、系の全エネルギー ε は、(1), (4), (5)をつかって、

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} kz^2 - \mu E = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \alpha E^2 - \alpha E^2 = \varepsilon_0 - \frac{1}{2} \alpha E^2 \quad (6)$$

と書ける。これは電場により徐々に増大する双極子モーメントのエネルギーを考えるのと同じ結果になる。

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \int \mu dE = \varepsilon_0 - \int \alpha E dE = \varepsilon_0 - \frac{1}{2} \alpha E^2 \quad (7)$$

◆量子力学的な考え方

z 軸方向にかかる電場 E 中に置かれた原子の電子状態 $|\psi\rangle$ を考える。原子中の電子がとりうる状態として s 状態 $|\psi_s\rangle$ と p 状態 $|\psi_p\rangle$ を考え、 $|\psi\rangle$ をこれらの線形結合、

$$|\psi\rangle = c_s |\psi_s\rangle + c_p |\psi_p\rangle \quad (8)$$

で表す。系のハミルトニアンは電場のない時のハミルトニアンと静電ポテンシャル項との和で表わされる。

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + eEz = \hat{H}_0 + eEr \cos \theta \quad (9)$$

電場がない時 ($E=0$) の s 状態、 p 状態のエネルギーはそれぞれ、 $\varepsilon_s, \varepsilon_p$ であるとする。

電場がかかった時のシュレーディンガー方程式、

$$\hat{H}|\psi\rangle = \varepsilon|\psi\rangle \quad (10)$$

を解くことは、(10)の両辺に(8)を代入し、左から $\langle\psi_s|$ または $\langle\psi_p|$ をかけて得られる方程式、

$$\begin{pmatrix} \langle\psi_s|\hat{H}|\psi_s\rangle & \langle\psi_s|\hat{H}|\psi_p\rangle \\ \langle\psi_p|\hat{H}|\psi_s\rangle & \langle\psi_p|\hat{H}|\psi_p\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_s \\ c_p \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_s \\ c_p \end{pmatrix} \quad (11)$$

を解くことと同じである。各状態の波動関数として水素様原子の $1s$ 軌道、 $2p_z$ 軌道関数を持ちいると、行列要素の値はそれぞれ、

$$\begin{aligned} \langle\psi_s|\hat{H}|\psi_s\rangle &= \varepsilon_s \\ \langle\psi_p|\hat{H}|\psi_p\rangle &= \varepsilon_p \end{aligned} \quad (12)$$

$$\langle\psi_s|\hat{H}|\psi_p\rangle = \langle\psi_p|\hat{H}|\psi_s\rangle = \frac{2^7 \sqrt{2} a_0}{3^5 Z} eE \equiv e\beta E$$

となる。(11)が非0解をもつ条件（ヒュッケル法を参照）を適用すると、

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon_s + \varepsilon_p - \sqrt{(\varepsilon_s + \varepsilon_p)^2 - 4(\varepsilon_s \varepsilon_p - e^2 \beta^2 E^2)} \right\} \\ &\approx \varepsilon_s - \frac{2e^2 \beta^2}{\varepsilon_p - \varepsilon_s} E^2 \end{aligned} \quad (13)$$

を得る。(7)と比較すれば、

$$\alpha = \frac{4e^2 \beta^2}{\varepsilon_p - \varepsilon_s} \quad (14)$$

という関係を得る。

◆練習問題

式(5)と(14)を比較して、その対応について考察せよ (β が長さの次元をもつことに注目)。

第 11 回講義の補足

【物質の誘電分極】

◆マクロな話

一様な電荷密度 $\pm\sigma$ をもつ一組の平板対 (面積 A , 距離 d) の間の内部の電場 E_0 および電気容量 C_0 はそれぞれ,

$$E_0 = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \quad (1)$$

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (2)$$

で表される。平板間に誘電体を満たしたとき, 誘電体は分極して表面電荷密度 P を生じる。このとき電場 E は,

$$E = \frac{1}{\epsilon_0}(\sigma - P) = E_0 - \frac{1}{\epsilon_0} P \quad (3)$$

$\epsilon_0 E_0$ を電束密度 D と書き, 比誘電率 $\epsilon = C/C_0$ をもちいると,

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon \epsilon_0 E \quad (4)$$

が導かれる。ここで電気感受率 χ を導入して (注: 以下では χ の次元を Fm^{-1} とするが、 χ を無次元量にとるやりかたもある。その場合には χ を $\epsilon_0 \chi$ に読み替える),

$$P = \chi E \quad (5)$$

とすれば(4)より,

$$\epsilon = 1 + \frac{\chi}{\epsilon_0} \quad (6)$$

である。

物質の比誘電率 ϵ は、静的 (低周波) 電場に対する値 ϵ_{stat} と、光学的 (高周波) 電場に対する値 ϵ_{opt} とで異なる (つまり誘電定数ではなく、一般には誘電関数である)。これは、後述するように異なる起源をもつ二種類の分極のために、低周波数の振動電場に対しては配向分極と誘起分極の両方が寄与し、高周波数では誘起分極のみが寄与するからである。

◆ミクロな話

一般的な有機分子を電場中に置いたとき, 配向分極と誘起分極の二通りの分極によって双極子モーメント μ を生じる (**Fig.1**)。配向分極は分子の回転による空間の電荷分布変化に由来し、極性分子など永久双極子モーメントが大きい分子で顕著である。誘起分極は電場の摂動による電子分布の変化に由来し、 π 電子をもつ分子など分極率の大きい分子で寄与が大きい。電場によって生じる双極子モーメントを、分極率 α を用いて,

$$\mu = \alpha E \quad (7)$$

と表す。 α の次元は Fm^2 であるが、これを $4\pi\epsilon_0$ で割った量は体積の次元となり、分子の運動領域や体

積の目安になるのでよく使われる。

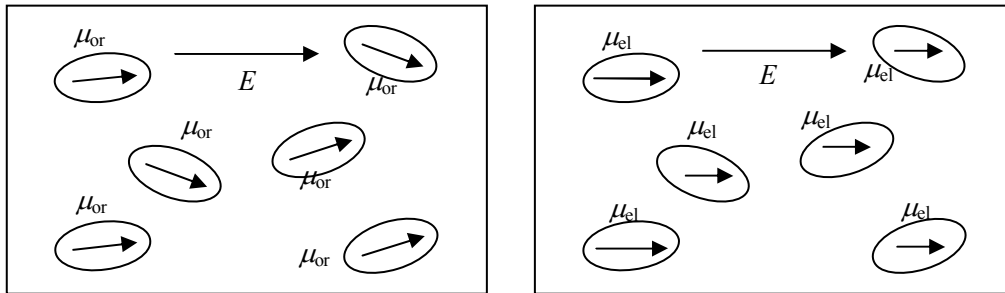


Fig.1

双極子モーメントはベクトル量だが、電場方向の成分で考えれば加成的であるから、配向分極と誘起分極からの寄与をそれぞれ μ_{or} , μ_{el} とすれば、分極率 α も配向分極と誘起分極からの寄与 α_{or} , α_{el} に分けられる。以下、 α_{or} , α_{el} それぞれの表式を与え、後で和をとる。

分子の永久双極子モーメント μ_0 と電場のなす角が θ であるとき、そのポテンシャルエネルギーは、

$$U = -\mu_0 E \cos \theta \quad (8)$$

である。配向角 θ をもつ分子の数は Boltzmann 分布に従うので、 μ_{or} は温度 T における巨視的な双極子モーメントの電場方向成分である。Boltzmann 定数を k として計算すると、

$$\mu_{or} = \langle \mu_0 \cos \theta \rangle_T = \frac{\mu_0^2}{3kT} E \quad (9)$$

であり、これと(7)を比較して、

$$a_{or} = \frac{\mu_0^2}{3kT} \quad (10)$$

を得る。

一方、分子の誘起分極率は α_{el} とする。

$$\mu_{el} = \alpha_{el} E \quad (11)$$

◆ミクロとマクロをつなぐ

分極 P は単位体積あたりの双極子モーメントであるとも解釈できる。双極子モーメントの起源が個々の分子にあるならば、Avogadro 定数を N_A 、分子量を M 、密度を ρ として(5), (7)より、

$$P = \frac{N_A \rho}{M} \mu = \frac{N_A \rho}{M} \alpha E = \chi E \quad (12)$$

となる。したがって分極率 α と電気感受率 χ の関係は、

$$\chi = \frac{N_A \rho}{M} \alpha \quad (13)$$

となるので、(6)から、

$$(\epsilon - 1) \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{\epsilon_0} \alpha \quad (14)$$

と表せる。

分子が希薄な場合（気体など）では、分子にはたらく電場は巨視的電場 E にほぼ等しい。しかし凝縮相では分極した分子どうしの相互作用のせいで E よりも若干強い電場を感じるようになるので、これを局所電場 E_L とよんで E と区別することにする。局所電場 E_L を次の式で表す（ローレンツ電場という）近似がよくもちいられる。

$$E_L = E + \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (15)$$

局所的にも(5)と同様の関係が成り立つと考えて、局所的な電気感受率 χ_L を導入する。

$$P = \chi_L E_L \quad (16)$$

(15)を(16)に代入すると、

$$P = \frac{3\epsilon_0 \chi_L}{3\epsilon_0 - \chi_L} E \quad (17)$$

が得られる。これを(5)と比較し、(6)をもちいれれば凝縮相の比誘電率 ϵ が、

$$\epsilon = 1 + \frac{3\chi_L}{3\epsilon_0 - \chi_L} \quad (18)$$

で表されることがわかる。(18)を χ_L について解き、(13)をもちいて整理すれば、

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \alpha \quad (19)$$

を得る（Clausius-Mossotti の式）。

α の内訳として(10), (11) をもちいれれば、静的誘電率 ϵ_{stat} について Debye の式、

$$P_M \equiv \frac{\epsilon_{\text{stat}} - 1}{\epsilon_{\text{stat}} + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\frac{\mu_0^2}{3kT} + \alpha_{\text{el}} \right) \quad (20)$$

が得られる。ここでモル分極 P_M を新たに定義した。モル分極とはいっても分極 P とは次元の異なる（体積の次元をもつ）量である。

光学的誘電率 ϵ_{opt} については、 α の内容は α_{el} に等しいので、

$$\frac{\epsilon_{\text{opt}} - 1}{\epsilon_{\text{opt}} + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \alpha_{\text{el}} \quad (21)$$

となる。光学的誘電率は屈折率の二乗に等しいと考えてよく、 ϵ_{opt} を n^2 で置き換えたものは Lorentz-Lorenz の式とよばれる。

$$R_M \equiv \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \alpha_{\text{el}} \quad (22)$$

ここでモル屈折 R_M を新たに定義した。