

量子力学第三 講義ノート
2012年後期

松下 道雄
matsushita@phys.titech.ac.jp

平成 25 年 2 月 5 日

量子力学第三 (Quantum Mechanics III)

六学期 2-0-0

松下 道雄 准教授

講義のねらい 量子力学第一、第二に引き続き、厳密解が解けない場合の近似法、同種粒子の集団についての統計、外界からの刺激に対する応答を探るための摂動法、統計集団を扱うための密度行列を学ぶ。量子力学の考え方と手法を身に付けるとともに、実際の物質への応用も意識する。

講義計画

1. 物質波と Schrödinger 方程式 de Broglie 波長、分子振動、水素原子
2. 定常状態の摂動論 (I) 一次摂動、水素原子の超微細構造
3. 定常状態の摂動論 (II) 二次摂動、van der Waals 力
4. 同種粒子の統計 (I) Fermi-Dirac 統計、多電子原子の電子状態
5. 同種粒子の統計 (II) Bose-Einstein 統計、Bose-Einstein 凝縮
6. 変分法 He 原子の電子基底状態
7. 縮重状態の摂動法 等核二原子分子の化学結合
8. 結晶中の電子状態 周期性和縮重、Bloch 関数、Piers 転移
9. 多電子系のモデル π 電子系の Hückel 法、一次元井戸
10. 時間に依存する摂動 Fermi の黄金律
11. 光と物質 (I) 弱励起、光の吸収と放出
12. 光と物質 (II) 強励起、Rabi 振動
13. 密度行列 (I) 純粋状態と混合状態、密度行列、Liouville 演算子
14. 密度行列 (II) Bloch 方程式、核磁気共鳴、photon echo

成績評価 学期末試験等による

テキスト等

岡崎 誠 著 「物質の量子力学」 (岩波書店)
志田忠正 著 「化学結合」 (岩波書店) 等

履修の条件

担当教官から一言

目次

第 1 章	波動関数	1
1.1	光子と物質波	1
1.1.1	輻射のエネルギー量子と光子	1
1.1.2	物質波	1
1.1.3	物質波の波長	2
1.2	Schrödinger の波動力学	3
1.2.1	物質の波動	3
1.2.2	自由粒子の波動関数と確率解釈	4
1.2.3	粒子の物理量と波動関数に対する演算子	4
1.2.4	Schrödinger 方程式	5
1.2.5	波束の拡散	5
1.2.6	ポテンシャル内の粒子	7
1.2.7	定常状態	7
1.3	無限に深い一次元井戸	8
1.3.1	エネルギー固有値と固有関数	8
1.3.2	固有関数の節の数	9
1.4	調和振動子	10
1.4.1	調和振動子の Schrödinger 方程式	10
1.4.2	調和振動子のエネルギー固有値と固有関数	11
1.4.3	分子振動	12
1.4.4	長さ 1 m の古典振り子	14
1.5	水素原子	15
1.5.1	電子の不確定性関係と基底状態の水素原子の大きさ	15
1.5.2	水素原子の Schrödinger 方程式	16
1.5.3	動径方程式と動径関数	17
第 2 章	同種粒子と置換群	21
2.1	代数系	21
2.1.1	群と可換群の定義	21
2.2	置換群と同種粒子系の波動関数	22
2.2.1	置換群	22
2.2.2	互換と偶置換、奇置換	22
2.2.3	多変数関数の変数置換	23

2.2.4	同種粒子系の交換縮重	23
2.2.5	同種二粒子系	24
2.2.6	2 個の $1/2$ スピン	25
2.2.7	Bose 粒子と Fermi 粒子	25
2.2.8	反対称化と行列式	27
2.2.9	独立粒子近似と Pauli の排他律	27
2.2.10	ヘリウム原子	28
2.3	点群	30
第 3 章	対称性と群	31
3.1	有限群	31
3.1.1	点群の対称操作	31
3.1.2	群の定義	32
3.1.3	類	33
3.1.4	群の表現	34
3.1.5	置換群	35
3.1.6	指標と既約表現	36
3.1.7	既約表現行列と既約指標の直交性	38
3.1.8	3 個の $1/2$ スピン	41
第 4 章	二原子分子の量子力学	43
4.1	Born-Oppenheimer 近似	43
4.1.1	電子の波動関数と核の波動関数	43
4.2	水素分子イオン	44
4.2.1	分子軌道	45
4.2.2	ポテンシャルエネルギー曲線	47
4.2.3	交換力と電子の波束の運動	48
4.3	水素分子	50
4.3.1	Heitler-London 理論	51
4.3.2	電子スピンを考慮した固有関数	52
4.3.3	分子軌道法	53
4.4	等核二原子分子 (付録)	53
4.4.1	σ 結合、 π 結合と分子軸周りの角運動量 L_z	54
4.4.2	等核二原子分子の分子軌道	54
4.4.3	H_2 、 N_2 、 O_2 の電子配置	55
4.4.4	結合次数	55
4.5	二原子分子における原子核の運動	57
4.6	回転状態	58
4.7	振動状態	58
4.8	等価な原子核の交換に対する波動関数の対称性	59

第 5 章	状態関数の空間	63
5.1	代数系	63
5.1.1	群と可換群	63
5.2	環と体	64
5.2.1	環の定義	64
5.2.2	体の定義	64
5.3	ベクトル空間	65
5.3.1	線形ベクトル空間	65
5.3.2	線形独立と次元	65
5.4	線形写像と内積	66
5.4.1	線形写像	66
5.4.2	実数上のベクトル空間の内積	66
5.4.3	複素数上の計量ベクトル空間	67
5.4.4	双対空間	67
5.5	量子力学の行列表現	68
5.5.1	ベクトルと演算子	68
5.5.2	行列表現	70
5.5.3	行列によるベクトルと演算子の表現	70
第 6 章	摂動論と二準位系	73
6.1	摂動論	73
6.1.1	定常状態の摂動論	73
6.2	二準位系	75
6.2.1	定常状態の厳密解	75
6.2.2	幕展開	76
第 7 章	分子間力	79
7.1	分子間静電相互作用エネルギーの多極子展開	79
7.1.1	多変数関数の Taylor 展開	80
7.1.2	静電ポテンシャルの多極子展開	81
7.1.3	静電ポテンシャル中の多極子の静電エネルギー	83
7.1.4	摂動論による扱い	84
7.2	Lennard-Jones ポテンシャル	86
7.3	一次元空間における分子間相互作用と van der Waals 力	87
7.3.1	一次元空間での原子間力	87
7.3.2	一次元空間の一電子原子間の van der Waals 力	89
第 8 章	共役分子の分子軌道法	93
8.1	視覚と retinal	93
8.2	一次元井戸モデルによる吸収波長の計算	94

8.3	Hückel 分子軌道法	96
8.3.1	環状ポリエンと芳香族性	99
8.3.2	ベンゼン (再掲)	100
第 9 章	変分法と多電子系	105
9.1	変分	105
9.1.1	ヘリウム原子の基底状態の摂動計算	105
9.1.2	変分法による基底状態の記述の改良	106
9.2	多電子系と電子相関	108
9.2.1	平均場近似	108
9.2.2	Hartree-Fock 方程式	110
9.2.3	自己無撞着場	112
9.2.4	配置換相互作用	112
第 10 章	時間に依存する摂動	115
10.1	時間依存の摂動による状態間遷移	115
10.1.1	遷移振幅	115
10.1.2	ある時刻からはたらき始める時間に依存しない摂動	117
10.1.3	周期摂動と共鳴	122
10.1.4	光による電気双極子遷移	123
10.1.5	自然放出係数	124
第 11 章	密度行列	127
11.1	量子力学における状態	127
11.1.1	純粋状態	127
11.1.2	混合状態	128
11.2	密度行列	128
11.2.1	平均値の表し方	128
11.2.2	密度行列の性質	130
11.2.3	独立変数の数	131
11.2.4	密度行列の時間変化	132
11.2.5	熱平衡	133
11.3	$1/2$ スピンの密度行列	133
11.3.1	密度行列	133
11.3.2	純粋状態と混合状態	136
11.3.3	運動方程式	136
11.4	超演算子	137
11.4.1	直交演算子による密度行列の展開	137
11.4.2	超演算子	138
11.4.3	Liouville 演算子	139

11.4.4	スペクトル	141
11.5	密度行列による Rabi 振動の表現	141
11.5.1	中間表示	143
11.5.2	回転波近似	144
11.5.3	複素感受率とエネルギー吸収	146
11.5.4	Bloch 方程式	148
11.5.5	緩和行列	150
11.5.6	Liouville 方程式の定常解の摂動展開	150
11.5.7	感受率の計算	151
11.5.8	Bloch 方程式の厳密解	153
11.5.9	強制振動子との対比	154
第 12 章	対称性・周期性と量子状態	157
12.1	群論と量子力学	157
12.1.1	量子力学的演算子としての対称操作	157
12.1.2	対称操作と Hamiltonian	158
12.1.3	エネルギー固有状態と対称群の既約表現	159
12.2	置換群と同種粒子	160
12.2.1	置換群	160
12.2.2	同種粒子系が従う置換群の既約表現	161
12.3	点群と分子の電子状態	161
12.3.1	分子軌道	161
12.4	ベンゼン	162
12.4.1	六回回転対称性	162
12.4.2	ベンゼンの π 軌道	163
12.5	並進群と運動量	164
12.5.1	無限小並進と運動量	164
12.5.2	並進演算子	165
12.6	一次元結晶の並進群	165
12.6.1	結晶を不変に保つ並進操作	165
12.6.2	周期境界条件と巡回群	166
12.6.3	格子並進演算子の固有値・固有関数	166
12.6.4	逆格子	167
12.6.5	Bloch の定理	167
12.7	回転群と角運動量	168
12.7.1	無限小回転と角運動量	168
12.7.2	回転演算子	169
12.8	回転の表現	169
12.8.1	角運動量演算子	169
12.8.2	球面調和関数	170

12.8.3 既約な回転不変部分空間	170
12.8.4 回転行列	170
12.8.5 (予定) スピン、半整数の角運動量	171
12.9 (予定) 既約テンソル演算子と Wigner-Eckart の定理	171
12.10 付録：点群と分子の振動	171
12.10.1 分子振動	171
12.10.2 分子振動と基準座標	172
12.10.3 基準座標と点群	173

第1章 波動関数

これまで量子力学第一および第二で、量子力学の理論的枠組みと基本的な一粒子系について学んできた。新しい講義のはじめに当たり、量子力学の成り立ちをたどる意味で、量子力学を特徴付けている物質波、波動関数について考える。量子効果の実際の大きさを少しでも身近なものにしたい。

1.1 光子と物質波

1.1.1 輻射のエネルギー量子と光子

黒体の電磁輻射のスペクトル分布について 1900 年、Planck は物質と輻射のあいだのエネルギー交換は、輻射の振動数 ν に比例するエネルギー量子

$$\epsilon = h\nu \quad (1.1)$$

を単位とする離散的な量で行われるという仮説を立てた。Planck 定数 h の登場である。

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.0546 \times 10^{-34} \text{ J s} \quad (1.2)$$

1905 年、Einstein は光電効果をめぐって、光子 (photon) はエネルギー $h\nu$ と速さ $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ をもつ粒子のように振る舞い、光の輻射はこの光子という粒子の噴流に他ならない、と考えた。相対性理論によれば、速さが c の光子の質量は $m = 0$ であり、光子の運動量 $\mathbf{p}$ とエネルギー ϵ の間の関係は

$$\epsilon = pc \quad (1.3)$$

である。振動数 ν の光はエネルギー $\epsilon = h\nu$ と運動量 $p = h\nu/c$ を持つ光子の流れだと考えると、光子と電子の弾性衝突として Compton 散乱がうまく説明できた。

1.1.2 物質波

一方、光波としての波長 λ と振動数 ν は、 $c = \lambda\nu$ の関係にあるので、式 (1.3) は

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (1.4)$$

粒子	質量	de Broglie 波長
人	60 kg	9.40×10^{-10} fm
水素分子	3.34524×10^{-27} kg	0.126 nm = 1.26 Å
電子	9.10938×10^{-31} kg	7.63 nm = 76.3 Å

表 1.1: 室温における人、水素分子、電子の de Broglie 波長.

と書き直せる。光の粒子としての運動量 p と波としての振動数 ν のあいだの関係に注目したのが de Broglie だった。de Broglie は、全ての物体はその運動量が p のとき波長 $\lambda = h/p$ の波を伴い、物体の運動と波の伝播は不可分である、と考えた。

1.1.3 物質波の波長

ここで、室温の熱エネルギー相当の運動エネルギーを持つ粒子の物質波としての波長、すなわち de Broglie 波長を調べておこう。式を見れば軽いものほど de Broglie 波長が長いことは明らかだが、具体的にどのくらいなのか、感覚を掴むことが目的である。必要な物理定数は

$$k_B = 1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \quad (1.5a)$$

$$h = 6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s} \quad (1.5b)$$

室温 300 K の熱エネルギーの目安 $k_B T$ は 4.142×10^{-21} J である。これが粒子の運動エネルギー $p^2/2m$ に等しいとおくと、de Broglie 波長は $\lambda = h/p = h/\sqrt{2mk_B T}$ となり、温度が一定なら質量だけで決まり、質量の逆二乗根 $1/\sqrt{m}$ の依存性を持つ。

人、水素分子、電子について、de Broglie 波長を表 1.1 に挙げた。この表をみると、日常目にする物体の de Broglie 波長は、およそ $1 \text{ fm} = 1 \times 10^{-15} \text{ m}$ とされる原子核の大きさよりさらに 10 桁小さく、波動性を無視してかまわない。一方、ミクロな世界では、大きさが数Å から数十Å 程度の分子では、de Broglie 波長が自分自身の大きさに近付いてくる。電子は分子と比べると質量がさらに数十万分の一になり、de Broglie 波長は大抵の固体結晶の格子間隔より長くなり、ポリマーなどの高分子ではない普通の分子では分子全体に広がる。しかし、可視光の波長 (400~700 nm) よりはまだ二桁ほど小さく、物質波を反映した何らかの構造が仮にあったとしても通常の光学顕微鏡で見ることはいできない。

1.2 Schrödinger の波動力学

1.2.1 物質の波動

音波 (縦波) や弦の振動 (横波) など、物質の時間的な振動が空間的に伝播する、いわゆる波動現象は、振動の変位 u を波の伝わる座標 x と時間 t の二変数の関数として表わすことで記述できる。この関数 $u(x, t)$ を波動関数という。

波動方程式 波動関数 $u(x, t)$ の位置と時間に対する依存性、すなわち波形と時間変化、を表わす微分方程式は波動方程式と呼ばれ、

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t) = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} u(x, t) \quad (1.6)$$

の形をもつ。 v は波の位相速度である。時間に関して二階微分になっているのは、波動方程式の成り立ちを考えると理解できる。振動する媒体の u から $u + du$ までの微小部分についての運動方程式から導かれるものだからである。自由空間の電磁波は物質の振動ではなく、Newton の第二法則とも無関係だが、Maxwell の方程式から導かれる波動方程式は式 (1.6) の形をしている。

波動関数 時間 t と位置 u の関数である波動関数 $u(x, t)$ の具体的な形を考える。ある時刻 $t = 0$ のときの波形を表わす関数を $f(x)$ とする。波は、空間的な形を保ったまま時間 t とともに x が増える方向、または減る方向に一定の速度 v で進むとすると、

$$f(x - vt) \quad \text{または} \quad f(x + vt)$$

と表わされる。周期的な波形 $f(x)$ を表わす基本は三角関数である。波の空間的周期を波長 λ 、単位時間当たりの波の振動数を ν とする。これらを正弦関数 $\sin \phi$ の無次元の引数 ϕ の周期 2π に合わせるために、関数 $f(x)$ を正弦関数で表わすとき、その引数 ϕ は

$$\frac{\phi}{2\pi} = \frac{x - vt}{\lambda} = \nu \left(\frac{x}{v} - t \right) \quad (1.7)$$

としなければならない。 x が増える方向に進む波を表わす正弦関数は

$$u(x, t) = \sin \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right] = \sin (kx - \omega t) \quad (1.8)$$

となり、実際、波動方程式 (1.6) を満たしている。ここで、 k は波数、 ω は角振動数と呼ばれ、それぞれ波長 λ 、振動数 ν と

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad \omega = 2\pi\nu \quad (1.9)$$

の関係を持ち、波の位相速度 v は

$$v = \frac{\omega}{k} = \lambda\nu \quad (1.10)$$

と表わされる。

波の重ね合せ 波動方程式は、波動関数 $u(x, t)$ について線形であり、同次方程式であるから、解である波動関数について、重ね合わせの原理が成り立つ。すなわち、関数 f と g とが波動方程式の解であるとき、それらの線形結合 $c_1 f + c_2 g$ もまた波動関数の解である。

重ね合わせの原理の一例として、形式的に波動関数を複素数に拡張できることに注意しよう。二つの波動方程式の解、 $\cos(kx - \omega t)$ と $\sin(kx - \omega t)$ との線形結合として、片方を実部、他方を虚部とする複素関数

$$u(x, t) = \cos(kx - \omega t) + i \sin(kx - \omega t) = e^{i(kx - \omega t)} \quad (1.11)$$

を作ったとき、これもまた波動方程式の解である。

1.2.2 自由粒子の波動関数と確率解釈

最も簡単な系として、まず一次元の自由粒子を考える。物質波も古典的な波動関数と同様に、座標 x と時間 t の関数であり、波数 k と角振動数 ω を用いてむ次元量 $kx - \omega t$ の関数 $f(kx - \omega t)$ で、複素指数関数の平面波

$$\Psi(x, t) = e^{i(kx - \omega t)} = e^{ikx} e^{-i\omega t} \quad (1.12)$$

の形をとる。複素数とすることで座標と時間に変数分離され、波数と角振動数が独立になる。すなわち、波数は座標にのみ影響を及ぼし、角振動数は時間にのみ影響を及ぼす。

物質波の波動関数は一般に複素数であり、その絶対値の二乗 $|\Psi(x, t)|^2$ が位置 x 、時刻 t における粒子の存在確率を表わすと考ええる。

1.2.3 粒子の物理量と波動関数に対する演算子

波動関数に現れる波数 $k = 2\pi/\lambda$ は de Broglie 波長 $\lambda = h/p$ を通して粒子の運動量 p と結びつき、角振動数 ω は光子の場合と同じようにして粒子のエネルギー E と結びついている。

$$k = \frac{p}{\hbar}, \quad \omega = \frac{E}{\hbar} \quad (1.13)$$

これらの関係から波動関数を、粒子としての運動量 p とエネルギー E を用いて表わすことができる。

$$\Psi(x, t) = e^{i(px - Et)/\hbar} \quad (1.14)$$

物質波の波数 k と角振動数 ω で表わした元の波動関数 (式 (1.12)) と並べてみると、波動関数から粒子の運動量 p とエネルギー E を知るには、波動関数に対して座標 x あるいは時間 t に関して偏微分操作を施せばよいことが分る。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = E \Psi(x, t) \quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi(x, t) = p \Psi(x, t) \quad (1.15)$$

つまり、物理量 E と p は波動関数に作用する演算子 $i\hbar(\partial/\partial t)$ に対応する。

$$E \longrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad p \longrightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (1.16)$$

これに対して波動関数の変数であった座標 x と時間 t に対応する演算は形式的に x あるいは t を単に波動関数に掛け算することとなる。

1.2.4 Schrödinger 方程式

自由粒子の全エネルギー E は運動エネルギー T に等しいとおける。

$$E\Psi(x, t) = T\Psi(x, t) \quad (1.17)$$

質量 m の粒子の運動エネルギー T に対応する演算子は、運動量 p に対応する演算子 $-i\hbar(\partial/\partial x)$ を用いて、

$$T = \frac{p^2}{2m} \longrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (1.18)$$

と書ける。式 (1.12) の両辺を演算子に書き換えると

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) \quad (1.19)$$

となる。これが自由粒子の波動関数が従う波動方程式で、Schrödinger 方程式と呼ばれる。この微分方程式は、古典的な波動方程式と同じく線形で同次であるため、その解である波動関数に関して重ねあわせの原理が成り立つ。しかし、時間に関しては古典波動方程式とは異なり、一階微分しか現れない。このことから、 $t = 0$ における波動関数が分れば、その後の波動関数の時間発展は一意に求まる。

1.2.5 波束の拡散

運動量 p 、エネルギー $E_k = p^2/2m$ の自由粒子の波動関数は、波数 $k = p/\hbar$ 、角振動数 $\omega_k = E_k/\hbar$ を持つ平面波

$$\Psi_k(x, t) = e^{i(kx - \omega_k t)} \quad (1.20)$$

で表わされる。この粒子の時刻 t における存在確率 $|\Psi(x, t)|^2$ は、空間の全ての場所で同じ値を持ち、常に全空間に一様に広がっている。空間的に集中した波動関数をつくるには、ある範囲の波数 k について平面波の線形結合をつくればよい。代表的な例として、Gauss 型の波束が挙げられる。時刻 $t = 0$ において、確率密度の中心が $\langle x \rangle = x_0$ 、標準偏差が $\Delta x = \sigma = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle}$ の Gauss 分布になるような波動関数

$$\Psi(x, t = 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \exp \left[-\frac{(x - x_0)^2}{4\sigma^2} \right] \quad (1.21)$$

は、 $\Psi_k(x, t)$ の線形結合として

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} a(k) e^{i(kx - \omega_k t)} dk \quad (1.22a)$$

$$a(k) = \sqrt{\frac{2\sigma}{\sqrt{2\pi}}} \exp(-\sigma^2 k^2 - ix_0 k) \quad (1.22b)$$

と書ける。この波動関数が表わす $t = 0$ における運動量 p の分布は、中心が $\langle p \rangle = 0$ 、標準偏差が $\Delta p = \sqrt{\langle (p - \langle p \rangle)^2 \rangle} = \hbar/2\sigma$ の Gauss 分布である。この波束では、座標 x と運動量 p の不確定性の積が $\Delta x \Delta p = \hbar/2$ と最小になっており、最小波束と呼ばれる。 $t > 0$ では異なる k の成分が $\exp(-i\omega_k t)$ に従って異なる時間発展を遂げるので、波束は変化していく。座標と運動量の期待値は変わらない。運動量の標準偏差も時間で変化しないが、座標の標準偏差が広がっていく。

$$\Delta x(t) = \sqrt{\sigma^2 + \left(\frac{\hbar t}{2m\sigma}\right)^2} \quad (1.23a)$$

$$\Delta p(t) = \frac{\hbar}{2\sigma} \quad (1.23b)$$

座標の分布の拡がりの二乗 $(\Delta x(t))^2$ は、

$$(\Delta x(t))^2 = (\Delta x(0))^2 + \left(\frac{\Delta p}{m} t\right)^2 \quad (1.24)$$

と書くことができ、元々の拡がり と運動量の大きさに対応する速度 $\Delta p/m$ で動くことの寄与の二乗和になっている。

最小波束が波束の幅程度広がる時間 表 (1.1) で室温における de Broglie 波長を調べた粒子について、波束の広がる速さを調べよう。運動量の不確定性 Δp は、室温における平均運動エネルギーに対応する運動量の大きさ $p = \sqrt{2mk_B T}$ の程度なので、最小波束の座標の不確定性 $\Delta x = \hbar/2\Delta p$ は $\hbar/2p$ となり、ごく大雑把に言って de Broglie 波長 $\lambda = \hbar/p$ と同程度である。温度 T にある粒子の最小波束が、粒子の de Broglie 波長程度広がる時間を求めよう。

$$\frac{\Delta p}{m} t = \frac{\hbar}{p}$$

で $\Delta p = p$ とおいて

$$t = \frac{mh}{2p^2} = \frac{\hbar}{2k_B T} \quad (1.25)$$

となる。 $T = 300 \text{ K}$ のとき $t = 80.0 \text{ fs}$ である。 t は粒子の運動エネルギーだけで決まり、粒子の質量には依存しない。

質量 60 kg の粒子の最小波束が 1 mm 広がる時間 日常目にする巨視的な粒子の最小波束が、目で分る程度広がるにはどのくらいの時間がかかるのか？
温度 T 、質量 m の粒子の最小波束が、 δx 程度広がる時間 δt は

$$\frac{\Delta p}{m} \delta t = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \delta t = \delta x \quad (1.26)$$

$T = 300 \text{ K}$ 、 $m = 60 \text{ kg}$ のとき、 $\delta x = 1 \text{ mm}$ 広がるには $\delta t = 8.51 \times 10^7 \text{ s}$ 、およそ 2.7 年の時間がかかる。

1.2.6 ポテンシャル内の粒子

スカラー・ポテンシャル $V(x, t)$ の中にある粒子の Schrödinger 方程式は、系の Hamiltonian、 $\mathcal{H} = T + V$ 、に対応する演算子を用いて

$$E\Psi(x, t) = \mathcal{H}\Psi(x, t) \quad (1.27a)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \Psi(x, t) \quad (1.27b)$$

で与えられる。

1.2.7 定常状態

ポテンシャル関数 V が時間に依存しないとき、古典力学では粒子の全エネルギーが保存される。量子力学では、粒子の全エネルギーが時間によらず一致で、粒子の存在確率の空間分布も変わらない、「エネルギー固有状態」が存在する。このとき、波動関数 $\Psi(x, t)$ は時間 t にだけ依存する因子 $-i \exp(i\hbar E/\partial t)$ と、空間座標 x だけに依存する因子 $\psi(x)$ との積で表わされる。

$$\Psi(x, t) = \psi(x) e^{-iEt/\hbar} \quad (1.28)$$

これを Schrödinger 方程式に代入し、整理すると

$$E = \frac{i\hbar}{e^{-iEt/\hbar}} \frac{\partial}{\partial t} e^{-iEt/\hbar} = \frac{1}{\psi(x)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi(x)$$

共通の定数 E を介して t のみを含む方程式と x のみを含む方程式とに分けることができる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} e^{-iEt/\hbar} = E e^{-iEt/\hbar} \quad (1.29a)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi(x) = E \psi(x) \quad (1.29b)$$

波動関数の空間部分 $\psi(x)$ を決める方程式 (式 (1.29b)) を、時間に依存しない Schrödinger 方程式と呼ぶ。

1.3 無限に深い一次元井戸

最も簡単な束縛系の一つとして、一次元の自由空間を有限の領域に制限してみよう。粒子は $x = 0$ から L の間で自由に動けるが、その外側には一切出ることができないとする。ポテンシャル $V(x)$ としては、無限に深い箱型の井戸に相当する。

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (0 \leq x \leq L) \\ +\infty & (x < 0, L < x) \end{cases} \quad (1.30)$$

1.3.1 エネルギー固有値と固有関数

運動量 p 、エネルギー $E = p^2/2m$ を持つ自由粒子の波動関数は、波数 $k = 2\pi/\lambda = p/\hbar$ 、角振動数 $\omega_k = 2\pi\nu = E/\hbar$ を持ち、

$$\Psi(x, t) = \exp(ikx - i\omega_k t) = \psi_k(x) e^{-iEt/\hbar} \quad (1.31)$$

と表わされていた。井戸の内部 $0 \leq x \leq L$ では平面波の空間部分 $\psi_k(x) = \exp(ikx)$ が時間に依存しない Schrödinger 方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_k(x) = E_k \psi_k(x) \quad (1.32)$$

の固有関数である。自由空間との違いは、無限に高いポテンシャルの壁の端、 $x = 0$ と L で波動関数がゼロになることである。これは、 L が de Broglie 波長 λ の半分の整数倍でなければならない、

$$L = \frac{n+1}{2} \lambda, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.33)$$

という条件になる。波数 k に直すと

$$k_n = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{(n+1)\pi}{L}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.34)$$

波数 k の量子化は運動量 $p = \hbar k$ の量子化を意味し、エネルギー E も量子化される。

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{h^2}{8mL^2} (n+1)^2, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.35)$$

空間部分の固有関数 $\psi_n(x)$ は

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{(n+1)\pi x}{L}, \quad (0 \leq x \leq L), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.36)$$

1.3.2 固有関数の節の数

エネルギーの固有関数が表わす物質波は定在波であり、波動関数がゼロを横切る場所を節という。区間 $0 \leq x \leq L$ の両端でゼロという境界条件を満たす固有関数は、固有エネルギーが増えるに従って波長が短くなって区間内の波の数が半波長 $\lambda/2$ 分ずつ増加し、これに対応して節の数が一個ずつ増えていく。一番固有エネルギーが低い $n=0$ の基底状態の波動関数 $\psi_0(x)$ は一番長い波長 $\lambda=2L$ を持ち、常に正で節はない。量子数 n は節の数を表わしている。

物質波の波長は運動量に反比例しており ($\lambda = h/p$)、波長が短くなるに従って節の数が増え、運動量が大きくなり運動エネルギーも大きくなる。また、運動量を表わす演算子が $-i\hbar d/dx$ であったから、波動関数の勾配 $d\psi(x)/dx$ は運動量 p を表わし、曲率 $-(d^2/dx^2)\psi(x)$ は運動エネルギー $T = p^2/2m$ を表わす。固有エネルギーが増え、運動量も大きくなると、波動関数はその勾配や曲率が大きくなり、節の数が増える。

ポテンシャルの形状に依らず束縛系に一般的な性質として、基底状態の波動関数は節を持たず、固有エネルギーが増えるに従い波動関数の節の数が一つずつ増え、皺が増えていく。

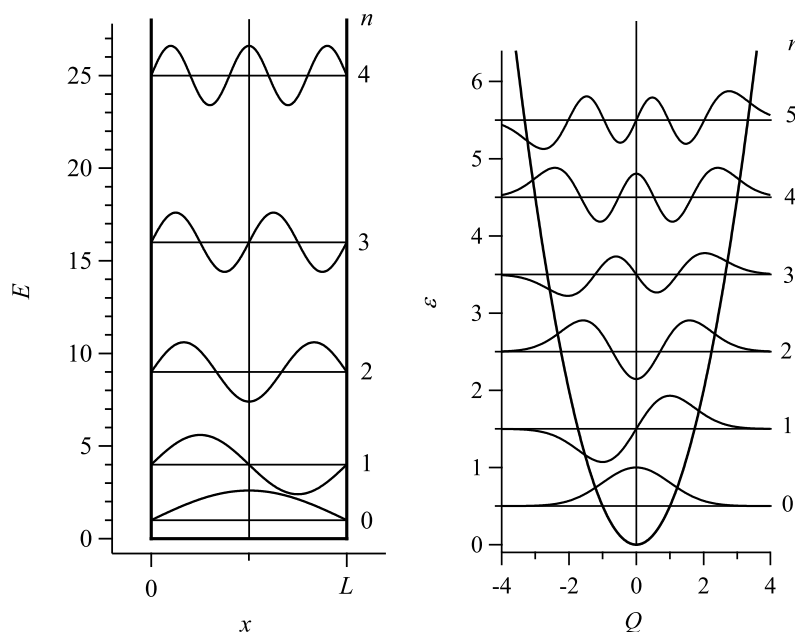


図 1.1: (左) 幅 L の無限に深い一次元井戸の固有関数。エネルギー E の単位は $\hbar^2/8mL^2$ 。(右) 調和振動子の固有関数。座標は $\sqrt{\hbar/m\omega}$ を単位にした無次元量 Q 、エネルギーは $\hbar\omega$ を単位とした無次元量 ϵ で表わしてある。

1.4 調和振動子

調和振動子は、力学系が釣合いの位置からずれたときに、一般にずれが十分小さい場合の系の振舞いを表わす重要なモデルである。小さな摂動としてのずれに対する線形の応答がずれに比例した復元力であるからである。力の代わりにポテンシャル面を考えるならば、準安定点である極小点周りのポテンシャルを最低次の項で表わしたのが二次曲線である。極小点では定義から傾きがゼロだからである。

1.4.1 調和振動子の Schrödinger 方程式

質量 m の粒子の釣合いの位置を原点とし、ずれを x で表わす。古典力学における粒子の角振動数を ω とすると、この調和振動子のポテンシャル $V(x)$ は

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (1.37a)$$

復元力 $F(x)$ は

$$F(x) = -\frac{d}{dx}V(x) = -m\omega^2 x \quad (1.37b)$$

と表わされる。調和振動子の Hamiltonian は

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} (p^2 + m^2\omega^2 x^2) \quad (1.38)$$

時間に依存しない Schrödinger 方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (1.39)$$

となる。また、ここで

$$x = Q \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad (1.40a)$$

$$E = \epsilon \hbar \omega \quad (1.40b)$$

のように変位 x の単位を $\sqrt{\hbar/m\omega}$ 、エネルギー E の単位を $\hbar\omega$ として、変位とエネルギーをそれぞれ無次元量 Q と ϵ で表わすと、Hamiltonian は無次元化され、Schrödinger 方程式は

$$\frac{1}{2} \left(-\frac{d^2}{dQ^2} + Q^2 \right) \psi(Q) = \epsilon \psi(Q) \quad (1.41)$$

となる。

1.4.2 調和振動子のエネルギー固有値と固有関数

調和振動子のポテンシャルは両側で高さが無限大になるので、固有状態は全て束縛状態であり、エネルギー固有値は全て離散的である。量子数 $n = 0, 1, 2, \dots$ を用いると、エネルギー固有値 E_n と規格化された固有関数 $\psi_n(x)$ は次のように表わされる。

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad (1.42a)$$

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x\right) \quad (1.42b)$$

ここで $H_n(x)$ は Hermite の多項式と呼ばれる x の n 次多項式である。変位 x を $\sqrt{\hbar/m\omega}$ で規格化した無次元量 Q での固有関数 $\psi_n(Q)$ の表現は

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \exp\left(-\frac{Q^2}{2}\right) H_n(Q) \quad (1.43)$$

であり、

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(Q - \frac{d}{dQ}\right)^n \exp\left(-\frac{Q^2}{2}\right) \quad (1.44)$$

と表わすこともできる。 $n = 0$ から幾つかについての具体的な形は

$$\psi_0(Q) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{Q^2}{2}\right) \quad (1.45a)$$

$$\psi_1(Q) = \sqrt{2} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{Q^2}{2}\right) Q \quad (1.45b)$$

$$\psi_2(Q) = \sqrt{2} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{Q^2}{2}\right) \left(Q^2 - \frac{1}{2}\right) \quad (1.45c)$$

$$\psi_3(Q) = \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{Q^2}{2}\right) \left(Q^3 - \frac{3}{2}Q\right) \quad (1.45d)$$

$$\psi_4(Q) = \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{Q^2}{2}\right) \left(Q^4 - 3Q^2 + \frac{3}{4}\right) \quad (1.45e)$$

$$\psi_5(Q) = \sqrt{\frac{4}{15}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{Q^2}{2}\right) \left(Q^5 - 5Q^3 + \frac{15}{4}Q\right) \quad (1.45f)$$

調和振動子の幾つかの波動関数が図 1.1 の右側に描いてある。左側の一次元の無限に深い井戸の場合と比べてみよう。両方とも $n = 0$ の節を持たない固有関数が一番低い固有エネルギーをもつ。 n が $2, 3, 4, \dots$ と増えるに従い、固有関数の節が一つずつ増えて波形が順々に皺だらけになっていく。

また、無限遠方でない限りポテンシャルの高さは有限であり、粒子の運動エネルギーが負となるような古典的に許されない領域に波動関数が染み出している。波動関数の二階微分が運動エネルギーを表わしているのでこれを

辿ってみよう。粒子が内側から壁に近づくにつれ波動関数の曲率が小さくなる。粒子の持つエネルギーがポテンシャルエネルギーと等しくなって運動エネルギーがゼロになるところが波動関数の変曲点で、さらに壁の内部へ進むと運動エネルギーが負であることに対応して曲率の符号が反転している。

1.4.3 分子振動

具体的な例として、水素分子 H_2 と酸素分子 O_2 の分子振動を見てみよう。

核間距離 x の関数として核間に働くポテンシャル $V(x)$ は、ある核間距離 x_e で極小値をとる。極小点近傍のポテンシャルの形状を二次関数で近似したのが調和振動子モデルである。調和振動子のポテンシャルは平衡点 x_e を境に左右完全に対称であるが、現実はそのようではない。核間距離を x_e より短くしていくと、あるところからポテンシャルは急激に立ち上がって強い反発力が生じ、二つの原子核は事実上それ以上近づけなくなる。一方、核間距離を x_e より長くしていくと、ポテンシャル $V(x)$ の勾配は緩やかになって引力が小さくなり、やがてゼロに近づいてゆく。これに伴い、ポテンシャルは解離エネルギーに相当する値に漸近していく。

このような特徴を持つポテンシャルを表すのに、Morse ポテンシャルと呼ばれる次の関数が良く使われる。

$$V(x) = D_e \left[1 - e^{-\beta(x-x_e)} \right]^2 \quad (1.46)$$

使われるパラメーターは次の3個である。

1. x_0 : 平衡核間距離。
2. D_e : 解離のポテンシャルエネルギー。
実際に基底状態にある分子を解離させるのに必要なエネルギーは、零点エネルギーの分だけ小さい。
3. β : 振動のバネ定数 $k = m\omega^2$ を決めるパラメーター¹。

¹Morse ポテンシャル $V(x)$ の式 (1.46) を x_0 のまわりで展開すると、

$$\begin{aligned} V(x) &= D_e \left[+\beta(x-x_e) - \frac{1}{2}\beta^2(x-x_e)^2 + \frac{1}{6}\beta^3(x-x_e)^3 - \dots \right]^2 \\ &= D_e\beta^2(x-x_e)^2 - D_e\beta^3(x-x_e)^3 + \dots \end{aligned}$$

展開の最低次、二次の項が変位に比例するバネの復元力に対応している。

$$D_e\beta^2 = \frac{k}{2} = \frac{m\omega^2}{2}$$

振動の角周波数 ω は、 $n = 0 \rightarrow 1$ の振動遷移のエネルギー $\Delta E = \hbar\omega$ から求めるので、 β は

$$\beta = \sqrt{\frac{m}{2D_e}} \omega = \pi \sqrt{\frac{2m}{D_e}} \frac{\Delta E}{h} \quad (1.47)$$

と表わされる。二原子分子 AB の振動では振動子の質量 m は換算質量 μ

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (1.48)$$

分子	x_e (Å)	D_e (eV)	β (Å ⁻¹)	ΔE (eV)	μ (kg)
H ₂	0.74	4.519	1.981	0.5457	1.67353×10^{-27}
O ₂	1.208	5.151	2.638	0.1928	2.65602×10^{-26}

表 1.2: H₂ と O₂ の分子振動に関するパラメーター.

水素分子 H₂ と酸素分子 O₂ について、平衡核間距離 x_e 、解離のポテンシャルエネルギー D_e 、バネ定数を決めるパラメーター β 、振動遷移のエネルギー ΔE 、換算質量 μ を表 1.2 にまとめた^{2 3}。

基底状態での波動関数の広がりを見積もってみよう。調和ポテンシャルの底でゼロ点エネルギーを持った粒子が古典的に動ける限界は

$$\frac{1}{2}m\omega^2\delta x^2 = \frac{\hbar\omega}{2}, \quad \hbar\omega = \Delta E$$

より、

$$\Delta x = \delta x - (-\delta x) = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\hbar}{m\nu}} = \frac{h}{\pi\sqrt{m\Delta E}} \quad (1.49)$$

を得る。数値を代入すると、H₂ では $\Delta x = 0.174$ Å、O₂ では $\Delta x = 0.074$ Å となる。H₂ の零点振動の幅は平衡核間距離の 24% に達する。O₂ では 6% である。

表 1.2 のパラメーターを使って書いた、Morse ポテンシャル $V(x)$ と底の部分の曲率に合わせた放物線のポテンシャル (点線)、基底状態の振動の波動関数を図 1.2 に示した。

になることに注意。

²この領域で使われるエネルギーの単位として、電子ボルト eV (一個の電子を 1 V の電位差で加速したときのエネルギー)、波数 cm⁻¹ (同じエネルギーに相当する真空中の電磁波の 1 cm 当たりの波数)、kJ mol⁻¹ が挙げられる。これらの間の関係は以下の通り。

$$\begin{aligned} 1 \text{ eV} &= 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J} & 1 \text{ cm}^{-1} &= 1.98645 \times 10^{-23} \text{ J} \\ &= 8065.5 \text{ cm}^{-1} & &= 0.12398 \text{ eV} \\ &= 96.4855 \text{ kJ mol}^{-1} & &= 11.9627 \text{ J mol}^{-1} \\ &= 241.799 \text{ THz} & &= 29.9792 \text{ GHz} \end{aligned}$$

波数 (cm⁻¹) に光速 (c) を掛けると振動数 (ν) に、更に Planck 定数 (h) を掛けるとエネルギー ($h\nu$) に換算できる。上に挙げた換算で使う物理定数は以下の通り。

$$\begin{aligned} \text{電気素量} & e = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ C} \\ \text{光速} & c = 2.99792 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \\ \text{Planck 定数} & h = 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s} \\ \text{Avogadro 数} & N_A = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

³ ¹H と ¹⁶O の相対原子量 M は 1.007825 と 15.99491、(相対) 原子量は ¹²C 原子一個の質量の 1/12、 $1.6605402 \times 10^{-27}$ kg に対する比である。

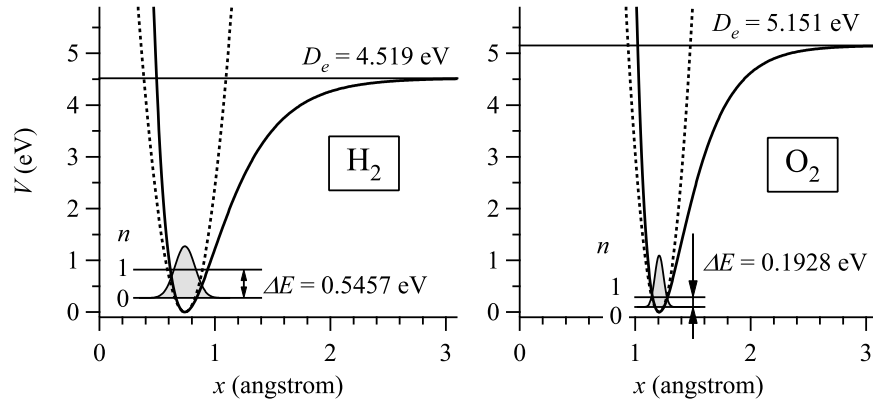


図 1.2: 等核二原子分子の分子振動. (左) 水素分子. (右) 酸素分子. Morse 型のポテンシャル曲線と、調和振動子近似による振動の基底状態と第一励起状態を示す.

1.4.4 長さ 1 m の古典振り子

柱時計で時を刻んでいるような、長さ $L = 1$ m、質量 $m = 1$ kg、の振り子の零点振動の大きさと、振り幅が ± 0.1 rad のときの量子数 n を求めてみよう。鉛直下向きから測った振り子の振れの角度を θ とすると、運動の方程式は

$$mL \frac{d^2}{dt^2} \theta = -mg \sin \theta = -mg \left(\theta - \frac{1}{6} \theta^3 + \frac{1}{120} \theta^5 - \dots \right)$$

最低次の変位に比例した復元力だけ残すと (曲率で決まる調和ポテンシャルで近似)⁴、振り子の運動の方程式と固有角振動数⁵ ω は

$$mL \frac{d^2}{dt^2} \theta = -mg\theta, \quad \omega = \sqrt{\frac{g}{L}} \quad (1.50)$$

Hamiltonian は

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} mL^2 \left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} mg\theta^2 \quad (1.51)$$

⁴ θ が 0.1 rad (5.73 度) のとき、99.8% まで第一項が表している。

$\sin \theta = + 0.1$	(θ)	$(=0.1)$
$- 0.001/6$	$(\theta^3/3!)$	$(=0.099833333)$
$+ 0.00001/120$	$(\theta^5/5!)$	$(=0.099833416)$
$- \dots$		$\dots$
$=$		0.099833417

⁵振り子の振動数 ν は $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g}{L}} = 0.498$ Hz。二桁の精度で $L = 1$ m の振り子は 0.5 Hz、25 cm の振り子は 1 Hz になる。

零点エネルギー相当の振れ幅は

$$\frac{1}{2}\hbar\omega = \frac{1}{2}mg\theta_0^2 \quad \text{より} \quad \theta_0 = \sqrt{\frac{h}{2\pi m\sqrt{gL}}}$$

数値を代入してみると、 $\theta_0 = 5.8 \times 10^{-18}$ rad、重りの移動距離は $L\theta_0 = 0.0058$ fm。原子核の大きさよりも小さい。次に、 $\theta_{\max} = 0.1$ rad に相当する量子数 n は

$$\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega = \frac{1}{2}mg\theta_{\max}^2 \quad \text{より} \quad n = \frac{\pi m\sqrt{gL}\theta_{\max}^2}{h} - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}\left(\frac{\theta_{\max}^2}{\theta_0^2} - 1\right)$$

n の値は 1.5×10^{32} にも上る。振り子が描く円弧の長さは $2L\theta_{\max} = 20$ cm。その中に節が n 個存在することになり、隣り合う節の間隔、つまり存在できない地点の間隔は $\Delta x = 1.3 \times 10^{-33}$ m。 Δx は存在できる場所の間隔と解釈することもでき、この視点に立てば、振り子が存在できる場所の間隔は事実上無限小で、振り子の位置は連続変数で表わして良いことを示している。

1.5 水素原子

水素原子は、中心力で束縛された粒子の量子力学の代表例であり、最も簡単な電子一個の束縛系である。

1.5.1 電子の不確定性関係と基底状態の水素原子の大きさ

この系の基底状態のエネルギーと波動関数の広がりを見積もってみよう。敢えて Schrödinger 方程式を解かずにどれほどのことが言えるか？

この1電子原子が基底状態にあるときの「半径」を r_0 としよう。その意味は、電子が原子核から距離 r のところにある確率は $r > r_0$ のとき小さく、 $r < r_0$ のとき無視できない値をとるということである。粗っぽくは、半径 r_0 の球の内部で確率密度が一定だというモデルになる。

明らかに、 r_0 が小さくなるほど静電引力を表わすポテンシャル・エネルギーの平均値 $\langle V \rangle$ は小さくなる (負の大きな値になる)。それは $-e^2/4\pi\epsilon_0 r_0$ の程度である⁶。これだけだと電子は Coulomb 引力に引き込まれて原子核と一体

⁶この節で初めて現れる物理定数は、真空の誘電率 ϵ_0 と電子の質量 m_e である。このうち、 ϵ_0 は真空の透磁率 μ_0 とともに、点電荷に関する Coulomb の法則と電流に関する Ampère の法則に現れる。

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad \epsilon_0 = 8.85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2} \quad (1.52)$$

$$F = \frac{\mu_0}{2\pi} \frac{I_1 I_2}{r^2} \quad \mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N A}^{-2} \quad (1.53)$$

光速 c と、 ϵ_0 、 μ_0 との関係は

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} = 2.99792 \times 10^8 \text{ m/s} \quad (1.54)$$

となってしまう。これを妨げているのが電子の位置と運動量の不確定性関係である。電子が半径 r_0 の球の内部に局在するために、運動量の標準偏差は $\hbar/r_0$ より小さくなることはできない。このため平均運動エネルギー $\langle T \rangle$ は少なくとも $\hbar^2/2m_e r_0^2$ の値を持ち、 r_0 が小さくなるほど大きくなる。それゆえ、 r_0 に対する増減の振舞いが逆の二つの量の和である平均全エネルギー $\langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle$ 、

$$\langle H \rangle = \frac{\hbar^2}{2m_e r_0^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_0} \quad (1.56)$$

は、或る r_0 の値で極小となる。極小点の r_0 とそのときのエネルギーが基底状態における波動関数の広がりやの程度とエネルギーの大きさを表わす。平均全エネルギーが最小となる r_0 は Bohr 半径と呼ばれ、記号 a_0 が用いられる。

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0.52918 \text{ \AA} \quad (1.57)$$

また、このときの平均全エネルギーの最小値

$$E_1 = -\frac{1}{2} \frac{m_e e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = -13.61 \text{ eV} \quad (1.58)$$

は偶然であるが水素原子の基底状態のエネルギーに厳密に一致する。

1.5.2 水素原子の Schrödinger 方程式

水素の原子核に対する電子の相対運動は、クーロン・ポテンシャルを $V(r)$ として次の Hamiltonian で表わされる。

$$\mathcal{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + V(r) \quad (1.59)$$

時間を含まない Schrödinger 方程式は

$$\mathcal{H}\psi(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1.60)$$

である。座標原点からのクーロン力のように球対称な中心力場 $V(r)$ におかれた粒子の運動は、極座標

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \quad (1.61)$$

を用いると動径成分と角度成分に変数分離できる。Laplacian を極座標で書き下すと、運動エネルギーの演算子 $\mathcal{T}$ は

$$\mathcal{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 = \frac{1}{2m_e} \left(p_r^2 + \frac{l^2}{r^2} \right) \quad (1.62)$$

である。電子の質量 m_e は

$$m_e = 9.10939 \times 10^{-31} \text{ kg} \quad (1.55)$$

となる。ここで p_r は動径運動量と呼ばれ、直交座標系における運動量の成分とは異なることに注意。

$$p_r = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \quad (1.63)$$

また、 $\mathbf{l}$ は角運動量

$$\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} (\mathbf{r} \times \nabla) \quad (1.64)$$

で、演算子 l^2 は

$$l^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin^2 \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (1.65)$$

と表される。極座標表示での Schrödinger 方程式は

$$\left[\frac{p_r^2}{2m_e} + \frac{l^2}{2m_e r^2} + V(r) \right] \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi) \quad (1.66)$$

となる。この Schrödinger 方程式で角変数を含むのは l^2 だけであり、波動関数を動径 r の関数と角度 θ, ϕ の関数に分けることができる。

角運動量と球面調和関数 角度 θ と ϕ の関数である球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ は、角運動量の大きさの二乗 l^2 と z 軸成分に共通な同時固有関数である。

$$l^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1) \hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi) \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (1.67a)$$

$$l_z Y_l^m(\theta, \phi) = m \hbar Y_l^m(\theta, \phi) \quad m = -l, \dots, +l \quad (1.67b)$$

1.5.3 動径方程式と動径関数

二つの角変数に関わった角運動量の二乗の固有値、固有関数が分ったので、Schrödinger 方程式 (1.66) の解は

$$\psi(r, \theta, \phi) = Y_l^m(\theta, \phi) \chi_l(r) \quad (1.68)$$

と、角度部分と動径部分の積で表される。

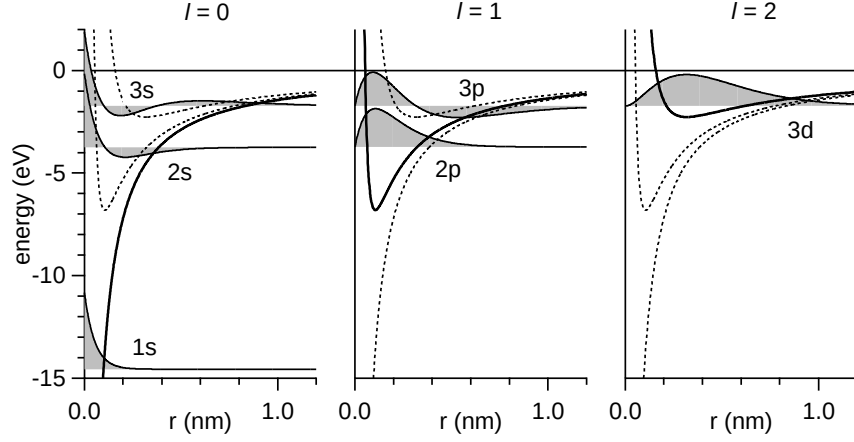
動径方程式 動径部分の関数 $\chi_l(r)$ を

$$\chi_l(r) = \frac{y_l(r)}{r} \quad (1.69)$$

と書くと、 $y_l(r)$ についての方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} + V(r) \right] y_l(r) = E y_l(r) \quad (1.70)$$

となる。この方程式では動径運動量が普通の一次元の運動量の形になり、あたかも一次元の Schrödinger 方程式のような形をしている。本来三次元の運

図 1.3: 水素原子の動径波動関数 $\chi_{nl}(r)$

動であるので、残る二つの次元の運動に関する部分はただ消えたのではなく、ポテンシャル $V(r)$ の付加項のように見える $l(l+1)\hbar^2/2m_e r^2$ の項に姿を変えている。この項は、遠心力を生み出すポテンシャルの形をしているので、遠心力という見かけの力を生み出す見かけのポテンシャルと捉えると分かりやすい。図 1.3 中 l が 1 と 2 の図には Coulomb ポテンシャルにこの見かけの項を加えた有効ポテンシャルが書き加えられている。 $l \neq 0$ では電子は回転運動のために r が小さいところで有効ポテンシャルが浅くなり、遠心力にしたがってできるだけ遠ざかろうとする。このように、有効ポテンシャルが角運動量に依存するので、動径部分の解は角運動量量子数 l に依存し、更に n という量子数をもつ。従って、エネルギー固有値も一般には二つの量子数 n と l に依存する。一方、量子数 m は動径部分の方程式に表れないので、固有エネルギーは m には依存しない。量子数 m は $-l$ から l までの $2l+1$ 個の整数を取るなので、ある固有エネルギー E_{nl} を取る固有状態は少なくとも $2l+1$ 個ある。

動径波動関数 クーロン引力のポテンシャル $V(r)$ は、原子核の電荷を Z として

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \quad (1.71)$$

である。このときの動径部分の解 $\chi_{nl}(r)$ を次式に示す。量子数 n は $1, 2, 3, \dots$ の整数、 l は 0 から $n-1$ までの整数である。

$$\chi_{nl}(r) = N_{nl} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right) \exp \left(-\frac{Zr}{na_0} \right) \quad (1.72)$$

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

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

$\chi_{nl}(r)$ は大雑把には r の多項式と r の減衰指数関数の積の形をしており、 N_{nl} は規格化定数、 $L_r^s(\rho)$ は ρ の多項式で、Laguerre の陪多項式という。動径波動関数のいくつかの例を図 1.3 に挙げる。

動径関数の節 動径方向の運動に対する有効ポテンシャルには角運動量の大きさに応じた遠心力項が加わっている。量子数 l が同じで有効ポテンシャルが同じである動径関数を並べてみると、やはりその中でエネルギーが一番低い状態は節を持たず、二番目、三番目とエネルギーが高くなるにつれ節の数が一個ずつ増えている。

角運動量量子数 l による電子状態の名称 角運動量量子数 l は方位量子数とも呼ばれるが、 $l = 0, 1, 2, \dots$ に対応して軌道の名称には s, p, d, $\dots$ が使われる。この記号は分光学の慣習に由来している。水素原子の $n = 2, l = 0$ に相当する状態から $n \geq 2, l = 1$ に相当する状態への遷移がよく目立つので、principal series と呼ばれた。このことから $l = 1$ の状態を p で表わす。同様に、 $n = 2, l = 1$ に相当する状態から $n \geq 3, l = 0$ に相当する状態への鋭い吸収線は sharp series と呼ばれたので $l = 0$ の状態を s で表わす。さらに、 $n = 2, l = 1$ から $n \geq 3, l = 2$ へのぼやけた吸収線は diffuse なため、 $l = 2$ の状態を d で表わす。

固有エネルギー 固有関数 $\chi_{nl}(r)$ に対する固有エネルギーは

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (1.73)$$

である。水素原子に対しては、Rydberg 定数 R_∞ ⁷ を使って

$$E_n = -\frac{R_\infty}{n^2} \quad (1.75)$$

$$R_\infty = 109737 \text{ cm}^{-1} = 13.61 \text{ eV} \quad (1.76)$$

と表される。

縮退 波動関数の空間分布は n が同じでも l が異なると大きく違う。それにもかかわらずエネルギーは量子数 n だけに依存し、 l に依らない。これは系の対

⁷ スウェーデンの数学者、物理学者であった Johannes Rydberg (1854-1919) が 1890 年にそれまでのスペクトル線の波長測定を元に決定した値は 109721.6 cm^{-1} であった。この時点では実験で決められた単なる定数に過ぎなかったが、1915 年の Bohr の理論によって初めて m_e 、 e 、 $\hbar$ 、 c を使って表わされ、基本的な物理定数の一つとなる。Rydberg 定数の精密測定は今日まで脈々と続けられている。1997 年には Theodor W. Hänsch (1941 -) らのグループが水素原子の 1S から 2S への二光子遷移を使って

$$R_\infty = 109737.31568639 \pm 0.00000091 \text{ cm}^{-1} \quad (1.74)$$

という測定結果を得ている (Th. Udem, A. Huber, B. Gross, J. Reichelt, M. Prevedelli, M. Weitz, and T. W. Hänsch, *Phys. Rev. Lett.* **79** (2007) 2646.)。こうしたレーザーによる精密測定の功績により、Hänsch らは 2005 年のノーベル物理学賞を受けている。

称性とは関係がなく、ポテンシャルが $1/r$ のクーロン型であるという事情による。このように、対称性以外の系の性質でたまたま特殊事情として生じる縮退を「偶然縮退」という。これに対し、同じ l の中の $2m+1$ 個の状態の縮重は、ポテンシャルが角変数に依存しないという系の球対称性から必然的に要請されるものである。まとめると、ある n に対して取り得る l が $0, 1, \dots, n-1$ 、ある l に対して m は $-l, \dots, +l$ を取り得るので、縮重度は $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1)$ 、すなわち n^2 である。

第2章 同種粒子と置換群

2.1 代数系

量子力学的状態を表わすのが波動関数という複素関数である。この状態関数の集まりは Hilbert 空間という複素ベクトル空間を張るという。この抽象的な空間の代数的定義を見る前に、より単純で基本的な代数系からはじめ、段階的により複雑な空間へ進むことにする。最初に一番単純な代数系である群を紹介する。群のなかにも幾つか量子力学の根本にかかわりを持つ重要なものがあることに気づく。

「和」や「積」などの演算を思い浮かべると、それは「整数」、「実数」、「実ベクトル」、「複素行列」などさまざまな集合の中で行われるが、どれもある二つの元 (要素) から別の元への対応付けるもの (二項演算子) である。そして、たとえば和について考えると、他のどの元と組み合わせて演算しても演算結果がその元であるような特別な元 (零元) が存在する、など、複数の集合に共通の性質があることに気づく。ある演算が定義された集合に共通な性質を調べるのが現代の抽象代数学であり、演算がその中で定義された集合のことを代数系と呼ぶ。ここで

ある集合 G で定義される演算 $\circ$ とは、
 任意の元 $\forall a, b \in G$ に或る元 $\exists c \in G$ を対応付けることである。
 これを $a \circ b = c$ と表わす。

演算が一種類だけ定義された集合が群である。

2.1.1 群と可換群の定義

演算 $\circ$ が定義された集合 G において

i. 結合則	$\forall a, b, c \in G$	$a \circ (b \circ c) = (a \circ b) \circ c$	(2.1a)
--------	-------------------------	---	--------

ii. 単位元	$\forall a \in G, \exists e \in G$	$a \circ e = e \circ a = a$	(2.1b)
---------	------------------------------------	-----------------------------	--------

iii. 逆元	$\forall a \in G, \exists a' \in G$	$a \circ a' = a' \circ a = e$	(2.1c)
---------	-------------------------------------	-------------------------------	--------

が満たされるとき、集合 G は演算 $\circ$ に対して群をなすという。またさらに

iv. 交換則	$\forall a, b \in G$	$a \circ b = b \circ a$	(2.1d)
---------	----------------------	-------------------------	--------

が満たされるとき、この群を可換群という。

2.2 置換群と同種粒子系の波動関数

2.2.1 置換群

量子力学に関係する群として、まず置換群を取り上げよう。この群の元は、 n 個のものの並び方の順序を変える操作であり $\sigma = [ijk \cdots m]$ と表記する。 i から m は実際に並びに変化があった位置を示し、 i 番目の位置にかつて j 番目の位置にあったものが入り、 j 番目の位置にかつて k 番目の位置にあったものが、 $\cdots$ 、 m 番目の位置にかつて i 番目の位置にあったものが入ることを意味する。例として3枚のトランプを考えよう。左から右へ1、2、3と番号をつけた位置に左から ♣、◇、♥ のトランプが並んでいるとする。たとえば操作 $\sigma_3 = [123]$ は、トランプの並び方を ♣◇♥ から ◇♥♣ に変える。

$$\clubsuit \diamondsuit \heartsuit \xrightarrow{[123]} \diamondsuit \heartsuit \clubsuit \quad (2.2)$$

一般に3個以上の入れ替えが関わる $[123]$ のような操作を循環置換と呼ぶ。循環置換ではどの位置からはじめても結果は同じであり、 $[123] = [231] = [312]$ である。2個を入れ替えて残りはそのままにする操作は互換と呼ばれ、 $\sigma_2 = [13]$ のように記す。こうした操作の間に定義された演算とは、二つの操作を相次いで行うことで、操作 σ_a の後に σ_b を行うことを $\sigma_b \circ \sigma_a$ と記す。置換群では交換則は成り立たない。 $\sigma_b \circ \sigma_a$ と、順序を逆にした $\sigma_a \circ \sigma_b$ とは一般に結果が違う。単位元は何もしない操作で恒等置換と呼ばれ $\sigma_E = E$ で表わす。こうした操作の総数は、恒等操作も含めて全部で $n!$ 個あり、 n 次の対称群と呼んで S_n と書く。例として、二次と三次の対称群は下のようになる。

$$S_2 = \{ E, [12] \} \quad (2.3a)$$

$$S_3 = \{ E, [123], [132], [12], [23], [31] \} \quad (2.3b)$$

2.2.2 互換と偶置換、奇置換

対称群の基本的な性質として、任意の置換操作 $\forall \sigma$ は互換の繰り返しで表現できることが知られている。そして、表現するのに必要な互換の数の偶奇は σ ごとに一意に決まっていて、偶数個必要な置換操作を偶置換、奇数個必要な置換操作を奇置換と呼ぶ。対称群は同じ数の偶置換と奇置換から成る。すなわち n 位の対称群 S_n は $n!$ 個の置換操作からなるが、半数が偶置換、残りの半数が奇置換である。単位元である恒等置換 E は偶置換であり、 $n!/2$ 個の偶置換は部分群を形成する。たとえば群 S_3 の中で $E, [123], [132]$ の三個が偶置換であり、この三個だけで群をつくる。置換操作 σ が偶置換か奇置換かを表わす符号を置換の符号と呼び $\text{sgn } \sigma$ で表わす。

$$\text{sgn } \sigma = \begin{cases} 1 & \sigma \text{ が偶置換のとき} \\ -1 & \sigma \text{ が奇置換のとき} \end{cases} \quad (2.4)$$

2.2.3 多変数関数の変数置換

ここで、置換操作として n 変数関数の変数の入れ替えを考える。 n 変数関数 $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ の中で 1 番目、2 番目、 $\dots$ 、 n 番目の変数を $x_1, x_2, \dots, x_n$ とすると、置換操作 $\sigma = [ijk \dots m] = [\sigma(m)\sigma(i)\sigma(j)\sigma(k)\dots]$ を施すと、関数 f の i 番目の変数には $j = \sigma(i)$ 番目だった変数が割りあてられ、 j 番目の変数には $k = \sigma(j)$ 番目だった変数が割りあてられ、 $\dots$ 、 m 番目の変数には $i = \sigma(m)$ 番目だった変数が割りあてられる。

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) \xrightarrow{[ijk \dots m]} f(x_{\sigma(1)}, x_{\sigma(2)}, \dots, x_{\sigma(n)})$$

$f(x_1, x_2, x_3) = x_1 x_2 \sin x_3$ を例にとり、 $f(x, y, z) = xy \sin z$ に $[12]$ と $[123]$ を続けて作用させてみよう。

$$xy \sin z \xrightarrow{[12]} yx \sin z \xrightarrow{[123]} zy \sin x$$

$$[123][12](xy \sin z) = [123](yx \sin z) = (zy \sin x)$$

関数 $f(x_1, x_2, x_3) = x_1 x_2 \sin x_3$ は、互換操作の一つ $[12]$ ではその関数形を変えないが、置換操作 $[123]$ ではその形を変え、別の関数になる。このように、一般には $\sigma f \neq f$ だが、 n 変数関数の中には n 次の全ての置換操作 $\forall \sigma \in S_n$ に対して関数形が変わらない対称関数と、作用させた置換 σ の符号 $\text{sgn } \sigma$ に応じてその符号を変える反対称関数が存在する。

$$\text{対称関数} \quad \forall \sigma \in S_n \quad \sigma f_s(x_1, x_2, \dots, x_n) = f_s(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (2.5a)$$

$$\text{反対称関数} \quad \forall \sigma \in S_n \quad \sigma f_a(x_1, x_2, \dots, x_n) = \text{sgn } \sigma f_a(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (2.5b)$$

2.2.4 同種粒子系の交換縮重

対称関数と反対称関数は、多粒子系の波動関数における同種粒子の非区別性に深く関わっている。

n 個の同種粒子を含む系を考え、その Hamiltonian を $\mathcal{H}(x_1, \dots, x_n; t)$ 、固有波動関数を $\Psi(x_1, \dots, x_n; t)$ とする。同種粒子の間の置換操作 $[ij]$ は何れもこの力学系に変化をもたらさないので $\mathcal{H}$ は変わらない。このことはとりもなおさず全ての置換操作 σ が $\mathcal{H}$ と可換であることを意味する¹。

$$\forall \sigma \in S_n \quad [\sigma, \mathcal{H}] = 0 \quad (2.7)$$

¹ 置換操作で $\mathcal{H}$ は変わらないので、(波動関数に) $\mathcal{H}$ を演算してから置換操作をほどこしても、置換操作をほどこしてから $\mathcal{H}$ の演算を行っても結果は変わらない。

$$\sigma \mathcal{H} = \mathcal{H} \sigma \Leftrightarrow [\sigma, \mathcal{H}] = 0 \Leftrightarrow \sigma \mathcal{H} \sigma^{-1} = \mathcal{H} \quad (2.6)$$

したがって、 Ψ が $\mathcal{H}$ の固有関数であるならば、 $n!$ 個の全ての置換操作について $\sigma \Psi$ もまた同じ固有値を持つ $\mathcal{H}$ の固有関数である。このことを交換縮重という。 $\mathcal{H}$ は Schrödinger 方程式を通して系の時間変化を支配しているので、系の時間変化の法則は置換に対して不変である²。

粒子の非区別性による交換縮重の議論は、 $\mathcal{H}$ だけに限ったことではない。系のあらゆる物理的オブザーバブルに対して成り立つ。逆の言い方をすれば、

系の Hamiltonian $\mathcal{H}$ をはじめ、全ての物理的オブザーバブルが n 粒子のあらゆる置換操作と可換である (置換に関して不変) とき、その n 粒子を同種である (量子力学的に区別できない) という。

一般に、量子力学的状態は、観測可能な物理量を測定することで規定される。 n 個の同種粒子系では、オブザーバブルで区別できる量子力学的状態は、それぞれ最大 $n!$ 重に交換縮重しているのだろうか？

ここで、置換操作で波動関数が変わってしまうと早とちりしてはいけない。系の $\mathcal{H}$ と置換操作が交換するということは $\mathcal{H}$ の固有関数は、同時に置換操作の固有関数にすることができることを意味する。また逆に、置換操作の固有値を共有する関数の中から適当な線形結合を選ぶことで $\mathcal{H}$ の固有関数がつくれるはずである。まず、最も簡単に縮重がない、同種二粒子系を考えてみよう。

2.2.5 同種二粒子系

二個の粒子の空間座標を x_1, x_2 とし、系の波動関数を $\psi(x_1, x_2)$ とする。系の置換操作がつくる群は二次の対称群 S_2 である。

$$S_2 = \{E, [12]\} \quad (2.3a)$$

置換操作は、何もしない恒等操作を除けば交換操作 $[1, 2]$ だけである。同じ交換操作を二回繰り返すと元に戻る ($[12]^2 = E$) ので、交換操作 $[12]$ の固有値は ± 1 である。交換操作を波動関数に施すと、一般には関数の形が変わってしまう。つまり交換操作に関して固有関数になっていない。そうした関数の一つを $\psi(x_1, x_2)$ とすると、 $[12]\psi(x_1, x_2) = \psi(x_2, x_1) = \phi(x_1, x_2) \neq \psi(x_1, x_2)$ である。 $\psi(x_1, x_2)$ から二つの固有関数をつくと、

$$\Psi_s(x_1, x_2) = \psi(x_1, x_2) + \psi(x_2, x_1) \quad (2.10a)$$

$$\Psi_a(x_1, x_2) = \psi(x_1, x_2) - \psi(x_2, x_1) \quad (2.10b)$$

²Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \mathcal{H} \Psi \quad (2.8)$$

の両辺に置換操作 σ をほどこし、 $[\sigma, \mathcal{H}] = 0$ を使うと

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sigma \Psi = \sigma \mathcal{H} \Psi = \mathcal{H} \sigma \Psi \quad (2.9)$$

この式は $\sigma \Psi$ が $\mathcal{H}$ の固有関数であることを示している。

となる (規格化は省略)。この二つが $\mathcal{H}$ の固有関数だとしたら、そのエネルギー固有値 E_s と E_a は、偶然に一致する場合 (偶然縮退) を除いて異なる。 $\psi(x_1, x_2)$ という一つの波動関数から出発しているのに、対称化するだけでどうしてエネルギー固有値が違ってしまうのか？それは2体の相対的な空間分布が異なるからである。2体の相関が異なる、という言い方もできるだろう。空間分布が異なることは、二体が同じ空間位置 $\xi = x_1 = x_2$ を占める確率を見れば納得できよう。対称な関数では $\Psi_s(\xi, \xi) = 2\psi(\xi, \xi)$ であるのに対し、反対称な関数では $\Psi_a(\xi, \xi) = 0$ 、空間内の何れの場所においても二体が同じ位置を占める確率はゼロである。これをフェルミ孔と呼ぶこともある。この違いが二体間の相互作用の違いとなり、エネルギー固有値が異なってくることは明らかだろう。

2.2.6 2個の1/2 スピン

2個の同種粒子系において、空間座標は忘れて今度はスピンの自由度に注目してみよう。スピン1/2の粒子二個からなる系を考える。ヘリウム原子を構成する二個の電子、水素分子を構成する二個の水素原子核や二個の電子、などがこの例に当たる。1/2 スピンの二つの固有状態、 z 軸射影が1/2 と $-1/2$ である状態を $|\alpha\rangle$ と $|\beta\rangle$ と書き、合成スピン $\mathbf{s} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ の固有状態を $|s, m_s\rangle$ で表わすと、

$$|1, +1\rangle = |\alpha\alpha\rangle \quad (2.11a)$$

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle) \quad (2.11b)$$

$$|1, -1\rangle = |\beta\beta\rangle \quad (2.11c)$$

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle) \quad (2.12)$$

粒子の交換に対する対称性は、合成スピンの $S = 1$ の状態 $|1, m_s\rangle$ が対称 (+)、 $S = 0$ の状態 $|0, 0\rangle$ が反対称 (−) で、合成スピン S の大きさに応じた交換対称性を持つ同時固有関数になっている。

先の空間波動関数の対称化を振り返ると、 $|+-\rangle$ から対称性を持った波動関数をつくっていたことになる。二個の粒子が同じ状態を閉める $|++\rangle$ と $|--\rangle$ からは反対称関数はつくれない。

2.2.7 Bose 粒子と Fermi 粒子

今までの議論を n 粒子系に一般化しよう。

$\mathcal{H}$ が全ての置換操作と可換であることは、 $\mathcal{H}$ の固有関数であると同時に置換操作の固有関数であるような規格直交系が存在することを示している。置

換操作としてとくに互換 $[ij]$ に注目する。

$$[ij] \Psi(\cdots, x_i, \cdots, x_j, \cdots) = \Psi(\cdots, x_j, \cdots, x_i, \cdots) \quad (2.13)$$

この互換操作をもう一度繰り返すと波動関数は元へ戻る。つまり全ての互換操作において

$$[ij]^2 = E \quad (2.14)$$

である。したがって、いかなる互換操作もその固有値は $+1$ と -1 である。

互換操作の固有値について、粒子の種類に応じてどちらか一方の固有値しか取らない、というのが実験事実である。同種粒子2個の交換で波動関数が変わらないもの (固有値 $+1$) を Bose 粒子、波動関数が符号を変えるもの (固有値 -1) を Fermi 粒子という。

$$\text{Bose 粒子} \quad [ij] \Psi(\cdots, x_i, \cdots, x_j, \cdots) = \Psi(\cdots, x_j, \cdots, x_i, \cdots) \quad (2.15a)$$

$$\text{Fermi 粒子} \quad [ij] \Psi(\cdots, x_i, \cdots, x_j, \cdots) = -\Psi(\cdots, x_j, \cdots, x_i, \cdots) \quad (2.15b)$$

Bose 粒子は整数の角運動量をもち、Fermi 粒子は半整数の角運動量をもつ。たとえば光子はスピン角運動量が1の Bose 粒子であり、電子は $1/2$ のスピン角運動量をもつ Fermi 粒子である。複合粒子もその角運動量がきめている。陽子や中性子のスピン角運動量は $1/2$ であるが、2個の陽子と2個の中性子からなるヘリウムの原子核はスピンの0である。また電子基底状態にあるヘリウム原子の2個の電子の合成スピンは0、合成軌道角運動量も0なので、基底状態のヘリウム原子は角運動量0の Bose 粒子として振舞う。

全ての置換操作がある決まった数の互換を行えば達成できるので、同種粒子の波動関数は互換だけでなく任意の置換操作についてその対称性が決まっている。

$$\text{Bose 粒子} \quad \forall \sigma \quad \sigma \Psi = \Psi \quad (2.16a)$$

$$\text{Fermi 粒子} \quad \forall \sigma \quad \sigma \Psi = (\text{sgn } \sigma) \Psi \quad (2.16b)$$

波動関数は Bose 粒子の場合対称関数、Fermi 粒子の場合反対称関数でなければならない。特に対称性を持たない一般の関数から対称、反対称関数を作り出すのが対称化演算子、反対称化演算子である。

$$\text{対称化演算子} \quad P_S = \frac{1}{n!} \sum_{\sigma \in S_n} \sigma \quad (2.17a)$$

$$\text{反対称化演算子} \quad P_A = \frac{1}{n!} \sum_{\sigma \in S_n} (\text{sgn } \sigma) \sigma \quad (2.17b)$$

2.2.8 反対称化と行列式

反対称化演算子は $n \times n$ の正方行列の行列式の定義と似ている。実際、 n 次元正方行列 $\mathbf{A}$ の行列式の定義は

$$\det \mathbf{A} = \sum_{\sigma} \text{sgn } \sigma \prod_{i=1}^n A_{i\sigma(i)} \quad (2.18)$$

で与えられる。 $n \times n$ 次元行列 $\mathbf{A}$ の全ての行から一個ずつ、置換操作 σ に従って行番号 i に結びついた列番号 $j = \sigma(i)$ にある行列要素 $A_{ij} = A_{i\sigma(i)}$ を拾い出して n 個の積を取る。これを $n!$ 個の全ての置換について行い、それぞれの置換の符号 $\text{sgn } \sigma$ を込みにして和をとる、というのが行列式の成り立ちである。ここで行列の全ての行を同じにして行の添え字をなくしてしまえば、 n 個の変数の並び替えとなり、反対称化演算子を n 個の変数の積 $a_1 a_2 \cdots a_n$ に作用させているのと同じになる³。

2.2.9 独立粒子近似と Pauli の排他律

同種粒子系は普通、粒子間の相関は弱いというモデルから出発することが多い。ある粒子の状態を記述するのに他の粒子の変数 (座標、スピンなど) は頭には関わってこないという立場である。つまり、相互作用は相手の粒子の自由度に関して平均をとり、ポテンシャルの一部として取り込めば個々の粒子はあたかも相互作用がないかのように振舞う、と考えるのである。このように同種粒子系を独立に振舞う粒子の集まりと捉えれば、その波動関数は、含まれる n 個の一粒関数 $\psi_a(x_i)$ の積となる。

$$\psi_a(x_1) \psi_b(x_2) \cdots \psi_n(x_n) \quad (2.19)$$

この関数に対称化、あるいは反対称化演算子を作用させれば Bose 粒子あるいは Fermi 粒子の波動関数が出来る。Fermi 粒子の場合、ここにおいて行列

³ $n \times n$ 行列 $\mathbf{A}$ の全ての行を同じにすることは、一つの列には同じ変数が並ぶということ。

$$\forall i, j \quad A_{ij} = a_j$$

もはや行に依存しなくなった行列要素を a_j と書くと、行列式は

$$\begin{aligned} \det \mathbf{A} &= \sum_{\sigma} \text{sgn } \sigma [a_{\sigma(1)} a_{\sigma(2)} \cdots a_{\sigma(n)}] \\ &= \sum_{\sigma} (\text{sgn } \sigma) \sigma [a_1 a_2 \cdots a_n] \\ &= n! P_A [a_1 a_2 \cdots a_n] \end{aligned}$$

となる。

式が再び登場する。

$$\begin{aligned}
 & \sqrt{n!} P_A \left(\psi_a(x_1) \psi_b(x_2) \cdots \psi_n(x_n) \right) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{\sigma \in S_n} (\text{sgn } \sigma) \sigma \left(\psi_a(x_1) \psi_b(x_2) \cdots \psi_n(x_n) \right) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_a(x_1) & \psi_a(x_2) & \cdots & \psi_a(x_n) \\ \psi_b(x_1) & \psi_b(x_2) & \cdots & \psi_b(x_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(x_1) & \psi_n(x_2) & \cdots & \psi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (2.20)
 \end{aligned}$$

行の添え字は今回は一粒子状態を識別する標識となる。このようにしてつくった行列式の形をした Fermi 粒子系の波動関数を **Slater** 行列式と呼び、規格化因子も含めて

$$\frac{1}{\sqrt{n!}} \left\| \psi_a(x_1) \psi_b(x_2) \cdots \psi_n(x_n) \right\| \quad (2.21)$$

などと略記される。

Slater 行列式の中で仮に同じ一粒子状態が二度現れるとすると、その二つの交換に対して波動関数の内容は変わらないが行列式全体の符号が反転する。このことは波動関数がゼロ、つまり状態として存在しえないことを示している。つまり、

二個の Fermi 粒子が同一の一粒子状態を占めることはできない

ことを意味し、**Pauli** の排他律として知られている。

2.2.10 ヘリウム原子

Fermi 粒子系の具体例として、ヘリウム原子を構成する 2 個の電子の量子状態を考える。系の Hamiltonian は、それぞれの電子の運動エネルギー $\mathcal{T}_i$ 、それぞれの電子と原子核の間の Coulomb 相互作用 $\mathcal{V}_i$ 、と電子間相互作用 $\mathcal{V}_{12}$ である。

$$\mathcal{H} = \mathcal{T}_1 + \mathcal{V}_1 + \mathcal{T}_2 + \mathcal{V}_2 + \mathcal{V}_{12} \quad (2.22)$$

仮に電子間の相互作用 $\mathcal{V}_{12} = e^2/r_{12}$ がなければ、二つの電子は独立でそれぞれが水素原子と同様の一電子原子として振舞い、系のエネルギーは単純に二個の電子の和、波動関数は二つの水素様一電子軌道の積になる。違うのは中心電荷が $Z = 2$ になることだけである。水素様の一電子軌道を、分光学で使われる名称にしたがい、 $n = 1$ を $1s$ 、 $(n, l) = (2, 0)$ を $2s$ 、 $(n, l) = (2, 1)$ を $2p$ と呼ぶことにする。そうすると、ヘリウム原子の基底状態は $1s$ に 2 個、第一励起状態は $1s$ と $2p$ に一個ずつの電子配置となる。スピンも含めて反対称化された波動関数は

$$\begin{aligned}
&\text{基底状態} \quad \Psi(S_0) = \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2) \times |S=0\rangle \\
&\text{励起状態} \quad \begin{cases} \Psi(S_1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(1)\psi_{2p}(2) + \psi_{2p}(1)\psi_{1s}(2)) \times |S=0\rangle \\ \Psi(T_1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(1)\psi_{2p}(2) - \psi_{2p}(1)\psi_{1s}(2)) \times |S=1\rangle \end{cases}
\end{aligned}$$

となる。電子スピンの状態については、 $s=0$ の状態は副準位が1個なので一重項 (singlet) と呼び、記号 S を使う。 $s=0$ の状態は副準位が1個なので三重項 (triplet) と呼び、記号 T を使う。基底状態は同じ空間軌道を二つの電子が占めるので、波動関数の空間部分是对称関数であり、スピン部分是对称関数である $S=0$ になる。ほとんどの分子は基底状態で一つの空間軌道を2個の電子が占める電子は位置を取っており、このため基底状態のスピンは $S=0$ 、すなわち一重項である。身近な例外が酸素分子で、酸素分子の基底状態は三重項である。ヘリウム原子の励起状態は二つの空間軌道が異なるために二通りの状態が実現する。エネルギー期待値を計算すると、

$$E(S_1) = E(1s) + E(2p) + J + K \quad (2.23)$$

$$E(T_1) = E(1s) + E(2p) + J - K \quad (2.24)$$

となる。はじめの二項が $Z=2$ の一電子系、 He^+ のエネルギー固有値で、後ろの $J \pm K$ が相互作用 $\mathcal{V}_{12} = e^2/r_{12}$ に由来する項である。相互作用の中身は

$$J = \int d^3x_1 \int d^3x_2 |\psi_{1s}(1)|^2 \mathcal{V}_{12} |\psi_{2p}(2)|^2 \quad (2.25)$$

$$K = \int d^3x_1 \int d^3x_2 \psi_{1s}^*(1) \psi_{2p}(1) \mathcal{V}_{12} \psi_{2p}^*(2) \psi_{1s}(2) \quad (2.26)$$

J は $1s$ を占める電子と $2p$ を占める電子の間の反発と古典的に解釈できる部分でクーロン積分と呼ばれ、 K は交換積分と呼ばれ、正の値を持つことが示せる。 $(1s)_1(2p)_1$ の電子配置を持つ第一励起状態は、スピンが一重項と三重項の二つに分かれ、三重項の方がエネルギーが低い。スピン三重項と結びつく反対称な空間波動関数が Fermi 孔を持ち、二つの電子が近付かないことと符合している。

電子基底状態が一重項 (S_0) で、第一電子励起状態では一重項 (S_1) より三重項 (T_1) の方がエネルギーが低い、という電子構造は有機分子一般に広く見られる。可視光領域での電磁波と分子との相互作用は、専ら振動電場と電子との相互作用で、分子内のスピンの磁氣的相互作用は無視できる。それゆえ、光学遷移で分子内のスピンは変わらず、 S が変化する遷移は禁制である。光をよく吸収し発光も強い、いわゆる色素分子の光吸収は、基底状態 S_0 から励起一重項状態 S_1 に向けて起こる。その逆過程として、発光が S_1 状態から S_0 状態に向けて起こる。この発光過程を蛍光と呼び、その典型的な時定数、すなわち状態の輻射寿命は 10 ns 程度である。光を受け、 S_1 状態に移った分子のごく一部は発光する前に分子内の相互作用でスピン状態が異なる T_1 状態に移る。このとき、余剰エネルギーは原子核の運動 (分子の振動、回転)

を通して外界へ流れる。分子は T_1 状態からもわずかに発光し、これを燐光と呼んでいる。その寿命は μs から ms と広い範囲にまたがる。

2.3 点群

分子分光学で活躍するのが (分子) 点群である。この群の元は回転、鏡映、反転など分子に対する幾何学的な操作の中で分子の姿を変えないような操作である。群の元の間で定義された演算は、置換群と同じく二つの操作を相次いで行うことである。直線状の二酸化炭素 CO_2 、正四面体形のメタン CH_4 、平面正六角形のベンゼン C_6H_6 など分子の幾何学的な対称性を表わすのが点群で、群のすべての元で変わらない点がある (反転操作があれば反転中心、向きが違う回転対称軸が複数あればそれらの交点、などは全て一点で一致する)。

点群の操作を分子に施すと、姿は元と区別が付かず、同種原子の番号だけが入れ替わることになる。このことが示すとおり、分子の点群と置換群の間には密接な関係がある。また、分子結晶の対称性は、点群に結晶格子の整数倍の平行移動の操作を加えて組み合わせた結晶群で表わされる。

第3章 対称性と群

同種粒子の置換操作は、粒子の区別がつかない (非区別性) がゆえに物理系が元と同じに見え、区別がつかない。幾何学的な外形を変えない操作を対称操作と呼ぶのと同じ意味で、置換操作も対称操作の一種である。置換や鏡映のほか、回転、並進、などさまざまな種類の対称操作はそれぞれ群をつくる。それらに共通な性質を知っておくと物理の見通しがよくなる。

3.1 有限群

元の数有限個の群について考える。

3.1.1 点群の対称操作

アンモニア分子 NH_3 分子を例に幾何学的な対称操作、すなわち分子を元の分子と区別できない形へもたらし操作、を考える。こうした操作は以下に示す六つである。空間に固定された $x (e_1)$, $y (e_2)$, $z (e_3)$ 軸を用意し、アンモニア分子の三つの水素原子の位置を 1 から 3 の番号をつけて、 $\text{H}_1 = (1, 0, 0)$ 、 $\text{H}_2 = (-1/2, \sqrt{3}/2, 0)$ 、 $\text{H}_3 = (-1/2, -\sqrt{3}/2, 0)$ とする。N原子は $z (e_3)$ 軸上正の位置 (紙面手前側) に置く。水素原子の番号は座標軸を基準に定めたもので、分子につけた番号ではないことに注意。このとき六つの対称操作は

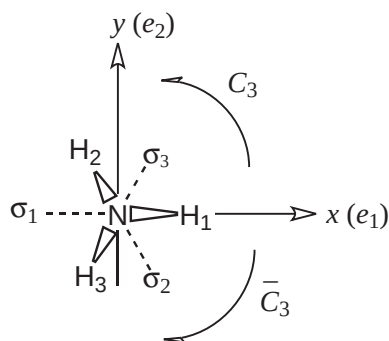


図 3.1: アンモニア分子の対称操作

表 3.1: 群 C_{3v} の積表 行(後)列(前)

	E	C_3	$\overline{C_3}$	σ_1	σ_2	σ_3
E	E	C_3	$\overline{C_3}$	σ_1	σ_2	σ_3
C_3	C_3	$\overline{C_3}$	E	σ_3	σ_1	σ_2
$\overline{C_3}$	$\overline{C_3}$	E	C_3	σ_2	σ_3	σ_1
σ_1	σ_1	σ_2	σ_3	E	C_3	$\overline{C_3}$
σ_2	σ_2	σ_3	σ_1	$\overline{C_3}$	E	C_3
σ_3	σ_3	σ_1	σ_2	C_3	$\overline{C_3}$	E

E 各点を変化させない恒等操作

C_3 z 軸周りの、 x 軸から y 軸へ向かう方向 (反時計回り) への $2\pi/3$ 回転

$\overline{C_3}$ z 軸周りの、 y 軸から x 軸へ向かう方向 (時計回り) への $2\pi/3$ 回転

σ_1 $z(e_3)$ 軸と直線 $N-H_1$ を含む鏡面による反射

σ_2 $z(e_3)$ 軸と直線 $N-H_2$ を含む鏡面による反射

σ_3 $z(e_3)$ 軸と直線 $N-H_3$ を含む鏡面による反射

対称操作 B を行い次いで対称操作 A を行うことを、対称操作の積 AB で表わす。上に挙げたアンモニア分子の六つの対称操作の間のすべての積を掛算表にして表わすと表 3.1 のようになる。表は行の要素 A と列の要素 B の積 AB を表わしている。どんな二つの操作の積も、六つの操作のどれか一つである。また、積 AB は必ずしも積 BA と等しくない。両者が等しいとき、 A と B は可換であるという。

3.1.2 群の定義

ある元 (要素) の集合が次の条件を満たすとき群を形成するという。

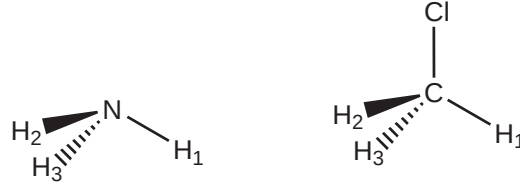
積に関して閉じている $\forall A, B$ の積 AB はまた同じ群の元 C である。

単位元の存在 $\forall A$ について $EA = AE = A$ を満たす恒等元 E がある。

逆元の存在 $\forall A$ について逆元 A^{-1} があり $A^{-1}A = AA^{-1} = E$ を満たす。

結合則の成立 $\forall A, B, C$ について $A(BC) = (AB)C$ が成り立つ。

アンモニア分子に関する六つの対称操作の集合は群をつくる。いずれの対称操作でも底面の正三角形の midpoint と窒素原子を結ぶ線は変化しない。一般に各操作によって変化しない点がある操作の群を点群と呼ぶ。分子構造の対称群は点群である。例に挙げた群は C_{3v} と呼ばれる。点群 C_{3v} に属する分子の例には、塩化メチルなどが挙げられる。

図 3.2: 点群 C_{3v} に属する分子の例表 3.2: 群 C_{3v} の要素の共役元

G	E	C_3	$\overline{C_3}$	σ_1	σ_2	σ_3
$G^{-1}EG$	E	E	E	E	E	E
$G^{-1}C_3G$	C_3	C_3	C_3	$\overline{C_3}$	$\overline{C_3}$	$\overline{C_3}$
$G^{-1}\sigma_1G$	σ_1	σ_2	σ_3	σ_1	σ_3	σ_2

部分群 群の中の一部の要素の集合が群をつくるとき、この群はもとの群の部分群と呼ばれる。 E 、 C_3 、 $\overline{C_3}$ は C_{3v} の部分群をなしている。

3.1.3 類

群の要素 A を同じ群の要素 G で $G^{-1}AG$ と変形した要素を、もとの要素 A の共役な元という。 $G^{-1}AG$ の変換は A の G による相似変換とよぶ。 A と B が共役で B と C が共役ならば、 A と C も共役である (共役関係の推移律)¹。要素 A に共役な要素すべての集合を A の類という。一つの類に属する要素は、要素 A の相似変換の集合、

$$E^{-1}AE = A, \quad G_2^{-1}AG_2, \quad G_3^{-1}AG_3, \quad \dots, \quad G_g^{-1}AG_g \quad (3.1)$$

で与えられる。ただし、この中には同じ要素が重複して現れる。要素 A に群の要素すべてについて相似変換を施すと、同じ類に属する要素は同じ集合に現れ、異なる集合に混じって現れることは決してない。こうして、群の全ての要素を異なる類に類別することができる。群 C_{3v} の場合、その要素は次の三つの類に類別される。

$$C_1 = \{E\}, \quad C_2 = \{C_3, \overline{C_3}\}, \quad C_3 = \{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\} \quad (3.2)$$

物理的に同じ種類の対称操作が類を作っていることが分かる²。

¹なぜなら、

$$B = G^{-1}AG, \quad C = G'^{-1}BG'$$

のとき

$$C = (GG')^{-1}A(GG')$$

となり、 A を GG' で変形することで C を得られるからである。

²相似変換は、3 回回転や鏡映など操作の種類は同じままで、操作を施す等価な水素原子を入

3.1.4 群の表現

点群の対称操作に対応する三次元空間での幾何学的変換を行列で表わしてみよう。分子が対称操作 R を受けると、分子を構成する原子と電子の座標 (x, y, z) は次のように行列 $M(R)$ で表わされる一次変換で新しい座標 (x', y', z') に移る。

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

アンモニア C_{3v} の例では、 z 軸が C_3 軸にとってある。三つの水素は $z = 0$ の平面上にあり、それぞれの座標は

$$H_1 : \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad H_2 : \begin{pmatrix} -1/2 \\ \sqrt{3}/2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad H_3 : \begin{pmatrix} -1/2 \\ -\sqrt{3}/2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

である。 z 軸周りの反時計回りの角度 ϕ の回転 $C(\phi)$ は

$$M(C(\phi)) = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

で表わされるので、 C_3 と $\overline{C}_3$ の対称操作を表わす行列は以下ようになる。

$$M(C_3) = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad M(\overline{C}_3) = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

鏡映操作のうち、 σ_1 は xz 平面に関する鏡映なので y 座標だけを反転させる。

$$M(\sigma_1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.7a)$$

残り二つの鏡映操作の表現行列は

$$M(\sigma_2) = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad M(\sigma_3) = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.7b)$$

替えている、と捉えることができる。また、 $G^{-1}AG$ の形をしていることについて、対称操作 A や G を行列で表現できることを先取りしていえば、相似変換 $G^{-1}AG$ とは対称操作 A の G による一種の座標変換であり、 G もまた対称操作なので、等価な原子の役割を入替えるような座標変換であると解釈できる。少し後に出てくる、置換群の表現行列を見ると分りやすいだろう。

となる³。こうして点群 C_{3v} の表現を与える行列が得られる。つまり、例えば

$$\sigma_1 = C_3 \sigma_2, \quad \sigma_3 = \sigma_2 C_3 \quad (3.9a)$$

のとき

$$M(\sigma_1) = M(C_3) M(\sigma_2), \quad M(\sigma_3) = M(\sigma_2) M(C_3) \quad (3.9b)$$

であり、対称操作に対応する表現行列 $M(R)$ も同じ積の関係を表現している。表現は唯一のものではなく、次元も基底も異なるさまざまな可能性がある。

3.1.5 置換群

アンモニアの等価な三つの水素核の入れ替え、すなわち置換操作を考える。図 (3.1) で空間固定の x, y, z 座標で決められた 1 の場所の水素原子を 2 の場所へ、2 を 3 の場所へ、3 を 1 の場所へ移す操作を (123) と表わす⁴。この逆の操作は (132) である。いずれも、三つのものを順送りに置き換える巡回置換である⁵。三つのうち二つを入れ替える操作は (12)、(23)、(31) の三つである。これら 5 つの操作に恒等操作 E を加えたものが位数 3 の置換群 S_3 である。これらの置換操作のうち (123) と (132) は点群 C_{3v} の C_3 と $\overline{C}_3$ に、(23)、(31)、(12) は σ_1 、 σ_2 、 σ_3 に対応するので、置換群 S_3 と点群 C_{3v} は全く同じ構造を持つ。三つの目印を付けた等価な粒子が置換操作でどの番号の場所へ

³ σ_2 の鏡映を行うことは、まず点 P を操作 $\overline{C}_3$ で 120 度戻してから σ_1 の操作を行い、はじめの埋め合わせの C_3 操作を施して元の座標系に戻ればよいから、

$$\sigma_2 = C_3 \sigma_1 C_3^{-1} \quad (3.8a)$$

$$M(\sigma_2) = M(C_3) M(\sigma_1) M(C_3^{-1}) \quad (3.8b)$$

$$\begin{aligned} &= \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

となる。 σ_3 についても同様。

⁴ 左から順に 1、2、3 の番号をつけた場所に ♣、◇、♡ とトランプが並んでいるとする。操作 (123) は、トランプの並び方を ♣◇♡ から ♡♣◇に移す。

$$\clubsuit \diamond \heartsuit \xrightarrow{(123)} \heartsuit \clubsuit \diamond$$

同じ操作をすぐ下の表現行列を使って表わすと、

$$\begin{aligned} \heartsuit \clubsuit \diamond &= (123) \clubsuit \diamond \heartsuit \\ \begin{pmatrix} \heartsuit \\ \clubsuit \\ \diamond \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \clubsuit \\ \diamond \\ \heartsuit \end{pmatrix} \end{aligned}$$

⁵ 巡回置換では数字の並び方だけに意味があり、どの数字から記し始めるかは任意である。たとえば、

$$(123) = (231) = (312)$$

この三つの表記は同一の操作を意味している。

移るかを3次元行列で示した S_3 の表現行列は、

$$\begin{aligned}
 \widetilde{M}((123)) &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} & \widetilde{M}((132)) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 \widetilde{M}((23)) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} & \widetilde{M}((31)) &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 \widetilde{M}((12)) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \widetilde{M}(E) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

となる。

3.1.6 指標と既約表現

C_{3v} と S_3 の対応する要素の表現行列は対角和が等しいことに気づく。例えば、 $M(C_3)$ と $\widetilde{M}((123))$ の対角和はともに0、 $M(\sigma_1)$ と $\widetilde{M}((23))$ の対角和はともに1である。要素 R の表現行列 $M(R)$ の対角和 (跡とよび Tr であらわす) を表現の要素 R の指標 $\chi(M(R))$ とよぶ。

$$\chi(M(R)) = \text{Tr } M(R) = \sum_i M(R)_{ii} \tag{3.11}$$

行列の跡に関して、次の関係が成り立つ⁶。

$$\text{Tr}(BA) = \text{Tr}(AB) \tag{3.13}$$

特に $B = A^{-1}C$ とおけば

$$\text{Tr}(A^{-1}CA) = \text{Tr } C \tag{3.14}$$

が得られる。これを使うと、次のことが分かる。

1. 表現行列 $M(R)$ の X による相似変換 $M'(R) = X^{-1}M(R)X$ も群の表現であり、もとの表現 $M(R)$ と同じ指標を持つ⁷。

⁶これは直接計算によって確かめられる。

$$\sum_i (BA)_{ii} = \sum_i \sum_j B_{ij} A_{ji} = \sum_j \sum_i A_{ji} B_{ij} = \sum_j (AB)_{jj} \tag{3.12}$$

⁷ $RS = T$ の表現が

$$M(R)M(S) = M(T)$$

のとき、 $X^{-1}M(R)XX^{-1}M(S)X = X^{-1}M(R)M(S)X$ から

$$M'(R)M'(S) = M'(T)$$

となり、また指標については $\text{Tr}(X^{-1}M(R)X) = \text{Tr}(M(R))$ から

$$\chi(M'(R)) = \chi(M(R))$$

が確かめられる。

表 3.3: 点群 C_{3v} と置換群 S_3 の $M(R) = X^{-1}\widetilde{M}(R)X$ による対応表

C_{3v}	E	C_3	$\overline{C}_3$	σ_1	σ_2	σ_3
S_3	E	(123)	(132)	(23)	(31)	(12)
$\chi(M(R))$	3	0	0	1	1	1
$\chi(\widetilde{M}(R))$	3	0	0	1	1	1

2. 共役な要素の指標は等しい。群の要素 B と C が共役ならば、適当な要素 A によって両者が次のように結びついているからである。

$$B = A^{-1}CA \quad (3.15)$$

S_3 の表現行列 $\widetilde{M}(R)$ は、次の行列 X による相似変換 $X^{-1}\widetilde{M}(R)X$ によって C_{3v} の表現行列 $M(R)$ になる。このときの要素の対応を表 3.3 に示す。

$$X = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 & -\sqrt{3} & \sqrt{2} \\ -2 & 0 & \sqrt{2} \\ 1 & \sqrt{3} & \sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

このように、表現 $\widetilde{M}(R)$ は相似変換 $X^{-1}\widetilde{M}(R)X$ によって表現 $M(R)$ と結びついており、同じ指標を持ち、また同じ類の要素の指標は等しい。

いくつもある表現のうち、特に基本的で重要なものがある。表現行列 $M(R)$ は、すべて次のような形をしている。

$$M(R) = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 \\ a_{21} & a_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

これは、すべての R について、二つの小さな表現行列 $M'(R)$, $M''(R)$ を使って

$$M(R) = \left(\begin{array}{c|c} M'(R) & 0 \\ \hline 0 & M''(R) \end{array} \right) \quad (3.18)$$

と書けることを意味する。このとき、行列 $M(R)$ は行列 $M'(R)$ と $M''(R)$ の直和であるという。行列 $M'(R)$ 、または $M''(R)$ の各組は別々に群の表現を与える。表現は記号 Γ で示し、このことを次のように書き表し、3次元の C_{3v} の表現 Γ が二次元の表現 Γ_3 と一次元の表現 Γ_1 に簡約されたという。

$$\Gamma = \Gamma_3 + \Gamma_1 \quad (3.19)$$

ここで、 Γ_3 は $M'(R)$ によって与えられる表現、 Γ_1 は $M''(R)$ による表現である。表現 $\widetilde{M}(R)$ は、相似変換 $X^{-1}\widetilde{M}(R)X$ によって表現 $M(R)$ に変換す

表 3.4: C_{3v} と S_3 の指標表

C_{3v}	E	$2C_3$	3σ
S_3	E	$2(123)$	$3(12)$
$\Gamma_1(A_1)$	1	1	1
$\Gamma_2(A_2)$	1	1	-1
$\Gamma_3(E)$	2	-1	0

ることで、 Γ_3 と Γ_1 に簡約される。表現 Γ の指標は、含まれる既約表現の指標の和に等しい。

$$\begin{aligned}\chi(\widetilde{M}(R)) &= \chi(M(R)) \\ &= \chi(\Gamma_3(R)) + \chi(\Gamma_1(R))\end{aligned}\quad (3.20)$$

表現行列を相似変換してもそれ以上簡約できないとき、その表現を既約表現という。 Γ_3 と Γ_1 はどちらも既約表現である。

C_{3v} にはいままで見つけた Γ_3 と Γ_1 の他に既約表現があるのだろうか？この疑問に答えるのが次の二つの群論の一般定理である。

1. ある群において類の数 n_c は既約表現の数 n_r と等しい。

$$n_c = n_r \quad (3.21)$$

2. g 個の要素からなる群は n_r 個の異なった既約表現をもち、その次元数 n_i は次の式を満たす。

$$n_1^2 + n_2^2 + \dots + n_{n_r}^2 = g \quad (3.22)$$

C_{3v} の場合、類と規約表現の数は3である。また、 $g = 6$ であり、 $n_1 = 1$ の Γ_1 、 $n_3 = 2$ の Γ_3 を既に見つけたから、一次元表現がもう一つある (Γ_2)。

量子力学、分子構造、分光学への応用で既約表現を直接使うことは必ずしも必要でなく、その指標 χ だけが必要な場合が多い。 C_{3v} と S_3 の既約表現の指標表を表 3.4 に示す。

3.1.7 既約表現行列と既約指標の直交性

既約表現の表現行列や指標にはある種の直交関係があり、指標表は少し手を加えれば直交行列となる。こうした直交性から、ある特定の既約表現に属する成分を取り出す、射影演算子がつくられる。

表現行列の直交性 既約表現 α の表現行列 M^α は、次の直交関係を満たす。

$$\sum_{n=1}^g M_{ij}^\alpha(R_n)^* M_{kl}^\beta(R_n) = \frac{g}{d_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ik} \delta_{jl} \quad (3.23)$$

ここで左辺は g 個の群の要素 R_n のすべてについての和で、 d_α は表現 α の次元である。 $\delta_{\alpha\beta}$ は、表現の次元が同じであっても、異なる既約表現、 α と β のあいだでは直交する (値がゼロ) であることを示す。

この直交関係は g 個の全ての対称操作 R_n についての和であるから、 g 次元空間の二つのベクトル

$$(M_{ij}^\alpha(R_1), M_{ij}^\alpha(R_2), \dots, M_{ij}^\alpha(R_g)) \\ (M_{kl}^\beta(R_1), M_{kl}^\beta(R_2), \dots, M_{kl}^\beta(R_g))$$

の内積と見なせる。内積がゼロであるという条件で互いに直交するとして関連付けられたベクトルの数は、既約表現 α の表現行列の成分の数が d_α^2 なので、既約表現の総数を n_r 個とすると、一方、 g 次元空間の中で互いに直交する一次独立なベクトルの数はたかだか g 個なので

$$\sum_{\alpha=1}^{n_r} d_\alpha^2 \leq g \quad (3.24)$$

先にも述べたとおり、実は常に等号が成り立っている⁸。

表現行列の直交性のうち、表現行列の対角成分のみに注目すると、既約指標に関する直交性が導かれる。

指標の第一種直交性 ここに、 g 個の要素からなる群があり、そこには類が n_c 個あるとする。 k 番目の類 C_k には h_k 個の要素が属し、それらの表現 α の指標が $\chi^\alpha(C_k)$ であるとする。このとき、既約表現の指標 $\chi^\alpha(C_k)$ は次の直交関係を満たす。

$$\sum_{k=1}^{n_c} h_k \chi^\alpha(C_k)^* \chi^\beta(C_k) = g \delta_{\alpha\beta} \quad (3.25)$$

指標の第二種直交性 g 個の要素からなる群があり、既約表現を n_r 個もつとする。 i 番目の類 C_i には h_i 個の要素が属し、それらの表現 α の指標が $\chi^\alpha(C_k)$ であるとする。このとき、既約表現の指標 $\chi^\alpha(C_k)$ は次の直交関係を満たす。

$$\sum_{\alpha=1}^{n_r} \chi^\alpha(C_i)^* \chi^\alpha(C_j) = \delta_{ij} \frac{g}{h_i} \quad (3.26)$$

指標に関する二つの直交性は、表現行列と同様にベクトルの内積による直交関係と解釈ができる。 α 番目の既約表現の i 番目の類の指標 $\chi^\alpha(C_i)$ に全て $\sqrt{h_i}$ をかける。この結果、例えば表 3.4 の指標表は

⁸有限群について詳しくは例えば、
犬井鉄郎、田辺行人、小野寺嘉孝著 「応用群論 一群表現と物理学」(増補第三版) 裳華房 1980。

S_3	$C_1(E)$	C_2	C_3
Γ_1	1	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$
Γ_2	1	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{3}$
Γ_3	2	$-\sqrt{2}$	0

となり、指標がつくる3行3列の行列は直交行列となる。第一種の直交性は、この行列の中の二つの行ベクトル

$$\begin{aligned} &(\sqrt{h_1}\chi^\alpha(C_1), \sqrt{h_2}\chi^\alpha(C_2), \dots, \sqrt{h_{n_c}}\chi^\alpha(C_{n_c})) \\ &(\sqrt{h_1}\chi^\beta(C_1), \sqrt{h_2}\chi^\beta(C_2), \dots, \sqrt{h_{n_c}}\chi^\beta(C_{n_c})) \end{aligned}$$

の、類の空間における内積であり、互いに直交するベクトルの数は空間の次元数を超えないので

$$n_r \leq n_c \quad (3.27a)$$

同様に第二種の直交性は、二つの列ベクトル

$$\begin{aligned} &(\sqrt{h_i}\chi^\alpha(C_i), \sqrt{h_i}\chi^\beta(C_i), \dots, \sqrt{h_i}\chi^{n_r}(C_i)) \\ &(\sqrt{h_j}\chi^\alpha(C_j), \sqrt{h_j}\chi^\beta(C_j), \dots, \sqrt{h_j}\chi^{n_r}(C_j)) \end{aligned}$$

の、既約表現の空間における内積であり、互いに直交するベクトルの数は空間の次元数を超えない条件は

$$n_c \leq n_r \quad (3.27b)$$

であり、結局

$$n_c = n_r \quad (3.28)$$

既約表現の数 n_r と類の数 n_c は等しいことが示される。

射影演算子 一般に、関数 f は複数の既約表現の成分を含み、対称操作を施しても特定の既約表現の対称性に従わない。

$$f = \sum_{\alpha} \sum_m c_m^{\alpha} \phi_m^{\alpha} \quad (3.29)$$

この関数 f から、既約表現 β の l 番目の成分だけを生成する射影演算子 P_l^{β} は

$$P_{lm}^{\beta} = \frac{d_{\beta}}{g} \sum_{n=1}^g M_{lm}^{\beta}(R_n)^* R_n \quad (3.30a)$$

で与えられる。二次元以上の縮重した既約表現では、射影演算子の中の表現行列に関して対角和をとると

$$P^{\beta} = \frac{d_{\beta}}{g} \sum_{n=1}^g \chi^{\beta}(R_n)^* R_n \quad (3.30b)$$

と、既約表現 β の成分を取り出す演算子になる。これらの射影演算子を実際に関数 f に作用させる。表現行列の直交性を使うと

$$P_{lm}^\beta f = c_m^\beta \phi_l^\beta \quad (3.31a)$$

$$P^\beta f = \sum_m c_m^\beta \phi_m^\beta \quad (3.31b)$$

となることが確かめられる。

3.1.8 3個の1/2 スピン

位数 $n = 3$ の置換群 S_3 では一次元の規約表現のうち全対称表現が $\Gamma_1(A_1)$ 、反対称表現が $\Gamma_2(A_2)$ である。

1/2 スピン三個からなる系を考えよう。アンモニア分子やメチルラジカル $\cdot\text{CH}_3$ の3個の水素原子核のスピンがその例に当たる。全部で $2^3 = 8$ 個のスピン状態は、合成スピン $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_3$ の大きさが $S = 3/2$ と $S = 1/2$ の成分に分かれる。

$$S = \frac{3}{2}, \Gamma_1(A_1)$$

$$|+3/2\rangle = |\alpha\alpha\alpha\rangle \quad (3.32a)$$

$$|+1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|\beta\alpha\alpha\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle + |\alpha\alpha\beta\rangle \right) \quad (3.32b)$$

$$|-1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|\alpha\beta\beta\rangle + |\beta\alpha\beta\rangle + |\beta\beta\alpha\rangle \right) \quad (3.32c)$$

$$|-3/2\rangle = |\beta\beta\beta\rangle \quad (3.32d)$$

$$S = \frac{1}{2}, \Gamma_3(E)$$

$$|E_+, +1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|\beta\alpha\alpha\rangle + \epsilon |\alpha\beta\alpha\rangle + \epsilon^* |\alpha\alpha\beta\rangle \right) \quad (3.33a)$$

$$|E_-, +1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|\beta\alpha\alpha\rangle + \epsilon^* |\alpha\beta\alpha\rangle + \epsilon |\alpha\alpha\beta\rangle \right) \quad (3.33b)$$

$$|E_+, -1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|\alpha\beta\beta\rangle + \epsilon |\beta\alpha\beta\rangle + \epsilon^* |\beta\beta\alpha\rangle \right) \quad (3.33c)$$

$$|E_-, -1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|\alpha\beta\beta\rangle + \epsilon^* |\beta\alpha\beta\rangle + \epsilon |\beta\beta\alpha\rangle \right) \quad (3.33d)$$

$$\text{ただし} \quad \epsilon = \exp \frac{2\pi i}{3} \quad (3.33e)$$

1/2 スピン3個の合成スピン関数は、2個のスピン交換に対して、 $S = 3/2$ の状態が全対称 $\Gamma_1(A_1)$ 、 $S = 1/2$ の状態が二重縮退の $\Gamma_3(E)$ で、合成スピンの大きさ S とスピン3個の置換操作に関して同時固有関数になっている。

二重縮退の既約表現 $\Gamma_3(E)$ について、指標に複素数を許すと互いに複素共役な一次元表現二つに簡約できる。二粒子の交換に対する固有値は ϵ と $\epsilon^* = \epsilon^2$ 、ただし $\epsilon = \exp(2\pi i/3)$ である。時間を含まない Schrödinger 方程式の解は実数にとることができる、波動関数の時間依存性を表わす位相因子は大きさ 1 の複素数であることを考えると、複素数表示は円周上の進行波で、互いに複素共役な二つの固有値は左回りと右回りを表わし、それらの和と差、あるいは実部と虚部をとった実数表示は互いに直交する定在波を表わしている。

分子全体の波動関数 Ψ_T は、電子 ψ_e 、振動 ψ_v 、回転 ψ_r 、核スピン ψ_n の積

$$\Psi_T = \psi_e \psi_v \psi_r \psi_n \quad (3.34)$$

を基準にして表わされる。ここで調べたのはスピン関数の対称性であり、他の関数全てとあわせて、全波動関数が、 NH_3 の場合反対称表現 $\Gamma_2(A_2)$ に従い、 ND_3 の場合全対称表現 $\Gamma_1(A_1)$ に従う。

第4章 二原子分子の量子力学

分子は正電荷を持つ複数の原子核と負電荷を持つ複数の電子からなる量子力学系である。同種粒子の非区別性という観点から見ると、分子を構成する複数の電子の状態を考えると時には電子が Fermi 粒子であることを考慮しなければならない。原子核の方も、酸素 O_2 、アンモニア NH_3 など、多くの分子が同種の原子核を複数個含んでいる。ここでは最も簡単な水素分子の電子と原子核の量子力学を考える。

4.1 Born-Oppenheimer 近似

分子の中の電子と原子核の状態は、本来互いに不可分の関係にある。しかし、両者の質量には3桁の開きがある。これを考慮した現実的な近似として、電子の運動と原子核の運動を分けて扱うことが Born と Oppenheimer によって考え出された。1927 年のことである。

原子核の質量は電子の質量の数千倍大きい。このため原子核の動きは遅く、速い電子から見れば止まって見えるだろう。したがって電子の運動を考えると原子核は止まっているとみなし、原子核の運動を考えると電子は常に定常状態にあると見なすことができる。つまり原子核の動きと電子の動きは切り離して扱える。この近似を Born-Oppenheimer 近似という。この近似に従うと、原子核は電子のエネルギー固有方程式の解で決まるポテンシャルエネルギー面上を運動するものとして扱い、電子状態は原子核の運動状態を支配する場を作ることになる。以下、具体的に式で見よう。

4.1.1 電子の波動関数と核の波動関数

一般に、分子全体のエネルギー状態を記述する Hamiltonian $\mathcal{H}$ と固有関数 $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ は次の Schrödinger 方程式を満たす。ここで、 $\mathbf{r}$ は電子の座標、 $\mathbf{R}$ は原子核の座標をひとまとめにして表わしたものである。また、ここでは電子や原子核のスピンの影響は無視する。

$$[\mathcal{T}_e + \mathcal{T}_N + \mathcal{V}_{eN} + \mathcal{V}_{ee} + \mathcal{V}_{NN}] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (4.1)$$

Hamiltonian に含まれる 5 個の項のうち、 $\mathcal{T}_e$ と $\mathcal{T}_N$ はそれぞれ電子と原子核の運動エネルギー、 $\mathcal{V}_{eN}$, $\mathcal{V}_{ee}$, $\mathcal{V}_{NN}$ はそれぞれ電子-原子核、電子-電子、原子核-原子核の静電ポテンシャルエネルギーである。

ここで、分子全体の波動関数 $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ が原子核の座標だけによる因子 $\Psi_N(\mathbf{R})$ と、電子の座標 $\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ を含む因子の単純な積で表されると近似する。

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \approx \Psi_N(\mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (4.2)$$

そして Schrödinger 方程式が次のように近似できるとする。

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})} [\mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{eN} + \mathcal{V}_{ee}] \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ + \frac{1}{\Psi_N(\mathbf{R})} [\mathcal{T}_N + \mathcal{V}_{NN}] \Psi_N(\mathbf{R}) \approx E \end{aligned} \quad (4.3)$$

原子核の座標 $\mathbf{R}$ だけを含む第2項と、電子の座標 $\mathbf{r}$ も含む第1項の和が恒等的に E に等しいためには、第1項、第2項それぞれが $\mathbf{r}$ によらない定数でなければならない。第1項の定数を $E_e(\mathbf{R})$ とすると、第2項の定数は $E - E_e(\mathbf{R})$ となる。

第1項の [] 内は、ある原子核配置 $\mathbf{R}$ における電子エネルギーを表わしているので、 $\mathcal{H}_e(\mathbf{R})$ と書くことができる。

$$\mathcal{H}_e(\mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = [\mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{eN} + \mathcal{V}_{ee}]\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (4.4)$$

定数 $E_e(\mathbf{R})$ は原子核配置が $\mathbf{R}$ のときの電子エネルギーの固有値になっている。残った第2項と定数 $E_e(\mathbf{R})$ をまとめて整理すると、

$$[\mathcal{T}_N + \mathcal{V}_{NN} + E_e(\mathbf{R})]\Psi_N(\mathbf{R}) = E\Psi_N(\mathbf{R}) \quad (4.5)$$

となる。原子核に対する実効的なポテンシャルエネルギー $\mathcal{V}_{eff}(\mathbf{R})$ が $\mathcal{V}_{eff}(\mathbf{R}) = \mathcal{V}_{NN} + E_e(\mathbf{R})$ であるときの原子核のエネルギーの固有方程式になっており、固有エネルギー E は分子全体のエネルギーの近似解になっている。

二原子分子の場合、原子核の座標は核間距離 R だけで決まるので、原子核に対する実効ポテンシャルエネルギー $\mathcal{V}_{eff}(R)$ は一次元で表現できる (図 4.1 参照)。 $\mathcal{V}_{eff}(R)$ が極小になる核間距離が平衡核間距離である。有効ポテンシャルに沿って底の方に幾つかの離散的な原子核の振動状態が形成される。ポテンシャルの極小点からエネルギーが最小の振動準位までのエネルギーが零点エネルギーである。

4.2 水素分子イオン

分子の中でもっとも簡単なものは、陽子2個と電子1個からなる水素分子イオン H_2^+ である。このイオンは熱力学的に安定な分子として存在し、分光学的な観測もできる。実験によると、 $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}$ の解離エネルギーは $269 \text{ kJ/mol} = 2.79 \text{ eV}$ で結合距離は 0.106 nm 、Bohr 半径 a_0 のほぼ正確に2倍である。

互いに反発する 2 個の陽子を、たった 1 個の電子が結びつけてこれだけ大きく安定化することの本質は、二つの水素核が遠方に離れていて、互いに相手の存在の影響を受けないとき、 $H^+ - H$ と $H - H^+$ の二つの定常状態は等価で見分けがつかず、縮重していることにある。水素核どうしが有限距離に近づいたとき、二つの状態は定常状態ではなくなり、電子は片方の水素核に留まらず、二個の水素核を平等に往ったり来たりする。水素核の側から見れば、左右の水素核が変わりばんこに電子を「交換」することになる。

電子を波として捉えれば、電子の物質波が二個の水素核の間を寄せたり返したりしていることになる。水素核の間を往復する進行波は、振動数の異なる二つの定在波の重ね合わせで表現でき、また逆に二つの定在波は、ある瞬間どちらか片方の水素核に偏在する進行波の重ね合わせで表現できる。粒子としての電子のエネルギー E は物質波の振動数 ν と $E = h\nu$ の関係で結びついているので、電子が水素核の間を往き来する、或いは 2 個の水素核が電子を交換するということは、エネルギーの異なる二つの定常状態ができていることを表わしている。平均エネルギーは変わらないので、片方が解離状態よりエネルギーが低い結合性の状態、もう片方がエネルギーが高い反結合性の状態である。

電子の「交換」によるエネルギーの安定化は、交換力という名前と結び付けられるようになったが、交換力は何か特別な新しい力を指す訳ではなく、働いている力はあくまで電荷間のクーロン力である。重要なことは、古典的には区別がつかない等価な状態の重なりが量子力学では重大な意味を持つことである。

4.2.1 分子軌道

いま、距離 R 離れた 2 個の陽子 H^+ があり、その中点を原点とし、水素原子核 1 と 2 を結ぶ方向、1 から 2 の向きに z 軸をとる。この座標系は分子の重心と分子軸で定義された分子固定系であり、分子の平衡構造を保ったままの原子核の運動、すなわち、分子の重心の並進と重心周りの分子軸の回転の影響を受けない¹。

この分子内座標系で電子の位置が $\mathbf{r}$ であるとする。左右の陽子から電子までの距離は、それぞれ $r_l = |\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|$ と $r_r = |\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|$ である。 R が十分大きくて電子が左右どちらかの水素核に属しているとき、言い換えると系が互いに独立な水素原子と水素原子核からなるときは、電子は左右どちらかの水素原子の 1s 関数を占めており、どちらも水素原子の 1s 状態のエネルギーを持った二重縮退したエネルギー固有状態である。これを、 $\chi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 1s(r_l)$ と $\chi_r(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 1s(r_r)$ と表わす。

¹ 分子の結合長の変化（一般には分子振動）も、分子全体の並進と回転の影響を受けない独立した運動として、分子固定系で平衡位置からの変位として表わす。

さて、 R が十分大きい状態から R を小さくしていったとき、水素原子に属する電子は、有限の距離 R 離れたところに存在する水素原子核を無視できなくなる。これは、もはや $\chi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ 、或いは $\chi_r(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ 単独では固有状態では居られなくなることを意味し、 $\chi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ と $\chi_r(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ の一次結合 $c_l\chi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + c_r\chi_r(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ が系の固有関数を表わすことになる。

このように、分子の中の電子を記述するための一電子関数を分子軌道という。また、分子軌道 MO (Molecular Orbital) を、原子軌道の線形結合 LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital) で表わす方法を、LCAO-MO と呼ぶ。

分子軌道の反転対称性 Schrödinger 方程式を解いて分子軌道を具体的に計算する前に、系の幾何学的対称性から分子軌道の対称性についてわかることを調べておこう。水素分子イオンにおける電子の波動関数 $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ は次の Schrödinger 方程式を満たす²。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|} + \frac{e^2}{R} \right) \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ = E_e(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (4.6)$$

ここで、系の空間反転の対称性に注目しよう。 $\mathbf{r}$ を $-\mathbf{r}$ に置き換えると、

$$\mathcal{H}_e(-\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi(-\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R})\Psi(-\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

が得られるが、Hamiltonian とは第二項と第三項が入れ替わるだけで全体としては不変である。したがって $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ と $\Psi(-\mathbf{r}, \mathbf{R})$ は同じ Hamiltonian の固有関数である。

そして、 $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ の交換を二度繰り返せば $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ は元に戻るから、 $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ は $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = +\Psi(-\mathbf{r}, \mathbf{R})$ か $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\Psi(-\mathbf{r}, \mathbf{R})$ かのどちらかでなければならない。すなわち、 $\mathbf{r} \leftrightarrow -\mathbf{r}$ の交換に対して全系の波動関数は対称 (gerade) であるか反対称 (ungerade) であるかのどちらかに限られる。中点に関する反転で対称な波動関数を g 、反対称な波動関数を u の記号で表わす。

水素分子イオンの分子軌道 さて、 $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ の交換で $\chi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ と $\chi_r(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ は、

$$\chi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rightarrow \chi_l(-\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \chi_r(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (4.7a)$$

$$\chi_r(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rightarrow \chi_r(-\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \chi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (4.7b)$$

²粒子間の Coulomb 相互作用は核間反発 $\frac{e^2}{4\pi\epsilon R}$ も含めて既に全て加えてある。したがって、この電子に対するハミルトニアン $\mathcal{H}_e$ の期待値がそのまま核間の実効ポテンシャル $\mathcal{V}_{\text{eff}}$ を表わす。

と入れ替わるので、全系の全対称な波動関数は $\chi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \chi_r(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ に比例し、反対称な波動関数は $\chi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \chi_r(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ に比例する。規格化も含めた対称性を満足する波動関数は、

$$\Psi_g(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [\chi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \chi_r(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \quad (4.8a)$$

$$\Psi_u(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} [\chi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \chi_r(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \quad (4.8b)$$

ここで、 S は $\chi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ と $\chi_r(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ の重なり積分、

$$S = \int \chi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_r(\mathbf{r}, \mathbf{R}) dv \quad (4.9)$$

である。

4.2.2 ポテンシャルエネルギー曲線

電子エネルギーの期待値 $E_{g,u} = \int \Psi_{g,u}^* \mathcal{H}_e \Psi_{g,u} dv$ は

$$E_{g,u} = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{J \pm K}{1 \pm S} \quad (4.10)$$

となり、核間の実効ポテンシャル $\mathcal{V}_{\text{eff}}$ を表わす。ここで、 J, K は

$$\begin{aligned} J &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\chi_r^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_r(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|} dv \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\chi_l^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|} dv \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} K &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\chi_l^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_r(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|} dv \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\chi_r^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|} dv \end{aligned} \quad (4.12)$$

で与えられる。 J はクーロン積分、 K は交換積分と呼ばれる。クーロン積分は、左または右の陽子の周りの電子が反対側の陽子とクーロン相互作用するエネルギー、という古典的な Coulomb 相互作用の解釈ができる。一方、交換積分では、電子が左右の陽子と関わっていることを示している。 J, K, S の積分を計算すると、

$$J = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left[1 - \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) \exp\left(-2\frac{R}{a_0}\right) \right] \quad (4.13)$$

$$K = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{R}{a_0}\right) \quad (4.14)$$

$$S = \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \frac{R^2}{a_0^2} \right) \exp\left(-\frac{R}{a_0}\right) \quad (4.15)$$

となる。 H_2^+ のエネルギーは第1項の水素原子のエネルギー E_{1s} に第2項の核間反発が加わり不安定化するが、常に負のクーロン相互作用 J によって安定化し、交換相互作用 K によって E_g と E_u が分裂する。 Ψ_g と Ψ_u のエネルギー期待値を核間距離 R の関数として示したのが図4.1である。この計算では $R \approx 0.13 \text{ nm}$ で $E_g(R)$ が極小となり、解離エネルギーは約 $170 \text{ kcal/mol} = 1.76 \text{ eV}$ である。実測の解離エネルギーはこの計算値より1.6倍大きい。水素原子の $1s$ 軌道をそのまま用いた粗い計算の結果であることを考えると、 H_2^+ の安定性の本質を衝いたモデルであることを示している。

Ψ_g と Ψ_u の分子軸上の様子を図4.2に、分子軸を含む面上の電子密度分布を図4.3に示した。核間距離は $R = 0.08 \text{ nm}$ にとってある。結合性軌道である Ψ_g では二つの核の間の領域で電子密度が大きくなっており、反結合性軌道である Ψ_u には二つの核の間に節があって電子密度がゼロになる場所があり、電子は二つの核の外側の領域へ押しやられている。

4.2.3 交換力と電子の波束の運動

二つの核が無限に離れているとき、 χ_l あるいは χ_r がそれぞれ単独で固有関数になっている。しかし一方で、たとえ如何に小さくとも相互作用があると認めた瞬間、電子は両方の核に等しい確率で存在することになる。この不連続性はどう理解したらよいのだろうか？少し視点を変えて波束を作ってその動きを見てみよう。

左右どちらかに局在する状態 χ_l と χ_r の間に相互作用が存在するとする。固有関数は二つの重ね合わせになり、固有エネルギー E_g をもつ固有関数を ψ_g 、固有エネルギー E_u をもつ固有関数を ψ_u とする。

$$\psi_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_l + \chi_r) \quad (4.16a)$$

$$\psi_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_l - \chi_r) \quad (4.16b)$$

ここで、重なり積分は無視した。二つの固有関数を時間を含んだ形で表すと

$$\Psi_g(t) = \exp(-iE_g t/\hbar)\psi_g \quad (4.17a)$$

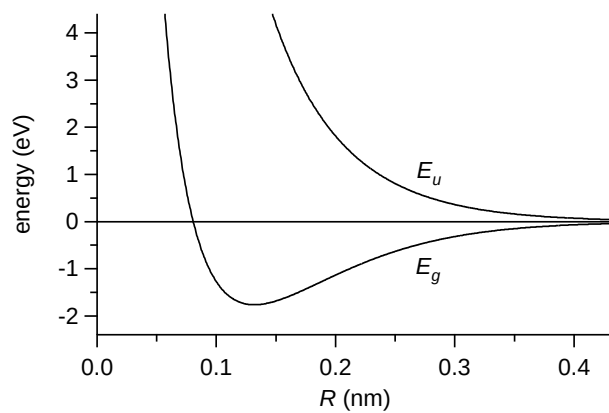
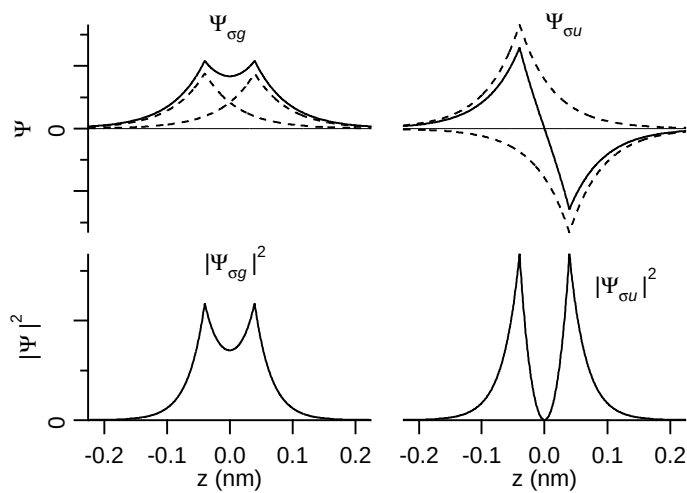
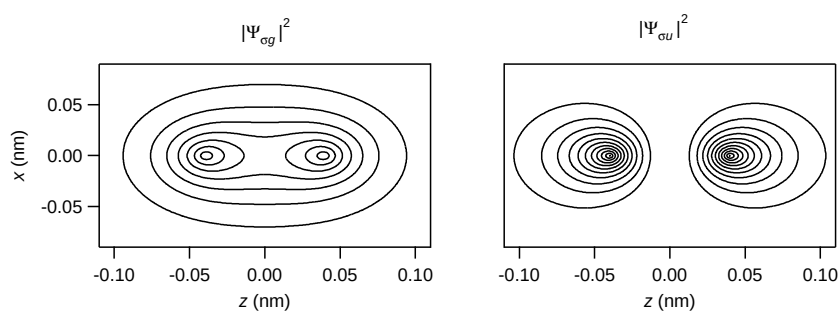
$$\Psi_u(t) = \exp(-iE_u t/\hbar)\psi_u \quad (4.17b)$$

となる。この二つの固有関数を使って

$$\Phi_{\pm}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\Psi_g(t) \pm \Psi_u(t)\} \quad (4.18)$$

という波束をつくってみる。そうすると、これは確かに時間を含む Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi_{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \mathcal{H}_e \Phi_{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \quad (4.19)$$

図 4.1: 水素分子イオン H_2^+ のポテンシャルエネルギー図 4.2: 水素分子イオン H_2^+ の分子軌道と電子密度：分子軸上図 4.3: 水素分子イオン H_2^+ の電子密度：分子軸を含む面

の解であり、われわれの力学系の可能な状態である。二つの固有状態の重ね合わせなので、この状態は定常状態ではなく時間とともに移り変わる。電子の存在確率を計算してみると、

$$\begin{aligned} |\Phi_{\pm}(t)|^2 &= \frac{1}{2} [|\Psi_g(t)|^2 + |\Psi_u(t)|^2] \pm \operatorname{Re} [\Psi_g^*(t) \Psi_u(t)] \\ &= \frac{1}{2} [|\psi_g|^2 + |\psi_u|^2] \pm \operatorname{Re} \left[\psi_g^* \psi_u \exp \left(-i \frac{E_u - E_g}{\hbar} t \right) \right] \end{aligned} \quad (4.20)$$

となる。ここで

$$\psi_{g,u} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_l \pm \chi_r)$$

であったことを使うと、 R が十分大きく交換積分 S の値が無視できるとき、電子の存在確率は

$$|\Phi_{\pm}(t)|^2 = \frac{|\chi_l|^2}{2} \left[1 \pm \cos \left(\frac{\Delta E}{\hbar} t \right) \right] + \frac{|\chi_r|^2}{2} \left[1 \mp \cos \left(\frac{\Delta E}{\hbar} t \right) \right] \quad (4.21)$$

$$\Delta E = E_u - E_g \quad (4.22)$$

となる。 $|\chi_l|^2$ の係数と $|\chi_r|^2$ の係数とが、振動数 $\Delta E/\hbar$ で交互に大きくなったり小さくなったりしている。このことは電子が振動数 $\Delta E/\hbar$ で左の核から右の核へ、右の核から左の核へ往き来していることを意味している。このとき、 $R \rightarrow \infty$ で $\Delta E \rightarrow 0$ から、この振動数は R 無限大でゼロになる。したがって、この極限では $\Phi_+(t)$ は永遠に χ_l であり、 $\Phi_-(t)$ は永遠に χ_r であることが分かる。

これで先ほどの不連続性は解消されるであろう。それと同時に、二つの核の間に働く力の相互作用 ΔE と、電子の往き来の振動数とが密接に関係していることがわかった。もしこの往き来が行われなければ振動数はゼロなので、 ΔE もゼロになる。また、もしこの電子の往復運動の振動数と同じ振動数の電磁波を受けると、電子は共振的にゆすぶられ、基底状態 ψ_g から励起状態 ψ_u へ遷移する。

このような次第で、交換力の起源は電子の往き来にある、と言えることが分かったが、この電子の往き来を別の言葉で言って、左の核と右の核とがかわりばんこに、電子の衣を着たり脱いだりしていると考えてもよい。あるいは左の粒子と右の粒子とがかわりばんこに、中性原子になったり陽イオンになったりしている、と言ってもよい。このようなかわりばんこが交換力の特徴である。

4.3 水素分子

自然界には、電気的に中性な2個の原子が集まって安定な二原子分子となるものが数多く存在する。これらの分子では、複数の電子が裸の2個の原子核の間に働く斥力を打ち消した上に、安定化エネルギーを得ている。その代表として、最も簡単な水素分子の基底状態を考える。

4.3.1 Heitler-London 理論

Born-Oppenheimer 近似では、水素分子を構成する2個の電子の Schrödinger 方程式は、核間距離 R をパラメータとして

$$\begin{aligned} & \mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, R) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, R) \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{e^2}{r_{l1}} - \frac{e^2}{r_{r1}} - \frac{e^2}{r_{l2}} - \frac{e^2}{r_{r2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} \right) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, R) \\ &= E(R) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, R) \end{aligned} \quad (4.23)$$

と表される。ここで $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ は2個の電子の位置座標、 R は左右の陽子間の距離である。

さて、電子1, 2を交換したとき、Hamiltonian は不変であるが、固有関数は $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, R)$ が $\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, R)$ に変わる。 $\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, R)$ はやはり同じ固有エネルギー E をもつ固有関数であるので、 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, R)$ のたかだか定数 (c) 倍である。交換を二度行くと元の状態に戻るから、 $c = \pm 1$ である。したがって、 $\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, R)$ は、 $+\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, R)$ か、 $-\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, R)$ のどちらかである。

ところが左の陽子が電子1、右の陽子が電子2を1s軌道に引きつけている状態、 $\chi_l(1)\chi_r(2)$ は、電子1, 2を交換すると別の関数 $\chi_l(2)\chi_r(1) = \chi_r(1)\chi_l(2)$ に変わってしまう。交換に対して対称・反対称な関数にするには $\chi_l(1)\chi_r(2) \pm \chi_r(1)\chi_l(2)$ の形の一次結合を取らなければならない。Heitler と London が試みたのはまさにこの形の関数であった。規格化まで入れると二つの関数は、

$$\Psi_{g,u} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S^2)}} [\chi_l(1)\chi_r(2) \pm \chi_r(1)\chi_l(2)] \quad (4.24)$$

となる。この二つの状態のエネルギーは

$$E_{g,u} = 2E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{J \pm K}{1 \pm S^2} \quad (4.25)$$

と表される。 J, K はそれぞれ、Heitler-London 理論におけるクーロン積分、交換積分と呼ばれる。

$$J = \iint \chi_l(1)\chi_r(2) \mathcal{V} \chi_l(1)\chi_r(2) dv_1 dv_2 \quad (4.26a)$$

$$K = \iint \chi_r(1)\chi_l(2) \mathcal{V} \chi_l(1)\chi_r(2) dv_1 dv_2 \quad (4.26b)$$

$$\mathcal{V} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{e^2}{r_{r1}} - \frac{e^2}{r_{l2}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \quad (4.27)$$

Heitler-London-杉浦による計算結果からは核間距離 $R_e = 0.087$ nm、解離エネルギー $D = 3.14$ eV となる。比べるべき実験値は $R_e = 0.074$ nm、 $D =$

4.73 eV である。この計算は χ_l, χ_r を 1s に固定したものであるが解離エネルギーの実験値の約 2/3 を与えており、 H_2 の化学結合の本質を衝いている。電子 1, 2 の交換に対する対称性の要請から生じる、 $\chi_l(1)\chi_r(2)$ と $\chi_r(1)\chi_l(2)$ の重ね合わせに由来する交換積分が水素分子の化学結合の安定性に寄与している。

4.3.2 電子スピンを考慮した固有関数

電子はフェルミ粒子であるので、水素分子の中の 2 個の電子は Pauli の排他律に従わなければならない。電子系の波動関数で、これまで議論してきた空間部分に加えてスピン関数を考慮することでこれが取り入れられる。

スピン座標 σ もあらわに書くと、2 電子系の波動関数は $\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, R)$ である。Hamiltonian でスピンを考慮していないので、波動関数は空間部分とスピン部分に変数分離される。スピン部分は全電子スピン $\mathbf{S}^2 = (\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2)^2$ とその z 軸に沿った射影 $S_z = s_{1z} + s_{2z}$ の同時固有関数となる。これを全電子スピン量子数 S とその z 軸成分の量子数 M_S を用いて $^{2S+1}\phi_{M_S}$ と表わすと、

$$^1\phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha\beta - \beta\alpha] \quad (4.28)$$

$$^3\phi_{+1} = \alpha\alpha \quad (4.29a)$$

$$^3\phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha\beta + \beta\alpha] \quad (4.29b)$$

$$^3\phi_{-1} = \beta\beta \quad (4.29c)$$

となる。 α は $M_S = +1/2$ 、 β は $M_S = -1/2$ をあらわす。2 電子系の全スピン関数のうち、 $S = 0$ の関数は電子 1, 2 の交換に対して反対称、 $S = 1$ の関数は対称になっている。電子系の波動関数全体で Pauli の排他律を満たすためには、電子 1, 2 の交換に対して対称な空間関数には反対称なスピン関数である一重項状態 ($S = 0$) が、逆に、反対称な空間関数には対称なスピン関数である三重項状態 ($S = 1$) が結びつく。

$$^1\psi_0 = \frac{\chi_l\chi_r + \chi_r\chi_l}{\sqrt{2(1+S^2)}} \times \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}} \quad (4.30)$$

$$^3\psi_{+1} = \frac{\chi_l\chi_r - \chi_r\chi_l}{\sqrt{2(1-S^2)}} \times \alpha\alpha \quad (4.31a)$$

$$^3\psi_0 = \frac{\chi_l\chi_r - \chi_r\chi_l}{\sqrt{2(1-S^2)}} \times \frac{\alpha\beta + \beta\alpha}{\sqrt{2}} \quad (4.31b)$$

$$^3\psi_{-1} = \frac{\chi_l\chi_r - \chi_r\chi_l}{\sqrt{2(1-S^2)}} \times \beta\beta \quad (4.31c)$$

空間座標部分の計算から、結合性の状態の全電子スピンは $S = 0$ 、反結合性の全スピンは $S = 1$ と区別できる。

4.3.3 分子軌道法

今度は LCAO-MO 法の字義通り、水素分子の分子軌道を水素原子の 1s 原子軌道の線形結合で表わすことから出発しよう。基底状態における化学結合を記述しようとしているので、 H_2^+ の結合性の分子軌道を用いることにする。

$$\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [\chi_l(\mathbf{r}, R) + \chi_r(\mathbf{r}, R)] \quad (4.32)$$

Pauli の排他律を考慮に入れると、基底状態の水素分子ではエネルギーの低い σ_g 軌道に 2 個の電子が収まり、排他律を満たすために電子スピンを異にしているとするのが自然である。したがって水素分子の基底状態の近似固有関数 $\Psi(1, 2)$ は Slater 行列式を使うと次の形に書ける。

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \sigma_g(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) & \sigma_g(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2) \\ \sigma_g(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1) & \sigma_g(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) \end{vmatrix} \quad (4.33)$$

これを展開すると次の式を得る。

$$\Psi(1, 2) = \sigma_g(\mathbf{r}_1)\sigma_g(\mathbf{r}_2) \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] \quad (4.34)$$

確かに、電子 1, 2 の交換に対して、空間部分是对称で、スピン部分は反対称な一重項状態になっている。分子軌道 σ_g を原子軌道に分解してみると、

$$\begin{aligned} \Psi(1, 2) &= \frac{1}{2(1+S)} [\chi_l(1)\chi_r(2) + \chi_r(1)\chi_l(2) + \chi_l(1)\chi_l(2) + \chi_r(1)\chi_r(2)] \\ &\quad \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \end{aligned} \quad (4.35)$$

これを Heitler-London の式と比べてみると、 $\chi_l(1)\chi_r(2) + \chi_r(1)\chi_l(2)$ が共通で、電子 1, 2 が 2 個の陽子によって共有された、共有結合構造に対応している。これに対して $\chi_l(1)\chi_l(2) + \chi_r(1)\chi_r(2)$ は左右の陽子に電子が 2 個とも集まったイオン結合構造にあたる。実際の水素分子の基底電子状態は、共有結合構造だけでなく近似されるとは考えられず、電子の動きを考えるとイオン結合構造の寄与もあるはずである。逆に LCAO-MO 法ではイオン結合構造が共有結合構造と同じ重みで入ってくるというのも不自然である。結局、どちらの近似関数も十分ではない。ちなみに、LCAO-MO 近似関数でも Heitler-London の結果と同程度の結合エネルギーを与える。

4.4 等核二原子分子（付録）

ここでは等核二原子分子の基底電子状態について、多電子原子のときの原子軌道と同じように分子軌道を作り、そこに電子を配置していくというやり方で取り扱う。

表 4.1: 等核二原子分子の分子軌道

MO	原子軌道
$\sigma_g 1s$	$1s_l + 1s_r$
$\sigma_u^* 1s$	$1s_l - 1s_r$
$\sigma_g 2s$	$2s_l + 2s_r$
$\sigma_u^* 2s$	$2s_l - 2s_r$
$\sigma_g 2p$	$2p_{z_l} - 2p_{z_r}$
$\pi_u 2p$	$2p_{x_l} + 2p_{x_r}$
$\pi_u 2p$	$2p_{y_l} + 2p_{y_r}$
$\pi_g^* 2p$	$2p_{x_l} - 2p_{x_r}$
$\pi_g^* 2p$	$2p_{y_l} - 2p_{y_r}$
$\sigma_u^* 2p$	$2p_{z_l} + 2p_{z_r}$

4.4.1 σ 結合、 π 結合と分子軸周りの角運動量 L_z

はじめに、 σ 結合、 π 結合の名称の由来を見ておこう。

二原子分子は分子軸周りに円柱対称性を持っている。分子軸周りの角度を ϕ としたとき、波動関数の角度 ϕ を含む部分は分離されて $\Psi(\phi) = 1/\sqrt{2\pi} \exp(i\lambda\phi)$ となる。ここで λ は $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ の値をとる整数である。角運動量の核間軸に沿った成分 L_z は $L_z = -i\hbar(\partial/\partial\phi)$ であるから、 $\Psi(\phi)$ は

$$L_z \Psi(\phi) = \lambda \hbar \Psi(\phi) \quad (4.36)$$

を満足する L_z の固有関数である。この核間軸まわりの角運動量の量子数 λ は 2 原子分子の電子軌道を分類するのに使われる。 $|\lambda| = 0, 1, 2, \dots$ に対応してギリシア文字 $\sigma, \pi, \delta, \dots$ で表記する。いまの H_2^+ の場合、 $1s$ 軌道を用いているので σ である。

4.4.2 等核二原子分子の分子軌道

水素分子イオンの考察において、二つの水素型 $1s$ 原子軌道から結合性の σ_g と反結合性の σ_u の二つの分子軌道が作られた。ここで、等核二原子分子が持つもう一つ対称性の表記を導入する。対称操作は $H-H$ 結合の midpoint で結合軸に垂直な面での鏡映 σ_h である。この操作で符号が変わる関数にだけ*を付けることにする。そうすると σ_g はそのまま、 σ_u は σ_u^* となる。

水素の $1s$ 軌道だけでなく、 $2s$ や $2p$ など等価な二つの軌道から結合性と反結合性の二つの分子軌道が作られる。これらを表 4.1 にまとめた。分子の結合軸の方向を z 軸にとってある。 σ_h について反対称な*のついた軌道は二つの原子核の中間に節面があることを意味し、常に反結合性である。

4.4.3 H₂、N₂、O₂ の電子配置

多電子原子のときと同じく、電子をエネルギーの低い分子軌道から順に詰めていく。電子配置の対称性は、 $^{2S+1}|\Lambda|_{g,u}^{\pm}$ という表記で表わす。 Λ は分子軸周りの角運動量成分の和 $\sum \lambda_i$ で、 $|\Lambda| = 0, 1, 2, \dots$ に対応してギリシア文字 $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ を用いる。 $\pm$ は分子軸を含む面に関する鏡映 σ_v に対して対称か反対称かを示す。

H₂ すでに見てきたように、基底状態の電子配置は

$$(\sigma_g 1s)^2 \quad {}^1\Sigma_g^+ \quad (4.37)$$

である。最初の励起状態の電子配置は $(\sigma_g 1s)(\sigma_u^* 1s)$ である。空間部分が対称な状態はスピン一重項 ${}^1\Sigma_u^+$ 、反対称な状態はスピン三重項 ${}^3\Sigma_u^+$ であり、三重項のほうが安定である。

N₂ 基底状態の電子配置は

$$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2 \quad {}^1\Sigma_g^+ \quad (4.38)$$

である。ちょうど結合性の軌道が満杯になり、反結合性の $\pi_g^* 2p$ や $\sigma_u^* 2p$ 軌道に入る電子がないので、非常に強い結合エネルギーが予想される。事実、9.756 eV とあまりにも結合が強いので、なかなか実験的に決められなかったという事情がある。N₂ には 140 nm 付近に Lyman-Birge-Hopfield band と呼ばれる強い吸収がある。

O₂ 基底状態は

$$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g^* 2p)^2 \quad {}^3\Sigma_g^- \quad (4.39)$$

である。 $(\pi_g^* 2p)^2$ の電子配置は、 π 軌道に 2 個電子が入るので、 ${}^1\Delta_g, {}^1\Sigma_g^+, {}^3\Sigma_g^-$ の三つ状態が現れる。この中でスピン多重度の一番大きな ${}^3\Sigma_g^-$ が基底状態である。日常安定に存在する分子の中で、三重項状態にあるのは、おそらくこの分子くらいである。三重項状態なので、磁気的には常磁性であり、不対電子が 2 個あるので、化学的な反応性も高い。O₂ には 195 nm より短波長に Schumann-Runge band と呼ばれる強い吸収がある。

4.4.4 結合次数

二原子分子における結合性の尺度で、結合性軌道にある電子と半結合性軌道にある電子の数をそれぞれ、 n, n^* としたとき、結合次数 b は、

$$b = \frac{1}{2}(n - n^*) \quad (4.40)$$

で表される。結合次数は結合長および結合強度と相関している。上に挙げた三つの分子、 H_2 、 N_2 、 O_2 の結合次数はそれぞれ1、3、2となり、一重結合、三重結合、二重結合と呼びならわしていることと対応している。

4.5 二原子分子における原子核の運動

二原子分子において R を核間距離としたとき、原子核の感じる実効ポテンシャルを $V(R)$ とする。 $V(R)$ は、原子核の運動エネルギーを除く分子内の全ての力学的エネルギーを含む。すなわち、電子の運動エネルギー、電子間の静電反発、電子と原子核の静電引力、そして原子核間の静電反発が含まれる。この実効ポテンシャル $V(R)$ に従う、質量 M_1 と M_2 の原子核からなる二原子分子の原子核の Hamiltonian は

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2M_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2M_2}\nabla_2^2 + V(R) \quad (4.41)$$

と書ける。注目すべきは分子内部の相対運動である。二原子分子の場合、中心力ポテンシャル $V(R)$ に従う二体の相対運動なので、以下、水素原子の陽子と電子についてと全く同じ計算が進む。重心運動と相対運動に分離して相対運動に着目すると、相対座標を (x, y, z) として

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(R) \quad (4.42)$$

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (4.43)$$

となる。相対座標 (x, y, z) を極座標 (R, θ, ϕ) に変換し、波動関数を $\psi(R, \theta, \phi)$ とおけば、次の Schrödinger 方程式を得る。

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} R \right)^2 + \frac{l^2}{2\mu R^2} + V(R) \right] \psi(R, \theta, \phi) = E \psi(R, \theta, \phi) \quad (4.44)$$

ここで l^2 は角運動量の二乗

$$l^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin^2 \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (4.45)$$

である。動径方向の運動に関わるポテンシャル $V(R)$ 以外は水素原子の場合と全く同じであるので、波動関数は角度部分と動径部分の積の形にとることができ、角度部分については全く同じ解が得られる。すなわち、球面調和関数 $Y_J^M(\theta, \phi)$ を用いて

$$\psi(R, \theta, \phi) = \chi(R) Y_J^M(\theta, \phi) \quad (4.46)$$

とすれば

$$\frac{1}{\chi(R)} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + V(R) \right] \chi(R) + \frac{1}{Y_J^M(\theta, \phi)} \frac{l^2}{2\mu R^2} Y_J^M(\theta, \phi) = E \quad (4.47)$$

と変数分離できる。ここで左辺第二項の μR^2 を平衡核間距離 R_e における慣性モーメント I_e 、

$$I_e = \mu R_e^2 \quad (4.48)$$

で置き換えると、角度変数に拠らない定数である左辺第一項と第二項が、さらに R にも依存しなくなり、振動と回転が完全に独立なものとなる。

$$E = E_{vib} + E_{rot} \quad (4.49)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{d}{dR} \right) + V(R) \right] \chi(R) = E_{vib} \chi(R) \quad (4.50a)$$

$$\frac{l^2}{2I_e} Y_J^M(\theta, \phi) = E_{rot} Y_J^M(\theta, \phi) \quad (4.50b)$$

4.6 回転状態

回転の Hamiltonian は角運動量の二乗の演算子 l^2 に比例する。球面調和関数 Y_J^M は l^2 の固有関数で固有値は $\hbar^2 J(J+1)$ であるから、回転のエネルギーは

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I_e} J(J+1) \quad (4.51)$$

で与えられ、 J だけで決まる。0 以上の整数である J について、 M は $-J$ から J までの整数が可能なので縮重度は $2J+1$ である。球面調和関数 $Y_J^M(\theta, \phi)$ は $\cos \theta$ の関数と ϕ の複素指数関数の積で表わされ、

$$Y_J^M(\theta, \phi) = \Theta_J^{|M|}(\cos \theta) \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(iM\phi) \quad (4.52)$$

$\Theta_J^{|M|}(\cos \theta)$ は $(1 - \cos^2 \theta)^{|M|/2} = \sin^{|M|} \theta$ と $\cos \theta$ の $J - |M|$ 次の多項式の積である。水素分子の平衡核間距離は $R_e = 0.074 \text{ nm}$ 、陽子の質量は $m_P = 1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 、水素分子の換算質量 $\mu = m_P/2$ 、 $\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{ Js}$ ゆえ、回転定数は

$$B = \frac{\hbar^2}{I_e} = 1830 \text{ GHz} = 61 \text{ cm}^{-1} \quad (4.53)$$

である。

4.7 振動状態

原子核の感じる実効ポテンシャル $V(R)$ が平衡核間距離 R_e の近傍で力の定数 k の調和ポテンシャルで近似できるとする。

$$V(R) = \frac{1}{2} k (R - R_e)^2 \quad (4.54)$$

このとき、動径部分の波動関数 $\chi(R)$ を $y(R) = R\chi(R)$ を使って表わすと、動径部分の Schrödinger 方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{2} k (R - R_e)^2 \right] y(R) = E_{vib} y(R) \quad (4.55)$$

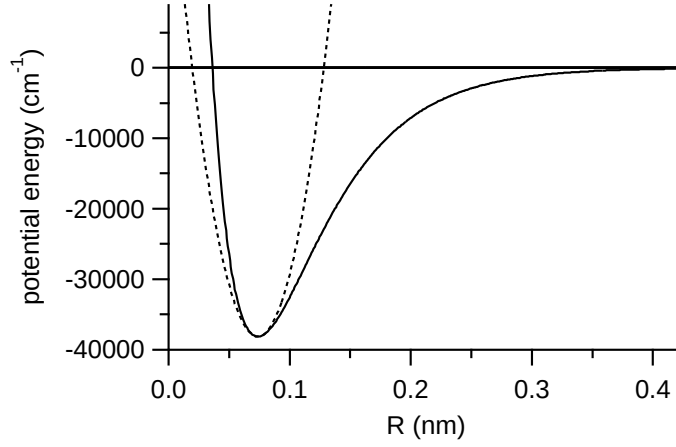


図 4.4: 水素分子の振動のポテンシャルエネルギーと調和振動子近似

となり、調和振動子の Schrödinger 方程式と一致する。エネルギー固有値は

$$E_{vib} = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_0, \quad \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.56)$$

であたえられる。

水素分子の基本振動数は $\nu_0 = 124770 \text{ GHz} = 4159 \text{ cm}^{-1}$ である。水素分子の結合解離エネルギー $D = 4.73 \text{ eV} = 38150 \text{ cm}^{-1}$ と比べると、振動のエネルギー量子は結合エネルギーの一割程度である。

4.8 等価な原子核の交換に対する波動関数の対称性

二原子分子の例として水素分子を考える。陽子の核スピンは電子スピンと同じく $1/2$ である。陽子の核スピンの波動関数を電子のときと同じように α と β で表わすことにしよう。すると、二つの核の合成スピンは、全核スピン量子数 I とその z 軸成分の量子数 M_I を使って、 $^{2I+1}\phi_{M_I}$ と表わすと、

$$^1\phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (4.57)$$

$$^3\phi_{+1} = \alpha\alpha \quad (4.58a)$$

$$^3\phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha) \quad (4.58b)$$

$$^3\phi_{-1} = \beta\beta \quad (4.58c)$$

となる。全核スピン $I = 1$ の状態はオルソ状態、 $I = 0$ の状態はパラ状態と呼ばれる。この二つの核スピン状態の波動関数に、陽子を交換する演算子 $\mathcal{P}_{12}$

を作用させる。

$$\mathcal{P}_{12} {}^1\phi_0 = -{}^1\phi_0 \quad (4.59a)$$

$$\mathcal{P}_{12} {}^3\phi_{M_I} = {}^3\phi_{M_I} \quad (4.59b)$$

となり、二つの陽子の交換に対してパラ状態は反対称、オルソ状態は対称である。

陽子はスピン 1/2 をもつ Fermi 粒子であるから、水素分子全体の波動関数 Ψ は二つの陽子の交換に対して反対称でなければならない。

$$\mathcal{P}_{12}\Psi = -\Psi \quad (4.60)$$

これまでの Born-Oppenheimer 近似に基づく取り扱いで、 Ψ は

$$\Psi = \psi_e(\mathbf{r}, R) \times \psi_v(R) \times \psi_r(\theta, \phi) \times {}^{2I+1}\phi_{M_I} \quad (4.61)$$

と表わされる。ここで $\psi_e(\mathbf{r}, R)$ は電子についての波動関数、 $\psi_v(R)$ は振動、 $\psi_r(\theta, \phi)$ は回転、 ${}^{2I+1}\phi_{M_I}$ は核スピンの波動関数である。核スピン関数以外の波動関数が核の交換に対してそれぞれどう振舞うか調べよう。

核の相対運動を表わす極座標 (R, θ, ϕ) は、例えば核 2 から核 1 へ向かう方向を方位角 θ, ϕ で表わしているの、核 1 と 2 を入れ替えると核間距離 R は変わらないが方位が逆転する。

$$R \rightarrow R \quad (4.62a)$$

$$\theta \rightarrow \pi - \theta \quad (4.62b)$$

$$\phi \rightarrow \phi + \pi \quad (4.62c)$$

従って、核間距離 R だけに依存する振動の波動関数は核の交換に対して対称である。

$$\mathcal{P}_{12}\phi_v(R) = \phi_v(R) \quad (4.63)$$

回転の波動関数である球面調和関数 $Y_J^M(\theta, \phi)$ は、 $\sin^{|M|}\theta$ と $\cos\theta$ の $J-|M|$ 次の多項式 $P_J^{|M|}(\cos\theta)$ (偶数次のみ、または奇数次のみから構成される) と $\exp(iM\phi)$ の積で表わさる。

$$\phi_r(\theta, \phi) = Y_J^M(\theta, \phi) = \sin^{|M|}\theta \times P_J^{|M|}(\cos\theta) \times \exp(iM\phi) \quad (4.64)$$

$\theta \rightarrow \pi - \theta$ のとき、 $\cos\theta$ と $\sin\theta$ は

$$\cos\theta \rightarrow -\cos\theta \quad (4.65a)$$

$$\sin\theta \rightarrow \sin\theta \quad (4.65b)$$

$\phi \rightarrow \phi + \pi$ のとき、 $\exp(i\phi)$ は

$$\exp(i\phi) \rightarrow -\exp(i\phi) \quad (4.66a)$$

$$\cos\phi + i\sin\phi \rightarrow -\cos\phi - i\sin\phi \quad (4.66b)$$

と変換するので、球面調和関数の変換は、

$$\sin^{|M|} \theta \rightarrow \sin^{|M|} \theta \quad (4.67a)$$

$$P_J^{[M]}(\cos \theta) \rightarrow P_J^{[M]}(-\cos \theta) = (-1)^{(J-|M|)} P_J^{[M]}(\cos \theta) \quad (4.67b)$$

$$\exp(iM\phi) \rightarrow (-1)^{|M|} \exp(iM\phi) \quad (4.67c)$$

$$Y_J^M(\theta, \phi) \rightarrow Y_J^M(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^J Y_J^M(\theta, \phi) \quad (4.68)$$

となる。結局、回転の波動関数の変換は J の偶奇だけで決まる。

$$\mathcal{P}_{12}\phi_r(\theta, \phi) = (-1)^J \phi_r(\theta, \phi) \quad (4.69)$$

電子の波動関数では、電子の位置を表わす分子内座標 $\mathbf{r}$ が核の配置によって決まっているので、核を置換すると分子内座標の取り方が変わり、その結果 $\mathbf{r}$ が変わる。

分子軸を z 軸にとると、核 1 から核 2 に向かう方向を $+z$ と定義するので、核の番号付けが入れ替わると電子の分子内座標の z の符号が反転する。右手系での記述が保たれるためには、もう一つの座標が反転せねばならず、それをたとえば x にとると、

$$x \rightarrow -x \quad (4.70a)$$

$$y \rightarrow y \quad (4.70b)$$

$$z \rightarrow -z \quad (4.70c)$$

となる。この変換に対して水素分子の電子基底状態の波動関数は変化しない。つまり、

$$\mathcal{P}_{12}\psi_e(\mathbf{r}, R) = \sigma_v i \psi_e(\mathbf{r}, R) = \psi_e(\mathbf{r}, R) \quad (4.71)$$

である。

以上をまとめると、電子基底状態の水素分子では、

$$\Psi = \psi_e \psi_v \psi_r \phi \quad (4.72)$$

$$\mathcal{P}_{12}\psi_e = \psi_e \quad (4.73a)$$

$$\mathcal{P}_{12}\psi_v = \psi_v \quad (4.73b)$$

$$\mathcal{P}_{12}\phi_r = (-1)^J \phi_r \quad (4.73c)$$

$$\mathcal{P}_{12}^1 \phi_0 = -^1\chi_0, \quad \mathcal{P}_{12}^3 \phi_{M_I} = ^3\phi_{M_I} \quad (4.73d)$$

である。分子全体の波動関数 Ψ は水素核の置換 $\mathcal{P}_{12}$ に対して反対称である $\mathcal{P}_{12}\Psi = -\Psi$ から、 J が偶数の回転状態にあるのは核スピン $I = 0$ のパラ水素で回転の縮重度は $2J + 1$ 、 J が奇数の回転状態にあるのは核スピン $I = 1$ のオルソ水素で回転の縮重度は $3(2J + 1)$ であることが結論される。

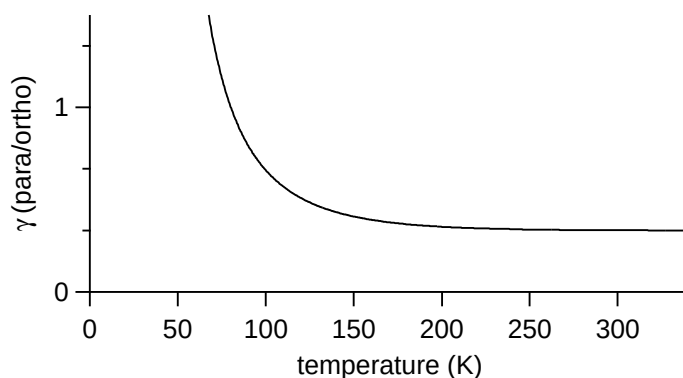


図 4.5: パラ水素 ($I = 0$) とオルソ水素 ($I = 1$) の比

$I = 0$ のパラ水素と $I = 1$ のオルソ水素の比 γ は、スピン副準位の数それぞれ 1 と 3 なので統計的には $1/3$ である。ところで、室温以下では水素分子は電子・振動の基底状態にあり、回転準位には回転励起状態にも熱分布している。温度 T における回転準位 J の分布数は J が偶数のとき $(2J+1) \exp(-E_J/kT)$ 、 J が奇数のとき $3(2J+1) \exp(-E_J/kT)$ に比例するので、温度 T における γ は

$$\gamma = \frac{\sum_{\text{even}} (2J+1) \exp(-E_J/kT)}{\sum_{\text{odd}} 3(2J+1) \exp(-E_J/kT)}, \quad E_J = BJ(J+1) \quad (4.74)$$

$$B = 61 \text{ cm}^{-1}, \quad k = 0.695 \text{ cm}^{-1}/\text{K} \quad (4.75)$$

で与えられる。温度が十分低く $J = 0$ の回転の最低エネルギー準位の分布数が増えてくると γ は $1/3$ から増加する。

第5章 状態関数の空間

量子力学の状態関数が張る Hilbert 空間とは何かをたどるために代数系を調べ始めた。これまで、最も単純な代数系である群の視点に立って量子力学を眺めてきた。代数系を群からベクトル空間へ発展させて、Hilbert 空間の話に進もう。

5.1 代数系

演算と代数系、そして群の定義の復習から始める。

ある演算がその中で定義された集合のことを代数系と呼ぶ。ここで

ある集合 G で定義される演算 $\circ$ とは、
 任意の 2 個の元 $\forall a, b \in G$ に或る元 $\exists c \in G$ を対応付けることである。
 これを $a \circ b = c$ と表わす。

5.1.1 群と可換群

演算が一種類だけ定義された代数系が群である。

演算 $\circ$ が定義された集合 G において

i. 結合則	$\forall a, b, c \in G$	$a \circ (b \circ c) = (a \circ b) \circ c$	(5.1a)
ii. 単位元	$\forall a \in G, \exists e \in G$	$a \circ e = e \circ a = a$	(5.1b)
iii. 逆元	$\forall a \in G, \exists a' \in G$	$a \circ a' = a' \circ a = e$	(5.1c)

が満たされるとき、集合 G は演算 $\circ$ に対して群をなすという。またさらに

iv. 交換則	$\forall a, b \in G$	$a \circ b = b \circ a$	(5.1d)
---------	----------------------	-------------------------	--------

が満たされるとき、この群を可換群という。

5.2 環と体

5.2.1 環の定義

集合 R に対し二つの演算 $+$ と $\times$ が定義されていて、
 $+$ の演算 (加法) に関しては可換群であり、
 $\times$ の演算 (乗法) に関しては結合則のみ成り立ち、

$$\text{v. 分配則} \quad \forall a, b, c \in R \quad a(b + c) = ab + ac \quad (5.1e)$$

が満たされるとき、この可換群を環という。

加法と乗法の区別のため、

加法の単位元と逆元を零元 (0)、マイナス元 ($-a$) と呼ぶ。

また、乗法に関して交換則が成り立つ環を可換環、

乗法の単位元 1 を持つ環を単位元 1 を持つ環といい、

両方を満たすものを単位元 1 を持つ可換環という。

単位元 1 を持つ可換環の例は整数の集合 $\{\dots, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, \dots\}$ で、
 加法、減法、乗法に関して閉じているが、乗法の逆元の存在が全ての元で保障されていない。

可換環は乗法の単位元 (1) を持たず、偶数の集合がこれに相当する。

5.2.2 体の定義

乗法の単位元 1 を持つ可換環 F が、

さらにその全ての元に対して乗法の逆元を持つとき、
 この可換環を体という。

加減乗除の四則演算ができるいわゆる数、実数や複素数がこれに当たる。

5.3 ベクトル空間

5.3.1 線形ベクトル空間

集合 V が体 R 上の線形ベクトル空間であるとは、

集合 V が加法 $+$ の演算に対して可換群であり、

$\mathbf{v} \in V$ と $\alpha \in R$ から $\mathbf{w} \in V$ を対応付ける演算 $\alpha \mathbf{v} = \mathbf{w}$ が定義され、
 $\forall \mathbf{v}, \mathbf{u} \in V \quad \forall \alpha, \beta \in R$ に対して

$$\alpha(\beta \mathbf{v}) = (\alpha\beta)\mathbf{v} \quad (5.2a)$$

$$(\alpha + \beta)\mathbf{v} = \alpha\mathbf{v} + \beta\mathbf{v} \quad (5.2b)$$

$$\alpha(\mathbf{v} + \mathbf{u}) = \alpha\mathbf{v} + \alpha\mathbf{u} \quad (5.2c)$$

が成り立つことをいう。

このとき、集合 V の元 $\mathbf{w}$ をベクトル、体 R の元 a をスカラーと呼び、演算 $a\mathbf{v} = \mathbf{w}$ をスカラー積と呼ぶ。

三次元空間におけるいわゆる空間ベクトルの集合は、この定義に従うと実数上のベクトル空間である。

5.3.2 線形独立と次元

m 個のスカラー $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m$ を使い、 m 個のベクトル $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_m$ の線形結合としてつくったベクトル

$$\mathbf{a} = \alpha_1 \mathbf{x}_1 + \alpha_2 \mathbf{x}_2 + \dots + \alpha_m \mathbf{x}_m$$

はまた同じベクトル空間のベクトルである。全てのベクトル $\mathbf{v}$ について、 m 個のベクトル $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_m$ を使った線形結合として表わせ、その表わし方が一通りしかないとき、この m 個のベクトルは線形独立であるという。線形結合による表わし方が一通りとは、線形結合によるベクトルの表現が

$$\mathbf{b} = \beta_1 \mathbf{x}_1 + \beta_2 \mathbf{x}_2 + \dots + \beta_m \mathbf{x}_m$$

$$\mathbf{c} = \gamma_1 \mathbf{x}_1 + \gamma_2 \mathbf{x}_2 + \dots + \gamma_m \mathbf{x}_m$$

と二つあるとき、

$$\mathbf{b} = \mathbf{c} \quad \text{ならば} \quad \beta_i = \gamma_i \quad (i = 1, 2, \dots, m)$$

となる。これを $\mathbf{a} = \mathbf{b} - \mathbf{c}$ について書きかえると以下ようになる。

m 個のベクトル $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_m$ が一次独立であるとは、

$$\alpha_1 \mathbf{x}_1 + \alpha_2 \mathbf{x}_2 + \dots + \alpha_m \mathbf{x}_m = \mathbf{0}$$

ならば

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_m = 0$$

線形独立なベクトルの数 m に最大値 n があるとき、 n をベクトル空間 V の次元と呼び、

$$\dim V = n$$

と表わす。

5.4 線形写像と内積

5.4.1 線形写像

体 R の上に定義されたベクトル空間 V において、 $\forall \mathbf{x} \in V$ について、 $\mathbf{x}$ に対してそれぞれ一個の ξ が対応付けられているとき、この対応付けの操作 ϕ を V から R への写像とよび、

$$\phi(\mathbf{x}) = \xi$$

と表わす。 V から R への写像 ϕ が

$$\begin{array}{ll} \text{(i)} & \phi(\mathbf{x} + \mathbf{y}) = \phi(\mathbf{x}) + \phi(\mathbf{y}) \\ \text{(ii)} & \phi(\alpha \mathbf{x}) = \alpha \phi(\mathbf{x}) \end{array}$$

を満たすとき、この写像を線形写像という。

5.4.2 実数上のベクトル空間の内積

実数上のベクトル空間 V の二つの元、 $\mathbf{x}$ と $\mathbf{y}$ を並べたものから実数 $r \in R$ への写像 $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ が次の条件を満たすとき、これを内積という。

実数 R 上の計量ベクトル空間

$$\forall \mathbf{x}, \mathbf{y} \in V \quad (\mathbf{x}, \mathbf{y}) \rightarrow r \in R$$

$$\text{対称性} \quad (\mathbf{x}, \mathbf{y}) = (\mathbf{y}, \mathbf{x}) \quad (5.3a)$$

$$\text{線形性} \quad \forall \lambda, (\lambda \mathbf{x}, \mathbf{y}) = \lambda (\mathbf{x}, \mathbf{y}) \quad (5.3b)$$

$$(\mathbf{x} + \mathbf{z}, \mathbf{y}) = (\mathbf{x}, \mathbf{y}) + (\mathbf{z}, \mathbf{y}) \quad (5.3c)$$

$$\text{正值性} \quad (\mathbf{x}, \mathbf{x}) \geq 0 \quad 0 \text{ となるのは } \mathbf{x} = \mathbf{0} \text{ のときのみ} \quad (5.3d)$$

ベクトル空間で内積が使えるようになると、空間にノルム (長さ)、を定義できる。

$$\text{ノルム} \quad \forall \mathbf{x} \in G \quad \|\mathbf{x}\| = \sqrt{(\mathbf{x}, \mathbf{x})} \quad (5.4)$$

5.4.3 複素数上の計量ベクトル空間

複素数を係数としたベクトルの線形結合を扱う場合、実係数のベクトルに対して定義した内積を拡張する必要がある。

複素数 C 上の計量ベクトル空間

$$\text{反対称性} \quad (\mathbf{x}, \mathbf{y}) = (\mathbf{y}, \mathbf{x})^* \quad (5.5a)$$

$$\text{反線形性} \quad \forall \lambda, (\lambda \mathbf{x}, \mathbf{y}) = \lambda^* (\mathbf{x}, \mathbf{y}) \quad (5.5b)$$

$$(\mathbf{x} + \mathbf{z}, \mathbf{y}) = (\mathbf{x}, \mathbf{y}) + (\mathbf{z}, \mathbf{y}) \quad (5.5c)$$

$$\text{正值性} \quad (\mathbf{x}, \mathbf{x}) \geq 0 \quad 0 \text{ となるのは } \mathbf{x} = \mathbf{0} \text{ のときのみ} \quad (5.5d)$$

実係数のベクトル空間の内積とは異なり、複素係数のベクトルでは内積 $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ の中の右側のベクトルの選び方と、左側のベクトルの選び方が異なる。同じ $\mathbf{x}$ で表わしていても、右側にあればベクトル $\mathbf{x}$ を指すが、左側にあれば $\mathbf{x}^* = \mathbf{s} \neq \mathbf{x}$ である。従って左側のベクトルは右側のベクトルとは異なる空間に属する。この空間は、要素間の一対一の対応で結びついた右側の空間と同じ構造もつ。このような空間を双対空間と呼ぶ。

5.4.4 双対空間

体 R 上のベクトル空間 V で定義された線形写像全体の集合 $\Phi = \{\phi, \psi, \dots\}$ を考えよう。この集合 Φ に対して、その元の間の加法 (+) と、体 R の元とのスカラー積 ($\cdot$) を

$$\text{加法} \quad \{\phi + \psi\}(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{x}) + \psi(\mathbf{x})$$

$$\text{スカラー積} \quad \{\alpha \cdot \phi\}(\mathbf{x}) = \alpha \phi(\mathbf{x})$$

のように定義すると、線形写像の集合 Φ もまた体 R 上のベクトル空間となる。しかも、あたかもレプリカのようにもとのベクトル空間 V と全く同じ構造をもち、双対空間と呼ばれる。

もとの n 次元ベクトル空間 V の基底を $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n\}$ とする。 V のベクトル $\mathbf{x}$ をこの基底の線形結合として書くと、

$$\mathbf{x} = \xi_1 \mathbf{e}_1 + \xi_2 \mathbf{e}_2 + \dots + \xi_n \mathbf{e}_n$$

となる。線形写像のベクトル空間 Φ の中には、ベクトル $\mathbf{x}$ の i 番目の成分 ξ_i を取り出す、射影と呼ばれる写像 ϕ_i が含まれる。 V の基底 $\mathbf{e}_j$ に対する働きは

$$\phi_i(\mathbf{e}_j) = \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, \dots, n$$

である。この n 個の射影は、ベクトル空間として見たときの Φ の基底になっていることを示すことができる。ゆえに、任意の線形写像 $\forall \xi \in \Phi$ は

$$\xi(e_1) = x_1, \quad \xi(e_2) = x_2, \quad \dots, \quad \xi(e_n) = x_n$$

のとき

$$\xi = x_1 \phi_1 + x_2 \phi_2 + \dots + x_n \phi_n$$

と表わされ、この線形写像 ξ をベクトル $\mathbf{x}$ に作用させた結果は

$$\begin{aligned} \xi(\mathbf{x}) &= \{x_1 \phi_1 + x_2 \phi_2 + \dots + x_n \phi_n\} (\xi_1 e_1 + \xi_2 e_2 + \dots + \xi_n e_n) \\ &= x_1 \cdot \xi_1 + x_2 \cdot \xi_2 + \dots + x_n \cdot \xi_n \end{aligned}$$

となる。 $\mathbf{x}$ はベクトル、 ϕ_i はそのベクトルに作用する写像であったのだが、仮に元のベクトルと同じと見なせば、ほとんどベクトルの内積を計算しているかのような式である。双対ベクトル空間として元のベクトル空間との対応を見やすくするため、写像の集合 Φ を双対ベクトル空間 V^* と名前と記号を改め、射影写像 ϕ_i の記号を ϵ_i に改めると、次のような対応付けができる。

	ベクトル空間 V	双対ベクトル空間 V^*
元	$\mathbf{x}, \mathbf{y}, \dots$	$\xi, \eta, \dots$
基底	$\{e_1, e_2, \dots, e_n\}$	$\{\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n\}$
展開	$\mathbf{x} = \xi_1 e_1 + \xi_2 e_2 + \dots + \xi_n e_n$	$\xi = x_1 \epsilon_1 + x_2 \epsilon_2 + \dots + x_n \epsilon_n$
係数	$\xi_i = \epsilon_i(\mathbf{x})$	$x_i = \xi(e_i)$
線形性	$\begin{cases} \xi(\mathbf{x} + \mathbf{y}) = \xi(\mathbf{x}) + \xi(\mathbf{y}) \\ \xi(\alpha \mathbf{x}) = \alpha \xi(\mathbf{x}) \end{cases}$	$\begin{cases} \{\xi + \eta\}(\mathbf{x}) = \xi(\mathbf{x}) + \eta(\mathbf{x}) \\ \{\alpha \xi\}(\mathbf{x}) = \alpha \xi(\mathbf{x}) \end{cases}$

5.5 量子力学の行列表現

有限次元系について、量子力学的状態のベクトル表現とベクトルに対する演算子、それらの行列表現をまとめておく。

5.5.1 ベクトルと演算子

ベクトル空間とケットベクトル 個々の量子力学的状態 ψ にベクトルを結びつけ、それをケットベクトルと呼び、 $|\psi\rangle$ と書く。ケットベクトルの全体は線形ベクトル空間を作る。複素数を係数とした幾つかのケットベクトルの線形結合はまたケット空間のベクトルである。たとえば、

$$|u\rangle = c_1|1\rangle + c_2|2\rangle \quad (5.6)$$

ベクトル空間に含まれる線形独立なベクトルの最大数 n がこのベクトル空間の次元数である。

双対空間とブラベクトル ケットのベクトル空間に別の型のベクトルからなるもう一つのベクトル空間、双対空間を対応付けることができる。双対空間のベクトルをブラベクトルと呼ぶ。ケットベクトルとブラベクトルは一対一対応し、ケットベクトル $|u\rangle$ に対応するブラベクトルを $\langle u|$ と書き、これらは互いに共役であるという。そしてその対応は反線形的である。すなわちケット空間における線形結合の式 (5.6) に対応するブラ空間の関係式は

$$\langle u| = c_1^* \langle 1| + c_2^* \langle 2| \quad (5.7)$$

である。

内積 ケット $|u\rangle$ とケット $|v\rangle$ の内積は複素数で $\langle v|u\rangle$ と書く。この内積は波動関数の内積に関する性質を持っているとする。

$$\langle u|v\rangle = \langle v|u\rangle^* \quad (5.8)$$

$$\langle u|u\rangle \geq 0 \quad (5.9)$$

線形演算子 ケットベクトルに対する演算子 A は、あるケット $|u\rangle$ に作用したとき別のケット $|v\rangle$ を生みだす。

$$|v\rangle = A|u\rangle \quad (5.10)$$

線形演算子はケットの線形結合に対する作用が線形である。

$$A(c_1|1\rangle + c_2|2\rangle) = c_1 A|1\rangle + c_2 A|2\rangle \quad (5.11)$$

ブラ $\langle \chi|$ に対する演算子 A の作用は、 $\langle \chi|(A|u\rangle) = \langle \xi|u\rangle$ となるようなブラ $\langle \xi|$ を $\langle \chi|A$ と定義する。この定義から

$$(\langle \chi|A)|u\rangle = \langle \chi|(A|u\rangle) = \langle \chi|A|u\rangle \quad (5.12)$$

が成り立つ。

演算子の例 $|s\rangle\langle t|$

$$(|s\rangle\langle t|)|u\rangle = |s\rangle\langle t|u\rangle$$

$$\langle \chi|(|s\rangle\langle t|) = \langle \chi|s\rangle\langle t|$$

エルミート共役演算子とエルミート演算子、ユニタリ演算子 ブラ $\langle u|A$ に共役なケット $|v\rangle$ を $|u\rangle$ から生みだす演算子を A のエルミート共役演算子と呼び $A^\dagger$ で表す。つまり、 $|v\rangle = A^\dagger|u\rangle$ と書ける。 $\langle t|v\rangle = \langle v|t\rangle^*$ より

$$\langle t|A^\dagger|u\rangle = \langle u|A|t\rangle^* \quad (5.13)$$

演算子 H がそれ自身のエルミート共役演算子になっているとき、 H をエルミート演算子という。

$$H = H^\dagger \quad (5.14)$$

演算子 U がそのエルミート共役演算子の逆になっているとき、 U をユニタリ演算子という。

$$UU^\dagger = U^\dagger U = 1 \quad (5.15)$$

5.5.2 行列表現

$N \times N$ 型の正方行列について簡単に復習。

エルミート共役行列 行列 A のエルミート共役行列 $A^\dagger$ は

$$(A^\dagger)_{kl} = A_{lk}^* \quad (5.16)$$

で与えられる。

エルミート行列 行列 H がそれ自身のエルミート共役行列 $H^\dagger$ に等しいとき、 H をエルミート行列という。

$$A_{kl} = A_{lk}^* \quad (5.17)$$

ユニタリ行列 行列 U がそのエルミート共役行列の逆に等しいとき、 U をユニタリ行列という。

$$UU^\dagger = U^\dagger U = I \quad (5.18)$$

対角和 行列 A の対角要素の和は跡 Trace と呼び、 Tr で表わす。

$$\text{Tr} A = \sum_n A_{nn} \quad (5.19)$$

行列の積の Tr は行列の円置換によって不変である。

$$\text{Tr} ABC = \text{Tr} CBA \quad (5.20)$$

5.5.3 行列によるベクトルと演算子の表現

N 次元空間の完全規格直交系 $\{|n\rangle\}$ を用意する。規格直交性は

$$\langle m|n\rangle = \delta_{mn} \quad (5.21)$$

完全性は

$$P_N = \sum_n |n\rangle\langle n| = 1 \quad (5.22)$$

で表される。 P_N はそれぞれの基底ベクトルの成分を取り出す射影演算子

$$P_i = |i\rangle\langle i| \quad (5.23)$$

を全て集めたものである。

さて、任意のケット $|u\rangle$ は

$$|u\rangle = P_N|u\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|u\rangle = \sum_n |n\rangle u_n \quad (5.24)$$

と表される。この基底におけるケット $|u\rangle$ は列ベクトルで表わされ、複素数 $u_n = \langle n|u\rangle$ をその列ベクトルの n 行目の要素とみなす。

同様に任意のブラ $\langle v|$ は

$$\langle v| = \langle v|P_N = \sum_n \langle v|n\rangle\langle n| = \sum_n v_n^* \langle n| \quad (5.25)$$

と表される。この基底におけるブラ $\langle v|$ は行ベクトルで表わされ、複素数 $v_n^* = \langle v|n\rangle$ をその行ベクトルの n 列目の要素とみなす。

ブラ $\langle v|$ を表わす行ベクトルの要素 v_n^* はケット $|v\rangle$ を与える列ベクトルの要素 v_n の複素共役である。行ベクトルを 1 行 N 列の行列、列ベクトルを N 行 1 列の行列とみると、ケットを表わす列ベクトルとそれに共役なブラベクトルを表わす行ベクトルとはエルミート共役の関係にある。

任意の線形演算子 A は

$$A = P_N A P_N = \sum_m \sum_n |m\rangle\langle m|A|n\rangle\langle n| = \sum_m \sum_n |m\rangle A_{mn} \langle n| \quad (5.26)$$

と表される。線形演算子 A は正方行列で表わされ、その m 行 n 列要素は $A_{mn} = \langle m|A|n\rangle$ で与えられる。エルミート共役な二つの演算子 A と $A^\dagger$ を表わす行列は互いにエルミート共役である。

$$A_{mn}^\dagger = \langle m|A^\dagger|n\rangle = \langle n|A|m\rangle^* = A_{nm}^* \quad (5.27)$$

ベクトルと演算子が列ベクトルあるいは行ベクトルと正方行列に対応付けられたので、ベクトルと演算子についての種々の積は対応する行列の積で表わされる。

1. $|u\rangle$ と $|v\rangle$ の内積

$$\langle v|u\rangle = \langle v|P_N|u\rangle = \sum_n \langle v|n\rangle\langle n|u\rangle = \sum_n v_n^* u_n \quad (5.28)$$

2. $|u\rangle$ または $\langle v|$ に対する A の作用

$$A|u\rangle = P_N A P_N|u\rangle = \sum_m \sum_n |m\rangle\langle m|A|n\rangle\langle n|u\rangle \quad (5.29)$$

$$\langle v|A = \langle v|P_N A P_N = \sum_m \sum_n \langle v|m\rangle\langle m|A|n\rangle\langle n| \quad (5.30)$$

3. A と B の積

$$AB = P_N A P_N B P_N = \sum_m \sum_k \sum_n |m\rangle \langle m| A |k\rangle \langle k| B |n\rangle \langle n| \quad (5.31)$$

4. $|u\rangle \langle v|$

$$|u\rangle \langle v| = P_N |u\rangle \langle v| P_N = \sum_m \sum_n |m\rangle \langle m| u \rangle \langle v| n \rangle \langle n| \quad (5.32)$$

第6章 摂動論と二準位系

物質の摂動に対する応答を考える。一般論を見た後、物質を表わす最も簡単なモデルとして、二つの量子状態しか持たない二準位系を取り上げ、摂動が加わったときの振る舞いについて考える。

6.1 摂動論

6.1.1 定常状態の摂動論

無摂動系のハミルトニアンを $\mathcal{H}_0$ とし、その m 番目のエネルギー固有値と固有関数を E_m 、 $|m\rangle$ とする。

$$\mathcal{H}_0|m\rangle = E_m|m\rangle \quad (6.1)$$

系には小さな摂動 $\lambda\mathcal{H}'$ が加わっており、これを含めた系の全ハミルトニアンを $\mathcal{H}$ とする。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \lambda\mathcal{H}' \quad (6.2a)$$

無次元の量 λ は摂動 $\mathcal{H}'$ が無摂動系の固有値固有関数に及ぼす影響を冪展開するために用いられる。手順は以下の通り。 λ をゼロにしたときにエネルギー固有値が E_0 、固有関数が $|0\rangle$ に収束するとき、 $\lambda \ll 1$ に対する系の本当の固有値 E と固有関数 $|\psi\rangle$ は、

$$E = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \cdots \quad (6.2b)$$

$$|\psi\rangle = |0\rangle + \lambda|1\rangle + \lambda^2|2\rangle + \cdots \quad (6.2c)$$

と展開できると考える。これら三つの式を解くべき方程式

$$\mathcal{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (6.3)$$

に代入して λ の冪で整理する。

$$0 = (\mathcal{H}_0 - E_0)|0\rangle \quad (6.4a)$$

$$+ \lambda[(\mathcal{H}_0 - E_0)|1\rangle + (\mathcal{H}' - E_1)|0\rangle] \quad (6.4b)$$

$$+ \lambda^2[(\mathcal{H}_0 - E_0)|2\rangle + (\mathcal{H}' - E_1)|1\rangle - E_2|0\rangle] \quad (6.4c)$$

$$+ \lambda^3[\cdots] + \cdots +$$

$$\lambda^N[(\mathcal{H}_0 - E_0)|N\rangle + (\mathcal{H}' - E_1)|N-1\rangle - E_2|N-2\rangle - \cdots - E_N|0\rangle] \quad (6.4d)$$

λ の冪の係数はそれぞれゼロでなければならない。 λ の零次の項は、無摂動系の固有値方程式そのものであるからゼロである。 λ の一次以上の項に左から $\langle 0|$ を掛けて内積を取ると¹

$$E_N = \langle 0|V|N-1\rangle \quad (6.6)$$

エネルギーの N 次の補正は、摂動 V を $\langle 0|$ と $|N-1\rangle$ で挟んだ期待値である。特に、一次のエネルギー補正 E_1 は

$$E_1 = \langle 0|V|0\rangle \quad (6.7)$$

で与えられる。最低次の一次の近似では、摂動の影響がまだ弱いため、系の状態 (すなわち波動関数) は摂動を受けない元のままの状態と考えることができ、無摂動の状態における摂動の期待値が一次のエネルギー補正になる。

波動関数の N 次の補正 $|N\rangle$ は、具体的には無摂動系のハミルトニアン $\mathcal{H}_0$ の規格直交系 $\{|m\rangle\}$ で表わされる。

$$|N\rangle = \sum_{m \neq 0} |m\rangle \langle m|N\rangle \quad (6.8)$$

係数 $\langle m|N\rangle$ は一次から順に λ の冪の項を使って

$$\langle m|1\rangle = \frac{\langle m|\mathcal{H}'|0\rangle}{E_0 - E_m} \quad (6.9a)$$

$$\langle m|2\rangle = \frac{\langle m|\mathcal{H}'|1\rangle}{E_0 - E_m} - \frac{E_1 \langle m|1\rangle}{E_0 - E_m} \quad (6.9b)$$

$$\vdots$$

$$\langle m|N\rangle = \frac{\langle m|\mathcal{H}'|N-1\rangle}{E_0 - E_m} - \frac{E_1 \langle m|N-1\rangle + E_2 \langle m|N-2\rangle + \cdots + E_{N-1} \langle m|1\rangle}{E_0 - E_m} \quad (6.9c)$$

となり、波動関数の N 次の補正 $|N\rangle$ は $N-1$ 次の補正 $|N-1\rangle$ から導かれることが分かる。一次と二次の補正を書き下しておくと、

$$|1\rangle = \sum_{m \neq 0} |m\rangle \frac{\langle m|\mathcal{H}'|0\rangle}{E_0 - E_m} \quad (6.10a)$$

$$\begin{aligned} |2\rangle &= \sum_{m \neq 0} |m\rangle \left[\frac{\langle m|\mathcal{H}'|1\rangle}{E_0 - E_m} - \frac{E_1 \langle m|1\rangle}{E_0 - E_m} \right] \\ &= \sum_{m \neq 0} \sum_{n \neq 0} |m\rangle \left[\frac{\langle m|\mathcal{H}'|n\rangle \langle n|\mathcal{H}'|0\rangle}{(E_0 - E_m)(E_0 - E_n)} - \frac{\langle m|\mathcal{H}'|0\rangle \langle 0|\mathcal{H}'|0\rangle}{(E_0 - E_m)^2} \right] \end{aligned} \quad (6.10b)$$

¹波動関数の摂動による補正は、次数によらず全て無摂動系の波動関数に直交する。

$$\langle 0|N\rangle = 0, \quad N = 1, 2, 3, \dots \quad (6.5)$$

ベクトル $|0\rangle$ の方向の補正は、状態ベクトルの大きさを調節するものであって状態そのものを変えるものではない。

6.2 二準位系

物質のハミルトニアンを $\mathcal{H}_0$ 、物質が取り得る二つの量子状態を $|a\rangle$ 、 $|b\rangle$ とし、それらの固有エネルギーを E_a 、 E_b ($E_a > E_b$) とする。

$$\mathcal{H}_0|a\rangle = E_a|a\rangle, \quad \mathcal{H}_0|b\rangle = E_b|b\rangle$$

物質にとって意味があるのは二つの準位のエネルギー差 $E_a - E_b = 2E_0 > 0$ であってエネルギーの絶対値には意味がないので、エネルギーの原点を E_a と E_b の中点に置く。

$$\mathcal{H}_0|a\rangle = E_0|a\rangle, \quad \mathcal{H}_0|b\rangle = -E_0|b\rangle \quad (6.11)$$

ハミルトニアン $\mathcal{H}_0$ を行列で書くと、

$$\mathcal{H}_0 = \begin{pmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & -E_0 \end{pmatrix} \quad (6.12)$$

6.2.1 定常状態の厳密解

次に摂動 $\mathcal{H}'$ が入った場合を考える。 $\mathcal{H}'$ の対角要素は、二つの準位の対角要素の差 $2E'$ だけに意味があるので、 $\mathcal{H}_0$ の場合と同じく、対角要素の平均が零になるように原点をとることにする。

$$\langle a|\mathcal{H}'|a\rangle = E', \quad \langle b|\mathcal{H}'|b\rangle = -E' \quad (6.13a)$$

非対角要素は複素数になるが、位相は二つの波動関数の間の相対位相で決まるものであり、正の実数 V においても一般性を失わない²。

$$\langle a|\mathcal{H}'|b\rangle = \langle b|\mathcal{H}'|a\rangle = V > 0 \quad (6.13e)$$

摂動のハミルトニアン $\mathcal{H}'$ を行列で書くと

$$\mathcal{H}' = \begin{pmatrix} E' & V \\ V & -E' \end{pmatrix} \quad (6.14)$$

²もし非対角要素が複素数の場合、大きさ $|V|$ と位相 δ を使って

$$\langle a|\mathcal{H}'|b\rangle = |V|e^{i\delta}, \quad \langle b|\mathcal{H}'|a\rangle = |V|e^{-i\delta} \quad (6.13b)$$

と書ける。ここで $|a\rangle$ に対する $|b\rangle$ の位相を $e^{-i\delta}$ だけずらして新たに $|\tilde{b}\rangle$ を

$$|\tilde{b}\rangle = |b\rangle e^{-i\delta} \quad (6.13c)$$

と定義すれば、非対角要素は正の実数 $|V|$ になる。

$$\langle a|\mathcal{H}'|\tilde{b}\rangle = \langle \tilde{b}|\mathcal{H}'|a\rangle = |V| \quad (6.13d)$$

系本来のハミルトニアン $\mathcal{H}_0$ と摂動 $\mathcal{H}'$ を合わせて $\mathcal{H}$ とすると、 $E = E_0 + E'$ とおいて

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' = \begin{pmatrix} E & V \\ V & -E \end{pmatrix} \quad (6.15a)$$

$$= \sqrt{E^2 + V^2} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix} \quad (6.15b)$$

と書ける。ここで対角要素 E に対する非対角要素 V の大きさを

$$\tan \theta = \frac{V}{E} \quad (6.15c)$$

と θ で表わした。比例定数 $\sqrt{E^2 + V^2}$ を外して対角化すると

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & -\sin \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} & \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & -\sin \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} & \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (6.16)$$

新たな固有状態を $|+\rangle$ と $|-\rangle$ で表わすと、固有関数 $|\pm\rangle$ と固有値 $E_{\pm}$ は

$$|+\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |a\rangle + \sin \frac{\theta}{2} |b\rangle \quad E_+ = \sqrt{E^2 + V^2} \quad (6.17a)$$

$$|-\rangle = -\sin \frac{\theta}{2} |a\rangle + \cos \frac{\theta}{2} |b\rangle \quad E_- = -\sqrt{E^2 + V^2} \quad (6.17b)$$

となる。

6.2.2 冪展開

厳密解を摂動について冪展開してみよう。固有エネルギーは V/E 、固有関数は θ の冪で表わすことにする。摂動の二乗まで取ると³

$$E_{\pm} = \pm \left[E + \frac{1}{2} \frac{V^2}{E} - \frac{1}{8} \frac{V^4}{E^3} + \cdots \right] \quad (6.20)$$

³冪展開には

$$\sqrt{1+x} = 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 + \cdots \quad (6.18)$$

$$\cos \theta = 1 - \frac{1}{2}\theta^2 + \frac{1}{24}\theta^4 - \cdots \quad (6.19a)$$

$$\sin \theta = \theta - \frac{1}{6}\theta^3 + \cdots \quad (6.19b)$$

$$\tan \theta = \theta + \frac{1}{3}\theta^3 + \cdots \quad (6.19c)$$

をつかう。

$$|+\rangle \approx \left(1 - \frac{1}{8}\theta^2\right) |a\rangle + \frac{1}{2}\theta |b\rangle \quad (6.21a)$$

$$|-\rangle \approx -\frac{1}{2}\theta |a\rangle + \left(1 - \frac{1}{8}\theta^2\right) |b\rangle \quad (6.21b)$$

$$\frac{V}{E} = \theta + \frac{1}{3}\theta^3 + \dots \quad (6.21c)$$

このあと、摂動 $\mathcal{H}'$ の対角項 E' がもたらす影響と非対角項 V がもたらす影響とを別々に分けて議論する。

摂動の対角項 E'

冪展開の式で $V = 0$ とおくと、残るのは $E = E_0 + E'$ に含まれる摂動の対角項 E' だけで、エネルギー固有値と固有関数は

$$E_{\pm} = \pm E_0 \pm E' \quad (6.22a)$$

$$|+\rangle = |a\rangle \quad |-\rangle = |b\rangle \quad (6.22b)$$

波動関数に変化はなく、固有エネルギーに元の固有状態における摂動の期待値、 $\langle a|\mathcal{H}'|a\rangle = E'$ と $\langle b|\mathcal{H}'|b\rangle = -E'$ 、の補正が加わるのみ。摂動による補正 E' は正負どちらもあり得るが、もともと摂動なので無摂動系のエネルギー準位を逆転させるほど大きくはない。つまり $|E'| < E_0$ と仮定している。

摂動の非対角項 V

今度は対角項 E' をゼロとおき、非対角項 V だけを残してみよう。

固有エネルギーについてまず分ることは、厳密解の式 $\sqrt{E_0^2 + V^2}$ から明らかのように、状態 $|a\rangle$ と $|b\rangle$ との間に相互作用 V が存在すれば、二つの状態のエネルギー差は必ず大きくなるということである。つまり、もともとエネルギーが高かった状態はますます高エネルギーとなり、もともとエネルギーが低かった状態はますます低エネルギーになるということである。

E_0 の代わりに無摂動系の状態と状態のエネルギー差 $E_{ab} = E_a - E_b = 2E_0 > 0$ を使って固有エネルギーの冪展開の式を書くと

$$E_{\pm} = \pm \left[E_0 + \frac{V^2}{E_{ab}} - \frac{V^4}{E_{ab}^3} + \dots \right] \quad (6.23)$$

となる。冪展開すると四次の項の符号が負なので、摂動の結果エネルギー差が必ずしも大きくならないのではないかと不安になるかもしれない。しかし、そもそも摂動 $\mathcal{H}'$ の影響は小さく、ハミルトニアン行列の非対角要素 V は対角要素 E より小さい $V/E < 1$ 、という状況で摂動展開するものだ、と考えればよい。規格完全系での摂動の冪展開の式と対応を付けやすくするた

め、行列要素の添え字が分かる形で書くと、

$$E_+ = E_0 + \frac{\langle a|\mathcal{H}'|b\rangle\langle b|\mathcal{H}'|a\rangle}{E_a - E_b} - \frac{\langle a|\mathcal{H}'|b\rangle\langle b|\mathcal{H}'|a\rangle\langle a|\mathcal{H}'|b\rangle\langle b|\mathcal{H}'|a\rangle}{(E_a - E_b)(E_a - E_b)(E_a - E_b)} + \dots \quad (6.24a)$$

$$E_- = -E_0 + \frac{\langle b|\mathcal{H}'|a\rangle\langle a|\mathcal{H}'|b\rangle}{E_b - E_a} - \frac{\langle b|\mathcal{H}'|a\rangle\langle a|\mathcal{H}'|b\rangle\langle b|\mathcal{H}'|a\rangle\langle a|\mathcal{H}'|b\rangle}{(E_b - E_a)(E_b - E_a)(E_b - E_a)} + \dots \quad (6.24b)$$

となる⁴。

波動関数については、まず θ の二次までの近似では $\tan \theta = \theta$ が成り立つ。また定義から $\tan \theta = V/E_0$ であるが、 E_0 の代わりに $E_{ab} = 2E_0$ を使う。

$$\theta = \frac{V}{E_0} = \frac{2V}{E_{ab}} \quad (6.26)$$

が成り立つ。これを使うと

$$|+\rangle = \left(1 - \frac{V^2}{E_{ab}^2}\right) |a\rangle + \frac{V}{E_{ab}} |b\rangle \quad (6.27a)$$

$$|-\rangle = -\frac{V}{E_{ab}} |a\rangle + \left(1 - \frac{V^2}{E_{ab}^2}\right) |b\rangle \quad (6.27b)$$

行列要素をあらわに書き、摂動論の一般式の形にそろえると、

$$|+\rangle = |a\rangle + |b\rangle \frac{\langle b|\mathcal{H}'|a\rangle}{E_a - E_b} - |a\rangle \frac{\langle a|\mathcal{H}'|b\rangle\langle b|\mathcal{H}'|a\rangle}{(E_a - E_b)(E_a - E_b)} \quad (6.28a)$$

$$|-\rangle = |b\rangle + |a\rangle \frac{\langle a|\mathcal{H}'|b\rangle}{E_b - E_a} - |b\rangle \frac{\langle b|\mathcal{H}'|a\rangle\langle a|\mathcal{H}'|b\rangle}{(E_b - E_a)(E_b - E_a)} \quad (6.28b)$$

となる⁵。

⁴最後の四次の項は摂動の一般論の三次の波動関数の補正の式

$$|3\rangle = \sum_{m \neq 0} |m\rangle \left[\frac{\langle m|\mathcal{H}'|2\rangle}{E_0 - E_m} - \frac{E_1 \langle m|2\rangle}{E_0 - E_m} - \frac{E_2 \langle m|1\rangle}{E_0 - E_m} \right] \quad (6.25)$$

の第三項に由来している。

⁵最後の項は摂動の二次の補正のようにも見えるが、零次の波動関数の成分のノルムの補正と解釈すべきで、摂動の一般論では考慮していないので、一般論の結果の式の中に対応する項はない。

第7章 分子間力

気体を液体に凝集させる分子間の引力相互作用について詳しく考えてみよう。遠距離で働く引力の代表的なものを表 7.1 に挙げた。それぞれのタイプは異なった距離依存性を持っている。以下、分子間の静電相互作用の多極子展開と、量子力学の摂動論を使って分子間力を理解していこう。注目すべきは、中性で電荷の偏りが無い (双極子を持たない) 分子の間にも引力相互作用が働いていることである。この中性無極性分子間の引力は「分散力」と呼ばれており、その起源を理解することがこの章の目標である。

7.1 分子間静電相互作用エネルギーの多極子展開

分子は複数の原子核と電子からなる点電荷の集団である。分子間の相互作用は、二つの点電荷の集団の間の静電引力が起源になっているはずである。一番目の電荷の集団 (分子) を添え字 i 、二番目を j で表わし、二つの集団の距離を R とすると (図 7.1)、二つの集団の間の静電エネルギーは

$$V = \sum_i \sum_j \frac{e_i e_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R} + \mathbf{r}_j|} \quad (7.1)$$

$$\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i) \quad (7.2a)$$

$$\mathbf{r}_j = (\xi_j, \eta_j, \zeta_j) \quad (7.2b)$$

と表わされる。これを、1 番目の集団がつくるポテンシャル

$$\phi(\mathbf{R}) = \sum_i \frac{e_i}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} \quad (7.3)$$

表 7.1: 分子間相互作用エネルギー

相互作用の型	エネルギーの 距離依存性	代表的な値 (kcal/mol)	注
イオン-イオン	$1/r$	250	
イオン-双極子	$1/r^2$	15	
双極子-双極子	$1/r^3$	2	静止した極性分子間
分散力 (London 力)	$1/r^6$	2	中性無極性分子間

におかれた第二の集団の静電エネルギー V

$$V = \sum_j e_j \phi(\mathbf{R} + \mathbf{r}_j) \quad (7.4)$$

という二段階に分けて考える。 r_i 、 r_j が R より小さいとして Taylor 展開すると、多極子間の相互作用の形に書き下せることがわかる。

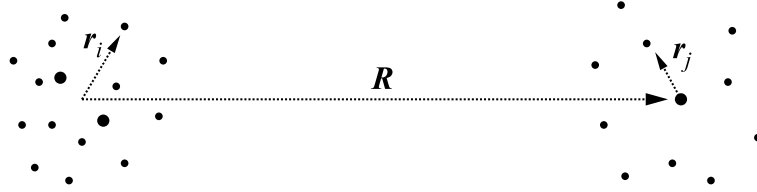


図 7.1: 原子・分子間の静電相互作用

7.1.1 多変数関数の Taylor 展開

一般式 まず準備として多変数関数の Taylor 展開の一般式からはじめよう。 n 個の変数、 $x_1, x_2, \dots, x_n$ をまとめてベクトル $\mathbf{x}$ と書くとき、

$$\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (7.5)$$

n 変数関数 $f(\mathbf{x})$ の Taylor 展開は、

$$\begin{aligned} f(\mathbf{x} + \mathbf{d}) &= f(\mathbf{x}) + \frac{1}{1!} \left(d_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + d_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + \dots + d_n \frac{\partial}{\partial x_n} \right) f(\mathbf{x}) \\ &\quad + \frac{1}{2!} \left(d_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + d_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + \dots + d_n \frac{\partial}{\partial x_n} \right)^2 f(\mathbf{x}) \\ &\quad + \dots \\ &\quad + \frac{1}{k!} \left(d_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + d_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + \dots + d_n \frac{\partial}{\partial x_n} \right)^k f(\mathbf{x}) \\ &\quad + \dots \end{aligned} \quad (7.6)$$

である。 n 個の変数に関する偏微分をベクトル $\mathbf{D}$

$$\mathbf{D} = \left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial x_n} \right) \quad (7.7)$$

で表すことにすると、Taylor 展開の表式は

$$f(\mathbf{x} + \mathbf{d}) = f(\mathbf{x}) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} (\mathbf{d} \cdot \mathbf{D})^k f(\mathbf{x}) \quad (7.8)$$

とまとめられる。

三次元空間の関数 さてここで三次元の空間座標の関数、すなわち $n = 3$ の三変数関数を考えよう。このとき先ほどの $\mathbf{D}$ はナブラ ∇ に等しい。したがって Taylor 展開は

$$\begin{aligned} f(\mathbf{x} + \mathbf{d}) &= f(\mathbf{x}) + (\mathbf{d} \cdot \nabla) f(\mathbf{x}) + \frac{1}{2} (\mathbf{d} \cdot \nabla)^2 f(\mathbf{x}) + \cdots \\ &= f(\mathbf{x}) + \sum_{\alpha=1}^3 d_{\alpha} \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_{\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 d_{\alpha} \frac{\partial^2 f(\mathbf{x})}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} d_{\beta} + \cdots \\ &= f(\mathbf{x}) + \mathbf{d} \cdot \nabla f(\mathbf{x}) + \frac{1}{2} \mathbf{d}^t (\mathbf{H} f(\mathbf{x})) \mathbf{d} + \cdots \end{aligned} \quad (7.9)$$

となる。二次の項に現れる行列 $\mathbf{H} f(\mathbf{x})$ は f のヘッセ行列と呼ばれる。

$$\mathbf{H} f(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_3} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_3} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_3 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_3 \partial x_2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_3^2} \end{pmatrix} \quad (7.10)$$

7.1.2 静電ポテンシャルの多極子展開

さて、片方の分子の点電荷の集団が遠方につくる静電ポテンシャル

$$\phi(\mathbf{R}) = \sum_i \frac{e_i}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} \quad (7.11a)$$

$$\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i), \quad r_i \ll R \quad (7.11b)$$

の Taylor 展開に取りかかろう。まず i 番目の荷電粒子一個に着目し、その距離因子 $1/|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|$ に式 7.1.1 を適用すると

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} &= \frac{1}{R} - \mathbf{r}_i \cdot \nabla \frac{1}{R} + \frac{1}{2} \mathbf{r}_i^t \mathbf{H} \left(\frac{1}{R} \right) \mathbf{r}_i \\ &= \frac{1}{R} - \sum_{\alpha=1}^3 x_{i,\alpha} \frac{\partial}{\partial X_{\alpha}} \frac{1}{R} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 x_{i,\alpha} \frac{\partial^2}{\partial X_{\alpha} \partial X_{\beta}} \frac{1}{R} x_{i,\beta} + \cdots \end{aligned}$$

と書ける。この距離因子に粒子の電荷 e_i を掛けあわせ、分子に属する全ての荷電粒子について和を取ったものが分子が作り出す静電ポテンシャルである。

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{R}) &= \sum_i \frac{e_i}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} \\ &= \sum_i e_i \frac{1}{R} - \sum_i e_i \mathbf{r}_i \cdot \nabla \frac{1}{R} + \frac{1}{2} \sum_i e_i \mathbf{r}_i^t \mathbf{H} \left(\frac{1}{R} \right) \mathbf{r}_i + \cdots \end{aligned} \quad (7.12a)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_i e_i \frac{1}{R} - \sum_{\alpha=1}^3 \sum_i e_i x_{i,\alpha} \frac{\partial}{\partial X_{\alpha}} \frac{1}{R} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^3 \sum_i e_i x_{i,\alpha} x_{i,\beta} \frac{\partial^2}{\partial X_{\alpha} \partial X_{\beta}} \frac{1}{R} \\ &+ \cdots \end{aligned} \quad (7.12b)$$

ここで $1/R$ の X_α に関する一階と二階の偏微分は

$$\frac{\partial}{\partial X_\alpha} \frac{1}{R} = -\frac{X_\alpha}{R^3} \quad (7.13a)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial X_\alpha \partial X_\beta} \frac{1}{R} = \frac{3X_\alpha X_\beta}{R^5} - \frac{1}{R^3} \delta_{\alpha\beta} \quad (7.13b)$$

である。一階の偏微分には x, y, z の三成分がある。二階の偏微分については、 $1/R$ のヘッセ行列は9個の要素を持つが、独立な変数の数は5個である。これは以下のようにして確かめられる。まず、二個の変数による二階の偏微分は微分する変数の順番に依らないので、ヘッセ行列が対称行列であることが分かる。従ってヘッセ行列は対角要素を表わすのに3個、非対角要素を表わすのに3個、計6個の独立変数を必要とする。しかしヘッセ行列の3個の対角要素の和、すなわち対角和に注目すると

$$\sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial X_\alpha^2} \frac{1}{R} = \frac{3}{R^5} \sum_{\alpha=1}^3 X_\alpha^2 - \frac{3}{R^3} = 0 \quad (7.14)$$

という関係が常に成り立っている。このため、対角成分を表わす独立変数は1個減って2個となり、非対角要素と併せると $1/R$ のヘッセ行列を表わす独立変数の数は合計5個であることが分かる。

さて、分子を構成する荷電粒子の電荷 e_i と位置 $\mathbf{r}_i$ にかかわる部分をまとめると、 $\phi(\mathbf{R})$ は次の形になる。

$$\phi(\mathbf{R}) = q \frac{1}{R} - \sum_{\alpha} p_{\alpha} \frac{\partial}{\partial X_{\alpha}} \frac{1}{R} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \theta_{\alpha\beta} \frac{\partial^2}{\partial X_{\alpha} \partial X_{\beta}} \frac{1}{R} + \cdots \quad (7.15)$$

ここで、

$$\text{総電荷} \quad q = \sum_i e_i \quad (7.16a)$$

$$\text{双極子モーメント} \quad p_1 = \sum_i e_i x_i, \quad p_2 = \sum_i e_i y_i \quad \text{etc.} \quad (7.16b)$$

$$\text{四極子モーメント} \quad \theta_{11} = \sum_i e_i x_i^2, \quad \theta_{12} = \sum_i e_i x_i y_i, \quad \text{etc.} \quad (7.16c)$$

である。

7.1.3 静電ポテンシャル中の多極子の静電エネルギー

次に第二の点電荷の集合を考え、第一の集団との相互作用を求める。第一の集団がつくる静電ポテンシャル $\phi(\mathbf{R})$ による第二の集団の静電エネルギー V は

$$V = \sum_j e_j \phi(\mathbf{R} + \mathbf{r}_j) \quad (7.17a)$$

$$\mathbf{r}_j = (\xi_j, \eta_j, \zeta_j), \quad r_j \ll R \quad (7.17b)$$

これを Taylor 展開すると、

$$\begin{aligned} V &= \sum_j e_j \phi(\mathbf{R}) + \sum_j e_j \left(\xi_j \frac{\partial}{\partial X} + \eta_j \frac{\partial}{\partial Y} + \zeta_j \frac{\partial}{\partial Z} \right) \phi(\mathbf{R}) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_j e_j \left(\xi_j^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \cdots + 2\eta_j \zeta_j \frac{\partial^2}{\partial Y \partial Z} + \cdots \right) \phi(\mathbf{R}) + \cdots \\ &= \left\{ q' + \sum_{\alpha} p'_{\alpha} \frac{\partial}{\partial X_{\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \theta'_{\alpha\beta} \frac{\partial^2}{\partial X_{\alpha} \partial X_{\beta}} + \cdots \right\} \phi(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (7.18)$$

となる。ここで、 q' , p'_{α} , $\theta'_{\alpha\beta}$ は第二の集団の電荷、双極子モーメント、四極子モーメントである。それぞれの極子の項で静電ポテンシャル $\phi(\mathbf{R})$ の微分が何階かに注意すると、総電荷 q' の静電エネルギーは静電ポテンシャルに比例し、双極子 p'_{α} の静電エネルギーはポテンシャルの微分、即ち電場に比例し、四極子 $\theta'_{\alpha\beta}$ の静電エネルギーは電場勾配に比例する。さて、静電ポテンシャル $\phi(\mathbf{R})$ に第一の集団のつくるポテンシャルの式を代入すると、二つの電荷集団の間の静電相互作用のエネルギーが求まり、

$$V = qq' \frac{1}{R} + \sum_{\alpha} \left(qp'_{\alpha} - p_{\alpha} q' \right) \frac{\partial}{\partial X_{\alpha}} \frac{1}{R} - \sum_{\alpha} \sum_{\beta} p_{\alpha} p'_{\beta} \frac{\partial^2}{\partial X_{\alpha} \partial X_{\beta}} \frac{1}{R} + \cdots \quad (7.19)$$

と表わされる。各項は、電荷同士 V_{c-c} 、電荷と双極子 V_{c-d} 、双極子-双極子 V_{d-d} 、 $\cdots$ の相互作用を表わしている。微分の結果を具体的に書き表すと、

$$V = V_{c-c} + V_{c-d} + V_{d-d} + \cdots \quad (7.20)$$

$$V_{c-c} = \frac{1}{R} qq' \quad (7.21a)$$

$$V_{c-d} = \frac{1}{R^2} \left\{ \frac{(\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}) q' - q(\mathbf{p}' \cdot \mathbf{R})}{R} \right\} \quad (7.21b)$$

$$V_{d-d} = \frac{1}{R^3} \left\{ \mathbf{p} \cdot \mathbf{p}' - 3 \frac{(\mathbf{p} \cdot \mathbf{R})(\mathbf{p}' \cdot \mathbf{R})}{R^2} \right\} \quad (7.21c)$$

となる。

7.1.4 摂動論による扱い

ここで求めた分子間の静電相互作用エネルギー V を摂動として量子力学の摂動計算から相互作用の大きさを計算してみよう。まずそのために、低次のエネルギーと波動関数の摂動展開を思い出しておく。

波動関数の1次の補正は

$$|1\rangle = \sum_{i \neq a} |E_i^0\rangle \frac{\langle E_i^0 | V | 0 \rangle}{\epsilon_0 - E_i^0} \quad (7.22)$$

エネルギーの1次と2次の補正は

$$\epsilon_1 = \langle 0 | V | 0 \rangle \quad (7.23a)$$

$$\epsilon_2 = \sum_{i \neq a} \frac{\langle 0 | V | E_i^0 \rangle \langle E_i^0 | V | 0 \rangle}{\epsilon_0 - E_i^0} \quad (7.23b)$$

であった。

分子間力：1次摂動 分子1の下から i 番目のエネルギー固有値を E_{1i}^0 、その固有状態を表わす波動関数を ψ_i とし、分子2の下から j 番目のエネルギー固有値を E_{2j}^0 、その固有状態を表わす波動関数を ϕ_j とする。基底状態は添え字 i または j が0とする。分子間の静電相互作用が無いとした無摂動系 ($V=0$) では、分子間距離 R が大きくて二つの分子の電子雲に重なりはなく、系全体の波動関数は二つの分子の波動関数の積で表わされる。1次摂動によるエネルギー変化は

$$\Delta E_1 = \langle \psi_0 \phi_0 | V | \psi_0 \phi_0 \rangle \quad (7.24)$$

これは無摂動系、すなわち分子間相互作用の影響を受けない孤立分子の波動関数での相互作用の期待値である。したがって、 q や p の期待値がゼロでなく、分子それ自体が電荷や双極子モーメントを持つ場合に働く相互作用である。表7.1に挙げた分子間引力のうち、

- イオン-イオン相互作用は V_{c-c} の一次摂動で距離依存性は $1/R$
- イオン-双極子相互作用は V_{c-d} の一次摂動で距離依存性は $1/R^2$
- 双極子-双極子相互作用は V_{d-d} の一次摂動で距離依存性は $1/R^3$

であることが分かる。

分散力：二次摂動 中性無極性分子間の相互作用を考えよう。電荷、双極子とも期待値を持たないので、一次摂動はゼロである。エネルギーの二次摂動は、 $\langle 0 | V | 1 \rangle$ の表式から分かるように、摂動のために波動関数が変化したこと (波動関数の一次摂動 $|1\rangle$) によるエネルギー変化である。いまの場合の摂動は

分子間の静電相互作用であり、それが孤立分子の波動関数を少し変化させる。しかし、分子全体の電荷は変化しない。中性分子の総電荷の演算子 $q = \sum_i e_i$ はどのような固有関数を左右から挟んでもその行列要素はゼロである。したがって、 V_{c-c} と V_{c-d} は波動関数の摂動に寄与しない。一方、双極子・双極子相互作用 V_{d-d} は無極性分子の波動関数に影響を与えて双極子を誘起することができる。双極子の演算子 $p_x = \sum_i e_i x_i$ は分子の基底状態についての期待値はゼロであるが、座標の演算子 x_i を含むため、基底状態とそれ以外の状態で挟んだとき非対角要素がゼロでない可能性があるからである。 V_{d-d} による波動関数の一次の補正は

$$|1\rangle = \sum_{i \neq 0} \sum_{j \neq 0} |\psi_i \phi_j\rangle \frac{\langle \psi_i \phi_j | V_{d-d} | \psi_0 \phi_0 \rangle}{\epsilon_{10} - E_{1i}^0 + \epsilon_{20} - E_{2j}^0} \quad (7.25)$$

である。これによって両方の分子に双極子が誘起されるから、エネルギーの二次の補正は V_{d-d} の行列要素 $\langle 0 | V_{d-d} | 1 \rangle$ であり、

$$\Delta E_2 = \sum_{i \neq 0} \sum_{j \neq 0} \frac{\langle \psi_0 \phi_0 | V_{d-d} | \psi_i \phi_j \rangle \langle \psi_i \phi_j | V_{d-d} | \psi_0 \phi_0 \rangle}{\epsilon_{10} - E_{1i}^0 + \epsilon_{20} - E_{2j}^0} \quad (7.26)$$

と表される。二次摂動エネルギーの計算には、分子の全ての状態のエネルギーと波動関数の知識が必要になる。現実には不可能なので、中性原子のような球対称な分子を仮定して大胆な近似を入れて計算を進めると、分極率 α とイオン化ポテンシャル I を使った London の式

$$\Delta E = -\frac{3}{2} \frac{1}{R^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \alpha_1 \alpha_2 \quad (7.27)$$

に到達する。

この誘起双極子・誘起双極子相互作用は分散力、あるいは London 力と呼ばれ、 V_{d-d} の二次摂動であるから距離依存性は $1/R^6$ である。

分散力が働く例としては、アルゴンのような中性原子を思い浮かべると良い。電荷分布の時間平均は球対称でも瞬間では分布は偏っている。しかし、瞬間の双極子同士が引力を生ずると考えてはならない。それは引力と等しく反発力を生じるからである。基底状態の波動関数での双極子の期待値はゼロであるが、基底状態のある瞬間を見れば、電荷分布が偏っていることに対応する。したがって、エネルギーの一次の補正はゼロである。しかし、基底状態で存在する瞬間的双極子は、となりの分子に双極子を誘起する。これが波動関数の一次補正である。互いの瞬間的双極子が誘起しあった、誘起双極子同士の間には引力が働き、これがエネルギーの二次補正に対応している。

7.2 Lennard-Jones ポテンシャル

電荷を持たない無極性分子間に働く引力ポテンシャルは、分子間距離 R の 6 乗の依存性を持つことが分かった。近距離で働く反発ポテンシャルは急峻に立ち上がり、大きな反発力を生む。反発は二つの分子の電子の波動関数の裾が重なり合うことから生じているので、分子間距離 R に関して指数関数的に振舞うと考えられる。しかし、実際の計算に用いられる代表的なポテンシャルは、引力を二乗した 12 乗の依存性を持つ。イギリス Bristol 大学の理論家 John Lennard-Jones (1894-1954) が 1931 年に提唱したこのポテンシャルは二つのパラメータ、 ϵ と σ を持つ。

$$V(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (7.28)$$

パラメータ ϵ はポテンシャルの引力の深さ (無限遠を 0 としたときのポテンシャルの最小値)、 σ は分子の大きさ (余剰エネルギーが無いときの最近接距離で、ポテンシャルの x 切片がそれにあたる) を表す。

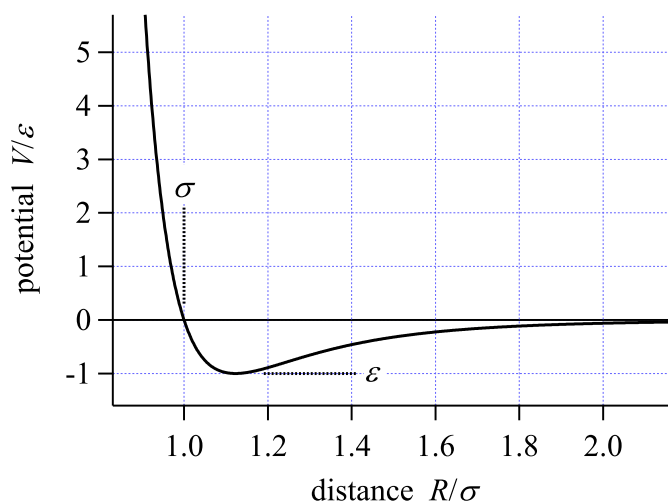


図 7.2: Lennard-Jones ポテンシャル

7.3 一次元空間における分子間相互作用と van der Waals 力

van der Waals 力の二次摂動による表式は大変込み入った複雑なものである。ここでは思い切って簡単化した系、すなわち一次元空間の 2 個の一電子原子について、静電相互作用の多極子展開と摂動による原子間力の表現を考えてみよう。

7.3.1 一次元空間での原子間力

2 個の原子は一定の核間距離 X を保ち、それぞれの原子核から測った座標が x と ξ の位置に電子を一個持っている。4 個の荷電粒子からなるこの系の静電エネルギー V は

$$V = -\frac{e^2}{|x|} - \frac{e^2}{|\xi|} + \frac{e^2}{X} + \frac{e^2}{|-x + X + \xi|} \quad (7.29)$$

と表わされる。引力を表わす最初の二項は、2 個の原子を成り立たせている原子核と電子の引力を表わす。斥力のうち核間反発の項 e^2/X は、原子核が動かないとしているのでエネルギーの原点を上下させるだけの定数に過ぎない。残った電子間反発の項 $e^2/|-x + X + \xi|$ を、左の原子核から位置 x の場所にいる電子がつくるポテンシャル

$$\phi(X) = \frac{e}{|X - x|} \quad (7.30)$$

におかれた第二の電子の静電エネルギー V

$$V = e\phi(X + \xi) \quad (7.31)$$

という二段階に分けて考える。 x, ξ が X に比べて十分小さいとして Taylor 展開すれば、多極子間の相互作用の形の表現を得る。

一変数関数の Taylor 展開 x を引数とする一変数関数 $f(x)$ の Taylor 展開は、

$$\begin{aligned} f(x + \delta) &= f(x) + \frac{\delta}{1!} \frac{d}{dx} f(x) + \frac{\delta^2}{2!} \frac{d^2}{dx^2} f(x) + \cdots + \frac{\delta^k}{k!} \frac{d^k}{dx^k} f(x) + \cdots \\ &= f(x) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\delta^k}{k!} \frac{d^k}{dx^k} f(x) \end{aligned} \quad (7.32)$$

で与えられる。

静電ポテンシャルの多極子展開 左側の電子が遠方につくる静電ポテンシャル

$$\frac{e}{|X-x|}, \quad |x| \ll X \quad (7.33)$$

の中の距離因子 $1/|X-x|$ を Taylor 展開すると

$$\frac{1}{|X-x|} = \frac{1}{|X|} - x \frac{d}{dx} \frac{1}{|X|} + \frac{x^2}{2} \frac{d^2}{dx^2} \frac{1}{|X|} + \dots$$

と書けるので、原子核による一定の寄与とあわせて左側の原子が作り出す静電ポテンシャルは、

$$\begin{aligned} \phi(X) &= -\frac{e}{|X|} + \frac{e}{|X-x|} \\ &= -ex \frac{d}{dx} \frac{1}{|X|} + \frac{ex^2}{2} \frac{d^2}{dx^2} \frac{1}{|X|} + \dots \end{aligned} \quad (7.34)$$

を得る。ここで $1/|X|$ の x に関する一階と二階の微分は

$$\frac{d}{dx} \frac{1}{|X|} = -\frac{1}{|X|^2} \frac{X}{|X|} \quad (7.35a)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \frac{1}{|X|} = \frac{3X^2}{|X|^5} - \frac{1}{|X|^3} = \frac{2}{|X|^3} \quad (7.35b)$$

である。扱っている原子は中性原子なので電荷を持たず、瞬間的な双極子モーメント ex や四極子モーメント ex^2 を持つ。

静電ポテンシャル中に置かれた多極子の静電エネルギー 次に第二の原子と第一の原子との相互作用を考える。第一の原子がつくる静電ポテンシャル $\phi(X)$ による第二の原子の静電エネルギー V は

$$V = e\phi(X) - e\phi(X+\xi), \quad |\xi| \ll |X| \quad (7.36)$$

これを Taylor 展開すると、

$$V = (e-e)\phi(X) + e\xi \frac{d}{dx} \phi(X) + \frac{e\xi^2}{2} \frac{d^2}{dx^2} \phi(X) + \dots \quad (7.37)$$

となる。第二の原子も電荷を持たず、瞬間的な双極子モーメント $e\xi$ や四極子モーメント $e\xi^2$ を持つ。これに第一の原子のつくるポテンシャルの式を代入すると、2個の原子間の静電相互作用のエネルギーは

$$V = -(ex)(e\xi) \frac{d^2}{dx^2} \frac{1}{|X|} + \dots = -\frac{2e^2 x \xi}{|X|^3} + \dots = V_{d-d} + \dots \quad (7.38)$$

と双極子-双極子相互作用を表わす項 V_{d-d} から冪展開が始まる。

7.3.2 一次元空間の一電子原子間の van der Waals 力

一次元空間で簡単になった分子間相互作用の式を使って van der Waals 力を導いてみよう。なるべく簡単にするために、相互作用するのは二個の異なる種類の一電子原子とする。十分に離れた水素原子と重水素原子の間に働く相互作用を考えるようなもので、現実にはありえない系だが波動関数とエネルギーに摂動による補正が加わる様子を理解できる。

二個の異なる中性一電子原子 現実には安定に存在する単原子は少なくとも 2 個の電子を持っている。電子を複数持つ多電子原子では、電子系の波動関数が Fermi 統計の要請を満たし、任意の二個の電子の交換に関して波動関数が反対称でなければならない。こうしたことを考慮しなくて済むように、異種の単電子原子二個の系を扱うことにする。異種原子としたのは同種原子二個だと出発の無摂動状態が縮重するからである。

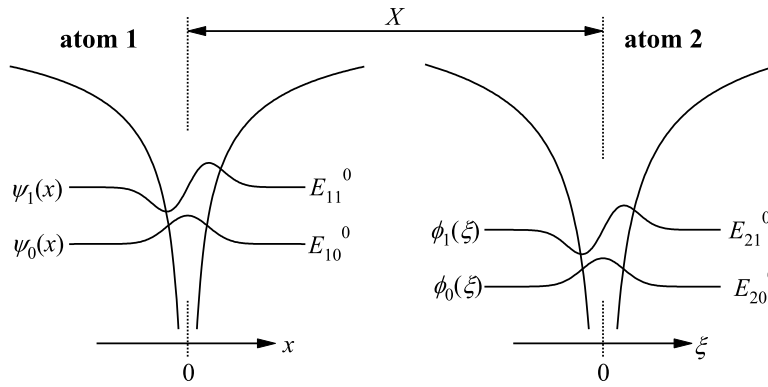


図 7.3: 二個の一電子原子

波動関数の一次の補正 二個の原子ともエネルギーが最低の基底状態にあるとし、原子間相互作用が与える影響を波動関数の一次摂動、エネルギーの二次摂動の順に調べていく。このとき、摂動に参加する状態としては、エネルギー的に一番近い第一励起状態のみを考えることにする。原子 1 の基底状態の波動関数を $\psi_0(x)$ 、エネルギー固有値を E_{10}^0 、第一励起状態の波動関数 $\psi_1(x)$ 、エネルギー固有値を E_{11}^0 と表わす。原子 2 についても同様に、基底状態と第一励起状態の波動関数を $\phi_0(\xi)$ と $\phi_1(\xi)$ 、エネルギー固有値を E_{20}^0 と E_{21}^0 と表わす。摂動がないときの系全体の波動関数は二つの原子の基底状態の積で表わされる。

$$|0\rangle = |\psi_0\phi_0\rangle, \quad \epsilon_0 = E_{10}^0 + E_{20}^0 \quad (7.39)$$

波動関数の一次の補正は

$$|1\rangle = \sum_{i=0}^1 \sum_{j=0}^1 |\psi_i \phi_j\rangle \frac{\langle \psi_i \phi_j | V_{d-d} | \psi_0 \phi_0 \rangle}{E_{10}^0 - E_{1i}^0 + E_{20}^0 - E_{2j}^0} \quad (7.40)$$

ただし、 $i = j = 0$ は除く。ここに現れる相互作用は

$$V_{d-d} = -\frac{2}{|X|^3} pp' \quad (7.41)$$

である。双極子演算子、 $p = ex$ と $p' = e\xi$ の基底状態と励起状態の間の非対角要素がゼロでない値を持ち得る。

$$\langle \psi_1 | p | \psi_0 \rangle = e \int \psi_1^*(x) x \psi_0(x) dx = \mu_{10} (> 0) \quad (7.42a)$$

$$\langle \phi_1 | p' | \phi_0 \rangle = e \int \phi_1^*(\xi) \xi \phi_0(\xi) d\xi = \mu'_{10} (> 0) \quad (7.42b)$$

波動関数を実数にとり位相 (符号) を図 7.3 のようにとると、これらの積分の値は正になる。これによる摂動のゼロでない行列要素は、双極子-双極子相互作用を両原子の励起状態で挟んだもののみである。

$$\langle \psi_1 \phi_1 | V_{d-d} | \psi_0 \phi_0 \rangle = -\frac{2\mu_{10}\mu'_{10}}{|X|^3} (< 0) \quad (7.43)$$

結局波動関数の一次の補正は次の一項のみと分かる。

$$\begin{aligned} |1\rangle &= |\psi_1 \phi_1\rangle \frac{\langle \psi_1 \phi_1 | V_{d-d} | \psi_0 \phi_0 \rangle}{E_{10}^0 - E_{11}^0 + E_{20}^0 - E_{21}^0} \\ &= |\psi_1 \phi_1\rangle \frac{2\mu_{10}\mu'_{10}}{|X|^3 (E_{11}^0 + E_{21}^0 - E_{10}^0 - E_{20}^0)} \end{aligned} \quad (7.44)$$

この補正の波動関数の係数は正である。図 7.4 に零次の波動関数と一次補正の波動関数、そして両者の和を示す。零次の波動関数との和を考えると、瞬間瞬間の双極子が直線上で同じ向きで生じる確率が増えるように働いていることが分かる。相互作用しあう電子の間に相関が生じた、という言い方もできる。

エネルギーの二次の補正 エネルギーの二次摂動による補正は摂動 V の、波動関数の一次補正 $|1\rangle$ と零次の波動関数 $|0\rangle$ の間の行列要素 $\langle 0 | V_{d-d} | 1 \rangle$ である。今の場合、具体的には

$$\Delta E_2 = \frac{4|\mu_{10}|^2 |\mu'_{10}|^2}{|X|^6 (E_{11}^0 + E_{21}^0 - E_{10}^0 - E_{20}^0)} \quad (7.45)$$

と表される。エネルギーの二次補正は摂動の行列要素に関する二次式になり、分子間距離 R に対する依存性は $1/R^6$ となることが分かる。基底状態の補正では、分母のエネルギー差の項が全て負なので、基底状態に対するエネルギー補正は必ず負、つまり生じる分子間力は引力である。

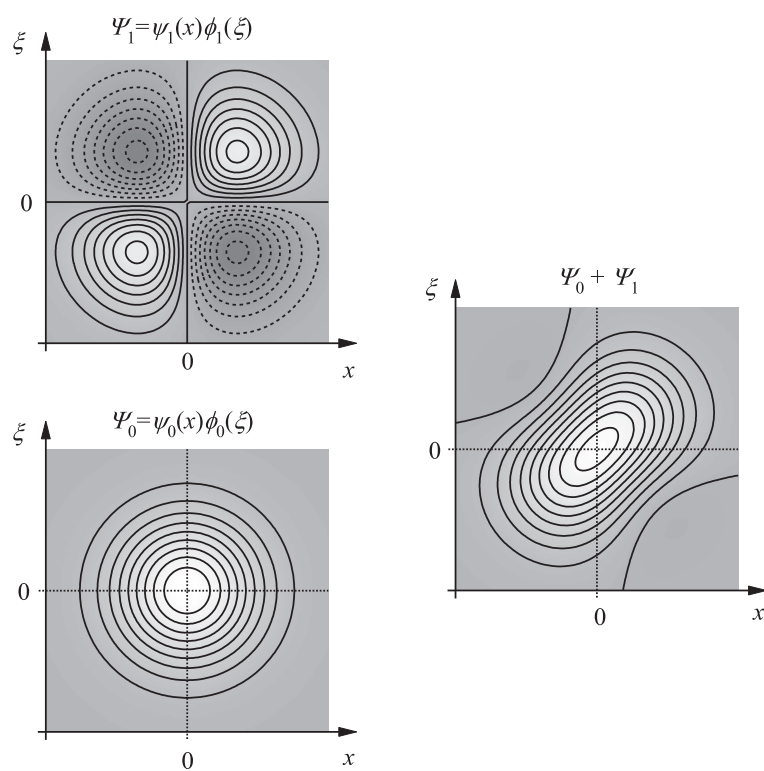


図 7.4: 零次の波動関数 Ψ_0 、一次補正の波動関数 Ψ_1 と両者の和

第8章 共役分子の分子軌道法

これまでたかだか二原子分子までの小さな分子について、電子状態と化学結合、原子核の相対運動である振動と分子全体の重心周りの回転について議論し、分子という多体問題をどう解きほぐしていくかを見てきた。主に扱った水素分子 H_2 は電子数が2個の4粒子系である。

ここでは一転して二原子分子よりも遥かに大きな分子について、出来るだけ簡単なモデルを立てることを考える。具体的には共役分子と呼ばれる平面状の有機分子の π 電子系に対する Hückel 法について、一次元井戸中の自由粒子や、次章では一次元結晶中の非局在電子と比較しながら議論する。Hückel 法は実質上パラメーターを一個しか持たない単純なモデルであるにもかかわらず、共役分子の芳香族性という根本的な性質を説明できるということは、そのモデルが π 電子系の本質を見事に抽出していることを意味する。

8.1 視覚と retinal

共役分子として、炭素数が20個の視物質である retinal を取り上げる。視覚のプロセスは網膜の中にあるレチナールが光を吸収して形を変えることが引き金になっている。従ってレチナールの吸収する光が目で見ることができる可視光 (400 - 700 nm) である。

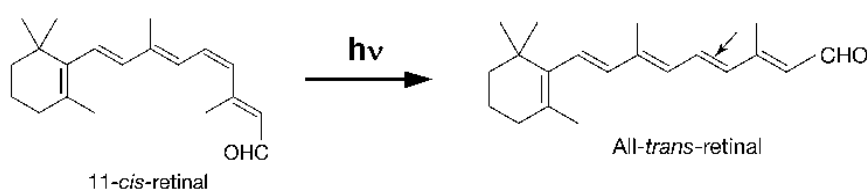


図 8.1: レチナール分子の可視光による構造変化

retinal の分子式は $C_{20}H_{28}O$ で原子核の数は49個、156個の電子を従え、全部で205粒子から成る。レチナールの電子遷移について考えよう。光吸収に関わっているのは、一列に並んだ炭素原子10個に広がった共役 π 電子系である。共役系とは炭素原子が平面上で結合角120度で並んでいる系のことで、構造式では炭素間に一重結合と二重結合が交互に並ぶ。共役系が広がる

分子面に x 軸と y 軸を、分子面に垂直に z 軸をとることにすると、各炭素原子には分子面に垂直な $2p_z$ に電子が1個あり。分子面内の $2p_x$ と $2p_y$ 軌道は、 $2s$ 軌道も含めて平面内に 120 度ずつ離れて3個の等価な σ 軌道¹、いわゆる sp^2 混成軌道をつくる。これに対し面外の $2p_z$ 軌道は、軌道の対称軸が常に結合軸と垂直なので π 軌道である。 π 軌道は分子面上側と下側で符号が違うが、 σ 記号は符号を変えない。この対称性の違いのために、 π 軌道は σ 軌道と混じり合わない。また、同じ $2p$ 軌道由来でも、隣り合う軌道の重なりは π 軌道同士の重なりが σ 軌道同士の重なりより小さいので、 π 軌道がつくる結合の方が σ 軌道がつくる結合より弱い。このため、分子中の電子による光子の吸収のうちいちばん波長の長い光のエネルギーを受け取るのが π 電子である。光による電子状態の遷移エネルギーを知るためには π 電子が占める分子軌道 MO (Molecular Orbital) を知らなければならない。ここでは二つのモデルを取り上げる。

8.2 一次元井戸モデルによる吸収波長の計算

まず最も簡単なモデルを立てよう。 π 電子は共役な炭素原子の並びに沿って動き回るので、 π 電子が動き回る領域、すなわち共役な炭素原子鎖を一次元井戸で近似する。 π 電子系には炭素原子の各々から1個の電子が供給されるので、retinal の場合、炭素原子10個分の長さの一次元井戸の中に π 電子が10個入っている。

長さ L の一次元井戸の中の電子のシュレディンガー方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi_n(x) = E_n \psi_n(x) \quad (8.1)$$

$$V(x) = 0 \quad 0 \leq x \leq L \quad (8.2a)$$

$$V(x) = \infty \quad x < 0, L < x \quad (8.2b)$$

で与えられる。この方程式の固有関数 ψ_k とエネルギー固有値 E_k は

$$\psi_k(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{k\pi x}{L}\right) \quad (8.3)$$

$$E_k = \frac{k^2 \hbar^2}{8mL^2} \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (8.4)$$

である。ここで n は離散的な固有状態を区別する量子数で、固有エネルギーの低い順から $n = 1, 2, 3, \dots$ となっている。

¹ σ 軌道は結合軸周りに一周したときに波動関数の節がないもの、 π 軌道は結合軸を含む節面があり、半周するごとに波動関数の符号が変わるものを指す。この呼び名は、二原子分子の場合の結合軸周りの電子の角運動量に由来する。

これらの固有関数が π 電子が占める分子軌道、すなわち π 軌道になる。10 個の π 電子は Pauli の排他律に従ってエネルギーの低い軌道から順番に詰まっていく。こうして出来上がる電子配置が最も電子系のエネルギーが低い基底状態である。基底状態の次にエネルギーが低い状態は第一励起状態と呼ばれ、電子が詰まっている最もエネルギーの高い軌道 HOMO(最高被占分子軌道 Highest Occupied Molecular Orbital) から電子が入っていない最もエネルギーの低い軌道 LUMO(最低空軌道 Lowest Unoccupied Molecular Orbital) に電子が一個移った電子配置を取る。基底状態と第一励起状態における π 電子の電子配置は

$$\text{基底状態} \quad (\psi_1)_2(\psi_2)_2(\psi_3)_2(\psi_4)_2(\psi_5)_2 \quad (8.5a)$$

$$\text{第一励起状態} \quad (\psi_1)_2(\psi_2)_2(\psi_3)_2(\psi_4)_2(\psi_5)_1(\psi_6)_1 \quad (8.5b)$$

となる。ここでの表記は、たとえば ψ_1 に 2 個、 ψ_2 に 1 個の場合、 $(\psi_1)_2(\psi_2)_1$ と表している。

基底状態と第一励起状態のエネルギー差 ΔE は ψ_5 と ψ_6 のエネルギー差となる。一般化すると、 $2N$ 個の π 電子系の基底状態と第一励起状態のエネルギー差 ΔE は

$$\Delta E = E_{N+1} - E_N = (2N+1) \frac{h^2}{8mL^2} \quad (8.6)$$

で与えられる。

分子は、このエネルギー差に相当する光を吸収して電子遷移を起こすので、 π 電子系の軌道エネルギーが分子の色を決めている。 $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$ の関係から、吸収波長を L 、 m 、 h を用いて表わすと、

$$\lambda = \frac{8mcL^2}{(2N+1)h} \quad (8.7)$$

となる。

炭素原子 10 個の鎖長 L は約 1.5 nm である。電子の質量 $m = 9.1 \times 10^{-31}$ kg、プランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34}$ Js より、レチナールの吸収波長は

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{8 \times 9.1 \times 3.0 \times 1.5^2 \times 10^{-31-18+8}}{(2N+1)6.6 \times 10^{-34}} = \frac{4 \times 9.1 \times 2.25}{1.1 \times 11} \times 10^{-7} \\ &= 680 \times 10^{-9} \text{ m} = 680 \text{ nm} \end{aligned} \quad (8.8)$$

となり、用いた一次元井戸という近似の粗さからすると実際の波長(約 500 nm)をよく再現しているといえる。

問 4.1 偶数個の電子 (個数 $2p$) を持つ一次元 π 系について、 ΔE の一般式を p 、 l 、 m 、 h を用いて表わせ。ただし、一次元井戸の大きさは $L = pl$ とする。

8.3 Hückel 分子軌道法

次に、レチナールの π 電子が占める分子軌道 MO (Molecular Orbital) を原子軌道の線形結合 LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital) で考えよう。

分子を構成する i 番目の多電子原子の原子軌道 AO (Atomic Orbital) とは、一個の電子とその他の電子 j とのクーロン反発 $\sum e^2/r_j$ を平均場 $\mathcal{V}_{eff}^i$ で表して得られる一電子の固有関数である。

$$\mathcal{H}_i \phi_i = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Z_i e^2}{R_i} + \mathcal{V}_{eff}^i \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (8.9)$$

ここで R_i は電子と核 i との距離を表す。同様に、分子の中で他の電子との相互作用を平均場で近似して得られるのが分子軌道 MO である。分子軌道に対するハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{MO} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_i \frac{Z_i e^2}{R_i} + V_{eff} \quad (8.10)$$

である。分子の中で一個の電子が感じる他の電子とのクーロン反発の平均場 V_{eff} は分子の構造に依存し、分子の中の一個の原子 i の平均場 $\mathcal{V}_{eff}^i$ とは異なる。そこで

$$V_{eff} = \mathcal{V}_{eff}^i + \mathcal{U}_{eff}^i \quad (8.11)$$

と分けることにすると、MO ハミルトニアン $\mathcal{H}_{MO}$ は

$$\mathcal{H}_{MO} = \mathcal{H}_i - \sum_{j \neq i} \frac{Z_j e^2}{R_j} + \mathcal{U}_{eff}^i \quad (8.12)$$

と書ける。これを原子 i の原子軌道 AO に作用させると、LCAO-MO の考え方では

$$\mathcal{H}_{MO} \phi_i = \epsilon_i \phi_i + \left[- \sum_{j \neq i} \frac{Z_j e^2}{R_j} + \mathcal{U}_{eff}^i \right] \phi_i \quad (8.13a)$$

$$= \epsilon_i \phi_i + \sum_{j \neq i} \beta_{ji} \phi_j \quad (8.13b)$$

となる。つまり、MO ハミルトニアンのうち $\mathcal{H}_i$ 以外の部分の ϕ_i への作用が ϕ_i 以外の AO の線形結合で書けるとするのである。この扱いが妥当かどうかは、線形結合に使われる AO の組 $\{\phi_i\}$ が良いかどうかで決まる² MO ハミル

²なお、ここでは一個の原子に一個の AO しか割り当てていないが、通常多電子原子には複数の AO を割り当てる。たとえばメタン CH_4 の場合、最も簡単な分子軌道の表現には H に 1s、C に 2s、2p_x、2p_y、2p_z を割り当て、合計 8 個の AO で分子軌道を表す。

トニアン $\mathcal{H}_{\text{MO}}$ は、線形結合に使われる AO の総数を N とすると、 N 次元の行列

$$\mathcal{H}_{\text{MO}} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & \beta_{12} & \beta_{13} & \cdots & \beta_{1N} \\ \beta_{21} & \epsilon_2 & \beta_{23} & & \beta_{2N} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \epsilon_3 & & \beta_{3N} \\ \vdots & & & & \vdots \\ \beta_{N1} & \beta_{N2} & \beta_{N3} & \cdots & \epsilon_N \end{pmatrix} \quad (8.14)$$

で表される。この行列を対角化すれば固有ベクトルとして分子軌道 MO、固有値として MO のエネルギーが得られる。

$\mathcal{H}_{\text{MO}}$ の行列要素を如何に求めるかが問題で、戦後計算機が発達していなかった時代にはさまざまな近似や工夫が編み出された。ここではそれより遙か前、1930 年代前半にドイツの Erich A. A. J. Hückel (1896 - 1980) が π 電子系を考察した方法を紹介しよう。Hückel 法では $\mathcal{H}_{\text{MO}}$ の非対角要素を、結合で繋がっている隣の原子との間でだけゼロでないとし、しかもその値を全て同じであるとする。かくして炭素と水素しか含まない共役炭化水素分子に関しては意味のあるパラメータが β 一個となった。

枝分かれなどせず一次元に延びた π 系にこれを適用してみよう。炭素原子に端から順に番号を付けて、炭素の 2p 原子軌道のエネルギーを α 、隣の炭素原子との間だけに残る非対角要素を β とおくと、 $\mathcal{H}_{\text{MO}}$ の行列は

$$\mathcal{H}_{\pi\text{-MO}} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & & 0 & 0 \\ \vdots & & & & & \vdots & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & \beta & \alpha \end{pmatrix} \quad (8.15)$$

となる。

問 4.2 $N = 2$ と $N = 3$ について Hückel MO を求め、吸収する光のエネルギーを β を用いて表せ。

$N = 4$ になると手計算は難しくなる。一次元 N 電子 π 系の Hückel MO(行列 (8.15) の固有ベクトル) の一般解は

$$\psi_k = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{n=1}^N \sin\left(k \frac{\pi}{N+1} n\right) \phi_n, \quad k = 1, 2, 3, \dots, N \quad (8.16)$$

であり、そのエネルギーは

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(k \frac{\pi}{N+1}\right) \quad (8.17)$$

ただし $\beta < 0$ である。

直鎖ポリエンの軌道エネルギー 炭素数 N の直鎖ポリエンの軌道エネルギーの表式 8.17 は図を使って次のように表すことができる。

1. 左右どちらか半分の半径 2β の半円を描く。
2. 中心角 180 度を $N + 1$ 等分し、両端以外の円との交点に印をつける。
3. それぞれの印の高さが、円の中心の高さを α としたときの軌道エネルギーになる。

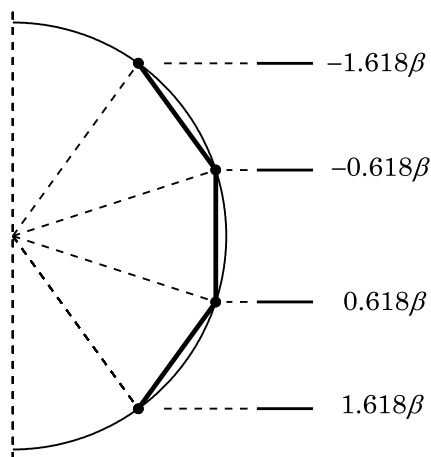


図 8.2: 炭素数 $N = 4$ の直鎖ポリエンの軌道エネルギー

一次元井戸と Hückel 法 直鎖ポリエンについて、一次元井戸モデルによる波動関数 (式 8.3) と Hückel 法による波動関数 (式 8.16) を比べると、長さ L の一次元井戸の波動関数は、長さ L の井戸を N 個の炭素原子で $N + 1$ 等分したときの Hückel 法による波動関数の包絡線になっていることが分かる。炭素数 N が増えれば二つの波動関数は事実上同じものになる。これは、二つの計算が一見全く異なるモデルから出発しているが、実は同じ形の Hamiltonian を作っていたことによる。

Hückel 法による直鎖ポリエンの Hamiltonian が、微小差分で表した二次微分の形をしており、運動エネルギー演算子に対応していることを示そう。微分を微小差分で表すと

$$\frac{d}{dx}f(x) = \frac{f(x + \delta x/2) - f(x - \delta x/2)}{\delta x} \quad (8.18)$$

であるから、二次微分は

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2}f(x) &= \frac{\frac{d}{dx}f\left(x + \frac{\Delta x}{2}\right) - \frac{d}{dx}f\left(x - \frac{\Delta x}{2}\right)}{\Delta x} \\ &= \frac{f(x + \Delta x) - 2f(x) + f(x - \Delta x)}{\Delta x^2} \end{aligned} \quad (8.19)$$

となる。したがって、Hückel 法の β は負であることがわかり、運動エネルギー演算子との対応から次のように表される。

$$\beta = -\frac{\hbar^2}{2m\Delta x^2} \quad (8.20)$$

問 4.3 偶数電子系について電子数を $N = 2p$ とおき、基底状態から第一励起状態への遷移エネルギー ΔE を、 p 、 β を用いて表せ。

問 4.4 ΔE を一次元井戸と Hückel 法で比較してみよう。二つのモデルで $N = 2, 4, 6, 8, 10$ について計算した ΔE を同じグラフの上にプロットして比較せよ。

8.3.1 環状ポリエンと芳香族性

Hückel 法では結合している炭素間にだけ非対角要素のパラメーター β を導入したので、 π 電子系の電子状態は分子の結合のネットワークが幾何学的にどうなっているか、というトポロジーだけで決まっている。今度は Hückel 法を環状ポリエンにあてはめてみよう。

一次元鎖の場合と同様に計算を進めると、環状 N 電子 π 系の Hückel MO(行列 (8.15) の固有ベクトル) の一般解は

$$\psi_k = \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_{n=1}^N \exp\left(ik \frac{2\pi}{N} n\right) \phi_n, \quad k = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (8.21)$$

であり、そのエネルギーは

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(k \frac{2\pi}{N}\right) \quad (8.22)$$

ただし $\beta < 0$ である。量子数 k は波数で、文字通り環一周が波動関数の何波長分になっているかを示している。また、 k と $k \pm N$ 、 $k \pm 2N$ 、 $\dots$ は同じ状態を表わすことに注意。このため、独立な状態の数 N 個の k の定め方には $\text{mod } N$ の任意性がある。0 を中心に、 $k = 0, \pm 1, \pm 2$ 、と取り、 N が偶数のときは $n/2 \pm 1$ 、 $N/2$ まで、 N が奇数のときは $\pm[(N-1)/2 - 1]$ 、 $\pm(N-1)/2$ までという取り方もできる。この取り方でエネルギー固有値をあらわすと $E_k = E_{-k}$ がはっきり分り、波数 k と $-k$ の状態が二重縮退していることが分る。二つの複素は導関数は互いに複素共役の関係にあり、環上を右回りする進行波と左回りする進行波に対応している。エネルギーが一番低い $k = 0$ の波動関数は波長が無大で定数となり ($\psi_{k=0} = \sqrt{1/N}$)、進行波ではなく定在波であるため、いつも非縮重である。その上の準位は一番上を除いていつも k と $-k$ が二重縮重している。一番上の準位は N が奇数のときは二重縮重した左回りと右回りの進行波、偶数のときは非縮重の定在波である。

このエネルギー準位構造から、環状の π 電子系が閉殻構造を作るのは π 電子数、すなわち炭素数 N が

$$N = 2 + 4\nu, \quad \nu = 1, 2, \dots \quad (8.23)$$

の条件を満たすときであり、この条件を芳香族の条件と言う。この条件を満たす一番小さな分子が $\nu = 1$ のベンゼンである。

環状ポリエンの軌道エネルギー 直鎖ポリエンと同様に、炭素数 N の環状ポリエンの軌道エネルギーの表式 8.22 は図を使って次のように表すことができる。

1. 半径 2β の円を描く。
2. 円の一番下から出発して円周を N 等分し印をつける。
3. それぞれの印の高さが、円の中心の高さを α としたときの軌道エネルギーになる。

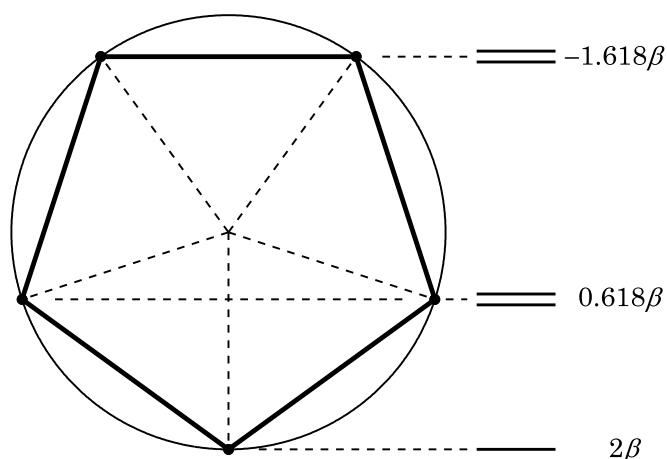


図 8.3: 炭素数 $N = 5$ の環状ポリエンの軌道エネルギー

8.3.2 ベンゼン (再掲)

共役分子の π 軌道 炭素原子の鎖に沿って単結合と二重結合が交互につながっている分子を共役分子という。通常炭素鎖は平面に並び、分子の炭素骨格はほぼ平面をなす。炭素骨格の炭素原子の $2p$ 軌道のうち、分子面に垂直な p 軌道は隣接炭素原子の p 軌道と π 結合をつくる。これら分子面に垂直な C の $2p$ 軌道は、分子面に対する対称性の違いから σ 軌道とは混ざらず、分子全体に広がった分子軌道、 π 軌道をつくる。

表 8.1: C_6 の指標表

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5
Γ_0	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_{\pm 1}$	1	ϵ	ϵ^2	-1	ϵ^{-2}	ϵ^{-1}
	1	ϵ^{-1}	ϵ^{-2}	-1	ϵ^2	ϵ
$\Gamma_{\pm 2}$	1	ϵ^2	ϵ^4	1	ϵ^{-4}	ϵ^{-2}
	1	ϵ^{-2}	ϵ^{-4}	1	ϵ^4	ϵ^2
Γ_3	1	-1	1	-1	1	-1

$\epsilon = \exp(2\pi i/6)$

ベンゼン分子 ベンゼン C_6H_6 は平面正六角形の分子である。分子面に垂直な軸を z 軸にとると、C-C 結合の π 軌道は各々の C 原子あたり 1 個の $2p_z$ 軌道からつくられる。

$$\psi_\pi = \sum_{i=1}^6 c_i \phi_{2p_z, i} \quad (8.24)$$

ここで i は 1 から 6 までの炭素の番号である。

ベンゼンの対称性 ベンゼンの π 軌道を分子の対称性に基づいて議論するために、ベンゼン分子の持つ C_6 対称性、分子面内の 60° 回転の対称操作、について考える。 C_6 操作に基づいてつくられる群は回転群 C_6 と呼ばれ、六つの要素からなる。

$$C_6 = \{E, C_6, C_6^2, C_6^3, C_6^4, C_6^5 (= C_6^{-1})\} \quad (8.25)$$

回転操作に関して

$$\begin{cases} C_6^6 = E \\ C_6^5 = C_6^{-1} \end{cases} \quad \begin{cases} C_6^2 = C_3 \\ C_6^4 = C_3^{-1} \end{cases} \quad C_6^3 = C_2$$

などの関係がある。 $C_6^6 = E$ であることに注目して、群 C_6 の一次元表現をつくってみよう。操作 C_6 の指標 $\chi(C_6)$ を α とおくと、

$$\alpha = \chi(C_6), \quad \alpha^6 = 1 \quad (8.26)$$

から

$$\alpha = \epsilon^0 (= 1), \epsilon^{\pm 1}, \epsilon^{\pm 2}, \epsilon^3 (= -1), \quad \epsilon = \exp\left(\frac{2\pi}{6}i\right) \quad (8.27)$$

となる。 ϵ の冪の数を使って、一次元表現を $\Gamma_0, \Gamma_{\pm 1}, \Gamma_{\pm 2}, \Gamma_3$ と名づける。こうしてつくった指標表は表 12.1 にまとめた。

ベンゼンの π 軌道 ある一次元表現 Γ において操作 C_6 の指標 $\chi(C_6)$ が α であるということは、表現 Γ に従う π 軌道は、分子に C_6 の操作を施すと α 倍になるということである。 $\epsilon = \exp(2\pi i/6)$ 、 $\epsilon^2 = -\epsilon^*$ に注意すると、6 個の π 軌道の固有関数は

$$\psi_j = \sum_{n=1}^6 \exp\left(\frac{2\pi j(n-1)}{6}i\right) \phi_n \quad (8.28)$$

という一般形にまとめられる。6 個の π 軌道を具体的に書けば、

$$\Gamma_0 : \psi_0 = \sum_{n=1}^6 \phi_n \quad (8.29a)$$

$$\Gamma_3 : \psi_3 = \sum_{n=1}^6 (-1)^{n-1} \phi_n \quad (8.29b)$$

$$\Gamma_{\pm 1} : \begin{cases} \psi_1 = \sum_{n=1}^6 \exp\left(\frac{\pi(n-1)}{3}i\right) \phi_n \\ \psi_{-1} = \sum_{n=1}^6 \exp\left(\frac{-\pi(n-1)}{3}i\right) \phi_n \end{cases} \quad (8.29c)$$

$$\Gamma_{\pm 2} : \begin{cases} \psi_2 = \sum_{n=1}^6 \exp\left(\frac{2\pi(n-1)}{3}i\right) \phi_n \\ \psi_{-2} = \sum_{n=1}^6 \exp\left(\frac{-2\pi(n-1)}{3}i\right) \phi_n \end{cases} \quad (8.29d)$$

と表わされる。固有関数 ψ の添え字は、固有関数の複素位相の波がベンゼン環を一周したときに何波長あるか、という波数を表わしている。 ψ_0 と ψ_3 は実数で定在波を表し、 $\psi_{\pm 1}$ と $\psi_{\pm 2}$ は複素数で進行波を表している。それは、時間依存の Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \mathcal{H}\Psi \quad (8.30)$$

の解

$$\Psi = \psi \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) \quad (8.31)$$

に立ち返り、例えば $\psi_{\pm 1}$ を時間を含めた形で書き表すと

$$\Psi_{\pm 1} = \sum_{n=1}^6 \exp\left\{\left(-\frac{E}{\hbar}t \pm \frac{\pi(n-1)}{3}\right)i\right\} \phi_n \quad (8.32)$$

となり、 ψ_1 は時間とともに n が増える方向へ進み、 ψ_{-1} は時間とともに n が減る方向へ進むことを表しているからである。 $\psi_{\pm 1}$ と $\psi_{\pm 2}$ の正負の符号はベンゼン環の右回りと左回りに対応している。

複素数の分子軌道 $\psi_{\pm 1}$ と $\psi_{\pm 2}$ は、 ψ_1 と ψ_{-1} 、 ψ_2 と ψ_{-2} の線形結合を取ることによって実数の三角関数の係数を持つ分子軌道に書き直すことができる。

$$\Gamma_{\pm 1} : \begin{cases} \psi_{\pm 1}^c = \sum_{n=1}^6 \cos\left(\frac{(n-1)\pi}{3}\right) \phi_n \\ \psi_{\pm 1}^s = \sum_{n=1}^6 \sin\left(\frac{(n-1)\pi}{3}\right) \phi_n \end{cases} \quad (8.33a)$$

$$\Gamma_{\pm 2} : \begin{cases} \psi_{\pm 2}^c = \sum_{n=1}^6 \cos\left(\frac{2(n-1)\pi}{3}\right) \phi_n \\ \psi_{\pm 2}^s = \sum_{n=1}^6 \sin\left(\frac{2(n-1)\pi}{3}\right) \phi_n \end{cases} \quad (8.33b)$$

定在波を作るには Γ_1 と Γ_{-1} 、 Γ_2 と Γ_{-2} を重ね合わせないといけないので、 $\Gamma_{\pm 1}$ と $\Gamma_{\pm 2}$ は二重に縮退した二次元の既約表現であり、これらの表現に属する二重縮退した軌道は同じ軌道エネルギーを持つ。

実数表示した定在波の分子軌道を図に書くと、 ψ_0 、 $\psi_{\pm 1}$ 、 $\psi_{\pm 2}$ 、 ψ_3 は節の数がそれぞれ 0、2、4、6 個で、ベンゼン環を一周したとき定在波の数が 0、1、2、3 個であることが分かる。逆数を取って波長であらわすと、 ∞ 、1 周、1/2 周、1/3 周である。

固有エネルギーは

$$\Gamma_0 : E_0 = \alpha + 2\beta \quad (8.34a)$$

$$\Gamma_3 : E_3 = \alpha - 2\beta \quad (8.34b)$$

$$\Gamma_{\pm 1} : E_{\pm 1} = \alpha + \beta \quad (8.34c)$$

$$\Gamma_{\pm 2} : E_{\pm 2} = \alpha - \beta \quad (8.34d)$$

となる。確かに、 $\psi_{\pm 1}$ と $\psi_{\pm 2}$ は二重縮退して同じ軌道エネルギーを持っている。ベンゼンの π 電子 6 個はエネルギーの低い軌道から順に ψ_0 と $\psi_{\pm 1}$ の三つの軌道を占有している。

第9章 変分法と多電子系

摂動論と並んで代表的な近似の方法が変分法である。多電子系を扱うときには電子がフェルミ粒子であることを考慮しなければならない。

9.1 変分

変分原理 系の基底状態の真の波動関数が分からないとき、ある試行関数 Φ を使ってエネルギー期待値 W を計算すると、それは常に真の基底状態のエネルギー E_0 より大きく、試行関数が真の波動関数 Ψ_0 に一致したとき等しくなる。

$$W = \frac{\int \Phi^* \mathcal{H} \Phi dv}{\int \Phi^* \Phi dv} \geq E_0 \quad (9.1)$$

これを示すには、試行関数 Φ を $\mathcal{H}$ の真の固有関数の完全系 Ψ_i で展開すればよい。簡単のため、 Φ は規格化されているものとする。

$$\Phi = \sum_{i=0}^{\infty} c_i \Psi_i, \quad \sum_{i=0}^{\infty} c_i^* c_i = 1 \quad (9.2)$$

エネルギー期待値は、

$$W = \frac{\int (\sum c_i \Psi_i)^* \mathcal{H} (\sum c_i \Psi_i) dv}{\int (\sum c_i \Psi_i)^* (\sum c_i \Psi_i) dv} = \frac{\sum c_i^* c_i E_i}{\sum c_i^* c_i} = \sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2 E_i \quad (9.3)$$

ここで固有エネルギー E_i を基底状態のエネルギー E_0 でおきかえると、 $E_i \geq E_0$ であるから、

$$W = \sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2 E_i \geq \sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2 E_0 = E_0 \quad (9.4)$$

が示される。したがって、基底状態の記述を良くするには、試行関数の形を変えてエネルギー期待値の計算を行い、値がこれ以上小さくなくなるまで繰り返せばよい。

9.1.1 ヘリウム原子の基底状態の摂動計算

ヘリウム原子に戻って、その基底状態を考えよう。2電子系の記述の出発点として、二つの電子が独立に振舞い、水素原子型の原子軌道 $\psi_{nlm}^0(i) =$

$\chi_{nl}(r_i)Y_l^m(\theta_i, \phi_i)$ ($Z=2$) を占めるとする。基底状態では二つの電子が 1s 軌道に入る。Pauli の排他律のため、二つの電子のスピンは異なる状態でなければならない。反対称な波動関数は

$$\begin{aligned}\Psi^0(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}^0(1)\alpha(1) & \psi_{1s}^0(2)\alpha(2) \\ \psi_{1s}^0(1)\beta(1) & \psi_{1s}^0(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \psi_{1s}^0(1)\psi_{1s}^0(2) \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]\end{aligned}\quad (9.5)$$

電子スピン部分は、合成スピン $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ で表されるが、その大きさは零 ($S=0$) で z 軸に沿った射影も零 ($M_S=0$) である。Hamiltonian にスピンを含んだ項を考慮に入れていないので、以下空間部分 $\psi_{1s}^0(1)\psi_{1s}^0(2)$ のみを扱っていくことにする。

この零次の波動関数 $\Psi^0(1, 2)$ は、Hamiltonian を

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}' \quad (9.6)$$

$$\mathcal{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} \quad (9.7)$$

$$\mathcal{H}' = \frac{e^2}{r_{12}} \quad (9.8)$$

と分けたとき、電子間の相互作用 $\mathcal{H}' = e^2/r_{12}$ が無い零次の Hamiltonian $\mathcal{H}^0$ の固有状態になっている。

$$\mathcal{H}^0 \psi_{1s}^0(1)\psi_{1s}^0(2) = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \left(\frac{1}{1^2} + \frac{1}{1^2} \right) \psi_{1s}^0(1)\psi_{1s}^0(2) \quad (9.9)$$

つまり、零次の Hamiltonian $\mathcal{H}^0$ の固有状態である零次の波動関数 $\Psi^0(1, 2)$ のエネルギー (零次エネルギー) E^0 は

$$\mathcal{H}^0 \Psi^0(1, 2) = E^0 \Psi^0(1, 2) \quad (9.10)$$

$$E^0 = -Z^2 \times \frac{e^2}{a_0} \quad (9.11)$$

である。摂動による一次のエネルギー補正 E' は、

$$E' = \int \Psi^0(1, 2)^* \mathcal{H}' \Psi^0(1, 2) dv = \frac{5}{8} Z \times \frac{e^2}{a_0} \quad (9.12)$$

で与えられる。

9.1.2 変分法による基底状態の記述の改良

表 9.1 から分かるように、観測値により一致する計算値を得るためには、より近似を上げなければならない。いまの場合、零次の近似が余り良くないの

表 9.1: ヘリウム原子の基底状態のエネルギー

手法	energy (e^2/a_0)
零次近似 E^0	-4
一次摂動 $E^0 + E'$	-2.75
変分法 $Z' = 27/16$	-2.848
観測値 (イオン化エネルギーから)	-2.90368

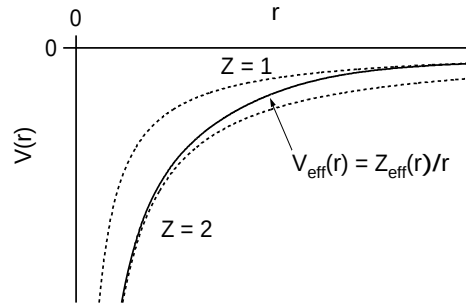


図 9.1: ヘリウム中の一電子が感じるポテンシャル

で、摂動計算の次数をあげても労力の割にいい値が得られない。変分法ではどうだろうか？

変分計算の成否は試行関数の選択にかかっている。電子の波動関数を改良するにはどうしたらよいだろうか？図 9.1 はヘリウム原子中の一個の電子が感ずるポテンシャル $V(r)$ の概念図である。電子が原子核に十分近づくと、残り 1 個の電子による原子核の正電荷遮蔽の効果が無視できて、 He^{2+} に捕まった 1 個の電子が感ずるポテンシャル $-2e^2/r$ に漸近し、遠方では遮蔽効果により、 H^+ のまわりの 1 電子のポテンシャル $-e^2/r$ に漸近すると考えられる。これを $1 < Z' < 2$ の一つのパラメータで代表させてみよう。

他の電子による遮蔽効果を取り入れたヘリウム原子の電子の試行関数として、

$$\Phi = \frac{Z'^3}{\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{Z' r_1}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{Z' r_2}{a_0}\right) \quad (9.13)$$

を用いる。これは、零次近似の水素型波動関数で $Z = 2$ を変分のパラメータ Z' としたものである。この波動関数を使ってエネルギー期待値が最小になるような Z' を求めてみよう。 Φ は既に規格化されているので、エネルギー期待値は

$$W = \iint \Phi^* \mathcal{H} \Phi dv_1 dv_2 = \frac{e^2}{a_0} \left(Z'^2 - 2ZZ' + \frac{5}{8}Z' \right) \quad (9.14)$$

が得られ、 $\partial E / \partial Z' = 0$ とおくと

$$Z' = Z - \frac{5}{16} \quad (9.15)$$

$$E_{\min} = \frac{e^2}{a_0} \left\{ -Z^2 + \frac{5}{8}Z - \left(\frac{5}{16} \right)^2 \right\} \quad (9.16)$$

となる。

9.2 多電子系と電子相関

独立粒子近似では、多電子原子の電子1個ごとにスピン軌道関数を割り振り、全系の固有関数 $\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)$ を、個々のスピン軌道関数の単純積で表わすことから出発する。そして電子が Fermi 粒子であることを表現するために、波動関数を反対称化しなければならない。これを Slater 行列式を用いて達成する。

多粒子系として電子に注目しているので、簡単のために原子核は一個にして、多電子原子を考える。核の電荷が $+Ze$ である N 電子原子のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (9.17)$$

である。第三項の電子間反発があるために、エネルギー固有状態を決める波動方程式は各電子ごとに変数分離できない。従って N 電子全体の波動関数を、個々の電子の波動関数の単純積

$$|\Psi_H\rangle = |\alpha(1)\beta(2)\cdots\nu(N)\rangle = \psi_\alpha(\mathbf{r}_1)\psi_\beta(\mathbf{r}_2)\cdots\psi_\nu(\mathbf{r}_N) \quad (9.18)$$

で正確に表わすことはできない。

9.2.1 平均場近似

しかし、独立粒子近似は捨て難い。変分法は、一電子関数の単純積で系をできるだけ正確に表わす方法を与えてくれる。単純積で工夫を施せるのは一電子関数の形である。先の He 原子の例のように、一電子関数の記述に変分パラメータを含ませ、基底状態のエネルギー期待値が最低になるように一電子関数を決めればよい。まず、エネルギー期待値を求めよう。

$$\langle \Psi_H | \mathcal{H} | \Psi_H \rangle = \sum_{\lambda=1}^N h_\lambda + \frac{1}{2} \sum_{\lambda \neq \mu} \sum J_{\lambda\mu} \quad (9.19)$$

ここでは一電子関数は規格直交化されているものとし、

$$\langle \lambda(i) | \mu(i) \rangle = \int d\mathbf{r}_i \psi_\lambda^*(\mathbf{r}_i) \psi_\mu(\mathbf{r}_i) = \delta_{\lambda\mu} \quad \lambda, \mu = \alpha, \beta, \dots, \nu \quad (9.20)$$

E_λ と $J_{\lambda\mu}$ はそれぞれ一電子ハミルトニアン h_i と二体の Coulomb 相互作用 V_{ij} の期待値である。

$$\begin{aligned} E_\lambda &= \langle \lambda(i) | h_i | \lambda(i) \rangle \\ &= \int d\mathbf{r}_i \psi_\lambda^*(\mathbf{r}_i) h_i \psi_\lambda(\mathbf{r}_i) \end{aligned} \quad (9.21a)$$

$$\begin{aligned} J_{\lambda\mu} &= \langle \lambda(i) \mu(j) | V_{ij} | \lambda(i) \mu(j) \rangle \\ &= \iint d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \psi_\lambda^*(\mathbf{r}_i) \psi_\mu^*(\mathbf{r}_j) V_{ij} \psi_\lambda(\mathbf{r}_i) \psi_\mu(\mathbf{r}_j) \end{aligned} \quad (9.21b)$$

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i} \quad (9.22a)$$

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (9.22b)$$

エネルギー期待値 $E = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$ が³、一電子関数 $\psi_\lambda(\mathbf{r}_i)$ の微小変化 $\delta\psi_\lambda$ に対して停留点 $\delta E / \delta\psi_\lambda = 0$ であるという条件は、Lagrange の未定係数法を用いて、

$$\mathcal{L}(\{\psi_\lambda\}) = E(\{\psi_\lambda\}) - \sum_\lambda \sum_\mu \epsilon_{\lambda\mu} (\langle \lambda | \mu \rangle - \delta_{\lambda\mu}) \quad (9.23)$$

で定義される汎関数 $\mathcal{L}(\{\psi_\lambda\})$ の ψ_λ についての変分をゼロにすればよい。 $\epsilon_{\lambda\mu}$ が導入した未定係数である¹。(縮退がない限り) 一電子の波動関数 $\psi_\lambda(\mathbf{r}_i)$ は実数であるとしても一般性を失わないので、エネルギー期待値 $E(\{\psi_\lambda\})$ の中に必ず $\psi_\lambda(\mathbf{r}_i)^2$ の形で含まれている。 ψ_λ についての変分は ψ_λ^2 を $2\psi_\lambda \delta\psi_\lambda$ に置き換えるので、形式的には $E(\{\psi_\lambda\})$ の中から $\langle \lambda(i) |$ を外す操作をすればよい。二体相互作用では、添え字の左右の順序が違う ij の項と ji の項の二つの項を常に拾い上げることに注意して、結果は

$$\left[h_i + \sum_{\mu \neq \lambda}^N \int d\mathbf{r}_j V_{ij} |\psi_\mu(\mathbf{r}_j)|^2 \right] \psi_\lambda(i) = \epsilon_\lambda \psi_\lambda(i) \quad \lambda = \alpha, \beta \dots \nu \quad (9.24)$$

という N 個の見かけ独立した方程式になる。Hartree 方程式と呼ばれるこの式は、 ϵ_λ を固有値とした一電子のエネルギー固有関数に関する固有値方程式になっている。左辺を書き直すと

$$\mathcal{H}_\lambda \psi_\lambda(i) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_\lambda(i) \right] \psi_\lambda(i) = \epsilon_\lambda \psi_\lambda(i) \quad (9.25a)$$

$$V_\lambda(i) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{\mu \neq \lambda} \int \frac{e^2}{r_{ij}} |\psi_\mu(\mathbf{r}_j)|^2 d\mathbf{r}_j \quad (9.25b)$$

¹一電子関数 ψ_λ には規格直交化の制限が課してあるので、実際には添え字は一つしか使わない。

となる。 $\psi_\lambda(\mathbf{r}_i)$ の一電子軌道を占める電子に対する有効ポテンシャル $V_\lambda(i)$ は、原子核との静電引力と、自分以外の全ての電子との反発の期待値になっている。これが平均場近似である。

9.2.2 Hartree-Fock 方程式

平均場近似は古典論でのイメージに対応していて分かりやすいが、平均場近似で系を記述する波動関数は一電子関数の単純積であって、電子が Fermi 粒子であることから要請される対称性を満たしていない。これを解決するために、どの電子の交換についても反対称化された波動関数として Slater 行列式

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_\alpha(1) & \psi_\beta(1) & \cdots & \psi_\nu(1) \\ \psi_\alpha(2) & \psi_\beta(2) & \cdots & \psi_\nu(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_\alpha(N) & \psi_\beta(N) & \cdots & \psi_\nu(N) \end{pmatrix} \quad (9.26)$$

を採用し、この波動関数に対してエネルギー変分を行ってみよう。

まずは全電子の波動関数 Ψ_{HF} の関数である系のエネルギー期待値を計算しよう。

$$\begin{aligned} E(\Psi_{HF}) &= \langle \Psi_{HF} | \mathcal{H} | \Psi_{HF} \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \Psi_{HF} | h_i | \Psi_{HF} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_j \langle \Psi_{HF} | V_{ij} | \Psi_{HF} \rangle \end{aligned} \quad (9.27)$$

と、一電子演算子 h_i と二電子演算子 V_{ij} に分けて考える。一電子関数 $\psi_\lambda(\mathbf{r}_i)$ には規格直交化の制約を課しているの、演算子が作用しない自由度については、単なる重なり積分になるので、ブラとケットが同じ一電子関数でない限り、直交性により行列要素はゼロになる。ある一つの一電子演算子、例えば h_1 を考え、 $\langle \Psi |$ の Slater 行列式から一項だけ取り出すと、 $|\Psi\rangle$ の中でゼロでない値を持ち得るのはブラで選んだのと同じ項だけである。行列式の $N!$ 個の項の中で、1 番の電子が或る一電子軌道 $\psi_\lambda(1)$ を占めている項は $(N-1)!$ 個あることに注意して、

$$\langle \Psi_{HF} | h_1 | \Psi_{HF} \rangle = \frac{1}{N!} (N-1)! \sum_\lambda \langle \lambda(1) | h_1 | \lambda(1) \rangle = \frac{1}{N} \sum_\lambda \langle \lambda(1) | h_1 | \lambda(1) \rangle$$

一電子演算子 h_i を 1 番の電子から N 番の電子まで足し合わせると、

$$\sum_{i=1}^N \langle \Psi_{HF} | h_i | \Psi_{HF} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_\lambda \langle \lambda(i) | h_i | \lambda(i) \rangle = \sum_\lambda \langle \lambda_i | h_i | \lambda_i \rangle \quad (9.28)$$

N 個の原子が占める軌道の全てについて和を取ること $\sum_{\lambda=1}^N$ が重要であって、最後の式の電子の番号 i は何でも構わない。

同じように二電子演算子の計算を行う。或る一つの二電子演算子 V_{12} を考え、 $\langle \Psi |$ の Slater 行列式から一項だけ取り出すと、 $|\Psi\rangle$ の中でゼロでない値を持ち得るのはブラで選んだのと同じ項と、1 番の電子と 2 番の電子を入替えた項の二項である。Fermi 粒子の性質として、2 個の電子を入替えた項には負号がつく。1 番目の電子が軌道 $\psi_\lambda(1)$ を占め 2 番目の電子が軌道 $\psi_\mu(2)$ を占めている項は、残り $N-2$ 個の電子については対応する軌道に制限がないので、 $(N-2)!$ 種類存在する。

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{HF} | V_{12} | \Psi_{HF} \rangle &= \frac{1}{N!} (N-2)! \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \left(\langle \lambda(1)\mu(2) | V_{12} | \lambda(1)\mu(2) \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle \lambda(1)\mu(2) | V_{12} | \mu(1)\lambda(2) \rangle \right) \end{aligned}$$

$i = j$ の N 個を除き、全部で $N(N-1)$ 個ある二電子演算子 V_{ij} について和をとると

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \langle \Psi_{HF} | V_{ij} | \Psi_{HF} \rangle \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \langle \lambda_i \mu_j | V_{ij} (|\lambda_i \mu_j\rangle - |\mu_i \lambda_j\rangle) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \left(\langle \lambda_i \mu_j | V_{ij} | \lambda_i \mu_j \rangle - \langle \lambda_i \mu_j | V_{ij} | \mu_i \lambda_j \rangle \right) \quad (9.29) \end{aligned}$$

となる。結果をまとめると、

$$\langle \Psi_{HF} | \mathcal{H} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{\lambda=1}^N E_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda \neq \mu} (J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}) \quad (9.30)$$

$$E_{\lambda} = \langle \lambda_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i} | \lambda_i \rangle \quad (9.31a)$$

$$J_{\lambda\mu} = \langle \lambda_i \mu_j | \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} | \lambda_i \mu_j \rangle \quad (9.31b)$$

$$K_{\lambda\mu} = \langle \lambda_i \mu_j | \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} | \mu_i \lambda_j \rangle \quad (9.31c)$$

新たに登場した交換積分 $K_{\lambda\mu}$ は、多電子系の波動関数が Fermi 粒子として交換に関する反対称性を持たねばならないという要請によるものであることが分かる。

先程と全く同じように、Lagrange の未定係数法を用いて一電子関数の変分に対して全エネルギーが極値にある条件を求める。結果は Hatree-Fock 方程

式と呼ばれ、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{\mu=1}^N \langle \mu_j | \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} | \mu_j \rangle \right] |\lambda_i\rangle - \sum_{\mu=1}^N \langle \mu_j | \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} | \lambda_j \rangle |\mu_i\rangle = \epsilon_\lambda |\lambda_i\rangle \quad (9.32)$$

となる。

9.2.3 自己無撞着場

Hartree 方程式や Hartree-Fock 方程式の中では、或る軌道に居る電子が他の電子から受ける場が他の電子の一電子軌道で表わされている。自分の波動関数を決めるために他者の波動関数を予め全て知っていなければならないが、他者の波動関数はまた、自分の波動関数の影響を受けている。他者の波動関数で決まる自分の波動関数によって他者に及ぼす場が、元の他者の波動関数を再現しなければならない。このような解はしばしば自己無撞着場 self-consistent field (SCF) と呼ばれる。

実際には反復計算を繰り返して解を見出している。

1. まず当たらずとも遠からずな波動関数を用意して有効ポテンシャルを求める。
2. 有効ポテンシャルを使った波動関数の固有値方程式を解き、波動関数を求める。
3. 求めた波動関数による場を求め、新しく決めた場に從う波動関数を求める。
4. この手続きを波動関数に変化しなくなるまで繰り返す。

9.2.4 配置換相互作用

多電子系の波動関数を一つの Slater 行列式で表わすのは近似である。一般的に多電子系を記述するには、Slater 行列式一つですむという保証はない。少なくとも複数の Slater 行列式の線形結合にすべきだろう。自由度が増える分だけ真の波動関数に近付くことができるはずである。

そもそも Slater 行列式は、一粒子関数の単純積を、Fermi 粒子の対称性の要請を満たすようにしたものなので、波動関数としては各々の電子がお互い独立に振舞っている状態を表わしている。その意味で、Slater 行列式に基く Hartree-Fock 法は平均場として他の電子の影響を取り入れているものの、電子間の相関を無視しているといえる。

Slater 行列式は、 N 個の電子の軌道を全て指定すれば決まる。電子がどの軌道に入っているか、を電子配置と呼ぶので、Slater 行列式を複数用意してそれらの線形結合を取ることで近似を挙げる方法を、配置換相互作用 configuration interaction (CI) 法と呼んでいる。多電子系のハミルトニアンの元で、異なる配置 (行列式) の間で相互作用 (ハミルトニアンの非対角要素) があれば異なる配置が混ざり合い、エネルギーの低い状態はよりエネルギーが低くなり、真の波動関数に近づく。

第10章 時間に依存する摂動

Bloch 方程式は、電磁波で系が完全に励起状態へ移る様子を記述したが、ここでは電磁波が弱く系はほとんど基底状態から変化しない場合、振動する電磁場を摂動として扱える場合を考える。まず、時間の入った摂動論の定式化を行う。

10.1 時間依存の摂動による状態間遷移

10.1.1 遷移振幅

時間の入った Schrödinger 方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \mathcal{H}(t) |\Psi(t)\rangle \quad (10.1)$$

である。ここで Hamiltonian を

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'(t) \quad (10.2)$$

と二つに分け、 $\mathcal{H}_0$ は時間を含まない部分、 $\mathcal{H}'(t)$ は時間の関数で $\mathcal{H}_0$ に比べて小さな摂動であるとする。そして摂動 $\mathcal{H}'(t)$ が無いときは、波動関数 $|\Psi_n^0(t)\rangle$ が次の式を満たしているとする。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_n^0(t)\rangle = \mathcal{H}_0 |\Psi_n^0(t)\rangle \quad (10.3)$$

$\mathcal{H}_0$ が時間のあらわな関数ではないので、 $|\Psi_n^0(t)\rangle$ は次の形に書ける。

$$|\Psi_n^0(t)\rangle = |n\rangle \exp(-iE_n t/\hbar) \quad (10.4)$$

E_n は次の時間を含まない Schrödinger 方程式を満たす $\mathcal{H}_0$ の固有値、 $|n\rangle$ はその固有関数である。

$$\mathcal{H}_0 |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (10.5)$$

時刻 t における系の波動関数 $\Psi(t)$ を無摂動系の固有関数 $|n\rangle$ で展開しよう。

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle &= \sum_n c_n(t) |\Psi_n^0(t)\rangle \\ &= \sum_n c_n(t) |n\rangle \exp(-iE_n t/\hbar) \end{aligned} \quad (10.6)$$

これを式 (10.1) に代入し、整理すると、

$$i\hbar \sum_n \frac{dc_n}{dt} |\Psi_n^0(t)\rangle = \sum_n c_n(t) \mathcal{H}'(t) |\Psi_n^0(t)\rangle \quad (10.7)$$

となる。 $|\Psi_m^0(t)\rangle$ とこの式の内積をとると、

$$\begin{aligned} \frac{dc_m}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} \sum_n c_n(t) \langle \Psi_m^0(t) | \mathcal{H}'(t) | \Psi_n^0(t) \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \sum_n c_n(t) \langle m | \mathcal{H}'(t) | n \rangle \exp\left(i \frac{E_m - E_n}{\hbar} t\right) \end{aligned} \quad (10.8)$$

という関係式を得る。 $\mathcal{H}'(t)$ の中身が分かれば、その摂動による $c_m(t)$ の変化を計算できる。

ここで、摂動の強さを表わす無次元のパラメータ $0 < \lambda < 1$ を使って

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \lambda \mathcal{H}'(t) \quad (10.9)$$

と書き、係数 $c_m(t)$ の摂動に対する応答を λ の冪で書き表すことにする。

$$c_m(t) = c_m^{(0)} + \lambda c_m^{(1)}(t) + \lambda^2 c_m^{(2)}(t) + \cdots \quad (10.10)$$

これらを式 (10.8) に代入し、両辺の λ の冪の係数を等しいとおくと

$$\frac{dc_m^{(0)}}{dt} = 0 \quad (10.11a)$$

$$\frac{dc_m^{(1)}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n c_n^{(0)} \langle m | \mathcal{H}'(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}t} \quad (10.11b)$$

$$\frac{dc_m^{(2)}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n c_n^{(1)}(t) \langle m | \mathcal{H}'(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}t} \quad (10.11c)$$

$\vdots$

ただし、エネルギー差 $E_m - E_n$ は角振動数 ω_{mn} で表わした。

$$\hbar\omega_{mn} = E_m - E_n \quad (10.12)$$

零次の解は $c_m^{(0)} = \text{constant}$ 、すなわち初期値である。いま $t = 0$ まで Hamiltonian $\mathcal{H}_0$ のもとで系が n 状態にあり、 $t = 0$ で摂動がかかったとしよう。

$$c_n^{(0)} = 1 \quad (10.13a)$$

$$c_m^{(0)} = 0 \quad m \neq n \quad (10.13b)$$

するとそれぞれの摂動項の時間変化は

$$\begin{aligned}\frac{dc_m^{(1)}}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} \langle m | \mathcal{H}'(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}t} \\ \frac{dc_l^{(2)}}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} \sum_m c_m^{(1)}(t) \langle l | \mathcal{H}'(t) | m \rangle e^{i\omega_{lm}t} \\ &= \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \sum_l \int_0^t d\tau \langle l | \mathcal{H}'(t) | m \rangle \langle m | \mathcal{H}'(\tau) | n \rangle e^{i(\omega_{lm}t + \omega_{mn}\tau)} \\ &\vdots\end{aligned}$$

となる。それぞれを積分してまとめると、 $\Psi(t)$ を $\mathcal{H}'(t)$ の冪で展開した形として

$$\begin{aligned}|\Psi(t)\rangle &= |n\rangle e^{-i\omega_n t} \\ &+ \frac{1}{i\hbar} \sum_m |m\rangle e^{-i\omega_m t} \int_0^t d\tau \langle m | \mathcal{H}'(\tau) | n \rangle e^{i\omega_{mn}\tau} \\ &- \frac{1}{\hbar^2} \sum_l |l\rangle e^{-i\omega_l t} \sum_m \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \langle l | \mathcal{H}'(\tau_1) | m \rangle \langle m | \mathcal{H}'(\tau_2) | n \rangle e^{i(\omega_{lm}\tau_1 + \omega_{mn}\tau_2)} \\ &+ \cdots\end{aligned}\quad (10.14)$$

を得る。 $\mathcal{H}'(t)$ の一次摂動による状態 m の係数 $c_m^{(1)}(t)$ は遷移振幅と呼ばれ

$$c_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau \langle m | \mathcal{H}'(\tau) | n \rangle \exp(i\omega_{mn}\tau) \quad (10.15)$$

となる。時刻 0 で系は状態 n にあったから、 $|c_m(t)|^2$ は時刻 0 と t の間に時間に依存する摂動 $\mathcal{H}'(\tau)$ によって系が状態 n から m へ遷移した確率 $W_m(t)$ になる。

$$W_m(t) = |c_m^{(1)}(t)|^2 \quad (10.16)$$

n から m へ遷移が起こるためには、摂動 $\mathcal{H}'(\tau)$ が状態 n と状態 m との間にゼロでない行列要素を持たねばならない。この式について忘れてはならないのは、波動関数の時間変化に対する一次の摂動であって、初期状態からのずれはほんの僅かで波動関数はほとんど変わっていないことである¹。

10.1.2 ある時刻からはたき始める時間に依存しない摂動

本来の周期的な摂動には該当しないが、時間に依存しない摂動 $\mathcal{H}'$ が時刻 $t = 0$ からはたき始める場合を考えよう。式 (10.15) の中の行列要素は時

¹ 波動関数は時刻 0 で $|n\rangle$ 、時刻 t で $|n\rangle \exp(-iE_n t/\hbar) + c_m(t) |m\rangle \exp(-iE_m t/\hbar)$ であって、最初の状態 $|n\rangle$ の重みは 1 のまま、 $|c_n(t)| = 1$ である。これは xy 面上の微小回転と似ている。はじめ x 軸方向を向いていた長さ 1 のベクトル $\mathbf{e}_x$ の微小角 ϵ の回転は、 ϵ の一次の範囲で $\cos \epsilon \mathbf{e}_x + \sin \epsilon \mathbf{e}_y \approx \mathbf{e}_x + \epsilon \mathbf{e}_y$ とあらわされる。

間に依存しないので積分の外に出せる。積分を実行して計算を進める。

$$\begin{aligned}\frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau \exp(i\omega_{mn}\tau) &= -\frac{1}{\hbar\omega_{mn}} (\exp(i\omega_{mn}t) - 1) \\ &= \frac{-2i}{\hbar\omega_{mn}} \exp\left(i\frac{\omega_{mn}}{2}t\right) \sin\left(\frac{\omega_{mn}}{2}t\right)\end{aligned}$$

時刻 t における状態 m の存在確率 $W_m(t)$ は

$$W_m(t) = |c_m^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |\langle m | \mathcal{H}' | n \rangle|^2 F(\omega_{mn}, t) \quad (10.17a)$$

$$F(\omega_{mn}, t) = \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{mn}}{2}t\right)}{\left(\frac{\omega_{mn}}{2}\right)^2} \quad (10.17b)$$

となる。 $W_m(t)$ はラビ振動における上準位の存在確率 $|c_2(t)|^2$ 、Bloch 方程式における縦磁化 $M_z = \gamma \hbar I_z$ に対応し、その振舞いは時刻 t と「離調」 ω_{mn} の関数である $F(\omega_{mn}, t)$ が決めている。関数 $F(\omega_{mn}, t)$ は、

$$F(\omega_{mn}, t) = t^2 f\left(\frac{\omega_{mn}t}{2}\right) \quad (10.18)$$

と、一変数 $x = \omega t/2$ の関数 $f(x)$

$$f(x) = \frac{\sin^2 x}{x^2} \quad (10.19)$$

を介して考えると分かりやすい。関数 $f(x)$ と $F(\omega, t)$ を図 10.1 と図 10.2 に示す。 $f(x)$ の特徴を挙げると、

- i. $x = 0$ で最大値 1 をとる。
- ii. 有意な値を持つのは原点近くのみ、特に原点から最初にゼロになる地点 $\pm\pi$ までにほとんど全てが集中している。
- iii. x の全領域にわたる積分の値は π である。

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi \quad (10.20)$$

- iv. 最大値をとる場所 $(0, 1)$ と最初にゼロになる場所 $(\pm\pi, 0)$ を結んで出来る三角形の面積は π であり、全域の積分に等しい。
- v. デルタ関数の表現の一つ

$$\delta(x - x_0) = \frac{1}{\pi} \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 k(x - x_0)}{k(x - x_0)^2} \quad (10.21)$$

を与える²。

² $kx = y$ とおくと

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 kx}{k^2 x^2} dx = \int_{-\infty}^{\infty} f(kx) dx = \frac{1}{k} \int_{-\infty}^{\infty} f(y) dy = \frac{\pi}{k}$$

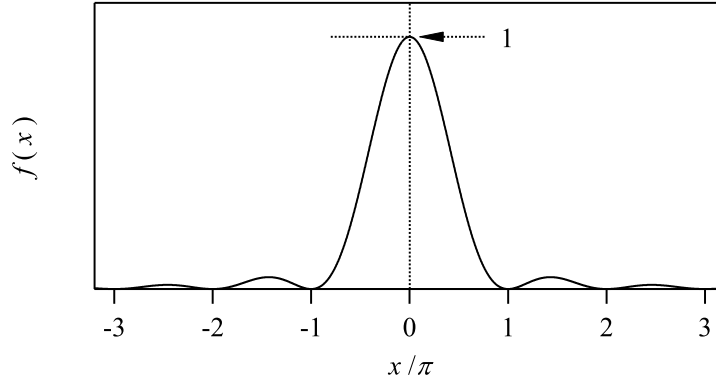


図 10.1: 関数 $f(x) = \frac{\sin^2 x}{x^2}$

$F(\omega, t)$ に直すと

I. 離調ゼロ $\omega = 0$ で最大値 t^2 をとる。

II. ω の全領域にわたる積分の値は $2\pi t$ である³。

$$\int_{-\infty}^{\infty} F(\omega, t) d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2(\omega t/2)}{(\omega/2)^2} d\omega = 2\pi t \quad (10.23)$$

III. 最大値をとる場所 $(0, t^2)$ と最初にゼロになる場所 $(\pm 2\pi/t, 0)$ を結んで出来る三角形の面積は $2\pi t$ であり、全域の積分に等しい。

IV. $t \rightarrow \infty$ の極限でデルタ関数の表現を与える。

$$\lim_{t \rightarrow \infty} F(\omega, t) = 2\pi t \delta(\omega) \quad (10.24)$$

離散的な単一の状態への遷移 性質 i. から、 $\omega_{mn} = 0$ 、すなわち厳密に無摂動系のエネルギーが保存される遷移の場合、 $W_m(t)$ は t^2 に比例する。これはラビ振動で完全に下準位にあった系が励起され始める一番最初の段階に対応している。ラビ振動は何度も繰り返す周期現象であるから、減少から増加に転ずる最小点では t の一次の成分 (勾配) はなく、 t の二次の成分 (曲率) が最低次となる。エネルギーが厳密には保存されない遷移、 $\omega_{mn} \neq 0$ の場合、
より、

$$k \int_{-\infty}^{\infty} f(kx) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 kx}{kx^2} dx = \pi \quad (10.22)$$

x を変数としたとき、 $f(kx)$ の中央の三角形の幅を小さくするには k を大きくすればよい。

³ $x = \omega t/2$ とおくと

$$\int_{-\infty}^{\infty} F(\omega, t) d\omega = t^2 \int_{-\infty}^{\infty} f(x) d\omega = 2t \int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 2\pi t$$

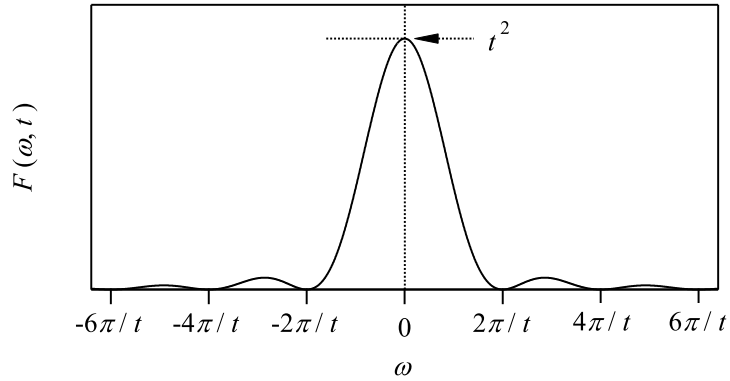


図 10.2: 関数 $F(\omega, t) = \frac{\sin^2(\omega t/2)}{(\omega/2)^2}$

ω_{mn} は一定値に留まったまま時間 t が増えていくので、グラフ上では原点の最大値の場所から時間とともに右へ進むことになり、時間が $2\pi/\omega_{mn}$ を経過するごとに $W_m(t)$ はゼロになる。その間に繰返し現れる極大値は元の関数 $f(\omega_{mn}, t)$ での計算どおり $4/\omega_{mn}^2$ で毎回同じ値をとる⁴。上準位の存在確率はゼロと極大値の間を離調のみで決まる周期で往復する。一方、ラビ振動や Bloch ベクトルの運動の周期は、離調 $\delta\omega$ と摂動の (角振動数を単位とした) 大きさ V の二乗平均の平方根 $\sqrt{\delta\omega^2 + V^2}$ で決まっていた。摂動計算において周期が離調だけで決まっているということは、離調に比べて摂動の寄与が無視できる状況にあることを示している。

近いエネルギーを持つ一群の連続状態への遷移 $\mathcal{H}_0$ の固有状態が連続スペクトルをもつ場合、スペクトルの中であるエネルギー幅 δE に属する連続状態への遷移を考えることになる (例えば、原子の光イオン化で飛び出す電子、など)。このとき、連続状態の状態密度に関して注意が必要。状態密度は連続状態を区別する変数に依存するからである。

ΔE に含まれる状態を変数 b (例えば運動量 $\mathbf{p}$) で $|b\rangle$ と表わす。変数 b の或る領域 B への射影演算子 P_B は、変数 b の空間における状態密度 $n(b)$ を用いて

$$P_B = \int_B |b\rangle n(b) db \langle b| \quad (10.25a)$$

と表わされる⁵。状態密度は普通、単位エネルギー当たりの状態の数として $\rho(E)$ で表わされるので、変数 b から E への変換が必要となる。新たな変数 E

⁴ グラフ上では、極大値は t が大きくなるにつれて減衰しているように見えるが、グラフ全体が t^2 に比例して大きくなっていることに注意。

⁵ 連続状態 $|b\rangle$ の規格化は、射影子 P_B を介して状態密度 $n(b)$ で決められている、ともいえる。

$$\langle b|b'\rangle = \frac{1}{n(b)} \delta(b-b')$$

を b で $E(b)$ と表わし、エネルギーが $E \pm \Delta E/2$ の領域が変数 b の領域 $B(E)$ に対応するとすると、変数を E としたときの射影子は

$$P_B = \int_{B(E)} |b\rangle \rho_b(E) dE \langle b| \quad (10.25b)$$

となる。二つの射影子の表現の比較から

$$\rho_b(E) dE = n(b) db \quad (10.26)$$

を得る。 $\rho_b(E)$ は、エネルギーに対する準位 b の密度と呼ばれる。

時刻 0 に初期状態 $|n\rangle$ にあった系に時間に依存しない摂動 $\mathcal{H}'$ を加え、時刻 t において領域 B に属する一つの状態 $|b\rangle$ に系を見出す確率 $W_{Bn}(t)$ は、 $t = 0$ 以降の摂動の寄与も加わった系の時間発展を $U(t, 0)$ で表わすと、

$$\begin{aligned} W_{Bn}(t) &= \langle n|U^\dagger(t, 0)P_B U(t, 0)|n\rangle \\ &= \int_{B(E)} \langle n|U^\dagger(t, 0)|b\rangle \rho_b(E) dE \langle b|U(t, 0)|n\rangle \\ &= \int_{B(E)} W_b(t) \rho_b(E) dE \end{aligned} \quad (10.27)$$

ただし

$$W_b(t) = |\langle b|U(t, 0)|n\rangle|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |\langle b|\mathcal{H}'|n\rangle|^2 F(\omega_{bn}, t)$$

状態 $|b\rangle$ のエネルギーの積分範囲を E を中心に幅 ϵ にとり、その中で遷移の行列要素 $\langle b|\mathcal{H}'|n\rangle$ と状態密度 $\rho_b(E)$ は一定であるとする、

$$\begin{aligned} W_{Bn}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{B(E)} |\langle b|\mathcal{H}'|n\rangle|^2 F(\omega_{bn}, t) \rho_b(E) dE \\ &= \frac{1}{\hbar^2} |\langle b|\mathcal{H}'|n\rangle|^2 \rho_b(E) \int_{E-\epsilon/2}^{E+\epsilon/2} F(\omega_{bn}, t) dE \end{aligned} \quad (10.28)$$

となる。ここで時間 t はエネルギーの積分範囲 ϵ に相当する振動の周期 $1/\nu = 2\pi\hbar/\epsilon$ より十分に長いとする。

$$t \gg \frac{2\pi\hbar}{\epsilon} \quad (10.29)$$

関数 $F(\omega_{bn}, t)$ のグラフ上での積分範囲、 $\Delta\omega t = (\epsilon/\hbar)t$ が関数がゼロになる間隔 2π よりはるかに大きく、関数の全面積を代表する真ん中の三角形は、積分範囲に入るか入らないかの区別だけを考えればよいことを意味する。つまり、三角形の幅はゼロとみなしてこの関数を δ 関数のように扱うことができる。

1. 関数 F の中央の三角形が積分範囲の中にある場合（エネルギーが保存される遷移）

事実上全面積を担う中央の三角形が入っている、積分範囲を無限大

に広げても結果は変わらない。変数 ω の全領域の $F(\omega, t)$ の積分は $2\pi t$ であったから⁶、

$$W_{Bn}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b|\mathcal{H}'|n\rangle|^2 \rho_b(E)t \quad (10.30)$$

状態 b の存在確率は時間に比例して増えてゆく。

2. 関数 F の中央の三角形が積分範囲の外にある場合（エネルギーを保存しない遷移）

このとき、積分は事実上ゼロとみなせる。

単位時間当たりの、離散的状態 n から連続状態 b への遷移確率は、

$$\frac{W_{Bn}(t)}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b|\mathcal{H}'|n\rangle|^2 \rho_b(E_b) \delta(E_b - E_n) \quad (10.31)$$

となる。**Fermi** の黄金律として知られている式である。

10.1.3 周期摂動と共鳴

時間に依存する摂動 $\mathcal{H}'(t)$ として、角振動数 ω で振動する摂動を考える。摂動はエルミート演算子で表わされることを意識して、

$$\mathcal{H}'(t) = \mathcal{V}e^{i\omega t} + \mathcal{V}^\dagger e^{-i\omega t} \quad (10.32)$$

と表わす。遷移振幅 $c_m^{(1)}(t)$ は

$$\begin{aligned} c_m^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau \langle m|\mathcal{V}|n\rangle \exp(i(\omega_{mn} + \omega)\tau) \\ &\quad + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau \langle m|\mathcal{V}^\dagger|n\rangle \exp(i(\omega_{mn} - \omega)\tau) \end{aligned} \quad (10.33)$$

となる。遷移振幅が大きな値を持つのは、二つの積分のうちどちらか一方で被積分関数 $\exp((i\omega_{mn} \pm \omega)\tau)$ が振動しなくなるときである。この条件を定量的に言い換えると、積分が行われる時刻 $\tau = 0$ から t までの間に被積分関数の位相が一回転しないこと、

$$|\omega_{mn} \pm \omega|t \ll 2\pi \quad (10.34a)$$

である。この共鳴条件がどちらか片方の積分について成り立つとき、 $\omega \approx \mp \omega_{mn}$ であるからもう一方の被積分関数はおおよそ $\exp(2i\omega_{mn}\tau)$ である。こちらについては十分振動している

$$2\pi \ll 2|\omega_{mn}|t \quad (10.34b)$$

⁶積分変数を ω から $E = \hbar\omega$ に変えることを忘れずに。

とすれば、その積分は無視することができる（回転波近似）。結局、摂動に関して一次の遷移振幅 $c_m^{(1)}(t)$ が大きな値を持つのは

$$\text{誘導放出} \quad E_m = E_n - \hbar\omega \quad (10.35a)$$

$$(\text{誘導}) \text{ 吸収} \quad E_m = E_n + \hbar\omega \quad (10.35b)$$

のときである。摂動のない系が $\hbar\omega$ のエネルギーを放出するとき、或いは $\hbar\omega$ のエネルギーを吸収するときに遷移が効率よく起こる。 $c_m^{(1)}(t)$ の二つの積分のうち片方で共鳴条件が成り立っているとき、他方の積分は無視できるので、 $c_m^{(1)}(t)$ は一項から成ると見なせる。

$$c_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau \langle m | \mathcal{V} | n \rangle \exp(i(\omega_{mn} \pm \omega)\tau)$$

この式は、前節の、時間を含まない摂動の場合と全く同じ形をしているので、全く同じように議論が進む。時刻 0 と t の間に系が状態 n から m へ遷移した確率 $W_m(t)$ は

$$\begin{aligned} W_m(t) &= |c_m^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |\langle m | \mathcal{V} | n \rangle|^2 \left| \int_0^t d\tau \exp(i(\omega_{mn} \pm \omega)\tau) \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} |\langle m | \mathcal{V} | n \rangle|^2 F(\omega_{mn} \pm \omega, t) \end{aligned}$$

の計算となり、最終的に単位時間当たりの n から b への遷移確率は、

$$\frac{W_{Bn}(t)}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b | \mathcal{H}' | n \rangle|^2 \rho_b(E_b) \delta(E_b - E_n \pm \omega) \quad (10.36)$$

となる。誘導放出と光の吸収とは時間の向きを逆にしたプロセスであり、同じ遷移確率を持つ。光を吸収しやすいものは同じ程度に光を放出し易い。レーザー作用は反転分布した媒体からの誘導放出である。

10.1.4 光による電気双極子遷移

時間に依存する摂動として振動する電磁場、すなわち光を取り上げ、光と分子・原子との相互作用を考える。

分子は原子の集まりで、原子番号 Z の原子は Ze の電荷を持った原子核の周りに Z 個の電子を持っている。原子核の周りの電子の拡がり（Bohr 半径）

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \approx 0.053 \text{ nm} = 5.3 \times 10^{-11} \text{ m} \quad (10.37)$$

程度である。分子の大きさはその 100 倍、1 nm 程度と考えてよい。波長が 100 nm より長い紫外線、可視光、赤外線を扱う限り、分子の大きさは光の波長に比べて圧倒的に小さく無視できる。

$$a_0/\lambda \ll 1 \quad (10.38)$$

ちなみに可視光の波長は 400 ~ 700 nm 程度である。従って、光の電場と磁場の位相の変化は無視でき、分子全体に一樣な大きさの電場がかかっているとみなせる。これを長波長近似という。光電場の分子内の位置依存性は考えなくてよいので、直線偏光した光の電場は

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos \omega t \quad (10.39)$$

と表わせる。分子を構成している電子や原子核には電荷があるので、分子は電気双極子モーメント $\mathbf{d}$ をもつ。

$$\mathbf{d} = -e \sum_i \mathbf{r}_i + e \sum_N Z_N \mathbf{R}_N \quad (10.40)$$

光と物質の相互作用への最も大きな寄与は、光の電場 $\mathbf{E}(t)$ の中における分子の電気双極子モーメント $\mathbf{d}$ のポテンシャルエネルギーである。相互作用エネルギー、すなわち摂動の Hamiltonian は

$$\mathcal{H}'(t) = \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(t) = \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_0 \cos \omega t \quad (10.41)$$

である。この $\mathcal{H}'(t)$ が状態 n と m の間にゼロでない行列要素を持つと、光による状態 n から m への遷移が可能になる。電子がつくる電気双極子は、可視から紫外の光との相互作用で電子遷移を引き起こし、原子核の振動によって双極子に変化すれば、赤外光との相互作用で振動遷移を引き起こし、分子全体の電気双極子は遠赤外からマイクロ波の領域の電波と相互作用して回転遷移を引き起こす。

10.1.5 自然放出係数

いま、多数の同種類の原子あるいは分子があり、エネルギー E_m の状態に N_m 個、 E_n の状態に N_n 個あるとし、エネルギーは $E_m > E_n$ とする。系が熱平衡にあるときの個数を N_m^0 、 N_n^0 とすれば、Boltzmann 分布にしたがって次の関係が成立しているはずである。

$$\frac{N_m^0}{N_n^0} = \exp\left(-\frac{E_m - E_n}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{mn}}{kT}\right) \quad (10.42)$$

n から m 、 m から n への光による誘導吸収と誘導放射は、 W_{mn} で計算したとおり同じ遷移確率で起こり、Einstein の B 係数で表わされる⁷。誘導過程だけだと定常状態の占有数は等しくなり、Boltzmann 分布は実現しない。このことは、エネルギーの高い状態から光による誘導を必要としない光子の放出

⁷ W_{mn} は基本的に摂動のハミルトニアン⁷の行列要素の二乗なので、

$$W_{mn}^2 \propto |\langle m | \mathbf{d} \cdot \mathbf{E} | n \rangle|^2 = |\langle m | d | n \rangle|^2 E^2 \quad (10.43)$$

と、輻射場の強度 E^2 と物質の性質 (遷移モーメント) $\langle m | d | n \rangle$ から成る。このうち物質に関する部分が Einstein の B 係数に当たる。

過程が存在することを意味する。この過程は光子の自然放出と呼ばれ、その遷移の確率は Einstein の A 係数と呼ばれる。状態 n と m の分布数、 N_n と N_m の時間変化の方程式は、角振動数 ω の輻射場のエネルギー密度を $\rho(\hbar\omega)$ として

$$\frac{dN_n}{dt} = -\frac{dN_m}{dt} = N_m A + (N_m - N_n) B \rho(\nu_{mn}) \quad (10.44)$$

となる。 $\dot{N}_n = -\dot{N}_m = 0$ となった定常状態が熱平衡状態に一致するので、

$$0 = N_m^0 A + (N_m^0 - N_n^0) B \rho(\omega_{mn})$$

これと $N_m^0/N_n^0 = \exp(-\hbar\omega_{mn}/kT)$ を組み合わせて $\rho(\omega_{mn})$ について解くと

$$\rho(\omega_{mn}) = \frac{A/B}{\exp(\hbar\omega_{mn}/kT) - 1} \quad (10.45)$$

を得る。ところで、光のエネルギー密度が熱平衡状態にあるときに ω_{mn} のどのような関数になっているかは、黒体輻射の式で表される。

$$\rho(\omega_{mn}) = \frac{\hbar\nu_{mn}^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp(\hbar\omega_{mn}/kT) - 1} \quad (10.46)$$

二つの式の比較から、自然放出係数を求めることができる。

$$A = \frac{\hbar\omega_{mn}^3}{\pi^2 c^3} B \quad (10.47a)$$

自然放出係数が光の振動数の三乗に比例することに注目しよう。光子の自然放出による励起状態の崩壊は励起エネルギーが大きいほど速く、高エネルギーの励起状態ほど光子の自然放出による輻射寿命は短い。輻射寿命は自然放出係数の逆数である。水素原子の $2P \rightarrow 1S$ は紫外領域でエネルギーは 82259 cm^{-1} (122 nm)、輻射寿命は 1.6 ns である。HCl の永久双極子は 1.1 D で回転の $J = 0 \rightarrow 1$ の遷移は遠赤外領域でエネルギーは 20.6 cm^{-1} (485 μm)、輻射寿命は約 100 s である。

第11章 密度行列

11.1 量子力学における状態

11.1.1 純粋状態

量子力学は普通、系の情報が最大限に分かっている状況を扱う。最大限の情報を持つ状態はしばしば「純粋状態」、或いは単に「状態」と呼ばれる。

純粋状態には、その状態にある系について、完全に予測可能な結果を与える実験が存在する。例えば、直線偏光の光に対して、偏光面に向きを合わせた偏光素子を置くと、全ての光子が100%通り抜ける。このように純粋状態を一意に決定し、最大限の情報をもたらす実験は「完全」な実験と呼ばれる。

「完全」な実験は、系の中のある状態をだけを残すフィルターとして機能する。系をフィルター実験にかけることで純粋状態をつくることができる。純粋状態 ψ_j だけを通すフィルターの働きは、射影演算子 P_j と同じである。

$$P_j = |\psi_j\rangle\langle\psi_j|$$

$$P_j|u\rangle = |\psi_j\rangle\langle\psi_j|u\rangle$$

純粋状態がその固有状態であるようなエルミート演算子を見つけることができる。そのエルミート演算子に対応する観測可能量 observable を測定するような実験を行うことが、少なくとも原理的には可能である。こうした observable を幾つか測定すれば純粋状態を一意に決定できる。たとえば、中心力場に束縛されたスピンのない粒子の場合、 (n, l, m) の量子数が状態を規定する。ここで量子数 l と m は角運動量の大きさの二乗 L^2 とその z 成分 L_z の固有値、 $\hbar l(l+1)$ と $\hbar m$ を与え、量子数 n と l が系のエネルギー $\mathcal{H}$ の固有値 E_{nl} を与える。従って、系のエネルギー、角運動量の大きさとその z 成分を測定すればこの三つの量子数が分かり、純粋状態

$$|\psi\rangle = |n, l, m\rangle$$

が得られる。

observable の組で表せない一般の純粋状態の場合には、純粋状態は完全な演算子群の固有状態の線形結合として表される。中心力場にある粒子の場合、三つの量子数で指定できないとき、複数の異なった (n, l, m) 状態の線形結合

$$|\psi\rangle = \sum_{n', l', m'} c_{n', l', m'} |n', l', m'\rangle$$

で表される。

11.1.2 混合状態

量子力学系には、完全に予測可能な結果を一意にもたらすような「完全」な実験が存在しないような状態も存在する。例えば、部分偏光した光子を、一義的に通するか遮断するような偏光アナライザーは存在しない。それでも、状態を記述するパラメータ群を使って系に関する観測量を統計的に予測することができる。

そもそも「状態」とは、その系の将来の振舞いを予測するために、物理法則とともに必要な情報のことだ、と言える。

「純粋」でない状態は「混合」状態と呼ばれ、複数の純粋状態がそれぞれの重みで混ざり合ったものである。混合状態にある系がある観測結果をもたらす確率を求めるには、成分の純粋状態それぞれについて確率を計算し、各純粋状態に重みをつけて平均を取らなければならない。

$$|\psi_1\rangle \text{ の重み } p_1, \quad |\psi_2\rangle \text{ の重み } p_2, \dots$$

純粋状態の混合した状態という考え方は、量子力学と統計力学の結び付きの中から生まれた。古典統計力学は、全ての力学変数の値で特徴付けられる古典力学系の集まり、ensemble を扱う。量子力学における純粋状態は個々の古典力学系に対応し、量子統計力学は純粋状態の集まりを扱う。

以下では量子力学系の統計集団を扱い、「平均」というとき、純粋状態の混合に関する統計的な期待値を意味する。

11.2 密度行列

11.2.1 平均値の表し方

純粋状態 ψ_i にある系の演算子 Q の期待値は $\langle Q \rangle_i = \langle \psi_i | Q | \psi_i \rangle$ である。純粋状態 ψ_i に見出される確率が p_i であるような混合状態の演算子 Q の期待値は

$$\langle Q \rangle = \sum_i p_i \langle Q \rangle_i = \sum_i p_i \langle \psi_i | Q | \psi_i \rangle \quad (11.1)$$

と表される。ここで密度行列 ρ を次の演算子で定義する。

$$\rho = \sum_i |\psi_i\rangle p_i \langle \psi_i| \quad (11.2)$$

ここで p_i は系が状態 ψ_i に見出される確率なので

$$p_i \geq 0, \quad \sum_i p_i = 1 \quad (11.3)$$

という性質を持つ。そうすると、演算子 Q の期待値は

$$\langle Q \rangle = \text{Tr}(\rho Q) \quad (11.4)$$

と表される。実際、

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\rho Q) &= \sum_i p_i \text{Tr}(|\psi_i\rangle\langle\psi_i|Q) \\ &= \sum_i p_i \langle\psi_i|Q|\psi_i\rangle \end{aligned}$$

と確かめることができる。

以上の議論を一組の完全な演算子の固有状態 $|n\rangle$ を基底に取って再現してみよう。純粋状態 ψ_i は $|n\rangle$ で展開したときの係数 $c_n^{(i)} = \langle n|\psi_i\rangle$ で表される。

$$|\psi_i\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|\psi_i\rangle = \sum_n |n\rangle c_n^{(i)} \quad (11.5)$$

この状態にある系の演算子 Q の期待値 $\langle Q \rangle_i$ は、 Q の行列成分を $\langle n'|Q|n\rangle = Q_{n'n}$ で表すとして

$$\langle Q \rangle_i = \langle\psi_i|Q|\psi_i\rangle = \sum_{n'} \sum_n \langle\psi_i|n'\rangle \langle n'|Q|n\rangle \langle n|\psi_i\rangle = \sum_{n'} \sum_n c_{n'}^{(i)*} Q_{n'n} c_n^{(i)} \quad (11.6)$$

である。純粋状態 ψ_i の統計的重みが p_i であるような混合状態の Q の期待値は、

$$\begin{aligned} \langle Q \rangle &= \sum_i p_i \langle Q \rangle_i = \sum_i \sum_{n'} \sum_n p_i \langle\psi_i|n'\rangle \langle n'|Q|n\rangle \langle n|\psi_i\rangle \\ &= \sum_n \sum_{n'} \sum_i \langle n|\psi_i\rangle p_i \langle\psi_i|n'\rangle \langle n'|Q|n\rangle \end{aligned} \quad (11.7)$$

となる。ここで密度行列 ρ の行列要素が

$$\rho_{nn'} = \sum_i \langle n|\psi_i\rangle p_i \langle\psi_i|n'\rangle = \sum_i c_n^{(i)} p^{(i)} c_{n'}^{(i)*} \quad (11.8)$$

であることを使うと、 Q の期待値は

$$\langle Q \rangle = \sum_n \sum_{n'} \rho_{nn'} Q_{n'n} = \sum_n (\rho Q)_{nn} = \text{Tr}(\rho Q) \quad (11.9)$$

と書けていることが確かめられる。式 (11.9) は、この系について任意の演算子 Q の期待値を計算するために必要な最小限のデータが密度行列 ρ であることを表している。従って、密度行列 $\rho_{nn'}$ の独立なパラメータの数と同じ数の情報があれば系を記述できることになる。

11.2.2 密度行列の性質

密度行列 $\rho_{nn'}$ には以下のような性質がある。

1. エルミート性

$$\rho_{n'n} = \rho_{nn'}^* \quad (11.10)$$

密度行列の行列要素の表現 $\rho_{nn'} = \sum_i \langle n|\psi_i\rangle p_i \langle \psi_i|n'\rangle$ から明らか。

2. 対角和 **trace** が 1

$$\text{Tr}(\rho) = 1 \quad (11.11)$$

単位演算子の平均値は 1 であることから、

$$\text{Tr}(\mathbf{E}\rho) = \sum_n \rho_{nn} = 1$$

3. ユニタリ変換 T による対角化 性質 1. (エルミート性) により、

$$\sum_{nn'} T_{jn} \rho_{nn'} T_{n'j'}^{-1} = \rho_{jj'} \delta_{jj'} \quad (11.12)$$

4. 正の定符号 どんな $|u\rangle$ に対しても

$$\langle u|\rho|u\rangle \geq 0 \quad (11.13)$$

状態 $|u\rangle$ を密度行列の表現が対角的になる純粋状態 $|\psi_i\rangle$ で展開する。

$$|u\rangle = \sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|u\rangle$$

これを使うと

$$\langle u|\rho|u\rangle = \sum_i \langle n|\psi_i\rangle p_i \langle \psi_i|n\rangle = \sum_i p_i |\langle \psi_i|n\rangle|^2 \geq 0$$

言い換えると、どのような基底で ρ を表現したとしても、その対角要素は必ずゼロ以上である。

$$\rho_{kk} \geq 0 \quad (11.14)$$

ρ_{kk} は系を純粋状態 u_k に見出す確率である。従って、 $\text{Tr}\rho = \sum_k \rho_{kk} = 1$ は、完全な状態の組の中のどれか任意の純粋状態に系を見出す確率は 1 であることを示している。

5. 密度行列の二乗の対角和は 1 以下

$$\text{Tr}(\rho^2) \leq 1 \quad (11.15)$$

性質 4. と 2. から

$$\sum_j \rho_{jj}^2 \leq \left(\sum_j \rho_{jj} \right)^2 = (\text{Tr } \rho)^2 = 1$$

密度行列の対角表現において $\sum_j \rho_{jj}^2$ は $\text{Tr } (\rho^2)$ である。さらに、対角和 Tr はユニタリ変換で不変であるから、表現の基底に関係なく一般に成り立つ式として

$$\text{Tr } (\rho^2) = \sum_n \sum_{n'} \rho_{nn'} \rho_{n'n} = \sum_n \sum_{n'} |\rho_{nn'}|^2 \leq 1$$

を得る。

6. $\text{Tr } (\rho^2) = 1$ のとき、系は純粋状態にある

系が純粋状態 $|\psi_i\rangle$ にあれば、密度行列は射影演算子 $\rho = |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$ であり、

$$\rho^2 = \rho$$

が成り立つ。

純粋状態でも混合状態でも、系を密度行列で表すことは常に可能である。

11.2.3 独立変数の数

N 次元の密度行列を記述するのに必要な独立なパラメータの数を考えよう。この複素行列は N^2 個の行列要素を持つ。まず、密度行列がエルミートであるから、独立な実部のパラメータは $N(N+1)/2$ 個、独立な虚部のパラメータは $(N-1)N/2$ 個。合わせると、 N 次元エルミート行列の独立なパラメータの数は N^2 個である。密度行列についての規格化の条件 $\sum_k \rho_{kk} = 1$ があるので、独立変数は一個減り、 $N^2 - 1$ 個となる。他にも密度行列の成分に関する不等式があるが、独立変数の数は変わらない。従って、一般に N 次元の系を記述するためには、 $N^2 - 1$ 個の独立な観測量の値が必要である。

一方、 N 次元系の純粋状態は式 (11.5) にあるように N 個の複素数の展開係数 c_n であらわされる。 $2N$ 個の実数のパラメータがあるが、意味のある独立変数の数は、規格化条件 $\sum_n c_n^2 = 1$ と、状態ベクトル ψ の位相は任意で物理的に意味がないことから、 $2N$ から 2 個減って $2N - 2$ 個である。

例えば、スピン $1/2$ の水素の核スピンを密度行列で記述するためには、独立な核スピンの状態が 2 個ある 2 次元系なので 3 つの独立なデータが必要となる。これに対し水素の核スピンの純粋状態を記述する独立なパラメータは 2 個である。

11.2.4 密度行列の時間変化

密度行列の時間変化は Schrödinger 方程式が決めている。Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \mathcal{H} |\psi\rangle \quad (11.16a)$$

の形式解は

$$|\psi(t)\rangle = \exp\left(\frac{-i\mathcal{H}t}{\hbar}\right) |\psi(0)\rangle = U(t) |\psi(0)\rangle \quad (11.16b)$$

であり、 $U(t)$ は状態の時間変化を表すユニタリ変換

$$U(t) = \exp\left(\frac{-i\mathcal{H}t}{\hbar}\right) \quad (11.17)$$

であり、時間発展演算子とも呼ばれる。ブラベクトルについてもこれに対応して

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle\psi| = \langle\psi| \mathcal{H} \quad (11.18a)$$

$$\langle\psi(t)| = \langle\psi(0)| \exp\left(\frac{i\mathcal{H}t}{\hbar}\right) = \langle\psi(0)| U(t)^\dagger \quad (11.18b)$$

となっている。密度行列が $\rho = \sum_i |\psi_i\rangle p_i \langle\psi|$ であるから、密度行列についての時間変化の式は以下のようになる。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}\rho - \rho\mathcal{H}] = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \rho] \quad (11.19a)$$

$$\rho(t) = \exp\left(\frac{-i\mathcal{H}t}{\hbar}\right) \rho(0) \exp\left(\frac{i\mathcal{H}t}{\hbar}\right) = U(t) \rho(0) U(t)^\dagger \quad (11.19b)$$

観測量の期待値も、時間とともに変化する。

$$\begin{aligned} \langle Q \rangle(t) &= \text{Tr}[Q\rho(t)] \\ &= \text{Tr}\left[Q \exp\left(\frac{-i\mathcal{H}t}{\hbar}\right) \rho(0) \exp\left(\frac{i\mathcal{H}t}{\hbar}\right)\right] = \text{Tr}[QU(t)\rho U(t)^\dagger] \\ &= \text{Tr}\left[\exp\left(\frac{i\mathcal{H}t}{\hbar}\right) Q \exp\left(\frac{-i\mathcal{H}t}{\hbar}\right) \rho(0)\right] = \text{Tr}[U(t)^\dagger Q U(t) \rho] \\ &= \text{Tr}[Q(t)\rho(0)] \end{aligned} \quad (11.20)$$

Schrödinger 表示 ($Q = \text{const}$, $\rho(t) = U\rho U^\dagger$) から Heisenberg 表示 ($Q(t) = U^\dagger Q U$, $\rho = \text{const}$.) への変換は、 $\text{Tr}(AB) = \text{Tr}(BA)$ という性質から派生したものに過ぎない、とも言える。

ハミルトニアン $\mathcal{H}$ が対角であるような基底を使って密度行列を表現するとき、式 (11.19b) は次のようになる。

$$\rho_{mm'}(t) = \rho_{mm'}(0) \exp\left[\frac{-i(E_m - E_{m'})t}{\hbar}\right] \quad (11.21)$$

密度行列の時間発展は、状態間のエネルギー差であらわされる。状態の絶対エネルギーを知る必要はない。実際、観測可能なのは状態間遷移における遷移エネルギー、すなわち 2 状態間のエネルギー差である。そもそも、状態の絶対エネルギーは計算の便宜上決めたエネルギーの零点を基準としたもので、直接測定できる量ではない。

11.2.5 熱平衡

統計力学によれば、温度 T にある系はエネルギー E_m の状態が Boltzmann 因子 $\exp(-E_m/kT)$ に比例する重みで混ざり合った状態にある。それぞれの状態の重みは、全てのエネルギー固有状態についての重みの和が 1 になるように、Boltzmann 因子 $\exp(-E_m/kT)$ を状態和 $Z(T) = \sum_m \exp(-E_m/kT)$ で割ったものになる。したがって、エネルギー固有状態を表現の基底にとると、密度行列は対角行列であって、

$$\rho_{mm'} = \frac{\exp(-E_m/kT)}{Z(T)} \delta_{mm'} \quad (11.22)$$

となり、演算子を使った表示では

$$\rho = \frac{\exp(-\mathcal{H}/kT)}{Z(T)} = \frac{\exp(-\mathcal{H}/kT)}{\text{Tr}\{\exp(-\mathcal{H}/kT)\}} \quad (11.23)$$

となる。

11.3 1/2 スピンの密度行列

有限次元系の密度行列の例として、1/2 のスピンを取り上げる。

11.3.1 密度行列

1/2 のスピンは up と down の二つの純粋状態を持つ二次元系である。 I_z の固有状態を基底関数にとると、角運動量 I が 1/2 のときの角運動量演算子 $\mathbf{I}$ の x 、 y 、 z 成分は、それぞれ 2 行 2 列の Pauli 行列 σ_x 、 σ_y 、 σ_z に比例する。

$$I_x = \frac{1}{2}\sigma_x, \quad I_y = \frac{1}{2}\sigma_y, \quad I_z = \frac{1}{2}\sigma_z \quad (11.24)$$

三つの Pauli 行列は以下のとおり。

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (11.25)$$

σ_z は対角要素の差、 σ_x は非対角要素の実部、 σ_y は非対角要素の虚部を表している。

核スピン I の磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ の量子力学での表現は $\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I}$ であるから、 $1/2$ スピンの磁気モーメントは Pauli 行列を使って

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{1}{2} \gamma \hbar \boldsymbol{\sigma} \quad (11.26)$$

と表される。ここで γ は磁気回転比である。磁気モーメントの期待値は

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \frac{1}{2} \gamma \hbar \langle \boldsymbol{\sigma} \rangle \quad (11.27)$$

であるから、スピンの空間配向の度合いと方向は、三つの Pauli 行列の期待値を成分とするベクトル $\mathbf{P}$ の大きさと向きで与えられる。

$$\mathbf{P} = \langle \boldsymbol{\sigma} \rangle = \text{Tr}(\rho \boldsymbol{\sigma}) \quad (11.28)$$

ところで、 $1/2$ のスピンの密度行列は 2×2 の行列で表される。 $1/2$ スピンの任意の状態を表す密度行列がベクトル $\mathbf{P}$ によって記述されることを示そう。密度行列は対角和が 1 のエルミート行列なので三つの実数 a 、 b 、 c を使って

$$\rho = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} + a & b - ic \\ b + ic & \frac{1}{2} - a \end{pmatrix}$$

と表される。これを Pauli 行列と見比べてみると、三つの Pauli 行列に単位行列 $\mathcal{E}$ を加えて、

$$\rho = \frac{1}{2} \mathcal{E} + a \sigma_z + b \sigma_x + c \sigma_y$$

と記述できる。

Pauli 行列の係数 a 、 b 、 c は、実は Pauli 行列の期待値に比例している。 σ_x の係数 b は非対角要素の実部で、 σ_x の期待値に比例

$$b = \frac{1}{2} (\rho_{12} + \rho_{21}) = \frac{1}{2} (\rho_{12} \sigma_{x,21} + \rho_{21} \sigma_{x,12}) = \frac{1}{2} \text{Tr}(\rho \sigma_x)$$

σ_y の係数 c は非対角要素の虚部で、 σ_y の期待値に比例

$$c = \frac{1}{2} (i\rho_{12} - i\rho_{21}) = \frac{1}{2} (\rho_{12} \sigma_{y,21} + \rho_{21} \sigma_{y,12}) = \frac{1}{2} \text{Tr}(\rho \sigma_y)$$

σ_z の係数 a は対角要素の差で、 σ_z の期待値に比例

$$a = \frac{1}{2} (\rho_{11} - \rho_{22}) = \frac{1}{2} (\rho_{11} \sigma_{z,11} + \rho_{22} \sigma_{z,22}) = \frac{1}{2} \text{Tr}(\rho \sigma_z)$$

そして、 $\mathcal{E}$ の係数は対角要素の平均値である。

$$\frac{1}{2} = \frac{1}{2} (\rho_{11} + \rho_{22}) = \frac{1}{2} (\rho_{11} \mathcal{E}_{11} + \rho_{22} \mathcal{E}_{22}) = \frac{1}{2} \text{Tr}(\rho \mathcal{E})$$

これらのことから、スピン $1/2$ の系の密度行列は

$$\rho = \frac{1}{2} [\text{Tr}(\rho \mathcal{E}) \mathcal{E} + \text{Tr}(\rho \sigma_x) \sigma_x + \text{Tr}(\rho \sigma_y) \sigma_y + \text{Tr}(\rho \sigma_z) \sigma_z] \quad (11.29a)$$

$$= \frac{1}{2} [\mathcal{E} \text{Tr}(\mathcal{E} \rho) + \sigma_x \text{Tr}(\sigma_x \rho) + \sigma_y \text{Tr}(\sigma_y \rho) + \sigma_z \text{Tr}(\sigma_z \rho)] \quad (11.29b)$$

と書ける。この書き方は、三次元ベクトル $\mathbf{r}$ の基底直交ベクトル $\mathbf{n}_x$ 、 $\mathbf{n}_y$ 、 $\mathbf{n}_z$ による展開

$$\mathbf{r} = \mathbf{n}_x (\mathbf{n}_x \cdot \mathbf{r}) + \mathbf{n}_y (\mathbf{n}_y \cdot \mathbf{r}) + \mathbf{n}_z (\mathbf{n}_z \cdot \mathbf{r})$$

や、状態ベクトル $|\psi\rangle$ の直交基底関数 $|1\rangle$ 、 $|2\rangle$ 、 $\dots$ による展開

$$|\psi\rangle = |1\rangle\langle 1|\psi\rangle + |2\rangle\langle 2|\psi\rangle + \dots$$

と同じ形式である。密度行列が「ベクトル」で単位行列や Pauli 行列が「基底直交ベクトル」、二つの行列の積の対角和が「ベクトルの内積」に対応している。

以上の議論は、二準位系のエルミート行列と Pauli 行列に関する性質として以下のようにまとめることができる。

1. 任意の 2×2 のエルミート行列は σ_x 、 σ_y 、 σ_z と単位行列 $\mathcal{E}$ の線形結合で表せる。

エルミート行列として密度行列を取ると

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{2} \left[\text{Tr}(\rho \mathcal{E}) \mathcal{E} + \sum_{i=x,y,z} \text{Tr}(\rho \sigma_i) \sigma_i \right] \\ &= \frac{1}{2} [\mathcal{E} + P_x \sigma_x + P_y \sigma_y + P_z \sigma_z] \\ &= \frac{1}{2} (\mathcal{E} + \mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + P_z & P_x - iP_y \\ P_x + iP_y & 1 - P_z \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (11.30)$$

と表される。

2. Pauli 行列は次の性質を持つ。

$$\text{Tr}(\mathcal{E} \sigma_i) = 0 \quad (11.31a)$$

$$\text{Tr}(\sigma_i \sigma_k) = 2\delta_{ik} \quad (11.31b)$$

磁気モーメントの期待値は $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \gamma \hbar \langle \boldsymbol{\sigma} \rangle / 2 = \gamma \hbar \mathbf{P} / 2$ と、磁気モーメントの三成分の期待値

$$\mathbf{P} = (\langle \mu_x \rangle, \langle \mu_y \rangle, \langle \mu_z \rangle)$$

で完全に記述される。以上の取り扱いは 1/2 スピンだけでなく任意の二準位系に当てはまる。二準位系の密度行列は三つの独立な観測量で表される。

核スピン $I = 1$ の三次元系はどうなるのであろうか？独立なパラメータの数は $N^2 - 1 = 8$ である。磁化の三成分だけでは明らかに足りない。残り五つは核四極子モーメントに関するものである。 $I = 1/2$ は核四極子を持たないが $I = 1$ 以上のスピンは核四極子モーメントを持つ。

11.3.2 純粋状態と混合状態

密度行列の二乗を計算してみる。

$$\rho^2 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} + \frac{\mathbf{P}^2}{2} + P_z & P_x - iP_y \\ P_x + iP_y & \frac{1}{2} + \frac{\mathbf{P}^2}{2} - P_z \end{pmatrix} \quad (11.32)$$

密度行列の一般的性質 $\text{Tr}\rho^2 \leq 1$ は

$$\text{Tr}\rho^2 = \frac{1}{2} (1 + P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) \leq 1$$

より

$$\mathbf{P}^2 \leq 1 \quad (11.33)$$

である。一般にベクトル $\mathbf{P}$ の大きさは 1 より小さく、完全な無秩序配向の混合状態の場合、 $\mathbf{P} = 0$ である。純粋状態の条件 $\rho^2 = \rho$ は

$$\mathbf{P}^2 = 1 \quad (11.34)$$

であるから、純粋状態ではベクトル $\mathbf{P}$ の大きさが最大値 1 をとる。 P_x 、 P_y 、 P_z の三次元空間を考えると、半径 1 の単位球の表面が純粋状態、単位球の内部が混合状態に対応する。純粋状態の記述には、単位球の表面上の方向だけ分かればよいので、独立なパラメータの数は一個減り、二個で足りる。

11.3.3 運動方程式

密度行列が核スピン $\mathbf{I}$ の期待値で記述されることの表式を使うと、磁場中のスピンの配向が Larmor 歳差運動することが分かる。磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ は量子力学では演算子 $\gamma\hbar\mathbf{I}$ で表される。従って、磁場 $\mathbf{B}$ 中での Hamiltonian は

$$\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\gamma\hbar\mathbf{I} \cdot \mathbf{B} \quad (11.35)$$

である。密度行列も $\mathbf{I}$ を用いた表現に変えておく。

$$\rho = \frac{\mathcal{E}}{2} + \frac{1}{2}\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\sigma} = \frac{\mathcal{E}}{2} + 2\langle\mathbf{I}\rangle \cdot \mathbf{I} \quad (11.36)$$

密度行列の Schrödinger 方程式

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \rho] \quad (11.37)$$

は次のようになる。

$$\frac{\partial \langle\mathbf{I}\rangle}{\partial t} \cdot \mathbf{I} = i\gamma\{(\mathbf{B} \cdot \mathbf{I})(\langle\mathbf{I}\rangle \cdot \mathbf{I}) - (\langle\mathbf{I}\rangle \cdot \mathbf{I})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{I})\} \quad (11.38)$$

密度行列の中の単位行列に比例する部分は時間変化せず、またどんな行列とも交換するので省くことができる。両辺に $\gamma\hbar$ をかけると磁化 $\boldsymbol{\mu}$ の期待値の時間変化の式

$$\frac{d\langle\boldsymbol{\mu}\rangle}{dt} \cdot \boldsymbol{I} = i\gamma\{(\boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{I})(\langle\boldsymbol{\mu}\rangle \cdot \boldsymbol{I}) - (\langle\boldsymbol{\mu}\rangle \cdot \boldsymbol{I})(\boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{I})\} \quad (11.39)$$

を得る。ここで、角運動量演算子の交換関係

$$[I_i, I_j] = iI_k \quad i, j, k = x, y, z \text{ etc. (cyclic)} \quad (11.40)$$

を使うと、

$$\begin{aligned} & (\boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{I})(\langle\boldsymbol{\mu}\rangle \cdot \boldsymbol{I}) - (\langle\boldsymbol{\mu}\rangle \cdot \boldsymbol{I})(\boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{I}) \\ &= (B_x\langle\mu_y\rangle - \langle\mu_x\rangle B_y)[I_x, I_y] + (B_y\langle\mu_z\rangle - \langle\mu_y\rangle B_z)[I_y, I_z] \\ & \quad + (B_z\langle\mu_x\rangle - \langle\mu_z\rangle B_x)[I_z, I_x] \\ &= i(\boldsymbol{B} \times \langle\boldsymbol{\mu}\rangle) \cdot \boldsymbol{I} \end{aligned} \quad (11.41)$$

となる。したがって、

$$\frac{d\langle\boldsymbol{\mu}\rangle}{dt} \cdot \boldsymbol{I} = \gamma(\langle\boldsymbol{\mu}\rangle \times \boldsymbol{B}) \cdot \boldsymbol{I} \quad (11.42)$$

が得られ、両辺で I_x 、 I_y 、 I_z の係数を比べると、

$$\frac{d\langle\boldsymbol{\mu}\rangle}{dt} = \gamma\langle\boldsymbol{\mu}\rangle \times \boldsymbol{B} \quad (11.43)$$

となり、古典力学の方程式

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma\boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{B} \quad (11.44)$$

と一致する。

11.4 超演算子

11.4.1 直交演算子による密度行列の展開

1/2 スピンの密度行列は、単位行列 $\mathcal{E}$ と三つの Pauli 行列 σ_i の和という便利な形に書き表された (式 (11.30) 参照)。密度行列の係数は定数と、 $\langle\boldsymbol{\mu}\rangle$ という観測量の期待値で表された。それゆえ、密度行列の運動方程式は式 (11.43) のように観測可能なベクトル量 $\boldsymbol{\mu}$ についての時間変化の式として表される。

この表現方法を一般化しよう。上の例での四つの演算子、 $\mathcal{E}$ 、 σ_x 、 σ_y 、 σ_z は、どの二つの演算子の積をとってもその跡 trace がゼロになる、という意味で互いに直交している。そこで、二つの行列 A と B の間の内積を

$$((A, B)) = \text{Tr} A^\dagger B = \sum_i \sum_j A_{ij}^* B_{ij} \quad (11.45)$$

で定義する。この定義に従えば以下の性質を持つことが確かめられる。

$$((A, B)) = ((B, A))^* \quad (11.46a)$$

$$((A, \beta B + \gamma C)) = \beta((A, B)) + \gamma((A, C)) \quad (11.46b)$$

$$((A, A)) \geq 0, \quad ((A, A)) = 0 \text{ のとき } A = 0 \quad (11.46c)$$

N 次元の系では、 N^2 の線形独立な演算子が規格直交化した基底演算子の組 $\{U_i\}$ を作り、

$$((U_i, U_j)) = \delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, \dots, N^2 \quad (11.47)$$

系の任意の演算子 Q は基底演算子 $\{U_i\}$ で展開することができる。

$$Q = \sum_i U_i ((U_i, Q)) \quad (11.48)$$

この展開はケットベクトルの完全規格直交系による展開と全く同じ形式である。

$$\langle i | j \rangle = \delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, \dots, N \quad (11.49)$$

$$|\psi\rangle = \sum_i |i\rangle \langle i | \psi \rangle \quad (11.50)$$

特に、 Q として密度行列 ρ をとれば、

$$\rho = \sum_i U_i ((U_i, \rho)) = \sum_i U_i \langle U_i \rangle \quad (11.51)$$

となる。状態は基底演算子の期待値 $\langle U_i \rangle$ で表される。

1/2 スピンの例に戻ると、規格直交演算子の組は

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\mathcal{E}, \frac{1}{\sqrt{2}}\sigma_x, \frac{1}{\sqrt{2}}\sigma_y, \frac{1}{\sqrt{2}}\sigma_z \quad (11.52)$$

である。

11.4.2 超演算子

ある演算子 A に作用して別の演算子 B をつくる、演算子にはたらく演算子 ξ を、超演算子 ξ という。

$$B = \xi A \quad (11.53)$$

$$\text{線形性} \quad \xi(A + B) = \xi A + \xi B \quad (11.54a)$$

$$\xi(cA) = c\xi A \quad (11.54b)$$

$$\text{和} \quad (\xi + \xi')A = \xi A + \xi' A \quad (11.54c)$$

$$\text{積} \quad \xi\xi' A = \xi(\xi' A) \quad (11.54d)$$

超演算子 ξ の共役 $\xi^\dagger$

$$((A, \xi B)) = ((\xi^\dagger A, B)) \quad \text{for all } A, B \quad (11.55)$$

$$\text{エルミート} \quad \xi^\dagger = \xi \quad (11.56)$$

$$\text{ユニタリ} \quad \xi \xi^\dagger = \xi^\dagger \xi = 1 \quad (11.57)$$

超演算子の例

1. translation superoperators A^L, A^R

$$A^L X = AX, \quad A^R X = XA \quad (11.58)$$

2. derivation superoperator A^D

$$A^D X = A_L X - A_R X = AX - XA = [A, X] \quad (11.59)$$

超演算子 A^D の重要な性質 A が演算子としてエルミートであるとき、 A^D も超演算子としてエルミートである。

任意のエルミート演算子 X, Y について

$$\begin{aligned} ((X, A^L Y)) &= \text{Tr} X^\dagger A Y = \text{Tr} (A^\dagger X)^\dagger Y = \text{Tr} (AX)^\dagger Y = ((A^L X, Y)) \\ ((X, A^R Y)) &= \text{Tr} X^\dagger Y A = \text{Tr} A X^\dagger Y \\ &= \text{Tr} (X A^\dagger)^\dagger Y = \text{Tr} (XA)^\dagger Y = ((A^R X, Y)) \end{aligned}$$

A^L と A^R がエルミートであるから、 $A^D = A^L - A^R$ もエルミート。

11.4.3 Liouville 演算子

系のハミルトニアン $\mathcal{H}$ との交換関係をとる超演算子を Liouville 演算子という。

$$\mathcal{L}X = H^D X = [\mathcal{H}, X] \quad (11.60)$$

ハミルトニアン $\mathcal{H}$ との交換関係 $[\mathcal{H}, X]$ の mn 要素をとると、

$$\begin{aligned} [\mathcal{H}, X]_{mn} &= \sum_i \mathcal{H}_{mi} X_{in} - \sum_j X_{mj} \mathcal{H}_{jn} \\ &= \sum_i \sum_j (\mathcal{H}_{mi} \delta_{jn} - \delta_{im} \mathcal{H}_{jn}) X_{ij} \\ &= \sum_{ij} \mathcal{L}_{mn,ij} X_{ij} \end{aligned}$$

となる。したがって超演算子としての Liouville 演算子の行列表示は

$$\mathcal{L}_{mn,ij} = \mathcal{H}_{mi} \delta_{jn} - \delta_{im} \mathcal{H}_{jn} \quad (11.61)$$

である。ハミルトニアンが対角的であるような基底を使うと簡単になり、

$$\mathcal{L}_{mn,ij} = (E_m - E_n) \delta_{im} \delta_{jn} \quad (11.62)$$

と、Liouville 演算子も超演算子として対角的である。この基底を用いると密度行列の時間変化を表す Liouville 方程式

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [\mathcal{H}, \rho] = \mathcal{L}\rho \quad (11.63)$$

も簡単になる。方程式の両辺の mn 要素をとれば

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_{mn} &= \sum_{ij} \mathcal{L}_{mn,ij} \rho_{ij} \\ &= \mathcal{L}_{mn,mn} \rho_{mn} = (E_m - E_n) \rho_{mn} \end{aligned}$$

と、各要素ごとに独立した方程式になる。解は以前にもあったように

$$\rho(t)_{mn} = \rho(0)_{mn} \exp \left[-\frac{i(E_m - E_n)t}{\hbar} \right] \quad (11.64)$$

である。

ここで改めて超演算子としての Liouville 演算子の固有値問題を考える。

$$\mathcal{L}X_\alpha = \omega_\alpha X_\alpha \quad (11.65)$$

$\mathcal{H}$ がエルミート演算子なので、Liouville 演算子もエルミートな超演算子。従って固有値 ω_α は実数。また、異なる固有値に属する固有演算子は直交する。

$$\omega_\alpha = \omega_\alpha^* \quad (11.66)$$

$$((X_\alpha, X_\beta)) = 0 \quad \text{if } \omega_\alpha \neq \omega_\beta \quad (11.67)$$

$\mathcal{H}$ の固有値、固有ベクトルを ϵ_j 、 $|j\rangle$ とし、次のシフト演算子を考える。

$$S_{jk} = |j\rangle\langle k| \quad (11.68)$$

このとき S_{jk} は

$$\mathcal{L}S_{jk} = \mathcal{H}|j\rangle\langle k| - |j\rangle\langle k|\mathcal{H} = (\epsilon_j - \epsilon_k)S_{jk} \quad (11.69)$$

と $\mathcal{L}$ の固有演算子になっている。固有値は $\mathcal{H}$ のエネルギー固有値の差、すなわち状態間の遷移エネルギーに等しい。 S_{jk} は全部で N^2 個あり、完全規格直交系をつくっている。

11.4.4 スペクトル

スペクトルを求めるには、遷移エネルギーと遷移強度が必要。双極子遷移の場合、状態 k から j への遷移強度は、双極子 $\boldsymbol{\mu}$ の行列要素 $\langle j|\boldsymbol{\mu}|k\rangle$ の二乗に比例する。

$$I_{jk} = |\langle j|\boldsymbol{\mu}|k\rangle|^2 \quad (11.70)$$

遷移モーメント $\langle j|\boldsymbol{\mu}|k\rangle$ は

$$\langle j|\boldsymbol{\mu}|k\rangle = \text{Tr}(|k\rangle\langle j|\boldsymbol{\mu}) = \text{Tr}(S_{jk}^\dagger \boldsymbol{\mu}) = ((S_{jk}, \boldsymbol{\mu})) \quad (11.71)$$

と書ける。ベクトル空間では $\mathcal{H}$ の固有値問題を解いて遷移エネルギー ϵ_{jk} と遷移強度 I_{jk} を求める。

$$\mathcal{H}|i\rangle = \epsilon_i|i\rangle \quad (11.72a)$$

$$\epsilon_{jk} = \epsilon_j - \epsilon_k \quad (11.72b)$$

$$I_{jk} = |\langle j|\boldsymbol{\mu}|k\rangle|^2 \quad (11.72c)$$

同じことが Liouville 空間で $\mathcal{L}$ の固有値問題を解くことで達成できる。

$$\mathcal{L}S_{jk} = \epsilon_{jk}S_{jk} \quad (11.73a)$$

$$I_{jk} = |((S_{jk}, \boldsymbol{\mu}))|^2 \quad (11.73b)$$

固有値が遷移エネルギーになっているので、観測量を求めるより直接的な方法といえる。ただし、解くべき固有値問題の次元が N 次元から N^2 次元に増えている。

11.5 密度行列による Rabi 振動の表現

二準位系とそれに共鳴した電磁波が相互作用したときの系の振舞いは Rabi 振動として知られている。これを密度行列を用いて表わしてみよう。系のハミルトニアンは

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_I(t) \quad (11.74)$$

二準位系の定常状態を表す $\mathcal{H}_0$ は、二つの準位の間のエネルギー差 $\hbar\omega_0$ を決めている。

$$\mathcal{H}_0 = \begin{pmatrix} \frac{\hbar\omega_0}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar\omega_0}{2} \end{pmatrix} = \frac{\hbar\omega_0}{2} I_z \quad (11.75a)$$

$\mathcal{H}_I(t)$ は角振動数 ω の電磁場との相互作用で、非対角部分に生じる行列要素は実数にとることにする。

$$\mathcal{H}_I(t) = \begin{pmatrix} 0 & \mathcal{V} \\ \mathcal{V}^* & 0 \end{pmatrix} \cos \omega t = |\mathcal{V}| I_x \cos \omega t \quad (11.75b)$$

系の密度行列もハミルトニアンと同じく I_z 、 I_x 、 I_y で展開する。

$$\rho(t) = \frac{1}{2}\mathcal{E} + 2\left(\langle I_z \rangle I_z + \langle I_x \rangle I_x + \langle I_y \rangle I_y\right) \quad (11.75c)$$

二準位系として電子や水素原子核のような $1/2$ スピンを考えると、 $\mathcal{H}_0$ は $-z$ 方向の静磁場 $-B_0 = -\omega_0/\gamma$ ($B_0 > 0$) を受けた磁気モーメント $\boldsymbol{\mu} = \gamma\hbar\mathbf{I}$ のエネルギー、 $\mathcal{H}_I(t)$ は磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ が $-x$ 方向の振動磁場 $-B_1 \cos \omega t$ から受けるエネルギー、と全て磁場中の磁気モーメントのエネルギーとして記述できる。

$$\mathcal{H}_0 = -\gamma\hbar B_0 I_z = -\hbar\omega_0 I_z \quad (11.76a)$$

$$\mathcal{H}_I(t) = -\gamma\hbar B_1 I_x \cos \omega t = -\hbar\omega_1 I_x \cos \omega t \quad (11.76b)$$

磁気双極子遷移でなく、電気双極子遷移など一般の場合には、

$$-\gamma\hbar B_1 = -|\mathcal{V}| \quad (11.76c)$$

以後、 ω_0 と ω_1 を使うことにする。密度行列の時間変化を表す Liouville 方程式は

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) &= [\mathcal{H}(t), \rho(t)] \\ &= -\hbar[\omega_0 I_z + \omega_1 I_x \cos \omega t, \rho] \end{aligned}$$

右辺は交換子の中身に $[I_x, I_y] = iI_z$ etc を使って

$$\begin{aligned} & -\hbar[\omega_0 I_z + \omega_1 I_x \cos \omega t, \rho] \\ &= -2\hbar[\omega_0 I_z + \omega_1 I_x \cos \omega t, \langle I_z \rangle I_z + \langle I_x \rangle I_x + \langle I_y \rangle I_y] \\ &= -2\hbar[\omega_0 I_z, \langle I_x \rangle I_x + \langle I_x \rangle I_y] - 2\hbar[\omega_1 I_x \cos \omega t, \langle I_y \rangle I_y + \langle I_z \rangle I_z] \\ &= -2i\hbar\omega_0(\langle I_x \rangle I_y - \langle I_y \rangle I_x) - 2i\hbar\omega_1(\langle I_y \rangle I_z - \langle I_z \rangle I_y) \cos \omega t \end{aligned}$$

左辺と合わせて

$$\frac{\partial \langle I_z \rangle}{\partial t} I_z + \frac{\partial \langle I_x \rangle}{\partial t} I_x + \frac{\partial \langle I_y \rangle}{\partial t} I_y = \omega_0(\langle I_y \rangle I_x - \langle I_x \rangle I_y) + \omega_1(\langle I_z \rangle I_y - \langle I_y \rangle I_z) \cos \omega t \quad (11.77)$$

前の章で磁場 $\mathbf{B}$ 中の $1/2$ スピンの磁気モーメント $\boldsymbol{\mu} = \gamma\hbar\mathbf{I}$ の密度行列の時間変化の方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \gamma \langle \boldsymbol{\mu} \rangle \times \mathbf{B} \quad (11.78)$$

この方程式は、磁気モーメント $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$ がその大きさを変えず、磁場 $\mathbf{B}$ の周りを角振動数 $\omega_B = B \sin \theta / \gamma$ (θ は磁場 $\mathbf{B}$ と磁気モーメント $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$ のなす角度) で回ることを表わしている。

今回の式も同様で、右辺の ω_0 の項は、スピン $\langle \mathbf{I} \rangle$ が xy 面上で $-z$ 方向の大きさ B_0 の静磁場の周りを回ることを表わし、 ω_1 の項は、 yz 面上で $-x$ 方

向の大きさ B_1 の振動磁場の周りを回ることを表わしている。電磁波 (光) で二準位系をエネルギーの低い基底状態からエネルギーの高い励起状態へ遷移させることを考える。電磁波が当たる前は系は基底状態に居るので、波動関数と密度行列は

$$|\Psi(0)\rangle = |2\rangle \quad \rho(0) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

で、スピンのベクトルは大きさ $1/2$ で真下 ($-z$ 方向) を向いて静止しており、系固有の $-z$ 向きの静磁場 B_0 が励起状態との間にエネルギー差 $\hbar\omega_0$ をつくっている。 x 或いは y 方向に磁場が加わると、スピンは角度を変え、 xy 成分が生じる。この成分は系固有の静磁場 B_0 によって面内で角振動数 ω_0 で回転するので、回転するスピンに対して振動磁場が加わることになる。スピンの回転と振動磁場はどちらも xy 面上なので、両者の振動数が一致するとき、 $-x$ 向きの振動磁場によってスピンの z 成分が増え続け、最終的に $+z$ を向く、即ち励起状態へ完全に遷移するだろう、と予想がつく。しかしこのまま計算を続ける前に、どちらかの周期運動に合わせた z 軸周りの回転座標系に乗り換えて、片方の回転を見かけ上止める方がはるかに見通しが良くなるのは明らかだろう。

このように、波動関数に全て担わせていた系の時間発展のうち、一部分を見かけ上消すような表現は、**中間表示**、または**相互作用表示**と呼ばれる。

ここでは、状態間の遷移を引き起こす摂動 $H_I(t) = -\gamma B_1 I_x \cos \omega t$ が時間に依存しなくなるように z 軸周りの角周波数 ω の回転系に移る。 xy 面内の角振動数 ω の回転には時計回りと反時計回りの二通りが可能だが、系本来のエネルギーに対応する時間発展 $U(t) = \exp(-i\mathcal{H}_0 t/\hbar)$ を打ち消す向きを選ぶ。

11.5.1 中間表示

z 軸周りに角振動数 $-\omega$ で回転している回転座標系に移るには、系の角運動量が $\mathbf{I}$ であるから、その z 成分 I_z の角度 $-\omega t$ の回転を表わすユニタリ変換

$$U(t) = \exp(-i\omega I_z t) \quad (11.79)$$

を施せばよい。

一般に、ユニタリ変換 U でブラベクトルとケットベクトルは

$$|\psi\rangle \rightarrow |\tilde{\psi}\rangle = U|\psi\rangle \quad (11.80a)$$

$$\langle\psi| \rightarrow \langle\tilde{\psi}| = \langle\psi|U^\dagger \quad (11.80b)$$

と変換されるので、それぞれに対する Schrödinger 方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \mathcal{H}|\psi\rangle \rightarrow i\hbar U \frac{\partial}{\partial t} (U^\dagger U|\psi\rangle) = U \mathcal{H} U^\dagger U|\psi\rangle \quad (11.81a)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle\psi| = \langle\psi| \mathcal{H} \rightarrow -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} \langle\psi| \right) U^\dagger = \langle\psi| U^\dagger U \mathcal{H} U^\dagger \quad (11.81b)$$

となる。時間微分の項の扱い

$$\frac{\partial}{\partial t} (U^\dagger U |\psi\rangle) = U^\dagger \frac{\partial}{\partial t} (U |\psi\rangle) + \left(\frac{\partial}{\partial t} U^\dagger \right) U |\psi\rangle \quad (11.82a)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} \langle\psi| \right) U^\dagger = \frac{\partial}{\partial t} (\langle\psi| U^\dagger) - \langle\psi| \left(\frac{\partial}{\partial t} U^\dagger \right) \quad (11.82b)$$

に注意すれば、回転系での Schrödinger 方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\psi}\rangle = \left\{ U \mathcal{H} U^\dagger - i\hbar U \left(\frac{\partial}{\partial t} U^\dagger \right) \right\} |\tilde{\psi}\rangle \quad (11.83a)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle\tilde{\psi}| = \langle\tilde{\psi}| \left\{ U \mathcal{H} U^\dagger - i\hbar U \left(\frac{\partial}{\partial t} U^\dagger \right) \right\} \quad (11.83b)$$

となり、回転座標系での Hamiltonian は

$$\tilde{\mathcal{H}} = U \mathcal{H} U^\dagger - i\hbar U \left(\frac{\partial}{\partial t} U^\dagger \right) \quad (11.84)$$

であることが分かる。密度行列と Liouville 方程式は

$$\rho \rightarrow \tilde{\rho} = U \rho U^\dagger \quad (11.85)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho = [\mathcal{H}, \rho] \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho} = [\tilde{\mathcal{H}}, \tilde{\rho}] \quad (11.86)$$

となる。

11.5.2 回転波近似

さて、回転座標系へのユニタリ変換

$$U(t) = \exp(-i\omega I_z t) \quad (11.87)$$

で spin Hamiltonian がどう変換するかを調べよう。角運動量の交換関係

$$[I_\pm, I_z] = \mp I_\pm \quad (11.88)$$

から

$$I_\pm I_z^n = (I_z \mp 1)^n I_\pm \quad (11.89)$$

が得られる。この関係式を使うと、核スピン演算子の変換は

$$I_+ \rightarrow U I_+ U^\dagger = e^{-i\omega t} I_+ \quad (11.90a)$$

$$I_- \rightarrow U I_- U^\dagger = e^{i\omega t} I_- \quad (11.90b)$$

$$I_z \rightarrow U I_z U^\dagger = I_z \quad (11.90c)$$

そして

$$U \left(\frac{\partial}{\partial t} U^\dagger \right) = i\omega I_z \quad (11.91)$$

が得られる。全 Hamiltonian は

$$\begin{aligned}\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V(t) &\rightarrow \widetilde{\mathcal{H}} = U\mathcal{H}_0U^\dagger - i\hbar U \left(\frac{\partial}{\partial t} U^\dagger \right) + UV(t)U^\dagger \\ &= \widetilde{\mathcal{H}}_0 + \widetilde{V}(t)\end{aligned}$$

と変換される。 $\widetilde{\mathcal{H}}_0$ の変換は

$$\begin{aligned}\widetilde{\mathcal{H}}_0 &= U\mathcal{H}_0U^\dagger - i\hbar U \left(\frac{\partial}{\partial t} U^\dagger \right) \\ &= -(\gamma\hbar B_0 - \hbar\omega) I_z\end{aligned}\tag{11.92}$$

$\widetilde{V}(t)$ の変換は

$$\begin{aligned}V(t) &= -\gamma\hbar B_1 I_x \cos \omega t \\ &= -\frac{1}{4}\gamma\hbar B_1 (I_+ + I_-) (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})\end{aligned}$$

であることから

$$\begin{aligned}\widetilde{V}(t) &= UV(t)U^\dagger \\ &= -\frac{1}{4}\gamma\hbar B_1 \{ (I_+ e^{-2i\omega t} + I_- e^{2i\omega t}) + (I_+ + I_-) \}\end{aligned}\tag{11.94a}$$

$$\begin{aligned}&\approx -\frac{1}{4}\gamma\hbar B_1 (I_+ + I_-) \\ &= -\frac{1}{2}\gamma\hbar B_1 I_x\end{aligned}\tag{11.94b}$$

となる。ここで $\pm 2\omega$ で振動する項を無視して、二つの円偏光磁場のうち片方だけを残す近似を、回転波近似 **RWA (Rotating Wave Approximation)** という。この近似を用いると、回転系では摂動項 $V(t)$ はもはや時間に依存しなくなる。回転波近似での Liouville 方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \widetilde{\rho} = [\widetilde{\mathcal{H}}_0 + \widetilde{V}, \widetilde{\rho}]\tag{11.95a}$$

$$\widetilde{\mathcal{H}}_0 = -(\gamma\hbar B_0 - \hbar\omega) I_z\tag{11.95b}$$

$$\widetilde{V} = -\frac{1}{2}\gamma\hbar B_1 I_x\tag{11.95c}$$

となる。 $\omega_0 = \gamma B_0$ 、 $\omega_1 = \gamma B_1$ とおいたスピン $\mathbf{I}$ の期待値の時間変化の方程式

$$\frac{\partial \langle I_z \rangle}{\partial t} I_z + \frac{\partial \langle I_x \rangle}{\partial t} I_x + \frac{\partial \langle I_y \rangle}{\partial t} I_y = \omega_0 (\langle I_y \rangle I_x - \langle I_x \rangle I_y) + \omega_1 (\langle I_z \rangle I_y - \langle I_y \rangle I_z) \cos \omega t\tag{11.77}$$

は

$$\frac{\partial \langle I_z \rangle}{\partial t} I_z + \frac{\partial \langle I_x \rangle}{\partial t} I_x + \frac{\partial \langle I_y \rangle}{\partial t} I_y = (\omega_0 - \omega) (\langle I_y \rangle I_x - \langle I_x \rangle I_y) + \frac{\omega_1}{2} (\langle I_z \rangle I_y - \langle I_y \rangle I_z)\tag{11.96}$$

となる。中間表示での磁場は、 z 成分が二状態間のエネルギー差に相当する角周波数 ω_0 と振動磁場の角振動数 ω のずれ、 $\omega_0 - \omega$ (離調) を表わし、 x 成分が振動磁場の大きさ (の半分) $\omega_1/2$ を表わす。この二つの成分を合成した磁場の周りにスピンは回転する。初期状態が $-I_z$ だったから、離調がゼロのときだけ完全に励起状態 ($+I_z$) に達することが出来る。

11.5.3 複素感受率とエネルギー吸収

誘導磁化 振動磁場は

$$\mathbf{B}_1(t) = B_x \cos \omega t \mathbf{n}_x = 2B_1 \cos \omega t \mathbf{n}_x$$

で与えられていた。この振動磁場で定常的に誘起される磁化 $\mathbf{M}_{ind}(t)$ は、線形応答の範囲内で

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{ind}(t) &= \langle \gamma \hbar \mathbf{I} \rangle - \langle \gamma \hbar \mathbf{I} \rangle_{eq} \\ &= \{ \chi'(\omega) \cos \omega t + \chi''(\omega) \sin \omega t \} B_x \mathbf{n}_x \end{aligned} \quad (11.97)$$

と表される。 $\chi'(\omega)$ は摂動と同位相の応答、 $\chi''(\omega)$ は摂動から $\pi/2$ 位相が遅れた応答を表している。複素感受率 $\chi(\omega)$ を

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega) \quad (11.98)$$

で定義すれば、誘導磁化は

$$\mathbf{M}_{ind}(t) = \text{Re} \{ \chi(\omega) e^{-i\omega t} \} B_x \mathbf{n}_x \quad (11.99)$$

と表される。

エネルギー吸収 角振動数 ω の摂動 $V(t)$ が加わっているとき、系の単位時間当たりのエネルギー損失 P は

$$P = \frac{\omega}{2\pi} \oint \text{Tr} \left(\rho(t) \frac{dV(t)}{dt} \right) dt = \frac{\omega}{2\pi} \oint \left\langle \frac{dV(t)}{dt} \right\rangle dt > 0$$

である¹。spin Hamiltonian における摂動

$$V(t) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_1(t) = -\gamma \hbar I_x B_x \cos \omega t$$

¹外界から加わる摂動 $V(t)$ が周期的に変動する場合を考えよう。系の内部エネルギー変化 dU は

$$dU = dW + dQ \quad (11.100)$$

また、内部エネルギーが Hamiltonian の期待値であること $U = \text{Tr}(\rho \mathcal{H})$ を考えると、

$$dU = \text{Tr}(\rho d\mathcal{H}) + \text{Tr}(d\rho \mathcal{H}) \quad (11.101)$$

第一項は、準位の分布数は変わらず準位のエネルギーが変化しているので、外界から系になされた仕事、第二項は、準位のエネルギーは変わらず準位の分布数が変化しているので、系が外界とやり取りした熱量に対応する。系が周期的な運動を繰り返すとき、 $\oint dU = 0$ なので 1 周期につ

について、エネルギー損失を計算してみよう。

$$\begin{aligned}
 \frac{dV(t)}{dt} &= \omega (\gamma \hbar I_x) B_x \sin \omega t \\
 \left\langle \frac{dV(t)}{dt} \right\rangle &= \omega \mathbf{M}_{ind}(t) \cdot B_x \mathbf{n}_x \sin \omega t \\
 &= \omega \{ \chi'(\omega) \cos \omega t + \chi''(\omega) \sin \omega t \} B_x^2 \sin \omega t \\
 &= \frac{\omega}{2} \{ \chi'(\omega) \sin 2\omega t - \chi''(\omega) \cos 2\omega t + \chi''(\omega) \} B_x^2
 \end{aligned}$$

であるので、

$$P = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \left\langle \frac{dV(t)}{dt} \right\rangle dt = \frac{\omega}{2} B_x^2 \chi''(\omega) \quad (11.107)$$

を得る。エネルギー吸収は磁化の 90 度遅れの応答を表す $\chi''(\omega)$ に比例する。

回転座標系での表現 x 軸方向の振動磁場を二つの円偏光磁場

$$2B_1 \cos \omega t \mathbf{n}_x = B_1 (\mathbf{n}_x \cos \omega t + \mathbf{n}_y \sin \omega t) + B_1 (\mathbf{n}_x \cos \omega t - \mathbf{n}_y \sin \omega t)$$

に分解したとき、回転波近似で残るのは二番目の円偏光磁場

$$2\mathbf{B}_{x,rot}(t) = B_1 (\mathbf{n}_x \cos \omega t - \mathbf{n}_y \sin \omega t) \quad (11.108)$$

であった。磁化 $\mathbf{M}$ は演算子 $\gamma \hbar \mathbf{I}$ の期待値

$$\mathbf{M} = \langle \gamma \hbar \mathbf{I} \rangle \quad (11.109)$$

系が外界へ放出する熱量は

$$-\oint dQ = \oint dW = \oint \text{Tr} \left(\rho(t) \frac{d\mathcal{H}(t)}{dt} \right) dt \quad (11.102)$$

である。熱力学第二法則

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (11.103)$$

において、線形不可逆過程では摂動が十分小さいので分母の温度は熱平衡温度 T_{eq} とおくことができる。閉じたサイクルでは $\oint dS = 0$ なので、不可逆過程における不等号が成り立つためには

$$T_{eq} \oint dS = 0 > \oint dQ \quad (11.104)$$

でなければならない。不可逆過程の 1 周期全体を見れば、必ず外から系に仕事が行なわれ、その仕事は熱として失われなければならないことを示している。

$$-\oint dQ = \oint dW > 0 \quad (11.105)$$

角振動数 ω の摂動 $V(t)$ が加わっているとき、系の単位時間当たりのエネルギー損失 P は

$$\begin{aligned}
 P &= -\frac{\omega}{2\pi} \oint dQ = \frac{\omega}{2\pi} \oint \text{Tr} \left(\rho(t) \frac{dV(t)}{dt} \right) dt \\
 &= \frac{\omega}{2\pi} \oint \left\langle \frac{dV(t)}{dt} \right\rangle dt > 0
 \end{aligned} \quad (11.106)$$

である。(岩波・現代物理学講座統計力学より)

なので、 $\mathbf{B}_{x,rot}(t)$ で誘起される同位相の磁化 $\mathbf{M}'_{ind}(t)$ と 90 度遅れの磁化 $\mathbf{M}''_{ind}(t)$ は

$$\mathbf{M}'_{ind}(t) = \gamma \hbar (\langle I_x \rangle \mathbf{n}_x \cos \omega t - \langle I_y \rangle \mathbf{n}_y \sin \omega t) \quad (11.110a)$$

$$\mathbf{M}''_{ind}(t) = \gamma \hbar (\langle I_x \rangle \mathbf{n}_x \sin \omega t + \langle I_y \rangle \mathbf{n}_y \cos \omega t) \quad (11.110b)$$

と表される。これらは回転座標系では

$$\widetilde{\mathbf{M}}'_{ind} = \gamma \hbar \langle \widetilde{I}_x \rangle \widetilde{\mathbf{n}}_x \quad (11.111a)$$

$$\widetilde{\mathbf{M}}''_{ind} = \gamma \hbar \langle \widetilde{I}_y \rangle \widetilde{\mathbf{n}}_y \quad (11.111b)$$

となる。したがって、回転座標系での感受率の表現は

$$\widetilde{\chi}'(\omega) = \frac{1}{2B_1} \gamma \hbar \langle \widetilde{I}_x \rangle \quad (11.112a)$$

$$\widetilde{\chi}''(\omega) = \frac{1}{2B_1} \gamma \hbar \langle \widetilde{I}_y \rangle \quad (11.112b)$$

である。回転系での複素感受率は

$$\widetilde{\chi}(\omega) = \widetilde{\chi}'(\omega) + i\widetilde{\chi}''(\omega)$$

と表され、エネルギー吸収のスペクトルは

$$P(\omega) = 2\omega B_1^2 \text{Im} \widetilde{\chi}(\omega) \quad (11.113)$$

と表される。エネルギー吸収を知るには、振動磁場 $\mathbf{B}_1(t)$ に対する磁化 $\mathbf{M}$ の定常的な応答を知らなければならない。回転座標系で回転波近似を施すと振動磁場が時間に依存しない静磁場になり、定常状態は摂動の一次の範囲で $(\partial/\partial t)\tilde{\rho} = 0$ とおくことによって求められる。しかし、現状ではスピンと磁場がエネルギーのやり取りをしているだけの閉じた系であって、系の状態は周期的な変化を繰り返している。エネルギー吸収を表現するには、エネルギーが散逸させる仕掛けが必要である。

11.5.4 Bloch 方程式

スピン系は熱浴と接していて常に熱平衡状態へ向かう。この過程を現象論的に表すために二つの時定数が導入された。一つは静磁場方向の磁化が平衡値に向かう時定数で、 T_1 で表し縦緩和時間とよばれる。もう一つは静磁場に垂直な磁化がゼロに向かう時定数で、 T_2 で表し横緩和時間とよばれる。静磁場を z 軸方向に取り、平衡磁化を M_{eq} とおけば、

$$\frac{d}{dt} M_z = -\frac{1}{T_1} (M_z - M_{eq}) \quad (11.114a)$$

$$\frac{d}{dt} M_x = -\frac{1}{T_2} M_x \quad (11.114b)$$

$$\frac{d}{dt} M_y = -\frac{1}{T_2} M_y \quad (11.114c)$$

これを先の回転系での有効磁場による磁化の運動と組み合わせると、回転系での磁化の振舞いを記述する Bloch 方程式

$$\frac{dM'_z}{dt} = \gamma (\mathbf{M}' \times \mathbf{B}'_e)_z - \frac{1}{T_1} (M'_z - M_{eq}) \quad (11.115a)$$

$$\frac{dM'_x}{dt} = \gamma (\mathbf{M}' \times \mathbf{B}'_e)_x - \frac{1}{T_2} M'_x \quad (11.115b)$$

$$\frac{dM'_y}{dt} = \gamma (\mathbf{M}' \times \mathbf{B}'_e)_y - \frac{1}{T_2} M'_y \quad (11.115c)$$

を得る。有効磁場

$$\mathbf{B}'_e = B_1 \mathbf{n}_x + \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \mathbf{n}_z$$

の成分を

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

$$\omega_1 = \gamma B_1$$

を使って表すと、Bloch 方程式は

$$\frac{dM'_z}{dt} = -\omega_1 M'_y - \frac{1}{T_1} (M'_z - M_{eq}) \quad (11.116a)$$

$$\frac{dM'_x}{dt} = (\omega_0 - \omega) M'_y - \frac{1}{T_2} M'_x \quad (11.116b)$$

$$\frac{dM'_y}{dt} = -(\omega_0 - \omega) M'_x + \omega_1 M'_z - \frac{1}{T_2} M'_y \quad (11.116c)$$

となる。

11.5.5 緩和行列

縦緩和、横緩和の密度行列への作用は超演算子で表され、緩和演算子 $\mathcal{R}$ とよばれる。

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = \mathcal{R} \rho \quad (11.117)$$

緩和時間は磁化の成分に対して定義されていたので、緩和演算子 $\mathcal{R}$ の行列表示は

$$\mathcal{R} \begin{pmatrix} \langle I_z \rangle \\ \langle I_x \rangle \\ \langle I_y \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{T_1} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{T_2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{T_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle I_z \rangle \\ \langle I_x \rangle \\ \langle I_y \rangle \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{T_1} \frac{M_{eq}}{\gamma \hbar} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (11.118a)$$

ただしここで、

$$M_{eq} = \langle \gamma \hbar \mathbf{I} \rangle_0 = \gamma \hbar \text{Tr}(\mathbf{I} \rho_{eq}) \quad (11.118b)$$

$$\rho_{eq} = \frac{2M_{eq}}{\gamma \hbar} I_z \quad (11.118c)$$

とおいた。

11.5.6 Liouville 方程式の定常解の摂動展開

磁場による磁化の歳差運動と緩和の効果を含ませた Liouville 方程式は

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho &= \mathcal{L}_t \rho \\ &= (\mathcal{L} + i\hbar \mathcal{R}) \rho \\ &= (\mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1 + i\hbar \mathcal{R}_1) \rho + i\hbar r_0 \end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 &= -(\gamma \hbar B_0 - \hbar \omega) I_z \\ \mathcal{H}_1 &= -\gamma \hbar B_1 I_x \\ r_0 &= \frac{\rho_{eq}}{T_1} \end{aligned}$$

$\mathcal{R}_1$ は縦緩和、横緩和の線形の部分である。角周波数 $-\omega$ の回転系では静磁場と振動磁場が共に定常なので、系の定常的な応答を見るには $(\partial/\partial t)\rho = 0$ とおき、 $\mathcal{L}_t \rho = 0$ を解けばよい。ここで摂動のパラメータ λ を導入し、 ρ を摂動展開する。

$$\mathcal{L}'_t \rho = -i\hbar r_0 \quad (11.119a)$$

$$\mathcal{L}'_t = \mathcal{L}_0 + i\hbar \mathcal{R}_1 + \lambda \mathcal{L}_1 \quad (11.119b)$$

$$\rho = \rho_{eq} + \lambda \rho_1 + \lambda^2 \rho_2 + \cdots \quad (11.119c)$$

λ のそれぞれの冪の係数が等しいとおくと

$$\begin{aligned} (\mathcal{L}_0 + i\hbar \mathcal{R}_1) \rho_{eq} &= -i\hbar \frac{\rho_{eq}}{T_1} \\ (\mathcal{L}_0 + i\hbar \mathcal{R}_1) \rho_1 &= -\mathcal{L}_1 \rho_{eq} \\ (\mathcal{L}_0 + i\hbar \mathcal{R}_1) \rho_2 &= -\mathcal{L}_1 \rho_1 \\ &\vdots \\ (\mathcal{L}_0 + i\hbar \mathcal{R}_1) \rho_n &= -\mathcal{L}_1 \rho_{n-1} \end{aligned} \quad (11.119d)$$

一次の解は

$$\rho_1 = -(\mathcal{L}_0 + i\hbar \mathcal{R}_1)^{-1} \mathcal{L}_1 \rho_{eq} \quad (11.120)$$

である。

11.5.7 感受率の計算

一次の応答

$$\rho_1 = -\left(\frac{1}{i\hbar} \mathcal{L}_0 + \mathcal{R}_1\right)^{-1} \frac{1}{i\hbar} \mathcal{L}_1 \rho_{eq} \quad (11.121)$$

を実際に計算してみよう。

$$\rho_{eq} = \frac{2M_{eq}}{\gamma\hbar} I_z$$

である。 $\{\langle I_z \rangle, \langle I_x \rangle, \langle I_y \rangle\}$ を行列要素に取る。 $\text{Tr} I_z^2 = 1/2$ なので、 $\langle I_z \rangle_{eq} = \text{Tr} \rho_{eq} I_z = M_{eq}/\gamma\hbar$ であることに注意して、

$$-\frac{1}{i\hbar} \mathcal{L}_1 \rho_{eq} = -\begin{pmatrix} 0 & 0 & -\omega_1 \\ 0 & 0 & 0 \\ \omega_1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{M_{eq}}{\gamma\hbar} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -\frac{M_{eq} B_1}{\hbar} \end{pmatrix} \quad (11.122)$$

ここで $\hbar\omega_1 = \gamma\hbar B_1$ の関係を使った。

$$\begin{aligned}
 \rho_1 &= -\left(\frac{1}{i\hbar}\mathcal{L}_0 + \mathcal{R}_1\right)^{-1} \frac{1}{i\hbar}\mathcal{L}_1 \rho_{eq} \\
 &= \left(\frac{1}{i\hbar}\mathcal{L}_0 + \mathcal{R}_1\right)^{-1} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -\frac{M_{eq}B_1}{\hbar} \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{T_1} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{T_2} & \omega_0 - \omega \\ 0 & -(\omega_0 - \omega) & -\frac{1}{T_2} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -\frac{M_{eq}B_1}{\hbar} \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} -T_1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{\Delta T_2} & -\frac{\omega_0 - \omega}{\Delta} \\ 0 & \frac{\omega_0 - \omega}{\Delta} & -\frac{1}{\Delta T_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -\frac{M_{eq}B_1}{\hbar} \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

ここで

$$\Delta = (\omega_0 - \omega)^2 + \left(\frac{1}{T_2}\right)^2 \quad (11.123)$$

とおいた。磁化の一次の補正は、

$$\langle I_z \rangle = 0 \quad (11.124a)$$

$$\langle I_x \rangle = \frac{M_{eq}}{\hbar} \frac{T_2^2 (\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2} B_1 \quad (11.124b)$$

$$\langle I_y \rangle = \frac{M_{eq}}{\hbar} \frac{T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2} B_1 \quad (11.124c)$$

であり、回転系での感受率は

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{2B_1} \gamma \hbar \langle I_x \rangle = \frac{\gamma M_{eq}}{2} \frac{T_2^2 (\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2} \quad (11.125a)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{2B_1} \gamma \hbar \langle I_y \rangle = \frac{\gamma M_{eq}}{2} \frac{T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2} \quad (11.125b)$$

エネルギー吸収は

$$P(\omega) = 2\omega B_1^2 \chi''(\omega) = \gamma M_{eq} \frac{\omega T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2} B_1^2 \quad (11.126)$$

となる。

11.5.8 Bloch 方程式の厳密解

行ってきたことをまとめると、角振動数 $-\omega$ の振動磁場が x 軸方向にかかっているとき、回転座標系で回転波近似を施した Bloch 方程式

$$\begin{aligned}\frac{dM'_z}{dt} &= -\omega_1 M'_y - \frac{1}{T_1} (M'_z - M_{eq}) \\ \frac{dM'_x}{dt} &= (\omega_0 - \omega) M'_y - \frac{1}{T_2} M'_x \\ \frac{dM'_y}{dt} &= -(\omega_0 - \omega) M'_x + \omega_1 M'_z - \frac{1}{T_2} M'_y\end{aligned}$$

ここで

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

$$\omega_1 = \gamma B_1$$

の定常解を、振動磁場に対する一次の応答の範囲で解いてきた。厳密な定常解は、

$$M'_z = \gamma \hbar \langle I_z \rangle = M_{eq} \frac{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + T_1 T_2 \gamma^2 B_1^2} \quad (11.127a)$$

$$M'_x = \gamma \hbar \langle I_x \rangle = M_{eq} \frac{T_2^2 (\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + T_1 T_2 \gamma^2 B_1^2} \gamma B_1 \quad (11.127b)$$

$$M'_y = \gamma \hbar \langle I_y \rangle = M_{eq} \frac{T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + T_1 T_2 \gamma^2 B_1^2} \gamma B_1 \quad (11.127c)$$

となる。分母に共通に表れる $T_1 T_2 \gamma^2 B_1^2$ の項は振動磁場 B_1 の非線形な効果を表し、 B_1 が大きくなるにつれて縦磁化 M'_z は M_{eq} より小さくなり、横磁化 M'_x と M'_y は線幅が大きくなる。これは power broadning と呼ばれる。

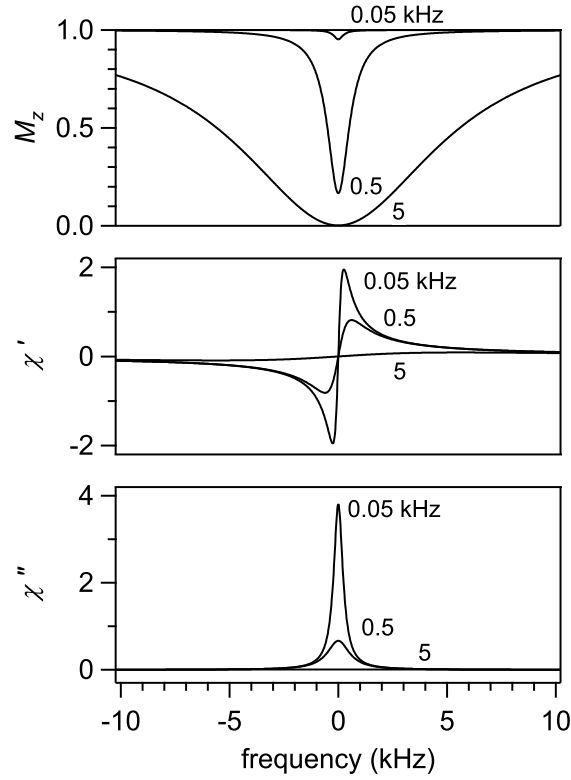


図 11.1: Bloch 方程式の定常解。 $1/(2\pi T_1) = 0.2$ kHz、 $1/(2\pi T_2) = 0.25$ kHz。摂動の振動磁場の強さ $\gamma B_1/2\pi = 0.05, 0.5, 5$ kHz について計算。振動する場の強さを一桁ずつ変えて三通り計算した。電磁場のエネルギーとしては 100 倍ずつ変えたことになる。

11.5.9 強制振動子との対比

Bloch 方程式の一次の解に立ち戻ると、応答の大きさは摂動の大きさ B_1 に比例し、応答の位相は離調 $\omega_0 - \omega$ と横緩和 T_2 の間の綱引きで決まっていた。 xy 面内での方程式は、

$$\left(\frac{1}{i\hbar} \mathcal{L}_0 + \mathcal{R}_1 \right) \rho_1 = -\frac{1}{i\hbar} \mathcal{L}_1 \rho_{eq} \quad (11.128)$$

右辺は y 成分しかなく、左辺は z 成分が他から独立しているので xy 成分のみを見ると、

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{T_2} & \omega_0 - \omega \\ -(\omega_0 - \omega) & -\frac{1}{T_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle I_x \rangle \\ \langle I_y \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ -\frac{B_1 M_{eq}}{\hbar} \end{pmatrix} \quad (11.129)$$

となっている。左辺の一次変換の行列は、 $\begin{pmatrix} -\alpha & \beta \\ -\beta & -\alpha \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$ の形をしているので、 xy 面上の原点周りの θ の回転と倍率 M の拡大・縮小である。そこで右辺の平衡磁化 M_{eq} が $-y$ 方向ではなく $+x$ 方向に現れるように、両辺に $\theta = +90^\circ$ の回転を施す。両辺に左から行列 $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ をかけて

$$\begin{pmatrix} \omega_0 - \omega & \frac{1}{T_2} \\ -\frac{1}{T_2} & \omega_0 - \omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle I_x \rangle \\ \langle I_y \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{B_1 M_{eq}}{\hbar} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (11.130)$$

を得る。解は

$$\langle I_x \rangle = \frac{\omega_0 - \omega}{(\omega_0 - \omega)^2 + (1/T_2)^2} \frac{B_1 M_{eq}}{\hbar}, \quad \langle I_y \rangle = \frac{1/T_2}{(\omega_0 - \omega)^2 + (1/T_2)^2} \frac{B_1 M_{eq}}{\hbar}$$

だったが、いま摂動の電磁場の角周波数 ω で回る回転系に乗っていて、 x 方向が電磁場と同位相の成分、 y 方向が 90° 遅れの成分だった。これを元の座標系に戻そう。元の座標系で振動磁場が x 方向に $\cos \omega t$ で加えられていたのだから、振動磁場で誘起される磁化 $M_x = \gamma \hbar \langle I_x \rangle$ は

$$M_x = \frac{(\omega_0 - \omega) \cos \omega t + (1/T_2) \sin \omega t}{(\omega_0 - \omega)^2 + (1/T_2)^2} \gamma B_1 M_{eq} \quad (11.131)$$

である。

減衰振動子の強制振動 共振角振動数が ω_0 で減衰定数が γ であるバネを角振動数が ω で大きさが f_1 の力で強制振動させているときの運動の方程式は

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = f_1 \cos \omega t \quad (11.132)$$

である。定常解は $C \cos \omega t + S \sin \omega t$ を形をとり、運動の方程式に代入すると、係数 C と S を決める方程式として

$$\begin{pmatrix} \omega_0^2 - \omega^2 & \omega \gamma \\ -\omega \gamma & \omega_0^2 - \omega^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (11.133)$$

を得る。ここで加える外力の角振動数 ω はバネの共鳴角周波数 ω_0 に近いとすると、

$$\omega_0 - \omega \ll \omega \quad \text{のとき} \quad \omega_0 + \omega \approx 2\omega \quad (11.134)$$

と近似できるので、方程式は

$$\begin{pmatrix} \omega_0 - \omega & \gamma/2 \\ -\gamma/2 & \omega_0 - \omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ S \end{pmatrix} = \frac{1}{2\omega} \begin{pmatrix} f_1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (11.135)$$

となり、解は

$$x = \frac{(\omega_0 - \omega) \cos \omega t + \gamma/2 \sin \omega t}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma/2)^2} f_1 \quad (11.136)$$

である。

1/2 スピンの振舞いと、古典的な振動子の振舞いが全く同じで同じ形の方程式に従うことが分かる。系固有の共鳴角周波数 ω_0 は、量子力学系では、系の定常状態として許される離散的な状態間のエネルギー差 ΔE に対応する光量子の角振動数 $\Delta E/\hbar$ であり、古典力学系では、系の質量 m と復元力 $-kx$ で決まる振動運動の角周波数 $\sqrt{k/m}$ である。原子の中の電子の電気双極子遷移による光の吸収は、線形応答の範囲内では、原子の残りの部分にバネでつながれた質量 m_e 、電荷 $-e$ の電子が光の電場で強制的に揺さられるというモデルで説明できる。バネにつながれた電子の共鳴周波数は、オレンジ色のナトリウムの D 線 (589 nm) の場合、509 THz (5.09×10^{14} Hz) である。

第12章 対称性・周期性と量子状態

分子の幾何学的対称性、固体結晶の周期構造など、系の持つ対称性・周期性が系の量子状態にどのように反映するのかを群論を手立てに理解したい。系のエネルギー固有状態を表わす波動関数は、系の属する対称群の既約表現の基底になっていること、同種粒子の交換対称性と、分子の幾何学的対称性を復習したあと、一次元の周期構造について考える。

12.1 群論と量子力学

12.1.1 量子力学的演算子としての対称操作

対称操作 R を波動関数 ψ に施した結果得られる波動関数を $R\psi$ とする。

$$\psi \longrightarrow R\psi \quad (12.1)$$

このとき対称操作 R は波動関数に作用して変換させるという意味で、位置や運動量と同じく演算子である。対称操作 R によって変換された波動関数 $R\psi$ の点 $\mathbf{r}$ における値は、対称操作 R により $\mathbf{r}$ に移ってくる点 $\mathbf{r}_0 = R^{-1}\mathbf{r}$ での ψ の値に等しい。

$$R\psi(\mathbf{r}) = \psi(R^{-1}\mathbf{r}) \quad (12.2)$$

対称操作としては、空間の反転、回転や並進、粒子座標の置換などが考えられるが、これらはいずれも二つの波動関数の内積を変えない。対称操作の演算子 R は内積を不変に保つユニタリ演算子である。すなわち、波動関数 ψ と ϕ の内積を

$$(\phi, \psi) = \int \phi^* \psi d\tau \quad (12.3)$$

と書くことにすると、

$$(R\phi, R\psi) = (\phi, \psi), \quad R^\dagger R = 1 \quad (12.4)$$

が成り立つ。

つぎに、量子力学的演算子 T の対称操作 R による変換を考える。 T を R で変換したものを T' と書くと、 T' は

$$(\phi, T\psi) = (R\phi, T'R\psi) \quad (12.5)$$

で定義される。つまり、変換前の波動関数 ψ, ϕ を使って計算した T の行列要素と、変換後の $R\psi, R\phi$ を使って計算した T' の行列要素が一致することを要請する。一方、対称操作のユニタリ性 (式 12.4) から、

$$(R\phi, RT\psi) = (\phi, T\psi) \quad (12.6)$$

である。これら二つが任意の ψ, ϕ について成り立つ条件として、 $T'R = RT$ すなわち

$$T' = RTR^{-1} \quad (12.7)$$

の関係を得る。

12.1.2 対称操作と Hamiltonian

原子、分子、それらの集まった結晶など、量子力学に従う物理系の定常状態を決める Schrödinger 方程式は

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (12.8)$$

の形をとる。ハミルトニアン $\mathcal{H}$ も演算子であり、その右側にある系の波動関数 Ψ に何らかの操作、演算を行う。もし波動関数 Ψ が固有関数であれば、 $\mathcal{H}$ による操作の結果はその系のエネルギーである固有値 E を関数自身に掛けたものとなる。ここで、固有関数は規格化されているとする。

ハミルトン演算子は、系の古典的エネルギーの式から、運動量を微分演算子で置き換えることで得られる。対称操作は、定義によって系内の粒子の配置を元の配置と物理的に区別できない配置に移すことなので、系のエネルギーは対称操作を行う前と後で同じでなくてはならない。したがって、系の対称操作を施したとき、Hamiltonian は不変のはずである。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}' = R\mathcal{H}R^{-1} \quad (12.9)$$

書き換えると

$$\mathcal{H}R = R\mathcal{H} \quad (12.10)$$

すなわち、任意の対称操作の演算子 R は Hamiltonian と可換である。

対称操作のつくる群、対称群の例をまとめておく。

- 置換群：複数個の同種粒子 (電子、水素原子核、重水素核など) から成る系の Hamiltonian は、粒子がすべて同等であるから、同種粒子の置換に対して不変である。 n 個の粒子の置換操作の集まりを n 次の置換群 S_n と呼ぶ。
- 点群：分子の中の核と電子が感じるポテンシャルは、原子配置 (分子の形) を反映した対称性を持つ。したがって Hamiltonian は、原子配列を不変に保つ対称操作に対して不変である。このような対称操作の集まりを点群と呼ぶ。

- 回転群：水素原子の電子のように、中心力場 $V(r)$ の中の粒子の Hamiltonian は原点周りの回転に対して不変である。回転操作の集まりを回転群と呼ぶ。回転群も要素が無限にある、無限群である。
- 並進群：金属中の電子のように、結晶格子に広がった電子が感じるポテンシャルは結晶と同じ周期を持つ。したがって、Hamiltonian は結晶の周期の整数倍の並進に対して不変である。並進操作の集まりを並進群と呼ぶ。要素が無限にある、無限群である。

12.1.3 エネルギー固有状態と対称群の既約表現

系のエネルギー固有関数は、その系が属する対称群の既約表現の基底になっている。

まず、あるエネルギー固有値 E_i に一つの固有関数 Ψ_i が対応しているときを考えよう。系の Schrödinger 方程式の両辺に対称操作 R を施すと、

$$RH\Psi_i = RE_i\Psi_i \quad (12.11)$$

ところが Hamiltonian は対称操作と可換であったから

$$HR\Psi_i = E_iR\Psi_i \quad (12.12)$$

すなわち $R\Psi_i$ は固有関数そのものである。固有関数は規格化されているので、 $R\Psi_i$ も規格化されている。したがって、

$$R\Psi_i = \exp(i\theta(R))\Psi_i \quad (12.13)$$

でなければならない。縮重していない固有値に属する波動関数 Ψ_i に、群の操作 R を順々に施すことによって、一次元の表現 $\Gamma_i(R)$ ができ上がる。この表現は一次元であるから明らかに既約である。

いま述べた状況の他に、幾つかの固有関数が同じエネルギー固有値を持つときがある。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\Psi_{i1} &= E_i\Psi_{i1} \\ \mathcal{H}\Psi_{i2} &= E_i\Psi_{i2} \\ &\vdots \\ \mathcal{H}\Psi_{ik} &= E_i\Psi_{ik} \end{aligned} \quad (12.14)$$

このときエネルギー E_i は k 重に縮重している、という。縮重している固有値の場合、その固有関数の任意の線形結合もまた同じ固有値を与える固有状態である。このときも、縮重のないときと同様、

$$\mathcal{H}R\Psi_{il} = E_iR\Psi_{il} \quad (12.15)$$

の関係が成り立つが、ここでの $R\Psi_{il}$ は Ψ_{ij} の線形結合である。

$$R\Psi_{il} = \sum_j^k \Psi_{ij} r_{jl} \quad (12.16)$$

また別の対称操作 S についても同様の関係が成り立つ。

$$S\Psi_{ij} = \sum_m^k \Psi_{im} s_{mj} \quad (12.17)$$

ここで、 R に引き続き S を作用させると

$$SR\Psi_{il} = S \sum_j^k \Psi_{ij} r_{jl} = \sum_m^k \sum_j^k \Psi_{im} s_{mj} r_{jl} \quad (12.18)$$

一方、 R と S の積の要素 $T = SR$ について考えてみると、

$$T\Psi_{il} = \sum_m^k \Psi_{im} t_{ml} \quad (12.19)$$

二つを比べると、

$$t_{ml} = \sum_j^k s_{mj} r_{jl} \quad (12.20)$$

と、行列 t が行列 s と r の積になっていることが分かる。すなわち、 k 重に縮重した固有値に対応する k 個の固有関数の変換を表わす行列は、対称群の k 次の表現になっている。この表現は既約である場合と、可約である場合とがある。系の対称性からの必然ではなく、幾つかの固有値が偶然縮重しているときには可約であり、固有関数の線型結合を取り直すことで既約表現の直和に分解できる。

12.2 置換群と同種粒子

12.2.1 置換群

n 個の等価な粒子の番号付けを入れ替える操作 (置換操作) の作る群を置換群 S_n とよぶ。

二つのものの置き換え (ab) を互換という。全ての置換操作は互換の積で表わされる。例えば

$$(123) = (23)(12) = (13)(23) = (12)(13)$$

である。互換の積としての表わし方は一意ではないが、必要な互換の数は決まっており、偶数個の互換の積で表わされるものを偶置換、奇数個の互換の積で表わされるものを奇置換という。置換群 S_n は $n!/2$ 個ずつの偶置換と奇置換からなる。たとえば

S_2 の偶置換は E 、奇置換は (12)

S_3 の偶置換は $\{E, (123), (132)\}$ 、奇置換は $\{(12), (23), (31)\}$

である。

12.2.2 同種粒子系が従う置換群の既約表現

置換群の一次元の表現は二つしかなく、それらは

S 全対称表現（恒等表現）

A 反対称表現（偶置換で 1、奇置換で -1 ）

である。系が N 個の同種粒子を含むとき、その力学的状態は全対称 S であるか反対称 A であるかのどちらかである。状態が全対称である粒子を Bose 粒子、反対称である粒子を Fermi 粒子と呼ぶ。

12.3 点群と分子の電子状態

12.3.1 分子軌道

分子の中の電子を記述するに当たり、電子は互いに独立に一粒子状態を占めているとするのが分子軌道法である。分子の中の一電子軌道である分子軌道 $\psi_j(\mathbf{r})$ は、原子の中の一電子軌道である原子軌道 $\phi_i(\mathbf{r})$ の線形結合で表わす。

$$\psi_j(\mathbf{r}) = \sum_i c_{ji} \phi_i(\mathbf{r}) \quad (12.21)$$

個々の分子軌道 $\psi_j(\mathbf{r})$ は Schrödinger 方程式

$$\mathcal{H}\phi_j(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \psi_j(\mathbf{r}) \quad (12.22)$$

を満たす。 $V(\mathbf{r})$ は、個々の電子が分子内の核と他の電子から受ける平均ポテンシャルを表わす。 $V(\mathbf{r})$ は分子と同じ対称性を持つので、Hamiltonian $\mathcal{H}$ は分子の対称操作 R に対して不変である。

$$R\mathcal{H} = \mathcal{H}R \quad (12.23)$$

したがって、Hamiltonian の固有関数である各分子軌道はそれぞれある既約表現に属する。

表 12.1: C_6 の指標表

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5
Γ_0	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_{\pm 1}$	1	ϵ	ϵ^2	-1	ϵ^{-2}	ϵ^{-1}
	1	ϵ^{-1}	ϵ^{-2}	-1	ϵ^2	ϵ
$\Gamma_{\pm 2}$	1	ϵ^2	ϵ^4	1	ϵ^{-4}	ϵ^{-2}
	1	ϵ^{-2}	ϵ^{-4}	1	ϵ^4	ϵ^2
Γ_3	1	-1	1	-1	1	-1

$\epsilon = \exp(2\pi i/6)$

12.4 ベンゼン

12.4.1 六回回転対称性

ベンゼン C_6H_6 は平面正六角形の分子であり、 60° の回転対称性を持つ。 π 軌道は各々の C 原子あたり 1 個の 2p 軌道からつくられる。

$$\psi_k = \sum_{n=0}^5 c_n \phi_n \quad (12.24)$$

ここで n は 0 から 5 までの炭素の番号である。

60° 回転の操作に基づいてつくられる回転群は C_6 と呼ばれ、六つの要素からなる。

$$C_6 = \{E, C_6, C_6^2, C_6^3, C_6^4, C_6^5\} \quad (12.25)$$

回転操作に関して

$$\begin{cases} C_6^6 = E \\ C_6^5 = C_6^{-1} \end{cases} \quad \begin{cases} C_6^2 = C_3 \\ C_6^4 = C_3^{-1} \end{cases} \quad C_6^3 = C_2$$

などの関係がある。 $C_6^6 = E$ であることに注目して、群 C_6 の一次元表現をつくってみよう。操作 C_6 の指標 $\chi(C_6)$ を α とおくと、

$$\alpha = \chi(C_6), \quad \alpha^6 = 1 \quad (12.26)$$

から、可能な α は

$$\epsilon^{-2}, \epsilon^{-1}, \epsilon^0=1, \epsilon^1, \epsilon^2, \epsilon^3 \quad \epsilon = \exp\left(\frac{2\pi}{6}i\right) \quad (12.27)$$

となる。 ϵ の冪の数を使って、一次元表現を $\Gamma_0, \Gamma_{\pm 1}, \Gamma_{\pm 2}, \Gamma_3$ と名づける。こうしてつくった指標表は表 12.1 にまとめた。

12.4.2 ベンゼンの π 軌道

ある一次元表現 Γ において操作 C_6 の指標 $\chi(C_6)$ が α であるということは、表現 Γ に従う π 軌道は、分子に C_6 の操作を施すと α 倍になるということである。 $\epsilon^2 = -\epsilon^*$ 、 $\epsilon^3 = -1$ に注意すると、6 個の π 軌道の固有関数は

$$\Gamma_k : \quad \psi_k = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=0}^5 \exp\left(\frac{2\pi kn}{6}i\right) \phi_n \quad k = -2, \dots, 2, 3 \quad (12.28)$$

という形にまとめられる。規約表現 Γ と固有関数 ψ の添え字 k は、固有関数の複素位相の波がベンゼン環を一周したときに何波長あるか、という「波数」を表わしている¹。一般に複素数の波動関数 ψ_k は進行波を表わす。それは、時間依存の Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \mathcal{H} \Psi \quad (12.29)$$

の解

$$\Psi = \psi \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) \quad (12.30)$$

に立ち返れば納得できる。 $\psi_{\pm k}$ を時間を含めた形で書き表すと

$$\Psi_{\pm k} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=0}^5 \exp\left[2\pi \left(-\frac{E}{\hbar}t \pm k\frac{n}{6}\right)i\right] \phi_n \quad (12.31)$$

となり、 ψ_1 は時間とともに n が増える方向へ進み、 ψ_{-1} は時間とともに n が減る方向へ進むことを表している。波数 k の正負の符号はベンゼン環の右回りと左回りに対応しており等価なので、 $+k$ と $-k$ とは常に二重縮退している²。

6 個の π 軌道を決める Hückel の Hamiltonian は

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & & & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & & \\ & \beta & \alpha & \beta & \\ & & \beta & \alpha & \beta \\ & & & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & & & & \beta & \alpha \end{pmatrix} \quad (12.32)$$

であり、固有エネルギーは

$$\Gamma_0 : E_0 = \alpha + 2\beta \quad (12.33a)$$

$$\Gamma_{\pm 1} : E_{\pm 1} = \alpha + \beta \quad (12.33b)$$

$$\Gamma_{\pm 2} : E_{\pm 2} = \alpha - \beta \quad (12.33c)$$

$$\Gamma_3 : E_3 = \alpha - 2\beta \quad (12.33d)$$

¹ ψ_0 、 $\psi_{\pm 1}$ 、 $\psi_{\pm 2}$ 、 ψ_3 は節の数がそれぞれ 0、2、4、6 個で、ベンゼン環を一周したとき波の数が 0、1、2、3 個であることが分かる。逆数を取って波長であらわすと、 ∞ 、1 周、1/2 周、1/3 周となる。

² ψ_{+k} と ψ_{-k} は互いに複素共役なので、 $\psi_{+k} \pm \psi_{-k}$ と線形結合をとって実部または虚部を取り出すことで定在波の対に書き直すことができる。

となる。環の炭素数が n (n 偶数) の場合の一般式は

$$\Gamma_k : E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi k}{6}\right) \quad k = 0, 1, \dots, n/2 \quad (12.34)$$

であり、固有エネルギーは一番低い $k = 0$ と一番高い $k = n/2$ を除いて二重に縮退している。エネルギー順位の構造は上下対称になっており、中性分子の場合その半分の n 個の π 電子がエネルギーの低い $k = 0$ から順に占める (β は負)。

炭素数 n の直線状のポリエンは、原子 n 個の一次元結晶に対応する。この一次元鎖が閉じると Hamiltonian 行列の左下隅と右上隅に β が入り、一次元結晶に周期 n の周期境界条件を課したことになる。

12.5 並進群と運動量

12.5.1 無限小並進と運動量

物理系全体をベクトル $\mathbf{t}$ だけ変位させる操作を、変位 $\mathbf{t}$ の並進 $\mathcal{T}(\mathbf{t})$ であるとする。このとき並進操作 $\mathcal{T}(\mathbf{t})$ によって、位置 $\mathbf{r} - \mathbf{t}$ にあった質点が $\mathbf{r}$ の位置にやってくる。 $\mathcal{R}\phi(\mathbf{r}) = \phi'(\mathbf{r}) = \phi(\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r})$ であったことを思い出すと、 $\mathcal{T}(\mathbf{t})$ は関数 $\phi(\mathbf{r})$ を

$$\mathcal{T}(\mathbf{t})\phi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r} - \mathbf{t}) \quad (12.35)$$

に変換する。

無限小の量 ϵ と単位ベクトル $\mathbf{u}$ を用いて $\mathbf{u}$ の向きの無限小の変位を $\epsilon\mathbf{u}$ と表わすことにすると、無限小の並進 $\mathcal{T}(\epsilon\mathbf{u})$ の場合、点 (x, y, z) の近くで右辺を Taylor 展開し、 ϵ について一次の項だけをとれば、

$$\begin{aligned} \mathcal{T}(\epsilon\mathbf{u})\phi(x, y, z) &= \phi(x - \epsilon\mathbf{u} \cdot \mathbf{e}_x, y - \epsilon\mathbf{u} \cdot \mathbf{e}_y, z - \epsilon\mathbf{u} \cdot \mathbf{e}_z) \\ &\simeq \phi(x, y, z) - \epsilon\mathbf{u} \cdot \left(\mathbf{e}_x \frac{\partial \phi}{\partial x} + \mathbf{e}_y \frac{\partial \phi}{\partial y} + \mathbf{e}_z \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \\ &= \left(1 - \frac{i}{\hbar} \epsilon\mathbf{u} \cdot \mathbf{p} \right) \phi(x, y, z) \end{aligned} \quad (12.36)$$

最後の行では微分演算子 $\mathbf{p}$ の定義

$$\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \left(\mathbf{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{e}_z \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (12.37)$$

をそのまま使っている。したがって、ベクトル $\mathbf{u}$ 方向への無限小並進演算子は

$$\mathcal{T}(\epsilon\mathbf{u}) = 1 - \frac{i}{\hbar} \epsilon\mathbf{u} \cdot \mathbf{p} \quad (12.38)$$

と表わされる。

12.5.2 並進演算子

物理系を空間中でずらせるすべての操作は無限小並進の合成と見なすことができる。無限小並進が運動量を使って表わされているから、有限並進の演算子もすべて運動量の関数として表わされる。

並進 $\mathcal{T}(\mathbf{x}\mathbf{u})$ を考える。これは単位ベクトル $\mathbf{u}$ の向きの並進の合成であり、とくに

$$\mathcal{T}(\mathbf{x}\mathbf{u} + d\mathbf{x}\mathbf{u}) = \mathcal{T}(d\mathbf{x}\mathbf{u}) \mathcal{T}(\mathbf{x}\mathbf{u}) \quad (12.39)$$

が成り立つ。 $\mathcal{T}(d\mathbf{x}\mathbf{u})$ に式 (12.38) を使うと、

$$\mathcal{T}(\mathbf{x}\mathbf{u} + d\mathbf{x}\mathbf{u}) = \left(1 - \frac{i}{\hbar} d\mathbf{x}\mathbf{u} \cdot \mathbf{p}\right) \mathcal{T}(\mathbf{x}\mathbf{u})$$

すなわち、

$$\frac{d}{d\mathbf{u}} \mathcal{T}(\mathbf{x}\mathbf{u}) = -\frac{i}{\hbar} \mathbf{u} \cdot \mathbf{p} \mathcal{T}(\mathbf{x}\mathbf{u}) \quad (12.40)$$

変位 $\mathbf{0}$ の並進は恒等操作である $\mathcal{T}(\mathbf{0}) = 1$ という初期条件の下に、この微分方程式を積分すると

$$\mathcal{T}(\mathbf{x}\mathbf{u}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{x}\mathbf{u} \cdot \mathbf{p}\right) \quad (12.41)$$

を得る。運動量 $\mathbf{p}$ を de Broglie 波長 λ/p に対応する波数 $k = 2\pi/\lambda$ に書き換えると、波数ベクトル $\mathbf{k}$ は $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ ゆえ、

$$\mathcal{T}(\mathbf{t}) = \exp(-i\mathbf{t} \cdot \mathbf{k}) \quad (12.42)$$

となる。

12.6 一次元結晶の並進群

12.6.1 結晶を不変に保つ並進操作

x 軸方向に並んだ格子定数 a の一次元格子を考える。この結晶を元の姿と区別がつかない状態へ移す最小の並進操作は、対応する変位ベクトルを $\mathbf{a} = a\mathbf{e}_x$ とたとき $\mathcal{T}(\mathbf{a})$ であり、結晶を不変に保つ全ての並進操作は、

$$\mathcal{T}(\mathbf{0}), \mathcal{T}(\mathbf{a}), \mathcal{T}(2\mathbf{a}), \mathcal{T}(3\mathbf{a}), \dots \quad (12.43a)$$

つまり

$$1, \mathcal{T}(\mathbf{a}), \mathcal{T}(\mathbf{a})^2, \mathcal{T}(\mathbf{a})^3, \dots \quad (12.43b)$$

と表わされる。

12.6.2 周期境界条件と巡回群

周期境界条件 系に周期境界条件を課す、というのは結晶や液体のように莫大な数の粒子で構成される系を扱うときに用いられる手法で、粒子間距離に比べて十分大きな距離離れたところでは同じ状況が繰返し現れるとしても系の性質は損なわれない、という考えに基く。いまの場合、結晶中の電子の波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ は十分大きな数 N 周期分隔てたところで同じ状況を繰り返す $\psi(\mathbf{r} + N\mathbf{a}) = \psi(\mathbf{r})$ とするもので、並進対称操作に課せられる周期境界条件は

$$\mathcal{T}(N\mathbf{a}) = \mathcal{T}(\mathbf{a})^N = 1 \quad (12.44)$$

である。

巡回群 一般に N 乗すると単位元 (恒等元) になる元を位数 N の元という。これを C_N で表わすと、 C_N のべき乗から N 個の異なる元

$$C_N, C_N^2, C_N^3, \dots, C_N^N = 1$$

が生成される。これらは全て位数 N の元であり、群をつくる。この群を位数 N の巡回群という。巡回群の既約表現は全て一次元である。一次元の既約表現は N 個あり、それらの指標は N 個の 1 の N 乗根 $e^{2\pi i/N}, e^{2 \times 2\pi i/N}, \dots, e^{N \times 2\pi i/N} = 1$ である。 N 個の整数 m を使って書くと

$$\chi_m(C_N) = \exp\left(\frac{2\pi m}{N}i\right), \quad m = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (12.45)$$

結晶の単位格子 $\mathbf{a}$ の N 倍の周期境界条件を課したとき、結晶の並進群 $\mathcal{T}(\mathbf{a})$ は位数 N の巡回群であり、その指数は $\chi_m(C_N)$ に一致する。

12.6.3 格子並進演算子の固有値・固有関数

結晶格子 N 個隔てたところに周期境界条件を課したとき、格子ベクトル $\mathbf{a}$ をもつ一次元結晶を不変に保つ並進操作の群は、位数 n の並進操作 $\mathcal{T}(\mathbf{a})$ から生成される位数 N の巡回群となる。この群の一次元指標 $\chi_m(\mathcal{T}(\mathbf{a}))$ は、並進演算子 $\mathcal{T}(\mathbf{a})$ の固有値に他ならない。

$$\mathcal{T}(\mathbf{a}) \psi_m(\mathbf{r}) = \chi_m \psi_m(\mathbf{r}) \quad m=0,1,2,\dots,N-1 \quad (12.46)$$

結晶中の電子のエネルギー固有関数は並進演算子 $\mathcal{T}(\mathbf{a}) = \exp(-i\mathbf{a} \cdot \mathbf{k})$ の固有関数でもある。系のハミルトニアン $\mathcal{H}$ と $\mathcal{T}(\mathbf{a})$ の同時固有関数を $\psi_{E;m}(\mathbf{r})$ と書くと

$$\mathcal{H} \psi_{E;m}(\mathbf{r}) = E \psi_{E;m}(\mathbf{r}) \quad (12.47a)$$

$$\mathcal{T}(\mathbf{a}) \psi_{E;m}(\mathbf{r}) = \chi_m \psi_{E;m}(\mathbf{r}) \quad (12.47b)$$

二番目の式で並進操作の演算子と固有値を具体的に書いて比較すると、

$$\exp(-i \mathbf{a} \cdot \mathbf{k}) \psi_{E;m}(\mathbf{r}) = \exp\left(\frac{2\pi m}{N} i\right) \psi_{E;m}(\mathbf{r}) \quad (12.48)$$

電子の波数 $\mathbf{k}$ (あるいは運動量 $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$) の量子化を示している。

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{k} = \frac{1}{N} m \quad m = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (12.49)$$

12.6.4 逆格子

結晶における回折や反射など、波が関わる現象を扱うときには必ずといっていいほど $\exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ の形の位相因子が出てくる。その位相の中の波数ベクトル $\mathbf{k}$ は (長さ) $^{-1}$ の次元を持つ。波数ベクトル $\mathbf{k}$ が属する逆空間の単位格子ベクトル $\mathbf{K}$ は、実空間の単位格子ベクトル $\mathbf{a} = a \mathbf{e}_x$ との間に $\exp(\mathbf{a} \cdot \mathbf{K}) = 1$ すなわち $\mathbf{a} \cdot \mathbf{K} = 2\pi$ の関係にあるから、 x 軸方向の一次元では

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{a} \mathbf{e}_x \quad (12.50)$$

と取ればよい。これを使って波数ベクトル $\mathbf{k}$ は

$$\mathbf{k} = k \mathbf{K} = \frac{2\pi}{a} k \mathbf{e}_x \quad (12.51)$$

と表わされ、波数ベクトル $\mathbf{k}$ に関する条件を示す式 (12.49) は

$$\mathbf{k}_m = \frac{m}{N} \mathbf{K}, \quad m = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (12.52)$$

と書き換えられる。

12.6.5 Bloch の定理

系のエネルギー固有関数 $\psi_{E;\mathbf{k}_m}(\mathbf{r})$ が並進操作に対してどのような性質を持つか調べよう。エネルギー固有関数は並進操作の同時固有関数であるから、並進演算子 $\mathcal{T}(\mathbf{a}) = \exp(-i \mathbf{p} \cdot \mathbf{a} / \hbar)$ の固有値方程式

$$\exp\left(-i \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{a}}{\hbar}\right) \psi_{E;\mathbf{k}_m}(\mathbf{r}) = \exp(i \mathbf{k}_m \cdot \mathbf{a}) \psi_{E;\mathbf{k}_m}(\mathbf{r}) \quad (12.46)$$

を満たしている。一方、並進操作 $\mathcal{T}(\mathbf{a})$ の定義は

$$\mathcal{T}(\mathbf{a}) \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{a}) \quad (12.35)$$

であった。これを合わせると、

$$\psi_{E;\mathbf{k}_m}(\mathbf{r} - \mathbf{a}) = \exp(i \mathbf{k}_m \cdot \mathbf{a}) \psi_{E;\mathbf{k}_m}(\mathbf{r}) \quad (12.53)$$

となる。結晶中の電子のエネルギー固有関数の性質を表わすこの関係式は Bloch の定理として知られている。この関係式を満たす関数を Bloch 関数と呼ぶ。

Bloch 関数は、結晶の周期を持った周期関数 $u_{\mathbf{k}_m}(\mathbf{r})$ を用いて

$$\psi_{E;\mathbf{k}_m}(\mathbf{r} - \mathbf{a}) = \exp(i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}_m}(\mathbf{r}) \quad (12.54a)$$

$$u_{\mathbf{k}_m}(\mathbf{r} - \mathbf{a}) = u_{\mathbf{k}_m}(\mathbf{r}) \quad (12.54b)$$

の形に書くことができる。

12.7 回転群と角運動量

12.7.1 無限小回転と角運動量

物理系を z 軸周りに x 軸から y 軸へ反時計回りの向きに角度 α だけ回転させる操作を、 z 軸周りの角 α の回転 $\mathcal{R}_z(\alpha)$ であるとする。このとき回転操作 $\mathcal{R}_z(\alpha)$ によって、 x 軸から反時計回りに角度 $\theta - \alpha$ の位置にあった質点が角度 θ の位置にやってくる。 $\mathcal{R}\phi(\mathbf{r}) = \phi'(\mathbf{r}) = \phi(\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r})$ であったことを思い出すと、 $\mathcal{R}_z(\alpha)$ は関数 $\phi(x, y, z)$ を

$$\mathcal{R}_z(\alpha)\phi(x, y, z) = \phi(x \cos \alpha + y \sin \alpha, y \cos \alpha - x \sin \alpha, z) \quad (12.55)$$

に変換する。角 α が無限小角 ϵ の場合、点 (x, y, z) の近くで右辺を Taylor 展開し、 ϵ について一次の項だけをとれば、

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_z(\epsilon)\phi(x, y, z) &\simeq \phi(x + \epsilon y, y - \epsilon x, z) \\ &\simeq \phi(x, y, z) + \epsilon \left(y \frac{\partial \phi}{\partial x} - x \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \\ &= \left(1 - \frac{i}{\hbar} \epsilon l_z \right) \phi(x, y, z) \end{aligned} \quad (12.56)$$

最後の行では微分演算子 l_z の定義

$$l_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (12.57)$$

をそのまま使っている。したがって、 z 軸周りの無限小回転演算子は

$$\mathcal{R}_z(\epsilon) = 1 - \frac{i}{\hbar} \epsilon l_z \quad (12.58)$$

と表わされる。もっと一般に、 $\mathbf{u}$ 軸周りの無限小回転演算子は、全角運動量 $\mathbf{l}$ の軸 $\mathbf{u}$ に沿う成分 $l_u = \mathbf{l} \cdot \mathbf{u}$ を使って

$$\mathcal{R}_u(\epsilon) = 1 - \frac{i}{\hbar} \epsilon l_u \quad (12.59)$$

と表わされる。

12.7.2 回転演算子

すべての有限な回転は無限小回転の合成と見なすことができる。無限小回転が角運動量を使って表わされているから、有限回転の演算子もすべて角運動量の関数として表わされる。

回転 $\mathcal{R}_{\mathbf{u}}(\phi)$ を考える。これは $\mathbf{u}$ 軸周りの回転の合成であり、とくに

$$\mathcal{R}_{\mathbf{u}}(\phi + d\phi) = \mathcal{R}_{\mathbf{u}}(d\phi) \mathcal{R}_{\mathbf{u}}(\phi) \quad (12.60)$$

が成り立つ。 $\mathcal{R}_{\mathbf{u}}(d\phi)$ に式 (12.59) を使うと、

$$\mathcal{R}_{\mathbf{u}}(\phi + d\phi) = \left(1 - \frac{i}{\hbar} l_{\mathbf{u}} d\phi\right) \mathcal{R}_{\mathbf{u}}(\phi)$$

すなわち、

$$\frac{d}{d\phi} \mathcal{R}_{\mathbf{u}}(\phi) = -\frac{i}{\hbar} l_{\mathbf{u}} \mathcal{R}_{\mathbf{u}}(\phi)$$

角度 0 の回転は恒等操作である $\mathcal{R}_{\mathbf{u}}(0) = 1$ という初期条件の下に、この微分方程式を積分すると

$$\mathcal{R}_{\mathbf{u}}(\phi) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \phi l_{\mathbf{u}}\right) \quad (12.61)$$

を得る。

12.8 回転の表現

等方的な系は原点周りの回転に関して不変である。回転を表わす演算子は角運動量の成分を用いて書き表され、角運動量 l の $2l + 1$ 個の球面調和関数が回転の $2l + 1$ 次元の既約表現の基底を張る。

12.8.1 角運動量演算子

極座標表示 (r, θ, ϕ) で角運動量 $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = -i\hbar(\mathbf{r} \times \nabla)$ の二乗、 l^2 演算子は

$$l^2 = -\hbar^2 \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{\hbar^2}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (12.62a)$$

l_z 演算子は

$$l_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (12.62b)$$

l^2 は二つの角度変数 (θ, ϕ) で表わされ、その中で l_z は ϕ だけで表わされる。 l^2 と l_z は交換し、 l^2 は l_z と固有関数を共有する。

12.8.2 球面調和関数

l^2 と l_z の共通の固有関数は、球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ で表わされる。 l は 0 以上の全ての整数、 m は $-l$ から $+l$ までの $2l+1$ 個の整数値をとりうる。これらに対して、

$$l^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1) \hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi) \quad (12.63a)$$

$$l_z Y_l^m(\theta, \phi) = m \hbar Y_l^m(\theta, \phi) \quad (12.63b)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots \quad (12.64a)$$

$$m = -l, -l+1, \dots, +l \quad (12.64b)$$

である。 $l=0$ と $l=1$ について、 $Y_l^m(\theta, \phi)$ は

$$l=0 : Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (12.65)$$

$$l=1 : Y_1^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad (12.66)$$

$$Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \exp(\pm i\pi\phi) \quad (12.67)$$

12.8.3 既約な回転不変部分空間

式 (12.61) によって、回転演算子は全角運動量の成分 l_x 、 l_y 、 l_z の関数であることが分かった。それゆえ、 l が同じで m が違う $2l+1$ 個の球面調和関数の組は、回転によって同じ組の関数の線形結合に変換される。すなわち、 l で指定される $2l+1$ 次元の球面調和関数の空間は回転によって不変である。この空間の任意の関数から回転によって導き出される関数全体は $2l+1$ 次元の空間で閉じており、この空間全体を張る。つまり、この $2l+1$ 次元空間は回転に対して既約である。

回転群は無限の要素を持つので既約表現も無限にあり、それらは $l=0, 1, 2, \dots$ に対応する。同じ l に属する $2l+1$ 個の球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ は $2l+1$ 次元の既約表現の基底となる。

12.8.4 回転行列

$Y_l^m(\theta, \phi)$ を既約表現の基底にとったときの回転 $\mathcal{R}$ の表現行列 $D_{m'm}^{(l)}(R)$ は

$$\mathcal{R} Y_l^m(\theta, \phi) = \sum_{m'=-l}^l Y_l^{m'}(\theta, \phi) D_{m'm}^{(l)}(R) \quad (12.68)$$

で定義される。

例を幾つか見てみよう。 $l = 0$ の一次元の既約表現では $Y_0^0(\theta, \phi)$ は角度変数に依存せず、回転に対して不変である。

$$D_{00}^{(0)}(R) = 1 \quad (12.69)$$

$l = 1$ の三次元の既約表現では回転は 3 行 3 列の表現行列で表わされる。 z 軸周りの角度 α の回転は、

$$D^{(1)}(R_z(\alpha)) = \begin{pmatrix} \exp(-i\alpha) & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \exp(+i\alpha) \end{pmatrix} \quad (12.70)$$

y 軸周りの角度 β の回転は

$$D^{(1)}(R_y(\beta)) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(1 + \cos \beta) & -\frac{1}{2}\sqrt{2}\sin \beta & \frac{1}{2}(1 - \cos \beta) \\ \frac{1}{2}\sqrt{2}\sin \beta & \cos \beta & -\frac{1}{2}\sqrt{2}\sin \beta \\ \frac{1}{2}(1 - \cos \beta) & \frac{1}{2}\sqrt{2}\sin \beta & \frac{1}{2}(1 + \cos \beta) \end{pmatrix} \quad (12.71)$$

で表わされる。これらの式で、三つの行は $m = +1, 0, -1$ の順に並べられている。列に関しても同様。

12.8.5 (予定) スピン、半整数の角運動量

12.9 (予定) 既約テンソル演算子と Wigner-Eckart の定理

12.10 付録：点群と分子の振動

12.10.1 分子振動

N 原子からなる分子の原子核の運動の自由度は全部で $3N$ 個ある。原子核の運動は、分子全体の並進、分子全体の回転、分子内部の振動に分けられる。分子全体の並進の自由度は 3 である。分子全体の回転の自由度は、直線分子で 2、非直線分子で 3 である。直線分子では分子軸を規定するのに曲座標の角度変数が θ と ϕ の二つ必要であり、非直線分子では分子の配向を規定するのに三つの Euler 角が必要であることから理解できる。したがって、分子の振動の自由度は直線分子で $3N - 5$ 、非直線分子で $3N - 6$ である。

直線分子の例として、 CO_2 を取り上げよう。今仮に、中心の炭素と左側の酸素の間の距離を振動させたとする。そうすると、炭素は右側の酸素とも結

合というバネで繋がっている、やがて右側の酸素も振動を始める。つまり、片側の酸素だけが振動している状態は定常状態ではなく、両方の酸素原子が振動している状態が定常状態である。定常的な振動は二つあり、中心の炭素に対して両側の酸素が対称的に伸縮するのが 1388 cm^{-1} 、波長で $7.21\text{ }\mu\text{m}$ 、振動数で $4.16 \times 10^{13}\text{ Hz}$ であり、半対称に伸縮するのが 2349 cm^{-1} 、波長で $4.26\text{ }\mu\text{m}$ 、振動数で $7.05 \times 10^{13}\text{ Hz}$ である。この他に、二重縮退した変角があり、 667 cm^{-1} 、波長で $15.0\text{ }\mu\text{m}$ 、振動数で $2.00 \times 10^{13}\text{ Hz}$ である。このように、定常的な振動のモードは全部で 4 個あり、3 原子直線分子の振動の自由度の数に一致する。

12.10.2 分子振動と基準座標

分子の定常的な振動のモードを基準座標と呼ぶ。分子を構成する原子核が、つりあい位置のまわりで微小振動する状況を、小さな変位

$$q_{k\alpha} = u_{k\alpha} - u_{k\alpha,0} \quad (12.72)$$

を使って考えよう。 $k = 1, 2, \dots, N$ は核につけた番号であり、核 k の α 方向 ($\alpha = x, y, z$) の座標 $u_{k\alpha} = u_{k\alpha,0}$ がつりあい位置で、そこからの小さな変位が $q_{k\alpha}$ である。 $q_{k\alpha}$ についての運動方程式は

$$m_k \ddot{q}_{k\alpha} = - \sum_{l\beta} k_{k\alpha, l\beta} q_{l\beta} \quad k = 1, \dots, N; \alpha = x, y, z \quad (12.73)$$

と表される。振動の振幅が小さい場合、ある座標の変位に関する復元力は、その変位とその他の変位のそれぞれに比例することを表わしている。 CO_2 の場合、左側の酸素の結合距離に関する復元力は、自分自身と右側の酸素の結合距離にも比例することに対応する。それぞれの力の定数が $k_{k\alpha, l\beta}$ で、Hooke の法則の拡張になっている。

ここで、 $3N$ 個の変位 $q_{k\alpha}$ の線形結合である基準座標 Q_s を導入する。

$$Q_s = \sum_{k\alpha} a_{k\alpha}^{(s)} q_{k\alpha} \quad s = 1, \dots, 3N \quad (12.74)$$

このとき、基準座標 Q_s に関わる全ての変位は

$$u_{k\alpha}(t) = A_{k\alpha} \cos(\omega_s t + \phi) \quad (12.75)$$

のように同一の角振動数 ω_s と位相 ϕ で振動している。これに対応して Q_s の運動方程式は

$$\ddot{Q}_s + \omega_s^2 Q_s = 0 \quad s = 1, \dots, 3N \quad (12.76)$$

であり、基準座標はそれぞれ独立に調和振動することが分かる。

表 12.2: C_{2v} の指標表

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	$x \quad R_y$
B_2	1	-1	-1	1	$y \quad R_x$

12.10.3 基準座標と点群

分子が何らかの対称性を備えているときにはその基準振動にも何らかの対称性があるはずだろう。水分子 H_2O を例に見てみよう。3 個の原子がそれぞれ自由度 3 を持つから、自由度は全部で $3 \times 3 = 9$ である。これから分子全体の並進の自由度 3 と分子全体の回転の自由度 3 を除くと、分子振動の自由度は 3 である。これら三つの基準振動を示したのが図??である。全対称伸縮モード ν_1 は 3652 cm^{-1} 、波長 $2.73 \mu\text{m}$ 、振動数 $1.10 \times 10^{14} \text{ Hz}$ 、全対称変角モード ν_2 は 1595 cm^{-1} 、波長 $6.27 \mu\text{m}$ 、振動数 $4.79 \times 10^{13} \text{ Hz}$ 、 b_1 対称の伸縮モード ν_3 は 3756 cm^{-1} 、波長 $2.66 \mu\text{m}$ 、振動数 $1.13 \times 10^{14} \text{ Hz}$ である。各モードは確かに水分子が属する点群 C_{2v} の既約表現に対応している。二つの a_1 モードは分子の対称性をこわさない、全対称モードである。このうち、 ν_2 モードは変角振動であり、他の二つの伸縮振動に比べてばね定数が小さく、振動の周波数が低い。 C_{2v} の指標表を表 12.2 に示す。

基準振動がこのように既約表現に属することは、以下のように理解できる。基準座標 Q_s は振動数 ω_s で調和振動し、他の基準振動と結合しない。さて、平衡構造にある分子を不変に保つ対称操作 R を Q_s に施してみる。変換後の、 RQ_s によって表わされる変位は、もともとの Q_s で表わされる変位と幾何学的に同等である。したがって、 RQ_s も Q_s と同じ振動数 ω_s で振動するはずである。 ω_s に縮重がなければ、両者は位相因子を除いて等しくなければならない。 ω_s に縮重があれば、 RQ_s は ω_s に属する基準振動の一次結合でなければならない。このようなことが、分子の属する点群の対称操作すべてについて成り立つ。これはつまり、 Q_s が分子の点群の既約表現の基底であることを意味する。

さて、分子が与えられたとして、その分子の基準振動としてどんな既約表現のものがあるかを知るにはどうしたらよいだろうか？基準座標 Q_s は $3N$ 個の変位 $q_{k\alpha}$ の一次結合である。それゆえ、 Q_s としてどのような既約表現のものが生ずるかを知るには、 $3N$ 個の変位 $q_{k\alpha}$ が張る $3N$ 次元の表現の指標 $\chi(R)$ を求め、これを既約指標の和に分解すればよい。具体的に $3N$ 個の変位の表現の指標を求める際には、対称操作によって動かない核の変位だけに注目すればよい。操作を施したときに位置を変える核の変位は、他の核の変位

表 12.3: H_2O 分子の変位ベクトルが張る表現の指標

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
$\chi(R)$	9	-1	3	1
χ_{trans}	3	-1	1	1
χ_{rot}	3	-1	-1	-1
χ_{vib}	3	1	3	1

へと変換されて $3N$ 次元の表現行列には対角要素を与えないからである。

例として再び水分子 H_2O を考えよう。変位ベクトルが張る表現の指標を求めると、表 12.3 の $\chi(R)$ ようになる。 C_2 軸を z 、分子面を xz 面にとると、 E 、 σ_{xz} では三つの原子がすべて動かず、 C_2 、 σ_{yz} では酸素原子だけが動かない。動かない原子の x 、 y 、 z 三つの変位で作る 3 次元表現の指標は、 $\chi_3(E) = 3$ 、 $\chi_3(C_2) = -1$ 、 $\chi_3(\sigma_{xz}) = 1$ 、 $\chi_3(\sigma_{yz}) = 1$ である。こうして得られた $\chi(R)$ を C_{2v} の既約表現に分解すると

$$2A_1 + B_1 + \text{trans} (A_1 + B_1 + B_2) + \text{rot} (A_2 + B_1 + B_2) \quad (12.77)$$

となる。並進の三成分 x 、 y 、 z と回転の三成分 R_x 、 R_y 、 R_z の既約指標は C_{2v} の指標表 12.2 に与えられている。