



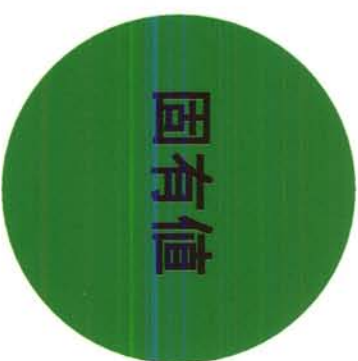
観測される
物理量の演算子

観測される
物理量

||
(実数)

エルミート演算子

固有値が実数
になる演算子



$$H\Psi = E\Psi$$

オブザーバブル、期待値および固有値の関係

公理 1 可測量（物理的な観測（測定）の結果得られる量）には、線形演算子が対応する。

e.g. 運動量 $p=mv \rightarrow i\hbar\nabla$

運動エネルギー $\frac{p^2}{2m} \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$

$\hbar = h/2\pi$ (h: Planck 定数)

$\nabla = \frac{\partial}{\partial x}i + \frac{\partial}{\partial y}j + \frac{\partial}{\partial z}k$ (ナブラ、i, j, k は直行単位ベクトル)

$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ (ラプラシアン、ナブラの2乗)

エネルギー $\varepsilon \rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$

公理 2 状態は関数によって記述される。状態＝関数

e.g. 状態関数 Ψ は $\Psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \dots; x_n, y_n, z_n; t)$
一価で、連続で、有限

(状態が物理的に意味のある現実に対応していなければならないことからくる要請
→ 微分、積分が可能)

公理 3 可測量によって得ることができる値は、その可測量に対応した演算子の固有値である。

e.g. シュレディンガー方程式 $\hat{H}\psi = \varepsilon\psi$

エルミート演算子 $\int \psi^* H \psi dv = \int \psi H^* \psi^* dv$

- エルミート演算子は実数の固有値を持つ
- 一価、連続、有限な関数の固有値は量子化される
- 異なる固有値に属するエルミート演算子の固有関数は直交する
- 互いに可換な演算子に対しては共通の固有関数が存在する。
- ψ_λ と ψ_μ が共に演算子 H の固有関数で共通の固有値をもつ場合、その任意の1次結合($c_\lambda\psi_\lambda + c_\mu\psi_\mu$)もまた H の固有状態を表す関数(状態の重ね合わせの原理)

公理 4 期待値

$$\varepsilon = \int \psi^* H \psi dv = \int \psi^* (E \psi) dv = E \int \psi^* \psi dv = E$$

$$\Phi = \sum_i a_i \psi_i \quad (\text{状態の重ね合わせ})$$

$$\rho(\xi) = |\Phi(\xi)|^2 = \Phi^*(\xi)\Phi(\xi) \quad \text{確率密度 (状態密度)、電子密度}$$

公理 5 シュレディンガー方程式の時間依存の仮定

$$H\psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi$$

公理 6 Pauli の排他原理

Pauli の排他原理に従う粒子系 (陽子、電子、中性子など) を記述する状態関数は、反対称関数でなければならない。

→行列式で表される

ベクトル空間の基本的数学の定式化

- 線形ベクトル空間の理論
- ディラックが発展させたブラとケットを用いる

<ケット空間>

- 複素ベクトル空間
- 無次元の複素ベクトルで張られた空間
→ ヒルベルト空間
- 複素ベクトル空間の状態ベクトル、

$$\Psi \rightarrow \text{ケット、} | \rangle$$

$|a\rangle$ 固有ケット、固有状態

$$|a\rangle = \sum_{a'} c_{a'} |a'\rangle \quad c_{a'} : \text{複素係数 完全系}$$

観測量AのN個の固有ケットで張られるN次元ベクトル空間を扱う

- ベクトル空間の演算子Aは、左から作用する

$$A \cdot (|a\rangle) = A|a\rangle$$

<ブラ空間>

- ケット空間と対をなす空間、1 : 1 の対応
- 共役ベクトル、 $\Psi^* \rightarrow$ ブラ、 $\langle |$
- 演算子 A は、右から作用する

$$(\langle a|) \cdot A = \langle a|A$$

$A|a\rangle$ と $\langle a|A$ は双対対応でない。

$$A|a\rangle \leftrightarrow \langle a|A^+$$

A^+ は A のエルミート共役

$$A = A^+ \quad A \text{ はエルミート}$$

<内積・外積の定義>

$$\langle \beta | \alpha \rangle = (\langle \beta |) \cdot (| \alpha \rangle) \quad \text{内積}$$

$$| \beta \rangle \langle \alpha | = (| \beta \rangle) \cdot (\langle \alpha |) \quad \text{外積}$$

$$\langle a'' | a' \rangle = \delta_{a'' a'} \quad \text{規格直交}$$

$\delta_{a'' a'}$: Kronecker のデルタ記号

$$|\alpha\rangle = \sum_{a'} c_{a'} |a'\rangle$$

$\langle a'|$ を掛けて規格直交性を用いると

$$c_{a'} = \langle a'|\alpha\rangle$$

元の式に代入すると

$$|\alpha\rangle = \sum_{a'} |a'\rangle \langle a'|\alpha\rangle$$

すなわち

$$\sum_{a'} |a'\rangle \langle a'| = 1 \quad \text{完備関係式,}$$

閉包 (クローージャー)

<期待値の定義>

$$\langle A \rangle = \langle \alpha | A | \alpha \rangle$$

<ユニタリー演算子>

規格直交性と完備性を満たす二組の基底ケットの集合が与えられているとき

→ ユニタリー演算子 U が存在する

$$U^+U = 1$$

$$UU^+ = 1$$

U^+ :共役演算子

$$X' = UXU^+$$

ユニタリー変換 → 対角化

<トレースの定義>

演算子 X のトレースは、対角成分の和

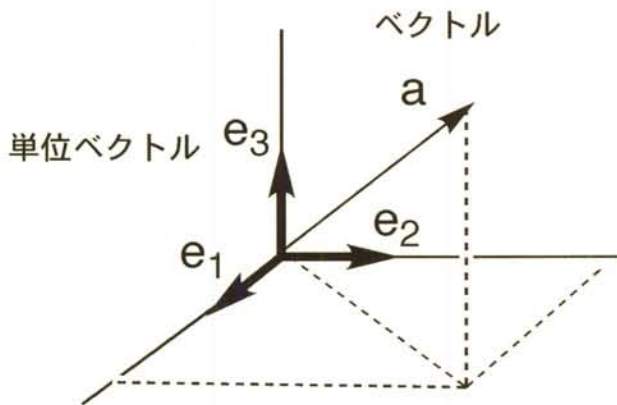
$$tr(X) = \sum_{a'} \langle a' | X | a' \rangle$$

内積

$$\beta^+ \cdot \alpha = (\beta_1^*, \beta_2^*, \dots, \beta_N^*) \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_N \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^N \beta_i^* \alpha_i$$

列行列の共役行列は、行行列

$$\int \psi_i^* \psi_j dr = \langle \psi_i | \psi_j \rangle$$

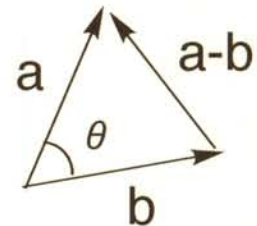


$$a = a_1 e_1 + a_2 e_2 + a_3 e_3$$

a の長さ (ノルム) $\|a\| = (a_1^2 + a_2^2 + a_3^2)^{\frac{1}{2}}$

内積 $\rightarrow \|a\| \cdot \|b\| \cos \theta \rightarrow (a \cdot b)$

$$\cos \theta = \frac{\|a\|^2 + \|b\|^2 - \|a-b\|^2}{2\|a\| \cdot \|b\|}$$



余弦定理

◎ 証明

$$(a \cdot b) = \|a\| \cdot \|b\| \cos \theta = \frac{(\|a\|^2 + \|b\|^2 - \|a - b\|^2)}{2}$$

$$a = (a_1, a_2, a_3), b = (b_1, b_2, b_3)$$

$$\begin{aligned} \|a - b\|^2 &= (a_1 - b_1)^2 + (a_2 - b_2)^2 + (a_3 - b_3)^2 \\ &= (a_1^2 + a_2^2 + a_3^2) + (b_1^2 + b_2^2 + b_3^2) - 2(a_1b_1 + a_2b_2 + a_3b_3) \\ &= \|a\|^2 + \|b\|^2 - 2(a_1b_1 + a_2b_2 + a_3b_3) \end{aligned}$$

したがって,

$$(a \cdot b) = a_1b_1 + a_2b_2 + a_3b_3 = \sum a_i b_i$$

永年方程式

固有値を求めるときに用いる方程式

$$Oc = \omega c$$

固有値問題

(Roothaan 方程式：行列方程式)

次のように書き直す

$$(O - \omega I)c = 0$$

すなわち次の式を満たせばよい

$$|O - \omega I| = 0$$

永年行列式

固有値 ω が見つければ、それを代入して、固有ベクトル c が求められる

$$\begin{pmatrix} O_{11} & O_{12} \\ O_{21} & O_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$\begin{vmatrix} O_{11} - \omega & O_{12} \\ O_{21} & O_{22} - \omega \end{vmatrix} = \omega^2 - \omega(O_{22} + O_{11}) + O_{11}O_{22} - O_{12}O_{21} = 0$$

2次方程式

この方程式の二つの根は,

$$\omega_1 = \frac{1}{2} \left[O_{11} + O_{22} - \left((O_{22} - O_{11})^2 + 4O_{12}O_{21} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2)$$

$$\omega_2 = \frac{1}{2} \left[O_{11} + O_{22} + \left((O_{22} - O_{11})^2 + 4O_{12}O_{21} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (3)$$

ω_2 を式(1)に代入すると,

$$O_{11}c_1^2 + O_{12}c_2^2 = \omega_2 c_1^2 \quad (4)$$

$$O_{21}c_1^2 + O_{22}c_2^2 = \omega_2 c_2^2 \quad (5)$$

H₂分子系を考え,

$O_{11} = O_{22} = a, O_{12} = O_{21} = b$ とすると,
式(2), (3)より,

$$\omega_1 = a - b$$

$$\omega_2 = a + b$$

式(4)より, $ac_1^2 + bc_2^2 = (a + b)c_1^2$

したがって, $c_1^2 = c_2^2$

規格化条件, $(c_1^2)^2 + (c_2^2)^2 = 1$ を用いると,

$$c_1^2 = 2^{-\frac{1}{2}}, c_2^2 = 2^{-\frac{1}{2}}$$

ω_1 に対しても同様にして,

$$c_1^1 = 2^{-\frac{1}{2}}, c_2^1 = -2^{-\frac{1}{2}}$$

が得られる.

対角化

行列の対角化---固有値を求めるときに行う

→ エルミート行列を対角行列に変換するユニタリー行列を見つける事

$$O c^\alpha = \omega_\alpha c^\alpha$$

展開係数

固有値問題

(Roothaan 方程式：行列方程式)

$$U^+ O U = \omega = \begin{pmatrix} \omega_1 & & & 0 \\ & \omega_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \omega_\alpha \end{pmatrix}$$

ω_α を求めた後,

$$\sum_i (c_i^\alpha)^* (c_i^\alpha) = 1$$

という規格化条件から c^α を求める

→ 固有値問題が解ける

$$\begin{pmatrix} O_{11} & O_{12} \\ O_{21} & O_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad (1)$$

次の式を解く.

$$U^+OU = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{21} \\ U_{12} & U_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} O_{11} & O_{12} \\ O_{21} & O_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} \\ U_{21} & U_{22} \end{pmatrix} = \omega = \begin{pmatrix} \omega_1 & 0 \\ 0 & \omega_2 \end{pmatrix}$$

ここで,

$$U^+U = \begin{pmatrix} U_{11}U_{11} + U_{21}U_{21} & U_{11}U_{12} + U_{21}U_{22} \\ U_{12}U_{11} + U_{22}U_{21} & U_{12}U_{12} + U_{22}U_{22} \end{pmatrix} = 1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$U^+U = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ \sin\theta & -\cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ \sin\theta & -\cos\theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos^2\theta + \sin^2\theta & 0 \\ 0 & \cos^2\theta + \sin^2\theta \end{pmatrix} = 1$$

$$\begin{aligned} U^+OU &= \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ \sin\theta & -\cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} O_{11} & O_{12} \\ O_{21} & O_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ \sin\theta & -\cos\theta \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} O_{11}\cos^2\theta + O_{22}\sin^2\theta + O_{12}\sin 2\theta & \frac{1}{2}(O_{11} - O_{22})\sin 2\theta - O_{12}\cos 2\theta \\ \frac{1}{2}(O_{11} - O_{22})\sin 2\theta - O_{12}\cos 2\theta & O_{11}\sin^2\theta + O_{22}\cos^2\theta + O_{12}\sin 2\theta \end{pmatrix} \end{aligned}$$

次式を満足する θ を求める.

$$\frac{1}{2}(O_{11} - O_{22})\sin 2\theta - O_{12}\cos 2\theta = 0$$

$$\theta_0 = \frac{1}{2} \tan^{-1} \frac{2O_{12}}{O_{11} - O_{22}}$$

したがって,

$$\omega_1 = O_{11} \cos^2 \theta_0 + O_{22} \sin^2 \theta_0 + O_{12} \sin 2\theta_0$$

$$\omega_2 = O_{11} \sin^2 \theta_0 + O_{22} \cos^2 \theta_0 - O_{12} \sin 2\theta_0$$

$$U_{i\alpha} = c_i^\alpha = \begin{pmatrix} c_1^1 & c_1^2 \\ c_2^1 & c_2^2 \end{pmatrix} \text{とすると,}$$

$$\begin{pmatrix} c_1^1 \\ c_2^1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta_0 \\ \sin \theta_0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} c_1^2 \\ c_2^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta_0 \\ -\cos \theta_0 \end{pmatrix}$$

変分法

<変分法とは>

汎関数に極値（停留値）を与えるような関数の形と、その汎関数の値を決める問題
変分原理に基礎をおく

汎関数---関数の関数 e.g. $E(\phi)$

E : 汎関数, ϕ : 関数

<変分原理>

- ハミルトンの原理 → ニュートン方程式と同等
- 量子力学におけるハミルトニアンに関する変分原理 → シュレディンガーの波動方程式と同等

規格化された波動関数 $|\tilde{\Phi}\rangle$ が与えられと、ハミルトニアンの期待値は真の基底状態のエネルギーの上限である。

$$\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle = 1 \text{ であるなら } \langle \tilde{\Phi} | H | \tilde{\Phi} \rangle \geq \epsilon_0$$

等号は $|\tilde{\Phi}\rangle = |\Phi_0\rangle$ のとき成り立つ。

$E(\phi)$ を計算し、その値が最小になるようにパラメータを選ぶ → Rayleigh-Ritz の変分法

<空間軌道とスピン軌道>

$$\begin{aligned}
 & \{\psi_i | i = 1, 2, \dots, K\} \\
 & \{\chi_i | i = 1, 2, \dots, 2K\} \\
 & \chi_{2i-1}(x) = \psi_i(r)\alpha(\omega) \\
 & \chi_{2i}(x) = \psi_i(r)\beta(\omega)
 \end{aligned} \tag{1.3}$$

各軌道に電子を1つずつ順に詰める

< Hartree 積 >

独立電子近似により、1つの電子の状態を1電子軌道関数で記述し、それらの積で表す

$$\Psi^{HP}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2)\dots\chi_k(x_N) \tag{1.4}$$

電子の同一性を満たさない
→ 反対称性原理を満足しない

< Slater 行列式 >

反対称性原理

電子1、2の入れ換え

$$\begin{aligned}
 \Psi_{12}^{HP}(x_1, x_2) &= \chi_i(x_1)\chi_j(x_2) \\
 \Psi_{21}^{HP}(x_2, x_1) &= \chi_i(x_2)\chi_j(x_1)
 \end{aligned} \tag{1.5}$$

波動関数全体の符号が反転

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1)$$

適当な線形結合をとることで反対称性原理を満足する波動関数を得る

$$\Psi(x_1, x_2) = 2^{-1/2}(\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_j(x_1)\chi_i(x_2)) \tag{1.6}$$

$2^{-1/2}$ 規格化因子、 $i=j$ だと波動関数は消える。

反対称性の要求は **Pauli の排他原理**、『2個以上の電子は同じスピン軌道を占められない』、を生む。

Slater 行列式として次のように書ける.

$$\Psi(x_1, x_2) = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) \end{vmatrix} \quad (1.7)$$

N 電子系に一般化して

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \cdot & \cdot & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \cdot & \cdot & \chi_k(x_2) \\ \cdot & \cdot & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & \cdot \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \cdot & \cdot & \chi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (1.8)$$

簡略化して行列式の対角成分のみを書く.

さらに簡略化して、

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\chi_i(x_1)\chi_j(x_2)\dots\chi_k(x_N)\rangle$$

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\chi_i\chi_j\dots\chi_k\rangle$$

$$|\dots\chi_m\dots\chi_n\dots\rangle = -|\dots\chi_n\dots\chi_m\dots\rangle$$

と表わせる.

◎ Hartree 積 → 反対称化 → Slater 行列 → 交換効果が生じる

平行スピンを持った電子の運動は**相関している**

→ **交換相関**をとりこんでいる

反平行スピンを持った電子の運動は**相関していない**

→ **非相関波動関数**

Hartree-Fock 近似

- N 電子系の基底状態を記述するのに使うことのできる最も単純な反対称波動関数は1個の **Slater 行列式** である.

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle$$

- 変分原理によれば、この汎関数系をもつ **最良の波動関数** は可能な限り低いエネルギーを与える.

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$$

H は全電子ハミルトニアン

- E_0 が極小になるように選んだスピン軌道が満足する方程式が **Hartree-Fock 方程式** である.

$$f(i)\chi(x_i) = \varepsilon\chi(x_i) \quad (1)$$

多電子系をどのように扱うか？

水素原子：1中心1電子系

最も簡単な系 \longrightarrow 1中心2電子系

◎独立電子近似：1つの電子に着目して、他の電子からの影響を何らかの形で取り込む

◎平均場近似

$$H|\Phi\rangle = \varepsilon|\Phi\rangle$$

H エルミート演算子 (ハミルトニアン)
 $|\Phi\rangle$ 波動関数
 ε エネルギー

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Born-Oppenheimer
近似を適用

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

(ラプラシアン、ナブラの2乗)

M は核の質量、 Z は核の原子番号

第1項 電子の運動エネルギーに対する演算子

第2項 核の運動エネルギーに対する演算子

第3項 電子と核の間のクーロン引力

第4項 電子間の斥力

第5項 核間の斥力

$$H_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

電子のハミルトニアン

$$H_{elec} \Phi_{elec} = \varepsilon_{elec} \Phi_{elec}, \quad \varepsilon_{tot} = \varepsilon_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

● $f(i)$ は **Fock 演算子** と呼ばれる有効 1 電子演算子

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i)$$

★ $v^{HF}(i)$ は他の電子が存在することによって電子 i が感じる平均ポテンシャル.

→ **平均場近似** の導入

2 電子演算子 → 1 電子問題

★ $v^{HF}(i)$ --- i 番目の電子が感じる場

他の電子のスピン軌道に依存

(**Fock 演算子** はそれ自身の固有関数を含んでいる)

→ **Hartree-Fock** 方程式は非線形

→ **繰り返し法** によって解く.

→ つじつまの合った場

(**Self-Consistent-Field: SCF**) の方法

- (1) スピン軌道を初期設定する.
 → $v^{HF}(i)$ が計算できる.
- (2) $v^{HF}(i)$ を使って固有値方程式を解く.
 → 新しいスピン軌道を使って新しい場を得る.
- (2) 場がもはや変化せず、Fock 演算子を構成するのに用いたスピン軌道がその演算子の固有関数に一致するまで繰り返す.

スピン軌道の空間部分は、関数の組 $\{\phi_\mu\}$ で展開
 有限個の空間軌道の組

$$\{\phi_\mu(r) | \mu = 1, 2, \dots, K\}$$

Hartree-Fock 方程式

→ 展開係数に対する行列方程式
 (Roothann 方程式)

軌道エネルギー $\{\epsilon_{2k}\}$ のスピン軌道の組 $\{\chi_{2k}\}$ が求められる.

基底状態の行列式 $|\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\rangle$

完全基底関数系 $\{\phi_\mu\} \rightarrow E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$

関数の組 $\{\phi_\mu\}$ を大きくすると HF 極限に近づく.