

線型代数から物質科学まで

司馬博文 J4-190549

hirofumi-shiba48@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

2020 年 4 月 26 日

概要

現代の宇宙観に迫りたい。数学が支える点が違うから、そこから追って行くことに基礎を置いた。(Bourbaki)
「世界は線型代数のことばで理解出来たね。」という1つの到達点を確認したい。

目次

第Ⅰ部	線型代数の世界	2
第1章	行列と線型空間	3
1.1	基底と次元	3
1.2	行列表示	4
第2章	自己準同型	5
2.1	最小多項式	5
2.2	固有値と対角化	5
第3章	双線型形式	7
第Ⅱ部	量子論の枠組み	10
第Ⅲ部	量子化学：化学結合論から物性化学まで	11
第4章	元素の化学	12
4.1	宇宙内の元素	12
第5章	構造式	13
5.1	原子価電子対反発則 (Valence Shell Electron Pair Repulsion theory)	13
5.2	原子価結合理論 (Valence Bond Theory)	14
5.3	分子軌道法 (Molecular Orbital theory)	15
第Ⅳ部	分子間力論とそれを基調とした宇宙観	16
	参考文献	17

第 I 部

線型代数の世界

第 1 章

行列と線型空間

体 K , その直積 K^n やその元についての数ベクトルの概念はすでに与えられているとする.

1.1 基底と次元

定義 1.1.1 (基底). V を K -線型空間, $x_1, \dots, x_n \in V$ とする. このとき, 以下の 2 条件は同値. これらの同値な条件を満たすことを, 「 x_1, \dots, x_n は V の基底である」という.

1. $\forall x \in V \exists! a_1, \dots, a_n \in K [x = a_1 \cdot x_1 + \dots + a_n \cdot x_n]$
2. 以下のように定める写像 f は可逆である.

$$\begin{array}{ccc} f: K^n & \longrightarrow & V \\ \Downarrow & & \Downarrow \\ (a_1, \dots, a_n) & \longmapsto & x = a_1 \cdot x_1 + \dots + a_n \cdot x_n \end{array}$$

この写像 f を「 V の基底 x_1, \dots, x_n が定める写像」と呼ぶ. これは線型写像の公理を満たす.

[証明]. a_1, \dots, a_n が条件 1 を満たすとは, 任意の $x \in V$ に対して, ただ 1 つの K^n の元が対応して, $x = a_1 \cdot x_1 + \dots + a_n \cdot x_n \in V$ と表されること, 即ち $f^{-1}(x)$ は常に一元集合であることだから, f は全単射であることに等しい. このとき写像 f は可逆になる. 従って, 2 つの条件は同値. \square

1.2 行列表示

定義 1.2.1 (行列表示 (matrix representation)). K を体とし, V, W を有限次元 K -線型空間とする. $B = (x_1, x_2, \dots, x_n), B' = (y_1, y_2, \dots, y_m)$ をそれぞれ V, W の基底とする. $g_B : K^n \rightarrow V, g_{B'} : K^m \rightarrow W$ を, それぞれ基底 B, B' が定める同型とする. この時, 以下の図式を可換にする行列 $A \in M_{mn}(K)$ が存在する.

$$\begin{array}{ccc} V & \xrightarrow{f} & W \\ g_B \uparrow & & \downarrow g_{B'}^{-1} \\ K^n & \xrightarrow{f_A} & K^m \end{array}$$

この行列 A を, 基底 B, B' に関する f の行列表示という.

定義 1.2.2 (底の変換行列 (transformation matrix)). x_1, \dots, x_n と y_1, \dots, y_n とを V の基底とする. x_1, \dots, x_n を y_1, \dots, y_n に写す V の自己同型の, 基底 x_1, \dots, x_n に関する行列表示 $A \in GL_n(K)$ を, x_1, \dots, x_n から y_1, \dots, y_n への底の変換行列という.

第 2 章

自己準同型

2.1 最小多項式

2.1.1 特別な自己準同型

定義 2.1.1 (Frobenius の companion matrix).

monic な多項式 $F(X) = X^n + a_1X^{n-1} + \cdots + a_{n-1}X + a_n \in K[X]$ に対して,

$$C(F) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \cdots & 0 & -a_n \\ 1 & 0 & \cdots & 0 & -a_{n-1} \\ 0 & 1 & \cdots & 0 & -a_{n-2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 & -a_1 \end{bmatrix}$$

と定義される正方行列 $C(F) \in M_n(K)$ のことを多項式 F の同伴行列と呼ぶ.

定義 2.1.2 (Jordan matrix). 行列

$$J(a, n) = \begin{bmatrix} a & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & a & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & a & 1 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & a \end{bmatrix}$$

を **Jordan** 行列という.

2.2 固有値と対角化

定義 2.2.1 (eigenspace, eigenvalue, eigenvector). V を K -線型空間とし, f を V の自己準同型とする. V の特別な部分空間 V_a

$$V_a := \{x \in V \mid f(x) = ax\} = \text{Ker}(f - a)$$

のことを, a に属する固有空間という. $V_a \neq 0$ である時, a は f の固有値であるという. 固有空間 V_a の 0 でない元を, 固有値 a の固有ベクトルという.

定義 2.2.2 (conjugate). $A, B \in M_n(K)$ とする. $B = P^{-1}AP$ を満たす $P \in GL_n(K)$ が存在するとき, A と B は共軛であるという.

定義 2.2.3 (generalized eigenspace). V を K -線型空間とし, f を V の自己準同型とする. $\alpha \in K$ とし, d を f の最小多項式 φ の根 α の重複度とする. V の部分空間

$$\tilde{V}_\alpha := \text{Ker}(f - \alpha)^d$$

を, α に属する一般固有空間という.

定義 2.2.4 (generalized eigenspace decomposition). V を有限次元 K -線型空間とし, f を V の三角化可能な自己準同型とする. $\alpha_1, \dots, \alpha_r \in K$ を f の固有値とし, \tilde{V}_{α_i} を固有値 α_i の一般固有空間とする.

この時, 直和分解

$$V = \tilde{V}_{\alpha_1} \oplus \dots \oplus \tilde{V}_{\alpha_r}$$

を, f に関する V の一般固有空間分解という.

第 3 章

双線型形式

定義 3.0.1 (行列 A が定める双線型形式).

$A \in M_{mn}(K)$ とする. $x \in K^m, y \in K^n$ に対して,

$$b_A(x, y) = {}^t x A y \in K$$

と置くと, $b_A : K^m \times K^n \rightarrow K$ は双線型形式である.

定義 3.0.2 (標準双線型形式).

写像 $\langle \cdot, \cdot \rangle : V \times V^* \rightarrow K$ を

$$\langle x, f \rangle = f(x) \in K$$

で定めると, $\langle \cdot, \cdot \rangle$ は双線型形式である.

命題 3.0.3. $b : V \times W \rightarrow K$ を双線型形式とする. V の基底 $B = (x_1, \dots, x_m)$ から $B' = (x'_1, \dots, x'_m)$ への底の変換行列を $P \in GL_m(K)$ とし, W の基底 $D = (y_1, \dots, y_n)$ から $D' = (y'_1, \dots, y'_n)$ への底の変換行列を $Q \in GL_n(K)$ とする. B, D に関する b の行列表示を A とし, B', D' に関する b の行列表示を A' とすると,

$$A' = {}^t P A Q$$

である.

命題 3.0.4 (転置と随伴関手). V, W を有限次元 K -線型空間とし, $b : V \times W \rightarrow K$ を非退化な双線型形式とする. $f : V \rightarrow V$ を線型写像とし, $f^* : W \rightarrow W$ をその右随伴写像とする.

B, B' をそれぞれ V, W の基底とし, B, B' に関する b の行列表示を $P \in GL_n(K)$ とする. f の B に関する行列表示が $A \in M_n(K)$ ならば, B' に関する随伴写像 f^* の行列表示は,

$$P^{-1} {}^t A P \in M_n(K)$$

である.

定義 3.0.5. b を V 上の対称双線型形式とする.

1. 部分空間 $W \subset V$ に対し, $W^\perp = \{x \in V \mid \forall y \in W \ [b(x, y) = 0]\}$ を, W の b に関する直交 (orthogonal) と言う. V^\perp を b の核と言う.
2. $W \subset V$ を部分空間とする. $b : V \times V \rightarrow K$ の制限 $W \times W \rightarrow K$ が定める W の双線型形式を b の W

への制限と呼び、 b_W で表す.

3. V の基底 x_1, \dots, x_n に関する b の行列表示が対角行列であるとき, x_1, \dots, x_n は b の直交基底であるという. b の行列表示が単位行列であるとき, x_1, \dots, x_n は正規直交基底 (orthonormal basis) であるという.

定義 3.0.6 (hermitian form). V を \mathbb{C} -線型空間とする.

1. 写像 $h: V \times V \rightarrow \mathbb{C}$ がエルミート形式であるとは, 次の条件を満たすことを言う.

- (1) $\forall x, x', y \in V \quad [h(x + x', y) = h(x, y) + h(x', y)]$
- (2) $\forall x, y, y' \in V \quad [h(x, y + y') = h(x, y) + h(x, y')]$
- (3) $\forall a \in \mathbb{C}, x, y \in V \quad [h(ax, y) = h(x, \bar{a}y) = ah(x, y)]$
- (4) $\forall x, y \in V \quad h(y, x) = \overline{h(x, y)}$

2. $h: V \times V \rightarrow \mathbb{C}$ をエルミート形式とする. $\forall x \in V, x \neq 0 \quad [h(x, x) > 0]$ であるとき, h は正定値であるという.

3. $A \in M_n(\mathbb{C})$ に対して, $A^* = \overline{tA}$ と置き, これを A の随伴行列 (adjoint matrix) と呼ぶ. $A \in M_n(\mathbb{C})$ が $A = A^*$ を満たす時, A はエルミート行列であるという.

定義 3.0.7. V を \mathbb{C} -線型空間とし, $h: V \times V \rightarrow \mathbb{C}$ をエルミート形式とする.

1. \mathbb{R} -線型写像 $r_h: V \rightarrow V^*$ が単射である時, h は非退化であるという.

2. h が非退化であるとする. V の自己準同型 f が随伴写像 (共軛とも呼ぶ) f^* と等しい時, f は h に関してエルミート変換 (自己共軛変換) であるという. f^* が f の逆写像であるとき, f は h に関してユニタリ変換であるという.

$$\begin{array}{ccc} V^* & \xrightarrow{i^*} & W^* \\ \Downarrow & & \Downarrow \\ f: V \rightarrow K & \longmapsto & f|_W: W \rightarrow K \end{array}$$

$$(f + g)|_W = f|_W + g|_W \quad \text{かつ} \quad (af)|_W = a \cdot f|_W$$

よって

$$W^\perp = \text{Ker}(i^*: V^* \rightarrow W^*)$$

また

$$\begin{array}{ccc} W^\top = \bigcap_{f \in W} \text{Ker}(f: V \rightarrow K) & & \\ S_V \xrightarrow{\perp} S_{V^*} & & S_V \xleftarrow{\top} S_{V^*} \\ \Downarrow & & \Downarrow \\ W \longmapsto W^\perp & & W'^\top \longleftarrow W' \\ V \xrightarrow{ev} (V^*)^* & & \\ \Downarrow & & \Downarrow \\ x \longmapsto ev_x: V^* \longrightarrow V^{**} & & \\ & & \Downarrow \\ & & f \longmapsto f(x) \end{array}$$

$C = [\text{有限次元 } K\text{-線型空間}]$ とし, $V, U \in C$ を取る.

定理 3.0.8 (Cauchy 列による実数体の構成).

$\mathbb{Q}^{\mathbb{N}}$ を有理数列の空間,

$$V = \{x = (x_n)_{n \in \mathbb{N}} \in \mathbb{Q}^{\mathbb{N}} \mid \lim_{n \rightarrow \infty} x_n \text{ は収束する} \}$$

を収束列のなす部分空間,

$$W = \{x = (x_n)_{n \in \mathbb{N}} \in \mathbb{Q}^{\mathbb{N}} \mid \lim_{n \rightarrow \infty} x_n = 0\}$$

を 0 に収束する列のなす部分空間とする.

このとき, $x \in V$ に対し, $\lim_{n \rightarrow \infty} x_n \in \mathbb{R}$ を対応させる写像 $f: V \rightarrow \mathbb{R}$ は, 同型 $\bar{f}: V/W \rightarrow \mathbb{R}$ をひきおこす.

つまり, W を核とする全射線型写像 $g: V \rightarrow V/W \subset V$ が存在して (標準全射), 以下の図式は可換になる.

$$\begin{array}{ccc} V & & \\ g \downarrow & \searrow f & \\ V/W & \xrightarrow{\bar{f}} & \mathbb{R} \end{array}$$

第 II 部

量子論の枠組み

第 III 部

量子化学：化学結合論から物性化学まで

第 4 章

元素の化学

4.1 宇宙内の元素

George Gamow (Russia) 04-68

は Big Bang 理論の始祖の一人とされているが、この理論を元素の理論と結びつけた。

仮説 4.1.1 (Gamow の inflation 理論). 十分な高温下で、原子核反応が十分に起こったために、熱平衡に反応が至ると、宇宙の元素の主成分は原子核の結合エネルギーが最も大きい Fe 付近になるはずであるが、実際は H や He である。

従って、宇宙は超高温の状態からの冷却が、熱平衡に至らないくらいには急激に進んだはずである。

理論 4.1.2 (cosmic inflation theory). インフレーション理論では、宇宙は誕生直後の 10-36 秒後から 10-34 秒後までの間にエネルギーの高い真空（偽の真空）から低い真空（真の真空）に相転移し、この過程で負の圧力を持つ偽の真空のエネルギー密度によって引き起こされた指数関数的な膨張（インフレーション）の時期を経たとする。^{†1}

実験事実 4.1.3 (1965). 宇宙全体からの黒体放射（マイクロ波）が発見され、それによると現在の宇宙の温度が約 3K と分かった。

仮説 4.1.4. 現在、宇宙に於ける全ての元素の合成過程は、星の中で起こる以下の 6 つの反応のいずれかとして理解される。

1(H の燃焼). $4\ ^1\text{H} \longrightarrow\ ^4\text{He} + 2\text{e}^+ + 2\nu$

2(He の燃焼). 水素が燃え尽きて重力収縮した 10^8K 環境で、 $^4\text{He} + ^4\text{He} \longrightarrow\ ^8\text{Be}$ などとして ^{12}C , ^{16}O , ^{20}Ne などの核種が生成する。

^{†1} <https://ja.wikipedia.org/wiki/宇宙のインフレーション>

第 5 章

構造式

ルイスの構造式は量子力学前夜に開発された経験則である。そこから入り，Linus Pauling による VB 法に抜ける。

5.1 原子価電子対反発則 (Valence Shell Electron Pair Repulsion theory)

「化学結合とは，電子対の共有である。」という，量子論前夜の第一近似。

5.1.1 ルイス構造式 (Lewis structure)

Gilbert Lewis (America) 1875-46 が論文 "*The Atom and the Molecule*(16)" で提唱し，以降定着した経験的な記法。しかし，(1) オクテット則の例外は原子番号が大きくなるほど多く，(2) 実際の描像とのズレも大きいという欠点がある。

定義 5.1.1 (Lewis structure). 元素記号の周りに，最外殻電子を黒点・で，単結合／二重結合／三重結合を，対応する個数の黒点の対 : か，価標 — で表した構造式を，Lewis の構造式という。

例 5.1.2 (オクテット則の例外). 1. BF_3 において，B の価電子は 6 つである。 BeCl_2 において，Be の価電子は 4 つである。

2. SF_6 において，S の価電子は 12 個である。これは 3d 軌道が化学結合に関与しているためである。

形式電荷

定義 5.1.3 (formal charge). Lewis 構造式において，電子の振る舞いは，共有結合を形成しているか，孤立電子対であるかの 2 通りしかないと理想化しているが，この状況下において考えた個々の分子の電荷を形式電荷という。

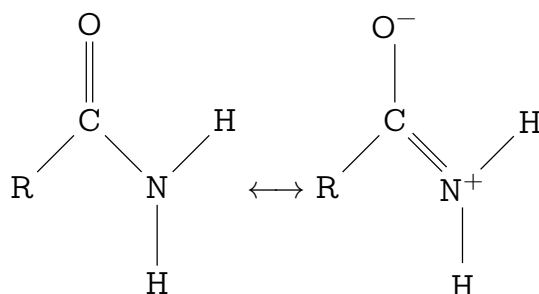
1. 非共有電子対は全てその原子に属する。
2. 共有電子対は，2 つの原子間で 1 つずつ保有する。

5.1.2 共鳴 (28, Pauling)

1つの Lewis 構造式では正確に状況が表せない場合に用いられる補正である。数種類の構造の間を両方向の矢印で結んで、共鳴混成体として目的の構造を説明・表現する。

例 5.1.4. 1. ベンゼン

2. アミド：実は N 原子から電子が O にまで流入する共役系を持つ為、アミド結合やペプチド結合は平面構造を取っている。



5.1.3 VSEPR 則

分子の立体的な形を予測するのに、価電子の数の違いを用いてする模型。また、全く別の模型として、軌道の混成も説明される。

5.2 原子価結合理論 (Valence Bond Theory)

異なる原子の2つの（不対電子が所属する）最外殻軌道が、重ね合わさって、新しい分子軌道が作り出され、そこに電子対が入る。量子論の結果 (Schrödinger 方程式 (26)) を取り入れて、Pauling が整理した。

s-s, s-p, p-s 軌道同士が重なると、軸について回転対称な軌道が出来る。これを σ 結合という。p-p, d-d 軌道同士が重なると、軸について 180° 回転で反転する軌道が出来る。これを π 結合という。d-d 軌道同士の重なるのうち、 90° 回転で符号反転する軌道が出来る、これを δ 結合という。

5.2.1 昇位と混成軌道 (30, Pauling)

出来た軌道は、昇位 (promotion) を伴って、すでに電子対が占めていた内部の軌道も参加して、混成軌道 (hybrid orbital) という均された1つの軌道を作る。全体として安定である。

例 5.2.1.

1. sp^3 混成軌道： CH_4 の電子配置は $(1s)^2(sp^3)^4$

$$\begin{aligned}
 1 &: \frac{1}{\sqrt{2}}(2s) + \frac{1}{2}((2p_x) + (2p_y) + (2p_z)) \\
 2 &: \frac{1}{\sqrt{2}}(2s) + \frac{1}{2}((2p_x) - (2p_y) - (2p_z)) \\
 3 &: \frac{1}{\sqrt{2}}(2s) + \frac{1}{2}(-(2p_x) + (2p_y) - (2p_z))
 \end{aligned}$$

$$4: \frac{1}{\sqrt{2}}(2s) + \frac{1}{2}(-2p_x) - (2p_y) + (2p_z)$$

2. sp^2 混成軌道：電子配置は $(1s)^2(sp^2)^3(2p)^1$ 。この形が2つ集まって、 $2p$ 軌道を重ねて π 結合を作ったのがエチレン $H_2C=CH_2$ である。新しい軌道の状態ベクトルは

$$\begin{aligned} 1: & \frac{1}{\sqrt{3}}(2s) + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}(2p_x) \\ 2: & \frac{1}{\sqrt{3}}(2s) - \frac{1}{\sqrt{6}}(2p_x) + \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_y) \\ 3: & \frac{1}{\sqrt{3}}(2s) - \frac{1}{\sqrt{6}}(2p_x) - \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_y) \end{aligned}$$

3. sp 混成軌道：電子配置は $(1s)^2(sp)^2(2p)^2$

$$\begin{aligned} 1: & \frac{1}{\sqrt{2}}(2s) + \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_x) \\ 2: & \frac{1}{\sqrt{2}}(2s) - \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_x) \end{aligned}$$

これら残った p 軌道は π 結合を形成するが、これをフロンティア軌道といい、フロンティア軌道論で議論される。

混成軌道の s 性

これが高いほど結合距離は短く、電子吸引力が増す。

問題点

それぞれの電子対に、オーダーメイドの混成軌道1つずつを分配している。つまり、軌道数を電子対の数とみなせば、混成軌道の提供する空間的配置についての示唆は VSEPR のそれと一致する。これだと、 π 結合を持つ二重結合が作る共役系に於ける特別な安定化構造を作ることと相性が悪い理論となってしまう。

自然界の指導原理は最大安定化であり、その結果として対称的な軌道が出来ているというだけである。結合相手との結合を最強にして、フロンティア軌道も含めて最安定構造を実現する過程にたまたま混成で説明できる均一化があったというだけである。

ただし、例えば、複雑な分子の形を予測するにあたって、非共有電子対を無視してルイスの構造式を書くと、概ね正しく予測できる。

5.3 分子軌道法 (Molecular Orbital theory)

第Ⅳ部

分子間力論とそれを基調とした宇宙観

参考文献

- [1] 斎藤毅『線形代数の世界』大学数学の入門⑦（東京大学出版会，2007）
- [2] 清水明『新版 量子論の基礎』新物理学ライブラリ＝別巻2（サイエンス社，2004）
- [3] L.D. ランダウ E.M. リフシッツ著，好村滋洋，井上健男訳『量子力学』ランダウ＝リフシッツ物理学小教程（筑摩書房，2008）
- [4] Linus Pauling, E. Bright Wilson, Jr. *Introduction to Quantum Mechanics with Application to Chemistry* (Dover, 1985)
内容は (McGraw-Hill, 1935) のものと同一である。
- [5] 長倉三郎，中島威 編『化学と量子論』岩波講座現代化学 1（岩波書店，1979）
- [6] 真船文隆『量子化学—基礎からのアプローチ』（化学同人，2008）
- [7] 東京大学教育学部化学部会『化学の基礎 77 講』（東京大学出版会，2003）
- [8] 小川桂一郎，小島憲道 編『新版 現代物性化学の基礎』（講談社，2010）
- [9] 平岡秀一『溶液における分子認識と自己集合の原理—分子間相互作用』ライブラリ 大学基礎化学（サイエンス社，2017）
- [10] 木原太郎『原子・分子・遺伝子』（東京化学同人，1987）