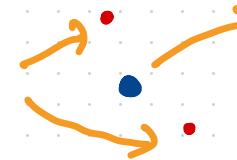


〈摺動論の応用〉

③ He原子の基底状態

He原子 ($Z=2$)

電子 2個
質量 m



原子核 電荷 $+2e$
陽子 2個 + 中性子 2個

$$\text{基底エネルギー} \quad (1) \quad E_{GS}^{\text{He}} \approx -79 \text{ eV}$$

クーロン相互作用をとりいれた 電子 2個のハミルトニアン

式 (1) は 1 個の

原子核は原点に固定されるとする。

$$(2) \quad \hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 |\hat{r}_1|} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 |\hat{r}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\hat{r}_1 - \hat{r}_2|}$$

(1) \hat{H}_0 (2) ∇^2 クーロン反発力
P P

非摺動ハミルトニアン (3) 摺動と C2 不対称

H₀ の基底状態

対応する 1電子の Schrödinger 方程式'

$$(1) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 |H|} \right\} \tilde{\Psi}(H) = \tilde{E} \tilde{\Psi}(H)$$

H 原子 (2) $\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |H|} \right\} \Psi(H) = E \Psi(H)$

基底状態 (1s状態) (3) $E_0 = -\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \approx -13.6 \text{ eV}$

$$(4) \Psi_0(H) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-|H|/a}$$

$$(5) a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} \text{ 1s-P半径}$$

(1s)の基底状態に加えずす
e e \rightarrow 2ee

$$(6) \tilde{E}_0 = -\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = 4E_0$$

$$(7) \tilde{a} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m 2e^2} = \frac{a}{2}$$

$$(8) \tilde{\Psi}_0(H) = \frac{1}{\sqrt{\pi \tilde{a}^3}} e^{-|H|/\tilde{a}} = \sqrt{\frac{8}{\pi \tilde{a}^3}} e^{-\frac{2|H|}{\tilde{a}}}$$

\hat{H}_0 の基底状態 \rightarrow 2つの電子がどうとも基底状態

$$(1) \left| \Psi_{GS}^{(0)} \right\rangle = \left| \tilde{\psi}_0 \right\rangle, \left| \tilde{\psi}_0 \right\rangle_2 \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left| \uparrow \right\rangle, \left| \downarrow \right\rangle_2 - \left| \downarrow \right\rangle, \left| \uparrow \right\rangle_2 \right\}$$

$\tilde{\psi}_0(h_1)$ $\tilde{\psi}_0(h_2)$ 自重的に spin singlet
 ↙ ↓ ↗
 実際の He 原子でも↑↑
 ↗ ↗ part 2 p7-(7), (8)

基底エネルギー (2) $E_{GS}^{(0)} = 2\tilde{\epsilon}_0 = 8\epsilon_0 \simeq -109 \text{ eV}$

$$(3) E_{GS}^{\text{He}} \simeq -79 \text{ eV}$$

ノーダーは正しから
からりでがる

電子間のクーロン相互作用 \hat{V} を運動式!

▶ 基底エネルギーの1次擾動

$$(1) \hat{V} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\hat{r}_1 - \hat{r}_2|}$$

$$(2) \tilde{\Psi}_0(H) = \sqrt{\frac{8}{\pi a^3}} e^{-\frac{2|H|}{a}}$$

$$(3) E_{GS}^{(1)} = \langle \Psi_{GS}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{GS}^{(0)} \rangle = \int d^3r_1 d^3r_2 (\tilde{\Psi}_0(r_1) \tilde{\Psi}_0(r_2))^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_1 - r_2|} \tilde{\Psi}_0(r_1) \tilde{\Psi}_0(r_2)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{8}{\pi a^3} \right)^2 \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{e^{-\frac{4}{a}(|r_1| + |r_2|)}}{|r_1 - r_2|} = \frac{5e^2}{16\pi\epsilon_0 a} \approx 34 \text{ eV}$$

5.2

$$(4) E_{GS} \approx E_{GS}^{(0)} + E_{GS}^{(1)} \approx -75 \text{ eV}$$

かくじ改善!

$$\therefore I = \frac{5\pi^2 a^5}{256}$$

擾動2" この以上 近似を改善するのはむずかしい。

(積分計算 上手に重(r_1, r_2)を取る ($\Psi(H)|\Psi\rangle$ を最大化する)

積分の計算

$$(1) \quad I := \int d^3k_1 d^3k_2 \frac{e^{-\frac{4}{a}(|k_1| + |k_2|)}}{|k_1 - k_2|} = \int d^3k_1 e^{-\frac{4}{a}|k_1|} J(k_1)$$

$$(2) \quad J(k_1) := \int d^3k_2 \frac{e^{-\frac{4}{a}|k_2|}}{|k_1 - k_2|} \quad k_1 \text{を固定して } J(k_1) \text{ を求めよ}$$

$r_1 = |k_1|, r_2 = |k_2|, k_1 \times k_2$ のなす角を θ

$$(3) \quad |k_1 - k_2| = \sqrt{(k_1 - k_2)^2} = \sqrt{|k_1|^2 + |k_2|^2 - 2k_1 \cdot k_2} = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta}$$

k_1 の方向を「z軸」のほうに平行とし k_2 は xy の極座標 (r_2, θ, φ)

$$(4) \quad J(k_1) = \int_0^\infty dr_2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta r_2^2 \sin \theta \frac{e^{-\frac{4}{a}r^2}}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta}}$$

積分

$$(5) \quad \int_0^\pi d\theta \frac{\sin \theta}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta}} = \left[\frac{1}{r_1 r_2} \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta} \right]_0^\pi$$

$$= \frac{1}{r_1 r_2} \left\{ \sqrt{(r_1+r_2)^2} - \sqrt{(r_1-r_2)^2} \right\} = \frac{1}{r_1 r_2} \{ r_1 + r_2 - |r_1 - r_2| \} = \begin{cases} \frac{2}{r_1} & r_1 \geq r_2 \\ \frac{2}{r_2} & r_1 \leq r_2 \end{cases}$$

円積分 → 2π

式2

$$(6) J(r_1) = 4\pi \left\{ \int_0^{r_1} dr_2 \frac{r_2^2}{r_1} e^{-\frac{4}{a}r_2} + \int_{r_1}^{\infty} dr_2 r_2 e^{-\frac{4}{a}r_2} \right\}$$

$$= \frac{\pi a^3}{8r_1} \left\{ \left(- \left(1 + \frac{2r_1}{a} \right) e^{-\frac{4r_1}{a}} \right) \right\} =: \tilde{J}(r_1)$$

↗ より計算が簡単
単純

$$(7) I = \int_0^{\infty} dr_1 4\pi r_1^2 e^{-\frac{4}{a}r_1} \tilde{J}(r_1)$$

$$= \frac{\pi^2 a^3}{2} \int_0^{\infty} dr_1 \left\{ r_1 e^{-\frac{4}{a}r_1} - \left(r_1 + \frac{2r_1^2}{a} \right) e^{-\frac{8}{a}r_1} \right\} = \boxed{\frac{5\pi^2 a^5}{256}}$$

より計算が簡単
単純 → (1) $\frac{5a^2}{128}$

§ van der Waals 力

Ar 原子と球対称分子原子 2)

Ar は 5\AA 程度以上



電子軌道が重ならないほど離れていた。

もろきで分極が発生すれば



引き合う

(距離) $^{-7}$ に比例する弱い引力

!!

狭義の van der Waals 力



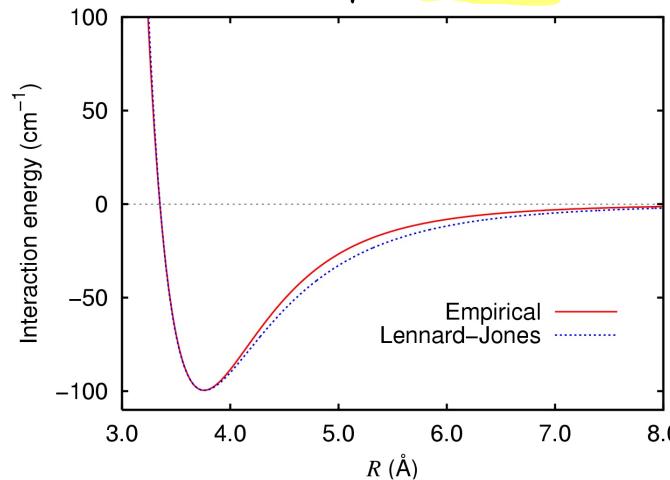
電子力学を用いて導びく

2つの Ar 原子間の力のポテンシャル

赤 実験

青 Lennard-Jones ポテンシャル

$$(1) V_{LJ}(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$$



▶ 設定

原子 a

原子 b

- 2つの原子(の原子核)を $(0, 0, 0)$ と $(R, 0, 0)$ に固定(したとする)

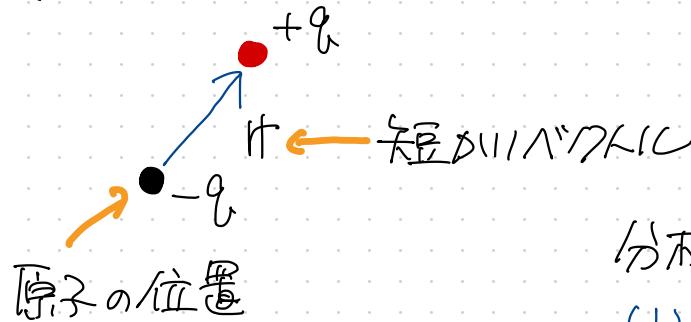
- 2つの原子はわずかに分極 \rightarrow 双極子モーメント $P^{(a)}$, $P^{(b)}$



▶ 分極によるクーロンエネルギー

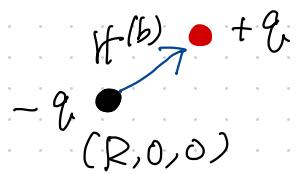
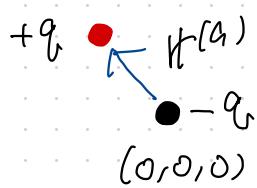
$V(P^{(a)}, P^{(b)})$ / 分極による 2つの原子の間のクーロンエネルギー

双極子のモデル



分極ベクトル

$$(1) P = q P$$



原子内のクーロンエネルギーの総和

$$(1) \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{R} + \frac{1}{|(R,0,0) + H^{(b)} - H^{(a)}|} - \frac{1}{|(R,0,0) + H^{(b)}|} - \frac{1}{|(R,0,0) - H^{(a)}|} \right\}$$

$$= \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left\{ -2r_x^{(a)} r_x^{(b)} + r_y^{(a)} r_y^{(b)} + r_z^{(a)} r_z^{(b)} \right\} + O(r^3)$$

$$P^{(a)} = q H^{(a)}, \quad P^{(b)} = q H^{(b)}$$

$$\approx \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left\{ -2P_x^{(a)} P_x^{(b)} + P_y^{(a)} P_y^{(b)} + P_z^{(a)} P_z^{(b)} \right\}$$

$$=: V(P^{(a)}, P^{(b)}) \quad \leftarrow \text{分極によく 原子内のクーロンエネルギー}$$

もとで複雑な電荷分布を仮定しても $P^{(a)}, P^{(b)}$ が小さければ結果は同じ

量子力学による波動方程式

原子核の位置は固定

\hat{H}_0 1つの原子のまわりのすべての電子に对外ハミルトニアン

← 玉扱対称 (原子核のまわりの回転に对外不変)

$$(1) \quad \hat{H}_0 |\Psi_j\rangle = E_j |\Psi_j\rangle \quad j=1, 2, \dots$$

基底エネルギー E_1 は縮退 (211511とする) $\rightarrow |\Psi_1\rangle$ は玉扱対称

2つの原子 (原子核をそれぞれ $(0,0,0)$, $(R,0,0)$ に固定) のハミルトニアン

$$(2) \quad \hat{H}_0^{(a)} + \hat{H}_0^{(b)} + \hat{V} \quad \leftarrow \text{分子によるクーロンエネルギー}$$

二の部分の $\left\{ \begin{array}{l} \text{固有状態 } (3) |\Psi_j\rangle_a |\Psi_e\rangle_b \\ \text{固有エネルギー } (4) E_j + E_e \end{array} \right.$

特に $\left\{ \begin{array}{l} \text{基底状態 } (5) |\Psi_{GS}^{(0)}\rangle = |\Psi_1\rangle_a |\Psi_1\rangle_b \\ \text{基底エネルギー } (6) E_{GS}^{(0)} = 2E_1 \end{array} \right.$

▶ 基底エネルギーへの \hat{V} の影響

$$(1) \text{ 次 擾動 } E_{GS}^{(1)} = \langle \Psi_{GS}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{GS}^{(0)} \rangle = \langle \varphi_1 | \langle \varphi_1 | \hat{V} | \varphi_1 \rangle_a | \varphi_1 \rangle_b$$

対称性から
 $\langle \varphi_1 | \hat{P}_\alpha | \varphi_1 \rangle = 0$
 $\alpha = x, y, z$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left\{ -2 \langle \varphi_1 | \hat{P}_x | \varphi_1 \rangle \langle \varphi_1 | \hat{P}_x | \varphi_1 \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle \varphi_1 | \hat{P}_y | \varphi_1 \rangle \langle \varphi_1 | \hat{P}_y | \varphi_1 \rangle + \langle \varphi_1 | \hat{P}_z | \varphi_1 \rangle \langle \varphi_1 | \hat{P}_z | \varphi_1 \rangle \right\} \\ &= 0 \quad \text{(1)の補正なし} \end{aligned}$$

2次擾動

$$(3) E_{GS}^{(2)} = \sum_{j,l=1}^{\infty} \frac{|\langle \varphi_e | \langle \varphi_j | \hat{V} | \varphi_r \rangle_a | \varphi_r \rangle_b|^2}{2E_i - (E_j + E_l)}$$

($j=l=1$ 以外)

計算は2べきで(1が1)

$$(4) \langle \varphi_e | \langle \varphi_j | \hat{V} | \varphi_r \rangle_a | \varphi_r \rangle_b = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left\{ -2 \langle \varphi_j | \hat{P}_x | \varphi_r \rangle \langle \varphi_e | \hat{P}_x | \varphi_r \rangle \right. \\ \left. + \langle \varphi_j | \hat{P}_y | \varphi_r \rangle \langle \varphi_e | \hat{P}_y | \varphi_r \rangle + \langle \varphi_j | \hat{P}_z | \varphi_r \rangle \langle \varphi_e | \hat{P}_z | \varphi_r \rangle \right\}$$

$\alpha_{j,l}$ は一般にはゼロでない

$$(1) E_{Gs}^{(2)} = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0 R^3)^2} \sum_{j,l=1}^{\infty} \frac{|\alpha_{j,l}|^2}{2E_1 - (E_j + E_l)} = -\frac{\gamma}{R^6}$$

↓
負の定数

γ : 正の定数

($j=l=1$ 以外)

よし 2つの原子を 距離 R だけ離して 固定したときの 基底エネルギー

$$(2) E_{Gs}(R) \simeq 2E_1 - \frac{\gamma}{R^6}$$

$E_{Gs}(R)$ を 原子内の力のポテンシャルとみなせば、 R^{-7} に比例するさうか!!

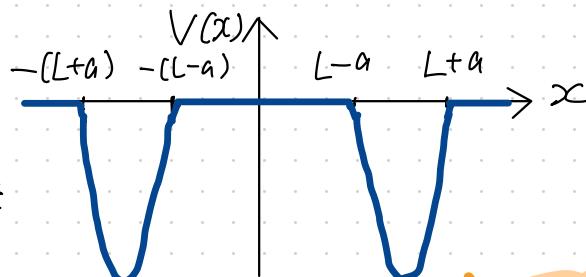
電子のうごきは速いといふ近似

§2つの深い谷のあるポテンシャル

13

$$(1) V(x) = V(-x) \leq 0$$

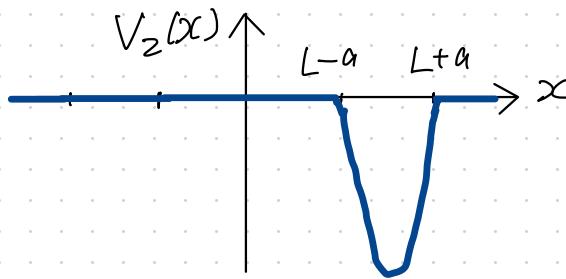
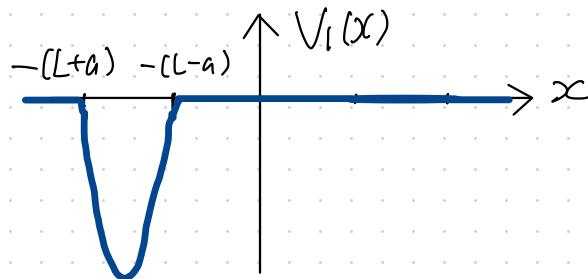
$x = \pm L$ のまわりに幅 $2a$ の深い谷
他ではゼロ



エネルギーの低い状態は? \Rightarrow 古典ならどちらかの谷にいる?
トネリコ効果?

2つの深い谷をもつポテンシャル

$$(2) V(x) = V_1(x) + V_2(x)$$



- $V_1(x)$ 中の基底状態 $\Psi_1(x)$ 基底エネルギー E_0

$$(3) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_1(x) \right\} \Psi_1(x) = E_0 \Psi_1(x)$$

$\Psi_1(x) > 0$ とする $\|\Psi_1\| = 1$ とする

- $V_2(x)$ 中の基底状態 $\Psi_2(x)$ 基底エネルギー E_0

$$(4) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_2(x) \right\} \Psi_2(x) = E_0 \Psi_2(x)$$

$\Psi_2(x) > 0$ とする $\|\Psi_2\| = 1$ とする

文部省 \Rightarrow エネルギー E_0 は等しい

$$(5) \Psi_1(x) = \Psi_2(-x)$$

▶ $V(x)$ 中の仕エネルギー 固有状態

14

1粒子の Schrödinger 方程式'

$$(1) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right\} \psi(x) = E \psi(x) \quad \text{の基底状態と第1励起状態は?}$$

\hat{H}

- a が一定のまま $L \rightarrow \infty$ とすれば、 $|\Psi_1\rangle$ と $|\Psi_2\rangle$ が（縮退 $(E=)$ ）基底状態

- しかし L は有限 $\Psi_1(x)$ $\Psi_2(x)$
かさなる

系縮退のある場合の基底と $E=2/1/3$
(しかし少し上がる)

\hat{H} の固有状態として $(2) |\Psi\rangle = \alpha |\Psi_1\rangle + \beta |\Psi_2\rangle$ と書けるものをさがす

$$\text{つまり } (3) \hat{H}(\alpha |\Psi_1\rangle + \beta |\Psi_2\rangle) = E(\alpha |\Psi_1\rangle + \beta |\Psi_2\rangle)$$

正しくは ≈

$|\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle$ と 内積

$$\left\{ \begin{array}{l} (4) \alpha \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle + \beta \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle = E \{ \alpha + \beta \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle \} \\ (5) \alpha \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle + \beta \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle = E \{ \alpha \langle \Psi_2 | \Psi_1 \rangle + \beta \} \end{array} \right.$$

これを満たす α, β, E をセットで求める

係數 \equiv 1/2

$$(1) \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi_1(x) \varphi_2(x) =: \omega > 0$$

$$(2) \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle = \omega \quad V_1(x) + V_2(x)$$

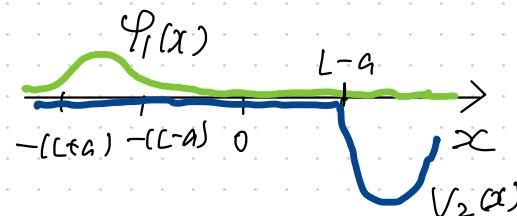
$$(3) \hat{H}|\varphi_1\rangle = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right)\varphi_1(x) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V_1(x)\right)\varphi_1(x) + V_2(x)\varphi_1(x)$$

$$(4) \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle = E_0 - \int_{-\infty}^{\infty} dx (-V_2(x)) |\varphi_1(x)|^2$$

$V_0 > 0$

$x \leq L-a$ かつ $x \geq D$

$x \geq L-a$ かつ $x \leq D$



$$(5) \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle = E_0 \omega - \int_{-\infty}^{\infty} dx (-V_2(x)) \varphi_1(x) \varphi_2(x)$$

$V_1 > 0$

対称性より (6) $\langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle = E_0 - V_0$

$$(7) \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle = E_0 \omega - V_1$$

合が決く、離れてる $\varphi_1(x)$ と $\varphi_2(x)$ の重なりが“小さければ” ω, V_0, V_1 は小正

上以下、 ω, V_0, V_1 (\Rightarrow 1/2 次までを考慮) (\simeq すべきところ = ときく)

$$\left\{ \begin{array}{l} (1) \alpha \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle + \beta \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle = E \{ \alpha + \beta \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle \} \\ (2) \alpha \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle + \beta \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle = E \{ \alpha \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle + \beta \} \end{array} \right.$$

前の λ^0 -ジの値を代入

$$\left\{ \begin{array}{l} (3) \alpha (E_0 - V_0) + \beta (E_0 w - V_1) = E (\alpha + \beta w) \\ (4) \alpha (E_0 w - V_1) + \beta (E_0 - V_0) = E (\alpha w + \beta) \end{array} \right.$$

E_0, w, V_0, V_1 の \rightarrow えらいた λ^0 に E, α, β を 代入 する

$$(5) \tilde{E}_0 = E_0 - V_0 \text{ と } (6) E_0 w \cong \tilde{E}_0 w \text{ と } \Rightarrow$$

$$\left\{ \begin{array}{l} (7) \alpha \tilde{E}_0 + \beta (\tilde{E}_0 w - V_1) = E (\alpha + \beta w) \\ (8) \alpha (\tilde{E}_0 w - V_1) + \beta \tilde{E}_0 = E (\alpha w + \beta) \end{array} \right.$$

行列式と \wedge で \det で \wedge

$$(9) \begin{pmatrix} \tilde{E}_0 & \tilde{E}_0 w - V_1 \\ \tilde{E}_0 w - V_1 & \tilde{E}_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & w \\ w & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

$$(1) \begin{pmatrix} \tilde{E}_0 & \tilde{E}_0\omega - v_1 \\ \tilde{E}_0\omega - v_1 & \tilde{E}_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & \omega \\ \omega & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

両辺 = (2) $\begin{pmatrix} 1 & \omega \\ \omega & 1 \end{pmatrix}^{-1} = \frac{1}{1-\omega^2} \begin{pmatrix} 1 & -\omega \\ -\omega & 1 \end{pmatrix} \simeq \begin{pmatrix} 1 & -\omega \\ -\omega & 1 \end{pmatrix}$ を左からかけよ

$$(3) \begin{pmatrix} 1 & -\omega \\ -\omega & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{E}_0 & \tilde{E}_0\omega - v_1 \\ \tilde{E}_0\omega - v_1 & \tilde{E}_0 \end{pmatrix} \simeq \begin{pmatrix} \tilde{E}_0 & -v_1 \\ -v_1 & \tilde{E}_0 \end{pmatrix} \text{ なり}$$

$$(4) \begin{pmatrix} \tilde{E}_0 & -v_1 \\ -v_1 & \tilde{E}_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad v_1 > 0$$

総括のある場合の運動と同じ形！

↓ 固有値・固有ベクトルを求めれば(1)

- 固有値 (5) $E = \tilde{E}_0 - v_1 = E_0 - V_0 - v_1$

- 固有ベクトル (6) $\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$

- 固有値 (7) $E = \tilde{E}_0 + v_1 = E_0 - V_0 + v_1$

- 固有ベクトル (8) $\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$

最終的な結果

基底状態

$$(1) \Psi_{GS}(x) \simeq \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_1(x) + \Psi_2(x) \}$$

基底エネルギー

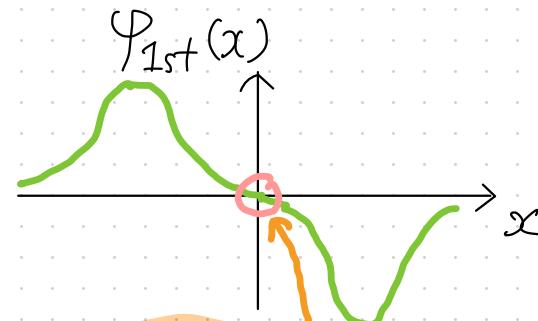
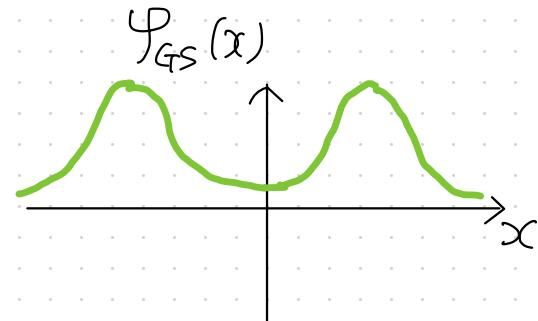
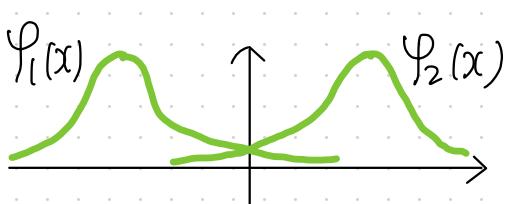
$$(2) E_{GS} \simeq E_0 - V_0 - V_1$$

第1励起状態

$$(3) \Psi_{1st}(x) \simeq \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_1(x) - \Psi_2(x) \}$$

第1励起エネルギー

$$(4) E_{1st} \simeq E_0 - V_0 + V_1$$



反転しない文字式
節なし

反対称
節あり

- $|\Psi_1\rangle$ と $|\Psi_2\rangle$ を $\pm 2^{\circ}$ 重ね合わせたものが (近似的な) エネルギー固有状態

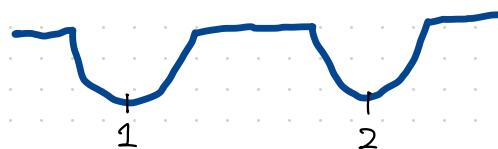
- エネルギー固有値は $2V_1$ だけ分離する。 (5) $V_1 = \int dx (-V_2(x)) \Psi_1(x) \Psi_2(x) > 0$

3次元への拡張

ここで使うことは

- ・谷が十分に深く離れていたこと
- ・2つの谷の対称性

3次元でもまた同じ

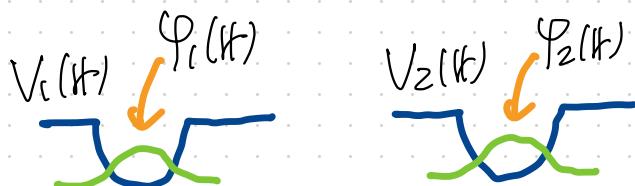


$$(1) V(H) = V_1(H) + V_2(H)$$

対称性

$$(2) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(H) \right) \Psi(H) = E \Psi(H)$$

エネルギーの値(1)エネルギー固有状態を求める。



$$(3) \begin{cases} V_0 = \int d^3H (-V_2(H)) |\Psi_1(H)|^2 > 0 \\ V_1 = \int d^3H (-V_2(H)) \Psi_1(H) \Psi_2(H) > 0 \end{cases}$$

すべて1次元と同様で

$$(4) \begin{cases} |\Psi_{GS}\rangle \simeq \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Psi_1\rangle + |\Psi_2\rangle) \\ |\Psi_{1st}\rangle \simeq \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Psi_1\rangle - |\Psi_2\rangle) \end{cases}$$

$$E_{GS} \simeq E_0 - V_0 - V_1$$

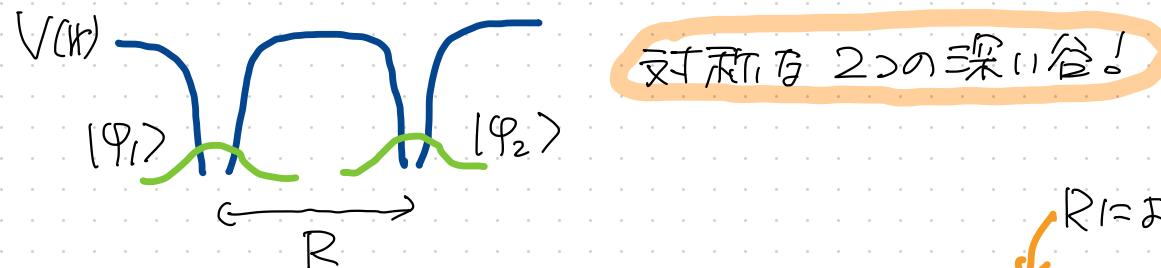
$$E_{1st} \simeq E_0 - V_0 + V_1$$

$\Psi_1(H) \times \Psi_2(H)$ が
はてんど
重なづらい

応用 分子軌道



- この状況で 1つの電子が感じたポテンシャル



よし 2

$$(1) \quad |\Psi_{GS}\rangle \simeq \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle)$$

$$|\Psi_{1st}\rangle \simeq \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_1\rangle - |\psi_2\rangle)$$

$$E_{GS}(R) \simeq E_0 - V_0(R) - V_1(R)$$

$$E_{1st}(R) \simeq E_0 - V_0(R) + V_1(R)$$

\downarrow
Rによるもの

R が十分に大きければ、 $V_0(R)$, $V_1(R)$ は R の減少率

よし $E_{GS}(R)$ は R の増加率

水素分子の基底状態

- 2つの電子が $|\Psi_{GS}\rangle$ をとる → スピンは自動的に singlet (part 2, p7)
- エネルギーは $2E_{GS}(R)$ (電子間のクーロン相互作用は無視)
- $2E_{GS}(R)$ を 2つの陽子の間の実効的電ポテンシャルエネルギーとみなす



- 2つの陽子の間に引力が生まれた! \leftarrow Rが小さくなると強いうれつ力!

電子の(すばやい)量子力学的な運動が 2つの水素原子を結びつける
化学結合を生む!!

$$(1) \quad \begin{cases} |\Psi_{GS}\rangle \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(|\Psi_1\rangle + |\Psi_2\rangle) & \text{結合性軌道 (bonding orbital)} \\ |\Psi_{1st}\rangle \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(|\Psi_1\rangle - |\Psi_2\rangle) & \text{反結合性軌道 (anti-bonding orbital)} \end{cases}$$

と呼ばれる。

応用 1粒子の時間発展 (トンネル効果)

これまでと同じポテンシャル $V(t)$ 中に粒子ー> 初期状態を



$$(2) \left\{ \begin{array}{l} |\Psi_{GS}\rangle \simeq \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle \} \\ |\Psi_{1st}\rangle \simeq \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle \} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} E_{GS} \simeq \tilde{E}_0 - V_1 \\ E_{1st} \simeq \tilde{E}_0 + V_1 \end{array}$$

時間発展の Schrödinger 方程式の解は

$$(3) |\psi(t)\rangle = \alpha e^{-\frac{i}{\hbar} E_{GS} t} |\Psi_{GS}\rangle + \beta e^{-\frac{i}{\hbar} E_{1st} t} |\Psi_{1st}\rangle$$

$$\simeq \alpha e^{-\frac{i}{\hbar} (\tilde{E}_0 - V_1) t} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle \} + \beta e^{-\frac{i}{\hbar} (\tilde{E}_0 + V_1) t} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle \}$$

$$(4) |\psi(0)\rangle \simeq \frac{\alpha + \beta}{\sqrt{2}} |\varphi_1\rangle + \frac{\alpha - \beta}{\sqrt{2}} |\varphi_2\rangle \text{ もう}$$

$$(5) \alpha = \beta = \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ となる} \quad (6) |\psi(0)\rangle \simeq |\varphi_i\rangle$$

$$P22-(3) \quad (1) |\Psi(t)\rangle \simeq \alpha e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0 - U_1)t} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle \} + \beta e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0 + U_1)t} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle \}$$

23

$\Rightarrow P22-(5)$

$$(2) \alpha = \beta = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

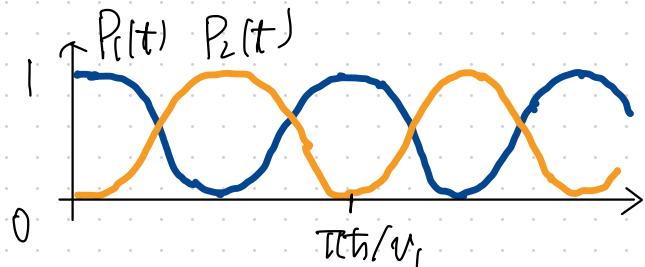
$$(3) |\Psi(t)\rangle \simeq \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0 - U_1)t} \{ |\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle \} + \frac{1}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0 + U_1)t} \{ |\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle \}$$

$$= e^{-\frac{i}{\hbar}E_0 t} \left\{ \cos\left(\frac{U_1}{\hbar}t\right) |\varphi_1\rangle + i \sin\left(\frac{U_1}{\hbar}t\right) |\varphi_2\rangle \right\}$$

時刻 t で 粒子が 2つの谷にいる確率 ($|\varphi_1\rangle$) は 2つの谷にいる確率 ($|\varphi_2\rangle$) を現す

$$1 \text{ に } (13) \text{ 確率 } (4) P_1(t) \simeq \left(\cos\left(\frac{U_1}{\hbar}t\right) \right)^2$$

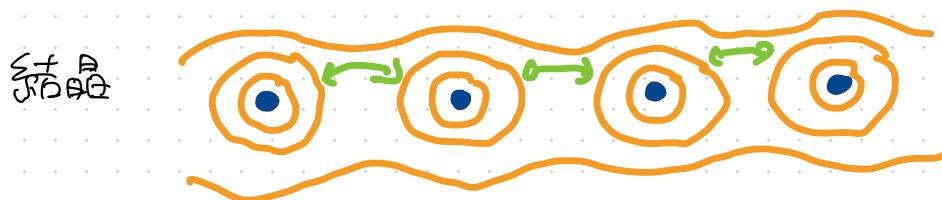
$$2 \text{ " } (5) P_2(t) \simeq \left(\sin\left(\frac{U_1}{\hbar}t\right) \right)^2$$



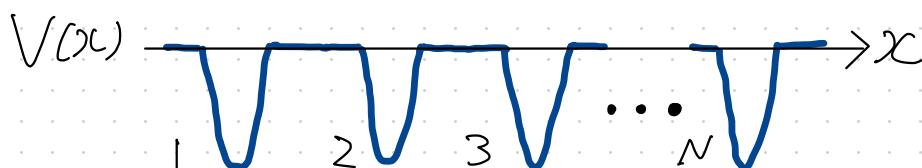
周期 $\frac{\pi\hbar}{U_1}$ で 2つの谷の間を往復
(トネル現象の一種)

強束縛近似 (tight-binding approximation)

固体中の電子の近似的な取り扱いの一つ



簡単な1次元の周期的テンソルでこの状況を再現



周期境界条件 $N+1 \rightarrow 1$

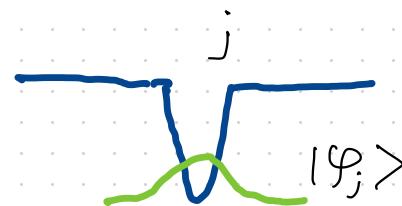
N 個の等しい深さの谷のある周期的テンソル

$$(1) \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

(2) $| \Psi_j \rangle$ j番目の谷のみの系の基底状態

ある種の軌道の電子は
ほとんど原子核(イオン)のまわり
にいる、ときどき別の原子核
のまわりの軌道に飛びつく。

粒子(電子)は1つ



2つの深い谷の場合と同様

$$(1) \langle \Psi_j | \Psi_\ell \rangle = \begin{cases} 1 & j=\ell \\ \omega & |j-\ell|=1 \\ O(\omega^2) & \text{その他} \end{cases}$$

$$(2) \langle \Psi_j | \hat{H} | \Psi_\ell \rangle = \begin{cases} \tilde{E}_0 & j=\ell \\ \tilde{E}_0 \omega - \nu & |j-\ell|=1 \\ O(\omega^2) & \text{その他} \end{cases}$$

(1), (2) を仮定 ω と ν は小さい \rightarrow 2次以上を4シ

\hat{H} の近似的な固有状態をさがせ \rightarrow 正確には \approx

$$(3) |\Psi\rangle = \sum_{j=1}^N \Psi_j |\Psi_j\rangle$$

と書ける仮定だけを考える

正確には \approx

$$(4) \hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \text{ とする}$$

$\Psi_j \in \mathbb{C}$ 展開係数

$$|\Psi_j\rangle \text{ の内積 } (5) \langle \Psi_j | \hat{H} | \Psi \rangle = E \langle \Psi_j | \Psi \rangle \quad (j=1, \dots, N)$$

\approx

$$(6) \langle \Psi_j | \Psi \rangle = \langle \Psi_j | \sum_{\ell=1}^N \Psi_\ell | \Psi_\ell \rangle = \sum_{\ell=1}^N \Psi_\ell \langle \Psi_j | \Psi_\ell \rangle = \Psi_j + \omega \Psi_{j-1} + \omega \Psi_{j+1} + O(\omega^2)$$

同様に

$$(7) \langle \Psi_j | \hat{H} | \Psi \rangle = \tilde{E}_0 \Psi_j + (\tilde{E}_0 \omega - \nu) (\Psi_{j-1} + \Psi_{j+1})$$

Schrödinger 方程式 (P25-15) は

$$(1) \tilde{E}_0 (\psi_j + \omega \psi_{j-1} + \omega \psi_{j+1}) - V(\psi_{j-1} + \psi_{j+1}) = E (\psi_j + \omega \psi_{j-1} + \omega \psi_{j+1})$$

$j \rightarrow j \pm 1 \propto (2 - \omega^2)$

$$(2) -\tilde{E}_0 \omega \psi_{j+1} + O(\omega^2) = -E \omega \psi_{j+1} + O(\omega^2)$$

$$(3) -\tilde{E}_0 \omega \psi_{j-1} + O(\omega^2) = -E \omega \psi_{j-1} + O(\omega^2)$$

(1) + (2) + (3)

$$(4) \tilde{E}_0 \psi_j - V(\psi_{j-1} + \psi_{j+1}) = E \psi_j \quad (j=1, 2, \dots, N) \quad \begin{cases} \psi_0 = \psi_N \\ \psi_{N+1} = \psi \end{cases}$$

強束縛の Schrödinger 方程式

$E \propto \psi_1, \dots, \psi_N \in \mathbb{C} \in \mathcal{D}, \subset \mathbb{Z}^N$ のとき

\tilde{E}_0 の値が V の値が $j \rightarrow j \pm 1$ と近づく結果

(4) は自由粒子の Schrödinger 方程式 (5) $-\frac{\hbar^2}{2m} \varphi''(x) = E \varphi(x)$ $\propto x^2$ の結果

$$\begin{aligned} (5) \varphi''(x) &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \left(\varphi'(x + \frac{\varepsilon}{2}) - \varphi'(x - \frac{\varepsilon}{2}) \right) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\varphi(x + \varepsilon) - \varphi(x)}{\varepsilon} - \frac{\varphi(x) - \varphi(x - \varepsilon)}{\varepsilon} \right) \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon^2} \{ \varphi(x + \varepsilon) + \varphi(x - \varepsilon) - 2\varphi(x) \} \end{aligned}$$

つまり (6) $\varphi''(x) \leftrightarrow \psi_{j+1} + \psi_{j-1} - 2\psi_j$ となる。

$$(1) \tilde{E}_0 \psi_j - v(\psi_{j-1} + \psi_{j+1}) = E \psi_j \quad (j=1, 2, \dots, N)$$

周期境界条件
 $\psi_0 = \psi_N$
 $\psi_{N+1} = \psi_1$

解は平面波 (2) $\psi_j^{(k)} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikj}$

周期境界条件 (3) $\psi_{N+1}^{(k)} = \psi_1^{(k)} \rightarrow e^{ikN} = 1 \rightarrow k = \frac{2\pi}{N} n \quad (n=0, \pm 1, \dots, \pm \frac{N-1}{2})$

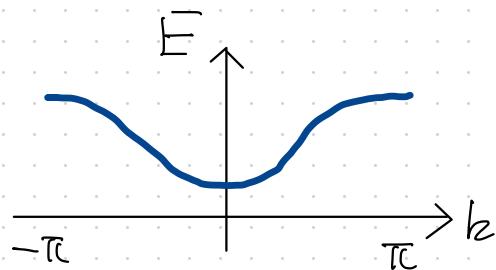
(1) の左边に代入 (4) $\tilde{E}_0 \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikj} - v \left(\frac{1}{\sqrt{N}} e^{ik(j-1)} + \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ik(j+1)} \right)$

$$= \left\{ \tilde{E}_0 - v(e^{-ik} + e^{ik}) \right\} \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikj}$$

“ $2 \cos k$ ” “ $\psi_j^{(k)}$ ”

式(4)の一因数

(5) $E = \tilde{E}_0 - 2v \cos k$



バンドの分散関係
コサインバンド

たしかに
固有状態！

△補足 n の範囲

$$(1) \tilde{E}_0 \Psi_j - v(\Psi_{j-1} + \Psi_{j+1}) = E \Psi_j \quad (j=1, 2, \dots, N)$$

解は平面波 (2) $\Psi_j^{(k)} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikj}$

周期境界条件 (3) $\Psi_{N+1}^{(k)} = \Psi_1^{(k)} \rightarrow e^{ikN} = 1 \rightarrow k = \frac{2\pi}{N} n \quad (n=0, \pm 1, \dots, \pm \frac{N-1}{2})$

$$(4) n' = n + N \text{ とする } (5) k' = \frac{2\pi}{N} n' = \frac{2\pi}{N} n + 2\pi = k + 2\pi$$

するに 任意の $j=1, \dots, N$ で

$$(6) e^{ik'j} = e^{ikj + i2\pi j} = e^{ikj}$$

k' と k は まことに 同じ 働きを する (2度 かぎり 2度 (1) けり)

n' と n も

よし $n=0, \pm 1, \dots, \pm \frac{N-1}{2}$ に対して $n=1, 2, \dots, N$ と いふ.