

調和振動子から始める分子分光学

数値計算を利用した行列要素およびスペクトルの計算

佐々木 徹

March 14, 2024

本資料の対象と目的

想定する対象

- 化学学科，物理学科のやる気のある B2
- 化学学科，物理学科の B3 ~ M1

前提とする知識

- 行列形式の量子力学
- Python の使い方
- 球面テンソルまわりの角運動量理論 (Wigner-Eckart theorem など) を知っておくと最後まで理解できる．

目的

- 自分の備忘録
- 未来の後輩くん達に分光学に興味を持ってもらうこと
- 公式集としても利用可能 (赤枠が公式集になっている)

目次

- ① Section 1. 導入
- ② Section 2. 1次元調和振動子および生成消滅演算子の定義
- ③ Section 3. 2次元調和振動子
- ④ Section 4. 3次元調和振動子
- ⑤ Section 5. 応用例
 - 5.1. 非調和項を持った1次元振動子系
 - 5.2. 1次元 Morse 振動子系 (任意ポテンシャル)
 - 5.3. 非調和項を持った3次元振動子
 - 5.4. 3次元振動子+対称コマ回転子系

目次

- ① Section 1. 導入
- ② Section 2. 1次元調和振動子および生成消滅演算子の定義
- ③ Section 3. 2次元調和振動子
- ④ Section 4. 3次元調和振動子
- ⑤ Section 5. 応用例
 - 5.1. 非調和項を持った1次元振動子系
 - 5.2. 1次元 Morse 振動子系 (任意ポテンシャル)
 - 5.3. 非調和項を持った3次元振動子
 - 5.4. 3次元振動子+対称コマ回転子系

概要

本資料の流れ

- 前半, 系の回転対称性 (すなわち角運動量の取扱い) を主眼に置きつつ, 1 ~ 3 次元調和振動子における生成消滅演算子を議論する.
- 後半, 前半で議論した式を使った Python プログラムによる数値計算結果を見る. 基本的には分子振動を想定した例題をいくつか提示する.
- 系のエネルギー構造を求めることを主眼におくため固有関数の性質とか母関数の話とかはしない.

主要な結果

- 生成消滅演算子で表現しなすことと行列要素を計算することは実質的に等価である.
- (少なくとも)3 次元まで 1 次元調和振動子の行列要素の議論に還元される.
- 調和振動子系は, 最小単位のエネルギー, 角運動量を持った量子の集合とみなせる.

キーワード

調和振動子, 生成消滅演算子, 角運動量, 回転対称性

イントロダクション

分子分光学

回転定数 B や振動周波数 ω など分光定数 (分子固有の定数) 決定が大目的の 1 つ

分光定数決定の手順

- パラメータを含む形でモデル Hamiltonian を定義する.
- モデル Hamiltonian から予測スペクトルを算出する.
- 予測スペクトルが実験スペクトルと一致するようにパラメータを選ぶ.
- 決定されたパラメータが分光定数である.

このような手続きは分光学の王道である一方で学部レベルで扱うことは少ない.
研究の現場においても最近はこういうことをしている人は多くない.

みんな Gaussian に頼り切りだから...

本資料では,

分子振動を念頭において, まず予測スペクトル算出のために必要な調和振動子の代数について議論する. 後半の応用例のセクションでは実際に Python プログラムを動かすことによって分光定数決定の一連の手続きを概観する.

目次

- ① Section 1. 導入
- ② Section 2. 1 次元調和振動子および生成消滅演算子の定義
- ③ Section 3. 2 次元調和振動子
- ④ Section 4. 3 次元調和振動子
- ⑤ Section 5. 応用例
 - 5.1. 非調和項を持った 1 次元振動子系
 - 5.2. 1 次元 Morse 振動子系 (任意ポテンシャル)
 - 5.3. 非調和項を持った 3 次元振動子
 - 5.4. 3 次元振動子 + 対称コマ回転子系

生成消滅演算子の定義 1/2

1 次元調和振動子系の Hamiltonian

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2 \hat{x}^2}{2}$$

この Hamiltonian は解析的に解くことができ固有値は次式で与えられる。

$$E = \left(n_0 + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$$

このような H, ω, n_0 に対して生成消滅演算子 \hat{a}^\dagger, \hat{a} と個数演算子 \hat{N} は次式で定義される [1].

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} + i\frac{\hat{p}}{\mu\omega} \right), \quad \hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} - i\frac{\hat{p}}{\mu\omega} \right)$$

$$\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$$

交換関係は非常に重要であり、これは $[x, p] = i\hbar/2$ から計算できる。

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$$

$$[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a}, \quad [\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger$$

[1] J. J. Sakurai 「現代の量子力学」

生成消滅演算子の定義 2/2

これらの定義式を用いて Hamiltonian を書き換えると対角化されていることが分かる．

$$\hat{H} = \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

生成消滅演算子は基底 $\{|n_0\rangle\}$ において次のような行列要素を与える [1]．

$$\langle n'_0 | \hat{a} | n_0 \rangle = \sqrt{n_0} \delta_{n'_0, n_0-1}, \quad \langle n'_0 | \hat{a}^\dagger | n_0 \rangle = \sqrt{n_0 + 1} \delta_{n'_0, n_0+1}$$

$$\langle n'_0 | \hat{N} | n_0 \rangle = n_0 \delta_{n'_0, n_0}$$

行列の形で書くとこれらの演算子が典型的な形をしていることがよくわかる．
 \hat{a}, \hat{a}^\dagger 単独では非エルミートであることに注意．

$$\hat{a}^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \ddots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}, \quad \hat{a} = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \ddots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}$$

よく使う生成消滅演算子の表式

\hat{x}, \hat{p} の式に書き直した表式は practical に有用である.

\hat{x}, \hat{p} の式

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger), \quad \hat{p} = i\sqrt{\frac{\mu\hbar\omega}{2}}(-\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \quad (1)$$

\hat{x}, \hat{p} の行列要素

$$\begin{aligned} \langle n'_0 | \hat{x} | n_0 \rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}(\sqrt{n_0}\delta_{n'_0, n_0-1} + \sqrt{n_0+1}\delta_{n'_0, n_0+1}) \\ \langle n'_0 | \hat{p} | n_0 \rangle &= i\sqrt{\frac{\mu\hbar\omega}{2}}(-\sqrt{n_0}\delta_{n'_0, n_0-1} + \sqrt{n_0+1}\delta_{n'_0, n_0+1}) \end{aligned} \quad (2)$$

何を生成，消滅させる演算子なのか？

- エネルギー $\hbar\omega$ で特徴づけられる量子を生成，消滅させる演算子だと考えておくとよい．
- 1次元調和振動子系は，エネルギー的にはこのような量子の集合系とみなすことができる (\rightarrow ボソン粒子としての振舞い)．
- 実際，調和振動子系のエネルギー間隔は等間隔であり非常に特徴的である．
- 個数演算子は量子の数を読みだす演算子であると考えることができる．

目次

- ① Section 1. 導入
- ② Section 2. 1 次元調和振動子および生成消滅演算子の定義
- ③ Section 3. 2 次元調和振動子
- ④ Section 4. 3 次元調和振動子
- ⑤ Section 5. 応用例
 - 5.1. 非調和項を持った 1 次元振動子系
 - 5.2. 1 次元 Morse 振動子系 (任意ポテンシャル)
 - 5.3. 非調和項を持った 3 次元振動子
 - 5.4. 3 次元振動子 + 対称コマ回転子系

Hamiltonian の定義

次に等方的な 2 次元調和振動子系を考える．前節からの自然な拡張として考えると，エネルギー固有値は (n_x, n_y) を使って表されることが分かる．

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2}{2m} + \frac{m\omega^2(\hat{x}^2 + \hat{y}^2)}{2} = (\hat{a}_x^\dagger \hat{a}_x + \hat{a}_y^\dagger \hat{a}_y + 1)$$

$$E = [n_x + n_y + 1] \hbar\omega$$

基底 $\{|n_x, n_y\rangle\}$ はカーティシアン座標と対応するため直観的である一方で，系の等方性 (回転対称性) が反映されていない．言い換えると角運動量

$\hat{L} = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = i\hbar (\hat{a}_x \hat{a}_y^\dagger - \hat{a}_x^\dagger \hat{a}_y)$ を同時対角化する基底が好ましい．ここで新たに演算子を定義する．

\hat{H} と \hat{L} を同時対角化する振動子基底の生成消滅演算子の定義

$$\begin{aligned} \hat{A}_\pm &:= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a}_x \mp i\hat{a}_y), & \hat{A}_\pm^\dagger &:= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a}_x^\dagger \pm i\hat{a}_y^\dagger) \\ \hat{N}_\pm &= \hat{A}_\pm^\dagger \hat{A}_\pm \end{aligned} \tag{3}$$

+ 振動子と - 振動子の性質

定義した演算子は生成消滅演算子の交換関係を満たす。

$$[\hat{A}_{\pm}, \hat{A}_{\pm}^{\dagger}] = 1, \quad [\hat{N}_{\pm}, \hat{A}_{\pm}] = -\hat{A}_{\pm}, \quad [\hat{N}_{\pm}, \hat{A}_{\mp}^{\dagger}] = \hat{A}_{\mp}^{\dagger}$$

$$[\hat{A}_{\pm}, \hat{A}_{\mp}^{\dagger}] = [\hat{N}_{\pm}, \hat{A}_{\mp}] = [\hat{N}_{\pm}, \hat{A}_{\mp}^{\dagger}] = 0$$

これから 2 つの独立な調和振動子 (+ 振動子と - 振動子) が定義された。

→ $\{|n_+, n_-\rangle = |n_+\rangle \otimes |n_-\rangle\}$

この基底において \hat{H}, \hat{L} は次式となり、対角化されていることが分かる。

$$\hat{H} = \hbar\omega \left[\hat{A}_+^{\dagger} \hat{A}_+ + \hat{A}_-^{\dagger} \hat{A}_- + 1 \right], \quad \hat{L} = \hbar(\hat{A}_+^{\dagger} \hat{A}_+ - \hat{A}_-^{\dagger} \hat{A}_-)$$

\hat{a}_i と \hat{a}_i^{\dagger} の式の形にしておくこと代入の際に便利

$$\hat{a}_x^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{A}_+^{\dagger} + \hat{A}_-^{\dagger} \right), \quad \hat{a}_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{A}_+ + \hat{A}_- \right)$$

$$\hat{a}_y^{\dagger} = -i \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{A}_+^{\dagger} - \hat{A}_-^{\dagger} \right), \quad \hat{a}_y = i \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{A}_+ - \hat{A}_- \right) \quad (4)$$

他の基底との対応

分光学の文脈でよく用いられる基底は $\{|v, l\rangle\}$ である.

量子数 v, l と量子数 n_+, n_- と関係

$$v = n_+ + n_-, \quad l = n_+ - n_- \quad (5)$$

どちらを用いても等価である.

- 行列要素の計算には $\{|n_+, n_-\rangle\}$ が便利 (単なる 2 つの 1 次元調和振動子)
- 角運動量の議論をするときは l が角運動量を表すため $\{|v, l\rangle\}$ が便利

ここでいう角運動量の議論とは概ね角運動量カップリングを指している. つまり 2 次元調和振動子を部分系に持つもっと大きな系 (e.g. 2 次元振動子 + 3 次元振動子系) に適用する際には議論によって基底を取り換えつつ話を進める必要がある.

その他の話

座標系との対応

- $\{|n_x, n_y\rangle\}$ は 2 次元カーティシアン座標と対応
- $\{|n_+, n_-\rangle\}$ は 2 次元極座標に対応

行列要素計算の具体的方法

- ① x, y の関数 \rightarrow まず $\hat{a}_x^\dagger, \hat{a}_x, \hat{a}_y^\dagger, \hat{a}_y$ に書きなおし Eq.(4) を用いて $\hat{A}_\pm, \hat{A}_\pm^\dagger$ に書き直す.
- ② r, θ の関数 \rightarrow 位相に注意しつつ $x = r \cos \theta, y = r \sin \theta$ を使って x, y に書き直し $\hat{A}_\pm, \hat{A}_\pm^\dagger$ に変換する (二度手間だが他に方法を知らないです. Legendre 多項式や球面調和関数を使うとうまくいくかも).

何を生成, 消滅させる演算子なのか?

- 角運動量と対応させて再考すると興味深い.
- 2 次元調和振動子系は 2 つの独立な振動子 (+振動子と-振動子) で表された.
- $\hat{L} = \hbar(\hat{N}_+ - \hat{N}_-)$ より, + 量子と - 量子の個数の差が角運動量になる.
- 一方で量子数 v は + 量子と - 量子の個数の総和になる.
 - ▶ $\hat{A}_+^\dagger, \hat{A}_+$ はエネルギー $\hbar\omega$, 角運動量 $+\hbar$ を持つ + 量子を生成, 消滅させる.
 - ▶ $\hat{A}_-^\dagger, \hat{A}_-$ はエネルギー $\hbar\omega$, 角運動量 $-\hbar$ を持つ - 量子を生成, 消滅させる.

おまけ：煩雑だが有用な計算

いわゆる途中計算

$$\begin{aligned}
 \hat{x}^2 + \hat{y}^2 &\propto \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{A}_+^\dagger + \hat{A}_-^\dagger) + \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{A}_+ + \hat{A}_-) \right]^2 + \left[\frac{1}{\sqrt{2}} i (\hat{A}_+^\dagger - \hat{A}_-^\dagger) + \frac{1}{\sqrt{2}} i (\hat{A}_+ - \hat{A}_-) \right]^2 \\
 &= 2 \left[\hat{A}_+^\dagger \hat{A}_-^\dagger + \hat{A}_+ \hat{A}_- + \hat{A}_+^\dagger \hat{A}_+ + \hat{A}_-^\dagger \hat{A}_- + 1 \right] \\
 \hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 &\propto \left[-\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{A}_+^\dagger + \hat{A}_-^\dagger) + \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{A}_+ + \hat{A}_-) \right]^2 + \left[\frac{1}{\sqrt{2}} i (\hat{A}_+^\dagger - \hat{A}_-^\dagger) + \frac{1}{\sqrt{2}} i (\hat{A}_+ - \hat{A}_-) \right]^2 \\
 &= 2 \left[\hat{A}_+^\dagger \hat{A}_-^\dagger + \hat{A}_+ \hat{A}_- - (\hat{A}_+^\dagger \hat{A}_+ + \hat{A}_-^\dagger \hat{A}_- + 1) \right] \\
 \hat{H} &= -\frac{1}{2\mu} \frac{\mu\omega\hbar}{2} 2 \left[\hat{A}_+^\dagger \hat{A}_-^\dagger + \hat{A}_+ \hat{A}_- - (\hat{A}_+^\dagger \hat{A}_+ + \hat{A}_-^\dagger \hat{A}_- + 1) \right] \\
 &\quad + \frac{\mu\omega^2}{2} \frac{\hbar}{2\mu\omega} 2 \left[\hat{A}_+^\dagger \hat{A}_-^\dagger + \hat{A}_+ \hat{A}_- + \hat{A}_+^\dagger \hat{A}_+ + \hat{A}_-^\dagger \hat{A}_- + 1 \right] \\
 &= \hbar\omega \left[\hat{A}_+^\dagger \hat{A}_+ + \hat{A}_-^\dagger \hat{A}_- + 1 \right] \\
 \hat{L} &\propto \hbar \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{A}_+^\dagger + \hat{A}_-^\dagger) + \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{A}_+ + \hat{A}_-) \right] \left[\frac{1}{\sqrt{2}} i (\hat{A}_+^\dagger - \hat{A}_-^\dagger) + \frac{1}{\sqrt{2}} i (\hat{A}_+ - \hat{A}_-) \right] \\
 &\quad - \hbar \left[\frac{1}{\sqrt{2}} i (\hat{A}_+^\dagger - \hat{A}_-^\dagger) + \frac{1}{\sqrt{2}} i (\hat{A}_+ - \hat{A}_-) \right] \left[-\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{A}_+^\dagger + \hat{A}_-^\dagger) + \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{A}_+ + \hat{A}_-) \right] \\
 &= \hbar (\hat{A}_+^\dagger \hat{A}_+ - \hat{A}_-^\dagger \hat{A}_-)
 \end{aligned}$$

目次

- ① Section 1. 導入
- ② Section 2. 1 次元調和振動子および生成消滅演算子の定義
- ③ Section 3. 2 次元調和振動子
- ④ Section 4. 3 次元調和振動子
- ⑤ Section 5. 応用例
 - 5.1. 非調和項を持った 1 次元振動子系
 - 5.2. 1 次元 Morse 振動子系 (任意ポテンシャル)
 - 5.3. 非調和項を持った 3 次元振動子
 - 5.4. 3 次元振動子 + 対称コマ回転子系

Hamiltonian の定義

次に、等方的な 3 次元調和振動子系を考える．今までの自然な拡張として考えると，エネルギー固有値は (n_x, n_y, n_z) を使って表されることが分かる．

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m} + \frac{m\omega^2(\hat{x}^2 + \hat{y}^2 + \hat{z}^2)}{2} = \left(\hat{a}_x^\dagger \hat{a}_x + \hat{a}_y^\dagger \hat{a}_y + \hat{a}_z^\dagger \hat{a}_z + \frac{3}{2} \right)$$

$$E = \left[n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right] \hbar\omega$$

前節と同様に系の等方性 (中心対称性) を反映させる．そのためには次の 2 つの演算子を同時に対角化する基底を考えればよい．

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hbar^2 \left(n(n+1) - \sum_{\substack{j,k=x,y,z \\ j \neq k}} \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_k \right), \quad (n = n_x + n_y + n_z)$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = i\hbar (\hat{a}_x \hat{a}_y^\dagger - \hat{a}_x^\dagger \hat{a}_y)$$

z -方向に $\{|n_0\rangle\}$, x, y -方向に $\{|n_+, n_-\rangle\}$ を選んだ基底 $\{|n_0, n_+, n_-\rangle\}$ は \hat{L}_z を対角化するが $\hat{\mathbf{L}}^2$ を対角化しないため適切な基底ではない．

基底の選択

単に振動子の和とするとうまくいかないため系の対称性から考える.
 系が中心対称であることを踏まえると角度方向の基底は $\{|l, m\rangle\}$.
 動径方向に対しては量子数 q をとる: $\{|q, l, m\rangle\}$. 主量子数
 $n = n_x + n_y + n_z = n_0 + n_+ + n_-$ に対して次の関係にある.

量子数 q の定義

$$n = 2q + l, \quad (q = 0, 1, 2, \dots, l = 0, 1, 2, \dots) \quad (6)$$

q は動径関数のノードの数と対応するらしい [1].
 関数としては次式のとおり.

$$\langle r, \theta, \phi | q, l, m \rangle = \Psi_{q,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{q,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

└ ここからやや難しい ┘

生成消滅演算子による行列要素の計算 1/3

基底 $\{|q, l, m\rangle\}$ に対しても同様に生成消滅演算子を定義できるらしい [2](実は使ったことないのでよく知らない).

そしてこの論文で示しているのは,

- 生成消滅演算子が well-defined なこと
- 演算子を $\frac{d}{dr}, r$ で表現できること

なので, 行列要素は計算されていない ('Using these relations, one may derive the expressions'). ~~そんなのってないぺこじゃん~~

[2] Y. F. Liu *et al.*, *Phys. Lett. A*, **231** (1997)

生成消滅演算子による行列要素の計算 2/3

ともかく A, B, C, D の4つの生成消滅演算子を定義できる.

- ① A_{\pm} : $\Delta l = \pm 1, \Delta n = \mp 1$ させる演算子
- ② B_{\pm} : $\Delta l = \pm 1, \Delta n = \pm 1$ させる演算子
- ③ C_{\pm} : $\Delta l = 0, \Delta n = \pm 2$ させる演算子
- ④ D_{\pm} : $\Delta l = \pm 2, \Delta n = 0$ させる演算子

3次元調和振動子の生成消滅演算子 [2]

$$A_+ = \frac{d}{dr} - \frac{l+1}{r} + r, \quad A_- = \frac{d}{dr} + \frac{l}{r} + r \quad (7)$$

$$B_+ = \frac{d}{dr} - \frac{l+1}{r} - r, \quad B_- = \frac{d}{dr} - \frac{l+1}{r} - r \quad (8)$$

$$C_+ = r \frac{d}{dr} - r^2 + E + 1/2, \quad C_- = r \frac{d}{dr} + r^2 - E + 1/2 \quad (9)$$

$$D_+ = \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} - \frac{1}{r^2} + \frac{2E}{2l-1} \right), \quad D_- = \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} + \frac{1}{r^2} - \frac{2E}{2l-1} \right), \quad (10)$$

生成消滅演算子による行列要素の計算 3/3

行列要素は次の公式を使うと計算できるよ！（笑）って書いてある．

$F(\alpha, \gamma, x^2)$ は confluent hypergeometric function.

$$R_{q,l}(r) \sim r^{l+1} e^{-r^2/2} F(-q, l + 3/2, r^2)$$

$$\left(2\alpha Lx \frac{d}{dx}\right) F(\alpha, \gamma, x^2) = 2\alpha F(\alpha + 1, \gamma, x^2)$$

$$\left(2(\gamma - \alpha - x^2) + x \frac{d}{dx}\right) F(\alpha, \gamma, x^2) = 2(\gamma - \alpha) F(\alpha - 1, \gamma, x^2)$$

$$\left(-\frac{2\alpha}{\gamma} + \frac{1}{x} \frac{d}{dx}\right) F(\alpha, \gamma, x^2) = \frac{2\alpha(\gamma - \alpha)}{\gamma^2(\gamma + 1)} F(\alpha + 1, \gamma + 2, x^2)$$

$$\left(2(\gamma - 1) - \frac{2(\gamma - \alpha - 1)}{\gamma - 2} x^2 + x \frac{d}{dx}\right) F(\alpha, \gamma, x^2) = 2(\gamma - 1) F(\alpha - 1, \gamma - 2, x^2)$$

行列要素の計算しようと思ったけどちょっとやりたくなくなった．

おれの屍を越えてゆけ...

角運動量理論に基づく行列要素の計算 1/1

中心対称性 → 角運動量理論が利用可能

生成消滅演算子とは違う方法でも計算可能．次の式で大抵の量は計算できる．

球面調和関数 $Y_{L,M}(\theta, \phi)$ の行列要素

3 重積の積分の公式 [3] を使う．Wigner-Eckart theorem[3][4] でもいい．

$$\begin{aligned} \langle q', l', m' | Y_{L,M} | q, l, m \rangle \\ = (-1)^{-m} \sqrt{(2l'+1)(2l+1)} \begin{pmatrix} l' & L & l \\ -m' & M & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & l & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \delta_{q',q} \quad (11) \end{aligned}$$

[3] Richard N. Zare 「Angular momentum」, [4] D. M. Brink 「Angular momentum」

多極子モーメント $r^{L+2S} Y_{L,M}(\theta, \phi)$ の行列要素 [5]

$$\begin{aligned} \langle q', l', m' | r^{L+2S} Y_{L,M} | q, l, m \rangle \\ = (-1)^{m'+q} \begin{pmatrix} l' & L & l \\ -m' & M & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & l & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left[\frac{2^s (2l+1)(2l'+1) q'! (2l' L 2q' + 1)!!}{2^{q'+2S+L} s! (2l+2q+1)!!} \right] \\ \times \sum_{\nu} \frac{(-1)^{\nu} (L+l+l'+2\nu+2S+1)!! (1/2(L+l'-l)+S+\nu)}{(1/2(L+l'-l)+\nu+S-q)! \nu! (q'-\nu)! (2l'+2\nu+1)!!} \quad (12) \end{aligned}$$

[5] J. D. TALMAN, *Nuclear Physics*, **A 141** (1970)

目次

- ① Section 1. 導入
- ② Section 2. 1次元調和振動子および生成消滅演算子の定義
- ③ Section 3. 2次元調和振動子
- ④ Section 4. 3次元調和振動子
- ⑤ Section 5. 応用例
 - 5.1. 非調和項を持った1次元振動子系
 - 5.2. 1次元 Morse 振動子系 (任意ポテンシャル)
 - 5.3. 非調和項を持った3次元振動子
 - 5.4. 3次元振動子+対称コマ回転子系

ex.1. 非調和項を持った 1 次元振動子系

分子振動の調和振動子近似：結構ひんぱんに破綻する．

→ Taylor 展開高次項を取り入れたい．

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + k_{xx}\hat{x}^2 + k_{xxx}\hat{x}^3$$

Eq.(1) を使えば行列要素は即座に計算できる．

$$\hat{x}^3 = \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{3/2} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^3 = \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{3/2} (\hat{a}^{\dagger 3} + \hat{a}^3 + 3\hat{a}^{\dagger 2}\hat{a} + 3\hat{a}^\dagger\hat{a}^2 + 3\hat{a}^\dagger + 3\hat{a})$$

赤外遷移の計算：遷移双極子モーメントの行列要素

生成消滅演算子を使うことで分子振動の選択則が楽に得られる： $\Delta n_0 = \pm 1$

$$\langle n'_0 | \hat{\mu} | n_0 \rangle = e \langle n'_0 | \hat{x} | n_0 \rangle = e \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} (\sqrt{n_0} \delta_{n'_0, n_0-1} + \sqrt{n_0+1} \delta_{n'_0, n_0+1})$$

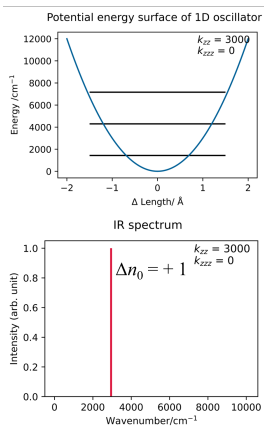
ex.1. 非調和項を持った 1 次元振動子系

使ったプログラム: ex1_1D-Anharmonicity.py

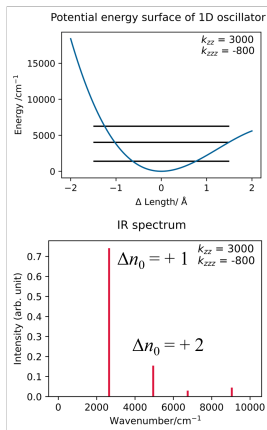
ex. HCl の伸縮振動

非調和性を考慮することにより調和振動子における禁制遷移 $\Delta n_0 = 2$ が生じる。

非調和項なし



非調和項あり



ex.2. 1 次元 Morse 振動子 (任意ポテンシャル)

複雑なポテンシャル関数 → 生成消滅演算子との相性が悪い.

ex. Morse ポテンシャル (この関数は某学系の某総合実験でも使った)

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + k_{xx} (1 - e^{-a\hat{x}})^2$$

DVR(Discrete Variable Representation)[6] が有用

手順

- ① N -次元の離散的な位置基底 $\{|R\rangle_N\}$ を定義
- ② N -次元調和振動子基底 $\{|n_0\rangle_N\}$ とのユニタリ行列 $\langle n_0 | R \rangle_N$ を計算
- ③ 行列要素 $\langle R' | V(R) | R \rangle$ は対角的
- ④ ユニタリ変換 $\langle n'_0 | V(R) | n_0 \rangle = \sum_{R,R'} \langle n'_0 | R' \rangle \langle R' | V(R) | R \rangle \langle R | n_0 \rangle$

項目 2 のユニタリ行列は $\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)$ の対角化で得られる固有ベクトル行列

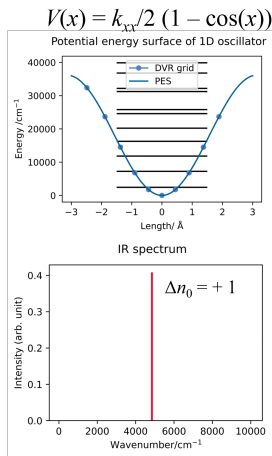
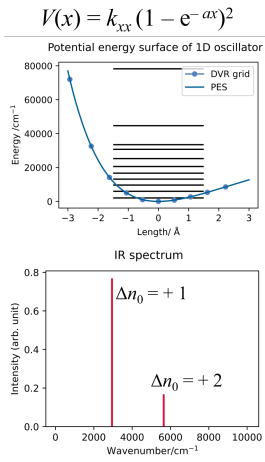
キーワード: Gauss 求積, 台形公式

[6] Shizgal 「Spectral Methods in Chemistry and Physics」 日本語の資料は見つからない.

ex.2. 1 次元 Morse 振動子 (任意ポテンシャル)

使ったプログラム: ex2_1D-Morse.py

ポテンシャル上の点は DVR に使うグリッドを示す. アナリティカルなポテンシャル関数を与えなくても DVR だけで固有値を計算することもできる.



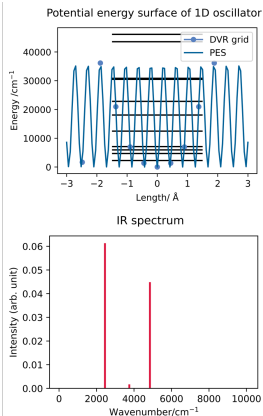
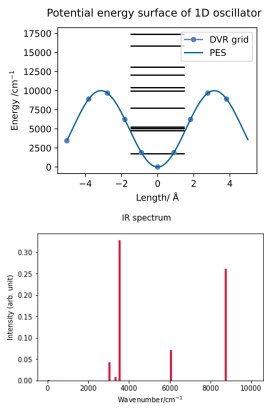
ex.2. 1 次元 Morse 振動子 (任意ポテンシャル)

原理的には任意のポテンシャルに対して適用可能。

数値的には変なエネルギー構造や変なスペクトルを得ることができる (左)。

点の位置のみでポテンシャル形状を判断するので、グリッド間隔より細かい構造は反映されない (右)。

※一般的な注意点：高エネルギー準位は収束してないため物理的に意味がない。



ex.3. 非調和項を持った 3 次元振動子

動径方向に非調和性を持つポテンシャルを考える．

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2\hat{r}^2}{2} + k_{zzzz}\hat{r}^4$$

この行列要素の計算には Eq.(12) の式を使う． $L = 0, M = 0, S = 2 \rightarrow r^4$

今回は示さないが，同じプログラムで $L = 1, M = 0, S = 0$ などにすれば， $V(x, y, z) = k_z z$ のような等方性を崩すポテンシャルを定義することもできる．中心対称性がやぶれるので l についての縮退が解ける．一方で z -軸周りの回転対称性は破れないので m についての縮退は解けない，はず (計算してないので読者に確かめてほしい)．

同様に $L = 1, M = \pm 1, S = 0$ では， $V(x, y, z) = k_x x$, $V(x, y, z) = k_y y$ のようなポテンシャルを定義できる．これは z -軸周りの回転対称性も破れるので l, m の縮退が解けるはず．

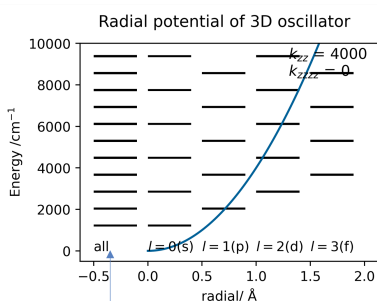
l, m の選択則は Eq.(12) の 3- j symbol を見ればわかる．

ex.3. 非調和項を持った 3 次元振動子

使ったプログラム: ex3_3D-Anharmonicity.py

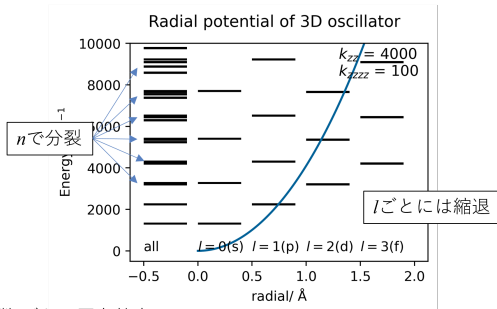
$k_{zzzz} \neq 0$ において n の縮退が解ける \rightarrow 固有状態の複雑な分裂
中心対称性は破れないので l, m の縮退は解けない。

非調和項なし



すべての固有値

非調和項あり



よい量子数lごとに固有値表示

ex.4. 3次元振動子+対称コマ回転子系

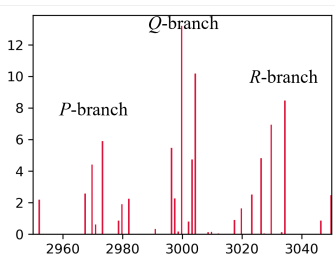
3重縮退振動をもつ球コマ分子系の回転を考える.

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + B(\hat{\mathbf{j}} - \zeta\hat{\mathbf{l}})^2 + \frac{\mu\omega^2\hat{r}^2}{2}$$

第2項を展開すると現れる Coriolis 項 → 振動状態と回転状態のカップリング
使ったプログラム: `ex4_3D-H0+syntop.py`

それっぽいスペクトルが得られるが計算にめちゃくちゃ時間がかかるしバグが残っていきそうなので使うのはあまりおすすめしない。

温度 $T = 10$ K



コメント

- 個人的には, molecular spectroscopy には理論的な面白さはほとんどないと思っている. それは初めて spectroscopy の本を読んだ時も思ったし, 5 年くらい経った今でも思っている. 本質的には「モデル Hamiltonian を定義し, 振動子基底か回転子基底 (あるいはグリッド基底) で行列要素を評価し Schrodinger 方程式を解く」ことに尽きている.
- 実際この資料でやっていることは物理の学部演習レベルだということに詳しい人は気づいたと思う.
- molecular spectroscopy の面白さは, **実験と突き合わせることによって分子の性質が分かること**にあると思う. 例えば以下のような感じ.
 - ▶ 回転定数が $B = \bigcirc\bigcirc \text{ cm}^{-1}$ なので結合長は $r = \triangle\triangle \text{ \AA}$ と分かる.
 - ▶ 振動周波数が $\omega = \bullet\bullet \text{ cm}^{-1}$ なので強い (弱い) 結合であって, $\Delta r = \blacktriangle\blacktriangle \text{ \AA}$ の振幅で振動していることが分かる.
- なので, 分子のことを知りたい! とか **† 分子レベルの理解 †** というモチベーションが強い人には向いているのではないかなあとと思っている.
- 理論構造やモデルの定性的挙動ではなく分子固有の定数がキッチリ分かって初めて面白さを感じる, という点は物理と化学の違いを分かりやすく反映しているかもしれない.
- 今回の話, 特に応用例がよいたたき台になってくれればと思います.