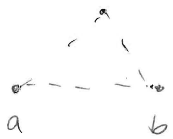
水素分子イオン (H_2^+)



$$\psi_+ = N_+(\psi_a + \psi_b)$$

$$\psi_- = N_-(\psi_a - \psi_b)$$

規格化 $\int \psi_+^* \psi_+ d\tau = N_+^2 \left[\int \psi_a^* \psi_a d\tau + \int \psi_b^* \psi_b d\tau + 2\int \psi_a^* \psi_b d\tau \right] = 1$

$C = \int \psi_a^* \psi_b d\tau$ とおく.　$N_+^2[2+2C] = 1 \longrightarrow N_+ = \pm \frac{1}{\sqrt{2(1+C)}}$

$$N_- = \pm \frac{1}{\sqrt{2(1-C)}}$$

エネルギーは.　$E = \int \psi^* H \psi d\tau$

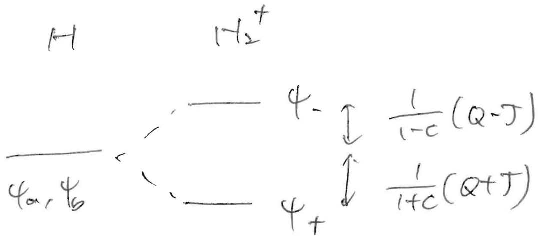
$$E_+ = \int \psi_+^* H \psi_+ d\tau = \frac{1}{2(1+C)} \int (\psi_a^* + \psi_b^*) \hat{H} (\psi_a + \psi_b) d\tau$$

ここで $\int \psi_a^* H \psi_a d\tau = \cdots \equiv Q$

$\int \psi_a^* H \psi_b d\tau = \cdots \equiv J$　とおく.

$$E_+ = \frac{1}{1+C}(Q+J)$$

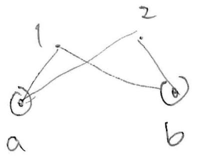
$$E_- = \frac{1}{1-C}(Q-J)$$



ここまで、構造化学の復習.

水素分子 H_2

$H = H_1 + H_2$ のとき $\psi = \psi_1 \psi_2$
和　　　　積



$\psi = \psi_a(1)\psi_b(2)$ と表す.

$\psi_a(1)\psi_b(2) \pm \psi_a(2)\psi_b(1)$ も解となりうる.

$$\psi_+ = N_+\left[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)\right]$$

$$\psi_- = N_-\left[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)\right]$$

$$\begin{cases} N_+ = \dfrac{1}{\sqrt{2(1+C^2)}} \\ N_- = \dfrac{1}{\sqrt{2(1-C^2)}} \end{cases}$$

H_2^+イオンのときの $C \to C^2$ とすることに対応する

$$E_+ = \frac{1}{1+C^2}(Q+J), \quad E_- = \frac{1}{1-C^2}(Q-J)$$

ここで $Q = \int \psi_a^*(1)\psi_b^*(2)\, H\, \psi_a(1)\psi_b(2)\, d\tau$

$J = \int \psi_a^*(1)\psi_b^*(2)\, H\, \psi_a(2)\psi_b(1)\, d\tau$

ψ_+ : 電子1,2の交換で対称.　ψ_- : 反対称.

スピンも導入する

$\Psi = \psi\chi$ と表す　Ψは反対称でなければならない（パウリ原理）

$\Psi = \psi_+ \chi_{Anti}$ or $\Psi = \psi_- \chi_{sym.}$

スピン $m_s = \pm\frac{1}{2}$ のとき $\alpha = \chi(\frac{1}{2})$, $\beta = \chi(-\frac{1}{2})$ と表す. $\cancel{\alpha(1)\beta(2)}$

2電子系では, 4つのスピン状態をとる.

$$\begin{cases} \chi_s^{I} = \alpha(1)\alpha(2) & M_s = 1 \\ \chi_s^{II} = \beta(1)\beta(2) & -1 \\ \chi_s^{III} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)\right] & 0 \end{cases} \quad S = 1$$

$$\chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\right] \quad M_s = 0 \quad S = 0$$

$S^2 = (S_1+S_2)^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2S_1S_2 = S_1^2 + S_2^2 + 2(S_{x1}S_{x2} + S_{y1}S_{y2} + S_{z1}S_{z2})$

$S_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$ $S_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$ $S_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}$

$S^2 = \frac{3}{4}\hbar\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$ $\alpha = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$ $\beta = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$

$\chi_S^{I} = \alpha\alpha$ に S^2 を演算すると.

$$S^2\chi_S^{I} = 2\cdot\frac{3}{4}\hbar^2\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}_2\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2 + 2\cdot\frac{\hbar^2}{4}\Bigg[\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$$

$$+\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}_2\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2 + \begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}_2\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2\Bigg]$$

$$= \frac{3}{2}\hbar^2\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2 + \frac{\hbar^2}{2}\Bigg[\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} + i^2\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\Bigg]$$

$$= \left(\frac{3}{2}+\frac{1}{2}\right)\hbar^2\alpha(1)\alpha(2) = 2\hbar^2\alpha(1)\alpha(2) = 2\hbar^2\chi_S^{I}$$

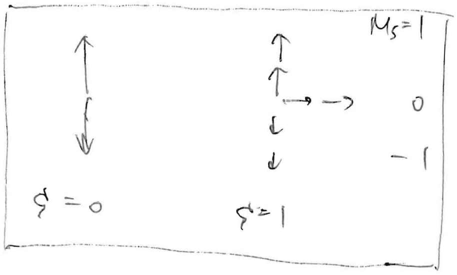
他も $S^2\chi_S^{II} = 2\hbar^2\chi_S^{II}$

$S^2\chi_S^{III} = 2\hbar^2\chi_S^{III}$ ← 必ず計算してみよ!

$S^2\chi_A = 0\,\chi_A$ となる.

χ_S については

$S^2 = 2\hbar^2$ となり. $S^2 = S(S+1)\hbar^2 \longrightarrow S = 1$



χ_A について $S^2=0 \longrightarrow S=0$

スピン平行 $\Psi_{平} = \psi_- \chi_{平}$

$E_{平} = E_- = \frac{1}{1-C^2}(Q-J)$

スピン反平行 $\Psi_{反} = \psi_+ \chi_{反}$

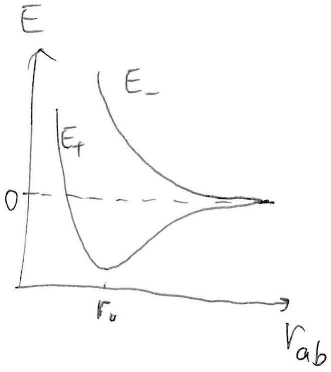
$E_{反} = E_+ = \frac{1}{1+C^2}(Q+J)$

エネルギー差

$\Delta E = E_{平} - E_{反} = \frac{1}{1-C^2}(Q-J) - \frac{1}{1+C^2}(Q+J)$.

$0 \le C \le 1$ であるが $C^2 \ll 1$ としたとき. $\Delta E = -2J$

$J>0$ ならば $E_{平}$ が安定になる.



スピン間の交換相互作用

$E = -J\left(\frac{1}{2} + \frac{2 S_1 S_2}{\hbar^2}\right)$ としてみる。

$2S_1S_2 = S^2 - S_1^2 - S_2^2$

$S=1$ のとき $S^2 = S(S+1)\hbar^2$ より

$2S_1S_2 = 1(1+1)\hbar^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2 = \frac{1}{2}\hbar^2$

反平行では $S=0$

$2S_1S_2 = 0(0+1)\hbar^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2 = -\frac{3}{2}\hbar^2$

よって、平行 $\uparrow\uparrow$ $\Rightarrow$ $E = -J\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right) = -J$

反平行 $\Rightarrow$ $E = -J\left(\frac{1}{2}-\frac{3}{2}\right) = J$

$\Delta E = E_{\uparrow\uparrow} - E_{\uparrow\downarrow} = -2J$

一般に、スピン S_1, S_2 間の相互作用を $E = -J S_i S_j$ と表す。

交換積分 J について

$J = \int \psi_a^*(1)\psi_b^*(2)\, H\, \psi_a(2)\psi_b(1)\, d\tau$ 　量子的

水素分子 (H_2) では、$E_+ = \frac{1}{1+C^2}(Q+J)$ が安定 $\Rightarrow$ $J<0$ スピン反平行

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\underset{①}{\frac{-e^2}{r_{1a}}} + \underset{②}{\frac{-e^2}{r_{2b}}}\right) + \underbrace{\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left[\underset{③}{\frac{e^2}{r_{ab}}} + \underset{④}{\frac{e^2}{r_{12}}} + \underset{⑤}{\frac{-e^2}{r_{1b}}} + \underset{⑥}{\frac{-e^2}{r_{2a}}}\right]}_{H' \text{ 摂動項}}$$

J の符号は？

③,④ 正、⑤,⑥ 負

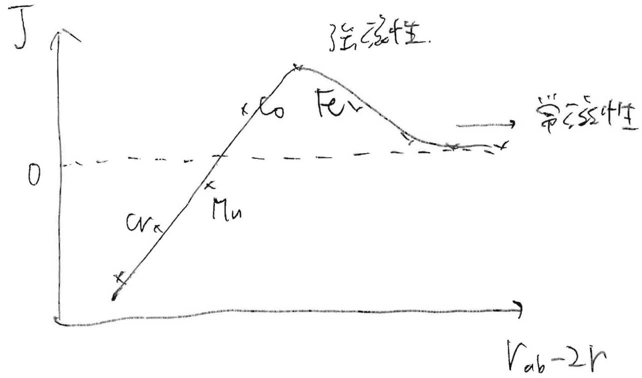
⑤,⑥ のみ分ける

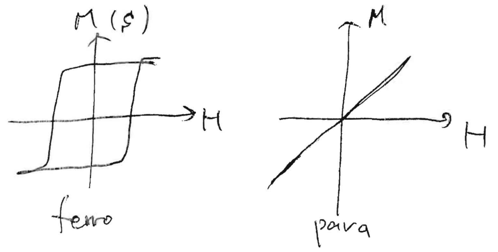
$$J = \overset{③,④}{J_0} - \int \psi_a^*(1)\psi_b(2)\frac{e^2}{r_{1b}}\psi_a(2)\psi_b(1)\,d\tau - \int \psi_a^*(1)\psi_b(2)\frac{e^2}{r_{2a}}\psi_a(2)\psi_b(1)\,d\tau$$

$$= J_0 - \int \underbrace{\{\psi_b^*(2)\psi_a(2)\}}_{C_{ab}}\underbrace{\left[\psi_a^*(1)\frac{e^2}{r_{1b}}\psi_b(1)\right]}_{V_{ab}} d\tau - \int \{\psi_a^*(1)\psi_b(1)\}\left[\underbrace{\frac{e^2}{r_{2a}}}_{\psi_b^*(2)}\psi_a(2)\right] d\tau$$

$$= J_0 - 2C_{ab}V_{ab}$$

$C_{ab} = \int \psi_a^*\psi_b\, d\tau = 0$ ならば $J>0$。ψ_a と ψ_b は直交する。





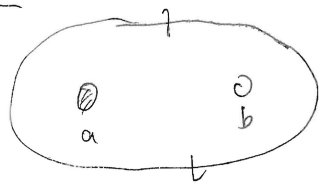
水素分子 $C_{ab} \neq 0$ のため、$J<0$ となり反平行.

ハイトラー・ロンドン法 (1927年) もしくは 原子価結合法 (valence bond) という VB

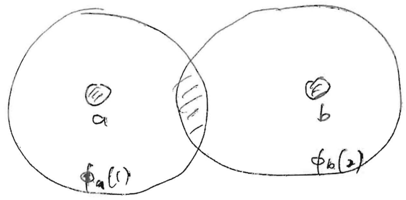
Heitler London

MO と VB の比較

直感的には、



MO.



VB.

$$\Psi_{MO} = \psi_+(1)\psi_+(2)\left[\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\right)\right]$$

$$= \left(\psi_a(1)+\psi_b(1)\right)\left(\psi_a(2)+\psi_b(2)\right)$$

$$= \underbrace{\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)}_{\Psi_{VB}} + \underbrace{\psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2)}_{\Psi_{ionic}}$$

$\left.\begin{array}{l} H_a^- H_b^+ \\ H_a^+ H_b^- \end{array}\right)$ の状態 イオン性.

1. VBは、イオン性を無視している (共有結合性のみ)
2. MOは、イオン性を過大に取り入れている。 (イオン性：共有性 = 1:1)

$\Rightarrow$ $\Psi = c_1 \psi_{VB} + c_2 \Psi_{ionic}$ として、c_1, c_2 を決めるのがよい。

配置間相互作用　Cofiguration Interaction (CI)

MOの精度を上げる方法．励起状態も含めて考える

$$\Psi_1 = \psi_+(1)\psi_+(2)$$

$$\Psi_2 = \psi_+(1)\psi_-(2) + \psi_-(1)\psi_+(2)$$

$$\Psi_3 = \psi_+(1)\psi_-(2) - \psi_-(1)\psi_+(2)$$

$$\Psi_4 = \psi_-(1)\psi_-(2)$$

今まで Ψ_1 のみを用いて計算してきた．

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + c_3\Psi_3 + c_4\Psi_4 \qquad 4\times4 \text{行列}$$

まず，$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ とする．　2×2

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

$$H_{12} = \int \Psi_1^* H \Psi_2 \, d\tau = \underbrace{\int \psi_+^*(1)\psi_+(2)\hat{H}\left(\psi_+(1)\psi_-(2) + \psi_-(1)\psi_+(2)\right)d\tau}_{I}$$

$$I = \int \psi_+(1)\left(\phi_a(2) + \phi_b(2)\right) H \psi_+(1)\left(\phi_a(2) - \phi_b(2)\right) d\tau$$

a.bを入れかえても同じになるハズ　$I = -I \longrightarrow I = 0 \xrightarrow{\text{同様に}} H_{12} = 0$

$$\Rightarrow \begin{vmatrix} H_{11} - E & 0 \\ 0 & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \longrightarrow E = H_{11}, H_{22} \text{ そのもの} \longrightarrow \Psi_1 \text{は} \Psi_2 \text{および} \Psi_3 \text{と混じらない．}$$

次に，$\Psi = c_1\Psi_1 + c_4\Psi_4$ について．

$$H_{14} = \int \Psi_1^* H \Psi_4 \, d\tau = \int \psi_+^*(1)\psi_+^*(2) H \psi_-(1)\psi_-(2) \, d\tau$$

$$= \int \psi_+^*(1)\psi_+^*(2) H \left(\phi_a(1) - \phi_b(1)\right)\left(\phi_a(2) - \phi_b(2)\right) d\tau$$

a.bを入れかえても符号変わらず　$\longrightarrow H_{14} \neq 0$

> 結論：
> MOにCIを入れること
> = VBにionicを入れること

$$\Psi_{CI} = c_1\Psi_1 + c_4\Psi_4$$

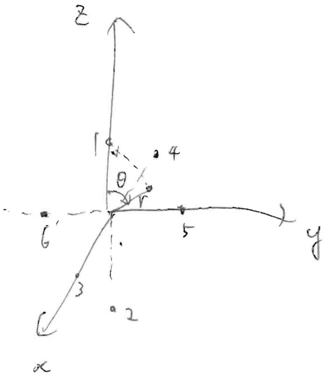
$$= c_1\psi_+(1)\psi_+(2) + c_4\psi_-(1)\psi_-(2)$$

$$= c_1\left(\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)\right) + c_4\left(\phi_a(1)\phi_a(2) - \phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)\right)$$

$$= (c_1 - c_4)\left(\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)\right) + (c_1 + c_4)\left(\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)\right)$$

$$= (c_1 - c_4)\Psi_{VB} + (c_1 + c_4)\Psi_{ionic}.$$

八面体結晶場中の3d電子



空間内の点Pの電子$(-e)$

点1~6には $-Ze$ の電荷.

$$U_1 = \frac{(-Ze)(-e)}{d} = \frac{Ze^2}{d}$$

$$d = \sqrt{a^2+r^2-2ar\cos\theta} = a\sqrt{1-\frac{2r}{a}\cos\theta+\left(\frac{r}{a}\right)^2}$$

$\frac{r}{a} = q$, $\cos\theta = t$ として. $d = a\sqrt{1-2qt+q^2}$

$$\frac{1}{\sqrt{1-2qt+q^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(t)\, q^l$$

$$P_l(t) = \frac{1}{2^l\, l!}\frac{d^l}{dt^l}(t^2-1)^l$$ ルジャンドル多項式

$$U_1 = \frac{Ze^2}{a}\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{r}{a}\right)^l P_l(\cos\theta)$$

$$= \frac{Ze^2}{a}\left[1+\left(\frac{r}{a}\right)P_1(\cos\theta)+\left(\frac{r}{a}\right)^2 P_2(\cos\theta)+\left(\frac{r}{a}\right)^3 P_3(\cos\theta)+\cdots\right]$$

これに点2の効果を加える

$\cos^n(\theta+\pi) = -\cos^n\theta$ より

$$U_1+U_2 = \frac{2Ze^2}{a}\left[1+\left(\frac{r}{a}\right)^2 P_2(\cos\theta)+\left(\frac{r}{a}\right)^4 P_4(\cos\theta)+\cdots\right]$$

$\cos\theta = \frac{z}{r}$ を用いて

$$U_1+U_2 = \frac{2Ze^2}{a}\left[1+\frac{1}{2}\left(\frac{r}{a}\right)^2\left(\frac{3z^2}{r^2}-1\right)+\frac{1}{8}\left(\frac{r}{a}\right)^4\left(\frac{35z^4}{r^4}-\frac{30z^2}{r^2}+3\right)\right]$$

$U_3+U_4 =$ $\quad \frac{3x^2}{r^2} \quad x^4 \quad x^2$

$U_5+U_6 =$ $\quad \frac{3y^2}{r} \quad y^4 \quad y^2$

よって $U = \sum_{l=1}^{6} U_l = \underbrace{\frac{6Ze^2}{a}}_{A} + \underbrace{\frac{35Ze^2}{4a^5}}_{D}\left(x^4+y^4+z^4-\frac{3}{5}r^4\right)$

$$= A + D\left(x^4+y^4+z^4-\frac{3}{5}r^4\right)$$

Coulomb 力による期待値

$$\langle E_p \rangle = \int \psi^* U \psi \, d\tau$$

3d 電子のうち、$m_l=0$ $(n=3,\ l=2,\ m=0)$ $\psi_{3,2,0} = R_{3,2}(r)\,\Theta_{2,0}(\theta)\,\Phi_0(\varphi)$

$$= \left[R_{3,2}(r)\right]\left[\frac{\sqrt{10}}{4}(3\cos^2\theta-1)\right]\left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\right]$$

$\langle E_p\rangle = \int R^*\Theta^*\Phi^*\, D\left(x^4+y^4+z^4-\frac{3}{5}r^4\right) R\Theta\Phi\, d\tau$ を計算する。 Ⓐ

$x^4+y^4+z^4 = \left[\sin^4\theta(\cos^4\varphi+\sin^4\varphi)+\cos^4\theta\right]r^4$ として φ のみ積分する。

$$\int_0^{2\pi}\Phi_0^*(\cos^4\varphi+\sin^4\varphi)\Phi_0\, d\varphi = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}(c^4+s^4)\,d\varphi = \frac{3}{4} \qquad \frac{1}{2\pi}\cdot 4\cdot\left(\frac{3}{16}\pi\cdot 2\right)$$

$$\begin{cases} \int_0^{2\pi}\sin^4\varphi\, d\varphi = \frac{3}{16}\pi \\ \int_0^{2\pi}\cos^4\varphi\, d\varphi \ 〃 \end{cases}$$

次に、Θ 方向の積分。

$$\int_0^{\pi}\Theta^* r^4\left(\frac{3}{4}\sin^4\theta+\cos^4\theta\right)\Theta\sin\theta\, d\theta$$

$$= \cdots = \frac{5}{7}r^4$$

$\Theta=\Theta^*=\frac{\sqrt{10}}{4}(3\cos^2\theta-1)$ を代入

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}}\cos^{2m}x\,\sin^{2n+1}x\,dx = \cdots = \frac{1\cdot3\cdot5\cdots(2m-1)\cdot2\cdot4\cdot6\cdots2n}{1\cdot3\cdot5\cdots(2m+2n+1)}$$ 公式。

$$Ⓐ \to \langle E_p\rangle = \int_0^\infty R^*\left(\frac{5}{7}Dr^4\right)R\cdot r^2dr - \int_0^\infty R^*\left(\frac{3}{5}Dr^4\right)R\cdot r^2dr$$

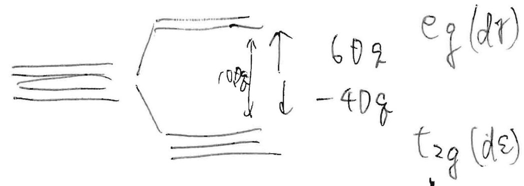
$$= \frac{4}{35}D\int_0^\infty R^2r^4\cdot r^2dr$$

ここで $q = \frac{2}{105}\int_0^\infty R^2r^4\cdot r^2dr$ とおき、$\langle E_p\rangle_{3,2,0} = 6Dq$ となる。

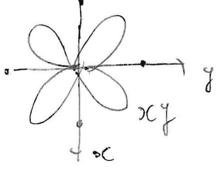
結果として、z^2, x^2-y^2 軌道 $\longrightarrow$ $6Dq$

xy, yz, zx $\longrightarrow$ $-4Dq$

3d 準位の結晶場分裂（八面体）$\longrightarrow$ t_{2g}, e_g 軌道へ。



直感的なイメージは、



3d 電子の軌道が配位子の電荷を避けることで安定となる。

ルジャンドル多項式の出てくる例.

グラム－シュミット (Gram-Schmidt) の直交化法

多項式 $g_n(x) = x^n$ $(n=0,1,2\cdots)$ 区間 $[-1,1]$ にて定義

直交関数系をつくる

$g_0(x) = x^0 = 1$ として

$$\|g_0\| = \sqrt{\int_{-1}^{1} g_0(x)^2 dx} = \sqrt{2}$$

$$f_0(x) = \frac{g_0}{\|g_0\|} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

次に. $g_1(x) = x$ について. $g(x)$ から 元(げん)素 $f_0(x)$ 方向の成分 を除く

→ $f_0(x)$ 成分に直交した元(げん)となる

$$\tilde{g}_1(x) = g_1(x) - f_0(x)\underbrace{(f_0, g_1)}_{=0}$$

規格化 $\|\tilde{g}_1\|^2 = \int_{-1}^{1} x^2 dx = \frac{2}{3}$

$$f_1(x) = \frac{\tilde{g}_1(x)}{\|\tilde{g}_1\|} = \sqrt{\frac{3}{2}}\,x$$

$$\tilde{g}_2(x) = g_2(x) - f_0(x)(f_0, g_2) - f_1(x)(f_1, g_2)$$

$$= x^2 - \frac{1}{\sqrt{2}}\int_{-1}^{1} dx \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}x = x^2 - \frac{1}{3}$$

$\|\tilde{g}_2\|^2 = \int_{-1}^{1} dx \left(x^2 - \frac{1}{3}\right)^2 = \frac{8}{45}$ 用いて規格化 → $f_2(x) = \sqrt{\frac{5}{2}} \cdot \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$

同様に.

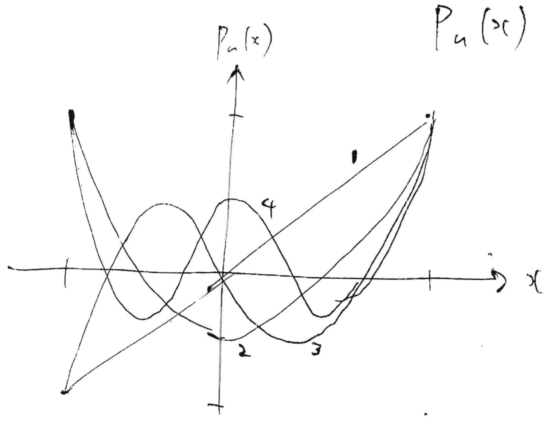
$$f_3(x) = \sqrt{\frac{7}{2}} \cdot \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$$

$$f_4(x) = \sqrt{\frac{9}{2}} \cdot \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3)$$

$\vdots$

$$f_n(x) = \sqrt{\frac{2n+1}{2}} \cdot \underbrace{\frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^2-1)^n}_{P_n(x)} \quad \text{となる}$$

Legendre 多項式

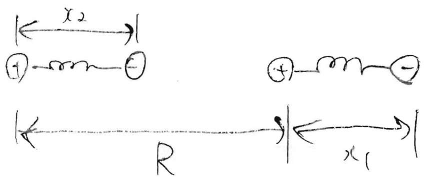


多項式 $f(x) = x^3 + x^2 + x^1 + 1$

$= \left(x^3 - \frac{3}{5}x\right) + \left(x^2 - \frac{1}{3}\right) + \frac{8}{5}x + \frac{4}{3}$

$= \frac{2}{5}P_3(x) + \frac{2}{3}P_2(x) + \frac{8}{5}P_1(x) + \frac{4}{3}P_0(x)$ と展開できる.

Van der Waals 相互作用が $\frac{1}{r^6}$ である理由.



2つの調和振動子を考える.

$$H_0 = \frac{1}{2m}p_1^2 + \frac{1}{2}kx_1^2 + \frac{1}{2m}p_2^2 + \frac{1}{2}kx_2^2$$

Coulomb 項

$$H_1 = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R+x_1-x_2} - \frac{e^2}{R+x_1} - \frac{e^2}{R-x_2}$$

$|x_1|, |x_2| \ll R$ として. 最低次は.

$$H_1 \simeq -\frac{2e^2x_1x_2}{R^3}$$ となる.

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R}\cdot 1$$

$$\frac{1}{R+x_1-x_2} = \frac{1}{R}\left(1+\frac{x_1-x_2}{R}\right)^{-1} \simeq \frac{1}{R}\left(1-\frac{x_1-x_2}{R}+\frac{(x_1-x_2)^2}{R^2}-\cdots\right)$$

$$-\frac{1}{R+x_1} = \frac{-1}{R}\left(1+\frac{x_1}{R}\right)^{-1} \simeq \frac{-1}{R}\left(1-\frac{x_1}{R}+\frac{x_1^2}{R^2}-\cdots\right)$$

$$-\frac{1}{R-x_2} = \frac{-1}{R}\left(1+\frac{(-x_2)}{R}\right)^{-1} \simeq \frac{-1}{R}\left(1-\frac{(-x_2)}{R}+\frac{(-x_2)^2}{R^2}-\cdots\right)$$

$\oplus \Rightarrow \sim \frac{-2x_1x_2}{R^3}$ が最低次となる.

($\frac{1}{R}$, $\frac{1}{R^2}$ はキャンセルする.)

規準座標変換

$$x_s \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1+x_2), \quad x_a \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1-x_2)$$

or

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s+x_a) \\ x_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s-x_a) \end{aligned}\right\} \rightarrow x_1x_2 = \frac{1}{2}(x_s^2-x_a^2)$$

$$\Leftrightarrow \quad p_1 \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s+p_a), \quad p_2 \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s-p_a)$$

$$H = H_0+H_1 = \left[\frac{1}{2m}p_s^2 + \frac{1}{2}\left(k-\frac{2e^2}{R^3}\right)x_s^2\right] + \left[\frac{1}{2m}p_a^2 + \frac{1}{2}\left(k+\frac{2e^2}{R^3}\right)x_a^2\right]$$ となる.

このとき. $$\omega = \left[\left(k\pm\frac{2e^2}{R^3}\right)\Big/m\right]^{\frac{1}{2}} \simeq \omega_0\left[1\pm\frac{1}{2}\left(\frac{2e^2}{kR^3}\right)-\frac{1}{8}\left(\frac{2e^2}{kR^3}\right)^2+\cdots\right]$$

↳ $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$

系の零点エネルギー $\frac{1}{2}\hbar(\omega_s+\omega_a)$ となる.

相互作用がないとき $2\cdot\frac{1}{2}\hbar\omega_0$ なので

$$\Delta U = \frac{1}{2}\hbar(\Delta\omega_s+\Delta\omega_a) = -\hbar\omega\cdot\frac{1}{8}\left(\frac{2e^2}{kR^3}\right)^2 = -\frac{A}{R^6}$$

よって 2つの振動子間には $\frac{1}{R6}$ の引力ポテンシャルが働く.

コメント

・エルミート多項式

$$G_H(x,t) = e^{2xt - t^2} \quad \text{として.}$$

$$G_H(x,t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \underbrace{H_n(x)}_{\text{固有関数}} t^n$$

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

$$\psi_n(x) = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\hbar\pi}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) e^{-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2}$$

・ベッセル関数

$$G_B(x,t) = e^{\frac{x}{2}\left(t-\frac{1}{t}\right)}$$

$$G_B(x,t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(x) t^n$$

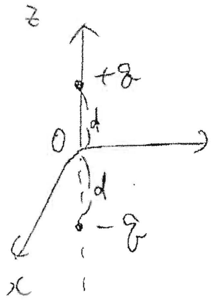
・ルジャンドル多項式

$$\cancel{G_L(q,t) = \frac{1}{\sqrt{1-2qt+q^2}}}$$

$$G_L(x,t) = \frac{1}{\sqrt{1-2xt+x^2}}$$

$$G_L(x,t) = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(t) x^l$$

電気双極子モーメント



(0,0,d) に +q、(0,0,−d) に −q の電荷があるとき、原点から遠く離れた点 P(x,y,z) での電場は？

$$E_x(x,y,z) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\frac{x}{\left(x^2+y^2+(z-d)^2\right)^{3/2}} - \frac{x}{\left(x^2+y^2+(z+d)^2\right)^{3/2}}\right\}$$

$$E_y(x,y,z) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\frac{y}{\left(x^2+y^2+(z-d)^2\right)^{3/2}} - \frac{y}{\left(x^2+y^2+(z+d)^2\right)^{3/2}}\right\}$$

$$\mathbb{E} = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\mathbb{r}-\mathbb{r}_1}{|\mathbb{r}-\mathbb{r}_1|^3} \Rightarrow$$

$$E_z(x,y,z) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\frac{z-d}{\left(x^2+y^2+(z-d)^2\right)^{3/2}} - \frac{z+d}{\left(x^2+y^2+(z+d)^2\right)^{3/2}}\right\}$$

ここで、$r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$ として $r \gg d$ となる。

$$\left(x^2+y^2+(z\mp d)^2\right)^{-\frac{3}{2}} \simeq \left(x^2+y^2+z^2\mp 2zd\right)^{-\frac{3}{2}} = r^{-3}\left(1\mp\frac{2zd}{r^2}\right)^{-\frac{3}{2}} \simeq r^{-3}\left(1\pm\frac{3zd}{r^2}\right)$$

よって、点Pでの電場は、 $E_x = \frac{2qd}{4\pi\varepsilon_0}\frac{3xz}{r^5}$ 　 $E_y = \frac{2qd}{4\pi\varepsilon_0}\frac{3yz}{r^5}$

$$E_z = \frac{2qd}{4\pi\varepsilon_0}\frac{3z^2-r^2}{r^5}$$

（ここで $2qd \equiv p$ は ~~[illegible]~~ 双極子(dipole)モーメント）

別な考察

電位 $$\phi(x,y,z) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\frac{1}{\left(x^2+y^2+(z-d)^2\right)^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{\left(x^2+y^2+(z+d)^2\right)^{\frac{1}{2}}}\right\} \quad ☆$$

近似： $$\left(x^2+y^2+(z\mp d)^2\right)^{-\frac{1}{2}} \simeq \left(x^2+y^2+z^2\mp 2zd\right)^{-\frac{1}{2}}$$

$$= r^{-1}\left(1\mp\frac{2zd}{r^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \simeq r^{-1}\left(1\pm\frac{zd}{r^2}\right)$$

よって ☆ → $$\phi(x,y,z) \simeq \frac{2qzd}{4\pi\varepsilon_0 r^3} = \frac{p}{4\pi\varepsilon_0}\frac{z}{r^3}$$

次に、$\mathbb{E}(x,y,z) = -\nabla\phi(x,y,z)$ を用いて $\mathbb{E}$ を求める。

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{r^3}\right) = -\frac{3x}{r^5}, \quad \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{1}{r^3}\right) = -\frac{3y}{r^5}, \quad \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{r^3}\right) = -\frac{3z}{r^5}$$ より

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(x^2+y^2+z^2\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}2x\left(x^2+y^2+z^2\right)^{-\frac{1}{2}} = \frac{x}{r} \rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial x}(r^n) = \frac{d}{dr}(r^n)\cdot\frac{\partial r}{\partial x} = nr^{n-1}\frac{x}{r} = nxr^{n-2}\right)$$

$$E_x = -\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{p}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{z}{r^3}\right) = \frac{p}{4\pi\varepsilon_0}\frac{3xz}{r^5}$$

$$E_y = -\frac{\partial \phi}{\partial y} = -\frac{p}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{z}{r^3}\right) = \frac{p}{4\pi\varepsilon_0}\frac{3yz}{r^5}$$

$$E_z = -\frac{\partial \phi}{\partial z} = -\frac{p}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{z}{r^3}\right) = -\frac{p}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\frac{1}{r^3} + z\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{r^3}\right)\right\}$$

$$= \frac{p}{4\pi\varepsilon_0}\frac{3z^2-r^2}{r^5}$$

よって、同じ結果が得られる

コメント

$l=2$ の場合の球面調和関数と同じ関数型が得られる。これはなぜか?

発展考察 (advance)

一般に、$\phi(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\rho(x')}{|r-x'|}d^3x'$ となる。 ㊀

電荷密度

$$\frac{1}{|r-x'|} = \frac{1}{\sqrt{r^2+x'^2-2rx'\cos\theta}} \qquad (r>a>x')$$

$\frac{x'}{r}$ のべき級数に展開

$$\frac{1}{|r-x'|} = \frac{1}{r}\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{x'}{r}\right)^l \underbrace{P_l(\cos\theta)}_{\text{ルジャンドルの多項式}}$$

$\cos\theta = x$ として、

$$\left.\begin{array}{l} P_0(x)=1 \\ P_1(x)=x \\ P_2(x)=\frac{1}{2}(3x^2-1) \\ \vdots \end{array}\right) \rightarrow P_l(x) = \frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{dx^l}(x^2-1)^l \longrightarrow$$

$$㊀ \rightarrow \phi(r) = \sum_{l=0}^{\infty}\phi_l(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{l=0}^{\infty}\frac{1}{r^{l+1}}\int \rho(x)\cdot x^l\cdot P_l(\cos\theta)\,d^3x \qquad r>a$$

多重極展開という。

$l=0 \longrightarrow \Phi_0 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{r}\int \rho(x)\,d^3x = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q}{r}$

$$l=1 \longrightarrow \Phi_1 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r^2}\int x\,\rho(x)\cos\theta\,d^3x$$

$$= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r^3}\int (\mathbf{r}\cdot\mathbf{x})\,\rho(x)\,d^3x$$

$$= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\mathbf{p}\cdot\mathbf{n}}{r^2} \qquad \left(\mathbf{n} = \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|}\right)$$

$$\mathbf{p} = \int \underbrace{\mathbf{x}}_{\text{ベクトル}}\,\underbrace{\rho(x)\,d^3x}_{\text{スカラー}}$$

双極子モーメント
電気

→ 微分方程式

$$\frac{d}{dx}\left((1-x^2)\frac{dP_l}{dx}\right) + l(l+1)P_l = 0$$

$$\int_{-1}^{1} P_l(x)\,P_{l'}(x)\,dx = \frac{2}{2l+1}\delta_{ll'}$$ 直交関係