

追加実験課題 分子と分子会合体の光吸収

ポルフィリン分子の光吸収について

有機色素分子は炭素原子間が共役二重結合を構成しており、その可視領域周辺の吸収は分子の π 電子軌道に関連している。最も簡単に分子軌道を考える方法には分子軌道を構成する原子の原子軌道の一次結合で考える LCAO 法がある。可視域の吸収スペクトルを考える場合、結果として得られる分子軌道のうち「最もエネルギーの高い電子が詰まっている軌道（最高被占分子軌道、HOMO）」と「最もエネルギーが低い空の軌道（最低空分子軌道、LUMO）」を考えればよい。

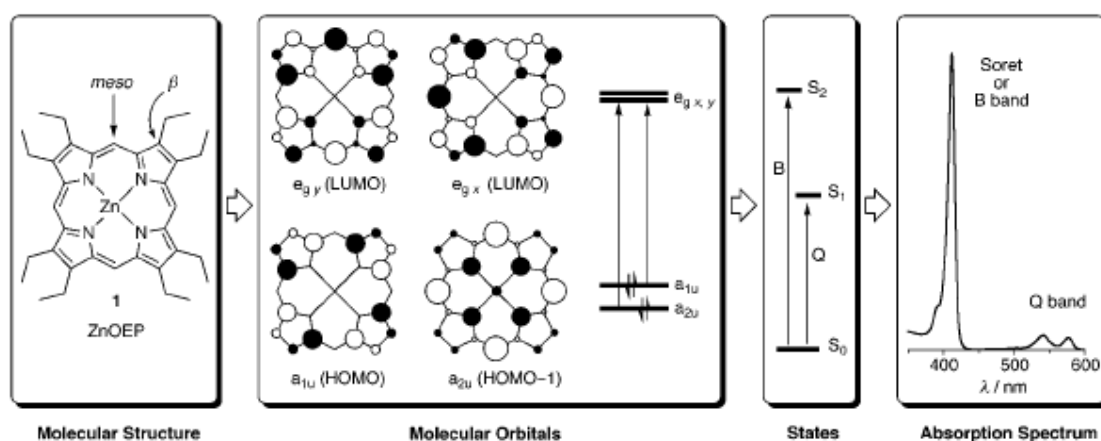


図 6 ポルフィリン分子の吸収

Harry L. Anderson, Chem. Commun., 1999, 2323–2330

図 6 は Anderson による Zn-Porphyrin 分子における各軌道の計算結果と実際の吸収スペクトルである。ポルフィリン分子では HOMO 軌道とその下の軌道 HOMO-1 が十分に近く、また LUMO 軌道がほぼ同じ位置に 2 つ存在していることが計算から求められている。実際の光吸収はこの HOMO 及び HOMO-1 から LUMO への遷移が配置間相互作用によって混ざり合い、基底状態 S_0 から励起状態 S_1 と S_2 への遷移として可視域に 2 つの吸収帯 Q-band、B-band が観測される。これはポルフィリン環構造を持つ分子に共通の特徴である。

ポルフィリン環構造を持つ分子は中央のサイトが空の分子や、金属イオンが入っている分子、それぞれの周辺にそのほかの構造が付いている分子などさまざまなものがあり、植物中での光合成や着色料として用いられている。

ポルフィリン分子会合体の吸収

ポルフィリン分子は水溶液中の濃度が大きくなることで自己組織会合体を作ることが知られている。TPPS 分子では会合体の形成が顕著であり、分子濃度の変化だけではなく、水溶液の水素イオン濃度 (pH) の違いによっても分子の状況が変化することが知られている。また J-会合体は直線状のミクロ構造と、それがさらに集まったマクロ構造をもつと考えられている。

図 7 は水溶液中の TPPS 分子の三状態である。左は F 単量体で濃度が低く pH が中性以上のとき、中は D 単量体で濃度が低く酸性のとき、右は J 会合体で濃度が高いとき、もしくは強酸性のときの TPPS 分子をあらわしている。

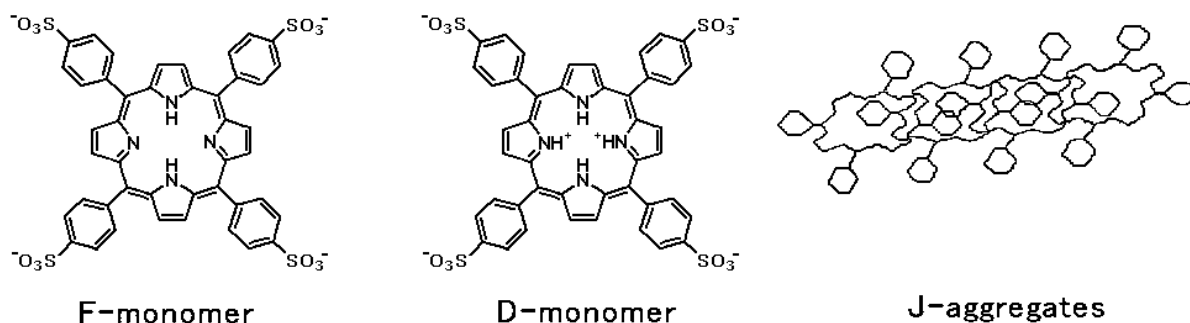


図7 水溶液中の TPPS 分子

TPPS J 会合体は単量体の吸収スペクトルに対して低エネルギー側に強く鋭い吸収が現れる。この吸収帯の原因はフレンケル励起子であると考えられており、その励起エネルギーは一励起子状態において双極子-双極子相互作用を考慮することで下の式で与えられる。

$$E_k = E_0 + 2J \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) = E_0 + 2 \frac{M^2}{4\pi\epsilon_B r^3} (1 - 3\cos^2\theta) \cdot \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right)$$

ここで E_0 は単量体の励起エネルギー、 J は遷移双極子モーメント間の相互作用、 N は会合数である。また、 J 中の r , θ はそれぞれ会合体を構成する構成分子間の距離と会合軸と分子平面のなす角である。 $(1-3\cos^2\theta) < 0$ のとき励起子のエネルギーは単量体のエネルギーよりも小さくなり (J 会合体)、 $(1-3\cos^2\theta) > 0$ のときは逆に励起子のエネルギーが単量体よりも大きくなる (H 会合体)。同じポルフィリン分子であるクロロフィルは、植物の中で会合して光励起状態が励起子となることで、太陽光を効率的に捕集していることが知られている。

課題1 Tetra Phenyl Porphyrin Sulfonic acid (TPPS) 適量 (5mg / 5ml 程度) を水に溶かして TPPS J 会合体の透過スペクトルを測定せよ。水溶液の色は緑色で、3つの吸収帯が得られるはずである。

課題2 課題1で作成した TPPS J 会合体水溶液に適量の NaOH 溶液を加えて TPPS 単量体溶液を作成し、透過スペクトルを測定せよ。水溶液の色は赤色で、B-band, Q-band の二つの吸収帯が確認されるはずである。

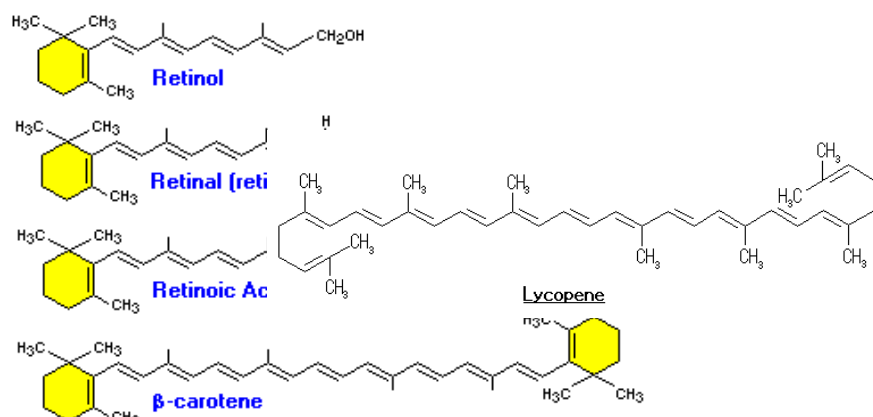
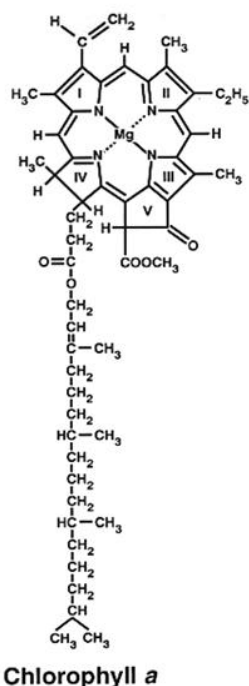
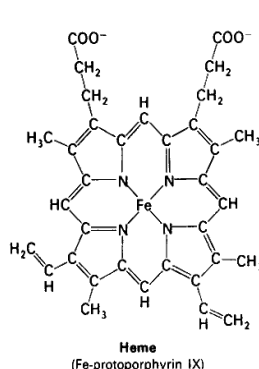
課題3 課題2で作成した TPPS 単量体にした水溶液に適量の HCl 溶液を加えて J 会合体に戻せ。また、D 単量体の吸収スペクトルを計るために薄い TPPS 溶液を用意してみても良い。

問 $1-3\cos^2\theta$ の因子は会合体の構造を議論するうえで重要な要素である。双極子モーメント間の相互作用を議論することでこの因子がでてくることを確認せよ。

補足説明

血液の赤色はヘモグロビン、植物の緑色はクロロフィル、人参、トマトの赤色はβカロテン、リコペンと関係があるのは知っているだろう。ヘモグロビンとは色素を含む蛋白質の名前で、蛋白質の中にヘムという赤い色素分子があるのが赤色の原因である。ヘムとクロロフィルの基本構造はポルフィリン環で、中心の金属元素がFeかMgかの違いがある。βカロテン、リコペンはカロテノイド(C₄₀H₅₆)という色素分子の1種であり、βカロ

テンが2つに分かれるとビタミンA(レチノール)やレチナールになり、レチナール分子は目の網膜内のロドプシンという蛋白質の中に含まれ、可視光を吸収して分子構造変化(シス型からトランス型)することが視覚の引き金になっている。目にβカロテンがよいのはこの理由である。



これらの色素分
炭化水素の環状
ジエン(C₄H₆)などは
緑色になるのは、

の光が吸収されるからである。ここを物理学的に表現すると、分子の電子基底状態から、吸収波長の光エネルギー分だけ高エネルギー側に電子励起状態が存在し、光によって遷移できることを意味している。透明であるのは、最低電子励起状態が可視光のエネルギー領域になく、紫外域にある(より高エネルギー)ことを示している。ここで、励起状態を電子励起状態に限定したのは、(格子)振動励起状態は赤外域にあるからである。

最低電子励起状態のエネルギーの大小(無色か着色か)の原因について、さらに踏み込もう。上に挙げたのはすべてπ共役炭化水素で、π電子によるC=C二重結合を持っているのが共通である。二重結合はσ結合とπ結合からなり、π結合に関与するπ電子は原子核への束縛がゆるく、π共役構造がある分子の長さ全域にわたって移動できる自由電子とみなせる。固体のバンド構造を説明するモデルの一つである自由電子近似(Nearly-free electron model)と同じ立場である。電子は分子骨格の外には出ることができないので、無限のポテンシャル障壁(1次元井戸型ポテンシャル)を両端に持ち、分子の長さと同じ井戸幅の1次元量子井戸で置き換えることができる。井戸幅をLとするとシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = E\varphi \quad \text{境界条件 } x=0, x=L \text{ で } \varphi=0$$

この解は

$$\varphi = a \sin kx \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad k = n \frac{\pi}{L} \quad E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2} \quad a = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

ブタジエン(C₄H₆)ならばπ電子の数は4つなので、電子をn=1の軌道から順に詰めていく(スピンのアップ、ダウンの自由度があるので1つの軌道に2つずつ)と、n=2まで電子で埋まり、n=3が空軌道になるので、最低電子励起状態はn=2の電子が1個、n=3に上がった状態になり、基底状態とのエネルギー差(吸収端エネルギー)は

$E_3 - E_2$ で与えられる。

問1 β カロテンの π 電子数を22個とし、ブタジエンの $L = 4d$ 、 β カロテンの $L = 22d$ (d : C-C間の平均距離)とすれば、 β カロテンの吸収端エネルギーとブタジエンの吸収端エネルギーの比はいくらになるか？

$d = 1.4 \text{ \AA}$ として、吸収波長を計算してみよ。

ヘムやクロロフィルなどのポルフィリン分子は、長い直鎖 π 共役分子を環状にしたものに相当する。以上では、光のエネルギーと物質の基底状態と励起状態のエネルギー差が等しければ（エネルギー保存則が成り立てば）遷移が起こるとしたが、エネルギーさえ保存すれば遷移が起こるかどうかは自明ではない。光と物質の相互作用を考える最も簡単なモデルは**力学振動子モデル(ローレンツモデル)**である。簡単なモデルと言っても侮ることはできず、このモデルに基づいて光学現象のかなりの部分がわかりやすく説明できるのである。

物質中の束縛電子を一定の固有振動数を持つ電気双極子（電子が重い原子核にばねで束縛されている調和振動子）の集まりとして扱う。ただし、振動子の質量を m （電子質量）、電荷を $-e$ 、固有角周波数を ω_0 、減衰項を速度に比例する抵抗として取り入れその比例定数を γ とする。光と電子との相互作用は光の電場成分との相互作用を考えればよい（磁場との相互作用は弱い。理由は電磁気学3または物性論2Cで扱う）。角周波数 ω の光電場 $E = E_0 e^{-i\omega t}$ に対する応答は

$$m\left(\frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x\right) = -eE$$

を解くことで導ける。 $x = x_0 e^{-i\omega t}$ において (x_0 は ω の複素関数、つまり $x_0 = R(\omega) e^{-i\theta(\omega)}$ となる)、発生するミクロの分極は $p = -ex$ と書ける。

問2 $p = p_0 e^{-i\omega t}$ とおけば、 p_0 は ω の複素関数となる。これを導け。

光の周波数 ω が固有周波数 ω_0 に等しい(共鳴)とき、最大の電子分極が発生することがわかる。このとき、最

大分極の振幅は一定(γ が大きいほど小さく、 $\gamma = 0$ ならば $\omega = \omega_0$ で分極は発散)である。これをエネルギー収支で考えると、外部から光のエネルギーが流入しているのにも関わらず、振動子のエネルギーは一定なので、エネルギーが抵抗により散逸していることになる。これが、光の吸収の古典力学的なモデルである。

問3 光の屈折や分散(屈折率が波長によって異なること)は力学振動子モデルを用いてどのように説明できるだろうか？

光の吸収を量子力学的に扱うとどのようになるだろうか？量子力学では、励起状態と基底状態のエネルギー差に等しい光子を吸収して電子が不連続に遷移するイメージを学んでいるはずである。このイメージと、上記の古典力学的、古典電磁気学的なイメージはどのように結びついているだろうか？ここで、2ページの一番下の式を見てほしい。この式を1次元で考えると、

$$M_{ij} = -i\hbar \int u_i^*(x) \frac{\partial}{\partial x} u_j(x) dx$$

となり、 u_i, u_j は始状態と終状態の波動関数、 $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ は光との相互作用を表す演算子である。この積分を遷

移行列要素といい、 $|M_{ij}|^2$ は光との相互作用によって状態間を遷移する確率に比例する。これが先の、エネルギーさえ保存すれば遷移が起こるか、という質問に対する答えであり、この積分が0になる状態間ではたとえエネルギーが保存が成り立っても遷移は起こらない(光学遷移禁制)。上式は光学遷移(ここでは電気双極子遷移を指す)が禁制か許容かを判定する光学遷移の選択則を与える。これは量子力学で導かれた結果であるが、なぜこのような式に光学遷移が支配されているのだろうか？

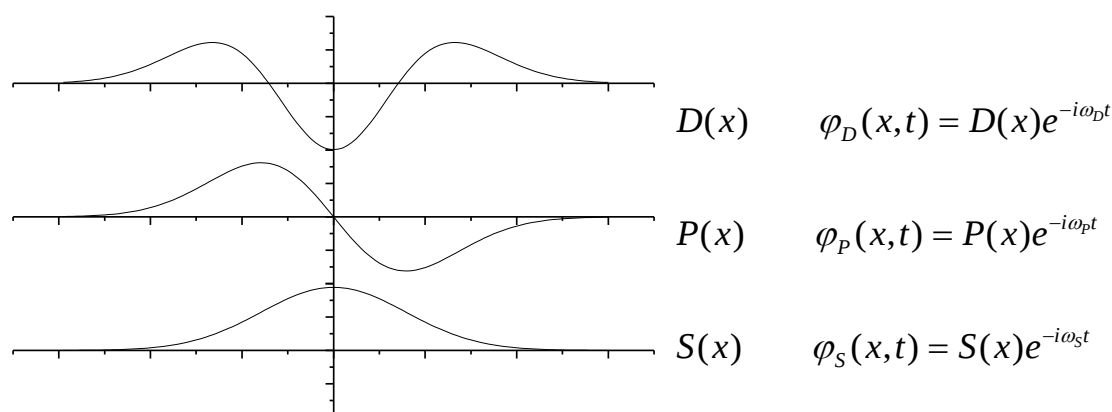
このことを考えるために、力学振動子モデルに戻って、光電場と物質との相互作用を考える。可視光の光電場の波長は $\sim 500\text{nm}$ で、一方物質中の電子波動関数の広がり(もう少しわかりやすくいえば原子や分子の大きさ)は 1nm のオーダーである。従って、光電場が入射したときに、電子は光の波長を感じることはできず、空間的に一様な交流電場を感じる。このとき、(原子核は重くて光電場の周波数に追従できないとして)電子は交流電場に応答してプラスの電荷を持つ原子核に対して変位し、振動電気双極子が生じる。これがミクロな分極である。力学振動子モデルで外力として $F = -eE_0 e^{-i\omega t}$ と光電場の空間依存性(波長を反映する)を無視して考え

ることができたのはこの理由による。繰り返すと、物質と光の相互作用では振動する電気双極子が誘起される。これを光との**電気双極子相互作用**といい、物質と光の相互作用を考えるときの基本になる。

以上を踏まえて、以下の問を考えてみてほしい。

問4 図のような3つの状態間の光学遷移が可能かどうか判定せよ。それぞれの固有エネルギーは

$$E_S = \hbar\omega_S, E_P = \hbar\omega_P, E_D = \hbar\omega_D (E_S < E_P < E_D) \text{ である。}$$



問5 $\varphi_S(x,t)$ と $\varphi_P(x,t)$ の重ね合わせ状態 $\Psi_1(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2}} (S(x)e^{-i\omega_S t} + P(x)e^{-i\omega_P t})$ について、 $|\Psi_1(x,t)|^2$

を計算し、その時間・空間的な振る舞いがどうなるか説明せよ。この結果は何を意味するだろうか？

$\Psi_2(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2}} (S(x)e^{-i\omega_S t} + D(x)e^{-i\omega_D t})$ ではどうなるだろうか？

問6 プタジエン、 β カロテンの吸収端エネルギーを計算したが、光学遷移は許容になっているかどうかを確認せよ。

問7 地球温暖化問題で、二酸化炭素は温室効果ガスと言われるが、空気の大部分を占める窒素、酸素は温暖化に寄与しないのだろうか？また、水蒸気やメタンも温室効果ガスと言われるのはなぜだろうか？ヒント：赤外吸収における電気双極子遷移の選択則を考える。

次に、固体における光吸収、発光について考える。

ルビー、サファイア、エメラルド、ガーネット、アレキサンドライトと言えは代表的な宝石である。これらの宝石の色の原因は何だろうか。これらはすべて固体中の不純物中心である遷移金属元素のd-d遷移に基づく。興味深いことに、これらの宝石はすべてその発光を利用してレーザーが作られている。ルビーは可視光で世界初のレーザー発振を実現した物質で、チタンサファイアレーザー($\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$)は最先端の研究で使われる超短パルス固体レーザー・波長可変固体レーザーとして不動の地位を占め、 Nd^{3+} をドープしたイットリウム・アルミニウム・ガーネット(YAG)は1064nmの高出力レーザーとして、アレキサンドライトレーザーは医療・美容分野で使われている。また、現在照明の世界にエネルギー革命を起こそうとしている白色LEDは何でできているか知っているだろうか。青色のワイドギャップ半導体 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ のバンド端発光と緑から赤の蛍光体の発光を組み合わせたものが主流であり、日本人が大きな貢献をした青色LED(Light Emitting Diode)の開発によるものである。蛍光体は固体中の不純物中心、特にEuなどの希土類元素の遷移を利用したものが多い(緑は Eu^{2+} または Ce^{3+} のf-d遷移、赤は Eu^{3+} のf-f遷移または Eu^{2+} のf-d遷移)。また、ブルーレイディスクは同半導体の青色レーザーダイオード(LD)開発によって実現したものである。冒頭に宝石の話をしたが、ダイヤモンドも注目されていて、深紫外光源(235nm)としてダイヤモンドLEDも開発されている。このLEDは励起子を発光源に使う新しい原理のLEDである。LED、LDは材料を変えたり化合物半導体で混晶比を変えたりすることでバンドギャップ(光の波長)をコントロールでき、電流駆動で安定に動作して長寿命で、大出力化・低雑音化が可能なので、光を用いるあらゆる用途において光源としての比重が年々高まっている。

古くから使われる色ガラスフィルター(長波長透過フィルター)で黄色から赤色のものは、 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ の微粒子がガラスにドープされていて、SとSeの組成比を変えることで色を調整している。太陽電池は半導体のバンド間遷移で太陽光を吸収し、バンドギャップのエネルギー(eV)に対応する起電力を発生する。Siだけでなく、InGaAsなど化合物半導体を使うものも実用化されている。

ここで、ワイドギャップ半導体は絶縁体とほぼ等価な意味で使っているが、半導体という用語を使うことで光電素子としての機能性を込めている。Si、GaAsよりも大きなバンドギャップ(可視光・紫外光のエネルギー)を持つ半導体を指す場合が多い。

固体のバンド構造やルビーのd-d遷移、J会合体の励起子エネルギーを理解する基礎として、摂動(相互作用)によるエネルギー準位の分裂について詳しく説明する。

量子力学(分子軌道法または強束縛近似)

原子Aと原子Bが近づいて分子を作る場合を考えよう。それぞれの電子波動関数を ϕ_A 、 ϕ_B として、ABという分子の電子波動関数 ψ がもとの原子の電子波動関数を使ってどのように表せるかを考える。ここで、電子は分子全体を動き回っているが、原子核Aの近くにあるときは原子Aの、原子核Bの近くにあるときは原子Bの原子軌道で近似できると考えて、次のような原子軌道の1次結合で分子軌道を作る。これを分子軌道法といい、バンド理論での強束縛近似(Tight binding model)と等価である。ここで

は、本質のみを理解してもらうために、分子軌道法の中でも最も簡単なヒュッケル近似に基づく議論をする。

$$\psi = C_A \phi_A + C_B \phi_B = \begin{pmatrix} \phi_A & \phi_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix}$$

$$\text{規格化条件 } \langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad \text{より} \quad |C_A|^2 + |C_B|^2 = 1$$

$$\text{ただし、} \langle \phi_A | \phi_A \rangle = 1 \quad \langle \phi_B | \phi_B \rangle = 1 \quad \langle \phi_A | \phi_B \rangle = 0$$

この系のハミルトニアンは、それぞれの原子の最外殻の電子1個ずつが分子軌道に寄与するとし、その座標を $\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B$ 、2つの近接した原子核(あるいは原子核と内殻電子)が作るポテンシャルを U として、次のように書ける。

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_A^2 + U(\mathbf{r}_A) - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_B^2 + U(\mathbf{r}_B)$$

ここで $U(\mathbf{r}) = V_{R_A}(\mathbf{r}) + V_{R_B}(\mathbf{r})$: $\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B$ は原子核A, Bの位置

ここで、電子間クーロン相互作用、格子振動のエネルギー、電子スピンの効果は無視している(原子核を固定し、スピンのup, downは区別せず、1つの軌道に2つ電子が入ると考える)。我々の目的は C_A, C_B の値を定めて分子波動関数を決定することである。そのために、仮定した波動関数を基底として上記ハミルトニアンの行列要素を求めてみる。

$$\begin{aligned} \int dV \psi^* H \psi &= \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle C_A \phi_A + C_B \phi_B | H | C_A \phi_A + C_B \phi_B \rangle \\ &= \int dV \begin{pmatrix} C_A^* & C_B^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_A^* \\ \phi_B^* \end{pmatrix} H \begin{pmatrix} \phi_A & \phi_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} C_A^* & C_B^* \end{pmatrix} \left(\int dV \begin{pmatrix} \phi_A^* \\ \phi_B^* \end{pmatrix} H \begin{pmatrix} \phi_A & \phi_B \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} C_A^* & C_B^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle \phi_A | H | \phi_A \rangle & \langle \phi_A | H | \phi_B \rangle \\ \langle \phi_B | H | \phi_A \rangle & \langle \phi_B | H | \phi_B \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} C_A^* & C_B^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_A & V \\ V^* & E_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} \end{aligned}$$

ここで、 $\langle \phi_A | H | \phi_A \rangle = E_A$ 、 $\langle \phi_B | H | \phi_B \rangle = E_B$ クーロン積分、 $\langle \phi_A | H | \phi_B \rangle = V$ 共鳴積分 AとBが十分離れていると $V = 0$ だが、近づくと相互作用 V が生じる。

式からわかるように、 $\begin{pmatrix} E_A & V \\ V^* & E_B \end{pmatrix}$ は ϕ_A, ϕ_B を基底関数としたときの表現行列で、行列の成分はその行列要素

となっている。一度、行列要素(表現行列)を求めてしまえば、基底関数は $\phi_A = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ 、 $\phi_B = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ と見なして議

論を進めることができる。この事情は以下の変形からも理解できる。

$$H_{11} = \langle \phi_A | H | \phi_A \rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle \phi_A | \\ \langle \phi_B | \end{pmatrix} H \begin{pmatrix} | \phi_A \rangle \\ | \phi_B \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_A & V \\ V^* & E_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$H_{12} = \langle \phi_A | H | \phi_B \rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle \phi_A | \\ \langle \phi_B | \end{pmatrix} H \begin{pmatrix} | \phi_A \rangle \\ | \phi_B \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_A & V \\ V^* & E_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

非対角成分 V があるということは、 ϕ_A, ϕ_B はこのハミルトニアン固有関数でないことを示す。我々の目的は

ϕ_A, ϕ_B の適当な 1 次結合を作ることで、このハミルトニアンを対角化する正規直交基底関数(2つ)を求めるこ

とである。そのために、 $\begin{pmatrix} E_A & V \\ V^* & E_B \end{pmatrix}$ を対角化する。 $\begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix}$ が固有ベクトルになっているならば(ここで、

$$\begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = C_A \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + C_B \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = C_A \phi_A + C_B \phi_B \quad \text{であることに注意)、固有値を } \lambda \text{ として}$$

$$\begin{pmatrix} E_A & V \\ V^* & E_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} E_A - \lambda & V \\ V^* & E_B - \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = 0$$

が成り立つ。自明でない解を持つ条件である以下の永年方程式を解いて、固有値が求まる。

$$\begin{vmatrix} E_A - \lambda & V \\ V^* & E_B - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad \text{より} \quad (E_A - \lambda)(E_B - \lambda) - |V|^2 = 0$$

$$\text{固有値} \quad \lambda_{\pm} = \frac{E_A + E_B}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_A - E_B}{2}\right)^2 + |V|^2} \quad \text{を満たす}$$

$$\text{(規格化)固有ベクトル} \quad \begin{pmatrix} E_A - \lambda_+ & V \\ V^* & E_B - \lambda_+ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = 0 \quad \begin{pmatrix} E_A - \lambda_- & V \\ V^* & E_B - \lambda_- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = 0$$

C_1, C_2, C_3, C_4 による以下の関数を基底にとれば、行列は対角化されている[注1]。

$$\psi_{\lambda_+} = C_1\phi_A + C_2\phi_B = \frac{1}{\sqrt{2|V|^2 + 2\Delta^2 - 2\Delta\sqrt{\Delta^2 + |V|^2}}} [V\phi_A + (\sqrt{\Delta^2 + |V|^2} - \Delta)\phi_B]$$

$$\psi_{\lambda_-} = C_3\phi_A + C_4\phi_B = \frac{1}{\sqrt{2|V|^2 + 2\Delta^2 - 2\Delta\sqrt{\Delta^2 + |V|^2}}} [(\sqrt{\Delta^2 + |V|^2} - \Delta)\phi_A - V^*\phi_B]$$

$$\text{ここで } \Delta = \frac{E_A - E_B}{2}$$

AとBが同じ原子で $E_A = E_B = E_0$, $V = \text{実数} < 0$ のとき[注2],

$$\lambda_+ = E_0 - V \quad \psi_{\lambda_+} = C_1\phi_A + C_2\phi_B = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\phi_A + \phi_B) \quad \text{反結合性軌道}$$

$$\lambda_- = E_0 + V \quad \psi_{\lambda_-} = C_3\phi_A + C_4\phi_B = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_A + \phi_B) \quad \text{結合性軌道}$$

これは、原子間の相互作用によって縮退が解けて、エネルギーが分裂すると表現できる。このことは量子力学の摂動論で学ぶ(縮退があるときに1次の摂動 $V = \langle \phi_A | H | \phi_B \rangle$ でエネルギーが変化し、縮退が解ける)。

さらに、相互作用によるエネルギー変化の特徴をつかむため、以下の場合を考える。

$$E_A > E_B, \Delta = \frac{E_A - E_B}{2} \gg |V| \text{のとき}$$

$$\begin{aligned} \lambda_{\pm} &= \frac{E_A + E_B}{2} \pm \sqrt{\Delta^2 + |V|^2} = \frac{E_A + E_B}{2} \pm \Delta \sqrt{1 + \frac{|V|^2}{\Delta^2}} \cong \frac{E_A + E_B}{2} \pm \Delta \left(1 + \frac{|V|^2}{2\Delta^2}\right) \\ &= \frac{E_A + E_B}{2} \pm \left(\frac{E_A - E_B}{2}\right) \pm \frac{|V|^2}{(E_A - E_B)} \\ &= \begin{cases} (+) & E_A + \frac{|V|^2}{(E_A - E_B)} \quad (> E_A) \\ (-) & E_B - \frac{|V|^2}{(E_A - E_B)} \quad (< E_B) \end{cases} \end{aligned}$$

これは、異なるエネルギー準位を持つ原子が近づいて相互作用すればエネルギーは反発する(高いエネルギーはより高く、低いエネルギーはより低くなる)と表現できる。エネルギー変化は2つのエネルギー準位が近いほど大きくなる。この表式は量子力学で学ぶ摂動論で、2次摂動によるエネルギー変化の式である。

以上の分子軌道法の考え方を原子の周期配列、つまり結晶に応用すればエネルギーバンド構造とBloch関数が導ける。

電磁気学3, 物性論1B, 2C, 3C, 量子力学で学ぶ内容の一部を補足説明で紹介した。問の答を知りたいだけでなく、より詳しく勉強したい人は授業を履修してほしい。

$$[\text{注1}] \psi_{\lambda_+} = C_1\phi_A + C_2\phi_B, \psi_{\lambda_-} = C_3\phi_A + C_4\phi_B \text{ が } \begin{pmatrix} E_A & V \\ V^* & E_B \end{pmatrix} \text{ を対角化していることの証明}$$

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} E_A & V \\ V^* & E_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} &= \lambda_+ \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} E_A & V \\ V^* & E_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = \lambda_- \begin{pmatrix} C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} \\
\begin{pmatrix} E_A & V \\ V^* & E_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 & C_3 \\ C_2 & C_4 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} C_1 & C_3 \\ C_2 & C_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_+ & 0 \\ 0 & \lambda_- \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} C_1 & C_3 \\ C_2 & C_4 \end{pmatrix} \text{はユニタリ行列} \\
\begin{pmatrix} C_1^* & C_2^* \\ C_3^* & C_4^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_A & V \\ V^* & E_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 & C_3 \\ C_2 & C_4 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \lambda_+ & 0 \\ 0 & \lambda_- \end{pmatrix} \\
\begin{pmatrix} C_1^* & C_2^* \\ C_3^* & C_4^* \end{pmatrix} \left(\int dV \begin{pmatrix} \phi_A^* \\ \phi_B^* \end{pmatrix} H(\phi_A \quad \phi_B) \right) \begin{pmatrix} C_1 & C_3 \\ C_2 & C_4 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \lambda_+ & 0 \\ 0 & \lambda_- \end{pmatrix} \\
\int dV \begin{pmatrix} C_1^* \phi_A^* + C_2^* \phi_B^* \\ C_3^* \phi_A^* + C_4^* \phi_B^* \end{pmatrix} H(C_1 \phi_A + C_2 \phi_B \quad C_3 \phi_A + C_4 \phi_B) &= \begin{pmatrix} \lambda_+ & 0 \\ 0 & \lambda_- \end{pmatrix} \\
\begin{pmatrix} \langle C_1 \phi_A + C_2 \phi_B | H | C_1 \phi_A + C_2 \phi_B \rangle & \langle C_1 \phi_A + C_2 \phi_B | H | C_3 \phi_A + C_4 \phi_B \rangle \\ \langle C_3 \phi_A + C_4 \phi_B | H | C_1 \phi_A + C_2 \phi_B \rangle & \langle C_3 \phi_A + C_4 \phi_B | H | C_3 \phi_A + C_4 \phi_B \rangle \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \lambda_+ & 0 \\ 0 & \lambda_- \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

[注2] $[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r})]\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r})$ 定常状態の固有関数 $\phi(\mathbf{r})$

両辺の複素共役をとると

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r})]\phi^*(\mathbf{r}) = E\phi^*(\mathbf{r})$$

$\phi^*(\mathbf{r})$ も解。よって $\frac{1}{2}(\phi(\mathbf{r}) + \phi^*(\mathbf{r}))$ または $-\frac{i}{2}(\phi(\mathbf{r}) - \phi^*(\mathbf{r}))$ で波動関数を実数にとれる。

したがって共鳴積分を実数にできる。

Huckel法で重なり積分を0としていることについて

$$\text{変分法により } \psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + C_3\phi_3 + C_4\phi_4 = \begin{pmatrix} C_1 & C_2 & C_3 & C_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} \text{ の}$$

$(C_1 \ C_2 \ C_3 \ C_4)$ を決める

$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0$ (真のエネルギー) より最適の $(C_1 \ C_2 \ C_3 \ C_4)$ は E が極小値になる、つま

り $\frac{\partial E}{\partial C_i} = 0$ となるものである。

$$\frac{\partial E}{\partial C_i} = \frac{\frac{\partial \langle \psi | H | \psi \rangle}{\partial C_i}}{\langle \psi | \psi \rangle} - \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle^2} \frac{\partial \langle \psi | \psi \rangle}{\partial C_i} = 0 \quad \frac{\partial \langle \psi | H | \psi \rangle}{\partial C_i} - \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \frac{\partial \langle \psi | \psi \rangle}{\partial C_i} = 0$$

$$\frac{\partial \langle \psi | H | \psi \rangle}{\partial C_i} - E \frac{\partial \langle \psi | \psi \rangle}{\partial C_i} = 0 \quad \frac{\partial (\langle \psi | H | \psi \rangle - E \langle \psi | \psi \rangle)}{\partial C_i} = 0$$

あるいは

$$\langle \psi | H | \psi \rangle - E \langle \psi | \psi \rangle = 0$$

$$\frac{\partial \langle \psi | H | \psi \rangle}{\partial C_i} - \frac{\partial E}{\partial C_i} \langle \psi | \psi \rangle - E \frac{\partial \langle \psi | \psi \rangle}{\partial C_i} = 0 \quad \frac{\partial \langle \psi | H | \psi \rangle}{\partial C_i} - E \frac{\partial \langle \psi | \psi \rangle}{\partial C_i} = 0 \quad \frac{\partial (\langle \psi | H | \psi \rangle - E \langle \psi | \psi \rangle)}{\partial C_i} = 0 \text{ そこ}$$

で

$$\langle \psi | H | \psi \rangle - E \langle \psi | \psi \rangle = 0$$

$$\int dV [(C_1 \ C_2 \ C_3 \ C_4)^* \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix}^* H(\phi_1 \ \phi_2 \ \phi_3 \ \phi_4) \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} \\ - E(C_1 \ C_2 \ C_3 \ C_4)^* \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix}^* \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix}] = 0$$

$H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$ クーロン積分と共鳴積分

$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ 重なり積分

$$(C_1 \ C_2 \ C_3 \ C_4)^* \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} - E(C_1 \ C_2 \ C_3 \ C_4)^* \begin{pmatrix} 1 & S_{12} & S_{13} & S_{14} \\ S_{21} & 1 & S_{23} & S_{24} \\ S_{31} & S_{32} & 1 & S_{34} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = 0$$

$$(C_1 \ C_2 \ C_3 \ C_4)^* \begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E & H_{23} - ES_{23} & H_{24} - ES_{24} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - E & H_{34} - ES_{34} \\ H_{41} - ES_{41} & H_{42} - ES_{42} & H_{43} - ES_{43} & H_{44} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = 0$$

C_1 で偏微分

$$(C_1 \ C_2 \ C_3 \ C_4)^* \begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E & H_{23} - ES_{23} & H_{24} - ES_{24} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - E & H_{34} - ES_{34} \\ H_{41} - ES_{41} & H_{42} - ES_{42} & H_{43} - ES_{43} & H_{44} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + (1 \ 0 \ 0 \ 0)^* \begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E & H_{23} - ES_{23} & H_{24} - ES_{24} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - E & H_{34} - ES_{34} \\ H_{41} - ES_{41} & H_{42} - ES_{42} & H_{43} - ES_{43} & H_{44} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = 0$$

$$(C_1 \ C_2 \ C_3 \ C_4)^* \begin{pmatrix} H_{11} - E \\ H_{21} - ES_{21} \\ H_{31} - ES_{31} \\ H_{41} - ES_{41} \end{pmatrix} + (H_{11} - E \ H_{12} - ES_{12} \ H_{13} - ES_{13} \ H_{14} - ES_{14}) \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = 0$$

$$(C_1^* + C_1)(H_{11} - E) + (C_2^* + C_2)(H_{12} - ES_{12}) + (C_3^* + C_3)(H_{13} - ES_{13}) + (C_4^* + C_4)(H_{14} - ES_{14}) = 0$$

C_1, C_2, C_3 ,でも偏微分して

結局、 $C_i^* + C_i$ を改めて C_i (実数)とにおいて

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E & H_{23} - ES_{23} & H_{24} - ES_{24} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - E & H_{34} - ES_{34} \\ H_{41} - ES_{41} & H_{42} - ES_{42} & H_{43} - ES_{43} & H_{44} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = 0$$

これが $(C_1 \ C_2 \ C_3 \ C_4)$ が満たすべき式である。ここで、重なり積分 $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle = 0$ とし、

かつ共鳴積分は隣接の要素 $H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$ for $j = i \pm 1$ のみを残したのがHuckel法である。

C_1 で偏微分、の式が正しいかどうかは自明でない（複素共役をとる前の形で偏微分してから

複素共役をとる過程）。分子軌道法の教科書では最初から C_i を実数としてこの問題を回避

している。

参考：ハミルトンの四元数

$$i^2 = j^2 = k^2 = -1 \quad ij = k \quad jk = i \quad ki = j \quad ji = -k \quad kj = -i \quad ik = -j$$

を導入すると複素共役は

$$k(a+bi)(-k) = a-bi$$

と表せるので

$$(C_1 \ C_2 \ C_3 \ C_4)^* = k(C_1 \ C_2 \ C_3 \ C_4)(-k)$$

$$\frac{\partial}{\partial C_1} [k(C_1 \ C_2 \ C_3 \ C_4)(-k)] = [k \frac{\partial}{\partial C_1} (C_1 \ C_2 \ C_3 \ C_4)(-k)]$$

が成り立てばOK。

共鳴積分が0でないのに、重なり積分を0とすることの妥当性
一般に

$$S_{12} = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = a \neq 0 \quad H_{12} = \langle \phi_1 | H | \phi_2 \rangle = b \neq 0$$

であるはずだが、ここで新しい基底 $\phi_1 - x\phi_2$, $\phi_2 - y\phi_1$ をとって(規格化は省略)

$S_{12} = 0 \quad H_{12} \neq 0$ とできることを示す。

$$S'_{12} = \langle \phi_1 - x\phi_2 | \phi_2 - y\phi_1 \rangle = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle - x - y + xy \langle \phi_2 | \phi_1 \rangle = (1+xy)S_{12} - x - y = (1+xy)a - x - y = 0$$

$$H'_{12} = \langle \phi_1 - x\phi_2 | H | \phi_2 - y\phi_1 \rangle = \langle \phi_1 | H | \phi_2 \rangle - x \langle \phi_2 | H | \phi_2 \rangle - y \langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle + xy \langle \phi_2 | H | \phi_1 \rangle$$

簡単

$$= (1+xy)b - xH_{22} - yH_{11} \neq 0$$

のため $x = y$ とすると $ax^2 - 2x + a = 0 \quad x = \frac{1 \pm \sqrt{1-a^2}}{a}$ とすれば $S'_{12} = 0 \quad H'_{12} \neq 0$

-----簡単には、以下でもOKと考えられる。

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

$$\langle \phi_i | H | \psi \rangle = E \langle \phi_i | \psi \rangle \quad i=1,2,3,4$$

$$\int dV \left[\begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix}^* H(\phi_1 \ \phi_2 \ \phi_3 \ \phi_4) \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} \right] = \int dV \left[E \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix}^* (\phi_1 \ \phi_2 \ \phi_3 \ \phi_4) \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} \right]$$

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} - E \begin{pmatrix} 1 & S_{12} & S_{13} & S_{14} \\ S_{21} & 1 & S_{23} & S_{24} \\ S_{31} & S_{32} & 1 & S_{34} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{pmatrix} H_{11}-E & H_{12}-ES_{12} & H_{13}-ES_{13} & H_{14}-ES_{14} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-E & H_{23}-ES_{23} & H_{24}-ES_{24} \\ H_{31}-ES_{31} & H_{32}-ES_{32} & H_{33}-E & H_{34}-ES_{34} \\ H_{41}-ES_{41} & H_{42}-ES_{42} & H_{43}-ES_{43} & H_{44}-E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = 0$$

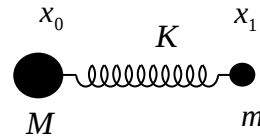
補足の補足

量子力学ではわかった気にならない人のために、相互作用による固有エネルギーの分裂（反発）の力学的モデルを提示する。

質量 m と M の質点をバネ定数 K のバネでつない

である。この

振動子の固有周波数 ω_0 を求めよう。



$$\begin{cases} m\ddot{x}_1 = K(x_0 - x_1) \\ M\ddot{x}_0 = -K(x_0 - x_1) \end{cases}$$

$$mM(\ddot{x}_1 - \ddot{x}_0) = (m + M)K(x_0 - x_1)$$

$$\frac{mM}{m + M}(\ddot{x}_1 - \ddot{x}_0) = -K(x_1 - x_0)$$

$$\mu = \frac{mM}{m + M} \quad X = x_1 - x_0$$

$$\mu\ddot{X} = -KX$$

$$X = X_0 e^{i\omega_0 t} \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$M \gg m \text{ ならば } \mu \approx m \quad \omega_0 \cong \sqrt{\frac{K}{m}}$$

次に、図のように質量 M, m の質点をバネでつないだ固有周

$\omega_1 = \sqrt{K_1/m}$ と固有周波数 $\omega_2 = \sqrt{K_2/m}$ の振動子を用意

M の質点どうしを図のように(質量の無視できる)剛体棒で一体化する(相互作用の導入)。

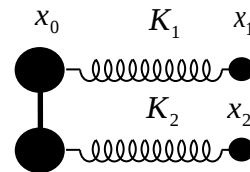
$$\begin{cases} m\ddot{x}_1 = K_1(x_0 - x_1) \\ m\ddot{x}_2 = K_2(x_0 - x_2) \\ 2M\ddot{x}_0 = -K_1(x_0 - x_1) - K_2(x_0 - x_2) \end{cases}$$

$$mM\ddot{x}_1 = MK_1(x_0 - x_1)$$

$$mM\ddot{x}_2 = MK_2(x_0 - x_2)$$

$$2mM\ddot{x}_0 = -mK_1(x_0 - x_1) - mK_2(x_0 - x_2)$$

$$mM\ddot{x}_0 = -\frac{mK_1}{2}(x_0 - x_1) - \frac{mK_2}{2}(x_0 - x_2)$$



波数

して、質量

つないで

$$mM(\ddot{x}_1 - \ddot{x}_0) = -(M + \frac{m}{2})K_1(x_1 - x_0) - \frac{mK_2}{2}(x_2 - x_0)$$

$$mM(\ddot{x}_2 - \ddot{x}_0) = -(M + \frac{m}{2})K_2(x_2 - x_0) - \frac{mK_1}{2}(x_1 - x_0)$$

$$\mu' = \frac{m \cdot 2M}{m + 2M} \quad X_1 = x_1 - x_0 \quad X_2 = x_2 - x_0 \quad \text{とおくと、}$$

$$\frac{m \cdot 2M}{(m + 2M)} \ddot{X}_1 = -K_1 X_1 - \frac{mK_2}{(m + 2M)} X_2$$

$$\frac{m \cdot 2M}{(m + 2M)} \ddot{X}_2 = -K_2 X_2 - \frac{mK_1}{(m + 2M)} X_1$$

$$\mu' \ddot{X}_1 = -K_1 X_1 - \frac{\mu' K_2}{2M} X_2$$

$$\mu' \ddot{X}_2 = -K_2 X_2 - \frac{\mu' K_1}{2M} X_1$$

$$-\frac{d^2}{dt^2} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_1 / \mu' & K_2 / (2M) \\ K_1 / (2M) & K_2 / \mu' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix}$$

$$X_1 = X_1(0)e^{i\omega t} \quad X_2 = X_2(0)e^{i\omega t} \quad \omega_1 = \sqrt{\frac{K_1}{\mu'}} \quad \omega_2 = \sqrt{\frac{K_2}{\mu'}} \quad \beta_1 = \sqrt{\frac{K_1}{2M}} \quad \beta_2 = \sqrt{\frac{K_2}{2M}}$$

$$\omega^2 \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \omega_1^2 & \beta_2^2 \\ \beta_1^2 & \omega_2^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix}$$

$\omega^2 = \lambda$ において

$$\begin{pmatrix} \omega_1^2 - \lambda & \beta_2^2 \\ \beta_1^2 & \omega_2^2 - \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} = 0$$

これは量子力

$$(\omega_1^2 - \lambda)(\omega_2^2 - \lambda) - \beta_1^2 \beta_2^2 = 0$$

$$\lambda_{\pm} = \frac{\omega_1^2 + \omega_2^2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\omega_1^2 - \omega_2^2}{2}\right)^2 + \beta_1^2 \beta_2^2}$$

$$\lambda_{\pm} = \frac{K_1 / \mu' + K_2 / \mu'}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{K_1 / \mu' - K_2 / \mu'}{2}\right)^2 + \frac{K_1}{2M} \frac{K_2}{2M}}$$

学の結果と同型である。 $K_1 = K_2 = K$ のとき、

$$\omega_{\pm} = \sqrt{\frac{K}{\mu'} \pm \frac{K}{2M}} \quad M \gg m \text{ のとき } \omega_{\pm} = \sqrt{\frac{K}{m} \left(1 \pm \frac{m}{2M}\right)} = \sqrt{\frac{K}{m}} \left(1 \pm \frac{m}{M}\right) = \omega_0 \pm \frac{m}{M} \omega_0 \text{ このとき固}$$

有振動は、以下より2つの振動子が同位相で振動するもの(ω_+)と逆位相で振動するもの(ω_-)になる。

$$\begin{pmatrix} \frac{K}{\mu'} - \lambda_{\pm} & \frac{K}{2M} \\ \frac{K}{2M} & \frac{K}{\mu'} - \lambda_{\pm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} = 0 \quad \begin{pmatrix} -\frac{K}{2M} & \frac{K}{2M} \\ \frac{K}{2M} & -\frac{K}{2M} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} = 0 \quad \begin{pmatrix} \frac{K}{2M} & \frac{K}{2M} \\ \frac{K}{2M} & \frac{K}{2M} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} = 0$$

この2つの固有振動を重ね合わせた状態を作れば、片方の振動子のみを最初に振動させると次第にもう一つの振動子に振動が移っていく共振現象が再現できる。

$$e^{i(\omega_0 + \frac{m}{M}\omega_0)t} + e^{i(\omega_0 - \frac{m}{M}\omega_0)t} = e^{i\omega_0 t} (e^{i\frac{m}{M}\omega_0 t} + e^{-i\frac{m}{M}\omega_0 t}) = 2e^{i\omega_0 t} \cos(\frac{m}{M}\omega_0 t)$$

実関数で考えれば

$$\pm \omega_{\pm} \text{ が解なので、実数解 } \frac{e^{i\omega_+ t} + e^{-i\omega_+ t}}{2} = \cos \omega_+ t, \quad \frac{e^{i\omega_- t} + e^{-i\omega_- t}}{2} = \cos \omega_- t \text{ を作れる}$$

$$\begin{aligned} \cos \omega_+ t + \cos \omega_- t &= \frac{e^{i\omega_+ t} + e^{-i\omega_+ t}}{2} + \frac{e^{i\omega_- t} + e^{-i\omega_- t}}{2} = 2 \frac{e^{i(\frac{\omega_+ + \omega_-}{2})t} + e^{-i(\frac{\omega_+ + \omega_-}{2})t}}{2} \frac{e^{i(\frac{\omega_+ - \omega_-}{2})t} + e^{-i(\frac{\omega_+ - \omega_-}{2})t}}{2} \\ &= 2 \cos(\frac{\omega_+ + \omega_-}{2}t) \cdot \cos(\frac{\omega_+ - \omega_-}{2}t) \end{aligned}$$

$$(M \gg m) \quad \cong 2 \cos \omega_0 t \cdot \cos(\frac{m}{M}\omega_0 t)$$

また、 $2M \rightarrow M(\mu' \rightarrow \mu)$ あるいは $M \gg m$ すなわち $\mu' \cong m$ とすれば

$$\lambda_{\pm}^2 = \frac{K_1/\mu + K_2/\mu}{2} \pm \sqrt{(\frac{K_1/\mu - K_2/\mu}{2})^2 + \frac{K_1}{2M} \frac{K_2}{2M}}$$

あるいは

$$\lambda_{\pm}^2 = \frac{K_1/m + K_2/m}{2} \pm \sqrt{(\frac{K_1/m - K_2/m}{2})^2 + \frac{K_1}{2M} \frac{K_2}{2M}}$$

となり、相互作用により元のエネルギーが反発する形になる。

[力学的モデルの標準的解法]

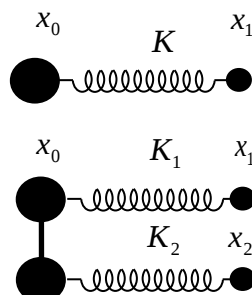
$$\begin{cases} m\ddot{x}_1 = K_1(x_0 - x_1) \\ m\ddot{x}_2 = K_2(x_0 - x_2) \\ 2M\ddot{x}_0 = -K_1(x_0 - x_1) - K_2(x_0 - x_2) \end{cases}$$

$$x_1 = X_1 e^{i\omega t}, x_2 = X_2 e^{i\omega t}, x_0 = X_0 e^{i\omega t}$$

$$(m\omega^2 - K_1)X_1 + K_1X_0 = 0$$

$$(m\omega^2 - K_2)X_2 + K_2X_0 = 0$$

$$(2M\omega^2 - K_1 - K_2)X_0 + K_1X_1 + K_2X_2 = 0$$



$$\begin{pmatrix} 2M\omega^2 - K_1 - K_2 & K_1 & K_2 \\ K_1 & m\omega^2 - K_1 & 0 \\ K_2 & 0 & m\omega^2 - K_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_0 \\ X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} = 0$$

$$(2M\omega^2 - K_1 - K_2)(m\omega^2 - K_1)(m\omega^2 - K_2) - K_1^2(m\omega^2 - K_2) - K_2^2(m\omega^2 - K_1) = 0$$

$$\omega^2 = \lambda$$

$$(2M\lambda - K_1 - K_2)(m\lambda - K_1)(m\lambda - K_2) - K_1^2(m\lambda - K_2) - K_2^2(m\lambda - K_1) = 0$$

$$2Mm^2\lambda^3 - 2K_2Mm\lambda^2 - 2K_1Mm\lambda^2 - (K_1 + K_2)m^2\lambda^2$$

$$+ 2K_1K_2M\lambda + (K_1 + K_2)K_2m\lambda + (K_1 + K_2)K_1m\lambda$$

$$- (K_1 + K_2)K_1K_2 - K_1^2m\lambda + K_1^2K_2 - K_2^2m\lambda + K_2^2K_1 = 0$$

$$\lambda[2Mm^2\lambda^2 - (K_1 + K_2)(m + 2M)m\lambda + 2K_1K_2(m + M)] = 0$$

固有値3つ

$$\lambda_0 = 0$$

$$\lambda_{\pm} = \frac{(K_1 + K_2)(m + 2M)m \pm \sqrt{(K_1 + K_2)^2(m + 2M)^2m^2 - 16Mm^2K_1K_2(m + M)}}{4Mm^2}$$

$$\lambda_{\pm} = \frac{(K_1 + K_2)(m + 2M) \pm \sqrt{(K_1 + K_2)^2(m + 2M)^2 - 16MK_1K_2(m + M)}}{4Mm}$$

$$(K_1 + K_2)^2(m + 2M)^2 - 16MK_1K_2(m + M)$$

$$= (K_1^2 + 2K_1K_2 + K_2^2)(m^2 + 4mM + 4M^2) - 16mMK_1K_2 - 16M^2K_1K_2$$

$$= m^2(K_1^2 + 2K_1K_2 + K_2^2) + 4mM(K_1^2 + 2K_1K_2 + K_2^2) + 4M^2(K_1^2 + 2K_1K_2 + K_2^2)$$

$$- 16mMK_1K_2 - 16M^2K_1K_2$$

こ

$$= 4m^2K_1K_2 + m^2(K_1^2 - 2K_1K_2 + K_2^2) + 4mM(K_1^2 - 2K_1K_2 + K_2^2) + 4M^2(K_1^2 - 2K_1K_2 + K_2^2)$$

$$= 4m^2K_1K_2 + (m + 2M)^2(K_1 - K_2)^2$$

$$\lambda_{\pm} = \frac{(K_1 + K_2)(m + 2M) \pm \sqrt{4m^2K_1K_2 + (m + 2M)^2(K_1 - K_2)^2}}{4Mm}$$

$$\lambda_{\pm} = \left(\frac{K_1 + K_2}{2}\right)\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{2M}\right) \pm \sqrt{\frac{K_1}{2M} \frac{K_2}{2M} + \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{2M}\right)^2 \left(\frac{K_1 - K_2}{2}\right)^2}$$

れは先の解と一致する。