1　数学の前提知識

この章では、この教科書の第 1 部で使用される数学の概念をリストアップします。これらの概念はベクトル微積分と線形代数でカバーされていることが前提とされています。これらの概念のいずれかが読者にとって馴染みのないものであれば、より基本的な概念を復習することが非常に重要です。これらのトピックに関するより詳細な説明は、これらのトピックに関する標準の数学の教科書で見つけることができます。[1]

1.1　行列

行列式.

$$det(A) = \det A = \begin{vmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{vmatrix} = aei + bfg + cdh - afh - bdi - ceg$$

内積.

$$V \cdot V = V^T V = \begin{bmatrix} - & v & - \end{bmatrix} \begin{bmatrix} | \\ v \\ | \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a & b & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = a^2 + b^2 + c^2$$

外積.

$$U \times V = \begin{vmatrix} \hat{\mathbf{i}} & \hat{\mathbf{j}} & \hat{\mathbf{k}} \\ u_x & u_y & u_z \\ v_x & v_y & v_z \end{vmatrix} = (u_y v_z - u_z v_y)\hat{\mathbf{i}} - (u_x v_z - u_z v_x)\hat{\mathbf{j}} + (u_x v_y - u_y v_x)\hat{\mathbf{k}}$$

ここで、$\hat{\mathbf{i}}, \hat{\mathbf{j}}$, および $\hat{\mathbf{k}}$ は、それぞれ x y z 軸に沿った単位ベクトルです。
デル演算子.

$$\nabla = (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}) \leftarrow$$
$$\nabla f = (\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z}) \swarrow$$

ラプラス演算子 *(デル二乗)*.

$$\Delta = \nabla^2 = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{内積}}}{\nabla \cdot \nabla} = \nabla^T \nabla = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \leftarrow \text{スカラー}$$

[1]Erwin Kreiszig による「Advanced Engineering Mathematics」などの教科書では、これらのトピックについてより厳密なレビューが提供されています。

物理学から: 角運動量（古典的）

$\overrightarrow{L} = \overrightarrow{r} \times \overrightarrow{p}$

$$
\begin{aligned}
\overrightarrow{L} &= \begin{vmatrix} \hat{\mathbf{i}} & \hat{\mathbf{j}} & \hat{\mathbf{k}} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \\
&= (yp_z - zp_y)\hat{\mathbf{i}} \to L_x \\
&- (xp_z - zp_x)\hat{\mathbf{j}} \to L_y \\
&+ (xp_y - yp_x)\hat{\mathbf{k}} \to L_z
\end{aligned}
$$

• 3 次元のオペレーターはこのクラスで出てくる量子力学の例ですが、今は何となく形が似ているという事だけわかっていれば十分です。

$\hat{r} = \bar{r}(x, y, z)$

$\hat{p} = -i\hbar\big(\hat{\mathbf{i}}\frac{\partial}{\partial x} + \hat{\mathbf{j}}\frac{\partial}{\partial y} + \hat{\mathbf{k}}\frac{\partial}{\partial z}\big)$
$\hat{V}(x, y, z)$

$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$

$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x, y, z)$

$\widehat{L_x} = -i\hbar\big(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\big)$

$\widehat{L_y} = -i\hbar\big(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\big)$

$\widehat{L_z} = -i\hbar\big(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\big)$

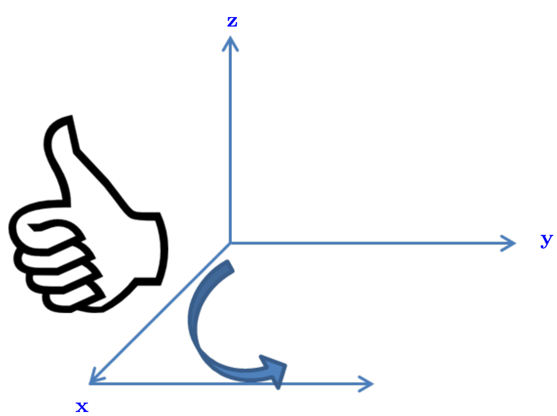


Figure 1: 右手座標系

1.2　ベクトル空間

ベクトル空間 V のベクトルを $\bar{x}$、$\bar{y}$、$\bar{z}$ で表し、スカラーを r、s で表すとします。

ベクトル空間とは、以下の性質を満たす集合を定義します：

- 可換性。すべての $\bar{x}$、$\bar{y}$ について、ベクトル空間 V において

$$\bar{x} + \bar{y} = \bar{y} + \bar{x}$$

- 結合性。すべての x、y、z について、ベクトル空間 V において

$$(\bar{x} + \bar{y}) + \bar{z} = \bar{x} + (\bar{y} + \bar{z})$$

- 加法の単位元。ベクトル空間 V において、あるベクトル $\bar{0}$ が存在し、すべての $\bar{x} \in V$ について

$$\bar{0} + \bar{x} = \bar{x} + \bar{0}$$

- 加法の逆元。ベクトル空間 V の各ベクトル $\bar{x}$ について、ベクトル $(-\bar{x})$ が存在し、

$$\bar{x} + (-\bar{x}) = (-\bar{x}) + \bar{x} = \bar{0}$$

- スカラー倍の結合性。

$$r(s\bar{x}) = (rs)\bar{x}$$

- 分配法則。

$$r(\bar{x} + \bar{y}) = r\bar{x} + r\bar{y}$$

- スカラーの乗法単位元。

$$1 \cdot \bar{x} = \bar{x}$$

HW

宿題（HW）

ベクトル空間 V は、$-L \leq x \leq L$ の範囲で定義され、$\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$ の線形結合から成る奇数周期関数の集合です。V がベクトル空間であることを示してください。
この宿題の問題は、正弦関数と余弦関数の両方を持つ任意のベクトル空間 V に一般化することが簡単です。

ベクトル空間内のベクトルの集合が、それらが線形独立であり、ベクトル空間内のすべてのベクトルが基底の線形結合で表される場合、そのベクトルの集合を**基底**と呼びます。
例： 座標軸 x, y, z に対応する単位ベクトルは、$\mathbb{R}^3$ の基底を形成します。

宿題（HW）
前述の問題の空間 V のための基底を特定してください。

ベクトル。

$$\bar{v} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad v^T = (x, y, z)$$

$$\hat{\mathbf{i}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\mathbf{i}}^T = (1, 0, 0)$$

$$\hat{\mathbf{j}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\mathbf{j}}^T = (0, 1, 0)$$

$$\hat{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \hat{\mathbf{k}}^T = (0, 0, 1)$$

ドット積は、v の x への射影を見つけるために使用できます：

$$\hat{\mathbf{i}}^T \cdot v = (1, 0, 0) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = (x). \leftarrow \#$$

同様に、v の y および z への射影を見つけることができます。これは、v の $x, y,$ およびz 成分を見つけるのに役立ち、ベクトル v は基底ベクトル $\hat{\mathbf{i}}$、$\hat{\mathbf{j}}$、および $\hat{\mathbf{k}}$ の線形結合として表すことができます。

$$v = (\hat{\mathbf{i}}^T \cdot v)\hat{\mathbf{i}} + (\hat{\mathbf{j}}^T \cdot v)\hat{\mathbf{j}} + (\hat{\mathbf{k}}^T \cdot v)\hat{\mathbf{k}}$$

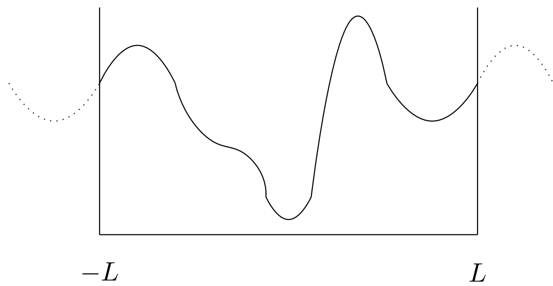
ドット積には和の操作が含まれていることに注意してください。

$$\hat{\mathbf{i}}^T \cdot v = 1 \cdot x + 0 \cdot y + 0 \cdot z = x$$

n 次元空間では、$a^T \cdot b$ のドット積は次のようになります：

$$a^T \cdot b = \sum_{i=1}^{n} a_i b_i$$

周期関数



数学者ジョゼフ・フーリエは、任意の周期関数は正弦関数と余弦関数の線形結合であると述べました：

$$f(x) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

基底への射影 $\left\{ \begin{array}{l} a_n = \frac{1}{L}\int_{-L}^{L} f(x)\cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right)dx \\ b_n = \frac{1}{L}\int_{-L}^{L} f(x)\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)dx \end{array} \right| \quad a_0 = \frac{1}{2L}\int_{-L}^{L} f(x)dx$

上記の積分は、ドット積に似ています。

$$\frac{1}{L}\int_{-L}^{L} f(x)\cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right)dx = \frac{1}{L}\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{n} \Delta x \cdot \overbrace{f(x_i)\cdot\cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right)}$$

ここで $\Delta x = \frac{L-(-L)}{n} = \frac{2L}{n}$ です。

言い換えれば、フーリエ級数は関数 f（関数空間のベクトル）を基底関数ベクトル（sin と cos）の線形結合に分解します。同時に、任意の周期関数は、関数が十分に滑らかである限り、有限の長さの列ベクトルで近似できます。

<u>脚注</u>

積分可能な関数は大きな x で消失します。あまり効率は良くありませんが、孤立した分子に関連する任意の波動関数が、周期的な関数として表すことができることを意味します。単純に周期を任意に大きくすれば良いだけです。実際の計算では FFT などの手法で計算される事が多いです。

1.3 物理化学 I の俯瞰

物理化学の主要な目標の 1 つは、分子軌道を数学的に研究することによって化学過程を予測または説明することです。明らかに、分子軌道を周期関数の空間、つまりベクトル空間の要素として扱うことができます。その後、基底として sin 波と cos 波（つまり、平面波基底セット）を使用できます。また、周期が十分に大きく、軌道がその周期内のすべての原子核を含み、境界から離れている場合、原子軌道のセットを基底として使用することもできます。後者のアプローチは化学者の間で一般的です。私たちはこの伝統的なアプローチに従います。

1.4　線形変換

ベクトル空間 U と V に対して、線形変換は以下の性質を満たす関数です：

① $T(x+y) = T(x) + T(y)$　　x、y が U 内の場合、$T(x)$、$T(y)$ が V 内の場合

② $T(\alpha x) = \alpha T(x)$　　α が $\mathbb{R}$ 内の場合

次に、線形代数の定理から進みます：

<u>定理</u>

任意の線形変換 $T : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}^m$ に対して、

次のように表される一意な行列 A が存在します：

$$T(x) = Ax$$

この定理は、有限次元の関数空間間の変換にも拡張することが可能です。たとえば、奇数周期関数の m 次元空間 U から偶数周期関数の n 次元空間 V への変換を考えてみましょう。例えば、x と y を $\sin\left(\frac{m\pi x}{L}\right)$ と $\cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$ とします。この定理は、どんな変換 $T : U \to V$ に対しても行列 A の存在を保証します。

ベクトル空間を自身への写像としてマッピングする線形変換 $T : V \to V$ を考えます。このような線形変換は線形演算子と呼ばれます。基本的には、空間の要素に作用して同じ空間の別の要素を生成するマッピングです。線形変換の定理は、行列が正方行列である場合にも適用されます。授業中には多くの線形演算子に出会うことでしょう。これらは $n \times n$ 行列で表すことができます。

1.5　その他の数学的概念

1.5.1　確率（復習）

確率は、ある事象が発生する可能性の尺度です。
確率は関数として表記されることがあり、事象 x に対して確率 $P(x)$ がある場合、それは $x \to P(x)$ とマップされます。

性質.

$\int P(x)dx = 1$

$\int xP(x)dx =< x >$、x の平均値

分散 $Var(x)$ または σ^2

σ は平均値に関する標準偏差、または不確実性の尺度です

$\sigma^2 =< x^2 > - < x >^2$

$= \int x^2 P(x)dx - \left(\int xP(x)dx\right)^2$

1.5.2 常微分方程式（ODE、復習）

ODE（Ordinary Differential Equation、常微分方程式） は、独立変数 x と従属変数 $y(x)$ およびその導関数 $y'(x)$、$y''(x)$ などを含む関係です。

線形常微分方程式：

$A_n(x)y^{(n)}(x) + A_{n-1}(x)y^{(n-1)}(x) + \cdots + A_1(x)y'(x) + A_0(x)y(x) = g(x)$

ここで、$A_0(x)$、$A_1(x)$、$\cdots$、$A_n(x)$ は x の変数ですが y の変数ではありません。

L.O.D.E.（Linear Ordinary Differential Equation、線形常微分方程式）は、$g(x) = 0$ の場合は斉次であり、$g(x) \neq 0$ の場合は非斉次です。

HW（宿題） シュレディンガー方程式は斉次ですか？

$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi + V(x)\psi = E\psi$

例 2 次の L.O.D.E. を考えます：

$A_2(x)y" + A_1(x)y' + A_0(x)y = 0$

$\downarrow$

$y" + P(x)y' + Q(x)y = 0.$

場合 $P(x)$ と $Q(x)$ は定数です。

$y" + py' + qy = 0.$

直感的には、$y = e^{sx}$ と仮定し、次のようになります：

$s^2y + psy + qy = 0$

$= (s^2 + ps + q)y = 0,$

$s^2 + ps + q = 0 \Rightarrow s_{1,2} = \frac{-p\pm\sqrt{p^2-4q}}{2}$

その後、任意の定数 C_1 と C_2 に対して、次の解が得られます：

$y = C_1e^{s_1x} + C_2e^{s_2x}$

これが解です。□