

水曜日1時間目114M講義室

第5回 5月16日

量子力学の基本原理解・並進運動：箱の中の粒子・トンネル現象・振動運動：調和振動子・回転運動：球面調和関数

担当教員：福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

教授 前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

教科書：アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

主に8・9章を解説するとともに10章・11章・12章を概要する

1

5月9日の解答例

279

(1) 自習問題8・5  $\cos ax$ は, (a)  $d/dx$ , (b)  $d^2/dx^2$ の固有関数か?

$$(a) \frac{d}{dx}(\cos ax) = -a \sin ax$$

 $\cos ax$ は,  $d/dx$ の固有関数ではない。

$$(b) \frac{d^2}{dx^2}(\cos ax) = -a \frac{d}{dx}(\sin ax) = -a^2(\cos ax)$$

 $\cos ax$ は,  $d^2/dx^2$ の固有関数である。

2

## 授業内容

- 1回 元素と周期表・量子力学の起源
- 2回 波と粒子の二重性・シュレディンガー方程式・波動関数のボルンの解釈
- 3回 並進運動：箱の中の粒子・振動運動：調和振動子・回転運動：球面調和関数
- 4回 角運動量とスピン・水素原子の構造と原子スペクトル
- 5回 多電子原子の構造・典型元素と遷移元素
- 6回 種々の化学結合：共有結合・原子価結合と分子軌道法
- 7回 種々の化学結合：イオン結合・配位結合・金属結合
- 8回 分子の対称性(1) 対称操作と対称要素
- 9回 分子の対称性(2) 分子の対称による分類・構造異性と立体異性
- 10回 結晶構造(1) 7晶系とブラベ格子・ミラー指数
- 11回 結晶構造(2) 種々の結晶格子・X線回折
- 12回 遷移金属錯体の構造・電子構造・分光特性
- 13回 非金属元素の化学
- 14回 典型元素の化学
- 15回 遷移元素の化学

3

## 8・7 量子力学の基本原理解

281

量子力学においては、

(1) 系の状態はその系の波動関数  $\Psi$  によって完全に規定される

(2) 量子力学的演算子は古典力学の物理量を表す；

全エネルギーの量子力学的演算子はハミルトニアン  $\mathcal{H}$  である。

(3) 観測量は量子力学的演算子の固有値でなければならない；

ハミルトニアン  $\mathcal{H}$  の固有値方程式は、シュレディンガー方程式

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \text{ と呼ばれる。}$$

(4) 量子力学的演算子の固有関数は直交する

(5) 交換しない量子力学的演算子に対応した物理量は、任意の精度で同時に測定できない(ハイゼンベルグの不確定性原理)；例えば、位置と運動量

4

量子力学において任意の物理量を求める手順

$$V \rightarrow \mathcal{H} \rightarrow E \rightarrow \psi \rightarrow \Omega \rightarrow \omega$$

①問題とする系のポテンシャルエネルギー  $V$  を導く.

系のハミルトニアン  $\mathcal{H}$  を書くことができる.

②シュレディンガー方程式  $\mathcal{H}\psi = E\psi$  を解く.

固有値である全エネルギー  $E$  を求めることができる.

③  $E$  をシュレディンガー方程式に代入して  $\psi$  を求める.

固有関数である波動関数  $\psi$  を求めることができる.

④任意の物理量 **オメガ** に対応する量子力学的演算子,  $\Omega$ , を波動関数  $\psi$  に作用させ, 固有値方程式  $\Omega\psi = \omega\psi$  を解く.

任意の物理量を固有値  $\omega$  として計算で求めることができる.

5

(d)直交性

量子力学では、異なるエネルギーに対応する波動関数は直交する(オブザーバブルはエルミート演算子で表すことができる。エルミート演算子の異なる固有値に対応する固有関数は互いに直交している)。2つの波動関数の積の積分がゼロになるとき、この2つの波動関数は直交しているという。

$$\text{(直交条件)} \quad \int \Psi_n^* \Psi_{n'} d\tau = 0$$

ここで、 $\Psi_n$  と  $\Psi_{n'}$  は異なるエネルギーに対応する波動関数である。

6

### 補遺9・1 ディラックの表記法

324

直交条件のブラケット表示(ディラック表示)

$$\int \Psi_n^* \Psi_{n'} d\tau = 0 \quad \Rightarrow \quad \langle n | n' \rangle$$

ブラ  $\langle n |$     波動関数  $\Psi_n$  の複素共役  $\Psi_n^*$

ケット  $|n'\rangle$     波動関数  $\Psi_{n'}$

ブラケット     $\langle n | n' \rangle = \int \Psi_n^* \Psi_{n'} d\tau = 0$

7

324

○ブラケット表記による規格化条件

$$\langle n | n' \rangle = 1 \quad \Rightarrow \quad \int \Psi_n^* \Psi_{n'} d\tau = 1$$

○ブラケット表記による直交規格化条件

$$\langle n | n' \rangle = \delta_{nn'}$$

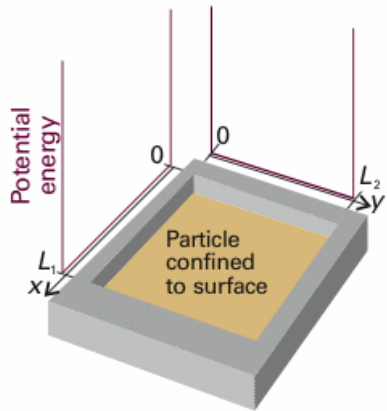
ここで、 $\delta_{nn'}$  はクロネッカーのデルタ記号である。

$$\delta_{nn'} = \begin{cases} 0 & n \neq n' \\ 1 & n = n' \end{cases}$$

8

9・2 二次元および多次元における運動

箱の中の粒子の二次元版を考える。粒子が二次元平面内の、 $0 < x < L_1$  および  $0 < y < L_2$  の領域に閉じ込められている。この領域内ではポテンシャルエネルギーはゼロ、それ以外は $\infty$ である。



波動関数は $x$ と $y$ の関数でありシュレディンガー方程式は次式となる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} \right) = E \Psi$$

9.6 二次元の四角い井戸。粒子は貫入できない壁で仕切られた面内に閉じ込められている。

○二次元における運動のシュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} \right) = E \Psi$$

(a)変数の分離

変数分離できる理由は(根拠9・3)に示されている。

$$\Psi(x, y) = X(x)Y(y)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 X}{dx^2} = E_X X, \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 Y}{dy^2} = E_Y Y, \quad E = E_X + E_Y.$$

$$X_{n_1}(x) = \left( \frac{2}{L_1} \right)^{1/2} \sin \left( \frac{n_1 \pi x}{L_1} \right), \quad Y_{n_2}(y) = \left( \frac{2}{L_2} \right)^{1/2} \sin \left( \frac{n_2 \pi y}{L_2} \right).$$

波動関数

$$\Psi_{n_1 n_2}(x, y) = \frac{2}{(L_1 L_2)^{1/2}} \sin \left( \frac{n_1 \pi x}{L_1} \right) \sin \left( \frac{n_2 \pi y}{L_2} \right),$$

$$0 \leq x \leq L_1, 0 \leq y \leq L_2,$$

エネルギー

$$E_{n_1 n_2} = \left( \frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} \right) \frac{\hbar^2}{8m}.$$

根拠9・3 二次元の箱の中の粒子への変数分離法の応用

波動関数が2つの関数 $X, Y$ の積に分割できることを示す第一段階として、次のように書けることに注目する。

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 XY}{\partial x^2} = Y \frac{\partial^2 X}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 XY}{\partial y^2} = X \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2}$$

そうすると、式(9・10)は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( Y \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + X \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} \right) = EXY$$

となる。両辺を $XY$ で割り、得られた式を整理すれば、次の式が得られる。

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}$$

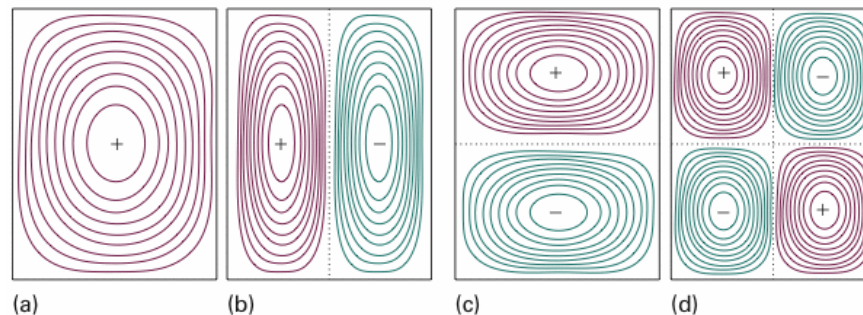
左辺の第1項は $x$ だけの関数、第2項は $y$ だけの関数であるが、右辺は定数である。任意の $x, y$ について、この等式が成り立つためには、左辺の第1項、第2項ともに定数でなければならない。前者を $-2mE_x/\hbar^2$ 、後者を $-2mE_y/\hbar^2$ 、 $E_x + E_y = E$ とすれば次式となる。

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\frac{2mE_x}{\hbar^2} \quad \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = -\frac{2mE_y}{\hbar^2}$$

これらを書き換えれば、(9・11)式の2つの常微分方程式、つまり変数が1つの微分方程式になる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 X}{dx^2} = E_x X, \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 Y}{dy^2} = E_y Y, \quad E = E_x + E_y.$$

13



9.7

長方形の面に閉じ込められた粒子の波動関数を、等しい振幅の等高線図で描いたもの。

- (a)  $n_1 = 1, n_2 = 1$ , 最もエネルギーの低い状態(基底状態),
- (b)  $n_1 = 1, n_2 = 2$ , (節面1つ)
- (c)  $n_1 = 2, n_2 = 1$ , (節面1つ)
- (d)  $n_1 = 2, n_2 = 2$ , (節面2つ)

14

(b)縮退

箱の面が正方形のとき、 $L_1=L_2=L$ .

$$\Psi_{n_1 n_2}(x, y) = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L}\right),$$

$$E_{n_1 n_2} = \left(n_1^2 + n_2^2\right) \frac{\hbar^2}{8mL^2}.$$

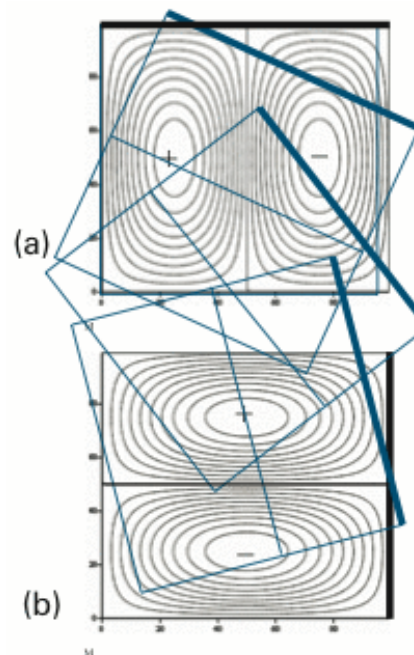
$n_1=1, n_2=2$  と  $n_1=2, n_2=1$  のとき、異なる波動関数が同じエネルギーに対応している。この状態を縮退という。

$$\Psi_{1,2}(x, y) = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi y}{L}\right), \quad E_{1,2} = \frac{5\hbar^2}{8mL^2}.$$

$$\Psi_{2,1}(x, y) = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi y}{L}\right), \quad E_{2,1} = \frac{5\hbar^2}{8mL^2}.$$

295

15



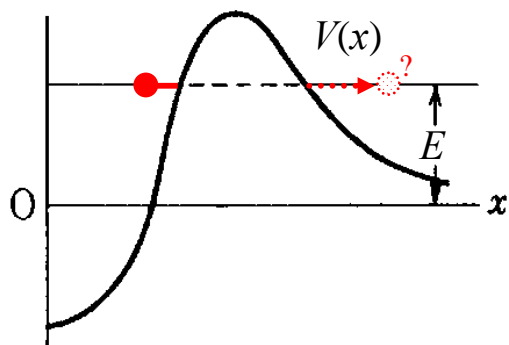
295

9.8 正方形の面に閉じ込められた粒子の波動関数。一方の波動関数を $90^\circ$ 回転させると他方に変換される。これら2つの関数は、同じエネルギーに対応する。縮退と対称性の間には密接な関係がある。

16

9・3 トンネル現象

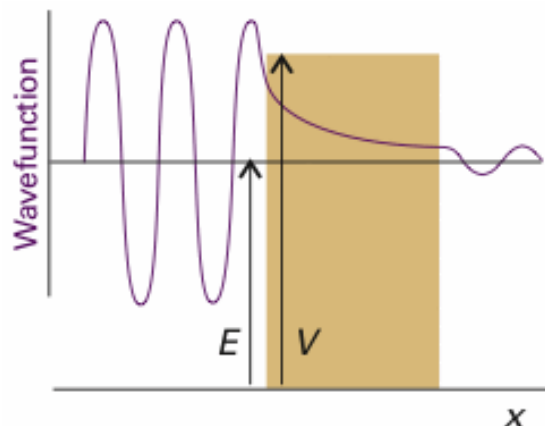
量子力学的な系で、位置座標 $x$ の関数として表わされたポテンシャル $V(x)$ があるとき、その最高値よりも小さい運動エネルギー $E$ を持つ粒子が、ポテンシャルの山を突き抜けて内から外に、あるいは外から内に移る現象。(理化学辞典)



粒子論においては、入射粒子のエネルギー $E$ がポテンシャル障壁の高さ $U$ よりも小さいなら、そういう粒子は決して障壁を越えることができないから、必ず反射されてしまって障壁の向こう側に現れることは決してない。すなわちこのとき反射率 $R$ は1であり、透過率 $T$ は0である。また逆に $E$ が $U$ より大きいなら、粒子は必ず障壁を越えて障壁の他の側に進んでゆく。したがって、このとき反射率は0で透過率は1である。

ところが、波動論においては事情が異なる。入射エネルギーが $E$ であって $E > U$ の場合の反射率は決して0にはならない。また、 $E < U$ の場合の透過率はやはり決して0ではない。しかし、このとき透過率の分母には双曲線関数が現れるので、障壁の高さが大きいと透過率は極めて小さくなる。

量子力学Ⅱ(第2版) 朝永振一郎 みすず書房 p105



9.9 障壁に左から入ってくる粒子は振動する波動関数を持つ。しかし、障壁の内部では $E < V$ であれば振動は存在しない。もし、障壁がそんなに厚くなければ、壁の反対側における振幅はゼロではなく、再び振動が始まる。

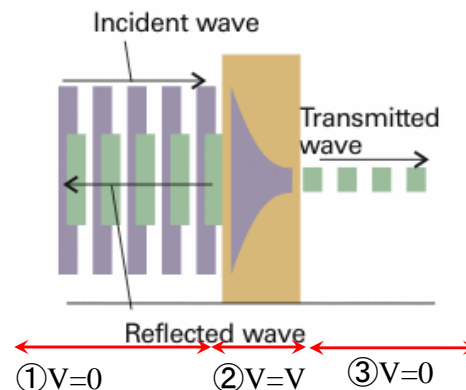


図9・10 粒子が左から障壁に入射する際の反射波、障壁の中を減衰しながら伝播する波、障壁を通り抜けた透過波。

領域①  $\Psi_1 = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad k\hbar = \sqrt{2mE}$

領域②  $\Psi_2 = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} \quad \kappa\hbar = \sqrt{2m(V-E)}$

領域③  $\Psi_3 = A'e^{ikx} + B'e^{-ikx} \quad k\hbar = \sqrt{2mE}$

波動関数は連続でなければならない。  
したがって、

$$\psi_1(0) = \psi_2(0),$$

$$A + B = C + D$$

$$\psi_2(L) = \psi_3(L),$$

$$\begin{aligned} Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} &= A'e^{ikL} + B'e^{-ikL} \\ &= A'e^{ikL} \end{aligned}$$

領域③で右から左へ運動する粒子はないので、 $B'=0$ である。

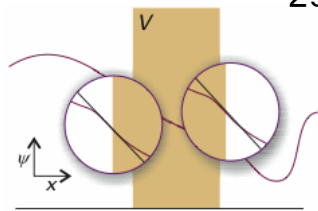


図12・11 波動関数とその勾配(導関数)は障壁の縁で連続でなければならない。

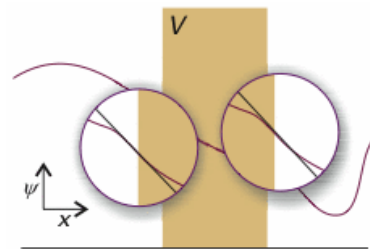


図9・11 波動関数とその勾配(導関数)は障壁の縁で連続でなければならない。

$$\psi'_1(0) = \psi'_2(0),$$

$$ikA - ikB = \kappa C - \kappa D$$

$$\psi'_2(0) = \psi'_3(0),$$

$$\begin{aligned} \kappa Ce^{\kappa x} - \kappa De^{-\kappa x} &= ikA'e^{ikL} - ikB'e^{-ikL} \\ &= ikA'e^{ikL} \end{aligned}$$

未知数は  $A, B, C, D, A'$  の5つ、方程式は4つだが比  $\left| \frac{A'}{A} \right|$  は求まる。

$$T = \left| \frac{A'}{A} \right|^2 \cong \frac{16E}{V} \left( 1 - \frac{E}{V} \right) \exp \left\{ -\frac{2L\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar} \right\} \quad (27)$$

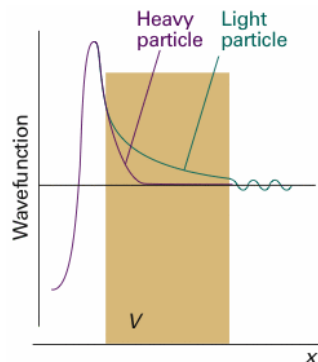


図9・13 障壁の内部では重い粒子の波動関数は速く減衰する。

透過確率  $T$  は障壁の厚さ  $L$  と  $m^{1/2}$  に対して指数関数的に減衰する。

- (1) 障壁が薄いほど、
  - (2) 粒子の質量が小さいほど、
- 粒子はトンネルしやすい。

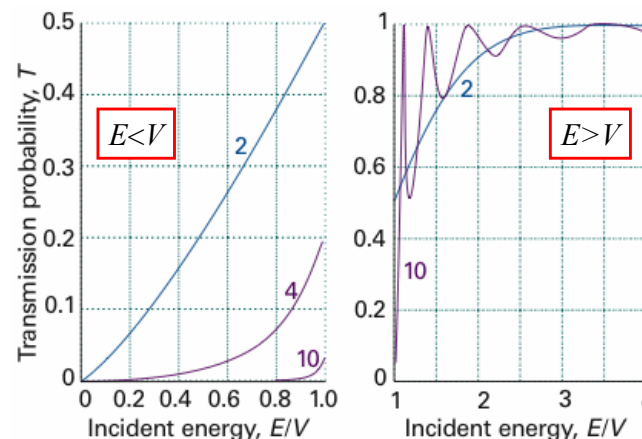
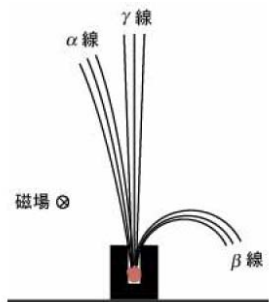


図9・2 障壁を透過する遷移確率。横軸は入射粒子のエネルギーを障壁の高さの倍数で表わしてある。各曲線は  $L\sqrt{2mV}/\hbar$  の値でラベルしてある。左側のグラフは  $E < V$ 、右側は  $E > V$  である。  $E < V$  では古典的には  $T$  は0になるはずであるが、 $T > 0$  となっている。一方、  $E > V$  では、古典的には  $T$  は1であるはずであるが、 $T < 1$  となっている。



放射性壊変には、 $\alpha$ 壊変、 $\beta$ 壊変、 $\gamma$ 壊変の3種類があり、それぞれ $\alpha$ 線( $\alpha$ 粒子)、 $\beta$ 線(電子線)、 $\gamma$ 線(波長の短い電磁波)を放出する。

$\alpha$ 粒子は、ヘリウムの原子核であり、陽子2つと中性子2つとからなる重粒子である。

ガモフ(ロシア, アメリカ:1904 - 68)は元素の $\alpha$ 崩壊がトンネル効果でうまく説明できることを見出した(1928)。これが量子力学の成功の有力な証拠の1つとなった。

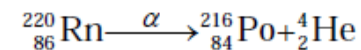
[高田健次郎九大名誉教授 ミクロの世界 - その1 - (原子の世界の謎) ]

[http://www2.kutl.kyushu-u.ac.jp/seminar/MicroWorld2/2Part1/2P17/alpha\\_decay.htm](http://www2.kutl.kyushu-u.ac.jp/seminar/MicroWorld2/2Part1/2P17/alpha_decay.htm)

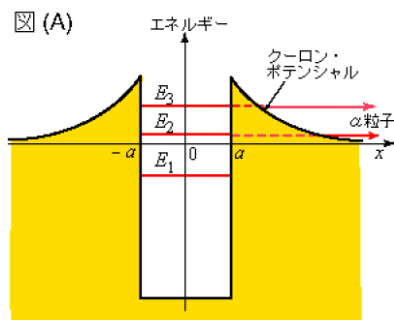
## トンネル現象の例

### (1) $\alpha$ 壊変

質量数Aが大きい核種の多くのは過剰の質量を $\alpha$ 粒子の形で放射しようとする傾向がある。



親核種	Z	N	A
娘核種	Z - 2	N - 2	A - 4
$\alpha$ 粒子	2	2	4



$\alpha$ 粒子に働く力のポテンシャル  
- (負)のエネルギーの状態にある $\alpha$ 粒子は原子核外に出られませんが、  
+ (正)のエネルギーの状態にある $\alpha$ 粒子はトンネル効果により少しずつ原子核外に放射されます。

ガモフ(ロシア, アメリカ:1904 - 68)は元素の $\alpha$ 崩壊がトンネル効果でうまく説明できることを見出した(1928)。これが量子力学の成功の有力な証拠の1つとなった。

[高田健次郎九大名誉教授 ミクロの世界 - その1 - (原子の世界の謎) ]

[http://www2.kutl.kyushu-u.ac.jp/seminar/MicroWorld2/2Part1/2P17/alpha\\_decay.htm](http://www2.kutl.kyushu-u.ac.jp/seminar/MicroWorld2/2Part1/2P17/alpha_decay.htm)

## トンネル現象の例

### (2) アンモニア分子, $\text{NH}_3$ , の反転運動

N原子は、H原子の作る三角形の両側に同じ確率で存在している。これは、N原子がH原子の作るポテンシャル障壁をトンネル効果により通り抜けるためである。

### (3) 水素結合系におけるプロトン移動

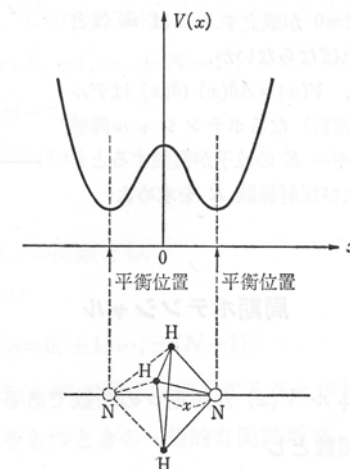
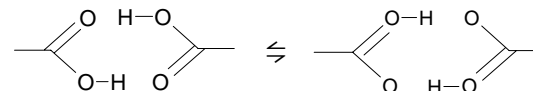
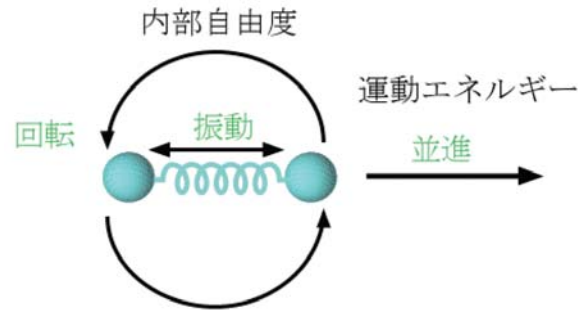


図 4.9 アンモニア分子におけるN原子の位置に関するポテンシャル

9章「量子論:手法と応用」では、分子全体の運動エネルギー「並進」と、分子の内部エネルギーである「振動」および「回転」を量子力学的に取り扱うことによって、波動関数とそのエネルギーを導く。この過程で自然に量子化が現れてくる。これらの波動関数は、水素原子の波動関数に現れる。

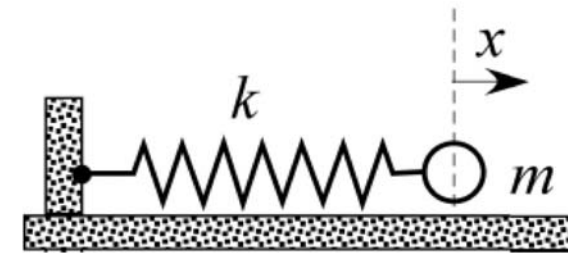


○振動運動

粒子が、その変位に比例する復元力、

$$F = -kx$$

を受けると、調和振動(harmonic motion)を行う。バネをxだけ伸ばすと、伸ばした長さに比例してバネが縮まろうとする力が働く。kは力の定数である。



調和振動子

力FはポテンシャルエネルギーVと、次の関係がある。

$$F = -\frac{dV}{dx}$$

したがって、調和運動の力FはポテンシャルエネルギーV、

$$V = \frac{1}{2}kx^2$$

に相当する。

シュレディンガー方程式は次のように書ける。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\Psi = E\Psi \quad (9\cdot24)$$

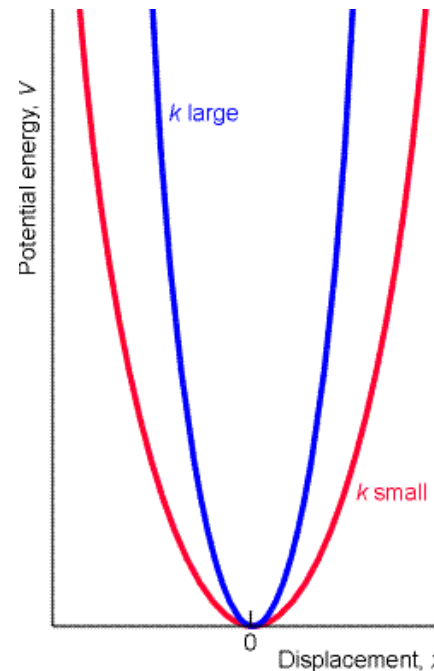


図13.27

調和振動子の放物線ポテンシャルエネルギー

$$V = 1/2 kx^2 .$$

ここで、xは平衡位置からの変位である。曲線の狭さは力の定数kに依存している。kが大きいと、同じ変位を起こさせるのに大きな力を加えなければならない(強いバネ)。



## 9・4 エネルギー準位 9・5 波動関数

調和振動子のシュレディンガー方程式は、良く知られた微分方程式であり、その解は、

$$\Psi_v(x) = N_v H_v(y) e^{-\frac{y^2}{2}}$$

ここで、

$$y = \frac{x}{\alpha}, \quad \alpha = \left( \frac{\hbar^2}{mk} \right)^{\frac{1}{4}}$$

$H_v(y)$ はエルミート(Hermite)多項式と呼ばれている。

33

表9・1 エルミート多項式  $H_v(y)$ 

$v$	$H_v$
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$

例えば、 $H_0(y)=1$ であるから、調和振動子の基底状態 ( $v=0$ ) (最低エネルギー状態) の波動関数は次式。

$$\Psi_0(x) = N_0 e^{-\frac{y^2}{2}} = N_0 e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}}$$

34

302

## コメント9・2

エルミート多項式  $H_v(y)$  は、次の微分方程式(1)の解である。また、これは漸化式(2)を満足する。ここでダッシュ(′)は微分を表す。

$$H_v'' - 2yH_v' + 2vH_v = 0 \quad (1)$$

$$H_{v+1} = 2yH_v - 2vH_{v-1} \quad (2)$$

次の積分は重要である。

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_{v'} H_v e^{-y^2} dy = \begin{cases} 0 & v' \neq v \text{ のとき} \\ \pi^{1/2} 2^v v! & v' = v \text{ のとき} \end{cases}$$

35

303

## 例題9・3 調和振動子の波動関数の規格化

規格化されていない波動関数は

$$\Psi_v = H_v(y) e^{-y^2/2}$$

である。コメント9・2に与えられている積分から、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_v^* \Psi_v dx = \alpha \int_{-\infty}^{\infty} H_v^2 e^{-y^2} dy = \alpha \pi^{1/2} 2^v v!$$

となる。ただし、 $v! = v(v-1)(v-2) \cdots 1$  である。したがって、

$$N_v = \frac{1}{(\alpha \pi^{1/2} 2^v v!)^{1/2}}$$

である。

36

許されるエネルギー準位は

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega, \quad \omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots$$

である。隣り合う準位の間隔は

$$E_{v+1} - E_v = \hbar \omega$$

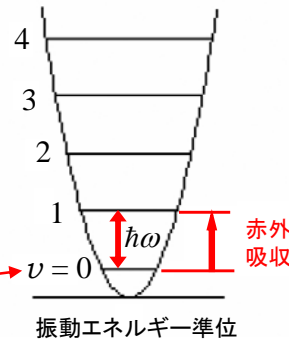
となり、すべての  $v$  に対して同じである。

$v$  の許される最小値は 0 であるから、

調和振動子は **零点エネルギー**

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$$

を持つ。



- ① 振動エネルギー準位間隔は  $\hbar \omega$  であり、一定である。
- ② 最低エネルギーは  $(1/2) \hbar \omega$  であり、ゼロ点エネルギーがある。

## 二原子分子の調和振動子モデル

モデル: 分子 = ばねでつながった原子

$r$ : 核間距離、 $r_e$ : 平衡核間距離

$x$ : 変位 ( $x = r - r_e$ )、 $k_f$ : ばね定数

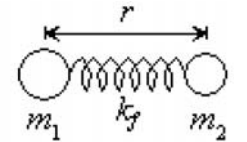


図 2.1 調和振動子モデル

ポテンシャルエネルギー  $V(x) = \frac{1}{2} k_f x^2$

古典運動方程式  $\mu \frac{d^2 x}{dt^2} = -k_f x$

$\mu$ : 換算質量 ( $m_1, m_2$ : 原子 1, 2 の質量)

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

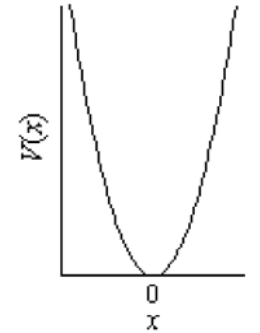


図 2.2 ポテンシャル 38

振動数

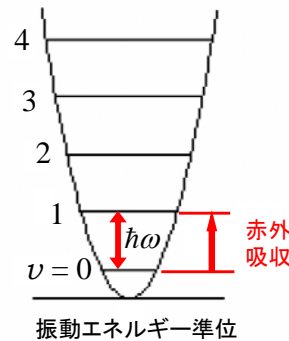
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_f}{\mu}}$$

エネルギー準位

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h \nu, \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots$$

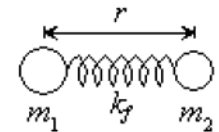
二原子分子の赤外吸収,  $\text{cm}^{-1}$  ( $\mu\text{m}$ )

HCl	2886 (3.47)
NO	1876 (5.33)
CO	2143 (4.67)



ばね定数  $k_f$  [ $\text{N m}^{-1}$ ] と結合次数, 結合解離エネルギー  $D$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]

	$k_f$	結合次数	$D$
HBr	384	1	366
Cl <sub>2</sub>	318	1	243
O <sub>2</sub>	1139	2	498
NO	1548	2.5	632
CO	1855	3	1076
N <sub>2</sub>	2241	3	945



ばね定数が大きいほど、堅いばねである。三重結合を持つ  $\text{N}_2$  の  $k_f$  は大きい。一方、塩素分子の単結合は  $k_f$  が小さく柔らかい結合である。

## 数値例9・3 分子振動の吸収振動数の計算

代表的なX-H型の化学結合の力の定数は $500\text{Nm}^{-1}$ くらいである。プロトンの質量はほぼ $1.7 \times 10^{-27}\text{kg}$ であるから(電子の質量は無視できる)

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} = \sqrt{\frac{500 \text{ kgms}^{-2}\text{m}^{-1}}{1.7 \times 10^{-27} \text{ kg}}} = 5.4 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

となり、隣接準位間の間隔  $\Delta E$ は

$$\begin{aligned} \Delta E &= \hbar\omega = 1.05 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 5.4 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \\ &= 5.7 \times 10^{-20} \text{ J} \\ &= \frac{5.7 \times 10^{-20} \text{ J}}{1.60 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1}} = 0.36 \text{ eV} \end{aligned}$$

1モルあたりにすると、

$$\Delta E = \hbar\omega = 5.7 \times 10^{-20} \text{ J} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 34 \text{ kJmol}^{-1}$$

41

結合の振動を一つの準位から直ぐ上の準位に励起するには、振動数  $\nu$ が

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{5.7 \times 10^{-20} \text{ J}}{6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}} = 8.6 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

したがって、波長  $\lambda$ が

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}}{8.6 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}} = 3.5 \times 10^{-6} \text{ m} = 3.5 \mu\text{m}$$

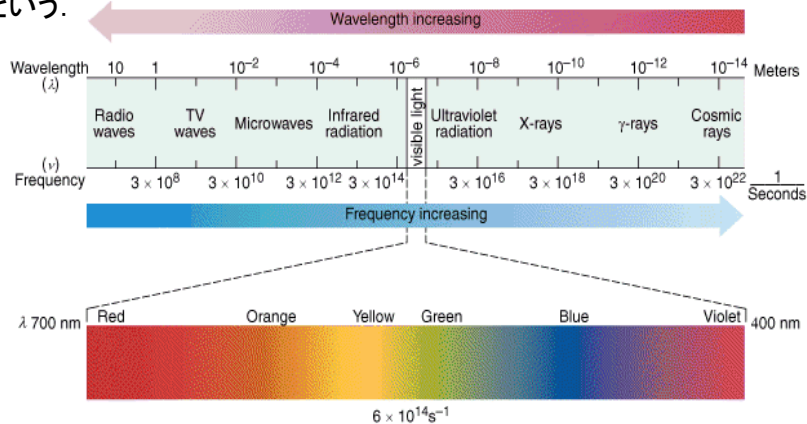
の電磁波が必要となる。だから、分子の隣接振動エネルギー準位間の遷移は赤外線で刺激され、あるいは赤外線を放出することになる。

赤外線あるいは遠赤外線は、ヒトの目には感じられないが物質の振動エネルギー準位を励起させるので、暖かく感じる。

42

## 電磁波スペクトル

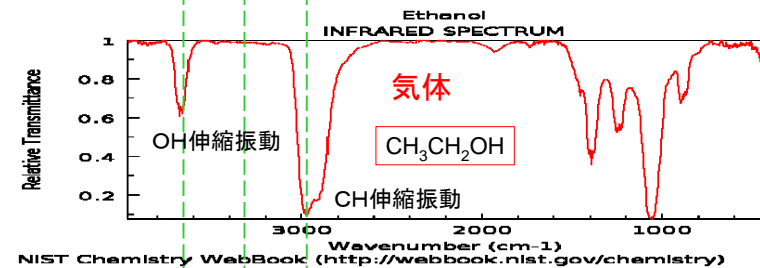
電磁波は、波長の短い、宇宙線、 $\gamma$ 線から、波長の長いマイクロ波、ラジオ波まで広く分布している。可視領域の電磁波を光という。



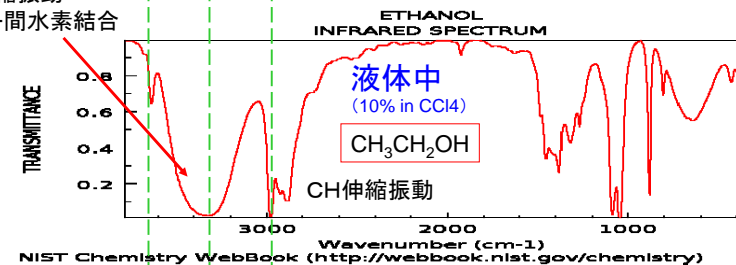
EX

43

同じ分子でも、赤外吸収スペクトルは環境により変化を受ける



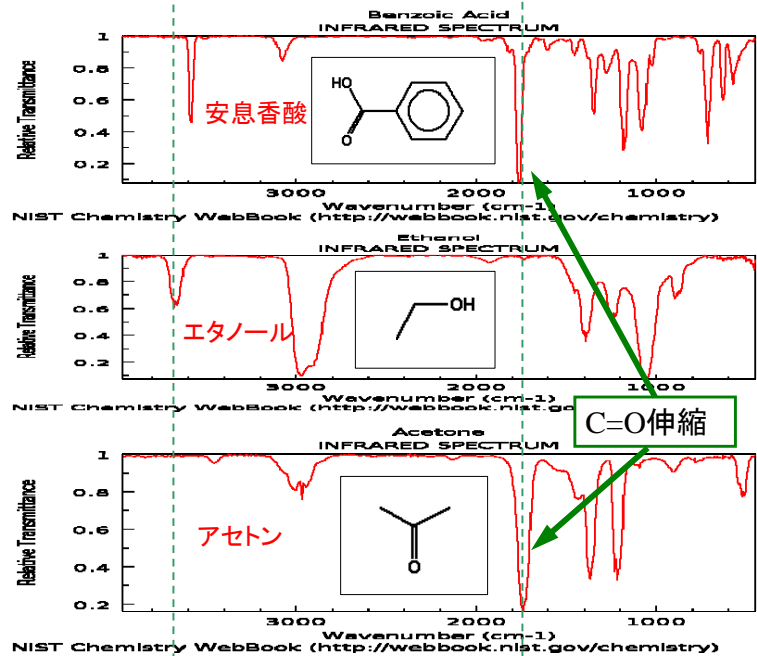
OH伸縮振動  
多分子間水素結合



(米国標準局のホームページ参照)

EX

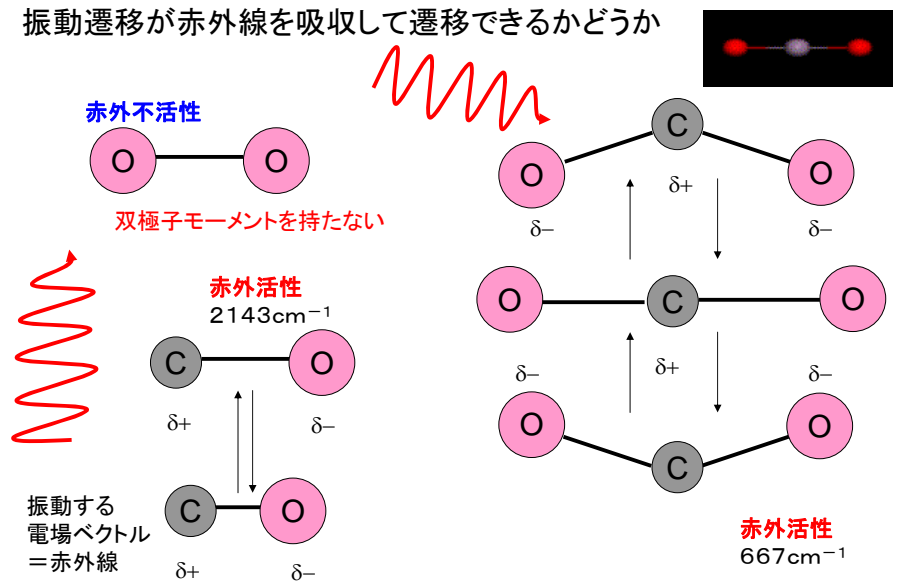
44



EX  
特性吸収帯の重ね合わせで表現できる

13・10選択律

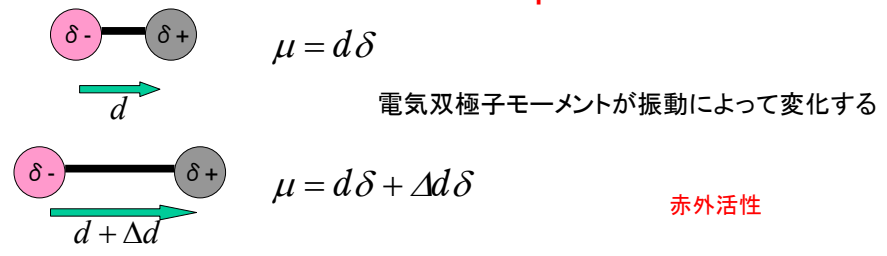
振動遷移が赤外線を吸収して遷移できるかどうか



双極子モーメントがある基準振動により変化すればその基準振動は赤外活性

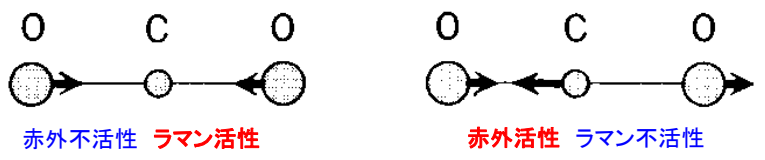
電気双極子モーメント $\mu$ と分極率 $\alpha$

EX



(対称伸縮振動) 振動によって  
ラマン活性: 分極率 $\alpha$ が変化する。  
赤外不活性: 双極子モーメント $\mu$ はない。

(逆対称伸縮振動) 振動によって  
ラマン不活性: 分極率 $\alpha$ は変化する。  
赤外活性: 双極子モーメント $\mu$ が変化する。



選択律の違い—赤外吸収とラマン散乱の使い分け

487

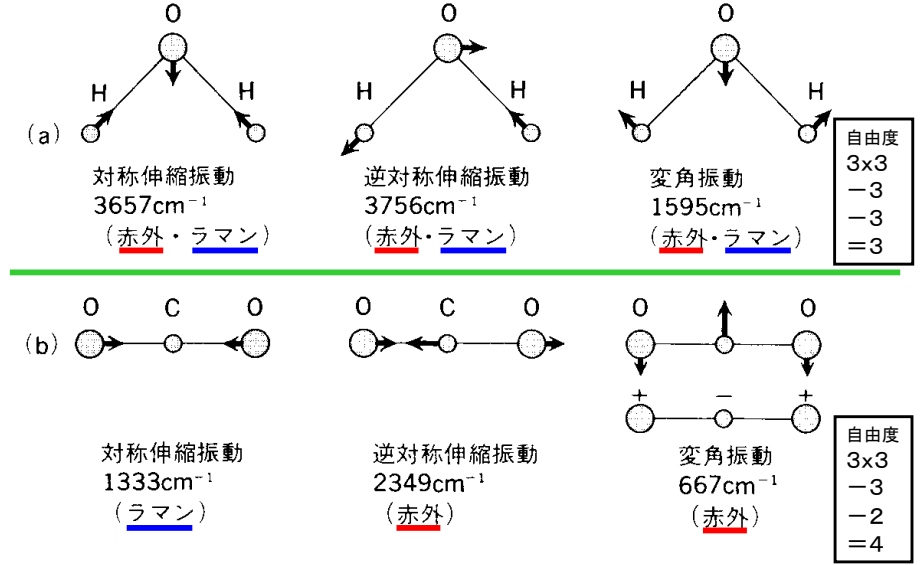
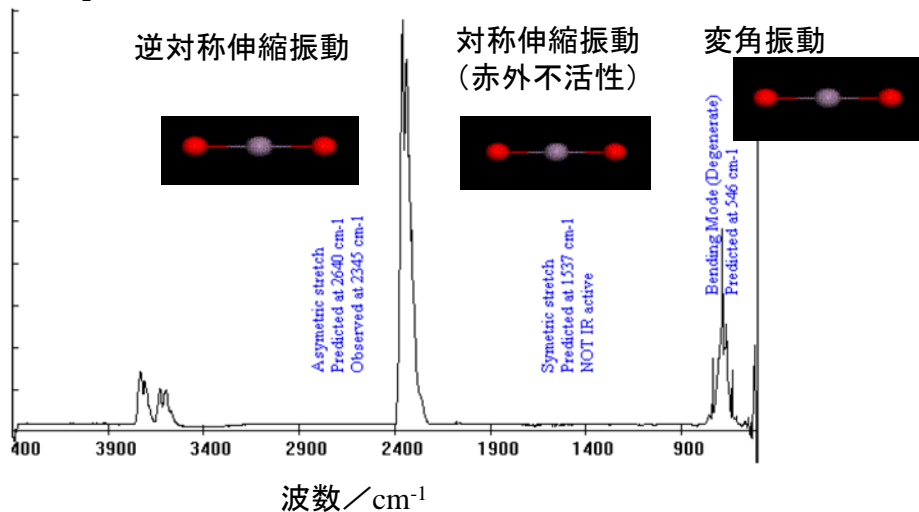


図4・2 水(a)および二酸化炭素(b)の基準振動



変角振動(上と同じだが見る方向が90°異なる)

	半径 $r$	ポテンシャル エネルギー	波動関数 $\psi(r, \theta, \phi)$		
			動径部分 $R_{n,l}(r)$	角度部分 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$	
				$\Theta(\theta)$	$\Phi(\phi)$
平面(円)上の 2次元回転運動	一定	ゼロ			$e^{\pm im_l \phi}$
球面上の 3次元回転運動	一定	ゼロ			
水素原子の 電子の運動	変数	クーロン引力 $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$	$(\frac{r}{n})^l L_{n,l} e^{-\frac{r}{n}}$	$P_l^{ m_l }(\cos \theta)$	

$L_{n,l}$  : ラゲール多項式

$P_l^{|m_l|}(\cos \theta)$  : ルジャンドル多項式

$n = 1, 2, 3, \dots$

$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

$m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$

二原子分子の剛体回転子モデル  
(詳細については「13章分子分光學」参照)

モデル: 分子 = 棒でつながった原子

$m_1, m_2$ : 原子1, 2の質量

二原子分子の慣性モーメント

$$I = \mu r^2$$

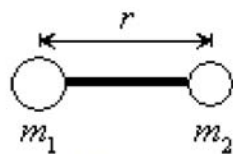


図 3.1 剛体回転子モデル

古典回転エネルギーと角運動量

$$E = \frac{1}{2} I \omega_x^2 + \frac{1}{2} I \omega_y^2 = \frac{J^2}{2I}$$

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 = (I\omega_x)^2 + (I\omega_y)^2$$

直線分子 = 二次元回転子

三次元の回転運動

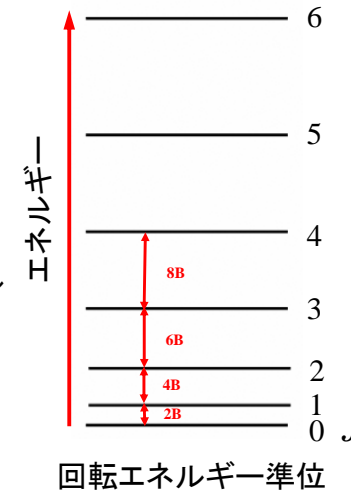
エネルギー準位と多重度

$$E = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I}, \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

多重度  $g_J = 2J + 1$

$J$ の与えられた値に対して、 $m_j$ の許される値が $2J + 1$ 個ある。すなわち、各エネルギー準位の多重度は $2J + 1$ である。

回転エネルギー準位間隔は、 $2B(J+1)$ であり、 $J \rightarrow J+1$ の遷移で $J=0$ のとき $2B$ 、 $J=1$ のとき $4B$ 、 $J=2$ のとき $6B$ である。



- ① 回転エネルギー準位間隔は、 $2B(J+1)$ であり、一定ではない。
- ② 吸収線の間隔は $2B$ であり、一定間隔である。
- ③ 最低エネルギーはゼロであり、ゼロ点エネルギーはない。

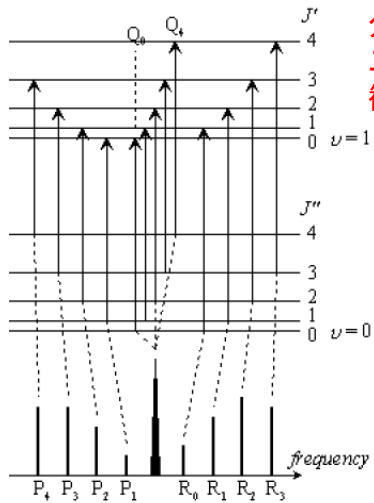
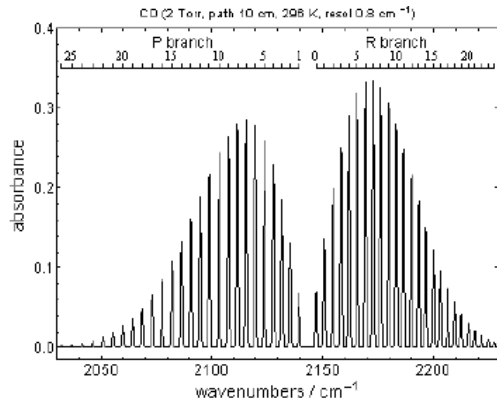


図 3.10 スペクトル枝

二原子分子の振動回転  
エネルギー準位

分子の振動と回転は同時に起こるので、  
二原子分子では振動回転スペクトルが  
観測される。



COの振動回転スペクトル

剛体回転子の問題は、分子の回転スペクトルから、原子  
の質量や結合長を決定するときに応用できる。

$$E_J = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I}, \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

$$\Delta E_{J \leftarrow J-1} = E_J - E_{J-1} = hc2B(J+1)$$

$$\Delta E_{J+1 \leftarrow J} = E_{J+1} - E_J = hc2BJ$$

$$\therefore \Delta(\Delta E) = \Delta E_{J \leftarrow J-1} - \Delta E_{J+1 \leftarrow J} = hc2B$$

$$\Delta(\Delta \tilde{\nu}) = 2B$$

回転定数  $B$

$$hcB = \frac{\hbar^2}{2I}$$

$$\therefore B = \frac{\hbar}{4\pi I}$$

$$\Delta E = h\nu$$

$$\frac{\Delta E}{hc} = \frac{h\nu}{hc} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu}$$

回転スペクトルの吸収線は等間隔(2B)である。

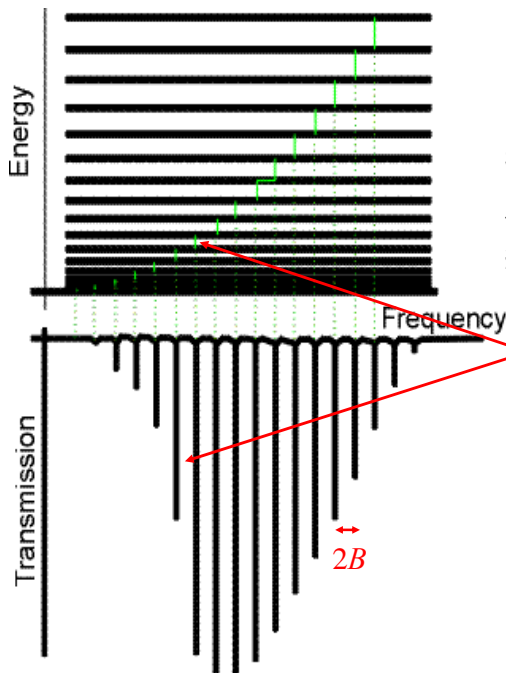


図13・19 直線回転子の  
回転エネルギー準位と、選  
択律  $\Delta J = \pm 1$  によって許さ  
れる遷移, および代表的な  
純回転スペクトル.

エネルギー準位が高くなるに連  
れて、占拠数は指数関数的に  
減少するはずだが途中まで強  
度が増大している。回転準位  
の場合は各準位の多重度は  $2J+1$   
である。高いエネルギー準位  
ほど多重度が増すので、収容  
できる粒子の数は増えるので、吸  
収強度はどこかで極大になり、  
その後は単調に減少する。

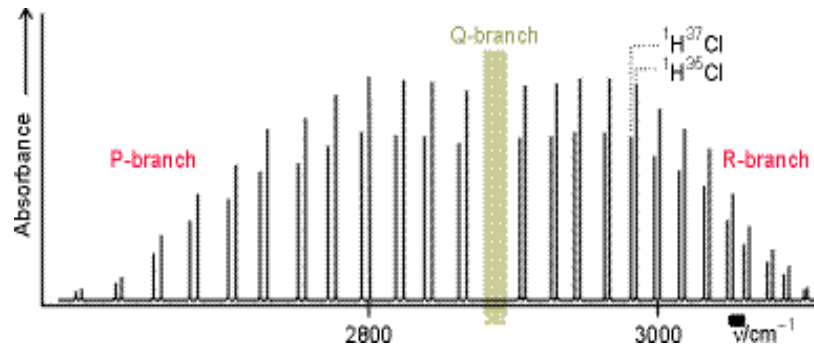


図13・34 HClの高分解能振動回転スペクトル。  $H^{35}Cl$ と $H^{37}Cl$   
の両方が寄与するので(天然存在比は3:1である), 吸収線は対  
になって現れる。

□4 関数  $\Psi$  と  $\Psi^*$  は、 $\int \Psi_n^* \Psi_n d\tau = 0$  であれば、直交している。系の異なるエネルギーに対応する全ての波動関数は直交している。規格化直交関数とは、規格されていて、互いに直交する一組の関数である。

□6 縮退波動関数とは、同じエネルギーに対応する異なる波動関数である。

□7 トンネル現象とは、古典的には禁じられた領域に侵入したり、通り抜けたりすることである。通過強度は、(9・20a)式に与えられている。

□8 調和運動とは、変位に比例する復元力、 $F=-kx$ の存在のもとでの運動である。ここで、 $k$ は力の定数である。その結果、 $V=(1/2)kx^2$ となる。

□9 量子力学的な調和振動子の波動関数とエネルギーは、それぞれ(9・28)式と(9・25)式に与えられている。

$$\Psi_v(x) = N_v H_v(y) e^{-\frac{y^2}{2}} \quad y = \frac{x}{\alpha}, \quad \alpha = \left( \frac{\hbar^2}{mk} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (9 \cdot 28)$$

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad \omega = \left( \frac{k}{m} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (9 \cdot 25)$$

5月16日, 学生番号, 氏名

(1) 量子力学的な調和振動子の振動運動のエネルギーを示し、エネルギー準位間隔, 吸収線の間隔, 最低エネルギーなどの特徴を説明せよ。

(2) 三次元の回転運動のエネルギー準位と多重度を示し、エネルギー準位間隔, 吸収線の間隔, 最低エネルギーなどの特徴を説明せよ。

(3) 本日の授業についての意見, 感想, 苦情, 改善提案などを書いてください。