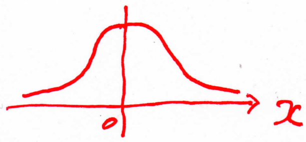
構造物理化学 I

2022-02-01 ①

R1286

調和振動子の波動関数

ガウス関数



$$\psi_v(x) = N_v \underline{H_v(\alpha^{1/2} x)} e^{-\alpha x^2/2}$$

(5.35)

エルミート多項式

(表5.2, p.198)

章末5.24

$$\frac{dH_v(\xi)}{d\xi} = 2\xi H_v(\xi) - H_{v+1}(\xi)$$

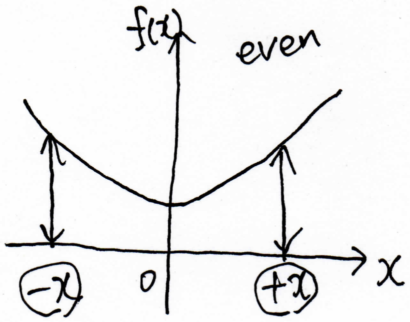
recursion formula

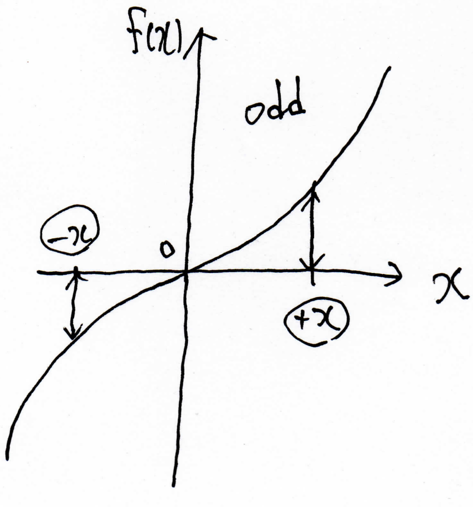
$$H_{v+1}(\xi) - 2\xi H_v(\xi) + 2v H_{v-1}(\xi) = 0$$

$$\frac{dH_v(\xi)}{d\xi} = 2v H_{v-1}(\xi)$$

エルミート多項式は 偶関数 または 奇関数

$$\begin{cases} f(x) = f(-x) & \text{偶関数 even} \\ f(x) = -f(-x) & \text{奇 odd} \end{cases}$$





$H_0(\xi) = 1\xi^0$ $\qquad$ $H_1(\xi) = 2\xi^1$

$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2\xi^0$ $\qquad$ $H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$

$H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12$ $\qquad$ $H_5(\xi) = 32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi$

even $\qquad$ odd

調和振動子の波動関数は互いに直交している

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^*(x)\, \psi_{v'}(x)\, dx = 0 \quad (v \neq v')$$

v・v'が偶−奇の組み合わせ → 積分はゼロ

・偶−偶 / 奇−奇 } − 計算するとゼロ

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^* \hat{x} \psi_v \, dx = \int \psi_v^* x \psi_v \, dx$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} (\psi_v)^2 x \, dx$$

$(偶 \text{ or } 奇)^2 \to 偶$, $x \to 奇$ } 被積分関数は奇

$$= 0$$

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^* \left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right) \psi_v \, dx = 0$$

e — o

o — e } 奇

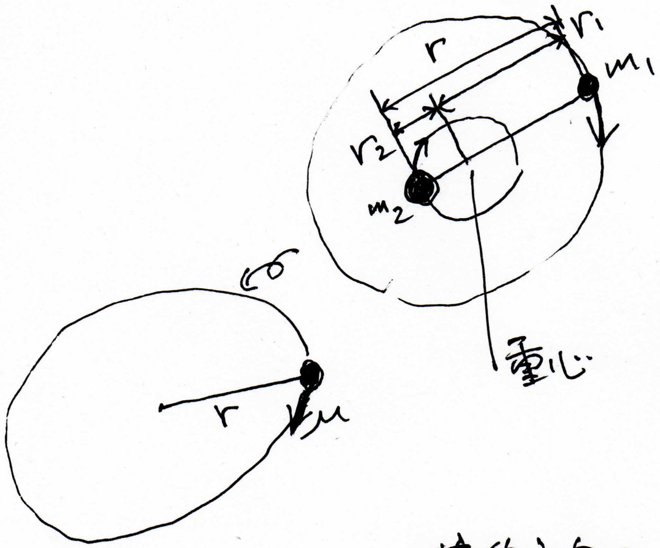
量子化学では積分がzeroかnon-zeroかが重要になることがある

・波動関数の重なり …… 化学結合

・遷移確率 …… 許容・禁制

剛体回転子

回転する二原子分子



$r = r_1 + r_2$

回転数：ν_{rot}

・結合より r を固定して考える

・現実の分子は回転しながらでも振動している
↳ 振幅が小さいならば結合長を固定しても良い近似だろう

・2つの質点の（接線方向の）速度

$$\begin{cases} v_1 = 2\pi r_1 \nu_{rot} = r_1 \omega \\ v_2 = 2\pi r_2 \nu_{rot} = r_2 \omega \end{cases}$$

ω：角速度

↓

剛体回転子のエネルギーは

$$K = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2$$

$$= \frac{1}{2} \underbrace{(m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2)}_{\text{慣性モーメント}, I} \omega^2 = \frac{1}{2} I \omega^2$$

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$
$$= \cdots$$
$$= \mu r^2$$

換算質量 μ

（$\because m_1 r_1 = m_2 r_2$，問題5.29）

2個の質点が共通重心のまわりを回転
⇒ 1個の質点 μ が r の位置で回転　1体問題

角運動量・運動エネルギー

$$L = I\omega \quad (5.46)$$

$$K = \frac{L^2}{2I} \quad (5.47)$$

ポテンシャルエネルギーは… ゼロ
（もしポテンシャルエネルギーがあれば、力を受けていることになる）

ハミルトン演算子は、

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{K} + \underbrace{\hat{V}}_{\text{zero}}$$

$$= \frac{1}{2I}\hat{L}^2$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 \quad (r\text{は一定}) \quad (5.48)$$

∇^2 ラプラス演算子

極座標系を使うとべんり

$$\nabla^2 = \cancel{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)_{\theta,\phi}} + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)_{r,\phi} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)_{r,\theta} \quad (5.49)$$

剛体回転子では r は一定 → r で偏微分 → zero

ハミルトニアンは

$$\hat{\mathcal{H}} = -\cancel{\frac{\hbar^2}{2I}}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\underbrace{\mu r^2}_{I}}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\right] \quad (5.51)$$

シュレーディンガー方程式は、

$$\cancel{\hat{\mathcal{H}}\psi(\theta,\phi) = E\psi(\theta,\phi)}$$

$$\hat{\mathcal{H}}\,Y(\theta,\phi) = E\,Y(\theta,\phi)$$

剛体回転子の波動関数
↪ 球面調和関数
↓
水素原子の波動関数
s, p, d, f オービタル

シュレーディンガー方程式を整理すると
(5.55)

$$\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right) + \frac{\partial^2 Y(\theta,\phi)}{\partial\phi^2} + \beta\sin^2\theta\, Y(\theta,\phi) = 0$$

ただし、$\beta = \dfrac{2IE}{\hbar^2}$

(5.55)を解くと、意味のある解となるためには、

$$\beta = J(J+1) \qquad (J = 0, 1, 2, 3, \cdots)$$

↑量子数

$$\therefore\ E_J = \frac{\hbar^2}{2I}J(J+1) \qquad (J = 0, 1, 2, \cdots) \qquad (5.57)$$

- エネルギーは量子化されている!
- 各エネルギー準位は $g_J = 2J+1$ の縮重度をもつ

回転スペクトル

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \qquad (5.57)$$

選択律は $\Delta J = \pm 1$ なので、

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J \quad (= h\nu)$$

$$= \cdots$$

$$= \frac{\hbar^2}{I}(J+1) = \frac{h^2}{4\pi^2 I}(J+1) \quad (= h\nu) \qquad (5.59)$$

典型的な二原子分子では

$\mu \sim 10^{-25} - 10^{-26}$ kg $\rightarrow I \sim 10^{-45} - 10^{-46}$ kgm^2

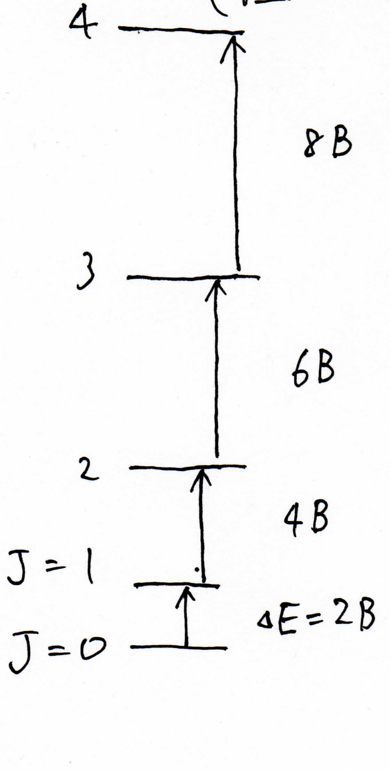
$r \sim 10^{-10}$ m

仮に $I = 5 \times 10^{-46}$ kgm^2 とすると

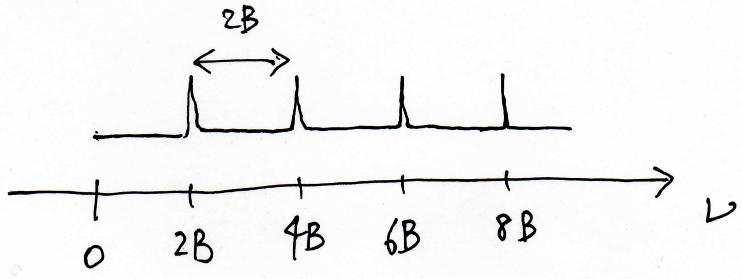
(5.59)より $\nu = 3.3 \times 10^{10}$ Hz … マイクロ波

$= 33$ GHz

エネルギー準位は
（図 5.10, p.191）



$$B = \frac{h}{8\pi^2 I}$$



$2B \rightarrow I \rightarrow r$
結合きょり

$\boxed{\text{例 } 5.7}$

$^1H^{35}Cl$ のマイクロ波スペクトルの間隔 B

$$2B = 6.26 \times 10^{11}\ Hz$$

$$2B = \frac{h}{4\pi^2 I} = 6.26 \times 10^{11}\ Hz$$

$$\therefore\ I = \frac{h}{4\pi^2 (6.26 \times 10^{11}\ Hz)} = 2.681155 \times 10^{-47}\ kg\ m^2$$

$$I = \mu r^2$$

$$\therefore\ r^2 = \frac{I}{\mu} = 2.68 \times 10^{-47}\ kg\ m^2 \cdot \frac{(1.01 + 35.0)\ amu}{1.01\ amu \times 35.0\ amu} \times m_u$$

$$= 1.644\sim \times 10^{-20}\ m^2$$

$$\therefore\ r = 1.282488 \times 10^{-10}\ m$$

$$= 1.282\ \text{Å} = 128.2\ pm$$

原子質量単位
$1.660539 \times 10^{-27}\ kg/amu$