

構造物理化学 I (20210202) M: 以下は宮本のコメント

17s2025: ラプラス演算子の円筒座標系はどんな時に使うのでしょうか M: 本気か? // 必要な時や、それが適切な時に使うのでは?

18s2003: 今回の剛体回転子は二原子分子の回転について考えましたが、実際の分子には伸縮や振動の要素も加わると思います。これらは考慮しなくてもいいのでしょうか? もし考慮するとしたら ΔE などにはどのように変化しますか? M: 19s2011 参照 // 振動と回転を総合した状態については、教科書 13 章や参考書をよく読めばいいのでは? ボルン・オッペンハイマー近似と言ってみるテスト。

18s2006: 換算質量は、調和振動子や剛体回転子の問題に限らずよく使われるのですか? M: 統計を取ったことがないので、私は知りません。調べて分かったら、教えてくださいネ

18s2014: デカルト座標系でも剛体回転子を解くことは可能ですか M: 自分で解いてみればいいのでは?

18s2045: 異なる座標体系に対応するラプラシアンを作用させると、計算の煩雑さを考慮しないものとする、計算することは可能か。 M: 自分で計算してみれば分かるのでは?

18s2046: 物体が光を放つ蛍光は遷移確率が高いすなわち励起する粒子が多ければ多いほど強い光を放つということなのか M: ここで考えるのは、励起状態から基底状態への遷移確率が問題になる。さらに蛍光を発して遷移する輻射遷移と、発光せずに遷移する無輻射遷移があり、強く発光するためには後者の割合が小さいことが重要になる。教科書 15 章や参考書も参照。

19s2003: 剛体回転子で、回転の軌跡が楕円の場合どうなるか。 M: 剛体回転子とは何か? 定義を確認すればいいのでは? 剛体回転子モデルの本質は何か? // 20s2042 も参照

19s2004: 剛体回転子とはどのようなものかイメージしにくいのですが、身近なものでいうと何にあたりますか? M: 剛体回転子の定義を再確認する必要がある? モデルと現実の分子とを区別できていない?

19s2011: 剛体回転子の補正項はどのようにして求められるのか M: 必要なら回転運動について補正すると講義でも説明したのに理解されていないようで残念。// 教科書 13 章や参考書をよく読めばいいのでは?

19s2012: E_j は量子数が 0 のとき値が 0 になりますが剛体回転子は停止することがあるのですか。ゼロ点エネルギーが 0 になることはあるんですか。 M: 自分で考えて分からないのはなぜか? // 全エネルギーがゼロの時の運動エネルギーはいくらか? // ゼロ点エネルギーとは何か?

19s2013: 赤外線スペクトルは調和振動子、マイクロ波領域でのスペクトルスペクトルは剛体回転子で説明することができるとありますが、紫外線スペクトル等、他の周波数領域でのスペクトルは調和振動子や剛体回転子などのモデルを使って説明できるのですか M: なぜ“赤外線スペクトルは調和振動子”で“マイクロ波領域でのスペクトルは剛体回転子”なのだろうか? // 紫外線や他の周波数領域と、赤外線やマイクロ波は何が違うのか?

19s2017: 偏微分の連鎖規則とはどのようなものですか? M: 物理数学の参考書や「理工系の数学」の教科書などを参照すればいいのでは?

19s2018: 今回二原子分子で剛体回転子をやりましたが、中心原子が動かないと仮定すれば三原子分子にも適用できると思ったのですがどうでしょうか? M: 19s2003 のコメント参照。自分で考えてみれば分かるのでは?

19s2022: 奇関数と掛けると偶関数になるような式や関数は存在するのでしょうか。 M: 自分で考えて分からないのはなぜか? // 定義に基づいて考えればいいだけでは?

19s2024: 教科書 p.187 に二原子分子の結合長が固定されていると考えるのもよい近似である。とあるが、“のも”と述べているのは他に近似により仮定されている箇所があるということか。あるならば、どこなのか。 M: 勘違いの予感、国語力不足か? // 原文は“Even though a diatomic molecule vibrates as it rotates, the vibrational amplitude is small compared with the bond length, so considering the bond length fixed is a good approximation (see Problem 5-22).”なので、敢えて言えば“のも”よりも“のは”の方が良さそうですが、目くじらを立てるほどの誤訳ではなさそう。

19s2026: 剛体回転子の考え方をういて二酸化炭素のような直線構造をもつ三原子分子についても考えることができますか? M: 19s2018 参照

19s2043: 禁制の遷移が起こる時の要因として分子の形が歪む以外にどのような要因が考えられるか M: 基本的には波動関数の混合があれば禁制遷移が観測される可能性がある。考えている量子数が状態を表す良い量子数・完璧な量子数になっていないということ。// 分子の構造のひずみは対称性の低下だし、他にもスピン軌道相互作用などによるスピン状態の混合とかもある。

19s2045: エルミート多項式が複数の書き方で表されるのは何故ですか? M: 別に。一つの関係式しかあり得ないとする根拠があるのか? 複数の関係式を考えては、ナゼいけないのか?

19s2049: 2 原子分子の場合調和振動子と剛体振動子で十分に近似できるが、多原子だと何をさらに考えて、どのようなモデルについて考えればよいか。 M: どうして 2 原子分子の時に用いた考え方・モデルを捨てなければいけないのか? // 教科書 13 章や参考書をよく読めばいいのでは?

19s2050: 同位体では剛体回転子のエネルギー順位や振動にどれくらいの差が出ますか。 M: 自分で計算してみれば分かるのでは?

19s2051: エルミート多項式の一般項を簡単に表す方法はありますか? M: 19s2017 のコメント参照

19s2052: エディントン時間は時間が一方向にしか進まないことを熱力学の観点から説明したが、量子力学の観点から考えるとこれと異なる結果は得られるのだろうか? M: 自分で考えたり、専門の本を読んで調べてみればいいのでは?

20s2001: 剛体回転子は三次元で回転することはありますか? M: 本気か? 教科書や参考書の説明をよく読めば分かるのでは?

20s2002: 月が地球の周りを回っているのではなく正確には重心を中心に互いに回っていると言っていますが、なぜ月が地球の周りを回っていると言われていたのか M: あなたも言いませんか? // 20s2051 参照

20s2003: 二原子分子は振動していますが、そのことを考えると剛体回転子のエネルギー準位はどのようなのですか? M: まずは振動の周波数と回転の周波数を比較して、次に教科書 13 章や参考書を読めばいいのでは? // 18s2003 も参照

20s2004: 量子力学的な剛体回転子は、微弱な風ならば影響受けず、回転速度が変化しないということでしょうか。 M: 本気か? 二原子分子に対して風とは何か? // “モデル”の意味を理解していないようで残念。

20s2005: 豆まきをしていてふと思ったのですがトンネル効果によって豆が壁をすり抜ける確率もゼロではないということでしょうか。また、どうしたらすり抜ける確率を上げることができますか? M: 自分で判断できないのはなぜか? // 章末問題 4.35~4.37 や参考書を読んでよく考えればいいのでは?

20s2006: 剛体回転子のハミルトン演算子に外力が存在しないのは何故ですか? M: 外力とは、具体的に何によるどんな力を想定しているか? // あなたはここでどんな系を考えているのか? // 剛体

回転子では、何のどんな状況をモデル化しているか？

20s2007: 「エネルギーの固有値が縮退していない」とはなんのエネルギーですか **M:** どこに書かれているどんな系の話か？

20s2008: 電子レンジで食品を加熱できるのはマイクロ波によって水分子を振動させているからであると知りました。この水分子はどの種類（対称伸縮など）の振動をしていますか。また、電子レンジで加熱中の水分子は種類だけの振動でなく何種類かの振動を行うことはできますか？ **M:** 一般の分子内振動運動が、その分子の単一の基準振動である必然性はあるのか？ // 楽器の音（振動）は、単純な正弦波なのか？ // 分子内の原子の平衡位置からの微小変位について、原子間で示し合わせて（とある基準振動になるように）特定の方向に動く、という振舞いをするだろうか？

20s2009: 直線形の剛体回転子は式 $5 \cdot 53$ ですが直線形ではない場合の剛体回転子のシュレディンガー方程式はどのようになりますか？ **M:** 教科書 p.551 や参考書を読めばいいのでは？ // 19s2049 も参照

20s2011: そもそも慣性モーメントとは何か？また、慣性モーメントを求めることで何を知ることができるのか？ **M:** 定義を確認すればいいのでは？ // 物理学の基礎を復習する必要があるのでは？

20s2012: ラポルテの禁制についてですが、対称性を持ったものと非対称性を持ったもので遷移が禁制が起こる、起こらないとなるのはなぜでしょうか **M:** 日本語が変てこ。 // 遷移確率を表わす遷移モーメント積分 [遷移確率は遷移モーメントの二乗に比例する] がゼロかゼロでないかの違い。参考書を読んで群論を勉強してください :-)。

20s2013: 二原子分子は剛体回転子モデルで考えられましたが、三原子分子ではどのようなモデルで求められますか？ **M:** 20s2009 参照

20s2015: 教科書 p.189 に『式 (5・55) の解が水素原子の s, p, d, f のオービタルと密接な関係している』とありますが、その次の式 (5・56) の量子数 J は方位量子数を表しているということでしょうか？ // 前々回 (1 月 19 日) の質問への回答ですが、90 頁のブタジエンの自由電子モデルのエネルギー準位図が L 殻 (主量子数 n=2) から M 殻 (主量子数 n=3) への遷移を表しているのだと思ったからなのですが、違いましたか？ **M:** J が何を表わすかは、その文章を読めばいいのでは？ // 角運動量をあらわす量子数という意味では通じるところがあるかもしれないが、シュレーディンガー方程式であついている系は全く違う。 /// 本気か？ “電子殻 (shell)” とは何か？ n 番目の殻に収納可能な電子の数はいくつか？ 副殻の数は？ // シニファンとシニフィエを理解していない？ 同一の文字 n を使うと、その全てが必ず全く同じ意味になるのか？ ならなければいけないのか？

20s2016: 遷移確率を求める積分で用いる関数は一般にどのような式で記述されるのか。 **M:** 基底状態や励起状態などの状態を表す波動関数は、一般にどのような式で記述されるか？

20s2017: 剛体回転子のモデルで遷移を考えると、異核二原子分子と同核二原子分子とでの違いはあるのか？ **M:** 自分で判断できないのはなぜか？ // シュレーディンガー方程式に区別はあるか？ 回転状態を表す波動関数に区別はあるか？

20s2018: 剛体回転子で二原子分子以上の多原子分子を考える場合でも、全ての原子は直線上にあるのでしょうか？ **M:** 本気か？ 正気か？ // 19s2004 の回答参照 20s2009 参照

20s2019: 二原子分子の運動エネルギーを ω から L に変えています ω のままハミルトニアン演算子に入れてもいいのですか？ **M:** 自分で判断できないのはなぜか？ // 数学的に正しい取扱いの範囲内で、数式の変形にどうして制限が課されなければならないのか？ “数学” をツールとして使う意味を理解していないようで残念。

20s2020: 調和振動子のエネルギー固有値が縮退しないのは何故ですか？ **M:** 本気か？ // なぜ縮退

が生じると期待された根拠は何か？ (教科書 p.101 後半参照)

20s2022: 二原子分子で剛体を仮定する場合は、結合長にくらべて振動の振幅が小さいから結合長が固定されているとして考えられると教科書にあります。高温などの場合で振動がおおきくなる場合では、剛体回転子としてあつかえないのでしょうか？ **M:** 自分で判断できないのはなぜか？ // 剛体回転子として扱える理由が成り立つのはどんな時か？ 結合長と比べた振幅の割合はどのくらいか？

20s2023: 式 5.48 の $H=K$ が成り立つのですか？ **M:** 自分で判断できないのはなぜか？ 教科書の記述を理解できないということか？

20s2024: 問題 5・16 で調和振動子同士が直交していることを具体的に求めて証明していますが、他の問題で調和振動子同士が直行していることを使う際は改めて証明をする必要はあるのでしょうか？ **M:** “調和振動子同士が直交 (または直行) している” とは、どういう意味か？ 著しい誤解している予感。または何をやっているのか理解していない予感。 // 必要があると思えばやればいいし (やらなければならないし), 必要ないと思えばやらなければいい (やりたければやってもいいけど) のでは？ // 教科書 4 章もよく復習する必要があるのでは？

20s2025: ラプラス演算子を使った実用例にはどのようなものがあるのか。 **M:** 自分で考えて分らないのはなぜか？ // そこでは、何のために、何を表わすために、ラプラス演算子が使われているか？ // さらに物理学一般について言えば、基礎を復習する必要があるのでは？

20s2026: 遷移確率は積分が 0 か 0 ではないかとおっしゃっていましたが、0 ではない場合、どのように遷移確率を求めるのか。 **M:** 20s2012 参照

20s2027: 二原子分子の回転運動は原子核の周りの電子の運動と関係ありますか？ **M:** 回転運動の周波数を比べてみればいいのでは？ それから、教科書 9 章冒頭や 13 章や参考書を読めばいいのでは？

20s2028: 多原子分子の剛体回転子の求める時二原子分子の時と求め方は変わらないですか **M:** 微妙に誤解の予感。現実の分子に対して剛体回転子を求めたりなどしない。 // 19s2049, 20s2009 参照

20s2029: 古典論の結果を量子論と比較するのは任意の点の質点における存在確率を計算することですか。 **M:** 質問の意味がよくわからない。 // 特定の事項に限って比較しなければいけないという規則があるのか？

20s2030: 同位体のある原子は剛体回転子に影響を与えますか？ **M:** 自分で判断できないのはなぜか？ // 同位体は、原子の何が異なるのか？ それは剛体回転子と無関係な属性か？

20s2031: 偶数、奇数次の項をどちらも含んでいる関数でも偶関数や奇関数と同じ性質を示す関数はありますか。 **M:** 自分で考えて分らないのはなぜか？ // 定義に基づいて考えればいいだけでは？

20s2032: 剛体回転子のハミルトン演算子に外力が存在しないのは何故ですか？ **M:** 20s2006 参照

20s2034: 剛体回転子において零点エネルギーは存在するのか **M:** 自分で判断できないのはなぜか？ 19s2012 参照

20s2035: 回転する二原子分子について、遠心力を考慮しなくてもいいのですか？ **M:** 19s2011 参照

20s2036: 授業の最後に、教科書の式 (5・60) を用いると精密に原子半径が求められると説明していましたが、吸収遷移が起こる振動数が変化しないから、ということであっていますか。 **M:** 著しく勘違いの予感。 // そもそも (5.60) 式を用いても原子半径など求まる訳がない。 // 式を暗記するのではなく、意味を理解することが重要。

20s2038: 遷移がおこるおこらないとは具体的にどのようなことなのでしょう。 **M:** 未だに “遷移” の意味を理解していないということか？

20s2039: 複数の偶関数と奇関数のみの和で表現される関数は偶関数が奇関数になるのでしょうか？

M: 20s2031 参照

20s2040: 調べたところ、遷移モーメントの量子数の変化が $\Delta n = \pm 1$ の場合にのみ光の吸収・放出による振動状態の遷移が起こると出てきたのですが色についての決定も波動関数で表すことができるのですか。 **M:** 自分で調べればいいのでは? // (物質の) 色とは何か?

20s2041: p.190 の縮退度が 1. 3. 5. 7 となることがわかるとあるが、p.102 の時の縮退度計算と違うのはなぜか。 **M:** 本気か? // 考えている系は同じなのか? 状態を表す量子数の由来は?

20s2042: 剛体回転子で、何故 m_1 と m_2 はそれぞれで回転しているのに r が一定となるような回転になるのでしょうか。 **M:** 本気か? // 19s2003 参照

20s2043: 電磁輻射を受けることによって、剛体回転子が隣接した準位間で遷移するとあるのだが、遷移に必要な以上のエネルギーが加えられた場合、余剰なエネルギーは熱や光として放出されるのか。 **M:** 本気か? // ボーアの振動数条件を理解していないようで、残念。

20s2044: 電子について遷移確率を考えた時に、金属と非金属を区別することは可能だと思ったのですが、金属と半導体の区別はどのようにするのですか? **M:** どうして遷移確率から金属と非金属とを区別できるのか?

20s2045*: 授業で、「鉄などの金属イオンは理想的には遷移を起こさず、色を示さないが、実際には溶液中の分子の振動などで弱く遷移が起こり、従って薄い色を示す」という話をされたと思います。では、溶液の温度を上げると熱運動が激しくなり、その効果が大きくなる、つまり色が濃くなるのですか。 **M:** 一般には、分子構造の対称性が低下する方向の分子内振動の振幅の大小にかかわらず、振動によって対称性が低下することには変わりはない。しかし振幅の大小 (振動の量子数) によって振動波動関数が異なるので、積分の値に違いが出る可能性はある。現実の系は複雑なので、それだけで吸収強度が知覚できるほど変化するかは分からない。

20s2046: 剛体回転子では平面上の運動しか考えないのですか。 **M:** 19s2003 参照 // 一般の多原子

分子・一般の剛体の回転運動では、任意の回転軸ではなく、慣性モーメントのテンソルの主値・主軸が系を特徴づける重要な物理量である。対称コマ分子では、対称軸とそれに垂直な軸の二つがユニークな軸で主軸になっている。二原子分子のような直線形の分子では対称軸は原子間の結合軸であるが、その軸周りの回転運動の自由度はないので、結局分子軸に垂直な軸周りの回転運動だけが考慮の対象になる。詳細は教科書 13 章や参考書を参照。

20s2047: 分光学選択律について、積分が 0 であれば遷移は起きず、0 でないならばその値によって遷移の起こり具合が変わってくるとありましたが、積分の値と遷移の起こり具合には比例などの数値的な関係性が見られるのでしょうか? **M:** 20s2012 のコメント参照

20s2048: 吸収遷移を利用したレーザーについて光の強さや色はどのように制御しているのですか。原子や分子の結合長にそくしているのでしょうか。 **M:** “吸収遷移を利用したレーザー” が意味不明

20s2049: 縮退度 g が $2J + 1$ で与えられるのは、どのようにすれば求められますか。 **M:** ルジャンドル方程式の解法について、参考書を読めば分かるのでは? // 結論としては、 J は角運動量をあらわす量子数で、その z 成分の大きさも量子化されていて、 $2J+1$ 通りの値をとる。

20s2050: 遷移が起こるか起こらないかということ、積分の結果がゼロでないかゼロかということが対応しているのはなぜですか? **M:** 20s2012 のコメント参照

20s2051: 地球と月は重心を中心として回転しているのに、地球の周りを月が回っているように捉えられるのは、重心が地球に存在するからですか? **M:** 20s2002 参照 // (ボーアモデルの) 水素原子では、核の周りを電子が回っているようにとらえるが、核-電子系の重心は核に存在するだろうか?

20s2052: 遷移金属を溶解したときに呈色する色と炎色反応の色が違うのはなぜですか? **M:** 本気か? // そもそもあつがっている化学種が違う。// 発色の原理 (吸収と発光) が違う。