光科学 1
第11回

東京理科大学先進工学部 マテリアル創成工学科
曽我 公平

1

第10回のまとめ

- 角運動量Jの回転運動エネルギー

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \; (J = 0, 1, 2, 3, \ldots,)$$

- 項 term
  - 原子や分子のエネルギー準位を**波数単位 (cm⁻¹) で**表したもの

球状回転子の回転項$F(J)$

$$F(J) = BJ(J+1) \quad [\mathrm{cm}^{-1}]$$

- 回転定数B

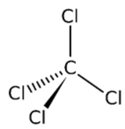
$$B = \frac{1}{hc}\frac{\hbar^2}{2I}$$

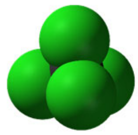
- Jと$J-1$の項間のエネルギー差ΔF

$$\Delta F = F(J) - F(J-1) = 2BJ$$

2

第10回の課題の解答





【課題】
球状回転子である$C^{35}Cl_4$分子の回転定数Bを求め、その$J=2$から$J=3$への遷移で起こるマイクロ波吸収の波数を求めなさい。
ただし、$R_{\mathrm{C-Cl}}=177\ \mathrm{pm}$、$u=1.66\times10^{-27}\mathrm{kg}$とする。
【解】
球状回転子の慣性モーメントは

$$I=\frac{8}{3}m_{\mathrm{Cl}}R_{\mathrm{C-Cl}}^2$$
$$=\frac{8}{3}\times35\times1.66\times10^{-27}\mathrm{kg}\times\left(1.77\times10^{-10}\mathrm{m}\right)^2$$
$$=4.85_4\times10^{-45}\mathrm{kgm^2}$$

3

第10回の課題の解答

$\frac{1}{hc}$は単位変換
$\mathrm{J}\rightarrow\mathrm{cm^{-1}}$

この方が計算はやや楽

$$B=\frac{1}{hc}\frac{\hbar^2}{2I}=\frac{\hbar}{4\pi cI}$$
$$=\frac{1.05_4\times10^{-34}\mathrm{Js}}{4\times3.14_2\times2.99_8\times10^8\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}\times4.85_4\times10^{-45}\mathrm{kgm^2}}$$

この方が意味は
分かりやすい

$$=5.76_3\ \mathrm{m^{-1}}=\underline{5.76\times10^{-2}\ \mathrm{cm^{-1}}}$$

最後は$\mathrm{cm^{-1}}$に

$$\frac{\mathrm{Js}}{\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}\mathrm{kgm^2}}=\frac{\frac{\mathrm{kgm^2}}{\mathrm{s^2}}\mathrm{s}}{\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}\mathrm{kgm^2}}=\mathrm{m^{-1}}$$

単位の計算を忘れずに

$J=3$のとき

$$\Delta F=F(J)-F(J-1)=2BJ=2\times5.76\times10^{-2}\times3\ \mathrm{cm^{-1}}$$
$$=3.45_6\times10^{-1}\ \mathrm{cm^{-1}}=0.345\ \mathrm{cm^{-1}}$$

4

慣性モーメントと回転定数

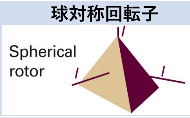
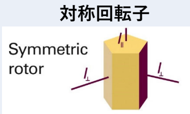
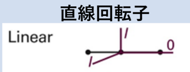
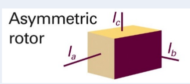
$$I_a \leq I_b \leq I_c$$

$$A = \frac{1}{hc}\frac{\hbar^2}{2I_a}, B = \frac{1}{hc}\frac{\hbar^2}{2I_b}, C = \frac{1}{hc}\frac{\hbar^2}{2I_c}$$

$$A \geq B \geq C$$

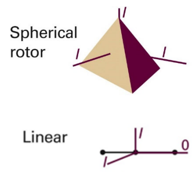
5

剛体回転子のエネルギー項

剛体回転子の型	慣性モーメント	例
球対称回転子 	3つの等しい慣性モーメント $I_a = I_b = I_c$	CH_4, SiH_4, SF_4
対称回転子 	2つの等しい慣性モーメント $I_a < I_b = I_c, I_a = I_b < I_c$	NH_3, CH_3Cl, CH_3CN
直線回転子 	慣性モーメントの一つはゼロ。ゼロではない1つの慣性モーメント $I_a = 0, I_b = I_c = I$	$CO_2, HCl, OCS,$ $HC \equiv CH$
非対称回転子 	3つの異なる慣性モーメント $I_a < I_b < I_c$	H_2O, H_2CO, CH_3OH

6

直線回転子と球状回転子



- Iが1通りしかない($I \neq 0$の慣性モーメントは一つだけ)
  - 直線回転子　$I_a = 0, I_b = I_c$
  - 球状回転子　$I_a = I_b = I_c = I$
- 回転項$F(J)$

$$F(J) = BJ(J+1) \quad [\mathrm{cm}^{-1}]$$

- 回転定数B

$$B = \frac{1}{hc}\frac{\hbar^2}{2I}$$

- Jと$J-1$の項間のエネルギー差ΔF

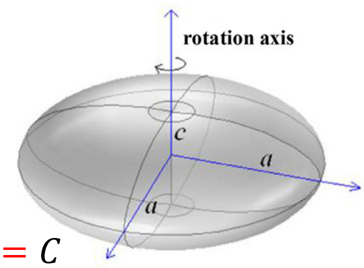
$$\Delta F = F(J) - F(J-1) = 2BJ$$

7

対称回転子
扁平対称こま分子と扁長対称こま分子

扁平

Oblate spheroid (c < a)

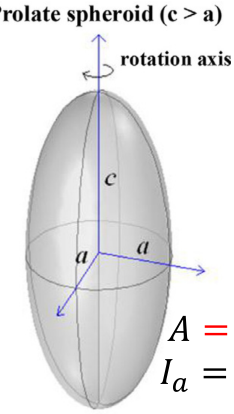


$A > B = C$

$I_a < I_b = I_c$

扁長

Prolate spheroid (c > a)



$A = B > C$

$I_a = I_b < I_c$

8

対称回転子の項

- 対称回転子
  - 扁長こま分子$I_{\parallel} = I_a < I_b = I_c = I_{\perp}, A > B = C$

$$F(J,K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \quad [\mathrm{cm}^{-1}]$$

  - 扁平こま分子$I_{\perp} = I_a = I_b < I_c = I_{\parallel}, A = B > C$

$$F(J,K) = BJ(J+1) + (C-B)K^2 \quad [\mathrm{cm}^{-1}]$$

9

電子の波動関数
水素原子(一電子モデル)（詳しくは光科学２）

- 変数分離： rと(θ,ϕ)に変数分離

$$\psi_{n,l,m} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$$

- (θ,ϕ)（方向）のみに依存するのが球面調和関数$Y_{lm}(\theta,\phi)$
- n：主量子数
- l：角運動量量子数
- m：磁気量子数

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$
$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$
$$Y_1^{\pm1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$$
$$Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$$
$$Y_2^{\pm1} = \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\, e^{\pm i\varphi}$$
$$Y_2^{\pm2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\varphi}$$
$$Y_3^0 = \sqrt{\frac{7}{16\pi}}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$$
$$Y_3^{\pm1} = \mp\sqrt{\frac{21}{64\pi}}\sin\theta\,(5\cos^2\theta - 1)\, e^{\pm i\varphi}$$
$$Y_3^{\pm2} = \sqrt{\frac{105}{32\pi}}\sin^2\theta\cos\theta\, e^{\pm 2i\varphi}$$
$$Y_3^{\pm3} = \mp\sqrt{\frac{35}{64\pi}}\sin^3\theta\, e^{\pm 3i\varphi}$$

10

磁気量子数mの意味
角運動量の「z方向成分」

- 角運動量Jの回転運動

$$Y_{J{\color{red}m_J}}(\theta,\phi)$$

- 角運動量lの電子の軌道

$$Y_{l{\color{red}m}}(\theta,\phi)$$

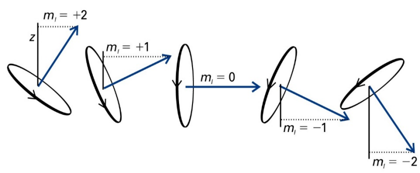


Figure 9-38
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

$l = |\boldsymbol{l}| = 2$のとき

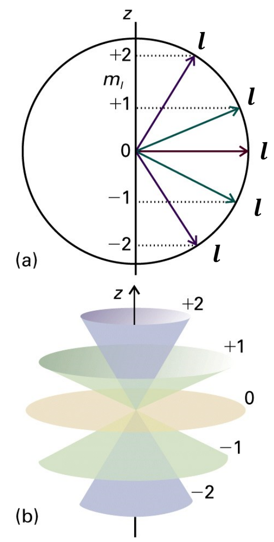
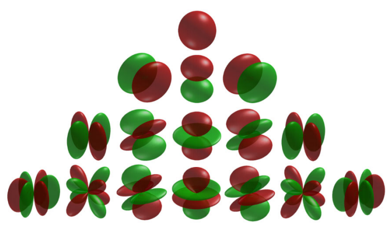


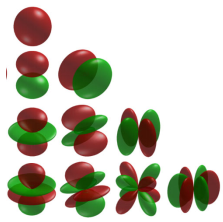
Figure 9-40
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

11

軌道角運動量$\boldsymbol{l}$と磁気量子数$\boldsymbol{m}$

軌道角運動量l		磁気量子数m
0	s	0
1	p	$0, \pm 1$
2	d	$0, \pm 1, \pm 2$
3	f	$0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$
4	g	$0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$

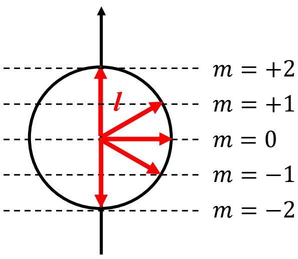


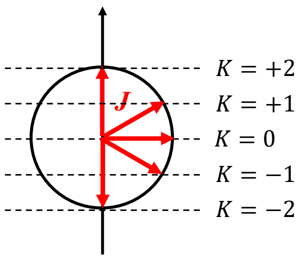


12

角運動量JとK

$$J = 0, 1, 2, 3, \dots,$$
$$K = -J, -(J-1), \dots, 0, \dots, J-1, J$$





13

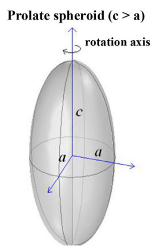
対称回転子
扁平対称こま分子と扁長対称こま分子

- 扁長対称こま分子

$$I_{\parallel} = I_a < I_b = I_c = I_{\perp}$$

- 回転定数

$$A = \frac{1}{hc}\frac{\hbar^2}{2I_a} = \frac{1}{hc}\frac{\hbar^2}{2I_{\parallel}}$$
$$B = \frac{1}{hc}\frac{\hbar^2}{2I_b} = \frac{1}{hc}\frac{\hbar^2}{2I_{\perp}}$$



- エネルギー項

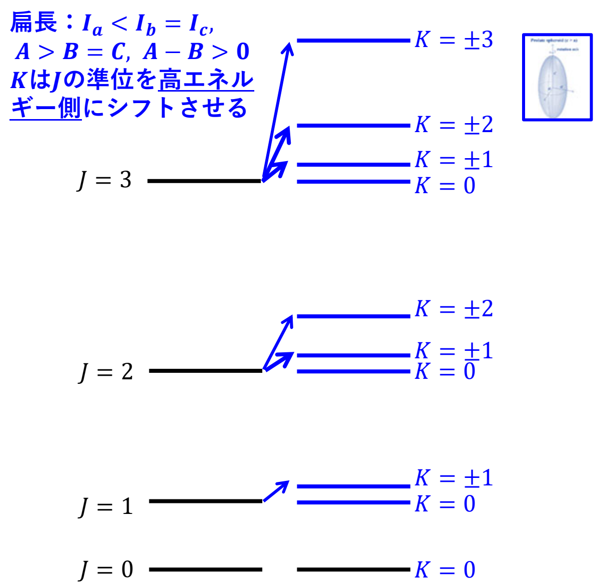
$$F(J, K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \quad [\mathrm{cm}^{-1}]$$

$$I_a < I_b = I_c, A > B = C, A - B > 0$$

KはJの準位を**高エネルギー側に**シフトさせる

14

$$F(J,K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \quad [\mathrm{cm}^{-1}] \quad A-B>0$$

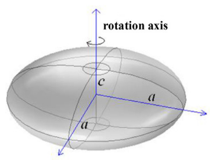


15

対称回転子
扁平対称こま分子と扁長対称こま分子

- 扁平対称こま分子

$$I_\perp = I_a = I_b < I_c = I_\parallel$$



Oblate spheroid (c < a)

- 回転定数

$$B = \frac{1}{hc}\frac{\hbar^2}{2I_b} = \frac{1}{hc}\frac{\hbar^2}{2I_\perp}$$
$$C = \frac{1}{hc}\frac{\hbar^2}{2I_c} = \frac{1}{hc}\frac{\hbar^2}{2I_\parallel}$$

- エネルギー項

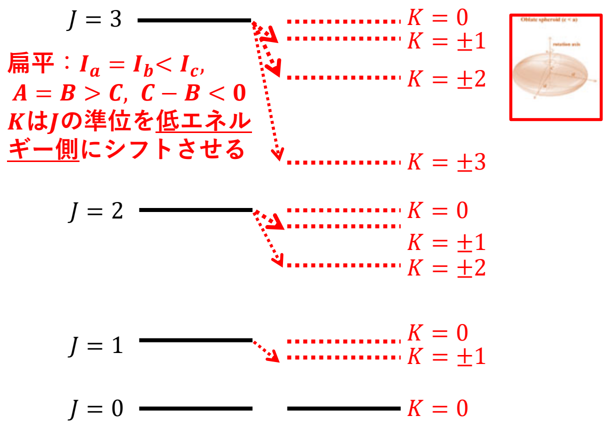
$$F(J,K) = BJ(J+1) + (C-B)K^2 \quad [\mathrm{cm}^{-1}]$$

$I_a = I_b < I_c, A = B > C, C-B<0$

KはJの準位を**低エネルギー側に**シフトさせる

16

$$F(J,K) = BJ(J+1) + (C-B)K^2 \quad [\mathrm{cm}^{-1}] \qquad C - B < 0$$



17

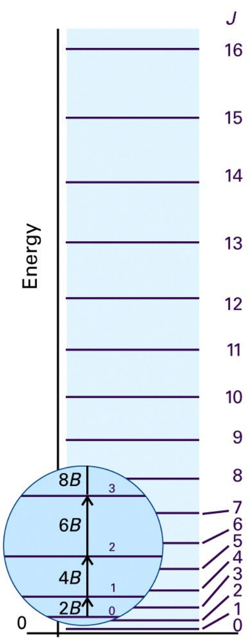
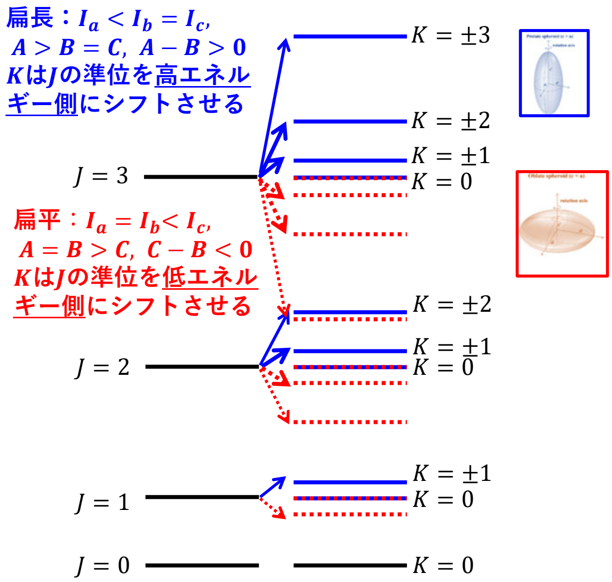


Figure 13-12
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition



18

慣性モーメントの一般論
主軸はどうやって求めるか？

- 質点系がある回転軸まわりに一様な角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ で回転するとき、質点系の持つ角運動量ベクトル $\boldsymbol{L}$

$$\boldsymbol{L} = \sum_{i=1}^{N} m_i\big(\boldsymbol{r}_i \times (\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{r}_i)\big)$$

$$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{I} \cdot \boldsymbol{\omega}$$

- 慣性モーメントテンソル

$$\boldsymbol{I} = \sum_{i=1}^{N} \begin{pmatrix} m_i\big(r_i^2 - x_i^2\big) & -m_i x_i y_i & -m_i x_i z_i \\ -m_i y_i x_i & m_i\big(r_i^2 - y_i^2\big) & -m_i x_i z_i \\ -m_i z_i x_i & -m_i z_i y_i & m_i\big(r_i^2 - z_i^2\big) \end{pmatrix}$$

19

慣性モーメントの一般論
主軸はどうやって求めるか？

$$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{I} \cdot \boldsymbol{\omega}$$

において行列$\boldsymbol{I}$が対角化されるように座標変換を施す。

$$\boldsymbol{L} = \begin{pmatrix} L_1 \\ L_2 \\ L_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_1 & 0 & 0 \\ 0 & I_2 & 0 \\ 0 & 0 & I_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_1 \\ \omega_2 \\ \omega_3 \end{pmatrix} = \boldsymbol{I} \cdot \boldsymbol{\omega}$$

主軸慣性モーメント

$$\boldsymbol{I} = \begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \\ I_3 \end{pmatrix}$$

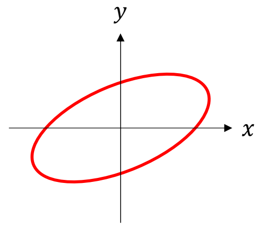
20

対角化のイメージ

- 対角化前

$$F(x,y) = ax^2 + by^2 + 2cxy = d$$

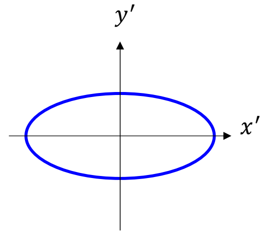
$$F(x,y) = \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & c \\ c & b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} F = d$$



- 対角化後

$$G(x',y') = a'x'^2 + b'y'^2 = d$$

$$G(x',y') = \begin{pmatrix} x' & y' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a' & 0 \\ 0 & b' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} F$$



21

対称性で簡単にならない場合
第８回

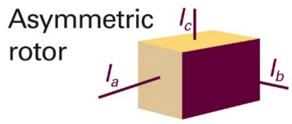
$$\boldsymbol{I} = \begin{pmatrix} \Sigma m(y^2 + z^2) & -\Sigma myx & -\Sigma mzx \\ -\Sigma mxy & \Sigma m(x^2 + z^2) & -\Sigma mzy \\ -\Sigma mxz & -\Sigma myz & \Sigma m(x^2 + y^2) \end{pmatrix}$$

- 行列の対角化

$$\boldsymbol{I}' = \boldsymbol{R}\boldsymbol{I}\boldsymbol{R}^{-1} = \begin{pmatrix} I'_x & 0 & 0 \\ 0 & I'_y & 0 \\ 0 & 0 & I'_z \end{pmatrix}$$

22

非対称こま分子



- 非対称こま分子

$$I_a < I_b < I_c$$

- 回転定数

$$A = \frac{1}{hc}\frac{\hbar^2}{2I_a}, B = \frac{1}{hc}\frac{\hbar^2}{2I_b}, C = \frac{1}{hc}\frac{\hbar^2}{2I_c}$$

- 回転の量子数

$$J, K_a, K_c$$

23

回転量子数	J_τ	J_{KaKc}	回転エネルギー E/h
$J = 0$	0_0	0_{00}	0
$J = 1$	1_1	1_{10}	$A + B$
	1_0	1_{11}	$A + C$
	1_{-1}	1_{01}	$B + C$
$J = 2$	2_2	2_{20}	$2A + 2B + 2C + 2\sqrt{(B - C)^2 + (A - C)(A - B)}$
	2_1	2_{21}	$4A + B + C$
	2_0	2_{11}	$A + 4B + C$
	2_{-1}	2_{12}	$A + B + 4C$
	2_{-2}	2_{02}	$2A + 2B + 2C - 2\sqrt{(B - C)^2 + (A - C)(A - B)}$
$J = 3$	3_3	3_{30}	$5A + 5B + 2C + 2\sqrt{4(A - B)^2 + (A - C)(B - C)}$
	3_2	3_{31}	$5A + 2B + 5C + 2\sqrt{4(A - C)^2 - (A - B)(B - C)}$
	3_1	3_{21}	$2A + 5B + 5C + 2\sqrt{4(B - C)^2 + (A - B)(A - C)}$
	3_0	3_{22}	$4A + 4B + 4C$
	3_{-1}	3_{12}	$5A + 5B + 2C - 2\sqrt{4(A - B)^2 + (A - C)(B - C)}$
	3_{-2}	3_{13}	$5A + 2B + 5C - 2\sqrt{4(A - C)^2 - (A - B)(B - C)}$
	3_{-3}	3_{03}	$2A + 5B + 5C - 2\sqrt{4(B - C)^2 + (A - B)(A - C)}$

24

J_τ、J_{KaKc}

- 一般に、**<u>J ごとに $2J+1$ 個の回転準位が存在</u>**するので、J に添え字を付けて回転準位を指定する。添え字の付け方には二通りある。ひとつは、添え字 τ を使うもので、各 J に対してエネルギー準位の低いほうから順に $\tau = -J, -J+1, \cdots, J-1, J$ とラベル付けする方法である。例えば $J = 1$ の三つの回転準位のエネルギーは $h(A + B) > h(A + C) > h(B + C)$ なので、これらの準位は順に $1_1, 1_0, 1_{-1}$ と呼ばれる。もうひとつの方法は、二つの添え字 K_a と K_c を使うもので、**<u>各 J に対して K_a についてはエネルギー準位の低いほうから順に、K_c についてはエネルギー準位の高いほうから順に</u>**、 $0, 1, 1, 2, 2, \cdots, J-1, J-1, J, J$ とラベル付けする方法である。例えば $J = 1$ の回転準位のうちで最もエネルギーの低い $E = h(B + C)$ の準位は $K_a = 0, K_c = 1$ であり、次にエネルギーの低い準位は $K_a = 1, K_c = 1$ であり、最もエネルギーの高い準位は $K_a = 1, K_c = 0$ である。上の表のエネルギーの式で $A = B$ とすると分かるように、 添え字 K_c は扁平対称こま分子の量子数 K の絶対値に対応する。同様に、添え字 K_a は偏長対称こま分子の量子数 K の絶対値に対応する。

25

第11回のまとめ

- 対称回転子
  - 扁長こま分子$I_\parallel = I_a < I_b = I_c = I_\perp, A > B = C$
    $$F(J,K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \quad [\mathrm{cm}^{-1}]$$
    KはJの準位を高エネルギー側にシフトさせる
  - 扁平こま分子$I_\perp = I_a = I_b < I_c = I_\parallel, A = B > C$
    $$F(J,K) = BJ(J+1) + (C-B)K^2 \quad [\mathrm{cm}^{-1}]$$
    KはJの準位を低エネルギー側にシフトさせる

- 非対称回転子 $I_a < I_b < I_c$
$$A = \frac{1}{hc}\frac{\hbar^2}{2I_a}, B = \frac{1}{hc}\frac{\hbar^2}{2I_b}, C = \frac{1}{hc}\frac{\hbar^2}{2I_c}$$

26

第11回の課題

【課題１】

$^{14}N^{1}H_3$分子の回転スペクトルに関する次の(1)〜(3)の問いに答えなさい。ただし$^{14}N^{1}H_3$分子の結合長は101 pm、結合角は106.7ºであるとする。

(1) $^{14}N^{1}H_3$分子の回転項$F\,(J, K)$を回転定数B, CとJとKで表しなさい

(2) 回転定数B, Cを求めなさい。

(3) $J = 3$のとき、Kの値の範囲を答えなさい。

【課題２】

CO_2のC=O結合距離（0.116 nm）から回転スペクトル間隔を見積もりなさい。ただし、$\hbar = 1.055 \times 10^{-34}$ J・s、原子質量単位は$u = 1.661 \times 10^{-27}$kg、円周率は3.142、光速は$2.998 \times 10^{8}$ m/sとする。

27