光科学 1
第10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9回のまとめ

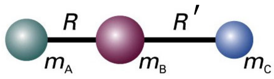
- 4つの剛性回転子：分子の対称性による分類
- 慣性モーメントを持つ軸の数
  - 直線回転子と球対称回転子では1本
  - 対称回転子では2本
  - 非対称回転子では3本
- 求め方
  - 回転の中心を定める(重心)
  - できるだけ計算が楽になる座標軸を定める(対称性に注目)
  - 軸上の原子の慣性モーメントの寄与はゼロ

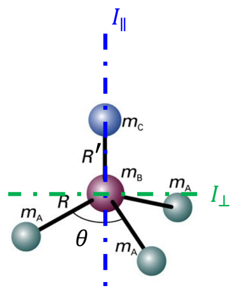
2

第9回の課題

【課題１】右の図に示した直線回転子の慣性モーメントを求めなさい。

【課題２】右の図に示した対称回転子の慣性モーメント$I_{\parallel}$を求めなさい。





3

第9回の課題【課題１】直線回転子

$$I = \boxed{m_A R^2 + m_C R'^2} - \frac{1}{m}\boxed{(m_C R' - m_A R)}^2$$

$$m_A : r = -R$$
$$m_B : r = 0$$
$$m_C : r = R'$$
$$m = m_A + m_B + m_C$$
$$r_G = \frac{1}{m}(m_A(-R) + m_B 0 + m_C R')$$
$$= \frac{1}{m}\boxed{(m_C R' - m_A R)}$$
$$I_A = m_A(r_G + R)^2$$
$$I_B = m_B(r_G + 0)^2 = m_B {r_G}^2$$
$$I_C = m_C(r_G - R')^2$$

チェック：
✓対称性
✓分子の向きによらない→
　AとCの入れ替え操作について対称
✓結果の中でm_Bはどこ？

$$I = I_A + I_B + I_C$$
$$= \frac{1}{m}\{(m m_A (r_G + R)^2) + m m_B {r_G}^2$$
$$+ m m_C (r_G - R')^2\}$$
$$= \frac{1}{m}\{m m_A {r_G}^2 + m m_A R^2$$
$$+ 2 m m_A R r_G + m m_B {r_G}^2 + m m_A {r_G}^2$$
$$+ m m_C {r_G}^2 + m m_C R'^2 - 2 m m_C R' r_G\}$$

$$= \boxed{m_A R^2 + m_C R'^2}$$
$$+ \frac{1}{m}\{m m_A {r_G}^2 + 2 m m_A R r_G$$
$$+ m m_B {r_G}^2 + m m_C {r_G}^2 - 2 m m_C R' r_G\}$$

4

第9回の課題【課題１】直線回転子

$$I = \boxed{m_{\mathrm{A}}R^2 + m_{\mathrm{C}}R'^2} - \frac{1}{m}\boxed{(m_{\mathrm{C}}R' - m_{\mathrm{A}}R)}^2$$

$$= \boxed{m_{\mathrm{A}}R^2 + m_{\mathrm{C}}R'^2}$$
$$+\frac{1}{m}\{m m_{\mathrm{A}} r_{\mathrm{G}}{}^2 + 2m m_{\mathrm{A}} R r_{\mathrm{G}} + m m_{\mathrm{B}} r_{\mathrm{G}}{}^2 + m m_{\mathrm{C}} r_{\mathrm{G}}{}^2 - 2m m_{\mathrm{C}} R' r_{\mathrm{G}}\}$$

$$= \boxed{m_{\mathrm{A}}R^2 + m_{\mathrm{C}}R'^2}$$
$$+\frac{1}{m}[2m(m_{\mathrm{A}}R - m_{\mathrm{C}}R')r_{\mathrm{G}} + m^2 r_{\mathrm{G}}{}^2]$$

$$= m_{\mathrm{A}}R^2 + m_{\mathrm{C}}R'^2$$
$$\boxed{+\frac{1}{m}[2(m_{\mathrm{A}} - m_{\mathrm{C}}R')(m_{\mathrm{C}}R' - m_{\mathrm{A}}R) + (m_{\mathrm{C}}R' - m_{\mathrm{A}}R)^2]}$$

$$= m_{\mathrm{A}}R^2 + m_{\mathrm{C}}R'^2$$
$$+\frac{1}{m}\{-2(m_{\mathrm{C}}R' - m_{\mathrm{A}}R)^2 + (m_{\mathrm{C}}R' - m_{\mathrm{A}}R)^2\}$$

$$= m_{\mathrm{A}}R^2 + m_{\mathrm{C}}R'^2 - \frac{1}{m}(m_{\mathrm{C}}R' - m_{\mathrm{A}}R)^2$$

$m_{\mathrm{A}} = m_{\mathrm{C}}, R = R'$のとき

$$I = 2m_{\mathrm{A}}R^2$$

5

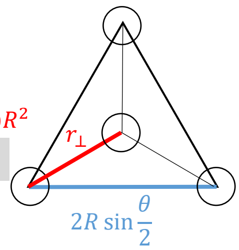
第9回の課題【課題２】対称回転子の$I_{\parallel}$

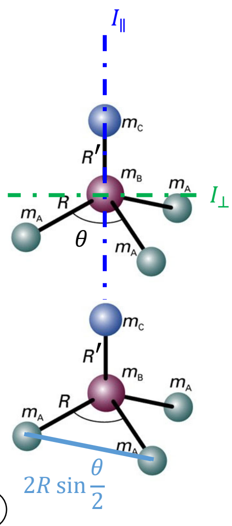
- 軸の選び方
- 独立な軸は2本。
- 最も回転対称性が高い軸を主軸$I_{\parallel}$とする。
- それに垂直な軸を副軸$I_{\perp}$とする。

$$r_{\perp} = \frac{2}{\sqrt{3}}R\sin\frac{\theta}{2} = \frac{2}{\sqrt{3}}R\sqrt{\frac{1-\cos\theta}{2}}$$
$$= R\sqrt{\frac{\frac{4}{3}\,1-\cos\theta}{2}} = \sqrt{\frac{2}{3}}(1-\cos\theta)R$$

$$I_{\parallel} = 3m_{\mathrm{A}}r_{\perp}{}^2 = 3m_{\mathrm{A}}\frac{2}{3}(1-\cos\theta)R^2$$

$$I_{\parallel} = 2m_{\mathrm{A}}(1-\cos\theta)R^2$$

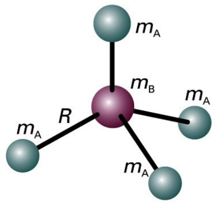


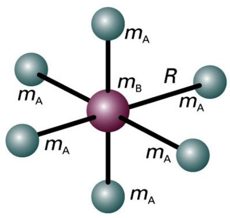


6

第9回の課題【課題３】球対称回転子

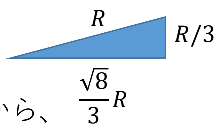
【課題３】右の図に示した2つの球対称回転子の慣性モーメントを求めなさい。



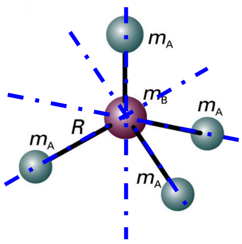


7

第9回の課題【課題３】球対称回転子



すべて等価(見分けがつかない)の4本の回転軸



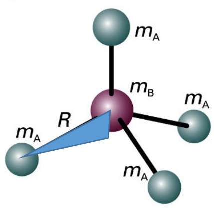
【解】

m_Bは重心に位置することから、m_Aが作る正三角形の中心からm_Bの距離は$R/3$である。

したがって、回転軸からm_Aの距離は$\frac{\sqrt{8}}{3}R$である。

よって

$$I = 3m_A\left(\frac{\sqrt{8}}{3}R\right)^2 = \frac{8}{3}m_A R^2$$



8

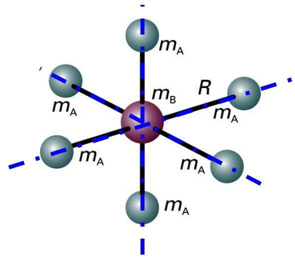
第9回の課題【課題３】球対称回転子

すべて等価(見分けがつかない)の3本の回転軸

【解】

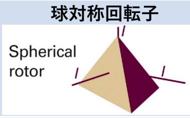
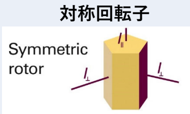
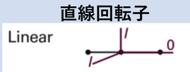
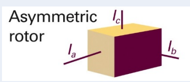
回転軸から距離Rの位置に4個のm_{A}が配されており、軸上の2個のm_{A}のモーメントはゼロなので

$$I = 4m_{\mathrm{A}}R^2$$



9

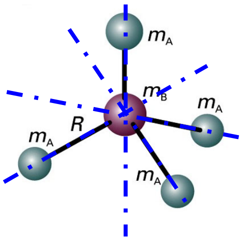
剛体回転子の4つの型と慣性モーメント

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 水分子は対称回転子？

10

球対称回転子　$I_a = I_b = I_c$

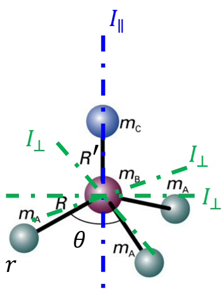
すべて等価(見分けがつ
かない)の4本の回転軸



4本のうちどの3つのベクトルを選んでも
そのベクトルの線形結合で空間の
すべての点を表せる。

11

対称回転子　$I_a < I_b = I_c, I_a = I_b < I_c$



$I_\parallel$ に平行なベクトルのほかに
3本のうちどの2つの$I_\perp$に平行なベクトル
を選んでもそのベクトルの線形結合で空間
のすべての点を表せる。

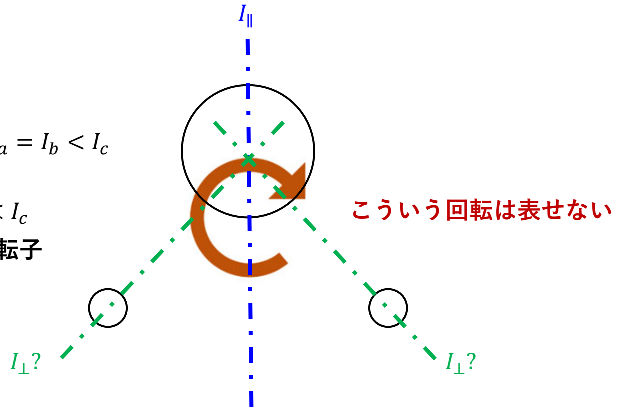
12

水分子

× $I_a < I_b = I_c, I_a = I_b < I_c$

○ $I_a < I_b < I_c$

非対称回転子



13

5－5．分子の回転とエネルギー準位

- なぜ慣性モーメントを求めるか？
  - 電子波(マイクロ波)が吸収される波数(振動数)を知りたい。
  - 波数(振動数)を求めたい。
  - 回転の運動エネルギーを求めたい。
- 慣性モーメントと角運動量: IとJ

慣性運動	回転運動
運動量 $\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v}$	角運動量　$J = I\omega$
運動エネルギー $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$	運動エネルギー $\frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{(I\omega)^2}{2I} = \frac{J^2}{2I}$

- 回転運動のエネルギー

$$E = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{J^2}{2I}$$

14

回転運動のエネルギー

$$E = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c}$$

- J_a、J_b、J_cはそれぞれ、I_a、I_b、I_c軸周りの全角運動量。
- 全角運動量ベクトル$\boldsymbol{J}$

$$\boldsymbol{J} = (J_a, J_b, J_c)$$
$$J^2 = |\boldsymbol{J}|^2 = J_a^2 + J_b^2 + J_c^2$$

→$\boldsymbol{J}$はどうやって決めるか？

15

回転スペクトルと回転準位

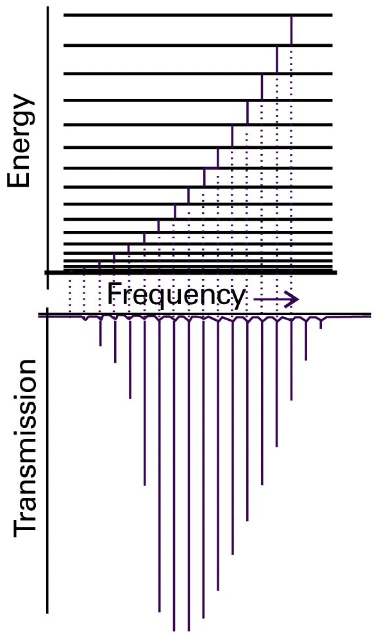


Figure 13-19
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

16

量子力学における水素原子モデル

$$\widehat{\text{演算子}}\,\psi = \text{固有値}\,\psi$$

「問い合わせ」 $\psi =$ 「答え」 ψ

ψ： 固有関数（波動関数）

エネルギー $\hat{H}\,\psi = \varepsilon\,\psi$ ←シュレディンガー方程式

$\hat{H} = K$(運動エネルギー) $+\ V$(ポテンシャル・相互作用)

↑この部分が「仮定」

★水素原子モデル

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

陽子1個と電子1個のクーロン相互作用のみを仮定

17

問い合わせ方：演算子
答：固有値

演算子	
$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V(x,y,z)$	エネルギー ε
$\hat{\boldsymbol{p}} = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x},\frac{\partial}{\partial y},\frac{\partial}{\partial z}\right)$	運動量 $\boldsymbol{p} = (p_x,\ p_y,\ p_z)$
$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{\boldsymbol{p}}^2 + V(x,y,z)$	
$\hat{H} = \frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+V(x,y,z)$	
$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(p_r^2+\frac{1}{r^2}p_\theta^2+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}p_\phi^2\right)+V(r,\theta,\phi)$	$p_r = m\frac{dr}{dt}, p_\theta = mr^2\frac{d\theta}{dt}, p_\phi = mr^2\sin^2\theta\frac{d\phi}{dt}$

18

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\begin{aligned}\nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \\ &= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \\ &= \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}\end{aligned}$$

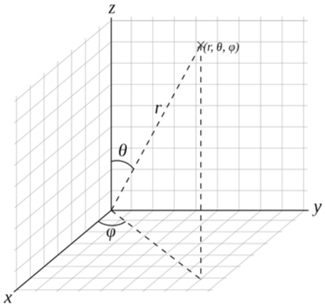
19

慣性運動の記述と回転運動の記述の比較

慣性運動	回転運動
位置　$\boldsymbol{x}$	角度　θ
速度　$\boldsymbol{v} = \frac{d\boldsymbol{x}}{dt}$	角速度　$\omega = \frac{d\theta}{dt}$
質量　m	慣性モーメント　$I = \mathrm{m}r^2$
運動量 $\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v}$	角運動量　$J = I\omega$
運動エネルギー $\frac{1}{2}mv^2$	運動エネルギー $\frac{1}{2}I\omega^2$
力　$\boldsymbol{F}$	力のモーメント $T = Fr$ （トルク）　$\boldsymbol{T} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{F}$
運動方程式 $m\frac{d^2\boldsymbol{x}}{dt^2} = \boldsymbol{F}$ $\frac{d\boldsymbol{p}}{dt} = \boldsymbol{F}$	運動方程式 $I\frac{d^2\theta}{dt^2} = T$ $\frac{dJ}{dt} = T$

20

回転の量子化(一般の粒子について)



- 運動量演算子

$$\hat{\boldsymbol{p}} = -i\hbar\boldsymbol{\nabla} = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x},\frac{\partial}{\partial y},\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$(x,y,z) \to (r,\theta,\phi), \qquad \boldsymbol{J} = \boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}$$

- 角運動量演算子$\hat{\boldsymbol{J}}^2$

$$-\frac{1}{\hbar^2}\hat{\boldsymbol{J}}^2 = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}$$

外場が働かないときは$V = 0$で

$$\hat{\boldsymbol{H}} = \frac{\hat{\boldsymbol{J}}^2}{2I} = -\frac{\hbar^2}{2I}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right\}$$

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

21

角運動量の量子力学における扱い

$$\hat{\boldsymbol{p}} = -i\hbar\left(,\frac{\partial}{\partial y},\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

角運動量 $\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{r}}\times\hat{\boldsymbol{p}} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \\ -i\hbar\frac{\partial}{\partial y} \\ -i\hbar\frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} = -i\hbar\begin{pmatrix} y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \\ z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z} \\ x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix}$

角運動量の大きさ $\hat{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$

交換関係 $[\hat{\boldsymbol{A}},\hat{\boldsymbol{B}}] = \hat{\boldsymbol{A}}\hat{\boldsymbol{B}} - \hat{\boldsymbol{B}}\hat{\boldsymbol{A}}$

$[\hat{J}_x,\hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z$ $\qquad [\hat{J}^2,\hat{J}_x] = 0$

$[\hat{J}_y,\hat{J}_z] = i\hbar\hat{J}_x$ $\qquad [\hat{J}^2,\hat{J}_y] = 0$

$[\hat{J}_z,\hat{J}_x] = i\hbar\hat{J}_y$ $\qquad [\hat{J}^2,\hat{J}_z] = 0$

22

量子力学における水素原子モデル

座標:　極座標(r, θ, ϕ)

変数分離:

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

主量子数:　n　軌道の<u>大きさ</u>

軌道角運動量量子数:　l　軌道の形の複雑さ　→軌道の<u>形</u>

球面調和関数:$Y_{lm}(\theta, \phi)$

$$\hat{\boldsymbol{l}}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}\ (\theta, \phi)$$

角運動量の演算子と固有値。

$$l = 0(s), 1(p), 2(d), 3(f), 4(g), \ldots$$

回転の量子化(一般の粒子について)

- 角度成分のシュレディンガー方程式

$$\widehat{\boldsymbol{H}}\, Y(\theta, \phi) = \varepsilon\, Y(\theta, \phi)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right\} Y(\theta, \phi) = \varepsilon\, Y(\theta, \phi)$$

解として得る$Y(\theta, \phi)$→球面調和関数

$$Y_{Jm_J}(\theta, \phi) = (-1)^{\frac{m_J + |m_J|}{2}} \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}\frac{(J - |m_J|)!}{(J + |m_J|)!}} P_J^{|m_J|}(\cos\theta) e^{im_J\phi}$$

- ルジャンドル陪関数　$P_J^{|m_J|}(\cos\theta)$

球面調和関数$Y_{Jm_J}(\theta,\phi)$

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

$$Y_1^{\pm1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$$

$$Y_2^{\pm1} = \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\, e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_2^{\pm2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\varphi}$$

$$Y_3^0 = \sqrt{\frac{7}{16\pi}}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$$

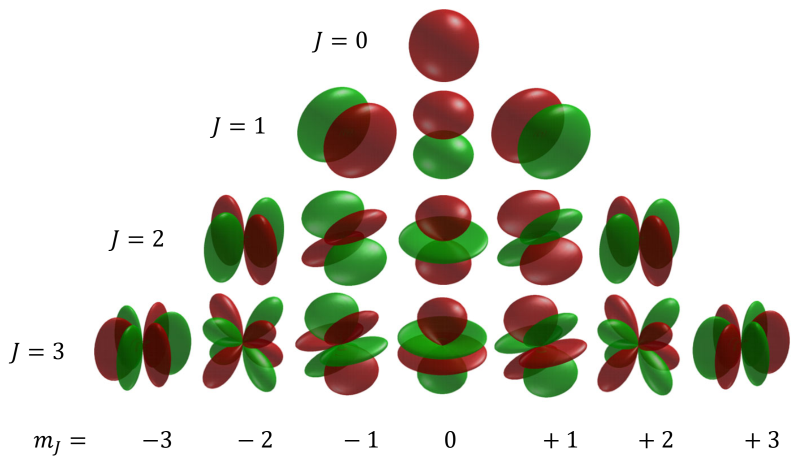
$$Y_3^{\pm1} = \mp\sqrt{\frac{21}{64\pi}}\sin\theta\,(5\cos^2\theta - 1)\, e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_3^{\pm2} = \sqrt{\frac{105}{32\pi}}\sin^2\theta\cos\theta\, e^{\pm 2i\varphi}$$

$$Y_3^{\pm3} = \mp\sqrt{\frac{35}{64\pi}}\sin^3\theta\, e^{\pm 3i\varphi}$$

25

球面調和関数$Y_{Jm_J}(\theta,\phi)$



26

回転の量子化(一般の粒子について)

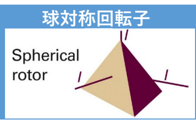
- 有限な値を得るための条件

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

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

27

球対称回転子	3つの等しい慣性モーメント $I_a = I_b = I_c$



28

分光学における「項 term」

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

- 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$F(J)$

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

回転定数B

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

Jと$J-1$の項間のエネルギー差ΔFは

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

$\bar{\nu} = \Delta F$の電磁波を吸収する

29

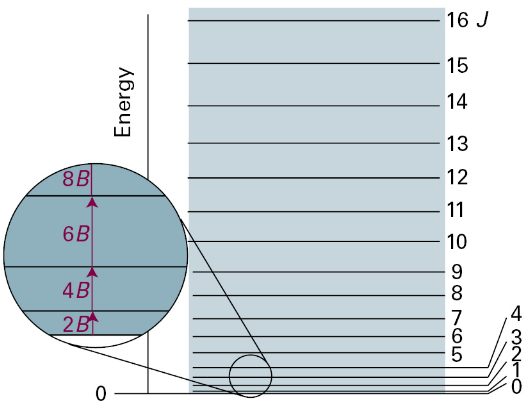


Figure 12B.4 The rotational energy levels of a linear or spherical rotor. Note that the energy separation between neighbouring levels increases as *J* increases.

30

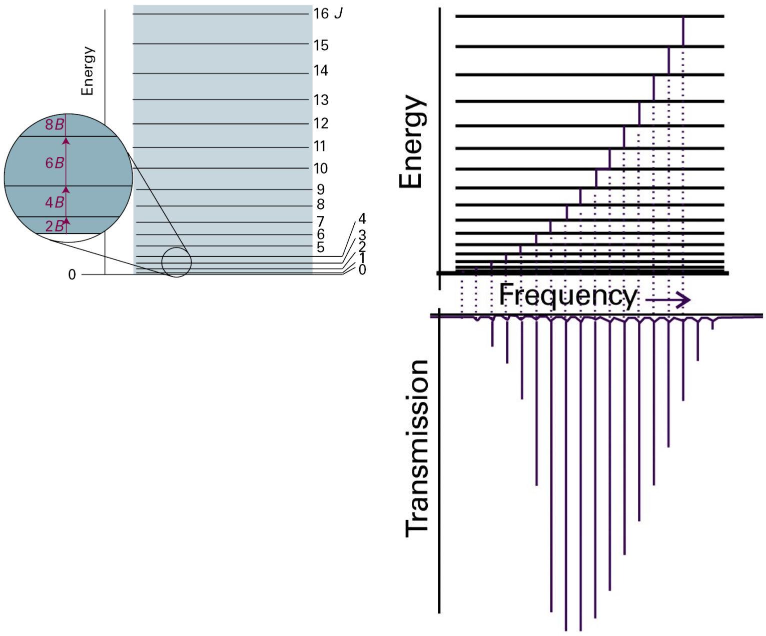


Figure 13-19
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

31

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**<u>波数単位 (cm^{-1}) で</u>**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

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

32

第10回の課題

【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、$R_{\mathrm{C-Cl}} = 177\ \mathrm{pm}$、$u = 1.66 \times 10^{-27}\mathrm{kg}$とする。

33