

第4回 光学特性 1¹

紫外-可視分光法・赤外分光法・マイクロ波分光法を中心に

目次

光と原子・分子との相互作用	1
紫外-可視分光法	4
二原子分子の分子軌道	9
赤外分光法と分子振動	19
マイクロ波分光法と分子回転	23
振動-回転遷移, 振電遷移	24
〔発展〕星間物質の化学反応	25
Appendix	26
演習問題	50

今回のチェックリスト

- 原子の発光・吸光現象における電子の運動状態の変化（原子軌道の遷移とよぶ）は、熱や光で誘導される。光の場合、特定の光のエネルギーのみで引き起こされ、そのエネルギーは、紫外線²～可視光線の波長領域にある。分子の発光と吸光も、同じ波長帯の光で引き起こされるが、分子全体の運動状態（振動、回転、並進）が原因となりスペクトルの線幅は原子のそれより著しく大きくなる。
- 紫外線～可視光線の波長領域で原子や分子のスペクトルを得るのが紫外-可視分光法であり、光子を吸収・放出できる原子軌道や分子軌道のエネルギー差を測定できる。
- 異核二原子分子の分子軌道は、組み合わせる原子軌道のエネルギーが小さいほど、そして、重ね合わせ領域が大きいほど、強め合う定常波のエネルギー準位はより低く、弱め合う定常波のエネルギー準位はより高くなる。
- 赤外線³の波長領域で分子のスペクトルを得るのが赤外分光法であり、共有結合における原子の振動遷移を測定することから、共有結合の強さや官能基の特徴を調べることができる。
- マイクロ波⁴の波長領域で分子のスペクトル⁵を得るのがマイクロ波分光法であり、分子の回転運動の遷移を測定することから、分子の結合長⁶や分子形状の特徴を調べることができる。

光と原子・分子との相互作用

これまで、物質の光学特性として X 線という高エネルギーの電磁波を照射したときの物質の応答や反応（コンプトン散乱や X 線回折）を解説してきた。今回は、紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波というエネルギーの小さな電磁波（図 4-1）と物質との関係を説明する。

¹ 今回は、「構造化学」の振り返りにあてて、電子だけでなく分子自身が（観測法に依って）波としてふるまう運動状態とその計測法を学ぶ。

² 紫外線：

波長が約 10 nm ~ 200 nm (250 nm まで含むこともある) の遠紫外線と、200 nm ~ 約 380 nm の近紫外線をふくむ電磁波。

³ 赤外線：

波長が約 780 nm ~ 1 mm の電磁波の総称。波長が数 μm 以下の電磁波を近赤外線、25 μm 以上のものを遠赤外線と区別してよぶこともある。

⁴ マイクロ波：

波長が 1 mm ~ 1 m (マイクロメートルではないことに注意) の電磁波。

⁵ マイクロ波純回転吸収スペクトル：

マイクロ波 (波長 1 mm ~ 1 m; 振動数 0.3 GHz ~ 300 GHz) 領域における分子の吸収スペクトル。この領域の光子のエネルギーにより、分子は回転運動を遷移させる。電波望遠鏡による星間物質の探索はこのスペクトルに基づく。星間物質は、星間空間の分子雲内の H₂ 分子の並進運動エネルギーにより回転エネルギーを得ている（つまり熱励起）と考えられている。

⁶ 結合長（結合距離ともいう）：

共有結合をつくっている 2 つの原子の原子核間距離。

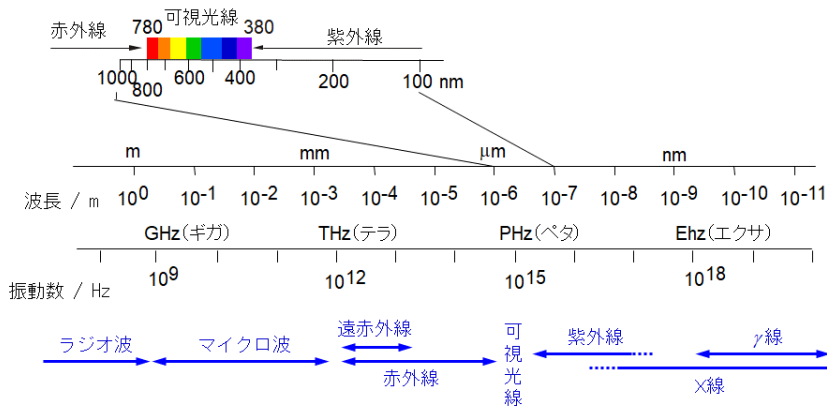


図 4-1 電磁波の波長と振動数

あらためて、光のエネルギーによって引き起こされる反応（状態変化も含む）を光化学反応とよぶ。物質が光化学反応を起こすには、物質が光を吸収したときのみ限定される（光化学反応の第一法則とよぶ）。光エネルギー以外のエネルギーで光化学反応は起こらない。吸収された光エネルギーは光化学反応以外にも、熱エネルギーになったり（熱力学第一法則（第1回の式(1.9)））、再び光エネルギーになったり（キルヒホッフの（放射の）法則⁷）、過剰のエネルギーとして他の分子に移ったりする。また、光エネルギーの吸収は、常に光子を単位として行われ、吸収は常に分子や原子が瞬間的にただ1個の光子をとり込む形で起こる（光化学反応の第二法則とよぶ）。1個の光子を吸収して励起状態になった原子や分子に対して、その分子が励起状態にある間に2個目の光子は到達することはない⁸。

また、物質が高温にさらされる場合、物質は熱エネルギーを光エネルギーに変換でき、これは黒体放射（第3回 p.2,3 欄外）および熱励起状態からの放射（炎色反応等）として知られている。例えば、アセチレンを酸素で燃焼した火炎の発光スペクトルを図4-2に示す。

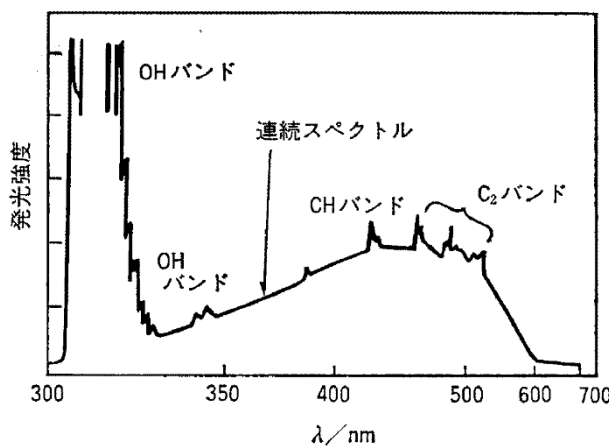


図 4-2 アセチレンを酸素で燃焼させた際の可視光線領域の発光スペクトル

可視光線の領域全般にわたった連続スペクトルと、300 nm ~ 330 nm, 440 nm 付近, 450 nm ~ 550 nm にそれぞれ幅のあるスペクトルがみとめられる。幅のあるスペクトルの方は、アセチレンの燃焼反応の反応中間体である OH, CH, C₂分子⁹が熱励起（火炎の温度は約 3000K）された後に放射した光エネルギーに相当する。この熱励起とは、エネルギー準位が高く占有されていない（不安定な）軌道に、安定な軌道を占めていた電子

⁷ キルヒホッフの（放射の）法則：

物体から放射によって流出する光エネルギーや粒子線と、周りからその物体に放射によって流入する光エネルギーや粒子線が等しく、物体の温度が一定に保たれる状態（放射平衡とよぶ）において、物体から放射される光エネルギーと物体に対して照射される外部放射の吸収率の比が、光の波長や物体の材質に関係なく一定で温度のみの関数になるという法則。特定の波長の光を吸収しやすい物体は、同じ波長の光を再放射しやすい。

⁸ 光子の密度を増大させると（例えば、高輝度レーザーを用いる場合）、光化学反応の第二法則は成り立たず、分子は2個目の光子も吸収して励起状態になる（2光子吸収とよぶ）。

⁹ 燃焼反応で生じる OH 分子と CH 分子はラジカルで、C₂分子はラジカルでない。

がエネルギーを得て移動し、分子全体が一時的に不安定な状態に変化することをいう。一方、可視光線の領域全般にわたった連続スペクトルは、高温に熱せられた煤（すす）粒子からの発光であり、3000 K 程度での黒体放射のスペクトルに近い。

金属塩の水溶液や固体粉末は、火炎の高温にさらされると、その熱エネルギーで励起されて、近紫外線から可視光線の波長領域の光エネルギーを放出してもとの状態に戻る。その光が我々の目に届くと色として認識されることから、炎色反応（ガスバーナーは約 1800 K）や花火¹⁰（約 2800 K）として知られている。NaCl の場合、その水溶液は強電解質溶液であり固体粉末もイオン結晶（第 3 回を参照）であることから、Na⁺と Cl⁻が高温にさらされる。ガスバーナーの温度では Cl⁻はほとんど変化しない一方で、Na⁺は酸素と反応して酸化し、その酸化物がさらに熱分解して生じたガス状の Na 原子が熱励起される。そして、もとの Na 原子の状態（基底状態とよぶ）に戻る際に、588.99 nm と 589.59 nm の可視光線領域の光を放出する。これは、熱励起状態にある Na 原子の電子配置は [Ne](3p)¹ で、そこから [Ne](3s)¹ の基底状態へ戻る過程（遷移とよぶ）に相当し¹¹、[Ne](3p)¹ の 3p 軌道の電子は α スピンと β スピンとで異なるエネルギーとなる（スピン-軌道相互作用¹²とよぶ）ため、その 2 つのエネルギー準位と 3s 軌道のエネルギー準位の差にあたるエネルギーの発光が観測される（図 4-3）。

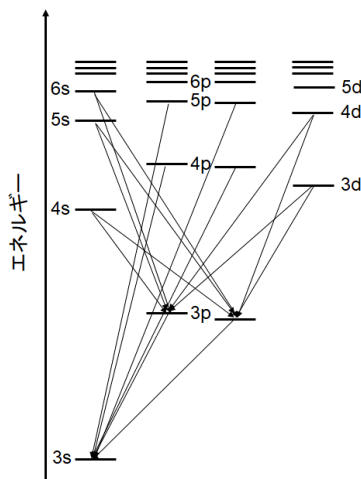


図 4-3 Na 原子のエネルギー準位図の一部。d 軌道を電子 1 個が占める場合もスピン-軌道相互作用によってエネルギー準位が 2 つになるが、そのエネルギー差は p 軌道のそれに比べると極めて小さい。

このとき、光の強度は距離の 2 乗に反比例するため、励起状態にある Na 原子の数が基底状態のそれより著しく小さいと、減衰によってそもそも観測できない。放射平衡で温度が一定であると、あるエネルギーをもつ原子の存在確率は分布（ボルツマン分布¹³という）になり（図 4-4）、励起状態の高エネルギーの原子は基底状態の原子よりも著しく少ない。

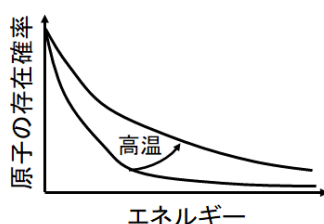


図 4-4 あるエネルギーをもつ原子の存在確率

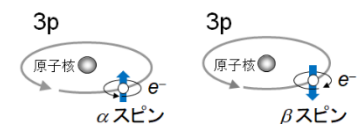
¹⁰ 花火の温度が 3000 K を超えてくると、高熱で生じた多種類の原子や分子が同時に熱励起されるため、その発光は化合物の組成に関わらず（色の重ね合わせにより）白色だとして我々の脳は認識してしまう。よって、花火の色彩には、温度管理（火薬の種類や配合量）も重要である。

青柿良一、化学と教育、35、417 (1987)。

¹¹ 熱励起された Na 原子の電子配置の変化は、Na 原子ごとに受け取った熱エネルギーには分布があるため（第 2 回）、[Ne](3p)¹ → [Ne](3s)¹ の他にも、[Ne](3d)¹ → [Ne](3p)¹ や [Ne](4s)¹ → [Ne](3p)¹ などがある（図 5-3）。これらの変化は [Ne](3p)¹ → [Ne](3s)¹ より低い確率で起こり発光強度は著しく小さい。一方で、[Ne](4s)¹ → [Ne](3s)¹ はそもそも起こらない。これら遷移の詳細は、Appendix 4. A。

¹² スピン-軌道相互作用：

ここでは、古典論での電子の考え方のみを示す（第 11 回で後述する）。p 軌道を電子 1 個のみが占めるとき、電子の自転と公転の両方で磁場がつくられるため、自転の向きが 2 種類あると、その磁場によって原子のエネルギーも 2 通りになる。s 軌道の角運動量はゼロなので、s 軌道を電子 1 個のみが占めるときの原子のエネルギーは、スピンの依らず 1 通りである。



¹³ ボルツマン分布：

系全体がエネルギー E_0 で一定である中、 n_1, n_2, \dots, n_k 個の原子（全部で N 個）がそれぞれ e_1, e_2, \dots, e_k のエネルギーをもっているとする。

$$N = \sum_i n_i, \quad E_0 = \sum_i n_i e_i$$

このとき、系全体のエネルギー E_0 が不変か最小となるときエネルギー分布をもとめる。 N 個の原子全てを k 個のエネルギー状態にわけるときの数 W は（第 1 回 P.3 欄外を参照）、

$$W = \frac{N!}{n_1! (N - n_1)!} \times \frac{(N - n_1)!}{n_2! (N - n_1 - n_2)!} \\ \times \dots \times \frac{(N - n_1 - n_2 - \dots - n_{k-1})!}{n_k! (N - n_1 - n_2 - \dots - n_k)!} \\ = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_k!}$$

とかける ($(N - n_1 - n_2 - \dots - n_k)! = 0! = 1$ に注意)。この分布が最も確からしくな↓

励起状態 (エネルギー E_n) にある原子の粒子密度 N_n (存在確率と同等) と基底状態 (エネルギー E_m) の原子の粒子密度 N_m との比は,

$$\frac{N_n}{N_m} = \exp\left(-\frac{E_n - E_m}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

となる。 E_n と E_m の差が小さいほど、また、温度 T が高いほど、励起状態の原子の粒子密度が高くなる。よって温度が低い熱源だと、原子中の電子遷移に基づいて発光する原子の種類も限られる。温度の高い熱源があれば、検出器で発光を観測できる原子の種類はより多くなる。

CuCl の場合、炎色反応として観測されるのは 400 ~ 500 nm (2.5 eV ~ 3.0 eV) の幅のあるスペクトル (青色) である。原子状態になった Cu 原子からの発光であれば、輝線のスペクトルが観測されるはずである (別の実験法で、Cu 原子の発光スペクトルは 510.55 nm, 515.34 nm, 521.82 nm の輝線スペクトル (黄緑色) と測定されている¹⁴⁾)。CuCl は水に難溶¹⁵⁾ であり、イオン結晶と仮定した際のボルン-ハーバーサイクルで求めた格子エンタルピー (第3回) は静電引力と反発力を加味したシミュレーションで算出した格子エンタルピーと著しく異なっているために、CuCl は共有結合性の強い化学結合で安定化しているといえる。したがって、ガスバーナーによる CuCl の炎色反応で幅のあるスペクトルが得られた理由は、Cu 原子ではなく CuCl 分子が熱励起され、基底状態に遷移する際に光エネルギーが放射されたものと考えることができる。分子からの発光が幅のあるスペクトルを与える理由は、電子のみならず原子核を含めた分子全体が運動しており、観測条件によって分子そのものも波としてふるまうためである。熱励起された分子の基底状態への遷移に基づいた炎色反応は、CuCl に限らず、Ba, Sr, Ca などアルカリ土類金属の化合物で観測される¹⁶⁾。

紫外-可視分光法

分子の励起状態は、熱励起だけでなく、光エネルギーを吸収させる (光励起とよぶ) ことでも実現される。熱エネルギーより光エネルギーの方が分子へ吸収させるエネルギーとして実験的に制御しやすい。というのも、標的へ入射する光の波長をモノクロメーター (回折格子) で容易かつ正確に単一化し (単色化とよぶ) さらに変化させることが可能だからである (図 4-5)。このようにして、近紫外線から可視光線の波長領域 (最近の装置は近赤外線の領域もカバーしている) の入射光で分子の励起状態を計測する方法を紫外-可視分光とよび、吸収スペクトルを得ることができる。

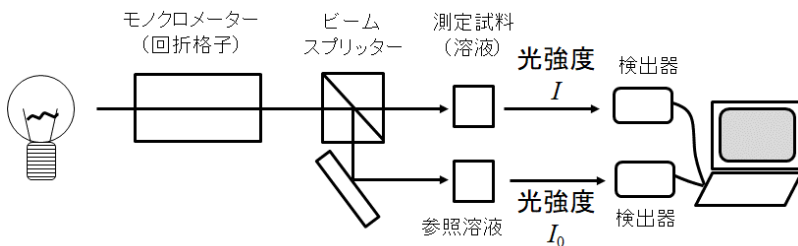


図 4-5 紫外-可視分光法の装置 (紫外-可視分光光度計) の一例

近紫外線から可視光線の波長領域の光エネルギーを分子が吸収する過程は次の通りである (図 4-6)。

↑
るのは、場合の数 W が最大のときである。そこで、両辺の対数をとって、

$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln n_i!$$

この $\ln W$ が最大になるには、 n_1, n_2, \dots, n_k の微小変化量 $\delta n_1, \delta n_2, \dots, \delta n_k$ に対して $\ln W$ の微小変化量 $\delta \ln W$ が 0 になるときを考えればよい。

$$\delta \ln W = \sum_i \frac{\partial \ln W}{\partial n_i} \delta n_i = 0$$

N, n_1, n_2, \dots, n_k はいずれも極めて大きい数なので、スターリングの近似式

$$\ln N! \sim N \ln N - N, \quad \ln n_i! \sim n_i \ln n_i - n_i$$

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} \sim \ln n_i$$

となり、その結果、

$$\delta \ln W = \sum_i \frac{\partial \ln W}{\partial n_i} \delta n_i \sim \sum_i \ln n_i \delta n_i = 0$$

また、 δN や δE_0 についても δn_i に対して 0 になる。

$$\delta N = \sum_i \delta n_i = 0, \quad \delta E_0 = \sum_i e_i \delta n_i = 0$$

これらの 3 つの条件を同時に満たす式として、ラグランジュの未定係数法より、 α, β を定数として

$$\alpha \delta N + \beta \delta E + \delta \ln W = 0$$

を考えることにする。これは、

$$\alpha \sum_i \delta n_i + \beta \sum_i e_i \delta n_i + \sum_i \ln n_i \delta n_i = 0$$

となることから、

$$\alpha + \beta e_i + \ln n_i = 0$$

$$\therefore n_i = \exp(-\alpha - \beta e_i)$$

が導かれる。定数 α は、原子の総数 N 個に着目して

$$N = \sum_i n_i = \exp(-\alpha) \sum_i \exp(-\beta e_i)$$

$$\therefore \exp(-\alpha) = \frac{N}{\sum_i \exp(-\beta e_i)}$$

となる。ボルツマン分布 f_i は、

$$f_i = \frac{n_i}{N} = \frac{\exp(-\beta e_i)}{\sum_i \exp(-\beta e_i)}$$

となり、状態の数が十分に大きいため、連続的な関数とみなせる。定数 β は Appendix 4. B の議論によって、 $\beta = 1/k_B T$ となる。よって、

$$f_i = \frac{\exp(-e_i/k_B T)}{\sum_i \exp(-e_i/k_B T)}$$

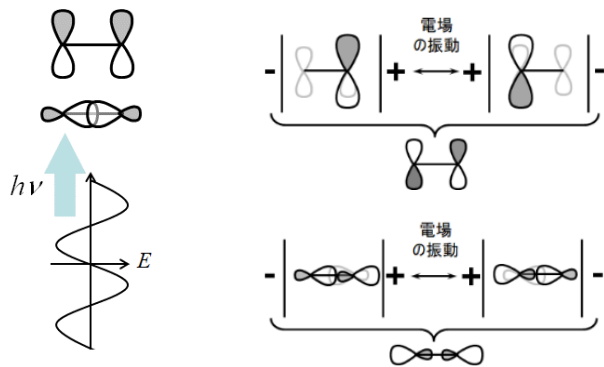


図 4-6 近紫外線～可視光線の波長領域の光エネルギーを吸収する分子

1. 光が分子にあると、分子は光の交換電場の中に置かれる。これは、分子をコンデンサの電極で挟み、分子に+、-の電場をかけることに相当する。電場の+、-の切り替え速度は光の振動数 (10^{14} Hz 程度) に対応する。
2. この振動数の電場は分子の中の電子にはたらき、電子は一瞬にして+極へ偏る。特に、電場の振動面と結合方向が垂直であるときに顕著な偏りをみせ、それが高速に繰り返される。
3. 繰り返しの偏りにおいて、電子の定常波の位相によっては、重ね合わせた時間平均として、原子核間での電子の存在確率が小さな定常波となる (つまり、中点に節のある定常波となる)。すなわち、電子は光によってエネルギーが高められた状態となる (分子は不安定化する)。

試料の光エネルギーの吸収量は、試料厚み (光が通過する距離であり、光路長 l とよぶ) と吸収する分子の物質質量 (理想溶液であればモル濃度 c) に依存する。入射光の強度 I_0 は試料中で指数関数的に減少すると近似できることから、

$$-\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \propto cl \quad (4.2)$$

$$-\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon cl \quad (4.3)$$

が成り立つ。ここで、 I_0 は単色の入射光の強度 (図 4-5 にあるように、参照溶液 (普通は試料溶液の溶媒のみ) の透過光の強度として計測される)、 I は試料溶液の透過光の強度であり、比例定数 ϵ はモル吸光係数とよばれる。式(4.3)を Lambert-Beer の法則とよぶ¹⁸。ただし、吸収する分子の濃度が試料中で高い場合には、理想溶液の仮定がはずれ、この法則に従わなくなる。つまり、高濃度では溶液中の分子どうしが近接しあう結果、会合したり、励起状態の分子が周囲の分子の影響をうけたりして、光化学反応そのものが変わってしまうのである。ランベルト・ベールの法則を適用できるのは、通常、吸光度 $-\log_{10}(I/I_0)$ が 0 ~ 1 の範囲である。

これまで (第 3 回) は、分子軌道のエネルギー準位を定性的に述べてきたが、以下に、分子軌道のエネルギー準位の相対的な高低について、近似を含めて定量的に説明しよう。分子 (および分子性のイオン) のうち、もっとも単純なものは 2 個の陽子と 1 個の電子でできた H_2^+ イオンである。

¹⁴ Cu 原子の発光スペクトルは、誘導結合プラズマ発光分析法で得られる。このプラズマによって得られる温度は約 10000K である。

¹⁵ CuCl の溶解度は、20°C で 0.047 g/1000g である (NaCl の溶解度は同温度で 359g/1000g)。CuCl のボルン-ハーバーサイクルで求めた格子エンタルピーは 921 kJ mol⁻¹、シミュレーションで算出された値は 996 kJ mol⁻¹ であるので、75 kJ mol⁻¹ だけ値がずれている (NaCl の場合、これらの値のずれは 17 kJ mol⁻¹)。

東京大学教養学部化学部会「化学の基礎 77 講」東京大学出版会, p.161.

¹⁶ 分子由来の炎色反応は、CuOH (黄緑色)、SrCl (赤色)、SrO (橙色)、BaCl (緑色)、BaO (黄緑色)、CaOH (橙色)、CaCl (赤橙色) など。

¹⁷ 検出器には、光吸収により電子を放出する装置や、電気量が増える装置が用いられる。よって、この場合の光の強度は照度 [lx] とは異なることに注意。

¹⁸ ランベルト・ベールの法則:

単色光の入射光が試料中を dl 分だけ通過したときに吸収されて減少する光の強度を $-dI$ とすると、この強度は微小区間 dl への入射光強度 I に比例し、また通過距離 dl にも比例する。つまり

$$-dI = kI dl$$

$$-\frac{dI}{I} = k dl$$

(k は比例定数)。変数分離法から、両辺を $I: I_0 \rightarrow I, l: 0 \rightarrow l$ で積分すると

$$-\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = kl \propto l$$

同様に、試料中の分子の物質質量 dn 分だけ通過したときに吸収されて減少する光の強度も $-dI$ として、入射光強度 I にも物質質量 dn にも比例する。よって、 k' を比例定数として

$$-\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = k'n \propto c$$

となる。上の 2 式をあわせ常用対数に変換すれば式(4.2)が得られる。

陽子（質量は m_p ）A, B の距離を R , 電子（質量は m_e ）と陽子 A, B との距離をそれぞれ r_A, r_B とし、分子全体の波動関数 Ψ がみたすシュレーディンガー方程式は

$$\left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla^2 - \left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_p}\right) \nabla_A^2 - \left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_p}\right) \nabla_B^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right\} \Psi = E\Psi \quad (4.4)$$

である（ラプラシアン ∇^2 は $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ を意味する）¹⁹。このままシュレー

ディンガー方程式を解けないため、次の2点の通りに近似する。

近似 1: 陽子の質量は電子のそれの 1840 倍大きいので、陽子は電子に対してほぼ静止していると近似する（ボルン-オッペンハイマー近似とよぶ）。すると式(4.4)は次の通りとなる。

$$\left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right\} \Psi = E\Psi \quad (4.5)$$

近似 2: 電子は全原子核にわたって存在（運動）しているため、分子軌道の波動関数 Ψ は、各原子 i の軌道の波動関数 ϕ_i のある割合（定数 C_i ($i=A, B$) を乗じる) をつなげたもの（線形結合）に等しい、と近似する。

$$\left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right\} (C_A \phi_A + C_B \phi_B) = E(C_A \phi_A + C_B \phi_B) \quad (4.6)$$

ただし、 ϕ_A, ϕ_B は陽子 A, B が水素原子となるとしたときの電子の波動関数であり、

$$\left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} \right\} \phi_A = E_A \phi_A \quad (4.7)$$

$$\left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right\} \phi_B = E_B \phi_B \quad (4.8)$$

である²⁰。そこで式(4.6)から C_A, C_B と E を導く。いったん、

$$\hat{H} = -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (4.9)$$

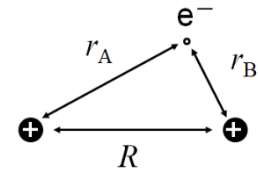
とにおいて簡潔に表す。

$$\hat{H}(C_A \phi_A + C_B \phi_B) = E(C_A \phi_A + C_B \phi_B) \quad (4.10)$$

ここで、 C_i の値を変数として動かす、エネルギー E の最小値を求めよう²¹。

式(4.10)の左から Ψ^* を乗じて全空間で積分すると、

$$\begin{aligned} & C_A^2 \int \phi_A^* \hat{H} \phi_A d\tau + C_A^* C_B \int \phi_A^* \hat{H} \phi_B d\tau \\ & + C_A C_B^* \int \phi_B^* \hat{H} \phi_A d\tau + C_B^2 \int \phi_B^* \hat{H} \phi_B d\tau \\ & = E C_A^2 \int \phi_A^* \phi_A d\tau + E C_A^* C_B \int \phi_A^* \phi_B d\tau \\ & + E C_A C_B^* \int \phi_B^* \phi_A d\tau + E C_B^2 \int \phi_B^* \phi_B d\tau \end{aligned} \quad (4.11)$$



¹⁹ 陽子どうしは反発するが、電子が1個でもあれば全体として安定に引力を及ぼし合う。つまり、電子がなければ、陽子のポテンシャルエネルギーは

$$+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

となり (e は電気素量, ϵ_0 は真空の誘電率, R は陽子間の距離), 正であるから陽子は反発して離れる。1 個の電子が陽子間の中点に位置すると、全体のポテンシャルエネルギーは

$$\begin{aligned} & +\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \left(\frac{R}{2}\right)} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \left(\frac{R}{2}\right)} \\ & = -\frac{3e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \end{aligned}$$

となり、負であるから、陽子は離れずに全体が安定化される。

²⁰ 水素原子を登場させるのは

$$\int |\phi_A|^2 d\tau = \int \phi_A^* \phi_A d\tau = 1$$

$$\int |\phi_B|^2 d\tau = \int \phi_B^* \phi_B d\tau = 1$$

(規格化条件) が式変形に有用だからである ($\int d\tau$ は全空間での積分である)。

²¹ 変分法とよぶ。詳細は Appendix 4. C を参照。

C_i の値を変数として動かす、エネルギー E の最小値を求めるため、

$$\frac{\partial E}{\partial C_i^*} = 0 \quad (4.12)$$

である必要がある。式(4.11)を $C_A^*(=C_A)$ ²²で偏微分し ($C_B^*=C_B$ である)

$$\begin{aligned} 2C_A \int \phi_A^* \hat{H} \phi_A d\tau + C_B \int \phi_A^* \hat{H} \phi_B d\tau + C_B \int \phi_B^* \hat{H} \phi_A d\tau \\ = 2EC_A \int \phi_A^* \phi_A d\tau + EC_B \int \phi_A^* \phi_B d\tau \\ + EC_B \int \phi_B^* \phi_A d\tau \end{aligned} \quad (4.13)$$

式(4.11)を $C_B^*(=C_B)$ で偏微分すると ($C_A^*=C_A$ である)

$$\begin{aligned} 2C_B \int \phi_B^* \hat{H} \phi_B d\tau + C_A \int \phi_B^* \hat{H} \phi_A d\tau + C_A \int \phi_A^* \hat{H} \phi_B d\tau \\ = 2EC_B \int \phi_B^* \phi_B d\tau + EC_A \int \phi_B^* \phi_A d\tau \\ + EC_A \int \phi_A^* \phi_B d\tau \end{aligned} \quad (4.14)$$

ここで、

$$S = \int \phi_B^* \phi_A d\tau = \int \phi_A^* \phi_B d\tau \quad (4.15)$$

$$H_{AA} = \int \phi_A^* \hat{H} \phi_A d\tau, \quad H_{BB} = \int \phi_B^* \hat{H} \phi_B d\tau \quad (4.16)$$

$$H_{AB} = \int \phi_A^* \hat{H} \phi_B d\tau, \quad H_{BA} = \int \phi_B^* \hat{H} \phi_A d\tau \quad (4.17)$$

とおくと²³, ϕ_A, ϕ_B は同等なので, $H_{AA} = H_{BB} (= \alpha$ とおく), $H_{AB} = H_{BA}$ ($= \beta$ とおく)となり, 式(4.13)と式(4.14)は

$$C_A(\alpha - E) + C_B(\beta - SE) = 0 \quad (4.18)$$

$$C_A(\beta - SE) + C_B(\alpha - E) = 0 \quad (4.19)$$

とかける²⁴。式(4.18)より $C_B = \frac{E-\alpha}{\beta-SE} C_A$ なので ($\beta - SE = 0$ の場合には、

$C_A = C_B = 0$ なので不適), これを式(4.19)に代入すると、

$$C_A\{(\alpha - E)^2 - (\beta - SE)^2\} = 0 \quad (4.20)$$

$$C_A\{(\alpha - E + \beta - SE)(\alpha - E - \beta + SE)\} = 0 \quad (4.21)$$

$C_A \neq 0$ なので、

$$E = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}, \quad \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (4.22)$$

続いて、 C_A, C_B を求める。 $E = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$ のとき、式(4.18)に代入すると、

$$C_A \left(\alpha - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \right) + C_B \left(\beta - S \cdot \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \right) = 0 \quad (4.23)$$

$$(S\alpha - \beta)(C_A - C_B) = 0 \quad (4.24)$$

$$\therefore C_A = C_B \quad (4.25)$$

²² C_A も C_B も実数であるので、共役複素数も同じ実数である。

²³ S, α, β をそれぞれ、重なり積分、クーロン積分、共鳴積分とよぶ。共鳴積分 β の名前の由来は、「量子力学において、部分系に粒子の往来がないとする近似から始めて次に往来を許すと、計算される全系のエネルギーは低下する。その低下を与える積分を共鳴積分といい、 $\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau$ の形をとる。(中略)粒子の往来を共鳴とよぶのは、共鳴している2つの振り子の振動が交替することにとれたものである」(岩波理化学辞典第5版(p.335))。連成振り子の動画は、YouTubeで閲覧できる(最終閲覧日2021年10月26日)。

<https://www.youtube.com/watch?v=Y7tu3viu7Uw>



²⁴ $C_A \neq 0, C_B \neq 0$ なので、式(4.18)と式(4.19)を

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta - SE \\ \beta - SE & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

と書き表し、行列式

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - SE \\ \beta - SE & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

(これを永年方程式とよぶ)が成り立たなければならない、として解いてもよい。

ここで、分子軌道 Ψ は規格化条件を満たすので²⁵

$$\begin{aligned} \int |\Psi|^2 d\tau &= \int |C_A \phi_A + C_B \phi_B|^2 d\tau \\ &= C_A^2 \int \phi_A^* \phi_A d\tau + C_B^2 \int \phi_B^* \phi_B d\tau + C_A C_B \left(\int \phi_A^* \phi_B d\tau + \int \phi_B^* \phi_A d\tau \right) \\ &= C_A^2 + C_B^2 + 2S C_A C_B \\ &= 1 \end{aligned} \quad (4.26)$$

式(4.25)と式(4.26)によって²⁶,

$$C_A = C_B = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} \quad (4.27)$$

$E = \frac{\alpha-\beta}{1-S}$ のとき、式(4.18)に代入すると、

$$C_A \left(\alpha - \frac{\alpha-\beta}{1-S} \right) + C_B \left(\beta - S \cdot \frac{\alpha-\beta}{1-S} \right) = 0 \quad (4.28)$$

$$(\beta - \alpha S)(C_A + C_B) = 0 \quad (4.29)$$

$$\therefore C_A = -C_B \quad (4.30)$$

式(4.26)を用いて同様に計算して²⁷,

$$C_A = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}, \quad C_B = -\frac{1}{\sqrt{2-2S}} \quad (4.31)$$

以上より、 H_2^+ イオンの分子軌道 Ψ_1, Ψ_2 とそのエネルギー E_1, E_2 は

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\phi_A + \phi_B), \quad E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1+S} \quad (4.32)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}(\phi_A - \phi_B), \quad E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1-S} \quad (4.33)$$

ここで、 S と α と β のそれぞれを見直そう。重なり積分 S は式(4.15)にあるように、陽子Aで水素原子をつくったときの原子軌道と陽子Bで水素原子をつくったときの原子軌道との重なり領域での電子の確率を示していると解釈できる(第3回P.8のボルンの解釈)²⁸。 R に対してプロットしたものが図4-7であり、

$$0 < S < 1 \quad (4.34)$$

である。

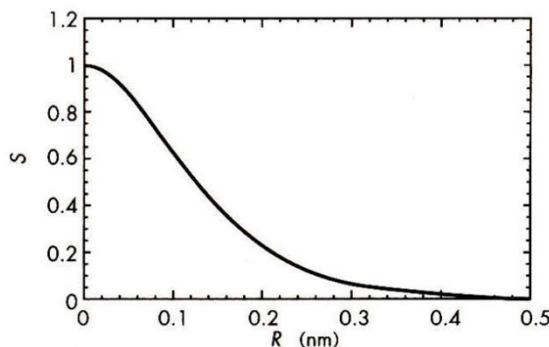


図4-7 重なり積分 S の陽子間距離 R 依存性

クーロン積分 α は、ハミルトニアン(式(4.9))を再び書き直すと、

25

$$\int |\phi_A|^2 d\tau = \int \phi_A^* \phi_A d\tau = 1,$$

$$\int |\phi_B|^2 d\tau = \int \phi_B^* \phi_B d\tau = 1$$

$$S = \int \phi_B^* \phi_A d\tau = \int \phi_A^* \phi_B d\tau$$

²⁶ $C_A = C_B = -\frac{1}{\sqrt{2+2S}}$ も、波動関数 Ψ の

特徴(腹や節)は変わらないので、解にはなる。式の上で見やすいほうを式(4.27)に採択しただけである。

²⁷ $C_A = -\frac{1}{\sqrt{2-2S}}, C_B = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}$ も、波動

関数 Ψ の特徴(腹や節)は変わらないので、解にはなる。式の上で見やすいほうを式(4.31)に採択しただけである。

²⁸ H_2^+ イオンの重なり積分は約 0.59 (平衡核間距離 0.106 nm)。通常の子の重なり積分は 0.2~0.3 の範囲であるというシミュレーション結果が知られている。

図 4-6 のグラフの導出は Appendix 4. D.

小川桂一郎, 小島憲道「現代物性化学の基礎」(講談社サイエンスティフィク), p.70-72.

$$\begin{aligned}
 \alpha &= \int \phi_A^* \hat{H} \phi_A d\tau \left(= \int \phi_B^* \hat{H} \phi_B d\tau \right) \\
 &= \int \phi_A^* \left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \right) \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} \right\} \phi_A d\tau \quad (\text{第1項}) \\
 &+ \int \phi_A^* \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right) \phi_A d\tau \quad (\text{第2項}) \\
 &+ \int \phi_A^* \left(+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \phi_A d\tau \quad (\text{第3項}) \quad (4.35)
 \end{aligned}$$

となり、右辺の第1項は陽子Aに電子1個が存在するエネルギーとなり、つまり、水素原子Aの1s軌道のエネルギー E_A (式(4.7)) となる。これは R に依存せずに負の値で一定である。第2項は、水素原子Aにいとみなした電子と陽子Bとの引力の静電ポテンシャルエネルギーであり、 R が小さくなるほど真空準位から負の値になる。第3項は、単純に陽子間の反発の静電ポテンシャルエネルギー²⁹なので、 R が小さくなるほど真空準位から正の値として大きくなる。 R に対して α をプロットしたものが図4-8であり、

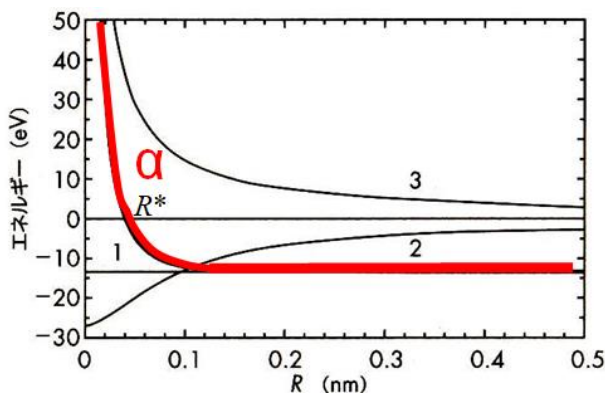


図4-8 クーロン積分 α の陽子間距離 R 依存性
(図中の1~3は式(4.35)の各項の値をプロットしたもの)

$$\begin{cases} \alpha < 0 & (R > R^*) \\ \alpha \geq 0 & (R \leq R^*) \end{cases} \quad (4.36)$$

ある距離 R^* より R が大きければ α は負の値である (安定)。共鳴積分 β についても、ハミルトニアン (式(4.9)) を再び書き直すと、

$$\begin{aligned}
 \beta &= \int \phi_A^* \hat{H} \phi_B d\tau \left(= \int \phi_B^* \hat{H} \phi_A d\tau \right) \\
 &= \int \phi_A^* \left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \right) \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right\} \phi_B d\tau \quad (\text{第1項}) \\
 &+ \int \phi_A^* \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} \right) \phi_B d\tau \quad (\text{第2項}) \\
 &+ \int \phi_A^* \left(+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \phi_B d\tau \quad (\text{第3項}) \quad (4.37)
 \end{aligned}$$

となり、右辺の第1項は陽子Aから引力をうけつつ陽子Bで電子1個が水素原子をつくるエネルギーであり、水素原子Bの1s軌道のエネルギーに重なり積分 S を乗じた SE_B (式(4.8)) となる³⁰。よって、 R が小さくなるほど真空準位から小さくなる。第2項は、電子が陽子Aと陽子Bともに引力を受けていることを示している。 R が小さくなるほど真空準位から小さくな

²⁹ 第3項は

$$\begin{aligned}
 &\int \phi_A^* \left(+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \phi_A d\tau \\
 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \int \phi_A^* \phi_A d\tau = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}
 \end{aligned}$$

となる。

³⁰ 第1項は

$$\begin{aligned}
 &\int \phi_A^* \left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \right) \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right\} \phi_B d\tau \\
 &= \int \phi_A^* \phi_B \phi_B^* \left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \right) \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right\} \phi_B d\tau \\
 &= \int \phi_A^* \phi_B d\tau \\
 &\times \int \phi_B^* \left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \right) \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right\} \phi_B d\tau \\
 &= SE_B
 \end{aligned}$$

となる ($\phi_A^* \phi_B$ も $\phi_B^* \left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \right) \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right\} \phi_B$ も、体積素片それぞれに対して全空間積分 (x, y, z の三重積分) して収束することがわかっているので、フビニの定理を適用)。

る。第3項は、陽子どうしの反発の静電ポテンシャルに重なり積分を乗じたものに等しいため³¹、 R が小さくなるほど真空準位から正の値として大きくなる。 R に対して β をプロットしたものが図4-9であり、

$$\begin{cases} \beta < 0 & (R > R') \\ \beta \geq 0 & (R \leq R') \end{cases} \quad (4.38)$$

となる。ある距離 R' より R が大きければ、 β は負の値となる (安定)。

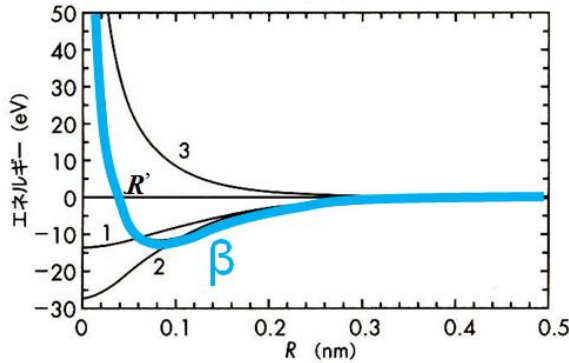


図4-9 共鳴積分 β の陽子間距離 R 依存性
(図中の1~3は式(4.37)の各項の値をプロットしたもの)

以上、陽子間距離 R に対して、 H_2^+ イオンの分子軌道 Ψ_1, Ψ_2 のエネルギー E_1, E_2 をプロットしたものが図4-10である。

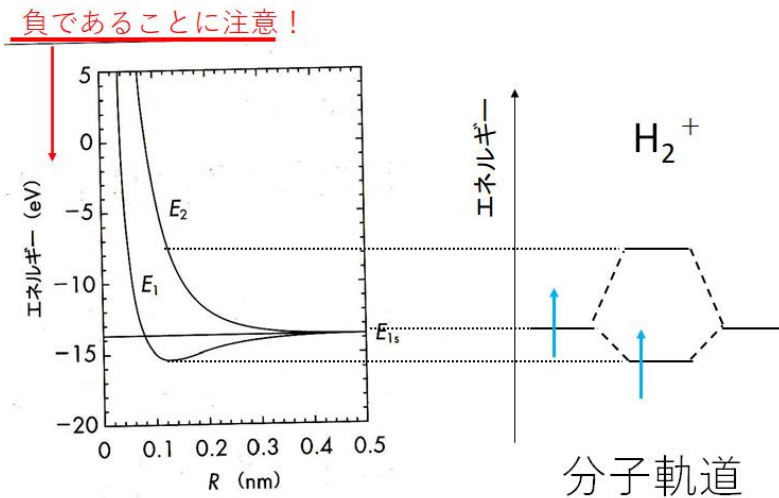


図4-10 H_2^+ イオンの分子軌道 Ψ_1, Ψ_2 のエネルギー E_1, E_2 が示す陽子間距離 R 依存性 ($R \rightarrow \infty$ で、水素原子の1s軌道のエネルギー E_{1s} に等しくなる)

式(4.32)より、分子軌道 Ψ_1 は原子軌道 ϕ_A, ϕ_B が同符号で重ね合っている。つまり、定常波として強め合う (Ψ_1 を結合性軌道とよぶ)。式(4.33)より分子軌道 Ψ_2 は原子軌道 ϕ_A, ϕ_B が異符号で重ね合っている。つまり、定常波として弱め合って、陽子間に節ができる。これらの分子軌道に対応するエネルギーでは、 E_1 は陽子間の平衡距離で極小となることから、結合長と分子軌道のエネルギーを与える³²。一方で、 E_2 は陽子間の距離に依存せず E_1 より大きく、また R を小さくすると正に発散するため、分子軌道 Ψ_2 が Ψ_1 よりも不安定であることを示している (Ψ_2 を反結合性軌道とよぶ)。

³¹ 第3項は

$$\begin{aligned} & \int \phi_A^* \left(+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \phi_B d\tau \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \int \phi_A^* \phi_B d\tau = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \cdot S \end{aligned}$$

となる。

³² 第3回で定性的に説明した分子軌道のエネルギーの高低関係が、近似を含めて定量的に示されたといえる。

H_2^+ イオンよりも電子の数が多い H_2 分子³³, H_2^- イオンはいずれも, シュレーディンガー方程式のハミルトニアンが電子間の反発ポテンシャルも含むようになって複雑になり, 上記の近似だけでもシュレーディンガー方程式を解くことができない。そこで, 電子どうしは独立して運動しており, 一方の電子は, 陽子 2 個分に対してもう片方の電子 1 個が存在することで遮蔽を受けているとみなす。この近似³⁴により, 化学結合の本質がみえてくる。

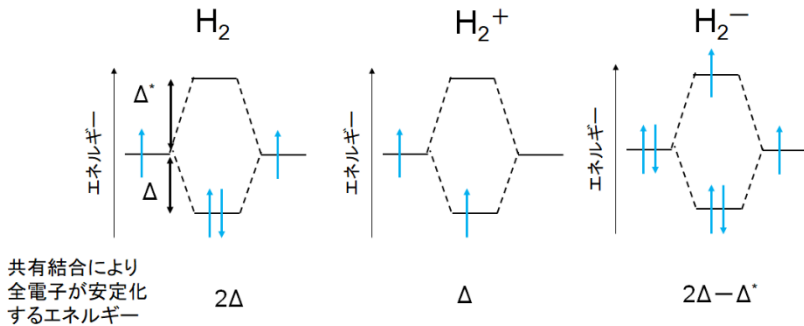


図 4-11 H_2 分子, H_2^+ イオン, H_2^- イオンの分子軌道とエネルギー準位³⁵

図 4-11 は, 共有結合によって, 各分子・イオンの全電子が安定化する様子を示している。水素原子の $1s$ 軌道のエネルギー E_{1s} に対して, 分子軌道 Ψ_1 のエネルギー E_1 との差 Δ は分子の安定化に寄与し,

$$\begin{aligned} \Delta &= E_{1s} - E_1 \\ &= -\frac{1}{1-S} \left\{ \int \phi_A^* \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right) \phi_A d\tau + \int \phi_A^* \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} \right) \phi_B d\tau \right\} \\ &\quad - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \end{aligned} \quad (4.39)$$

また, 分子軌道 Ψ_2 のエネルギー E_2 との差 Δ^* は分子の不安定化に寄与し,

$$\begin{aligned} \Delta^* &= E_2 - E_{1s} \\ &= \frac{1}{1-S} \left\{ \int \phi_A^* \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right) \phi_A d\tau - \int \phi_A^* \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} \right) \phi_B d\tau \right\} \\ &\quad + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \end{aligned} \quad (4.40)$$

である。このとき, 同じ原子 A が結合した A_2 分子 (等核二原子分子とよぶ) やその関連イオンにおいて, 分子軌道のエネルギー準位図から, 分子やイオンの結合長や結合の強さについて重要な性質が導かれる。

分子軌道のうち, 結合性軌道を占める電子の数 n と反結合性軌道を占める電子の数 n^* を用いて, 結合次数という指標を

$$(\text{結合次数}) \equiv \frac{1}{2}(n - n^*) \quad (4.41)$$

と定義する。結合次数が大きいくほど, 相対的に原子間の共有結合は強く, そして, 結合長が短くなる傾向がある。これは, 原子核間の空間に電子の存在確率が高まることで, 正の電荷をもつ原子核どうしの反発が弱められるためである (図 4-12)。

³³ H_2 分子のシュレーディンガー方程式は Appendix 4.E で議論する。

³⁴ 近似は, 自然現象の真の姿を扱えないが, 我々がその現象の本質を理解するには有用なアプローチである。

³⁵ H_2 分子の安定化のエネルギーは, 2Δ よりもやや小さい。その要因は電子間の反発のエネルギーである。

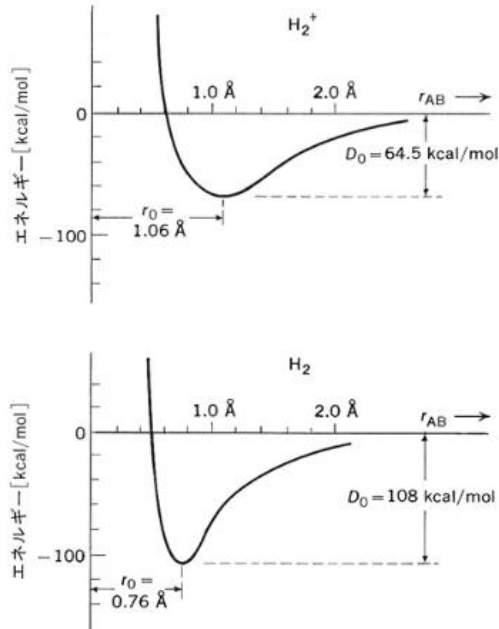


図 4-12 H_2^+ イオン（結合次数 0.5）と H_2 分子（結合次数 1）の解離エネルギー D_0 ³⁶と平衡陽子間距離 r_0

H_2^+ イオン、 H_2 分子、 H_2^- イオンいずれも、光を照射すると、1個の光子のエネルギーで結合性軌道にある1個の電子が励起され、反結合性軌道を占めるようになる。このときの光子のエネルギーは、図 4-11 にある通り、 $A+A^*$ である。実際、基底状態の H_2 分子は 463 nm ~ 465 nm の光を吸収（そして H 原子へ分解）することが報告されている³⁷。

二原子分子の分子軌道

異なる原子が結合した二原子分子（異核二原子分子とよぶ）についても、分子軌道のエネルギー準位の相対的な高低について、近似を含めて定量的に説明しよう。まず、単純なモデルとして、原子核 A（原子核の電荷は $+Ze$ ）と陽子（電荷は $+e$ ）および1個の電子でできた分子性のイオンを取り上げよう。原子核 A（質量は m_A ）と陽子（質量は m_p ）の距離を R 、電子（質量は m_e ）と原子核 A、電子と陽子との距離をそれぞれ r_A, r_B として、分子全体の波動関数 Ψ が満たすシュレーディンガー方程式は

$$\left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla^2 - \left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_A}\right) \nabla_A^2 - \left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_p}\right) \nabla_B^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right\} \Psi = E\Psi \quad (4.42)$$

である（ラプラシアン ∇^2 は $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ を意味する）。このままではシュレーディンガー方程式が解けないため、等核二原子分子の場合と同様の近似を次に実行する。

近似 1: 原子核 A や陽子の質量は電子のそれより大きいので、原子核 A や陽子は電子に対してほぼ静止していると近似する。

$$\left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right\} \Psi = E\Psi \quad (4.43)$$

近似 2: 電子は全原子核にわたって存在（運動）しているため、分子軌道

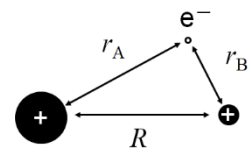
³⁶ 解離エネルギー D_0 :

共有結合をホモ開裂（対の電子が解離反応の際に1個ずつに分かれる反応）するための必要なエネルギー。図 4-12 は、 H_2^+ よりも H_2 の方が安定であるだけでなく、エネルギーの谷が急峻であり、単位距離あたりのエネルギーつまり力の定数は H_2 の方が H_2^+ よりも大きいことを表している。

千原秀昭, 大西俊一「ピメンテル化学結合」東京化学同人, p.76

³⁷ 出典 :

Freund et al, *J. Chem. Phys.*, **64**, 1122 (1976).



の波動関数 Ψ は、各原子 i の軌道の波動関数 ψ_i のある割合（定数 c_i ($i=A,B$)を乗じる）をつなげたもの（線形結合）に等しい、と近似する。

$$\left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right\} (c_A \psi_A + c_B \psi_B) = E(c_A \psi_A + c_B \psi_B) \quad (4.44)$$

ただし、 ψ_A, ψ_B はそれぞれ、原子核 A が電子 1 個をもったとする仮想的な原子（水素様原子とよぶ）と、陽子と電子 1 個が水素原子となるとしたときの電子の波動関数であり、

$$\left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} \right\} \psi_A = E_A \psi_A \quad (4.45)$$

$$\left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right\} \psi_B = E_B \psi_B \quad (4.46)$$

である。そこで式(4.44)から c_A, c_B と E を導く。いったん、

$$\hat{H} = -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (4.47)$$

とにおいて簡潔に表そう。

$$\hat{H}(c_A \psi_A + c_B \psi_B) = E(c_A \psi_A + c_B \psi_B) \quad (4.48)$$

ここで、 c_i の値を変数として動かし、エネルギー E の最小値を求めよう。式(4.48)の左から Ψ^* を乗じて全空間で積分すると（ $\int d\tau$ は全空間での積分である）、

$$\begin{aligned} c_A^2 \int \psi_A^* \hat{H} \psi_A d\tau + c_A^* c_B \int \psi_A^* \hat{H} \psi_B d\tau \\ + c_A c_B^* \int \psi_B^* \hat{H} \psi_A d\tau + c_B^2 \int \psi_B^* \hat{H} \psi_B d\tau \\ = E c_A^2 \int \psi_A^* \psi_A d\tau + E c_A^* c_B \int \psi_A^* \psi_B d\tau \\ + E c_A c_B^* \int \psi_B^* \psi_A d\tau + E c_B^2 \int \psi_B^* \psi_B d\tau \end{aligned} \quad (4.49)$$

c_i の値を変数として動かし、エネルギー E の最小値を求めるため、

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} = 0 \quad (4.50)$$

である必要がある。式(4.49)を c_A^* ($=c_A$)で偏微分すると($c_B^* = c_B$ である)

$$\begin{aligned} 2c_A \int \psi_A^* \hat{H} \psi_A d\tau + c_B \int \psi_A^* \hat{H} \psi_B d\tau + c_B \int \psi_B^* \hat{H} \psi_A d\tau \\ = 2E c_A \int \psi_A^* \psi_A d\tau + E c_B \int \psi_A^* \psi_B d\tau \\ + E c_B \int \psi_B^* \psi_A d\tau \end{aligned} \quad (4.51)$$

式(4.49)を c_B^* ($=c_B$)で偏微分すると($c_A^* = c_A$ である)

$$\begin{aligned}
 & 2c_B \int \psi_B^* \hat{H} \psi_B d\tau + c_A \int \psi_B^* \hat{H} \psi_A d\tau + c_A \int \psi_A^* \hat{H} \psi_B d\tau \\
 & = 2Ec_B \int \psi_B^* \psi_B d\tau + Ec_A \int \psi_B^* \psi_A d\tau \\
 & + Ec_A \int \psi_A^* \psi_B d\tau \quad (4.52)
 \end{aligned}$$

ここで,

$$S' = \int \psi_B^* \psi_A d\tau = \int \psi_A^* \psi_B d\tau \quad (4.53)$$

$$\alpha_A = \int \psi_A^* \hat{H} \psi_A d\tau, \quad \alpha_B = \int \psi_B^* \hat{H} \psi_B d\tau \quad (4.54)$$

$$H_{AB} = \int \psi_A^* \hat{H} \psi_B d\tau, \quad H_{BA} = \int \psi_B^* \hat{H} \psi_A d\tau \quad (4.55)$$

とおく³⁸。ここで、もう一つの近似として、
 近似3: 陽子に電子が偏ってできた水素原子の電子に対する原子核Aの相互作用と、原子核Aに電子が偏ってできた水素様原子の電子に対する陽子Aの相互作用は同じとみなす。つまり、 $H_{AB} = H_{BA} = \beta' (< 0)$ とおく。すると、 $\alpha_A < \alpha_B$ のもと³⁹、式(4.51)と式(4.52)は

$$c_A(\alpha_A - E) + c_B(\beta' - S'E) = 0 \quad (4.56)$$

$$c_A(\beta' - S'E) + c_B(\alpha_B - E) = 0 \quad (4.57)$$

とかける⁴⁰。式(4.56)より $c_B = \frac{E - \alpha_A}{\beta' - S'E} c_A$ なので ($\beta' - S'E = 0$ の場合には $c_A = c_B = 0$ なので不適)、これを式(4.57)に代入すると、

$$c_A \{ (\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - (\beta' - S'E)^2 \} = 0 \quad (4.58)$$

$$c_A \{ (1 - S'^2)E^2 - (\alpha_A + \alpha_B - 2\beta'S')E + \alpha_A\alpha_B - \beta'^2 \} = 0 \quad (4.59)$$

$c_A \neq 0$ であり、 E についての2次方程式を簡略化するさらなる近似として、近似4: $S' \ll 1$ として、 S'^2 と $\beta'S'$ は無視できるとし、さらに、共鳴積分 β' の大きさ $|\beta'|$ は、原子核Aと陽子のクーロン積分の差 $\alpha_B - \alpha_A$ より十分小さいとする。

これにより、式(4.59)は次の通りとなる⁴¹。

$$E^2 - (\alpha_A + \alpha_B)E + \alpha_A\alpha_B - \beta'^2 = 0 \quad (4.60)$$

$$\begin{aligned}
 \therefore E &= \frac{1}{2} \left\{ (\alpha_A + \alpha_B) \pm (\alpha_A - \alpha_B) \sqrt{1 + \frac{4\beta'^2}{(\alpha_A - \alpha_B)^2}} \right\} \\
 &\sim \frac{1}{2} \left\{ (\alpha_A + \alpha_B) \pm (\alpha_A - \alpha_B) \left(1 + \frac{4\beta'^2}{2(\alpha_A - \alpha_B)^2} \right) \right\} \\
 &= \alpha_A - \frac{\beta'^2}{\alpha_B - \alpha_A}, \quad \alpha_B + \frac{\beta'^2}{\alpha_B - \alpha_A} \quad (4.61)
 \end{aligned}$$

続いて、 c_A, c_B を求める。 $E = \alpha_A - \frac{\beta'^2}{\alpha_B - \alpha_A}$ のとき、式(4.56)に代入すると、

$$c_A \left(\alpha_A - \alpha_A + \frac{\beta'^2}{\alpha_B - \alpha_A} \right) + c_B \left(\beta' - S' \left(\alpha_A - \frac{\beta'^2}{\alpha_B - \alpha_A} \right) \right) = 0 \quad (4.62)$$

$$\therefore c_B = \frac{\beta'^2}{(S'\alpha_A - \beta')(\alpha_B - \alpha_A) - S'\beta'^2} c_A \sim -\frac{\beta'}{\alpha_B - \alpha_A} c_A \quad (4.63)^{42,43}$$

³⁸ $S', \alpha_A, \alpha_B, \beta'$ をそれぞれ、重なり積分、原子核A由来のクーロン積分、陽子由来のクーロン積分、共鳴積分とよぶ。

³⁹ 原子核Aは陽子よりも電荷が大きく、電子は1個のみ存在するから遮蔽の効果を考えなくてよい。よって、 $\alpha_A < \alpha_B (< 0)$

⁴⁰ $c_A \neq 0, c_B \neq 0$ なので、式(4.52)と式(4.53)を

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta - SE \\ \beta - SE & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

と書き表し、行列式

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta' - S'E \\ \beta' - S'E & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0$$

(これを永年方程式とよぶ) が成り立たなければならない、として解いてもよい。

⁴¹ 式(4.61)の2行目の近似は

$$\sqrt{1+x} \sim 1 + \frac{1}{2}x$$

を利用。

⁴² 式(4.63), (4.65)の近似は、上記の近似4を利用し、 $S'\alpha_A$ と $S'\alpha_B$ および $\beta'S'^2$ を無視している。

⁴³ c_A, c_B の大小関係がわかればよいので、ここでは、 c_A, c_B の解を完全に求めないでおく。もちろん、規格化条件

$$c_A^2 + c_B^2 + 2c_Ac_B S' = 1$$

を用いれば、 $E = E_1$ の時は

$$\begin{aligned}
 c_A &= \left\{ 1 + \left(\frac{\beta'}{\alpha_B - \alpha_A} \right)^2 - 2 \left(\frac{S'\beta'}{\alpha_B - \alpha_A} \right) \right\}^{-1/2} \\
 c_B &= \left(-\frac{\beta'}{\alpha_B - \alpha_A} \right) \left\{ 1 + \left(\frac{\beta'}{\alpha_B - \alpha_A} \right)^2 - 2 \left(\frac{S'\beta'}{\alpha_B - \alpha_A} \right) \right\}^{-1/2}
 \end{aligned}$$

$E = E_2$ の時は

$$\begin{aligned}
 c_A &= \left(\frac{\beta'}{\alpha_B - \alpha_A} \right) \left\{ 1 + \left(\frac{\beta'}{\alpha_B - \alpha_A} \right)^2 - 2 \left(\frac{S'\beta'}{\alpha_B - \alpha_A} \right) \right\}^{-1/2} \\
 c_B &= \left\{ 1 + \left(\frac{\beta'}{\alpha_B - \alpha_A} \right)^2 + 2 \left(\frac{S'\beta'}{\alpha_B - \alpha_A} \right) \right\}^{-1/2}
 \end{aligned}$$

$$c_B = \left\{ 1 + \left(\frac{\beta'}{\alpha_B - \alpha_A} \right)^2 + 2 \left(\frac{S'\beta'}{\alpha_B - \alpha_A} \right) \right\}^{-1/2}$$

と求まる。

$E = \alpha_B + \frac{\beta'^2}{\alpha_B - \alpha_A}$ のとき、式(4.57)に代入すると

$$c_A \left(\beta' - S' \left(\alpha_B + \frac{\beta'^2}{\alpha_B - \alpha_A} \right) \right) + c_B \left(\alpha_B - \left(\alpha_B + \frac{\beta'^2}{\alpha_B - \alpha_A} \right) \right) = 0 \quad (4.64)$$

$$\therefore c_A = \frac{\beta'^2}{(\beta' - S'\alpha_B)(\alpha_B - \alpha_A) - S'\beta'^2} c_B \sim \frac{\beta'}{\alpha_B - \alpha_A} c_B \quad (4.65)^{42,43}$$

以上より、異核二原子分子AHのイオンの分子軌道 Ψ_1, Ψ_2 とそのエネルギー E_1, E_2 は

$$\Psi_1 = c_A \left(\psi_A - \frac{\beta'}{\alpha_B - \alpha_A} \psi_B \right), \quad E_1 = \alpha_A - \frac{\beta'^2}{\alpha_B - \alpha_A} \quad (4.66)$$

$$\Psi_2 = c_B \left(\frac{\beta'}{\alpha_B - \alpha_A} \psi_A + \psi_B \right), \quad E_2 = \alpha_B + \frac{\beta'^2}{\alpha_B - \alpha_A} \quad (4.67)$$

この結果を受けて、例えば HeH^+ の分子軌道を組み立てると(電子は2個)、図4-13の通りである。電子が2個以上の異核二原子分子でも、シュレディンガー方程式のハミルトニアンが電子間の反発ポテンシャルも含むようになって複雑になって、定量的な解を導くことはできない。よって、 H_2 分子のときと同様に、電子どうしは独立して運動しており、一方の電子は、原子核Aと陽子をまとめた正電荷の領域に、もう一方の電子1個が存在することで遮蔽を受けているとみなす。

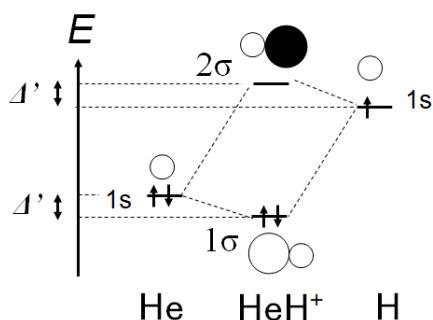


図4-13 HeH^+ の分子軌道の組み立て⁴⁴

ここで、等核二原子分子での分子軌道の組み立てと比較して、異核二原子分子の分子軌道について注目すべき特徴を挙げておく。

・(近似して求めた解ではあるが) 分子軌道のうち、強め合う定常波の分子軌道のエネルギーは、原子軌道のエネルギー準位の低い方に近い値となり、弱め合って節ができる定常波の分子軌道のエネルギーは、原子軌道のエネルギー準位の高い方に近い値となる。そのギャップのエネルギー

Δ' は、 $\frac{\beta'^2}{\alpha_B - \alpha_A}$ である。

・ギャップのエネルギー Δ' は、原子軌道どうしの重ね合わせ領域が大きい(β' が大きい)ほど、そして、原子軌道のエネルギー差が小さい($\alpha_B - \alpha_A$ が小さい)ほど、大きくなる。よって、特に、強め合う定常波の分子軌道は、エネルギー準位の近い原子軌道の重ね合わせで著しく安定化する

45。

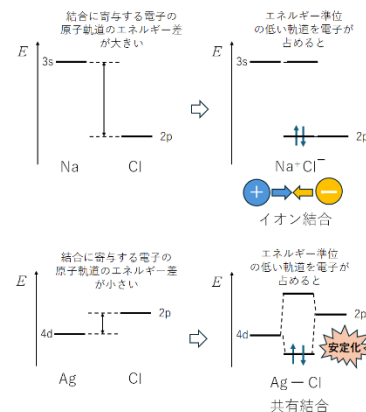
44 異核二原子分子の各分子軌道への記号付けは、以下のルールに基づく。

① 原子間の結合軸で 180° 回転させて波動関数が対称である場合は σ 、反対称である場合は π 。

② エネルギーが低いものから若い番号をギリシャ文字(σ または π)の左に付する。

s軌道の位相をあらわすローブ(○●)の大きさは、線形結合としての原子軌道の係数の大きさを示している。

45 ハロゲン化物の結晶中の化学結合でも、原子軌道のエネルギー差が分子軌道の安定性に寄与することを説明した(第2回 P.18)。



・電子が占有する分子軌道において、その線形結合に関わる原子軌道の係数の大きさは、分子における電子の存在確率が空間的に原子核に依存することを示している（図 4-13 では、分子軌道の波動関数の概形が yz 平面で対称でないように描かれている）。

LiH 分子（各原子軌道のエネルギー（計算値）は、Li(1s); -67.5 eV, Li(2s); -5.3 eV, H(1s); -13.6 eV）の分子軌道を組み立てると、図 4-14 の通りである⁴⁶。

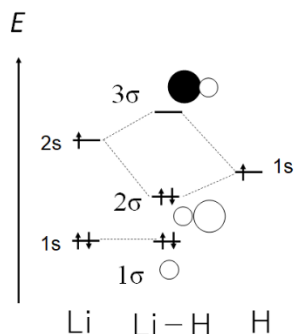


図 4-14 LiH 分子の分子軌道の組み立て。

2σ 軌道の波動関数の形をみると、電子の存在確率は H 側に偏っていることがわかる。これは H の方が電子密度が高いことを示しており（分極とよぶ）、Pauling⁴⁷が考案した電気陰性度⁴⁷において、 $\text{Li} < \text{H}$ であるとして説明されることに対応している。

HF 分子（各原子軌道のエネルギー（計算値）は、F(1s); -718 eV, F(2s); -42.8 eV, F(2p); -19.9 eV, H(1s); -13.6 eV）の分子軌道を組み立てると、図 4-15 の通りである。

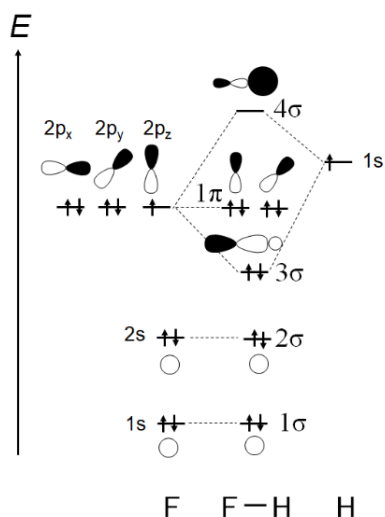


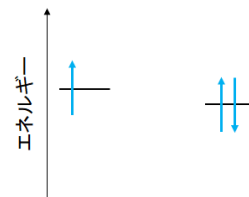
図 4-15 HF 分子の分子軌道の組み立て

まず、H 原子の $1s$ 軌道とエネルギー準位が最も近いのが F 原子の $2p$ 軌道である。F 原子の $1s$ 軌道と $2s$ 軌道は、H 原子の $1s$ 軌道とのエネルギー差が大きいため、分子における定常波として重ね合わせを無視できる。その結果、分子軌道としてこれらの軌道は $1\sigma, 2\sigma$ として残る。

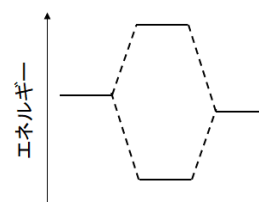
次に、F 原子の $2p$ 軌道を比べると、 $2p_x$ 軌道（分子軸を x 軸とした）は、H 原子の $1s$ 軌道と最も共鳴積分 β' が大きくなる軌道である。一方、H

⁴⁶ 分子軌道の電子配置の作図の手順。

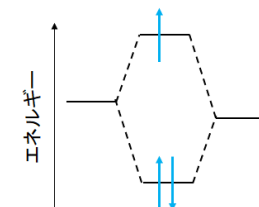
①原子軌道のエネルギー準位と電子配置を書く。



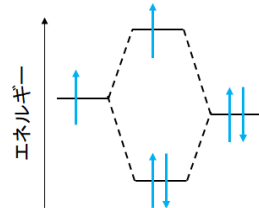
②（電子のことは考えずに）分子軌道のエネルギー準位を書く。



③分子軌道にあらためて電子を配置する（構成原理・パウリの排他律・フントの規則）。



④結合をつくらせる前後で、全電子のエネルギーの合計の増減を見定める。全電子のエネルギーが小さくなる（安定化）ならば共有結合の形成。



⁴⁷ 電気陰性度：

異なる原子間の共有結合 $A-B$ が極性をもたないとすれば、その結合エネルギー（エンタルピー）は同一原子の共有結合 $A-A$ と $B-B$ の結合エネルギーの平均値で表すことができると仮定できる。しかし、実際には、この平均値よりも大きいため、ポーリングは、 $A-B$ には共有結合にイオン結合の寄与があるとみなして、その差を Δ （または Δ' ）とし、電気陰性度を以下のように定義した。

$$\Delta = D(A-B) - \frac{D(A-A) + D(B-B)}{2}$$

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.18\Delta$$

↓

の $1s$ 軌道と F の $2p_y$, $2p_z$ 軌道とは直交する⁴⁸。このとき、これらの軌道は分子軌道としてそのまま残る。軌道の対称性から、これらは 1π 軌道とよばれる。電子が占める分子軌道のうち、最もエネルギーの高い分子軌道であるが、 1π 軌道の電子は全電子のエネルギーの安定化には寄与しない (F 原子の原子軌道がそのまま残っただけである)。このように、電子配置をした後の分子軌道において、分子として全電子のエネルギーの安定化に寄与しない分子軌道を非結合性軌道とよぶ。

3σ 軌道の波動関数の形をみると、電子の存在確率は F 側に偏っていることがわかる。これは F の方が電子密度が高いことを示しており、LiH 分子の分極と同様、電気陰性度において、 $F > H$ であることと一致する。

等核二原子分子である O_2 分子の場合は、図 4-16 のように分子軌道が組み立てられる (各原子軌道のエネルギー (計算値) は、 $O(1s)$; -562 eV, $O(2s)$; -33.9 eV, $O(2p)$; -17.2 eV)。 $1s$ 軌道どうし、 $2s$ 軌道どうし、 $2p_x$ 軌道どうし、 $2p_y$ 軌道どうし、 $2p_z$ 軌道どうしで結合性軌道と反結合性軌道をつくる (異なる軌道のペアは直交するので分子軌道はできない)。 $2p_x$ 軌道は結合軸にそった軌道であるので、それがつくる分子軌道における重なり領域は $2p_y$ 軌道や $2p_z$ 軌道がつくる分子軌道の重なり領域よりも大きいことから、 $2p_x$ 軌道、 $2p_y$ 軌道、 $2p_z$ 軌道が同位相でそれぞれ重なり合っできる分子軌道を比べると、 $2p_x$ 軌道由来の分子軌道 ($3\sigma_g$) が最も安定である。各分子軌道に合計 16 個の電子が配置され、フントの規則で $1\pi_u$ 軌道に配置される 2 個の電子が不対電子となる⁴⁹。これは O_2 分子の分子軌道では

結合性軌道 $(1\sigma_g)^2, (2\sigma_g)^2, (1\pi_u)^4, (3\sigma_g)^2$

反結合性軌道 $(1\sigma_u)^2, (2\sigma_u)^2, (1\pi_g)^2$

という電子配置であり、結合次数は 2 となる。

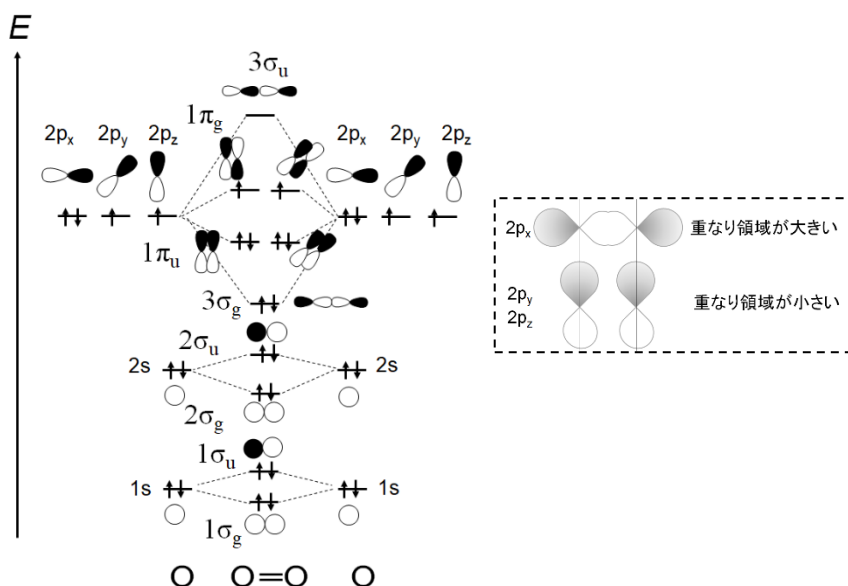


図 4-16 O_2 分子の分子軌道の組み立て。

(原子間の midpoint で 180° 回転させて波動関数が対称である場合は右下添え字で g (ゲラードとよぶ), 反対称である場合は u (ウンゲラードとよぶ))。

↑または

$$\Delta' = D(A - B) - \sqrt{D(A - A) \cdot D(B - B)}$$

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.208\Delta'$$

L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 3570 (1932).

L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bonds" (1939).

⁴⁸ 直交条件とは、異なる電子軌道 Ψ_i と Ψ_j について、

$$\int \Psi_i^* \cdot \Psi_j d\tau = \int \Psi_j^* \cdot \Psi_i d\tau = 0$$

が成り立つことをいう。同一原子内で量子数が異なる 2 つの軌道は、いずれの組み合わせでも直交する。例えば、 $1s$ 軌道と $2p_x$ 軌道は直交する。

$$\int \Psi_{j,2p_x}^* \cdot \Psi_{i,1s} d\tau = 0$$



これは、 $1s$ 軌道が yz 平面で対称で偶関数だが、 $2p_x$ 軌道は奇関数なので、その積は奇関数となり、全空間で積分したらゼロになるためである。

異なる原子にある軌道どうしでは、直交しない場合と直交する場合がある。例えば ($i \neq j$),

$$\int \Psi_{j,2p_x}^* \cdot \Psi_{i,1s} d\tau \neq 0$$



$$\int \Psi_{j,2p_y}^* \cdot \Psi_{i,1s} d\tau = 0$$

$$\int \Psi_{j,2p_z}^* \cdot \Psi_{i,1s} d\tau = 0$$

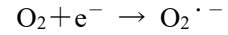


⁴⁹ 冷却された O_2 液体は磁石に吸い寄せられる (常磁性とよぶ)。古典論では、分子の中で自転している不対電子が、小さな磁石の性質 (磁気モーメント) をもっていると説明される (詳細は第 11 回)。



O_2 分子は、地球大気で 2 番目の主要な分子となっている。生命が誕生する以前では地球大気中の O_2 分子は極めて低濃度（現在と比べて 10^{-12} 倍程度）であったが、生命が誕生し、その生物進化の過程で、シアノバクテリア（藍藻）とよばれる微生物が 25 億年前ほどにあらわれてから、その微生物の代謝活動により地球大気中の酸素濃度は徐々に上昇し、現在の濃度に達している。 O_2 分子は自然環境で種々の酸化反応を引き起こすことが知られている。この高い反応活性は、 O_2 分子において、最もエネルギーが高い分子軌道を占める電子が不対電子であり（つまり、閉殻になっていない）、その分子軌道そのものも反結合性軌道であることに起因する。生体内でも、 O_2 分子は呼吸において必須の分子である。その一方で、 O_2 分子は、代謝反応における酸化還元反応⁵⁰や光化学反応によって、スーパーオキシドアニオンラジカル ($O_2^{\cdot-}$) や一重項酸素という⁵¹、より一層反応活性が高い化学種に変化し（図 4-17）、タンパク質や DNA といった重要な生体分子を酸化して、これら分子の通常の生体活性を失わせる。前者は、結合次数の低下、後者は、フントの規則によって、通常の O_2 分子よりも不安定な化合物であることがわかる⁵²。近年の研究によって、こうした高い反応活性の O_2 分子を生体内で使いこなすための様々な防御機構を、人間を含めた生物全般がもっていることが知られるようになった。

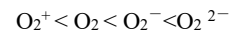
⁵⁰ 酸化還元反応は、酸化数の変化を伴う電子を授受する化学反応である。



の反応では、酸素は還元されている。

⁵¹ スーパーオキシドアニオンラジカル ($O_2^{\cdot-}$) や一重項酸素は、活性酸素とよばれる。通常の O_2 分子は三重項酸素とよばれる。

⁵² O_2 分子および関連するイオン (O_2^+ , $O_2^{\cdot-}$, O_2^{2-}) で結合長の比較をすると、結合次数に従って



となり、この順に分子やイオンがより不安定であることがわかる。

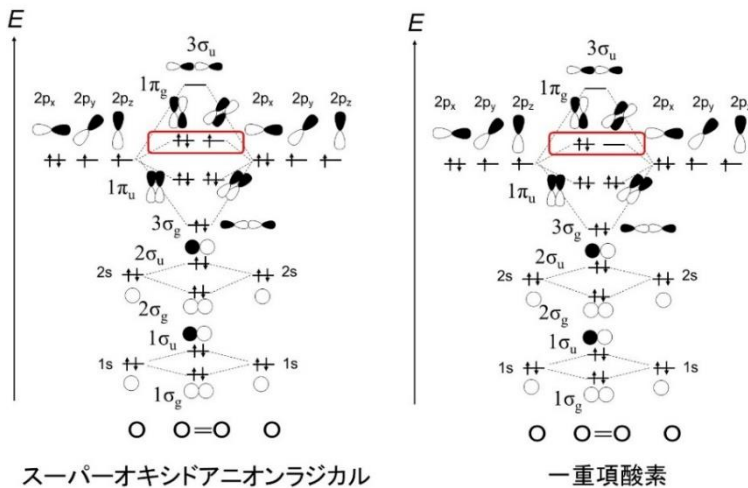


図 4-17 スーパーオキシドアニオンラジカルと一重項酸素の分子軌道

B_2 分子も不対電子をもつことが実験的に明らかにされている。これを

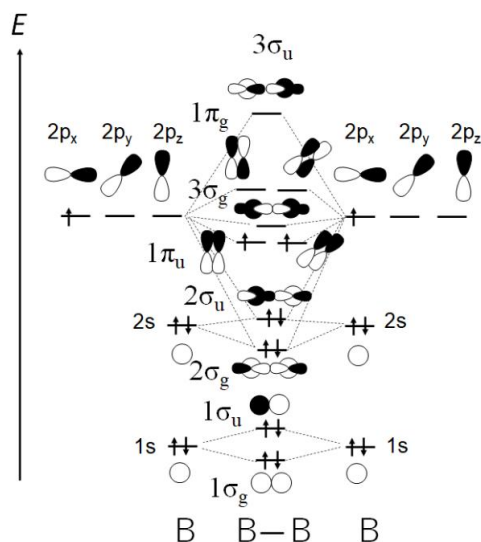


図 4-18 B_2 分子の分子軌道の組み立て。

説明できる分子軌道を組み立てると、図 4-18 のようになる (B 原子の各軌道のエネルギー (計算値) は, B(1s); -209 eV, B(2s); -13.5 eV, B(2p); -8.4 eV)。B₂ 分子の場合, 合計で 10 個の電子が構成原理・パウリの排他律・フントの規則で 10 個の分子軌道⁵³ を占めるとき, 対電子が存在するのは 2p_y 軌道, 2p_z 軌道どうしの重ね合わせで形成される 1π_u 軌道が 3σ_g 軌道よりも安定であるときに限られる。2p_x 軌道は結合軸にそった軌道であるので, それがつくる分子軌道における重なり領域は 2p_y 軌道や 2p_z 軌道がつくる分子軌道の重なり領域よりも大きいことから, 2p_x 軌道, 2p_y 軌道, 2p_z 軌道が同位相でそれぞれ重なり合っできる分子軌道を比べると, 2p_x 軌道由来の分子軌道が最も安定である。しかし, B の 2s 軌道のエネルギー準位 (-13.5 eV) と 2p_x 軌道のそれ (-8.4 eV) が近いので, yz 平面で対称性のあう 2s 軌道由来の分子軌道と 2p_x 軌道由来の分子軌道とが重なり合う。これは, 4 つの原子軌道の線形結合で表されるので, 4 つの分子軌道をつくることになり, 図 4-22 のように, 3σ_g 軌道が 1π_u 軌道よりもエネルギー準位が高くなると考えることができる^{54,55}。この結果, B₂ 分子の分子軌道においては

$$\text{結合性軌道} \quad (1\sigma_g)^2, (2\sigma_g)^2, (1\pi_u)^2$$

$$\text{反結合性軌道} \quad (1\sigma_u)^2, (2\sigma_u)^2$$

という電子配置となるため, B₂ 分子の結合次数は 1 となり, B₂ 分子は安定に存在できることもわかる。

赤外分光法と分子振動

CuCl などの分子は熱励起されると, その発光は輝線スペクトルではなく幅広いスペクトルとなることを紹介した。また, 紫外-可視分光法でも, 光励起される分子は, 電子の運動状態のみを考えたエネルギー準位の差では説明できない幅広いスペクトルを与える。このような幅広いスペクトルに表れているエネルギーのばらつきは, 原子核は電子よりも重いために静止しているとみなした近似 (ボルン-オッペンハイマー近似) では説明できない。そこで, このような近似をせずにシュレーディンガー方程式 (式 (4.68)) を扱う必要がある。

$$\left\{ \left(\begin{array}{c} \text{さまざまな} \\ \text{電子の} \\ \text{運動エネルギー} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{さまざまな} \\ \text{原子核の} \\ \text{運動エネルギー} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{さまざまな} \\ \text{電子-原子核の} \\ \text{静電ポテンシャル} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{さまざまな} \\ \text{電子間の反発の} \\ \text{静電ポテンシャル} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{さまざまな} \\ \text{原子核間の反発の} \\ \text{静電ポテンシャル} \end{array} \right) \right\} \Psi = E\Psi \quad (4.68)$$

ここで重要なポイントを 2 点挙げよう。一点目は, シュレーディンガー方程式は一般に, 独立した変数 r_1, r_2 に関する運動のハミルトニアン \hat{H}_1, \hat{H}_2 がそれぞれ, 波動関数 ψ_1, ψ_2 とエネルギー $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ を与える場合 (式 (4.69), (4.70)),

$$\hat{H}_1\psi_1 = \varepsilon_1\psi_1 \quad (4.69)$$

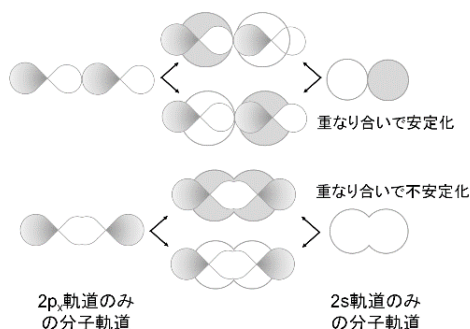
$$\hat{H}_2\psi_2 = \varepsilon_2\psi_2 \quad (4.70)$$

を前提とすると, ある状態 (波動関数 Ψ , エネルギー E) がハミルトニアン $\hat{H}_1 + \hat{H}_2$ で決まるとき

$$\Psi = \psi_1\psi_2 \quad (4.71)$$

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (4.72)$$

⁵³ 2 個の B の原子軌道は合計 10 個なので, B₂ 分子の分子軌道は 10 個できる (Appendix 4.C)。



⁵⁴ B₂ 分子のように, 3σ_g 軌道が 1π_u 軌道よりもエネルギー準位が高くなる等核二原子分子は, 第二周期の原子では, C₂ 分子と N₂ 分子であることが知られている。結合次数はそれぞれ 2 と 3 となり, ともに自然界で存在できることがわかる。N₂ 分子は地球大気的主要分子である一方で, C₂ 分子は有機化合物の火炎中に反応中間体として生成される他, 星間物質として宇宙空間に存在している。

⁵⁵ 分子軌道のエネルギー準位には, 等核二原子分子でも異核二原子分子でも, 共鳴積分による安定化の効果が大きい。異核二原子分子の共鳴積分は, ウォルズバ-グ-ヘルムホルツの近似式により, クーロン積分の平均 $\frac{(\alpha_B + \alpha_A)}{2}$ に比例することから, 原子軌道のクーロン積分 (負の値) が小さいほど, 共鳴積分 (負の値) はより小さくなる (安定化する)。一方で, 3σ_g 軌道の不安定化は, 2s 軌道と 2p 軌道のエネルギー差が小さいほど大きくなる。

友田「はじめての分子軌道法」講談社サイエンティフィック, p.70 (2008)。

測定結果として, 第 2 周期の元素の等核二原子分子で比較すると, B₂, C₂, N₂ では 3σ_g 軌道が 1π_u 軌道よりもエネルギー準位が高くなり, O₂, F₂ では 3σ_g 軌道は 1π_u 軌道よりもエネルギー準位が低い結果が得られたのは, この 2 つの理由がもとなつて序列が逆転したと考えられている。

が成り立つことである⁵⁶。これより、可能な限り、電子の運動状態の変化（遷移）に伴うエネルギーと、原子核の運動状態の変化（遷移）に伴うエネルギーとは分けて扱い、全エネルギーは総和として考えればよい。

もう一点は、近紫外線から可視光線の領域において、光源、分光器、検出器の波長分解能を上げて、極めて精確に測定することで実験結果と理論の合致を検証するという手段の他に、そもそもエネルギーの小さい電磁波として、赤外線やマイクロ波の領域の光源や分光器を利用できることである。これらの分光法は、電子の運動状態の変化の影響を極力抑えて、原子核の運動状態の変化を計測することに有用である。

したがって、エネルギーの小さい電磁波で観測される分子の運動状態変化をこれから説明してゆく。古典的には、分子中の原子核のような束縛力のある2物体の相対運動⁵⁷は、振動運動（動径方向）と回転運動（方位方向）に大別できる（もちろん、分子は振動しながら回転している）。この2つの運動は、3次元極座標系で独立した変数で記述できることから、原子核に関する波動関数とそのエネルギーも分けて議論できる⁵⁸。

実際、2つの原子核の振動運動を調和振動子に近似できるとした場合のシュレーディンガー方程式によれば⁵⁹、振動の波動関数 Ψ_v とエネルギー E_v は、 x を距離として

$$\Psi_v(x) = \frac{1}{\sqrt{2^v v!}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} H_v(\sqrt{\alpha} x) \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2}\right) \quad (4.73)$$

$$E_v = \frac{h\alpha}{4\pi^2\mu} \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (4.74)$$

である。ただし、 v は振動の量子数（ $v = 0, 1, 2, \dots$ ）であり、 μ は換算質量、 α は

$$\alpha = \frac{2\pi\sqrt{k\mu}}{h} \quad (4.75)$$

とおいた（ k は調和振動子モデルでの（バネの）力の定数）。 $H_v(\sqrt{\alpha} x)$ はエルミートの多項式という微分方程式の解の関数である。

このときの（バネと仮定した）ポテンシャルは原子核間距離 R の2次関数であるが、現実には、分子は一定のエネルギー（解離エネルギーとよぶ）を与えられると解離する（ $R \rightarrow \infty$ となる）ため、二原子分子における原子核の振動運動のポテンシャル $V(R)$ は調和振動子モデルのそれとはずれる。そこで、このポテンシャルをあらためて平衡原子核間距離 R_e でテイラー展開すると、

$$V(R) = V(R_e) + \left(\frac{dV}{dR}\right)_{R=R_e} (R - R_e) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V}{dR^2}\right)_{R=R_e} (R - R_e)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dR^3}\right)_{R=R_e} (R - R_e)^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{d^4V}{dR^4}\right)_{R=R_e} (R - R_e)^4 + \dots \quad (4.76)$$

よって⁶⁰

$$x = R - R_e, \quad \left(\frac{d^2V}{dR^2}\right)_{R=R_e} = k, \quad \left(\frac{d^3V}{dR^3}\right)_{R=R_e} = k', \quad \left(\frac{d^4V}{dR^4}\right)_{R=R_e} = k''$$

とおくと、

⁵⁶ 実際に代入して確かめてみよう。

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_1\psi_2 &= (\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\psi_1\psi_2 \\ &= \hat{H}_1\psi_1\psi_2 + \hat{H}_2\psi_1\psi_2 \\ &= \hat{H}_1\psi_1\psi_2 + \psi_1\hat{H}_2\psi_2 \\ &= \varepsilon_1\psi_1\psi_2 + \psi_1\varepsilon_2\psi_2 \\ &= \varepsilon_1\psi_1\psi_2 + \varepsilon_2\psi_1\psi_2 \\ &= (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\psi_1\psi_2 \end{aligned}$$

\hat{H}_2 は ψ_2 のみに作用する演算子

⁵⁷ 2つの球体の（束縛力のない）相対運動については、第2回 p.5の欄外を参照しよう。

⁵⁸ 分子の運動状態を考える上で、本来は、時間に依存するシュレーディンガー方程式を考えることがポイントである。1次元では、波動関数 $\Psi(x, t)$ について

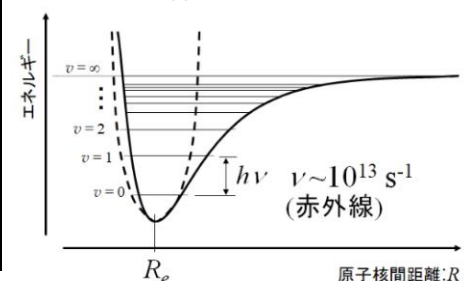
$$\hat{H}\Psi(x, t) = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t)$$

である（導出は量子力学のテキストを参照）。ここで、ハミルトニアン \hat{H} が時間 t に依存しない場合には、時間に依存しない波動関数とそのエネルギーをそれぞれ $\psi(x)$ 、 E とすると、 $\Psi(x, t)$ が

$$\Psi(x, t) = \psi(x) \exp\left(-\frac{2\pi i E}{h} t\right)$$

と表される。すると、波動関数 $\Psi(x, t)$ であらわされる状態の確率 $|\Psi(x, t)|^2$ は、波動関数 $\psi(x)$ のそれ $|\psi(x)|^2$ と同一となる。つまり、時間 t に依存しないハミルトニアンを扱う限り、定常状態（遷移状態なども定常状態と近似できて）がクローズアップされることになり、時間に依存しないシュレーディンガー方程式で議論できることになる。一方で、最近、アト秒レーザーを用いて原子の運動の時間発展を追跡できる分光法が開発されてきており、定常状態にない分子に対しても、時間に依存するシュレーディンガー方程式を適用して研究が進められている。

⁵⁹ シュレーディンガー方程式の中で、調和振動子モデルは解析解が求まる数少ない例の一つ。Appendix 4.Fを参照。



$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{6}k'x^3 + \frac{1}{24}k''x^4 + \dots \quad (4.77)$$

とかける。調和振動子のポテンシャルエネルギー $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$ の代わりに式(4.77)を用いてシュレーディンガー方程式の補正を行うと、摂動論⁶¹を用いて近似的に解くことになる。観測結果も説明できるように補正されると、振動運動のエネルギー G_v は、

$$G_v = \tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\chi}_e \tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (4.78)$$

と表される。ただし、 $\tilde{\nu}_e$ は調和項によるエネルギーであり

$$\tilde{\nu}_e = \frac{\alpha}{4\pi^2 c \mu} \quad (4.79)$$

(光の速度 c を用いており、 G_v は波数表記 (単位は cm^{-1}) であることがわかる)、 $\tilde{\chi}_e$ は非調和定数とよばれ、観測データから $\tilde{\chi}_e \ll 1$ であることが知られている。 v が大きくなるほど、 G_v と G_{v+1} との差は小さくなる。

原子吸光や原子発光で観測される、遷移の禁制と許容といった選択律は、この原子核の振動運動にも観測される。調和振動子モデルでは、選択律は

$$\Delta v = \pm 1 \quad (4.80)$$

である⁶²。式(4.78)のように非調和定数の項を含めると、この選択律は成り立たず、 Δv は任意となる。ただし、ボルツマン分布 (P.3 欄外) により、エネルギー差が大きくなるほど ($\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$)、その遷移に由来する信号強度は、 $\Delta v = \pm 1$ の遷移のそれよりもはるかに弱い。ほとんどの分子は室温では振動の基底状態 ($v = 0$) にあることを考えれば、分子の振動励起で吸収される電磁波 ($v = 1, 2, \dots$) のエネルギー $\tilde{\nu}_{obs}$ は⁶³、

$$\tilde{\nu}_{obs} = G_v - G_0 = \tilde{\nu}_e v - \tilde{\chi}_e \tilde{\nu}_e v(v+1) \quad (4.81)$$

となる。この電磁波の波長は赤外線領域であることがわかっており、吸収スペクトルとして調べることになる。この分光法を赤外分光法とよぶ⁶⁴。

赤外線の波長領域の光エネルギーを分子が吸収する過程は次の通りである (図 4-19)。

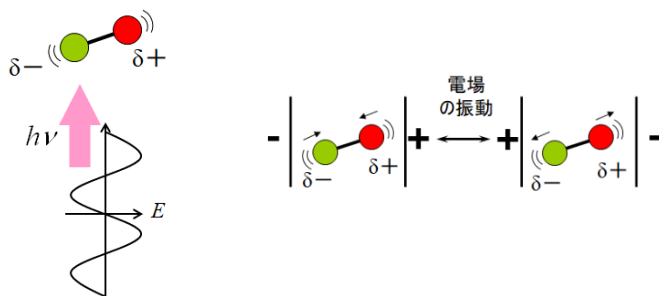


図 4-19 赤外線の波長領域の光エネルギーを吸収する分子

1. 光が分子にあると、分子は光の交換電場の中に置かれる。これは、分子をコンデンサの電極で挟み、分子に+、-の電場をかけることに相当する。電場の+、-の切り替え速度は光の振動数 (10^{13} Hz 程度) に対応する。
2. この振動数の電場は、分子の中で電荷の偏りのある原子にはたらき、部分電荷が δ^- の原子は+極へ、 δ^+ の原子は-極へ引かれることで伸長され、

⁶⁰ $R = R_e$ でポテンシャルは極小なので

$$\left(\frac{dV}{dR} \right)_{R=R_e} = 0 \text{ である。}$$

⁶¹ 摂動論：

シュレーディンガー方程式のハミルトニアンで演算子の補正をして解く際の近似法の一つ。詳細は Appendix 4. G を参照。

⁶² 調和振動子モデルの振動遷移の選択律も遷移双極子モーメントにより導出される (Appendix 4. H)。

⁶³ エネルギー $\tilde{\nu}_{obs}$ も波数表記である。

⁶⁴ 赤外分光法の装置 (赤外分光光度計) は、紫外-可視分光光度計と同じく、(ランベルト・ベールの法則 (p.5 の欄外) により) 物質の未知濃度決定に用いることもできる。

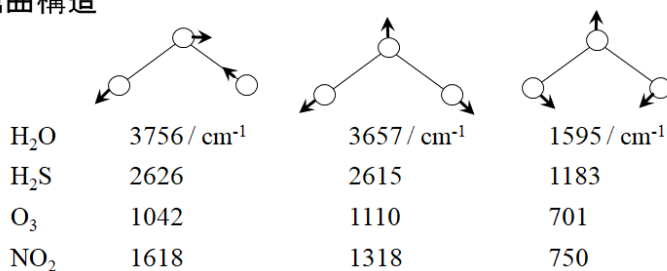
次の瞬間には電場は反転し、 δ^- の原子は一極から、 δ^+ の原子は+極から反発されることで、収縮させられる。

3. この繰り返しの伸長・収縮の運動が、分子の振動運動のエネルギー準位差に相当する振動数と合致すれば、分子の振動運動は励起される。

以上から、赤外線領域の光を吸収する分子は一般に、分極した共有結合をもつ必要があり、それが光の交換電場により伸縮される。その点で、等核二原子分子は一般に赤外線を吸収しないか、もしくは極めて吸収が弱い（赤外不活性とよぶ）。異核二原子分子は赤外線を吸収する（赤外活性とよぶ）。

より複雑な分子は、その振動運動の変化の様子によって、赤外活性と赤外不活性を示す。図 4-20 に三原子分子の例を示す。

屈曲構造



直線構造

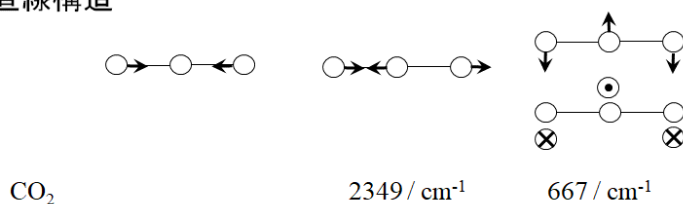


図 4-20 赤外線領域での三原子分子の光エネルギー吸収 ($\nu = 0 \rightarrow 1$)⁶⁵。

屈曲構造の三原子分子は、いずれの振動運動も分子全体の双極子モーメントが変化することから、赤外活性である⁶⁶。原子核が重くなれば、換算質量が大きくなるので、式(4.81)（および式(4.79)と(4.75)）より、分子が吸収するエネルギー（つまり、振動数）は小さくなる。直線構造の三原子分子は、対称伸縮の振動モード（図 4-20 の CO₂ の左）のみ、双極子モーメントが光の交替電場で変化しない。ゆえに、その振動は赤外不活性で、その他の振動運動（逆対称伸縮（同中央）および変角伸縮（同右））は赤外活性である。これら赤外吸収スペクトルも実は、線スペクトルではなく幅広いスペクトルであり、分解能を高くして計測すると多数の鋭いピークが束になっていることがわかる（図 4-21）。

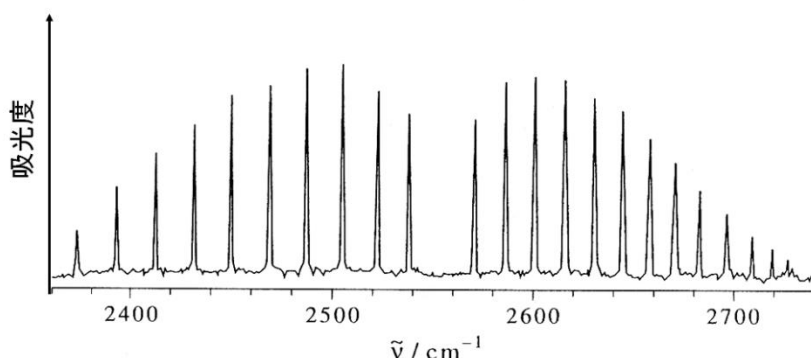


図 4-21 気相の ¹H⁷⁹Br の赤外吸収スペクトル ($\nu = 0 \rightarrow 1$)⁶⁷。

⁶⁵ 吸収するエネルギーは、(バネとみなした) 力の定数 k にも依存する。

⁶⁶ オゾン (O₃) 分子も双極子モーメントを持つ。これは、分子内での π 電子の存在確率が両端の O 原子で大きく、中央の O 原子では小さいためである。

⁶⁷ 2559 cm⁻¹ が ¹H⁷⁹Br の振動遷移のみを考えた場合の光エネルギーに相当する。そこには吸収ピークがないのは、回転運動の遷移の選択律で $\Delta J = 0$ は禁制だからである (P.23 で後述)。

千原秀昭・江口太郎・齋藤一弥「マッカーリサイモン 物理化学(上)」東京化学同人, p.535-536.

マイクロ波分光法と分子回転

分子の赤外吸収スペクトルが幅広いものとなったり、多数の鋭いピークの束としてあらわれたりするの、分子の振動運動のみならず回転運動の様子も赤外線領域の光エネルギーで変化するためである。

二原子分子の回転運動が剛体回転子に近似できるとした場合のシュレーディンガー方程式によれば、回転の波動関数 Ψ_J とエネルギー E_J は、

$$\Psi_J = Y_J^{m_J}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2J+1)(J-|m_J|)!}{4\pi(J+|m_J|)!}} P_l^{|m_J|}(\cos\theta) \exp(im_J\phi) \quad (4.82)$$

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad (4.83)$$

である⁶⁸。ただし、 J は回転の量子数 ($J = 0, 1, 2, \dots$) であり、整数 m_J は $m_J = -J, -J+1, \dots, 0, \dots, J$ である (縮退度は $2J+1$ であるという)。 I は回転の慣性モーメントであり、二原子分子の結合長 (平衡核間距離) を R_e 、換算質量を μ とすると、 $I = \mu R_e^2$ である。式(4.82)の $Y_J^{m_J}(\theta, \phi)$ は球面調和関数である。現実には、分子は剛体回転子としてふるまっておらず、回転による遠心力で結合はわずかに伸びる。これによるシュレーディンガー方程式の修正を行い、観測結果を説明できるように補正すると、回転運動のエネルギー F_J は、

$$F_J = \tilde{B}J(J+1) - \tilde{D}J^2(J+1)^2 \quad (4.84)$$

と表される。ただし、 \tilde{B} は剛体回転子モデルに基づくエネルギー (回転定数とよぶ) で

$$\tilde{B} = \frac{h}{8\pi^2 \mu c R_e^2} \quad (4.85)$$

(光の速度 c を用いており、 F_J は波数表記であることがわかる)、 \tilde{D} は遠心力歪み定数とよばれ、観測データから $\tilde{D} \ll \tilde{B}$ であることが知られている。このエネルギーの差に相当する光の振動数は 10^{11} Hz 程度であり、電磁波としてはマイクロ波の領域に相当する。

マイクロ波の領域の光エネルギーを分子が吸収する過程は次の通りである (図 4-22)。

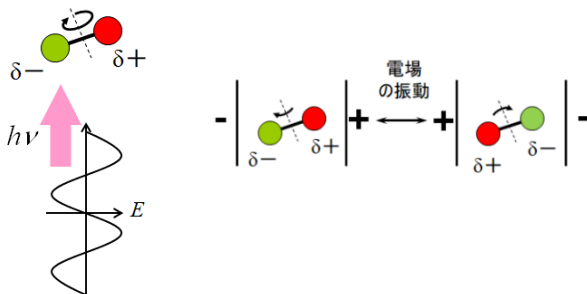


図 4-22 マイクロ波の波長領域の光エネルギーを吸収する分子

1. 光が分子にあると、分子は光の交換電場の中に置かれる。これは、分子をコンデンサの電極で挟み、分子に+、-の電場をかけることに相当する。電場の+、-の切り替え速度は光の振動数 (10^{11} Hz 程度) に対応する。

⁶⁸ シュレーディンガー方程式の中で、剛体回転子モデルも解析解が求まる数少ない例の一つ。Appendix 4.1を参照。

2. この振動数の電場は、分子の中で電荷の偏りのある原子にはたらき、部分電荷が δ^- の原子は+極へ、 δ^+ の原子は-極へ回転させられ、次の瞬間には電場は反転し、 δ^- の原子は-極から、 δ^+ の原子は+極から反発されることで、さらに回転させられる。

3. この繰り返しの回転の運動が、分子の回転運動のエネルギー準位差に相当する振動数と合致すれば、分子の回転運動は励起される。

分子の回転運動にも、振動運動と同様に、選択律が存在する。剛体回転子モデルでは、選択律は

$$\Delta J = \pm 1 \quad (4.86)$$

である⁶⁹。マイクロ波領域における吸収スペクトルの例を図4-23に示す。各ピークが $\Delta J = +1$ の回転運動の遷移に対応している。

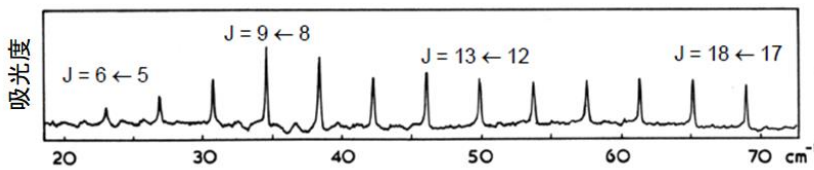


図4-23 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子のマイクロ波吸収スペクトル（純回転吸収スペクトルともいう）。

マイクロ波領域での回転運動のエネルギー差は、剛体回転子モデルでは、

$$\begin{aligned} E_{J+1} - E_J &= \frac{h^2}{8\pi^2 I} (J+1)(J+2) - \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \\ &= \frac{h^2}{4\pi^2 I} (J+1) \end{aligned} \quad (4.87)$$

であり、遠心力歪み定数の項まで含めると、

$$\begin{aligned} E_{J+1} - E_J &= \{ \tilde{B}(J+1)(J+2) - \tilde{D}(J+1)^2(J+2)^2 \} - \{ \tilde{B}J(J+1) - \tilde{D}J^2(J+1)^2 \} \\ &= 2\tilde{B}(J+1) - 4\tilde{D}(J+1)^3 \end{aligned} \quad (4.88)$$

である。この吸収スペクトルから分子の形状（回転の慣性モーメント I ）の情報を得ることができる。二原子分子では $I = \mu R_e^2$ より結合長を求めることができる。図4-24より、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子のマイクロ波スペクトルには 3.86 cm^{-1} の等間隔で鋭いピークがあらわれている。この分子を剛体回転子とみなすときは、換算質量は $1.139 \times 10^{-26} \text{ kg}$ であるので、結合長 R_e は

$$\begin{aligned} \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2}{4\pi^2 \times 1.139 \times 10^{-26} \times R_e^2} &= 6.626 \times 10^{-34} \times 3.00 \times 10^{10} \times 3.86 \\ \therefore R_e &= 0.11 \text{ nm} \end{aligned}$$

と求まる。

振動一回転遷移，振電遷移

赤外線領域のエネルギーを分子に照射すると、その吸収スペクトルは幅広くなる、もしくは、多数の鋭いピークの束としてあらわれる。これは振動運動と回転運動の双方が遷移するためである。そのエネルギー $\tilde{E}_{v,J}$ は、式(4.78)、(4.84)から

⁶⁹ 分子の回転遷移の選択律も遷移双極子モーメントにより導出される。詳細は Appendix 4. J を参照。

$$\begin{aligned}\tilde{E}_{v,J} &= G_v + F_J \\ &= \tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\chi}_e \tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \tilde{B}_v J(J+1) - \tilde{D}_v J^2(J+1)^2\end{aligned}\quad (4.89)$$

となる。 J は遷移の出発点となる回転の量子数である。また、 \tilde{B}_v や \tilde{D}_v は R_e が v の増加とともに増大することを考えて添え字をつけた。 $v=0 \rightarrow 1$ では、 $\Delta J = +1$ の回転遷移があるもの（高い振動数側を R 枝とよぶ）と $\Delta J = -1$ の回転遷移があるもの（低い振動数側を P 枝とよぶ）の両方がある（図 4-23）。

近紫外線から可視光線の領域のエネルギーを分子に照射すると、その吸収スペクトルも幅広いものとなる。これは分子のエネルギー \tilde{E}_{total} が、

$$\begin{aligned}\tilde{E}_{total} &= \tilde{\nu}_{el} + G_v + F_J \\ &= \tilde{\nu}_{el} + \tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\chi}_e \tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \tilde{B}_v J(J+1) - \tilde{D}_v J^2(J+1)^2\end{aligned}\quad (4.90)$$

と表せるためである。 $\tilde{\nu}_{el}$ は電子ポテンシャルの平衡核間距離 R_e 近傍で極小のところエネルギーである。回転運動のエネルギーは、電子エネルギーや振動エネルギーよりもはるかに小さいため、式(4.90)より回転運動のエネルギー項を無視して、 \tilde{E}_{total} は

$$\tilde{E}_{total} = \tilde{\nu}_{el} + \tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\chi}_e \tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2\quad (4.91)$$

と表せる。これより、紫外-可視吸収スペクトルから振動運動の様子を調べることも可能である。

【発展】星間物質の化学反応

炭素は、宇宙で存在率（原子数比）が水素、ヘリウム、酸素に続いて4番目に大きい元素である（第3回 Appendix 3.F）。炭素原子は電子をたかが6個しか有していない原子だが、星間物質も生体関連物質も、宇宙そして地球がうまれて以降それらの多様性が生み出されてきた要因は、炭素原子がつくる化学結合の特殊性だといっても過言ではない。地球における生命起源は、宇宙からの飛来物であるとする仮説（パンスペルミア仮説とよぶ）も依然として有力だと考えられている。今までに電波望遠鏡（波長はmm~cm程度であり、いわゆるマイクロ波を計測する望遠鏡）で見ついている星間物質のうち炭素原子を含むものは、中性分子では C_2 , CO , C_2H , C_4H , $CCCN$, $CCCH_2$, 環状 C_3H_2 など、イオンでは CH^+ , HCO^+ , H_2CNH^+ などであり、星間空間には200種類を超える分子やイオンが観測されている。星間空間で密度の高いといわれる分子雲⁷⁰であっても、超高真空（最も多い H_2 分子でさえ数密度は約 10^4 cm^{-3} ）、超低温（10Kほど⁷¹）である環境で、どのように化学反応は進行するのか、という星間化学の発展が近年注目されている。

このような分子雲で化学反応が進むために考え出されたモデルの一つが、活性化エネルギーがほぼ無視できる化学反応モデル「イオン-分子反応」である（図 4-24）。

⁷⁰ 分子雲：

H_2 分子を筆頭に多くの星間分子が存在する空間。分子雲がさらに重力収縮することで、新たに恒星や惑星系が誕生する。

羽馬哲也, 広域科学専攻年報Frontière2020, p.10-11 (2020).

⁷¹ 分子雲には熱源となる恒星が存在せず、星間塵（0.1 μm ほどの鉱物微粒子）が分子雲の周囲の星からの光を吸収して遮るため。

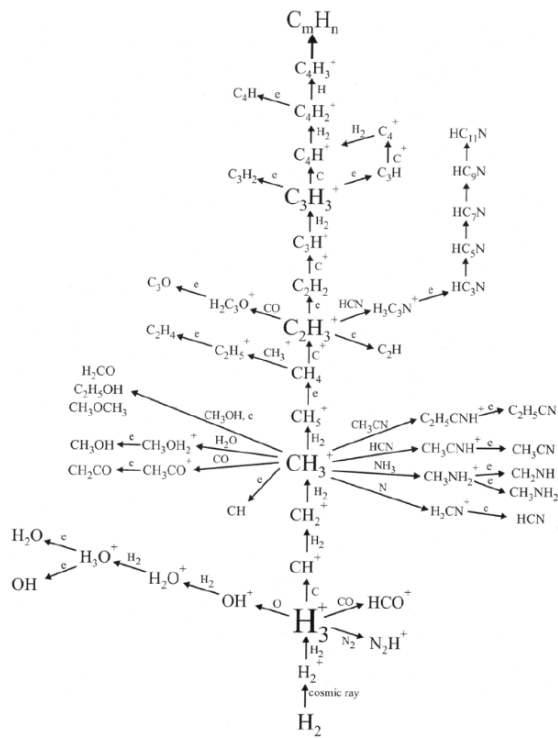


図 4-24 マッカーレルによるイオン-分子反応ネットワークのチャート⁷²。

72 図の出典：

Larsson et al, *Rep. Prog. Phys.* **75**, 066901 (2012)

このモデルでは、陽イオンが（宇宙線などで電子が励起されて分子から離脱して）生成すると、イオンの電荷と中性分子との間にはたらくイオン-双極子相互作用⁷³の引力で活性化エネルギーが大きく下がる（図 4-25）。結果として、極低温環境であっても、イオンと分子が衝突さえすれば効率よく反応が進む。

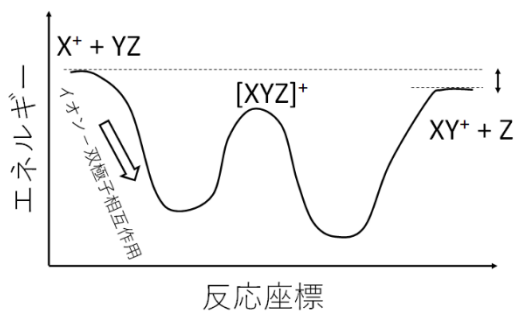


図 4-25 星間空間でのイオン-分子反応のイメージ図

このモデルの他にも数多くの化学反応モデルが提案されており、理論、実験室内計測、巨大望遠鏡や探査機によるフィールド計測の3つの方法論によって星間化学は現在急速に発展している。

73 イオン-双極子相互作用：

イオンの電荷の周囲に生じた電場によって、分極した極性分子（永久双極子）だけでなく非極性分子も電荷の偏りが生じて（誘起双極子）、イオンと分子の間に引力が生じる分子間相互作用。詳細は Appendix 4. K を参照。

Appendix 4.A 原子発光や原子吸光における選択律

原子発光や原子吸光においては、ある電子遷移が起こらず（禁制とよぶ）、ある別の電子遷移だけが観測される（許容とよぶ）。この性質は、選択律とよばれ、電子の占める原子軌道の角運動量の変化に依存している⁷⁴。原子核が $+Ze$ であり、電子が1個のみである水素様原子では、次のような量子数 (l, m) の変化を示す電子遷移のみが許容である。

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \pm 1$$

これを遷移双極子モーメントという概念で説明する。光の照射によって、原子における電子は、振動数 ν の電場で高速に繰り返して揺さぶられる。この状態遷移をしている間だけ、原子でわずかに電荷の空間的な偏り（遷移双極子モーメント）が生じる。この遷移双極子モーメント μ_{fi} は、電気双極子モーメント演算子 $\hat{\mu}$ を用いて、

$$\mu_{fi} = \int \Psi_f^* \hat{\mu} \Psi_i d\tau$$

とかける。 $\mu_{fi} = 0$ で禁制であり、 $\mu_{fi} \neq 0$ で許容である。

例えば z 成分においては、位置の演算子 \hat{z} を用いて⁷⁵

$$\mu_{z,fi} = -e \int \Psi_f^* \hat{z} \Psi_i d\tau$$

と表される。 $z = r \cos \theta = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} r Y_1^0(\theta, \phi)$ とかけることを利用して、

$$\begin{aligned} \mu_{z,fi} &= -e \int \Psi_f^* \hat{z} \Psi_i d\tau \\ &= -e \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi R_{n_f, l_f}(r)^* Y_{l_f}^{m_f}(\theta, \phi)^* \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} r Y_1^0(\theta, \phi) \\ &\quad \times R_{n_i, l_i}(r) Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \phi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\ &= -e \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty R_{n_f, l_f}(r)^* r^3 R_{n_i, l_i}(r) dr \\ &\quad \times \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_f}^{m_f}(\theta, \phi)^* Y_1^0(\theta, \phi) Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \end{aligned}$$

このとき、球面調和関数の直交性⁷⁶から、

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_f}^{m_f}(\theta, \phi)^* Y_1^0(\theta, \phi) Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi$$

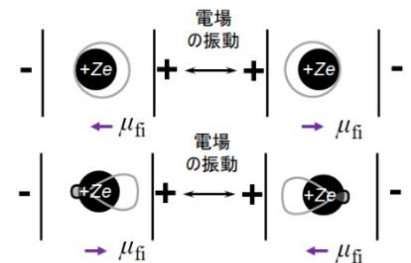
の値は、 $l_f = l_i \pm 1, m_f = m_i \pm m$ （今は $m = 0$ ）でなければゼロである。同様の計算を x 成分、 y 成分でも行うことで、選択律が定まる。

Appendix 4.B ボルツマン分布の β の導出⁷⁷

ここでは簡略化した系で説明しよう。 N 個の原子全てを k 個のエネルギー一状態それぞれにわけた原子数を n_i ($i = 1, \dots, k$)とすると、場合の数 W は

$$\begin{aligned} W &= \frac{N!}{n_1! (N - n_1)!} \times \frac{(N - n_1)!}{n_2! (N - n_1 - n_2)!} \times \dots \times \frac{(N - n_1 - n_2 - \dots - n_{k-1})!}{n_k! (N - n_1 - n_2 - \dots - n_k)!} \\ &= \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_k!} \end{aligned}$$

⁷⁴ 主量子数 n については、いくらでも電子は遷移でき選択律は無い。なぜなら、主量子数 n は角運動量に直接関係ないからである。



⁷⁵ 電磁気学における電気双極子モーメント μ は、2つの電荷 $+q$ と $-q$ に対して距離を l とすると

$$\mu = ql$$

と定義される。

⁷⁶ 球面調和関数を全立体角で積分したときの直交性は、第3回 Appendix 3.D (P.30 欄外) で扱ったようにルジャンドルの陪関数の直交性に基づく。

⁷⁷ 引用文献：

寺嶋, 馬場, 松本, 『現代物理化学』(化学同人), p.379 (2015)

統計力学のテキストでは、理想気体での気体原子の運動エネルギーの平均値をボルツマン分布で仮定して算出し、それが $\frac{1}{2}k_B T$ に等しいとして $\beta = 1/k_B T$ を導くことが通例になっている。

となる。この系に熱エネルギー q_{rev} が可逆的に加わって、原子が1個だけ、 i 準位から j 準位へ移ったとする。すると、 n_i は $n_i - 1$ に、 n_j は $n_j + 1$ になる。ただし、この2つのエネルギー準位のエネルギー差を $\Delta e'$ とおくと、エネルギーは保存しないといけないので、 $q_{rev} = \Delta e'$ である。この移動の後の場合の数 W' は

$$W' = \frac{N!}{n_1! n_2! \cdots (n_i - 1)! \cdots (n_j + 1)! \cdots n_k!}$$

となる。この場合の数の比は、

$$\frac{W'}{W} = \frac{n_i! n_j!}{(n_i - 1)! (n_j + 1)!} = \frac{n_i}{n_j + 1}$$

と求まり、 n_i と n_j は1より十分に大きいので、

$$\frac{W'}{W} \sim \frac{n_i}{n_j}$$

としてよい。ここで、ボルツマンによるエントロピーの定義（第1回式(1.2)）を考えると、上記の移動によって生じるエントロピー差 ΔS は

$$\Delta S = k_B \ln \left(\frac{W'}{W} \right) = k_B \ln \left(\frac{n_i}{n_j} \right)$$

となる。ボルツマン分布の式を用いれば、

$$\frac{n_j}{n_i} = \frac{n_j/N}{n_i/N} = \frac{f_j}{f_i} = \exp(-\beta \Delta e')$$

であるので、

$$\Delta S = k_B \ln(\exp(\beta \Delta e')) = k_B \beta q_{rev}$$

と導かれる。この式は、熱力学による可逆系におけるエントロピーの式（第1回式(1.7)）

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

と同じになる必要があるので、

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

でなければならない。この β は逆温度とよばれる。

Appendix 4.C N 個の原子軌道の線形結合から分子軌道を導出する方法

N 個の原子軌道の線形結合から分子軌道を求める。今、

$$\Psi = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i \quad \text{①}$$

を考える（ c_i ($i=1,2,3,\dots,N$)は、原子軌道 ϕ_i の係数とする）。この c_i の値を変数として動かし、以下のシュレーディンガー方程式を満たす分子軌道 Ψ のエネルギー E が最小となるものを求めたい⁷⁸。

$$\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = E \int \Psi^* \Psi d\tau \quad \text{②}$$

②式に①式を代入して、

⁷⁸ $\int d\tau$ は全空間での積分を意味する。

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{\int (\sum_i c_i \phi_i)^* \hat{H} (\sum_i c_i \phi_i) d\tau}{\int (\sum_i c_i \phi_i)^* (\sum_i c_i \phi_i) d\tau} = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij}} \\
 &= \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij}} \\
 &\therefore \sum_i \sum_j c_i^* c_j (H_{ij} - ES_{ij}) = 0 \quad (3)
 \end{aligned}$$

とかける。ここで、 $H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau$, $S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau$ とおいた。 c_i の値を変数として動かし、エネルギー E の最小値を求めるため、

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} = 0 \quad (4)$$

である必要がある⁷⁸。③式を c_i^* で偏微分すると

$$\sum_j c_j (H_{ij} - ES_{ij}) + \sum_i \sum_j c_i^* c_j (-S_{ij} \frac{\partial E}{\partial c_i^*}) = 0$$

が得られる。これに④式を代入して

$$\sum_j c_j (H_{ij} - ES_{ij}) = 0$$

これを書き下すと、

$$(H_{11} - ES_{11})c_1 + (H_{12} - ES_{12})c_2 + \dots + (H_{1N} - ES_{1N})c_N = 0$$

$$(H_{21} - ES_{21})c_1 + (H_{22} - ES_{22})c_2 + \dots + (H_{2N} - ES_{2N})c_N = 0$$

⋮

$$(H_{N1} - ES_{N1})c_1 + (H_{N2} - ES_{N2})c_2 + \dots + (H_{NN} - ES_{NN})c_N = 0$$

となる。この N 元連立方程式が、

$$c_1 = c_2 = \dots = c_N = 0$$

でない解をもてばよい。それは、

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1N} - ES_{1N} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2N} - ES_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} - ES_{N1} & H_{N2} - ES_{N2} & \dots & H_{NN} - ES_{NN} \end{vmatrix} = 0$$

が成り立たねばならず⁷⁹、その結果、 (c_1, c_2, \dots, c_N) は N 組の解(重解を含む)をもつ。つまり、 N 個の原子軌道の線形結合から N 個の分子軌道が導かれる。

Appendix 4. D H_2^+ における重なり積分 S の導出

H_2^+ イオンにおける重なり積分 S

$$S = \int \phi_B^* \phi_A d\tau = \int \phi_A^* \phi_B d\tau$$

を以下のように解く。 ϕ_A, ϕ_B は水素原子 $1s$ 軌道であるので(第3回)⁸¹、

$$\phi_A = \phi_B = \psi_{1s} (= \psi_{1,0,0}) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

これらを上式に代入して、

$$S = \frac{1}{\pi a_0^3} \int \exp\left(-\frac{r_A}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{r_B}{a_0}\right) dx dy dz$$

⁷⁹ 変分法という。

⁸⁰ この行列式が満たす式を永年方程式とよぶ。

⁸¹ ボーア半径 a_0 は

$$a_0 = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m_e e^2}$$

である(m_e は電子の質量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 e は電気素量、 \hbar はプランク定数)。

を計算する。

距離 R だけ離れた二つの定点 (焦点) があるとき, 任意の点は

$$\lambda = \frac{r_A + r_B}{R}$$

$$\mu = \frac{r_A - r_B}{R}$$

および焦点と焦点を結ぶ軸のまわりの三角形がつくる回転角 ϕ の 3 つの座標で指定できる (偏長回転楕円体座標とよぶ)。ここで,

$$1 \leq \lambda < \infty, \quad -1 \leq \mu \leq 1, \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi$$

である。この座標系での体積素片⁸²は,

$$dx dy dz = \frac{R^3}{8} (\lambda^2 - \mu^2) d\lambda d\mu d\phi$$

とかける。したがって,

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^{2\pi} d\phi \int_1^\infty d\lambda \int_{-1}^1 d\mu \exp\left(-\frac{r_A + r_B}{a_0}\right) \frac{R^3}{8} (\lambda^2 - \mu^2) \\ &= \frac{R^3}{4a_0^3} \int_1^\infty d\lambda \int_{-1}^1 d\mu \exp\left(-\frac{R\lambda}{a_0}\right) (\lambda^2 - \mu^2) \\ &= \frac{R^3}{4a_0^3} \int_1^\infty \exp\left(-\frac{R\lambda}{a_0}\right) d\lambda \int_{-1}^1 (\lambda^2 - \mu^2) d\mu \\ &= \frac{R^3}{4a_0^3} \int_1^\infty \exp\left(-\frac{R\lambda}{a_0}\right) \left(2\lambda^2 - \frac{2}{3}\right) d\lambda \\ &= \frac{R^3}{2a_0^3} \left[\frac{a_0 \lambda^2}{R} \exp\left(-\frac{R\lambda}{a_0}\right) - \frac{2\lambda a_0^2}{R^2} \exp\left(-\frac{R\lambda}{a_0}\right) + \frac{2a_0^3}{R^3} \exp\left(-\frac{R\lambda}{a_0}\right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{a_0}{3R} \exp\left(-\frac{R\lambda}{a_0}\right) \right]_1^\infty \\ &= \left\{ 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0}\right)^2 \right\} \exp\left(-\frac{R}{a_0}\right) \end{aligned}$$

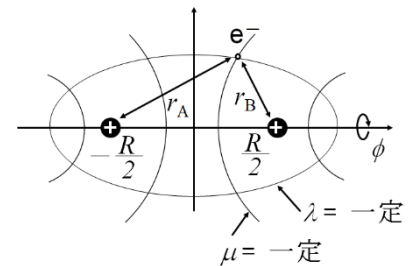
つまり, 重なり積分 S は $S(R=0) = 1$, $\lim_{R \rightarrow \infty} S(R) = 0$ の減少関数であることがわかる (図 4-6)⁸³。

Appendix 4.E H₂ 分子におけるシュレーディンガー方程式

H₂ 分子の分子軌道 Ψ を, 近似を行わずに扱うには, H₂⁺ イオンよりも大変複雑なシュレーディンガー方程式をたてることになる。陽子 (質量は m_p) A, B の距離を R , 電子 (質量は m_e) 1, 2 と陽子 A, B との距離をそれぞれ $r_{1A}, r_{1B}, r_{2A}, r_{2B}$, 電子間距離を r_{12} とし, 分子全体の波動関数 Ψ がみたすシュレーディンガー方程式は

$$\left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla_1^2 - \left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla_2^2 - \left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_p}\right) \nabla_A^2 - \left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_p}\right) \nabla_B^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right\} \Psi = E\Psi$$

⁸² 偏長回転楕円体座標の体積素片の導出は Appendix 4.L を参照。



⁸³ 同様の考え方で, H₂⁺ イオンのクーロン積分 α は

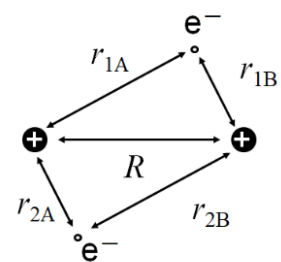
$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left\{ 1 - \left(1 + \frac{R}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{2R}{a_0}\right) \right\}$$

共鳴積分 β は

$$\beta = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{R}{a_0}\right)$$

と導出される。

中野元裕, 上田貴洋, 奥村光隆, 北河康隆「アトキンス物理化学 (上)」第 10 版, 東京化学同人, p. 434



となる。ボルン-オッペンハイマー近似を行っても、

$$\left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla_1^2 - \left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right\} \Psi = E\Psi$$

となり、この方程式のまま解くことができない。そこで、電子どうしは独立して運動しており、一方の電子は、陽子 2 個分に対してもう一方の電子 1 個が存在することによる遮蔽を受けているとみなす。これにより、電子間の反発のポテンシャルまで考慮したハミルトニアンを設定できたことになる。その際の有効核電荷を $+Z^\#e$ とおくと

$$\left\{ \sum_{i=1}^2 \left(-\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla_i^2 - \frac{Z^\#e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} - \frac{Z^\#e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iB}} + \frac{1}{2} \frac{Z^{\#2}e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \right\} \Psi = E\Psi$$

と近似できる。これは、

$$\hat{H}(i) = -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla_i^2 - \frac{Z^\#e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} - \frac{Z^\#e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iB}} + \frac{1}{2} \frac{Z^{\#2}e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

とおくと、

$$\left(\hat{H}(1) + \hat{H}(2) \right) \Psi = E\Psi$$

と簡略化されたことになる。ここで、 $\hat{H}(i) \Psi_i = E_i \Psi_i$ を満たす Ψ_i と E_i が存在する場合、上式の解となる Ψ と E は

$$\Psi = \Psi_1 \Psi_2$$

$$E = E_1 + E_2$$

であると導くことができる。 $\hat{H}(i)$ を用いたシュレーディンガー方程式は、最初のシュレーディンガー方程式に比べて簡素になっており、 H_2^+ イオンの分子軌道へのアプローチと同様の計算過程で解き進めることが可能である。

Appendix 4.F 調和振動子モデルの（時間に依存しない）シュレーディンガー方程式の解き方⁸⁴

調和振動子とは、2 つのおもり（質点とみなす、質量は m_1, m_2 とする）をバネ（自然長 r_e 、バネ定数 k ）でつないだときの振動子をいう。このとき、それぞれのおもりの位置の座標を X_1, X_2 とおくと、運動方程式は

$$m_1 \frac{d^2 X_1}{dt^2} = k(X_2 - X_1 - r_e)$$

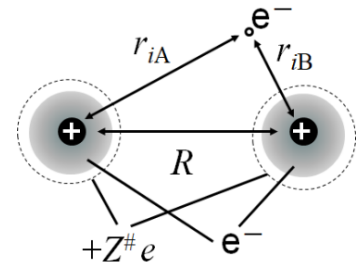
$$m_2 \frac{d^2 X_2}{dt^2} = -k(X_2 - X_1 - r_e)$$

となり、これらより、

$$\frac{d^2 X_2}{dt^2} - \frac{d^2 X_1}{dt^2} = -k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) (X_2 - X_1 - r_e) = -\frac{k}{\mu} (X_2 - X_1 - r_e)$$

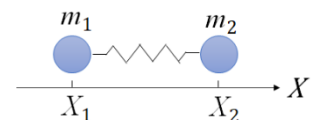
とかくことができる。ただし、 μ を換算質量⁸⁵ とよび、

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



⁸⁴ 出典：

新田英雄『物理と特殊関数—入門セミナー』共立出版, 1977.



⁸⁵ 換算質量は第 2 回 P.5 の欄外で説明した。

である。ここで新たに $x = X_2 - X_1 - r_e$ とおくと、上記の方程式は

$$\mu \frac{d^2x}{dt^2} = -kx$$

このとき、バネのポテンシャルエネルギー $U(x)$ は

$$U(x) = \int k dx + (\text{定数}) = \frac{k}{2} x^2 + (\text{定数})$$

ここで $U(x=0) = 0$ とすれば、

$$U(x) = \frac{k}{2} x^2$$

となる。以上より、調和振動子モデルにおける（時間に依存しない）シュレーディンガー方程式のハミルトニアン \hat{H} は

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{k}{2} x^2$$

とかけるので、シュレーディンガー方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{k}{2} x^2 \right) \Psi(x) = E \Psi(x)$$

となる。ここで $\omega^2 = \frac{k}{\mu}$ とおいて⁸⁶、変数 x を次のように変数 z に置き換える。

$$z = \sqrt{\frac{2\pi\mu\omega}{\hbar}} x, \quad \frac{d^2}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left(\frac{d}{dz} \frac{dz}{dx} \right) = \frac{2\pi\mu\omega}{\hbar} \frac{d^2}{dz^2}$$

よって、シュレーディンガー方程式は

$$\left(-\frac{d^2}{dz^2} + z^2 \right) \psi(z) = 2\varepsilon \psi(z) \quad \text{①}$$

となる。ただし、 $\varepsilon = \frac{2\pi E}{\omega\hbar}$ 、 $\psi(z) = \Psi \left(\sqrt{\frac{2\pi\mu\omega}{\hbar}} x \right)$ とおいた。

この微分方程式の境界条件は、無限遠に離れた時に波動関数は 0 になるはずなので、 $|x| \rightarrow \infty$ のときに $\Psi(x) \rightarrow 0$ となることが要請される。つまり、 $|z| \rightarrow \infty$ のときに $\Psi(z) \rightarrow 0$ である。この条件から、 $|z| \gg 1$ であれば①を

$$\frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + (1 - z^2)\psi(z) = 0$$

とみなせるために、 $\psi(z)$ は A, B を定数として

$$\psi(z) = A \exp\left(\frac{z^2}{2}\right) + B \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right)$$

とかける。 $\psi(z)$ は発散してはならない要請があるので、 $|z| \rightarrow \infty$ では

$$\psi(z) = B \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right)$$

となる（漸近解とよぶ）。よって、漸近解はあくまでも遠方 ($|z| \gg 1$) で成り立つとして、 $\psi(z)$ は

$$\psi(z) = \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) u(z)$$

とかけるとする（未知の定数倍は後ほど規格化条件を使って一括して求める）。すると①は

⁸⁶ 調和振動子の往復運動は振り子運動の近似解としても扱われる。このとき ω は角速度を意味する。

$$\frac{d^2u(z)}{dz^2} - 2z \frac{du(z)}{dz} + (2\varepsilon - 1)u(z) = 0 \quad (2)$$

となる。常微分方程式②を第3回 Appendix 3.Dと同じように、級数展開法で解こう。

$C_0 \neq 0$ として、級数解の最低次のべきが z^k であるような解を求めるとして

$$u(z) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n z^{n+k}$$

とおく。すると、

$$\begin{aligned} \frac{du(z)}{dz} &= \sum_{n=0}^{\infty} C_n (k+n) z^{k+n-1} \\ \frac{d^2u(z)}{dz^2} &= \sum_{n=0}^{\infty} C_n (k+n)(k+n-1) z^{k+n-2} \end{aligned}$$

であるので、②は

$$C_0 k(k-1) z^{k-2} + C_1 k(k+1) z^{k-1}$$

$$+ \sum_{n=0}^{\infty} [C_{n+2}(k+n+2)(k+n+1) - C_n \{2(k+n) + 1 - 2\varepsilon\}] z^{k+n} = 0$$

となる。この多項式が恒等的に成り立つためには、 z のべきの係数がすべてゼロになることが必要である。まず、 z^{k-2} の係数について

$$\begin{aligned} C_0 k(k-1) &= 0 \\ \therefore k &= 0, 1 \end{aligned}$$

次に、 z^{k-1} の係数について

$$C_1 k(k+1) = 0$$

となり、 $k=0, 1$ においては、 $C_1=0$ と導かれる ($k=0$ では C_1 は任意でよいがここでは C_1 はゼロとする)。

さらに、その他のべきの係数については

$$C_{n+2}(k+n+2)(k+n+1) - C_n \{2(k+n) + 1 - 2\varepsilon\} = 0$$

であるので、 C_n が満たす漸化式は ($n=0, 1, 2, \dots$)

$$k=0 \text{ のとき, } C_{n+2} = \frac{2n+1-2\varepsilon}{(n+2)(n+1)} C_n$$

$$k=1 \text{ のとき, } C_{n+2} = \frac{2n+3-2\varepsilon}{(n+3)(n+2)} C_n$$

である。いずれの場合も、 $C_1 = C_3 = \dots = C_{2n+1} = 0$ が成り立つ。

$k=0$ のとき、偶数次の項しかないため

$$u(z) = \sum_{j=0}^{\infty} C_{2j} z^{2j}$$

と表される。ここで、 j が大きい場合を考えると、

$$\frac{C_{2(j+1)}}{C_{2j}} = \frac{2(2j) + 1 - 2\varepsilon}{(2j+2)(2j+1)} = \frac{4 + \frac{1}{j} - \frac{2\varepsilon}{j}}{(2j+2)(2 + \frac{1}{j})} \sim \frac{1}{j+1} \approx \frac{1}{j} \quad (j \gg 1)$$

であるので、 $z \rightarrow \infty$ では

$$\begin{aligned} u(z) &= \dots + C_{2(j-1)} z^{2(j-1)} + \frac{C_{2(j-1)}}{j} z^{2j} + \frac{C_{2(j-1)}}{j(j+1)} z^{2(j+1)} + \dots \\ &\sim \exp(z^2) \end{aligned}$$

となって⁸⁷ $u(z)$ は発散してしまう。そこで C_{2j} の漸化式において、ある j の値からは0になればよい。そのときの値を N とすると、

$$2(2N) + 1 - 2\varepsilon = 0 \quad (N = 0, 1, 2, \dots)$$

$$\therefore \varepsilon = 2N + \frac{1}{2} \quad (N = 0, 1, 2, \dots)$$

が成り立つことになる（無限級数ではなく、 $C_{2(N+1)} = C_{2(N+2)} = \dots = 0$ であり $2N$ 次の多項式となる）。すると、 C_{2j} の漸化式は

$$\begin{aligned} C_{2j} &= \frac{(-1)4(N+1-j)}{2j(2j-1)} C_{2(j-1)} \\ &= \frac{(-1)^2 4^2 (N+1-j)(N+1-j+1)}{2j(2j-1)(2j-2)(2j-3)} C_{2(j-2)} = \dots \\ &= \frac{(-1)^j 2^{2j} N!}{(N-j)!(2j)!} C_0 \quad (j = 1, 2, \dots) \end{aligned}$$

となることで、

$$u_{2N}(z) = a_{2N} \sum_{j=0}^N \frac{(-1)^j}{(N-j)!(2j)!} (2z)^{2j}$$

と導くことができる（ a_{2N} は定数）。

$k = 1$ のとき、同様にして $u(z)$ が $z \rightarrow \infty$ で発散しないように、無限級数ではなく有限次数の多項式であるためには

$$\varepsilon = (2N + 1) + \frac{1}{2} \quad (N = 0, 1, 2, \dots)$$

が満たされなければならない。このとき

$$\begin{aligned} C_{2j} &= \frac{(-1)4(N+1-j)}{(2j+1)2j} C_{2(j-1)} \\ &= \frac{(-1)^2 4^2 (N+1-j)(N+1-j+1)}{(2j+1)2j(2j-1)(2j-2)} C_{2(j-2)} = \dots \\ &= \frac{(-1)^j 2^{2j} N!}{(N-j)!(2j+1)!} C_0 \quad (j = 1, 2, \dots) \end{aligned}$$

であり、

$$u_{2N+1}(z) = a_{2N+1} \sum_{j=0}^N \frac{(-1)^j}{(N-j)!(2j+1)!} (2z)^{2j+1}$$

と導くことができる（ a_{2N+1} は定数）。ここで多項式

$$H_n(z) \equiv \sum_{j=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} \frac{(-1)^j n!}{(n-2j)! j!} (2z)^{n-2j}$$

と表すとする（ $H_n(z)$ をエルミートの多項式とよぶ）⁸⁸。すると、 n が偶数（ $n = 2N$ ($N = 0, 1, 2, \dots$)) のとき、

⁸⁷ 最後の近似は $\exp(x)$ のテイラー展開を利用した（第1回 P.16 欄外）。

⁸⁸ n が偶数の場合は $n/2$ まで、奇数の場合は端数を切り捨て $(n-1)/2$ まで総和をとることを示す。

$$\begin{aligned}
 H_{2N}(z) &= \sum_{j=0}^N \frac{(-1)^j (2N)!}{(2N-2j)! j!} (2z)^{2N-2j} = \sum_{k=N}^0 \frac{(-1)^{N-k} (2N)!}{(2k)! (N-k)!} (2z)^{2k} \\
 &= (-1)^N (2N)! \sum_{k=0}^N \frac{(-1)^k}{(2k)! (N-k)!} (2z)^{2k} \\
 \therefore u_{2N}(z) &= c_{2N} H_{2N}(z)
 \end{aligned}$$

とかける⁸⁹。ただし、 c_{2N} とは、 $\frac{a_{2N}}{(-1)^N (2N)!}$ を含む各 $2z^{2k}$ 項の係数にかかる定数である。 n が奇数 ($n=2N+1$ ($N=0,1,2,\dots$)) のとき、

$$\begin{aligned}
 H_{2N+1}(z) &= (-1)^N (2N+1)! \sum_{k=0}^N \frac{(-1)^k}{(2k+1)! (N-k)!} (2z)^{2k+1} \\
 \therefore u_{2N+1}(z) &= c_{2N+1} H_{2N+1}(z)
 \end{aligned}$$

とかける。ただし、 c_{2N+1} とは、 $\frac{a_{2N+1}}{(-1)^N (2N+1)!}$ を含む各 $2z^{2k}$ 項の係数にかかる定数である。

よって波動関数 $\psi_n(z)$ (添え字 n は $H_n(z)$ に合わせてある) は

$$\psi_n(z) = \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) u_n(z) = c_n H_n(z) \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right)$$

である。そこで規格化条件

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi_n(z)|^2 &= \sqrt{\frac{h}{2\pi\mu\omega}} \int_{-\infty}^{\infty} dz \left| c_n H_n(z) \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) \right|^2 \\
 &= |c_n|^2 \sqrt{\frac{h}{2\pi\mu\omega}} \int_{-\infty}^{\infty} dz \exp(-z^2) |H_n(z)|^2 = 1
 \end{aligned}$$

から、定数 c_n を求めよう。エルミートの多項式は一般に

$$\frac{d^2 H_n(z)}{dz^2} - 2z \frac{dH_n(z)}{dz} + 2n H_n(z) = 0$$

という常微分方程式 (エルミートの微分方程式とよぶ) を満たすことが知られている⁹⁰。これを用いて、やや技巧的だが両辺に $\exp(-z^2)$ を乗じると

$$\begin{aligned}
 \exp(-z^2) \frac{d^2 H_n(z)}{dz^2} - 2z \exp(-z^2) \frac{dH_n(z)}{dz} + 2n \exp(-z^2) H_n(z) &= 0 \\
 \Leftrightarrow \frac{d}{dz} \left(\exp(-z^2) \frac{dH_n(z)}{dz} \right) + 2n \exp(-z^2) H_n(z) &= 0
 \end{aligned}$$

が得られる。この式の左側から $H_m(z)$ を乗じて積分すると

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz \left[H_m(z) \frac{d}{dz} \left(\exp(-z^2) \frac{dH_n(z)}{dz} \right) + 2n \exp(-z^2) H_m(z) H_n(z) \right] = 0$$

である。まったく同じ形の式で n と m を入れ替えた積分

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz \left[H_n(z) \frac{d}{dz} \left(\exp(-z^2) \frac{dH_m(z)}{dz} \right) + 2m \exp(-z^2) H_n(z) H_m(z) \right] = 0$$

も考えて、これら両辺で差をとると

⁸⁹ 最初の式変形で $k=N-j$ とおいた。

⁹⁰ 証明は Appendix 4.M を参照。

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz \left[H_m(z) \frac{d}{dz} \left(\exp(-z^2) \frac{dH_n(z)}{dz} \right) - H_n(z) \frac{d}{dz} \left(\exp(-z^2) \frac{dH_m(z)}{dz} \right) \right] + 2(n-m) \int_{-\infty}^{\infty} dz \exp(-z^2) H_n(z) H_m(z) = 0$$

となる。ここで

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[H_m(z) \frac{d}{dz} \left(\exp(-z^2) \frac{dH_n(z)}{dz} \right) - H_n(z) \frac{d}{dz} \left(\exp(-z^2) \frac{dH_m(z)}{dz} \right) \right] &= \left[H_m(z) \exp(-z^2) \frac{dH_n(z)}{dz} \right]_{-\infty}^{\infty} \\ &- \int_{-\infty}^{\infty} dz \frac{dH_m(z)}{dz} \exp(-z^2) \frac{dH_n(z)}{dz} \\ &- \left[H_n(z) \exp(-z^2) \frac{dH_m(z)}{dz} \right]_{-\infty}^{\infty} \\ &+ \int_{-\infty}^{\infty} dz \frac{dH_n(z)}{dz} \exp(-z^2) \frac{dH_m(z)}{dz} \end{aligned} = 0$$

であるので⁹¹,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz \exp(-z^2) H_n(z) H_m(z) = 0$$

となる。得られた結果はエルミートの多項式に $\exp\left(-\frac{z^2}{2}\right)$ を乗じたものが直交条件を満たすことを示している。

次に、エルミートの多項式が次の4項間漸化式

$$|H_n(z)|^2 + 2(n-1)H_n(z)H_{n-2}(z) + H_{n+1}(z)H_{n-1}(z) - 2n|H_{n-1}(z)|^2 = 0$$

を満たす⁹²ことから、両辺に $\exp(-z^2)$ を乗じて積分すると

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dz \exp(-z^2) |H_n(z)|^2 + 2(n-1) \int_{-\infty}^{\infty} dz \exp(-z^2) H_n(z) H_{n-2}(z) \\ - \int_{-\infty}^{\infty} dz \exp(-z^2) H_{n+1}(z) H_{n-1}(z) \\ - 2n \int_{-\infty}^{\infty} dz \exp(-z^2) |H_{n-1}(z)|^2 = 0 \end{aligned}$$

となるが、直交性によって第2項と第3項は消えて

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz \exp(-z^2) |H_n(z)|^2 = 2n \int_{-\infty}^{\infty} dz \exp(-z^2) |H_{n-1}(z)|^2$$

という漸化式が得られる。したがって、

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dz \exp(-z^2) |H_n(z)|^2 &= 2n \int_{-\infty}^{\infty} dz \exp(-z^2) |H_{n-1}(z)|^2 \\ &= 2n \cdot 2(n-1) \int_{-\infty}^{\infty} dz \exp(-z^2) |H_{n-2}(z)|^2 = \dots \\ &= 2^n n! \int_{-\infty}^{\infty} dz \exp(-z^2) |H_0(z)|^2 \end{aligned}$$

となる。 $H_0(z) = 1$ なので

91

$$\left[H_m(z) \exp(-z^2) \frac{dH_n(z)}{dz} \right]_{-\infty}^{\infty} = 0$$

$$\left[H_n(z) \exp(-z^2) \frac{dH_m(z)}{dz} \right]_{-\infty}^{\infty} = 0$$

および

$$\begin{aligned} - \int_{-\infty}^{\infty} dz \frac{dH_m(z)}{dz} \exp(-z^2) \frac{dH_n(z)}{dz} \\ + \int_{-\infty}^{\infty} dz \frac{dH_n(z)}{dz} \exp(-z^2) \frac{dH_m(z)}{dz} = 0 \end{aligned}$$

⁹² 証明は Appendix 4.M を参照。

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz \exp(-z^2) |H_0(z)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dz \exp(-z^2) = 2 \int_0^{\infty} dz \exp(-z^2) = 2 \times \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \sqrt{\pi}$$

を利用⁹³して

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz \exp(-z^2) |H_n(z)|^2 = 2^n n! \sqrt{\pi}$$

と求まる。よって規格化条件に立ち戻ると、

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi_n(z)|^2 &= |c_n|^2 \sqrt{\frac{h}{2\pi\mu\omega}} \int_{-\infty}^{\infty} dz \exp(-z^2) |H_n(z)|^2 \\ &= |c_n|^2 \sqrt{\frac{h}{2\pi\mu\omega}} \times 2^n n! \sqrt{\pi} = 1 \\ \therefore c_n &= \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \sqrt{\frac{2\mu\omega}{h}} \end{aligned}$$

(波動関数としては c_n が正負どちらでも $\psi_n(z)$ の形は変わらないので、わかりやすいように c_n を正とする)。

以上より、調和振動子モデルにおける(時間に依存しない)シュレーディンガー方程式の解 $\Psi_v(x)$ は $\alpha = \frac{2\pi\sqrt{k\mu}}{h}$ とおいて ($v = 0, 1, 2, \dots$)

$$\Psi_v(x) = \frac{1}{\sqrt{2^v v!}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} H_v(\sqrt{\alpha} x) \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2}\right)$$

であり、この解に対応したエネルギーは、

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{2\pi E}{\omega h} \\ \therefore E_v &= \frac{\omega h}{2\pi} \varepsilon = \frac{h\alpha}{4\pi^2\mu} \left(v + \frac{1}{2}\right) \end{aligned}$$

と導かれる。

Appendix 4.G 二原子分子の振動運動に関する摂動論⁹⁴

摂動論とは、問題の解を別の問題の既知の解で表現する近似方法である。シュレーディンガー方程式

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

から解析解を導くことができないが、ハミルトニアンが

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}$$

と書き直すことができ、 $\hat{H}^{(1)}$ (摂動とよぶ) は $\hat{H}^{(0)}$ (非摂動ハミルトニアン) に比べて小さいとする。そして

$$\hat{H}^{(0)} \psi^{(0)} = E^{(0)} \psi^{(0)}$$

⁹³ 最後の変形には公式

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (\alpha \text{ は正の定数})$$

を用いる。証明は第2回 Appendix 2.B

⁹⁴ 出典:

千原、江口、齋藤『マッカーリサイモン物理化学(上)』東京化学同人、p279 (2013)

は解析解のあるシュレーディンガー方程式であるとする。ここで、

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots$$

のようにエネルギーを展開できるとすると、それぞれのエネルギーに対応する波動関数の和が全体の波動関数 (積ではないことに注意)

$$\psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)} + \psi^{(2)} + \dots$$

とみなす。いま、 $\psi = \psi^{(0)} + \Delta\psi$, $E = E^{(0)} + \Delta E$ とかくとすると、

$\hat{H}\psi = E\psi$ に代入して

$$\begin{aligned} (\hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}) (\psi^{(0)} + \Delta\psi) &= \hat{H}^{(0)} \psi^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \psi^{(0)} + \hat{H}^{(0)} \Delta\psi + \hat{H}^{(1)} \Delta\psi \\ &= E^{(0)} \psi^{(0)} + \Delta E \psi^{(0)} + E^{(0)} \Delta\psi + \Delta E \Delta\psi \\ \therefore \hat{H}^{(1)} \psi^{(0)} + \hat{H}^{(0)} \Delta\psi &= E^{(0)} \Delta\psi + \Delta E \psi^{(0)} \end{aligned}$$

ただし、両辺の最後の項は微小な 2 つの項の積なので無視している。この式の両辺に左から $\psi^{(0)*}$ を乗じて全空間で積分すると

$$\int \psi^{(0)*} \{ \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} \} \Delta\psi d\tau + \int \psi^{(0)*} \hat{H}^{(1)} \psi^{(0)} d\tau = \Delta E \int \psi^{(0)*} \psi^{(0)} d\tau$$

が成り立つ。この右辺の積分は $\psi^{(0)}$ が規格化されているので 1 である。左辺の第 1 項も ⁹⁵

$$\int \psi^{(0)*} \{ \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} \} \Delta\psi d\tau = \int [\{ \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} \} \psi^{(0)}]^* \Delta\psi d\tau = 0$$

である。したがって、

$$\Delta E = \int \psi^{(0)*} \hat{H}^{(1)} \psi^{(0)} d\tau$$

が導かれる (この式を $E^{(0)}$ に対する 1 次の摂動とよぶ)。具体例として、非調和振動子の基底状態 ($v = 0$) について 1 次の摂動を行おう。

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(0)} &= -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \\ \psi_v^{(0)}(x) &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^v v!}} H_v(\sqrt{\alpha}x) e^{-\alpha x^2/2} \\ E_v^{(0)} &= \frac{\hbar\alpha}{4\pi^2\mu} \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (v = 0, 1, 2, \dots) \\ H^{(1)} &= \frac{1}{6} k'x^3 + \frac{1}{24} k''x^4 \end{aligned}$$

ここで $\alpha = \frac{2\pi\sqrt{k\mu}}{\hbar}$ である。 $H_0(\sqrt{\alpha}x) = 1$ なので

⁹⁵ $\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}$ はエルミート演算子である。エルミート演算子 \hat{A} は次式を満たす。

$$\int \psi^* \hat{A}\psi d\tau = \int \psi \hat{A}^* \psi^* d\tau$$

$$\psi^{(0)}(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2}$$

ゆえに

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^{(0)*}(x) \hat{H}^{(1)} \psi^{(0)}(x) dx \\ &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \left[\frac{k'}{6} \int_{-\infty}^{\infty} x^3 e^{-\alpha x^2} dx + \frac{k''}{24} \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx \right] \\ &= \frac{k''}{12} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{k''}{32\alpha^2} \end{aligned}$$

と求まる⁹⁶。よって、1次の摂動の範囲では、非調和振動子の基底状態 ($v=0$) の全エネルギーは

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} = \frac{h\alpha}{8\pi^2\mu} + \frac{k''}{32\alpha^2}$$

である⁹⁷。

Appendix 4.H 調和振動子モデルの選択律

調和振動子の振動運動についても、赤外線領域の光が照射されたときに、ある振動遷移が起こらず（禁制とよぶ）、ある別の振動遷移だけが観測される（許容とよぶ）という選択律が導かれ、振動の量子数 v について

$$\Delta v = \pm 1$$

である。これも遷移双極子モーメントで説明しよう。赤外光の照射によって、調和振動子（赤外活性の分子）は振動数 ν の電場で高速に繰り返し揺さぶられる。この状態遷移をしている間だけ、分子でわずかに分極にずれ（遷移双極子モーメント）が生じる。この遷移双極子モーメント μ_{fi} は、電気双極子モーメント演算子 $\hat{\mu}$ を用いて、

$$\mu_{fi} = \int \Psi_f^* \hat{\mu} \Psi_i d\tau$$

とかける。 $\mu_{fi} = 0$ で禁制であり、 $\mu_{fi} \neq 0$ で許容である。今、電場が分子軸方向 (x 軸) にかかって、振動の量子数が $v \rightarrow v'$ と遷移するとする。このとき、 $\hat{\mu} = \mu(x)$ とみなして、

$$\begin{aligned} \mu_{v',v} &= \int \Psi_{v'}^* \hat{\mu} \Psi_v dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2^{v'} v'!}} \frac{1}{\sqrt{2^v v!}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} H_{v'}(\sqrt{\alpha} x) \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2}\right) \mu(x) H_v(\sqrt{\alpha} x) \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2}\right) dx \end{aligned}$$

となる（P.20 の通り、 α は

$$\alpha = \frac{2\pi\sqrt{k\mu}}{h}$$

であった)。ここで、 $\mu(x)$ を平衡核間距離の付近でテイラー展開すると、

⁹⁶ $x^3 e^{-\alpha x^2}$ の項 ($N=0,1,2,\dots$) は奇関数なので、全空間で積分すると 0 になる。

⁹⁷ 摂動論は、解析解を導けないシュレーディンガー方程式を近似的に扱う点で極めて有力である。一方で、空間座標を連続変数ではなく、幅 Δ で離散化した変数だとするとシュレーディンガー方程式の数値解を得ることができる（有限差分法とよぶ）。詳細は Appendix 4. N。

$\mu(x=0) = \mu_0$ とにおいて

$$\mu(x) = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_{x=0} x + \dots$$

となり、この最初の2項を上式に代入すると、

$$\begin{aligned} \mu_{v',v} &= \frac{1}{\sqrt{2^{v'}v'!}} \frac{1}{\sqrt{2^v v!}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \mu_0 \int_{-\infty}^{\infty} H_{v'}(\sqrt{\alpha}x) H_v(\sqrt{\alpha}x) \exp(-\alpha x^2) dx \\ &+ \frac{1}{\sqrt{2^{v'}v'!}} \frac{1}{\sqrt{2^v v!}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_{x=0} \int_{-\infty}^{\infty} H_{v'}(\sqrt{\alpha}x) x H_v(\sqrt{\alpha}x) \exp(-\alpha x^2) dx \end{aligned}$$

が得られる。この第1項は、 $v \neq v'$ のときは、エルミートの多項式と指数関数の積 $H_v(\sqrt{\alpha}x) \exp(-\frac{\alpha x^2}{2})$ の直交性 (P.36 で説明した) のためにゼロとなる。さらに第2項は、エルミートの多項式が満たす3項間漸化式⁹⁸

$$zH_v(z) = vH_{v-1}(z) + \frac{1}{2}H_{v+1}(z)$$

を使うことで、 $z = \sqrt{\alpha}x$ とにおいて

$$\begin{aligned} \mu_{v',v} &= \frac{1}{\sqrt{2^{v'}v'!}} \frac{1}{\sqrt{2^v v!}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_{x=0} \\ &\times \frac{1}{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} H_{v'}(z) \left[vH_{v-1}(z) + \frac{1}{2}H_{v+1}(z) \right] \exp(-z^2) dz \end{aligned}$$

となる。ここでもエルミートの多項式と指数関数の積が満たす直交性を考えれば、 $v' = v \pm 1$ でない限り、 $\mu_{v',v} = 0$ となる。この式は、 $\left(\frac{d\mu}{dx}\right)_{x=0} \neq 0$ であることもポイントである。つまり、分子の双極子モーメントそのものが光照射で振動する際に変化しなければそもそも振動遷移は起こらない。

Appendix 4.1 剛体回転子モデルの（時間に依存しない）シュレーディンガー方程式の解き方

剛体回転子とは、質量中心から r_1, r_2 離れたところにある2つの質点（質量 m_1, m_2 ）からなる回転体である。剛体回転子の回転速度はそれぞれ $v_1 = 2\pi r_1 v_{rot}, v_2 = 2\pi r_2 v_{rot}$ となる (v_{rot} は単位時間当たりのサイクル数)。角速度 $\omega = 2\pi v_{rot}$ と定義して、回転の運動エネルギー K を求めると、

$$K = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) \omega^2 = \frac{1}{2} I \omega^2$$

となる。 I は慣性モーメントで、この剛体回転子では $I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$ である。質量中心の位置が $m_1 r_1 = m_2 r_2$ であるから、 $r = r_1 + r_2$ とにおいて

$$I = \mu r^2$$

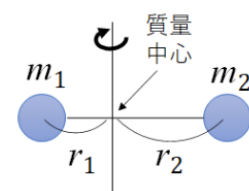
となる。ここで μ は $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ であり換算質量である⁹⁹。角運動量 L は

$$L = I\omega$$

とかけるので、結局、回転の運動エネルギーは

$$K = \frac{L^2}{2I}$$

⁹⁸ 証明は Appendix 4.M を参照。



⁹⁹ 導出は次の通り。

まず $r = r_1 + r_2$ かつ $m_1 r_1 = m_2 r_2$ より、

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r, \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r$$

が成り立つ。よって、

$$\begin{aligned} I &= m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \\ &= m_1 \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2}\right)^2 r^2 + m_2 \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2}\right)^2 r^2 \\ &= \frac{m_1 m_2 (m_1 + m_2)}{(m_1 + m_2)^2} r^2 \\ &= \mu r^2 \end{aligned}$$

と表される。ポテンシャルエネルギーが存在しないことから、剛体回転子モデルの（時間に依存しない）シュレーディンガー方程式のハミルトニアンは

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \nabla^2 \quad (r \text{ は一定})$$

となる。ラプラシアン ∇^2 を直交座標系から3次元極座標系へ変換すると、第1回の Appendix 1. J で導いたように

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

である。ここで r は一定なので、右辺第1項は0であり

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

となる。したがって、シュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \left[\frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \Psi(\theta, \phi) = E \Psi(\theta, \phi)$$

$$\therefore -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \Psi(\theta, \phi) = E \Psi(\theta, \phi)$$

と整理される。この偏微分方程式は第3回 Appendix 3. D (p.30) で解いてあって、結果として $\Psi(\theta, \phi)$ は

$$\Psi_J(\theta, \phi) = Y_J^{m_J}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2J+1)(J-|m_J|)!}{4\pi(J+|m_J|)!}} P_l^{|m_J|}(\cos\theta) \exp(im_J\phi)$$

($Y_J^{m_J}$ は球面調和関数) であり、エネルギーは

$$E_J = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

と求まる (J は回転の量子数 ($J = 0, 1, 2, \dots$) であり、整数 m_J は $m_J = -J, -J+1, \dots, 0, \dots, J$ である)。

Appendix 4.J 剛体回転子モデルの選択律

剛体回転子の回転運動についても、マイクロ波領域の光が照射されたときに、ある回転遷移が起こらず（禁制とよぶ）、ある別の回転遷移だけが観測される（許容とよぶ）という選択律が導かれ、2つの量子数 J, m_J について

$$\Delta J = \pm 1, \quad \Delta m_J = 0, \pm 1$$

となる。これも遷移双極子モーメントで説明しよう。マイクロ波の照射によって、剛体振動子は振動数 ν の電場で高速に繰り返し揺さぶられる。この状態遷移をしている間だけ、分子でわずかに分極にずれ（遷移双極子モーメント）が生じる。この遷移双極子モーメント μ_{fi} は、電気双極子モーメント演算子 $\hat{\mu}$ を用いて、

$$\mu_{fi} = \int \Psi_f^* \hat{\mu} \Psi_i d\tau$$

とかける。 $\mu_{fi} = 0$ で禁制であり、 $\mu_{fi} \neq 0$ で許容である。例えば z 成分での電場の影響に着目すると、双極子モーメント $\mu_z = \mu \cos\theta$ であるから、

$$\mu_{J',m_{J'},J,m_J} = \mu \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{J'}^{m_{J'}}(\theta, \phi) * Y_J^{m_J}(\theta, \phi) \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi$$

と表される。ここからは Appendix 4.A と同じ議論を経て、上記の選択律が理解される。

Appendix 4.K イオン-双極子相互作用

イオン-双極子相互作用は、双極子モーメントをもつ極性分子にも、双極子モーメントをもたない無極性分子にもはたらく引力的な相互作用である。

真空中で、分子が、イオンと分子の中心線を結ぶ直線に対して角度 θ で傾いているとしよう。まず、双極子モーメント $\mu (= ql)$ が距離 r だけ離れたイオンの位置につくる電位を求める。電荷 q と $-q$ それぞれからイオンまで距離 r_1, r_2 だけ離れている場合、電位 ϕ_+, ϕ_- は

$$\phi_+ = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r_1}$$

$$\phi_- = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r_2}$$

となるので、その和が求める電位となる。

$$\phi(r) = \phi_+ + \phi_- = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

ここで、双極子モーメントの中心からその点への線分と双極子モーメントのなす角 $\pi - \theta$ ならびに r, d を用いて r_1 と r_2 はそれぞれ余弦定理より

$$\frac{1}{r_1} = \left\{ r^2 + \left(\frac{l}{2} \right)^2 + r l \cos(\pi - \theta) \right\}^{-1/2} = \frac{1}{r} \left\{ 1 + \left(\frac{l}{2r} \right)^2 + \left(\frac{l}{r} \right) \cos(\pi - \theta) \right\}^{-1/2}$$

$$\frac{1}{r_2} = \left\{ r^2 + \left(\frac{l}{2} \right)^2 - r l \cos(\pi - \theta) \right\}^{-1/2} = \frac{1}{r} \left\{ 1 + \left(\frac{l}{2r} \right)^2 - \left(\frac{l}{r} \right) \cos(\pi - \theta) \right\}^{-1/2}$$

と表せる。 $r \gg l$ とみなせるので、

$$(1 + x)^{-1/2} \sim 1 - \frac{1}{2}x \quad (x \ll 1)$$

の近似を用いれば、

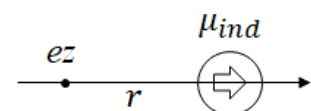
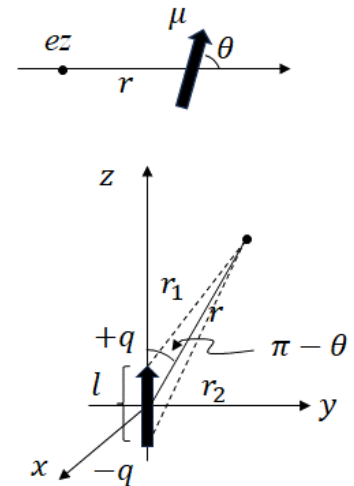
$$\phi(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{l \cos(\pi - \theta)}{r^2}$$

と求まる。次に、その点に電荷 ze のイオンをおくと (z はイオン価数, e は電気素量), イオン-永久双極子相互作用のポテンシャルエネルギー $U(r)$ は、

$$U(r) = ze\phi(r) = \frac{ze\mu \cos(\pi - \theta)}{4\pi\epsilon_0 r^2} = -\frac{ze\mu \cos\theta}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

である ($ql = \mu$)。つまり、イオンにその電荷と反対の電荷を向けて近づくほど分子は最も安定し、遠のいたりイオンの逆の電荷を向けたりすると不安定化する。分子の中心に対して横方向 ($\theta = 90^\circ$) にイオンが位置する場合は距離に依存せずに相互作用は生じない。

無極性分子とイオンとの相互作用のポテンシャルエネルギーは次のように導かれる。イオンが接近していると、無極性分子でさえ引力が生じるのは、双極子モーメント (誘起双極子モーメントとよぶ) μ_{ind} が傾きゼロでその分子にあらたに生じると考える。 μ_{ind} の大きさはイオンがつくる電



場の大きさ E に比例するとし、その比例係数 α を分極率とよぶ。

$$\mu_{ind} \equiv \alpha E$$

イオン ze から距離 r だけ離れている点での電場の大きさ E は、

$$E = \frac{ze}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

である¹⁰⁰。

正電荷をもつイオンに対しては、誘起双極子モーメントはイオンと反対方向に誘起される（負電荷の場合はイオンを向くように誘起される）。すると、分子にかかるクーロン力の大きさは、分子の両端にかかるクーロン力の差である。分子の両端に誘起された電荷の大きさを q_{ind} とすると、分子の両端での電場の差 ΔE 、距離 r での電場の勾配に分子長 l を乗じたものになる。つまり、分子がイオンから受けるクーロン力の大きさ F は

$$\begin{aligned} F(r) &= q_{ind}E\left(r + \frac{l}{2}\right) - q_{ind}E\left(r - \frac{l}{2}\right) = q_{ind}\Delta E \\ &= q_{ind}\left(\frac{dE}{dr}\right)l = \mu_{ind}\left(\frac{dE}{dr}\right) = \alpha E\left(\frac{dE}{dr}\right) \\ &= -\frac{2\alpha(ze)^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^5} \end{aligned}$$

と求まる。よって、相互作用のポテンシャルエネルギー $U_{ind}(r)$ は

$$U_{ind}(r) = -\int_{\infty}^r F(r)dr = -\frac{1}{4}\frac{2\alpha(ze)^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^4} \left(= -\frac{\alpha}{2}E^2 \right)$$

となる。

永久双極子をもつ極性分子にもイオンが接近することで誘起双極子モーメントは生じるので、その相互作用のポテンシャルエネルギー $U_{tot}(r)$ は

$$U_{tot}(r) = U(r) + U_{ind}(r)$$

である。永久双極子の双極子モーメントは r^2 に反比例し、誘起双極子モーメントは r^4 に反比例することから、分子がイオンと遠い場合には永久双極子の方が分子の安定化に寄与する。接近してある距離以内となると、分極率が大きければ、永久双極子よりも誘起双極子の方が安定化に寄与しやすくなる。

Appendix 4.L 偏長回転楕円体座標の体積素片の導出

$$\lambda = \frac{r_A + r_B}{R}, \quad \mu = \frac{r_A - r_B}{R}$$

とおいたことから、楕円と双曲線のそれぞれは

$$\frac{x^2}{f^2\lambda^2} + \frac{y^2}{f^2(\lambda^2 - 1)} = 1$$

$$\frac{x^2}{f^2\mu^2} - \frac{y^2}{f^2(1 - \mu^2)} = 1$$

となる。ただし、 $f = R/2$ とおいておく。これら曲線どうしの交点の座標をもとめると

$$x = \pm f\lambda\mu, \quad y = \pm f\sqrt{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)}$$

¹⁰⁰ マクスウェル方程式(第3回 Appendix 3.A を参照)では (\vec{E} : 電場, ϵ_0 : 真空の誘電率, ρ : 自由電荷密度)

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

が成り立つ。イオンを中心とする空間 V の表面 S を用いて、ガウスの定理により

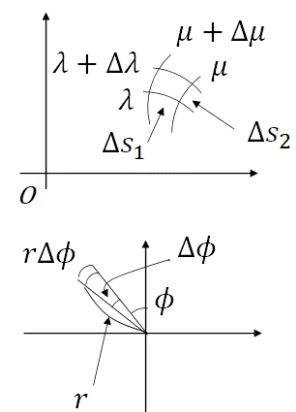
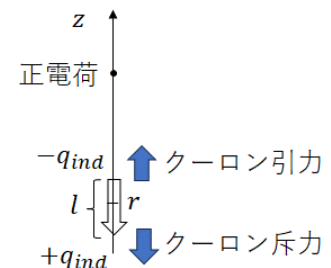
$$\int_V \nabla \cdot \vec{E} dV = \int_S \vec{E} dS$$

であるので、イオンの位置を原点とし距離 r での電場 $E(r)$ を用いて

$$\int_S \vec{E} dS = 4\pi r^2 E(r)$$

となる。したがって、イオンの電荷を ze とすると

$$4\pi r^2 E(r) = \frac{ze}{\epsilon_0} \quad \therefore E(r) = \frac{ze}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$



となるので、あらためて直交座標系と偏長回転楕円体座標の関係は、

$$x = f\lambda\mu, \quad y = r\sin\theta, \quad z = r\cos\theta, \quad r = f\sqrt{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)}$$

となる($1 \leq \lambda < \infty$, $-1 \leq \mu \leq 1$, $0 \leq \phi \leq 2\pi$)。すると右図のように考えれば体積素片は

$$dx dy dz = ds_1 ds_2 r d\phi$$

と表すことができる。

Δs_1 と Δs_2 はそれぞれ、

$$\Delta s_1 = \sqrt{\{x(\lambda, \mu + \Delta\mu) - x(\lambda, \mu)\}^2 + \{r(\lambda, \mu + \Delta\mu) - r(\lambda, \mu)\}^2}$$

$$= \Delta\mu \sqrt{\left\{\frac{x(\lambda, \mu + \Delta\mu) - x(\lambda, \mu)}{\Delta\mu}\right\}^2 + \left\{\frac{r(\lambda, \mu + \Delta\mu) - r(\lambda, \mu)}{\Delta\mu}\right\}^2}$$

$$\sim \Delta\mu \sqrt{\left(\frac{\partial x}{\partial \mu}\right)^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial \mu}\right)^2} = \Delta\mu \sqrt{(f\lambda)^2 + \left(-f\mu \sqrt{\frac{\lambda^2 - 1}{1 - \mu^2}}\right)^2}$$

$$= f\Delta\mu \sqrt{\frac{\lambda^2 - \mu^2}{1 - \mu^2}}$$

$$\Delta s_2 = \sqrt{\{y(\lambda + \Delta\lambda, \mu) - y(\lambda, \mu)\}^2 + \{r(\lambda + \Delta\lambda, \mu) - r(\lambda, \mu)\}^2}$$

$$= \Delta\lambda \sqrt{\left\{\frac{y(\lambda + \Delta\lambda, \mu) - y(\lambda, \mu)}{\Delta\lambda}\right\}^2 + \left\{\frac{r(\lambda + \Delta\lambda, \mu) - r(\lambda, \mu)}{\Delta\lambda}\right\}^2}$$

$$\sim \Delta\lambda \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial \lambda}\right)^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial \lambda}\right)^2} = \Delta\lambda \sqrt{(f\mu)^2 + \left(f\mu \sqrt{\frac{1 - \mu^2}{\lambda^2 - 1}}\right)^2}$$

$$= f\Delta\lambda \sqrt{\frac{\lambda^2 - \mu^2}{\lambda^2 - 1}}$$

であるので、体積素片は

$$\begin{aligned} ds_1 ds_2 r d\phi &= f d\mu \sqrt{\frac{\lambda^2 - \mu^2}{1 - \mu^2}} \times f d\lambda \sqrt{\frac{\lambda^2 - \mu^2}{\lambda^2 - 1}} \times f \sqrt{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} d\phi \\ &= \frac{R^3}{8} (\lambda^2 - \mu^2) d\lambda d\mu d\phi \end{aligned}$$

と導かれる。

Appendix 4.M エルミート多項式が満たす 4 項間漸化式

エルミートの多項式

$$H_n(x) = \sum_{m=0}^{[n/2]} \frac{(-1)^m n!}{(n-2m)! m!} (2x)^{n-2m}$$

は、ある関数 $G_H(x, t)$ (母関数とよぶ) を級数展開したときにあらわれる (エルミートの多項式の定義の一つでもある)。

$$G_H(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} H_n(x) t^n$$

この $G_H(x, t)$ は (天下りの的に与えることになるが)

$$G_H(x, t) = \exp \{t(-t + 2x)\}$$

である。実際に、指数関数の級数展開と2項展開を用いれば

$$\begin{aligned} \exp \{t(-t + 2x)\} &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} t^m (-t + 2x)^m \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} t^m \sum_{k=0}^m \frac{m!}{(m-k)! k!} (-1)^k t^k (2x)^{m-k} \end{aligned}$$

となる。さらに $m+k=n$ と置き換えることで (このときの k の和の上限が m から $[n/2]$ ($n/2$ を超えない最大の整数) となることに注意),

$$G_H(x, t) = \exp \{t(-t + 2x)\} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} t^m \sum_{k=0}^{[n/2]} \frac{(-1)^k n!}{(n-2k)! k!} (2x)^{n-2k}$$

を得ることができる。

この母関数を x で偏微分してみると

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_H(x, t)}{\partial x} &= 2t \exp \{2xt - t^2\} = 2t \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} H_n(x) t^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{n!} H_n(x) t^{n+1} \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n}{n!} H_{n-1}(x) t^n \\ \frac{\partial G_H(x, t)}{\partial x} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d}{dx} H_n(x) t^n \end{aligned}$$

であるので、

$$\frac{d}{dx} H_n(x) = 2n H_{n-1}(x) \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad \textcircled{1}$$

という漸化式が得られる。

また、この母関数を t で偏微分してみると

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_H(x, t)}{\partial t} &= (2x - 2t) \exp \{2xt - t^2\} = (2x - 2t) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} H_n(x) t^n \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} H_n(x) t^{n-1} \end{aligned}$$

となるので、 t に関して同じ次数の項を比べると

$$H_{n+1}(x) - 2xH_n(x) + 2nH_{n-1}(x) = 0 \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad \textcircled{2}$$

というもう一つの漸化式が得られる。漸化式②より

$$H_n(x) - 2xH_{n-1}(x) + 2(n-1)H_{n-2}(x) = 0$$

が成り立ち、これの両辺に $2n$ を乗じると

$$2nH_n(x) - 2n \cdot 2xH_{n-1}(x) + 2n \cdot 2(n-1)H_{n-2}(x) = 0$$

今、漸化式①から

$$\frac{d^2}{dx^2} H_n(x) = 2n \frac{d}{dx} H_{n-1}(x) = 2n \{2(n-1)\} H_{n-2}(x)$$

を利用して $H_{n-2}(x)$ を消去するとエルミートの微分方程式

$$\frac{d^2 H_n(x)}{dx^2} - 2x \frac{dH_n(x)}{dx} + 2nH_n(x) = 0$$

が得られる。また、漸化式②から

$$H_n(x) - 2xH_{n-1}(x) + 2(n-1)H_{n-2}(x) = 0$$

が成り立つところで両辺に $H_n(x)$ を乗じて

$$|H_n(x)|^2 - 2xH_n(x)H_{n-1}(x) + 2(n-1)H_n(x)H_{n-2}(x) = 0$$

さらに漸化式②をつかって $2xH_n(x)$ を消去すると

$$\begin{aligned} &|H_n(x)|^2 - \{H_{n+1}(x) + 2nH_{n-1}(x)\}H_{n-1}(x) + 2(n-1)H_n(x)H_{n-2}(x) = 0 \\ \Leftrightarrow &|H_n(z)|^2 + 2(n-1)H_n(z)H_{n-2}(z) + H_{n+1}(z)H_{n-1}(z) - 2n|H_{n-1}(z)|^2 = 0 \end{aligned}$$

というエルミートの多項式の4項間漸化式が得られる。

Appendix 4.N 有限差分法によるシュレーディンガー方程式の数値解

シュレーディンガー方程式など偏微分方程式を数値解析的に解いてゆく方法の一つに有限差分法がある。これは、連続変数を幅 Δ で離散化する手法である。十分な計算精度や安定な解を求めることは他の方法¹⁰¹よりも難しく境界条件にも注意すべきであるが、比較的簡便に取り組むことができる。

今、幅 Δ で離散化された位置の変数 x_1, x_2, \dots, x_N に対して、波動関数 $\Psi(x_1), \Psi(x_2), \dots, \Psi(x_N)$ を考えると、導関数

$$\left. \frac{d\Psi}{dx} \right|_{x=x_i} \rightarrow \frac{\Psi(x_{i+1}) - \Psi(x_i)}{\Delta}$$

と2階導関数

$$\left. \frac{d^2\Psi}{dx^2} \right|_{x=x_i} \rightarrow \frac{1}{\Delta} \left(\left. \frac{d\Psi}{dx} \right|_{x=x_i} - \left. \frac{d\Psi}{dx} \right|_{x=x_{i-1}} \right) = \frac{\Psi(x_{i+1}) - 2\Psi(x_i) + \Psi(x_{i-1}))}{\Delta^2}$$

も離散化される。すると1次元の(時間に依存しない)シュレーディンガー方程式も、ポテンシャル $V(x)$ について、 $\Psi(x_i)$ の3項間漸化式

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \frac{\Psi(x_{i+1}) - 2\Psi(x_i) + \Psi(x_{i-1}))}{\Delta^2} + V(x_i) \Psi(x_i) = E \Psi(x_i)$$

を解けばよいことになる。これを解くにあたり、周期境界条件であれば

$$\Psi(x_0) = \Psi(x_N), \quad \Psi(x_1) = \Psi(x_{N+1})$$

固定端の条件であれば

$$\Psi(x_0) = \Psi(x_{N+1}) = 0$$

を考え、以降は行列を用いることにしよう。というのも、例えば、固定端の条件(第(1,N)成分と第(N,1)成分を0にしている)で、井戸型ポテンシャル($V(x_i) = 0, V(x_0) = V(x_{N+1}) = \infty$)ならば

$$\begin{aligned} &-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e \Delta^2} \begin{pmatrix} -2 & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 1 & -2 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -2 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & -2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi(x_1) \\ \Psi(x_2) \\ \Psi(x_3) \\ \Psi(x_4) \\ \vdots \\ \Psi(x_{N-1}) \\ \Psi(x_N) \end{pmatrix} \\ &= E \begin{pmatrix} \Psi(x_1) \\ \Psi(x_2) \\ \Psi(x_3) \\ \Psi(x_4) \\ \vdots \\ \Psi(x_{N-1}) \\ \Psi(x_N) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

とかけ、結局、固有値・固有ベクトル¹⁰¹を求めればよいからである。幅 Δ が小さいほど、つまり N が大きいほど連続変数に近づくので解析解に近

¹⁰¹ 有限差分法の他に、有限要素法と境界要素法があり、これらの方が有限差分法よりも汎用性が高く、多用されている。前者は支配方程式の汎関数を、後者はグリーン関数を用いる。詳細は数値解析のテキストを参照すること。

¹⁰² A を正方行列したとき、 $\mathbf{0}$ でないスカラー λ と $\vec{\mathbf{0}}$ でないベクトル \vec{x} が

$$A\vec{x} = \lambda\vec{x}$$

を満たすとき、 λ を固有値、 \vec{x} を固有ベクトルとよぶ。手計算であれば、

$$(A - \lambda E)\vec{x} = \vec{\mathbf{0}}$$

として行列式 $|A - \lambda E| = 0$ を求めることになる(線形代数のテキストを参照)。

い解が得られることから、(手計算をあきらめて)プログラミングによって数値解を導こう。Python3 は、scipy というパッケージにある linalg.eigh という命令で固有値と固有ベクトルを与えることできる (Python3 の環境設定は第2回 Appendix 2.Jを参照)。無次元化した井戸型ポテンシャルの1次元シュレーディンガー方程式

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} = E \Psi(x)$$

の数値解を求めるコードは以下の通りである。

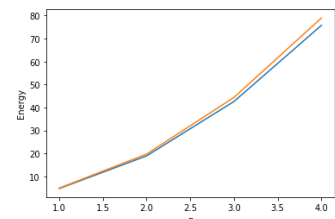
```
=====102
import numpy as np
from scipy import linalg
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.integrate import simpson
# 初期設定
L = 1
nx = 100
x = np.linspace(0, L, nx)
dx = x[1]-x[0]
print("delta =", dx)
# ハミルトニアン
f0 = np.identity(nx, dtype=int)
f1 = np.vstack((f0[1:], np.zeros(nx)))
f_1 = f1.transpose()
f2 = (f1 - 2.0 * f0 + f_1)/(dx**2)
h = -0.5 * f2
# 固有値固有ベクトルを求める
eval, evec = linalg.eigh(h)
# 固有値 (エネルギー) を解析解と比べる
enum = list(range(1,nx))
eval_e = np.power(enum,2)*np.pi**2/(2*L**2)
plt.figure()
plt.xlabel("n")
plt.ylabel("Energy")
plt.plot(enum[0:4],eval[0:4])
plt.plot(enum[0:4],eval_e[0:4])
# 固有ベクトル (波動関数) を解析解と比べる
plt.figure()
plt.xlabel("x")
plt.ylabel("psi(x)")
plt.plot(x,evec[:,0]/simpson(evec[:,0]**2, x)**0.5)
plt.plot(x, 2*np.sin(np.pi * x / L) / np.sqrt(2 * L))
plt.figure()
plt.xlabel("x")
plt.ylabel("psi(x)")
plt.plot(x,evec[:,1]/simpson(evec[:,1]**2, x)**0.5)
plt.plot(x, 2*np.sin(2 * np.pi * x / L) / np.sqrt(2 * L))
plt.figure()
```

103 プログラムの各行の意味は次の通り。

(幕田涼『WINGS-ABC 量子力学の問題を数値対角化で解く』2022 資料を一部改変) 数値計算 numpy を導入して np とする。scipy のうち linalg (線形代数のパッケージ) を導入する。グラフ表示 matplotlib.pyplot を導入して plt とする。scipy のうち simp (数値積分のパッケージ) を導入する。井戸型ポテンシャルの幅を L とする。刻み数を nx とする (幅 $\Delta = L/nx$)。x を 0~L の間を nx 等分した数値のリストとする。dx は離散化した x の幅として表示する。f0 は nx×nx の単位行列とする。f1 は f0 行列の 2 行目以降と nx 個の横ゼロベクトルを縦に連結した行列とする。f_1 は f1 の転置行列とする。f2 は 2 階導関数とする。h はハミルトニアン ($-(1/2)f2$) とする。eval, evec はそれぞれ h の固有値と固有ベクトルとする。enum は 1~nx の整数 (量子数に相当) のリストとする。eval_e は解析解

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2}{2L^2} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

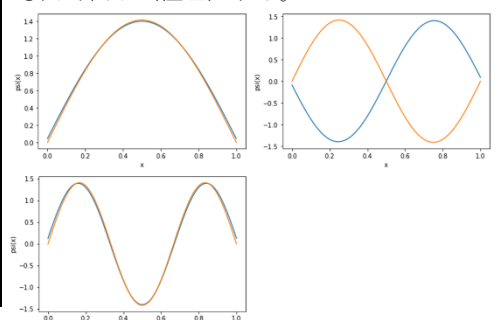
とする。横軸に量子数、縦軸に固有値 (水色) と解析解 (オレンジ) をプロットした折れ線グラフを示す。



固有ベクトルは、波動関数として 0~L で 2 乗値を積分してルートをとったもので割り算した値として折れ線グラフ (水色) とする。また、解析解

$$\Psi_n = 2 \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}\right) x \quad (n = 1, 2, \dots)$$

も同時表示 (オレンジ) する。



```
plt.xlabel("x")
plt.ylabel("psi(x)")
plt.plot(x, evec[:,2]/simps(evec[:,2]**2, x)**0.5)
plt.plot(x, 2*np.sin(3 * np.pi * x / L) / np.sqrt(2 * L))
=====
```

Appendix 4.F で解析解をみつかった調和振動子モデルのシュレーディンガー方程式では、無次元化した式①

$$\left(-\frac{d^2}{dz^2} + z^2\right)\psi(z) = 2\varepsilon\psi(z)$$

について有限差分法を適用して数値解を考えよう。

$$\frac{1}{2\Delta^2} \begin{pmatrix} 2 + \Delta^2 z_1^2 & -1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 2 + \Delta^2 z_2^2 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -1 & 2 + \Delta^2 z_3^2 & -1 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 2 + \Delta^2 z_4^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 2 + \Delta^2 z_{N-1}^2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi(z_1) \\ \psi(z_2) \\ \psi(z_3) \\ \psi(z_4) \\ \vdots \\ \psi(z_{N-1}) \\ \psi(z_N) \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} \psi(z_1) \\ \psi(z_2) \\ \psi(z_3) \\ \psi(z_4) \\ \vdots \\ \psi(z_{N-1}) \\ \psi(z_N) \end{pmatrix}$$

この固有値・固有ベクトルを求める Python3 のコードは以下の通りである。

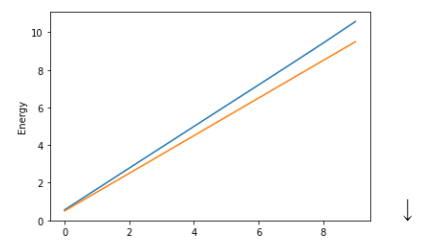
```
=====104
import numpy as np
from scipy import linalg
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.integrate import.simps
# 初期設定
L = 5
nz = 90
z = np.linspace(-L, L, nz)
dz = z[1]-z[0]
print("delta =", dz)
# ハミルトニアン
f0 = np.identity(nz, dtype=int)
f1 = np.vstack((f0[1:], np.zeros(nz)))
f_1 = f1.transpose()
f2 = (f1 - 2.0 * f0 + f_1)/(dz**2)
V = 0.5*np.power(z,2)
f3 = np.diag(V)
h = -0.5 * f2 + f3
# 固有値固有ベクトルを求める
eval, evec = linalg.eigh(h)
# 固有値 (エネルギー) を解析解と比べる
enum = list(range(0, nz))
```

104 プログラムの各行の意味は次の通り。

(幕田涼『WINGS-ABC 量子力学の問題を数値対角化で解く』2022 資料を一部改変)
 V は調和振動子のポテンシャル $z^2/2$ のリストとする。
 f3 は V のリストからつくられた対角行列とする。
 h はハミルトニアン $(-1/2)f2 + f3$ とする。
 eval, evec はそれぞれ h の固有値と固有ベクトルとする。
 enum は 0~nz の整数 (量子数に相当) のリストとする。
 eval_e は解析解

$$\varepsilon_n = n + \frac{1}{2} \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

のリストとする (nz 個の 1 をリストにしたものを enum に足す)。横軸に量子数, 縦軸に固有値 (水色) と解析解 (オレンジ) をプロットした折れ線グラフを示す。



```

eval_e = enum + 0.5 * np.ones(nz)
plt.figure()
plt.xlabel("n")
plt.ylabel("Energy")
plt.plot(enum[0:10],eval[0:10])
plt.plot(enum[0:10],eval_e[0:10])

# 固有ベクトル (波動関数) を解析解と比べる
plt.figure()
plt.xlabel("z")
plt.ylabel("psi(z)")
plt.plot(z, evec[:,0]/simps(evec[:,0]**2, z)**0.5)
plt.plot(z, np.exp(-1*np.power(z,2)/2)/ [直下の行を連結]
np.power(np.pi, 0.25))

plt.figure()
plt.xlabel("z")
plt.ylabel("psi(z)")
plt.plot(z, evec[:,1]/simps(evec[:,1]**2, z)**0.5)
plt.plot(z, 2*z*np.exp(-np.power(z,2)/2)/ [直下の行を連結]
(np.power(np.pi,0.25)*np.sqrt(2)))

plt.figure()
plt.xlabel("z")
plt.ylabel("psi(z)")
plt.plot(z,evec[:,2]/simps(evec[:,2]**2, z)**0.5)
plt.plot(z, (4*z**2-2)*np.exp(-np.power [直下の行を連結]
(z,2)/2)/ (np.power(np.pi,0.25)*np.sqrt(2*2**2)))

=====
    
```

↑

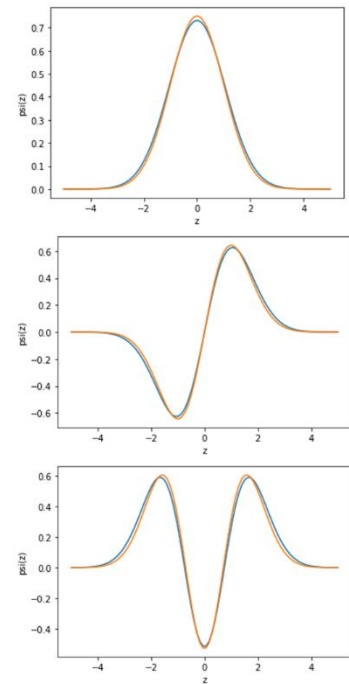
固有ベクトルは、波動関数として $-L \sim L$ で2乗値を積分してルートをとったもので割り算した値として折れ線グラフ (水色) とする。また、解析解

$$\psi_0 = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right)$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/4} 2z \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/4} (4z^2 - 2) \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right)$$

も同時表示 (橙色) する。



演習問題

光速 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$, アボガドロ数 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$, ボルツマン定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$, 気体定数 $R = 8.31 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ。

[4-1]

一酸化窒素 NO は生体内で利用される反応活性な小分子である。NO 分子の分子軌道を組み立てて、NO 分子が反応活性である理由を説明せよ。各原子軌道のエネルギー(計算値)は、N(1s); -425 eV , N(2s); -25.7 eV , N(2p); -15.4 eV , O(1s); -562 eV , O(2s); -33.9 eV , O(2p); -17.2 eV とする。

[4-1]の略解:

最高被占軌道を不対電子 1 個が占めるため。

[4-2]

C 原子と H 原子の原子軌道のエネルギー(計算値)をそれぞれ、C(1s); -308 eV , C(2s); -19.2 eV , C(2p); -11.8 eV , H(1s); -13.6 eV とする。CH 分子の第一イオン化エネルギー (10.6 eV) は C 原子のそれ (11.3 eV) とほぼ同じである。CH 分子の分子軌道を組み立てて、この理由を説明せよ。

[4-2]の略解:

C(2p)の1つの原子軌道が他の分子軌道と直交して CH 分子の最高被占軌道となるから。

[4-3]

二原子分子において原子核間距離 R に対する分子のポテンシャルエネルギーのよい近似となる簡単な関数として、 R_e を平衡原子核間距離として、下図のようなモース関数 $U(q)$

[4-3]の略解:

$$2D_e\beta^2$$

$$U(q) = D_e \{1 - \exp(-\beta q)\}^2$$

が提案されている ($q = R - R_e$ であり、 D_e, β は正の定数)。モース関数に対して、平衡原子核間距離付近で二原子分子が調和振動子であるとみなせる場合に、原子間を結合するばね定数を D_e, β で表せ。

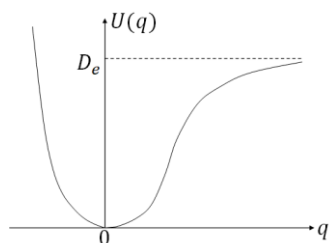


図 モース関数

[4-4]

二原子分子の振動エネルギー G_v が

$$G_v = \tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\chi}_e \tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

で表されるとき、二原子分子が解離しないとみなせる最高の振動の量子数 v_{max} を $\tilde{\chi}_e$ を用いて表せ ($\tilde{\chi}_e \ll 1$ とせよ)。さらに、結合のポテンシャルの深さ \tilde{D}_e が

[4-4]の略解:

$$1.08 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\tilde{D}_e \sim \frac{\tilde{\nu}_e}{4\tilde{\chi}_e}$$

となることを導け。 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子の赤外吸収スペクトルの基音線 ($v = 0 \rightarrow 1$ の振動遷移) は 2143.0 cm^{-1} に、第 1 倍音 ($v = 0 \rightarrow 2$ の振動遷移) は 4260.0 cm^{-1} にあらわれた。上式が成り立つとして $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子の解離エネルギー (単位は kJ mol^{-1}) を求めよ。