

卒業研究報告

題 目

量子力学理論計算による
水素分子の振動エネルギー
と
Hamiltonian 近似法

指導教員

山本哲也教授

報告者

汐月康則

平成 14 年 2 月 5 日

目次.....頁

1.はじめに.....	4
1.1.背景.....	4
1.2.目的.....	5
2.第一章 赤外分光法とは.....	6
2.1.赤外光.....	6
2.2.赤外分光法の歴史.....	6
2.3.赤外分光法の特徴.....	7
2.4.赤外分光法の利点.....	8
2.5.赤外分光法の原理 エネルギー準位と遷移.....	9
2.6.赤外吸収とラマン吸収の違い.....	10
2.7.ラマン分光法.....	11
3.第二章 二原子分子の生成と切断	
水素分子の量子力学的記述.....	11
3.1.はじめに.....	11
3.2.原子・分子に働く力.....	11
3.3.分子の生成と切断.....	14
3.4.水素分子のハミルトニアン.....	15
3.5.調和振動子として近似できる原子分子の振動.....	15
3.5.1.古典的な調和振動子.....	16
3.5.2.Morse型ポテンシャルと近似.....	20
3.5.2.1.分子間ポテンシャルの解析的表現.....	20
3.5.2.2.Morse型ポテンシャルと調和振動子.....	23
3.5.3 調和振動子のシュレディンガーファンクション.....	24
3.5.4 零点振動エネルギー.....	25

4. 第三章 近似式に対する考察.....	26
4.1.計算式展開.....	26
4.2.フィッティング作業.....	28
4.3.振動エネルギーの計算結果.....	30
5.まとめ.....	32
6.おわりに.....	33
7. 謝辞.....	34
8. 参考資料.....	35

1. はじめに

1.1. 背景

自然科学では

新しい観測手段・方法の発明

新しい観測領域の出現

従来の常識では理解できない現象の発見

新しい仮説の提唱

実験による検証

新しい概念の確立

の順で、より包括的な自然現象の理解が可能になってきた。Newton 力学の世界から量子力学の世界に至る道はまさにこのような流れである。

自然科学の流れは常に実験事実を説明できる新しい考え方、理論を作り上げていく方向に進んでいく。Newton 力学では説明できない実験事実が累積してきた段階で次の力学、量子力学が生まれてきた。

質点や固体の動きは Newton 力学で理解することができる。「原子・分子の世界」は量子力学で理解することができる。Newton 力学は量子力学の一部と考えられる。すなわち、物体の質量とその行動範囲が極めて限られた領域で近似的に成り立っている。

本論文は二原子分子の振動を調和振動子として近似して、量子学で初めて明らかにされた零点振動を議論する。そしてそのエネルギー スケールは赤外分光法で観測される赤外線領域である。その過程において古典力学である Newton 力学と量子力学の両方を用いる。

そこでその内容を大きく三つに分けた

1. 「赤外分光法とは」
2. 「水素分子の量子力学的記述」
3. 「近似式に対する考察」

1. 「赤外分光法とは」

物質がどういう構成要素から出来ているかを調べる手段の一つに赤外分光法がある。その赤外分光法とはどういったものなのか。そしてどのような用いられ方をして、どのような理由で使用されるのかを学ぶ。また分光法の種類にラマン分光法があるが赤外分光法との違いはどのようなものか確かめる。

2. 「水素分子の量子力学的記述」

Schrödinger 波動方程式の波動関数を解くために複雑に見えるハミルトニアンをいかに近似するかがポイントである。その過程で全電子エネルギー値を求める。

3. 「実験結果との比較」

テイラー展開を用いて簡略化した式が本当に正しいかどうかを実験結果と照らし合わせながら考察する。零点振動エネルギーを理論的に導き出しそのエネルギー値を理論的に導く。そしてそのエネルギー・スケールが赤外分光法にあることを明らかにする。

1.2. 目的

水素分子の振動エネルギー、零点振動エネルギーを量子力学に基づいて導き、そのエネルギーの大きさが赤外領域にあることを確かめる。複雑なハミルトニアンを目的に応じて近似する手段・過程を理解する。

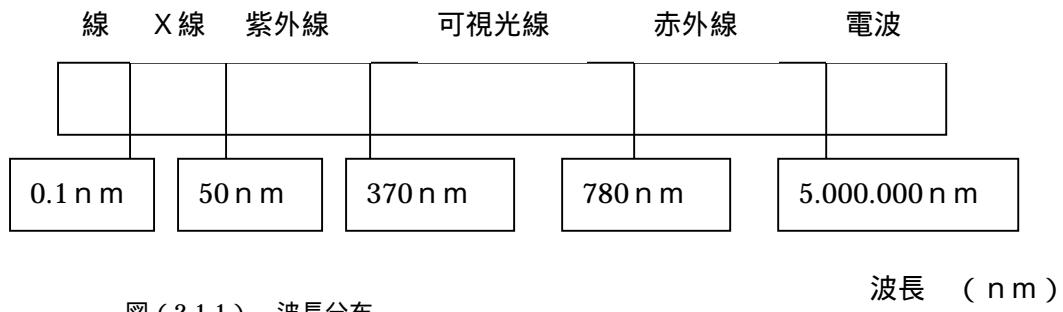


図 (2.1.1) 波長分布

2. 第一章 赤外分光法とは

2.1. 赤外光

光というと太陽の光を思い起こす。太陽は紫外線から赤外線にかけた波長領域の光を地表に送っている。人間の目に見える光である可視光は、波長にして 370 nm から 780 nm 程度の範囲内にある。この可視領域の中で波長の短い光が紫色で、これよりも短い波長の光を紫外光という。逆に赤外線というのは可視光の中で波長の長い赤色光よりもさらに波長が長い光のことを言う。波長は図 (2.1.1) のように分類できる。

2.2. 赤外分光法の歴史

赤外分光法は最も古い分光法の一つで、すでに 100 年以上の歴史を持つ。長い歴史の中で常に重要な分光法として基礎研究から応用まで幅広く用いられてきた。その経緯を示す。

19 世紀初頭にまだ電磁波の性質や分子の構造に対する認識がほとんどなかった 19 世紀初頭に赤外光の存在が発見され、蒸留水のスペクトルが報告がされた頃にさかのぼる。

1800 年、ハーシェル (W. Herschel) は太陽光をプリズムで青から赤色の光に分け赤色の外側に温度計を置いて熱線を観測する。温度計の位置を変えると強度変化が生じることを報告している。

19 世紀末から 20 世紀初めにかけてある特定の官能基を持つ物質は一定の波長に赤外吸収を示すことが発見される。

1905 年、コブレンツ (W. W. Coblenz) によって 131 種類の化合物の赤外スペクトルが報告されている。現在の赤外分光法の隆盛の素となった。

1950 年代に入ると分析法としての赤外法の重要性が注目されだした。第二次世界大戦中に進歩したエレクトロニクスによって自記記録式の装置が市販されるようになったことが契機となっている。プリズムや解析格子を分散素子とした分散型分光器を用いて種々の分野に赤外分光法が応用され重要な役割を果たしてきた。また同時に量子力学の発展と共に分子の振動と赤外線の吸収の関係も理解されるようになってきた。

1970 年代に入って、赤外分光法の測定に大きな進歩があった。フーリエ変換赤外分光法 (F T I R 法 : Fourier transform infrared spectroscopy) の出現である。フーリエ分光法の端緒は古く、19 世紀末にマイケルソン (A. A. Michelson) によってカドミウムのスペクトル線を決定するために干渉計を利用した測定経過報告されたことに始まる。1950 年代までにはフーリエ分光法が原理的に分散型分光法より優れていることが理論的に示されていたものの、フーリエ変換に要する計算時間は極めて膨大で、この数学的処理の煩わしさからほとんど顧みられることはなかった。しかし、1965 年に高速フーリエ変換 (F F T : Fast Fourier Transformation) のアルゴリズムが開発され、計算に要する時間を短縮できるようになったことと、この頃からのコンピュータ技術の急速な発展に従ってフーリエ分光法が現実化した。当初はミニコンピュータが不可欠で装置的には高価な機器であったが、いまや性能の向上したパーソナルコンピュータでも機械系の制御や F F T を行えるようになり、分散型分光法と価格的にも対抗できるようになってきた。

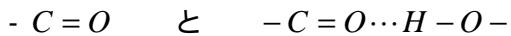
このように 1970 年代初頭に F T - I R 分光計の市販品が出てきて以来、今日までの装置上の進歩にはめざましいものが有り 現在では 1×10^2 nm の紫外域から 1×10^7 nm の遠赤外域までの広い範囲にわたってスペクトルの測定が可能となっている。ラマン分光法や I C R 発光分光法などの検出系にもフーリエ分光法が取り入れられるようになり、また 1 台の装置で紫外領域から遠赤外領域まで広い波長範囲での測定も可能となっている。

2.3. 赤外分光法の特徴

赤外分光法は分子の振動を見る、中でも局所的な官能基の振動を見る分光法である。いろいろな物質はいくつかの官能基からなる。官能基とは、複数の原子がつながってできている分子内の特定の部分構造のことである。官能基の存在がその物質の構造や機能を決めていることが多い。赤外分光法の優れた点は単位官能基が存在するかどうかだけではなく、それがどのような環境にあるのかを見極める能力を持っている点である。たとえば同じ $C = O$ 基でも

$$-C = C - C = O \quad \text{と} \quad -CH_2 - CH_2 - C = O$$

では $C = O$ の伸縮振動数は異なる。もちろん



でも異なる。赤外分光法はこのような官能基の構造の違いに関する情報を分子振動の振動数と強度の違いという形で提供する。

2.4. 赤外分光法の利点

塗料の色調比較、化合物の構造推定や定量を行うことができる。

エネルギーの低い電磁波を用いるので、試料を損傷することがほとんどない。

固体、フィルム、繊維、結晶、液体、溶液、気体など様々な状態にある試料に適用することができる。

吸収、反射、発光、光音響分光などいろいろな測定法を使い分けることができる。

赤外光器と光学顕微鏡、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィーなどとの接続が比較的容易のため組み合わせ分析に適している。

ライブラリサーチが非常に充実している。

こうしてみるとほとんど万能のように見えるが必ずしもそうとはいえない面もある。たとえば厚いバルクの物質の赤外透過スペクトルは一般に測定しにくい。また光ファイバーが使いにくいという問題もある。このような場合赤外よりもラマンを用いた方が良いこともある。

2.5. 赤外分光法の原理（分子のエネルギー準位）

赤外分光法は分子の振動を見ることによりいろいろな物質を見極めることができる。ここで赤外分光法の原理（エネルギー準位）について考える。

分子には振動や回転を行う、エネルギー準位がある。図（2.5.1）参照。これらに伴うエネルギーは量子力学によると飛び飛びに分布し、一番大きなエネルギー間隔をもつものが電子エネルギー準位である。それぞれの電子エネルギー準位には振動エネルギー準位があり。振動エネルギー準位には回転エネルギー準位が付随している。それぞれの始状態から終状態への遷移が、電子エネルギー準位間の遷移に相当するのは可視光から紫外線。同様に振動エネルギー準位間の遷移に相当するのは赤外線、回転エネルギー準位間の遷移に相当するのは遠赤外線、マイクロ波の波長を持つ光となる。

用いる光の波長によって紫外可視分光法、赤外分光法、マイクロ波分光法と名付けられる。これにより赤外分光法とは振動の遷移を観測するのに用いられる。またそのエネルギー領域は $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ eV}$ である。

分子のエネルギー準位

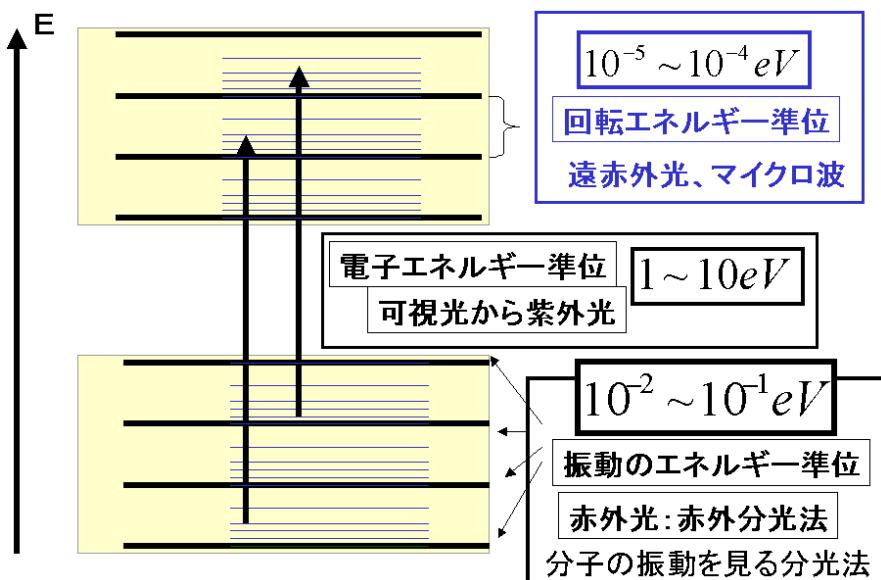


図 (2.5.1) 分子のエネルギー準位

赤外吸収とラマン散乱

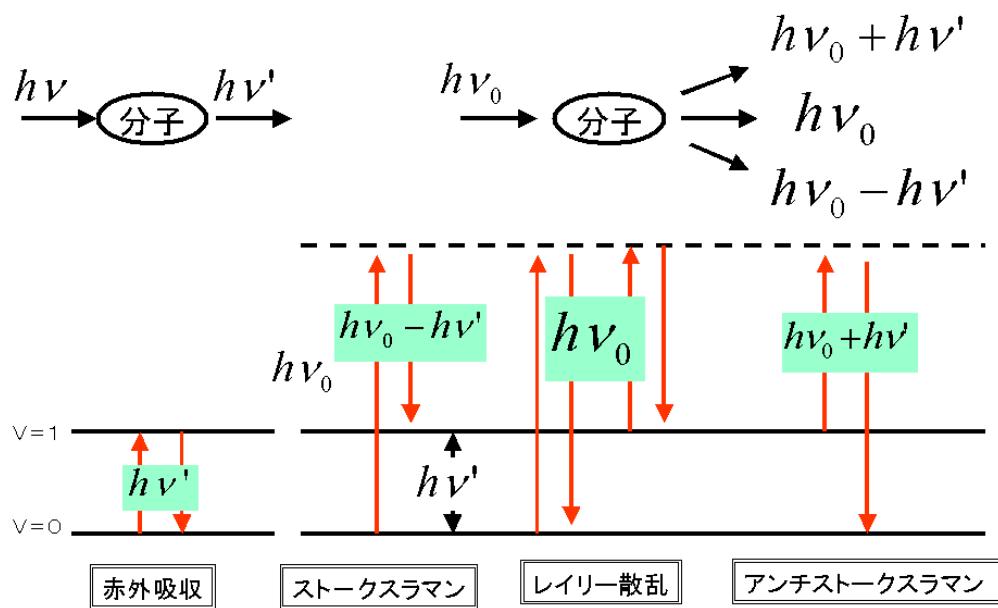


図 (2.5.2) 赤外吸収とラマン吸収

図(2.5.1)で示した分子エネルギー準位のなかの振動エネルギー準位間の遷移に相当するのは赤外線である。図(2.5.2)は振動準位エネルギー間の遷移を拡大したものである。

$v = 0$ を基底状態、 $v = 1$ を励起状態として分子に赤外光 $h\nu$ (波長 $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$)を照射すると分子の振動を励起でき、赤外光のうちのいくらかはその物質によって吸収される。吸収される赤外光の波長と吸収される程度は物質によって異なる。したがって、赤外吸収スペクトルを測定すると物質に特定のスペクトルが得られる。この出て来たエネルギー $h\nu'$ の大きさから分子の構造を調べることが出来るのである。分子の振動エネルギーを求めるためのものには赤外分光法とは別にもう一つ方法がある。それはラマン分光法である。

2.6. 赤外吸収とラマン吸収

ラマン分光法は赤外分光法と共に分子振動について詳細な情報を与える。分子振動は分子内の原子核の配置や化学結合の様式などを敏感に反映するので、赤外、ラマンなどの分光法は分子の固定だけでなく分子構造の研究に大いに役立つ。また、分子の振動は分子と周辺の環境との相互作用(たとえば水素結合など)によっても変化するので、分子間あるいは分子内相互作用の研究にも振動分光法は有用である。

2.7. ラマン分光法

赤外分光法が光の吸収、反射、発光現象などに基づく分光法であるに対しラマン分光法は光の散乱現象に基づく分光法である。

図(2.5.2)に示したように、大きなエネルギー光 $h\nu_0$ を分子に照射し、分子から出て来る光を求める方法である。その差が $h\nu'$ となつていれば分子の振動エネルギーが求められる。これをラマン分光法という。ラマン散乱を行うことにより分子が獲得したエネルギーあるいは失ったエネルギー変化、すなわち分子エネルギー準位間の遷移を調べることが出来る。

ラマン分光法では入射光と同じ振動数の光が出てくることをレイリー散乱、入射光よりも低い振動の光が出てくることをストークス散乱、入射光よりも高い振動の光が現れる場合をアンチストークス散乱という。

ストークス散乱の場合は基底状態にある分子と光との相互作用、アンチストークス散乱の場合は励起状態にある分子と光との相互作用。基底状態にある分子の数のほうが圧倒的に多い(その比率は1億分の3。)のでストークスラマンの方がおこりやすい。

3. 第二章 水素分子の量子力学的記述

二原子分子の生成と切断

3.1 はじめに

この章では2原子分子の生成と切断について議論する。

赤外分光法とは双極子モーメントがある場合に有効である。双極子モーメントとは微小距離Rを隔てて置かれた正負の電荷の一対の強さを表したもので、これから述べる水素分子の生成は正負ではないので実際には双極子は生じない。しかし赤外分光法の入門編として考えやすいように水素分子の生成から赤外分光法について考える。

赤外線吸収について基本的な理解をしておく。分子全体が双極子モーメントを有していると結論自身に電荷の偏りがあって双極子モーメントを有している場合、結合が振動することにより双極子間の距離が変化するので分子の双極子モーメントが変化することになる。一方、光は電磁波でありその進行とともに電場、磁場は振動している。赤外線領域で光の電場振動の動きに分子の双極子モーメントの振動が追随し得る場合に光の共鳴吸収が起きる。これが赤外線吸収である。光の電場振動に分子の双極子が揺すぶられてエネルギー吸収が起きると考えても良い。したがって、水素分子や窒素分子のように双極子モーメントをもたず振動していても双極子モーメントが変化しないなど核2原子分子では赤外線吸収は起きない。この場合は分極率の変化を伴うラマン散乱が起きる。

3.2. 原子・分子に働く力

Newton法によると人間の世界やボールや人間などの質点には重力が働く。原子・分子の世界での化学的に重要な粒子、原子核と電子にはどのような力が働いているかを示す。当然のことながら原子や分子にも重力は働いている、しかしそれだけではない。ここで例をあげてみる。原子番号Zの原子核は $+Ze$ の電荷を帯びている。一方電子は $-e$ の電荷を有している。プラス電荷とプラス電荷による反発力、プラス電荷とマイナス電荷による吸引力、つまりクーロン力が互いの粒子の間に働く。図(3.2.1)

重力とクーロン力のどちらが大きいか(支配的か)という簡単な見積もりをする。原子核の代表例として水素核を考える。水素核の質量を m_H 、電子の質量を m_e とすればそれの粒子に働く重力は m_{Hg} と、 m_{eg} となる。一方、水素核と電子の距離を r 、それぞれの電荷を $q(+e)$ 、 $q'(-e)$ とすれば両者の間に働くクーロン力は $qq'/4\pi\epsilon_0 r^2$ で計算す

ることができる。ここで ε_0 は真空誘電率である。それぞれの粒子の静止質量、電荷を代入し

計算を容易にするため、水素核と電子の距離を仮に 1 \AA (オングストローム : 10^{-10} m) と

してみる。その結果表 (3.2.1) をみるとたいへん興味深いことが起こる。

水素核と電子に働く重力と比較して、両者の間に働くクーロン引力は非常に大きい。理解しやすくするためにそれぞれの相対比を計算すると良い。表 (3.2.1) のように電子に働く重力を 1 とすると水素核と電子間のクーロン引力はなんと 10^{21} 倍以上の大きさとなる。

原子・分子の世界では各粒子間に働くクーロン力が主流であり重力はほとんど無視できる。

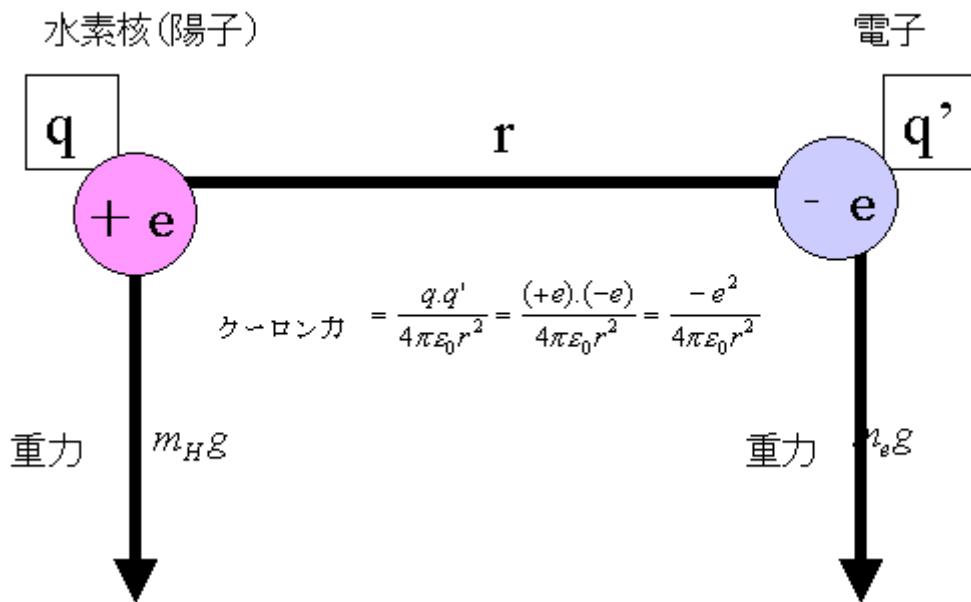


図 (3.2.1) 科学的に重要な粒子に働く力

電子に働く重力	水素核に働く重力	電子と水素核間のクーロン力
$F = m_e g$	$F = m_H g$	$F = \frac{q \cdot q'}{4 \pi \epsilon_0 r^2}$
$8.9 \times 10^{-30} N$	$1.6 \times 10^{-26} N$	$2.3 \times 10^{-8} N$
(1 : 1.8×10^3 : 2.6×10^{21})		

表 (3.2.1) 電子と水素核に働く重力とクーロン力

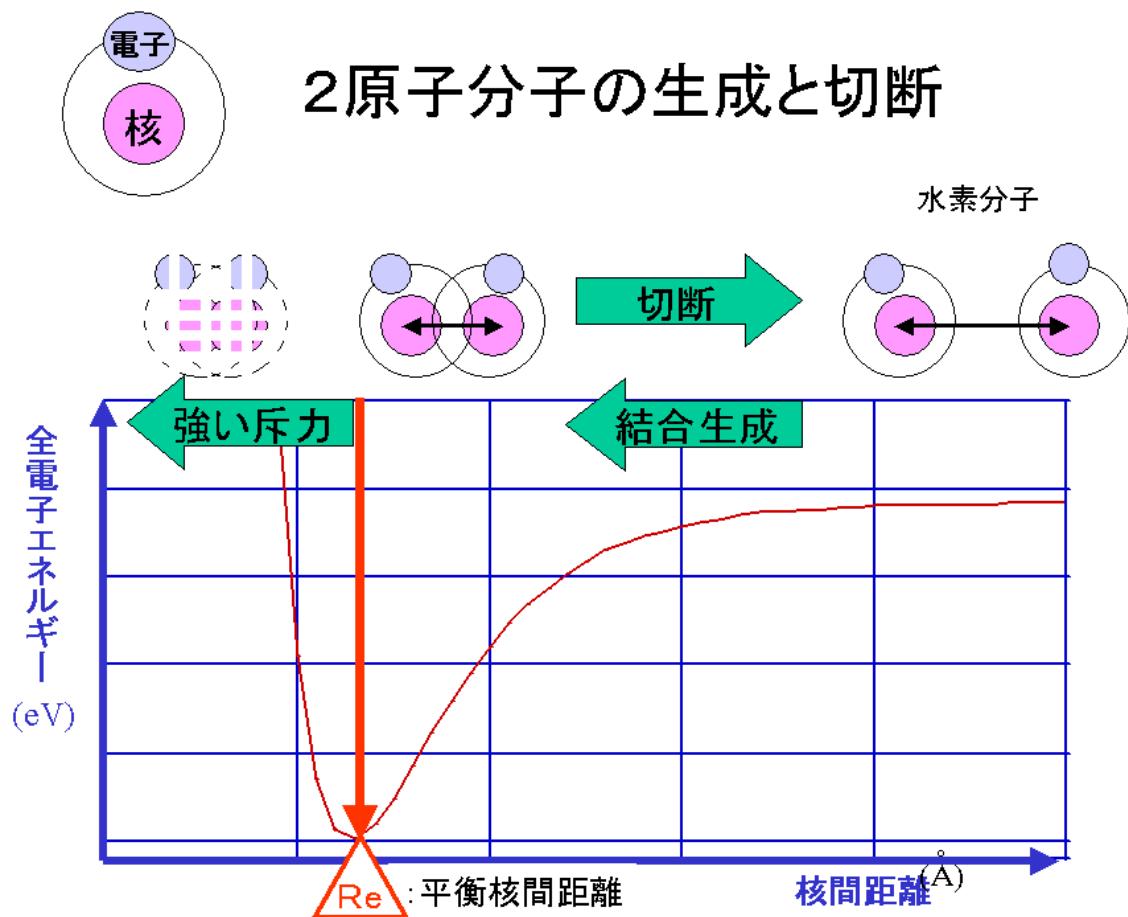


図 (3.3.1) 二原子分子の生成と切断

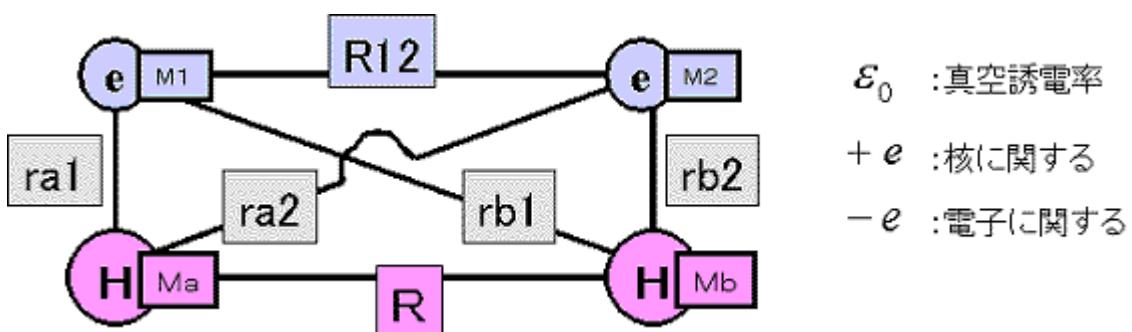
3.3. 分子の生成と切斷

水素分子の場合、全電子エネルギーをいろいろな原子間距離で計算すると図(3.3.1)のような曲線が得られる。二つの水素分子を無限遠方から接近させると2原子分子は結合生成をはじめる。逆に離すと2原子分子は切斷する。図(3.3.1)縦軸がポテンシャルエネルギー、横軸が原子間距離で表す。図のエネルギー曲線の谷底 R_e の部分は平衡核間距離といい最も安定な状態をしている。 R_e 以上接近させると強い斥力が働いて分子が崩壊してしまう。

3.4. 水素分子のハミルトニアン

ハミルトニアンとは系のエネルギーを運動量と位置エネルギーを用いて書き表したものであり、量子力学では、その演算子表現である。ハミルトニアンが与える条件とは二つである。粒子の種類がなんであるか？(質量 m の値で粒子の種類を指定することになる。) 位置エネルギー V が何か？(粒子がどのような位置エネルギーの中で運動するのか？) ここでは二つの水素分子の水素核の質量を M_a 、 M_b 、水素荷電子の質量を M_1 、 M_2 と置きそれぞれの各距離を r_{12} 、 r_{a1} 、 r_{a2} 、 r_{b1} 、 r_{b2} と置き、核に対する電荷を $+e$ 、電子に対する電荷を $-e$ とする。水素分子のハミルトニアンは式(3.4.1.1.)のように表されます。

式(3.4.1.1.)は式が長く、式を見ただけではどのような状態になるか検討もつかない。ここからいかに式を簡略化するかが今回の目的の一つでもある。



図(3.4.1) 結合の振動を図式化

$$\begin{aligned}
H = & \frac{1}{2} M_a V_a^2 + \frac{1}{2} M_b V_b^2 + \frac{e^2}{4 \epsilon_0 R} && \text{水素核 a b の項} \\
& + \frac{1}{2} m_1 V_1^2 + -\frac{e^2}{4 \epsilon_0 r_{a1}} + -\frac{e^2}{4 \epsilon_0 r_{b1}} && \text{電子 1 に関する項} \\
& + \frac{1}{2} m_2 V_2^2 + -\frac{e^2}{4 \epsilon_0 r_{a2}} + -\frac{e^2}{4 \epsilon_0 r_{b2}} && \text{電子 2 に関する項} \\
& + \frac{e^2}{4 \epsilon_0 r_{12}} && \text{電子 1,2 に関する項}
\end{aligned}$$

(3.4.1.1)

3.5.調和振動子として近似できる二原子分子の振動

二原子分子の振動は調和振動子として近似できる。まずここでは式を展開する前の下準備として調和振動子の基礎と古典的，量子的両極のエネルギーについて学ぶ。量子力学的エネルギーを用いて二原子分子の赤外線スペクトルを解釈し，振動スペクトルからどのようにして分子の力の定数を決定するかを学ぶ。

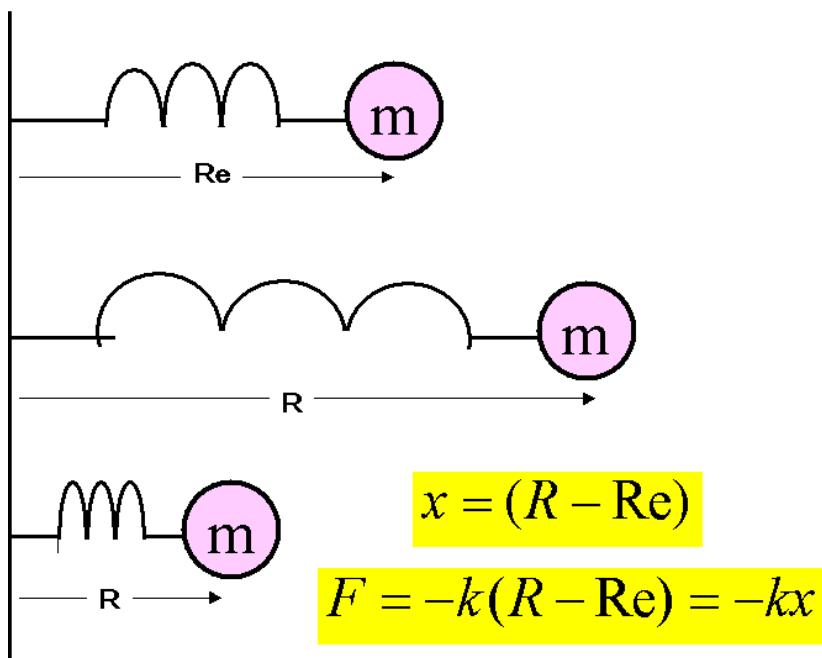


図 (3.5.1) バネ振動 1 体問題

3.5.1 其の壱 古典的な調和振動子

分子の振動はミクロの世界の運動であるから本来、量子力学で全て記述されるべきである。しかし古典力学で取り扱っても有益な情報が得られる。古典力学で分子の振動を考えるときはポールとバネの系を考えると良い。すなわちポールが原子核にバネが化学結合に対応する。図(3.5.1)は古典的な考え方を示したものである。

図(3.5.1)に示すように質点mが壁にバネで止められている場合を考えると(mには重力が働くないとし、唯一の力はバネによるものだけであると仮定する。R_eをバネの平衡時、すなわち変形のないときの長さとすると、復元力はバネの平衡長からの変位の関数になる。この変位をx = R - R_eと表す。ここでRはバネの長さである。変位の関数として質点mに働く力に関して最も単純な仮定は、その力が変位に比例し

$$F = -k(R - R_e) = -kx \quad (3.5.1.1)$$

と書けるものである。負号は図においてバネを縮めた場合(R < R_e)には力の方向が右向き、逆にバネを伸ばした場合(R > R_e)には力の方向が左向きになることを示している。式をフックの法則(Hooke's law)といい、比例定数kをバネの力の定数(force constant)という。kの値が小さければバネが弱い、kの値が大きければバネが強いことになる。

フックの法則の力に関するニュートンの方程式は

$$m \frac{d^2 R}{dt^2} = -k(R - R_e) \quad (3.5.1.2)$$

である。x = R - R_eとすると $d^2 R/dt^2 = d^2 x/dt^2$ となり(R_eは一定)

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + kx = 0 \quad (3.5.1.3)$$

となる。この方程式の一般解は

$$x(t) = c_1 \sin \omega t + c_2 \cos \omega t \quad (3.5.1.4)$$

である。ここで

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (3.5.1.5)$$

である。式 (3.5.1.5) からバネの変位が固有振動数 $\omega = (k/m)^{1/2}$ で正弦波、すなわち調和的 (harmonically) に振動することがわかる。式の A は振動の振幅 (amplitude) で ϕ は位相角 (phase angle) である。

調和単振子は、振動している二原子分子の良いモデルである。しかし二原子分子は図 (3.5.1) に書いたような系ではなく図 (3.5.2) のようなバネで繋がれた二つの質点の方が良いモデルである。この場合には次のようにそれぞれの質点に対応した二つの運動方程式が得られる。

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = k(x_2 - x_1 - R_e) \quad (3.5.1.6)$$

$$m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -k(x_2 - x_1 - R_e) \quad (3.5.1.7)$$

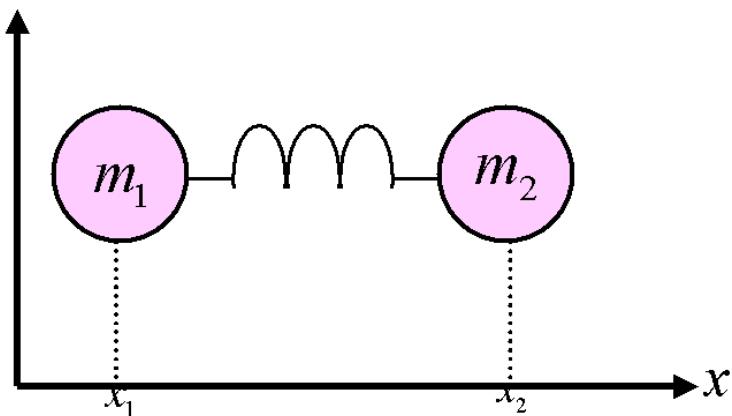


図 (3.5.2) バネ振動 2 体問題

ここで R_e は変形がないときのバネの長さである。 $x_1 - x_2 > R_e$ の場合、バネは伸びて、質点 m_1 に働く力は右向き、質点 m_2 に働く力は左向きになる。これが式 (3.5.1.6) の力の項が正になり、式 (3.5.1.7) の力の項が負になるわけである。さらに、ニュートンの第三法則、作用・反作用の法則にしたがって m_1 に働く力は m_2 に働く力と等しくかつ反対向きになっている。すなわち

$$\frac{d^2}{dt^2} (m_1 x_1 + m_2 x_2) = 0 \quad (3.5.1.8)$$

を得る。この形式から次のような質量中心座標 (center of mass coordinate) を導入すればよいと考えられる。

$$X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{M} \quad (3.5.1.9)$$

ここで、 $M = m_1 x_1 + m_2 x_2$ である。そうすると式は

$$M \frac{d^2 X}{dt^2} = 0 \quad (3.5.1.10)$$

の形に書ける。式 (3.5.1.10) には力の項がないので質量中心は一定の運動量を持って時間に対して一様な運動をすることがわかる。図 (3.5.2) の 2 質点系あるいは 2 体系の運動は、二つの質点の相対的な距離だけに依存するはずである。つまり相対座標 (relative coordinate)

$$x = x_2 - x_1 - R_e \quad (3.5.1.11)$$

だけに依存する。式 (3.5.1.6) を m_2 で割り、ついで式 (3.5.1.7) を m_1 で割ったものを引くと

$$\frac{d^2 x_2}{dt^2} - \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -\frac{k}{m_2} (x_2 - x_1 - l_0) - \frac{k}{m_1} (x_2 - x_1 - l_0) \quad (3.5.1.11)$$

となる。ここで

$$\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} = \frac{1}{\mu} \quad (3.5.1.12)$$

とおき、 $x = x_2 - x_1 - \text{Re}$ を導入すれば

$$\mu \frac{d^2 x}{dt^2} + kx = 0 \quad (3.5.1.1.3)$$

を得る。これで定義される量 μ を換算質量 (reduced mass) という。式 (3.5.1.13) は重要な結果である。式 (3.5.1.13) を式 (3.5.1.3) と比較すると式 (3.5.1.13) では換算質量 μ に置き換えられている点だけが違っていることがわかる。したがって図 (3.5.2) の 2 体系は図 (3.5.1) の 1 体系問題において 2 体系の換算質量を用いると、1 体系と同じく簡単に取り扱うことが出来る。ただし $\omega = (k/\mu)^{1/2}$ とする。一般に、もしポテンシャルエネルギーが二つの物体間の相対距離だけに依存するならば $x_2 - x_1$ のような相対座標を導入できて、2 体問題を 1 体問題に還元できる。そこで式 (3.4.1.1) において水素核 a b の項の原子核のエネルギーを別々に考えるのではなく、換算質量を有した一個の質点の動きを考えれば、 $H = \frac{1}{2} M_a V_a^2 + \frac{1}{2} M_b V_b^2$ の項を $H = \frac{1}{2} \mu V^2$ と置くことが出来る。すなわち

$$\begin{aligned} H = & \frac{1}{2} \mu V^2 \\ & + \frac{e^2}{4 \epsilon_0 R} + \frac{1}{2} m_1 V_1^2 + -\frac{e^2}{4 \epsilon_0 r_{a1}} + -\frac{e^2}{4 \epsilon_0 r_{b1}} \\ & + \frac{1}{2} m_2 V_2^2 + -\frac{e^2}{4 \epsilon_0 r_{a2}} + -\frac{e^2}{4 \epsilon_0 r_{b2}} + \frac{e^2}{4 \epsilon_0 r_{12}} \\ & + \frac{e^2}{4 \epsilon_0 r_{12}} \end{aligned} \quad (3.5.1.14)$$

式 (3.5.1.14) の第一項は換算質量を有する質点の運動エネルギー、第二項以下は全電子エネルギーに対応している。水素核にとって電子は全てポテンシャルエネルギーとみることが出来るので第 2 項以降の全電子エネルギーは換算質量を有する質点が運動する際の

ポテンシャルエネルギーになっている。第一項と第二項の関係を式にすると

「ハミルトニアン = 換算質量を有した質点の運動エネルギー + ポテンシャルエネルギー」

式 (3.5.1.15)

で表されると考えられる。

3.5.2 Morse型ポテンシャルとその近似

ここからはMorse型ポテンシャルエネルギーを、もとにして分子の振動に関する議論をする。

3.5.2.1 分子間ポテンシャルの解析的表現

二原子分子の生成と切断のグラフに相当するのはMorse型曲線で表されると知られている。分子間ポテンシャルエネルギー曲線のよい近似の解析的表現としてつぎのMorse型ポテンシャル (Morse potential) がある。表 (3.5.2.1) はMorseの理論式によって導かれた値を示している。

$$V(R) = D(1 - e^{-a(R - R_e)})^2 \quad (3.5.2.1)$$

まず $x = R - R_e$ とおくと、

$$V(R) = D(1 - e^{-ax})^2 \quad (3.5.2.2)$$

と書ける。ここで、D と a は分子の種類に依存したパラメーターである。パラメーター D は結合エネルギーと零点振動エネルギーの和、a は極小位置における V(R) の曲率の尺度である。図 (3.5.2.1) に V(R) を R に対してプロットしたものを示す。

したがって分子間ポテンシャルエネルギーの部分にMorse型ポテンシャルエネルギー関数をあてはめればよい。

Molecule	D(kJ/mol ⁻¹)	R _e (Å)	a(Å ⁻¹)
H ₂	430	0.75	1.94
O ₂	489	1.20	2.68
N ₂	711	1.09	3.11
Cl ₂	238	1.98	2.05
Br ₂	192	2.28	1.97
I ₂	151	2.66	1.86

表 (3.5.2.1) Morse型ポテンシャルの経験規定値

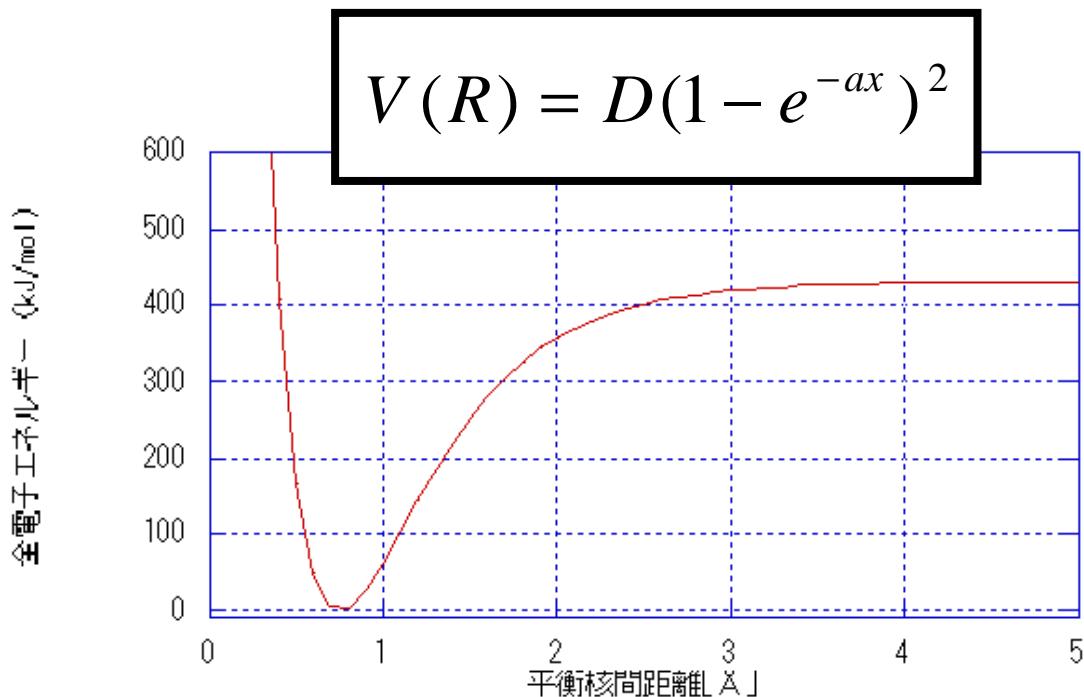


図 (3.5.2.21) Morseポテンシャル曲線

図 (3.5.2.1) は水素核間変位 R に対して Morse ポテンシャルエネルギー曲線 $V(R) = D(1 - e^{-\alpha(R-R_e)})^2$ をプロットしたもの。H₂に対するパラメーターの値は、
 $D = 7.61 \times 10^{-19} J, \alpha = 0.0193, R_e = 74.1 pm$ である。

ここで力の定数とパラメーター D および a との間の関係式を示す。

$$V(0) = 0 \quad \left(\frac{dV}{dx} \right)_{x=0} = \left\{ 2Da(e^{-ax} - e^{-2ax}) \right\}_{x=0} = 0 \quad (3.5.2.3)$$

および

$$\left(\frac{d^2V}{dx^2} \right)_{x=0} = \left\{ -2Da(\alpha e^{-ax} - 2e^{-2ax}) \right\}_{x=0} = 2Da^2 \quad (3.5.2.4)$$

を用いて $x = 0$ のまわりで $V(x)$ を展開すると

$$V(x) = D\alpha^2 x + \dots$$

と書ける。この結果を式と比べると

$$k = 2Da^2 \quad (3.5.2.5)$$

が得られる。

Morse型ポテンシャルと調和振動子

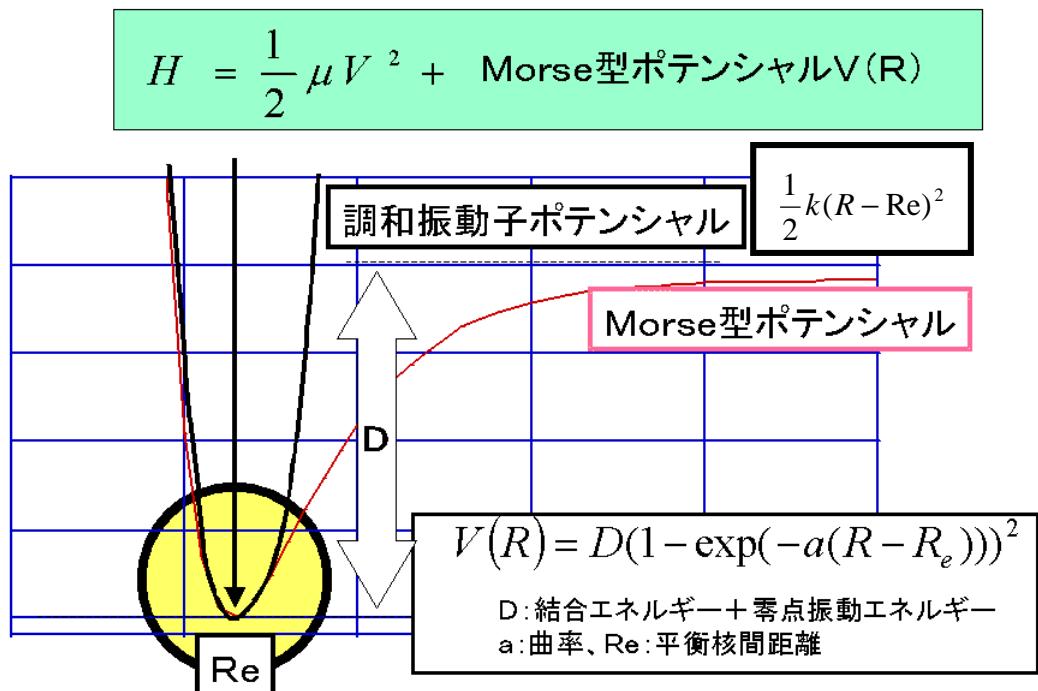


図 (3.5.2.2) Morse型ポテンシャルと調和振動子

3.5.2.2 Morse型ポテンシャルと調和振動子

調和振動子の量子力学的扱いを説明する前に、このモデルが振動する二原子分子のいかに良い近似であるかを述べる。図(3.5.2.2)に示すように調和振動子のポテンシャル $k(R - R_e)^2 / 2$ と二原子分子の完全な核間ポテンシャルとを比較する。

調和振動子のポテンシャルは極小(R_e)からの小さな変位に対しては満足できる近似になっている。この極小の領域は室温における多くの分子に対して物理的に重要な領域である。

調和振動子では変位が 0 から無限の範囲で変化できるとするのは非現実的で、このような大きな変位は実際にはめったに実現しないような大きなポテンシャルエネルギーをもたらす。調和振動子は振幅の小さな振動に対しては良い近似になる。

上に述べてきた説明を数学で表現すると、平衡結合 $R = R_e$ のまわりでポテンシャルエネルギー $V(R)$ をテイラー展開することに相当する。この展開の最初の数項は

$$V(R) = V(R_e) + \left(\frac{dV}{dR} \right)_{R=R_e} (R - R_e) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V}{dR^2} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dR^3} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^3 + \dots \quad (3.5.2.4)$$

である。式の第一項は定数であり、どこにエネルギーのゼロ点を選ぶかに依存している。エネルギーの零点を $V(R_e)$ が 0 になるように選び、この約束に $V(R)$ を合わせるのが便利である。右辺の第 2 項には $(dV/dR)_{R=R_e}$ という量がある。 $R = R_e$ の点はポテンシャルエネルギー曲線の極小であるから、そこでは dV/dR は 0 になり、式には変位の一次の項はなくなる。 dV/dR は基本的には二つの原子核の間に働く力であり、この dV/dR が $R = R_e$ で 0 になるから、二つの原子核の間に働く力がこの点で 0 になる。

このために $R = R_e$ を平衡結合長という。

$R = R_e$ を x 、 $(d^2V/dR^2)_{R=R_e}$ を k 、 $(d^3V/dR^3)_{R=R_e}$ を γ と記すと式は

$$\begin{aligned} V(x) &= \frac{1}{2}k(R - R_e)^2 + \frac{1}{6}\gamma(R - R_e)^3 + \dots \\ &= \frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{6}\gamma x^3 + \dots \end{aligned} \quad (3.5.2.5)$$

となる。小さな変位の場合に話を限ると、 x は小さく、式で二次の項よりも高次の項は無視できる。したがって、

一般的なポテンシャルエネルギー関数 $V(R)$ が調和振動子のポテンシャルで近似できることが解かる。式 (3.5.3)

力の定数は極小位置での $V(R)$ の曲率に等しくなることを注意しておく。式 (2.34) の高次の項を考慮すると調和振動子モデルの修正あるいは拡張が可能である。

3.5.3. 調和振動子の *Schrödinger* 方程式

前章での議論から式 (3.5.14) は

$$H = \frac{1}{2}\mu V^2 + \frac{1}{2}kx^2 \quad (3.5.3)$$

の形に変われる。

そこで $H = E$ のシュレディンガー波動方程式を解く。

H (ハミルトニアン) は 2 章の 3.4 項で示したように、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーとの和で表される演算子 (計算記号) ψ (プサイ) は一つの系に属する粒子の状態をその粒子の座標および時間の関数で表したもの、 E (全エネルギー) はハミルトニアノの中身である粒子が持つ全てのエネルギーである。

ハミルトニアノに対するシュレディンガーは \hbar をプランク定数 (planck's constant) μ を波動関数とし、換算質量 μ を有する粒子に許されるエネルギーは次のようなシュレディンガー波動方程式となる。その固有値は式 (3.5.3.2) と求まる。小文字の n は 0 から始まる正の整数です。

$$\left(\frac{-\hbar^2}{8\pi^2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{1}{2}kx^2 \right)^2 \psi = E\psi \quad (3.5.3.1)$$

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\nu_0 \quad n = 0, 1, 2, 3, 4 \quad (3.5.3.2)$$

波動関数は次のようにになる。

$$\psi_n = N_n \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) H_n(\xi) \quad (3.5.3.3)$$

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.5.3.4)$$

$H_n(\xi)$ は Hermite (エルミット) 多項式、 N_n は規格化定数である。

3.5.4 零点振動エネルギー

固有値を基底状態 ($n = 0$) から $n = 4$ の励起状態まで表したのが下図 (4.5.4.1) である。 $(0, 1, 2, 3, 4)$ 整数) は振動の量子数である。注目すべきことが二つある。

調和振動子の零点振動

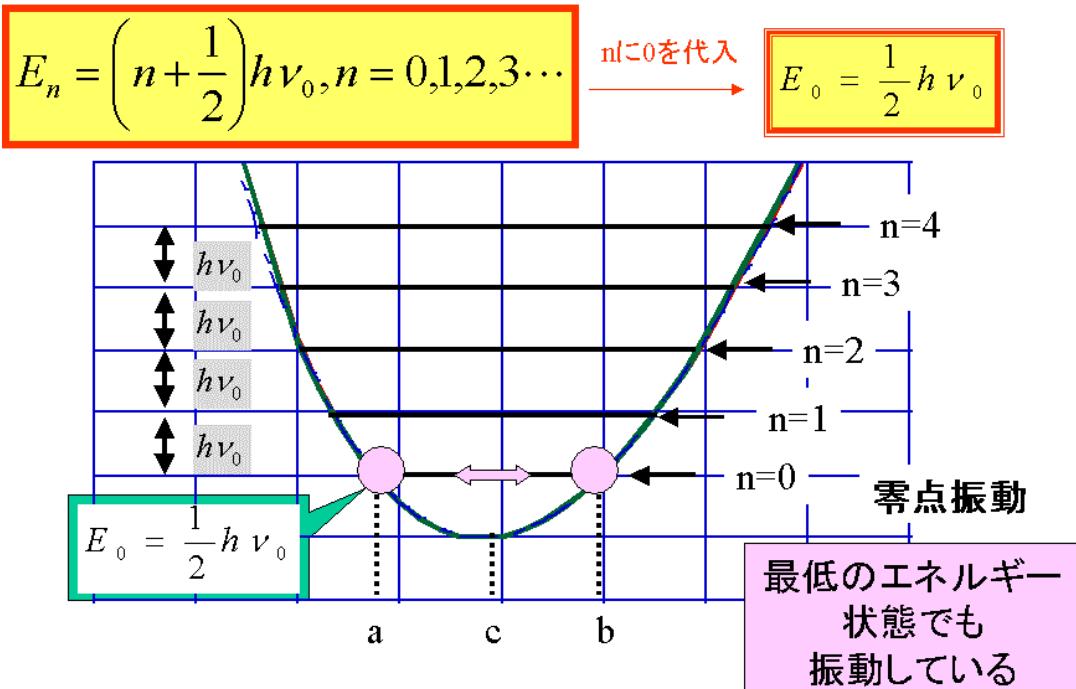


図 (3.5.4.1) 零点振動エネルギー

一つは最も低いエネルギー状態(基底状態と呼ぶ)が量子数 $n = 0$ の状態であるが式からそのエネルギー値 E_0 は 0 ではなく。

$$E_0 = \frac{1}{2} h \nu_0 \quad (3.5.4.1)$$

となることである。図(3.5.4.1)を見ても $n = 0$ の準位では振動していることがわかる。つまりもっともエネルギーが低い状態でも原子は止まっていない。振動しているのである。これを零点振動と言う。

振動の中身は基本的には Newton 力学での振動と同じ様に考えることができる。a 点と b 点では運動エネルギーは 0 であり、瞬間原子は停止している。内部エネルギーは a 点と b 点の位置エネルギー(全電子エネルギー)のみとなり、c 点では $n = 0$ 準位の零点振動エネルギーのすべてが運動エネルギーとなっている。

さて式(2.28)で注目すべき二つ目のポイントは、量子数 n が 1 増加するごとにそれぞれのエネルギー準位は $h \nu_0$ づつエネルギーが加算される。つまり各エネルギー準位のエネルギー差が全て等しい。これが調和振動子の大きい特徴である。

4. 第三章 近似式に対する考察

4.1 計算式展開

近似を立てることで難しいとされていたシュレディンガーの波動方程式を求めることが出来た。ここで考えることは、本当にテイラー展開をもちいて近似した式で正確な答えができるのかということが疑問視される。そこで実際に実験値と計算によって求めた計算値とを比較し、いかに近似による誤差が少なく、正確だと言うことを実証していく。

テイラー展開の近似解が妥当であるかどうかのひとつに水素の M o r s e 型ポテンシャルエネルギー曲線近似のバネ定数 k と第一原理電子構造計算を用いて計算したバネ定数 k を比べることで確かめることが出来る。それぞれの k は式(3.5.2.5)の $k = 2D a^2$ で求まる。

実験値

$$V(R) = D(1 - \exp(-a(R - R_e)))^2$$

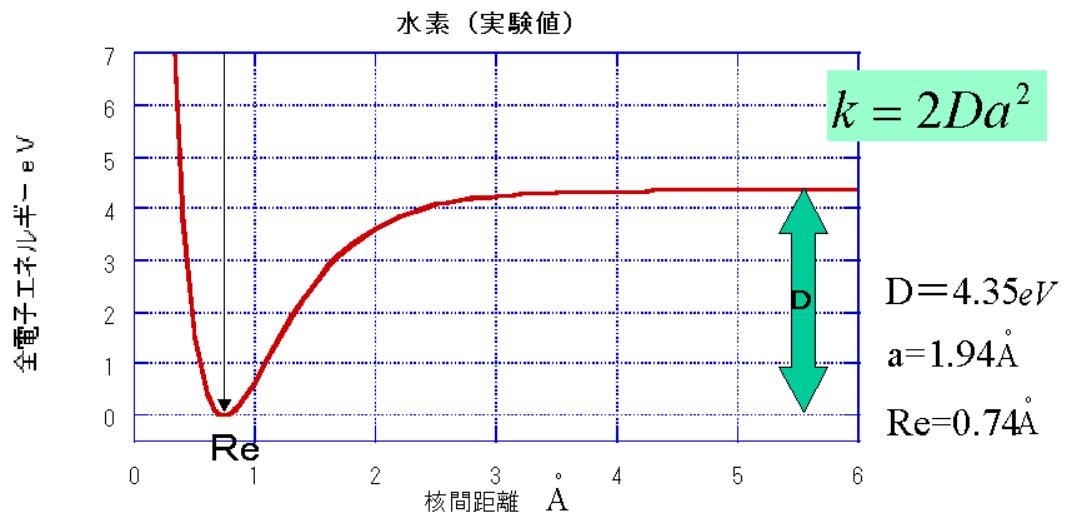


図 (4.1.1) 実験値

図 (4.1.1) は水素分子の全電子エネルギー図である。D と a を実験値から求めたグラフで、R_e は平衡核間距離、a は曲線の湾曲する度合い (曲率)、D は結合エネルギーと零点振動の和を表したものである。有効数字を二桁としている。

$$D = 4.35 \text{ (eV)}, a = 1.94 \text{ (\AA)}, R_e = 0.74 \text{ (\AA)}$$

計算値

$$V(R) = D (1 - \exp(-a(R - R_e)))^2$$

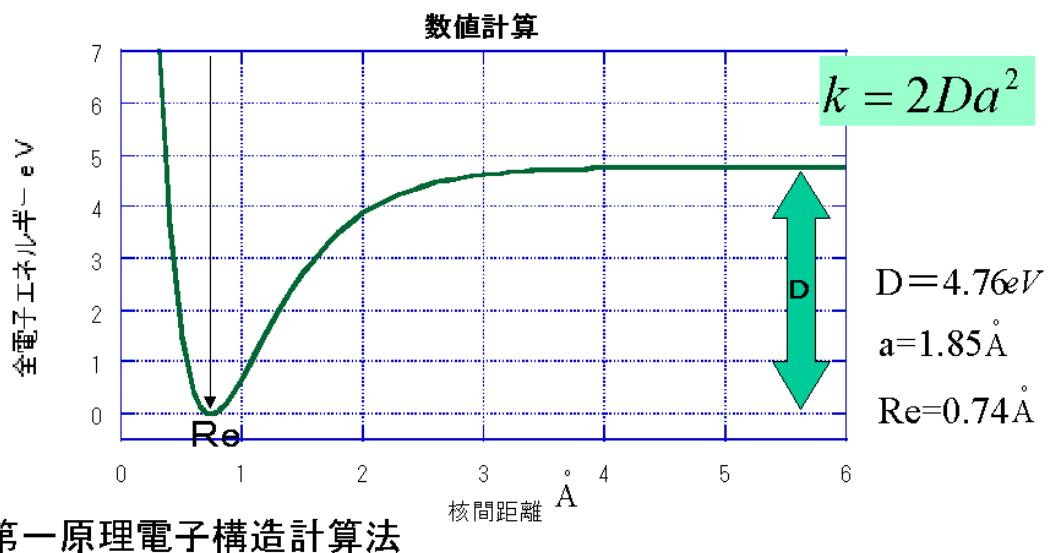


図 (4.1.2) 計算値

図 (4.1.2) は数値計算により求めた図である。理論計算は最も世界で使用されているガウシアンとよばれる電子構造ソフトを使った。

$$D = 4.76 \text{ (eV)}, a = 1.85 \text{ (\AA)}, Re = 0.74 \text{ (\AA)}$$

4.2 フィッティング作業

実験値と計算値の Re は共に 0.74 (\AA) と良い一致を示している。この二つの図 (4.1.1) と図 (4.1.2) が近似するように重ね合わせると図 (4.2.1) のようになる。図 (4.2.1) では相関係数の R の値が 1 に近いほど二つの曲線が等しいことを示すもので、その値は 0.99014 とほぼ 1 に等しい。

相関係数①

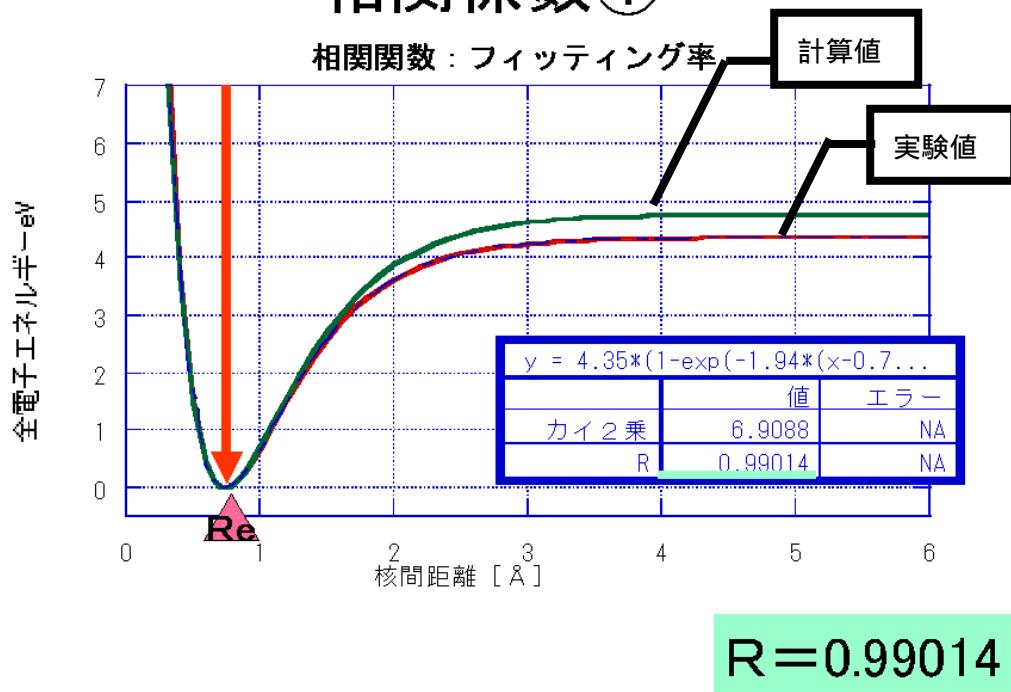


図 (4.2.1) 相関関数

相関係数②

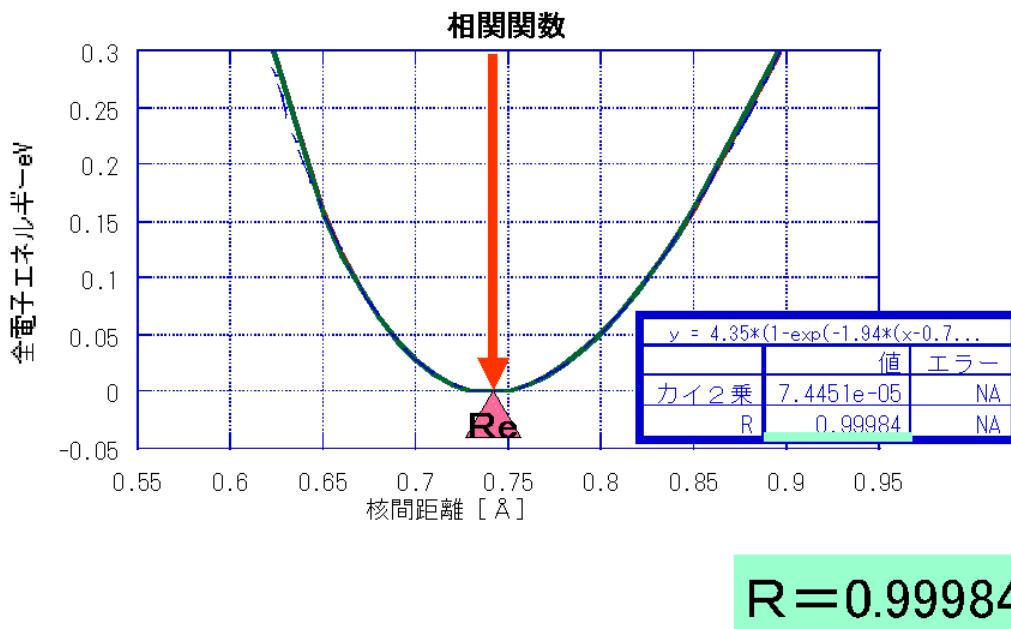


図 (4.2.2) 拡大相関関数

さらに今注目しているエネルギー領域赤外線 10^{-1} から 10^{-2} eV に注目して見ると図(4.2.2)は、ほとんどピッタリと重なっていることが見て取れる。この図(4.2.2)は相関係数のRの値が1に近いほど二つの曲線が等しいことを示すもので、その値は0.99984と図(4.2.1)よりもさらに1に等しいことが見て取れる。これによりテイラー展開で近似的に求めた数値計算の答えでも実験値にほぼ等しいことがわかった。

4.3 振動エネルギーの計算結果

実験値と計算値のフィッティング作業の一致からテイラー展開の近似が正しいことが証明されたので、実際に零点振動エネルギーと振動エネルギーを求めてみる。調和振動子の運動方程式で求まった式(3.5.3.2) $E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu_0$ $n = 0, 1, 2, 3, 4$ に値をあてはめる。

ここで必要な計算式を以下に示す。またここで重要なのは単位換算に気をつけるということである。

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu_0 \quad (3.5.4.1)$$

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \quad (\text{J s}) \{ \text{Planck 定数} \}$$

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{Hz}) \quad (3.5.3.4)$$

$$k = 2D\alpha^2 \quad (3.5.2.5)$$

$$\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} = \frac{1}{\mu} \quad (3.5.1.12) \text{ から } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$m_1 = m_2$$

$$m_1 = 1.67 \times 10^{-24} \text{ (g)}$$

$$\mu = 0.84 \times 10^{-24} \text{ (g)}$$

基本定数と単位換算

$$E_0 : \text{零点振動エネルギー (} J \text{)} = \left(\frac{E_0}{1.60 \times 10^{-19}} (eV) \right)$$

h : Planck 定数 (Js)

ν_0 : 振動数 (Hz)

k : バネ定数

μ : 換算質量

D : 結合エネルギー + 零点振動エネルギー (kJ/mol)

$D \alpha$: 曲率 (\AA^{-1})

m : 水素原子の質量 (g)

$$1(kcal) = 4.19(kJ)$$

$$1(H) = 2629.27(kJ/mol) = 27.21(eV)$$

$$1(eV) = 1.60 \times 10^{-19} (J) = 96.49(kJ/mol) = 23.06(kcal/mol)$$

その他 必要な数値

$$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} C^2/Jm$$

上に記した計算式にそれぞれの数値を代入すると

零点振動エネルギー $E_0 = 0.02(eV)$

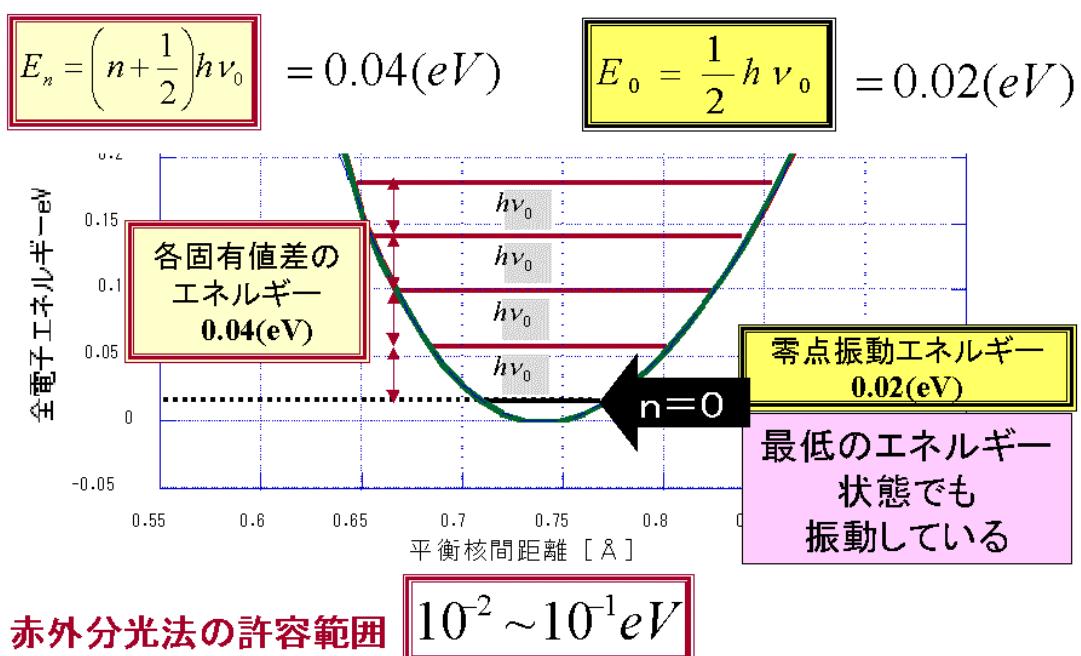
固有値エネルギー $E_n = 0.04(eV)$

と求まる。各固有値エネルギー E_n の差が赤外分光法の測定範囲にかかってくる。赤外領

域 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ の許容範囲内となっている。理論によって求めた値が正しかったことを裏付けしている。

零点振動エネルギー、固有値のエネルギーを実際にグラフ図に示したものが図(4.3.1)である。

零点振動Eと振動Eの位置



図(4.3.1) 零点振動エネルギー

5.まとめ

第一章

「赤外分光法の概念理解」

物質がどういう構成要素から出来ているかを調べる手段の一つに赤外分光法がある。赤外分光法には100年以上もの歴史があり。分子の振動を見る、中でも局所的な官能基の振動を見る分光法だから物質を見分けることができる。またそれがどのような環境にあるのかを見極める能力をもっている。よって非常に使い勝手がよいことが伺えた。

赤外分光法とは振動の遷移を観測するのに用いられる。またそのエネルギー領域は 10^{-2} ~ 10^{-1} e V である。

塗料の色調比較、化合物の構造推定や定量を行うことに用いられる。

分光法には赤外分光法のほかにラマン分光法があり、赤外分光法と共に分子振動について詳細な情報を与える。

赤外分光法が光の吸収、反射、発光現象などに基づく分光法であるに対しラマン分光法は光の散乱現象に基づく分光法である。ラマン分光法では入射光と同じ振動数の光が出てくることをレイリー散乱、入射光よりも低い振動の光が出てくることをストークス散乱、入射光よりも高い振動の光が現れる場合をアンチストークス散乱という。

第二章

「水素分子の量子力学的記述」

赤外分光法とは双極子モーメントがある場合に有効である。双極子モーメントとは微小距離 R を隔てて置かれた正負の電荷の一対の強さを表したもので、これから述べる水素分子の生成は正負ではないので実際には双極子ではない。しかし赤外分光法の入門編として水素分子の生成から赤外分光法について議論した。

シュレディンガー波動方程式で最初に記述した式を古典力学的に考え、換算質量を用い、Morse型ポテンシャルをあてはめ、調和振動子を考察することにより式を簡略化して、さらにテイラー展開によって近似した。これによりシュレディンガー波動方程式を解いた。

第三章

「実験結果との比較」

テイラー展開を用いて簡略化した式が本当に正しいかどうかを実験結果と照らし合わせながら考察した。

実験値と計算値それぞれの k を求めフィッティングした結果、相関係数が 1 に近く良い一致を示した。それをもとに各、値を代入することで零点振動エネルギー 0.02 e V、固有値エネルギー 0.04 e V と求まった。各固有値の差 (0.04 e V) がいづれも赤外領域内となっているので理論の正しさを証明している。

6. おわりに

最後にこの研究が私にとって、観点を変えることで複雑なものが単純となり、定量的な議論が可能となる体験であったことを明記して終わりとする。

7. 謝辞

今回の論文を書くにあたり、まず担当教員の山本哲也教授へ謝辞を述べたいと思います。先生の日頃からのご指導がなければ、この論文は書けませんでした。そして私の不備を指摘くださった院生の浜小路欣大さん、研究室内の研究員には深く感謝をします。本当にありがとうございました。励ましの言葉や客観的な意見を頂くことでこの論文をより良いものに出来たと思います。また私をとりまく全ての方や環境に感謝したいと思います。ここに記すことで謝辞に替えさせていただきます。ありがとうございました。

8. 参考資料

- 分光学への招待 光が招く新しい計測技術
尾崎幸洋
- 電子構造論による化学の探求
田崎健三
- 量子化学 波動方程式の理解
井上晴夫
- PHYSICAL CHEMISTRY
Donald A. McQuarrie
John D. Simon
- 量子物理学
大野公一
- 記憶力 すぐ効果のできるトレーニング保坂榮之助