

化 學 物 理 I

編 纂

有 山 兼 孝	三 宅 静 雄
茅 誠 司	武 藤 俊 之 助
小 谷 正 雄	永 宮 健 夫

物 性 物 理 学 講 座 3

53.81
212
3

化学物理 I

編 纂

有山兼孝 三宅静雄
茅 誠 司 武藤俊之助
小谷正雄 永宮健夫

物性物理学講座 3



共立出版株式会社

第3卷 執筆 者

第3編 化学物理 A

東京大学理学部	小谷	正雄
東京大学物性研究所	柿内	賢信
東京工業大学	新築	和夫
東北大学理学部	森田	章
小林理学研究所	大庭	譲

(執筆順)

序 文

本巻(第3巻)は第1巻とともに化学物理を取扱っている。

化学物理学 chemical physics という言葉は人によってその用法がかなりまちまちである。大まかにいえば、化学物理学は化学の基礎となる物質構造や反応の機作の問題を、原子分子ないし電子的立場から説明することを任務とする。その際実験的手段としては分光學(X線、マイクロ波、磁気吸収を含む)、電磁気特性の測定、分子線、電子線、中性子線、X線回折など種々の物理的方法を駆使し、理論としては量子力学、統計力学を道具として進むのである。したがって解釈によっては化学物理は物性論とほとんど同義語ともなるが、物性論の主流が固体の諸性質の電子論的解明を目指すのに対し、化学物理はむしろひろく一般の物質の構造ならびに化学反応の基礎研究を目標とし、その一端は深く“化学”の中に入りこんで、その基盤を作っているといつて過言でなからうと思う。

上述のように化学物理学では実験、理論両面の研究が行われるが、本講座の3、4巻では理論を中心として解説し、例えば電子線回折、磁気吸収に関する実験技術は第12巻、第7巻で取扱うというように、講座全体として遺漏ないことを期した。

化学物理学での基本的問題はいわゆる化学結合の本体を明らかにすることである。本書の第1章はこの問題についての解説で、初等的なところからはじめて、最近活潑に研究されている部面までを取扱ったつもりである。化学結合は固体ではさらに金属結合、イオン結合など数種の異なる型式として現われる。第2章では原子が集ってどのような力で固体を作るか、これを原子に引離すのにどのような仕事が必要であるかというような問題を論述する。第3章では化学反応、特にその素過程の理論の概観を紹介する。この領域では、特に接触反応などについて、今後開拓されるべき多くの問題が残されているが、その基礎としてもこの解説が役立つことを期待する。

昭和33年3月

小 谷 正 雄

頁	行	誤	正
20	↓ 10	p	p_i
"	↓ 12	$\cdots + \frac{1}{2} \sum b_{ik} a_i q_k$	$\cdots + \frac{1}{2} \sum b_{ik} a_i q_k$
21	(1.45) 式	$\cdots Q_j^2) \prod H_{0j}(Q_j)$	$\cdots Q_j^2) \prod H_{0j}(Q_j)$
25	↓ 9	$\cdots a(r) = E_{1s} b(r)$	$\cdots b(r) = E_{1s} b(r)$
30	↓ 12	(1.65) で	(1.66) で
34	↓ 11	示ように	示すように
41	↑ 14	$\Psi_{\text{ion}}, \Psi_{\text{MO}}, \Psi_{\text{cov}}$	$\Psi_{\text{cov}}, \Psi_{\text{MO}}, \Psi_{\text{cov}}$
44	↓ 8	(1.284)	(1.286)
47	↑ 2	分子には	分子では
52	↑ 5	この組	これらの組
53	↑ 14	見たように	見たように
58	↓ 1	$\cdots \{a(r) + b(r)\}$	$\cdots \{a(r) + b(r)\}$
62	↓ 6	表 1.19	表 1.18
65	表 1.4 ↓ 6	$X^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\sqrt{2} - p_x + \sqrt{3} p_y)$	$X^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\sqrt{2} s - p_x + \sqrt{3} p_y)$
"	↓ 8~11	4つ式の $\frac{1}{\sqrt{2}}$ を $\frac{1}{2}$ に改める.	"
68	↓ 2	価電子より	価電子の数より
70	↓ 4	((173 頁) の	(173 頁) の
75	↓ 5	$\cdots + 2 N c_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} \cdots$	$\cdots + 2 c_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} \cdots$
76	↑ 9	64 頁脚注参照)	64 頁脚注*参照)
85	↑ 2	Deformed	Deformed
87	図 1.21 説明	π 電子単位	π 電子単位
88	(1.188) 式	$\tau_1 = \cdots, \tau_2 = \cdots, \tau_3 = \cdots$	$\tau_1 = \cdots, \tau_2 = \cdots, \tau_3 = \cdots$
88	↑ 2	ナフタリン $C_{10}H_8$	ナフタリン $C_{10}H_8$ 
89	↓ 10	C 原子間の	C 原子間の
102	↑ 2	($f=9$)	($f=14$)
104	↓ 4	(1.235)	(1.235)
"	↓ 11	(1.237)	(1.237)
105	↓ 1	$-1.1 f_{ab}$	$-1.1 f$
110	(1.249) 式	$= W f_{\alpha\beta} \cdots$	$= W f_{\alpha\beta} \cdots$
112	↓ 5	表 1.13)	表 1.12)
124	脚注	* § 1.2 参照.	* § 1.1 および § 1.2 参照.
129	↓ 6	$\bar{r}$	r
131	↓ 4	(1.287) と同じであり, (1.289)	(1.272) と同じであり, (1.274)
137	(1.307) 式	$q_{m=0} = -\frac{2I+1}{2I-1} q_{m=\pm 1}$	$q_{m=0} = -\frac{I+1}{2I-1} q_{m=\pm 1}$
138	脚注 55)	Discuss	Discuss.
141	↓ 2	$\hbar \delta I_N \cdot I_N$	$\hbar \delta I_N \cdot I_N$
143	↓ 11	(1.817)	(1.317)
146	↓ 5	$A_x = -\frac{1}{2} H_{xy} \cdots$	$A_x = -\frac{1}{2} H_{xy} \cdots$
"	↓ 6	$A_y = \frac{1}{2} H_{xy} + \cdots$	$A_y = \frac{1}{2} H_{xy} + \cdots$
"	↑ 3	必ずしも	必ずしも

頁	行	誤	正
147	(1-882) 式	$\dots \frac{m_{k0}}{r_k^3} \left(\frac{1}{n} \right)$	$\dots \frac{m_{k0}^0}{r_k^3} \left(\frac{1}{n} \right)$
148	↓ 7	(1.325)	(1.333)
150	↑ 4	(1.52)	(1.53)
151	↓ 9	Ramsey	Ramsey
153	↓ 1	1 の位置	2 の位置
"	↓ 9	1.17	1.16
"	↑ 3	(1.330)	(1.341)
153	↑ 3	(1.330)	(1.341)
155	↓ 8	実測値	実測値
160	↓ 2	$RS\psi_i = \dots$	$RS\psi_j = \dots$
"	(1-873) 式	$\dots = \delta_{KJ}, UU^+ = E$	$\dots = \delta_{KJ}, UU^+ = E$
164	(1-889) 式	$\begin{pmatrix} u_{11}(R)V(S), \\ u_{12}(R)V(S), \\ \dots \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} u_{11}(R)V(S), \\ u_{21}(R)V(S), \\ \dots \end{pmatrix}$
167	表 1.18 ↑ 4	$U_n = \pi(x')$	$U = \pi(x')$
168	↓ 12	$= \sum_{kl} \varphi_k^{(1)} \varphi_l^{(2)}(R) u_{kl}^{(3)}(R)$	$= \sum_{kl} \varphi_k^{(1)} \varphi_l^{(2)} u_{kl}^{(3)}(R) u_{kl}^{(3)}(R)$
174	↓ 8	(図 1.27)	(図 1.28)
"	↑ 10	図 1.28 (b)	図 1.29 (b).
204	↑ 8	解く.	解く.
"	(2.54) 式	$\dots + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N H_{ij}$	$\dots + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N H_{ij}$
205	(2.59) 式	$\dots = (-) P\psi \dots$	$\dots = (-) P\psi \dots$
210	↑ 4	(2.81)'	(2.18')
215	↑ 6	(2.81)'	(2.81')
218	↑ 12	ϕ と $\bar{\phi}$	ϕ と $\bar{\phi}$
223	↓ 1	$\alpha(1)=0 \alpha(-1)=1$	$\alpha(1)=1 \alpha(-1)=0$
228	↑ 6	この振動数 k	この振動数 ω
"	↑ 3	臨界値 k_0	臨界値 k_0
230	↑ 3	——トリフォック	——トリ・フオック
233	↓ 4	判る如く.	判る如く.
234	(2.152) 式	$= X_k(r) e^{ik \cdot r}$	$= X_k(r) e^{2\pi i k \cdot r}$
"	(2.154) 式	$\dots - \frac{\hbar^2}{2m} k^2$	$\dots - \frac{\hbar^2}{2m} k^2$
"	↓ 9	$\dots - \frac{\hbar^2}{2m} 2\pi i \int \dots$	$\dots - \frac{\hbar^2}{m} 2\pi i \int \dots$
236	(2.160) 式	$\dots e^{-ik \cdot r} (\dots) X(r) e^{ik \cdot r} d\mathbf{r}$ $\psi_k^*(r_1) \psi_k^*(r_2) \psi_k(r_2) \psi_k(r_1)$	$\dots e^{-2\pi i k \cdot r} (\dots) X(r) e^{2\pi i k \cdot r} d\mathbf{r}$ $\psi_k^*(r_1) \psi_k^*(r_2) \psi_k(r_2) \psi_k(r_1)$
239	↓ 13	r_{12}	r_{12}
253	図 2.28	図を左右入れかえる	
258	↑ 7	19 (1958)	12 (1958) 257.
260	↑ 1	19 (1958)	19 (1958) 534.
261	↓ 5	(rearrangement)	(rearrangement)
263	↑ 7	光化学反応	光化学反応
269	↓ 8	与える	与かる
271	↑ 12	P 直ちに	P は直ちに
296	↓ 6	共有結合エネルギー	共有結合構造のエネルギー
"	↑ 9	$\psi = A_1(r)\psi_1 + A_2(r)\psi_2$	$\psi = A_1(R)\psi_1 + A_2(R)\psi_2$
297	↑ 7	r の時間的	R の時間的
300	↓ 10	整数は	整数 i_0 は
305	↓ 10	$\dots \alpha_1 = \alpha, \beta_1 = \beta, \beta_2 = \beta$	$\dots \alpha_1 = \alpha, \beta_1 = \beta, \gamma_1 = \gamma$

目 次

第 3 編 化 学 物 理 'A

第 1 章 化 学 結 合 論

小谷正雄・柿内賢信・新楽和夫

1.1 分子構造の序説	1
1.1.1 分子のエネルギー準位	1
1.1.2 電子の運動と核の運動との分離 (その 1)	5
1.1.3 電子の運動と核の運動との分離 (その 2)	8
1.2 多原子分子の振動および回転	14
1.2.1 原子核系の運動	14
1.2.2 分子の回転	16
1.2.3 多原子分子の振動	19
1.3 水素分子の電子状態	21
1.3.1 分子軌道函数法 (MO 法)	22
1.3.2 ハイトラー・ロンドン法 (HL 法), 分子軌道函数法との関係	30
1.3.3 その他の方法	43
1.4 化学結合の序説	46
1.4.1 化学結合の種類	46
1.4.2 原子軌道・混成軌道・原子価状態	49
1.5 イオン結合	53
1.6 共有結合	55
1.6.1 LCAO MO	55
1.6.2 電子対結合	63

1.6.3 SCF MO	70
1.6.4 SCF MO の解釈	74
1.7 π 電子の結合	77
1.7.1 2重結合, 3重結合	77
1.7.2 共役2重結合 (MO 法)	85
1.7.3 共役2重結合 (半経験的 MO 法)	92
1.7.4 共役2重結合 (HL 法)	101
1.8 錯塩の化学結合	106
1.8.1 錯イオン	108
1.8.2 イオン結合 (弱い結晶場)	108
1.8.3 イオン結合 (強い結晶場近似)	113
1.8.4 共有結合 (MO 法)	116
1.8.5 共有結合 (HL 法)	121
1.9 分子場と原子核の相互作用	124
1.9.1 電氣的相互作用	124
1.9.2 四極相互作用	126
1.9.3 磁氣的相互作用	129
1.9.4 分子における核四極相互作用	133
1.9.5 分子における磁気相互作用	139
1.10 附 録	155
1.10.1 群 論	155
1.10.2 結合固有函数の方法	175

第2章 固体の凝集機構

森 田 章

2.1 固体の凝集機構による分類	179
2.1.1 分子性結晶	180
2.1.2 イオン結晶	181

2.1.3 金 属	181
2.1.4 共有結合結晶	182
2.2 分子性結晶の凝集エネルギー	183
2.2.1 分子間ポテンシャル	183
2.2.2 分子性結晶の凝集エネルギー	186
2.3 イオン結晶の凝集エネルギー (古典的取扱)	192
2.3.1 静電エネルギー	192
2.3.2 斥力によるエネルギー	195
2.3.3 補正エネルギー (ファン・デア・ワールス) エネルギー, 零点エネルギー, etc)	198
2.3.4 Born-Haber の熱化学的輸業過程	199
2.3.5 イオン結晶の格子型とその安定性	201
2.3.6 イオン半径	203
2.4 イオン結晶の凝集エネルギー (量子力学的取扱)	203
2.4.1 一 般 論	204
2.4.2 イオン結晶の凝集エネルギー	209
2.4.3 計 算 例	213
2.4.4 局在結晶軌道の方法 (凝集エネルギー理論の改良)	217
2.5 金属の凝集エネルギー	219
2.5.1 簡単な考察	219
2.5.2 電子間の交換エネルギー	222
2.5.3 反平行スピンを持つ電子間の相関エネルギー	225
2.5.4 週期場内の伝導電子のエネルギー準位を求める方法	230
2.5.5 金属の凝集エネルギー	238
2.5.6 金属の凝集エネルギーの半経験的扱い	247
2.6 共有結合結晶の凝集エネルギー	249
2.6.1 Pauling-Slater の方法	250
2.6.2 局在結合軌道の方法および局在結晶軌道の方法	255

文 献	257
-----------	-----

第3章 反 応 論

大 鹿 譲

3.1 化学反応	261
3.2 反応速度式	264
3.3 素 反 応	268
3.4 定常状態法の吟味	275
3.5 アレニウスの式と衝突論	277
3.6 1分子反応と活性化の機構	280
3.7 断熱ポテンシャル面と遷移状態	284
3.8 遷移状態理論	287
3.9 遷移状態の概念と透過係数	290
3.10 非断熱反応	295
3.11 単分子反応の理論	298
3.12 断熱ポテンシャル面の決定	303
3.13 分子軌道法の応用	308
3.14 準平衡仮定	312
3.15 有機電子論	316
文 献	320
索 引	1~3

第3編 化学物理 A

第1章 化学結合論

1-1 分子構造の序説

本章では原子が分子を作る場合のいわゆる化学的結合の本質を明らかにし、その多様な働き方を調べ、さらに分子のいろいろの性質を説明することを目的とする。したがって、以下本章で述べることの大部分は量子力学を基礎とした分子内の電子系の研究であるが、最初の節ではもう少し広い観点から出発することとしよう。

1-1-1 分子のエネルギー準位 原子や分子の構造を知る手がかりとして最も古くから使われてきている重要なものは分光学的方法である。すなわち、調べようとする原子や分子でできている蒸気や気体を放電管の中へ封入して放電を行わせ、そのとき出る光のスペクトルを調べるとか、あるいはこれらの物質に光をあてて透過した光を分光器にかけて吸収スペクトルをとる。このような方法で、その物質を組立てている原子や分子がどのような波長ないしは振動数の光を発射したり吸収したりするのがわかる。実験によると、原子によると考えられるスペクトルは多くの線からなる、いわゆる線スペクトルである。分子に起因すると考えられるスペクトルは部分的にはほとんど連続した帯状のスペクトルであることもあるが、分光器の精度（分散能）をあげて調べると非常にたくさんの線から成り立っている線スペクトルであることがわかる。

よく知れているように、原子や分子の発射または吸収する光のスペクトルが線スペクトルであること、すなわちそれらの光の振動数とその物質に固有な一連の飛び飛びの値に限られていることが量子論の発展を促す大きい力であった。光の量子的性質によると、振動数 ν の光は $h\nu$ (h はプランクの定数) のエネルギーの粒として作用するので、原子や分子がエネルギー E_n の状態からそれより低いエネルギー E_m の状態へ移る（遷移する という）とき振動数 ν

の光を出すとすれば

$$h\nu = E_n - E_m \quad (1.1)$$

であり、逆に振動数 ν の光を吸収して状態 E_m から状態 E_n へ移る場合にも (1.1) と同じ関係が成立つ。(1.1) は半世紀近くも前に見出された N. Bohr の振動数条件である (第1巻 § 3.1 参照)。

このように、原子や分子のスペクトルが線スペクトルであるという事実は原子や分子のもつエネルギーが飛び飛びの値に限られていること、すなわち原子や分子が $E_0, E_1, E_2, \dots$ というような一連のエネルギー状態をとりうることを示しており*、スペクトル線の波長を測ってこれらのエネルギーの値 (正確には相対的な値) をきめることができる。原子や分子が安定な存在であるということは各原子、分子についてそれのとりうる最低のエネルギー値 E_0 があることを示す。この状態は標準状態 (normal state) または基底状態 (ground state) と呼ばれる。これ以外の状態はすべて“励起状態”または興奮状態 (excited state) である。それぞれきまったエネルギーをもつ、これらの状態を一般に定常状態と呼び、特にエネルギーの値に着目してエネルギー準位 (energy level) という。

このようにして定まるエネルギー準位を原子と分子について比べてみると著しい差異が認められる。原子の場合には準位は、少なくともエネルギーの低いところでは、比較的少なく、最低の励起状態がすでに基底状態から数電子ボルト (以下 ev と書く) の高さにあることが多い。したがって原子の場合には吸収する光の振動数はかなり大きく、紫外部に当ることが多い。特に赤外の方には吸収線をもたない。これに対し分子では基底状態の上 $\frac{1}{1000} \sim \frac{1}{100} \text{ ev}$ 程度のところにも非常に多くの励起状態があり、また基底状態の上数 ev のところにも $\frac{1}{1000} \sim \frac{1}{100} \text{ ev}$ 程度の間隔をもつ密集したエネルギー準位の集団がある。すなわち原子のときの一つのエネルギー準位が分子では密集した多数のエネルギー準位の集団に相当するといえる。そのために分子の場合

* 原子や分子が空間で動きまわるときのエネルギーは別として、内部のエネルギーだけを考える。前者はスペクトルには影響しない。

には原子の1本の吸収線に相当して多数の密集した吸収線の集まりが現われ、いわゆる帯スペクトルを作る。また赤外ないし遠赤外、マイクロ波領域にも吸収線をもっている。

具体例としてヘリウム原子 He と水素分子 H_2 とのエネルギー準位を比べてみよう。 He と H_2 とはどちらも2個の電子をもっており、水素の二つの原子核を融合させれば電荷数において He と同じ原子核がえられる。図 1-1 は He 原子、図 1-2 は H_2 分子のエネルギー準位を示す。同じスケールで描いた図では H_2 の方の

準位の細部がよく見えないので、一部分を拡大した図が添えてある。

原子では中心に重い原子核があって、その周りに何個かの電子が運動している。原子のもっているいろいろの定常状態はこれらの電子の運動の仕方がいろいろ変ることによるものである。すなわち原子の場合の励起エネルギーは電子エネルギーである。理論的に考えると、電子エネルギーを定めるのに基礎になる定数としては電子の

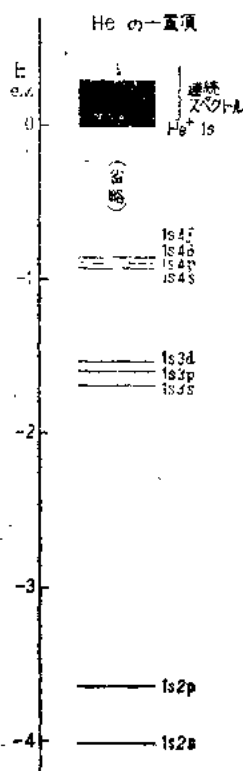


図 1-1

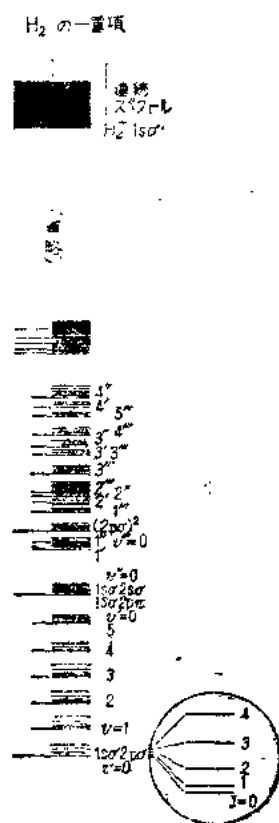


図 1-2

質量 m 、電子の電荷 (の絶対値) e に加えてプランクの定数 h ($h = h/2\pi$) が

考えられるのであるが、この三つの定数から組立てられるエネルギーの次元の量としては $me^4/\hbar^2$ があるだけである。 $m, e, \hbar$ の数値を代入すれば、このエネルギーは約 27 eV であることがわかる。原子における励起エネルギーはこれよりやや小さいが大きさの程度としては正に一致する。 $me^4/\hbar^2$ というエネルギーは以下本章で始終使われるが、その精密な値はつぎの通りである：

$$\frac{me^4}{\hbar^2} = 27.2100 \text{ eV} = 627.70 \text{ kcal/mole} = 4.35923 \times 10^{-11} \text{ erg.} \quad (1.2)$$

分子の場合にも電子の運動の有様のちがいによる励起状態はもちろん存在し、原子の場合と似た励起エネルギーをもつであろう。しかし、上に述べたように、分子の場合には、このような原子的なエネルギー準位のおのおのが多くの極めて接近した準位の集団からできているように見える。このちがいは分子ではその中に2個以上の原子核があることによる。原子核が2個以上あればそれらは相対的に振動することができ、また分子全体として回転することもできる。これらの振動、回転の運動仕方がいろいろあるために、夥しい数の密接したエネルギー準位が生じるのである。原子核は電子に比べて少なくとも2000倍、場合によっては500,000倍ほど重いので、分子内での原子核の運動は電子の運動に比べてはるかに緩慢であり、それに伴うエネルギーも電子エネルギーに比べて非常に小さくなると考えられる。さらに図1.2によると、原子核の運動によると解釈される準位の集団の中にも0.5 eV程度のエネルギー間隔をもつ準位の系列があり、その準位のおのおのに0.01 eV程度の小さい構造が加っていると見られる。0.5 eV程度のエネルギーは実は分子の振動によるものであり、さらに小さい0.01 eV程度のエネルギーは分子の回転によるものである。したがって結局、分子の定常状態のエネルギー E は電子エネルギー E_{elec} 、原子核の振動エネルギー E_{vib} 、同じく回転エネルギー E_{rot} の和として表わされる：

$$E = E_{elec} + E_{vib} + E_{rot}. \quad (1.3)$$

これに対し、原子では E_{vib}, E_{rot} はなく、 E_{elec} の種々の値に対する単位があるだけである。

分子のエネルギーが(1.3)のように三つの部分に分けられるわけを、次節

ではもっと立入って理論的に考えてみよう。

1.1.2 電子の運動と核の運動との分離(その1) 前節で述べたように、原子核は電子に比べてはるかに小さい速度で運動すると考えられる。したがって、最初の近似としては、原子核の運動を無視し、原子核はある与えられた位置で静止していて、それらの原子核からの力を受けて電子が運動すると考えることが許されるであろう。たとえば f 個の電子をもつ N 原子分子を考えるとするば、これは元来 $f+N$ 体の系であるが、 N 個の原子核に一定の配置をとらせて、それぞれの位置に止めておき、これらの N 個の原子核から引力を受け、かつ相互に斥力を及ぼし合っている f 個の電子の系の運動を考える。量子論によれば、このような電子系の運動は全系のエネルギーが $E_0, E_1, E_2, \dots$ のような一連の値のどれかをとりるときにだけ可能である(ここに、エネルギーとしては原子核の運動エネルギー以外のすべてのエネルギー、すなわち電子の運動エネルギー、電子相互間、電子・原子核間および原子核相互間の静電気力の位置のエネルギーを含むものとする。しかし、通常これを電子エネルギーと呼んでいる。) $E_0 < E_1 < E_2 < \dots$ とすれば E_0 はこの原子核の配置に対して系の持ちうる最低のエネルギーである。さて、これらのエネルギー値は原子核の相対的な配置によって変化する。すなわち N 個の原子核の配置の“形”をきめるパラメーター $Q_1, Q_2, \dots$ の函数である。(このようなパラメーターは $N=2$ のときは1個、 $N>2$ のときは $3N-6$ 個ある。) 例えば2原子系では $E_0, E_1, \dots$ は原子核間の距離 R の函数である。この N 原子系が実際に安定な分子を作るものであるならば $E_0(Q_1, Q_2, \dots)$ は $Q_1, Q_2, \dots$ のある有限な値に対して最小値をとるのである。この最小値を与える $Q_1, Q_2, \dots$ の値 $Q_1^0, Q_2^0, \dots$ がこの分子における核の平衡位置を与える。一般に $E_n(Q_1, Q_2, \dots)$ は n 番目の電子状態において原子核の運動に対する位置のエネルギーの意味をもち、原子核は E_n の減る方向へ力を受けるものと考えられる。例えば2原子分子で $E_0(R)$ が $R=R_0$ で極小になるとすれば、 $R < R_0$ では $E_0(R)$ は R の増

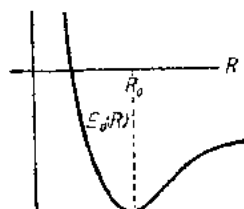


図 1.3

すにつれて減少し原子核は斥力を受け、 $R > R_0$ では逆に引力を受ける。よって、次の段階としては二つの原子核が $E_0(R)$ をポテンシャルとする力を及ぼし合って行く運動を量子論によって論ずればよい。そうすればこの2原子分子の振動および回転のエネルギー準位が求められるであろう。

この考えに基づき、2原子分子の振動、回転を半古典的に考えてみよう。二つの原子核の質量を M_a, M_b とする。古典力学によれば、質量 M_a, M_b の二質点が力を及ぼし合って運動する問題は、相対運動だけに着目することにより、定点からこの力を受けて運動する質量 $M = M_a M_b / (M_a + M_b)$ (これを換算質量という) の仮想的な一質点の運動に帰着させることができる。回転運動がないとすれば、この分子の振動はニュートンの運動方程式

$$M \frac{d^2 R}{dt^2} = - \frac{dE_0(R)}{dR} \quad (1.4)$$

で定まる。仮定により $E_0(R)$ は $R = R_0$ で最小になるが、 $E_0(R)$ をこの点のまわりに展開し、 $R - R_0$ の2乗までとれば

$$E(R) = E(R_0) + \frac{1}{2} E''(R_0) (R - R_0)^2 \quad (1.5)$$

これは $E(R)$ を $R = R_0$ で曲率の等しい放物線で置き代えたことを意味する。 $E(R)$ をこのようにとれば、運動の方程式 (1.4) は

$$M \frac{d^2 R}{dt^2} = - E''(R_0) (R - R_0)$$

となり、運動は $R = R_0$ を中心とする単振動になる。その振動数 ν は

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{E''(R_0)}{M}} \quad (1.6)$$

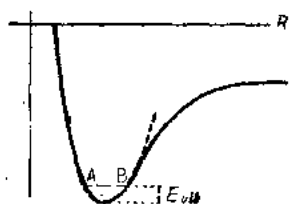


図 1.4

で与えられる。振動がエネルギー E_{vib} で行われるとすれば、古典的にいって振幅は図1.4のAからBまでであるが、古典力学の範囲内では E_{vib} は任意の正の値をとることができる。

しかし、ここで量子論を考えに入れると飛び飛びのエネルギー準位がえられる。位置エネル

ギ-の曲線を放物線で置き代えたわれわれの近似ではこの振動はいわゆる調和振動であるが、量子論によると振動数 ν の調和振動では許されるエネルギーは $\frac{1}{2}h\nu, \frac{3}{2}h\nu, \frac{5}{2}h\nu, \dots$, すなわち

$$E^{\text{vib}} = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu, \quad v=0, 1, 2, \dots,$$

に限られる。すなわちエネルギー準位は等間隔 $h\nu$ をもち、“振動の量子数” v で番号づけられる。

この振動エネルギーの目安となる量 $h\nu$ の大きさの程度を調べてみよう。(1.6) によれば

$$h\nu = \hbar \sqrt{\frac{E''(R_0)}{M}} \quad \left(\hbar = \frac{h}{2\pi}\right) \quad (1.7)$$

であるが、 $E''(R_0)$ は $E(R)$ が電子エネルギーであることを考えに入れれば

$$E''(R_0) \sim \frac{E(R_0)}{R_0^2} \sim \frac{me^4}{\hbar^2 R_0^2}.$$

また R_0 は $m, e, \hbar$ から作られる長さのディメンションの量

$$a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529171 \times 10^{-8} \text{cm} \quad (1.8)$$

の程度であるから

$$E''(R_0) \sim \frac{me^4}{\hbar^2} \left(\frac{me^2}{\hbar^2}\right)^2 = \frac{m^3 e^6}{\hbar^6}. \quad (1.9)$$

これを (1.7) に代入すれば

$$h\nu \sim \sqrt{\frac{m}{M}} \frac{me^4}{\hbar^2} \quad (1.10)$$

となり、結局 $h\nu$ は電子エネルギーの大きさに比べて $\sqrt{\frac{m}{M}}$ 倍の程度であることがわかる。これはすでに前節で述べたところである。

最後に回転運動のエネルギーを見積っておこう。量子論によると一般に角運動量の大きさはほぼ $\hbar$ の整数倍に等しい。2 原子分子 AB (原子核間の距離 R , 原子核の質量それぞれ M_a, M_b) がその重心を通り分子軸に垂直な直線 l の周りに回転する場合を考え、回転の角速度を ω とすれば、原子核 A, B の回転