

リクエストがありましたので、昨年度の中間試験テストの問題を一緒に配ります。なお、昨年度の中間試験での平均点は 74.1 点です。

- 振動準位が等間隔になる理由。
- 零点振動エネルギーの説明をよく聞き取れなかった。／零点振動エネルギーについてききそびれました。  
→ まず、調和振動子型（ポテンシャルエネルギー曲線が放物線）であるというのが振動準位が等間隔であるための前提です。その系がとることのできるエネルギーを求めるということは、シュレディンガーの波動方程式を解くということです。計算は省略しますが、二原子分子（一次元の調和振動子）では、とることのできるエネルギーは、 $h\nu(v+1/2)$  となります。ただし、 $\nu$  はバネ定数  $k$  のバネで結合された換算質量  $\mu$  のもつ振動数であり、 $\nu = \sqrt{(k/\mu)}/2\pi$  と表されて、C-H 結合を考えているのか、C-C 結合を考えているのか等で変わる量（機器分析、IR のところで扱いました）、 $h$  はプランク定数です。 $\nu$  は「振動の量子数」で、整数 0、1、2…です。 $\nu=0$  のときに、（一次元の調和振動子で）系のとることのできる最も小さいエネルギー  $h\nu/2$  となります。この値を、零点振動エネルギーと言います。式からわかるように、その後、 $\nu = 1、2\cdots$  と増えていくときに、 $h\nu$  の等間隔をもつことになりますね。

- 振動量子数間は、 $\sim 20 \text{ kJ/mol}$  ということでしたが、振動量子数の間隔の幅が狭くなると、それに伴って  $20 \text{ kJ/mol}$  より小さくなるのですか。

→ まず、言葉の使い方に問題があります。振動量子数というのは、0,1,2,3… という序列を表す番号（添え字）です。これは、 $\nu=0,1,2,3 \cdots$  のように表されますが、その番号に対応する振動準位（図 3.4 のモース曲線に書き込まれた横線）は、量子化された（離散的な、連続していない）エネルギーをもちます。そのエネルギーを式で表すと、一つ上に対する解説でも書いたように、エネルギー間隔は  $h\nu$  という等しい幅になります。この幅の典型的な値として  $\sim 20 \text{ kJ/mol}$  という数値を紹介しました。なので、質問の後半は、そもそも振動準位の間隔（ $\sim 20 \text{ kJ/mol}$ ）が狭くなると、と言っているので意味がありません。

- 振動準位間のエネルギー差、 $\sim 20 \text{ kJ/mol}$  は、今後覚えておいたほうがいいのでしょうか。

→ 説明が不足でした。「有機化合物の分光学に限定して」見られる典型的な値として、上記数値を述べました。19 なのか 20 なのか、というような議論をするようなデータに基づいたお話ではありません。10～20 kJ/mol 程度というようなオーダーの問題として認識していただければ結構です。ただし、有機化合物に限定してもいろいろな値をとり得る上に、上で説明した冷却による凝縮系など、いろいろな系に応じて、結合の強さ  $k$  も換算質量  $\mu$  も異なるため、振動数  $\nu$  の値も大きな幅をもつはずですね。そうすると、振動準位間のエネルギー差  $h\nu$  の値も、広い範囲でいろいろな値をとることがあるはずですが、ただし、上に述べたような典型的な値を知ること、分子のいろいろな振る舞いを理解し、想像することが可能になります。一部は授業でのコメントの繰り返しになりますが、大事なところだと思いますので以下に述べておきます。

この  $20 \text{ kJ/mol}$  という値は、光子としては  $6000 \text{ nm}$  という波長（または、波数で表現すると  $1670 \text{ cm}^{-1}$ ）であり、IR 分光で、C=C などの伸縮振動の現れる領域です。また、ここは大事なので、授業でも強調したのですが、振動準位間での室温での熱平衡を考えると、そのほとんどが最安定な状態に分布しており、 $\nu=1$  への分布は、全体に対する割合では無視できる程度にわずかなことが導かれます。ボルツマン分布の式で計算すると、 $\Delta E$  を  $10 \text{ kJ/mol}$  としても 2 % 弱、 $20 \text{ kJ/mol}$  とすると 0.04 % 未満だからです。さらに、電子遷移に基づく紫外可視吸収のひとつが  $300 \text{ nm}$  (= 光子のエネルギー  $400 \text{ kJ/mol}$ ) で生じるなら、振動準位ひとつ分エネルギーの小さな光子は  $316 \text{ nm}$  (=  $380 \text{ kJ/mol}$ ) の波長をもつことになりますから、UV 吸収スペクトルに、振動に由来する微細構造が見られる場合の波長間隔がこの程度になるということも算出されます。

- He が (1 気圧では) 固体にならないのは、零点振動エネルギーが原因であるという説明がありましたが、  
… 中略 … 単原子の He が振動するなら、この折り返しではたらく力 (復元力) は何によるものか?

→ まず、He が 1 気圧では絶対零度近くまで冷やしても固体にはならないことの説明として、ウェブなどの記述を見る限り、「零点振動エネルギー」以外の言葉の選択として「零点エネルギー」「量子効果」「不確定性原理」などが使われています。ただ、これらはすべて言わんとしていることは同じです。

少し説明が足りなかったかもしれませんが、二原子分子の核間距離の変化として見えている「伸縮振動」は、分子ひとつだけで観測されるものです。これに対し、He の例でお話しているのは、He の凝縮系です。

無機化学でも学習していると思いますが、金属が固体になるとき、体心立方、面心立方、六法最密など、いくつものパターンでパッキングされていますね。分子性の結晶も、似たようなパッキングをしていくわけですが、これはファンデルワールス力などの分子間力が働くからです。気相である分子が単独で自由に動ける状況にいるのとは異なり、結晶 (固体) を形成するということは、「その位置にバネで繋がれている」または、単純立方格子であるならば「上下、左右、前後の分子とバネで繋がれている」ということを指すわけです。

He の場合は、分子量が小さいため ( $v = \sqrt{k/\mu} / 2\pi$  が大きくなるため) 零点振動エネルギーが大きいという特徴を持ちます。He 以外の物質では、高温では気相であっても、低温にするとファンデルワールス力が支配的に効いてくることにより凝縮が生じ、さらに、固体になると、そのパッキングの格子点に収まっています。H<sub>2</sub> も、分子量は小さく、零点振動エネルギーは大きいのですが、ファンデルワールス力は He より大なので、20 K で液化し、14 K では固体になります。固体中の分子はその位置で振動をしているのですが、絶対温度に近づけても完全に止まるというわけではなく、零点振動の運動エネルギーを持った状態になります。He では、もともとファンデルワールス力が小さいので、4 K まで冷却してはじめて液化しますが、さらに温度を下げていっても零点振動エネルギーがファンデルワールス力よりも大きいので固体にはなりません。

- Morse 曲線 と Lenard-Jones ポテンシャルの違いは?

→ 最終的に扱おうとしている対象は同じです。式の形は違いますが、実在気体の状態方程式として、ファンデルワールスの状態方程式以外にビリアル方程式があって、場合により選択するのと同じことです。この授業では、この式そのものや、ポテンシャルにより束縛された波動関数などについて、式に基づいて議論することはしません。(授業で扱った程度の定性的な概念だけです。)

式の形はまあ、物理化学の教科書を見てください、といえは終わるのですが一応挙げておきましょう。

Morse Potential :  $V(r) = D_e(1 - \exp(-a(r-r_e)))^2$  [http://en.wikipedia.org/wiki/Morse\\_potential](http://en.wikipedia.org/wiki/Morse_potential)

Lenard-Jones Potential :  $V(r) = A r^{-12} - B r^{-6}$  [http://en.wikipedia.org/wiki/Lennard-Jones\\_potential](http://en.wikipedia.org/wiki/Lennard-Jones_potential)

- 分子が励起されると、Morse 関数に変化する (ポテンシャルの形が変化する) のは、どんな理由ですか。

→ 調和振動子で考えるとわかりやすいですよ。結合性軌道に入っていた電子が反結合性軌道に遷移すると、その結合の結合次数が下がりますよね。バネで言ったら、バネ定数  $k$  の値が変化するわけです。

- ブタジエンの 2 番目に安定な  $\pi$  軌道は、電子の存在確率が 0 になる節が存在します。電子がその節をジャンプして、その節の反対側に動くことができるのですか。(質問の文章を変えました)

→ よくある勘違いです。ぴったり節の位置では電子が観測される確率が零であると言っているのであって、節が電子が通り抜けることのできない壁になっているわけではありません。8 の字のような軌道 ( $p$  軌道) を考えた場合も、ある瞬間に上半分に居たとしても次の瞬間にどこにいるかはわかりません。上半分で引きつづき見つかるかもしれませんが、下半分で見つかるのかもしれませんが。

- 先生は、講義のとき、とてつもなく眠くなったら、どう目を覚ましていましたか?

→ 私が担当する授業に限っては (試験はダメです)、眠気覚ましのためであれば、ミントタブレットやガムなどを噛んでもらっても OK です。(他の先生は、別の見解をお持ちかもしれません。)

- p36 の図 3.4 や図 3.5 の回転準位は、何本以上かかなければいけないという決まりはありますか。

→ 回転準位ではなくて、振動準位ですね。間違いのないよう。本数に決まりはありませんが、通常、少なくとも 3 から 4 本程度は書かれている場合が多いんじゃないですかね。

- 図 3.4 と図 3.5 (ヤブロンスキー図) で、同じ振動準位を示しているのに、 $v_0$  と  $S_0$  のようにアルファベットが違うのがちょっと気になりました。

→ アルファベットが異なるのは、異なる意味だからです。 $v_0$  は振動量子数が 0 である、振動順位が一番下の状態であることを意味しています。 $S_0$  の  $S$  は一重項 (Singlet) です。この 0 は、電子配置が基底状態であることを示します。 $S_0$  の電子配置に対して、 $v=0, 1, 2, 3 \dots$  がそこに乗っているのです。なので一番下の横線は、 $S_0$  でかつ  $v_0$  です。そのひとつ上の横線は、 $S_0$  でかつ  $v_1$  ということになります。

- (同じ電子配置なら一重項よりも三重項の方が安定であるのに)、基底状態が一重項であるということの意味がわかりません。

→ 酸素  $O_2$  などの例外を除いて、ほとんど有機分子の基底状態は、閉殻構造をもちます。つまり、各分子軌道に電子が 2 個ずつ、上下のスピンペアとして入っています。ペアを形成していない電子はありません。一つの軌道に 2 つの電子が同じスピンの向きのままで入ることができませんので、必然的に三重項にはなれません。酸素分子  $O_2$  のように、エネルギーの等しい 2 つの軌道に電子が 1 つずつ入った電子配置が基底状態である場合は、スピンの組み合わせが自由なので、多重度が一重項でも三重項でも構いません。その場合は、三重項基底状態が最も安定なエネルギーを持ちます。

- 振動、回転、並進のそれぞれの準位の差がどのように違い、どれが小さいのですか、また並進準位とは何ですか。

→ 間隔が広い (差が大きい) 方から狭い (差が小さい) 順にならべると次のようになります。

$$\begin{array}{ccccccc} \text{電子遷移 (} S_0 \rightarrow S_1 \text{ など)} & > & \text{振動準位 (} v \text{)} & > & \text{回転準位 (} J \text{)} & > & \text{並進準位} \\ & & \text{数百分の 1 程度} & & \text{数百分の 1 程度} & & \end{array}$$

振動準位間の遷移は赤外吸収に対応し、回転準位間の遷移はマイクロ波分光に対応します。振動や回転では重心の位置が移動しない運動を考えますが、並進は、重心の移動を伴うもの、すなわち、空間の中をある速度で飛びまわるものをイメージしてください。準位の文字をつかっていますが、実質上は連続的なエネルギーをとることができるものとして扱われますし、分光学の中で並進準位に注目するようなことはあまりありません。

- 宇宙が好きだから、電子の束縛力は惑星の重力のようなイメージでずっと考えているのですが、大丈夫ですか。

→ 束縛力のイメージだけなら特に問題はないでしょう。ただし、電子は、初期条件だけ与えると古典力学でその位置や速度などを決定できる惑星や衛星とは異なって、存在確率を波で表す (波動関数の二乗が、その粒子の存在確率) ところは大きくことなりますが。

- 図 (モースポテンシャルカーブ+振動準位の図。振動準位の間のところに点が打たれている) こういった点 (振動準位にのっていない) のエネルギーはとることができない、ということですね。

→ その通りです。そのポテンシャルエネルギーの束縛の下で、振動エネルギーは、その図の点のようなエネルギーをとることはできません。ただし、系の全エネルギーとして、(電子配置によるもの+振動エネルギー) の先に、更に、回転によるエネルギーを考えるならば、電子配置のエネルギーの上に振動準位を重ねたように、各振動準位の上に回転準位が重なります。すなわち、振動準位の線上だけではないエネルギーをもつことになります。

● 図(ポテンシャルエネルギー図、その曲線より下の領域内に点)ここに分子があったら、どうなりますか。

→ まずこのグラフの成り立ちを確認しておきます。縦軸は位置エネルギー(ポテンシャルエネルギー)、横軸は、そのポテンシャルの原因になる分子などの構造で、二原子分子の場合は結合間の距離だったりします。古典的な解釈をするならば、その位置(構造)におけるポテンシャルエネルギーは、系のもつ全エネルギーよりもずっと上であるということです。つまり、その点に達することはできないということです。

数学的に「位置エネルギー+運動エネルギー=全力学的エネルギー」という式を満たすためには、全力学的エネルギー < 位置エネルギー であるためには、運動エネルギーが負でなければならないことになります。ところが質量が正、速度の二乗も正ですから、運動エネルギーは必ず正(か零)でなくてはなりません。

わかりやすくなるかどうかわかりませんが、少し具体的な別の例に沿って考えてみましょうか。重力による位置エネルギー  $mgh$  を考えることにします。質量  $m$  は一定、重力加速度  $g$  も一定です。ポテンシャルの原因になるのは高さであるわけなので、今、グラフの横軸は高さを表していると思ってください。(その場合、ポテンシャル曲線自体、原点を通る直線になりますから、比例グラフの形に書き換えてもよいでしょう。このグラフの下に点を打つことが可能かどうか、というのがはじめの質問の意図です。) さて、今、 $h$  が 1 メートルの高さであるとしましょう。その場合、位置エネルギーの大きさは  $mg$  です。質問者が書いてくれた点というのは、全エネルギーの大きさは  $mg$  よりもずっと小さいにも関わらず、グラフ横軸から決まってくる高さは 1 メートルよりも高い点である、と述べているのと同じことです。もっている全エネルギーをすべて費やしても、そのグラフの横軸の位置(ポテンシャルの原因になる構造を示す、この例では、質点のもつ高さ)に到達できていないのですから、その点は(古典力学的には)存在できないということです。

なお、古典的には、ポテンシャルエネルギー曲線の「線上」でなくても、「線より上」(ポテンシャルエネルギー曲線が作る図形、上側の内部)であれば、自由に好きな点をとることが可能です。(横軸の値から決まってくるポテンシャルエネルギーよりも、点の位置で決まる全エネルギーの方が大きいわけです。この差は、運動エネルギーです。) 量子力学では、ひとつ上の質問とも関連しますが、このポテンシャルエネルギーに対して、自由に連続的なエネルギーをもつことが許されるわけではありません。(この、エネルギーが離散的になっている現象が量子化ということになります。) 振動準位、回転準位などを考えたときに、横線(一定のエネルギーの点の集合)が書き込まれ、その線上の点のみが許されます。

● トンネル効果では、古典力学的にありえない位置エネルギーと運動エネルギーの関係になっているということでしょうか。

→ その通りです。古典的には、ある粒子がもつ全エネルギー(=運動エネルギー+位置エネルギー)よりも大きな位置エネルギーのところに到達する可能性は零です。非常に大雑把な説明をしますが、量子力学では、無限に高い位置エネルギーでさえなければ、全エネルギーがその値より小さくても、わずかに存在できます。つまり越えることが難しいポテンシャル障壁であっても、その壁の中にわずかにしみ込むことができます。壁の奥にいけばいくほど、しみ込んで存在できる量は指数関数的に減少してしましますが、その壁が十分に薄ければ、その量が零になる前に向こう側に到達できてしまいます。つまり、高い壁であっても十分に薄ければ量子的にすり抜けてしまうわけです。これをトンネル効果といいます。