第二章　光と分子との相互作用

1. 光とは何か

　　波としての記述・粒子としての記述

2. 遷移確率

　　時間に依存するSchrödinger方程式・分子と電磁波との相互作用

3. 振動に伴う双極子モーメントの変化

4. 分子振動　－　古典力学

　　単一粒子の振動・２原子分子の振動・３原子分子の振動

5. 太陽放射と地球放射

　　プランク分布関数

　　プランク黒体輻射の公式とステファン-ボルツマンの法則

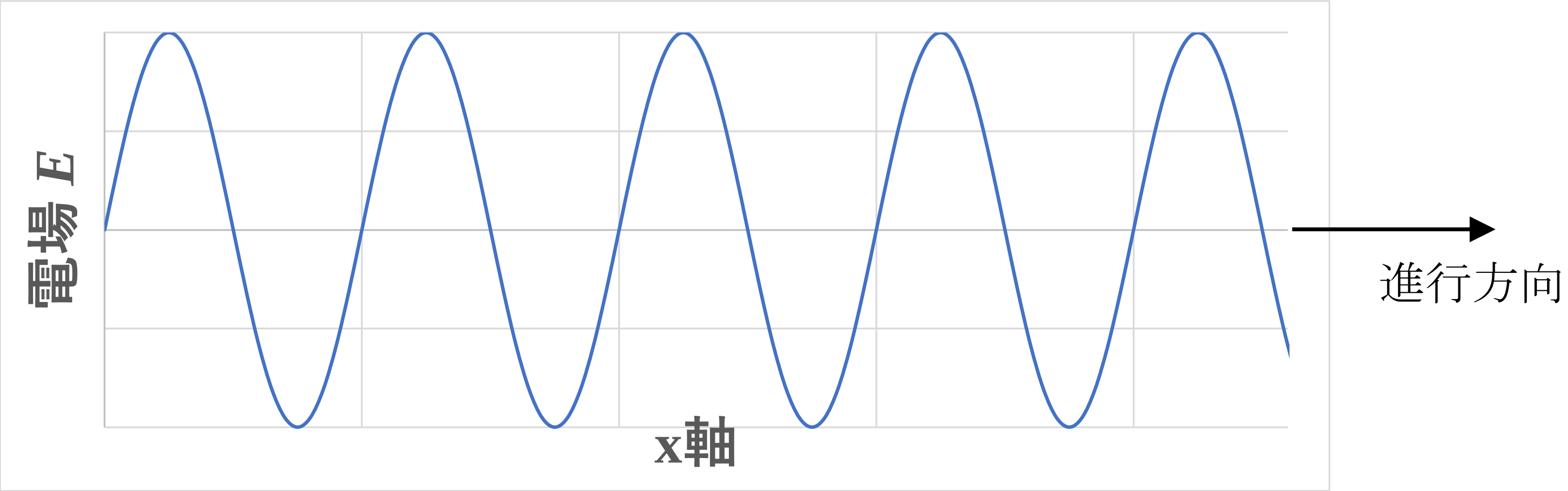
　　温室効果ガスと赤外領域の吸収波数・地球のエネルギー収支

2.1.　光とは何か？

　光とは電磁波の一種である。

(1) 波（電磁波）としての記述

連続した電気の波と、それに直交する磁気の波から成り立つ。



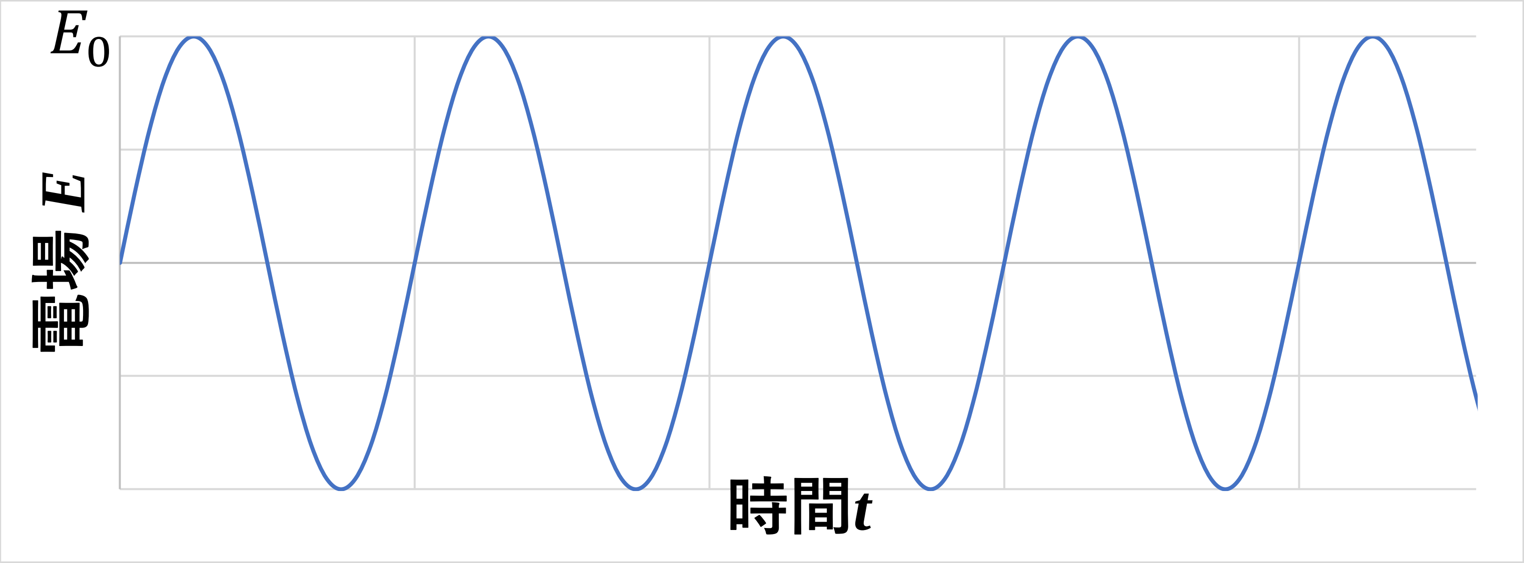
電磁波は横波である。

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

λ … 波長 (m)
ν … 振動数 (s^{-1})
c … 光速 (3×10^{8} m s^{-1})

波の横方向の変位、電場の強さは周期的に変化する。

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu t$$

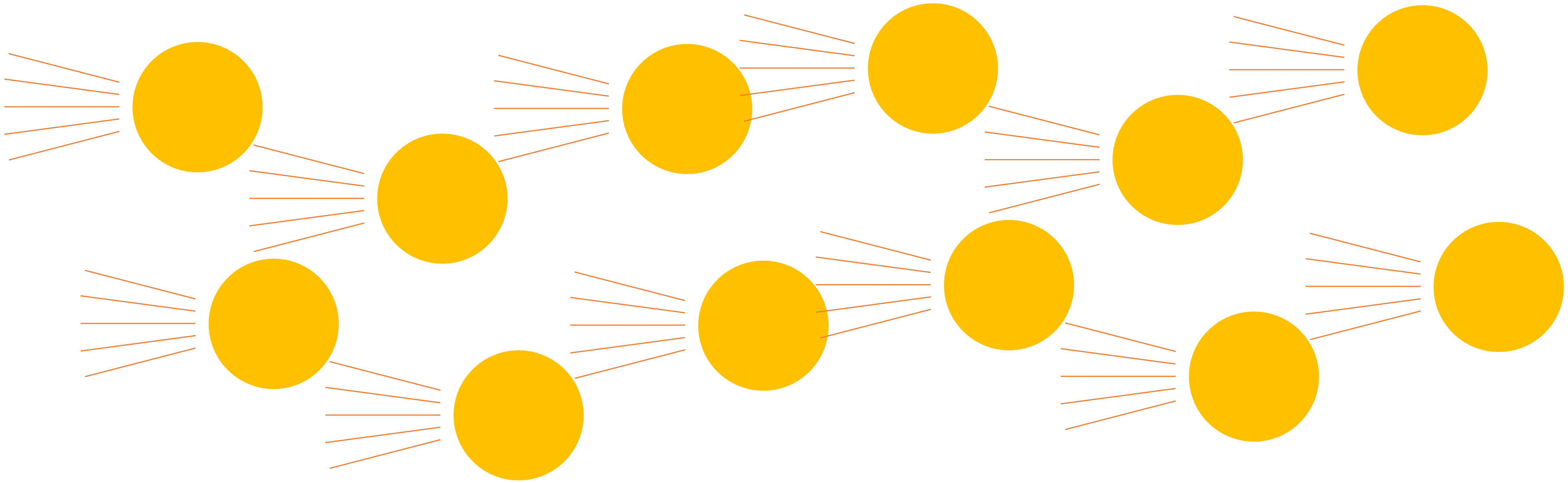


(2) 粒子（光子）としての記述

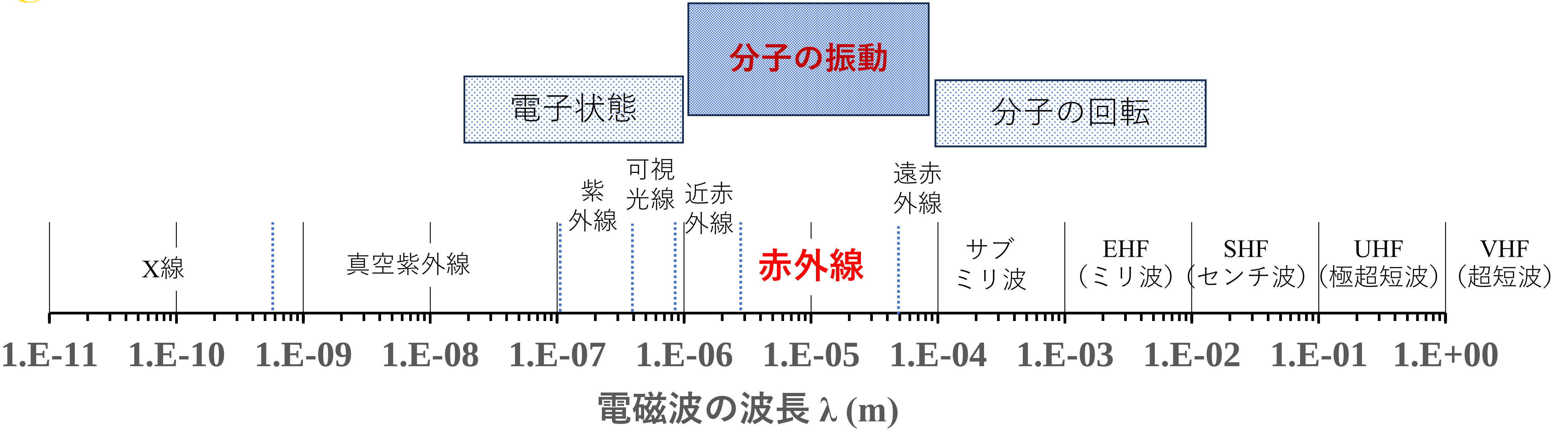
光は光子（photon）という微粒子の流れのように振舞うこともある。

$E = h\nu \cdots$ 1個の光子の持つエネルギー

$h \cdots$ プランク定数 (6.63×10^{-34} J s)



電磁波の波長と各々の名称



電磁波と分子の振動運動との相互作用は、
電磁波の波長が$10^{-4} \sim 10^{-6}$ (m) の場合に生じる。

(2) 粒子（光子）としての記述

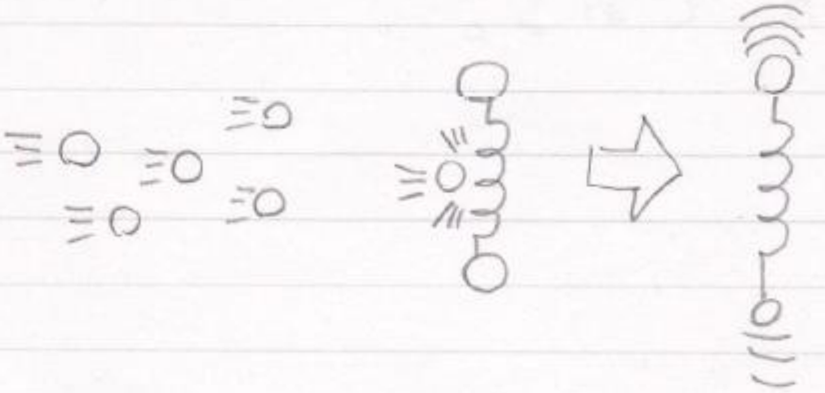
光は 光子 (photon) という微粒子の流れのように振舞うこともある。

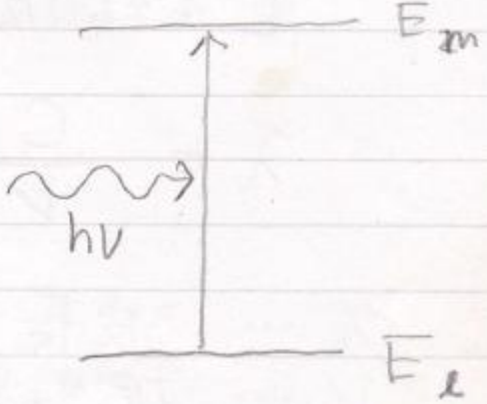
1個の光子の持つエネルギーは $h\nu$ である。

h… プランク定数、6.63×10^{-34} Js

分子が振動数 ν の光子を吸収すると初めのエネルギー状態 E_l から終わりのエネルギー状態 E_m へ遷移する。

$$E_m - E_l = h\nu \quad \text{—(2)}$$





2.2 遷移確率

光が分子に吸収される確率は
エネルギー準位 E_l と E_m との間の遷移が
外部からの振動によって起こる確率に
相当する。

・時間に依存する Schrödinger 方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + U(x)\Psi(x,t) = i\hbar\frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} \quad \text{-(3)}$$

ここでハミルトニアンを

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x)$$

とおくと

式(3)は

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

と書ける。

$\Psi(x,t)$ を　$\Psi(x,t) \equiv \psi(x)\phi(t)$ ―(4)

と $\psi(x)$ と $\phi(t)$ の積として x と t の関数に分離する。

このとき 式(3) は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2}\phi(t)+U(x)\psi(x)\phi(t)=i\hbar\psi(x)\frac{\partial\phi(t)}{\partial t}$$

となる。両辺を $\psi(x)\phi(t)$ で割ると

$$\frac{1}{\psi(x)}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2}\right)+U(x)=i\hbar\frac{1}{\phi(t)}\frac{\partial\phi(t)}{\partial t} \quad \text{―(5)}$$

この微分方程式が成り立つには、両辺が互いに無関係な変数によって成り立っているため、両辺ともに定数であるとおける。　すなわち、定数を ϵ とすると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2}+U(x)\psi(x)=\epsilon\psi(x) \quad \text{―(6)}$$

$$i\hbar\frac{\partial\phi(t)}{\partial t}=\epsilon\phi(t) \quad \text{―(7)}$$

ここで量子数 n をおいて、式(7)の解は

$$\phi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_n t} \qquad \text{—} (8)$$

よって式(4)は、

$$\Psi_n(x, t) = \psi_n(x)\, e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_n t} \qquad \text{—} (9)$$

となる。

・量子遷移の誘起

ψ_l と ψ_m で表わされる2つの準位だけが存在すると仮定。

式(3)はただ2つだけの解をもつことになる。

$$\left.\begin{aligned} \Psi_l &= \psi_l\, e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_l t} \\ \Psi_m &= \psi_m\, e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_m t} \end{aligned}\right\} \qquad \text{—} (10)$$

式(8)の一般解は 関数の 線形結合

$$\Psi = a_\ell \Psi_\ell + a_m \Psi_m \quad -(11)$$

となる。

a_ℓ, a_m は重みの係数

定常状態では $a_\ell = 1$, $a_m = 0$, あるいは $a_\ell = 0$, $a_m = 1$

電磁波による摂動前のポテンシャル関数を U_0 とする。
ハミルトニアンもそれに対応して $\hat{H}_0$ とする。

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + U_0(x) \quad -(12)$$

摂動を受ける前の Schrödinger 方程式は

$$\hat{H}_0 \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad -(13)$$

系が低いエネルギー状態 ℓ にいるとき、$a_\ell = 1$, $a_m = 0$

電磁波によって波動関数が時間変化する。

$$\Psi = a_l(t)\Psi_l + a_m(t)\Psi_m \qquad -(14)$$

重みの係数が時間変化する。

電磁波によって誘起される摂動、$\hat{H}'$ を $\hat{H}_0$ に加える。

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \qquad -(15)$$

(14)、(15) を (13) へ代入して

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}')(a_l\Psi_l + a_m\Psi_m) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(a_l\Psi_l + a_m\Psi_m)$$

これを展開して

$$\cancel{a_l\hat{H}_0\Psi_l} + \cancel{a_m\hat{H}_0\Psi_m} + a_l\hat{H}'\Psi_l + a_m\hat{H}'\Psi_m$$

$$= i\hbar\left(\Psi_l\frac{da_l}{dt} + \Psi_m\frac{da_m}{dt} + \cancel{a_l\frac{d\Psi_l}{dt}} + \cancel{a_m\frac{d\Psi_m}{dt}}\right) \qquad -(16)$$

左辺の第1.2項と右辺の第3.4は相殺される。

これより

$$a_l \hat{H}' \Psi_l + a_m \hat{H}' \Psi_m = i\hbar \left(\Psi_l \frac{da_l}{dt} + \Psi_m \frac{da_m}{dt} \right) \quad \text{— (17)}$$

両辺に左から Ψ_m^* をかけて 全領域で積分すると

$$\frac{da_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar} a_l e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon_l - \epsilon_m)t} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* \hat{H}' \psi_l \, dx$$

$$-\frac{i}{\hbar} a_m \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* \hat{H}' \psi_m \, dx \quad \text{— (18)}$$

右辺第2項 は ほとんど 寄与しない。また、$t=0$ において
$a_l = 1$、 $a_m = 0$ なので、

$$\frac{da_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon_l - \epsilon_m)t} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* \hat{H}' \psi_l \, dx$$

— (19)

・分子と電磁波との相互作用

振動数 ν の電磁波の電場は

$$E_x = 2E_x^0 \cos 2\pi\nu t \quad — (20)$$

あるいは

$$E_x = E_x^0 \left(e^{2\pi i\nu t} + e^{-2\pi i\nu t}\right) \quad — (21)$$

赤外線が分子に吸収される場合は、この振動は分子内の双極子モーメント μ と電磁波の電場との相互作用である。この相互作用は

$$\hat{H}' = E_x \mu_x \quad — (22)$$

（※簡単にするために x 軸方向のみを考えている）

すなわち、

$$\hat{H}' = E_x^0 \left(e^{2\pi i\nu t} + e^{-2\pi i\nu t}\right)\mu_x \quad — (23)$$

これを(19)式へ代入して

$$\frac{da_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar} E_x^0 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* \mu_x \psi_l \, dx \cdot \left(e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_m - \epsilon_l + h\nu)t} + e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_m - \epsilon_l - h\nu)t} \right) \quad -(24)$$

xに関する積分を

$$|\mu_{xlm}| \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* \mu_x \psi_l \, dx \quad -(25)$$

とする。$|\mu_{xlm}|$を遷移双極子モーメントという。

(24)式を$0 \sim t$まで時間積分して

$$a_m(t) = |\mu_{xlm}| E_x^0 \left[\frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_m - \epsilon_l + h\nu)t}}{\epsilon_m - \epsilon_l + h\nu} + \frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_m - \epsilon_l - h\nu t)}}{\epsilon_m - \epsilon_l - h\nu} \right] \quad -(26)$$

上式で

$$h\nu = \epsilon_m - \epsilon_l \qquad -(27)$$

の場合には、右辺の第2項が無限大なので
第1項は無視できる。よって、

$$a_m(t) = |\mu_{xlm}|\,E_x^0 \left[\frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_m - \epsilon_l - h\nu)t}}{\epsilon_m - \epsilon_l - h\nu} \right] \qquad -(28)$$

波動関数の密度は $\Psi^*\Psi$ によって与えられる。また、
$\Psi = a_l \Psi_l + a_m \Psi_m$ なので

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi \, dx = a_l^* a_l + a_m^* a_m \qquad -(29)$$

m 状態の割合、$a_m^* a_m$ を (28) から求められる。

$$a_m^*(t)\,a_m(t) = |\mu_{x\ell m}|^2 (E_x^0)^2 \left[\frac{2 - e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_m - \epsilon_\ell - h\nu)t} - e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon_m - \epsilon_\ell - h\nu)}}{(\epsilon_m - \epsilon_\ell - h\nu)^2} \right.$$

$$= 4|\mu_{x\ell m}|^2 (E_x^0)^2 \left[\frac{\sin^2\left(\frac{1}{2\hbar}\right)(\epsilon_m - \epsilon_\ell - h\nu)t}{(\epsilon_m - \epsilon_\ell - h\nu)^2} \right] \quad (30)$$

※ $\epsilon_m - \epsilon_\ell - h\nu = \theta$ とおくと $a_m = \frac{1 - e^{i\theta\cdot\frac{t}{\hbar}}}{\theta}$ $a_m^* = \frac{1 - e^{-i\theta\cdot\frac{t}{\hbar}}}{\theta}$

$$\frac{a_m^* a_m}{4|\mu_{x\ell m}|^2 (E_x^0)^2} = \frac{(1 - e^{-i\theta\frac{t}{\hbar}})(1 - e^{i\theta\frac{t}{\hbar}})}{\theta^2} = \frac{1 - e^{-i\theta\cdot\frac{t}{\hbar}} - e^{i\theta\cdot\frac{t}{\hbar}} + 1}{\theta^2} = \frac{2(1 - \cos(\theta\cdot\frac{t}{\hbar}))}{\theta^2}$$

そもそも

$z = e^{i\theta}$ のとき $z^* = e^{-i\theta}$、 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

三角関数の倍角公式 $\sin^2 x = \frac{1}{2}(1 - \cos 2x)$

右辺を、
全ての振動数領域について ν で積分する。
積分の公式 $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi$ を用いて

$$\boxed{a_m^*(t) a_m(t) = \frac{1}{\hbar^2} |\mu_{x\ell m}|^2 (E_x^0)^2 t} \quad \text{— (31)}$$

を得る。 … 遷移確率

$|\mu_{\ell m}|$ は遷移双極子モーメントである。

$$|\mu_{\ell m}| = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* |\mu| \psi_\ell \, d\tau$$

⇨

$$(30)\cdots\ \frac{a_m^* a_m}{4|\mu_{xem}|^2(E_x^0)^2} = \frac{\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\cdot\frac{t}{\hbar}\right)}{\theta^2}$$

㊟ランダウ 量子力学Ⅰ 6章 P176 より

$$\lim_{t\to\infty}\frac{\sin^2\alpha t}{\pi t\alpha} = \delta(\alpha) \quad \cdots (42.4)$$ より t が大きいとき $\frac{\sin^2\alpha t}{\alpha t} = \pi\delta(\alpha)$

なぜなら $\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2\alpha t}{t\alpha^2}d\alpha = 1$ なので

よって

$$(30)\cdots\ \frac{\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\cdot\frac{t}{\hbar}\right)}{\theta^2} = \frac{\sin^2\left(\frac{\theta t}{2\hbar}\right)}{\left(\frac{\theta}{2\hbar}\right)^2\cdot t}\cdot\frac{t}{(2\hbar)^2} = \frac{\pi t}{4\hbar^2}\cdot\delta\left(\frac{\theta}{2\hbar}\right)$$

不確定性原理 $\Delta E\cdot\Delta t \sim h$ より

θ とは ΔE なので

$$\delta\left(\frac{\theta}{2\hbar}\right) \to \delta\left(\frac{\Delta E}{2\hbar}\right) \sim \delta\left(\frac{h}{\Delta t}/2\hbar\right) = \delta\left(\frac{\pi}{\Delta t}\right) = \frac{\delta\left(\frac{1}{\Delta t}\right)}{\pi}$$

ここで $\delta(ax) = \frac{\delta(x)}{a}$ を使う …ランダウ P176

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\delta(\Delta t) = 1 \quad (\text{t が十分に大きいとき})$$

$\int_{-\infty}^{+\infty}\delta\left(\frac{1}{\Delta t}\right) = 1$?

以上から

$$(30)\cdots\ a_m^*(t)\,a_m(t) = 4|\mu_{xem}|^2(E_x^0)^2\cdot\frac{\sin^2\left(\frac{\theta t}{2\hbar}\right)}{\theta^2} = 4|\mu_{xem}|^2(E_x^0)^2\cdot\frac{\pi t}{4\hbar^2}\cdot\delta\left(\frac{\theta}{2\hbar}\right)$$

$$= 4|\mu_{xem}|^2(E_x^0)^2\cdot\frac{\pi t}{4\hbar^2}\cdot\frac{\delta(\Delta t)}{\pi}$$

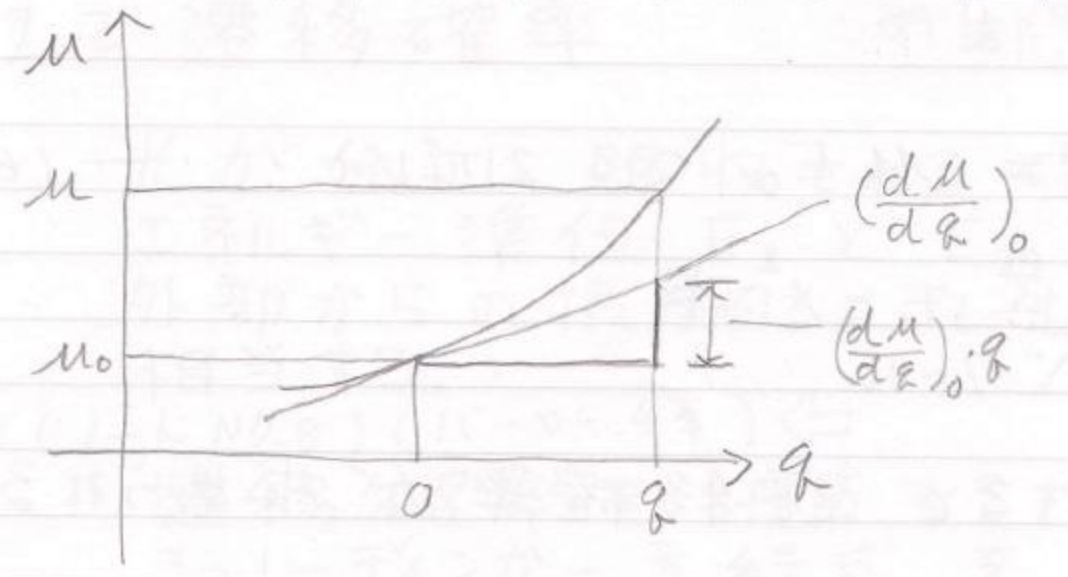
$$= |\mu_{xem}|^2(E_x^0)^2\frac{t}{\hbar^2}$$

2.3 分子の振動に伴う双極子モーメントの変化

双極子モーメントを振動座標 q について
テイラー展開する。

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 q + \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2\mu}{dq^2}\right) q^2 + \cdots \quad (32)$$

この式で $\left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0$ は q に対する μ の変化を表わす。



2原子分子では q は結合距離を示す。
多原子分子では結合の伸びと結合角の変化をいっしょにしたもの（~~規~~基準座標）を表わす。

32

(※)式の添字 0 は $q=0$ のときの、すなわち分子が平衡状態にあるときの ~~$\frac{d\mu}{dq}$~~ 値を表わす。

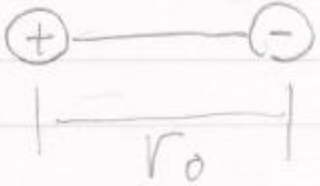
32　　25

(※)式を(8)式に代入すると

$$
\begin{aligned}
|\mu_{\ell m}| &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* \mu_0 \psi_\ell \, d\tau \\
&\quad + \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 q \, \psi_\ell \, d\tau \\
&= \mu_0 \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* \psi_\ell \, \tau}_{\to 0} \\
&\quad + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* q \, \psi_\ell \, d\tau \\
&= \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* q \, \psi_\ell \, d\tau \qquad -(33)
\end{aligned}
$$

$\left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0$ の物理的な意味

分子内に電子密度の高い部分があると、
双極子ができる。



$\mathrm{H}^{\delta+}-\mathrm{Cl}^{\delta-}$

このとき双極子モーメント $\mu_0 = \delta e r_0$ である。

もし振動によって結合が伸びると
電荷の間隔が伸び、双極子モーメントが
増大する。 $\left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 > 0$ となる。

等核2原子分子では $\mu_0 = \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 = 0$

なので、赤外吸収は起こらない。