

物化

・ マクスウェル-ボルツマン分布

$$f(v_x) = k \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right)$$

$$\int_0^\infty f(v_x) dv_x = k \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{\frac{1}{2}} = 1 \quad k = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$f(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv$$

・ 平均自由行程

衝突頻度 $Z = \sigma \bar{v}_{rel} P$

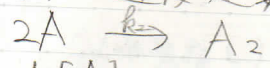
$$P = \frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T}$$

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{Z} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \sigma P}$$

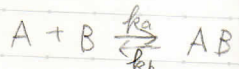
$$\bar{v}_{rel} = \sqrt{2} \bar{v}$$

σ : 断面積

・ 二次反応 速度定数



$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2 [A]^2$$



$$x = [A] - [A]_{eq}$$

$$x = x_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

$$\frac{[A]}{[A]_0} \frac{d[A]}{[A]^2} = - \int_0^t k_2 dt$$

$$\tau = \frac{1}{k_a + k_b}$$

・ PL=ウスの式

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

A: 頻度因子

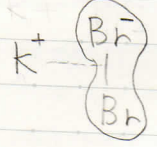
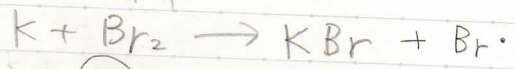
衝突頻度の目安

$$A = \underbrace{B}_{\text{出会う確率}} \times \underbrace{P}_{\text{立体因子}}$$

確率

立体因子

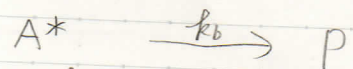
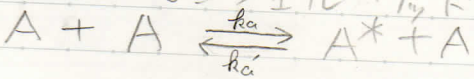
$$\frac{\partial(\ln k)}{\partial(1/T)} = -\frac{E_a}{R}$$



銜機構

Pの増大

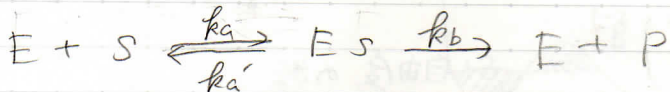
・ リンデマン-エンツェル ウッド 機構



$$k_b \gg k_a' [A] \text{ のとき } k = \frac{k_a k_b}{k_a'} = \frac{A_a A_b}{A_a'} \exp\left(-\frac{(E_a + E_b - E_a')}{RT}\right)$$

見かけの活性化エネルギー

ミカエリス-メンテン機構



$$\frac{d[ES]}{dt} = k_a[E][S] - k_{a'}[ES] - k_b[ES] \approx 0$$

$$[ES] = \frac{k_a}{k_{a'} + k_b} [E][S]$$

$\frac{1}{K_M} \leftarrow$ ミカエリス定数

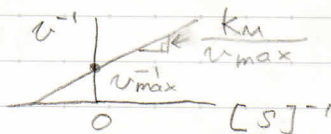
$$[E]_0 = [E] + [ES], [S] \approx [S]_0 \ll 1$$

$$[ES] = \frac{1}{K_M} ([E]_0 - [ES])[S]_0$$

$$[ES] = \frac{[E]_0 [S]_0}{K_M + [S]_0} = \frac{[E]_0}{1 + K_M/[S]_0}$$

$$v = k_b [ES] = \frac{v_{max}}{1 + K_M/[S]_0} \quad v_{max} = k_b [E]_0$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{K_M}{v_{max}} \frac{1}{[S]_0}$$



反応速度の決定法

オストワルトの分離法

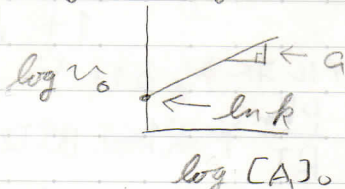
$$v = k[A][B] \quad A \text{ 過剰のとき } v = k'[B]$$

擬一次反応

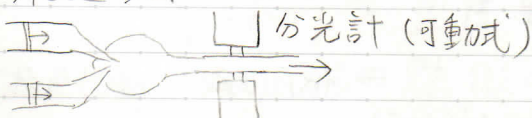
初速度法

$$v = k[A]^a$$

$$A \text{ 過剰のとき } \log v_0 = \log k + a \log [A]_0$$



流通法



一定速度でピストンを押し出す

多量の試料が必要

速い反応に不向き

ストップフロー法



急速に導入する

急速停止法

途中で停止させて組成を調べる

・RRKモデル

反応の確率 $\left(1 - \frac{E^*}{E}\right)^{s-1}$

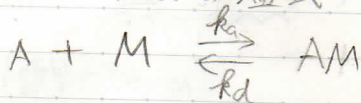
s : 自由度の数

・反応が起こる断面積

$$\sigma(\varepsilon) = \pi \left(1 - \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon}\right) d^2 = \left(1 - \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon}\right) \sigma$$

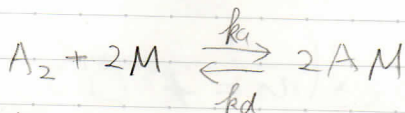
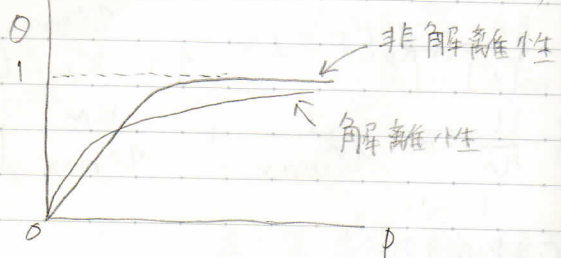
d : 半径
 σ : 断面積

・ラングミュアの等温式



$$\frac{d\theta}{dt} = k_a P N (1 - \theta) - k_d N \theta = 0 \text{ (平衡)}$$

$$\theta = \frac{k_a P}{k_a P + k_d} = \frac{\alpha P}{1 + \alpha P} \quad \left(\alpha = \frac{k_a}{k_d}\right)$$



$$\frac{d\theta}{dt} = k_a P \{N(1 - \theta)\}^2 - k_d (N\theta)^2 = 0$$

$$\theta = \frac{\sqrt{\alpha P}}{1 + \sqrt{\alpha P}}$$

・(c) 実状態方程式

$$z = \frac{PV_m}{RT} = 1 + B(T)P + C(T)P^2 + \dots$$

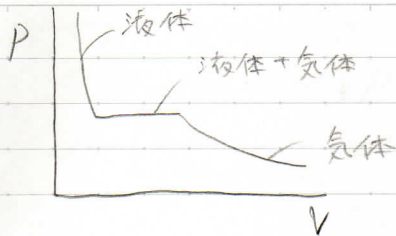
$$= 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots$$

$B(T) = 0$ となる温度 = ボイル温度 \rightarrow 低圧域で理想気体

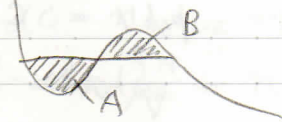
・ファンデルワールスの状態方程式

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right) (V_m - \beta) = RT$$

a : 分子間相互作用, β : 排除体積



ファンデルワールスのル-7° 2相共存時圧力は一定(蒸気圧)



領域AとBの面積は同じ

圧力一定下 $dG = Vdp = 0$

$$dG = \int_A V_m dp - \int_B V_m dp = 0$$

$$\int_A V_m dp = \int_B V_m dp$$

・臨界点

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{RT}{(V_m - \beta)^2} + 2\frac{\alpha}{V_m^3} = 0$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 2\frac{RT}{(V_m - \beta)^3} - 6\frac{\alpha}{V_m^4} = 0$$

$$\frac{V_m - \beta}{2} = \frac{V_m}{3} \rightarrow V_{m,c} = 3\beta$$

$$-\frac{RT}{4\beta^2} + \frac{2\alpha}{27\beta^3} = 0 \rightarrow T_c = \frac{8\alpha}{27R\beta}$$

$$P_c = \frac{R}{2\beta} \cdot \frac{8\alpha}{27R\beta} - \frac{\alpha}{9\beta^2} = \frac{\alpha}{27\beta^2}$$

・マヤ-の式

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_P$$

$$= C_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V \left\{ P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right\}$$

理想気体のとき $C_P - C_V = nR$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \equiv \pi_T \text{ 内圧} \quad \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \equiv \alpha \text{ 膨張率}$$

$$-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \equiv K_T \text{ 等温圧縮率}$$

・ジュール・トムソン効果

$$dH = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P}_{C_P} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}_{-\mu C_P} dp$$

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$$

H一定下膨張で

$$\mu > 0 \rightarrow \Delta T < 0$$

$$\mu < 0 \rightarrow \Delta T > 0$$

・ポアソンの式

断熱 $du = d\bar{u} = -pdv = c_v dT$

$$-\frac{nR}{V} dv = \frac{c_v}{T} dT$$

$$-nR \ln \frac{V_2}{V_1} = c_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{nR}{c_v}} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$TV^{\frac{nR}{c_v}} = \text{一定}$$

$$pV^{\frac{c_p}{c_v}} = \text{一定}$$

・ギブズ-ヘルムホルツの式

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T}\right)\right]_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \text{ より } \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T}\right)\right]_p = -\frac{G+TS}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

・クラペイロンの式

$$d\mu(\alpha) = -S_m(\alpha)dT + V_m(\alpha)dp = -S_m(\beta)dT + V_m(\beta)dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S}{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V}$$

・クラウジウス-クラペイロンの式

蒸発において $\Delta_{\text{vap}} V \approx V_m(g) = \frac{RT}{p}$

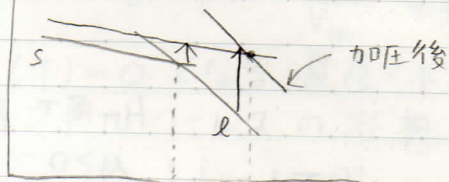
$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} S}{RT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT^2}$$

・加圧による融点の変化

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V > 0$$

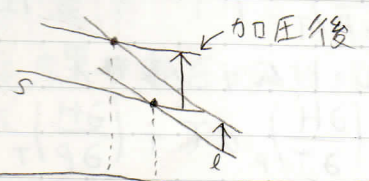
加圧するとギブズエネルギーは上昇する

$$\mu \quad V_m(s) < V_m(l)$$



$T_f \rightarrow T_f'$
融点上昇

$$\mu \quad V_m(s) > V_m(l) \leftarrow \text{水}$$



$T_f' < T_f$
融点低下

ギブズ-デュエムの式

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad \text{f)} \quad dG = n_A d\mu_A + \mu_A dn_A + n_B d\mu_B + \mu_B dn_B$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad \text{f)} \quad dG = n_A d\mu_A + n_B d\mu_B$$

$(n_i + n_j)$

$$\text{f)} \quad \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = 0 \rightarrow \sum_i \mu_i dn_i = 0$$

混合ギブズエネルギー

$$\Delta_{\text{mix}} G = G_f - G_i$$



$$\Delta_{\text{mix}} G = n_A RT \ln \chi_A + n_B RT \ln \chi_B \quad \leftarrow \text{ドルトンの法則}$$

$$= nRT (\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B) \quad \frac{p_A}{P} = \chi_A$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = -nR (\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B)$$



$$G_f = n_A \mu_A^\ominus + n_A RT \ln \left(\frac{P}{p_A} \right) + n_A RT \ln \chi_A + n_B \mu_B^\ominus + n_B RT \ln \left(\frac{P}{p_B} \right) + n_B RT \ln \chi_B$$

$$G_i = n_A \mu_A^\ominus + n_A RT \ln \left(\frac{p_A}{p^\ominus} \right) + n_B \mu_B^\ominus + n_B RT \ln \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)$$

$$\Delta_{\text{mix}} G = G_f - G_i$$

$$= n_A RT \ln \left(\frac{P}{p_A} \right) + n_B RT \ln \left(\frac{P}{p_B} \right) + nRT (\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B)$$

第一の性質 (沸点上昇の場合)

$$\mu^*(g) = \mu^*(l) + RT \ln \chi_A$$

$$\ln \chi_A = \frac{\Delta_{\text{vap}} G}{RT}$$

$$d(\ln \chi_A) = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT^2} dT$$

$$-\ln \chi_A = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^*} \right)$$

$$\chi_B \approx \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R T_b^{*2}} \Delta T_b \rightarrow \Delta T_b = \frac{K \chi_B}{\frac{RT_b^{*2}}{\Delta_{\text{vap}} H}}$$

ギブズの相律 $F = C - P + 2$

$\underbrace{C}_{\text{成分}} \quad \underbrace{P}_{\text{相}}$

・ファン・ホッフの式

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2} \rightarrow \frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R}$$

・ネルンスタの式

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\ominus - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

・統計

$$\text{分子分配関数 } q = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$$

$$\text{集合分配関数 } Q = q_1 \cdot q_2 \cdot q_3 \dots$$

N個の同い分子 $Q = q^N$, さらに区別できると $Q = q^N / N!$

$$U(T) - U(0) = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V$$

$$S(T) = \frac{U(T) - U(0)}{T} + k_B \ln Q$$

$$A(T) - A(0) = -k_B T \ln Q$$

$$G(T) - G(0) = -k_B T \ln Q + PV$$

$$H(T) - H(0) = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + PV$$

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T$$

3次元井戸型ポテンシャル ($0 < x < L_x, 0 < y < L_y, 0 < z < L_z$)

$$\psi = \left(\frac{8}{L_x L_y L_z} \right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L_y} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L_z} z\right)$$

$$q = q_x q_y q_z, \quad q_x = \sum_{n_x} \exp\left(-\frac{n_x^2 h^2}{8mL_x^2} \cdot \frac{1}{k_B T}\right)$$

$$q = \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{8\pi m k_B T}{h^2}} \right)^3 \underbrace{L_x L_y L_z}_V = \frac{V}{\Lambda^3} \quad \Lambda: \text{熱的ド・ブロイ}$$

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \times 17$$

$$Q = \frac{q^N}{N!} = \left(\frac{eV}{N\Lambda^3} \right)^N$$

基底状態のエネルギー E_0 を基準とすると

$$q = \frac{N}{N_0}, \quad \frac{N_i}{N} = \frac{N_0}{N} \cdot \frac{N_i}{N_0} = \frac{\exp(-E_i/RT)}{1 + \exp(-E_1/RT) + \dots}$$

全分子中の N_i の割合 カノニカル分布

・トランスとゴーシュ

ΔE : トランスとゴーシュのエネルギー差

$$\text{平均エネルギー } \langle \epsilon \rangle = \frac{2 \Delta E \exp(-\Delta E/k_B T)}{1 + 2 \exp(-\Delta E/k_B T)} \quad \frac{N_g}{N_t} = \frac{N_z}{N_t} = \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

$$q = 1 + 2 \exp(-\Delta E/k_B T)$$

$$A = -k_B T \ln q$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = k_B \ln q + k_B T \frac{2 \left(-\frac{\Delta E}{k_B}\right) \left(-\frac{1}{T^2}\right) \exp(-\Delta E/k_B T)}{1 + 2 \exp(-\Delta E/k_B T)}$$

$$U = A + TS = \frac{2 \Delta E \exp(-\Delta E/k_B T)}{1 + 2 \exp(-\Delta E/k_B T)} = \langle \epsilon \rangle$$

シュレーディンガー方程式

$$\begin{cases} x = r \cos \theta \\ y = r \sin \theta \end{cases} \rightarrow \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$$

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \rightarrow \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$$

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

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

回転運動

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + V, \quad I = \mu r^2$$

$$\hat{L} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$L^2 = \hbar^2 J(J+1)$$

$$E = \frac{L^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), \quad \hat{B} = \frac{\hbar}{8\pi^2 c I}$$

純回転スペクトル観測の選別
分子が永久双極子を持つこと
H⁺F 同核二原子分子は観測不能
シュタルク効果

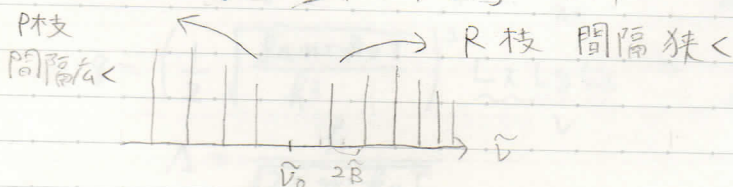
振動運動

$$E = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

選別律

$$\Delta v = \pm 1, \quad \Delta J = \pm 1$$



・ 蛍光と燐光

$$\int \psi_{2s}^* x \psi_{1s} dx \neq 0 \quad \text{禁制遷移}$$

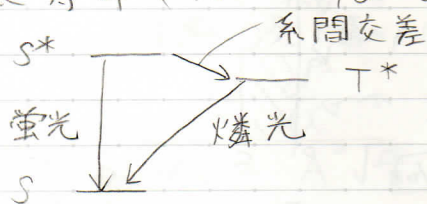
$$\int \psi_{2px} x \psi_{1s} dx = 0 \quad \text{許容遷移}$$

蛍光

励起一重項状態から基底一重項状態への許容遷移
短寿命 ($10^{-12} \sim 10^{-8} \text{ s}$)

燐光

励起三重項状態から基底一重項状態への禁制遷移
長寿命 ($10^{-6} \sim 10^{-1} \text{ s}$)



・ 井戸型ポテンシャル



$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x)$$

$$\psi = A \cos(kx) + B \sin(kx)$$

$$\psi(L) = 0$$

$$kL = \frac{n}{2}\pi \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$k = \frac{n\pi}{2L}$$

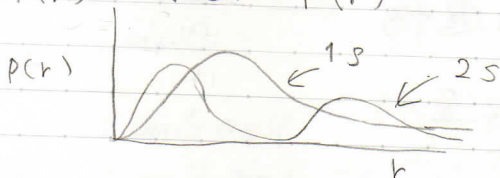
$$\int \psi^* \psi dx = \frac{A^2}{2} \cdot 2L = 1$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{L}}$$

$$\begin{cases} \psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \cos\left(\frac{n\pi}{2L}x\right) & (-L \leq x \leq L, n \text{ は奇数}) \\ \psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{2L}x\right) & (-L \leq x \leq L, n \text{ は偶数}) \\ \psi(x) = 0 & (x < -L, L < x) \end{cases}$$

・ 動径分布関数

$$P(r) = 4\pi r^2 R(r)^2$$



・ 結合のポテンシャル

モースポテンシャル

$$V(x) = (1 - e^{-\rho x})^2 \quad x = r - r_0$$

ルタード・ジョーンズポテンシャル

$$V(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right\}$$

・ トンネル効果

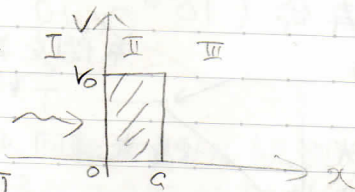
$$\psi_I = A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x}$$

$$\psi_{II} = A_2 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x}$$

$$\psi_{III} = A_3 e^{ik_1 x}$$

$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

$$k_2 = \frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}$$



E: V=0のときの運動エネルギー

境界条件

$$\psi_I(0) = \psi_{II}(0) \rightarrow A_1 + B_1 = A_2 + B_2$$

$$\psi_I'(0) = \psi_{II}'(0) \rightarrow ik_1(A_1 - B_1) = ik_2(A_2 - B_2)$$

$$\psi_{II}(a) = \psi_{III}(a) \rightarrow A_2 e^{ik_2 a} + B_2 e^{-ik_2 a} = A_3 e^{ik_1 a}$$

$$\psi_{II}'(a) = \psi_{III}'(a) \rightarrow ik_2(A_2 e^{ik_2 a} - B_2 e^{-ik_2 a}) = ik_1 A_3 e^{ik_1 a}$$

透過率 $\left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2$ 反射率 $\left| \frac{B_1}{A_1} \right|^2$

・ 変分法

水素原子

$$\psi_{1s} = N \exp(-\alpha r)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - k \frac{e^2}{r}$$

$$\int \psi_{1s}^* \psi_{1s} d\tau = N^2 \int_0^\infty r^2 \exp(-2\alpha r) dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

$$= 4\pi N^2 \cdot \frac{1}{4\alpha^3}$$

$$= 1$$

$$N = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}}$$

$$E = \int \psi_{1s}^* \hat{H} \psi_{1s} d\tau = 4\pi N^2 \int_0^\infty \left(\frac{\alpha \hbar^2}{m} - k e^2 \right) r \exp(-2\alpha r) dr - \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2m}$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \alpha^2 - k e^2 \alpha$$

$$\frac{dE}{dx} = \frac{\hbar^2}{m} \alpha - ke^2 = 0, \alpha = \frac{mke^2}{\hbar^2} = \frac{\pi me^2}{\epsilon_0 \hbar^2} = \frac{1}{a_0} \leftarrow \text{ボ-ア半径}$$

そのときのエネルギー

$$\begin{aligned} E &= \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{m^2 k^2 e^4}{\hbar^4} - ke^2 \cdot \frac{mke^2}{\hbar^2} \\ &= -\frac{m k^2 e^4}{2 \hbar^2} \\ &= -\frac{me^4}{8 \epsilon_0^2 \hbar^2} \end{aligned}$$

$$\psi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right), \quad a_0 = \frac{\pi me^4}{\epsilon_0 \hbar^2}$$

調和振動子 (一次元)

$$\psi_0 = A \exp\left(-\frac{1}{2} B x^2\right)$$

$$\psi_1 = (C + D x) \exp\left(-\frac{1}{2} F x^2\right)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^* \psi_0 dx = A^2 \sqrt{\frac{\pi}{B}} = 1$$

$$E_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^* \hat{H} \psi_0 dx$$

$$= A^2 \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) (-B) \exp(-Bx^2) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot B^2 x^2 + \frac{1}{2} m \omega^2\right) C^2 \exp(-Bx^2) dx$$

$$= \sqrt{\frac{B}{\pi}} \left(\frac{B \hbar^2}{2m} \sqrt{\frac{\pi}{B}} - \frac{B^2 \hbar^2}{2m} \cdot \frac{1}{2B} \sqrt{\frac{\pi}{B}} + \frac{1}{2} m \omega^2 \cdot \frac{1}{2B} \sqrt{\frac{\pi}{B}} \right)$$

$$= \frac{B \hbar^2}{4m} + \frac{m \omega^2}{4B}$$

$$\frac{dE_0}{dB} = \frac{\hbar^2}{4m} - \frac{m \omega^2}{4B^2} = 0, \quad B = \frac{m \omega}{\hbar} \quad -\frac{1}{2} (B+F)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^* \psi_1 dx = 0$$

$$A C \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{1}{2} (B+F) x^2\right) dx + A D \int_{-\infty}^{\infty} x \exp\left(-\frac{1}{2} (B+F) x^2\right) dx$$

$$A \neq 0 \Rightarrow C = 0$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \psi_1 dx = D^2 \frac{1}{2F} \sqrt{\frac{\pi}{F}} = 1$$

$$E_1 = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1 \hat{H} \psi_1 dx$$

$$= D^2 \left\{ \frac{3\hbar^2 F}{2m} \cdot \frac{1}{2F} \sqrt{\frac{\pi}{F}} + \left(-\frac{\hbar^2 F^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \right) \frac{3}{4F^2} \sqrt{\frac{\pi}{F}} \right\}$$

$$= \frac{3\hbar^2 F}{2m} - \frac{3\hbar^2 F}{4m} + \frac{3m\omega^2}{4F}$$

$$= \frac{3\hbar^2 F}{4m} + \frac{3m\omega^2}{4F}$$

$$\frac{dE_1}{dF} = \frac{3\hbar^2}{4m} - \frac{3m\omega^2}{4F^2} \quad F = \frac{m\omega}{\hbar}$$

このとき、エネルギーは

$$E_1 = \frac{3\hbar\omega}{4} + \frac{3}{4}\hbar\omega = \frac{3}{2}\hbar\omega$$

VB法

$$\psi = C_1 \psi_A + C_2 \psi_B$$

$$\int \psi^* \psi d\tau = C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S = 1$$

$$C_1^2 = C_2^2 \text{ のとき}$$

$$C_1 = C_2 \text{ のとき } C_1 = \sqrt{\frac{1}{2+2S}}$$

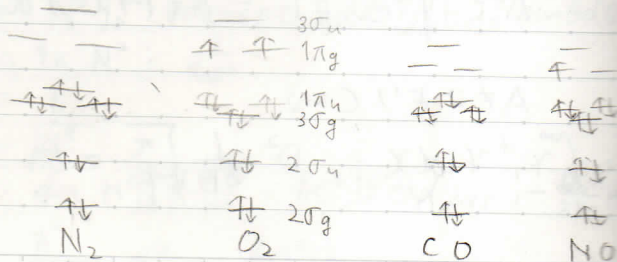
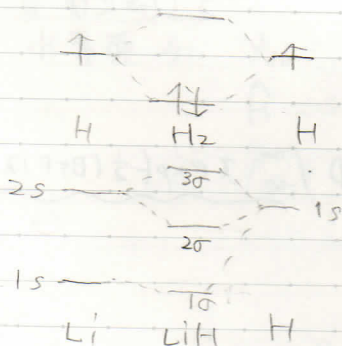
$$C_1 = -C_2 \text{ のとき } C_1 = \sqrt{\frac{1}{2-2S}}$$

$$E = (C_1^2 + C_2^2) \alpha + 2C_1 C_2 \beta$$

$$= \begin{cases} \frac{\alpha+\beta}{1+S} & (\psi = \sqrt{\frac{1}{2+2S}} (\psi_A + \psi_B)) \quad \text{A} \\ \frac{\alpha-\beta}{1-S} & (\psi = \sqrt{\frac{1}{2-2S}} (\psi_A - \psi_B)) \quad \text{B} \end{cases}$$

S: 重なり積分
 α : クーロン積分
 β : 共鳴積分

エネルギーの値が近いほど、軌道の重なりが大きいほどエネルギーの変化は大きい



・ヒュッケル法
E4L2

$$x = \frac{\epsilon - \alpha}{\beta}$$

$$\begin{aligned} (\alpha - \epsilon)C_1 + (\beta - \epsilon S)C_2 &= 0 \\ (\beta - \epsilon S)C_1 + (\alpha - \epsilon)C_2 &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{vmatrix} -x & 1 \\ 1 & -x \end{vmatrix} = 0 \rightarrow x^2 - 1 = 0 \quad x = \pm 1$$

$$\epsilon = \alpha \pm \beta$$

$$x = 1 \text{ のとき } \quad \psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2) \quad \epsilon = \alpha + \beta$$

$$x = -1 \text{ のとき } \quad \psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2) \quad \epsilon = \alpha - \beta$$



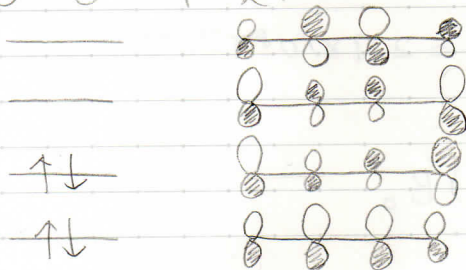
フタツイン

$$\begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -x \end{vmatrix} = 0 \rightarrow x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

$$x^2 = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}$$

$$x = \pm \frac{\sqrt{5} \pm 1}{2}$$

$$= \pm 1.618, \pm 0.618$$



環状ポリエン

$$C_\mu = A \exp(ik\mu)$$

$$\beta C_{\mu-1} + (\alpha - \epsilon)C_\mu + \beta C_{\mu+1} = 0$$

$$\beta + (\alpha - \epsilon) \exp(ik) + \beta \exp(2ik) = 0$$

$$\alpha - \epsilon + 2\beta \cos k = 0$$

$$\epsilon = \alpha + 2\beta \cos k$$

$$C_0 = C_n \Rightarrow kn = 2\pi j \quad (j \text{ は整数})$$

$$k = \frac{2\pi j}{n}$$

$$\epsilon = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi j}{n}$$

$$(j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \frac{n}{2} \text{ 又は } \frac{n-1}{2}) \quad \begin{matrix} \alpha + 2\beta \\ n \text{ が } \end{matrix} \begin{matrix} \text{奇数} \\ \text{偶数} \end{matrix}$$



セーマン効果

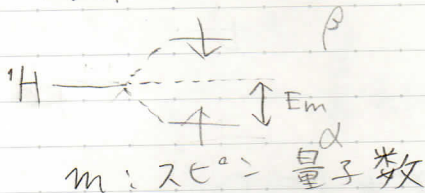
外部磁場中、磁気量子数 m の違いによりエネルギー準位が分裂
→セーマン分裂

$$E = -\frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} + \frac{e h}{4 \pi m_e} B_0 m \quad 2p \quad \begin{array}{c} 1 \\ 0 \\ -1 \end{array}$$

ホーア磁子 μ_B

スピンの角運動量を無視し軌道角運動量のみを考えた分裂を正常セーマン効果、スピンも考えたものを異常セーマン効果という。

NMR



$$E_m = -m \gamma \hbar B_0$$

$$\text{磁気回転比 } \gamma = \frac{e}{2m_{H^+}} = 2.7 \times 10^8 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

電子雲による効果

$$E_m = -m \gamma \hbar (1 - \sigma) B_0$$

σ : 遮蔽定数

スピンスピン相互作用 (AとXでカップリング)

$$E_{\text{total}} = E_{m_A} + E_{m_X} + \hbar J_{AX} m_A m_X$$

外部磁場が大きいほど

低エネルギー側の存在確率が大きくなり吸収強度が大きくなる

スピンスピン相互作用による分裂が無視できるようになる

(σ がよく分かる)

IR

$$D = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\leftarrow O=C=O \rightarrow$ 対称伸縮 双極子モーメントの変化なし → 赤外不活性

$\leftarrow O=C=O \leftarrow$ 非対称伸縮 双極子モーメント変化し、実際に赤外活性