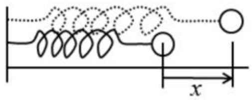
5章　調和振動子と剛体回転子：　二つの分光学モデル

$\left\{\begin{array}{l}\text{調和振動子} \longrightarrow \text{振動スペクトル} \qquad \text{分子の力の定数} \\ \text{剛体回転子} \longrightarrow \text{回転スペクトル} \qquad \text{結合の長さ}\end{array}\right.$

古典的な $\left\{\begin{array}{l}\text{振動子} \\ \text{回転子}\end{array}\right.$ ⇒ 量子力学的なエネルギーで表現

5．1　調和振動子はフックの法則に従う



$$f = -kx$$

k: 力の定数

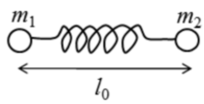
$$x(t) = C_1 \sin \omega t + C_2 \sin \omega t$$
$$= C \exp[i(\omega t - \phi)]$$
$$= \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$V(x) = -\int f(x)\,\mathrm{d}x$$
$$= \frac{k}{2}x^2 + V(0)$$

$$K = \frac{kA^2}{2}\sin^2 \omega t,\ \ V = \frac{kA^2}{2}\cos^2 \omega t,\ \ E = K + V = \frac{kA^2}{2}$$

5．2　二原子分子の調和振動子モデルの方程式には分子の換算質量が含まれる

バネでつながれた二質点



$$\begin{cases} m_1 \dfrac{\mathrm{d}x_1}{\mathrm{d}t^2} = k(x_2 - x_1 - l_0) \\ m_2 \dfrac{\mathrm{d}x_1}{\mathrm{d}t^2} = -k(x_2 - x_1 - l_0) \end{cases}$$

質量中心座標

$$X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2}$$

$$(m_1 + m_2)\frac{\mathrm{d}^2 X}{\mathrm{d}t^2} = 0$$

相対座標

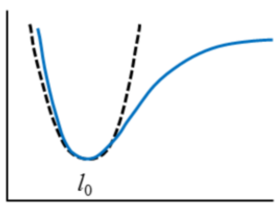
$$x = x_2 - x_1 - l_0$$

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2} + kx = 0$$

$$x = C\exp[i(\omega t - \phi)]$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \left(\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right)$$

5．3　核間ポテンシャルの極小近傍を拡大すると調和振動子の近似が得られる



Taylor展開

$$V(l) = V(l0) + \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}l^2}(l - l_0) + \frac{1}{2!}\frac{\mathrm{d}^2 V}{\mathrm{d}l^2}(l - l_0)^2 + \cdots$$

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 + \underline{\frac{1}{6}\gamma x^3 + \cdots}$$ 非調和項（→13章）

５．４　量子力学的調和振動子のエネルギー準位は $E_v = \hbar\omega\left(v+\frac{1}{2}\right)$ である（ここでv＝0, 1, 2, …）

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\psi(x)=E\psi(x), \quad V(x)=\frac{1}{2}kx^2$$

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

$$E_0 = \hbar\omega\left(0+\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

零点振動エネルギー

５．５　二原子分子の赤外線スペクトルは調和振動子で説明できる

$$E_v = \hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}}\left(v+\frac{1}{2}\right) \qquad v=0,1,2,\cdots$$

$$\Delta E = h\nu_{\mathrm{obs}} \quad \Delta v = \pm 1$$

$$= E_{v+1} - E_v = \hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\nu_{\mathrm{obs}} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \left(\tilde{\nu}_{\mathrm{obs}} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\right)$$

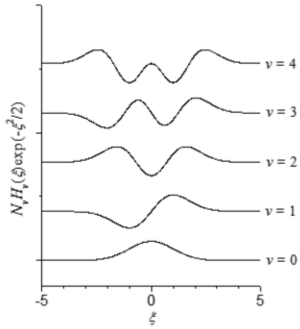
物質	k / N m^{-1}	$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}
H_2	510	4401
D_2	527	2990
$H^{35}Cl$	478	2886
$^{16}O_2$	1142	1556
$^{14}N_2$	2243	2330
$^{12}C^{16}O$	1857	2143

５．６　調和振動子の波動関数にはエルミート多項式が含まれる

$$\psi_v(x) = N_v H_v(\sqrt{\alpha}\,x)\exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2}\right)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{k\mu}{\hbar^2}}, \quad N_v = \frac{1}{\sqrt{2^v v!}}\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4}$$

$$\left.\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1 \\ H_1(\xi) &= 2\xi \\ H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2 \\ H_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi \\ &\vdots \end{aligned}\right\} \quad \frac{\mathrm{d}H_v(\xi)}{\mathrm{d}\xi} = 2vH_{v-1}(\xi)$$



$$\int \psi_v{}^*(x)\psi_{v'}(x)\,\mathrm{d}x = \delta_{vv'}$$ 規格直交化

５．７　エルミート多項式は偶関数あるいは奇関数のどちらかである

$$\psi_v(-x) = \begin{cases} \psi_v(x) & (v:\text{even}) \\ -\psi_v(x) & (v:\text{odd}) \end{cases}$$

位置の平均

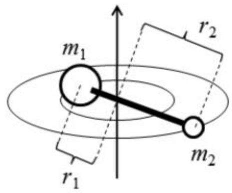
$$\langle x \rangle = \int \psi_v{}^*(x)\,x\,\psi_v(x)\,\mathrm{d}x = 0$$

運動量の平均

$$\langle p \rangle = \int \psi_v{}^*(x)\left(-i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)\psi_v(x)\,\mathrm{d}x = 0$$

５．８ 剛体回転子のエネルギーは $E = \hbar^2 J(J+1)/2I$ である

剛体回転子モデル： 回転の間、結合長は変化しないとする近似



$$v_1 = 2\pi r_1 \nu_{\mathrm{rot}} = r_1\omega,\ v_2 = 2\pi r_2 \nu_{\mathrm{rot}} = r_2\omega$$

$$K = \frac{1}{2}m_1 {v_1}^2 + \frac{1}{2}m_2 {v_2}^2 = \frac{1}{2}I\omega^2$$

$$I = m_1 {r_1}^2 + m_2 {r_2}^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}(r_1 + r_2)^2 \equiv \mu r^2$$

角運動量 $L = I\omega$

運動エネルギー $K = \dfrac{L^2}{2I}$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left\{\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial^2}{\partial r^2}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\right\}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left\{\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial^2}{\partial r^2}\right)\right\} + \frac{\hat{L}^2}{2I}$$

$\hat{L}Y(\theta,\varphi) = \hbar^2 J(J+1)Y(\theta,\varphi)$ $\qquad Y(\theta,\varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$： 球面調和関数

５．８ 剛体回転子のエネルギーは $E = \hbar^2 J(J+1)/2I$ である（つづき）

l	m	$\Theta_{l,m}(\theta)$	$\Phi_m(\varphi)$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
1	0	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\cos\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
1	± 1	$\sqrt{3}\sin\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(\pm i\varphi)$
2	0	$\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}}(3\cos^2\theta - 1)$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
2	± 1	$\frac{\sqrt{30}}{2\sqrt{2}}\sin\theta\cos\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(\pm i\varphi)$
2	± 2	$\frac{\sqrt{30}}{4\sqrt{2}}\sin^2\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(\pm i2\varphi)$
3	0	$\frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
3	± 1	$\frac{\sqrt{21}}{4\sqrt{2}}\sin\theta(5\cos^2\theta - 1)$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(\pm i\varphi)$
3	± 2	$\frac{\sqrt{210}}{4\sqrt{2}}\sin^2\theta\cos\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(\pm i2\varphi)$
3	± 3	$\frac{\sqrt{35}}{4\sqrt{2}}\sin^3\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(\pm i3\varphi)$

５．９　剛体回転子は回転する二原子分子の一つのモデルである

回転準位間の選択則：$\Delta J = \pm 1$

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J = \frac{\hbar^2}{2I}\{(J+1)(J+2) - J(J+1)\}$$

$$= \frac{\hbar^2}{I}(J+1), \qquad J = 0,1,2,\cdots$$

二原子分子のIは10^{-45}～10^{-46} kg m^2 ⇒ $\nu = 10^{10}$～10^{11} Hz（マイクロ波領域）

$\nu = 2B(J+1),\ J = 0,1,2,\cdots$

$B = \dfrac{h}{8\pi^2 I},\ \widetilde{B} = \dfrac{h}{8\pi^2 cI}$

B：回転定数

マイクロ波吸収スペクトルは$2B$の等間隔のピーク列になる