８章　２原子分子の回転運動

［1］２原子分子の回転

慣性モーメントIの系が全角運動量Lを持つ場合の運動エネルギーは次式となる。分子がどちらを向いてもエネルギーは変わらないのでポテンシャルエネルギー項は無い。

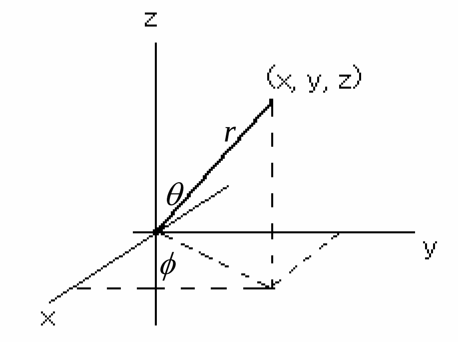
$$\frac{L^2}{2I}=E$$

シュレーディンガー方程式は、Lを演算子$\hat{L}$に置き換えて、

$$\frac{\hat{L}^2}{2I}\Psi(\mathbf{r})=E\Psi(\mathbf{r})。\qquad (1)$$

ここで、

$$\hat{L}=\mathbf{r}\times\hat{\mathbf{p}}=\frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y},\ z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z},\ x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$



$$x=r\sin\theta\cos\phi$$
$$y=r\sin\theta\sin\phi$$
$$z=r\cos\theta$$

極座標表示に変更する。即ち$(x,y,z)\rightarrow(r,\theta,\phi)$。(右図参照)。

演算子$\hat{L}^2$は極座標を使うと長い演算の末に次式となる。

$$\hat{L}^2=-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]$$

全角運動量演算子$\hat{L}$は(θ,ϕ)にのみ依存するので、波動関数も$Y(\theta,\phi)$を採用する。

$$\frac{\hat{L}^2}{2I}Y(\theta,\phi)=EY(\theta,\phi)\qquad (1')$$

$\hat{L}^2$は極座標表示した演算子∇^2の一部である。

$$\nabla^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]$$

従って、全運動エネルギー演算子は、$\hat{L}^2$を使って以下のように書ける。$I=\mu\mathbf{r}^2$である。

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

半径rが一定のとき(剛体回転子)は上式の右辺第１項は消えて(1)式と同等になる。

(1’)式は変数分離が可能である。$Y(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\Phi(\phi)$を(1’)に代入して、

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\Theta(\theta)\Phi(\phi)=E\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

両辺に$2IE\sin^2\theta/\hbar^2\Theta(\theta)\Phi(\phi)$を掛けると、

$$\frac{\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\Theta(\theta)+\frac{2IE}{\hbar^2}\sin^2\theta\Theta(\theta)}{\Theta(\theta)}=-\frac{\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Phi(\phi)}{\Phi(\phi)}$$

この式は、右辺がϕの関数、左辺がθの関数である。この式が任意のθ, ϕで成立するためには、上式はθ, ϕ

の関数であってはならない。即ち上式は定数である。この定数を m^2 とすると、上式は m^2 を分離パラメーターとして２式となる。

$$\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Phi(\phi)=-m^2\Phi(\phi) \qquad (2)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\Theta(\theta)+\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta(\theta)+\left[\frac{2IE}{\hbar^2}-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right]\Theta(\theta)=0 \qquad (3)$$

(2)式は直ちに解けて、$\Phi(\phi)=N\exp(im\phi)$ である。N は規格化定数。$\Phi(\phi)$ が一価であるという要請から、

$$\Phi(\phi)=\Phi(\phi+2\pi) \quad\rightarrow\quad \exp(im\phi)=\exp\left[im(\phi+2\pi)\right] \quad\rightarrow\quad \exp(im2\pi)=1$$

となり、 $m=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \pm3,\ \cdots$ という条件を得る。 $\Phi(\phi)$ を規格化すると、

$$\int_0^{2\pi}\Phi(\phi)^*\Phi(\phi)d\phi=N^2\int_0^{2\pi}\exp(-im\phi)\exp(+im\phi)d\phi=N^2\int_0^{2\pi}d\phi=2\pi N^2=1$$

従って、規格化された波動関数は次式。

$$\Phi(\phi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(im\phi)$$

(3)式は $x=\cos\theta$ とすると、 $dx=-\sin\theta d\theta$ であるゆえに、

$$\frac{d}{dx}=-\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}、$$

$$\frac{d^2}{dx^2}=\frac{d}{dx}\frac{d}{dx}=\left[-\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\right]\cdot\left[-\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\right]=-\frac{\cos\theta}{\sin^3\theta}\frac{d}{d\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{d^2}{d\theta^2}$$

$$\therefore\frac{d^2}{d\theta^2}=\sin^2\theta\frac{d^2}{dx^2}+\cos\theta\frac{d}{dx}=(1-x^2)\frac{d^2}{dx^2}-x\frac{d}{dx}$$

従って、次式を得る。

$$\left[(1-x^2)\frac{d^2}{dx^2}-2x\frac{d}{dx}+\frac{2IE}{\hbar^2}-\frac{m^2}{1-x^2}\right]\Theta(\theta)=0 \qquad (4)$$

方程式(4)を解く。結構長いので興味のないひとは青字の部分をスキップしてよい。

まず $m=0$ の場合を考える。$\Theta(\theta)=P(x)$、 $K=2IE/\hbar^2$ と置く。

$$\left[(1-x^2)\frac{d}{dx^2}-2x\frac{d}{dx}+K\right]P(x)=0 \quad ...①$$

$P(x)$ は x で展開きるとする。

$$P(x)=c_0+c_1x+c_2x^2+c_3x^3+\cdots=\sum_{k=0}c_kx^k \qquad ...②$$

①に代入して、微分演算子の処理をして、 x^k で整理すると、

$$\sum_k(k+1)(k+2)c_{k+2}x^k-\sum_k k(k+1)c_kx^k+K\sum_k c_kx^k=0 \quad ...③$$

上式が任意の x で成立するために x の各次数の係数がゼロとなる

（$ax^2+bx+c=0$ がどんな x に対しても成立するためには $a=0,\ b=0,\ c=0$ しかない)。

x^k の係数がゼロであることより、

$$(k+1)(k+2)c_{k+2}-\left[k(k+1)-K\right]c_k=0 \quad \rightarrow \quad c_{k+2}=c_k\frac{k(k+1)-K}{(k+1)(k+2)} \quad \ldots ④。$$

$P(x)$ は②の展開が無限に続くと値が発散する(無限大になる)。発散を避けるためには④の漸化式は途中で消滅しなければならない。つまり、ある k で、$k(k+1)-K=0$、が成立する。このときの k を J だとすると、

$$K=J(J+1)=\frac{2IE}{\hbar^2} \quad \ldots ⑤$$

であることが決まる。すると $P(x)$ は J に依存する多項式であるので $P_J(x)$ と書く。漸化式④は $c_0 \to c_2 \to c_4 \to \cdots$、$c_1 \to c_3 \to c_5 \to \cdots$ を順々に決めるので、$P_0(x)$ と $P_1(x)$ を適切に与えれば全ての関数が決まる。一般に書くと次式のように整理される。

$$P_J(x)=\frac{1}{2^J J!}\frac{d^J}{dx^J}(x^2-1)^J \quad \ldots ⑥$$

$P_J(x)$ はルジャンドル多項式と呼ばれている。

次に $m\neq 0$ の場合を考える。①式に⑤を入れて再掲する。

$$(1-x^2)\frac{d^2P_J}{dx^2}-2x\frac{dP_J}{dx}+J(J+1)P_J=0 \quad \ldots ⑦$$

上式を x で m 回微分する。ライプニッツの公式を使ってもよいが、愚直に微分しても次式を得る。

$$(1-x^2)\frac{d^{m+2}P_J}{dx^{m+2}}-2x(m+1)\frac{d^{m+1}P_J}{dx^{m+1}}+(J-m)(J+m+1)\frac{d^mP_J}{dx^m}=0 \quad \ldots ⑧$$

ここで、天下り的だが(結果(9)式を知っているので)、新しい関数を以下のように定義する。

$$P_J^m(x)\equiv(1-x^2)^{m/2}\frac{d^mP_J(x)}{dx^m} \quad \rightarrow \quad \frac{d^mP_J(x)}{dx^m}=(1-x^2)^{-m/2}P_J^m(x) \quad \ldots ⑨$$

定義から $P_J(x)=P_J^0(x)$ である。⑨を x で 1 回及び 2 回微分して⑧式に代入して、$P_J^m(x)$ の方程式を作ってみる。まず $P_J^m(x)$ を x で微分すると、

$$\frac{d^{m+1}P_J(x)}{dx^{m+1}}=\left[\frac{dP_J^m(x)}{dx}+\frac{mx}{1-x^2}P_J^m(x)\right](1-x^2)^{-m/2}$$

$$\frac{d^{m+2}P_J(x)}{dx^{m+2}}=\left[\frac{d^2P_J^m(x)}{dx^2}+\frac{2m}{1-x^2}\frac{dP_J^m(x)}{dx}+\frac{mx}{1-x^2}P_J^m(x)+\frac{m(m+2)x^2}{(1-x^2)^2}P_J^m(x)\right](1-x^2)^{-m/2}$$

これらを⑧式に代入すると $P_J^m(x)$ の方程式になる。

$$\left[(1-x^2)\frac{d}{dx^2}-2x\frac{d}{dx}+J(J+1)-\frac{m^2}{1-x^2}\right]P_J^m(x)=0$$

この式は(4)式である。つまり(4)式の解は⑨である。$P_J^m(x)$ はルジャンドル陪関数と呼ばれる。

この式を解くことは避け、結果だけを示す。この方程式は整数 $J=0,1,2,3,\cdots$ として

$$\left[(1-x^2)\frac{d}{dx^2}-2x\frac{d}{dx}+J(J+1)-\frac{m^2}{1-x^2}\right]P(x)=0 \qquad (5)$$

の場合にのみ解を持つ。この方程式は Legendre の陪方程式として知られており、その解は Legendre 陪関数 $P_J^{|m|}$ と呼ばれる。$J=0,1,2,3,\cdots$ は量子数である。m が整数($m=0,\pm1,\pm2,\ldots$)であることは既に解っている。方程式(5)の中では常に m^2 の形なので(5)は $|m|$ で性格付けられる。
求める波動関数は次式のようにルジャンドル陪関数 $P_J^{|m|}$ で表現される。

$$\Theta_{J,m_J}(\theta)=NP_J^{|m_J|}(\cos\theta) \qquad (6)$$

$$J=0,1,2,3,\cdots、\qquad m_J=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \pm3,\ \cdots,\pm J \qquad (7)$$

$\Theta(\theta)$ は量子数 J と m で指定されるので添字 J と m を付ける。m の範囲は $\pm J$ である。J で範囲を制限された m であることを示すため m にも添字 J を付ける。
ルジャンドル陪関数を幾つか示しておく。

$$\begin{aligned}
&P_0^0(\cos\theta)=1\\
&P_1^0(\cos\theta)=\cos\theta\\
&P_1^1(\cos\theta)=(1-\cos^2\theta)^{1/2}=\sin\theta\\
&P_2^0(\cos\theta)=\frac{1}{2}(3\cos^2\theta-1)\\
&P_2^1(\cos\theta)=3\cos\theta\sin\theta\\
&P_2^2(\cos\theta)=3\sin^2\theta
\end{aligned}
\qquad
\begin{aligned}
&P_3^0(\cos\theta)=\frac{1}{2}(5\cos^3\theta-3\cos\theta)\\
&P_3^1(\cos\theta)=\frac{3}{2}(5\cos^2\theta-1)\sin\theta\\
&P_3^2(\cos\theta)=15\cos\theta\sin^2\theta\\
&P_3^3(\cos\theta)=15\sin^3\theta
\end{aligned}
\qquad (8)$$

$$P_J^{|m|}(x)=\frac{1}{2^J J!}(1-x^2)^{|m|/2}\frac{d^{|m|+J}}{dx^{|m|+J}}(x^2-1)^J \qquad (9)$$ （この式から $|m|\le J$ であることが判る）

全波動関数 $Y(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ は球面調和関数と呼ばれる。添字 J と m を付して示す。

$$Y_{J,m_J}(\theta,\phi)=A_{J,m_J}\Theta_{J,m_J}(\theta)\Phi_{m_J}(\phi)=A_{J,m_J}P_J^{|m_J|}(\cos\theta)\exp(im_J\phi) \qquad (10)$$

$$A_{Jm}=\left[\frac{(2J+1)}{4\pi}\cdot\frac{(J-|m|)!}{(J+|m|)!}\right]^{1/2} \qquad (11)$$

上の定義に従って、試しに $Y_{0,0}(\theta,\phi)$ を規格化してみる。極座標の積分において、面積素片は $\sin\theta d\theta d\phi$。

$$\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}Y_{0,0}(\theta,\phi)^*Y_{0,0}(\theta,\phi)\sin\theta d\theta d\phi=A_{0,0}^2\int_{\theta=0}^{\pi}\sin\theta d\theta\int_{\phi=0}^{2\pi}d\phi=A_{0,0}^2\times2\times2\pi=\frac{1}{4\pi}\times4\pi=1$$

球面調和関数系は規格直交化されている。

$$\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}Y_{J,m}(\theta,\phi)^*Y_{J',m'}(\theta,\phi)\sin\theta d\theta d\phi=\delta_{JJ'}\delta_{mm'} \qquad (12)$$

[3] エネルギー
エネルギーは(4)(5)式を見比べると次式であることが解る。エネルギーは量子数 J でのみ決まり、

$$E_J=J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I} \qquad J=0,1,2,3,\cdots \qquad (13)$$

となる。エネルギーが量子数 J で決まることを示すために、エネルギー E に添字 J をつけた。

[4] 回転エネルギーの励起

光子エネルギーを吸収して量子数 J が変化する。そのエネルギー幅は、

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J = (J+1)\frac{\hbar^2}{I} = (J+1)\frac{h^2}{4\pi^2 I} \qquad J = 0,1,2,3,\cdots \qquad (14)$$

光子エネルギーを $\Delta E = h\nu$ とすると、振動数は

$$\nu = (J+1)\frac{h}{4\pi^2 I} \qquad J = 0,1,2,3,\cdots \qquad (15)$$

エネルギー間隔はだんだんと広がるが、状態の遷移は J が隣接した場合にのみ起こる、つまり $J \to J \pm 1$ なので、吸収する光のエネルギー（振動数）は等間隔に見える。（振動との違いを確認）

数値的検討

２原子分子の換算質量　10^{-25} ～10^{-27} kg

２原子分子の結合長　　　10^{-10} m　　　　→　　慣性モーメント　10^{-45} ～10^{-47} kgm^2

代表して $I = 5\times10^{-46}\,\mathrm{kgm}^2$ を上式に代入すると、振動数は 2×10^{10} ～10^{11} Hz となる。

これはマイクロ波（電子レンジなどで使う電磁波）の領域である。

（振動による光吸収は赤外線領域だった：違いを確認）

* Hz はヘルツ、s^{-1} と同じ。この分野の実験ではしばしばエネルギーにカイザー(cm^{-1})という単位を使う。$\Delta E = h\nu = hc/\lambda$ であり、hc は定数なので、波長の逆数がエネルギーの単位として使えることが解る。

[5] 設問

（１）塩化水素 H^{35}Cl のマイクロ波スペクトル間隔は 6.26X10^{11} Hz である。

(a) 最もエネルギー幅の狭い遷移((14)式の $J = 0$)のエネルギー幅を計算せよ。
熱運動の運動エネルギーは $k_B T$ のオーダーである。計算した値と $k_B T$ を比較せよ。
$T = 300K$ とせよ。ボルツマン定数は $k_B = 1.380\times10^{-23}$ J/K である。

(b) (a)に対応する遷移によって吸収する電磁波(光)の波長を求めよ。

(c) H^{35}Cl の結合長を計算せよ。アボガドロ定数を 6.0221×10^{23} / mol とする。

（２）(a) 球面調和関数 $Y_{0,0}(\theta,\phi)$、$Y_{1,0}(\theta,\phi)$、$Y_{1,1}(\theta,\phi)$、$Y_{1,-1}(\theta,\phi)$、の関数形を具体的に、規格化された形で書け。

(b) $Y_{1,0}(\theta,\phi)$ が規格化されていることを実際に積分することによって示せ。

(c) $Y_{0,0}(\theta,\phi)$、$Y_{1,0}(\theta,\phi)$、$Y_{1,1}(\theta,\phi)$、$Y_{1,-1}(\theta,\phi)$ の関数値のプラスーマイナスの領域を図示せよ（マイナスの領域に斜線を引いて図示する)。極座標の(θ , ϕ)は球面上の一点を示すので、まず球面を書いて、その球面を分割するような絵を示せばよい。略図でよい。複素関数なので、１個の関数に対して、実部と虚部の球面を２つ用意するとよい。