５．調和振動子と剛体回転子

５．１　調和振動子

バネの振動　フックの法則

$$f = -k(l - l_0) = -kx \tag{5.1}$$

　　k：力の定数　l_0：平衡長　x：バネの伸び（変位）

Newton 方程式

$$m\frac{d^2 l}{dt^2} = -k(l - l_0) \tag{5.2}$$

$x = l - l_0$　で l_0 は定数だから　$\frac{d^2 l}{dt^2} = \frac{d^2 x}{dt^2}$ となるので

$$m\frac{d^2 x}{dt^2} + kx = 0 \tag{5.3}$$

これは今まで見慣れた式で一般解は

$$x(t) = c_1 \sin\omega t + c_2 \cos\omega t \tag{5.4}$$

（5.4）式を（5.3）式に入れて

$$-m\omega^2 x(t) + kx(t) = 0$$

が得られる。この式が時刻 t によらず常に成り立つためには

$$\omega = (k/m)^{1/2} \tag{5.5}$$

でなければならない。

時刻 $t = 0$ でバネを $x = A$ まで伸ばした後はなすと初速ゼロ $v = 0$ で動きだす。

この初期条件を（5.4）式に適応すると

$$x(0) = A = c_2,\quad (dx/dt)_{t=0} = 0 = c_1\omega$$

となり次式が得られる。

$$x(t) = A\cos\omega t \tag{5.7}$$

質点が $-A \sim A$ 間で振動を繰り返すことを示している。

ポテンシャルエネルギー V は

$$f_x = -\frac{dV}{dx} = -kx \tag{5.8}$$

より求められ、

$$V = \frac{1}{2}kx^2 + c \tag{5.10}$$

となる。バネが平衡位置にあるとき（$x = 0$）ポテンシャルエネルギーをゼロと取ると（$c = 0$）

$$V = \frac{1}{2}kx^2 \tag{5.11}$$

となる。運動エネルギーは

$$K = \frac{1}{2}m\left(\frac{dl}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2}m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \tag{5.12}$$

（5.7）式を入れて

$$K = \frac{1}{2}m A^2\omega^2\sin^2\omega t \tag{5.13}$$

となるまたポテンシャルエネルギーは

$$V = \frac{1}{2}kA^2\cos^2\omega t \tag{5.14}$$

となるので、全エネルギーは

$$E = K + V = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2\sin^2\omega t + \frac{1}{2}kA^2\cos^2\omega t$$

となる。（5.5）式の関係を使うと

$$E = \frac{1}{2} k A^2 (\sin^2 \omega t + \cos^2 \omega t) = \frac{1}{2} k A^2 \qquad (5.15)$$

が得られる。全エネルギーは一定である（保存系）ことが分かる。

５．２　二原子分子の調和振動

二原子分子の振動はその原子間をバネでつなげた振動子として取り扱う。

原子１，２について添え字１，２を使う。運動方程式は

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = k (x_2 - x_1 - l_0) \qquad (5.16)$$

$$m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -k (x_2 - x_1 - l_0) \qquad (5.17)$$

働く力は逆向きで大きさが等しい。この２式を加えると

$$\frac{d^2}{dt^2} (m_1 x_1 + m_2 x_2) = 0 \qquad (5.18)$$

が得られる。質量中心（重心）の座標Xを使うと

$$X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{M}, \quad M = m_1 + m_2 \qquad (5.19)$$

より

$$M \frac{d^2 X}{dt^2} = 0 \quad M \frac{dX}{dt} = const \qquad (5.20)$$

を得る。

二つの質点をその相対位置で表すと

$$x = x_2 - x_1 - l_0 \qquad (5.21)$$

であるから、これと（5.16），（5.17）式とから

$$\frac{d^2 x_2}{dt^2} - \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -\frac{k}{m_2} (x_2 - x_1 - l_0) - \frac{k}{m_1} (x_2 - x_1 - l_0) = -\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) kx$$

が得られる。次式で表せる換算質量 μ を用いると

$$\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} = \frac{1}{\mu}$$

$$\mu \frac{d^2 x}{dt^2} + kx = 0 \qquad (5.22)$$

が得られる。この式は換算質量と相対座標を用いて（5.3） 式と同じ表現が得られ、２体の問題を１体の問題に還元できることを意味する。

５．３　核間ポテンシャル

核間ポテンシャルの近似解はモースポテンシャルがよく知られている。核間距離を l とし、平衡核間距離（結合長）を l_0 とすると

$$V(l) = D(1 - e^{-\beta(l - l_0)})^2$$

と表せる。ここに D は解離エネルギーを、β は平衡核間距離近くのポテンシャルの曲率を意味する。変位を $x = l - l_0$ とおいて書き直すと

$$V(x) = D(1 - e^{-\beta x})^2$$

が得られる。指数関数は次のように級数展開できることを利用して

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{2 \cdot 3} + \cdots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$$

$x \rightarrow -\beta x$ と置き換えて展開する（$x << 1$）平衡位置の近辺

$$\begin{aligned} V(x) &= D\left(\beta x - \frac{\beta^2 x^2}{2} + \frac{\beta^3 x^3}{6} - \cdots\right)^2 \\ &= D\left(\beta^2 x^2 - \beta^3 x^3 + \frac{7}{12}\beta^4 x^4 - \cdots\right) \\ &= \frac{1}{2} k x^2 + \frac{1}{6}\gamma x^3 + \cdots \end{aligned} \tag{5.24}$$

展開の第１項は調和項で、第２項以下が非調和項である。

これより力の定数は $k = 2D\beta^2$ と求められる。

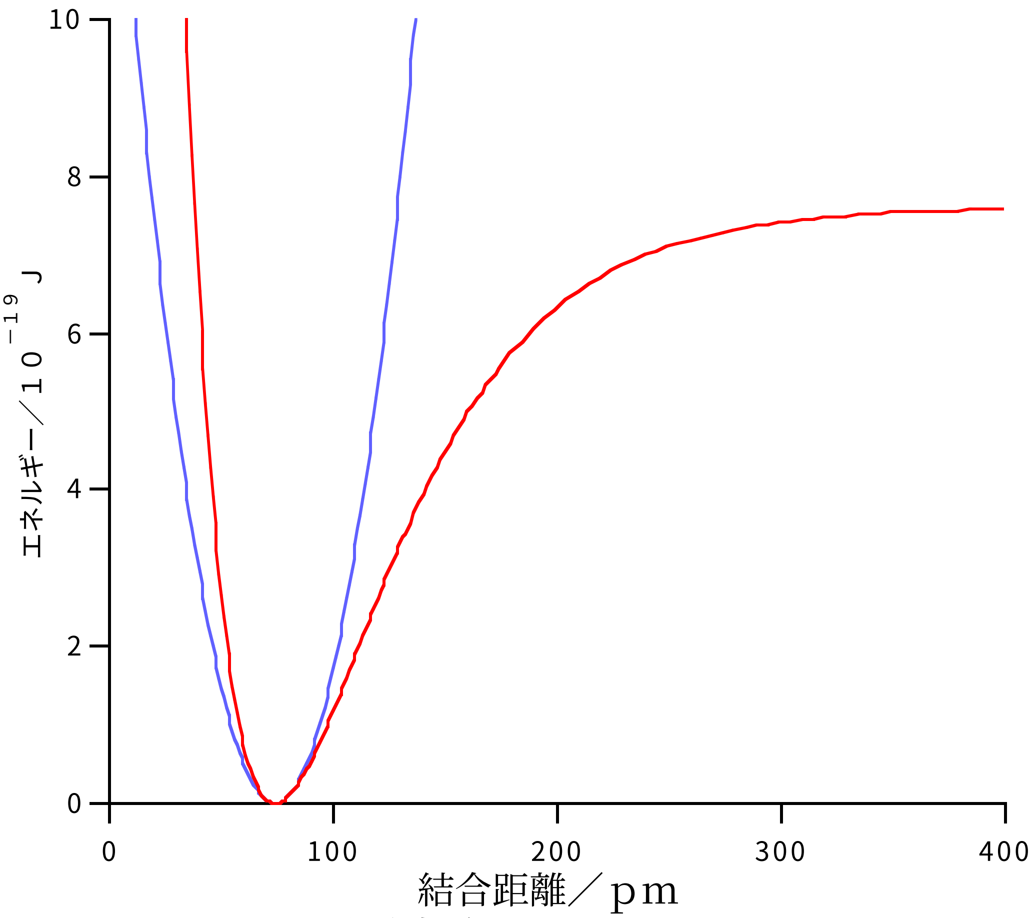

図５．５　調和振動子とモースポテンシャル

５．４　量子力学的調和振動子

調和振動子のシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \tag{5.25}$$

である。整理して次のように書き直す。

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E - \frac{1}{2}kx^2\right)\psi(x) = 0 \tag{5.26}$$

この微分方程式は今までのようにして解くことはできない。解き方は時間が有ったら行うことにして、エネルギーは振動の量子数を $\boldsymbol{v}$ とすると

$$\boldsymbol{E_v} = \hbar\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}\left(v + \frac{1}{2}\right) = \hbar\,\omega\left(v + \frac{1}{2}\right) = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad v = 0,\ 1,\ 2, \cdots \qquad (5.27)$$

$$\omega = \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \qquad (5.28)$$

で与えられる。エネルギー準位は等間隔となる。また $\boldsymbol{v = 0}$ の基底状態のエネルギーはゼロではなく $\frac{1}{2}h\nu$ となる。これは零点エネルギーと言われ、不確定性原理から生じる。

5．5　二原子分子の赤外線スペクトル

二原子分子の振動エネルギーは次式で与えられる

$$E_v = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad v = 0,\ 1,\ 2, \cdots \qquad (5.30)$$

ボーアの振動子条件

$$\Delta E = h\nu_{obs} \qquad (5.31)$$

を満たす電磁波の吸収又は放出をして遷移する。振動状態に対する選択率は

$\Delta v = \pm 1$ である。吸収遷移に対しては

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = \hbar\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \qquad (5.32)$$

吸収の振動数は

$$\nu_{obs} = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \qquad (5.33)$$

であり、波数で表せば

$$\tilde{\nu}_{obs} = \frac{1}{2\pi c}\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \quad \mathrm{cm^{-1}} \qquad (5.34)$$

となる。全て等間隔であるので１本の吸収のみが現れる、これを基本振動数という。

例　$H^{35}Cl$ の基本振動数は $\tilde{\nu}_{obs} = 2886\ \mathrm{cm^{-1}}$ に観測される。力の定数を求めよ。

$$k = (2\pi c\,\tilde{\nu}_{obs})^2\,\mu$$
$$= (2\cdot 3.1416\cdot 2.998\cdot 10^{10}\cdot 2886)^2\,\frac{35.0\cdot 1.01}{35.0+1.01}\,1.661\cdot 10^{-27}$$
$$= 4.78\cdot 10^2\ \mathrm{kg/s^2} = 4.78\cdot 10^2\ \mathrm{N/m}$$

5．6　調和振動子の波動関数

調和振動子の波動関数は次式で与えられる

$$\psi_v(x) = N_v\,H_v(\alpha^{1/2}x)\,e^{-\alpha x^2/2} \qquad (5.35)$$

ここで

$$\alpha = \left(\frac{k\mu}{\hbar^2}\right)^{1/2} \qquad (5.36)$$

であり、規格化定数は次に示す。

$$N_v = \frac{1}{(2^v\,v!)^{1/2}}\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \qquad (5.37)$$

エルミート多項式は $H_v(\alpha^{1/2}x) = H_v(\xi)$ と書かれ、ξ の v 次多項式である。

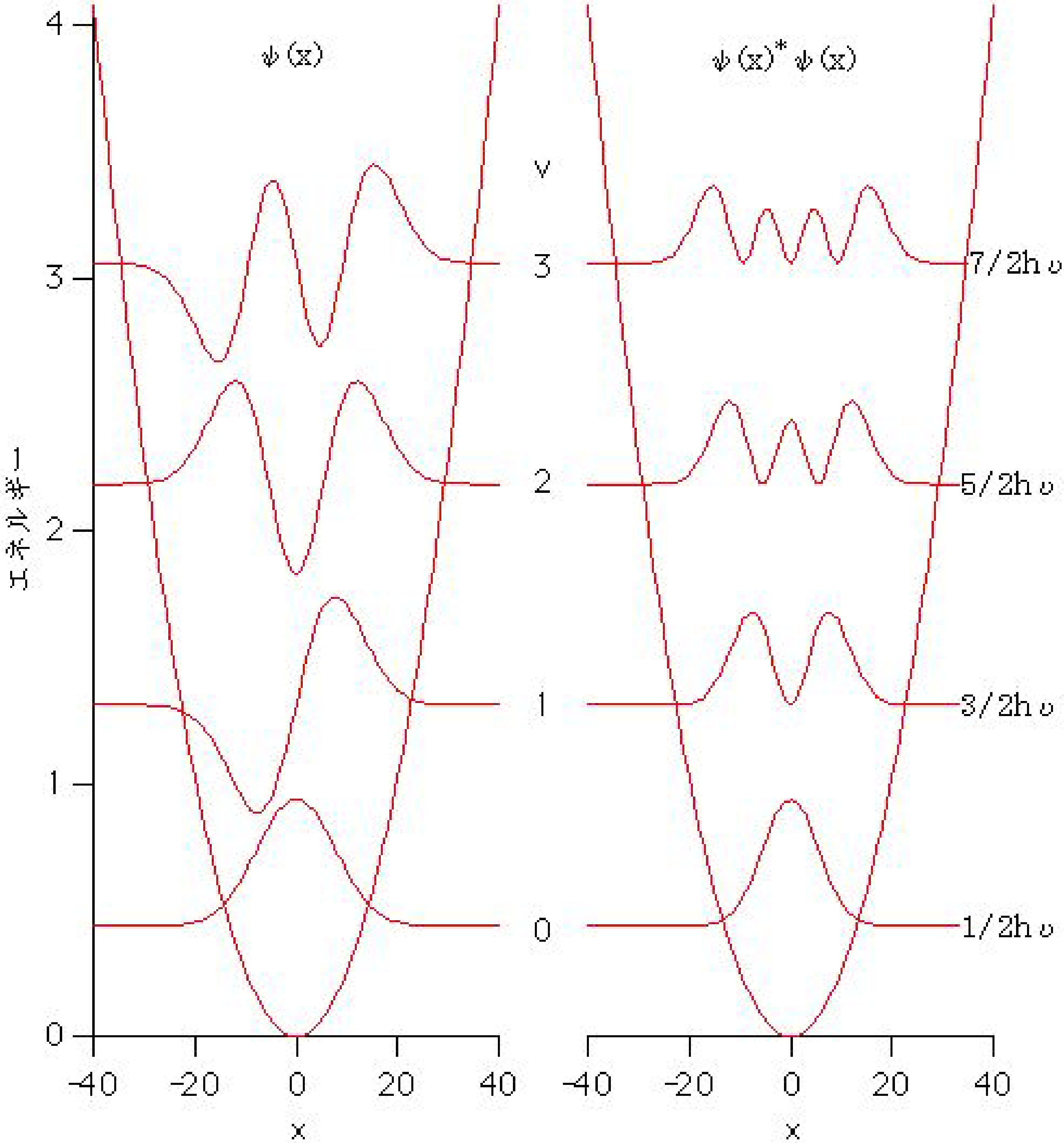

図５．８　調和振動子の波動関数と確率密度

エルミート多項式

$$H_0(\xi) = 1$$

$$H_1(\xi) = 2\xi$$

$$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2$$

$$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$$

$$H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12$$

$$H_5(\xi) = 32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi$$

調和振動子の波動関数

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2}$$

$$\psi_1(x) = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} x\, e^{-\alpha x^2/2}$$

$$\psi_2(x) = \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{1/4} (2\alpha x^2 - 1)\, e^{-\alpha x^2/2}$$

$$\psi_3(x) = \left(\frac{\alpha^3}{9\pi}\right)^{1/4} (2\alpha x^3 - 3x)\, e^{-\alpha x^2/2}$$

例題　調和振動子の波動関数 $\psi_0(x) = A e^{-\alpha x^2/2}$ がシュレーディンガー方程式（5.26 式 ）の解であることを示せ。

ヒント：の全ての x の冪の係数がゼロとなることを示せば良い。

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E - \frac{1}{2}kx^2\right)\psi(x) = 0 \qquad (5.26)$$

第 1 項は

$$\frac{d^2\psi_0}{dx^2} = A\frac{d^2}{dx^2}e^{-\alpha x^2/2} = A\frac{d}{dx}(-\alpha x\ e^{-\alpha x^2/2})$$
$$= A(-\alpha + \alpha^2 x^2)e^{-\alpha x^2/2} = (-\alpha + \alpha^2 x^2)\psi_0$$

第 2 項は

$$\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E - \frac{1}{2}kx^2\right)\psi_0 = \left\{\frac{2\mu E}{\hbar^2} - \frac{\mu k}{\hbar^2}x^2\right\}\psi_0$$

となるのでまとめて x の冪で整理するととると

$$(-\alpha + \alpha^2 x^2)\psi_0 + \left\{\frac{2\mu E}{\hbar^2} - \frac{\mu k}{\hbar^2}x^2\right\}\psi_0$$
$$= \left\{\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2} - \alpha\right) + \left(\alpha^2 - \frac{\mu k}{\hbar^2}\right)x^2\right\}\psi_0 = 0$$

解であるためには x のそれぞれ冪の項がゼロであればよいから

$$\alpha = \frac{\sqrt{\mu k}}{\hbar}, \quad E = \frac{\hbar^2\alpha}{2\mu} = \frac{\hbar}{2}\sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2}\hbar\omega = \frac{1}{2}h\nu$$