５．８　剛体回転子

質量の２つの質点 m_1，m_2 が距離 r で結ばれ、重心のまわりで回転している。質点の速度は回転の振動数を ν_{rot} とすると次のようになる。

$$v_1 = 2\pi r_1 \nu_{rot} = r_1 \omega_{rot} \quad , \quad v_2 = 2\pi r_2 \nu_{rot} = r_2 \omega_{rot}$$

ここに ω_{rot} は回転の角速度である。運動エネルギーは

$$K = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) \omega^2 = \frac{1}{2} I \omega^2 \tag{5.43}$$

となる。ここに I は慣性モーメントである。

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \tag{5.44}$$

換算質量を用いると次のように表せる

$$I = \mu r^2 \tag{5.45}$$

角運動量

$$L = I \omega \tag{5.46}$$

を用いて運動エネルギーを表せば

$$K = \frac{L^2}{2I} \tag{5.47}$$

である。外力が働いていないのでポテンシャルエネルギーはゼロである。

$$V = 0$$

剛体回転子のハミルトニヤンは

$$\hat{H} = \hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \tag{5.48}$$

である。剛体回転子の波動関数は球面調和関数 $Y(\theta, \phi)$ で有る。これについては水素原子の波動関数のところで詳しく取り扱う。

剛体回転子のエネルギーは β を次のように置くと

$$\beta = \frac{2IE}{\hbar^2} \tag{5.53}$$

β は次の条件を満たさなければならないので

$$\beta = J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \cdots \tag{5.56}$$

回転エネルギーは

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \cdots \tag{5.57}$$

となる。

５．９　二原子分子の回転運動

剛体回転子の遷移に選択則は

$$\Delta J = \pm 1 \tag{5.58}$$

で有るので吸収遷移は

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

$$= \frac{\hbar^2}{I}(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \cdots \tag{5.59}$$

であり、ボーアの振動子条件 $\Delta E = h\nu$ を用いると

$$\nu = \frac{\hbar}{4\pi^2 I}(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \cdots \tag{5.60}$$

となる。回転定数 B を用いると

$$\nu = 2B(J+1) \tag{5.61}$$

と書ける。

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} \tag{5.62}$$

波数で表すと

$$\tilde{\nu} = 2\tilde{B}(J+1) \tag{5.63}$$

$$\tilde{B} = \frac{\hbar}{8\pi^2 c I} \tag{5.64}$$

である。スペクトルはエネルギー（波数）等間隔（$2\tilde{B}$）の一連の線がマイクロ波領域に観測される。

平面極座標

$$d\ell = r\,d\theta, \qquad dS = r\,d\theta\,dr$$

円周 $\ell = \int_0^{2\pi} r\,d\theta = 2\pi r$

面積 $S = \int\int r\,dr\,d\theta = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{r} r\,dr = 2\pi\,[r^2/2]_0^r = \pi r^2$

$x = r\cos\theta$ (1) $\qquad r^2 = x^2 + y^2$ (3)

$y = r\sin\theta$ (2) $\qquad \tan\theta = y/x$ (4)

偏微分の連鎖規則

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_\theta \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_r \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_y$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_\theta \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_x + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_r \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)_x$$

(1) 式の両辺を x で微分する

$$\left(\frac{\partial x}{\partial x}\right) = 1 = \left(\frac{\partial r\cos\theta}{\partial r}\right)_\theta \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right) + \left(\frac{\partial r\cos\theta}{\partial \theta}\right)_r \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)$$

$$= \cos\theta \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right) - r\sin\theta \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)$$

(2) 式の両辺を x で微分する

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right) = 0 = \left(\frac{\partial r\sin\theta}{\partial r}\right)_\theta \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right) + \left(\frac{\partial r\sin\theta}{\partial \theta}\right)_r \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)$$

$$= \sin\theta \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right) + r\cos\theta \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)$$

連立１次方程式の解

$$
\begin{aligned}
a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + \cdots + a_{1n}x_n &= b_1\\
a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 + \cdots + a_{2n}x_n &= b_2\\
a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 + \cdots + a_{3n}x_n &= b_3\\
\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \quad & \quad \vdots\\
a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + a_{n3}x_3 + \cdots + a_{nn}x_n &= b_n
\end{aligned}
$$

$$
D = \begin{vmatrix}
a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n}\\
a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n}\\
a_{31} & a_{32} & a_{33} & \cdots & a_{3n}\\
\vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots\\
a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \cdots & a_{nn}
\end{vmatrix} \neq 0
$$

なら

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & & & & \mathrm{k}\downarrow & & \\
x_k = & \left| \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array}\right. & \begin{matrix}
a_{11} & a_{12} & \cdots & b_1 & \cdots & a_{1n}\\
a_{21} & a_{22} & \cdots & b_2 & \cdots & a_{2n}\\
a_{31} & a_{32} & \cdots & b_3 & \cdots & a_{3n}\\
\vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \cdots & \vdots\\
a_{n1} & a_{n2} & \cdots & b_n & \cdots & a_{nn}
\end{matrix} & \left| \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array}\right. & / \, D & &
\end{array}
$$

以上のことを利用して

$$
D = \begin{vmatrix} \cos\theta & -r\sin\theta \\ \sin\theta & r\cos\theta \end{vmatrix} = r\cos^2\theta + r\sin^2\theta = r
$$

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \begin{vmatrix} 1 & -r\sin\theta \\ 0 & r\cos\theta \end{vmatrix} / r = r\cos\ \theta / r = \cos\ \theta$$

$$\frac{\partial\ \theta}{\partial x} = \begin{vmatrix} \cos\theta & 1 \\ \sin\theta & 0 \end{vmatrix} / r = -\ \sin\ \theta / r = -\frac{\sin\theta}{r}$$

同様にして (1) 式と (2) 式をｙで微分して

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right) = 0 = \left(\frac{\partial\, r\cos\ \theta}{\partial r}\right)_{\theta} \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right) + \left(\frac{\partial\, r\cos\ \theta}{\partial\ \theta}\right)_{r} \left(\frac{\partial\ \theta}{\partial y}\right)$$

$$= \cos\theta \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right) - r\sin\theta \left(\frac{\partial\ \theta}{\partial y}\right)$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial y}\right) = 1 = \left(\frac{\partial\, r\sin\ \theta}{\partial r}\right)_{\theta} \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right) + \left(\frac{\partial\, r\sin\ \theta}{\partial\ \theta}\right)_{r} \left(\frac{\partial\ \theta}{\partial y}\right)$$

$$= \sin\theta \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right) + r\cos\theta \left(\frac{\partial\ \theta}{\partial y}\right)$$

係数の行列がｘの微分の時と同じであることに注意すると

$$\frac{\partial r}{\partial y} = \begin{vmatrix} 0 & -r\sin\theta \\ 1 & r\cos\theta \end{vmatrix} / r = r\sin\ \theta / r = \sin\ \theta$$

$$\frac{\partial\ \theta}{\partial y} = \begin{vmatrix} \cos\theta & 0 \\ \sin\theta & 1 \end{vmatrix} / r = \cos\ \theta / r = \frac{\cos\theta}{r}$$

まとめると

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial r}\cos\theta + \frac{\partial f}{\partial\ \theta}\frac{-\sin\theta}{r}, \qquad \frac{\partial}{\partial x} = \cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\ \theta}$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial r}\sin\theta + \frac{\partial f}{\partial\ \theta}\frac{\cos\theta}{r}, \qquad \frac{\partial}{\partial y} = \sin\theta\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\ \theta}$$

もう一度偏微分の連鎖規則を適応する

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}=\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial x}=\left(\frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial f}{\partial x}\right)\frac{\partial r}{\partial x}+\left(\frac{\partial}{\partial \theta}\frac{\partial f}{\partial x}\right)\frac{\partial \theta}{\partial x}$$

$$=\left(\frac{\partial^2 f}{\partial r^2}\cos\theta-\frac{\partial^2 f}{\partial r\partial \theta}\frac{\sin\theta}{r}-\frac{\partial f}{\partial \theta}\frac{-\sin\theta}{r^2}\right)\cos\theta$$

$$+\left(\frac{\partial^2 f}{\partial \theta\partial r}\cos\theta+\frac{\partial f}{\partial r}(-\sin\theta)-\frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2}\frac{\sin\theta}{r}-\frac{\partial f}{\partial \theta}\frac{\cos\theta}{r}\right)\frac{-\sin\theta}{r}$$

$$=\frac{\partial^2 f}{\partial r^2}\cos^2\theta-\frac{\partial^2 f}{\partial r\partial \theta}\frac{2\sin\theta\cos\theta}{r}+\frac{\partial f}{\partial \theta}\frac{2\sin\theta\cos\theta}{r^2}+\frac{\partial f}{\partial r}\frac{\sin^2\theta}{r}$$

$$+\frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2}\frac{\sin^2\theta}{r^2}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}=\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial f}{\partial y}=\left(\frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial f}{\partial y}\right)\frac{\partial r}{\partial y}+\left(\frac{\partial}{\partial \theta}\frac{\partial f}{\partial y}\right)\frac{\partial \theta}{\partial y}$$

$$=\left(\frac{\partial^2 f}{\partial r^2}\sin\theta+\frac{\partial^2 f}{\partial r\partial \theta}\frac{\cos\theta}{r}+\frac{\partial f}{\partial \theta}\frac{-\cos\theta}{r^2}\right)\sin\theta$$

$$+\left(\frac{\partial^2 f}{\partial \theta\partial r}\sin\theta+\frac{\partial f}{\partial r}\cos\theta+\frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2}\frac{\cos\theta}{r}+\frac{\partial f}{\partial \theta}\frac{-\sin\theta}{r}\right)\frac{\cos\theta}{r}$$

$$=\frac{\partial^2 f}{\partial r^2}\sin^2\theta+\frac{\partial^2 f}{\partial r\partial \theta}\frac{2\sin\theta\cos\theta}{r}-\frac{\partial f}{\partial \theta}\frac{2\sin\theta\cos\theta}{r^2}+\frac{\partial f}{\partial r}\frac{\cos^2\theta}{r}$$

$$+\frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2}\frac{\cos^2\theta}{r^2}$$

両成分を加える

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}=\frac{\partial^2 f}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial f}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2}$$

または

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}=\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$$