

## 剛体回転子 (Rigid Rotor) とエネルギー順位

飛行や回転によっても、また、外力がかかっても形が変わらない物体を「剛体」という。マクロな剛体は任意の方向に任意の速さで回転するが、ミクロな分子の回転は、一定の規則に従って特定の速さでしか起こらない。ここでは、2原子からなる直線分子の回転について考えてみよう。

図 1 (a) のように、質量  $m_1$ 、 $m_2$  の 2 原子からなり、結合距離が  $r$  である分子の回転エネルギーを古典的に考えてみよう。重心  $G$  から 2 つの原子までの距離は、各々  $r_1$ 、 $r_2$  である。この分子が角速度  $\omega$  で回転している場合、各々の原子の持つ運動エネルギーを足し合わせたものが分子全体の回転エネルギーであるから、

$$E = \frac{1}{2}m_1v_1^2 + \frac{1}{2}m_2v_2^2 = \frac{1}{2}m_1r_1^2\omega^2 + \frac{1}{2}m_2r_2^2\omega^2 = \frac{1}{2}(m_1r_1^2 + m_2r_2^2)\omega^2 \quad (\text{b.1})$$

ここで、

$$I = m_1r_1^2 + m_2r_2^2 = \mu r^2 \quad (\text{b.2})$$

は慣性モーメントと呼ばれる量で、古典的には  $I$  が小さいほど剛体は回転しやすい。上式後半では、換算質量  $\mu = m_1m_2/(m_1+m_2)$  を用いている。慣性モーメントを使うと、回転エネルギーは

$$E = \frac{1}{2}I\omega^2 \quad (\text{b.3})$$

と表される。このエネルギーは、図 1 (b) に示すように、質量  $\mu$  の球が半径  $r$  の円周上を回転している場合の回転エネルギーと同じである。

さて、今度はシュレディンガーの方程式から出発して、量子力学的に分子の回転を考えてみよう。空間での回転の問題を扱うときには、直交座標  $(x, y, z)$  を用いて微分方程式を解くよりも、極座標  $(r, \theta, \phi)$  を用いる方が問題を簡単化できる。従って、極座標で表したシュレディンガーの方程式から出発する。極座標については付録の「基礎数学」を参照して欲しい。

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

(b.4)

図 1(b) のような円周上を回る粒子を考えると、 $\theta = \pi/2$  に固定されており、半径も  $r = a$  に固定されている。また、 $a$  の円周上では  $V = 0$  であるから、上記のシュレディンガー方程式は、 $r$  と  $\theta$  による微分の項が無くなって

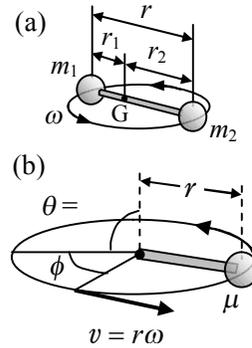


図 1 剛体回転子

$$\frac{1}{a^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} E \psi = 0 \quad (\text{b.5})$$

となる。「微分方程式」の項目で示したように、この微分方程式の解は

$$\psi = N \exp\left(\pm \frac{2\pi a \sqrt{2\mu E}}{h} i\phi\right) = N \exp(\pm \alpha i\phi) \quad (\text{b.6})$$

である。 $\exp(\pm \alpha i\phi)$  は円周上を進行する定在波を表し、+は $\phi$ の正方向、-は負方向に進んでいると考えればよい。この解は円周上にあるので、1価関数であるためには、

$$\psi(\phi+2\pi) = \psi(\phi) \quad (\text{b.7})$$

という境界条件を満たす必要がある。(2.32)式を代入すると、(2.33)式は

$$e^{2\pi i\alpha} = \cos(2\pi\alpha) + i \sin(2\pi\alpha) = 1 \quad (\text{b.8})$$

と書き直せて、この条件を満たすには

$$\alpha = \frac{2\pi a \sqrt{2\mu E}}{h} = n \quad (n=0,1,2,3,\dots) \quad (\text{b.9})$$

でなければならない。従って、回転のエネルギーとして

$$E = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 \mu a^2} = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 I} \quad n=0,1,2,3,\dots \quad (\text{b.10})$$

が求まる。1次元井戸や調和振動子の場合には $n=0$ に対応する波動関数がゼロとなるので無意味であり、 $n=1$ から始まったが、回転の場合には $n=0$ の波動関数は全周にわたって均一なプラスの値を持つ関数であり意味を持つので、量子数は $n=0$ から始まる。

これまででは平面内の回転を扱ってきたが、3次元空間での回転を同じように解くと

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} n(n+1) \quad (\text{b.11})$$

が得られる。この式は、量子数 $n$ の関数として2原子分子の回転エネルギーを表す重要な式である。調和振動子のエネルギーの準位が等間隔であったのに対して、回転のエネルギーの準位は(1次元の井戸の場合と同じく)量子数の2次に比例して増えるので、エネルギーが高くなるほどその間隔が開いてくる。

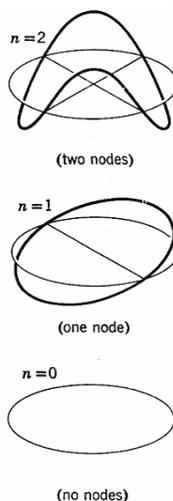


図2 2次元の  
回転波動関数