§24 分子の振動

ここでは、外力のない n 原子分子の振動について考える。
n 原子分子の運動は、一般に $3n$ コの自由度がある。しかし、運動量保存によって自由度を

$$3n = \underbrace{3n-3}_{\text{のこりの自由度}} + \underbrace{3}_{\text{並進の自由度}} \quad \cdots ①$$

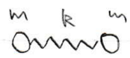
に分けて、それぞれ独立して論じることができる。
同様にして、角運動量保存則を用いて回転の自由度も切り分けて考えたくなるかもしれない。しかし、のちに詳しく考察するように、回転の自由度は、並進と同じように切り分けて独立して論じることはできない。ところが、のちに分かるように微小振動の場合に限れば、これらは独立して考えることができて、

$$3n+3 = \underbrace{3n-3-m}_{\text{のこりの自由度}} + \underbrace{m}_{\text{回転の自由度}} \quad \cdots ②$$

と分けて論じることができる。なお、一般には $m=3$ だが、線型の原子の場合には $m=2$ である（その直線に沿った回転はイミを持たないので）。

例1　1原子のとき、自由度は3だが、その3つの自由度はすべて運動量保存①により束縛される。1原子のまわりの回転というのはイミをもたないので、②は意味をもたない。
（これはあるイミ当たり前のことである）

例2　同種2原子分子の場合は自由度は6で、



イメージ図

$$6 = \underbrace{3}_{\text{並進の自由度}} + \underbrace{2}_{\text{回転の自由度}} + \underbrace{1}_{\text{振動の自由度}}$$

と分けることができ、これら3つは微小振動のとき完全に分けて考えることができる。

並進運動

分子 i のつり合い点の位置を $\mathbf{r}_{i0}$、つり合い点からのずれを $\mathbf{u}_i$ とすると、位置ベクトル $\mathbf{r}_i$ は

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_{i0} + \mathbf{u}_i \quad \cdots ③$$

とかける。

これより，全運動量は

$$\mathbb{P} = \sum_i m_i \dot{\mathbb{r}}_i = \sum_i m_i \dot{\mathbb{r}}_{i0} + \sum_i m_i \dot{\mathbb{u}}_{i0}$$

となる．運動量は必ず保存するので，すべての原子がつり合い点にいたとしても（すなわち，全$\mathbb{u}_{i0}=0$だとしても）$\mathbb{P}$は不変である．以上から

$$\sum_i m_i \dot{\mathbb{r}}_i = \sum_i m_i \dot{\mathbb{r}}_{i0}$$

$$\therefore \sum_i m_i \dot{\mathbb{u}}_{i0} = 0 \qquad \cdots ④$$

である．③が自由度を3つ減らすための条件である．

<u>回転運動</u>

角運動量$\mathbb{M}$は

$$\mathbb{M} = \sum_i \mathbb{r}_i \times (m_i \dot{\mathbb{r}}_i)$$

である．ここで，③を代入して$\mathbb{u}_i$の2次の項を十分小さいものとして無視すると，

$$\mathbb{M} = \sum_i \mathbb{r}_{0i} \times \dot{\mathbb{r}}_{0i} m_i + \frac{d}{dt}\left(\sum_i m_i \mathbb{r}_{0i} \times \mathbb{u}_i\right) \qquad \cdots ⑤$$

となる．

今回は角運動量を消して考えたいので，分子のつりあい点たちに固定された座標で考える．このとき，⑤は右辺第一項は$\dot{\mathbb{r}}_{0i}=0$より0になるので，$\mathbb{M}=0$のための条件は

$$\sum_i m_i \mathbb{r}_{0i} \times \mathbb{u}_i = (一定)$$

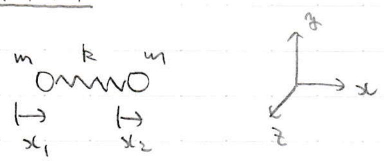
となる．これは分子に固定された座標からみた角運動量なので，これも0にできる．

以上より，

$$\sum_i m_i \mathbb{r}_{0i} \times \mathbb{u}_i = 0 \qquad \cdots ⑥$$

実際の問題をとくためには，④，⑥を考えればよい．そうすれば，振動の自由度だけを考えることができる．

同種2原子分子



(つりあいからのずれ)

○ まず, x方向について考える.

※ ニュートン力学を用いると, 角振動数ωはすぐに求めることができる.
エネルギー保存は,

$$E = \frac{1}{2}\frac{mm}{m+m}|x_1 - x_2|^2 + \frac{1}{2}k|x_1 - x_2|^2$$

$$= \frac{1}{2}\left(\frac{m}{2}\right)|x_1 - x_2|^2 + \frac{1}{2}k|x_1 - x_2|^2$$

なので, これより

$$\omega = \sqrt{\frac{2k}{m}}$$

と一瞬で求まる. なお, ここで出てきた $x_1 - x_2$ が1つの基準座標であることは, すぐに分かるだろう.

ラグランジアンは

$$L = \frac{1}{2}m\dot{x}_1^2 + \frac{1}{2}m\dot{x}_2^2 - \frac{1}{2}k(x_1 - x_2)^2 \quad \cdots ⑦$$

これより $x_1 = A_1 e^{i\omega t}$, $x_2 = A_2 e^{i\omega t}$ として

$$\begin{pmatrix} k - m\omega^2 & -k \\ -k & k - m\omega^2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = 0$$

$$\therefore\ (k - m\omega^2)^2 = k^2 \qquad \therefore\ \omega = 0,\ \sqrt{\frac{2m}{k}}$$

$$\omega = 0 \text{ のとき } \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}, \quad \omega = \sqrt{\frac{2m}{k}} \text{ のとき } \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

これより

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Theta_1 + \Theta_2),\quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Theta_1 - \Theta_2),\quad \Theta_1 = (\text{一定}),\quad \Theta_2 = Ce^{i\omega t}$$

となる.

$\omega=0$ の解が出てきたのは病的に思われるかもしれないが、そうではない。

その理由は、第一に、この問題の振動の自由度は実質的に1つしかないからである。第二に もしラグランジアン ⑦ の x_1, x_2 を つり合いからのずれではなく慣性系でみた座標であるとした場合（ラグランジアンの表式が同じであることは前節でふれた），

Θ_1 がみたす式は

$$\ddot{\Theta}_1 + \omega^2 m \Theta_1 = 0 \quad かつ \quad \omega = 0$$

$$\therefore \ddot{\Theta}_1 = 0$$

となり、Θ_1 は重心の動きを表すからである。

とはいえ、振動についてのみ知りたい場合、Θ_1 が出てくるのは厄介でしかない。そこで、④より

$$m x_1 + m x_2 = 0 \qquad \therefore \underbrace{(x_1 + x_2)}_{} = 0$$

（※ これは Θ_1 にほかならない）

として ⑦ に代入する。するとラグランジアンは

$$L = m\dot{x}_1^2 - 2k x_1^2$$

となる。よって、x_1 の振動の角振動数は $\omega = \sqrt{\frac{2k}{m}}$ となり、

$$x_1 = -x_2 = A\sin(\omega t + \delta) \qquad (A, \delta \in \mathbb{R} \text{ は定数})$$

となる。

◦ y, z 方向については、明らかに独立して考えることができる。その上、考えてもイミがないことが、次のようにして分かる。つり合い点からの変位を y_1, y_2 とすると ⑪, ⑩ より

$$m y_1 + m y_2 = 0$$
$$m y_1 = m y_2$$

となる。これより

$$y_1 = y_2 = 0$$

しかない。これは z 方向について考えても同じである。