構造物理化学I　　2022-01-18　

S0946

Chap 5 調和振動子と剛体回転子

分光学モデル → 物質に光をあてて応答を観測する

光 → 波長に依存

吸収、反射、透過、化学反応、etc.

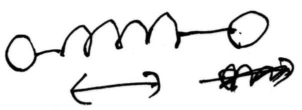
(電波〜赤外線〜可視光〜紫外〜X線)

図1.11 p30

$\boxed{\text{二原子分子}}$

・振動スペクトル

赤外線吸収



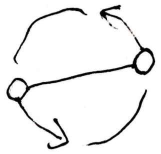
結合の強さ

分子構造

→ 調和振動子 { 古典的 / 量子力学的

・回転スペクトル

マイクロ波の吸収



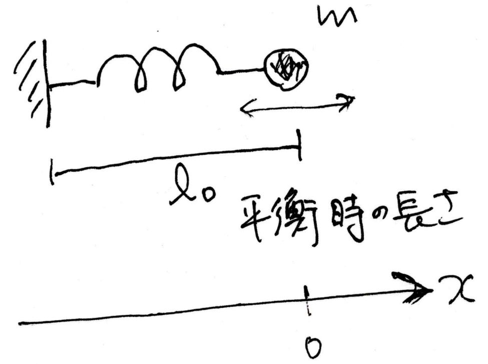
分子の慣性モーメント

質量、結合キョリ

→ 剛体回転子

調和振動子

・フックの法則



質点に作用する力

$$f = -k(l - l_0) = -kx$$

バネの長さ　　変位

バネの伸縮方向と力の方向は逆向き

古典的な系：ニュートンの運動方程式に従って運動する

$F = ma$

力＝質量×加速度

$$a = \frac{dv}{dt}$$

$$v = \frac{dx}{dt}$$

$$m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} = -kx$$

$$\frac{d^2x(t)}{dt^2} = -\frac{k}{m}x(t)$$

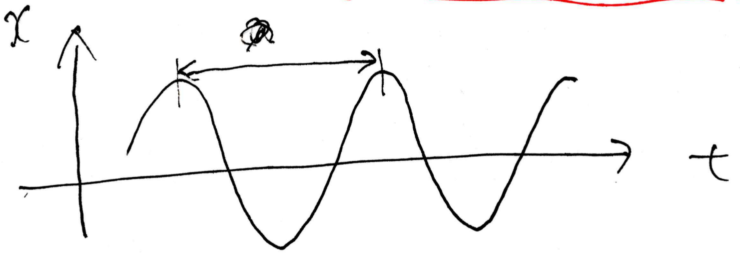
解く過程は省略

一般解は

$$x(t) = C_1 \sin\omega t + C_2 \cos\omega t \quad (5.4)$$

$$\omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} \quad (>0)$$

角振動数
角周波数



$2\pi\nu = \omega$

振動数、周波数

初期条件

$t=0$ のとき　変位 $x(0) = A$ とする。

Aの位置で静止している

$$\left.\frac{dx}{dt}\right|_{t=0} = 0$$

(5.4) に入れて.

$$x(0) = C_1 \underbrace{\sin\omega\cdot 0}_{\hookrightarrow \text{zero}} + C_2\cdot \underbrace{\cos\omega\cdot 0}_{\hookrightarrow 1} = C_2 = A$$

(5.4) を微分

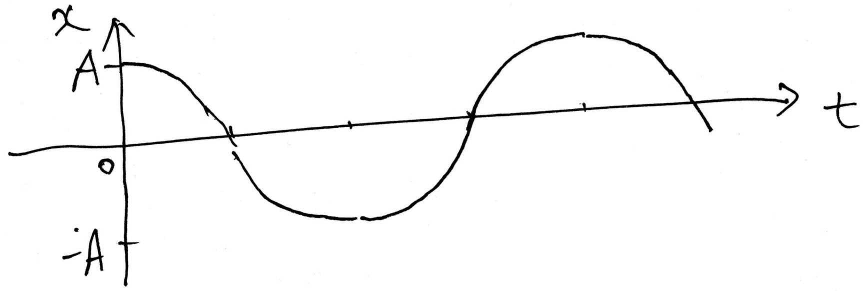
$$\frac{dx}{dt} = C_1\omega\cos\omega t - C_2\omega\sin\omega t$$

$$\left.\frac{dx}{dt}\right|_{t=0} = C_1\omega \underbrace{\cos\omega\cdot 0}_{\hookrightarrow 1} - C_2\omega \underbrace{\sin\omega\cdot 0}_{\hookrightarrow \text{zero}} = C_1\omega = 0$$

$\therefore C_1 = 0,\ C_2 = A$

求める解は

$$x(t) = A\cos\omega t \quad (5.7)$$



全エネルギー = 運動エネルギー + ~~位置~~エネルギー (ポテンシャル)

・ポテンシャルエネルギー : $V(x)$

$$f(x) = -\frac{dV(x)}{dx}$$ 力は、ポテンシャルの微分に負号

$\quad = -kx$

$$\hookrightarrow V(x) = -\int f(x)\,dx = \int kx\,dx = \frac{1}{2}kx^2 + \text{const.}$$

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2$$

ポテンシャルエネルギーは差に意味がある.
const. は原点を与えるだけ
↪ zero としても一般性を失わない.

・運動エネルギー：K

$$K = \frac{1}{2} \cdot m \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 .$$

$x(t) = A\cos\omega t \quad (5.7)$

$\frac{dx}{dt} = -\omega A \sin\omega t$

$$= \frac{1}{2} \cdot m \cdot (-\omega A \sin\omega t)^2$$

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

全エネルギー：E

$$E = K + V$$

$$= \frac{1}{2} m\omega^2 A^2 \sin^2\omega t + \frac{1}{2} k x^2$$

↑(5.7)を入れる

$$= \frac{1}{2} m \omega^2 A^2 \sin^2\omega t + \frac{1}{2} k A^2 \cos^2\omega t$$

$\left[\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \text{ だったので } \omega^2 = \frac{k}{m} \right]$

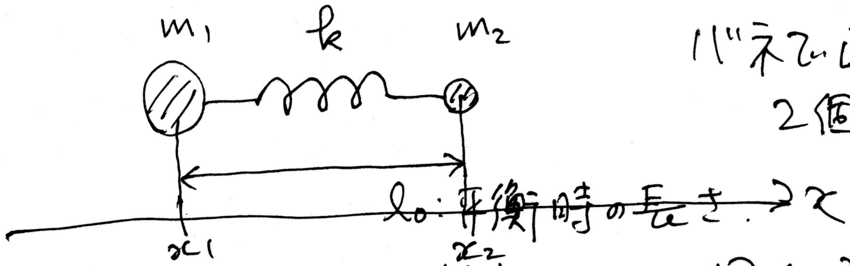
$$= \frac{1}{2} \cancel{m} \cdot \frac{k}{\cancel{m}} A^2 \sin^2\omega t + \frac{1}{2} k A^2 \cos^2\omega t$$

$$= \frac{1}{2} k A^2 \underbrace{(\sin^2\omega t + \cos^2\omega t)}_{\hookrightarrow 1} = \frac{1}{2} k A^2$$

・全エネルギーは一定である…力学的エネルギーの保存

・全エネルギーは振幅の二乗 A^2 に比例している.

二原子分子



バネで連結された
2個の質点の運動

古典力学では、各質点について運動方程式を作る。

1について。 $$m_1 \cdot \frac{d^2 x_1}{dt^2} = k\{(x_2 - x_1) - l_0\} \quad (5.16)$$

2について。 $$m_2 \cdot \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -k\{(x_2 - x_1) - l_0\} \quad (5.17)$$

m_1に作用する力とm_2に作用する力は、同じ大きさで逆向き。
‖
作用・反作用の法則

(5.16)と(5.17)を連立させて
解く

2式を辺々加えて

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

ここで質量中心座標を導入する(変数変換する)

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

(5.18)に代入する

$$M \frac{d^2}{dt^2} X = 0$$ → 重心は静止または等速直線運動している

⇨ 2原子分子の振動運動は、m_1とm_2の相対きょりのみに依存している

↳ 相対座標 $x = (x_2 - x_1) - l_0$

(5.16) と (5.17) から、それぞれ

$$\begin{cases} \dfrac{d^2x_1}{dt^2} = +\dfrac{k}{m_1}(x_2-x_1-l_0) \\[2ex] \dfrac{d^2x_2}{dt^2} = -\dfrac{k}{m_2}(x_2-x_1-l_0) \end{cases}$$

辺々差をとり

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

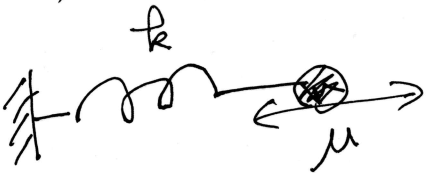
$$\boxed{\frac{d^2}{dt^2}x = -\frac{k}{\mu}x \qquad (5.22')}$$

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

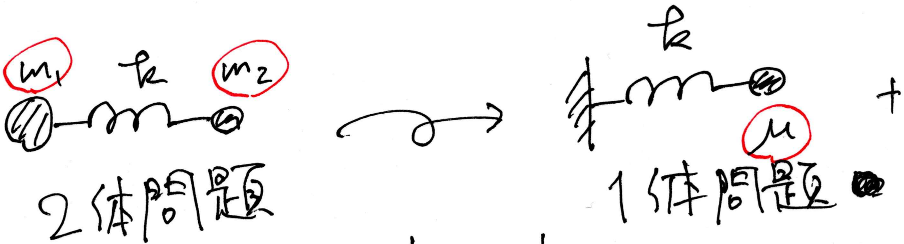
換算質量

注 $$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{d^2}{dt^2}(x_2-x_1-\underbrace{l_0}) = \frac{d^2}{dt^2}(x_2-x_1) = \frac{d^2}{dt^2}(x+\underbrace{l_0}_{\text{定数}})$$

(5.22) 式は、



の伸縮振動をあらわしている。



+ 重心の運動

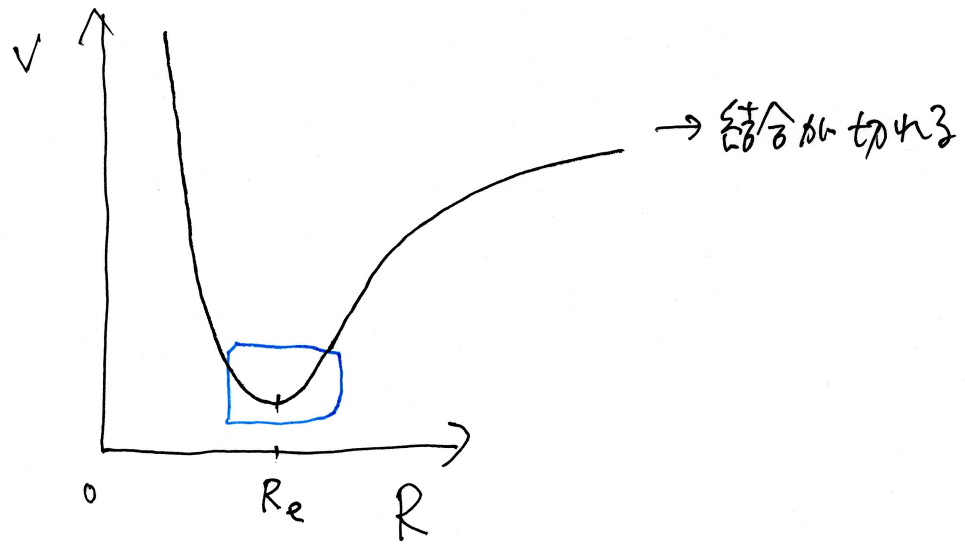
$$\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2} = \frac{1}{\mu}$$

換算質量

・核間ポテンシャルの極小近傍

↓

調和振動子に近似できる.



V(R)をテーラー展開する

(5.23)

第一項 … 定数 → ゼロ

二 … R_eで力が働かない → ゼロ

三 … フックのポテンシャル

四 × 省略する近似