10-2-a 1202483 渡辺謙仁

重心運動のHamiltonianは、

$$H_C = \frac{P^2}{2M}$$

回転運動のHamiltonianは、極座標表示を用いて相対座標を使って表す。

重心から質量m_1, m_2の原子1,2迄の距離をa_1, a_2とすると、

原子1,2の座標$(x_1, y_1, z_1), (x_2, y_2, z_2)$は、

$$x_1 = a_1 \sin\theta \cos\phi, \qquad y_1 = a_1 \sin\theta \sin\phi,$$

$$z_1 = a_1 \cos\theta$$

$$x_2 = -a_2 \sin\theta \cos\phi, \qquad y_2 = -a_2 \sin\theta \sin\phi,$$

$$z_2 = -a_2 \cos\theta$$

原子1の速度は、

$$\dot{x}_1 = a_1 \cos\theta \cos\phi \cdot \dot{\theta} - a_1 \sin\theta \sin\phi \cdot \dot{\phi}$$

$$\dot{y}_1 = a_1 \cos\theta \sin\phi \cdot \dot{\theta} + a_1 \sin\theta \cos\phi \cdot \dot{\phi}$$

$$\dot{z}_1 = -a_1 \sin\theta \cdot \dot{\theta}$$

従って、原子1の運動エネルギーは、

$$K_1 = \frac{1}{2} m_1 \left(\dot{x}_1{}^2 + \dot{y}_1{}^2 + \dot{z}_1{}^2 \right)$$

$$= \frac{1}{2} m_1 a_1{}^2 \left(\dot{\theta}^2 + \sin^2\theta \cdot \dot{\phi}^2 \right)$$

原子2の運動エネルギーも同様に計算

できるので、分子回転の運動エネルギーは、

$$K = K_1 + K_2 = \frac{1}{2} I \left(\dot{\theta}^2 + \sin^2\theta \cdot \dot{\phi}^2 \right)$$

よって、座標に共役な運動量は、

$$p_\theta = \frac{\partial K}{\partial \dot{\theta}} = I\dot{\theta}, \quad p_\phi = \frac{\partial K}{\partial \dot{\phi}} = I \sin^2\theta \cdot \dot{\phi}$$

なので、回転運動のHamiltonianは、

$$H_R = \frac{{p_\theta}^2}{2I} + \frac{{p_\phi}^2}{2I\sin^2\theta}$$

二重極子を棒の両端に$\pm q$の電荷をつけたものと見做す。電位を$\Phi(\mathbf{r})$、重心の位置ベクトルを$\mathbf{r}_0$、原子1,2の位置ベクトルを$\mathbf{r}_0+\mathbf{a}_1, \mathbf{r}_0+\mathbf{a}_2$とすれば、静電エネルギーは、

$$\begin{aligned} U &= q\Phi(\mathbf{r}_0+\mathbf{a}_1) - q\Phi(\mathbf{r}_0+\mathbf{a}_2) \\ &\cong q\{\nabla\Phi(\mathbf{r})\}_0 \cdot (\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2) \\ &\qquad\qquad (\because |\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2|\text{が微小量}) \\ &= -\mathbf{p}_e \cdot \mathbf{E} \\ &= -p_e E\cos\theta \end{aligned}$$

よって、求めるHamiltonianは、

$$H = \frac{P^2}{2M} + \frac{{p_\theta}^2}{2I} + \frac{{p_\phi}^2}{2I\sin^2\theta} - p_e E\cos\theta$$