

3.A 補足 - 回転量子化と回転準位の多重度

- ・ 回転運動の量子化に関しては、Atkins 12 章 – 回転運動 (邦訳第 6 版では p. 353–, 第 4 版では p. 482–) を参照せよ。
- ・ 紛らわしいことであるが、講義中で「二次元回転子」と呼ぶ、直線分子の回転運動は、Atkins 12 章では「三次元の回転」に相当することに注意せよ。

[多重度]

- ・ 回転運動の量子力学解に不慣れな場合は、その波動関数が水素原子の「軌道」と類似であることに気づくと、理解しやすいかもしれない。
- ・ 水素原子の $1s$ 軌道 (方位量子数 $l=0$) は縮退していないが、 $2p$ 軌道 ($l=1$) は 3 重に縮退している。このことは「電子の入れ物」が $2p_x, 2p_y, 2p_z$ の 3 通りあると解釈される。一般に方位量子数 l の軌道は $2l+1$ 重に縮退している。[例えば d 軌道 ($l=2$) は 5 重縮退]
- ・ 直線分子の回転運動の量子力学解は、水素原子軌道と似ている。回転波動関数は球面調和関数である。水素原子の波動関数 (軌道) の角度方向の分布も球面調和関数であるが、動径方向にも分布を持つ点で、回転波動関数とは異なる。
- ・ 回転量子数 $J=0$ の波動関数は図 3.a2 の s 軌道と同じ「形」をしており、 $J=1, 2$ の波動関数は、それぞれ p, d 軌道と同じである。(異なる記号が使われるが回転運動の J も、水素原子軌道の l も角運動量の量子数である)
- ・ 回転量子数 J の状態が $2J+1$ 重に縮退していることは、水素原子の p, d 軌道が 3, 5 重に縮退していることと全く同様で、異なる波動関数の状態が同じエネルギーを持つことに相当する。

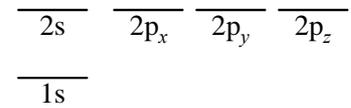


図 3.a1 水素原子軌道
エネルギー

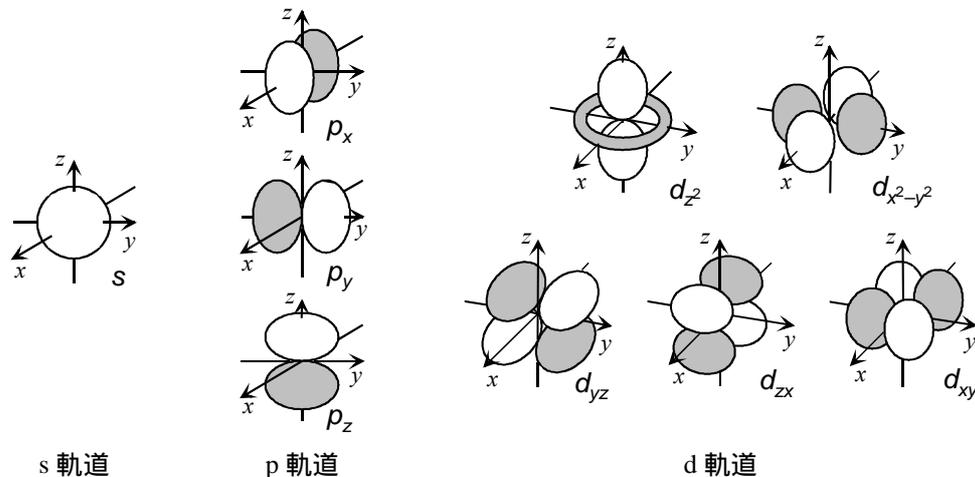


図 3.a2 水素原子軌道の形

3.B 補足 - 回転波動関数と選択則

図 3.4, 3.8: 回転波動関数 (回転角 θ の関数) の極性を示したもの,

$\text{Re}(\psi)$ は波動関数の実数部

(詳細は「Atkins 物理化学」12 章 12.6, 12.7 節を参照)

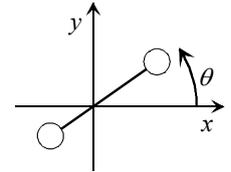


図 3.b1 回転座標 θ

[一次元回転子の波動関数]

ここでは簡単のために、平面内 (二次元空間) に束縛された一次元回転子の波動関数を使って説明する。(選択則の結果は二次元回転子でも同じ)

$$\begin{aligned} \psi_J(\theta) &= (2\pi)^{-1/2} e^{iJ\theta} \\ &= (2\pi)^{-1/2} (\cos J\theta + i \sin J\theta) \end{aligned} \quad (3.b1)$$

→ 図 3.b2: ($J=0, 1, 2$ の場合)

[双極子モーメントの x 軸 (y 軸) への射影成分]

$$\begin{aligned} \mu_x &= \mu \cos \theta \\ \mu_y &= \mu \sin \theta \end{aligned} \quad (3.b2)$$

→ 図 3.b3

[遷移双極子モーメントと純回転遷移選択則]

図 3.b4: $\int \psi_1^* \mu \psi_0 d\tau \neq 0$

図 3.b5: $\int \psi_2^* \mu \psi_0 d\tau = 0$

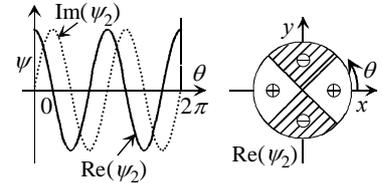
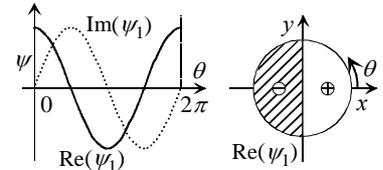
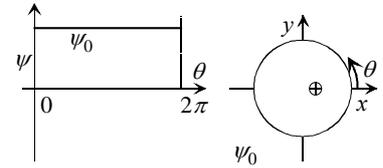


図 3.b2 回転波動関数 (一次元回転子)

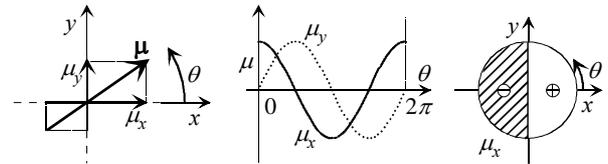


図 3.b3 双極子モーメントの x 軸 (y 軸) への射影成分

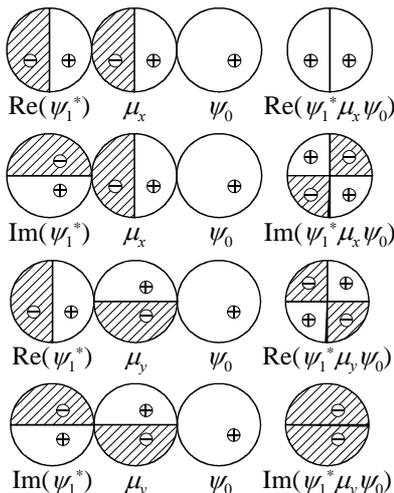


図 3.b4 $J=1 \leftrightarrow 0$ 純回転遷移

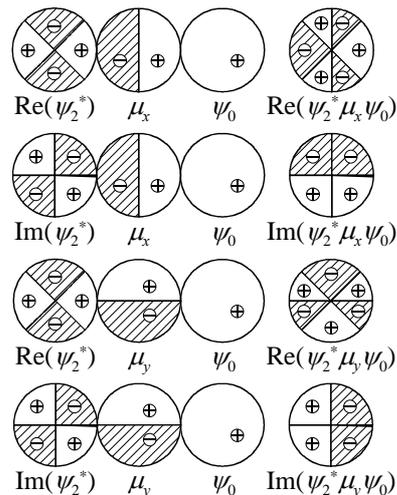


図 3.b5 $J=2 \leftrightarrow 0$ 純回転遷移

[散乱モーメントと回転ラマン散乱選択則]

図 3.b6: $\int \psi_1^* \Delta \alpha \psi_0 d\tau = 0$

図 3.b7: $\int \psi_2^* \Delta \alpha \psi_0 d\tau \neq 0$

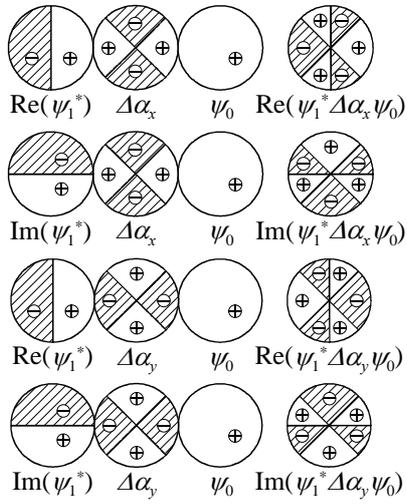


図 3.b6 $J = 1 \leftrightarrow 0$ 回転ラマン

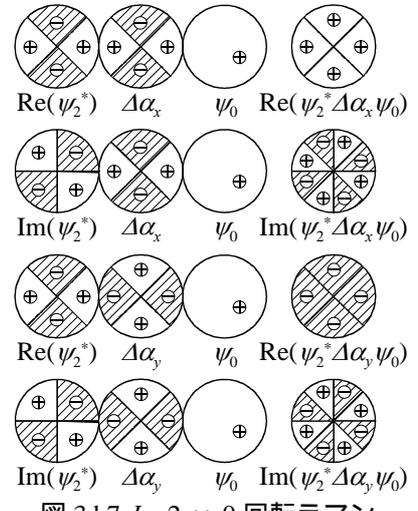


図 3.b7 $J = 2 \leftrightarrow 0$ 回転ラマン