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,
Re(ψ) 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)

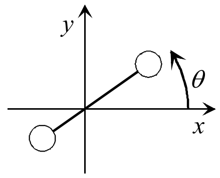

図 3.b1 回転座標 θ

[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)

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

→ 図 3.b2 : (J = 0, 1, 2 の場合)

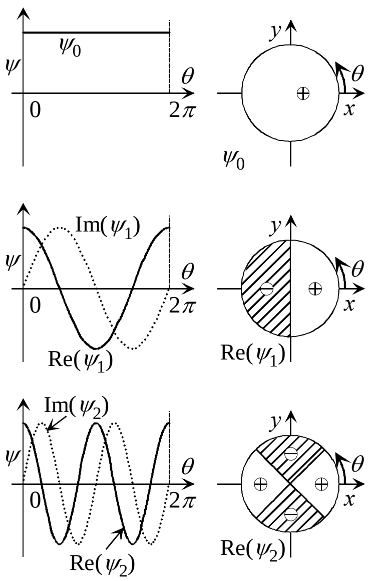

図 3.b2 回転波動関数 (一次元回転子)

[双極子モーメントの x 軸 (y 軸) への射影成分]

$$\mu_x = \mu\cos\theta$$
$$\mu_y = \mu\sin\theta \qquad (3.b2)$$

→ 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 : $\int \psi_2^* \mu \psi_0 d\tau = 0$

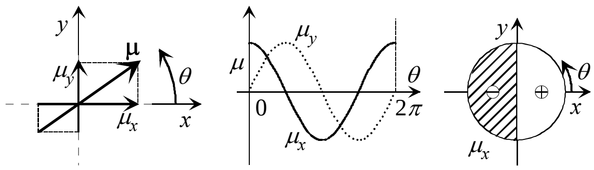

図 3.b3 双極子モーメントの x 軸 (y 軸) への射影成分

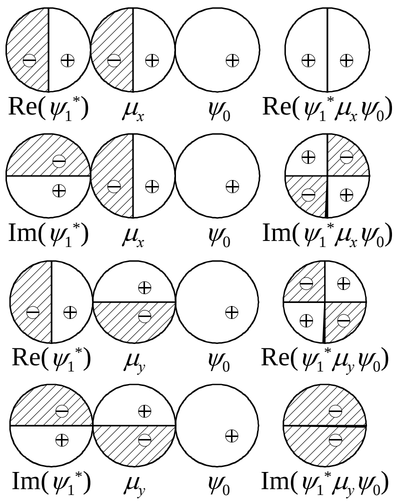

図 3.b4 $J = 1 \leftrightarrow 0$ 純回転遷移

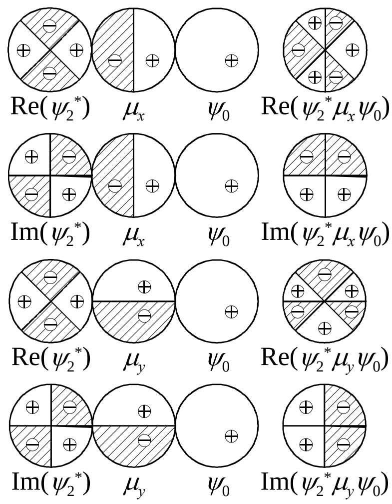

図 3.b5 $J = 2 \leftrightarrow 0$ 純回転遷移

[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 : $\int \psi_2^* \Delta\alpha \psi_0 d\tau \neq 0$

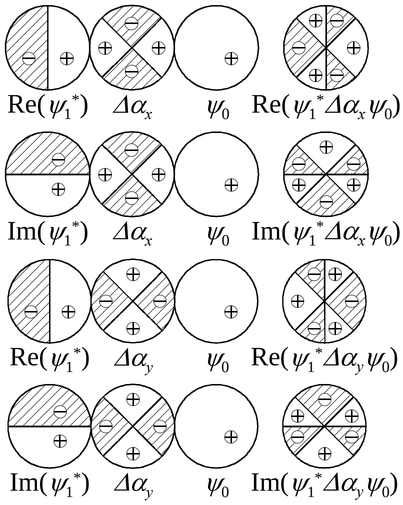

図 3.b6 $J = 1 \leftrightarrow 0$ 回転ラマン

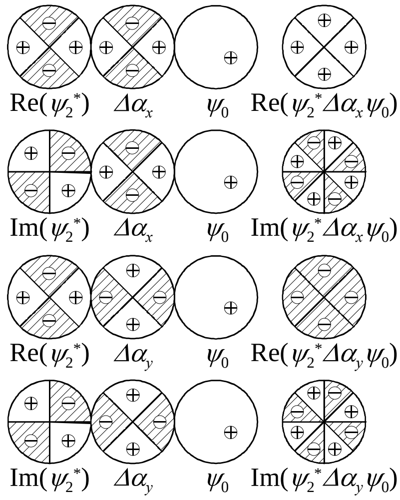

図 3.b7 $J = 2 \leftrightarrow 0$ 回転ラマン