

# マイクロ波分光法

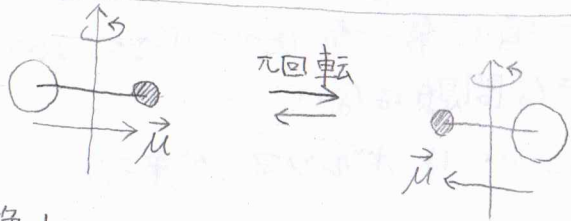
## ☆ 純回転遷移の選択律

NF<sub>3</sub> や HCl など小さな分子の回転定数  $\tilde{B}$  は、  
0.1 ~ 10 cm<sup>-1</sup> の値をとる

マイクロ波の吸収や放出を調べる。

## 選択概律

マイクロ波分光法で純回転遷移を観測するには、分子が永久双極子モーメントをもっていなければならない。



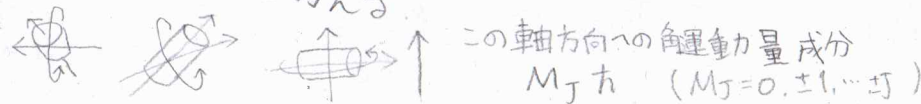
静止している観測者からは、回転している分子は振動しているように見える。

分子に極性がないとき、回転によって電場と磁場に揺らぎが生じないため、不活性となる。

## 個別選択律

$\Delta J = \pm 1$ ,  $\Delta M_J = 0, \pm 1$  を満たさない遷移では、回転準位間の遷移双極子モーメントが消失する。

回転軸、分子の主軸のほかに、実験室内で固定された軸を考える



全波動関数  $\Psi_{total} = \Psi_{c.m.} \Psi_e \Psi_v Y_{J, M_J}(\theta, \phi)$  と書く

$\Psi_{c.m.}$ : 質量中心の運動,  $\Psi_e$ : 電子

$\Psi_v$ : 振動,  $Y_{J, M_J}(\theta, \phi)$ : 回転球面調和関数

状態  $i \rightarrow f$  の遷移双極子モーメント  $\mu_{fi}$

$$\mu_{fi} = \int \Psi_{ef}^* \Psi_{vf}^* Y_{Jf, M_{Jf}}^* \hat{\mu} \Psi_{ei} \Psi_{vi} Y_{Ji, M_{Ji}} d\tau$$

純回転遷移では、 $\epsilon_f = \epsilon_i, v_f = v_i$

状態  $i$  の永久双極子モーメント  $\mu_i$

$$\mu_i = \int \Psi_{ei}^* \Psi_{vi}^* \hat{\mu} \Psi_{ei} \Psi_{vi} d\tau$$

$$\mu_{fi} = \int Y_{Jf, M_{Jf}}^* \mu_i Y_{Ji, M_{Ji}} d\tau$$

$\mu_i = 0$  のとき、 $\mu_{fi} = 0$  となる  $\rightarrow$  禁制

双極子モーメント  $\mu_x$  について

$\mu_{x,x} = \mu_0 \sin\theta \cos\phi$ ,  $\mu_{x,y} = \mu_0 \sin\theta \sin\phi$ ,  $\mu_{x,z} = \mu_0 \cos\theta$  とすると、

$$\begin{cases} Y_{1,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \\ Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta (\cos\phi \pm i \sin\phi) \end{cases}$$

$$\cos\theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,0}$$

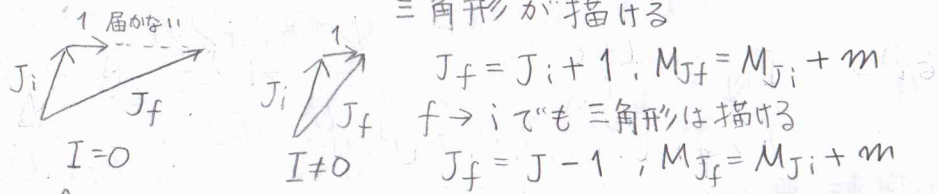
$$\sin\theta \sin\phi = -\sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_{1,+1} + Y_{1,-1})$$

$$\sin\theta \cos\phi = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} i (Y_{1,+1} - Y_{1,-1})$$

$$I = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{J_f, M_{J_f}}^* Y_{1, m} Y_{J_i, M_{J_i}} \sin\theta d\theta d\phi$$

$m=0, \pm 1$  のいずれかでの値をもつとき、許容

角運動量保存則  $\Rightarrow$  三辺の長さが  $(J_i, J_f, 1)$  の三角形が描ける



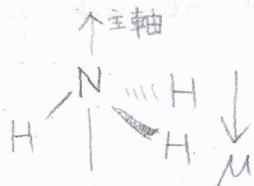
$\Delta J = \pm 1$  かつ  $\Delta M_J = 0, \pm 1$  を満たす遷移が許容される ( $\Delta J = +1$  は吸収,  $\Delta J = -1$  は放出)

光子の進行方向に対して可能なすべての配向について

$$(\text{遷移強度}) \propto |M_{J+1, J}|^2 = \left(\frac{J+1}{2J+1}\right) M_0^2$$

大きな極性をもつ分子は、はるかに強度の大きなスペクトル線を与える。

対称回転子



分子の主軸と永久双極子モーメントは平行  
主軸まわりの回転の状態を電磁波で  
変えることはできない

$$\Delta k = 0$$

☆ スペクトルの形

HCl, OCS, NH<sub>3</sub> などの場合

$$\text{吸収波数 } \tilde{\nu}(J+1 \leftarrow J) = \tilde{F}(J+1) - \tilde{F}(J) = 2\tilde{B}(J+1)$$

遠心ひずみ

厳密には回転子は剛体ではなく、遠心力による分子の変形が起こる

$$\tilde{F}(J) = \tilde{B}J(J+1) - \tilde{D}_J J^2(J+1)^2$$

$\tilde{D}_J$ : 遠心ひずみ定数

$$\tilde{D}_J = \frac{4\tilde{B}^3}{\tilde{\nu}^2}$$

$\tilde{\nu}$ : 結合の振動波数

遠心ひずみも考慮すると、

$$\tilde{\nu}(J+1 \leftarrow J) = 2\tilde{B}(J+1) - 4\tilde{D}(J+1)^3$$

一般的に第二項は第一項に比べて小さく、Jが小さいときには無視しても大きな問題はない。

吸収の強度については、ボルツマン分布より

$$\frac{N_J}{N_0} = g_J \exp\left(-\frac{E_J}{k_B T}\right)$$

$$\approx (2J+1) \exp\left[-\frac{h^2 J(J+1)}{2I k_B T}\right] \text{ 極大値をもつ}$$

回転スペクトルの概形



ピーク間隔  $2\tilde{B}$

Jが大きくなると、Iが大きくなり  
ピーク間隔は小さくなる

単一のIしか得られないため、同位体置換体と比較する

直線型回転子の最大占有数の回転状態

$$J_{\max} \approx \sqrt{\frac{k_B T}{2hc\tilde{B}}} - \frac{1}{2}$$

ピークの強度は占有数差で決まるため、強度が最大となるJとJ<sub>max</sub>が一致するとは限らない