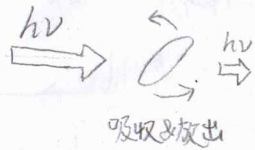


# 回転ラマン分光法

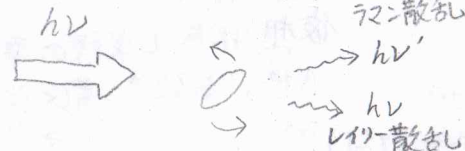
## ★ ラマン散乱

光の吸収

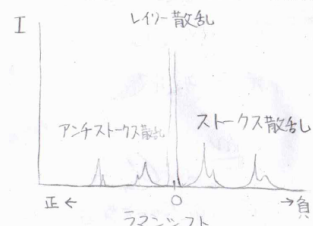
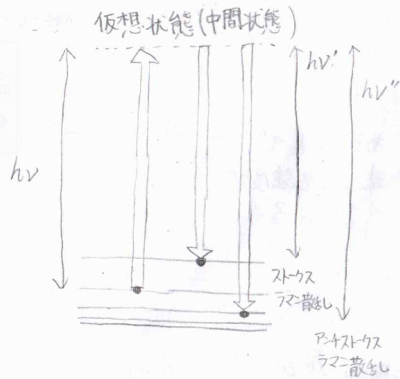


ある波長で  
透過光強度が  
小さくなる

ラマン散乱



散乱時に状態の  
遷移が起こること  
で入射光と波長の異なる  
散乱光が観測される



機構が異なるため、純回転遷移とは  
選択律が異なる。  
仮想状態と実際の電子状態が  
近傍にあるとき、著しく強度が大きくなる  
→ 共鳴ラマン散乱

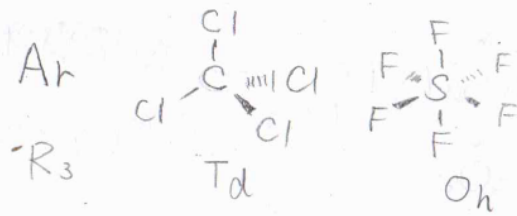
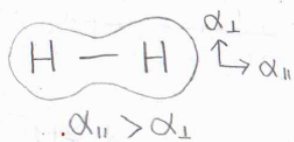
## ★ 回転ラマン分光法の選択律

選択根拠

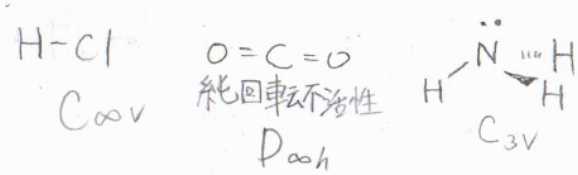
分子は異方的に分極されなければならない

誘起双極子モーメント  $\mu$

$\mu = \alpha E$        $\alpha$ : 分極率  
                          $E$ : 電場



$\alpha$ が角度依存性を  
持たない  
→ 回転ラマン不活性



$E$ の方向によって  
 $\alpha$ の値が異なる  
→ 回転ラマン活性

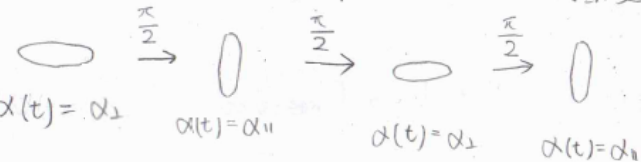
個別選択律

直線型回転子:  $\Delta J = 0, \pm 2$   
対称回転子:  $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \Delta k = 0$

二原子分子に電磁波照射、振幅  $E_0$ , 角振動数  $\omega$ ;  
誘起双極子モーメントの大きさは  $M_{ind}$

$M_{ind} = |\alpha E| = \alpha E_0 \cos(\omega t)$

$\alpha_{||} \neq \alpha_{\perp}$  のとき、分子の回転により  $\alpha$  が時間変化する



$\alpha(t) = \alpha_0 + \Delta\alpha \cos(2\omega_R t)$ ,  $\Delta\alpha = \frac{\alpha_{||} - \alpha_{\perp}}{2}$

$M_{ind} = [\alpha_0 + \Delta\alpha \cos(2\omega_R t)] E_0 \cos(\omega t)$   
 $= \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \Delta\alpha E_0 \cos(2\omega_R t) \cos(\omega t)$

$= \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \Delta\alpha E_0 \left\{ \begin{array}{l} \text{アンチストークスラマン散乱} \\ \text{レイリー散乱} \end{array} \right. \cos[(\omega_i + 2\omega_R)t] + \left. \begin{array}{l} \text{ストークスラマン散乱} \\ \end{array} \right\} \cos[(\omega_i - 2\omega_R)t]$

★ 回転ラマンスペクトル

直線型 回転子  $\Delta J = \pm 2$

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}(J+2 \leftarrow J) &= \tilde{\nu}_i - [\tilde{F}(J+2) - \tilde{F}(J)] \\ &= \tilde{\nu}_i - 2\tilde{B}(2J+3) \end{aligned}$$

$\tilde{\nu}_i$ : 入射光の波数

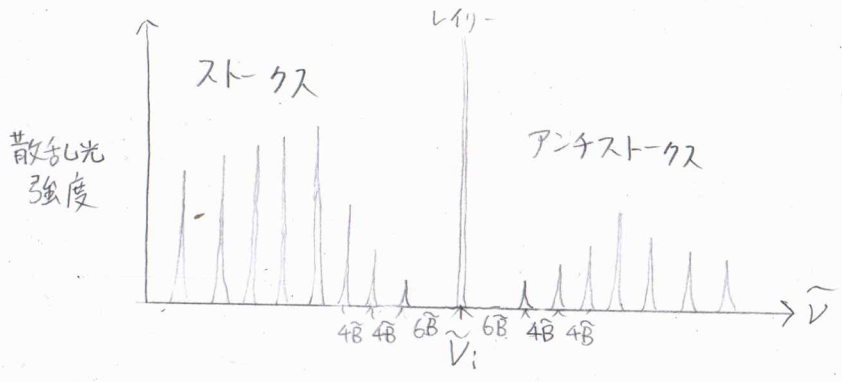
$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\nu}(J) &= \tilde{\nu}(J+3 \leftarrow J+1) - \tilde{\nu}(J+2 \leftarrow J) \\ &= -4\tilde{B} \end{aligned}$$

$$\tilde{\nu}(2 \leftarrow 0) - \tilde{\nu}_i = -6\tilde{B}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}(J-2 \leftarrow J) &= \tilde{\nu}_i + [\tilde{F}(J) - \tilde{F}(J-2)] \\ &= \tilde{\nu}_i + 2\tilde{B}(2J-1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\nu}(J) &= \tilde{\nu}(J-1 \leftarrow J+1) - \tilde{\nu}(J-2 \leftarrow J) \\ &= 4\tilde{B} \end{aligned}$$

$$\tilde{\nu}(0 \leftarrow 2) - \tilde{\nu}_i = 6\tilde{B}$$



★ 核統計

CO<sub>2</sub> の回転ラマンスペクトルでは、Jが奇数の線が見られない

パウリの原理

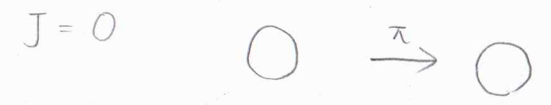
2つの等価な粒子の入れかえ

フェルミ粒子  $\rightarrow \Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$

ボース粒子  $\rightarrow \Psi(1,2) = \Psi(2,1)$

<sup>16</sup>O は核スピン 0 のボース粒子  $\rightarrow$  半回転して O が入れ替わっても、 $\Psi$  は同符号

球面調和関数  $Y_{J,m}(\theta, \phi)$



パウリの原理によって生じる回転状態の選択的な占有を核統計という。

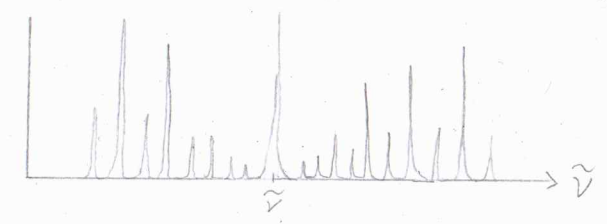
H<sub>2</sub> (核スピン 1/2) の場合

$$I_{total}=1 \begin{cases} \cdot \alpha(A)\alpha(B) \\ \cdot \beta(A)\beta(B) \\ \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(A)\beta(B) + \beta(A)\alpha(B)] \end{cases}$$

オルト水素  
Jは奇数  
実質的な零点エネルギーをもつ

$$I_{total}=0 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(A)\beta(B) - \beta(A)\alpha(B)]$$

パラ水素、Jは偶数



一般的に、核スピン  $I$  に対して

$J$  が奇数の場合の数

$J$  が偶数の場合の数

$$= \begin{cases} (I+1)/I & (I \text{ が半整数}) \\ I/(I+1) & (I \text{ が整数}) \end{cases}$$

特に、 $I=0$  のとき、この比は 0 となり

$J$  が奇数のスペクトル線は消失する。