

演習問題 2 のヒントと解説

問題 2.1

- 直線分子回転状態のボルツマン分布

$$f_J \propto (2J+1) \exp\left[-\frac{BJ(J+1)}{k_B T}\right]$$

は、多重度 $2J+1$ が J に比例し、ボルツマン因子が J に対してガウス関数的に減衰するため、右図のような関数になっています。回転線強度 $I_{P,R}(J)$ は、この分布に比例することから、次式が得られます。ここで α は比例定数です。

$$\ln \frac{I_{P,R}(J)}{2J+1} = \ln \alpha - \frac{BJ(J+1)}{k_B T}$$

従って、この式の左辺の値を、回転エネルギー $BJ(J+1)$ に対してプロットすれば、その傾き、 $-(1/k_B T)$ 、から温度が計算できます。

- 以下のような単位で k_B を表しておくと、計算が確実です。

$$k_B = 0.69503 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- 横軸に $J(J+1)$ を使うとプロットが容易になります。
- 結果は $R(J)$ から 250~270 K, $P(J)$ からは 310~330 K になります。

[より正確な温度を得るために ...]

- プロットの J の小さい方の 1~2 点は直線からずれ、P 枝と R 枝の解析で、温度が異なります。これは、ここでの単純化した解析が不十分なためです。
- 要因の一つは、吸収強度は上の状態の多重度にも依存するので、 $2J+1$ ではなく $J'+J+1$ に比例することです。ここで J' は上の状態の回転量子数です。発展課題 2 で説明しているように、P 枝で $J'=J-1$, R 枝では $J'=J+1$ なので、(2.5) 式は以下のようになります。

$$\ln \frac{I_P(J)}{2J} = \ln \alpha - \frac{BJ(J+1)}{k_B T}, \quad \ln \frac{I_R(J)}{2(J+1)} = \ln \alpha - \frac{BJ(J+1)}{k_B T}$$

興味のある人は、試してみて下さい。

発展課題 2 (オプション) のヒントと解説

問題 2.2

- どこの回転線間隔を用いるかで変わりますが、平均値は $r \sim 1.3 \text{ \AA}$ になります。

問題 2.3

- こちらは、使う結合差にはあまり依存せず $r' = 1.30 \sim 1.31 \text{ \AA}$ および $r'' = 1.28 \sim 1.29 \text{ \AA}$ になります。丁寧に比較すると J の大きなところでは核間距離が若干大きくなる傾向 (遠心歪) が見られるはずです。

