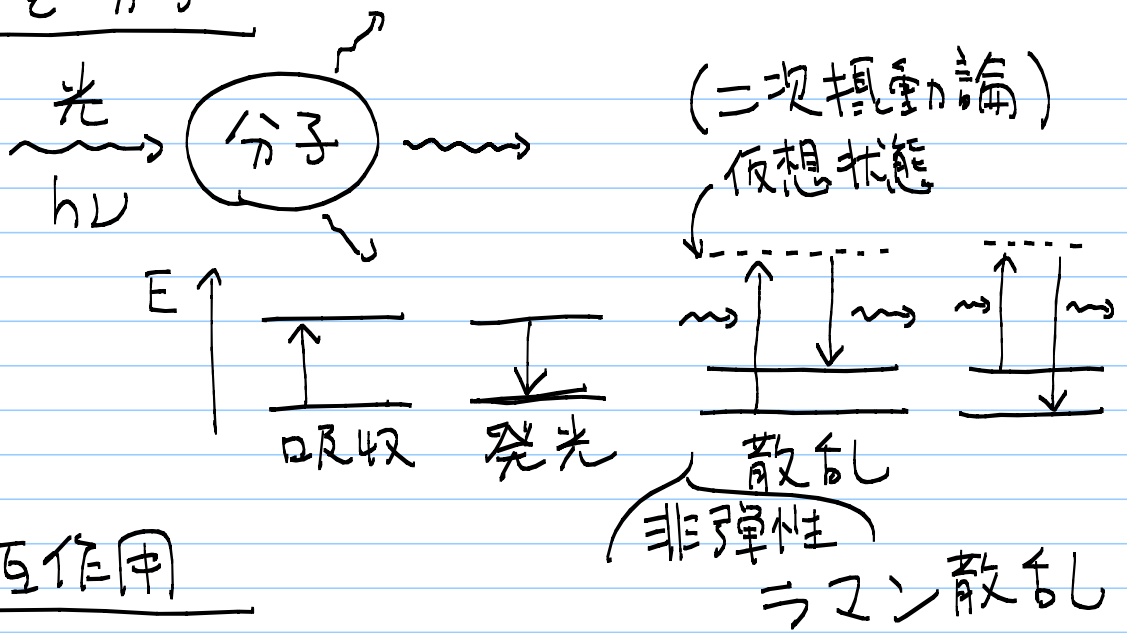


# 光と分子



# 相互作用

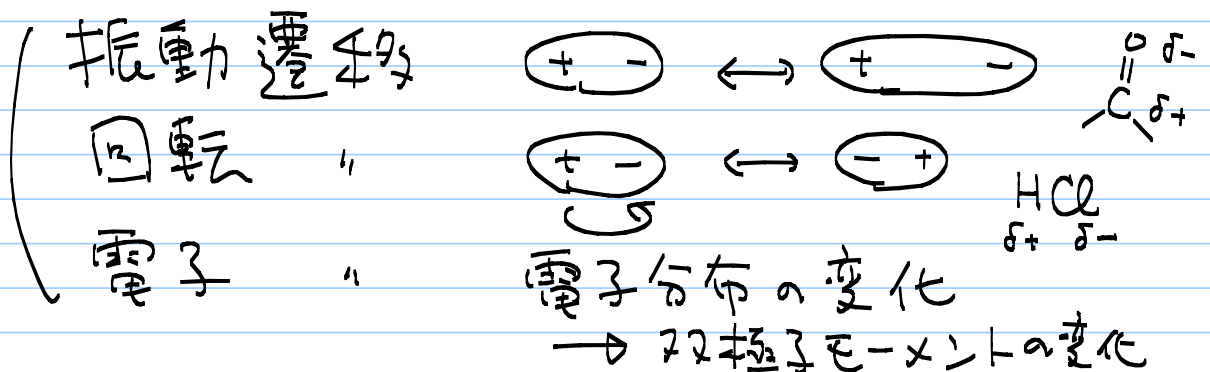
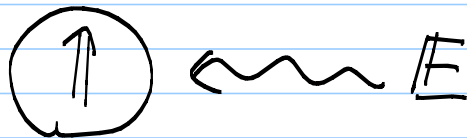
(分子 ← 原子核 + 電子 (荷電粒子))  
 (光 = 電磁波)  
 主要項 = 分子双極子モーメントと電場

$$= -\mu \cdot E$$

$$\mu = e \sum_I Z_I R_I - e \sum_i r_i$$

核                                  電子                                   $r_0$

中性分子 →  $R, r$  の原点は任意



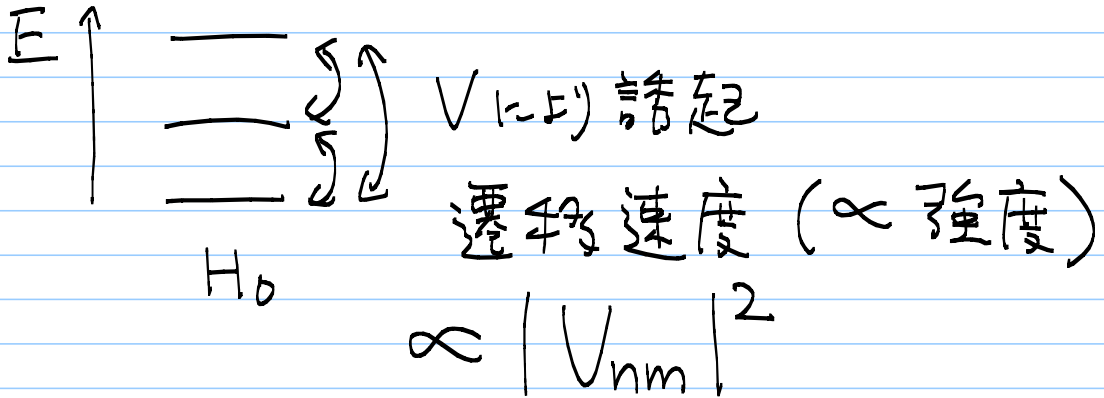
# 状態間遷移

$$H = H_0 + V$$

分子

分子との相互作用

$H_0$  の固有状態  $\Phi_n \rightarrow \Phi_m$



$$V_{nm} = \langle \Phi_n | V | \Phi_m \rangle$$

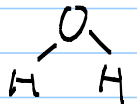
$$= \int \Phi_n^* V \Phi_m dR dr$$

$$\approx \underbrace{\langle \Phi_n | \mu | \Phi_m \rangle}_{\text{遷移双極子モーメント}} \cdot E_0 \cos \omega t$$

選択規則

$$\mu_{nm} \neq 0$$

許容



$$= 0$$

禁制



分子の対称性 (振動, 電子状態)

から判定できる (~~二つもある~~)。群論

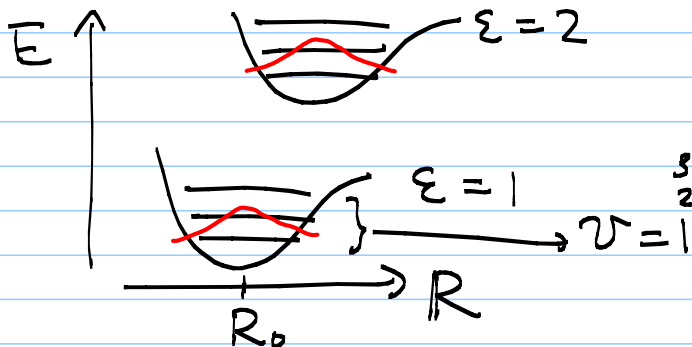
$$\langle \Phi_n | \mu | \Phi_m \rangle$$

↑ 奇函数  $\Sigma 8 \Pi$

分子波動関数

固定した核配置  
の  $\epsilon, \nu$

$$\Phi_{\epsilon, \nu}(r, R) \approx \varphi_{\epsilon}^{el}(r; R) \cdot \chi_{\epsilon, \nu}(R)$$



$$\mu_{\epsilon' \nu', \epsilon \nu} = \langle \Phi_{\epsilon' \nu'} | \mu | \Phi_{\epsilon \nu} \rangle$$

$$= \int dR \int dr \chi_{\epsilon' \nu'}^*(R) \varphi_{\epsilon'}^*(r; R) \times \mu(r, R) \varphi_{\epsilon}(r; R) \chi_{\epsilon \nu}(R)$$

$$= \langle \chi_{\epsilon' \nu'}(R) | \tilde{\mu}_{\epsilon' \epsilon}(R) | \chi_{\epsilon \nu}(R) \rangle$$

Franck-Condon 因子

$$\tilde{\mu}_{\epsilon' \epsilon}(R_0) + \left( \frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial R} \right)_{R_0} (R - R_0) + \dots$$

↑ 例として 固定核配置 (T-S-展開)

$$\approx \langle \chi_{\epsilon' \nu'} | \chi_{\epsilon \nu} \rangle \tilde{\mu}_{\epsilon' \epsilon}(R_0)$$

$$+ \left( \frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial R} \right)_{R_0} \langle \chi_{\varepsilon'v'} | (R - R_0) | \chi_{\varepsilon v} \rangle$$

+ ...

電子スペクトル → 第1項が主要

フランク-コンドン因子

× 電子遷移双極子

振動スペクトル ( $\varepsilon' = \varepsilon$ )

$$\langle \chi_{\varepsilon v'} | \chi_{\varepsilon v} \rangle = 0$$

同じハミルトニアン 異なる固有状態は  
(ポテンシャル) 直交

→ 第2項で決まる

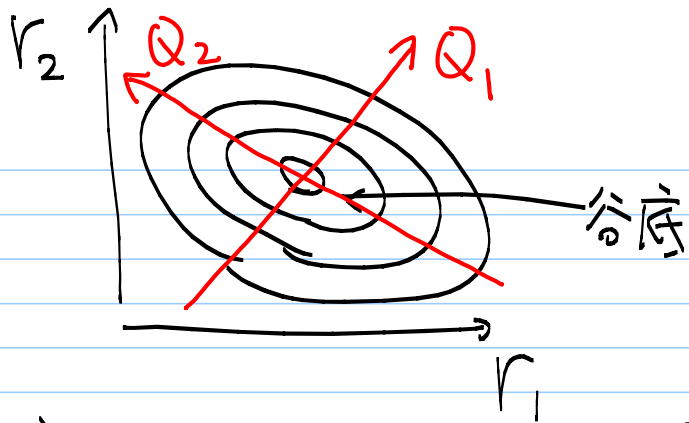
振動の  $\chi(R)$  → 調和近似

多原子分子 → 基準振動解析

(例)  $r_1 \text{---} \text{O} \text{---} r_2$  振動自由度 = 3  
 $\text{H} \quad \text{O} \quad \text{H}$  N原子分子

	振動	並進	回転	全体
非直線	$3N - 6$	3	3	$3N$
直線	$3N - 5$	3	2	$3N$

エネルギー等高線



$$Q_1 = r_1 + r_2$$

$$Q_2 = r_2 - r_1$$

$$\begin{pmatrix} r_1 & r_2 & 0 \\ \hline & & 0 \\ 0 & & \square \end{pmatrix}$$

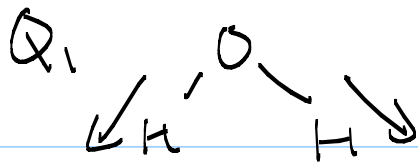
力の定数行列

$$K_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j}$$

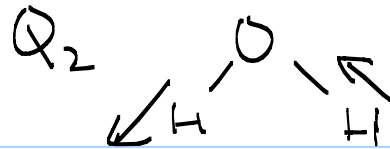
→ 対角化 ~ 座標変換

→ 基準振動座標

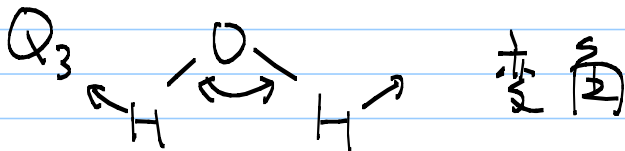
→ 調和近似



対称伸縮



非対称 ~



変角