

# 遷移規則 (光吸収・発光)

$$\Delta l = \pm 1$$

$$s \leftrightarrow p \leftrightarrow d \leftrightarrow f \dots$$

( $\Delta n$  は任意)

波動関数  $\phi_a$  で表わされる状態から  
 $\phi_b$  で表わされる状態へ遷移する確率  
(速度) は、光と電子の相互作用  
エネルギーを  $V$  とし、

$$V_{ab} = \int \phi_a^*(r) V \phi_b(r) \underline{dV}$$

$|V_{ab}|^2$  に比例する。

$$(V_{ab}^* = V_{ba})$$

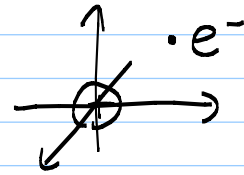
## 双極子近似

$$V \cong -\mu \cdot E$$

原子・分子の双極子モーメント      光の電場

$$\mu = \sum_i q_i r_i$$

電荷      位置ベクトル



1電子原子では

$$V_{ab} \cong +e \int \underbrace{\phi_a^*(r)}_{\alpha, \gamma, z} \underbrace{\phi_b(r)}_{\alpha, \gamma, z} d\tau$$

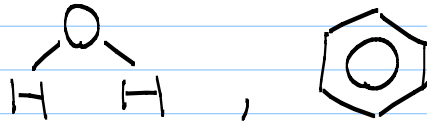
$$V_{ss} \propto \int \underbrace{\text{偶}}_{\text{circle}} \times \alpha \times \underbrace{\text{偶}}_{\text{circle}} d\alpha = 0$$

$$V_{sp} \propto \int \underbrace{\text{偶}}_{\text{circle}} \times \alpha \times \underbrace{\text{奇}}_{\text{circle with diagonal lines}} d\alpha \neq 0$$

軌道の対称性  $\rightarrow$  選択規則

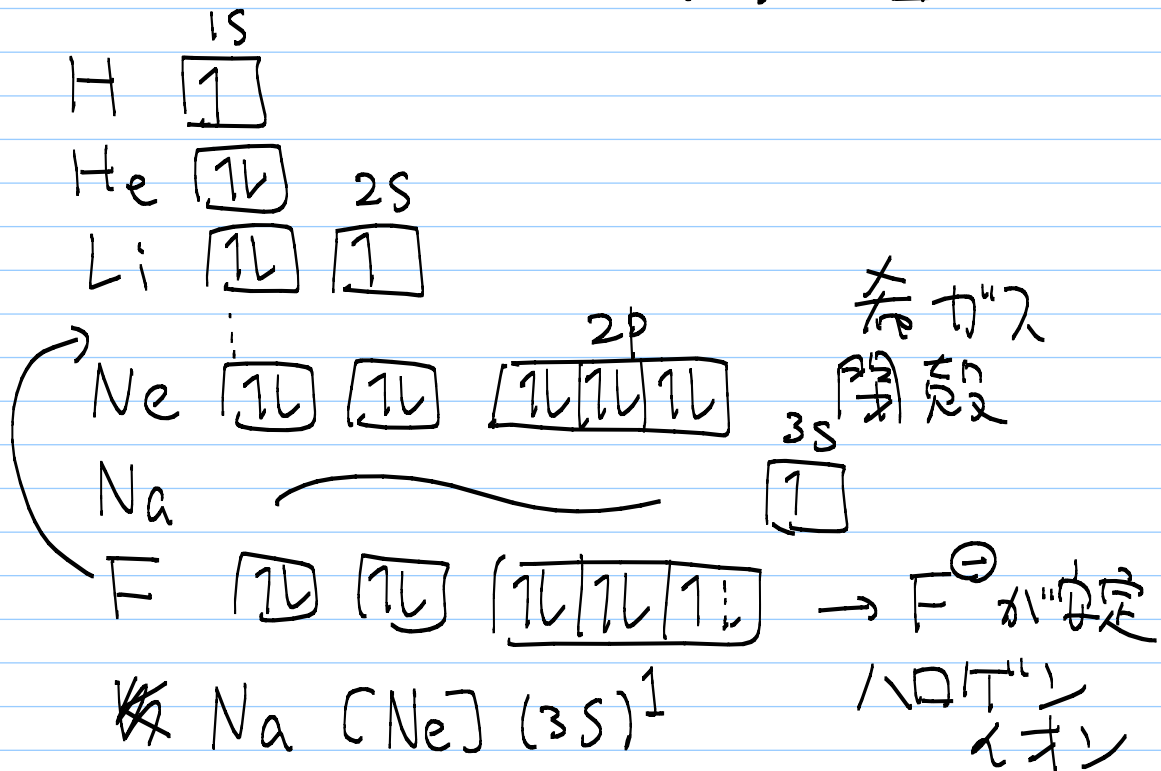
核振動

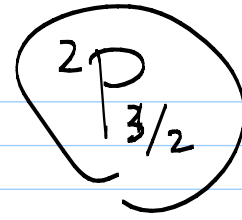
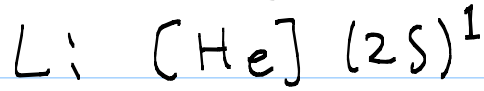
例



群論

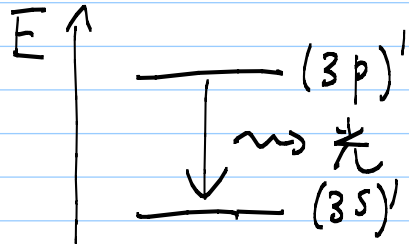
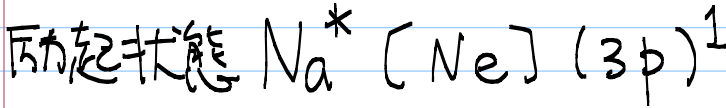
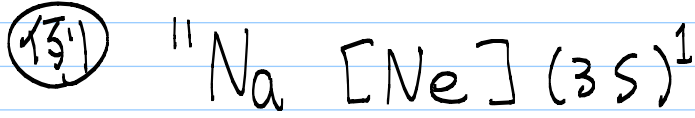
### 「積み上げ」(Aufbau) 原理



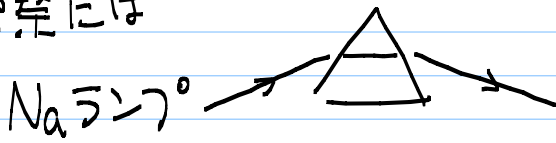


多電子原子の項記号

Term Symbol



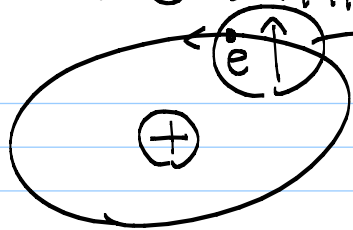
実際には



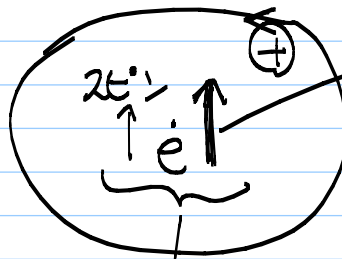
黄色の二重線

589.0, 589.6 nm

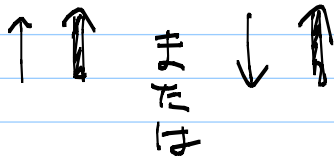
→ スピン軌道相互作用



スピン = 磁気モーメント



軌道運動  
↓  
磁場



相互作用

$\propto Z^4$  (重原子ほど) 大きな効果

