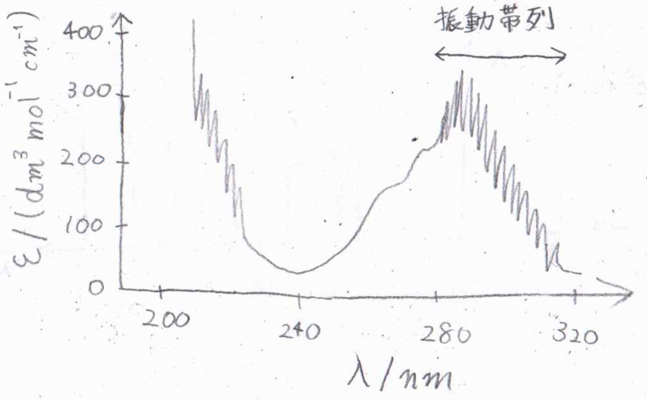
二原子分子の電子スペクトル後編

☆振動構造

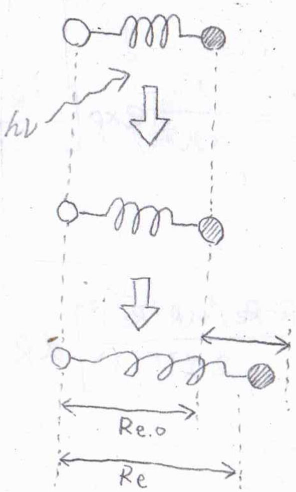
SO_2 気体の紫外スペクトル



フランク-コンドンの原理

原子核は電子よりもはるかに質量が大きいため、
電子遷移の間、原子核の応答はほとんど起こらない

古典的な説明



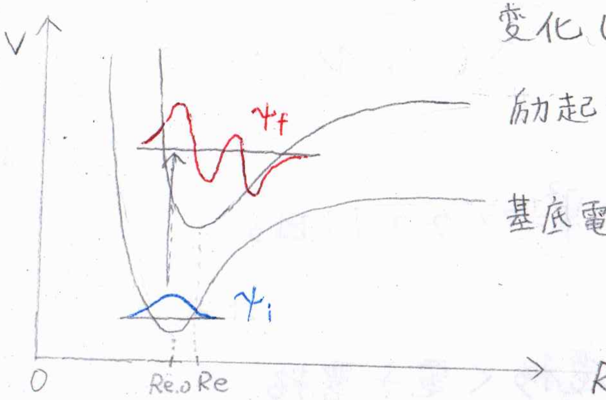
平衡核間距離で静止

ばねの長さはそのままで静止
エネルギーがたまった状態

前の平衡核間距離を
折り返し点とした振動

量子力学的な説明

原子核がほぼ静止 → 原子核の波動関数は、ほとんど
変化しない



・反結合性の差から、励起電子状態の平衡核間距離は基底電子状態から長くなることがほとんど。

・$v=0$ 以外では、ポテンシャル近傍に波動関数のピークが位置するため、複数の振動状態へ励起がおこる
($v>0$ のすべてへ励起するわけではない)

遷移双極子モーメント μ_{fi}、電気双極子モーメント演算子 $\hat{\mu}$

$$\hat{\mu} = \underbrace{-e\sum_i r_i}_{\text{電子}} + \underbrace{e\sum_j Z_j R_j}_{\text{原子核}}$$

$$\mu_{fi} = \int \psi_{\varepsilon_f}^* \psi_{v_f} \left(-e\sum_i r_i + e\sum_j Z_j R_j\right) \psi_{\varepsilon_i} \psi_{v_i}\, d\tau$$

$$= -e\sum_i \int \psi_{\varepsilon_f}^* r_i \psi_{\varepsilon_i}\, d\tau_e \int \psi_{v_f}^* \psi_{v_i}\, d\tau_n$$

$$+ e\sum_j Z_j \underbrace{\int \psi_{\varepsilon_f}^* \psi_{\varepsilon_i}\, d\tau_e}_{0} \int \psi_{v_f}^* R_j \psi_{v_i}\, d\tau_n$$

$$\mu_{fi} = -e\sum_i \underbrace{\int \psi_{\varepsilon_f}^{*} r_i \psi_{\varepsilon_i} \, d\tau_e}_{\mu_{\varepsilon, fi}} \underbrace{\int \psi_{v_f}^{*} \psi_{v_i} \, d\tau_n}_{S(v_f,\, v_i)}$$

$$(\text{遷移強度}) \propto |\mu_{fi}|^2$$
$$\propto [S(v_f, v_i)]^2 \quad \text{フランク-コンドン因子}$$

☆回転構造

結合長の変化　振動遷移 < 電子遷移

基底電子状態と励起電子状態の回転定数をそれぞれ $\tilde{B}$, $\tilde{B}'$ とすると、

$$E(J) = hc\tilde{B}J(J+1)$$
$$E'(J') = hc\tilde{B}'J'(J'+1)$$

$\Delta J = J' - J = -1$ のとき 振動成分の波数 $\tilde{\nu}$ として、

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

$\Delta J = 0$ のとき、$\tilde{\nu}(J \leftarrow J) = \tilde{\nu} + (\tilde{B}' - \tilde{B})J(J+1)$

$\Delta J = +1$ のとき $\tilde{\nu}(J+1 \leftarrow J) = \tilde{\nu} + (\tilde{B}' + \tilde{B})(J+1) + (\tilde{B}' - \tilde{B})(J+1)^2$

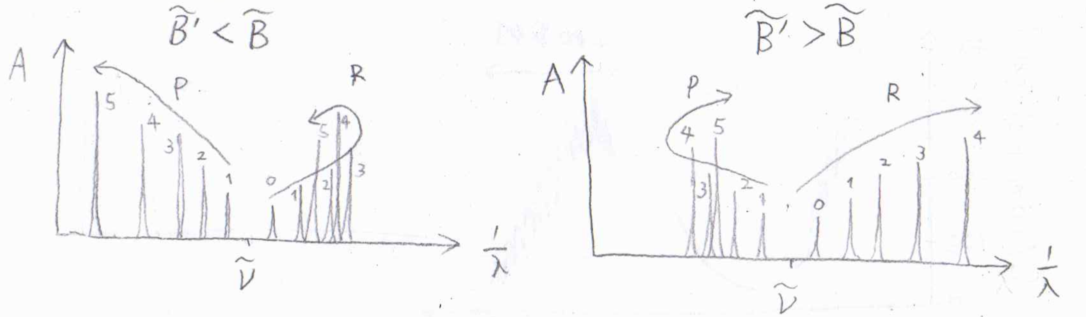
Reが増大すると $\tilde{B}' < \tilde{B}$ であるため、R枝はJの増加にともない、収束する。

$(\tilde{B} - \tilde{B}')(J+1) > \tilde{B}' + \tilde{B}$ となったJからは、波数が減少し始める。帯頭の形成

$\tilde{B}' > \tilde{B}$ の場合は P枝が収束

$(\tilde{B}' - \tilde{B})J > \tilde{B} + \tilde{B}'$ となったJで帯頭を通過する。

1つの振動遷移だけを取り出せたとすると



☆練習問題

電子遷移により平衡核間距離がReからRe'になった。

$v=0$ のときの非調和性を無視できるとしたとき、$S(0,0)$ は?

ただし、$\psi(v=0) = \left(\frac{1}{\alpha\pi^{\frac{1}{2}}}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{(R-Re)^2}{2\alpha^2}\right]$, $\alpha = \left(\frac{\hbar^2}{\mu k}\right)^{\frac{1}{4}}$

答え

$$\psi_0 = \left(\frac{1}{\alpha\pi^{\frac{1}{2}}}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{(R-Re)^2}{2\alpha^2}\right],\quad \psi_0' = \left(\frac{1}{\alpha\pi^{\frac{1}{2}}}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{(R-Re')^2}{2\alpha^2}\right]$$

$$S(0,0) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0' \psi_0 \, dR$$
$$= \frac{1}{\alpha\pi^{\frac{1}{2}}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{(R-Re)^2 + (R-Re')^2}{2\alpha^2}\right] dR$$

$\alpha z = R - (Re + Re')/2$ とおくと、

$$S(0,0) = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{2}}} \exp\left[-\frac{(Re-Re')^2}{4\alpha^2}\right] \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-z^2)\, dz}_{\sqrt{\pi}} = \exp\left[-\frac{(Re-Re')^2}{4\alpha^2}\right]$$