

遷移の選択則

分子の振動状態・回転状態、箱型ポテンシャルに閉じ込められた荷電粒子(電子など)の状態は電磁波のエネルギーを吸収して別の状態へ変化する。これを状態の遷移と呼ぶ。どの状態からどの状態への遷移が可能であるかを定める規則を選択則と云う。振動状態の選択則は、エネルギーを決める整数(量子数 n) を使って $\Delta n = \pm 1$ となる。通常、選択則は「遷移電子双極子モーメント」がゼロか否かで決まる。これを納得してもらうために出来るだけ簡単な説明を試みる。

定常状態 $\phi_n(\mathbf{r})$ のシュレーディンガー方程式を次式とする。 \mathbf{r} は空間座標である。

$$\hat{H}_0(\mathbf{r})\phi_n(\mathbf{r}) = E_n\phi_n(\mathbf{r}) \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (1)$$

因みに、調和振動子近似を使った分子振動の場合は、

$$\hat{H}_0(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (2)$$

である。時間 t を含めた定常状態の波動関数は $\phi_n(\mathbf{r})$ を使って次式であらわせる。

$$\Phi_n(\mathbf{r}, t) = \phi_n(\mathbf{r}) \exp(-iE_n t / \hbar) \quad (3)$$

電磁波との相互作用を含むシュレーディンガー方程式は次式で与えられる。

$$\left[\hat{H}_0(\mathbf{r}) + H'(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (4)$$

ここで、電磁波と系の相互作用項を

$$H'(\mathbf{r}, t) = \alpha \mathbf{r} \cdot \mathbf{F}(e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) \quad (5)$$

とする。長波長近似(*)の元で $\mathbf{F}(e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) = 2\mathbf{F} \cos \omega t$ は時間変化する電磁波の電場(振幅 \mathbf{F})、 $\alpha \mathbf{r}$ は変位 \mathbf{r} に伴う分子の電気双極子モーメントの変化をあらわす。例えば $\text{H}^{\delta+} - \text{Cl}^{\delta-}$ は電荷の偏りと結合距離に応じて電気双極子モーメントが変化する。 x 軸方向だけを考えると(5)式は

$$H'(x, t) = \alpha x \cdot F_x (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) \quad (6)$$

となる。(3)式の波動関数を組み合わせて時間に依存する波動関数を作る。

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_m a_m(t) \cdot \Phi_m(\mathbf{r}, t) \quad (7)$$

(7)式は、 $a_m(t)$ の比率で様々な定常状態の波動関数が混ざることの意味する。即ち、電磁波との相互作用によって $|a_m(t)|^2$ の確率で様々な状態が見出されるという状況が表現されている。(7)式を(4)式に代入し、右辺の時間微分を実行する。(1)式が代入できる。更に両辺に $\Phi_n^*(\mathbf{r}, t)$ を掛けて \mathbf{r} で積分すると、

$$\frac{da_n(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_m a_m(t) \cdot \int \phi_n^*(\mathbf{r}) [\alpha \mathbf{r} \cdot \mathbf{F}] \phi_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \cdot e^{i(E_m - E_n)/\hbar} \quad (8)$$

となる。系の初期状態($t=0$)が Φ_k であったとすると ($\Psi(\mathbf{r}, 0) = \Phi_k(\mathbf{r}, 0)$)、(8)式は更に簡単になって、

$$\begin{aligned} \frac{da_n(t)}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \int \phi_n^*(\mathbf{r}) [\alpha \mathbf{r} \cdot \mathbf{F}] \phi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \cdot e^{i(E_k - E_n)/\hbar} \\ &= -\frac{i}{\hbar} (\alpha \mathbf{F}) \int \phi_n^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \phi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \cdot e^{i(E_k - E_n)/\hbar} \end{aligned} \quad (9)$$

(9)式で $a_m(t)$ が決まる。(9)式からフェルミの黄金則(Fermi's golden rule)が導かれる(なぜ golden なの

かは知りません)。 (9)式中の積分

$$\int \phi_n^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \phi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (10)$$

を遷移電気双極子モーメントと呼ぶ。 x 軸方向だけを考えると、

$$\int \phi_n^*(x) x \phi_k(x) dx \quad (11)$$

(9)式から解るように、上式の積分値がゼロであれば、電磁波が作用しても Φ_k の状態は決して Φ_n へは変化しない。(11)式がゼロの場合に、この遷移は光学的に禁制である、と云う。(11)式が非ゼロの場合に、この遷移は光学的に許容である、と云う。「光学的に」とは「電磁波では」と同意である。

分子振動や箱型ポテンシャル系の場合、 $\phi_0(x), \phi_2(x), \phi_4(x), \dots$ は偶関数、 $\phi_1(x), \phi_3(x), \phi_5(x), \dots$ は奇関数、 x は奇関数なので、(11)式が非ゼロになる場合は、偶関数 奇関数、又は、奇関数 偶関数の遷移だけである。更に、分子振動の波動関数の場合は、波動関数に含まれるエルミート関数 H_n の性質(資料の本文中に記載してある)

$$H_{k+1}(y) = 2yH_k(y) - 2kH_{k-1}(y), \quad \int_{-\infty}^{\infty} H_k^*(y) H_m(y) e^{-y^2} dy = 0 \quad (k \neq m)$$

を使うと、(11)式が非ゼロになる場合は $\Delta n = \pm 1$ に限られることが示せる。

長波長近似(*)

~ 紫外線までの電磁波の波長は分子のサイズに比べて非常に長いので、電磁波が空間的に振動していることを考慮する必要はない。即ち、下図のように、進行する電磁波を分子サイズの小さな領域で見れば、その電場の変化は単に時間に対しての振動だと考えればよい。

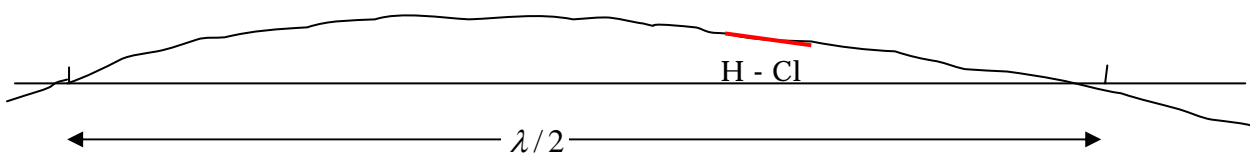


図 . 電磁波と相互作用する分子の概念図。分子 HCl の位置を変えずに、電磁波だけが進行すれば分子 HCl の位置での電場の強さは時間に対して振動する。