

ツイート光化学まとめ (1 - 41) : 「分子の話」と「光の話」

九州大学大学院 理学研究院 化学部門 分光分析化学研究室

宮田潔志

分光分析化学研究室@九州大学のツイッターアカウント (@SpecChem_Kyushu) で連載?している在宅学習応援企画「#ツイート光化学」のまとめです。

在宅学習を応援する企画として、光化学を支える概念を順を追って1ツイートずつ説明していきます。え、そこから説明するの?って言われるくらい根本から説明していくことを目指します。目標ペースは一日2ツイート投稿(朝ター回ずつ)。

#ツイート光化学

1.

まずは私たちが専門の一つとしている学問、「分光学」についてノリを紹介させてください。「分光学」は別名「見る」という行為を極める学問とも言われます。“見る”という言葉が学術的なニュアンスで言いなおすと、「光」と“物質”の相互作用を観測する」と言い換えられます。

分光学 (Spectroscopy)

分光学とは“見る”という行為を突き詰める学問

光 と 物質 の相互作用を観測する

光 物質



2.

もう少し具体的なイメージをします。“光”とは所詮“電磁波”で、時間変動する電場です。“物質”は、世の中にあるあらゆる物質は正電荷をもつ原子核と負電荷をもつ電子から構成されているので、要は“+電荷と-電荷の塊”と言っても過言ではありません。

分光学 (Spectroscopy)

分光学とは“見る”という行為を突き詰める学問

光 と 物質 の相互作用を観測する
(電磁波) (電荷の集合)

光(電磁波)

物質(電荷の集合)



物質の応答:
吸収、発光、散乱 etc

3.

“電荷の塊”に“電磁波”を照射すると、なにかが起きそうな気がしませんか？ 実際、吸収・発光・散乱などいろいろな応答が生じます。

この光応答をしっかりと調べてやれば、物質の性質を詳細に知り、引き出すことができるはず！ それが分光学という学問の大雑把なノリです。

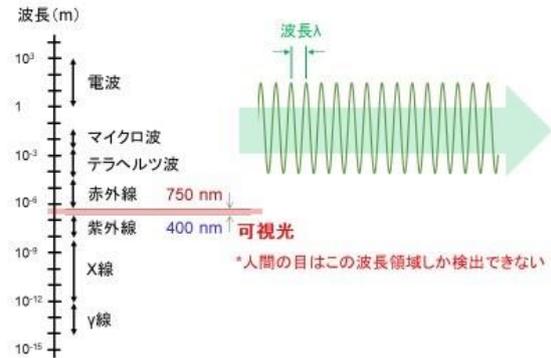
4.

さて、「光は電磁波」と言いました。電磁波は波なので、いろんな波長をもつ電磁波が存在します。

「光」という言葉は、正確には「人間の目が検出できる波長周辺(400 - 750 nm 周辺)の波長をもつ電磁波」のことを指すことが多いです。

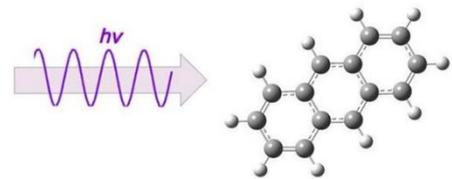
光の波長

➤ 概ね波長が400 - 750 nmの電磁波(人の目が感度を持つ範囲)



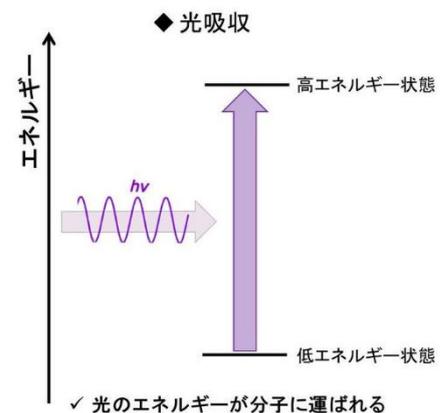
5.

さて、まずは光応答の中でも最も基本的な過程の一つである、「光吸収」を題材に理解を深めていきます。また、しばらくは光を吸収する物質として、分子あるいは原子を考えることにしましょう。



6.

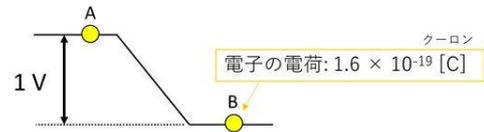
光吸収は、こちらのような図で表されることが多いです。横線は分子の量子状態とそのエネルギーを表しており、これは「光のエネルギーが分子に運ばれて、分子が低エネルギーの状態から高エネルギーの状態に遷移する」という光吸収の特徴を模式的に表した図です。



7.

さて、可視光が分子に吸収される際に、具体的にどのくらいのエネルギー（仕事）が分子に与えられるかイメージしておきましょう。

物理化学の分野では eV(エレクトロンボルト)という単位が好んで使われます。1 eV は、電子一つが 1 V の電位を乗り越えるのに必要なエネルギーです。



この図だと、電子Aは電子Bよりも1 eV高いエネルギーを持っている。

$$(1.6 \times 10^{-19} \text{ [C]} \times 1 \text{ [V]} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ [J]} = 1 \text{ [eV]})$$

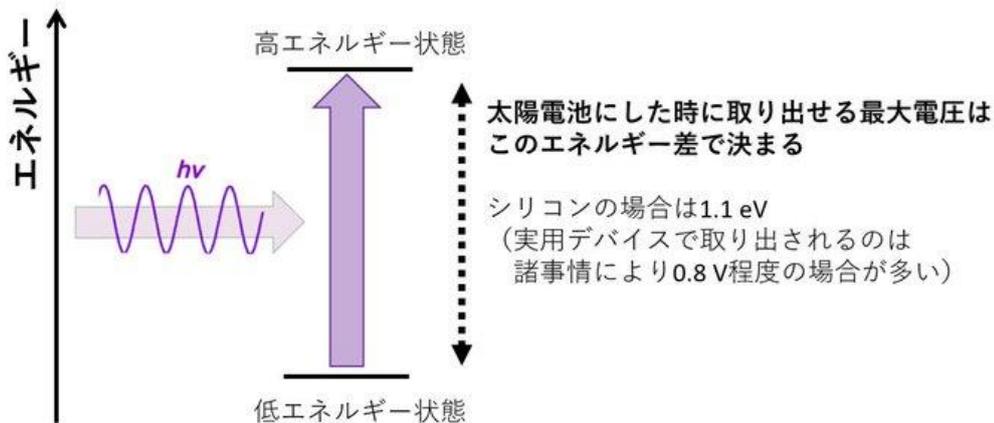
電荷 × 電圧 = 仕事

8.

太陽電池の電圧と対応させてイメージしておきましょう。

太陽電池は、光吸収で高エネルギーになった電子から電圧を取り出します。

例えば、シリコン太陽電池の出力電圧は単一セルで 0.8 V 程度です。これは、0.8 eV 以上のエネルギーを得た状態が光吸収で生成することを示します。



9.

光吸収で光が分子に運ぶエネルギーは、波長に依存します。

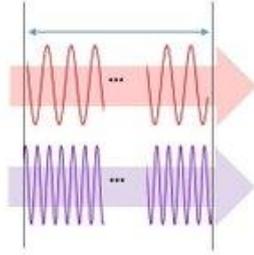
長波長の光よりも短波長の光の方が高エネルギーです。

短波長の方が単位時間当たりの電場の振動数が多いこととリンクさせてイメージしておくとも良いでしょう。

可視光のエネルギーは、大体 1.65 eV – 3.0 eV の範囲です。

波長が違う = エネルギーが違う

単位時間に進む距離



- ✓ 波長が違ってても単位時間あたりに光が進む距離は同じ
- 短波長だと単位時間あたりに電場が振動する回数（振動数）が多い
- 高エネルギー（仕事量が多い）

✓ 波長→eVの換算式：
 $1240 / \text{波長}[\text{nm}] = \text{エネルギー}[\text{eV}]$

Ti:Sapphire レーザーの基本波: 800 nm 近赤外
1.55 eV

Nd:YAGレーザーの二倍波: 532 nm 緑
2.33 eV

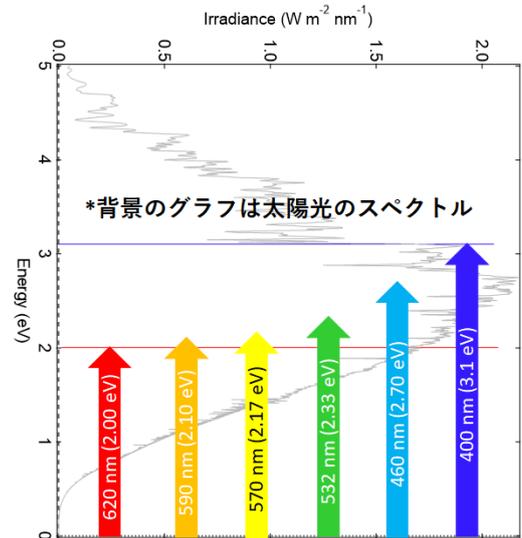
HeNeレーザーの発振波長: 632.8 nm 赤
1.96 eV

人間の視感度の極大: 550 nm 黄緑
2.25 eV

9.5.

矢印の長さで各色の光子エネルギー（一回の吸収イベントで物質に与えることのできるエネルギー）をイメージしておくと、こちらようになります。

大雑把に言って、青紫色光は赤色光よりも 1 eV 程度高い光子エネルギーを有すると言えます。

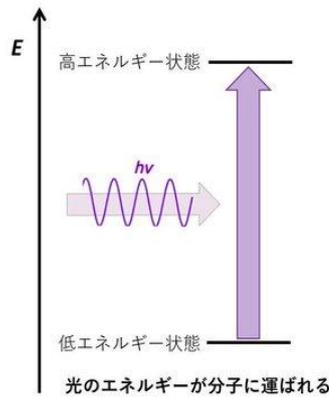


10.

さて、この企画の目標は、この模式図の真意を根源から理解することです。そこで、以下の問題を考えてみましょう。

光吸収によって分子へ運ばれたエネルギーは、分子の中で“どこ”に分配されるのでしょうか？

また、そもそも分子のエネルギーを決めている要素って何でしょうか？



分子にエネルギーが運ばれるのは良いが、
 分子の“どこ”にエネルギーが分配されるのか？
 そもそも分子のエネルギーを決めている要素は何か？

11.

さて、そもそもエネルギーが高い、低い状態とはどういう状態でしょうか。

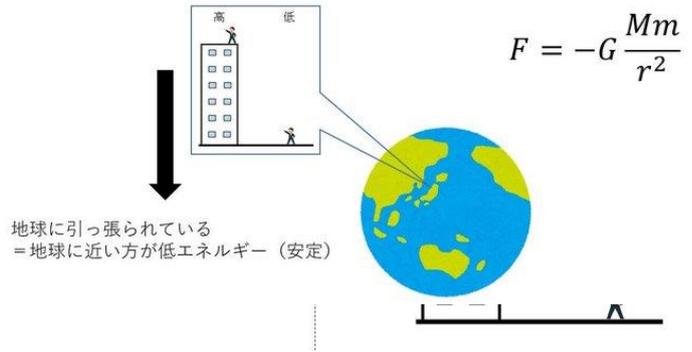
高校物理に立ち返ると、運動エネルギーと位置エネルギーの二種類がありました。

運動エネルギーは物体の運動が早い場合に高く、
位置エネルギーは物体が高い位置にある場合に高い、ということでした。

いわゆる位置エネルギーの起源は重力

位置エネルギー

> 地球と物質の引力的な相互作用（重力）で決まるエネルギー



12.

もう少し正確に言うと、位置エネルギーは“地球からの距離が遠い方が高エネルギー”と言えます。

これは、位置エネルギーの起源が“重力”、つまり地球からの引力的な相互作用であるため、地球に近い方がよりエネルギーが低い安定な状態となるからでした。

13.

原子・分子は正電荷と負電荷の集合体。従って、位置エネルギーに対応するエネルギーをもたらす主要因が、電荷のクーロン相互作用となります。

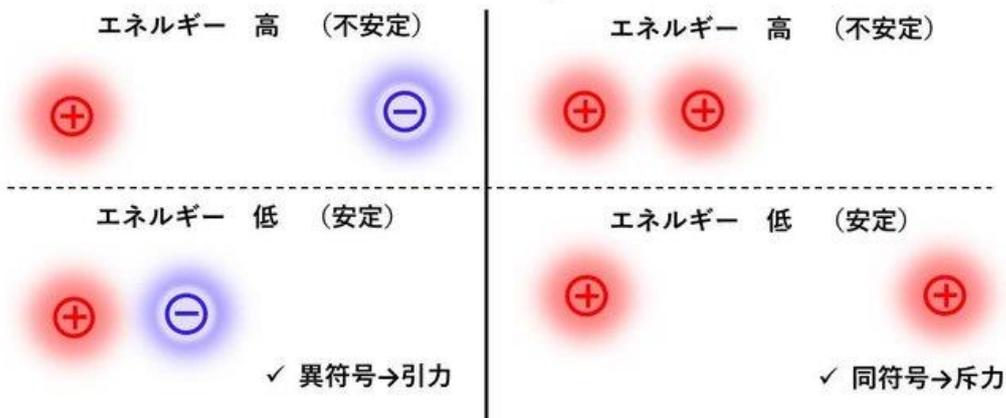
クーロン相互作用は、重力と違って電荷の符号次第で引力にも斥力にもなります。同符号は反発し、異符号は引き合う。これだけです。

クーロン相互作用による位置エネルギー

ポテンシャルエネルギー

相互作用の場がある場合に、要素が配置されている位置で決まるエネルギー

<クーロン相互作用の場合> $F = k \frac{q_1 q_2}{r^2}$



14.

それでは、最も単純な系である水素原子のエネルギーから考えてみましょう。水素原子は1つの原子核と1つの電子から構成される1核1電子系です。

エネルギーは核・電子の運動エネルギーと、両者間のクーロン引力によるポテンシャルエネルギーで決まります。

改めて、“原子のエネルギー”を考える

例えば、水素原子(1核1電子系)
 \hat{H} : ハミルトニアン、エネルギーの演算子

$$\hat{H} = \frac{p_{\text{nuc}}^2}{2M_{\text{nuc}}} + \frac{p_{\text{el}}^2}{2m_{\text{el}}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

核の運動エネルギー
電子の運動エネルギー
ポテンシャルエネルギー
(クーロン引力の項)



15.

それでは水素分子の場合はどうでしょうか。水素原子は2つの原子核と2つの電子から構成される2核2電子系で、クーロン相互作用を考える組み合わせが少し増えます。

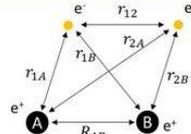
核-電子の引力項の組み合わせが4種類に、核-核間、電子-電子間の斥力項が加わりますが、まだ書き下せる範囲です。

分子のエネルギー： 水素分子

例えば、水素分子(二核 二電子系)

$$\hat{H} = \frac{p_A^2}{2M_{\text{nuc}}} + \frac{p_B^2}{2M_{\text{nuc}}} + \frac{p_1^2}{2m_e} + \frac{p_2^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

核・電子の運動エネルギー
ポテンシャルエネルギー
(核-電子の引力項)
ポテンシャルエネルギー
(核-核、電子-電子の斥力項)



16.

一気に一般の分子の場合、N核 M電子系を考えます。クーロン相互作用を考える組み合わせが多くなりすぎて書いてられないので、Σを使って表記します。

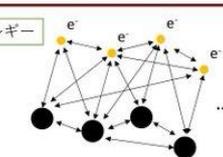
複雑に見えるかもしれませんが、やはり「役者は電子と原子核でクーロン相互作用がエネルギーを決める」点は変わりません。

一般の分子のエネルギー： 多核多電子系

N核 M電子系

$$H = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2M_i} + \sum_i^M \frac{p_i^2}{2m_e} - \sum_i^N \sum_j^M \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i^N \sum_j^N \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} + \sum_i^M \sum_j^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

核・電子の運動エネルギー
ポテンシャルエネルギー
(核-電子の引力項)
ポテンシャルエネルギー
(核-核、電子-電子の斥力項)



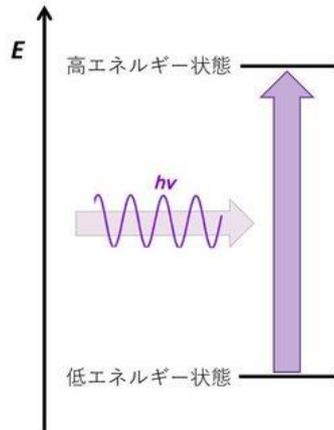
➤ 分子のエネルギーは電子と原子核のクーロン相互作用で決まる！！

17.

こうして分子のエネルギーの起源をまじめに考えてみた結果、

電子と原子核のクーロン相互作用がエネルギーの高低を決めるファクターであることが再確認できました。

また、光のエネルギーの受け皿となり得るのは電子 or 原子核の自由度のどちらかであろうことも予想できます。



分子にエネルギーが運ばれるのは良いが、

分子の“どこ”にエネルギーが分配されるのか？

→電子の自由度
もしくは原子核の自由度
(振動、回転、並進)

次はここ
考えます！

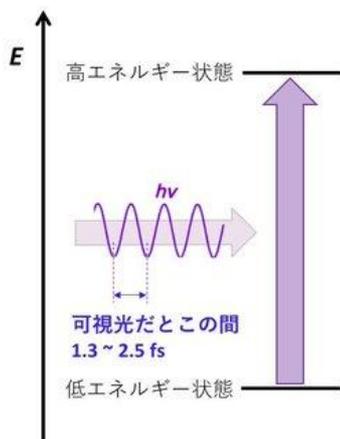
そもそも分子のエネルギーを決めている要素は何か？

→電子と原子核のクーロン相互作用

18.

光の電磁波としての時間スケールを考えると、エネルギーの受け皿がさらに絞り込めます。

可視光の波長は約 400 – 750 nm でした。光速から計算すると、電場の周期は 1.3 – 2.5 フェムト秒です。この時間スケールは非常に早く、追従できそうなのは質量が軽い「電子」です。



分子にエネルギーが運ばれるのは良いが、

分子の“どこ”にエネルギーが分配されるのか？

→電子の自由度
もしくは原子核の自由度
(振動、回転、並進)

時間スケールを考えると
“軽い”電子がメイン！

そもそも分子のエネルギーを決めている要素は何か？

→電子と原子核のクーロン相互作用

19.

さて、光エネルギーの受け皿が電子の自由度という当たりがついたので、分子の電子エネルギーについてもう少し真面目に考えましょう。

立ち返るべきはこの多核多電子のハミルトニアンで、

「どうやってこの式を電子について解くか」という問題が、次に取り組むべき課題です。

この式を何とか電子について解きたい

$$H = \sum_I^N \frac{p_I^2}{2M_I} + \sum_i^M \frac{p_i^2}{2m_e} - \sum_I^N \sum_j^M \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ij}} + \sum_I^N \sum_J^N \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{IJ}} + \sum_i^M \sum_j^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

核の運動エネルギー
 電子の運動エネルギー
 ポテンシャルエネルギー (核-電子の引力項)
 ポテンシャルエネルギー: 電子-電子の斥力項
 ポテンシャルエネルギー: 核-核の斥力項

20.

初めに無難に適用できるであろう近似が、Born-Oppenheimer 近似です。

これは、原子核は電子と比較して千倍以上質量が大きいため、原子核の動きを止めて考えるという近似です。

この式では、核の運動エネルギーをゼロ、核-核間にはたらく斥力を定数とすることに対応します。

式から見たBorn-Oppenheimer近似

何とかこの式を解きたい...といった観点で、原子核の動きを止めると考えた場合

$$H = \sum_I^N \frac{0}{2M_I} + \sum_i^M \frac{p_i^2}{2m_e} - \sum_I^N \sum_j^M \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ij}} + \sum_I^N \sum_J^N \frac{Z_I Z_J}{4\pi\epsilon_0 R_{IJ}} + \sum_i^M \sum_j^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

21.

分子が電子を繋ぎとめられる理由は、「電子が分子に捕らわれている方がエネルギー的に安定になれるから」ですよね。

これらの項の中でエネルギーの安定化に寄与する項、すなわち符号が負の項は、原子核の静電荷と電子の引力的な相互作用だけです。

式から見たBorn-Oppenheimer近似

何とかこの式を解きたい...といった観点で、原子核の動きを止めると考えた場合

$$H = \sum_i^M \frac{p_i^2}{2m_e} - \sum_I^N \sum_j^M \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ij}} + \sum_J^N \sum_j^M \frac{Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Jj}}$$

上記の式において、 $\sum_i^M \frac{p_i^2}{2m_e}$ と $\sum_J^N \sum_j^M \frac{Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Jj}}$ の項は赤いXで消され、それぞれ「=0」と「=定数」とラベルされている。また、 $\sum_I^N \sum_j^M \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ij}}$ の項は緑い矢印で指し示されている。

➤ 電子のエネルギーが
(少なくとも大雑把には)
原子核の配置で形作られる
ポテンシャルで決まる！

22.

したがって、分子の中の電子のエネルギーを考えるには、基本的には「原子核の配置で定まるポテンシャルに電子がとらわれる」というイメージで考えればよいということが見えてきます。

安定化を受ける度合いは、シュレディンガー方程式の固有エネルギーとして決まります。

22.5

次からまたイラストベースに戻ってきます！！

光のエネルギーは電子に行くようだ → じゃあ電子のエネルギーと波動関数をちゃんとイメージしないと

というのがここ最近の流れです！

23.

さて、今の「正電荷を持つ原子核のポテンシャルに電子が捕まる」というイメージをしっかりと抑えておきましょう。式からは離れます。

まずは単純な系、原子から。核が一つだとポテンシャルも書きやすいです。原子軌道は、最も安定な軌道が球対称な s 軌道、次が p 軌道でした。

24.

次は水素分子。

二つの核からのポテンシャルの足し合わせで右図のイメージです。

s 軌道同士が結合性、反結合性の位相を取り、エネルギーが分裂します。

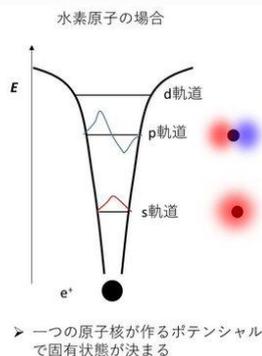
原子軌道と同様の分子軌道の考え方で見ると、結合性軌道、反結合性軌道が s 軌道、p 軌道のアナロジーにも見えてきます。

25.

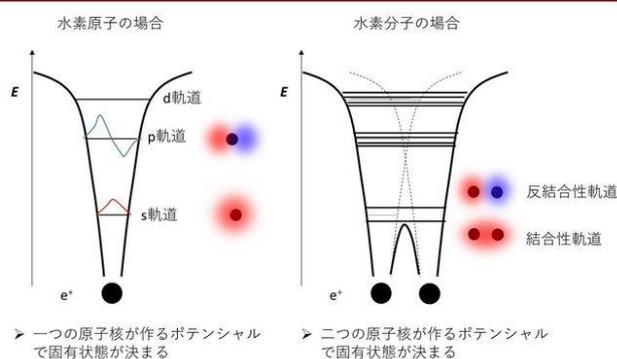
この図は、軌道に電子が捕まった時に、自由電子の状態と比較したエネルギー安定化が図示されています。

軌道エネルギーでは“一つの”電子のエネルギーが描かれていますが、分子は一般に複数の電子を持っています。従って、次は複数の電子のエネルギーを考える必要があります。

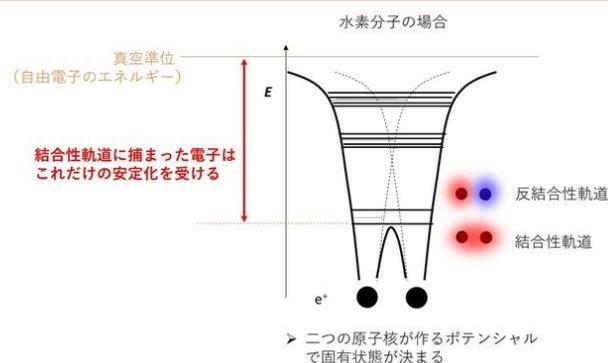
電子エネルギー/波動関数の模式的イメージ



電子エネルギー/波動関数の模式的イメージ



電子エネルギー/波動関数の模式的イメージ



26.

分子の電子エネルギーを考える手順は以下です。

まず、原子核の配置と電荷からポテンシャルが構成されます。

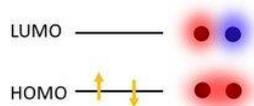
次に、そのポテンシャルのもとで分子軌道が決まります。

あとは、分子の有する電子数だけ、下から電子を詰めれば、最低エネルギー状態である“基底状態”となります。

基底状態（最低エネルギー状態）の考え方

- 原子核の配置からポテンシャルが構成される
- そのポテンシャルのもとで解かれた電子の固有状態が分子軌道
- あとは分子が持っている電子の数だけ、エネルギーが低い軌道の方から電子を入れていけば“基底状態”の完成

例) 水素分子の場合
電子二つが結合性軌道に入る

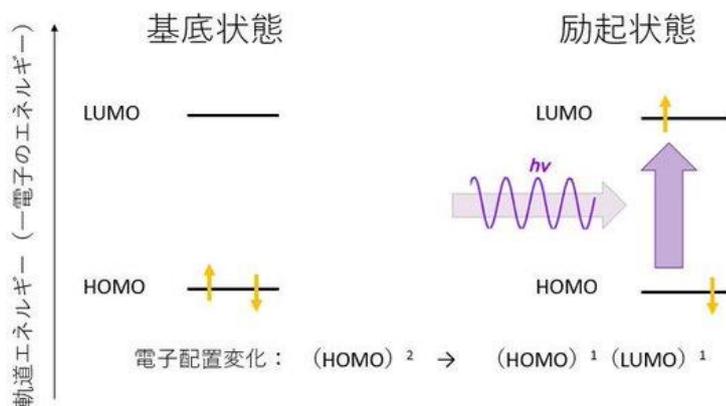


27.

光を吸収できる分子は、電子が占有されている軌道と非占有の軌道のエネルギー差が、光のエネルギー領域に近い状況になっています。

これが、基底状態では占有軌道にあった電子の一部が光からエネルギーをもらい、非占有であった高エネルギーの軌道に入るという描像の起源です。

光の吸収→電子が高エネルギーMOに入る



- 光のエネルギー領域がちょうどこの辺り
(電子の軌道間遷移)のエネルギーであることが多い

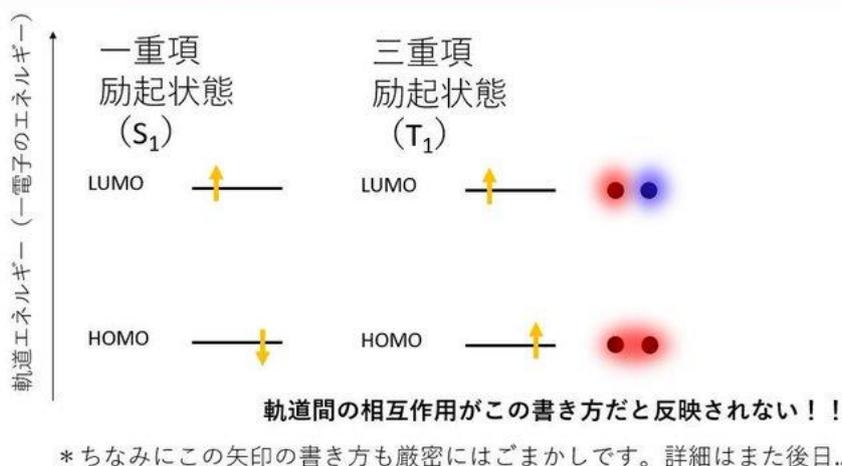
28.

しかし、この軌道エネルギーの描像では電子間の相互作用は表現できません。

励起状態では、電子配置が同じでも異なる電子スピン配置を取ることができます。

電子間に働く相互作用が異なるため、単純な個々の電子のエネルギーの総和では出てこないエネルギー差が生じます。

電子配置が同じでもスピンは異なり得る



29.

そこで、縦軸を軌道エネルギーではなく、「分子が持つ全電子のエネルギー+電子間の相互作用」とした全電子エネルギーを縦軸に描くことも多いです。

この場合、「状態エネルギー」などと呼ばれ、スピンの異なる一重項励起状態、三重項励起状態のエネルギー差を図示できます。

軌道エネルギーと全電子エネルギー

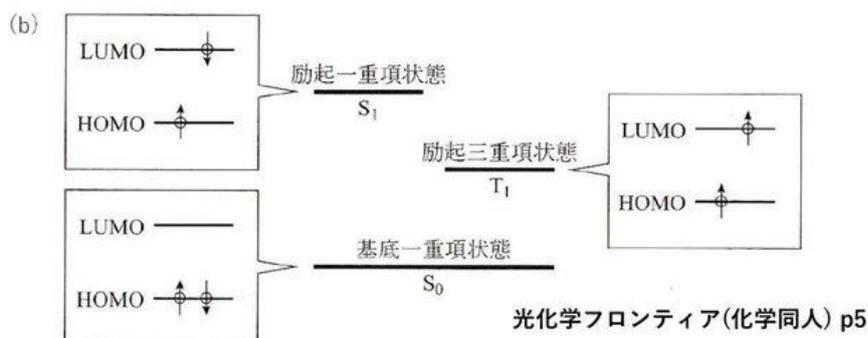


図1.1 分子軌道の準位図と光学遷移による電子配置の変化(a)および電子状態の準位図とそれぞれの電子状態を構成する電子配置(b)

30.

教科書でも良くこのような図を見ます。良い図なのですが、軌道エネルギーと状態エネルギーという似て異なる縦軸が混在する点が注意です。

区別が曖昧だと大変混乱するので、初学者は気を付けましょう。

重要なわりに、なぜかあまり強調されていないことが多い点です。

軌道エネルギー（一電子）と状態エネルギー（全電子）

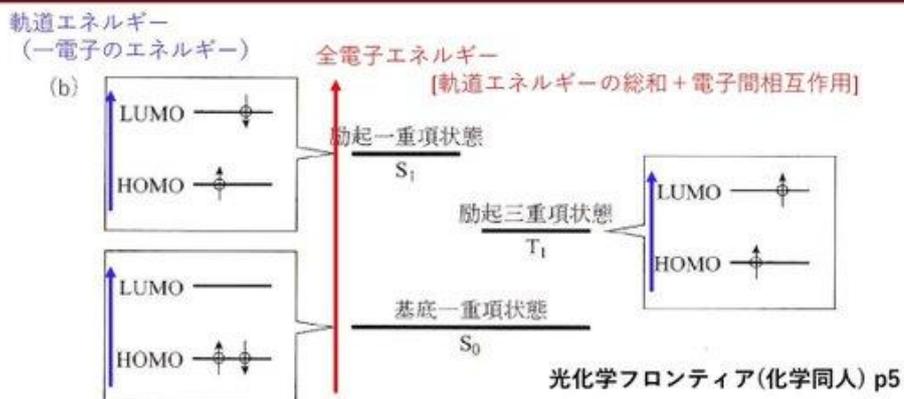


図1.1 分子軌道の準位図と光学遷移による電子配置の変化(a)および電子状態の準位図とそれぞれの電子状態を構成する電子配置(b)

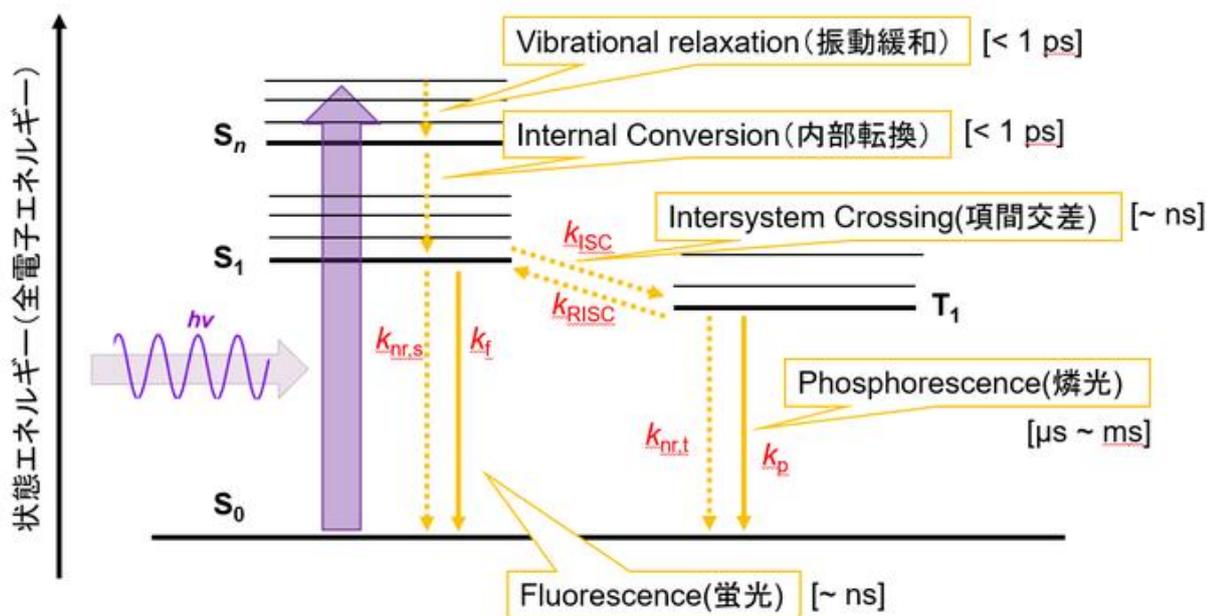
めっちゃ大事なのになぜかあまり強調されない！

31.

光励起された分子は複数の励起状態を辿りながらエネルギー緩和します。その過程をエネルギー状態図を使って図示したダイアグラムを、ヤブロンスキー図(Jablonski diagram)と呼びます。

この図では、ついでに各状態遷移の一般的な呼称と時間スケールもまとめました

ヤブロンスキーダイアグラム(Jablonski diagram)



31.5

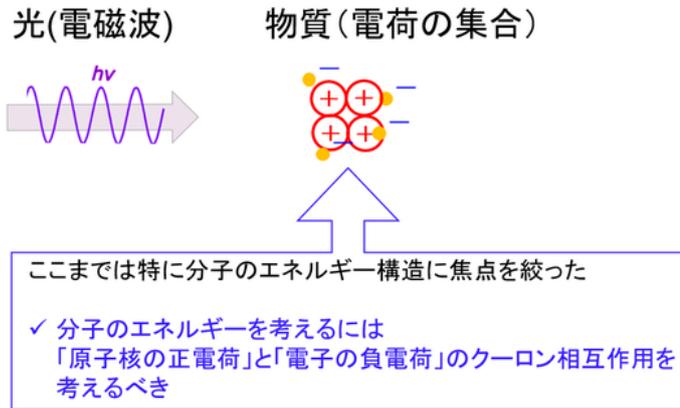
もう一度強調しておきますが、ここに書いている時間スケールは、あくまで目安です。実際は分子によって全然違うので！

そして、極端な例外も結構あります。いつか紹介するつもりです！

32.

さて、ここまでは光と分子の相互作用のうち、分子のエネルギー構造についてイメージを深めてきました。

いろいろありましたが、改めて強調しておきたい点は、分子に含まれる原子核の正電荷と電子の負電荷が絡んだクーロン相互作用がエネルギーを考える起点だということです。

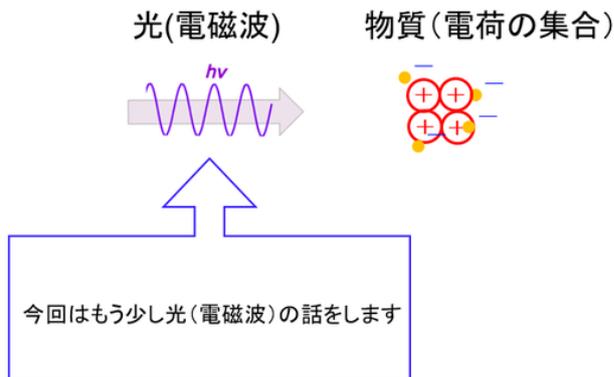


33.

しばらく、ちょっとだけ話を光(電磁波)に持っていきます。

波には縦波(振動と進行方向が一緒)と横波がありますが(振動と進行方向が直交)の二種類ありますが、光は「横波」です。

ここで話題にしておきたいのが、なぜ光は横波なのか?です。電磁波が横波であることの証明。



34.

電気、磁気に関することなので、頼るべき式はこちら、「マクスウェル方程式」です。

この世の電磁気のふるまいをこの4つの式で表せるというのですから、本当にすごい。

光は電磁波ですから、この式に根差して考えれば、電磁波が横波であるということも演繹できるはずです。

電磁波を語るには避けては通れない方程式

◆ マクスウェル方程式

$$\text{div } \mathbf{D} = \rho$$

$$\text{div } \mathbf{B} = 0$$

$$\text{rot } \mathbf{H} = \mathbf{i} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$$

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}$$

\mathbf{E} : 電場

\mathbf{D} : 電束密度

\mathbf{H} : 磁場

\mathbf{B} : 磁束密度

ρ : 電荷

\mathbf{i} : 電流

μ : 透磁率

ε : 誘電率

$$\text{div} = \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad \leftarrow \text{「}\nabla \cdot \text{」と書かれることも}$$

$$\text{rot} = \left(\frac{\partial}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial z}, \frac{\partial}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad \leftarrow \text{「}\nabla \times \text{」と書かれることも}$$

34.5

さて、これから二日くらい(4ツイート分)脱線して、4つのマクスウェル方程式の意味を一つずつイメージしておきましょう。

ここはまあいいや、という方は、二日後からまたお会いできれば幸いです。

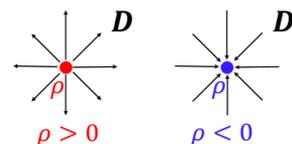
35.

一つ目の式は「ガウスの法則」。これは、細部には目をつぶって大雑把にイメージだけ言うと、「電荷が存在する」と、「電場が湧き出す／吸い込まれる」というものです。

電気力線を思い出せる人は、そのイメージそのままです。正電荷から矢印が発され、負電荷に吸い込まれる。

ガウスの法則

$$\text{div } \mathbf{D} = \rho$$



正電荷があると電場が湧きだす
負電荷があると電場を吸い込む

36.

二つ目は「磁場に関するガウスの法則」。

この式の意味は、「磁気単極子は存在しない」つまり、「磁場は湧き出しも吸い込まれもしない」というものです。

右辺がゼロになっているのは、そういった意味が込められています。図が空っぽなのは、誤植ではありません。

37.

三つ目は「アンペール・マクスウェルの法則」。意味は「電流や電場の時間変化」があると「周りに磁場ができる」。

言い忘れていましたが、これらの式を読むコツは「右辺」があると「左辺」という結果が生じる、と右辺から読むことです。イメージがぐっとしやすくなります。

38.

四つ目は「ファラデーの電磁誘導の法則」です。意味は「磁場の時間変化」があると「周りに電場ができる」というものです。

以上四つ、イメージだけでも持っておくと、マクスウェル方程式に対する心理的抵抗を減らすことができます。

対応が綺麗で美しい式です。

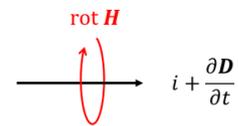
磁場に関するガウスの法則

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0$$

磁気単極子は存在しない
(磁場は湧き出しも吸い込みもない)

アンペール・マクスウェルの法則

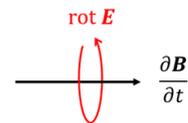
$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \mathbf{i} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$$



電流や電場の変化があると、磁場が周りに生じる

ファラデーの電磁誘導の法則

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = - \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$



磁場の変化があると、電流が周りに生じる(電磁誘導)

39.

せつ々なので、マクスウェルの方程式に関して、過去に混乱した点を共有します。

電磁波を考えると、真空中を伝わる電磁波を考慮することが多いです。真空中の場合、電荷、電流はないので式が簡単になります。この真空中のマクスウェル方程式からスタートする場合も多いです。

“真空中の”マクスウェル方程式

◆真空中

$$\begin{array}{l}
 \text{div } \mathbf{D} = \times \\
 \text{div } \mathbf{B} = 0 \\
 \text{rot } \mathbf{H} = \times + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \\
 \text{rot } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}
 \end{array}
 \quad \rightarrow \quad
 \begin{array}{l}
 \text{div } \mathbf{D} = 0 \\
 \text{div } \mathbf{B} = 0 \\
 \text{rot } \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \\
 \text{rot } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}
 \end{array}$$

40.

ものによっては初めから真空を前提として、マクスウェル方程式と記して真空中のマクスウェル方程式を書いている記述もあつたりします。

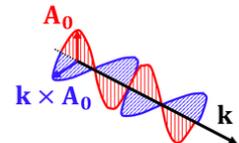
電荷と電流の有無で区別できることに気づいてからは混乱が解けたので、もし同じ混乱の呪いにかかっている人はそれで抜け出して下さい。

41.

真空中のマクスウェル方程式を解いてやると、電場、磁場の解としてこちらの式が得られます(導出は別の機会に)。

大事なのは、電場の方向のベクトル(\mathbf{A}_0)と、光が進む方向のベクトル(\mathbf{k})と、磁場のベクトル($\mathbf{k} \times \mathbf{A}_0$: \mathbf{k} と \mathbf{A}_0 の外積)が直交するため“横波”である点です。

真空中のマクスウェル方程式の解

$$\begin{aligned}
 \mathbf{E} &= i\omega \mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \\
 \mathbf{B} &= i[\mathbf{k} \times \mathbf{A}_0] e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}
 \end{aligned}$$


「電磁波」とは“横波”である！！

細かい導出は別の機会に譲るとして、真空中のマクスウェル方程式を解いてやると解が波の式になる、というのは少なくとも知っておくとよいと思います。

一旦ここまで。追記がある場合は随時アップデートします。