

ツイート光化学まとめ (42 - 78) : 「分子と光の話」

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。

42.

さて、ここから先は光と分子、両方の話をします。

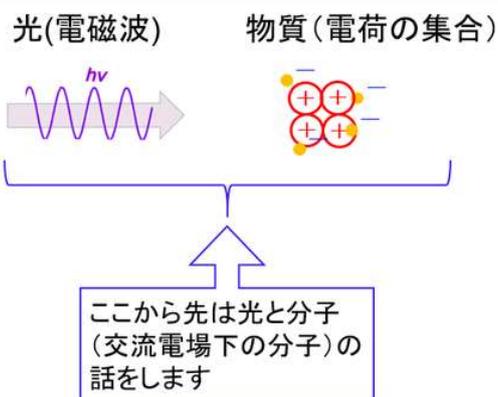
光が横波であるということを納得できると、

“光を分子に照射することを考える” ことが、言いかえると

“交流電場下に置かれた分子のことを考える” ことに対応すると言えるでしょう。

そういった目線で話を進めていきます。

「光」と「物質」の相互作用

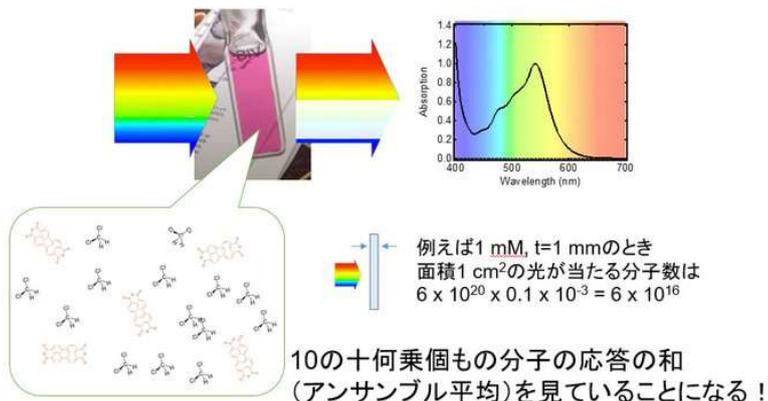


43.

まず、我々が実験するマクロなスケールと、分子のミクロなスケールを結び付けておきます。

押さえておくべきは、我々が普段スペクトルとして観測する信号は、“多数”の分子からの応答の和(アンサンブル平均)であるという事実です。

一分子のサイズ感を正しく認識しましょう。

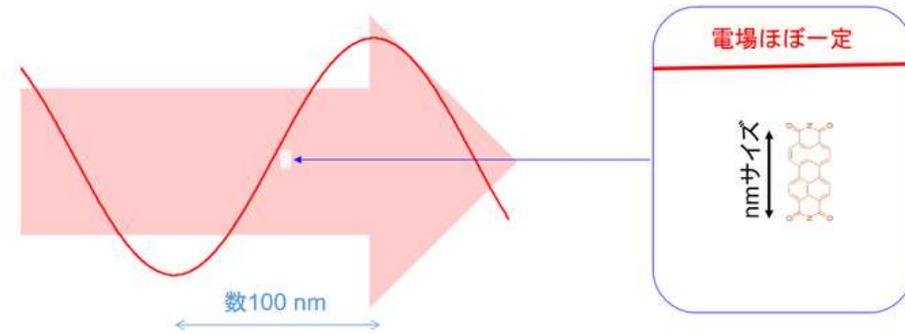


44.

一分子の気持ちになると、光の電場はどう見えるでしょうか。

分子のサイズは数 nm, 光の波長は 400-750 nm です。従って、分子から見ると”分子全体に一樣な交流電場が印可される”ようになります。

この分子内の電場の空間依存性を無視する近似を「長波長近似」といいます。



電磁波は本質的に“時間”と“場所”の関数だが、原子・分子のサイズ感からすると長すぎるので、分子内では場所に依存しないとして良い
→長波長近似

45.

“分子に光を照射する＝分子全体(電荷の塊)に電場をかける”ということが納得出来たら、もっと具体的に考えてみましょう。

水素原子の 1s, 2p 軌道とポテンシャルの図に立ち返ります。水素原子は球対称ですから、当然ポテンシャルも球対称でした。

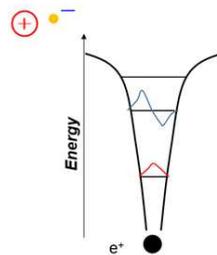
46.

ここに電場がかかるわけです。電場は必ず方向性があるので、電場がかかる方向にクーロンポテンシャルが“ゆがむ”ことになります。

ポテンシャルがゆがむと、もともと対称なポテンシャルの下で解かれた固有エネルギー、波動関数(1s2p など)はもはや正確な解ではなくなります。

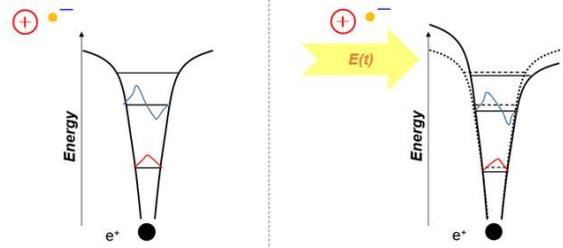
分光実験では物質に光を照射する

=電荷の塊に(交流)電場を印加している



分光実験では物質に光を照射する

=電荷の塊に交流電場を印加している



✓ 電場を印加するとエネルギーや波動関数が影響される

47.

さて、実際どのくらい影響されるものでしょうか。比べるべきは原子・分子内の原子核-電子間に生じる内部電場と、光の電場の大きさです。

例えば水素原子の電子と原子核の距離は非常に短いので、計算してみるとその電場は 5×10^{11} V/m というかなり大きな値になります。

内部電場 vs 外部電場のサイズ感



水素原子内の原子核と電子にはたらく電場： 5×10^{11} V/m

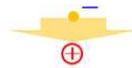
距離が近いので非常に強い電場が生じている

48.

それに対して、例えば太陽光の電場の強度(地球表面における)は 1 V/m よりもはるかに小さいです。

強力な超短パルスレーザーを集光するなどしない限りは、「光の電場強度は原子・分子の内部電場と比較してまったく桁違いに弱い」というのが、持っておくと便利な直感です。

内部電場 vs 外部電場のサイズ感



水素原子内の原子核と電子にはたらく電場： 5×10^{11} V/m

距離が近いので非常に強い電場が生じている

太陽光(地表)の電場強度： $\ll 1$ V/m

✓ 照射する光の電場は内部電場に比べるとはるかに弱い！(ことが多い)

49.

これが何を意味するか、ハミルトニアンに立ち返って整理しておきます。

一般の分子は複数の原子核と複数の電子からなる系で、ハミルトニアンの中身は、電子と原子核の運動エネルギーと、クーロン相互作用によるポテンシャルエネルギーすなわち電荷間の斥力と引力でした。

ハミルトニアン of 修正

N核 M電子系

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

核・電子の運動エネルギー

ポテンシャルエネルギー (核-核、電子-電子の斥力項)

ポテンシャルエネルギー (核-電子の引力項)

50.

ここに、ほんの少しだけ光による外部電場によるエネルギー変化が加わるということになります。

光の電場は交流なので、時間変化する電場という意味を忘れないために“E(t)”と時間 t の関数として表記しておきます。

ハミルトニアンの修正

N核 M電子系

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

核・電子の運動エネルギー

ポテンシャルエネルギー (核-核、電子-電子の斥力項)

ポテンシャルエネルギー (核-電子の引力項)

外部電界によるエネルギー変化

→でも、ほんのちょっとのはず

50.5

ご質問ありがとうございます！

確かに双極子モーメント μ の符号についての説明が抜けてました。ここでは $- \rightarrow +$ の向きに μ を取るので、電場 E と μ が平行な時はエネルギーは安定 = 符号は負です。

ただし仰る通り、光電場は符号が時間変化するので計算上は差が出てこないはず

エネルギー U
 $U = -\mu \cdot E(t)$

電場 E と双極子 μ が並行だとエネルギーは安定
→符号が「負」

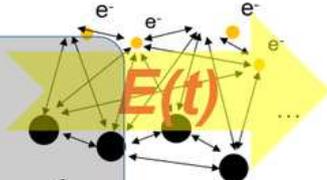
51.

ここでちょっと足踏みして、教科書等でよく見る表記との対応を取っておきます。

時間に依存しない分子のエネルギーを表す項を H_0 、光の電場の項を $H'(t)$ とおきましょう。
 前ツイートの通り光の電場の項はかなり小さいので、摂動項の意味合いを込めて'を付けました。

割り切って簡略化して書きましょう

N核 M電子系

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


← ここを H_0

← $-\mu \cdot E(t)$ ← ここを $\hat{H}'(t)$ とおく

→でも、ほんのちよつとのはず

52.

この手の教科書を開くと、このように H_0 と、 $H(t)$ の形で書かれている場合がほとんどです。

この表記を見た時に、 H_0 は運動エネルギー項と分子の電荷のクーロン相互作用、 $H'(t)$ は非常に小さな時間変動電場という認識を持てるようになれば一気に直感が働くようになります。

割り切って簡略化して書きましょう

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t)$$

・運動エネルギー
・強い内部クーロン相互作用



・弱い光電場由来のクーロン相互作用



53.

これをシュレディンガー方程式に放り込んで、どうなるか考えるということを行います。

電場が時間変動するので、時間依存も顕にした形式でシュレディンガー方程式を書いています。よく「時間依存するシュレディンガー方程式」と称される形式です。

割り切って簡略化して書きましょう

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t)$$

時間依存シュレディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = [\hat{H}_0 + \hat{H}'(t)]\Psi(t)$$

53.5

脱線ですが、私は時間依存しないシュレディンガー方程式という呼称に反対派です。二つが別物かのような印象を持ってしまうからです。

そもそもシュレディンガー方程式は時間に依存する形で、それを変数分離した片割れ、という見方がフェアという持論を持っています。

(時間依存)シュレディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \hat{H}\Psi(x, t)$$

$\Psi(x, t) = \Psi(x)\Psi(t)$ と置いて変数分離してやると、

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = E\Psi(t) \\ \hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x) \end{cases}$$

← 時間に依存しないシュレディンガー方程式と呼ばれているもの

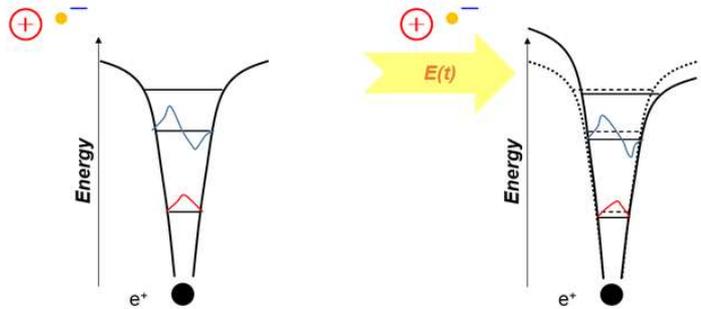
54.

今回のような、 H_0 については正確に解けてて、 H' によって少し修正される系の取り扱いにぴったりの手法があります。

その名も「摂動論」。摂動とは、付加的に働く小さな力という意味です。今回は分子のハミルトニアン H_0 が非摂動項、光電場の影響が摂動項 H' ということです。

摂動論の考え方

正確に解ける問題があったとして、そこから設定がほんの少しだけずれた時に解がどのように変化するかということを導く技法。



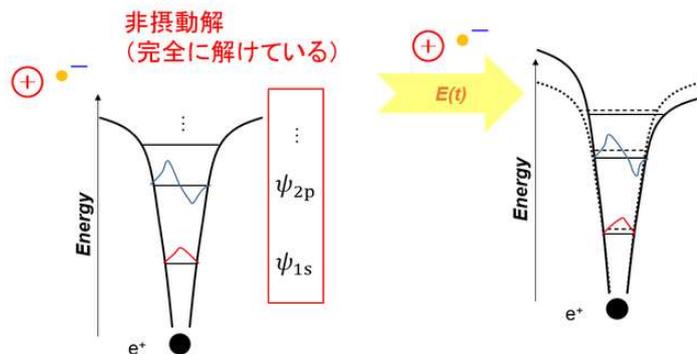
55.

細かい導出も面白いのですが、ここでは先に絵的なイメージを掴みにかけましょう。

例えば電場のない水素原子は、 $1s$ 、 $2p$ など固有エネルギーと固有関数が完全に解けていました。これが今回の“非摂動解”です。

ここに光電場という摂動がかかるので、解は影響を受けます。

摂動解は、非摂動解の線形結合で表す

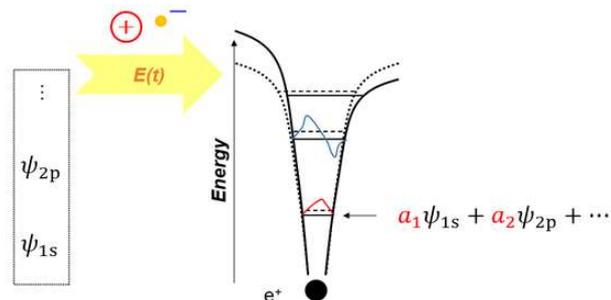


56.

摂動論の考え方では、この摂動込みの真の解(非摂動解からのずれ)は「非摂動解の線形結合」として表されます。

この手の話に触れるのが初めての方は、とりあえずそういうものなのだと飲み込んでもらっても OK です。次からもうちょっと具体的なイメージをして腑に落とします。

摂動解は、非摂動解の線形結合で表す



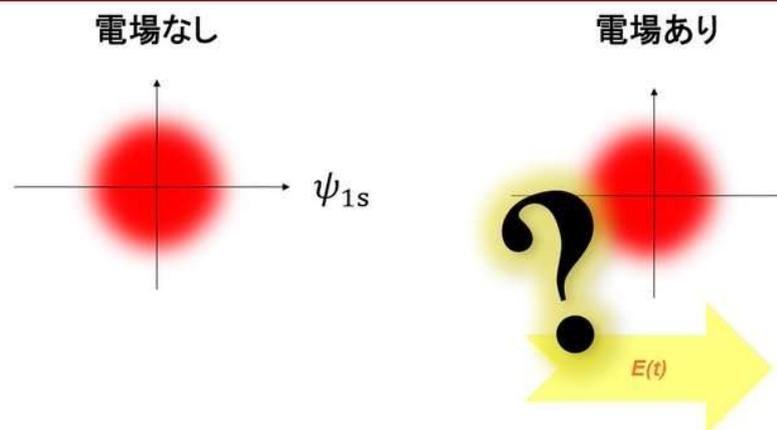
今は、とりあえずそういうものなんだ、とイメージを持っておくくらいで細かい導出や具体的な演習はまた別の機会に...

57.

直感を育むには、単純なケースから始めるのがコツです。しばらく水素原子に活躍してもらいます。

水素原子は、基底状態では球対称である $1s$ 軌道が占有されています。ここに電場がある方向からかかると、この波動関数にはどのような修正が必要になってきそうでしょうか？

摂動解のイメージと遷移双極子モーメント

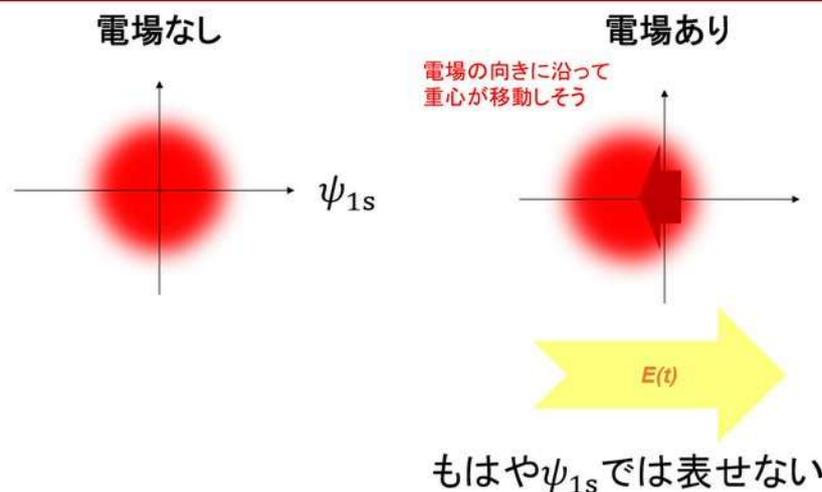


58.

用意していた答えは、“電場の向きに沿って電子の重心が移動しそう”です。電子は負電荷をもってますから、電場の向きと逆方向に動きたがります。

こうなってくると、もはやこの電子の波動関数は ψ_{1s} では表現できません。分布が球対称ではなくなってしまうので。

摂動解のイメージと遷移双極子モーメント

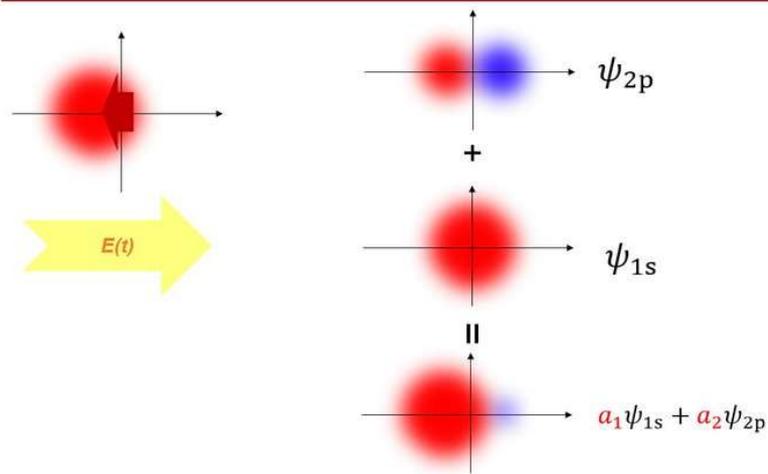


59.

ではどうするか。対称性の異なる軌道の線形結合(足し合わせ)を考えてやるとうまくいきそうです。

1s 軌道と 2p 軌道を足し合わせると、p 軌道の軸に沿って強め合う部分と弱めあう部分が出てくるので、重心のずれを上手く表せそうです。

摂動解のイメージと遷移双極子モーメント



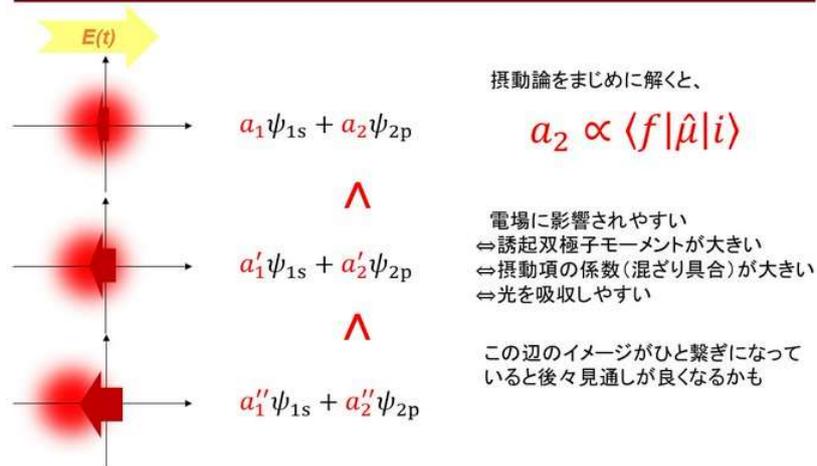
60.

また、ずれの大きさは、2p 軌道の混合係数の大小で表せそうです。

この混合係数は、遷移双極子モーメントと呼ばれる物理量に related します。

混合係数、遷移双極子モーメント、電子雲の電場への応答、光吸収強度 がひと繋ぎにイメージできるようにすると見通しが良くなってきます。

遷移双極子モーメントの強さと遷移確率のイメージ



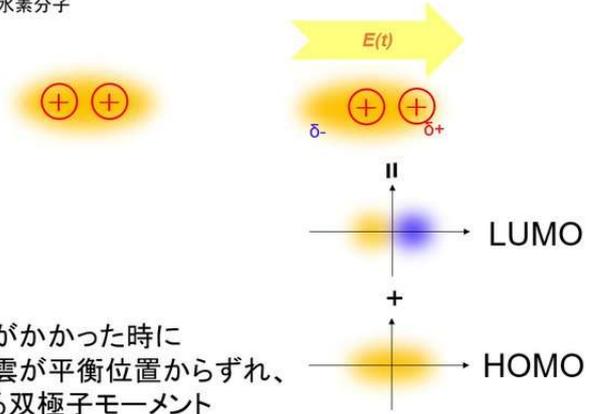
61.

このイメージは、分子にも拡張できます。水素分子の場合はこちらのような絵になり、結合性の HOMO と反結合性の LUMO を重ねれば、電子雲のずれが表現できることになりそうです。

電場で正と負の重心がずれて生じる双極子モーメントが、遷移双極子モーメントのイメージです。

遷移双極子モーメントのイメージ

例: 水素分子



電場がかかった時に電子雲が平衡位置からずれ、生じる双極子モーメント

62.

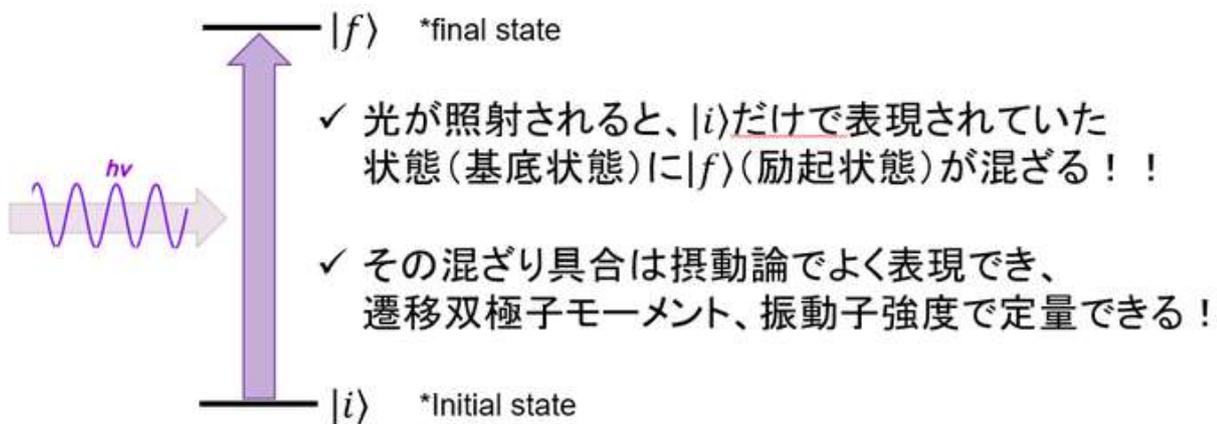
ようやく目的であったこの絵の真の意味を語るすることができます。

光が照射されると、電子雲が電場で振り回されて基底状態に励起状態が混ざる。

その混ざり具合は摂動論で表現でき、遷移双極子モーメントで定量できる。

この2点を、電場と分子のイメージで理解できれば OK です。

この絵の真の意味



$$f = \frac{8\pi^2 m \nu}{3\hbar e^2} |\langle f | \hat{\mu} | i \rangle|^2 = \frac{4\pi m \nu}{3\hbar e^2} |\langle f | \hat{\mu} | i \rangle|^2$$

遷移双極子モーメント

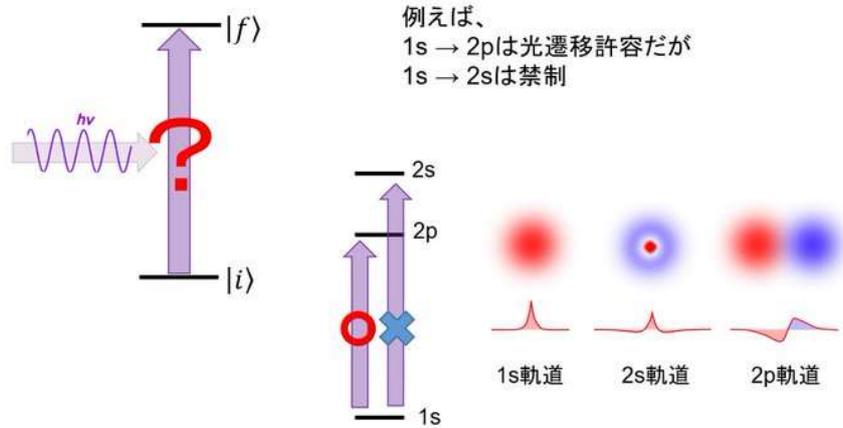
$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

63.

遷移双極子モーメントは遷移確率を表すということでした。それはつまり、高いエネルギーに状態がある、ということと、そこに向かって光で遷移が起こる、ということは別問題であるということです。

例えば、 $1s \rightarrow 2p$ の遷移は光で生じますが、 $1s \rightarrow 2s$ の遷移は禁制です。

状態がある、ということと光で遷移が起きるということは別問題！

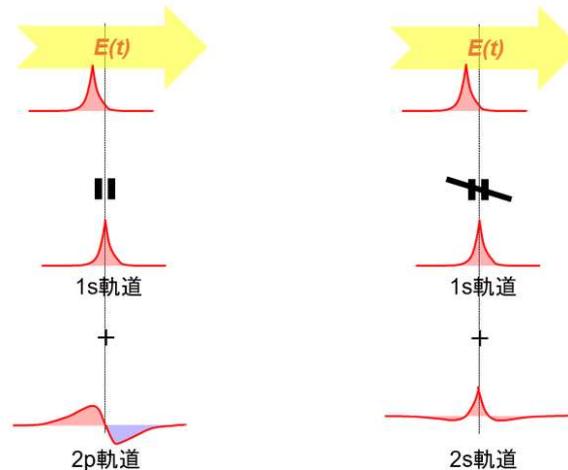


64. (再修正版)

なぜ、 $1s \rightarrow 2p$ は許容で、 $1s \rightarrow 2s$ は禁制なのか。その理由はここまで培ってきた絵的な直感で説明できます。

対称性を考えると、対称な $1s$ 軌道に対称な $2s$ 軌道をいくら足し合わせても、電場によって重心位置がずれた電荷分布は表すことができないことに気づけます。

直感的なイメージ



✓ いくら光(電場)をかけても、 $2s$ 軌道の係数はゼロ！！

65.

光による電子状態間遷移が許容か禁制かというのは、遷移確率、すなわち遷移双極子モーメントをまじめに考えたらもっと体系的に整理できそうです。

今までは遷移双極子モーメント中身についてはスルーしていましたが、ここからはもう少し実態に迫っていきます。

$$f = \frac{8\pi^2 m \nu}{3 h e^2} |\langle f | \hat{\mu} | i \rangle|^2$$

遷移双極子モーメント

➤ この中身に関する直感を得ましょう

66.

まず、ブラケット記法(<>を使う記法)の定義を抑えておきます。ブラ(<)側の波動関数は複素共役をとり、ケット(>)側の波動関数はそのまま中身の積を計算し、最後に全空間積分(x,y,z 軸で積分)するという演算に対応します。

r は遷移双極子のベクトルです(後程触れます)。

選択則に関する心の準備

どのくらい吸収するか、できるか、は遷移双極子モーメントで決まる!

$$\begin{aligned} \langle f | \hat{\mu} | i \rangle &= \int \psi_f^* e \hat{r} \psi_i d\tau \\ &= \int \int \int \psi_f^* e \hat{r} \psi_i dx dy dz \end{aligned}$$

分子の波動関数とベクトルの積をとって全空間(x軸、y軸、z軸)で積分

67.

この式の理解をさらに進めるためには、分子の波動関数ψを何とか書き換える必要が出てきます。

というのも、分子は電子、原子核、そして電子のスピンと様々な自由度を持っているからです。

これらの3つの自由度は、異なるエネルギー/時間スケールをもちます。

分子を構成する要素

	エネルギーのスケール	時間のスケール
電子の空間分布(軌道)	~eV	~fs
原子核の運動(振動)	~100 meV	~10 fs
電子のスピン状態	< μeV	> ns

67.5

なお、このシリーズを通じて想定しているのは、重金属等を含まないかつ基底状態が閉殻の有機分子の場合です。特に注釈がない場合は有機分子の典型的な場合の話をしているとだけだと幸いです。

68.

このような場合、それぞれの自由度を分離して個別に考えることができ、分子全体の波動関数を電子軌道・核の振動・電子スピンの波動関数の積を要素として記述できます。

➤ 三つの自由度のエネルギー、時間スケールが大きく異なるため、分離して積の形で波動関数を書いてよい

$$\psi_i \sim \underbrace{\phi_i}_{\text{電子の波動関数}} \times \underbrace{\chi_i}_{\text{電子の波動関数}} \times \underbrace{S_i}_{\text{スピン波動関数}}$$

なお、光の電場の周期は fs の時間スケールを持つため、これらの自由度の中で電子軌道が特に重要です。

69.

さて、次にやるべきことは単純で、遷移双極子モーメントの式にこの波動関数の記法で放り込みます。

1. それぞれの自由度はそれぞれの積分として分離して考えてよし

2. 光の電場は fs の時間スケールを持つため、直接的に影響を与えるのは電子の積分の二点がポイントです。

それぞれの自由度で個別に議論できる

可視光の交流電場は早い(~fs)から電子の自由度のみに効く

$$\begin{aligned} \int \psi_f^* e\hat{r} \psi_i d\tau &= \int \phi_f^* \chi_f^* S_f^* e\hat{r} \phi_i \chi_i S_i d\tau \\ &= \int \phi_f^* e\hat{r} \phi_i d\tau \int \chi_f^* \chi_i d\tau \int S_f^* S_i d\tau \\ &= \langle \phi_f | e\hat{r} | \phi_i \rangle \langle \chi_f | \chi_i \rangle \langle S_f | S_i \rangle \end{aligned}$$

70.

どれか一つでもゼロだと禁制となります。通常分子を考える限りは、スピンの積分は 1 か 0 で考えて OK です。また、振動の波動関数の重なりは大抵有限の値を取ります。

従って、まじめに考えるべきは電子軌道の積分の部分です。ここがゼロになる/ならない場合を整理していきます。

$$= \langle \phi_f | e\hat{r} | \phi_i \rangle \langle \chi_f | \chi_i \rangle \langle S_f | S_i \rangle$$

電子の波動関数の積分：
ここがなかなか奥が深い！
MOの形・対称性が関わってくる

↑
振動の波動関数の重なり積分：
フランクコンドン因子

↑
スピンの積分：
通常分子の場合は始状態と終状態でスピン転換がなければ「1」あれば「0」

✓ 3つの要素のうち一つでも0があると遷移確率は0!!

71.

積分した結果がゼロか、ゼロではないかを判断するには、被積分関数が奇関数か偶関数かに注目すると整理しやすいです。

被積分関数のパリティ(対称性)が「奇」であれば必ず積分の結果はゼロになります。一方、「偶」であれば、積分したときにゼロではない値となります。

なぜパリティ(対称性:偶とか奇とか)を気にする必要があるのか？

$$\int \text{奇関数} dx = 0 \quad \int \text{偶関数} dx \neq 0$$

✓ 偶か奇か、という判断基準は積分がゼロかノンゼロか判断に便利!!

72.

改めて電子積分の部分を見てやると、被積分関数は三つの項の積になっています。“遷移前の電子の波動関数” “光電場による誘起双極子” “遷移後の電子の波動関数”の積が、トータルでパリティが偶か奇かが判断できれば、電子遷移の選択則を整理できそうです。

とにかく考えたいのは、

$$\int \phi_f^* e \hat{r} \phi_i d\tau$$

全空間積分 (x,y,z軸で積分)

↑ ↑ ↑
終状態の電子分布 光電場による誘起双極子 始状態の電子分布

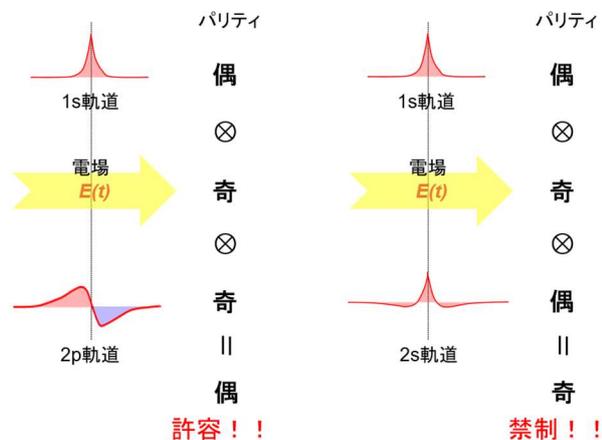
73.

この3つの項を、1s→2pの場合と1s→2sの場合で図解します。

電場は必ず方向を持つので「奇」関数(鏡映で向きが反転)であることに注意すると、

1s × 電場 × 2p は 偶 × 奇 × 奇 = 偶、
1s × 電場 × 2s は 偶 × 奇 × 偶 = 奇、
となり、1s→2p が許容、1s→2s が禁制であることと対応します。

直感的なイメージ



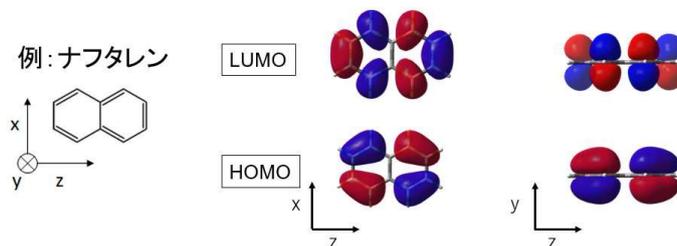
74.

一次元で考える場合は、73.のように比較的見ただけで対称性(偶奇)か判断できません。

しかし、実際の分子軌道は三次元の立体的な関数であるため、実際は対称性も三次元で考える必要があります。

ここから先、ナフタレンの HOMO-LUMO 遷移を例にとって考えていきます。

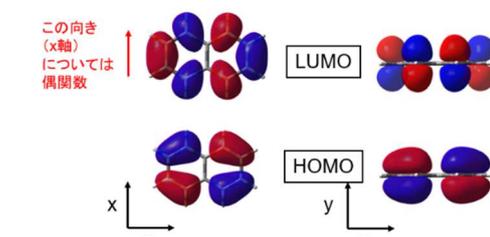
実際の分子は三次元



75.

丁寧にみてもみると、LUMO は x 軸方向に関しては偶関数になっていて、それ以外は全部奇関数になっているように見えます。

さて、光の電場のかけ方も、x,y,z の三種類の方向があります。この場合、どの軸に電場がかかれば HOMO-LUMO 遷移を起こせそうでしょうか？



例えば
HOMOを見ると、x方向:奇、y方向:奇、z方向:奇
LUMOを見ると、x方向:偶、y方向:奇、z方向:奇

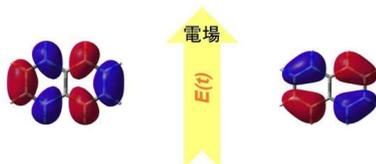
76.

はい、答えは x 軸です。

図解するとこちらようになります。納得できますでしょうか。

実際は溶液中ではランダムな向きの分子が多数いるため、どの方向の電場が来てもある程度光は吸収されます。ですので、たとえ一つでも許容になる軸があればその遷移は“許容”と判断されます。

(x軸に関する)
パリティ 偶 ⊗ 奇 ⊗ 奇 = 偶 許容!!



$$\int \phi_{\text{LUMO}}^* e\hat{r} \phi_{\text{HOMO}} d\tau \neq 0$$

77.'

このあたりの話をエレガントに整理してくれるのが「指標表」です。

分子の属する点群に応じて、3次元で考えるべき対称性を網羅してくれる優れたものです。対称操作を施して、位相が変わらなければ1, 反転すれば-1としてまとめてあります。

ナフタレンは D_{2h} の点群に属します。

この辺りをエレガントに整理するのが指標表

D_{2h} の指標表

LUMO

HOMO

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

78.'

MOを見て対称操作を施して確認していくと、HOMOは A_u , LUMOは B_{3g} の対称性に属することがわかります。

一次元の場合は始状態・電場・終状態の直積が「偶関数」であれば許容ということでした。三次元では「全対称」になればOKです。従って、 B_{3u} に属する x 軸の電場で許容になります。

D_{2h} の指標表

LUMO

HOMO

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

HOMO: A_u

LUMO: B_{3g}

B_{3u} の x 軸方向の電場が来れば、トータルで全対称 (A_g) に → 許容！
(HOMO → LUMO 遷移の遷移双極子モーメントは x 軸)

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。