2020.11.16

分光化学

9回目　電子スペクトル（1）：原子軌道と遷移

前回の復習

前半のまとめと演習をしました。

今日の目標

原子軌道と軌道間の遷移について理解しよう。

今日の内容

（1）水素原子のスペクトル
（2）多電子原子
　　〇構成原理
（3）電子スピン
　　〇スピン
　　〇一重項，三重項
　　〇スピンー軌道カップリング
　　〇項記号
　　〇原子のスペクトル

（1）水素原子のスペクトル

水素原子のオービタルは，**主量子数** n，**角運動量量子数** l，**磁気量子数** m_l の３つの量子数で決まる。それぞれは，次のような値を持つ。

$$\begin{aligned} &n = 1, 2, 3, \cdots \\ &l = 0, 1, 2, \cdots, n-1 \\ &m_l = l, l-1, l-2, \cdots, -l \end{aligned} \tag{9-1}$$

主量子数 n に対応するオービタルは，**殻**を形成するという。

n =	1	2	3	4
殻	K	L	M	N

n が同じで，l の異なるオービタルをその殻の**副殻**という。

l =	1	2	3	4
副殻	s	p	d	f

これらの２つを用いて，水素原子のオービタルは 1s，2s，2p，のように表現することができる。水素原子においては，同じ殻に属するオービタルは同じエネルギーを持つ。これを**縮退**という。主量子数 n の殻は n^2 重に縮退している。

原子のエネルギー準位間で，光の吸収，放出による遷移が起こる。水素原子については，その選択律は以下のようになる。主量子数に対する制限はない。

$$\Delta l = \pm 1 \qquad \Delta m_l = 0, \pm 1 \tag{9-2}$$

水素原子の波動関数 $\psi(r,\theta,\phi)$ は，動径波動関数 $R(r)$ と球面調和関数 $Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$ を用いて以下のように表される。

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y_{l,m_l}(\theta,\phi) \tag{9-3}$$

(9-2)の選択律を考える。

Z 方向の遷移モーメントを考える。$Z = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} rY_{10}$ を用いて，次式が得られる。

$$\begin{aligned} \langle f|\mu_z|i\rangle &= -e\langle f|z|i\rangle = -e\int \psi_f{}^* z\psi_i d\upsilon \\ &= -r\int R_f{}^* rR_i r^2 dr \int_0^\pi Y_{l_f,m_{lf}}{}^* Y_{10} Y_{l_i,m_{li}} \sin\theta d\theta d\phi \end{aligned} \tag{9-4}$$

球面調和関数の性質から，(9-4)が 0 でない値を持つためには，

$$0 < \left|l_f - l_i\right| < 1, \quad m_{lf} = 0 + m_{li} \tag{9-5}$$

が必要である。X 方向，Y 方向の遷移モーメントも考慮すると，(9-2)が得られる。

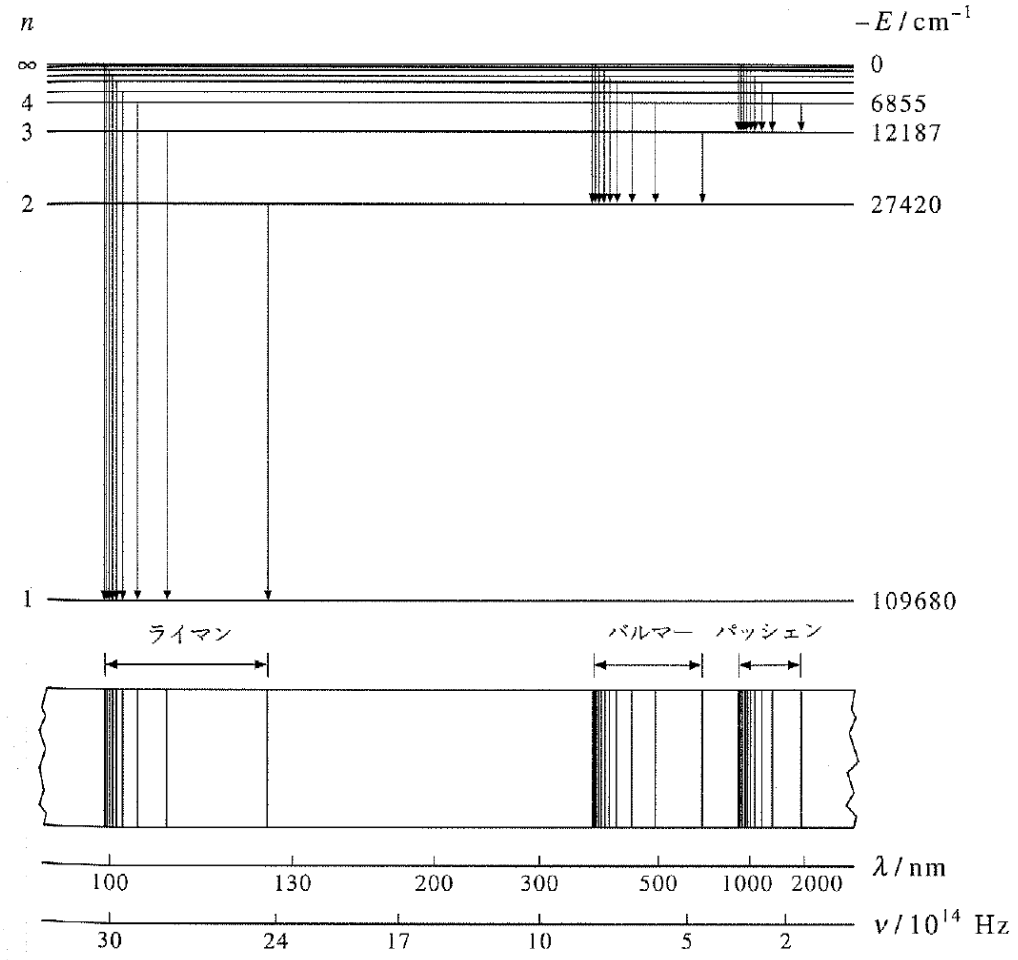


図 9-1. 水素原子のエネルギー準位と発光スペクトル（マッカーリサイモン物理化学）

水素原子のエネルギー準位は，次式で与えられる。

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8{\varepsilon_0}^2 h^2}\cdot\frac{1}{n^2} \tag{9-6}$$

主量子数 n_2 の準位から n_1 の準位に遷移して発光が起こる場合（$n_2 > n_1$），発光の振動数を ν とすると

$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1} = \frac{m_e e^4}{8{\varepsilon_0}^2 h^2}\cdot\left(\frac{1}{{n_1}^2} - \frac{1}{{n_2}^2}\right) \tag{9-7}$$

となる。ここから，実際のスペクトルを説明することができる。（図 9-1.）

n_1=1，2，3 の発光線をそれぞれライマン系列，バルマー系列，パッシェン系列と呼ぶ。

（2）多電子原子のスペクトル

2-1. 構成原理

水素原子以外の原子については，パウリの排他原理と電子の遮蔽効果によって決まる，**構成原理**に従って電子配置を考えることができる。

副殻のエネルギーは，電子の遮蔽効果の大きさによって次のようになる。

$$s < p < d < f \tag{9-8}$$

原子番号Zの裸の原子核を考え，そのオービタルにZ個の電子を順番に入れる。オービタルが占有される順序は以下のようになる。

1s　2s　2p　3s　3p　4s　3d　4p　5s　4d　5p　6s　…

p 副殻は３個，d 副殻は５個のオービタルからなる。ひとつのオービタルには，電子スピンの異なる２個の電子がはいることができる。

2-2. 電子スピン

電子は，原子核のまわりを運動することによる角運動量のほかに，固有の角運動量をもっている。これを**スピン**という。電子のスピン角運動量は$\frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$の大きさを持つ。スピン状態は，$\pm\frac{1}{2}$の値を持つ**スピン量子数**で規定される２つの状態をもつ。これをα，βで表す。

2-3. 一重項状態と三重項状態

２個の電子の波動関数$\psi(1,2)$を考える。波動関数には，粒子の交換に対する反対称性が必要である。

$$\psi(1,2) = -\psi(2,1) \tag{9-9}$$

これを満たす波動関数として，以下のものが考えられる。

$$\psi(1,2) = [\xi(1)\zeta(2) + \xi(2)\zeta(1)]\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \tag{9-10}$$

$$\psi(1,2) = [\xi(1)\zeta(2) - \xi(2)\zeta(1)]\begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases} \tag{9-11}$$

ここで，ξ，ζは軌道関数である。つまり，波動関数の反対称性(9-9)を満たす

ために，軌道関数が対称，スピン関数が反対称となる組み合わせ(9-10)と，軌道関数が反対称でスピン関数が対称となる組み合わせ(9-11)がある。

電子数が２個の場合，スピン関数が反対称になる組み合わせは１個しかない。これを**一重項状態**という。スピン関数が対称になる組み合わせは３個ある。これを**三重項状態**という。一般的に，同じ配置から生じる状態については，**三重項状態のほうが一重項状態よりエネルギーが低い**（安定である）。

2-4. スピンー軌道カップリング

電子のスピン角運動量による磁気モーメントと，電子の軌道運動による磁気モーメントは相互作用し，全体の角運動量に変化を与える。この相互作用を**スピンー軌道カップリング**という。

電子が複数ある場合には，以下のようにして全オービタル角運動量量子数 L，全スピン量子数 S，全角運動量量子数 J を考える。

２つの電子がオービタル角運動量量子数 l_1，l_2 をもつ場合，L の値は

$$L = l_1 + l_2,\quad l_1 + l_2 - 1,\quad \cdots,\quad |l_1 - l_2| \tag{9-8}$$

となる。同様にして，全スピン量子数は次のようになる。

$$S = s_1 + s_2,\quad s_1 + s_2 - 1,\quad \cdots,\quad |s_1 - s_2| \tag{9-9}$$

$2S+1$という値のことを，系の**多重度**という。前項に述べた一重項状態，三重項状態の多重度はそれぞれ１，３である。

全角運動量量子数は，スピンー軌道相互作用の大きさによって異なる考え方をする必要がある。スピンー軌道相互作用が小さい場合は，全オービタル角運動量と全スピン角運動量の相互作用を考える。これを**ラッセルーソンダース結合**という。一方，スピンー軌道相互作用が大きい場合は，個々の電子のオービタル角運動量とスピン角運動量の相互作用を考え，それを足し合わせたものになる。これを***jj* 結合**という。ラッセルーソンダース結合は軽原子，*jj* 結合は重原子を記述する。

ラッセルーソンダース結合の場合，全角運動量量子数 J は次のようになる。

$$J = L + S,\quad L + S - 1,\quad \cdots,\quad |L - S| \tag{9-10}$$

2-5. 項記号

原子の状態を表すのに，**項**の記号が用いられる。項記号は次の形をしている。

$$^{2S+1}L_J \tag{9-11}$$

L は全オービタル角運動量量子数，S は全スピン量子数，J は全角運動量量子数である。J については，ラッセルーソンダース結合を考える。

全オービタル角運動量 L は，以下の記号で表す。

L :	0	1	2	3	4	5 …
	S	P	D	F	G	F …

2-6. 原子のスペクトル

ラッセルーソンダース結合の当てはまる多電子原子については，以下の選択律が成り立つ。

$$\Delta S = 0 \quad \Delta L = 0, \pm 1$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad （ただし J = 0 から J = 0 への遷移は禁制） \qquad (9\text{-}16)$$

例えば，ナトリウムの 2 重線の遷移は，次のようになる。

$$3p^1\ {}^2P_{3/2} \rightarrow 3s^1\ {}^2S_{1/2} \qquad (9\text{-}17)$$

$$3p^1\ {}^2P_{1/2} \rightarrow 3s^1\ {}^2S_{1/2} \qquad (9\text{-}18)$$

（吸収の場合も高いエネルギー準位を先に書く。例えば，$3p^1\ {}^2P_{1/2} \leftarrow 3s^1\ {}^2S_{1/2}$ となる。）

2020.11.23

分光化学

10 回目　電子スペクトル（2）：分子軌道と遷移

前回の復習

原子軌道と軌道間の遷移について述べました。

今日の目標

分子軌道と軌道間の遷移について理解しよう。

今日の内容

（１）分子軌道法

〇LCAO-MO 法

〇σオービタル

〇反結合オービタル

〇πオービタル

〇等核２原子分子

パリティ→対称心のある分子

〇項記号

（１）分子軌道法

1-1. 1*s* 軌道による分子軌道

裸の原子核のオービタルに電子を順番に入れていく考えを分子に応用したのが**分子軌道法**である。分子軌道法では，分子全体にわたって広がるオービタルに順番に電子を入れていくと考える。分子のオービタルとして，原子オービタルの一次結合をとる方法（**LCAO-MO 法**）がよく用いられる。

２つの原子 A, B の 1s オービタルによる分子軌道を考える。全波動関数ψは，２つの原子のオービタル *A*，*B* の一次結合になる。

$$\psi_{\pm} = N(A \pm B) \tag{10-1}$$

ただし，*A*，*B* は 1*s* 波動関数，*N* は規格化定数である。このように，原子核同士を結ぶ軸のまわりに円筒形の対称をもつ分子オービタルを**σオービタル**という。ψ_+とψ_-から電子密度を求めると次のようになる。

$$\psi_{\pm}{}^2 = N^2(A^2 + B^2 \pm 2AB) \tag{10-2}$$

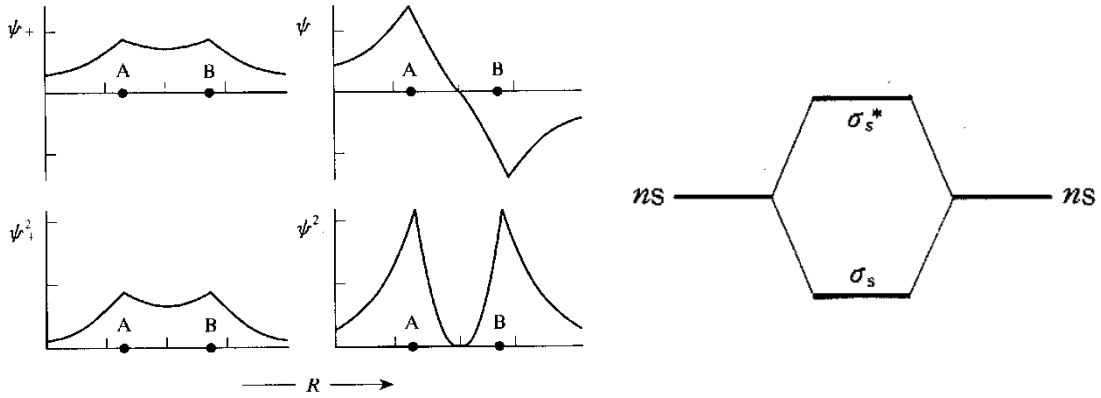


図 10-1. 分子オービタル（マッカーリサイモン物理化学）

ψ_+のオービタルは，２つの原子が安定な化学結合をもつ状態を表しているので**結合オービタル（結合性オービタル）**という。このオービタルは最低エネルギーのσオービタルなので，1σオービタルという。一方，ψ_-はψ_+よりも高いエネルギー準位を与える。これを 2*σ*オービタルという。2*σ*オービタルを電子が占めると原子間の結合が弱まるため，これを**反結合オービタル（反結合性オービタル）**という。反結合性オービタルには*の記号をつける。つまり，ψ_-のオービタルは 2σ*オービタルと表せる。

1-2. 周期表第 2 周期の２原子分子

周期表第 2 周期では，2s，2p$_x$，2p$_y$，2p$_z$ オービタルが関与する。このうち，2s

オービタルは 1s オービタルと同様にして 1σ, 2σ*オービタルを形成する。また，$2p_z$ オービタルも図に示すような 3σ，4σ*オービタルを形成する。

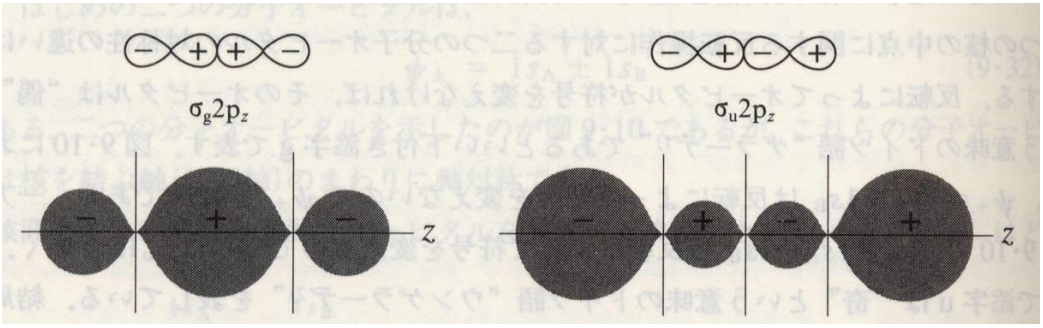


図 10-2. $2P_z$ オービタルの一次結合からできる分子オービタル
（マッカーリサイモン物理化学）

$2p_x$，$2p_y$ オービタルを考える。これらのオービタルは結合軸に垂直で，側面同士の重なりがある。その結果，結合，反結合オービタルを形成する。これを**πオービタル**という。πオービタルは結合軸のまわりに角運動量をもっている。$2p_x$，$2p_y$ が形成するオービタルは縮退しており，結果として２個の結合性πオービタル（1 π）と２個の反結合性πオービタル（2π*）を形成する。

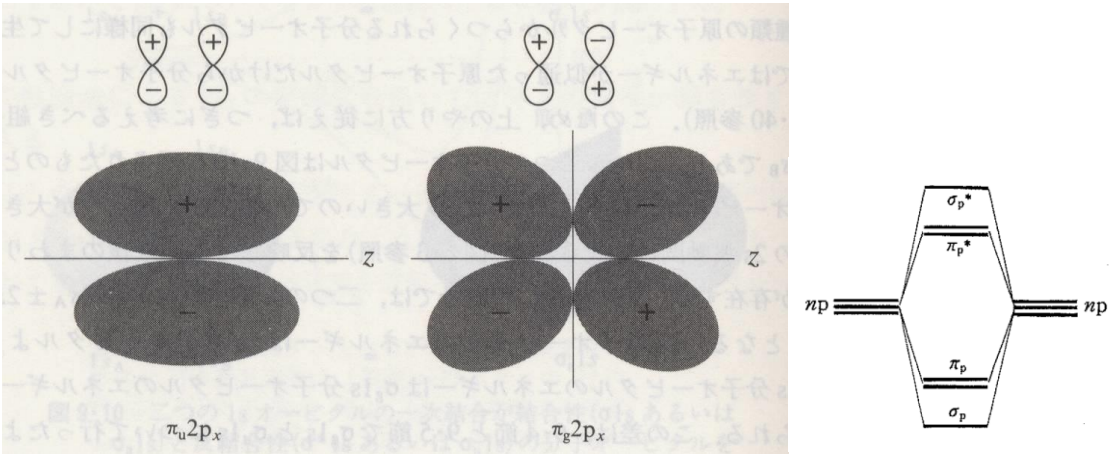


図 10-3. $2P_x$ オービタルの一次結合からできる分子オービタル
（マッカーリサイモン物理化学）

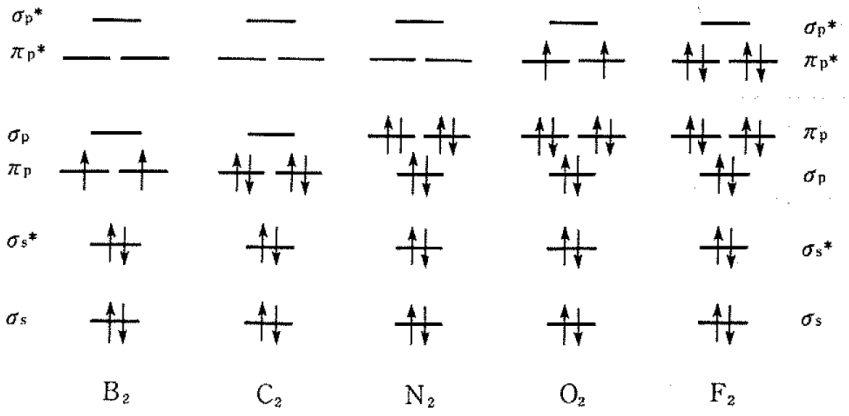


図 10-4. 等核 2 原子分子の電子配置（大野公一　量子物理化学）

酸素分子の電子配置は，$1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*2}$ となる。$2\pi^*$ の２つの電子は，スピンを平行にそろえる。このため，酸素分子の基底状態は３重項となり，常磁性を示す。

1-3. パリティ

対称心のある分子について，反転に対する波動関数の変化を考える。反転中心に対する反転操作に対してオービタルが同じ符号を持つ場合を g, 反対の符号を持つ場合を u と表記する。これを，その分子の<u>パリティ</u>という。g，u はそれぞれ，偶数，奇数を表すドイツ語，gerade と ungerade からきている。

結合性σオービタルは g のパリティをもつので，これをσ_g で表す。一方，反結合性σオービタルは u のパリティであり，これをσ_u で表す。結合性，反結合性πオービタルは，それぞれπ_u，π_g である。

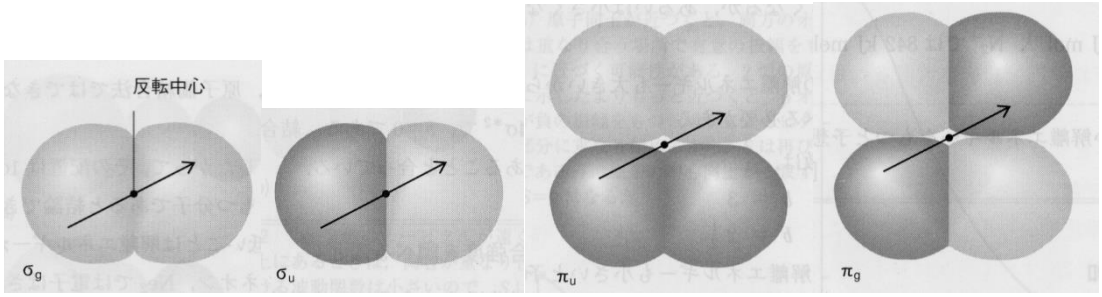


図 10-5. 分子軌道とパリティ（アトキンス物理化学 P436）

1-4. 項記号

等核二原子分子の状態を表すのに，<u>項</u>の記号が用いられる。結合軸のまわりの角運動量量子数に対して，次の記号を使う。

L：	0	1	2	…
	Σ	Π	Δ	…

(10-3)

項記号の左上に分子の多重度 $2S+1$ をつける。分子のパリティを項記号の右下に表記する。Σ項については核を含む面における鏡映によって波動関数が符号を変えるかどうかによって，右上に±を表記する。

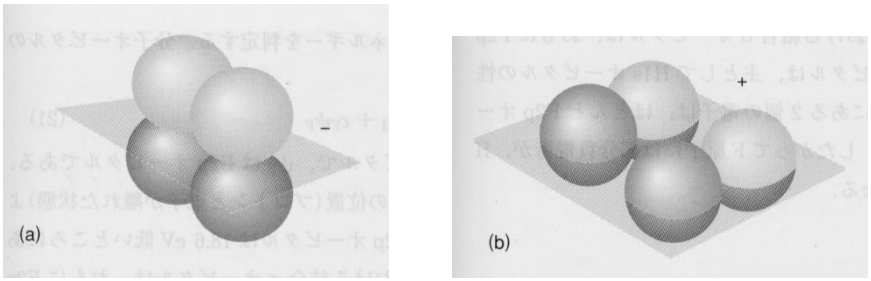


図 9-7. 分子軌道の鏡映対称性（アトキンス物理化学 P437）

1-5. 分子軌道間の遷移の選択律

等核二原子における遷移の選択律は，以下のようになる。

$$\Delta S = 0 \quad \Delta L = 0, \pm 1$$

$g \leftrightarrow u$ は許容，$g \leftrightarrow g$，$u \leftrightarrow u$ は禁制 (10-4)

$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$，$\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$ は許容，$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$ は禁制

理解のための課題

（１）酸素分子の基底状態の電子配置と項記号を求めよ。

表 9-1.　等核２原子分子の電子配置と項記号

分子	電子配置	項の記号
H_2^+	$(1\sigma_g)^1$	$^2\Sigma_g^+$
H_2	$(1\sigma_g)^2$	$^1\Sigma_g^+$
He_2^+	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^1$	$^2\Sigma_u^+$
Li_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2$	$^1\Sigma_g^+$
B_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^1(1\pi_u)^1$	$^3\Sigma_g^-$
C_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2$	$^1\Sigma_g^+$
N_2^+	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^1$	$^2\Sigma_g^+$
N_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^2$	$^1\Sigma_g^+$
O_2^+	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2\ (1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g)^1$	$^2\Pi_g$
O_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2\ (1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g)^1(1\pi_g)^1$	$^3\Sigma_g^-$
F_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2\ (1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g)^2(1\pi_g)^2$	$^1\Sigma_g^+$

2020.11.30

分光化学

１１回目　電子スペクトル（３）：フランクーコンドン原理

前回の復習

分子軌道と軌道間の遷移について述べました。

今日の目標

フランクーコンドン原理について理解しよう。

今日の内容

（１）電子のエネルギー準位間の遷移
（２）フランクーコンドンの原理
　　〇ボルンーオッペンハイマー近似
　　〇ポテンシャルエネルギー曲面
　　〇振動帯列
　　〇フランクーコンドン因子
（３）原子・分子の軌道と遷移
　　〇ｄｄ遷移
　　〇電荷移動遷移
　　〇π*←π，π*←n
（４）電子状態の記号

（１）電子のエネルギー準位間の遷移

分子が光を吸収，放出することによって，電子エネルギー準位間の遷移が起こる。この遷移のエネルギーは，数 eV 程度である。(1 eV = 8000 cm^{-1}=100 $kJmol^{-1}$) したがって，**電子遷移に関連する光は，可視または紫外領域の光である**。電子遷移では，電子，振動，回転状態のすべてが変化する。

（２）フランクーコンドンの原理

2-1. ボルンーオッペンハイマー近似

一般に，分子の中の電子の運動については，厳密解を得ることができない。従って，近似を用いることになる。**ボルンーオッペンハイマー近似**では，原子核は電子よりもずっと重いので，その運動はゆっくりであり，電子が原子核に対して相対的に動いている間は原子核が静止しているものと考える。この近似の上では，分子をある構造に固定し，電子の波動関数を計算することができる。

ボルン-オッペンハイマー近似のもとでは，分子の構造（核間距離など）の関数として電子エネルギーを計算することができる。これを，分子の**ポテンシャルエネルギー曲面**（一次元の場合は曲線）という。

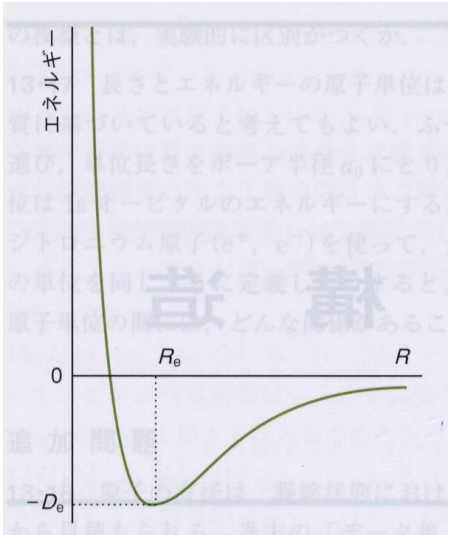


図 11-1. ポテンシャルエネルギー
（アトキンス物理化学 P418）

2-2. フランクーコンドンの原理

電子遷移に対しても，ボルンーオッペンハイマー近似と同様のことを考える。つまり，**原子核は電子よりはるかに重いので，電子遷移は原子核の応答よりずっと速く起こる。**これを，**フランクーコンドンの原理**という。電子遷移は，原子核のつくる静止した骨組みの中で起こる，という考え方である。

フランクーコンドン原理に従うと，ポテンシャルエネルギーの図において遷移は垂直な線に沿って進行する。これを**垂直遷移**と呼ぶ。

通常，室温程度以下の分子は電子基底状態の振動基底状態を占有している。電子励起状態の構造が基底状態の構造と異なる場合，電子励起状態のさまざまな振動状態への遷移がおこる。スペクトル上に振動状態の異なる準位への遷移が観測される場合，スペクトルの構造を**振動構造**と呼び，規則的な振動構造が現れる場合にそれを**振動帯列（プログレッション）**という。

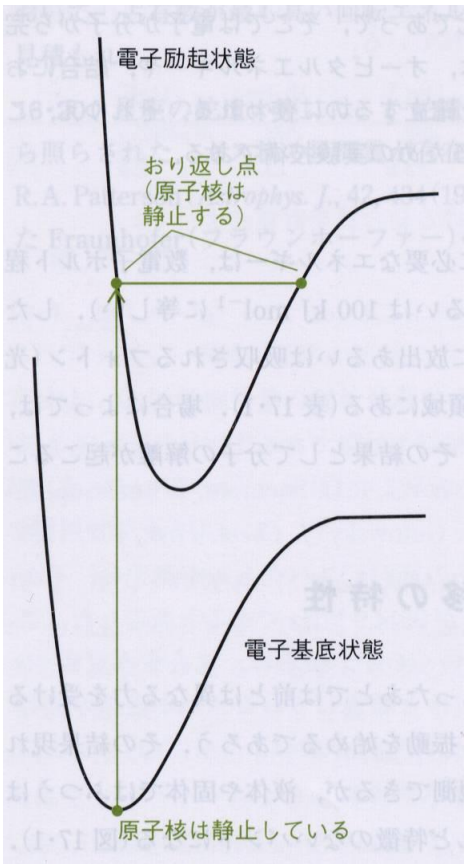


図 11-2.　基底状態と励起状態のポテンシャルと遷移
（アトキンス物理化学 P540）

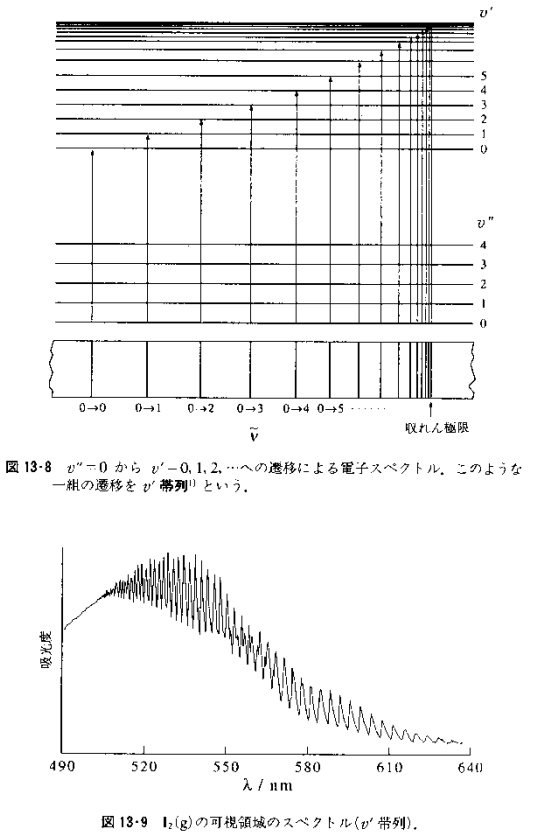


図 13·8　$v''=0$ から $v'=0, 1, 2, \cdots$ への遷移による電子スペクトル．このような一組の遷移を v' **帯列** という．

図 13·9　$I_2(g)$ の可視領域のスペクトル（v' 帯列）．

図 11-3. 振動帯列
（マッカーリ・サイモン物理化学）

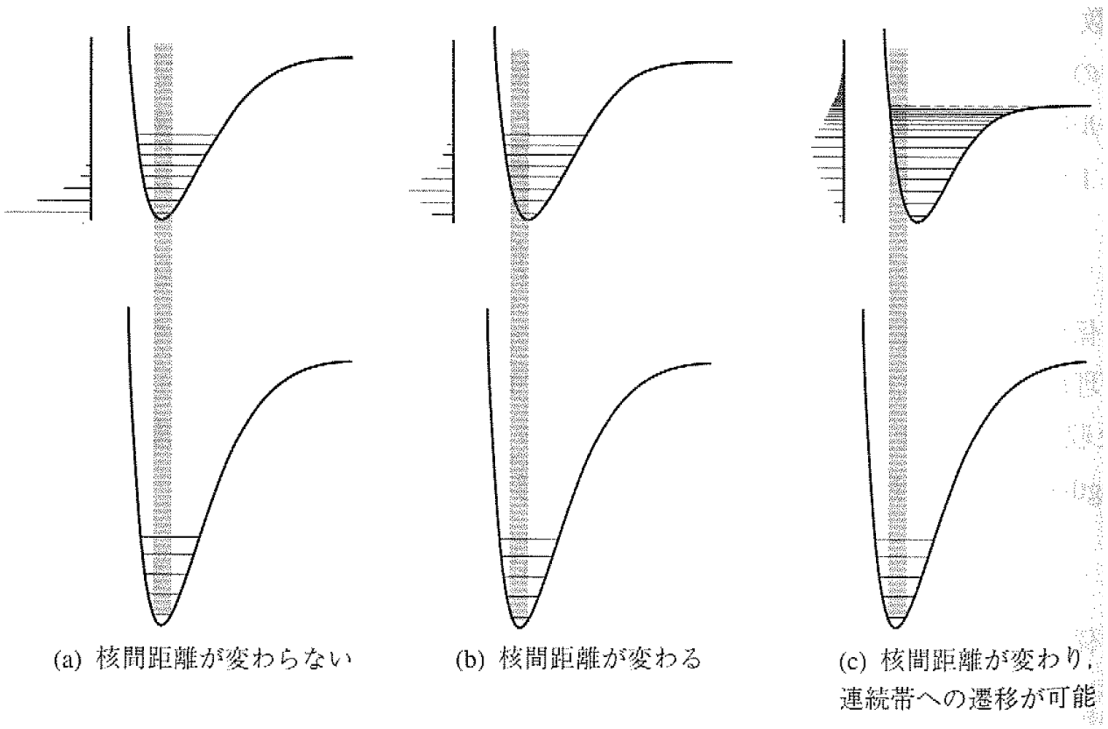


図 11-4.　フランクーコンドン原理と振動のプログレッション
（日本分光学会編「分光測定の基礎」P. 96）

2-3. フランクーコンドン因子

電子遷移の遷移強度は，始状態と終状態の振動波動関数の重なり積分の２乗 $\left|\left\langle \upsilon_f \middle| \upsilon_i \right\rangle\right|^2$ に比例する。$\left|\left\langle \upsilon_f \middle| \upsilon_i \right\rangle\right|^2$ を，フランクーコンドン因子という。

遷移モーメントの考察から，フランクーコンドン因子を導く。分子の双極子モーメント演算子は次のようになる。

$$\boldsymbol{\mu} = -e\sum_j \mathbf{r}_j + e\sum_I Z_I \mathbf{R}_I \tag{11-1}$$

ベクトルは，分子の電荷の中心からの座標を表す。ボルンーオッペンハイマー近似を用い，分子の波動関数 $|\psi\rangle$ を電子の部分 $|\varepsilon\rangle$ と振動の部分 $|\upsilon\rangle$ に分離し，次のように表す。

$$|\psi\rangle = |\varepsilon\rangle \times |\upsilon\rangle \tag{11-2}$$

遷移モーメントは以下のようになる。

$$\begin{aligned} \langle f|\boldsymbol{\mu}|i\rangle &= \left\langle \varepsilon_f \upsilon_f \middle| -e\sum_j \mathbf{r}_j + e\sum_I Z_I \mathbf{R}_I \middle| \varepsilon_i \upsilon_i \right\rangle \\ &= -e\sum_j \left\langle \varepsilon_f \middle| \mathbf{r}_j \middle| \varepsilon_i \right\rangle \left\langle \upsilon_f \middle| \upsilon_i \right\rangle + e\sum_I Z_I \left\langle \varepsilon_f \middle| \varepsilon_i \right\rangle \left\langle \upsilon_f \middle| \mathbf{R}_I \middle| \upsilon_i \right\rangle \end{aligned} \tag{11-3}$$

２つの異なる電子状態の波動関数は直交する。

$$\left\langle \varepsilon_f \middle| \varepsilon_i \right\rangle = 0 \tag{11-4}$$

したがって，

$$\langle f|\boldsymbol{\mu}|i\rangle = -e\sum_j \left\langle \varepsilon_f \middle| \mathbf{r}_j \middle| \varepsilon_i \right\rangle \left\langle \upsilon_f \middle| \upsilon_i \right\rangle \tag{11-5}$$

となる。遷移強度は遷移モーメントの大きさの２乗に比例するので，$\left|\left\langle \upsilon_f \middle| \upsilon_i \right\rangle\right|^2$ に比例することが説明できる。

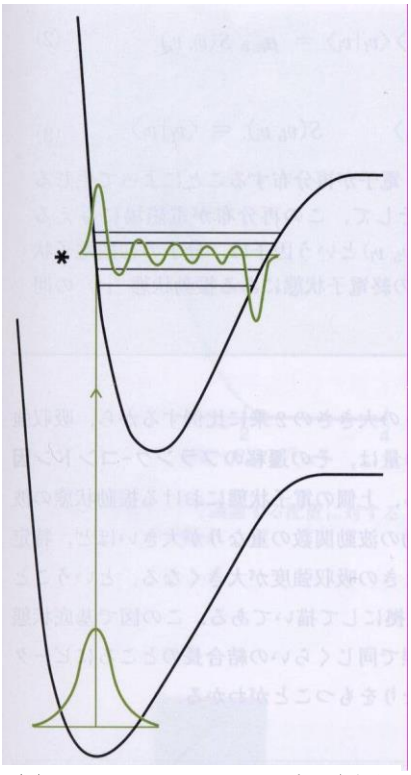


図 11-5.　フランクーコンドン因子
（アトキンス物理化学）

（3）原子・分子の軌道と遷移

3-1. π*←π遷移とπ*←n 遷移

C=C 二重結合による光の吸収が起こると，π電子がπ*オービタルに励起する。これを**π*←π遷移**という。非共役二重結合では，遷移のエネルギーは 7 eV 程度であり，紫外部（180 nm）の吸収に相当する。二重結合が共役している場合はエネルギー準位が接近するので，遷移波長は長波長側に動く。共役鎖長が十分長い場合は，可視部に吸収が現れる。芳香環の形成についても長波長シフトが見られ，ベンゼンは 250 nm 付近に吸収を持つ。

カルボニル化合物は，O 原子の非共有電子対の電子がカルボニル基のπ*オービタルに励起する。これを**π*←n 遷移**という。この遷移は禁制遷移なので，吸収強度は小さい。

3-2. d-d 遷移

孤立原子中の d オービタルは縮退している。一方，d 金属（遷移金属）錯体では，配位子の効果によって縮退が解け，そのエネルギー準位間の遷移が現れる。これを **d-d 遷移**という。$[Ti(OH_2)_6]^{3+}$のような八面体の錯体では，図に示すような分裂が起き，500 nm 付近に吸収が現れる。この遷移は一般に可視領域にあり，遷移金属錯体の多彩な色の原因となる。八面体錯体の場合，吸収は禁制であるために，吸収強度は弱い。

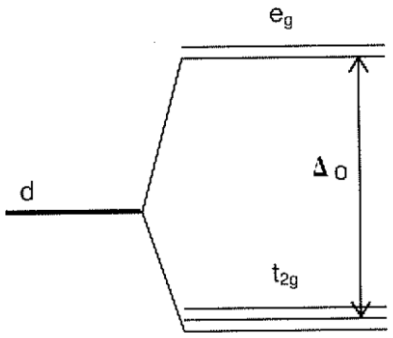


図 11-6. 八面体錯体における d オービタルの分裂

3-3. 電荷移動遷移

錯体において，配位子から中心金属原子の d オービタルへ，もしくはその逆方向に電子が移動して光を吸収する場合がある。このような遷移を**電荷移動遷移**という。電子が長距離を移動するため，遷移モーメントが大きくなり，非常に強い吸収強度を示すことがある。

過マンガン酸イオン，MnO_4^-の吸収が例として挙げられる。このイオンの可視部（420-700 nm）の吸収は，O 原子の電子が Mn 原子に移動する。

（１）電子状態の記号

基底状態および励起状態を以下の記号で表すことがある。

○基底状態：S_0，最低励起一重項状態：S_1，n 番目の励起一重項状態：S_n

最低励起三重項状態：T_1，n 番目の励起三重項状態：T_n

○基底状態：X 状態

基底状態と同じスピン多重度の励起状態：エネルギーの低い順に A，B…状態

基底状態と異なるスピン多重度の励起状態：エネルギーの低い順に a，b…状態

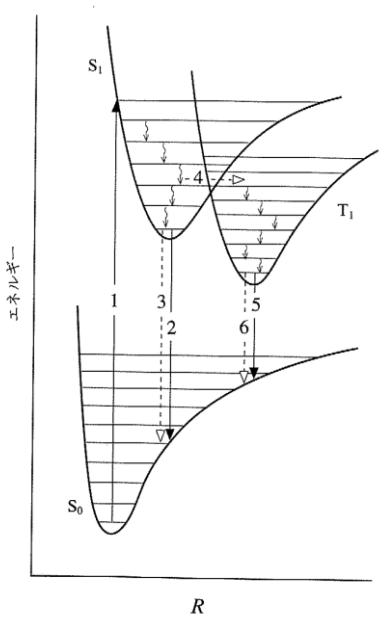


図 11-7. 分子の基底状態と最低励起一重項，三重項状態

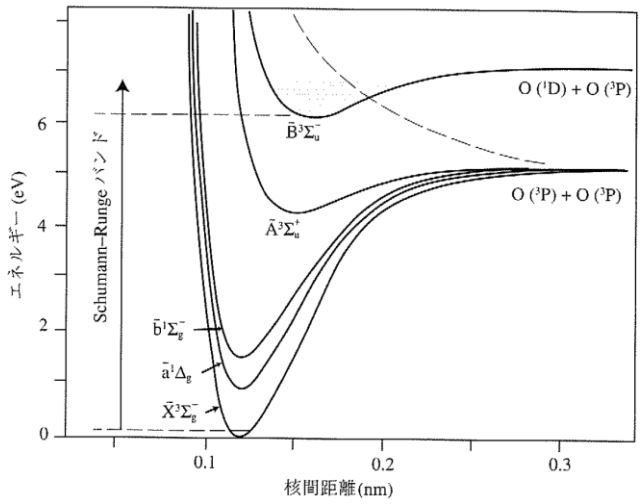
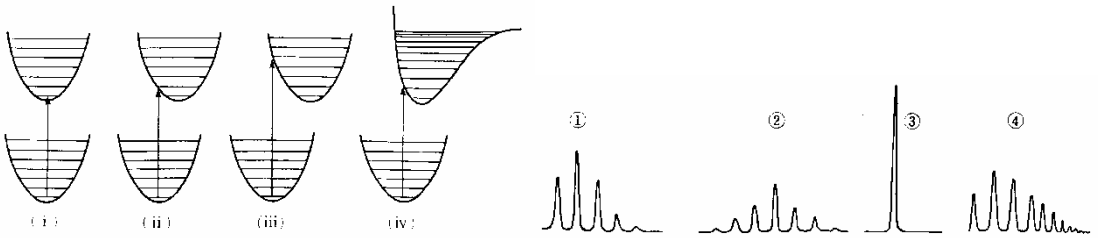


図 11-8. 酸素分子のポテンシャル曲線

理解のための課題

（１）下の図の(i)～(iv)の電子遷移に相当する吸収スペクトルを①～④の中から選べ。ただし，(i)～(iv)の横軸は基準座標を，縦軸は各電子状態のポテンシャルエネルギーを表し，①～④の横軸は右向きに波数に比例する量を，縦軸は吸収スペクトルの強度を表す。



2020.12.7

分光化学

１２回目　光励起分子の動的過程

前回の復習

フランクーコンドン原理について述べました。

今日の目標

光励起分子の動的過程について理解しよう。

今日の内容

（１）光励起分子の運命
　　〇放射減衰（輻射緩和）
　　〇無放射減衰（無輻射緩和）
（２）蛍光
（３）りん光
　　〇系間交差（項間交差）
　　〇りん光
（４）無輻射遷移
（５）解離
　　〇内部転換，内部振動緩和
（６）光化学反応

（１）光励起分子の運命

光を吸収した励起状態の分子は何らかの道筋をたどって基底状態へと遷移する。これを**緩和**（減衰）という。**輻射緩和過程**は，光励起エネルギーを光子として放出する過程である。また，**無輻射緩和過程**は，光励起エネルギーが分子の振動や回転，並進などに移動する過程である。輻射のことを放射と呼ぶことがある。光励起分子は化学反応を引き起こす場合もある。これを**光化学反応**という。このように，光励起分子はさまざまな運命を持つ。光を吸収した分子のうち，ある運命（例えば蛍光を発するという運命）をたどる分子の割合を（蛍光の）**量子収率**という。

（２）蛍光

蛍光は，分子が光を吸収して生成した励起状態から，光を放出して基底状態に戻る際に発する光である。

光の吸収と放出はフランクーコンドン原理に従って起きるが，光吸収から蛍光放出までの時間に，励起状態のポテンシャル曲面上で無輻射緩和が起き，エネルギーを失う。このため，蛍光は入射光の振動数よりも低振動数になる。（長波長になる）

吸収スペクトルは励起状態の振動構造を示す。一方，蛍光スペクトルは基底状態の振動構造を示す。このため，基底状態と励起状態の振動構造が近い場合，吸収スペクトルと蛍光スペクトルは鏡像に近い形になる。

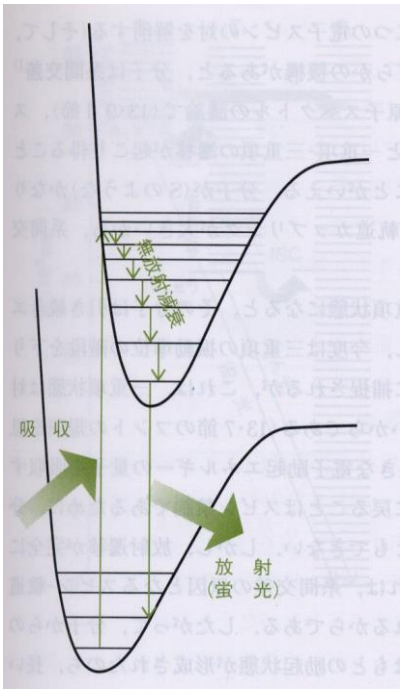


図 12-1. 蛍光
（アトキンス物理化学 P547）

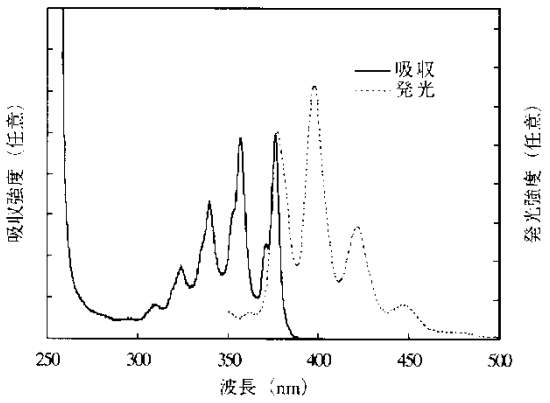


図 12-2. 吸収スペクトルと蛍光スペクトル
（可視・紫外分光法）

光吸収から，蛍光放出が続く時間を蛍光の**寿命**という。分子によって異なるが，蛍光寿命は数 ns から数 10 ns である。

表 12-1. 蛍光寿命（化学便覧）

表 15.172　有機分子の蛍光スペクトル，蛍光収率および蛍光寿命

	蛍光バンド[*1] nm	蛍光収率	蛍光寿命 ns	溶 媒[*2]		蛍光バンド[*1] nm	蛍光収率	蛍光寿命 ns	溶 媒[*2]
アクリジン	395	0.0079	0.35	EtOH	9,10-ジクロロアントラセン	402	0.55	8.5	CH
	390	0.000 33	0.054	Bz					
アズレン	355[*3]	0.03	1.4	CH	1,4-ジクロロベンゼン	285	0.009	0.17	CH
アセトン	417[*4]	0.0021	2.0	気体	9,10-ジシアノアントラセン	421	0.90	11.2	HP
アセナフテン	320	0.6	46	CH					
アニリン	301	0.08	3.9	CH	9,10-ジフェニルアントラセン	406	0.91	7.68	CH
1-アミノアントラセン	427	0.61	22.8	CH					
2-アミノアントラセン	453	0.57	30.8	EtOH	1,8-ジフェニル-1,3,5,7-オクタテトラエン	446	0.085	6.7	CH
9-アミノアントラセン	466	0.29	10.0	EtOH					
1-アミノナフタレン	350	0.46	6.0	CH	1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン	353	0.42	0.60	CH
アントラセン	382	0.36	4.9	CH					
イソキノリン	320	0.012	0.25	EtOH	1,6-ジフェニル-1,3,5-ヘキサトリエン	390	0.65	12.9	CH
インドール	298	0.42	4.6	EtOH					
エオシン	539	0.69	3.62	EtOH	9,10-ジブロモアントラセン	406	0.094	0.9	H
	527	0.20	1.43	水					
エリトロシン	542	0.08	0.57	EtOH	ジベンゾ[*a*,*h*]アクリジン	392	0.42	8.8	3MP
	528	0.02	0.12	水					
亜鉛オクタエチルポルフィン	575	0.045	2.1	ACN	ジベンゾチオフェン	326	0.09	0.90	CH
					ジベンゾフラン	301	0.53	7.3	CH
カルバゾール	331	0.38	16.1	CH	*N*,*N*-ジメチルアニリン	313	0.11	2.4	CH
キサンチオン	429[*3]	0.003	0.018	Bz	1,2-ジメチルベンゼン	273	0.18	34.4	MCHP
o-キシレン	273	0.19	32.2	CH	1,4-ジメトキシベンゼン	305	0.21	2.9	CH
m-キシレン	273	0.17	30.8	CH	スチルベン	334	0.038	0.075	MCHH
p-キシレン	275	0.40	30	CH	スチレン	288	0.25	13.9	CH
クリセン	362	0.12	50	CH	テトラフェニルポルフィン	668	0.13	13.6	MCH
9-クロロアントラセン	391	0.11	2.0	HP					
クロロフィル *a*	676	0.32	7.8	Bz	亜鉛テトラフェニルポルフィン	604	0.04	2.7	MCH
クロロフィル *b*	672	0.33	6.3	Bz					
クロロベンゼン	272	0.007	0.74	CH					
コロネン	429	0.23	320	PMMA	1,2,3,4-テトラメチルベンゼン	281	0.14	36.2	MCHP
1,3-ジアザアズレン	451	0.0024	0.80	CH					
9-シアノアントラセン	403	0.93	15.6	CH	1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	283	0.28	25.0	MCHP
1,1′-ジエチル-4,4′-カルボシアニンヨウ化物（クリプトシアニン）	711	0.006	0.075	EtOH					
					o-テルフェニル	310[*4]	0.04	21.1	3MP
					m-テルフェニル	304	0.29	28.5	CH

[*1] 蛍光スペクトルの 0—0 遷移に対応する波長．幅広いスペクトルを与える場合は吸収と蛍光スペクトルのピーク間の中間波長．

[*2] 蛍光寿命測定を行った溶媒．ACN：アセトニトリル，Bz：ベンゼン，CH：シクロヘキサン，EtOH：エタノール，GH：6 M のグアニジン塩酸塩，HP：*n*-ヘプタン，HS：0.5 M 硫酸塩，MCH：メチルシクロヘキサン，MCHH：メチルシクロヘキサン-イソヘキサン（3：2）混合溶媒，MCHP：メチルシクロヘキサン-イソペンタン（3：1）混合溶媒，3 MP：3-メチルペンタン，*n*H：*n*-ヘキサン，PMCH：イソペンタン-メチルシクロヘキサン（5：1）混合溶媒，PMMA：ポリメタクリル酸メチル，Tol：トルエン．

[*3] $S_2 \rightarrow S_0$ 遷移による蛍光．

[*4] 幅広い蛍光スペクトルのピーク波長．

（３）りん光

分子が光を吸収すると，励起一重項状態となる。通常は，高い励起状態に遷移しても速やかに最低励起一重項状態（S_1 状態）へ遷移する。ここで，電子スピンを転換する機構があると，分子は三重項状態（通常は最低励起三重項状態，T_1 状態）へと遷移する。これを**項間交差（系間交差）**という。項間交差は，スピン軌道相互作用の大きな重原子を含む場合に起こりやすい。

項間交差を経た分子は，三重項状態のポテンシャル曲面上を運動し，T_1 状態の振動基底状態へと遷移する。T_1 状態から基底状態への光による遷移は禁制のため，T_1 状態の寿命は長くなる。このため，光の放出が長い時間続くことになる。これを**りん光**という。りん光の寿命は長く，数秒になる場合もある。

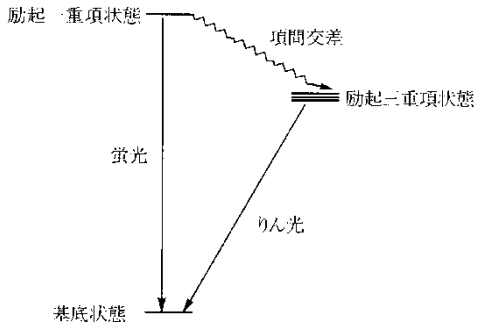


図 12-3. 蛍光，項間交差，りん光
（可視・紫外分光法）

表 12-2. りん光寿命（化学便覧）

表 15.173　低温固体中における有機分子のりん光スペクトルとりん光寿命

	りん光バンド*1 nm	りん光寿命 s	溶　媒*2		りん光バンド*1 nm	りん光寿命 s	溶　媒*2
2-アセトナフトン	482	0.97	EtOH/Ether	*p*-アミノプチロフェノン	443	0.084	EtOH/MeOH
アセトフェノン	387	0.008	EPA	安息香酸	368	2.5	EPA
アセトン	455*3	0.0006	EPA	アントラキノン	455	4.0	EPA
アニリン	373	4.7	EPA	イソキノリン	470	0.95	EPA
1-アミノナフタレン	527	1.5	EPA	インドール	404	5	EPA

*1　りん光スペクトルの0—0遷移に対応する波長.
*2　りん光寿命測定を行った溶媒. ALP：アルカノール79, Ar：アルゴンマトリックス, Durene：デュレン結晶, EPA：エチルエーテル-イソペンタン-エタノール(5：5：2)混合溶媒, Ether/Tol：エーテル-トルエン(4：1)混合溶媒, EtOH：エタノール, EtOH/Ether：エタノール-エーテル(2：1)混合溶媒, EtOH/MeOH：エタノール-メタノール(2：1)混合溶媒, HP：*n*-ヘプタン, MCH：メチルシクロヘキサン, 3MP：3-メチルペンタン, 2Pen：2-ペンテン, PMCH：*n*-ペンタン-メチルシクロヘキサン(1：2)混合溶媒, PMMA：ポリメタクリル酸メチル.
*3　幅広いりん光スペクトルのピーク波長.

（４）無輻射遷移

蛍光，りん光のように光を放出する過程を含まない緩和過程を**無輻射遷移**という。項間交差は無輻射遷移の一種である。スピン多重度が同じ，他の電子状態（の振動励起状態）に遷移する過程を**内部転換**（internal conversion, IC）という。また，振動励起状態の分子は，**振動緩和**（vibrational relaxation）によって振動基底状態へと遷移する。高振動励起状態では，同じエネルギー領域にほかの振動準位が多く存在するので，それらへの遷移が起こる。これを分子内振動エネルギー再分配（internal vibrational energy redistribution, IVR）という。このようにして，無輻射遷移によって基底状態へと遷移する場合がある。

（１）解離

電子励起された分子のたどる過程として，結合が切れる場合がある。これを**解離**という。解離性のポテンシャルと束縛状態のポテンシャルが重なる場合，束縛状態のポテンシャル上の振動状態へと遷移し，

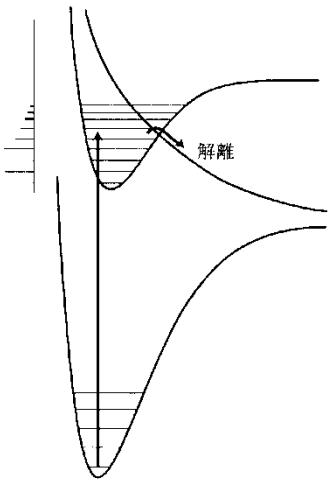


図 11-4. 前期解離

その後解離が進行する場合がある。これを**前期解離**という。前期解離が起こると，分子の寿命が短くなるのでスペクトルの線幅が太くなり，振動構造がなくなる。一方，その振動数よりも高い振動数に束縛状態が生まれ，振動構造が表れるようになる。

（6）光化学反応

光励起分子が，化学反応を引き起こすことがある。分子が高いエネルギーを持つこと，励起状態の電子分布が基底状態と異なることなどから，光化学反応は，基底状態の分子の反応とは全く異なったものになる。光化学反応の例を示す。

6-1. 励起分子の高いエネルギーによるもの

分子の結合エネルギーよりも高いエネルギーの光を吸収すると，分子が解離する。（光解離という。）解離して生成した反応物がさらに化学反応が進む場合がある。

$$\mathrm{Cl_2} \xrightarrow{h\nu} \mathrm{Cl\cdot + \cdot Cl} \tag{12-1}$$

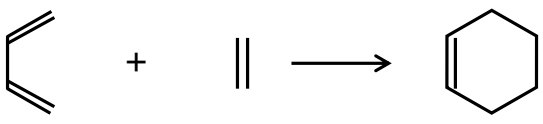
上の反応が，水素との混合気体中で起こった場合は，連鎖反応が誘起され，塩化水素を生じる。

$$\mathrm{H_2 + Cl_2} \xrightarrow{h\nu} \mathrm{2HCl} \tag{12-2}$$

$$\begin{cases} \mathrm{Cl_2} \xrightarrow{h\nu} \mathrm{Cl\cdot + \cdot Cl} \\ \mathrm{H_2 + Cl\cdot} \rightarrow \mathrm{HCl + H\cdot} \\ \mathrm{H\cdot + Cl_2} \rightarrow \mathrm{HCl + Cl\cdot} \end{cases} \tag{12-3}$$

6-2. 基底状態と異なる電子分布によるもの

m 個のπ電子を持つ鎖状化合物と n 個のπ電子を持つ鎖状化合物のそれぞれの両端の間に，新たに２つのσ結合が生成する反応を[m + n]付加環化反応という。代表例は，[4+2]の場合，すなわちブタジエンとエチレンからシクロヘキセンが生成する Diels-Alder 反応である。これは，基底状態で進行する化学反応である。



(12-4)

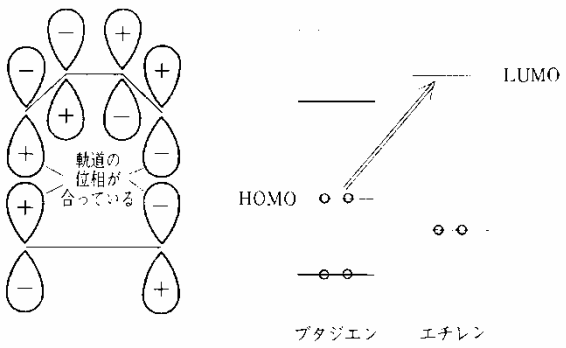
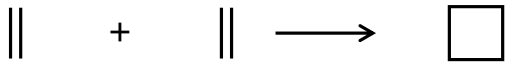


図 3.2　ブタジエンの HOMO とエチレンの LUMO の位相の一致

図 12-5.
Diels-Alder 反応の軌道相関図ブタジエンの最高占有軌道（HOMO）と最低非占有軌道（LUMO）の位相がそろっているために反応が進行しやすい。

12

一方，エチレン２分子からシクロブタンを生成する反応は，基底状態では進行しないが，電子励起状態では進行する反応である。これは，電子励起状態において分子軌道の位相が一致するためである。



(12-5)

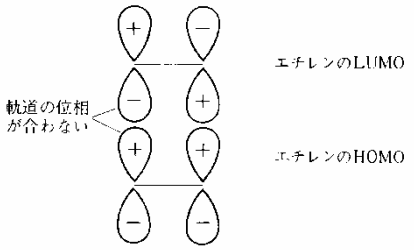
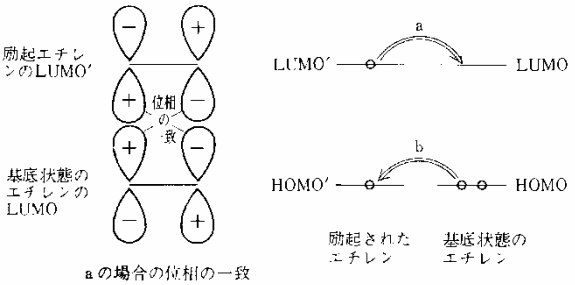


図 3.3　エチレンの HOMO，LUMO の位相の不一致



a の場合の位相の一致

図 3.4　励起エチレンと基底状態のエチレンの MO の位相の一致

参考書

分光測定入門シリーズ１『分光測定の基礎』日本分光学会編
分光測定入門シリーズ５『可視・紫外分光法』日本分光学会編
化学選書『有機光化学』杉森彰　裳華房

理解のための課題

（１）Cl_2 の結合エネルギーは 239.2 kJ/mol である。(11-1)の反応が起こるためには，どのような波長の光が必要か。

（２）O_2 の結合エネルギーは 493.6 kJ/mol である。O_2 の光解離が起こるためには，どのような波長の光が必要か。

（３）成層圏オゾン層生成機構として提案されている Chapman 機構について調べよ。

2020.12.14

分光化学

13回目　レーザー

前回の復習

光励起分子の動的過程について述べました。

今日の目標

レーザーについて理解しよう。

今日の内容

（1）レーザー光
　　○レーザー光はどんな光か
（2）レーザー発振の原理
　　○レーザーの基本構成
　　○レーザー発振の原理
（3）レーザーの具体例
　　○固体レーザー
　　○気体レーザー
　　○エキシマーレーザー
　　○ダイオードレーザー
　　○色素レーザー
（4）レーザー分光学

（1）レーザー光

1-1. Laser

レーザーは，「放射の誘導放出による光の増幅」（Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation）から作られた頭字語である。プリンタ，CD，ポインタなど，たくさんの応用があり，日常でも親しまれている光であるレーザーの原理について理解しよう。

1-2. 指向性

レーザー光は，ほとんど一直線に進む。理想的なレーザーでは，レーザーの指向性を表す広がりの角$\delta\theta$は，ビームの直径を d，レーザー光の波長をλとすると，

$$\delta\theta \cong \frac{\lambda}{d} \tag{13-1}$$

となる。波長 600 nm，直径 2 mm の光であれば，$\delta\theta$は~0.3 mrad となり，10 m 進んでも約 3 mm しか広がらない。

レーザーの指向性がよいのは，レーザービーム断面で各部分の位相がそろっているからである。一般に，波の位相がそろっていることを**コヒーレント**であるという。

1-3. 単色性

レーザー光は，空間的にコヒーレントであるだけでなく，時間的にもコヒーレントである。時間的に波の位相が変化しないということは，波の波長が等しいことを意味する。このため，レーザー光は，波長の広がりが少ない，単色性の高い光となる。実際には，共振器の機械的な安定性や媒質の励起条件に揺らぎがあり，一定の線幅を持つ。

1-4. エネルギー密度

レーザーの効率は高くない。通常のレーザーの出力は，入力電力の 0.1%以下であり，最高でも 40%に達しない。大出力のレーザーでも 10 – 100 W 程度である。しかし，レーザー光は指向性が高いので，レンズで集光した場合，そのエネルギー密度が非常に高い。エネルギー密度の高い領域では，光子の密度も非常に大きいため，1 つの原子，分子と複数個の光子が相互作用することがしばしば起きる。

1-5. 光パルス

レーザー光は，Q スイッチ，あるいはモードロックという技術を利用すると，

パルス幅をそれぞれ数 ns，あるいは数 10 fs という短い幅にすることができる。パルス発振するレーザーを**パルスレーザー**と呼ぶのに対し，連続的に発振するレーザーを**連続発振レーザー（CW レーザー）**と呼ぶ。大出力，超短パルスのレーザーでは，その**尖頭出力**が 1 PW に達する場合がある。

（2）レーザー発振の原理

2-1. レーザーの基本構成

レーザーの基本構成は，２枚の反射鏡の間に反転分布を持つ増幅媒質を入れたものである。２枚の反射鏡はファブリ・ペロー共振器を構成して，共振周波数の光を閉じ込める。閉じ込められた光は発振し，レーザーとなる。

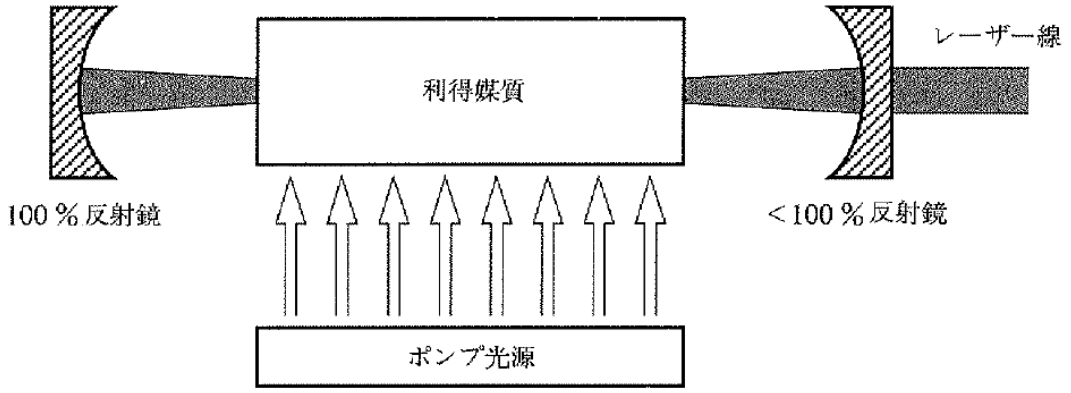


図 13-1. レーザーの基本構成

2-2. レーザー発振の原理

励起状態と，そこから光放出により遷移する下の状態があったとき，励起状態の占有数がその下の状態の占有数よりも多いとき，**占有数の逆転**が起こっているという。また，その状態を**反転分布**という。レーザー作用には，反転分布を持つ媒質が必要である。

エネルギー準位が２つしかなかった場合は，励起状態の占有数が増えるほど励起状態から基底状態への遷移が起こりやすくなり，結果として反転分布は形成されない。レーザーには，３準位以上を持つ媒質が必要である。

３準位レーザーでは，光による**ポンピング**によって基底状態 X から励起状態 I へと遷移させると，別の励起状態 A に高速に遷移するが，A から X への遷移はそれほど速くないことが要求される。このとき，A 状態の占有数が大きくなり，反転分布が形成される。

一方，３準位レーザーでは，本質的に占有数の多い基底状態のよりも励起状態の占有数を高める必要がある。４準位レーザーでは，レーザー遷移の行き先として空の準位 A’を用いることにより，反転分布が形成しやすくなっている。

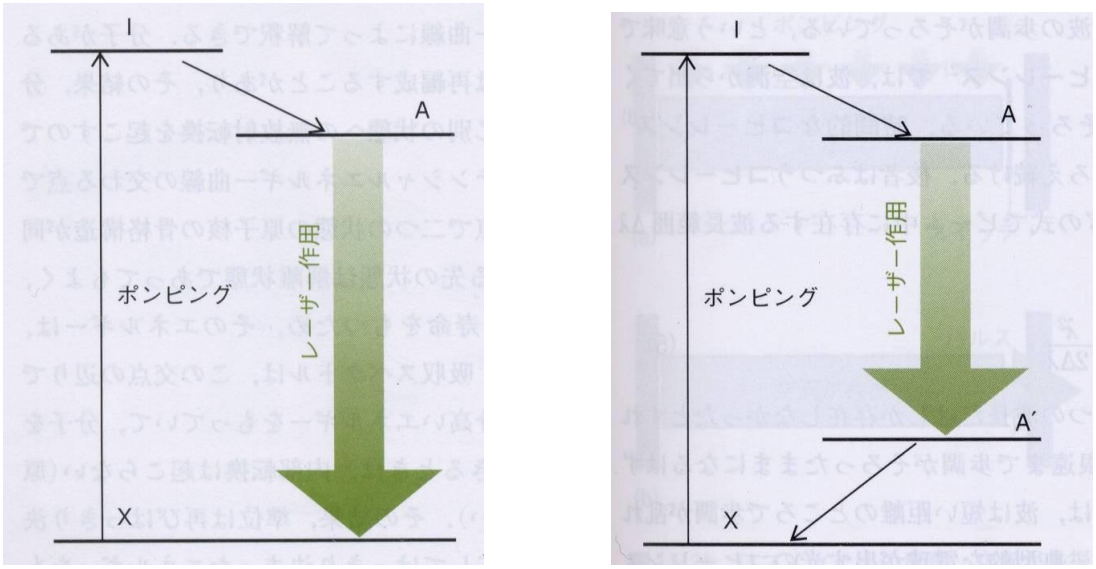


図 13-2.　3 準位レーザー，4 準位レーザー

反転分布を持つ媒質を光が通過すると，誘導放出により励起状態から下の状態への遷移が誘起され，光の強度が増幅される。この作用は，下の状態の占有数が多い場合に光の吸収が起こるのと逆の作用である。

光が共振器内に閉じ込められていると，定在波を生じる。共振器の損失よりも反転分布媒質による増幅効果の方が大きい場合，光の増幅，発振がおこる。これがレーザーの発振原理である。

2-3. Q スイッチ

連続発振レーザーでは，持続的な励起によって反転分布を維持している。これに対し，パルスレーザーでは，尖頭値の大きな光パルスを作ることができる。パルスを作り出すひとつの方法として，**Q スイッチ**法がある。これは，レーザー共振器（キャビティ）の共振特性を変化させる方法である。

共振器の Q 値とは，キャビティに蓄えられたエネルギーとキャビティの損失の比である。Q スイッチ法では，まずレーザー共振器の Q 値を低い値にしておき，共振器にエネルギーが蓄えられたときに急速に Q 値を高め，たまったエネルギーを一気に光として放出させるものである。通常は，**パルス幅は約 10 ns** となる。

2-4. モード同期

ファブリ・ペロー共振器では，向かい合う鏡面の距離が光の半波長の整数倍であったときに共振が起こる。あるひとつの整数に対する共振状態のことを，共振器の**縦モード**という。一方，共振器を光の進行方向から見た際，光が強く

なっている場所が複数存在する場合がある。その基本的な形の一つ一つを，共振器の**横モード**という。たいていのレーザーは，いくつかのモードが同時に発振している。

レーザーの縦モードを考える。通常は，異なる縦モードはランダムな位相で発振している。この位相を同期させ，隣り合う縦モードの位相差が一定になるようにすると，共振器内での干渉により，一連の鋭いピークが生じる。これを**モード同期**という。モード同期レーザーでは，最短で数 fs という時間幅のパルスが得られている。

（３）レーザーの具体例

3-1. 固体レーザー

レーザー媒質が固体のレーザーを**固体レーザー**という。世界で最初に成功したレーザーであるルビーレーザーは，固体レーザーの一種である。近年では，**Nd:YAG レーザー**が非常によく用いられる。これは，イットリウムアルミニウムガーネット（YAG）に Nd^{3+} をドープした媒質を用いたレーザーである。Nd:YAG レーザーは４準位レーザーであり，基本波として 1064 nm の光を発生する。レーザーポインタなどで日常目にする緑色の光は，この 1064 nm の光の**２倍波**である，532 nm の光である。

Ti 原子をドープしたサファイアをレーザー媒質とするレーザーを**Ti:サファイアレーザー**という。Ti:サファイアレーザーは，非常に広い発振波長幅を持つため，波長可変レーザー，もしくはモード同期を利用した超短パルスレーザーとして利用される。

3-2. 気体レーザー

媒質が気体のレーザーを気体レーザーという。冷却が容易なため，高出力のレーザーが得られる。気体の励起には，放電が用いられることが多い。

ヘリウム-ネオンレーザーは，ネオン原子のエネルギー準位を利用し，633 nm のレーザー光を生じる。

アルゴンイオンレーザーは，Ar^{+}，Ar^{2+}のエネルギー準位を利用し，488 nm，514 nm のほか，多数の波長のレーザー光を生じる。

CO_2 レーザーは，CO_2 分子の振動状態を利用しており，10.6 μm のレーザー光を生じる。

N_2 レーザーでは，337 nm のレーザー光を生じる。

3-3. エキシマーレーザー

XeCl レーザーについて説明する。キセノン原子と塩素原子は，基底状態では

不安定であるが，励起状態では安定な２原子分子を作る系である。このような分子を，**励起錯体（エキシマー）**という。この励起錯体は約 10 ns の寿命を持ち，レーザー媒体として作用する。これが基底状態へと遷移することによって，308 nm のレーザー光を生じる。

エキシマーレーザーにはこの他に，KrF レーザー（249 nm），**ArF レーザー**（193 nm）などがある。

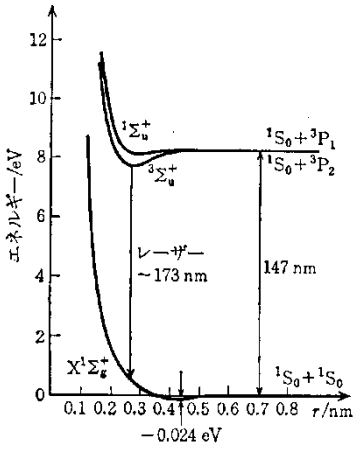


図 13-3.　Xe_2 のポテンシャルエネルギー

3-4. 半導体レーザー

発光ダイオードは半導体の pn 接合における電子とホールの結合によって光を発する。半導体としては，GaAs を基礎としたものが利用される。半導体レーザーは，この光をレーザーとして発振させたものである。通常，700-1000 nm の波長を持つ。

3-5. 波長可変レーザー

色素溶液をレーザー媒質としたレーザーを，**色素レーザー**という。通常，他のレーザー光を色素溶液に照射し，色素から生じる蛍光を発振，増幅してレーザーとする。蛍光のスペクトルの中から，発振する波長を選べるようにすることによって，波長が変えられるのが大きな特長である。

波長可変レーザーには，非線形光学結晶を用いた，光パラメトリックレーザー（OPO レーザー）がある。色素レーザーが色素の劣化を伴うのに対し，OPO レーザーは寿命が長いのが特長である。

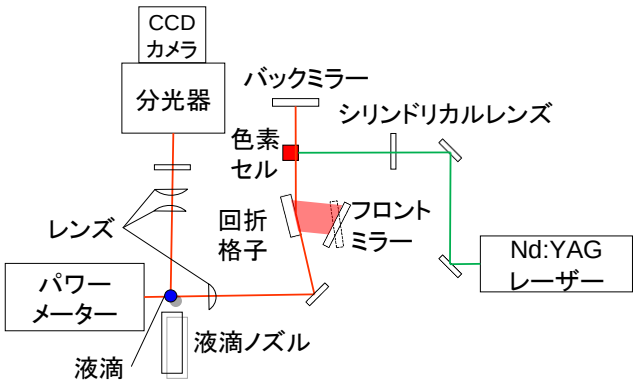


図 13-4.　研究室で開発した液滴共振増強ラマン分光装置の概略図

図 13-5.　色素レーザー部分

（４）レーザー分光学

指向性，高出力，高分解能，短パルスなどといったレーザー光の特長は，分光学に広く利用されている。ごく一部の例を示す。

高分解能：　ラマン分光
　　超音速分子線分光
高出力：　２光子イオン化分光
　　イオン光解離分光
短パルス：　時間分解分光（ポンプ-プローブ分光）

参考書

『レーザー物理入門』霜田光一（岩波書店）

理解のための課題

（１）レーザーの実例で紹介したレーザーを，可視，赤外，紫外のレーザーに分類せよ。

（２）100 fs の時間に光はどのくらいの距離進むか。

2020.12.21

分光化学

14回目　光と分子の相互作用

前回の復習

　レーザーの発振原理や，実際のレーザーの種類について学んだ。

今日の目標

　光の吸収，放出による電子状態間の遷移確率を摂動論から考察し，遷移モーメントを導こう。

今日の内容

（１）時間を含む定常状態の波動関数
　　時間を含む Schrödinger 方程式
　　時間を含む定常状態の波動関数
（２）非定常状態の摂動と遷移モーメント
（３）全体の復習と試験対策

（１）時間を含む定常状態の波動関数

定常状態の Schrödinger 方程式

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{13-1}$$

$$\hat{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x} + \frac{\partial^2}{\partial y} + \frac{\partial^2}{\partial z}\right) + U \tag{13-2}$$

時間に依存する Schrödinger 方程式

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \tag{13-3}$$

定常状態における(13-3)の解を求める。定常状態のエネルギーは時間に依存しないので，$\hat{H} = E$ とおくことができる。

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = E\Psi \tag{13-4}$$

(13-4)を解くと，以下の式が得られる。

$$\Psi(x,t) = \Phi(x)\exp\left(-i\frac{Et}{\hbar}\right) \tag{13-5}$$

これが，時間を含む定常状態の波動関数である。

(13-5)から，$|\Psi(x,t)|^2 = |\Phi(x)|^2$ となり，粒子の存在確率は時間に依存しないことが確認できる。また，(13-5)を(13-3)に代入して整理すれば,

$$\left(\hat{H}\Psi - E\Psi\right)\exp\left(-i\frac{Et}{\hbar}\right) = 0 \tag{13-6}$$

となるので $\hat{H}\Psi = E\Psi$ が得られる。

（２）非定常状態の摂動と遷移モーメント

非定常状態であっても，時間的に短く見れば近似的に定常状態とみなせる。光の吸収・放出過程を近似的な定常状態間の遷移と考え，摂動法によって考察する。

2-1. 問題設定

$\hat{H}$ が，定常解 E_n, Φ_n を持つ $\hat{H}_0$ と時間に依存する摂動 $\hat{H}'$ からなる場合につ

いて考える。

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}\Psi \tag{13-3}$$

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}' \tag{13-7}$$

$$\hat{H}_0\Phi_n=E_n\Phi_n \tag{13-8}$$

波動関数Ψを，定常状態の波動関数$\Phi_n(x)\exp\left(-i\frac{E_nt}{\hbar}\right)$で展開する。

$$\Psi(x,t)=\sum_n c_n(t)\Phi_n(x)\exp\left(-i\frac{E_nt}{\hbar}\right) \tag{13-9}$$

これを(13-3）に代入し，Φ_j^{*}を左からかけて積分すると次のようになる。

$$i\hbar\frac{dc_j}{dt}=\sum_n c_n(t)\exp\left(i\frac{(E_j-E_n)t}{\hbar}\right)\langle j|\hat{H}'|n\rangle \tag{13-10}$$

ただし，

$$\langle j|\hat{H}'|n\rangle\equiv\int\Phi_j^{*}\hat{H}'\Phi_n dV \tag{13-11}$$

2-2. ２準位系への単純化

定常状態がΦ_1とΦ_2の２個だけしかない系を考える。また，時刻$t=0$において，系がΦ_1の状態にあるとする。（この状態を**初期状態**または**始状態**という）

このとき，(13-10)から，次式が得られる。

$$i\hbar\frac{dc_1}{dt}=c_1(t)\langle 1|\hat{H}'|1\rangle+c_2(t)\exp\left(i\frac{(E_1-E_2)t}{\hbar}\right)\langle 1|\hat{H}'|2\rangle \tag{13-12}$$

$$i\hbar\frac{dc_2}{dt}=c_1(t)\exp\left(i\frac{(E_2-E_1)t}{\hbar}\right)\langle 2|\hat{H}'|1\rangle+c_2(t)\langle 2|\hat{H}'|2\rangle \tag{13-13}$$

$$c_1(0)=1,\quad c_2(0)=0 \tag{13-14}$$

摂動$\hat{H}'$の効果が比較的小さければ，$c_n(t)$は徐々に変化するので，近似として$c_1(t)=c_1(0)=1$，$c_2(t)=c_2(0)=0$と置き換えると，(13-13)式は次のようになる。

$$i\hbar\frac{dc_2}{dt}=\exp\left(i\frac{(E_2-E_1)t}{\hbar}\right)\langle 2|\hat{H}'|1\rangle \qquad (13\text{-}15)$$

2-3. 光学遷移の摂動計算

(13-15)式を使って，光学遷移の遷移確率を求める。

z 軸方向に進行する振動数ν, 波長λ, 電場の振幅 **E** をもつ光によって電子が受ける力は次式で与えられる。

$$F=-e\mathbf{E}\cos 2\pi\left(\nu t-\frac{z}{\lambda}\right) \qquad (13\text{-}16)$$

ここで，電子の運動する領域に比べて，光の波長が長い場合には，z/λを無視することができる。（双極子近似）

ここから，光の電場による電子の位置エネルギー（ポテンシャルエネルギー）を求めると，電子の座標を **r** として次のようになる。

$$U=e\mathbf{r}\cdot\mathbf{E}\cos 2\pi\nu t \qquad (13\text{-}17)$$

物質系に含まれる荷電粒子を考慮する場合，(13-17)の e**r** を，すべての荷電粒子からの寄与の総和に置き換える。**μ**は，電気双極子モーメントである。

$$\boldsymbol{\mu}=\sum Q_i r_i \qquad (13\text{-}18)$$

$$U=\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{E}\cos 2\pi\nu t \qquad (13\text{-}19)$$

(13-19)式を摂動$\hat{H}'$と考え，非定常状態の摂動論を適用する。(13-15)から，

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{dc_2}{dt}&=\exp\left(i\frac{(E_2-E_1)t}{\hbar}\right)\langle 2|\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{E}\cos 2\pi\nu t|1\rangle \\ &=\langle 2|\boldsymbol{\mu}|1\rangle\cdot\mathbf{E}\cos 2\pi\nu t\cdot\exp\left(i\frac{(E_2-E_1)t}{\hbar}\right) \end{aligned} \qquad (13\text{-}20)$$

$\cos 2\pi\nu t = \{\exp(2\pi i\nu t) + \exp(-2\pi i\nu t)\}/2$ を用いて変形する。

$$i\hbar\frac{dc_2}{dt} = \frac{1}{2}\langle 2|\boldsymbol{\mu}|1\rangle\cdot\mathbf{E}\cdot\left\{\exp\left(i\frac{(E_2 - E_1 + h\nu)t}{\hbar}\right) + \exp\left(i\frac{(E_2 - E_1 - h\nu)t}{\hbar}\right)\right\} \tag{13-21}$$

第１，２項目はそれぞれ光の放出，吸収を表している。ここでは光の吸収を考えることにし，第２項目だけを使い，積分する。

$$c_2 = \frac{1}{2\hbar i}\langle 2|\boldsymbol{\mu}|1\rangle\cdot\mathbf{E}\cdot\frac{1-\exp\left(i\frac{(E_2 - E_1 - h\nu)t}{\hbar}\right)}{E_2 - E_1 - h\nu} \tag{13-22}$$

光の吸収確率（吸収強度）は，分子をΦ_2の状態に見出す確率$c_2^{*}c_2$に比例する。

$$c_2^{*}c_2 = \frac{1}{\hbar^2}\left|\langle 2|\boldsymbol{\mu}|1\rangle\cdot\mathbf{E}\right|^2\cdot\frac{\sin^2\left(\frac{(E_2 - E_1 - h\nu)t}{2\hbar}\right)}{(E_2 - E_1 - h\nu)^2} \tag{13-23}$$

(13-23)に見られる，$\langle 2|\boldsymbol{\mu}|1\rangle$という量が遷移双極子モーメントである。また，$\sin^2 x/x^2$は，$x = 0$の付近のみ大きな値をとる関数である。ここから，Bohrの振動数条件$E_2 - E_1 \approx h\nu$が導かれる。

参考書

大野公一『量子物理化学』東京大学出版会
マッカリ・サイモン『物理化学』東京化学同人

理解のための課題

（１）(13-3)，(13-9)から(13-10)を求めよ。
（２）(13-22)から(13-23)を求めよ。

分光化学の試験について

2012.12.24

（１）日時　　１月２１日（月）２限
（２）場所
（３）試験範囲　　１回目～１３回目の内容から出題します
（４）持ち込み　　不可