

2021 年度 分子科学若手の会夏の学校
第三分科会 講義ノート

分子集合体の電子励起状態ダイナミクスの 基礎と実践:

機能性有機材料を分子科学の観点から眺める

宮田潔志 (MIYATA Kiyoshi)

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 助教

E-mail1: kmiyata@chem.kyushu-univ.jp

E-mail2: kiyoshi.miyata1986@gmail.com

Twitter (個人) : @KiyoshiMIYATA_J

緒言

近年、有機 EL などをはじめとした、有機分子を用いた機能性材料の開発・社会実装が加速している。有機電子材料を分子科学の枠組みから眺めると、電子の自由度と原子核の自由度が複雑に絡み合った、非常に魅力的かつ挑戦的な研究対象であることに気付く。これら複雑系の裏に潜む物理を微視的なレベルで解明し、未知の機能や材料設計指針を開拓することは、21 世紀の分子科学・物質科学の課題の一つと言っても過言ではないだろう。

しかし、いざ分子科学の観点から凝縮系における機能性分子材料の研究を行うといったときに、何から勉強を始めてよいかわからなくなってしまう人も少なくないだろう。特に光機能を語る上で重要性の高い電子励起状態の特性となってくるとなおさらハードルを感じ、カバーすべき学問領域が広すぎるように感じて「木を見て森を見ず」の状態に陥ることも多いように感じる。

このドキュメントでは、筆者から見えている「分子科学・光化学の風景」を参加者の皆さんと共有し、議論することを目的としたい。初学者にとっての本領域の難しさは大きく 1.分子集合体のエネルギー構造の複雑さ 2.超短パルス光を考える非線形光学の難解さ 3.教科書の記述と実験的な観測との対応の付きにくさの三点にあると感じている。本分科会では、これらの壁を乗り越えるための直感を共有し、有機集合体の分子科学の面白さを伝えることを目的としたい。

本ドキュメントは、以下のような構成となっている。

第0章では、光機能性材料を理解するとはどういうことかと、取り組むべき課題の挑戦性を簡単に述べてある。

学部の物理化学の授業の比較的初期から名を耳にするシュレディンガー方程式だが、シュレディンガー方程式の解から時間変化する描像をどう考えるべきかまで紹介されている場面は多くない。第一章では、「時間に依存しないシュレディンガー方程式」のよくある誤解を解き、固有状態/固有エネルギーをしっかりと記述することが量子ダイナミクスを考えることの一步目であることを納得する。

第二章では、もっとも単純な一核一電子系である水素原子のハミルトニアンから具体的に話を進め、微視的なイメージを踏み固めるところをスタート地点とする。その

後、一核一電子系である水素原子 → 多核多電子系である分子 → 分子集合体と取り扱う系を徐々にスケールアップさせ、各系のエネルギー状態をどう記述して整理するのが業界標準なのか、こういった近似が背後にあるのか、といった点について極力グラフィカルな描像を共有しながら学びを深めていきたい。

後半部分（第三章）は、基本的にパワーポイントを利用した口頭での説明や参加型のゼミ形式を想定する。

電子状態の記述ができた暁には、そこに光励起状態を観測する準備ができたことになる。定常吸収スペクトルも電子励起状態に関する知見を与えるが、超短パルス光を用いた超高速時間分解レーザー分光を用いた研究も強力に推進されている。超短パルスレーザーは通常の連続光とは異なり、非常に高強度・短時間の電場を持つ。第三章では、定常的/過渡的な分光法を使って励起状態を観測する方法を紹介する。

第4章では、実際に分光学的な手法がどのように光機能材料科学に使われているか、分科会の中で最近の論文を紹介する形で学んでいきたい。現状を的確に把握することで、この分野に秘められた魅力と将来性を感じていただきたい（分科会参加者とともに共創する予定なので、現時点では空白にしてある）。

学生時代の自分が、「こんなドキュメントがあればよかったのに」と思うものを詰め込んだつもりでいる。一人でも「本分科会に参加してよかった」と思ってくれる人を増やしたいとの思いでいるのと、今後もより教育価値が高いものに仕上げていきたいという思いが強いので、わかりにくいところや改善案は是非教えていただけると嬉しい。

また、ギリギリの日程だったにもかかわらず誤植や内容のチェックを手伝っていた九州大学大学院 理学研究院化学部門 分光分析化学研究室の学生の皆さん、当分科会の担当としてフォローいただき内容をチェックして有益な改稿案までご提案いただいた当分科会の吉田龍矢さんに厚く御礼申し上げます。

2021年7月5日 宮田潔志

目次

第0章：分子集合体が生じる光機能

- 0-1. 様々な光機能性分子集合体
- 0-2. 機能性分子集合体は量子化学からみると手に負えないくらい巨大

第1章：量子ダイナミクスの基本概念

- 1-1. 時間に依存する/しないシュレディンガー方程式という言い回しのせいで嵌りがちな誤解
- 1-2. 量子ダイナミクスは確率分布関数の時間変化で表現される
- 1-3. シフトした調和ポテンシャルにおける実践例
- 1-4. 第1章のおわりに

第2章：原子・分子・分子集合体のエネルギー構造の記述

- 2-1. 水素原子（一核一電子系）の電子状態
- 2-2. 分子のエネルギー状態
 - 2.2.1 断熱ポテンシャル面と Born-Oppenheimer 近似
 - 2.2.2 調和振動子近似の範疇での振動状態の記述
 - 2.2.3 透熱表示と断熱表示
 - 2.2.4 振電結合の実際
- 2-3. 原子・分子集合体（多核多電子系）のエネルギー構造
 - 2.3.1. ハミルトニアンと Heitler-London 近似下での基底の記述
 - 2.3.2. 分子集合体の電子状態における振電相互作用
- 2-4. 採り入れられていない側面：静的・動的なディスオーダー・緩和過程
- 2-5. 固体物理から見た分子性結晶
 - 2.5.1. 化学者が考える固体 vs. 物理学者が考える固体
 - 2.5.2. 化学者が考える励起状態 vs. 物理学者が考える励起状態
- 2-6. 第2章のおわりに

第3章：分子集合体の励起状態の観測

- 3-1. 定常分光を利用した励起状態の観測と理解
- 3-2. 超短パルス光を利用した励起状態の観測と理解
 - 3.2.1. 過渡吸収分光
 - 3.2.2. コヒーレントフォノン振動の観測

第4章：分子集合体の分光研究の今

- 4-1. 定常光を用いた光機能性材料研究の実践例
- 4-2. 非線形分光による光機能性材料研究の実践例
- 4-3. 超短パルス光を用いた超高速時間分解分光の実践例
- 4-4. 分子集合体研究の過去・現在・未来

第0章：分子集合体が生じる光機能

0-1. 様々な光機能性分子集合体

近年、分子集合体の光機能がますます注目され、我々の生活でも徐々に目に入るようになってきている。目にするが増えている有機 EL をはじめとして、有機トランジスタの高性能化に伴ってフレキシブルデバイスの展開、有機太陽電池などの応用も期待されている。また、一重項励起子分裂 (Singlet Fission)、三重項-三重項消失アップコンバージョン (Triplet-Triplet Annihilation Upconversion) など、分子集合体ならではの特異な機能を発現する電子ダイナミクスも報告されている (図 0-1)。

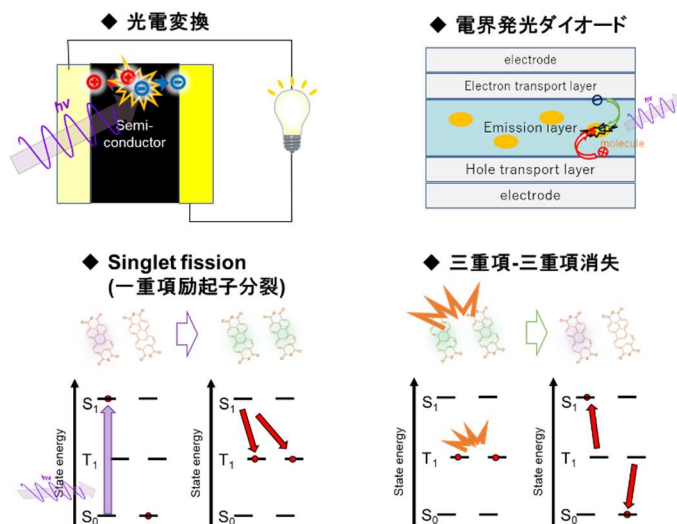


図 0-1. 様々な光機能

これら分子の光機能は、ほとんどの場合分子が光を吸収し励起状態を形成するところが機能発現の起点である。従って、分子集合体が光励起された後、ダイナミックに時間変化していく電子状態や広い意味での分子の構造を理解し制御することは、基礎・応用両面から本質的に重要な課題と言って差し支えないだろう。

これら分子の光機能は、ほとんどの場合分子が光を吸収し励起状態を形成するところが機能発現の起点である。従って、分子集合体が光励起された後、ダイナミックに時間変化していく電子状態や広い意味での分子の構造を理解し制御することは、基礎・応用両面から本質的に重要な課題と言って差し支えないだろう。

0-2. 機能性分子集合体は量子化学からみると手に負えないくらい巨大

物の大きさの感覚は考え方によって大きく異なる。宇宙のスケールから見れば地球なんてちっぽけな惑星だし、マイクロメートルでも分厚いと判断される微細加工の世界もある。さて、このテキストで考えたいのは“有機分子集合体”の“励起状態ダイナミクス”を“量子化学で記述する”ということだが、これがどれくらい大きな話なのか実感していきたい。以下では、正確に解ける水素原子から考えて、最終的に要領よく分子集合体の波動関数を記述していくことを考える。…あれ、ダイナミクスは？と思う人もいるかもしれないが、量子ダイナミクスの考え方の基本を押さえると、系の波動関数と固有エネルギーさえ記述できれば、“波束”の考え方を導入することで時々刻々変化する系の状態の記述が可能となる。まずはこの点を押さえたい。

第1章：量子ダイナミクスの基本概念

さて、光励起後の電子・構造の時間発展を追跡することが光機能の分子論的な解明だというのは良いが、具体的にどう記述されるべきだろうか。分子の性質は量子力学を使って記述されるわけだから、“量子力学の作法を使って時間変化を記述する”必要がある。古典力学では古典力学の基礎方程式であるニュートンの運動方程式に従って物体の運動の時間変化が記述されるように、量子力学の基礎方程式であるシュレディンガー方程式の枠組みでも時間変化を記述できるはずということになる。

時間変化と聞いて、「時間に依存しないシュレディンガー方程式」「時間に依存するシュレディンガー方程式」という言い方を思い出す方も多いかもしれない。早速だが、ここではまず「時間に依存する/しないシュレディンガー方程式」という言いまわしのせいでよく嵌る勘違いを解くところから始めたい。

1-1. 時間に依存する/しないシュレディンガー方程式という言い回しのせいで嵌りがちな誤解

「時間に依存する/しないシュレディンガー方程式」という言い回しだと、まるで時間に依存する場合としない場合で

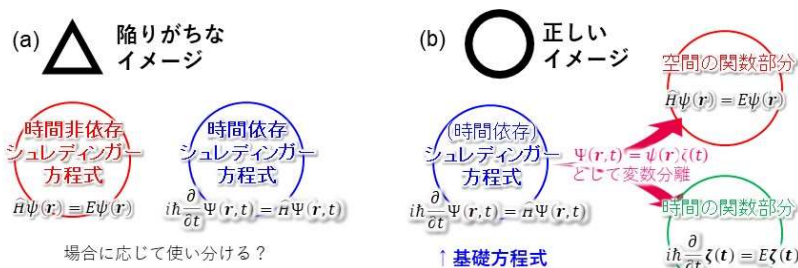


図 1-1. (a)よくある誤解と(b)より正しいイメージ。

別々の方程式があるかのように思ってしまうかもしれない(図 1-1(a))。しかし、それは誤解である。たとえハミルトニアン \hat{H} が陽に時間に依存しない場合でも、そもそも基礎方程式としてのシュレディンガー方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H}\Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1-1)$$

という形式で書くべきである(いわゆる時間に依存するシュレディンガー方程式と呼ばれるもの)。式(1-1)の解は、一般的に時間変化も空間的な変化も持つと考えられる。そこで解を $\Psi(\mathbf{r}, t)$ とおき、解の形として空間分布を表す関数 $\psi(\mathbf{r})$ と、時間変化を表す関数 $\zeta(t)$ との積で書けると仮定する。

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})\zeta(t) \quad (1-2)$$

式(1-2)を式(1-1)に代入し、変数分離したのちに空間の関数と時間の関数が共通の定数 E という定数で等しいというようにおくことで、空間の関数に関する式と、時間の関数に関する式を一つずつ、二つの式を得られる。

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1-3)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \zeta(t) = E\zeta(t) \quad (1-4)$$

この時の E が、エネルギーに対応する。この空間の関数に関する式(1-3)が、巷で「時間に依存しないシュレディンガー方程式」という風に使われているものである。確かに式(1-3)を解いて固有値と固有関数を求めれば波動関数の空間分布とその固有エネルギーを得ることができるため、力点を置いて考えるべき点であることは疑いない。しかし、それは時間に依存する部分を無視してよいことにはならない。

時間依存項である式(1-4)は簡単に解の形を計算できる、

$$\zeta(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) \quad (1-5)$$

これは、波動関数がエネルギー E に対応する形で周期的に時間変化することを示している。従って、 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ は $\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$ を解いて得られる固有関数 $\psi(\mathbf{r})$ とその固有エネルギー E を使って、以下のようにあらわされる。

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) \quad (1-6)$$

この導出を一度経験すれば、 $\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$ は本来は「シュレディンガー方程式の解を時間の関数部分と空間の関数部分に分けた時の、空間に依存する部分についてのみの方程式」という認識を持つ方が良いことがわかる(図 1-1(b))。

そもそも、 $\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$ を使って解いた解が図 1-2 のように描かれているのを教科書で見たことが何度もあると思うが、これは「空間に依存する部分だけを切り出し

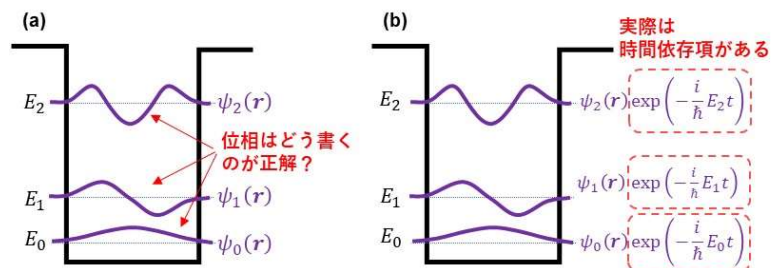


図 1-2. (a) $\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$ を使った解の模式図としてよく見る図とその疑問。(b)省略されている時間依存項を含めた実態の説明図。

て模式的に書いた図」とみることができる。つまり、時間に依存しないシュレディンガー方程式を使って解いたとされる解も、実は時間変化する要素があるのに、ただ位相変化の項を視界に入れないようにしていただけ、というのが真相といえよう。また、式(1-5)は、エネルギーが高い状態の方が位相が変化する速度が速いという重要なことも示している。

1-2. 量子ダイナミクスは確率分布関数の時間変化で表現される

ひとまず、例え \hat{H} に陽に時間依存する項が含まれていなくても、シュレディンガー方程式の解には本質的に時間に依存する項が周期的な位相変化として含まれていることが認識できた。この節では、量子ダイナミクスの考え方の枠組みで系の時間変化がどう表現されることになるか具体例とともに紹介する。

古典力学では物体の座標は一点に定まる一方、量子力学では確率分布としてしか解は与えられない。従って、量子ダイナミクスでは確率分布関数の時間変化を見ることになる。一般に、ある波動関数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ が与えられたときに、その状態が時間 t において座標 \mathbf{r} で発見される確率分布は $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ で表される。

身近な具体例として、一次元の調和振動子（空間座標は x とおく）を解いたときにあらわれる振動量子数 $v = 0$ に対応する解 $\Psi_0(x, t)$ と、 $v = 1$ に対応する解 $\Psi_1(x, t)$ を考える（図 1-3）。こ

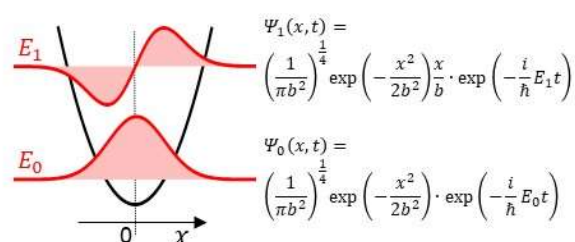


図 1-3. 調和振動子の $v = 0, 1$ の解。

れらは空間部分に対応する関数は $b = \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{\frac{1}{2}}$ としてそれぞれ $\psi_0(x) =$

$\left(\frac{1}{\pi b^2}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{x^2}{2b^2}\right)$ 、 $\psi_1(x) = \left(\frac{1}{\pi b^2}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{x^2}{2b^2}\right) \frac{x}{b}$ と書ける。また、それぞれ位相速度 E_0 と E_1 で位相が変化することになり、時間依存する項も含めた解の表式としては以下のようになる。

$$\Psi_0(x, t) = \left(\frac{1}{\pi b^2}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{x^2}{2b^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_0 t\right) \quad (1-7)$$

$$\Psi_1(x, t) = \left(\frac{1}{\pi b^2}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{x^2}{2b^2}\right) \frac{x}{b} \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_1 t\right) \quad (1-8)$$

もし系の状態 $\Psi(x, t)$ が純粋に一つの固有状態で表される場合、(例えば $\Psi(x, t) = \Psi_0(x, t)$ のとき)、確率分布 $|\Psi(x, t)|^2$ に時間に依存する項はなくなり、確率分布関数に時間変化はないということになる。

それでは、系の状態が $\phi(v = 0)$ と $\phi(v = 1)$ の重ね合わせ状態 (例えば $\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_0(x, t) + \Psi_1(x, t))$) だった場合のことを考えてみよう。試しに $|\Psi(x, t)|^2$ を計算してみると、以下のようになる。

$$|\Psi(x, t)|^2 = \left(\frac{1}{\pi b^2}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2b^2}\right) \left(1 + \frac{x^2}{b^2} + \frac{2x}{b} \cos\left(-\frac{(E_1 - E_0)}{\hbar} t\right)\right) \quad (1-9)$$

先ほどの場合と異なり、二つの状態のエネルギー差 $E_1 - E_0$ で振動する位相項が含まれていることがわかる。時間 t に陽に依存する項があるため、この場合は確率分布関数関数が時々刻々変化することになる。

これはあくまで一例だが、一般的に異なるエネルギー固有状態の重ね合わせを考えると、量子力学で時間変化を記述するための鍵である ということ を納得してもらえたら幸いである。

1-3. シフトした調和ポテンシャルにおける実践例

この節では、前節で説明した「量子ダイナミクスでは、時間変化を異なる状態の重ね合わせで表現する」という考え方の実践例を紹介する。比較的イメージしやすい例として、シフトした調和ポテンシャルの例に注目する(図 1-4a)。これはいわゆる Franck-Condon の原理を説明するための図でよくみるものである。

基底状態の電子配置をもつ分子は、取り得る構造の中でもっともエネルギーが低くなるような構造(原子配置)を取ると考えられる。しかし、ここに光吸収が生じ電子配置が変わった場合、分子は新しい最安定構造に向かって動き出す。この状況は、最安定構造がシフトした調和ポテンシャルで近似されることが多い(2章でも取

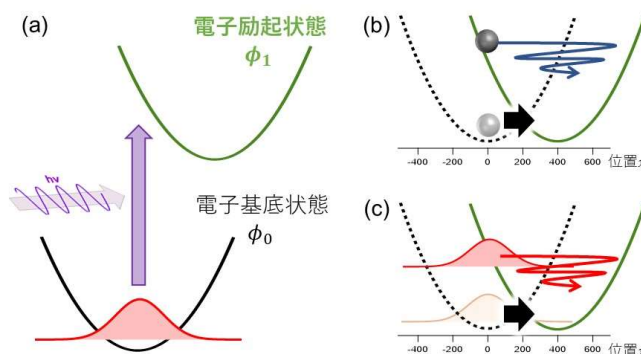


図 1-4. シフトした調和ポテンシャルの図。(a) いわゆる光吸収における垂直遷移の図。最安定構造が異なる電子励起状態へと遷移している。(b)古典的なイメージ。お椀の中をボールが振動運動する。(c)波束も同様の動きをする。

り扱う)。この状況は、分子にとってみれば、感じているポテンシャルカーブが急にシフトした、と考えることができる。古典的な描像で考えると、お椀の底に置いておいたボールが、急にお椀の斜面に配置されたような状況と言える。ボールはどうなるだろうか。お椀の底に向かって転がりだし、お椀に沿って振動するだろう(図 1-4b)。実は、全く同じような変化が量子ダイナミクスでも生じる¹。この状況を振動の波動関数を使って量子化学で具体的に表現しよう。

基底状態にある分子の振動の波動関数は最も安定な（エネルギーが低い）固有状態である $v = 0$ の波動関数を持つだろう。この時、位置の期待値を計算してみると $x = 0$ という結果となる。また、時間依存もしない。

次に $t = 0$ で光励起が生じた後のことを考える。光励起は光の周期の時間スケール (~fs) で生じるため、振動の波動関数は基底状態の $v = 0$ の分布のまま、ポテンシャルカーブが励起状態の PES に変化したという描像を持つことになる(図 1-4c)。さて、基底状態の PES における $v = 0$ の波動関数であった $\Psi(x, t = 0)$ は、励起状態での PES における固有状態ではないため、光励起された瞬間の振動の波動関数は、新しい PES における固有状態の線形結合として記述しなおす必要がある。 $\psi_n^e (n = 0, 1, \dots)$ を新しいポテンシャルにおける固有関数、 E_n を固有エネルギーとして、この操作を一般的な形で書くと、

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \psi_n^e(x) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) \quad (1-10)$$

となる。また、各固有関数の重みを表す係数 a_n は元の関数 $\Psi(x, t = 0)$ と固有関数 $\psi_n^e(x)$ の重なりで決まる。

$$a_n = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t = 0) \psi_n^e(x) dx \quad (1-11)$$

今回の場合は解析的に形がわかっているので、ポテンシャルが $\frac{b}{2}$ だけシフトした状況について実際に計算して再構築すると、以下のような結果となる (図 1-5)。

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{reconst}}(x, t) = & 0.9394\psi_0^e(x) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_0 t\right) - 0.2349\psi_1^e(x) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_1 t\right) \\ & + 0.0587\psi_2^e(x) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_2 t\right) - 0.0147\psi_3^e(x) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_3 t\right) \dots \end{aligned} \quad (1-10)$$

実際に $n = 0 - 3$ までで描画すると、 $\Psi(x, t = 0)$ の形状を上手く表現できていることがわかる(図 1-5)。なお、 $n = 4$ 以上の寄与を入れていけばより完全に近くなる。

¹ 二次以下のポテンシャル面上の時間発展は、古典的な時間発展と量子ダイナミクスの時間発展の挙動が厳密に一致することも知られている (Ehrenfest の定理)。

このように、固有関数でない関数は、固有状態の波動関数の線形結合を取ることによって表現することになるが、このことを波束 (wavepacket) を構成するなど表現する。

さて、無事に $t = 0$ の関数を新しい固有関数を使って記述することに成功したが、時間経過とともに何が起こるか考えてみよう。この状態はエネルギー固有値の異なる固有関数からなっており、それぞれの固有関数は $\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right)$ で決まる位相速度で各々時間発展する。それを受けて、 $\Psi(x, t)$ も時間発展することになるのは想像できるだろうか。実際に、調和ポテンシャルにおけるシュレディンガー方程式を解いたときに得られる固有エネルギー $E_n = \frac{1}{2}\hbar\omega(v + 1)$ を使って計算をしてみると、例えば t が振動周期 $T = \frac{1}{\omega}$ の半分のときは、波束が初期の位置から反対側に移動し、ちょうど折り返しを迎える。その時は、 v が奇数の固有関数は位相が π 、 v が偶数の固有関数は位相が 0 となっており (図 1-6)、結果としてそれらの和である $\Psi_{\text{reconst}}(x, t)$ は固有振動数に対応して波束が左右に振動することに気付ける。これは、古典的なボールとお椀の直感と全く同様である。

なお、時々刻々変化する確率分布は、式 (1-10) を数値計算することでシミュレーションすることが可能である。改めて、個々の波動関数の位相変化速度の違いが確率分布の時間変化に繋がっている点を納得していただけたら幸いである。

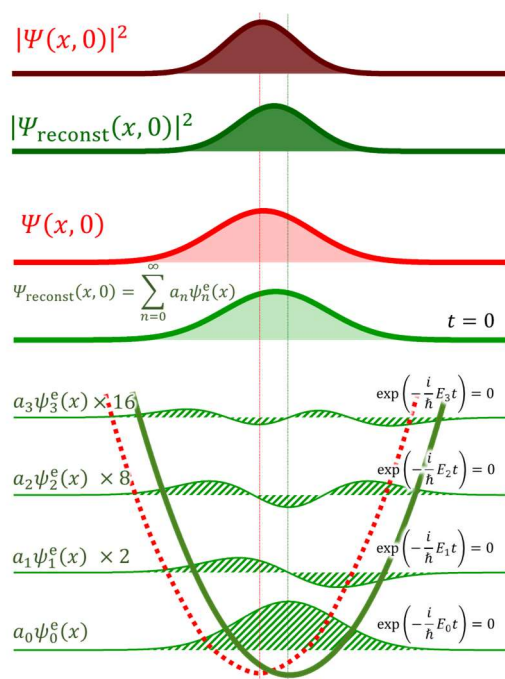


図 1-5. シフトした調和ポテンシャルを利用した波束の概念の説明。シフトした調和ポテンシャルの固有関数 (緑) の線形結合を取ることによって、固有関数ではない $\Psi(x, t = 0)$ をある程度表現できている。

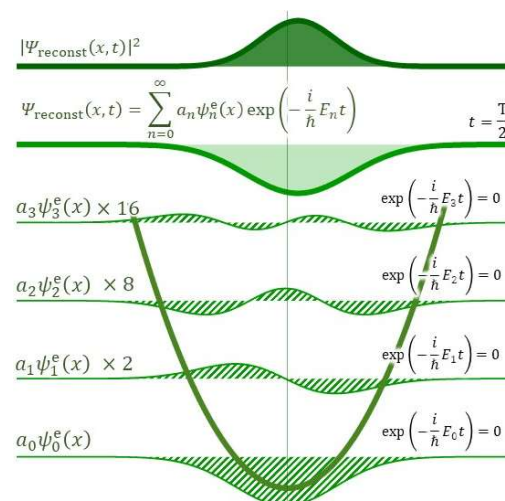


図 1-6. $t = \frac{T}{2}$ における波束の様子。波束の確率分布 $|\Psi(x, t)|^2$ がポテンシャルの極小値をとる点よりも右にシフトしていることがわかり、位置の期待値が時間変動することを表現できている。

1-4. 第1章のおわりに

なお、超短パルス光で励起状態を生成する実験では、ある瞬間に励起状態のポテンシャルで核波束の生成を引き起こすことになるため、核波束の振動（コヒーレントフォノン）をまさに実験的に観測できることがある(図 1-7)。筆者は博士課程の学生の時にルブレン単結晶の系で初めて経験したのだ

が、文字通り分子のビートを実時間観測で感じる事ができた瞬間は思わず声が出るほど嬉しく、教科書の知識と実際の観測が繋がった感動的な体験であった。

第一章では、これまでに何度も見てきたシュレディンガー方程式について、見過ごされていることが多い実態を、時間依存の項をあらわに考えることでフォローした。具体的には、以下の点が重要と言えよう。

- ・ シュレディンガー方程式の解は時間依存の項と空間依存の項がそもそもセットであり、ハミルトニアンが陽に時間に依存しない場合でも本質的に解に位相の時間変化の項を含む
- ・ 量子ダイナミクスでは波動関数を二乗した確率分布関数の時間変化を考える
- ・ 量子力学で確率分布の時間変化を表現するためには、位相速度の異なる固有状態、すなわち固有エネルギーの異なる波動関数の和を考える
- ・ 固有状態ではない波動関数は一般に、異なる固有状態の線形結合で表されるため、時間発展とともに形が変わっていく

つまり、量子化学でダイナミクスを記述するためには、結局シュレディンガー方程式 $\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$ を考えて固有値・固有関数をしっかり記述することが必要ということがわかる。²

ここを納得した上で、次節からは如何にして分子集合体のハミルトニアンを考え、固有状態を記述するか考えていこう。

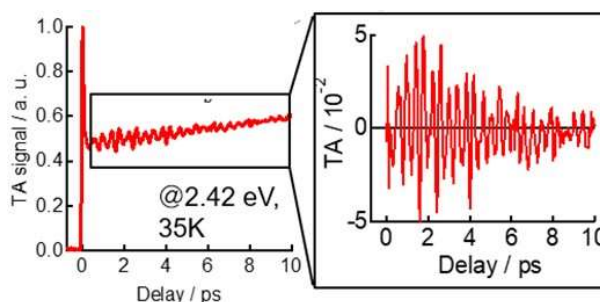


図 1-7. 35 K まで冷却したルブレン単結晶に時間分解能 30 fs 程度の pump-probe 分光を行うことで観測されたコヒーレントフォノン振動。超短パルス励起によりコヒーレントな振動波束を生成できたことを示している。

²ただし、複雑系における観測量と対応をつけるためには最終的には密度行列を導入した定式化が必要になる場合が多い。この点は後の章でも少しだけ触れる。

第2章：原子・分子・分子集合体のエネルギー構造の記述

この章では、最終的には分子の集合体のエネルギー状態の記述を目指す、まずは正確に解ける水素原子（一核一電子系）から始まって、順次大きな系のエネルギーの記述を考えながら理解を深めていく（なお、スピン・回転・並進のエネルギーはここでは考えない）。系のサイズによってハミルトニアン（Hamiltonian）の切り分け方を換えつつ、適宜基底関数セットを考え直しながら要領よく系の波動関数を表す戦略を取る。

また、ハミルトニアンはエネルギーの期待値を与える演算子になっているが、この点は $\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$ から導けることも確認しておくといいたい。

2-1. 水素原子（一核一電子系）の電子状態

原子のエネルギーは正電荷をもつ原子核と、負電荷をもつ電子の間のクーロン力で決まる。例えばもっとも単純な水素原子（一核一電子系）ではハミルトニアン \hat{H} は運動エネルギー項とポテンシャルエネルギー項は単純に以下のように書ける。

$$\hat{H} = \frac{p_A^2}{2M} + \frac{p_e^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2-1)$$

なお、 ϵ_0 は真空の誘電率、 M 、 m_e は原子核と電子の質量、 p_A 、 p_e は運動量演算子、 r は原子核と電子の間の距離とした。この時の固有値・固有関数は解析的に解け、球面調和関数とルジャンドル陪多項式で波動関数が記述できる（このあたりの導出は標準的な量子化学の教科書に丁寧に書かれているので割愛する）。量子化学計算ではこの原子軌道もいくつかのガウス関数などの和として基底関数セットを構築することが多いが、このテキストでは原子軌道を最小の基底の単位と考えた記述をすることにする。原子軌道については空間的な描画もよく見るが（図 2-2）、ここについても本来は各準位の固有エネルギー E_i を使って $\exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_i t\right)$ と表せる位相項がかかっていて、波動関数の位相が時間変化する。例えば、1s 軌道よりも 2p 軌道の方が目まぐるしく位相が反転するということになる。

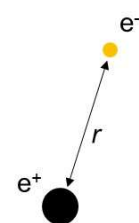


図 2-1. 一核一電子系の模式図。

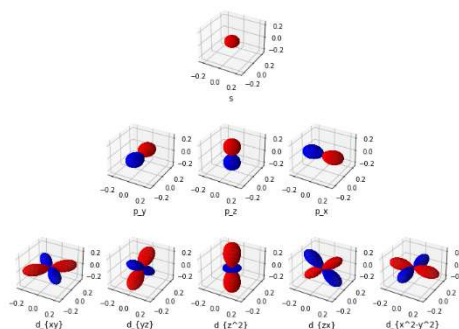


図 2-2. 原子軌道。

2-2. 分子のエネルギー状態

さて、分子に話を進める。原子と分子の大きな違いの一つは、分子は原子核を複数持つため、原子核間の振動の自由度をもつ点ともいえるだろう。従って、原子の場合とは異なって原子核の振動の自由度も系を記述するときに入れ込む必要がある。

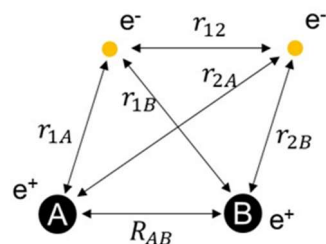


図 2-4. 二核二電子系の模式図。

比較的具体的にイメージを掴みやすい例として、まずは水素分子（二核二電子系）のハミルトニアンを書き下してみる。二つの水素原子（原子 A が原子核 A・電子 1 から、原子 B が原子核 B・電子 2 からなっていると看做する）から生じているという成り立ちを意識してハミルトニアンを整理してみると、以下のようにできる。

$$\hat{H}_{H_2} = \frac{p_A^2}{2M} + \frac{p_1^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} + \frac{p_B^2}{2M} + \frac{p_2^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}} \quad (2-2a)$$

$$- \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad (2-2b)$$

なお、文字の定義は図 2-4. に図示している。赤文字部は原子 1、青文字部は原子 2 のハミルトニアンそのものなのでこれを \hat{H}_{atom1} 、 \hat{H}_{atom2} と書き、緑文字部の原子間の相互作用を表す残りの項を \hat{H}_{12} と書けば、以下のように略記することもできる。

$$\hat{H}_{H_2} = \hat{H}_{\text{atom1}} + \hat{H}_{\text{atom2}} + \hat{H}_{12} \quad (2-3)$$

この解釈を図 2-5 に図示した。この整理を元に、系を記述する波動関数 Ψ として原子 1 の波動関数 (ϕ_1) に電子 1 が、原子 2 の波動関数 (ϕ_2) に電子 2 が占有した波動関数の積 ($\Psi = \phi_1(1)\phi_2(2)$) を考えると共有結合を考えない描像でのエネルギーの計算、原子 1、原子 2 の間で電子を交換した波動関数 ($\Psi = c_1\phi_1(1)\phi_2(2) + c_2\phi_1(2)\phi_2(1)$) も基底として考えるのが原子価結合法における近似的なエネルギー計算となる。原子価結合法の場合は原子同士が電子を共有する

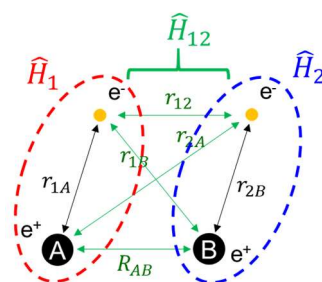


図 2-5. 原子に注目したハミルトニアン式 (2-3) の解釈。

描像を組み込めるため、共有結合による安定化も取り込める点が大きな違いである。

しかし、ハミルトニアンを原子別に分類し、原子内の項と原子間の項に整理するのは、原子や電子の数が多い大型分子になってくると大変そうである。そこで、分子軌道法に立脚した定式化を考えることにする。原子核と電子の組み合わせに着目して各行を並べ直すと、ハミルトニアンは以下ようになる。

$$\hat{H}_{\text{H}_2} = \frac{p_A^2}{2M_A} + \frac{p_B^2}{2M_B} \quad (2-4a)$$

$$+ \frac{p_1^2}{2m_e} + \frac{p_2^2}{2m_e} \quad (2-4b)$$

$$+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad (2-4c)$$

$$+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (2-4d)$$

$$- \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} \quad (2-4e)$$

さらに大きな一般の分子のハミルトニアンはこの形式で書き出すのは難しい。そこで、 Σ を使って以下のように書くことにする。N核 M電子系のハミルトニアンは以下のように書ける。

$$\hat{H}_{\text{mol}} = \sum_I^N \frac{p_I^2}{2M_I} \quad (\text{原子核の運動エネルギー : } T_{\text{nuc}}) \quad (2-5a)$$

$$+ \sum_i^M \frac{p_i^2}{2m_e} \quad (\text{電子の運動エネルギー : } T_{\text{el}}) \quad (2-5b)$$

$$+ \sum_I^N \sum_J^N \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{IJ}} \quad (\text{原子核-原子核間のクーロン反発のポテンシャルエネルギー : } V_{\text{nuc-nuc}}) \quad (2-5c)$$

$$+ \sum_i^M \sum_j^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (\text{電子-電子間のクーロン反発のポテンシャルエネルギー : } V_{\text{el-el}}) \quad (2-5d)$$

$$- \sum_I^N \sum_j^M \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ij}} \quad (\text{電子-原子核間のクーロン引力のポテンシャルエネルギー : } V_{\text{el-nuc}}) \quad (2-5e)$$

ここでは、 I, J を原子核のラベル、 i, j を電子のラベルとし、 M_I, p_I, Z_I を原子核 I の質量、運動量、原子核電荷、 R_{IJ} を原子核 I と原子核 J 間の距離、 p_i を電子 i の運動量、 r_{ij} を電子 i と電子 j 間の距離、 r_{Ij} を原子核 I と電子 j 間の距離とした。今考えている範囲（スピンの相互作用などを無視した範囲）では、どんなに電子数や核の数が増えても、ハミルトニアンは上記の5種類の項に分類できることになる。

次に、基底の取り方についても考えなおす。原子の電子状態を表すときには、原子に関するシュレディンガー方程式は解けているとして固有な原子軌道を基底と考える。同様に、分子については分子固有の分子軌道を電子エネルギー状態を表す足がかりの

基底として考えたい。実際、原子核の位置を配置して固定すると個々の原子核の引力が組み合わさったポテンシャル分布が生じ、そのもとでシュレディンガー方程式を解いてやれば解として固有状態のセットが得られるはずである。そこで、ここからは分子のハミルトニアン \hat{H}_{mol} は解くことができ、電子状態の固有関数セットも得られると仮定する。ただし、分子の場合は内部自由度として核の配置の自由度が存在するところが取り扱いの難しさの根源となっており(図 2-5)、ここから先の数式展開のエフォートは如何にして核の自由度と電子の自由度を上手く切り分けながら落としどころを見つけていくかに割かれる。その過程で、分子科学を語る上で必要不可欠な

概念、Born-Oppenheimer 近似やポテンシャル面(PES)も導入される。ここから先の議論/式変形は複雑に感じる学生もいると思うが、分子科学の分野にいるならば一度は通っておいて損はないだろう。興が乗る方は、これを機に一度全部の数式を追ってみてもらえると幸いである。

2.2.1 断熱ポテンシャル面と Born-Oppenheimer 近似

前節で述べたように、分子のハミルトニアン \hat{H}_{mol} は、電子及び原子核の運動エネルギーと各電荷間のクーロン相互作用によって次のように一般的に書ける。

$$\hat{H}_{\text{mol}} = T_{\text{el}} + V_{\text{el-nuc}} + V_{\text{el-el}} + T_{\text{nuc}} + V_{\text{nuc-nuc}} \quad (2-6)$$

電子についても、核についても、この一般的ハミルトニアンから記述方法を導いていこう。原子核は電子よりも質量が三桁程度大きく、電子は原子核よりも十分早く動いて瞬時に原子核の動きに追従できるため、電子のハミルトニアン (H_{el})

$$H_{\text{el}} = T_{\text{el}} + V_{\text{el-nuc}} + V_{\text{el-el}} \quad (2-7)$$

については、原子核の配置 (\mathbf{R}) をパラメータとしてもつと考えることができる。この状況を、原子核座標の関数である $V_{\text{el-nuc}}$ が原子核の運動により断熱的に変調されると

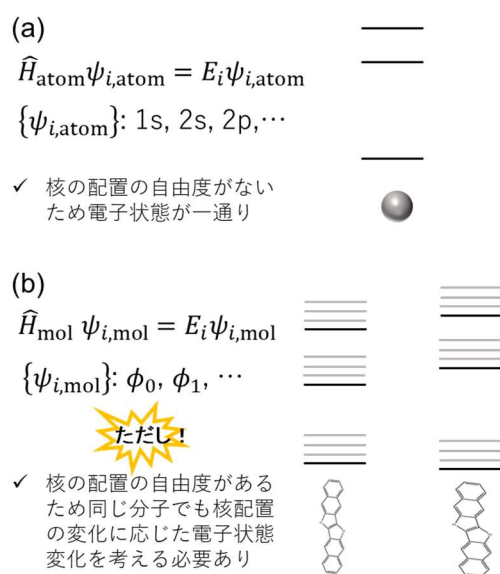
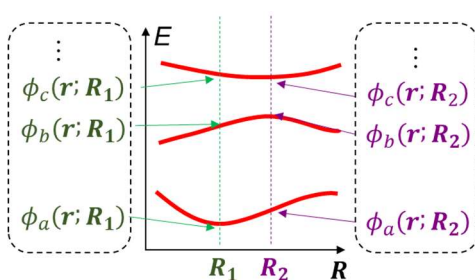


図 2-5. (a)原子の電子状態計算における原子軌道と(b)分子軌道法における分子軌道の概念の対応。分子の場合は核の配置の自由度が厄介さであり、面白さでもある。

表現する。この場合、電子のシュレディンガー方程式も同様に \mathbf{R} 依存性をもつことになるため、 \mathbf{R} をパラメータとして持つことを明示的に $H_{\text{el}}(\mathbf{R})$ などと表記すると、電子のシュレディンガー方程式は次のように書ける。

$$H_{\text{el}}(\mathbf{R})\phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_a(\mathbf{R})\phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2-8)$$

ここで、 a は電子状態のラベルとして導入した。 $\phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ は “ \mathbf{R} をパラメータとして持つ電子分布 \mathbf{r} の関数” という意味の断熱電子波動



部分でそれぞれの \mathbf{R} での規格直交系をなす

➤ \mathbf{R} における波動関数は線形結合で書ける

$$\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \sum_a \chi_a(\mathbf{R})\phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

図 2-6. ある原子核配置 \mathbf{R} の下での波動関数の展開。

関数で、原子核配置 \mathbf{R} の下で電子のシュレディンガー方程式が解かれたときの電子固有状態をあらわし、完全規格直交系をなす。従って、原子核配置 \mathbf{R} の下での分子の波動関数 $\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ は固有電子状態 ϕ_a の線形結合で表せ、次のように展開できる(図 2-6)。

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \sum_a \chi_a(\mathbf{R})\phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2-9)$$

これを用いてシュレディンガー方程式の解を表すことを考える。 $\chi_a(\mathbf{R})$ の部分が \mathbf{R} のみに依存した関数であるため、ここが核の波動関数を記述できる点となる。式(2-6)、式(2-9)を $H_{\text{mol}}\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \mathcal{E}\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ に代入すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} H_{\text{mol}}\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) &= (H_{\text{el}} + T_{\text{nuc}} + V_{\text{nuc-nuc}}) \sum_a \chi_a(\mathbf{R})\phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \\ &= \sum_a [E_a(\mathbf{R}) + V_{\text{nuc-nuc}}] \chi_a(\mathbf{R})\phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \sum_a T_{\text{nuc}} \chi_a(\mathbf{R})\phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \\ &= \mathcal{E} \sum_a \chi_a(\mathbf{R})\phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2-9)$$

両辺に左から $\phi_b^*(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ をかけて電子座標について積分すると、断熱基底の直交性から次の式が得られる。

$$\begin{aligned} [E_b(\mathbf{R}) + V_{\text{nuc-nuc}}] \chi_b(\mathbf{R}) + \sum_a \int d\mathbf{r} \phi_b^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) T_{\text{nuc}} \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_a(\mathbf{R}) \\ = \mathcal{E} \chi_b(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2-10)$$

ここで、 $T_{\text{nuc}} = \sum_n \mathbf{P}_n^2 / 2M_n$ であり、微分演算子である運動量演算子を含むため、左辺第二項は次のように 3 つの項に分けられる。

$$T_{\text{nuc}}\phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi_a(\mathbf{R}) = \sum_n \frac{1}{2M_n} \{ [\mathbf{P}_n^2 \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R})] \chi_a(\mathbf{R}) + 2[\mathbf{P}_n \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R})] \mathbf{P}_n \chi_a(\mathbf{R}) + \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \mathbf{P}_n^2 \chi_a(\mathbf{R}) \} \quad (2-11)$$

ただし、 n は原子核のラベルで、 M_n は原子核 n の質量。最後の項は単純に運動エネルギー $-T_{\text{nuc}}$ を表すが、前の二項は電子波動関数 ϕ_a の \mathbf{R} 微分を含む。式(2-10)の中でこの二項が含まれる項を、 $\chi_a(\mathbf{R})$ に作用する非断熱演算子として次のように書く。

$$\Theta_{ab} = \int d\mathbf{r} \phi_a^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) T_{\text{nuc}} \phi_b(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \sum_n \frac{1}{M_n} \left[\int d\mathbf{r} \phi_a^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \mathbf{P}_n \phi_b(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right] \mathbf{P}_n \quad (2-12)$$

すると、式(2-10)は次のようにまとめられる。

$$(T_{\text{nuc}} + E_a(\mathbf{R}) + V_{\text{nuc-nuc}} + \Theta_{aa} - \mathcal{E})\chi_a(\mathbf{R}) = - \sum_{b \neq a} \Theta_{ab} \chi_b(\mathbf{R}) \quad (2-13)$$

これは波動関数 $\chi_a(\mathbf{R})$ に関するシュレディンガー方程式とみることができる。異なる電子状態は非断熱結合 Θ_{ab} により結合している。この式(2-13)について、断熱電子状態 $|\phi_a\rangle$ における核の運動を決める次のような実効的なポテンシャルを考える。

$$U_a(\mathbf{R}) = E_a(\mathbf{R}) + V_{\text{nuc-nuc}}(\mathbf{R}) + \Theta_{aa} \quad (2-14)$$

これは核座標空間で超曲面を形成し、これをポテンシャルエネルギー曲面 (Potential energy Surface: PES) と呼ぶ。式(2-13)の解は振動の量子数 M を持った関数 $\chi_{aM}(\mathbf{R})$ によって与えられ、分子の波動関数 $\Psi_M(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ は次のように書けることになる。

$$\Psi_M(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \sum_a \chi_{aM}(\mathbf{R}) \phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2-15)$$

このままだと、振動の量子数が全電子状態と関係しているため、解を得るためにはすべての電子状態における振動波動関数を知る必要があり、厳密に解くことは難しい。そこで、非断熱結合が小さいと仮定して、 $\Theta_{aa} = \Theta_{ab} = 0$ と近似することで式(2-13)を簡略化する (Born-Oppenheimer 近似³)。この近似は断熱ポテンシャル間のエネルギーが大きく離れている場合には良い近似となる。すると、式(2-13)は次の形になる。

$$H_a(\mathbf{R})\chi_a(\mathbf{R}) = (T_{\text{nuc}} + U_a(\mathbf{R}))\chi_a(\mathbf{R}) = \mathcal{E}\chi_a(\mathbf{R}) \quad (2-16)$$

³ $\Theta_{ab} = 0$ (非断熱演算子の非対角項のみ無視) のみ課す近似は、断熱近似または Born-Huang 断熱近似と呼ぶ。また、電子エネルギーが核座標に依存しないとする近似を crude Born-Oppenheimer 近似と呼ぶ。

ここで、 $H_a(\mathbf{R})$ は電子状態 a の原子核座標 \mathbf{R} に関するハミルトニアンである。式(2-16)はポテンシャル $U_a(\mathbf{R})$ での原子核の運動を記述する形になっており、 $\chi_a(\mathbf{R})$ は振動の波動関数となる。この近似の下では、電子・振動両方を含んだ全断熱波動関数 $\Psi_{aM}^{(\text{adia})}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ は次のように書ける。

$$\Psi_{aM}^{(\text{adia})}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \chi_{aM}(\mathbf{R})\phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2-17)$$

すなわち、全波動関数を単一の電子状態 a の波動関数と核の波動関数の積で記述できることになった。ただし、断熱ポテンシャル面のエネルギー間隔が近い領域では、 Θ_{ab} は無視できなくなり断熱電子状態が混ざり合うことで断熱ポテンシャル面間の遷移が起こる。従って、この状態間遷移は“非断熱遷移”と呼ばれる。

断熱ポテンシャル面の上で振動の波動関数を考える、というのは当たり前のように考えていたかもしれないが、きちんと示そうと思

うと上記のような式変形が背後にあるということは認識しておけると良いだろう。図2-7にここに至るまでの波動関数の表現の仕方の変遷をまとめておいた。断熱近似を行うことで、固定した核座標の下で電子シュレディンガー方程式を解いて電子状態の固有関数を出し、単一の電子状態のポテンシャル面をもって核の運動を記述するという黄金パターンが正当化されていたことを改めて認識しておきたい。

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \sum_a \chi_a(\mathbf{R})\phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.9)$$

式変形するとポテンシャル $U_a(\mathbf{R})$ を持つシュレディンガー方程式

↓ 振動量子数 M を導入

$$\Psi_M(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \sum_a \chi_{aM}(\mathbf{R})\phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.15)$$

↓ BO近似

$$\Psi_{aM}^{(\text{adia})}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \chi_{aM}(\mathbf{R})\phi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.17)$$

▶ 単一の電子状態で記述出来て扱いやすい！

図 2-7. 単一の断熱ポテンシャル面で振動の波動関数を考えて良いことを示すまでの過程。

2.2.2 調和振動子近似の範疇での振動状態の記述

多核系では原子核の運動、すなわち振動状態を記述する方法を考える必要があり、Born-Oppenheimer 近似を使うことで解くべき式の形も明らかになってきた。この近似の下では全波動関数も（電子波動関数）×（核の波動関数）で分離して書けそうなので、この節では核の波動関数をどう考えて記述していくべきかについて考える。

ここではある一つの電子状態について Born-Oppenheimer 近似の下で得られる PES

$$U_a(\mathbf{R}) = E_a(\mathbf{R}) + V_{\text{nuc-nuc}}(\mathbf{R}) \quad (2-18)$$

について考える。この核座標 \mathbf{R} は分子に含まれる原子核の数が N_{nuc} であれば $3N_{\text{nuc}} - 6$ (直線分子の場合は $3N_{\text{nuc}} - 5$) の数の自由度を持つ。

分子はなるべくエネルギー的に安定な PES の極小点の原子核座標をとろうとするため、極小点周りの原子核の運動を記述することは特に重要である。極小点の核座標を $\mathbf{R}^{(a)}$ として、極小点を基準とした n 番目の原子核座標の微小変位 $\Delta R_n^{(a)} = R_n - R_n^{(a)}$ を考える。極小点付近の PES を原子核の座標に関して二次の項までテイラー展開すると次のようになる。

$$U_a(\mathbf{R}) = U_a(\mathbf{R}^{(a)}) + \sum_{m,n=1}^{3N_{\text{nuc}}} \frac{1}{2} \kappa_{mn}^{(a)} \Delta R_m^{(a)} \Delta R_n^{(a)} \quad (2-19)$$

ただし、 $(m, n = 1, \dots, 3N_{\text{nuc}})$ 。ここで、 $\kappa_{mn}^{(a)}$ は Hessian 行列と呼ばれる極値判定に用いられる行列で、次のように定義される。

$$\kappa_{mn}^{(a)} = \frac{\partial^2 U_a(\mathbf{R})}{\partial R_m \partial R_n} \quad (2-20)$$

この Hessian 行列を対角化するように座標を変換したものが基準振動座標と呼ばれる。基準振動座標 $q_{a,\xi}$ (ξ は注目する基準振動を示すためのラベル。 $q_{a,\xi} = 0$ を平衡点ととり)と運動量 $p_{a,\xi}$ を考えると、原子核のハミルトニアン H_a は次のように簡潔な形で書ける。

$$H_a = U_a(q_{a,\xi} = 0) + H_a^{\text{nm}} \quad (2-21)$$

$$H_a^{\text{nm}} = \frac{1}{2} \sum_{\xi} (p_{\xi}^2 + \omega_{a,\xi}^2 q_{a,\xi}^2) \quad (2-22)$$

ここで、 $\omega_{a,\xi}$ は基準座標 ξ の振動数で、Hessian 行列の固有値に対応する。この形にすることで、一般的な調和振動子の議論が適用できる。

異なる電子状態のもとでは、一般に PES の形状は異なり、最安定な原子核配置も異なる。例えば光による電子励起を考えると、電子状態遷移は原子核の運動に対して十分速い速度で起こるため、電子基底状態の PES ($U_{a=g}$) で最安定な原子核配置 $\mathbf{R}^{(g)}$ にあった分子は、電子励起状態の PES ($U_{a=e}$) で最安定な原子核配置 $\mathbf{R}^{(e)}$ に向かって運動する⁴。調和近似のもとで電子励起状態の PES を書くと次のようになる。

⁴ 第一章の終盤で取り扱った例はこれの一次元の場合。実際は分子の振動の自由度 $3N-6$ の振動の自由度全てに対して同時に波束が生成される。その中で変異が大きいモードについてのみ明確な波束振動が観測されるため、電子励起に伴ってどの振動モードについて分子が平衡核座標を動かしたかといった情報を得ることができる。

$$U_e(R) = U_e(R^{(e)}) + \sum_{m,n=1}^{3M_{\text{nuc}}} \frac{1}{2} \kappa_{mn}^{(e)} \Delta R_m^{(e)} \Delta R_n^{(e)} \quad (2-23)$$

変位ベクトルを電子基底状態の最安定配置と関係付けるためには、次のように変形すれば良い。

$$\Delta R_n^{(e)} = R_n - R_n^{(g)} - (R_n^{(e)} - R_n^{(g)}) = \sum_{\xi} \frac{1}{\sqrt{M_n}} A_{n\xi}^{(g)} (q_{g,\xi} - \Delta q_{e,\xi}) \quad (2-24)$$

ただし、 $A_{n\xi}^{(g)}$ は基底状態の PES で Hessian 行列を対角化するように選んだ線形結合の係数で、 $\Delta q_{e,\xi}$ は平衡核座標の変位を表す。一般に電子状態が異なれば PES も異なるため、電子基底状態と電子励起状態の PES について同時に Hessian 行列を対角化することはできないが、以下では簡単のために電子基底状態も電子励起状態も同じ基準座標でかけると仮定する。すると、励起状態のハミルトニアンは次のように記述できる。

$$H_e = U_e(q_{\xi} = \Delta q_{e,\xi}) + \frac{1}{2} \sum_{\xi} (p_{\xi}^2 + \omega_{e,\xi}^2 (q_{\xi} - \Delta q_{e,\xi})^2) \quad (2-25)$$

基準座標をどちらの電子状態についても同じとしたので、 q についての電子状態のラベルは消去した。式 (2-25) の模式的な解釈を図 2-8 に図示した。このように、モード ξ に沿ってシフトした調和ポテンシャルとして電子励起状態の PES を表すことができる。また、調和近似の下では電子状態遷移とモード ξ の結合の強さは基底状態と励起状態間の平衡核座標の変位 $\Delta q_{e,\xi}$ によって決まることもわかる。

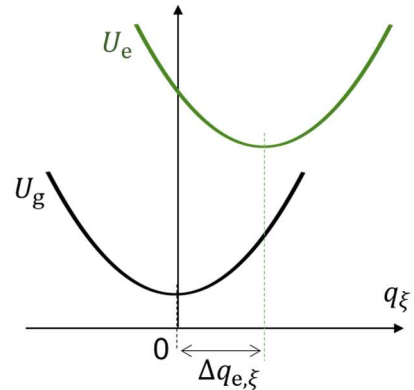


図 2-8. ある共通の振動座標 q_{ξ} に沿った書いた基底状態の PES と励起状態の PES。

2.2.3. 透熱表示と断熱表示

電子状態間の遷移を記述するとき、基底をどのように取るかはその時々によって都合の良い取り方をする。断熱表示 (adiabatic representation) と透熱表示 (diabatic representation) というキーワードは良く出てくる割にイメージが掴みにくいので、ここで少し説明をしておく。ここまで述べてきた通り、多かれ少なかれ電子状態は核座標 \mathbf{R} に依存して変化する。そして核座標 \mathbf{R} について電子の波動関数に関するシュレディンガー方程式を解けば、対角化されたその \mathbf{R} における基底関数のセットがその都度計算できることになる。この時、電子状態間の混合がないため、こうして得られるのが

断熱基底であり、 R の関数として断熱電子状態をプロットしたものを断熱ポテンシャルと呼んでいる。

これに対して、ある固定された核座標 $R^{(0)}$ での固有電子状態を考え、この時の固有電子状態の線形結合をもって R に沿った電子ハミルトニアンを記述するやり方を透熱基底をとると言い、このやり方で描画したポテンシ

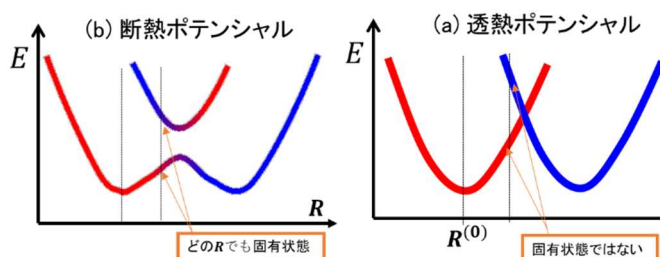


図 2-9. (a)断熱ポテンシャルと(b)透熱ポテンシャルの模式図。断熱ポテンシャルでは面内で電子状態のキャラクターが変化する

ャルは透熱ポテンシャルと呼ばれる。断熱ポテンシャルと透熱ポテンシャルの違いを説明する図を図 2-9 に示した。断熱ポテンシャルでは二つの電子状態の PES が避け合いながら交差し、そのキャラクターが徐々に後退しているのに対して、透熱ポテンシャルでは二つのポテンシャルはキャラクターは純粋なまま交差する。その代わりに二者の電子状態は多くの核座標において固有状態ではなくなり、非対角項が大きくなる。

これらの描像は計算の都合で適宜適切な描像が選択される場合も多く、特に計算の論文ではどちらの書き方もよく目にするので、混乱しないように両者をバランスよく認識できておけるとよいと思う。

2.2.4. 振電結合の実際

以上のように、正確に振電結合を表現するためには、原理的には全ての振動モードについて振電結合を考える必要がある。しかし、実際に励起に伴う電子分布の変化を見ると、例えば $\pi - \pi^*$ 遷移であ

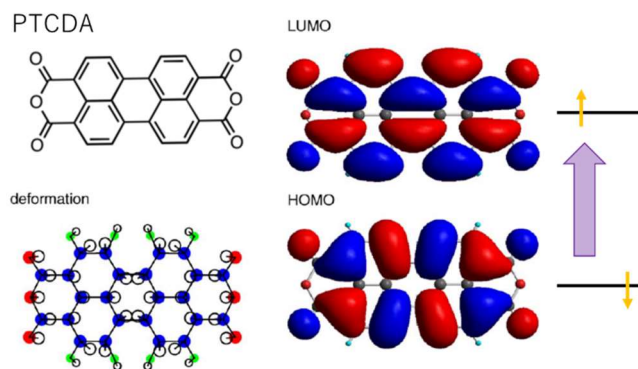


図 2-10. PTCDA 分子を HOMO-LUMO 励起したときの分子の変位パターン。

れば π 軌道の MO 分布の節に注目すれば、対応する C-C 間の距離がどう変わるか直感を持てる (図 2-10 に PTCDA の例を示す)。また、これは励起に伴う構造変化が C-C 伸縮に関するモードであることが多いことも示唆しており、多くの場合は 0.17-0.18 eV 程度に存在する C-C 伸縮振動モードが大きな振電結合をもつことが多い。そこで、強く結合する一つの振動モードのみを明示的に考慮する近似も良く使われている。