

→ 「ほにゃららがわかりません」というような質問は、その質問者がどういうレベルでわからないのかが掴めないと、こちらとしても説明しづらいものです。なので、RS じゃなくて直接聞いてもらったほうが説明しやすいです。RS を書いてもらっているのは、**質問することを必ず考える**という行為により、みなさんの学習を助けることが目的です。RS 以外に質問をしてはいけないということはありませんので、念のため。むしろ、歓迎します。

● 光子の振動でどうして電場が生じるのか？

→ 光子が振動しているのではありません。光は電磁波の一種です。電磁波は、電場と磁場が振動しているものです。光子がそこにあるということと、その位置で電場と磁場が（光の振動数で）振動している（大きさと向きが変化している）ということは同じ意味です。ウィキペディア等で「電磁波」で調べてみると、更に突っ込んだ説明も得られると思います。

● (図、略) ということですか。

→ 光の波の振幅が、そこに生じている電場の向きと大きさを表していますから、分子の上を光の波が通り抜けるということが、その波の揺れ（電場の振動）にしたがって分子中の電子が揺さぶられるということになります。

● 光子と分子中の電子で、電場が反転するのは、プラス電場の方に電子が引かれてマイナスに傾くからという認識で大丈夫か？ また、反転した後も、同様の事が逆側で起こるのか。

→ 質問からは、「電場に従って電子が動くことが、電場が反転する理由であるのか」と読めますが、そういう意図なら間違いです。光と相互作用するときに分子中の電子の周辺に時間の経過により向きが反転する（振動する）電場が生じる理由は、光が電磁波であるからです。なお、ここで「プラス電場」という表現は好ましくないと思います。電場の定義を確認してみてください。授業では、向かいあった対となる電極（コンデンサ）上に電荷を置いて電場が生じていることを表現したのですが、電荷と電場は別のものです。

● (図：略) この絵がよくわかりません。

→ 最近はやりの「ら抜き言葉」ですか（^^； と冗談はさておき、図は、教科書の p43 の図 4.5 です。説明は、教科書の p42 から p43 にかけて書いてあります。また、この上いくつかにある関連した質問に対する説明もよく読んでください。その上でまだわからないところは、あらためて質問をしていただけますか。

● 垂直遷移の説明の際、「垂直遷移 → 構造緩和 → 溶媒再配列」とあったが、最後2つの構造緩和、溶媒再配列とは何か。

● 遷移について、基底状態 → 垂直遷移 ののち、核座標は変わるということでしょうか。

● 「Franck-Condon 励起状態」が「Franck-Condon 現地」と同関係するのかわからない。

→ 上3つについてまとめて説明します。基底状態の分子が光を吸収することにより、励起状態を生じるとしましょう。授業でもお話ししましたとおり、光の吸収は 10^{-15} 秒の桁の短い時間で生じますので、この間に分子の形が変化する（核配置、すなわち核座標上の位置が変化する）ことはありません。このことを **Franck-Condon 原理**と言います。この時におきる状態変化（すなわち、核配置が変化せずに電子配置のみが変化する。教科書の図で、矢印が垂直方向を向いていて、横軸方向すなわち核座標の位置が変化していない）を、垂直遷移といいます。垂直遷移によって生じた励起状態を フランクコンドン励起状態と呼ぶことがあります（教科書参照）。いま、この遷移により、結合性の分子軌道にはいつていた電子が反結合性の分子軌道に移っていたとすると、その分子軌道が関与する結合の結合次数が小さくなっていることが予測できますね。そのような場合には、（平衡時の）結合長が長くなるわけです。励起状態は、生じた直後の構造は基底状態のままですが、励起状態の電子配置にとって安定な（この例では、結合が伸びた）構造に変化していきます。これが構造緩和です。さらに、分子の形や、分子の中の電子の分布の仕方が変化することで、溶媒和に関与している周囲の溶媒分子も並び方や向きを変えていくことになります。これが溶媒再配列です。

● Franck-Condon のところで、こんな遷移もありますか？ (図)、こんなのもあり？ (図)

→ 左図のように、基底状態の $v=0$ から（同じ核配置の）励起状態の $v=1$ への遷移は、ありです。ただし、右図のような、基底状態の $v=1$ から（同じ核配置の）励起状態の $v=1$ への遷移は、許容ですが、実際には考えなくて結構です。室温の熱平衡時において、基底状態の $v=1$ の分子の割合は1%未満だからです。

- **Franck-Condon** の原理は「光を吸収して電子遷移するときに基底状態から励起状態に垂直に遷移する」ということであっていますか。また、垂直に遷移しないパターンがある？どういうとき？授業でやっていた気もするが理解できなかった。するなら垂直に遷移したときと何が違う？

→ 「垂直」と言う言葉の意味を、二つ上の説明から理解してください。同じ説明文に書いたような理由により、**Franck-Condon** の原理は一般に成り立ちますが、分子と光の相互作用にかかる時間が、「非常に短時間である」というのと「ゼロである」というのは厳密には等しくはありませんから、どの精度までを問題にするのかによっては、厳密には垂直ではない遷移という扱いを考える場面もでてくるかもしれませんね。ただ、今の段階では、すべて垂直な遷移のみを考えればよいことにしておいて良いでしょう。例外がでてきたら、あらためてそのときに考えましょう。

- 数学が苦手で、積分記号 $\int$ や複雑な計算に抵抗があるために、波動関数、ハミルトニアンの式の理解やイメージがあまりできない。

→ 苦手意識があって、自分にはとうていわからないものというように捉えてしまうことによって、本当はさほど難しいことではないはずのものも、怖がってしまうことが原因で、恐怖の対象になってしまいます。これを克服するためには、わからない式全体をわからないまま丸ごと呑み込もうとするのではなく、そのひとつずつの記号や要素について、どういう意味なのかを、基本に立ち返って、ひとつずつわかることを確認しながら順に追っていくことです。ここで積分の説明をはじめるのはふさわしいとは思えませんので、のちほど、質問にきませんか。そこで、式の意味など一緒に考える時間をとりましょう。

- 波動関数？

→ 電子の分布の仕方（原子軌道や分子軌道の空間的な広がり、形）を表す場合もあるが、もっと一般に「物体の状態」などを表す関数。シュレディンガー方程式との関係で、その状態に対応するエネルギーを知ることができる。ミクロな世界では、物体の状態を「観測」せずに、ある瞬間における状態をただ一つのものとして決定、または予測することができない。（このあたりは、ニュートンの運動方程式に従い、初期条件を与えるとすべての未来が予測できてしまう古典力学の世界とは様相がことなる。）けれど全く無秩序なわけでもない。およそこんな感じになっているはずだという可能性（確率）の重ね合わせで表現する。その確率というのを、「位相をもち」「重ね合わせができる」あたかも波のように振舞う関数で表すことができる。だから、波動関数が示すものが、いろいろな状態の可能性の重ね合わせであるというのは、誤解をおそれずあえて砕けた表現をするなら、（まだ当選番号の決まっていない）宝くじに対して、一等賞が何パーセント、二等賞が何パーセント、三等賞が何パーセント…といった当選の可能性の重ね合わせで表現するようなものです。その確率の分布の仕方をあらわしているものが波動関数です。（実際には、波動関数そのものではなく、波動関数の二乗が確率をあらわすことは注意しておいてください。）宝くじの場合は、賞金金額の期待値（賞金にその当選確率を乗じて足し合わせたもの）という一つの数値を表すこともできますが、波動関数から同様に観測量の期待値を知ることもしばしば。さらには「量子化学」を学ぶか、質問にくるかしてくださいな。

- 波動関数や量子化学は、全然理解できないのもっと勉強しなきゃなあと思った。

→ なにを勉強しなければいけないかがわかった時点で、問題点の大部分は解決なのです、と言いたいんですが、ちょっと大括りですね。「量子化学と波動関数がわからないから光化学も全部わからない」ということにされてしまっても困るのです。量子化学と波動関数は、光と分子の相互作用など、いま理解して欲しい内容を説明するためのツールとして使っています。ツールは使いこなせるに越したことはありませんが、ひとつのステップとして、ツールの詳細はわからないにしても、その結論の部分だけでもイメージしていくようにしましょう。

- $A = \epsilon c l$ の ϵ は何で決まりますか。

→ 分子の種類、溶媒の種類、光の波長などによって変化する量です。直接にはその波長の光と同じエネルギー間隔をもつ遷移がocこりやすいか、ocこりにくいかにいうことで決まってきます。結局は遷移モーメント m の大きさに決まってくると言ってもよいでしょう。

- $m = \int \Psi_i H' \Psi_f d\tau$ と $E_n = \int \Psi_n H \Psi_n d\tau$ は、全くの無関係なんですか。

→ なにをもって関係していると呼ぶのかによります。左の式は、遷移の起こりやすさに関する量である遷移モーメントを表していますし、右の式はある状態 Ψ_n に対応するエネルギーを表しています。同じ言語・文法を用いていても、表そうとしている量は別のものです。また、遷移モーメント m の式の中にでてきている H' は、もともと、系がもっていたハミルトニアン H (すなわち電子に対してどのような束縛を持っているのかを示すもの、ポテンシャルエネルギーの形などの情報を含むもの) に対して加えられる摂動 (微小変化量) です。この摂動とは、実際には光子のもつ電場の振動などが、分子軌道中の電子に与える影響だと思ってよいでしょう。

- 遷移モーメント m のとりうる範囲はどの程度で、大きいとどうなりますか。

→ 現段階では、0 (対応する遷移が禁制) なのか、0 ではない (対応する遷移が許容) なのか、の2択で結構です。近似の精度をあげた考察をすると、それまで0であると考えていた遷移モーメントが実は厳密には0ではない (そのため、禁制遷移であるが、観測できる程度にその遷移がおきる) と言う事柄もでてきます。具体的な数値については、実際に計算する必要がでてきたときに考えましょう。

- $E \int \Psi^2 d\tau = \int \Psi H \Psi d\tau$ で、式左辺が1ということは、右辺も1ですか？

→ 質問の前提が間違いです。「規格化されている」ことは「 $\int \Psi^2 d\tau = 1$ 」であることを意味します。したがって、右辺は1ではなく、その波動関数に対する固有値 E (エネルギー) になります。

- $E \int \Psi^2 d\tau = \int \Psi H \Psi d\tau$ で、左辺は「 Ψ^2 」なのに右辺は「 Ψ^2 」にならないのは何故ですか。

→ 前回か前前回の授業で述べましたが、 E は数値、 H は演算子だからです。たとえば、 Ψ を x に対する関数の例として $\sin(x)$ を考え、 H はその右側のものを x で微分するという演算子 (d/dx) だと考えてます。はじめに、 E が数値である場合、 $\Psi E \Psi = E \Psi^2$ であることはすぐわかりますね。 $\sin(x) \times E \times \sin(x) = E \times \sin(x) \times \sin(x) = E \times \sin^2(x)$ なだけです。他方、 $\Psi H \Psi$ は、 $\Psi \times (H \Psi)$ です。 $H \Psi^2$ は、 $H(\Psi^2)$ です。これらは異なるものです。 $\Psi H \Psi = \sin(x) \times (d/dx)\sin(x) = \sin(x) \times \cos(x)$ ですね。 $H \Psi^2 = (d/dx)\sin^2(x) = 2 \sin(x) \times \cos(x)$ ですね。

- 食品の多くが直射日光を避けて保存するというのは、その原因には、光が当たり生じた一重項酸素によって酸化反応が進行するからでしょうか。食物そのものも光を受けることで反応するとは思いますが。

→ こういった質問には、ある一面だけを見て正しいかどうかではなく、総合的に考えた答えが必要でしょう。まず、保管方法というのが最大公約数的な表現であるはずなので、食品が直射日光を受けたからといって、すぐに食べられなくなるわけではないということを認識する必要があります。第2に、質問者により挙げられたような化学的視線での説明、つまり、一重項酸素による酸化、食品中の化学物質の光反応や光劣化なども当然関係ないことはないでしょうね。影響の程度を考えると、この説明は食品に限定されないはずだということを思い出しましょう。ただし、生命は自己修復機能を備えていますが、第3に、特定の食品の事情。例えばジャガイモは光があたった部分にアルカロイド (ソラニンなど) が蓄積されます。第4。食品の温度が上がることで雑菌が増えやすくなったり、温度変化を繰り返すことによる品質の劣化など、化学反応以外で説明しなければいけない部分も沢山あります。これらのうちどれが一番大きな影響を持つのかについては、さまざまな条件にも依存するでしょうし、私自身専門ではないので、断言は出来かねます。

- 反結合性の軌道は、実際に分子上に存在するのか。よく p 軌道はイラストで表現されるが、分子上の反結合性軌道もイラストで表現できるのか。

→ イラストで表現できるのか、という問いには Yes です。電子が入っていない軌道を「実際に存在する」と表現してよいかどうかは、別の問題かもしれません。水素原子を考えてください。水素原子は、 $1s$ に電子がひとつ入っているのがもっとも安定です。つまり基底状態の水素原子の電子配置は $(1s)^1$ ということになりますね。同じ原子核 (つまり陽子ひとつ) の周りに電子が1つあって、かつ基底状態より高いエネルギーをもった状態 (励起状態にある水素原子) を考えてみましょう。たとえば、その電子配置が、 $(2s)^1$ だったり、 $(2p)^1$ だったりするわけですね。ここまでは受け入れることが可能ですか？ 可能なら、結合性の軌道 π と反結合性の軌道 π^* を、 $1s$ や $2p$ などに置き換えて考えてやれば、あとは同じです。なお、水素分子 H_2 に電子を一つ注入して生じるアニオン H_2^- では、結合性の σ 軌道に電子が2つ入り、反結合性の軌道 σ^* に電子が一つ入っています。反結合性の軌道に電子が入れば、結合次数は下がりますが、そのことですぐさまその結合が切れてしまうことにはならないですから、反結合性軌道というものを特別視する必要はありません。

- **Franck-Condon** の波長の話で、時間ではなく 1 波長分と書いてあると言ったことが少しよくわからなかったです。
- 「**Franck-Condon** の波長の話」というのが不正確ですね。まあ、なんとなく言いたいことがわかったのによしとしましょう。光が分子の上を通り抜けて相互作用することを考えるときに、光の速さはわかっているのですから、光子の大きさが仮定できれば、それに要する時間を計算することができます。(小学校の算数の問題です。e.g. 60 メートルの長さの列車が時速 120km で走っています。今、A 君が踏み切りの前で、その列車の通過を待っています。その列車が A 君の目の前に差し掛かってから車輌全体が行過ぎるまでにどれだけ時間を要しますか。光子の大きさが車輌の長さ、A 君が分子です。当然、光子は、光の速度で移動しています。) ここで、光子の大きさをその波長の長さで仮定して計算することにしています。これは仮定ですので、教科書には「光子ひとつが」と書かれず、正確に「1 波長分の長さが」通りすぎるのに必要な時間を計算すると書いてあるんです、と授業で説明しました。
- p41 の 1 秒間に光子が直進する円筒中に光子が何個いるかを計算する方法がありました。その個数の差? が何に起因するのかわからなかったです。
- p41 の囲みは、**Einstein** の光等量則を説明するための計算を示しているものなのですが、質問者の「個数の差?」が指しているものが判らないので、質問に答えることができません。あらためて質問をお願いします。
- 式 (4.7) が何を求められるのか、わかりません。
- この質問に対する直接の答えは、教科書の式の上に記されています。「始状態 Ψ_i が単位時間に Ψ_f の状態に変化していく遷移確率 (遷移速度) として、式 (4.7) が得られる。」つまり、式 (4.7) による計算結果が示すのは、 Ψ_i から Ψ_f への変化の起こりやすさ、起こりにくさです。 Ψ_i や Ψ_f は始めおよび変化後の波動関数。波動関数が状態 (ひとつの状態ではなく、いろいろな状態がどういう確率でありえるか) を表しているのは、上の「波動関数?」の質問に対する説明の通り。この値が 0 (速度、確率がゼロ) なら、その変化は起きません。禁制遷移です。特に、ここでは式 (4.7) の二乗をとっている角括弧の中の部分が、翌ページの式 (4.8) で再定義している遷移モーメント m であることが重要です。つまり、式 (4.7) による計算結果は、遷移モーメント m の値に応じて変わるわけです。で、教科書 p51 の真ん中あたり、式 (4.14) の次の式のように、この遷移モーメントは、「電子軌道に依存する部分」「核振動に依存する部分」「電子スピンの依存する部分」に分解して考えてよいということろまで、授業で説明しました。電子スピンの依存する部分については、教科書 p55 の説明を一緒にみたように、スピンの一重項から三重項に変化するような場合は、原則として遷移モーメントのうち「電子スピンの依存する部分」がゼロになり、したがって、遷移モーメント m もゼロ、つまり禁制となります。「核振動に依存する部分」等については、次回の (このプリントを配布する) 授業で扱います。
- 教科書 p46、式 (4.6) について、「 $h\nu \ll kT$ のとき、NMR など信号強度が飽和する」とあるが、NOE と同じことか? (原理はくわしく学んでいないので…)
- 「シグナル強度が共鳴に参与する 2 つのエネルギー準位の占有数の差に比例する」ことがミソですね。いま、 $h\nu \ll kT$ は、遷移のエネルギー差が小さいために室温での平衡状態で基底状態と励起状態の分布密度がほぼ同じになっている条件です。このとき、「マイクロ波の強度を強くするとすぐに信号強度が飽和してしまう」と書いてあるのは何故か、という質問かと思います。(今は、NMR ですから、電子配置ではなく、核スピンの話ですが、本質は同じで、) 基底状態と励起状態の数が完全に同じになると、そこにエネルギー差に等しい光子が相互作用しても、基底状態原子と相互作用する場合は吸収がおき、励起状態原子と相互作用する場合は誘導放出がおきますので、その両者の量が全く等しくなり、その差として見えるはずの実質の吸収が観測できません。実際には、熱平衡時の分布にわずかな差があるために、吸収の方がやや過剰におきますが、強いマイクロ波をあて続けることで、励起状態の原子の数と基底状態の原子数が同じになってしまい、信号強度が飽和 (吸収の場合は観測できなくなる) してしまうことになります。教科書の説明は、このことを指していると思います。NMR の手法のひとつとしてデカップリングがあります。特定の共鳴周波数のマイクロ波を照射することで、1) その周波数で観測されるはずの吸収が見えなくなり、それと同時に、2) その見えなくなった吸収に対応している核の α スピンと β スピンが頻繁に入れ替わる (早い交換がおこる) ことで、この核とスピン結合していた相手の核の吸収が、スピン結合が消えたような単純なピークの形に変化します。