

授業中に配布した RS (レスポンスシート) に挙げられた質問に対する回答です。記述に誤りを見出した場合には、ご連絡いただけましたら幸いです。

ここに書いた説明では不十分だと思われる場合、遠慮せず直接質問にきてください。おそらく、面と向かって話をしたほうが、互いに理解しやすいかもしれません。

● エネルギーギャップって？ 無機でも習って…

→ 単に言葉の通りです。エネルギーの異なる状態が2つあったとして、そのエネルギーの差 (ギャップ) です。今回の授業では、励起状態と基底状態のエネルギーの差という意味でした。無機化学で出てきたのは、バンド (半導体や結晶中の電子の状態がとるエネルギーに幅がある場合、バンドという表現をします。詳細は「バンド理論」などで調べてください) 間のエネルギー差 (不連続な途切れ、隙間の幅) です。

● **mixing** のある結合性軌道のエネルギー状態は、化学反応の遷移状態のように、①より②が早いみたいなのはありますか。(図省略、①、②は、2つの極小をもつポテンシャル曲線において、それぞれエネルギーの極小の位置から **mixing** している位置、つまり化学反応でいうところの遷移状態へ向かう過程)

→ まずきちんと区別して考えて欲しいのは、1つの分子 (など) についてなのか、統計的に考えてよいほど多数の粒子を含む系についてなのか、です。反応の速さを議論できるのは、後者です。エネルギー極小のところと遷移状態のところ、熱平衡が成立していると考えたとき、ボルツマン分布式を考えれば遷移状態に達している割合は、活性化エネルギーが小さいほど大きくなることがわかりますね。化学反応を考える場合には、単に十分なエネルギーをもつだけではなく、分子同士の向きだとか、いろいろな要請があるため、反応速度に関するアレニウスの式の頻度因子もでてきます。他方、1つの分子のみの系では、質問者が図に描いた矢印に速さを関係づけることが無意味です。そもそも、あるポテンシャルエネルギーに束縛された粒子は量子化された不連続的なエネルギーをもつ波動関数で表されますね。例えば2原子分子の振動を考える場合、バネに由来するポテンシャルエネルギー (放物線の形) を描くことができます。目に見えるサイズの本と2つの剛体球のモデルのような振動を記述する場合には、そのポテンシャル曲線上の点の動きとして考え、速さを考えることも可能ですが、核間距離が波動関数でのみ表され、図中の1点に決まっていなかった系において、その点の動きに伴う速さを考えることは無意味です。さて、質問にある「**mixing** のある結合性軌道」は何を意図していますか？ それによって答えは変わってくるところですが、上のようなことを考えるとおのずと明らかになるでしょう。

● **p66** のエネルギーギャップ (則) のところの「交差点での基底状態振動順位 n が大きくなると内部変換の速度がおそくなる」のは何故ですか。

→ 光吸収に伴う遷移の大きさを議論するとき、遷移モーメントについて考えました。教科書の **p56-57** の内容についてはよろしかったでしょうか。基底状態の $v=0$ から励起状態の $v'=n$ への遷移 (光吸収によるので、等エネルギー的ではありませんが) の起こりやすさ、遷移確率は、遷移モーメントで決まってくるのですが、そのうちの一つの要因として、遷移の前後での核振動波動関数の重なり (フランクコンドン因子) の大小を考えることができました。励起状態から基底状態への内部変換 (光の吸収も放出も伴わないので、等エネルギー的な過程) についても、同じことが言え、フランクコンドン因子の大小を考えればよいのです。ただ、教科書 **p65** の一番下行からの記述「励起状態と基底状態のポテンシャルエネルギー面が互いに交差する点で励起状態の振動順位 $v'=0$ から基底状態の振動順位 $v=n$ への遷移がおこるが」の、「互いに交差する点で」というのは、内部変換についての説明とすると、やや疑問符かもしれません。ここでは、もっと素直に、励起状態の $v'=0$ での再安定な核配置 (すなわち励起状態のポテンシャル面の極小位置) から、同じ核配置での基底状態 $v=n$ への等エネルギー的な乗換えを考えればよいと思われます。つまり、その2つの状態の核振動波動関数を考えればよいことになります。それぞれの振動準位に対応した波動関数のおよその形は、授業でも説明したとおり、大きな特徴としてポテンシャルエネルギー曲線の付近 (古典力学的に考えると、運動エネルギーがほぼ0に近い領域に相当する核配置) において、その振幅が大きくなります。さらに詳細の形の具体的な計算例については、たとえばウィキペディアの「フランク=コンドン原理」(電子遷移に掛かるフランクコンドン原理というより、フランクコンドン因子についての説明がなされているので、混同しないで欲しい) などを見てください。

● エネルギーギャップ則について、エネルギー差の大きさ以外に言っていた速度に関係するものをもう一度聞きたい。

→ 本質的に遷移の大小は、遷移モーメントで決まっています。そのうちの一つの要因としてフランクコンドン因子の大小で考えたとき、エネルギーギャップ則 (エネルギー差が大きい → 遷移先の振動順位、 v の値が高い → フランクコンドン因子が小さくなる傾向 → 遷移モーメントが小さくなる → 遷移が遅くなる) がでてきているわけです。なので、1つ目の可能性として、同じエネルギー差であっても、フランクコンドン因子が異なる可能性を考えることができます。たとえば、バネによる放物線の形のポテンシャルエネルギーを考える場

合、バネ定数が異なれば放物線の広がり具合や振動順位の間隔が変わりますから、同じエネルギー差であっても、励起状態の $v=0$ と同じエネルギーをもつための基底状態の高振動状態 ($v=n$) は n の値が変わりますね。また、同じ n に対してであっても、基底状態と励起状態の核配置の違いが変われば、当然のことながらフランクコンドン因子にも影響するでしょう。また、2つめの可能性として、遷移モーメントは、教科書 p51 に書かれているように、フランクコンドン因子（核振動部分）以外にも影響を受けるはずで、たとえば電子軌道に由来したものとしては、励起状態から基底状態になるときに電子が遷移する2つの分子軌道の重なりや対称性が関与することになります。こういったことすべてが遷移に対して影響を与えることになります。

- p65 の(1)【図 4.16 の(1)、mixing がないケース】は、つまり、 x と y 座標は一緒だけど、 z 座標が異なるというイメージですか？ エネルギーギャップ則の速度の話がイマイチ理解しにくかったです。

→ この2つの質問は、それぞれ別のことですね。まずひとつめ。授業では、その通りのイメージの説明をしました。1枚の紙の上に2つのポテンシャル曲線を描いたとき、交差点では同じ反応座標をもつ共通の状態であるかのように見えますが、この反応座標に反映されていない別のなにか (z 座標) が異なっていれば、見た目では交差している2つのグラフも、実際には離れている（共通の座標をけしてとらないから）乗り移れない、ということになります。2つめの速度の話は、この上および2つ上を参照してください。

- 図省略。この図の n 、 n' は何が起きているのですか？ 遷移？

→ エネルギーギャップ則を説明するための図です。何が起きているのですか、という問いについて、直接の答えは、励起状態 S_1 の $v=0$ から基底状態 S_0 の $v=n$ への内部変換が生じる、および、第二励起状態の S_2 の $v=0$ から第一励起状態 S_1 の $v=n'$ への内部変換が生じる、ことを考える、です。

- 表 5.1 は、安定な軌道から放射する光の方がスケールが早いということですか？ リン光の方が蛍光よりスケールが長いのがよくわかりません。

→ 表 5.1 について、質問者が前提にしていることがよくわかりません。エネルギーギャップ則との混同でしょうか。エネルギーギャップ則では、安定な励起状態からの内部変換が速くなる傾向にあることを示しているだけです。より励起エネルギーがひくいはずの T_1 からの発光であるリン光の方が蛍光より遅いのは、スピンの反転を伴わなければいけないためです。教科書 p51 付近を確認しましょう。

- 状態を2次元ではなく多次元で表すことがあるのか。

→ その系の自由度が n であれば、 n 次元空間内の1点がその系の状態を規定しますね。だから、3次元でも、4次元でも、120次元でも、必要と興味に応じて好きなようにどうぞというところですよ。ただ、グラフとして描く場合には、多くの場合、平面への投影で表すことになりますので、我々の作図能力と空間認識能力の範囲内に留めることになります。1つのパラメータに対するポテンシャル曲線の代わりに、2つの直交したパラメータに対してポテンシャル曲面を求め、等高線で表すこともできます。立体地形図（の投影）のように、三次元的にあらわすことも可能です。静電ポテンシャルマップのように、色をつけるなどの方法もあります。

- mixing と交差忌避の違いがよくわかりません。

→ 原因と結果ですかね。教科書 p65、図 4.16 のように、強い mixing（相互作用）がある場合、2つのポテンシャル曲線は、もはや交差しているというよりも、交差を避けて隙間もつ2つの新しい曲線を生じていると見ることができます。これを、「交差忌避（教科書 p68）が生じている」という言い方ができます。また、この部分にできた新しい隙間のエネルギー差を、交差忌避ギャップと言うようです。

- mixing の強さを決める明確な基準は無いということは、強さを表す式も無いのですか。遷移速度は mixing の強さと関係があるのですか。

→ mixing が全くない場合、ポテンシャル曲線が交差しただけで遷移は生じません。ポテンシャル曲線が交差しているところでの状態 I から状態 II への遷移（つまり、ポテンシャル曲線 I から曲線 II への乗換え）の速度は、遷移モーメントで決まります。式 4.7、または、式 4.16。mixing が強く、図 4.16(3)のようになっている場合、これは上の質問でも答えた、交差忌避の状態ですが、ポテンシャル曲線の乗換えはすでにありませんね。状態 I と状態 II が別々の状態というより、不可分なひとつのポテンシャル曲線で表される新しい状態であると考えればよいです。つまり、ここで「状態間の遷移」は概念として存在しません。

- 2つの状態間の交差の mixing について、もっと勉強しようと思う。波動関数との関係についてもよく勉強しておきたい。

→ 今の段階では、mixing を量子力学的な記述でどう扱うかというより、もっと単純に、ある2つの状態が、なにか相互作用の結果としてそれぞれ少し変化する、とだけ捉えることで十分でしょう。特に、p65 の図 4.16 では、mixing の大小（相互作用の大小）が、2つの状態間の遷移の大小に影響しています。そういったこと

をきちんと押さえておくようにしましょう。

- **mixing** がおこる $\Rightarrow$ 2つの系は相互作用している、であってますか？

$\rightarrow$ OKでしょう。ラフに言えば、ある2つの状態があるとき、なにかの相互作用が原因で片方の状態にもう一つの状態の性質が混ざってくることを **mixing** と表現します。たとえば教科書 p 63 の囲みでは、「スピン-軌道相互作用」により、一重項と三重項の **mixing** が生じる（ので、本来禁制である遷移も全く起きないわけではない）と書かれていますね。

- **mixing** すると、何がおこるんですか？ 反応が進むんですか？

$\rightarrow$ 直接的な答えは、**mixing** により状態がすこし変化する、です。**mixing** がなければ進行しないことも、**mixing** があって可能になる場合がありますが、反応すること、遷移がおこることは **mixing** そのものの結果ではありません。

- **mixing** とは、同一平面上で2つ以上の波動関数が若干交じり合うということに当たっていますか？

$\rightarrow$ 状態が交じり合う＝状態を表す波動関数が交じり合う、でイメージとして概ねよいと思います。数学的な厳密さまではちょっと判断できないので、量子力学について学ぶときにでももう一度思い出してください。あと、「同一平面上で」という表現が微妙な。なお、蛇足ながら、当の字を使う場合は、「当たっていますか」が正しい送り仮名じゃないかな。合っていますかだったのかな？

- 確認ですが、**mixing** は原子間や分子間で起こるものですよ。

$\rightarrow$ **mixing** は状態間でおきるものです。原子や分子が混ざって混合物を作っていくというイメージなら、間違いです。異なる2つの原子などが相互作用して互いに变化していくというイメージであるなら、それは必ずしも正しいとはいえません。「ただ一つの原子や分子」、または複数の原子や分子を含むかもしれませんが「一つの系」について、2つ以上の状態を考えることができる場合、その2つの状態が **mixing** することができます。p 63 の囲みでは、ある「ひとつの励起状態分子」の一重項状態と三重項状態の **mixing** を考えています。つまり、あるひとつの分子が励起一重項であるとき、近似的には「こいつは一重項である」と表現して終わりにしてしまうところを、「三重項状態の性質がわずかに混ざりこんでくるために、もはや完全に純粋な一重項であるとはいえない状態である」と表現するのです。また、質問者の誤解を招いている原因となったであろう授業中の説明について。2つの水素原子から水素分子をつくるときの説明は、「2つの原子が **mixing** する」のではなく、「2つの原子核 H_1 と H_2 がある距離に存在し、どこかに電子がある」という「ひとつの系」に対し、「電子が原子核 H_1 の周囲にいる」という状態と「電子が原子核 H_2 の周囲にいる」という状態の **mixing** (本当は **mixing** と言ってしまふよりずっと強い相互作用なのでしょうが) により、その電子に関しての2つの状態（「結合性の軌道にいる」「反結合性の軌道にいる」）を生じているのです。

- 水素と水素のような等しいエネルギー準位によるもの（同じ原子同士の遷移？）だと、図（省略）のように対称となるのですか？

$\rightarrow$ 省略図のうち、左側のもの（2つの放物線を同じ高さにそろえ、核配置をずらして重ねて書き、強い **mixing** により **avoided crossing** を生じさせたもの）は、たとえば「3つの水素原子核と2つの電子がある」という1つの系について、左側の極小 ($H - H - H$)、遷移状態 ($H \cdots H \cdots H$)、右側の極小 ($H - H - H$) のように割りあてて考えることができますね。その場合は、左側の極小と右側の極小が同じエネルギーを持ち、結果として図が左右対称となるのは予想の範囲内です。省略図の右側の（水素原子が2つ相互作用して、水素分子の結合性および反結合性軌道をつくる）図は、近いエネルギーをもつ2つの状態（この例では、2つの原子核に対して電子が左右のいずれかに局在化している状態、ひとつ上の質問に対する答えを参照）が相互作用して、もとより安定な状態と不安定な状態（結合性軌道と反結合性軌道）になることを説明しており、左の図の2つの放物線が交差するところで強い **mixing** (相互作用) により交差忌避を生じることを説明するための図です。つまり、左の図におけるある任意のある核配置において（すなわち、グラフ上に縦線を一本描き入れたとき、その線上に）、2つの放物線に由来して2つのエネルギーの値を持っているわけですが、この2つの状態が近いエネルギーをもつと（グラフの交点の付近では）相互作用をしてもとより（はじめの放物線より）安定な状態と不安定な状態になる（放物線の位置より下と上に線がずれていく）のです。

- **mixing** の説明のとき、系 I と系 II を（3つの原子）A, B, C で説明されていて、その説明で納得できたのですが、教科書 p64m4 行目で「弱い **mixing** は、一重項と三重項の遷移にあてはまる」とあって、系 I と系 II を A, B, C であらわすと、p65 で書いてあることを満足できないんじゃないかと思いました。系 I と系 II は、具体的にどんなものなのか？ 系 I と系 II は、とある2つの状態を区別していると考えればよいのでしょうか。

→ ひとつ上の質問に対する答えを参照してみてください。「3つの原子核 A, B, C と2つの電子がある」という1つの系について、電子の状態として、左側の極小 ($A - B - C$)、遷移状態 ($A \cdots B \cdots C$)、右側の極小 ($A - B - C$) のように割りあてて考えます。授業で説明に用いたこの例のような場合以外にも、もっと一般的に、「ある一つの系について2つの状態が考えられ、その状態間の遷移が想定できる」場合、同じように考えていくことができます。

● mixing がない、弱い、強いとき具体例みたいなものがあれば知りたい。

→ p65 の図 4.16 が抽象的にあらわしているものは具体的にどういうものなのか、としてよいでしょうか。2つの放物線があらわしているのは一般的な2つの状態です。この状態は、なんでもよく、たとえば電子配置の励起状態における一重項と三重項でも構いません。基底状態と励起状態でも構わないです。また、片や A^*-D でもう一方が $A-D^+$ という、 $A-D$ という分子の光励起後の電子移動反応の前後の状態でも構いません。どういったケースで mixing が弱かったり強かったりするかは具体例が実際にでてきたときに考えましょう。

● 接続がない (mixing がない) 場合とは、別の系にいるという意味ですか？例が知りたいです。その場合、図 (2枚の放物線が描かれた紙の図、「重なっていない」と注釈付。) これを考える意味はありますか？

→ 別の系のできごとではなく、いま考えているのは、ひとつの系がとり得る2つの状態間での遷移です。2本の放物線は、それぞれの状態を示します。この2つの状態を S と T としましょう。これらの間でまったく行き来ができないなら、始状態が S なら、いつまで経っても状態 T に変化 (状態間の遷移) することはありません。そうすると、T の状態を示す放物線には意味がないように思えるかもしれませんね。でも、始状態が T である場合も考えることができるわけです。その場合には、いつまで経っても状態 S には変化しません。S と T を、一重項と三重項と読み替えてみると、少しイメージしやすくなりますか。(一重項と三重項の場合には、弱い mixing があるので、状態間の遷移が完全な禁制にはなりません。)

● ハミルトニアン の正体がよくわからなかったです。

→ (量子力学におけるハミルトニアンは、) 系の全エネルギー (運動エネルギー + 位置エネルギー) に対応した演算子です。系の状態を表している波動関数は、ハミルトニアンについて固有関数となります。まあ、この演算子とは、ある波動関数に対し、対応したエネルギーを知るためにどういう計算をすればよいかという計算手順を記したものとあったところでしょうか。全エネルギーを与えるものなので、ハミルトニアンの具体的な記述の中には運動エネルギー部分と位置エネルギー部分を含んでいます。

● 図省略 (黒板に板書した、いくつかの電子配置と、 S_0, S_1, S_2, S_3 などの記号) : この配置はどんな規則からこの形になっているのですか。

→ 電子配置に応じてエネルギーが決まるのは良いですね。低い軌道から順に電子が埋まったものが最もエネルギーが低く、基底状態です。電子が励起される (低いエネルギーの軌道から高いエネルギーの軌道に遷移する) と、励起状態になります。それぞれ、どのエネルギーの高さの軌道にあった電子がどの軌道に遷移しているかを比較してみると、どれが最低励起状態で、その次にエネルギーの低い励起状態はどれで、といったことがわかるかと思います。

● エネルギーギャップの S_1, S_2 などの図

→ について、何を知りたいのでしょうか。

● じゅみょうと半減期の違い？

→ 反応速度定数 k をもつ一次反応に従って現象する物質の量が、半分になる時間 $t_{1/2}$ が半減期、 $t_{1/2} = \ln(2)/k$ の関係になる。また、 $1/e$ になる時間 t が寿命。 $t = 1/k$ になる。反応速度論を思い出しましょう。

● 蛍光以外に S_0 へ戻る過程 (内部変換など) が??により、寿命の差がはげしいのはなぜか？寿命の差があるのは理解できるが…

→ 複数のパス path で失活するとき、これらの速度の相対的な大小で決まることです。詳細は次回以降にみていきましょう。

● 光化学を理解するコツみたいなものがあれば教えてください。

→ コツみたいなものは、特になくと思います。学問に王道なしです。ただ、式の記述から理解していくタイプのひとと、式の詳細はいいからイメージをきちんと持ちたいというタイプのひとがいると思います。自分にあった勉強をするとよいでしょう。