

RS を書いてもらうのは、**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。

● 矢印の違い (電子スピンを表す矢印で、矢尻が片方のもの、両方のものの区別)

→ 有機化学において、電子の動きを表す矢印の場合とは異なり、電子のスピンを表すのに、矢印の種類で特に使い分けるという約束はないように思います。少なくとも私の板書等では、特に区別して使い分けていません。手で書くときは、手順が若干省略できるので矢尻が片方になる場合が多いですが、印刷物等では、フォントの中に片矢尻の矢印がない場合が多いので、両矢尻の矢印になったりします。

● スピン α 、 β は、スピン α が下向き、 β が上向きと決まっているのですか。それとも、 α と β は逆向きと決まっているだけですか。

→ 電子のスピン量子数は、 $+1/2$ と $-1/2$ の 2 つの値のみをとり、前者を「上向きの」、後者を「下向きの」スピンであるといいます。孤立している電子が外部磁場のないところにいる場合には、空間の中でスピンのどの向きを向いているのかを区別できません。平均的にはあらゆる方向を向いているという言い方になります。ここに、外部磁場を与えることにより、外部磁場と同じ向き (安定、 α) か、逆の向き (不安定、 β) かの 2 つの状態をとることになります。一般に、外部磁場を上向きのベクトルで書くのが普通のようなのです。

● 一重項と三重項の説明に関する式 (3.7-3.10)

● 式 3.7-3.10 から、なぜスピンの向きが判断できるのかわからない。

● 「 $(\downarrow\uparrow) - (\uparrow\downarrow)$ 」、 $(\downarrow\uparrow) + (\uparrow\downarrow)$ これらの +、- の意味がよくわかりません。

→ 教科書の pp. 32-33 あたりの記述をあらためて読んでください。p32 の一番下あたりにも説明があるように、電子に添え字をつけて区別することにして、電子 1 が α スピンをもつ状態のことを、 $\alpha(1)$ と記すことにします。板書したときには、電子の番号を表す添え字も書いていましたが、「 $(\uparrow\uparrow)$ 」は、 $\alpha(1)\alpha(2)$ という式に対応します。で、p32 の一番下の行からに書いてあるように「2 つの電子 1, 2 が逆のスピンを持っている状態」は、p32 の式番号のない 2 つの式とする代わりに、式 3.3、3.4 のような線形結合 (つまり、適当な係数をつけた和。係数が負なら差のことになる) で表すことにします。この 2 つの式、3.3 「 $(\uparrow\downarrow) + (\downarrow\uparrow)$ 」と 3.4 「 $(\uparrow\downarrow) - (\downarrow\uparrow)$ 」は、それぞれ式 3.9、3.7 のスピン部分 (波動関数の中の $\times$ より後ろの部分) と対応しています。このように、ある状態を、別の状態の重ね合わせで表すことができるという扱いは、量子力学 (量子化学) に特徴的なものです。ただし皆さんは、すでに、共有結合を原子軌道の線形結合として表すことを知っていますよね。 $\sigma = \phi_1 + \phi_2$, $\sigma^* = \phi_1 - \phi_2$ (それぞれ、 σ 、 σ^* は結合性、および反結合性の分子軌道。 ϕ_1 , ϕ_2 は原子 1、原子 2 の原子軌道で、水素を考える場合は 1s 軌道。ただし、表式は、規格化定数 $1/\sqrt{2}$ を省略して示した。)

● 「 $(\downarrow\uparrow) - (\uparrow\downarrow)$ 」を入れ替えると状態が変わる、あるいは、「 $(\downarrow\downarrow)$ 」、「 $(\uparrow\downarrow) + (\downarrow\uparrow)$ 」、「 $(\uparrow\uparrow)$ 」は変わらないというのが、どういうことかよくわからなかった。

→ 「入れ替えると」は、「電子 1 と電子 2 を入れ替えると」です。式においては、添え字の 1 を 2 にし、添え字の 2 を 1 にするという操作になります。「状態が変わる」は「式の符号が変わる」です。板書の図では、カッコの中の左側に電子 1 のスピンの向き、右側に電子 2 のスピンの向きを書いていました (添え字もつけて説明したと思いますが) から、この電子の入れ替えでは、 $(\downarrow\uparrow)\alpha(2)\beta(1)$ は $(\uparrow\downarrow)\alpha(1)\beta(2)$ を生じます。さて、そうすると、「 $(\downarrow\uparrow) - (\uparrow\downarrow)$ 」の電子の入れ替えは、「 $(\uparrow\downarrow) - (\downarrow\uparrow)$ 」を生じますね。これは、式の符号が入れ替わりましたね。さて、式の符号が云々は、パウリの排他律から派生することです。電子 1 と電子 2 が区別できなければいけないという要請から、波動関数において、電子を表す添え字 1 と 2 を入れ替えたとき、波動関数が元とは異なっていないといけないのです。ただし、電子を 2 度入れ替えると元に戻るので、この条件を満た

すのは、「電子の入れ替えで波動関数全体の符号が逆になる」ということになります。正負の入れ替えが2回でもとに戻るのです。で、式 3.7-3.10 の添え字 1,2 を入れ替える（電子を入れ替える）と、いずれも波動関数全体（式全体）で、符号が逆になることが確認できます。ただし、式 3.8~3.10 は、これらの式の ϕ を使った部分（電子が配置される分子軌道）で符号が変わります。具体的には、式 3.10 のスピンの部分は、電子入れ替え前が「 $\beta(1)\beta(2)$ 」で、電子を入れ替えたとき「 $\beta(2)\beta(1)$ 」で、順序を入れ替えてもと同じ「 $\beta(1)\beta(2)$ 」です。スピン部分では波動関数の符号が変わりません。

- 「 $(\uparrow\uparrow)$ 」や「 $(\downarrow\downarrow)$ 」はベクトルを持つから、外部磁場によってうんぬん（安定化したり、不安定化したり）だから、三重項ってのはわかるのですが、「 $(\uparrow\downarrow) + (\downarrow\uparrow)$ 」もベクトルをもつから外部（磁場）によって安定、不安定化してって、これベクトルなんですか。パッとみて向きは無さそう。
- 三重項の詳しい説明を理解するのがおいつかなかった。
- 外部磁場により3つに分裂する（三重項）のところで、外部磁場が軌道エネルギーにどう作用しているのかがもう少し知りたいです。

→ 前のページから説明を続けて読んでください。三重項とは、「電子1と電子2を入れ替えても、その電子配置の状態を表す波動関数において、スピン部分では符号が入れ替わらないもの」を指します。「 $(\uparrow\uparrow)$ 」や「 $(\downarrow\downarrow)$ 」は、式では、 $\alpha(1)\alpha(2)$ 、 $\beta(1)\beta(2)$ と書かれており、電子1と電子2を入れ替えても（添え字を入れ替えても）（このスピン部分では）そもそも変化がないですね。「 $(\uparrow\downarrow) + (\downarrow\uparrow)$ 」は、電子の入れ替えで「 $(\downarrow\uparrow) + (\uparrow\downarrow)$ 」となるのですが、これは式の足す順序を入れ替えただけなので変化していないことになります。この最後の状態は、電子1と電子2を入れ替えてもスピン部分では波動関数の符号が変化しませんが、スピンの（ベクトルの）和は、全体として打ち消されてゼロになっていますよ。（パッとみて向きが無さそう、という指摘の通りです。）また、そもそも電子のスピンは、外部磁場と同じ向きを向いたほうが安定になるので（NMR や EPR の原理を思い出しましょう）、式 3.8~3.9 で与えられるような波動関数をもつ2つの電子の配置の3つの状態は、それまで同じエネルギーを持っていた（三重に縮退していた）のに、外部磁場（上向き）の中におかれたとき、安定化する「 $(\uparrow\uparrow)$ 」、不安定化する「 $(\downarrow\downarrow)$ 」、および、外部磁場により変化しない「 $(\uparrow\downarrow) + (\downarrow\uparrow)$ 」の3つの状態に分裂します。なので「三重項」と呼ばれます。

- 教科書の p32-35 あたり、スピン波動関数は、その軌道のエネルギーに関わらないのか。スピンの異なっても同じエネルギーの値を持つのか。

→ 教科書 p35、1 行目から。「分子を積極的に（外部）磁場の中におかない限り、分子のエネルギーは電子の軌道運動で決まる。つまり、軌道部分の波動関数が同じである式 3.8~3.10 の3つの状態は同じエネルギーとなる。」つまり、考えるべき電子が1つしかないとき、その軌道のみでエネルギーがきまり、外部磁場がない限り、スピンはエネルギーを変化させません。2つの電子について考えるときも、2つの電子がどのような分子軌道に入っているかでエネルギーは決まり、そのスピンの向きには影響されない。ただし、一重項の状態と三重項の状態では、軌道部分の波動関数が異なることに注意です。つまり、スピンの向きが軌道のエネルギーに直接的に影響することはありませんが、一重項となる（そのようなスピンの組み合わせをとれる）軌道の組み合わせは、三重項となる（そのようなスピンの組み合わせをとれる）軌道の組み合わせとは異なるエネルギーをもつということです。

- なぜ、三重項状態の方がエネルギーが低いのか。

→ 2つの電子の入る軌道間で相互作用がない場合には、常に三重項の方が安定になりますが、これも、量子化学を勉強してはじめて説明できることですから、今の段階では、そういうものだということにしておいても結構です。この教科書とすると、p34 の囲みがその説明ですね。

- 雷の光で光化学反応（光合成とか）は起こり得ますか。雷が光を発するメカニズムとその波長とかに由来して反応を起こすのに向かない、など。

→ 十分なエネルギーをもった光子があればよく、その光がどのようなメカニズムで生じたのかには関係ありません。ただ、強いというなら、雷の光は、放電時におきるもので、ミリ秒程度の持続時間しかないようですから、太陽光などに比べると、積算される光子の数は少なくなるかもしれませんね。

- Boltzmann 分布と Rayleigh 分布の違い。

→ この2つの分布の違いについて疑問を持ったということは、Boltzmann 分布を、Maxwell-Boltzmann 分布と勘違いしているのではないのでしょうか。この2つは全くの別物です。なお、質問を Maxwell-Boltzmann 分布と Rayleigh 分布の違いとして答えておこなうなら、分布の確率密度関数を比較すれば差が見えてくるでしょう。Rayleigh 分布では、指数部の前のところが x に比例するのにに対し、Maxwell-Boltzmann 分布では x^2 に比例しています。（後者では、 x の代わりに気体分子の速度 v とするのが一般的ですが。）

- 熱で励起状態にするのは大変なのに光では上げられる理由

→ 端的には、光子がもつエネルギーの大きさが十分だからです。とはいえ、すこし別の説明を加えておきましょう。熱の場合は、ある特定の分子だけに熱エネルギーが集中するというような状況は作りにくいですね。熱平衡を考えるならば、ある集団に対し、均等にエネルギーを与えなくてはなりません。その中で、ボルツマン分布で計算されるような量の分子のみが励起されるに十分なエネルギーを得ることができるわけです。これに対し、光の場合は、光子1個が分子1個と相互作用します。1個の光子がもつエネルギーは微々たるもののように見えても、1個の分子に対しては十分であるなら、励起状態を簡単に作り出すことができます。

- p4 下から3行目～「すなわち室温～状態にある。」が何故間違いか、聞き落としました。

→ 間違いではないと思います。従って、間違っているとは説明していませんので、聞いていないわけです。

- 励起することで（定常波の絵）の節が大きくなるのですか。それとも、節が大きくなることで励起するのか。
- 今まで、電子の遷移は①から②へとスイッチを切り換えるような、ある時点で突然別の状態になるような、不連続的なものをイメージしていました。しかし、張った弦が位相の変化を伴う強い振動になるというのは連続的なイメージをもっています。どちらの認識が事実に近いのでしょうか。

→ 授業中、教科書 p3 の図1に関する説明の中で否定しました。節が大きくなる（振れ幅が大きくなる）イメージを持つのは誤りです。励起に伴う変化は、「①節の数が0個」から「②節の数が1個あり、定常波の波長が半分」というようなまったく別の状態に不連続的に変化するものです。そもそも「とり得る状態が連続しておらず離散的なので、対応するエネルギーも離散的である」というのが「量子化されている」ことの本質です。なお、①、②のそれぞれの状態を表す波動関数において、その関数の二乗が、電子のそれぞれの位置における存在確率を表すのですから、定常波の腹の大きさ（振れ幅の大小）は、その状態のもつエネルギーとは関係ありません。その波動関数が電子1個について記述しているという要請で、規格化され、振れ幅は自然に決まってしまう。

- n 軌道はどのようなとき、存在するのですか。

→ 孤立電子対などがこれにあたります。

- 無放射過程においても、光以外の何かの放出を伴うのでしょうか。

→ 光の放出を伴わなくても、系全体としてエネルギー保存則に従うのは間違いありません。従って、励起状態から光以外の形で励起エネルギーが失われる場合は、その分子の内部エネルギー（振動や回転）、または熱エネルギー（乱雑は方向への並進）に変換されます。

- p4 のヤブロンスキー図で「光化学過程」へ伸びている矢印が下へ向かっているものがありますが、これは「生成物 (P)」になることによってエネルギーが下がっているということですか？それともスペースの関係で模式的に「生成物 (P)」の位置まで矢印を伸ばしているだけですか？ラジカルや中間体からも矢印が伸びるので、エネルギーが下がったと解釈しています。

→ 自発的に生じる変化は、すべて ΔG が負です。なので、励起状態が生じた後、追加のエネルギーの供給がない限り、下向きの矢印の過程のみが進行できることになります。

- 絶縁された金属に光を当てて電子を飛び出させ、捕捉すると金属中の電子はどんどんなくなっていくますか？また、その時、最終的に金属は、どうなりますか？

→ 電子を失って、(絶縁されているため) 供給がなければ、金属は正に帯電していきます。正に帯電すると、電氣的に中性な場合よりも電子は飛び出しにくくなります。これは、正の帯電との間の引力が余分に働くからです。従って、ある限度を越えて電子を奪うためには、非常に大きなエネルギーが要るでしょう。極限を考えるなら、金属結合は陽イオンがその周囲に自由電子があることで構造を保つわけですから、自由電子がなくなってしまうと構造を維持できませんね。これは、陽イオンだけを集めて固体にすることはできないだろうと言っているのと同じことです。

- 励起状態の話で、EA、IP の意味がわかりません。
- 基底状態と励起状態の IP と EA の図について：もう一度説明をお願いします。
- 同図について：EA と EA* の矢印の向かう先がなぜ異なるのかがわからない。

→ EA 電子親和力 *electron affinity* は、その分子種などに電子を与えたときに放出または吸収されるエネルギーのことで、無限遠の距離にある電子をその分子種に与えたときに安定化を受けるなら、正の値をとります。つまり、その分子種において、電子の入る余地のある軌道（空軌道または、半占有軌道）のうち、もっとも安定な軌道の深さで表されます。IP イオン化ポテンシャルは、イオン化エネルギーとも言い、その分子種から電子を取り去ってイオン化するために要する（最も小さい）エネルギーです。なので、その分子種において、電子の入っている軌道（占有軌道、または、半占有軌道）のうち、もっとも高い位置にある軌道から電子を取り去るために必要な（無限遠のポテンシャルの高さまで持ち上げるのに必要な）エネルギーです。

- 演習問題等があると、復習しやすいのですが、おすすめの問題はありますか。

→ いまのところ、光化学の演習問題集をしりません。見つけたら教えてください。

なお、自習していて1冊の教科書だけではわかりにくい部分は、指定の教科書（丸善の黄色いやつね）以外の参考書（「光化学」で検索してでてくるような教科書類）を読んだりしているうちになんとなくわかってくる場合もあるかもしれません。まあ、授業で扱う範囲については、そのつど、レスポンスシートなり、個々の対応なりで質問していただければと思います。