

連休あけたら蒸し暑くなってきました。

- 計算とかができませんが、テストはどんなことができますか。
 - 必要ならのちほど過去問を差し上げます。ただし、過去問とまったく同じものを出すわけではありません。とはいえ、以前、教科書の序のところは太字の用語を中心に穴埋めのような形式を出しますよ、と言った記憶があるのですが。もちろん、それで全てのわけはありません。授業でやった範囲全体から出題します。

- buta-1,3-diene で最低エネルギー状態を見ると、 π 軌道は分子全体に広がっていくが、励起すると共鳴しなくなるということですか？
 - 質問者が「共鳴」で言おうとしていることをちゃんと汲み取れていないかも知れませんが、一応。
 - 1) まず、エネルギーの低い(安定な)軌道ほど、節の少ない、全体に大きく広がっているような定常波の形を持っています。はい、ここまでは正しいです。とはいえ、buta-1,3-diene のエネルギーの高い分子軌道であっても、分子の中で一箇所に非局在化しているわけではありません。節は増えますが、分子全体に広がった軌道であることには変わりありません。
 - 2) 共鳴する、というのは、孤立した π 電子系にくらべて分子全体に非局在化する効果があり、そのために安定化するということでしたね。そうすると、buta-1,3-diene で共鳴安定化があるかどうかという議論は、孤立した ethene 2分子のエネルギーと、ethene 2分子の共役により生じている buta-1,3-diene 1分子のエネルギーとを、電子配置に基づく総エネルギーとして求め、相互に比較することになります。
 - 3) では、その計算のために、それぞれの分子軌道のエネルギーを示さないといけませんね。ここから先は少々量子化学の先取りをすることにしましょう。前回配布の RS まとめ 4/22 分の2ページ目を参照して、Hückel 法で計算していくことにします。結合性の相互作用も反結合性の相互作用もない、孤立した炭素の p 軌道のエネルギーを基準として α と置き、ethene の π 軌道における結合性相互作用(安定になるエネルギー)を β と表すことにします。(安定な方がエネルギー値は小さいですから、実は α も β も負の値を持ちます。なお、反結合性の相互作用の場合は、絶対値が同じで逆符号の $-\beta$ です。この方式で書いたとき、 π 軌道のエネルギーは $\alpha + \beta$ 、 π^* 軌道のエネルギーは $\alpha - \beta$ です。)つまり、ethene 1分子あたり、2つの孤立した p 軌道(エネルギーは α)に電子を1つずつ入れた場合に比べて、 π 軌道(エネルギーは $\alpha + \beta$)に電子が2つ入っているの、 2β の安定化を持ちます。すなわち、4つの炭素の p 軌道から2つの孤立した二重結合を作ると、あわせて 4β の安定化をもつことになります。では、buta-1,3-diene ではどうでしょうか。計算の詳細は省略して結果のみ記すと(この結果も前回配布の RS まとめ 4/22 分の2ページ目に載せてあります)、4つの分子軌道のエネルギーは、安定な方から順に $\alpha + 1.62\beta$ 、 $\alpha + 0.62\beta$ 、 $\alpha - 0.62\beta$ 、 $\alpha - 1.62\beta$ です。4つの炭素の p 軌道から共役二重結合をもつ分子、buta-1,3-diene をつくり、基底状態の電子配置をとらせると、そのことによる安定化は、 $1.62\beta \times 2 + 0.62\beta \times 2 = 4.48\beta$ となります。つまり、下線部の差を考えると、「2分子の孤立した ethene と比較して buta-1,3-diene では 0.48β の共鳴安定化をもつ」と表現できるわけです。
 - 4) さて、励起分子ではどうでしょうか。2分子の ethene があって、一方が基底状態、一方が励起状態であるものとして計算してみましょう。基底状態にある分子では、 $2\alpha + 2\beta$ ですが、励起状態の分子では $(\alpha + \beta) + (\alpha - \beta) = 2\alpha$ (安定化分は、結合性軌道と反結合性軌道に電子がひとつずつ入ることによりキャンセルされて、ゼロになった結果、孤立した2つの p 軌道に電子が1個ずつ入っているのと同じ値になっている)になります。すると、系のエネルギーは $(4\alpha + 2\beta)$ ですね。次、buta-1,3-diene の励起状態での電子配置で計算してみましょう。 $(\alpha + 1.62\beta) \times 2 + (\alpha + 0.62\beta) + (\alpha - 0.62\beta) = (4\alpha + 3.24\beta)$ となります。すなわち、ethene の基底状態の2分子($4\alpha + 4\beta$)より不安定ですが、一方が基底状態、一方が励起状態の2分子の和としてでてくる $(4\alpha + 2\beta)$ より安定であり、「 1.24β の共鳴安定化がある」と言ってもよさそうです。

- buta-1,3-diene の電子配置について。基底状態 $((\phi_1)^2(\phi_2)^2)$ から、最低励起状態 $((\phi_1)^2(\phi_2)^1(\phi_3)^1)$ まで励起したとき、4つのうち1つの電子が (ϕ_3) の分子軌道(この存在確率をとると考えていいのでしょうか。だとすると、基底状態では、結合次数3の ϕ_1 をとる電子が50%、結合次数2の ϕ_2 をとる電子が50%であるのに対して、励起状態では、結合次数3の ϕ_1 をとる電子が50%、結合次数2の ϕ_2 をとる

とる電子が 25%、結合次数 1 の ϕ_2 をとる電子が 25% となると思います。値として考えると、基底状態では、 $3 \times 0.5 + 2 \times 0.5 = 2.5$ 、励起状態では、 $3 \times 0.5 + 2 \times 0.25 + 1 \times 0.25 = 2.25$ となるので、結合次数が下がると説明するのですか。

→ 前半は、大変結構です。

後半の結合次数のところですか。まず、ES は励起状態 Excited State、GS は基底状態 Ground State の頭文字として授業で板書に使用しました。基底状態と励起状態が逆ですね。(上の質問の文章では、プリントにするとときに直してあります。) また、結合次数の考え方は、大きな誤解をしています。二原子分子なら結合が 1 本しかないのだから、この考え方で結合次数を計算してよいのですが、ここでは、C1-C2、C2-C3、C3-C4 の 3 本の結合があります。その 1 本ごとに結合次数が算出されなければいけません。(対称なので、C1-C2 と C3-C4 は同じですが。) 分子として結合次数がいくつ、という言い方をすることは二原子分子以外ではありません。

ものすごく大雑把な考え方として、ある番号の炭素と炭素の間に節がなければ結合性、あれば反結合性としてまとめると、次のようになります。

ϕ_1 は、C1-C2 について結合性、C2-C3 について結合性である。

ϕ_2 は、C1-C2 について結合性、C2-C3 について反結合性である。

ϕ_3 は、C1-C2 について反結合性、C2-C3 について結合性である。

ϕ_4 は、C1-C2 について反結合性、C2-C3 について反結合性である。

これを使っておよその結合次数の変化の見当を付けることができます。基底状態と励起状態で、電子配置で異なるのは、 ϕ_2 と ϕ_3 です。C1-C2 間は、基底状態から励起状態になるときに結合次数が下がり、逆に、C2-C3 間では基底状態から励起状態になるときに結合次数が上がるのが予想されます。

※ ここで、C1-C2 では、結合性の軌道に π 電子が 4 つ入っているのだから、 π 結合の結合次数として 2 重結合になっている (σ 結合とあわせると、三重結合である) という計算をするのは間違いです。その理由は、軌道係数の大きさにあります。ethene の π 軌道では、そこに入っている電子が 2 つの炭素上で 50% ずつ存在するのに対し、buta-1,3-diene の ϕ_1 に入った電子は (前回の RS まとめ 4/22、2 ページ目に Hückel 法で計算した分子軌道 (の波動関数) を与えていますが、そこに示された軌道係数を用いて算出すると)、炭素 1 上では、14%、炭素 2 上では 36% しかいないからです。結合次数を求めるのは、この光化学の授業の範疇を越えますので計算した結果だけ述べておこなうなら、 π 結合としての結合次数 (σ 結合に由来する 1 を含めない) は、基底状態では、C1-C2 間で 0.8943、C2-C3 間で 0.4473 となります。(3 本の合計で 2 を越えますがそういうものです。) また、励起状態の電子配置で計算すると、C1-C2 間で 0.4472、C2-C3 間で 0.7236 となります。上のラフな見積もりどおり、励起されることにより C1-C2 間の結合次数は下がり、C2-C3 間での結合次数は上がっています。

- (軌道間の重なり積分がゼロでは電子遷移が起こらないので、) $\pi \pi^*$ へは起こるが、 $\sigma \pi^*$ は起こらないという話で、(s 軌道と p 軌道の重ね合わせの図) で、p 軌道は打ち消されるから 0 になる、というのはわかったが、軌道自体は打ち消されて消滅するのでは、と思った。符号のとらえ方がわかりません。

→ そもそも、p 軌道は打ち消されません。s 軌道も打ち消されません。だから消滅もしません。「s 軌道と p 軌道の重なり (重なり積分)」は、+ と + の部分、+ と - の部分の両方が同じ大きさであるために打ち消されてゼロになります。符号は、軌道を式 (波動関数) で表現するとき、空間のその位置において波動関数の値が持っている符号です。波動関数を二乗すると電子密度になりますから、電子が存在する確率を表す関数としてのみ考える場合には、もとの波動関数の符号は関係なくなるのですが、このように 2 つの軌道の間の相互作用を考える場合には、符号が意味を持ってきます。

少し式を書いたほうが実はわかりやすいかもしれませんね。2 つの軌道をあらわす波動関数が ϕ_1 、 ϕ_2 であるとき、 ϕ_1 と ϕ_2 の重なり積分 (軌道同士の重なり) の大きさは、 $S = \int \phi_1 \phi_2 d\tau$ とかかれます。ある空間内の点において、2 つの波動関数 ϕ_1 と ϕ_2 が絶対値が同じであったとしましょう。同符号なら、その空間内の点における dS の値は正になりますし、異符号なら、その空間内の点における dS の値は負になりますから、同符号の組み合わせと異符号の組み合わせが同じだけあるような軌道の重ね合わせでは、S はゼロです。

- 「軌道の重なりがゼロ」について、 σ と π の重なりがゼロの「+同士が打ち消す」のイメージがわかりませんでした。

- s と p で重なりがゼロのイミがよくわからなかった。

→ ひとつ上への回答を読んでもらえればわかりますかね。「+同士が打ち消す」のではなく、「同符号同士の相互作用と異符号間の相互作用が同じだけある場合、打ち消される」です。「+同士」「-同士」しかない場合には打ち消されずに残ります。

- 無機化合物にも分子軌道 (?) の考え方はあるのでしょうか。(金属化合物など)。

→ 当然、ありますよ。二原子分子 (N_2 , O_2 , F_2) の分子軌道、電子配置なんて基本中の基本じゃないでしょうか。

- 「 $(\uparrow\uparrow)$ 」「 $(\downarrow\downarrow)$ 」「 $(\uparrow\downarrow) + (\downarrow\uparrow)$ 」「 $(\uparrow\downarrow) - (\downarrow\uparrow)$ 」の図の、どの状態を三重項と言っているのか、わからない。

- 「 $(\uparrow\downarrow) - (\downarrow\uparrow)$ 」 : こうなると、一重項といえるのか。入れ替えると状態が変わるとは。

- 詳しい三重項の説明によって、「 $(\uparrow\uparrow)$ 」「 $(\downarrow\downarrow)$ 」「 $(\uparrow\downarrow) + (\downarrow\uparrow)$ 」から三重項の矢印がでてましたが、よくわかりませんでした。

- 三重項と一重項の式の違い。

→ ある程度、RS まとめ 4/15 分をもう一度説明することになります。なるべくあらためて噛み砕いて説明を書きますが、説明を読んだけれどわからなかったという場合、同じ質問を繰り返すよりも、具体的に聞いてもらう方が答えやすいです。具体的に聞きにくい場合は、できれば直接ききにきてください。質問者がつまづいている部分がないと適切な説明がしにくいのでなかなか判ってもらえないのですが、やりとりしながら口頭で説明してうちに互いに判ってくる部分があるからです。

まず、図の説明をもういちどします。「 $(\uparrow\uparrow)$ 」の図ですが、2つの電子が同じ向きのスピンを持っている状態を示しています。つまり、カッコ内の左側が電子1、右側が電子2というように区別をしたとき、両方の電子が上向きスピンを持っています。教科書の表記では、スピン部分の波動関数の式が $\alpha(1)\alpha(2)$ という形であることに対応します。($\alpha(1)$ は、電子1が上向きスピンであることを示します。 $\alpha(1)\alpha(2)$ は、電子1が上向きスピンであり、同時に電子2も上向きスピンであることを示しています。) 「 $(\downarrow\downarrow)$ 」の図は、 $\beta(1)\beta(2)$ という式に対応します。($\beta(1)$ は、電子1が下向きスピンであることを示します。) なお、電子が入っている軌道がなにであるかについては、ここでは考えないことにしています。

ここで、一旦、図の説明から離れます。系が一重項であるか、三重項であるかは、電子が2つあるときに、そのスピンの組み合わせがどうであるかで決まってきます。簡単な説明レベルでは、2つの電子のスピンの向きが逆向きでペアになっている場合は一重項、2つの電子のスピンの向きが同じである場合は三重項ということでした。厳密な式の扱いをする(教科書 p31 の下半分から p34 まで。「より詳しく考えてみよう」) のでなければ、上の下線部の説明で十分です。さて、先に挙げた「 $(\uparrow\uparrow)$ 」も、「 $(\downarrow\downarrow)$ 」も2つの電子が同じ向きのスピンを持っていますね。だから下線部の説明より、三重項です。「より詳しく考えてみよう」の主旨に沿っていうならば、三重項というのは、3つの異なる状態が同エネルギーを持っているもので、この2つのスピンの組み合わせは、その3つのうち2つということになります。残りの1つが何かは、この後判明します。)

そうすると、「 $(\uparrow\downarrow)$ 」と「 $(\downarrow\uparrow)$ 」というスピンの組み合わせは、いずれも一重項であるということができそうです。簡単な説明レベルでは、これで OK ということにして構いません。ただし、「より詳しく考えてみよう」の主旨でいうと、ちょっと待ったをいれることになるので、以下、その説明を続けます。

「 $(\uparrow\downarrow)$ 」という状態は、左側の電子を1とし、右側の電子を2とするなら、それぞれ、上向き (α) スピンと、下向き (β) スピンを持っていますから、教科書の表記を使うとスピン部分の波動関数は、 $\alpha(1)\beta(2)$ となります。「 $(\downarrow\uparrow)$ 」だと $\beta(1)\alpha(2)$ となります。

さて、ここで電子を入れ替えるという扱いを取り入れましょう。電子は、互いに区別することができる粒子です。区別できる、とは、2つ(以上)の電子が、完全に同じ状態をとることはできないという意味です。これは、同じ軌道の中に同じスピンで2つの電子をいれることができないということと同じ意味です。同じ軌道の中にスピンまで同じに入れるということは、完全に同じ状態であるということになり、電子の本質的な性質

として、これを許さないということです。このことは、(教科書の p20-21 の記述をゆっくり読んでいただくことにして、その部分の結論としては、パウリの排他律の別の表現として)「2つの電子を入れ替えたときに、波動関数の符号が入れ替わる」という性質を持つ、と言いかえることができます。

「 $(\uparrow\uparrow)$ 」というスピンの状態について、電子を入れ替えるということはどういうことでしょうか。電子1 (カッコ内の左側) と電子2 (カッコ内の右側) を入れ替えます。図的には、交換の前と変わらないように見えますね。波動関数を式で書くなれば、 $\alpha(1)\alpha(2)$ が $\alpha(2)\alpha(1)$ となるということです。 $\alpha(1)\alpha(2)$ のように掛け算の形になっているのは、 $\alpha(1)$ と $\alpha(2)$ が同時に起きていることを示しているもので、掛け算の順序には意味はありません (2×3 と 3×2 が同じ結果を与えるのと同じ意味で、式の順序が交換可能です)。つまり、電子を交換したあとのスピン部分の波動関数の式 $\alpha(2)\alpha(1)$ において、掛け算の前後を (数式の変形として) 置き換えても構わないので、 $\alpha(2)\alpha(1) = \alpha(1)\alpha(2)$ ともとの形と同じになりました。電子の交換によって、スピンを表す波動関数が (符号もふくめて) 変化していないということです。詳細は繰り返しになるので省略しますが、「 $(\downarrow\downarrow)$ 」でも同じことが言えますね。実は、この下線部 (電子の交換によってスピンを表す波動関数が変化しない) というのは、三重項にひもづけられる性質です。

なお、「 $(\uparrow\uparrow)$ 」というスピンの状態をもつ系全体の波動関数 (すなわち、軌道部分の波動関数とスピン波動関数の積) は、p33 の式 3.8 であり、「 $(\downarrow\downarrow)$ 」というスピンの状態をもつ系全体の波動関数は 3.10 です。

さて、「 $(\uparrow\downarrow)$ 」という状態は、スピン波導関数として $\alpha(1)\beta(2)$ となるのですが、ここで電子の入れ替えをしてみましょう。電子1 (カッコ内の左側) と電子2 (カッコ内の右側) を入れ替えるのですから、「 $(\downarrow\uparrow)$ 」となりますね。スピン波動関数では、 $\alpha(2)\beta(1)$ ($= \beta(1)\alpha(2)$) と書けます。もとの状態とは異なっているし、式の上でも同じではありません。同じではないどころか、符号が逆になった関係さえありません。さきほど挙げた、「2つの電子を入れ替えたときに、波動関数の符号が入れ替わる」という要請に従っていません。これは、一重項の表現として「 $(\uparrow\downarrow)$ 」と「 $(\downarrow\uparrow)$ 」というを選んだことがよくなかったのです。

そこで、この2つの状態「 $(\uparrow\downarrow)$ 」と「 $(\downarrow\uparrow)$ 」の線形和で2つの状態を表すことにしましょう。(これは、量子化学特有の考え方です。ベンゼンの本当の姿を、2つの極限構造式の間の共鳴で与えるという考え方にも似ています。あるいは、原子軌道2つから、結合性と反結合性の分子軌道を作る場合とも似ています。) 結果として、「 $(\uparrow\downarrow) + (\downarrow\uparrow)$ 」と、「 $(\uparrow\downarrow) - (\downarrow\uparrow)$ 」という2つの状態を考えることになります。スピン波動関数の表現をするなら、前者が、 $(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2))$ 、後者が $(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$ ということです。すこし曖昧な表現をしておくならば、「 $(\uparrow\downarrow) + (\downarrow\uparrow)$ 」というのは、電子1と電子2が逆向きのスピンをもつのだが、電子1が上向きとも、電子2が上向きとも特定しないような書き方である、ということになります。「 $(\uparrow\downarrow) - (\downarrow\uparrow)$ 」も同じ表現をすることができます。ただし、この2種類の線形和の形は、電子の入れ替えという立場でみると違いが生じてきます。

まず、「 $(\uparrow\downarrow) + (\downarrow\uparrow)$ 」について見てみましょう。電子1 (カッコ内の左側) と電子2 (カッコ内の右側) を入れ替えます。「 $(\downarrow\uparrow) + (\uparrow\downarrow)$ 」となりました。この+の部分は2つの状態の共鳴のような考え方で線形和として表しているのだから、数式としては順序を入れ替えてもかまいませんね。というわけで、 $(\downarrow\uparrow) + (\uparrow\downarrow) = (\uparrow\downarrow) + (\downarrow\uparrow)$ です。電子の交換によって、スピンを表す波動関数が (符号もふくめて) 変化していないことがわかります。これは、三重項の中のひとつ (先にでてきた2つについて、3番目) ということになります。

2つめの質問とも関係してきますが、「 $(\uparrow\downarrow) - (\downarrow\uparrow)$ 」について考えてみましょう。電子1 (カッコ内の左側) と電子2 (カッコ内の右側) を入れ替えます。「 $(\downarrow\uparrow) - (\uparrow\downarrow)$ 」となりますよね。この入れ替えたあとの状態は、はじめの状態とくらべて式の符号が逆になっているのがわかりますか? ($(A-B)$ と $(B-A)$ は、互いに符号が逆である、という説明がわかりやすいかと思うのですが、どうでしょう。 α 、 β を使ったスピン波動関数で表現しておきましょう。 $\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$ というはじめの状態から、電子を入れ替えると、 $\alpha(2)\beta(1) - \beta(2)\alpha(1)$ となりました。掛け算部分の式の前後の入れ替えは可能なので、これを式変形すると、 $\beta(1)\alpha(2) - \alpha(1)\beta(2)$ です。式全体に -1 をかけて符号を入れ替えます。 $-\beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2)$ さて、これは $\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$ と等しいわけですから、電子入れ替えの前のスピン波動関数と同じになりました。) 電子の交換によって、スピンを表す波動関数の符号が変化したというのがこの状態についての結論です。このことは、一重項にひもづけられる性質です。

- 一重項より三重項の方が安定な理由。

→ 一つ上の説明でも書いたように、三重項というのは、電子の交換によって、スピンを表す波動関数が（符号もふくめて）変化しないような電子とスピンの配置を言います。系全体の波動関数は、電子の本質として、電子を入れ替えたときに波動関数の符号が変化しなければいけませんから、電子の交換によって、軌道波動関数が符号が反転する必要があります。これに対応する軌道波動関数は、教科書 p32 の式 3.2 です。「 $(\uparrow\uparrow)$ 」も、「 $(\downarrow\downarrow)$ 」も、「 $(\uparrow\downarrow) + (\downarrow\uparrow)$ 」も同じ軌道波動関数を持ちます。一重項は、電子の交換によって、スピンを表す波動関数の符号が反転するので、これに対応する軌道波動関数は電子の入れ替えにより符号が変わらない、式 3.1 です。

系のエネルギーは、スピン波動関数ではなく、軌道波動関数でできてきますから三重項の3つのスピンの状態は（スピンによりエネルギーが変化するような、外部磁場の中に置かれていない限り）同じエネルギーを持ちます。また、そのエネルギーは、系が一重項のときとは異なります。

一重項と三重項では、ことなるエネルギーをもつところまでわかりましたが、三重項の方が一重項よりも安定な理由については、実際に計算してみなくてはなりません。これを行っているのが、教科書 p34 の記述ということになります。ただ、この部分は、授業でも説明はしていません。書いてあります、と述べただけですので、授業でも申し上げたように、まあぶっちゃけ一重項より三重項の方が安定な理由まではきちんと把握しなくてもよいが、現実問題として(たいていの場合)三重項の方が安定であることだけは忘れないでください。

- 教科書の p33 の式 3.8 や 3.10 の中で、 $1/\sqrt{2}$ (や $1/2$) がでてきますが、これはなぜですか。

→ 出来上がった波動関数の、規格化のために必要な係数です。規格化するとは、波動関数の二乗について、全宇宙空間にわたって積分をとると1になるように適切な係数を定めることを言います。波動関数の二乗は、その微小空間に電子が存在する確率を示すのだから、全宇宙空間にわたる積分は、確率1でなければならないからです。

数学的に表現するなら、 $\mathbf{a} (0,1)$ ベクトルと、 $\mathbf{b} (1,0)$ ベクトルの線形結合で同じ長さのベクトルを作ろうとすると、 $(\mathbf{a}+\mathbf{b})/\sqrt{2}$ などのように係数をつける必要がありますよね。まあ、そんなところです。この規格化定数に $1/2$ と $1/\sqrt{2}$ の2種類があるのは、スピン波動関数のところに本来つくべき規格化定数も式の頭の位置にまとめて示しているためです。($1/2$ となっているところは、スピン波動関数も線形結合の形なので、 $1/\sqrt{2}$ がもうひとつでてきて、軌道波動関数のところででてくる $1/\sqrt{2}$ との積として $1/2$ になっているってことです。)

- 光のエネルギーで電子を遷移させることが可能と習った。上向きはわかるが下向きはあまり聞いたことがない。具体例は。

→ 「光のエネルギーで」は間違いです。「光と相互作用することで」が正しい。上向きの(吸エネルギー的な)遷移が誘発される場合には、光子のもっていたエネルギーは励起に使用されてしまいますが、逆向きの(発エネルギー的な)遷移が誘発される場合には、光子のもっていたエネルギーはそのまま残り、分子から同じエネルギーの光子が新たに生じる(光子は2つになる)こととなります。

下向きの遷移が優先的に誘発されるためには、基底状態よりも励起状態の分子の方が過剰にあるような状態(逆転分布、または反転分布といいます)をつくってやらなければなりません。通常の熱平衡では、かならず安定な状態の方が過剰になりますから、この反転分布をつくるためには、ちょっとした工夫が必要になります。この反転分布からの下向きの遷移の誘発により生じる現象は(授業でも言いましたように)レーザー発振などに応用されています。

- FEM (自由電子モデル) 法での節の数の求め方が、説明が速くて理解できなかった。

→ エネルギーがもっとも低い分子軌道は、分子の長軸方向(π 共役系)を区切るような節の数がゼロです。節の数を1つずつ増やしていくごとに、軌道のエネルギーも高くなっていきます。以上。

- 一番はじめの図のところに書いてあった FEM とは何でしょうか。教科書の索引にもものってなくてわかりませんでした。

- これ(4つの p 軌道の図: 8888)の書き方で、どこを大きくして、どこを小さくすればいいのかがわか

らない。

→ FEM 法は、使用している教科書には載っていません。だから、索引でもでてきません。教科書にはのっていませんが、知っているか知らないかで便利さが大分違います。

分子軌道を原子軌道の線形結合として表現するとき、その軌道係数の大きさを知る（「どこを大きくしてどこを小さくする」）ためには、分子軌道計算を行って波動関数を式で表してやる方法が確実です。でも、毎回それをするのは面倒ですね。そこで、単純な共役系分子で使える方法として、分子軌道計算不要の方法で2番目の質問に答えるために FEM 法を教えました。FEM 法では（授業で説明したんだけどなあ）炭素の数だけ等間隔に点をうちます。その両外側に、同じ間隔ずつ延長します。（つまり、炭素数4なら、 $-+-+--+-+$ と、結合5本分の線を横軸として書くわけです。）この領域に対し、三角関数のグラフ $1/2$ 波長、 $2/2$ 波長、 $3/2$ 波長…でこの横軸の幅一杯となるようにカーブを書いていって、炭素があるべき座標のところの関数の値が大きいときほど、大きな軌道を書いてください。節の数が少ないものほどエネルギーが低いことに注意して、順番に並べればできあがりです。

- ブタジエンの最も安定な結合性 π 軌道において（質問の文章を変えました。わかりますか？）真ん中の2つの軌道（係数）が大きいのは何故ですか。

→ FEM 法で大きく書くべきだという結果がでてくるのはわかりますか。ブタジエンの最も安定な π 分子軌道は（上の回答でも示したように）結合5本分の長さの空間の中に電子の存在確率という波に対して定常波（定在波）を作らせるのです。そうすると、中央付近で確率が高くなるわけです。

- FEM の節面では電子が存在しないという説明の部分で、（図省略）という図がありましたが、この図と正と負の値は何を表しているのか教えてください。

→ このグラフは、縦軸は電子の存在確率を与えるような波動関数です。この波動関数の二乗が電子の存在確率になります。正でも負でも絶対値が大きいところでは、二乗したときの値が大きくなり、その付近で電子を見つける確率が増えます。正か負かというのは、ひとつの電子が見つかるかどうかだけを考える場合にはほとんど意味を持ちません。二乗をとったものだけが意味を持ちます。（ただし、軌道＝波動関数の重ね合わせについて議論する場合には、同符号同士なのか異符号間なのかで意味が変わってきます。同符号同士の場合は結合性の相互作用になりますし、異符号間の場合は（符号が変化する点として節ができるので）反結合性の相互作用になります。

FEMに限らず、分子軌道では節面で電子が見つかることはありません。波動関数の符号が変わるところで、波動関数の値がゼロとなるわけですから、その二乗である電子の存在確率もゼロであるということです。

- π 軌道の分子の上下を区切る面は節面であるか。

→ その通りです。さらに、隣接した炭素の p 軌道の符号が入れ替わる場所も節になります。

- 2つ以上の電子が同時に励起している（されている）状態は考えられますか。（現実的には、時間的な関係でほぼ起こらないとしても）

→ 励起状態から基底状態にもどるまでにかかる時間にくらべて、1つの分子が1つの光子と出会ってから次の光子との出会いまでの間隔というのが長すぎるため、通常は基底状態の分子しか光子と相互作用できません。これを、アインシュタインの光等量則といいます。現実的にはそのような時間的な関係でほぼ起こりませんが、概念的には2つ以上の電子が同時に励起されることも可能です。

- 最上位の励起状態であるのでしょうか。

→ あまりイミはありませんが、概念的にはありえますよ。分子軌道の数は有限です。 p 軌道4つからできる分子軌道は4つですから、2つの結合性軌道がともに空で、2つの反結合性軌道が占有されているような電子配置は、もっとも高いエネルギーをもつと言ってもよいでしょう。本当は、 σ 結合もすべて反結合性軌道に入ったものを考えるべきでしょうね。でも、そこまで励起すると、分子でいることはできなくなりますね。ばらばらの原子にわかれたほうがエネルギー的にずっと安定ということです。