

● 光の吸収において、矢印の先端が、なぜ上に線なのか聞き取れなかったので教えてください。
 → 質問の文章が不明瞭なのですが、きっと、Jablonski 図などにおいて、なぜ、矢印の先端を線の上にししか書いてはいけないのか、ということですね。振動エネルギーが量子化されているということは、ある電子配置をもつ分子がとることのできる振動エネルギーは、線のある位置のみで、線と線の間エネルギーをもつ分子というのは存在できないということの意味するからです。

● レーザ光は、光子の密度が大きいということですよ。光のエネルギーは波長で表されます。ということは、レーザー光はエネルギーが高いというのは、間違いですか。

→ 一つ目、そうです。二つ目、観点によります。光子1個あたりのエネルギーは波長で決まりますが、その光子が沢山あることにより、トータルのエネルギーは大きくなりますね。1個100円のオニギリでも100個買えば1万円(+消費税)が必要です。1万円のステーキを食べるのと同じ費用が掛かるわけです。

● フントの規則は、p31で、「三重項の方が、2Kだけエネルギーが低い」という点に由来するのですか？

→ 授業では、そのような説明(同じ原理に起因すると考えてたぶん大丈夫)をしました。逆に、「2つの軌道に1つずつ計2つの電子が入っていて、スピンの向きを選べるとき、三重項の方が一重項よりも安定である」ということが、一般化された(すなわち、基底状態の原子の電子配置を予測することに限定されず、一般的に複数の軌道に複数の電子が配置されていくときのエネルギーの大小を与える)フントの規則(フントの第一規則という場合もある)の一つの適用例である、と言ったほうがよいかもしれません。

教科書 p34 の囲みの内容の詳細は、この授業の範囲を超えるものとして試験の対象にはしませんが、興味のある方は、式をおいながらゆっくり読んでみてください。「スピンの向きが直接的にエネルギーに差を与える」のではなく、「軌道部分を表す波動関数」が異なるためにエネルギーに違いがあるということです。軌道部分を表す波動関数とは、p32に与えられている式3.1(一重項に対応するもの)、または、式3.2(三重項に対応するもの)のことです。これらの式が一重項と三重項に対応しているのは、【電子の交換により「軌道部分を表す波動関数」「スピン部分を表す波動関数」のいずれか一方は変化せずに保たれ、もう一方は符号のみが変化しなければならない】という要請(パウリの排他律の別表現)から自然に生じるものです。式3.2の軌道部分の波動関数は、電子の入れ替えが符号を変えるので、これに対応するスピン部分の波動関数としては、電子の交換で符号も含めて変化しないものだけがセットになります。そのようなスピン部分の波動関数には3種類あるので、(外部磁場がない場合に)同じエネルギーに縮重した3つの状態があることになり、三重項である、ということになります。

● $S_1(v=0)$ からの項間交差で、その準位とぴったり同じエネルギーの三重項の振動準位があるとは限らないと思いますが、そういったときには、項間交差が起こらないのですか？

→ 項間交差、および、内部変換は等エネルギー的な過程であると説明しました。そのことを厳密に適用すると、指摘の通りのことが生じるという結論になります。なお、項間交差および内部変換を等エネルギー過程と説明したのは、その後が続いておきる振動緩和と区別して捉えるためです。

厳密な説明ではないのですが、各振動準位の上には、回転(および並進)準位が乗っています。回転準位の間隔は振動準位よりずっと小さいです。 $S_1(v=0)$ の状態も、熱平衡にあるとき(回転準位は十分に室温で励起されて、上方の準位にも分布があります)と、どこかにほぼぴったり同じエネルギーの別の電子配置の準位があると考えると良さそうです。

項間交差は、そもそもスピンの反転を伴うので原理的には禁制過程です。また、内部変換についても、同じエネルギー準位があったとしても、それだけで必ずその過程が起きるわけではありません。次の(今回の)授業、選択律のところで話ができると思います。

- よりエネルギーの低い $S_0 \rightarrow T_1$ への遷移は起こらないのか? と思いました。
→ これは、光吸収に伴う電子遷移としてということになるかと思います。 $S_1 \rightarrow T_1$ (発エルゴン過程) も、 $S_0 \rightarrow T_1$ (吸エルゴン過程) も、どちらもスピンの反転を伴うため、原理的には禁制です。つまり、そのような遷移は起きません。しかしながら、さまざまな理由で禁制が破れると (わずかではありますが、実験的に無視できない程度に) 項間交差 $S_1 \rightarrow T_1$ も、 $S_0 \rightarrow T_1$ 光吸収も観測されることがあります。Jablonski 図では、主要な過程を説明したので、 $S_0 \rightarrow T_1$ の過程については触れませんでした。
- 教科書では、 $S \rightarrow T$ の項間交差しか書いてないが、 $T \rightarrow S$ の項間交差も存在するのか。
→ あると考えていただいて結構です。むしろあると考えるのが自然です。
- T_2 からの失活の過程を教えてください。
→ 励起一重項で考えた Kasha 則を、同じように適用できます。つまり、 T_2 から T_1 の $v=0$ まではとても速く失活します。このあとは、燐光を放射しながら失活するか、 S_0 へ項間交差してからの振動緩和により無輻射失活します。 T_1 の失活は、基本的にスピン反転を伴うため、原理的に禁制であるため、いずれの過程も起きないか、起きてても非常に遅くなります。そのため、励起状態で存続する時間が長くなるということです。励起状態から分子間反応などにより、化学反応を生じることもできます。これが光化学反応です。(励起一重項からの光化学反応も無いわけではありませんが。)
- 振動緩和は必ず $v=0$ まで失活するのに、蛍光、燐光はなぜ $v=0$ 以外のところへも失活できるのか。
→ そうですね。話の整理のために、よい質問ですね。まず振動緩和は、「熱平衡に達した後」にどこにおさまっているのかという話をしています。それに対し、輻射遷移で生じる振動の高い準位は、「熱平衡に達していない状態」を生じています。すなわち、蛍光や燐光によって、 S_0 のたとえば $v=4$ を生じてても、続いてすぐに熱平衡に達するため、(すぐに振動緩和を起こして) $v=0$ になってしまうということです。
- とくに $S_1(v=0)$ から放出される光を蛍光と呼ぶ、とありましたが、 $S_2(v=0)$ や $S_3(v=0)$ からの輻射遷移に呼び方はありますか。また、蛍光は、 $S_1(v=0)$ から、燐光は $T_1(v=0)$ からのみに限定されますか。
→ 多くの分子の場合、 $S_2(v=0)$ や $S_3(v=0)$ からは内部変換により $S_1(v>0)$ に電子配置が変わり、ついで振動緩和して $S_1(v=0)$ に到達する過程が速いため、他の過程は競争できません。これが Kasha 則です。そのため、原則的に、蛍光は、 $S_1(v=0)$ から、燐光は $T_1(v=0)$ からのみに限定されます。しかしながら、まれに Kasha 則に従わない分子もあり、 $S_2(v=0)$ からの輻射遷移 (放射遷移) が観測されることがあります。
スピン多重度の変化しない輻射遷移 (放射遷移) に伴う発光を蛍光と呼びますので、(観測できたとして) $S_1(v>0)$ からの発光でも、 $S_2(v=0)$ からの発光でも、同じように蛍光です。通常は見られない現象ですが、 $S_2(v=0)$ からの蛍光を特に区別して扱う場合は、「 S_2 蛍光」などと呼ぶこともあります。アズレンや、ポルフィリンの一部などは、 S_2 蛍光を示すことが知られている色素です。
- Kasha 則とは、「(a) 上位の励起状態から最低励起状態へピコ秒程度で早く失活すること」を指すのか、「(b) ほとんどの化学反応は、最低励起状態に失活した後、最低励起状態から進行すること」を指すのか。または、これらをまとめて指すのか。教科書からだけだとよくわからなかった。
→ (a) が原因で、(b) となります。だから、(b) を言おうと思ったら、どうしても (a) を説明しないとイケない。ただし、(a) が原因で、(b) 以外に「(c) 励起された分子が蛍光を放出するとき、最低励起状態の $v=0$ からとなる」といったことも生じます。もっと一般的に「(d) 励起状態が関与する過程は、すべて最低励起状態の $v=0$ から生じる」としても良いでしょうね。これらも全部ひっくるめて、(a) そのものと、(a) に付随して生じる現象を、Kasha 則という名前でも説明して問題ないと思います。

- Kasha 則は、内部変換を経て最終的に $S_1(v=0)$ に達する過程（が速いということを言うの）だと思うのですが、更に内部変換を経る $S_0(v=0)$ への過程は（Kasha 則のカウントに）入っていないのですか？

→ S_3 や S_2 などの高励起状態から S_1 への失活は一般に速いです。 S_1 から S_0 への無輻射失活も、当然起こります。教科書 p36 の図 3.5 (Jablonski 図) でも、 $S_1(v=0)$ からの過程 3 として描かれています。確認してみてください。しかし、 S_1 から S_0 への内部変換は、 S_3 から S_2 、 S_2 から S_1 など、高励起状態間で起きる内部変換と比べると遅くなります。そのため、他の過程と競争するようになってきます。

同じ内部変換なのに、速さに差があることは、選択律で説明していきます。次の（今回の）授業の一つの主題となりますが、選択律から導かれる重要な結論のひとつ、「エネルギーギャップ則」（教科書 p66）によれば、等エネルギー的に内部変換後の振動準位の量子数（たとえば、 S_2 から、 $S_1(v=n)$ に遷移、たとえば、 S_1 から $S_0(v=m)$ に遷移したときの n や m ）が小さいほど速く、大きいほど遅くなります。 S_1 と S_2 の間のエネルギー差は、 S_2 と S_3 など、高励起状態間のエネルギー差よりずっと大きいのが一般的なので、この m は大きくなり、内部変換が遅くなるのです。

- 聞き逃してしまっただけかおしれませんが、ヤブロンスキー図で、 S_1 まで振動緩和した後、 S_0 の v_2 や v_1 などに放射遷移しますが、 v のいくつまでエネルギーを放射する（遷移できる）かは、何によって決まりますか。

→ 前回の授業では、そのことについて次回の、つまり今回の授業で扱うと述べました。選択律を用います。その中でも、Franck-Condon 因子（教科書 p56）が、それぞれの遷移の確率を決めます。これにより、p58 に典型的な吸収、蛍光のスペクトルを示していますが、その山の形が決まります。少し詳しく言うと、それぞれの峰がある振動準位への遷移に対応するので、この山の構造を、振動構造、または、振動に由来する微細構造と言います。その峰の高さの比が、それぞれの遷移の確率になります。

- 同じエネルギー x をもつ光を吸収して、 $S_0 \rightarrow S_1$ の遷移と、 $S_0 \rightarrow S_0(v \gg 0)$ の遷移が起こりうる時、この過程を区別する方法はあるのか？

→ 前者の遷移は電子遷移であり、後者は振動準位間の遷移です。ふたつ上の質問に対する答えでも書いた「エネルギーギャップ則」を考えると、電子遷移と同じくらいのエネルギー差がある場合に、振動準位間の遷移が生じる確率はかなり小さいと見てよいでしょう。逆に、 $S_0 \rightarrow S_0(v \gg 0)$ の遷移は通常、赤外領域の光（電磁波）で引き起こされますが、そのエネルギー差では電子遷移は生じません。

実験的に区別することを考えてみます。前者は、長い短いとは別にしている寿命をもち、たとえ短時間であれその状態に留まることができ、たとえば蛍光が観測される可能性があり、または、非常に短い時間領域の観察が可能な実験装置を使えば励起状態からの吸収を観測できたりする可能性があります。これに対し、後者では、すぐに熱平衡に達して $v=0$ に落ちてしまいます。なので、おそらく区別が可能ではないでしょうか。

- ②（過程 2: 振動緩和）では、 $v=0$ になるということですか。教科書には、余剰エネルギーとありますが、 $v=0$ 以上すべて余剰という認識でいいのでしょうか。

→ OK です。（室温では、熱平衡に達したときにほとんどすべて $v=0$ に分布しているため、実質的にすべて $v=0$ を生じます。このときのエネルギー差が余剰エネルギーです。

- この過程では、蛍光と同じエネルギー分が失活するのに、熱として放出されるんですよね。何で光じゃなくて熱になるのか、イメージがあまりつかめません。

→ 等エネルギー的な内部変換と、その後引きつづいて起きる振動緩和のことですね。

まず、内部変換では、励起状態の電子配置が基底状態の電子配置にもどっています。つまり、一つの電子が分子軌道を変えるわけです。すでに扱ったエチレンの分子軌道で説明するなら、 π^* に入っていた電子が、結合性の π 軌道に遷移するわけです。その電子 1 個について電子雲の形が変化すると言い換えてもよいです。このときに分子軌道のエネルギーの差は、（エネルギー保存則に従うため、単になくなってしまいうわけに行かな

いので)、分子の振動状態が変化(励起状態の $v=0$ から、基底状態の $v=n$ ただし n は大きい数) します。乱暴なたとえですが、より安定な分子軌道に電子が遷移する際に、その電子雲の形が変化するとき、伸ばしてとめてあったバネの一端を放すように、そのポテンシャルエネルギーが振動に変化するというイメージです。つまり、分子軌道の変化で失うエネルギー差が原子の運動エネルギー(振動準位なので、分子の重心の運動状態は変化しないような、内部エネルギーです) になるわけです。

つづいてこの振動準位が、 $v=0$ にまで緩和するときには、熱としてエネルギーを失います。これは、たとえば周囲の溶媒などを突き飛ばす形でエネルギーを失うということを意味します。水のように粘性の高い媒体中でバネを伸ばして、手を離してみる実験をイメージしてみてください。バネの振動のエネルギーは、摩擦により失われますね。これは、すなわち、バネの振動のエネルギーが摩擦熱に変換されたということです。

● 燐光が起こる(起こるのは遷移、遷移に伴って生じるのが燐光) ための条件や、具体的な例って何がありますか。

→ この過程は、基本的には禁制遷移です。なので、この禁制が破れることが条件です。教科書のこれからやるべきところ、p59 あたり以降にできます。

● Franck-Condon 原理では、 10^{-15} s で光子が分子と相互作用する間、核座標が変化しない(分子の形が変化しない) とあるが、「形が変わらない」というのはどういうことですか? 振動しないとか、そういうことですか?

→ 非常に短時間なので、その時間内にはほとんど原子核は動けない、ということです。たとえ激しく振動しているバネがあっても、高速シャッターで写真を撮ったら、止まって写るでしょう? それと同じです。

● 図(省略) ココの説明がよくわからなかった。/ p41 の $25 \text{ \AA}^2 \times (10^{15} \text{ 個}/10^{16} \text{ \AA}^2 \text{ s}) = 2.5 \text{ 個/s}$ の式の意味が判らなかつた。

→ ベンゼン(断面積 25 \AA^2) に、1秒間に届く光子の数を求めます。光源から、ベンゼン分子との間に空間があり、その空間内に光子が点在しています。ある瞬間から数えて1秒間にベンゼンに届くことのできる光子はいくつか数えるために、板書した図のような円筒内の光子数を数えるわけです。光子はかならず 10^8 m/s で進行していますから、ベンゼンの断面積 $\times 10^8 \text{ m}$ の筒の中の光子は、1秒以内にベンゼンに到達します。(話を簡単にするため、光子は光源からベンゼンに向かって一直線に動いていて、向きは全部同じとして結構です。光子の向きがそろっていなくても、実は計算は変わりませんが。) 質問者の示した教科書の式は、この数の計算式になっています。計算の過程をとばして、先に答えを見ると、その数が 2.5 個である、と出てくるわけです。従って、平均的には、ベンゼンに対して 0.4 秒に1個ずつ光子が届くということです。

さて、計算式についてです。空間の中にある光子の密度がそのまま与えられているなら、そこに先ほどの円筒の体積をかけて終了とできるのですが、これに相当する数値として教科書に与えられているのが、光強度 およそ $10^{15} \text{ 個/cm}^2 \text{ s}$ という単なる空間内の数密度とは異なる単位をもつ数値です。これが理解しにくい原因かもしれないですね。では、この光強度について考えてみましょう。毎秒、1平方センチメートルあたりに 10^{15} 個の光子が届く量である、という表現ですね。1 cm (10^{-2} m) は 10^8 \AA です。従って、 1 cm^2 という面積は、 10^{16} \AA^2 と直すことができます。あとは、比例計算でも出せますね。毎秒、 10^{16} \AA^2 あたり 10^{15} 個の光子が届くのですから、これが 25 \AA^2 あたりだと? つまり、 $10^{15} \text{ 個/s} \times 25 \text{ \AA}^2/10^{16} \text{ \AA}^2 = 2.5 \text{ 個/s}$ です。(この式の書き方が、教科書の式より意味が判りやすいかも、ですね。)

教科書の式も、実は全く同じ計算をしています。が、 $10^{15} \text{ 個/cm}^2 \text{ s}$ (1秒あたりに、 1 cm^2 の面積に到達できる光子の数) という量から、1秒あたりに、 1 \AA^2 の面積に到達できる光子の数に直してやって、それに 25 \AA^2 という量を乗じています。

● テストのためにどこを重点的に勉強したらよいかまとめたプリントが欲しいです。

→ リクエストがありましたので、作成しておきました。