

2015.06.05 配布予定。試験頑張ってください。

- 「熱として放出する」と「赤外線を放出する」の違い。

→ 熱は、周囲の分子の熱運動(周囲の分子のランダムで向きがそろっていない並進運動)であり、赤外線は電磁波です。赤外線=熱のような扱いをうけることがあるのは、ある分子が赤外線を吸収するとき、振動励起が生じますが、振動緩和がおき、そのエネルギーがすぐに熱エネルギーに変換されてしまうからです。

- 「あるエネルギーに対する波動関数を描く」というのは、「ある固有値に対する固有ベクトルを求める」ということと同じ考え方?

→ どちらも固有方程式を解くという観点から同じでしょうね。というか、化学の観点からは、波動関数(の二乗)=軌道、電子雲と考える方がイメージしやすいですが、量子力学よりの観点からは、波動関数=「状態ベクトル」と扱えます。まあ、ある状態を記述するパラメータを並べたものは、そのパラメータの数だけの次元をもつ空間の中のベクトルであると扱えるということですね。これ以上は自分で調べてください。

- χ_N は、 $\int \chi_{Ni} H_N' \chi_{Nf} d\tau$ とならない理由をきき忘れました。変化しないなら(H_N' が) 1 になるとのことですが、0 ではないのでしょうか。(同様の質問あり)

→ Franck-Condon 因子 = $\int \chi_{Ni} \chi_{Nf} d\tau$ の話ですね。

結果論的な説明をしますね。もし H_N' がゼロなら、Franck-Condon 因子はゼロになってしまいますね。つまり、これは「核の位置や運動状態に関するハミルトニアン」が変化しないときに、遷移モーメント m に対しての核に関する寄与がゼロであるということになります。一見、それで正しいように見えるかもしれませんが、教科書の式 4.14、またはその次の式番号なしの式を確認してみましょう。遷移モーメント m は、「電子の位置や運動に関する項(電子軌道部分の積分)」「Franck-Condon 因子(核振動部分の積分)」「スピン部分の積分」などの和ではなく積として表されています。影響を与えないということは、この積分部分がゼロではダメですね。積分部分がゼロということは、他の因子がいくら大きくても遷移モーメント自体はゼロになってしまうということです。

数学的な話は割愛します。きちんとした説明をするには僕も少々準備不足です。たぶん、摂動論とか勉強しないとイケないのだと思います。ここではごく単純なイメージの説明に留めます。ハミルトニアンは演算子です。和の単位元はゼロ(※)なので「変化しないならゼロではないのか」という疑問になっているようですが、積の単位元は1(※)ですね。ハミルトニアンの場合も単位元は「ゼロを掛ける」ではなく「何もしない、または1を掛ける」であると考えるとわかりやすいかもしれません。

※ $a + 0 = 0 + a = a$ ですね。足すという演算では、ゼロが何もしないことになります。 $a \times 1 = 1 \times a = a$ ですね。掛けるという演算では、1が何もしないことになります。

- m_e (遷移モーメントに寄与する電子の軌道部分の積分)に関して、 ϕ_i と ϕ_f の対称性に関すること。

→ 何を聞きたいのか不明なので、授業内容を繰り返しておきます。

分子に光子(電磁波)が相互作用するとき、まず、その光子の電場の振動の方向に軸をとり、その軸について分子軌道 ϕ_i と ϕ_f がどのような対称性を持っているか(偶関数なのか奇関数なのか)を調べてください。偶関数と奇関数の組、若しくは奇関数と偶関数の組である場合(または、 $\phi_i \times \phi_f$ が奇関数であるという表現でも結構です)、その遷移は許容になります。裏面の2つ下の質問も参照してください。

- 「ゆれ」という表現の意味。

→ 電磁波の電場の振動について、ゆれと表現しました。教科書 p44 の図 4.4 では、分子を挟み込んでいる電極の対が、この振動の方向に相当します。

- 電子の軌道について説明した ○● などの見方がわからない。/ 軌道の対称性のところの説明がよくわからなかった。(同様の質問、複数名) / p 軌道の話がでたが、イメージがわからなかった。

→ σ 軌道を「○○」、 σ^* 軌道を「○●」と表現するといった言い方は OK でしょうか。この結合の軸 (x 軸としましょうか) についてこの軌道を調べてみると、 σ 軌道は左右対称なので偶関数、 σ^* 軌道は左右反対称なので奇関数ですね。なので、結合の軸の方向に振動する電場 (そのような偏光) で、この軌道間の電子遷移を引き起こすことは許容です。結合の軸に垂直な軸 (y 軸、z 軸) について同じことを調べてみると、 σ 軌道、 σ^* 軌道ともに軸に沿って左右対称になっているので、偶×偶の組み合わせです。すなわち、分子の結合方向と直交した振動電場をもつ光子 (そのような偏光) では、この軌道間の電子遷移は禁制になります。

p 軌道についても同様に説明しましょう。結合の軸の方向を x 軸とし、p 軌道の伸びている方向を z 軸方向としましょう。まず、z 軸の上から見たときに、 π 軌道は「○○」などと表され、 π^* 軌道は「○●」などと表されるのはよいですね。(y 方向から見ると 88 のようになりますが、活字しか使わずに説明しようとする、数字の 8 を使って片方のマルの部分だけ色を塗りつぶすのができないので、軌道 (の波動関数) の符号をうまく表現できませんので、z 方向から (上から) 見た図で勘弁してください。) x 軸に沿って軌道の対称性を調べてみると、 π は偶関数、 π^* は奇関数です。σ と一緒です。y 軸に沿って見たときも、σ と同様で、 π も π^* も偶関数です。z 方向について見たときには、上下の間とところに節面があるので、 π も π^* も奇関数です。偶奇、または奇偶の組み合わせのみが許容になるのですから、 π 軌道の電子も、結合軸の方向に電場が振動するような偏光のみが電子遷移を引き起こします。

- この重なり (図省略: 2つの振動準位に書き込んだ、(核の位置や運動状態を表す) 波動関数のグラフ 2 つについての重なり) は、言葉として「波動関数の重なり」と言うのか、それとも「Franck-Condon 因子の重なり」と言うのか。

→ 前者ですね。Franck-Condon 因子とは、重なり積分の形で計算された結果の数値のことです。

- 電子の ϕ と核の ϕ があるということですか。

→ 系の全エネルギーは、電子のもつエネルギー、原子核のもつエネルギー、…、の和になります。つまり、「原子核によって束縛される電子の位置エネルギーなどを記述するハミルトニアンと対応する、電子の位置や運動状態を記述する波動関数」と、「原子核の位置関係による位置エネルギー (モーメント関数など) などを記述するハミルトニアンと対応する、核の位置や運動状態を記述する波動関数」、さらに、電子スピンを記述する波動関数、核スピンを記述する波動関数、などの積の形で、全状態を記述します。