

RS を書いてもらうのは、**質問することを考える**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。

● クーロン積分と重なり積分って何ですか。

→ 教科書にはインデックスもついています。このような質問だと、以下、回答は教科書 p34 付近の記述を繰り返しになります。授業でも話をした内容かと思いますが、単に一から「何ですか」という質問をするのではなく、理解できた内容を踏まえて、どこが分からないのかを訊いてくれた方が求める答えに近い回答ができるかと思えます。

重なり積分は、式 2.37 で表され、間にハミルトニアンを挟まない形で積分した、 $S_{ab} = \int \phi_a \phi_b d\tau$ です。ここで、 $a = b$ なら、この右辺は「波動関数の二乗、すなわち、その軌道に電子が入っている場合にその空間で電子が見つかる存在確率」を空間全体に亘って足し合わせており、すなわち規格化条件そのものであり $S_{aa} = 1$ です。 a と b が異なる場合、これら 2 つの軌道が「互いに直交している場合には」 $S_{ab} = 0$ になります。高い近似法では、 S_{ab} の値に、1 未満の値を割り当てることもありますが、ヒュッケル法では、重なり積分の値は同じ原子軌道同士では 1、異なる原子軌道の間では 0 として扱います。

クーロン積分 α 、共鳴積分 β ともにエネルギーの次元を持ちます。2.39 式がクーロン積分の定義式です。ここで用いているハミルトニアンは電子の軌道 (原子軌道や分子軌道) に対して、その電子のエネルギーを与えるための演算子なので、もともと軌道を表す波動関数 ϕ に対し、固有方程式 $H\phi = E\phi$ (ハミルトニアンは演算子なので、本来は H の上に $\wedge$ の記号をつけるのですが、ここでは文書作成上の都合で省略しています) を満たします。2.39 式は、この固有方程式の左辺に対し、1) 左から波動関数 ϕ を掛け、2) 空間全体に亘って積分したものです。右辺は、同様の操作により、 $\phi E\phi$ を空間全体に亘って積分した形になりますが、 E (その軌道に電子が入るときのエネルギー) はスカラー量なので、(演算子とは異なり) 順序を入れ替えてもよく、さら積分記号の外に出すことができますから、 $\int \phi E\phi d\tau = E \int \phi^2 d\tau$ となります。この波動関数が規格化されているならば、 $\int \phi^2 d\tau = 1$ なので、クーロン積分 α は、対応した軌道のエネルギーそのものです。一般に、原子核から電子を無限遠の距離に置いた場合を、ポテンシャルエネルギーゼロと置いているので、 α は負の値を取り、電気陰性度の高い原子に対して、より絶対値が大きい値を持ちます。

このクーロン積分 α は、永年方程式 (式 2.47 や 2.62、2.68、2.69 など) において、対角要素として現れます。ヒュッケル法では、同種の元素であれば同じ値をもつものとして扱います。

共鳴積分 β は、2.40 式に定義式が与えられています。クーロン積分とほぼ同じ形をもっていますが、ハミルトニアンの前後の波動関数が、異なる添え字をもっています。つまり、異なる原子の原子軌道を用いています。式の形が相同であることから、クーロン積分と同様にエネルギーの次元をもつことは想像に難くないはずです。永年方程式 (式 2.47 や 2.62、2.68、2.69 など) において、対角要素以外のところに現れますが、ヒュッケル法では、結合をもたない原子の組では $\beta = 0$ と近似します。また、結合をもつ原子の組みでは、すべて同じ値をもつとみなします。

● フォトンの透過量が 10^{15} 個/cm²/S の理由？

→ 「理由」は「理由」ね。

ええと、なぜ「透過量」なのか、この質問だけでは、どのような条件に基づいているのか判断ができませんが、上記数値は、参考書 (「光化学 I」井上晴夫 (丸善出版)、p41) において、アインシュタインの光等量則を説明する際に、典型的な光源からの光量として用いられているものです。

なお、光等量則というのは、1 個の分子が光子を吸収して反応するとき、その光子の数は 1 個である、というものです。分子の大きさを、簡単のために 5×10^{-10} m の二乗 (実際に正方形なわけではないでしょうが、数値の桁を見る上では問題ないですね) としますと、光源から上記の光量を仮定すると、光子が分子 1 個の面積に衝突する頻度を計算でき、約 2.5 秒に 1 回ということになってしまいます。つまり、そのような頻度では、分子が光を吸収して励起状態になったあと、励起状態でいる間にもう 1 つの光子を吸収することはほとんどないということです。