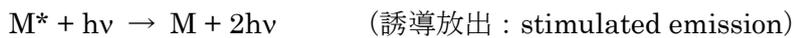
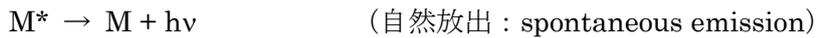


● (図省略) この n は孤立電子対という意味になりますか。

→ 酸素の孤立電子対です。結合性でも、反結合性でもない、非結合性 (non-bonding) の軌道です。

● 誘導放出が何かわからなかった。文章で説明していただけないでしょうか。

→ 基底状態の分子 M に $\Delta E = h\nu$ に合致した光を放射すると、遷移確率に比例した強度で光の吸収が生じます。同様に、励起状態にある分子 M^* に対し $\Delta E = h\nu$ に合致した光を放射すると、遷移確率に比例した強度で、励起状態から基底状態への遷移が引き起こされます。この結果として、分子内の電子は、より低いエネルギー準位 (分子軌道) にうつり、その差分のエネルギー ΔE を電磁波として放出します。つまり次式です。



誘導放出で放出される光子は、外部から入射した光子と同じ位相、周波数、偏光を持ちますので、レーザーの発振などに応用されます。なお、吸収よりも誘導放出の方が過剰になるためには、反転分布が必要です。

● 「 $\int S_i S_f d\tau$ が 1 または 0」について、説明を聞き逃してしまったので、もう一度説明してもらいたいです。

● $\int S_i S_f d\tau$ が 0 になるのがどんな状況なのかかわからないので説明していただきたいです。

→ S は (ここでは) 電子のスピン状態を表す波動関数です。具体的には、電子が 2 個の系では、 $\alpha(1)\beta(2)$ などと書いていたアレです。電子遷移の前後でスピン状態が変化しない場合は、 $S_i = S_f$ ですから、 $\int S_i S_f d\tau = \int S_i^2 d\tau = 1$ です。これは、 S_i が規格化されていることを表している式と同じですね。 $S_i \neq S_f$ の時は (つまり、電子遷移でスピン多重度が変化する場合は) ゼロになります。

遷移双極子モーメントは、教科書 p59、式 3.9 のように 3 つ (省略されている核スピンの項も含めると 4 つ) の項の積になっています。いずれか一つでもその項が 0 であるなら、遷移双極子モーメントはゼロになりますので、そのような遷移は禁制になるということです。

● 「 $\int I_i I_f d\tau = 1$ 」について、もう一度説明してほしい。

● $\int I_i I_f d\tau$ の項が、教科書では省略されている理由 (聞き逃してしまいました)。

→ I は (ここでは) 原子核のスピン状態を表す波動関数です。電子遷移の前後で変化しないので、 $I_i = I_f$ ですから、 $\int I_i I_f d\tau = \int I_i^2 d\tau = 1$ です。これは、 I_i が規格化されていることを表している式と同じですね。遷移確率を表す式において、 $\int I_i I_f d\tau = 1$ が恒等式として成立するなら、($\int I_i I_f d\tau$) を掛ける部分は省略可能です。

● $\int \phi_i(\mathbf{er}) \phi_f d\tau$ について詳しく。

● 偶、奇あたりの話の説明がはやく、いまいち理解ができなかった。結局 $\int \phi_i(\mathbf{er}) \phi_f d\tau$ は何を意味しているのか、もう一度説明してほしい。

→ 教科書では p59 から 60 のラポルテの選択律についての説明です。電子遷移前に電子の入っていた軌道 ϕ_i と電子遷移後に電子の入る軌道 ϕ_f のパリティが変化しない場合には、「摂動のハミルトニアン (\mathbf{er}) が奇関数である」ことから、3 つの関数の積 $\phi_i(\mathbf{er}) \phi_f$ も奇関数になります。奇関数について全空間に亘った積分をとるとゼロ、つまり $\int \phi_i(\mathbf{er}) \phi_f d\tau = 0$ となることから、遷移は禁制になります。逆に電子遷移の前後で、 ϕ_i と ϕ_f のパリティが変化する場合には、3 つの関数の積 $\phi_i(\mathbf{er}) \phi_f$ が偶関数になりますので、 $\int \phi_i(\mathbf{er}) \phi_f d\tau \neq 0$ となります。つまりこの遷移は許容です。

● 板書の「 \mathbf{r} 」について、二重線になっていたり、上に \rightarrow がついていたりするのはなぜか。

→ いずれもスカラー量と区別して、(分子軌道がそうであるように、この摂動ハミルトニアン \mathbf{er} の \mathbf{r} が) ベクトル量であることを表す書き方です。教科書では太字 (板書では二重線で表現) していますが、上に \rightarrow をつけてもよいです。両方を同時に用いる必要はなかったですね。

● スピンの状態が直交しているという言い方がわからない。内積をとるとゼロということなのか。
 → 「スピン多重度が変化する場合に $\int S_i S_f d\tau$ が 0 である」ということを言っているだけです。「分子軌道が直交している」という状況を、「内積がゼロである」という表現でイメージしていただくのは構わないのですが、スピン多重度について正しいイメージであるのかどうかはよくわかりません。

以下、実際にゼロになることを式に基づいて説明しておきます。いま、電子遷移の前後でスピン多重度の変化を考えています。従ってこの遷移の前後で変化があるのはただ一つの電子についてだけです。なので通常の分子のように非常にたくさんの電子を含んでいたとしても、着目している電子と、その電子とペアになったスピン対を作ったり作らなかつたりする電子のみに着目して良いですね。そのため、スピン状態については、三重項の場合は S_T 、一重項の場合は S_S と表記するなら、

$$S_T = (\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2))/\sqrt{2}$$

$$S_S = (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))/\sqrt{2}$$

と書いてよさそうです。(前回の RS まとめにも同じ式が出てきています。 S_T には 3 通りの書き方がありますが、ここでは説明がもっとも簡単になる、都合のよいものを選びました。残りの 2 つについては、割愛します。) 電子遷移によってスピン多重度が変化するならば、 $\int S_T S_S d\tau$ でも $\int S_S S_T d\tau$ でも同じ結果ですが、

$$\begin{aligned} \int S_i S_f d\tau &= (1/2) \int [(\alpha(1)\beta(2))^2 - (\beta(1)\alpha(2))^2] d\tau \\ &= (1/2) \{ \int [\alpha(1)\beta(2)]^2 d\tau - \int [\beta(1)\alpha(2)]^2 d\tau \} \\ &= (1/2) \{ 1 - 1 \} \\ &= 0 \end{aligned}$$

となります。($\alpha(1)\beta(2)$ や $\beta(1)\alpha(2)$ などというある状態を表す波動関数が規格化されているべきなのはあらためて言うまでもないですね。)

● (フランクコンドン因子の大きさを、波動関数の重なりから説明する) この図がよくわかりませんでした。

● 図 3.8、3.9 の意味がよくわからない。

● (図に書かれた) v とは何ですか。振動準位ですか、準位は E を使うイメージでした。

→ 図 3.8 では、基底状態と励起状態における、核配置座標 (たとえば 2 原子分子の核間距離) と、対応した位置エネルギーの関係を表しています。2 原子分子を、ばね定数 k のバネでつないだ、剛体球で考え、この時の換算質量を μ と置くなら、その位置エネルギーは、平衡核間距離からの変位 x に対して、 $kx^2/2$ の放物線であらわされます。この時のバネの振動数は、 $\omega/2\pi = \sqrt{k/\mu}/2\pi$ です。これが量子化されている (すなわち「調和振動子」として振る舞う) とき、ハミルトニアンとして $H = (-\hbar^2/8\pi^2m \cdot \partial^2/\partial x^2 + kx^2/2)$ を用いて、シュレディンガーの波動方程式 $E\chi(x) = H\chi(x)$ を解くと、振動の量子数を v 、ただし、 $n = 0, 1, 2, \dots$ として、量子化されたエネルギー $E_v = \hbar\omega/2\pi (1/2 + v)$ をもつ振動準位と、そのときの波動関数 $\chi_v(x)$ が求められます。この波動関数の概形は図 3.9 で、それぞれの準位に重ねて示されており、 $\chi_{v=0}(x)$ は平衡核間距離のところでもっとも振幅が大きくなっている節のない定常波、 $\chi_{v=1}(x)$ は平衡核間距離の付近で節を持つ定常波、以降、 v が 1 つ増えるごとに節の数が一つずつ増えています。

いま、フランクコンドン因子 $\int \chi_i \chi_f d\tau$ について考えているわけです。光の吸収は、基底状態の $v=0$ (v は振動の量子数です) の状態から生じます。ですので、 χ_i は、基底状態における $\chi_{v=0}$ ということになります。電子遷移後、励起状態になりますので、 χ_f は (励起状態の振動状態は、量子数を表す v に「'」をつけて区別して表して) $\chi_{v'=0}$ や $\chi_{v'=1}$ や $\chi_{v'=2}$ などです。 $\int \chi_i \chi_f d\tau$ が大きな値を取る条件は、 $\chi_i = \chi_{v=0}$ の腹 (基底状態における平衡核間距離付近) において、 χ_f が、符号は正でも負でもよいのですが腹が来ていることです。もしここで節が重なると、(あたかも偶関数×奇関数の積分であるかの状況になる) この積分はゼロに近くなってしまいます。

● 幽霊にトンネル効果は適用できますか。

→ 幽霊とはどのような現象を指すのかを科学的に定義してもらえなければ、その質問にはお答えできません。