

● S_0 と S_1 のときの電子配置や、(これらの間の) エネルギー差が HOMO と LUMO (のエネルギー差) にあたることはわかりました。 S_0 の $v=1$ や $v=2$ にあるとき、どんな電子配置にあるのかわかりませんでした。振動準位が理解できていないなと思いました。

→ 同じ S_0 上、 S_1 上などで、振動準位は、原子核の位置や運動に関する変化しか含みませんので、振動準位が変わっても電子配置に変化はありません。(つまり、振動準位間の遷移は、電子遷移ではありません。)

● (振動準位に由来する微細構造) のピークの位置が、エネルギー差を表すという部分がわからなかったの、もう少し解説をお願いしたいです。

→ 波長の代わりに波数を用いたりするなどにより、吸収や発光スペクトルの横軸は、エネルギーに比例した量になりますので、ピークの位置は、その遷移のエネルギーの大きさ(遷移前と遷移後の準位間のエネルギー差)になります。振動準位による微細構造は、吸収スペクトルの場合は、 S_0 の $v=0$ が出発点です。 S_1 の $v=1$ 、 $v=2$ 、 $v=3$ …への遷移が観測されると、それぞれのエネルギー差に相当する位置にピークが現れます。

● S_1 と T_1 (のエネルギー) で差がでる理由をもう一度ききたい。

→ 授業で例にあげたのは、たとえば窒素原子の電子配置を考えると、 $1s$ に電子が 2 個、 $2s$ に電子が 2 個入ったのち、 $2p$ 軌道に電子が 3 つ入りますが、これはすべて同じスピンの向きで入っていたという、皆さんが学習済みの内容です。3 つの縮退した軌道にそれぞれ電子が 1 つずつ入るときに、スピンの向きはランダムではなく同じ向きで入るということは、その方がエネルギーが低いのです。

さて、授業で説明しなかった説明の仕方になります。中間試験前にもやったように、一重項と三重項は、次のように表されました。

$$\text{一重項} : (\varphi_1(1) \varphi_2(2) + \varphi_1(2) \varphi_2(1)) \times (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1) \alpha(2)) / 2$$

$$\text{三重項} : (\varphi_1(1) \varphi_2(2) - \varphi_1(2) \varphi_2(1)) \times (\alpha(1)\beta(2) + \beta(1) \alpha(2)) / 2$$

$$\text{三重項} : (\varphi_1(1) \varphi_2(2) - \varphi_1(2) \varphi_2(1)) \times (\alpha(1)\alpha(2)) / \sqrt{2}$$

$$\text{三重項} : (\varphi_1(1) \varphi_2(2) - \varphi_1(2) \varphi_2(1)) \times (\beta(1)\beta(2)) / \sqrt{2}$$

α と β は、スピンの向きを示す関数であり、 $\varphi_1(1)$ と $\varphi_2(2)$ は電子 1、電子 2 の入っている分子軌道 φ_1 、 φ_2 についての関数です。電子は、フェルミ粒子なので、1 と 2 を入れ換えたときに波動関数全体の符号が入れ替わったのですが、一重項は分子軌道部分ではこの入れ替えによって波動関数は変化せず、代わりにスピン部分で波動関数が入れ替わりました。三重項はスピン部分では電子の入れ替えによって波動関数が変化しない(このことから 2 つのスピンの向きが同じ、と表現されることが多い) 代わりに、分子軌道部分で電子の入れ替えによる波動関数の符号の反転が起きます。

まあ、要は、一重項なのか三重項なのかによって、電子の入っている軌道部分に関する記述が異なるわけです。分子軌道の式は、シュレディンガーの波動方程式によって、その軌道に入る電子のエネルギーを決めますから、この部分が異なればエネルギーが変わるということを示します。

ここまでの説明では、三重項と一重項でエネルギーに差があることは示せますが、どちらが安定であるかまでは示せていません。この授業ではその部分は省略します。興味があるようでしたら、丸善出版、基礎化学コース「光化学 I」の p34 などを参照してみてください。