

● フランクコンドン因子の説明について、各振動準位にある（原子核の）波動関数の二乗が確率密度になるので、その確率密度（波動関数の絶対値の大きさ）に応じて遷移への影響があるということですよね。

→ 質問者の意図は正しいと思われます。念のため、以下あらためて解説しておきます。

ここで χ は原子核の状態関数です。原子核も古典的な粒子ではなく、量子として振る舞うので、束縛された原子核の全エネルギーは連続的な値をとることができず、量子化されています。

なお、詳細は省略しますが、バネ定数 k で束縛された二原子分子では、全エネルギーを与えるハミルトニアンは、 μ を換算質量として、次式で与えられます。「一次元の調和振動子」の問題です。

$$\hat{H} = (-\hbar^2/2\mu) d^2/dx^2 + kx^2/2$$

電子のハミルトニアンと同様に、運動エネルギーを与える二階微分の項と、位置エネルギーの和になっています。もちろん、 $\chi(x)^2 dx$ 与えられるのは、原子核がその核間距離 x 近傍で見つかる確率密度です。つまり、 χ が正であれ負であれ大きな絶対値をもつ付近の距離に原子核が見つかる確率が高いということです。

$\hat{H} \chi(x) = E \chi(x)$ を解けば、この二原子分子がとり得る全エネルギー（運動エネルギーと位置エネルギーの和）が求まります。これを解くと、 v を（振動の）量子数として、 $E_v = \hbar\omega(v + 1/2)$ 、 $v = 0, 1, 2, \dots$ となります。ただし、 $\omega = \sqrt{k/\mu}$ です。なお、 $v=0$ で取るエネルギー $E_0 = \hbar\omega/2$ は、ゼロ点振動エネルギーとも呼ばれます。そして、振動準位間は、調和振動子である（原子核間の束縛がバネ定数 k によるもので、ポテンシャルエネルギー曲線が放物線である）限り、等間隔で、 $\hbar\omega$ です。バネ定数 k が小さくなる（復元力が弱くなる、結合次数が下がる、放物線の幅が広く浅くなる）と、振動準位の間隔も狭くなります*。そして、モース関数の右端のように、復元力が働かなくなるところでは振動準位間隔がゼロに近づき、連続値をとるようになります。波動関数の式自体は、ここでは割愛しますので、各自で調べてみてください。

振動準位間の遷移（電子遷移を伴わない）の場合、詳細の説明は省きますが、選択律は $\Delta v = \pm 1$ です。

電子遷移に関する選択律を考える際にでてきたフランクコンドン因子 $\int \chi_i \chi_f dt$ に含まれる原子核の波動関数は、電子遷移の前後（基底状態と励起状態の別々のポテンシャルカーブ上に書かれた振動準位のいずれかの間の遷移）です。遷移前後の振動準位の上に描かれた波動関数が正であろうが負であろうが、関数値がゼロでないところと関数値がゼロでないところの間の遷移は、その積が（正か負かは別にして）ゼロではない値をとるわけです。遷移モーメントの二乗が遷移確率に比例するのですから、遷移モーメントが正であるか負であるかは問題ではありません。

誤解をおそれずに分かりやすく表現すると、始点が基底状態の $v=0$ だとするならば、ポテンシャルの一番小さい値をもつような平衡核間距離付近で、 χ_i は最大値を持ちます。二乗をとってももっとも大きな値をとるわけですから、そのあたりの距離で原子核が存在している確率が大きいのです。ここから、励起状態のある振動準位に遷移することを考えます。終点が、遷移先（励起状態）の振動準位だとするとき、その準位に対しても核の波動関数 χ_f が描かれます。ここでも、関数 χ_f の絶対値が大きいのであれば、1) 遷移後のそのような核間距離（垂直遷移を考えているのですから、実は遷移前の核間距離と同じですが）は、その振動準位をとる分子にとって実現可能な（確率の高い）核間距離であり、2) 遷移モーメントに寄与するフランクコンドン因子 $\int \chi_i \chi_f dt$ も絶対値が大きな値をとる、ということになるわけです。逆に、遷移先のその核間距離で、関数 χ_f が節をもつような場合、すなわち、その核間距離で関数 χ_f がゼロで、また、その前後で関数 χ_f の符号が逆転するような場合、1') 遷移後のそのような核間距離は、遷移後のその振動準位をとる分子にとって実現不可能な（確率がほぼゼロである）核間距離であり、2') 遷移モーメントに寄与するフランクコンドン因子 $\int \chi_i \chi_f dt$ もほぼゼロの値をとる、ということになります。

※ 放物線で近似できる範囲では、エネルギー間隔は $\sqrt{k}$ に比例し、ある準位で取れる x の範囲（ポテンシャルエネルギー曲線を横切る準位ごとの線分の長さ $\pm \sqrt{(E_v/k)}$ ）は $\sqrt{k}$ に反比例しますので、準位間が作る面積が一定であるように図形を変形しているようなイメージになります。

● 核間距離は原子核についての話なので、電子の存在確率は関係ない？

→ フランクコンドン因子 $\int \chi_i \chi_f dt$ の式に、電子の波動関数は入っていません。遷移モーメントを、4つの項の積で近似できるとした時点で、原子核の位置の問題に電子の存在確率は関係ないものと近似しています。

● 対称がないときの g と u の決め方がよくわからなかった。

→ 近似的にも対称中心（反転中心）がない場合は、 g も u とも決められません。 g や u は対称中心がある場合の分類だからです。なお、ラポルテの選択律は、中心対称の（=対称中心を持つ）分子および原子にのみ適用される分光学的选择則です。

● 偶と奇が3つだと許容か禁制かがわかりにくかったです。

→ ラポルテの選択律では、（ここでは便宜上、一次元で表記しますが）遷移モーメントにおける電子軌道の寄与 $\int \phi_i \times e_x \times \phi_f dx$ を考えます。ある関数を $-a$ から a までの範囲で積分したとき、その関数が奇関数であるならば、積分値がゼロになります。すなわち、3つの関数の積 $\phi_i \times e_x \times \phi_f$ が奇関数であるならば、該当する遷移は禁制であるという結論になります。ここで e_x （ e は電気素量で定数）は、奇関数です。電子遷移の前後で変化する（つまり、遷移する電子がもともと入っていた、および、それが遷移する先の）分子軌道 ϕ_i と ϕ_f が共に偶、またはともに奇である場合は、3つの関数の積が奇関数となるために禁制、いずれかが偶でいずれかが奇である場合には3つの関数の積が偶関数となるために許容となります。

なお、蛇足ですが、偶関数 $\times$ 偶関数=偶関数、奇関数 $\times$ 奇関数=偶関数、偶関数 $\times$ 奇関数=奇関数です。

● 重原子効果とは。

→ 系間（項間）交差や、リン光の輻射過程などの一重項から三重項、三重項から一重項にスピン多重度に変化するような遷移は、基本的に禁制です。しかしながら、そこに重原子があると、このスピン禁制が崩れます。このような現象を重原子効果と言います。

重原子効果の内容については、あらためて授業で扱います。

● 先生はなぜそんなに全部知っていて…

→ 全部知っているわけではありません。知らないことの方が多いです。しかし、授業では、扱う内容などについて、事前に調べたりもしていますから、教員の方が知っていることが多い状況なのは当然です。だから、今皆さんがいろいろと知らないことがでてきても大丈夫です。そのために授業をしているわけですから。