

● (板書のスキームに描かれていた) GS って何ですか。

→ 基底状態 Ground State の意味で用いました。一重項基底状態を、 S_0 と書くこともあります。

なお、何を指しているのかを聞き逃したまま説明を受けても、授業中の理解が遅れる場合もあると思いますから、特に、単純な質問(長い説明を要さないようなもの)などは、その場ですぐに尋ねるようにした方が良いでしょう。授業に無関係なことをして聞いていなかったのでもない限り、聞き逃しを強く責めるつもりはありません。ある程度の説明を要するような質問であっても、必要や状況に応じて、その場で説明するか、あとで説明するかなどについては、こちらで判断しますから、遠慮する必要はありません。もちろん、なんでも RS で質問してくださって構いませんが、RS に質問を書くための質問をとっておく必要はありません。授業中に質問をして疑問が解決する方が良いでしょう。とは言え、学生諸子からの質問もなかなか出ませんので、必ず RS に質問を書くように指定しているのです。これは、質問をするために、授業の内容について考えなくてはならないからです。なお、紙に書いた解説だけでは、不十分なところも出てくる場合もあると思います。その場合は、RS だけではなく、直接説明できるように教員室に質問にきていただければ助かります。

● 遷移確率の表記において、 dt で空間積分を行っていますが、この空間とは軌道間のことを指しているのですか。

→ それは誤解です。離れた距離にあるかもしれませんが、むしろ 2 つの波動関数がどの程度重なっているのかを調べる作業だと思って下さい。

二乗すると電子や原子核の空間中の存在確率となるような波動関数(あるいは上位概念として状態関数)を、その関数が定義されている空間(3次元の x, y, z のデカルト座標または極座標で示される宇宙空間全体。時間依存まで含める場合は4次元ですが)に対して積分をとっています。

一次元で表した空間に対し、2つの関数の積を積分すると、右図のような場合、一方の関数がゼロに近くなる領域では積分値に対する寄与はほとんどありませんので、重なり度合いが高いほど積分値も大きくなるということです。つまり、遷移前の状態と遷移後の状態がかけ離れて変化してしまうような場合は、この状態関数の積に対する積分値が小さくなり、遷移前後での変化がない場合(2つのグラフが完全に重なる場合)は最大値の1となります。



● 教科書では I (遷移前後の核のスピンに関する状態関数) が書かれていないのは、基本は1になるため考える必要が少ないからか。

→ その通りです。遷移の前後で変化しない状態については、遷移モーメントに対する寄与は1なので、無視して構いません。機器分析でも学習しているように、核磁気共鳴(NMR)は、磁場中におかれた原子核が、電磁波との相互作用で、核スピンが変化する現象でした。つまり、状況に応じて、核のスピンが遷移前後で変化する場合も考える必要が出てきます。

● ボルツマン分布で、 $T \rightarrow \infty$ にすると、 $N_1 = N_2$ になるということですが、どもまで温度を上げてても上の準位に行く原子の分子数(原文ママ)は、下の準位にあるものと同数までにしかならないということなのか。

→ 式 $N_2/N_1 = \exp(-\Delta E/RT)$ において、 $\Delta E > 0$, $R > 0$ なので、 $T > 0$ の範囲では $(-\Delta E/RT)$ は常に負で、 $T \rightarrow \infty$ で $(-\Delta E/RT) = 0$ になります。すなわち、 $e > 1$ なので、必ず $N_2/N_1 = e^{(-\Delta E/RT)} \leq 1$ です。 $N_2 > N_1$ つまり、 $e^{(-\Delta E/RT)} > 1$ となるためには、 $(-\Delta E/RT) > 0$ であることが必要なのですが、そのような熱分布に対してには $T < 0$ であると表現されます。

● $\Psi = \phi \cdot S \cdot \chi \cdot I$ において、 M_{if} を4つの項の積で表したとき、 $\hat{U}$ が ϕ にのみ残る理由がわからなかったので教えてください。

→ $M_{if} = \int \Psi_i \hat{U} \Psi_f dt = \int \phi_i \cdot S_i \cdot \chi_i \cdot I_i \hat{U} \phi_f \cdot S_f \cdot \chi_f \cdot I_f dt$ ですが、電磁波の吸収に伴う遷移では、摂動ハミルトニアン(ハミルトニアンの変化量差分)は、 $\hat{U} = \sum e r_i$ (ただし、 r_i は i 番目の電子についての位置座標)で、基底状態の電子配置と励起状態の電子配置での電気双極子モーメントの変化量に相当します(前回ハンドアウト資料、p3 参照)。この演算子は、 S , χ , I とは独立であり(教科書 p59 の記述では「電子の空間座標においてのみ存在するので」)、 S (電子のスピン), χ (原子核の位置), I (原子核のスピン) について計算する場合には定数項として扱われます。

つまり、 x についての関数 $f(x)$ を x で積分するとき、 x に依存しない定数 a を、 $\int a f(x) dx = a \int f(x) dx$ と

積分の外に括りだすことができたのと同様に、 I (原子核のスピン) についての計算を考えるとときには、これに依存しない ϕ (電子の位置)、 S (電子のスピン)、 χ (原子核の位置)、および $\hat{U} = \sum e r_i$ を含む項を、積分の外に括りだすことが可能です。つまり、 $\int \phi_i \cdot S_i \cdot \chi_i \cdot I_i \hat{U} \phi_f \cdot S_f \cdot \chi_f \cdot I_f d\tau = \int \phi_i \cdot S_i \cdot \chi_i \hat{U} \phi_f \cdot S_f \cdot \chi_f d\tau \times \int I_i \cdot I_f d\tau$ となります。これを同様に繰り返すことで、 $\int \phi_i \cdot S_i \cdot \chi_i \cdot I_i \hat{U} \phi_f \cdot S_f \cdot \chi_f \cdot I_f d\tau = \int \phi_i \hat{U} \phi_f d\tau \times \int S_i \cdot S_f d\tau \times \int \chi_i \cdot \chi_f d\tau \times \int I_i \cdot I_f d\tau$ となります。

● フランクコンドン因子が高いほど、蛍光体の発光強度は強くなるのですか。

→ 遷移モーメント M_{if} が大きいほど、吸光係数も大きくなりますし、発光強度も大きくなります。他の要因 ($\int S_i \cdot S_f d\tau$ の値、すなわちスピンが許容/禁制だったり、 $\int \phi_i \hat{U} \phi_f d\tau$ の値だったり) が共通であるならば、フランクコンドン因子 $\int \chi_i \cdot \chi_f d\tau$ が大きいほど比例して M_{if} も大きくなります。

● それぞれのエネルギー準位の波動関数を求めて、そのうち2つのエネルギー準位間の電子遷移確率を波動関数を使って求める、という認識で合っていますか。

→ 近似的には、 M_{if} のうち $\int \phi_i \hat{U} \phi_f d\tau$ の部分については、そうなります。近似的と申し上げるのは、 ϕ は遷移によって軌道を変えない電子も含めた系全体の状態関数 (複数の電子の波動関数) でなければならないからです。

● フランクコンドン因子について、微細構造の形というのはどういうことか。

→ 吸収スペクトルや発光スペクトルにおいて、電子遷移に伴う振動準位の変化が微細構造として観測されますが、その遷移ごとの遷移確率は、フランクコンドン因子の大小によって決まるということです。

● レジюме 3 ページ、一番下に微細構造の形とあるのですが、原子核の運動に影響を与えるのでしょうか。

→ 原子核の位置に関する波動関数 χ (教科書の図で、振動準位に重ねて描かれている曲線) の重なりを表すフランクコンドン因子 $\int \chi_i \cdot \chi_f d\tau$ が遷移モーメント M_{if} (およびその二乗である遷移確率) に影響します。

● P_{if} について、 M_{if}^2 に対して「=」ではなく、 $1/h^2$ 倍ずれるので「 $\propto$ 」ではないでしょうか (板書について)。

→ ご指摘の通りです。教科書 p58、式 3.6 にある通り、 $P_{if} = (1/h^2) M_{if}^2$ です。

準備していたハンドアウトでは、「 $P_{if} \propto [\int \Psi_i \hat{U} \Psi_f d\tau]^2 = M_{if}^2$ 」と正しく記述していたのですが、説明のときに間がちょっと抜けてしまったようです。

● ハミルトニアン演算子は、 $\hat{H} = -(h^2/2m) \cdot d^2/dx^2 - V(x)$ ですか。

● ハミルトニアン演算子は、 $\hat{H} = -(h^2/2m) \cdot d^2/dx^2 - V(x)$ であってますか。また、 $\hat{H}\phi(x) = E\phi(x)$ となりますけど、 $\hat{H}$ と $\hat{U}$ の関係は? E と $\hat{U}$ の関係は?

→ 一次元の空間に閉じ込められ、 $V(x)$ の位置エネルギーで束縛された粒子についてのハミルトニアン演算子は質問者氏の記述の通りです。

ハンドアウト資料の3ページ目上半分くらいに「※ 少し詳しく。」と書いたところで、エネルギー E に添え字を書き忘れていましたので、修正がてら再掲します。

> 始状態 i では、 $E_i \Psi_i = \hat{H}_0 \Psi_i$ が成り立っています。

> 終状態 j では、ハミルトニアンおよびエネルギーも変化し、 $E_j \Psi_j = (\hat{H}_0 + \hat{U}) \Psi_j$ が成り立ちます。

授業で扱う範囲にはなりませんが、この変化を時間依存のシュレディンガー方程式に適用し、「時間を含む摂動論」でこの問題を解くと、ハミルトニアンの変化量 (すなわち摂動ハミルトニアン) $\hat{U}$ を用いて、遷移確率が $P_{if} = (1/h^2) [\int \Psi_i \hat{U} \Psi_f d\tau]^2$ で計算できるのです。この授業では、この最後の結果のみを使用します。

● ランベルトベール則の例外である、濃度が高いときに二量化して単量体とは異なるモル吸光係数を示す場合、ということについて詳しく知りたい。

→ ある分子が気相中、単独分子で存在する場合と、周囲に溶媒がある場合とで励起エネルギー (したがって吸収や発光の波長) が変化する現象については説明したと思います。この溶媒-溶質間の相互作用も分子間の相互作用ですが、同様に、溶媒とではなく色素分子同士で明確に二量体をつくらなくても、相互作用をするだけでも励起エネルギーが変化します。さらに強い相互作用があり、たとえば二量体を作る場合はなおさらです。

極端な言い方をすると、エチレン（エテン） $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ が、単結合により二量化したものがブタジエン $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ で、エテンとブタジエンの励起エネルギーはだいぶ違いますよね。大小差はあれど、分子間相互作用により、これと類似の現象が起きるわけです。また、励起エネルギーだけではなく、遷移確率も変わるはずで。ところで、溶液中に二量化平衡が有る場合、その二量体の濃度は全濃度に依存し、濃度が低い極限ではすべての分子が単量体として存在します。だから、濃度が低い極限とみなせない範囲では、ランベルトベール則に従わなくなります。

● $\sigma-\sigma^*$ 遷移は空気を含めたすべての分子で起こりうるというのは、普段生活しているうえで観察できるのですか。それとも無視できるレベルなのですか。

→ 幸いなことに、オゾン層もあり地上には波長の短い紫外線が強く降り注ぐということはありませんので、普段の生活のレベルではそんなに大きな影響はないと思います。ただ、屋外に放置されたプラスチックが光劣化でぼろぼろになるなどの現象などを通して観察できます。

● C は 0 よりエネルギーが高いのはどうやって決めるのですか。

→ 電気陰性度の高い原子では、原子軌道のエネルギーが低くなります。原子軌道のエネルギーは、原子核の束縛が強いほど、深い穴になっており、その束縛に打ち勝って無限遠まで電子を引き離すための仕事として定義されているからです。

● HOMO-LUMO ギャップが共役系の広がりによって狭くなっていくが、やがて平衡のような状態になるということについて教えていただきたいです。

→ フロストの円から求まる HOMO, LUMO のエネルギーは、円の中心、すなわち α の上下を挟む軌道のエネルギーですが、このエネルギー差は二重結合の数を n としたとき、その増加によりどんどん狭くなっていきます。そのエネルギー差はエテン $n = 1$ での 2β から徐々に小さくなり、して、 $n \rightarrow \infty$ の極限ではそのエネルギー差が 0 になるはずで。つまり数学的にはエネルギー差 = 0 を漸近線とした振る舞いであるわけです。そのため、 n が 1 から 2 でのエネルギー差の変化量に比べ、 n が大きいところでの n の 1 増加によるエネルギー差の変化量は小さくなっていきます。これを、飽和するような振る舞いと説明しました。

● β -カロテンは、炭素しか含んでないのに、なぜ可視光領域で見えるのですか。

→ 原子ひとつずつに色などが決まっているわけではありません。 β -カロテンという長い共役二重結合をもつ分子の分子軌道に由来して、その HOMO-LUMO のエネルギー差が可視光の光子と同じところまで下がってきているということです。

● 共役系が長いポリアセチレンは金属光沢だった気がするが、なぜか。バンド構造が関わるのか。

● プラズモン共鳴と分子の光の吸収の違いは、バンド構造かそうでないかの違いか。

→ まず、ポリアセチレンについて、これから書く内容は調べながらなので自信がありません。今後訂正する可能性があります。なお、文中にある誤りの責任は、参考先として示した URI の示す記事ではなく、本文書の作成者にあります。

さて、2 つ上の質問に対する回答にも関係してきますが、ポリアセチレンの分子軌道は、 α 付近の狭い禁制帯巾（バンドギャップ）の上下に価電子帯と導電帯が形成されており、あたかも半導体金属のような状況になっているようです。このバンドギャップが、HOMO-LUMO のエネルギー差という表現に相当するわけですが、このエネルギー差が小さくなり、可視域より更に長波長側に移ってしまっただけで着色はしていない（場合により、黒く見える）ようです（参考 <http://www.kiriya-chem.co.jp/q&a/q61.html>）。

また、金属光沢とは、価電子帯の電子が導電帯などの空軌道に励起され、その後、同じエネルギーの光子を放してもとに戻る過程においてみられるものであるという説明がありました。つまり、波長に依存せず、ある範囲のエネルギーをもつ光が、（吸収と発光の過程により）全方向に反射されるように振る舞うものであるという意味の記述です。（参考 <http://hooktail.sub.jp/solid/differenceOfResistance/>）そのため、水面やガラス表面などでの反射とは異なり、金属による全反射は偏光しないので、偏光フィルタで区別することができるそうです。（参考 <http://optica.cocolog-nifty.com/blog/2011/11/post-97a0.html>）

プラズモン共鳴については、この授業の範囲を超えます。プラズモン共鳴は、軌道間の遷移とは別で、金属の価電子帯の電子の集団的振動に由来するようなプラズマ振動に由来するものです。詳細は別途調べて下さい。

（参考 [http://home.sato-gallery.com/research/crystal_letters_nandemoQA\(7\).pdf](http://home.sato-gallery.com/research/crystal_letters_nandemoQA(7).pdf)）