

分子分光学 (20260608) M: 以下は宮本のコメント

- 22S2015:** 直積表現が既約表現の掛け算と見做せるのはなぜ M: 別にそんな話はしていませんか? // そもそも直積 (direct product) が, ある種の行列同士の積なので, 当然では? というか, 定義でしょ (?) なので, 必要ならば可約表現同士の直積でもなんでも, すればいい. // なぜそのように定義したのかと聞かれても, それが自然で都合がよい (つじつまが合う) からでしょう, としか言いようが無いのですけど. // または, 定義なんか 何時でも誰でもが如何とでもできるので (矛盾した定義も非合理的な定義も, 定義するだけなら自由にできる), そんなの定義した人の勝手でしょ, ということもできる. ただし, 矛盾した定義を用いたのでは論理的な話ができないので, 普通はそんなことしないし, 誰もそんな定義を採用しない.
- 23S2052:** 群論を用いることで選択律を導けることは理解できましたが, 群論を学ばずに分子ごとに選択律を考える方法と比べて, どのような利点があるのでしょうか? M: “分子ごとに選択律を考える方法” というのが, 具体的にどういう方法なのかわかりません. したがって私には比べることができません. // (抽象的な) 知識の意味・意義を理解していない予感. 個別の事案について, その場その場で対処方法を創意工夫し考案するのではなく, いつでも誰でも同じ手順・方法で問題の解決にあたることができ, さらに結果をいつでも誰でも再現・検証できるというのが, 数学や論理の強みです. // つまり分子ごとに独自の方法を開発する必要がない. また, この分子についての結果や考え方と, 別の分子についての結果や考え方との間の論理的整合性を, 毎回毎回考える必要がない.
- 24S2002:** 遷移が許容かどうかを判断する計算において, 実際に被積分関数の数値計算を行った時, その値の大小は何を意味しますか M: “遷移モーメント積分の二乗が遷移確率に比例する” と説明したのに, 伝わっていないようで残念. // 物理化学実験の手引き (4.2) 式 付近も参照
- 24S2009:** ラマン散乱では散乱光のエネルギーが $h\nu'$ に変化するが, なぜ光と分子の相互作用の強さが分極率によって決まるのか知りたいです. M: そうですね, しかしこれは質問ではありませんね. // ちなみに, 激しく誤解している予感. つまり “相互作用の大きさの一つの指標が分極率” なので, 論理が逆.
- 24S2012:** 現在までやっていた群論などは最終的にコンピュータに打ち込んで分子を映し出していますがコンピュータがなかった時代はどのようにして構造を決定していたのですか M: 言語明瞭意味不明瞭 // “最終的にコンピュータに打ち込んで分子を映し出していますが” って, 具体的に何のことですか? 分子を映し出すこと (3D 構造を投影する (?)) と, 群論との関係がわかりません. いや確かにこれらは無関係ではないけれども, それは分子構造と群論が無関係じゃないだけであって, それを (必ず (?), 最終的に (?)) 投影することとは, 何の関係があるのか? そもそも画像化は, しなくてもいいし. // さらに “構造を決定” と出てくると, こりゃ一体全体何の話じゃ?? とはてなマークであふれてしまいます.
- 24S2036:** d-d 遷移は禁制であるため理論的には起こらないはずであるが, 実際にはわずかに起こる. これは遷移モーメントが実際には 0 でないことを表しているが, 終状態と始状態の波動関数がどのように変化することで遷移モーメントが 0 でなくなったのか. M: 議論には当然のように前提というものがある. d-d 遷移が禁制というのは, 普通の d-ブロック遷移金属イオンが六配位八面体の結晶場中に存在していることを想定している. 点群で言えば O_h である. この前提が崩れれば, 当然結果も違ってくる. 現実の金属イオンが水和しているとする, これは六個の水分子の酸素が配位していると考ええるということだ. このとき配位している水分子は当然点電荷ではなく, $M(H_2O)_6$ ユニットの, 厳密には O_h の対称性を持たない. それでも近似としては

優れているから、対称性がわずかに破れた結果として弱く禁制遷移が観測されるということになっているのだろう。分子オービタルで考えるならば、純粋な（自由空間に存在している）金属イオンの d-オービタルではなく、配位子のオービタルも混ざっていて、そこが対称性を崩して、遷移モーメント積分が完全にゼロにならないということでしょう。

24S2054: 演算子の指標はどうやって決まるのですか？ **M:** 演算子の具体的形を見て、対称操作でどのように変換されるかを考える。// すなわち、一般の関数やオブジェクトの対称性を考える方法と全く同じ。てゆうか、なぜ既存の方法と全く違う方法を考案しなければならないのか。