

分子分光学 (20260615) M: 以下は宮本のコメント

- 22S2015:** 遷移モーメント積分がゼロになるとき、分子のスペクトルにはどのような影響があるのか  
**M:** “遷移モーメント積分の二乗が遷移確率に比例する”と、以前に説明したのに、理解されていないようで残念。// 積分がゼロなので、当然、遷移確率はゼロになる。すなわち遷移禁制、たとえポーアの振動数条件を満たしていたとしても、遷移は観測されない。という説明も講義中にしたのに、全く理解されていないようで残念。
- 23S2011:** 可約表現を既約表現にした結果は、どのように分子軌道の構築に利用されるのですか。 **M:** 無機化学の教科書 (\*2) には“群軌道”というものが書いてあって、習ったのでは? // 基本的には、対称性 (既約表現) が同じオービタル間ではオービタルの重なりがあって、相互作用を持つ (分子軌道を構成する)。//。この話は、有機化学でも ウッドワード・ホフマン則 として習わないのでしょうか?? (なおこの ロナルド・ホフマンは、福井謙一 とともに 1981 年にノーベル化学賞を受賞しています。)
- 23S2022:** 理解度が足りないと感じたのでラマン散乱について調べたのですが、その際にラマン効果の活用はレーザー技術の発展により進歩したということを知りました。そこで 1900 年代のレーザー技術の開発について知りたいのですがよい文献などご存知ではないでしょうか。 **M:** 当然のことながら、レーザーが一般的になる以前のラマン散乱の観測には、励起光として色々なランプの輝線が用いられていたようです。具体的な光源としては水銀灯の e 線 (4358 Å) と k 線 (4047 Å) が、背景の連続光が相対的に弱いので、よく用いられていたようです。またこれは光学系をすべて (石英ではなく) ガラスで作ることができるというメリットもあったようです。このような内容の記述が 1958 年初版 1 刷 の手元の本にあります (\*1)。// レーザーに関しては、文献・書籍など特に知りませんが、一般的な知識として、まずはマイクロ波の発振 (メーザー) が開発され、レーザー発振はその後 (固体レーザー (ルビー)) に続いたようで…… てゆうか、そもそも教科書 15.3 節から 15.6 節にかけては読んでいるのでしょうかね?  
(\*1) 水島三一郎, 島内武彦, “赤外線吸収とラマン効果”, 共立全書 129, 共立出版 (1958); なお手元の本は 初版 20 刷, 1988 年 である。
- 24S2002:** 講義内で電子遷移について一電子遷移状態について考えていましたが条件によっては二電子以上の遷移状態について考えることもありますか **M:** そりゃ励起状態としては存在するので、考えることもあるでしょうね。しかし過程が複雑になるだろうし、エネルギーも高いだろうから、普通は考える必要性は低いと思われます。// 電子状態の波動関数を一電子オービタルで構成しようとする、電子相関を考慮する場合、高励起状態の波動関数が成分として混ざってくることになるので、その意味では形式的には多電子励起も考慮していることになる。
- 24S2012:** 点群を行える分子の大きさに制限はありますか **M:** “点群を行う”とは、どういう意味?? そもそも“点群”とは、群の種類の名称 (他に空間群とか巡回群とかアーベル群とか) であって、動作を表す名詞じゃないし…… // なぜ制限があるかもしれないと考えたのだろうか? 自分で判断できないのはなぜなのだろうか? // (数学的な) 拡大・縮小, 図形の相似関係に、倍率の制限があるのだろうか? つまり“形”に大きさの制限はあるだろうか? 小さければ立方体だが、拡大して大きくなると立方体ではないものになる??
- 24S2036:** 有機化学では主に炭素や酸素、窒素などの原子番号の小さな元素どうしの結合から成る化合物について考えた。また無機化学では、主に比較的原子番号の大きい元素である遷移金属と、その小さな元素を含んだ配位子との結合から成る錯体について考えた。それでは、金属どうしの結合である金属結合はどのようにして形成されるのか。また金属結合の特徴として自由電子

の存在することが挙げられるが、自由電子はどのようにして生じるのか。 **M:** 有機化合物や遷移金属 (イオン) を中心とする配位化合物と、電子や原子核などの構成粒子の従う物理法則は異なっているのだろうか? 電子が、空気を読んで (?) 金属原子だと認識して (?), ふるまい方 (運動のしかた) を変えるのだろうか?? // 構造物理化学 (量子化学) では、水素原子 → 多電子原子 → 二原子分子 → 多原子分子 と順を追って系を拡張してきたが、それをそのまま拡張すればいいのでは? 基本無機化学 (\*2) の金属結合とエネルギーバンドの節を読めばいいのでは??

(\*2) 荻野博, 飛田博実, 岡崎雅明, “基本無機化学”, 東京化学同人; 手元の本は 第 2 版 (2006 年) だが, 現在は 第 3 版が教科書に指定されているのでは?

**24S2054:**  $\pi$  電子オービタルの  $a_u$  や  $b_g$  の直積がよくわからない。  $a_u$  と  $b_g$  の直積が  $b_u$  になるのが特にわからなかった。 **M:** 計算方法と計算の実例は前回の講義で示したはずなのだが, 理解されていなくて残念。 // 普通に直積の計算をすればよい。 すなわち

$$\chi_{i \otimes j}(R) = \chi_i(R) \times \chi_j(R) \quad (1)$$

(対称操作  $R$  について, 表現  $i$  と  $j$  の直積表現の指標は, 表現  $i$  と  $j$  のそれぞれの指標の積。) 講義で trans-ブタジエン の  $\pi$ -電子オービタルを取り上げたが,  $C_{2h}$  の指標表を示すと,

	E	$C_2$	$i$	$\sigma_h$			E	$C_2$	$i$	$\sigma_h$
$A_g$	1	1	1	1		$B_g$	1	-1	1	-1
$B_g$	1	-1	1	-1		$A_u$	1	1	-1	-1
$A_u$	1	1	-1	-1		$B_u$	1	-1	-1	1
$B_u$	1	-1	-1	1	なので, 上式による計算結果は	$A_u \otimes B_g$	1	-1	-1	1

とまとめられ, よってこの直積の結果は  $A_u \otimes B_g = B_u$  である。