

授業中に配布したRS(レスポンスシート)に挙げられた質問に対する回答です。記述に誤りを見出した場合には、ご連絡いただけましたら幸いです。

ここに書いた説明では不十分だと思われる場合、遠慮せず直接質問にきてください。おそらく、面と向かって話をしたほうが、互いに理解しやすいかもしれません。

- (教科書 p71 記述、ベンゼンの) 対称禁制遷移とは、(教科書 p52 の) 偶関数と奇関数 (で表される分子軌道間) の遷移確率 (遷移モーメント) の話ですよ。

→ 質問者と直接話をして、対称性の記号 ($u \rightarrow g$) から考えて許容になるのではないかと、という意図であると確認しました。本人にはその場で説明し、納得してもらいましたが、この質問と答えを見ることで、理解が深まる学生が他にもいると思いましたので、質問を割愛せず載せます。教科書 p52 の説明では、遷移前後の分子軌道が、光子のもつ電場の振動方向に対して、偶関数と奇関数的な対称性を持っていれば許容であると述べています。同時に、教科書 p 53 の説明のように、2つの軌道の重なりがなければなりません。この両方とも軌道の対称性という言葉に含まれると考えられます。しかし、ある遷移に関係してくる分子軌道の形が着目している振動電場の向きで見たときに偶なのか奇なのかは、分子軌道の g, u だけで判断することはできません。 g, u は反転中心 i に対しての対称、反対称を示すのであって、偶奇 (反射面、鏡映面 σ に対しての対称、反対称) を示すものではないからです。

さらに詳細は、この授業で扱おうと思っている範囲を超えるので、別の書物などを参照してください。以下、より深く追求したい人向け簡単な説明です。(説明が簡単なものであって、説明している内容が簡単なものではありません。あしからず。) $1A_{1g}$ などの対称性の記号については、無機化学または物理化学の点群と規約表現のところを復習するとよいでしょう。ベンゼンは6回軸を主軸として持ち、これに垂直な2回軸をもち、加えて水平鏡面 σ_h をもつので、点群はシェーンフリース記号で D_{6h} となります。分子軌道や分子の振動運動、電子スピンなど、このような対称性に符号を乗せて考えるものについて、それぞれの点群ごとに規約表現の指標表がありました。(ある点群に属する分子の波動関数は、その点群の規約表現の基底になる。) A_{1g} などは、規約表現についてのマリケン記号です。ごく大雑把には、2原子を結ぶ直線に対して、軌道を対称性で表す記号、 σ とか π がありますが、その延長として点群で表されるような対称性の骨格に対する分子軌道 (など) の形という対称性を示す記号だと思っておいてください。なお、 $1A_{1g}$ は、ベンゼンの**基底状態の電子配置の対称性**をマリケン記号で表したものの、 $1B_{2u}$ はベンゼンの**第一励起状態の電子配置のもつ対称性**をマリケン記号で表したものということになります。これらは、遷移によって電子がいなくなる (通常は $homo$ の) 軌道と、新たに電子が入る (第一励起の場合は通常は $lumo$ の) 軌道の、それぞれの**分子軌道の対称性というわけではありません**。ベンゼンの場合には、 $homo, lumo$ ともに縮退していますので、電子遷移を、単純にひとつの $homo$ からひとつの $lumo$ に電子が移るものとしてはいけません (同じエネルギーの遷移の組み合わせが、 $homo1 \rightarrow lumo1, homo1 \rightarrow lumo2, homo2 \rightarrow lumo1, homo2 \rightarrow lumo2$ と4種類考えられるので、これらの $mixing$ になります)。そのため、遷移前後の電子配置の対称性の変化を、(たとえば $homo1$ と $lumo1$ といった) 特定の2つの分子軌道の対称性のみで考えることができないからです。このあたりが p53 の説明よりちょっと複雑です。基底状態の電子配置は、電子が満たされている3つの分子軌道の対称性で決まってきます。その計算のためには、規約表現あたりをきちんと確認してもらい必要があります。

マリケンの記号についての補足。主軸のまわりの $2\pi/n$ 回転について (C_6 軸なので、60度の回転について) 符号が変わらないもの (つまり対称なもの) を A 、符号が変わるもの (つまり反対称であるもの) を B とする。添え字の $1, 2$ は、主軸の垂直な C_2 軸に対して対称か反対称かを示す。また、 g, u は反転操作について符号が変わらない (対称な) ものを $gerade$ 、符号が変わるもの (反対称なもの) を $ungerade$ とする。

- 「ベンゼンは…対称禁制遷移であることに起因する」の説明がよく理解できなかった。
- ベンゼンがまったくひずみのない正六角形の形で静止していたら、250 nm の波長に対応する $\pi-\pi^*$ 遷移は、分子軌道の形から対称禁制となる。したがって、その場合には全く吸収が観測されない。ところが、実際にはほとんどすべてのベンゼンは、分子運動 (振動) の結果、ある瞬間ではそれぞれ少しずつ歪んだ形をしている。そのため禁制が解けて、弱い吸収を示す。という趣旨です。分子の振動と電子の状態の間の相互作用「振電相互作用」という用語を用いる場合もあります。
- 対称禁制が解かれる例としてベンゼンが用いられているが、解かれる理由を知るとかなりの種類の化合物で禁制遷移が解かれていると思われる。それだともはや禁制とはいえないのでは。
- ご指摘の通りです。わずかでも遷移が生じるのであれば禁制ではないという立場では、禁制遷移などほとんどないと言ってしまえるかもしれないですね。まあ、これは純白で成り立っている大海に一滴の墨汁を垂らし混

ぜたときにもう白とは言えないと言うようなものです。確かに完全な白ではないかもしれませんが、ほとんど白です。 $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移 (対称性を考えて許容) と、 $n\text{-}\pi^*$ 遷移 (対称性を考えて禁制) は、どちらも現実に観測できるものですが、遷移強度に差がでます。どちらも許容だけ大きな差があると考えより、一方は許容で遷移が強く観測され、もう一方は禁制で、本来は遷移が生じないはずなのに、禁制が解かれてしまっているために弱いけれど遷移が観測される、としたほうがわかりやすいと思いませんか。

● n 軌道と π^* 軌道は直交しているのですか。

→ 直交しています (空間的な重なり積分がゼロになっている)。 n 軌道は、非結合性なので大雑把には原子軌道そのままであると考えてよいでしょう。具体的な例は、たとえば $\text{C}=\text{O}$ を考えるとき、酸素の孤立電子対が入っている軌道、すなわち酸素 (sp^2 混成で考える場合) の 2 つの sp^2 混成軌道となります。(酸素を sp 混成の状態で考える場合は、 $\text{C}-\text{O}$ 結合に使用しなかった方の sp 混成軌道と、 π 結合を作るのに使われた p 軌道と 90 度ねじれた方向を向いている p 軌道ということになります。いずれで考えても) n 軌道は、 π 軌道の持つ節面となる平面内に出ている軌道ですので、(同じ原子内の s 軌道と p 軌道が直交しているのと同じ理屈で) 直交していることがわかつています。

● $[\text{M}^*]$ の変化が $[\text{M}^*]$ の他に依存する因子はありますか? $-\text{d}[\text{M}^*]/\text{dt} = k[\text{M}^*]$ ○ ○ …

→ 励起状態分子の失活過程を一次反応と仮定した時点で、反応速度式は、 $-\text{d}[\text{M}^*]/\text{dt} = k[\text{M}^*]$ となります。

● 蛍光量子収量が高いと (もしくは低いと) なにかメリットがあるのか。人間の目線からですが。単純に高いほどよく光る?

→ ご指摘の通りです。同じ光量で励起したときに (または、例えばエレクトロルミネッセンス EL のデバイスなど、別の方法で励起状態を作り出したときに) 発光の量子収率が高いほど、よく光ります。発光材料としては優れているということになります。他方、発光の量子収量が低く、光を受けて励起されても発光過程よりも早く内部変換を経て失活してしまうような分子は、励起状態での寿命が短くなるわけですから、必然的に励起状態からの化学反応が競合できず、そのため光劣化 (光励起により、ポリマーの主鎖が切れたりなどの反応) が起きにくいこととなりますね。これも、光に対する耐久性が高いということになりますから材料として優れた性質となります。

● 教科書 p74 図 5.1、 S_1 の寿命 τ のところで、 $1/k = 1/(k_{ic} + k_{isc} + k_f + {}^1k_R)$ の分母の最後の項は何ですか。

→ 一重項励起状態から化学反応する場合の速度定数です。

● 励起状態の寿命というのは、電子が蛍光を出さなくなるまでの時間ということですか。

→ まず、蛍光を出すのは電子ではなく励起状態の分子です。蛍光を出すときには必ず電子遷移が生じますが、電子が蛍光を出すわけではありません。次に、励起状態の分子 M^* が蛍光を出して基底状態にもどる速さは、 $k_f[\text{M}^*]$ と書け、励起状態分子の濃度 $[\text{M}^*]$ に比例します。従って、観測される蛍光の強度は、励起状態分子の濃度 $[\text{M}^*]$ に比例します。その意味では、励起状態の寿命を、蛍光の強度が $1/e$ に減衰するまでの時間として実験的に測定可能です。ただし、この時に測定できているのは、 $\tau = 1/k = 1/(k_{ic} + k_{isc} + k_f + {}^1k_R)$ であり、 $\tau_f = 1/k_f$ ではないことに注意しなければいけません。

● 閃光光分解法とは、励起状態分子の量を測定して時間変化を求めて、 k を求めるということですか。

→ ほぼ合っていますが、直接測定するのは、励起状態分子の量に比例する蛍光の強度です。

● 閃光光分解法について。ここで使われているある試料とはなんですか。また、右図 (黒板に板書した指数関数的な減衰曲線) は、フラッシュだけに依存しているのか、もしくは試料によっても変化するのですか?

→ 蛍光を発する試料であればなんでも OK です。指数関数的な減衰そのものは、フラッシュ (閃光、パルス状の非常に短い時間での励起光) には直接は依存しません。指数関数的な減衰の曲線の最初の時刻 (励起直後) における蛍光の強度は、フラッシュの強さに依存するでしょう。その後の減衰曲線の下がり具合から一次反応の速度定数、またはその逆数である寿命を決めることができます。だから、励起状態の寿命の異なる試料では異なる曲線を与えます。同じ分子種について実験を行ったとき、フラッシュの強度や試料濃度によっては最初の時刻における蛍光強度が変化するでしょうが、これを規格化によりそろえれば、同じ分子種 (すなわち同じ寿命) ならば同じ減衰曲線が得られるはずですよ。

● 基底状態の寿命は? 計算で求められなく、光照射などによる励起状態がおこるまで…てきな感じですか? 励起状態から基底状態にもどったら、戻る (再開) てきな??

→ 発想は面白いのですが、まず落ち着きましょう。寿命は、一次反応で減衰する分子種 A がある場合、反応速度式を $-\text{d}[\text{A}]/\text{dt} = k[\text{A}]$ と書くことができ、 $\tau = 1/k$ となるわけですね。一次反応ということは、他の分子と衝突して反応したりとか、そういったものなしに自発的に消滅し、そしてその分子種が 1 つあるとき、ある短い

時間後に生き残るか消滅するかの変化はいつも同じ確率で起きているというような条件です。励起状態分子 M^* は放置すると基底状態に失活し、この条件に合致します。似たような減衰をする別の例は、放射崩壊をする元素同位体です。ところで、質問者のいう基底状態というのは、放置したときに一定の割合で減衰していきますか？ もしそのような場合には寿命を考えることができます。ただし、それは光を当てるとか熱をかけるとかといった条件が切り替わったときに減衰する、というようなものではダメで、「光をあてて励起状態ができ、そのうちの一部が別の物質に変化する」ことにより、ある一定の強さの光を当て続けたときにある寿命で減衰するといった言い方なら可能です。単に、生じた励起状態が基底状態にもどるだけの場合、通常の光をあてただけでは、基底状態分子の濃度はほとんど変化しません。

- 授業の中で 1 E (Einstein, アインシュタイン) という単位を使ったが、これは何の単位か。光等量則と関係あるか？

→ 教科書 p14,15 の説明では、光子が 1 モルある場合、その光子が 1 E あるということになっています。つまり、物質量の単位 mol と同じわけです。また、1 モルの光子のエネルギーを 1 E (アインシュタイン) という用法もあるようです (wikipedia)。後者の場合、kJ/mol などと同じ次元になりますが、1 アインシュタインの値を kJ/mol 単位で表そうとした場合、光の波長ごとに異なる数値に対応することになります。逆に、波長が指定されていない場合、kJ/mol 単位では求められません、光子の数だけでアインシュタイン単位の値は決まってくるようになります。授業中は、前者の意味で用いました。

- photochemical hall burning について。レーザー光を当てて、特定の波長の吸収帯にあった分子が励起され、その吸収が欠落した後、レーザーの照射を止めたり、時間が経過することで、その吸収は再び見られるようになるわけですか。(1) 分子のゆらぎ、ひずみによりその状態をもつものが再び現れる、(2) もしくは励起されていたものが内部変換により戻る。(3) レーザー光により分子が光化学反応することで吸光度は全体的に低下するのか。

→ いったん生じた穴が永続的なのか、時間経過により復帰するのか、なにかの刺激を与えると復帰するのか、などの違いは、レーザー光を当てたときに生じた励起状態が可逆的に基底状態にもどるのか、そうではない(励起状態からの異性化や分解などにより、もとと異なる吸収のものに変化する)のかによります。また、分子の拡散や回転が自由に起き得るのか固定されているのかにもよります。分子の拡散や回転が固定されている系で、レーザー光により色素が分解、変化してしまう場合原理的にはその穴は復帰できません。(1) で記したような過程により、この穴がゆっくりとではあっても埋められていく場合、(3) で考えたように全体の吸収は下がることになります。これは、色素の量が減るから当然のことです。(2) について、内部変換のみではなく、発光過程で基底状態に戻ってもよいですし、項間交差を経て基底状態にもどってもよいですが、生じた励起状態が分子を壊したり変化したりすることなく基底状態にすべてもどるのであれば、吸光度が全体的に下がるということにはつながりません。色素の量が減らないから当然のことです。

- photochemical hall burning について。「ある吸収をもつ分子にレーザー光を当てると、ある分子が光を吸収する。これにより光化学反応や色素の分解が生じて光を吸収した分子がなくなり、グラフに穴が生じる」というのは合っていますか。もしこれが合っているなら、何度も測定を行うことで穴が生じたグラフができるのですか。

→ まずひとつ目の質問について、永続的な穴が生じる原因とすると、ご指摘のような過程が必要です。可逆的に元に戻るような過程がある場合は、時間とともに復帰することになるでしょう。で、2つ目の質問。「何度も測定を行う」が何を意味しているのかよくわからないのですが、「吸収スペクトルの測定」を意図しているのであれば、まず、吸収スペクトルの測定を行うような条件では、レーザー光に比べるとずっと光源が弱いでしょう。それから、ある瞬間には比較的狭い波長範囲の光を当てているにしても、スペクトル測定ではその波長を変えてスキャンします。いずれにしても穴の原因になり難いように思われます。

- photochemical hall burning の説明で、特定の波長い吸収をもつ特定の分子にその波長の光を当て光反応させると、特定の状態の分子は消失する、とありましたが、これは分子が消失しているのですか、その分子の吸収が消失しているのですか。

→ 教科書の例は、光励起により分子が異性化するため、その吸収をもつ分子がなくなる(代わりに、別の波長を吸収するようになる)ので、その波長の吸収が消失すると記述しています。励起により起きる反応が非可逆的な場合には、「分子がある状態ではなくなる」ためにその状態に対応した遷移が観測されなくなる、だけではなく、実際に「ある状態であった分子が消失する」ために、その状態に対応した遷移が観測されなくなる、ということも想定できるでしょう。

- フランク・コンドン原理で、電子遷移の間、分子の構造は変化しないと学びました。電子遷移が起き、つづいて光化学反応が起こるとしたとき、反応の間も原子核の位置は変化しないのでしょうか。p70、表 5.1 を見ていると少し疑問に思いました。
- 「つづいて光化学反応が起こる」というのは、「電子遷移と同時に」ではありません。光の吸収による電子遷移が起きます。これは、原子核が動こうとするにもあまりにも短い時間内に終わってしまいますから、この間に分子の構造は変化しません。結果、基底状態と同じ構造をもち、励起状態の電子配置をもち、多くの場合は（まだ動いていませんが、）振動準位もある程度高い状態でしょう。さて、時間が少し経過しはじめます。分子運動、振動があるわけですから、当然原子核の位置は変わり始めます。その平均的な位置は、基底状態とは少し異なる位置になるはずですが、多くの場合、まず、振動緩和により、励起状態の最も低い振動準位を生じることになります。これは、溶媒の中にある分子が、分子運動（振動など）する際、隣接した分子を突き動かすことになるからです。（満員電車の中で、突然、踊り出したい気分になったとします。実際、踊りだしたら、隣の人にぶつかってしまいますよね。）というわけで、振動のモードでもっている運動エネルギーは周囲の溶媒などの熱運動として奪われてしまいます。これが振動緩和です。通常は、ここまでがセットで、励起状態を生じる過程、ということになります。この励起状態が、項間交差、内部変換、放射過程などで失活していくわけですね。さて、速い化学反応の場合、振動緩和とほぼ同じ時間スケールで結合が切れたりし始めることがあるということです。先ほどの満員電車の中の分子の場合、突然踊り出したい気分になったとき、踊りだそうとして周囲の人にぶつかってエネルギーを失う代わりに、踊りだそうとして手にもっていたカバンから手を離してしまって、カバンは人ごみの中を揉まれながらどんどん向こうへ行ってしまうと、もう取り戻せない、なんて感じですか。いずれにしても、最も速い化学反応でも、原子核が動き出していることが必要です。完全に原子核がもとと同じ位置のままでは反応した（結合が切れたりした）とは認められないです。
- S_2 発光が何なのか、とか、聞き逃したことが多かったのでよく復習します。
- S_2 励起状態は、通常は発光する過程よりも、内部変換と引きつづいておきる振動緩和により S_1 を生じる過程の方がずっと速いので、 S_2 からの発光を実験的に観測することは困難です。しかし、いくつかの物質（教科書の例ではアズレン、他に、ポルフィリンもそうです）は、 S_2 から S_1 へ遷移する過程と競合して、 S_2 から蛍光が見られることがあります。
このあたりの考え方の基礎として、反応速度論が大事です。 M^* が 1, 2 の 2 種類の過程で失活するとき、反応速度式を、 $-d[M^*]/dt = k_1[M^*] + k_2[M^*]$ とかけます。もちろん、どちらも失活により基底状態分子 M を生じるのであれば、 $d[M]/dt = -d[M^*]/dt = k_1[M^*] + k_2[M^*]$ です。ちょっとこの過程を区別するため、1 の過程では A を、2 の過程では B を生じるものと考えましょう。すると $d[A]/dt = k_1[M^*]$ 、 $d[B]/dt = k_2[M^*]$ となるわけです。ここで、 $[M^*]$ が共通なのですから、 k_1 と k_2 の大小が A の生成の速度と B の生成の速度の大小を決めるわけですね。 k_1 が蛍光を出して失活する過程、 k_2 が内部変換と引きつづいておきる振動緩和により（結果として熱を周囲に渡して）失活する過程の速度定数だとしましょう。 k_1 がほとんど変化せず一定であったとき、 k_2 がなんらかの要因で変化するとします。 $k_1 \gg k_2$ の条件のときは、蛍光量子収率ほぼ 1 で、ほとんどすべての励起状態分子は蛍光を出して失活します。 $k_1 \sim k_2$ となると、蛍光を出す代わりに熱を出して失活する分子がどんどん増えてきて、競合するようになっていきます。 $k_1 \ll k_2$ では、もはや蛍光を出す過程は、熱を出して失活する過程に競合することはできません。通常は無蛍光性の S_2 というのは、この 3 番目のケースに相当しますが、一部の分子では、 S_2 において $k_1 \sim k_2$ であるため、 S_2 からの蛍光が見えてくるのです。
- （教科書 p74、図 5.1 の囲みの式について） 蛍光量子収量 $\Phi_F = k_f \tau_S$ なので、リン光の量子収量も、 $\Phi_P = k_p \tau_T$ かと思ったら、違うみたいです。法則などがありますか。
- 単に、順序だてて考えれば簡単に出てくる式なのです。まず、整理。 τ_S は、一重項励起状態の寿命ですので、「一重項励起状態の失活過程の各速度定数の和」の逆数になります。これを式で書くと $\tau_S = 1/k_{total} = 1/(k_{ic} + k_{isc} + k_f + \dots)$ です。なので、量子収量（量子収率）は、各速度定数の和に対しての注目している過程の速度定数の割合になるのだから、 $\Phi = k/k_{total} = k \times \tau_S$ の形になるのです。リン光の量子収量が同じ $\Phi_P = k_p \tau_T$ の式になるとすれば、光の吸収によって直接三重項の励起状態 T_1 を生じる場合か、または、光の吸収によって生じた S_1 が 100% すべて T_1 に項間交差する場合となります。リン光の量子収量は、吸収した全光子数に対するリン光の光子の割合になるわけですから、光の吸収により生じた S_1 から T_1 への項間交差の量子収量 Φ_T に、生じた T_1 のうちのリン光を経て失活する割合、 $k_p \tau_T$ を掛けたものとなるわけです（教科書の式変形等をじっくり見てくださいな）。