

● *p*-ターフェニルの「ター」はなんという意味ですか。

→ [ter] は、ラテン語由来の「3倍の」「3番目の」などの意味のようです。第3級を表す「tertiary」とも同じですね。なお、発音を仮名に写すと「ター」となりますが、「ter」を命名規則で仮名にする(字訳する)際には「テル」とし、テルフェニルと書くのが正式だそうです。ちなみに、ビフェニルは $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5$ の構造、テルフェニルは $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5$ の構造を持ちます。同じ環構造を4つ以上もつものに対する倍数接頭辞は、4「quarter、クアテル」、5「quinque、キンク(キンクエ)」、6「sexi、セキシ」、7「septi、セプチ」、8「octi、オクチ」、9「novi、ノビ」、10「decı デシ」となるようです。

● なぜ、蛍光や燐光の放射過程では、芳香族系の化合物を挙げて説明しているのでしょうか。

→ 蛍光や燐光を発する試料ならなんでもよいですが、紫外から可視光にかけての光子を吸収できる物質は、発色団として二重結合などを含むことが多いからです。 $\sigma\sigma^*$ 遷移よりも、 $\pi\pi^*$ 遷移の方が小さいエネルギーで済みましたよね。

● けい光でもりん光でも、 $\tau = 10^{-6}$ (s) を示すなら、これらの区別はどうやるんですか。量子収率から求めるってことですか？

→ まずけい光で μs の寿命を持つのは極端なケースで、これは下限として与えた数値だったと思います。多くの場合は、もっと短寿命でしょうね。さて、けい光とりん光の区別は、寿命で決めるものではありません。もちろん実験的にはひとつの要因として捉えて構いませんが。ヤブロンスキー図を思い出していただければ判るとおり、蛍光 S_1 からの発光は、吸収スペクトルとほぼ同じ波長で起こり振動構造が吸収と鏡対称に現れました(教科書 p58、図 4.14)。 T_1 は、 S_1 よりエネルギー的に安定(教科書 p34)なので、 T_1 からの発光であるりん光は、蛍光よりも長波長側に現れるでしょう。このようにスペクトル的に異なる位置にでるのであれば、たとえある分子が蛍光とりん光をほぼ同じ寿命で示したとしても、これらを区別することは容易ですよね。

● k_{em} を求めるときに用いる波長と吸光度(吸光係数)は、どの波長を用いてもよいのですか。

→ その物質が吸収する波長であれば。そして今対象として考えている(蛍光や燐光と関連づけて捉えようとしている)遷移と対応している波長であれば。

● 最大分子吸光係数 ϵ_{max} は、どうやってでてくるんですか。

→ 最大(波長における)分子吸光係数? ϵ_{max} は、ある吸収帯の極大波長におけるモル吸光係数です。ランベルトベール則に基づき、実験的に決めることができる値です。

● 例外的に禁制が破れるとありましたが、どんな分子でも禁制が破れる場合がありますか。

→ 「どんな分子でも」と問われると、すべての分子についてすべての条件で調べたわけではないのでわかりません、としか答えようがないです。ただ、「例外的に」という表現をしたのは、本来禁制であるのに禁制が破れるということが例外的であるという意味ではなく、ゼロ次近似的、一次近似的には禁制である遷移でも(スピン禁制でさえ)(その近似の例外として、ほとんどすべての分子で)禁制が破れるという意図です。

● 重原子による遷移確率 f の上昇の原理をよく理解できなかった。

→ 量子化学などの範疇に入ると思われるので、原理の詳細までは授業で扱っていません。この授業では、「重原子はスピン禁制を破る効果をもつ(重原子効果)」ので、臭素やヨウ素をもつ分子等では、三重項と一重項の間の(本来はスピン禁制であるはずの)遷移が観察されたりすることがあることを押さえておいてください。ただし、きちんと理解するためには、教科書の p63「スピン-軌道相互作用」について読んでみてください。

● $k_{em} = 9 \times 10^8 \times 1 = 0.9 \times 10^9$? (類似の質問、3名)

→ 指数部分のマイナス符号は、板書ミスですね。おそらく、板書時に、対応した寿命 $\tau (=1/k)$ のことを話し

ていたか考えていたかで、混同したのだと思います。失礼しました。なお、 $\tau = 1.1 \times 10^{-9}$ (s)です。

- p-ターフェニルは $k_{em} = 0.9 \times 10^9$ 、アセトン は 1.4×10^5 ですが、速度定数が遅いと蛍光が起きにくくなるということですか？また、寿命が長いと励起している時間が長いからですか？

→ k_{em} の指数部分の負号は板書ミスです。あと、速度定数は速い遅いではなく、大きい小さいです。速度定数が小さいと、その遷移が生じるまでに待つ時間（速度定数の逆数で表される「寿命」に相当する）が長くなります。今、励起状態が、蛍光を発する過程のみで失活するとします。その速度定数が小さければ、励起状態のままの時間は長くなるでしょう。速度定数が大きければ、すぐに失活してしまうことを意味します。しかし、100 個の光子吸収により生じた 100 個の励起状態分子は、速い遅いの差はあれ、必ず蛍光を出して失活することになるのですが、これを「蛍光が起きにくくなる」（蛍光は、「起きる」ものではありません。）と言ってよいのでしょうか。量子収率は、他の失活過程との相対的な関係で決まるものです。ひとつの k の値だけでは決まりません。

- フランクコンドン因子は、遷移の起こりやすさの係数、という「2人 τ 只」でいいですか。

→ 「…」の部分判読不能。「理解」かな。違う気がする。フランクコンドン因子とは、2つの異なる振動状態の間での遷移確率を決める因子でしたね。

- 「 k_{ic} がフランクコンドン因子に依存する」ということについて、重なりを表すフランクコンドン因子と、エネルギー差の関係がわかりません。フランクコンドン因子に依存するというのに、なぜ k_{ic} は ΔE に影響する（される）のか。

- 図（省略）打ち消すために遅くなる？説明がよくわからなかった。

→ ΔE が大きいほど、遷移に関係する振動準位の量子数の差が大きくなるので、フランクコンドン因子も小さくなり、従って k_{ic} が小さくなります。図では、 $v=0$ の準位と、もっと振動量子数の大きい、すなわち波の節の数が大きい準位で遷移を考えました。「打ち消す」というのは、 $v=0$ のひとつの波の中に細かくプラスとマイナスが入れ替わる波が重ねられたとき、その重なり積分は同符号同士の部分と異符号間の部分で打ち消されてしまうために小さくなるという意味です。（同じ原子に対しての s 軌道と p 軌道が直交しているのと事情が似ています。）重なり積分が小さい＝フランクコンドン因子が小さい＝遷移が生じにくい。です。

- 内部変換の $S_1(v'=0)$ から、 $S_0(v \gg 1)$ への遷移速度が、フランクコンドン因子に依存する。すなわち、両者の相違が大きいほど困難である。とありますが、p74 の図 5.1 を見た後に p77 の 1 行目からを読むと、 $S_1(v'=0)$ より $S_0(v \gg 1)$ の方が高いということがよくわかりません。

→ 「 $S_1(v'=0)$ より $S_0(v \gg 1)$ の方が高い」とは書いてありませんよ？内部変換は、等エネルギー的な過程です。p74 図 5.1 では、 S_1 の $v'=0$ から、左側水平方向に波線の短い矢印が書かれ、 k_{ic} と添えられていますね。このことです。授業での板書では、2つのポテンシャル曲線を描き、そこに同じエネルギーをもつ振動準位として、 $S_1(v'=0)$ と $S_0(v \gg 1)$ を書きましたね。（原子核の位置や運動状態を表す波動関数を重ねて書きました。）

- $\Phi_p = \Phi_T \times k_p / (k_p + k_{isc} + \dots)$ の Φ_T ってなんですか。聞き逃しました。

→ 光の吸収に対する T_1 の生じる割合。 T_1 の量子収率です。光の吸収により（カーシャ則により） S_1 が 100% 生じるのですが、そのうちのある割合のみが T_1 になります。燐光の量子収率は、生じた T_1 に対してどれだけの割合が燐光を発して失活するか（ $= k_p / (k_p + k_{isc} + \dots)$ ）を表すのではなく、はじめに生じた S_1 に対しての量として表しますから、 Φ_T を掛けてやる必要があります。

- 「2桁ずれるとほとんど起こらない」みたいな事を言っていたところがよくわからなかった。

→ k_a と k_b で失活する過程 a と b が競合するとします。両者の速度定数が同じ大きさなら、50%、50%で進行しますが、 k_a が k_b の 1/100 の大きさだとしましょう。 a の過程の量子収率は約 1% となってしまいます。

- k_{em} や k_{ic} と競合しておこる光化学反応は、どういうものがあって、その k_R はどのくらいなのでしょう
か。
- その答え（のほんの一部）は、教科書の残りの部分に書いてあります。