

- p77 図 5.2 の説明をしているとき、重原子効果の話しを聞き逃してしまいました。重原子が付くと、なぜ(項間交差が)加速するのですか。

→ 重原子は、スピン軌道相互作用により、本来禁制である一重項と三重項の間の遷移を許容するはたらきがあります。教科書 p63。

ものすごく漫画チックな説明をしておきましょう。電子がもつスピンは電荷をもつ粒子の自転のようなイメージで捉えることができ、小さい磁石としての性質を持ちます。また、原子核の周囲の軌道上を電子が公転している(本当は電子雲で、公転軌道上を動いているわけではありませんが、ここは漫画ですから)と考えたとき、相対的には電子の周囲を原子核という荷電粒子が回っているとも捉えられます。(地動説と天動説の関係ですね。)この電子の公転軌道上の動きというか原子核との相対的な位置関係で原子核の軌道上の動きというかによる環電流が生じているとすると、ここにも磁石が生じているわけです。この、電子の公転による磁石が、電子の自転による磁石(スピン)と影響しあうのが、スピン軌道相互作用です。重原子では、原子核もより大きな核電荷をもち、より大きな軌道を回ることになるので、これに由来する磁石が強くなり、結果、電子スピンの相互作用が大きくなり、電子スピンの向きが乱れてスピン禁制な遷移が起きるようになります。

- 重原子効果により加速する理由は、フェニルの共鳴効果と同じですか。

→ 質問者が「フェニルの共鳴効果」と書いているのは、p77の表 5.2 で、アセトンがベンゾフェノンに変化したときのことを言っているのだと思います。ただし、この項間交差の速さの差を「フェニル基による共鳴効果である」と説明するのは誤りです。ベンゾフェノンでは、 T_2 ($3\pi\pi^*$) が安定化してきているため(この部分は共鳴効果が働いているといってもよいかも)、 S_1 ($1n\pi^*$) から T_2 への項間交差が起きます。エネルギー差がかなり小さいこと、 $\pi\pi^*-n\pi^*$ 間の遷移であることから El-Sayed 則にまとめられているように mixing が大きく遷移モーメントが大きくなり、この項間交差が速くなるわけです。なので、単純に「フェニル基による共鳴効果で項間交差が加速された」と説明すると間違いだと思います。また、重原子があるわけではありませんから、重原子効果と言うこともできません。ただし、ベンゾフェノン類での速い項間交差も、重原子をもつプロモナフタレンにおける項間交差の加速も、どちらも一重項と三重項の状態間の mixing が項間交差を起こりやすくしている所以であるという点では、根本の部分は同じと言ってもよいかもしれませんね。

- アセトンとベンゾフェノンで、 T_2 に遷移するとなぜ 1000 倍も速くなるのですか。

→ 上の質問の答えをみてください。(というか、教科書の本文にも書いてあります。)

- ベンゾフェノンのところで「 π 共役系が広がるため、 T_2 が安定化して、より速い isc が起こる」ということですね。

→ 単に T_2 が安定化することがより速い isc を引き起こす要因ではありません。なので、ベンゾフェノンで生じている現象の説明として不十分です。

- $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ で、ケイ光の量子収率ゼロで、ほぼ起こらないのに、寿命 τ_S が実験的に測定できるのはなぜか。

→ これは、ケイ光以外の方法で励起状態の残存量をモニターできればよいのですから、たとえば授業で説明したように、時間分解の過渡吸収を測定すればよいのです。

- MLCT の図についてです。…(省略)…という話の流れでよいですか。

- $\tau_S = \tau_{isc}$ となるのはなぜですか。また、 $\Phi_{isc} = 1.0$ となるのは何故ですか。

→ 省略の部分、若干追記して示しておきます。「 S_1 からの失活は、どういった過程を通ったかは分からないけれど、測定より τ_{S1} は 1 ps であり、リン光の量子収率は 1.0 であった。」→ 「いま、 $\Phi_P = \Phi_{isc} \times k_P / (k_P + k_{isc}) = 1.0$ ということは、 $\Phi_{isc} = 1.0$ であることが必要である。($k_P / (k_P + k_{isc})$) は、0 から 1 の範囲なので、 Φ_P が Φ_{isc} より大きくなることはできないため。) また、 $k = (k_{isc} + k_F + k_{ic})$ とおくと、 $\Phi_{isc} = k_{isc} / k$ であるから、これが 1.0 であるということは、 $k = (k_{isc} + k_F + k_{ic}) \approx k_{isc}$ であることを示すから、 $k_{isc} \gg k_F + k_{ic}$ であるといえる。また、 $\tau_{S1} = 1/k$ であるから、 τ_{S1} が $10^{-12}(s)$ という値であるということは、 $k \approx k_{isc} = 10^{12}(1/s)$ となる。」

- τ_S が Φ_{isc} に支配される、という部分の説明の理解が追いつきませんでした。もういちど説明をお願いしたいです。

→ まず、一重項からの失活過程として、ic (内部変換を経て、過剰エネルギーを熱として放出)、F (ケイ光を放出)、isc (三重項への項間交差) を考えたとき、この中で項間交差が極端に速い場合に「 τ_S が Φ_{isc} に支配される」こととなります。 $\tau_S = 1/k = 1/(k_{ic} + k_F + k_{isc})$ です。もし、 $k_{ic} + k_F \ll k_{isc}$ が成り立つなら、 $k = k_{ic} + k_F + k_{isc} \doteq k_{isc}$ ですから、 $\tau_S = 1/k \doteq 1/k_{isc}$ ですね。

- とある速度定数が、他よりも 10^2 程度大きければ、その他をごく小さいものとみなすのですか。

→ 互いに競合する過程であることが前提です。 $k_A > 100 \cdot k_B$ としましょう。 $\Phi_A = k_A/(k_A+k_B) > 0.99$ 、 $\Phi_B = k_B/(k_A+k_B) < 0.01$ 。また、 $\tau = 1/(k_A+k_B) \doteq 1/k_A$ ですね。遅い方の過程は (励起状態の) 寿命にも影響を与えませんし、そもそも競合で負けてしまいますから反応自体もほとんど生じません (量子収率がほぼゼロ)。

- p78 図 5.3 で、450 nm と 615 nm の違いがありますが、波長が大きい方が強度は弱いのか強いのか忘れてしまいました。

→ 波長は、長い、短いですかね。長さ、ですから。一重項と三重項の励起状態からの発光の波長は、基底状態とのエネルギー差によって決まります。発光の強度は、波長で決まるわけではありません。

- 芳香環やカロテノイドなど、共鳴している (ここは、「共役している」の方が適切) 多重結合がたくさんあると可視光を吸収しますが、三重結合について $-C \equiv C - C \equiv C - \dots$ が存在するとして、可視光を吸収することはありますか。

→ 「共役ポリイン」ということになるかと思います。 $-C \equiv C - C \equiv C -$ がずっと続いている仮想上の物質カルビンに由来して、カルビノイドという言い方をされることもあります。(ちょっとばかり注意しなければいけないのは、ポリエチレン、ポリアセチレンと言ったポリマー分子の構造では、エチレン、アセチレンがモノマー構造を指すわけですので、ポリエチレンは飽和炭素鎖、ポリアセチレンは二重結合と単結合が交互にあらわれる構造であり、ポリインの構造ではないことです。)

Wikipedia 先生によると、両末端に嵩高い立体保護基を入れることで共役ポリインの合成がなされており、2010 年には、 $-(C \equiv C)_{22}-$ の繰り返し構造をもつものまで合成されているようです。この参考文献 (Chalifoux, Wesley A.; Tykwinski, Rik R. (2010). "Synthesis of polyynes to model the sp-carbon allotrope carbyne". *Nature Chemistry* 2: 967–971.) には、炭素の数とともにどのように吸収スペクトルがシフトするかのまとめたグラフも載っているようです。文献全体をまともに読んだわけではない (ウェブで表示される Abstract のみ) のですが、(おそらく計算で見積もられている) カルビンの Homo-Lumo ギャップは 485 nm 相当らしいです。

- El-Sayed 則で、 $n\pi^* - \pi\pi^*$ だと mixing が大きい、について、教科書ではハミルトニアン等を使って少し難しい説明をしているのですが、何か分かりやすいイメージを教えてください。

- $n\pi^* - \pi\pi^*$ のところで mixing の話がよくわからなかった。

→ 「ハミルトニアン等を使って」El-Sayed さんが計算評価し、結論としてまとめたのが El-Sayed 則です。「 $n\pi^* - \pi\pi^*$ だと」→「mixing が大きい」→「ので、禁制が破れて遷移が起きやすくなる」です。El-Sayed さんがこの結論に至る評価の道筋を追いかける気はありません。結果だけをありがたく使わせてもらいたいと思います。

「mixing」という用語のイメージだけ。状態間の mixing です。あるいは、状態を表す波動関数の mixing です。なんというか、ベンゼンなどの「共鳴構造」と考え方が似ていると思います。あるいは、原子軌道の混成とも似ているかもしれません。ある純粋な A という状態と、ある純粋な B という状態があったとき、これらの mixing により 2つの状態 (たとえば、A90%と B10% で出来ているような A' という状態と、A10%と B90%で出来ているような B' という状態) ができる、といった感じです。sp³ 混成軌道は、s25% と p75% が mixing してできている、というか。