

● フェルスター機構と Dexter 機構、実際におこっているのはどちらですか？

→ トリビアル機構はほとんど寄与がありませんが、フェルスター機構とデキスター機構はどちらも実際に起こり得ます。もし、励起三重項からのエネルギー移動が起きているなら、デキスター機構一択です。また、励起分子（エネルギードナー）と、基底状態のエネルギーアクセプターがほとんど軌道の重なりがない（触れていない）ような距離であるのにエネルギー移動が起きているなら、フェルスター機構一択です。

● デキスター機構では、一度共有結合をしてエネルギーを受け渡すと考えていいんですか。

→ 共有結合はしませんが、2つの分子の軌道が空間的に接している程度に近づく必要はあります。これを空間的に軌道が重なる程度の距離、と表現したので、共有結合と思われたのかもしれませんが、結合と表現されるのは、2つの軌道の相互作用により生じた「結合性の」（エネルギーが安定化した）軌道を電子が占有し、逆に、「反結合性の」軌道は空になる、などの現象が生じている時です。

● フェルスター機構の原理の説明について。一部聞き取れなかったので補足してほしい。

● フェルスター機構によるエネルギー移動の考え方がまだよくわからない。

● フェルスター機構の HOMO と LUMO のエネルギー移動。

→ 説明の流れは次のようになります。まず始めに光と分子の相互作用のイメージをもってください。具体的な光と分子の相互作用とは、基底状態の分子が光と相互作用して励起状態になったり、励起状態の分子が光と相互作用して基底状態になったり、励起状態の分子が基底状態に戻るときに光を放出したり、そういった過程を指します。ここで、基底状態分子が励起状態になったり、励起状態分子が基底状態になったりするときには、その分子の中の電子の分布の変化（つまりは電場の変化）を伴うということなので、これと、電磁波（電場の振動を伴うもの）としての光との間に共通点が見えてきます。そうしますと、ある分子の近くに光子があって相互作用可能であるという状況と、その分子の近くに別の励起状態にある分子があって、基底状態に戻ろうとしているという状況が同じであるということが理解できると思います。以下、やや詳しい説明です。

前提として、ある分子が光を吸収するというのが、電子遷移であり、HOMO や LUMO などの分子軌道が関係していることはよいですね。この分子軌道とは、別の言い方をすれば、その分子の中に束縛されている電子の波動関数、つまり二乗すると電子の存在確率を与えられるようなものですね。式そのものを指す場合は、波動関数という言い方をすることが多いですし、その関数の表す形（と位相）を問題にする場合には、軌道という言い方をすることが多いのだと思いますが、本質的には同じものです。この分子軌道は、（たいていは）節面をもっていて、時間とともに形状が変化しません。つまり、定在波として表されています。この波は、振幅を二乗するとその位置における電子の存在確率を与えるものです。言ってみれば、完全に正しいとは言い難い側面もありますが、あえて電子を粒子としてイメージすると、その分子軌道内で電子が振動しているということです。エネルギーの高い軌道は、その定在波に節が多い、あるいは高振動であるイメージですね。

光の吸収とは、分子と相互作用する光（の電場の振動）が、この分子内の電子の振動を励起する、ということです。喩えるなら、バスケットボールの上手な人が、床の上にほぼ止まっているボールを一定のリズムでたたきこむことで、その叩き方がボールのはずみと共鳴しているとき、ボールの跳ね上がり方がだんだん大きくなって、やがてドリブルにもっていくことができるというか、皿回しの軸の部分をやさしくゆすってあげることで皿の回転を加速できるというか、ブランコに乗った人の背中をやさしく押してあげて揺れを大きくできるというか、そういう感じです。もし、ここで相手（ボールとか、皿回しの軸とかブランコ）のリズムを無視した形で押してやっても、振幅が大きくなるどころか、逆に打ち消してしまったりするわけですね。

光子のエネルギー（電場の振動の波としてのエネルギー。厳密には電磁波なので、電場の振動と磁場の振動が相互に生じています）は、分子内の電子に対して仕事をする事で失われます。つまり、電子の振動状態は励起され、光子は（吸収されてしまい）存在しなくなるということです。逆の過程、すなわち励起分子からの光の放出では、分子内の電子の振動（したがって、それに伴う電場の振動。交流電場のようなもの）のエネルギーが、誘導磁場を発生させ、その振動がさらに誘導電場を発生させるならば、これによって電磁波（光子）が発生し、電子の振動状態はエネルギーの低い状態（より安定な分子軌道）に遷移します。これに対応する形で、分子内の電子の振動がエネルギーを失う際に、電磁波を発生させる代わりに、近傍にいる別の分子の中にいる電子の振動を励起することも可能となるわけです。これが、フェルスター機構ということになります。

3つ目の質問は、ごめんなさい。なにが訊きたい質問なのかよくわかりません。

● フェルスター機構で、電場の振動が伝わる？というのは、光を出してから吸収する（トリビアル機構）のと、どう違うのかわからない。

● トリビアル機構がダメな理由。

→ フェルスター機構とトリビアル機構の違いは、上の説明を見てください。トリビアル機構（再吸収機構）の原理的な考え方が間違っているわけではありません。ただし、もしトリビアル機構でエネルギー移動が進行するなら、蛍光放出でてきた光子は、再吸収されるまで減衰しないわけですから、距離依存性がないことになりますね。また、蛍光を放出しなければトリビアル機構でのエネルギー移動が起きないわけですから、トリビアル機構によるエネルギー移動が、その分子の励起状態の寿命に影響を与えることもありませんね。実験を行って確認したときに、これらに矛盾しますので、主要な機構はトリビアル機構ではなかったということです。

● Dexter 機構で、ベンゾフェノン三重項をつくれる理由。 $^1A \rightarrow ^3A^*$  に直接するのはなぜ無理なのか。

→ 基底状態分子に光を照射して励起したときに、三重項励起状態を得ることが難しい（ゼロではないが、非常に少量しかできない）のは、スピン禁制な過程だからです。

ベンゾフェノンの場合は、 $S_1$  から  $T_2$  への項間交差（系間交差）が速いからです。一般的な分子では、項間交差はスピン禁制なので遅いのですが、いろいろな状況が加味された結果、ベンゾフェノンでは例外的に項間交差が速くなっています。いろいろな状況とは、具体的には、 $S_1$  と  $T_2$  のエネルギー差が小さいこと、 $S_1$  が  $n\pi^*$  であるのに対し、 $T_2$  が  $\pi\pi^*$  であること、などです。

● 光増感の説明で、なぜ  $^1A^* \rightarrow ^3A^*$  ができないのか、よくわからなかった。

● ISC の意味（類似の質問何件もあり）

● 量子収率の意味

● 光増感の説明をとところどころ聞き逃した。/ 光増感の機構。

● 増感剤はどのようなところに用いられているか（使用例）

→ ISC は、項間交差（系間交差）、Inter-System Crossing のことです。項間交差は、広くはスピン多重度の変化する場合すべてに該当しますが、通常は励起状態からのものですね。なお、励起一重項からの項間交差が、効率よくおきるかどうかというのは、その分子の種類や、環境によります。

もし、 $^1A^*$  が、項間交差 ISC の他に、蛍光を放射する過程 (F)、ならびに内部変換 (IC) によって基底状態に戻るとしましょう。そして、それぞれの過程の速度定数が  $k_{ISC}$ 、 $k_F$ 、 $k_{IC}$  で与えられたとしましょう。励起状態  $^1A^*$  の減衰速度は、 $-d[^1A^*]/dt$  で表されますね。項間交差により減衰する成分は、励起一重項の濃度に比例しますから、一次式で表され、 $k_{ISC}[^1A^*]$  です。同様に、蛍光放射に伴い減衰する成分、内部変換によって減衰する成分は、それぞれ、 $k_F[^1A^*]$ 、 $k_{IC}[^1A^*]$  です。したがって、反応速度式は  $-d[^1A^*]/dt = (k_{ISC} + k_F + k_{IC})[^1A^*]$  となります。 $k_F$ 、 $k_{IC}$  は典型的には  $10^9$  から  $10^{10}$  (1/S) 程度の値です。これに対し項間交差は、スピン禁制な過程であるため、これよりずっと遅く  $k_{ISC} \sim 10^6$  程度より小さい場合がほとんどです。反応速度定数  $k$  の値に 1000 倍以上の開きがあるということは、何を意味するのでしょうか。さて仮に、あなたは御萩が大好きだったとしましょう。でも、1 分間に 1 つ食べるのがやっとだとします。今、目の前に山盛りの御萩があったとします。でも、相席となった方が、ものすごい早食いで、あなたの 1000 倍の速さで御萩を平らげてしまいます。用意ドンで山盛りの御萩に向かったとしましょう。あなたも、まあ、始めの 1 つくらいは確保できるでしょうが、1 つ食べ終わる前に、その相手は 1000 個の御萩を食べてしまいます。いくら山盛りにあったとしても、あなたの御萩の分け前は、全体の  $1/(1+1000)$  にすぎません。このように算出した割合が、量子収率です。今、あなたが食べた御萩の割合は、始めの説明の条件での、励起一重項分子が項間交差する割合に等しいですね。つまり、 $k_{ISC}$  が競合するほかの過程における速度定数の 1000 分の 1 以下のときは、項間交差の量子収率は、たかだか 0.1 % 以下にすぎないので、無視できますよ、ということです。

この例のように A という分子の  $k_{ISC}$  が、競合するほかの過程よりずっと小さかったとしましょう。光励起で直接三重項になる ( $^1A \rightarrow ^3A^*$ ) こともなく、励起一重項からの項間交差 ( $^1A^* \rightarrow ^3A^*$ ) もほとんど生じないので、もし  $^3A^*$  が欲しくても、生成させる手段がないように思われます。たとえば  $^3A^*$  が  $^1A^*$  とは異なり有用な光反応生成物を与えたとしましょう（実際、寿命の長い  $^3A^*$  が、 $^1A^*$  では不可能な光反応をする場合も割とよくあります）。その生成物が欲しい時に、励起三重項  $^3A^*$  さえできればよいのにと悔しい思いをしながら、入手手段がないとあきらめているところです。ところが、ベンゾフェノンを光増感剤として用いてやれば、 $^3BP^*$  からのエネルギー移動（デキスター機構）により  $^3A^*$  を効率よく作り出すことが可能となるわけです。

● ベンゾフェノンについての説明がよくわからなかった。

→ ベンゾフェノンのなにについて知りたいのでしょうか。

●  $A^* + B \rightarrow A + B^*$  のとき、 $A^* + B = A + B^*$  ? もしこの式が成り立たなければ  $A^* - A > B^* - B$  ?

→ 等号や不等号が何を意味しているのか不明です。もし、系のエネルギーについての計算であるなら  $(A^* - A)$  という式は、A の励起エネルギーを示していることになりますね。エネルギー移動は、A の励起エネルギーと B のエネルギーが等しい場合（同種の分子であるような場合）でも生じますし、ダウンヒルなエネルギー移動（ドナー分子 A の励起エネルギーの方がアクセプター分子 B の励起エネルギーより大きい）も当然のように生じることが可能です。アップヒルなエネルギー移動は、なにかの要因でその差分を補うことができなければ、エネルギー保存則から考えて生じることはありません。

● 光増感の作用について、図ではなんとなく理解できたのですが、文章で説明しろと言われるとわかりません。

→ テストの答案では、また、第三者に内容を説明する際には、文章化が必要だと思います。理解した内容を整理して文章化してみましょう。その上で、教科書を読んだりして、実はわかったつもりで分かっていなかったというようなところができたら、あらためて質問してください。それが勉強というものだと思います。

● EDA complex は、CT 錯体と同じですか？

→ そうですね。CT (Charge Transfer) 錯体と、EDA (Electron Donor Acceptor) 錯体は同じものです。

● 黒板の右側に書かれている字が（自分の席からだ）全く読めない。

→ それは気づいていませんでした。今までもその席の人からだ読みづらいことなどがあったんですかね。同じようなことがあったら、遠慮なく言ってください。

● XX 点うれしかったです。

→ 自分で頑張った結果です。頑張って何かを達成したり、結果を出したりできたら、うれしいですね。