

● EDA 錯体 (CT 錯体) の吸収が長波長シフトすることを説明する図で、その前置きを聞き逃したので、何と比較して長波長シフトするのか、なぜシフトするのか、わからないので教えてください。

→ D 分子や A 分子がそれぞれ別の溶液中にある場合と比べて、混合により EDA 錯体ができると長波長シフトします。D や A は溶液中で無色であっても、その混合物は (可視域まで吸収がシフトしてくることにより) 着色したりします。

これは、基底状態と励起状態のエネルギー差が小さくなるからです。授業中にも説明しましたように、EDA 錯体 (CT 錯体) は、部分的な電荷移動があるのですが、励起状態ではイオン性がより強くなります。その結果として、静電引力による安定化は、基底状態よりも励起状態で大きいです。つまり、基底状態の安定化よりも励起状態の安定化の方が大きいことになりますので、励起エネルギーが下がります。

● フェルスター機構でのエネルギー移動で、 M_1 が基底状態に戻るときのエネルギーが、 M_2 を励起させるとありましたが、この2つのエネルギー (差) は等しいと考えてよいのか。

→ 異種分子間で励起エネルギー (基底状態の v_0 と、励起状態の v_0 のエネルギー差) 自体に差があってもかまいません。しかし、この機構で移動するエネルギーはぴったり同じです。励起エネルギーに差がある場合は、その差分は振動状態の高励起への遷移になりますから、引き続いておきる振動緩和によって、周囲の溶媒の熱運動などになっていきます。

M_1 と M_2 が同種の分子であるなら、基本的に M_1 の S_1 における v_0 から S_0 における v_0 への遷移と、 M_2 の S_0 における v_0 から S_1 における v_0 への遷移が同じエネルギーです。もし、 M_1 よりも M_2 の方が励起エネルギーが小さい場合 (吸収が長波長側にある場合)、たとえば M_1 の S_1 における v_0 から S_0 における v_0 への遷移と同じエネルギー差であるような、 M_2 の S_0 における v_0 から S_1 における高振動励起の状態への遷移が起こります。 M_1 の S_1 における v_0 から S_0 における高振動励起の状態への遷移でも (フランクコンドン因子的に問題が無ければ) かまいません。

フェルスター機構によるエネルギー移動の起きる確率は、その波長ごとの蛍光の出しやすさ、同じ波長の光に対する吸収の起きやすさで決まります。つまり、エネルギードナーである M_1^* の蛍光スペクトルと、エネルギーアクセプターである M_2 の吸収スペクトルの重なり面積に比例します。(とはいえ、トリビアル機構ではないのは、説明した通りです。)

吸収スペクトル、蛍光スペクトルのそれぞれの波長 (どの振動準位間の遷移に由来するのか) は、それぞれの分子におけるフランクコンドン因子で決まってきました。

● k_{isc} は何を意味していますか。

→ k は反応速度定数です。添え字の isc は項間交差を意味しています。

● 1-シアノナフタレンの THF 中、フラン中の蛍光スペクトルで、フラン中のスペクトルのうち斜線をつけた部分は何ですか。

→ 1-シアノナフタレンからの蛍光であり、THF 中で測定したスペクトルと同じ形の成分が、小さな割合で混ざっているという意味です。THF 中よりも長波長側にシフトして振動構造のないブロードな発光帯は、1-シアノナフタレンとフランのエキシプレックスが基底状態に落ちるときの遷移に伴う発光となります。