

● 試験問題 4(5) の El Sayed 則に関する問題の解説について、「それはないだろうという遷移」も含んだ選択肢を挙げていると言っていました。 $(\pi-\pi^*) \rightarrow (n-\pi^*)$ は遅い (逆もしかり) ですが、それ以外にそういった遷移があるということでしょうか。教科書には、ベンゾフェノンで $S_1(n-\pi^*) \rightarrow T_2(\pi-\pi^*)$ がよく起きるとあったので、 $S_1(\pi-\pi^*) \rightarrow T_1(n-\pi^*)$ のことでしょうか。

→ El Sayed 則は、項間交差の前後の励起状態の種類が、 $(\pi-\pi^*) \rightarrow (n-\pi^*)$ 及び $(n-\pi^*) \rightarrow (\pi-\pi^*)$ であるとき、その速度が大きくなる傾向にあると述べています。だから、質問者氏の 2 行目のコメント下線部は逆です。

励起エネルギーの大きさは、一般的には $(n-\pi^*)$ よりも $(\pi-\pi^*)$ の方が高めです (n が電気陰性度の高い原子上にあることが多いとはいえ、非結合性であるのに対し、 π が結合性だからです)。また、この順序は一重項が三重項になったからと言って入れ替わることは通常ありません。そのため、特殊な事情がない限り、 S_1 が $(n-\pi^*)$ であるならば、 T_1 も $(n-\pi^*)$ であるというように種類が変わらないことが普通でしょう。そういう観点で見ると、 $S_1(\pi-\pi^*) \rightarrow T_1(n-\pi^*)$ や $S_1(n-\pi^*) \rightarrow T_2(n-\pi^*)$ という組合せは、特殊な組合せと言えると思います。

● 電子移動錯体の工業的な応用はあるのか。

→ 良く知られた例では、TTF-TCNQ 系の導電性の有機材料などがあります。調べてみてください。

● EDA 錯体でのドナーの HOMO とアクセプターの LUMO との相互作用と、HOMO 同士、LUMO 同士の相互作用との明確な境界はあるのですか。

→ FEM 法に則って考えれば分かると思いますが、たとえばある共役系分子の両端の炭素の位相は、間に節が一つ増えるごとに同位相、逆位相、同位相、逆位相、と交互に変化しますね。つまり、ある位置関係にある分子軌道が、別分子の HOMO と相互作用できるような軌道の対称性を持つなら、一般的には LUMO との相互作用はなく、逆に、LUMO と相互作用できる場合は HOMO との相互作用はありません。ドナー分子の HOMO とアクセプター分子の HOMO が相互作用できるような分子軌道のセットの場合には、ドナーの HOMO とアクセプターの LUMO の相互作用はありませんし、ドナーの HOMO とアクセプターの LUMO が相互作用できるような分子軌道のセットの場合は HOMO 同士、LUMO 同士の相互作用はありません。いずれのパターンになるのかは分子の組合せです。

● EDA 錯体で吸収が起こることと、励起錯体では吸収が起こらないことによってみられる現象の差。

→ それぞれのモノマーでは見られなかったような吸収帯の有無です。

● 電荷移動錯体の図で、左 (図は割愛) の点線のように、同じ物質を用いていても (基底状態で安定になる分子間の) 距離を離して錯体をつくる方法がありますか。

→ 分子間で超分子的な結合が起きているときの、安定距離を変えるという意味です。同じ物質ということは、置換基の導入などの化学修飾などなしで、という意味ですよ。基本的には難しいのではないのでしょうか。

● (エキシマー形成に関連して) 励起状態どうしでは相互作用が起こるのか。

→ エネルギー的には相互作用したときに、トータルで安定化すると思いますが、励起分子の近傍にもう一つ別の励起分子が同時に存在しなくてはなりません。光当量則からいえば、これは起こらないことです。ただし、レーザー光源などを用いた場合の特殊条件ではあり得るかもしれません。

● 発光を経由するトリビアル機構は、「発光の必要がない」というだけで、起こることは起こるのでしょうか。トリビアル機構によるエネルギー移動の起こりやすさなどは分子によるのでしょうか。

→ トリビアル機構は、少なくともエネルギー移動の主要な過程ではありません。ドナーが蛍光を放出する条件で、アクセプターがその波長の光を吸収することが可能なら起こり得ますが、フェルスター機構でのエネルギー移動も起きる条件ですね。そして、その場合、励起状態の失活過程にエネルギー移動が加わることで、励起状態の寿命が短くなります。つまり、蛍光も消光されてしまいます。(失活過程の追加による蛍光強度の低下については、クエンチャを用いた場合のステルン-ボルマー解析を思い出して下さい。)

● 惑わされるなど言いながら音叉を例に挙げた理由を教えてください。

→ 授業でも申し上げた通り、ウェブなど、いろいろなところで、フェルスター機構を音叉に喩えて説明しているからです。なので、自分で調べたときに音叉に喩えた説明がでてきても、どこが正しく、どこが間違っているのかをきちんと判断してもらう必要があります。

● フェルスター機構で考慮される配向因子 κ^2 で双極子モーメント μ_A 双極子モーメント μ_D との配置の仕方により異なることが分かったが、ランダムに配置しているとき $\kappa^2 = 2/3$ とするのはなぜか。

→ ランダム配向にあると言っても、一つずつのドナー-アクセプターの対については、一つの配向なわけですね。つまり、ランダム配向では、考え得るすべての配向について積分した値が観測されるわけです。

● D と A の位置関係 (HOMO, LUMO の高さの関係) は、どうやって決めるのか。

→ 分子の種類が、その分子軌道とエネルギーを決めます。

● フェルスター機構によるエネルギー移動では、ドナー分子の発光スペクトルとアクセプター分子の吸収スペクトルの重なりが必要である理由がよくわかりません。

● フェルスター機構での説明、D の発光スペクトルと A の吸収スペクトルの重なりがわからない。

→ ドナーの励起状態から基底状態への遷移の確率は、ドナー分子の波長ごとの発光強度 (つまり発光スペクトル) に比例します。また、アクセプターの基底状態から励起状態への遷移の確率は、同様に吸収スペクトルの強度に比例します。そのため、光子の放出はありませんが、ドナー分子の発光スペクトルとアクセプター分子の吸収スペクトルの重なりが必要となるのです。

● フェルスター機構では、D と A のエネルギーギャップの値が同じでないと進行しないと思いましたが、距離当でうまく作用できた場合のみ、このようなエネルギー移動が起こるのでしょうか。

→ 質問者氏のご指摘は正しいです。だから、前の質問にも関連しますが、D の発光スペクトルと A の吸収スペクトルの重なりが必要なのです。ただし、D と A の HOMO-LUMO のエネルギーギャップが等しい必要はありません。たとえば、D の S_1 の $v'=0$ から S_0 の $v>1$ の高振動状態への遷移が A の S_0 の $v=0$ から S_1 の $v=0$ への遷移を誘発しても良いのです。

● 基底状態から励起状態にするには、外部から光をあてたりなど、エネルギーを与える必要があると思うが、フェルスター機構でのアクセプターの励起は、励起したドナーが基底状態になる際に放出されたエネルギーによって励起しているのか。

→ もし、 $D^* + A \rightarrow D + \text{エネルギー} + A \rightarrow D + A^*$ という図式をイメージしているのであれば間違いです。励起されたドナーが基底状態になる際に、光子もエネルギーも外部に放出するのではなく、代わりにアクセプターの励起を起こします。もし、D と A の励起エネルギーに差がある場合には、 D^* の S_1 の $v'=0$ から基底状態の、振動高励起状態への遷移がアクセプタを励起することになりますから、その後、ドナーは振動緩和により余分なエネルギーを周囲に熱として放出します。

● フェルスター機構を証明する証拠として、熱放射などが観測されているのですか。

→ D と A の励起エネルギーに差がある場合には、ダウンヒルなエネルギー移動により、その差分は熱として放出されることになりますが、これは、エネルギー移動がどの機構で進行するのかに無関係です。

● デキスター機構は、電子間のキョリがほぼ重なるくらいでないと、絶対おこることはないんですか。

→ まあそうです。

● デキスター機構では、なぜ電子が交換されるのか。

→ 電子交換でエネルギー移動が起きる機構をデキスター機構と呼びます。

● 励起錯体について、励起させた結果、最終的には電子移動はエネルギー準位の低いところで安定化するということが良いですか。

→ 質問者の意図が汲み取れないのですが、励起エネルギー移動、電子移動等、いずれも化学反応と同じで、ギブスの自由エネルギー変化が負 (つまり低い方へ) のもののみが自発的に進行します。つまり、エントロピー項を考えなくて良い場合は、発熱的であるならば自発的に進行すると考えて良いわけです。

ただし、電子移動やエネルギー移動に関係する一つの分子軌道のエネルギーが低いことがその軌道に電子が入ることを決めるのではなく、系全体のエネルギーを考える必要があります。たとえば、デキスター型の励起エネルギー移動において、アクセプター側の HOMO がドナーの HOMO よりも低い場合でも、ドナーでより励起エネルギーが大きければ、励起ドナーの LUMO からアクセプター LUMO への電子移動 (発熱的) と同時に、アクセプター HOMO からドナー HOMO への電子移動 (吸熱的) が進行することが可能になります。

● デクスター機構で、黒板の図では A のエネルギー状態図を D よりも内側 (D よりも A の方で、HOMO が高く、LUMO が低い) に書いていたが、他の状態でもエネルギー移動が起こるのか。

→ 自発的に励起エネルギー移動が進行できるのは、D の励起エネルギーより A の励起エネルギーの方が小さい場合です。近似的には、HOMO-LUMO ギャップがそれぞれの分子の励起エネルギーの大きさに相当します。

● フェルスター機構とデクスター機構におけるエネルギー移動の速度定数を具体的に何に使うのか、よくわかりませんでした。

→ 励起状態になった分子がどのような運命をたどるのか、どれだけの割合が蛍光として光子を放出し、どれだけの割合がどんな機構でエネルギー移動を起こし、といったことを示すことができるようになります。

● デキスター機構では、なぜ一重項でも三重項でも遷移 (エネルギー移動) が起こるのか。

→ フェルスター機構では、 $D^* \rightarrow D$ の遷移確率と、 $A \rightarrow A^*$ の遷移確率が同時に高い必要がありました。そのため、三重項の励起エネルギー移動は生じません。一般に、 $^3D^* \rightarrow D$ も $A \rightarrow ^3A^*$ も禁制だからです。一方、電子交換型では、 D^* の (元) LUMO から A の LUMO への電子の流れ込みは、その電子のスピンに無関係に生じます。一方、A の HOMO から D^* の (元) HOMO への電子の流れ込みは、新たにできる電子対のスピンが対になっていなければなりません。というわけで、 $^3D^* + A \rightarrow D + ^3A^*$ という励起エネルギー移動が可能になります。

● 生じたエネルギー移動が、フェルスター機構とデクスター機構のどちらによるものなのかはどのように判断しているのか。

→ もし、三重項のエネルギー移動であったなら、それはデキスター機構でしかありえません。もし、比較的長距離の (接していないような距離での) エネルギー移動が生じたら、フェルスター機構によるものでしかありえません。

● フェルスター機構が音叉に例えられるなら、デクスター機構は何かに例えられるか。

→ さあ、何か良いものがありますでしょうか。

● 励起錯体は異なる原子で考える場合、どうなるのか。

→ 質問者氏の意図が読めません。

● 4 色型色覚、3 色、2 色、1 色でそれぞれ何が違うのか。

→ 主に色を区別するのは、眼の中の錐体細胞です。3 色型色覚では、R、G、B の三原色に相当する光の色、C、M、Y をそれぞれ感じる錐体細胞があるのですが、遺伝的多型により、その一部または全部が減少したり形成されない場合に、2 色型、1 色型などの色覚になります。4 色型色覚は、4 種類目の錐体細胞があることに依ります。

● とても初歩的だと思いますが、軌道に電子をいくついれていくかの判定があまりできないです。分子量が大きくなっていくにつれて詳しい理論が分らないです。

→ 初歩的ですが、大事なことです。原子でも常にそうであったように、どんなに大きな分子でも、一つの分子軌道に電子は 2 つしか入りません。

というか、電子は、2 つ以上がスピンも含めて同じ状態をとることができない種類の粒子 (フェルミ粒子) です。そのため、原子核や複数の原子核 (つまり分子骨格) に束縛されるとき、異なるスピンの 2 つの電子しと同じ波の形を取ることができないのです。この波の形を原子軌道、分子軌道と呼びます。

分子量が大きく、同時に多数の電子を含めて考えなくてはならないなら、その電子の数に応じた軌道を考えてやる必要があるということです。ヒュッケル法などで共役系の分子軌道を考える場合は、炭素の p 軌道をもとに、その線形結合で考えることになりませんが、6 つの p 軌道の線形結合により 6 つの分子軌道を作ることができ、100 個の p 軌道の線形結合では 100 個の分子軌道を作ることができます。もとにした p 軌道の数と同じ電子をこれらの分子軌道に入れていく場合、一つの軌道に 2 つずつ電子が入りますから、ちょうど真ん中を境にして、それより下が占有軌道、上が空軌道になっていきます。