

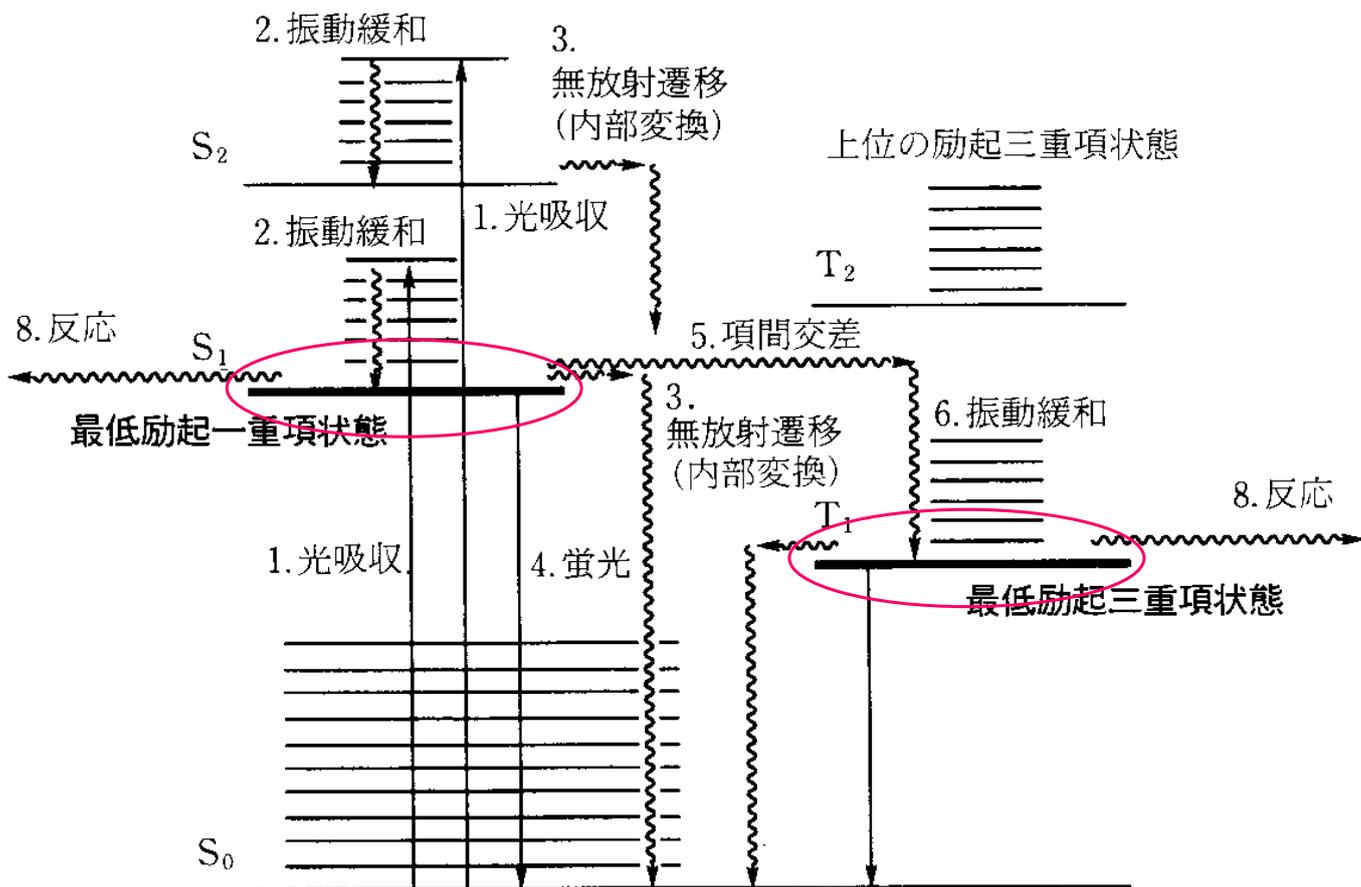
# 光・放射線化学授業 補助(スライド)資料

光化学担当

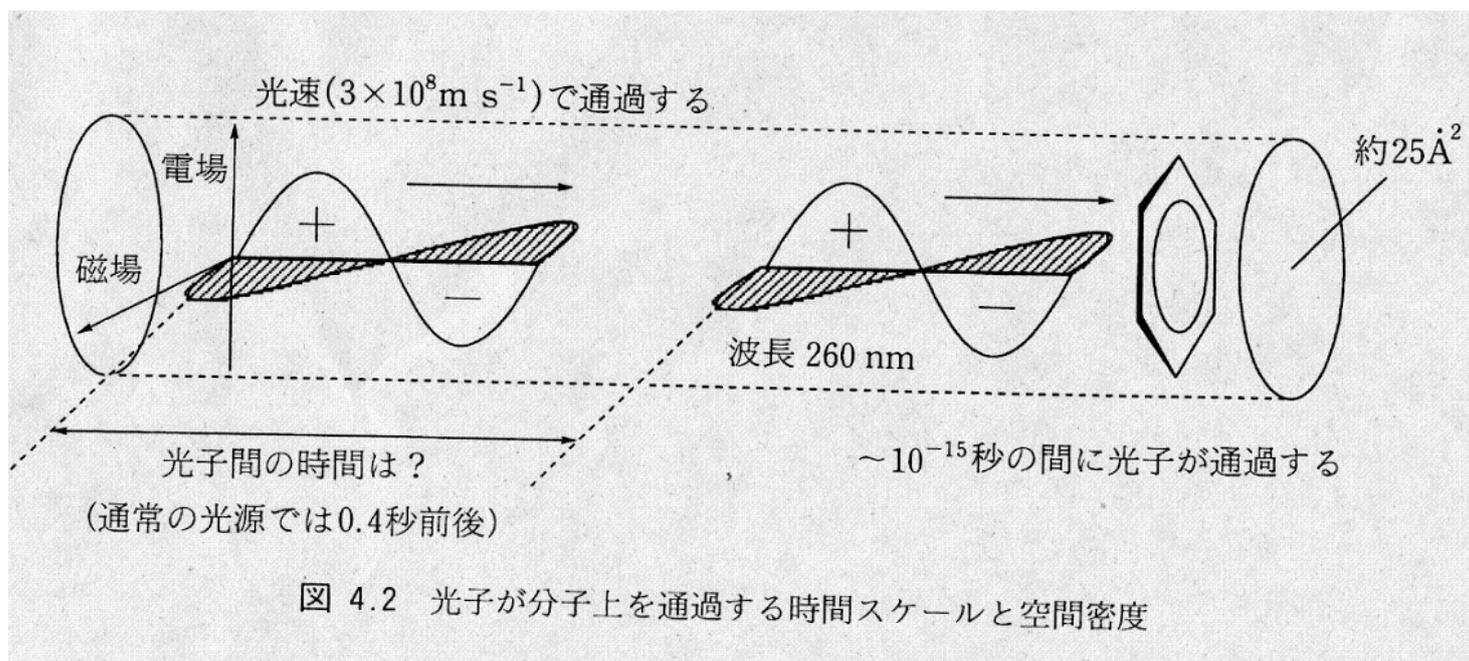
関 隆広

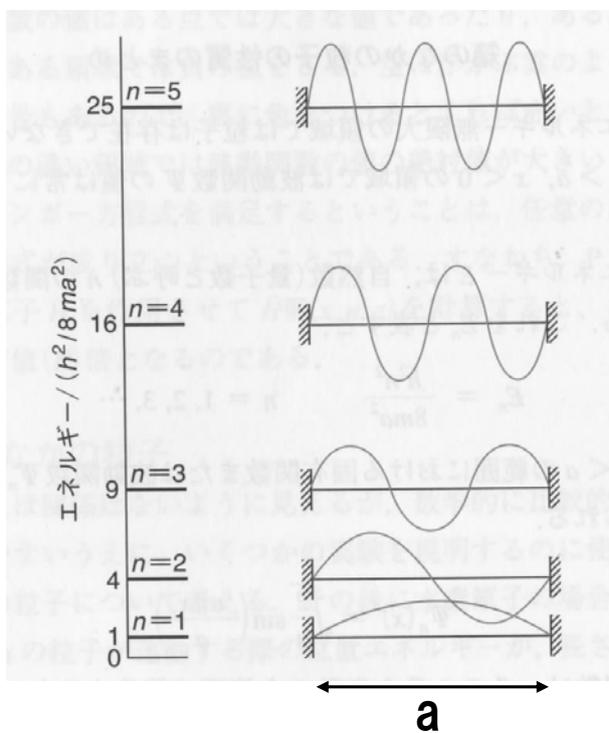
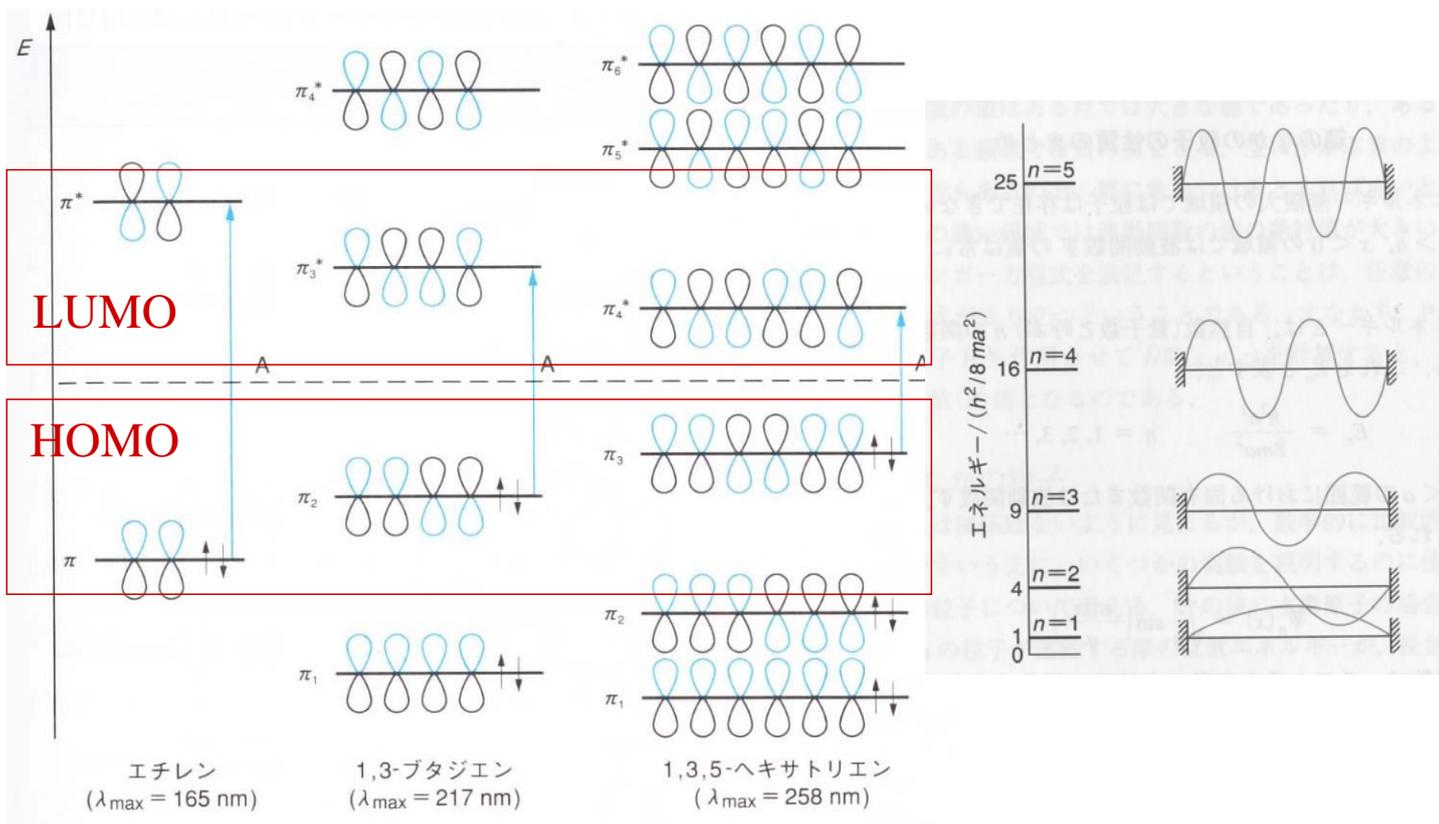
(抜粋)

## 有機分子による光の吸収



光化学 I (基礎化学コース) 井上晴夫ら、丸善より



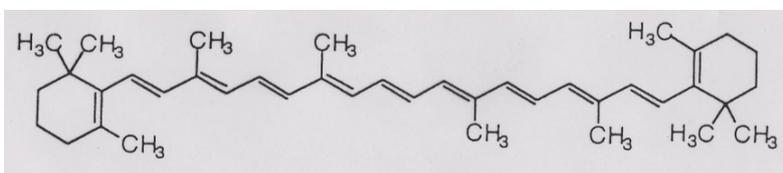


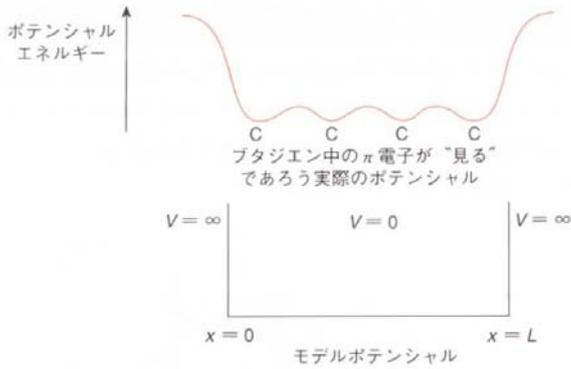
井戸型ポテンシャル

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

$$E_n - E_{n-1} = \frac{(2n-1)h^2}{8ma^2}$$

もっとも単純な近似

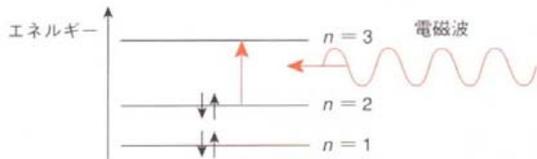




C-Cの長さ154pm、C=Cの長さ135pm  
平均144.5pm  
井戸の長さ 4×144.5pm=578pm

$$E_3 - E_2 = \frac{(3^2 - 2^2)h^2}{8ma^2} = \frac{5 \times (6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{8 \times (9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times (578 \times 10^{-12} \text{ m})^2}$$

$$= 9.017 \times 10^{-19} \text{ J}$$



$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J}) \times (2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})}{9.017 \times 10^{-19} \times 10^{-19} \text{ J}}$$

$$= 2.203 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$= 220 \text{ nm}$$

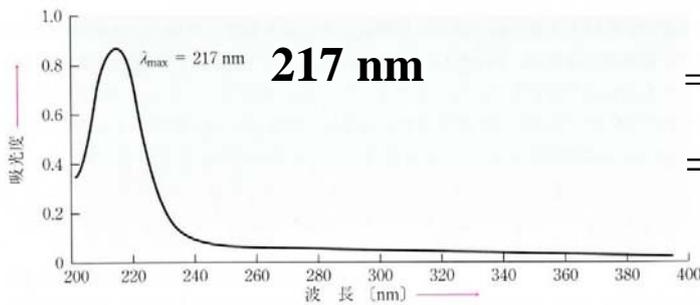
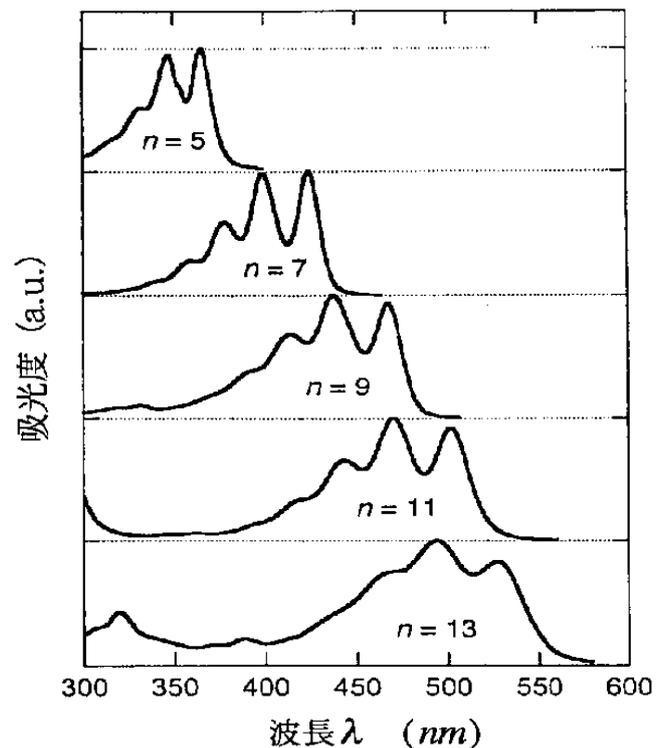
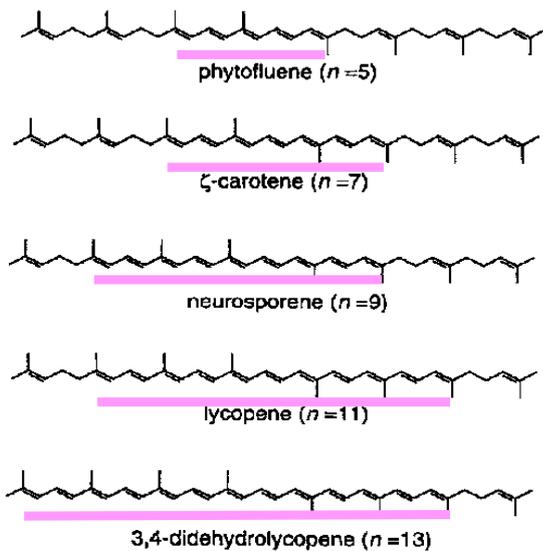


図 14・12 1,3-ブタジエンの紫外スペクトル,  $\lambda_{\text{max}} = 217 \text{ nm}$

## 共役二重結合の異なる種々のカルテノイドとその吸収スペクトル



# 光を吸収(発光)する確率

光の吸収で不変  
(考慮に入らない)

$$\begin{aligned} & \text{〔核の運動(振動)〕} \times \text{〔核のスピン〕} \\ & \times \text{〔電子の運動(軌道)〕} \times \text{〔電子のスピン〕} \end{aligned}$$

の2乗に比例する

3つの因子に支配される

すべての因子の掛け算として表される  
どれかひとつでもゼロだと光吸収(発光)はしない

## 電子遷移が起こる要因 (フェルミ選択則)

電子スピンを保存して遷移する

1重項 → 1重項 ○    1重項 → 3重項 ×

(ほとんどの分子は基底状態で1重項である)

電子軌道の対称性に関わる

$\pi$   $\pi^*$  は強い吸収(許容)、 $n\pi^*$  は弱い吸収(禁制)

光を吸収する向きがある(分子は偏光を吸収)

電子軌道が偶(gerade)と奇(ungerade)の対象性の間を遷移する

原子核の位置変動(振動)とも関わる

振動準位に応じたジグザグのスペクトルが観測される

これらの因子を独立して考える → Born-Oppenheimer 近似

実際にはこれらは互いに影響している。

(上記に合わない事例が出てくる)

# 電子のスピン

## 一重項

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \}$$

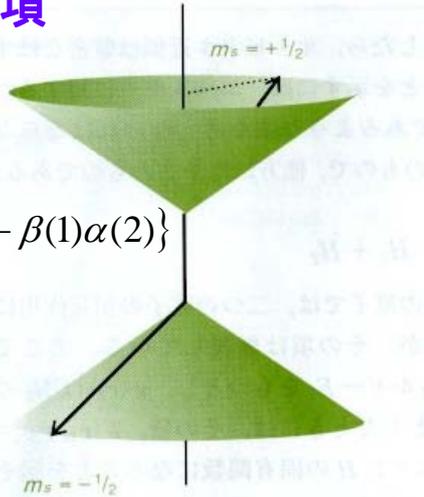
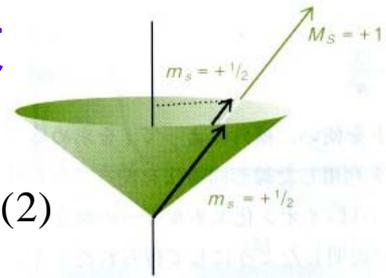


図 13・20 対になったスピンをもつ複数の電子の合成スピン角運動量は、0になる。これらの電子は、ここに示す円錐上の位置が不定のベクトルで表される。しかし、円錐のどこにあっても、他方が反対方向を向いているので、両者を合わせると0になる。

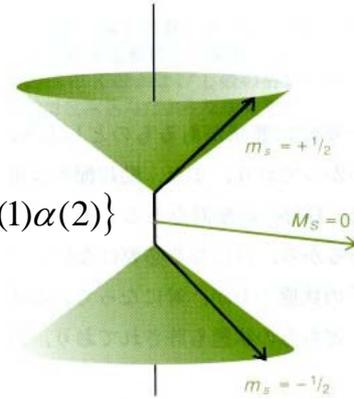
アトキンズ  
物理化学6版  
p 388

## 三重項

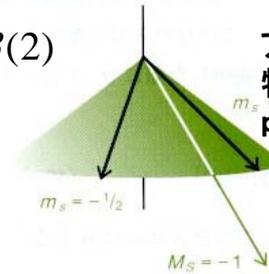
$$\alpha(1)\alpha(2)$$



$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \}$$



$$\beta(1)\beta(2)$$



アトキンズ  
物理化学6版  
p 400

## ホルムアルデヒド

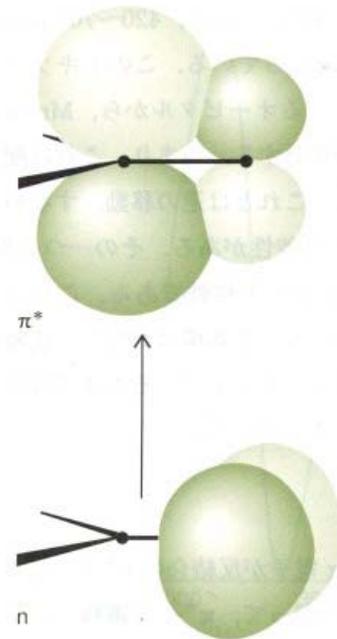
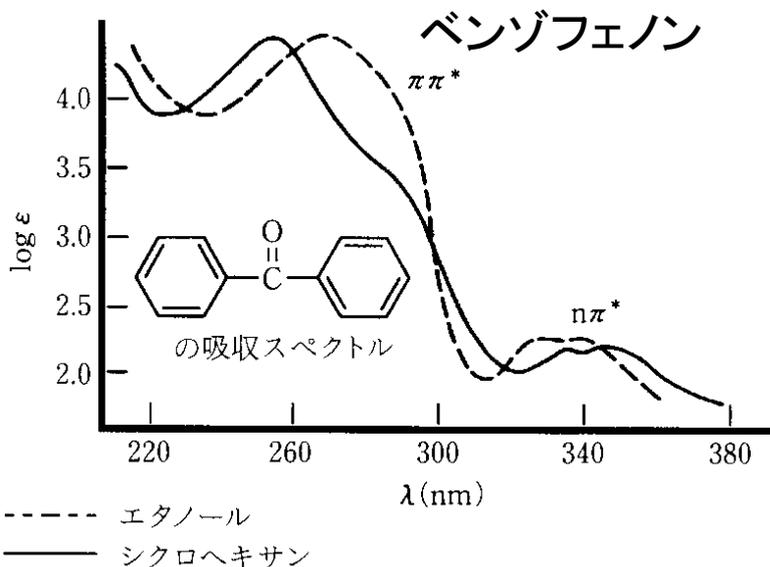
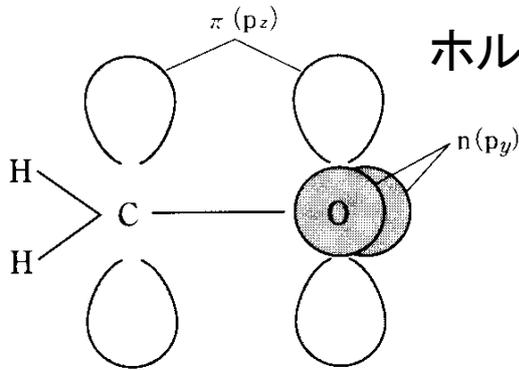


図 17・9 カルボニル基(CO)は発色団として働くが、これは非結合のOの非共有電子対にある電子が反結合COπ\*オービタルに励起されるためである。

アトキンズ物理化学  
6版下p546

# 禁制のはずなのに遷移が起こる？

## 一重項 $\rightleftharpoons$ 三重項

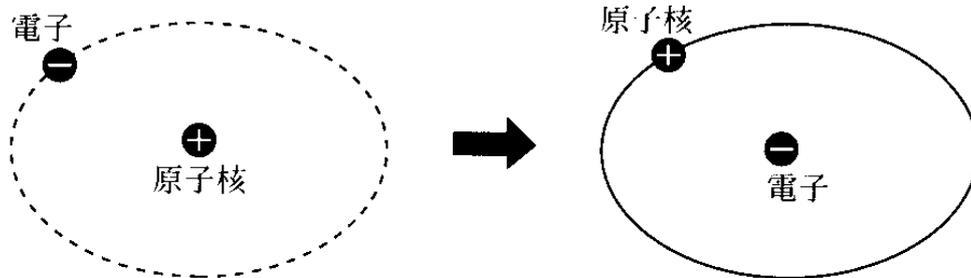
スピン-軌道相互作用

・・・重原子効果

一つの原子で直交する軌道 ( $n\pi^*$  と  $\pi\pi^*$ )  
の項間交差は起こりやすい (カルボニル  
化合物など)  $\Rightarrow$  El-Sayed 則

## $n\pi^*$ 遷移

分子の歪で直交性がくずれる

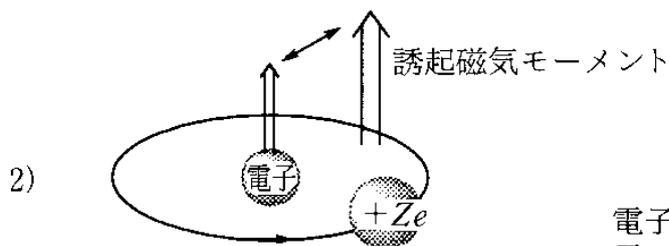
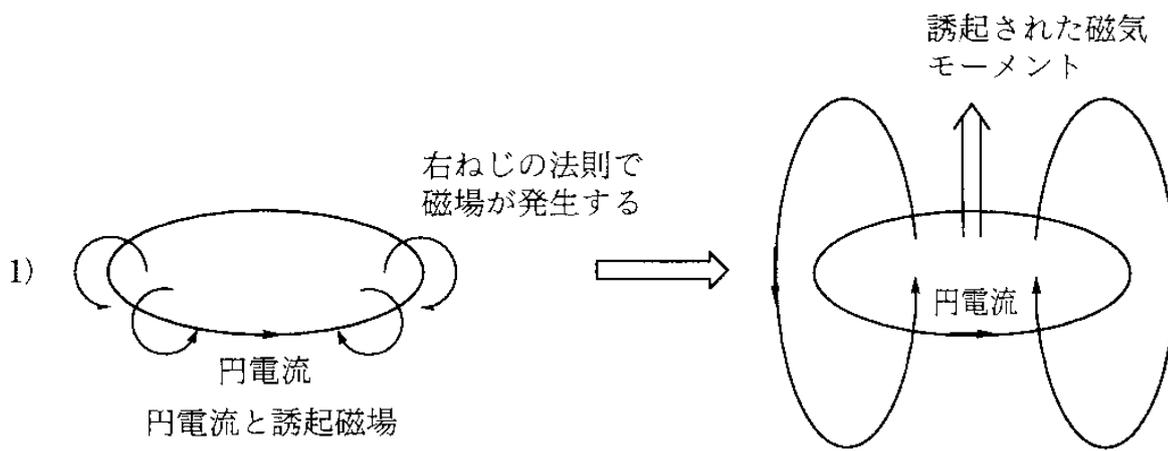


電子が止まっていると考え  
たときの原子核の相対運動

光化学(化学新シリーズ) 杉森彰、裳華房より

## スピン-軌道相互作用

電子スピンは電子自身の軌道運動によって影響を受ける



電子のまわりを原子核荷電の円電流  
が流れる

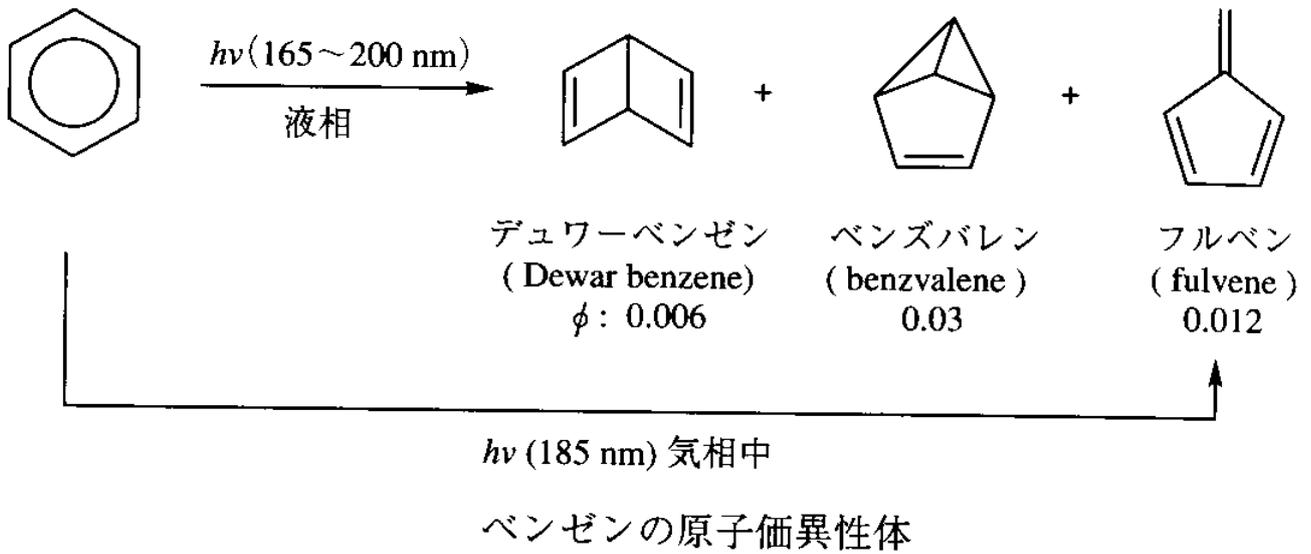
電子スピンによる磁気モーメントと原子核荷  
電による誘起磁気モーメントとの相互作用が  
生じる

光化学 I (基礎化学コース) 井上晴夫ら、丸善より

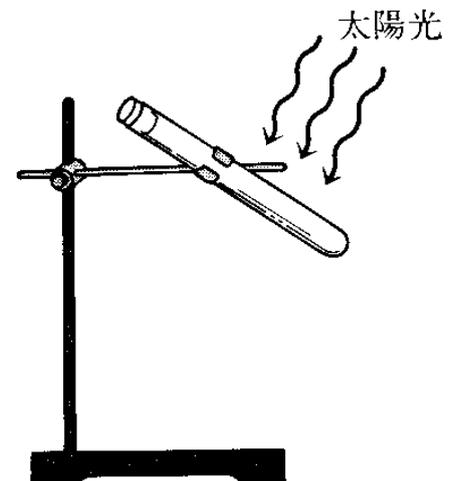
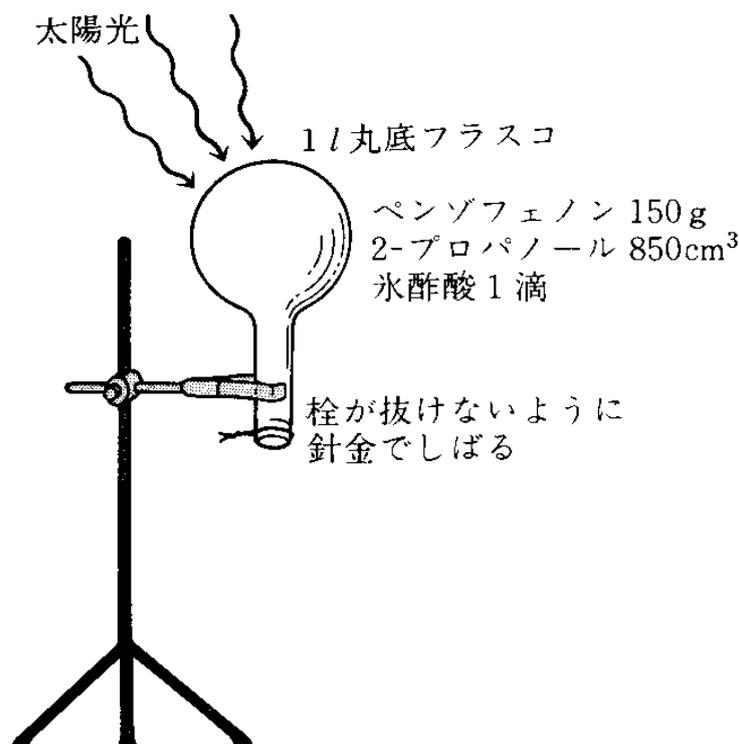
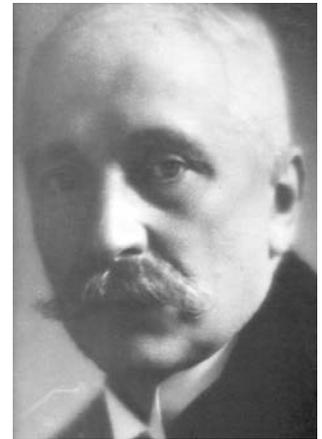
(抜粋)

## 光化学反応

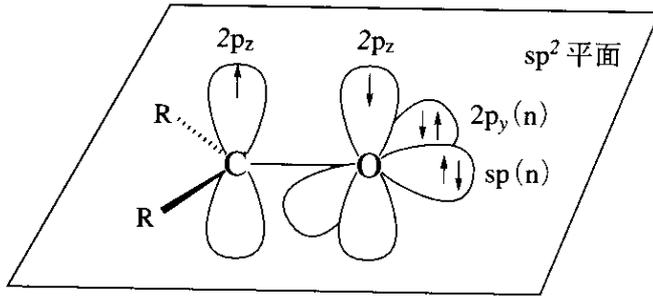
# 光化学反応で、暗反応では不可能な化合物ができる



## Ciamicianの実験(1900年ころ)

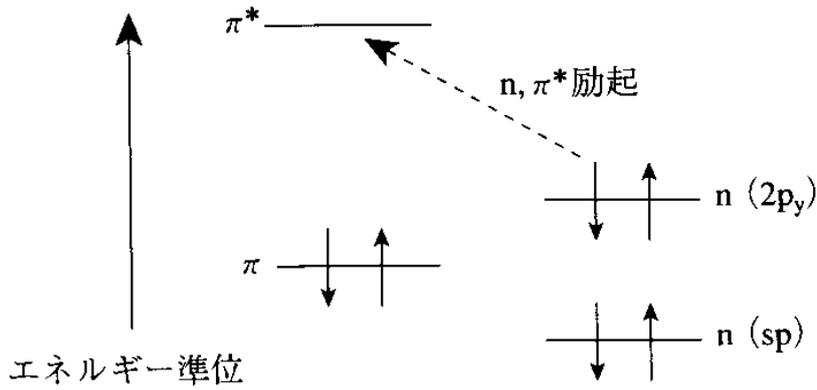


# カルボニル基

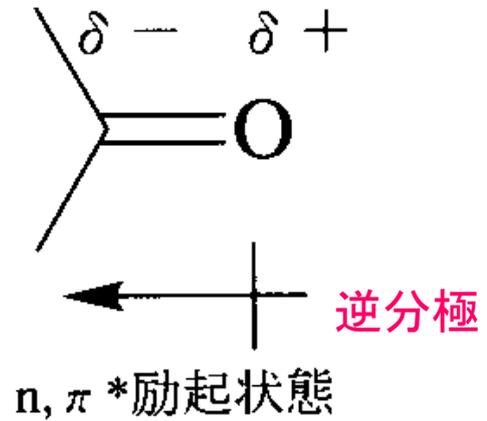
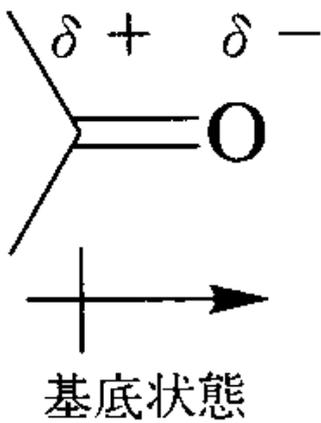


熱反応 **イオンの**

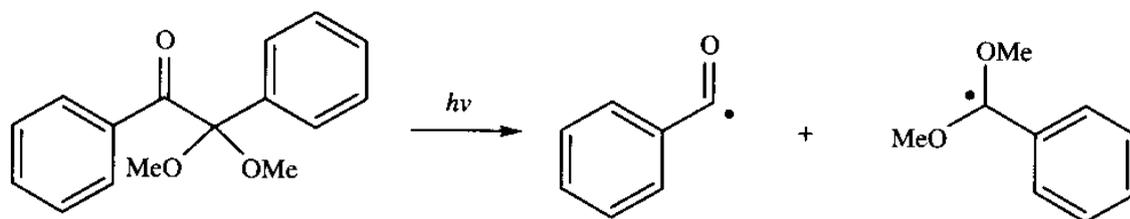
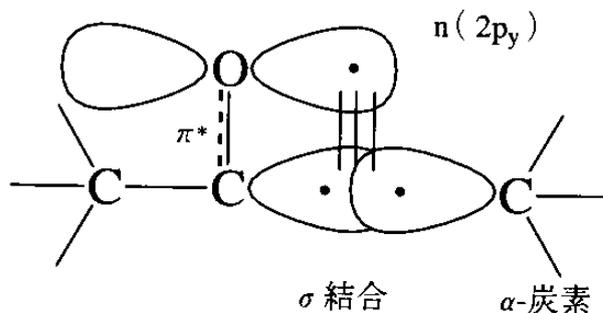
光反応 **ラジカル反応**



やさしい有機光化学、伊澤康司、名古屋大学出版会より



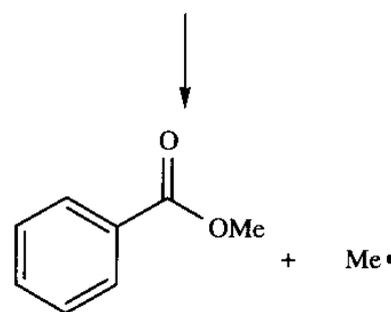
Norrish 1型  
 $\alpha$ 結合が分解  
 $\alpha$ 開裂



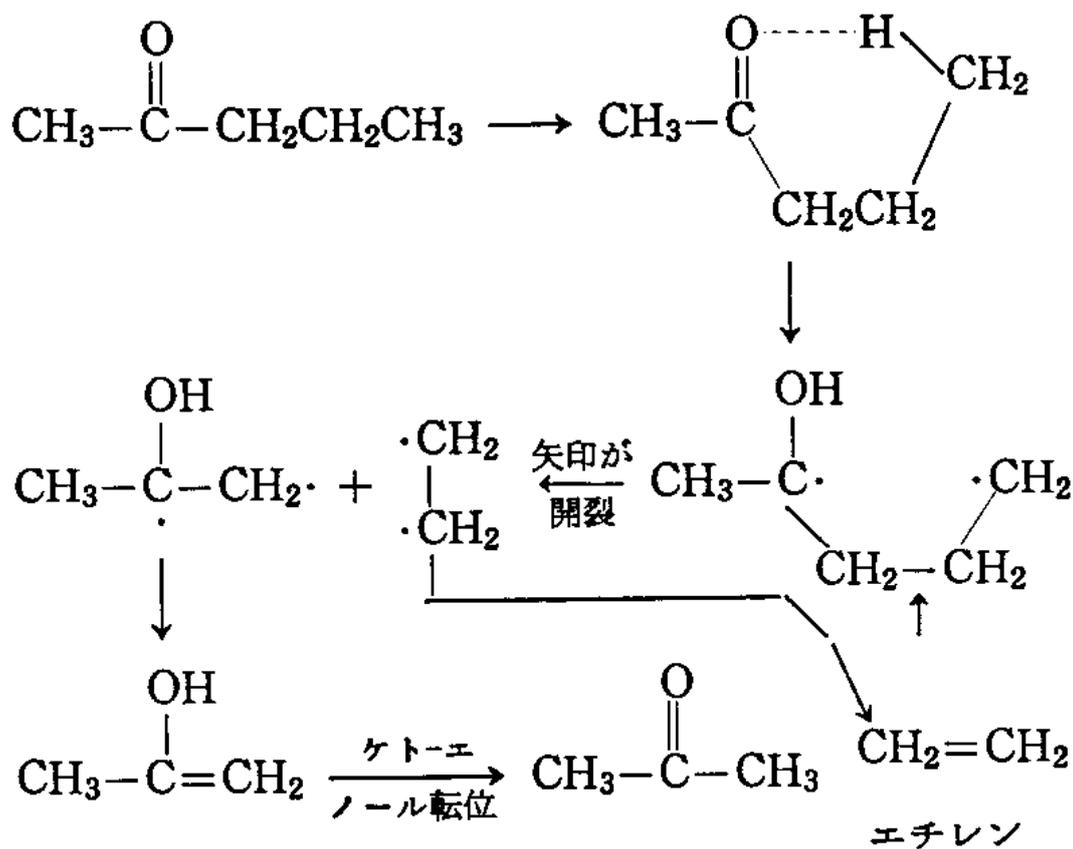
ベンジルジメチルケタール

ジメトキシベンジルラジカル

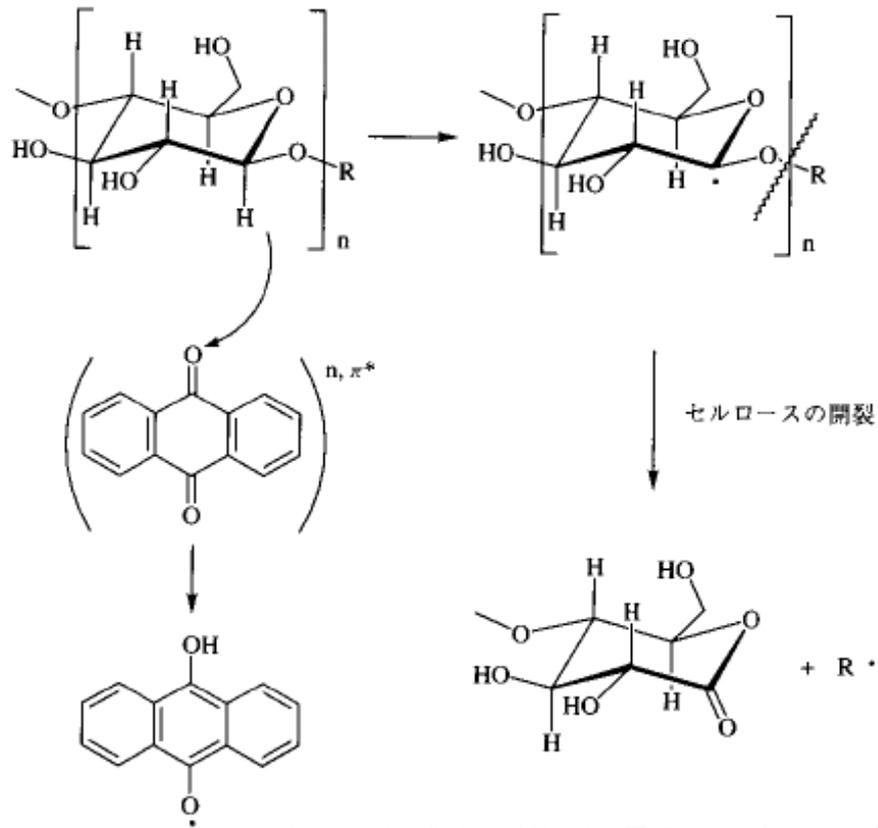
よく使われる光ラジカル重合開始剤



Norish II 型反応



# 光で繊維がぼろぼろになることがある



やさしい有機光化学、伊澤康司、名古屋大学出版会より