総説と解説 2

励起状態における分子間電荷移動 および電子移動過程

又 賀 昇*

(昭和44年4月26日受理)

Intermolecular Charge Transfer and Electron Transfer Process in the Excited Electronic State

Noboru MATAGA

Faculty of Engineering Science, Osaka University
(1, Machikaneyama-cho, Toyonaka-City, Osaka)

1. 緒 言

よく知られているように、基底状態で閉殻電子構造を持つ He, Ne, A のような稀ガス原子は、基底状態では、たとえば、 He_2 のような安定な分子は作らない。その原子間には比較的遠距離で、分散力による弱い引力が働くだけであり、近距離では交換反撥力が働く。しかし、これらの場合にも、電子的励起状態あるいはイオン化した状態は、閉殻構造ではないために、原子間相互作用の様相も非常に異なって来る。たとえば励起稀ガス原子は、基底状態のそれと、transient な2原子分子を作る。

この transient な2原子分子は、光子を放出して基底状態

へ遷移したり、あるいは、(3)のように、イオン化の中間体として働くこともある。Fig. 1 に示すように、(2)の発光遷移の基底状態は反撥型であるから、発光スペクトルは連続である。(1)~(3)のような過程は気相において稀ガスを通しての放電の際に観測できる。Fig. 1 の例は He の場合であるが、気相において、このような2

Fig. 1. He の excimer.

原子分子が生成されるためには、第3の基底原子の衝突によって余分のエネルギーを取り除き安定化されなければならない。

このような transient な2原子分子の原子間結合の性質は、本質的には通常の安定な化学結合のそれと変わらないであろう。このような励起状態だけで形成されるいわば, quasi molecule は、この $(\text{He} \cdots \text{He})^*$ のような稀

* 大阪大学基礎工学部 (豊中市待兼山町1番地)

ガスの2原子分子には限らない。たとえば、 $(\text{Hg} \cdots \text{He})^*$, $(\text{Hg} \cdots \text{Ne})^*$ のような水銀の励起状態で形成されるものの発光が観測され、連続スペクトルを示す。また、 $\text{Na}^*(^2\text{P})$ の発光 (D 線, $\text{Na}^*(^2\text{P}) \rightarrow \text{Na}(^2\text{S}) + h\nu$) は水素分子の存在により消光されるが、これは、 $\text{Na}^*(^2\text{P}) + \text{H}_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow (\text{Na} \cdots \text{H}_2)^*(^2\Sigma^+) \rightarrow (\text{Na}^+ \cdots \text{H}_2^-)(^2\Sigma^+) \rightarrow (\text{Na} \cdots \text{H}_2)(^2\Sigma^+) \rightarrow \text{Na}(^2\text{S}) + \text{H}_2(^1\Sigma_g^+)$ のように、Na のイオン化エネルギーが小さいため、 Na^* と H_2 の相互作用のポテンシャル面よりも低い所に電子の非局在化した $(\text{Na}^+ \cdots \text{H}_2^-)$ の状態があり、これを通じて Na^* の励起電子エネルギーが H_2 に移り消光されるのであろうと考えられる。同様に Hg^* の発光が、CO, NO などにより消光される場合も、transient に $(\text{Hg} \cdots \text{CO})^*$ のような錯合体を形成し、電子の非局在化が起こり、励起電子エネルギーは、CO や NO の振動エネルギーに転換される¹⁾。

このような、励起状態においてのみ起こる transient な complex の生成は、気相における原子や簡単な分子の場合には限らない。むしろ、最近、溶液中における芳香族化合物の場合に、非常に多くの系について観測されている。よく知られているように、この transient な complex は excimer ないし exciplex と呼ばれている²⁾。ここでは、excimer の生成消滅過程と、それに関連して、励起分子における分子間電子移動過程の機構についての考察を主として述べたい。

2. 同一分子種の2コの分子による excimer (“homo” excimer)

溶液中における芳香族分子の excimer が、最初、Förster ら³⁾ によりピレンについて観測されて以来、多くの系について詳しい研究が行なわれ、溶液および固体におけるその生成過程、結合エネルギーの測定、その構造と電子状態に関する研究がかなり詳しく行なわれている。excimer の生成過程(溶液中)は拡散支配な反応であることは実験的に確かめられており、次のように書かれる。

これから monomer および excimer のけい光量子収率の濃度依存性は、おのおの(6)のように与えられる。

$$\eta_F = \eta_F^m / \left\{ 1 + \left(\frac{k_1 \tau}{1 + k_2 \tau'} \right) [M] \right\}$$

$$\eta_{F'} = \eta_F^{m'} \left(\frac{k_1 \tau}{1 + k_2 \tau'} \right) [M] / \left\{ 1 + \left(\frac{k_1 \tau}{1 + k_2 \tau'} \right) [M] \right\}$$

$$\eta_F^m = k_f \tau, \quad \eta_F^{m'} = k_{f'} \tau', \quad \tau = 1/(k_f + k_i), \quad \tau' = 1/(k_{f'} + k_{i'}) \quad (6)$$

また、nano sec. 光パルスで励起した場合、おのおののけい光帯の強度の時間変化は、

$$I(t) = k_f \{ [M^*(0)] / (\beta - \alpha) \} [(\beta - \mu) \exp(-\alpha t) + (\mu - \alpha) \exp(-\beta t)]$$

$$I'(t) = k_{f'} \{ [M^*(0)] k_1 [M] / (\beta - \alpha) \} [\exp(-\alpha t) - \exp(-\beta t)]$$

$$\alpha = \frac{1}{2} [(\mu + \nu) \mp \{ \nu - \mu \}^2 + 4k_1 k_2 [M]]^{1/2}$$

$$\mu = (1/\tau) + k_1 [M], \quad \nu = (1/\tau') + k_2$$

のように表わされ、 $[M^*(0)]$ は、 M^* の $t=0$ における濃度である(励起に用いる光パルスの形を近似的にデルタ関数であるとする。これは τ, τ' が、パルス幅に比べて十分に大きければ成り立つ)。 $\eta_F, \eta_{F'}, I(t), I'(t)$ の測定結果から、これらの式を用いて、各速度定数を求めることができる。一例として、シクロヘキサン溶液(20°C)におけるピレンの場合には、 $k_f = 1.5 \times 10^6 \text{sec}^{-1}$, $k_i = 0.75 \times 10^6 \text{sec}^{-1}$, $k_{f'} = 1.16 \times 10^7 \text{sec}^{-1}$, $k_{i'} = 0.39 \times 10^7 \text{sec}^{-1}$, $k_1 = 6.7 \times 10^9 \text{l/mol} \cdot \text{sec}$, $k_2 = 0.65 \times 10^7 \text{sec}^{-1}$ である。 k_1, k_2 の温度変化から、 $k_1 = k_1^0 \exp(-E_1/kT)$, $k_2 = k_2^0 \exp(-E_2/kT)$ における E_1, E_2 が求まり、それから excimer の結合エネルギー $B = (E_2 - E_1)$ が見積もられる。さらに、これから、基底状態における Franck-Condon 不安定エネルギー U_r は、 $U_r = (h\nu_f - h\nu_{f'}) - B$ で与えられる。また、 k_1^0, k_2^0 の値から、excimer 生成によるエントロピー変化 ΔS_0 も求まる。 B, U_r の値は、溶媒の性質にはほとんど依存せず、ピレンの場合、 $B \approx 3600 \text{cm}^{-1}$, $U_r \approx 2700 \text{cm}^{-1}$ 程度である⁴⁾。また、 ΔS_0 も大体一定で、約 -22e.u. 程度である⁴⁾。これらのことは、ピレンの excimer がかなりがっちりした構造を持つことを示しているようである。

このような excimer の電子構造の問題は、理論的には、分子間相互作用の一般的な問題の一部である。excimer の波動関数は、(8)のように書かれるであろう。

$$\begin{aligned}
 \Psi \approx & \sum_i a_i \Phi_i(M_1^* \cdots M_2) + \sum_i b_i \Phi_i(M_1 \cdots M_2^*) \\
 & + \sum_i c_i \Phi_i(M_1^- \cdots M_2^+) + \sum_i d_i \Phi_i(M_1^+ \cdots M_2^-) \\
 & + \kappa \Phi_n(M_1 \cdots M_2)
 \end{aligned} \quad (8)$$

Φ_i は一般に、分子内だけでなく、 M_1, M_2 分子間での電子交換についても反対称化された波動関数である。今の場合には M_1 と M_2 は同一分子種であるから、 $|a_i| = |b_i|$, $|c_i| = |d_i|$ であり、また、 $\sum_i |a_i|, \sum_i |b_i|, \sum_i |c_i|, \sum_i |d_i| \gg \kappa$ であると考えられる。excimer に対して、最初に考えられた電子状態は、(9)のようないわゆる molecular

exciton 型のものであった。

$$\Psi \approx \sum_i a_i \Phi_i(M_1^* \cdots M_2) + \sum_i b_i \Phi_i(M_1 \cdots M_2^*) \quad (9)$$

この場合には、全系の hamiltonian を、 $H = H_0 + H'$ とし、摂動 hamiltonian (相互作用の hamiltonian) を多重極相互作用の和に展開したときの dipole-dipole 相互作用によるものが通常はもっとも大きな相互作用エネルギーを与える。つまり、

$$H' = (1/R^3) \cdot [\vec{\mu}_{M_1} \cdot \vec{\mu}_{M_2} - (3/R^2) \cdot (\vec{\mu}_{M_1} \cdot \vec{R}) \cdot (\vec{\mu}_{M_2} \cdot \vec{R})]$$

であり、2個の同種の芳香族炭化水素が面と面を向かい合せて重なった配置では、

$$\begin{aligned} E_+ &= \Delta E_0 + (|\vec{\mu}_{ge}|^2/R^3), \\ \Psi_+ &= [\Phi(M_1^* \cdots M_2) + \Phi(M_1 \cdots M_2^*)]/\sqrt{2} \\ E_- &= \Delta E_0 - (|\vec{\mu}_{ge}|^2/R^3), \\ \Psi_- &= [\Phi(M_1^* \cdots M_2) - \Phi(M_1 \cdots M_2^*)]/\sqrt{2} \end{aligned} \quad (10)$$

のようになる。 R は分子間隔、 $\vec{\mu}_{ge}$ は $M^* \leftrightarrow M$ の遷移モーメントであり、したがって excimer の発光状態は Ψ_- である。 Ψ_- と $\Phi(M_1 \cdots M_2)$ 間の遷移モーメントはゼロになるから、excimer けい光の輻射遷移は禁制ということになる。もちろん vibronic interaction により遷移は部分的に許容にはなるが、いずれにしても、その輻射遷移確率は小さいと考えられる。しかし、もう少し詳しく考えてみると、実測のスペクトルの monomer のそれからの大きなシフトを説明するためには、このような遷移双極子間の相互作用だけでは到底不十分である。実際、かなり安定な excimer をつくっている場合の M_1, M_2 間の距離は、結晶内の分子間距離やその他のいろいろの面から考えて $3\text{\AA}$ ないしそれ以下と思われ、そのような近距離では当然、 M_1, M_2 二つの分子にわたって電子の非局在化があると考えらるべきであろう。そうすると、(3)式について述べたように、excimer の波動関数は M_1, M_2 を含めて電子の交換に対して反対称化したものでなければならない。特に $M_1^* \cdots M_2^*$ のような電子移動配置のエネルギーは M_1, M_2 間距離が大きいところでは非常に高い所にあっても、近距離ではエネルギーがクーロン力により低下するため、近い励起状態に対する影響は非常に大きいと思われる。もし excimer 状態で、(8)式の $|c_i|, |d_i|$ が $|a_i|, |b_i|$ に比べてあまり小さくしなければ、(8)式のようなVB法的な取り扱いではなくて、excimer 全体に広がる分子軌道を最初から考えてMO法で取扱ってもよいであろう。このような、いわば、whole-complex MO 法による excimer 状態の電子構造に関する考察は、 p -シクロファンの電子状態に関連して、ベンゼンの場合に詳しく行なわれている⁵⁾。二

つのベンゼン環が、ある面間隔の所で完全に重なった D_{6h} excimer を考えると、その MO は (11) のように与えられる。

$$\begin{aligned} \phi_n^m &= (1/\sqrt{12}) \sum_{\mu=0}^5 \exp(\pi m \mu i/3) [\phi_\mu^a + (-1)^n \phi_\mu^b] \\ m &= 0, 1, \dots, 5; \quad n = 0, 1 \end{aligned} \quad (11)$$

ϕ_μ^a, ϕ_μ^b はおのおの M_1, M_2 の $2p\pi AO$ である。 ϕ_m^n に対応したエネルギーは、

$$\varepsilon_m^n = \sum_{a,b} \sum_{\mu,\nu=0}^5 c_{m\mu}^{na*} c_{m\nu}^{nb} F_{\mu\nu}^{ab} \quad (12)$$

であり、 $c_{m\mu}^{na*} c_{m\nu}^{nb}$ は ϕ_μ^a, ϕ_ν^b の係数、 $F_{\mu\nu}^{ab} = \langle \phi_\mu^a | F | \phi_\nu^b \rangle$ である。すべての炭素原子は同等であるから、 $F_{\mu\mu}^{aa} = F_{\nu\nu}^{bb} = \text{const.}$ となる。 $P.P.P.$ 近似では、 $F_{\mu\nu}^{ab} = \beta_{\mu\nu}^{ab} - 1/2 P_{\mu\nu}^{ab} \gamma_{\mu\nu}^{ab}$ であるが、 $\beta_{\mu\nu}^{ab}$ は、向かい合った炭素間でのみ考慮する (tight binding 近似) ことにすると、 $\beta_{\mu\nu}^{ab} = \beta' \cdot \delta_{\mu\nu}$ となり、 $\varepsilon_m^n = \varepsilon_m + (-1)^n \beta'$ と与えられる。 ε_m はベンゼン monomer の m 番目の軌道エネルギーである。よく知られているように、ベンゼンの低い励起状態は、 $e_{1g} \rightarrow e_{2u}$ の励起から生ずると考えられているが、対応した励起は excimer の場合、 $e_{1g}, e_{1u} \rightarrow e_{2g}, e_{2u}$ であり、これから、多くの状態が生ずるが、最低のものは、(13) ようになる。 $\chi_{mm'}^{nn'}$ は

$$\Psi(^1B_{1g}) = ({}^1\chi_{14}^{01} + {}^1\chi_{14}^{10} - {}^1\chi_{52}^{01} - {}^1\chi_{52}^{10})/2 \quad (13)$$

ϕ_m^n から $\phi_{m'}^{n'}$ への励起配置を表わす。Koutecky と Paldus⁵⁾ の計算結果によると、面間隔 $2.9\text{\AA}$ での基底状態とこの $\Psi(^1B_{1g})$ のエネルギー差は実測値⁶⁾ とよく一致する。かれらの計算結果では最低の三重項状態は ${}^3B_{2g}$ であるが、その基底状態とのエネルギー差は、 2.6eV である。これに対する実験値はないが、 $2, 2'$ -パラシクロファンの値 (2.65eV) とはよく一致している。

ベンゼンの場合と同様な研究は、ナフタレン、アントラセン、ピレン、ペリレン等の場合にも可能であり、面を向かい合せた symmetric な excimer (D_{2h}) であるとし、tight-binding 近似を用いると、LCMO MO は (14) のように与えられ、

$$\phi_m^\pm = (\phi_m^a \pm \phi_m^b)/\sqrt{2} \quad (14)$$

その軌道エネルギーは、

$$\begin{aligned} \varepsilon_m^\pm &= \langle \phi_m^\pm | F | \phi_m^\pm \rangle = \varepsilon_m \pm \beta_m, \\ \beta_m &= \langle \phi_m^a | F | \phi_m^b \rangle \end{aligned} \quad (15)$$

のようになる。たとえばアントラセンの場合、 $m=6, 7$ の軌道 ($b_{2g}, b_{3g}, b_{3u}, b_{2u}$) から $m=8, 9$ の軌道 ($b_{1u}, a_{1g}, a_{1u}, b_{1g}$) への一電子遷移による電子配置は、次のようになる。

$$\begin{aligned} \chi_{78}^{--}, \chi_{78}^{+-}, \chi_{69}^{+-}, \chi_{69}^{++} &\in B_{3g}; \\ \chi_{79}^{+-}, \chi_{79}^{++}, \chi_{68}^{+-}, \chi_{68}^{++} &\in B_{2g}; \end{aligned}$$

$$\chi_{78}^{--}, \chi_{78}^{++}, \chi_{69}^{--}, \chi_{69}^{++} \in B_{2u};$$

$$\chi_{79}^{--}, \chi_{79}^{++}, \chi_{68}^{--}, \chi_{68}^{++} \in B_{3u}.$$

ここでたとえば、 $\chi_{mm'}^{+-}$ は、 ϕ_m^{+} から $\phi_{m'}^{-}$ への一電励起配置を表わす。これらの配置の間の configuration interaction により最低の状態は B_{3g} であり、これから基底状態 ${}^1A_{1g}$ への輻射遷移が excimer けい光に相当することになる⁷⁾。他の交互炭化水素の場合にも、 D_{2h} excimer のけい光状態は ${}^1B_{3g}$ と考えられる⁸⁾。ベンゼンの D_{6h} excimer の場合の ${}^1B_{1g}$ 、ナフタレン・アトラセン等の D_{2h} excimer の ${}^1B_{3g}$ から基底状態 ${}^1A_{1g}$ への輻射遷移は、電子的には symmetry forbidden である。したがって、これらの excimer けい光は、vibronic に、部分的に許容されるだけであって、その遷移確率はかなり小さいであろう。

上に述べたことからわかるように、面を向かい合わせて完全に重なった形の excimer では、2個の monomer 間での電子の非局在化を考えても、考えなくても、どちらの場合にも excimer けい光の電子遷移は禁制であることになる。このことについての実験的な information を得るためには、低温の凍結溶媒中で、できるだけ熱運動の影響を除いた状態で excimer けい光の寿命を測定することが必要であろう。excimer は主として溶液中で、(5)に示したような拡散による encounter collision で生成されるものであるから、低温の凍結溶媒中でその生成は一見困難のように思われるが、実際には可能である。それは、シクロヘキサンのような溶媒を用い、溶液の冷却、昇温を適当に control することにより、凍結状態で分子が互いに接近して存在するような集合状態を作り出すことが可能であり、そのような状態において励起されたものは、excimer を作り得るからである。またアントラセンの場合には、低温凍結溶媒中でジアントラセンを光分解することにより、そのような分子対を作り、これを励起することにより、excimer 状態を生成することができる。このようにして測定された excimer けい光の平均寿命は、たとえば、77°K におけるシクロヘキサンマトリックス中では、アントラセン; 215 ns, ピレン; 200 ns, ペリレン; 77 ns である⁹⁾。アントラセンやペリレンの monomer けい光寿命はきわめて短い (5~10 ns) が、excimer のそれはこのように非常に長い。このように、excimer けい光の寿命が 10^2 ns 程度で、遷移確率が非常に小さいということは、遷移が electronic には禁制であるということを示すものと考えられ、すでに述べた理論的考察の結果と矛盾しない。

3. 異なった分子による excimer (exciplex あるいは “hetero” excimer) の生成

前節では、同一分子種の2個の分子による excimer の生成について述べた。これは非常に多くの溶液内における芳香族化合物について認められる現象であって、その際、2個の分子を結びつける力の原因として、2個の monomer 間での電子の非局在化が大きな役割を果たしていると考えられる。このような励起状態でのみ形成される分子化合物は、同一分子種のもの同志とは限らない。これは、そのような exciplex の wave function を (8)式のように表わして、一般に、 $|a_i| \neq |b_i|$, $|c_i| \neq |d_i|$ という場合を考えれば、理論的にも当然予測されることである。 $|c_i| \neq |d_i|$ であるから、このような exciplex は、 $(M_1^{-\delta} \cdots M_2^{+\delta})^*$ あるいは $(M_1^{+\delta} \cdots M_2^{-\delta})^*$ のような polar な構造を持つと考えられる。つまり通常の基底状態でも安定に存在する CT 型分子化合物と異なり、励起状態だけで安定な一種の CT 型分子化合物とみなすことができる。現在までに、非常に多くの芳香族化合物が、このような “hetero” excimer ないし exciplex を形成することがわかっている。

けい光性の exciplex の生成は、励起ペリレンと N,N-ジメチルアニリン (DMA) の場合に、Leonhardt と Weller¹⁰⁾ によって初めて見出された。ペリレン分子のけい光帯の波長は約 430 m μ であるが exciplex のそ

Fig. 2. ピレン-DMA 系の *n*-ヘキサン溶液におけるけい光スペクトル. (25°C)
[ピレン] = 1.0×10^{-5} mol/l. [DMA]: (1) 0, (2) 9.5×10^{-4} , (3) 2.9×10^{-3} , (4) 3.75×10^{-3} , (5) 7.5×10^{-3} , (6) 1.5×10^{-2} mol/l.

れは約 $555\text{m}\mu$ である (シクロヘキサン中で). ペリレンのけい光量子収率は約 0.9 であるが, exciplex のそれは monomer の約 0.1% にすぎない. ペリレン-DMA-exciplex につづいて, アントラセン, ピレン, クリセン, トリフェニレン, フェナントレンその他の多くの芳香族炭化水素と DMA, N, N-ジエチルアニリン, N, N-ジメチルトルイジン, N, N-ジメチルナフチルアミンその他多くの芳香族アミンがけい光性の, exciplex を形成することがわかった^{11~20}. また, ヘテロ aromatic な分子のみの exciplex²¹ や, ヘテロ aromatic と溶媒分子とのそれも見出されている²². typical な一例として, ビレン-DMA 系の *n*-ヘキサン中におけるけい光スペクトル¹⁴を Fig. 2 に示す. ペリレンの場合と異なり, ビレン-DMA exciplex のけい光量子収率は, ビレン monomer のその約 80% で, 非常に強いけい光を発

する.

一般に, 原子, 分子の基底状態におけるよりも電子的励起状態における方が, その電子親和力は大きく, イオン化電圧は小さい. したがって, 基底状態では分子間電荷移動相互作用は完全に無視し得るほど小さくても励起状態では十分大きくなり得ると考えられる. このような事情は exciplex の場合も “homo” excimer の場合も同様である.

電荷移動相互作用が exciplex における結合に重要な役割を果たすものであれば, 通常の CT 分子化合物の場合のように, exciplex のけい光の波数と電子受容体の電子親和力, 電子供与体のイオン化電圧等の間には, 適当な規則的な関係が見られるはずである. これは実際にそうであって, 一例として, いくつかの芳香族炭化水素の DMA 中における exciplex のけい光の場合¹²を Fig. 3 に示す. exciplex のけい光のエネルギー $h\nu_f'$ と芳香族炭化水素の電子親和力 A_{M_1} とは, 大雑把にいて, 比例的な関係にあることがわかる. 電子移動配置 ($M_1^- \cdots M_2^+$) のエネルギーは, $E = I_{M_2} - A_{M_1} - C$ で与えられ, イオン化電圧 I_{M_2} は今の場合一定であり, また, M_1^- と M_2^+ のクーロム相互作用エネルギー C も大体一定とすれば, もし電子移動配置の exciplex のけい光状態への寄与が大きければ, $h\nu_f'$ は A_{M_1} と大体比例的な関係にあることになる. しかし, もっと詳細にみれば, Fig. 3 には M_1 の 1L_a , 1L_b などの局在励起配置の影響がみられる. とにかく, Fig. 3 の exciplex の場合には, (8) 式において, $|c_i| \gg |d_i|$ であり, また $|a_i| > |b_i|$ と考えられる.

4. Exciplex の生成分解過程

1:1 exciplex の生成過程, 分解過程は, 無極性溶媒中では, (5), (6), (7) 式に示した “homo” excimer のそれと類似のものと考えられる. たとえば, Fig. 2 に示したスペクトル変化は, 完全に (6) 式によって表わされる. この場合もちろん $[M]$ は DMA 濃度である.

ペリレン-DMA のベンゼン溶液についての nano sec 光パルスによる実験結果²³は (7) 式が近似的に成り立つことを示しており, $I(t)$ は実際に two-component の decay を示す. また, (7) 式で, $(\alpha + \beta) = (\mu + \nu) = (1/\tau) + (1/\tau') + k_2 + k_1[M]$ であるが, 実際に, $(\mu + \nu)$ は DMA 濃度に比例する. このような測定によって, この系について求められた速度定数はたとえば, 25°C で, $k_1 = 4.86 \times 10^9 \text{ l/mol}\cdot\text{sec}$, $k_2 = 4.2 \times 10^7 \text{ sec}^{-1}$, $(1/\tau') = 2.7 \times 10^7 \text{ sec}^{-1}$ であった. また k_2 の濃度依存性の測定から, この exciplex の解離に要する活性化エネルギーはベンゼン溶液

Fig. 3. 芳香族炭化水素-DMA 系の exciplex けい光のエネルギー $h\nu_f'$ と種々の電子配置のエネルギーとの関連. 横軸は芳香族炭化水素の電子親和力.

(1) $h\nu_f'$, (2) $E(M_1^- \cdots M_2^+) = I_{M_2} - A_{M_1} - C$, (3) 芳香族炭化水素の 1L_b 状態への励起エネルギー, (4) DMA の最低励起一重項状態への励起エネルギー, (5) 芳香族炭化水素の状態の 1L_a 励起エネルギー.

(a) ペリレン, (b) アントラセン, (c) ビレン, (d) クリセン, (e) フェナントレン, (f) トリフェニレン.

中で 3550 cm^{-1} と見積られたが、これは、ピレンの “homo” excimer のトルエン溶液における対応した値 4800 cm^{-1} に比べてかなり小さい。

このような 1:1 exciplex についての詳しい研究は特に、ピレン-DMA¹³⁻¹⁶⁾、アントラセン-DMA¹⁷⁾、アントラセン-DEA (N, N-ジエチルアニリン)^{18,19)}、クリセリン-DMA¹⁷⁾ 等について行なわれた。すでに述べたように、“homo” excimer の場合には (7) 式がよく成立しており、また、ペリレン-DMA-ベンゼン系でも近似的に成立している²³⁾。(7) 式では、 $I(t)$ のピークの位置は励起光パルスのそれと一致しており、 $I'(t)$ のピークはそれよりある時間 τ_L だけおくれしており、これは近似的に $\partial I'(t)/\partial t = 0$ と置くことにより与えられ、 $\tau_L = \ln(\beta/\alpha)/(\beta - \alpha)$ となる。直観的にわかるように、溶媒の粘度が大きくて溶質の拡散がおそい場合の方が τ_L は大きくなる (もちろん $[M]$ の濃度にも依存するが)。ピレン-DMA 系の室温における流動パラフィン溶液では、 $\eta_F/\eta_F^m = 1/2$ のところで、 $\tau_L \approx 100\text{ ns}$ であり、 n -ヘキサン溶液ではこれらに比べて約 10 ns のオーダーである。

ピレン-DMA 系の場合には、mon-polar な溶媒および極性のあまり大きくない溶媒中では (6) がよく成立するので、以下、この系を中心にして若干詳しく述べる。(6) 式から (16) 式が容易に得られる。ただし、

$$\begin{aligned} k_1 &= k_1^0 \exp(-E_1/kT), \quad k_2 = k_2^0 \exp(-E_2/kT), \\ \eta_F/\eta_F^m &= (k_f/k_f' [M_2]) \cdot \{(1/k_1 \tau') + (k_2/k_1)\} \\ &= \{k_f/k_f' [M_2]\} \{(1/\tau' k_1^0) \exp(E_1/kT) \\ &\quad + (k_2^0/k_1^0) \exp(-B/kT)\} \end{aligned} \quad (16)$$

$B = (E_2 - E_1)$ である。また、 $\eta_F/\eta_F^m = 1/2$ のところの $[M_2]$ の値を $[M_2]_h$ とすると、

$$[M_2]_h = (1/\tau k_1^0) \exp(E_1/kT) + (\tau' k_2^0/\tau k_1^0) \exp(-B/kT) \quad (17)$$

(16), (17) 式を用いて、 E_1, E_2, B 等の値が求まる。すでに “homo” excimer の場合に述べたように、これと $h\nu_f, h\nu_f'$ の値とから、exciplex のけい光遷移の基底状態における不安定エネルギー (Frank-Condon 下安定エネルギー) U_r が求まる。一例として、ピレン-DMA のトルエン溶液について、(17) 式の実験値を Fig. 4 に示す。ピレン-DMA 系の B 及び U_r の値は、Table 1 のようになる。 U_r の値は温度とともに変化し、一般に低温における方が大きい。またアントラセン-DMA 系の B, U_r (25°C) の値は、 n -ヘキサンで、 $2510\text{ cm}^{-1}, 2630\text{ cm}^{-1}$ 、トルエンで、 $2260\text{ cm}^{-1}, 3600\text{ cm}^{-1}$ である。このように、アントラセン、ピレンと DMA の場合は、 B の値は溶媒の極性の増加とともに減少し、 U_r の値は逆に増加する。しかし、クリセリン-DMA 系の B 値は、

Fig. 4. (17) 式による $\log [M_2]_h \sim 1/T$ のプロット。ピレン-DMA 系のトルエン溶液。

Table 1. ピレン-DMA 系の B および U_r の値 (cm^{-1} 単位)

溶 媒	n -ヘキサン	トルエン	テトラヒドロフラン	ビリジン
B	2420	2110	1370	810
U_r (25°C)	1590	3600	5950	7000

n -ヘキサン: 1910 cm^{-1} 、トルエン: 2940 cm^{-1} 、テトラヒドロフラン: 2200 cm^{-1} のように、極性が若干増加するとかえって大きくなり、さらに極性が大きくなると減少するという傾向を示す。ただし、この場合にも、 U_r は極性の増大とともに増大する。 n -ヘキサン溶液の B の値を比較すると、アントラセン、ピレン、クリセリンの順に小さくなっているがこれは、これらの芳香族炭化水素の電子親和力が減少する順と一致しており、exciplex における M_1 と M_2 の相互作用に電荷移動が重要な役割を果たすという考えと矛盾しない。また、これらの B の値は、ピレンの “homo” excimer の場合に比べて、かなり小さい。しかしそれよりも、“homo” excimer の場合との大きな相違は、これらの B の値および U_r の値が、溶媒の極性によって大きく影響されるという点である。これは、exciplex の電子構造を考える場合に考慮しなければならない重要な点であると思われる。後に 5. 節および 6. 節で詳しく述べるように、 B および U_r の値が溶媒の極性に依存すること、特に、極性の増加とともに B が減少する場合があることは、exciplex の形成に溶媒分子が “直接的に参加” していると考えなければ説明できないようである。つまり、溶媒の極性が増加すると、exciplex と溶媒の強い相互作用によって、exciplex の

構造はより polar になる。電荷移動相互作用が比較的小さい場合には、このことによってそれが強められ、電子の非局在化に基づく結合エネルギーは増加するであろうが、さらに polar になるとかえって減少して来ると考えられる。また、exciplex 状態において、極性の大きい溶媒分子によって強く溶媒和されているほど、中性の基底状態、 $\Phi(M_1 \cdots M_2)$ における Franck-Condon 不安定エネルギー U_r が大きいということは、容易に推察される。

このような exciplex における M_1 と M_2 の間の相互作用およびその近くの溶媒との相互作用の問題の、一つの極端な場合として、DMA 溶媒中における、芳香族炭化水素と DMA の exciplex に対する温度効果¹²⁾を考えてみる。DMA 溶媒中でも、芳香族炭化水素の吸収スペクトルには何ら特別な変化はないから、基底状態では、分子化合物を形成するような相互作用はないことは、3成分系溶液の場合と同様である。したがって、DMA 溶媒中で芳香族炭化水素を励起した場合にも、励起 Franck-Condon 状態から分子の再配置による励起平衡状態 (exciplex 状態) への緩和過程が起こる。したがって、充分低温で、Brown 運動による分子の再配置の緩和時間が非常に長ければ、exciplex 状態は励起状態の寿命の間に生成されないであろうと思われる。事実、種々の芳香族炭化水素の DMA 中での 77°K におけるけい光スペクトルは、*n*-ヘキサン、トルエン等の溶媒中におけるスペクトルとほとんど変わらない。ただしピレンの場合には、77°K でも、常温の exciplex のけい光ほどではないが、若干長波長側にシフトし、構造のはっきりしないスペクトルを示す。これは、ピレンのけい光寿命が極めて長い (77°K で 500~600 ns) ため、exciplex 状態への緩和が、77°K でも若干起こり得るためであろうと思われる。

今までは、1:1 の exciplex の生成について述べたが、原理的には、 $n:m$ ($n, m \geq 1$) の exciplex の生成も可能と考えられる。また実際にそのような例と思われるものが見出されている。ナフタレンのトルエン溶液にジシアノベンゼン (p-DCNB) を加えて行くと、 $30 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 附近のナフタレンのけい光は減少し、 $25 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ にピークを持つ構造のないけい光帯が現われ、これはナフタレンと p-DCNB の 1:1 exciplex によるものである。次に、ナフタレンのけい光はほとんどなくなり、1:1 exciplex のそれのみが観測されるようになった条件で p-DCNB の濃度を一定に保ってナフタレン濃度を増加すると、 $25 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ のけい光帯は減少し $21 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ にピークを持つ構造のないけい光帯が現れて来る。この

後者の変化は、 M_1 : naphthalene, M_2 : p-DCNB とすると、次のような 2:1 exciplex 生成に基づくものである。 $(M_1^{+\delta} \cdots M_2^{-\delta})^* + M_1 \rightleftharpoons ((M_1 \cdots M_1)^{+\delta'} \cdots M_2^{-\delta'})^*$ 2:1 exciplex の構造としては、 $(M_1 \cdot M_2 \cdot M_1)$ のように対称的なものと、 $(M_1 \cdot M_1 \cdot M_2)$ のように非対称なものと両方の可能性が考えられるが、対称的なものは全体としては双極子モーメントを持たず、“homo” excimer の場合と同様に、その発光帯の波長に対する極性溶媒の効果は小さいはずであるが、実際には、1:1 の exciplex と同じ程度の溶媒効果を示し、したがって、非対称な構造であると考えられる²⁴⁾。

次に、生物物質として重要なインドールのけい光スペクトルの波長に対する極性溶媒の影響(レッド・シフト)は異常に大きく、これに対して、吸収帯の波長はほとんど影響されない。これは、この分子の最低励起一重項状態 (1L_b) のわずかに 1L_a 状態があり、後の方は前者に比べてはるかに polar な構造であり、極性溶媒との相互作用によって、励起状態の寿命の間に準位の逆転を生じ、けい光は大きく安定化された 1L_a 状態からのものであると考えられた²⁵⁾。しかし、*n*-ペンタン-*n*-ブチルアルコールないしメタノールのような混合溶媒中においても、純粋のアルコールにおける場合にきわめて近い大きいレッド・シフトが観測され、単なる溶媒効果のみではなく、溶媒分子との exciplex の生成による発光の可能性が考えられ、次のような反応スキームによる解析が3成分系溶液について行なわれた。

M_1^* および exciplex のけい光量子収率をおのおの η_F , $\eta_{F'}$ とすると、

$$(\eta_{F'}/\eta_F) = \{k_{f'}/k_i/k_f(k_2 + k_{f'} + k_{i'})\} [M_2]^n \quad (19)$$

となり、これから n が求まる。その結果、インドールのみならず、1-メチル並びに 1,3-ジメチルインドールも、アルコール類と 1:2 の exciplex を作ることが結論された。

5. Exciplex の電子構造

すでに 4. 節において、 $(M_1^{\pm\delta} \cdots M_2^{\mp\delta})^*$ のような exciplex の電子構造について若干述べたが、それはきわめ

て polar なものと思われる。その電子構造をもっと詳細に知るためには、 B や U_r の値のみならず、exciplex けい光の振動数、寿命、量子収率等に対する溶媒の極性の影響を調べることが重要であると思われる。ピレン-DMA 系についての結果¹⁴⁻¹⁶⁾を Table 2 に示す。 n は溶媒の屈折率、 ϵ は誘電率である。 $\tilde{\nu}_{f'}$ の値は ϵ の増大とともに大きく減少するが n の値とは一定の関係はない。このことは、exciplex が非常に polar な構造を持っているという考えと矛盾しない。溶媒を連続的な誘電媒質とみなす通常の溶媒効果の理論をこの場合（基底状態の双極子モーメントをゼロとする）にあてはめると、次の式が導かれる。

$$hc\tilde{\nu}_{f'} \propto -\left\{ \frac{2(\epsilon-1)}{(2\epsilon+1)} \right\} - \left\{ \frac{(n^2-1)}{(2n^2+1)} \right\} \left(\frac{\vec{\mu}_c^2}{a^3} \right) \quad (20)$$

$\vec{\mu}_c$ は exciplex の双極子モーメントである。 $\epsilon \approx 2 \sim 6$ 程度の溶媒における値を用い、連続媒体中の cavity radius a を $4 \sim 5 \text{ \AA}$ とすると、 $|\vec{\mu}_c|$ は約 10D 程度になる。同様の測定は、アントラセン-DEA、ピレン-p-DCNB、ピフェニル-DEA 等についても行なわれ、いずれも $|\vec{\mu}_c| \geq 10\text{D}$ 程度であることが示された¹⁸⁾。4. 節で述べた B , U_r の測定から、exciplex の電子構造は溶媒により影響され、溶媒の極性の増加とともに polar になると考えられた。これに対して(20)式は μ_c 一定という仮定を含んでおり、この式が完全に満足されるとは考えられない。事実、(20)式の直線関係はあまりよく満足されず、極性が大きくなるとともに、 μ_c が増大する方向への deviation がみられ、また個々の溶媒によるばらつきもみられる。このことは 4. 節における、exciplex 生成の溶媒の直接参加という考えに一致している。このような溶媒との相互作用による電子構造の変化は当然けい光量子収率や寿命にも影響を及ぼすと考えられる。Table

2 からわかるように、 $\eta_F^{m'}$ も τ' も ϵ の増加とともに減少するが、 τ' に比べて $\eta_F^{m'}$ の減少の程度ははるかに著しい。これは溶媒の極性の増大にともなって、 $k_{f'}$ は減少し k_i' は増大するためである。この $k_{f'}$ の減少は、上に述べた電子構造の変化と密接に関連していると考えられる。

(8)式の波動関数は、溶媒との相互作用の影響が大きいことを考慮して、次のように書かれるであろう。

$$\Psi \approx \sum_i a_i(s) \Phi_i(r, s) + \sum_j b_j(s) \Phi_j(r, s) + \sum_k c_k(s) \Phi_k(r, s) + \sum_l d_l(s) \Phi_l(r, s) + \kappa(s) \Phi_n(r, s) \quad (21)$$

ここで、 Φ は(8)式の場合と同様の各電子配置を表わし、 $\Phi_i: M_1^* \cdots M_2$, $\Phi_j: M_1 \cdots M_2^*$, $\Phi_k: M_1^- \cdots M_2^+$, $\Phi_l: M_1^+ \cdots M_2^-$, $\Phi_n: M_1 \cdots M_2$, また、 r は電子座標を表わし、 s は溶媒の配置も含めた核座標を表わす。 Φ の係数は s によって直接に影響されると考える。(21)式に対して、exciplex のけい光遷移の場合の基底 Franck-Condon 状態は、ほとんど完全に $\Phi_n(r, s)$ によって表わされるであろう。そうするとけい光の遷移モーメントは式(22)のように書かれる。

$$M' \approx e \left[\sum_i a_i(s) \langle \Phi_n | \sum r | \Phi_i \rangle + \sum_j b_j(s) \langle \Phi_n | \sum r | \Phi_j \rangle + \sum_k c_k(s) \langle \Phi_n | \sum r | \Phi_k \rangle + \sum_l d_l(s) \langle \Phi_n | \sum r | \Phi_l \rangle \right] \quad (22)$$

一般に、 $\langle \Phi_n | \sum r | \Phi_k \rangle$ や $\langle \Phi_n | \sum r | \Phi_l \rangle$ は、 M_1, M_2 の電子を与える MO と電子を受取る MO の間の重なり積分に比例する量と考えられ、 M_1, M_2 における許容遷移に対応した $\langle \Phi_n | \sum r | \Phi_i \rangle$ や $\langle \Phi_n | \sum r | \Phi_j \rangle$ に比べてはるかに小さいと思われる。そうすると、極性の大きい溶媒中で、 $a_i(s)$ や $b_j(s)$ が減少し、 $c_k(s)$ あるいは $d_l(s)$ が大きくなった場合には、 M' の値したがって $k_{f'}$ の値は非常に小さくなるであろう。ピレン-DMA、アントラセン-

Table 2. ピレン及びピレン-DMA exciplex のけい光の波数、寿命および量子収率に対する溶媒効果

溶 媒	n	ϵ	$\tilde{\nu}_{f'}$ (10^3 cm^{-1})	η_F^m	$\eta_F^{m'}$	$\tau(\text{ns})$	$\tau'(\text{ns})$	k_f (10^6 sec^{-1})	k_i (10^6 sec^{-1})	$k_{f'}$ (10^6 sec^{-1})	k_i' (10^6 sec^{-1})
n -ヘキサリン	1.375	1.89	23.0	0.73	0.66	380	130	1.9	0.7	5.0	2.6
p -ヘキサリン	1.496	2.27	21.7	—	—	—	—	—	—	—	—
ベンゼン	1.505	2.28	21.5	—	—	—	—	—	—	—	—
トルエン	1.494	2.38	21.4	0.83	0.24	360	130	2.3	0.5	1.8	5.9
モノクロレン	1.525	5.67	20.9	0.41	0.11	290	110	1.4	2.0	1.0	8.1
0-ジクロレン	1.549	10.2	20.7	0.23	0.065	240	120	1.0	3.4	0.54	7.8
1,2-ジクロレン	1.448	10.36	20.0	0.53	0.056	230	98	2.3	2.1	0.57	9.6
エタリン	1.527	12.30	19.3	0.45	0.015	310	47	1.4	1.8	0.32	2.1

DMA あるいは DEA 等の場合には, (22)式の第1項と第3項が, 特に大きく効いていて, 極性溶媒中では, $a_i(s)$ が減少し, $c_k(s)$ が増加することになる. さらに, 極性大なる溶媒中での溶媒和によって, exciplex の構造は, 溶媒和されたイオン対に似て来て, M_1 と M_2 の間の距離はわずかに増加するであろう. そうするとこれは, $\langle \Phi_n | \sum r | \Phi_k \rangle$, $\langle \Phi_n | \sum r | \Phi_l \rangle$ 等の matrix element の値自身を減少させることになり, これも k_f' の減少の原因になり得る.

一方, k_i' の方は, k_f' に比べてその内容は複雑であって, あまり簡単に結論できないが, 一般的にいて, vibronic interaction, spin-orbit interaction 等の摂動による電子状態間の相互作用による混じり合いは, それらの電子状態間のエネルギー gap が小さい方が大きく, したがって, このような摂動による無輻射遷移も起こりやすくなる. exciplex を形成することによって, けい光状態と基底状態, あるいはけい光状態と三重項状態のエネルギー gap も小さくなり, 極性の大きい溶媒中の方が, このエネルギー gap はより小さくなるから, k_i' は増加するであろうと思われる.

また, ある程度以上溶媒の極性が大きくなれば, exciplex は部分的にイオン対になり, このイオン対が完全に無けい光性であるために見掛上 k_i' が増大したようにみえるということも考えられる. これに関連して, アントラセン-DEA 系について, ピレン-DMA 系と極めて類似した現象を Weller ら¹⁹⁾は観測しているが, $\eta_F^{m'}$ と τ' の溶媒の極性への依存性の相違を次のような二つの反応過程のせり合いによるとして説明した.

ここで, $(M_1^{-\delta} \cdots M_2^{+\delta})^*$ はけい光性の exciplex であり, $(M_{1S}^- \cdots M_{2S}^+)$ は無けい光性のイオン対である. また, $M_1^* \cdots M_2$ はいわゆる encounter complex である. これから,

$$\eta_F^{m'} = \nu k_f' \tau'', \quad \tau'' = \tau' / (1 + \tau' k_{IP}), \quad \nu = k_c / (k_c + k_Q) \\ \tau' = 1 / (k_f' + k_i') \quad (24)$$

k_c の過程は溶媒の極性に無関係であるが, k_Q および k_{IP} の過程は, 極性が大きいほど起こりやすいと考えるわけである. そうすると, $\eta_F^{m'}$ は, exciplex の寿命 τ'' に比べて, $\nu k_f'$ の factor だけ余計に, 極性の増大とともに減少することになる. しかし, この考え方は, 基本的

にいて, exciplex の構造自体に溶媒の極性が影響を及ぼすということを考慮していない点で, 誤っているのではないかと思われる.

もちろん, すでに述べたように, 溶媒和されたイオン対のエネルギーが exciplex のそれに充分近くなれば, 次のように exciplex を通してイオン対の生成が起こるであろう.

溶媒の極性がかなり大きな溶媒中で, exciplex のエネルギーに比べて, 溶媒和されたイオン対のエネルギーがかなり低くなれば, (25)式の逆反応 k_4 は, 無視でき, exciplex のけい光は強く消光され, また, さらに極性大なる溶媒では,

のように, 溶媒和されたイオンラジカルへの解離が起こり, けい光は完全に消光されるであろう. したがって, このような場合には, M_2 による M_1^* のけい光の消光が起こるわけである. 消光過程の速度論的な面については 7. 節でもっと詳しく述べる.

exciplex の電子構造は一般的には(21)式のように表わされるけれども, M_1 と M_2 の間の電子の非局在化が充分に大きければ, "homo" excimer の場合のように, exciplex 全体にわたって広がった MO を用いてその電子状態を考察することもできる. LCMO MO は, M_1 および M_2 の MO $\phi_{m_1}^1$ および $\phi_{m_2}^2$ を用いて,

$$\phi_i(M_1 \cdots M_2) \approx \sum_{m_1} c_{im_1} \phi_{m_1}^1 + \sum_{m_2} c_{im_2} \phi_{m_2}^2 \quad (27)$$

のように表わされるが, いずれにしても "homo" excimer の場合に比べて複雑であり, 非局在化がかなり強い場合の定量的研究にはこのような whole exciplex MO の方法が有効であろうが, 定性的な考察や, 非局在化が弱い場合は, (21)のような V.B. 法的な扱いが適している.

極性の大きい溶媒中で exciplex が強く溶媒和されると, 電子の非局在化は弱くなる. そうすると(21)式に表わされた配置間相互作用の程度は減少し, exciplex の波動関数は近似的に次のように書かれるであろう.

$$\Psi \sim c_1(s) \Phi_i^0(r, s) + c_2(s) \Phi_f^0(r, s) \quad (28)$$

$\Phi_i^0(r, s)$ は Φ_i ないし Φ_j の最低エネルギーのもの, Φ_f^0 は Φ_k ないし Φ_l の中で Φ_i^0 と相互作用し得るもので, エネルギー的に Φ_i^0 に近いものである. 極性大なる溶媒中における非常に端な場合を考えると, M_1 と M_2 の間の相互作用は極めて弱く, Φ_i^0 と Φ_f^0 は, $(M_1^* \cdots M_2)$ ないし $(M_1 \cdots M_2^*)$ と $(M_{1S}^- \cdots M_{2S}^+)$ ないし

($M_{1s}^+ \cdots M_{2s}^-$) のようなお互いに isolate された状態を表わし、この状態間の電子遷移によって、酸化還元過程が起こるという場合も可能であろう。

今までは、すべて、けい光の測定から得られた結果に基づいて議論したが、実験的には、もちろん他にもいろいろ方法はある。たとえば、giant pulse laser による laser photolysis によって、exciplex の吸収スペクトルを種々の条件下で測定することによって、有用な知見が得られるであろう。また、exciplex からのイオンラジカルの生成に関して、吸収の測定に加え、laser photolysis による光電流の測定によって貴重な知見が得られるであろう。筆者の研究室においても、これらの研究を現在行っている。

6. Exciplex と弱い CT 錯合体の

励起状態との類似性

今まで述べて来た所から考えると、弱い CT 錯合体の励起状態（電荷移動状態）と exciplex の状態とは、よく似た電子構造を持ち、その物理化学的挙動にも類似性がみられるであろうということが予測される。そうすると、通常の弱い CT 錯合体の場合にも、光吸収によって到達した励起 Franck-Condon 状態から、錯合体内の核配置および周囲の溶媒分子の配置の変化を含む緩和過程によって、励起平衡状態に達する。このようにして到達した平衡状態はおそらく非常に polar な構造を持つであろう。このような CT 錯合体について、けい光の波数や寿命等が測定できれば、けい光スペクトル帯は大きく長波長側へシフトし、けい光輻射の寿命は非常に長くなるであろう。

S-テトラシアノベンゼン (TCNB) と芳香族炭化水素の CT 錯合体は常温の溶液中でも、かなり強いけい光を発するので、このような研究には適しており、これについて筆者らが行った定量的な研究²⁶⁾について述べる。

Table 3 に、TCNB のベンゼン溶液およびトルエン溶液における TCNB-ベンゼン、TCNB-トルエン錯合体の吸収およびけい光帯のピークの波数、けい光寿命の

Table 3. TCNB-ベンゼン、TCNB-トルエン系の吸収およびけい光帯の波数、けい光寿命。

温度(°K)	295			77		
	$\tilde{\nu}_a$ (10^3 cm^{-1})	$\tilde{\nu}_f$ (10^3 cm^{-1})	τ (ns)	$\tilde{\nu}_f$ (10^3 cm^{-1})	τ (ns)	τ_0 (ns)
TCNB-ベンゼン	32.5	20.3	150	25.0	42	50
TCNB-トルエン	31.7	20.0	148	23.8	56	60

測定値を示す。

ここで、 τ_0 は吸収帯の振動子強度から計算したけい光輻射の寿命である。この表からわかるように、常温における吸収帯とけい光帯の波数の差、すなわち、Stokes shift は約 12000 cm^{-1} で異常に大きい。このことは、すでに述べた励起 Frank-Condon 状態から励起平衡状態への緩和過程において、エネルギー的にも大きな変動があることを示している。さらに、もっとも重要な事実は、293°K における実測のけい光寿命 τ が、自然寿命 τ_0 よりもはるかに長いことである。これは、すでに述べたような事情によって励起平衡状態の構造がきわめて polar になり、輻射寿命が非常に長くなるためと考えざるを得ない。これに対して、77°K における τ は、 τ_0 よりわずかに小さいかあるいはほとんど同じである。また Stokes shift も常温におけるよりは、はるかに小さい。この事実は、周囲の溶媒の再配置が、非常に polar な構造を持った励起平衡状態の達成に決定的に重要な役割を果たしていることを示しており、そのような再配置過程が、77°K で凍結された状態ではきわめて起こりにくいため、このような結果になったわけである。このような事情は、3.~5. 節に述べて来た exciplex の生成の場合と全く同様である。

Table 4 に、TCNB-トルエン-シクロヘキサン 3 成分系における TCNB-トルエン錯合体のけい光に対するトルエン濃度の影響を示す。 η_F は、トルエン濃度 9.4 M（純粋のトルエン溶液）の場合を基準にしたけい光の相対収率、また、 k_F も純粋なトルエン溶液の場合を基準にしたけい光輻射遷移確率の相対的な値で、 $k_F \propto (\eta_F/\tau)$ である。この表からわかるように、 $\tilde{\nu}_f$ の値も k_F の値も、トルエン濃度の増大とともに減少する。またこの表には示していないが、 $\tilde{\nu}_a$ の値は、この表に示した範囲ではトルエン濃度に関係なく一定である。Table 4 の事実もまた、Table 3 について述べたのと全く同様の考え方

Table 4. TCNB-トルエンシクロヘキサン系のけい光 (22°C)

トルエン濃度(M)	$\tilde{\nu}_f$ (10^3 cm^{-1})	τ (ns)	η_F	k_F
9.4	20.0	134	1.0	1.0
7.52	20.1	146	1.2	1.1
5.64	20.2	160	1.5	1.2
3.76	20.7	179	1.9	1.4
1.88	21.3	123	1.5	1.6
1.50	21.5	104	1.3	1.8
1.32	21.6	100	1.4	1.9
0.94	22.0	76	1.2	2.1

によって説明することができ、トルエン濃度が増大するとともに、励起 Frank-Condon 状態から平衡状態への緩和の場合エネルギー変化は大きく、励起平衡状態の構造はより polar になるわけである。

以上の説明では、TCNB 錯合体と極性を持つ溶媒分子との相互作用が特に励起状態でかなり強いことが基本的に重要であると考えている。しかしこれは、見方を変えれば、特に Table 4 の系のような場合には、TCNB 対トルエンの割合が $1:n$ ($n \geq 2$) のような exciplex が形成されるために特に大きな Stokes shift が起こるのではないかと考えられる。しかし、そのような可能性は、4. 節に述べた $1:n$ exciplex の形成の場合との詳しい比較考察によって否定された²⁶⁾。

今までに述べたような考え方および電荷移動錯体の一般的な考え方からいって、TCNB-ベンゼンや TCNB-トルエンに比べて、より強い電子供与体との錯合体の場合には、光吸収による電子構造の変化、したがって励起平衡状態への緩和によるエネルギー変化の程度もより小さく、Stokes shift も小さくなることが期待されるが、これは事実、Table 5 に示すように、予想と大体一致している。

Table 5. ベンゼン溶液における TCNB 錯合体の Stokes shift と電子供与体のイオン化電圧 I_D .

Electron Donar	$(\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f)$ (10^3 cm^{-1})	I_D (eV)
デ ユ レ ン	7.7	8.05
ナ フ タ レ ン	7.0	8.12
フ ェ ナ ン ト レ ン	7.0	8.02
ト リ フ ェ ニ レ ン	7.0	8.13
ヘキサメチルベンゼン	6.8	7.85
ク リ セ ン	5.1	7.72
ピ レ ン	5.1	7.58
ア ン ト ラ セ ン	5.1	7.24

これらの若干強い錯合体の場合には、種々の溶媒中において、そのけい光量子収率が溶媒の極性とともどのように変化するかを実測することができる。たとえば、TCNB-ヘキサメチルベンゼン錯合体の場合には、溶媒がシクロヘキサン、ベンゼン、エーテル、1,2-ジクロロエタンと極性が増大するに従ってけい光収率は減少し、1,2-ジクロロエタン中では、シクロヘキサン中のその約 1/400 になる。このような結果も exciplex の場合と類似している。充分極性の大きな溶媒、たとえばアセトニトリルのような溶媒中では、けい光量子収率は実際上ゼロであり、励起状態においてイオン対ないしイオンラジカルの生成が起こっている点も、exciplex の場合と同

様である。

以上のように、比較的弱い通常の CT 錯合体の励起状態と exciplex 状態の間には実際に共通した性質がみられる。弱い錯合体の場合ほど励起 Franck-Condon 状態から平衡状態までの緩和過程が著しいわけであるから、TCNB と芳香族炭化水素の一連の CT 錯合体について、電荷移動吸収帯とけい光帯の波数の間のいわゆる“mirror symmetry” ($\tilde{\nu}_a$ と $\tilde{\nu}_f$ の間に直線的関係がありその傾きが 45°) は成立しないと考えられるが、Fig. 5 に示すように実際そうである²⁶⁾。exciplex の場合には、exciplex けい光に対応した電荷移動吸収帯は存在しないわけであるが、このような見地からすれば、弱い CT 錯合体の一つの極限というように考えられるかも知れない。

Fig. 5. TCNB-芳香族炭化水素 CT 錯合体の $\tilde{\nu}_a$ と $\tilde{\nu}_f$ の関係。

(a) アントラセン, (b) ピレン, (c) クリセン, (d) フェナントレン, (e) ナフタレン, (f) トリフェニレン, (g) HMB (ヘキサメチルベンゼン), (h) 2,3-ジメチルナフタレン, (i) デュレン, (j) ピフェニル, (k) トルエン, (l) ベンゼン。

7. 励起状態における分子間電子移動反応過程

すでに述べたように、極性の大きな溶媒中では、exciplex は、溶媒和されたイオン対ないし解離したイオンラジカルになり exciplex のけい光は完全に消光される可能性があるが、実際に、ピレン-DMA 系やアントラセン-DEA 系その他多くの系について、flash photolysis によって、イオン対ないしイオンラジカルの吸収スペクトルが測定されている。このようにして結局、 M_1^* のけい光が M_2 によって消光されることになる。

けい光の消光反応については、非常に古くから速度論的な研究が行われて来た。溶液中における消光反応は、拡散支配な非常に高速の反応であり、また最も単純と思われる反応である。したがっていうまでもなく、そ

のミクロな機構についての詳細な速度論的研究は、一般的に、溶液内反応論の立場から重要な問題である。

けい光消光反応の実際の機構としては種々様々なのが考えられ、現実にはその機構は variety に富んでいる。その中で、分子間電子移動による消光は、最も重要な機構の一つとして古くから考えられて来た²⁷⁾。そして、この機構は、今まで述べて来た exciplex の生成と密接に関連しているわけである。しかしまだ、そのミクロな機構の詳細に関しては、不明な点も多いと思われる。

いうまでもなく、分子間電子移動は、酸化還元反応の最も重要な素過程の一つであるが、純粋な電子移動反応(水素原子、酸素原子、その他の原子団の移動等による複雑な反応でなく、電子の移動だけが起こる場合)の機構に関する理論的な研究は、気相における原子間の反応や原子と簡単な分子の間の反応、溶液内の金属イオンないし金属錯体の場合²⁸⁾に主として行なわれてきた。しかし、ここで取り扱う芳香族分子の溶液内における消光現象の場合には系が非常に複雑であるため、詳しい考察は行なわれていない。

本論に入る前に従来のこの問題に対する速度論的取り扱いの概念をきつままで述べておく。 M をけい光分子、 L を消光分子とすると、通常の溶液内における拡散支配な反応過程に対しては、次のようにいわゆる“encounter complex”($M^* \cdots L$)と反応中間体 C^* を考える。

電子移動反応では、 C^* が ($M^+ \cdots L^-$) や ($M^- \cdots L^+$) のような電子移動によるイオン対ということになる。exciplex を経て反応が進むという場合には、反応過程は、

のように書かれるであろう。

(27)式の反応過程に対して、次のような仮定(a),(b),(c)を設定し、 M のけい光量子収率やけい光減衰曲線に対する L の濃度の影響を表わす表式を導くことができる²⁹⁾。

- (a) M^* は半径 R_0 の action sphere を持つ。
- (b) M^* と L が encounter collision を行なった場合、その分子間距離が R_0 のところで確率 $\gamma = k_3/(k_2 + k_3)$ で消光反応が実際に起こる。
- (c) この action sphere の外に L がある場合には、 M^* と L の間には何ら相互作用はなく消光過程は起こらない(反応確率の hard core 近似)。

このような仮定のもとで、さらに近似を行なって拡散

方程式を解いて、(29)、(30)が得られる。

$$n(t) = n(0) \exp \left[- \{ (1 + \gamma k_1 \tau_F [L]) \cdot (t / \tau_F) + 8\pi^{1/2} (\gamma R_0)^2 N' [L] D^{1/2} t^{1/2} \} \right] \quad (29)$$

$$\eta_F' / \eta_F = \exp \left[- 4\pi (\gamma R_0)^2 D^{1/2} \tau_F^{1/2} (\eta_F' / \eta_F)^{1/2} \times N' [L] / (1 + \gamma k_1 \tau_F [L]) \right] \quad (30)$$

$n(t)$, $n(0)$ は $t=t$ および $t=0$ における M^* の濃度、 τ_F は L が存在しないときの M^* の寿命、 N' は 1 cm^3 当たりの Avogadro 数、 D は effective な拡散係数で $D = D_{M^*} + D_L$ である。 γR_0 を effective な encounter distance と呼ぶ。 $4\pi (\gamma R_0)^2 D^{1/2} \tau_F^{1/2} (\eta_F' / \eta_F)^{1/2}$ は、半径 γR_0 で厚さ $D^{1/2} \tau_F^{1/2} (\eta_F' / \eta_F)^{1/2}$ の球殻を表わし、拡散のモル容積と呼び、 M^* と L が M^* の実際の寿命 $\tau^{1/2} (\eta_F' / \eta_F)^{1/2}$ の間にお互いに近づける距離 $D^{1/2} \tau_F^{1/2} (\eta_F' / \eta_F)^{1/2}$ がその厚さになっている。

一般には、 γR_0 が大きいほど (30) 式の分子は小さくなり、同じ $[L]$ の値での消光の程度は大きくなる。 L の消光能力が弱ければ (30) の分子は 1 に近くなり、

$$\eta_F' / \eta_F = 1 / (1 + \gamma k_1 \tau_F [L]) \quad (31)$$

となる。また、(29)、(30)式の成り立つ条件下でも、寿命の $[L]$ への依存性は、(31)と同じ形の式になり、(32)が成立する。

$$\tau_F' / \tau_F = 1 / (1 + \gamma k_1 \tau_F [L]) \quad (32)$$

(30)式を用いて、ないしは、 (η_F' / η_F) と (τ_F' / τ_F) がともに測定可能な場合には、(33)式を用いて、 γR_0 を見積ることができる(ただし、(30)式のみの場合は D の値を知る必要がある)

$$\gamma R_0 = [\log (\eta_F \tau_F / \eta_F' \tau_F') / (4\pi \gamma k_1 \tau_F (\eta_F' / \eta_F) N')^{1/2} [L]]^{2/3} \quad (33)$$

たとえば、Weller ら^{10,19)}は、アセトニトリル中におけるアントラセンおよびペリレンのけい光の DEA による消光反応の場合、(30)式によって、 γR_0 の値としてのおの、 $7.5 \text{ \AA}$ および $7.6 \text{ \AA}$ と報告している。 $\gamma \leq 1$ であるから、 R_0 の値はこれらよりも若干大きいことになる。かれらは、この R_0 の値を encounter complex ($M^* \cdots L$) における実際の分子間距離のように考え、これが、通常の CT 錯合体における分子間距離 ($\leq 3 \text{ \AA}$) よりもはるかに大きい点に注目すべきであるとしている。しかしながら、(30)式はかなり大きな近似のもとに導かれたわけであって、それに含まれる R_0 を、実際の encounter complex における分子間距離と考えることには大きな疑問がある。

ピレンのけい光はテトラシアノエチレン (TCNE) によって強く消光されるが、アセトニトリル溶液の場合、 η_F' / η_F と τ_F' / τ_F はかなり大きく異なり、(30)式の分子は 1 よりかなり小さい^{30,31)}。

ピレンと TCNE は、基底状態でも通常の CT 錯合体を形成するが、この消光反応の研究は、そのような基底状態の錯合体が全然形成されない濃度領域で行なっており、また、温度上昇とともに消光は顕著になるので、錯合体の形成は消光には無関係と考えられる。この場合に、(33)式によって encounter distance を求めると $\gamma R_0 = 47 \pm 8 \text{ \AA}$ となる。しかし、実際に $47 \text{ \AA}$ 以上はなれた M^* と L の間で電子移動が直接起こるとは考えられない。このことは、Weller らのように(30)式で求めた γR_0 を現実の $(M^* \cdots L)$ 間隔であるかのように考えることがいかに疑わしいかということを明らかに示している。それにしても、このような結果が得られたことは、ピレン-TCNE-アセトニトリル系で非常に速い、強い消光反応過程が起こっていることを示唆する。

以上は、消光反応に対する従来の取り扱いに従った場合であるが、ピレン-TCNE-アセトニトリル系では特に、そのような取り扱いが妥当でなく、物理的に意味のある結果を与えないことが明らかである。したがって、もっと異なった見地からの取り扱いが望まれる。そのような方法の一つとして、衝突散乱の問題における effective range theory の方法を形式的に、このような場合にあてはめることが考えられる³²⁾。この方法は、溶液内におけるピレンからペリレンへの一重項—一重項の共鳴励起移動 (dipole-dipole coupling) の場合に実験事実をよく説明することができた^{33,34)}。これを今の場合にあてはめると、電子移動過程に対する拡散方程式は、(34)のように書かれる。

$$-\frac{\partial f(R,t)}{\partial t} = -D \nabla^2 f(R,t) + \sum_i P(|R-R_i|) f(R,t) \quad (34)$$

$f(R,t)$ は M^* の分布関数、 $P(|R-R_i|)$ は M^* から i 番目の L への電子移動の確率を表す。 $P(|R-R_i|)$ は M^* と L の間の距離の関数であって、ある程度の long range の相互作用による電子移動の確率である。拡散係数 D が十分に大きければ、 M^* と L は非常に速く動いて衝突し、その際に電子移動を起こすが、 D の小さい所では $P(|R-R_i|)$ の効果が顕著になって来て、ある程度 long range の電子移動が起こるようになると考えられる。そうすると、反応速度定数 γk_1 は、 D の大きい所では D に比例するが、 D の小さい所では D^m ($m < 1$) に比例することになる。すなわち、Fig. 6 に示すように、反応は拡散支配と考えた場合よりも速くなる。一重項—一重項の励起移動の場合には、周知のように、 $P \propto 1/|R-R_i|^6$ であるが、この場合には、速度定数は $D^{3/4}$ に比例する^{33,34)}。

Fig. 6. $\log \gamma k_1$ と $\log D$ の関係。 D の比較的小さい所で、 $\gamma k_1 \propto D^m$ ($m < 1$)。

ピレン-TCNE-アセトニトリル系でも実際に D の比較的小さい所では γk_1 は D^m に比例し m はほとんど $1/2$ 程度である³¹⁾。long range になれば当然 M^* と L の間の電子の相互作用は小さくなるが、5.節に述べたように、 $(M^* \cdots L)$ 状態と $(M_S^+ \cdots L_S^-)$ ないし $(M_S^- \cdots L_S^+)$ 状態がほとんど isolate された状態で、その間に電子遷移が起こるという場合も原理的には可能であり、ピレン-TCNE-アセトニトリル系がそのような電子遷移の場合と考えることもできるであろう³²⁾。

5.節に述べたように、exciplex の電子構造は、溶媒との相互作用により直接影響され、溶媒の極性が大きくなると、(25)や(26)式に示したように、exciplex を通ってイオン対や解離したイオンラジカルが生成されるようになり、 M^* のけい光は消光される。この場合には、encounter collision によって exciplex が形成されるわけであるから、long range の効果はなく、速度論的には、(31)、(32)の形の式が満足されるであろう。実際に、ピレン-DMA 系の極性の大きい溶媒 (アセトニトリル、エタノール、ジメチルホルムアミド等) の中における挙動はそのようになり、 $\eta_F'/\eta_F = \tau_F'/\tau_F$ となる。

exciplex が、けい光性であるかどうかは、その電子構造によると同時に、関連した系のエネルギーの相対的な高さにもよることはもちろんであろう。 $E_1 = E(M^* + L)$, $E_2 = E(\text{exciplex})$, $E_3 = E(M_S^+ \cdots L_S^-)$, $E_4 = E(M^+ + L_S^-)$ のように各状態のエネルギーを表わすと、exciplex が安定に存在し、けい光性であるためには、少なくとも、 $E_3, E_4, E_1 > E_2, E_1 < E_3, E_4$ でなければならず、また E_2 と他の E_i の間のエネルギー差は系の熱運動エネルギーより大きくなければならない。極性大なる溶媒中で、 $E_1 > E_2 > E_3, E_4$ となるために上記のような消光

Fig. 7. 配位座標による分子間電子遷移の模式図。
(a) 極性の小さい溶媒中, (b) 極性の大きい溶媒中。

過程が可能になるわけであるが、さらに極性がきわめて大きい溶媒中で E_3, E_4 が E_1 に比べてはるかに低くなれば non-adiabatic な電子遷移による移動が可能になって来ると考えられるわけであり³²⁾、このような事情は Fig. 7 に、configuration coordinate によって、模式的に示してある。このようなポテンシャルエネルギー表面を考えた場合には、non-adiabatic な電子遷移は、図に示したようなトンネル効果とみなせるが、 E_3, E_4 が極性大なる溶媒中で低くなるほどトンネルの barrier は低くなり、遷移は起こりやすくなる。実際にはこのトンネルは、 M^* と L の間のきわめて弱い電子的相互作用および、移動電子と極性溶媒分子の分極運動との coupling によって起こると考えられ、その点からも極性溶媒中の方がトンネルによる電子遷移は起こりやすいであろう。もちろん E_3, E_4 や M^* と L の間の電子的相互作用の大きさは、 M^* と L 自身の性質によっても大いに異なって来るわけである。

たとえば、ピレン-DMA 系とピレン-TCNE 系を比較すると、同じ溶媒中でも、 E_1 に比較して E_3, E_4 はピレン-TCNE 系の方がはるかに低いと考えられる。このことは、ピレン-TCNE CT 錯合体の CT 吸収スペクトルが、ピレン-DMA exciplex のけい光帯よりもはるかに長波長側に表われることからそう考えられる。

電子移動の場合の M^* と L の間の電子的相互作用のマトリックスエレメント $\langle \Phi_i^0 | H | \Phi_j^0 \rangle (= \beta)$ は、 M が交互炭化水素で、 M も L も基底状態では閉殻電子構造であるとし、各分子軌道の番号を Fig. 8 のようにすると容易に次のように表わされる³²⁾。ここで、 h_c は core hamiltonian, g は電子間クーロン反撥である。

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i^0(^1L_a) | H | \Phi_j^0(M^+ - L^-) \rangle &= \langle \phi_{m+1}^M | h_c | \phi_{m+1}^L \rangle \\ &+ \sum_{\lambda_k \neq \phi_{m+1}^M} \{ \langle \phi_{m+1}^M \lambda_k | g | \phi_{m+1}^L \lambda_k \rangle \\ &- \langle \phi_{m+1}^M \lambda_k | g | \lambda_k \phi_{m+1}^L \rangle \} \\ &+ \langle \phi_m^M \phi_{m+1}^M | g | \phi_{m+1}^L \phi_m^M \rangle \end{aligned} \quad (35)$$

Fig. 8. M と L の MO。

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i^0(^1L_a) | H | \Phi_j^0(M^+ - L^+) \rangle &= -\langle \phi_m^M | h_c | \phi_m^L \rangle \\ &- \sum_{\lambda_k \neq \phi_m^M} \{ \langle \phi_m^M \lambda_k | g | \phi_m^L \lambda_k \rangle \\ &- \langle \phi_m^M \lambda_k | g | \lambda_k \phi_m^M \rangle \} \\ &+ \langle \phi_m^L \phi_{m+1}^M | g | \phi_{m+1}^L \phi_m^M \rangle \end{aligned} \quad (36)$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i^0(^1L_b) | H | \Phi_j^0(M^+ - L^-) \rangle &= (1/\sqrt{2}) \\ &\times [\langle \phi_{m+2}^M | h_c | \phi_{m+1}^L \rangle \\ &+ \sum_{\lambda_k \neq \phi_{m+2}^M} \{ \langle \phi_{m+2}^M \lambda_k | g | \phi_{m+1}^L \lambda_k \rangle \\ &- \langle \phi_{m+2}^M \lambda_k | g | \lambda_k \phi_{m+1}^L \rangle \} \\ &+ \langle \phi_{m+1}^M \phi_m^M | g | \phi_{m+1}^L \phi_{m-1}^M \rangle \\ &+ \langle \phi_m^M \phi_{m+2}^M | g | \phi_{m+1}^L \phi_m^M \rangle \\ &- 2 \langle \phi_{m+1}^M \phi_m^M | g | \phi_{m-1}^L \phi_{m+1}^L \rangle \end{aligned} \quad (37)$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i^0(^1L_b) | H | \Phi_j^0(M^- - L^+) \rangle &= (1/\sqrt{2}) \\ &\times \{ 2 \langle \phi_m^L \phi_{m+2}^M | g | \phi_{m+1}^M \phi_m^M \rangle \\ &- \langle \phi_m^L \phi_{m+2}^M | g | \phi_m^M \phi_{m+1}^M \rangle \\ &- \frac{3}{2} \langle \phi_m^L \phi_{m+1}^M | g | \phi_{m+1}^M \phi_{m-1}^M \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \langle \phi_m^L \phi_{m+1}^M | g | \phi_{m-1}^M \phi_{m+1}^M \rangle \} \end{aligned} \quad (39)$$

$$\langle \phi_p \phi_q | g | \phi_r \phi_s \rangle = \langle \phi_p(i) \phi_q(j) | (e^2/r_{ij}) (\phi_r(i) \phi_s(j)) \rangle.$$

これらの式で、たとえば(36)は、アントラセン-DMA やペリレン-DMA 系等の場合に対応するであろうし、(37)と(38)はそれぞれピレン-TCNE とピレン-DMA 系の場合に対応するであろう。(35)~(38)を通じていえることは、これらのマトリックス・エレメントは、いずれも、 ϕ^M と ϕ^L の overlap integral に比例する程度の量であるということである。したがって、これらの β は、三重項-三重項の励起移動の場合の相互作用のマトリックス・エレメントに比べてはるかに long range の性格を持つと考えられる (三重項-三重項励起移動の場合の

基底状態で安定な分子化合物を一応形成するけれども、比較的弱い CT 錯合体である TCNB-トルエン等の場合、そのけい光測定から得られる励起状態の挙動は exciplex のそれと極めて類似していることを述べた。contact pair の場合は基底状態で安定な分子化合物を形成していないわけであるから、その挙動はさらに exciplex に近いものと予想されるであろう。

しかしながら、現在までに研究された exciplex の場合には、基底 Franck-Condon 状態と ($M \cdots L$) が完全に解離した状態とのエネルギー差は熱エネルギーよりはるかに大きく、exciplex けい光に対応した吸収帯は観測されていない。この点から考えれば、exciplex は TCNB-トルエンのような弱い CT 錯合体の極限のようにみなすことができるが contact pair は、それらとは若干異質のものであるというように考えられるかもしれない。しかし、いずれにしても、これらの間の関連を明らかにするためには、さらに詳しい研究を行なわなければならない。

この節の最初に述べたように、もし contact pair における $M \cdots L$ 間の電子的相互作用がきわめて弱く、その励起状態がきわめて polar な構造であるとするれば、contact pair は光吸収によって励起されると ion pair にきわめて近くなるわけであり、溶液中では、($M \cdots L$)_s $\longrightarrow$ $M_{s^{+++}}^+ + L_{s^{+++}}^-$ のような一電子移動による酸化還元反応が起こることが期待される。

酸素は、多くの有機化合物と contact pair を作ることが知られているが³⁸⁾、実際に、極性溶媒における芳香族アミン酸素系の flash photolysis により、アミンのカチオンラジカルが生成することが認められており、これは、contact pair の励起状態におけるアミンから酸素への一電子移動に基づくものと考えられている³⁹⁾。

文 献

- G. Karl, P. Kruus, J. C. Polanyi: *J. Chem. Phys.*, **46**, 224 (1967); G. Karl, P. Kruus, J. C. Polanyi, I. W. M. Smith: *ibid*, **46**, 244 (1967).
- Th. Förster: *Pure and Applied Chem.*, **7**, 73 (1963); J. B. Birks: *Nature*, **214**, 1187 (1967).
- Th. Förster, K. Kasper: *Z. Phys. Chem. N. F.*, **1**, 19 (1954), Ber. Busenges: *Phys. Chem.*, **59**, 977 (1955).
- Th. Förster, H. P. Seidel: *Z. Phys. Chem. N. F.*, **45**, 58 (1964).
- J. Koutecky, J. Pauldus: *Collection Czech. Chem. Commun.*, **27**, 599 (1962).
- T. V. Ivanova, G. A. Mokeeva, B. Ya. Sveshnikov: *Opt. Spectry*, **12**, 325 (1962).
- N. Mataga, Y. Torihashi, unpublished.
- A. K. Chandra, E. C. Lim: *J. Chem. Phys.*, **48**, 2589 (1968).
- N. Mataga, Y. Torihashi, Y. Ota: *Chem. Phys. Letters*, **1**, 385 (1967).
- H. Leonhardt, A. Weller: "Luminescence of Organic and Inorganic Materials", ed. by H. P. Kallman, G. M. Spruch, p. 74, John Wiley, New York, 1962; Ber. Bunsenges: *Phys. Chem.*, **67**, 791 (1963).
- N. Mataga, K. Ezumi, K. Takahashi: *Z. Phys. Chem. N.F.*, **44**, 250 (1965).
- N. Mataga, T. Okada, K. Ezumi: Proc. International Conf. on Luminescence, 1966, p. 431; N. Mataga, K. Ezumi, T. Okada: *Mol. Phys.*, **10**, 201 (1966); N. Mataga, K. Ezumi: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1355 (1967).
- N. Mataga, T. Okada, H. Oohari: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2563 (1966).
- N. Mataga, T. Okada, K. Ezumi: *Mol. Phys.*, **10**, 203 (1966).
- N. Mataga, T. Okada, N. Yamamoto: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2562 (1966), *Chem. Phys. Letters*, **1**, 119 (1967).
- T. Okada, H. Matsui, H. Oohari, H. Matsumoto, N. Mataga: *J. Chem. Phys.*, **49**, 4717 (1968).
- N. Mataga, T. Okada, H. Oohari, K. Egawa, unpublished.
- H. Beens, H. Knibbe, A. Weller: *J. Chem. Phys.*, **47**, 1183 (1967).
- H. Knibbe, K. Röhlig, F. P. Schäfer, A. Weller: *ibid*, **47**, 1184 (1967); H. Knibbe, D. Rehm, A. Weller, Ber. Bunsenges: *Phys. Chem.*, **72**, 257 (1968).
- H. Knibbe, D. Rehm, A. Weller: *Z. Phys. Chem. N.F.*, **56**, 95, 99 (1967).
- T. Miwa, M. Koizumi: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2603 (1966); K. Kaneta, M. Koizumi: *ibid*, **40**, 2254 (1967).
- M. S. Walker, T. W. Bednar, R. Lumry: *J. Chem. Phys.*, **45**, 3455 (1966); *ibid*, **47**, 1020 (1967).
- W. R. Ware, H. P. Richter: *J. Chem. Phys.*, **48**, 1595 (1968).
- H. Beens, A. Weller: *Chem. Phys. Letters*, **2**, 140 (1968).
- N. Mataga, Y. Torihashi, K. Ezumi: *Theoret. Chim. Acta*, **2**, 158 (1964).
- N. Mataga, Y. Murata: *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3144 (1969).
- Th. Förster: "Fluoreszenz organischer Verbindungen", Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1951.
- R. A. Marcus: *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **15**, 155 (1964); W. L. Reynolds, R. W. Lumry: "Mechanisms of Electron Transfer," Ronald Press, New

- York, 1966.
- 29) たとえば A. Weller: *Z. Phys. Chem. N.F.*, **13**, 335 (1957); *ibid* **15**, 438 (1958); *ibid*, **18**, 168 (1958).
- 30) N. Mataga, T. Okada, H. Oohari: International Conf. on Molecular Luminescence, Chicago, August, 1968.
- 31) H. Oohari, T. Okada, N. Mataga: unpublished.
- 32) N. Mataga, O. Tanimoto: *Theoret. Chim. Acta*, in press.
- 33) M. Yokota, O. Tanimoto: *J. Phys. Soc. Japan*, **22**, 779 (1967).
- 34) M. Tomura, E. Ishiguro, N. Mataga: *ibid*, **22**, 1117 (1967), *ibid*, **25**, 1439 (1968).
- 35) H. Yamashita, H. Kokubun, M. Koizumi: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 2312 (1968).
- 36) N. Hirota, R. Carraway, W. Schook: *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3611 (1968).
- 37) R. S. Mulliken: *J. Chim. Phys.*, **61**, 20 (1964).
- 38) H. Tsubomura, R. S. Mulliken: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5966 (1960).
- 39) M. Hori, H. Tsubomura, private communication.