

# 分子光化学の原理

N.J. Turro, V. Ramamurthy, J.C. Scaiano 著

井上 晴夫 (首都大学東京：教授)・伊藤 攻 (東北大学：名誉教授) 監訳

A5・482頁 予定価15,750円 (本体15,000円) ISBN 978-4-621-08685-8 C3043

光化学研究の第一人者Turroらの“Principle of Molecular Photochemistry — An Introduction”の翻訳書。

理解を深めるため、各章のはじめに“読者が基本原理に基づいた簡単な考え方と模範例”をあげている。また、光吸収や発光を伴う過程、および生成物に至る光化学反応を理解するために、統一した考え方で解説している。

さらに、簡単な分子軌道理論に基づいた電子ポテンシャルエネルギー曲面の概念を、光による電子的励起状態から光化学反応へ導く経路の図式化に用いるなど、すべての概念について高等数学を使わず、化学者に親しみのあるスキームや図式的表現を駆使した理解しやすい構成となっている。

とくに、最近30年の光化学分野で著しく進展のあった“光励起エネルギー移動”および“光励起電子移動”や“電子スピンの光化学への寄与”も取り上げた完璧な光化学の解説書である。

## 本書の特色

- 光化学の本質を物理化学的立場で解説。
- 光化学の理論を基礎から記述している大学院以上向けの専門書。現在類書なし。
- 有機光化学の世界的第一人者Turroらによる著書。
- 有機系太陽電池、光機能材料、人工光合成など多くの応用技術系の基礎となる分野。

## 主要目次

- 第1章 有機化合物の分子光化学：概観
- 第2章 電子的励起状態における電子状態、振動状態、スピン配置
- 第3章 状態間の遷移：光物理過程
- 第4章 電子状態間の光吸収遷移と発光遷移
- 第5章 光物理化学過程
- 第6章 有機光化学の分子理論
- 第7章 エネルギー移動と電子移動

丸善出版

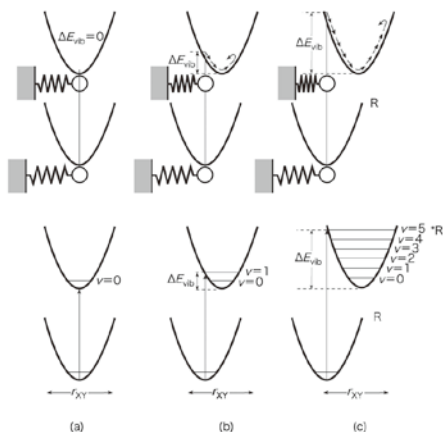


図 3.2 二原子分子 X-Y (MWC) の遷移に対する Franck-Condon 原理の力学的な概念図。古典的調和振動子 (下の放物線は R, 上の放物線は R\*)、R に描かれている PE 曲線に沿った矢印は二つの原子の振動運動 (上) と半古典的なモデル (下)。(a)  $\Delta r=0$ , (b)  $\Delta r$  短, (c)  $\Delta r$  長。ここでの  $\Delta r$  の定義 ( $r_{XY}-r_{XY}$ ) は 2 章の式 (2.23) の定義 ( $r-r_e$ ) とは異なる。

例えば、電子励起によって電子が反結合性軌道へと移動した結果、結合がさらに弱くなった場合がこれにあたる。超過の振動エネルギー  $\Delta E_{vib}$  は R と R\* の平衡核間距離の差 ( $\Delta r = |r_{XY} - r_{XY}$ ) の増加に伴い増える。 $\Delta E_{vib}$  の値は図 (a) の場合で 0、図 (b) の場合は 0 ではないが小さく、図 (c) の場合は大きい。

図 3.2 のそれぞれの場合において、始状態 R から上方の PE 曲線上へと垂直の線が引かれている。それらは R 状態における PE 曲線と折り返し点になると予想される点で交わっている。この垂直の線は R から R\* への垂直電子遷移を表し、この遷移では核配置 ( $r_{XY}$ , 水平軸) が電子遷移過程のあいだは固定されている。垂直の線の長さにあたる R と R\* のエネルギー差は垂直電子遷移のあいだに吸収されたエネルギーに相当し、吸収された光子のエネルギーに等しい ( $|E_R - E_{R^*}| = h\nu$ )。ここからは光吸収遷移 (HO+ $h\nu$ -LU) を例に、FC 原理の影響について考える。光子吸収の時間スケールは  $10^{-15} \sim 10^{-16}$  s 程度である。FC 原理によれば二つの原子の間隔を含めて核配置は電子遷移や電子の軌道移動のあいだは変化しないので、基底状態 R から励起状態 R\* への遷移では、上位の PE 曲線上へ電子が移動した瞬間の核配置は PE 曲面

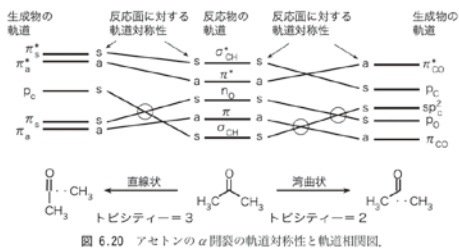


図 6.20 アセトンの  $\alpha$  開裂の軌道対称性と軌道相関図。

ここで、アセトンの  $\alpha$  開裂についての状態相関図 (図 6.21) を考えてみよう。アセトン (中央) とジラジカル対の状態エネルギーを典型例として示す (左: 直線状アシルラジカル, 右: 湾曲状アシルラジカル)。A 対称の最低励起状態  $S_1(n, \pi^*)$  および  $T_1(n, \pi^*)$  は、エネルギー的には少々不利ではあるものの、直線状アシルラジカル A 対称の  ${}^1D(\pi, \rho_c)$  や  ${}^3D(\pi, \rho_c)$  状態と直接相関する (図 6.20 の  $n_0$  から  $\pi^*$  を結ぶ線はエネルギー的には不利で、合計して少々不利になる)。しかし、湾曲状アシルラジカルを生ずる開裂の場合、 $S_1(n, \pi^*)$  および  $T_1(n, \pi^*)$  状態は、S 対称の  $D(sp^2, \rho_c)$  とは相関せず、図 6.21 には示していないが、そ

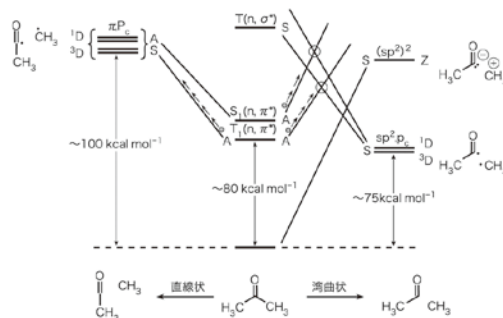


図 6.21 アセトンの  $\alpha$  開裂の状態相関図。左上の  $D(\pi, \rho_c)$  の A 対称は  $D(\pi, \rho_c)$ 、S 対称は  $D(\pi, \rho_c)$  で、二重線は縮退を示す。円印は交差。

関連書籍

基礎化学コース 光化学 I

井上晴夫・高木克彦・佐々木政子・朴鐘震 著

A5・220 頁 定価 3,360 円 (本体 3,200 円) ISBN978-4-621-04656-2

丸善出版株式会社

〒101-0051 東京都千代田区神田神保町 2-17 神田神保町ビル 6 階 営業部 TEL(03)3512-3256 FAX(03)3512-3270  
http://pub.maruzen.co.jp/

丸善出版発行 FAX 03-3512-3270

分子光化学の原理

予定価 15,750 円 (本体 15,000 円) ISBN978-4-621-08685-8 C3043

基礎化学コース 光化学 I 定価 3,360 円 (本体 3,200 円) ISBN978-4-621-04656-2

お名前

ご住所 〒

TEL

取扱店

冊

冊

注  
文  
書