

## 問題

ポリヒドロキシステレン (PHS) は、4-エチルフェノールの蛍光スペクトルの極大とほぼ同じ位置に極大を持つほか、より長波長側にも極大を持つ。この現象を分子軌道に基づいて説明せよ。

## 1 エキシマーについて

エキシマーとは、励起状態になった分子と基底状態の分子が相互作用して形成される励起錯体です。これだけ書かれてもよくわからないので、分子軌道の図を描いて考えてみます。

### 1.1 通常の二量体の場合

Fig.1 に、通常の分子 M の二量体の分子軌道を示します。このときの結合次数は、 $\frac{1}{2}(2-2) = 0$  より、0

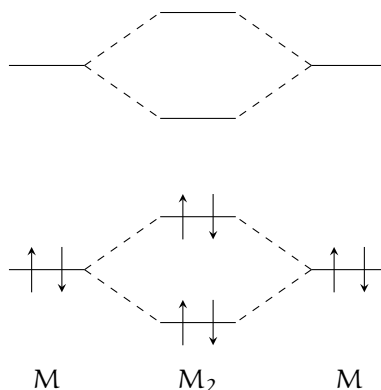


Fig. 1: 通常の二量体の分子軌道

です。結合次数が0であるということは結合が存在しないことになるので、M<sub>2</sub> は単量体になってしまいます。

### 1.2 エキシマーの場合

次に、二量体を形成する分子の1つが励起状態にある場合を考えます。このときの分子軌道は Fig.2 のようになります。この場合の結合次数は、 $\frac{1}{2}(3-1) = 1$  より、1です。つまり、M\* と M の間に単結合が存在しているということになります。この単結合によって生じた二量体がエキシマーです。

## 2 蛍光スペクトルの変化について

4-エチルフェノールモノマーの希薄溶液では、分子の周囲には溶媒分子のみが存在し、4-エチルフェノールは(ほとんど)存在しません。したがって、4-エチルフェノールが励起しても、エキシマーを形成することはほとんどありません。一方 PHS では、分子内反応をすることができるので、希薄溶液であってもエキシマーを形成することができます。

4-エチルフェノールとほぼ一致する PHS の蛍光極大はモノマー (側鎖) によるものであると考えられます。4-エチルフェノールでは見られない波長の蛍光は、構造の差異に鑑みて、エキシマーによるものと推測されます。

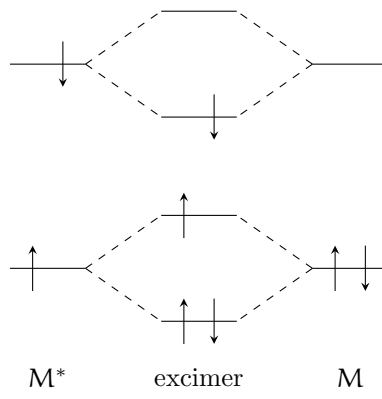


Fig. 2: 通常の二量体の分子軌道