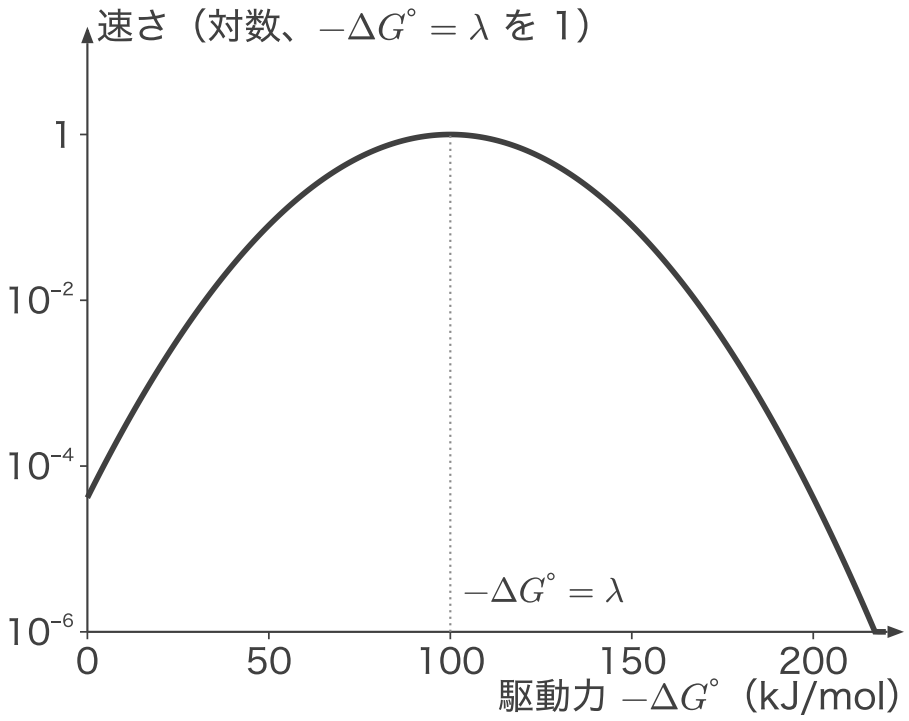
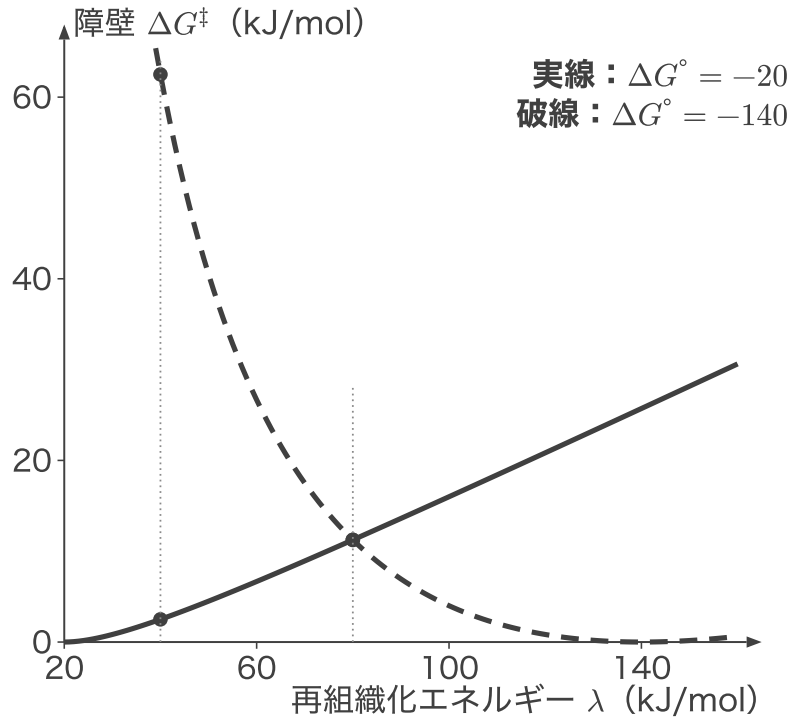
励起状態の緩和と発光分子の設計

有機量子化学特論 第 07 回 ｜ 教科書 第 7 章

光を吸収する分子が必ずしもよく光らないのはなぜか

前回の復習

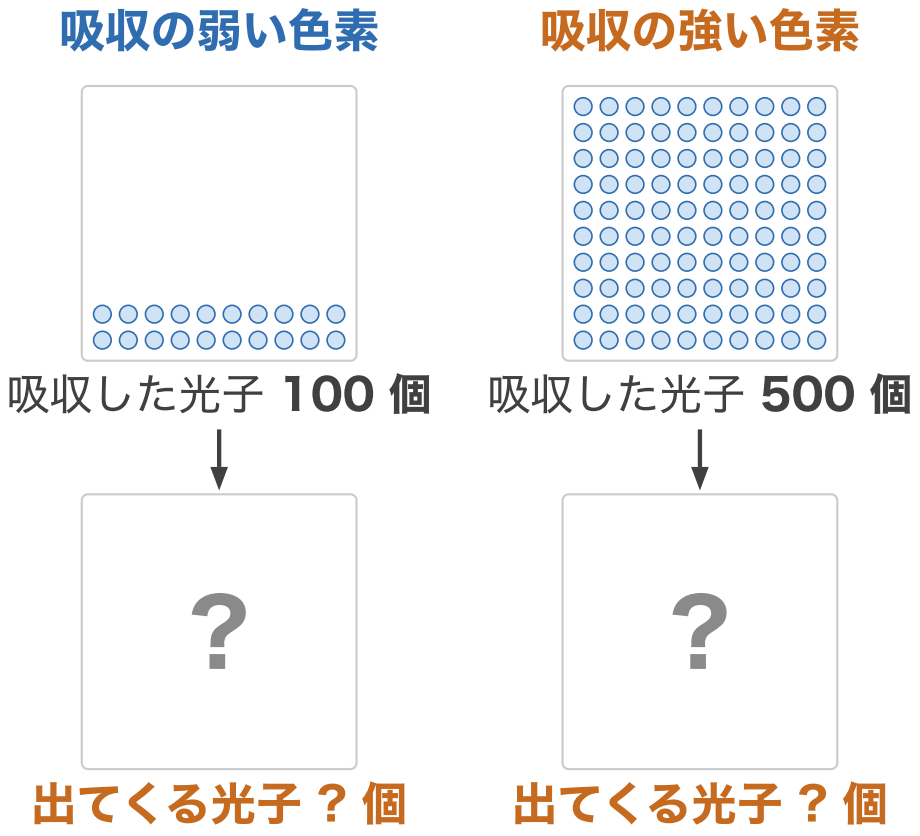




1　前回の問い「有利な電子移動ほど速いか」：駆動力を上げすぎると、なぜ遅くなりましたか

2　再組織化エネルギー λ を下げても速くならないのは、どんなときでしたか

問い 1　光を吸収する分子が必ずしもよく光らないのはなぜか



吸収の強い色素は、弱い色素の 5 倍の光子を吸収する（モル吸光係数 ε が 5 倍）

知りたいのは、出てくる蛍光の光子の数（明るさ）

予想　吸収の強い色素は、弱い色素より明るいですか

1. 必ず明るい
2. 必ず暗い
3. 吸収の強さだけでは決まらない

今日の流れ

教科書 §7.1〜7.12

第 I 部　構造・集団・環境			第 II 部　核と電子の移動から反応へ			第 III 部　光・触媒・設計		
✓ 第 1 回 エネルギー曲面	✓ 第 2 回 エントロピー	✓ 第 3 回 溶媒和	✓ 第 4 回 速度と選択性	✓ 第 5 回 同位体効果	✓ 第 6 回 電子移動	**第 7 回** **励起と発光**	第 8 回 触媒反応	第 9 回 統合演習
						▲ 今日		

1. 光を吸収した分子に、何が起こるか

   形の変化、S_1 から戻る過程、量子収率と寿命

2. **問い 1** 光を吸収する分子が必ずしもよく光らないのはなぜか

   放射過程と無放射過程の競争、無放射過程を速くするもの → 例題 → 演習 A

3. 明るさと量子収率を見分ける

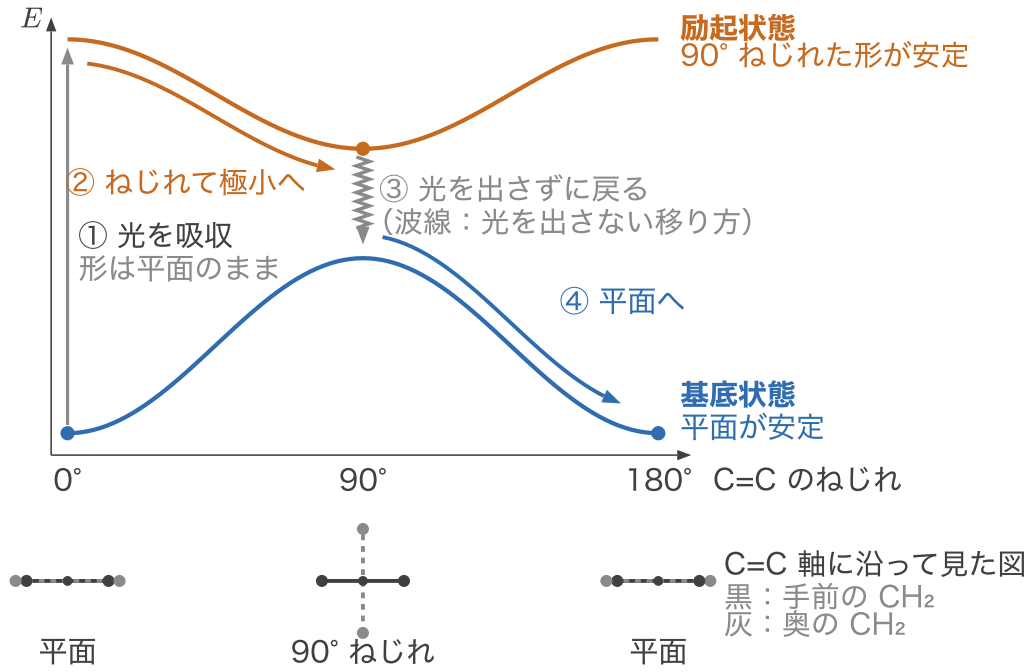
   → 演習 B：何が変わったかを見分ける

今日の数値は説明のために選んだ値（研究の実例を除く）

光を吸収すると、分子の形はどう変わるか

教科書 §1.4

- **エチレン（$CH_2=CH_2$）：S_0（基底状態）と S_1（励起状態）では、安定な形が違う**

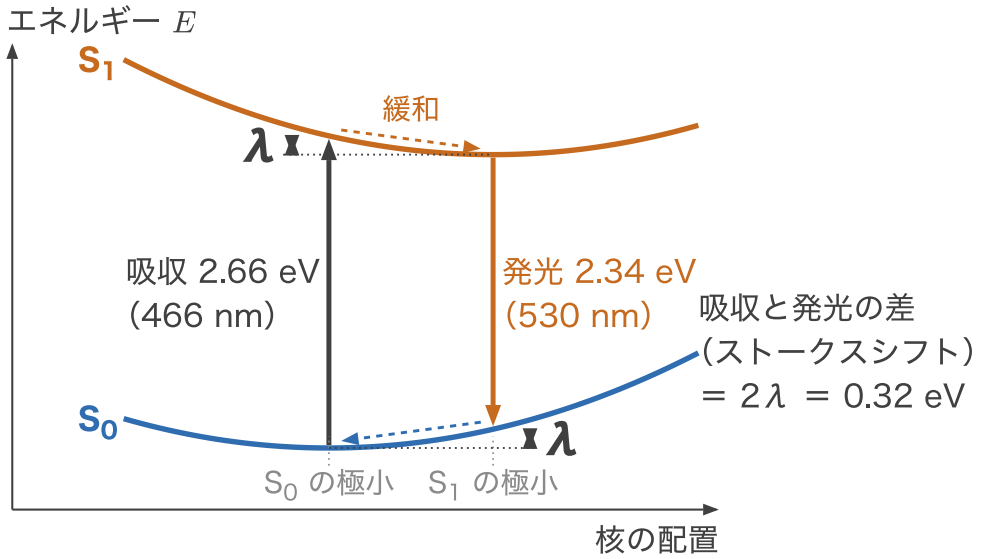


- 光を吸収した瞬間は平面のまま。S_1 で 90° ねじれ、光を出さずに S_0 へ戻る

光を吸収した分子は、どう動くか

教科書 §7.2〜7.4

光る分子では：吸収した形のまま光るのか



模式の蛍光分子（特定の分子ではない）

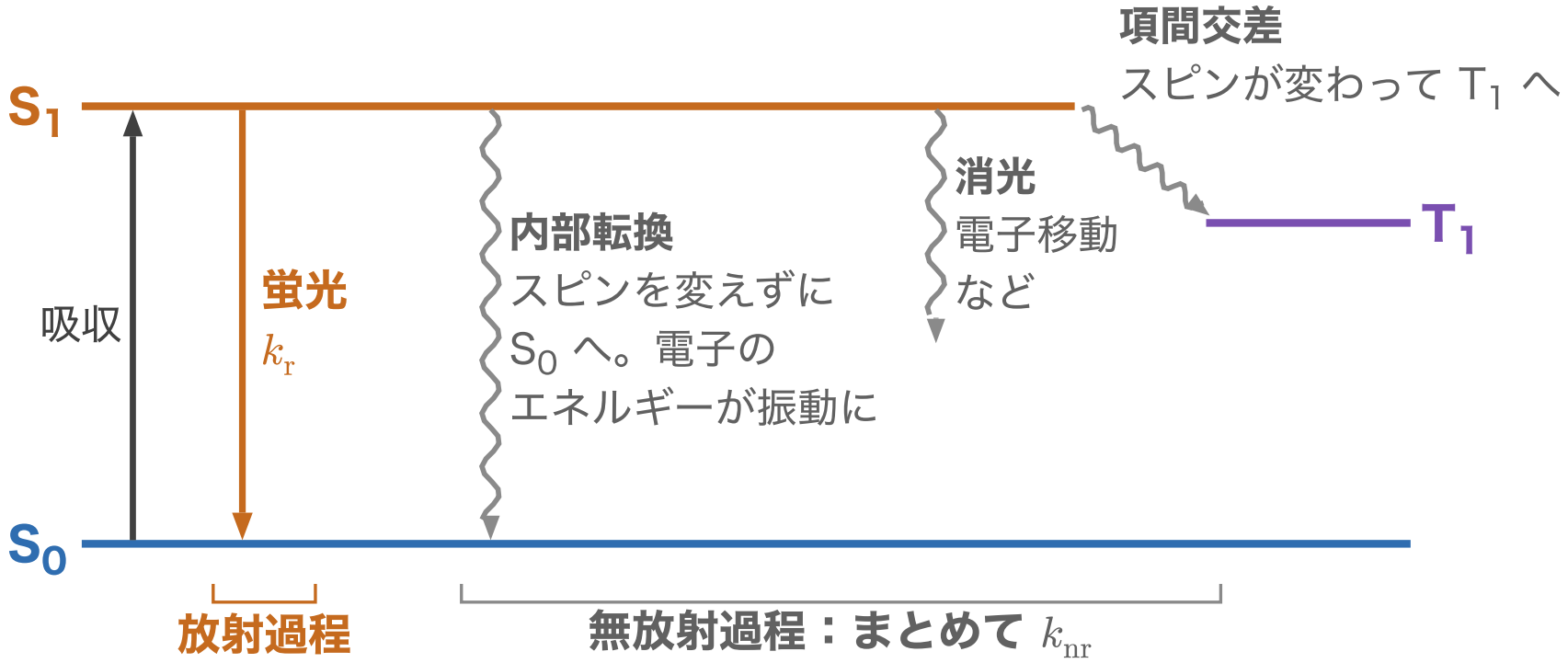
- 吸収も発光も核を止めたまま縦に移る（**フランク・コンドン原理**）。光るのは S_1 の極小から
- 吸収と発光の差（**ストークスシフト**）は 2λ。形の変化が大きいほど大きい

発展 3：極小のずれを動かす →

S_1 の極小から、どう戻るか

教科書 §7.5

- 光を出す過程は 1 つ、出さない過程は 3 つ



- k_{nr} は、光を出さない 3 つの過程の速度定数の和

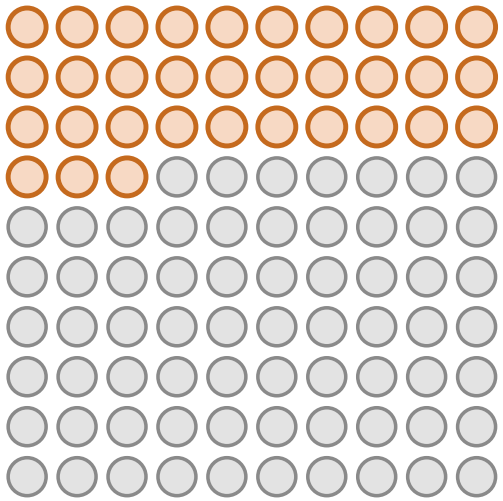
k は速度定数（s^{-1}）　r：radiative　nr：nonradiative　前提：一次の過程

100 個のうち、何個光るか

教科書 §7.6

- **その割合が量子収率 Φ_F で、k_r と k_nr の比で決まる**

S_1 になった分子 100 個（k_r 1.0、k_nr 2.0 × 10^8 s^{-1}）



● 33 個：蛍光を出して S_0 へ

○ 67 個：光を出さずに失活

Φ_F = 33 / 100 = 0.33

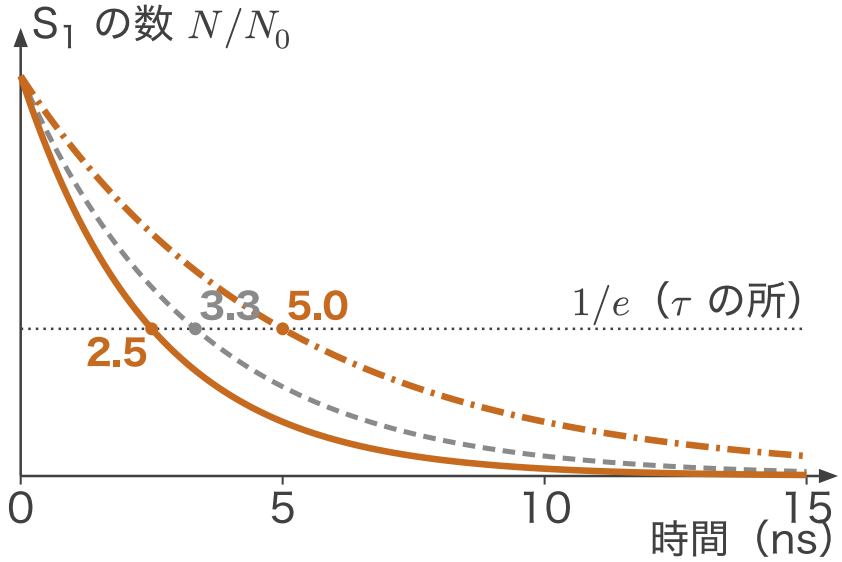
$$\Phi_\mathrm{F} = \frac{k_\mathrm{r}}{k_\mathrm{r} + k_\mathrm{nr}}$$

- 例：$\dfrac{1.0}{1.0 + 2.0} = 0.33$
- 明るさ ∝ 吸収した光 × Φ_F

Φ_F と τ で、k_r と k_nr を分ける

教科書 §7.6

- **Φ_F が同じでも τ で分かれる。両方測れば、二つの速度定数が出る**



S₁ の減衰の速度定数の内訳（10^8 s^{-1}）

--- **初め　Φ_F 0.33、τ 3.3 ns**



— **k_r を 2 倍　Φ_F 0.50、τ 2.5 ns**



-·- **k_nr を 1/2　Φ_F 0.50、τ 5.0 ns**



橙 k_r、灰 k_nr。棒の長さ ＝ $1/\tau$

$$\tau = \frac{1}{k_\mathrm{r} + k_\mathrm{nr}} \Rightarrow \Phi_\mathrm{F} = k_\mathrm{r}\tau \Rightarrow k_\mathrm{r} = \frac{\Phi_\mathrm{F}}{\tau}, \quad k_\mathrm{nr} = \frac{1 - \Phi_\mathrm{F}}{\tau}$$

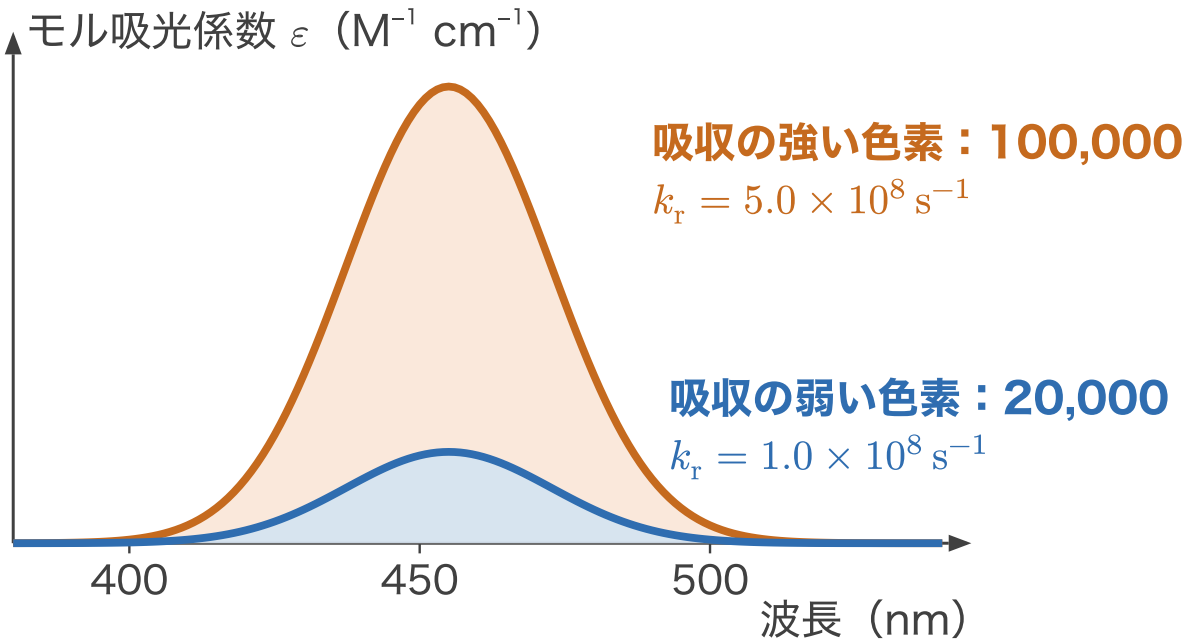
寿命 τ：S₁ の数が $1/e$（0.37）に減る時間

前提：発光する種は一つ、減衰は単一指数、吸収した光子はすべて S₁ になる

よく吸収する分子は、k_r も大きいか

教科書 §7.7

- **帯の面積が大きいほど k_r が大きい**



$$k_r \propto n^2\,\tilde{\nu}^2 \int \varepsilon\, d\tilde{\nu}$$

ストリックラー・バーグの関係　ε モル吸光係数（積分は帯の面積）　$\tilde{\nu}$ 帯の位置（波数）　n 屈折率

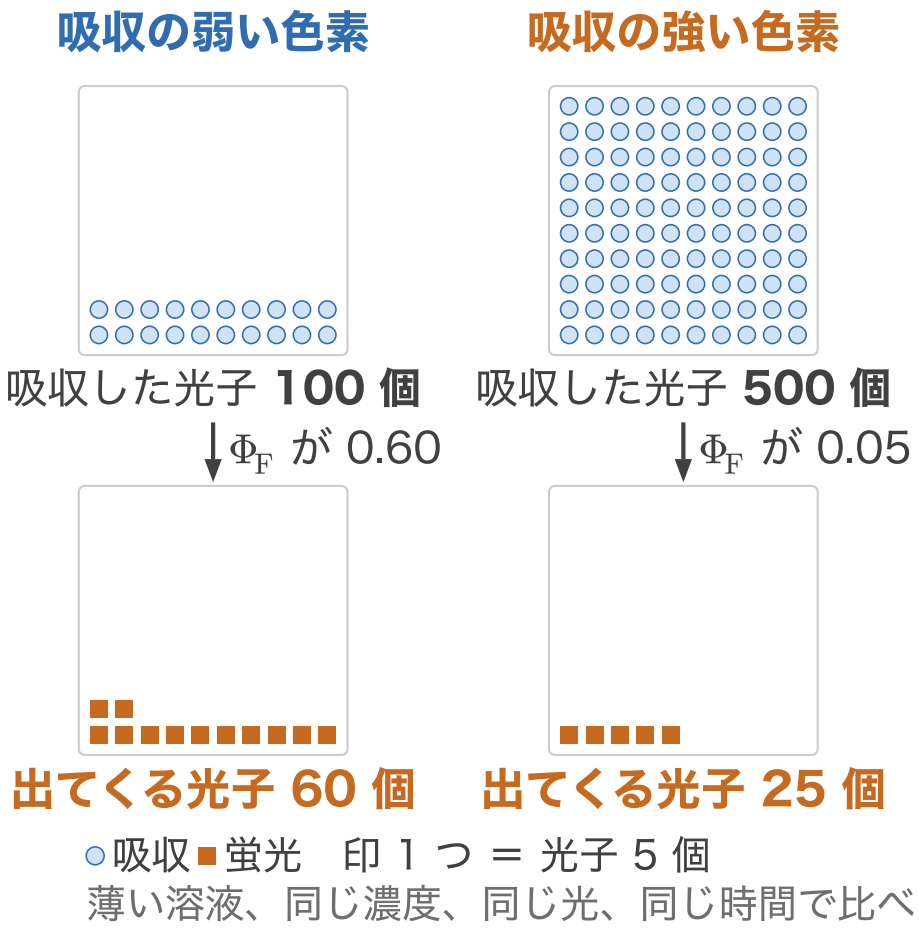
前提：吸収と発光が同じ二つの状態の間で、励起で形がほとんど変わらない（崩れると Φ_F/τ と合わない）

発展 2：ストリックラー・バーグの式で、k_r を見積もる →

よく吸収する分子は、よく光るか

教科書 §7.8

- k_r が 5 倍なら、5 倍明るいか



二つの色素は同じ溶媒で、発光の位置も同じ

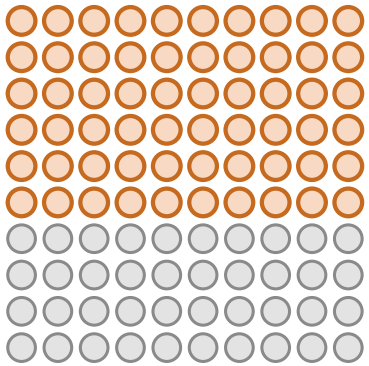
測った寿命 τ は、弱い色素が 6.0 ns、強い色素が 0.10 ns

暗いのは、なぜか：無放射過程との競争

教科書 §7.8

- 吸収も k_r も 5 倍なのに Φ_F は 1/12：k_nr が約 140 倍

吸収の弱い色素　Φ_F が 0.60



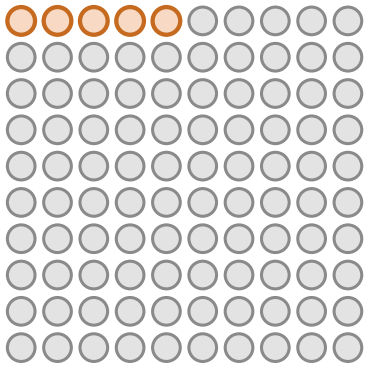
k_r が 1.0

k_nr が 0.67

$0.40/6.0$ ns

$= 0.067\ \mathrm{ns}^{-1}$

吸収の強い色素　Φ_F が 0.05



k_r が 5.0

k_nr が 95

$0.95/0.10$ ns

$= 9.5\ \mathrm{ns}^{-1}$

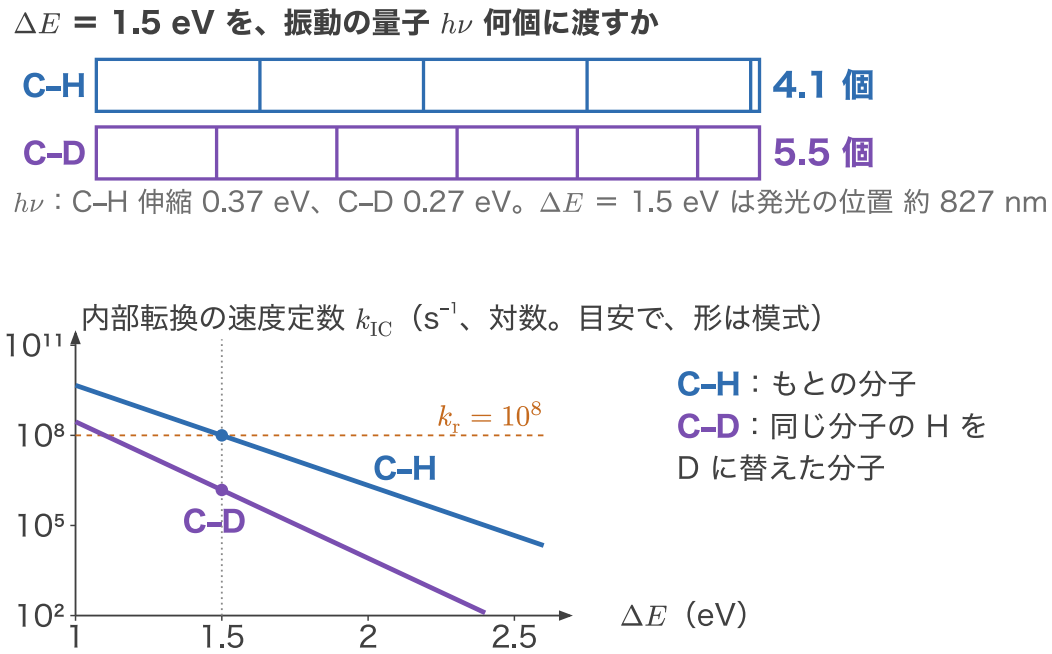
丸 1 つ ＝ S_1 になった分子 1 個（橙：光る、灰：光らない）。k の単位は $10^8\ \mathrm{s}^{-1}$（$1\ \mathrm{ns}^{-1} = 10 \times 10^8\ \mathrm{s}^{-1}$）

- 吸収の強い色素では、励起した分子の 95 % が光を出さずに失活する
- どの無放射過程が速いのかは、Φ_F と τ だけでは決まらない

無放射過程は、何で速くなるか：エネルギーの差

教科書 §7.9

別の分子で見る：S_1 と S_0 の差 ΔE（目安として発光のエネルギーで見る）



エネルギーギャップ則の目安（形は模式）

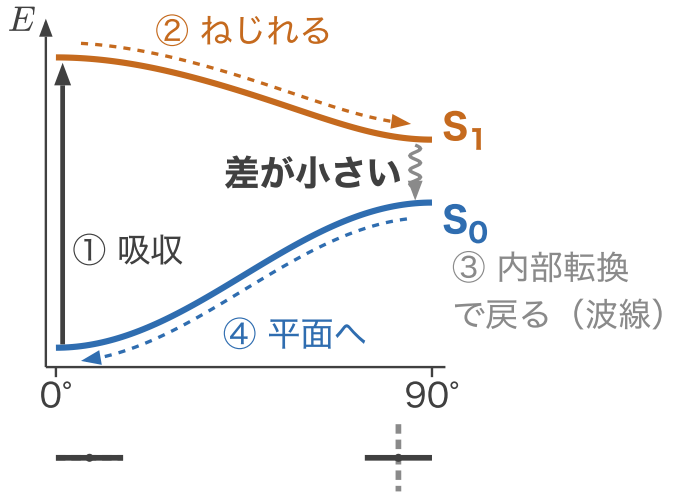
- 差が小さいほど、渡す振動の量子が少なく、内部転換が速い（**エネルギーギャップ則**）
- C–D は量子が小さく、同じ差を渡すのに多くの量子が要るので、さらに遅い（$k_\mathrm{r} = 10^8$ s⁻¹ なら、1.5 eV で Φ_F は C–H 0.50、C–D 0.99）

分子がねじれると、なぜ光らないか

教科書 §7.10

- k_{nr} を速くするもの：S_1 での分子のねじれ

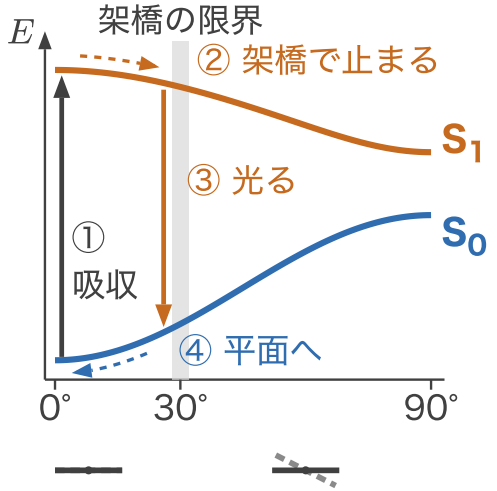
(a) 架橋なし：ねじれて、光らずに戻る



ねじれ角（二つの環をつなぐ C=C のまわり。模式）

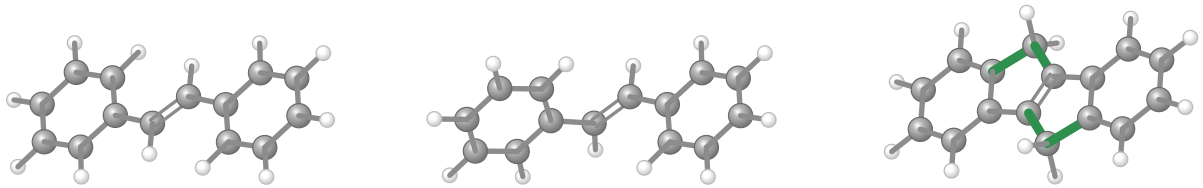
90° の所：ほかの動きも合わせると交わる

(b) 架橋あり：ねじれられず、光る



ねじれ角（二つの環をつなぐ C=C のまわり。模式）

- S_1 でねじれると S_0 に近づき、内部転換で戻る
- **架橋**で回れなくすると光る。**粘度**が高いと、ねじれが遅い



0°（平面）　**C=C のまわりで 90°**　**架橋した形（緑が架橋）**

スチルベン（二つの環を C=C でつないだ分子）とその架橋体。計算で組んだ模型

例題：架橋した蛍光分子の量子収率が上がった理由

問題　二つの環を C=C でつないだ蛍光分子を架橋して、C=C のまわりの回転を抑えた。架橋前は Φ_F が 0.20、τ が 2 ns、架橋後は Φ_F が 0.50、τ が 5 ns だった。前提は p.9 と同じ。架橋で k_r と k_nr はどう変わりましたか

1. k_r が増え、k_nr は同じ　2. k_r は同じで、k_nr が減った　3. k_r も k_nr も増えた

解き方

概算　Φ_F と τ が同じ倍率なら、Φ_F/τ は？

① 求めるもの　架橋前と架橋後の k_r・k_nr

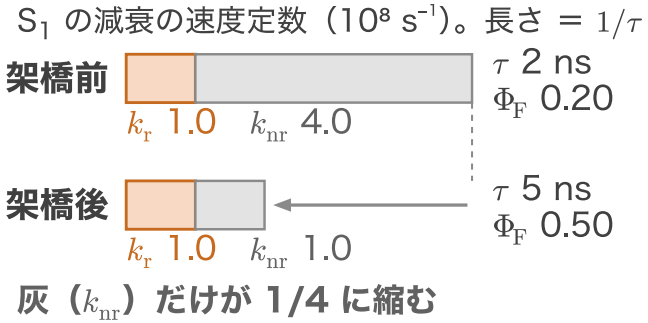
② 式と前提　$k_\mathrm{r} = \Phi_\mathrm{F}/\tau$、$k_\mathrm{nr} = (1-\Phi_\mathrm{F})/\tau$

③ 代入　前 $0.20/2$ ns、$0.80/2$ ns $\rightarrow$ 1.0、4.0

後 $0.50/5$ ns、$0.50/5$ ns $\rightarrow$ 1.0、1.0（×10⁸ s⁻¹）

答え　2（k_nr が 4.0 → 1.0）

④ 意味　どの無放射過程が遅くなったかは、未確定



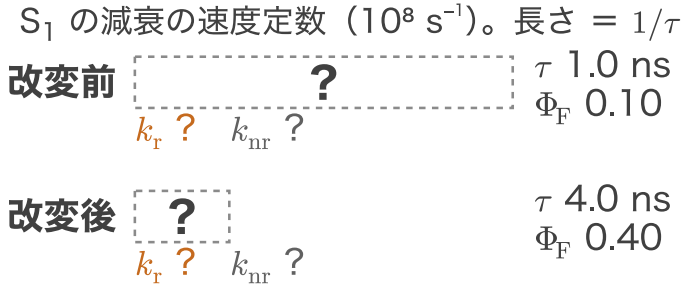
演習 A：量子収率と寿命から、速度定数を分ける

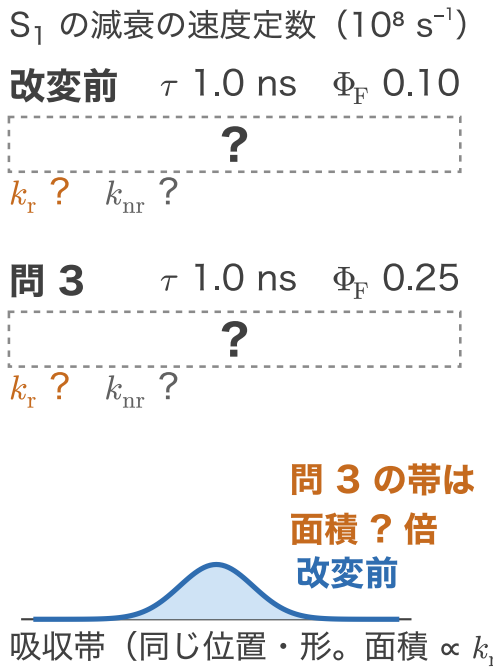
別の蛍光分子を改変した。前提は例題と同じ。改変前は Φ_F が 0.10、τ が 1.0 ns、改変後は Φ_F が 0.40、τ が 4.0 ns

問 1 改変前の k_r と k_nr はいくつですか

問 2 改変後の k_r と k_nr を出し、改変で変わったのはどちらかを答えてください

問 3 別の改変では Φ_F が 0.25、τ が 1.0 ns になった。吸収帯の位置と形は変わらないとする。吸収帯の面積は、改変前の何倍になると考えられますか





演習 A の答え（1）

別の蛍光分子を改変した。前提は例題と同じ。改変前は Φ_F が 0.10、τ が 1.0 ns、改変後は Φ_F が 0.40、τ が 4.0 ns

概算　棒の長さ $1/\tau$ のうち、k_r は 1 割

問 1　改変前の k_r と k_nr はいくつですか

① 求めるもの　改変前の二つの速度定数

② 式と前提　$k_\mathrm{r} = \Phi_\mathrm{F}/\tau$、$k_\mathrm{nr} = (1-\Phi_\mathrm{F})/\tau$

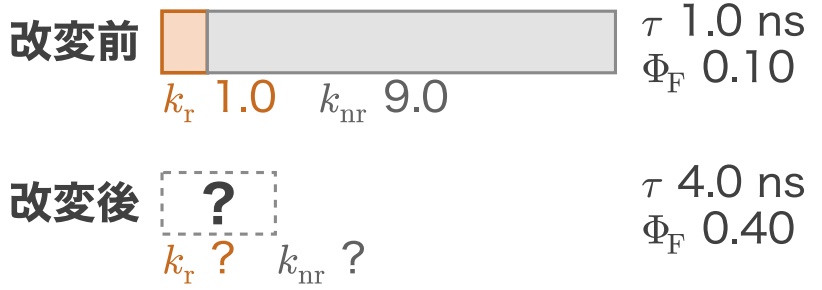
③ 代入

$$k_\mathrm{r} = 0.10/(1.0\times10^{-9}\ \mathrm{s})$$

$$k_\mathrm{nr} = 0.90/(1.0\times10^{-9}\ \mathrm{s})$$

答え　$k_\mathrm{r} = 1.0\times10^{8}$、$k_\mathrm{nr} = 9.0\times10^{8}$ **s⁻¹**

S_1 の減衰の速度定数（10^8 s^{-1}）。長さ ＝ $1/\tau$



演習 A の答え（2）

別の蛍光分子を改変した。前提は例題と同じ。改変前は Φ_F が 0.10、τ が 1.0 ns、改変後は Φ_F が 0.40、τ が 4.0 ns

概算　Φ_F も τ も 4 倍。Φ_F/τ は？

問 2　改変後の k_r と k_nr を出し、改変で変わったのはどちらかを答えてください

① 求めるもの　改変後の二つの速度定数を、問 1 と比べる

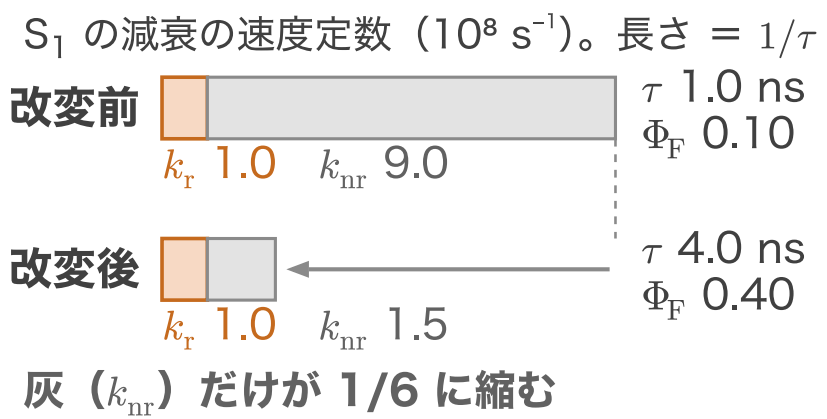
② 式と前提　問 1 と同じ式（同じ前提）

③ 代入

$$k_\mathrm{r} = 0.40/4.0\ \mathrm{ns} = 1.0 \times 10^{8}\ \mathrm{s^{-1}}$$

$$k_\mathrm{nr} = 0.60/4.0\ \mathrm{ns} = 1.5 \times 10^{8}\ \mathrm{s^{-1}}$$

答え　**k_r は同じ。変わったのは k_nr（9.0 → 1.5 で 1/6）**



演習 A の答え（3）

別の蛍光分子を改変した。前提は例題と同じ。改変前は Φ_F が 0.10、τ が 1.0 ns、改変後は Φ_F が 0.40、τ が 4.0 ns

概算　τ が同じなので、k_r は Φ_F に比例する

問 3　別の改変では Φ_F が 0.25、τ が 1.0 ns になった。吸収帯の位置と形は変わらないとする。吸収帯の面積は、改変前の何倍になると考えられますか

① 求めるもの　k_r の、改変前に対する倍率

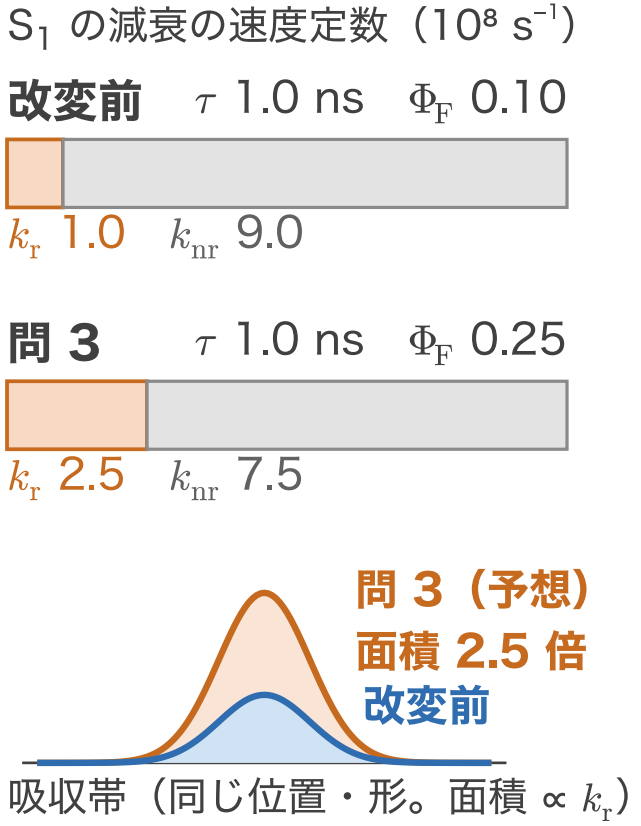
② 式と前提　$k_\mathrm{r} = \Phi_\mathrm{F}/\tau$、$k_\mathrm{r} \propto$ 吸収帯の面積

③ 代入　$k_\mathrm{r} = 0.25/1.0\ \mathrm{ns} = 2.5 \times 10^{8}\ \mathrm{s^{-1}}$

改変前の 1.0 との比 → 2.5 倍

答え　約 2.5 倍

④ 意味　問 2 とは逆に k_r が増えた。Φ_F だけでは、どちらが変わったか分からない

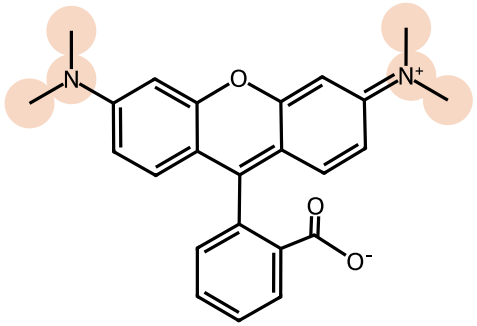


研究の実例 アミノ基を 4 員環に替えると

小テストの範囲外

- 実際に測られた色素でも、k_r はほぼ同じで k_nr が約 1/8

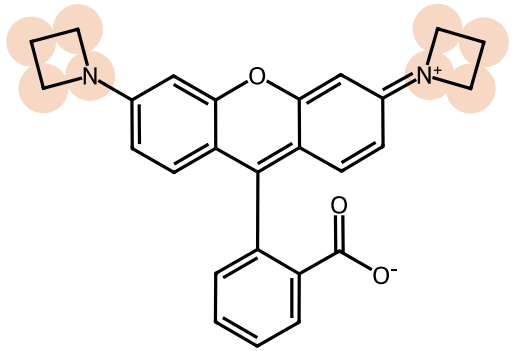
TMR



1.9 | 2.7

$\Phi_\mathrm{F} = 0.41$　$\tau = 2.2$ ns

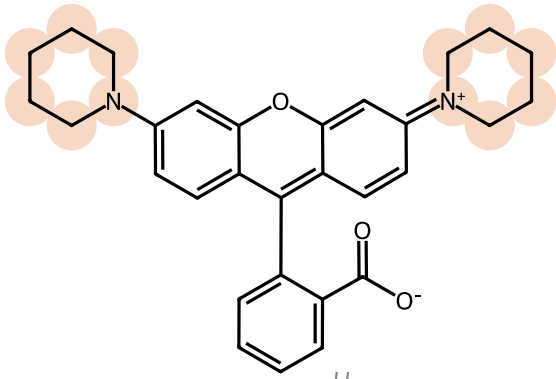
JF549（4 員環）



2.3 | 0.32

$\Phi_\mathrm{F} = 0.88$　$\tau = 3.8$ ns

ピペリジン体（6 員環）



1.7 // 15

$\Phi_\mathrm{F} = 0.10$　$\tau = 0.6$ ns

棒：S_1 の減衰の速度定数（10^8 s^{-1}。橙 k_r、灰 k_nr）。橙の丸：替えたアミノ基（左右とも同じ）
Φ_F と τ は文献の実測値（水溶液）。k_r と k_nr は、この Φ_F と τ から本講義で計算した値

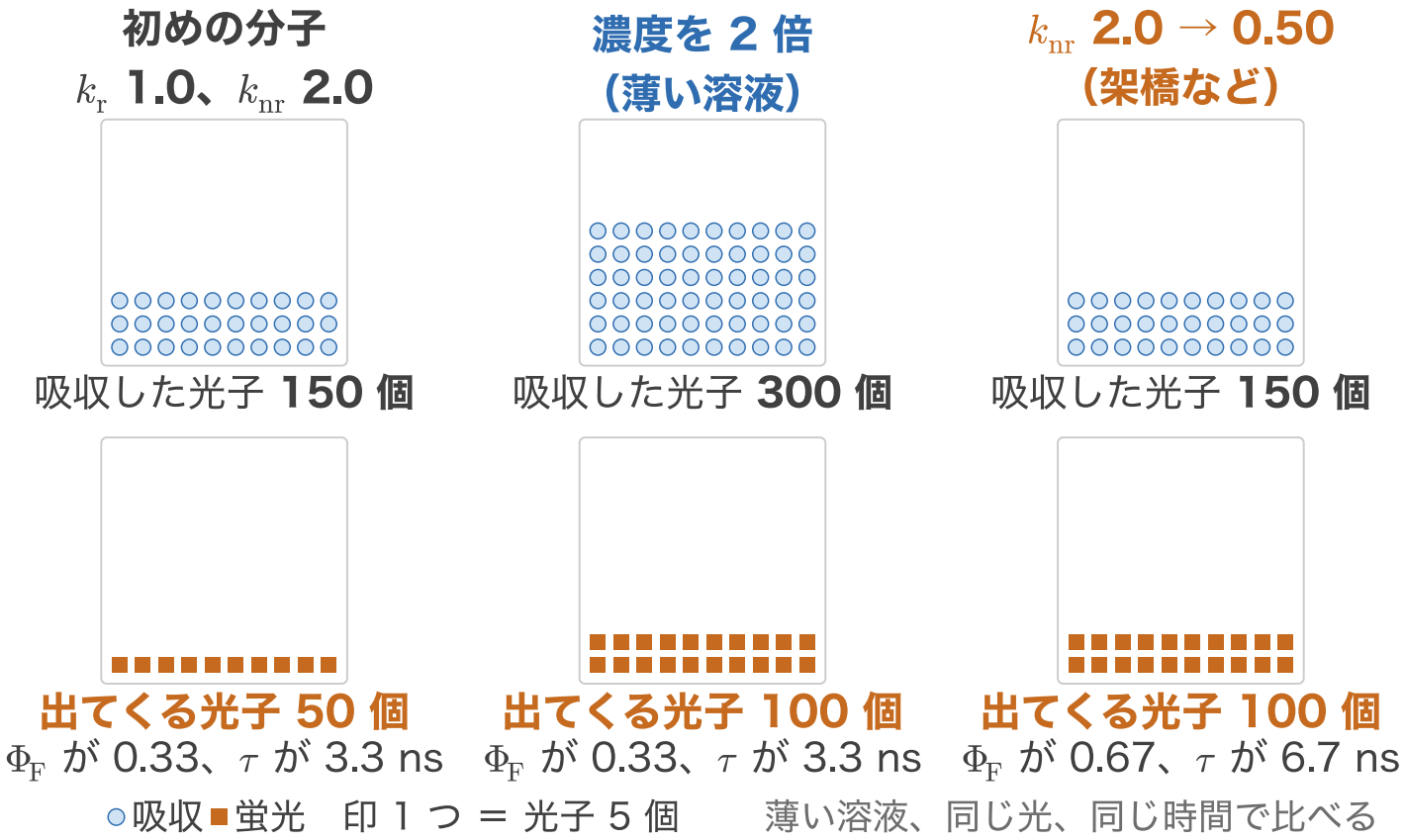
J. B. Grimm ら, *Nat. Methods* **2015**, *12*, 244–250（DOI: 10.1038/nmeth.3256）

- TMR のジメチルアミノ基 2 つをアゼチジン（4 員環）に替えたのが JF549

明るく見えることと、量子収率が大きいことは同じか

教科書 §7.11

- 同じ 2 倍の明るさでも、Φ_F と τ が違う



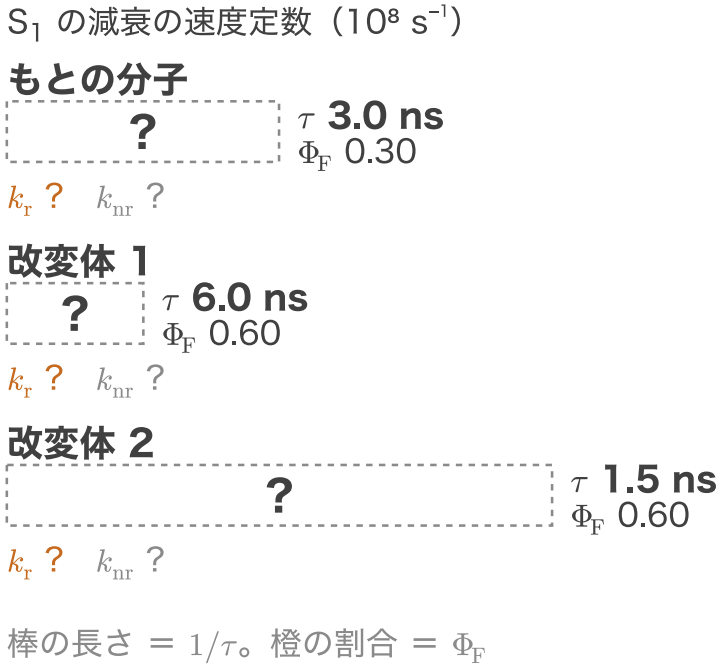
発展 4：k_r を 4 倍にしたときの明るさ →

演習 B：何が変わったかを見分ける

ある蛍光分子（もとの分子）は Φ_F が 0.30、τ が 3.0 ns である。これを二通りに改変した。改変体 1 は Φ_F が 0.60、τ が 6.0 ns、改変体 2 は Φ_F が 0.60、τ が 1.5 ns。前提は例題と同じ

問 1　改変体 1 と 2 のそれぞれで、もとの分子からの変化を説明するのはどれですか
a. k_r が増えた　b. k_nr が減った　c. 吸収した光が増えた

問 2　改変体 2 についての問 1 の答えを、別の測定で確かめたい。もとの分子と、まず比べる測定はどれですか
a. 吸収帯の面積　b. 蛍光の寿命　c. 粘度を変えたときの Φ_F



演習 B の答え（1）

ある蛍光分子（もとの分子）は Φ_F が 0.30、τ が 3.0 ns である。これを二通りに改変した。改変体 1 は Φ_F が 0.60、τ が 6.0 ns、改変体 2 は Φ_F が 0.60、τ が 1.5 ns。前提は例題と同じ

問 1　改変体 1 と 2 のそれぞれで、もとの分子からの変化を説明するのはどれですか

a. k_r が増えた　b. k_{nr} が減った　c. 吸収した光が増えた

① 求めるもの　三つの分子の k_r・k_{nr} を比べる

② 式と前提　$k_r = \Phi_F/\tau$、$k_{nr} = (1-\Phi_F)/\tau$

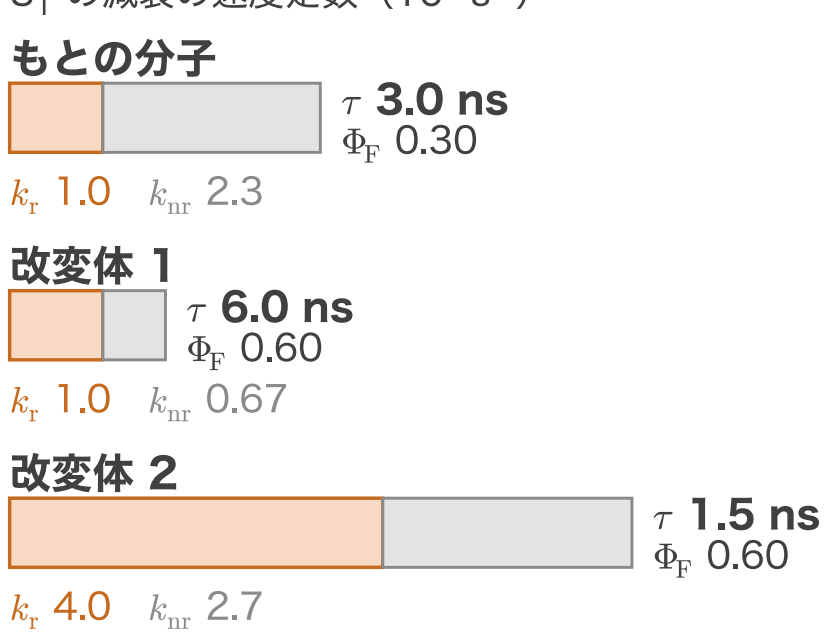
③ 代入　もとの分子：k_r が 1.0、k_{nr} が 2.3

改変体 1：k_r が 1.0、k_{nr} が 0.67

改変体 2：k_r が 4.0、k_{nr} が 2.7（×10⁸ s⁻¹）

答え　改変体 1 は b、改変体 2 は a

④ 意味　Φ_F が同じでも、τ で分かれる



演習 B の答え（2）

> ある蛍光分子（もとの分子）は Φ_{F} が 0.30、τ が 3.0 ns である。これを二通りに改変した。改変体 1 は Φ_{F} が 0.60、τ が 6.0 ns、改変体 2 は Φ_{F} が 0.60、τ が 1.5 ns。前提は例題と同じ

問 2　改変体 2 についての問 1 の答えを、別の測定で確かめたい。もとの分子と、まず比べる測定はどれですか

a. 吸収帯の面積　b. 蛍光の寿命　c. 粘度を変えたときの Φ_{F}

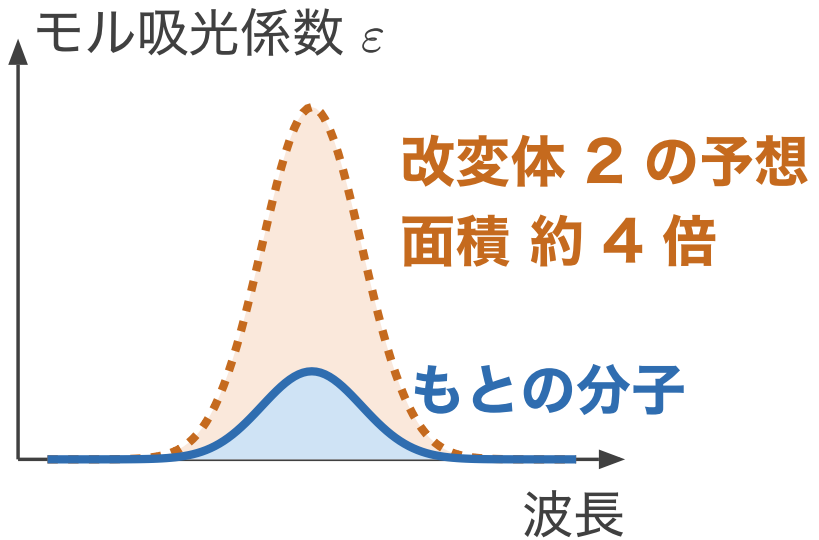
① 求めるもの　k_{r} が増えたかを確かめる測定

② 式と前提　$k_{\mathrm{r}} \propto$ 吸収帯の面積（同じ溶媒、位置と形が同じとき）

③ 推論　k_{r} が 4 倍（問 1）なら、面積も約 4 倍

寿命は測定済み。粘度で分かるのは k_{nr}

答え　a. 吸収帯の面積

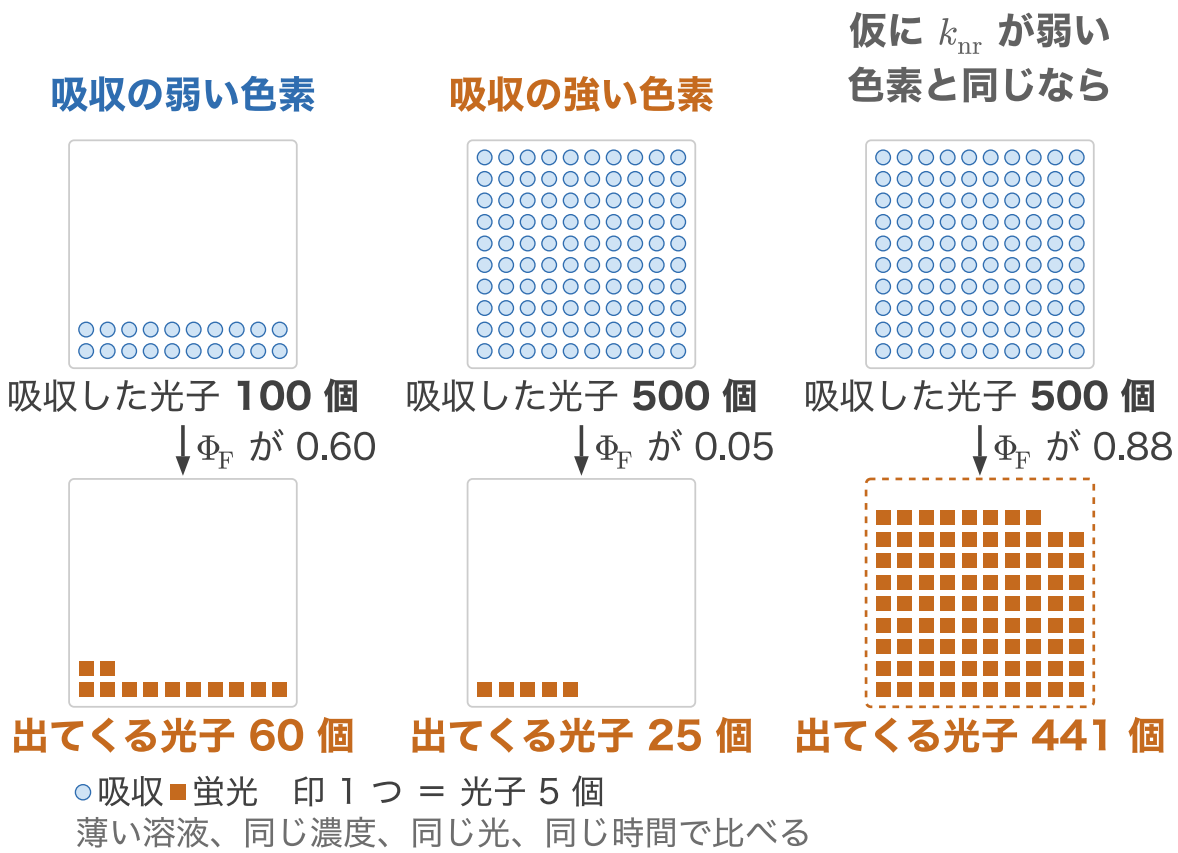


k_{r} 1.0 → 4.0（×10⁸ s⁻¹）

同じ溶媒、位置と形が同じとき

問い 1 の答え 光るかどうかは、無放射過程との競争で決まる

問い 1：光を吸収する分子が必ずしもよく光らないのはなぜか



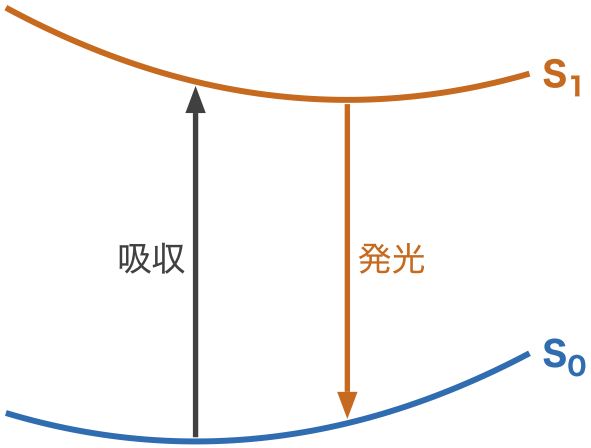
- よく吸収すれば k_r は大きい
- しかし $\Phi_F = k_r/(k_r + k_{nr})$ なので、k_{nr} が大きければ光らない
- 吸収の強い色素は k_{nr} が約 140 倍。発光の位置が同じなので ΔE のせいではない。どの過程かは粘度などで確かめる
- 予想の答え：**3**

発展 1：モデルの前提と適用条件（一覧） →

まとめ：問い 1 への答え

問い 1　光を吸収する分子が必ずしもよく光らないのはなぜか

① 吸収のあと S_1 の極小へ緩和して光る



発光は吸収より 2λ 低い

② Φ_F は k_r と k_{nr} の競争



$\Phi_F = k_r/(k_r + k_{nr})$、$\tau = 1/(k_r + k_{nr})$

$k_r = \Phi_F/\tau$、$k_{nr} = (1 - \Phi_F)/\tau$

よく吸収 → k_r 大。でも k_{nr} しだい

Φ_F の増加を k_r の増加と読まない

③ k_{nr} を速くするもの

ねじれ：S_1 と S_0 が近づく
→ 架橋で抑える

差が小さい：エネルギーギャップ則
（C–D で遅く）

項間交差・消光（電子移動を含む。第 6 回）

よく吸収すれば k_r は大きいが、光るかどうかは、無放射過程の速度定数 k_{nr} との競争で決まる

明るさ ∝ 吸収した光 × Φ_F。Φ_F と τ を両方測れば、k_r と k_{nr} の変化を分けられる

教科書で読む範囲

教科書 第 7 章

節	内容
§7.4	吸収と発光のスペクトルの形（振動の構造、鏡像の関係）
§7.4 の小見出し	極小のずれを変えたときの数値
§7.5	項間交差の速度定数と重い原子の効果、りん光
§7.6	多成分の寿命と平均、形成効率が 1 でない場合
§7.7 の発展の箱	ストリックラー・バーグの式で k_r を数で見積もる、成り立たない例の詳しい扱い
§7.11 の小見出し	k_r を増やしたときの明るさ

この表の内容は読んでおくとよいが、小テストには出さない（小テストはスライドの本編から出す）

次回予告：第 8 回 触媒の状態と反応の速さ

教科書 第 8 章



K 結合の平衡定数（大きいほど強く結合する）
k CS の中で S が P に変わる速度定数

触媒 A
$K = 100\ \mathrm{M^{-1}}$
$k = 0.10\ \mathrm{s^{-1}}$
強く結合する

触媒 B
$K = 10\ \mathrm{M^{-1}}$
$k = 0.50\ \mathrm{s^{-1}}$
速く変換する

同じ反応の二つの触媒

次回の問い

基質を強く結合する触媒ほどよいか

- 触媒も、いくつかの状態に分かれ、それぞれから出る過程が競う

今日の復習 演習 A・B、小テスト第 7 回　**次回の予習** 教科書 §8.1〜8.3

発展：時間があれば・自習用

授業では扱わないことがあるスライド。小テストの範囲外

1. モデルの前提と適用条件
2. ストリックラー・バーグの式で、k_r を見積もる
3. 極小のずれを動かす
4. k_r を 4 倍にしたときの明るさ

発展 モデルの前提と適用条件

教科書 第 7 章 モデルの前提と適用条件

前提	崩れると	確かめる方法
発光する種は一つ、減衰は単一指数	平均の寿命と全体の Φ_{F} から出した k_{r} が、どの種の値でもない	減衰の形を調べる（多指数か）
吸収した光子はすべて S_1 になる（$\eta = 1$）	Φ_{F}/τ が ηk_{r} になり、k_{r} を小さく見積もる	静的な消光を調べる
遅延蛍光・状態の再生成がない	三重項から戻る分で、寿命と Φ_{F} が見かけ上ずれる	酸素の有無で比べる、長い時間の減衰を見る
吸収と発光は同じ二つの状態の間	発光する形が違うと、吸収から出した k_{r} と Φ_{F}/τ が合わない（ねじれる分子など）	吸収から出した k_{r} と Φ_{F}/τ を比べる

- **遅延蛍光**：T_1 から S_1 に戻ってから出る蛍光
- **静的な消光**：光を吸う前から消光剤と組になっていて、光らない分子

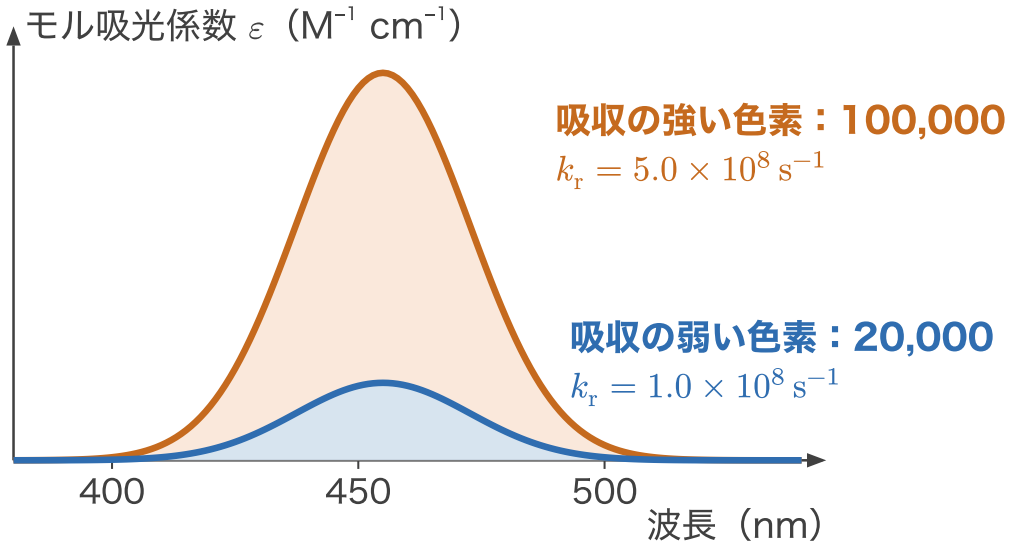
← 本編 p.25 に戻る

発展 ストリックラー・バーグの式で、k_r を見積もる

教科書 §7.7 の発展

$$k_\mathrm{r} \approx 2.88 \times 10^{-9}\, n^2\, \tilde{\nu}^2 \int \varepsilon \, d\tilde{\nu}$$

k_r s^{-1}　$\tilde{\nu}$ cm^{-1}（発光と吸収の位置が近いとき）　ε M^{-1} cm^{-1}（近似式）



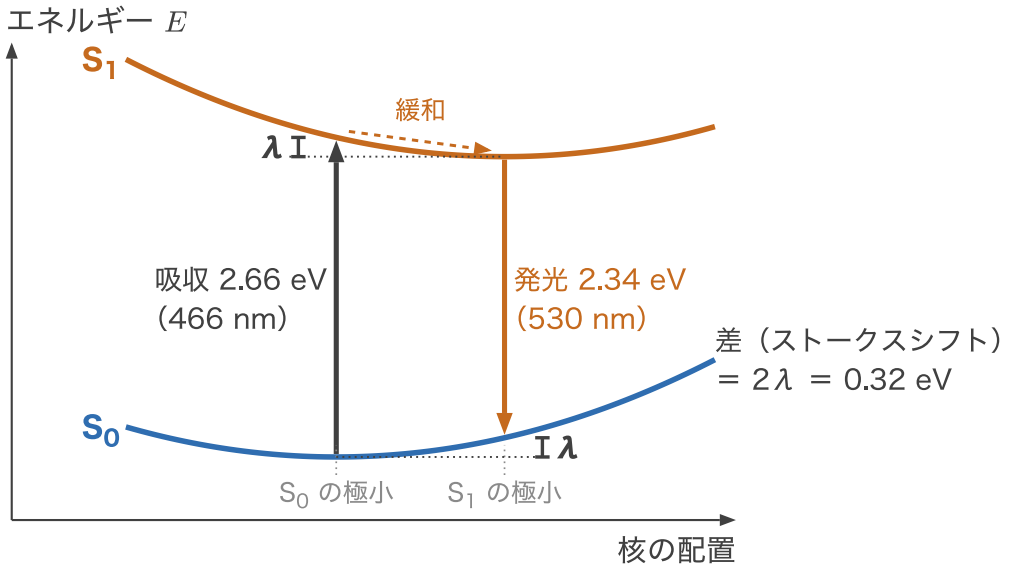
- 吸収の弱い色素：n^2 1.96、波数 22,000 cm^{-1}、帯の面積 4.3×10^7 M^{-1} cm^{-2}
  → 1.2×10^8 s^{-1}（Φ_F/τ の 1.0×10^8 と 2 割以内で合う）

← 本編 p.10 に戻る

発展 極小のずれを動かす

教科書 §7.2〜7.4

▸ **励起で形が大きく変わる分子ほど、ストークスシフトが大きい**



模式の蛍光分子（特定の分子ではない）

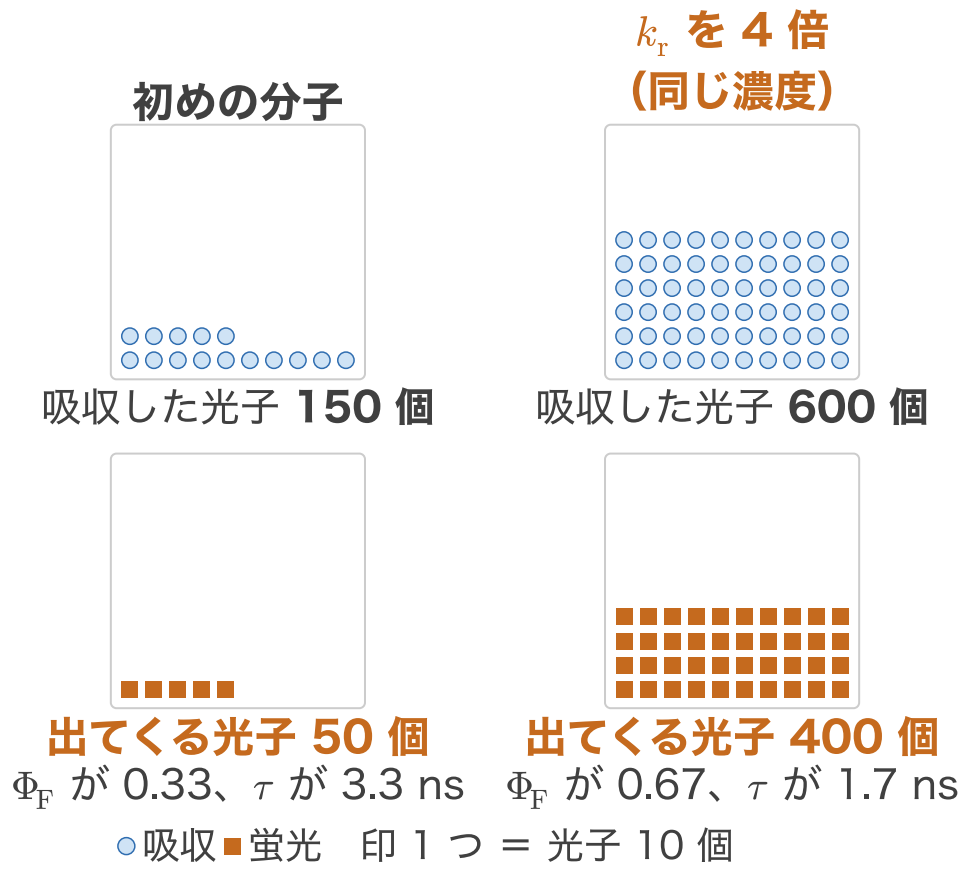
- λ：図の縦の短い幅（$d = 0.4$ で 0.16 eV、約 15 kJ/mol）

← 本編 p.6 に戻る

発展 k_r を 4 倍にしたときの明るさ

教科書 §7.11

- k_r を増やすと吸収も増えるので、同じ濃度なら明るさは 8 倍



- Φ_F は 2 倍、τ は 1/2
- 吸収は 4 倍、出てくる光子は $4 \times 2 = 8$ 倍
- 濃度を 1/4 にして吸収をそろえると、明るさは 2 倍

← 本編 p.21 に戻る