

## 実験 4 紫外・可視分光法と光化学反応

分子はその電子状態や取り巻く環境に応じて光を吸収し、得たエネルギーを光あるいは熱の形で放出するとともに、化学的な変化を起こす。本課題では種々の有機分子を対象として、紫外・可視領域の光を用いた光吸収・発光（蛍光）及び光化学反応の実験を行う。蛍光の実験は Coumarin 153 と呼ばれる蛍光色素を用いて蛍光スペクトルの測定方法を学び、溶媒によってスペクトルが変化する様子を調べる。光化学反応としては、光スイッチへの応用などが期待されているフォトクロミズムを示す系の一つであるスピロピランの光異性化と熱反応を取り上げる。

### 0. はじめに

#### 0-1 実験上の諸注意

- 液体、粉体の試料を扱う際は保護メガネ、防護手袋を着用すること。
- テキストをよく読んで、実験の手順などについて理解してから実験を進めること。
- 分光器は精密で高価な装置であるので、取り扱いに注意すること。また光学セルは割れやすいので、倒したり机の端においたりしないこと。細い光ファイバーは折れやすいので無理な力をかけないこと。
- UV - LED の紫外光源は、人体に有害とされる 315 nm 以下の UVB, UVC 領域の光はほとんど出さない。しかし 400 nm 以下の紫外線を、可視部よりはるかに強い強度で放射している。近くで直視しないように注意すること。
- 共用の溶媒の汚染には十分注意する。試薬瓶に直接ピペット等を入れない。

### 1. 分光の基礎

#### 1-1 分子のエネルギー

電子の運動は原子核に比べて非常に速いので、孤立した分子の内部エネルギー  $E$  は、原子核の平衡位置での電子状態エネルギー  $E_E$  と平衡位置近傍の原子核の運動にともなう振動  $E_V$ 、回転  $E_R$  の各エネルギーの和として表すことができる。

$$E = E_E + E_V + E_R \quad (4.1)$$

一般に各エネルギーの大きさは、 $E_E \gg E_V \gg E_R$  の順になっている（図 1）。分子のエネルギー準位は、電子状態ごとに振動準位群が存在し、さらに振動準位ごとに回転準位群が存在するという階層構造をとっている（図 2）。本実験で用いる紫外・可視の光の持つエネルギーは電子状態変化と共鳴するエネルギー領域にあり、そのスペクトルはしばしば電子スペクトルと呼

ばれる。

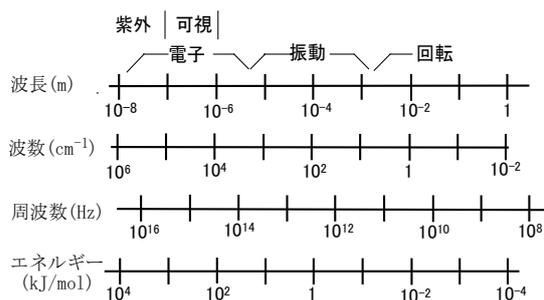


図 1. 分子のエネルギーと対応する光の波長

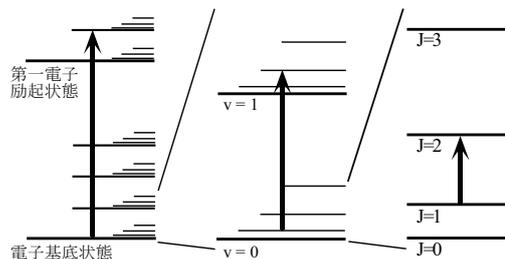


図 2. 分子のエネルギー状態の概念図

## 1-2 エネルギーの単位

分子のエネルギーは、一般に光を用いて測定されていることから、共鳴する光の波数 ( $\tilde{\nu}$ ) を単位として用いることが多い。波数は一定長さに含まれる光の波の数に等しく、単位としては通常  $\text{cm}^{-1}$  を用いる。波数と波長  $\lambda$  は逆数関係にあり、振動数  $\nu$  との間には比例関係  $\nu = c\tilde{\nu}$  ( $c$ : 光速) が成り立つ。したがって、光子のエネルギー  $E$  と波数の関係は、

$$E = h\nu = hc\tilde{\nu} = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.2)$$

となる。ここで  $h$  はプランク定数 ( $6.626069 \times 10^{-34}$  J s) である。また電気的なエネルギーとの対応を見る場合には電子ボルト eV ( $1 \text{ eV} = 1.602176 \times 10^{-19}$  J) が用いられる。  $1 \text{ eV} = 8065.54 \text{ cm}^{-1}$ 。

## 1-3 光と分子の相互作用

分子が吸収もしくは放出する光の振動数とその強度を調べることで、状態間のエネルギー差とその遷移確率を知ることができる。一般に物質が放出する光を蛍光と呼ぶが、分子を取り扱う場合には光を吸収してただちに発光する (通常数百 ns 以内) ものを蛍光、ゆっくり発光するもの (通常数 ms 以上) をリン (燐) 光と呼んで区別する。ゆっくりした発光が起きる場合は通常、電子のスピン状態 (多重度) の変化をとめない、異なる化学的な特性を示すことが期待される。このことから蛍光をスピン多重度の変化をとめない発光、リン光をスピン多重度の変化をとめる発光と分類することも多い。

分子は光を吸収して励起状態になった後、様々な過程を経て基底状態へと緩和する (図 3)。光吸収により基底状態 (通常一重項状態なのでここでは  $S_0$  と表記する) から最低励起状態 ( $S_1$ ) へ遷移した後、1) 蛍光を発して基底状態に戻る過程、2) 振動緩和のみで基底状態に戻る過程 (内部転換 internal conversion。核反応でも同名の過程があるが別もの)、3) 三重項状態 ( $T_1$ ) に遷移する過程 (系間交差 intersystem crossing)、また、4) 他の分子と反応を生じることでエネルギーを失う過程などがある。また三重項  $T_1$  から  $S_0$  への遷移にとまって、リン光の放出を伴うこともある。

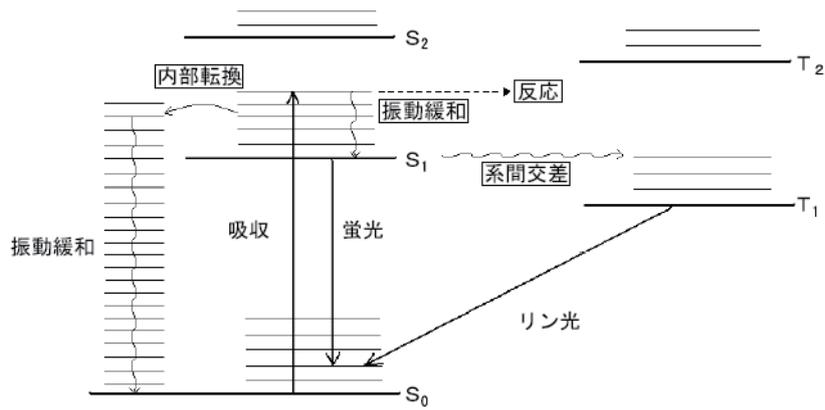


図 3. 電子励起状態の緩和過程 (ジャブロンスキーダイアグラム)

## 1-4 紫外・可視領域の分光測定

### 1-4.1 吸収スペクトル

稀薄溶液の光吸収を定量的に取り扱う基礎となるのが Lambert-Beer の法則である。Lambert の法則は、光の吸収と光路長に関する法則で、次のように表される。

$$A(\lambda) \equiv \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = k(\lambda)l \quad (4.3)$$

ここで、 $A(\lambda)$  は波長  $\lambda$  における吸収強度 (absorbance)、 $I_0(\lambda)$  は入射光の強度、 $I(\lambda)$  は透過光の強度、 $l$  は光路長 (普通単位は cm) で、 $k(\lambda)$  は実験的に決まる定数である。

Beer の法則は  $k$  と光を吸収する化学種の濃度との関係を表す法則で、Lambert の法則と組み合わせると次のようになる。

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)cl \quad (4.4)$$

濃度  $c$  は普通  $\text{mol dm}^{-3}$  の単位で表され、このときの比例定数  $\varepsilon(\lambda)$  をモル吸光係数と呼ぶ。 $\varepsilon(\lambda)$  はそれぞれの化学種に固有の量で、波長に依存する。吸光光度計では入射光のそれぞれの波長の光がどの程度の割合で吸収されるかを測定する。

### 1-4.2 蛍光スペクトル

ある試料が光を吸収し、電子基底状態 ( $S_0$ ) から励起状態 ( $S_1$ ) へと遷移したとする (図 4)。この励起状態が失活するとき、そのエネルギーを光として放出したものが蛍光である。試料に励起光を照射すると、蛍光は四方八方に放射され、蛍光測定では通常、励起光の散乱をできるだけ除去するために、励起光と直角方向に放出される光を測定する。試料溶液が清澄であれば励起光の散乱光は弱い。蛍光の発生効率の高い分子の場合、光吸収より蛍光の検出感度ははるかに高く、蛍光はしばしば生理活性物質など微量成分の検出・分析に利用される。波長の蛍光強度を励起波長を変えながらモニターしたものが蛍光励起スペクトルである。吸収が大きい励

起波長で、蛍光強度は大きくなると予想されるので、蛍光励起スペクトルは吸収スペクトルの形状と似ることが期待される。

	吸収スペクトル	蛍光スペクトル	蛍光励起スペクトル
概念図			
入射光の波長	変化させる	一定波長に固定	変化させる
スペクトル	横軸	入射光の波長	蛍光の波長
	縦軸	吸光度	蛍光強度
			特定波長の蛍光強度

図 4. 吸収スペクトル，蛍光発光スペクトル，蛍光励起スペクトルの比較

## 1-5 分子のエネルギー準位と分光測定

### 1-5.1 光の吸収強度と吸収・発光スペクトルの形状

図 5 は、原子核の相対距離（横軸）に対して基底状態と励起状態のエネルギー曲面を示したものである。分子が光を吸収し基底状態から励起状態へに移る際、遷移に要する時間は極めて短く（ $\sim 10^{-15}$  s），その間、分子構造の骨格となる核間距離に変化はないと考えられる（フランク-コンドンの原理）。それゆえ、電子遷移はポテンシャル曲面間で垂直な線として描かれることとなり、垂直遷移とも呼ばれている。

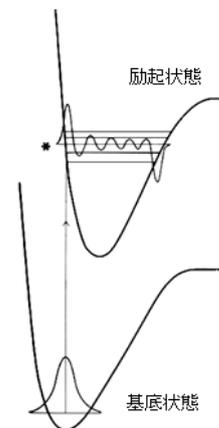


図 5. 垂直遷移

一般には、電子遷移と共に振動状態も変化するため吸収スペクトルには、電子状態のみならず励起状態の振動状態も反映され、スペクトルに振動構造が現れる。これは基底状態の分子が光励起される際に、異なる振動状態へと励起される確率が存在するからである。詳細は補遺に譲るが、振動エネルギーの間隔はおよそ  $500\sim 1700\text{cm}^{-1}$  なので、吸収スペクトルにこれぐらいの間隔の山が生じることがある。電子基底状態の振動基底状態から電子励起状態の振動基底状態への遷移を 0-0 遷移と呼ぶ。試料に光を吸収させ励起状態に遷移させると、溶液などの凝縮相では周囲の分子との相互作用により、速やかに振動緩和が生じる（ $10^{12}$  秒程度）。このため、たいていの場合始状態が第 1 励起状態（ $S_1$ ）の最低振動準位にほぼ限定された形で発光現象が生じ（Kasha 則），電子基底状態の中のいずれかの振動状態（終状態）に達することになるつまり、観測される蛍光スペクトルの形状は励起する光の波長に依らず、電子基底状態の振動準位（終状態）を反映したものとなる。この状態から様々な振動状態の基底状態へと発光する。

したがって蛍光スペクトルは吸収スペクトルよりも長波長側に観測されることになる。

図 6 は一般的にみられる吸収と蛍光の関係を示す。一般に溶液中での吸収や発光スペクトルは図 6 に示すようなブロードなスペクトル形状となり、フランク-コンドン因子による振動のパターンが見えることは一部の例外（アントラセンのような多環芳香族化合物など）を除き少ない。これは溶媒の存在によって、電子状態のエネルギーが揺らぐためスペクトルの線幅がひろがるためである。

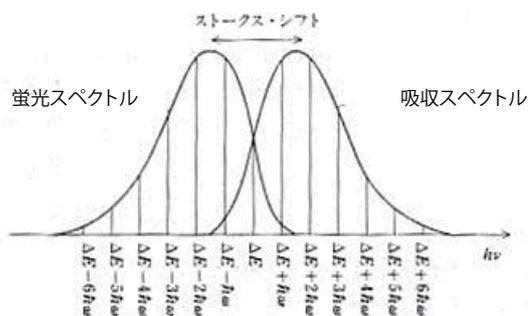


図 6. 規格化した吸収スペクトルと蛍光スペクトルの比較

吸収スペクトルと蛍光スペクトルから、ピークの波長とピーク強度を読みとり、横軸を波数、縦軸を 0-0 遷移のピーク強度に対する相対値としてグラフを作成すると、蛍光スペクトルと吸収スペクトルのピークの位置と強度は 0-0 遷移を対称軸として、左右対称な関係を示す。これを鏡像関係と呼んでいる。蛍光と吸収スペクトルのピーク位置のエネルギー差をストークスシフトと呼ぶ。溶媒効果のない場合、この大きさは、基底状態と励起状態での分子構造の違いの大きさを反映している。

### 1-5.2 電子遷移スペクトルに対する溶媒効果

一般に溶液中に存在する分子は周りに存在する溶媒の相互作用をうけてその電子状態が変化する。その変化の大きさは、溶質分子と溶媒分子の相互作用の強さによって変化する。光吸収を起こす分子は励起前の状態と光励起後の状態で分子の内部での電子の分布が変化しており、分子自身もつ双極子モーメントの大きさが変化することが多い。溶媒から受ける相互作用は、溶質分子のもつ双極子モーメントの大きさによって変化する。双極子モーメントが大きいほうがより安定化を受ける。

したがって、図 7 に示すように励起状態のほうが基底状態より双極子モーメントが大きい場合、真空中におかれた分子と比較すると、溶液中では励起状態のほうがより安定化を受けるため、基底状態と励起状態のエネルギー差が縮まり、吸収スペクトルが長波長側にシフトすることになる。このシフトの大きさは溶媒の極性に依存する。アセトンやアセトニトリルのように双極子モーメントをもった分子からなる液体（極性溶媒）中では、溶質分子は溶媒との双極子相互作用などによって安定化をうけることになり、より大きく長波長側にシフトすることになる。

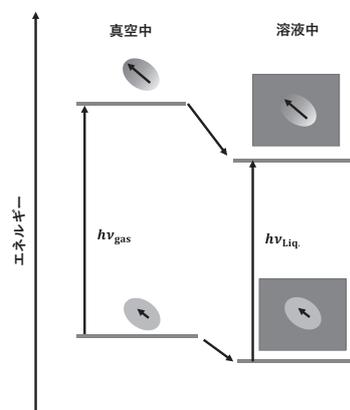


図 7. 電子状態のエネルギーに対する溶媒効果

溶媒がどの程度の極性を持っているかの指標の一つが比誘電率で値が大きいほど極性の高い溶媒である。シクロヘキサンなどの双極子モーメントをもたない分子からなる液体では比誘電率は 2.0 であるが、水のような極性溶媒では 80 ぐらいの値を持つ。

同じ分子の蛍光スペクトルを極性溶媒中で観測すると、吸収スペクトルと同様に大きく長波長側にシフトする。この蛍光スペクトルのシフトは吸収のシフトに比べると大きくなる。少し難しくなるができるだけ簡単に説明しよう。光吸収は非常に早い時間スケールで起こる (1fs 以下) ので、光吸収が起こる間は分子は動かないと考えてよい。したがって光励起前後で溶質分子のまわりの溶媒分子の配置は同じである。

光励起前は、溶媒分子は溶質分子の周りにもっとも安定なエネルギー状態で存在している。しかし光励起されて溶質分子の電子状態が変化すれば、もともとの溶媒和構造は新しい溶質分子の電子配置にとって必ずしも最も安定な状態ではない。一般にはより安定な溶媒和構造が存在する。したがって、光励起されてからまわりの溶媒分子はより安定な構造へと運動をはじめ。これを溶媒和ダイナミクスと呼ぶ。もっとも安定な状態になるまでかかる時間は溶媒によってことなりはやいもので 1ps から遅いものでは数十 ns かかったりする。

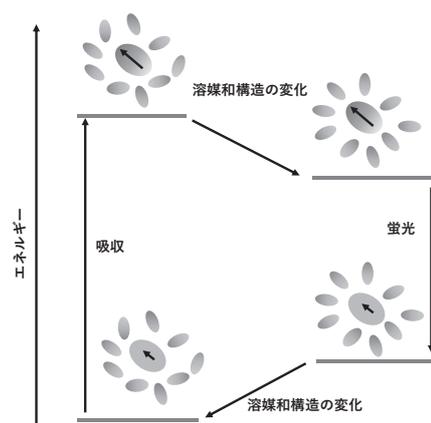


図 8. 溶媒和の構造と溶媒和エネルギー

本実験でもちいる有機溶媒では数十ピコ秒以内に最も安定な状態に移り、励起状態の多くの分子はそこから蛍光を発する。その際溶媒の配置は励起状態で最も安定な分子配置となっているので、基底状態では安定な配置でない。したがって、励起状態と基底状態のエネルギー差は、吸収が起こるときよりも小さくなっていることになる。図 8 からわかるように、吸収と蛍光のエネルギー差であるストークスシフトには、溶媒和の構造変化にともなうエネルギー差 (溶媒の再配向エネルギーとよぶ) が含まれる。ストークスシフトに含まれる分子構造の変化の因子 (フランクコンドン因子) は溶媒によってあまり変化しないと考えられるので、溶媒を変えたときのストークスシフトの変化が、その分子に対する溶媒和のエネルギーの指標となる。

図 9 に今回の実験で用いる Coumarin 153 (C153) と呼ばれる色素の吸収と蛍光スペクトルの溶媒依存性を示す。図に示されるように、溶媒が酢酸エチル、アセトン、アセトニトリルと変化するに従って、吸収および蛍光スペクトルともに長波長側にシフトしていくことがわかる。また蛍光スペクトルのほうがそのシフトが大きい。

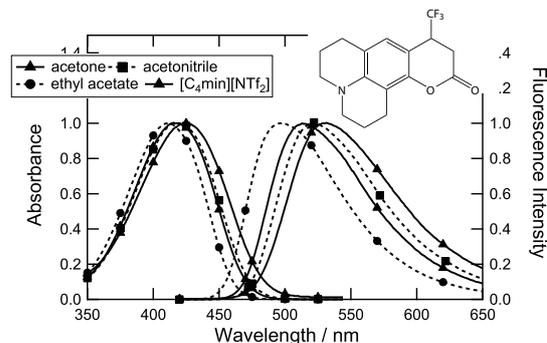


図 9. C153 の吸収と蛍光スペクトル

図には実験 3 でイオン液体と呼ばれる液体の一種である 1-butyl-3-methylimidazolium

bis(trifluoromethanesulfonylimide) ([C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]) 中での吸収および蛍光スペクトルも示してある。図よりイオン液体は極性が高いことがわかる。

### 1-6 装置の較正

これまで議論してきたように、吸収・蛍光スペクトルのバンド形状やピーク位置は分子の振動構造や周りの溶媒和環境を反映して変化するため、それらを正確に測定することは重要である。

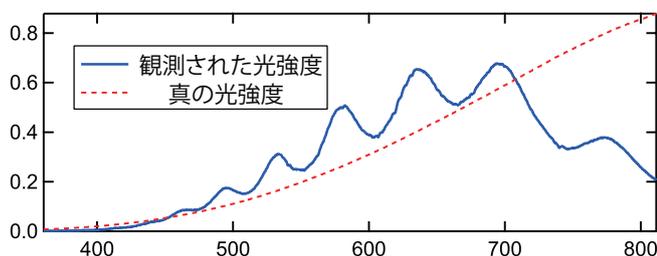


図 10. ハロゲンランプの真の強度と観測された強度

一般に分光測定に用いられる回折格子やミラーは波長や光の偏光によって反射する強度が異なる。また用いられる検出器もどのようなものを用いるかによって、波長感度特性は大きく異なる。したがって、スペクトルを測定するにあたっては、測定する波長領域にあった機器を選択するとともに、適切な感度の補正を行うことが必要となる。吸収スペクトルの場合は、光強度の相対的な変化量が問題となるため、光強度に関する感度補正は必要ないが、蛍光スペクトルの場合は光強度そのものを観測するため、感度補正がかならず必要である。感度補正を行うに当たっては、強度分布のわかっている白色光光源か、スペクトル形状のわかっている蛍光物質を用いて、その形状が再現できるように波長ごとの感度を定める。図 10 に今回の実験で用いるハロゲンランプの真の光強度と、今回の実験で用いる CCD 検出器で観測される光強度を示す。装置は真のスペクトルにはない振動パターンを示すとともに、長波長側では感度が下がっていることがわかる。両者の比を取ることで、真のスペクトルをあたえる感度補正曲線が得られる。

## 2. スピロピランの光異性化と熱異性化反応

本研究課題では、フォトクロミズムを示すスピロピラン分子を用いて、光異性化による発色の観測と熱戻り反応の速度を決定する。

フォトクロミズムとは特定の波長の光を照射すると物質の色が（可逆的）に変化する現象をいう。光センサーや光スイッチなど多様な分野への応用が考えられ、様々な特徴をもったフォトクロミック分子が合成されている。本実験で用いるスピロピランと総称される物質は古くから知られているフォトクロミック分子であり、溶液中では無色であるが紫外光の照射により青から紫色に変色する。

図 11 に本実験で用いるスピロピラン分子 (1,3,3-Trimethylindolino-6'-nitrobenzopyrylospiran) の光照射にともなう構造変化を示す。

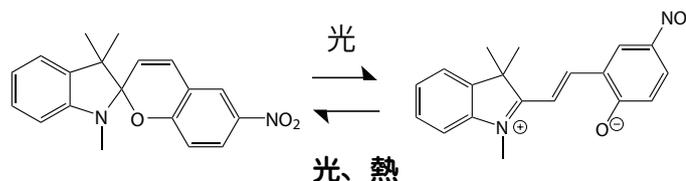


図 11. スピロピランの光異性化反応

もともと閉環構造をとっていた分子が光によって、励起状態へと遷移し励起状態で開環反応がおこり、基底状態へともどって電荷分離したメロシアニン体となる。このメロシアニン体が 560nm から 600nm にかけて吸収をもつので、色の変化が生じ青色から紫色に発色する。基底状態においてはメロシアニン体のほうがスピロ体よりエネルギーが高いため、徐々にもとの状態へと戻っていく。戻り反応の際の活性化エネルギーが溶媒によって変化するため、溶媒によって反応速度が異なる。

### 3. 実験

以下の実験は二つのグループに分かれて、前半後半で別々の実験を交互に行う。

#### 3-1 C153 の蛍光スペクトルの測定とストークスシフトの評価

本課題では、C153 溶液の蛍光スペクトルの測定を簡易型の蛍光光度計をもちいて行い、波長校正や感度補正などの一連の手続きを学ぶ。またいくつかの溶媒での蛍光スペクトルを観測し、表 1 に与えられた値との比較を行う。吸収スペクトルと蛍光スペクトルのピークの差からストークスシフトを求める。

##### 3-1.1 使用する試料と実験器具

- (1) C153 の酢酸エチル、アセトン、アセトニトリル溶液。いずれもサンプル瓶に入っている。測定の際に石英セルに入れ、測定後はまたサンプル瓶に戻す。
- (2) C153 の  $[C_4mim][NTf_2]$  溶液。光路長 2mm のセルに入っている。
- (3) セル洗浄用の酢酸エチル、アセトン、アセトニトリル。
- (4) 4 面透明の石英セル。
- (5) UV-LED
- (6) パスツールピペット

##### 3-1.2 実験操作

- (1) 分光器及びスリット前の光ファイバーは最適な位置に固定されているので動かさないこと。
- (2) PC を起動し、分光器についた CCD カメラのソフトウェア (Thorlab SPLICCO) を立ち上げる。

- (3) 積算時間が 50ms、平均回数が 10 になっていることを確認する。
- (4) 起動した時点で測定がはじまっているので分光器全体を暗幕で覆って、暗電流 (Dark) の測定を行う。適当なところで Stop し、Device のタブから Device Setting を選択し、タブから LCI Settings を選び、Save Dark Current Correction を押す。
- (5) 次に、波長校正用に蛍光灯のスペクトルを観測する。Start Loop を押してから、光ファイバの分光器についていない側を天井に向けるとよい。スペクトルが見られたところで Stop する。得られたデータを File メニューから CVS 形式でファイルに書き出す。
- (6) 次に、感度校正用にハロゲンランプの光を測定する。ハロゲンランプの空いているファイバーの先端の光を検出用の光ファイバーに入るように調整し、信号強度をみながら適当な強度のところで測定し、CVS ファイルに書き出す。ハロゲンランプの光は長波長にいくほど強度がつよいので、信号が飽和しないように注意する。
- (7) 全面透明の石英セルがきれいなことを確認してから、パスツールピペットを使って、C153 の酢酸エチル溶液を入れる。セルに蓋をし、セルホルダーに入れる。UV-LED を横からあてると、C153 の明るい蛍光が目視で確認できるはずである。検出器のほうでスペクトルが見えたら強度を確認してデータをとる。データを取りおえたらセルの内部の液をもとのサンプル瓶に戻す。測定したデータを保存する。
- (8) 引き続き、アセトン、アセトニトリル、イオン液体 ( $[C_4mim][NTf_2]$ ) での測定をおこなう。いずれの溶媒で測定する際にも、まず純溶媒でセルを 2 回ほど洗浄してから C153 の入った溶液をいれて測定を行う。イオン液体のサンプルはすでにセルにはいっているのでそのまま測定すればよい。

### 3-1.3 解析

- (1) 蛍光灯のデータから検出器の波長校正をおこなう。図 12 に蛍光灯のスペクトルと波長を示す。

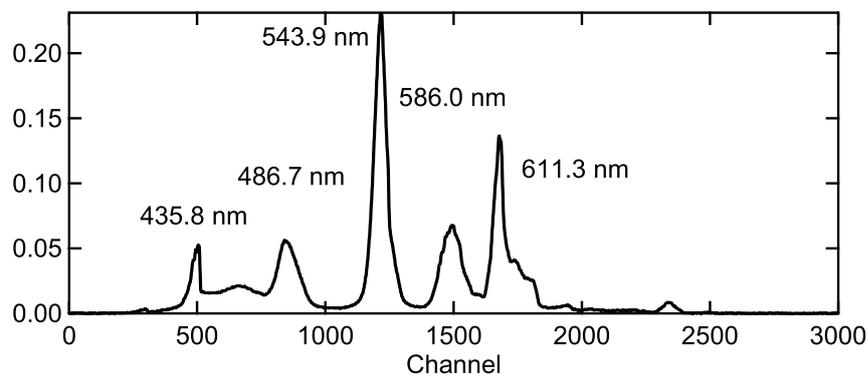


図 12. 蛍光灯のスペクトル

波長校正は、蛍光灯の輝線っぽい波長のデータを取り込んだデータの横軸（1 から順番に番号がふってあり、3000 までである。チャンネルと呼ぶ）に対応させ、チャンネル番号と波長が線形の相関にあると仮定して、各チャンネルの波長を計算する。用意してある

エクセルシートにそれぞれのピーク波長のチャンネルを入力すると線形相関を取ったときの傾きと切片がえられるので、それをエクセルシートに書き込めばそれぞれのチャンネルの波長が求まる。

- (2) ハロゲンランプの測定データをハロゲンランプの真の強度と比較し、感度補正のためのデータを作成する。感度補正のデータは

$$\text{真のスペクトル} = \text{感度補正のデータ} \times \text{実測のデータ}$$

となるように作成する。用意してあるエクセルシートを利用すると感度曲線が得られる。

- (3) 測定した蛍光スペクトルのデータをエクセルで読み込み、感度補正をおこなって真のスペクトルをえる。用意してあるエクセルシートに張り付ければ感度補正後のデータが得られるようになっている。

表 1 種々の溶媒中での C153 の吸収スペクトルのピーク波長 ( $\nu_{\text{abs}}$ ) および蛍光スペクトルのピーク波長 ( $\nu_{\text{fl}}$ )。

溶媒	比誘電率	$\nu_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\nu_{\text{fl}} / \text{nm}$	$\nu_{\text{fl}}$ 実験値 / nm
CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6.0	411.5	498	
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	20.6	418.0	513	
CH <sub>3</sub> CN	35.9	419.5	522	
[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	11.6	425.5	531	

### 3-2 スピロピランの光異性化反応のスペクトルと戻り反応速度の測定

本課題ではスピロピランの光異性化反応後の戻り反応速度を調べる。

#### 3-2.1 用いる試料と実験器具

- (1) スピロピランの酢酸エチル、アセトン、アセトニトリル溶液。いずれもサンプル瓶に入っている。測定の際に石英セルに入れ、測定後はまたサンプル瓶に戻す。
- (2) スピロピランの [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] 溶液。光路長 1mm のセルに封緘されて入っている。封緘部分で怪我しやすいので注意する。首がながいので、割らないように十分注意する。
- (3) セル洗浄用の酢酸エチル、アセトン、アセトニトリル。
- (4) 2面透明の石英セル。
- (5) UV-LED
- (6) パスツールピペット

#### 3-2.2 実験操作

- (1) 当日の室温を記録しておく。
- (2) 2面透明の石英セルがきれいであることを確認してからスピロピランのはいったアセトニトリル溶液をパスツールピペットを使って入れる。
- (3) 吸収スペクトルの測定には BRC112E 分光光度計を用いる。ソフトを起動後、セルをお

いて白色光強度が強くなるように調整をおこなう。(積算時間は 200ms、平均回数は 5 回となっているはずである)。調整が完了したら、白色光を遮断して暗電流の測定をおこなう。暗電流の測定後、光を通して参照光として光強度を測定する。得られた参照光の強度をエクセルファイルに書き出す。

- (4) Timeline の機能をもちいて、一定時間ごとにスペクトルを連続測定する。SavePath に保存するファイル名を記入し、時間間隔を表 2 を参考にして設定する。測定回数 (total) は 20 回とする。
- (5) セルをホルダーから一旦取り出し、UV-LED をあてて十分変色したらよくふりまぜて、セルホルダーに戻し測定を開始する。
- (6) 測定が完了したら、開いているエクセルシートに名前をつけて保存する。セルをとりだし、溶液をもとのサンプル瓶に戻す。その後セルをアセトンで二回共洗いし、次にアセトン溶液での測定を行う。アセトンでの測定が終了したら、溶液をもとのサンプル瓶に戻し、引き続き同様に酢酸エチルでの測定をおこなう。反応速度がどんどん早くなるので、手際よくおこなうこと。
- (7) 最後にイオン液体に UV-LED をあて、吸収スペクトルを測定する。戻り反応は非常に遅いので観測しなくてよい。前半の測定に当たった班は、測定後ドライヤーで過熱し色がきえるのを観測する。

表 2 メロシアンニ体のピーク波長 ( $\nu_{abs}$ ) と戻り反応速度 ( $k$ )

溶媒	時間間隔 / 秒	$\nu_{abs}$ / nm	$k$ / s <sup>-1</sup>
CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	10		
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	30		
CH <sub>3</sub> CN	45		
[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	—		$9.40 \times 10^{-4}$ (25 °C)

### 3-2.3 時間分解スペクトルの解析

以下の操作を時間変化を測定した溶媒ごとにおこなう。

- (1) 解析用のエクセルシートに、暗電流 (Dark) と参照光強度 (Reference) のデータを張り付ける。
- (2) 解析用のエクセルシートに時間系列で測定したデータの光強度を張り付ける。
- (3) 2 枚目のシートに吸光度に変換したスペクトルの時間変化が表示される。スペクトルの強度が単調に減っていくような変化をしていることを確かめ、吸収のピーク波長を調べる。
- (4) 吸収のピーク波長のピクセル番号を 3 枚目のシートの該当するところに記入し、時間間隔を記入すると、時間に対して吸光度の対数をプロットしたグラフが完成する。グラフの傾きから反応速度定数が求まる。

## 4. 考察課題

### 4-1 C153 の吸収・蛍光スペクトルについて

- (1) エクセルでグラフ (蛍光スペクトル) 描き, ピークの位置をもとめよ。正しくスペクトルが再現できているかどうか議論せよ。
- (2) イオン液体の測定の際に、長波長側と短波長側に UV-LED の光が観測されるはずである。その結果から UV-LED の波長を求めよ。またなぜ長波長側に UV-LED の光が観測されるのかについて考察せよ。
- (3) テキストに与えられている吸収・蛍光のピーク値からストークスシフトを計算せよ。イオン液体以外の溶媒について得られたストークスシフトと溶媒の誘電率の間にはどのような相関があると考えられるか？

### 4-2 スピロピランの光異性化と戻り反応について

- (1) 反応開始時のスペクトルからメロシアニン体のピーク波長を求めよ。ピーク波長は溶媒によって変化するが、なぜそのように変化するかを考察せよ。メロシアニンの吸収波長と C153 のストークスシフトの間の相関を調べてみよう。
- (2) ピーク波長の吸光度の時間変化から戻り反応速度を一次の速度式から求めよ。溶媒によって反応速度が異なる理由を考察せよ。

### 4-3 発展課題

余裕があれば以下の課題のどれかに取り組んでみよう。

- (1) 蛍光スペクトルの時間変化をはかるとどのようなことがわかるだろうか？
- (2) 蛍光スペクトルの時間変化を測る手法について調べてみよう。
- (3) スピロピラン以外にどのようなフォトクロミズムを示す分子があるのか調べてみよう。
- (4) 溶媒の極性などを表すパラメーターにはどのようなものがあるか調べてみよう。
- (5) イオン液体の極性がどのような要因できまっているのか調べてみよう。

# 補足資料 A 吸収・蛍光の周辺

## 1. フランクーコンドンの原理

分子がある振動数（波長）の光を吸収する現象は、古典的には分子が電場によって分極する際に共鳴を起こすものとして理解できる。量子力学的にはこの分極の大きさ  $\alpha$  は、始状態  $|\phi_i\rangle$  と終状態  $|\phi_f\rangle$  の間の遷移双極子モーメント を使って評価できる。

$$\alpha \propto \langle \phi_f | \mu | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \mu | \phi_f \rangle = \mu_{fi} \mu_{fi}^* = |\mu_{fi}|^2 \tag{A.1}$$

光の吸収による（放出の場合も）電子遷移の起きやすさは、遷移双極子モーメントの大きさで決まる。たとえば次のような遷移は起きにくい：(1) 電子スピン状態が変化する遷移（特に重要なのは1重項と3重項の間の遷移。通例、吸光係数は  $0.1 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$  以下）、(2) 軌道の重なりが小さい遷移（たとえばカルボニル基 C=O の O に属する孤立電子対が C=O 結合の分子軌道の励起状態に遷移する  $n\pi^*$  遷移。通例、吸光係数は  $100 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$  以下）。

分子の電子状態と振動状態の変化が独立に取り扱え、電気双極子モーメントは電子状態のみに依存すると近似すると（コンドン近似）、電子状態の波動関数  $e_i, e_f$  と振動状態の波動関数  $v_i, v_f$  それぞれからの寄与の積で記述できる。

$$|\mu_{fi}|^2 = |\langle e_f | \mu | e_i \rangle|^2 |\langle v_f | v_i \rangle|^2 \tag{A.2}$$

振動状態の遷移に関わる項はフランクーコンドン因子と呼ばれている（基底状態と励起状態では、平衡位置・バネ定数が一般に異なるので、振動量子数が異なる順位間での直交関係が成立しないことに注意）。

始状態と終状態における振動状態を表す波動関数の重なりが大きければフランクーコンドン因子も大きくなる。図 A1 は電子基底状態と電子励起状態を調和振動子型のポテンシャルを仮定して描いたものである。電子基底状態にある振動状態  $n = 0$  の波動関数と重なりが大きな振動状態（例えば  $m = 1, 2$ ）ほど遷移確率が大きくなり、光吸収スペクトルの強度も大きくなっている。

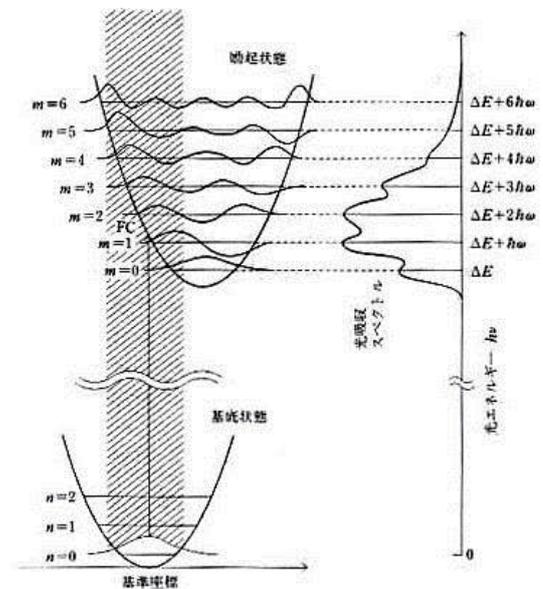


図 A1. フランクーコンドン因子の分布と光吸収スペクトル形状との関連

## 2. 見かけの蛍光寿命と量子収率

一般に一重項励起状態の分子の失活過程は次の式で表される。

$$\frac{d[S_1]}{dt} = -(k_F + k_{IC} + k_{ISC})[S_1] \tag{A.3}$$

ここで、 $k_F, k_{IC}, k_{ISC}$  はそれぞれ、輻射の速度定数、無輻射失活の速度定数、交換交差の速度定数を表す。したがって、分子の蛍光を観測すると、蛍光強度  $I_F$  は見かけ上次の式で減衰する。

$$I_F = I_0 \exp(-k_0 t) \quad (\text{A.4})$$

ここで  $I_0$  は励起直後の蛍光強度である。ただし

$$k_0 = k_F + k_{IC} + k_{ISC} \quad (\text{A.5})$$

である。光を吸収した分子のうち、蛍光を出してエネルギーを失う分子の割合を蛍光の量子収率  $\phi$  と呼ぶ。速度定数もちいて表すと

$$\phi = \frac{k_F}{(k_F + k_{IC} + k_{ISC})} \quad (\text{A.6})$$

### 3. 吸収・発光スペクトルの表現・標準蛍光スペクトル

#### 3-1 スペクトルの縦軸と横軸

発光スペクトルの強度  $F(\lambda)$  の表記には、いくつかの流儀がある。特に (a) 波長  $\lambda$  を用いるか、波数  $\tilde{\nu} (= 1/\lambda)$  あるいは振動数  $\nu (= c/\lambda)$  を用いるか、(b) エネルギー強度を用いるか (以下で添え字  $e$ )、光量子数を用いるか (以下で添え字  $q$ ) に注意。相互に次の関係が成立する。

$$\lambda^2 F_e(\lambda) = \lambda F_q(\lambda) = \lambda F_e(\tilde{\nu}) = F_q(\tilde{\nu}) \quad (\text{A.7})$$

ここで例えば  $F_e(\nu)$  は振動数に対するエネルギー強度分布を意味する。今回利用する測定機器で表示される発光スペクトル強度はおおむね  $F_e(\lambda)$  に相当する。吸収スペクトルについては、一般に吸光度  $A$  あるいは透過率  $T$  が用いられ、たいていの場合 (A.7) のような相互変換を要しない。ある物質 X の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを対比する時、通常、吸収スペクトルについては吸光度を、蛍光スペクトルについては発光強度を取る。これは吸光度・蛍光強度が、ともに存在する X の物質量に比例すると考えられるからである。たとえば蛍光スペクトルの励起スペクトルは、たいていの場合、吸光度のスペクトルと一致する。

#### 3-2 発光スペクトルと溶液による光の吸収

ある分子が発光しても、周りの分子によってその光が吸収されてしまうことがしばしば起きる。特に励起された分子の発光が、基底状態の分子によって吸収されることによって蛍光スペクトルの形状が変化することには注意が必要。蛍光スペクトルに対する蛍光の再吸収の影響は、濃度を下げた測定を行ってみると明瞭になる (発光強度は濃度に比例するが、光吸収量は濃度の指数関数になる)。

## 補足資料 B 吸光光度計の使い方

一般的なダブルビーム吸光光度計では、まず光源からの光をグレーティング（回折格子）で分光し、スリットをもちいて特定の波長の光だけを取り出す。その光を二つに分けて、ひとつを参照光としもう一つをサンプルに透過させ、別々に光強度を測定することで、ある波長での吸光度を評価する。この手法ではスペクトルを測定するためにはグレーティングを動かして波長を挿引する必要があるが、迷光の除去能力が高く、また時間に対する光源の揺らぎに対しても安定である。一方、ここではダブルビーム吸光光度計を用いずに、CCD 検出の吸光光度計を用いる。これは検出器として多素子の CCD をもちいて、スペクトルデータを一度に測定可能な光度計である。以下、装置の仕組みについて簡単に記述し、測定の原理について説明する。

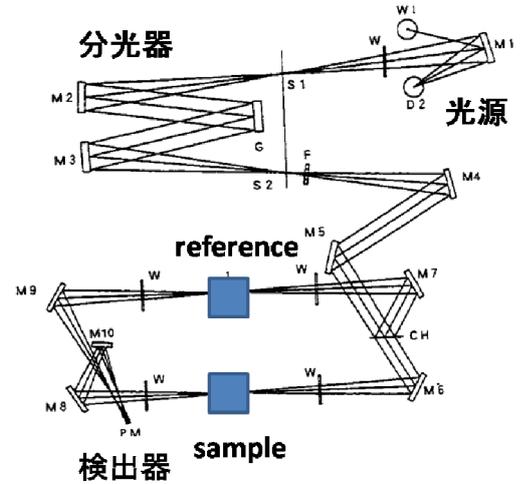


図 B.1 一般的なダブルビーム吸光光度計

### 1. 装置の構成

- 分光器 (CCD 検出タイプ)

原理的には右図のような配置でサンプルから透過してきた光をグレーティングによって分光し、検出器である CCD 表面上に結像する。CCD では受光した光を電気信号に変えて素子に蓄えることができる。CCD は小さい素子が一次元上に並んでおり、おのこの素子で分光されてきた光を検出する。測定できるスペクトル範囲は組み込まれたグレーティングの分解能と CCD の大きさによって決まる。今回用いる装置では可視領域で測定可能な設定がなされている。

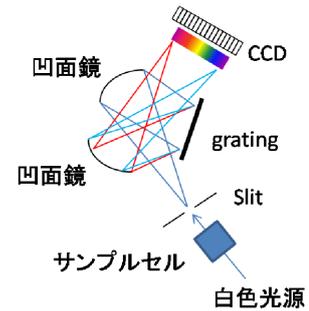


図 B.2 CCD 検出をもちいた分光器

- 光源：ハロゲンランプ（可視光領域）および重水素ランプ（主に紫外光領域）がしばしば用いられる。一般には同時に利用することはできないが、両方同時に照射できるように組み込んだ光源もある。強い白色光源が必要な場合は、LED の光源やキセノンランプを用いることもある。今回はハロゲンランプをもちいて実験をおこなう。

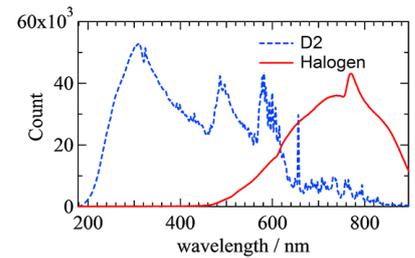


図 A.3 光源のスペクトル

### 2. 吸収スペクトル測定の原理

一般にある波長  $\lambda$  における吸光度  $A(\lambda)$  は入射光の強度  $I_0(\lambda)$  およびサンプルを透過した光の強度  $I(\lambda)$  を用いて、次式で定義される。

$$A(\lambda) \equiv \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (\text{B.1})$$

多素子の CCD と分光器を組み合わせることで、一度に広い波長範囲の吸光度すなわち吸収スペクトルを測定することが可能となる。しかしながら多くの簡易型 CCD 光度計は検出器がひとつしかないので、サンプルを透過する前の光強度と、サンプルを透過した後での光強度を同時に測定することができない。ただし光強度が時間に対して十分安定であれば、サンプルを入れる前と入れた後での光強度を比較することで吸収スペクトルを測定することが可能である。このサンプルを入れる前の光強度を一般に参照光強度  $I_{\text{ref}}(\lambda)$  と呼ぶ。実際にはセルに溶媒だけ入れた状態で光強度をあらかじめ測定しておき、その後同じセルにサンプルを入れて光強度  $I(\lambda)$  を測定して、参照光強度との比較から吸光度を決定する。

$$A(\lambda) \equiv \log_{10} \frac{I_{\text{ref}}(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (\text{B.2})$$

ここで注意が必要なのは CCD などの素子は、光がない状態でも一般に暗電流とよばれるような、ある程度の信号強度をつねに出しており、これは決して無視できる大きさではない。したがって、光を入れない状態で、あらかじめ検出器の暗電流による寄与（バックグラウンド  $I_{\text{bg}}(\lambda)$ ）と呼ぶ。暗電流の大きさは当然波長には依存しないのだが、素子に依存するので、その波長を検出する素子という意味で  $(\lambda)$  をつけた。）を測定しておき、実際の信号から引き算する必要がある。したがって吸光度は以下の式で評価される。

$$A(\lambda) \equiv \log_{10} \frac{I_{\text{ref}}(\lambda) - I_{\text{bg}}(\lambda)}{I(\lambda) - I_{\text{bg}}(\lambda)} \quad (\text{B.3})$$

実際の吸収スペクトルの測定に当たっては、以上の原理、特徴をよく理解したうえで、装置の設定をおこなう。