蛍光の分子間消光過程の速度論について

九州大学工学部 竹 山 尚 賢*

応用化学教室 // 坂 本 孜*

// 坂 本 栄 治*

励起分子論における基本的物理量の一つに、“平均寿命” τ_{av} がある。これが分子内諸因子によって、先ず制限されていることはよく知られている通りで、発光の量子収率 η_e が1以下であることは、励起の“光学的寿命” τ_0 に比して、 τ_{av} が小であることを示す。

τ_{av} は、通常、消光剤といわれる別種分子の存在によっても影響を受けるのであり、この分子間消光過程として、単純消光（衝突による失活）、励起移動（励起供与による失活）などがあり、速度論としては2分子過程に属する。このノートの目的は、拡散律速による単純消光と、双極子・双極子相互作用に基づく励起移動による消光について、同形の速度式が成立し、したがって、 τ_{av} が同じ関数形に表式されることを注意することである。この消光式は、Förster の消光式とよばれているもので、励起移動の特性とさえ考えられている場合がある。したがって、消光現象のみの解析によって、消光の機構を区別する際には十分注意しなければならない。

まず、消光剤が存在しない場合、励起分子の数密度 $n^*(t)$ は速度式

$$\frac{dn^*}{dt} = -(\tau_0^{-1} + k)n^* \quad (1)$$

にしたがって、時間変化し、

$$n^*(t) = n^*(0) \cdot \exp(-t/\tau_{av}), \quad \tau_{av} = (\tau_0^{-1} + k)^{-1} \quad (2)$$

にしたがって消衰する。ここに k は単分子 無放射遷移過程の速度定数である。

i) 拡散律速の消光¹⁾

系内に消光剤が n_q の密度で存在し、これらと励起

分子との会合が消光を律速している場合を考える。拡散による衝突数は

$$\left. \begin{aligned} z(t) &= (\alpha + \beta t^{-1/2})n^*n_q, \\ \alpha &= 4\pi\sigma D, \\ \beta &= 4\pi^{1/2}\sigma^2 D^{-1/2} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

で与えられる。ここに、励起分子、消光剤、それぞれの拡散定数の和を D とし、衝突半径の和を σ とした。この場合の速度式は次のようになる。

$$\frac{dn^*}{dt} = -\{\tau_{av}^{-1} + (\alpha + \beta t^{-1/2})n_q\}n^* \quad (4)$$

$t=0$ で $n^*(0)$ の初期条件下で、積分すると次式がえられる。

$$\begin{aligned} n^*(t) &= n^*(0) \exp\{-(\tau_{av}^{-1} + \alpha n_q)t - 2\beta n_q t^{1/2}\} \\ &= n^*(0) \exp(-x - 2\zeta x^{1/2}) \end{aligned} \quad (5)$$

ただし、

$$\left. \begin{aligned} x &= (\tau_{av}^{-1} + \alpha n_q)t, \\ \zeta &= \beta n_q \{\tau_{av}(1 + \alpha\tau_{av}n_q)^{-1}\}^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (5')$$

とおきかえた。

(1)の場合、平均寿命が

$$\tau_{av} = \int_0^\infty \{n^*(t)/n^*(0)\} dt$$

により求めたのと全く同様にして、この場合にも、次式により、 τ'_{av} を定義する。

$$\tau'_{av} \equiv \int_0^\infty \{n^*(t)/n^*(0)\} dt \quad (6)$$

これに(5)を代入して積分すると、

$$\begin{aligned} \tau'_{av} &= \tau_{av} \cdot (1 + \alpha\tau_{av}n_q)^{-1} \cdot \\ &\quad \times \{1 - \pi^{1/2} \cdot \zeta \cdot \exp(\zeta^2) \cdot \operatorname{erfc}(\zeta)\} \end{aligned} \quad (7)$$

A Note on the Rate Processes of Inter-molecular Quenching of Fluorescence;

※ N. Takeyama, T. Sakamoto and A. Sakamoto: Dept. of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka.

の形に平均寿命が求まる。ここに、

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{erfc}(\zeta) &= 1 - \operatorname{erf}(\zeta), \\ \operatorname{erf}(\zeta) &= 2\pi^{-1/2} \int_0^\zeta \exp(-u^2) du \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

である。

ii) 励起移動による消光

任意の時間間隔 $\Delta t (> 0)$ において励起移動が n 回起こる確率を $P_n(\Delta t)$ とすると、明らかに次の関係が成立する。

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n(\Delta t) = 1 \quad (9)$$

そこで Δt の間に少なくとも1回の励起移動が起こる確率を問題にすると、それは次式で与えられる。

$$\Phi(\Delta t) = \sum_{n=1}^{\infty} P_n(\Delta t) = 1 - P_0(\Delta t) \quad (10)$$

よく知られているように、双極子相互作用による励起移動の遷移確率速度は次の形に表わせる。 R : 分子間距離, R_e : 限界距離。

$$W = \tau_0^{-1} \cdot (R_e/R)^6 \quad (11)$$

これと(10)との関係は

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \Phi(\Delta t)/\Delta t = W \quad (12)$$

であり、(10)において、

$$P_0(\Delta t) = \exp(-W \cdot \Delta t) \quad (13)$$

を意味する。

いま、系内の励起受容体の密度を n_a とし、分子分布はランダムとすれば、 n^* の時間変化は差分式の形の速度式

$$\begin{aligned} \frac{dn^*}{dt} &= -\{\tau_{ab}^{-1} + (4\pi n_a/\Delta t) \int_0^\infty \Phi(\Delta t) R^2 dR\} n^* \\ &= -\{\tau_{ab}^{-1} + (4\pi R_e^3/3) \cdot (\pi/\tau_0)^{1/2} \cdot \Delta t^{-1/2} \cdot n_a\} n^* \end{aligned} \quad (14)$$

によって支配されることになる。ただし、(10)、(11)、(13)を使って R についての積分を行なった。これを、そのまま巨視的微分式と考えて次式をえる。

$$\frac{dn^*}{dt} = -\{\tau_{ab}^{-1} + V_e \cdot (\pi\eta_e/\tau_{av})^{1/2} \cdot t^{-1/2} \cdot n_a\} n^* \quad (15)$$

ここに $V_e \equiv 4\pi R_e^3/3$ により励起移動の限界球体積を導入し、 $\tau_0 = \tau_{av}/\eta_e$ の関係を使った。これは、(4)と同形の速度式であるから、

$$\left. \begin{aligned} y &= t/\tau_{av} \\ \xi &= (\pi\eta_e)^{1/2} V_e \cdot n_a/2 \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

と書くことにすると、(15)の積分形は、(5)と全く同形に次のように表わされる。

$$n^*(t) = n^*(0) \cdot \exp(-y - 2\xi y^{1/2}) \quad (17)$$

この場合にも、次式によって“平均寿命” τ_{av}^* を定義し、(17)を代入して積分すると次のようになる。

$$\begin{aligned} \tau_{av}^* &= \int_0^\infty \{n^*(t)/n^*(0)\} dt \\ &= \tau_{av} \int_0^\infty \exp(-y - 2\xi y^{1/2}) dy \\ &= \tau_{av} \{1 - \pi^{1/2} \cdot \xi \cdot \exp(\xi^2) \cdot \operatorname{erfc}(\xi)\} \end{aligned} \quad (18)$$

限界密度として $n_a^* \equiv \{\eta_e^{1/2} V_e\}^{-1}$ を使うと(18)のポラメーターは

$$\xi = (\pi^{1/2}/2) (n_a/n_a^*)$$

の形になること。 n を常用濃度単位 moles/l に換算するにはモル分子数 N を用いて、

$$n = N \cdot 10^{-3} \cdot C \quad (C \text{ は濃度})$$

となることをつけ加えておきたい。

(18)は Förster が別法によって導いた式と同一である。i) の場合の(7)と、ii) の場合の(18)とは同形であり、したがって、消光式だけからその機構を云々することは危険である。

iii) 注 意:

まず、実験の際にはばをかかせている消光式、Stern-Volmer の式は(7)、(18)の最低次の近似式にあたる。

$$\frac{\tau_{av}^{(v)}}{\tau_{av}} = \frac{1}{1 + K n_a} \quad (19)$$

がそれであるが、(7)、(18)で ξ, ξ が小なる範囲で、これらの1次項までとると、(19)の消光定数 K は、それぞれ次のようになる。

$$K = \alpha \tau_{av} + \beta (\pi \tau_{av})^{1/2} \quad (19 \cdot i)$$

$$K = \pi \eta_e^{1/2} V_e/2 \quad (19 \cdot ii)$$

いま一つ、注意しておきたいのは、(4)および(15)の“速度定数”が時間の関数であって $t^{-1/2}$ を含むことから、 $n^*(t)$ が exponent に $t^{1/2}$ を含むことである。この t は $-t$ の許されない ($-t$ とおくと虚数の時間となる) パラメーターで、不可逆性の強い現象であることがわかる。時間の原点が問題になることから、 $n^*(0)$ の初期条件は、 $n_q = 0$ 、あるいは $n_a = 0$ の系でのみ実現可能であることになる。

文 献

- 1) E. Montroll, J. Chem. Phys., 14, 202 (1946) 参照。
- 2) 竹山, 本誌 2, 106 (1962) 参照。
- 3) Th. Förster, Z. Naturforsch. 4a, 321 (1949), および M. D. Galanin, Zhur. Eksptl. i Teoret. Fiz., 28, 485 (1955).