

第6回 光学特性3

π 共役系と蛍光分光法・りん光分光法を中心に

6.1 π 共役と共鳴法

6.2 π 共役と自由粒子モデル

6.3 π 電子の分子軌道法

6.4 ヒュッケル分子軌道法

6.5 紫外-可視分光法と蛍光・りん光分光法

〔発展〕色素レーザーと“細胞レーザー”

白い洋服やタオルが洗濯後にきれいになって白くなるのは、汚れが落ちるだけではなく、洗濯用洗剤に含まれる色素で染め直されているためである。どのような役割をもつ色素なのかを考えてみよう。



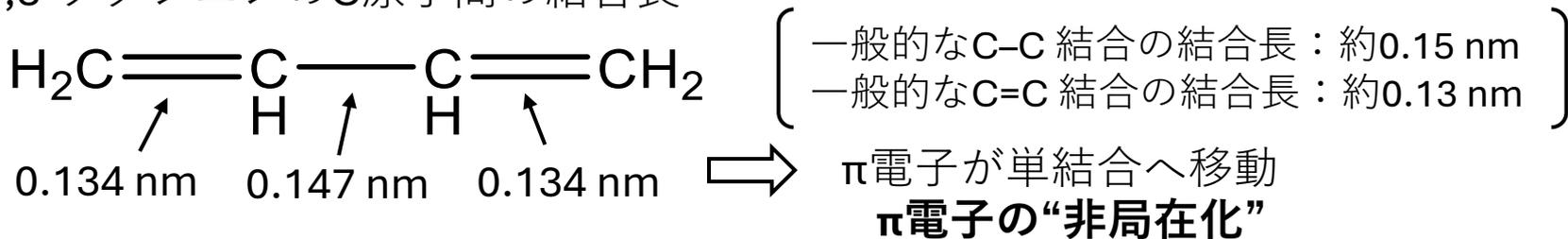
色素で染める前の洋服 色素で染めた後の洋服

https://jsda.org/w/04_yakud/8seiketsu_1b7.html



6.1 π 共役と共鳴法

例：1,3-ブタジエンのC原子間の結合長



共鳴法 はじめに π 電子が局在化した共有結合を仮定して、そこから出発して、 π 共役化合物における π 電子の非局在化を導き出す方法

手順1: 共鳴構造式をかくために、隣接した原子間で移動できる**電子対 (2個!)** は、非共有電子対と π 電子のみである。電子対の移動先である共鳴受容原子には空の原子軌道がなければならない。また、+の形式電荷を持つ原子も電子対の移動先となる。電子対の移動は巻き矢印「↷」で表す。

手順2: 原子の位置は不変であること、価電子の総数は不変であること、オクテット則が優先されていること、電子対の移動する先の軌道は同一平面にあること、を全て満たす共鳴構造式を書き出す。

手順3: 以下の順位則によって共鳴構造式が π 共役に安定性をもたらすことから、 π 共役の安定性への寄与の小さい共鳴構造式を無視し、残った共鳴構造式を「↔」でつなぐ。

- ① オクテット則をみたす原子が多い
- ② 原子の形式電荷がその電気陰性度に対して妥当
- ③ 共有結合の数が多い
- ④ 電荷分離していない (形式電荷が隣接しあわない)
- ⑤ 不対電子が少ない

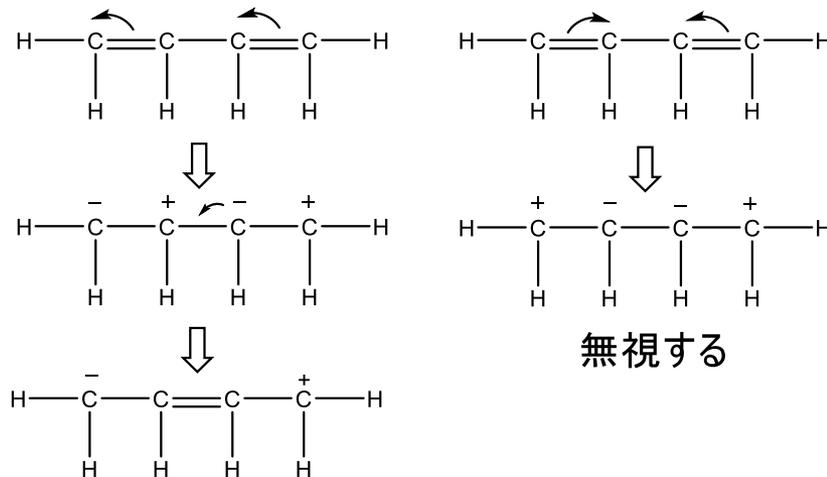
手順4: 全体を〔〕で囲む。



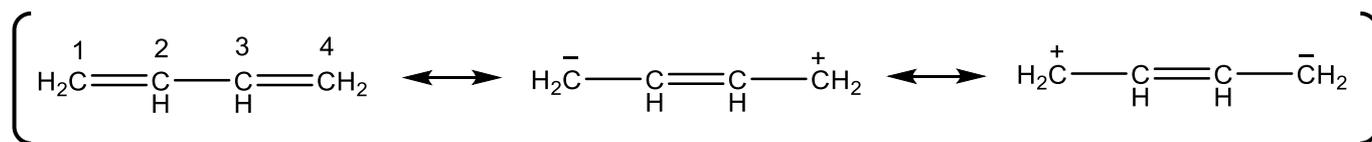
共鳴法の例

1,3-ブタジエンの共鳴

物性化学ノート2025 p.2欄外

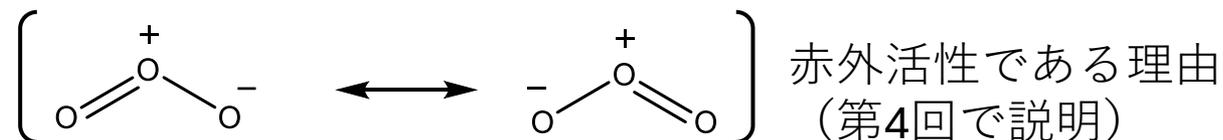
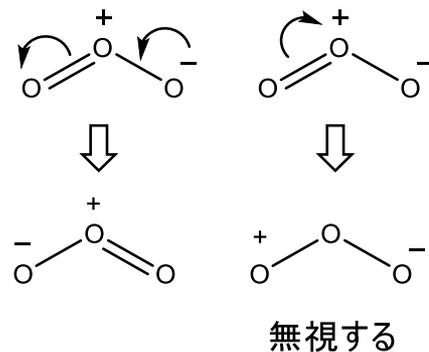


物性化学ノート2025 図6-1



オゾンの共鳴

物性化学ノート2025 p.3欄外



そもそもなぜπ電子の非局在化が起きるのか、π電子の非局在化が分子の安定化にどう寄与するのか、というエネルギー面の考察には適していない。

物性化学ノート2025 図6-2

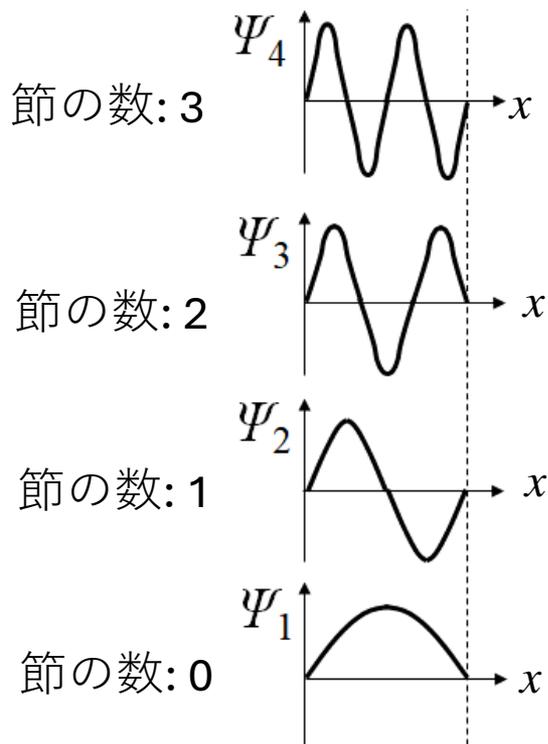


6.2 π 共役と自由粒子モデル

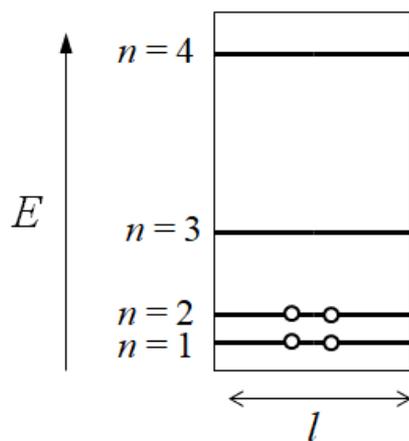
π 電子の非局在化に着目し、 π 電子が分子中で自由に運動しているという最も単純なモデルでシュレーディンガー方程式を解くと、波動関数とそのエネルギーが得られる。

1,3-ブタジエンのモデル (分子長を l として箱型ポテンシャルを仮定)

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi}{l}\right)x, \quad E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e l^2} \quad (\text{ただし, } n = 1, 2, \dots)$$

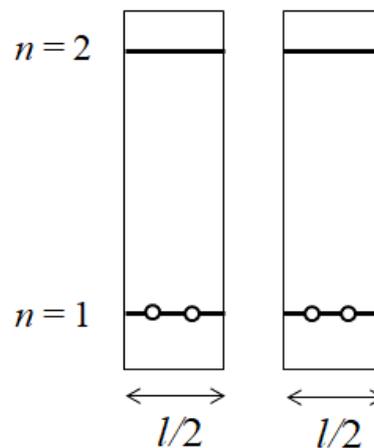


(a) π 電子が非局在



$$E_t = 2E_1 + 2E_2 = \frac{5h^2}{4m_e l^2}$$

(b) π 電子が局在



$$E'_t = 4E_1$$

$$< 4 \times \frac{1^2 h^2}{8m_e (l/2)^2} = \frac{2h^2}{m_e l^2}$$

物性化学ノート2025 図6-3

6.2 π 共役と自由粒子モデルの続き

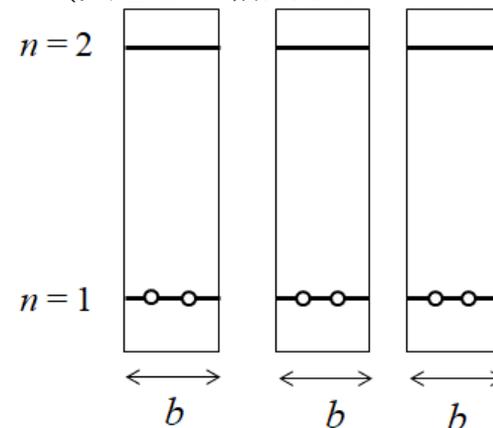
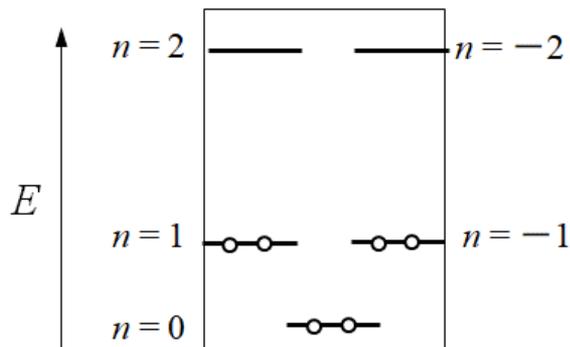
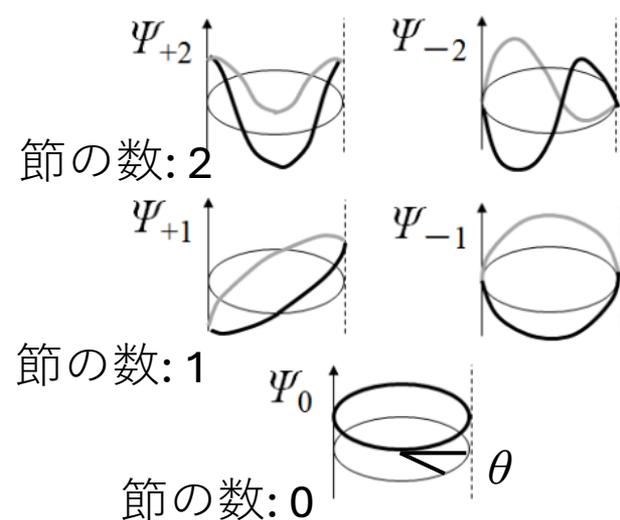
ベンゼンのモデル (半径 **b** の円環型ポテンシャルを仮定)

$$\Psi_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (\cos(n\theta) + \sin(n\theta)), \quad E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e b^2} \quad (\text{ただし, } n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

物性化学ノート2025 図6-5

(a) π 電子が非局在

(b) π 電子が局在
(長さ **b** の箱型ポテンシャルを仮定)



$$E_t = 2E_0 + 2E_{+1} + 2E_{-1} = \frac{h^2}{2m_e b^2}$$

$$E'_t = 6E_1 < 6 \times \frac{1^2 h^2}{8m_e b^2} = \frac{3h^2}{4m_e b^2}$$

物性化学ノート2025 p.6欄外

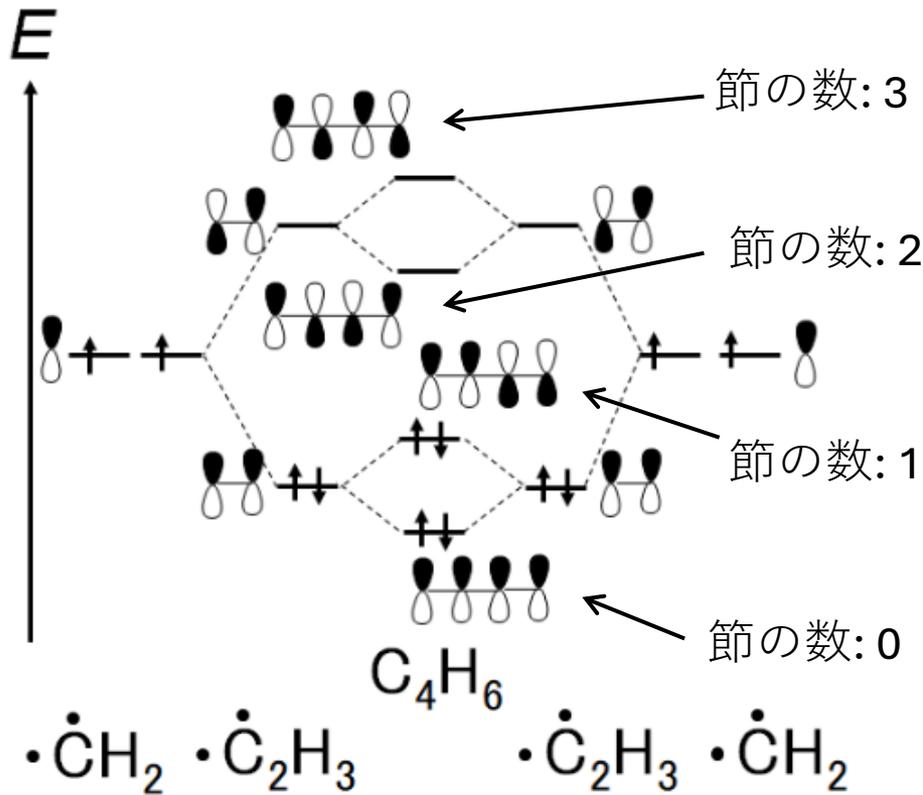
電子のエネルギーが $E_0=0$ となりそれ以外も正の値をとったり、エネルギーに上限がなかったりするなど本モデルには限界がある

6.3 π 電子の分子軌道法

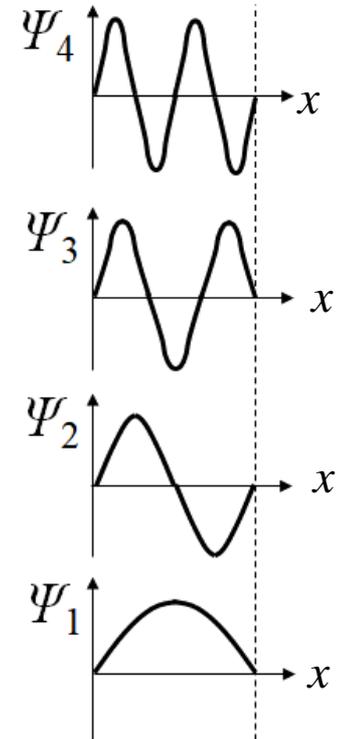
π 共役化合物はエチレン分子の π 軌道が重ね合わさったものとみなせる。よって、 π 電子のみ分子軌道を組み立てる（他の軌道は閉殻なので省略）。

1,3-ブタジエンの π 電子のみの分子軌道

・・・エチレンの π 電子の分子軌道を重ね合わせる



自由粒子モデルで導いた波動関数



物性化学ノート2025 p.5欄外

アリルラジカルとベンゼンの π 電子の分子軌道

物性化学ノート2025 図6-7

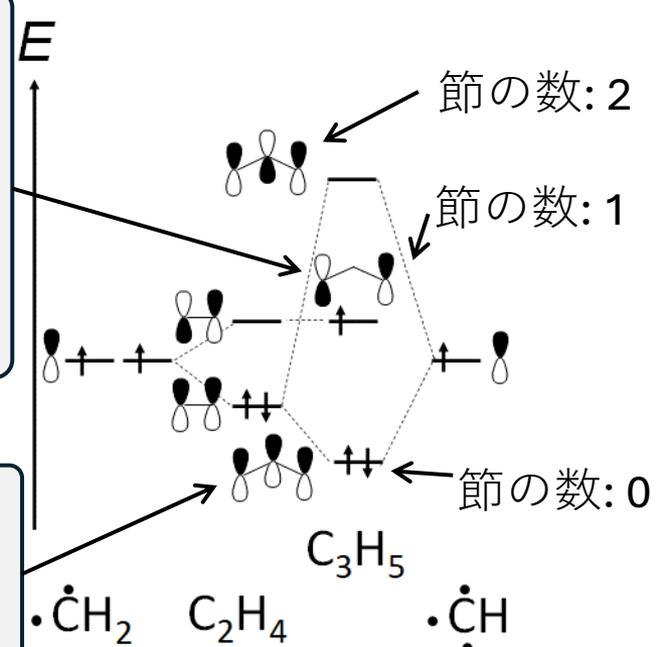
物性化学ノート2025 p.6欄外

(a) アリルラジカル

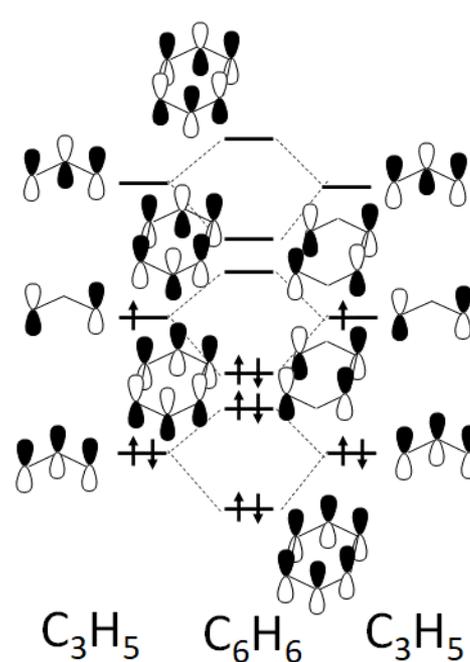
(b) ベンゼン

エチレンの π 電子の反結合性軌道とC($2p_z$)は直交する
⇒そのまま

屈曲構造の方が安定化する

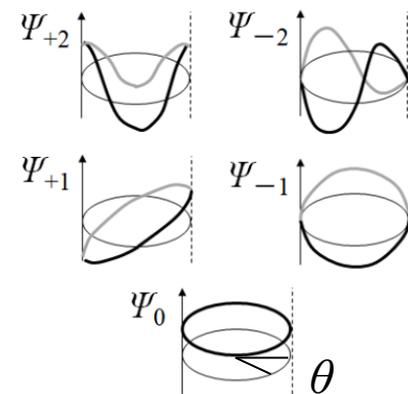


エチレンの π 電子の分子軌道の中央にC($2p_z$)を重ね合わせる



アリルラジカルの π 電子の分子軌道どうしを両端で重ね合わせる

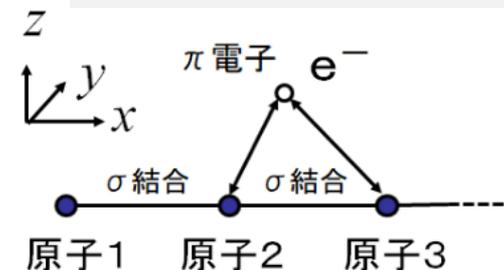
自由粒子モデルで導いた波動関数



π 共役化合物の π 電子の分子軌道の概形を導けるが、各分子軌道のエネルギーの高低については情報が得られない。

6.4 ヒュッケル分子軌道法

π 電子1個と複数個のC原子核に引力がはたらく状況でシュレーディンガー方程式を近似して解く。



近似1：ボルン-オッペンハイマー近似

原子核は、電子より質量が大きいので、電子に対して静止している。

近似2： π 電子の独立性

各C原子はすでに σ 結合を形成し、 π 電子は σ 結合や内殻の電子とは独立に運動する。

近似3：線形結合

全体の π 電子の波動関数 Ψ は、 π 電子1個と i 番目のC原子核がそれぞれなす波動関数 ϕ_i の定数倍（変数とみなす）を和でつなげたものとみなす。

近似4：変分法

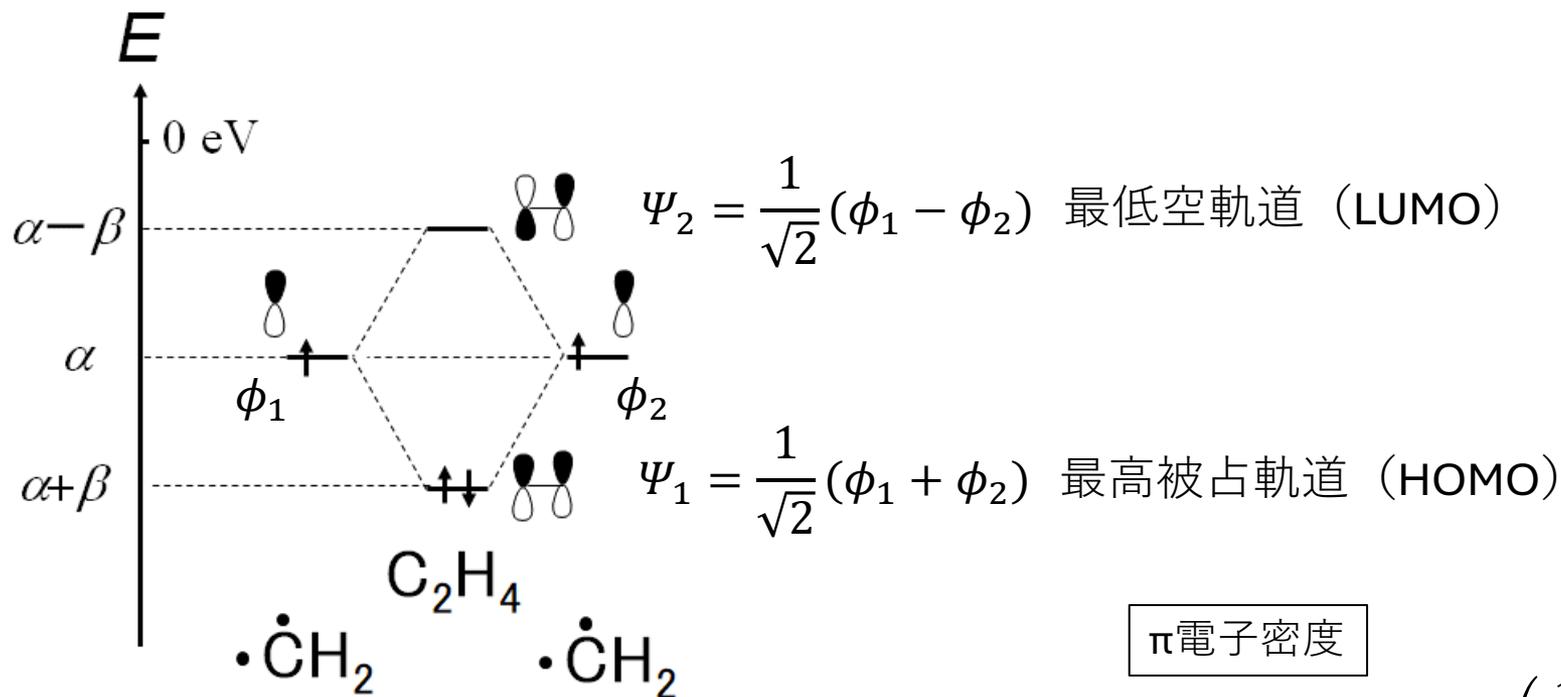
分子全体のエネルギーは極小であるとみなして、変数が満たすべき定数を導き出す。それをもとに、 π 電子の波動関数とエネルギーを求める。特に、

- ・ いずれのC原子核の π 電子への影響も等価とみなす
- ・ 第2近接以上のC原子核からの π 電子への引力の影響は無視

近似は、自然現象の真の姿を扱えないが、我々がその現象の本質を理解するには有用なアプローチである。

エチレンの場合

物性化学ノート2025 p.7欄外



π 電子密度

$$P_{11} = P_{22} = 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$$

部分 π 結合次数

$$P_{12} = 2 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{2}} = 1$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{クーロン積分} \quad \alpha = \int \phi_1^* \hat{H} \phi_1 d\tau = \int \phi_2^* \hat{H} \phi_2 d\tau \\ \text{共鳴積分} \quad \beta = \int \phi_1^* \hat{H} \phi_2 d\tau = \int \phi_2^* \hat{H} \phi_1 d\tau \end{array} \right]$$

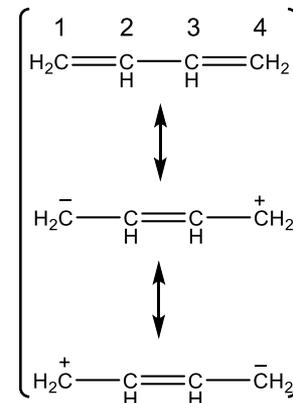
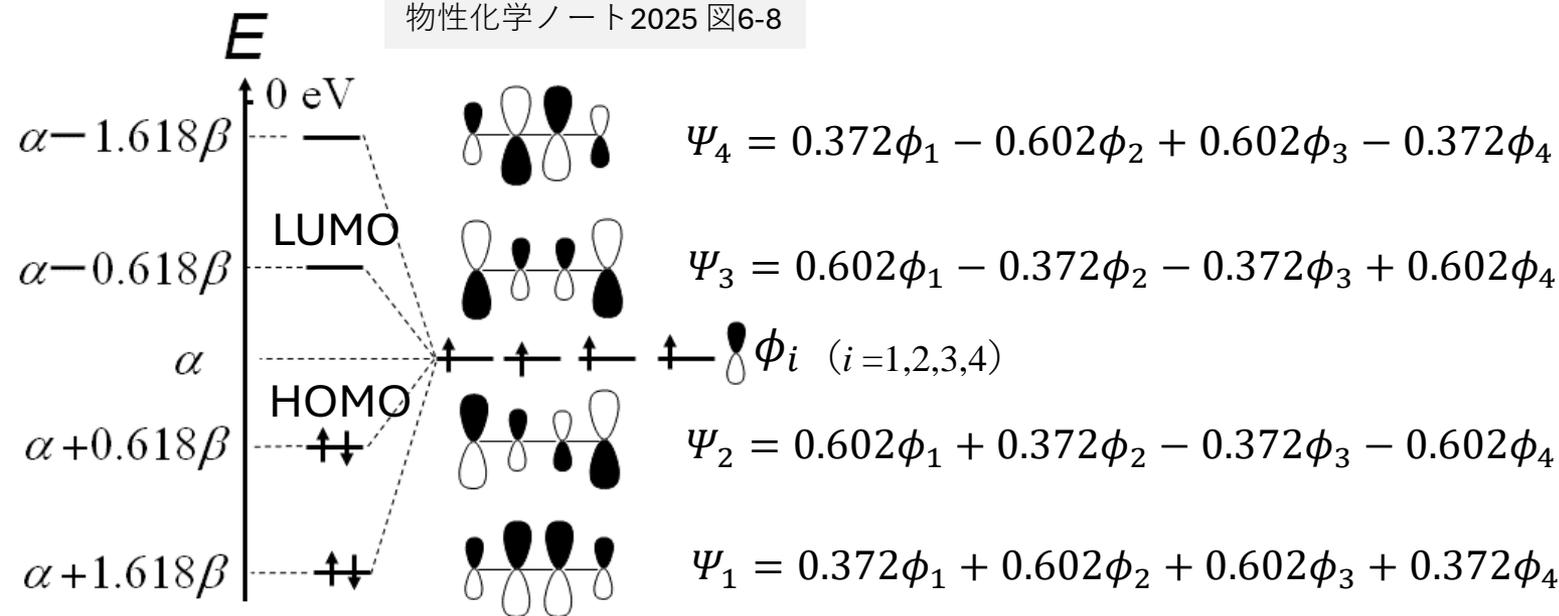
π 電子の全エネルギー

$$2 \times (\alpha + \beta) = 2\alpha + 2\beta$$



1.3-ブタジエンの場合

物性化学ノート2025 図6-8



$$\left[\begin{array}{l} \text{クーロン積分 } \alpha = \int \phi_1^* \hat{H} \phi_1 d\tau = \int \phi_2^* \hat{H} \phi_2 d\tau = \dots \\ \text{共鳴積分 } \beta = \int \phi_1^* \hat{H} \phi_2 d\tau = \int \phi_2^* \hat{H} \phi_1 d\tau = \dots \end{array} \right]$$

π 電子の全エネルギー

$$2 \times (\alpha + 1.618\beta) + 2 \times (\alpha + 0.618\beta) = 4\alpha + 4.472\beta$$

非局在化エネルギー

$$2 \times (2\alpha + 2\beta) - (4\alpha + 4.472\beta) = -0.472\beta (> 0)$$

エチレン分子2個分

π 電子密度

$$P_{11} = 2 \times (0.372)^2 + 2 \times (0.602)^2 = 1 \\ = P_{22} = P_{33} = P_{44}$$

部分 π 結合次数

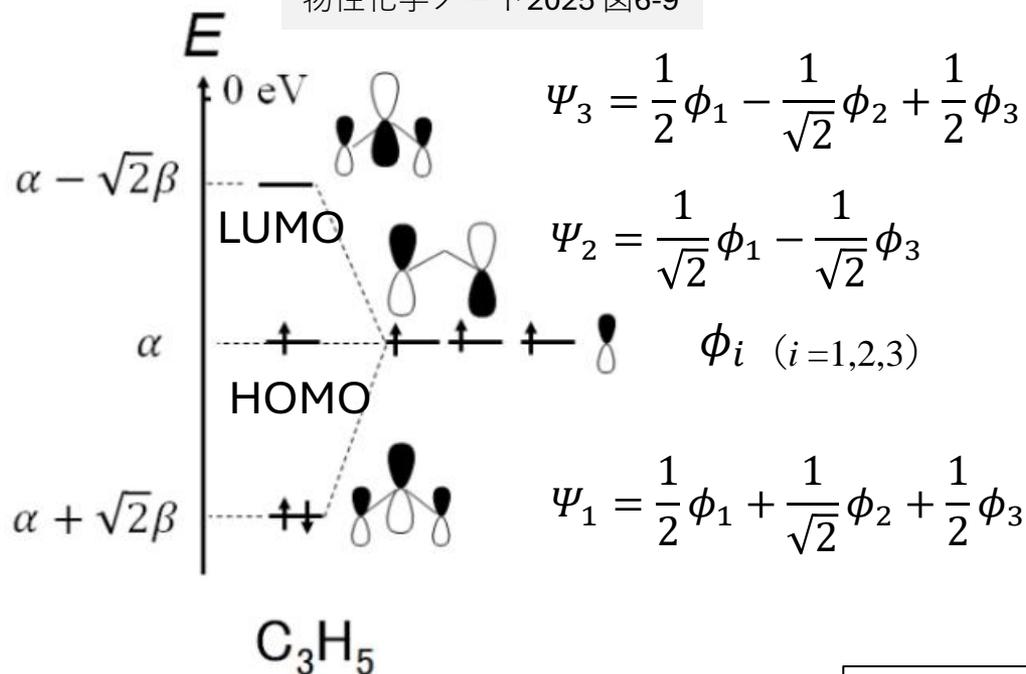
$$P_{12} = 2 \times 0.372 \times 0.602 + 2 \times 0.602 \times 0.372 \\ = 0.89 = P_{34}$$

$$P_{23} = 2 \times 0.602 \times 0.602 + 2 \times 0.372 \times (-0.372) \\ = 0.45$$

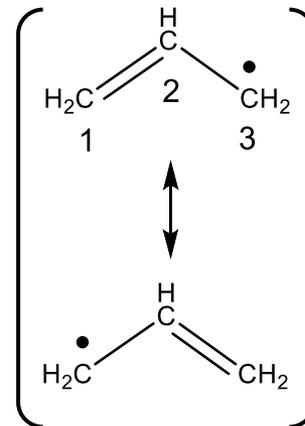


アリルラジカルの場合

物性化学ノート2025 図6-9



物性化学ノート2025 p.10欄外



$$\left[\begin{array}{l} \text{クーロン積分 } \alpha = \int \phi_1^* \hat{H} \phi_1 d\tau = \int \phi_2^* \hat{H} \phi_2 d\tau = \dots \\ \text{共鳴積分 } \beta = \int \phi_1^* \hat{H} \phi_2 d\tau = \int \phi_2^* \hat{H} \phi_1 d\tau = \dots \end{array} \right]$$

π電子の全エネルギー

$$2 \times (\alpha + \sqrt{2}\beta) + 1 \times \alpha = 3\alpha + \sqrt{2}\beta$$

非局在化エネルギー

$$(2\alpha + 2\beta) + \alpha - (3\alpha + \sqrt{2}\beta) = -0.828\beta (> 0)$$

エチレン分子1個+C(2p_z)



豊田太郎 物性化学スライド2025 第6回

π電子密度

$$P_{11} = P_{33} = 2 \times \left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$$

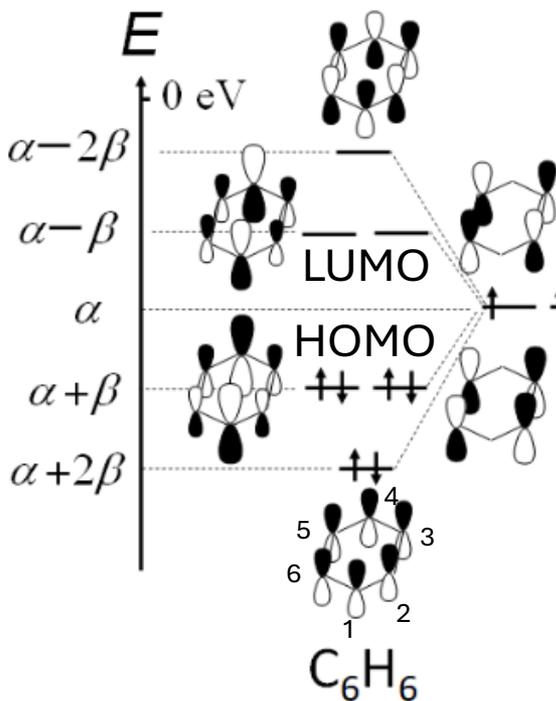
$$P_{22} = 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 1 \times 0^2 = 1$$

部分π結合次数

$$P_{12} = P_{23} = 2 \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{\sqrt{2}} + 1 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times 0 = 0.71$$

ベンゼンの場合

物性化学ノート2025 図6-10



$$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_3 - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_4 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_5 - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_6$$

$$\psi_5 = -\frac{1}{2}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3 - \frac{1}{2}\phi_5 + \frac{1}{2}\phi_6$$

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_1 - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_2 - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_3 + \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_4 - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_5 - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_6$$

$$\phi_i \quad (i=1,2,3,4,5,6)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_1 + \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_2 - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_3 - \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_4 - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_5 + \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_6$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3 - \frac{1}{2}\phi_5 - \frac{1}{2}\phi_6$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_3 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_4 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_5 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_6$$

π電子密度

$$P_{11} = 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)^2 + 2 \times 0^2 + 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 = 1 = P_{22} = P_{33} = P_{44} = P_{55} = P_{66}$$

部分π結合次数

$$P_{12} = 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right) \times \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right) + 2 \times 0 \times \frac{1}{2} + 2 \times \frac{1}{\sqrt{3}} \times \frac{1}{2\sqrt{3}} = 0.67$$

$$= P_{12} = P_{23} = P_{34} = P_{45} = P_{56} = P_{61}$$

非局在化エネルギー

$$3 \times (2\alpha + 2\beta) - (2 \times (\alpha + 2\beta) + 4 \times (\alpha + \beta)) = -2\beta (> 0)$$



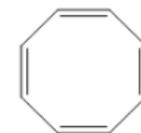
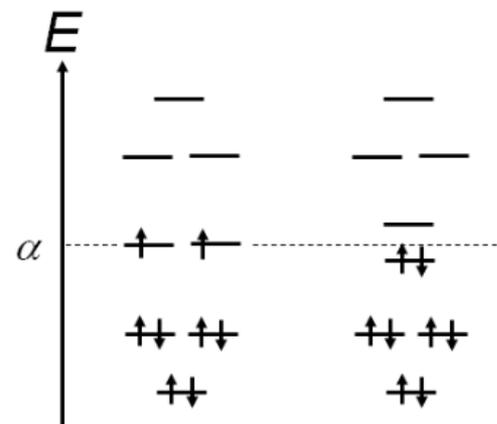
平面構造としたときの各環状有機分子の π 共役系の電子配置

物性化学ノート2025 図6-11

	β	分子を構成する炭素原子の数							
		3	4	5	6	7	8	9	10
反結合性	2.0		—		—		—		—
	1.5			— —		— —		— —	
非結合性	1.0	↑ —			— —			— —	
	0.5					↑ —			
結合性	0.0		↑ ↑				↑ ↑		
	0.5			↑↓ ↑				↑↓ ↑	
結合性	1.0			↑↓ ↑↓		↑↓ ↑↓		↑↓ ↑↓	
	1.5				↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
結合性	2.0	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
π 電子数		$4n+3$	$4n$	$4n+1$	$4n+2$	$4n+3$	$4n$	$4n+1$	$4n+2$
n		0	1	1	1	1	2	2	2

実際には平面構造ではない環状有機分子の例：

1,3,5,7-シクロオクタテトラエン



仮想的な平面構造



浴槽型構造

物性化学ノート2025 p.12欄外

中川正澄「構造有機化学」
裳華房, p. 109-110.

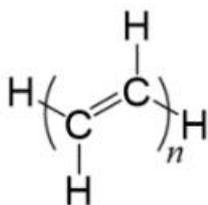
著しく大きな非局在化エネルギー
“芳香族性をもつ”



豊田太郎 物性化学スライド2025 第6回

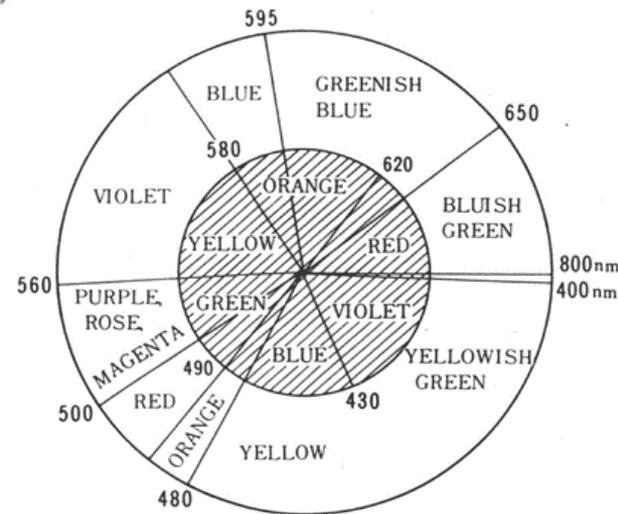
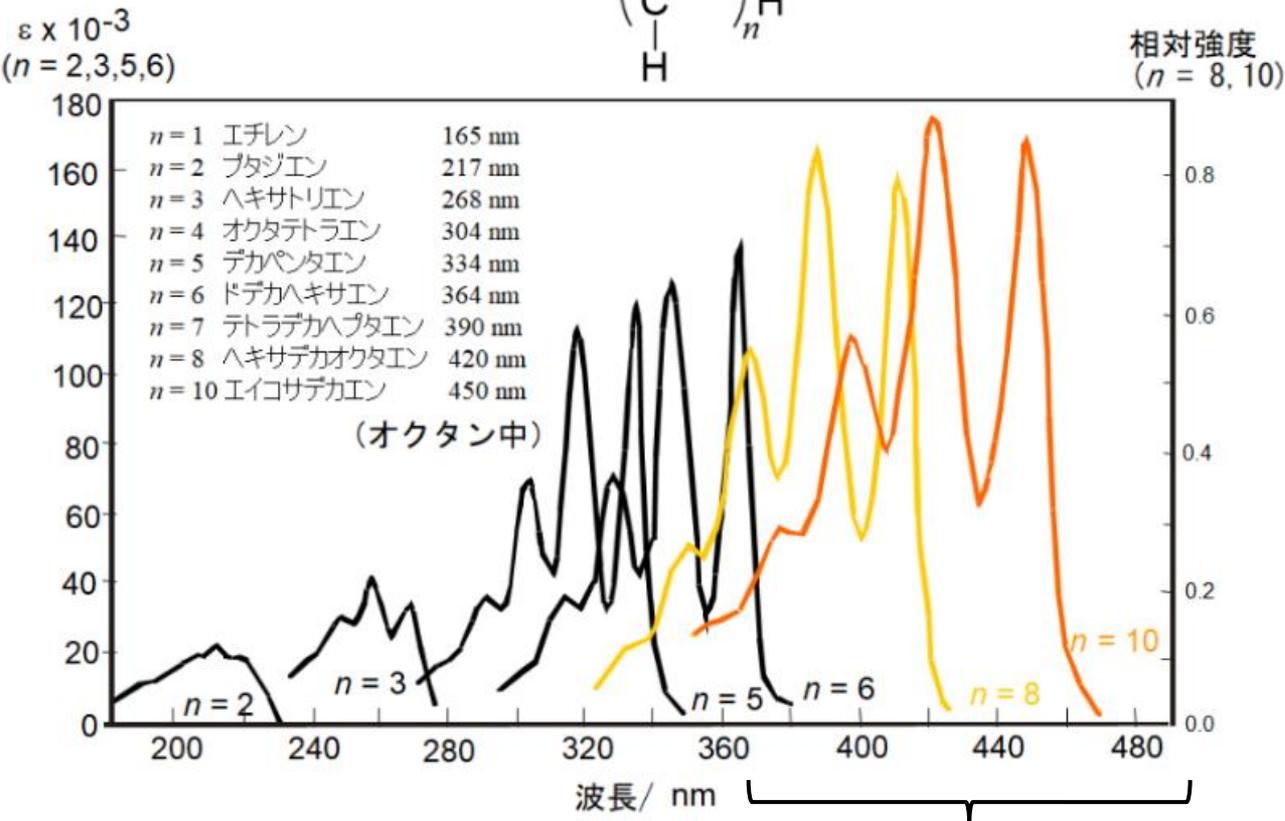
6.5 紫外－可視分光法と蛍光・りん光分光法

物性化学ノート2025 図6-13



n が大きくなるほどHOMOとLUMOのエネルギー差が小さくなる

物性化学ノート2025 p.14欄外



$$h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

ν : 光の振動数
 c : 光の速度
 λ : 光の波長

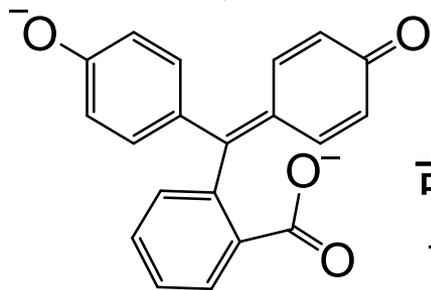
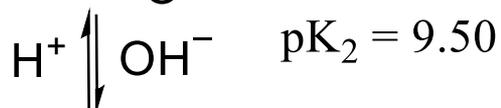
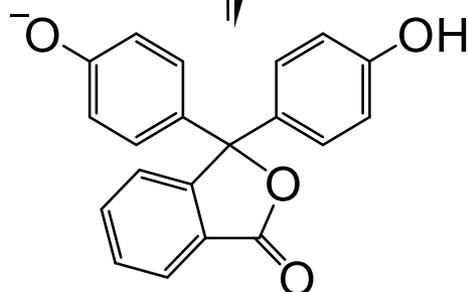
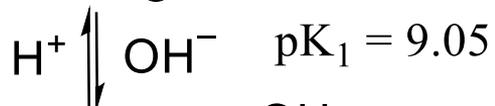
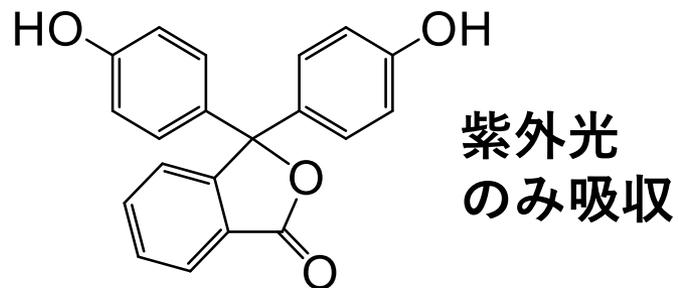
可視光線の波長領域での強い吸収

⇒ 補色での呈色が観察される



呈色指示薬

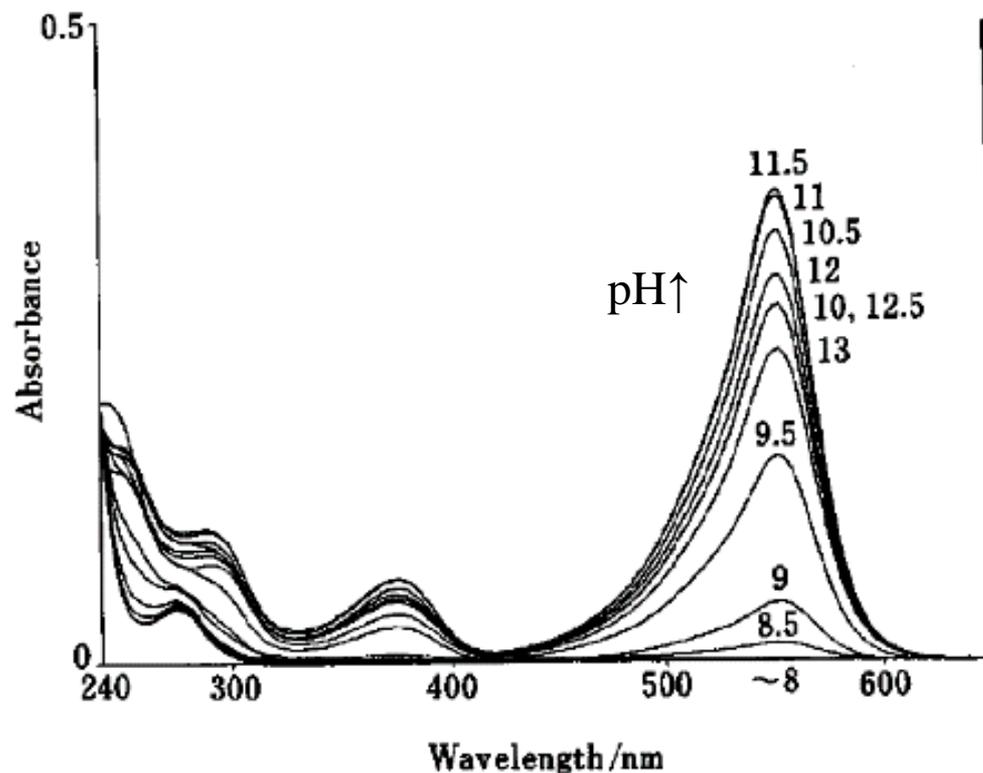
例：フェノールフタレイン



可視光吸収

π 共役が分子全体におよぶ

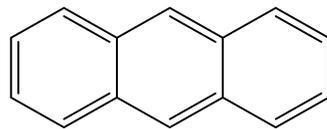
物性化学ノート2025 p.14欄外



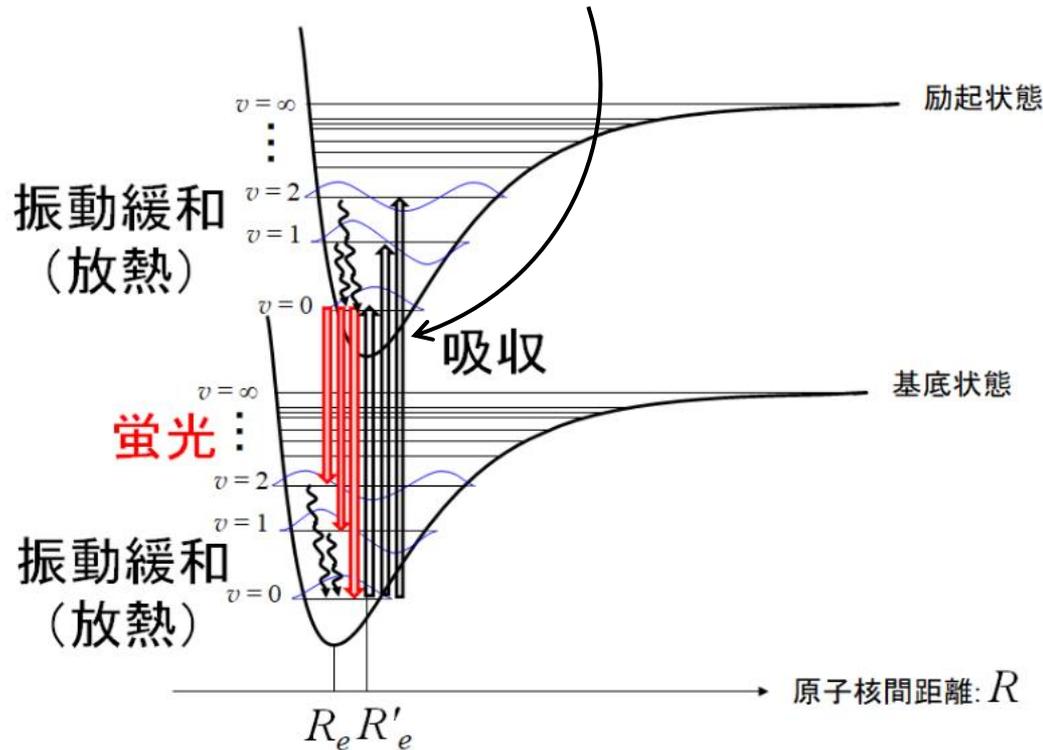
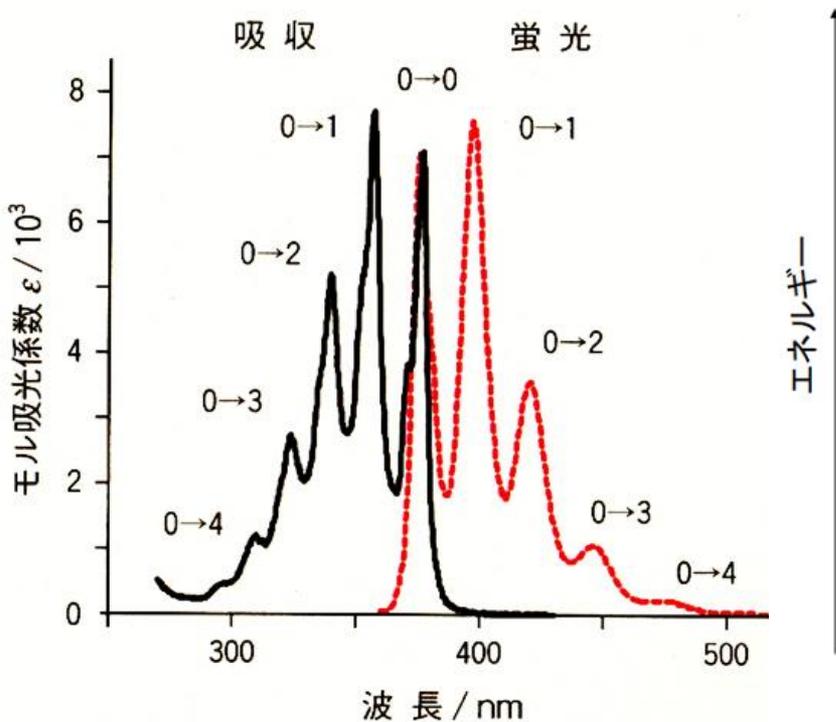
Tamura et al., *Anal. Sci.*, 12, 927 (1996).

吸収スペクトルと蛍光スペクトル

例：アントラセン



分子が異なる電子状態間で光の吸収や発光を伴って遷移する場合、遷移の前後で原子核の配置は変化しない（フランク-コンドン原理とよぶ）



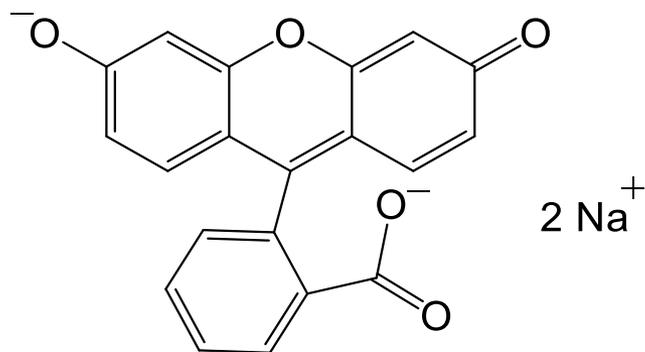
物性化学ノート2025 図6-15

物性化学ノート2025 図6-16



蛍光性の有機化合物の例

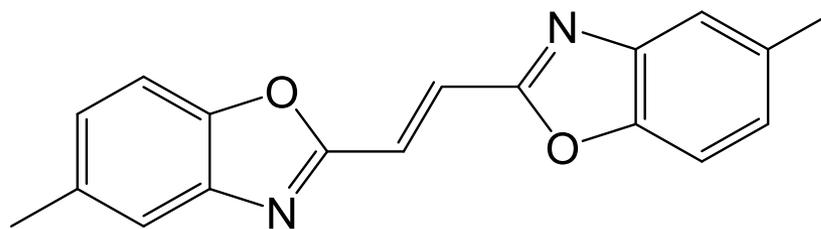
フルオレセインナトリウム塩



物性化学ノート2025 p.16欄外

蛍光増白剤の一例

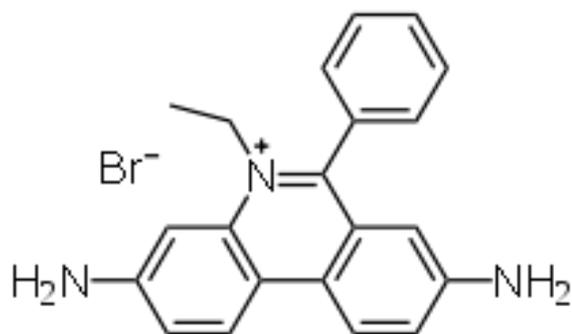
・・・繊維の染料の一つ



物性化学ノート2025 p.17欄外

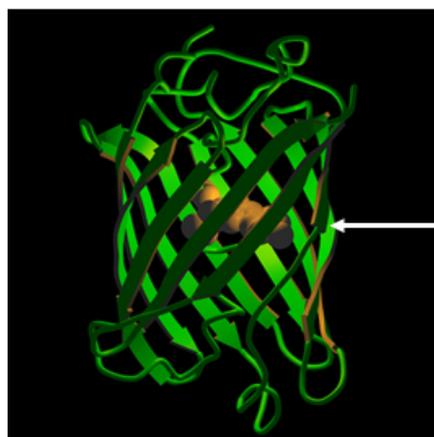
臭化エチジウム

・・・DNAの染料の一つ

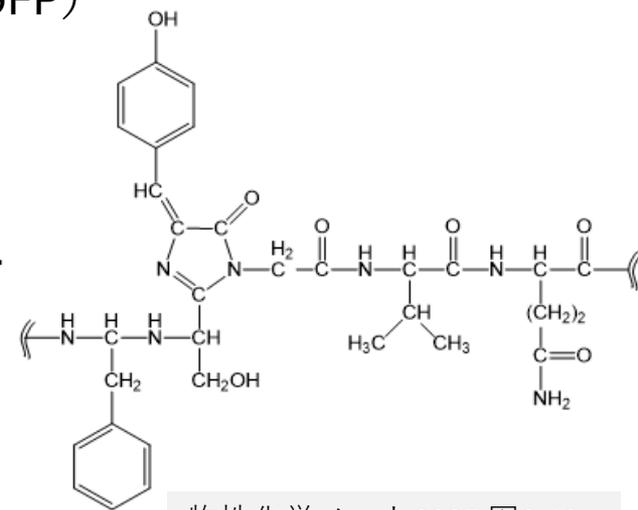


物性化学ノート2025 p.17欄外

緑色蛍光タンパク質 (GFP)



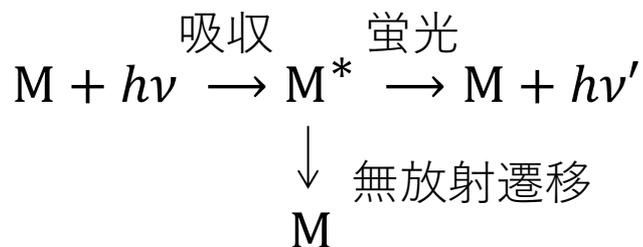
βシートでできた樽型の構造



物性化学ノート2025 図6-18



閃光光分解と蛍光寿命

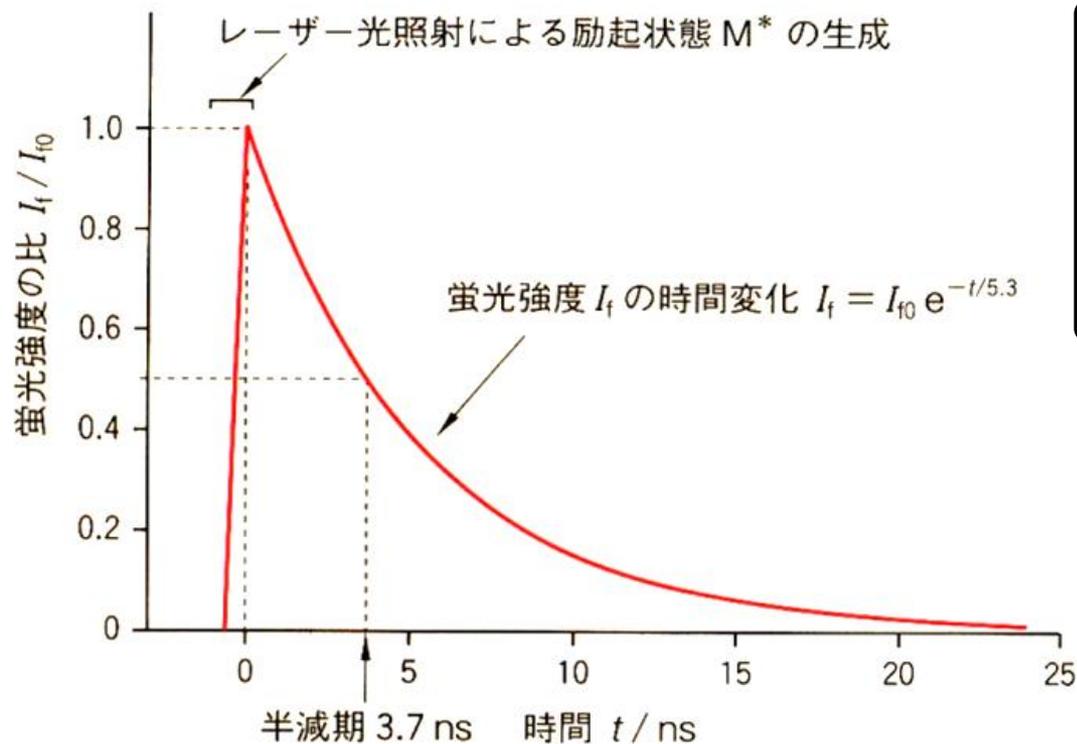


吸収の反応速度 $v \propto I_{\text{ini}} \epsilon \ln 10 [M] l$

蛍光の反応速度 $v' = -\frac{d[M^*]}{dt} = k_f [M^*]$

$$\therefore I_f = I_{f0} \exp(-k_f t)$$

物性化学ノート2025 図6-19



(村田滋「光化学」東京化学同人, p. 74.)

- I_{ini} : 照射光の強度
- ϵ : モル吸光係数
- l : 測定セルの光路長
- I_f : 蛍光強度
- I_{f0} : $t=0$ での蛍光強度
- k_f : 蛍光の反応速度定数



蛍光寿命 $\tau_s = \frac{1}{k_f}$

一般に 10^{-9} 秒 \sim 10^{-6} 秒程度

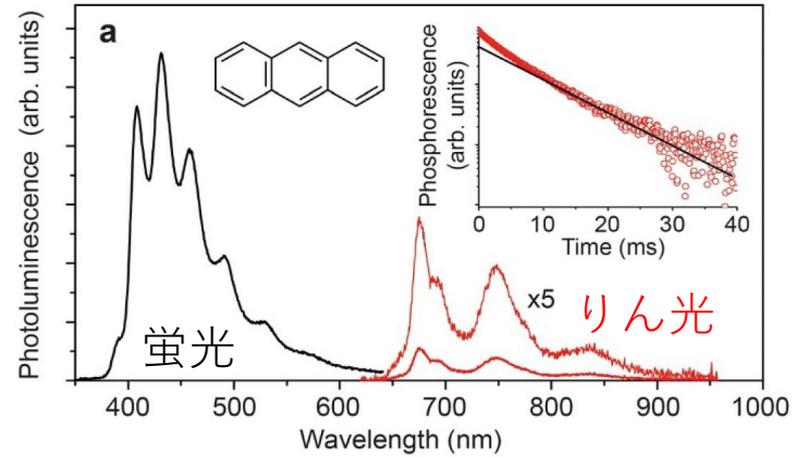
りん光

蛍光よりも長波長で長寿命の発光現象

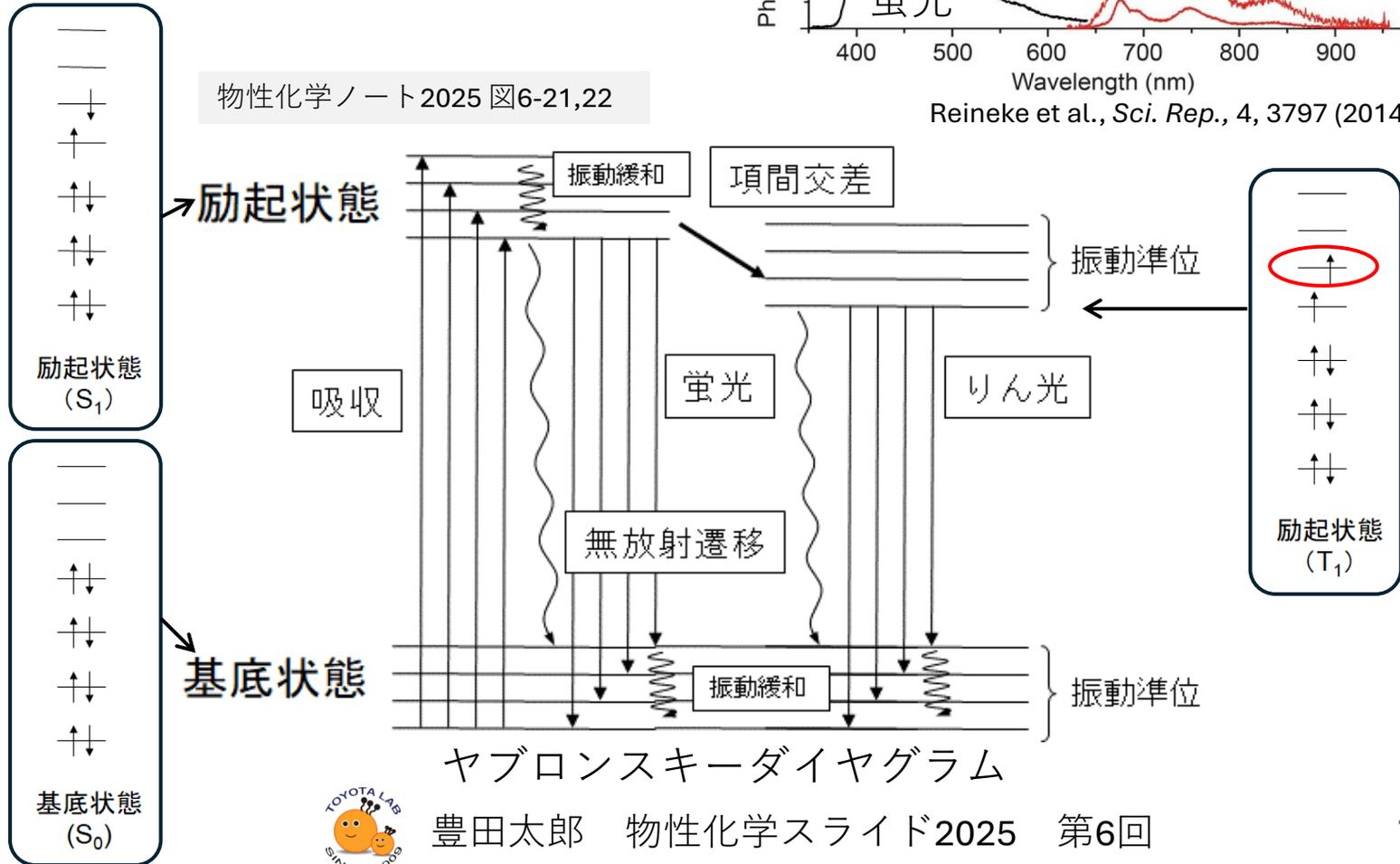
↑

項間交差

励起状態における電子1個のスピナー軌道相互作用によるスピンの反転で、励起状態が安定化



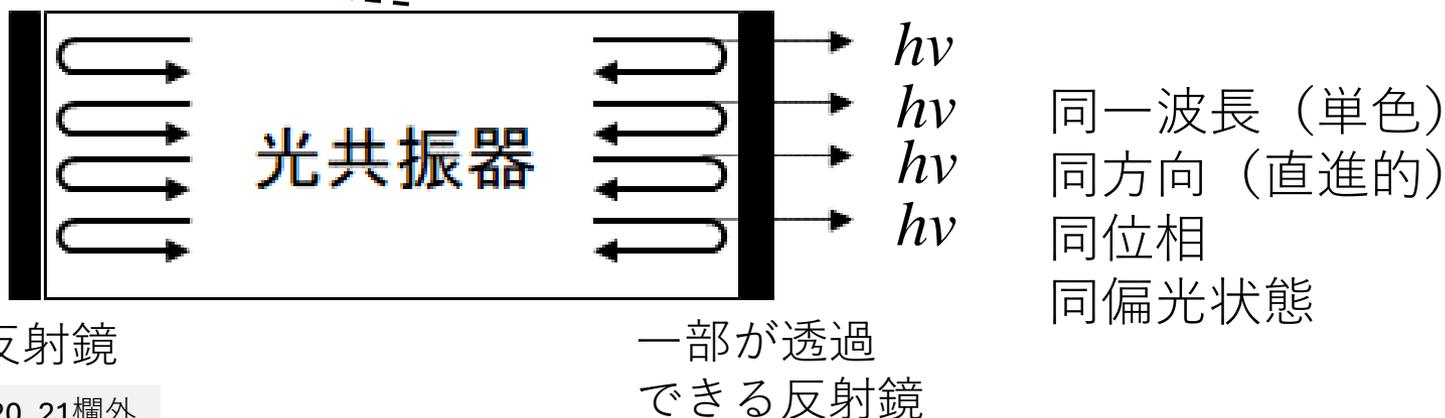
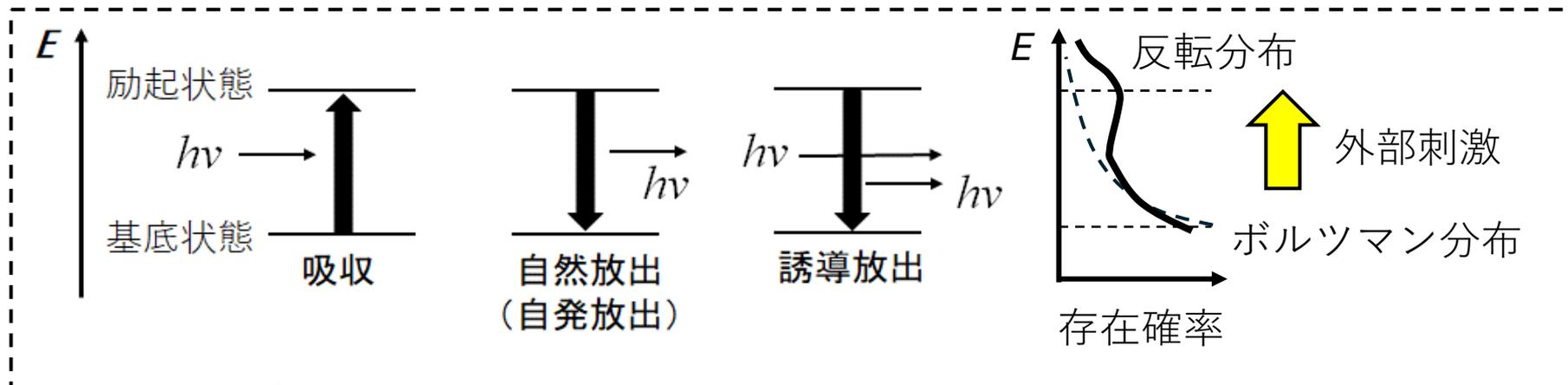
物性化学ノート2025 図6-21,22



〔発展〕 色素レーザーと“細胞レーザー”

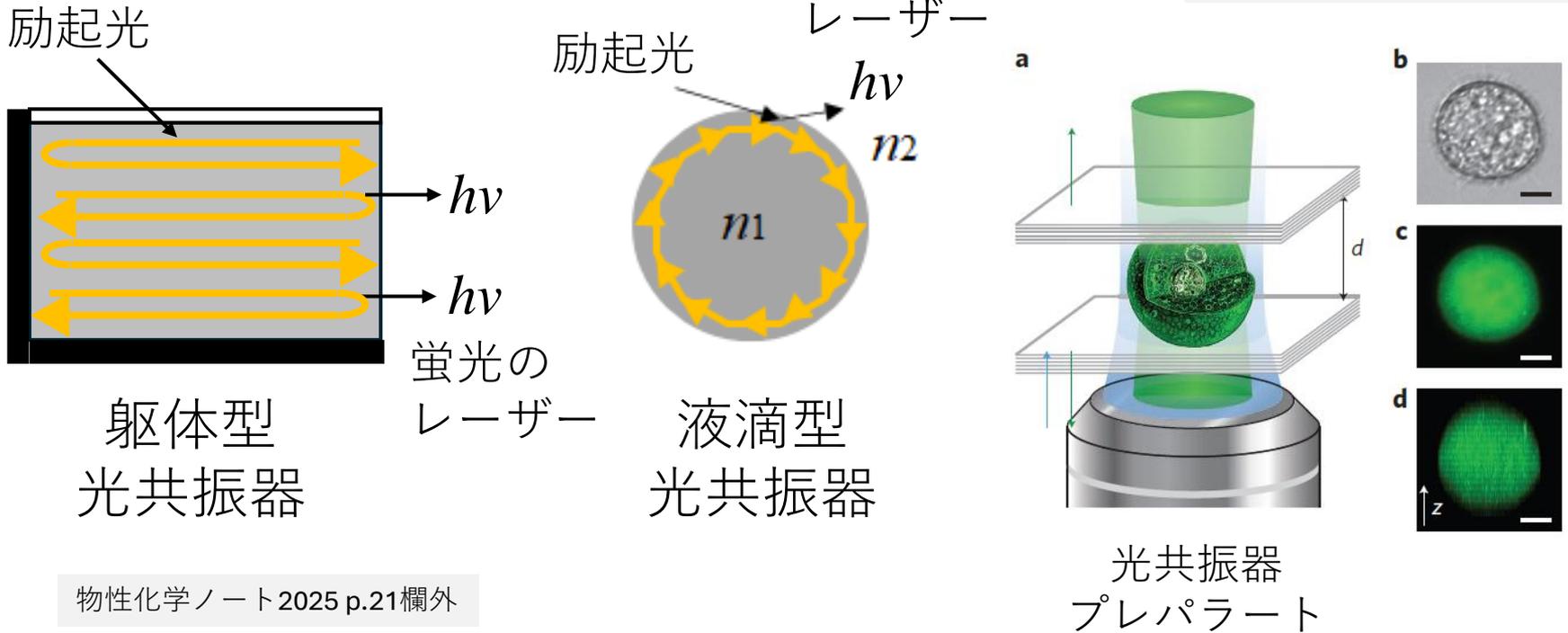
レーザー LASER：

装置名ではなく現象名であり，Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation（放射の誘導放出による光増幅）の頭文字をとって作られた造語。



〔発展〕 色素レーザーと“細胞レーザー”の続き

物性化学ノート2025 図6-23



物性化学ノート2025 p.21欄外

M. C. Gather, S. H. Yun, *Nature Photonics*, 5, 406-410 (2011).

今回のチェックリスト

- 単結合と二重結合の連結の繰り返しがあがる化学結合を π 共役とよぶ。このとき、単結合にも二重結合の π 電子が確率的にうつる（非局在化とよぶ）ようにふるまうことで[a]が変化する。共鳴法は、電子対が移動する局在化したと仮定する共鳴構造式を描きだし、それらで非局在化した状態を導き出す方法であり、 π 電子のふるまいを描写できる（しかし、理由を説明できない）。
- π 共役において π 電子が各原子上を制約なく動くと仮定すると、分子を箱型ポテンシャルとみなした自由粒子モデルで、シュレーディンガー方程式により波動関数とエネルギーを算出できる。 π 電子の非局在化を電子のエネルギーの安定化として理解できる（しかし、エネルギーは[b]の値となり、上限もないので、電子の描像からは遠い）。
- π 電子のみで π 共役の分子軌道を組み立てると、 π 電子の波動関数の概形（腹と節）を理解できるが、エネルギーを定量的に扱えない。ヒュッケル分子軌道法は、 π 共役における π 電子のエネルギーと波動関数の概形を導出できる近似法である。
- 平面をなす環状 π 共役化合物で π 電子が[c]個のもの(n は非負整数)は非局在化エネルギーが著しく大きい（[d]性とよばれる）。
- π 共役化合物には、光を照射すると励起状態となり、基底状態に戻る際に蛍光やりん光を示すものがある。これらのスペクトルを得るのがそれぞれ蛍光分光法、りん光分光法である。これらのスペクトルも紫外-可視吸収スペクトルと同じく幅広く、分子軌道の[e]を示すのみならず、振動遷移等も含まれる。