

● 量子収率  $\Phi$  がよくわからなかった。

→ 光子を吸収して生じた励起状態  $S_1$  の分子数全体のうち、どれだけの割合が項間交差  $isc$  して  $T_1$  になるか、また、どれだけの割合が蛍光  $f$  を発して  $S_0$  になるか、無輻射的に内部変換  $ic$  を経て  $S_0$  に失活するか、など、それぞれの過程をとる割合が量子収率です。授業でも説明したように、励起状態  $S_1$  の減衰の速度式を書いたとき、 $-d[S_1]/dt = k_{isc}[S_1] + k_f[S_1] + k_{ic}[S_1]$  の式の右辺の各項が、それぞれの過程ごとによる減衰速度を表すので、それぞれの過程に対応した量子収率は、それぞれの過程ごとの反応速度定数  $k$  に比例します。従って、たとえば蛍光の量子収率は、 $\Phi_f = k_f / (k_{isc} + k_{ic} + k_f)$  などと表されます。

● 急に  $I$  がでてきて、 $\Phi$  との対応がわからなかった。

→ 100 個の光子が吸収されて、 $S_1$  分子が 100 個できたとしましょう。 $\Phi_f = 0.3$  ならば、このうちの 30 個が蛍光を出して基底状態に戻ります。残りの 70 個は、項間交差をしたり、内部変換により蛍光を出さずに基底状態に戻ります。もし、 $\Phi_f = 0.5$  ならば蛍光を出す分子の数は 50 個ということになります。つまり、蛍光の強度  $I$  (intensity の頭文字) は、量子収率と比例関係があります。

●  $k_{dif}$  とは何ですか。説明を聞き逃しました。

→  $dif$  は diffusion、拡散です。溶媒中のある分子などの拡散速度です。

● 図 (省略) これが G タンパクですか？

→ その図は、ロドプシンですね。たぶん。で、折れ曲がった線が、タンパク質に結合したシス-レチナールです。G タンパクは、教科書の説明のように、ロドプシンが光を受けたあとのカスケードに関するグアニンヌクレオチド結合タンパク質です。

●  $[M^*](t)/[M^*]_0$  の  $(t)$  の意味

→  $[M^*]$  (すなわち、励起分子  $M^*$  のモル濃度) が、変数  $t$  に従属する関数であるという意味ですね。

● p82、4.13 式 「 $-d[{}^1M^*]/dt = k_0[M] - (k_f + k_{ic} + k_{isc})[{}^1M^*]$ 」 の始めの負号はいらないと思いました。

→ そうですね。教科書の式ではこの符号は正でなくてはなりません。誤植ですね。(授業で板書した式は、右辺が「+」 $(k_f + k_{ic} + k_{isc})[{}^1M^*]$  ですので、左辺に負号が必要ですので注意してください。) 教科書の式では、光励起によって生じる速さ  $k_0[M]$  を込みにした表現になっています。 $[M] \gg [{}^1M^*]$  かつ、 $d[{}^1M^*]/dt = 0$  と置いてやると定常状態近似になります。いったん励起された分子が失活していく過程で所要されるナノ秒からマイクロ秒程度よりもずっと長い時間、励起光を照射し続けると定常状態になり、その場合は励起光の強度や吸光度、および試料の濃度に依存して (すなわち  $k_0[M]$  に依存して) 蛍光の強度等が決まってきます。

● Stern-Volmer プロットの読みについて

→ Stern-Volmer (いずれもドイツ人の人名由来) を、ドイツ語的に読むと「シュテルン=フォルマー」、英語的に読むと「スターン=ヴォルマー」(教科書では、「スターン=ボルマー」) です。ドイツ人の人名なので「シュテルン=フォルマー」の表記がなされることも多いと思います。「スターン=フォルマー」などと読むと「フォルクス=ワーゲン」のように、英独が混ざった読みになってしまいますよということです。例にだした Volkswagen は、ドイツ語として読むと「フォルクス=ヴァーゲン」英語的に読むと「ヴォウクス=ワーゲン」です。ドイツ語の  $wa$  が  $w$  に近い  $v$  であるという表記も見かけたので、ドイツ語としての発音をワーゲンと写しても良いのかもしれませんが。まあ、日本語でも「重箱：じゅうばこ」「湯桶：ゆとう」のように、音読み(中国語発音由来の読み)と訓読み(日本語由来の読み)が混在した熟語の読みもありますから、いずれの読みも一概には否定できないところですが。

● スペクトルの説明が聞き取れなかった。

→ 蛍光スペクトルを重ねて描いたものです。一番強度の高いものが、消光剤  $Q$  の濃度がゼロのものです。消光剤の濃度  $[Q]$  を上げるに従って、分子間での消光過程、速度  $k_q[Q]$  が増えますので、スペクトルの高さが低くなっていきます。つまり、Stern-Volmer プロットを行うための、もとデータのスペクトルということです。

● Stern-Volmer プロットがよくわからなかった。

→ まず、教科書の pp 82-83 を読んでみてください。授業では同じレベルの説明しかしていません。どこが分からないのか教えていただければ、あらためて説明しましょう。

● 拡散律速がどういう状態なのかわかりません。

● 拡散律速あたりの説明を、もういちど詳しく聞きたい。

→ いま注目している過程の真の速さが、溶媒の拡散速度よりずっと大きいために、全体として観測されるその過程の速さが、溶媒中の溶質等の拡散速度によって支配される状態です。つまり、出会いがあれば即反応するけれど、その出会い自体が中々おきかないような状態です。弁当を毎分1個食べられる人がいるとしましょう。毎分1個以上の弁当を配達できるような環境にあれば、弁当の消費速度は、1個/分であるのに対し、1時間に1個しか弁当が配達されなければ、食べる側がベストコンディションで頑張っても、観測される弁当の消費速度は1/60個/分になってしまいます。これは、弁当の配達速度が律速過程になっているということです。つまり、(弁当の配達と食事、あるいは、拡散による消光剤分子の衝突と消光、のように)連続した2つの過程があるとき、速度の遅い方の過程が一連の全体の速度を支配する(決める、律する)ことになるわけです。

教科書では、p84 「スターン-ボルマープロットで直線関係が得られれば、消光は拡散律速による二分子過程であることがわかる。」と記述されていますが、この部分には間違いがあります。「スターン-ボルマープロットが直線を与えるなら、その実験の条件の範囲内で、一つの機構による二分子過程での消光がおきていることが示唆される」だけであり、拡散律速であるかどうかはまだわかりません。直線になったプロットの傾きから、 $k_q\tau_0$  が分かりますから、ここで消光剤の無いときの蛍光寿命  $\tau_0$  の値が既知として  $k_q$  が算出できるわけです。(観測される消光速度の最大値は、一般には、溶媒中の拡散速度を超えることができないので、)この値が十分に大きく、その溶媒中での溶質の拡散速度に匹敵するほど大きいならば、拡散律速となっていると結論してよいということです。拡散速度は、溶媒の粘度と温度に依存しますが、 $10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$  程度です。

ここまででは、蛍光の量子収率(蛍光の強度)で Stern-Volmer プロットを作成することを考えましたが、もちろん、他の過程についても同様のことを行うことができます。今、励起三重項からの光化学反応が生じる場合を考えましょう。この量子収率を  $\Phi_R$  で表すものとします。励起三重項は、励起一重項からの項間交差で生じます。もし、量子収率  $\Phi_T$  で生じた励起三重項が 100% 光化学反応をするなら、 $\Phi_R = \Phi_T$  なのですが、実際には、励起三重項が、リン光過程  $k_p$ 、あるいは無輻射過程  $k_D$  で失活していきます。この光化学反応が別の分子 B との二分子反応なら、その二次反応速度定数  $k_R$  を用いて、 $\Phi_R = \Phi_T \times (k_R[B] / (k_R[B] + k_p + k_D \dots))$  などとなるわけです。いま、[B] を一定に保ち、Q を加える実験を行ったとしましょう。励起三重項が消光されるなら、 $\Phi'_R = \Phi_T \times (k_R[B] / (k_q[Q] + k_R[B] + k_p + k_D \dots))$  と変化するので、[Q] を横軸にとり、 $\Phi_R / \Phi'_R$  をプロット (Stern-Volmer プロット) することができ、この場合の傾き  $k_q\tau_0$  のうち、 $k_q$  は、消光剤による二次の速度定数、 $\tau_0$  は三重項の寿命ということになります。実際、励起三重項は励起一重項よりも長寿命な場合が多いので、分子間の光反応は励起三重項から生じているものが多いです。もし、ある光化学反応が、励起三重項からと、励起一重項からの両方から起きている場合には、消光剤の濃度が低いときには、励起三重項のみが効率よく消光されるのに対し、消光剤濃度が高くなってくると、短寿命である励起一重項も二分子消光されるようになってくるために、Stern-Volmer プロットが直線ではなくカーブを描くようになります。

●  $^1M^*$  と Q による二分子消光が生じる場合、[Q] は少なくともいいんですか。

→ [Q] はモル濃度ですから、「少ない」ではなく「小さい」な。

さて、Stern-Volmer の扱いでも見たように、 $^1M^*$  が Q により二分子消光される場合、その消光の量子収率は、 $\Phi_q = k_q[Q] / (k_q[Q] + k_f + k_{ic} + k_{isc})$  です。つまり、 $k_q[Q]$  が、 $(k_f + k_{ic} + k_{isc})$  に匹敵する程度の大きさを持たなければ、消光はほとんど起きないということです。典型的には、 $\tau_0 = 1 / (k_f + k_{ic} + k_{isc})$  (消光剤が無いときの励起一重項の寿命) はナノ秒程度以下なので、 $k_q[Q]$  が  $10^8 / \text{s}$  程度以上が必要となります。もちろん、 $k_q$  は反応の種類によって変わりますが、消光が拡散律速で生じる(真の消光の速度定数は、拡散の速度定数よりも大きい)場合には、 $k_q = k_{dif}$  として扱うことができますので、 $10^{10} / \text{s}$  程度の値になります。というわけで、拡散律速で消光される系では、[Q] は、mmol/L のオーダーで扱うことになると思われます。

- 光子1つが色を持たないのはなぜですか？
- 光の三原色は、どのように色がきめるか、よくわからない。
- 色の考え方？ しくみがよくわかりません。たとえば (図：省略) のような時は、赤の波長だけ励起されて、赤に見えるということですかね？ それとも赤が吸収されてるから、G, B でシアンに見えるってことですか？
- 色の三原色って、C, M, Y の組み合わせでなくてもいいと思っているんですが、他の組み合わせにしたら不都合？

→ 色というのは、ヒトの眼 (という器官) が、そこに到達した光を、R, G, B の成分がどのくらいの割合存在しているのか、という情報を脳に送り、ヒトが認識するものです。光の波長は、その光や光子に固有のパラメータなのですが、色というのは認識する個人個人によって同じではありません。極論を申し上げます。遺伝的多型により、R, G, B の錐体をすべて持たないか、あるいはどれか一つしか持たないことにより、これらの光の成分割合を認識することのないヒトにとっては、眼に届く光により、明るさ以外の情報は認識しません。つまり、色は存在しません。また遺伝的多型により、R, G, B 以外に、紫外域にも反応する錐体をもつ、いわゆる「4色型色覚」の持ち主にとっては、「3色型色覚」の者が同じ色と感ずる場合でも、まったく異なる色として認識することになります。だから、ある波長の光や光子1つについて、それがある人の眼に届いたときに、そのヒトがそのヒトなりに感ずる色として認識することはありますが、そもそも光子が色をもつわけではありません。

光の三原色は、3色型色覚のヒトの眼の中の3種類の錐体細胞が (そこにあるロドプシン中にレチナールが) 最も強く吸収する波長の光について、そのヒトがどのように認識するかの色名です。

3人目の質問者氏が書いたスペクトルが、目に届く光のスペクトルだとしましょう。Rの光が目に届くので、赤と認識します。このスペクトルが、ある物体のもつ吸収スペクトルだとしましょう。白色光のうち、Rの成分のみが吸収されてしまい、目に届くのはGとBなので、シアンに見えます。

色の三原色は、上に説明したように、眼という器官で生じる光の吸収と、それによる刺激の重ね合わせで脳が認識します。一般に、これは足し算のみです。もし、引き算も可能なら、いろいろな種類の3原色を選べると思いますが、足し算のみなので、C, M, Y 以外には選ばれません。

一般的なカラーディスプレイでは、1つの色を表す素子として、R, G, B の3色の発光の輝度の組み合わせで色を表現します。そのため、デジタルデータの色も、R, G, B の組み合わせ (あるいは、透過率を表すA (アルファチャンネル) を補助データとして) で用いることができます。R, G, B 各色  $2^8 = 256$  階調 (0 ~ 255、または16進数で、00 ~ FF) で表すなら、たとえば黒は(0, 0, 0)、白は(255, 255, 255)、赤は(255, 0, 0) などとなります。

光の三原色 R, G, B を任意の割合で混ぜてすべての色を作り出すという考え方を「加法混色」、色の三原色 C, M, Y を任意の割合で混ぜてすべての色を作り出すという考え方を「減法混色」と言います。一方、Rに対してC, Gに対してM, Bに対してYは補色と呼ばれる関係にあります。つまり、Cの色は白色光からRの成分のみを吸収した残りを感じられる色、Mは白色光からGの色を吸収した残りを感じられる色、Bは白色光からYの成分のみを吸収した残りを感じられる色です。そのため、色として補色を混ぜる (減法混色) すると、黒になりますし、光として補色を混ぜる (加法混色) すると、白になります。