

分子のエネルギーを決めるものは?

$$E_{\text{mole.}} = E_{\text{elec.}} + E_{\text{vib.}} + E_{\text{rot.}} + \dots$$

E/cm^{-1}
分光学

波長帯

～万
電子スペクトル
蛍光・リン光

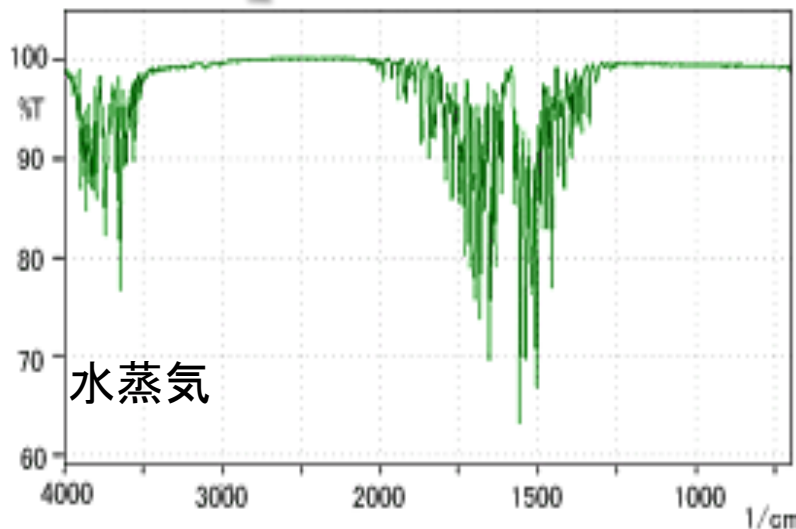
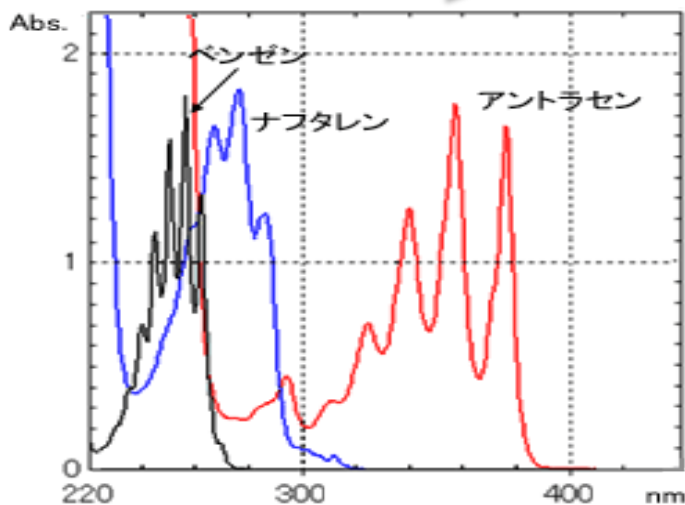
UV/Vis

～千～百
振動スペクトル

IR

～1
回転スペクトル

MW

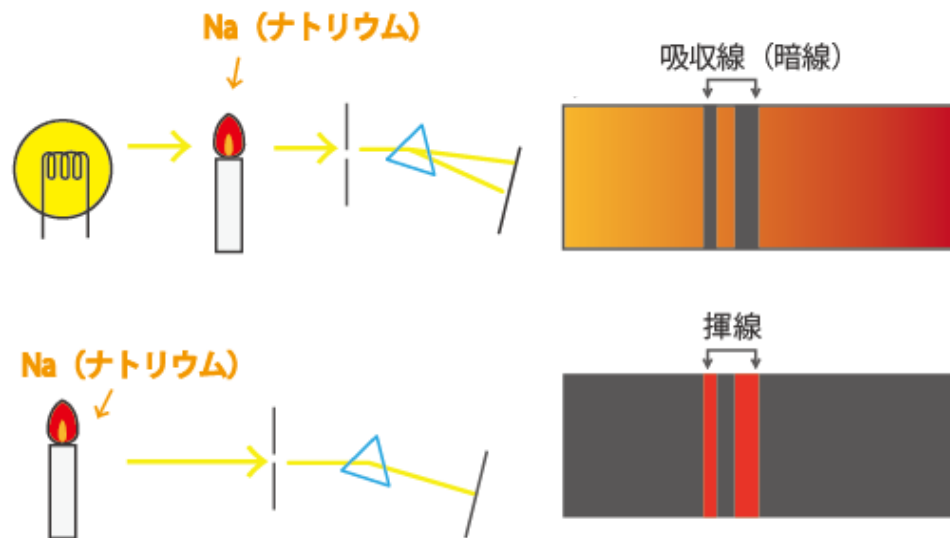


(Shimadzu)

「構造が見えた」: 下のヒエラルキーを同時に観測

原子由来のスペクトル

暗線(原子による吸収線)と輝線(原子からの発光)は同じ波長を持つ。



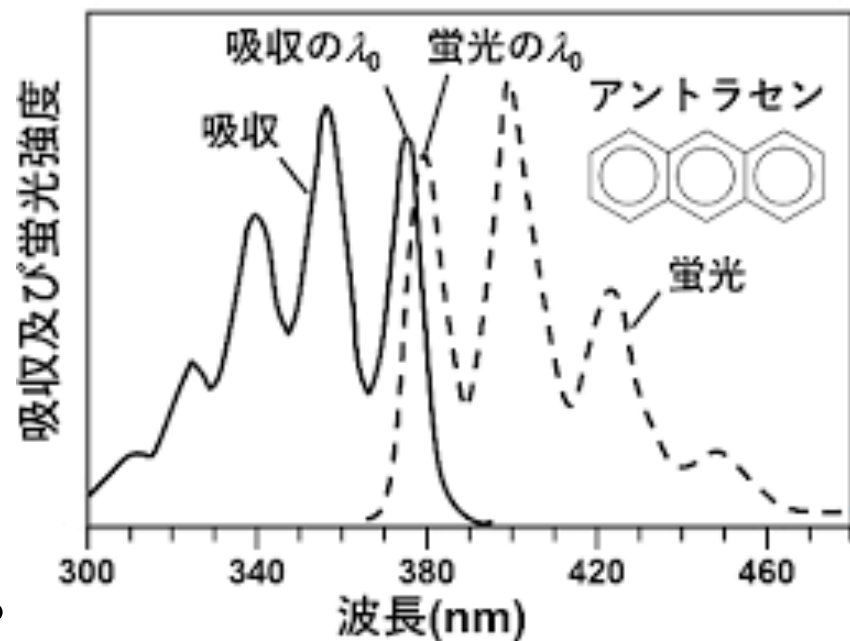
(ウシオ電機)

分子由来のスペクトル

吸収スペクトルに比べて蛍光スペクトルは長波長側(ストークスシフト)。

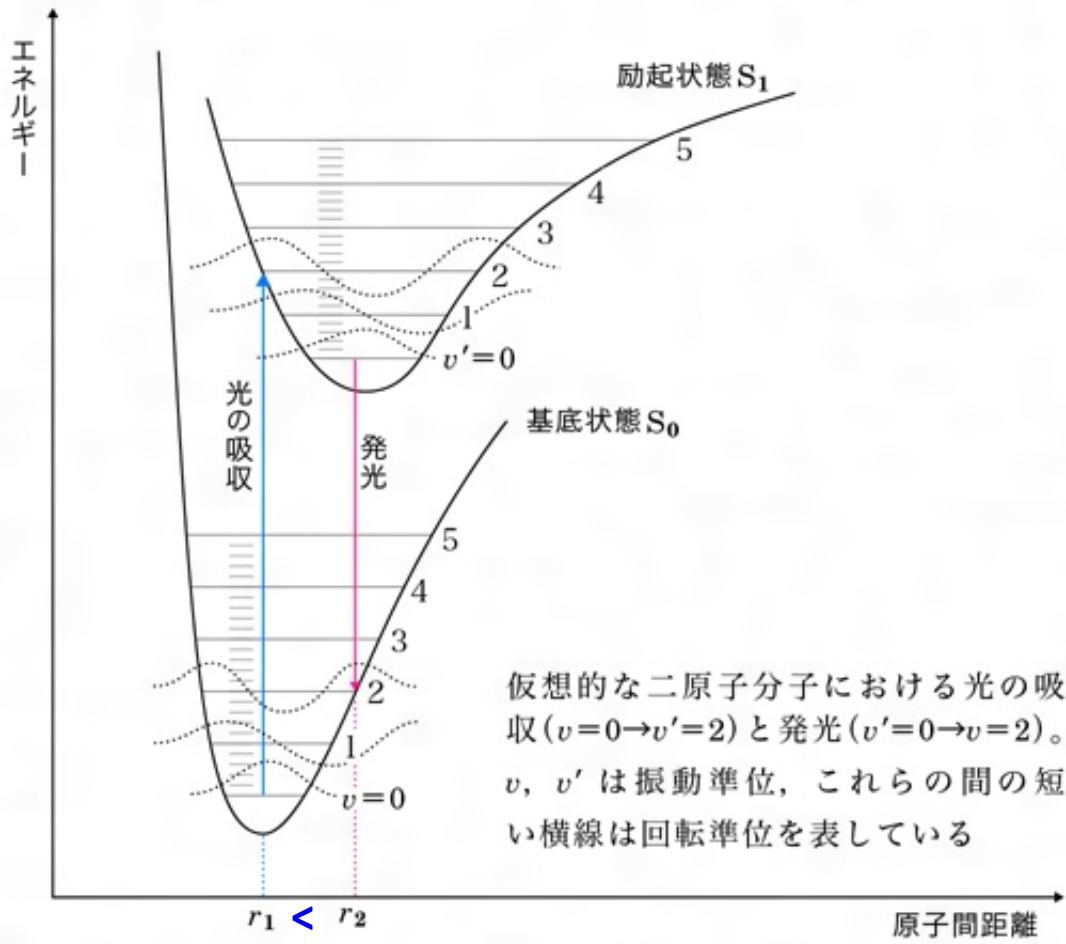
蛍光剤: 波長変換素子材

エネルギー保存則を考慮すると、反応しない光らないのは熱になる。

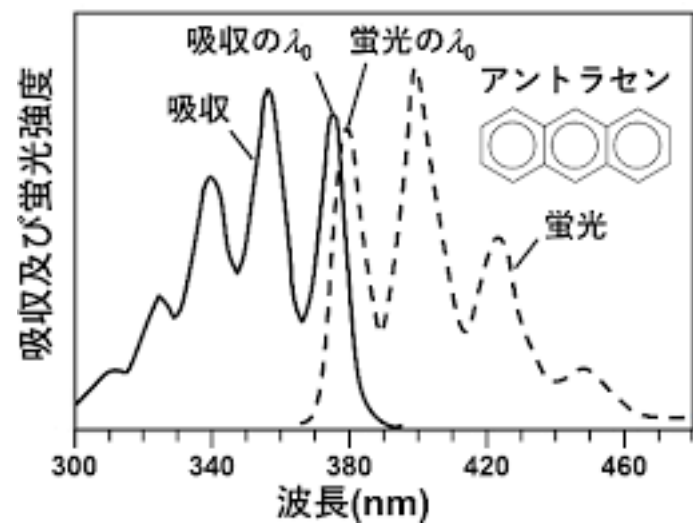


(東京大学)

フランク-コンドン原理:「垂直遷移」

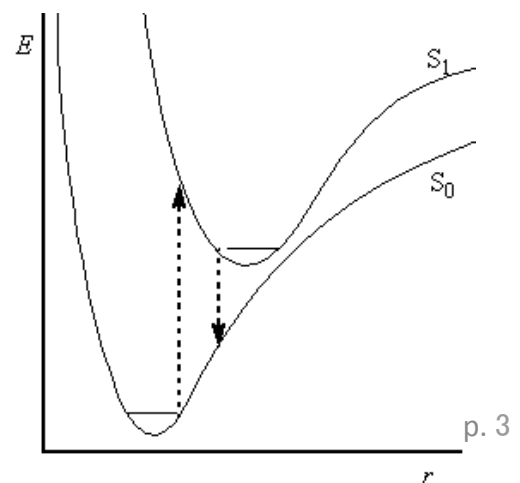


(日本大百科全書)



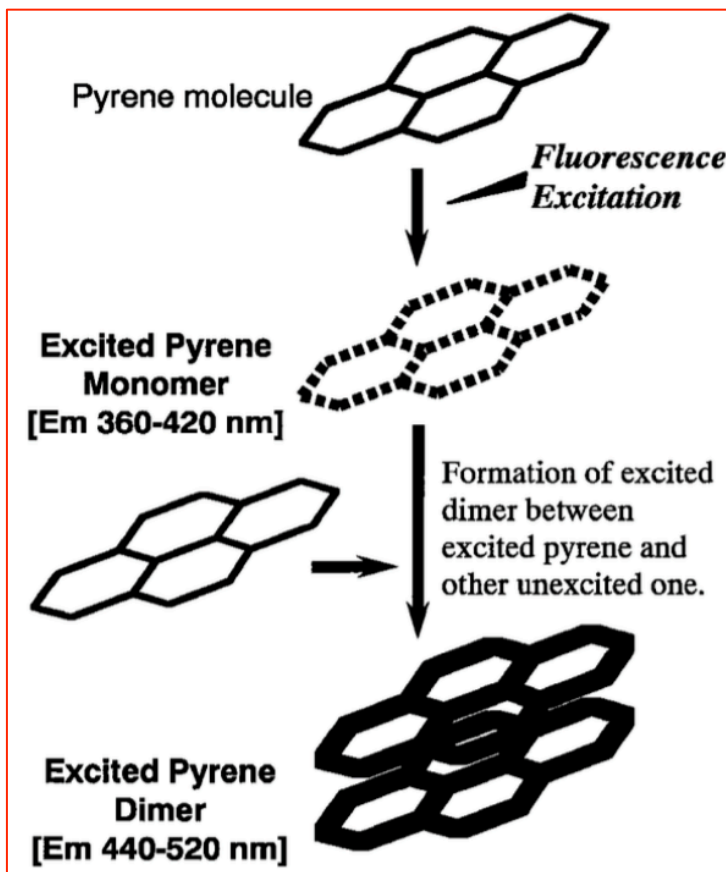
Q1: 0-0'遷移が出たときは、吸収・蛍光のピークの帰属が容易である。上図で、 $S_1 v'=0$ から $S_0 v=2$ への遷移はどれか。

Q2: 0-0'遷移が現れない場合がある。どのようなときにそうなるか(右図参照)。



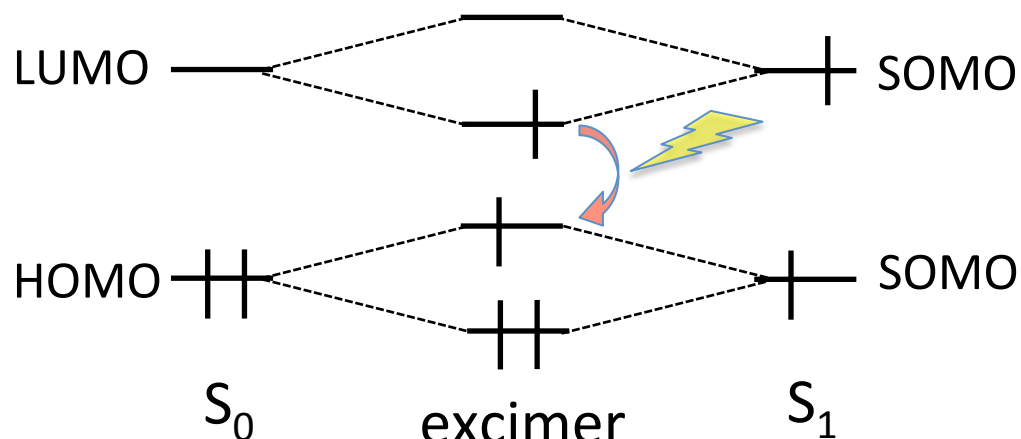
Excimer

A dimer which is associated in an electronic excited state and which is dissociative in its ground state. (defined by Birks)



(Chem. Times, 2009, 1, 3)

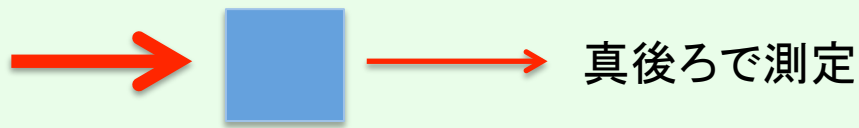
量子化学的に説明
「基底エキシマー」は存在しない



↑
長波長側に発光
HOMO-LUMOギャップ
単量体に比べて狭い

Q3: 何重結合が生じたか。
ヒント: HOMO-SOMOと
LUMO-SOMOのそれぞれの
寄与の和をとる。

吸収スペクトル



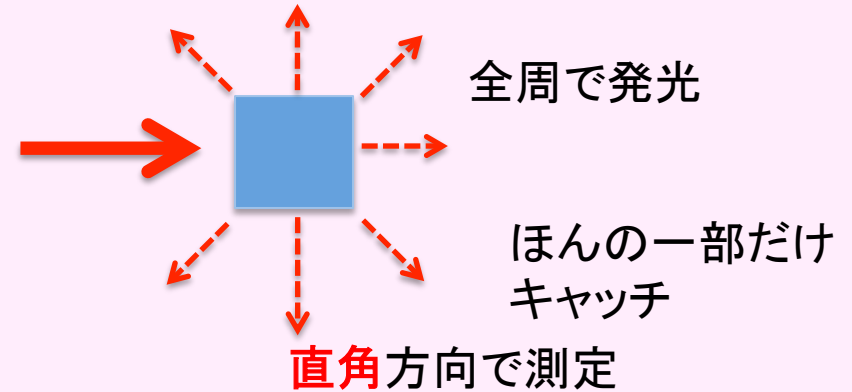
指数関数的減衰

Lambert-Bertの法則

$$\text{Abs} = \epsilon c \ell$$

比例定数を ϵ (単位あり)

蛍光スペクトル



“名無しの”法則

$$I = I_{\infty} c \ell$$

比例定数 (単位あり)

吸収スペクトルは励起スペクトルと似ていることが多いが別物。

照射波長と検出波長に依存:

Q4: モノマー λ_{em} とエキシマー λ_{em}' を用いた思考実験により上を説明せよ。

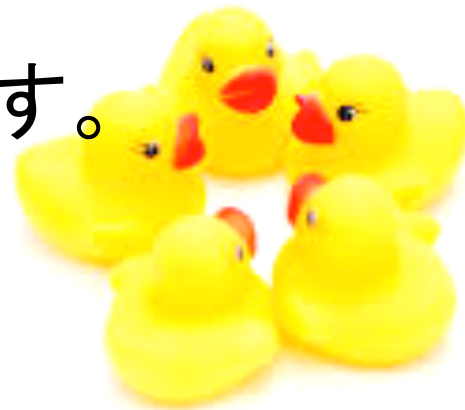
蛍光スペクトルモード

励起 λ_{ex} 固定して、 λ_{em} をスキャン

励起スペクトルモード

検出 λ_{em} 固定して、 λ_{ex} をスキャン

実験実習の科目においては
共同実験者と相談することは奨励します。
チームワーク、グループワークの
訓練になります。



レポート作成は宿題なので
資料、参考書、等々を参照にしてよいです。
その場合必ず出典を記すこと。
記さないと剽窃・盗作です。



著作物においては
剽窃(まる写し)をすることは、犯罪行為となります。
最後は各自の自分の言葉で表現して下さい。

提出は電子データで。エクセル、ワード使用可。
そっくりのレポートが出てきたら両方0点

物理量には必ず単位を付して下さい。 I, I_m は無次元量ですが、 I_∞ は単位を持ちます ($I_m = I_\infty c$ (p.4))。

この比例関係は、「濃度 $\rightarrow 0$ 」の極限のときだけ成立します。しかし濃度ゼロの実験はできませんし、希薄時のデータ1点だと測定誤差は大きい。そこで、10倍、100倍、1000倍... の先の外挿 (extrapolation) により求めます。 ∞ 希釈の極限で I/c が漸近的に I_∞ になります。外挿は学生実験としては高級な取り扱いですが、是非検討して下さい。課題 (2,3) はこの点を意識させるためのものです。

平衡定数 K_{ex} は、質量作用の法則では濃度 $[D^*]$ などを用いて定められます。濃度に比例する量を濃度の代用にすることができますから、今回は発光量 I を用います。なお、 K_{ex} にも単位があります ($K_{ex} = [D^*]/([A^*][A])$ (p.3))。

K を求めるにあたって、monomer の方の発光量だけを測定する。
 dimer (excimer) 全てが発光するわけではないから。
 monomer の発光量は実測 I がある。dimer の発光量は「仮に全部が
 monomer であつたら発光したであろう予想値 I_m 」を半実験的に求め、
 そこからの差 $I_m - I$ を用いる。

下図左と前頁を参照して:

$$\frac{[\text{dimer}]}{[\text{monomer}]} = \frac{I_m - I}{I} \quad \text{および} \quad I_m = c I_\infty$$

