

分光法 : 紫外可視吸収分光法

吸光度

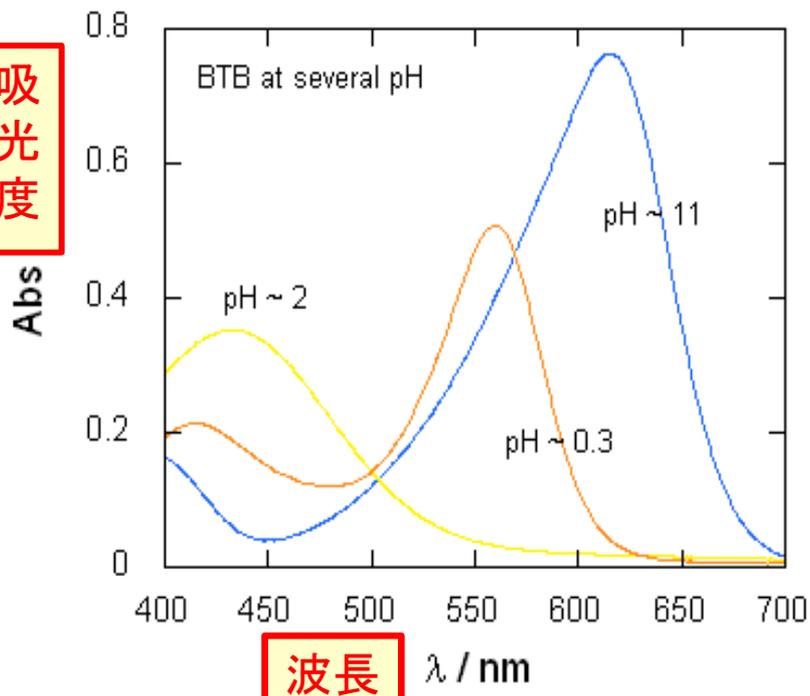


図. 種々の pH 条件における BTB 指示薬の吸収スペクトル。BTB は通常、酸性では黄色、塩基性では青色だが、強酸性(pH<1)では赤橙色となる。

分光光度計 (113実験室)



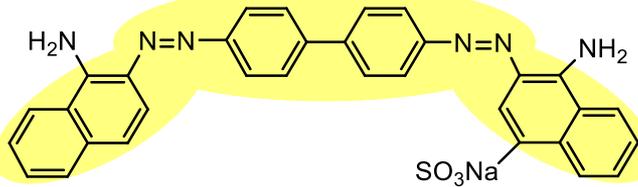
可視光 (400-700nm) ~
紫外光 (350-200nm) の吸収から

- 光吸収成分の波長特性からの同定
- 未知濃度の評定

有名な染料色素剤

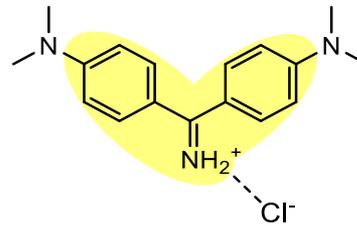
○ 各色素分子の発色団

アゾ系色素



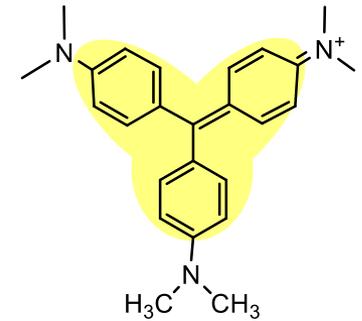
Congo Red

ジフェニルメタン系色素

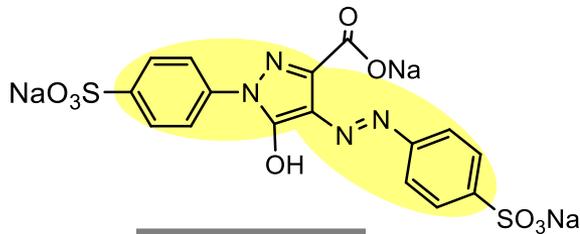


Auramine O

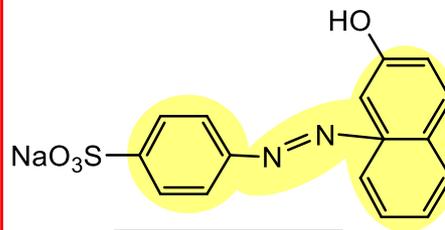
トリフェニルメタン系色素



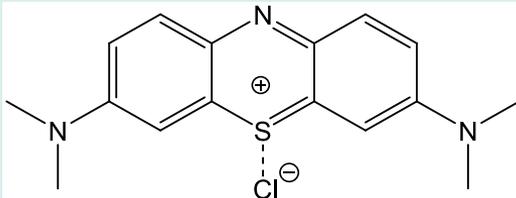
Crystal Violet



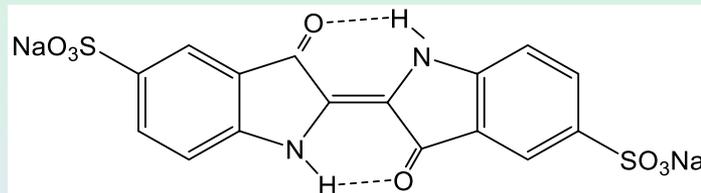
Tartrazine



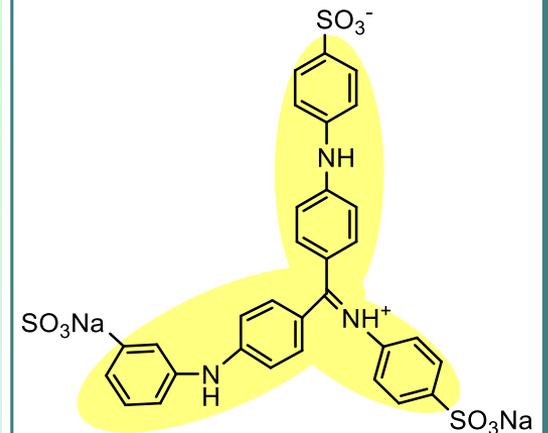
Orange II



メチレンブルー



インジゴカルミン

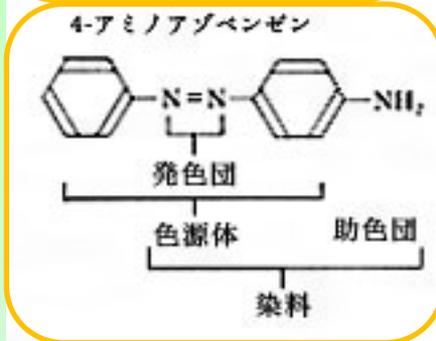
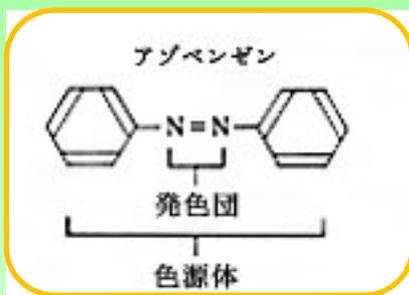


Poirrier Blue

では、紫外光や可視光の吸収成分は？

発色団

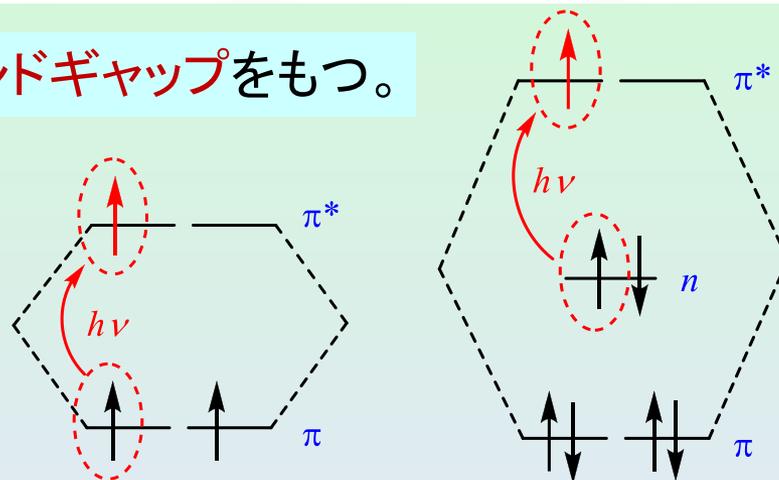
一般に、可視光域に吸収を示す官能基(群)



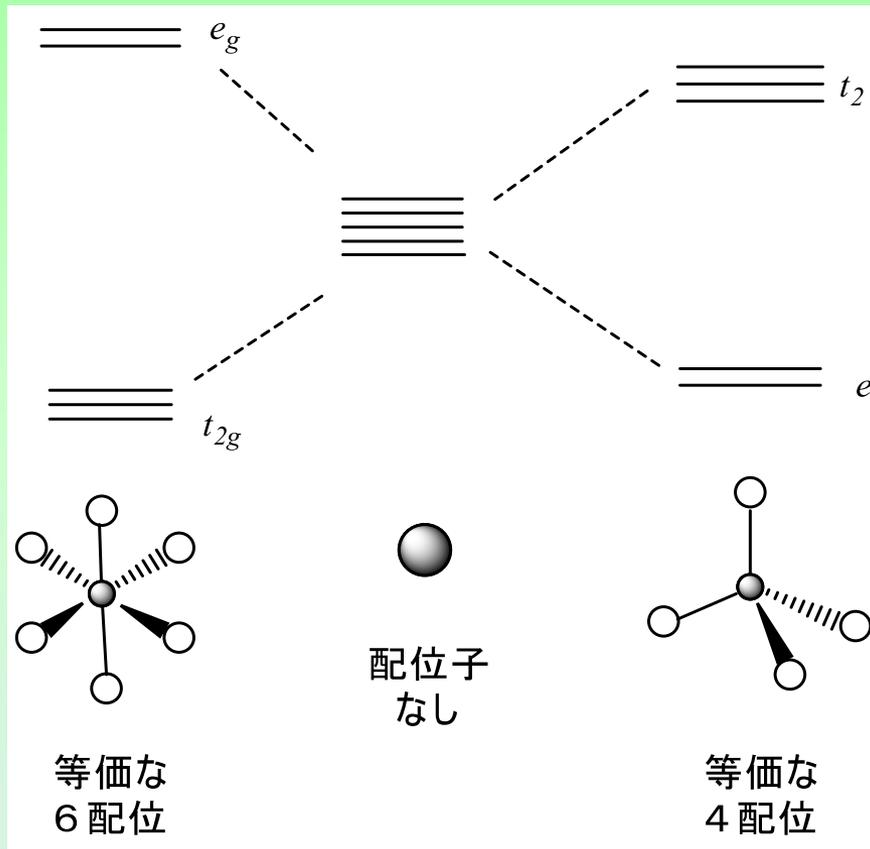
発色団		助色団	
$>C=C<$	二重結合	-OH	ヒドロキシ
-N=N-	アゾ	-NH ₂	アミノ
$>C=N-$	メチレンアミノ	-SH	メルカプト
-N=N-	アゾキシ	-NHR	アミノ
	↓	-NR ₂	アミノ
	O	-COOH	カルボキシル
$>C=S$	チオカルボニル	-SO ₃ H	スルホ
$>C=O$	カルボニル		
	↙		
	O		
-N=O	ニトロ		
	↘		
	O		
-N=O	ニトロソ		

可視光のエネルギーで「光励起」できるバンドギャップをもつ。

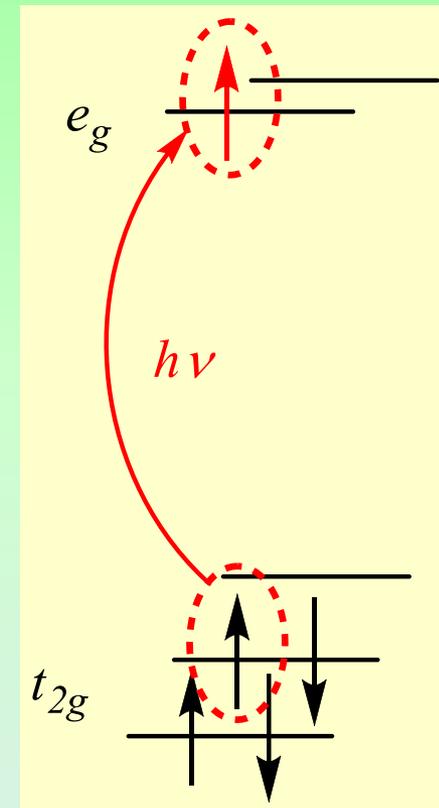
その大半は、
「 $\pi - \pi^*$ 」や「 $n - \pi^*$ 」遷移、
または「 $d - d$ 」遷移によるもの。



「 $d-d$ 」遷移 (先週のお話)

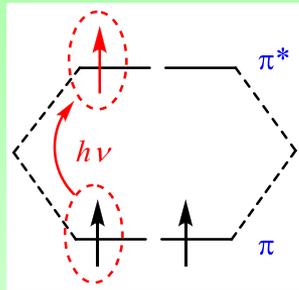


遷移金属イオンが、配位子(他の分子)との結合(配位結合やイオン結合)による
 d 軌道の分裂

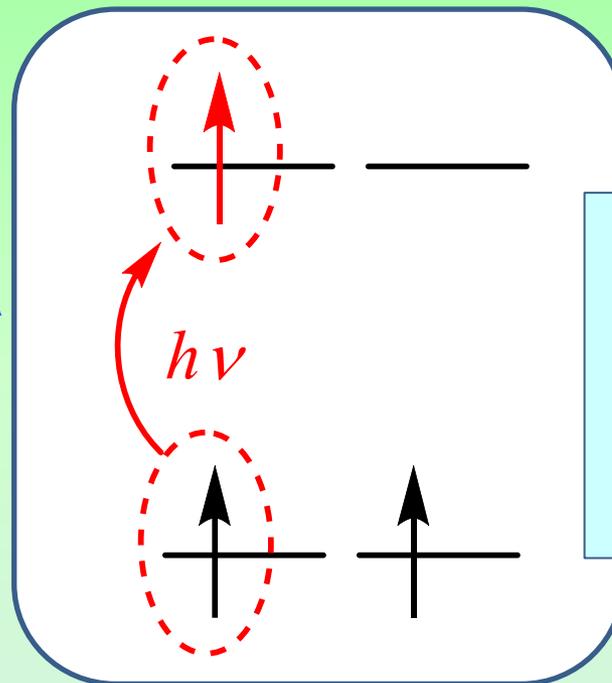


d 軌道内での光による励起
(バンドギャップが可視光エネルギーに相当)

では、ここで問題。



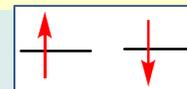
π - π^* 遷移の例



いま、
あるバンドギャップ
のエネルギーを吸収して
(例えば2.0 eVの可視光)
電子が π から π^* に
励起するとします。

① 2.0 eVの光なら、図のように励起できます。
では、**2.1 eVの光**では？ または、**1.9 eVの光**では？

② 励起したとき(π^* に入った時)、**電子のスピン**の向きは？

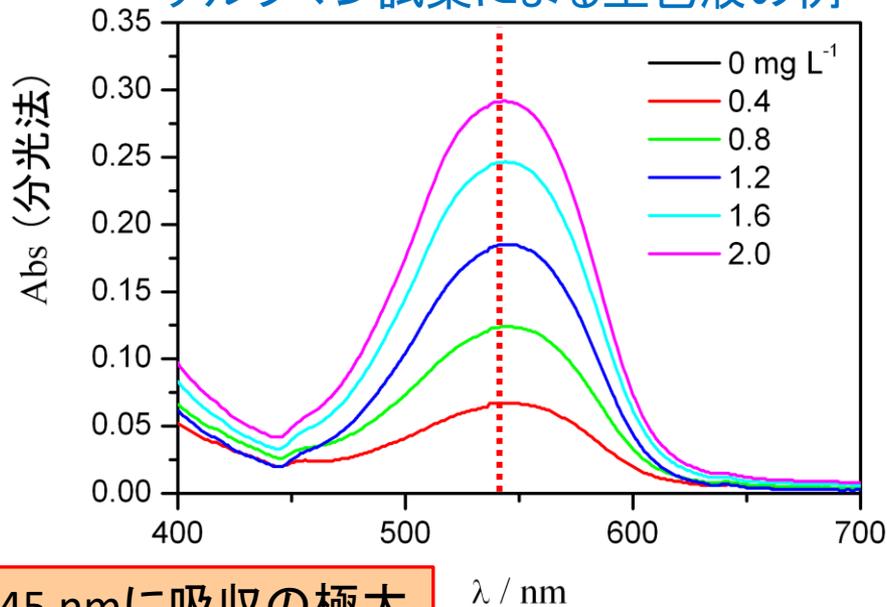


① 2.0 eVのバンドギャップであれば、
それより大きくても小さくても
光は吸収されません。

だから、光の吸収は
「ピーク」になります。
(吸収される波長より、
大も小も吸光度が下がる)

※ 実際には、軌道のエネルギー
には熱的「ゆらぎ」、電子にも相
互作用による「ゆらぎ」があるの
で、鋭いピークにはなりません。

亜硝酸イオン標準溶液と ザルツマン試薬による呈色液の例

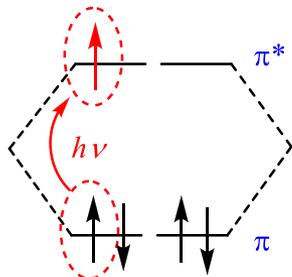


545 nmに吸収の極大

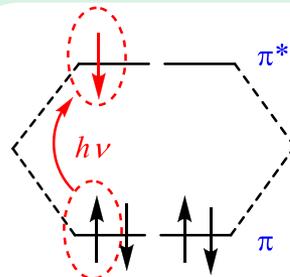
② 励起した後の電子の向きは、
(原則として)遷移前のスピンのまま。

スピン禁制則

電子遷移前後のスピン多重度は同じでなければならない



許容 (遷移)
(主に起こる)



禁制 (遷移)
(ほぼ起こらない)

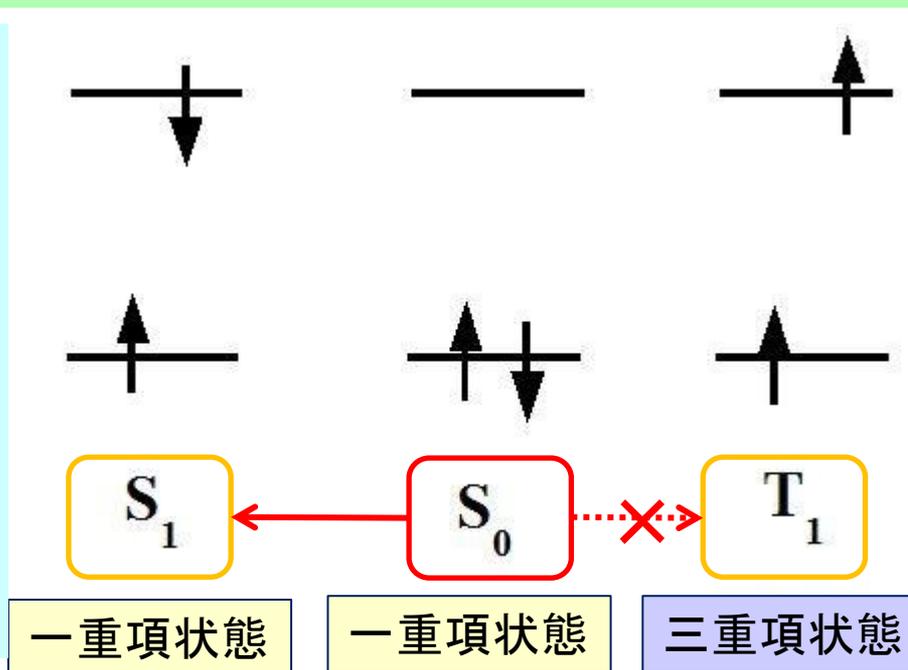
一重項状態(S)と三重項状態(T)

一重項状態

複数ある電子が、すべて逆スピンの状態。
(1電子のみを含む)

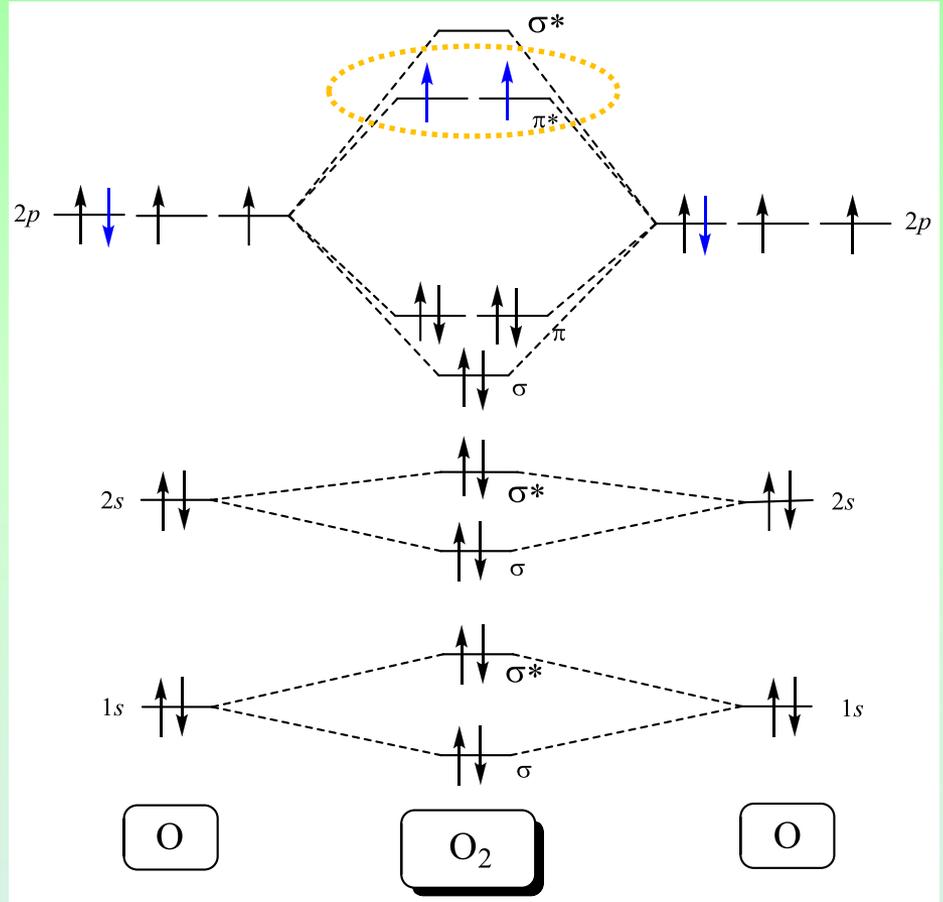
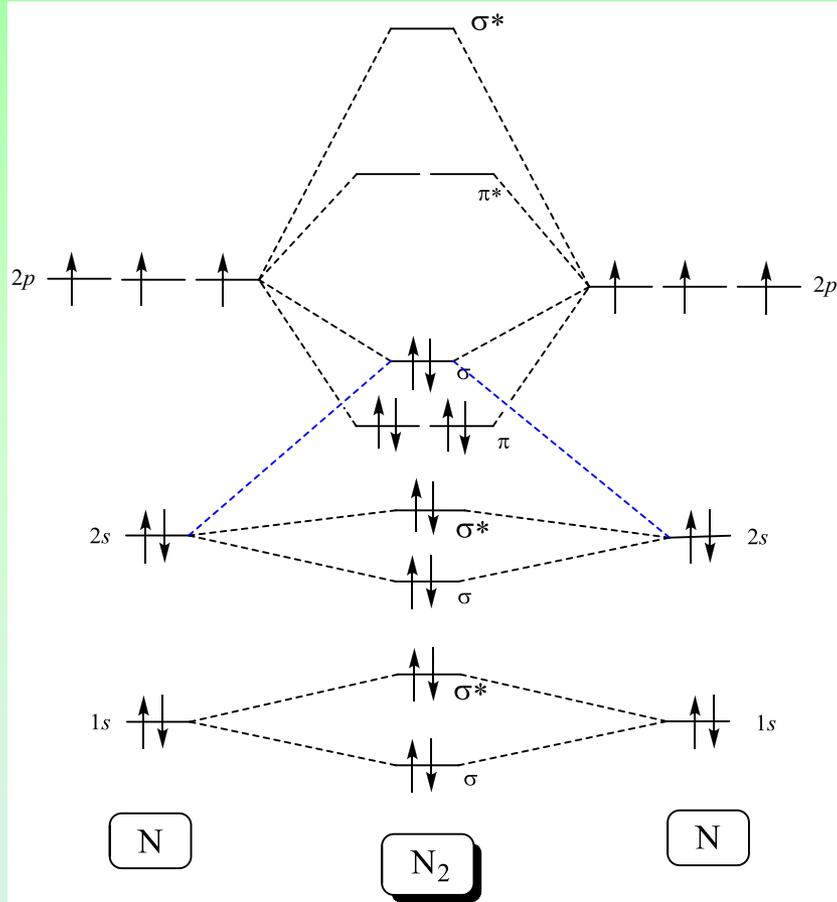
三重項状態

複数ある電子の中に、同じ向きの電子の対状態。
「平行スピン」あり。



一重項状態は、各電子のスピン量子数の総和が1以上・-1以下にならない。
三重項状態は、各電子のスピン量子数の総和が1以上(-1以下)となる。
【一重項状態が準安定、三重項状態は準不安定な状態。】

では、O₂は？



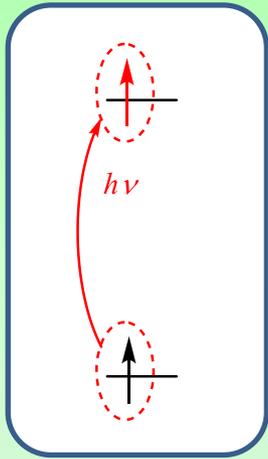
では、O₂では「三重項状態」があるのですか？

はい。三重項酸素といいます。

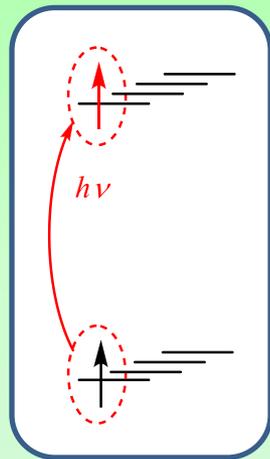
(あくまで「基底状態」ではの話。一重項酸素もあります。)

分光法 : 蛍光・りん光分光法

(蛍光・燐光)

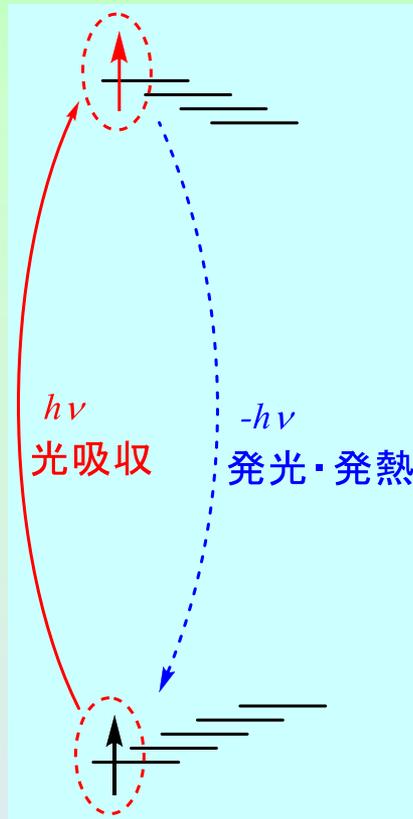


光励起

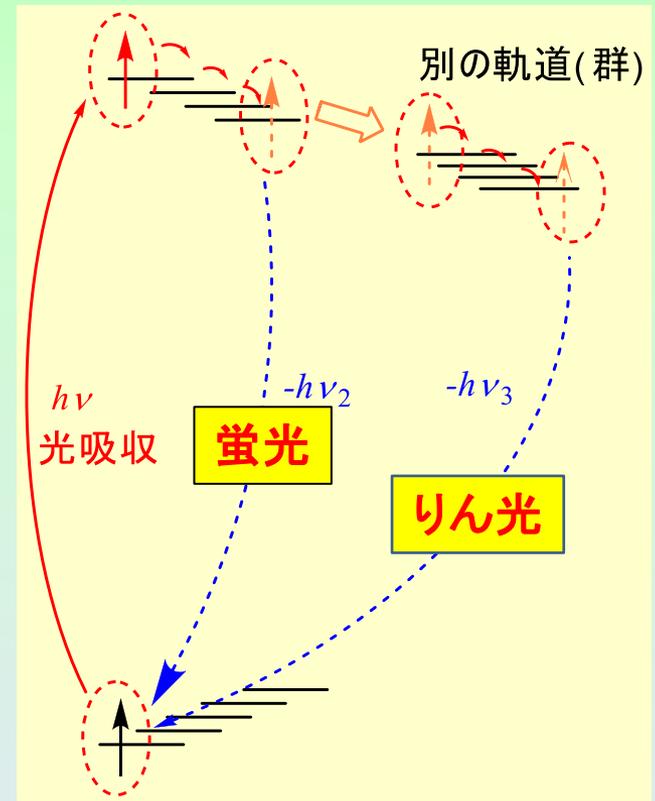


固体の光励起

通常の
励起・失活



蛍光・りん光を伴う
励起・失活



固体の光励起

同じ準位に軌道が多数
軌道のエネルギー幅が広がる
バンド(構造)の形成

蛍光・りん光分光光度計

(蛍光・燐光)



(例) 日立 F-4500 分光蛍光光度計

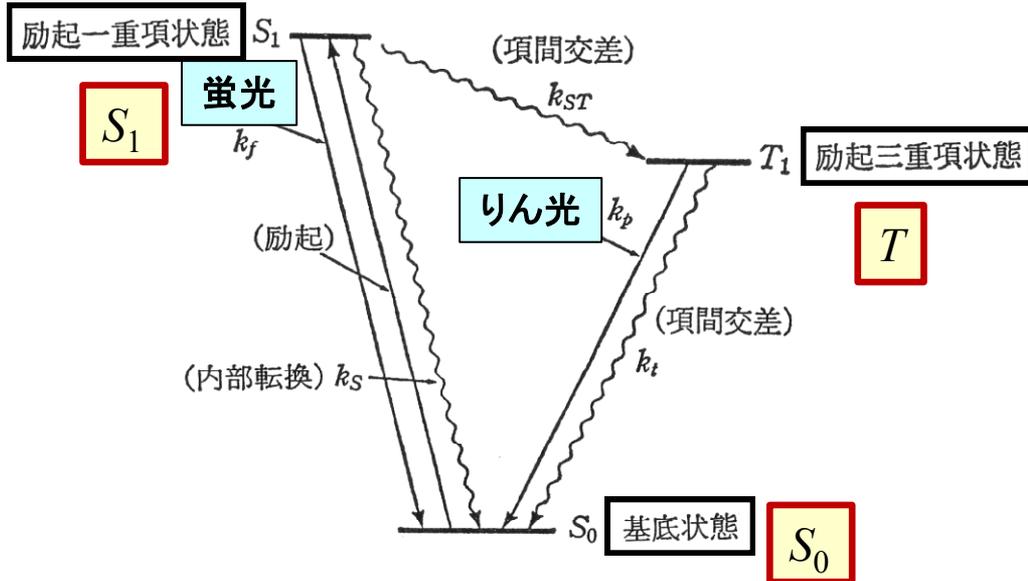
励起波長: 230 ~ 600nm (固定)

蛍光波長: 230 ~ 800nm (Scan)

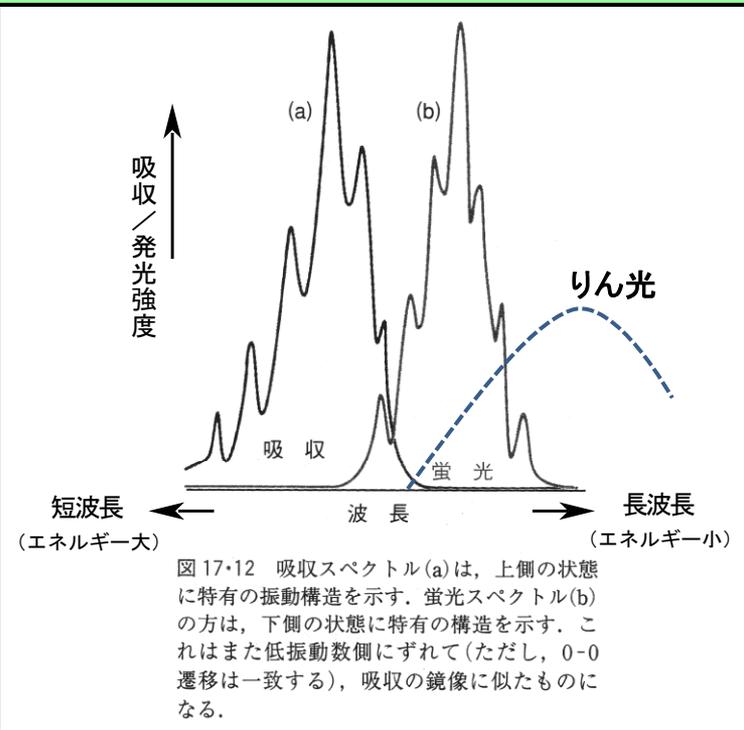
実は、見かけは一般的な
「分光光度計」と全く同じ。

違い

- **分光光度計 (学生実験室にもあります)**
試料(セル)に、決まった波長の光を照射し、**透過された光強度**を測定する。
【透過率を測定し、吸光度を求める。】 一般に、**室温で測定**。
- **蛍光(りん光)分光光度計 (主に、バイオ系研究室にあります)**
試料(セル)に、決まった波長の光を照射し、試料が発した光の波長と強度を時間ごとに測定する。 一般に、**低温(凍結状態など)で測定**。



ヤブロンスキー図



蛍光

励起一重項状態[S_1]から基底状態[S_0]への失活の際、放出するエネルギーに相当する光を放つ失活過程。【短寿命(数ナノ秒程度)・吸収光よりやや低エネルギー】

りん光

励起三重項状態[T]から基底状態[S_0]への失活の際、放出するエネルギーに相当する光を放つ失活過程。【長寿命(数ミリ秒程度)・吸収光より低エネルギー(広範囲)】

※ これ以外に、失活の際に熱を放出する、いわゆる「無放射減衰」(または「無放射失活」)等が存在する。

一般に、励起一重項から三重項への失活($S_0 \rightarrow T$)は無放射失活による。

次回へ続きます

「蛍光」と「りん光
(燐光)」の違い

有機ELなどにも応用



いわゆる「蓄光材」

夜になると光る材料
顔料として多方面に応用

