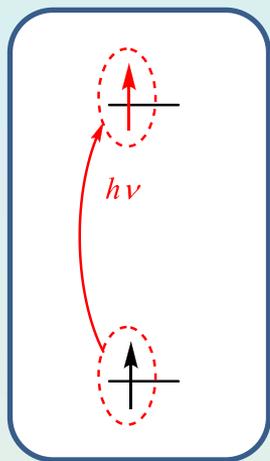


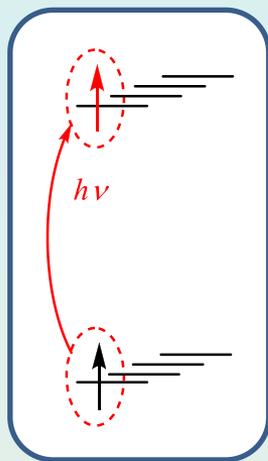
分光法 : 蛍光・りん光分光法

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

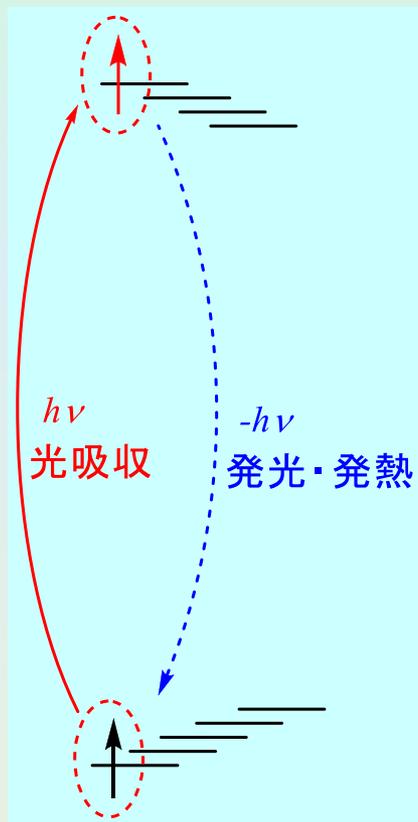


光励起

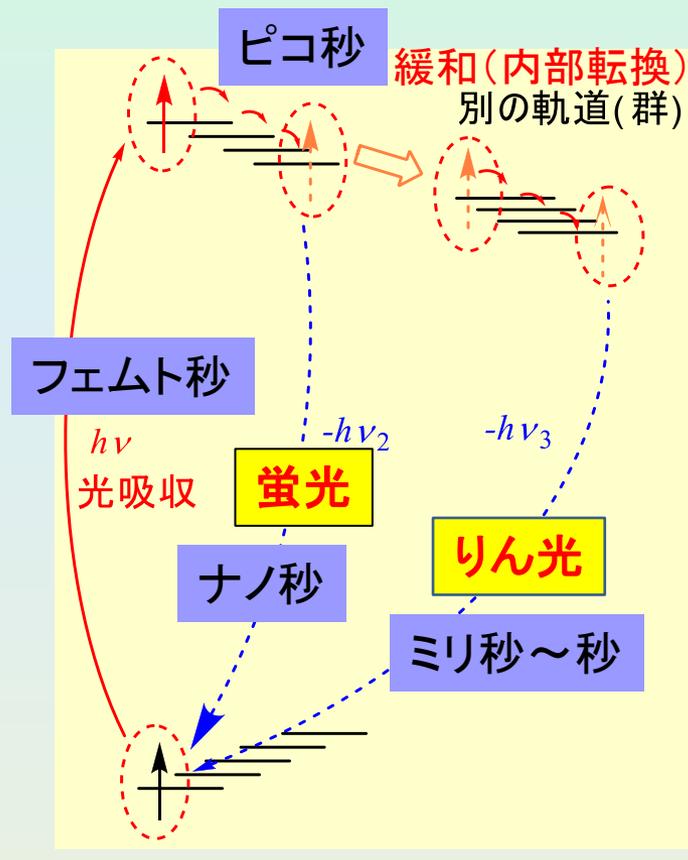


固体の光励起

通常の 励起・失活

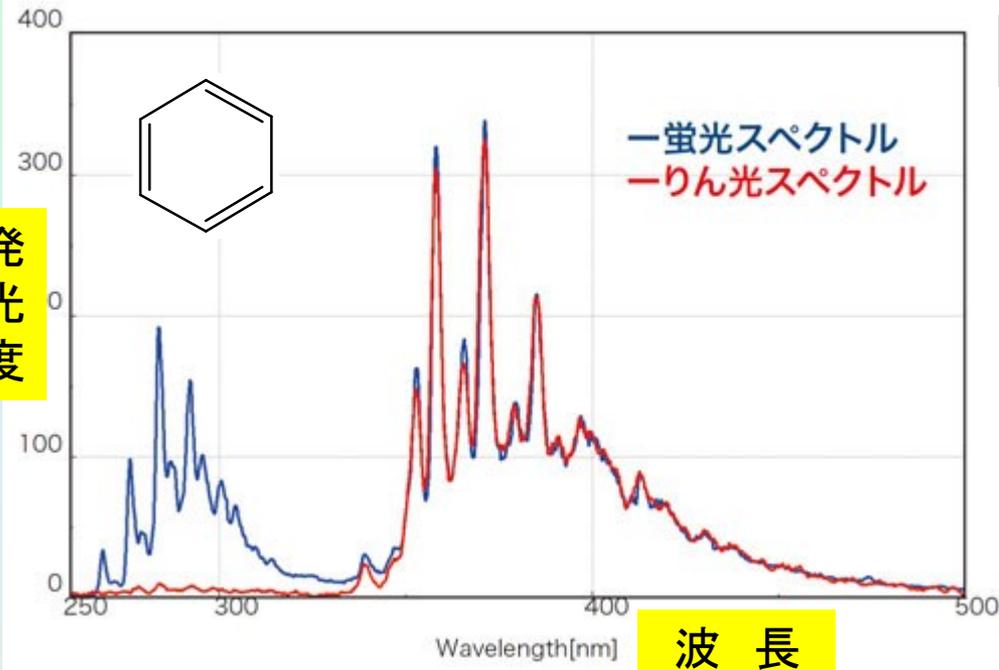


蛍光・りん光を伴う 励起・失活

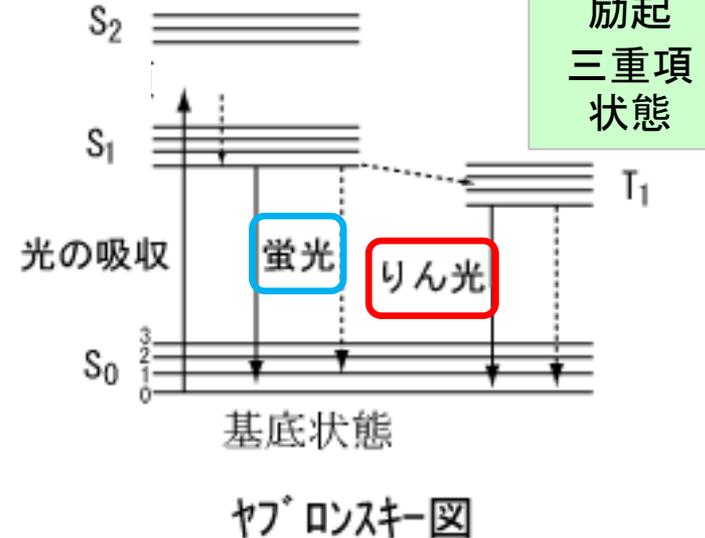


光励起から要する時間

蛍光・りん光スペクトル



励起一重項状態



ベンゼンの蛍光・りん光スペクトル
(長時間受光し積算したスペクトル)

250 – 320 nm の**蛍光**は、吸収 ($\pi - \pi^*$ 遷移) 波長と非常に近い発光。
350 nmより長波長 (低エネルギー) 側に、**蛍光・りん光**ともに新しい発光帯。

「蓄光」材料

りん光の応用・長時間発光が特徴
紫外線を吸収・可視光を発光

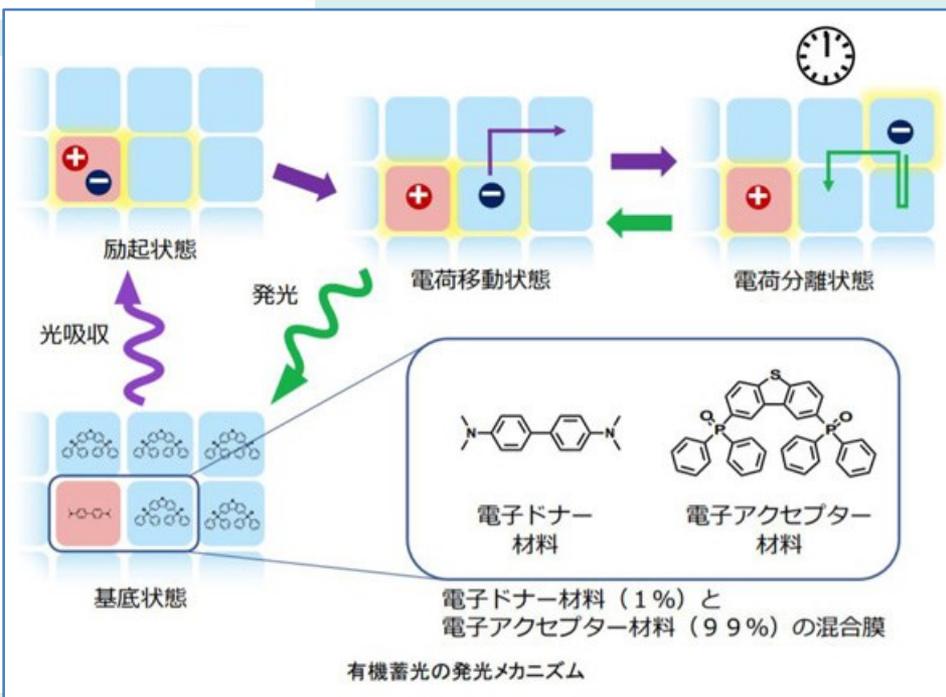
放射性物質による発光体が以前の主力。
現在の蓄光材(蓄光性夜光顔料)は、アルミン酸
ストロンチウム(SrAl_2O_4)に希土類イオン(Eu^{2+} ・ Dy^{3+})添加が主力。



主な蓄光塗料用蓄光性蛍光体

蛍光体組成	発光色 ¹⁾	残光輝度 (mcd/m ²)		残光時間 (分)
		10 分後	60 分後	
(CaSr)S:Bi ³⁺	青(450)	5	—	約 90
ZnS:Cu	緑(530)	45	2	約 200
ZnS:Cu, Mn, Co	橙(580)	26	3	約 500
CaS:Eu ²⁺ , Tm ³⁺	赤(650)	5	—	約 45
CaAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Nd ³⁺	青紫(440)	20	6	>1,000
Sr ₂ MgSi ₂ O ₇ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺	青(470)	50	7	>1,000
Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺	青緑(490)	350	50	>2,000
SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺	緑(520)	400	60	>2,000
Y ₂ O ₂ S:Eu ³⁺ , Mg ²⁺ , Ti ⁴⁺	赤(620)	40	4	約 250

1) 括弧内は発光ピーク波長 (nm) を表す
ZnS:Cu と ZnS:Cu, Mn, Co は金属の価数が未確定



有機材料による蓄光材料、レアメタル使わず製造(九州大・嘉部ら)

GFP (生物蛍光体の例)

下村 脩「緑色蛍光タンパク質 (GFP) の発見と開発」
2008年ノーベル化学賞

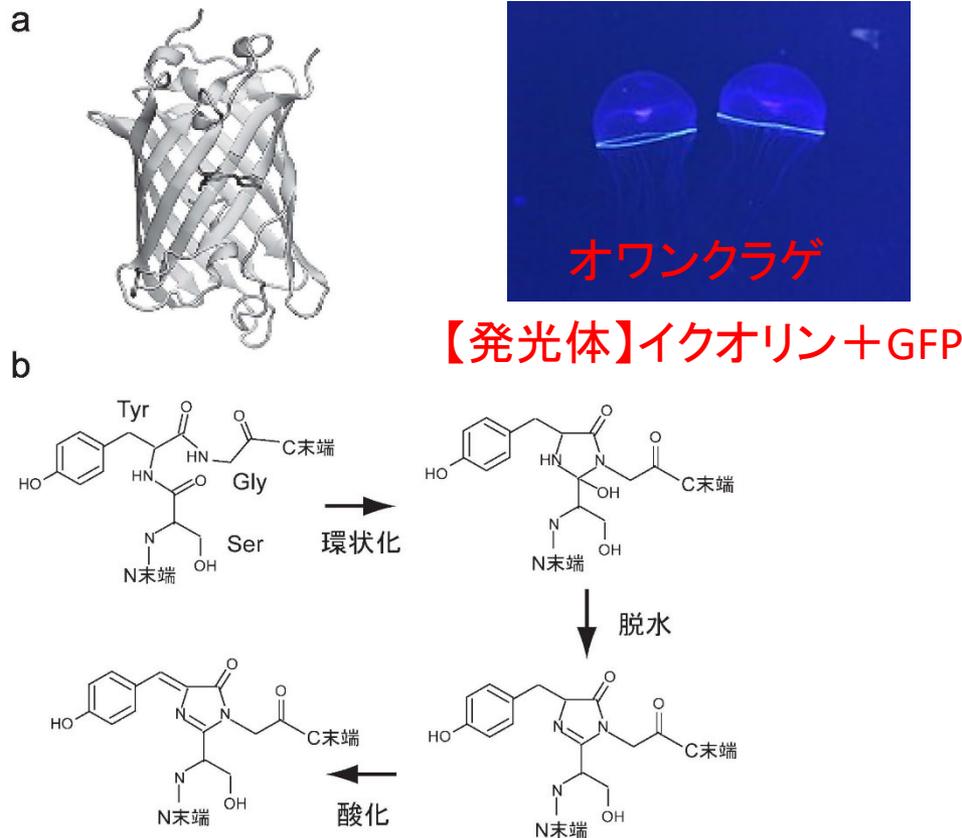
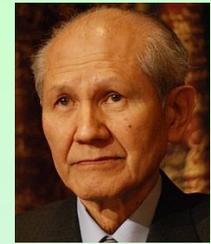


図 (a) オワンクラゲ由来GFPの立体構造. 中心でスティック表示されているのが蛍光発色団. (b) セリン (Ser), チロシン (Tyr), グリシン (Gly) 残基からの蛍光発色団の成熟過程.

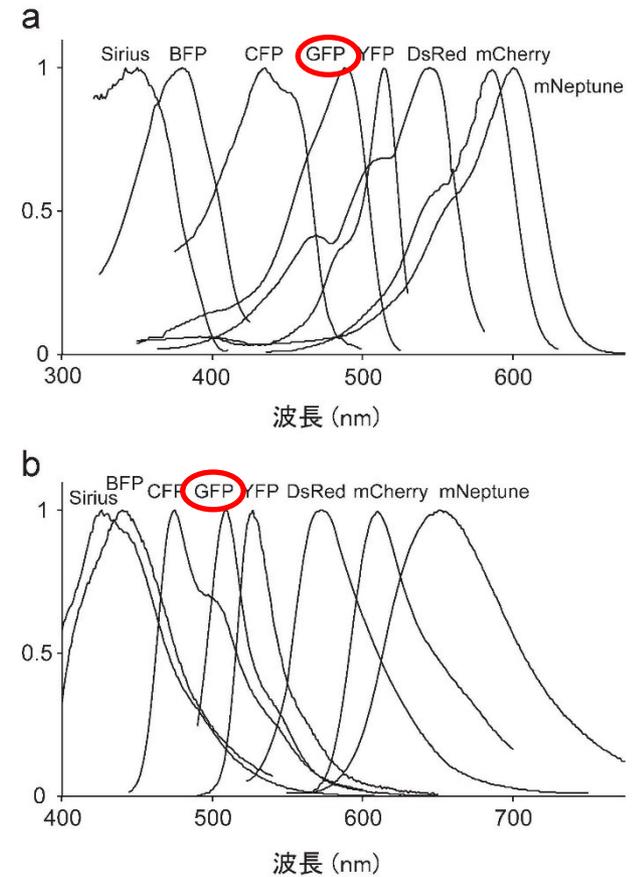


図 おもな蛍光タンパク質の (a) 励起スペクトル, (b) 蛍光スペクトル

「蛍光」の源：蛍はなぜ光る？

「Canonサイエンスラボ」より

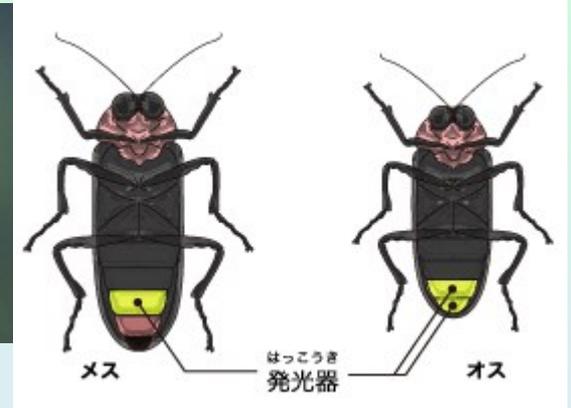
化学(生化学)反応による発光

■ホタル(蛍)

尻の部分に発光器があり、その中には発光物質「ルシフェリン」と、発光を助ける「ルシフェラーゼ」酵素(蛍の種により多種あり)がある。この2つの物質と体の中の酸素が反応して発光する。



ゲンジホタル



■ホタルイカ

触手の先には、それぞれ3個の発光器。さらに体表の海底側(腹側)には細かい発光器。機構はホタルと同じで発光物質(ルシフェリン)に発光酵素(ルシフェラーゼ)が作用することによって起こる。



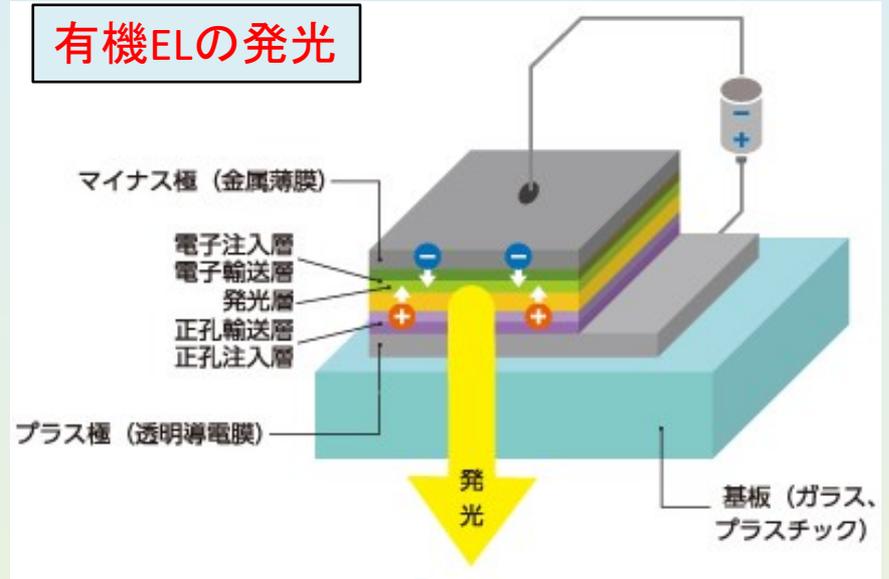
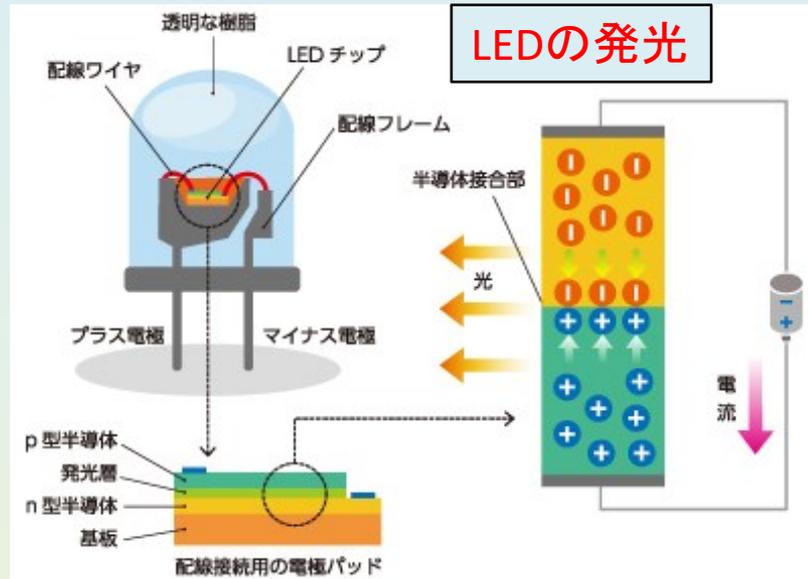
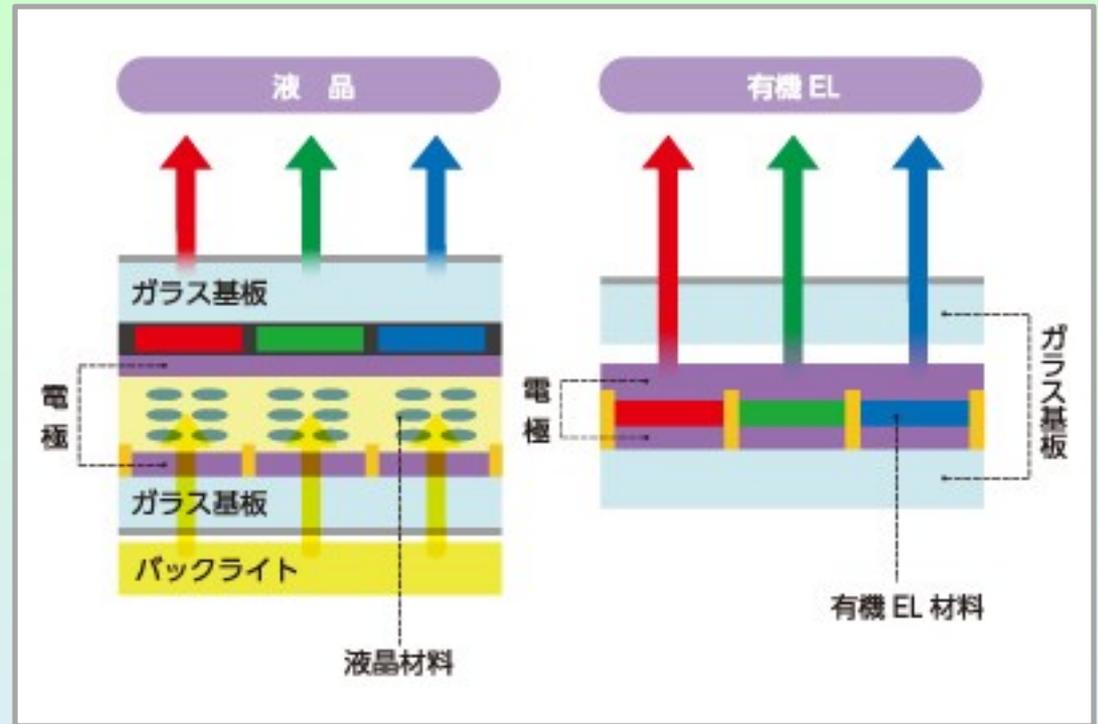
ホタルイカ(発光時)

有機EL

Organic Electro-Luminescence

「電気を使った有機物の発光」で、これを利用した部品(素子)やディスプレイ等が製品化拡大。

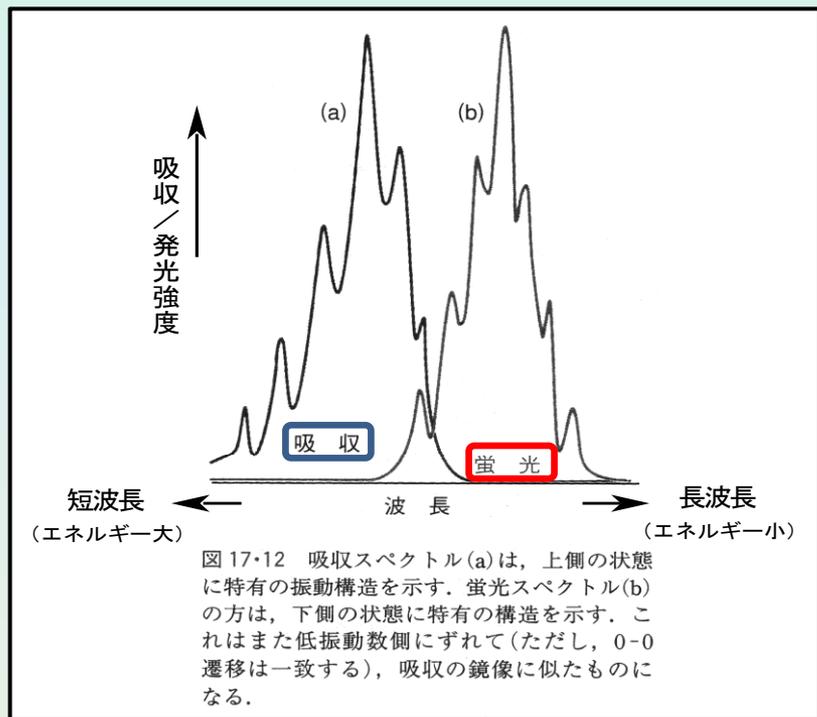
発光の仕組みは、LEDと類似。極めて薄型で軽量、画面の視野角180度が特徴。一方で省電力化と劣化特性が課題。



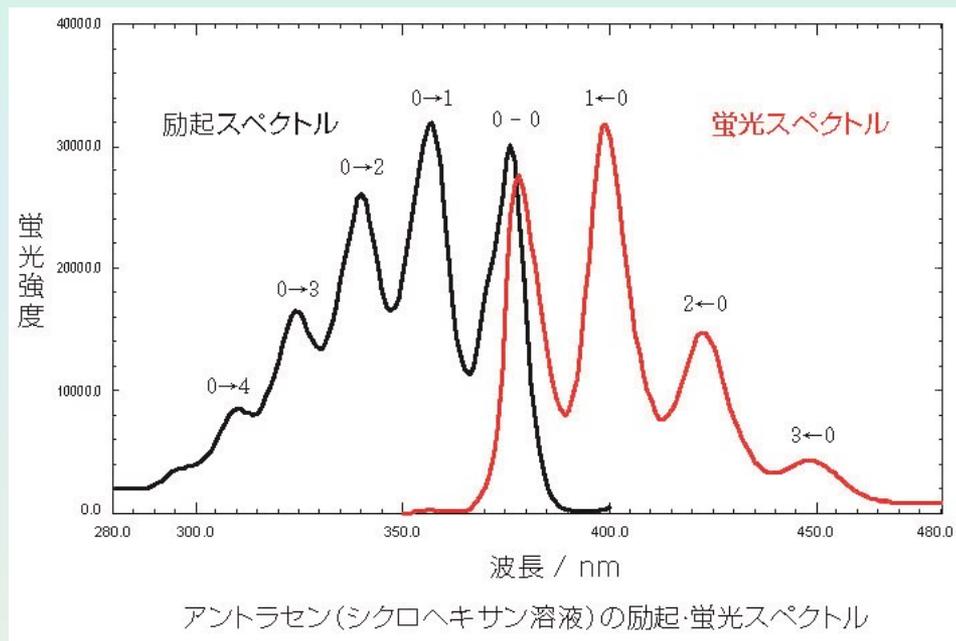
「Canon Global」より

「吸収(励起)」と「蛍光(発光)」のエネルギー

- ・なぜ、吸収も蛍光も、小さなピークが並んだ形状になるか？
- ・なぜ、吸収と蛍光の「波長特性」は鏡像の関係になる傾向があるか？



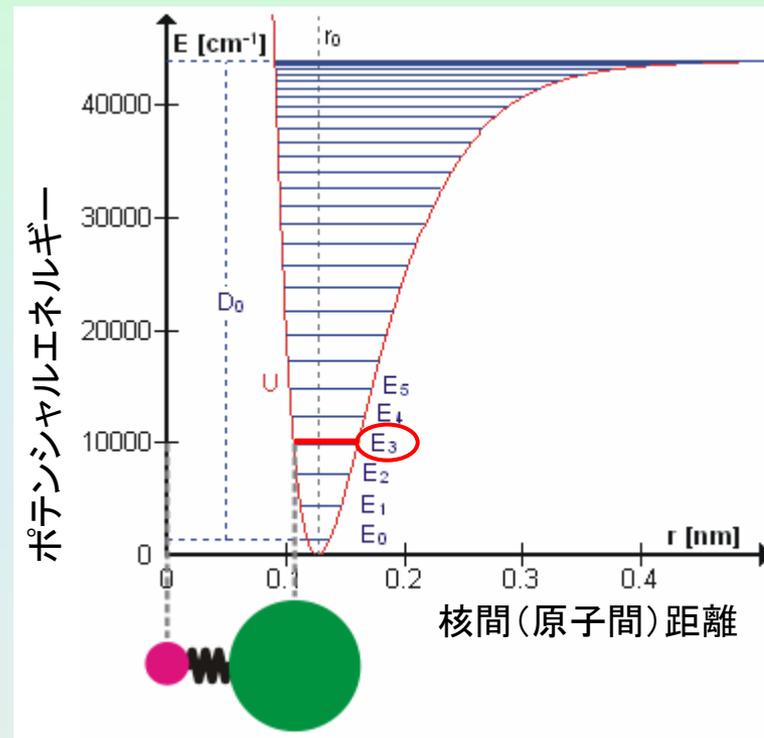
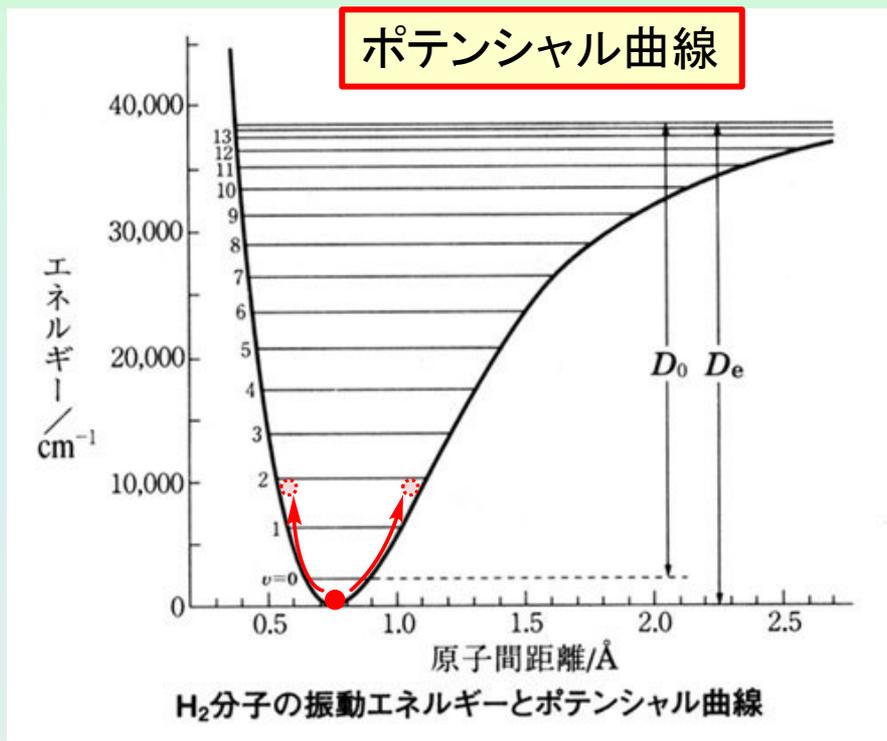
(「アトキンス物理化学要論」より)



(「島津・UV Talk Letter (Vol. 17, 2016)」より)

「振動」と「化学ポテンシャル」

詳細は、次回再度説明します。



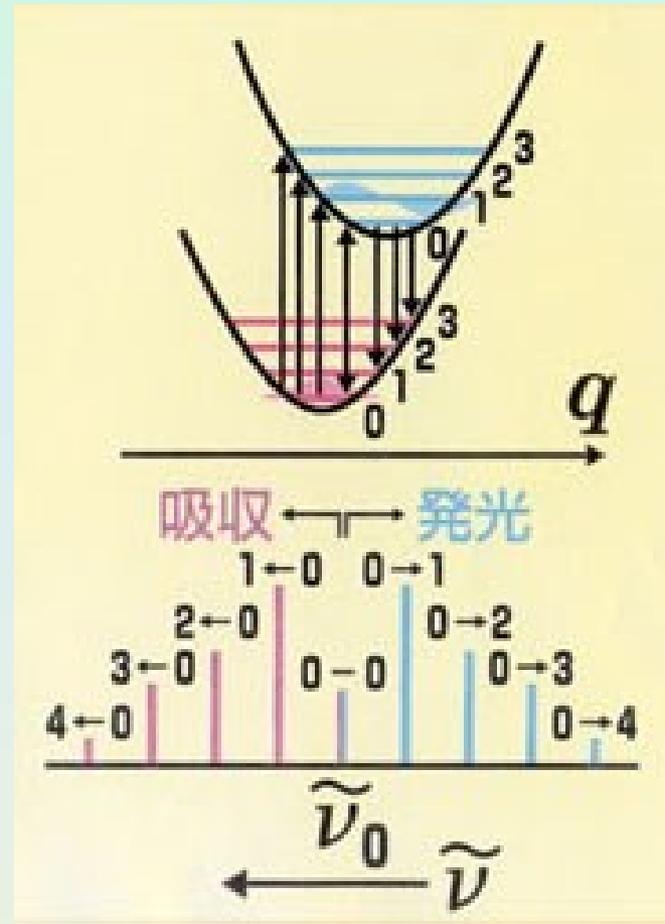
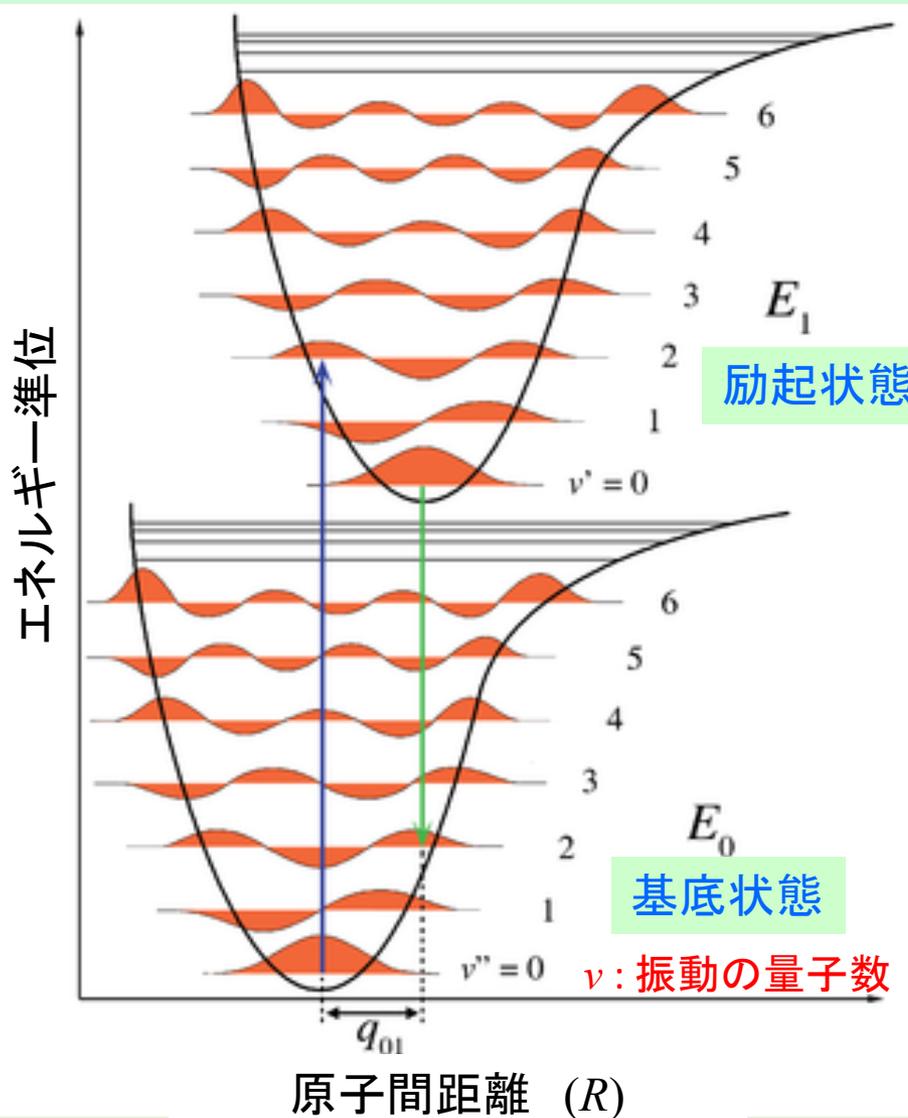
振動は「量子化」されている
(自由に振動できるのではなく、
階段を上下するように段階的に起こる)
この現象は、回転などでも同じ。

エネルギー準位E₃で非調和振動するHCl分子。 D_0 は結合解離エネルギー、 r_0 は結合長、 U はポテンシャルエネルギー曲線。



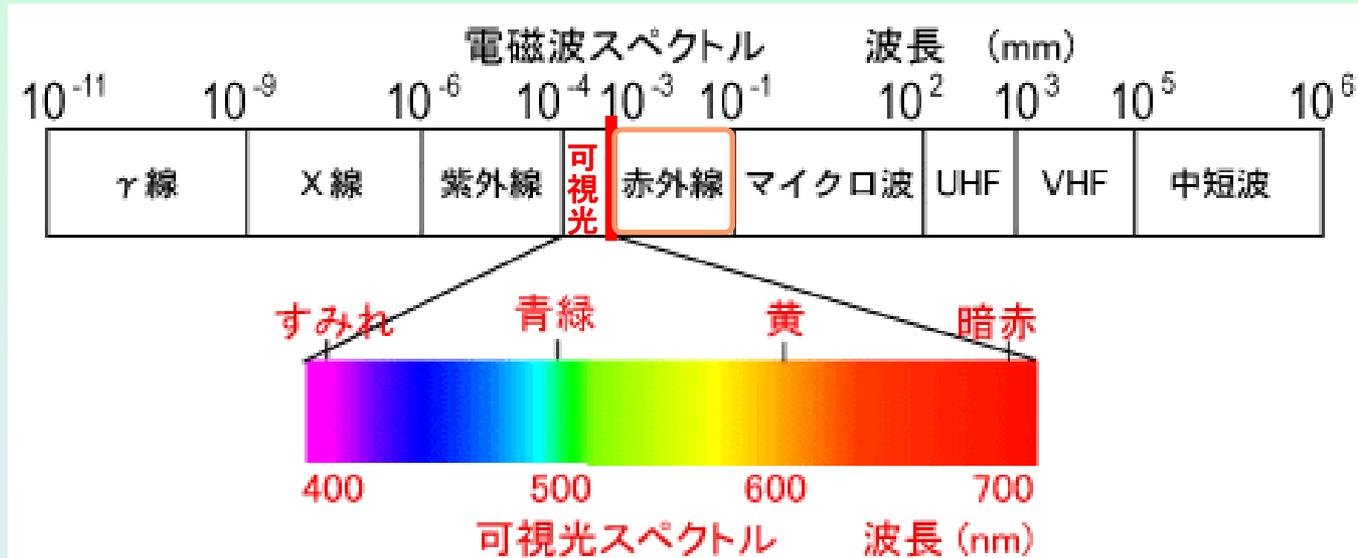
フランク-コンドンの原理

分光学および量子化学において、振動電子状態間の遷移確率を説明する法則



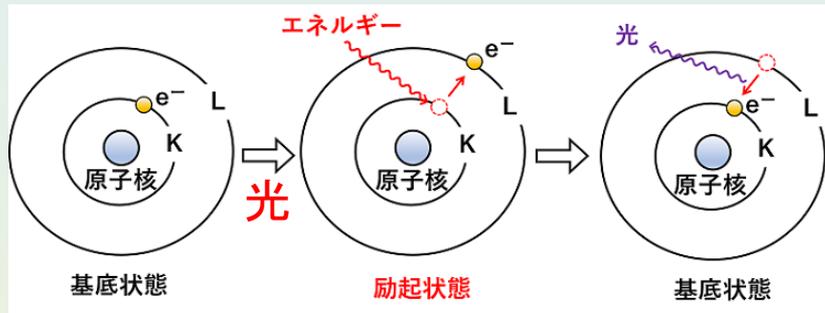
次回に続きます

赤外吸収(振動・回転) スペクトル



「可視光」と「赤外光(赤外線)」の間が境目

可視光以上の光では「電子励起」



赤外光以下の光では「分子振動・回転等」

