

授業コンテンツを担当教員に無断で他者に
配信することを固く禁じます。

光科学 1

第13回

東京理科大学先進工学部 マテリアル創成工学科
曾我 公平

1

第12回のまとめ

- マイクロ波吸収の選択則: 分子が永久分極を持つこと
 - 回転準位間における遷移選択則
 - 直線回転子 $\Delta J = \pm 1, \Delta m_J = 0, \pm 1$
 - 対称回転子 $\Delta J = \pm 1, \Delta m_J = 0, \pm 1, \Delta K = 0$
- 回転ラマンスペクトル ラマン散乱+回転準位
 - ラマン散乱と回転準位が結合する
 - 選択則
 - 直線回転子 $\Delta J = 0, \pm 2$ 対称回転子 $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \Delta K = 0$
- 振動回転スペクトル 赤外吸収+回転準位
 - 赤外活性: 原子の振動によって分極が変化する
 - 赤外吸収と回転準位が結合する
 - 選択則
 - 赤外活性 $\Delta J = 0$ $\Delta J = \pm 1$
- 振動スペクトルの使い方

2

第12回の課題の解答

【課題 1】

$^{14}\text{N}^1\text{H}_3$ 分子は対称回転子なので、純回転(マイクロ波吸収)遷移において選択則 $\Delta J = \pm 1$, $\Delta K = 0$ を満たす。

$$\begin{aligned} F(J, K) &= BJ(J+1) + (C-B)K^2 \\ &= (10.1\text{cm}^{-1})J(J+1) - (3.66\text{cm}^{-1})K^2 \end{aligned}$$

から、純回転スペクトルの形を予測しなさい。

3

第12回の課題の解答

【課題 1 の解答】

$^{14}\text{N}^1\text{H}_3$ 分子は対称回転子なので、 $\Delta J = \pm 1$, $\Delta K = 0$ を満たす。

吸収については $\Delta J = +1$ であり、 $\Delta K = 0$ より

$$\Delta F = F(J+1, K) - F(J, K) = 2B(J+1)$$

の間隔でスペクトルが現れる。

$B = 10.1\text{cm}^{-1}$ なので具体的には次の表の位置にピークが現れる。

J	0	1	2	3	4	5	...
$\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}]$	20.2	40.4	60.6	80.8	101.0	121.2	...

4

- 強度は占有率の分布(ボルツマン分布)を反映

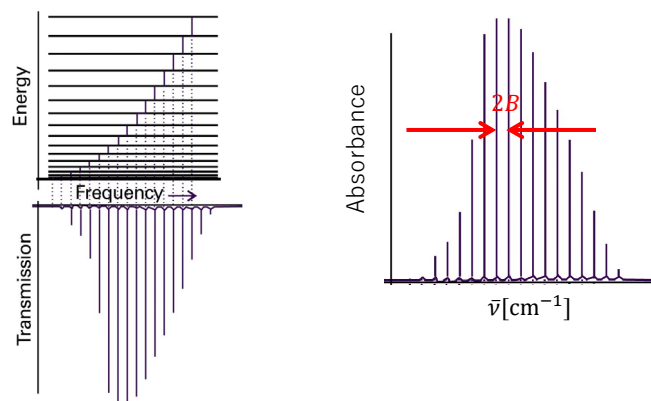


Figure 13-19
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

5

マクスウェル-ボルツマン分布

- 熱力学的平衡状態において、気体分子の速度が従う分布関数
- 気体分子の速度分布
- θ : 分子温度(分子の運動エネルギー)

$$f(\theta) = \frac{3}{T} \sqrt{\frac{3}{2\pi T}} \sqrt{\theta} \exp\left(-\frac{3\theta}{2T}\right)$$

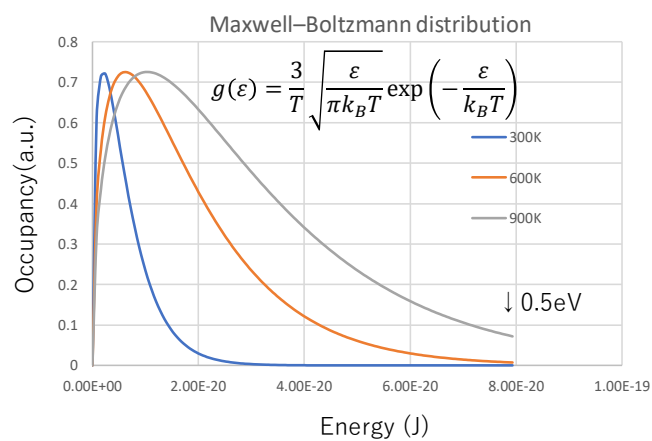
$$\theta = \frac{2\varepsilon}{3k_B}$$

- エネルギー ε の状態の占有数

$$g(\varepsilon) = \frac{3}{T} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

6

マクスウェル-ボルツマン分布



7

第12回の課題の解答

【課題 2】

次の各分子の回転定数から結合長を見積もりなさい。ただし、 $\hbar = 1.0546 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 、原子質量単位は $u = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 、円周率は 3.1416、光速は $2.9979 \times 10^8 \text{ m/s}$ とする。

分子	$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	$^1\text{H}^{79}\text{Br}$	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$
$B [\text{cm}^{-1}]$	10.591	8.473	1.931	1.705

8

第12回の課題の解答

【課題2の解答】

2原子分子で $I = m_{\text{eff}} R^2$ なので、

$$R = \sqrt{\frac{I}{m_{\text{eff}}}}$$

$$B = \frac{1}{hc} \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{\hbar}{4\pi c I}, \quad I = \frac{\hbar}{4\pi c B}$$

なので、

$$R = \sqrt{\frac{I}{m_{\text{eff}}}} = \sqrt{\frac{\hbar}{4\pi c B m_{\text{eff}}}} = \sqrt{\frac{\hbar}{m_{\text{eff}} 4\pi c B}}$$

9

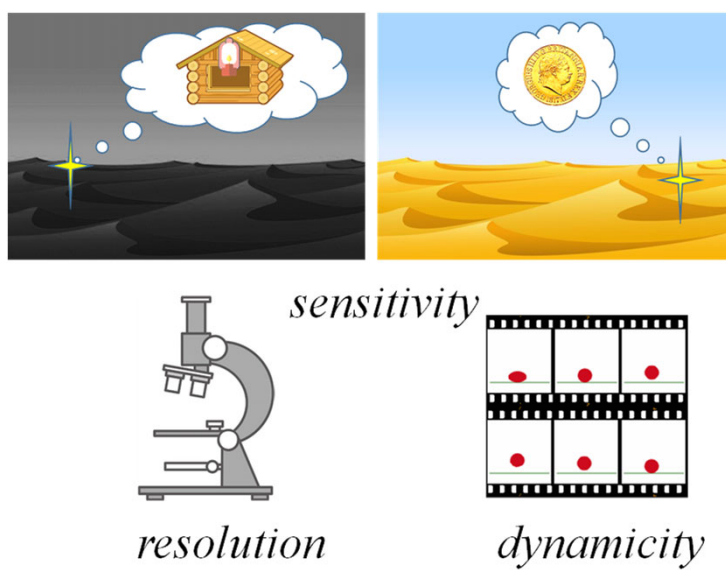
第12回の課題の解答

分子	$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	$^1\text{H}^{79}\text{Br}$	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$
$B [\text{cm}^{-1}]$	10.591	8.473	1.931	1.705
m_{eff}	$\frac{35}{36} u$	$\frac{79}{80} u$	$\frac{192}{28} u$	$\frac{224}{30} u$
$m_{\text{eff}} [10^{-27} \text{kg}]$	1.614375	1.63974375	11.38628571	12.3984
R $= \sqrt{\frac{\hbar}{m_{\text{eff}} 4\pi c B}}$ $[10 \times 10^{-10} \text{m}]$	1.2796	1.419	1.128	1.151

10

萤光

11



12

回折限界

- 光の波長よりも小さいものは見えない
- 一般に、顕微鏡、望遠鏡やカメラなどの光学結像系の分解能は、レンズの欠陥や不整合といった要素によって左右される。しかし、もし仮に、完全な精密さをもつ光学系が作成できたとしても、現実に無限の分解能が得られることはなく、光の回折に起因する分解能の限界がある。この限界を、回折限界（かいせつげんかい）と言う。by Wikipedia
- アッペ回折限界

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \theta}$$

13

超解像顕微鏡

•The Nobel Prize in Chemistry 2014

- *for the development of super-resolved fluorescence microscopy*



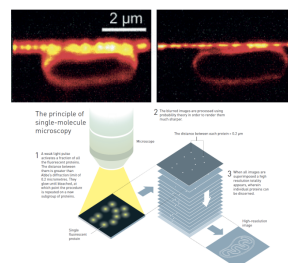
Eric Betzig



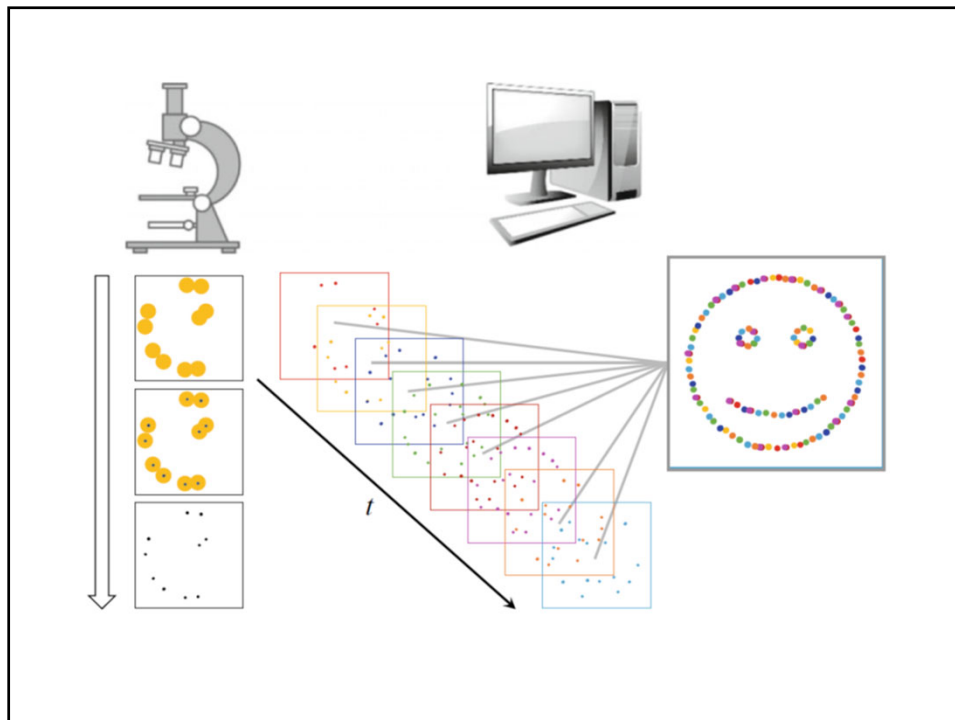
Stefan W. Hell



William E. Moerner




14



15

Press release



KUNGL. VETENSKAPSAKADEMIEN
THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES

English
Swedish
Japanese (pdf)

8 October 2008

[The Royal Swedish Academy of Sciences](#) has decided to award the Nobel Prize in Chemistry for 2008 jointly to

Osamu Shimomura, Marine Biological Laboratory (MBL), Woods Hole, MA, USA and Boston University Medical School, MA, USA,

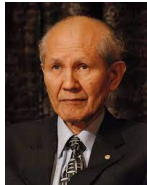
Martin Chalfie, Columbia University, New York, NY, USA

and

Roger Y. Tsien, Howard Hughes Medical Institute, University of California, San Diego, La Jolla, CA, USA

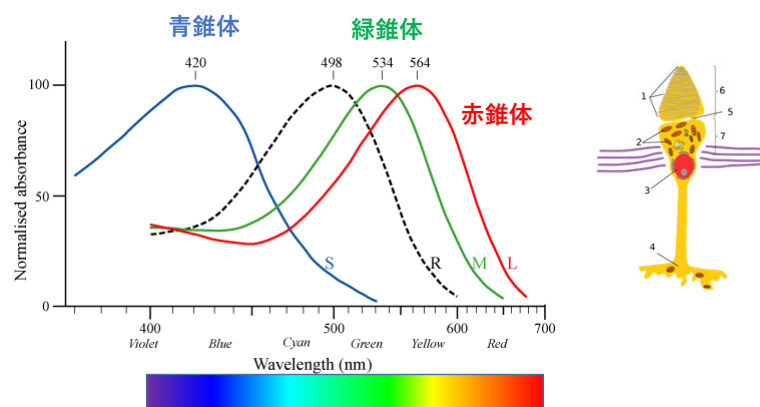
“for the discovery and development of the green fluorescent protein, GFP”.

Glowing proteins – a guiding star for biochemistry



16

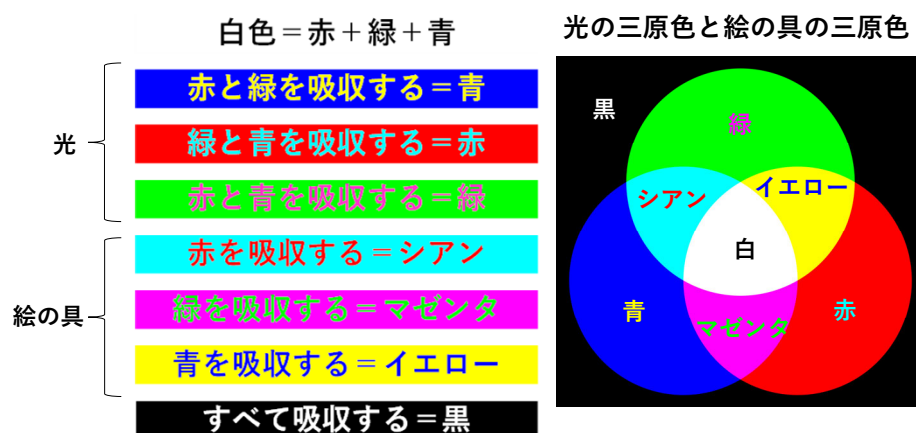
色の認識



<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=214182>

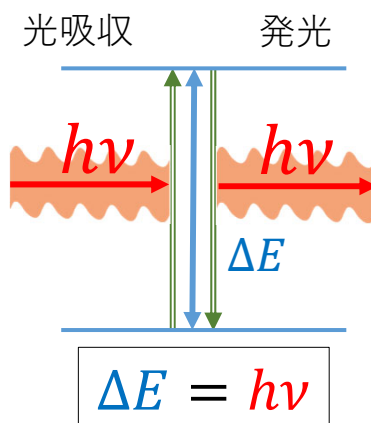
17

7. 有機分子の光吸収と蛍光



18

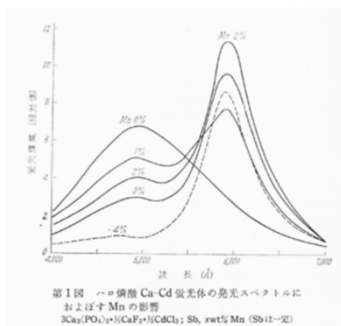
光の吸収と発光(本講義第2回)



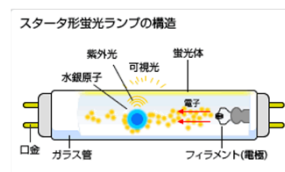
19

蛍光灯

- 水銀ランプ(波長253.7nm)の発光線
→ハロリン酸カルシウム




https://www.hitachihyoron.com/jp/pdf/1962/exc/1962_exc_02.pdf



<https://www.prince-d.co.jp/feature/helpful/>

20



PRESS RELEASE

7 October 2014

The Nobel Prize in Physics 2014

The Royal Swedish Academy of Sciences has decided to award the Nobel Prize in Physics for 2014 to

<p>Isamu Akasaki Meijo University, Nagoya, Japan and Nagoya University, Japan</p>	<p>Hiroshi Amano Nagoya University, Japan</p>	<p>Shuji Nakamura University of California, Santa Barbara, CA, USA</p>
--	--	---

“for the invention of efficient blue light-emitting diodes which has enabled bright and energy-saving white light sources”

New light to illuminate the world

This year's Nobel Laureates are rewarded for having invented a new energy-efficient and environment-friendly light source – the blue light-emitting diode (LED). In the spirit of Alfred Nobel the Prize rewards an invention of greatest benefit to mankind; using blue LEDs, white light can be created in a new way. With the advent of LED lamps we now have more long-lasting and more efficient alternatives to older light sources.

is just over 300 lm/W, which can be compared to 16 for regular light bulbs and close to 70 for fluorescent lamps. As about one fourth of world electricity consumption is used for lighting purposes, the LEDs contribute to saving the Earth's resources. Materials consumption is also diminished as LEDs last up to 100,000 hours, compared to 1,000 for incandescent bulbs and 10,000 hours for fluorescent lights.

21

日亜化学工業

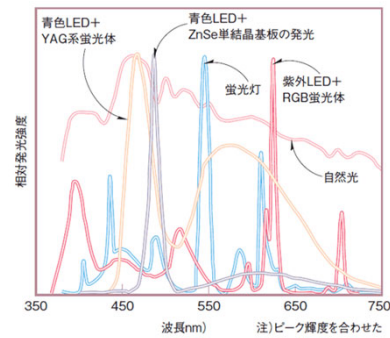
- 日亜化学工業株式会社（にちあかがくこうぎょう）は徳島県阿南市に本社を持つ化学会社。略称は、日亜（にちあ）・日亜化学（にちあかがく）。発光ダイオードなどの電子デバイスや蛍光灯などに使われる蛍光体を扱う。以前はストロプトマイシンの製造にも携わっていた。



22

白色発光ダイオード

- GaN(青色発光)ダイオード + YAG:Ce



https://www.rohm.co.jp/electronics-basics/led/led_what3

<https://xtech.nikkei.com/dm/article/WORD/20100722/184385/>

23

蛍光色素

- ローダミン (赤)
- フルオレセイン(緑)



24

発光、蛍光

- 広義の発光 (photo emission) : 光が出ること
- 発光 Luminescence
 - Photo-Luminescence = Fluorescence 蛍光
 - Chemo-Luminescence
 - Thermo-Luminescence
 - Electro-Luminescence
- 蛍光 Fluorescence 特に光で励起する場合

25

発光、蛍光

- 物理の定義 Fluorescence
 - 発光 (Emission, Luminescence)
 - ルミネセンスのうち、電子の励起源が可視光より短波長の電磁波による発光を指す (広義)
 - ルミネセンスのうち、スピンの変更を伴わないため寿命が短い発光 (狭義)
 - \leftrightarrow 蛍光 Phosphorescence
- 生命系における定義
 - 発光: 化学反応による自発発光 (Chemo-Luminescence)

26

7. 有機分子の光吸収と蛍光

- イオンや分子の電子遷移着色
 - 遷移金属 主にd電子の占有軌道と空軌道間の電子遷移
 - 有機分子 結合軌道と反結合軌道間の遷移

$\text{Cu}^0: [\text{Ar}]3d^{10}4s^1$, $\text{Cu}^+: [\text{Ar}]3d^{10}$, $\text{Cu}^{2+}: [\text{Ar}]3d^9$

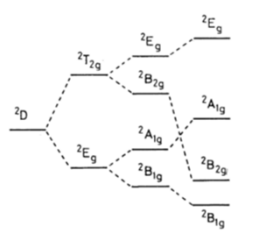


Fig. 2. Energy level diagram of Cu^{2+} in octahedral, tetragonal and square planar fields.

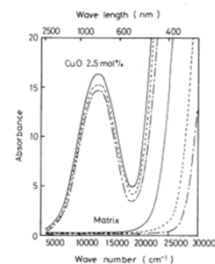


Fig. 1. Absorption in spectra of Cu^{2+} ions in $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{CuO}$ glasses. The absorbance refers to 1 cm thickness.

小山田了三他、窯業協会誌, 92(1984) 525

27

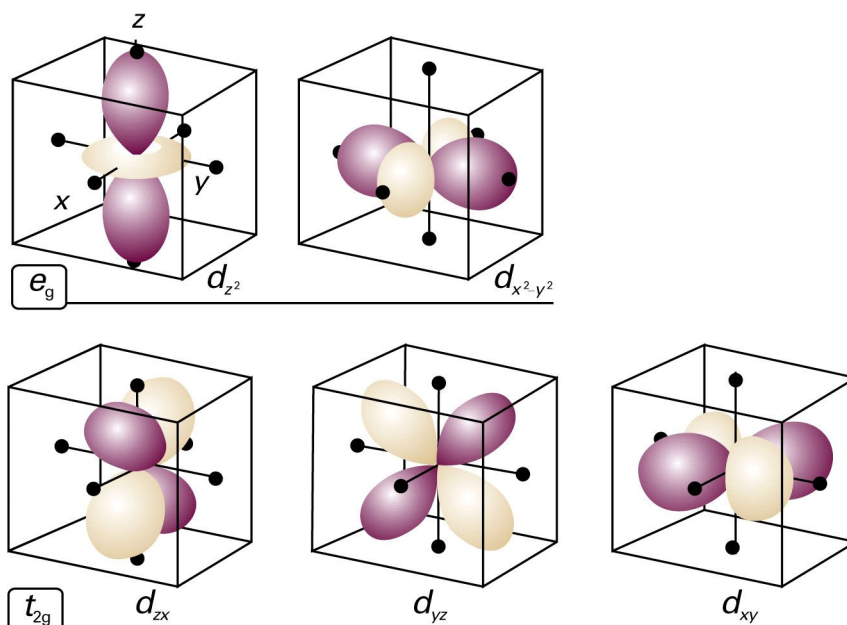
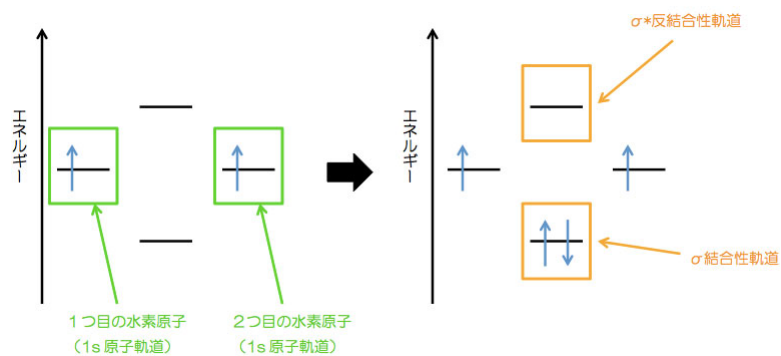


Figure 14-12
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

28

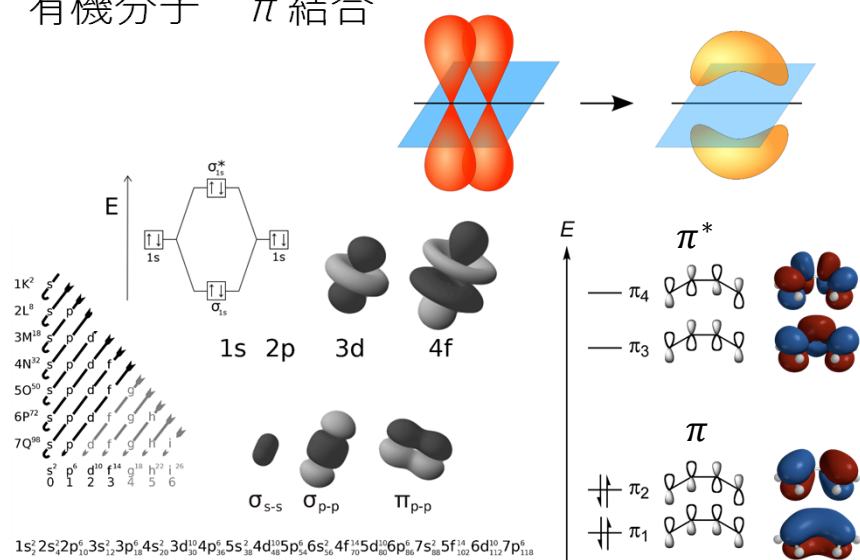
結合性軌道と反結合性軌道



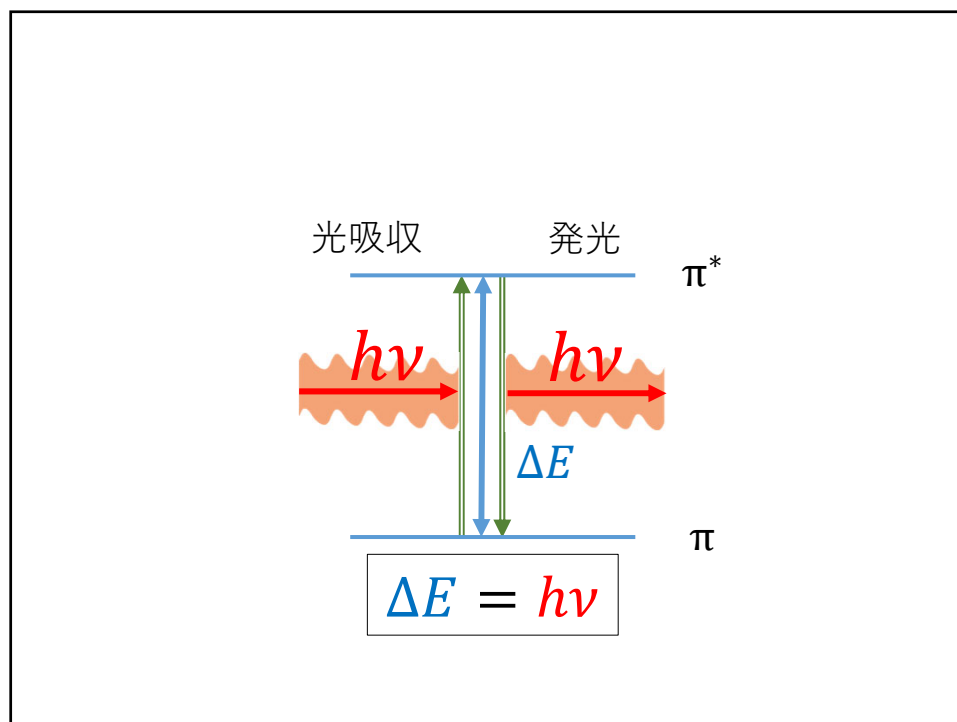
<https://medi-information.com/>

29

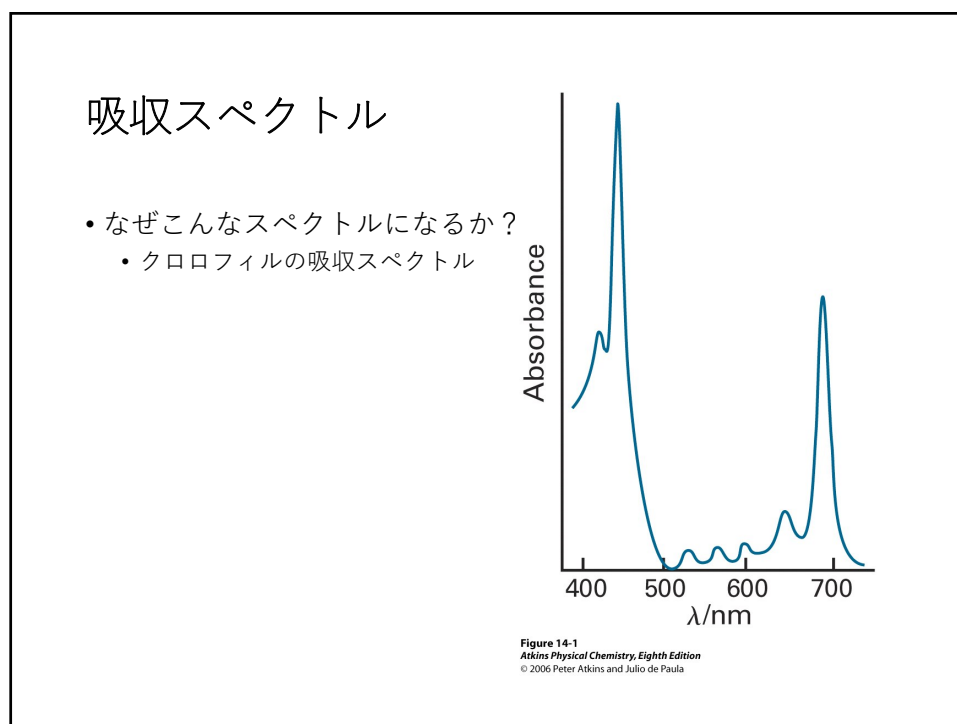
有機分子 π 結合



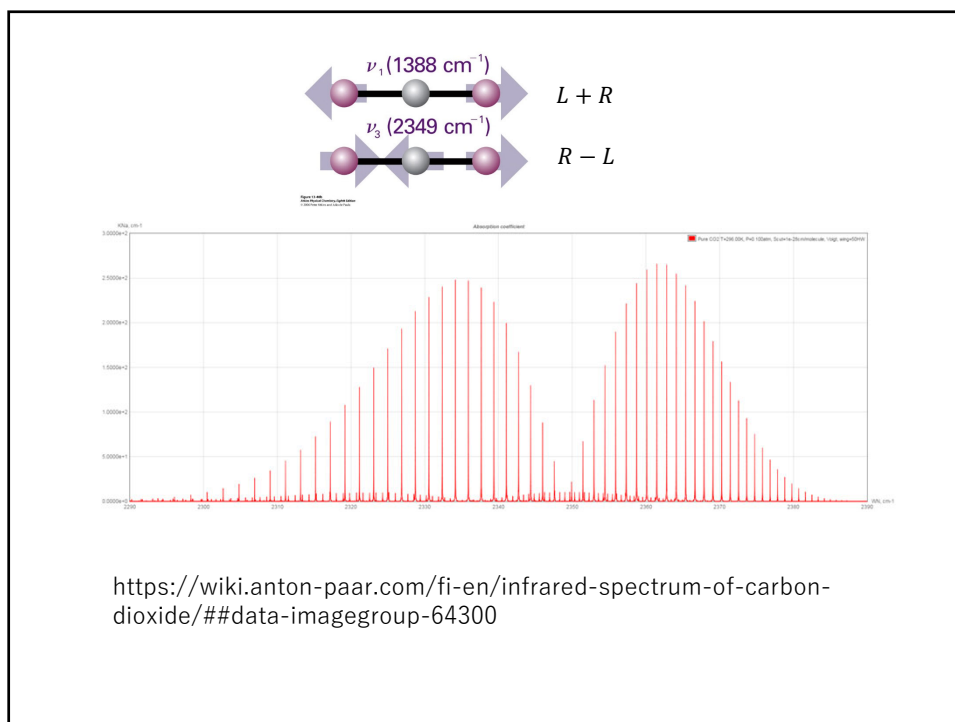
30



31



32



33

吸収スペクトル

- なぜこんなスペクトルになるか？
 - クロロフィルの吸収スペクトル
- 電子遷移と分子の振動による準位

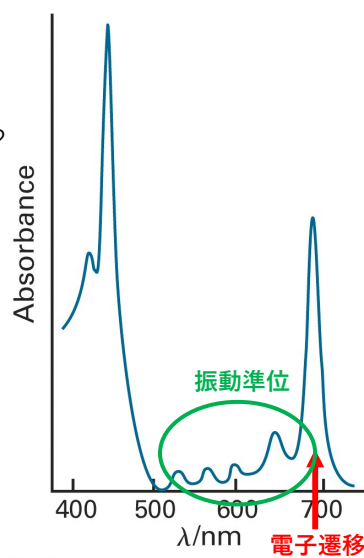


Figure 14-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

34

回転運動の量子化(第10回)

$$\hat{H} = \frac{\hat{J}^2}{2I} = -\frac{\hbar^2}{2I} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right\}$$

$$\hat{H} Y_{J,m_J}(\theta, \phi) = \varepsilon Y_{J,m_J}(\theta, \phi)$$

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad (J = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

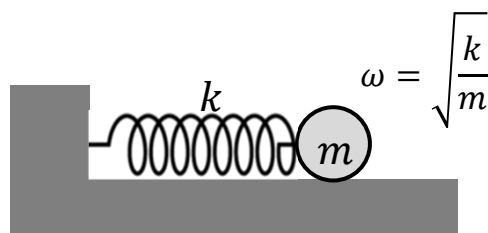
35

分子内振動の量子化

- 一端を壁につないだばねばね定数 k のばねの他端に質量 m の物体をつなぐ

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx$$

$$x(t) = A \cos \omega t + B \sin \omega t$$



36

一次元調和振動子

- ポテンシャル

$$U = \frac{1}{2} kx^2$$

- ハミルトニアン

$$\hat{H} = K + U = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

- シュレディンガー方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right) \phi(x) = E\phi(x)$$

37

一次元調和振動子

- 波動関数

$$\phi_n(x) = AH_n(\xi) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)$$

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} x$$

- 規格化定数

$$A = \sqrt{\frac{1}{n! 2^n} \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}}$$

38

調和振動子のエネルギー準位

- エルミート多項式

$$H_n(x) = (-1)^n \exp(x^2) \frac{d^n}{dx^n} \exp(-x^2)$$

例 $H_0 = 1, H_1 = 2x, H_3 = 4x^2 + 2, \dots$

- エネルギー

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

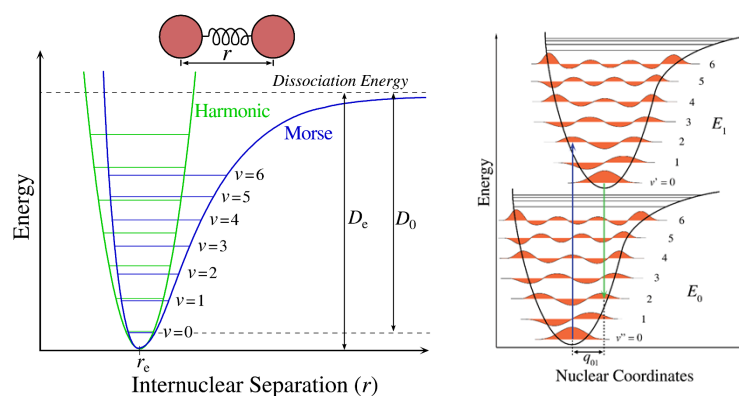
- 三次元のエネルギー

$$E_N = \hbar\omega \left(N + \frac{3}{2} \right)$$

ただし、 N は3方向の量子数(n_x, n_y, n_z)の和

39

電子遷移と分子振動準位の結合



40

酸素分子の電子状態

- 多電子系の電子状態
 - → 光科学 2
- 原子間距離に応じた準位間隔

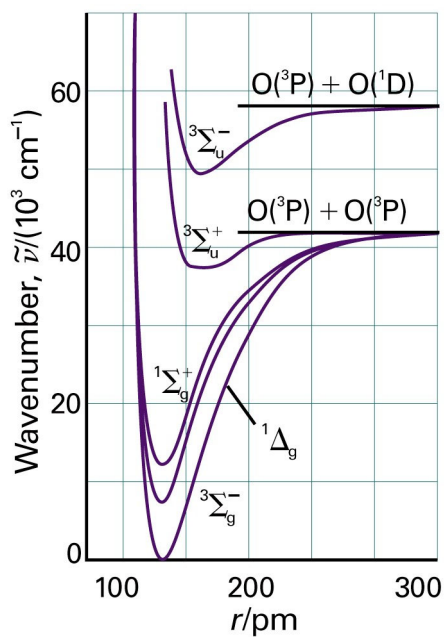


Figure 14-3
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

41

フランク-コンドンの原理

- 電子遷移が起こる間には原子間距離は変化しないという仮定

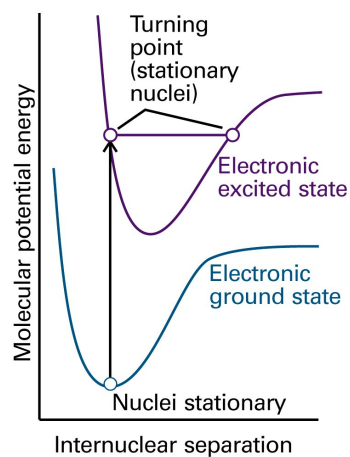
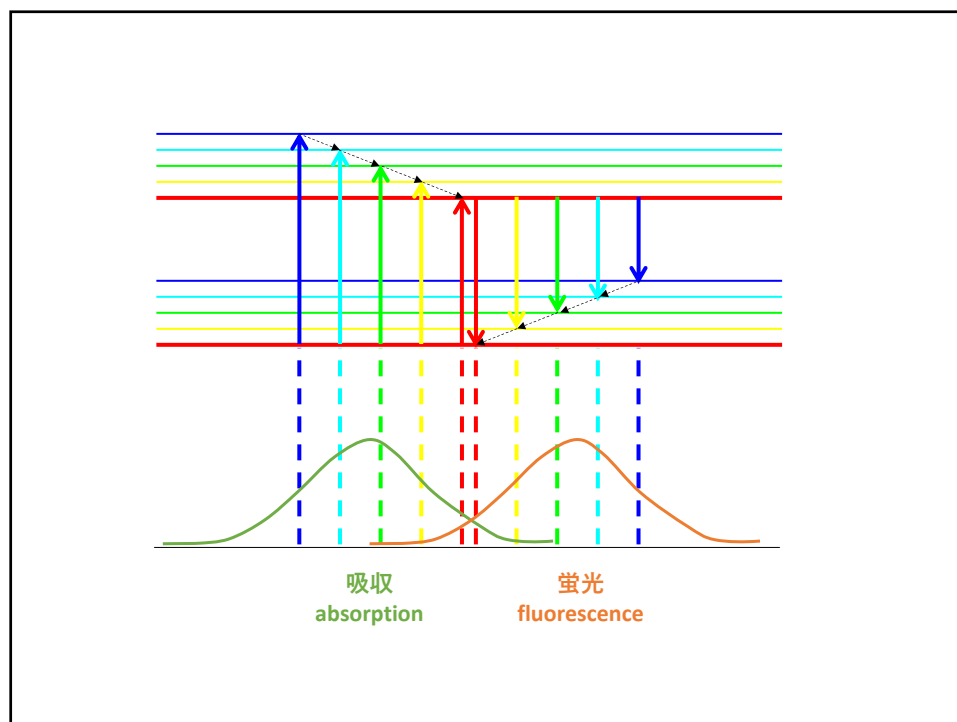


Figure 14-7
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

42



43

励起された電子のたどる道

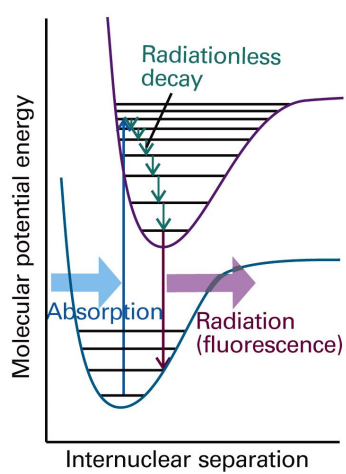


Figure 14-21
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

44

吸収スペクトルと蛍光スペクトル

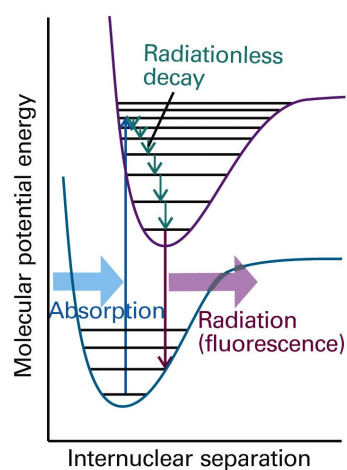


Figure 14-21
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

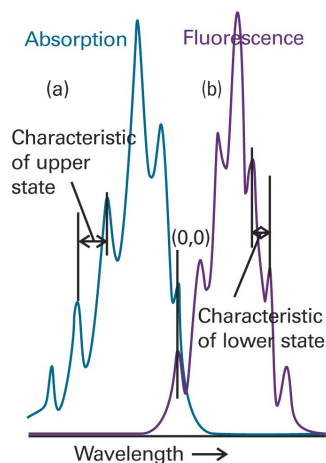


Figure 14-22
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

45

吸収スペクトルと蛍光スペクトル

- 吸収スペクトルと蛍光スペクトルはミラーイメージになる。
 - 吸収：基底状態の底から振動準位のエネルギー分布を反映するのでエネルギーの高い振動準位は基底状態の底から遠く、高エネルギー側に現れる
 - 蛍光：励起状態の底から低エネルギー側にある振動準位に緩和するので、エネルギーの高い振動準位は励起状態の底により近く、低エネルギー側に現れる。
- 蛍光スペクトルは吸収スペクトルよりも長波長側に現れる。
(熱緩和による損失)

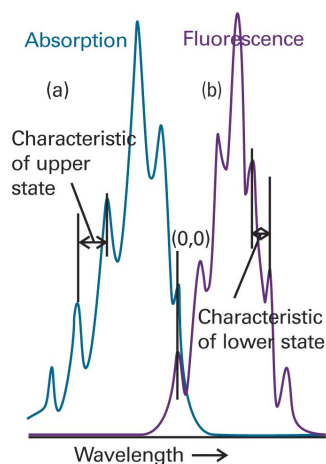


Figure 14-22
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

46

第13回のまとめ

- 遷移金属イオンや分子の着色は、分裂した電子の準位間で電子遷移が起こることにより生じる。
- 分子の結合軌道と反結合軌道の電子遷移による吸収は $\pi - \pi^*$ 遷移によることが多く、その準位には振動準位が結合している。
- 吸収スペクトルと蛍光スペクトルはミラーイメージになる。
- 蛍光スペクトルは吸収スペクトルよりも長波長側に現れる。

47

第13回の課題

【課題 1】

次の式を用いてマクスウェル-ボルツマン分布を0～0.5eVの範囲で400Kと800Kの場合について描画しなさい。

$$g(\varepsilon) = \frac{3}{T} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

【課題 2】

吸収スペクトルと蛍光スペクトルはミラーイメージになり、蛍光スペクトルは吸収スペクトルよりも長波長側に現れる理由を説明しなさい。

48