

## 1.10 電子状態と光学遷移（物質の電子構造とスペクトル）

### 1.10.1 はじめに

光学遷移とは、光の吸収や放出を伴う電子状態の変化である。価電子の励起状態の形成やその緩和に伴う光学遷移は、可視光領域（400～700 nm）およびその短波長側の紫外領域と長波長側の赤外領域で生じる。多様な物質の光学遷移は、化学結合などの電子状態を反映している。そのため、この波長領域でのスペクトルから、主に HOMO と LUMO に関連する電子状態の情報が得られる。また、この波長領域での光学遷移は、各種の分析に利用されることも多い。さらには、多様な発光デバイスへの応用を考える上でも、光学遷移に関する考察は不可欠である。

この実験項目では、局在電子系の光学遷移を取り扱う。これは一般に、図 1 に示す配位座標モデルを用いて説明される。取り扱う対象の一つは有機分子である。有機分子における光学遷移では、分子振動の影響が明瞭に見られることが多い。ここではアントラセンを取り上げ、光学遷移における振電準位構造を理解する。もう一つは絶縁体中の不純物中心である。結晶中に意図的に導入された不純物元素での光学遷移は、蛍光体において広く利用されている。その際の光学遷移は、不純物元素（イオン）内部での電子状態遷移として特徴づけられるが、結晶内の周囲の原子・イオンからの影響（結晶場）の影響も生じる。この影響は電子軌道により異なる。そのため、この実験項目では、主に d 軌道と f 軌道を対象としてその影響を論じる。

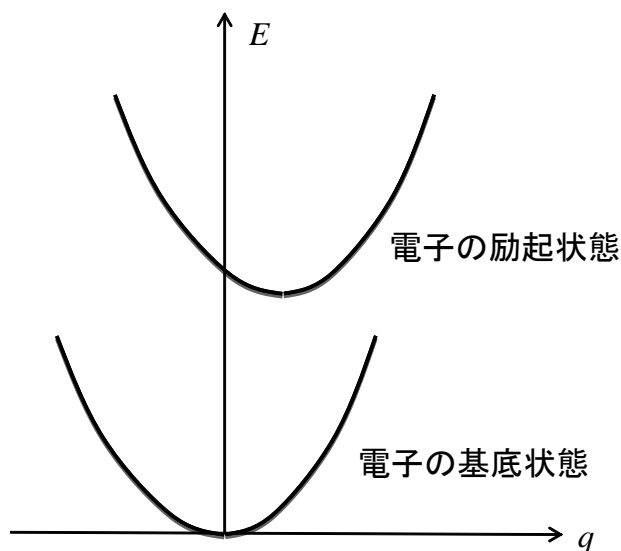


図 1 配位座標モデル

さらに、Lambert-Beer 則についても学習する。この法則は、光を吸収する物質（分子やイオンなど）の濃度と、光吸収の強さとを関連付けるものである。この関係は、下記のように定式化される。

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon cl$$

ここで  $A$  は吸光度、 $I_0$  と  $I$  は入射光および透過光の強度、 $c$  は光を吸収する溶質のモル濃度、 $l$  は光の透過した長さ（この実験ではセルの奥行き）である。 $\varepsilon$  はモル吸光係数と呼ばれる値である。ここで、 $c$  と  $l$  の単位として  $[\text{mol/L}]$  と  $[\text{cm}]$  を取ると、 $\varepsilon$  の単位は  $[\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$  となる。

この実験項目では、実際に測定されたスペクトルを通じて、下記の事項の理解を目的とする。

- ① スペクトル測定法と、吸収・蛍光・励起スペクトルから得られる情報
- ② Lambert-Beer 則の運用とモル吸光係数の算出
- ③ 有機分子における光学遷移（振動準位）のモデル化

### 1.10.2 実験

薬品： アントラセン，エタノール，KCl，CaS，各種希土類および遷移金属の塩化物および酸化物

器具： ビーカー，石英セル，乳鉢，錠剤成形器，電子天秤

装置： 分光光度計，蛍光分光光度計

#### 【試料作製】

- ① アントラセンを，TA より指定された濃度でエタノールに溶解する．このとき，アントラセン濃度の異なる溶液を各班で 1 種類ずつ作製する．
- ② KCl あるいは CaS に対して，1 種類の希土類および遷移金属を 0.5 mol% の濃度で添加する．乳鉢にてよく混合し，錠剤に成形した後，電気炉にて一昼夜加熱し，焼結体を得る．

#### 【測定】

- ③ ②で作製した焼結体について，蛍光および励起スペクトルを測定する．
- ④ ①で作製した溶液の吸収スペクトルを測定する．吸収スペクトルの測定には分光光度計を用いる．
- ⑤ ①で作製した溶液のうち，一種類について，蛍光および励起スペクトルを測定する．

#### 【データの解析】

- ⑥ 全ての班の取得したスペクトルを用いて解析を行う．

### 1.10.3 課題

- (1) 配位座標モデルにおいて，光吸収と蛍光がどのように生じるのかを図示せよ．また，その図を用いて，ストークスシフトの生じる原因を説明せよ．
- (6) 希土類元素を添加した焼結体のうち，励起・蛍光波長が，ホストとなる結晶にあまり依存しないものについては，その蛍光は 4f 軌道間の遷移により生じている．なぜ結晶場の影響をあまり受けないのか，4f 軌道の特性に着目して説明せよ．
- (7) 希土類元素を添加した焼結体のうち，励起・蛍光波長が，ホストとなる結晶に顕著に依存するものについては，その蛍光は 5d-4f 軌道間の遷移により生じて

いる。この遷移と、4f 軌道間遷移の間には、結晶場の影響以外にも決定的な違いがある。これらの遷移のいずれが許容遷移であり、いずれが禁制遷移であるのかを調べよ。また、禁制遷移が実際に生じる原因を述べよ。

- (2) アントラセンの極大吸収波長でのモル吸光係数を求めよ。なお、吸光度と濃度との比例関係を想定し、最小自乗法により求めよ。
- (3) 振電準位構造を用いて、アントラセンの吸収および蛍光スペクトルの各ピークに対応する光学遷移を矢印で示せ。ピーク波長と矢印とを対応させて書くこと。
- (4) (2) の考察に基づき、振動エネルギーを求めよ。この際、赤外分光で得られている振動エネルギーを調査し、比較せよ。

~~(5) 本実験で用いた遷移金属元素について観測された光学遷移は、主に d 軌道間の遷移である。5 つの d 軌道の結晶中での分裂の状態を図示し、その理由を述べよ。なお、遷移金属はカチオンサイトを占めると想定し、アニオンの配位数も考慮せよ。~~