

H27/7/29	8:45 - 10:15 (90 分)	問題 3 枚, 解答 6 枚	友野 和哲	A5 用紙・電卓・紙辞書
----------	---------------------	----------------	-------	--------------

* 計算問題は途中式が記載できるものは記載すること。途中式がないものは減点とする。

1. Please fill in the blanks (A)~(L).

Electrons possess the property of spin; we can think of this simplistically as the electron rotating either clockwise or counter-clockwise. For two electrons to occupy the same orbital their spins must be opposite to each other; we say that the spins are paired. If one electron is raised to the excited level without changing its spin, the electron in the excited level is still opposite in spin to the electron left behind in the valence level. This excited state of the molecule in which electron spins are paired is called a singlet state. If the electron spins are parallel (both spinning in the same direction as a result of the excited electron reversing its spin), the excited state is called a (**A**) state. Each “excited state” has both a singlet and corresponding triplet state. Singlet excited state energy levels are (**B; lower or higher**) than the corresponding triplet state energies.

The molecule absorbs energy and an electron is promoted to one of the higher vibrational levels in the singlet state; this is a vibrationally excited electronic state. The vibrationally excited molecule will rapidly relax to the (**C; lowest or highest**) vibrational level of the electronic excited state S_1 . This relaxation or loss of energy is a radiationless process. Energy decreases but no light is emitted. This radiationless process is called (**D**). Now the molecule can return to the singlet ground state by emitting a photon equal to the energy difference between the (**E; two or three**) levels. This is the process of fluorescence: excitation by photon absorption to a vibrationally excited state, followed by a rapid transition between (**E**) levels with the same spin state (singlet to singlet) that results in the emission of a photon. The emitted photon is of (**F**) energy (longer wavelength) than the absorbed photon. The lifetime of the excited state is very short, on the order of 1-20 nano-seconds, so fluorescence is a virtually instantaneous emission of light following excitation.

The transition from the singlet ground state to a triplet state is a (**G; allowed or forbidden**) transition. However, an excited singlet state can undergo a radiationless transition to the (**H**) state by reversing the spin of the excited electron. This is an energetically favorable process since the triplet state is at a lower energy level than the excited singlet state. This radiationless transition is called (**I**). The molecule can relax to the ground state from the triplet state by emission of a photon. This is the process of (**J**): excitation by absorption of light to an excited singlet state, then an (**I**) to the triplet state, followed by emission of a photon due to a triplet-singlet transition. The photon associated with (**J**) is even (**F**) energy (longer wavelength) than the fluorescence photon. Because the triplet-singlet transition is (**K; allowed or forbidden**) transition, the lifetime of the triplet excited state is (**L**), up to 10 seconds in some case. The sample will “glow” for some time after the excitation light source is removed. “Glow in the dark” paint is an example of phosphorescent material.

【vibrational relaxation: 振動緩和, internal conversion: 内部転換(変換), intersystem crossing: 項間交差, photon: 光子(光を含む電磁波のこと), a singlet state: 1 重項状態, glow in the dark paint: 夜光塗料】

2. 英語は日本語に、日本語は英語に訳しなさい。不明瞭な文字は不正解とします。
 (1) Instrumental analysis (2) 交互禁制律 (3) フランク-コンドン状態
3. 酸素-水素間の伸縮振動の波数(cm^{-1})を求めなさい。 アボガドロ数 $N(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$, 光速度 $c(3.00 \times 10^8 \text{ m/s})$, 単結合, 二重結合, 三重結合の力の定数 f は, それぞれ 500, 1000, 1500 Nm^{-1} である。尚, 波数 $\nu(\text{m}^{-1})$ と換算質量 μ の間には以下の関係式が成り立つ。

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

4. 以下の問いに答えなさい。
- A) 次の電磁波を 高いエネルギーから低いエネルギーの順番に並べなさい。 ガンマ線, エックス線, 赤外線, 可視光線, ラジオ波, マイクロ波, 紫外線
- B) 赤外吸収分析は, 水中の試料(sample)は測定できない。一方, ラマン分析は, 水溶液中にある試料も測定できる。水溶液中でも測定できる理由を簡潔に答えなさい。
- C) 三重結合, 二重結合, 単結合の振動ピークを高波数から低波数の順番に並べなさい。
- D) 光のエネルギー $[E]$, プランク定数 $[h : 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}]$ とすると, 波長 $[\lambda]$, 振動数 $[\nu]$, 波数 $[\bar{\nu}]$, 光速度 $[c : 3.00 \times 10^8 \text{ m/s}]$ との間の関係式を答えなさい。尚, 全ての記号を用いなさい。

$$E = h(\quad) = h(\quad) = h(\quad)$$

E) 可視光の一般的な波長(wavelength)領域は 350~800nm である。これを 波数(wavenumber/ cm^{-1})に換算しなさい。

F) 光消光の原因を, 2つ答えなさい。(ヒント: Hirohara Laboratory)

G) 以下の英文の, ①, ②を計算しなさい。

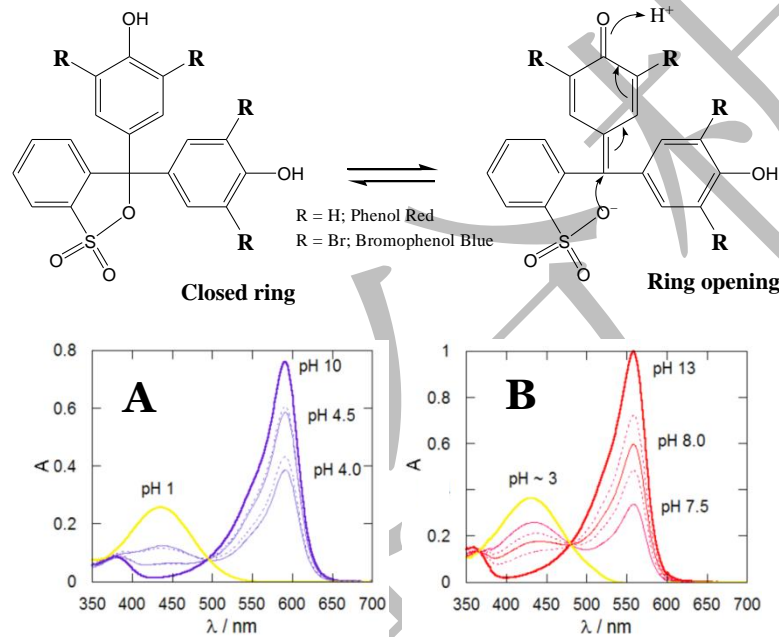
$A = \epsilon cl = \log(I_0/I)$. If $I_0 = 100$ and $A = 1.0$, then $I = 10$. Only 10% of the initial radiation intensity is transmitted. The other 90% of the intensity is absorbed by the sample. If $A = 2.0$, $I = 1.0$, indicating that ①% of the incident light is absorbed by the sample. If $A = 4.0$, $I = 1.0$, ②% of the incident light intensity is transmitted. As we shall see, the error in the measurement of A increases as A increases, or as I decreases. In practice, Lambert Beer's law is obeyed for absorbance values less than or equal to 1.0.

5. 吸収スペクトルについて, 以下の問い①, ②に答えなさい。
- $\sigma-\sigma^*$ 遷移, $\pi-\pi^*$ 遷移, $n-\sigma^*$ 遷移, $n-\pi^*$ 遷移, d-d 遷移の吸収スペクトルについて, ① 各々の吸収スペクトルの順序(wavelength)と強度(ϵ)を, 図で答えなさい。 ② また, その順序と強度になる理由を次の語句を必ず用いて説明しなさい。【語句: p 軌道によって形成される分子軌道】

6. 等吸収点について、以下の①～③を答えなさい。

以下の反応式は、フェノールレッド(R=H)とブロモフェノールブルー(R=Br)の pH 変化による構造変化(閉環(Closed ring)⇌開環(Ring opening))を示している。また、各々の UV-vis スペクトル「A」と「B」を示した。

- ① A と B に観察される大きな吸収の原因を、問題 5 の遷移の中から答えなさい。
- ② A には、二つの極大吸収波長(約 425nm と約 590nm)が観察される。各々の極大吸収波長が、閉環 or 開環のどちらか答えした後、その理由を説明しなさい。
- ③ ブロモフェノールブルーのスペクトルは、A or B のどちらのスペクトルかを答えなさい。また、そのように考えた理由を、電子準位を用いて説明しなさい。



7. 原子吸光分析と原子発光分析について、以下の①、②を説明しなさい。

- ① 原子吸光分析と原子発光分析の測定原理を簡単に答えなさい。
- ② 原子吸光分析と原子発光分析の装置の概略図(diagrammatic illustration)を書きなさい。尚、分光装置(spectral device)と測定装置(photometric equipment)も図に含めて書きなさい。

8. 紫外可視吸収スペクトルについて、以下の①、②を説明しなさい。

- ① Jablonski 図を用いて、吸収・りん光・遅延蛍光の発光過程を説明しなさい。尚、各々の発光過程における、1～3 重項の“電子スピンの方向”を必ず書くこと。
- ② 右図に吸収スペクトルと蛍光スペクトルを示した。フランク-コンドンの原理を踏まえて、鏡像関係(mirror image)になる理由を詳細(具体的な振動準位の数値等を使って)に説明しなさい。

