

Part 1. 分子構造と分光学

1 分子の光吸収と光放出

1.1 ランベルト-ベール則

$$I = I_0 10^{-\varepsilon c l}, \quad \log_{10} \frac{I}{I_0} = -\varepsilon c l \quad (1.1a)$$

$$I = I_0 e^{-\sigma c l}, \quad \ln \frac{I}{I_0} = -\sigma c l \quad (1.1b)$$

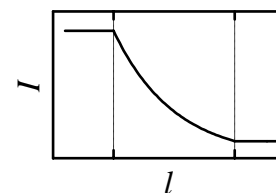


図 1.1 ランベルト-ベール則

I_0 : 入射光強度, I : 透過光強度, c : 濃度, l : 光路長, σ, ε : 吸光係数 [次元: 濃度⁻¹ 長さ⁻¹]

〈透過率〉 = I/I_0

〈吸光度〉 = $-\log_{10}(I/I_0)$ あるいは $-\ln(I/I_0)$

[吸光係数]

液相

モル吸光係数 ε (底 10): $M^{-1} cm^{-1}$ (= $dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$)

気相

吸光断面積 σ (底 e): $(molecules\ cm^{-3})^{-1} cm^{-1}$
 $= cm^2 [molecule^{-1}]$
 ~ 分子 1 個の影の面積

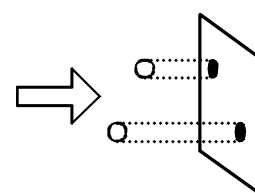


図 1.2 吸光断面積の古典的意味

問題 1.1

あるカルボニル化合物 (推定吸光係数 $\varepsilon = 5 \sim 20\ dm^3\ mol^{-1}\ cm^{-1}$) の UV 吸収スペクトルを測定したい。測定セルの光路長は 1 cm であり、分光光度計の雑音などから透過率 90% 以上や 5% 以下の吸収は精度よく測定できない。測定試料はどの程度の濃度に調整すればよいか?

1.2 波長領域と分子運動

[地球温暖化]

OHP - 二酸化炭素やメタン ... 温暖化させる?

加熱=太陽光 (可視: peak ~ 500 nm) ↔ 冷却=地球放射 (赤外: peak ~ 10 μm)

OHP - 大気の赤外吸収

大気は可視光に透明、赤外に分子吸収

赤外光の周波数 ~ 分子振動の周波数 → 温室効果気体

OHP - CO₂, H₂O の振動

例外) 等核二原子分子 (N₂, O₂ など) は赤外光を吸収しない

OHP - 大気+CH₄ の赤外吸収

[波長領域]

紫外	10 ~ 380 nm	電子遷移
可視	380 ~ 780 nm	"
赤外	780 nm ~ 300 μm	振動遷移 ~ 回転遷移
マイクロ波	300 μm ~ 1 m	回転遷移

ex.) ナトリウム D 線 (~589 nm 橙色: ナトリウムランプ, Na の炎色反応)

電子遷移: $[Ne]3s^1 \rightarrow [Ne]3s^0 3p^1$

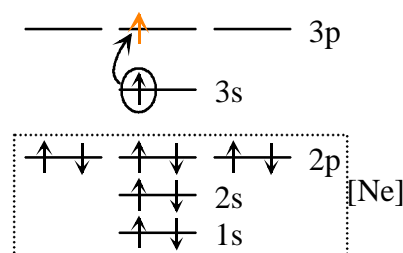


図 1.3 ナトリウム原子の D 線遷移

OHP - CH₄ の拡大赤外スペクトル

ex.) メタンの赤外吸収 (3.3 μm)

C-H 結合の伸縮振動 (分裂: 回転状態変化の違い)

- ex.) オリオン星雲からの 88632 MHz のマイクロ波
 回転遷移： HCN 分子の回転量子数 $1 \rightarrow 0$ の遷移
 ex.) 大気中のオゾン

OHP - 大気中オゾン

成層圏：紫外光(電子遷移)を吸収

OHP - 大気+O₃の赤外吸収

対流圏：赤外吸収(振動)による温室効果

その他化学的な効果 → OH ラジカル生成源・オキシダント

[波長-周波数/波数/エネルギー]

	記号	単位
波長	λ	nm, μm (断らない限り真空中)
周波数	ν	s^{-1} , Hz
波数	$\tilde{\nu}$	cm^{-1}
エネルギー	$\varepsilon, h\nu$	J (= J photon ⁻¹ , or J molecule ⁻¹), kJ mol ⁻¹ , cm ⁻¹

* cm⁻¹ は、しばしばエネルギーの単位として使われる

c_0 : 真空中の光速 = $299792458 \text{ m s}^{-1}$, N_A : アボガドロ数 = $6.0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$,

h : プランク定数 = $6.6260755 \times 10^{-34} \text{ J s}$

$$\nu = c_0 / \lambda, \quad \tilde{\nu} = 1 / \lambda, \quad \nu = c_0 \tilde{\nu}$$

$$\varepsilon = h\nu = hc_0 / \lambda = hc_0 \tilde{\nu} \quad (1 \text{ 粒子あたり})$$

$$E = N_A h\nu = N_A hc_0 / \lambda = N_A hc_0 \tilde{\nu} \quad (1 \text{ モルあたり})$$

問題 1.2

³⁵Cl₂ を 330 nm で光分解した。分解直後の Cl 原子の飛行速度を求めよ。Cl-Cl 結合エネルギーは 242.6 kJ mol⁻¹ である。

1.3 ラマン散乱

- 分子による散乱光： 1) レーリー散乱(入射光 ν_1 と同じ周波数),
 2) ラマン散乱光(関与する 2 準位 i, j のエネルギー差 ν_{ij} だけシフト)

$$\nu_{\text{scatter}} = \nu_1 \quad (\text{レーリー散乱})$$

$$= \nu_1 - \nu_{ij} \quad (\text{ラマン散乱, ストークス光})$$

$$= \nu_1 + \nu_{ij} \quad (\text{ラマン散乱, 反ストークス光})$$

吸収・発光：双極子モーメントによる ↔ ラマン散乱：分極率による

分極率

分極率：外部電場によって双極子が誘起される率

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E} \quad (1.2)$$

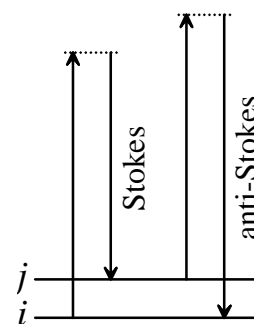


図 1.4 ラマン散乱

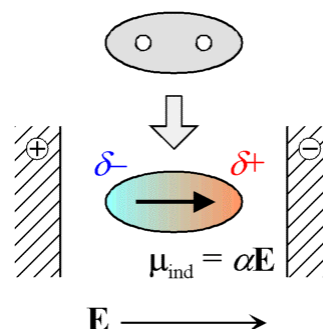


図 1.5 分極率と誘起双極子