

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

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

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

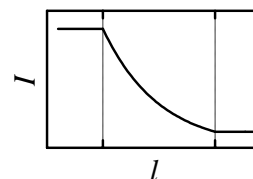


図 1.1 ランベルト-ベール則

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

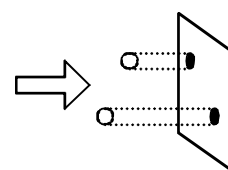


図 1.2 吸光断面積の古典的意味

問題 1.1

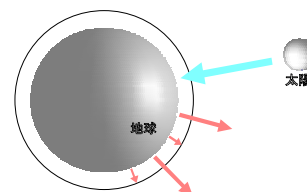
あるカルボニル化合物 (推定吸光係数 $\varepsilon = 5 \sim 20\ dm^3\ mol^{-1}\ cm^{-1}$) の UV 吸収スペクトルを測定したい。測定セルの光路長は 1 cm であり、分光光度計の雑音などから透過率 90% 以上や 5% 以下の吸収は精度よく測定できない。測定試料はどの程度の濃度に調整すればよいか？

1.2 波長領域と分子運動

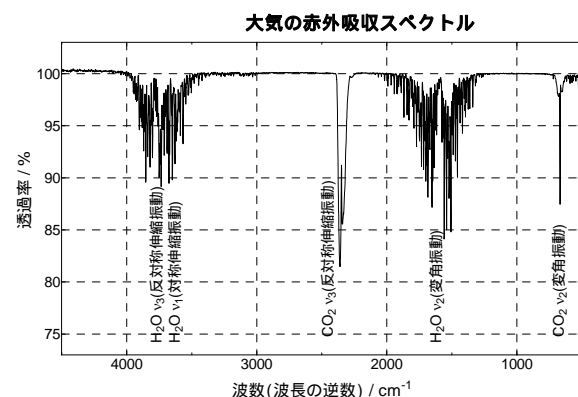
[地球温暖化]

[OHP] 大気中の二酸化炭素やメタンは、なぜ地球を温暖化させるのか？

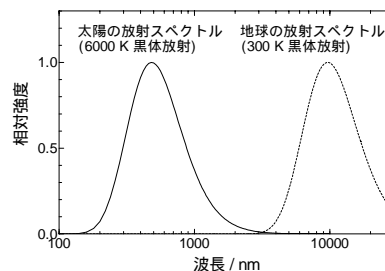
- 加熱: 太陽光 (可視 peak ~ 500nm) ↔
- 冷却: 地球の国体放射 (赤外 peak ~ 10 μm)
- 大気 - 可視光に透明 / 赤外に分子吸収
- CO₂ などの増加 → 大気による赤外吸収の増加 → 温暖化



[OHP] 大気の赤外吸収スペクトル



- 分子は振動運動と同じ周波数の電磁波 (赤外光) を吸収



[OHP] CO₂ の振動

CO₂ 反対称伸縮 CO₂ 変角 CO₂ 対称伸縮

- CO₂ の対称伸縮振動は赤外スペクトル中がない
→ 対称伸縮は双極子モーメントを変化させないので「赤外不活性」
- 大気の主成分 N₂, O₂ の振動の吸収は赤外スペクトルにない
→ 双極子モーメントを持たないので、「赤外不活性」(等核二原子分子)

[OHP] 大気とメタン (CH₄) の赤外吸収

メタン・大気の赤外吸収スペクトル

波数(波長の逆数) / cm⁻¹

- メタンは水蒸気・CO₂ の吸収のない赤外光を吸収 → 強い温室効果気体
- 微細な分裂は回転構造 (H₂O の微細な構造も同じ)

[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

・ 例 1 (可視)

- Na-D 線 (~589 nm 橙色 : Na ランプ, Na の炎色反応)
電子遷移 : [Ne]3s¹ → [Ne]3s⁰3p¹

・ 例 2 (赤外/回転構造)

- メタンの赤外吸収 (3.3 μm) = C-H 結合の伸縮振動

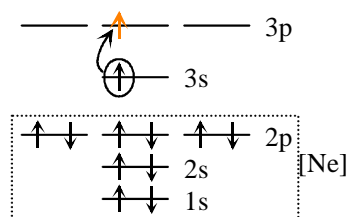


図 1.3 ナトリウム原子の D 線遷移

OHP - CH₄ の拡大赤外スペクトル

メタン ν₃ 帯の吸収スペクトル

波数(波長の逆数) / cm⁻¹

- ほぼ等間隔に分裂 : 回転状態変化の違い → 回転状態が量子化されている

・ 例 3 (マイクロ波)

- オリオン星雲からの 88632 MHz のマイクロ波
純回転遷移: HCN 分子の回転量子数 $1 \rightarrow 0$ の遷移

[OHP] 野辺山 45 m 電波望遠鏡 (<http://www.nro.nao.ac.jp/>)

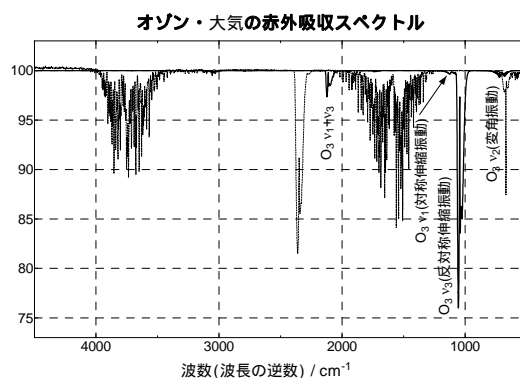
・ 例 4 (紫外と赤外)

- 大気中のオゾン
成層圏: 紫外光(電子遷移)を吸収
対流圏: 赤外吸収(振動)による温室効果

[OHP] オゾン (O_3) 紫外吸収 (ハートレー帯)

- Hideo Okabe, "Photochemistry of Small Molecules," Wiley-Interscience, New York, 1978. (p. 239)

[OHP] 大気と O_3 の赤外吸収



- オゾンは水蒸気・ CO_2 の吸収がなく、地球の放射のピークに近い波長 ($\sim 10 \mu m$) に赤外吸収

[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 $\equiv 299792458 \text{ m s}^{-1}$, N_A : アボガドロ数 $= 6.0221415 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$,

h : プランク定数 $= 6.6260693 \times 10^{-34} \text{ J s}$

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

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

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

問題 1.2

$^{35}Cl_2$ 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 $242.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 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 のエネルギー差分 ν_{ij} だけシフト)

$$\begin{aligned} \nu_{\text{scatter}} &= \nu_1 \text{ (レーリー散乱)} \\ &= \nu_1 - \nu_{ij} \text{ (ラマン散乱, ストークス光*)} \\ &= \nu_1 + \nu_{ij} \text{ (ラマン散乱, 反ストークス光*)} \end{aligned}$$

* 入射光より長波長側 (低エネルギー側) に現れるラマン散乱光を、ストークス (Stokes) 光、短波長側 (高エネルギー側) に現れるラマン散乱光を、反ストークス (anti-Stokes) 光と呼ぶ。

吸収・発光：双極子モーメントによる \leftrightarrow 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

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

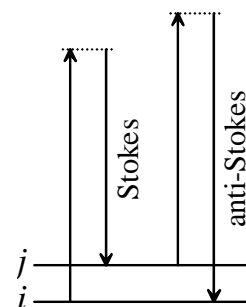


図 1.4 ラマン散乱

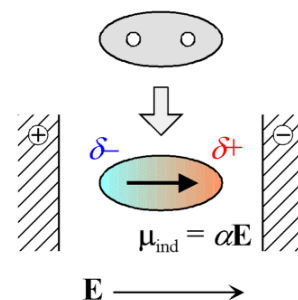


図 1.5 分極率と誘起双極子