

# 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

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

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

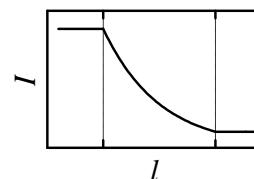


図 1.1 ランベルト-ベール則

$I_0$ : 入射光強度,  $I$ : 透過光強度,  $c$ : 濃度,  $l$ : 光路長,  $\sigma, \epsilon$ : 吸光係数 [次元: 濃度<sup>-1</sup> 長さ<sup>-1</sup>]

〈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  $\epsilon$  (底 10):  $M^{-1} cm^{-1}$  ( $= dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ )

気相

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

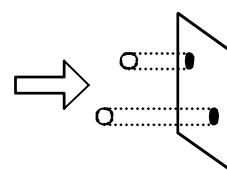


図 1.2 吸光断面積の古典的意味

### 問題 1.1

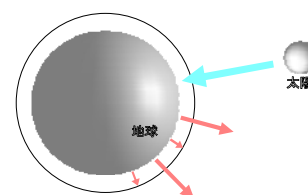
太陽光は、光路長 1 cm 換算で濃度  $7.0 \times 10^{18} molecules\ cm^{-3}$  に相当するオゾンの層を通過して地表に到達する。成層圏のオゾン濃度が 5% 減少したとき、地表に到達する波長 290 nm の紫外光は、何%増加するか?  $\sigma(O_3, 290\ nm, \text{底 } e) = 2.0 \times 10^{-18} cm^2$  である。

## 1.2 波長領域と分子運動

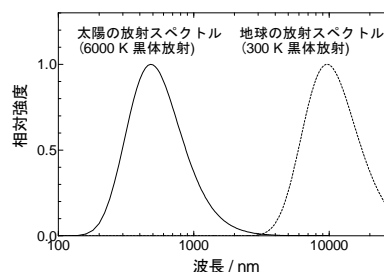
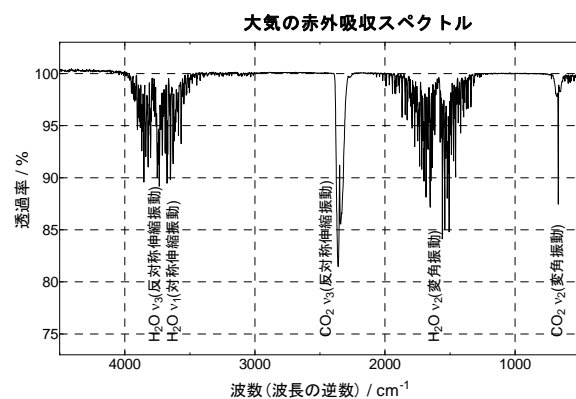
### [地球温暖化]

[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)  $\leftrightarrow$
- 冷却: 地球の固体放射 (赤外 peak ~ 10  $\mu m$ )
- 大気 - 可視光に透明 / 赤外に分子吸収
- $CO_2$  などの増加  $\rightarrow$  大気による赤外吸収の増加  $\rightarrow$  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] CO<sub>2</sub> の振動

- CO<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 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 (CH<sub>4</sub>) の赤外吸収

メタン・大気の赤外吸収スペクトル

- メタンは水蒸気・CO<sub>2</sub> 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 (H<sub>2</sub>O 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]3s<sup>1</sup> → [Ne]3s<sup>0</sup>3p<sup>1</sup>

・ 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

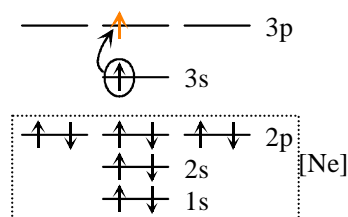


図 1.3 ナトリウム原子の D 線遷移

OHP - CH<sub>4</sub> の拡大赤外スペクトル

メタン ν<sub>3</sub> 帯の吸収スペクトル

- 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/>)

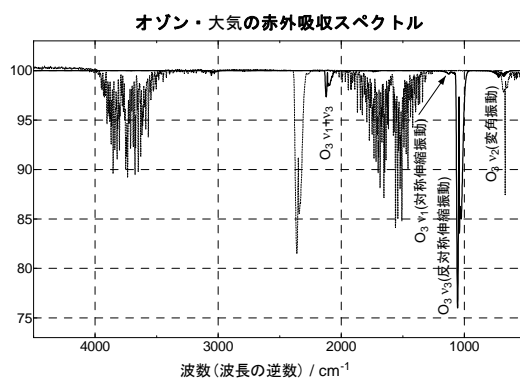
## ・ 例 4 (紫外と赤外)

- 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	$\lambda$	nm, $\mu m$ (断らない限り真空中)
周波数	$\nu$	$s^{-1}$ , 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  $= 6.6260693 \times 10^{-34} \text{ J s}$

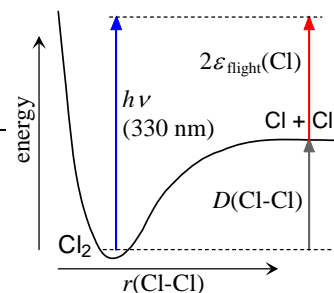
$$\nu = c_0 / \lambda, \quad \tilde{\nu} = 1 / \lambda, \quad \nu = c_0 \tilde{\nu}$$

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

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

## 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) レーリー散乱光 (入射光  $\nu_1$  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  $\nu_{ij}$  だけシフト
- cf.) 微粒子による散乱 → Mie 散乱

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

\* 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



ラマン散乱：分極率による

ラマン散乱は、強い入射光の高周波電場中で分子が分極することによって起こる。詳細は後述 (分子振動・回転の章)

分極率

外部電場によって双極子が誘起される割合

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E} \quad (1.2)$$

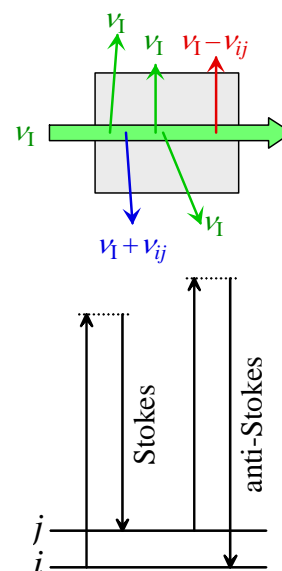


図 1.4 ラマン散乱

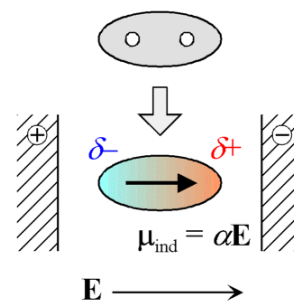


図 1.5 分極率と誘起双極子