

I. 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

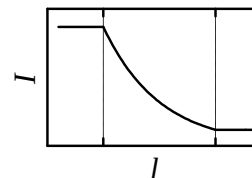
$$I = I_0 10^{-\varepsilon c l}, \quad \log_{10} \frac{I}{I_0} = -\varepsilon c l \quad (1.1a)$$

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

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 $-\ln(I / I_0)$



ランベルト-ベール則

[吸光係数]

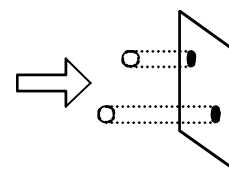
例:

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

吸光断面積 σ (底 e): $(\text{molecules cm}^{-3})^{-1} \text{cm}^{-1}$
 $= \text{cm}^2 [\text{molecule}^{-1}]$

通常省略される

~ 分子 1 個の影の面積



吸光「断面積」の
古典的意味

問題 1.1

太陽光は、光路長 1 cm に圧縮すると濃度 $7.0 \times 10^{18} \text{ molecules cm}^{-3}$ に相当するオゾン層を通過して地表に到達する。成層圏オゾン濃度が 5% 減少したとき、地表に到達する波長 290 nm の紫外光は、どの程度、増加するか? $\sigma(\text{O}_3, 290 \text{ nm}, \text{底 e}) = 2.0 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ である。

* 必要であれば以下を用いよ。

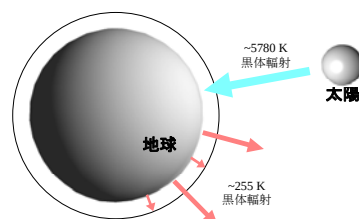
$\exp(10) = 2.20 \times 10^4$, $\exp(6) = 403$, $\exp(5) = 148$, $\exp(2) = 7.39$, $\exp(1) = 2.72$, $\exp(0.7) = 2.01$,
 $\exp(0.5) = 1.65$, $\exp(0.2) = 1.22$, $\exp(0.07) = 1.073$, $\exp(0.02) = 1.020$

1.2 波長領域と分子運動

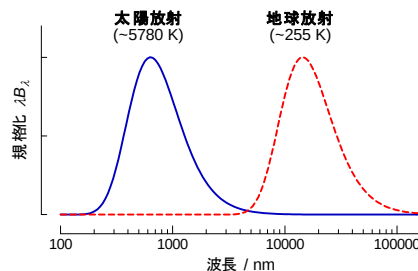
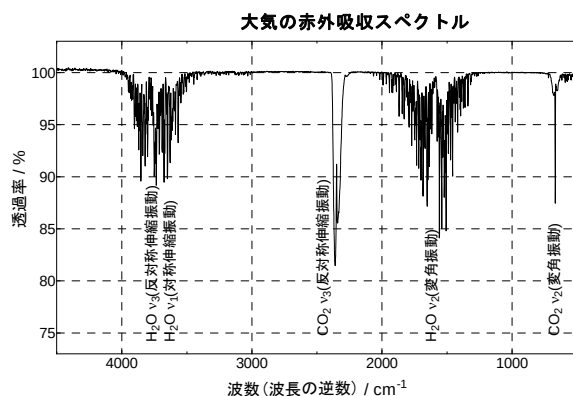
[地球温暖化]

[資料] 地球温暖化

- 〈加熱〉 太陽光 (可視 peak ~ 500nm) $\leftrightarrow$
- 〈冷却〉 地球の国体放射 (赤外 peak ~ 11 μm)
- 大気は可視光に透明 / 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

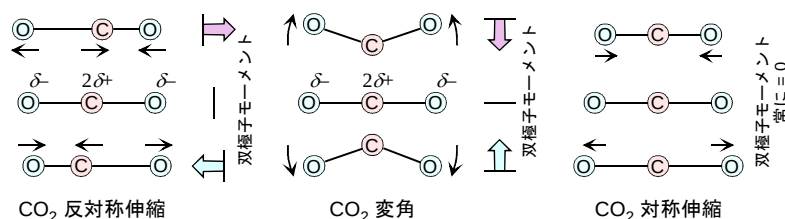


[資料] 大気の赤外吸収スペクトル



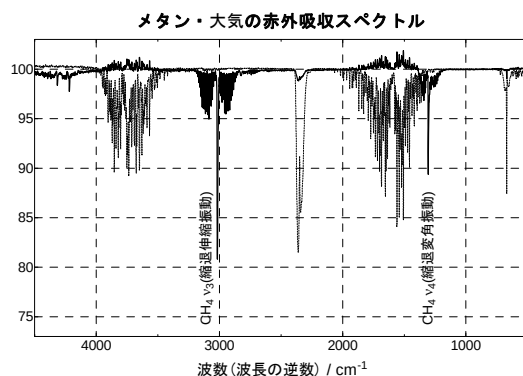
- 分子は振動運動と同じ周波数の電磁波 (赤外光) を吸収

[資料] CO_2 の振動



- CO_2 の対称伸縮振動は赤外スペクトル中にある
- $\rightarrow$ 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_2 , O_2 の振動の吸収は赤外スペクトルにない
- $\rightarrow$ 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)

[資料] 大気とメタン (CH_4) の赤外吸収



- メタンは水蒸気・ CO_2 の吸収のない赤外光を吸収 $\rightarrow$ 強い温室効果気体
- 微細な分裂は回転構造 (H_2O 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

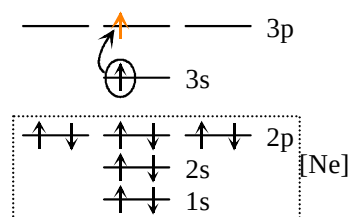
・ 例 1 (可視)

- Na-D 線 (~589 nm 橙色: Na ランプ, Na の炎色反応)

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

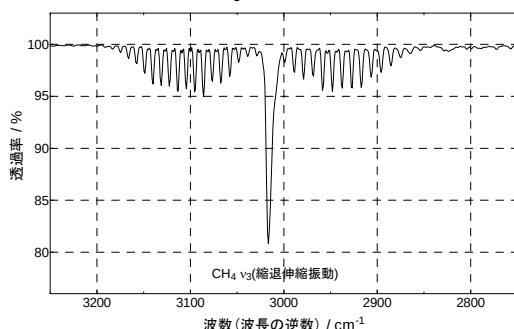
・ 例 2 (赤外/回転構造)

- メタンの赤外吸収 (3.3 μm) = C-H 結合の伸縮振動



ナトリウム原子の D 線遷移

[資料] CH_4 の拡大赤外スペクトル

メタン ν_3 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

・ 例 4 (紫外と赤外)

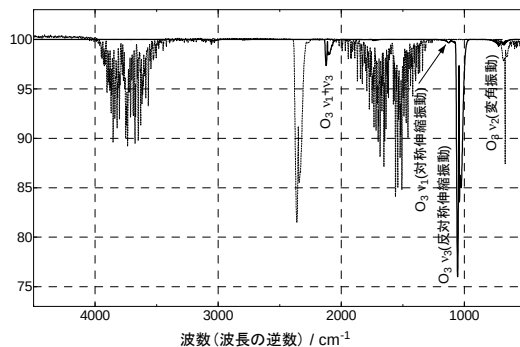
- 大気中のオゾン
成層圏: 紫外光(電子遷移)を吸収
対流圏: 赤外吸収(振動)による温室効果

[資料] 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)

[資料] 大気と O_3 の赤外吸収

オゾン・大気の赤外吸収スペクトル



- O_3 は水蒸気・ CO_2 の吸収がなく、地球放射のピークに近い波長 (~10 μm) に赤外吸収 → 温室効果

[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、エネルギーの単位としても使われる

c_0 : 真空中の光速 $\equiv 299792458 \text{ m s}^{-1}$, N_A : アボガドロ数 $= 6.022142 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$,

h : プランク定数 $= 6.626069 \times 10^{-34} \text{ J s}$

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

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

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

問題 1.2

$^{35}\text{Cl}_2$ 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。

* 光吸収では 1 分子は 1 光子を吸収する。1 光子の持つエネルギーは $h\nu$ (h : プランク定数, ν : 周波数)。結合解離エネルギーは通常、モルあたりのエネルギーで与えられていることに注意。

* 必要であれば以下を用いよ。

c_0 (真空中の光速) $= 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, N_A (アボガドロ定数) $= 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$,

h (プランク定数) $= 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$,

$M_{\text{Cl-35}}$ (^{35}Cl 原子のモル質量) $= 34.969 \text{ g mol}^{-1}$ (*注: kg ではない)

