

授業コンテンツを担当教員に無断で他者に
配信することを固く禁じます。

光科学 1

第5回

東京理科大学先進工学部 マテリアル創成工学科
曾我 公平

1

- 絶対温度は何を意味しますか？
- スペクトル3つの重要な特徴量は何ですか？
- スペクトルの強度は何に比例しますか？
- 変数分離型の微分方程式は何を意味しますか？
- 対数関数や指数関数はどんな関数ですか？
- 吸光係数と吸収係数の違いを説明してください。

2

第4回のまとめ

- 吸光度、吸光係数、吸収係数の概念と定義
 - 吸光度 = 光が通った長さに比例 = 光が通った体積に比例
 - 吸光度 *Abs.* は積を和に変換する対数関数なので足し算引き算に意味がある（バックグラウンドやベースラインを引いてよい）
 - 透過率 %*T* は比なのでスペクトルの足し算引き算に意味がない
- モル吸光係数の概念と利用方法
 - モル吸光係数を求める
 - モル吸光係数を使って濃度を求める

3

第4回の課題

- 【課題 1】 吸収係数 α を吸光係数 a で表しなさい。
- 【課題 2】 吸光度 *Abs.* を %*T* を用いて表しなさい。
- 【課題 3】 %*T* を吸光度 *Abs.* を用いて表しなさい。
- 【課題 4】 ある遷移金属イオンの濃度 $3.00 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ の水溶液の、650 nm における吸光度を、光路長 1.00 cm のセルで測定したところ、1.50 であった。650 nm における、この金属イオン水溶液のモル吸光係数を求めなさい。

4

第4回の課題の解答

【課題 1】 吸収係数 α を吸光係数 a で表しなさい

【解】 対数の底の変換

$$\alpha x = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\frac{\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right)}{\log_{10}(e)} = \frac{ax}{\log_{10}(e)}$$

または

$$\alpha = \frac{a}{\log_{10}(e)}$$

$$ax = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\frac{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)}{\ln(10)} = \frac{ax}{\ln(10)}$$

$$\alpha = \ln(10) a$$

第4回の課題の解答

【課題 2】 吸光度 $Abs.$ を $\%T$ を用いて表しなさい。

【課題 3】 $\%T$ を吸光度 $Abs.$ を用いて表しなさい。

$$Abs. = ax = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right), \quad \frac{I}{I_0} = 10^{-Abs.}$$

$$\%T = 100 \times \frac{I}{I_0}, \quad \frac{I}{I_0} = 10^{-2} \times \%T$$

$$Abs. = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log_{10}(10^{-2} \times \%T)$$

$$= -\log_{10}(10^{-2}) - \log_{10}(\%T) = 2 - \log_{10}(\%T)$$

$$\%T = 100 \times \frac{I}{I_0} = 100 \times 10^{-Abs.}$$

第4回の課題の解答

【課題4】ある遷移金属イオンの濃度 $3.00 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ の水溶液の、650 nmにおける吸光度を、光路長1.00 cmのセルで測定したところ、1.50であった。650 nmにおける、この金属イオン水溶液のモル吸光係数を求めなさい。

【解】

$$C = 3.00 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

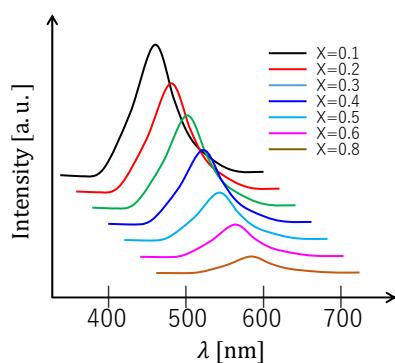
$$\text{光路長 } x = 1.00 \text{ cm, 吸光係数 } a = \frac{\text{Abs.}}{x} = \frac{1.50}{1 \text{ cm}} = 1.50 \text{ cm}^{-1}$$

$$a = \kappa C$$

$$\kappa = \frac{a}{C} = \frac{1.50 \text{ cm}^{-1}}{3.00 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 5.00 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

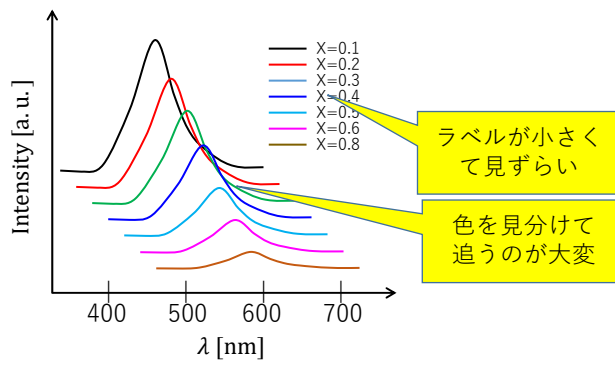
7

グラフの縦軸と横軸



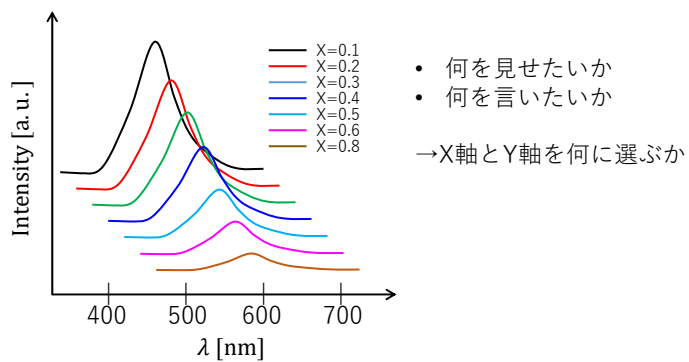
8

グラフの縦軸と横軸



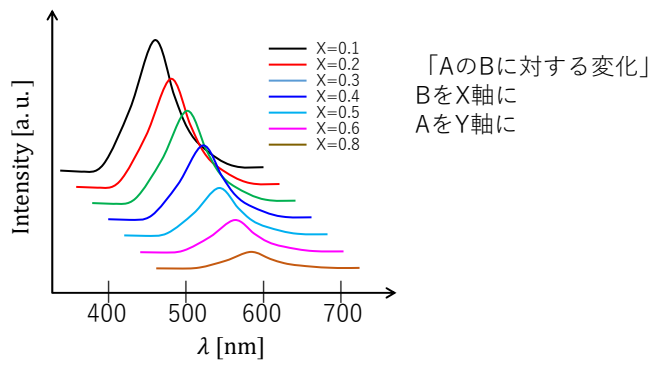
9

グラフの縦軸と横軸



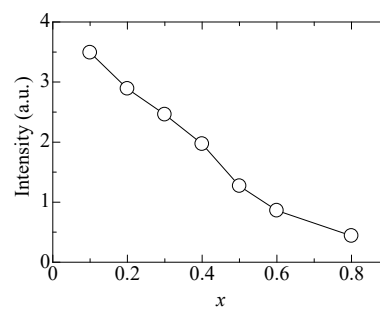
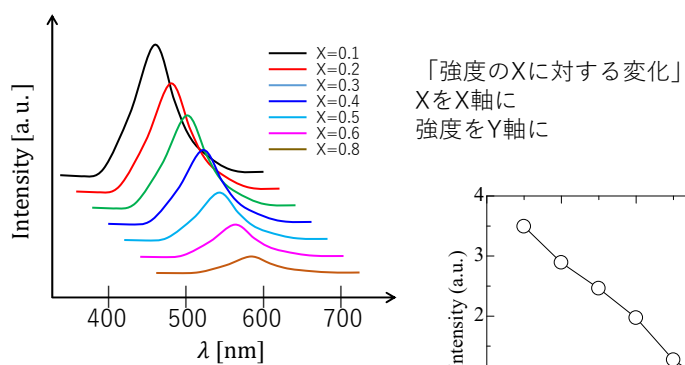
10

グラフの縦軸と横軸



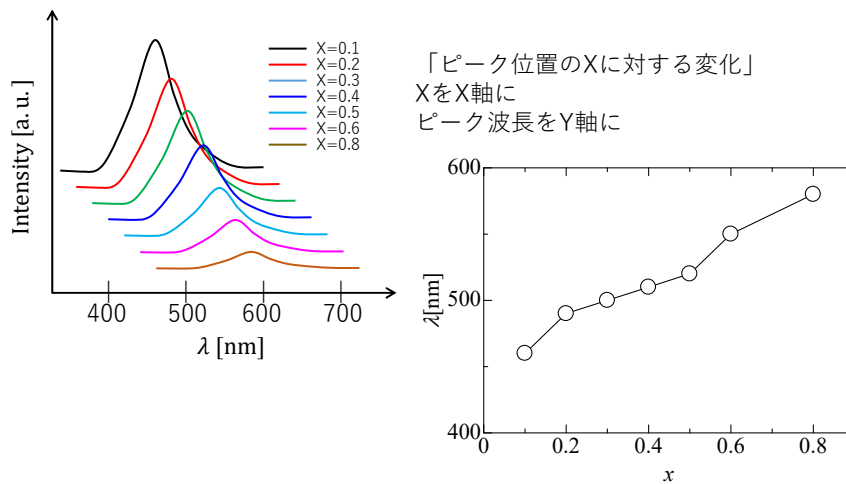
11

グラフの縦軸と横軸



12

グラフの縦軸と横軸



13

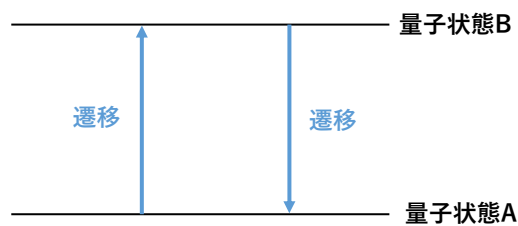
吸収の強度は何で決まるか？

- わかっておいてほしい概念
 - 遷移
 - 選択則(選択律)
 - 電気双極子

14

遷移 transition

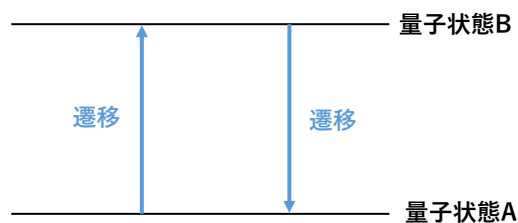
- 物理学や化学では、物質がエネルギーを吸収（あるいは放出）し、**状態が変化**することを遷移、transitionと言う。なお、ある相から別の相へ変わる相転移 (phase transition) のことを「相遷移」とは言わない。



15

選択則（選択^律） selection rule

- 2つの量子状態間の遷移が許される（**許容**である）か禁じられているか（**禁制**であるか）を簡潔に示した規則のことである。



16

許容と禁制

$$\text{遷移確率} = (x' \ y') \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

$$A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}, x = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, x' = \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix}$$

ベクトル x で表される状態に、行列 A で表される作用が起こったとき、ベクトル x' で表される状態に遷移する確率。

例) 基底状態 x にある波長の光が作用したときに
励起状態 x' に遷移する確率

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad x' = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ならばゼロ} \rightarrow \text{禁制}$$

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad x' = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ならば} 1 \rightarrow \text{許容}$$

17

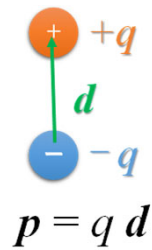
遷移選択則(遷移選択律)

- 許容や禁制は、**解析的な(理論的な)**計算上、許容遷移が100%の確率で起こり、禁制遷移は全く起こらないことを指す。
- 実際には**解析的な(理論的な)**計算に取り込まれていない 相互作用や事象の影響でこのルールは少し破れる。
- 現実的には
 - 許容遷移はとても起こりやすく、禁制遷移はとても起こりにくい。

18

電気双極子モーメント(分極)

- 光 = 電磁波 = **電場**と磁場の波
 - 光から見ると物質には電荷(電場の勾配)しか見えない



19

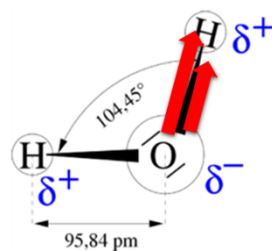
3. 赤外吸収とマイクロ波吸収

★赤外吸収は分子内の原子の振動に伴う分極の誘起によって起こる。

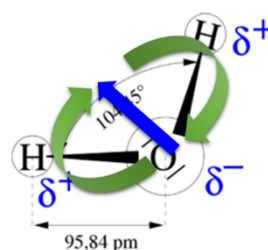
★赤外吸収の選択則

- 分子内の原子の振動に伴って分極が変化する

双極子モーメントの変化
と赤外吸収



永久双極子モーメント
とマイクロ波吸収



20

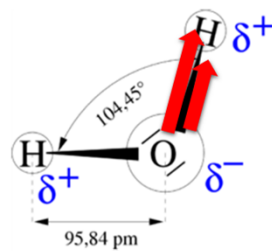
3. 赤外吸収とマイクロ波吸収

★マイクロ波吸収は分子全体の分極の回転に伴う分極の回転の誘起によって起こる（→分子の回転の誘起）。

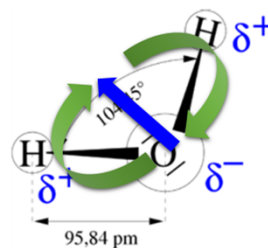
★マイクロ波吸収の選択則

- 分子が永久分極(永久双極子モーメント)を持つ

双極子モーメントの変化
と赤外吸収



永久双極子モーメント
とマイクロ波吸収



21

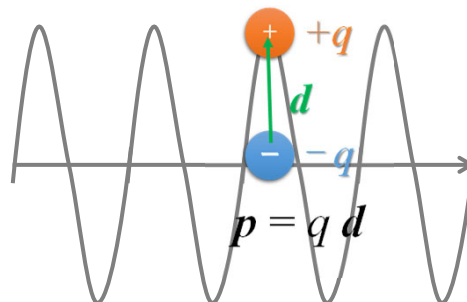
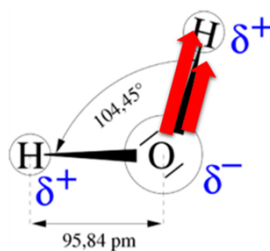
赤外吸収

赤外吸収は分子内の原子の振動に伴う分極の誘起によって起こる。

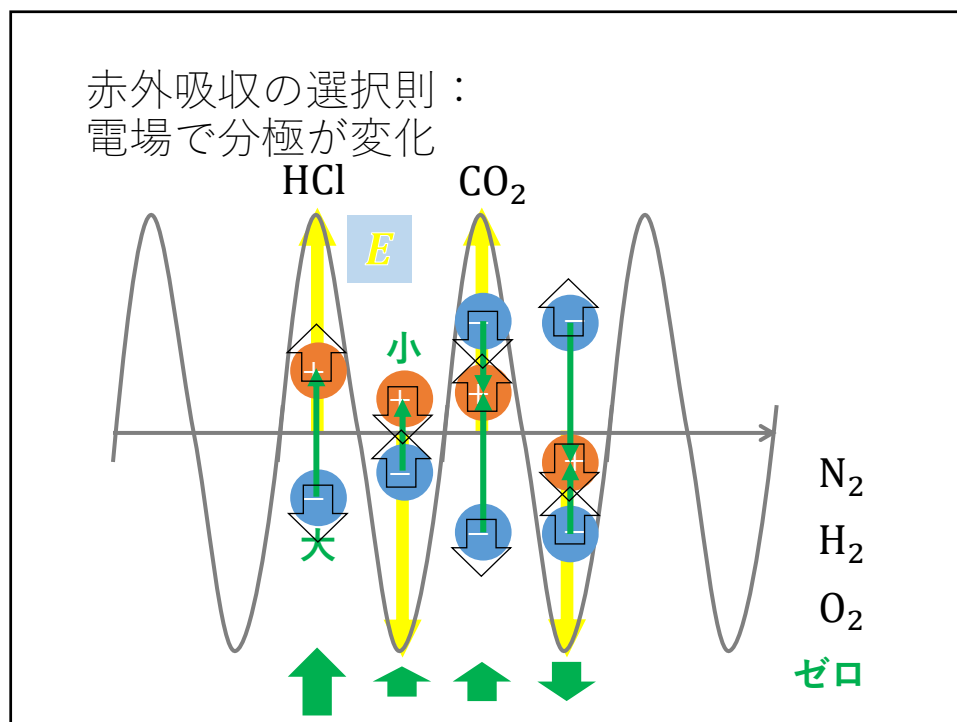
★赤外吸収の選択則

- 分子内の原子の振動に伴って分極が変化する

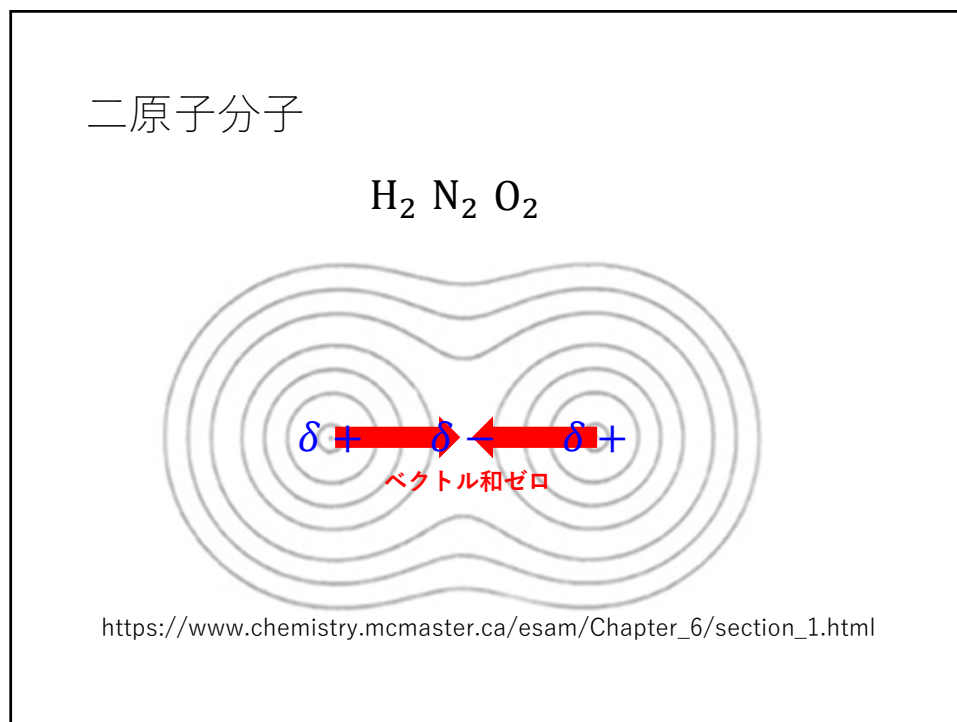
双極子モーメントの変化
と赤外吸収



22



23



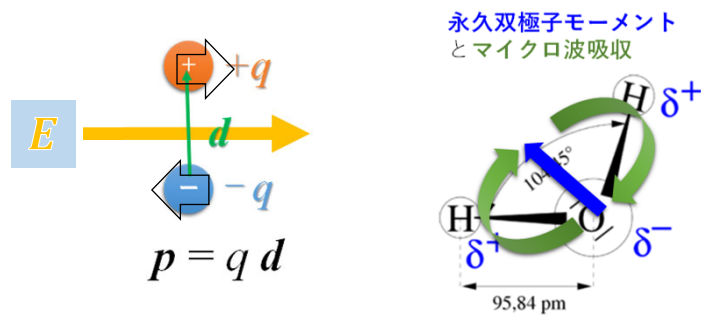
24

マイクロ波吸収

- マイクロ波吸収は永久分極によって分子が回転することによって誘起される。

★マイクロ波吸収の選択則

- 分子が永久分極(永久双極子モーメント)を持つ



25

4. 赤外吸収スペクトル

★赤外吸収

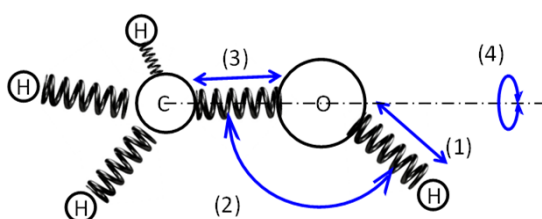
分子内の原子の振動に伴って分極が変化する場合に分子内振動を誘起することにより赤外吸収は起こる。

- 赤外吸収スペクトルは、分子内の原子の振動スペクトルから分子内結合の定性的、定量的な分析を行うのに用いられる。

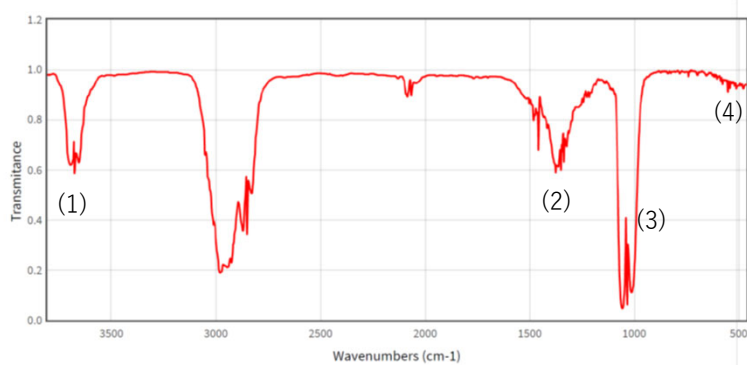
26

4. 赤外吸収スペクトル 分子内振動の例と波数

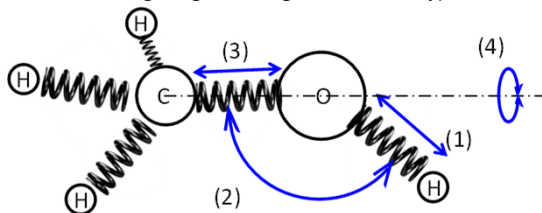
- (1) O-H伸縮振動： $3700\sim3200\text{ cm}^{-1}$
- (2) C-O-H（面内）変角振動： $1500\sim1200\text{ cm}^{-1}$
- (3) C-O伸縮振動： $1200\sim1000\text{ cm}^{-1}$
- (4) C-O-H（面外）変角振動： $650\sim250\text{ cm}^{-1}$



27



<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C67561&Type=IR-SPEC&Index=1>

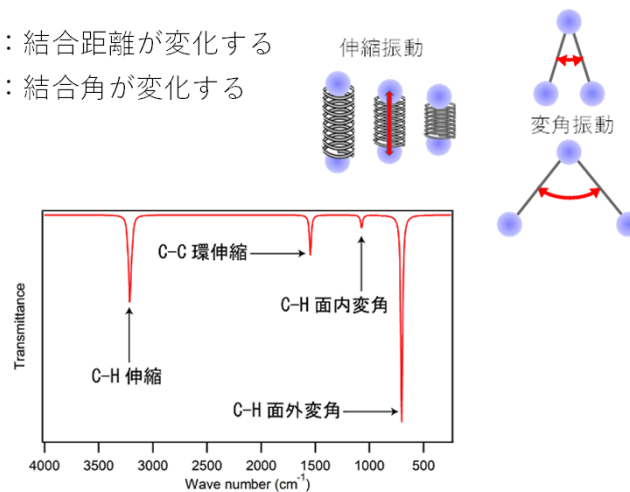


28

振動の種類

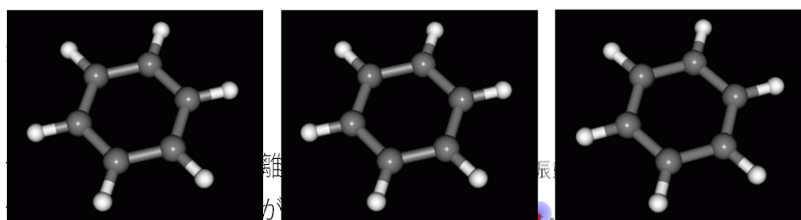
★伸縮振動：結合距離が変化する

★変角振動：結合角が変化する



<http://chemieaula.blog.shinobi.jp/Entry/284/>

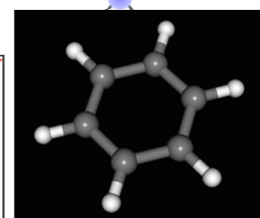
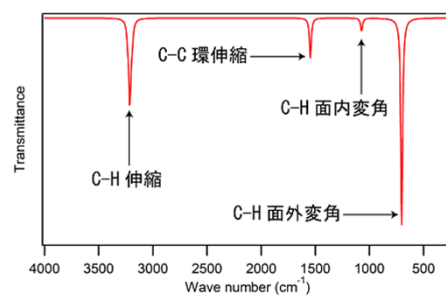
29



ベンゼンのC-H伸縮振動

ベンゼンC-C環伸縮振動

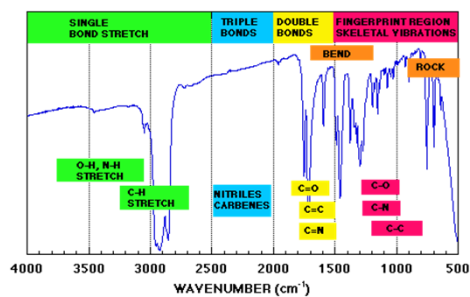
C-H面内変角振動



C-H面外変角振動

<http://chemieaula.blog.shinobi.jp/Entry/284/>

30

**Wavenumber** $\geq 3000 \text{ cm}^{-1}$ 2000 - 2500 cm⁻¹1500 - 2000 cm⁻¹**Stretch Type***single* bond stretch
eg. C-H, O-H, and N-H*triple* bond stretch
eg. acetylenes, carbenes and nitriles*double* bond stretch
eg. carbonyls (C=O) or alkenes (C=C)

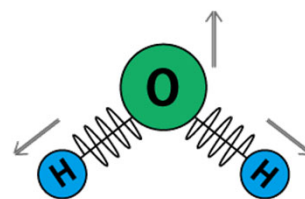
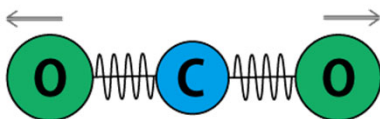
<http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects1997/RogerEC/welcome.htm>

31

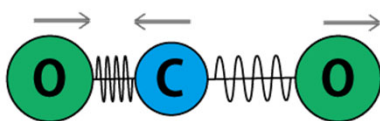
対称伸縮振動と逆対称伸縮振動

○ 対称伸縮振動 (3652 cm⁻¹)

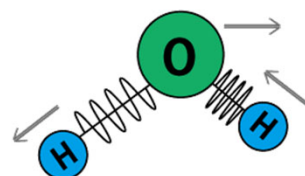
○ 対称伸縮振動 (赤外不活性)



○ 逆対称伸縮振動 (2349 cm⁻¹)



○ 逆対称伸縮振動 (3756 cm⁻¹)



32

第5回のまとめ

- 赤外吸収は分子内の原子の振動に伴う分極の誘起によって起こる。
 - 赤外吸収の選択則
分子内の原子の振動に伴って分極が変化する。
- マイクロ波吸収は分子全体の分極の回転に伴う分極の回転の誘起によって起こる(→分子の回転の誘起)。
 - マイクロ波吸収の選択則
分子が永久分極(永久双極子モーメント)を持つ。

33

第5回の課題

【課題1】赤外吸収とマイクロ波吸収

次の(a)～(j)に当てはまる最も適切な語句、数値、単位を下の語群から選びなさい。語句、数値、単位は何度用いても構わない。

分子による波数(a)(b)程度のマイクロ波の吸収は主に分子の(c)の励起によって起こる。ある分子によってマイクロ波の吸収が起こるためには、その分子が(d)を持つ必要がある。一方、波数(e)(f)程度の赤外線吸収は(g)の励起によって起こる。ある分子によって赤外線が吸収されるための条件は、振動による原子の(h)が、分子の(i)を(j)ことである。

<<語群>>

1～100, 100～4000, 4000～8000, cm^{-1} , Hz, m/sec, mm, nm, sec, 永久電気双極子モーメント, 回転運動, 固定する, 垂直運動, 相対的変位, 電気双極子モーメント, 電子運動, 分子外振動, 分子内振動, 並進運動, 変化させない, 変化させる,

34

第5回の課題

【課題 2】

次の分子が赤外吸収を起こすかどうかを判定しなさい。

CH_4 , C_2H_4 , C_6H_6 , CO_2 , H_2 , H_2O , N_2 , NH_3 , NO , N_2O

【課題 3】

次の分子がマイクロ波吸収を起こすかどうかを判定しなさい。

CH_4 , C_2H_4 , C_6H_6 , CO_2 , H_2 , H_2O , N_2 , NH_3 , NO , N_2O

【課題 4】

大気には酸素や窒素が二酸化炭素よりはるかに多く含まれるにもかかわらず、温暖化に寄与しない理由を簡潔に説明しなさい。