

紫外－可視分光法・赤外分光法・マイクロ波分光法を中心に

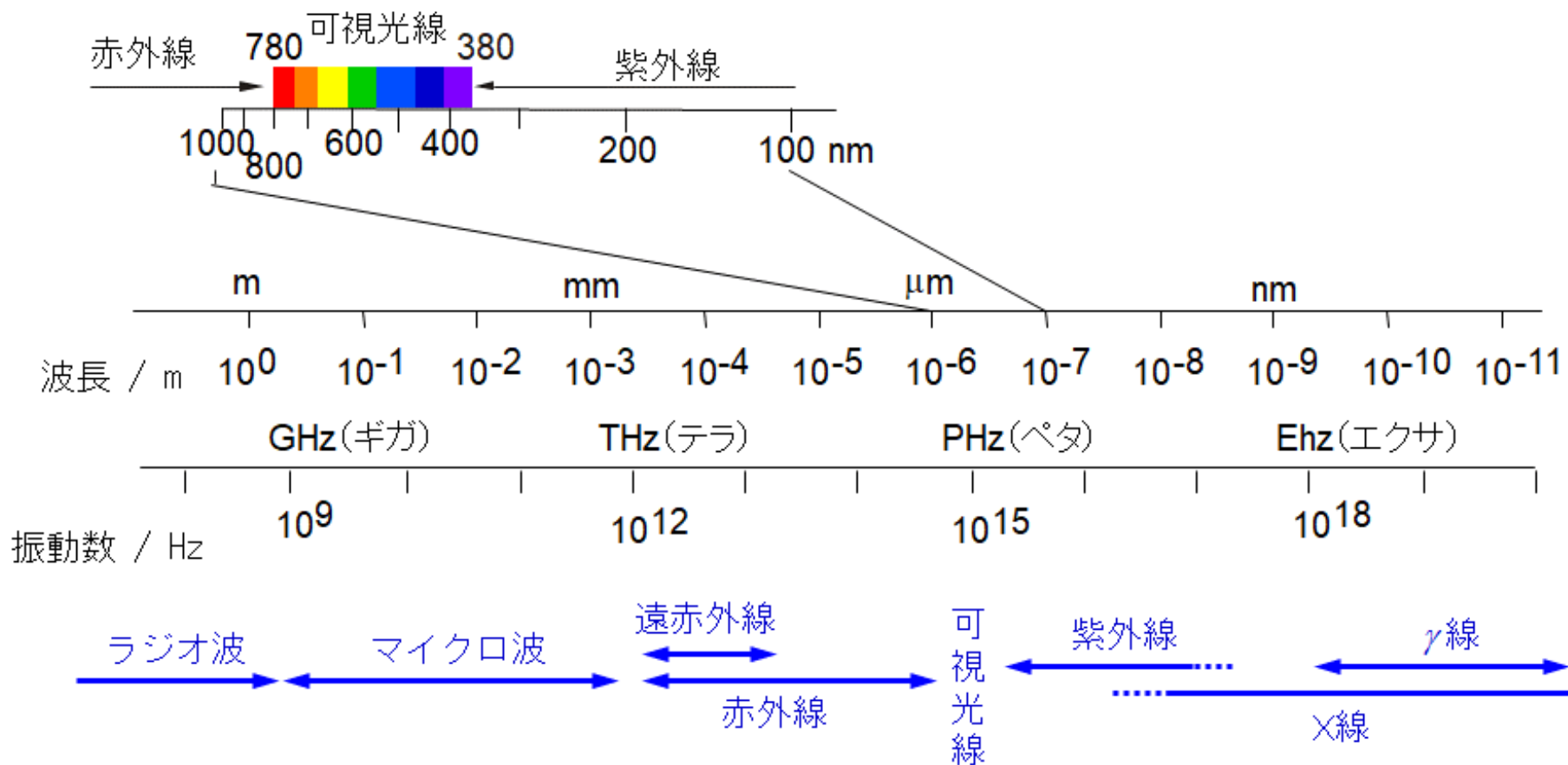
- 4.1 光と原子・分子との相互作用
- 4.2 紫外－可視分光法
- 4.3 二原子分子の分子軌道
- 4.4 赤外分光法と分子振動
- 4.5 マイクロ波分光法と分子回転
- 4.6 振動－回転遷移, 振電遷移
〔発展〕 星間物質の化学反応

花火を彩る炎色反応のうち、ストロンチウム Sr の炎色反応は赤色にみえるときも橙色にみえるときもある。この理由を考えてみよう。



4.1 光と原子・分子の相互作用

物性化学ノート2025 図4-1



物質の光吸収：光化学反応の第一法則と第二法則

第一法則

物質が光化学反応（状態変化を含む）を起こすには、物質が光を吸収したときのみ限定される。

第二法則

光エネルギーの吸収は、常に光子を単位として行われ、吸収は常に分子や原子が瞬間的にただ1個の光子をとり込む形で起こる。

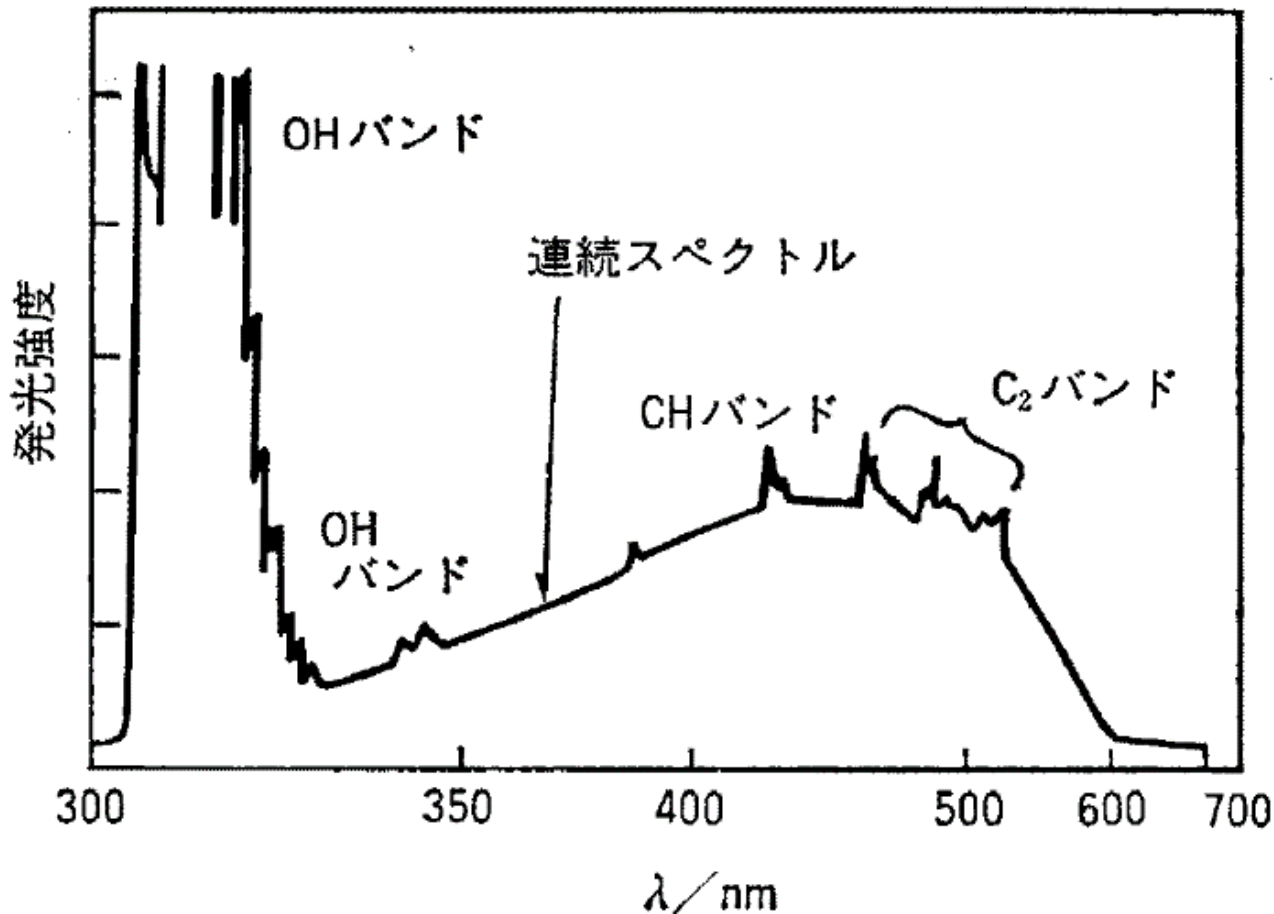
光を吸収した物質の遷移過程

- ① 光化学反応する
- ② 熱を放出する
- ③ 光を放出する
- ④ 別の物質にエネルギーをわたす

物質は熱によっても光を放出できる

物性化学ノート2025 図4-2

青柿良一, 化学と教育, 35, 417 (1987).

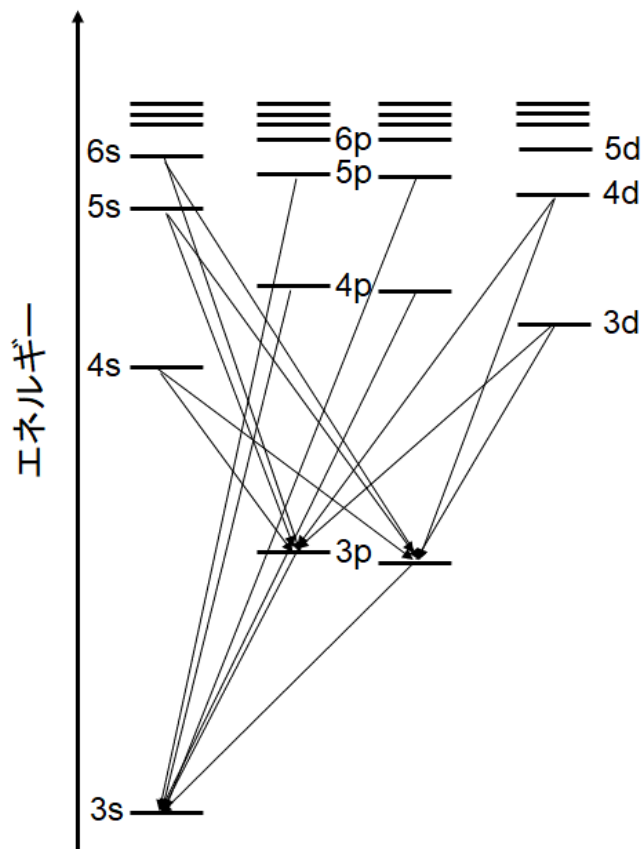


アセチレンの酸素での燃焼でできる火炎の発光スペクトル

炎色反応

原子の励起状態からの光放出

物性化学ノート2025 図4-3

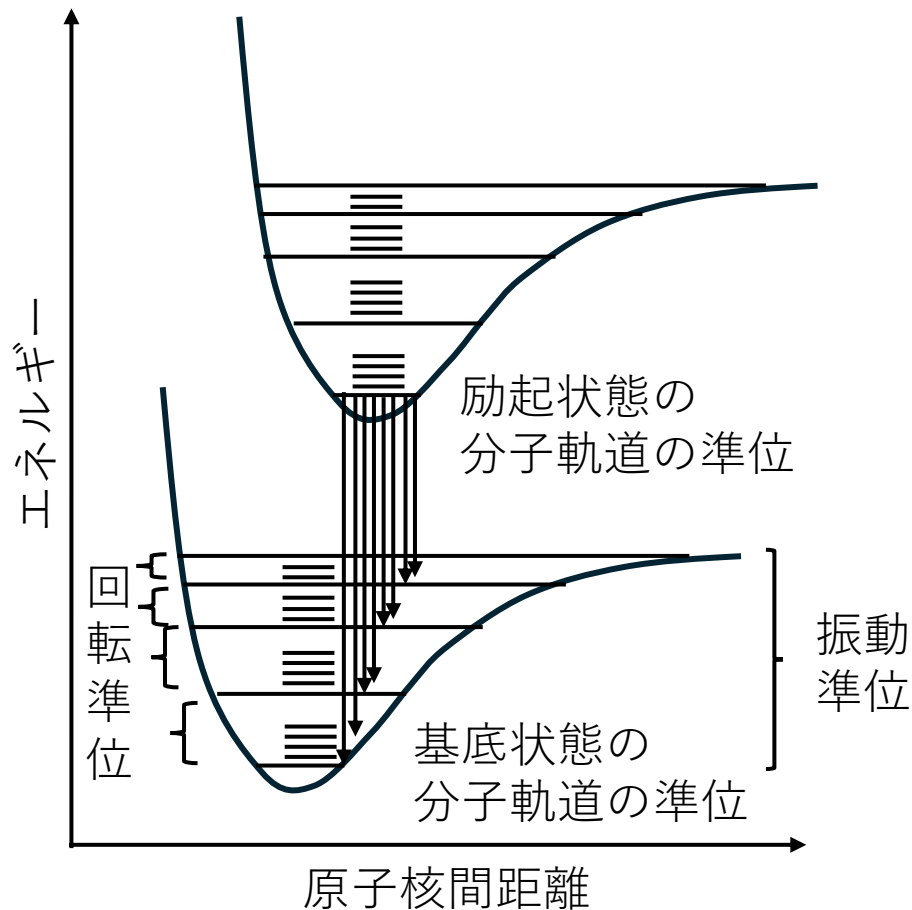


Na原子のエネルギー準位図

発光スペクトルは輝線スペクトル

分子の励起状態からの光放出

物性化学ノート2025 P.2欄外

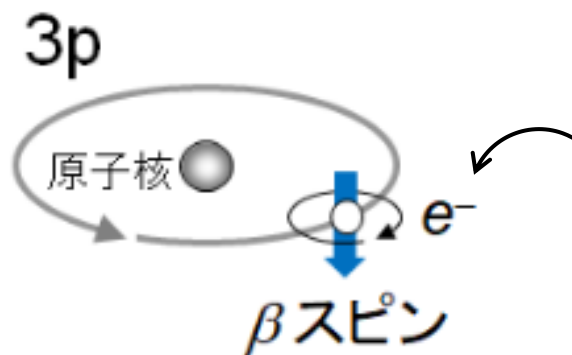
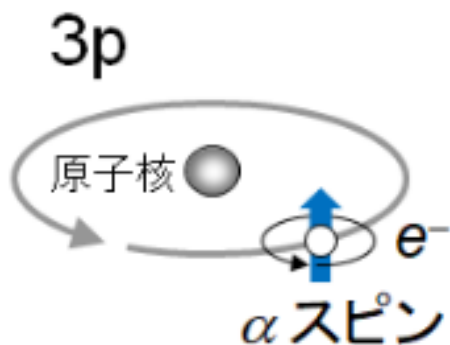


発光スペクトルは幅広いスペクトル



スピン-軌道相互作用：Na原子の場合

物性化学ノート2025 P.3欄外



負電荷が周回運動するとその周囲に磁場が発生する

(第11回で説明)

p軌道（またはd軌道やf軌道）を電子1個のみが占めるとき：

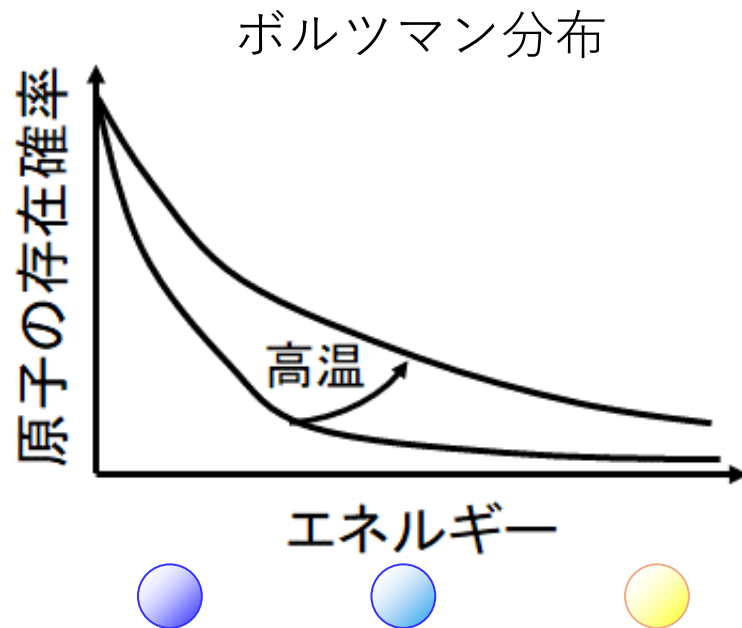
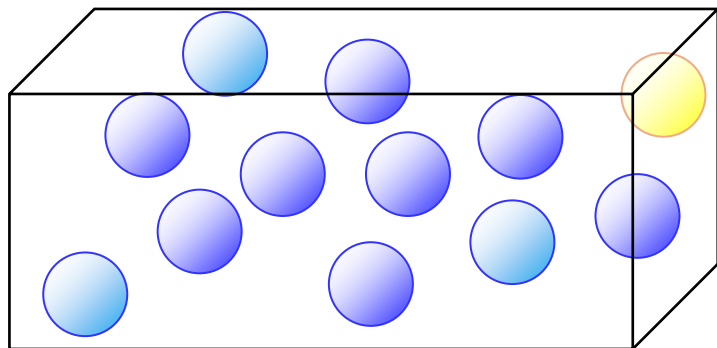
電子のスピン（～自転）と異方的な特徴のある軌道での運動状態（～公転）の両方で磁場がつくられるため、スピンの向きが2種類あると、その磁場によって原子のエネルギーも2通りになる。

s軌道を電子1個のみが占めるとき：

s軌道での運動状態は全方位方向へ等価（角運動量がゼロ）なので、s軌道を電子が占めるときの原子のエネルギーは、スピンに依らず1通りである。

放射平衡にあると、物質のエネルギーは任意に高くなれるわけではない

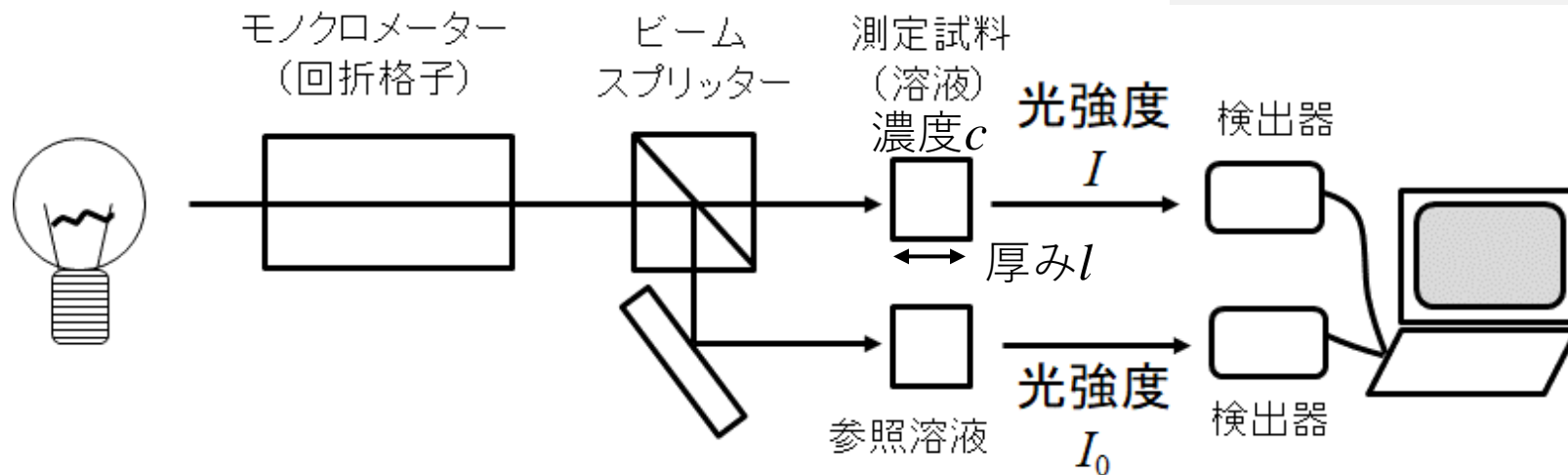
物性化学ノート2025 図4-4



エネルギーの高い状態であるほど、その存在確率は指数関数的に減少する

4.2 紫外－可視分光法

物性化学ノート2025 図4-5



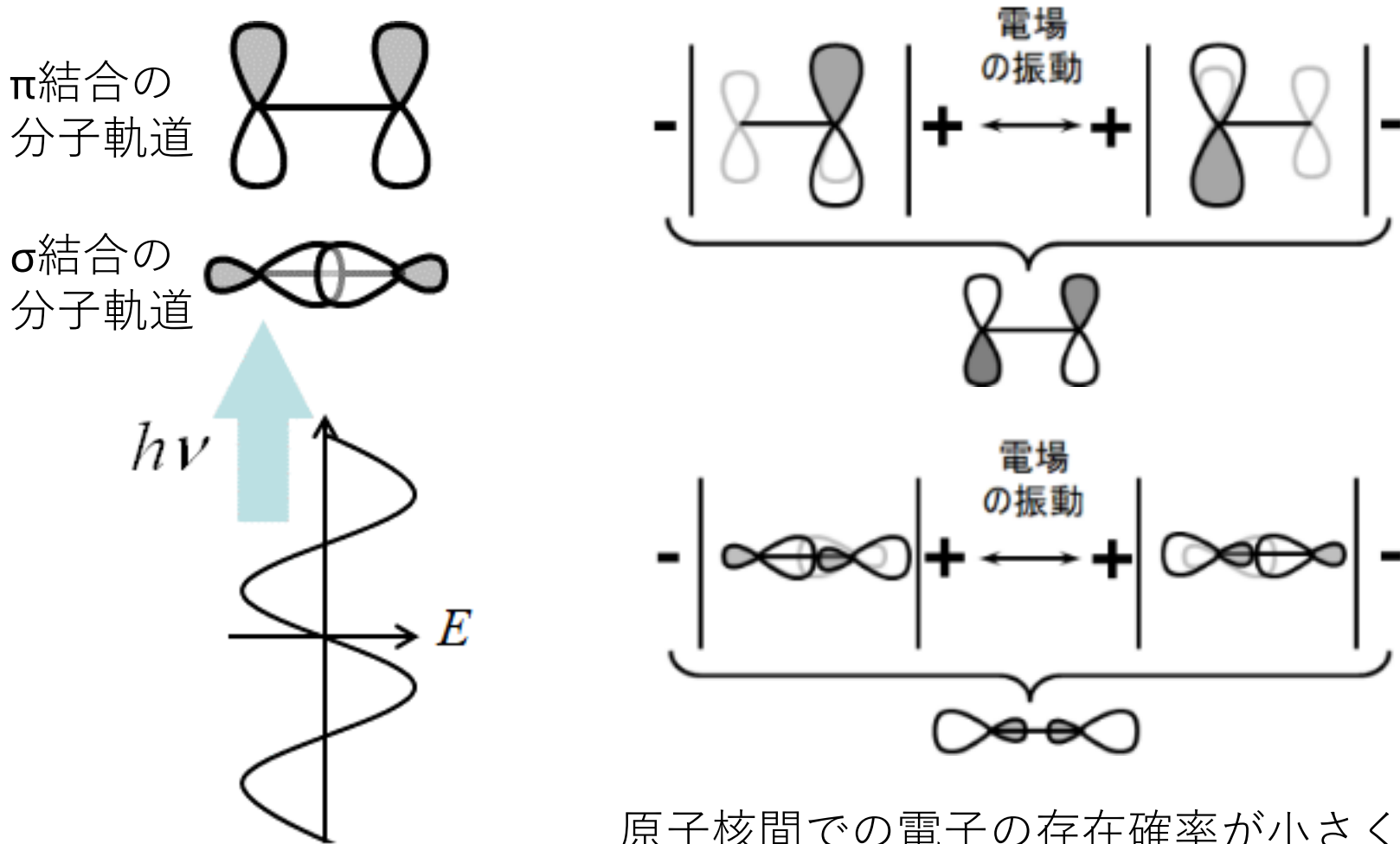
ランベルト・ベールの法則

$$-\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \propto cl$$
$$-\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \varepsilon cl \quad (\varepsilon : \text{モル吸光係数})$$

※測定試料が理想溶液としてふるまうことを前提

近紫外線～可視光線の波長領域の光エネルギーを吸収する分子

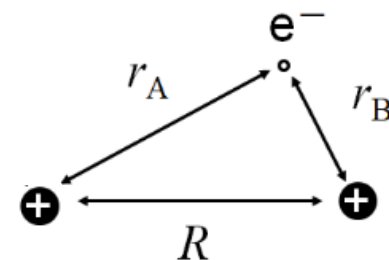
物性化学ノート2025 図4-6



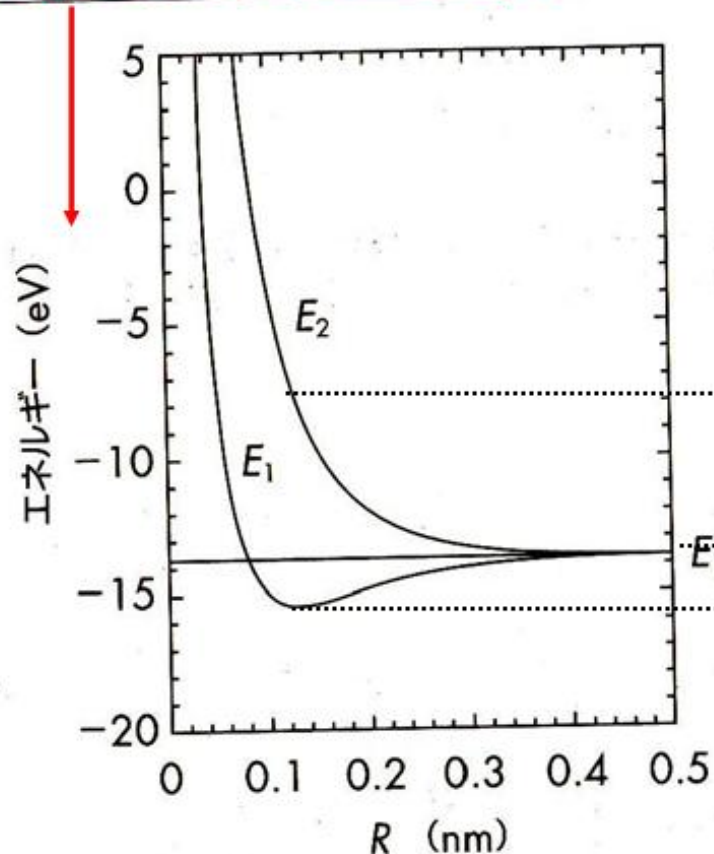
原子核間での電子の存在確率が小さくなる
→ 中点位置に節がある定常波に近い状態

2.3 二原子分子の分子軌道

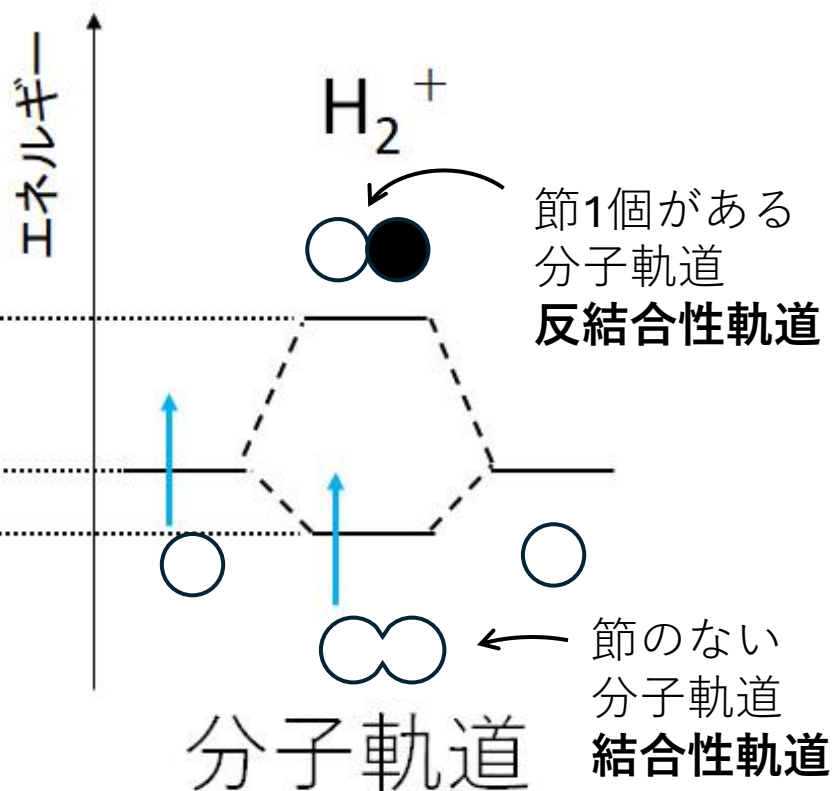
電子1個と陽子2個にクーロン引力がはたらく状況でシュレーディンガー方程式を解いて得られる波動関数とそのエネルギーは陽子間距離 R に依存する



負であることに注意!



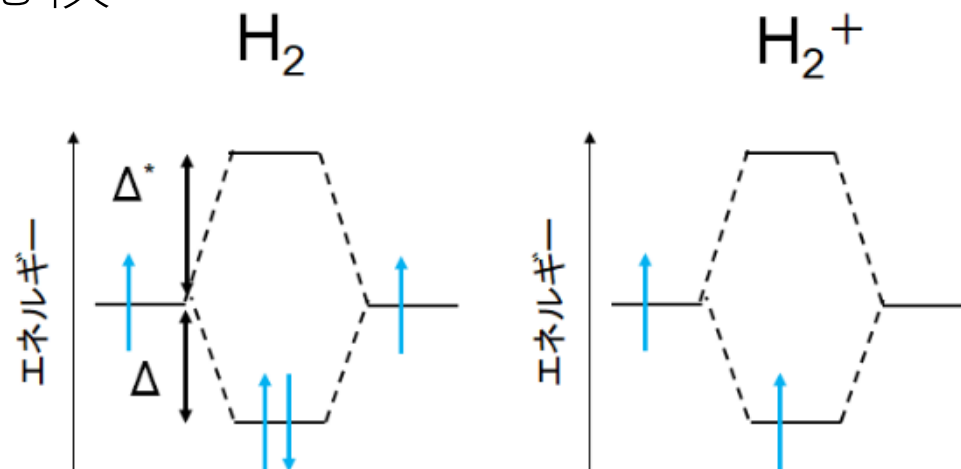
物性化学ノート2025 図4-10



(小川, 小島「現代物性化学の基礎」(講談社サイエンティフィク), p.70-72.)

H₂⁺とH₂の比較

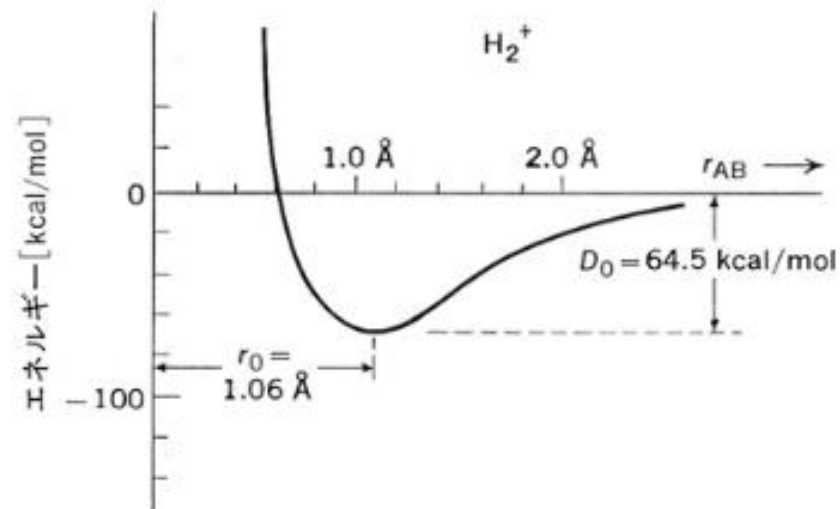
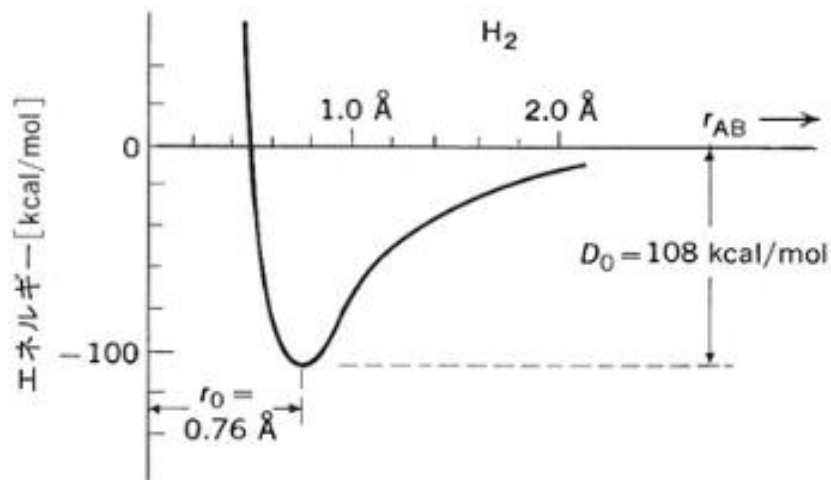
物性化学ノート2025 図4-11



共有結合により
全電子が安定化
するエネルギー

2Δ

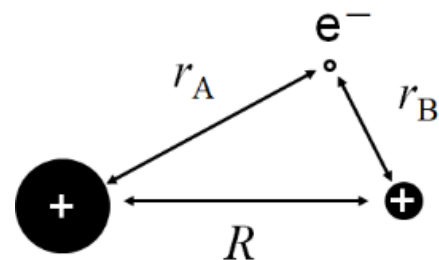
Δ



(千原秀昭, 大西俊一「ピメンテル化学結合」東京化学同人, p.76)

異核二原子分子の分子軌道

電子1個と原子核1個と陽子1個にクーロン引力がはたらく状況でシュレーディンガー方程式を近似して解く。



近似1：ボルン-オッペンハイマー近似

陽子や原子核は、電子より質量が大きいため、電子に対して静止している。

近似2：線形結合

全体の波動関数 ψ は、電子1個と原子核1個（水素原子）、電子1個と原子核1個（水素様原子）がそれぞれなす波動関数 ψ_i の定数倍（変数とみなす）を和でつなげたものとみなす。

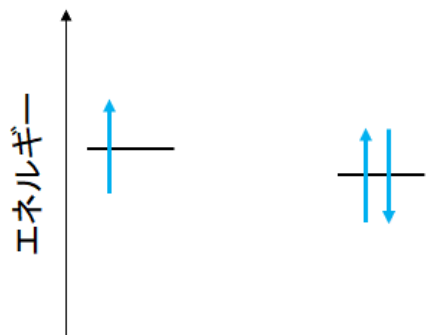
近似3：変分法

分子全体のエネルギーは極小であるとみなして、変数が満たすべき定数を導き出す。それをもとに、全体の波動関数とエネルギーを求める。

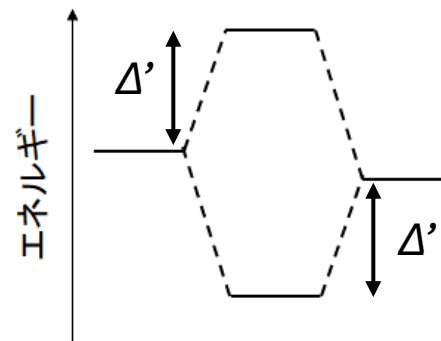
近似は、自然現象の真の姿を扱えないが、我々がその現象の本質を理解するには有用なアプローチである。

分子軌道の組み立て方の手順

① 原子軌道のエネルギー準位と電子配置を描く。

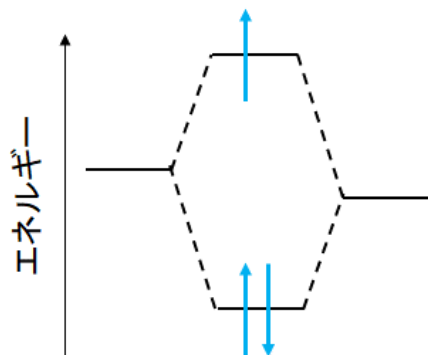


② (電子のことを考えずに) 分子軌道のエネルギー準位を描く。

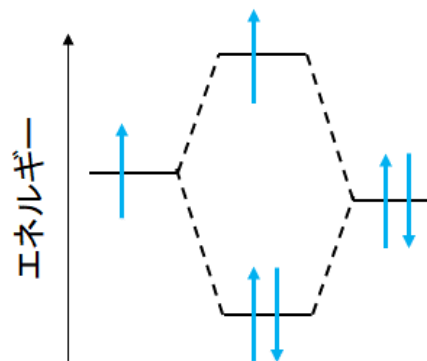


原子軌道のエネルギーが近いほど、 Δ' は大きくなる。原子軌道が空間的に重なるほど、 Δ' は大きくなる。

③ 分子軌道にあらためて電子を配置する (構成原理・パウリの排他律・フントの規則)。



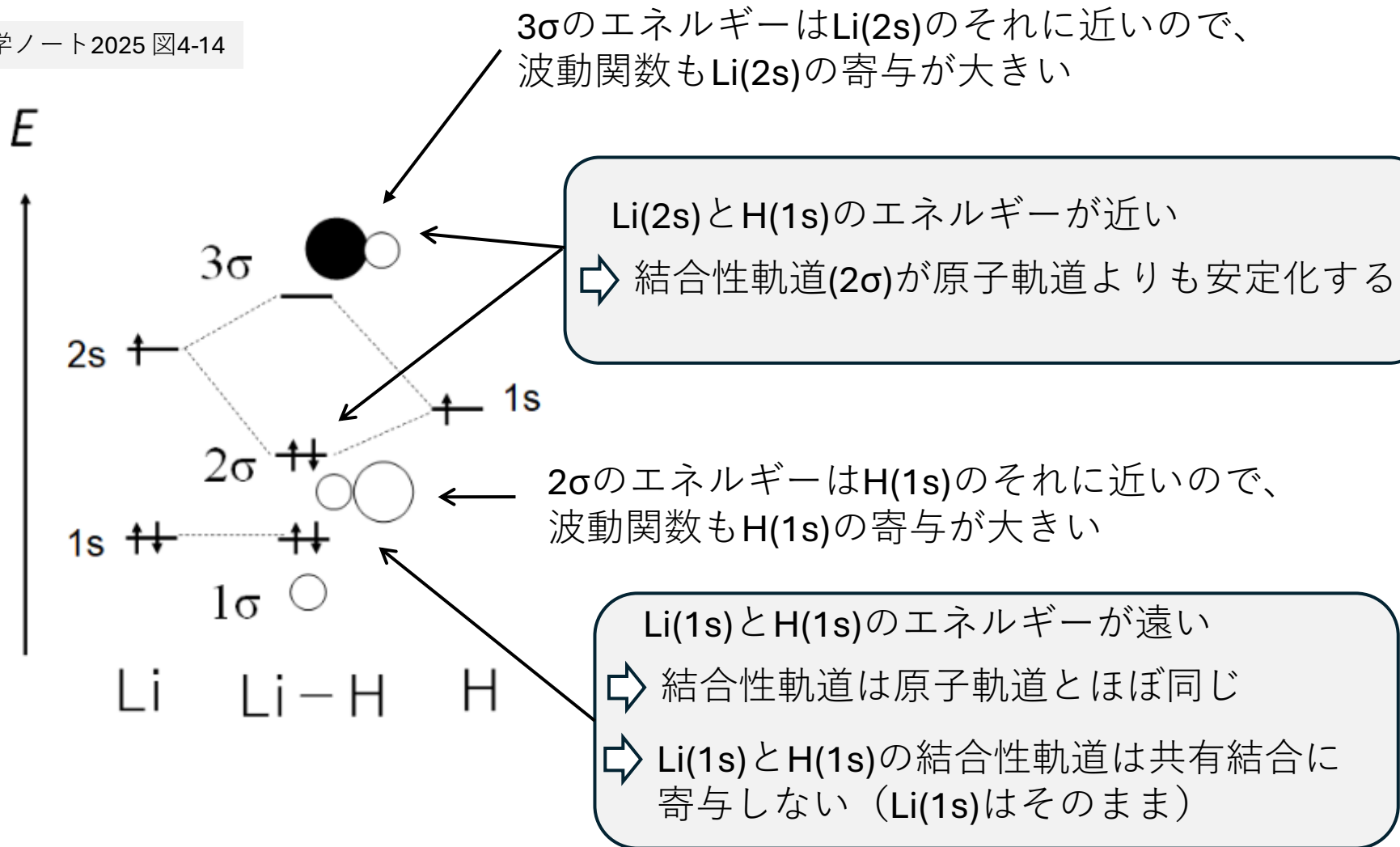
④ 結合をつくらせる前後で、全電子のエネルギーの合計の増減を見定める。



全電子エネルギーが小さくなれば (安定化すれば), 共有結合の形成。

共有結合における分極の例: LiH

物性化学ノート2025 図4-14



4個の全電子を分子軌道に配置すると $(1\sigma)^2(2\sigma)^2$

⇒ 価電子(2σ)の存在確率はH原子側に偏る



共有結合における分極の例: HF

物性化学ノート2025 図4-15

E

4σのエネルギーはH(1s)のそれに近いので、
波動関数もH(1s)の寄与が大きい

F(2p_x)とH(1s)のエネルギーが近い

⇒ 結合性軌道(3σ)が原子軌道よりも安定化する

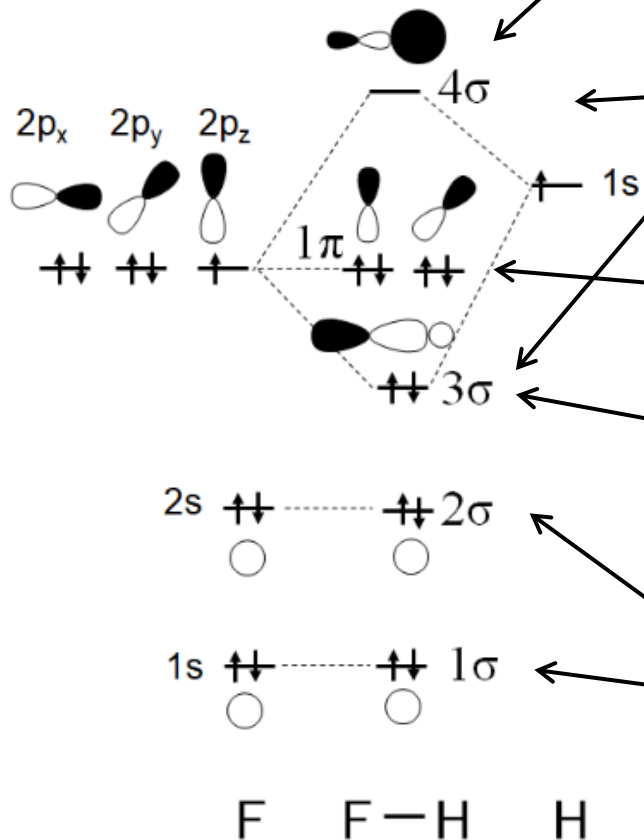
F(2p_y), F(2p_z)はH(1s)と直交するのでそのまま

3σのエネルギーはF(2p_x)のそれに近いので、
波動関数もF(2p_x)の寄与が大きい

F(1s), F(2s)とH(1s)のエネルギーが遠い

⇒ 結合性軌道は原子軌道とほぼ同じ

⇒ 結合性軌道は共有結合に寄与しない
(F(1s), F(2s)はそのまま)



10個の全電子を分子軌道に配置すると
(1σ)²(2σ)²(3σ)²(1π)⁴

⇒ 価電子(3σ)の存在確率はF原子側に偏る



原子軌道の直交

同一原子の原子軌道での直交

例：1s軌道と $2p_x$ 軌道は直交する。

$$\int \Psi_{i,2p_x}^* \cdot \Psi_{i,1s} d\tau = 0$$



偶関数 × 奇関数 = 奇関数
→ 全空間で積分するとゼロ

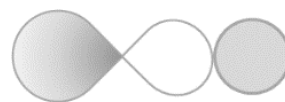
そもそも1個の原子における原子軌道の波動関数とエネルギーは、シュレーディンガー方程式を満たし互いに直交していることで導出される

異なる原子の原子軌道での直交

例：結合方向をx軸方向として

1s軌道と $2p_x$ 軌道は直交しない($i \neq j$)。

$$\int \Psi_{j,2p_x}^* \cdot \Psi_{i,1s} d\tau \neq 0$$



偶関数 × 偶関数 = 偶関数



1s軌道と $2p_y, 2p_z$ 軌道は直交する ($i \neq j$)。

$$\int \Psi_{j,2p_y}^* \cdot \Psi_{i,1s} d\tau = 0$$

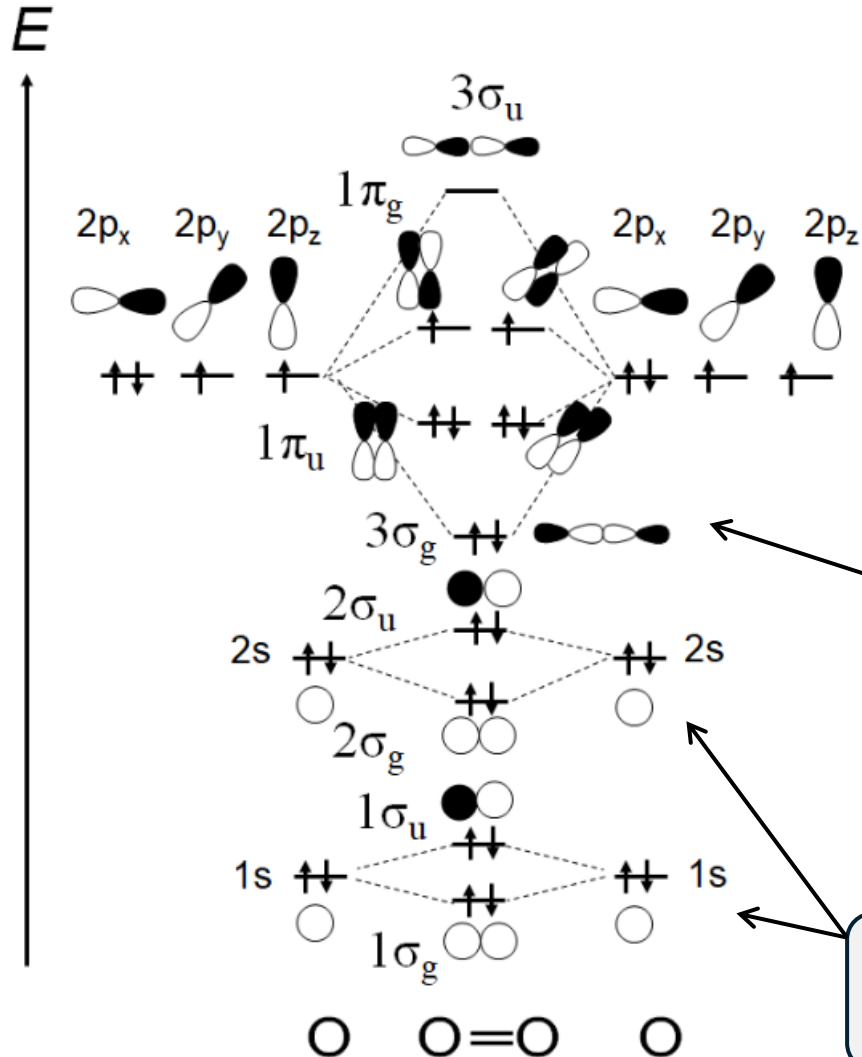
$$\int \Psi_{j,2p_z}^* \cdot \Psi_{i,1s} d\tau = 0$$



直交

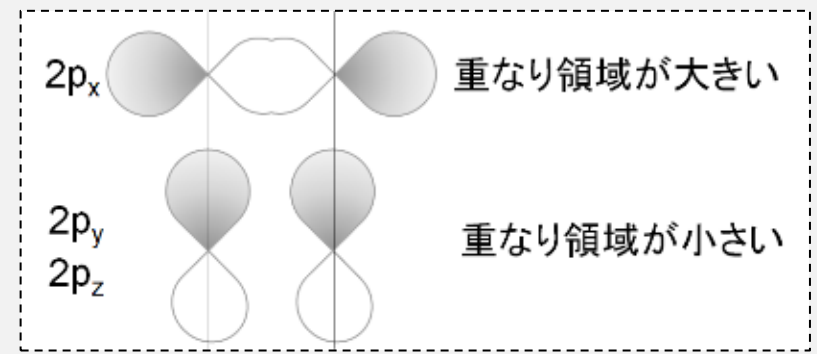
偶関数 × 奇関数 = 奇関数

不対電子をもつ分子の例：O₂



F(2p_x), F(2p_y), F(2p_z) はそれぞれ結合性軌道と反結合性軌道をつくる

⇒ F(2p_x) とうしの結合性軌道3σ_gは、F(2p_y), F(2p_z) とうしの結合性軌道1π_u よりも安定化する

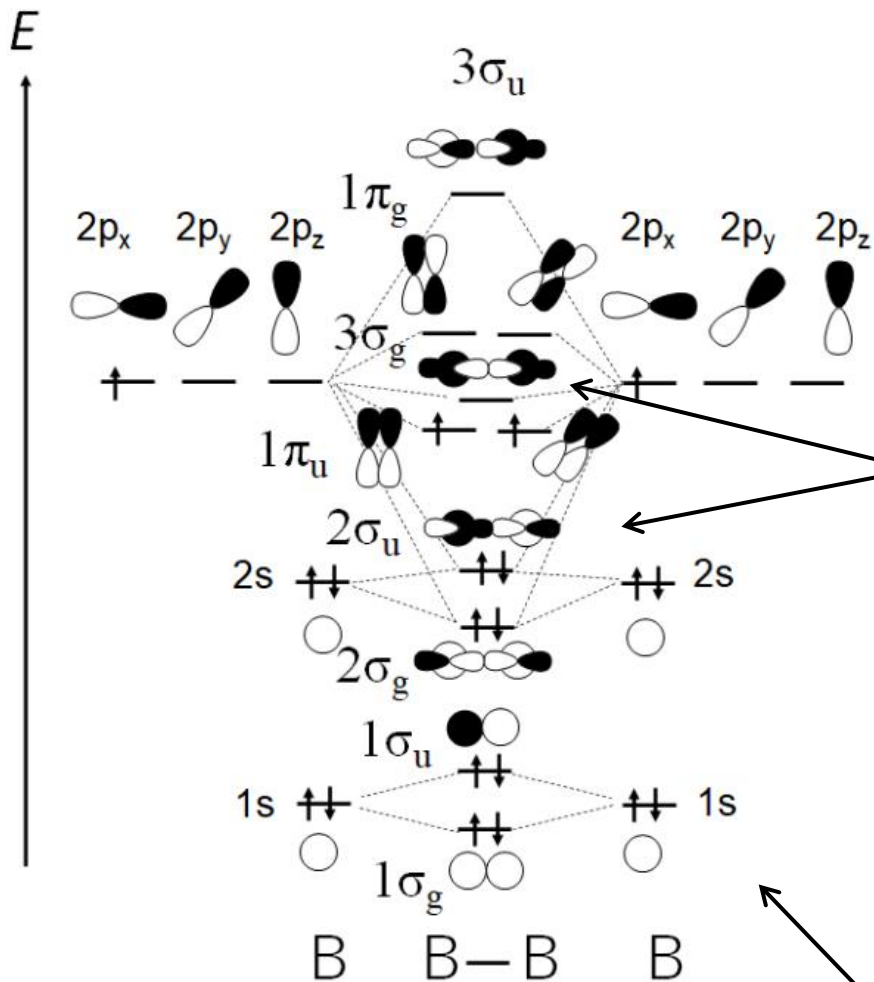


※ F(2p_x) と F(2p_y), F(2p_y) と F(2p_z), F(2p_z) と F(2p_x) それぞれの組は直交する

O(1s), O(2s) はそれぞれで結合性軌道と反結合性軌道をつくる

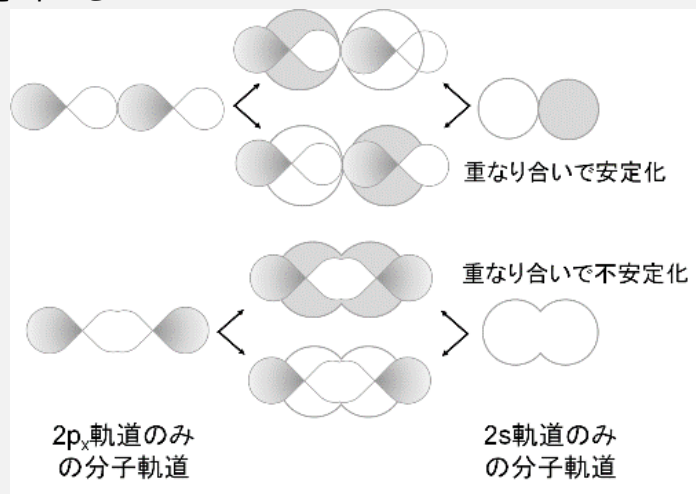
16個の全電子を分子軌道に配置すると (1σ_g)²(1σ_u)²(2σ_g)²(2σ_u)²(3σ_g)²(1π_u)⁴(1π_g)² → 1π_g 軌道に2個の不対電子があらわれる

不對電子をもつ分子の例：B₂



B(2s), B(2p_x), B(2p_y), B(2p_z) はそれぞれ結合性軌道と反結合性軌道をつくる

⇨ B(2p_x) とうしの結合性軌道3σ_gは、B(2s) とうしの結合性軌道2σ_gと重ね合うことでエネルギーが変調される



⇨ 3σ_gが1π_uよりも不安定になる

B(1s) は結合性軌道と反結合性軌道をつくる

10個の全電子を分子軌道に配置すると
 $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2$

⇨ 1π_u軌道に2個の不對電子があらわれる



4.4 赤外分光法と分子振動

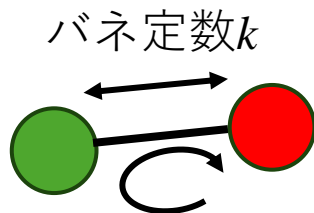
分子の運動



電子の運動 + 原子核の運動



振動運動 + 回転運動



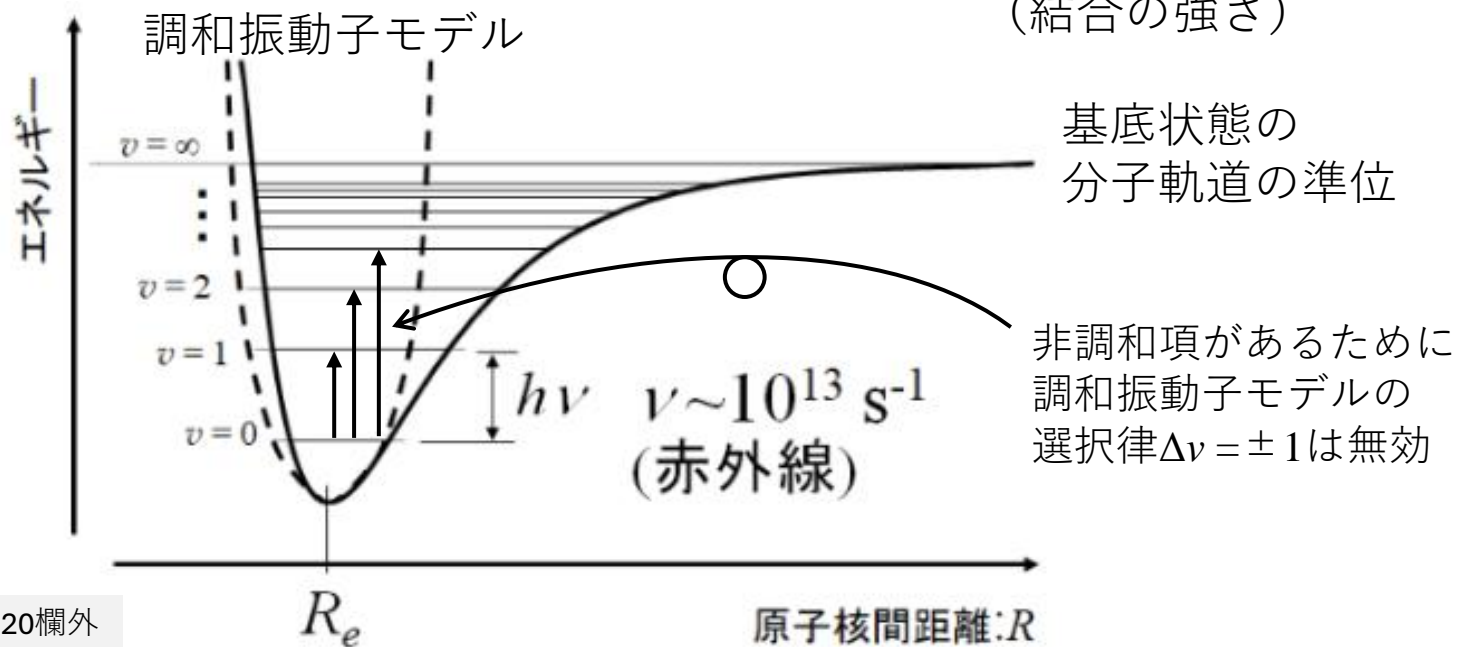
シュレーディンガー方程式の解の特徴：

ハミルトニアンに対応する解は、変数が独立していれば、

波動関数は各波動関数の積

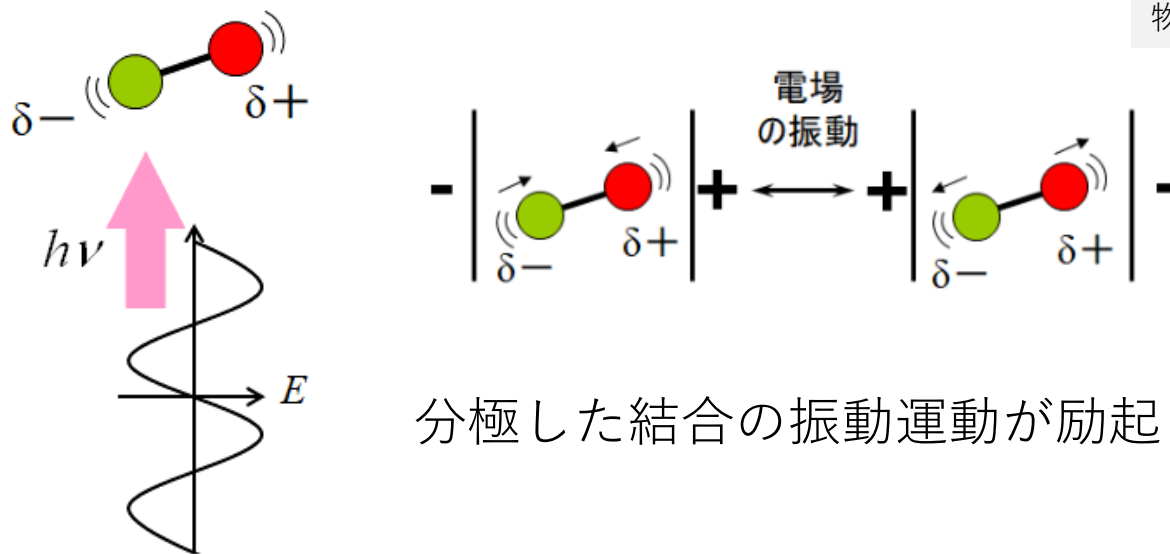
エネルギーは各エネルギーの和であらわされる

二原子分子が調和振動子であるとする状況でシュレーディンガー方程式を解いて得られる振動運動の波動関数とそのエネルギーは、換算質量とバネ定数に依存する(結合の強さ)



赤外線波長領域の光エネルギーを吸収する分子

物性化学ノート2025 図4-19



分極した結合の振動運動が励起される

物性化学ノート2025 図4-20

屈曲構造

| | | | |
|------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | | |
| H ₂ O | 3756 / cm ⁻¹ | 3657 / cm ⁻¹ | 1595 / cm ⁻¹ |
| H ₂ S | 2626 | 2615 | 1183 |
| O ₃ | 1042 | 1110 | 701 |
| NO ₂ | 1618 | 1318 | 750 |

赤外活性

直線構造

| | | | |
|-----------------|--|-------------------------|------------------------|
| | | | |
| CO ₂ | | 2349 / cm ⁻¹ | 667 / cm ⁻¹ |

赤外不活性

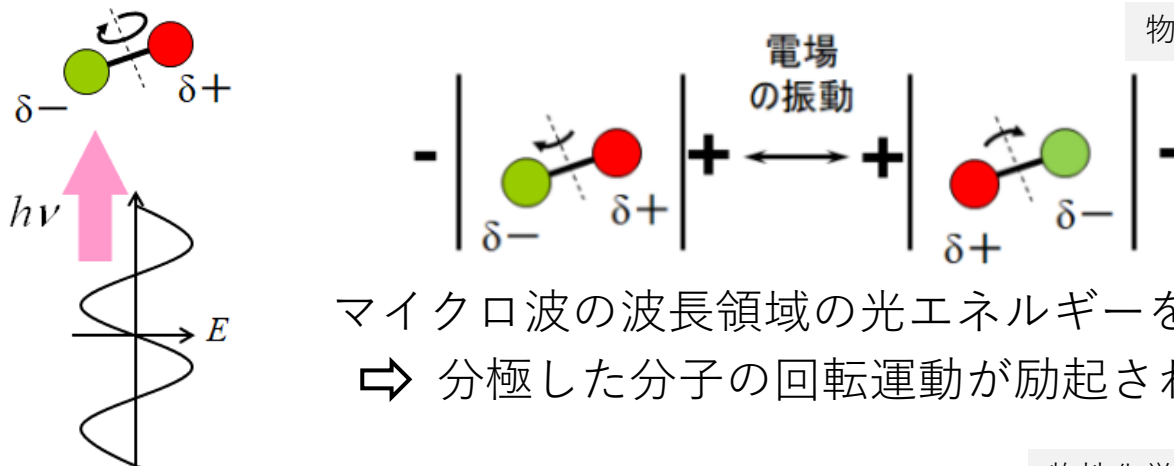
赤外活性



4.5 マイクロ波分光と分子回転

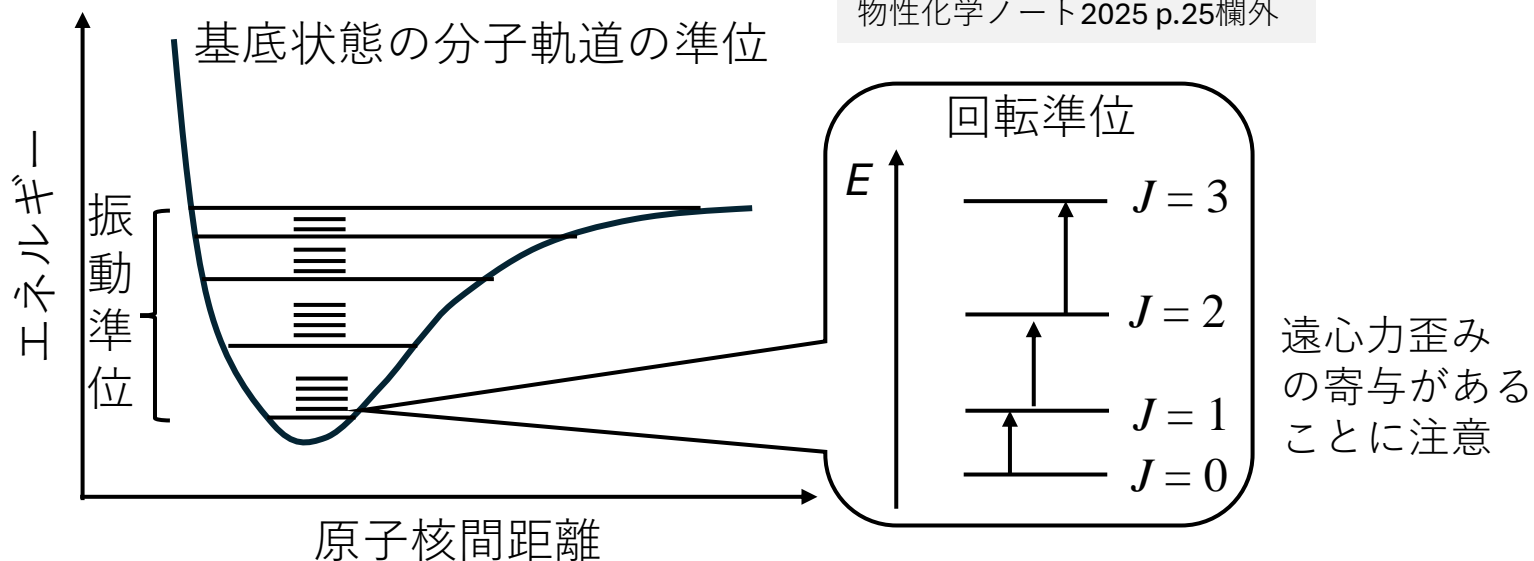
二原子分子が剛体回転子であるとする状況でシュレーディンガー方程式を解いて得られる回転運動の波動関数とそのエネルギーは、換算質量と結合長に依存する

物性化学ノート2025 図4-22



マイクロ波の波長領域の光エネルギーを吸収する分子
 ⇒ 分極した分子の回転運動が励起される

物性化学ノート2025 p.25欄外



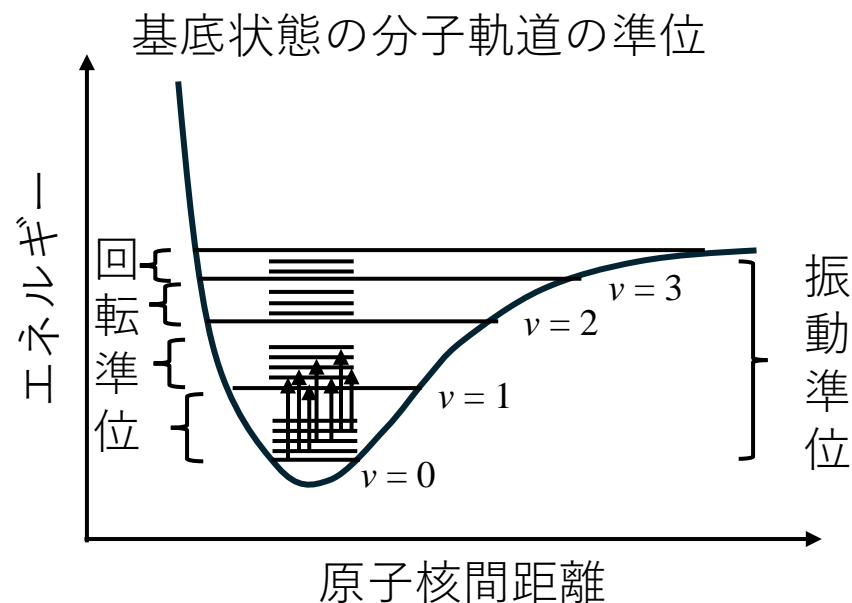
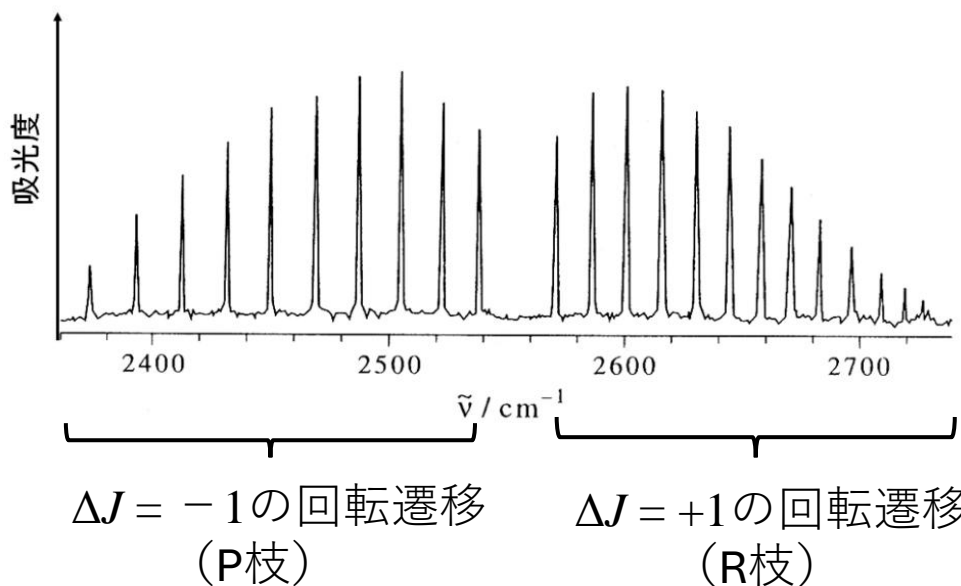
4.6 振動一回転遷移, 振電遷移

振動一回転遷移

物性化学ノート2025 図4-21

物性化学ノート2025 p.25欄外

気相の $^1\text{H}^{79}\text{Br}$ の赤外吸収スペクトル ($\nu = 0 \rightarrow 1$)



(千原・江口・齋藤「マッカーリサイモン物理化学(上)」
東京化学同人, p.535-536.)

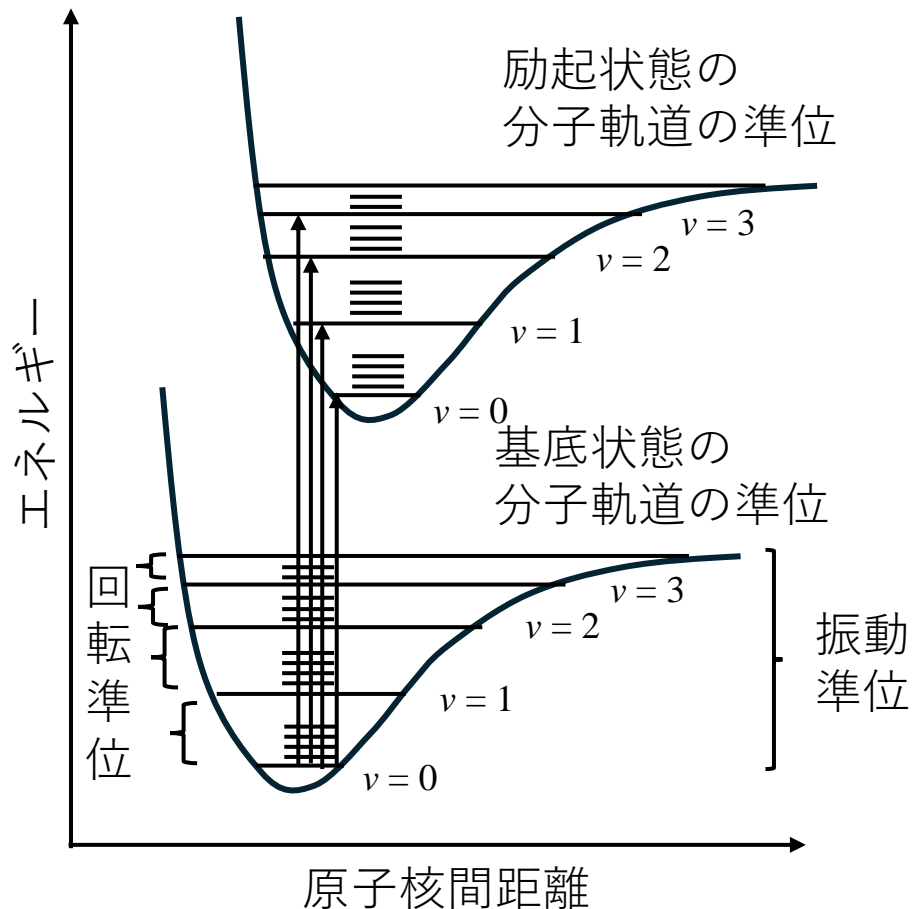
分子の赤外吸収スペクトルは幅広いスペクトル



4.6 振動一回転遷移, 振電遷移の続き

振電遷移

物性化学ノート2025 P.25欄外

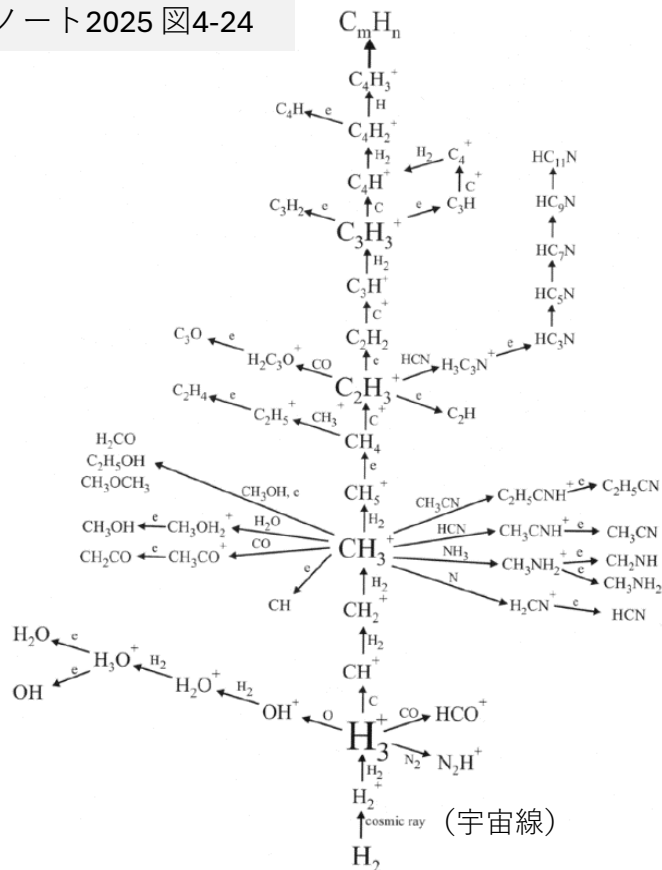


分子の紫外-可視吸収スペクトルは幅広いスペクトル

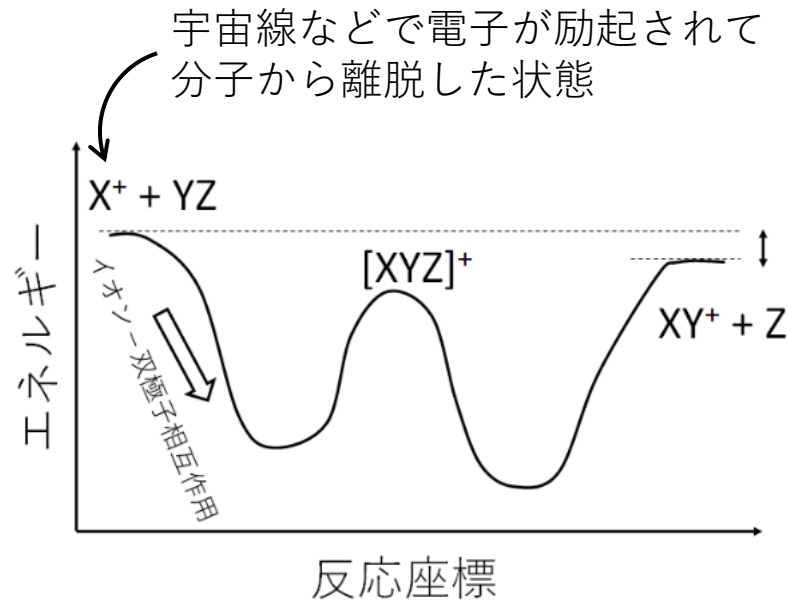
〔発展〕 星間物質の化学反応

超高真空・超低温である星間空間で、どのように化学反応は進行するのか

物性化学ノート2025 図4-24



物性化学ノート2025 図4-25



宇宙線などで電子が励起されて分子から離脱した状態

電波望遠鏡（マイクロ波分光）でみつかった炭素化合物のイオン-分子反応ネットワーク

Larsson et al, *Rep. Prog. Phys.* 75, 066901 (2012)



今回のチェックリスト

- 原子の発光・吸光現象における電子の運動状態の変化（原子軌道の遷移とよぶ）は、熱や光で誘導される。光の場合、特定の光のエネルギーのみで引き起こされ、そのエネルギーは、[a]の波長領域にある。分子の発光と吸光も、同じ波長帯の光で引き起こされるが、分子全体の運動状態（振動、回転、並進）が原因となりスペクトルの線幅は原子のそれより著しく大きくなる。
- 紫外線～可視光線の波長領域で原子や分子のスペクトルを得るのが紫外-可視分光法であり、光子を吸収・放出できる原子軌道や分子軌道の[b]を測定できる。
- 異核二原子分子の分子軌道は、組み合わせる原子軌道の[c]が小さいほど、そして、[d]が大きいほど、強め合う定常波のエネルギー準位はより低く、弱め合う定常波のエネルギー準位はより高くなる。
- 赤外線領域で分子のスペクトルを得るのが赤外分光法であり、共有結合における原子の振動遷移を測定することから、[e]や官能基の特徴を調べることができる。
- マイクロ波の波長領域で分子のスペクトルを得るのがマイクロ波分光法であり、分子の回転運動の遷移を測定することから、[f]や分子形状の特徴を調べることができる。