

3 光と分子

3.1 物質の色

・光とは

ニュートン Newton は図 1 に示すように、太陽光線をガラスのプリズムに通して、白いカードに映し出すという実験を行った。その結果として、太陽光線は図のようにいくつかの色に分けられて映し出された。この成分の配列を**スペクトル**という^[1]。また、第 1 のプリズムで分けた光を第 2 のプリズムにより白色光に戻すこともできた。以上のことから、白色光はさまざまな波長の波の重ね合わせであるということがわかった。

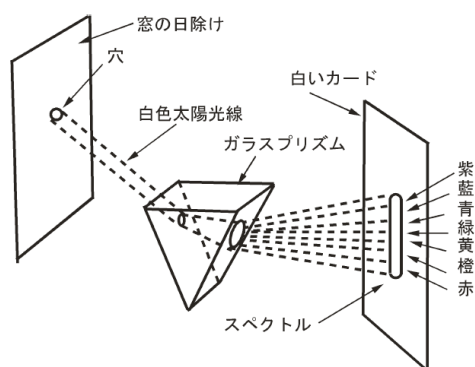


図 1 ニュートンの実験

[1] 本来スペクトルとは複数の成分からなるものを各成分に分解して配列したものを表す。この場合は正確には「分光スペクトル」であるが、単に「スペクトル」と呼ぶことも多い。

現在では光は**電磁波**の一種であることが分かっている。電磁波に関しては以下のような式が成り立つ。これらは暗記したほうがよい。

・光子のエネルギー	$E = h\nu$	(単位[J])
・波長	$\lambda = c/\nu$	(単位[nm])
・振動数	$\nu = c/\lambda$	(単位[Hz] = [s ⁻¹])
・波数	$\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$	(単位[m ⁻¹])

※ かつこの単位は、その物理量を表す際によく用いられるものを示している。

さまざまな振動数の光の中で、特に人間が見える波長の光を**可視光**という。可視光の範囲は $4.0 \times 10^{14} \sim 7.9 \times 10^{14}$ [Hz]と、わずかに 1 オクターブ^[2]に過ぎない。

・光の吸収

電磁波はその波長の大きさに応じて、図 2 のように名前がつけられている。

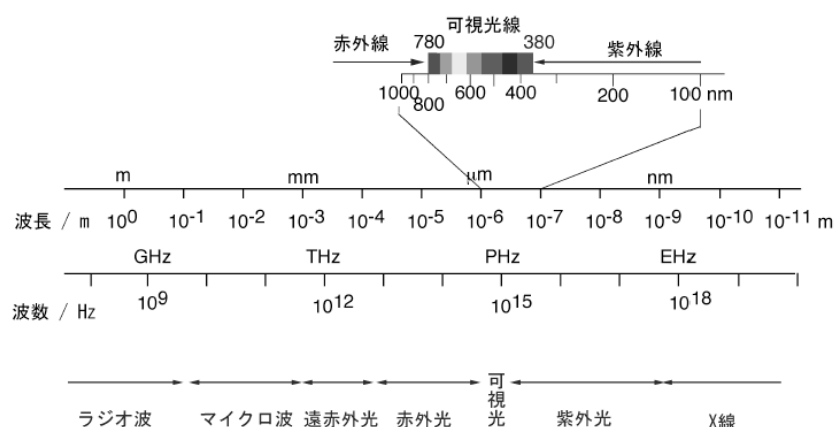


図 2 電磁波の波長

[2] 授業プリントにある表現をそのまま載せたが、音楽理論学用語であるため正しい用法であるとは言いきれない。音楽理論学では、オクターブとは振動数が 2 倍異なる音程のことを指す。

我々がある物を見てその色を判別するとき、その物は我々に見える色の**補色**にあたる色の光を吸収している（図 3 で、中心に関して対称な位置にある色が補色である）。吸収されずに透過または反射した光が我々の目に入ってきている。

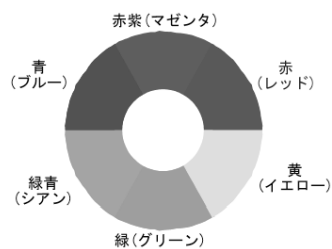


図3 カラーサークル

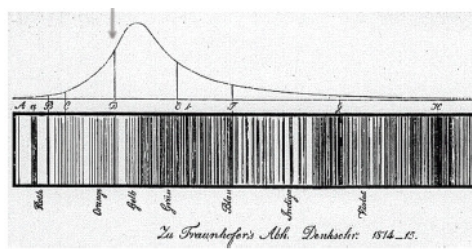


図4 フラウンホーファー線

・フラウンホーファー線

フラウンホーファー線とは、太陽光のスペクトルのうち太陽上層もしくは地球の大気に含まれる元素によって特定の波長のスペクトルが吸収され、暗線となって観測されるもののことをいう。主要な暗線にはAからKまでの記号がつけられている。例えば記号Cは水素原子のスペクトル吸収によってできる暗線である。弱い線を含めると実に570を超える暗線がある。光によって原子中の電子が励起するので、基底状態と励起状態のエネルギー差（これはそれぞれの元素に固有の値である）に対応する光を吸収するためである。

元素によって決まったスペクトルを吸収するので、フラウンホーファー線を利用すれば、太陽大気中の元素の濃度がわかる^[3]。また、フラウンホーファー自身はフラウンホーファー線の正体が分からなかったが、正体を明らかにして原子吸光分光法への応用を行ったのがキルヒホッフとブンゼンである。

・スペクトルの観測法

スペクトルの観測には、図5のように**分光器**を用いる。分光器は、図6のように、入射スリットから入った光の中から、適切な角度に設定した**回折格子**によって波長を選択して出射スリットから特定の波長の光を出すものである。ただし、スリットの幅を狭くすることで**分解能**^[4]をあげることができるが、光の波としての性質により分解能には限界がある。

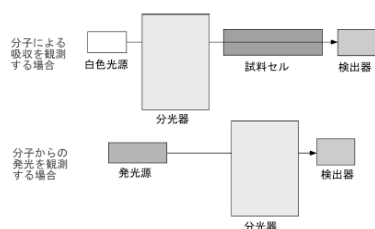


図5 スペクトルの観測法

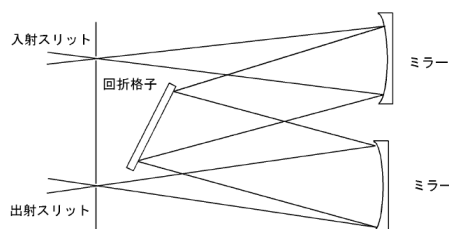


図6 分光器の仕組み

・共役2重結合をもつ分子

共役2重結合（→2.2）をもつ分子は、 **π - π^* 遷移**^[5]により光を吸収するので色が付いて見える。共役系が伸びるほど、長波長の光によって励起される。たとえば、フェノールフタレインが塩基性下で赤く見えるのは、塩基性下のほうが共役系の長い構造で、可視光線（フェノールフタレインの場合は緑）を吸収するようになるからである（図7）^[6]。

[3] 現在ではさまざまな恒星に対して成分元素の存在量を調べるために利用されている。ドップラー効果によるフラウンホーファー線の波長のずれを調べれば、特定の恒星と太陽系との相対速度もわかる

[4] 分解能とは、その分光器における波長の範囲の限界のこと。つまりこの装置では、いくらスリットの幅を大きくしても、またいくら分光器そのものを大きくしても、出すことのできる光の波長には厳密には誤差が生じる。その誤差の範囲のことを分解能という。

[5] 遷移については4.1参照。

[6] 他の例についてはレジュメ参照。過去問を見る限りでは詳しく聞かれてはいないが、できれば目を通しておくのが望ましい。

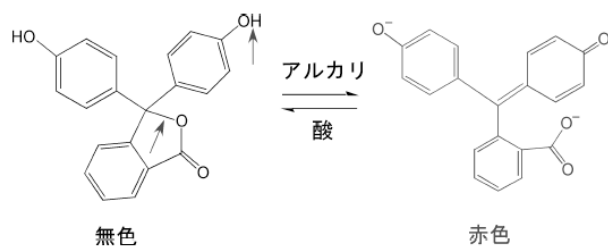


図7 フェノールフタレインの変色

3.2 分子を測る

・分子スペクトル

原子のスペクトルは線となって現れるのに対し、分子のスペクトルは幅をもった**バンド構造**として現れる。その理由は、分子自身が**振動運動**や**回転運動**をしており、その運動もまた量子化されているからである^[7]。



図8 分子の運動

(左：振動(結合の伸び縮み) 中：振動(結合角の変化) 右：回転)

分子の化学結合はバネのように振る舞い、その運動はほぼ**フックの法則**にしたがっている^[8]。分子の振動は毎秒 $10 \sim 100 \times 10^{12}$ 回であり、通常は波長 $3 \sim 30 \mu\text{m}$ の**赤外光を吸収する**。分子の原子数が増加すると振動が複雑になるが、それぞれの分子には固有のスペクトルのパターンがあるため、分子の同定が可能となる。

また、気体状態にある分子は回転運動もしている^[9]。分子の回転スペクトルもそれぞれの分子に固有であり、一般にマイクロ波から遠赤外の領域 ($0.3 \text{ mm} \sim 3 \text{ cm}$) で観測される。これも振動運動と同様に、3原子以上になると回転運動は複雑になる。

・分子スペクトルの応用

以上に述べた分子スペクトルの観測は、新しい分子の同定、分子構造の決定、遠方(宇宙空間、惑星大気、上層大気)の分子の観測、分子の内部運動の観測、分子間相互作用(→第5章)の研究などに用いられている。この中で、宇宙空間に存在する分子の観測などを行う学問を**電波天文学**という。たとえば、宇宙からの電波を**電波望遠鏡**によって捕まえ、どのような振動数の信号がどの程度含まれているかを観測する。これによって、宇宙空間という、地上とは圧力や温度がきわめて異なる条件下での化学反応の性質、星雲の進化(恒星の形成)とそこで見出される分子種の相関、星雲の運動などについて知ることができる。

[7] 量子化されているとスペクトルに幅はないように思われるが、線スペクトルが集まって幅をもったバンド構造に見える、という意味である。

[8] 振動スペクトルは、等核に原子分子の場合には観測されない。

[9] ただし、回転運動が観測されるのは極性分子に限る。