

3. 電子・振動スペクトル

【目的】

原子・分子のスペクトルを測定し、原子の電子エネルギーおよび分子の振動エネルギーと構造パラメータを求める。併せて光源と分光器の取り扱いを学ぶ。

【原理】

原子・分子はそれぞれ固有のエネルギーを持ち、原子のエネルギーは(1)式のように電子エネルギー E_e と、原子の重心の並進運動エネルギー E_{trans} の和で表される。

$$E = E_e + E_{trans} \quad (1)$$

水素原子、 He^+ 、 Li^{2+} など電子を1つ持つ原子(水素類似原子)の電子エネルギー E_e はSchrödinger方程式 $H\psi = E_e\psi$ の解で表される((2)式)。

$$E_e(n) = \frac{-\mu Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (2)$$

$\mu = m_e m_n / (m_e + m_n)$: 換算質量

m_e, m_n : 電子および原子核の質量

Z : 原子番号, ε_0 : 真空の誘電率

e : 電気素量, h : Planck定数

電子エネルギー E_e は離散的な値を取り、水素類似原子の場合は主量子数 n のみで、電子が二個以上の場合は n , 方位量子数 l , 磁気量子数 m_l , スピン量子数 s で指定される。分子の場合はさらに核の相対運動である振動・回転エネルギーを持つ。分子の電子・振動・回転エネルギー準位の模式図を図 3-1に示す。

固有エネルギーは離散的なので、原子・分子に光を照射すると、光子エネルギー $h\nu$ がエネルギー準位の間隔に等しい場合に光の吸収が起こり、エネルギーの低い状態(例えば基底状態、エネルギー E_1)からエネルギーの高い状態(励起状態、エネルギー E_2)へ遷移する。逆に励起状態の原子・分子は、一定の確率で光を放出してより安定な状態へ遷移する(図 3-1の上向き矢印と下向き矢印)。発光・吸光の波長 λ と固有エネルギーの間には、以下の(3)式の関係が成り立つ。

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E_2 - E_1 \quad (3)$$

ν は光の振動数, c は光速である。発光・吸光スペクトルから固有エネルギーが求まる。

《原子スペクトル》

原子の発光スペクトルは、炎中または放電管において電子励起状態になった原子が基底状態に戻る時の発光を波長に対してプロットしたものであり、その発光波長(=輝線の位置)は元素に固有である。本実験では放電管を用いて原子の発光スペクトルを測定する。

放電管とは、試料気体を真空中に封入して上下に電極を取り付けたものであり、電極に高電圧を印加することで電子が電極から飛び出して加速し、試料気体の分子に衝突し、電子励起状態の原子を生成する。放電管でできる電子励起状態は様々な量子数の状態であるが、いずれも速やかに発光などでエネルギーを失い、より安定な状態へ変化する。

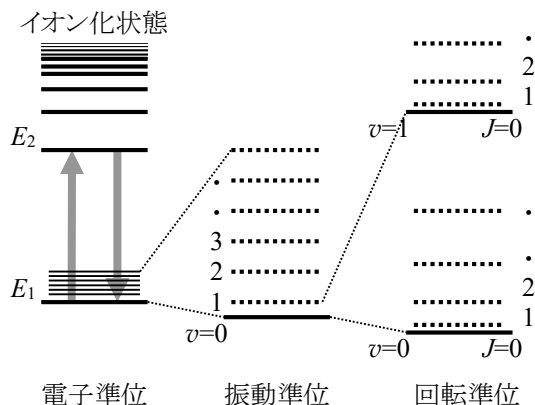


図 3-1 分子のエネルギー準位図

水素原子の発光波数 λ は次のRydbergの式で表される。

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (4)$$

ここで $\tilde{\nu}$ は発光波長 λ の逆数であり、波数と呼ばれる。 R_H はRydberg定数 m, n は $m < n$ を満たす正の整数である。Rydbergの式と量子力学によるエネルギーの式 E_n を比べると、Rydberg定数が原子番号、換算質量と物理定数によって表されることが分かる。

原子スペクトルの発光・吸収波長は元素固有であるため、定性定量分析にも用いられる。分光器を用いて太陽光のスペクトルを観測すると、可視光領域の幅広い発光の中に数百もの暗線が見える。暗線の波長はFraunhoferによって記録されたためFraunhofer線という。これは高温の太陽コアからの黒体放射の光が太陽大気中の原子によって吸収されて生じるものであるので、元素の特性吸収線の波長と比べることで太陽大気の組成が分かる。

《振動回転スペクトル》

図 3-2に二原子分子の振動回転エネルギーとスペクトルの模式図を示す。気体試料の赤外吸収スペクトルには、この図のように、ほぼ等間隔に並んだ一連のスペクトル線(回転線)が観測されることがある。このようなスペクトルを振動回転スペクトルと呼ぶ。熱平衡状態にある分子では多くの回転励起状態に分子が分布しているため、振動スペクトルに回転線が観測される。

二原子分子の振動回転準位エネルギー $E(v, J)$ の近似式を波数の単位で表したものは以下の形で与えられる。

$$F(v, J) = \frac{E(v, J)}{hc} = \tilde{\nu}_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_v J(J+1) \quad (5)$$

$v=0, 1, 2, \dots, J=0, 1, 2, \dots$

右辺第一項は振動エネルギー、第二項は回転エネルギーであり、 v, J はそれぞれ振動および回転の量子数である。

第一項における分子振動の波数 $\tilde{\nu}_0$ は(6)式で表される。

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_m}} \quad (6)$$

$\mu_m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$: 二原子分子の換算質量

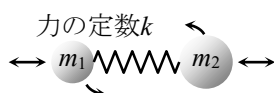


図 3-3 二原子分子のモデル

k : 二原子間の力のばね定数(図 3-3 参照)

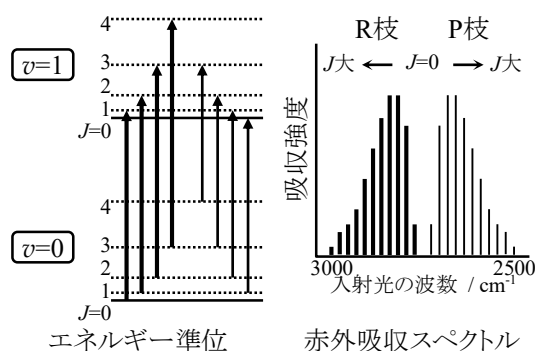


図 3-2 振動回転エネルギー準位と赤外吸収スペクトル

(5)式第二項の B_v は振動量子数が v の分子の回転定数であり、量子力学によれば B_v は、

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (7)$$

と与えられる。ここで B_e は平衡状態 (= 分子振動がないとした時) の分子の回転定数であり、 α_e は振動回転相互作用定数と呼ばれ、分子振動による回転エネルギーの変化の度合いを表す量である。 B_e は慣性モーメント I_e を用いて、

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_e} = \frac{h}{8\pi^2 c \mu_m r_e^2} \quad (8)$$

と与えられる。ここで r_e は平衡状態での安定構造の原子間距離である。

(7) 式を (5) 式に代入し、P 枝 ($J-1 \leftarrow J$ の遷移) と R 枝 ($J+1 \leftarrow J$ の遷移) の各吸収線の波数を計算すると次のように与えられる。

$$\tilde{\nu}_P(J) = \frac{E(1, J-1) - E(0, J)}{hc} = \tilde{\nu}_0 - (2B_e - 2\alpha_e)J - \alpha_e J^2 \quad (9a)$$

$$\tilde{\nu}_R(J) = \frac{E(1, J+1) - E(0, J)}{hc} = \tilde{\nu}_0 + 2B_e - 3\alpha_e + (2B_e - 4\alpha_e)J - \alpha_e J^2 \quad (9b)$$

但し、 $J=0, 1, 2, \dots$

図 3-2 では細線が P 枝、太線が R 枝に対応する。 J の値とともに、P 枝は低波数側へ、R 枝は高波数側へスペクトル線の位置がシフトする。スペクトル線の位置を観測し、(8)、(9) 式を用いることによって原子間距離などの構造パラメータが得られる。

【予習課題】

以下の課題について予習レポートフォームにまとめ、実験初日のはじめに提出すること。

1. 電子スペクトル、振動スペクトルとは何か。それぞれ簡単に説明せよ。
2. 分光器の一般的な原理を簡単に説明せよ。
3. 2原子分子の分子振動の波数 $\tilde{\nu}_0$ はどのような式で表されるか。
4. 回転定数について簡単に説明せよ。

【所要装置、器具、薬品】

《机上》		
紫外可視分光器（共用）	，	分光器制御用PC（共用）
光ファイバー（共用）	，	水素放電管（共用）
解析用PC	1	

【実験】

A, B を第1日目に、C を第2日目にそれぞれ行う。

A. 水素原子の発光スペクトルの観測

1. 【注意】を良く読んでから実験を開始すること。
2. 紫外可視分光器と制御用コンピュータ(PC)を起動させる。
3. 水素放電管を点灯する。
4. 分光器の取扱説明書に従って656 nm付近にあるスペクトル線 H_α を用いて紫外可視分光器の波長分解能をチェックし、また積算回数・積算時間の調整を行う。
5. 水素原子のスペクトル線を観測する。強度の強いピークと弱いピークの両方を観測するため、光ファイバーを光源から遠ざけて、強度の強いピークが飽和しない状態のスペクトルと、光ファイ

バーを光源に近づけて、強度の弱い線がよく見える状態のスペクトルの二通りを観測し、測定結果をそれぞれ保存する。

6. 解析用PCにてピーク位置の波長を読み取り、これらを真空中における波長に変換したのち波数 $\tilde{\nu}$ および振動数 ν を算出せよ。真空中の波長 $\lambda_{(\text{真空})}$ は、空気中の波長 $\lambda_{(\text{空気})}$ と空気の屈折率 n ($=1.0003$)から、 $\lambda_{(\text{真空})}=n\lambda_{(\text{空気})}$ の式により算出する。振動数は $\lambda_{(\text{真空})}\nu=c(\text{光速})$ の関係から計算する。
7. 各スペクトル線の波数を、整数 n の-2乗 ($1/n^2$) に対してプロットする。適切な量子数の値を用いると、プロットが直線にのることを確かめる。得られたプロットの傾きを最小二乗法によって求め、Rydberg定数を決定する。
8. 得られたRydberg定数を用いて水素原子のイオン化ポテンシャルを計算する。

B. 太陽光の観測

1. 紫外可視分光器に接続した光ファイバーの先端を窓の方角に向け、太陽光のスペクトルを観測する。解析用PCにてFraunhofer線を探し波長を記録する。
2. 波長を真空中における波長に変換する。
3. 天候不順のときは、翌日に観測を行う。
4. 元素ごとの原子スペクトルの吸収波長を調べ、Fraunhofer線に対応する元素を同定し、太陽大気の組成を分析する。

C. 二原子分子の振動スペクトルの観測

1. 担当指導者から二原子分子の振動スペクトルチャートを受け取り、次の手順で解析を行う。
2. P枝($J+1 \leftarrow J$ の遷移)とR枝($J+1 \leftarrow J$ の遷移)の各吸収線の帰属を行い、P枝で $m = -J$, R枝で $m = J+1$ と置く(図 3-2参照)。
3. 隣接する吸収線の間隔 $\Delta\tilde{\nu}(m)$ を求める。
4. $\Delta\tilde{\nu}(m)$ を m に対してプロットし、最小二乗法によって直線を引く。傾きと $m = 0$ における切片から B_e と α_e を算出する。
5. (9a), (8), (6)式から $\tilde{\nu}_0, r_e, k$ を計算する。

【注意】

1. 紫外可視分光器は精密機器であり、回折格子や鏡の角度が変わると信頼性のある結果が得られないので落とす等の衝撃を与えないこと。
2. 光ファイバーの内部はガラスであり折れやすい。半径10 cm以下に折り曲げないこと。
3. 水素放電管には寿命があるので、使っていない時は電源を切ること。また放電中は管に高電圧がかかり管の温度も上がるので、やけどや感電に注意し、電源以外の個所は触らないこと。

【付録】

《分光器の原理》

光のスペクトルを測定するための装置を分光器という。分光器の概要を図 3-4に示す。

原子スペクトルの測定では図 3-4(左)のような分散型分光器を用いる。光源からの光は入射スリットを通り、分光素子に照射される。分光素子として用いられる回折格子は、プリズムのように白色光を虹に分散させる役割をする。分散された光は、検出器にて電気信号に変換され、スペクトルとして観測される。発光スペクトルを測定する場合は光源の位置に発光体を置き、吸収スペクトルの測定には、光源と分光器の間に試料を設置する。

一方、赤外吸収スペクトルには一般に、図3-4(右)のようなフーリエ変換型分光器が用いられる。光源からの入射光はマイケルソン干渉計を通り、試料に照射される。試料を通過した光は検出器により電気信号に変換され、コンピュータに取り込まれる。光の信号はコンピュータ内でフーリエ変換(FT)された後、スペクトルとして表示される。

《光の分散の原理》

回折格子は光の干渉現象を利用した分光素子であり、金属(Alなど)の薄膜に平行に鋸歯状の溝を数百～数千本/mmという細かい間隔で刻んで作製される。回折格子の溝間隔を d 、格子平面の法線に対して光の入射角を α 、出射角を β とすると、

$$N\lambda = d(\sin \alpha + \sin \beta) \quad N = 1, 2, 3, \dots \quad (10)$$

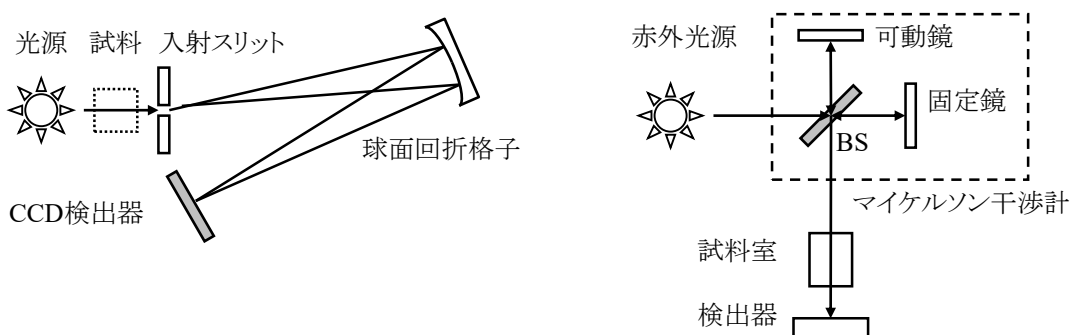


図 3-4 光源と分光器(左:分散型分光器, 右:フーリエ変換型分光器)

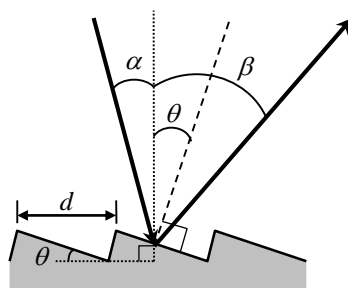


図 3-5 回折格子の構造

の関係が成り立つ場合に隣り合う溝平面で回折された光が強めあう(図 3-5)。 N は次数と呼ばれる整数であり、通常は $N=1$ の条件が用いられる。溝平面と格子平面の成す角(ブレイズ角という)を θ とすると、溝の平面による幾何学的な反射の条件は $\theta = (\beta - \alpha)/2$ であるから、

$$\lambda = 2d \sin \theta \cos \left\{ \frac{(\alpha + \beta)}{2} \right\} \quad (11)$$

となる波長が強めあう。白色光を回折格子に入射すると、大きな出射角 β に紫の波長の光が現れ、小さな β 側になるに従って青、緑、黄、橙、赤色と変化する。分光器中で回折格子を回転させると、入射光の回折格子に対する入射角が変化するため、光の分散の角度が変わり、検出器にて観測される光の波長が変化する。今回の実験では、分光器は固定して、分散された光をCCD検出器により二次元的に検出している。

フーリエ分散型分光器では、分光素子の代わりにマイケルソン干渉計を用いる。光源から干渉計に入射した赤外光は、ビームスプリッターBSで半分は透過して固定鏡に向かい、半分は反射されて可動

鏡にゆき、それぞれ反射され、重ね合わさった後、試料を経て検出器に集光される。BSと固定鏡、可動鏡までの距離に $\delta/2$ の差があると、2つの鏡で反射された光波との間に δ の光路差を生じ、そのため合成波は打ち消し合ったり、強め合ったりする。可動鏡を動かすと、各光路の光路差 δ が変えられる。検出器における光の強度(全波長に関して積分したもの) $I(\delta)$ は光路差 δ の関数であり、

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu) \left\{ 1 + \cos \left(2\pi \frac{\delta}{\lambda} \right) \right\} d\nu \quad (12)$$

となる。 $B(\nu)$ は検出器に到達した光強度と波長の関係である。ここで、 $I(\delta)$ を光路差 δ によって変化する項 $I(\delta)$ と変化しない項 I_1 に分けて、

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu) d\nu + \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu) \cos \left(2\pi \frac{\delta}{\lambda} \right) d\nu = I_1 + I_2(\delta) \quad (13)$$

とおくと、以下の関係が成り立つ。

$$\int_{-\infty}^{\infty} I_2(\delta) \cos \left(2\pi \frac{\delta}{\lambda} \right) d\delta = B(\nu) \quad (14)$$

測定値 $I_2(\delta)$ に \cos 関数をかけて δ で積分すること(フーリエ変換)により、光強度と波長の関係 $B(\nu)$ が得られる。 $I_2(\delta)$ を干渉曲線(インターフェログラム)とよぶ。図 3-4(右)の試料室の個所に試料を置いて同様に測定すれば、試料による吸収を含む $B(\nu)$ が得られ、試料がないときと比較することで、吸収スペクトルが得られる。

【実験レポート】

1. 巻末のレポート用紙をプリントアウトし、これにデータを記入し、グラフと考察を加えてレポートをまとめる。巻末の用紙はレポートの1-3ページに対応する。
2. 巻末のレポート用紙の考察欄に課題が与えられているので、これらをもとに考察をまとめる。

【参考文献】

- [1] 日本化学会編, 実験化学講座第5版 分光I, 丸善 (2005).
- [2] 中田宗隆著, 量子化学—基本の考え方16章, 東京化学同人 (1995).
- [3] 日本化学会編, 化学便覧基礎編 改訂4版, 丸善 (1993).
- [4] 小笠原正明, 瀬尾真浩, 多田旭男, 服部英編, 新しい物理化学実験 第2版, 三共出版 (1998).

3 電子・振動スペクトル

レポート提出日： _____

実験者	学生番号：	氏名：	グループ番号：
-----	-------	-----	---------

共同実験者

氏名： _____

実験日

年	月	日	曜日	気圧：	hPa	気温：	℃
年	月	日	曜日	気圧：	hPa	気温：	℃

欠席により共同実験者のデータを使用した場合、右にチェックを入れること。

1日目

☐

2日目

☐

A. 水素原子の発光スペクトルの観測

1. 水素原子の発光スペクトル

☆ 別紙にまとめる。

	積算回数	積算時間/ μ s
スペクトル1		
スペクトル2		

2. 水素原子の発光ピーク位置

☆ 波長 λ は小数第1位まで記入する。空気の屈折率 n (~ 1.0003)によって

$\lambda(\text{真空}) = n \cdot \lambda(\text{空気})$ の関係で表せる。

λ / nm	$\lambda(\text{真空}) / \text{nm}$	$\tilde{\nu}(\text{真空}) / \text{cm}^{-1}$	ν / s^{-1}

3. 水素原子の発光波数と整数の関係

☆ 別紙にまとめる。横軸に $1/n^2$ (n は整数)、縦軸に真空中の発光の波数 $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ をプロットする。

4. 水素原子のリュードベリ定数とイオン化ポテンシャル

☆ リュードベリ定数の単位は cm^{-1} で、イオン化ポテンシャルの単位はeVで記す。

$R_H =$ _____ cm^{-1} $IP =$ _____ eV

5. 考察 ☆ 別紙にまとめる。

- 今回観測したスペクトルは何系列と呼ばれるか
- 観測した水素原子のエネルギー準位の図を描き、その図を用いて実験でみられた線スペクトルを説明せよ。
- Schrödinger方程式の解から得られる、水素原子のRydberg定数を原子番号、換算質量等で表せ。(水素原子についてのSchrödinger方程式の解法を細かく書く必要はない)
- 水素原子のRydberg定数を計算し、実験値と計算値を比較せよ。なお真空の誘電率、プランク定数、電気素量に関しては、テキストの表中の値を用いよ。

B. 太陽光の観測

1. 太陽光のスペクトル

☆ 別紙にまとめる.

2. Fraunhofer線（暗線）の位置と帰属

☆ 波長 λ は小数第1位まで記入する. 空気の屈折率 n (~ 1.0003)によって
 $\lambda(\text{真空}) = n \cdot \lambda(\text{空気})$ の関係で表せる.

記号	λ / nm	$\lambda(\text{真空})$ / nm	λ' (文献値) / nm	$\lambda - \lambda'$ / nm	帰属
y			898.77		
Z			822.70		
A			759.37		
B			686.72		
C			656.28		
a			627.66		
D1			589.59		
D2			589.00		
D3			587.57		
E2			527.04		
b1			518.36		
b2			517.27		
b3			516.89		
b4			516.75		
b4			516.73		
c			495.76		
F			486.13		
d			466.81		
e			438.36		
G'			434.05		
G			430.79		
G			430.77		
h			410.18		
H			396.85		
K			393.37		
L			382.04		
N			358.12		
P			336.11		
T			302.11		
t			299.44		

3. 考察 ☆ 別紙にまとめる.

- Fraunhofer線と何か。Fraunhofer線からどのようなことがわかるか
- Fraunhofer線の波長をもとに、太陽大気中に含まれる元素/分子を3つ以上帰属せよ。
 (上の表の「帰属」欄に元素記号を記入する.)
- カリウムの766.1、769.6 nmの発光に見られるように、アルカリ金属のs-p軌道間遷移に伴う発光は $^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$, $^2P_{3/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$ 遷移に対応する二重線である。
 これらの遷移に登場する記号（項記号）の意味を説明せよ.

C. 二原子分子の振動スペクトルの観測

1. 分子の赤外吸収スペクトル

☆ 別紙にまとめる。

2. 回転線の位置と帰属

☆ 以下の空欄に当てはまる式を記入せよ。

テキスト(9)式は、R枝で $m=J+1$, P枝で $m=-J$ と置き換えると次のようになる。

隣り合う吸収線の間隔 $\tilde{\nu}(m+1) - \tilde{\nu}(m) = \Delta\tilde{\nu}(m)$ は、次のように表される。

吸収線の間隔を m に対してプロットして回帰直線をひくと、傾きと y 切片から振動回転相互作用定数 α_e と回転定数 B_e がそれぞれ求められる。

☆ 以下のような表を作成せよ。なおエクセル上で表を作成して印刷したものを添付しても良い。

☆ 振動数（波数の単位）は小数点第1位まで記録する。

☆ P枝、R枝それぞれについて、振動数（波数の単位）の小さいものから順にまとめよ。

$\tilde{\nu}(J)/\text{cm}^{-1}$	ブランチの種類	J の変化	m	吸収線の間隔 $\Delta\tilde{\nu}(m)$	回帰直線から 計算した 吸収線の間隔	測定値の回帰 直線からの 変位
2599.1	P枝	$11 \leftarrow 12$	-12			
2625.7	P枝	$10 \leftarrow 11$	-11	26.6	27.2	-0.6
2652.0	P枝	$9 \leftarrow 10$	-10	26.3	26.6	-0.3

3. $\Delta\nu(m)$ の m に対するプロット

☆ 別紙にまとめる。

4. 分子定数の値 ☆ 単位は cm^{-1} で記す。

$B_e =$ _____ cm^{-1}

$\alpha_e =$ _____ cm^{-1}

5. 考察 ☆ 別紙にまとめる。

a. 二原子分子の振動スペクトルに図 3-2のような微細構造が現れるのはなぜか。

b. B_e の値から核間距離 r_e （単位Å）を求めよ。 B_e の単位（ cm^{-1} ）をエネルギーの単位に変換した後、(8)式により計算する。 cm^{-1} , J, m, Åなどいろいろな単位系が混ざるので、答を書く前に確認する。

c. B_e と α_e の値から ν_0 を求め、さらに力の定数 k を求めよ。

d. ab initio計算で求められた二原子分子の結合距離、振動数を実験値と比較検討せよ。

3 電子・振動スペクトル（予習）

提出日： _____

実験者	学生番号：	氏名：	グループ番号：
-----	-------	-----	---------

1. 電子スペクトル, 振動スペクトルとは何か。それぞれ簡単に説明せよ。

2. 分光器の一般的な原理を簡単に説明せよ。

3. 2原子分子の分子振動の波数 はどのような式で表されるか。

4. 回転定数について簡単に説明せよ。