物理化学実験 ラマンスペクトル

# 1　液体 $CCl_4$ のラマンスペクトル

液体のラマンスペクトルから得られる情報は，分子の基準振動数 $\nu$（ピークの位置）およびピークの半値全幅 $\Delta\nu$（強度が半分のときのピーク幅），ピークの形状等である。基準振動数 $\nu$ は分子を構成している原子間に働く力の大きさを反映しており，ピークの半値全幅 $\Delta\nu$ は振動緩和時間 $\tau_\nu$（分子振動の持続時間）あるいは配向緩和時間 $\tau_R$（分子の向きが変化するのに要する時間）と関連している。スペクトルの解析から，液体中の分子の運動状態について種々の情報を得ることができる。今回は液体 $CCl_4$ のラマンスペクトルを解析して，分子の力の定数および振動，配向緩和時間を求めてみよう。

# 2　基準振動計算

ラマンあるいは赤外スペクトルから観測される分子の基準振動は $GF$ 行列法により一義的に計算できる。$G$ 行列は分子振動の運動エネルギーに関する行列で，構成原子の質量および分子内の位置に関係している。$F$ 行列は分子内ポテンシャルつまり分子の変形に伴い蓄積される位置エネルギーに関する行列で，結合原子間あるいは非結合原子間に働く力の大きさに関係している。$GF$ 行列法を簡単に説明すると以下のようになる。$G$ 行列と F 行列の積 $GF$ の固有値 $\lambda$ を計算することにより，分子の基準振動数 $\nu$ を求める。行列 $GF$ の固有値を求める式

$$|GF - E\lambda| = 0 \tag{1}$$

は「振動の永年方程式」と呼ばれている。$N$ 個の基準振動を持つ分子の基準振動数 $\nu_i(i = 1, 2, 3, \cdots N)$ は，(1) 式の解 $\lambda_i(i = 1, 2, 3, \cdots N)$ から，

$$\nu_i = \frac{\sqrt{\lambda_i}}{2\pi c} \qquad c \text{ は光速} \tag{2}$$

により求められる。

一般に振動の永年方程式は分子の持つ振動の自由度の数 $3N-6$（直線分子では $3N-5$）の次数を持つため，大変複雑なものとなる。しかし高い対称性を有する分子，たとえば $MX_4$ 正四面体分子（$CH_4$，$CCl_4$，$SO_4^{2-}$，$ClO_4^-$ 等）の場合は，$GF$ 行列は以下に示すように，各振動モード毎に分離された非常に簡単な形となることが知られている。

全対称伸縮振動 $\nu_1$

$$G = [\mu_X] \qquad F = [K + 4F] \tag{3}$$

全対称変角振動 $\nu_2$

$$G = \left[3\mu_X\tau^2\right] \qquad F = \left[r^2(H + 0.4F) - \frac{1}{\sqrt{8}}\kappa\right] \tag{4}$$

逆対称伸縮振動 $\nu_3$ および変角振動 $\nu_4$

$$G = \begin{bmatrix} \mu_X + \frac{4}{3}\mu_M & -\frac{8}{3}\mu_M\tau \\ -\frac{8}{3}\mu_M\tau & \left(2\mu_X + \frac{16}{3}\mu_M\right)\tau^2 \end{bmatrix} \qquad F = \begin{bmatrix} K + 1.2F & 0.6rF \\ 0.6rF & r^2(H + 0.4F) + \frac{3}{\sqrt{8}}\kappa \end{bmatrix} \tag{5}$$

$G$，$F$ 行列要素に出てくる記号の意味は以下の通り。

$K$：$MX$ 伸縮の力の定数　$r$：$M-X$ 距離
$H$：$XMX$ 変角の力の定数　$\tau$：$\dfrac{1}{r}$
$F$：$X\cdots X$ 反発の力の定数　$\mu$：質量の逆数（$\mu_X=1/m_X$，$m_X$ は $X$ 原子 1 個の質量）
$\kappa$：分子内抗力

観測された分子の基準振動数 $\nu$ から分子内の力の定数（$K$，$H$，$F$ 等）を求める具体的な手順を以下に示そう。

例えば全対称伸縮振動が振動数 $\nu_1$ に観測されたならば，力の定数の和 $K+4F$ を求めることができる。全対称伸縮振動に関する $G$，$F$ 行列は，

$$G=[\mu_X] \qquad F=[K+4F] \tag{6}$$

振動の永年方程式は $|GF-E\lambda|=0$，$E=[1]$ であるから

$$\mu_X(K+4F)-\lambda_1=0 \tag{7}$$

を $(K+4F)$ について解けばよい。$K+4F=\dfrac{\lambda_1}{\mu_X}$，$\nu_1=\dfrac{\sqrt{\lambda_1}}{2\pi c}$ より，$\lambda_1=(2\pi c\nu_1)^2$ だから，$K+4F=\dfrac{(2\pi c\nu_1)^2}{\mu_X}$ となる。

## 3　単位の換算について

ラマン散乱スペクトルを解析するには、力の定数や原子の質量を、既に述べた式に入れて計算するだけなのだが、計算する際に単位をそろえてから式に代入しないと、正しい結果が得られない[1]。

現在、世界標準となっているのは、「国際単位系（Systéme Internationlal d'Unités, SI）」というものである。国際標準化機構（International Organization for Standarization, ISO) が採用を決めたので、各国が国内法を整備してこの単位を使うようになりつつある。日本では、JIS Z 8203「国際単位系 (SI) 及びその使い方」として定められている。JIS というのは日本工業規格であり、世の中の会社はこれに従って物を作ったり測定をしたりしている。SI は、公の証明や取引で使わなければならない単位である。

単位は、基本単位と呼ばれるものをまず決めて、他の単位は基本単位の組み合わせ（組立単位）として表す。

まず、基本単位にどんなものがあるかを知ろう（表 1）[2]。

次に、SI では、角度の単位は別扱いで、補助単位として定められている（表 2)。

[1] このセクションは、「新版単位の小辞典」海老原寛著、講談社の内容の一部を抜粋してまとめている。

[2] SI での温度の定点は、熱力学的に考え得る最低の温度が 0K、水の三重点の熱力学温度 273.16 K(0.01 ℃) である。一方、セルシウス温度（℃）の定点は水の氷点を 0 ℃としている。水の三重点と氷点の間に 0.01K の差があるため、セルシウス温度と絶対温度の換算は t ℃=(t + 273.15) K となる。こう決めると、温度差については 1 ℃=1K となる。

表 1: 基本単位

| 量 | 名称 | 記号 | 定義 |
|---|---|---|---|
| 長さ | メートル | m | 光が真空中で 1/299,792,458 s の間に進む距離 |
| 質量 | キログラム | kg | （重量でも力でもない）質量の単位で、国際キログラム原器の質量に等しい。 |
| 時間 | 秒 | s | セシウム 133 原子の基底状態の超微細準位の間の遷移に対応する放射の 9,192,631,770 周期の継続時間 |
| 電流 | アンペア | A | 真空中に 1 メートルの間隔で平行に置かれた、無限に小さい円形断面積を有する無限に長い 2 本の直線状導体のそれぞれを流れ、これらの導体の長さ 1 m ごとに $2 \times 10^{-7}$ ニュートンの力を及ぼし合う不変の電流 |
| 熱力学温度 | ケルビン | K | 水の三重点の熱力学温度の 1/273.16 |
| 物質量 | モル | mol | 0.012 kg の炭素 12 の中に存在する原子の数と等しい数の要素粒子または要素粒子の集合体（組成が明確にされたものに限る）で構成された系の物質量とし、要素粒子または要素粒子の集合体を特定して使用する。 |
| 光度 | カンデラ | cd | 周波数 $540 \times 10^{12}$ Hz の単色放射を放出し、所定の方向の放射強度が 1/683 W $sr^{-1}$ である光源の、その方向における光度 |

表 2: 補助単位

| 量 | 名称 | 記号 | 定義 |
|---|---|---|---|
| 平面角 | ラジアン | rad | 円周上でその半径の長さに等しい弧を切り取る 2 本の半径の間に含まれる平面角 |
| 立体各 | ステラジアン | sr | 球の中心を頂点とし、その球の半径を 1 辺とする正方形の面積と等しい面積をその球の表面上で切り取る立体角 |

固有の名称がついている組立単位には、次のようなものがある。

表 3: 組立単位

| 量 | 単位 | 単位記号 | SI 単位による表し方 | 基本単位による表し方 |
|---|---|---|---|---|
| 力 | ニュートン | N | J/m | $m \cdot kg \cdot s^{-2}$ |
| 周波数 | ヘルツ | Hz | | $s^{-1}$ |
| 圧力 | パスカル | Pa | $N/m^2$ | $m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$ |
| エネルギー、仕事、熱量 | ジュール | J | $N \cdot m$ | $m^{2} \cdot kg \cdot s^{-2}$ |
| 仕事率、電力 | ワット & W | J/s | $m^{2} \cdot kg \cdot s^{-3}$ | |

さらに、SI 単位の 10 の整数倍を作るための接頭語が定められている。

表 4: 接頭語

| 単位に乗ぜられる倍数 | 名称 | 記号 | 単位に乗ぜられる倍数 | 名称 | 記号 |
|---|---|---|---|---|---|
| $10^{24}$ | ヨタ | Y | $10^{-1}$ | デシ | d |
| $10^{21}$ | ゼタ | Z | $10^{-2}$ | センチ | c |
| $10^{18}$ | エクサ | E | $10^{-3}$ | ミリ | m |
| $10^{15}$ | ペタ | P | $10^{-6}$ | マイクロ | $\mu$ |
| $10^{12}$ | テラ | T | $10^{-9}$ | ナノ | n |
| $10^{9}$ | ギガ | G | $10^{-12}$ | ピコ | p |
| $10^{6}$ | メガ | M | $10^{-15}$ | フェムト | f |
| $10^{3}$ | キロ | k | $10^{-18}$ | アト | a |
| $10^{2}$ | ヘクト | h | $10^{-21}$ | ゼプト | z |
| 10 | デカ | da | $10^{-24}$ | ヨクト | y |

天気予報で馴染みのヘクトパスカル（hPa) は、圧力の単位パスカルに $10^2$ を表す接頭語が付いたものだから、表と照らし合わせると、$1\ \mathrm{hPa} = 10^2\ \mathrm{Pa} = 10^2\ \mathrm{N/m} = 10^2\ \mathrm{m}^{-1}\cdot \mathrm{kg}\cdot \mathrm{s}^{-2}$ となる。

計算の仕方の例：

- $1\ \mathrm{cm}^3 = (10^{-2}\ \mathrm{m})^3 = 10^{-6}\ \mathrm{m}^3$
- $1\ \mu\mathrm{s}^{-1} = (10^{-6}\ \mathrm{s})^{-1} = 10^6\ \mathrm{s}^{-1}$
- $1\ \mathrm{mm}^2\ /\ \mathrm{s} = (10^{-3}\ \mathrm{m}\ )^2\ /\ \mathrm{s} = 10^{-6}\ \mathrm{m}^2\ /\ \mathrm{s}$

## 課題 0

まず、計算を始める前に、単位の換算をしてみよう。
※課題 0 ができたら、次に進む前に、TA あるいは教員のチェックを受けること。

### 課題 0-1

ダイン（dyn）は力の単位で、$1\ \mathrm{dyn} = 10^{-5}\ \mathrm{N}$ である。mdyn はこれに接頭語「ミリ」がついた形。
オングストローム（Å）は長さの単位で、$1\ \text{Å} = 10^{-10}$ である。
次の（）を埋めた式をノートに書け。一度に直せない場合は途中経過もノートに書くこと。

1. 1N = ( 　　　　　 )dyn = ( 　　　　　 ) mdyn
2. 1 mdyn $\text{Å}^{-1}$ = ( 　　　　　 ) N $\mathrm{m}^{-1}$
3. 1 mdyn Å= ( 　　　　　 ) N m

### 課題 0-2

計算で使うパラメータ $F = 0.633$ mdyn $\text{Å}^{-1}$ と、$\kappa = 0.250$ mdyn Å を、SI 単位系で表すとどうなるか？

**課題 0-3**

$CCl_4$ について、次のことがわかっている。

表 5:

| | |
|---|---|
| C-Cl 結合距離 | $r_{CCl} = 1.760$ Å |
| C の原子量 | 12.01 g/mol |
| Cl の原子量 | 35.45 g/mol |

C-Cl 結合距離 $r_{CCl}$ の長さを、m 単位で表せ。

**課題 0-4**

表 5 を見て、次の問いに答えなさい。

- C 及び Cl の原子量、12.01 g/mol と 35.45 g/mol は、それぞれ何 kg/mol か。
- アボガドロ数 $N_A$=6.022 × $10^{23}$ $\mathrm{mol}^{-1}$ とする。C および Cl 原子 1 個の質量は何 kg か。

**課題 0-5**

波が進む速さを $v$[m/s]、波の波長を λ[m]、波の振動数を $f$[Hz] とすると、$v = f\lambda$ の関係が成り立つ。光速度 $c = 2.99792 \times 10^8$ m/s とする。

- 波長 2.0 $\mu$ m の赤外線の振動数は何 Hz か。
- 波長 2.0 $\mu$ m の赤外線の波は、長さ 1cm の中では何回振動するか。

1cm の間で振動する回数「波数 (wavenumber)」といい、$\mathrm{cm}^{-1}$ 単位で表し、ラマン散乱や赤外吸収のスペクトルの横軸の単位として用いる。読み方は、「インバースセンチ」「センチメーターインバース」「カイザー」などと読む。

## 課題 1

**課題 1-1**

$CCl_4$ 分子について，C-Cl 伸縮の力の定数 $K$ および Cl-C-Cl 変角の力の定数 $H$ を求めよ。ただし，課題 0 で求めた $F$、$\kappa$ の値を用いること。

**課題 1-2**

化学結合の ” 固さ ” についての直感的イメージを得るために次の計算をしてみよう。C-Cl 結合をバネに見立てて，その長さが仮に 17.6 cm だとする（つまり $10^9$ 倍した）。このバネを鉛直に吊るして 1 kg のおもりを下げたならば，バネは何 cm 伸びるか求めよ。

**課題 1-3**

課題 1-1 で求めた $K$，$H$ を用いて，$CCl_4$ 分子の逆対称伸縮振動 $\nu_3$ および変角振動 $\nu_4$ の振動数を (5) 式の $G$，$F$ 行列を用いて計算し，実測値と比較検討せよ。

**課題 1-4**

$CCl_4$ の $\nu_1$ ピークを高分解能で観察すると，幾本かに分裂しているのが認められる。塩素原子には 2 種類の同位体 $^{35}Cl$（天然同位対比 75.77 %），$^{37}Cl$（天然同位対比 24.23 %）が存在するから，$CCl_4$ は実際には $C^{35}Cl_4$，$C^{35}Cl_3{}^{37}Cl \cdots$ 等の合計 5 種類の分子種の混合物である。分裂した各ピークの積分強度は，各分子種の濃度に比例していると考えてよいから，この濃度比をもとに各ピークの帰属が行える。各分子種の濃度比を計算して各ピークの帰属を行え。

**課題 1-5**

課題 1-4 で求めた $C^{35}Cl_4$ の $\nu_1$ 振動ピークの振動数を使って，$C^{37}Cl_4$ 分子の全対称伸縮振動 $\nu_1$ ピークに期待される振動数を計算せよ。

**課題 1-6**

分子振動において，基音（$\nu_1$，$\nu_2$ 等）と倍音（$2\nu_1$，$2\nu_2$ 等），基音と結合音（$\nu_1+\nu_2$ 等），あるいは倍音，結合音同士が偶然近い振動数を持つ場合，観測されるピークの強度や形状に異常が現れる事がある。これは Fermi 共鳴とよばれ，$CCl_4$ の $\nu_3$ バンドの分裂も，この Fermi 共鳴が原因と考えられる。$\nu_3$ と Fermi 共鳴を起こしていると考えられる（$\nu_3$ と近接した振動数を持つ）結合音あるいは倍音の可能な組み合わせを示せ。

**参考 1**

$2\times 2$ 行列の固有値の求め方。

$$A=\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 3 & 4 \end{bmatrix} \tag{8}$$

$A$ の固有値とは，

$$|A-E\lambda|=\begin{vmatrix} 2-\lambda & 1 \\ 3 & 4-\lambda \end{vmatrix}=0 \tag{9}$$

ただし，

$$E=\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad E\lambda=\begin{bmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{bmatrix} \tag{10}$$

を満たす $\lambda$ の値のことである。

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix}=ad-bc \tag{11}$$

だから，

$$(2-\lambda)(4-\lambda)-3=0, \qquad \lambda^2-6\lambda+5=0 \qquad \therefore \lambda=1,5 \tag{12}$$

$A$ が $N\times N$ の正方行列の場合，固有値を求めることは，$N$ 次方程式を解く問題に帰着される。

**参考 2**

$G$，$F$ が 2 次の場合（$\nu_3$，$\nu_4$ の計算に使う）

$$GF = \begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{12} & g_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} \\ f_{12} & f_{22} \end{bmatrix} \tag{13}$$

永年方程式 $|GF - E\lambda| = 0$ は展開すると，

$$\lambda^2 - (g_{11}f_{11} + g_{22}f_{22} + 2g_{12}f_{12})\,\lambda + \left(g_{11}g_{22} - g_{12}^2\right)\left(f_{11}f_{22} - f_{12}^2\right) = 0 \tag{14}$$

解は，

$$\lambda = \frac{\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - 4\beta}}{2} \tag{15}$$

ただし，

$$\alpha = g_{11}f_{11} + g_{22}f_{22} + 2g_{12}f_{12} \qquad \beta = \left(g_{11}g_{22} - g_{12}^2\right)\left(f_{11}f_{22} - f_{12}^2\right) \tag{16}$$

# 4 振動，配向緩和時間

$MX_4$ 型分子の場合，全対称伸縮振動 $\nu_1$ ピークの半値全幅 $\Delta\nu_1$ は分子の振動緩和時間 $\tau_V$ つまり振動が減衰するまでの寿命と次のような関係がある。

$$\tau_V = \frac{1}{\pi c \Delta\nu_1} \tag{17}$$

一方，配向緩和時間 $\tau_R$（分子の向きが反転するのに要する時間に比例する）は，変角振動（$\nu_2$，$\nu_4$）ピークの半値幅から次式により求めることができる。

$$\tau_R = \frac{1}{\pi c \left(\Delta\nu_{2or4} - \Delta\nu_1\right)} \tag{18}$$

## 課題 2

### 課題 2-1

$CCl_4$ 分子の振動緩和時間 $\tau_V$，配向緩和時間 $\tau_R$ を求めよ（ps = $10^{-12}$ sec のオーダーになるであろう）。$\Delta\nu_1$ の値は，高分解能スペクトル中の分裂した一本のピーク（例えば $C^{35}Cl_4$）の線幅から求めなさい。

### 課題 2-2

$\tau_V$ の時間内に $CCl_4$ 分子は何回振動しているか？各振動モード毎に計算せよ。

### 課題 2-3

$\tau_R$ の時間内に $CCl_4$ 分子は何回振動しているか？各振動モード毎に計算せよ。