

化学実験 B 3 レポートシート (赤外分光)

提出日： _____ 年 _____ 月 _____ 日

班 _____ 番号 _____ 氏名 _____

番号 _____ 氏名 _____

1. 呼気の赤外吸収スペクトル測定

1-1. 呼気 (空気) 中に存在する下記の分子の中で赤外吸収を示す分子に○を付けよ。

N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	H ₂ O	CH ₄

1-2. 二酸化炭素 CO₂ の 2350 cm⁻¹ 付近の吸収ピークは 2 つに分裂している。この分裂は振動エネルギーの吸収の際に回転エネルギーが減る場合 (P 枝) と増える場合 (R 枝) に対応している。P 枝に対応するのは低波数側か高波数側か? また CO₂ の対称伸縮振動モードによる吸収 (1340 cm⁻¹ 付近) が現れないのはなぜか?

1-3. 解説 E を参考に ¹³CO₂ と ¹²CO₂ の逆対称伸縮振動モードの波数の比 $\tilde{\nu}({}^{13}\text{CO}_2)/\tilde{\nu}({}^{12}\text{CO}_2)$ が下式で評価されることを示せ ($m(\text{A})$ は A 分子の質量)。この式に基づいて波数の比を計算し、測定した吸収スペクトルに ¹³CO₂ の吸収が現れているか検討せよ。またその吸光度は ¹²CO₂ の何分の 1 程度か?

$$\tilde{\nu}({}^{13}\text{CO}_2)/\tilde{\nu}({}^{12}\text{CO}_2) = \sqrt{[(m({}^{13}\text{CO}_2)m({}^{12}\text{C}))]/[m({}^{12}\text{CO}_2)m({}^{13}\text{C})]}$$

1-4. 地表からの熱輻射の波数依存性が黒体輻射の式 $I_{\text{bd}}(\tilde{\nu})/I_0 = A\tilde{\nu}^3/[\exp(hc\tilde{\nu}/k_{\text{B}}T) - 1]$ で評価できるものとし、地表の平均温度を 15°C として、呼気のスペクトル中に地表からの熱輻射強度の概形を描け (定数 A を $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^3$ 程度に取ればよいだろう)。二酸化炭素濃度が十分希薄な時、変角振動モードの温室効果に対する寄与は逆対称伸縮振動モードの何倍ぐらいだろう (ざっくり黒体輻射の強度比 $I_{\text{bd}}(666 \text{ cm}^{-1})/I_{\text{bd}}(2350 \text{ cm}^{-1})$ で評価してみよう)。

2. 塩化水素(HCl)および塩化重水素(DCl)の赤外スペクトル測定

2-1. 測定した HCl 分子の赤外スペクトルの櫛状のピーク（回転線）について、解説 G を参考に、各ピークがどの回転線に相当するか帰属せよ。

2-2. 塩化水素 H-Cl の結合距離をおよそ 130 pm とする。解説 F を参考に H³⁵Cl および D³⁵Cl の重心周りの慣性モーメント I と回転定数 B (波数 cm⁻¹ 単位) を求めよ (有効数字 3 ケタもあれば十分)。2-1 で見た櫛状のピークの間隔は見積もった回転定数 B のおよそ何倍ぐらいか。また P 枝と R 枝の間隔はおよそ何倍か？

	H ³⁵ Cl	D ³⁵ Cl
$10^{48} I / \text{kg m}^2$		
B / cm^{-1}		

2-3. 天然には、塩素 ³⁵Cl に対して約 25% の割合で同位体 ³⁷Cl が存在する (資料編 III-10 参照)。H³⁷Cl と H³⁵Cl の基準振動数の差が下式で評価できることを示し ($\mu(X)$ は X の実効 (換算) 質量)、H³⁵Cl の基準振動数を 2890 cm⁻¹ とし、H³⁷Cl と H³⁵Cl、D³⁷Cl と D³⁵Cl の振動エネルギー準位の差を評価せよ。今回の実験の分解能 (2 cm⁻¹) で H³⁷Cl に由来する HCl の回転線の分裂が認めがたいのはなぜか？ また ³⁵Cl と ³⁷Cl に由来する回転定数の差を評価し、DCl の回転線の分裂が高波数側で明瞭となる理由を考えよ。

$$\tilde{\nu}(\text{H}^{35}\text{Cl}) - \tilde{\nu}(\text{H}^{37}\text{Cl}) \approx \frac{\mu(\text{H}^{37}\text{Cl}) - \mu(\text{H}^{35}\text{Cl})}{2\mu(\text{H}^{35}\text{Cl})} \tilde{\nu}(\text{H}^{35}\text{Cl}) \approx \frac{m(\text{H})[m(^{37}\text{Cl}) - m(^{35}\text{Cl})]}{2m(\text{H}^{35}\text{Cl})^2} \tilde{\nu}(\text{H}^{35}\text{Cl})$$

2-4. HCl および DCl の赤外吸収スペクトルについて、櫛状のピークの波数とピークの吸光度の値を可能な限りすべて読み取り、サンプルの表計算シート (HCl について例示してある) を参考に、表計算シートを作成せよ (H³⁵Cl と D³⁵Cl に由来するものみに注目する)。

2-5. 読み取ったピークの波数の値から、結合差 $\tilde{\nu}_R(J) - \tilde{\nu}_P(J)$ と $\tilde{\nu}_R(J-1) - \tilde{\nu}_P(J+1)$ を計算し $2J$ に対してプロットし、それぞれの直線の勾配から B_0 と B_1 を求めよ。

	B_0 / cm^{-1}	B_1 / cm^{-1}
H ³⁵ Cl		
D ³⁵ Cl		

化学実験 B 3 赤外分光

2-6. 2-5のプロットでは切片の値と勾配の値に食い違いが見られるであろう。遠心力ひずみによってこの差が生まれるとして、結合差を $2J + 1$ で割ったものを $(2J + 1)^2$ に対してプロットし B_0 と B_1 を求め (テキスト(G-7)式参照)、そこから $v = 0$ と $v = 1$ における H-Cl (あるいは D-Cl) 間の距離 r_0 と r_1 評価せよ。また遠心力ひずみ係数 D をもとめ、 $D \approx 4B^3/\omega^2$ の関係が満たされるか検討せよ。

	B_0 / cm^{-1}	r_0 / pm	B_1 / cm^{-1}	r_1 / pm
H ³⁵ Cl				
D ³⁵ Cl				

2-7. 櫛状のピークの吸光度 $A(J)$ (ここで J は P 枝あるいは R 枝の回転線の番号) がそれぞれの始状態の濃度に比例するなら、強度比はテキスト(H-1)式に従うはずである。Igor を利用して当てはめを行うことで、HCl および DCl 分子の回転温度 T_{rot} を算出せよ。

	HCl (P 枝)	HCl (R 枝)	DCl (P 枝)	DCl (R 枝)
$T_{\text{rot}} / \text{K}$				

2-8. 【余裕があれば】もしピークの吸光度 $A(J)$ がそれぞれの始状態の濃度に比例するなら、P 枝と R 枝でそれぞれ対応するスペクトル線の吸光度は等しくなりそうである。HCl について、種々の J について $P(J)$ と $R(J)$ の吸光度の比をとって検討してみよ*。

3. 多原子分子の赤外吸収スペクトルと分子間相互作用(水素結合)

3-1. 測定した気相のメタノールの赤外吸収スペクトルのどの吸収帯がどのような振動運動に対応するか、可能な限り帰属を試みて図示せよ。

3-2. メタノール分子の回転運動は、大きな質量を持つ C-O という二原子分子の回転運動が、H 原子が付加されることで若干の摂動を受けたものとみることでもできる。HCl の振動回転スペクトルと対比して、気相のメタノールの回転線の振舞いを考察せよ (Q 枝が禁制でなければどのような振動回転スペクトルになるか考えてみよ)。

* 興味のある人は "Hönl-London factor" で検索してみよう。

化学実験B3 赤外分光

3-3. 液体メタノールについて透過法と ATR 法の結果を比較し、 1000 cm^{-1} 付近と 3000 cm^{-1} 付近の吸収バンドの吸光度の比、および 1000 cm^{-1} 付近の強いピークの位置は透過法と ATR 法でそれぞれいくらになるか？

3-4. 水素結合の影響を受けて、液相ではいくつかの吸収バンドが大きくシフトし強度も変化する。特に 3000 cm^{-1} 以上に注目し、ピーク位置のシフト・強度の変化はどのように説明できるだろうか？

3-5. 【余裕があれば】重水素化メタノール CH_3OD の赤外吸収スペクトルを CH_3OH のものと比較し、重水素化することで CH_3OH の吸収ピークがどのようにシフトしたと考えられるか図示せよ。また 3-1 で行った振動運動の帰属から、シフトがどのように説明できるか考察せよ。

☆図の添付

下記の図を添付すること

- (A) 呼気の吸収スペクトルに黒体輻射強度の概形を加えたもの。
- (B) HCl の振動回転スペクトルに、各ピークの帰属を書き込んだもの。
- (C) HCl と DCl について、結合差を $2J+1$ で割ったものを $(2J+1)^2$ に対してプロットしたものを 1 枚にまとめたもの (2-6 で作成したもの)。
- (D) 気体と液体のメタノールの吸収スペクトル (吸収帯に対応する振動運動も書き込む。液体のスペクトルは透過法・ATR 法どちらでも可) を 1 枚にまとめたもの。
- (E) 【余裕があれば】重水素化することによる CH_3OH のピークシフトを図示したもの。