

Title	分子振動のオーバートーンによる光の微弱な吸収 : 水に色があるか
Author(s)	山本, 直登
Citation	大阪大学低温センターだより. 44 P.10-P.13
Issue Date	1983-10
Text Version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/11094/7161
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

分子振動のオーバートーンによる 光の微弱な吸収

— 水には色があるか —

基礎工学部 山本直登 (内線 4536)

1. はじめに

物質によって光が吸収されると色が発現される。吸収される光の波長領域が違うことによって様々な色が観察される。可視、紫外領域の光の吸収は主として物質を構成している分子などの基底の電子状態から励起状態への遷移によるものであり、また赤外領域の吸収は分子の振動状態の遷移によることはよく知られている。光の吸収強度を示す吸光度 (absorbance, A とする) は(1)式で与えられる。

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \alpha d \quad \dots\dots\dots (1)$$

I_0 , I は試料物質に入射する光の強度および透過する光の強度である。 A は試料の光路長 (d) に比例し、その比例係数 (α) は吸光係数と呼ばれるものである (図1参照)。(1)式について、定義としては特に詮議する必要はないが、実験的に吸光度を求めようとするといくつかの問題が生じる。例えば試料面での光の反射があれば、入射光強度としては反射光の強度を差し引いた値を用いねばならない。また試料内の泡やごみなども透過光強度の測定に影響を与える。このような測定上の妨げは極めて弱い吸収をもつ試料の場合に顕著となる。

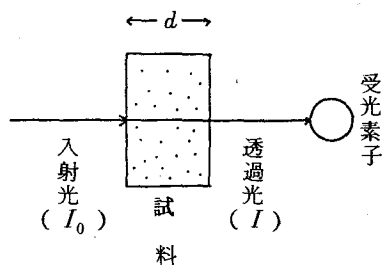


図1 光の吸収

近年の技術革新は目ざましく、なかでも高度な技術をもとにした薄膜や界面に対し強い関心もたれ、基礎、応用を問わずミクロな領域に目が向けられている。これらの物性、化学的性質、電気的性質を解明する上で、薄膜の電子状態や界面の吸着分子種などの構造決定を行うことは非常に重要である。このとき分光学的測定結果は重要なデータとなる。薄膜などは試料の厚さは極めて小さいことにより、その吸収は極めて弱い。一方、光通信用ガラスファイバーなどは遠距離まで情報を伝達するために出来るだけ透明な材料が望まれる。また、一見透明と思われる物質でも弱い吸収帯 (禁制遷移帯) をもつことがあり、これがエネルギーの緩和過程などに大きな役割を果している。このような試料物質の吸収測定を可能にする紫外可視極微弱吸収スペクトル測定装置を考案、作製した。この装置をもちいてえられた測定結果の一部を紹介する。

2. 極めて弱い吸収を測る ¹⁾

通常の市販自記分光装置を用い、広い波長域で吸収スペクトルをえようとすると吸光度が 10^{-2} 程度が検出限界と思われる。図2は筆者の考案による測定装置である。光の強度を精度よく測定する

ため、市販のものでは2つの光ビームを用いているが、ここではシングルビームとしている。また、光強度の測定は光子計数方式とし、計数値を増すことにより精度をよくなり、 I_0 や I の値を正確に求める。一般に光子計数法による光の測定は微弱な発光現象の測定に利用されているが、精度そのものを上げて光強度測定を行うために利用された例は聞いたことがない。 I や I_0 の値は試料と参照試料とを交互に光ビーム上に移動させ、静止させた後に測定する。統計的ゆらぎに起因した吸光度の誤差 (ΔA) は (2) 式で与えられる。

$$\Delta A = \frac{1}{2.0303} \left(N_S \frac{1}{2} + N_R \frac{1}{2} \right) \dots \dots \dots (2)$$

N_S 、 N_R は一定の計数時間の間に光子の計数された値である。 N_S や N_R がほぼ 10^{10} 個程度とすると ΔA は 10^{-5} となる。すなわち、吸光度 (A) が 10^{-5} のものでも検知しうることになる。光の強度をデジタル量で処理するために高い精度がえられるが、これをアナログ量で処理するとその過程で各種のノイズやゆらぎにより精度が落ちる。光源の強度変化や光電子増倍管の増幅率の経時変化などは吸光度が 10^{-5} 程度ならば障害とはならない。

弱い吸収を測定する方法として、ロックインアンプを用いる方法とか光音響分光の方法などがあるが、それほど高い信頼性はないと想像している。

3. ベンゼンは透明か²⁾

ベンゼンは 400 nm よりも短い波長領域に電子遷移による吸収がある。人間の視覚は約 $400 - 800 \text{ nm}$ の光を検知しうる。従ってベンゼンは一見透明と思われる。通常、分子の振動レベルは 3000 cm^{-1} ないしはそれよりも小さいエネルギー間隔であり、赤外吸収は分子の振動準位間の遷移による。振動が調和振動子として振舞うならば振動準位が $v = 0$ から $v = 1$ への吸収が強くあらわれるが、 $v = 0$ から $v > 2$ のような高いレベルへの遷移は一般に禁制である。

ベンゼンを 1 cm のセルに入れて、その吸収スペクトルを測定した結果を図3に示す。可視領域でいくつかの吸収ピークが規則的に観測される。近赤外域にもこの規則的な吸収帯は及んでいる。これらの吸収帯はベンゼンのCH結合の伸縮振動のオーバートーンによるものと考えられ、図中にそれぞれの吸収ピークに対する帰属を $0 \rightarrow n$ のように示している。CH伸縮が調和振動子と見なせる場合には光の吸収エネルギーはそれぞれのエネルギー準位に対応して $E_{0n} = An$ と期待されるが、実際には非調和性が存在していて吸収帯の遷移エネルギーは (3) 式で示されるようになる。

$$E_{0n} = n(A + Bn + Cn^2) \dots \dots \dots (3)$$

ここで用いた A 、 B 、 C は定数であり、ベンゼンの場合、 $A = 3,122 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B = -67.41$

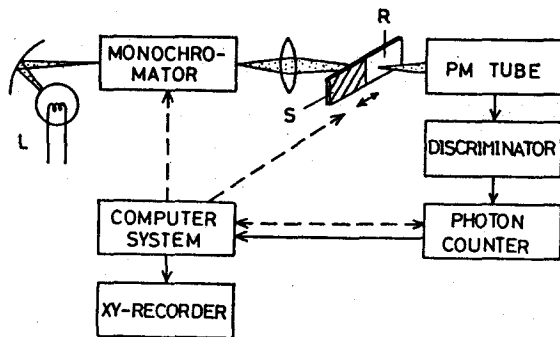


図2 極微弱吸収スペクトル測定装置。

L:光源, S:サンプル, R:参照試料

cm^{-1} 、 $C = 0.6 \text{ 2 cm}^{-1}$ の値がえられる。

吸収強度を示す尺度として振動子強度 (Oscillator strength) があるが、それぞれの吸収の振動子強度 f_n を図4に示す。 n が2~6あたりでは n の増加に対して吸収強度は約10分の1ずつ減少しているのが特徴である。赤外域にみられる $0 \rightarrow 1$ の遷移は基音と呼ばれ、分子の基準振動にもついた多様なスペクトルを与える。しかしながら、 $n = 3$ 程度以上のオーバートーンではこのような多様な吸収スペクトルはみられず、単一の吸収帯となる。これは光吸収過程で分子全体の基準振動モードの高いレベルに励起されるのではなく、分子の局所的な結合の高い振動レベルに励起されることと結論される。このことは飽和炭化水素の

$-\text{CH}_2-$ や $-\text{CH}_3$ の結合にそれぞれ固有の吸収がみられることから明らかである。CH結合では高いオーバートーンの吸収が可視域にまでみられるがC-CとかC-C1のような振動のオーバートーンは近赤外域で消滅してしまう。比較的高い振動レベルにまで強い吸収がえられるのは質量の小さい水素の含まれたC-H、O-H、N-Hなどである。

4. 海の水はなぜ青いか³⁾

海の水が青く、海水浴などで下を見ると深青色を示す。海水と純水とは成分が違うので一概に純水の結果から海の水の色を決めつけるわけにはいかない。蒸溜し、脱イオン化した水の吸収スペクトルを図5に示した。実験には1cmのセルを使用している。ベンゼンのスペクトルに較べて水の吸収は巾が広がっていて、個々の吸収帯の区別が難しい。しかしながら近赤外域でみられるいくつかの吸収は鋭くて、吸収帯の波長位置は規則的に並んでいることより帰属が容易に行える。この規則性をもとに可視域のスペクトルを解析すると、OHの伸縮振動の

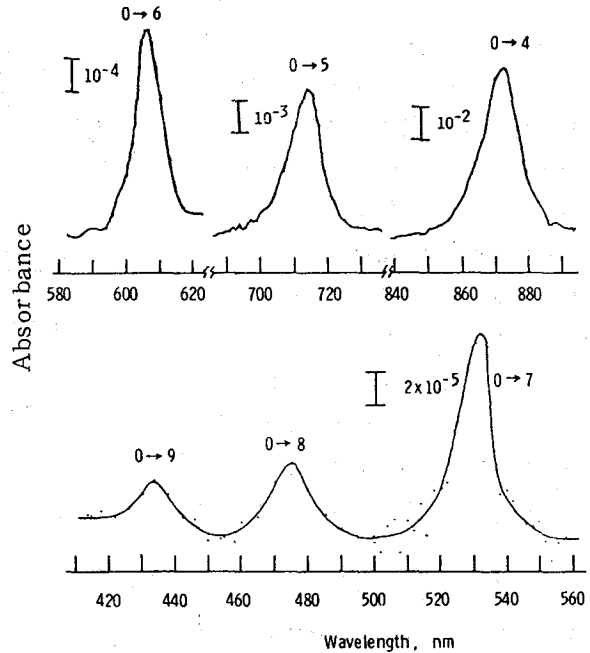


図3 ベンゼンの可視域での吸収スペクトル (光路長1cm)。

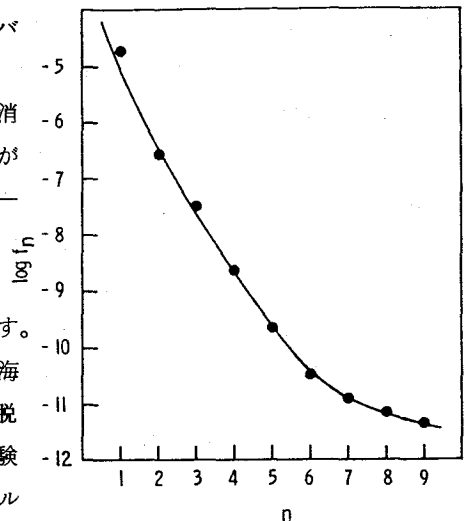


図4 ベンゼンのCH伸縮振動オーバートーン吸収帯 ($0 \rightarrow n$) の振動子強度 (f_n)

オーバートーン ($0-n$) と OH 伸縮振動に変角振動のカップルしたものの ($0-n$) + d とが互いにオーバーラップしていることがわかる。水の場合でも非調和項が作用している。図5のスペクトルの全体を眺めると、

明らかに長波長側で吸収が大きいの。650 nm 付近の吸収係数は約 $3 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ である。従って1mの水について考えると、650 nm の光で吸光度は0.3となり透過率は50%となる。

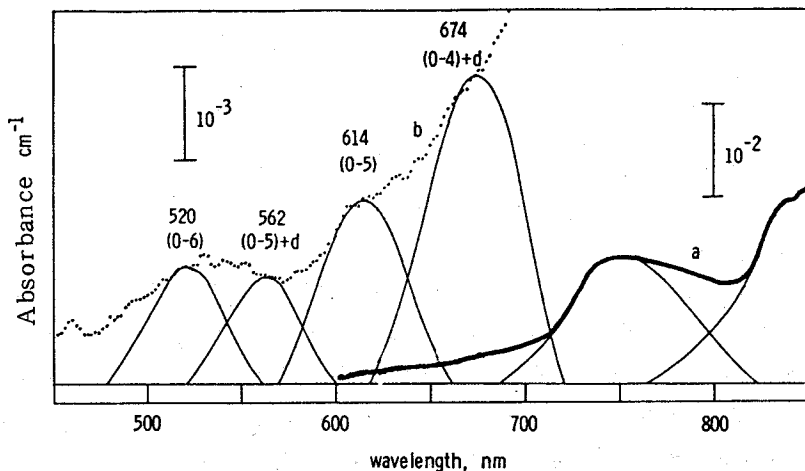


図5 純水の吸収スペクトル

これより波長の

長い光はそれ以上に吸収され、短波長であれば吸収は少なくなる。このような理由より、水の色は青色を呈することになる。

海の水を考える場合には、海水に存在するイオンや微細な混濁物、プランクトンなどによる光の散乱効果が純水の吸収に付加されることになる。散乱は短波長の光で多く起り、太陽が真上にあり海を上から眺めるとすると両者の加重された形での色として青く見えることとなる。

以上の研究結果のほか色素単分子膜⁴⁾、化学修飾固体表面⁵⁾に関する研究も行っている。

参考文献

- 1) N. Yamamoto, T. Sawada, H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Japan, 52, 987 (1979)
- 2) N. Yamamoto, N. Matsuo, H. Tsubomura, Chem. Phys Letters, 71, 463 (1980)
- 3) H. Tsubomura, N. Yamamoto, N. Matsuo, Proc. Japan Acad., 56 Ser. B, 403 (1980)
- 4) T. Ohnishi, M. Hatakeyama, N. Yamamoto, H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Japan, 51, 1714 (1978)
- 5) N. Yamamoto, S. Shuto, H. Tsubomura, Appl. Biochem. Biotech, 6, 319 (1981)