

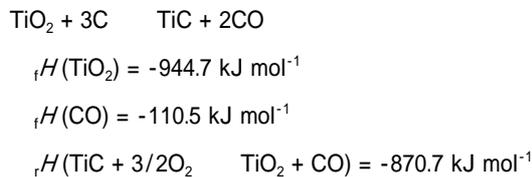
問題11：炭化チタン - ハイテク固体材料

TiC のような遷移金属の炭化物は、非常に硬く耐食性に優れ融点が高いという性質をもつことから、切削用機械に広く使われている。このような性質以外に、炭化チタンは温度にほとんど依存しない高い電気伝導度をもつことから、電子工業において重要な材料である。

11.1 結合半径を、 $r(\text{Ti}^{4+}) = 74.5 \text{ pm}$, $r(\text{C}^{4-}) = 141.5 \text{ pm}$ としたとき、TiCはどのような構造をとると見込まれるか？

TiC は、工業的には TiO_2 を炭素によって還元することによって得られる。この反応のエンタルピー変化を直接測定することは難しいが、各単体と TiC の燃焼熱は測定できる。ある反応のエンタルピー変化はその反応経路によらない(これは熱力学第 1 法則の特殊な応用例でヘスの法則と呼ばれる)ということとエネルギー保存則を合わせて考えると、求めたい熱力学データを計算することが出来る。

11.2 TiCの工業的製法の反応エンタルピーを計算せよ：



1919 年、ボルンとハーバーは、固体をその単体から生成する反応に対して熱力学第 1 法則を適用し、はじめて固体の格子エネルギーを正確に求めることに成功した。

塩化カリウムは TiC と同形で、NaCl 型の結晶構造をとる。

11.3 下で与えられたデータを用いて塩化カリウムをその単体から生成するときのボルン - ハーバーサイクルを構築せよ。また、塩化カリウムの格子エネルギーを計算せよ。

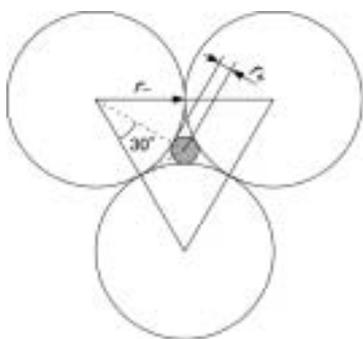
カリウムの昇華熱	$\text{K}_{(s)} \rightarrow \text{K}_{(g)}$	${}_{\text{sub}}H = 89 \text{ kJ mol}^{-1}$
塩素の解離エネルギー	$\text{Cl}_{2(g)} \rightarrow 2\text{Cl}$	${}_{\text{diss}}H = 244 \text{ kJ mol}^{-1}$
塩素の電子親和力	$\text{Cl}_{(g)} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-_{(g)}$	${}_{\text{EA}}H = -355 \text{ kJ mol}^{-1}$
カリウムのイオン化エネルギー	$\text{K}_{(g)} \rightarrow \text{K}^+_{(g)} + e^-$	${}_{\text{IE}}H = 425 \text{ kJ mol}^{-1}$
KCl の生成エンタルピー	$\text{K}_{(s)} + 1/2\text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{KCl}_{(s)}$	${}_fH = -438 \text{ kJ mol}^{-1}$

解答

11.1

イオンを、一定半径をもった球と考える。それぞれのイオンは、出来るだけ多くの反対電荷のイオンに囲まれようとする傾向があり、また反対電荷のイオンとは常に接していなければならない。そのため、陽イオンと陰イオンのイオン半径の比が決まれば、ある陽イオンに接する陰イオンの数(配位数)が決まることになる。

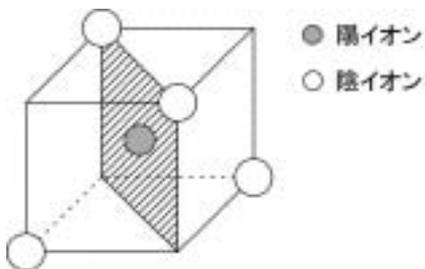
イオン半径比がきわめて小さい時には、陽イオンは2つの陰イオンとしか接することが出来ないが、イオン半径比がある一定値を超えると、3個目の陰イオンが接することが出来るようになる。具体的には、下図のようになったときに3個目の陰イオンが接することができるようになり、そのときのイオン半径比は



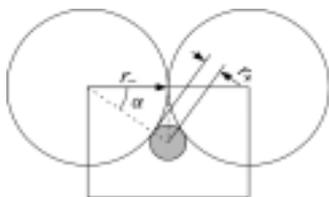
$$(r_+ + r_-) \cos 30^\circ = r_-$$

$$\frac{r_+}{r_-} = 0.155$$

となる。さらに陽イオンのイオン半径が大きくなると、4個目の陰イオンが接触できるようになり、下図のような正四面体構造になる。



斜線で示された面での断面を考えると、



$$(r_+ + r_-) \cos \alpha = r_-$$

$$\cos \alpha = \sqrt{\frac{2}{3}}$$

$$\therefore \frac{r_+}{r_-} = 0.225$$

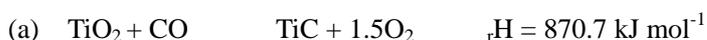
以下にイオン半径比と配位数の関係をまとめる。

配位数	構造	イオン半径比
2	直線	< 0.155
3	正三角形	0.155 ~ 0.225
4	正四面体	0.225 ~ 0.414
6	正八面体	0.414 ~ 0.732
8	立方体	> 0.732

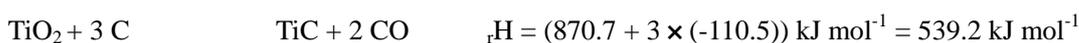
TiC では $r(\text{Ti}^{4+})/r(\text{C}^{4-}) = 0.527$ であるから、6 配位の NaCl 型の結晶構造をとる。

11.2

与えられた熱力学データより、

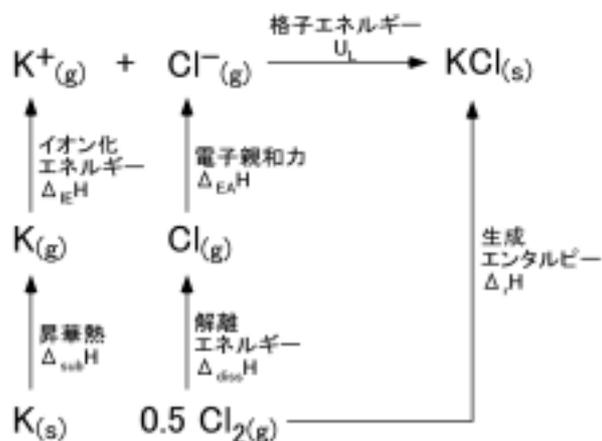


(a) + 3 (b) を考え、



11.3

一般に、化学反応の反応熱は、その反応の初めの状態と終わりの状態だけで決まり、どのような中間状態を経由するかには依存しない。これは反応熱に関する Hess の法則として知られている。この法則に基づいて、格子エネルギーと他の熱力学的諸量を関連付けたものがボルン・ハーバーサイクルである。



格子エネルギー U_L は、以下の関係式によって求めることができる。

$$rH = \text{sub}H + \text{IE}H + 0.5 \text{diss}H + \text{EA}H + U_L$$

$$U_L = -(89 + 425 + 122 - 355 + 438 \text{ kJ mol}^{-1}) = -719 \text{ kJ mol}^{-1}$$

問題12：金属ナノクラスター

ナノメートルサイズの金属クラスター(訳者注: 数個から数十個の金属原子の集合体)は, 金属の固まりとは異なった性質を持っている。銀ナノクラスターの電気化学的な振る舞いを調べるため, 以下の様な電池を考える。

(右側の半電池(電極)が高い還元電位を示す)

- (1) $\text{Ag(s)}/\text{AgCl 飽和溶液} // 0.01 \text{ mol/l の } \text{Ag}^+ \text{水溶液}/\text{Ag(s)}$ $U_1=0.170 \text{ V}$
(2) $\text{Pt(s)}/\text{Ag(ナノクラスター)}, 0.01 \text{ mol/l の } \text{Ag}^+ \text{水溶液} // \text{AgCl 飽和溶液}/\text{Ag(s)}$
a) Ag_{10} クラスター のとき, $U_2 = 0.430 \text{ V}$
b) Ag_5 クラスター のとき, $U_3 = 1.030 \text{ V}$

12.1 AgCl の溶解度積を求めよ。

Ag_5 , Ag_{10} ナノクラスターは金属である銀の原子から構成されている。しかし塊状の金属とは異なる標準電極電位を持っている。

12.2 Ag_5 と Ag_{10} ナノクラスターの標準電極電位を求めなさい。

12.3 極めて小さいクラスターから塊状の銀へと粒子のサイズを変えていくことで標準電極電位が変化する理由を説明しなさい。

12.4 以下のような操作をすると, どのようなことが起こると考えられるか。

- a) Ag_{10} , Ag_5 クラスターをそれぞれ $\text{pH} = 13$ の溶液に入れた場合
b) Ag_{10} , Ag_5 クラスターをそれぞれ $\text{pH} = 5$ の溶液に入れた場合
c) 両方のクラスターと一緒に $\text{pH} = 7$ の Cu^{2+} 水溶液 (0.001 mol/l) と Ag^+ 水溶液 ($1 \times 10^{-10} \text{ mol/l}$) のそれぞれに溶かした場合

もし反応が進行したとすると, どのようなことが起こるか(定性的に答えよ)。

$$E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0.800 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0.345 \text{ V}$$

$$T = 298.15 \text{ K}$$

解答

12.1

半電池の電位はネルンストの式で

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(\text{ox})}{c(\text{red})}$$

と書ける。

全体の電圧は $U = E(\text{陽極}) - E(\text{陰極})$

なので

$$E = E^0 + RTF^{-1} \ln(c(\text{Ag}^+) \text{mol}^{-1} \text{L})$$

$$U_1 = E_2 - E_1$$

$$= + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2(\text{Ag}^+)}{c_1(\text{Ag}^+)}$$

である。ここで

$U_1 = 0.170 \text{V}$, $c_2(\text{Ag}^+) = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ だから、 $c_1(\text{Ag}^+) = x \text{ mol L}^{-1}$ とおけば

$$0.170 \text{V} = \frac{8.314 \cdot 298.15}{96485} \text{V} \ln \frac{c_2(\text{Ag}^+)}{c_1(\text{Ag}^+)}$$

よって $c_1 = 1.337 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

飽和溶液では $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = 1.337 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ なので

$$K_{\text{sp}} = (1.337 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1})^2 = 1.788 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{L}^{-2}$$

12.2

() の右側の電解槽では

$$\begin{aligned} E(\text{AgCl}) &= 0.8 \text{V} + RTF^{-1} \ln(1.337 \cdot 10^{-5}) \\ &= 0.512 \text{V} \end{aligned}$$

であり

$$U = E(\text{AgCl}) - E(\text{Ag}_n, \text{Ag}^+)$$

$$E(\text{Ag}_n/\text{Ag}^+) = E^0(\text{Ag}_n/\text{Ag}^+) + RTF^{-1} \ln(0.01)$$

である。

Ag_{10} の場合は

$$E(\text{Ag}_{10}/\text{Ag}^+) = 0.512 \text{V} - 0.430 \text{V} = 0.082 \text{V}$$

$$E^0(\text{Ag}_{10}/\text{Ag}^+) = 0.082 \text{V} - RTF^{-1} \ln(0.01) \quad E^0(\text{Ag}_{10}/\text{Ag}^+) = 0.200 \text{V}$$

Ag_5 の場合は

$$E(\text{Ag}_5/\text{Ag}^+) = 0.512 \text{V} - 1.030 \text{V} = -0.518 \text{V}$$

$$E^0(\text{Ag}_5/\text{Ag}^+) = -0.518 \text{V} - RTF^{-1} \ln(0.01) \quad E^0(\text{Ag}_5/\text{Ag}^+) = -0.400 \text{V}$$

12.3

ナノメートルサイズの金属クラスターの標準電極電位は、そのクラスターが固まりの状態の金属が示す標準電極電位と等しくなるまで、粒子サイズが大きくなるにつれて増加していく。小さい粒子ほどその標準電極電位が低い。というのもこれらは大きな表面積をもち、その表面にある原子にとって結晶化のプロセスはエネルギー的に好ましくないからである。このように、小さい粒子サイズの金属銀の生成自由エネルギーは大きい(0 よりずっと小さい)、つまり、標準電極電位は低いということになる。粒子数が増大するにつれ、この効果は小さくなる。これは、表面にいる原子の相対的な数が減少することによる。

(補足)

サイズ増加に伴う標準電極電位の増加は連続的ではない。いくつかの小さいクラスターの電気化学ポテンシャルは非常に高い。これは、クラスターが完全に閉じている構造(このクラスターを構成する原子の数をマジックナンバーという)をとっていることによる。これによりこのクラスターは安定化しているのである。

(結晶化エネルギーの代わりに銀原子の昇華エネルギーについて述べてもよい)

12.4

a)

pH13 の溶液の場合

$$E(\text{H}_2/2\text{H}^+) = RTF^{-1} \ln(10^{-7}) + E^0(\text{H}_2/2\text{H}^+) = -0.769\text{V}$$

となる。まず、この値を 12.2 でもとめた銀クラスターの標準電極電位と比べてみると、両者とも水素の標準電極電位よりも高い。このためこの溶液中では銀クラスターは貴金属と同様に振る舞い、酸化されることはなく、何の反応も起こらないと予想される。

定量的には、化学平衡が達成され、 $E(\text{Ag}_n/\text{Ag}^+) = E(\text{H}_2/2\text{H}^+)$ となるまで、少量の銀が Ag^+ に酸化される。

$$E^0(\text{Ag}_n/\text{Ag}^+) + RTF^{-1} \ln(c(\text{Ag}^+) \text{mol}^{-1} \text{L}) = -0.769\text{V}$$

$$\text{Ag}_{10} \text{ クラスターの場合 } c(\text{Ag}^+) = 4.17 \cdot 10^{-17} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Ag}_5 \text{ クラスターの場合 } c(\text{Ag}^+) = 5.78 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

b)

pH5 の溶液の場合

$$E(\text{H}_2/2\text{H}^+) = RTF^{-1} \ln(10^{-5}) + E^0(\text{H}_2/2\text{H}^+) = -0.296\text{V}$$

となる。 Ag_{10} クラスターの標準電極電位は水素の標準電極電位よりも高い。このため、何の反応も起こらないと予想される。一方、 Ag_5 クラスターの標準電極電位は水素の標準電極電位よりも低い。このため、水素イオンは水素に還元され、 Ag_5 クラスター(金属銀)は銀イオンに酸化され、結果として銀クラスターは溶液中に溶解すると考えられる。

定量的な議論としては、 Ag_{10} クラスターの場合は $c(\text{Ag}^+) = 4.16 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ で、 Ag_5 クラスターの場合は $c(\text{Ag}^+) = 57.29 \text{ mol L}^{-1}$ のときに化学平衡が達成される。 Ag_5 クラスターの場合、すべてのナノクラスターが溶解しても化学平衡には達し得ない。

c)

起こりうるすべての反応の電極電位を考えると

1. $E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0.345\text{V} + 0.5 \cdot \text{RTF}^{-1} \ln(0.001) = 0.256\text{V}$

2. $E(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0.800\text{V} + \text{RTF}^{-1} \ln(10^{-10}) = 0.208\text{V}$

3. $E(\text{Ag}_{10}/\text{Ag}^+) = 0.200\text{V} + \text{RTF}^{-1} \ln(10^{-10}) = -0.392\text{V}$

4. $E(\text{Ag}_5/\text{Ag}^+) = -0.400\text{V} + \text{RTF}^{-1} \ln(10^{-10}) = -0.992\text{V}$

5. $E(\text{H}_2/2\text{H}^+) = \text{RTF}^{-1} \ln(10^{-7}) = -0.414\text{V}$

となる。最も高い電位をもつ酸化反応と、最も低い電位を持つ還元反応は起こりやすいと考えられる。2価の銅イオンは金属銅に、そして Ag_5 クラスターは溶解して1価の銀イオンになると思われる。しばらくすると、溶液中の銀濃度は上昇し、 Ag_5 クラスターはすべて溶けきり、また銅イオン濃度は減少する。しかし銅イオンの濃度は比較的高いので、大きな影響は及ぼさないと考えられる。考えられる次の反応ステップとしては

(1) Ag_5 クラスターが溶解しきった後、 Ag_{10} クラスターが酸化され始める。(もし水素電極があれば H_2 が酸化されるが、このシステムでは H_2 でなくプロトンが存在している)

(2) 銀イオン濃度が上昇すると、銀イオンが金属銀に還元される反応のポテンシャルが増加し、銅が還元される反応のポテンシャルを超える。したがって、銀イオンは(銀ナノクラスターがさらに溶解した後に)金属銀に還元されると考えられる。

問題13:分子による光の吸収

分子による光の吸収は全ての光化学反応の最初の段階である。ランバート・ベールの法則の関係式より求められるモル吸光度 A は溶液中の溶質のモル濃度 c と光路長 d から求められる。

$$A = \log(P_0/P) = \epsilon cd \quad \epsilon: \text{モル吸光係数 (または消光係数)}$$

光は光子の流れとして考えることができる。それぞれの光子がもつエネルギーは次の式で与えられる。

$$E = hc/\lambda \quad h: \text{プランク定数} \quad \lambda: \text{波長} \quad c: \text{光速}$$

濃度 $c = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, モル吸光係数が $\epsilon = 1.5 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ の色素の溶液がある。その溶液に波長 514.5 nm , パワー $P_0 = 10 \text{ nW}$ の緑色レーザー光を照射する。

13.1 光路長が $1 \text{ }\mu\text{m}$ である溶液にレーザーを照射した場合, 何%の光が吸収されるか。

13.2 この溶液において光子が毎秒何個吸収されるか計算せよ。

分子の吸収断面積とは, 弱い光を照射したとき, (表面にあたった全ての光子を捉えることができる理想的な太陽電池のように) 全ての入射光子を捕捉できる実効面積のことである。室温において, その分子の吸収断面積は光線にさらされている分子の表面積とほぼ一致する。モル吸光係数から分子の吸収断面積を計算するために, 光があたっている全ての分子が入射光線にたいして垂直な平面に規則的に配置されていると想定せよ。

13.3 それぞれの分子が占める面積はいくらか?

13.4 分子吸収断面積を単位 m^2 で計算せよ。

地球上の生命体にとって重要な光化学反応は光合成であり, それは吸収した光のエネルギーを化学エネルギーに変換するものである。1分子のATPを産生するには 680 nm の光子が1個必要である。自然の状況下においては, この反応には1分子のATPに対して 59 kJ のエネルギーが必要である。

13.5 光合成のエネルギー効率(光子のエネルギーの有効利用率)はいくらか?

解答

13.1

$$A = \epsilon cd = 1.5 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{Lcm}^{-1} \cdot 4 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1} \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 6 \cdot 10^{-5}$$

$A = \log(P_0/P)$ であるから、 $P/P_0 = 0.999862$ である。これは試料を通り抜けていく光子の割合(百分率)である。よって溶液によって吸収された光子の割合(百分率)は:

$$(P_0 - P)/P_0 = 1 - P/P_0 = 1.38 \cdot 10^{-4} \text{ または } 0.0138 \%$$

13.2

先の結果に従うと試料溶液に入射していくレーザー光 10 nW の 0.0138 % が吸収される:

$$P_{\text{abs}} = 1.38 \cdot 10^{-4} \text{ nW} = 1.38 \cdot 10^{-12} \text{ Js}^{-1}$$

一個の光子が持つエネルギーは:

$$E = hc/\lambda = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 3.00 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1} / (514.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}) = 3.86 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

毎秒溶液に吸収される光子数は:

$$N_{\text{abs}} = 1.38 \cdot 10^{-12} \text{ Js}^{-1} / 3.86 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 3.58 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$$

13.3

1 cm^2 のレーザー照射面積の色素溶液を想定する。光線は $V = 1 \text{ cm}^2 \cdot 1 \mu\text{m} = 10^{-7} \text{ L}$ の体積を通過する。照射される分子数は:

$$N = cVNA = 4 \cdot 10^{-8} \text{ molL}^{-1} \cdot 10^{-7} \text{ L} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 2.409 \cdot 10^{11}$$

これから分子を平面上に投影したとすると、分子はそれぞれ

$$S_{\text{mol}} = 1 \text{ cm}^2 / 2.409 \cdot 10^{11} = 4.15 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ または } 415 \text{ nm}^2$$

の面積を占有する。

13.4

この分子の吸収断面積 は入射光子の全てを捉える一分子のことである。この実験条件下では一分子と相互作用している 0.0138% の光が吸収される。

$$= 1.38 \cdot 10^{-4} \cdot 415 \text{ nm}^2 = 0.057 \text{ nm}^2 = 5.7 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$$

13.5

波長 680 nm の一光子のエネルギーは:

$$E = hc/\lambda = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 3.00 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1} / (680 \cdot 10^{-9} \text{ m}) = 2.92 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

光合成には 59 kJ/mol(ATP) が要求される、それは

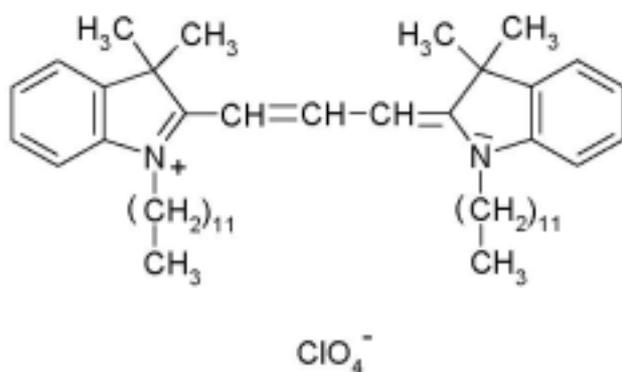
$$E_{\text{ATP}} = 59 \cdot 10^3 \text{ Jmol}^{-1} / 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 9.80 \cdot 10^{-20} \text{ J/mol(ATP)}$$

この光合成のエネルギー効率は:

$$= 9.80 \cdot 10^{-20} \text{ J} / 2.92 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 0.34 \text{ または } 34\%$$

問題14: 単分子観測

1990年代初頭の先進的研究以来, 単分子検出および微量分析の分野は化学・物理から生命科学の方面へと爆発的に拡大した。非常に大きな進歩は, カルボシアニン色素, 過塩素酸 1,1'-ジドデシル-3,3,3',3'-テトラメチルインド-カルボシアニン ($diIC_{12}$)の(近接場走査型光学顕微鏡による)室温下での可視化の成功によってもたらされた。この実験では, 色素分子は試料の表面に塗り広げられ, 蛍光シグナルによってその位置を特定された。 $diIC_{12}$ の構造が下にしめされている。



14.1 $diIC_{12}$ 分子のどの部分が蛍光を発するのか, 次の中から選べ。

- 1 ベンゼン環
- 2 ドデシル側鎖
- 3 五員環についた4つのメチル基
- 4 二つのベンゼン環をつなぐC-N鎖
- 5 過塩素酸イオン

分子一つ一つによる蛍光のスポットを顕微鏡下で別々に観測するためには, 分子の表面密度は十分に低くなければならない。試料表面 $1\mu m^2$ につき, 10個以下が適当である。 $diIC_{12}$ のメタノール溶液 $10\mu L$ を, きわめて清浄なガラスのカバーライドにおく。この滴は直径4mmの円形の面積を占める。

14.2 $1\mu m^2$ あたり10分子にするためには, 溶液の濃度は何Mにすれば良いか。(試料表面にたらしめた色素分子の溶液の滴から溶媒が蒸発することで色素分子は試料表面に移る。色素分子は溶液の滴が覆っていた全領域に均等に存在するとする。)

試料に波長543.5nmの緑色のHe-Neレーザーを照射する。

励起強度は、照射部(直径100nm)に毎秒 3×10^{10} 個の光子が当たるように調節する。

14.3 この時の励起強度を求めよ。

単一分子からの蛍光シグナルを計算によって予測するには、吸収断面積が重要なパラメータとなる。このパラメータは、入射した全ての光子を捕捉する、実効的な分子の面積とみなせる。室温下では、この値はおおよそ色素分子のサイズに相当する。

14.4 上記のような条件で光を照射された $diIC_{12}$ 分子は毎秒 2.3×10^6 個の光子を吸収する。 $diIC_{12}$ 分子の吸収断面積を μm^2 単位で計算せよ。(直径100nmの領域に光が一様に照射されているとする。)

蛍光量子効率、すなわち、吸収された光子に対する、放出される蛍光光子の平均数は $diIC_{12}$ の場合0.7である。(光子10個が吸収されるとき、蛍光として放出される光子は7個である。)実験装置(残存する励起光をさえぎるフィルターを含む)による、蛍光光子の捕集効率は20%であり、高感度光検出器による光子の検出効率は分子の発する蛍光波長の領域にわたって55%である。

14.5 1個の $diIC_{12}$ 分子が照射領域に存在したとして、10ミリ秒間あたり、平均何個の蛍光光子が実際に光検出器によって検出されるか。

蛍光画像は、試料表面上の照射領域をラスタ走査することによって構成される。

14.6 単一の色素分子に対応する蛍光スポットの直径はどのくらいであると予想されるか。正しいものをマークせよ。

1. 1ピクセル
2. 543.5nm
3. 100nm
4. 200nm
5. 約 $1 \mu m$

解答

14.1

分子から発せられる可視領域の蛍光は、分子全体に拡張した電子系に電子が偏りなく存在した状態(これを“非局在化”という)に由来するものである。よって正解は

4 二つのベンゼン環をつなぐC-N鎖となる。

14.2

直径4mmの円の面積は

$$S = \pi r^2 \text{ に } r=2 \cdot 10^{-3} \text{ m を代入して、 } S=1.26 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$$

この領域にある分子の数は、

$$10 / (10^{-5} \text{ m})^2 \cdot 1.26 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 = 126 \cdot 10^8 \text{ 個}$$

となる。

これらの分子は10 μ Lの溶液から溶媒を蒸発させて得られるものであるから、もともとの溶液の濃度は

$$126 \cdot 10^5 / (10 \cdot 10^{-6} \text{ L}) = 1.26 \cdot 10^{13} \text{ 個 L}^{-1}$$

モル濃度にして、

$$c = 1.26 \cdot 10^{13} \text{ L}^{-1} / (6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 2.1 \cdot 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

でなければならない。

14.3

$E=hc/\lambda$ より、光子1個あたりのエネルギーは

$$E = hc/\lambda = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3.00 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} / (543.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}) \\ = 3.66 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

1秒間あたり $3 \cdot 10^{10}$ 個の光子がやってくる場合、励起強度は、

$$P = 3.66 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} = 1.1 \cdot 10^{-8} \text{ J s}^{-1} = 11 \text{ nW}$$

14.4

平均して、1 μm^2 あたり10個の分子がある。よって、1つの分子は統計的に言って

$$S_{\text{mol}} = (10^{-6} \text{ m})^2 / 10 = 10^{-13} \text{ m}^2$$

の面積を占める。

全照射面積は

$$(50 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2 = 7.85 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$$

であり、毎秒 $3 \cdot 10^{10}$ 個の光子を受ける。よって、1分子の占める面積にやってくる光子数は、毎秒

$$3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 / (7.85 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2) = 3.82 \cdot 10^{11}$$

個である。しかし、実際に吸収される光子は毎秒 $2.3 \cdot 10^5$ 個なので、光子を捕捉する際の実効的な面積は、

$$= 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot 2.3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} / (3.82 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}) = 6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ または } 6^{-2}$$

(あるいは、

$$= (7.85 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 / 3.0 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}) \cdot 2.3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} = 6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$$

と解いてもよい。)

14.5

毎秒 $2.3 \cdot 10^5$ 個の光子を吸収する dilC_{12} 1 分子は、毎秒

$$N_{\text{fluo}} = 0.7 \cdot 2.3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} = 161 \cdot 10^3$$

個の蛍光光子を放出する。検出効率を考慮すると、毎秒

$$N_{\text{det}} = 161 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \cdot 0.2 \cdot 0.55 = 17710$$

個の蛍光光子が検出されることになる。10ミリ秒間に検出される光子数は

$$17710 \text{ s}^{-1} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ s} = 177$$

個となる。

14.6

試料表面の励起光を照射される領域上の各点には、毎秒同数の光子がやってくる(一様照射)。照射領域の中心にある分子も、照射領域内のそれ以外の部分にある分子も、同じ数の蛍光光子を放出する。励起光の照射スポットは、試料表面上をラスタ走査していくので、それぞれの色素分子は照射領域内にある間だけ見えることになる。それゆえ、1つの分子の蛍光スポットの大きさは、照射領域の面積に等しいと言える。よって答えは

3. 100nm

である。(14.3参照)

問題15 四面体型分子の赤外分光

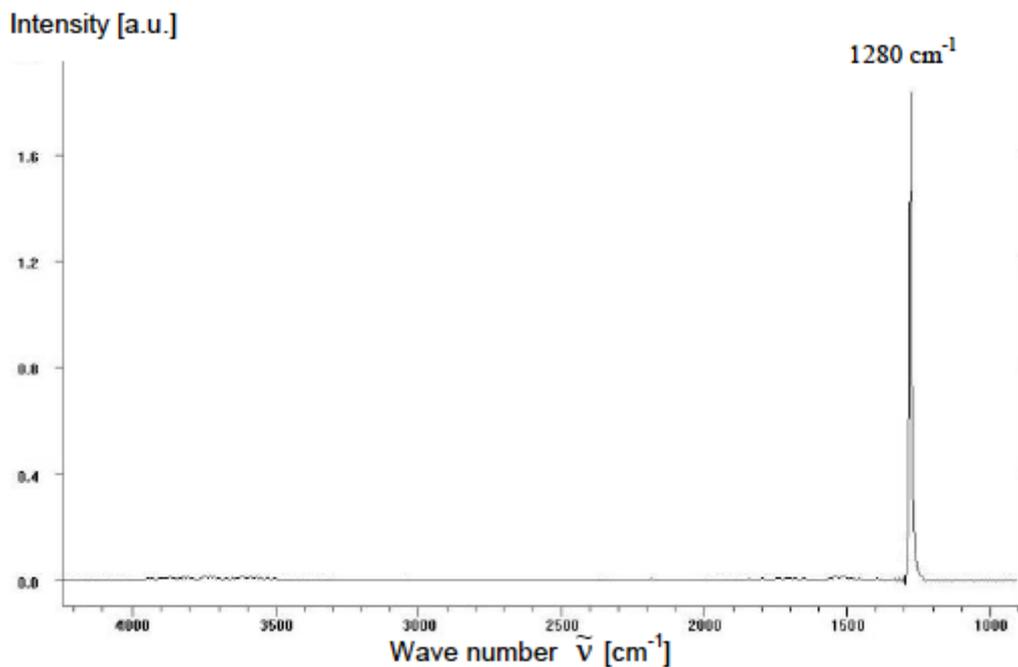


図1 CF_4 の赤外スペクトル 縦軸は強度，横軸は波数

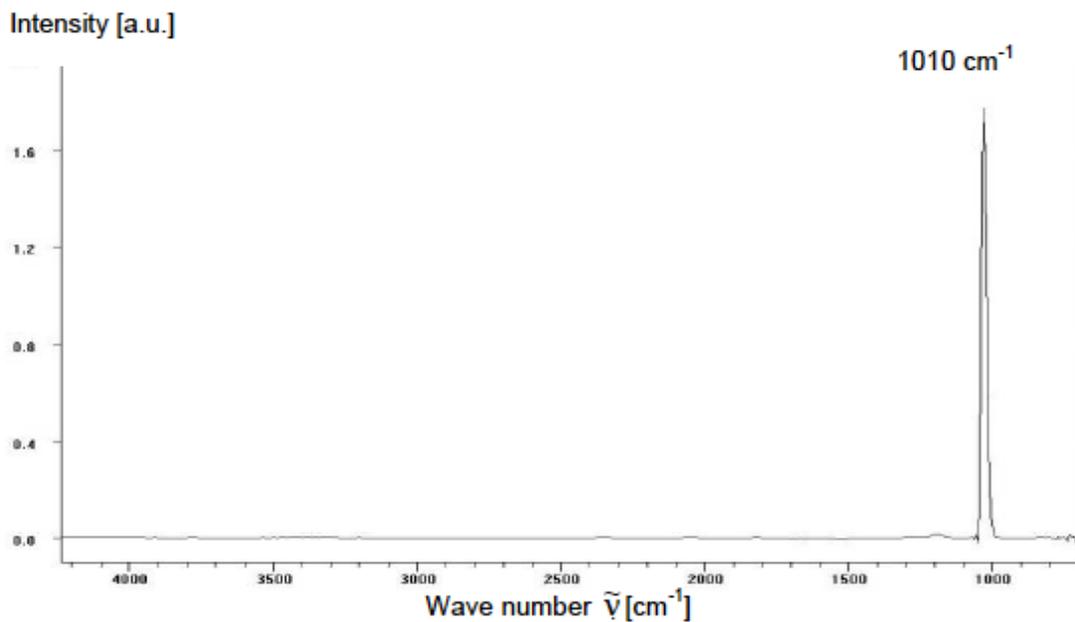


図2 SiF_4 の赤外スペクトル 縦軸は強度，横軸は波数

赤外スペクトルは，分子が振動していることを示唆するものである。そしてその振動数は，原子同士をつなぎとめている結合の力の定数 k と，換算質量 μ に依存している。

XY₄型の分子振動の中で，最も高い振動数をもつ振動の換算質量は

$\mu = \frac{3m_X m_Y}{3m_X + 4m_Y}$ で与えられる。またこのとき振動数は $2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ で与えられる。

15.1 CF₄とSiF₄の力の定数を求め，互いの相対強度を比較せよ。

CF₄とSiF₄の生成熱はそれぞれ 1222 kJmol⁻¹ と -1615 kJmol⁻¹ である。

15.2 生成熱と，問題15.1で求めた力の定数とはどのような関係があるか。

炭素とケイ素の蒸発エンタルピーはそれぞれ 717 kJmol⁻¹ と439 kJmol⁻¹ である。

15.3 これらの値を考慮に入れた上で，再度気化熱と振動数との関係について述べよ。

解答

15.1

$2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ より、力の定数 k は

$$k = 4\pi^2\nu^2\mu$$

また、波数 $\tilde{\nu}$ と振動数 ν の関係は

$$\nu = c\tilde{\nu}$$

である。

グラフより

$$\tilde{\nu}(CF_4) = 1280 \text{ cm}^{-1} \quad \tilde{\nu}(SiF_4) = 1010 \text{ cm}^{-1}$$

であるから

$$\nu(CF_4) = 38.4 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \quad \nu(SiF_4) = 30.3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}.$$

また換算質量 μ は、

$$\mu = \frac{3m_X m_Y}{3m_X + 4m_Y}$$

より

$$\mu(CF_4) = 6.11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} N_A^{-1} = 1.01 \cdot 10^{-23} \text{ g} \quad \mu(SiF_4) = 9.99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} N_A^{-1} = 1.66 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

である。したがって、それぞれの分子の力の定数は

$$k(CF_4) = 4\pi^2 (38.4 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1})^2 \cdot 1.01 \cdot 10^{-23} \text{ g} = 588 \text{ Nm}^{-1}$$

$$k(SiF_4) = 4\pi^2 (30.3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1})^2 \cdot 1.66 \cdot 10^{-23} \text{ g} = 602 \text{ Nm}^{-1}.$$

力の定数は 2 つの分子についてほぼ等しいことがわかる。

15.2

生成熱と力の定数の間には相関はない。物質の初期状態を考慮に入れなければならないからである。さらに、振動の力の定数はゼロ点振動付近のポテンシャルについてのものであって、そこから遠く離れたところの状態を記述するものではないからである。

15.3

蒸発エンタルピーを考慮に入れると、C 原子、Si 原子から CF_4 と SiF_4 分子が生成するときの生成熱を得ることができる。その値はそれぞれ -1939 kJ/mol と -2054 kJ/mol となる。このことは、C-F 結

合と Si-F 結合を切断するために必要なエネルギー(解離エネルギー)がほぼ等しいことを意味する。これは、C-F 結合と Si-F 結合に沿ったポテンシャルエネルギー曲線の形状が似ていることを示唆している。そして、このことは、結合距離付近でのポテンシャルの形状を表している力の定数が、互いに近い値をとることに対応する。