

7 FT-IR の原理と温室効果ガスの赤外吸収スペクトル測定

教養学科・自然研究専攻 任田康夫

はじめに

最近の異常気象、特に極地地方やシベリヤのツンドラ、世界各地の大きな氷河の後退などが、地球温暖化の影響によるものと考えられています。温暖化の詳しい仕組みは良く分かっていないようですが、その主な原因として、地球から放出される赤外線（≒熱）を吸収する“温室効果ガス”、特に二酸化炭素が大気中に大量に増加したため、地球からの熱放射効率が低下して、地球がより温室状態となったためと考えられています。このような“温室効果ガス”（あるいは“温暖化ガス”）には二酸化炭素の他に、水蒸気、メタン、一酸化二窒素（窒素酸化物）、フロン類、SF₆、硫黄酸化物、オゾンなど考えられています。地球大気中にこれらのガスが全く無いと仮定すると、地球全体の平均気温は現在の 15 度から -18 度に低下すると見積もられています。また、1980 年から 1990 年の主な温室効果ガスの種類別寄与は、二酸化炭素 60%、メタン 15%、一酸化二窒素 6%、フロン 11 と 12 で合計 17%と見積もられています。

この研修では、地球規模の温度変化の予測の基礎として、どのような性質の分子がどのように赤外線を吸収するのかを理論と実験により確かめていきたいと思えます。

1. 赤外線を吸収する分子と吸収しない分子： 分かりやすい見分け方

赤外線を吸収する原因は、多原子分子の分子振動であり、吸収される赤外線の振動数は分子の振動数と一致したものに限られています。また、分子がその特定の赤外線を吸収する効率（分子吸光度）は、分子振動に伴う電気双極子モーメントの変化量の 2 乗に比例します。分子の双極子モーメントは、簡単に測定できる物理量ですし、また、分子中の結合の極性の程度から簡単に見積もることができます。振動に伴う電気双極子モーメントの変化については、水、二酸化炭素を例にとって次節で説明します。

酸素ガス (O₂) や窒素ガス (N₂) のようないわゆる等核二原子分子は振動はしても双極子モーメントは全く変化しませんので、温暖化効果はゼロであるといえます。一方、極性の共有結合を持つ分子では、赤外線を効率よく吸収すると考えることができます。表 1 は、分子の大気中での寿命も勘案したガスの温暖化効果の絶対的な大きさ、温暖化係数を示します。皆さんの化学的な常識と一致しているでしょうか？但し、温暖化係数は大気中での寿命も考慮に入れたものです。

水蒸気は、通常、温室効果ガスから除外して考えられていますが、上記の理論に従えばメタンなどよりはるかに大きな温暖化をもたらすものです。以下に、フリー百科事典『ウィキペディア (Wikipedia)』からの引用を示します。

「二酸化炭素やメタンに比べ、水蒸気は大気中に存在する量も、赤外線の吸収量共に桁違いに多い。二酸化炭素の吸収できる赤外線の波長域は限られているが、赤外線の吸収率から言えば、メ

タンは二酸化炭素の 40 倍以上であり、水蒸気はさらに高い。その一例として、天候による放射冷却を挙げる場合も多いが、ただし、その一方、水蒸気は温暖化を強く抑制する働きも持つため、実際には水蒸気の影響は大幅に減少し、最終的な影響の評価には雲や降雨を含めた大規模な数値シミュレーションが必要となる。代表的な例としては、下記のようなものがある。高空で凝縮する際に放熱し、雨や雪氷の形で地上に戻るサイクルを通じて宇宙空間への放熱を促進する。雲が増えることで太陽光の宇宙への反射率が高まる。二酸化炭素やメタンの場合はこのような作用が無い。」

従って、気温の上昇でさらに大気中の水蒸気量が増え、それがさらに気温の上昇を招く暴走温室効果が発生する可能性が考えられますが詳しく判っていません。。我々の地球温暖化に対する理解は、この程度に不確かなものです。我々は走りながら、考えなくてはならない状態です。

表 1 地球温暖化係数

出典：地球温暖化対策の推進に関する法律施行令（平成 11 年 4 月 7 日政令第 143 号）

1	二酸化炭素	1	13	1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン	2,900
2	メタン	21	14	1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン	6,300
3	一酸化二窒素(亜酸化窒素)	310	15	1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン	560
4	トリフルオロメタン	11,700	16	1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタン	1,300
5	ジフルオロメタン	650	17	パーフルオロメタン	6,500
6	フルオロメタン	150	18	パーフルオロエタン	9,200
7	1,1,1,2,2-ペンタフルオロエタン	2,800	19	パーフルオロプロパン	7,000
8	1,1,2,2-テトラフルオロエタン	1,000	20	パーフルオロブタン	7,000
9	1,1,1,2-テトラフルオロエタン	1,300	21	パーフルオロシクロブタン	8,700
10	1,1,2-トリフルオロエタン	300	22	パーフルオロペンタン	7,500
11	1,1,1-トリフルオロエタン	3,800	23	パーフルオロヘキサン	7,400
12	1,1-ジフルオロエタン	140	24	六フッ化硫黄	23,900

2. 量子化されている 2 原子分子の振動の特徴： 量子化された振動順位間の遷移

我々が考える様々な分子の振動は、通常フックの法則に従う「ばねモデル（調和振動子モデル）」で説明されます。このような振動も、実は分子レベルでは量子化されていて、あらゆる振幅で振動が可能ではなく、許された振動エネルギー順位の振動しか可能ではありません。

今、2 原子分子の二つの原子の原子量を m_1 、 m_2 とし、結合の強さをバネ乗数 k としてあらわしますと、分子の振動数 ν は、古典力学と同様の結果をあたえます。また、振動による平衡の結合長からの変位 (q) とその時の位置エネルギー (V) は下式のようにになります。

$$\nu = (1/2\pi) \times (k/m)^{1/2}$$

$$V = (1/2) \times k q^2$$

となります。(Vについては図1参照) m は、換算質量で $1/m=1/m_1+1/m_2$ で表されます。重い原子と軽い原子が結合している場合、 m は軽い原子の原子量より少し小さな値となります。振動数は、質量の軽い原子ほど、また、強い結合ほど、大きくなるがこの式よりわかります。

問題は、量子化された振動エネルギー順位ですが、量子力学の教えるところによりますと、図1の可能なエネルギー状態の中の離散した値しかとれません。すなわち、許された安定なエネルギー順位を順に、 $E_0, E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ としますと、 $E_0=1/2 \times h\nu, E_1=3/2 \times h\nu, E_2=5/2 \times h\nu, E_3=7/2 \times h\nu$ となります。すなわち、分子の振動数は、振幅にかかわらず一定ですが、許されるエネルギー順位差は $h\nu$ おきに離散的に存在します。ここで h はプランク定数です。許されるエネルギー順位差 $h\nu$ は、通常、 kT (k はボルツマン定数、 T は室温、約300K)に比べて十倍以上大きいのですから、分子の振動状態は室温下ではほとんど最低エネルギー状態 E_0 で存在していることが判ります。分子の赤外線吸収は、 E_0 と E_1 のエネルギー差に相当する光子($h\nu$)が来た時のみ可能となります。

実際の分子のポテンシャルは図2のようですが、一番安定なエネルギー部分は2次方程式でよく近似出来ますので、 E_0 と E_1 のエネルギー状態は、調和振動子の場合と同様に考えられます。

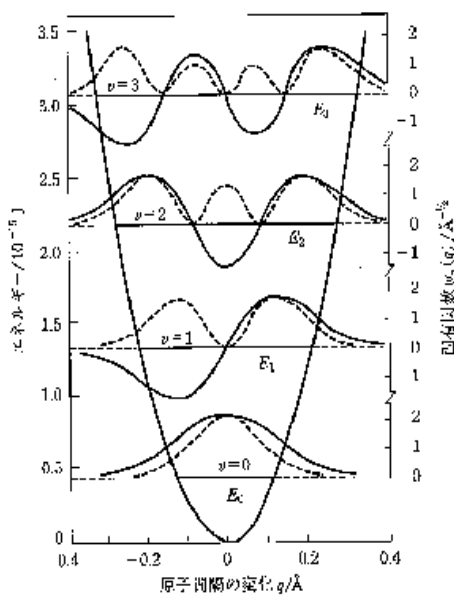


図1 調和振動子の離散したエネルギー準位

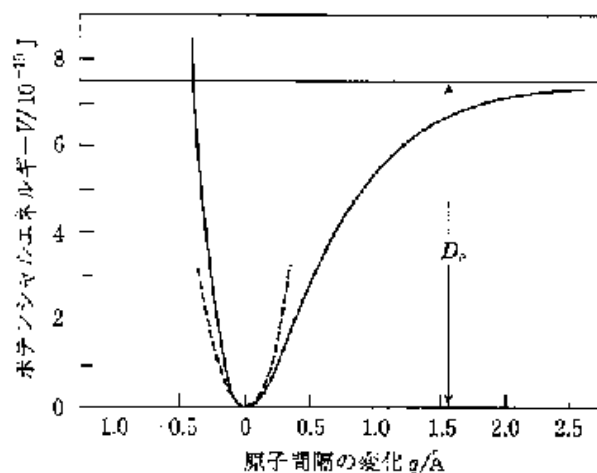


図2 二原子分子のポテンシャル面

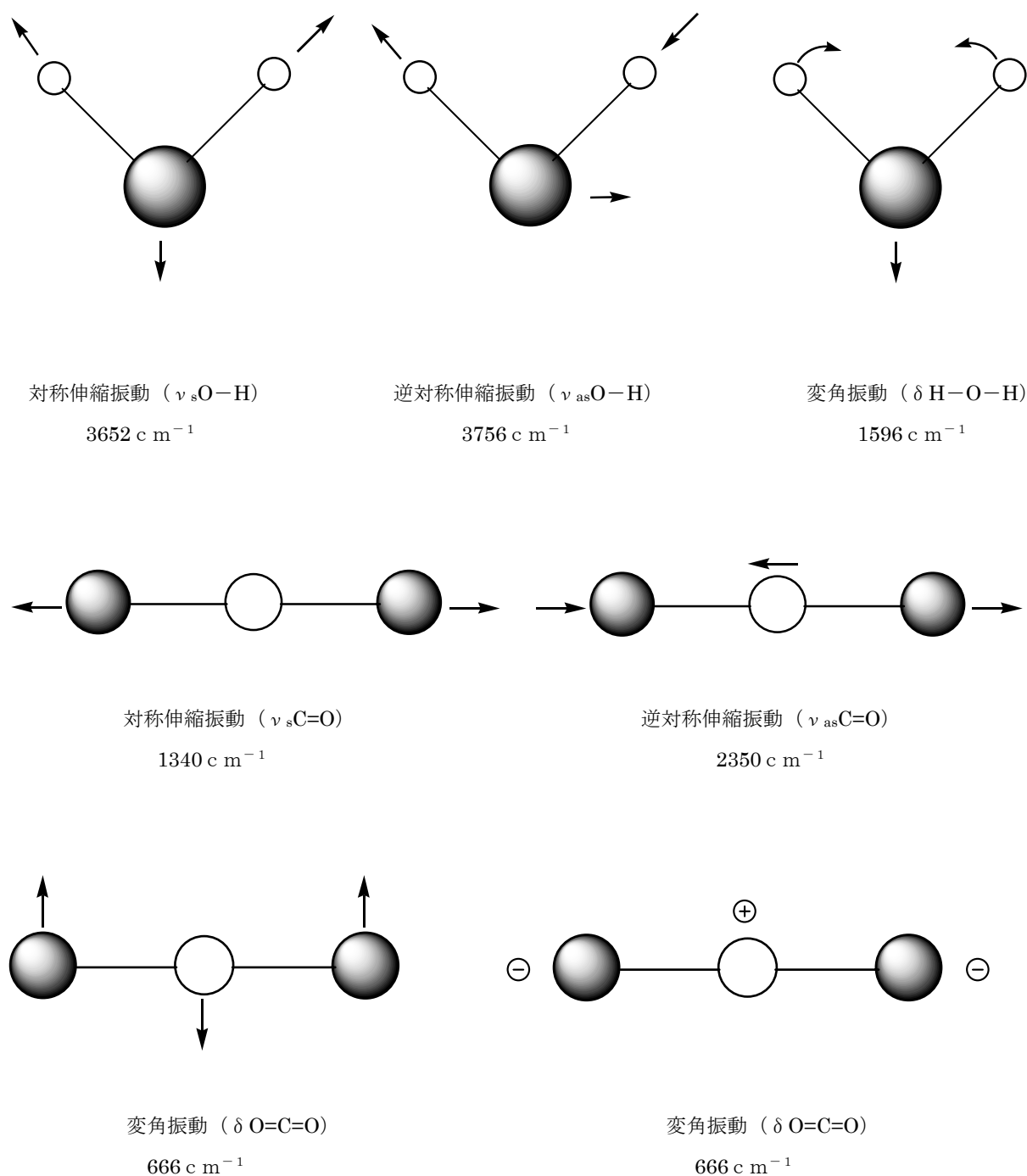
破線は変位 (ΔQ) の2乗に比例した
調和振動子のポテンシャル面

また、 E_0 から E_1 へ赤外線を吸収する確率は、前節で述べたとおり、分子振動に伴う電気双極子モーメント ($\mu = \Delta Q * q$: ΔQ =結合の極性による電荷の偏りの量、振動によりほとんど変化しないと考えるよい。) の変化量の2乗に比例します。HClのような極性分子はこの変化量 ($\Delta Q * \Delta q$: Δq =振動による結合長の変化) も大きく、効率的に赤外線を吸収できます。酸素ガス (O_2) や窒素ガス (N_2) では $\Delta Q=0$ ですので、赤外線を吸収できません。これを赤外吸収不活性といいます。

3. 水、二酸化炭素などの多原子分子の振動モード

一般に n 個の原子からなる分子の振動のモード(基準振動)の数は $(3n - 6)$ 個あります。また、特別な場合として、直線型分子では $(3n - 5)$ 個となります。下の図に非直線型 3 原子分子の水、および、直線型 3 原子分子の二酸化炭素の全ての振動モードを示します。これらの振動モードの内、二酸化炭素の対称伸縮振動 (1) は、この振動により電気双極子モーメントは 0 のまま変化しませんので、赤外吸収不活性な振動です。二酸化炭素の二つの変角振動 (3, 4) は、二重縮重した振動で、この振動数の赤外線は吸収されます。

図3 水の3つの基準振動と二酸化炭素の4つの基準振動



4. 赤外吸収スペクトルの吸収線の広幅化

赤外吸収スペクトルを測定すると結構、吸収幅が観測されます。この原因は大きく二つ考えられます。まず第一に、分子の回転状態も同様に量子化されていて、そのエネルギー順位差は等間隔でマイクロ波程度（数十 cm^{-1} ）の大きさです。第二に、分子間の相互作用が顕著になる固体や液体状態では、この相互作用が様々な程度でおこるため、回転順位微細構造が包絡線として融合してしまい幅広い吸収となります。振動のエネルギー順位差は赤外線で $3500 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ですが、これに回転順位が付随し融合する凝縮相の赤外吸収スペクトルの線幅は 100 cm^{-1} を越える場合があります。気体の吸収スペクトルは概してシャープな吸収を示しますが、圧力の増加と共に分子間の相互作用が増えるため、線幅が広がって行きます。

5. 二つの赤外線吸収測定装置： CW方式とFT方式

1980年代までは、主に赤外線を回折格子により分光する方式で赤外線吸収スペクトルが観測されてきました。これが連続波長（CW）方式です。一方、近年の技術の発展、とりわけコンピュータ解析技術の発展に伴い、一方の光路長を正確に変えながら、ビームスプリッターで二つに分けられた光の干渉強度を観測し、得られた時間依存干渉パターン（インターフェログラム）をフーリエ変換し、スペクトルを得る方式のFT-IRがほとんどになってきました。FT方式の利点は、積算が容易なこと、光源のエネルギーが有効に活かせること、波長が正確に求められることなどがあります。光路長を正確に変えるため参照光として赤外光より波長の短いHe-Neレーザー光(赤色)を用います。

図4にFT-IRで使われているMichelson干渉計の模式図を、図5にインターフェログラムの例を示します。インターフェログラムに含まれる周波数（ f ）と対応した観測赤外光の波数（ ν ）および可動鏡の移動速度（ v ）との間には、 $f = 2\nu v$ の関係が成り立ちます。通常のIR測定での測定範囲は $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ですから、 $v = 0.16 \text{ cm/s}$ で測定した場合、 $f = 1280 \sim 128 \text{ Hz}$ となり、この程度の振動数の電気信号を正確に測定し、フーリエ変換していることとなります。

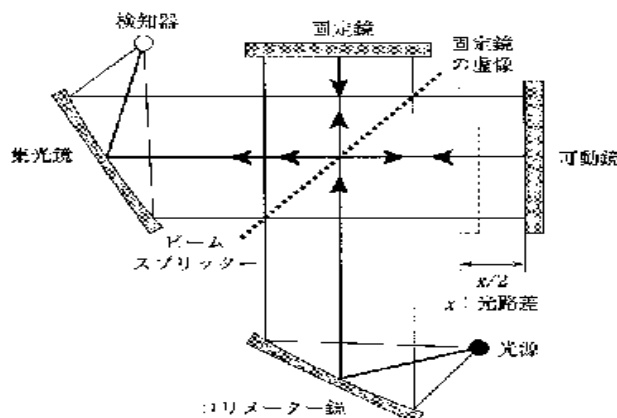


図4 FT-IR で使われている Michaelson 干渉計の模式図

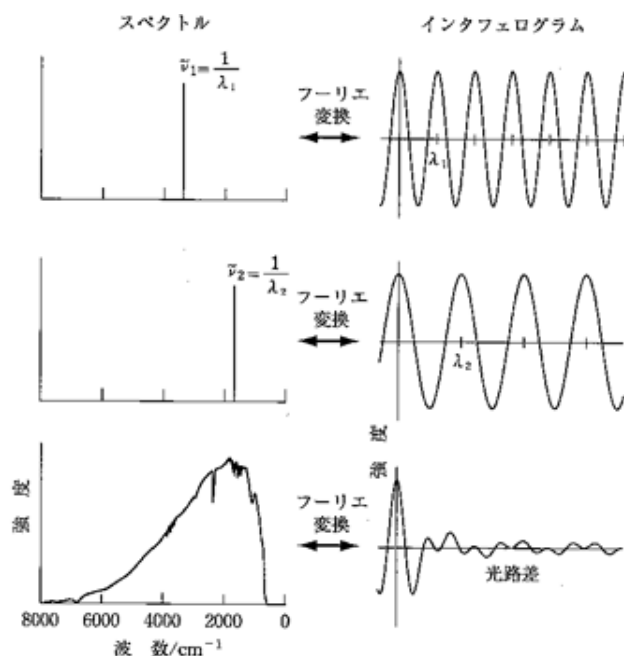


図5 インターフェログラムの例

6. 測定法

① 気体試料： 気体試料はガスセルに入れて測定します。ガスセルの窓枠材は赤外線に対して透明な強度の高いものが理想的ですが、結晶 NaCl、KBr、KRS-6 など限られた材料しかありません。NaCl は KBr は吸湿性が高くそのための注意が必要です。KRS-6 は吸湿性はありませんが、毒性に注意しなくてはなりませんし、赤外光の透過率の点で少し問題があります。

今回の研修では、二酸化炭素、ブタンなどのスペクトルを測定します。

② KBr 錠剤法： 粉碎できる固体試料は、1 mg 程度の試料に 300～500 mg の KBr 結晶とともに、メノウ乳鉢で細かく粉碎、分散させて、錠剤整形器で圧力をかけて透明な錠剤とし、測定することができます。

③ 薄膜法： 試料を適当な厚さの薄膜に出来る固体、液体試料は薄膜法で測定できます。

④ ATR(attenuated total reflection)法： 全反射法とも呼ばれ、繊維状や粉末状の試料の表面の吸収スペクトルが測定できます。ATR 用の結晶と装置が必要です。

参考

光の分類と波長： 可視光 360～780nm, 近赤外光 780 nm～3 μm、中赤外光（主な分子振動

領域) $3\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 、遠赤外光 $15\sim 100\mu\text{m}$ 、マイクロ波 (分子回転領域) $100\mu\text{m}\sim$ 。

参考文献

赤外吸収の原理と測定方法

- 1) “第5版 実験化学講座9” 丸善 (2005)、pp. 393-479.
- 2) “第4版 実験化学講座6” 丸善 (1991)、pp. 155-315.
- 3) “機器分析のてびき(増補改訂版)” 化学同人 (1986)、pp. 1-20.
- 4) “有機化合物のスペクトルによる同定法” 第4版、R. M. Silverstein 他、東京化学同人(1983)。

地球温暖化および温暖化ガス

- 5) <http://ja.wikipedia.org/wiki/>