

授業コンテンツを担当教員に無断で他者に
配信することを固く禁じます。

光科学 1

第7回

東京理科大学先進工学部 マテリアル創成工学科
曾我 公平

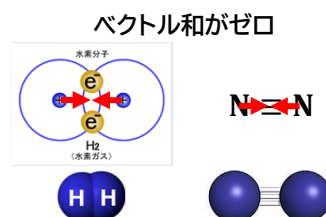
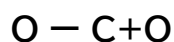
1

- 大気には酸素や窒素が二酸化炭素よりはるかに多く含まれるにもかかわらず、温暖化に寄与しないのはなぜ？

2

大気には酸素や窒素が二酸化炭素よりはるかに多く含まれるにもかかわらず、温暖化に寄与しないのはなぜ？

- CO_2 は原子の振動に伴って電気双極子モーメント(分極)が変化するので、赤外吸収が許容されているが、窒素 N_2 や酸素 O_2 は原子が分子内で振動しても電気双極子モーメント(分極)が変化せず、常にゼロなので赤外吸収が禁制だから。



3

第6回のまとめ

★ 2原子分子の振動とその振動数

- 有効質量

$$m_{\text{eff}} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

- 固有振動数

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

- 赤外吸収における振動数から、結合の定数 k を求めることができる。

4

第6回の課題

【課題 1】

ばね定数 k のばねに質量 m の物体が図のように固定されている。物体と床との摩擦は無視できるものとする。 x 軸を図のようにとり、ばねが自然長のときの位置 x を $x = 0$ とする。

(1) 物体の運動方程式を書きなさい。

(2) $x = x_0 \sin(\omega t + \delta)$ が運動方程式の解となっていることを確かめなさい。また ω は、ばね定数 k と物体の質量 m でどのように表されるか示しなさい。

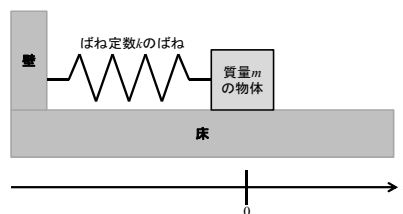
(3) 物体が水素原子だとすると $m = 1u$ である。ばね定数が 516 Nm^{-1} のとき角振動数 ω と振動数 ν を求めなさい。

ただし、原子質量単位 $u = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$ とする。

(4) (3)の振動数で共鳴を起こす光の、波数と波長を求めなさい。光速は $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m/s}$ とする。

5

第 6 回の課題



【課題 1 の解答】

(1) $m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx$ (*)

(2) $x = x_0 \sin(\omega t + \delta)$

を(*)の運動方程式の左辺に代入すると、

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = m\omega^2 x_0 \sin(\omega t + \delta) = -m\omega^2 x_0 \sin(\omega t + \delta) = -m\omega^2 x$$

したがって

$$k = m\omega^2 \quad (**)$$

ならば、(*)の運動方程式の右辺に一致する。

式(**)より、

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

6

第6回の課題

(3)

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} = \sqrt{\frac{516 \text{ Nm}^{-1}}{1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}}} = \sqrt{310.8 \times 10^{27} \frac{\text{kg m}}{\text{s}^2} \frac{\text{m}^{-1}}{\text{kg}}} \\ = \sqrt{31.08 \times 10^{28} \text{ s}^{-2}} = 5.57_5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{振動数: } \nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{5.575 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}}{6.283} = 8.87_3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

(4)

波長:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}}{8.87_3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}} = 3.381 \times 10^{-6} \text{ m} = 3.38_1 \mu\text{m}$$

波数:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{3.38_1 \times 10^{-6} \text{ m}} = 2.958 \times 10^5 \text{ m}^{-1} = 2.96 \times 10^3 (2,960) \text{ cm}^{-1}$$

7

第6回の課題

【課題2】

$^1\text{H}^{81}\text{Br}$ の基本振動波数 $\bar{\nu}$ は 2649.7 cm^{-1} である。原子質量単位は
 $u = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 、円周率は3.1416、光速は $2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$
とする。

(1) $^1\text{H}^{81}\text{Br}$ の換算質量を求めなさい。

(2) $^1\text{H}^{81}\text{Br}$ の力の定数 k を求めなさい。

(3) 同位体置換で力の定数が変化しないとしたとき、 ^1H を ^2D で置換したときの $^2\text{D}^{81}\text{Br}$ 基本振動波数を求めなさい。

8

第6回の課題

(1) ハロゲンをXとしてHXの換算質量はXの質量数を n として

$$m_{\text{eff}} = \frac{m_{\text{H}}m_{\text{X}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{X}}} = \frac{1u \times nu}{1u + nu} = \frac{n}{n+1}u = \frac{81}{82}u = 1.6403 \times 10^{-27}\text{kg}$$

(2) 角振動数は

$$\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m_{\text{eff}}}}$$

したがって

$$k = m_{\text{eff}}(2\pi\nu)^2 = m_{\text{eff}}(2\pi c\bar{\nu})^2$$

$\bar{\nu}$ は 2649.7cm^{-1} と m_{eff} を代入し、

$$k = 408.61\text{Nm}^{-1}$$

9

第6回の課題

(3) 同位体置換で力の定数が変化しないとして、 ^1H を ^2D で置換したときの基本振動波数を求めると、Xの質量数を n として

$$\begin{aligned} m_{\text{eff}}(\text{DX}) &= \frac{2u \times nu}{2u + nu} = \frac{2n}{n+2}u = \frac{2n}{n+2} \frac{n+1}{n} \frac{n}{n+1}u \\ &= \frac{2(n+1)}{n+2} m_{\text{eff}}(\text{HX}) \end{aligned}$$

$$\bar{\nu} = \frac{\omega}{2\pi c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_{\text{eff}}}}$$

$$\bar{\nu}(\text{DX}) = \sqrt{\frac{m_{\text{eff}}(\text{HX})}{m_{\text{eff}}(\text{DX})}} \bar{\nu}(\text{HX}) = \sqrt{\frac{n+2}{2(n+1)}} \bar{\nu}(\text{HX})$$

10

第6回の課題

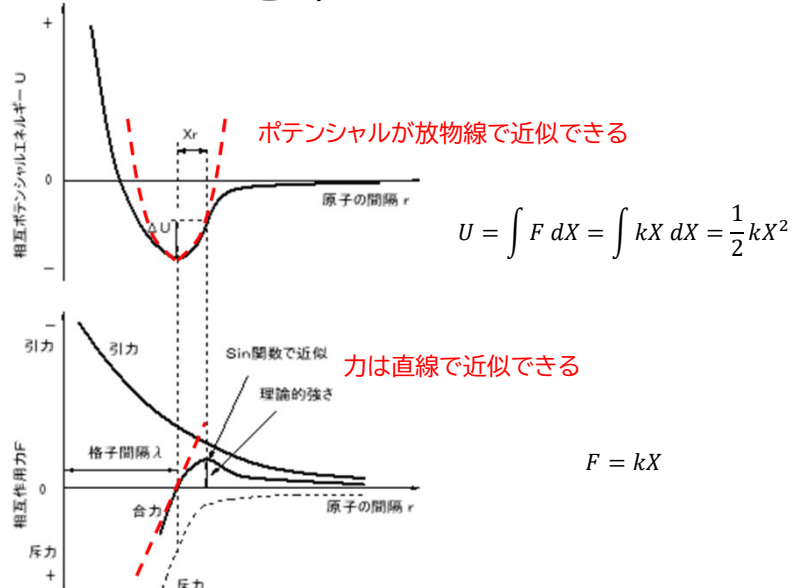
	$^1\text{H}^{81}\text{Br}$
$\frac{2(n+1)}{n+2}$	$\frac{164}{83} = 1.97590$
$m_{\text{eff}}(\text{HX})[10^{-27}\text{kg}]$	$1.6403 \times 10^{-27} \text{ kg}$
$m_{\text{eff}}(\text{DX})[10^{-27}\text{kg}]$	$3.24107 \times 10^{-27} \text{ kg}$
$k[\text{Nm}^{-1}] = m_{\text{eff}}(2\pi c\bar{\nu})^2$	408.61 Nm^{-1}
$\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}]$	1885.0 cm^{-1}

$$\bar{\nu}(\text{DBr}) = 1885.0 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}(\text{HBr}) = 2649.7 \text{ cm}^{-1}$$

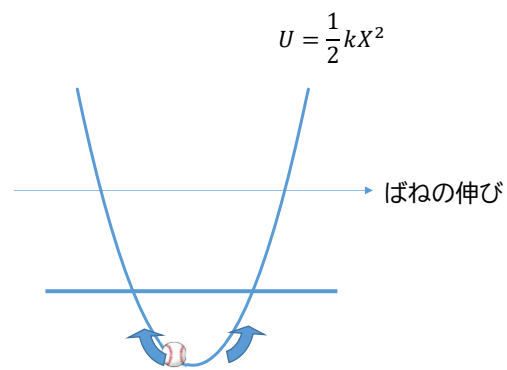
11

ばねモデルの意味



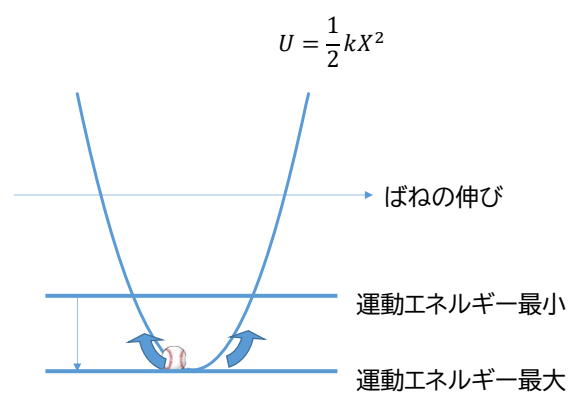
12

ポテンシャル内での運動の解釈



13

ポテンシャル内での運動の解釈



14

「温度」ってななに？ （再）

• 理想気体の状態方程式: エネルギー保存則

- 相互作用エネルギーがゼロのときに成立する

$$pV = nRT$$

$$pV = p \Delta x = p \Delta x = F \Delta x \quad \text{仕事}$$

$$nRT = n N_A k_B T = n N_A k_B T$$

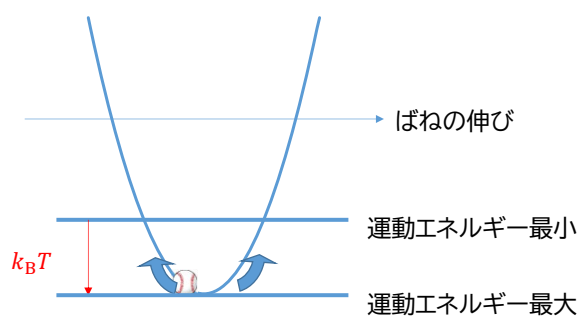
気体分子の数 気体分子1個当たりの運動エネルギー

絶対温度は系の持つ運動エネルギーの平均に比例する。

15

ポテンシャル内での運動の解釈

$$U = \frac{1}{2} kX^2$$



$$k_B T = \frac{1}{2} kX^2$$

$$\text{ばねの伸びの最大値} \\ X_{\text{MAX}} = \sqrt{2k_B T / k}$$

どのくらい？

16

原子振動の振幅は？

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$300 \text{ K} \times 1.38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} = 4.14 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$k = 478 \text{ Nm}^{-1}$$

$$X_{\text{MAX}} = \sqrt{2k_B T / k} = \sqrt{2 \times 4.14 \times 10^{-21} \text{ J} / 478 \text{ Nm}^{-1}}$$

$$= 4.16 \times 10^{-12} \text{ m} = 4.16 \text{ pm}$$

$$\text{原子間距離は} \sim 10^{-10} \text{ m} = \sim 100 \text{ pm}$$

17

水酸基の重水素置換

【例題】

フェノールの ^{16}O - ^1H 伸縮振動数が 3610 cm^{-1} であるとする。この水素を重水素 ^2D に置換したとき、振動数や波数はどのように変わるか調べなさい。ただし、重水素置換によって力の定数は変わらないとする。

18

水酸基の重水素置換

$$m_{\text{eff}}(\text{OH}) = \frac{16u \cdot 1u}{16u + 1u} = \frac{16}{17}u$$

$$m_{\text{eff}}(\text{OD}) = \frac{16u \cdot 2u}{16u + 2u} = \frac{16}{18}u$$

$$\frac{m_{\text{eff}}(\text{OH})}{m_{\text{eff}}(\text{OD})} = \frac{\frac{16}{17}u}{\frac{16}{18}u} = 0.5294$$

$$\frac{\nu_{\text{OD}}}{\nu_{\text{OH}}} = \frac{\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{\text{eff}}(\text{OD})}}}{\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{\text{eff}}(\text{OH})}}} = \sqrt{\frac{m_{\text{eff}}(\text{OH})}{m_{\text{eff}}(\text{OD})}} = \sqrt{0.5294} = 0.7276$$

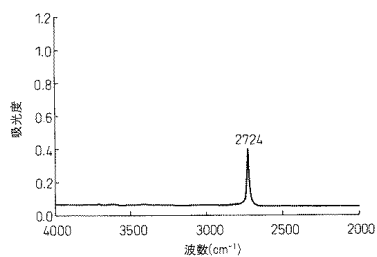
振動数と波数は比例するので($\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$)

$$\bar{\nu}_{\text{OD}} = 0.7276 \times \bar{\nu}_{\text{OH}} = 0.7276 \times 3601 \text{cm}^{-1} = \underline{2627 \text{cm}^{-1}}$$

19

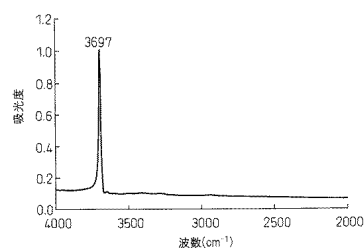
水酸基の重水素置換

図 2



NaOD/D₂O溶液に浸漬したMgO
の赤外吸収スペクトル

図 3



試薬のMg(OH)₂の赤外吸収スペクトル

<https://astamuse.com/ja/published/JP/No/2007198950>

20

相律 (Gibbsの相律) 復習しておいてください！

- **自由度**：（プロセスにおいて）ある状態を実現するのに
どのくらい**自由にパラメーターを変えられるか**？
 - 自由度が小さい→モノ(相)を作る制約が大きい
→特定の温度、組成、圧力
- 自由度(degree of freedom) F
- 相の数(number of phases) P
- 成分の数(number of components) C

$$F = C - P + 2$$

21

水の状態図

成分数は1なので $C = 1$

図中の**A**（三重点）： $P = 3$

$$F = C - P + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$$

→特定の圧力と温度のみ

図中の**B**：蒸気と液体の共存。

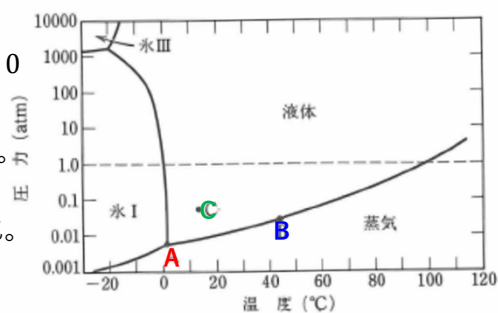
$$P = 2 \rightarrow F = 1$$

→温度か圧力のみ独立に変化。

図中の**C**：液体のみ

$$P = 1 \rightarrow F = 2$$

→領域内で温度と圧力の両方を独立に変化可能。

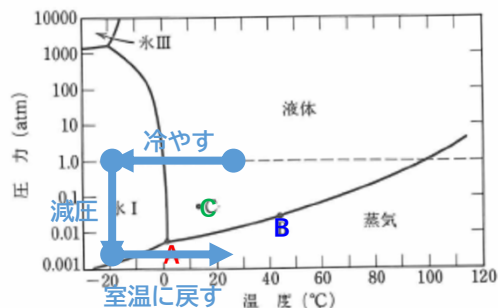


22

水の状態図

・フリーズドライとインスタントコーヒー

- 冷やす(温度を上げない)ので分子の酸化や分解を招かず乾燥できる！



23

4 - 4. 多原子分子の振動

◎ N 原子分子の振動モードの数(振動の自由度)

基準振動(独立な振動要素)の数

★実際の振動は基準振動の線形結合で表される

[原子の座標の数 $3N$] - [重心座標3] - [方向ベクトル3]

$$3N - 3 - 3 = 3N - 6$$

振動モードの数(自由度)は $3N - 6$ 個

ただし、直線状分子では $3N - 5$ 個

(軸の方向だけで方向が確定するので自由度が一つ増える)

[原子の座標の数 $3N$] - [重心座標3] - [軸方向2]

【例】

$$\text{H}_2\text{O} \quad 3 \times 3 - 6 = 3$$

$$\text{CO}_2 \quad 3 \times 3 - 5 = 4 \text{ (直線状)}$$

$$\text{C}_{10}\text{H}_8 \quad 18 \times 3 - 6 = 48$$

※独立な要素:お互いに表すことのできない要素

自由度:独立な要素の数

24

4 - 4. 多原子分子の振動

◎ N 原子分子の振動モードの数（振動の自由度）

基準振動（独立な振動要素）の数

★実際の振動は基準振動の線形結合で表される

$$\begin{aligned} & [\text{原子の座標の数 } 3N] - [\text{重心座標 } 3] - [\text{方向ベクトル } 3] \\ & 3N - 3 - 3 = 3N - 6 \end{aligned}$$

振動モードの数(自由度)は $3N - 6$ 個

ただし、直線状分子では $3N - 5$ 個

（軸の方向だけで方向が確定するので自由度が一つ増える）

$$[\text{原子の座標の数 } 3N] - [\text{重心座標 } 3] - [\text{軸方向 } 2]$$

25

【例】

$$\text{H}_2\text{O} \quad 3 \times 3 - 6 = 3$$

$$\text{CO}_2 \quad 3 \times 3 - 5 = 4 \text{ (直線状)}$$

$$\text{C}_{10}\text{H}_8 \quad 18 \times 3 - 6 = 48$$

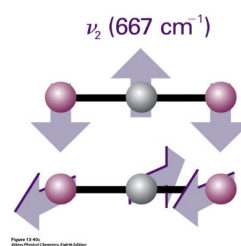
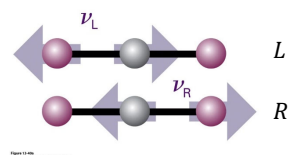
※独立な要素：お互いに表すことのできない要素

自由度：独立な要素の数

26

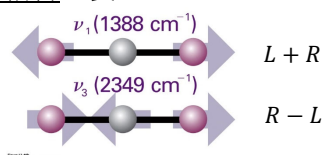
CO₂の4つの振動モード

- 基準振動(お互いに独立な振動モード)は4個(自由度)
- 伸縮振動2個 変角振動2個



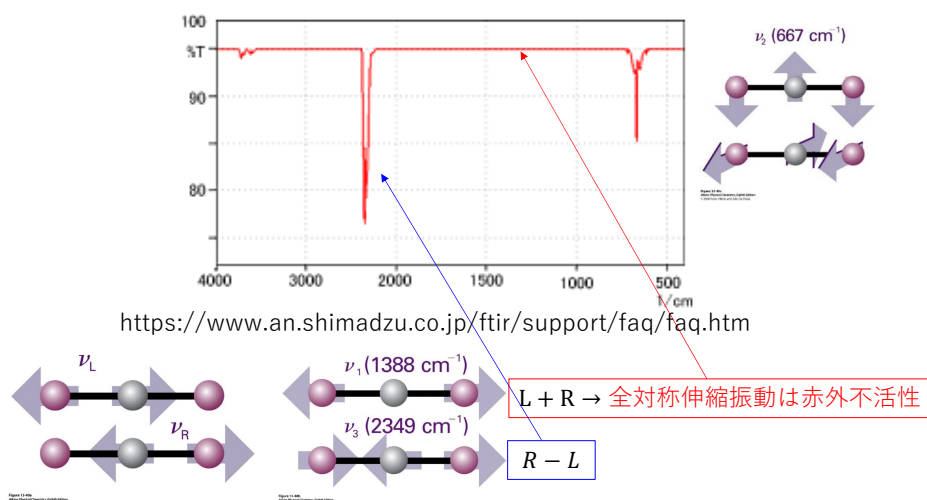
★実際の振動は基準振動の線形結合で表される

- L + R
- R - L



27

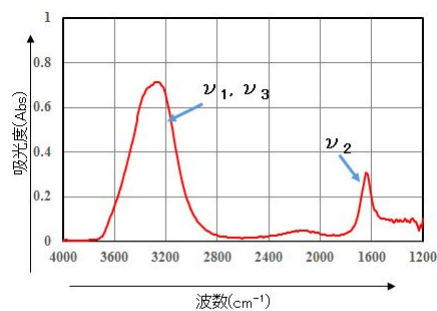
実際に観測されるのは基準振動ではなく
基準振動の線形結合



28

H₂Oの3つの基準振動

- 基準振動(お互いに独立な振動モード)は3個(自由度)



図Ar11-7 水の赤外スペクトル
(ZnSe ATR)

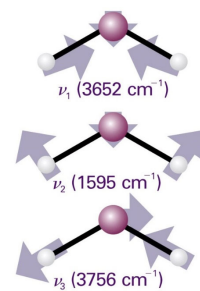
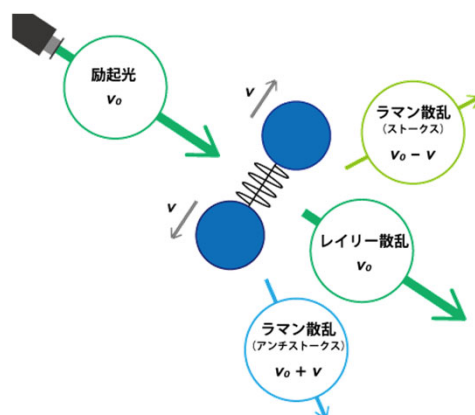


Figure 13-41
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

http://spec-science-lab.blogspot.com/2015/12/11_27.html

29

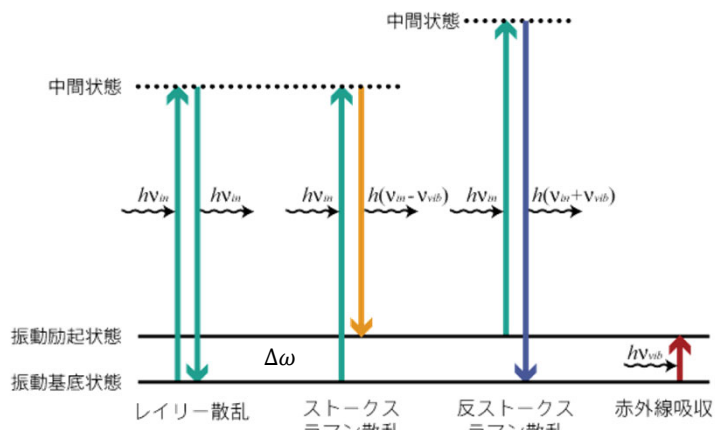
4 - 5. ラマン散乱



<https://www.jasco.co.jp/jpn/technique/internet-seminar/raman/raman1.html>

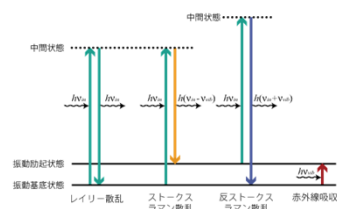
30

4 - 5. ラマン散乱

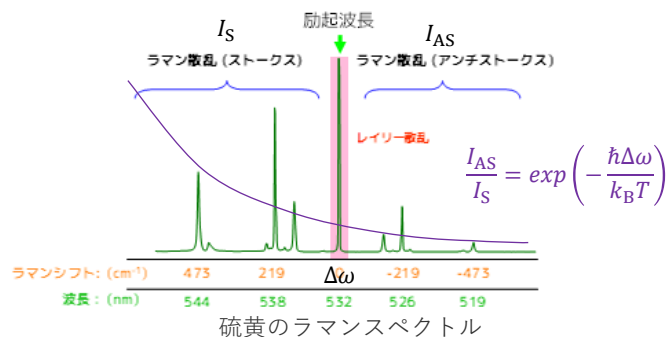


31

4 - 5. ラマン散乱

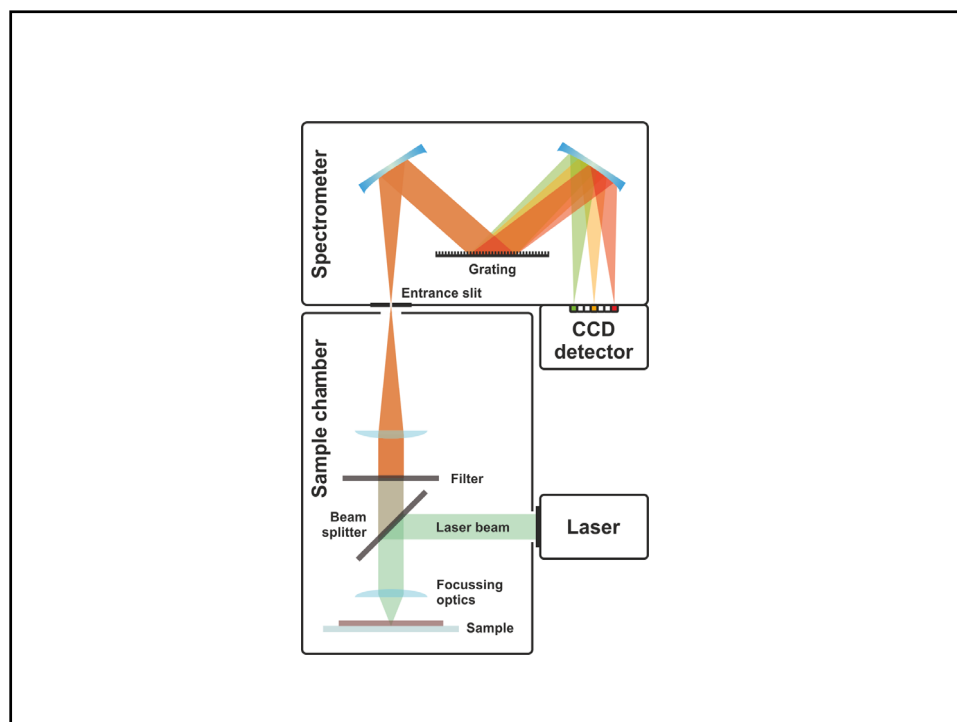


ラマン散乱の強度：レイリー散乱の1/1000~1/10000



<https://www.jasco.co.jp/jpn/technique/internet-seminar/raman/raman1.html>

32



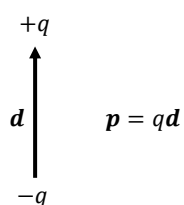
33

選択則

分極を誘起する原因 1. 原子の振動
分極を誘起する原因 2. 電磁波の電場

- **赤外活性**：原子の振動によって**分極** p (電気双極子モーメント)が変化する。
- **ラマン活性**：原子の振動によって**分極率** α が変化する。

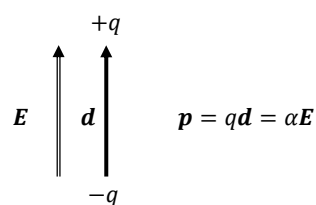
外部電場があってもなくても
存在する分極



$$p = qd$$

電気双極子モーメント

外部電場に誘起される分極



$$p = qd = \alpha E$$

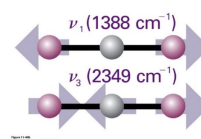
誘起電気双極子モーメント

34

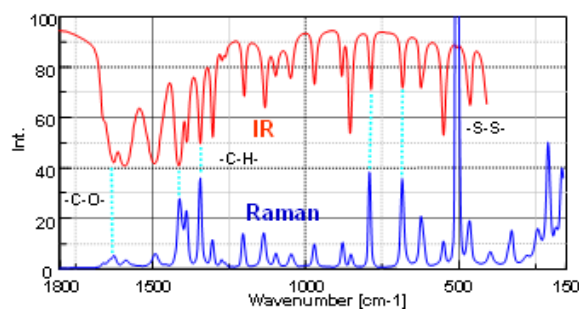
選択則

分極を誘起する原因 1. 原子の振動
分極を誘起する原因 2. 電磁波の電場

- **赤外活性**：原子の振動によって**分極 p** (電気双極子モーメント)が変化する。
- **ラマン活性**：原子の振動によって**分極率 α** が変化する。
- 分子が対象中心を持っていれば、赤外、ラマンの両方に活性になれるモードはない。
 - 例：CO₂の伸縮振動
 - 全対称伸縮振動：赤外不活性、ラマン活性
 - 反対称性伸縮振動：赤外活性、ラマン不活性



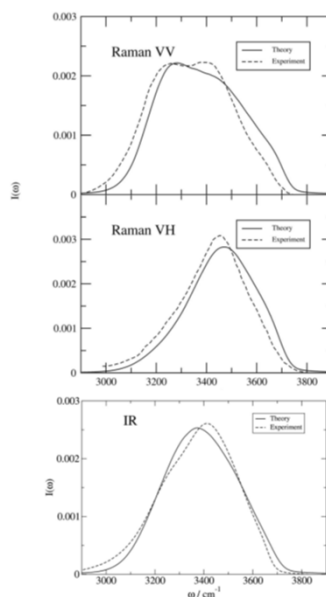
35



L-シスチンのラマンおよびIRスペクトル

<https://www.jasco.co.jp/jpn/technique/internet-seminar/raman/raman1.html>

36

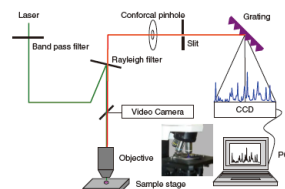
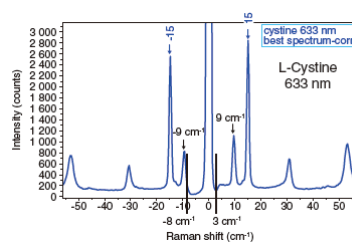


J. Chem. Phys. **128**, 224511 (2008); <https://doi.org/10.1063/1.2925258>

37

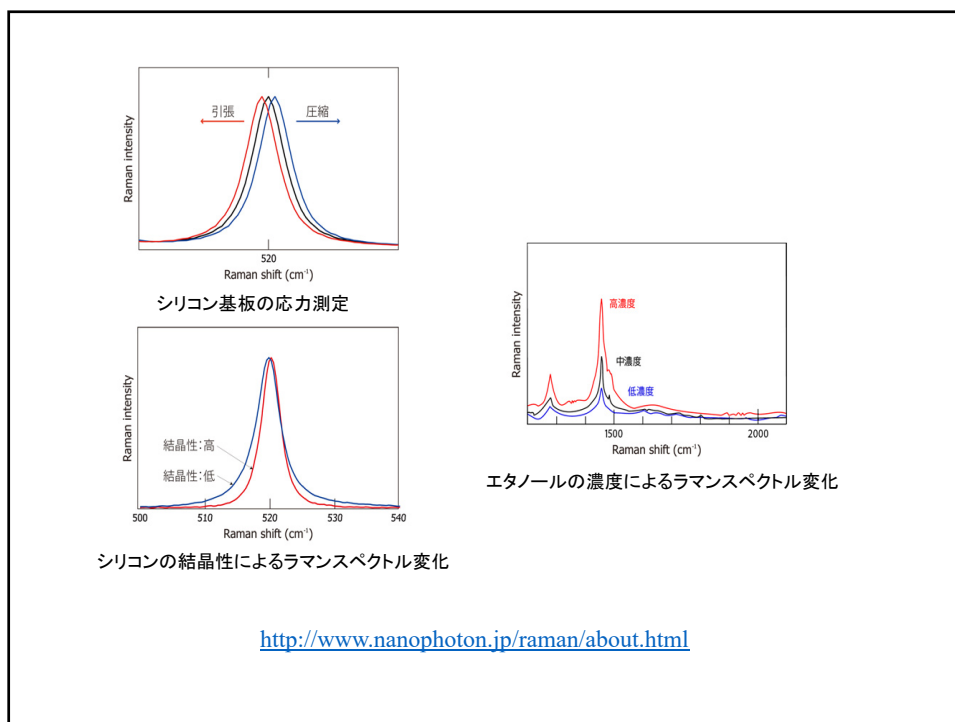
ラマン分光法のメリット

- サンプリングの必要が無く、**試料をそのままの形で測定**できる。有機物、無機物に関係なく、溶液、粉末、結晶、気体状態での測定が可能。
- **ガラス容器に入れた水溶液の測定**が可能。そのため、緩衝液中の生体試料の測定ができる。
- S-S、C-S伸縮振動はタンパク質などの生体試料に広く分布しており、ラマンスペクトルに強く現れるため、**生体試料の構造解析**に関して有力な手がかりになる。
- **顕微ラマン分光**では、レーザー光を約1μmに絞って照射できるため、局所的な測定が可能。



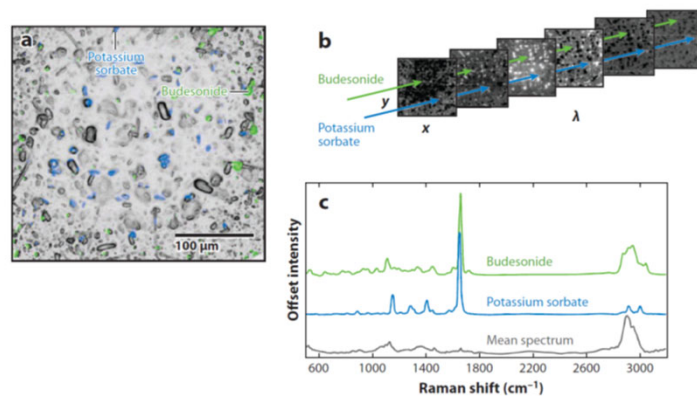
<https://www.horiba.com/jp/scientific/products-jp/raman-spectroscopy/technology/raman-pharma-bio/>

38



39

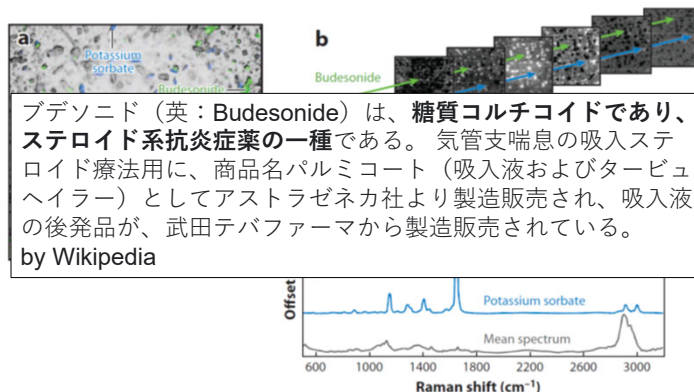
Raman Imaging



Shona Stewart, Ryan J. Priore, Matthew P. Nelson, and Patrick J. Treado, Annual Rev. Anal. Chem. 2012.5:337-360.

40

Raman Imaging



ブデソニド（英：Budesonide）は、糖質コルチコイドであり、ステロイド系抗炎症薬の一種である。気管支喘息の吸入ステロイド療法用に、商品名パルミコート（吸入液およびタービューヘイラー）としてアストラゼネカ社より製造販売され、吸入液の後発品が、武田テバファーマから製造販売されている。

by Wikipedia

Shona Stewart, Ryan J. Priore, Matthew P. Nelson, and Patrick J. Treado, Annual Rev. Anal. Chem. 2012.5:337-360.

41

第7回のまとめ

- 多原子分子の振動
 - 基準振動＝独立な振動要素
 - 基準振動の線形結合で表される
 - 振動の自由度：基準振動の数
 - 直線状分子以外 $3N - 6$ 個
 - 直線状分子 $3N - 5$ 個
- ラマン散乱
 - エネルギー $h\nu$ 励起光の励起光
→ $h\nu$ のレイリー散乱光 + $h\nu + \hbar\Delta\omega$ のラマン散乱光
 - 選択則の違い
 - 赤外活性：原子の振動によって分極 p が変化する。
 - ラマン活性：原子の振動によって分極率 α が変化する。

42

第7回の課題

【課題 1】

フェノールの ^{16}O - ^1H 伸縮振動数が 3610 cm^{-1} であるとする。この水素を重水素 ^2D に置換したとき、振動数はどのように変わるか調べなさい。ただし、重水素置換によって力の定数は変わらないとする。

【課題 2】

ハロゲン分子の力の定数 k は次の表のとおりである。また、原子質量単位は $u = 1.661 \times 10^{-27}\text{ kg}$ 、円周率は 3.142 、光速は $2.998 \times 10^8\text{ m/s}$ とする。

- (1) 各々のハロゲン分子の基本振動の波数を求めなさい。
- (2) ハロゲン原子間で比較すると、原子番号が大きいほど力の定数が小さくなる理由を考察しなさい。

	$^{17}\text{F}_2$	$^{35}\text{Cl}_2$	$^{79}\text{Br}_2$
$k\text{ [Nm}^{-1}\text{]}$	445	322	240

43

第7回の課題

【課題 3】

次の分子には基準振動はいくつあるか答えなさい。

- (1) H_2O 、(2) H_2O_2 、(3) C_2H_4

【課題 4】

- (1) 赤外活性とラマン活性の違いを述べよ。
- (2) 分極と分極率の違いを述べよ。

44