

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8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

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。

2

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。

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

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

$$\frac{m_{\text{eff}}(\text{OH})}{m_{\text{eff}}(\text{OD})} = \frac{\frac{16}{17}u}{\frac{16}{18}u} = \frac{18}{17} = 0.52941$$

$$\frac{\nu_{\text{OD}}}{\nu_{\text{OH}}} = \frac{\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{\text{eff}}(\text{OD})}}}{\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{\text{eff}}(\text{OH})}}} = \sqrt{\frac{m_{\text{eff}}(\text{OH})}{m_{\text{eff}}(\text{OD})}} = \sqrt{0.52941} = 0.72761$$

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

$$\bar{\nu}_{\text{OD}} = 0.72761 \times \bar{\nu}_{\text{OH}} = 0.72761 \times 3610\text{cm}^{-1} = 2626.7 = \underline{2627\text{cm}^{-1}}$$

3

第7回の課題

【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

4

第7回の課題

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

$$m_{\text{eff}} = \frac{m \times m}{m + m} = \frac{m}{2}$$

	¹⁷ F ₂	³⁵ Cl ₂	⁷⁹ Br ₂
k [Nm ⁻¹]	445	322	240
m_{eff} [10 ⁻²⁷ kg]	1.41E-26	2.91E-26	6.56E-26
$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_{\text{eff}}}}$ [cm ⁻¹]	942. ₄ =942	558. ₇ =559	321. ₀ =321

2原子分子において、負の電荷を担う価電子は2原子の中間点付近に局在している。正の電荷は核の近傍に局在していることから、原子半径が大きくなると正と負の電荷の距離が離れ、クーロン力が弱くなると考えられる。

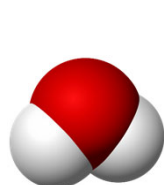
5

第7回の課題

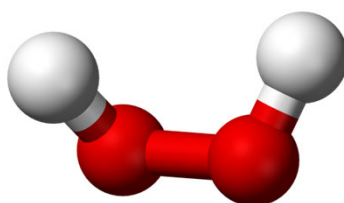
【課題 3】

次の分子には基準振動はいくつあるか答えなさい。

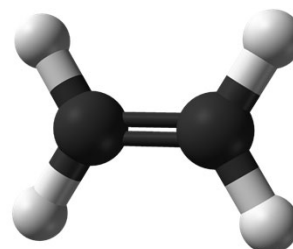
(1) H₂O、(2) H₂O₂、(3) C₂H₄



$$3N - 6 = 3$$



$$3N - 6 = 6$$



$$3N - 6 = 12$$

6

第7回の課題

【課題4】

(1) 赤外活性とラマン活性の違いを述べよ。

赤外活性は分子内の振動の**分極**が原子の振動によって変化するとき活性なのに対し、ラマン活性では分子の**分極率**が原子の振動によって変化することが活性の条件となる。

(2) 分極と分極率の違いを述べよ。

分極は外部電場の有無にかかわらず存在できるが、分極率は外部電場によって誘起された分極の変化率である。

7

地球温暖化係数 (global warming potential: GWP)

- 二酸化炭素を基準にして、ほかの温室効果ガスがどれだけ温暖化する能力があるか表した数字
- 気候変動に関する政府間組織（IPCC）が公表
- 濃度当たりの太陽光からのエネルギー吸収率や、大気中の寿命を考慮して決定。

8

地球温暖化係数 (global warming potential: GWP)

表1 CO₂と微量温室効果ガスの濃度、大気寿命、地球温暖化係数
(IPCC第4次評価報告書第1作業部会報告(第2章、第7章)及び同第5次評価報告書第1作業部会報告)

	化学式	大気濃度 (2011年/ppb)	大気寿命/年	100年GWP
二酸化炭素	CO ₂	390000	-	1
メタン	CH ₄	1803	12	28
一酸化二窒素	N ₂ O	324	121	265
CFC-11	CCl ₃ F	0.239	45	4660
CFC-12	CCl ₂ F ₂	0.527	100	10200
HCFC-22	CHClF ₂	0.213	12	1760
六フッ化硫黄	SF ₆	0.007	3200	23500

国立環境研究所地球環境研究センター

https://www.cger.nies.go.jp/ja/library/qa/15/15-1/qa_15-1-j.html

9

メタン

分子の種類と 振動のタイプ	原子間結合	換算質量 μ (kg/mol)	波数 $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	結合定数 k (N/m)	吸収エネルギー E _{mol} (kJ/mol)
H ₂ O(逆対称 伸縮振動)	O-H	0.000948	3756	789	44.939
H ₂ O(全対称 伸縮振動)	O-H	0.000948	3657	748	43.755
CH ₄ (伸縮振 動)	C-H	0.00093	3000	493	35.894
CO ₂ (逆対称 伸縮振動)	C=O	0.00686	2349	2234	28.105

$$h\nu = \hbar\omega$$

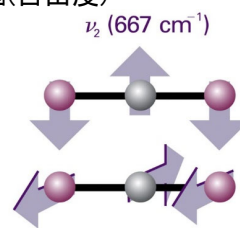
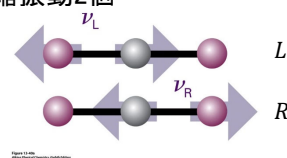
Tossy's homepage

http://sciencetips.web.fc2.com/onshitsu_gas.html

10

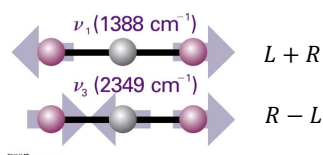
CO₂の4つの振動モード

- 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

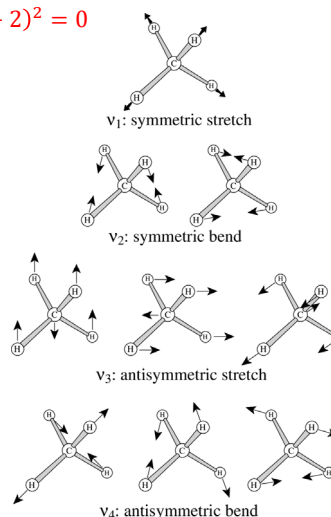


11

メタンCH₄

$$x^2 - 4x + 4 = 0; (x - 2)^2 = 0$$

- $h\nu = \hbar\omega$ が大きい
- $3 \times 5 - 6 =$ **自由度9** 対称性を考慮すると4
- 基準振動の数が多いが、実際の基準振動は対称性を考慮すると少なくなる→群論と既約表現
- T_d 対称性の既約表現は A_1, A_2, E, F_1, F_2
→ $A_1 + E + 2F_2$ の4つの基準振動
 - A_1, A_2 1次元、 E 2次元、 F_1, F_2 3次元
- $\nu_1 = 2914 \text{ cm}^{-1}, \nu_2 = 1526 \text{ cm}^{-1},$
 $\nu_3 = 3020 \text{ cm}^{-1}, \nu_4 = 1306 \text{ cm}^{-1}$



阿部真志、慶應義塾大学大学院理工学研究科2014年度博士論文

https://www.researchgate.net/figure/Representations-of-the-CH-4-normal-modes_fig16_37421721

12

- [Methane - 分子振動とIRスペクトル \(ous.ac.jp\)](http://chem.ous.ac.jp/~waka/spectra/vibration/index2.php?file=modata/CH4.out&title1=CH%3Csub%3E4%3Csub%3E&title2=Methane&option=)
- <http://www.chem.ous.ac.jp/~waka/spectra/vibration/index2.php?file=modata/CH4.out&title1=CH%3Csub%3E4%3Csub%3E&title2=Methane&option=>
- 若松 寛 (WAKAMATSU, Kan) 氏のHP

13

← → chem.ous.ac.jp/~waka/spectra/vibration/index2.php?file=modata/CH4.out&title1=CH%253Csub%...

分子振動とIRスペクトル

※このページの左側にある分子式をクリックすると、この場所には分子振動のアニメーションが表示されます。
※マウスで分子をクリックして、任意の方向から分子振動を見ることが出来ます。
※右側に表示される波数は量子化学計算により求めた値です。実験値よりも異なることに注意してください。計算値に
※単位は cm⁻¹ を除けると実験値に近くなります。
※計算: 8% (70°-310°) 法を用いた振動解析計算

H₂O (Water)

CO₂ (Carbon Dioxide)

CH₄ (Methane)

CCl₄ (Tetrachloromethane)

CHCl₃ (Chloroform)

CH₃OH (Methanol)

CH₃NH₂ (Methanamine)

CH₃ON (Acetonitrile)

CH₃NO₂ (Nitromethane)

C₆H₆ (Benzene)

CH₃COCl (Acetyl Chloride)

(CH₃CO)₂O (Acetic Anhydride)

CH₃COOH (Acetic Acid)

CH₃COOC₂H₅ (Ethyl Acetate)

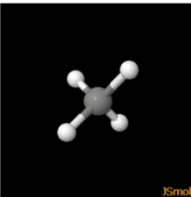
CH₃CHO (Acetaldehyde)

CH₃COCH₃ (Acetone)

CH₃CONH₂ (Acetamide)

CH₃COO⁻ (Acetate Anion)

CH%3Csub%3E4%3Csub%3E (Methane)



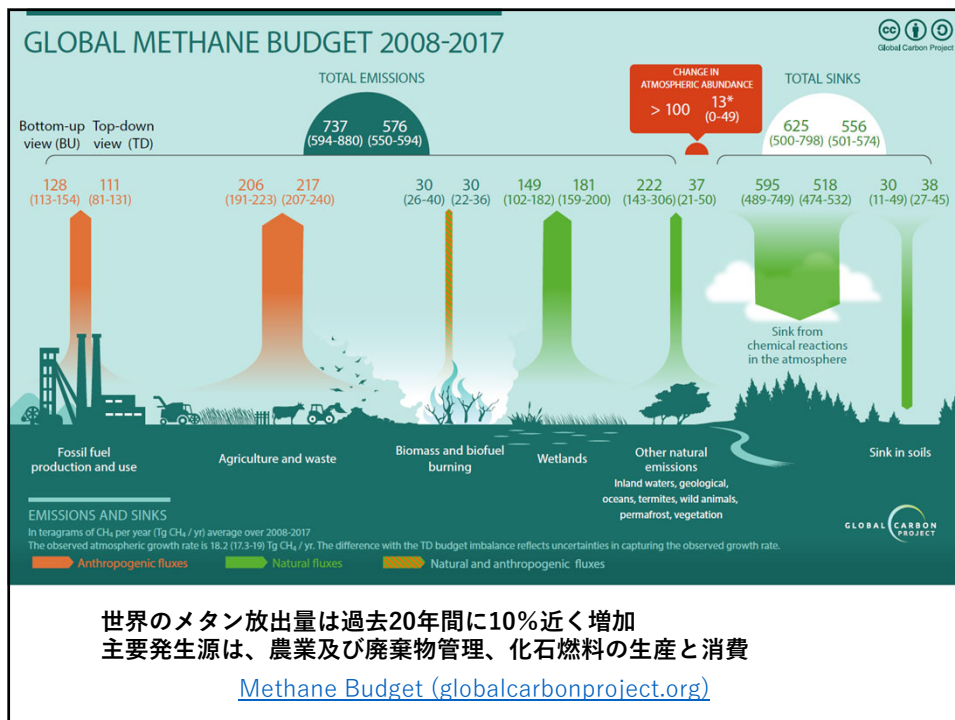
振動モード
原子数 N = 5
振動の自由度 3N - 6 = 9

- mode 9 (3163 cm⁻¹)
- mode 8 (3163 cm⁻¹)
- mode 7 (3163 cm⁻¹)
- mode 6 (3052 cm⁻¹)
- mode 5 (1594 cm⁻¹)
- mode 4 (1594 cm⁻¹)
- mode 3 (1374 cm⁻¹)
- mode 2 (1374 cm⁻¹)
- mode 1 (1374 cm⁻¹)

☒ vibration ☐ vectors ☐ spin ☐ axes
☒ background black ☐ background white
☒ color vectors yellow ☐ color vectors purple
☐ spacefill off ☒ spacefill 20% ☐ spacefill 100%
☐ wireframe on ☒ wireframe 0.1

Copyright (C) 2010 Kan Wakamatsu. All Rights Reserved

14

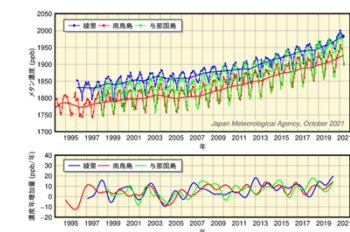


15

気象庁データ

$$\text{CH}_4 \text{ 2 ppm} \quad \frac{1}{200} \times 28 = 0.14 \quad \text{CO}_2 \text{ 400 ppm}$$

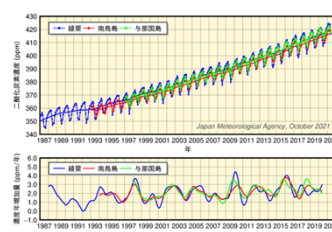
気象庁の観測点におけるメタン濃度及び年増加量の経年変化



月平均濃度と季節変動を除いた濃度（上図）及び濃度年増加量（下図）。一部の観測値は推定値です。観測値の状況については[月平均濃度](#)をご参照ください。

26年で1.08倍
10年で3%

気象庁の観測点における二酸化炭素濃度及び年増加量の経年変化



月平均濃度と季節変動を除いた濃度（上図）及び濃度年増加量（下図）。一部の観測値は推定値です。観測値の状況については[月平均濃度](#)をご参照ください。

34年で1.2倍
10年で5.8%

16



17



18

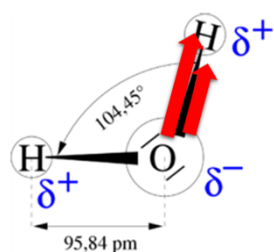
5. マイクロ波吸収スペクトル

★マイクロ波吸収

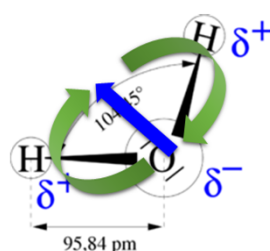
分子が永久分極(永久双極子モーメント)を持つ場合に

分子の回転運動を誘起することによりマイクロ波吸収は起こる。

双極子モーメントの変化
と赤外吸収



永久双極子モーメント
とマイクロ波吸収



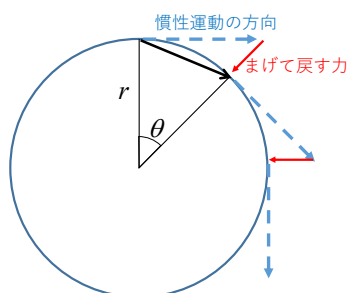
19

5 - 1. 回転運動

慣性運動：力を与えなければまっすぐ進もうとする

円運動：中心に向かって引き戻そうとする力が必要

★慣性モーメント：円運動に引き戻そうとする力



20

慣性運動の記述と回転運動の記述の比較

慣性運動	回転運動
位置 x	角度 θ
速度 $v = \frac{dx}{dt}$	角速度 $\omega = \frac{d\theta}{dt}$
質量 m	慣性モーメント $I = mr^2$
運動量 $p = mv$	角運動量 $J = I\omega$
運動エネルギー $\frac{1}{2}mv^2$	運動エネルギー $\frac{1}{2}I\omega^2$
力 F	力のモーメント $T = Fr$ (トルク) $T = r \times F$
運動方程式 $m \frac{d^2x}{dt^2} = F$ $\frac{dp}{dt} = F$	運動方程式 $I \frac{d^2\theta}{dt^2} = T$ $\frac{dJ}{dt} = T$

21

慣性モーメント

★慣性モーメント： 質量のようなもの→運動の重さ
(直感的に： ひもが長いほうが重い)

$I = mr^2$



22

角運動量

慣性運動	回転運動
位置 x	角度 θ
速度 $v = \frac{dx}{dt}$	角速度 $\omega = \frac{d\theta}{dt}$
質量 m	慣性モーメント $I = mr^2$
運動量 $p = mv$	角運動量 $J = I\omega$

$J = I\omega = r \times mv = r \times p$

運動方程式

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F}$$
$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} \times \mathbf{p} + \mathbf{r} \times \frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{v} \times m\mathbf{v} + \mathbf{r} \times \mathbf{F} = \mathbf{r} \times \mathbf{F} = \mathbf{T}$$

\mathbf{T} :トルク(力のモーメント) ゼロ

23

角運動量

慣性運動	回転運動
運動量 $p = mv$	角運動量 $J = I\omega$
運動エネルギー $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$	運動エネルギー $\frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{J^2}{2I}$

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F}(t)$$
$$W_{t_0 \rightarrow t_1} = \int_{t_0}^{t_1} \mathbf{F}(t) \frac{d\mathbf{x}}{dt} dt$$
$$= \int_{t_0}^{t_1} m \frac{d\mathbf{v}}{dt} \mathbf{v} dt$$
$$= \int_{t_0}^{t_1} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} m v^2 \right) dt$$

$$I \frac{d\omega}{dt} = \mathbf{T}(t)$$
$$W_{t_0 \rightarrow t_1} = \int_{t_0}^{t_1} \mathbf{T}(t) \frac{d\theta}{dt} dt$$
$$= \int_{t_0}^{t_1} I \frac{d\omega}{dt} \omega dt$$
$$= \int_{t_0}^{t_1} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} I \omega^2 \right) dt$$

24

5 - 2. 分子の回転における慣性モーメント

慣性モーメント I : N 原子分子で

$$I = \sum_{i=1}^N m_i r_i^2$$

m_i : i 番目の原子の質量

r_i : i 番目の原子の回転軸からの距離

全角運動量 J

$$J = \sum_{i=1}^N j_i = \sum_{i=1}^N m_i r_i^2 \omega_i = I\omega$$

ω_i : i 番目の原子の角速度

ω : 分子全体の角速度

25

慣性モーメント、角運動量と運動のエネルギー

★慣性モーメントと角運動量が決まる : I, J

→角速度が決まる : ω

→運動エネルギーが決まる : $E = \frac{1}{2} I \omega^2$

→共鳴吸収の振動数が決まる : $E = h\nu$

26

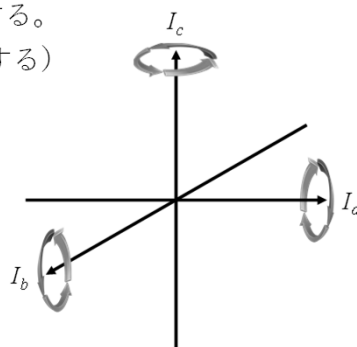
5 - 3. 回転軸の取り方と回転子

回転軸：分子の回転の特性を表す

$$I_a \leq I_b \leq I_c$$

となるように3つの軸を設定する。

(一番「軽く回る」軸を I_a にする)



27

5 - 3. 回転軸の取り方と回転子

• 回転子の種類

- 直線回転子 $I_a = 0, I_b = I_c$
- 球状回転子 $I_a = I_b = I_c$
- 対称回転子 $I_a < I_b = I_c, I_a = I_b < I_c$
- 非対称回転子 $I_a < I_b < I_c$

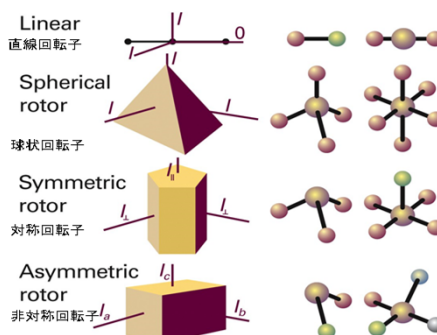


Figure 13-11
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

28

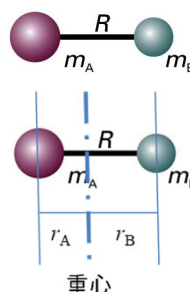
5 - 4. 慣性モーメントの計算

2原子分子の慣性モーメント

重心周りの回転

$$r_A = \frac{m_B}{m_A + m_B} R$$

$$r_B = \frac{m_A}{m_A + m_B} R$$



$$I = \sum_{i=1}^N m_i r_i^2 = m_A \left(\frac{m_B}{m_A + m_B} \right)^2 R^2 + m_B \left(\frac{m_A}{m_A + m_B} \right)^2 R^2$$

$$= \frac{m_A m_B (m_A + m_B)}{(m_A + m_B)^2} R^2 = \frac{m_A m_B}{(m_A + m_B)} R^2 = \underline{m_{\text{eff}} R^2}$$

29

HCl分子の慣性モーメント

【例題 5 - 1】

$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 分子の慣性モーメントを求めよ。ただし、結合長は 128 pm、原子質量単位 $u = 1.66 \times 10^{-27} \text{kg}$ とする。

【解】

$$^1\text{H}^{35}\text{Cl} \text{ の有効質量 } m_{\text{eff}} = \frac{u \cdot 35u}{u + 35u} = \frac{35}{36} u = 1.61_4 \times 10^{-27} \text{kg}$$

したがって、

$$I = m_{\text{eff}} R^2 = 1.61_4 \times 10^{-27} \text{kg} \times (1.28 \times 10^{-10} \text{m})$$

$$= 2.64_4 \times 10^{-47} \text{kg m}^2$$

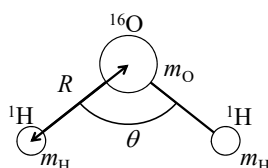
30

水分子の慣性モーメント

【例題5－2】 水分子の慣性モーメント

(1) 図のように水分子 $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ のOHの結合距離を R 、H-O-Hの結合角を θ とする。 ^1H の質量を m_{H} 、 ^{16}O の質量を m_{O} としたとき、二回対称軸まわりの水分子 $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ の慣性モーメントを表しなさい。

(2) $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ の結合角が $\theta=104^\circ$ 、結合距離は $R=95.8\text{ pm}$ とする。水分子 $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ の慣性モーメントを求めなさい。



31

水分子の慣性モーメント

[解]

(1) 酸素原子は回転軸上にあるので $r_{\text{O}} = 0$ 。軸から水素原子までの距離 r_{H} は

$$r_{\text{H}} = R \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

水素原子は2個あるので

$$I = 2m_{\text{H}}r_{\text{H}}^2 = 2m_{\text{H}}R^2\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

(2)

$$\begin{aligned} & 2m_{\text{H}}R^2\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ &= 2 \times (1.66 \times 10^{-27}\text{ kg})(9.58 \times 10^{-11}\text{ m})^2(\sin(52^\circ))^2 \\ &= 2 \times 1.66 \times 10^{-27}\text{ kg} \times 91.7_8 \times 10^{-20}\text{ m}^2 \times 0.621_0 \\ &= 1.89_2 \times 10^{-47}\text{ kg m}^2 \end{aligned}$$

32

第8回のまとめ

- 分子の回転において、慣性モーメント $I = mr^2$ は回転運動の重さを表す量である。
- 回転の運動エネルギーは慣性モーメント I と角運動量 J を用いて $\frac{J^2}{2I}$ と表せる。
- 慣性モーメントの定義 $I = \sum_{i=1}^N m_i r_i^2$
- 2原子分子の慣性モーメントは $m_{\text{eff}} R^2$

33

第8回の課題

【課題 1】

$^{12}\text{C}^{1}\text{H}^{35}\text{Cl}_3$ 分子の慣性モーメントを求めなさい。ただし、 $\angle \text{HCCl} = 107^\circ$ 、C-Cl結合距離は $R=177 \text{ pm}$ とする。また、回転軸は H-C結合方向とする。

【課題 2】

CO_2 の C=O結合距離を 116.0 pm とする。酸素の質量数を16としてCを中心とした回転の慣性モーメントを求めなさい。ただし、回転軸は $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ の結合方向に垂直とする。また、原子質量単位は $u = 1.661 \times 10^{-27} \text{ kg}$ とする。

34