

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6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

- 赤外吸収の選択則を述べなさい。
- マイクロ波吸収の選択則を述べなさい。

2

第5回のまとめ

- 赤外吸収は分子内の原子の振動に伴う分極の誘起によって起こる。
 - 赤外吸収の選択則
分子内の原子の振動に伴って分極が変化する。
- マイクロ波吸収は分子全体の分極の回転に伴う分極の回転の誘起によって起こる(→分子の回転の誘起)。
 - マイクロ波吸収の選択則
分子が永久分極(永久双極子モーメント)を持つ。

3

第5回の課題

【課題1】赤外吸収とマイクロ波吸収

次の(a)~(j)に当てはまる最も適切な語句、数値、単位を下の語群から選びなさい。語句、数値、単位は何度用いても構わない。

分子による波数(a)(b)程度のマイクロ波の吸収は主に分子の(c)の励起によって起こる。ある分子によってマイクロ波の吸収が起こるためには、その分子が(d)を持つ必要がある。一方、波数(e)(f)程度の赤外線の吸収は(g)の励起によって起こる。ある分子によって赤外線が吸収されるための条件は、振動による原子の(h)が、分子の(i)を(j)ことである。

<<語群>>

1~100, 100~4000, 4000~8000, cm^{-1} , Hz, m/sec, mm, nm, sec, 永久電気双極子モーメント, 回転運動,

固定する, 垂直運動, 相対的変位, 電気双極子モーメント, 電子運動, 分子外振動, 分子内振動, 並進運動,

変化させない, 変化させる,

4

第5回の課題

【課題1】赤外吸収とマイクロ波吸収

次の (a)～(j) に当てはまる最も適切な語句、数値、単位を下の語群から選びなさい。語句、数値、単位は何度用いても構わない。

分子による波数 (a $1 \sim 100$) (b cm^{-1}) 程度のマイクロ波の吸収は主に分子の (c 回転運動) の励起によって起こる。ある分子によってマイクロ波の吸収が起こるためには、その分子が (d 永久電気双極子モーメント) を持つ必要がある。一方、波数 (e $100 \sim 4000$) (f cm^{-1}) 程度の赤外線の吸収は (g 分子内振動) の励起によって起こる。ある分子によって赤外線が吸収されるための条件は、振動による原子の (h 相対的変位) が、分子の (i 電気双極子モーメント) を (j 変化させる) ことである。

<<語群>>

1～100, 100～4000, 4000～8000, cm^{-1} , Hz, m/sec, mm, nm, sec, 永久電気双極子モーメント, 回転運動, 固定する, 垂直運動, 相対的変位, 電気双極子モーメント, 電子運動, 分子外振動, 分子内振動, 並進運動, 変化させない, 変化させる,

様々な電磁波とその吸収

電磁波の名称	波長	吸収を起こす系	振動数 $\text{s}^{-1} = \text{Hz}$	エネルギー J
X線、γ線	pm～nm $10^{-12} \sim 10^{-9} \text{m}$	原子核 電子の殻間遷移	$10^{17} \sim 10^{20}$	$10^{-16} \sim 10^{-13}$
紫外線	数nm～400 nm $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{m}$	電子の殻内遷移	$10^{15} \sim 10^{17}$	$10^{-18} \sim 10^{-16}$
可視光線	400～700 nm 10^{-7}m	電子の殻内遷移	10^{15}	10^{-18}
近赤外線	700～2000 nm $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{m}$	半導体の バンド間吸収	$10^{14} \sim 10^{15}$	$10^{-19} \sim 10^{-18}$
中赤外線、 遠赤外線	2～100 μm $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{m}$	分子内 振動	$10^{12} \sim 10^{14}$	$10^{-21} \sim 10^{-19}$
マイクロ波	100 μm ～30 cm $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{m}$	分子の回転、 電子スピン	$10^9 \sim 10^{12}$	$10^{-18} \sim 10^{-21}$
ラジオ波	30 cm～ 10^3m	核スピン	$\sim 10^9$	$\sim 10^{-21}$

第5回の課題

【課題2】 次の分子が赤外吸収を起こすかどうかを判定しなさい。
 CH_4 , C_2H_4 , C_6H_6 , CO_2 , H_2 , H_2O , N_2 , NH_3 , NO , N_2O

●許容： CH_4 , C_2H_4 , C_6H_6 , CO_2 , H_2O , NH_3 , NO , N_2O

●禁制： H_2 , N_2

【課題3】 次の分子がマイクロ波吸収を起こすかどうかを判定しなさい。
 CH_4 , C_2H_4 , C_6H_6 , CO_2 , H_2 , H_2O , N_2 , NH_3 , NO , N_2O

●許容： H_2O , NH_3 , NO , N_2O

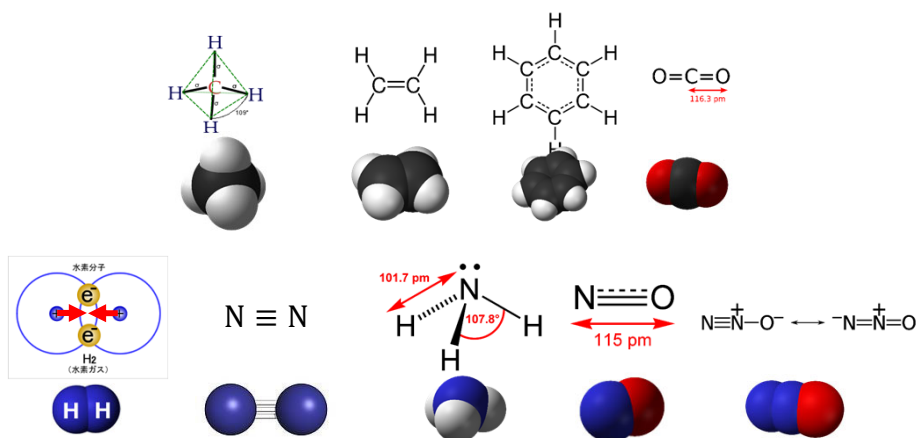
●禁制： CH_4 , C_2H_4 , C_6H_6 , CO_2 , H_2 , N_2

※ N_2O : 亜酸化窒素(笑気ガス) $\text{N}\equiv\text{N}^+-\text{O}^- \longleftrightarrow ^-\text{N}=\text{N}^+=\text{O}$

7

・赤外：
 CH_4 , C_2H_4 , C_6H_6 , CO_2 , H_2 , H_2O , N_2 , NH_3 , NO , N_2O

・マイクロ波：
 CH_4 , C_2H_4 , C_6H_6 , CO_2 , H_2 , H_2O , N_2 , NH_3 , NO , N_2O



8

第5回の課題

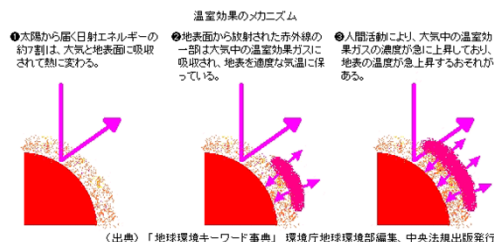
【課題 4】

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理由を簡潔に説明しなさい。

9

地球温暖化はなぜ起こると考えられているか？

- 地球は太陽からの輻射熱を吸収することで温められている。
- そもそもその要因の多くは赤外吸収である。
- 吸収した熱は黒体輻射によって宇宙空間に部分的に放出される。
- これらのバランスで地球の温度は一定に保たれている。
 - ちなみに温室効果ガスがなければ地球の温度は -18°C
- 黒体放射される赤外線の一部が大気の成分に吸収されると、熱は地球にとどまる。



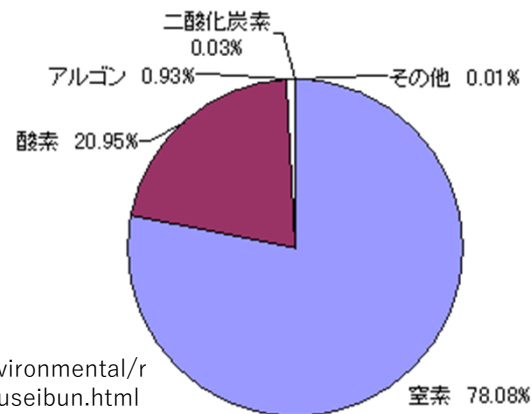
〈出典〉「地球環境キーワード事典」 環境庁地球環境部編纂、中央法規出版発行

10

大気成分のうち 何が赤外線を吸収するか？

●許容：CH₄, C₂H₄, C₆H₆, CO₂, H₂O, NH₃, NO, N₂O

●禁制：H₂, N₂



<https://www.hro.or.jp/list/environmental/research/ies/katsudo/taiki/syuseibun.html>

11

二酸化炭素に起因し、水蒸気が加速する

- 二酸化炭素が増えると気温が上がる
- 水の蒸発が促進される
- 大気中の水蒸気が増えると大気による赤外吸収が促進される。

●許容：CH₄, C₂H₄, C₆H₆, CO₂, H₂O, NH₃, NO, N₂O

●禁制：H₂, N₂

12

スペクトルの縦軸と横軸

- 選択則は縦軸の強さを決める
 - さらに詳しくは「遷移確率」、「遷移速度」
- 横軸はどう決まる？
 - エネルギー→振動数→波長

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

$$c = \nu\lambda$$

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

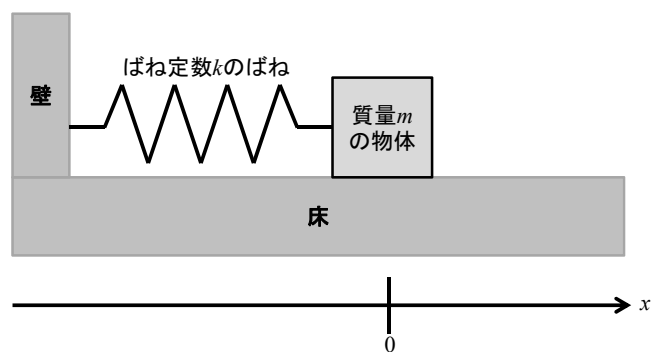
$$\nu = \varepsilon/h$$

$$\lambda = \varepsilon/hc$$

13

4 - 1. 振動の記述（単振動）

固有振動数 $\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m}}$



14

固有振動数と電磁波の吸収

$$\text{角振動数 [s}^{-1}\text{]} \quad \omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$\text{振動数 [s}^{-1}\text{]} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$\text{波数 [cm}^{-1}\text{]} \quad \bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$\text{波長 [nm or } \mu\text{m]} \quad \lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = \frac{c}{\nu} = 2\pi c \sqrt{\frac{m}{k}}$$

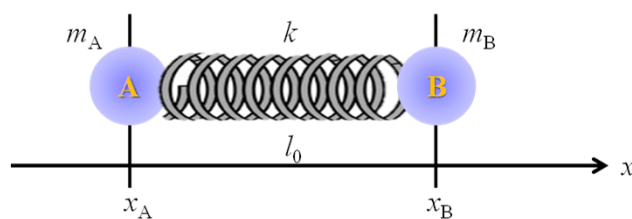
15

4 - 2. 2 原子分子の振動

【例題】2 原子分子の振動モデル

図のように、結合強度に相当するバネ定数 k のばねでつながった2つの質点A、Bの振動の挙動をしめしなさい。

バネの自然長は l_0 、質点A、Bの質量はそれぞれ m_A, m_B とする。



16

4 - 2. 2 原子分子の振動

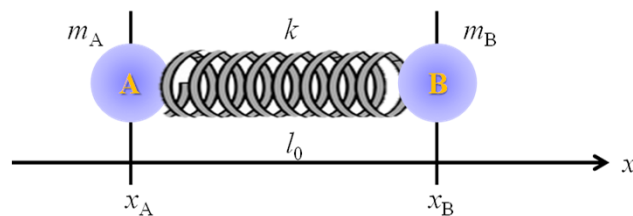
図のように座標を設定すると、バネの伸びは

$$x_B - x_A - l_0$$

と書けるので、A、Bそれぞれについて運動方程式は次のようになる。

$$m_A \frac{d^2 x_A}{dt^2} = +k(x_B - x_A - l_0) \quad (1)$$

$$m_B \frac{d^2 x_B}{dt^2} = -k(x_B - x_A - l_0) \quad (2)$$



17

4 - 2. 2 原子分子の振動

$$\frac{d^2 x_A}{dt^2} = +\frac{k}{m_A}(x_B - x_A - l_0) \quad (3)$$

$$\frac{d^2 x_B}{dt^2} = -\frac{k}{m_B}(x_B - x_A - l_0) \quad (4)$$

(4) - (3)を作ると

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2}(x_B - x_A) &= -\frac{k}{m_B}(x_B - x_A - l_0) - \frac{k}{m_A}(x_B - x_A - l_0) \\ &= -k \left(\frac{1}{m_B} + \frac{1}{m_A} \right) (x_B - x_A - l_0) \\ &= -k \left(\frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right) (x_B - x_A - l_0) \end{aligned} \quad (5)$$

18

4 - 2. 2 原子分子の振動

ここで、 $\frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ を m_{eff} 、BのAに他するの相対位置 $x_B - x_A$ を X とおくと、式(5)は次のようになり、単振動の単純な問題の解法を用いることができる。

$$\frac{d^2 X}{dt^2} = -\frac{k}{m_{\text{eff}}}(X - l_0)$$

この解は

$$X = X_0 \sin(\omega t + \delta)$$

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

19

有効質量：2体の相対的な運動を表す質量

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

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

20

有効質量：2体の相対的な運動を表す質量

$m_A \gg m_B$ の場合を考える (例えばAは壁)。

$$m_{\text{eff}} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} = \frac{m_B}{1 + m_B/m_A} \approx m_B$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m_{\text{eff}}}} \approx \sqrt{\frac{k}{m_B}}$$

振動の特性は軽い原子が支配する。

重いものは動きにくい。

21

4 - 3. バネモデルの意味

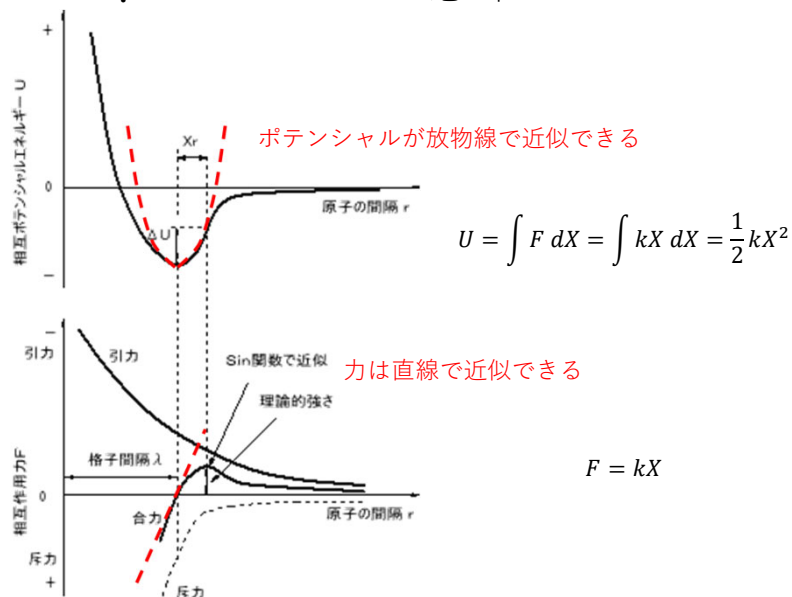
- バネモデルが成立するのは、ポテンシャルが放物線に近似できるポテンシャルの底の部分、力と言えば平衡原子位置付近の直線で近似できる部分である。
- 実際、室温近傍で分子内の原子の振幅は、この近似が良く成り立つ程度に小さい。

$$F = kX$$

$$U = \int F dX = \int kX dX = \frac{1}{2} kX^2$$

22

4 - 3. バネモデルの意味



23

HCl分子の固有振動数

【例題】

$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 分子の結合定数(バネ定数)が $478\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ であるとする。また原子質量単位は $u = 1.66 \times 10^{-24} \text{g}$ とする。

- (1) $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 分子の有効質量を求めなさい。
- (2) $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 分子の固有振動数を求めなさい。
- (3) $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 分子の伸縮振動が共鳴吸収する電磁波の波数と波長を推定しなさい。

24

HCl分子の固有振動数

(1) 水素と塩素の質量はそれぞれ、原子質量単位 u を用いて

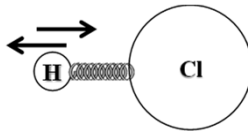
$m_{\text{H}} = 1u$ 、 $m_{\text{Cl}} = 35u$ と仮定されているので

$$m_{\text{eff}} = \frac{m_{\text{H}}m_{\text{Cl}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}}} = \frac{1u \cdot 35u}{1u + 35u} = \frac{35}{36}u = \frac{35}{36} \times 1.66 \times 10^{-24}g$$

$$= 1.62 \times 10^{-24}g = 1.62 \times 10^{-27}kg$$

ほとんど水素原子の質量である。塩素は重いので動かない。

軽い水素原子が運動する。



25

HCl分子の固有振動数

(2)

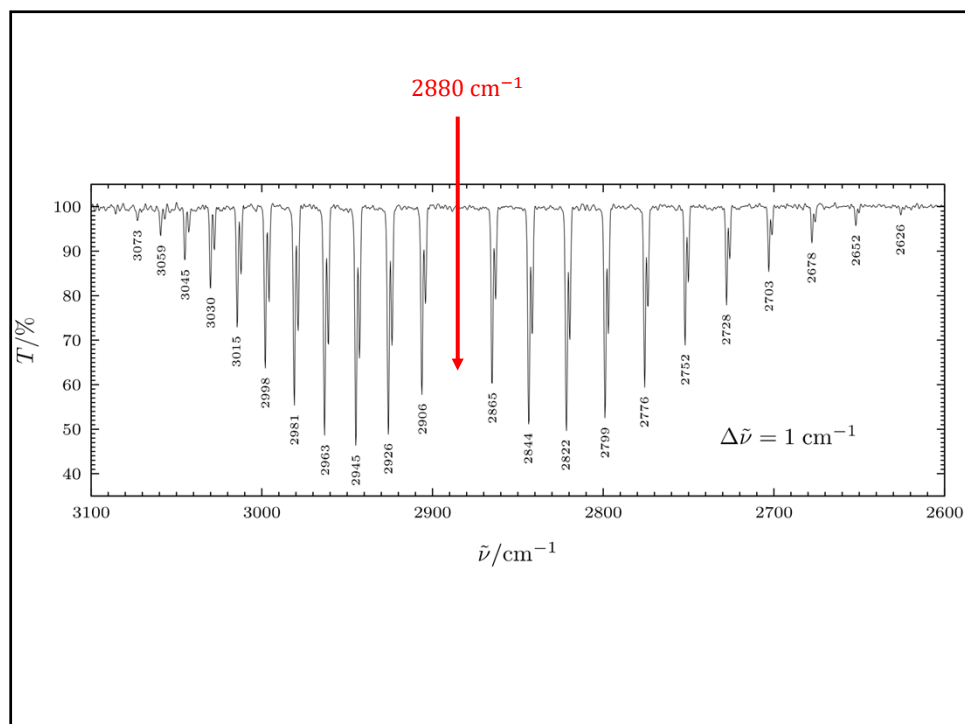
$$\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m_{\text{eff}}}} = \sqrt{\frac{478 \text{ Nm}^{-1}}{1.62 \times 10^{-27} \text{ kg}}} = 5.43_2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}(\text{Hz})$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{\text{eff}}}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{478 \text{ Nm}^{-1}}{1.62 \times 10^{-27} \text{ kg}}} = 8.64_5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}(\text{Hz})$$

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{8.64_5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}}{3.00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}} = 2.88_2 \times 10^4 \text{ m}^{-1} = 2880 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = 3.47_0 \text{ } \mu\text{m} = 3470 \text{ nm}$$

26



27

力の定数の推定

【例題】

$^1\text{H}^{17}\text{F}$ の基本振動波数 $\tilde{\nu}$ は 4141.3cm^{-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) $^1\text{H}^{17}\text{F}$ の換算質量を求めなさい。
- (2) $^1\text{H}^{17}\text{F}$ の力の定数 k を求めなさい。

28

力の定数の推定

(1) ハロゲンをXとしてHの換算質量はXの質量数を n として

$$m_{\text{eff}} = \frac{m_{\text{H}}m_{\text{X}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{X}}} = \frac{1u \times nu}{1u + nu} = \frac{n}{n+1}u$$

$$m_{\text{eff}} = \frac{17}{18}u = 1.5683 \times 10^{-27} \text{kg}$$

(2) 角振動数は

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

$$k = m_{\text{eff}}(2\pi\nu)^2 = m_{\text{eff}}(2\pi c\bar{\nu})^2 = 954.33 \text{ Nm}^{-1}$$

29

相律 (Gibbsの相律)

• **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
- $$F = C - P + 2$$

30

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。

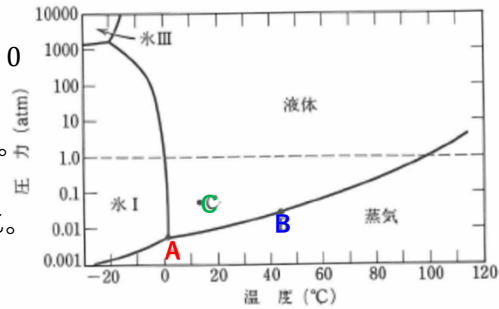
$$P = 2 \rightarrow F = 1$$

→ 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。



31

第6回のまとめ

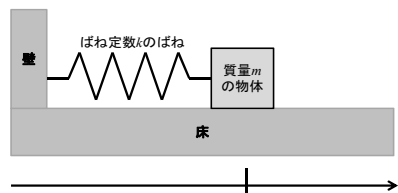
★ 2原子分子の振動とその振動数

- 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。

32

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。

33

第6回の課題

【課題2】

$^1\text{H}^{81}\text{Br}$ の基本振動波数 $\tilde{\nu}$ 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。

34

- 質問がある場合
- soga@rs.tus.ac.jpへ