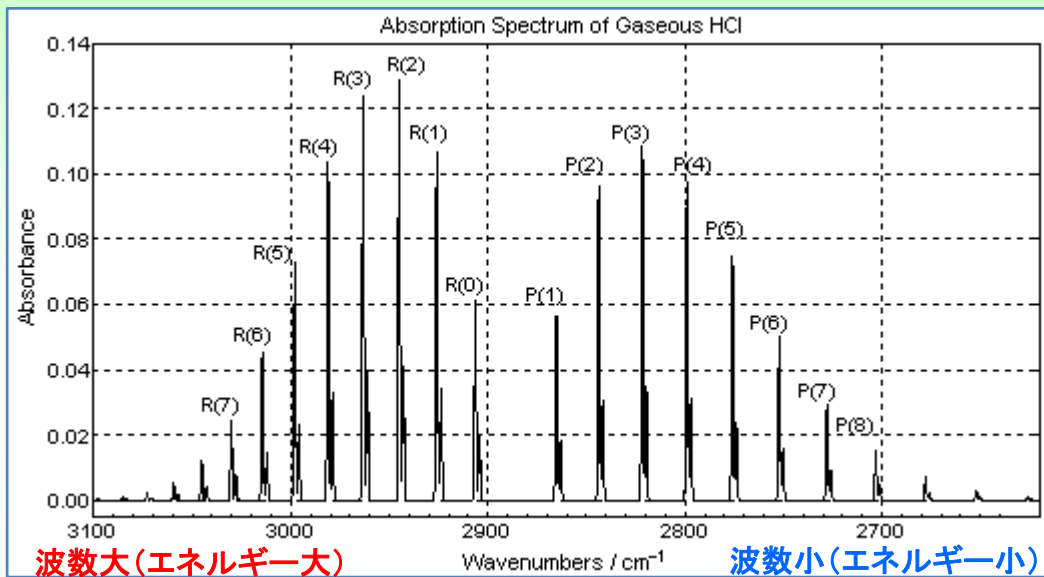
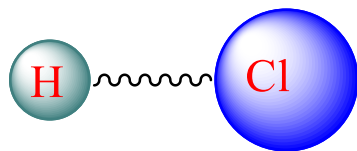


なぜ「赤外吸収」＝「回転＋振動」？

なぜ赤外吸収スペクトルは「楕型」？



HCl(塩化水素ガス)の
赤外吸収スペクトル



回転＋振動
(伸縮振動のみ)

電子エネルギー準位

振動エネルギー準位

回転エネルギー準位

$n=2$

$n=1$

$v'=2$

$v'=1$

$v'=0$

$v=3$

$v=2$

$v=1$

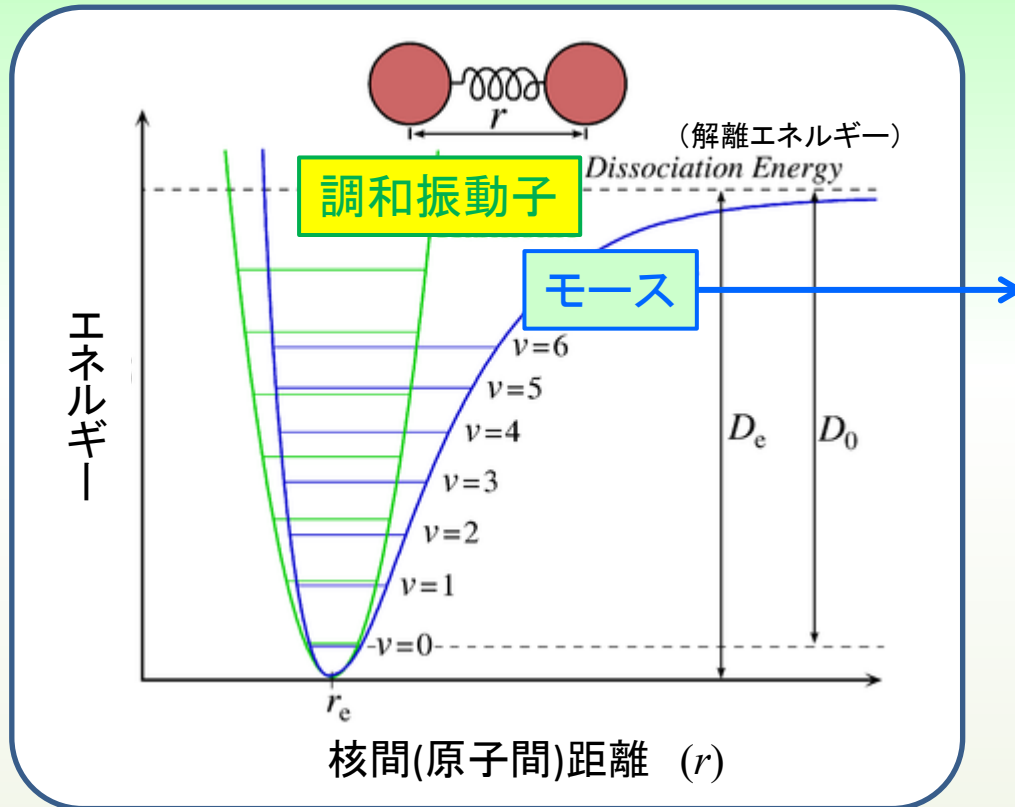
$J=0, 1, 2, \dots$

$v=0$

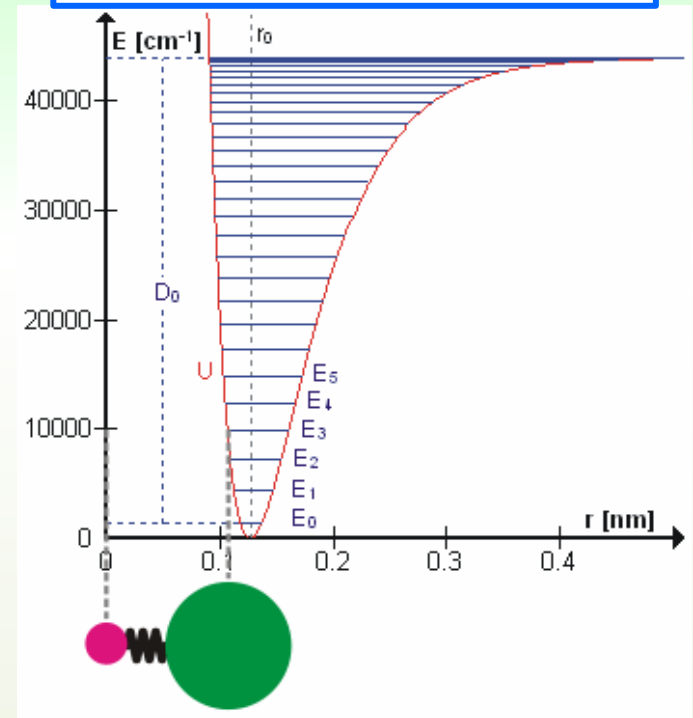
図 二原子分子のエネルギー準位図
(v を各々の量子数として示す)

まず先に、「非調和性」の影響

“モースポテンシャル”による説明



これが「非調和性」による影響(によるズレ)です

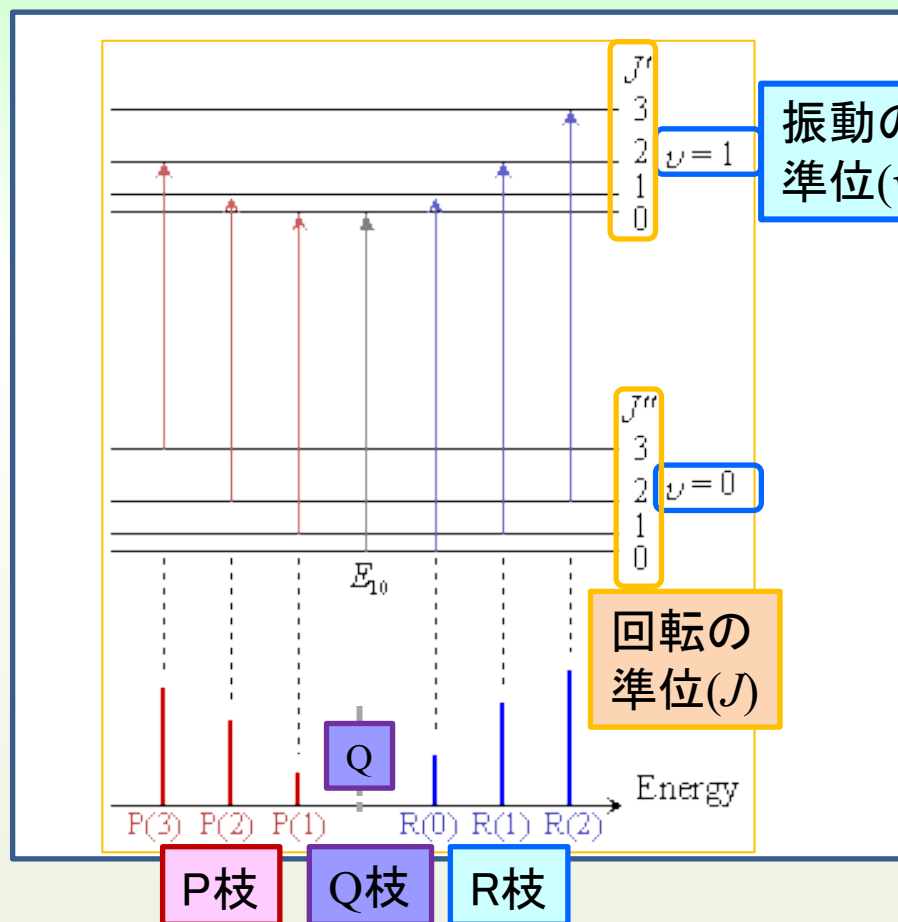


エネルギーが大となると、
一段あたりのエネルギー差が小さくなる

回転と振動が同時に起こる場合

回転と振動が同時に起こる場合の選択律

- ・回転の量子数 J に対して: $\Delta J = 0, \pm 1$ が許容
- ・振動の量子数 ν に対して: $\Delta \nu = \pm 1$ が許容



これが理由で、
赤外吸収スペクトルは
「櫛型」になります。

量子化された
「回転」と「振動」が
複合された吸収パターン



この「櫛」の幅には、
規則性があります。
(非調和性を無視すれば)

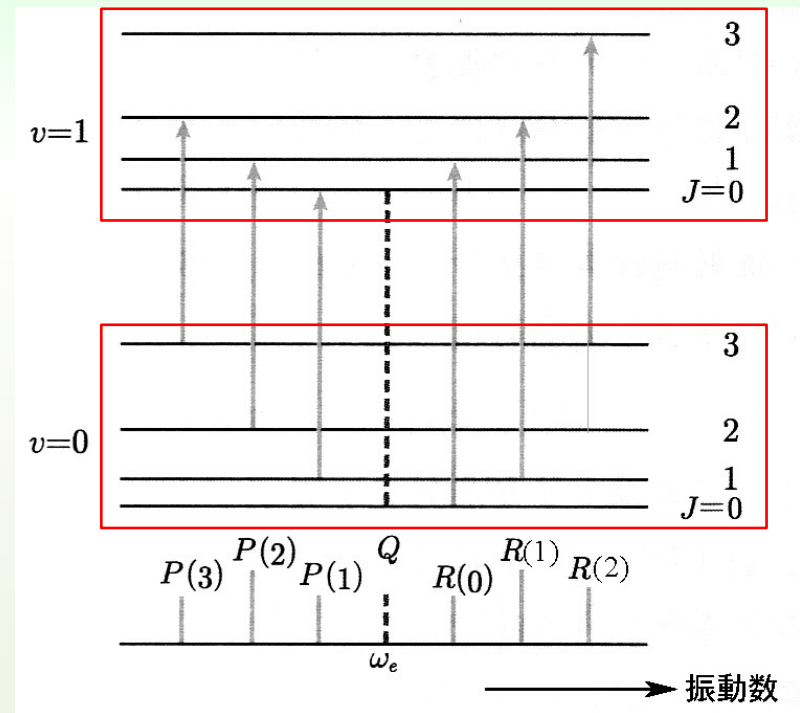
補足の説明です

- ・ P 枝 : $\Delta J = -1$ の回転 (回転量子数の変化) とともに起こる振動吸収
- ・ Q 枝 : $\Delta J = 0$ の回転 (回転量子数の変化) とともに起こる振動吸収
- ・ R 枝 : $\Delta J = +1$ の回転 (回転量子数の変化) とともに起こる振動吸収

・ P 枝・R 枝の領域については、
非調和性により、等間隔でない波数
おきの微細なスペクトルが観測される。
エネルギー大(波数大)ほど間隔は狭い

・ Q 枝には、密集したエネルギー範囲に
多数の振動のみ遷移が密集する。

なお、HCl では Q 枝は禁制遷移 (無視で
きるほど小さい確率の遷移) となるため、
実際にはほぼ観測されない。



回転振動の「規則性」

振動の場合(既出です)

$\nu=0$ から $\nu=1$ への遷移に要するエネルギー E_ν は、赤外光のエネルギーを $h\nu_1$ [J] として、次式で示される。

$$E_\nu = h \cdot \nu_1 = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

k : 力の定数

(2原子間の結合「ばね」の強さ)

μ : 換算質量

(2原子質量を一体に換算した質量)

回転の場合

結合距離 R の二原子分子において、回転の慣性モーメント (I) は $I = \mu R^2$

このとき、 $J=0$ から $J=1$ への遷移に要するエネルギー E_J は、

$E_J = h B J(J+1)$ で示されるので、

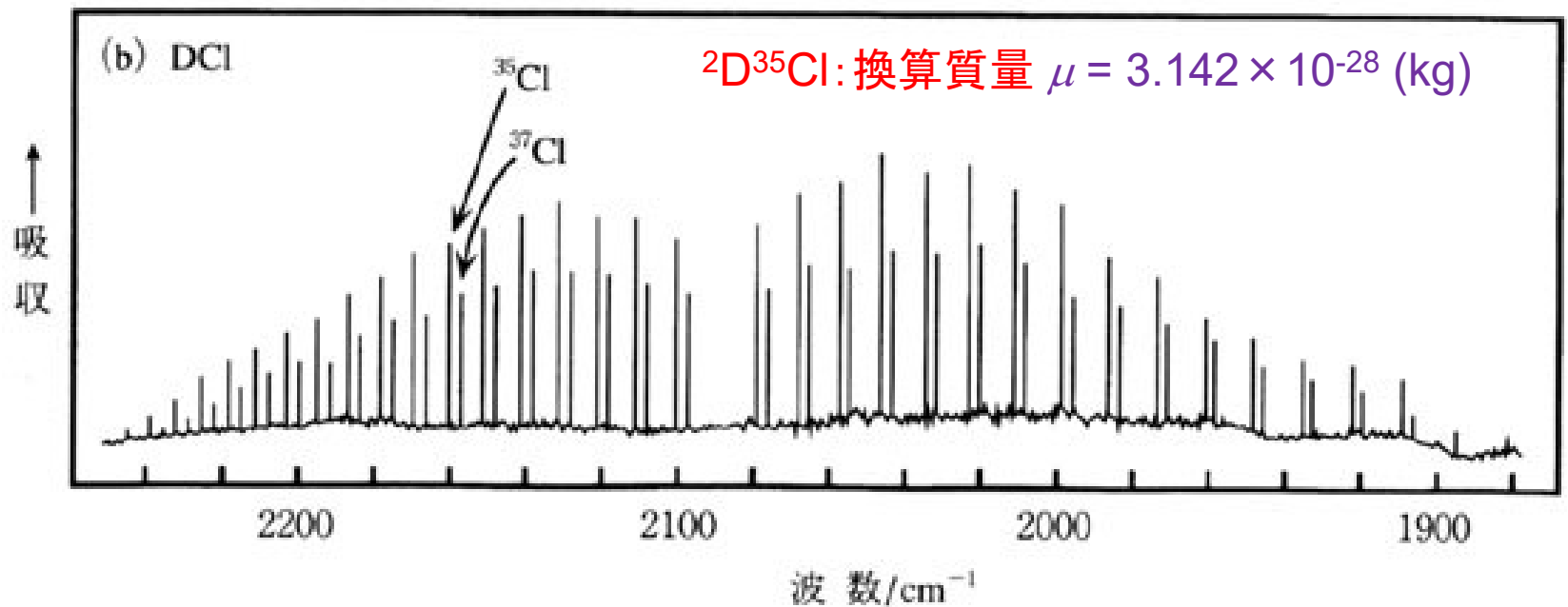
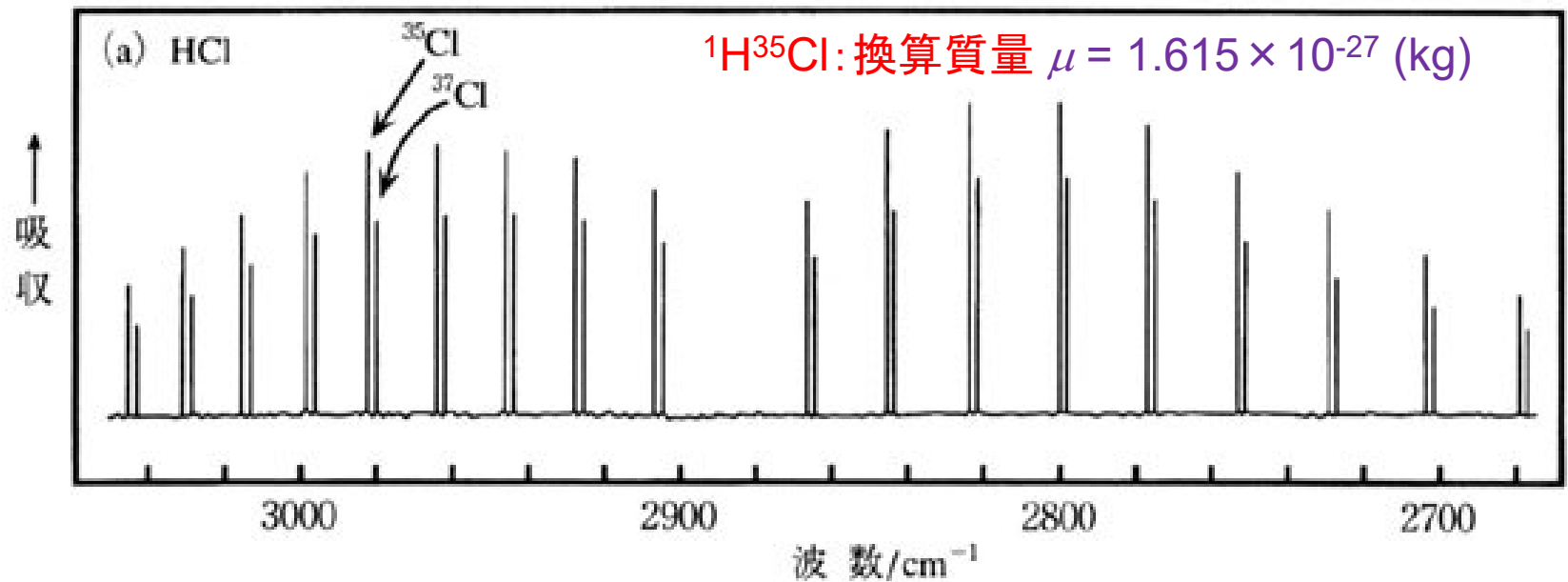
波数 ν (吸収赤外吸収) は、 $\nu = E_J/h = B J(J+1)$

$\nu = 2B, 4B, 6B \dots$ [s⁻¹] = [Hz] となる。

B : 回転定数

J : 回転の量子数

次へ続きます



HClとDClの赤外吸収スペクトル

回転の詳しい「規則性」

B : 回転定数

J : 回転の量子数

回転の慣性モーメント (I) は $I = \mu R^2$

このとき、 $J=0$ から $J=1$ への遷移に要するエネルギー E_J は、

$E_J = h B J(J+1)$ で示されるので、

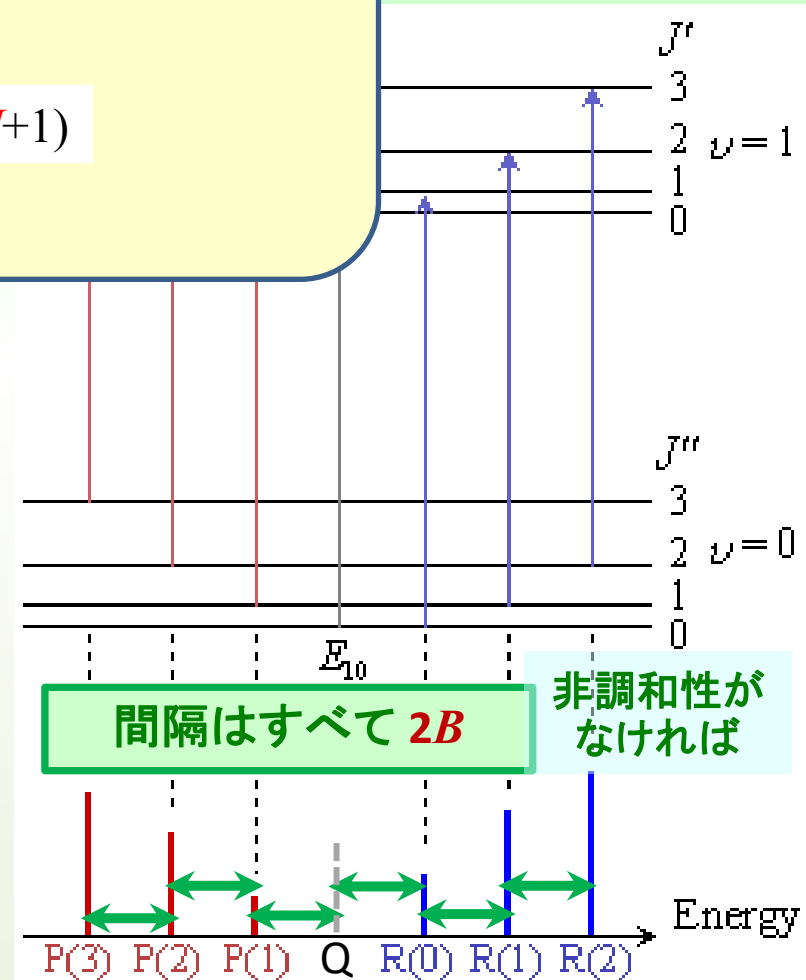
波数 ν (吸収赤外吸収) は、 $\nu = E_J/h = B J(J+1)$

$\nu = 2B, 4B, 6B \dots [\text{s}^{-1}] = [\text{Hz}]$ となる。

もし、非調和性を無視すれば、
赤外吸収の線の間隔は $2B$

また、 $I = \mu R^2$ のとき、
回転定数 B は、次の式で示される。

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad (c \text{ は光速})$$



演習問題（小テストではありません）

$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 分子の、 $J = 0 \rightarrow 1$ の回転遷移の波数 $[\text{cm}^{-1}]$ を求めよ。
なお、換算質量を $\mu = 1.615 \times 10^{-27} [\text{kg}]$ 、平均結合距離は $R = 1.274 \times 10^{-10} [\text{m}]$ を用いよ。

$$I = \mu R^2$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I}$$

より、

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R^2}$$

($R > 0$)

よって B は、

$$B = \frac{6.626 \times 10^{-34} [\text{J s}] = [\text{kg m}^2 \text{ s}^{-1}]}{8 \times (3.14)^2 \times (2.998 \times 10^{10} [\text{cm s}^{-1}]) \times (1.615 \times 10^{-27} [\text{kg}]) \times (1.274 \times 10^{-10} [\text{m}])^2}$$
$$= 10.68 [\text{cm}^{-1}]$$

よって回転遷移の波数は、 $2B$ に相当するので、

$$10.68 [\text{cm}^{-1}] \times 2 = 21.36 [\text{cm}^{-1}]$$

今日の問題

$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 分子の回転振動スペクトルにおいて、R(0) および P(1) の吸収が、それぞれ $2901.6 [\text{cm}^{-1}]$ および $2880.4 [\text{cm}^{-1}]$ に観測された。
このとき、回転定数 B が一定であると仮定して、以下の問いに答えよ。

① Q 枝の主値となる波数 $\omega_e [\text{cm}^{-1}]$ を求めよ。

【 ω_e は、R(0) と P(1) の中間に位置するはずです。】

② 回転定数 $B [\text{cm}^{-1}]$ を求めよ。

【R(0) と P(1) の波数の差は、 $4B (= 2B \times 2)$ になるはずです。】

③ この分子の換算質量を $\mu = 1.615 \times 10^{-27} [\text{kg}]$ として、結合距離 R を求めよ。

【以下の式の変形で、求められます。】

$$I = \mu R^2$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I}$$

より、

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R^2}$$

よって

$$R = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c \mu B}}$$

($R > 0$)

お知らせ

- 次週 7月2日(水)は、休講です。
- 補講を、7月30日(水) 4限に予定しています。
(変更の場合は、LiveCampusより連絡いたします。)