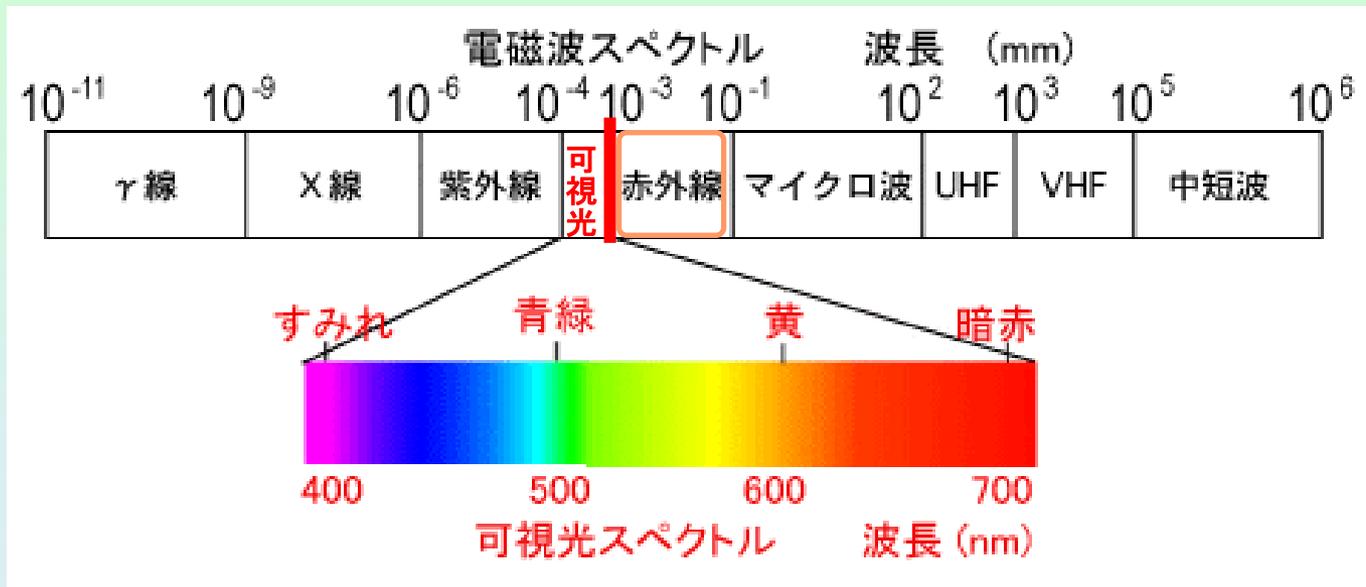
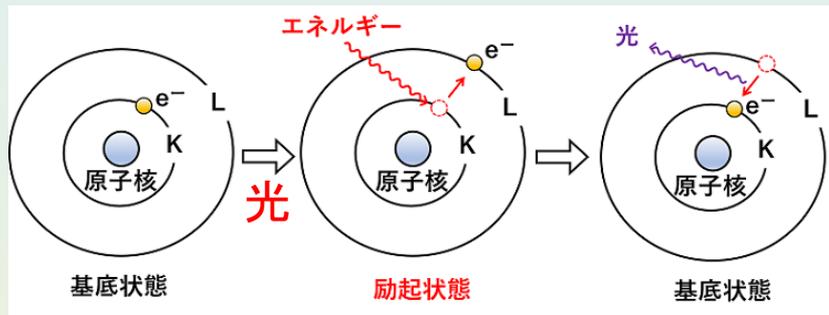


光吸収による励起

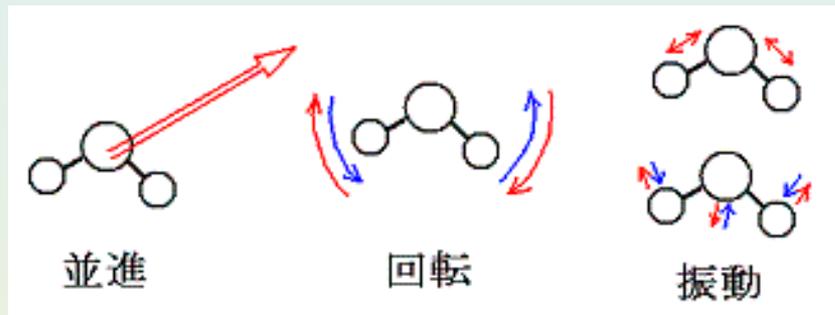


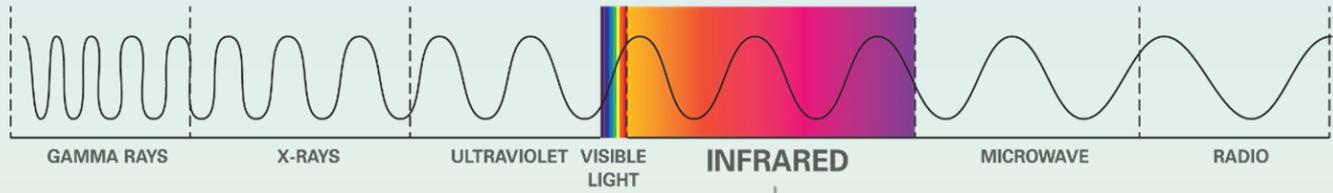
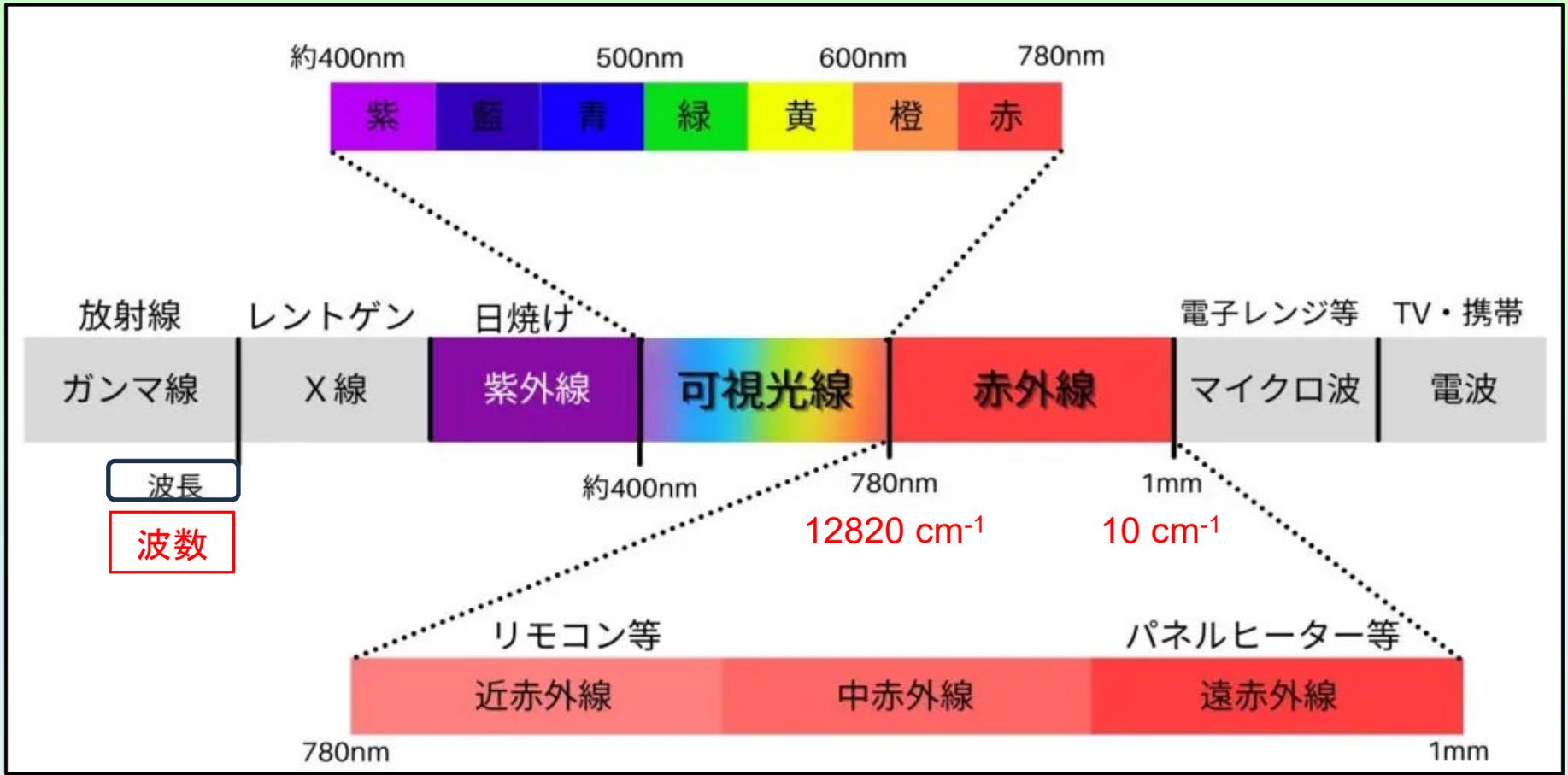
「可視光」と「赤外光(赤外線)」の間が境目

可視光以上の光では「電子励起」



赤外光以下の光では「分子振動・回転等」





<p>SEE IN TOTAL DARKNESS</p>	<p>SEE THROUGH OBSCURANTS</p>	<p>MEASURE TEMPERATURE</p>	<p>ENHANCED LONG RANGE IMAGING</p>	<p>ACCURATELY DETECT PEOPLE & ANIMALS</p>
------------------------------	-------------------------------	----------------------------	------------------------------------	---

(Top: From 大光印刷)
 (Bottom: From TELEDYNE FLIR)

赤外吸収 (IR)スペクトル

(別名) FTIR・
回転振動スペクトル

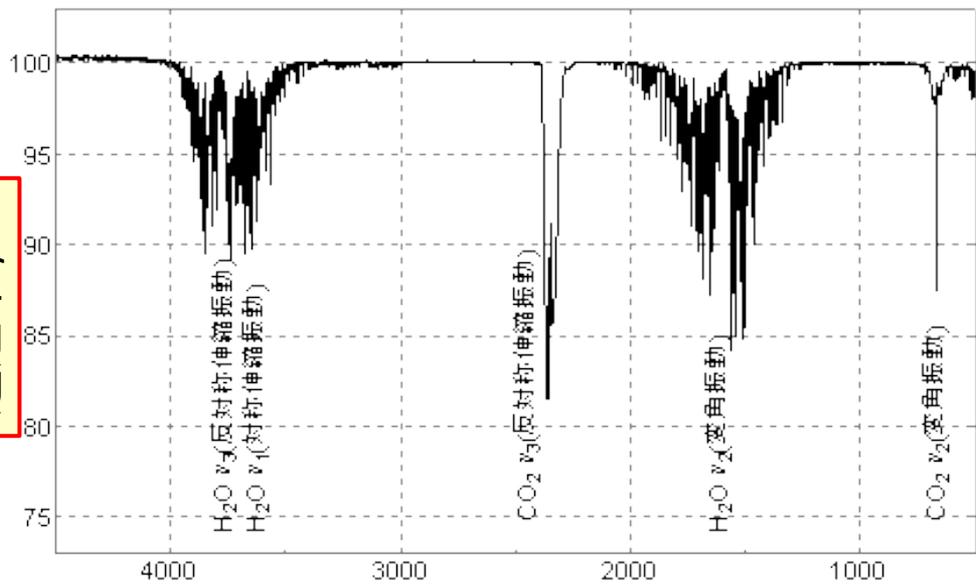
分子の振動や回転に
起因する吸収が反映

右(上・下)図は、
大気の赤外吸収
スペクトル

$N_2 \cdot O_2 \cdot Ar$ に吸収なし
 $H_2O \cdot CO_2$ とも
多数の吸収が櫛型に現れる
(振動+回転による吸収)

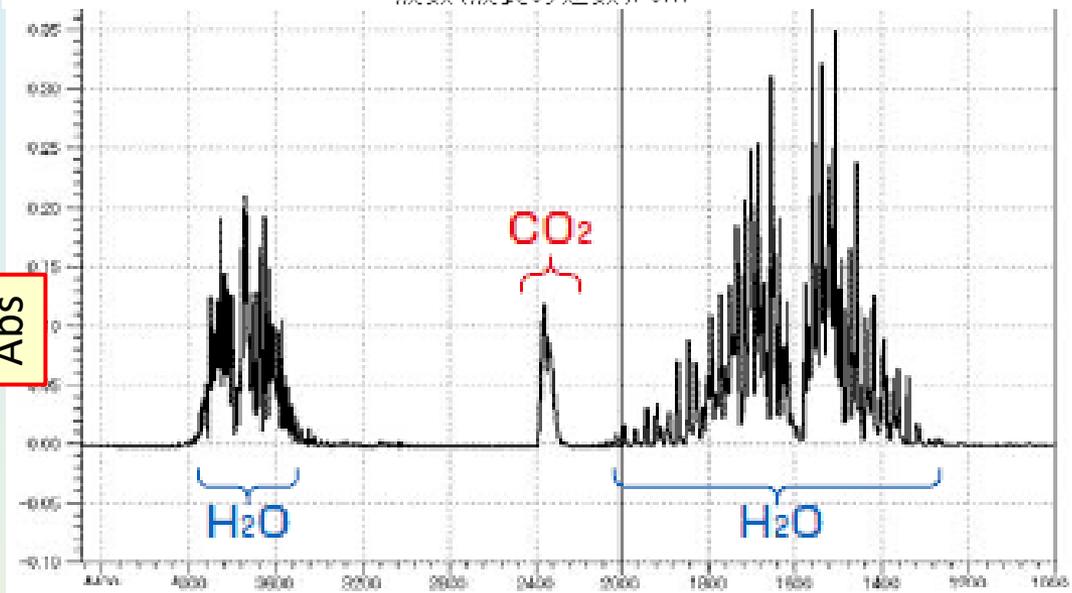
大気の赤外吸収スペクトル

透過率 / %



Abs

波数(波長の逆数) / cm^{-1}

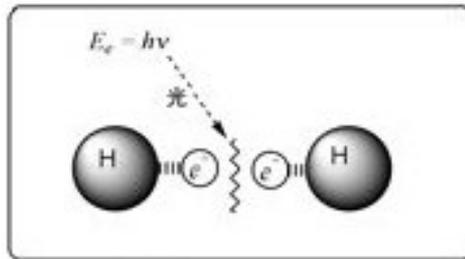


4400

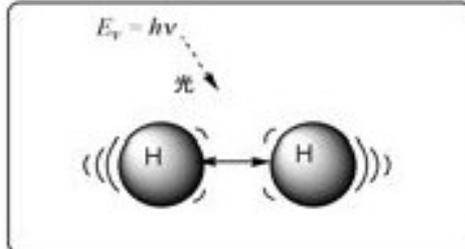
波数 / cm^{-1}

1000

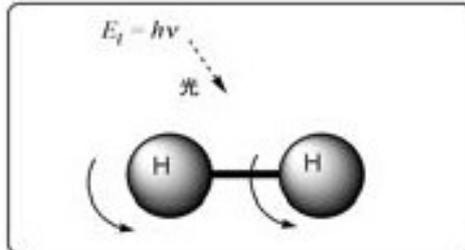
H₂分子の例



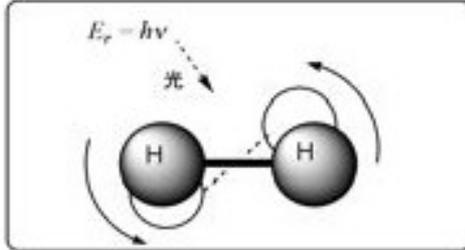
電子の結合エネルギー
 $E_e = 456 \text{ kJ/mol}$



分子の振動エネルギー
 $E_v = 25.9 \text{ kJ/mol}$



分子の並進エネルギー
 $E_t = 3.73 \text{ kJ/mol}$



分子の回転エネルギー
 $E_r = 2.51 \text{ kJ/mol}$

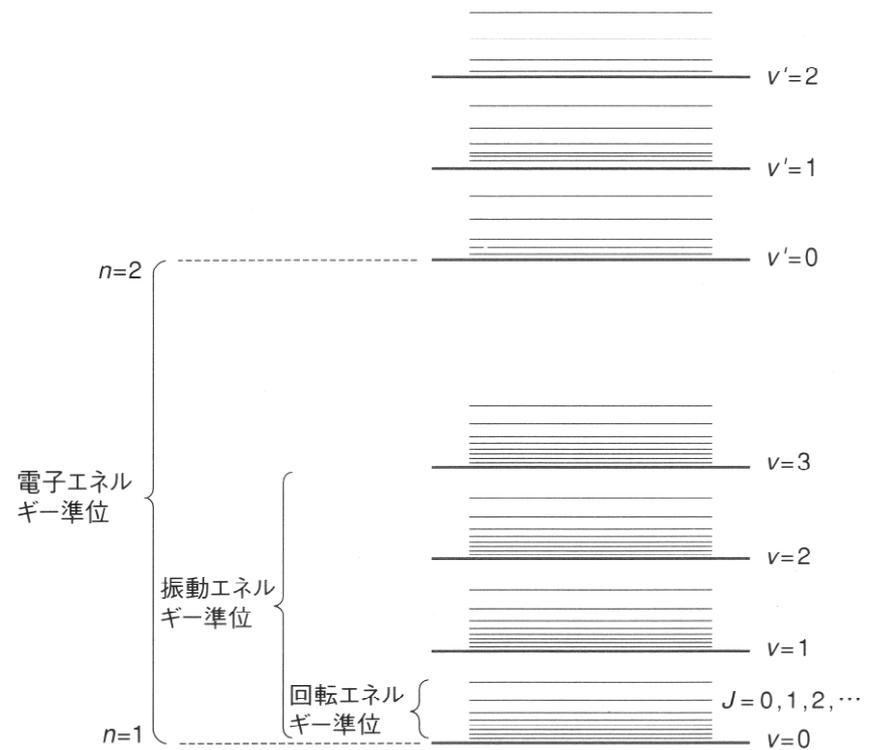
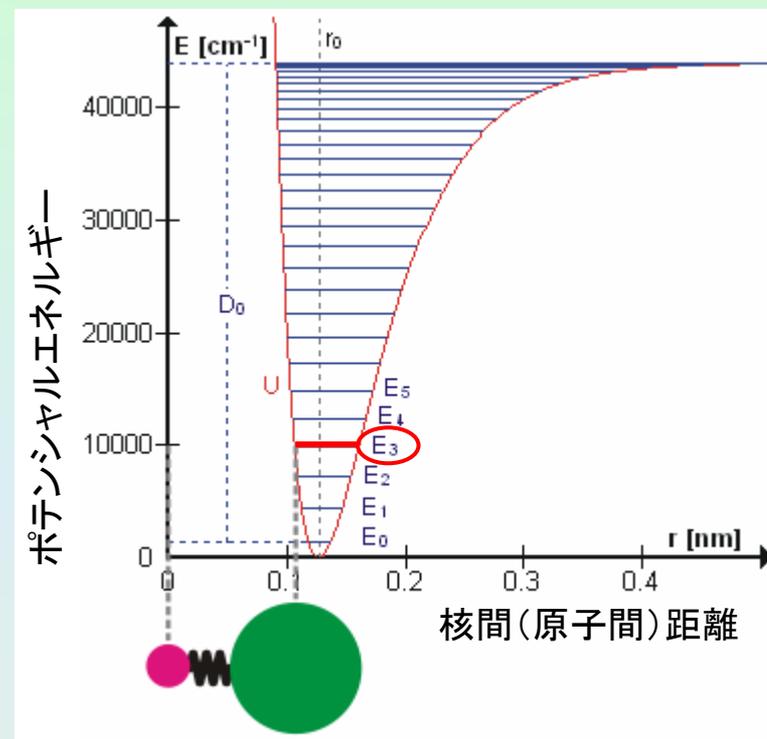
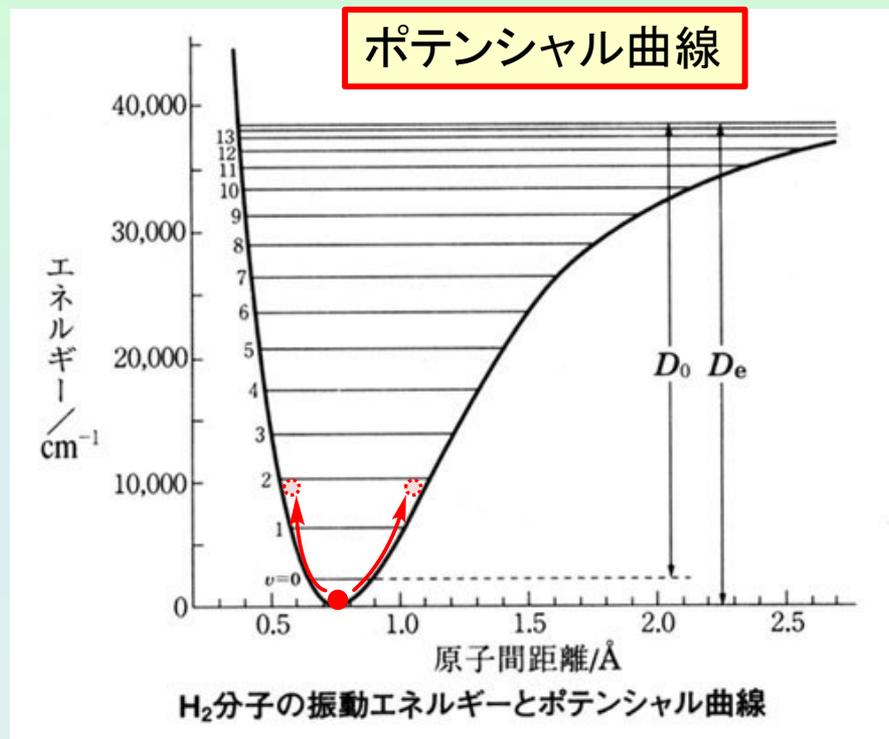


図 二原子分子のエネルギー準位図
(v を各々の量子数として示す)

実際には、「回転」と「並進」の間に
「回反」(ねじれ)も起こります。

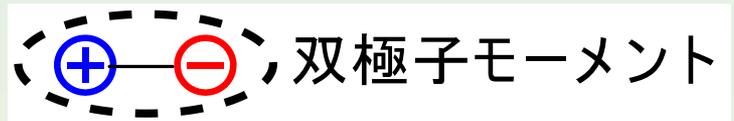
《分子が有するエネルギー》 $E = E_t + E_r + E_v + E_e$
この全エネルギー E を、一般に「内部エネルギー(U)」という。

「振動」と「化学ポテンシャル」



振動は「量子化」されている
 (自由に振動できるのではなく、
 階段を上下するように段階的に起こる)
この現象は、回転などでも同じ。

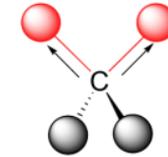
エネルギー準位 E_3 で非調和振動する HCl 分子。
 D_0 は結合解離エネルギー、 r_0 は結合長、 U はポテンシャルエネルギー曲線。



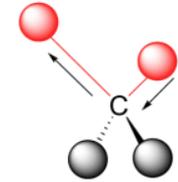
赤外吸収で起こる「振動」

伸縮振動 (エネルギーやや大)

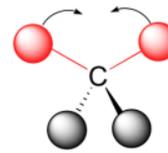
原子間の結合の方向に従って起こる振動。
(二原子分子では、伸縮振動しか起こり得ない)



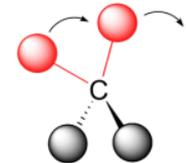
対称伸縮振動



非対称伸縮振動



対称面内変角振動



非対称面内変角振動

変角振動 (エネルギーやや小)

原子間の結合の方向に沿わないで起こる振動。

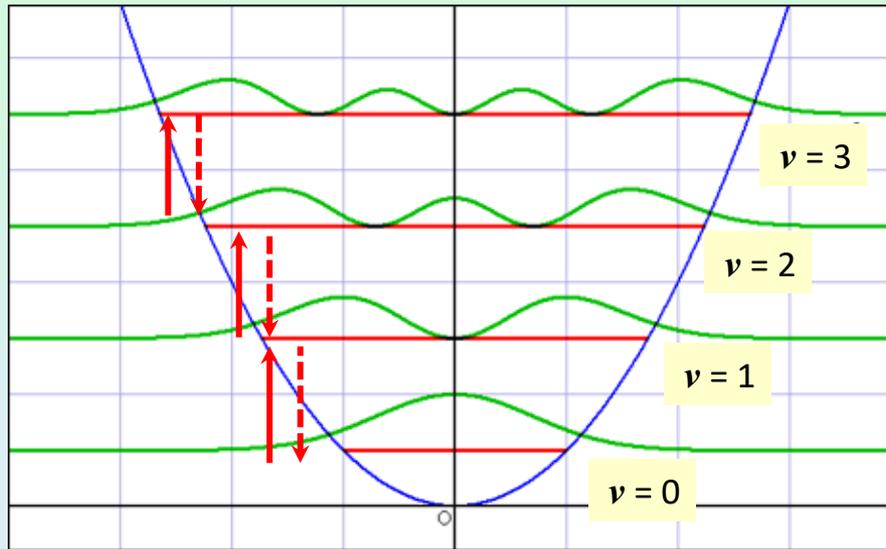
右は、メタン(CH₄)の例。

分子内の「振動」は、1つの原子が他方の原子に(相対的に)変位する時に、分子の双極子モーメント(⊕—⊖ のバランス)が変化することが条件となる。

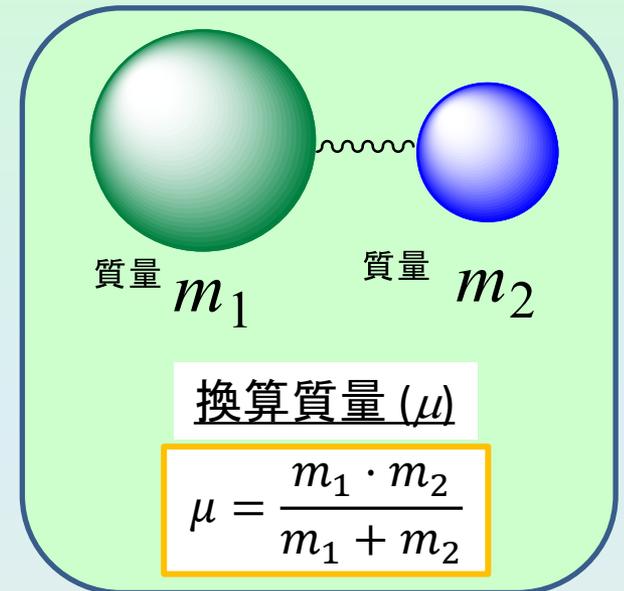
双極子モーメントを有しない、または振動後に変化させない分子は、
赤外吸収スペクトルを示さない。(O₂, H₂, N₂, Arなど)
これを「**赤外不活性**」ともいう。(∵許容な振動モードをもたないため)

※ 分子の極性／無極性と、双極子モーメントの有無は無関係

振動により、分子の双極子モーメントが変化する場合、分子による光の吸収が起こり、それは "**振動の量子数**" ν に対して、 **$\Delta\nu = \nu \pm 1$ の遷移のみが許容**となる。



「振動の量子化」(調和振動子の考え方)



このとき、 $\nu=0$ 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

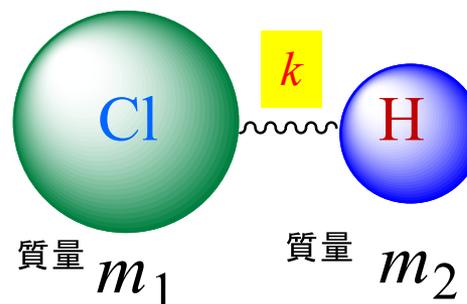
(2原子間の結合「ばね」の強さ)

μ : 換算質量

(2原子質量を一体に換算した質量)

$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ で示される塩化水素は、
力の定数 k が $516 \text{ [N m}^{-1}\text{]}$ である。

- ① $E_v \text{ [J]}$ を求めよ。
- ② $\nu \text{ [Hz]}$ を求めよ。
- ③ $\nu \text{ [cm}^{-1}\text{]}$ を求めよ。



プランク定数 (h)

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ [J s]}$$

光速 (c)

$$c = 2.998 \times 10^8 \text{ [m s}^{-1}\text{]} \\ = 2.998 \times 10^{10} \text{ [cm s}^{-1}\text{]}$$

単位を考えましょう

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

[J]
 [J s]
 $\text{[s}^{-1}\text{]}$
 [kg]
 $\text{[N m}^{-1}\text{]}$
 $\equiv \text{[kg m s}^{-2}\text{ m}^{-1}\text{]}$

演習問題です

$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ で示される塩化水素は、力の定数 k が $516 \text{ [N m}^{-1}\text{]}$ である。
【 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ [J s]}$ を用いてよい。】

- ① ($\Delta v = v \pm 1$ となる) 振動励起エネルギー $E_v \text{ [J]}$ を求めよ。
- ② この分子の振動数 $\nu \text{ [Hz]}$ を求めよ。
- ③ この振動が、赤外吸収スペクトルによって示される吸収波数 $\nu \text{ [cm}^{-1}\text{]}$ を求めよ。【 $\nu \text{ [cm}^{-1}\text{]} = \nu \text{ [Hz]} / c \text{ [cm s}^{-1}\text{]}$ 】

換算質量 (μ)

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

m_1 (H原子の質量)

$$\frac{1}{6.02 \times 10^{23}} \text{ [g]}$$

m_2 (Cl原子の質量)

$$\frac{35}{6.02 \times 10^{23}} \text{ [g]}$$

より、

$$\mu = \frac{\frac{1}{6.02 \times 10^{23}} \frac{35}{6.02 \times 10^{23}}}{\frac{1}{6.02 \times 10^{23}} + \frac{35}{6.02 \times 10^{23}}} = \frac{35}{36 \times (6.02 \times 10^{23})} = 1.61 \times 10^{-24} \text{ [g]} = 1.61 \times 10^{-27} \text{ [kg]}$$