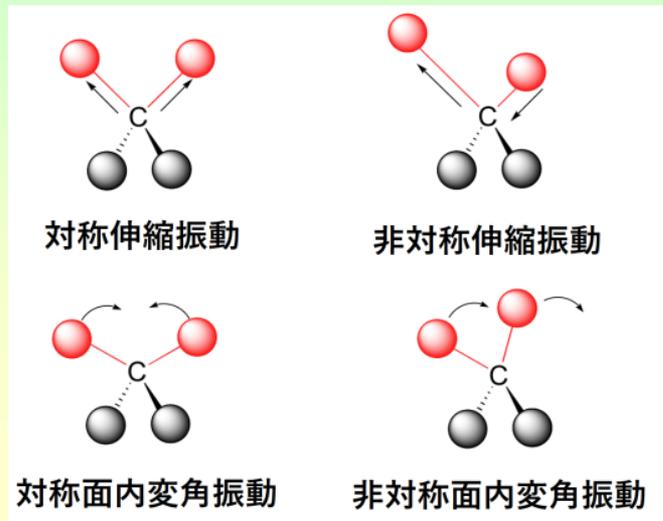


赤外吸収で起こる「振動」

右は、メタン(CH₄)の例。

- **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)

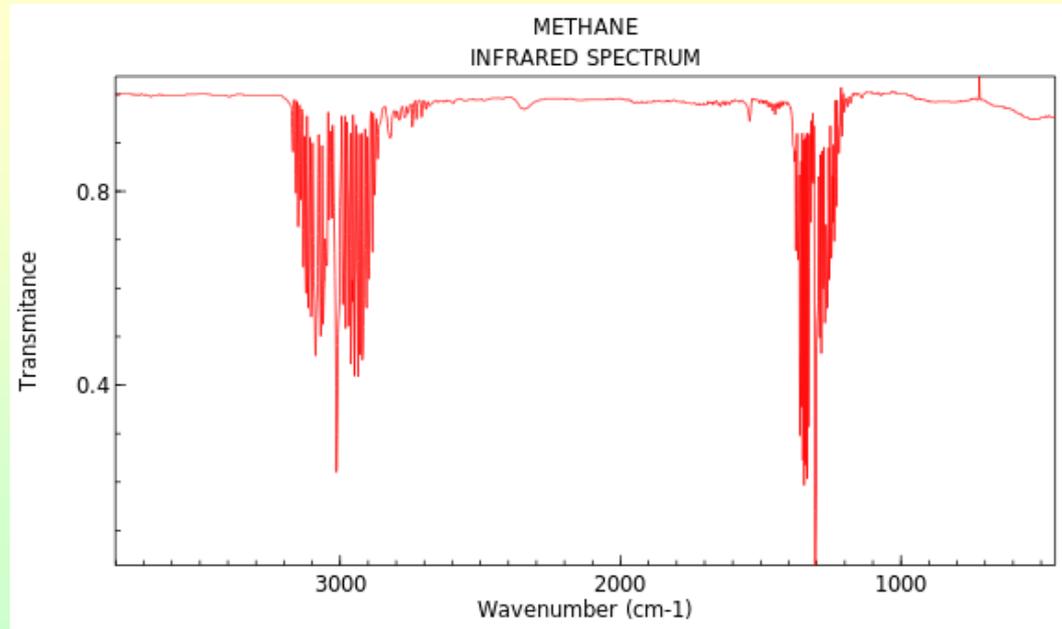
- **変角振動** (エネルギーやや小)
原子間の結合の方向に沿わないで起こる振動。



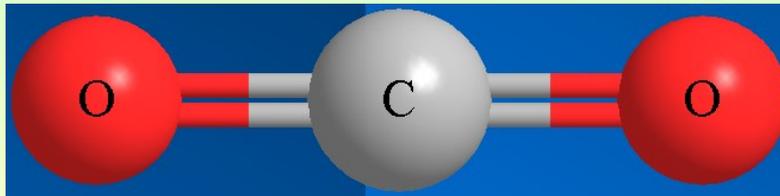
**メタンの(実際の)
赤外吸収スペクトル
(FT-IRスペクトル)**

タテ軸は「透過率」
ヨコ軸は「波数 (cm⁻¹)」

- 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)



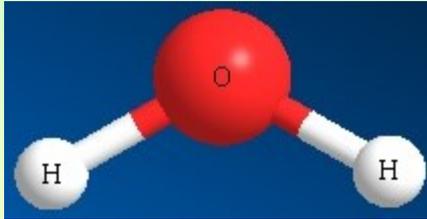
二酸化炭素の「基準振動」



直線3原子分子の例

	変角振動	非対称伸縮振動	対称伸縮振動
二酸化炭素 (CO ₂)			
	赤外活性	赤外活性	赤外不活性

水分子の「基準振動」



非直線3原子分子の例

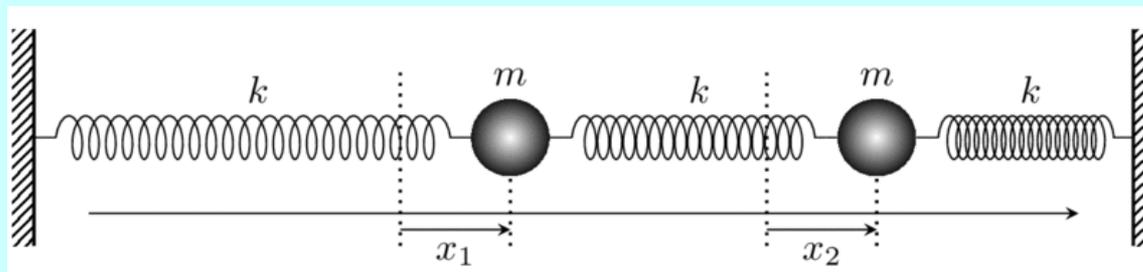
	非対称伸縮振動	変角振動	対称伸縮振動
水 (H ₂ O)	 	 	
	赤外活性	赤外活性	赤外活性

「基準振動」 - 振動にも規則性あり -

基準振動（固有振動）

複雑な振動の基本となっている、特定の形式の単振動。

2つ以上の振動子が相互に作用を及ぼしながら振動する状態を「**連成振動**」という。



複数の振動子からなる**連成振動**では、一般に個々の単振動の合成として表される。その単振動を「**基準振動**」という。

つまり、どんな振動でも「基準振動」の組み合わせで成り立っていると解釈できる。

「基準振動」の厳密な考え方

基準振動の数 N 個の原子から成る分子を考えよう。

それぞれの原子が独立して自由に 3 次元空間を移動できるなら、
各原子は 3 の自由度 (x, y, z 方向) をもつ。分子全体としては
「 $3N$ 」の自由度 がもてる。

しかし、分子をつくる各原子は、それぞれ独立に移動できるわけではなく、
一体として「**並進運動**」をする。

この **並進運動の自由度は 3** (x, y, z 方向) である。

また、分子は一体として重心を中心に「**回転**」する。この
回転の自由度は、直線分子では 2, 非直線分子では 3 となる。

結局、**「 $3N$ 」の自由度** から、
一体としての並進と回転の自由度をそれぞれ差し引いた
 $3N - 5$ または $3N - 6$ の自由度 が振動運動に残された自由度
であり、**それだけの数の振動モード(基準振動)がある**。

「自由度」: 原子の位置を指定する座標のうち、任意かつ独立に変え得る要素の数

「基準振動」のまとめ

振動の数

N : 原子の数

全運動の自由度 : $3N$

並進運動の自由度 : 3

回転運動の自由度 : 3

∴ 振動運動の自由度 : $3N - 6$

直線分子の場合 : $3N - 5$

《例》

CO の場合、 $N = 2$ より、振動モード数は $3N - 5 = 1$ 。

(つまり、二原子分子では1通りの振動モードしか存在しない)

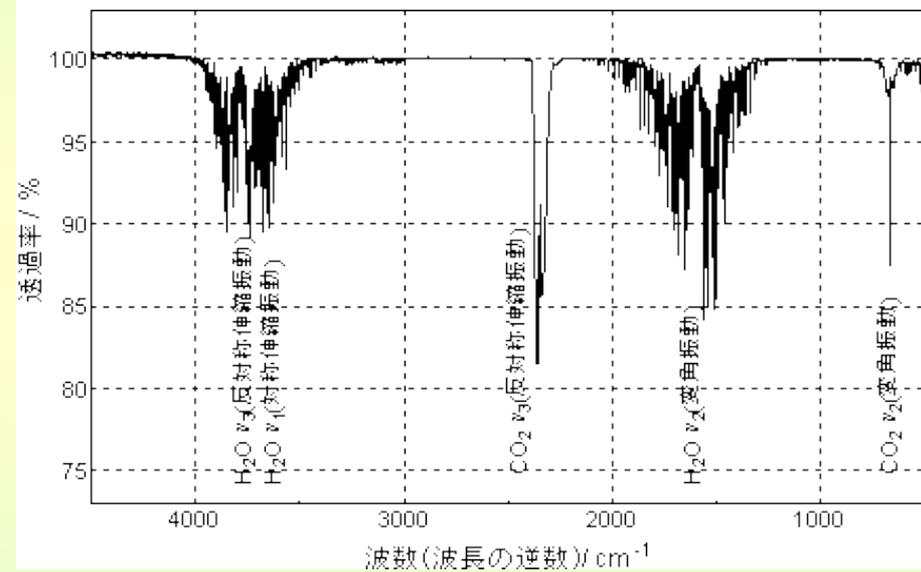
CO₂ の場合、 $N = 3$ で直線型より、振動モード数は $3N - 5 = 4$ 。

H₂O の場合、 $N = 3$ で非直線型より、振動モード数は $3N - 6 = 3$ 。

CH₄ の場合、 $N = 5$ で非直線型より、振動モード数は $3N - 6 = 9$ 。

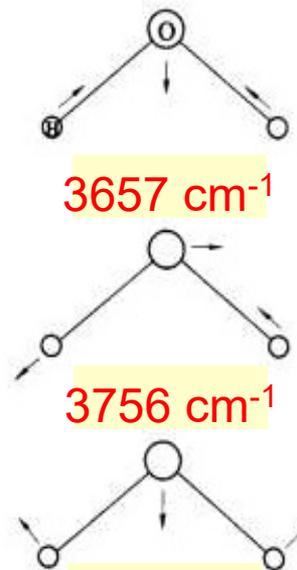
「基準振動」に相当する波数(cm^{-1})が赤外吸収の波数となります。

大気の赤外吸収スペクトル

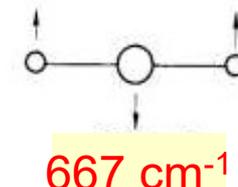
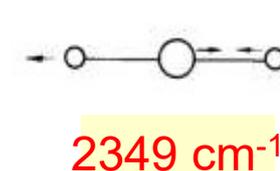
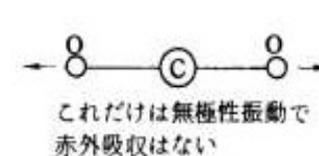


H_2O の「対称伸縮」と「非対称伸縮」は極めて近い波数に出ます。

H_2O



CO_2



H_2O と CO_2 の基準振動

なぜ「赤外吸収」＝「回転＋振動」？

なぜ赤外吸収スペクトルは「楕型」？

詳しくは次回へ...

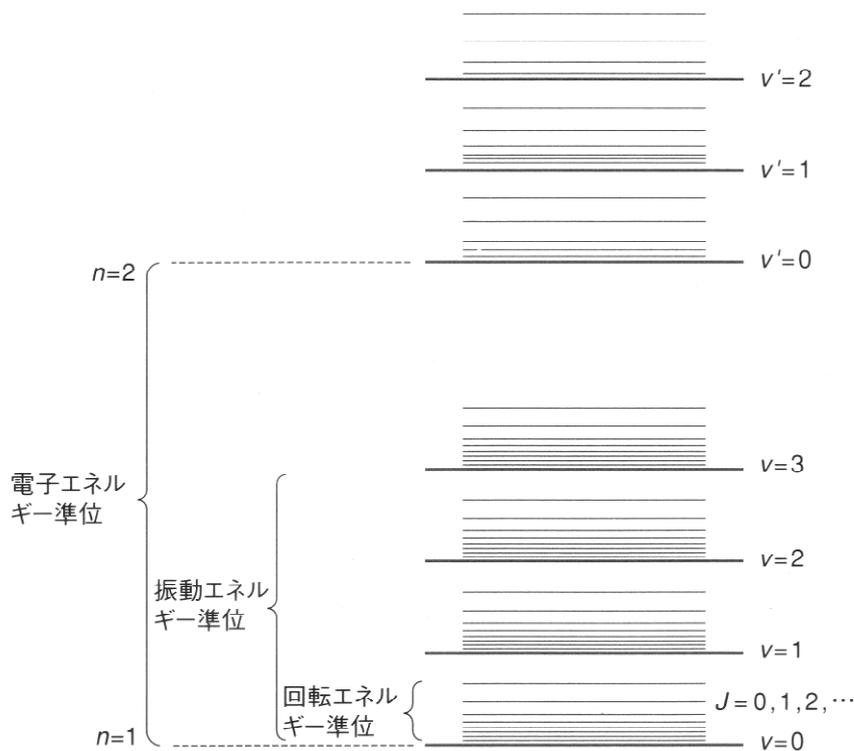
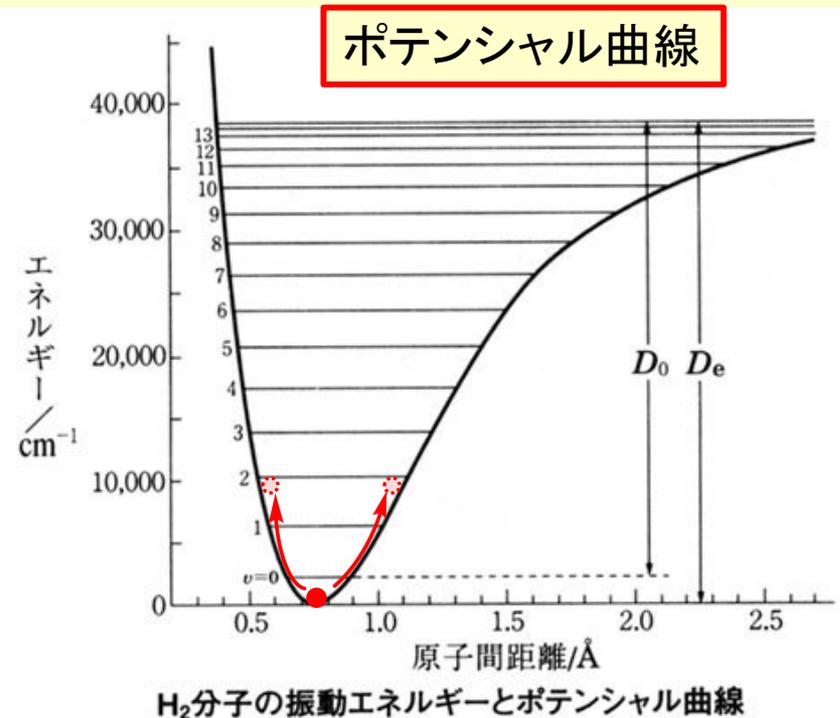


図 二原子分子のエネルギー準位図
(v を各々の量子数として示す)



H_2 分子の振動エネルギーとポテンシャル曲線

先週のお話です(再)

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。



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)

回転と振動が同時に起こる場合

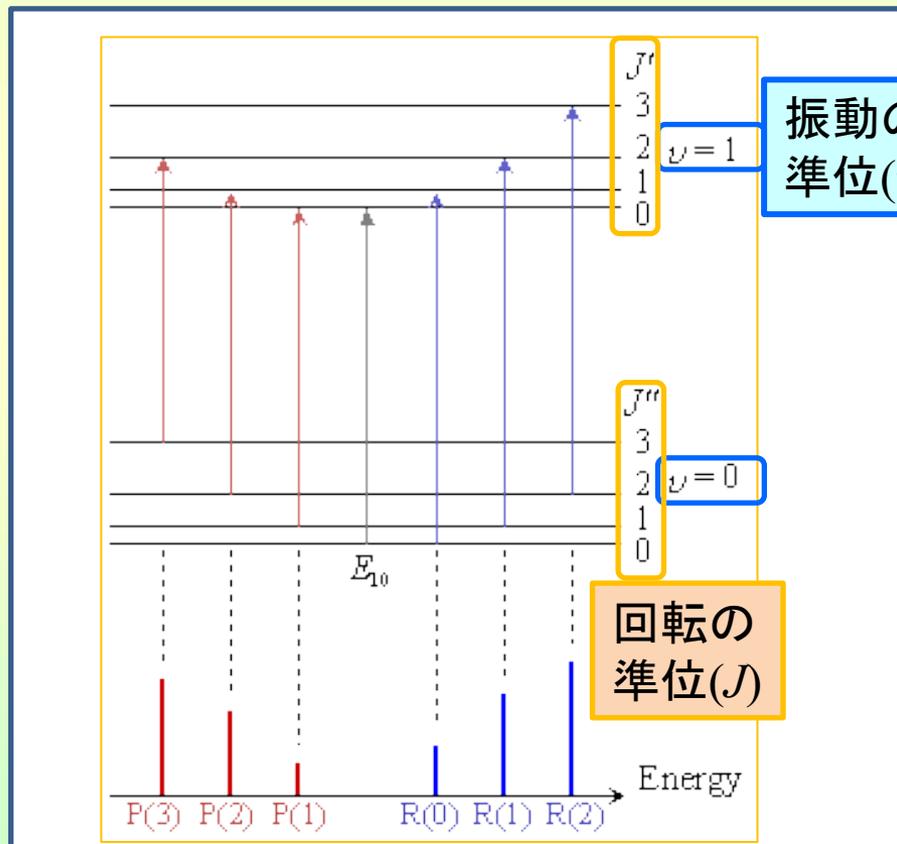
回転と振動が同時に起こる場合の選択律

- ・ 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

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

詳しくは、次回に続きます。
(次回は小テストも予定)

次回に続きます

実際の赤外吸収スペクトル (HCl・DCIの場合)

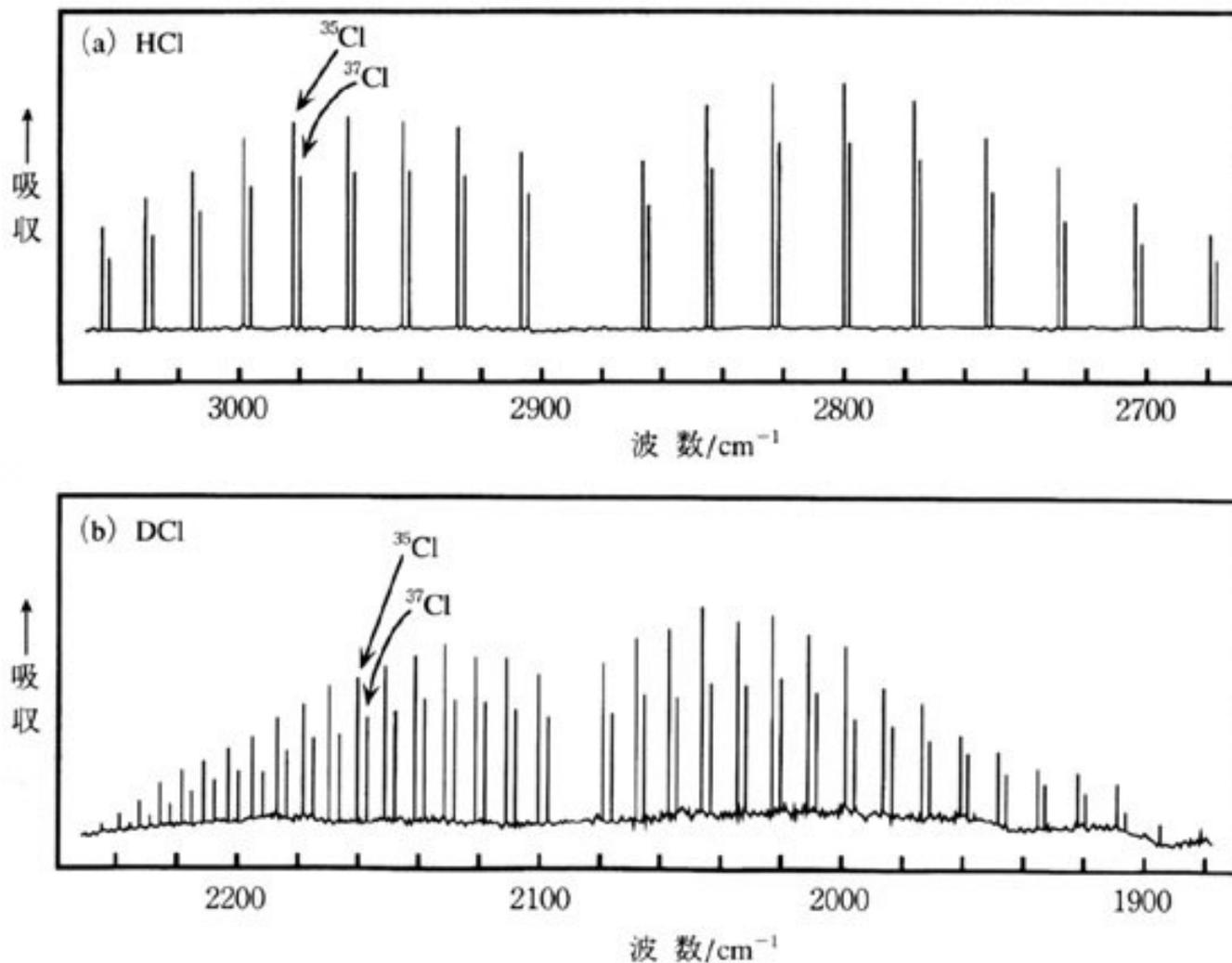


図11-7 HClとDClの赤外吸収スペクトル