

13章 分子分光学

マイクロ波吸収分光学
赤外吸収分光学

古典的モデル → 基準座標, 選択則, 群論, ...

13.1 電磁スペクトルの異なる領域を使っていろいろな分子過程を研究する

領域	マイクロ波	遠赤外	赤外	可視・紫外
ν / Hz	$10^9 \sim 10^{11}$	$10^{11} \sim 10^{13}$	$10^{13} \sim 10^{14}$	$10^{14} \sim 10^{16}$
λ / m	$0.3 \sim 3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3} \sim 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5} \sim 7 \times 10^{-7}$	$7 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-7}$
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	0.033 ~ 3.3	3.3 ~ 330	330 ~ 14500	14500 ~ 50000
E / J 分子 ⁻¹	$6.6 \times 10^{-25} \sim 6.6 \times 10^{-23}$	$6.6 \times 10^{-23} \sim 6.6 \times 10^{-21}$	$6.6 \times 10^{-21} \sim 2.9 \times 10^{-19}$	$2.9 \times 10^{-19} \sim 1.0 \times 10^{-18}$
過程	多原子分子の 回転	小さな分子の 回転	可撓性結合の 振動	電子遷移

13.2 回転遷移は振動遷移に付随して起こる

調和振動子 $E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad \nu = 0, 1, 2, \dots$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

分子の振動エネルギー $G(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu} \quad (= E/hc)$

剛体回転子 $E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots$

縮重度 $g_J = 2J+1$

分子の回転エネルギー $F(J) = \tilde{B}J(J+1) \quad (= E_J/hc)$

$$E_{\nu,J} = G(\nu) + F(J) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu} + \tilde{B}J(J+1)$$

約100~1000 : 1

13.2 回転遷移は振動遷移に付随して起こる(つづき)

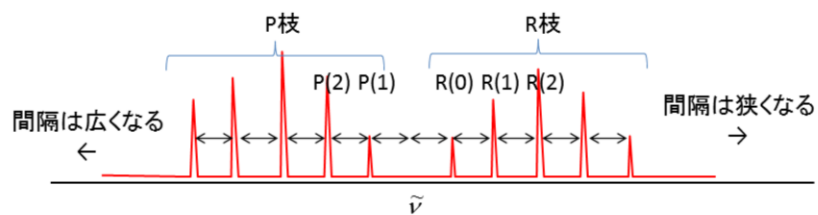
$$\text{選択則} \begin{cases} \Delta\nu = +1 \\ \Delta J = \pm 1 \end{cases}$$

$\Delta J = +1$ のとき

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{\text{obs}} &= \tilde{E}_{\nu+1, J+1} - \tilde{E}_{\nu, J} \\ &= \tilde{\nu} + 2\tilde{B}(J+1) \quad J=0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

$\Delta J = -1$ のとき

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{\text{obs}} &= \tilde{E}_{\nu+1, J-1} - \tilde{E}_{\nu, J} \\ &= \tilde{\nu} - 2\tilde{B}J \quad J=1, 2, \dots \end{aligned}$$



13.3 振動回転スペクトルのP枝とR枝の線間隔は
振動と回転の相互作用で説明できる

$$E_{\nu,J} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \tilde{\nu} + \tilde{B}J(J+1)$$

$$\tilde{B} = \frac{h}{8\pi c \mu R_e^2} \quad R_e \text{は}\nu\text{のこともなって増加} \\ \Rightarrow B \text{は減少} (B_1 < B_0)$$

$\nu = 0 \rightarrow 1$ のとき

$$\tilde{\nu}_R(\Delta J = +1) = \frac{3}{2} \tilde{\nu} + \tilde{B}_1(J+1)(J+2) - \frac{1}{2} \tilde{\nu} - \tilde{B}_0J(J+1) \\ = \tilde{\nu} + 2\tilde{B}_1 + (3\tilde{B}_1 - \tilde{B}_0)J + (\tilde{B}_1 - \tilde{B}_0)J^2$$

$$\tilde{\nu}_P(\Delta J = -1) = \frac{3}{2} \tilde{\nu} + \tilde{B}_1(J-1)J - \frac{1}{2} \tilde{\nu} - \tilde{B}_0J(J+1) \\ = \tilde{\nu} - (\tilde{B}_1 - \tilde{B}_0)J + (\tilde{B}_1 - \tilde{B}_0)J^2$$

$$\tilde{B}_\nu = \tilde{B}_e - \tilde{\alpha}_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

$${}^1\text{H}^{127}\text{I} \text{の場合} \quad \tilde{B}_e = 6.508 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\alpha}_e = 0.168 \text{ cm}^{-1}$$

13.4 純回転スペクトルの線は等間隔ではない

分子が勢いよく回転する⇒結合がのびる(→ I が大きくなる)

$$F(J) = \tilde{B}J(J+1) - \tilde{D}J^2(J+1)^2$$

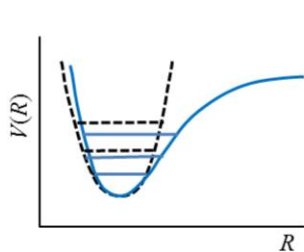
\tilde{D} : 遠心力歪定数

$$\tilde{\nu} = F(J+1) - F(J)$$

$$= 2\tilde{B}(J+1) - 4\tilde{D}(J+1)^3$$

$${}^1\text{H}^{35}\text{Cl} \text{ の場合 } \quad \tilde{B} = 10.403 \text{ cm}^{-1} \quad \tilde{D} = 0.00044 \text{ cm}^{-1}$$

13.5 振動スペクトルには倍音も観測される



$$V(R) = V(R_e) + \frac{1}{2!} \frac{d^2V}{dR^2} (R - R_e)^2 + \dots$$

$$= \frac{k}{2} x^2 + \frac{\gamma_3}{6} x^3 + \frac{\gamma_4}{24} x^4 \dots$$

$$G(v) = \tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \tilde{x}_e \tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots$$

$\tilde{x}_e (<< 1)$: 非調和定数

選択率: $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ 2倍音以上の強度は小さい

$$\tilde{\nu}_{\text{obs}} = G(v) - G(0) = \tilde{\nu}_e v - \tilde{x}_e \tilde{\nu}_e v(v+1)$$

$${}^1\text{H}^{35}\text{Cl} \text{ の場合: } \tilde{\nu}_e = 2990.9 \text{ cm}^{-1}, \tilde{x}_e \tilde{\nu}_e = 52.82 \text{ cm}^{-1}$$

13.6 電子スペクトルには電子, 振動, 回転の情報が含まれている

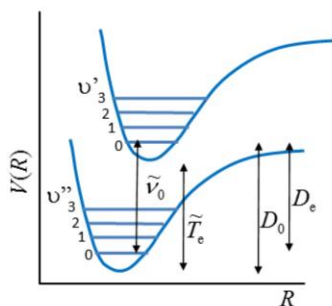
電子準位間のエネルギー差 → 可視～紫外光

それぞれ振動、回転準位がついている

ボーン-オッペンハイマー近似: 電子・振動-回転エネルギーは独立

$$E_{\text{total}} = \tilde{\nu}_{\text{el}} + G(v) + F(J)$$

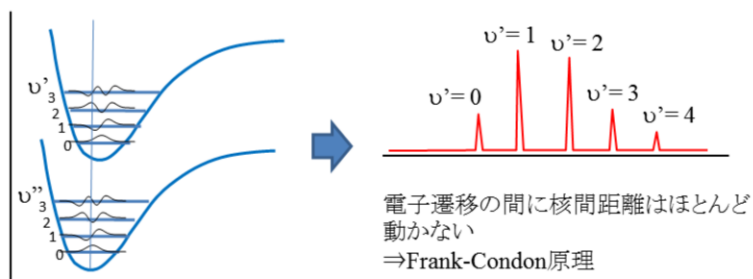
$$= \tilde{\nu}_{\text{el}} + \left(v + \frac{1}{2}\right)\tilde{\nu} - \tilde{x}_e\tilde{\nu}_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \tilde{B}J(J+1) - \tilde{D}J^2(J+1)^2$$



$$\tilde{\nu}_{\text{obs}} = \tilde{T}_e + \left(\frac{1}{2}\tilde{\nu}'_e - \frac{1}{4}\tilde{x}'_e\tilde{\nu}'_e\right) - \left(\frac{1}{2}\tilde{\nu}''_e - \frac{1}{4}\tilde{x}''_e\tilde{\nu}''_e\right) + \tilde{\nu}'_e v' - \tilde{x}'_e\tilde{\nu}'_e v'(v'+1)$$

$$= \tilde{\nu}_{00} + \tilde{\nu}'_e v' - \tilde{x}'_e\tilde{\nu}'_e v'(v'+1) \quad v' = 0, 1, 2, \dots$$

13.7 フランク-コンドンの原理によって振動遷移の相対強度が予測できる



13.8 多原子分子の回転スペクトルは分子の主慣性モーメントに依存する

慣性モーメント I_{xx}, I_{yy}, I_{zz} (軸周りの慣性モーメント)

交差慣性積 $I_{xy}, I_{yz}, I_{zx}, I_{yx}, I_{zy}, I_{xz}$

$$\begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} I_A & 0 & 0 \\ 0 & I_B & 0 \\ 0 & 0 & I_C \end{pmatrix}$$

となる軸が存在する
⇒主慣性モーメント ($I_A \leq I_B \leq I_C$)

13.8 多原子分子の回転スペクトルは分子の主慣性モーメントに依存する(つづき)

回転定数 $\tilde{A} \geq \tilde{B} \geq \tilde{C}$

$$\tilde{A} = \frac{h}{8\pi^2 c I_A}, \tilde{B} = \frac{h}{8\pi^2 c I_B}, \tilde{C} = \frac{h}{8\pi^2 c I_C}$$

○球対称コマ

$$I_A = I_B = I_C$$

○対称コマ

$$I_A < I_B = I_C \quad (\text{偏長対称コマ})$$

$$I_A = I_B < I_C \quad (\text{偏平対称コマ})$$

○非対称コマ

$$I_A \neq I_B \neq I_C$$

偏長対称コマのエネルギー準位

$$F(J, K) = \tilde{B}J(J+1) + (\tilde{A} - \tilde{B})K^2$$

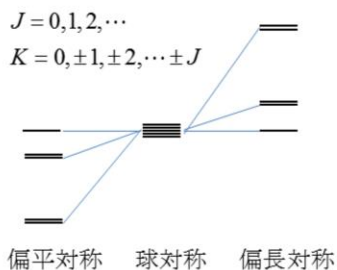
偏平対称コマのエネルギー準位

$$F(J, K) = \tilde{B}J(J+1) + (\tilde{C} - \tilde{B})K^2$$

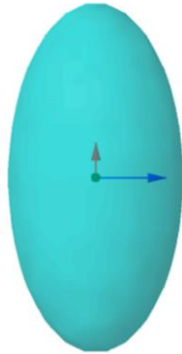
選択律: $\Delta J = 0, \pm 1$ $\Delta K = 0$ ($K \neq 0$)

$$\Delta J = \pm 1 \quad \Delta K = 0 \quad (K = 0)$$

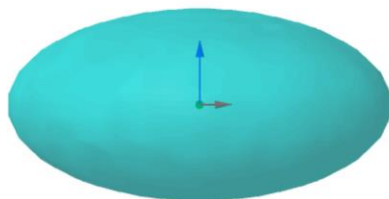
多原子分子は剛性が小さい
 \Rightarrow 遠心力歪が大きい



13.8 多原子分子の回転スペクトルは分子の主慣性モーメントに依存する(つづき)
偏長対称コマの回転



13. 8 多原子分子の回転スペクトルは分子の主慣性モーメントに依存する(つづき)
偏平対称コマの回転



Center of Mass

4.570 3.016 5.231

Molecular Weight

211.084

Tensor of Inertia

1674.674 45.952 106.506

45.952 1179.412 338.680

106.506 338.680 678.149

Principal Moment of Inertia

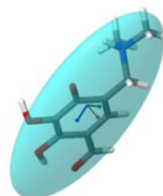
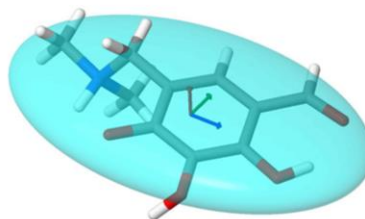
1701.819 1327.732 502.684

Principal Axes

0.968 0.191 0.164

0.244 -0.876 -0.417

-0.064 -0.443 0.894



© Houpsoft/ver9/MS20_1-17