

## 12 分子スペクトロスコピー

分子スペクトロスコピーは、分子による光の吸収の研究です。これまでに、対称性の観点から電子スペクトルを学びました。この章では、回転振動スペクトルが紹介されます。これまでに、分子のエネルギーの計算方法を学びました。

i.e. 非線形分子

$$\textcircled{1} \cdots E_{\text{tot}} = \begin{array}{ccccccc} E_{\text{elec}} & + & E_{\text{vib}} & + & E_{\text{rot}} & + & E_{\text{trans}} \\ \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow \\ \text{Schrödinger 方程式の} & & 3N - 6 \text{ モード} & & 3 \text{ モード} & & \text{単に} \\ \text{固有値} & & \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2}\right) & & \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) & & \frac{1}{2}mv^2 \end{array}$$

これらは、分光などの実験によって確認できます。これらのうちいくつかについて簡単に説明します。

①のエネルギーのいずれも量子化されているため、典型的なエネルギーギャップは

$$\Delta E_{\text{elec}} \gg \Delta E_{\text{vib}} \gg \Delta E_{\text{rot}} \gg \Delta E_{\text{trans}}$$

興味を持っているシステムのほとんどは室温です。室温では、それらは平均エネルギー  $E$  を持つことがわかっています (物理化学 Part II)。

$$\left( \begin{array}{l} E_{\text{trans}} = \frac{3}{2}KT \leftarrow \text{total} \\ E_{\text{rot}} = KT \leftarrow \text{per D.O.F.} \\ E_{\text{vib}} = KT \checkmark \end{array} \right.$$

ほとんどの  $\langle E_{\text{vib}} \rangle$  は Z.P.E. で使用され、 $\Delta E_{\text{vib}}$  が非常に大きいため、室温で励起された振動状態はほとんど見られません。

$\left( \begin{array}{l} E_{\text{rot}} \text{ には Z.P.E. が無い} \\ \Delta_{\text{rot}} \text{ が小さい} \end{array} \right) \Rightarrow$  室温での励起回転状態は少数を予想します

これらの内容は、詳細には物理化学 Part II で取り上げられています。

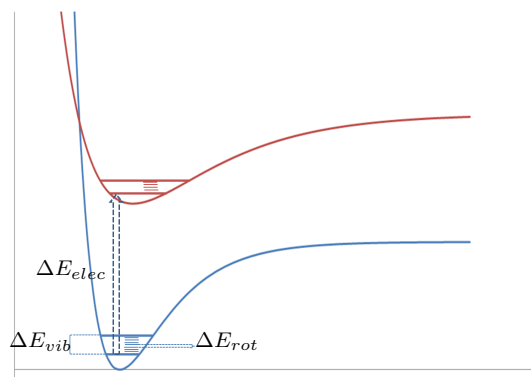


Figure 36: 相対エネルギーギャップ

一般的に、分子は励起されるために外部からエネルギーを吸収する必要があります。これはしばしば  $E = h\nu$  を持つ光を吸収することによって行われます。

↓  
UV & 可視光

電子遷移はほぼ瞬時のプロセスです。

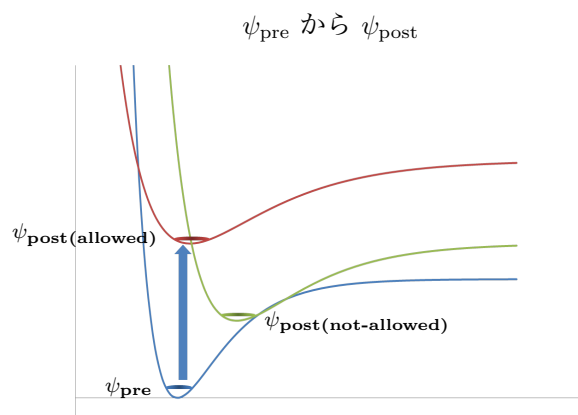


Figure 37: Frank Condon の原理

#### ★ Frank Condon の原理

$\psi_{\text{post(not allowed)}}$  は、基底状態のものとは原子座標が著しく異なるため、それらの関連する波動関数  $|\psi_{\text{pre}}|^2$  と  $|\psi_{\text{not-allowed}}|^2$  には重なりがほとんどありません（いずれかの関数がゼロに近い）。このような遷移は実験ではめったに見られません。

振動および回転励起  
 光子の吸収によっても達成できます  
 $(E = h\nu)$   
 典型的な波長

(	振動	→ IR	①
	回転	→ マイクロ波	②
	振動および回転	→ IR	
	電子および振動および回転	→ UV-vis	

ここに図。遷移には規則があります。

選択  
 ルール

$$\begin{cases} \Delta\nu = \pm 1 \\ \Delta J = \pm 1 \end{cases}$$

↓

この規則は、摂動理論から来ています。  
 (興味があれば高度な物理化学の教科書を読んでください。)

★ Ro-vibrational states

IR 範囲の光子を使用すると、振動および回転モードの両方を励起することが可能です。ほとんどの人々は、波数と呼ばれる単位を使用します。この単位を採用します。

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad \nu = 0, 1, 2, \dots$$

波数単位では、

$$\begin{aligned} E_{\text{vib}} \text{ in wave } \# &:= G = \frac{E_\nu}{hc} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \frac{\nu}{c} \\ &= \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu} \end{aligned}$$

同様に、

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad J = 1, 2, \dots$$

波数単位では、

$$\begin{aligned} E_{\text{rot}} \text{ in wave } \# &:= F = \frac{E_J}{hc} = \left(\frac{h}{8\pi^2 cI}\right) J(J+1) \\ &= \tilde{B}J(J+1) \end{aligned}$$

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

★ H-Br の振動回転スペクトルを考える

ここに図。  $3N - 5$  振動モード  $\Rightarrow$  1 ピーク      基底状態  $v_0 \rightarrow v_1$  の唯一の  
許可された  
選択規則であるため  
ピークは 1 つだけ

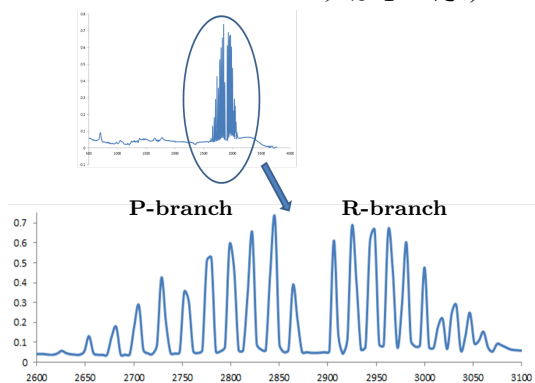


Figure 38: H-Br の振動回転スペクトル

考えてみてください

$\Delta v = 1$  および  $\Delta J = +1$ 。

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_{\text{obs}}(\Delta J = \pm 1) &= E_{v+1, J+1} - E_{v, J} \\ &= \left(\nu + \frac{3}{2}\right) \tilde{\nu} + \tilde{B}(J+1)(J+2) \\ &\quad - \left[\left(v + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu} + \tilde{B}J(J+1)\right] \\ &= \tilde{\nu} + 2\tilde{B}(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots\end{aligned}$$

なぜなら、 $J$  は室温でいくつかの値から始まるからです。

$\tilde{\nu}_{\text{obs}}$  にはいくつかのピークしか含まれません。

同様に、  
 $\Delta v = 1$  および  $\Delta J = -1$  を考えます

$$\begin{aligned}
 \tilde{v}_{\text{obs}}(\Delta J = -1) &= E_{v+1, J-1} - E_{v, J} \\
 &= \left(v + \frac{3}{2}\right) \tilde{v} + \tilde{B}(J-1)J \\
 &\quad - \left[\left(v + \frac{1}{2}\right) \tilde{v} + \tilde{B}J(J+1)\right] \\
 &= \tilde{v} - 2\tilde{B}J \quad J = 1, 2, 3, \dots
 \end{aligned}$$

↑  
 $J$  は負になることはありません。

$\tilde{v}_{\text{obs}}(\Delta J = 1)$  は  $R$ -branch を形成します。

$\tilde{v}_{\text{obs}}(\Delta J = -1)$  は  $P$ -branch を形成します。

★ 図で  $\Delta J = 0$  が禁止されているのがわかりますか？

実験室 9

付録を参照