

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

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

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、 ΔE_{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。

$\left. \begin{array}{l} E_{\text{rot}} \text{ には Z.P.E. がない} \\ \Delta_{\text{rot}} \text{ が小さい} \end{array} \right) \Rightarrow$ 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。

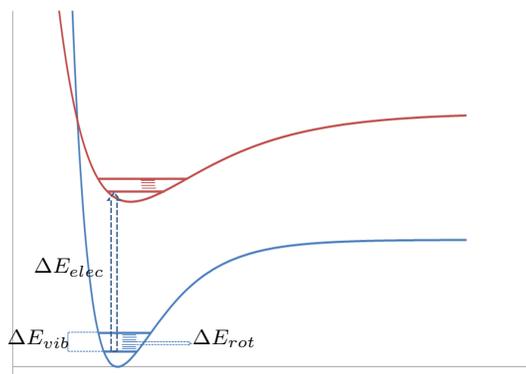


Figure 36: 相対エネルギーギャップ

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。

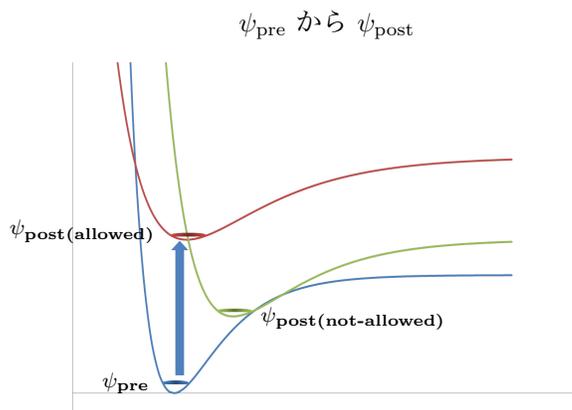


Figure 37: Frank Condon の原理

★ Frank Condon の原理

$\psi_{post(not\ allowed)}$ 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 $|\psi_{pre}|^2$ と $|\psi_{not-allowed}|^2$ 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。

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

波数単位では、

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

同様に、

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

波数単位では、

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

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

★ 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

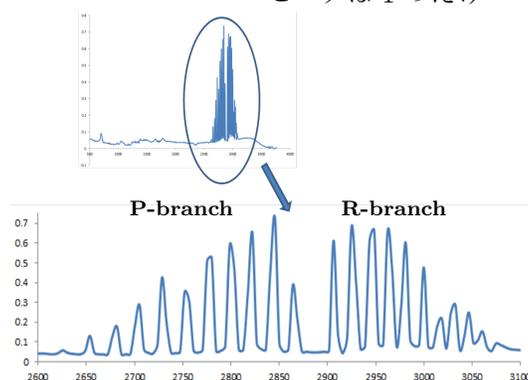


Figure 38: H-Br の振動回転スペクトル

考えてみてください

$\Delta v = 1$ および $\Delta J = +1$ 。

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

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