

3. 分子の量子論 - 量子化学 -

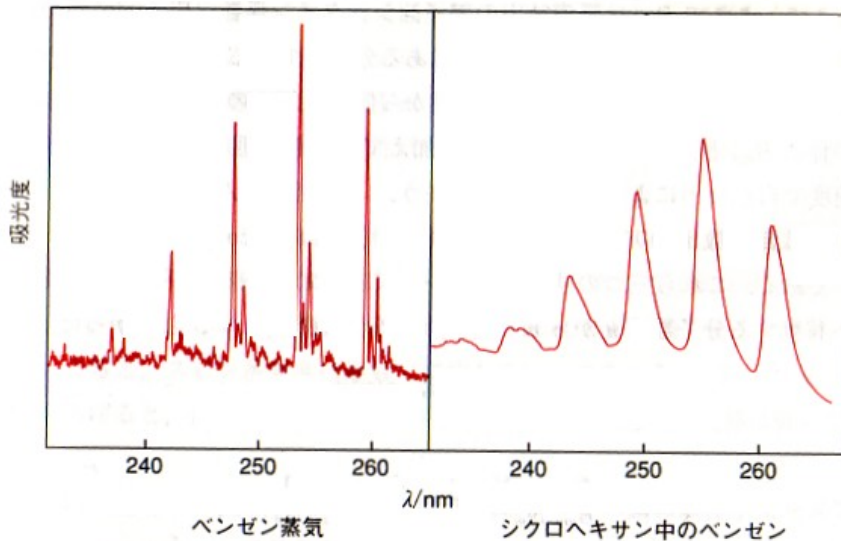
3.3. 分光学概論 I

2007年6月15日

分光法とスペクトル

分光法とスペクトル領域

| | γ線 | X線 | 紫外 | 可視 | 赤外 | マイクロ波 | ラジオ波 |
|-----------------------------------|--------------------|--|--|--------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 波長/nm | 0.0003 | 0.03 | 10 30 | 400 | 800 1000 | 3×10^5 3×10^7 | 3×10^{11} 3×10^{13} |
| 周波数/Hz | 1×10^{21} | 1×10^{19} | 3×10^{16} 1×10^{16} | 8×10^{14} | 4×10^{14} 3×10^{14} | 1×10^{12} 1×10^{10} | 1×10^6 1×10^4 |
| 波数/cm ⁻¹ | 3×10^{10} | 3×10^8 | 1×10^6 3×10^5 | 3×10^4 | 1.3×10^4 1×10^4 | 33 3 | 3×10^{-5} 3×10^{-7} |
| エネルギー/ [kJ mol ⁻¹] | 4×10^8 | 4×10^6 | 1.2×10^4 4×10^3 | 330 | 170 125 | 0.4 4×10^{-3} | 4×10^{-7} 4×10^{-9} |
| 観測される現象 | 核の遷移 | 内殻電子の遷移 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ | 外殻電子の遷移 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ | | 分子振動 | 分子回転, 電子スピン共鳴 | 核磁気共鳴 |
| 分光法の種類 | メスバウアー | 紫外 | 紫外-可視 | | 赤外 | マイクロ波, ESR | NMR |



スペクトルの線幅

- **自然幅** → ハイゼンベルク不確定性原理由来
- **ドップラー効果**
→ 検出器に対する原子・分子の相対速度
- **圧力効果**
→ 衝突による励起状態の失活
気体より液体のほうが衝突頻度が高い
ため、スペクトル線幅は後者が広い

スペクトルの強度と選択律

強度

低エネルギー準位の分子数

誘導吸収のアインシュタイン係数

高エネルギー準位への遷移速度: $N_{mn} \propto N_m \rho(\nu) = B_{mn} N_m \rho(\nu)$ ← 放射密度

低エネルギー準位への遷移速度: $N_{nm} = B_{nm} N_n \rho(\nu)$

自然放出による遷移速度: $A_{nm} N_n$

平衡状態では $N_m B_{mn} \rho(\nu) = N_n B_{nm} \rho(\nu) + N_n A_{nm}$

誘導放出のEinstein係数

自然放出のEinstein係数

高エネルギー準位の分子数

$$\therefore \rho(\nu) = \left(\frac{A_{nm}}{B_{nm}} \right) \left(\frac{N_n}{N_m - N_n} \right) = \left(\frac{A_{nm}}{B_{nm}} \right) \left(\frac{1}{(N_m/N_n) - 1} \right)$$

ボルツマン分布則より

$$N_m / N_n = \exp[h\nu / k_B T]$$

プランクの放射速度

選択律

$$\therefore \rho(\nu) = \left(\frac{A_{nm}}{B_{nm}} \right) \left(\frac{1}{\exp[h\nu / k_B T] - 1} \right) \iff \rho(\nu) = \left(\frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \right) \left(\frac{1}{\exp[h\nu / k_B T] - 1} \right)$$

• スピン禁制遷移

スピン多重度は遷移の前後で変化しない ($\Delta S=0$)

• 対称禁制遷移

遷移強度 → 遷移双極子モーメント

$$\mu_{ij} = \int \psi_i \mu \psi_j d\tau$$

積分核内が偶関数のときのみゼロでない

→ ψ_i と ψ_j は異なる偶奇性を持たなければならない

$\Delta l = \pm 1$ のみ許容

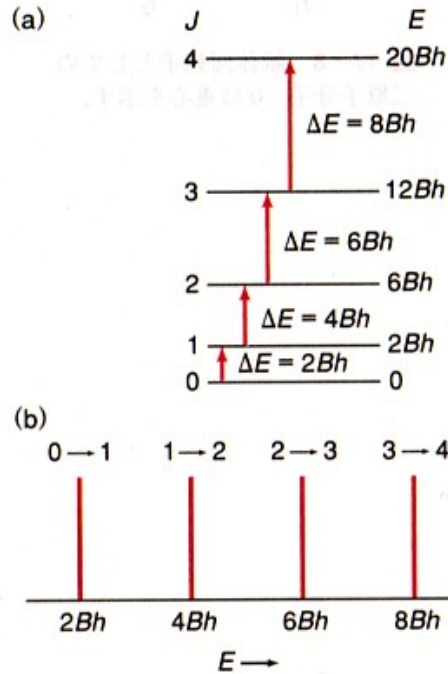
水素原子の場合

1s → 2s → 禁制

1s → 2p → 許容

マイクロ波分光法（回転スペクトル）

異核二原子分子のマイクロ波遷移の(a)許容条件と(b)回転線



異核二原子分子の回転エネルギー固有値

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I} \equiv \underline{BJ(J+1)h}$$

回転定数

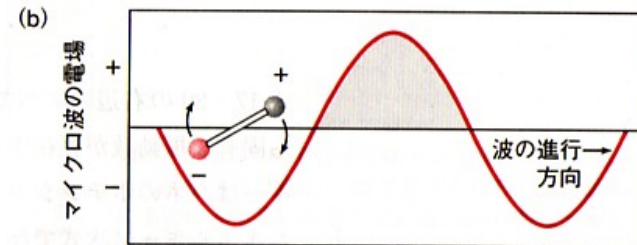
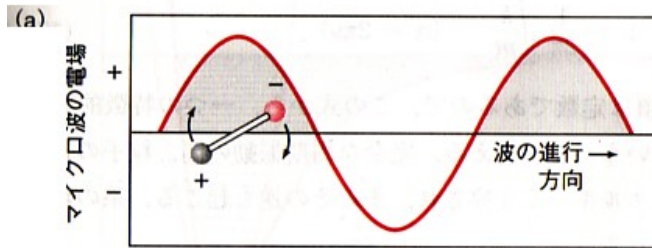
回転の固有関数は球面調和関数

選択律は $\Delta J = \pm 1$

$$\Delta E_{rot} = 2BJ'h \quad (J' = 1, 2, 3, \dots)$$

多原子分子の回転エネルギー準位は非常に複雑
球対称の場合は、上記と同じ表現

分子の回転でマイクロ波が吸収されるのは、
双極子が電磁波の振動電場と相互作用するから
→無極性分子はマイクロ波不活性



赤外 (IR) 分光法 (振動スペクトル)

低い振動エネルギー準位 → 調和振動子を考えればよい
調和振動子のシュレーディンガー方程式

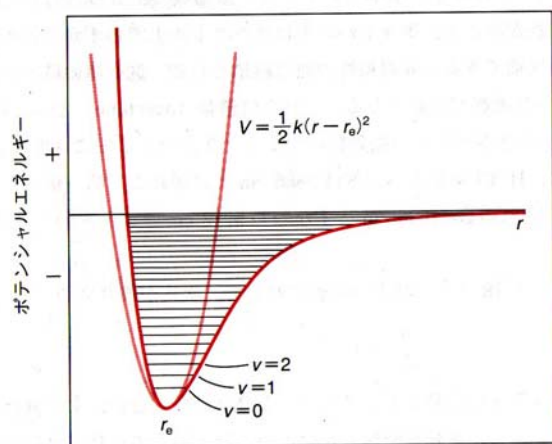
$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \left(\frac{d}{dr} \right)^2 + \frac{1}{2}k(r-r_e)^2 \right] \psi = E\psi$$

調和振動子の固有エネルギー $(\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}})$

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

調和振動子の固有関数 (H_n はエルミート多項式)

$$\psi_{vib} = \left(\frac{4\pi\mu}{h} \right)^{1/4} \frac{(-1)^n}{2^{n/2} \sqrt{n!}} e^{-q^2/2} H_n(q) \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$



二原子分子のポテンシャル
エネルギー曲線

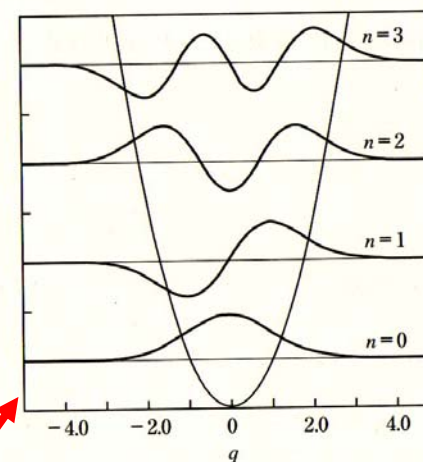
→ モースポテンシャル

振動の非調和性を考慮すると、

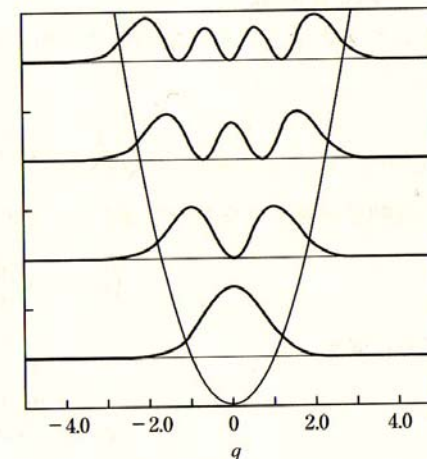
$$E_{vib} = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) - h\nu x \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

非調和定数

(a) 調和振動子の固有関数

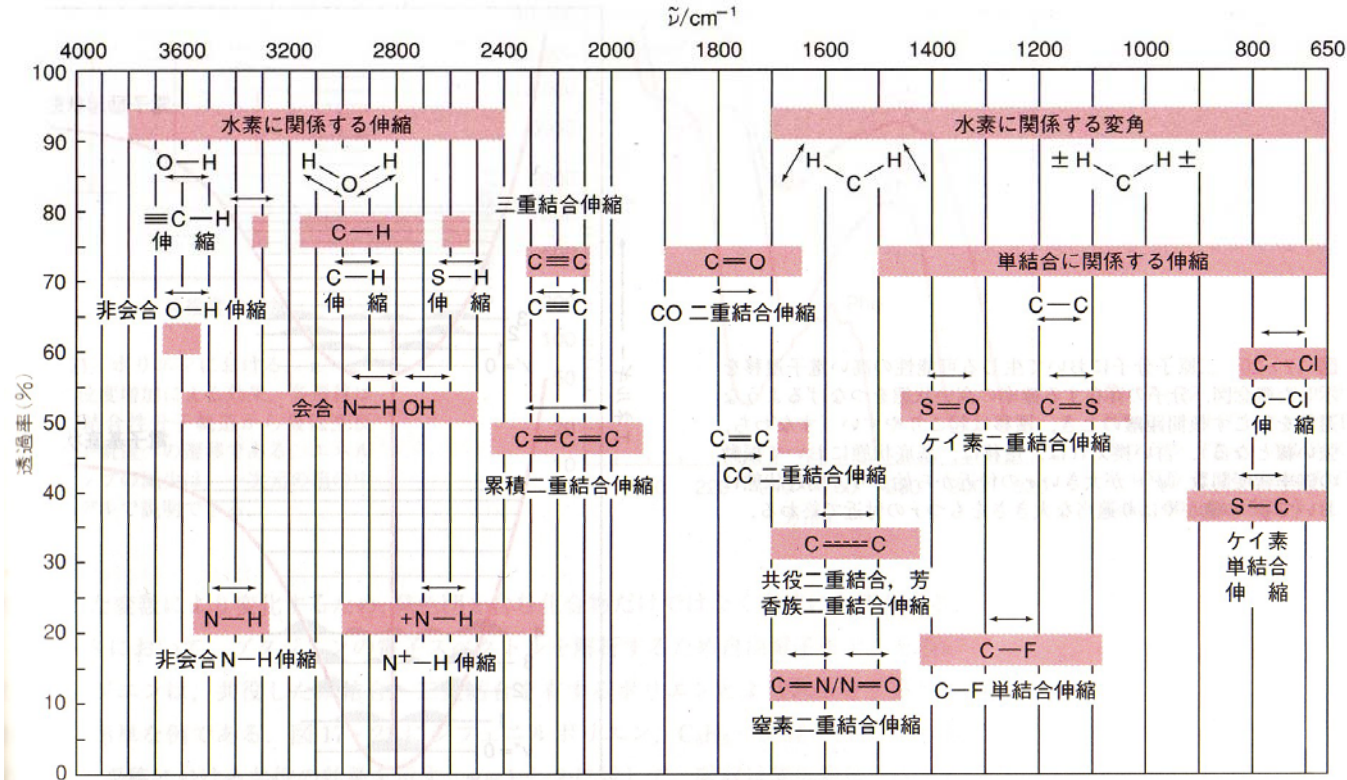


(b) 固有関数の2乗

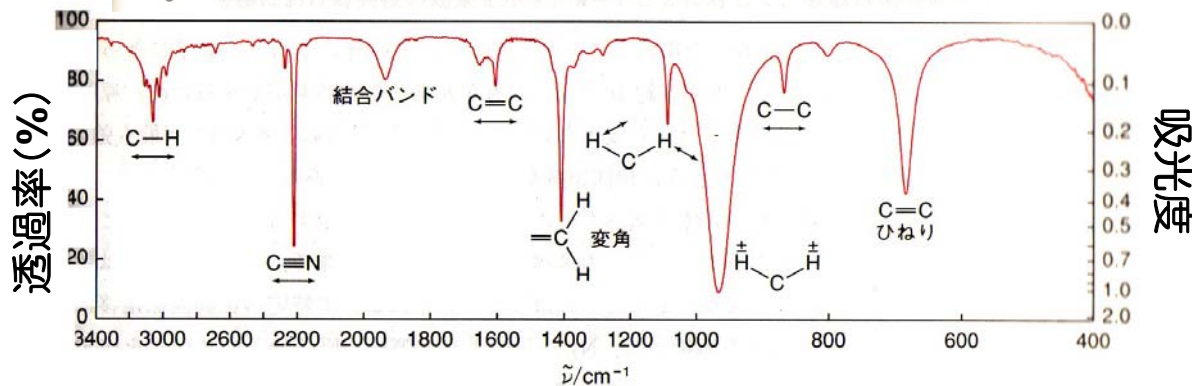


指紋法

有機官能基に対する原子団特性振動数



赤外スペクトルの官能基と振動数との対応表を使って、未知の化合物を同定



2-プロペンニトリル、 $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ の赤外スペクトル

まとめ

マイクロ波スペクトル→回転励起

異核二原子分子の回転エネルギー固有値

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I} \equiv \underline{BJ(J+1)h}$$

回転定数

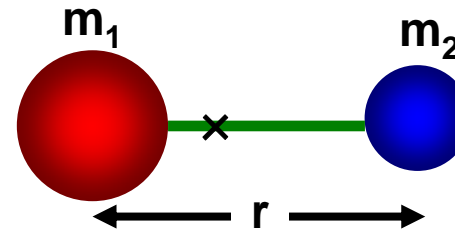
回転の固有関数は球面調和関数

選択律は $\Delta J = \pm 1$

$$\Delta E_{rot} = 2BJ'h \quad (J' = 1, 2, 3, \dots)$$

I は分子の慣性モーメント

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 = \mu r^2$$



赤外 (IR) スペクトル→振動励起

調和振動子の固有エネルギー ($\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$)

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

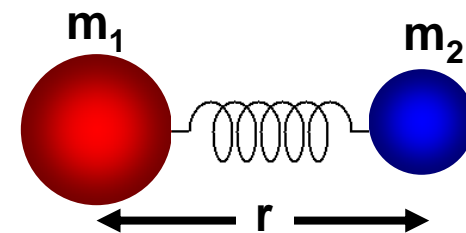
調和振動子の固有関数 (H_n はエルミート多項式)

$$\psi_{vib} = \left(\frac{4\pi\mu}{h} \right)^{1/4} \frac{(-1)^\nu}{2^{\nu/2} \sqrt{\nu!}} e^{-q^2/2} H_\nu(q) \quad (\nu = 0, 1, 2, \dots)$$

選択律は $\Delta \nu = \pm 1$ 。実際は非調和でポテンシャル曲線は Morse ポテンシャル

調和振動子のポテンシャルエネルギー

$$V = \frac{k}{2} (r - r_e)^2$$



問題

2原子分子のポテンシャルエネルギー V が原子核間距離 r の関数として、モースポテンシャル関数

$$V(r) = D_e (\exp[-2a(r - r_e)] - 2 \exp[-a(r - r_e)])$$

によって表され、定数 D_e 、 a 、 r_e はそれぞれ 418 kJmol^{-1} 、 $2.0 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ 、 $1.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ であると仮定する。この分子について次の問いに答えよ。

- 問1 原子AとBとの間の引力が最大となるときの r の値を求めよ。(ただし、 $\ln 2 = 0.693$) また r_e は何かを述べよ。
- 問2 この分子の振動を調和振動子によって近似するとき、 $V(r)$ はどのように近似されるかを述べよ。
- 問3 この調和振動子近似のとき、力の定数 k を計算せよ。
- 問4 D_e と真の解離エネルギー D_0 とは違う。この違いはなぜ生じるか。また調和振動子で近似されるとき振動と真の分子振動において、振動のエネルギー準位はどのように違うか。簡単に説明せよ。

ヒント

- 問1 A-B間に働く力は $-dV/dr$ で与えられるので、引力が最大になるのは？
- 問2 調和振動近似とは、ポテンシャルを極小点付近で2次曲線近似することなので、 V を $r=r_e$ のまわりで展開すれば分かる。
- 問3 調和振動近似はバネと考えることだから、力の定数は？
- 問4 食い違いの原因を振動準位から考える。また、調和振動と非調和振動とで、エネルギー準位の間隔はどう違うか？