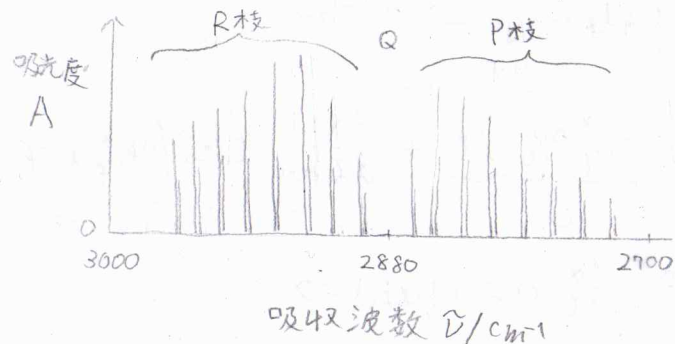


二原子分子の振動回転スペクトル

★ 高分解能振動分光法

異核二原子分子 (例: HCl) の FT-IR



振動遷移のスペクトル線は、 10cm^{-1} より小さい
間隔で並んだ複数本の線に分かれる。

→ 同時に回転遷移も起こる。

選択律 $\Delta J = \pm 1$ あり、 $\Delta J = 0$ は禁制

(※ NO は、電子配置 $\dots \pi^1$ の常磁性であり、
主軸まわりに角運動量をもっているため、 $\Delta J = 0$
も許容される)

スペクトル線の分類

$\Delta J = 0 \rightarrow Q$ 枝 (Q ブランチ)

$\Delta J = -1 \rightarrow P$ 枝 (P ブランチ)

$\Delta J = +1 \rightarrow R$ 枝 (R ブランチ)

★ 吸収波数

$$\begin{aligned}\tilde{S}(v, J) &= \tilde{G}(v) + \tilde{F}(J) \\ &= (v + \frac{1}{2})\tilde{V} + \tilde{B}J(J+1)\end{aligned}$$

$$\tilde{V}_Q(J) = \tilde{S}(v+1, J) - \tilde{S}(v, J) = \tilde{V}$$

$$\tilde{V}_P(J) = \tilde{S}(v+1, J-1) - \tilde{S}(v, J)$$

$$= \tilde{V} - 2\tilde{B}J$$

$$\tilde{V}_R(J) = \tilde{S}(v+1, J+1) - \tilde{S}(v, J)$$

$$= \tilde{V} + 2\tilde{B}(J+1)$$

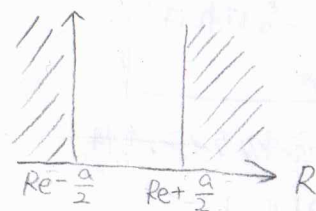
★ 組み合わせ差

振動励起状態の回転定数 \tilde{B}_v は、基底状態の値 \tilde{B}_0 と異なる。

- 振動の非調和性 (平衡核間距離 R_e の変化)

- $1/R^2$ の平均値 $\langle 1/R^2 \rangle$ の変化

$a \ll 1$ とする



$$\begin{aligned}\langle 1/R^2 \rangle &= \int_0^a \frac{\psi^* \psi}{(R_e + x)^2} dx \\ &= \frac{1}{a} \int_0^a \frac{1 - \sin(\frac{2n\pi x}{a})}{(R_e + x)^2} dx\end{aligned}$$

$$= \frac{1}{R_e^2} + \frac{n\pi R_e + a}{R_e^3} + O(a^2)$$

$$\neq 1/\langle R \rangle^2$$

$v \rightarrow v+1$ の振動遷移

$$\tilde{V}_Q(J) = \tilde{V} + (\tilde{B}_{v+1} - \tilde{B}_v)J(J+1)$$

$$\tilde{V}_P(J) = \tilde{V} - (\tilde{B}_{v+1} + \tilde{B}_v)J + (\tilde{B}_{v+1} - \tilde{B}_v)J^2$$

$$\tilde{V}_R(J) = \tilde{V} + (\tilde{B}_{v+1} + \tilde{B}_v)(J+1) + (\tilde{B}_{v+1} - \tilde{B}_v)(J+1)^2$$

組み合わせ差

$$\tilde{\nu}_R(J-1) - \tilde{\nu}_P(J+1)$$

$$= (\tilde{B}_{v+1} + \tilde{B}_v) J + (\tilde{B}_{v+1} - \tilde{B}_v) J^2$$

$$- [-(\tilde{B}_{v+1} + \tilde{B}_v)(J+1) + (\tilde{B}_{v+1} - \tilde{B}_v)(J+1)^2]$$

$$= (2J+1)(\tilde{B}_{v+1} + \tilde{B}_v) - (2J+1)(\tilde{B}_{v+1} - \tilde{B}_v)$$

$$= 2(2J+1)\tilde{B}_v$$

★ 振動ラマンスペクトル

選択概律

分子の振動により、分極率が変化しなければならぬ

異核、同核 いずれの二原子分子も振動ラマン活性

個別選択概律 (気相のスペクトル)

$$\Delta v = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 2$$

一次元調和振動子 $V = \frac{1}{2} kx^2, x = R - R_e$

入射光電場 $E(t)$, 誘電率 $\alpha(x)$

誘起双極子モーメント $\hat{\mu} = \alpha(x) E(t)$

$f \leftarrow i$ について、遷移双極子モーメント μ_{fi}

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau$$

$$= \int \psi_{v_f}^* \alpha(x) E(t) \psi_{v_i} dx$$

$$\mu_{fi} = E(t) \int \psi_{v_f}^* \alpha(x) \psi_{v_i} dx$$

$$\alpha(x) = \alpha_0 + \left. \frac{d\alpha}{dx} \right|_{x=0} x + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2\alpha}{dx^2} \right|_{x=0} x^2 + \dots$$

$$\mu_{fi} = \alpha_0 E(t) \int \psi_{v_f}^* \psi_{v_i} dx + \left. \frac{d\alpha}{dx} \right|_{x=0} E(t) \int \psi_{v_f}^* x \psi_{v_i} dx$$

$\alpha(x)$ が定数のとき、 $\left. \frac{d\alpha}{dx} \right|_{x=0} = 0$ より $|\mu_{fi}| = 0$

$$\beta = \left(\frac{h^2}{\mu k} \right)^{\frac{1}{4}}, \xi = \beta x \text{ として } \xi H_v = v H_{v-1} + \frac{1}{2} H_{v+1}$$

$$\mu_{fi} = \left. \frac{d\alpha}{dx} \right|_{x=0} E(t) \beta^2 N_{v_f} N_{v_i} \left[v_i / H_{v_f} H_{v_i-1} \exp(-\xi^2) d\xi + \frac{1}{2} / H_{v_f} H_{v_i+1} \exp(-\xi^2) d\xi \right]$$

H_v の直交性より、 $v_f = v_i \pm 1$ のとき $|\mu_{fi}| \neq 0$ となる

入射光波数 $\tilde{\nu}_i$, $\tilde{\nu} = \frac{h\nu}{hc} = \frac{\omega}{2\pi c} = \frac{\nu}{c}$ とする

$\Delta v = +1$ のとき

• $\Delta J = 0 \rightarrow Q$ 枝

$$\tilde{\nu}_Q = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}$$

• $\Delta J = +2 \rightarrow S$ 枝

$$\tilde{\nu}_S = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu} - 6\tilde{B} - 4\tilde{B}J$$

• $\Delta J = -2 \rightarrow O$ 枝

$$\tilde{\nu}_O = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu} - 2\tilde{B} + 4\tilde{B}J$$

$\Delta v = -1$ のとき

振動の準位間エネルギーは、回転よりも大きく、

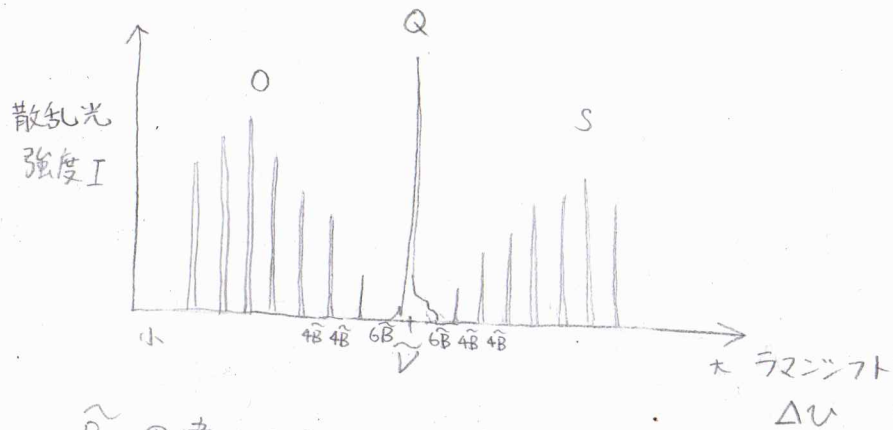
励起状態の占有数が少ないため、強度が小さい

$$\tilde{V}_Q = \tilde{V}_i + \tilde{V}$$

$$\tilde{V}_S = \tilde{V}_i + \tilde{V} - 6\tilde{B} - 4\tilde{B}J$$

$$\tilde{V}_O = \tilde{V}_i + \tilde{V} - 2B + 4\tilde{B}J$$

スペクトルの概形



\tilde{B}_v の違いから、Q 枝に構造が現れる