二原子分子の振動スペクトル

☆ 振動遷移

二原子分子 A−Bを調和振動子に見立てる

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\right)\psi(x)=E_v\psi(x)$$

$x=R-R_e$ 　　R：核間距離

$\mu=\dfrac{m_A m_B}{m_A+m_B}$ 　　$R_e$：平衡核間距離

$k=\left.\dfrac{d^2V}{dx^2}\right|_{x=0}$ 　　m：原子の質量

V：ポテンシャルエネルギー

$$E_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

$v=0,1,2\ldots$ , $\omega=\sqrt{\dfrac{k}{\mu}}$

☆ 赤外スペクトル

選択概律

振動により、永久双極子モーメントが変化しなければならない

$\overset{\mu\leftarrow}{H\text{-}Br} \rightleftarrows \overset{\mu\longleftarrow}{H\text{——}Br}$ 赤外活性

$H\text{-}H \rightleftarrows H\text{——}H$ 赤外不活性

個別選択律 : $\Delta v=\pm1$

状態iからfへの遷移双極子モーメント $\mu_{fi}$

$$\mu_{fi}=\int\psi_{v_f}^*\hat{\mu}\,\psi_{v_i}\,dx$$

$$\hat{\mu}=\hat{\mu}_0+\left.\frac{d\hat{\mu}}{dx}\right|_{x=0}x+\frac{1}{2}\left.\frac{d^2\hat{\mu}}{dx^2}\right|_{x=0}x^2+\cdots$$

小さなxについて

$$\mu_{fi}=\int\psi_{\varepsilon_f}^*\hat{\mu}\,\psi_{\varepsilon_i}\,dx$$

$$\approx\mu_0\underbrace{\int\psi_{\varepsilon_f}^*\psi_{\varepsilon_i}\,dx}_{0}+\left.\frac{d\mu}{dx}\right|_{x=0}\int\psi_{\varepsilon_f}^*\,x\,\psi_{\varepsilon_i}\,dx$$

$\left.\dfrac{d\mu}{dx}\right|_{x=0}=0$ のとき、赤外不活性

エルミート多項式 $H_v$

$\xi=\alpha x$, $\alpha=\left(\dfrac{\hbar^2}{\mu k}\right)^{\frac{1}{4}}$ として、$\xi H_v=vH_{v-1}+\frac{1}{2}H_{v+1}$

$$\int\psi_{\varepsilon_f}^*\,x\,\psi_{\varepsilon_i}\,dx=N_{v_f}N_{v_i}\alpha^2\int_{-\infty}^{\infty}H_{v_f}\,\xi H_{v_i}\exp(-\xi^2)\,d\xi$$

$$=N_{v_f}N_{v_i}\alpha^2\left[v_i\int_{-\infty}^{\infty}H_{v_f}H_{v_i-1}\exp(-\xi^2)\,d\xi+\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}H_{v_f}H_{v_i+1}\exp(-\xi^2)\,d\xi\right]$$

$H_v$の直交性より、$v_f = v_i \pm 1$のとき $\int \psi_{v_f}^* x \psi_{v_i} dx \neq 0$

$$\Delta v = v_f - v_i = \pm 1$$

$v+1 \leftarrow v$の遷移について

$$\tilde{G}(v) = \frac{E_v}{hc} = \left(v+\frac{1}{2}\right)\frac{\omega}{2\pi c}$$

$$\Delta\tilde{G}_{v+\frac{1}{2}} = \tilde{G}(v+1) - \tilde{G}(v) = \frac{\omega}{2\pi c}$$

いずれのvにおいても、吸収波数は等しくなる

☆ 非調和性

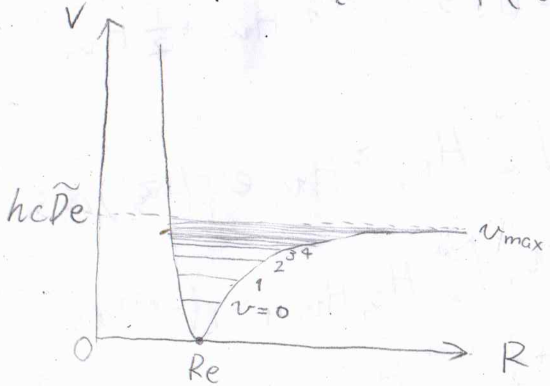
実際には、|x|が大きい領域でポテンシャルエネルギーの放物線近似が成り立たなくなる

↓

$\tilde{\nu}$がvによって変化し、複数のスペクトル線となる

モースポテンシャル

$$V = hc\tilde{D}_e\left[1-\exp(-ax)\right]^2, \quad a=\sqrt{\frac{\mu\omega^2}{2hc\tilde{D}_e}}$$




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

$$x_e = \frac{a^2\hbar}{2\mu\omega} = \frac{\tilde{\nu}}{4\tilde{D}_e}$$

$x_e$：非調和定数

より一般的な式

$$\tilde{G}(v) = \left(v+\frac{1}{2}\right)\tilde{\nu} - \left(v+\frac{1}{2}\right)^2 x_e\tilde{\nu} + \left(v+\frac{1}{2}\right)^3 y_e\tilde{\nu} - \cdots$$

$$\Delta\tilde{G}_{v+\frac{1}{2}} = \tilde{\nu} - 2(v+1)x_e\tilde{\nu} + \left(3v^2+6v+\frac{13}{4}\right)y_e\tilde{\nu} - \cdots$$

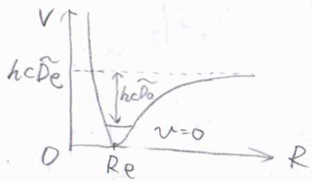
非調和性は選択律に反する弱い吸収線の原因になりうる

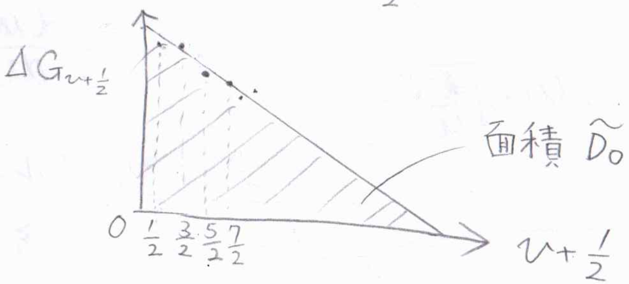
第1の倍音

$$\tilde{G}(v+2) - \tilde{G}(v) = 2\tilde{\nu} - 2(2v+3)x_e\tilde{\nu} + \cdots$$

☆ ビルゲー・スポーナーのプロット

$$\tilde{D}_0 = \tilde{D}_e - \tilde{G}(0) = \sum_{v=0}^{v_{max}} \Delta\tilde{G}_{v+\frac{1}{2}}$$




vが大きときには、直線から外れるため、$\tilde{D}_0$は必ず真の値より過大評価される