

3 分子の振動・回転状態と赤外分光

分子は、電子・振動・回転運動の励起・脱励起に伴い準位間のエネルギー差に応じて様々な波長の光（電磁波）を吸収・放出する。赤外（Infrared: IR）光は波長がおおよそ $10^{-4} - 10^{-6} \text{ m}$ の光で、そのエネルギーは分子の振動準位間のエネルギー差と同程度である。したがって、分子がどの波長の赤外光を、どの程度吸収したかを調べることで、分子の振動状態に関する情報を得ることができる。また、赤外光を吸収する際に分子の回転運動も励起・脱励起される場合、その分子の回転状態に関する情報も同時に得られる。さらには分子内の特定の官能基（カルボニル基 $>\text{C}=\text{O}$ 、水酸基-OH など）が特徴的な赤外吸収を示すことから、赤外吸収分光は化学試料分析法としても有用である。

本実験は、実際に分子の赤外吸収スペクトルを測定し、得られた結果を解析することで「赤外吸収の原理」および「赤外分光により何が分かるのか」を理解することが目的である。

<実験上の注意>

- フーリエ変換型赤外分光器(FTIR)は高価な精密光学機器である。透過型測定ユニットや全反射測定ユニットの脱着に当たっては、TA や教員の立ち会いのもと行うこと。
- 測定結果は、有機化学実験で親しんだ透過率ではなく、吸光度で表示することになるので戸惑わないように。また波数の分解能は装置の最大の分解能の 2 cm^{-1} に設定する。
- 測定で用いる窓材(本実験では円板上のシリコンを使用)は、割れ易いので十分注意すること。

<実験の流れ>

本実験は次ページ以降<実験内容>の1~3に沿って進める。赤外スペクトルの測定は、二人一組で行い、得られた結果を共用して解析を行う。事前に、解説A~Hおよび解説a~cを読んで各実験内容の“準備課題”に取り組んでおくことが望ましい。実験の時間内に各実験内容の“解析・検討課題”に取り組み、配布するシートにまとめ提出すること。

赤外分光

1. 呼気の赤外吸収スペクトル測定

1-1. 概要

呼気の赤外吸収スペクトルを測定し、赤外活性な分子振動の特徴に触れる。

1-2. 実験

- ① FTIR 装置に透過型測定ユニットを装着し、透過型測定ができる状態にする。
- ② バックグラウンドを測定する。
- ③ 測定室内に息を吹き込み、赤外透過吸収スペクトルを測定する。得られたデータを、TA や教員の指示に従って電子ファイルとして保存する。解析には、Igor を用いて解析する（以下、データの解析は同様に行う）。

1-3. 解析・検討課題

- (ア) 呼気（空気）中には主として N_2 , O_2 , Ar , CO_2 , H_2O が存在している。それらのうち、赤外吸収を示す分子はどれか？
- (イ) 解説 D に紹介しているように CO_2 は 2350 cm^{-1} に逆対称伸縮振動モードを持ち、実際測定されるスペクトルにも 2350 cm^{-1} 付近に吸収が現れるが、ピークは 2 つに分裂し高波数側の方のピークの吸収強度が大きい。これは分子の回転運動によるもので、振動エネルギーの吸収の際に回転エネルギーが減る場合（P 枝）と増える場合（R 枝）に対応しているという。分裂したピークのどちら側が P 枝に対応し、ピークの高さのちがいはどのように説明できるだろうか？また CO_2 の対称伸縮振動モードによる吸収（ 1340 cm^{-1} 付近）が現れないのはなぜか？
- (ウ) 炭素には同位体として ^{13}C がほぼ 1%含まれている（資料編 III-10 参照）。解説 E の(E-3)式を参考に $^{13}\text{CO}_2$ の逆対称伸縮振動モードの波数を評価し、測定した吸収スペクトルに $^{13}\text{CO}_2$ の吸収が現れているか検討せよ。またその吸光度は $^{12}\text{CO}_2$ の何分の 1 程度か？
- (エ) 地球温暖化の原因と目されるのは、地球からの熱輻射を大気成分が再吸収することによる温室効果である。地表からの熱輻射強度の波数依存性が黒体輻射強度の式
- $$I(\tilde{\nu}) = A \frac{\tilde{\nu}^3}{\exp(hc\tilde{\nu}/k_B T) - 1}$$
- で評価できるものとしよう（ A は定数、 $\tilde{\nu}$ は波数、 h はプランク定数、 c は光速、 k_B はボルツマン定数、 T は熱力学温度）。地表の平均温度を 15°C として、呼気のスペクトル中に地表からの熱輻射強度の概形を描き、大気成分のどのような分子振動が温室効果に関わっているのか検討せよ。
- (オ) 【余裕があれば】 実験室で使用している都市ガスの主成分はメタンである。都市ガスをビニル袋に少量とって、その赤外スペクトルを測ってみよ。

2. 塩化水素(HCl)および塩化重水素(DCl)の赤外スペクトル測定

2-1. 概要

赤外活性である代表的な二原子分子として HCl を取り上げ、その赤外吸収スペクトルに現れる振

赤外分光

動回転線を解析することにより、核間距離と回転温度を算出する。また、重水素置換した DCI を用いて赤外吸収スペクトルにおける同位体効果に触れる。

2-2. 準備課題

- (ア) 調和振動子・剛体回転子近似の下で HCl と DCI 分子の振動・回転エネルギー準位にどのような差異が観られるか、実効（換算）質量の違いに着目して考察せよ。
- (イ) 電子基底状態の断熱ポテンシャルの模式図を描き、調和振動子・剛体回転子近似における HCl と DCI 分子のエネルギー準位図を $v = 0, 1, J = 0, 1, 2$ に対してそれぞれ描け。また、振動量子数 $v = 0, 1$ について模式的な振動波動関数を描け。

2-3. 実験

- ① シリコン窓材、アクリルパイプ、テフロン製キャップを用いて、透過型セルを組み立てる。
- ② 空の透過型セルを FTIR 装置に装着して、バックグラウンドを測定する。
- ③ 透過型セル内に濃塩酸(HCl)を一滴注入し、赤外透過吸収スペクトルを測定する。
- ④ 塩化重水素(DCI)についても同様の測定を行う。

2-4. 解析・検討課題

- (ア) 測定した HCl・DCI 分子の赤外スペクトルを見ると、CO₂ の逆対称伸縮振動モード同様に吸収帯が 2 つに分裂し（P 枝と R 枝）、それぞれに楕状のピーク（回転線）が多数観測されているはずである（CO₂ についても、より分解能の高い測定を行うと同様の楕状のピークが見られる）。これは HCl・DCI 分子の振動基底状態 $v = 0$ から $v = 1$ への励起にともない、回転運動の励起・脱励起が起こっているためである。解説 G を参考に、各ピークがどの回転線に相当するか帰属せよ。
- (イ) 塩化水素 H-Cl の結合距離をおよそ 130 pm とする。解説 F を参考に HCl および DCI の回転定数 B を波数 cm^{-1} 単位で求めよ。(ア) で見た楕状のピークの間隔を見積もると、おおよそ一定の値を取っているはずであるが、見積もった回転定数 B のおおよそ何倍ぐらいか。また P 枝と R 枝の間隔はおおよそ何倍か？解説 G を参考に考えてみよ。
- (ウ) 天然には、塩素 ³⁵Cl に対して約 25 % の割合で同位体 ³⁷Cl が存在する（資料編 III-10 参照）。DCI の赤外吸収スペクトルでは、D³⁷Cl に由来する回転線の分裂が確認できるが、HCl では H³⁷Cl に由来する回転線の分裂を確認するのは難しい。回転調和振動子・剛体回転子近似の下で H³⁷Cl と D³⁷Cl の振動・回転励起の波数を求め、今回の実験の分解能（2 cm^{-1} ）で ³⁵Cl と ³⁷Cl に由来する HCl の回転線の分裂が認めがたい理由を考えよ。また ³⁵Cl と ³⁷Cl に由来する回転線の分裂が高波数側で明瞭となる理由を考えよ。
- (エ) HCl および DCI の赤外吸収スペクトルについて、楕状のピークの波数とピークの吸光度の値を、可能な限りすべて読み取れ（H³⁵Cl と D³⁵Cl に由来するものだけに注目する）。
- (オ) ピークの間隔は必ずしも一定ではないが、これは主として振動量子準位 $v = 0$ と $v = 1$ で異なる値（ B_0 と B_1 ）を持つためである（解説 F の(F-5)式参照）。読み取った楕状のピークの波数の値から、解説 G の(G-3)および(G-4)式に示す P 枝と R 枝の間の結合差 $\Delta_0 \tilde{\nu}(J) = \tilde{\nu}_R(J) - \tilde{\nu}_P(J)$ と $\Delta_{\pm} \tilde{\nu}(J) = \tilde{\nu}_R(J - 1) - \tilde{\nu}_P(J + 1)$ を計算せよ。(G-3)および(G-4)式によれば、 $\Delta_0 \tilde{\nu}(J)$ と $\Delta_{\pm} \tilde{\nu}(J)$

赤外分光

をそれぞれ $2J$ に対してプロットすれば直線関係が得られ、それぞれの直線の切片は B_1 、 B_0 になるはずである。最小 2 乗法を用いて直線の切片と勾配から B_0 と B_1 を求めよ。

(カ) (G-3)および(G-4)式が精密に成り立っておれば、(オ)のプロットで切片の値と勾配の値は一致するはずだが、若干の食い違いが見られるであろう。これは主に高い角運動量 (J) 状態においては、遠心力ひずみが生じて剛体回転子近似が破れることによる。(G-7)式に示すような結合差の J 依存性を検討して B_0 と B_1 を、またそこから $v=0$ と $v=1$ における H-Cl (あるいは D-Cl) 間の距離を評価せよ。また遠心力ひずみ係数 D をもとめ、解説 F の(F-7)式の下にあるように $D \sim 4B^3/\omega^2$ の関係が満たされるか検討せよ。

(キ) 楕円のピークはあるところで極大を示しているはずである。各ピークの強度を見積り、Igor の回帰分析を利用することで、HCl・DCl 分子の回転温度を算出せよ。ここでは簡単のために、剛体回転子近似を用いて解析してよい。

3. 多原子分子の赤外吸収スペクトルと分子間相互作用(水素結合)

3-1. 概要

メタノールの気相・液相の赤外吸収スペクトルを測定し、液体中の分子間相互作用によって赤外吸収スペクトルがどのように変化するかを考える。また ATR 法で測定した赤外吸収スペクトルの特徴を理解する。

3-2. 準備課題

(ア) 大まかに C-C、C-O 結合の伸縮振動に由来する吸収は、 1200 cm^{-1} 程度の領域に現れる。(B-1) ~ (B-3)式を用いて、C-C、C-O 結合をばねと見なしたときのばね定数は何 N m^{-1} 程度であると考えられるか(独立した CC、CO といった二原子分子のように考えて実効質量を評価する)。また C-H、O-H 結合の伸縮振動はおおむね 3000 cm^{-1} 程度の領域に現れる。C-H、O-H のばね定数は何 N m^{-1} 程度であると考えられるか?

(イ)メタノール分子には振動の自由度がいくつあるか?

3-3. 実験

- ① 透過型セル内にメタノール (液体) を一滴垂らし、気体メタノールの赤外吸収スペクトルを測定する。(事前にバックグラウンドスペクトルを測定すること。シリコン窓を使う必要はない)
- ② 2 枚のシリコン窓でメタノールを薄い液膜にしてはさみ込み、透過型セルにセットして、透過法で液体メタノールの赤外吸収スペクトルを測定する。
- ③ 全反射型測定ユニットを FTIR に取り付け、ATR 法で液体メタノールの赤外吸収スペクトルを測定する。

3-4. 解析・検討課題

(ア) 測定したメタノールの赤外吸収スペクトルのどの吸収帯 (バンド) がどのような振動運動に対応するか、可能な限り帰属を試みよ。

(イ) 気相における赤外吸収スペクトルのピーク (バンド) が、それぞれ、中心の鋭いピークとそれ

赤外分光

を挟む2つのなだらかなピークからなっていることを確認せよ。メタノール分子の回転運動は、大きな質量を持つ C-O という二原子分子の回転運動が、H 原子が付加されることで若干の摂動を受けたものとみることにもできる。HCl の振動回転スペクトルと対比して、メタノールの回転線の振舞いを考察せよ (Q 枝が禁制でなければどのような振動回転スペクトルになるか考えてみよ)。

- (ウ) 液体メタノールについて透過法と ATR 法の結果を比較し、ATR 法で高波数側の吸収強度が低く出ることを確認せよ (ATR 法の解説 c を参照)。また 1020 cm^{-1} 付近の鋭い吸収のピーク位置は、透過法と ATR 法で一致するか？
- (エ) 気相と液相の赤外スペクトルを比較し、気相で見られた分子回転に由来するスペクトル構造が液相で認められなくなっていることを確認せよ。液相で頻繁に分子衝突が起きるために回転運動が妨げられているために回転線が認められないとすると、液相ではどの程度以上の頻度で衝突が起きていると考えられるか？
- (オ) 水素結合の影響を受けて、液相ではいくつかの吸収ピーク (バンド) が大きくシフトし強度も変化する。特に O-H の伸縮運動に注目し、吸収ピーク (バンド) のシフト、強度の変化 (C-H の伸縮運動があまり大きな影響を受けないものとして比較してみればよい) を調べよ。そのピーク位置のシフト・強度の変化はどのように説明できるだろうか？
- (カ) 【余裕があれば】 重水素化メタノール CH_3OD を合成して赤外吸収スペクトルを測定し、 CH_3OH の吸収スペクトルとの差異を考察せよ。

赤外分光

<量子化学解説>

解説 A: 分子のエネルギー構造

他の分子と相互作用していない孤立した分子の全エネルギー E は、電子・振動・回転のエネルギーの和と考えることができる。

$$E = E_{\text{elec}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad (\text{A-1})$$

電子や原子が分子内に束縛されていて運動が定常的であるならば、電子・振動・回転の各エネルギーは量子化されて離散的な値をとる。これらのエネルギー値は分子種に固有のものであるが、その大きさはどの分子種でもおおむね電子≫振動≫回転である。電子・振動・回転のエネルギーの大きさが2桁程度ずつ違うため、分子のエネルギー準位は、電子状態ごとに振動準位群が存在し、さらに振動準位ごとに回転準位群が存在する階層構造となる(図1)。図中の矢印は、左から電子振動回転遷移、振動回転遷移、純回転遷移を示している。どの場合でも、遷移の始状態と終状態は固有の電子・振動・回転の量子数を持っている。気相では周囲の分子との衝突頻度が小さいので、回転運動は実質的に定常状態とみなせて量子化され、電子振動遷移や振動遷移に付随して回転準位間の遷移が観測される。これに対して液相では、密度が高いため分子が自由に回転できず量子化された回転準位が消失する 경우가多く、ほとんどの分子の液相では電子振動遷移または振動遷移がもっぱら観測される。

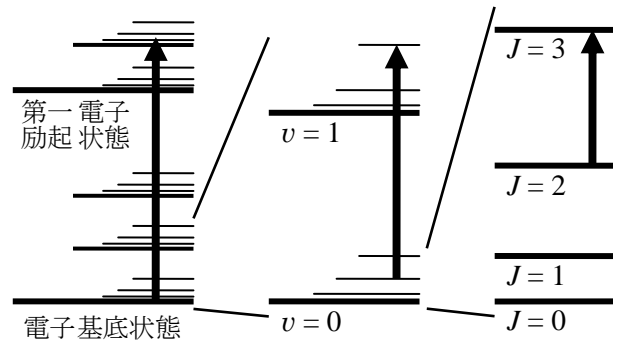


図1 分子のエネルギー準位構造の模式図

解説 B: 調和振動子のエネルギー準位

二原子分子の単純なモデルとして、質量 m_1 と m_2 の質点が、質量ゼロで長さ r のバネで結ばれた系を考える。古典力学ではバネ定数 k のバネにつるされた質量 m の質点は、バネの自然長 r_e からの変位に比例する復元力 $f = -k(r - r_e)$ によって、角振動数(角速度) $\omega = (k/m)^{1/2}$ で単振動する。二原子分子の振動が単振動として扱えるとして(調和振動子近似)シュレディンガー方程式を解くと、量子化された振動エネルギー $G(v)$ は波数 $\tilde{\nu} = \nu/c = \omega/2\pi c$ を使って(c は真空中の光速、 h はプランク定数を 2π で割ったもの $h/2\pi$)

$$G(v) = \hbar\omega(v + \frac{1}{2}) = hc\tilde{\nu}(v + \frac{1}{2}) \quad (\text{B-1})$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 130.279 \sqrt{\frac{k/(\text{Nm}^{-1})}{\mu/(\text{g mol}^{-1})}} \text{cm}^{-1} \quad (\text{B-2})$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{B-3})$$

となり、エネルギー間隔は古典的振動数に対応する。ここで $v (= 0, 1, 2, \dots)$ は振動準位の量子数である。二原子分子では結合(バネ)の両端に原子(質点)があるので、各原子の質量 m は(B-3)の実効質量 μ として振動数に寄与する。

赤外分光

解説 C: 赤外吸収と選択則

分子が吸収する光の振動数 ν は、始状態 $|i\rangle$ のエネルギーを E_i 、終状態 $|f\rangle$ のエネルギーを E_f とすると

$$\text{吸収: } \hbar\omega = \Delta E = E_f - E_i \quad (\Delta E > 0) \quad (\text{C-1})$$

のように、2つの状態のエネルギー差と等しいものに限られ、これを共鳴という。つまり分子の吸収スペクトルは、分子種に固有の電子・振動・回転準位のエネルギー差を反映している。

分子1個が光を吸収または放出して始状態から終状態に遷移する確率は、遷移モーメント μ の二乗に比例し、赤外吸収のような電気双極子遷移の場合、電気双極子モーメントの演算子 $e\mathbf{r}$ により、

$$\mu = \langle f | e\mathbf{r} | i \rangle \quad (\text{C-2})$$

である。ここで e は電荷、 \mathbf{r} は位置の演算子である。 $\langle f | e\mathbf{r} | i \rangle$ のブラケット表記は、状態 $|i\rangle$ に演算子 $e\mathbf{r}$ が作用した結果と状態 $|f\rangle$ の複素共役の積を適当な座標で積分したものを表す。すなわち、 μ の大きさは、遷移の始状態と終状態の性質によって決まる。吸収や発光の絶対強度は、遷移強度 $|\mu|^2$ と始状態に存在する分子数 N_i の積に比例し、飽和がなければ吸収される光子数は入射光強度にも比例する。

振動準位 v から v' への双極子遷移の強度は、(C-2)式から、電気双極子モーメント演算子 $e\mathbf{r}$ を始状態の波動関数 $|v\rangle$ に作用させ、それと終状態の波動関数 $|v'\rangle$ の積を核間距離 r で積分した遷移双極子モーメント $\mu = \langle v' | e\mathbf{r} | v \rangle$ の二乗に比例する。 μ を平衡核間距離 r_e のまわりでテーラー展開すると次のようになる。

$$\mu = \mu_e \langle v' | v \rangle + \left(\frac{d\mu}{dr} \right)_{r=r_e} \langle v' | r - r_e | v \rangle \quad (\text{C-3})$$

ここで μ_e は $r = r_e$ での永久電気双極子モーメントを表し、展開は一次微分までで打ち切っている。各振動準位の波動関数は規格直交化されているので、(C-3)式の第1項において $\langle v' | v \rangle = \delta_{v'v}$ となる。したがって、異なる振動準位間の遷移には(C-3)式の第2項が寄与する。第2項の積分は、調和振動子では $\Delta v = v' - v = \pm 1$ のときにのみゼロとならない。また第2項の $(d\mu/dr)_{r=r_e}$ は r_e 近傍での r の変化、すなわち振動による電気双極子モーメントの変化を表す。これら2つの因子の両方がゼロとならない条件から、振動遷移の**選択則**は次のようになる。

- ① 振動量子数の変化は $\Delta v = \pm 1$
- ② 電気双極子モーメントが振動によって変化

実際の分子では、上に述べたように完全な調和振動子ではないこと、 μ のテーラー展開における二次微分以降の項の寄与等によって、 $\Delta v = \pm 2$ 以上の遷移も弱い強度ながら観測される。②の選択則により、分子のどのような振動運動が赤外吸収を示すかが理解できる(次項の解説 D 参照)。また、(C-3)式の二項目の係数から、分子間相互作用によって分極が誘起された場合に赤外吸収強度が増大することも理解できる。

赤外分光

解説 D: 分子の基準振動

二原子分子の振動を記述するハミルトニアンは、平衡核間距離からのずれを振動座標 $Q (= r - r_e)$ として、調和振動子近似のもとで

$$\mathbf{H}_{\text{vib}} = \frac{1}{2} [\mu \dot{Q}^2 + k Q^2] \quad (\text{D-1})$$

と書ける。これを運動量形式に書き換えたシュレディンガー方程式を解くと、(B-1)式の振動のエネルギー $G(v)$ とそれに対応した固有関数 $|v\rangle = \phi_v(Q)$ が得られる。

多原子分子の振動は二原子分子の振動とは異なり、3つ以上の自由度 (= n とする) を持つ。この場合の振動の座標は、結合長や結合角の平衡位置からのずれになるが、それらの一次結合をうまくとって新しい座標 (基準座標) Q_1, Q_2, \dots, Q_n を導入すると、振動のハミルトニアンは

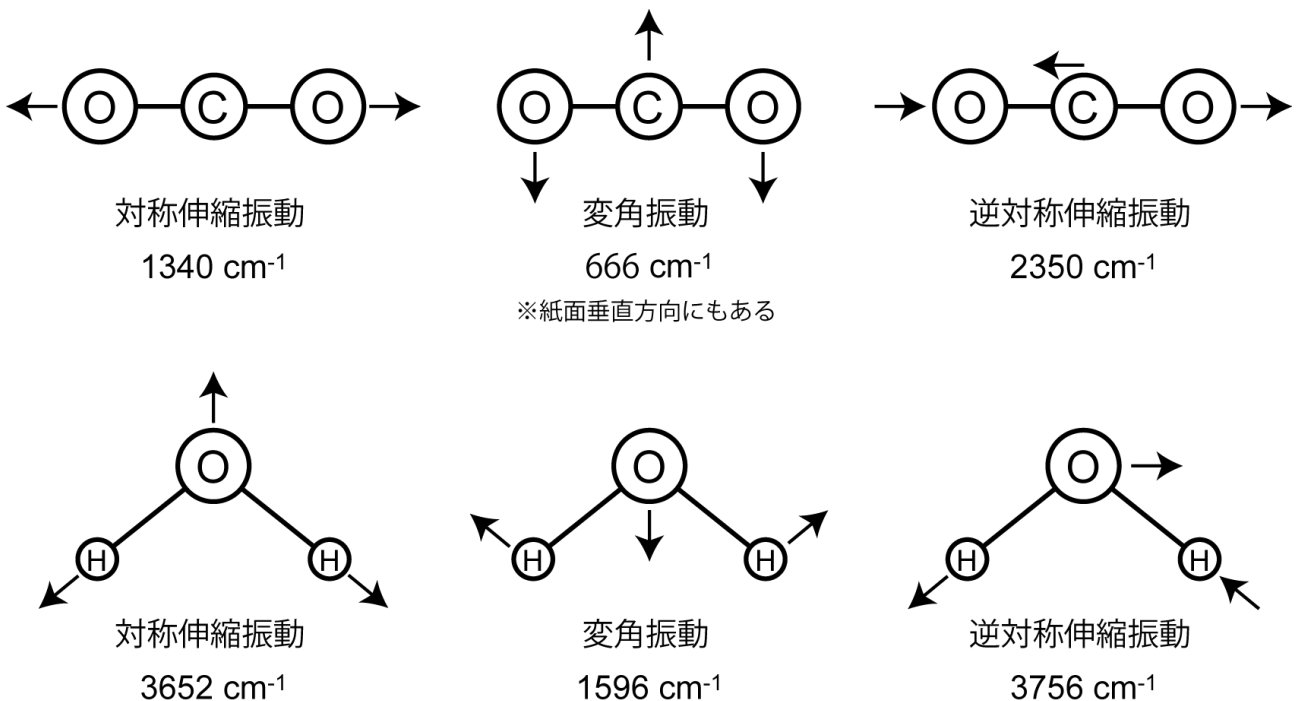
$$\mathbf{H}_{\text{vib}} = \frac{1}{2} [\mu_1 \dot{Q}_1^2 + k_1 Q_1^2] + \frac{1}{2} [\mu_2 \dot{Q}_2^2 + k_2 Q_2^2] + \dots + \frac{1}{2} [\mu_n \dot{Q}_n^2 + k_n Q_n^2] \quad (\text{D-2})$$

と表される。このとき全振動エネルギーは各基準振動の振動エネルギーの和になる。

$$G(v_1, v_2, \dots, v_n) / \hbar = \omega_1 (v_1 + \frac{1}{2}) + \omega_2 (v_2 + \frac{1}{2}) + \dots + \omega_n (v_n + \frac{1}{2}) \quad (\text{D-3})$$

ここで v_i と ω_i は基準振動 i の振動量子数と角振動数である。この場合の固有関数は、各基準振動の波動関数の積 $|v_1, v_2, \dots, v_n\rangle = |v_1\rangle |v_2\rangle \dots |v_n\rangle = \phi_{v_1}(Q_1) \phi_{v_2}(Q_2) \dots \phi_{v_n}(Q_n)$ になる。

以下に基準振動の例として、直線三原子分子である CO_2 、および非直線三原子分子である H_2O について、その振動数とともに示す。



解説 E: 多原子分子の振動と赤外吸収

原子数が N 個の多原子分子について、すべての原子の位置を指定するには $3N$ 個の座標が必要で

赤外分光

あり、これは運動の自由度の数に対応する。そのうちの 3 個は重心の並進運動に対応し、さらにもう 3 個(直線分子の場合は 2 個)は回転運動に対応する。したがって、残りの $3N - 6$ 個(直線分子では $3N - 5$ 個)が、分子の骨格が変形する運動すなわち伸縮・変角などの振動運動に対応する。多原子分子の振動は、これら $3N - 6 (= n)$ 個の基準振動の問題として扱う必要があるが、各結合に固有の伸縮振動や変角振動とみなせることが多い。すなわち伸縮振動については、結合の両端の原子のみに着目し、これを二原子分子と同様に扱える。

例えばメタノール CH_3OH で CH 伸縮、 CO 伸縮、 OH 伸縮の 3 種類の伸縮振動にのみ注目してみよう。この近似では CH_3 基の 3 つの CH 結合は区別されないが、複数の等価な結合の伸縮振動は、それらが同じ位相で振動する対称伸縮振動と逆の位相で振動する逆対称伸縮振動に分かれる。たとえば直線 XYX 型分子の対称伸縮振動と逆対称伸縮振動の振動数は XY 結合のバネ定数を k 、原子 X と Y の質量を m_X 、 m_Y として次のように表される。

$$\omega_{\text{sym}} = \sqrt{k/m_X} \quad (\text{E-1})$$

$$\omega_{\text{asym}} = \sqrt{k(m_Y + 2m_X)/m_X m_Y} \quad (\text{E-2})$$

(E-1)式と(E-2)式の比をとると、大きさは m_X と m_Y の比に依存するが、常に $\omega_{\text{asym}} > \omega_{\text{sym}}$ で逆対称振動の振動数が大きいことがわかる。

遷移強度や選択則についても、多原子分子では基準振動を扱わねばならないが、結果的には二原子分子の議論と同様に考えてよいことがわかる。すなわち双極子モーメントが変化する振動について赤外吸収遷移が観測される。調和振動子近似において述べた選択則を多原子分子に拡張すると、次のようになる。

- ① 始状態から終状態で、ある 1 つの基準振動の量子数のみ $\Delta v = \pm 1$ 変化
- ② 電気双極子モーメントが基準振動によって変化

選択則の①については、解説 B で述べた調和振動子近似の破れ、あるいは μ のテーラー展開における二次微分以降の項の寄与等によって、多原子分子でもある基準振動が $\Delta v = \pm 2$ 以上となる遷移(倍音)や、複数の基準振動の量子数が変化する遷移(結合音)が弱い強度ながらも観測される。選択則の②は、群論の表現を使うと、始状態と終状態の既約表現の積が x, y, z のどれか 1 つと同じ既約表現となることが要求されるということである。これは(C-3)式の積分がゼロにならない条件を群論で表現したもので、終状態・双極子モーメントのベクトル成分・始状態の 3 つの既約表現の積が全対称表現になる条件である。

解説 F: 二原子分子の回転エネルギー準位

古典力学では、慣性モーメント I の棒状剛体が角運動量 $J = I\omega$ で回転するエネルギーは $J^2 / 2I$ で表される。ここで ω は回転運動の角振動数を表す。慣性モーメントは $I = \sum_i m_i r_i^2$ (r_i は回転軸からの距離)で定義され、物体の回転のしやすさを表す。直線運動では運動量 $P = mv$ 、運動エネルギー $E = P^2 / 2m$ であるから、 $I \leftrightarrow m$ 、 $\omega \leftrightarrow v$ 、 $J \leftrightarrow P$ の対応がある。

角運動量演算子 \mathbf{J}^2 の量子力学的期待値は $J(J+1)\hbar^2/2$ なので、離散的な回転エネルギーは

赤外分光

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \quad (\text{F-1})$$

となる。ここで $J (= 0, 1, 2, \dots)$ は回転角運動量の量子数である。二原子分子の場合には慣性モーメント I は次のように書き換えられる。

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu r'^2 \quad (\text{F-2})$$

ここで r_1, r_2 は重心から各原子への距離 ($r' = r_1 + r_2$)、 μ は実効質量である。振動の場合と同様に波数単位に書き直すと

$$F(J) = BJ(J+1) \quad (\text{F-3})$$

$$B = \frac{\hbar}{4\pi cI} \quad (\text{F-4})$$

となる。ここで B は回転定数と呼ばれ、慣性モーメントの逆数に比例する（回転定数をエネルギー単位で表現する場合には $B = \hbar^2/2I$ となる）。

ここまでの議論では、分子内の核間距離は一定として考えてきた（剛体回転子近似）。しかし実際の分子は振動しながら回転しているので、核間距離は一定ではない。二原子分子についてこの振動回転相互作用の効果を考えると、(F-3)式の回転定数は振動準位ごとに異なる値をもち、振動準位 v における回転定数 B_v は良い近似で

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{F-5})$$

と書ける。ここで B_e は平衡核間距離における回転定数、 α_e は振動回転相互作用の定数で一般に正の値をとる。

古典力学において、ばねで結ばれた二つのおもりの回転を考えると、回転速度が大きくなると共におもり間距離が伸び、慣性モーメントが大きくなる。この効果は遠心力ひずみと呼ばれ、角運動量の 4 乗に比例して回転エネルギーが小さくなる項が加わる。量子力学的には、この効果は

$$F(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \quad (\text{F-6})$$

のように 2 項目の遠心力項として現れる。これは(F-3)式において回転定数 B を回転準位に依存した実効的な回転定数

$$B_{\text{eff}}(J) = B_v - D_v J(J+1) \quad (\text{F-7})$$

に置き換えたとみることできる。遠心力ひずみ定数 D_v の大きさはおよそ $4B_e^3 / \omega_e^2$ であり、一般に高い回転準位でなければ遠心力項の影響は小さいが、塩化水素のように水素原子を含む二原子分子では低い回転準位でも影響があらわれる。

解説 G: 二原子分子の振動回転遷移

回転準位 J から J' への双極子遷移の選択則は $\Delta J = J' - J = 0, \pm 1$ であり、 $\Delta J = -1, 0, +1$ の遷移を各々 P 枝、Q 枝、R 枝と呼ぶ。塩化水素の振動回転遷移では P 枝と R 枝のみが許容である。遠心力ひずみを無視すれば、R 枝と P 枝の遷移エネルギーの波数 $\tilde{\nu}_R$ と $\tilde{\nu}_P$ は始状態の回転量子数 J の

赤外分光

関数として

$$\tilde{\nu}_R(J) = \tilde{\nu}_0 + B'(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = \tilde{\nu}_0 + (B'+B)(J+1) + (B'-B)(J+1)^2 \quad (G-1)$$

$$\tilde{\nu}_P(J) = \tilde{\nu}_0 + B'J(J-1) - BJ(J+1) = \tilde{\nu}_0 - (B'+B)J + (B'-B)J^2 \quad (G-2)$$

となる。(右図2参照)ここで B' と B は吸収の終状態と始状態の回転定数、 $\tilde{\nu}_0$ は2つの振動準位の $J=0$ の準位間のエネルギー差に対応する波数である。まず簡単のため回転定数が振動準位に依存しない場合($B'=B$ の場合)を考えると、(G-1)、(G-2)の最後の項は消えるため、回転線は $2B$ の等間隔で並ぶ。 J の最小値は0なのでR枝は $J=0$ から始まり、P枝は $J=1$ から始まる。 $B'=B$ より $\tilde{\nu}_R(0) - \tilde{\nu}_P(1) = 4B$ となるので、R枝とP枝の始まりの間隔は他の回転線の間隔の2倍になる。以上に留意すれば振動回転線の帰属は容易である。実際の回転定数は振動準位によって異なるので、次に $B' \neq B$ の一般の場合を考える。(G-1、G-2)の最後の項により回転線は等間隔ではなくなる。このとき回転線の間隔は J に対して滑らかに変化し、 B' と B の大小関係に応じて、P枝とR枝のうち一方は間隔が狭くなり他方は広くなる。 B' と B は

$$\tilde{\nu}_R(J) - \tilde{\nu}_P(J) = 2B'(2J+1) \quad (G-3)$$

$$\tilde{\nu}_R(J-1) - \tilde{\nu}_P(J+1) = 2B(2J+1) \quad (G-4)$$

の関係から ΔJ が異なる回転遷移の遷移エネルギーの差から決定できる。この方法は結合差法と呼ばれ始状態または終状態の一方の回転定数が消去されるため解析が容易になる。この場合、回転定数によらず同じ回転定数が得られるが、本実験で扱う塩化水素の場合、前述のように(F-6)式の遠心力項が無視できないため、回転定数は回転量子数に依存する。遠心力項を考慮すると結合差は

$$\tilde{\nu}_R(J) - \tilde{\nu}_P(J) = (2B' - 3D')(2J+1) - D'(2J+1)^3 \quad (G-5)$$

$$\tilde{\nu}_R(J-1) - \tilde{\nu}_P(J+1) = (2B - 3D)(2J+1) - D(2J+1)^3 \quad (G-6)$$

となる。この場合でも $B \gg D$ より、 $(2B - 3D) \approx 2B$ とおいて両辺を $2(2J+1)$ で割れば

$$(\tilde{\nu}_R - \tilde{\nu}_P) / 2(2J+1) = B - D(2J+1)^2 / 2 \quad (G-7)$$

となり最小二乗解析から振動準位ごとに回転定数 B (B')と遠心力ひずみ定数 D (D')が決定される。

解説 H: 振動回転線の強度分布と温度

P枝、R枝を構成する回転線の強度は、振動のみのエネルギー変化 $h\nu_{\text{vib}}$ から離れた2箇所まで最大強度を示す特徴がある。これはおよそ吸収強度が遷移始状態の占有確率に比例すると考えると説明できる。回転準位は $2J+1$ の縮重度を持つ。そして、ボルツマン分布に従って基底振動状態の回

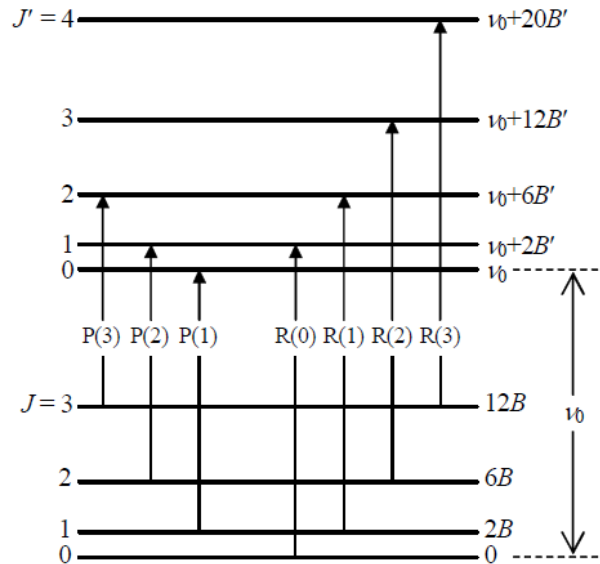


図2 二原子分子の振動回転遷移

赤外分光

転準位は予め熱励起されている。すなわち基底振動状態の回転準位はおおよそ

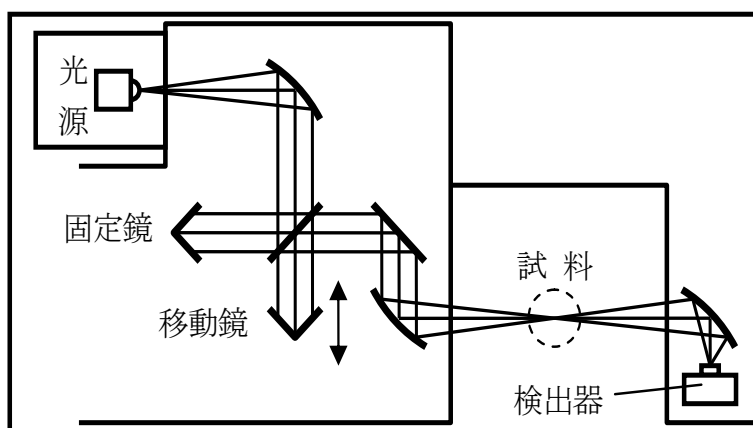
$$(2J + 1) \exp \left[-\frac{BJ(J + 1)}{k_B T} \right] \quad (\text{H-1})$$

に比例した占有確率を示すと考えられる。この関数は $(2J + 1)$ 因子の影響で一旦増加するが指数関数部分の影響で大きな J では0に近づく。

<実験装置・原理解説>

解説 a: フーリエ変換型赤外分光装置(FTIR)

概略図を右に示す。光源、マイケルソン干渉計、試料設置部、検出器から構成されている。干渉計では光源からの光をビームスプリッターで二分割し、固定鏡と移動鏡で反射させたあと、同じビームスプリッターで1つに戻して干渉させる。移動鏡の位置を変えながら光強度を記録するのがインターフェログラム(干渉信号)で、2つの光路の位相差の変化で光強度が振動する。



単色なら光路差に対してその波長の周期で振動する正弦波が得られる。干渉信号をフーリエ変換すると周波数が求められる。実際の光源からの光は赤外線に広い周波数分布をもつが、インターフェログラムのフーリエ変換でスペクトルが計算できる。試料のある場合と無い場合で干渉信号を測定し、ふたつの干渉信号から試料のある場合と無い場合の透過スペクトルをフーリエ変換で得れば、その差スペクトルが試料の吸収スペクトルとなる。

(参考文献: 第5版実験化学講座9 「物質の構造I」 p. 67~78, 日本化学会編, 丸善)

解説 b: 透過型測定と窓材

Lambert-Beerの法則によれば、波数 $\tilde{\nu}$ で強度 $I_0(\tilde{\nu})$ の光が濃度 c で厚さ L の試料を通った後の光の強度を $I(\tilde{\nu})$ とすると、吸光度 $A(\tilde{\nu})$ に対し次の関係が成り立つ。

$$A(\tilde{\nu}) = -\log_{10} \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} = \varepsilon(\tilde{\nu})cL \quad (\text{b-1})$$

$\varepsilon(\tilde{\nu})$ を吸光係数と呼び分子固有の値を取る。吸光度が試料濃度に比例するので、この法則は定量測定の根拠となる。

試料セルは、一般に赤外透過性の高い窓材を選んで構成する。

◎気体では一般に c が小さいので L を大きく取って、吸光度の値を増大させる。ただし、 L の値(セルの光路長)を試料に応じて調整することは困難なので、セルに充填する圧力を調整し、 c を適切

赤外分光

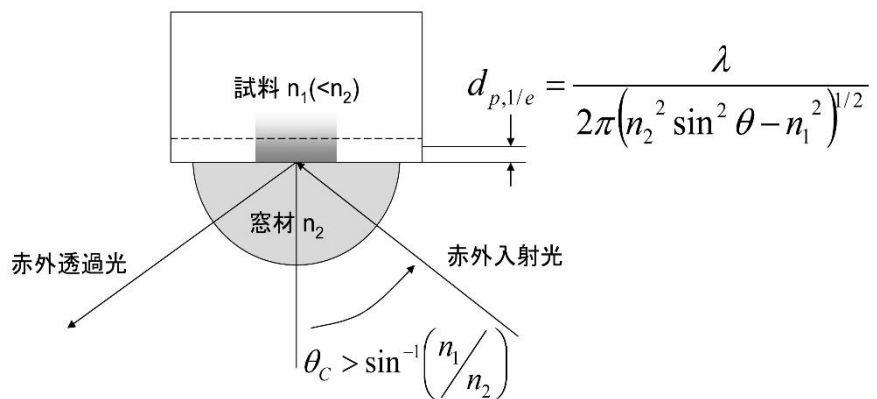
に選ぶ。今回の実験のように揮発性液体なら、気体セルに導入して測定可能である。小さな $\epsilon(\tilde{\nu})$ 、 c でも対応できる測定を実現するために光を何度も往復させて L を大きくすることもある（多重反射法）。

◎液体や固体の測定では、一般に c が大きいので、 L を小さくする工夫が求められる。本実験で実習する液体測定法の一つは液膜法である。本実験の場合シリコン Si の窓材二枚の間に試料液体 1、2 滴を垂らし、窓材を組立器具に挟み込んで測定する。液膜の厚みは約 $10 \mu\text{m}$ 程度であるが、再現性よく設定するのは困難である。

◎赤外領域で比較的吸収バンドの少ない溶媒（二硫化炭素、四塩化炭素、クロロホルムなど）を使って、目的試料を薄める場合がある。 0.1 mm 程度の厚みに固定したセルを構成することはそれほど困難ではない。目的試料の濃度を調整して定量的測定が可能となる。しかし、溶媒と溶質の相互作用、窓剤との反応性など注意すべきことは多い。吸収が全く無い溶媒の選択は困難なので、目的分子に応じて溶媒を選択する必要もある。セル内部を洗浄するために分解可能な組立セルを用いることもあるが組立分解が煩雑で、光路長の再現性は落ちる。

解説 c: 全反射型吸収測定(Attenuated Total Reflection: ATR)

赤外領域で透明な窓材の屈折率が対象試料よりも大きな場合、臨界角 θ_c より大きな入射角の赤外光は界面で試料側には伝播せず、全て窓材側へ反射される。ただし、波長程度の深さ $d_{p,1/e}$ だけ赤外光は試料中に浸み込む（エバネッセント波）ので、赤外光の波長領域で試料が吸収を示す場合には反射率が 1 ではなくなり、試料の吸収強度に応じて反射赤外光の強度は弱くなる。このことを利用して赤外吸収スペクトルを得ることができる。微弱な信号に対して多重反射型の構成を取ることもある。



注意点、特徴など：

- (1) 光学セルや前処理を必要とせず、容易に吸収スペクトルを得ることができる。
- (2) 波長が長いほど浸み込みが深くなるので、低波数領域のスペクトルでバンド強度が相対的に増大する。
- (3) 固体試料の場合、試料の窓材への密着度合いで吸収強度が変化する。
- (4) 試料の屈折率は吸収バンド近辺で大きく変化して入射角が臨界角以上という条件を満たさなくなる事があり、吸収ピークが低波数側にシフトしたり、低波数側に裾野を引いて形状の歪が生じることがある。
- (5) 目的成分の濃度で屈折率が変化する場合、吸収信号と濃度の間に直線性が得られない。
- (6) 入射角や窓材などの影響で、異なる装置で得られたスペクトルの精密な比較は難しい。