

2 二原子分子の振動

2.1 調和振動子近似

モデル「分子=ばねでつながった原子」

r : 核間距離, r_e : 平衡核間距離, x : 変位 ($x = r - r_e$), k_f : ばね定数
ポテンシャルエネルギー

$$V(x) = \frac{1}{2} k_f x^2 \quad (2.1)$$

古典運動方程式

$$\mu \frac{d^2 x}{dt^2} = -k_f x \quad (2.2)$$

μ : 換算質量 (m_1, m_2 : 原子 1, 2 の質量)

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.3)$$

[振動数]

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k_f}{\mu} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

・分子の振動運動 → 量子化 (cf. Atkins 12 章 - 振動運動)

[エネルギー準位]

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (2.5)$$

cf.) 赤外吸収周波数 = 分子振動周波数 [$v = 1 \leftarrow 0$ 遷移]

二原子分子の赤外吸収 cm^{-1} (μm)

HCl	2886 (3.47)	(資料 3)
NO	1876 (5.33)	
CO	2143 (4.67)	

ばね定数 [N m^{-1}] と結合次数, 結合解離エネルギー [kJ mol^{-1}]

HBr	384	1	366	(資料 3)
Cl ₂	318	1	243	
O ₂	1139	2	498	
NO	1548	2.5	632	
CO	1855	3	1076	
N ₂	2241	3	945	

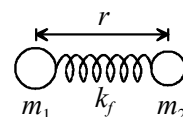


図 2.1 調和振動子モデル

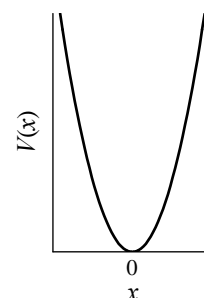


図 2.2 ポテンシャル

OHP - Cl₂, HCl 振動量子化

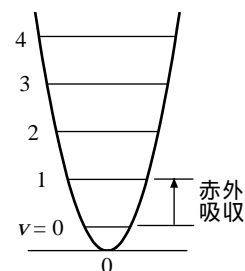


図 2.3 エネルギー準位

例題 2.1

H^{35}Cl の赤外吸収波数 2886 cm^{-1} から D^{35}Cl ($^2\text{H}^{35}\text{Cl}$) の赤外吸収波数を推定せよ。

k_f は核質量に依存しない。波数比は $\mu^{-1/2}$ の比 [(2.4)式]。 D^{35}Cl の赤外吸収波数 = $2886 \times (\mu_{\text{DCl}} / \mu_{\text{HCl}})^{-1/2} = 2069 \text{ cm}^{-1}$ 。

(実測値 2091 cm^{-1} との差は非調和性による)

問題 2.1

H^{37}Cl , D^{37}Cl の赤外吸収波数を推定せよ。

OHP - $\text{H}^{35}\text{Cl} / \text{H}^{37}\text{Cl}$ 赤外吸収

2.2 赤外振動遷移

赤外(光学)遷移は双極子遷移 (\leftrightarrow ラマン散乱)

OHP - 赤外双極子遷移 / ラマン

[遷移双極子モーメント]

吸収, 発光強度は「遷移双極子モーメント」に依存

状態 i と f の間の遷移双極子モーメント

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \mu \psi_i dr \quad (2.6)$$

[赤外振動遷移]

二原子分子の双極子モーメント

近似：各原子に $\pm\delta q$ の電荷が局在

$$\mu = r\delta q = r_e\delta q + x\delta q = \mu_e + x\delta q \quad (2.7)$$

振動遷移双極子モーメント ($v=i \leftrightarrow j$)

$$\mu_{ji} = \mu_e \int \psi_j^* \psi_i dr + \delta q \int \psi_j^* x \psi_i dr = \delta q \int \psi_j^* x \psi_i dr \quad (2.8)$$

... ψ_i と ψ_j は直交 ($i \neq j$)

$$\text{ex.) } \int \psi_1^* x \psi_0 dr \neq 0, \int \psi_2^* x \psi_0 dr = 0$$

[選択則]

選択則：遷移が起こるか否かを決定する規則

$$\Delta v = \pm 1 \quad (2.9)$$

[赤外活性]

$$\frac{d\mu}{dr} = \delta q \neq 0 \quad \text{なら赤外活性} \quad (2.10)$$

ex.) 等核二原子分子 ($\text{N}_2, \text{O}_2, \text{etc.}$) の振動は赤外不活性

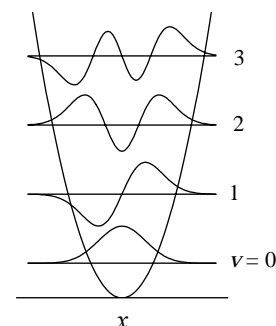


図 2.4 波動関数

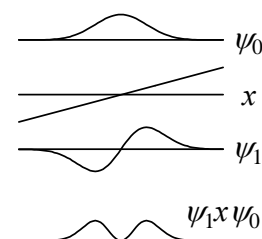


図 2.5a 許容遷移

問題 2.2

調和振動子の $v=1, v=3$ の波動関数を図示し、 $v=3 \leftrightarrow 1$ の遷移が禁制であることを説明せよ。

2.3 振動ラマン散乱

ラマン散乱は分極率遷移 (\leftrightarrow 赤外光学遷移)

[散乱モーメント]

ラマン散乱強度は「散乱モーメント」に依存

状態 i と f の間の散乱モーメント

$$\alpha_{fi} = \int \psi_f^* \alpha \psi_i dr \quad (2.11)$$

[振動ラマン散乱]

二原子分子の分極率

線形近似：電子雲の広がり r に線形

$$\alpha = \alpha_e + x\beta \quad (2.12)$$

振動ラマン散乱モーメント ($v=i \leftrightarrow j$)

$$\alpha_{ji} = \beta \int \psi_j^* x \psi_i dr \quad (2.13)$$

[選択則]

$$\Delta v = \pm 1 \quad (2.14)$$

[ラマン活性]

$$\frac{d\alpha}{dr} \neq 0 \quad \text{ならラマン活性} \quad (2.15)$$

ex.) 二原子分子はすべてラマン活性

OHP - 赤外双極子遷移 / ラマン

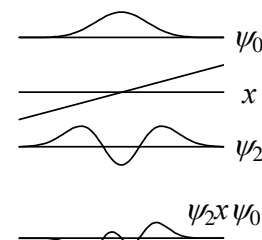


図 2.5b 禁制遷移

問題 2.3

N_2 分子の 1) 双極子モーメント, 2) 分極率 が分子振動座標 x にどのように依存するかを示し、赤外遷移・ラマン散乱が活性かどうかを判定せよ。