

### 3 二原子分子の回転

#### 3.1 剛体回転子近似

モデル「分子=棒でつながった原子」

$r$ : 核間距離,  $m_1, m_2$ : 原子 1, 2 の質量

二原子分子の慣性モーメント [ $\mu$ : 換算質量 - (2.3) 式]

$$I = \mu r^2 \quad (3.1)$$

古典回転エネルギー

$$E = \frac{1}{2} I \omega_x^2 + \frac{1}{2} I \omega_y^2 = \frac{J_{cl}^2}{2I} \quad (3.2)$$

$$J_{cl}^2 = J_x^2 + J_y^2 = (I\omega_x)^2 + (I\omega_y)^2$$

直線分子 = 二次元回転子

・ 分子の回転運動 → 量子化 (cf. Atkins 12 章 - 回転運動)

[エネルギー準位]

$$F(J) = BJ(J+1), J = 0, 1, 2, \dots \quad (3.3)$$

$B$ : 回転定数

$$B = \frac{\hbar^2}{2I} \quad (\text{エネルギー単位}) \quad (3.4a)$$

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c_0 I} \quad (\text{波数単位}) \quad (3.4b)$$

回転準位の多重度

$$g_J = 2J + 1 \quad (3.5)$$

#### 3.2 純回転遷移

OHP - 純回転遷移の古典解釈

遷移双極子モーメント

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \mu \psi_i d\tau \quad (3.6)$$

永久双極子モーメントを持つ ↔ 純回転遷移活性

ex.) 等核二原子分子 ( $N_2, O_2, \text{etc.}$ ): 不活性

[選択則]

$$\text{ex.) } \int \psi_1^* \mu \psi_0 d\tau \neq 0, \int \psi_2^* \mu \psi_0 d\tau = 0$$

$$\Delta J = \pm 1 \quad (3.7)$$

$J+1 \leftrightarrow J$  遷移波数

$$\tilde{\nu}_{J+1, J} = 2B(J+1) \quad (3.8)$$

~ 古典波数

cf.) 古典角運動量・古典波数

$$J_{cl} = \sqrt{2IF(J)} = \hbar\sqrt{J(J+1)}$$

$$\tilde{\nu}_{cl} = \frac{J_{cl}}{2\pi c_0 I} = 2B\sqrt{J(J+1)}$$

純回転遷移間隔 =  $2B$

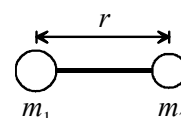


図 3.1 剛体回転子モデル

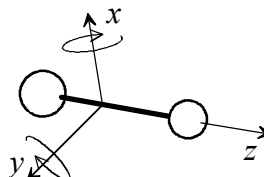


図 3.2 直線分子 = 二次元回転子

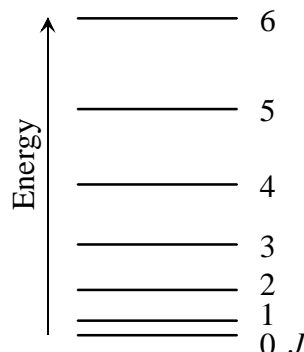


図 3.3 回転エネルギー準位

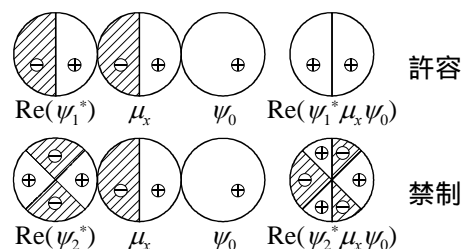


図 3.4 純回転遷移の選択則 (一次元回転子)

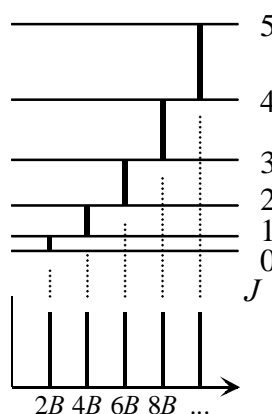


図 3.5 純回転遷移スペクトル

OHP - CO, HF 回転遷移

例題 3.1

$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  の遠赤外吸収スペクトルから結合距離  $r$  を求めよ

$$\tilde{\nu}_{4,3} = 8B = 15.38 \text{ cm}^{-1} \rightarrow B = 1.9225 \text{ cm}^{-1} \text{ [(3.10)式]}, I = 8.7686 \text{ amu } \text{\AA}^2 \text{ [(3.4b)式]},$$

$$\mu = 6.8562 \text{ amu [(2.3)式]}, r = 1.1309 \text{ \AA [(3.1)式]}$$

$$\tilde{\nu}_{10,9} = 20B = 38.41 \text{ cm}^{-1} \rightarrow B = 1.9205 \text{ cm}^{-1}, I = 8.7777 \text{ amu } \text{\AA}^2, r = 1.1315 \text{ \AA}$$

$$1 \text{ amu (原子質量単位)} = 1 \times 10^{-3} / N_A \text{ [kg]}, \quad m(\text{C}) = 12 \text{ amu}, \quad m(\text{O}) = 15.9949 \text{ amu}, \quad 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

$J \rightarrow$ 大で  $r \rightarrow$ 大となるのは、遠心歪のため

OHP 野辺山 45 m 電波望遠鏡

問題 3.1

オリオン星雲から観測される 86243.28 MHz のマイクロ波は振動励起状態 ( $v = 1$ ) の  $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$  の  $J = 2 \rightarrow 1$  遷移である。これからこの状態の SiO の核間距離を求めよ。

3.3 回転ラマン散乱

散乱モーメント

$$\alpha_{fi} = \int \psi_f^* \alpha \psi_i d\tau \quad (3.9)$$

二原子分子の分極率の角度依存

$$\alpha(\theta) = \alpha_0 + \frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}}{2} \cos 2\theta \quad (3.10)$$

分極率に "異方性"  $\leftrightarrow$  回転ラマン活性

ex.) 二原子分子 : 活性

[選択則]

$$\text{ex.) } \int \psi_1^* \Delta\alpha \psi_0 d\tau = 0, \int \psi_2^* \Delta\alpha \psi_0 d\tau \neq 0$$

$$\Delta J = 0, \pm 2 \quad (3.11)$$

$J + 2 \leftrightarrow J$  ラマンシフト波数

$$\tilde{\nu}_{J+2,J} = 2B(2J+3) \quad (3.12)$$

~ 古典回転波数  $\times 2$

回転ラマン散乱間隔 =  $4B$

OHP - 回転ラマンの古典解釈

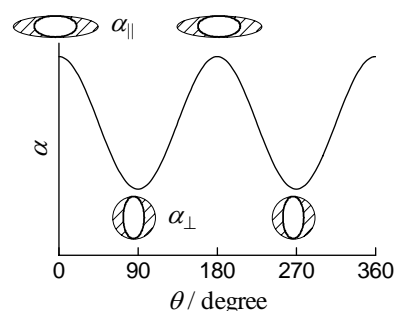


図 3.6 二原子分子回転と分極率

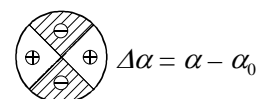


図 3.7 分極率の異方成分

OHP -  $^{15}\text{N}_2$  回転ラマンスペクトル

問題 3.2

$\text{H}_2$  分子の核間距離は  $0.742 \text{ \AA}$  である。これから  $\text{H}_2$  ( $^1\text{H}^1\text{H}$ ) および  $\text{D}_2$  ( $^2\text{H}^2\text{H}$ ) 分子の回転ラマンスペクトルの間隔を予想せよ。

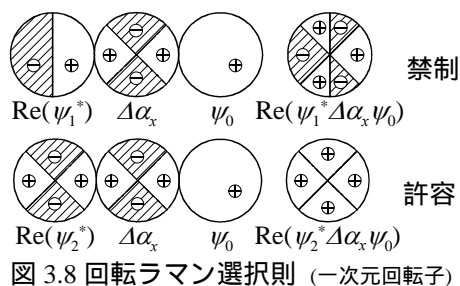


図 3.8 回転ラマン選択則 (一次元回転子)

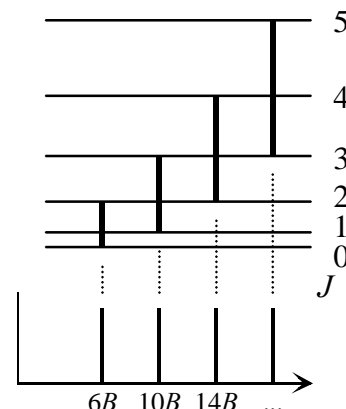


図 3.9 回転ラマン散乱スペクトル

### 3.4 振動 - 回転スペクトル

振動 - 回転エネルギー準位

$$S(v, J) = G(v) + F(J) \\ = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu + BJ(J+1) \quad (3.13)$$

光学(赤外)遷移選択則

$$\Delta v = \pm 1, \quad \Delta J = \pm 1 \quad (3.14)$$

ex.) 赤外吸収 [ $v = 1 \leftarrow 0$ ]

P 枝 [ $\Delta J = -1$ ]:  $J = 0 \leftarrow 1, 1 \leftarrow 2, \dots / P(1), P(2), \dots$

R 枝 [ $\Delta J = +1$ ]:  $J = 1 \leftarrow 0, 2 \leftarrow 1, \dots / R(0), R(1), \dots$

OHP - CO, NO 赤外吸収

cf.) 分子軸回りの電子軌道角運動量  $\Lambda \neq 0$  の場合

→ Q 枝 [ $\Delta J = 0$ ] も許容 [ $NO(2\Pi)$ ]

Q 枝 [ $\Delta J = 0$ ]:  $J = 0 \leftarrow 0, 1 \leftarrow 1, \dots / Q(0), Q(1), \dots$

ラマン散乱選択則

$$\Delta v = \pm 1, \quad \Delta J = 0, \pm 2 \quad (3.15)$$

ex.) 振動ラマン [ $v = 1 \leftarrow 0$ ]

O 枝 [ $\Delta J = -2$ ]:  $J = 0 \leftarrow 2, 1 \leftarrow 3, \dots / O(2), O(3), \dots$

S 枝 [ $\Delta J = +2$ ]:  $J = 2 \leftarrow 0, 3 \leftarrow 1, \dots / S(0), S(1), \dots$

OHP - N<sub>2</sub> 振動ラマン

$\Delta J$	-2	-1	0	+1	+2
スペクトル枝	O	P	Q	R	S

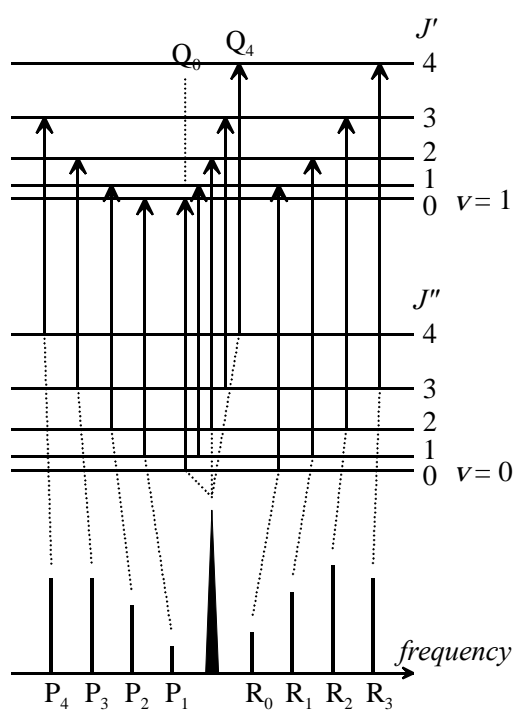


図 3.10 スペクトル枝 (IR)

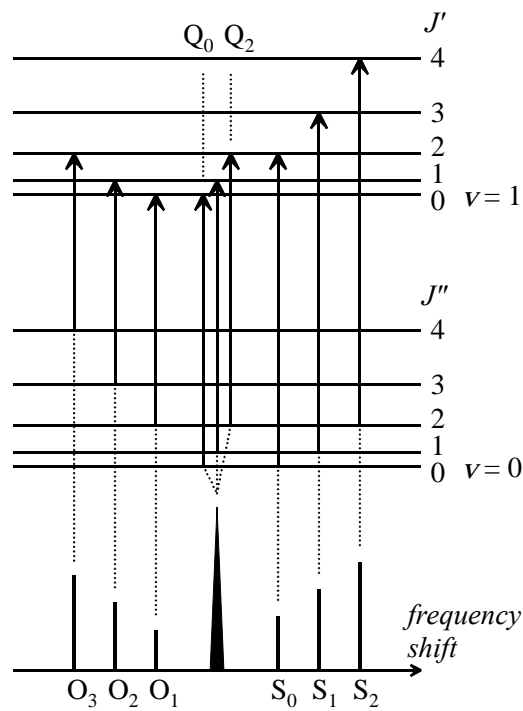


図 3.11 スペクトル枝 (Raman)