

4 多原子分子の振動と回転

4.1 多原子分子の振動

～独立な調和振動子の集まり (近似)

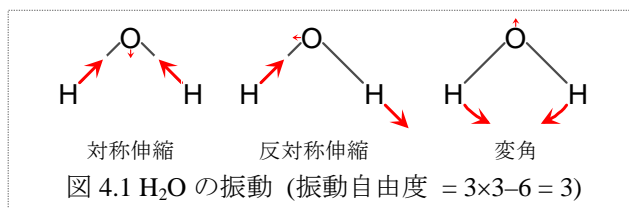
振動子の数

$$m_{\text{OSC}} = 3 n_{\text{ATOM}} - 6 \text{ (非直線分子)} \quad (4.1a)$$

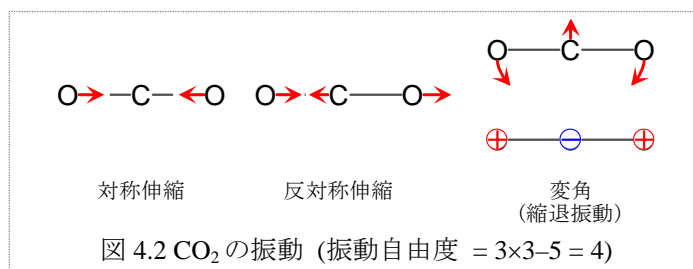
$$m_{\text{OSC}} = 3 n_{\text{ATOM}} - 5 \text{ (直線分子)} \quad (4.1b)$$

$3 n_{\text{ATOM}}$ = 原子核位置変化の運動の総自由度 = 並進自由度 + 回転自由度 + 振動自由度
(分子全体の)並進自由度 = 3, 回転自由度 = 3 (非直線分子), 2 (直線分子)

ex.) H_2O : $m_{\text{OSC}} = 3 \times 3 - 6 = 3$



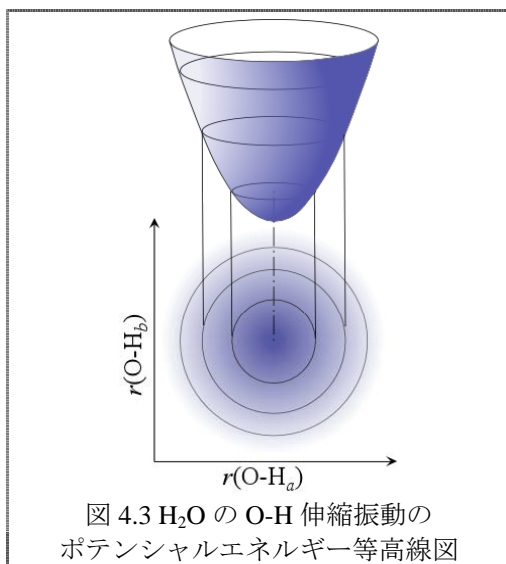
ex.) CO_2 : $m_{\text{OSC}} = 3 \times 3 - 5 = 4$



* 同じ結合(バネ)の振動は相互作用する
→ 基準振動の概念が必要

[基準振動]

ex.) H_2O : 1595 cm^{-1} = 変角,
 $3756, 3657 \text{ cm}^{-1}$ = OH 伸縮



$m(\text{O}) \gg m(\text{H}) \rightarrow$ 2 つの O-H 伸縮振動の相互作用小

ex.) CO_2 : 667 cm^{-1} = 変角,
 $2349, 1337 \text{ cm}^{-1}$ = CO 伸縮
 $m(\text{C}) < m(\text{O})$
→ 2 つの C-O 伸縮振動の相互作用大

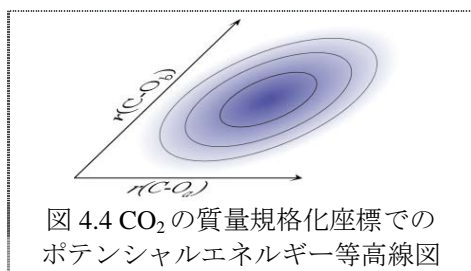
二原子分子の振動は、単一の質点 (質量 = 換算質量) のポテンシャルエネルギー曲線上での運動と等価であった (2 章-図 2.2)。

同様な取り扱いを 2 つの等価なバネでつながった 3 原子分子に適用することを考える。ポテンシャルエネルギーは図 4.3 のような 2 次元曲面になるだろう。

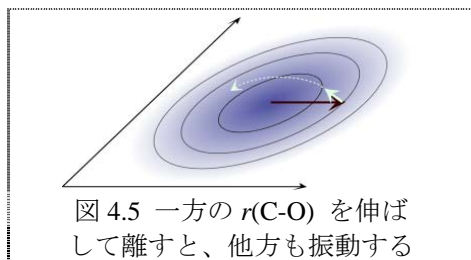
直感的に、 H_2O では中心の原子が重いので、その振動運動はもっぱら水素原子の位置の変化であり、2 つの OH 結合がどのような振動の仕方をして、振動の「実効質量」は、ほぼ同じである。従って、このポテンシャル曲面をそのまま使っても問題はなさそうである。実際に観測される振動の波数も、ほぼ等しく、別の言い方をすれば、(中心の原子が重いので) 2 つの OH 伸縮結合は、お互いに影響を及ぼさない (相互作用が小さい)。

しかし、 CO_2 になると H_2O の様にはいかない。直感的にも中心原子は特に重くないので、片方のバネを伸ばして、手を離すと、いずれ反対側のバネも中心原子の運動を通じて振動を始めよう。実際に観測される 2 つの振動の波数も、強い相互作用の結果、大きく分裂 ($2349 / 1337 \text{ cm}^{-1}$) している。

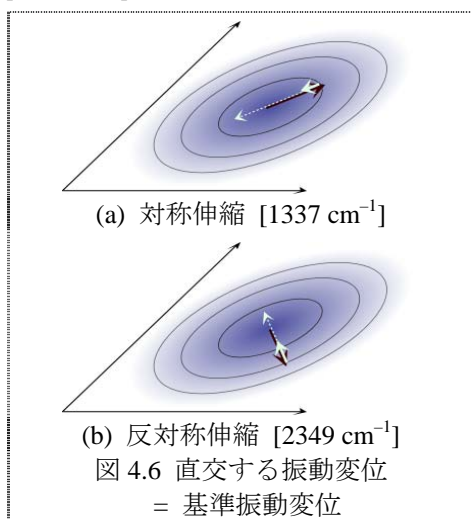
質量規格化座標:
... 全平面で実効質量が等しい



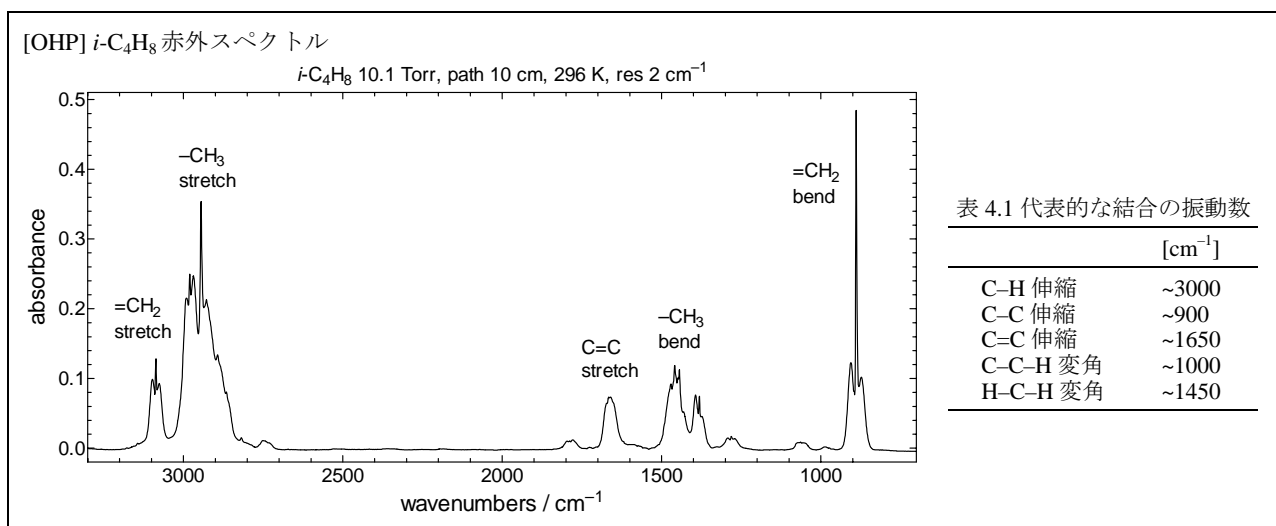
[基準振動でない振動]



[基準振動]



ex) *i*-C₄H₈ の赤外吸収スペクトル



この様な、中心原子の運動を通じた相互作用を、力学的に表現するためには、ポテンシャル曲面上のすべての位置における振動の「実効質量」が同じになるように、ポテンシャル曲面を描かなければならない。直感的に、対称伸縮 (2つの O のみが運動) と、反対称伸縮 (2つの O は相対位置を変えずに、C も動く) で、その質量は同じではなさそうである。中心原子が非常に軽い極限では、反対称伸縮では、殆ど、中心原子のみが動くことになる。これが重い両端の原子の運動と同じ質量とは思われない。

このような質量規格化を実現した結果が、図 4.4 の「斜交座標」である。中心原子が軽いほど、座標軸は大きく斜交する。中心原子が重い極限では座標軸は直交する。

斜交座標系のポテンシャル曲面上の質点の運動を考えよう。片方の CO 結合のみを伸ばして、手を離すという操作は、図 4.5 のように表現される。与えられた変位に対して、ポテンシャル面上で質点を受ける力は、等高線に直交する。この操作では、与えた変位と受ける力は、平行ではないため、質点は、他方の CO 結合の変位を含んだ、複雑な軌跡をたどって、運動するだろう。このような振動運動は、「基準振動」ではない。

次に、図 4.6 に 2 つの「基準振動」の変位を示す。今、等高線が楕円状に歪んでいるので、変位ベクトルと、ポテンシャル面上で受ける力のベクトルが逆 (平行) になる変位は、楕円の 2 つの軸方向への変位しかないとわかる。この 2 つの変位では、ちょうど逆方向の力を受けるので、質点は、同じ線の上を規則的に往復運動する。

この 2 つの変位ベクトル方向のポテンシャル面の断面を見ると、その二階微分 (力の定数) が大きく異なっている。すなわち、2 つの結合の振動の相互作用が大きい場合、等価であった 2 つの結合から出来る基準振動の周波数は、大きく分裂をする。

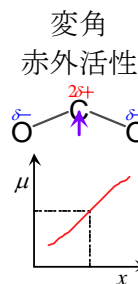
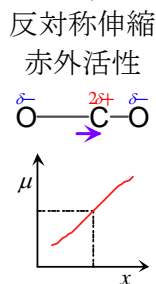
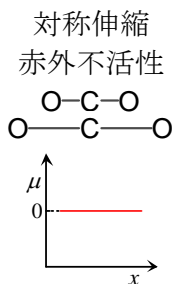
ここで「相互作用が強い」とは、「中心原子が軽い」ことであり、「座標軸の斜交の度合いが大きい」ことである。

図 4.5 のような振動は、2 つの基準振動の重ね合わせで記述できる。古典力学では、2 つの基準振動を任意の割合で重ね合わせた運動が許されるが、量子力学では、それぞれが整数の量子数をもつ離散的なエネルギー状態のみが許される。

[赤外活性・ラマン活性]

[赤外活性] 永久双極子を変化させる振動 ($\frac{\partial \mu}{\partial x} \neq 0$): 赤外活性

ex.) CO₂



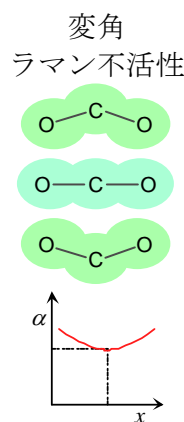
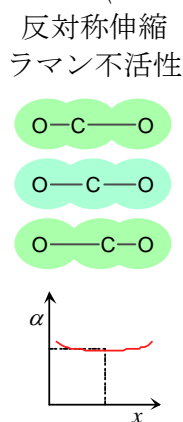
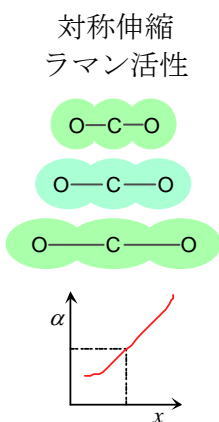
振動座標(例) $x = \frac{\Delta r_1}{\sqrt{2}} + \frac{\Delta r_2}{\sqrt{2}}$

$x = \frac{\Delta r_1}{\sqrt{2}} - \frac{\Delta r_2}{\sqrt{2}}$

$x = \angle OCO$

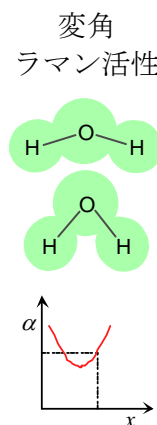
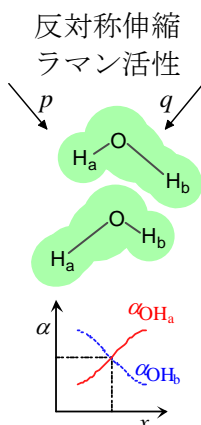
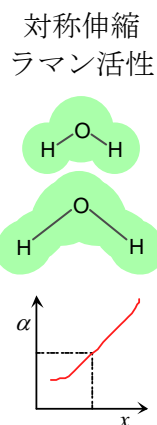
[ラマン活性] 分極率を変化させる振動 ($\frac{\partial \alpha}{\partial x} \neq 0$): ラマン活性

ex.) CO₂



CO₂の変角振動は、分極率を変化させるかもしれない。しかし、平衡構造付近における変角座標に対する分極率の変化率は、変角振動の対称性から、0でなければならない。したがって、CO₂の変角振動は、ラマン不活性である。

ex.) H₂O



H₂Oの反対称伸縮はCO₂と異なり、ラマン活性である。図のpの方向から見たとき、主にO-H_a結合の電子雲の広がり(分極率)が見えるが、これは振動によって変化する。qの方向からは、O-H_b結合の分極率が見えることになる。

H₂Oの変角振動もCO₂と異なりラマン活性である。変角座標に対する分極率の変化はCO₂の場合と類似であるが、平衡構造で屈曲しているため、平衡構造付近の変化率は0ではなくなる。

選択則 (赤外・ラマン)

$$\Delta \nu_i = \pm 1 \quad (4.2)$$

問題 4.1

以下の振動の、赤外活性・ラマン活性を判別せよ。

- a) H₂ (伸縮振動) D_{∞h}
- b) C₂H₄ ν₁ (全対称 C-H 伸縮) D_{2h}
- c) N₂O [直線 N-N-O 構造] ν₂ (変角) C_{∞v}
- d) SO₂ [三角形] ν₁ (対称伸縮), ν₃ (反対称伸縮) C_{2v}

4.2 多原子分子の回転

[慣性モーメント]

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad (4.3)$$

m_i : 原子 i の質量, r_i : 原子 i と回転軸の距離

回転軸: a 軸, b 軸, c 軸 (I の小さい順)

慣性モーメント: $I_A \leq I_B \leq I_C$

回転定数

(3.4a) と同様 (エネルギー単位)

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_A}, B = \frac{\hbar^2}{2I_B}, C = \frac{\hbar^2}{2I_C} \quad (4.4)$$

[エネルギー準位]

直線分子 ... 二原子分子と同じ: (3.3)式 (ex.: CO₂)

対称コマ

$$I_A = I_B \text{ または } I_B = I_C$$

偏長対称コマ ($I_A < I_B = I_C$)

ex.) CH₃F, C₂H₆

$$F(J, K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \quad (4.5)$$

$$J = 0, 1, 2, \dots \quad K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$$

$$\text{縮重度} = 2J + 1$$

偏平対称コマ ($I_A = I_B < I_C$)

ex.) C₆H₆, CH₃

(4.5) で $A \rightarrow C$

球コマ

$$I_A = I_B = I_C$$

ex.) CH₄, SF₆

$$F(J) = BJ(J+1) \quad (4.6)$$

$$J = 0, 1, 2, \dots \quad \text{縮重度} = (2J+1)^2$$

*上の何れにも該当しない ... 非対称コマ ($I_A < I_B < I_C$)

[純回転遷移・回転ラマン]

純回転遷移活性 \leftrightarrow 永久双極子モーメントを持つ

回転ラマン活性 \leftrightarrow 分極率に異方性がある

選択則 (対称コマ・球コマ)

純回転遷移

$$\Delta J = \pm 1; \Delta K = 0 \quad (4.7)$$

回転ラマン

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2; \Delta K = 0 \quad (4.8)$$

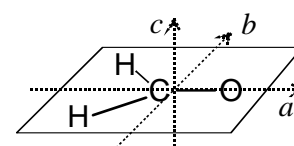


図 4.7 H₂CO の回転軸

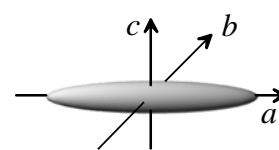


図 4.8a 偏長対称コマ ($I_A < I_B = I_C$)

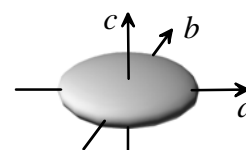


図 4.8b 偏平対称コマ ($I_A = I_B < I_C$)

問題 4.2

以下の分子の純回転遷移・回転ラマンは活性か、不活性か?

1) H₂, 2) CO₂, 3) NH₃, 4) SF₆

問題 4.3

CH₃ ラジカル(平面三角形構造) の c 軸回転定数, $C = 4.742 \text{ cm}^{-1}$, から C-H 結合距離を求めよ。