

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

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

μ : 換算質量 - (2.3) 式

古典回転エネルギー (二次元回転子)

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

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

[エネルギー準位]

回転運動 → 量子化 (cf. Atkins 12 章 - 回転運動*)

回転エネルギー準位

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

B : 回転定数

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

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

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

[回転波動関数と多重度]

波動関数: 球面調和関数 = 原子軌道の角度成分

多重度: エネルギー固有値が等しい、異なる解 (Schrödinger 方程式の) の数

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

$J=1$ の回転状態の多重度は 3 ↔ $l=1$ の原子軌道(p 軌道) は 3 重に縮退 (p_x, p_y, p_z)

→ 統計力学的に $J=0$ ($g_J=1$) より 3 倍存在しやすい

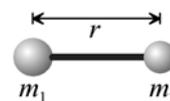


図 3.1 剛体回転子モデル

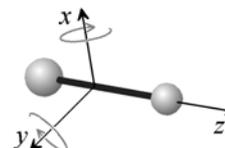


図 3.2 直線分子=二次元回転子*

* アトキンス 12 章の「二/三次元の回転」の原題は **Rotation in two/three dimensions** で正確には「二/三次元空間内の回転」である。回転運動はその自由度を「次元」とするので、それぞれ通常、一次元回転子/二次元回転子 と呼ばれるものに対応する

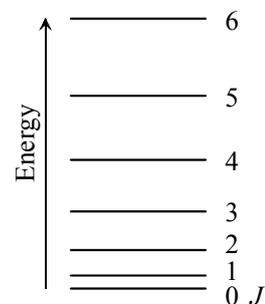
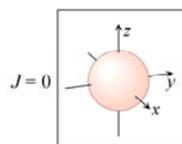


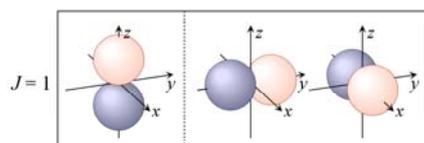
図 3.3 回転エネルギー準位

[OHP] 回転波動関数 (二次元回転子)

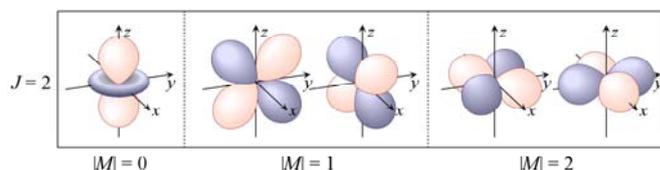
直線分子の回転運動は二次元の自由度 (2つの角度 θ, ϕ) を持つ。その運動は電子が原子核の周りを運動する時の角度成分と同様で、波動関数も s, p, d 軌道などの名前でないが深い原子軌道と同様である。回転量子数 J の状態が $2J+1$ 重に縮退していることは s, p, d 軌道の数がそれぞれ 1, 3, 5 であることに対応する。d 軌道では電子を入れる「軌道」が 5 つあるのと同様に、回転量子数 $J=2$ の状態は 5 通り存在し、 $J=0$ の状態よりも (その励起エネルギーを別にすれば) 5 倍存在しやすい。



~ s 軌道 ($l=0$) 非縮退



~ p 軌道 ($l=1$) 三重縮退
 p_z, p_y, p_x



~ d 軌道 ($l=2$) 五重縮退
 $d_{z^2}, d_{yz}, d_{zx}, d_{xy}, d_{x^2-y^2}$

3.2 純回転遷移

[OHP] 純回転遷移の古典解釈

分子の双極子モーメントの、電気ベクトル振動方向 z への射影 μ_z は分子の回転により変化する。
 ↓
 永久双極子モーメントを持つ分子は回転周波数と共鳴する電磁波を吸収(放出)する。

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 \leftrightarrow 純回転遷移活性

ex.) 等核二原子分子 ($N_2, O_2, etc.$): 不活性

[選択則]

[OHP] 純回転遷移の選択則 (一次元回転子)

純回転遷移の選択則は遷移双極子モーメントが 0 でない回転量子数の組み合わせとして導かれる。ここでは一次元回転の波動関数を用いて遷移双極子モーメントを計算する過程を模式的に示している。 $J=1 \leftrightarrow 0$ の遷移は実数部が 0 でないので許容遷移である。 回転波動関数の虚数部は縮退した波動関数を数学的に取り扱うための便法であって、実部・虚部のいずれかが 0 でない遷移は許容になる。 $J=2 \leftrightarrow 0$ の遷移は実部・虚部ともに 0 であって禁制である。 二次元回転子の場合は波動関数のいずれかが μ_x, μ_y, μ_z のいずれかに対して 0 でない遷移双極子モーメントを持てば、その遷移は許容である。

双極子モーメントの x 成分

回転波動関数

許容 $\int \psi_1^* \mu_x \psi_0 \neq 0$

禁制 $\int \psi_2^* \mu_x \psi_0 = 0$

純回転遷移双極子モーメント

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 (~ 古典波数)

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

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 = $2B$

[OHP] 二原子分子 (CO) の純回転遷移スペクトル

- 出典: "Spectra of Atoms and Molecules," P. F. Bernath, Oxford Univ. Press (1995).
- $15\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ の領域に、 $J=4\leftarrow 3$ (15.38 cm^{-1}) から $J=10\leftarrow 9$ (38.41 cm^{-1}) までの遷移が観測される。

問題 3.1

$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ の遠赤外吸収スペクトルから C-O 核間距離 r を求めよ。 $m(^{12}\text{C}) = 12, m(^{16}\text{O}) = 15.9949$ (単位 amu) を用いること。

3.3 回転ラマン散乱

分極率の異方性

[OHP] 回転ラマンの古典解釈

分子回転による分極率の変化は電磁波に振幅変調を与える

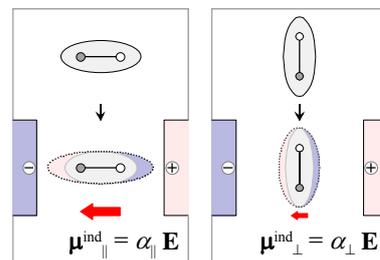


図 3.4 分極率の異方性

分子の分極率は、電場に対する分子の向きによって異なる。ある方向の電場から見れば分子の回転は分極率を変える。

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

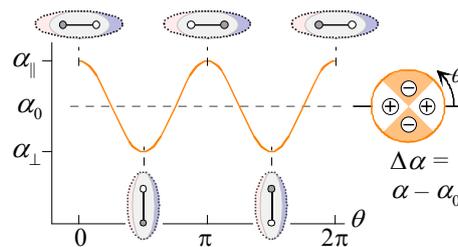


図 3.5 分極率の回転角による変化

[選択則]

[OHP] 回転ラマン選択則 (一次元回転子)

回転ラマンの選択則は散乱モーメントが 0 でない回転量子数の組み合わせとして導かれる。ここでは一次元回転の波動関数を用いて散乱モーメントを計算する過程を模式的に示している。 $J=1 \leftrightarrow 0$ は実部・虚部ともに 0 であって禁制である。 $J=2 \leftrightarrow 0$ は実部が 0 でないので許容である。二次元回転子の場合は波動関数のいずれかが $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ のいずれかに対して 0 でない散乱モーメントを持てば、許容である。

分極率の異方性の x 成分

回転波動関数

回転ラマン散乱モーメント

ex.) $\int \psi_1^* \Delta\alpha \psi_0 d\tau = 0, \int \psi_2^* \Delta\alpha \psi_0 d\tau \neq 0$
 $\Delta J = 0, \pm 2$ (3.11)

$J+2 \leftrightarrow J$ ラマンシフト波数
 $\tilde{\nu}_{J+2,J} = 2B(2J+3)$ (3.12)
 ~ 古典回転波数×2
 回転ラマン散乱間隔 = 4B

[OHP] $^{15}\text{N}_2$ 回転ラマンスペクトル

- 出典: "Spectra of Atoms and Molecules," P. F. Bernath, Oxford Univ. Press, New York (1995).
- $-170 \sim 170 \text{ cm}^{-1}$ の領域にほぼ等間隔で回転線が観測される。
 $S(J)$ は回転量子数 $J+2 \leftrightarrow J$ の散乱に相当し、ちょうど $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$ に観測される回転線は $S(12)$ である。
- 回転線 $S(J)$ の強度は J が偶数の場合と奇数の場合で異なり、 J の増加に対して交互に強・弱を繰り返していることがわかる。これは核スピンの対称性に由来する現象であるがこの講義では扱わない。

Stokes anti-Stokes Raman shift

・ $S(J) : J+2 \leftrightarrow J$ の遷移

問題 3.2
 $^{15}\text{N}_2$ の回転ラマンスペクトルから N-N 核間距離 r を求めよ。ちょうど 100 cm^{-1} に観測される遷移は $S(12)$ である。 $m(^{15}\text{N}) = 15.0001 \text{ amu}$ を用いること。