

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]

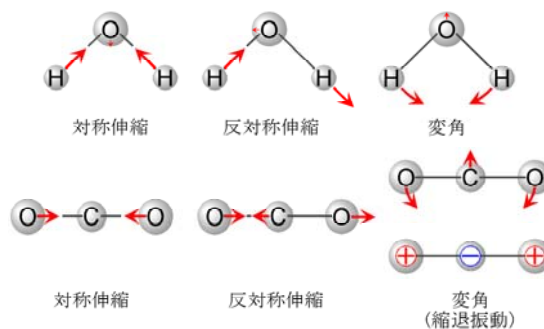
$$m_{\text{osc}} = 3n_{\text{atom}} - 6 \quad (\text{非直線分子}) \quad (4.1a)$$

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

* 全自由度($3n_{\text{atom}}$) = 並進(3) + 回転(3/2) + 振動
非直線分子/直線分子

ex.) H_2O : $m_{\text{osc}} = 3 \times 3 - 6 = 3$ 7.1

ex.) CO_2 : $m_{\text{osc}} = 3 \times 3 - 5 = 4$ 7.2



* 同じ結合の振動は相互作用 → 対称伸縮 + 反対称伸縮 (基準振動)

[基準振動]

= 直交した振動

片方のばねを伸ばして手を離す → 両方のばねが複雑な運動 (直交していない!)

• 二次元ポテンシャルエネルギー面 → 7.3

質量規格化 → 斜交 (実効質量が面上の全位置で等しい)

H_2O : 7.4 中心:重 → 相互作用:弱・少し斜交・分裂小 ($3756, 3657 \text{ cm}^{-1}$)

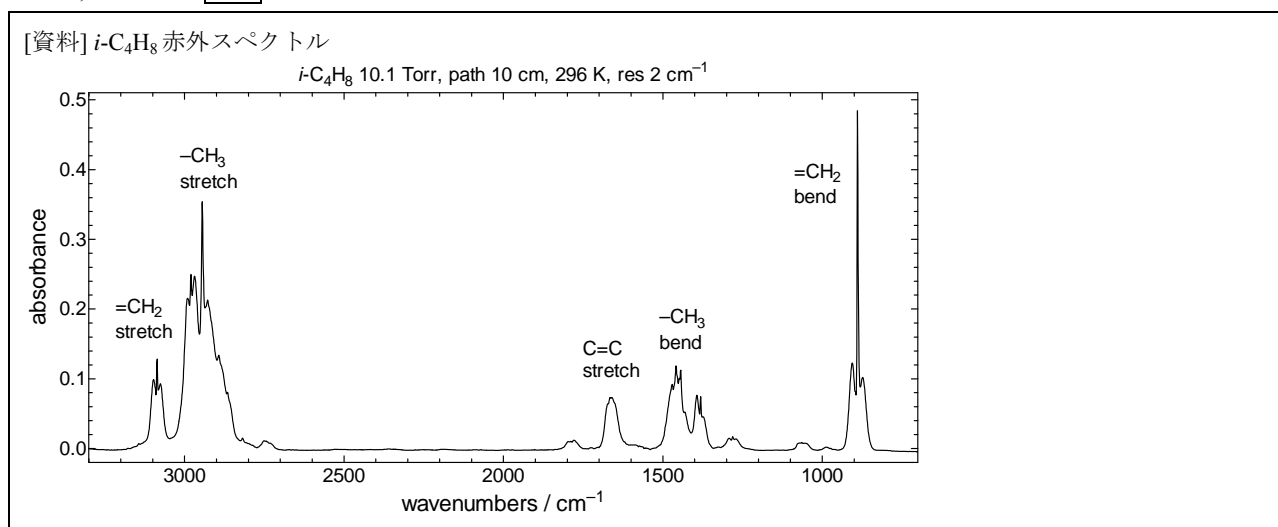
CO_2 : 7.5 中心:軽 → 相互作用:強・大きく斜交・分裂大 ($2349, 1337 \text{ cm}^{-1}$)

• 基準振動でない変位: 7.6 $\mathbf{f}(\text{力}) \nparallel \mathbf{x}(\text{変位})$

• 基準振動: 7.7 $\mathbf{f}(\text{力}) \parallel \mathbf{x}(\text{変位})$

[赤外吸収スペクトル]

ex) $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 7.8

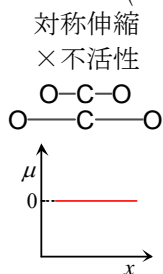


• 代表的な結合の振動数 7.9

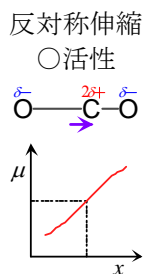
[赤外活性・ラマン活性]

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

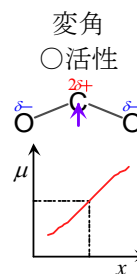
ex.) CO₂



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



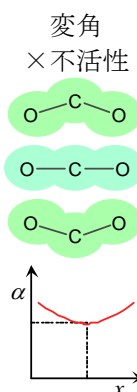
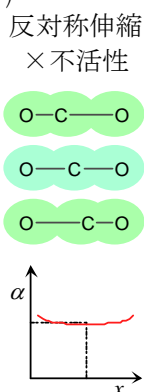
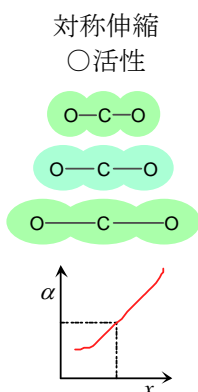
$x = \frac{\Delta r_1}{\sqrt{2}} - \frac{\Delta r_2}{\sqrt{2}}$



$x = \angle OCO$

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

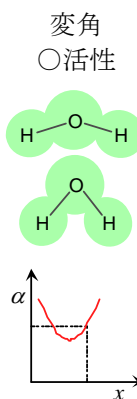
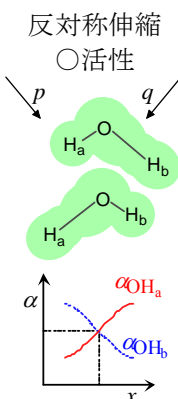
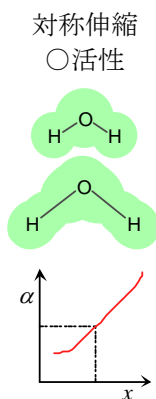
ex.) CO₂



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。

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。

ex.) H₂O



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。

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)
- b) C₂H₄ ν₁ (全対称 C-H 伸縮)
- c) N₂O [直線 N-N-O 構造] ν₂ (変角)
- d) SO₂ [二等辺三角形] ν₁ (対称伸縮)
- e) SO₂ ν₃ (反対称伸縮)

[選択則] (赤外・ラマン)

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

4.2 多原子分子の回転

[慣性モーメント]

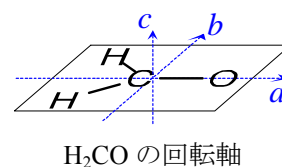
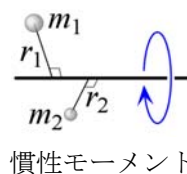
$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad (4.3)$$

 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 ... (3.4) と同様

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_A}, \quad B = \frac{\hbar^2}{2I_B}, \quad C = \frac{\hbar^2}{2I_C} \quad [\text{エネルギー単位}] \quad (4.4a)$$

$$A = \frac{\hbar}{4\pi c_0 I_A}, \dots \quad [\text{波数単位}] \quad (4.4b)$$



[エネルギー単位]

直線分子 ... 二原子分子と同じ: (3.2) 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 $A \rightarrow C$

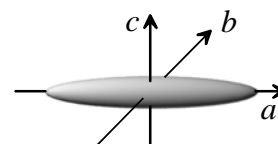
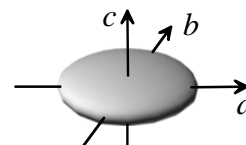
球コマ

$$I_A = I_B = I_C$$

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 ($I_A < I_B < I_C$)偏長対称コマ
($I_A < I_B = I_C$)偏平対称コマ
($I_A = I_B < I_C$)

[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

問題 4.2

以下の分子の純回転遷移・回転ラマンはそれぞれ活性か不活性か?

1) H₂, 2) CO₂, 3) NH₃, 4) SF₆