

2. 二原子分子の振動

2.1 調和振動子近似

モデル「分子=理想的なバネでつながった原子」

r : 核間距離, r_e : 平衡核間距離, x : 変位 ($x = r - r_e$), k_f : 力の定数
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]

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

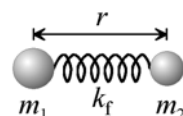
3.3 二原子分子の赤外吸収

ばね定数・結合次数・結合解離エネルギー

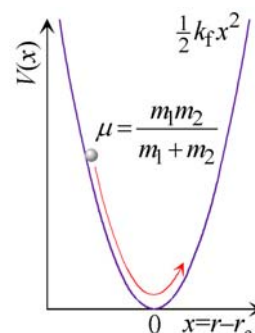
単結合: $\sim 300 \text{ kJ mol}^{-1}$ ~ 三重結合: $\sim 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$

[エネルギー準位]

分子振動 \rightarrow 量子化 (cf. Atkins 9 章 [6 版 12 章] - 振動運動)



調和振動子モデル



二原子分子の振動 = 質量 μ の粒子の運動

バネでつながった 2 つの質点の振動運動は、換算質量 μ の粒子の (2.1) 式のポテンシャルエネルギー上での運動と等価である。

<振動状態の量子化を示すいくつかの実験事実>

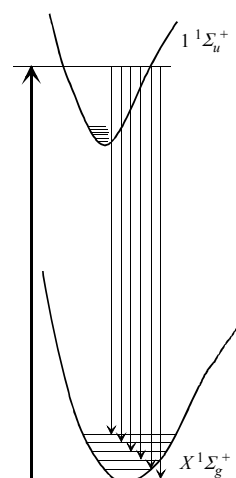
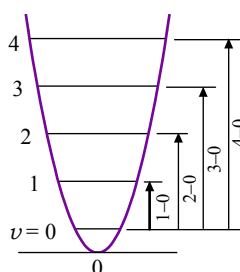
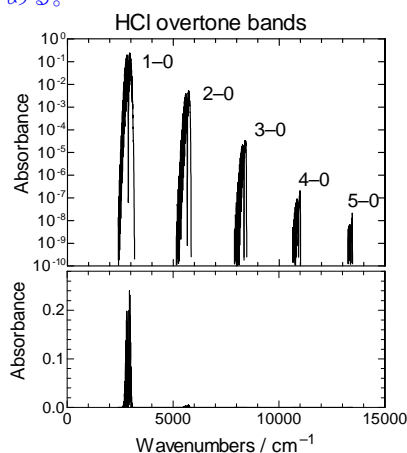
3.1 Cl_2 励起状態の発光スペクトル

励起状態 $1^1\Sigma_u^+$ の振動状態 $v' = 39$ に励起された Cl_2 の発光スペクトルは、基底状態の振動量子状態 $v'' = 0, 1, 2, \dots$ への規則的に並んだピークを示す。

[スペクトルの出典: J. Wömer *et al.*, *Z. Phys.* **D7**, 383 (1988).]

3.2 HCl 分子の倍音バンド

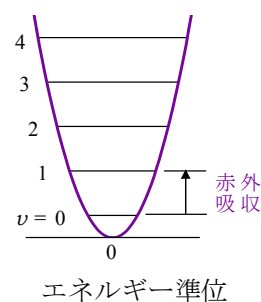
気体 HCl 分子の赤外吸収には、調和振動子近似では禁制であるが、弱い倍音吸収が観測される。これらは、振動量子数 $v = 0$ から、 $v = 2, 3, 4, \dots$ への吸収である。



振動エネルギー準位

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

赤外吸収周波数 = 分子振動周波数 (古典力学)
= $v = 1 \leftarrow 0$ 遷移 (量子力学)



エネルギー準位

問題 2.1

$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 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。

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

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

* 化学結合の強さは核の電荷が同じであれば同じなので (2.4) の k_f は同位体で変化しない。

* 必要であれば以下を用いよ。

M_{H} (^1H 原子のモル質量) = 1.0078 g mol^{-1} , M_{D} (^2H 原子の ") = 2.0141 g mol^{-1} ,

$M_{\text{Cl}35}$ (^{35}Cl 原子の ") = 34.969 g mol^{-1}

(解)

・ (2.4) で k_f が同じ \rightarrow 波数 $\left(\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c_0} \right)$ は $\mu^{-1/2}$ に比例。

$$\cdot \mu(\text{H}^{35}\text{Cl}) = \frac{1.0078 \times 34.969}{1.0078 + 34.969} = 0.9796, \quad \mu(\text{D}^{35}\text{Cl}) = \frac{2.0141 \times 34.969}{2.0141 + 34.969} = 1.9044$$

$$\text{D}^{35}\text{Cl} \text{ の吸収波数} = 2886 \times [\mu(\text{D}^{35}\text{Cl}) / \mu(\text{H}^{35}\text{Cl})]^{-1/2} = 2070\text{ cm}^{-1}.$$

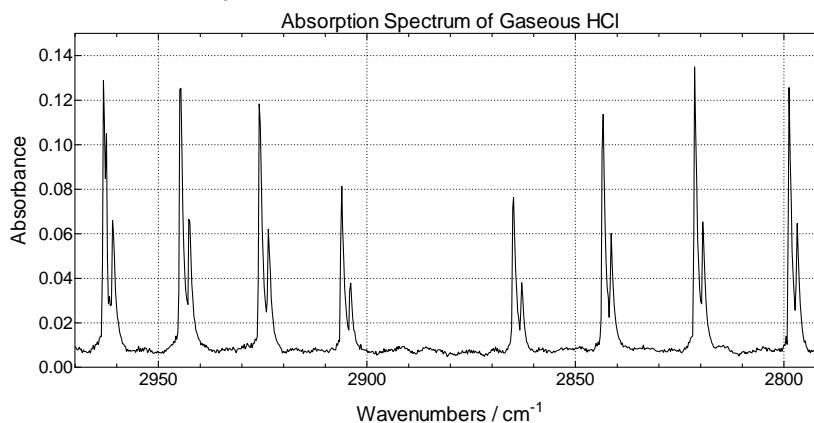
[答] 2070 cm⁻¹

実測値(D^{35}Cl) = 2091 cm^{-1} との違いは非調和性による

cf.) $M_{\text{X}} \gg M_{\text{H}}, M_{\text{D}}$ なら $\tilde{\nu}(\text{DX}) : \tilde{\nu}(\text{HX}) \approx 1 : \sqrt{2}$

3.4 $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ と $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ の赤外吸収スペクトル

^{35}Cl と ^{37}Cl の天然存在比は約 3:1 である。HCl の赤外吸収には、弱いピークが約 2 cm^{-1} ほど低波数側に現れるが、これは $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ の吸収である。



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 [分極率遷移])

* 「ラマン散乱」に対して、通常の光吸収・発光過程を総称して「光学遷移」と呼ぶ。

4.1 赤外(振動光学)遷移の古典的解釈

古典的には、赤外振動遷移は、振動による分子の双極子モーメントの周期的な変化が、共鳴する (同じ周波数の) 電磁波を吸収・発生する過程であると解釈される。N₂のような双極子を持たない二原子分子の振動は電磁波を発生・吸収することはない (赤外不活性)。

双極子モーメント

双極子モーメント = 0

赤外活性 (HCl): E

赤外不活性 (N₂): E

t

[遷移双極子モーメント]

吸収・発光強度 \propto 遷移双極子モーメント

状態 i と f の間の遷移双極子モーメント

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

ψ_i, ψ_f : 状態 i, f の波動関数, μ : 双極子モーメント

cf. 時間依存摂動論 (Atkins 9.10)

$$\hat{H}^{(1)}(t) = \mu_z E \cos \omega t$$

[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 ($v = j \leftrightarrow i$)

$$\begin{aligned} \mu_{ji} &= \mu_e \int \psi_j^* \psi_i dx + \delta q \int \psi_j^* x \psi_i dx \\ &= \delta q \int \psi_j^* x \psi_i dx \quad (2.8) \end{aligned}$$

ψ_i, ψ_j : 振動量子数 i, j の振動状態の波動関数 *.
調和振動子では、 ψ_i と ψ_j ($i \neq j$) は直交。

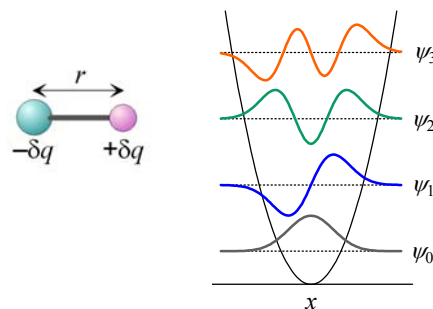
* この波動関数は、振動 (原子核の運動) の波動関数

ex.) $v = 1 \leftrightarrow 0$: $\int \psi_1^* x \psi_0 dx \neq 0$

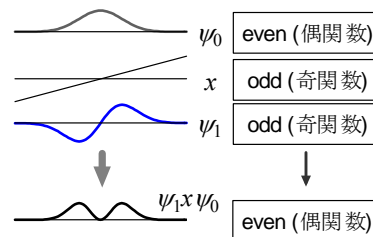
(右図 a) 許容遷移

ex.) $v = 2 \leftrightarrow 0$: $\int \psi_2^* x \psi_0 dx = 0$

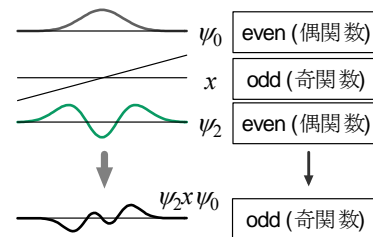
(右図 b) 禁制遷移



振動波動関数 (調和振動子)



(a) 許容遷移 ($v = 1 \leftrightarrow 0$)



(b) 禁制遷移 ($v = 2 \leftrightarrow 0$)

[選択則]

(= 遷移が許容になる条件)

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

* 選択則のすべては $\psi^* x \psi$ の偶奇のみでは説明できない

[赤外活性]

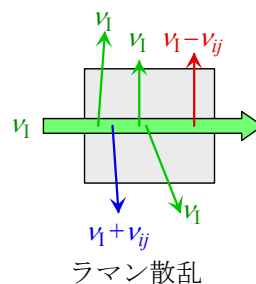
$$\frac{d\mu}{dr} = \delta q \neq 0 \text{ なら赤外活性} \quad (2.10)$$

ex.) 等核二原子分子 (N₂, O₂, etc.) の振動は赤外不活性

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 [双極子遷移])

$$\begin{aligned} \nu_{\text{scatter}} &= \nu_1 \text{ (レーリー散乱)} \\ &= \nu_1 - \nu_{ij} \text{ (ラマン散乱, ストークス光*)} \\ &= \nu_1 + \nu_{ij} \text{ (ラマン散乱, 反ストークス光*)} \end{aligned}$$



分極率

外部電場 (\mathbf{E}) によって双極子 (μ_{ind}) が誘起される割合 (α)

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E} \quad (2.11)$$

4.2 振動ラマン散乱の古典的解釈

振動ラマン散乱は、古典的には以下のように解釈される。振動は分極率 (\propto 電子雲の広がり) を変化させ、電磁波による誘起双極子が変化させるので、電磁波に振幅変調を与える。この電磁波のフーリエ変換には、元の基本波から振動周波数だけシフトしたサイドバンドが基本波の両側に現われる。低周波側、高周波側のサイドバンドがそれぞれ、ストークス光、半ストークス光に対応する。

[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

$$\alpha_{fi} = \int \psi_f^* \alpha \psi_i d\tau \quad (2.12)$$

[振動ラマン散乱]

二原子分子の分極率
 $\alpha \propto$ 電子雲の広がり r に線形
 $\alpha = \alpha_e + x\beta$

$$(2.13)$$

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

$$\alpha_{ji} = \beta \int \psi_j^* x \psi_i dx \quad (2.14)$$

... 積分は赤外振動遷移と同じ

[選択則]

$$\Delta \nu = \pm 1 \quad (2.15)$$

[ラマン活性]

$$\frac{d\alpha}{dr} \neq 0 \text{ ならラマン活性} \quad (2.16)$$

ex.) 二原子分子はすべてラマン活性

振動ラマン散乱

古典的解釈では Stokes 光 (長波長 / 低エネルギー側) と 反 Stokes 光 (短波長 / 高エネルギー側) は同じ強度でなければならないが、実際の振動ラマン散乱では多くの分子がより低いエネルギー状態(基底状態)にあるため、Stokes 光が強く、反 Stokes 光は見られないことも多い

問題 2.2

H₂ の振動ラマンスペクトルは波数 $\tilde{\nu} = 4161 \text{ cm}^{-1}$ に観測される。これから H₂ の"ばね"の力の定数 k_f (単位 N m⁻¹) を求めよ。

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

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

$$\nu = c_0 \tilde{\nu}$$

* 必要であれば以下を用いよ。

c_0 (真空中の光速) = $2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, N_A (アボガドロ定数) = $6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$,

M_H (¹H 原子のモル質量) = $1.0078 \text{ g mol}^{-1}$.

(解)

$$\cdot (2.4) \text{ と } \nu = c_0 \tilde{\nu} \text{ から } k_f = (2\pi c_0 \tilde{\nu})^2 \mu. \quad \mu = \frac{1.0078 \times 10^{-3}}{2 \times 6.0221 \times 10^{23}} = 8.3675 \times 10^{-28} \text{ kg}$$

$$\text{よって } k_f = (2 \times 3.1416 \times 2.9979 \times 10^8 \times 4161 \times 10^2)^2 \times 8.3675 \times 10^{-28} = 514.0$$

[答] 514.0 N m⁻¹
