

3. 二原子分子の回転

3.1 剛体回転子近似

= 分子は棒でつながった原子

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

[エネルギー準位]

回転運動 → 量子化 (cf. Atkins 9 章*(6 版 12 章))

回転エネルギー準位 (二次元回転子)

$$F(J) = BJ(J+1), J = 0, 1, 2, \dots \quad (3.2)$$

B : 回転定数, $\hbar = h/2\pi$

$$B = \frac{\hbar^2}{2I} \quad (\text{エネルギー単位}) \quad (3.3)$$

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

[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)

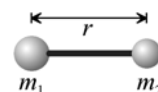
多重度: 同じエネルギー固有値を持つ、

異なる解 (Schrödinger 方程式の) の数

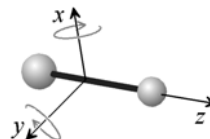
$$g_J = 2J + 1 \quad (3.5)$$

$J=1$ 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

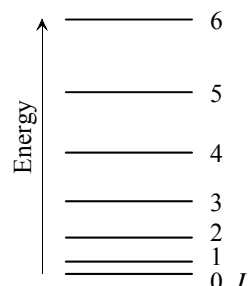


剛体回転子モデル



直線分子=二次元回転子*

* アトキンス 9 章 (6 版 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」。回転運動はその自由度を「次元」とするので、それぞれ、一次元回転子/二次元回転子 に対応する

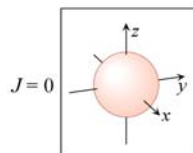
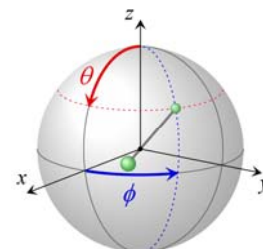


回転エネルギー準位

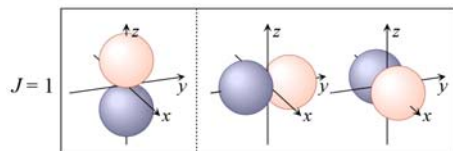
5.1 回転波動関数 (二次元回転子)

• 直線分子の回転運動は二次元の自由度を持つ。回転運動では重心は動かないので、二原子分子の場合、一方の原子の位置が決まると他方は自動的に決まる。したがって、重心を中心とする角度座標 θ, ϕ で一方の原子の位置を表現することで、回転運動を書き表すことができる (右図を参照)。

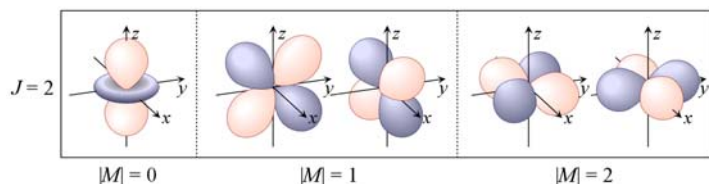
• その運動は電子が原子核の周りを運動する時の角度成分と同様で、波動関数も s, p, d 軌道などの名前で見み深い原子軌道と同様である。回転量子数 J の状態が $2J+1$ 重に縮退していることは s, p, d 軌道の数それぞれ 1, 3, 5 であることに対応する。d 軌道では電子を入れる「軌道」が 5 つあるのと同様に、回転量子数 $J=2$ の状態は 5 通り存在し、 $J=0$ の状態よりも (その励起エネルギーを別にすれば) 5 倍存在しやすい。



~ s 軌道 ($l=0$) 非縮退

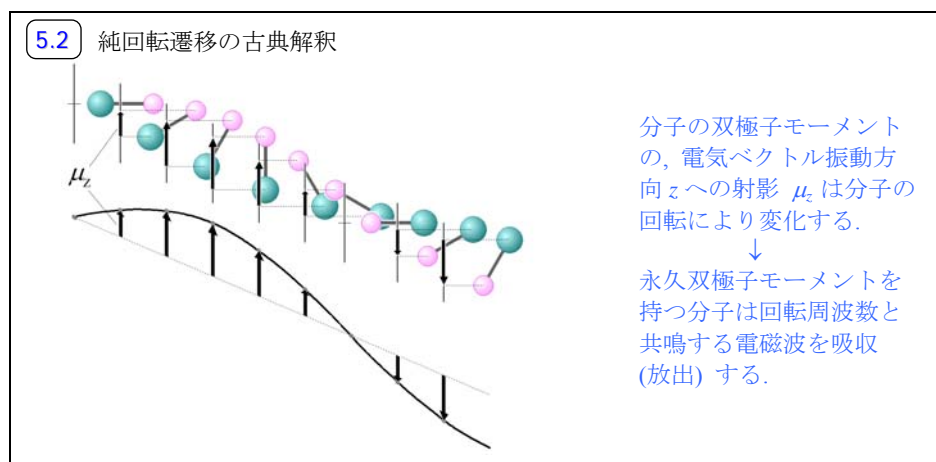


~ p 軌道 ($l=1$) 三重縮退
 p_z, p_y, p_x



~ 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



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 ($N_2, O_2, etc.$) は不活性

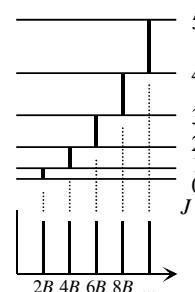
選択則 (\leftarrow 遷移双極子モーメント)

$$\Delta J = \pm 1 \quad (3.6)$$

遷移波数 ($J+1 \leftrightarrow J$)

$$\tilde{\nu}_{J+1, J} = 2B(J+1) \quad (3.7)$$

間隔 $2B$ で観測される



5.3 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

問題 3.1

$^{12}C^{16}O$ の遠赤外吸収スペクトルから C-O 核間距離 r を求めよ。

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

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

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c_0 I} \quad (\text{波数単位}) \quad (3.4) \quad \text{ただし } \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$\tilde{\nu}_{J+1, J} = 2B(J+1) \quad (3.7)$$

* 必要であれば以下を用いよ。

c_0 (真空中の光速) = $2.9979 \times 10^8\text{ m s}^{-1}$, h (プランク定数) = $6.6261 \times 10^{-34}\text{ J s}$,

N_A (アボガドロ定数) = $6.0221 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$,

M_{C-12} (^{12}C 原子のモル質量) = 12 g mol^{-1} , M_{O-16} (^{16}O 原子の m) = 15.995 g mol^{-1} .

(解)

1) B を求める。 $J=4 \leftarrow 3$ (15.38 cm^{-1}) から $\tilde{\nu}_{4,3} = 8B = 15.38\text{ cm}^{-1} \rightarrow B = 1.9225\text{ cm}^{-1}$.

$J=10 \leftarrow 9$ (38.41 cm^{-1}) から $\tilde{\nu}_{10,9} = 20B = 38.41\text{ cm}^{-1} \rightarrow B = 1.9205\text{ cm}^{-1}$.

2) $\mu = [(12 \times 15.995) / (12 + 15.995)] \times 10^{-3} / N_A = 1.1385 \times 10^{-26}\text{ kg}$

3) (3.1), (3.4) から $r = \left(\frac{h}{8\pi^2 c_0 B \mu} \right)^{1/2}$. $B = 192.25\text{ m}^{-1}$ を使うと

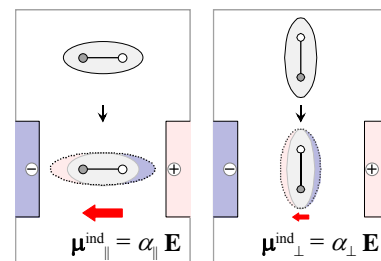
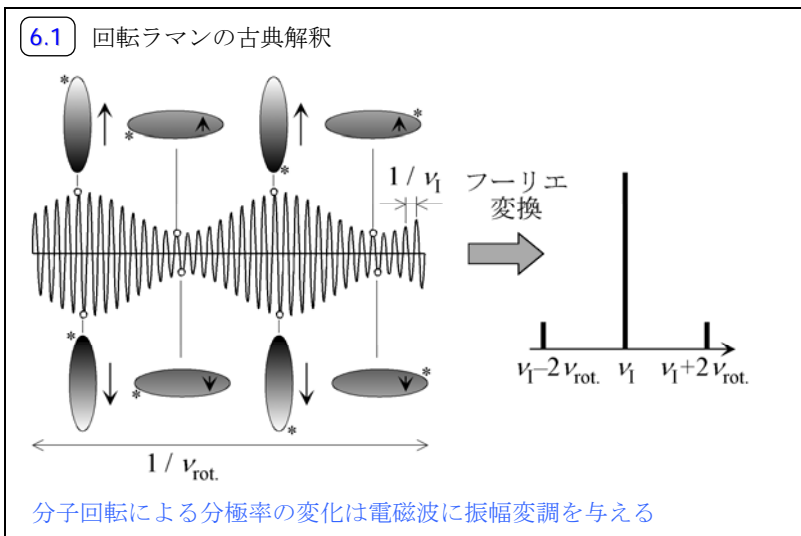
$$r = \left(\frac{6.6261 \times 10^{-34}}{8 \times 3.1416^2 \times 2.9979 \cdot 10^8 \times 192.25 \times 1.1385 \cdot 10^{-26}} \right)^{1/2} = 1.1309 \times 10^{-10}\text{ m} (1.1309\text{ \AA}).$$

[答] 1.1309 \AA [$\leftarrow B = 1.9225 \text{ cm}^{-1} (J = 4 \leftarrow 3)$]

1.1315 \AA [$\leftarrow B = 1.9205 \text{ cm}^{-1} (J = 10 \leftarrow 9)$]

cf.) $J \rightarrow$ 大で $r \rightarrow$ 大 ($B \rightarrow$ 小) となるのは遠心歪 (遠心力により核間距離が伸びる)

3.3 回転ラマン散乱



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。

二原子分子の分極率の角度依存

$$\alpha(\theta) = \alpha_0 + \frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}}{2} \cos 2\theta \quad (3.8)$$

分極率に異方性 \leftrightarrow 回転ラマン活性

ex.) 二原子分子：活性

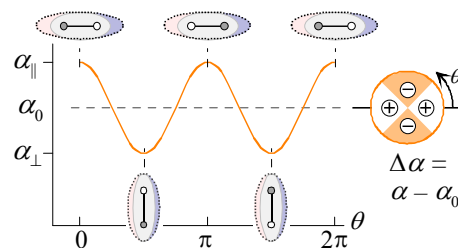
選択則

$$\Delta J = 0, \pm 2 \quad (3.9)$$

ラマンシフト波数 ($J+2 \leftrightarrow J$)

$$\tilde{\nu}_{J+2,J} = 2B(2J+3) \quad (3.10)$$

間隔 $4B$ で観測される



分極率の回転角による変化

6.2 $^{15}\text{N}_2$ 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。

