

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]

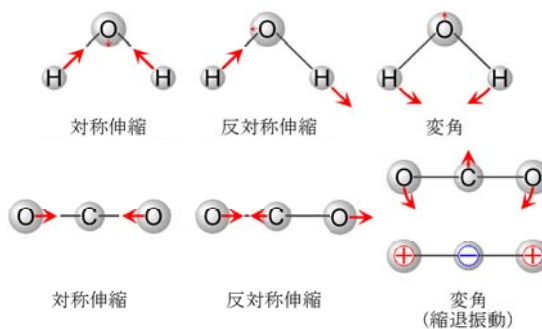
$$m_{\text{osc}} = 3n_{\text{atom}} - 6 \quad (\text{非直線分子}) \quad (4.1a)$$

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

* 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.) $\text{H}_2\text{O}: m_{\text{osc}} = 3 \times 3 - 6 = 3$

7.1



ex.) $\text{CO}_2: m_{\text{osc}} = 3 \times 3 - 5 = 4$

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)

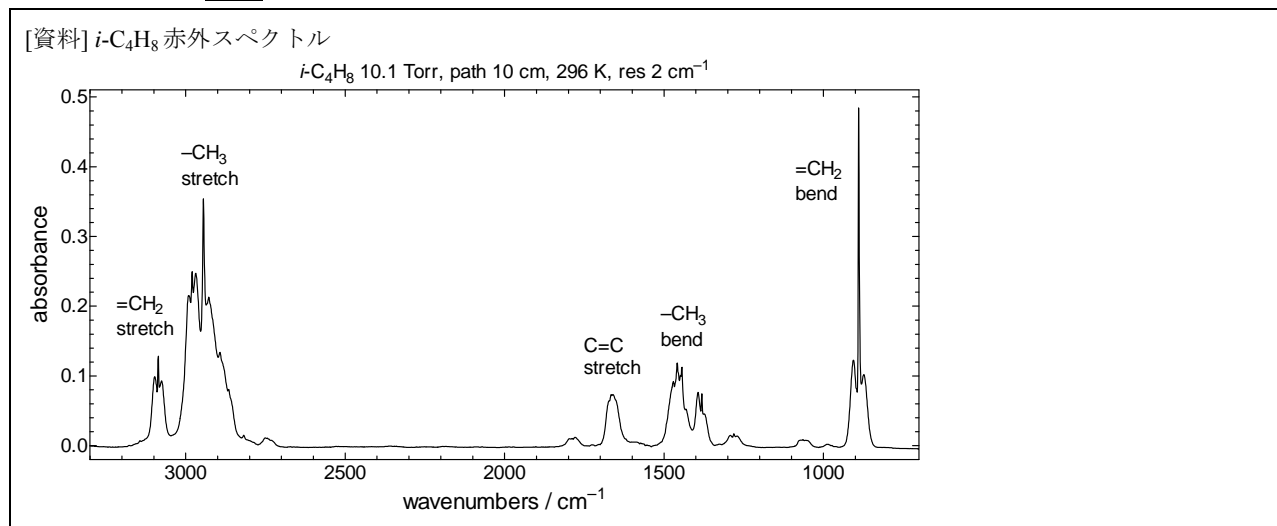
[基準振動]

= 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!)

[赤外吸収スペクトル]

ex) $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 7.3



・ 代表的な結合の振動数 7.4

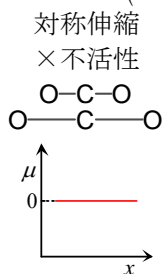
[選択則] (赤外・ラマン)

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

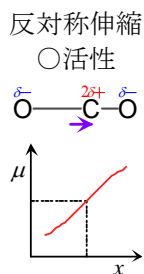
[赤外活性・ラマン活性]

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

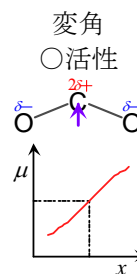
ex.) CO₂



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



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

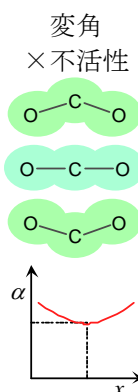
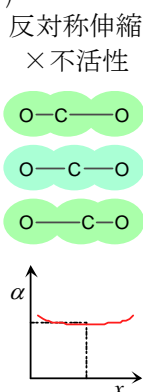
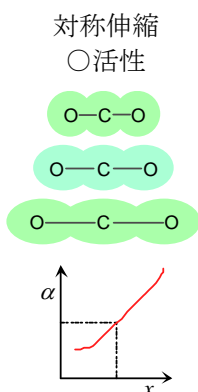


$$x = \angle OCO$$

振動座標

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

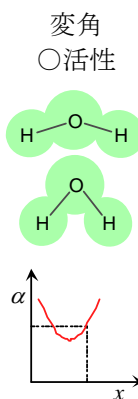
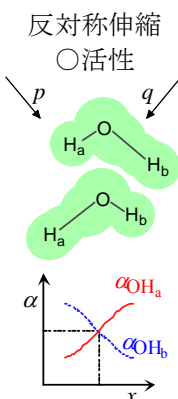
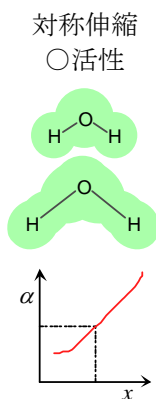
ex.) CO₂



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

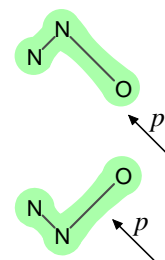
以下の振動の、赤外活性・ラマン活性を判別せよ。

- 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)

(解)

	(○:活性, ×:不活性)		(参考)	
	赤外	ラマン	点群	対称種
a) H ₂	×	○	D _{∞h}	σ _g ⁺ (a _{1g})
b) C ₂ H ₄ ν ₁	×	○	D _{2h}	a _g
c) N ₂ O ν ₂	○	○	C _{∞v}	π (e ₁)
d) SO ₂ ν ₁	○	○	C _{2v}	a ₁
e) " ν ₃	○	○	"	b ₂

* 対称な CO₂ の変角振動がラマン不活性であるのに対して、c) の N₂O の変角振動 (ν₂) は、ラマン活性である。これは、2つの結合、(N-N と N-O) が等価でないため、右図を p の方向から見てみることで、理解できるであろう。



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

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

$$A = \frac{\hbar}{4\pi c_0 I_A}, \dots \quad [\text{波数単位}] \quad (4.5)$$

[エネルギー単位] → 7.8

[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

$$F(J, K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \quad (4.6)$$

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

$$\text{縮重度} = 2J + 1$$

偏平対称コマ ($I_A = I_B < I_C$)

ex.) C₆H₆, CH₃

$$(4.5) \text{ で } A \rightarrow C$$

球コマ

$$I_A = I_B = I_C$$

ex.) CH₄, SF₆

$$F(J) = BJ(J+1) \quad (4.7)$$

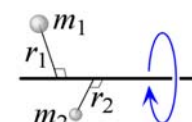
$$J = 0, 1, 2, \dots \quad \text{縮重度} = (2J + 1)^2$$

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

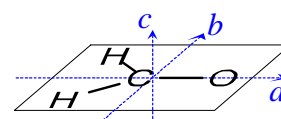
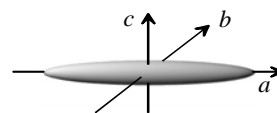
[純回転遷移・回転ラマン]

純回転遷移活性 ↔ 永久双極子モーメントを持つ

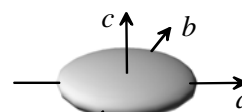
回転ラマン活性 ↔ 分極率に (2 回回転対称の) 異方性がある



慣性モーメント

H₂CO の回転軸

偏長対称コマ
($I_A < I_B = I_C$)

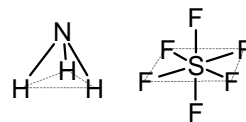


偏平対称コマ
($I_A = I_B < I_C$)

問題 4.2

以下の分子の純回転遷移・回転ラマンはそれぞれ活性か不活性か？

- 1) H_2 , 2) CO_2 , 3) NH_3 , 4) SF_6



(解)

	(活性:○ 不活性:×)	
	純回転遷移	回転ラマン
1) H_2	×	○
2) CO_2	×	○
3) NH_3	○	○
4) SF_6	×	×