

## 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]

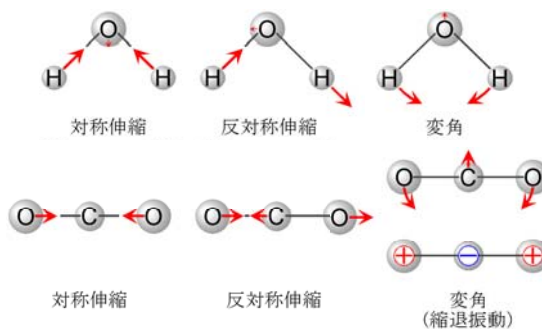
$$m_{\text{osc}} = 3n_{\text{atom}} - 6 \quad (\text{非直線分子}) \quad (4.1a)$$

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

\* 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)

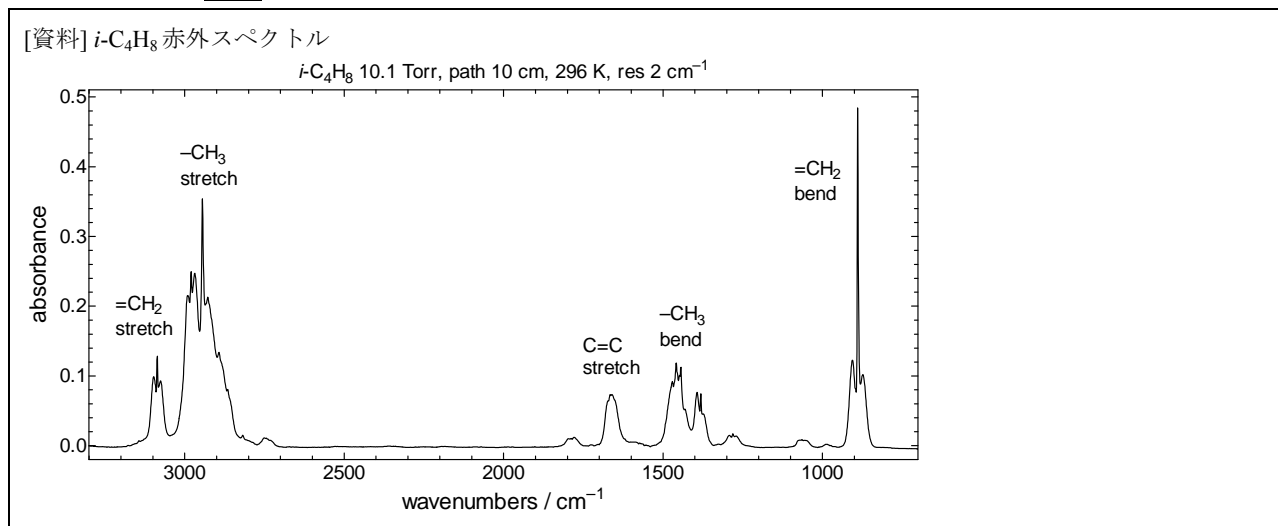
[基準振動]

= 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

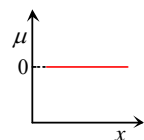
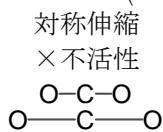
[選択則] (赤外・ラマン)

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

[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

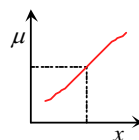
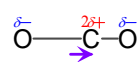
ex.) CO<sub>2</sub>



振動座標

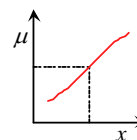
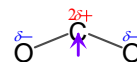
$$x = \frac{\Delta r_1}{\sqrt{2}} + \frac{\Delta r_2}{\sqrt{2}}$$

反対称伸縮  
○活性



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

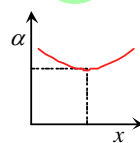
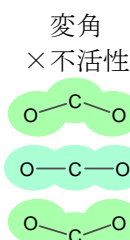
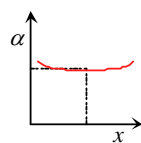
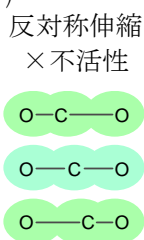
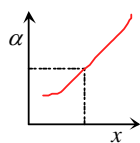
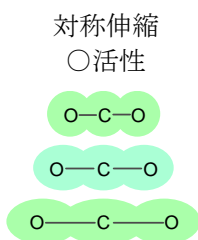
変角  
○活性



$$x = \angle \text{OCO}$$

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

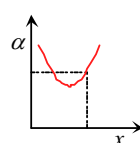
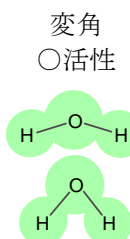
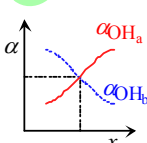
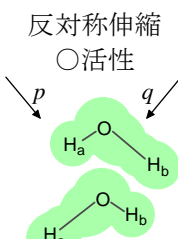
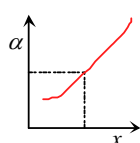
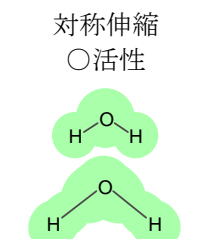
ex.) CO<sub>2</sub>



CO<sub>2</sub> 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、CO<sub>2</sub> の変角振動は、ラマン不活性である。

H<sub>2</sub>O の反対称伸縮は CO<sub>2</sub> 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<sub>a</sub> 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<sub>b</sub> 結合の分極率が見えることになる。

ex.) H<sub>2</sub>O



H<sub>2</sub>O の変角振動も CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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

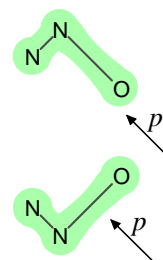
以下の振動の、赤外活性・ラマン活性を判別せよ。

- a) H<sub>2</sub> (伸縮振動)
- b) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ν<sub>1</sub> (全対称 C-H 伸縮)
- c) N<sub>2</sub>O [直線 N-N-O 構造] ν<sub>2</sub> (変角)
- d) SO<sub>2</sub> [二等辺三角形] ν<sub>1</sub> (対称伸縮)
- e) SO<sub>2</sub> ν<sub>3</sub> (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 <sub>2</sub>	×	○	D <sub>∞h</sub>	σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> (a <sub>1g</sub> )
b) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ν <sub>1</sub>	×	○	D <sub>2h</sub>	a <sub>g</sub>
c) N <sub>2</sub> O ν <sub>2</sub>	○	○	C <sub>∞v</sub>	π(e <sub>1</sub> )
d) SO <sub>2</sub> ν <sub>1</sub>	○	○	C <sub>2v</sub>	a <sub>1</sub>
e) " ν <sub>3</sub>	○	○	"	b <sub>2</sub>

\* 対称な CO<sub>2</sub> の変角振動がラマン不活性であるのに対して、c) の N<sub>2</sub>O の変角振動 (ν<sub>2</sub>) 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.: CO<sub>2</sub>)

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.) CH<sub>3</sub>F, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

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

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

$$\text{縮重度} = 2J + 1$$

偏平対称コマ ( $I_A = I_B < I_C$ )

ex.) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>

$$(4.5) \text{ で } A \rightarrow C$$

球コマ

$$I_A = I_B = I_C$$

ex.) CH<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>

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

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

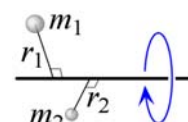
\* 上の何れにも該当しない ... 非対称コマ ( $I_A < I_B < I_C$ )

[純回転遷移・回転ラマン]

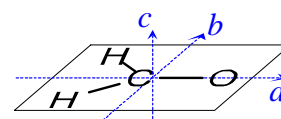
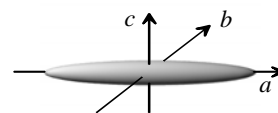
純回転遷移活性 ↔ 永久双極子モーメントを持つ

回転ラマン活性 ↔ 分極率に (2 回回転対称の) 異方性がある

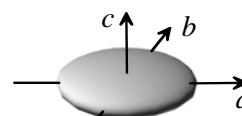
→ 7.9



慣性モーメント

H<sub>2</sub>CO の回転軸

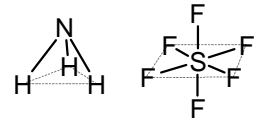
偏長対称コマ  
( $I_A < I_B = I_C$ )



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)  $\text{H}_2$ , 2)  $\text{CO}_2$ , 3)  $\text{NH}_3$ , 4)  $\text{SF}_6$



(解)

	(活性:○ 不活性:×)	
	純回転遷移	回転ラマン
1) $\text{H}_2$	×	○
2) $\text{CO}_2$	×	○
3) $\text{NH}_3$	○	○
4) $\text{SF}_6$	×	×