

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 : ばね定数
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]

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

・ 分子の振動運動 → 量子化 (cf. Atkins 12 章 - 振動運動)

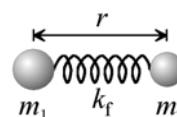


図 2.1 調和振動子モデル

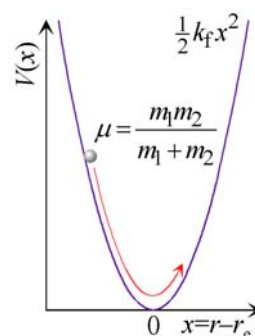


図 2.2 ポテンシャルエネルギー曲線上の質量 μ の粒子の運動

バネでつながった 2 原子の振動運動は、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〉

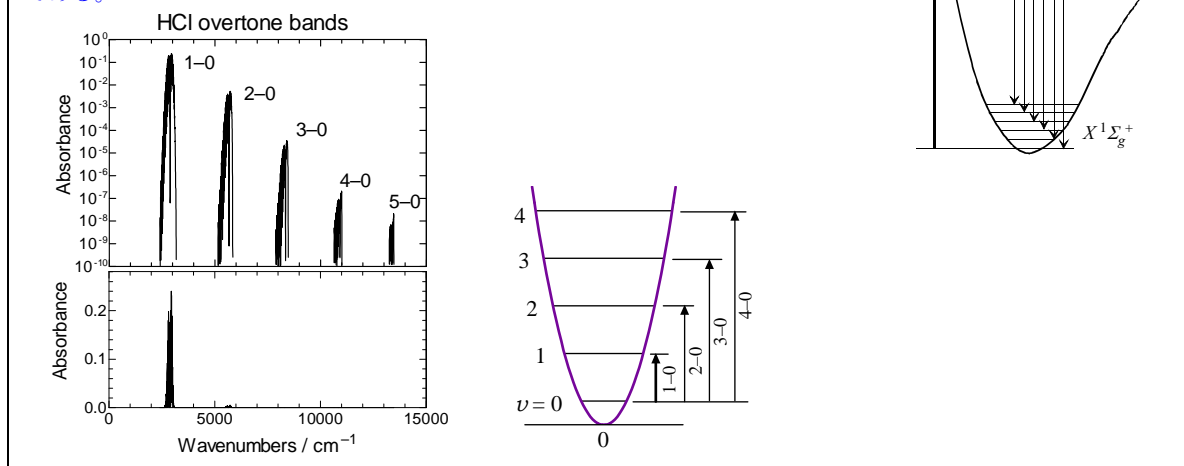
[OHP] Cl_2 励起状態の発光スペクトル

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).]

[OHP] 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。



[エネルギー準位]

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

cf.) 赤外吸収周波数 = 分子振動周波数 [$v = 1 \leftarrow 0$ 遷移]

二原子分子の赤外吸収 cm^{-1} (μm)		(資料 3)
HCl	2886 (3.47)	
NO	1876 (5.33)	
CO	2143 (4.67)	

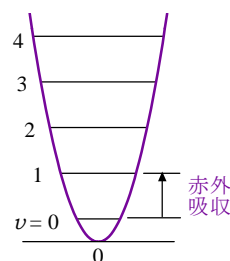


図 2.3 エネルギー準位

ばね定数 [N m ⁻¹] と結合次数, 結合解離エネルギー [kJ mol ⁻¹]			
HBr	384	1	366
Cl ₂	318	1	243
O ₂	1139	2	498
NO	1548	2.5	632
CO	1855	3	1076
N ₂	2241	3	945

(資料 3)

例題 2.1

H³⁵Cl の赤外吸収波数 2886 cm⁻¹ から D³⁵Cl (²H³⁵Cl) の赤外吸収波数を推定せよ。

k_f は核質量に依存しない. 波数比は $\mu^{-1/2}$ の比 [(2.4)式].

→ D³⁵Cl の赤外吸収波数 = 2886 × ($\mu_{\text{DCl}} / \mu_{\text{HCl}}$)^{-1/2} = 2069 cm⁻¹.

(概算) $\mu(\text{H}^{35}\text{Cl}) \cong \frac{1 \cdot 35}{1 + 35} \approx 1$, $\mu(\text{D}^{35}\text{Cl}) \cong \frac{2 \cdot 35}{2 + 35} \approx 2$ → DCl 波数は HCl の約 $\frac{1}{\sqrt{2}}$

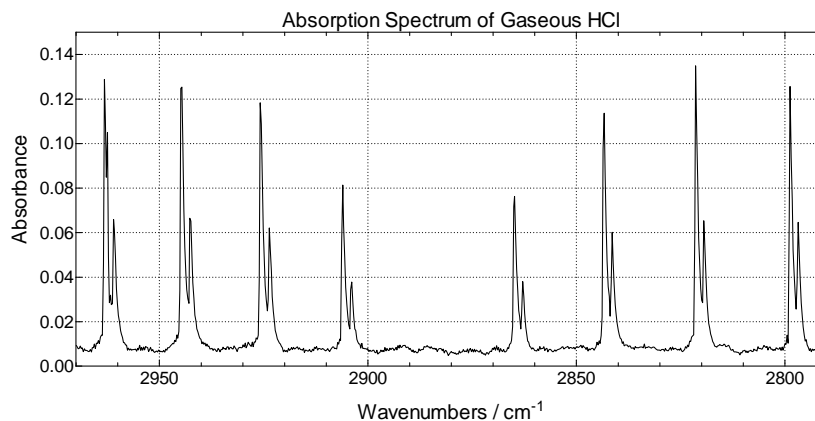
実測値(DCl) = 2091 cm⁻¹ (違いは非調和性による)

問題 2.1

H³⁷Cl, D³⁷Cl の赤外吸収波数を推定せよ。

[OHP] H³⁵Cl と H³⁷Cl の赤外吸収スペクトル

³⁵Cl と ³⁷Cl 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 H³⁷Cl 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。

[OHP] 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

赤外活性 (HCl): E

赤外不活性 (N₂): E

[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

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

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

[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

$$\mu = r \delta q = r_e \delta q + x \delta q = \mu_e + x \delta q \quad (2.7)$$

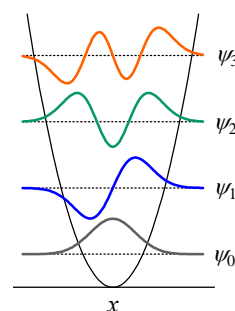
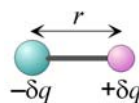


図 2.4 振動波動関数 (調和振動子)

振動遷移双極子モーメント ($\nu = j \leftrightarrow i$)

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

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.) $\nu = 1 \leftrightarrow 0$: $\int \psi_1^* x \psi_0 \, dr \neq 0$ (図 2.5a) 許容遷移

ex.) $\nu = 2 \leftrightarrow 0$: $\int \psi_2^* x \psi_0 \, dr = 0$ (図 2.5b) 禁制遷移

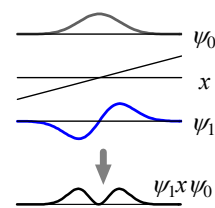


図 2.5a 許容遷移

[選択則]

選択則: 遷移が許容になる条件

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

[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

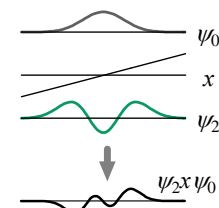


図 2.5b 禁制遷移

問題 2.2

調和振動子の $\nu = 1, \nu = 3$ の波動関数を図示し、 $\nu = 3 \leftrightarrow 1$ の遷移が禁制であることを説明せよ。

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])

[OHP] 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, 反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

$$\alpha_{fi} = \int \psi_f^* \alpha \psi_i dr \quad (2.11)$$

[振動ラマン散乱]

二原子分子の分極率

線形近似: 電子雲の広がり r に線形

$$\alpha = \alpha_e + x\beta \quad (2.12)$$

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

$$\alpha_{ji} = \beta \int \psi_j^* x \psi_i dr \quad (2.13)$$

... 積分は赤外振動遷移と同じ

[選択則]

$$\Delta v = \pm 1 \quad (2.14)$$

[ラマン活性]

$$\frac{d\alpha}{dr} \neq 0 \text{ ならラマン活性} \quad (2.15)$$

ex.) 二原子分子はすべてラマン活性

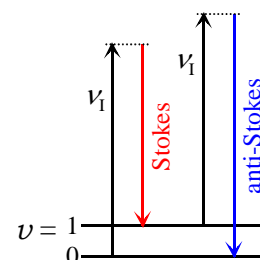


図 2.6 振動ラマン散乱

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、実際のラマン散乱では多くの分子がより低いエネルギー状態にあるため、Stokes 光が強く、反 Stokes 光は見られないことも多い

問題 2.3

N_2 分子の 1) 双極子モーメント, 2) 分極率 が分子振動座標 x にどのように依存するかを図示し、赤外遷移・ラマン散乱が活性かどうかを判定せよ。