

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

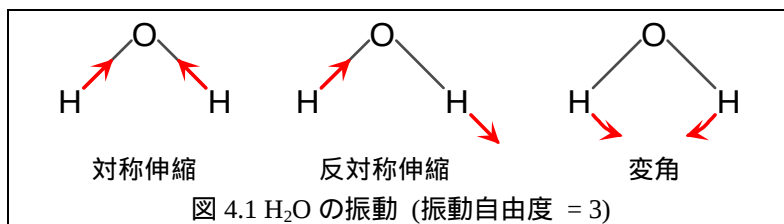
$$m_{\text{OSC}} = 3 n_{\text{ATOM}} - 6 \text{ (非直線分子)} \quad (4.1a)$$

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

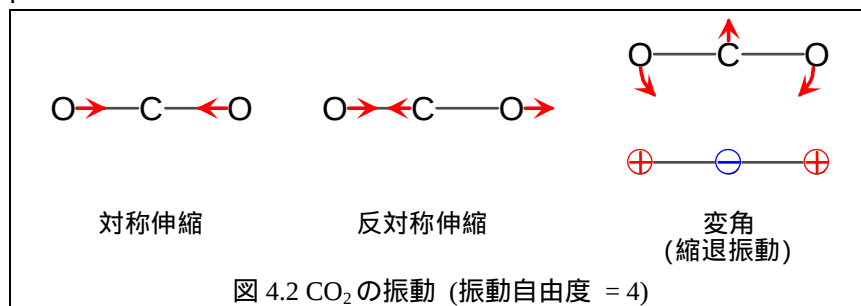
$3 n_{\text{ATOM}}$ = (原子核の位置変化に関する) 分子の総自由度 = [並進自由度] + [回転自由度] + [振動自由度]

並進自由度 = 3, 回転自由度 = 3 (非直線分子), 2 (直線分子)

ex.) H_2O : $m_{\text{OSC}} = 3 \times 3 - 6 = 3$

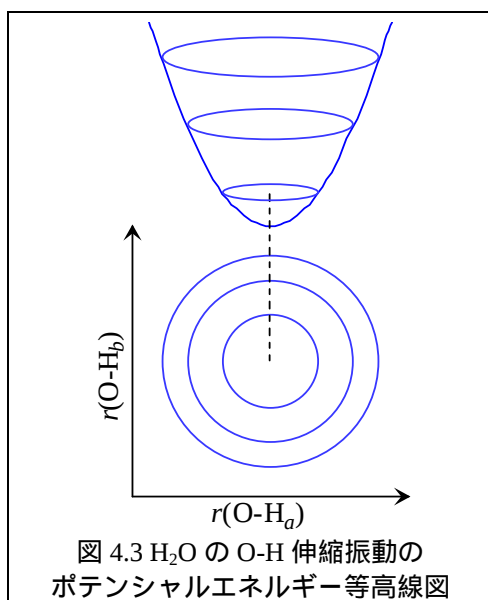


ex.) CO_2 : $m_{\text{OSC}} = 3 \times 3 - 5 = 4$



[基準振動]

ex.) H_2O : 1595 cm^{-1} = 変角,
 $3756, 3657 \text{ cm}^{-1}$ = OH 伸縮



$$m(\text{O}) \gg m(\text{H})$$

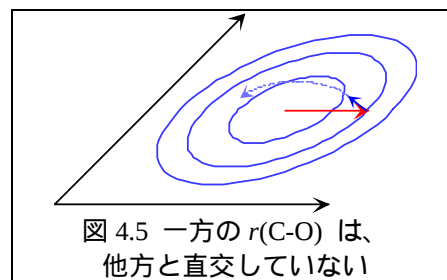
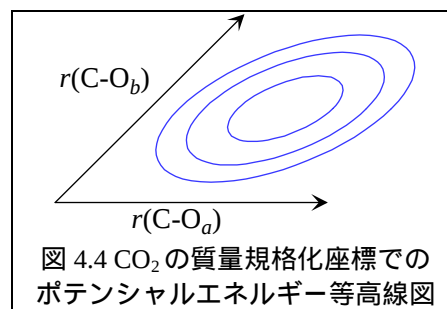
→ 2 つの O-H 伸縮振動の相互作用小

ex.) CO_2 : 667 cm^{-1} = 変角,
 $2349, 1337 \text{ cm}^{-1}$ = CO 伸縮

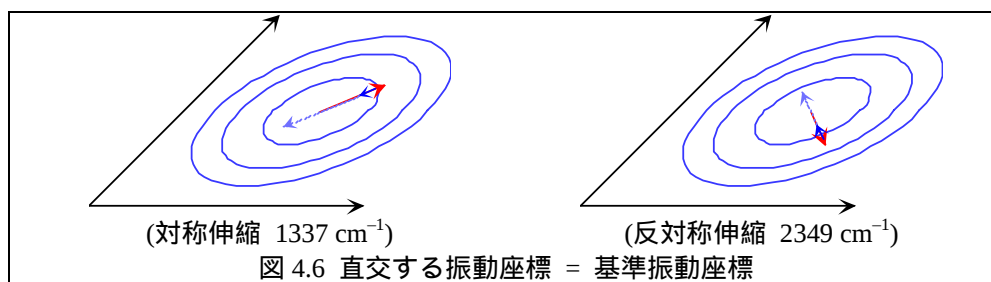
$$m(\text{C}) < m(\text{O})$$

→ 2 つの C-O 伸縮振動の相互作用大
 質量規格化座標:

... 全平面で実効質量が等しい



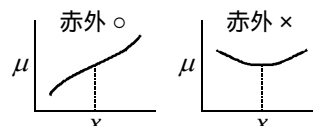
... 一方を伸ばして離すと、他方も振動する



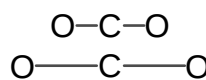
OHP - *i*-C₄H₈ 赤外スペクトル
OHP - 代表的な結合の振動数 etc.

[赤外活性・ラマン活性]

永久双極子を変化させる振動 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \neq 0\right) =$ 赤外活性

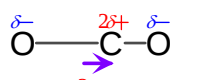


ex.) CO₂ 対称伸縮



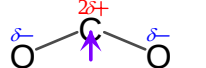
... 赤外不活性

CO₂ 反対称伸縮



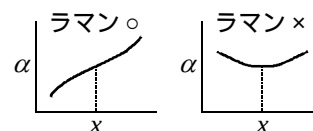
... 赤外活性

CO₂ 変角

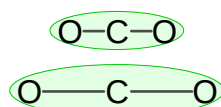


... 赤外活性

分極率を変化させる振動 $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} \neq 0\right) =$ ラマン活性

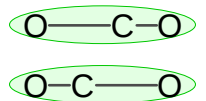


ex.) CO₂ 対称伸縮



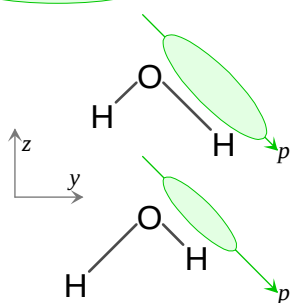
... ラマン活性

CO₂ 反対称伸縮



... ラマン不活性

H₂O 反対称伸縮



... ラマン活性

選択則 (赤外・ラマン)

$$\Delta v_i = \pm 1$$

(4.2)

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)

*D*_{∞h}

b) C₂H₄ *v*₁ (全対称 C-H 伸縮)

*D*_{2h}

c) N₂O [直線 N-N-O 構造] *v*₂ (変角)

*C*_{∞v}

d) SO₂ [三角形] *v*₁ (対称伸縮), *v*₃ (反対称伸縮)

*C*_{2v}

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

(3.4a) と同様 (エネルギー単位)

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_A}, B = \frac{\hbar^2}{2I_B}, C = \frac{\hbar^2}{2I_C} \quad (4.4)$$

[エネルギー準位]

直線分子 ... 二原子分子と同じ: (3.3) 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

$$F(J, K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \quad (4.5)$$

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

$$\text{縮重度} = 2J + 1$$

偏平対称コマ ($I_A = I_B < I_C$)ex.) C₆H₆, CH₃(4.5) で $A \rightarrow C$

球コマ

$$I_A = I_B = I_C$$

ex.) CH₄, SF₆

$$F(J) = BJ(J+1) \quad (4.6)$$

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

*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 $\leftrightarrow$ 永久双極子モーメントを持つ回転ラマン活性 $\leftrightarrow$ 分極率に異方性がある

選択則 (対称コマ・球コマ)

純回転遷移

$$\Delta J = \pm 1; \Delta K = 0 \quad (4.7)$$

回転ラマン

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2; \Delta K = 0 \quad (4.8)$$

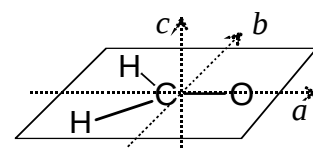
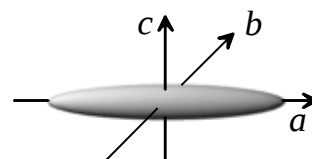
図 4.7 H₂CO の回転軸

図 4.8a 偏長対称コマ

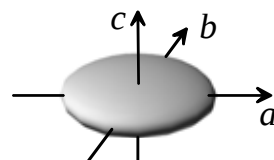


図 4.8b 偏平対称コマ

問題 4.2

以下の分子の純回転遷移・回転ラマンは活性か、不活性か？

1) H₂, 2) CO₂, 3) NH₃, 4) SF₆

問題 4.3

CH₃ ラジカル(平面三角形構造) の c 軸回転定数, $C = 4.742 \text{ cm}^{-1}$, から C-H 結合距離を求めよ。