

2 二原子分子の振動

2.1 調和振動子近似

モデル「分子=ばねでつながった原子」

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)

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

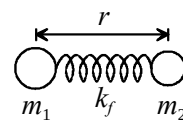


図 2.1 調和振動子モデル

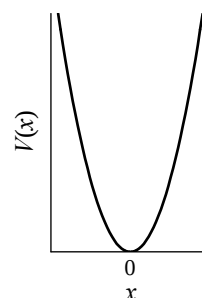


図 2.2 ポテンシャル

[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)

〈振動状態の量子化を示すいくつかの実験事実〉

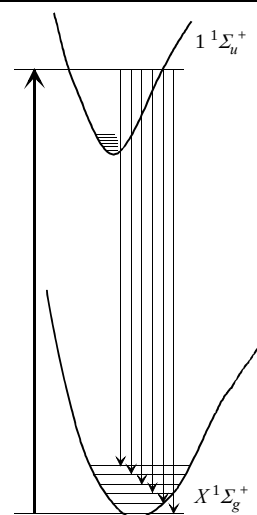
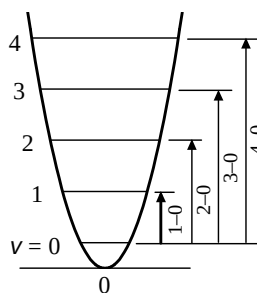
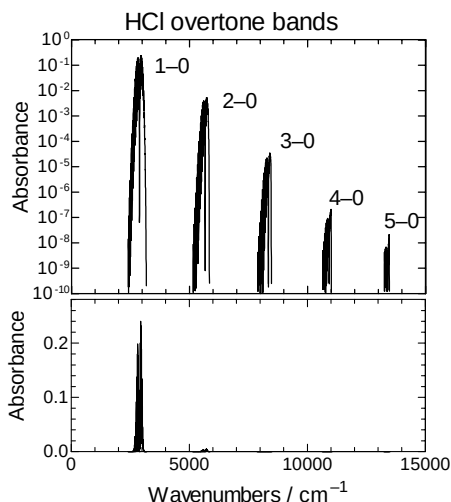
[OHP] Cl_2 励起状態の発光スペクトル

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)

HCl	2886 (3.47)	(資料 3)
NO	1876 (5.33)	
CO	2143 (4.67)	

ばね定数 $[\text{N m}^{-1}]$ と結合次数, 結合解離エネルギー $[\text{kJ mol}^{-1}]$

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)

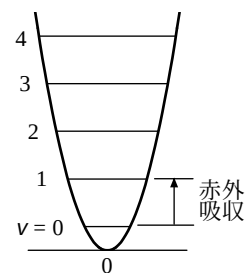


図 2.3 エネルギー準位

例題 2.1

H^{35}Cl の赤外吸収波数 2886 cm^{-1} から D^{35}Cl ($^2\text{H}^{35}\text{Cl}$) の赤外吸収波数を推定せよ。

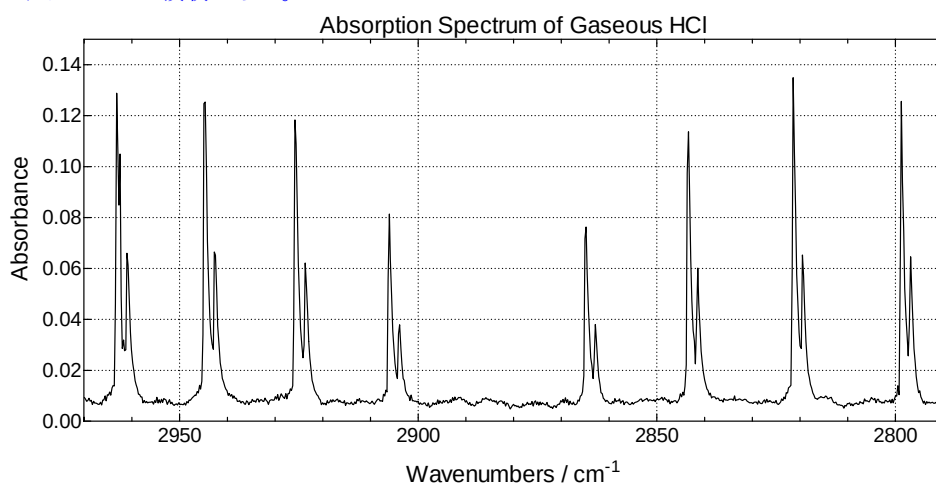
k_f は核質量に依存しない. 波数比は $\mu^{-1/2}$ の比 [(2.4)式]. D^{35}Cl の赤外吸収波数 $= 2886 \times (\mu_{\text{DCl}} / \mu_{\text{HCl}})^{-1/2} = 2069 \text{ cm}^{-1}$.
(実測値 2091 cm^{-1} との差は非調和性による)

問題 2.1

H^{37}Cl , D^{37}Cl の赤外吸収波数を推定せよ。

[OHP] H^{35}Cl と H^{37}Cl の赤外吸収スペクトル

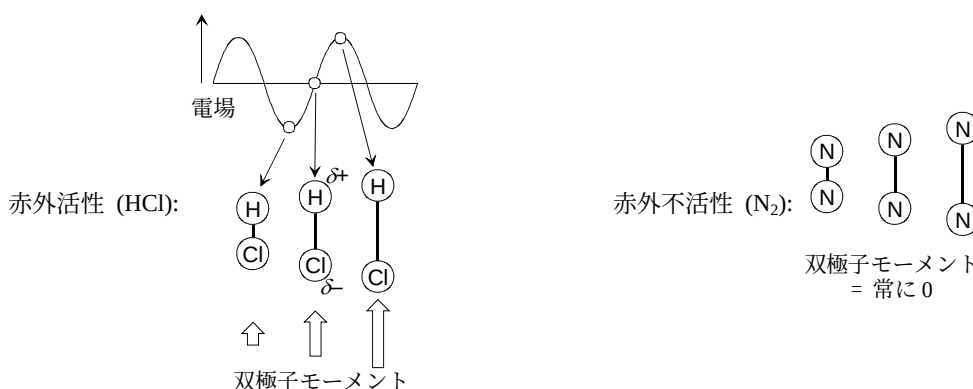
^{35}Cl と ^{37}Cl の天然存在比は約 3:1 である。HCl の赤外吸収には、弱いピークが約 2 cm^{-1} ほど低波数側に現れるが、これは H^{37}Cl の吸収である。

**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])

[OHP] 赤外(振動光学)遷移の古典的解釈

赤外領域の振動光学遷移は、古典的には、分子振動による分子の双極子モーメントの振動が電磁波を発生(発光)する、あるいは分子振動と共鳴(周波数が同じ)する電磁波を吸収する過程であると解釈される。従って N_2 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したり吸収することはない(赤外不活性)。



[遷移双極子モーメント]

吸収, 発光強度は「遷移双極子モーメント」に依存
状態 i と f の間の遷移双極子モーメント

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

[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

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

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

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

... ψ_i と ψ_j は直交 ($i \neq j$)

$$\text{ex.) } \int \psi_1^* x \psi_0 dr \neq 0, \quad \int \psi_2^* x \psi_0 dr = 0$$

[選択則]

選択則: 遷移が起こるか否かを決定する規則

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

[赤外活性]

$$\frac{d\mu}{dr} = \delta q \neq 0 \quad \text{なら赤外活性} \quad (2.10)$$

ex.) 等核二原子分子 ($\text{N}_2, \text{O}_2, \text{etc.}$) の振動は赤外不活性

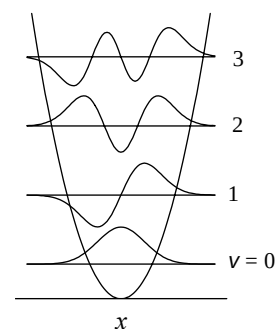


図 2.4 波動関数

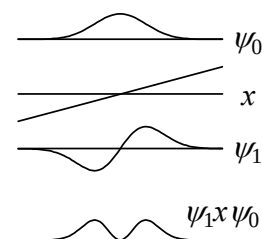


図 2.5a 許容遷移

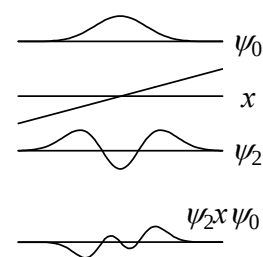


図 2.5b 禁制遷移

問題 2.2

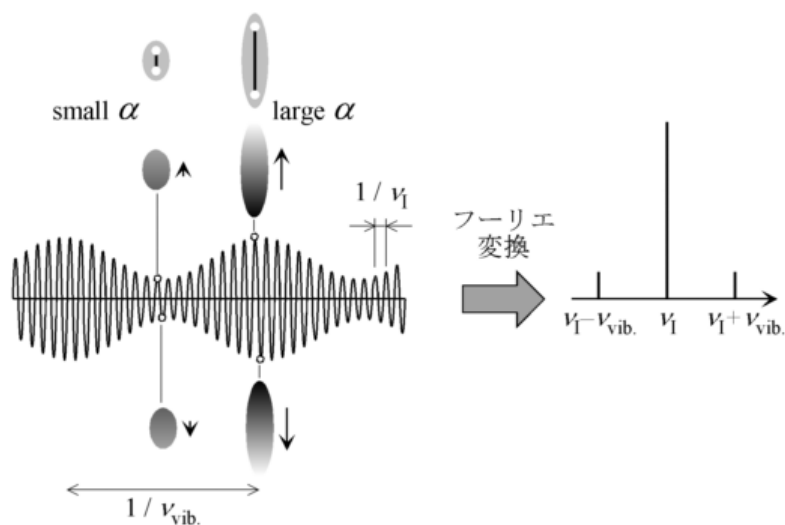
調和振動子の $v = 1, v = 3$ の波動関数を図示し、 $v = 3 \leftrightarrow 1$ の遷移が禁制であることを説明せよ。

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、以下の図のように解釈される。分子振動は分極率を変化させるため、電磁波によって誘起される双極子の大きさが変化し、電磁波に振幅変調を与える。振幅変調の周期は分子振動の周期となるため、相互作用した結果の電磁波のフーリエ変換には、元の基本波から分子振動周波数分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。この2つのサイドバンドがそれぞれ、ストークス光、反ストークス光であると解釈される。

**[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 ($v = i \leftrightarrow j$)

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

[選択則]

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

[ラマン活性]

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

ex.) 二原子分子はすべてラマン活性

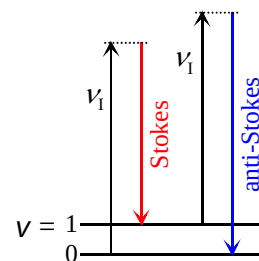


図 2.6 振動ラマン散乱

古典的解釈では Stokes 光と反 Stokes 光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。