

3 二原子分子の回転

3.1 剛体回転子近似

モデル 「分子=棒でつながった原子」

r : 核間距離, m_1, m_2 : 原子1, 2の質量

二原子分子の慣性モーメント [μ : 換算質量 - (2.3) 式]

$$I = \mu r^2 \quad (3.1)$$

古典回転エネルギー

$$E = \frac{1}{2} I \omega_x^2 + \frac{1}{2} I \omega_y^2 = \frac{J_{cl}^2}{2I} \quad (3.2)$$

$$J_{cl}^2 = J_x^2 + J_y^2 = (I\omega_x)^2 + (I\omega_y)^2$$

直線分子 = 二次元回転子

- 分子の回転運動 → 量子化 (cf. Atkins 12章 - 回転運動)

[エネルギー準位]

$$F(J) = BJ(J+1), J = 0, 1, 2, \dots \quad (3.3)$$

B : 回転定数

$$B = \frac{\hbar^2}{2I} \text{ (エネルギー単位)} \quad (3.4a)$$

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c_0 I} \text{ (波数単位)} \quad (3.4b)$$

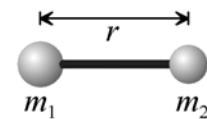


図 3.1 剛体回転子モデル

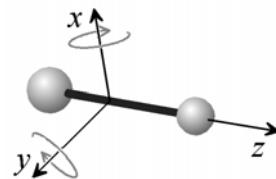


図 3.2 直線分子 = 二次元回転子

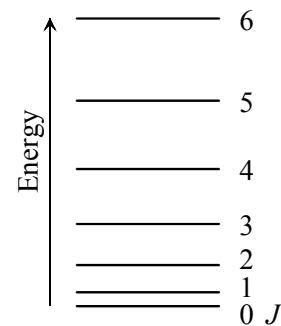


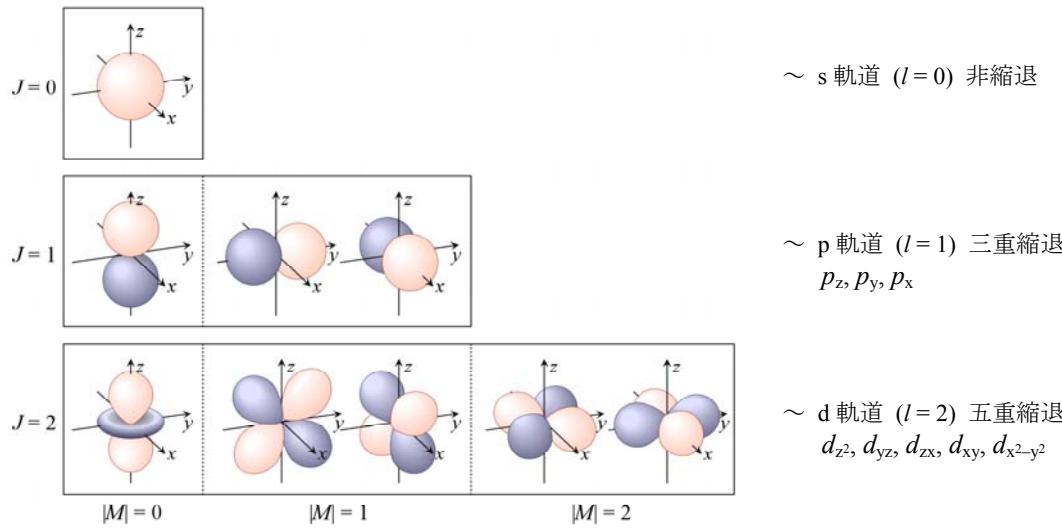
図 3.3 回転エネルギー準位

[回転波動関数と多重度]

波動関数：球面調和関数 = 原子軌道の角度成分

[OHP] 回転波動関数 (二次元回転子)

直線分子の回転運動は二次元の自由度 (2つの角度 θ, ϕ) を持つ。その運動は電子が原子核の周りを運動する時の角度成分と同様で、波動関数も s, p, d 軌道などの名前でなじみ深い原子軌道と同様である。回転量子数 J の状態が $2J+1$ 重に縮退していることは s, p, d 軌道の数がそれぞれ 1, 3, 5 あることに対応する。d 軌道では電子を入れる「軌道」が 5 つあるのと同様に、回転量子数 $J=2$ の状態は 5 通り存在し、 $J=0$ の状態よりも (その励起エネルギーを別にすれば) 5 倍存在しやすい。

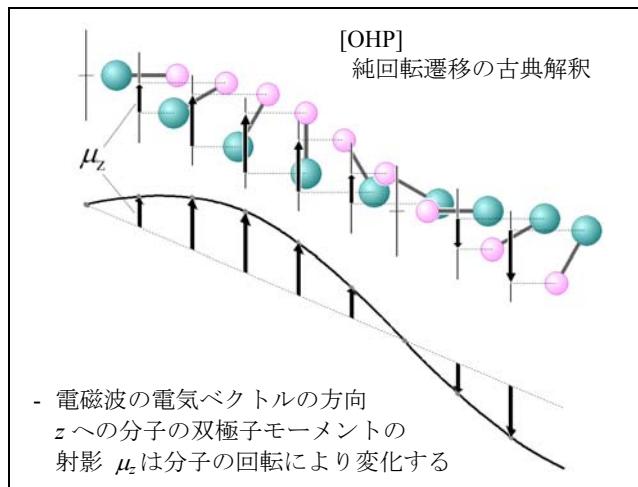


回転準位の多重度

$$g_J = 2J+1 \quad (3.5)$$

cf.) 原子軌道: l (方位量子数) $\rightarrow 2l+1$ に縮退 [s 軌道: 1, p 軌道: 3, d 軌道: 5, ...]

3.2 純回転遷移



遷移双極子モーメント

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \mu \psi_i d\tau \quad (3.6)$$

永久双極子モーメントを持つ \leftrightarrow 純回転遷移活性
ex.) 等核二原子分子 (N_2 , O_2 , etc.): 不活性

[選択則]

$$ex.) \int \psi_1^* \mu \psi_0 d\tau \neq 0, \int \psi_2^* \mu \psi_0 d\tau = 0$$

$$\Delta J = \pm 1 \quad (3.7)$$

$J+1 \leftrightarrow J$ 遷移波数 (~ 古典波数)

$$\tilde{\nu}_{J+1,J} = 2B(J+1) \quad (3.8)$$

cf.) 古典角運動量・古典波数

$$J_{cl} = \sqrt{2I\Gamma(J)} = \hbar\sqrt{J(J+1)}$$

$$\tilde{\nu}_{cl} = \frac{J_{cl}}{2\pi c_0 I} = 2B\sqrt{J(J+1)}$$

純回転遷移間隔 = $2B$

[OHP] 二原子分子 (CO, HF) の純回転遷移

- 出典: "Spectra of Atoms and Molecules," P. F. Bernath, Oxford Univ. Press (1995).

(1) CO 分子の遠赤外吸収スペクトル

- $15\text{--}40 \text{ cm}^{-1}$ の領域に、 $J=4 \leftarrow 3$ (15.38 cm^{-1}) から $J=10 \leftarrow 9$ (38.41 cm^{-1}) までの遷移が観測される。

(2) HF 分子の赤外領域の発光 (回転遷移)

- HF 分子の純回転発光遷移である。弱い発光は H_2O , LiF 由来のもの。

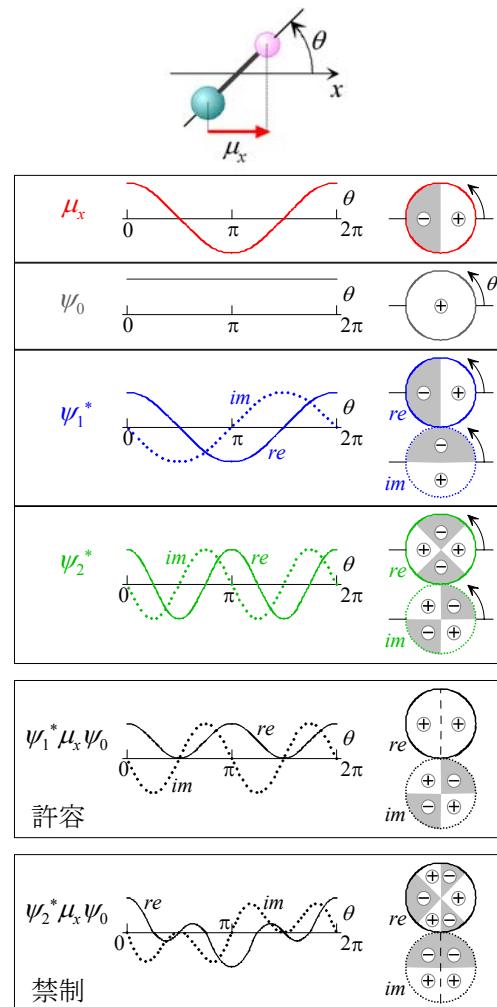


図 3.4 純回転遷移の選択則 (一次元回転子)

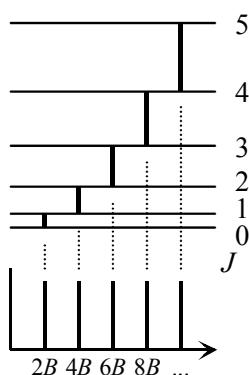


図 3.5 純回転遷移スペクトル

例題 3.1

$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ の遠赤外吸収スペクトルから結合距離 r を求めよ。 [$m(^{12}\text{C}) = 12$, $m(^{16}\text{O}) = 15.9949$]

$$\tilde{\nu}_{4,3} = 8B = 15.38 \text{ cm}^{-1} \rightarrow B = 1.9225 \text{ cm}^{-1} [(3.10)式], I = 8.7686 \text{ amu } \text{Å}^2 [(3.4b)式],$$

$$\mu = 6.8562 \text{ amu} [(2.3)式], r = 1.130 \text{ Å} [(3.1)式]$$

$$\tilde{\nu}_{10,9} = 20B = 38.41 \text{ cm}^{-1} \rightarrow B = 1.9205 \text{ cm}^{-1}, I = 8.7777 \text{ amu } \text{Å}^2, r = 1.131 \text{ Å}$$

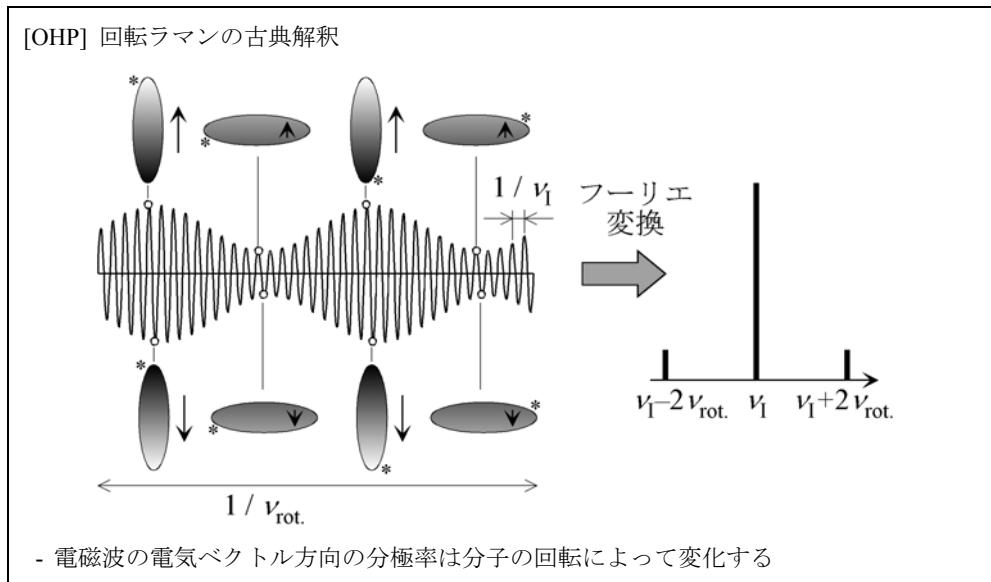
$$1 \text{ amu} (\text{原子質量単位}) = 1 \times 10^{-3} / N_A [\text{kg}], m(\text{C}) = 12 \text{ amu}, m(\text{O}) = 15.9949 \text{ amu}, 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$$

$J \rightarrow$ 大で $r \rightarrow$ 大となるのは、遠心歪のため

問題 3.1

オリオン星雲から観測される 86243.28 MHz のマイクロ波は振動励起状態 ($v=1$) の $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$ の $J=2 \rightarrow 1$ 遷移である。これからこの状態の SiO の核間距離を求めよ。

3.3 回転ラマン散乱



散乱モーメント

$$\alpha_{fi} = \int \psi_f^* \alpha \psi_i d\tau \quad (3.9)$$

二原子分子の分極率の角度依存

$$\alpha(\theta) = \alpha_0 + \frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}}{2} \cos 2\theta \quad (3.10)$$

分極率に "異方性" \leftrightarrow 回転ラマン活性

ex.) 二原子分子 : 活性

[選択則]

$$ex.) \int \psi_1^* \Delta \alpha \psi_0 d\tau = 0, \int \psi_2^* \Delta \alpha \psi_0 d\tau \neq 0$$

$$\Delta J = 0, \pm 2 \quad (3.11)$$

 $J+2 \leftrightarrow J$ ラマンシフト波数

$$\tilde{\nu}_{J+2,J} = 2B(2J+3) \quad (3.12)$$

~ 古典回転波数 × 2

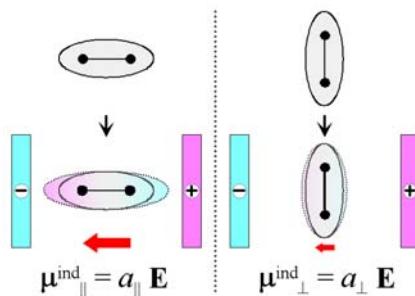
回転ラマン散乱間隔 = $4B$ 

図 3.6 分極率の異方性

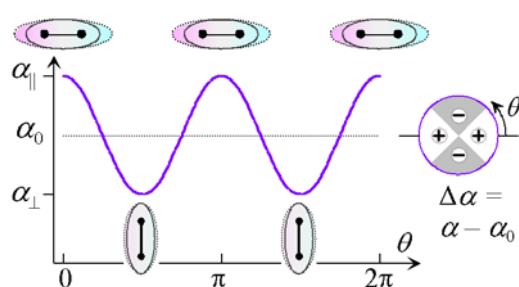


図 3.7 分極率の回転角による変化

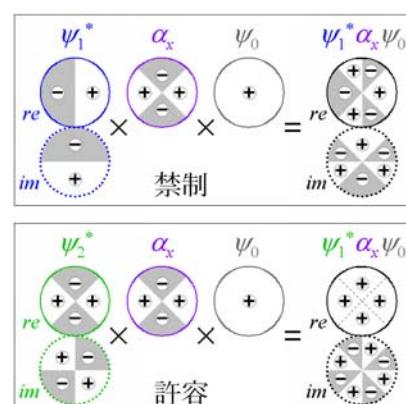
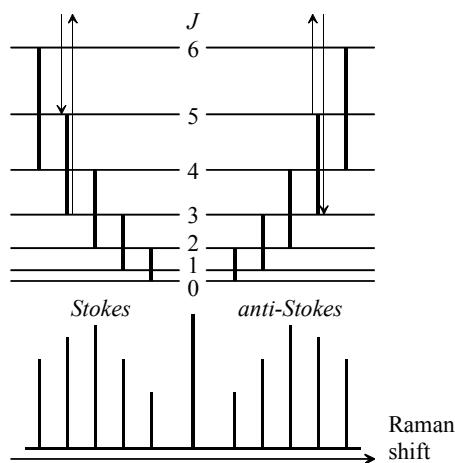


図 3.8 回転ラマン選択則 (一次元回転子)

[OHP] $^{15}\text{N}_2$ 回転ラマンスペクトル

- 出典: "Spectra of Atoms and Molecules," P. F. Bernath, Oxford Univ. Press, New York (1995).

問題 3.2

H_2 分子の核間距離は 0.742 \AA である。これから H_2 ($^1\text{H}^1\text{H}$) および D_2 ($^2\text{H}^2\text{H}$) 分子の回転ラマンスペクトルの間隔を予想せよ。