

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]

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

cf.) 二原子分子の赤外吸収 [資料 3]

cf.) ばね定数・結合次数・結合解離エネルギー [資料 3]

単結合: $\sim 300 \text{ kJ mol}^{-1}$ ~ 三重結合: $\sim 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$

[エネルギー準位]

分子振動 \rightarrow 量子化 (cf. Atkins 12 章 - 振動運動)

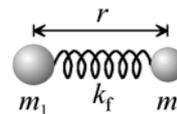


図 2.1 調和振動子モデル

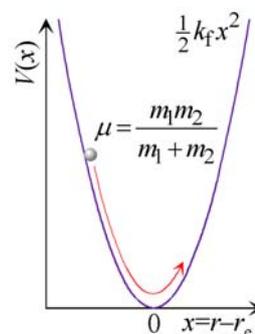


図 2.2 ポテンシャルエネルギー曲線上の質量 μ の粒子の運動

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>

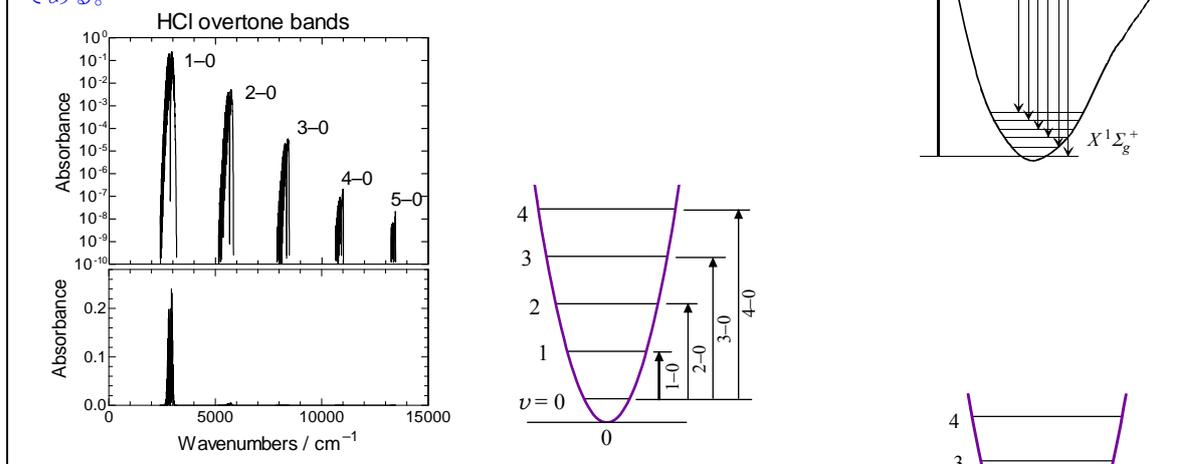
[OHP] Cl_2 励起状態の発光スペクトル

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。



振動エネルギー準位

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

赤外吸収周波数 = 分子振動周波数 ($v = 1 \leftarrow 0$ 遷移)

図 2.3 エネルギー準位

例題

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 は質量に依存しない ... 波数は $\mu^{-1/2}$ に比例 (2.4).

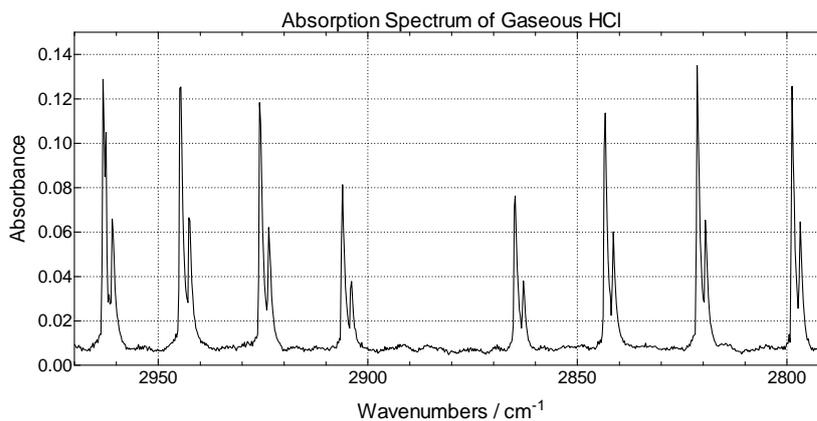
D^{35}Cl の吸収波数 = $2886 \times (\mu_{\text{DCl}} / \mu_{\text{HCl}})^{-1/2} = 2070\text{ cm}^{-1}$.

実測値(DCl) = 2091 cm^{-1} との違いは非調和性による

cf.) $\tilde{\nu}(\text{DCl}) : \tilde{\nu}(\text{HCl}) \approx 1 : \sqrt{2}$

[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。



問題 2.1

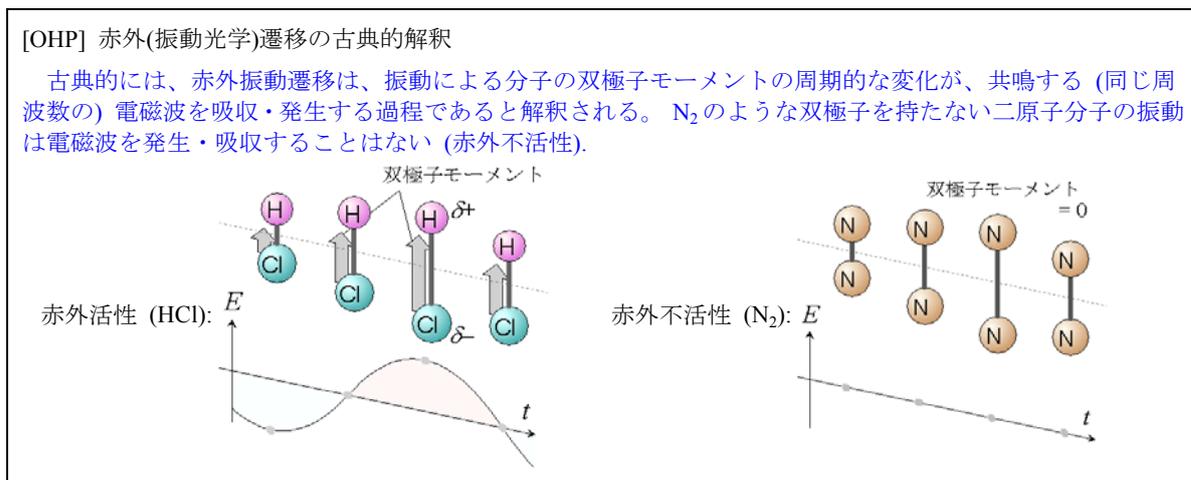
$^7\text{Li}^1\text{H}$ の赤外吸収波数 1359.8 cm^{-1} から、 $^7\text{Li}^2\text{H}$ および $^6\text{Li}^1\text{H}$ の赤外吸収波数を推定せよ。

$m(\text{H}) = 1.0078$, $m(\text{D}) = 2.0141$, $m(^7\text{Li}) = 7.0160$, $m(^6\text{Li}) = 6.0151$ [amu] を用いよ。

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。



[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

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

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

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

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.) $v = 1 \leftrightarrow 0$: $\int \psi_1^* x \psi_0 dr \neq 0$

(図 2.5a) 許容遷移

ex.) $v = 2 \leftrightarrow 0$: $\int \psi_2^* x \psi_0 dr = 0$

(図 2.5b) 禁制遷移

[選択則]

(= 遷移が許容になる条件)

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

[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

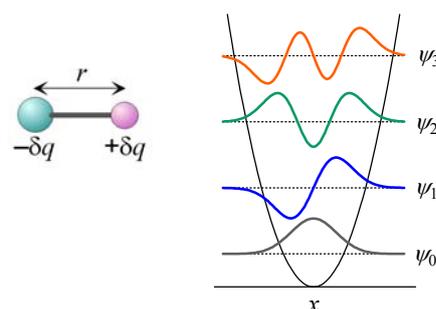
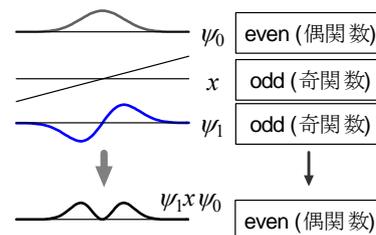
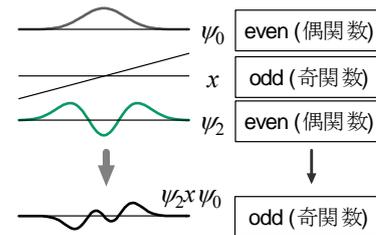


図 2.4 振動波動関数 (調和振動子)



(a) 許容遷移 ($v = 1 \leftrightarrow 0$)

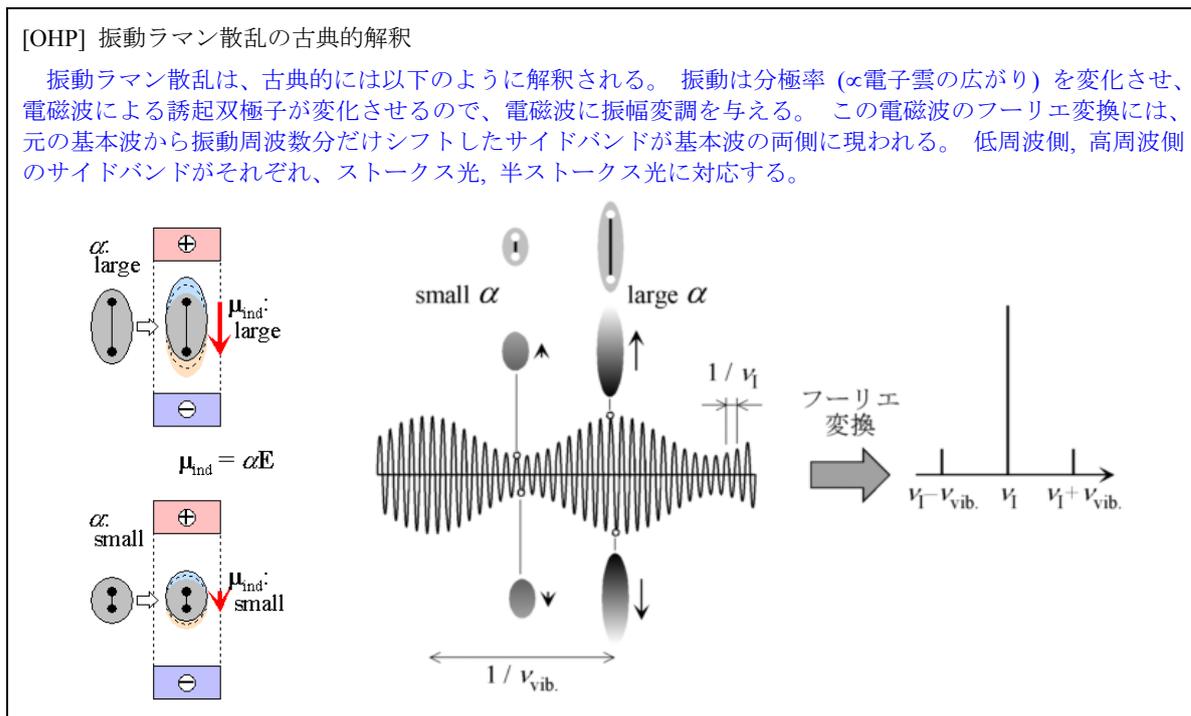


(b) 禁制遷移 ($v = 2 \leftrightarrow 0$)

図 2.5

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])



[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

$\alpha \propto$ 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]

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

ex.) 二原子分子はすべてラマン活性

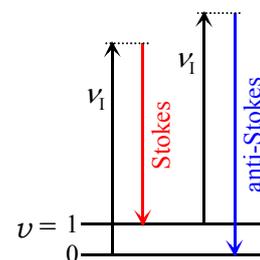


図 2.6 振動ラマン散乱

古典的解釈では Stokes 光 (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、実際の振動ラマン散乱では多くの分子がより低いエネルギー状態(基底状態)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 2.2

調和振動子の $v=1, v=3$ の波動関数を図示し、 $v=3 \leftrightarrow 1$ の振動ラマン散乱が禁制であることを説明せよ。