

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)

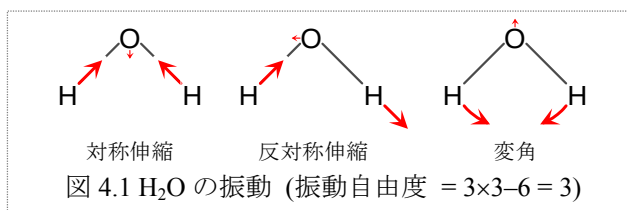
振動子の数

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

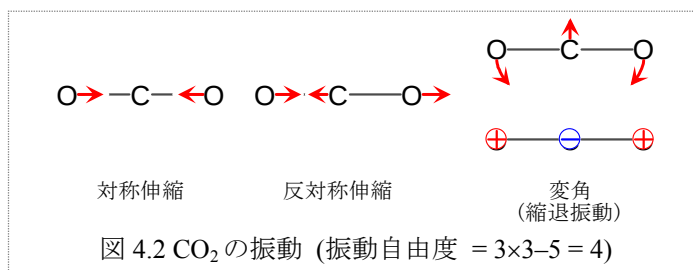
$$m_{\text{OSC}} = 3 n_{\text{ATOM}} - 5 \text{ (直線分子)} \quad (4.1b)$$

$3 n_{\text{ATOM}}$ = 原子核位置変化の運動の総自由度 = 並進自由度 + 回転自由度 + 振動自由度
(分子全体の)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 : $m_{\text{OSC}} = 3 \times 3 - 6 = 3$



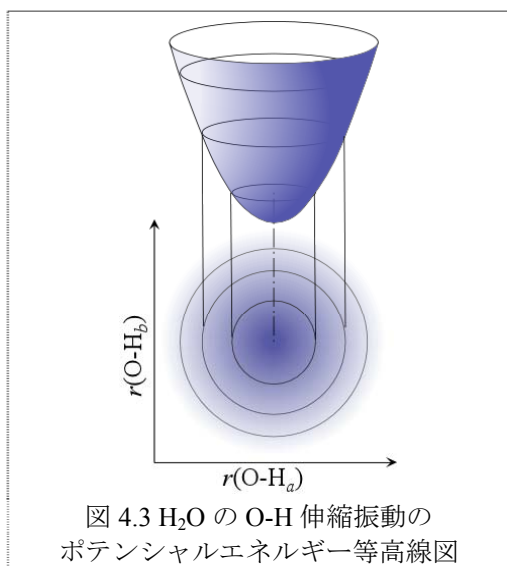
ex.) CO_2 : $m_{\text{OSC}} = 3 \times 3 - 5 = 4$



* 同じ結合(バネ)の振動は相互作用する
→ 基準振動の概念が必要

[基準振動]

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



$m(\text{O}) \gg m(\text{H}) \rightarrow 2$ 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

二原子分子の振動は、単一の質点 (質量 = 換算質量) のポテンシャルエネルギー曲線上での運動と等価であった (2 章-図 2.2)。

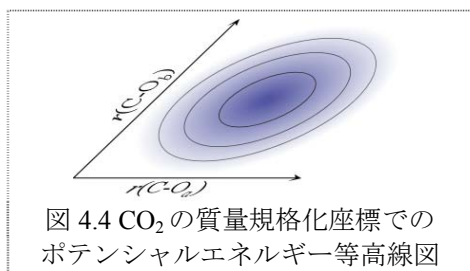
同様な取り扱いを 2 つの等価なバネでつながった 3 原子分子に適用することを考える。ポテンシャルエネルギーは図 4.3 のような 2 次元曲面になるだろう。

直感的に、 H_2O では中心の原子が重いので、その振動運動はもっぱら水素原子の位置の変化であり、2 つの OH 結合がどのような振動の仕方をして、振動の「実効質量」は、ほぼ同じである。従って、このポテンシャル曲面をそのまま使っても問題はなさそうである。実際に観測される振動の波数も、ほぼ等しく、別の言い方をすれば、(中心の原子が重いので) 2 つの OH 伸縮結合は、お互いに影響を及ぼさない (相互作用が小さい)。

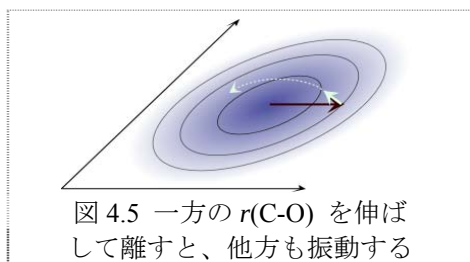
しかし、 CO_2 になると H_2O の様にはいかない。直感的にも中心原子は特に重くないので、片方のバネを伸ばして、手を離すと、いずれ反対側のバネも中心原子の運動を通じて振動を始めるだろう。実際に観測される 2 つの振動の波数も、強い相互作用の結果、大きく分裂 ($2349 / 1337 \text{ cm}^{-1}$) している。

質量規格化座標:

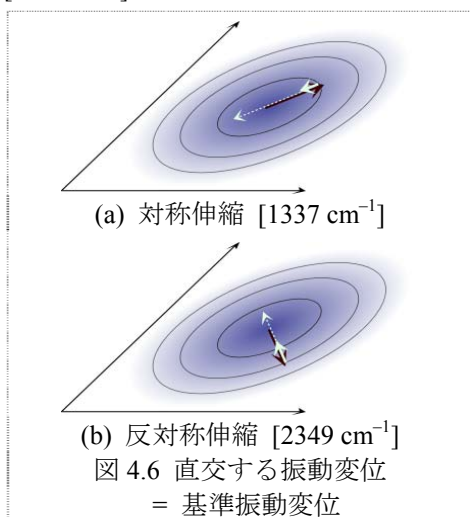
... 全平面で実効質量が等しい



[基準振動でない振動]



[基準振動]



このような、中心原子の運動を通じた相互作用を、力学的に表現するためには、ポテンシャル曲面上のすべての位置における振動の「実効質量」が同じになるように、ポテンシャル曲面を描かなければならない。直感的に、対称伸縮 (2つの O のみが運動) と、反対称伸縮 (2つの O は相対位置を変えずに、C も動く) で、その質量は同じではなさそうである。中心原子が非常に軽い極限では、反対称伸縮では、殆ど、中心原子のみが動くことになる。これが重い両端の原子の運動と同じ質量とは思われない。

このような質量規格化を実現した結果が、図 4.4 の「斜交座標」である。中心原子が軽いほど、座標軸は大きく斜交する。中心原子が重い極限では座標軸は直交する。

斜交座標系のポテンシャル曲面上の質点の運動を考えよう。片方の CO 結合のみを伸ばして、手を離すという操作は、図 4.5 のように表現される。与えられた変位に対して、ポテンシャル面上で質点が受ける力は、等高線に直交する。この操作では、与えた変位と受ける力は、平行ではないため、質点は、他方の CO 結合の変位を含んだ、複雑な軌跡をたどって、運動するだろう。このような振動運動は、「基準振動」ではない。

次に、図 4.6 に 2 つの「基準振動」の変位を示す。今、等高線が楕円状に歪んでいるので、変位ベクトルと、ポテンシャル面上で受ける力のベクトルが逆 (平行) になる変位は、楕円の 2 つの軸方向への変位しかないとわかる。この 2 つの変位では、ちょうど逆方向の力を受けるので、質点は、同じ線の上を規則的に往復運動する。

この 2 つの変位ベクトル方向のポテンシャル面の断面を見ると、その二階微分 (力の定数) が大きく異なっている。すなわち、2 つの結合の振動の相互作用が大きい場合、等価であった 2 つの結合から出来る基準振動の周波数は、大きく分裂をする。

ここで「相互作用が強い」とは、「中心原子が軽い」ことであり、「座標軸の斜交の度合いが大きい」ことである。

図 4.5 のような振動は、2 つの基準振動の重ね合わせで記述できる。古典力学では、2 つの基準振動を任意の割合で重ね合わせた運動が許されるが、量子力学では、それぞれが整数の量子数をもつ離散的なエネルギー状態のみが許される。

ex) *i*-C₄H₈ の赤外吸収スペクトル

[OHP] *i*-C₄H₈ 赤外スペクトル

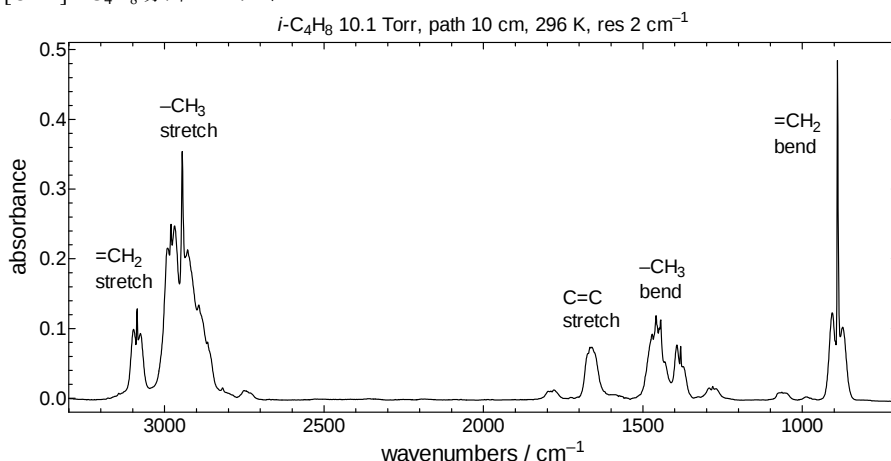


表 4.1 代表的な結合の振動数

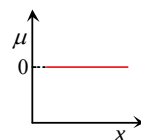
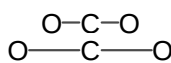
	[cm ⁻¹]
C-H 伸縮	~3000
C-C 伸縮	~900
C=C 伸縮	~1650
C-C-H 変角	~1000
H-C-H 変角	~1450

[赤外活性・ラマン活性]

[赤外活性] 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

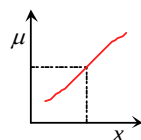
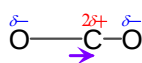
対称伸縮
赤外不活性



振動座標(例)

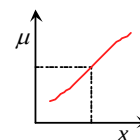
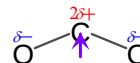
$$x = \frac{\Delta r_1}{\sqrt{2}} + \frac{\Delta r_2}{\sqrt{2}}$$

反対称伸縮
赤外活性



$$x = \frac{\Delta r_1}{\sqrt{2}} - \frac{\Delta r_2}{\sqrt{2}}$$

変角
赤外活性

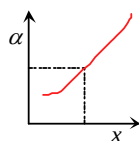
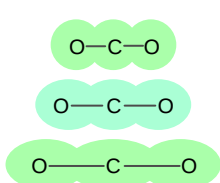


$$x = \angle \text{OCO}$$

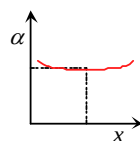
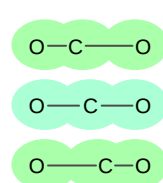
[ラマン活性] 分極率を変化させる振動 $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} \neq 0\right)$: ラマン活性

ex.) CO₂

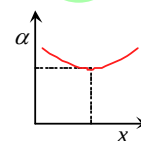
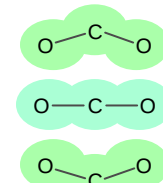
対称伸縮
ラマン活性



反対称伸縮
ラマン不活性



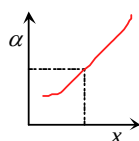
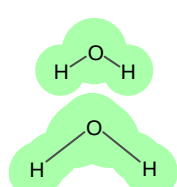
変角
ラマン不活性



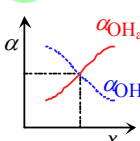
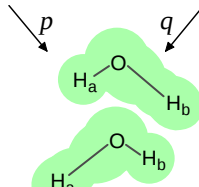
CO₂の変角振動は、分極率を変化させるかもしれない。しかし、平衡構造付近における変角座標に対する分極率の変化率は、変角振動の対称性から、0でなければならない。したがって、CO₂の変角振動は、ラマン不活性である。

ex.) H₂O

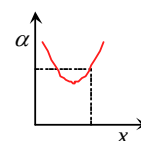
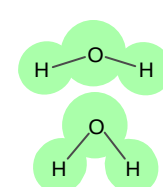
対称伸縮
ラマン活性



反対称伸縮
ラマン活性



変角
ラマン活性



H₂Oの反対称伸縮はCO₂と異なり、ラマン活性である。図のpの方向から見たとき、主にO-H_a結合の電子雲の広がり(分極率)が見えるが、これは振動によって変化する。qの方向からは、O-H_b結合の分極率が見えることになる。

H₂Oの変角振動もCO₂と異なりラマン活性である。変角座標に対する分極率の変化はCO₂の場合と類似であるが、平衡構造で屈曲しているため、平衡構造付近の変化率は0ではなくなる。

選択則 (赤外・ラマン)

$$\Delta \nu_i = \pm 1$$

(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。

- H₂ (伸縮振動)
- C₂H₄ ν₁ (全対称 C-H 伸縮)
- N₂O [直線 N-N-O 構造] ν₂ (変角)
- SO₂ [二等辺三角形] ν₁ (対称伸縮)
- SO₂ ν₃ (反対称伸縮)

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 ... (3.4) と同様

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_A}, \quad B = \frac{\hbar^2}{2I_B}, \quad C = \frac{\hbar^2}{2I_C} \quad [\text{エネルギー単位}] \quad (4.4a)$$

$$A = \frac{h}{4\pi c_0 I_A}, \quad \dots \quad [\text{波数単位}] \quad (4.4b)$$

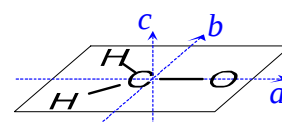


図 4.7 H₂CO の回転軸

[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 ($I_A < I_B < I_C$)

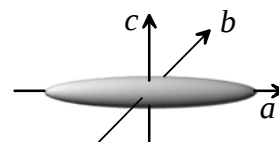


図 4.8a 偏長対称コマ
($I_A < I_B = I_C$)

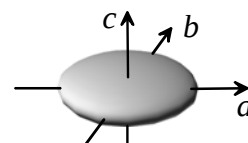


図 4.8b 偏平対称コマ
($I_A = I_B < I_C$)

[純回転遷移・回転ラマン]

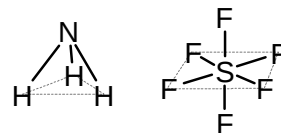
純回転遷移活性 $\leftrightarrow$ 永久双極子モーメントを持つ

回転ラマン活性 $\leftrightarrow$ 分極率に異方性がある

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。

