

13:15

1

構造化学 13回

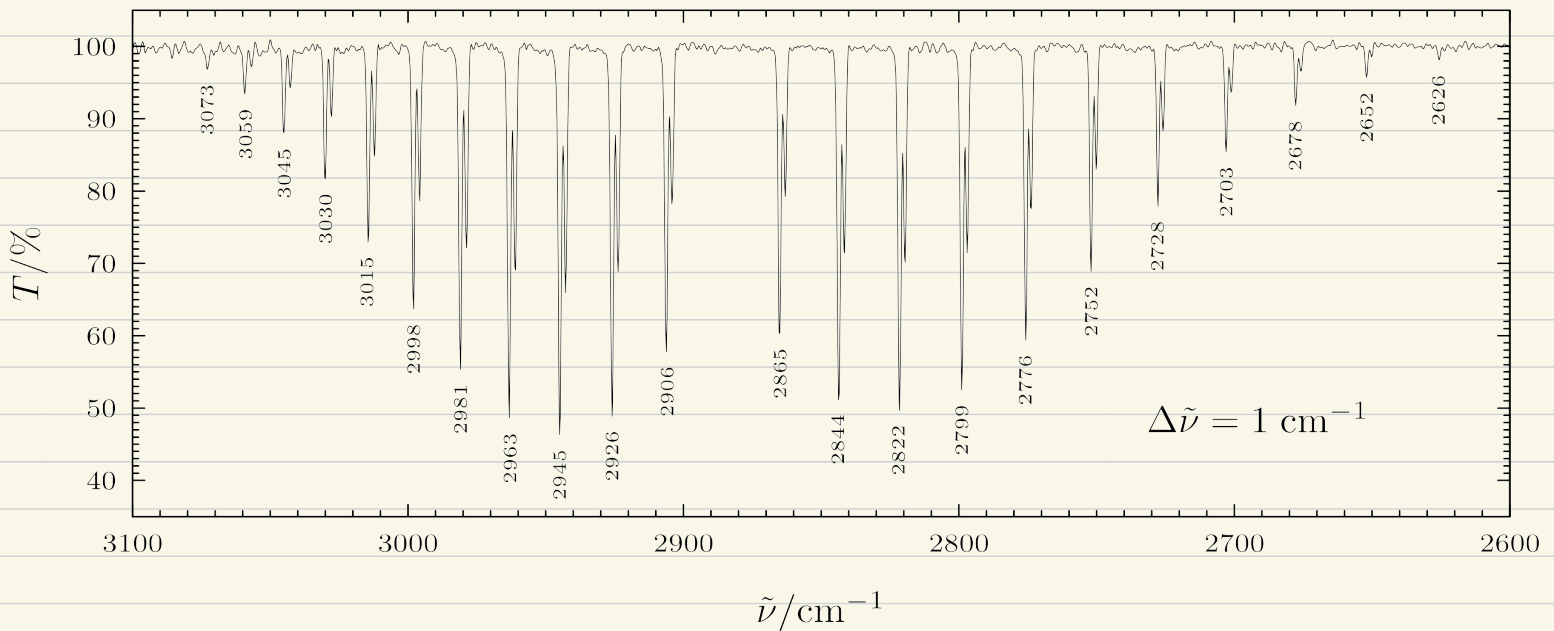
分子の振動・回転

分子の同定

分子の結合長

の推定を行うことができる

13:20



図は Wikipedia の赤外分光法から。HClの赤外吸収スペクトル。

ポイント

・分子は、振動が止まっている近似としてきたが、実際は素形は動いている。

・分子をバネとみなすことができる。そしてそのシュレーディンガー方程式を解く

・もう1つの自由度、分子は回転している。この回転に対するシュレーディンガー方程式を解く

⇒ 剛体+バネ 近似

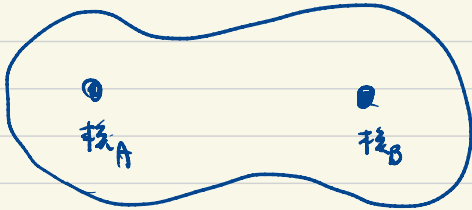
13.20
13.25

② 2原子分子に対するバネ近似

2原子分子に対するシュレーディンガー方程式をたづねる。ハミルトニアンは次のようになる。

$$H_{\text{分子}} = H_{\text{核}} + H_{\text{電子}} + H_{\text{核-電子}} + H_{\text{電子-電子}}$$

$H_{\text{分子}}$ は 分子の全ハミルトニアン



$$H_{\text{核}} = -\frac{1}{2M} \nabla_A^2 - \frac{1}{2M} \nabla_B^2 \quad \text{核1, 核2の運動量項}$$

$$H_{\text{電子}} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{電子 } i \text{ の運動量項 (} n \text{ 電子系とする)} \\ \text{の和} \end{array} \right.$$

$$H_{\text{核-電子}} = -\sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{Z_B}{r_{iB}} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{電子 } i \text{ と 核 } A, B \text{ の引力ポテンシャルエネルギー} \\ \text{の和} \end{array} \right.$$

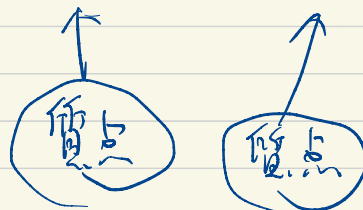
$$H_{\text{電子-電子}} = \sum_{i>j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad \text{電子 } i \text{ と 電子 } j \text{ の 反発エネルギー項}$$

核は、電子の1000倍以上重い。核の運動は遅く、電子と核は別々の運動をしていると考える。

$$\begin{array}{c} \Downarrow \\ \text{変数分離が可能} \end{array} \quad \psi(R_A, R_B, x_1, \dots, x_n) \xrightarrow{\text{近似}} \phi(R_A, R_B) \psi(x_1, \dots, x_n)$$

さらに、核は古典的な質点と考える。 さらに近似

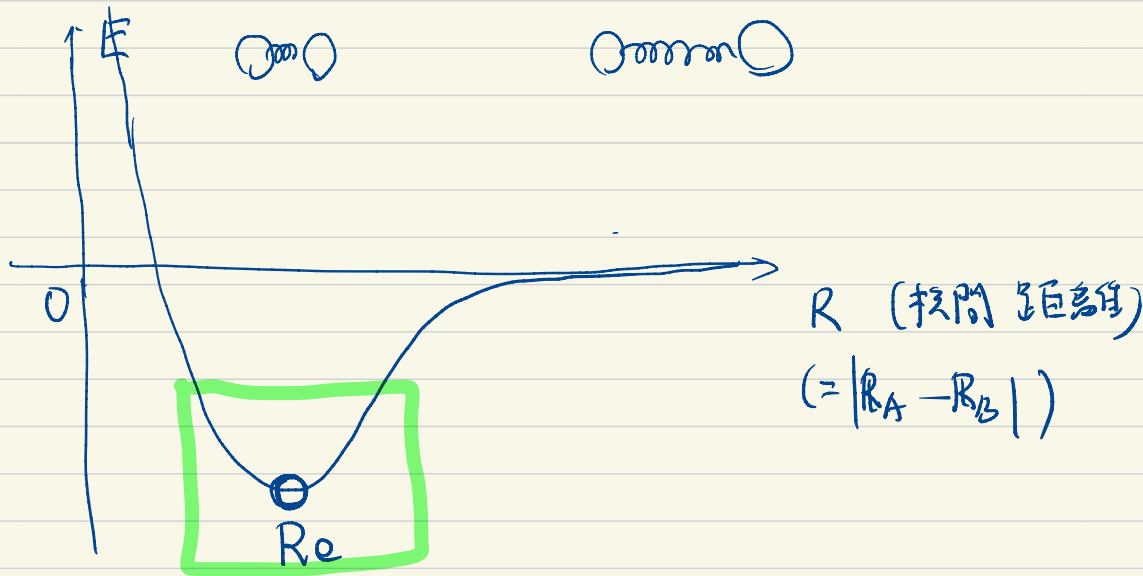
$$\phi(R_A, R_B) = \delta(R_A - R_A(t)) \delta(R_B - R_B(t))$$



① 分子を調和振動子として扱う。

13:25 - 13:30

2核間の距離と全エネルギーを図に書く



(結合型) 2原子分子の場合、多くの場合、 $E(R)$ は上のようになる。

最安定核間距離、 R_e 付近での $E(R)$ のふるまひは

$$E(R_e + dR) = E(R_e) + \frac{dE}{dR} dR + \frac{d^2E}{dR^2} dR^2 + \dots$$

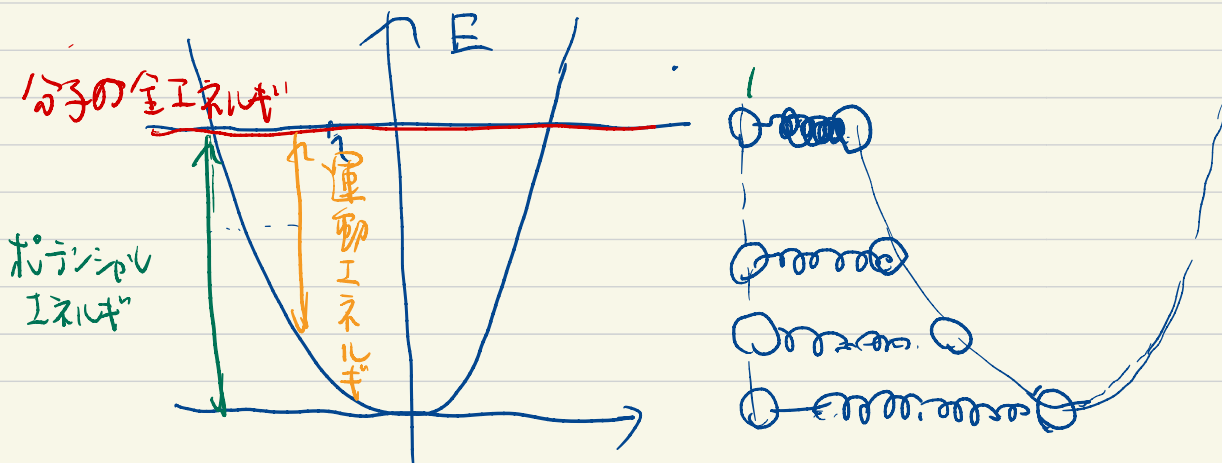
と23. $R = R_e$ はポテンシャルの底より、 $\left. \frac{dE}{dR} \right|_{R_e} = 0$, $\left(\frac{d^2E}{dR^2} \right) > 0$ が成立。

$R \gg R_e$, $R \ll R_e$ のときは、2次曲線で近似不能であるが、それは考える。

最安定核間距離付近で

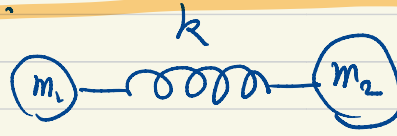
- ・ポテンシャル エネルギーは2次関数
- ・分子のエネルギーは振動しながら、保っている。

から、系はバネ (調和振動子) の運動していると考えよう。



①① 調和振動子の量子力学.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2$$



$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \text{ は換算質量. とし}$$

調和振動子 (= バネ) のハミルトニアンは. 上のようになっている.

Schrödinger 方程式は.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \right) \psi(x) = E \psi(x)$$

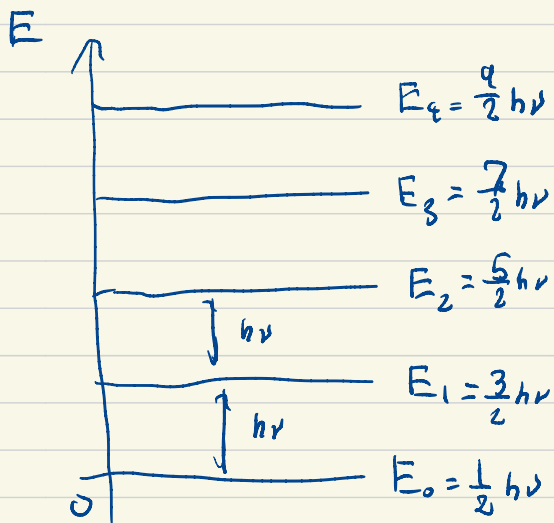
とる. 今回は. これを 陽に とく. (解法を知らない人は appendix 参照)

解とる

$$E_n = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(n + \frac{1}{2} \right) = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) = \hbar \nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (\because \omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}})$$

$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \nu$ ゼロ点振動エネルギー: 不確定性関係より

エネルギー最低でも
振動を止めるん



エネルギーは等間隔 なる.

また. $E_{n+1} - E_n$ のときのみ 光の吸収が
あるという 遷移の選択則 がある.

$\Rightarrow$ スペクトルを観測すると 一本だけ
みえる.

例題

ある2原子分子の力の定数を $k = 300 \text{ (N/m)}$ 換算質量を $m = 10^{-27} \text{ (kg)}$ とする。

量子化されたエネルギー間隔 $h\nu$ は。

$$h\nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ (J}\cdot\text{s)}}{2 \times 3.14} \sqrt{\frac{300}{10^{-27}}} \approx 10 \times 10^{-20} \text{ (J)} \approx 0.7 \text{ (eV)}$$

光の波長は。

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = 2\pi c \sqrt{\frac{m}{k}} = 2 \times 3.14 \times 3 \times 10^8 \sqrt{\frac{10^{-27}}{300}} \approx 3.5 \times 10^{-6} = 3500 \text{ (nm)}.$$

この 3500 (nm) 付近は赤外線領域にある。

まとめ

① 分子の振動を考慮することができ。

② 分子は平衡核間距離付近に存在。

⇒ 調和振動子モデルで考えられる。

$$\begin{aligned} ③ \quad E &= h\omega \left(\frac{1}{2} + n \right) \\ &= h\nu \left(\frac{1}{2} + n \right) \end{aligned} \quad (n=0, 1, 2, \dots)$$

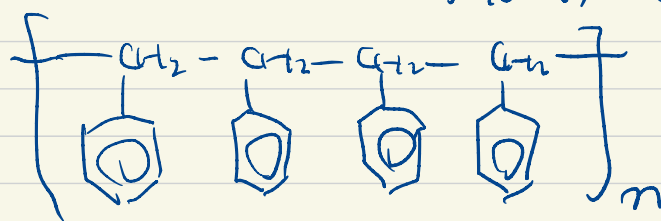
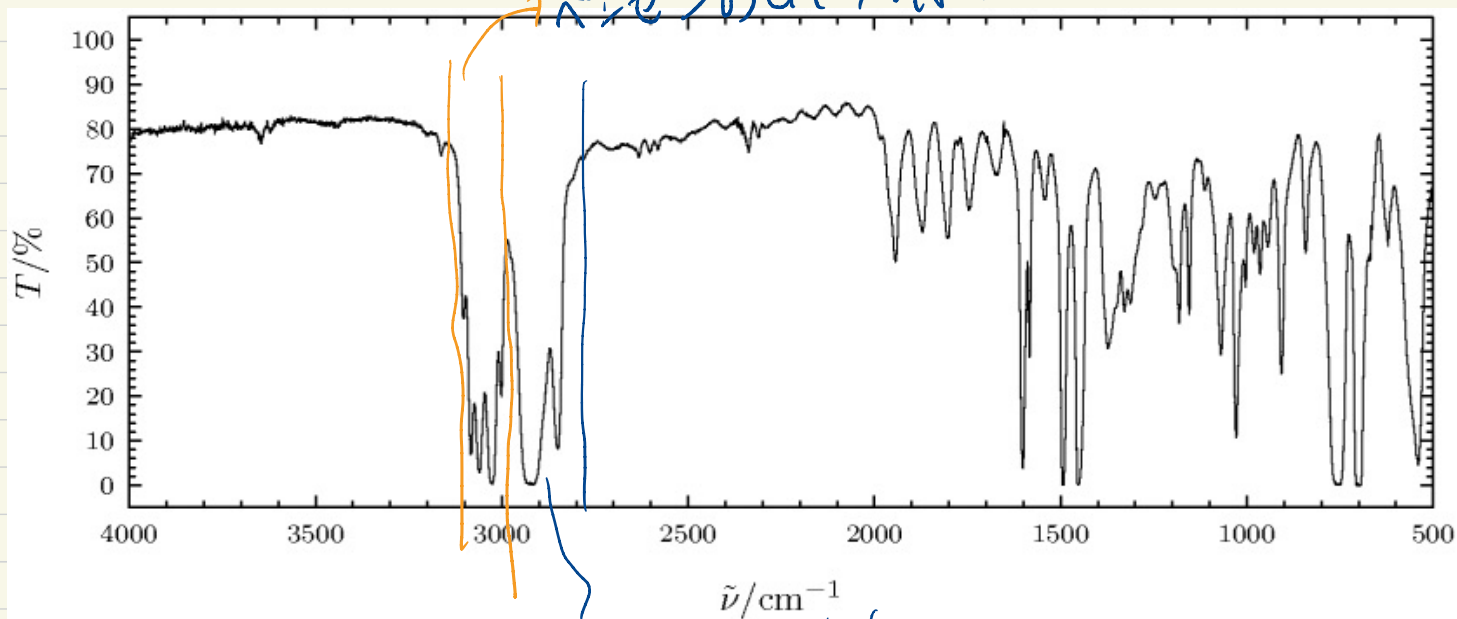
④ 遷移の選択則。

$\Delta E = E_{n+1} - E_n$ のみ。(導出はしない。遷移モーメントが非ゼロのとき遷移がある?)
⇒ 等間隔より他の遷移はない。

⑤ スペクトルの範囲。

赤外線領域 $1000 \text{ cm}^{-1} \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$

ポリスチレンの赤外吸収 (wikipediaより)
 ベンゼンのC-Hの伸縮



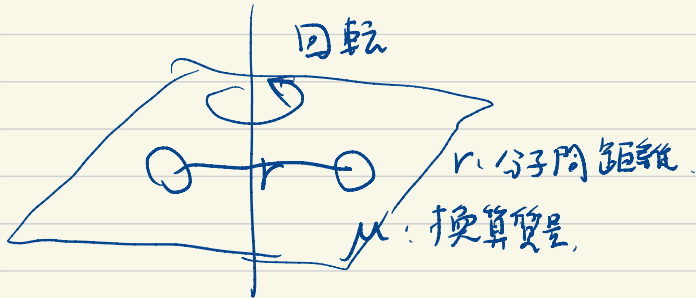
ポリスチレン

② 分子の回転

分子は並進運動だけでなく、回転運動もしている。

回転によるエネルギーは小さく、結合長はかわらないとする。

↑
剛体回転子という



剛体回転子のハミルトニアンは、

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I} \quad \text{で表わされる。}$$

古典的には：剛体回転子のエネルギーは、

$$K = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad \text{となす} \quad I: \text{慣性モーメント}$$

$$I = \mu r^2 \quad (\mu: \text{換算質量}, r: \text{分子間距離})$$

$$L = I \omega \quad L: \text{角運動量}$$

L を極座標で表わすと、全ハミルトニアンは、

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad \text{とTJ3}$$

この $\hat{H}$ は、水素原子の角度方向の方程式とほぼ一致する。

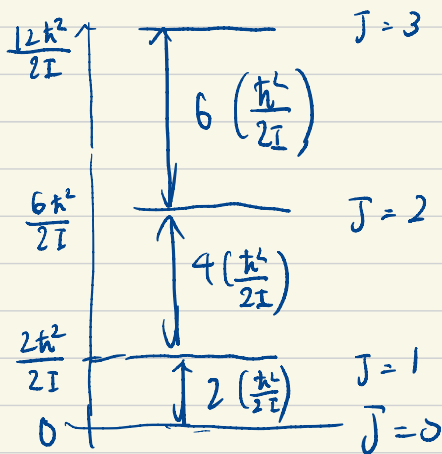
シュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right\} \psi(\theta, \phi) = E \psi(\theta, \phi)$$

を解く。

$$\psi(\theta, \phi) = Y_J^M(\theta, \phi)$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad (J=0, 1, 2, \dots)$$



$J=0$ の場合 $E=0$ となる。

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad \text{となる。}$$

回転準位とエネルギー (表 11.2)

回転準位	エネルギー	エネルギー差
J	E_J	
0	0	
1	$\hbar^2/I$	$\hbar^2/I$
2	$3\hbar^2/I$	$2\hbar^2/I$
3	$6\hbar^2/I$	$3\hbar^2/I$
4	$10\hbar^2/I$	$4\hbar^2/I$

回転スペクトルの選択則

$J \rightarrow J \pm 1$ のみ遷移する。このときエネルギー差は、

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J = \frac{h^2}{2I} \{ (J+1)(J+2) - J(J+1) \} = \frac{h^2}{I} (J+1)$$

となる。このエネルギー差が光子のエネルギーと一致するときのみ

回転状態の励起が起こる。

$$\nu_c = \frac{h^2}{I} (J+1) = \frac{h}{4\pi I} (J+1) = 2B (J+1)$$

$$\text{回転定数 } B = \frac{h}{8\pi^2 I}$$

を用いると、分子の回転運動を特徴づけることができる。

回転励起に必要なエネルギーは、

$$\frac{h^2}{I}, 2\frac{h^2}{I}, 3\frac{h^2}{I}, \dots = 2B, 4B, 6B, \dots$$

となる。スペクトルを見ると、等間隔に出現することになる。

回転スペクトルのエネルギースケールは、 1mm 程度、 10^{11}s^{-1} 、 $\Rightarrow$ マイクロ波領域

① 回転スペクトル測定による分子構造推定

回転スペクトルを観測すると等間隔のピークが出ている。

↓
ピーク間隔は、 $2B$ になる

↓
慣性モーメント I が求まる

↓
 $I = \mu r^2$ より、分子間距離が求まる。

分子間距離の例 H^{35}Cl

H^{35}Cl は $6.26 \times 10^{11} \text{ Hz}$ の間隔で回転エネルギーが観測される

$$I = \frac{h}{8\pi^2 B} = \frac{6.62 \times 10^{-34}}{8\pi^2 \times (6.26 \times 10^{11}) / 2} = 2.68 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

H^{35}Cl の換算質量 μ は $1.61 \times 10^{-27} \text{ kg}$

よって $I = \mu r^2$ より, $r = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{2.68 \times 10^{-47}}{1.61 \times 10^{-27}}} = 1.29 \times 10^{-10} \text{ (m)}$

とる。

$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ の 40K の回転エネルギー CO の結合長 $= 112.8 \text{ (pm)}$ CO の換算質量 $= 1.139 \times 10^{-26} \text{ (kg)}$

