

3120 : 分子の振動エネルギー

キーワード：振動エネルギーと全エネルギーの関係；赤外線吸収スペクトル；断熱ポテンシャルエネルギー曲線；ゼロ点エネルギー；調和振動子；束縛状態；振動様式

H₂ 分子の原子間距離（正確には原子核間距離）は 0.07414nm (0.7414Å) ですが，その値は結合距離の約平均値です．実際にはその距離を中心に長くなったり短くなったりの振動をされていて止まることはありません．原子核は質量を持っています．振動は原子核の運動ですので，運動によるエネルギーを有します．これを振動エネルギーといいます．

原子 P と Q とからなるに 2 原子分子 P-Q の，原子間の距離 (r) と全エネルギーの変化をみると図 1 のようになります．このエネルギー曲線を **(断熱) ポテンシャルエネルギー (adiabatic potential energy)** 曲線といいます．断熱を省略されることが多いですが，断熱の意味は，系が外界との間にエネルギーのやり取りがないことを示します。

振動エネルギーは量子化されています¹⁾．振動の準位（レベル）が ν_1 の状態が最低のレベルで

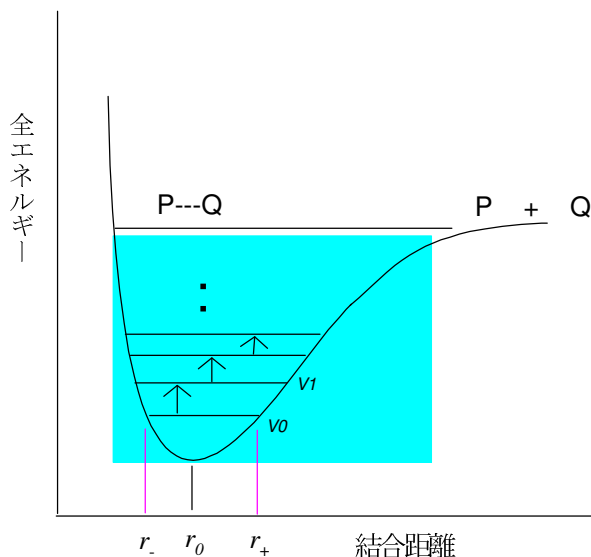


図 1. 2 原子分子 PQ のポテンシャルエネルギー曲線と振動準位.

それ以下のレベルはありません²⁾．P-Q の結合を単純なバネ（**調和振動子 (harmonic oscillator)**）のモデルで量子力学計算をすると，エネルギー値に関して 1 式の結果が得られます．

$$E^{vib} = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad 1$$

h はプランクの定数， ν は振動数です． n は量子数で，0 のとき基底状態です．基底状態でも $\frac{1}{2} h\nu$ のエネルギーを有し，これが最低値です．

ν_0 では，P, Q の原子間距離が r_0 を中心にして r_- と r_+ の間で伸縮の振動をしています．電磁波等でエネルギーを加えると，エネルギー準位差に一致するエネルギーの電磁波を吸収して上の状態に

上がります. 例えば ν_0 の状態と ν_1 の状態のエネルギー差に相当する振動数の電磁波の吸収によって, ν_0 状態から ν_1 の状態へ上がります.

振動励起のエネルギーを持つ電磁波の多くは赤外線に相当します. 分子に赤外線を照射すると分子内のそれぞれの結合の振動に応じていろいろな波長の赤外線を吸収します. 吸収の度合いと波長との関係をグラフに表したものを**赤外線吸収スペクトル (infrared absorption spectrum)** といい, 分子の中の結合の種類と同定に用いられます⁴⁾.

ν_1 の状態では, 振動の振幅 ν_0 の状態よりは大きくなります. どんどんエネルギーレベルを上げると, 伸縮振動ははげしくなり, 最終的には結合は解離して2つの原子になります.

図1で, 青色でかこった振動状態は P-Q の結合を維持していますので, 原子 P, Q について**束縛状態 (bound state)** といいます.

[振動エネルギーと全エネルギーとの関係]

わかりやすくするため古典力学的考え方では, ν_0 の状態を例に振動エネルギーと全エネルギーの関係を見ましょう. 振動エネルギーは原子核の運動エネルギーです. 原子核の質量を M , 運動の速度を u としますと, 原子核は $\frac{1}{2}Mu^2$ の運動エネルギーを持ちます. r_1 と r_2 の点では原子核の運動は止まります. 原子核の運動エネルギーはどうなったか? その点で, 振動のエネルギーはすべて全エネルギーに変わったのです (r_0 の構造は, 結合距離が伸縮しているのもので分子の構造が変化していることに注意).

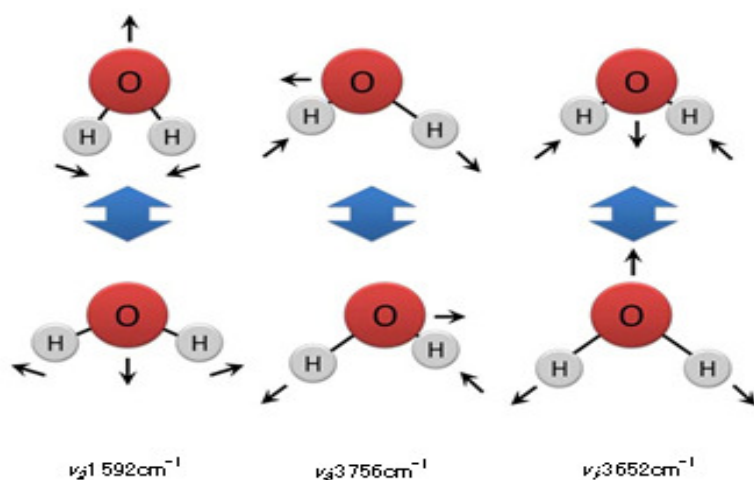


図2. 水分子で観測される3つの振動様式と波数値. 左は変角振動 (<HOH が変化), 中は非対称伸縮振動, 右は対称伸縮振動 (振動はすべて重心を中心とする. 図は <http://ishigurolab.web.fc2.com/theme/water.html> より引用).

[伸縮以外の振動様式]

2 原子分子の振動は伸縮振動しかありませんが、3 原子ではいろいろな形の振動が現れます。水分子で見ましょう。H₂O の赤外線吸収スペクトルは、波数値³⁾で、3652cm⁻¹ (ν₁), 1592cm⁻¹ (ν₂), 3756cm⁻¹ (ν₃)に観測されます。それらはそれぞれ図 2 に示すような振動に対応してそれぞれ、対称伸縮振動、変角振動、逆対称伸縮振動とよばれています。

もっと複雑な分子ではさらに異なる振動様式が加わります。

-
- 1) 原子核も波動性を持っているため、エネルギー準位はとびとびの値となります。
 - 2) 量子化されているエネルギーには最低エネルギー準位（基底状態）があり、それ以下のエネルギー状態はありません。その最低のエネルギーを一般に**ゼロ点エネルギー (zero-point energy)**とよびます。原子の電子のエネルギー準位でゼロ点エネルギーの準位に相当するのは 1s 軌道です。
 - 3) P, Q が同じ原子（たとえば、H₂ 分子）では、量子力学的理由（振動遷移の選択律）から電磁波を吸収しなくなります。準位が変わることで双極子能率が変化しない準位間では電磁波の吸収は起こらないことが理論的にわかっています。
 - 4) 波数：物理学では波数 k は $k = 2\pi/\lambda$ ですが、分光学では $k = 1/\lambda$ とし、単位として cm⁻¹ を採用しています (λ は cm 単位の波長ですので、 k は 1cm 当たりの波の数を示しています)。