

物理化学実験 ラマンスペクトル

1 液体 CCl_4 のラマンスペクトル

液体のラマンスペクトルから得られる情報は、分子の基準振動数 ν (ピークの位置) およびピークの半値全幅 $\Delta\nu$ (強度が半分のときのピーク幅), ピークの形状等である。基準振動数 ν は分子を構成している原子間に働く力の大きさを反映しており, ピークの半値全幅 $\Delta\nu$ は振動緩和時間 τ_ν (分子振動の持続時間) あるいは配向緩和時間 τ_R (分子の向きが変化するのに要する時間) と関連している。スペクトルの解析から, 液体中の分子の運動状態について種々の情報を得ることができる。今回は液体 CCl_4 のラマンスペクトルを解析して, 分子の力の定数および振動, 配向緩和時間を求めてみよう。

2 基準振動計算

ラマンあるいは赤外スペクトルから観測される分子の基準振動は GF 行列法により一義的に計算できる。 G 行列は分子振動の運動エネルギーに関する行列で, 構成原子の質量および分子内の位置に関係している。 F 行列は分子内ポテンシャルつまり分子の変形に伴い蓄積される位置エネルギーに関する行列で, 結合原子間あるいは非結合原子間に働く力の大きさに関係している。 GF 行列法を簡単に説明すると以下のようになる。 G 行列と F 行列の積 GF の固有値 λ を計算することにより, 分子の基準振動数 ν を求める。行列 GF の固有値を求める式

$$|GF - E\lambda| = 0 \quad (1)$$

は「振動の永年方程式」と呼ばれている。 N 個の基準振動を持つ分子の基準振動数 $\nu_i (i = 1, 2, 3, \dots, N)$ は, (1) 式の解 $\lambda_i (i = 1, 2, 3, \dots, N)$ から,

$$\nu_i = \frac{\sqrt{\lambda_i}}{2\pi c} \quad c \text{ は光速} \quad (2)$$

により求められる。

一般に振動の永年方程式は分子の持つ振動の自由度の数 $3N - 6$ (直線分子では $3N - 5$) の次数を持つため, 大変複雑なものとなる。しかし高い対称性を有する分子, たとえば MX_4 正四面体分子 ($\text{CH}_4, \text{CCl}_4, \text{SO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-$ 等) の場合は, GF 行列は以下に示すように, 各振動モード毎に分離された非常に簡単な形となることが知られている。

全対称伸縮振動 ν_1

$$G = [\mu_X] \quad F = [K + 4F] \quad (3)$$

全対称変角振動 ν_2

$$G = [3\mu_X\tau^2] \quad F = \left[r^2(H + 0.4F) - \frac{1}{\sqrt{8}}\kappa \right] \quad (4)$$

逆対称伸縮振動 ν_3 および変角振動 ν_4

$$G = \begin{bmatrix} \mu_X + \frac{4}{3}\mu_M & -\frac{8}{3}\mu_M\tau \\ -\frac{8}{3}\mu_M\tau & \left(2\mu_X + \frac{16}{3}\mu_M\right)\tau^2 \end{bmatrix} \quad F = \begin{bmatrix} K + 1.2F & 0.6rF \\ 0.6rF & r^2(H + 0.4F) + \frac{3}{\sqrt{8}}\kappa \end{bmatrix} \quad (5)$$

G, F 行列要素に出てくる記号の意味は以下の通り。

K : MX 伸縮の力の定数 r : $M - X$ 距離
 H : XM 変角の力の定数 τ : $\frac{1}{r}$
 F : $X \cdots X$ 反発の力の定数 μ : 質量の逆数 ($\mu_X = 1/m_X$, m_X は X 原子 1 個の質量)
 κ : 分子内抗力

観測された分子の基準振動数 ν から分子内の力の定数 (K , H , F 等) を求める具体的な手順を以下に示そう。

例えば全対称伸縮振動が振動数 ν_1 に観測されたならば、力の定数の和 $K + 4F$ を求めることができる。全対称伸縮振動に関する G , F 行列は、

$$G = [\mu_X] \qquad F = [K + 4F] \qquad (6)$$

振動の永年方程式は $|GF - E\lambda| = 0$, $E = [1]$ であるから

$$\mu_X(K + 4F) - \lambda_1 = 0 \qquad (7)$$

を $(K + 4F)$ について解けばよい。 $K + 4F = \frac{\lambda_1}{\mu_X}$, $\nu_1 = \frac{\sqrt{\lambda_1}}{2\pi c}$ より, $\lambda_1 = (2\pi c\nu_1)^2$ だから, $K + 4F = \frac{(2\pi c\nu_1)^2}{\mu_X}$ となる。

課題 1

課題 1-1

CCl_4 分子について, C-Cl 伸縮の力の定数 K および Cl-C-Cl 変角の力の定数 H を求めよ。ただし, $F = 0.633 \text{ mdyn } \text{\AA}^{-1}$, $\kappa = 0.250 \text{ mdyn } \text{\AA}$ は既知とする。必要な数値は以下の通り。

| | |
|-----------|---------------------------------------|
| C-Cl 結合距離 | $r_{\text{CCl}} = 1.760 \text{ \AA}$ |
| C の原子量 | 12.01 g/mol |
| Cl の原子量 | 35.45 g/mol |
| 光速度 | $c = 2.99792 \times 10^8 \text{ m/s}$ |

単位の換算

$1 \text{ N} = 10^5 \text{ dyn} = 10^8 \text{ mdyn}$, $1 \text{ m} = 10^{10} \text{ \AA} \rightarrow 1 \text{ Nm}^{-1} = 10^{-2} \text{ mdyn } \text{\AA}^{-1}$, $1 \text{ Nm} = 10^{18} \text{ mdyn } \text{\AA}$
 X 原子 1 個の質量 $m_X = W_X \times 10^{-3}/N_A \text{ kg}$ (W_X : X 原子の原子量 N_A : アボガドロ数)

課題 1-2

化学結合の ” 固さ ” についての直感的イメージを得るために次の計算を試みよう。C-Cl 結合をバネに見立てて, その長さが仮に 17.6 cm だとする (つまり 10^9 倍した)。このバネを鉛直に吊るして 1 kg のおもりを下げたならば, バネは何 cm 伸びるか求めよ。

課題 1-3

課題 1-1 で求めた K , H を用いて, CCl_4 分子の逆対称伸縮振動 ν_3 および変角振動 ν_4 の振動数を (5) 式の G , F 行列を用いて計算し, 実測値と比較検討せよ。

課題 1-4

CCl_4 の ν_1 ピークを高分解能で観察すると, 幾本かに分裂しているのが認められる。塩素原子には 2 種類の同位体 ^{35}Cl (天然同位対比 75.77 %), ^{37}Cl (天然同位対比 24.23 %) が存在するから, CCl_4 は実際には C^{35}Cl_4 , $\text{C}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$... 等の合計 5 種類の分子種の混合物である。分裂した各ピークの積分強度は, 各分子種の濃度に比例していると考えてよいから, この濃度比をもとに各ピークの帰属が行える。各分子種の濃度比を計算して各ピークの帰属を行え。

課題 1-5

課題 1-4 で求めた C^{35}Cl_4 の ν_1 振動ピークの振動数を使って, C^{37}Cl_4 分子の全対称伸縮振動 ν_1 ピークに期待される振動数を計算せよ。

課題 1-6

分子振動において, 基音 (ν_1 , ν_2 等) と倍音 ($2\nu_1$, $2\nu_2$ 等), 基音と結合音 ($\nu_1 + \nu_2$ 等), あるいは倍音, 結合音同士が偶然近い振動数を持つ場合, 観測されるピークの強度や形状に異常が現れる事がある。これは Fermi 共鳴とよばれ, CCl_4 の ν_3 バンドの分裂も, この Fermi 共鳴が原因と考えられる。 ν_3 と Fermi 共鳴を起こしていると考えられる (ν_3 と近接した振動数を持つ) 結合音あるいは倍音の可能な組み合わせを示せ。

参考 1

2×2 行列の固有値の求め方。

$$A = \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 3 & 4 \end{bmatrix} \quad (8)$$

A の固有値とは,

$$|A - E\lambda| = \begin{vmatrix} 2 - \lambda & 1 \\ 3 & 4 - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (9)$$

ただし,

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad E\lambda = \begin{bmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{bmatrix} \quad (10)$$

を満たす λ の値のことである。

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = ad - bc \quad (11)$$

だから,

$$(2 - \lambda)(4 - \lambda) - 3 = 0, \quad \lambda^2 - 6\lambda + 5 = 0 \quad \therefore \lambda = 1, 5 \quad (12)$$

A が $N \times N$ の正方行列の場合, 固有値を求めることは, N 次方程式を解く問題に帰着される。

参考 2

G, F が 2 次の場合 (ν_3, ν_4 の計算に使う)

$$GF = \begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{12} & g_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} \\ f_{12} & f_{22} \end{bmatrix} \quad (13)$$

永年方程式 $|GF - E\lambda| = 0$ は展開すると,

$$\lambda^2 - (g_{11}f_{11} + g_{22}f_{22} + 2g_{12}f_{12})\lambda + (g_{11}g_{22} - g_{12}^2)(f_{11}f_{22} - f_{12}^2) = 0 \quad (14)$$

解は,

$$\lambda = \frac{\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - 4\beta}}{2} \quad (15)$$

ただし,

$$\alpha = g_{11}f_{11} + g_{22}f_{22} + 2g_{12}f_{12} \quad \beta = (g_{11}g_{22} - g_{12}^2)(f_{11}f_{22} - f_{12}^2) \quad (16)$$

3 振動, 配向緩和時間

MX_4 型分子の場合, 全対称伸縮振動 ν_1 ピークの半値全幅 $\Delta\nu_1$ は分子の振動緩和時間 τ_V つまり振動が減衰するまでの寿命と次のような関係がある。

$$\tau_V = \frac{1}{\pi c \Delta\nu_1} \quad (17)$$

一方, 配向緩和時間 τ_R (分子の向きが反転するのに要する時間に比例する) は, 変角振動 (ν_2, ν_4) ピークの半値幅から次式により求めることができる。

$$\tau_R = \frac{1}{\pi c (\Delta\nu_{2or4} - \Delta\nu_1)} \quad (18)$$

課題 2

課題 2-1

CCl_4 分子の振動緩和時間 τ_V , 配向緩和時間 τ_R を求めよ ($\text{ps} = 10^{-12} \text{ sec}$ のオーダーになるであろう)。
 $\Delta\nu_1$ の値は, 高分解能スペクトル中の分裂した一本のピーク (例えば C^{35}Cl_4) の線幅から求めなさい。

課題 2-2

τ_V の時間内に CCl_4 分子は何回振動しているか? 各振動モード毎に計算せよ。

課題 2-3

τ_R の時間内に CCl_4 分子は何回振動しているか? 各振動モード毎に計算せよ。