

[物理化学基礎]

- (1) 表 1 は, HCl (塩化水素) の吸収スペクトルから得られた振動基底状態 $v = 0$ から, 振動励起状態 $v = 1, 2, 3, 4, 5$ への遷移の波数である. ここで, v は振動量子数を表している. 分子振動のポテンシャルが調和ポテンシャルであれば, $v = 0$ からの遷移は, $v = 1$ の準位へしか起こらない. $v = 2$ 以上の振動準位への吸収遷移は, 分子振動のポテンシャルが完全な調和ポテンシャルではなく, 非調和性を持っているためである.
- (a) 振動準位間のエネルギー間隔 $\Delta G(v) = E(v+1) - E(v)$ を, $v = 0, 1, 2, 3, 4$ について計算し, 数値 (cm^{-1} 単位) で求めよ. ここで $E(v)$ は, 振動量子数 v の準位の振動エネルギーを表す.
- (b) 横軸に v をとり, 縦軸に $\Delta G(v)$ をとり, 2次元のグラフ上に $\Delta G(v)$ の値をプロットせよ.
- (c) 上の (b) で得られたプロットを線で結び, それを外挿することによって, HCl の光学的な解離エネルギー D_0 の推定値を求めることができる. どのようにして, D_0 を推定できるか, その手続きを, 理由とともに説明せよ.
- (d) 上の (c) の手続きにしたがって, D_0 の推定値を数値 (cm^{-1} 単位) で求めよ.
- (e) 一般に, 2原子分子の振動準位のエネルギーは, 非調和性を考慮した近似式として,
- $$E(v) = \nu(v + 1/2) - \chi(v + 1/2)^2$$
- という式で表されることが知られている. (b) のプロットを利用して, ν と χ の値を数値 (cm^{-1} 単位) で求めよ. どのような手続きで求めたかが分かるように解答すること.
- (f) 振動ポテンシャルの平衡核間距離 (ポテンシャルエネルギーが最も低くなる核間距離) におけるエネルギーから測った解離エネルギーを平衡核間距離での解離エネルギーと呼び D_e で表す. この D_e を (d) で求めた D_0 の値を利用して数値 (cm^{-1} 単位) で求めよ.

表 1: HCl の振動励起状態への遷移

帰属	観測遷移波数/ cm^{-1}
1 ← 0	2885.9
2 ← 0	5668.0
3 ← 0	8347.0
4 ← 0	10923.1
5 ← 0	13396.5

(2) 図1は、高いエネルギー分解能で観測した HCl の $v=1 \leftarrow 0$ の振動遷移の吸収スペクトルである。図に見られる構造は、振動基底状態 ($v=0$ の状態) と第一振動励起状態 ($v=1$ の状態) の回転準位の構造を反映している。

一般に、2原子分子の回転準位のエネルギーは、回転量子数 J を用いて、

$$E_R(J) = B J(J+1)$$

と近似できることが知られている。ここで、 B は回転定数と呼ばれる定数であって、振動準位毎に、その値は異なる。このことを踏まえて、次の設問に答えよ。

- (g) 図1のスペクトルは、一つ一つのピークが二つに分裂しているように見える。これらのピークが分裂しているように見える理由を説明せよ。
- (h) 図1のスペクトルには、 $v=0$ の状態の回転準位から、 $v=1$ の状態の回転準位への遷移が観測されている。このときの遷移の選択則は、 $\Delta J = J' - J'' = \pm 1$ である。ここで、 J'' は振動基底状態の回転量子数、 J' は第一振動励起状態の回転量子数である。振動基底状態の回転定数 B'' を数値 (cm^{-1} 単位) で求めよ。求める過程についても述べること。必要であれば、エネルギー準位の図を使って説明してよい。ただし、二つの分裂しているように見えるピークのうち、強度が強く見えている方のピーク位置の遷移エネルギーは、表2に示した通りである。回転定数を求める際には、この表2の数値を用いること。
- (i) 第一振動励起状態の回転定数 B' を数値 (cm^{-1} 単位) で求めよ。求める過程についても述べること。必要であれば、エネルギー準位の図を使って説明してよい。ただし、二つの分裂しているように見えるピークのうち、強度が強く見えている方のピーク位置の遷移エネルギーは、表2に示した通りである。回転定数を求める際には、この表2の数値を用いること。
- (j) 上の(h)で求めた B'' と、(i)で求めた B' の値は異なる。この値が異なる理由を説明せよ。

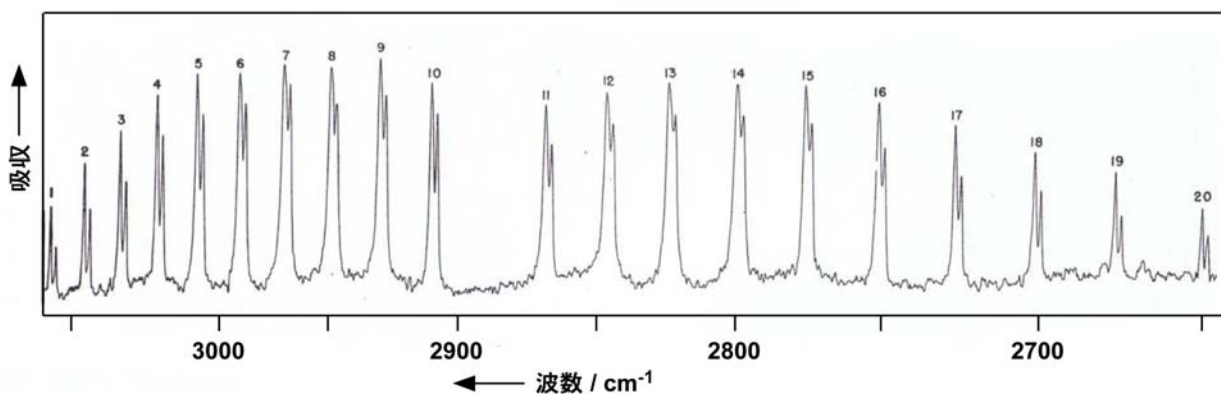


図1 : HCl の $v=1 \leftarrow 0$ の振動遷移の吸収スペクトル

表 2 : 図 1 のスペクトルに見られるピークの位置の遷移エネルギー

ピークの番号	観測遷移波数/cm ⁻¹
1	3059.32
2	3045.06
3	3030.09
4	3014.41
5	2998.04
6	2981.00
7	2963.29
8	2944.90
9	2925.90
10	2906.24
11	2865.10
12	2843.62
13	2821.56
14	2798.94
15	2775.76
16	2752.04
17	2727.78
18	2703.01
19	2677.73
20	2651.96