

[物理化学標準]

以下の問 (1) ~ (6) に答えよ。

図1は、光子エネルギー 1253.6 eV の X 線を使って測定した水 (気体) の光電子スペクトルである。横軸は測定された光電子の運動エネルギーとイオン化エネルギーを示している。

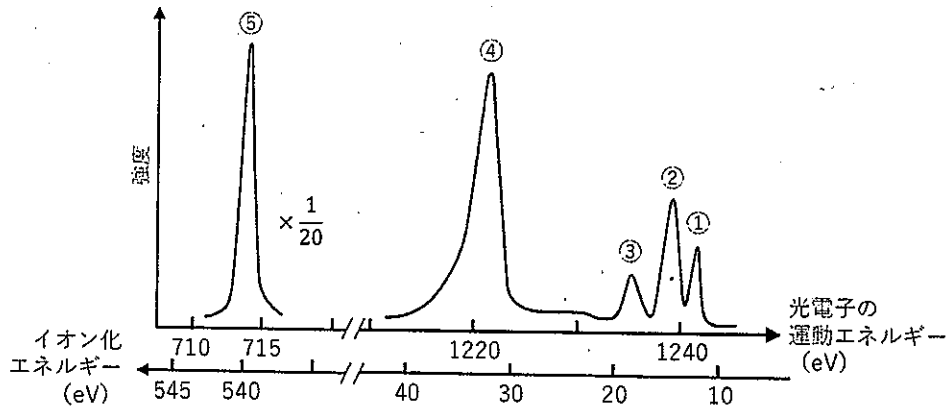


図1. 水の X 線光電子スペクトル

(1) 光電子の運動エネルギーを E_{kin} , X 線の光子エネルギーを $h\nu$, イオン化エネルギーを I とするとき, I を E_{kin} と $h\nu$ で表せ.

図2は、 C_{2v} 点群に属する H_2O 分子の分子軌道と H 原子と O 原子の原子軌道の相関図である。分子座標は挿入図のように定義される。図中の分子軌道に添えられた記号 a_1, b_1, b_2 は、各分子軌道の対称性を表し、 g と u は水素分子の分子軌道の *gerade* と *ungerade* の対称性を表している。

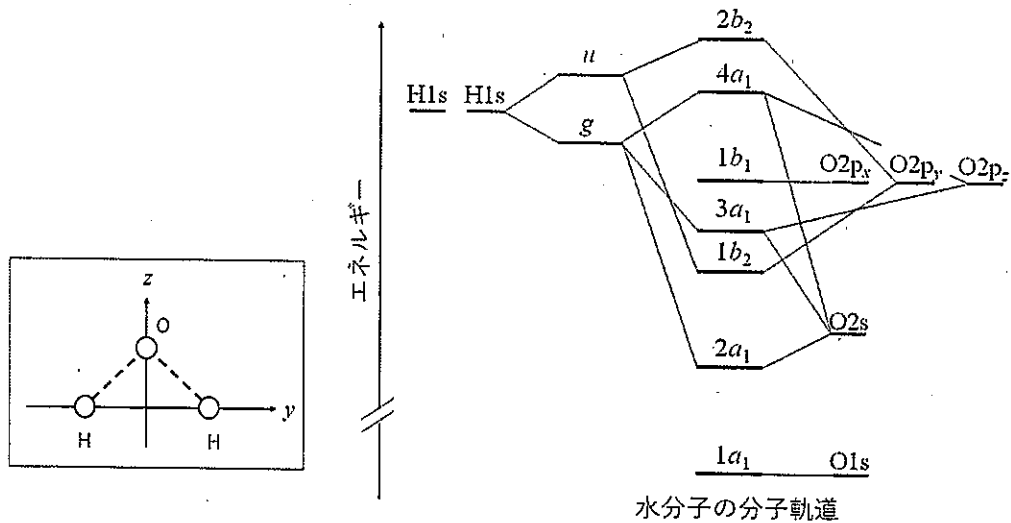


図2. 水分子の分子軌道—原子軌道の相関図

(2) 図1の①から⑤のピークのそれぞれについて、検出された光電子が占めていた分子軌道はどれか。図2の分子軌道に添えられた $1a_1, 2a_1$ などの記号を用いて答えよ。

$3a_1$ で指定される分子軌道を図3に示す。この分子軌道が、二つの $H1s$ 原子軌道と $O2s$, $O2p_z$ 原子軌道から作られていることを示している。網掛けされている軌道の部分と網掛けのない軌道の部分は互いに逆位相である。

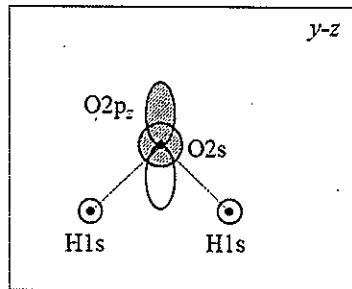


図3. 水分子の $3a_1$ 分子軌道

(3) 上の例にならって、 $1b_1, 1b_2$ で指定される二つの分子軌道をそれぞれ図示せよ。ここで、 $1b_1$ 分子軌道は $O2p_x$ 原子軌道によって、 $1b_2$ 分子軌道は二つの $H1s$ 原子軌道と $O2p_y$ 原子軌道から構成されているものとせよ。

(4) 水分子の平衡構造が屈曲型となる理由を $3a_1$ 分子軌道の性質に関連付けて述べよ。

図4は、光子エネルギー 100 eV の軟 X 線光源を使って、水（気体）の光電子スペクトルの低イオン化エネルギー領域をエネルギー分解能を上げて測定したものである。横軸はイオン化エネルギーである。挿入図は水分子の基準振動モードを示している。図1中の ①, ②, ③ のピークが図4では多数の細かいピークから構成されていることが分かる。図4のピーク①には ν_1 モードと ν_2 モードの振動励起に伴うプログレッションが現れている。

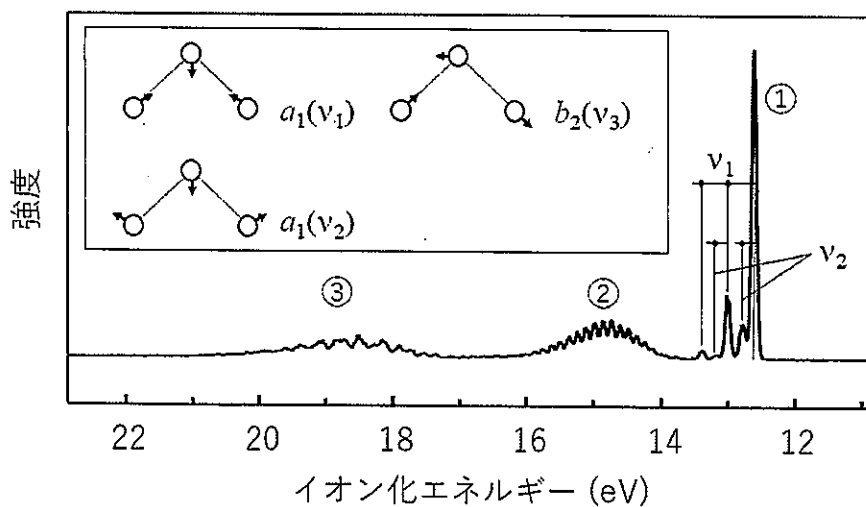


図4. 水の軟 X 線光電子スペクトル

- (5) イオン化に伴って水分子の分子振動が励起される理由を「Franck-Condon 原理」という言葉を使って簡潔に説明せよ。

表 1 は、図 4 に示した光電子スペクトルの解析から得られた H_2O^+ の振動数をまとめたものである。

表 1. H_2O^+ の \tilde{X} 状態, \tilde{A} 状態, \tilde{B} 状態の振動数

電子状態	ピーク	振動数 (cm^{-1})	
		ν_1	ν_2
\tilde{X}	①	3200	1380
\tilde{A}	②	—	975
\tilde{B}	③	2990	1610

- (6) H_2O^+ の電子状態 \tilde{X} , \tilde{A} , \tilde{B} の平衡位置での幾何学的構造はいずれも屈曲型である。平衡位置において結合角 $\angle\text{H-O-H}$ が最も大きい状態は \tilde{X} , \tilde{A} , \tilde{B} のうちどれか。その理由とともに答えよ。

Answer problems (1) through (6).

Figure 1 shows a photoelectron spectrum of H₂O (gas) recorded using X-ray whose photon energy is 1253.6 eV. The two horizontal axes show the photoelectron kinetic energy and the ionization energy.

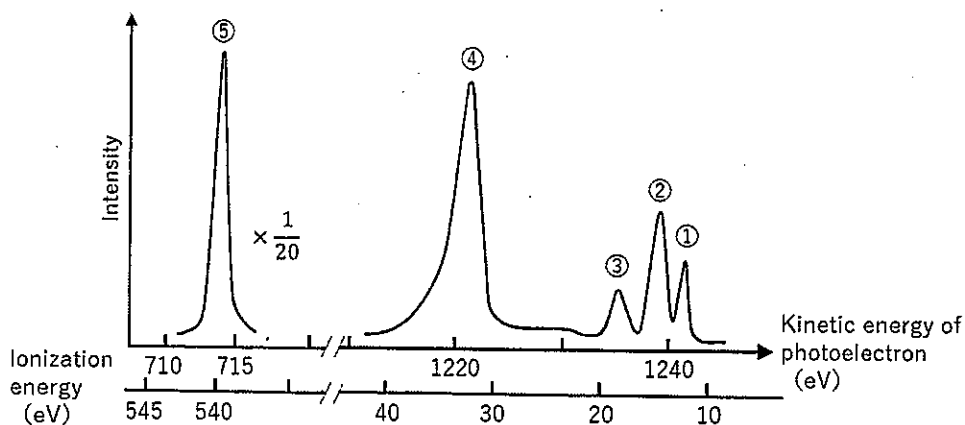


Figure 1. X-ray photoelectron spectrum of H₂O

- (1) By denoting the photoelectron kinetic energy as E_{kin} , the photon energy as $h\nu$, and the ionization energy as I , express I using E_{kin} and $h\nu$.

Figure 2 shows the correlation diagram between the molecular orbitals of H₂O having the C_{2v} point group symmetry and the atomic orbitals of H and O atoms. The definition of the coordinate system is shown in the inset. The symbols a_1 , b_1 , and b_2 represent the symmetry species of the molecular orbitals. The symbols g and u represent the *gerade* and *ungerade* symmetries of the molecular orbitals of H₂, respectively.

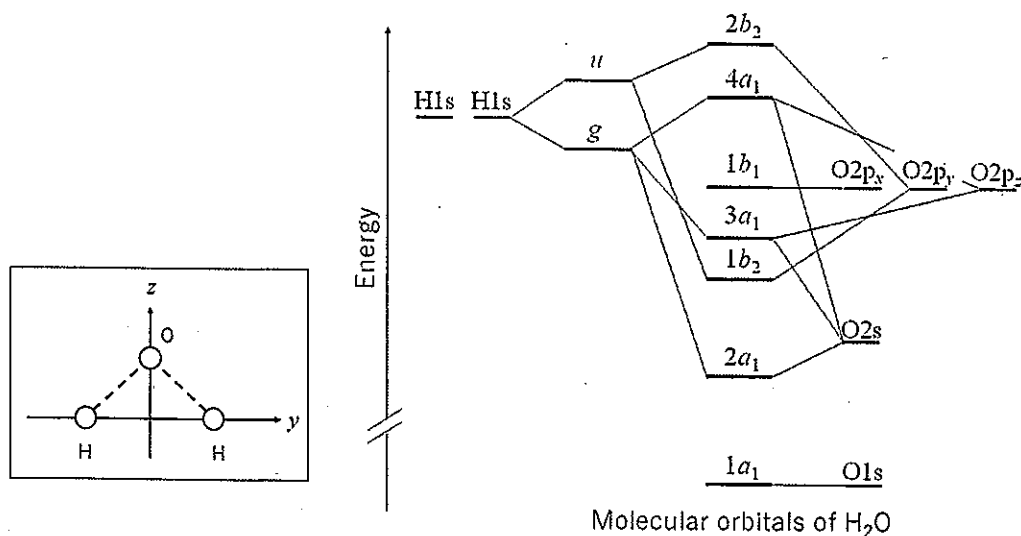


Figure 2. Correlation diagram between the molecular orbitals and the atomic orbitals of H₂O

- (2) Assign the molecular orbitals from which the photoelectron is ejected to the five peaks ①~⑤ in Figure 1 using the symmetry symbols such as $1a_1$ and $2a_1$ shown in the correlation diagram of Figure 2.

The molecular orbital $3a_1$ is shown in Figure 3, which is composed of two $1s$ atomic orbitals, $2s$ atomic orbital, and $2p_z$ atomic orbital. The shaded areas in the atomic orbitals have the opposite phase with respect to the unshaded areas.

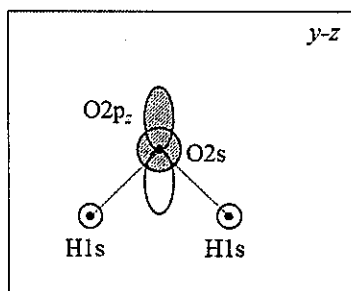


Figure 3. The $3a_1$ molecular orbital of H_2O

- (3) In a similar manner to Figure 3, draw the molecular orbitals specified by the symbols of $1b_1$ and $1b_2$. Assume that the $1b_1$ molecular orbital is composed of the $O2p_x$ and that the $1b_2$ molecular orbital is composed of two $1s$ atomic orbitals and $O2p_y$ atomic orbital.
- (4) Explain the reason why the equilibrium geometrical structure of H_2O is bent by referring to the properties of the $3a_1$ molecular orbital.

Figure 4 shows a photoelectron spectrum of H_2O (gas) recorded using soft X-ray whose photon energy is 100 eV with the higher energy resolution than in Figure 1. The horizontal axis represents the ionization energy. The inset shows the three normal vibrational modes of H_2O . In Figure 4, the peaks ①, ②, and ③ recorded in Figure 1 are composed of many sharp peaks. In Figure 4, the vibrational progressions associated with the excitation of the ν_1 and ν_2 modes can be seen in the peak ①.

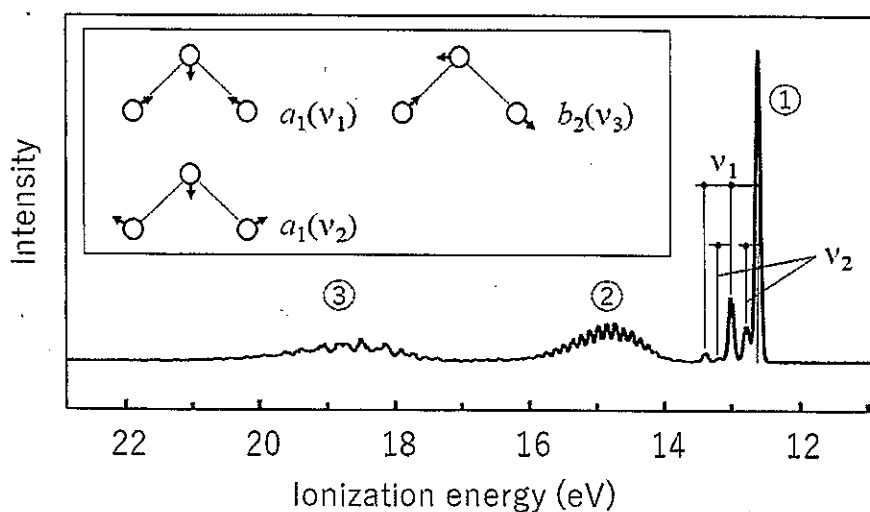


Figure 4. Soft X-ray photoelectron spectrum of H_2O

- (5) Explain the reason why the vibrational excitations occur in H_2O^+ upon the photoionization of H_2O using the term of “Franck-Condon principle.”

The wave numbers of the vibrational modes in the \tilde{X} , \tilde{A} , and \tilde{B} states of H_2O^+ obtained from the analysis of the photoelectron spectrum in Figure 4 are summarized in Table 1.

Table 1. The vibrational wave numbers of H_2O^+ in the \tilde{X} , \tilde{A} , and \tilde{B} states

Electronic state	Peak	Vibrational wave number (cm^{-1})	
		ν_1	ν_2
\tilde{X}	①	3200	1380
\tilde{A}	②	—	975
\tilde{B}	③	2990	1610

- (6) The equilibrium molecular geometrical structures of H_2O^+ in the \tilde{X} , \tilde{A} , and \tilde{B} states are all bent. Which one of these three electronic states can take the largest $\angle\text{H-O-H}$ bond angle at the equilibrium structure? Explain the reason why you choose this electronic state.