

[物理化学基礎]

以下の問 (1) ~ (5) に答えよ. ここでは Planck 定数を h とし, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ とする.

2 原子分子の振動は 1 次元調和振動子によって近似できる. ポテンシャルエネルギー V が, ばね定数 (力の定数) k ($k > 0$) と平衡核間距離からの変位 x を用いて $V = \frac{1}{2} kx^2$ で表されるとき, 1 次元調和振動子に対する Schrödinger 方程式は式(1)のように書ける.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi_v}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi_v = E \psi_v \quad (1)$$

ここで, ψ_v , μ , E はそれぞれ振動の波動関数, 換算質量, 分子のエネルギーを表す. また, 1 次元調和振動子のエネルギー準位 E は, 振動量子数 v ($v=0, 1, 2, \dots$) を用いて以下のように書ける.

$$E = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2)$$

(1) 波動関数が $\exp(-gx^2)$ (g は正の定数とする) の形式で表される振動準位について, 次の問 (a) ~ (c) に答えよ.

(a) g を k , μ , \hbar を用いて表せ.

(b) E を k , μ , \hbar を用いて表せ.

(c) この振動準位の振動量子数 v の値を答えよ.

(2) 一般に, 調和振動子の波動関数 ψ_v は以下のように記述できる.

$$\psi_v = N_v H_v(\xi) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right), \quad \xi = \left(\frac{\mu k}{\hbar^2}\right)^{1/4} x \quad (3)$$

ここで, N_v は規格化定数, $H_v(\xi)$ は Hermite 多項式である. Hermite 多項式は以下の式を満たすことが知られている.

$$H_{v+1} = 2\xi H_v - 2v H_{v-1} \quad (4)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_{v'} H_v \exp(-\xi^2) d\xi = 0 \quad (v' \neq v \text{ のとき}) \quad (5)$$

$$= \sqrt{\pi} 2^v v! \quad (v' = v \text{ のとき}) \quad (6)$$

v から v' への振動状態間の光学遷移の強度は, 積分 $\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{v'}^* x \psi_v dx$ の二乗に比例する. $v' = v \pm 1$ を満たす振動状態間の光学遷移のみが許容されることを示せ.

(3) 等核 2 原子分子である N_2 は赤外光を吸収しない. この理由を簡潔に説明せよ.

2 原子分子 (A-B) のポテンシャル形状は, 高振動励起状態では調和ポテンシャルからのずれが大きくなるため, 図 1 のような Morse ポテンシャルが典型的なモデルとして用いられる. ここで, r_e はこの分子の平衡核間距離を, D_e および D_0 は図 1 のように定義された解離エネルギーを表す. Morse ポテンシャルのもとで得られた固有エネルギー $G(v)$ は振動量子数 v を用いて以下のように書ける.

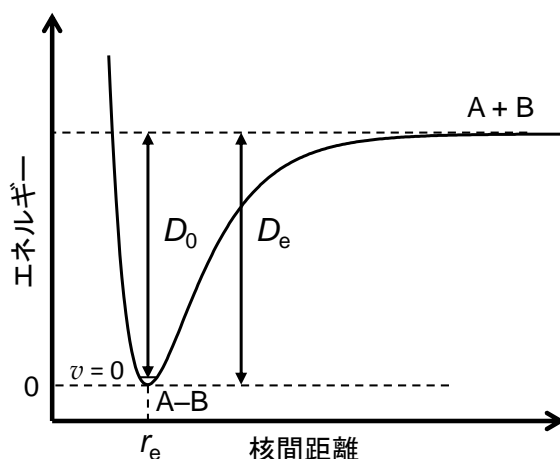


図1. 2原子分子 A-B のポテンシャルエネルギー曲線と解離エネルギー

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x_e \tilde{\nu}, \quad x_e = \frac{\tilde{\nu}}{4D_e} \quad (7)$$

ここで、 $\tilde{\nu}$ はポテンシャル形状から決まるパラメーター（単位は cm^{-1} ）、 x_e は非調和定数である。

- (4) 連続した振動準位 ($v+1$ と v) の間のエネルギー差を $\Delta G_{v+\frac{1}{2}} (=G(v+1)-G(v))$ 、さらに $\Delta G_{(v+1)+\frac{1}{2}}$ と $\Delta G_{v+\frac{1}{2}}$ の差を $\Delta^2 G_{v+\frac{1}{2}} (= \Delta G_{(v+1)+\frac{1}{2}} - \Delta G_{v+\frac{1}{2}})$ とするとき、 $\Delta G_{v+\frac{1}{2}}$ および $\Delta^2 G_{v+\frac{1}{2}}$ を、 v 、 x_e 、 $\tilde{\nu}$ などを含む式としてそれぞれ示せ。
- (5) HCl 分子の $G(v)-G(0)$ 、 $\Delta G_{v+\frac{1}{2}}$ および $\Delta^2 G_{v+\frac{1}{2}}$ が表1のように与えられる。このとき D_0 は何 cm^{-1} か、有効数字3桁で答えよ。計算の過程も示すこと。

表1. HCl 分子の $G(v)-G(0)$ 、 $\Delta G_{v+\frac{1}{2}}$ および $\Delta^2 G_{v+\frac{1}{2}}$

v	$G(v)-G(0) / \text{cm}^{-1}$	$\Delta G_{v+\frac{1}{2}} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta^2 G_{v+\frac{1}{2}} / \text{cm}^{-1}$
0	0		
1	2885.9	2885.9	-103.7
2	5668.1	2782.2	-103.3
3	8347.0	2678.9	-102.8
4	10923.1	2576.1	-102.6
5	13396.6	2473.5	

[Physical Chemistry: Basic]

Answer problems (1) through (5). Planck constant is denoted by h , and $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

Vibration of a diatomic molecule can be described by a harmonic oscillator with the potential $V = \frac{1}{2}kx^2$, where k ($k > 0$) and x represent a spring constant (force constant) and displacement from the equilibrium internuclear distance, respectively. Then, Schrödinger equation for the harmonic oscillator is given as

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi_v}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \psi_v = E \psi_v \quad (1)$$

where ψ_v , μ , and E represent a vibrational wavefunction, a reduced mass of a molecule, and an energy of the molecule, respectively. By solving Eq. (1), the energy of the oscillator is given as

$$E = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2)$$

where v ($v = 0, 1, 2, \dots$) represents a vibrational quantum number.

(1) Answer problems (a) through (c) for a vibrational state whose wave function takes the form of $\exp(-gx^2)$, where g is a positive constant.

(a) Express g by using k , μ , and \hbar .

(b) Express E by using k , μ , and \hbar .

(c) Answer the v value for this vibrational state.

(2) In general, the wavefunction of a vibrational state v is given as

$$\psi_v = N_v H_v(\xi) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right), \quad \xi = \left(\frac{\mu k}{\hbar^2}\right)^{1/4} x \quad (3)$$

where N_v and $H_v(\xi)$ represent a normalization constant and a Hermite polynomial, respectively.

Hermite polynomials satisfy the following equations:

$$H_{v+1} = 2\xi H_v - 2v H_{v-1} \quad (4)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_v H_{v'} \exp(-\xi^2) d\xi = 0 \quad (\text{with } v' \neq v) \quad (5)$$

$$= \sqrt{\pi} 2^v v! \quad (\text{with } v' = v) \quad (6)$$

The probability of the optical transition is proportional to the square of the integral $\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{v'}^* x \psi_v dx$.

Prove that an optical transition from a vibrational state with v is allowed only to that with $v' = v \pm 1$.

(3) A homonuclear diatomic molecule N_2 does not absorb infrared light. Explain the reason briefly.

The potential energy of a diatomic molecule (A–B) is deviated from a harmonic potential at high vibrational excitations. The Morse potential is used as a typical model (Fig. 1), where r_e denotes an equilibrium internuclear distance, and D_e and D_0 denote dissociation energies defined as shown in Fig. 1. The eigenenergy, $G(v)$, of the Morse oscillator is given as a function of the vibrational quantum number v by

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x_e \tilde{\nu}, \quad x_e = \frac{\tilde{\nu}}{4D_e} \quad (7)$$

where $\tilde{\nu}$ and x_e represent a parameter determined from the potential shape with the unit of cm^{-1} and an anharmonicity constant, respectively.

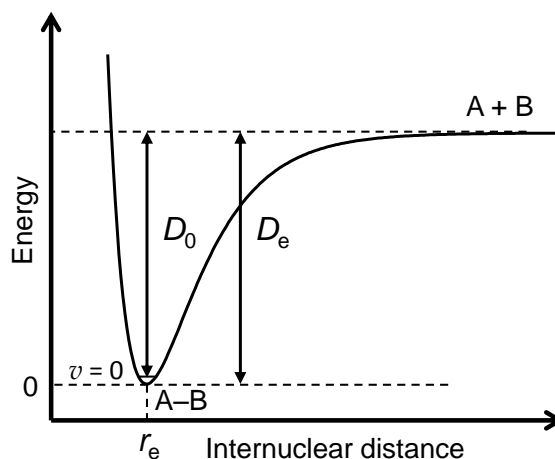


Figure 1. The potential energy curve and the dissociation energies of a molecule A-B

- (4) The energy difference between two consecutive vibrational levels is denoted as $\Delta G_{v+\frac{1}{2}} = G(v+1) - G(v)$, and $\Delta^2 G_{v+\frac{1}{2}}$ is defined as $\Delta^2 G_{v+\frac{1}{2}} = \Delta G_{(v+1)+\frac{1}{2}} - \Delta G_{v+\frac{1}{2}}$. Express $\Delta G_{v+\frac{1}{2}}$ and $\Delta^2 G_{v+\frac{1}{2}}$ by using v , x_e , and $\tilde{\nu}$.
- (5) Table 1 lists $G(v) - G(0)$, $\Delta G_{v+\frac{1}{2}}$, and $\Delta^2 G_{v+\frac{1}{2}}$ for an HCl molecule. Calculate D_0 to three significant digits. Also show the process of your calculation.

Table 1. $G(v) - G(0)$, $\Delta G_{v+\frac{1}{2}}$, and $\Delta^2 G_{v+\frac{1}{2}}$ for an HCl molecule

v	$G(v) - G(0) / \text{cm}^{-1}$	$\Delta G_{v+\frac{1}{2}} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta^2 G_{v+\frac{1}{2}} / \text{cm}^{-1}$
0	0	2885.9	
1	2885.9	2782.2	-103.7
2	5668.1	2678.9	-103.3
3	8347.0	2576.1	-102.8
4	10923.1	2473.5	-102.6
5	13396.6		