

## [オプション課題 3.1] HCl 分子の回転エネルギー準位

演習問題 3 の図 3-1 および表 3-1 に与えられた HCl 分子の赤外吸収線で、 $P(J), R(J)$  と書かれた吸収線 ( $P$  枝,  $R$  枝) はそれぞれ、 $\Delta J = -1, +1$  の遷移である。(右図参照)

$$\Delta J = J' - J'' \quad (3-7)$$

$J'$ : 振動励起状態 ( $v=1$ ) の回転量子数

$J''$ : 振動基底状態 ( $v=0$ ) の回転量子数

振動励起状態及び基底状態の回転定数を、それぞれ  $B', B'', J' = 0$  と  $J'' = 0$  のエネルギー差を  $E_0$  とすると、 $P$  枝,  $R$  枝の遷移エネルギーは、以下ようになる。

$$E_P(J) = E_0 + B'(J-1)J - B''J(J+1) \quad (3-8)$$

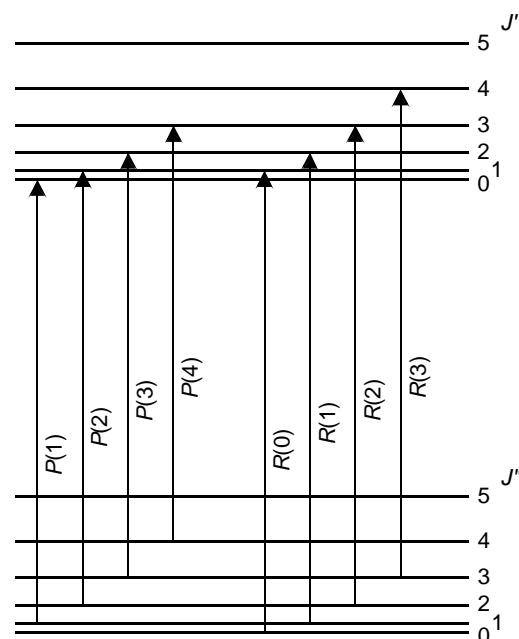
$$E_R(J) = E_0 + B'(J+1)(J+2) - B''J(J+1) \quad (3-9)$$

ここで  $B' = B'' = B$  を仮定すると、

$$E_P(J) = E_0 - 2BJ \quad (3-10)$$

$$E_R(J) = E_0 + 2B(J+1) \quad (3-11)$$

となる。



## [問題 o3-1]

(3-10), (3-11) 式より  $B' = B'' = B$  を仮定すると、回転線間隔は  $2B$  となる。 $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  の回転線間隔 (演習問題 3 表 3-1) の平均値から、この分子の核間距離  $r$  を求めよ。

次に  $B' = B'' = B$  を仮定せずに、振動励起状態・基底状態の核間距離を別に求めることを考える。例えば、 $R(0)$  枝は  $J' = 1 \leftrightarrow J'' = 0$  の遷移、 $P(2)$  枝は  $J' = 1 \leftrightarrow J'' = 2$  の遷移であり、励起状態の  $J'$  は同じであるから遷移エネルギーの差は、基底状態の  $J'' = 2$  と  $J'' = 0$  のエネルギー差になる。

$$E_R(0) - E_P(2) = 6B''$$

同様に、 $P(1), R(1)$  の遷移エネルギー差は振動励起状態の  $J' = 2$  と  $J' = 0$  のエネルギー差を与える。このような遷移エネルギー差を "結合差 (combination difference)" と呼ぶ。

$$E_R(J-1) - E_P(J+1) = 2B''(2J+1) \quad (3-12)$$

$$E_R(J) - E_P(J) = 2B'(2J+1) \quad (3-13)$$

## [問題 o3-2]

$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  のいくつかの結合差を用いて  $B', B''$  の値を求め、これから振動励起状態・基底状態の核間距離、 $r', r''$  を求めよ。

## [問題 o3-3]

この赤外スペクトルで回転線が分裂するのは、 $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  と  $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$  が混在するためである (天然存在比 ~ 75.5 : 24.5)。この分裂は主な原因は、振動、回転のどちらの影響であるか考えよ。

## [オプション課題 3.2] O, S 原子の電子状態の平衡分布

周期率表 16 属原子 (O, S, ...) の電子基底状態 ( $^3P_J$ ) は、電子スピンと軌道角運動量の相互作用により 3 つの微細状態 ( $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$ ) に分裂している。図 3-2 は、a)  $\text{SO}_2$  分子の光分解で生成した O 原子、b)  $\text{CS}_2$  分子の光分解で生成した S 原子の各微細状態の分率の時間変化を室温で測定したものである。

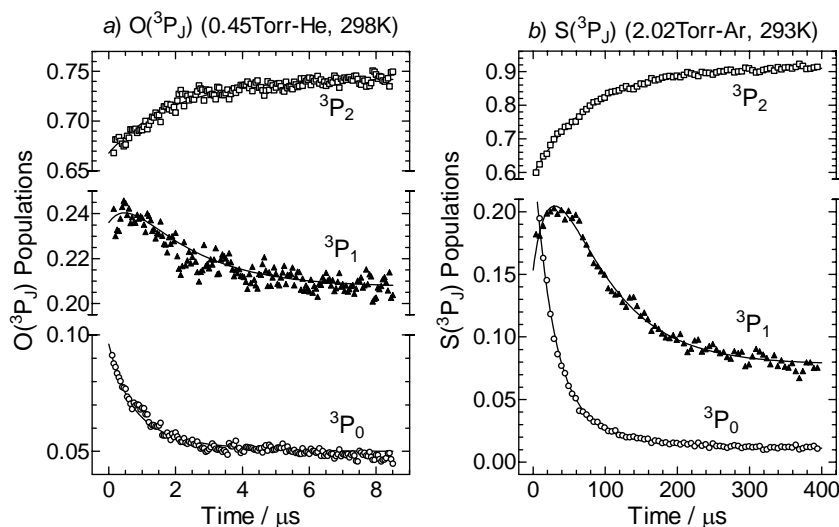


図 3-2. O, S 原子の微細状態の緩和の様子

光分解で生成する 3 状態の分布は非統計的であるが、他の分子との衝突を繰り返すうちに、分布はボルツマン分布に漸近していくと考えられる。各微細状態 ( $^3P_J$ ) の多重度は  $g(J) = 2J + 1$  である。(すなわち、 $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$  の多重度はそれぞれ、1, 3, 5)

各状態 ( $^3P_J$ ) のエネルギーを  $E_J$  とすると、熱平衡における分布は、

$$N(J) = g(J) \exp\left(-\frac{E_J}{k_B T}\right) \quad (3-14)$$

に比例する。

## [問題 o3-4]

上の測定結果からボルツマン平衡における分布を推定し、それぞれの原子の微細状態のエネルギー関係、 $E_{02} = E_0 - E_2, E_{12} = E_1 - E_2$  を推定せよ。[単位:  $\text{cm}^{-1}$ ]