

## [演習問題 3] 分子の回転状態分布 (HCl)

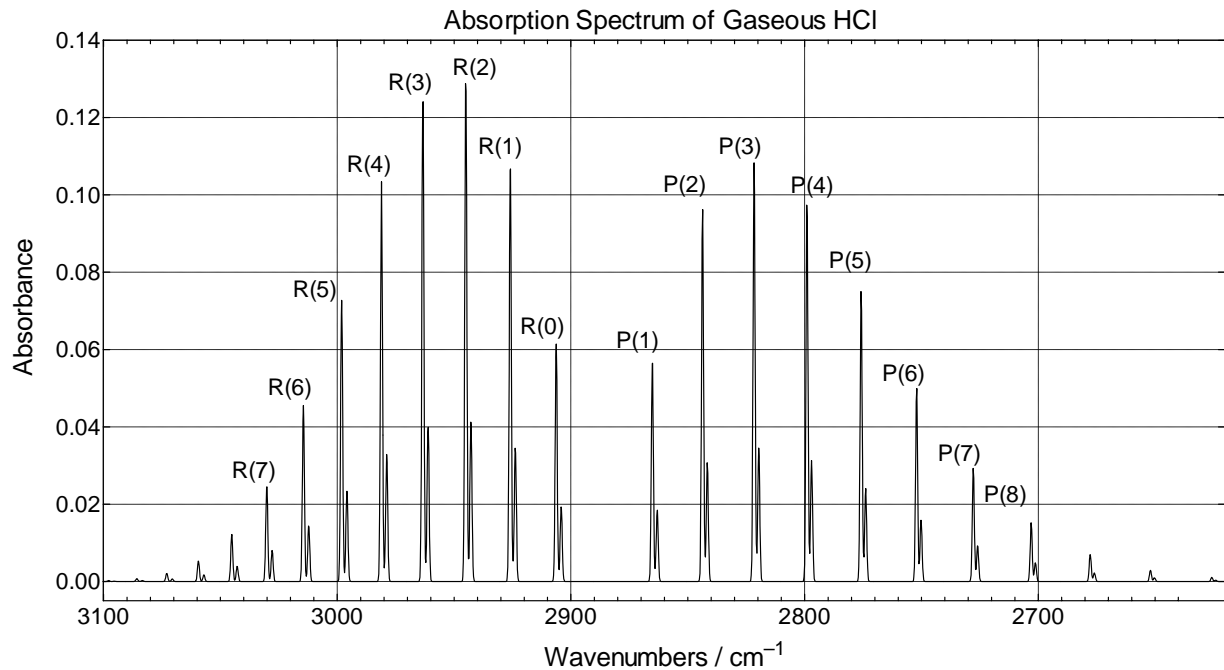


図 3-1. HCl の赤外吸収スペクトル

上の図は気体 HCl 分子の赤外吸収スペクトルである。この吸収は HCl 分子の振動遷移 (振動量子数  $v=1 \leftarrow 0$ ) に対応するが、HCl 分子の回転状態による分裂が見られる。回転速度により核間距離が変化しないという近似 (剛体回転近似) のもとで、回転運動の量子力学解は以下ようになる。

$$\text{回転エネルギー準位} \quad F(J) = BJ(J+1) \quad (J: \text{回転量子数} = 0, 1, 2, \dots) \quad (3-1)$$

$$\text{回転多重度} \quad g(J) = 2J + 1 \quad (3-2)$$

ここで回転定数  $B$  は、エネルギーあるいは波数単位で書くと、

$$B = \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (\text{エネルギー単位}), \quad B = \frac{\hbar}{4\pi c_0 I} = \frac{h}{8\pi^2 c_0 I} \quad (\text{波数単位}) \quad (3-3)$$

となる。 $I$  は慣性モーメントであり、2原子分子では

$$I = \mu r^2 \quad (\mu: \text{換算質量}, r: \text{核間距離}) \quad (3-4)$$

となる。 $P(J)$  と書かれた吸収線 ( $P$  枝) は振動基底状態 ( $v=0$ ) の回転量子数  $J$  の状態から、振動励起状態 ( $v=1$ ) の回転量子数が  $J-1$  の状態への吸収であり、 $R(J)$  と書かれた吸収線 ( $R$  枝) は、振動基底状態の  $J$  から、振動励起状態の  $J+1$  への吸収である。

$P$  枝の回転線の強度,  $I_P(J)$  [または  $R$  枝の回転線の強度,  $I_R(J)$ ] は、吸収する状態の濃度、すなわち振動基底状態の回転状態の分布 (濃度) に比例する。絶対温度  $T$  における回転状態のボルツマン分布則から、

$$I_P(J) = a g(J) \exp\left[-\frac{F(J)}{k_B T}\right], \quad \text{または} \quad I_R(J) = a g(J) \exp\left[-\frac{F(J)}{k_B T}\right] \quad (3-5)$$

となる。ここで、 $k_B$  はボルツマン定数、 $a$  は比例定数である。(3-5) 式を変形すると、

$$\ln \frac{I_P(J)}{2J+1} = \ln a - \frac{BJ(J+1)}{k_B T}, \quad \text{または} \quad \ln \frac{I_R(J)}{2J+1} = \ln a - \frac{BJ(J+1)}{k_B T} \quad (3-6)$$

となる。従って、測定された回転線強度から計算された (3-6) 式の左辺を  $F(J)$  に対してプロットすると、その傾きは  $-(1/k_B T)$  を与える。これをボルツマンプロットと呼ぶ。

## [問題 3]

$P(J)$  あるいは  $R(J)$  の一連の回転線の強度のボルツマンプロットから、この測定が行われた温度を推定せよ。回転線の強度は表 3-1 の値を用いてよい。回転定数には  $B = 10.4 \text{ cm}^{-1}$  を用いよ。

\*波数単位  $\text{cm}^{-1}$  はエネルギーと線形な単位であるために、分光学では波長よりも、好んで使用される。またしばしばエネルギーの単位としても使われる。振動数  $\nu$  の光子 1 個のエネルギーは  $h\nu$ 、振動数  $\nu$  と波数  $\tilde{\nu}$  との関係は  $\nu = c_0 \tilde{\nu}$  ( $c_0$  は真空中の光速) である。

<表 3-1. 観測された回転線の位置と吸収強度>

Line	Position / $\text{cm}^{-1}$ ( $\text{H}^{35}\text{Cl}$ )	Intensity ( $\text{H}^{35}\text{Cl}$ )	Position / $\text{cm}^{-1}$ ( $\text{H}^{37}\text{Cl}$ )
R(7)	3030.09	0.0267	3027.79
R(6)	3014.42	0.0485	3012.13
R(5)	2998.05	0.0779	2995.79
R(4)	2981.00	0.1101	2978.76
R(3)	2963.29	0.1349	2961.07
R(2)	2944.91	0.1399	2942.72
R(1)	2925.90	0.1166	2923.73
R(0)	2906.25	0.0658	2904.11
P(1)	2865.10	0.0617	2863.02
P(2)	2843.63	0.1026	2841.58
P(3)	2821.57	0.1156	2819.56
P(4)	2798.94	0.1046	2796.97
P(5)	2775.76	0.0802	2773.83
P(6)	2752.04	0.0533	2750.14
P(7)	2727.78	0.0312	2725.92
P(8)	2703.01	0.0162	2701.19

\*注： 各回転線の横にある強度の小さいピークは  $\text{H}^{37}\text{Cl}$  によるものである。この問題ではこのピークは無視してよい。