

[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。

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

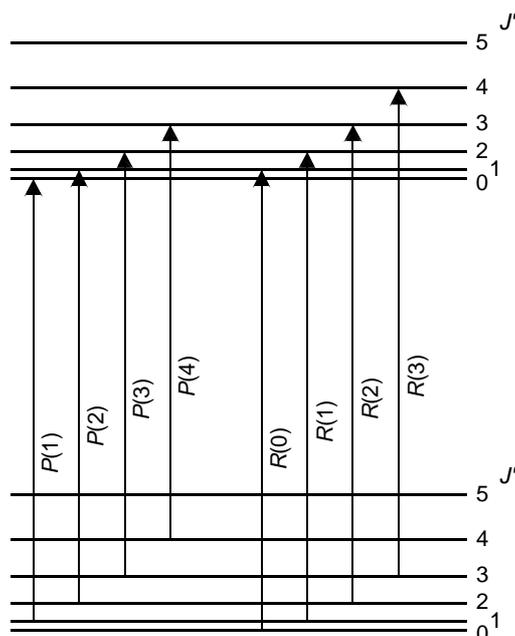
$$E_R(J) = E_0 + B'(J+1)(J+2) - B''J(J+1) \quad (3-9)$$

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。