

演習問題 2 分子の回転状態分布 (HCl)

[アトキンス 物理化学 8 版 13・12 (p. 483~), 17・2 (p. 633~) / 6 版 16・12 (p. 521~), 20・2 (p. 647~)]

分子の回転状態分布はボルツマン分布に従う。これを利用すると分子スペクトルから温度を決定することができ、非接触温度計にも応用されている。本演習では気体 HCl の赤外吸収スペクトルから温度を求めることで、分子の回転状態とボルツマン分布に関する理解を深めることを目的とする。

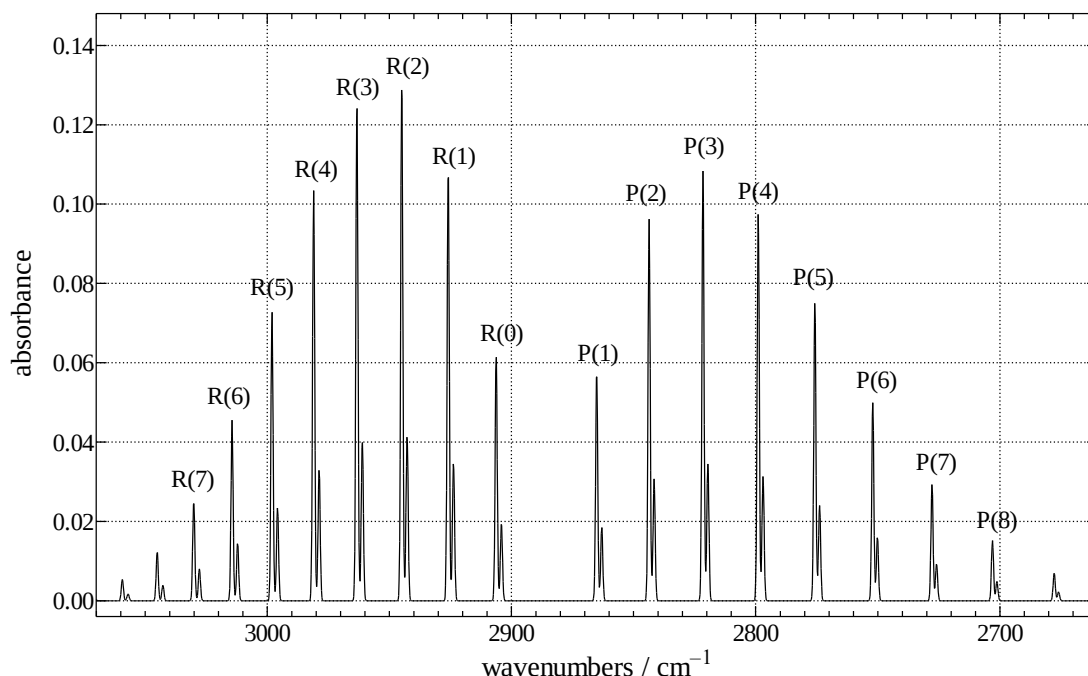


図 2.1 気体 HCl の赤外吸収スペクトル

図 2.1 は気体 HCl の赤外吸収スペクトルである。この吸収は HCl の ν (振動量子数) $= 1 \leftarrow 0$ の遷移に対応し、R(0), R(1), P(1) などは回転状態の分裂に由来する「回転線」である。詳細はオプション課題 2 に譲るが、() 内の数字は基底状態の回転量子数を表し、その強度は回転状態の分布に比例する。以下では図 2.1 のスペクトルの測定された温度を求める。

〈直線分子の回転状態分布〉

HCl のような直線分子では回転状態のエネルギー $F(J)$ と多重度 $g(J)$ は以下ようになる。

$$F(J) = BJ(J+1) \quad (2.1)$$

$$g(J) = 2J+1 \quad (2.2)$$

ここで回転定数 B は分子の慣性モーメントから決まる定数である。したがって温度 T において、直線分子の各回転状態の濃度 $C(J)$ は、ボルツマン分布から次式のようにになる。

$$C(J) \propto g(J) \exp\left[-\frac{F(J)}{k_B T}\right] = (2J+1) \exp\left[-\frac{BJ(J+1)}{k_B T}\right] \quad (2.3)$$

上記のように図 2.1 の回転線 P(1), P(2), ... あるは R(0), R(1), ... は () 内に書かれた回転量子数の状態からの吸収であり、回転線の吸収強度 $I_P(J)$ あるいは $I_R(J)$ は濃度 $C(J)$ に比例するので、以下の関係が得られる。(α は比例定数)

$$I_P(J) = \alpha(2J+1) \exp\left[-\frac{BJ(J+1)}{k_B T}\right], \quad I_R(J) = \alpha(2J+1) \exp\left[-\frac{BJ(J+1)}{k_B T}\right] \quad (2.4)$$

回転量子数 J が大きくなるにつれ、エネルギー $BJ(J+1)$ が大きくなるので (2.4) 式の指数関数は小さくなるが、比較的 J の小さい領域では多重度 $g(J)$ の増加の効果が大きいため、図 2.1 に見られるように、回転線の強度は J の増大につれ、最初は増大し極大値に至った後減少する。

〈ボルツマンプロット〉

(2.4) 式を変形すると以下が得られる。

$$\ln \frac{I_P(J)}{2J+1} = \ln \alpha - \frac{BJ(J+1)}{k_B T}, \quad \ln \frac{I_R(J)}{2J+1} = \ln \alpha - \frac{BJ(J+1)}{k_B T} \quad (2.5)$$

各回転線について (2.5) 式の左辺の値を計算し、回転状態エネルギー $F(J) = BJ(J+1)$ に対してプロットすると、その傾きが $-\frac{1}{k_B T}$ を与えるので、これから温度を計算することができる。このようなプロットをボルツマンプロットと呼ぶ。

問題 2.1

一連の回転線 $P(J)$ あるいは $R(J)$ の強度のボルツマンプロットから、このスペクトルが測定された温度を推定せよ。回転線の強度は表 2.1 の値を用い、回転定数には $B = 10.4 \text{ cm}^{-1}$ を用いよ。

- * 波数単位 cm^{-1} はエネルギーと比例する単位であるため、分光学では (波長より) 好んで使用され、しばしばエネルギーの単位として使われる。周波数 ν の光子 1 個のエネルギーは $h\nu$ 、周波数 ν 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。
- * $1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$ であるから (1 分子あたりの) SI 単位系でのエネルギーは $100hc_0 \sim 1.9864 \times 10^{-23} \text{ J}$ である。(1 モルあたりのエネルギーに換算すると、 $100hc_0 N_A \sim 11.963 \text{ J mol}^{-1}$) この問題では、ボルツマン定数 k_B (SI では単位 J K^{-1}) を $\text{cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の単位で計算しておくくと便利である。 $k_B [\text{cm}^{-1} \text{ K}^{-1}] = R / 100hc_0 N_A = 0.69503$ となる。

表 2.1 観測された回転線の位置と吸収強度

回転線	ピーク位置 (H^{35}Cl) / cm^{-1}	吸収強度 (H^{35}Cl)	ピーク位置 [参考] ^a (H^{37}Cl) / cm^{-1}
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)

^a 各回転線の横にある強度の小さいピークは H^{37}Cl によるものである。これを表の最後の列に示してある。この問題ではこのピークは無視してよい。

(オプション) 発展課題 2 直線分子の回転エネルギー準位 (HCl)

[アトキンス 物理化学 8 版 13・12 (p. 483~) / 6 版 16・12 (p. 521~)]

演習問題 2 では、赤外吸収スペクトルの回転線の強度分布から温度を求めた。この発展課題では、回転線の位置 (波数) の解析から、回転エネルギー準位と分子構造に関する精密な情報が得られることを理解する。

〈直線分子の慣性モーメントと回転定数〉

直線分子の回転定数 B と慣性モーメント I の関係は次式で与えられる。ここで $h = h/2\pi$ である。

$$B = \frac{h^2}{2I} \quad (2.6)$$

$$\frac{B}{\text{cm}^{-1}} \frac{I}{\text{amu} \text{ \AA}^2} = 16.858 \quad (2.6a)$$

直線分子の慣性モーメントは、各原子の質量を m_i 、回転軸 (重心) からの距離を r_i とおけば次式となる。

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad (2.7)$$

二原子分子の場合は、換算質量 (1.4 式) を μ 、核間距離を r とすれば、以下で表される。

$$I = \mu r^2 \quad (2.8)$$

以上の関係を用いれば、図 2.1 のスペクトルから HCl の核間距離を求めることができる。

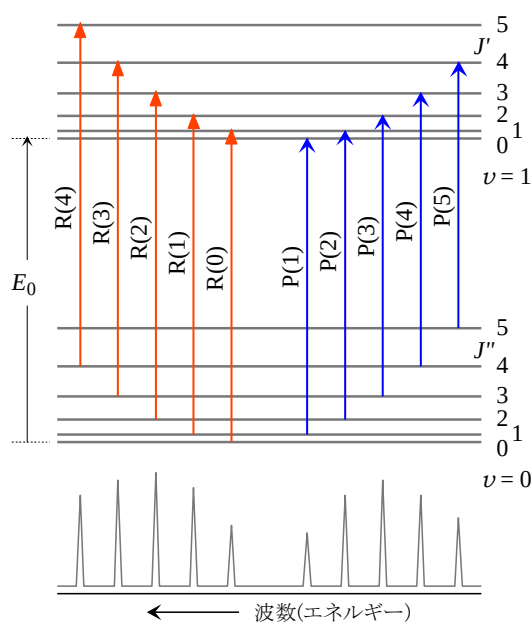


図 2.2 スペクトル枝

〈スペクトル枝〉

図 2.1 および表 2.1 の回転線のうち、 $P(1), P(2), \dots$ は $\Delta J = J' - J'' = -1$ の遷移であり P 枝と呼ばれる。(図 2.2) J', J'' はそれぞれ上の状態と下の状態の回転量子数である。 $R(0), R(1), \dots$ は $\Delta J = +1$ の R 枝である。上と下 ($\nu = 1$ 及び $\nu = 0$) の状態の回転定数を、それぞれ B', B'' 、回転量子数が 0 の状態間 ($\nu = 1, J' = 0 \leftrightarrow \nu = 0, J'' = 0$) 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。

$$E_P(J) = E_0 + B'(J-1)J - B''J(J+1) \quad (2.7)$$

$$E_R(J) = E_0 + B'(J+1)J - B''J(J+1) \quad (2.8)$$

ここで $\nu = 1$ と $\nu = 0$ の状態の回転定数が等しい ($B' = B'' = B$) と仮定すると、

$$E_P(J) = E_0 - 2BJ \quad (2.9)$$

$$E_R(J) = E_0 + 2B(J+1) \quad (2.10)$$

が得られる。

問題 2.2

$B' = B'' = B$ のとき、(2.9), (2.10) 式より回転線間隔は $2B$ となる。演習問題 2 の表 2.1 に示した $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ の回転線の平均的な間隔* から、 $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ の核間距離 r を求めよ。本課題中の以降の問題では、次の原子量を用いること。

$$^1\text{H}: 1.00783, \quad ^{35}\text{Cl}: 34.9689, \quad ^{37}\text{Cl}: 36.9659$$

* 以下で議論するように B' と B'' は異なるため、図 2.1 の回転線間隔は図の左側と右側では大きく異なっている。この問題では図の中央付近の「平均的な」間隔を用いて計算すればよい。

実際の回転線間隔は、図 2.1 でもわかるように一定ではない。このことは上の仮定 $B' = B''$ が十分よい近似ではないことを示している。 $B' = B''$ を仮定しなければ、 B' と B'' 、延いては振動励起状態・基底状態の核間距離を別々に求めることができる。例えば、R(0) 枝と P(2) 枝の上の状態は共通 ($J' = 1$) であるから、この 2 つの遷移の遷移エネルギー差は、基底状態の $J'' = 2$ と $J'' = 0$ のエネルギー差である。従ってこの 2 つの遷移エネルギーの差は、以下のように基底状態の回転定数 B'' のみで表現されるので、これから B'' を求めることができる。

$$E_{\text{R}}(0) - E_{\text{P}}(2) = [E_0 + B' \cdot 1 \cdot 2 - B'' \cdot 0 \cdot 1] - [E_0 + B' \cdot 1 \cdot 2 - B'' \cdot 2 \cdot 3] = B'' \cdot 2 \cdot 3 - B'' \cdot 0 \cdot 1 = 6B''$$

逆に P(1) 枝と R(1) 枝は、下の状態が共通 ($J'' = 1$) であるから、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。したがって、これから振動励起状態の回転定数 B' を求めることができる。

以上のような組み合わせの遷移エネルギーの差を "結合差 (combination difference)" と呼び、次式で表される。

$$E_{\text{R}}(J-1) - E_{\text{P}}(J+1) = 2B''(2J+1) \quad (2.11)$$

$$E_{\text{R}}(J) - E_{\text{P}}(J) = 2B'(2J+1) \quad (2.12)$$

問題 2.3

$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 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 2.4

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 $\sim 75.8 : 24.2$)。振動と回転の同位体効果のどちらが、観測されている分裂 (表 2.1 から $1.8 \sim 2.3 \text{ cm}^{-1}$) の原因であるか、定量的に考察せよ。