



43rd International Chemistry Olympiad

Preparatory Problems

問題 21 二原子分子の回転・振動エネルギー準位

Part A: 回転エネルギー

剛体回転子近似のもとで、気相中の二原子分子 $AB(g)$ が取りうる回転エネルギーは以下のように与えられる。

$$E_{\text{rotation}} = B J(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

ここで、 $B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$ は分子の回転定数と呼ばれ、分子に固有の性質である。 B は SI 単位系で表されており、 h はプランク定数、 I は分子の慣性モーメントである。慣性モーメント I は、結合長 R と二原子分子の換算質量 μ を用いて $I = \mu R^2$ のように定義される。換算質量 μ は、二原子分子 AB を構成する二つの原子の質量 m_A と m_B を用いて次のように定義される。

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

原子 A、B のどちらかを同位体に置換しても結合長は変わらないとする。

気体分子の試料にマイクロ波を照射すると、初期状態で回転エネルギー準位 $J = J_i$ であった試料中の分子は光子を吸収し、より高いエネルギー準位 $J = J_f$ に遷移する。また、光吸収による回転状態の変化では、 $J_f = J_i + 1$ を満たす回転遷移のみが起こることを証明できる。

$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子の回転定数は実験的に $B = 23.115 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ と決定されている。この分子を構成する二つの原子の同位体質量は、 $^{12}\text{C} = 12 \text{ amu}$ (定義) と $^{16}\text{O} = 15.994915 \text{ amu}$ であることが知られている。試料中にある $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子の回転遷移を引き起こす電磁波のうち、最も長い波長は $\lambda = 0.25876 \text{ cm}$ であった。

- 0.25876 cm の波長の光を吸収する分子の J_i と J_f の値を求めよ。
- 一酸化炭素分子の慣性モーメントと結合長を求めよ。
- ^{18}O の同位体質量が 17.999159 amu 、 ^{13}C の同位体質量が 13.003355 amu であることを参考に、三つの分子 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ 、 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ 、 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ の回転定数 B を予測せよ。
- $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ 、 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ 、 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ それぞれの分子について、これらの分子が吸収するマイクロ波のうち最も長い波長を求めよ。



43rd International Chemistry Olympiad

Preparatory Problems

Part B: 振動回転エネルギー

調和振動子近似のもとで、気相中の二原子分子 $AB(g)$ が取りうる振動エネルギーは以下の式で与えられる。

$$E_{\text{vibration}} = \left(v + \frac{1}{2}\right)\varepsilon, \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

ここで ε は、次式で定義される固有振動数である。

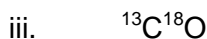
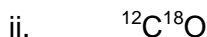
$$\varepsilon = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

この表式において、 h はプランク定数、 k は分子の力の定数（バネ定数）、 μ は二原子分子の換算質量である。SI 単位系においては、 ε はジュール単位、 k は $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 単位、そして μ は kg 単位で表される。力の定数 k は、分子の同位体置換に対して変化しないと見なせる。気体分子の試料に赤外線を照射すると、初期状態で振動エネルギー準位 $v = v_i$ であった試料中の分子は光子を吸収し、より高いエネルギー準位 $v = v_f$ に遷移する。また、光吸収による振動状態の変化では、 $v_f = v_i + 1$ を満たす振動遷移のみが起こることを証明できる。

赤外領域の光を吸収すると、振動状態だけでなく回転状態も変化する。すなわち、振動準位 v と回転準位 J が同時に変化する。このことは、分子の取りうる振動回転のエネルギーが次式で与えられることからわかる。

$$E_{\text{rot.+vib.}} = E_{\text{rotation}} + E_{\text{vibration}}$$

a) 一酸化炭素の力の定数は $1901.9 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ である。一酸化炭素の同位体分子種である以下の分子それぞれについて、 ε を有効数字四桁まで $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 単位で求めよ。



b) 一酸化炭素の同位体分子種である以下の分子それぞれについて、始状態 $(v, J) = (0, 0)$ から終状態 $(v, J) = (1, 1)$ への遷移を引き起こす赤外線の波長を有効数字四桁まで求めよ。

