

問題 19.調和振動子モデルと剛体回転子モデル

二原子分子の振動は、ポテンシャルエネルギーが平衡点からの変位の関数となるような、バネで結ばれた2個のおもりを連想させる。それゆえ、調和振動子モデルを用いることで振動数が計算できる。そのようにして得られた振動数を、調和振動数と呼ぶ。調和振動子モデルにおいて、調和振動子のエネルギーは次のように記述される。

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

ここで、 ν は調和振動数、 h はプランク定数、 n は0以上の整数である。調和振動数は次の式により計算できる。

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

ただし、 k は力の定数、 μ は換算質量であって、

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

によって与えられる。ここで、 m_1 と m_2 はそれぞれの原子の質量である。

$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子の場合、力の定数の値は1902.4 N/mである。この問題では、同位体の原子質量は質量数で近似できるものとする。(訳注: いずれの同位体を含む場合も、CO分子の力の定数は同じであると仮定せよ。)

19.1. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子の調和振動数を計算せよ。(単位: Hz)

19.2. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子の調和振動数を cm^{-1} で表せ。

19.3. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子の零点振動エネルギー (ZPVE) を計算せよ。(単位: kcal/mol)

19.4. $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子の調和振動数を計算せよ。(単位: cm^{-1})

19.5. $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ 分子の調和振動数を計算せよ。(単位: cm^{-1})

調和振動子モデルは、容易に多原子分子へ拡張できる。この場合、 n_{freq} 個の振動数をもつ分子の振動エネルギーは次のように記述される。

$$E_{n_1 n_2 \dots n_{freq}} = h \sum_{i=1}^{n_{freq}} \nu_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right)$$

ここで、 ν_i は調和振動数、 h はプランク定数、 n_i は 0 以上の整数である。

水分子の場合、調和振動数は $1649, 3832, 3943 \text{ cm}^{-1}$ である。水分子に対して調和振動子モデルを用いることで以下の問いに答えよ。

19.6. ZPVE を計算せよ。(単位: J および cm^{-1})

19.7. エネルギー順位を低いものから順に 5 つ求めよ。(単位: cm^{-1})

二原子分子の回転運動の記述には、剛体回転子モデルが用いられる。剛体回転子モデルでは、回転運動の間、結合長 (R) は一定であるとする。剛体回転子モデルを用いると、二原子分子の回転エネルギーは次のように記述される。

$$E_l = \frac{h^2}{8\pi^2 I} l(l+1)$$

ここで、 I は慣性モーメント、 l は 0 以上の整数である。慣性モーメントは次のように求められる。

$$I = \mu R^2$$

ただし、 μ は換算質量、 R は二原子分子の結合長である。

$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子のマイクロ波スペクトルでは、最も小さなエネルギー遷移に対応する振動数の値は 115.270 GHz である。(訳注: マイクロ波スペクトルは、回転準位のエネルギー遷移に対応する。)

19.8. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子の結合長を計算せよ。(単位: \AA)

19.9. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子について、次の 2 個の吸収 (訳注：下から 2 番目と 3 番目にエネルギーが小さい吸収) の振動数を予測せよ。選択則 $\Delta l = \pm 1$ に注意すること。

19.10. $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ 分子について、最も小さいエネルギー吸収の振動数を計算せよ。(訳注： $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ 分子の結合長は $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子の結合長に等しいものと仮定せよ。)