



43rd International Chemistry Olympiad

Preparatory Problems

問題 20 エネルギー準位と光吸収に必要な条件

原子または分子 M の内部エネルギーが離散的な (飛び飛びの) 値に制限される事は、現在では確立された実験事実である。このようなエネルギーを「量子化されたエネルギー」と呼ぶ。ここで、「内部エネルギー」は M の全エネルギーから並進エネルギーを除いた部分である。 M の並進エネルギーは、一定の速度で直進し M の質量をもつ自由粒子の運動エネルギーに相当する。並進エネルギーは量子化されておらず、 M の光吸収には関与しない。原子の内部エネルギーは原子核の周囲を回る電子の運動に起因するエネルギーである。一方、分子の内部エネルギーには、上記以外に、回転運動と振動運動からの寄与も加わる。 M の取りうる内部エネルギーを、エネルギーが高くなる順に E_1 、 E_2 、 E_3 、 \dots と表す。これらを M のエネルギー準位と呼ぶ。最も低いエネルギー準位を基底準位と呼び、 M がこの最低エネルギーをもつ時、 M は基底状態にあると言う。他のより高いエネルギー準位は全て励起準位と呼ばれ、 M がそれらのいずれかのエネルギーを持つ時、 M は励起状態にあると言う。基底状態は一つしかないのに対して、非常に多くの励起状態が存在する。原子や分子は、それらに特有のエネルギー準位をもつ。

分子 M の試料に波長 λ の単色光を照射すると、分子 M と光の間でエネルギーの交換が起こる。単色光のビームは、全てがビーム方向と並行に光速で運動する同一な“光子”の集まりと考える。各光子は、 $E_{\text{photon}} = h\nu$ で与えられるエネルギーをもつ。ここで、 h はプランク定数、 ν は光の振動数である。振動数は波長と $\nu = c/\lambda$ の関係にある。 c は定数なので、波長 λ または振動数 ν を用いて単色光を特徴づけることが出来る。分子 M が (例えば光の様な) 外部エネルギー源よりエネルギーを吸収すると、初期状態で E_{initial} であったエネルギー準位がある最終順位 E_{final} へと遷移する。今、基底状態にあり最低エネルギー E_1 を持つ M を考えると、光吸収後の最終エネルギー準位は E_2 、 E_3 、 E_4 、 \dots のいずれかとなる。結果として、 M が外部エネルギー源より得ることの出来るエネルギーは $\Delta E = E_n - E_1$ ($n=2, 3, \dots$) となる。エネルギー保存則から、 M がこれら ΔE の値のいずれかと等しいエネルギーを得るならば、外部エネルギー源は厳密に同値のエネルギーを与えなければならない。

光を外部エネルギー源として用いる場合、光ビームの光子がサンプル中の分子 M に吸収されるか否かは、光子の振動数 ν の値によって決まる。光子のエネルギーが M の取りうる ΔE の値のいずれかと等しい時のみ、 M は光子のエネルギーを吸収する。従って、 M が光を吸収するための基本条件を $h\nu = \Delta E$ と表すことが出来る。これは光吸収の最低条件である。 M が原子または分子かによって、また遷移に含まれるエネルギー準位の特性によって、「選択則」と呼ばれるさらなる条件を同時に満たす必要がある。



43rd International Chemistry Olympiad

Preparatory Problems

水素原子ガスを含んだ閉じた試験管に単色光を照射した。照射する光の波長 λ のみを変えて 6 回の実験を行った。

実験番号	1	2	3	4	5	6
λ (nm)	129.6	121.6	101.6	97.25	94.97	94.11

これらの実験のうち、サンプル中の水素原子が光を吸収した実験はどれか、またその時の遷移を示せ。

補足データ：

水素原子の電子が取りうるエネルギー準位は、以下の式で与えられる (SI 単位系)。

$$E_n = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

ここで、 $R_H = 2.1787 \times 10^{-18} \text{ J}$ は定数である。つまり、全ての量子数 n に対して R_H は同値である。サンプル中の全ての水素原子は電子基底状態にあると仮定する。水素原子が光子を吸収するのに必要な条件は、全エネルギーの保存のみとする。つまり、量子数 n に関連する付加的な選択則はないものとする。