

第七章 原子の構造

(化学パズル)

この写真の皿には色々な金属イオンの塩が載せてあります。メタノールを加えて火を付けます。燃焼するメタノールの熱で塩のあるものは蒸発し、炎の色でそれを観測出来ます。

同じ効果は花火でも見れます。スカイロケットは爆発して赤、緑、黄やその他の色を示します。

何故、炎に色が付いているのでしょうか？ 金属イオンが気相で光を出す理由は？ 金属イオンによって色が変わるは、なぜ？これがどのように原子の構造を反映しているのでしょうか？

夜空に輝く花火の色や、美しい宝石の色は私たちの胸をときめかせます。このような色が、どのようにして出来たのかを不思議に思ったことはありませんか？その答えの幾分か、この章で理解できるでしょう。今世紀に涉って化学者の好奇心を捉えたもっと別の問いにも答えが得られるでしょう。これらの特殊な色が花火の原料に用いる種々の塩のイオンや宝石に自然に含まれるイオンから生ずることが分かるでしょう。

同じような性質を示す化学元素は周期表の同じ列にあることが分かっています。どうしてそうなのでしょう？電子、陽子、中性子の発見(2.2 章)は科学者に原子構造と化学的挙動の関係を探することを促しました。1902 年に早くも、Gilber N. Lewis(1875-1946)は、原子中の電子が核に近いところから外側に順次配置されることを思いつきました。ルイスは、ある一つの族に含まれる元素の化学的類似性を、次のような仮定の下に説明しました。すなわちその族の全ての元素は、外殻に同数の電子を持っていると仮定しました。これらを**原子価電子(valence electron)**と言い、3.3 章で紹介しました。

ルイスの原子モデルは多くの疑問を呼び起こしました。どこに電子は位置しているのか？それらはそれぞれ異なったエネルギーを持っているのか？このモデルを支持する何か実験的な証拠はあるのか？これらの疑問に端を発して 1900 年頃から現在まで実験的、理論的研究が継続的に行われています。この章と次章はこれまでの重要な結果の概略を示します。

7.1 電磁放射

私たちは水の波を良く知っています。また、光のような放射のいくつかの性質が波動の考え方で記述することも知っています。これらの考え方は 19 世紀の物理学者、中でもスコットランド人の James Clark Maxwell(1831-1879)の実験から生まれたものです。1864 年、彼はあらゆる種類の放射を空間で振動したり、波のように振る舞う電磁場として記述する綺麗な数学的な理論を展開しました(Fig. 7.1)。ここで、光、マイクロ波、テレビやラジオ波、X 線のような放射は**電磁波(electromagnetic radiation)**と呼ばれます。この見方は原子中で電子がどのように振る舞うか理解する上で重要です。

Fig. 7.1 電磁放射。1860 年代、James Clerk Maxwell は現代でも受けられている電磁放射の理論を展開しました。すなわち、あらゆる放射が振動する電場あるいは磁場として空間を伝搬され、その電場と磁場は互いに直交しています。電場、磁場は正弦波として記述されます(波を数学関数として表すために)。そのような電場や磁場は電球やラジオアンテナを源とする振動電荷から発します。

波形は Fig. 7.2 に水の波を用いて示されています。**波長(wavelength)**は連続する谷やピークの間の距離です。この距離は状況によりメートル、又はナノメートル単位で示されます。波長の記号はギリシャ文字 λ (ラムダ)です。

波は**周波数(振動数)(frequency)**によっても表され、記号はギリシャ文字の ν (ニュー)を使います。空間のある点を通過する波について、単位時間にその点を通過する波の数を周波数(振動数)と言います。通常、周波数(振動数)は秒単位に通過する回数として表されます(Fig. 7.2)。周波数(振動数)の単位は一般に s^{-1} で表し、これをヘルツ(hertz)と呼びます。

Fig. 7.2 水の波を使った波長と周波数のイラスト。両組の波は柱に向かって動き、同じ速度で伝わります。波(a)は波(b)よりも長い波長($\lambda_A > \lambda_B$)。波(a)は(b)よりも低い周波数 $\nu_A < \nu_B$ を示します、それは波(a)が波(b)よりも秒当たり柱に当たる回数が少ないからです。

水上スポーツを楽しんだことのある人は波の高さを良く知っているでしょう。科学術語では、波が伝搬する軸からの波の最大の高さを**振幅(amplitude)**と呼びます。Fig. 7.2 のように波にそってある間隔で振幅がゼロになります。振幅ゼロの点、**節(node)**と呼びますが、Fig. 7.2 のように定在波では $\lambda/2$ の間隔で常に起

こります。

終わりに、運動する波の速度は重要な因子です。一つの例えとして、交通渋滞でバンパーとバンパーが触れ合わんばかりの車の列を考えてみて下さい。各車が 16 フィートの長さで、車があなたの前を 4 秒毎に通過するとします(すなわち周波数(振動数)が 4 秒当たり 1 台、 $1/4 \text{ s}^{-1}$)、その時交通は(16 ft)($1/4 \text{ s}^{-1}$)の速度で動いていることになります。この速度を与える[長さ x 周波数(振動数)]の掛け算は波を含むどの周期的な運動にも当てはまります。

$$\text{波長(m)} \times \text{周波数(振動数)}(\text{s}^{-1}) = \text{速度(m/s)}$$

$$\lambda \times \nu = v$$

電磁放射に適用しますと、波長と周波数(振動数)の積が光の速度、 c に等しくなります。

$$\lambda \cdot \nu = c \quad (7.1)$$

可視光やその他全ての電磁放射の速度は真空中で一定値で(c で記号化)、 $2.99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$ (186,000 マイル毎秒)です。これは光波の波長が分かると周波数(振動数)が計算できることを意味します(逆も同じ)。例えばオレンジ色の光が 625 nm の波長としますと、メートル単位の波長と周波数(振動数)はいくらになりますか？光の速度は秒当たりのメートル単位で表されますから、ナノメートルの波長を式 $\lambda \nu = c = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$ に代入する前にメートル単位に変ねばなりません。

$$\begin{aligned} 625 \text{ nm} \times [(1 \times 10^{-9} \text{ m}) / (\text{nm})] &= 6.25 \times 10^{-7} \text{ m} \\ \nu = c / \lambda &= (2.998 \times 10^8 \text{ m/s}) / (6.25 \times 10^{-7} \text{ m}) = 4.80 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

私たちは絶えず電磁波に曝されています、その中には私たちが目にする可視光の放射線も含まれます。可視光は良く知っているように、スペクトルの長波長端にある赤色光から短波長端の青紫色の範囲の色のスペクトルから成ります(Fig. 7.3)。可視光はしかし、全体の電磁波スペクトルの一部分にしか過ぎません。日焼けを引き起こす放射線、紫外(UV)放射光は可視光よりも短い波長を持っており、X 線および γ 線、後者はある種の原子が放射性崩壊の過程で発する光ですが、これらはもっと短い波長です。可視光より長波長ではまず赤外線(IR)、熱として感じられる放射線です。電子レンジ、テレビ、ラジオに用いられている放射線はもっと長い波長です。

Fig. 7.3 電磁スペクトル。可視光(拡大した部分)は全体のスペクトルから見るとほんの一部分です。放射エネルギーはスペクトルのラジオ波側(低周波数、 ν および長波長、 λ)より γ -線側(高周波数と短波長)に増加します。

例題 7.1 波長-周波数(振動数)変換

練習問題 7.1 放射線、波長と周波数(振動数)

これまでに示した波の運動は進行波の運動です。もう一つの波の運動は**定在波(standing or stationary)**と呼ばれ、現代の原子論に関係するものです。ギターの弦のように、弦の両端を止め、弦を弾くと、弦は定在波として振動します(Fig. 7.4)。定在波について、いくつかの重要な点が指摘されます。

- ・定在波は 2 もしくはそれ以上の不動の点を持つものとして特徴づけられます。すなわちこれらの点では振幅はゼロです。これを**節(node)**と呼びます。進行波と同様に連続する節の間隔は常に $\lambda/2$ です。

- ・Fig. 7.4 に示す振動の第一の例では弦の両端間の距離 a は $\lambda/2$ です。第二の振動では、弦の長さは一つの完全な波長、 $2 (\lambda/2)$ に等しくなります。第三の例は弦の長さが $3/2 \lambda$ または $3(\lambda/2)$ です。定在波振動の両端間の距離が $3/4 \lambda$ 又は $3/2 (\lambda/2)$ になるのでしょうか？定在波振動に関しては、見える、見えないを問わず、ある波長だけが可能です。なぜなら定在波の端は節でなければならないので、許容される振動は $a = n (\lambda/2)$ を満足するものだけです(ここで a は一つの端または境界から他方の端までの距離、そして n は整数(1, 2, 3....)です。これが自然における量子化の例で、次に進む概念です。

Fig. 7.4 定在波のイラスト。最初の波では、端と端の距離は $\lambda/2$ 、2 番目は λ 、3 番目は $3 \lambda/2$ 。

練習問題 7.2 定在波