

7.3 原子線スペクトルとニールス・ボーア

原子線スペクトル

原子構造の現代的な見方を発展させる場合に、大きな役割を果たす情報となる最後のものは、原子が、余分なエネルギーを吸収した後に、発する光の性質を観察することです。白熱灯や太陽からの光のような白色光のスペクトルは Fig. 7.7 に示すように、分けられた色の虹の模様になります。全波長を含むそのようなスペクトルを **連続スペクトル(continuous spectrum)** と呼びます。

低圧の気相中の元素に高電圧をかけると、原子はエネルギーを吸収し、励起状態になります。励起原子は光を発します(Fig. 7.8)。この現象の例は、広告のネオンサインです、この時、励起ネオン原子は橙赤色の光を放ちます。そのような光源からの光はプリズムを通して白い表面に写すと、僅かの数の色線が見られるだけです。これを **線発光(輝線)スペクトル(line emission spectrum)** と呼びます(Fig. 7.9)。

Fig. 7.7 プリズムによる屈折で出来た白色光のスペクトル。光を細いスリットを通して、光の薄いビームあるいは線として取り出し、分光器あるいは分光光度計で観測します。ビームはデバイス(プリズムあるいは最新の機器にある回折格子)を通って、その成分波長の光に分かれます。(Fig. 7.3 も参照)

Fig. 7.8 この型の放電サインはネオンガスが含まれなくても、ネオンサインと呼ばれます。色は貴ガスの励起分子によって発せられます：ネオン、赤橙色；アルゴン、青；ヘリウム、黄白色。ヘリウムとアルゴンの混合物は橙色光、ネオンとアルゴンの混合物は暗藤色を示します。蛍光源として用いられる水銀灯は、広域の色がその混合物から得られます。これらの種々の気体混合物と色付きガラスを用いて、大抵の可視スペクトルの色は作られます。

Fig. 7.9 励起水素原子の輝線スペクトル。発光を一連のスリットを通して細いビーム状の光として取り出し、プリズムでその成分波長に分離します。写真乾板あるいは機器が分かれた波長を個々の線として検知します。ここには、グロー気体によって発する光について名称は“輝線スペクトル”

水素、水銀、ネオンの励起原子によって発する可視光の線スペクトルを Fig. 7.10 に示します。それぞれの元素が特異な線スペクトルを持っていることに注目して下さい。原子の発光スペクトルの特性線は化学分析、特に冶金学で利用され、元素を同定し、それがどれだけ含まれるかを決定出来ます。

Fig. 7.10 水素、水銀、ネオンの輝線スペクトル。励起気体元素は特有のスペクトルを示し、元素の同定と試料に含まれる元素の定量にもそのスペクトルが使われます。

19世紀後半の科学者の目的の一つは気体原子が、何故、限られた周波数(振動数)の光しか発しないかを説明することでした。観測された周波数(振動数)に、数学的な関係を見出そうとする試みがなされました。実験データが単純な式で関係づけられると、それは意味があります、なぜなら情報の規則的なパターンの存在は観測の論理的な説明の存在を意味します。この方向での第一歩は Johann Balmer (1825-1898)と遅れて Johannes Rydberg (1854-1919)によって踏み出されました。彼らは一つの式を展開し、それを使って水素原子の可視発光スペクトルの最も長波長側の三本線の波長の計算を可能にしました。すなわち Fig. 7.10 の赤、緑、青の線です。この式は、今ではリュードベリの式と呼ばれ、実験的に観測された波長をある数学的な関係に合わせようとして発展しました。

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n > 2 \quad (7.3)$$

ここで n は各線に関連した整数で、 R はリュードベリ定数と呼ばれ、 $1.0974 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ の値を持ちます。もし $n=3$ では、水素のスペクトルの赤色線の波長は $6.561 \times 10^{-7} \text{ m}$ 又は 656.1 nm が得られます。 $n=4$ では緑の線の波長が得られ、 $n=5$ では青色の線の波長を与えます。この可視の線の群を、今では、**バルマー系列 (Balmer series)**の線と呼びます。

Niels Bohr, デンマークの物理学者は励起原子のスペクトルとプランクとアインシュタインの量子概念との間の最初の関係付けを行いました。ラザフォードの仕事(2.2 章)、電子は原子の核の外側の空間に配置していることが知られていました。ボーアにとっては、水素原子の最も簡単な模型は、電子が核の周りの円軌道を運動していると仮定することでした。この模型の問題点は、古典物理が、原子はこのようには存在し得ないと予測していることでした。その当時の理論では、核の正の電場で運動する帶電した電子は、エネルギーを失わねばならないということでした。結果として電子は核の中に突入するということで、丁度、衛星が地

球の大気に接近するとエネルギーを失い、最後には地球に突入するのと同じように。実際は明らかにそうではありません；もしそうなると、物質は破壊されてしまいます。

原子の安定性の問題を解決するために、ボーアは水素原子のある一つの電子がある決まった軌道あるいはエネルギー準位を占有するとする概念を導入しました。彼は軌道間又はエネルギー準位間のエネルギー差をエネルギーの一つの量子と見なしました。その時、ある原子中の電子のエネルギーは量子化されていると言います。この量子化条件を古典物理学の運動の法則と組み合わせて、ボーアは H 原子の n 番目の軌道の一つの電子が保持するエネルギーが簡単な式 7.4 で与えられることを示しました。

$$\text{Energy of the } n \text{ th level} = E_n = -\frac{Rhc}{n^2} \quad (7.4)$$

R は比例定数、h はプランクの定数、そして c は光速です。許容の各軌道は 1,2,3,……の単位のない整数 n の値によって示されます(分数値は含みません)。この整数は、今では電子の**主量子数(principal quantum number)**として知られています。

ボーアのモデルでは円軌道の半径は n が増すと大きくなります。例題 7.3 ように、モデル及び式 7.4 が示すもう一つの結論は n が増すと電子のエネルギーはより小さな負の値を取るということです。このようにして n=1 の最低で最も負のエネルギーの軌道が核に最も近くにあり、水素原子の電子が、通常このエネルギー準位に存在します。可能な最低のエネルギー準位にある電子を基底状態にあると言います。

電子を核からより離れた処に動かすには、エネルギーを加えなければなりません、なぜなら正の核と負の電子は互いに引き合っているからです。水素原子の電子が n=1 より大きな n の軌道を占有する場合、その原子は基底状態よりも多くのエネルギーを保持しています。基底状態といつかの励起状態のエネルギーを例題 7.3 で計算します。

例題 7.3 H 原子の基底状態と励起状態のエネルギー

練習問題 7.4 電子エネルギー

ボーア・モデルのエネルギー準位を原子という建物の地下(ここで H 原子のエネルギーは -2.18×10^{-18} J/atm; 例題 7.3 参照)から 1 階(ここでエネルギーは 0)(Fig. 7.11)に上って行く階段と考えることも出来ます。各段は量子化されたエネルギー準位を表します；どの段でも止まれますが、段の中途では止まれません。この例えとエネルギーの階段の違いはボーアの階段が n が増すと次第に段と段との間隔が狭くなることです。

Fig. 7.11 水素原子中の電子のエネルギーは主量子数 n の値に依存します($E_n = -Rhc/n^2$)。エネルギーは原子当たりのジュールで与えられます。n が大きくなると、連続したエネルギー状態間の差が小さくなることに注意して下さい。

ボーア理論の大きな仮定は、原子にある電子が乱されない限り、その最低エネルギー状態に留まることです(現代の量子力学的手法と共有する仮定)。エネルギーが吸収あるいは放出されると、一つのエネルギー準位から他の準位へ変化します、この考え方に基づいてボーアは励起された気体のスペクトルの解釈しました。

H 原子の電子が n=1 であると、それは基底状態にあり、エネルギーは大きな負の値を持ちます。階段を n=2 の準位に上って行くと、電子を核へ引きつける強さが少し減ります、すなわち n=2 のエネルギーは負としてより小さな値になります。それ故、n=1 にある電子が n=2 の状態に移るには、原子はエネルギーを吸収しなければなりません。丁度、階段を上がるときに、エネルギーが使用されよう。科学者は電子が励起されねばならないと言います(Fig. 7.12)。

Fig. 7.12 H 原子の電子(・)が n=1 状態(基底状態)から n=2 状態(励起状態)に行ったり、戻ったりすることによるエネルギーの吸収(ΔE 正の値)および発光(ΔE 負の値)。

ボーアの式を使って H 原子を基底状態から励起状態(n=2)へ移すに必要なエネルギー量を計算できます。6 章で学んだように、二つの状態間のエネルギー差は次式です。

$$\Delta E = E_{\text{final state}} - E_{\text{initial state}}$$

E_{final} は n=2、 E_{initial} は n=1 なので

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= E_{n=2} - E_{n=1} = \left(-\frac{Rhc}{2^2}\right) - \left(-\frac{Rhc}{1^2}\right) \\
 &= \frac{3}{4}Rhc = 0.75Rhc = 0.75 (2.179 \times 10^{-18} \text{J/atom}) \\
 &= 1.634 \times 10^{-18} \text{J/atom, or } 984 \text{ kJ/mol of H atoms}
 \end{aligned}$$

ここで $n=1$ 状態のエネルギーとして例題 7.3 の $-Rhc$ の計算結果を用いています。電子が第 1 から第 2 のエネルギー状態へ移るために、原子が吸収しなければならないエネルギーの量は $0.75Rhc$ で、それ以上でもそれ以下でもありません。もし $0.7Rhc$ が供給されると、状態間の遷移は起りません。H 原子のエネルギー準位は量子化され、ある決まった量のエネルギーのみ吸収、あるいは放出します。

電子がある低い状態 n からより高い状態 n に移ることは吸熱的過程です；エネルギーは吸収され、そして ΔE の値の符号は正です。逆の過程、ある高い状態 n からより低い状態 n に落ちる電子はエネルギーを放出します。例えば $n=2$ から $n=1$ への遷移に関しては次式になります。

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= E_{\text{final state}} - E_{\text{initial state}} \\
 &= E_{n=2} - E_{n=1} = \left(-\frac{Rhc}{1^2}\right) - \left(-\frac{Rhc}{2^2}\right) \\
 &= -\frac{3}{4}Rhc
 \end{aligned}$$

過程は発熱的で；すなわち 984 kJ が H 原子 1 モル当たり放出されます。

H 原子の集団にどれだけのエネルギーが加えられるかによって、いくつかの原子は $n=1$ より $n=2, 3$ あるいはそれより高い状態に励起された電子を持つことになります。エネルギーを吸収した後、これらの電子は自然に低い準位に移ります(必ずしも直接 $n=1$ へではありませんが)、そして原子が初めに吸収したエネルギーを戻します。すなわち、その過程でエネルギーを放出し、そのエネルギーが光として観測されます。これが H 原子の発光スペクトルで観測される線の源です、そして同じ基本的な説明が、他の元素の原子にも当てはまります。

水素に関して、紫外領域にエネルギーを持つ一連の発光線(リーマン系列(Lyman series)と呼びます、Fig. 7.13)は 1 より大きな n の状態から $n=1$ の状態に戻る電子から発します。可視領域にエネルギーを持っている一連の線(バルマー系列(Balmer series))は $n=3$ かあるいはそれ以上の状態から $n=2$ の状態への電子の移動から起ります。

Fig. 7.13 励起 H 原子で起こる電子遷移のいくつか。紫外領域での線は $n=1$ 準位への遷移によります。(この系列の線をリーマン系列と呼ぶ)。 $n=2$ 以上の準位から $n=2$ への遷移は可視領域で起こります(バルマー系列；Fig. 7.3 参照)。赤外領域での線は $n=3$ あるいは 4 以上の準位から $n=3, 4$ 準位への遷移によります。($n=3$ で終わる系列のみ示してあります)。

要するに、原子スペクトルの起源は量子化された状態間の電子の移動であると分かります。もし電子が低いエネルギー状態から高いエネルギー状態へ励起されると、その時エネルギーが吸収され、吸収線が見られます。他方、もし電子が高い方のエネルギー状態から低い方へ移ると、エネルギーが放出され発光線が観測されます。励起水素原子のある決まった線のエネルギーは次式で表され、そこでは Rhc は 1312 kJ/mol です。

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= E_{\text{final}} - E_{\text{initial}} \\
 &= -Rhc \left(\frac{1}{n_{\text{final}}^2} - \frac{1}{n_{\text{initial}}^2} \right) \quad (7.5)
 \end{aligned}$$

ボーアは、彼の原子のモデルを使って水素のスペクトルの線の波長の計算し、その計算結果と実験値が良く一致しました。ニールス・ボーアは見られないもの(原子の内部)を見られるもの(水素スペクトルでの観測できる線)と結びつけました—素晴らしい業績です！更に彼は原子スケールでの現象に対してエネルギー量子化の概念を導入しました、これは今なお、現代科学の重要な部分です。

以前に述べたように、理論と実験の一貫性は理論的モデルの正しさの証です。しかし直ぐにボーア理論の欠点が明らかになりました。それは H 原子と 1 電子を持つ他の系(He^+ のような)のスペクトルのみが説明出来ました。その上、電子が核の周りをある決まった半径の経路を運動するという考え方には、太陽の周りの惑星の運動のようで、今では誤解を与えると考えられています。それでもボーアとその弟子達は原子理論の 20 世紀での発展に対する熱狂的で卓越した貢献を成し遂げました。

例題 7.4 原子スペクトル線のエネルギー

練習問題 7.5 原子スペクトル線のエネルギー