

## 基礎無機化学 第3回

# 水素原子のスペクトル, 量子論誕生

# 本日のポイント

## 発光・吸収スペクトル

原子は特定の波長の光だけ放出・吸収

→ 原子内の電子の状態に由来

電子は特定の状態だけとれる

## 古典力学の限界と量子論の誕生

「電子は波である」

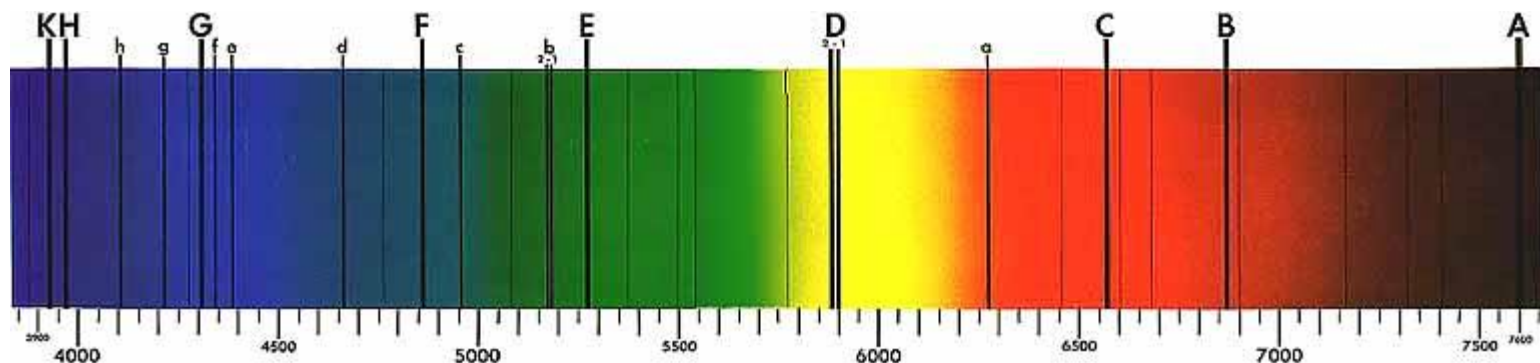
原子の中の電子：軌道と離散準位

ボーアの原子模型(と, ド・ブロイの式の合成)

水素原子のスペクトルをきれいに説明

1802年，フラウンホーファーによる発見

「太陽光をプリズムに通して分解すると，  
謎の暗線が多数存在する」



これはいったい何だ？

一方、物質を高温にしたり、気体中で放電をすると元素に特有の光を出す。

これ自体はある程度古くから知られていた。

19世紀中頃に大きな発展

ブンゼンによるブンゼンバーナーの開発

無色で高温の炎が作れる

→ 炎色反応の観察が非常に容易に

炎色反応の炎をプリズムで分解

元素ごとに全く異なる輝線を観測可能

→ 光学的に元素分析が可能に

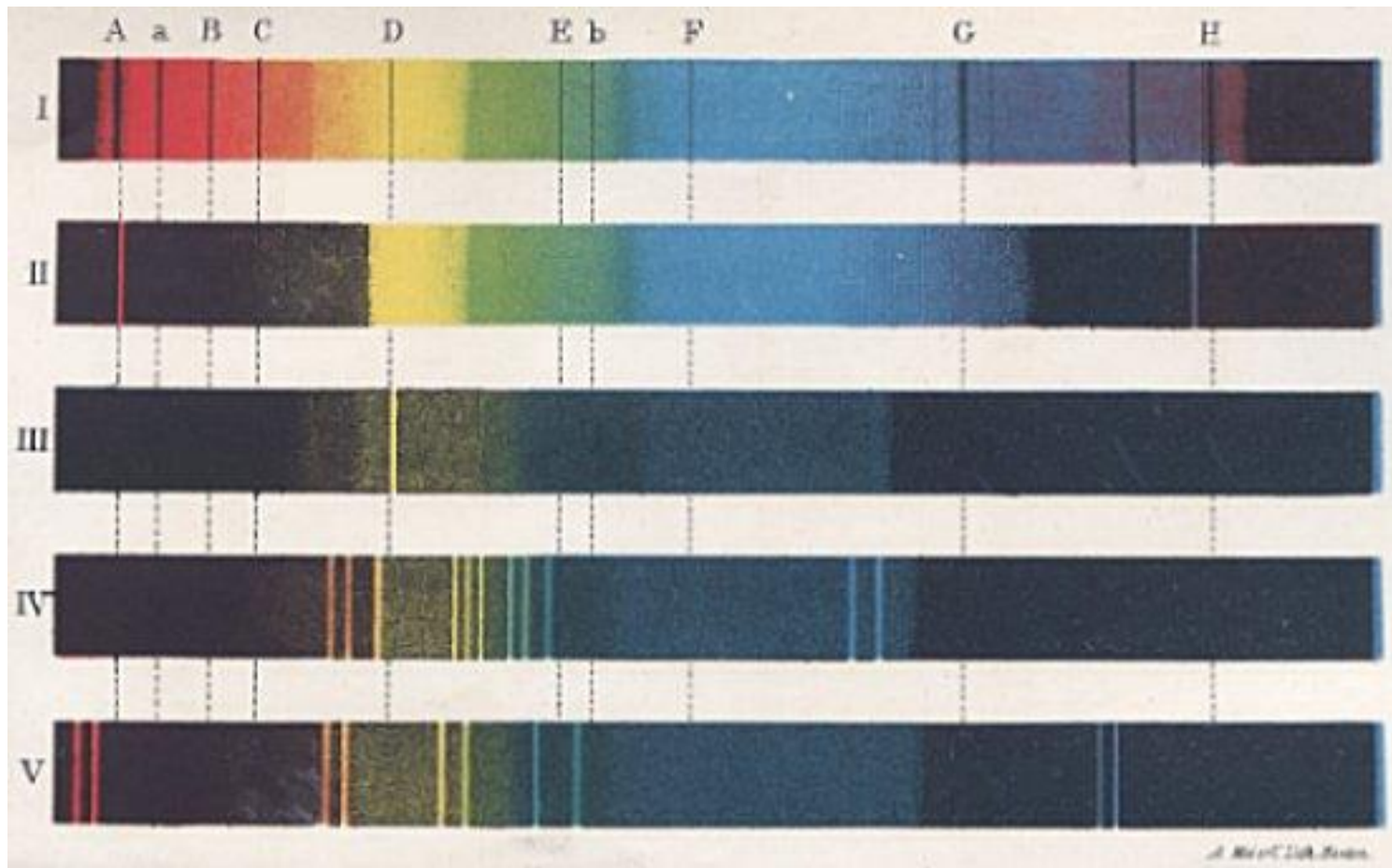
(1860年頃, ブンゼン & キルヒホッフ)

# ブンゼン & キルヒホッフによる、 フラウンホーファー線の説明

「元素は、特定の波長の光を放出でき、  
一方で同じ波長の光を吸収も出来る。  
フラウンホーファー線は、太陽の高温部で発生した  
光が、低温部の大気で吸収されたものだ」

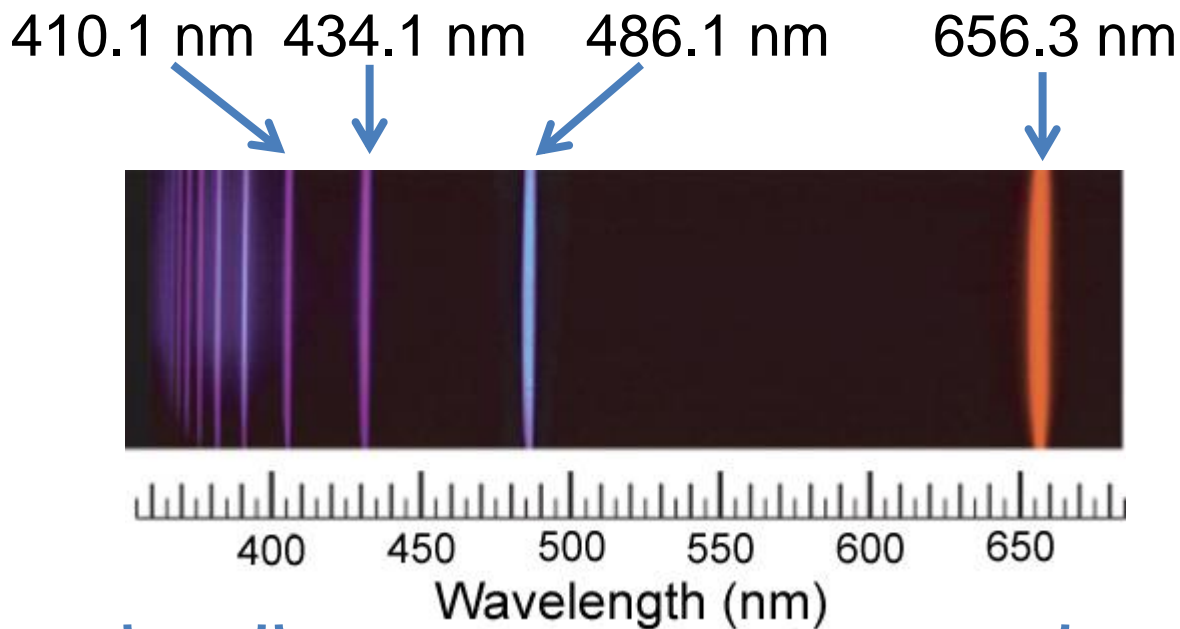
これにより、手の届かない遠方にある太陽の、その  
元素組成がついに判明。

※現在では恒星はおろか、数十光年以上離れた  
惑星の大気の化学組成まで分析されている。



ではそもそも、この輝線の正体は何なのか？

もっとも単純なスペクトルを示す水素を中心に研究が進む



当時見つけていた4本

後になって見つけた輝線(紫外線)

原因がわからないなら, まず定式化(物理の定石)

410.2 nm 434.1 nm 486.1 nm 656.3 nm

バルマーによる発見(1885)

これらの輝線の位置は, 以下の式で表せる

$$\frac{1}{\lambda} \propto \left( 1 - \frac{4}{n^2} \right)$$

ただし4つの輝線は $n = 3, 4, 5, 6$ に対応



水素原子以外の原子の輝線も、似たような式で書けることを  
リュードベリが発見(1895).

$$\frac{1}{\lambda} \propto \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

※水素原子の場合の式. バルマー一列は,  $n_1 = 2$ に対応

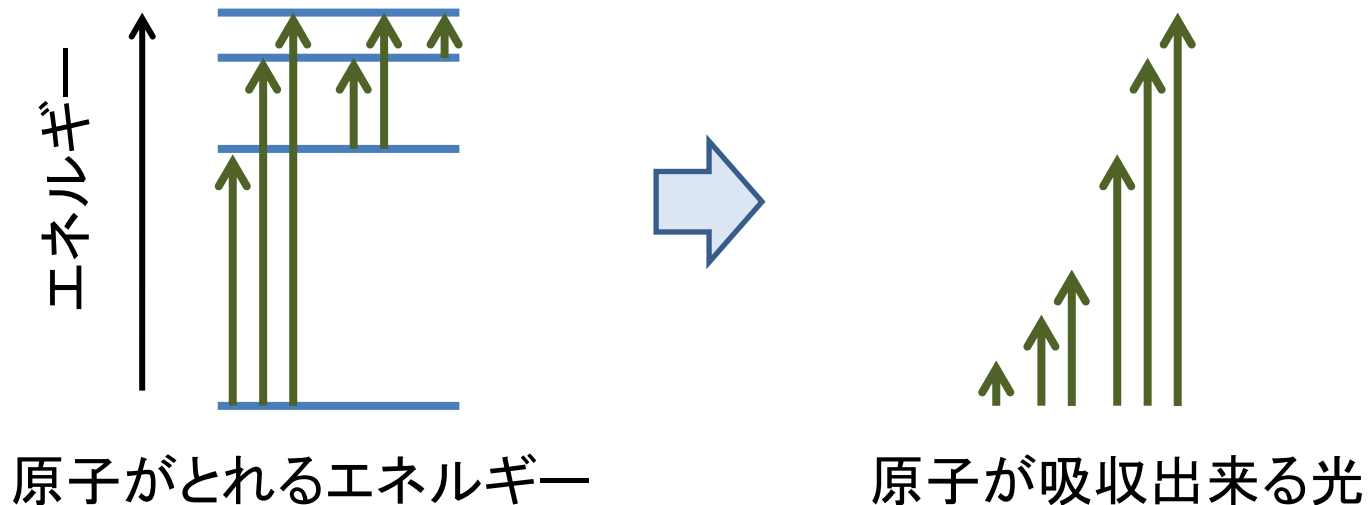
原子の発光波長を式で表すことには成功したが,  
ではこれは何を意味しているのか?

そもそも、原子の発光&吸光って何？と言うところから考える

光を吸収する = 光の持っていたエネルギーを吸収する  
光を放出する = 原子が持つエネルギーを光として出す



特定の波長(= エネルギー)の光だけ放出・吸収出来る  
→ 原子は特定のエネルギーにしか出来ない



そこでもう一度リュードベリの公式を見てみる

$$\frac{1}{\lambda} \propto \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \begin{array}{l} \text{※}1/\lambda \text{ は光のエネルギーに比例} \\ \text{(波の一般的な性質)} \end{array}$$

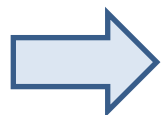
これは、原子が

$-1/n_2^2$  という高いエネルギー

から

$-1/n_1^2$  という低いエネルギー

に落ちるときに波長 $\lambda$ の光を出す, と考えれば辻褃が合う.



原子は,  $-1/n^2$  という離散的なエネルギーをとる

しかし

「なぜ原子は離散的なエネルギーしかとれないのか？」  
に答えるには、量子力学の成立を待つ必要があった。

ここで少し水素原子のスペクトルから離れ、  
量子論成立の過程を見ていくことにする。

# 古典力学の破綻と、量子論前夜

# 19世紀末-20世紀初頭：量子論（と相対論）前夜

- ・ニュートン力学による物体の運動と重力の理論
- ・マクスウェル方程式による電磁気（と光）の理論
- ・熱力学と統計力学による熱・エネルギー・気体の理論

これらの完成で基本原理は全て解明された，と思われた。

「物理に残されたのは，2-3の問題と，細かな計算だけだ」

しかしその裏側で，古典物理の破綻を示す実験結果が次第に現れつつあった。

マクスウェル方程式：光速度は空間に対し一定

→ 地球の、「空間」に対する速度が測定出来るはず！

→ なぜか相対速度は0という結果に

※最終的にアインシュタインにより解決(相対論)

統計・熱力学で気体の比熱, 黒体輻射(熱による輻射)を計算

→ 現実に合わない値(ズレや無限大)が出てくる

※黒体輻射はプランクによりとりあえず解決(量子論)

※固体の比熱はアインシュタインによりとりあえず解決  
後にデバイがさらに精密化(ともに量子論と関連)

光電効果の発見

→ 古典物理では説明不可能

※アインシュタインにより解決(初期量子論へ繋がる)

ブラウン運動: 20世紀初頭まで理由が未解明

→ アインシュタインによる解明. 分子・原子の实在証明

※これ自体は古典物理で説明出来るが, この解明により原子・分子の存在が確実視されるようになり, 他の研究に波及.

電子や原子核の発見, 核反応の発見

そもそも「原子核」一つにまとめている力は何だ?

→ 量子論の発展と湯川の間接子論が必要

電子の離散的なエネルギー準位(スペクトル線)

古典力学では連続的なエネルギーが可能なはず

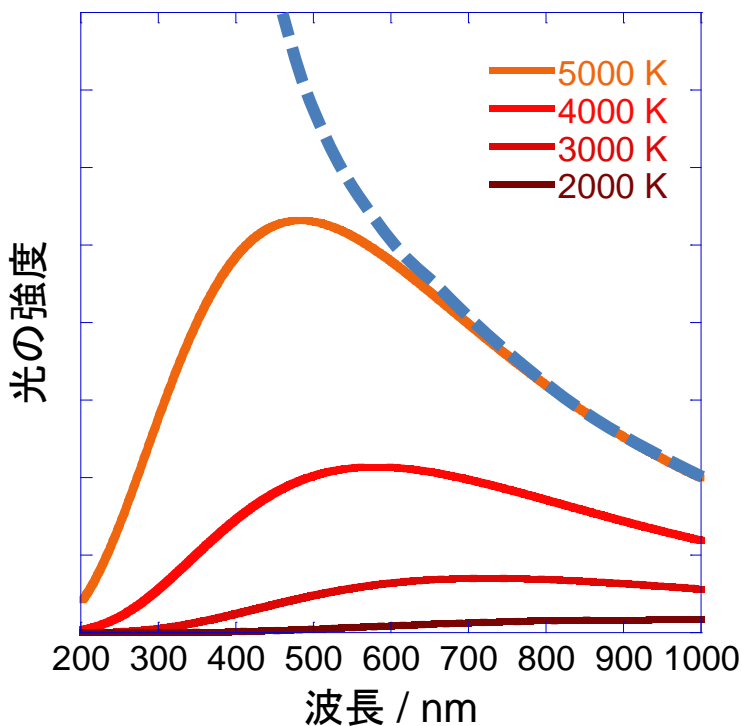
→ ボーアによる初期量子論の誕生へ



# 黒体輻射とプランクの理論

物体を加熱すると、その物体が吸収出来る波長と同じ波長の光を放出する。

黒体：全ての波長の光を吸収・放出出来る仮想物体  
(存在しないが、黒体に近い物体は作成出来る)

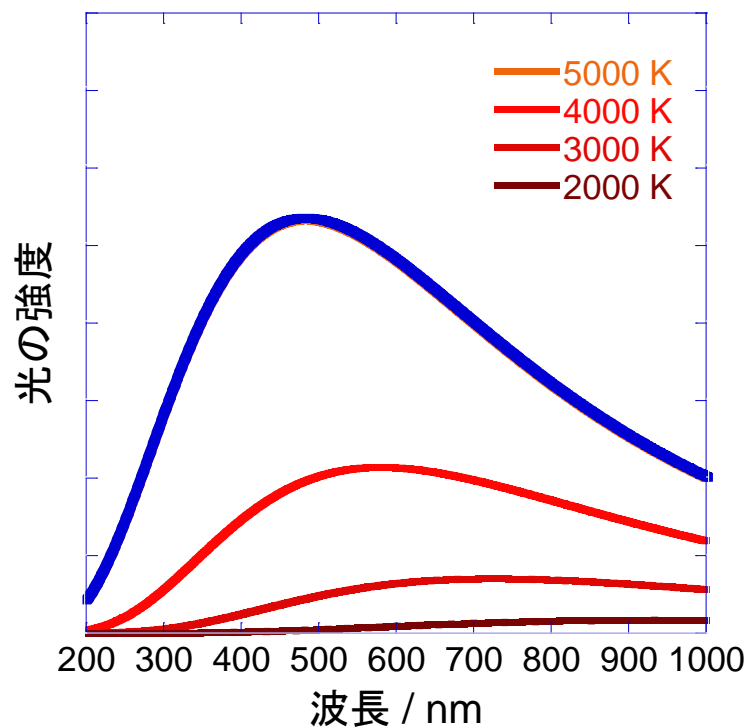


古典物理による計算

短波長側(紫外側)  
で無限大に発散  
(明らかにおかしい)

# プランクの理論

「物質からの光は、電子の振動で生まれる。  
理由は不明だが、振動数 $\nu$ の振動には最低限のエネルギー  
単位  $h\nu$  があって、その整数倍の強さの振動しか許されない  
(低すぎるエネルギーでは、振動しない)としてみよう」



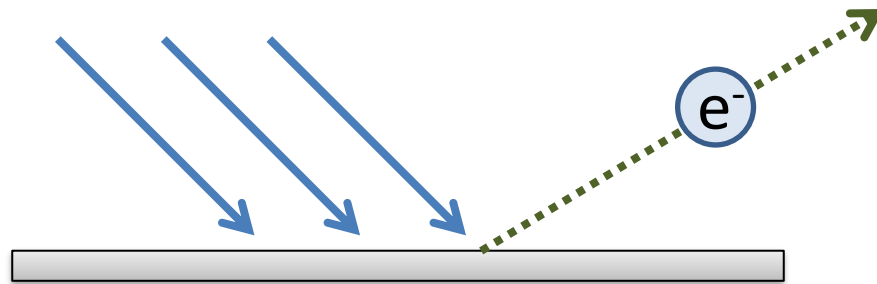
実験をきれいに再現

$h$ : プランク定数と呼ぶ

※プランク自身はこれを単なる数学的テクニックと考えていた.

この発想を利用し、量子論の基盤を作ったのがアインシュタイン  
当時、「光電効果」という謎の現象が知られていた。

金属板に紫外線を当てると、電子が飛び出てくる



電子が光のエネルギーを吸収して、原子核からの引力を振り切って飛び出す。ここまでは問題ない。

## 光電効果の謎な点

- ・ある波長より波長の長い光(エネルギーの低い光)では, どんなに光を強くしても電子が出てこない.
- ・ある波長より波長の短い光(エネルギーの高い光)では, どんなに光を弱くしても電子が(少しは)出る.

これは, 光を波として考えるとおかしな話である.

波のエネルギーは振動数(=1/波長)と振幅の両方に依存する. つまり, 波長が長くエネルギーの低い波であっても, 十分大きな振幅の波なら同じだけのエネルギーを持てるはずだ.

にもかかわらず, 電子が飛び出すかどうか(=十分なエネルギーをもらえるかどうか)は波長だけに依存し, 振幅は関係無いのだ.

この謎を解決したのが、アインシュタインによる光の量子化.

彼はプランクの「量子化(とびとびの値しかとれない)」を光に適用した.

光は波として空間中に広がるが、物質と相互作用するときは

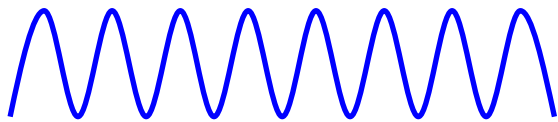
「 $h\nu$ というエネルギーと  $h/\lambda$  の運動量を持つ粒子の集合」

であるかのように振る舞う.

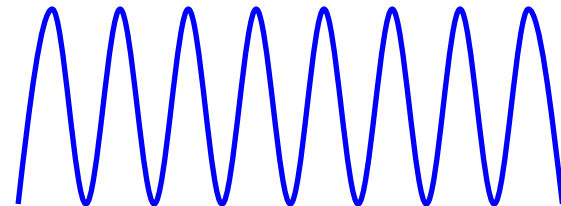
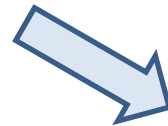
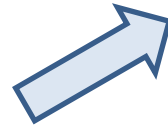
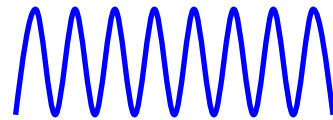
$h$ : プランク定数.  $6.626 \times 10^{-34}$  [J·s]

# 波としての描像と、粒子(光子)としての描像

「波」描像



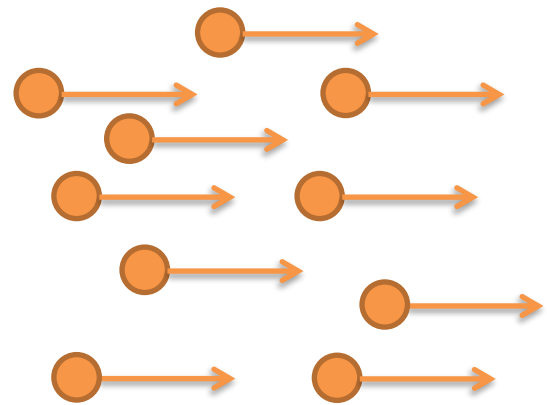
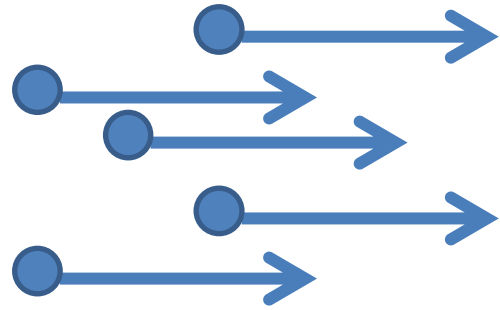
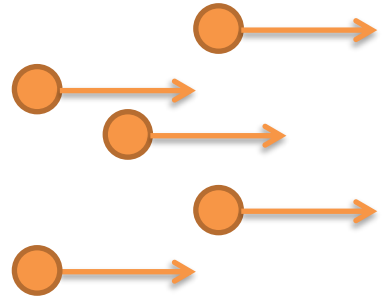
短波長 = エネルギー高い



強い光 = 振幅が大きく  
エネルギー高い

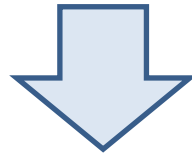
短波長 = 個々のエネルギーが高い

「粒子」描像



強い光 = 粒子の数が多  
(個々のエネルギーは変わらない)

では、光というのは実際には波なのか？それとも粒子なのか？



どちらでもない。

光は粒子と波の両方の性質を持った「何か」である。

空間中を広がるときは波として  
物質とエネルギーのやりとりをするときは粒子として  
振る舞う、「何か」




## ド・ブロイによる, さらなる発想の転換

「波だと思っていた光が粒子の性質も持っていたなら,  
粒子だと思っていた電子(や原子)にも  
波としての性質があるのではないか？」

$$\text{光の場合: 運動量 } p = \frac{h}{\lambda} \quad \therefore \lambda = \frac{h}{p}$$

$h$ : プランク定数.  $6.626 \times 10^{-34}$  [J·s]

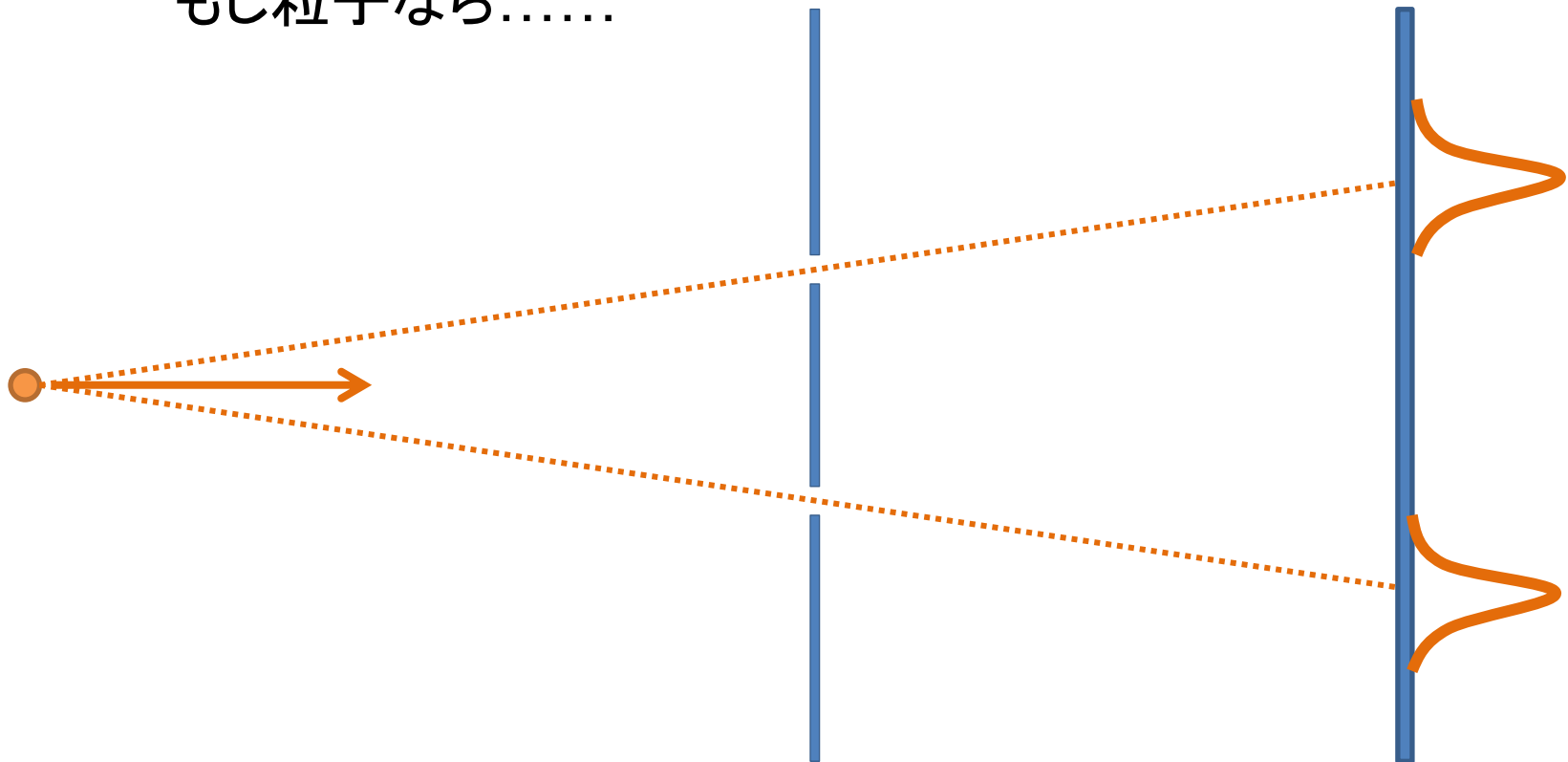
$$\text{粒子の場合: 運動量 } p = mv \quad \therefore \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$


※とりあえず, 形式的に代入してしまう

「粒子」としての性質が数多く知られていた電子を「波」とするこの発想は当初ほとんど黙殺されていたが、その数年後、電子がまさに波として振る舞う事が実験により明らかとなる。

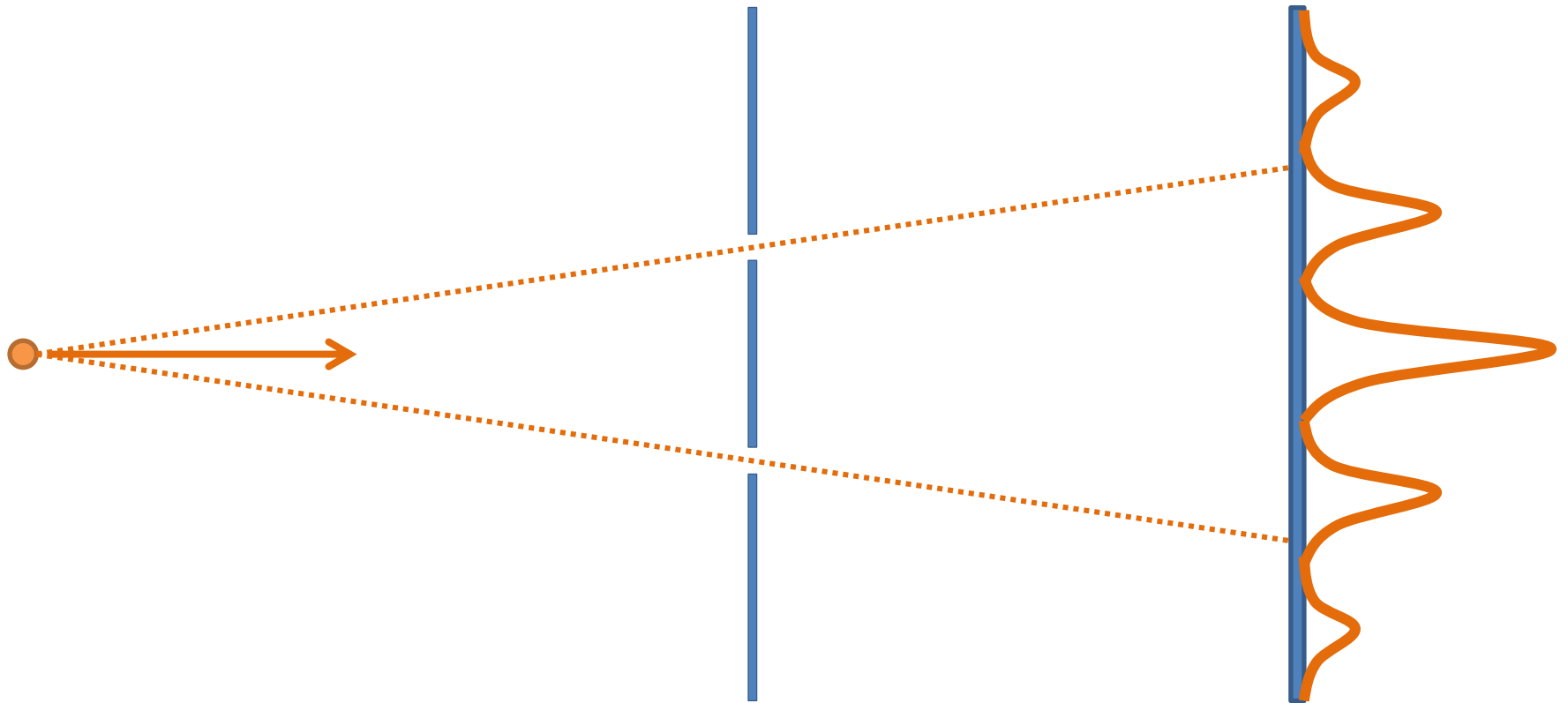
例えば二重スリットの実験(スリットを通し、電子を多数照射)

もし粒子なら……



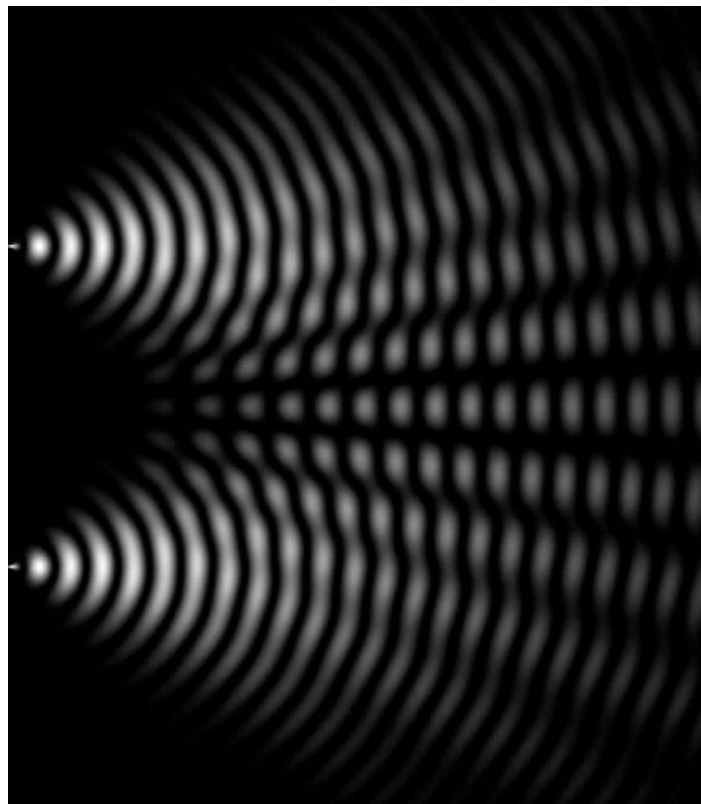
二箇所多数命中

ところが実際には.....



- ・透過出来ないはずの壁の裏側にも命中
- ・電子が多数当たる位置が振動している

この挙動は、波にとってはごく自然なもの



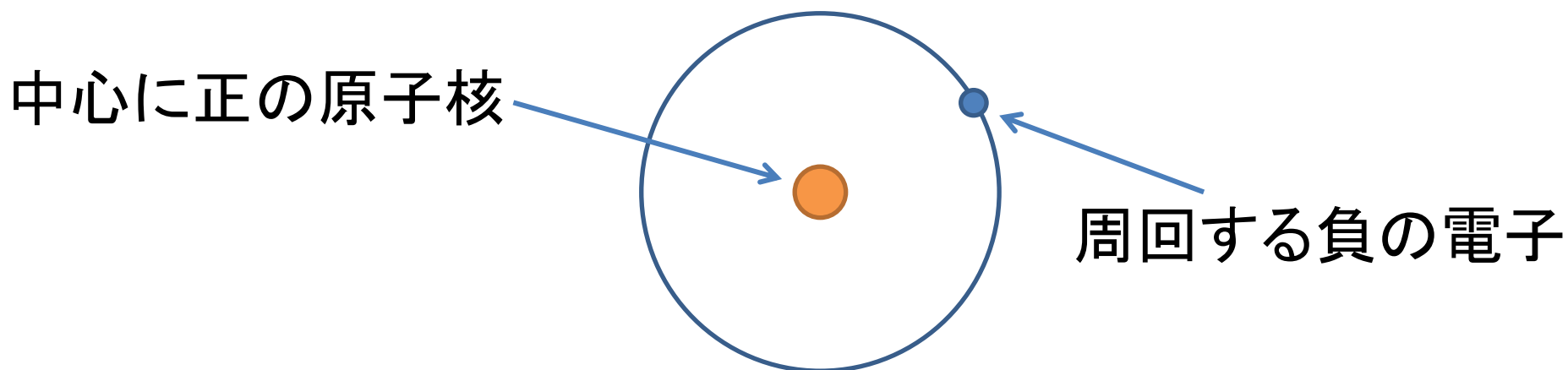
二重スリットを抜けた古典的な波の干渉

ド・ブロイの予想通り、電子にも波としての性質があった

ド・ブロイの式を組み込んだ  
ニールス・ボーアの原子モデル

ここで話は水素原子へと戻る

1913年頃の原子モデル(惑星モデル)

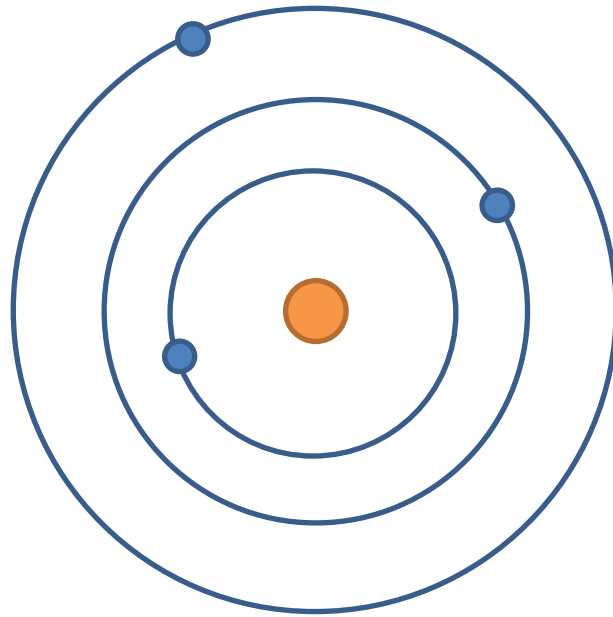


このモデルには大きな弱点が2つあった

- ・スペクトルの離散性を説明出来ない
- ・マクスウェル方程式によれば, 円運動(=加速運動)する電子は光を放射してエネルギーを失い, いずれ中心に落ちてしまう.

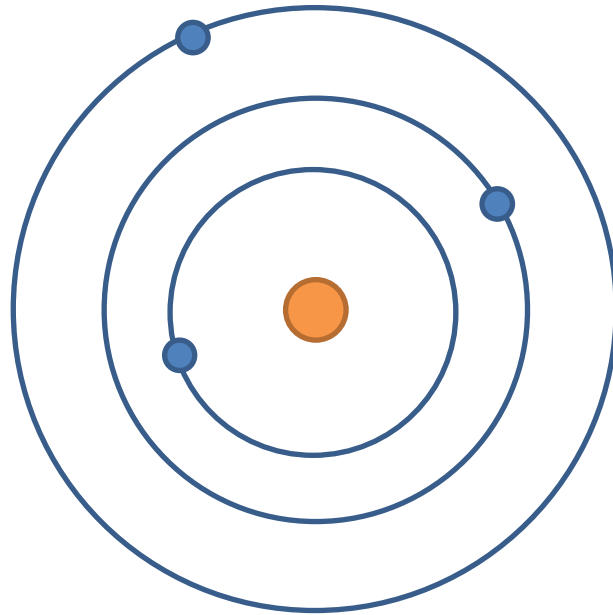
# ニールス・ボーアの原子モデル

- ・電子の回転は、ある飛び飛びの値だけ許される
- ・この安定な「軌道」を通っている限り、電子は光を放出せず安定に回り続ける。



実験事実をうまく説明出来た。ただし、理由は不明なまま

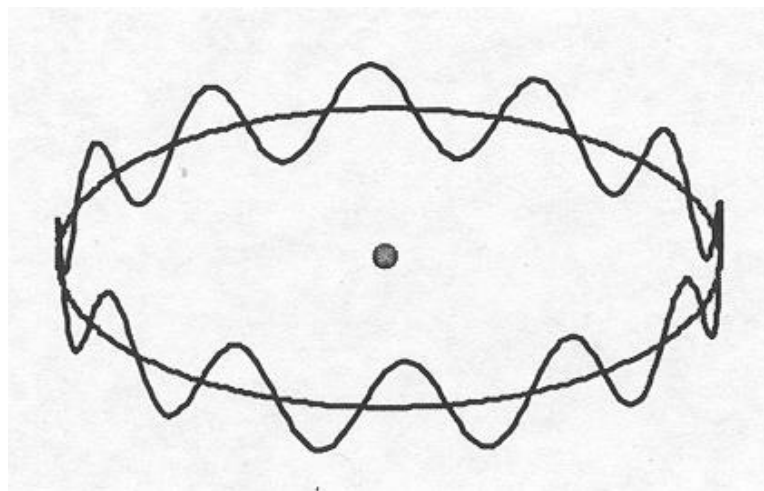
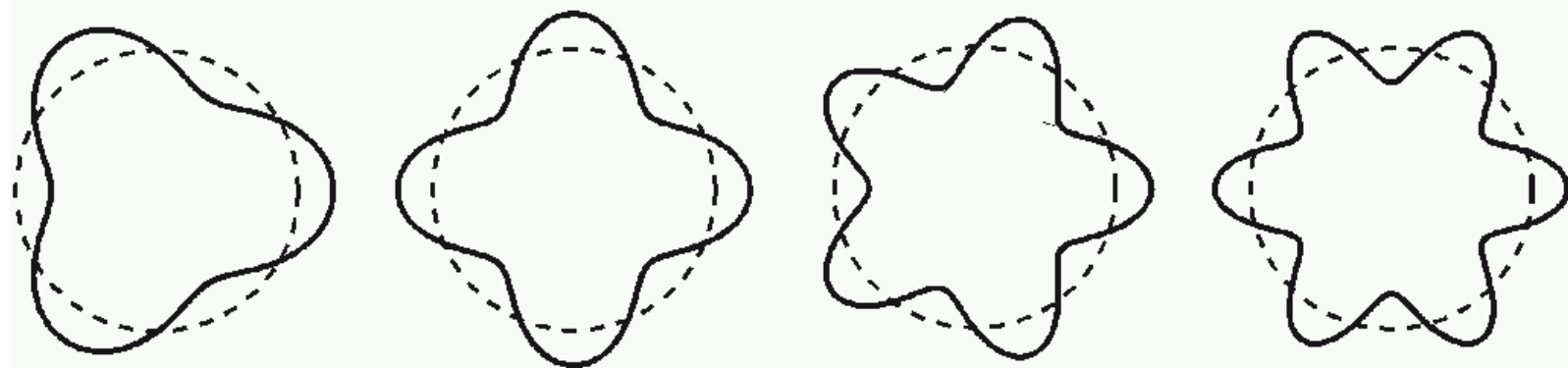
ここに、ド・ブロイの物質波の考えが登場する  
「電子は波としての性質を持つ」



この「軌道」というのは、波が一周するとちょうど元に戻る(=定在波になっている)条件なのでは？



波としての電子が原子核の周りをぐるっと一周した時、元に戻るような状態(「軌道」)だけが安定.



このモデルは、水素原子のスペクトルを見事に再現した

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m \frac{v^2}{r} \quad \text{クーロン力と遠心力の釣り合い(円運動)}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad \text{ド・ブロイの式}$$

$$2\pi r = n\lambda = \frac{nh}{mv} \quad \text{一周する長さが波長のちょうど整数倍}$$

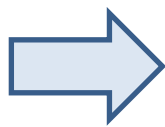
$$\therefore r = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m e^2}, v = \frac{e^2}{2\epsilon_0 n h} \quad (\text{代入して解いた結果})$$

$$E = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 n^2 h^2} \propto -\frac{1}{n^2} \quad \leftarrow -1/n^2 \text{に比例}$$

(運動エネルギー + 位置エネルギー)

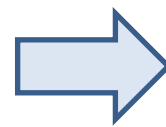
## 『古典物理』

- ・全ては連続
- ・光は波
- ・物質は粒子



## 『プランク』

- ・離散的と  
考えたら?



## 『アインシュタイン』

- ・光は粒子の性質も持つ
- ・粒子だから不連続



## 『ド・ブロイ』

- ・逆に、粒子は波の  
性質も持つのでは？

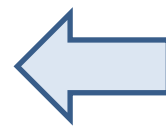


## 『シュレディンガー』

- ・最初から「粒子は波だ」として運動方程式を作るとうまく行く  
→ 『シュレディンガーの波動方程式』(次回)

## 『ボーア』

- ・電子の軌道が離散的なら、原子  
のスペクトルなどを説明出来る。  
(ただし理論は行き止まり)



# 本日のポイント

## 発光・吸収スペクトル

原子は特定の波長の光だけ放出・吸収

→ 原子内の電子の状態に由来

電子は特定の状態だけとれる

## 古典力学の限界と量子論の誕生

「電子は波である」

原子の中の電子：軌道と離散準位

ボーアの原子模型(と, ド・ブロイの式の合成)

水素原子のスペクトルをきれいに説明