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

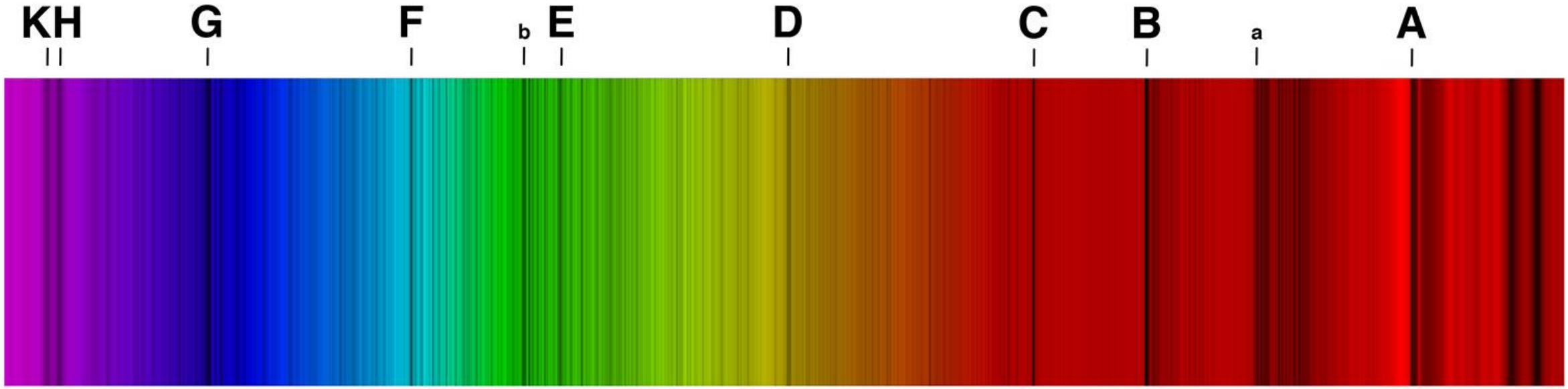
「電子は波である」

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観察すると，謎の暗線が多数存在する」



http://solar.physics.montana.edu/takeda/REU_ecl/images/fraunhoferlines.jpeg

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

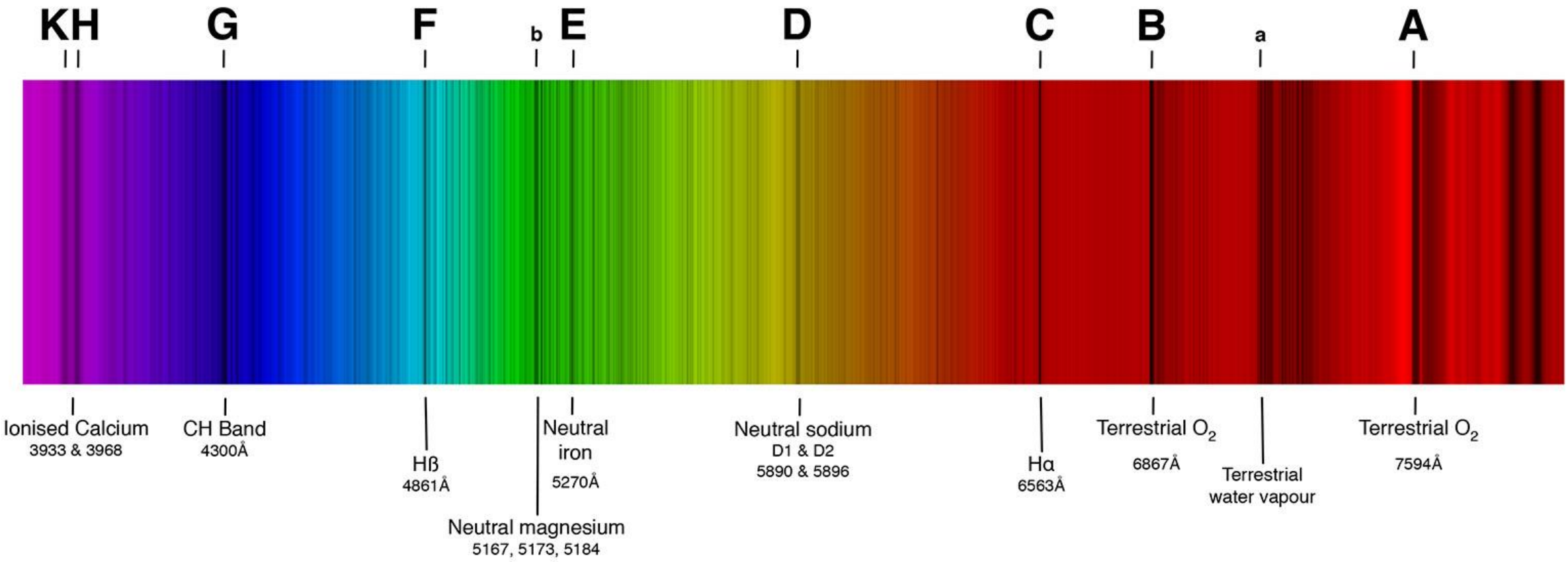
（1860年頃，ブンゼン＆キルヒホッフ）

ブンゼン＆キルヒホッフによる，フラウンホーファー線の解明

「元素は特定の波長の光を放出でき，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（太陽や地球の）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．

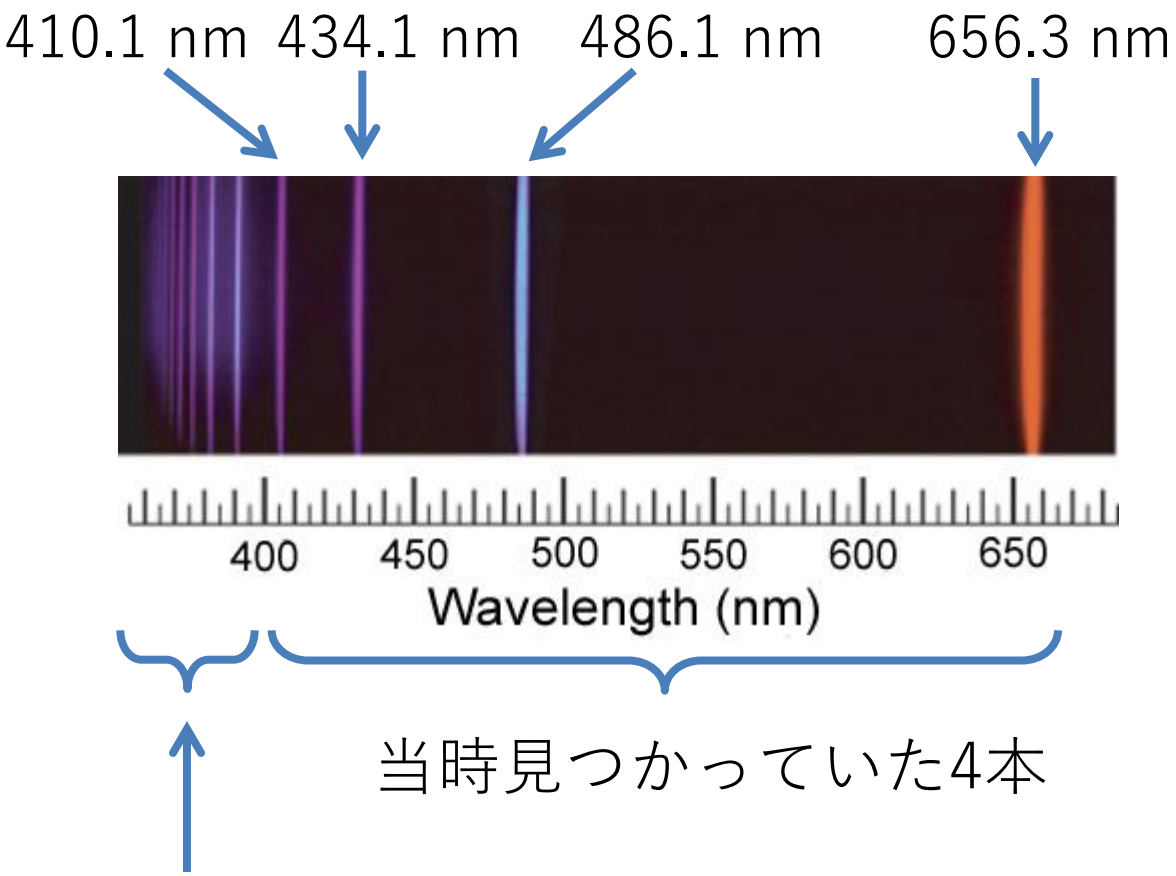
※現在では恒星はおろか，数十光年以上離れた惑星の大気の化学組成まで分析が行われている．



http://solar.physics.montana.edu/takeda/REU_ecl/images/fraunhoferlines.jpeg

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



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

水素以外の輝線も，似たような式で書けることをリュードベリが発見（1895）.

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

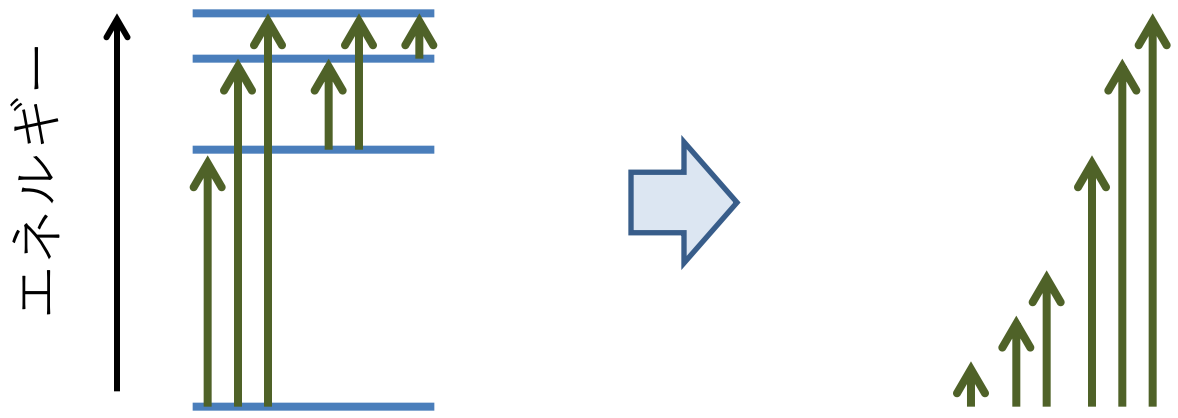
※水素原子の場合の式．バルマー系列は，$n_1 = 2$に対応

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なれない



原子がとれるエネルギー　　原子が吸収出来る光

そこでもう一度リュードベリの公式を見てみる

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

※1/λ は光のエネルギーに比例
（波の一般的な性質）

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λの光を出す，と考えれば辻褄が合う．

⇒ 原子は，$-1/n^2$という離散的なエネルギーにだけなれる

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多数発見されてくる.

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

※最終的に相対論により解決

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（量子論へ）

※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（量子論へ）

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中間子論が必要

電子の離散的なエネルギー準位（スペクトル線）

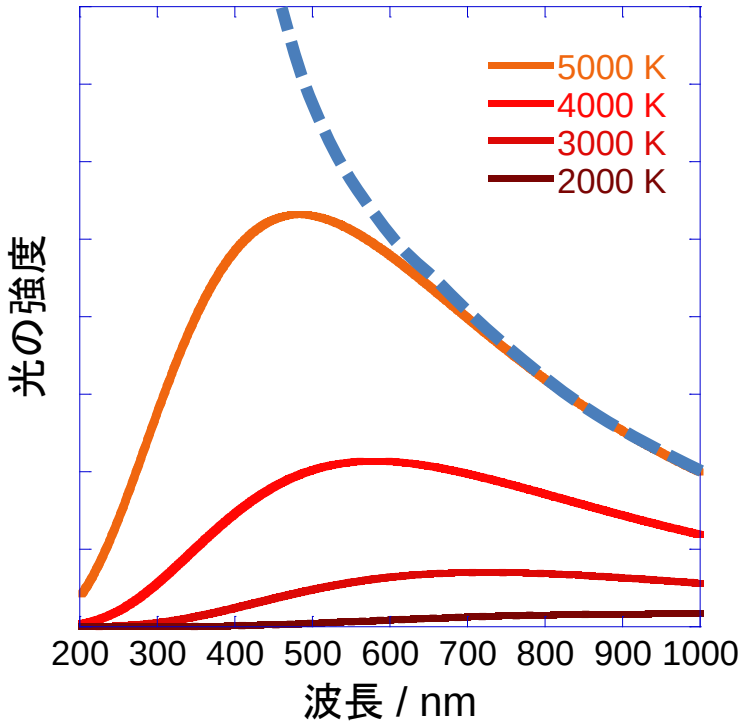
古典力学では連続的なエネルギーが可能なはず

→ 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・放出出来る仮想的な物体
（存在しないが，黒体に近い物体は作成出来る）

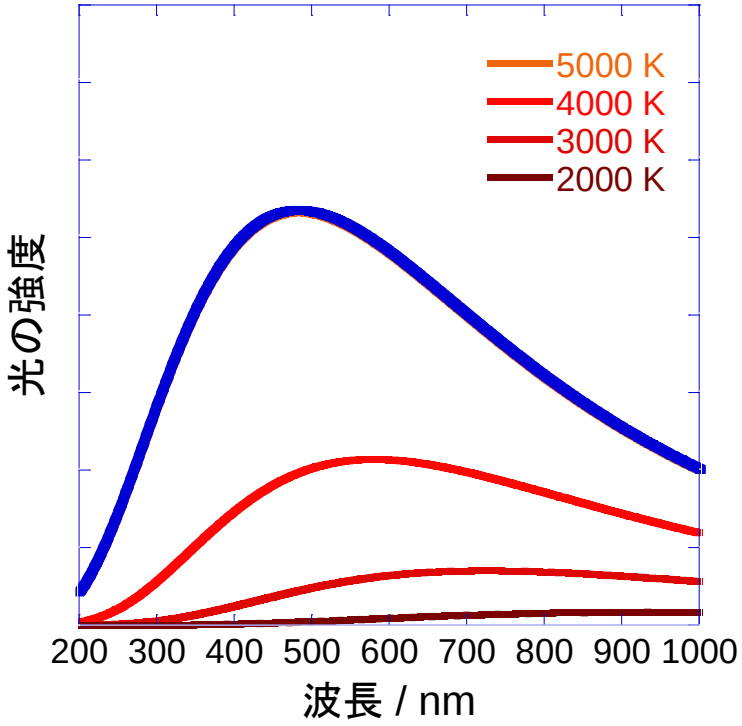


古典物理による計算

短波長側（紫外側）が
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ν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(弱すぎる振幅の揺れは存在できない)として，弱い振動をある限界値で打ち切ってみよう」



実験をきれいに再現

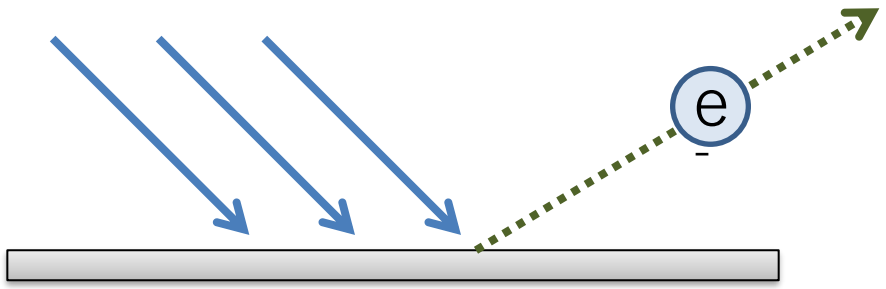
h：プランク定数と呼ぶ

※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，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奇妙な話である．

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電子が受け取れるかどうか）は波長だけに依存し，振幅は関係無いのだ．

※飛び出す電子数には影響するが，「1つでも出てこれるかどうか」には無関係

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

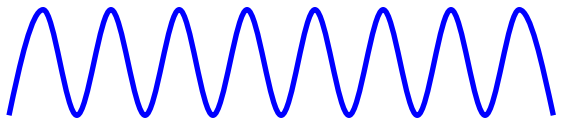
「$h\nu$というエネルギーと h/λ の運動量を持つ粒子の集合」

であるかのように振る舞う.

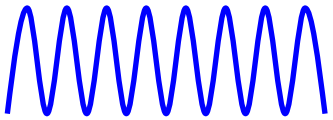
※h: プランク定数．6.626×10^{-34} [J・s]

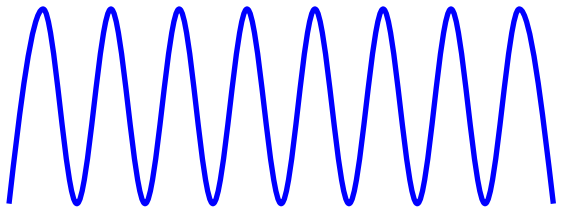
波としての描像と，粒子（光子）としての描像

「波」描像



短波長 = エネルギー高い



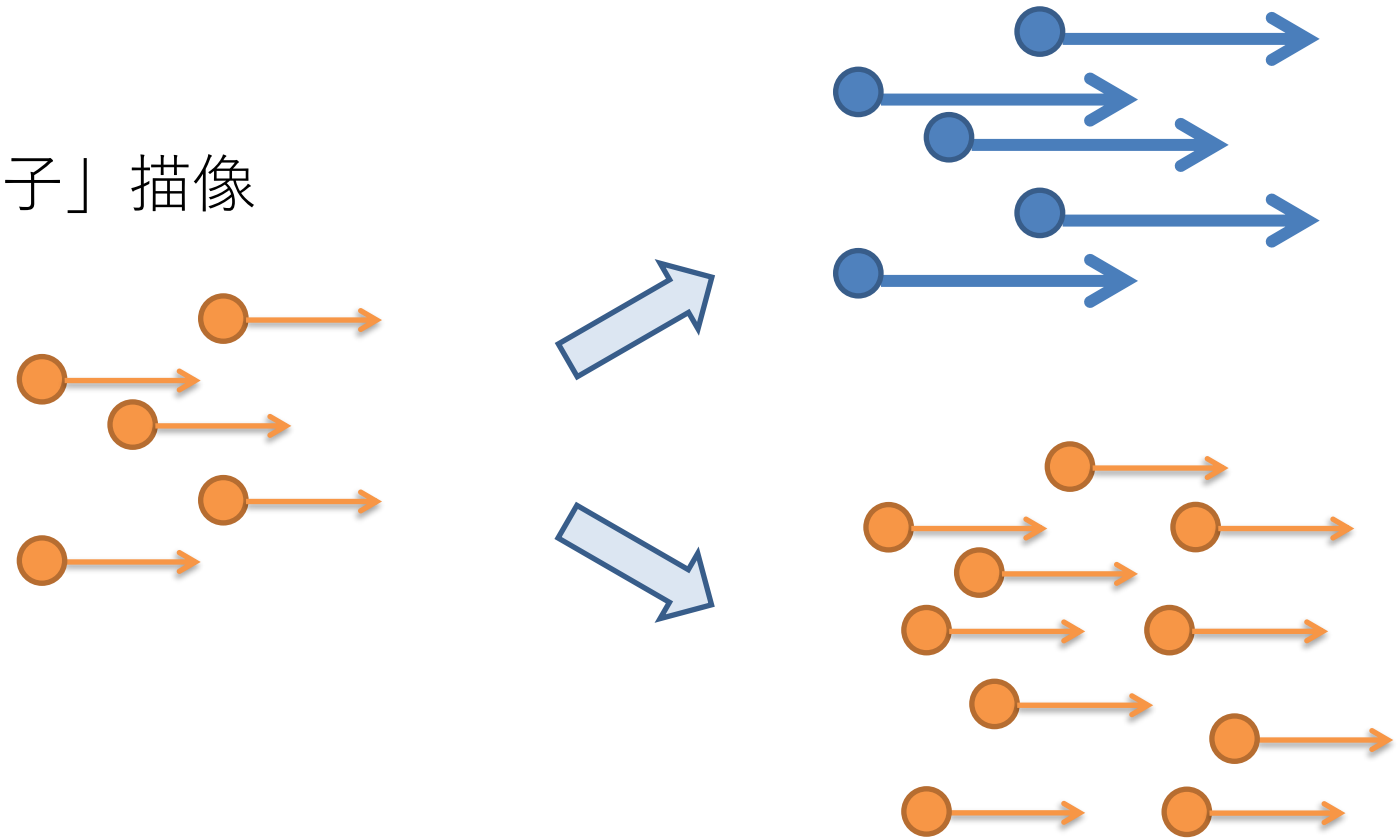


強い光（明るい光）
= 振幅が大きく，エネルギーが高い

波としての描像と，粒子（光子）としての描像

短波長 = 個々のエネルギーが高い

「粒子」描像



強い光（明るい光） = 粒子の数が多い
（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のように
物質とエネルギーのやりとりをするときは粒子にように
} 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？」

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

h: プランク定数．6.626×10^{-34} [J・s]

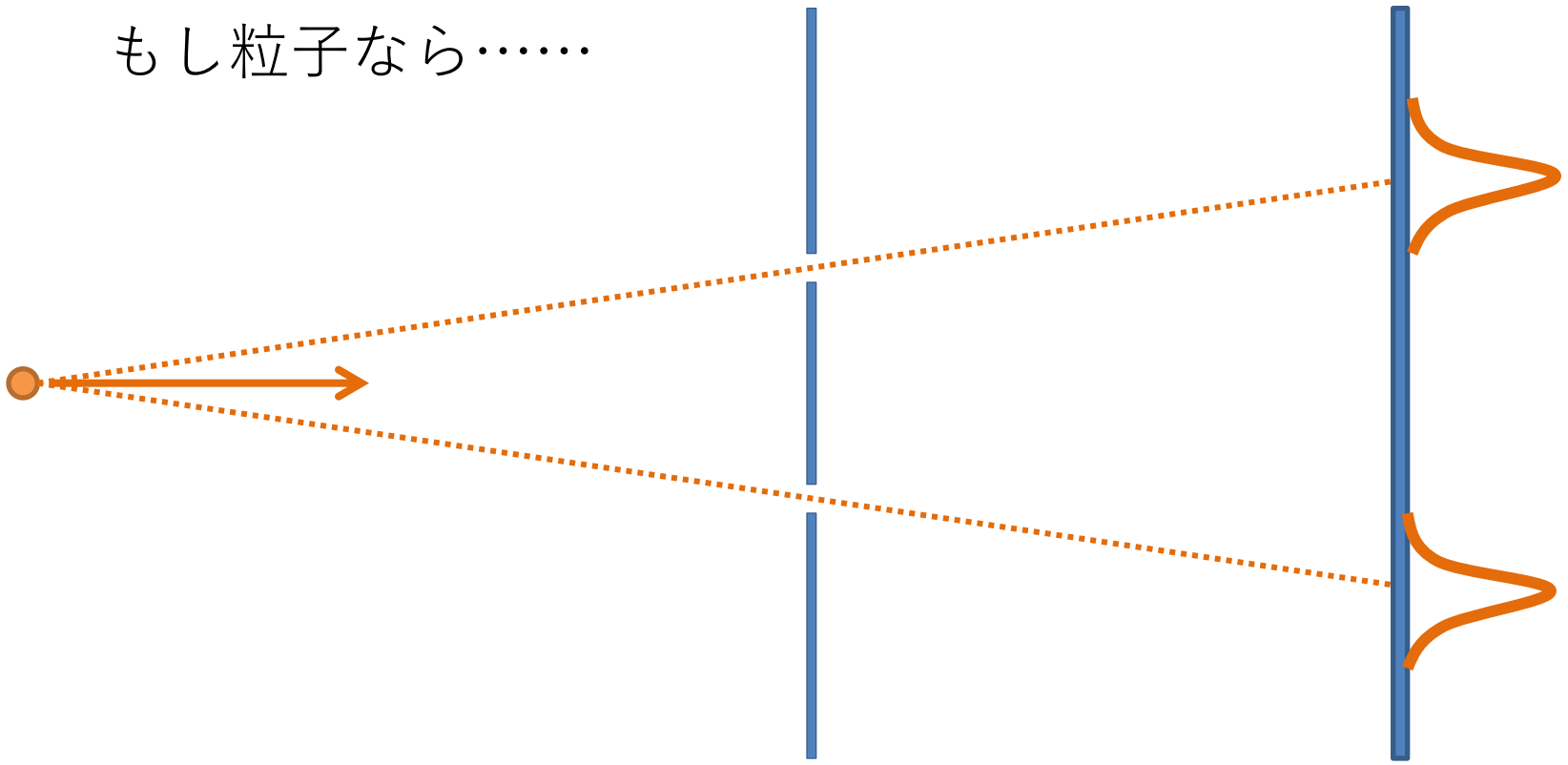
粒子の場合：運動量 $p = mv$ $\quad \therefore \lambda = \dfrac{h}{p} = \dfrac{h}{mv}$

※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．

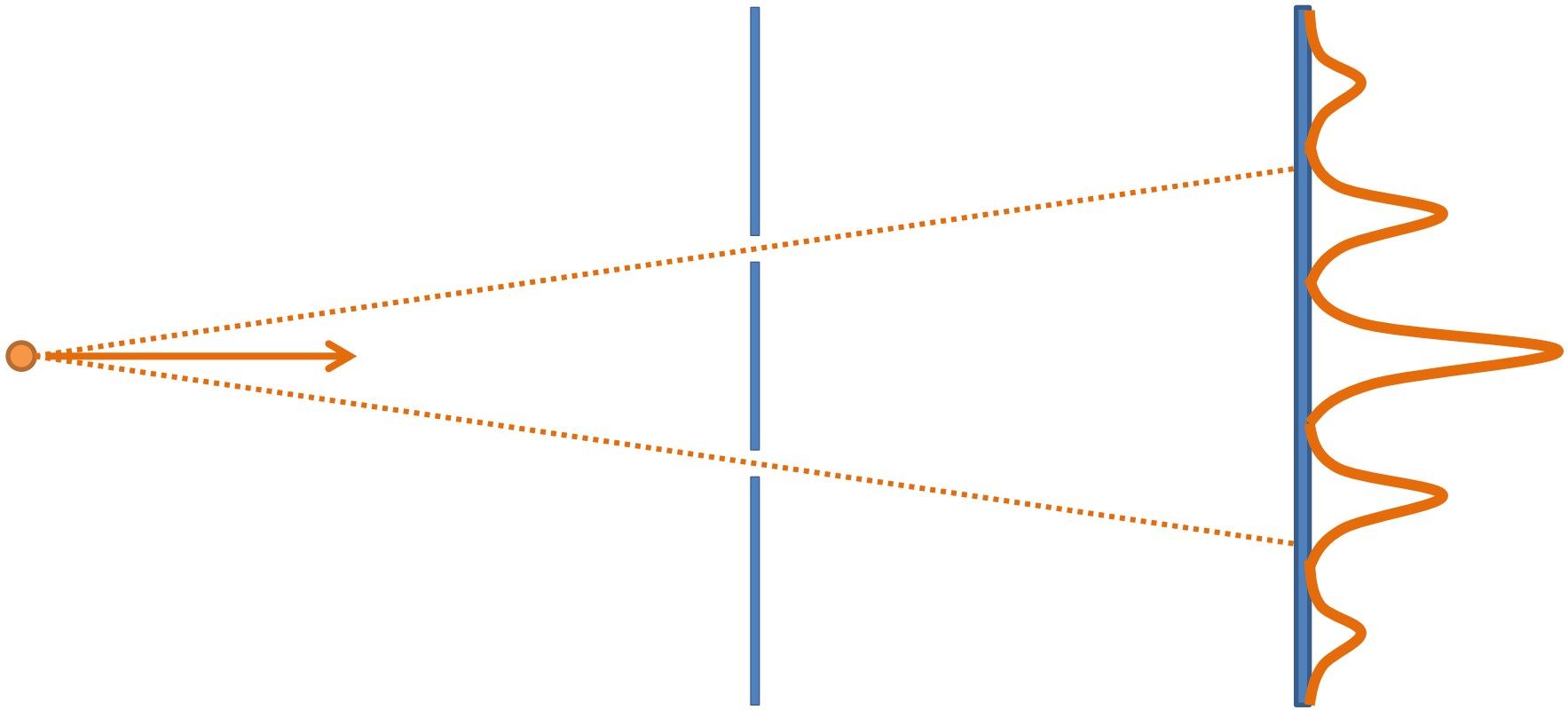
例えば二重スリットの実験（スリットを通し，電子を多数照射）

もし粒子なら……



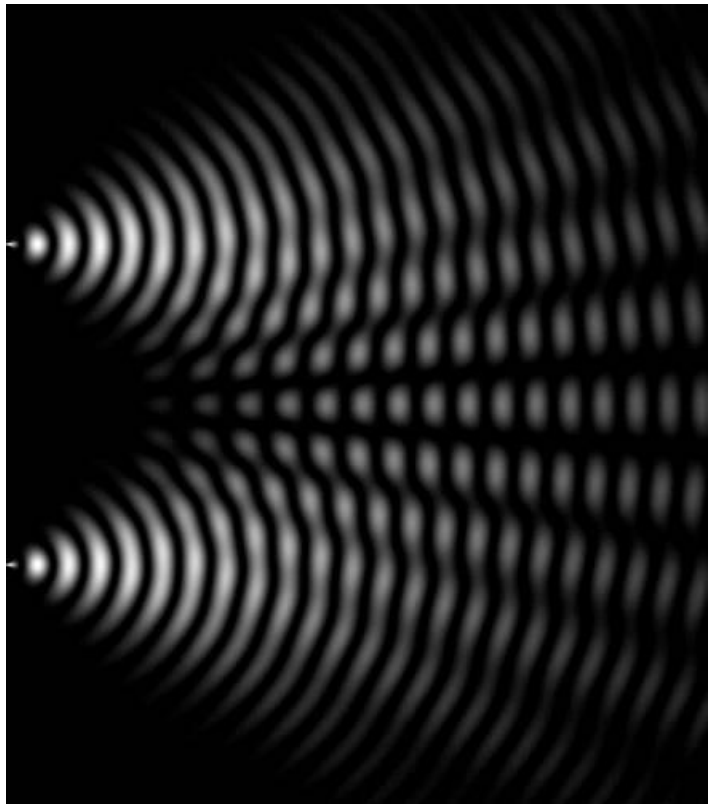
二箇所に多数命中

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，波にとってはよく知られた自然なものである．



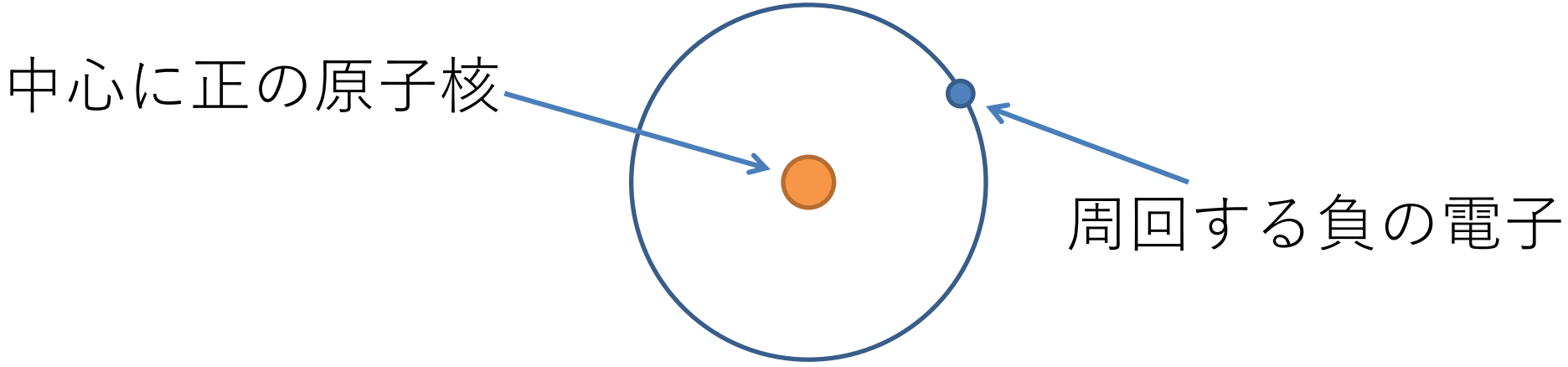
二重スリットを抜けた古典的な波の干渉

ド・ブロイの予想した，電子の波としての性質にほかならない！

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）



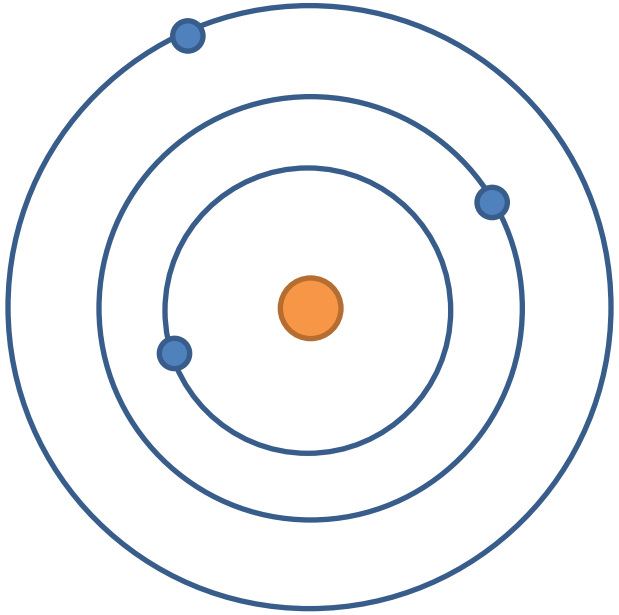
このモデルには大きな弱点が2つあった

- 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

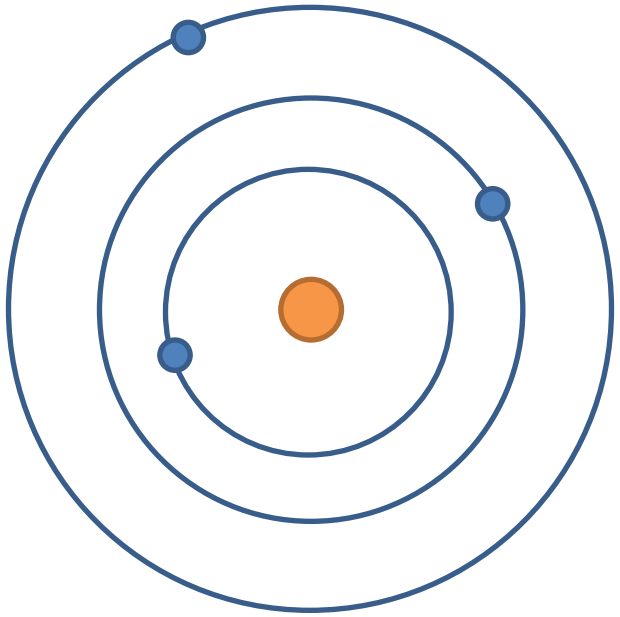
・電子の回転は，ある飛び飛びの値だけ許される．

・この安定な「軌道」を通っている限り，（なぜかは知らないが）電子は光を放出せず安定に回り続ける．



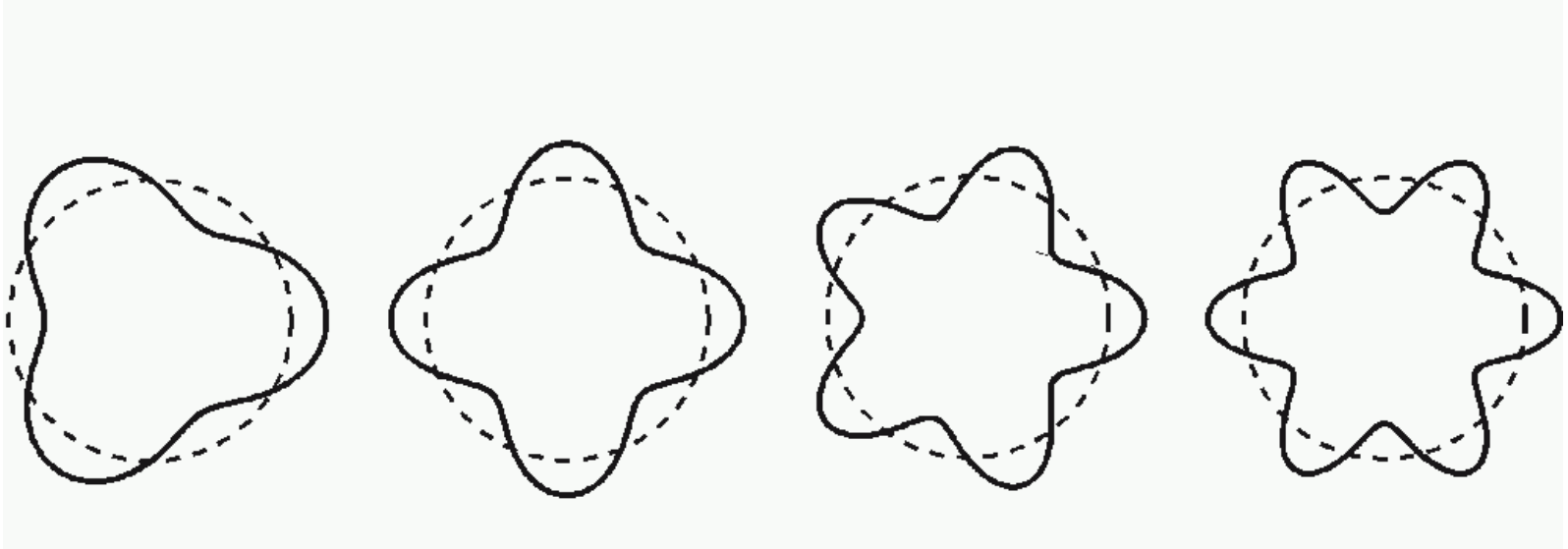
実験事実を一応説明できるが，何の説明にもなっていない．

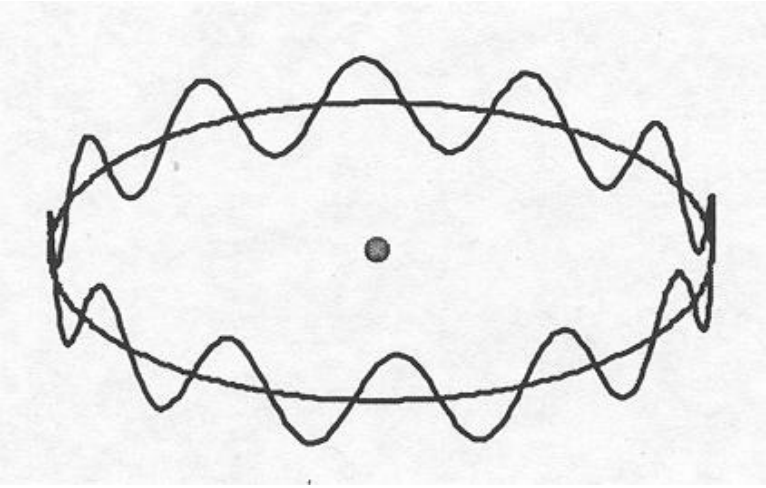
ここに，ド・ブロイの物質波の考えが登場する
「電子は波としての性質を持つ」



この「軌道」というのは，波が一周するとちょうど元に戻る
（＝一周した波が元の波にちょうど重なり定在波になる）
条件になっているのでは？

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」）だけが安定だと考えてみる.





このモデルは，水素原子のスペクトルを見事に再現できた

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = m\frac{v^2}{r}$$ クーロン力と遠心力の釣り合い（円運動）

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

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

これらの関係式を組み合わせて式を解くと……

$$\therefore r = \frac{\varepsilon_0 n^2 h^2}{\pi m e^2}, v = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 nh}$$

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 n^2 h^2} \propto -\frac{1}{n^2}$$ ← -1/n^{2}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？

『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）

『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）

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