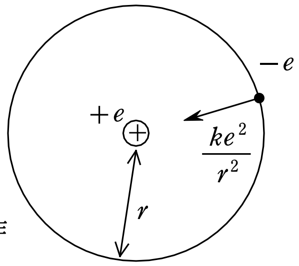
水素原子

１． 水素原子

水素原子は原子核の周りを電子1個が回っている最も簡単な構造の原子である。この原子についてその性質を粒子性･波動性の面から考えてみよう。



⑴ 粒子性を考えた方程式

電子粒子であり水素原子核の周りを半径rで円運動しているとして方程式を立ててみよう。

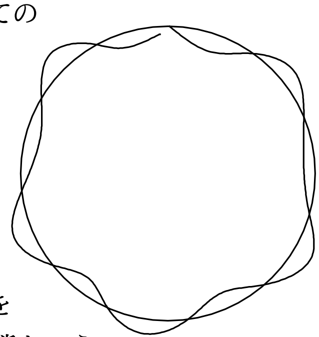
この場合は、原子核と電子の間にクーロン力が作用しており、そのクーロン力$\dfrac{ke^2}{r^2}$を向心力として電子は円運動しているのである。電子の速度をvとすると、向心加速度は$\dfrac{v^2}{r}$であるので、運動方程式は

$$m\frac{v^2}{r}=\frac{ke^2}{r^2} \quad \cdots ①$$

となる。この式で未知数がr、vであるので、この方程式ひとつでは解けない。しかし、運動方程式はこれだけしかないので、r、vは不確定となる。この場合、水素原子の半径はいくらでも良いことになり、自然界に存在する水素原子はすべて半径がばらばらという結果になる。しかし、自然界の水素原子はすべて同じ半径をしており、この理論と矛盾する。また、電子の円運動は加速度運動であり、電子が加速すると電場に変化が生じ電磁波を発生して電子は次第にエネルギーを失う。この場合、電子が次第にエネルギーを失いすべての電子は原子核にくっついてしまうのである。このようなことも現実にはない。この矛盾は電子を粒子としてしか考えてないために生じるものである。

⑵ 波動性を考えた方程式

水素原子の直径は1.0×10^{-10}mほどである。これを①式に代入すると、電子速度は1.6×10^{6}m/s程となる。電子の波長が4.5×10^{-10}m程となり、電子波の波長と水素原子は大体近いサイズとなり波動としての方程式が必要となる。



電子が電子軌道を回っているときの電子の波動としての姿を右図で表わしている。元の波と1周する波とが干渉を起こす。このとき、位相が一致していないと何周もする波との間で互いに打ち消しあい振幅が0となる。振幅が0のときは電子は存在できない。
よって、軌道の円周$2\pi r$が波長の整数倍$n\lambda$になっていなければならない。このときは電子軌道上に電子波の定常波ができている。このときは安定に軌道を電子は回ることができるのである。この状態を**定常状態**という。
よって、

$$2\pi r=n\lambda$$

これが波動性を考えた方程式である。これは、干渉による

波が強めあう条件式である。ここで、$\lambda=\dfrac{h}{mv}$であるので、この式は

$$2\pi r=\frac{nh}{mv} \qquad \cdots②$$

方程式①と②で未知数が二つであるからこの方程式は解ける。

⑶　方程式の解

水素原子の電子軌道を決定する二つの方程式

$$m\frac{v^2}{r}=\frac{ke^2}{r^2} \qquad \cdots①$$

$$2\pi r=\frac{nh}{mv} \qquad \cdots②$$

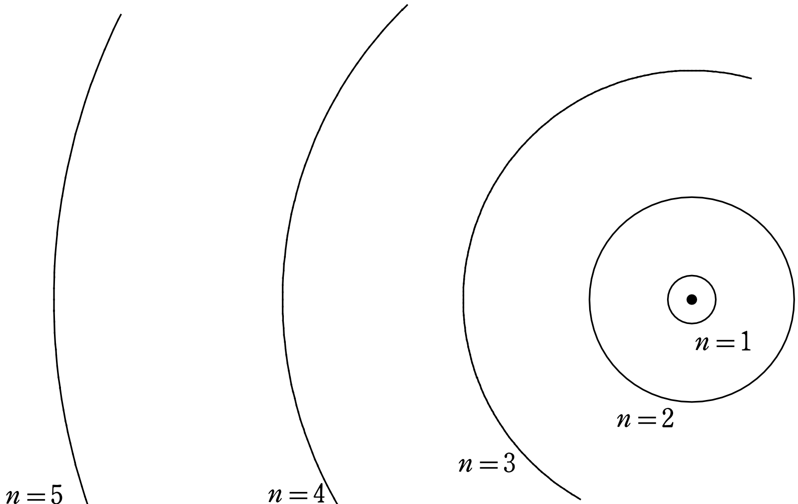
を解けば、水素原子の軌道状態がわかる。これを解くと

$$r=\frac{h}{4\pi^2 mke^2}n$$

となる。この式が水素原子の半径である。数値的には

$$r=5.3\times10^{-11}n\,\mathrm{m}$$

このとき$n=1$に対する値が水素原子の半径の実測値に一致している。



水素原子の軌道は$n=1$以外に$n=2,3,4\cdots$と、このように複数の軌道が存在していることになる。これが、化学におけるK殻、L殻、M殻…に相当するものである。化学においては水素原子にはK殻しか存在しないが、それは電子が1個しかないためである。通常の水素原子の電子は$n=1$の軌道を回っている。このように最も内側の軌道を回っている状態を**基底状態**という。

⑷　電子の軌道間の移動

水素原子の電子は$n=1$の軌道を回っているが、永久に$n=1$を回っているわけではない。原子外から光子とか電子がやってきて衝突すると、その光子や電子からエネルギーをもらい上の軌道に飛び移るのである。（この状態を**励起状態**という）また、上の軌道にあっ

た電子はエネルギーを光子の形で放出して下の軌道に飛び移る。このように電子は外部からの影響を受けて軌道間を移動しているのである。

２． 原子スペクトル

(1) 各軌道の力学的エネルギー

電子が軌道間を飛ぶときにエネルギー（光子）の放出･吸収がおこる。これは、各軌道を電子が回るには決められたエネルギーが必要なためである。そのエネルギーとは電子の運動エネルギーとクーロンによる位置エネルギーの和すなわち、力学的エネルギーである。このエネルギーの大きさが各軌道によって異なるためにそのエネルギーの過不足を光子のエネルギーで補うのである。

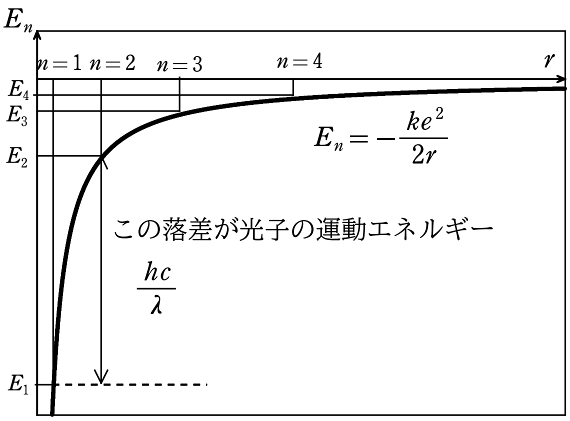
そこで、n番目の軌道のエネルギーE_nを求めてみよう。このエネルギーは運動エネルギー($\frac{1}{2}mv^2$)と位置エネルギー（$-\frac{ke^2}{r}$）の和であるから、

$$E_n=\frac{1}{2}mv^2-\frac{ke^2}{r}$$

この式は水素原子の粒子性の運動方程式①である$\frac{mv^2}{r}=\frac{ke^2}{r^2}$より、$mv^2=\frac{ke^2}{r}$となり、

この式を使うと、

$$E_n=\frac{1}{2}mv^2-\frac{ke^2}{r}=-\frac{ke^2}{2r}$$



これをグラフ化したのが右のグラフである。この式で、軌道半径rは飛び飛びの値しかゆるされないために、エネルギーも飛び飛びの値しかとりえない。その値がグラフのE_1、E_2…である。

このエネルギーは無限のかなたを0にしているために、負の値をとる。そして、内側の軌道ほどエネルギーが低い。外の軌道から内側の軌道に軌道が変わるとき、軌道のエネルギーが低くなり、その差の分だけエネルギーが余るために、そのあまったエネルギーが光子の形で放出される。

電子軌道半径rは$r=\frac{h^2}{4\pi^2mke^2}n^2$であるから、これを代入すると、

$$E_n=-\frac{2\pi^2mk^2e^4}{h^2}\frac{1}{n^2}=\frac{2.18\times10^{-18}}{n^2}\mathrm{J}$$

となる。

このエネルギー値を計算してみると、

n	1	2	3	4	5
$E_n \times 10^{-19} J$	21.8	5.45	2.42	1.36	0.87

＜例１＞

電子が$n=1$から$n=3$に飛ぶとき、軌道のエネルギーが$n=1$で-21.8×10^{-19}J、$n=3$で-2.42×10^{-19}Jである。エネルギーは$n=3$の方が

$-2.42\times10^{-19}-(-21.8\times10^{-19})=19.4\times10^{-19}$J

このエネルギーが$n=1$の軌道を回っている電子には不足している。そこで、光子が電子に衝突してこれだけのエネルギーを電子に与えるとこの電子は$n=3$の軌道に飛び移ることができる。その光子の波長は$E=\dfrac{hc}{\lambda}$より、

$$\lambda=\frac{6.63\times10^{-34}\times3.0\times10^{8}}{19.4\times10^{-19}}=1.03\times10^{-7}\mathrm{m}=103\mathrm{nm}$$

この波長の光を吸収すればこのエネルギーを電子は軌道を飛ぶことができる。

＜例２＞

電子が$n=3$から、$n=2$に飛ぶとき、$n=2$のエネルギーは-5.45×10^{-19}Jで、$n=3$のエネルギーは-2.42×10^{-19}Jであるので、軌道を移るとき

$-2.42\times10^{-19}-(-5.45\times10^{-19})=3.03\times10^{-19}$J

のエネルギーがあまることになる。よって、

$$\lambda=\frac{6.63\times10^{-34}\times3.0\times10^{8}}{3.03\times10^{-19}}=6.56\times10^{-7}\mathrm{m}=656\mathrm{nm}$$

この656nmの波長の光が3.45×10^{-19}Jのエネルギーを持っているので、この波長の光を放出することになる。

⑵　リュードベリ定数

上の計算を一般化させてみよう。電子が軌道nからn'（$n>n'$）に落ちるときに出る光の波長を計算してみる。エネルギー差は

$$E_n-E_{n'}=\frac{2\pi^2mk^2e^4}{h^2}\frac{1}{n'^2}-\frac{2\pi^2mk^2e^4}{h^2}\frac{1}{n^2}=\frac{2\pi^2mk^2e^4}{h^2}\left(\frac{1}{n'^2}-\frac{1}{n^2}\right)$$

このエネルギー差が光のエネルギー$E=\dfrac{hc}{\lambda}$と等しいので、

$$\frac{hc}{\lambda}=\frac{2\pi^2mk^2e^4}{h^2}\left(\frac{1}{n'^2}-\frac{1}{n^2}\right)$$

これは、

$$\frac{1}{\lambda}=\frac{2\pi^2mk^2e^4}{h^3c}\left(\frac{1}{n'^2}-\frac{1}{n^2}\right)$$

ここで、$\dfrac{2\pi^2mk^2e^4}{h^3c}$を$R$とおき、これをリュードベリ定数という。

$$R=\frac{2\pi^2mk^2e^4}{h^3c}=1.10\times10^{7}\mathrm{m}^{-1}$$

である。水素原子から放出される光の波長は

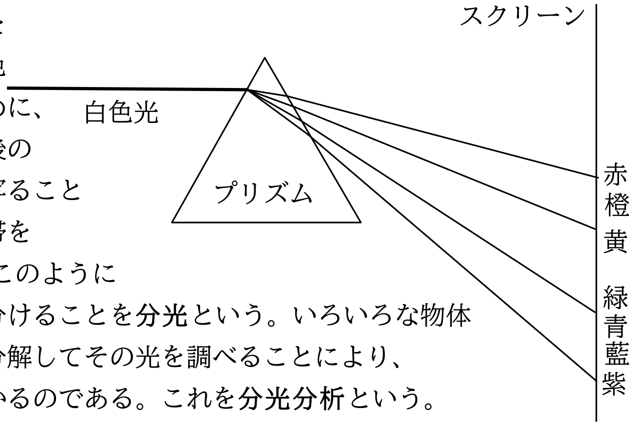
$$\lambda=9.09\times10^{-8}\frac{n^2n'^2}{n^2-n'^2}[\mathrm{m}]$$

で表わされることになる。

　水素ガスの中には水素原子が数多く存在している。そのなかの各原子が外部から光子を吸収し励起状態になり、さまざまなパターンで光を放出することになるので、すべてのn、n'の組み合わせで同時に光を放出していると考えてよい。よって、水素ガスのスペクトル線にはすべてのn、n'に対応する光が同時に出ており、その波長の位置に輝線が出ることになる。

３．スペクトルについて

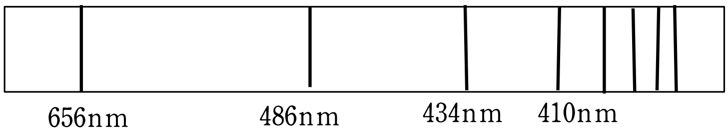
(1)　スペクトルとは



　太陽からの光（白色光）をプリズムにあてると、光の色によって屈折率が異なるために、各色の曲がり方が違い、背後のスクリーンに色が分かれて写ることになる。色に分かれた光の帯を**スペクトル**と呼んでいる。このように色（波長）によって、光を分けることを**分光**という。いろいろな物体から出る光をスペクトルに分解してその光を調べることにより、物体のさまざまな性質が分かるのである。これを**分光分析**という。

　日光はいろいろな光に分かれることからさまざまな波長（色）の光が混ざったものであることが分かる。このようにすべての色が連続的に出てくるスペクトルと**連続スペクトル**という。これに対し、一度分光した赤い光だけをもう一度プリズムに通してももう分光しない。赤い光は赤の光しかないのである。このようにもうこれ以上分光できない光を**単色光**という。原子が出す光は電子が軌道を飛び移るときに出る光で、そのときの軌道のエネルギー差によって発せられる。そのために、特定の波長の光しか出てこない。スペクトルの特定の位置に明るい線状の光が出るので、そのようなスペクトルを**線スペクトル**という。

　水素ガス内で高電圧をかけると、電子（陰極線）が正極に飛ぶ。このときにこの電子のエネルギーが水素原子の軌道電子に吸収され、電子が高い軌道に飛び移る。（励起状態）



このとき各原子は特定の軌道に飛び移るのではなく、各軌道電子が陰極線から受け取ったエネルギーにより、さまざまな軌道に飛び移る。励起された電子はしばらくすると、より低い軌道に落ち込む。このとき、より低い軌道は複数ありさまざまな軌道に落ち込むので、飛び移るすべてのパターンが存在することになる。656nmの輝線は電子が$n=3$から

$n'=2$へ飛び移った原子から発せられた光で、486nmの輝線は電子が$n=4$から$n'=2$へ飛び移った原子から発せられた光である。

このように原子によって、輝線が出る位置は正確に決まっているので、ある物質から発せられる光を分光しどこに輝線があるかを調べることにより、光を出した原子の種類が分かるのである。水素原子のこの輝線の位置を計算するのが

$$\lambda=9.09\times10^{-8}\frac{n^2n'^2}{n^2-n'^2}[\mathrm{m}]$$

の式である。

$n'=2$として、各nに対する光の波長を計算すると、

n	3	4	5	6	∞
$\lambda[nm]$	656	486	434	410	364

この数値は上の水素原子のスペクトル線の輝線が出ている場所の波長とまったく同じである。この系列を**バルマー系列**という。スペクトル線上のバルマー系列は可視光線領域（780nm～380nm）の領域にあるために最初に見つかった。その後ライマンは紫外線領域で同じような系列を見つけた。ライマン系列である。

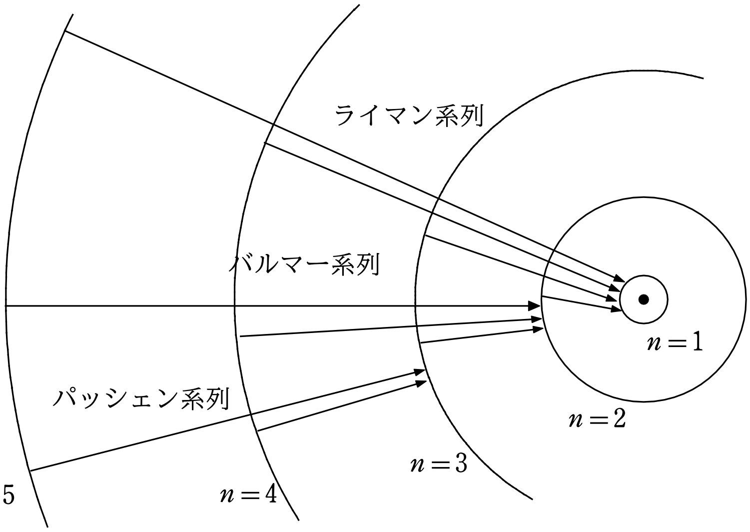
$n'=1$として各nに対する光の波長を計算すると、

n	2	3	4	5	∞
$\lambda[nm]$	121	102	97	94	91

また、パッシェンは赤外線領域で同じような系列を見つけた。パッシェン系列である。

n	4	5	6	7	∞
$\lambda[nm]$	1870	1278	1091	1002	818

これらはいずれも水素ガスのスペクトル線と完全に一致している。



各スペクトル系列に対して、どこの軌道からどこの軌道に電子が移ったのかを示した図

が上の図である。パッシェン系列よりさらに波長が長い$n'=4$、5に落ちる系列も存在する。