

【スライドの解説】

● 2-3

まずここでは、かつての物理学者を中心に、「原子とは何か」という大命題をどのように解明してきたかをご紹介します。

この時代は、多くの物理学者らが理論研究と実験（とくに放射線を用いた実験）をあわせ、「原子とは何か」「光とは何か」等々、現代の基礎となっている多くの基盤となる概念を開拓した時期でもありました。もう私たちは、物理化学に限らず教科書等で基本原理となっている多くの理論研究や実験研究は、その多くがこの時代に萌芽し、数々の発展や進展（修正等）を経て今に至っています。

中でも、原子の結晶構造の解明に画期的な解析方法として見出された X 線回折があります。ここで「ブラッグの法則（ブラッグの条件）」として登場したのが W. L. Bragg です。その父 W. H. Bragg も物理学者で、オーストラリアからイギリスに移住後主に X 線を用いた結晶物理学の分野で新しい研究を展開、1915 年に父子でノーベル物理学賞を受賞しています。【スライド 2】 さらに、原子への放射線照射実験を用いて、 α 線の散乱状態による原子核の存在を見出したいわゆる「ラザフォード散乱」のラザフォード【スライド 2】が挙げられます。

参考までに、中性子の発見で J. チャットウィック（ラザフォードのもとで研究）が受賞の 1935 年までのノーベル物理学賞受賞者とその研究一覧を【スライド 3】に示します。この講義に限らず、これまで学んだ法則や理論等の名が残っている科学者が並んでおり、当時の評価が間違いなかったことも理解できます。

ところで、「原子物理学の父」として有名なラザフォード【スライド 2】がこの表にありません。ラザフォードはノーベル物理学賞ではなく化学賞を 1908 年に受賞したため、この結果に本人は物理学でなかったことを憤慨したそうです。ラザフォードは数多くの物理学分野の開拓に貢献したことはここで触れるまでもありませんが、その一つに挙げられるのが「ラザフォードの散乱実験」により、原子の中に「原子核」があることを証明した研究です。当時は中性子の存在や軌道概念が出来上がる前の時代で、その後のアインシュタインなどの理論研究が展開されることになりますが、その原点となる発見と位置づけられます。

● 4

この当時は、多くの物理学者らが原子の正体、光の正体を含めた原子物理学や素粒子論の世界で、理論を展開しつつもそれと並行して、実験的に仮説を立て、それを多くの実例を用いて実証するという過程を多方面に展開していました。それゆえ、現在も基盤として応用されているたくさんの法則や規則も、見いだされるまでは経験則や実験実測を基にした（理論だけで積み重ねられたものではない）ものも珍しくありません。

ここで登場する「**水素原子の線スペクトル**（実験）」も、その一例です。この実験では、低圧密封された水素の気体に高電圧をかけて発生する輝線（ H_2 が高電圧下で励起されて多種の H 原子の励起状態が形成、それが励起前の基底状態に戻るときに発する光）を観測したものです。その検出には、前回の講義でも触れた「回折現象」を分光に応用した、回折格子による光検出が用いられています。

短波長（高エネルギー側）の紫外線領域は「ライマン系列」、可視光領域は「バルマー系列」、最も長波長（低エネルギー側）の赤外線領域「パッシェン系列」と、それぞれの研究者の名を冠した系列名で呼ばれます。この当時、水素スペクトルの性質を説明することは物理学界の重要課題でもありました。

その後、ヨハネス・リュードベリは 1890 年以降、スペクトルの波長が整数の組み合わせの（経験的

な）式 $\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$ で表されることを示しました。 $R = 1.10 \times 10^7 [\text{m}^{-1}]$ の定数 R は、**リュートベリ定数**として知られています。

近い時期に、プランクは黒体放射（黒体とは全ての波長にわたって光などの電磁波を全く反射しない物体で、それらを吸収し熱放射する現象を黒体放射といいます。この実験で、黒体が電磁波の放出（＝電気双極子の振動）の際の振動子の「量子化」を仮定する必要がある（プランクの法則「 $E = h\nu$ 」 n が正の整数、量子数に相当）ことを提唱しました。この研究については本講義では詳細を触れませんが、先の「量子数」に従った整数倍の法則が仮定されることを別の系でも提唱されていることがわかります。

この「量子数」が、今後の本講義でも触れる「軌道」と「電子」の法則およびその概念につながるようになります。

● 5

ボーアは、これまで提案されていたラザフォードの原子モデル（原子核の存在、周辺に電子が周回するモデル）に対し、これを発展させる「ボーア原子」モデルを提唱します。

原子核に陽子、その周囲に半径 r の位置で電子が周回する（単純化した）モデルで考えた場合です。電子はクーロン力で陽子との間に引力があり、それと同じ力で反対向きに遠心力が働いていること

になります。よって、「クーロン力＝遠心力」を式にすると、 $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}$ の関係が成立します。

なおクーロン力の式で、 $q_1 q_2 = |e||e| = e^2$ になります。

この関係式を、半径 r の式にすると、 $r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mv^2}$ となります。

よって、電子は原子核の周りを半径 r の円軌道で回転して安定となり、その半径 r は速度 v の二乗に反比例して変化することになります。

● 6

一方、電子の全エネルギー E は、運動エネルギーと位置エネルギーの和になることから、

$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ となります。これに、先の式 $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}$ 【スライド 5】を $mv^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

に変形して代入すると、 $E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$ の関係が導かれます。

よって、電子の全エネルギー E は負の値をとり、半径 r が小さいほどエネルギーも小さい（＝安定になる）ことが示されます。

しかしながら、これでは「半径 r も、電子の全エネルギー E も、任意の値をとりうる」ことになり、水素原子の線スペクトルの現状（リュートベリの式）に関係づけることはできません。では、水素原子があつた「線スペクトル」の特徴を示す、すなわち「原子はなぜ特定の波長の電磁波だけを放出したり吸収したりするのか」という疑問はどう証明されるのでしょうか？

その説明を加えるために、ボーアは「ボーアの量子条件」として、ボーアの条件により、「電子は原子核の周囲を回るときには、特定の軌道しかとることが出来ない」ことを仮説として立てます。その際、電子の円運動に伴う角運動量 (mvr) が、 $h/2\pi$ の正の整数倍のみを運動すると仮定しました。なお、 h はプランク定数 (6.626×10^{-34} [J s])、 $h/2\pi$ はディラック定数（または換算プランク定数）といわれる、この世界ではよく使われる定数です。「 $\hbar$ 」と表記されることも多くあります。

$E = h\nu$ 電磁波の波数 ν に対し、エネルギー E は比例定数 h で比例します。

$E = (h/2\pi)\omega$ 円の回転の角周波数（＝回転速度） ω に対し、エネルギー E は比例定数 ($h/2\pi$) で比例します。

● 7

先のボーアの仮説から、 $mvr = n \frac{h}{2\pi}$ が成り立つとすると、先の $r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m \nu^2}$ の式に代入

して ν を消去すると、 $r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m} \left(\frac{2\pi mvr}{nh} \right)^2 = \frac{\pi e^2 m r^2}{n^2 h^2 \epsilon_0}$ となり、両辺の r を整理して

$r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2}$ の関係が導かれます

この関係式で、後に水素での特定の波長の電磁波だけを放出したり吸収したりする理由が説明されることになります。

この式で、 $n=1$ のときの半径 r を「**ボーア半径**」とよび、 a_0 として示します。 $a_0 = 0.053$ [nm] になります。

また、このボーア半径は原子単位系における長さの単位であり、長さの原子単位で表した値は

$a_0 = 1 \text{ Bohr} = 1 \text{ a.u.}$ (Bohr も a.u. も「原子単位」という単位) に相当します。

● 8

では、先の r の関係式を用いて、エネルギー E を求めましょう。 $r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2}$ 【スライド 7】 を、

$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$ の式に代入すれば、 $E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{\pi m e^2}{n^2 h^2 \epsilon_0} = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2}$ と求められます。

よって、量子数 n に従って軌道半径 r が大になると同時に、 E も大になる（負の値が小さくなる）ことがわかります。このように、量子化されたボーアの原子モデルによって、電子の周回する場（＝軌道）がこのように求められることがわかりました。実際、このエネルギーの算出により、先の水素の線スペクトルの証明につながるようになります。

● 9

さらに仮説として、線スペクトルで放出される光エネルギー（発光）は、量子数 n_1 から n_2 ($n_1 > n_2$) への状態間の変化に相当し、その際に変化するエネルギー ΔE に相当する（仮説、後に立証）として、エネルギー差 ΔE を求めます。この計算は、課題としています。

先の E の式より、
$$\Delta E = E_{n_1} - E_{n_2} = \left(-\frac{1}{n_1^2} \cdot \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \right) - \left(-\frac{1}{n_2^2} \cdot \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \right) = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

と求められます。

● 10

実際の計算では、波長 λ [m] または波数 ν [s⁻¹] を一般によく用いますので、その換算式です。

$E = h \cdot \nu = \frac{hc}{\lambda}$ の式を用いて、
$$\nu = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$
 および
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8c\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$
 の関係

式 (c は光速 : $c = 2.998 \times 10^8$ [m s⁻¹]) となります。

● 11

一方で、原子モデルの今日の内容からは少し外れますが、光の粒子性・波動性をあわせもつ「光の二重性」についてです。今回はこの内容は触れる程度としますが、次回講義にてまた登場する予定です。（なお、光が量子化された存在であることが、実は今回の内容とも深く関連致します。）

$E = h \cdot \nu = \frac{hc}{\lambda}$ これは、光の粒子性・波動性に基づく基本式です。光の粒子性に関してはヤングの

実験（スリットを通した光で現れる干渉縞の現状から）、波動性に関してはアインシュタインの（光電効果を検証した実験から始まる）光量子モデル仮説に基づきます。加えて、スライドでは示していませんが、1927年のノーベル物理学賞となったコンプトンによる「コンプトン効果」（X線を物体に照射したとき、散乱X線のエネルギーが入射X線のエネルギーよりも小さくなる現象。電子による非弾性散乱によって起こる現象から、X線が粒子性をもつこと＝光子〔量子化された粒子〕として振舞うことを示したもの）からも示されています。

● 12【ヒントのみ】

1) ボーア原子モデルで、 $n=1$ および $n=2$ の場合の電子の速度 v [m s⁻¹]を、それぞれ有効数字3桁で求めよ。

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad \text{【スライド 7】 が成り立つとき、} \quad v = \frac{nh}{2\pi mr} \quad \text{となります。}$$

さらに、【スライド 7】 で同様に $r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2}$ が成り立ちます。

これを v の式に代入すると、 n を変数として、 e, h, ϵ_0 (すべて定数) の関数となります。
よって、 $n=1$ または $n=2$ のときの v をそれぞれ求めることになります。

- 2) 量子数 n における軌道のエネルギー E の関係を示す次式 $E [\text{eV}] = \frac{A}{n^2}$ の、定数 A の値を有効数字 3 桁で求めよ。なお、エネルギー E の単位は eV であり、 $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ を用いてよい。

【スライド 8】 より、 $E = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$ となりますが、この E の単位を考えると、

$$E = -\frac{m [\text{kg}] \cdot e^4 [\text{C}^4]}{n^2 \cdot 8 \cdot \epsilon_0^2 [\text{C}^4 \cdot \text{J}^{-2} \cdot \text{m}^{-2}] \cdot h^2 [\text{J}^2 \cdot \text{s}^2]} \quad \text{となりますので、} [\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}] = [\text{J}] \quad \text{となります。よって、}$$

$$-\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \quad \text{の項が単位 J となるので、各値を代入し、} 1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} \quad \text{を用いて求められます。なお、} A < 0 \text{ です。}$$

- 3) ライマン系列で、 $n=2$ (励起状態) から $n=1$ (基底状態) への発光の波長 $\lambda [\text{m}]$ を (有効数字 3 桁で) 求めよ。

エネルギー差 ΔE は、【スライド 9】より $\Delta E = E_{n_1} - E_{n_2} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$ で求められます。

このエネルギー ΔE の値から、 $E = \frac{hc}{\lambda}$ の式を用いて波長 $\lambda [\text{m}]$ を求められます。