

6. 原子スペクトルと光の作用

〔目的〕 原子から発せられる光と，原子中の電子エネルギーとの関係を学ぶ．

〔解説〕

1. 光のエネルギー

アインシュタインの光量子説によると，光はエネルギー $E = h\nu$ をもつ粒子（光子）からなる噴流である．光の波長を λ ，振動数を ν とすると次式が成り立つ．

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (1)$$

表 1. 物理定数 （有効数字 4 桁として表示）

真空中の光速	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
プランク定数	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
リュードベリ定数	$R = 2.179 \times 10^{-18} \text{ J}$
	$R' = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

2. 水素原子中の電子のエネルギー

水素原子の n 番目のエネルギー E_n は，次のように表わせる．

$$E_n = -R \frac{1}{n^2} \quad (n \geq 1 \text{ の整数}) \quad (2)$$

水素原子がエネルギー E_m の状態から E_n へ変化したとき，波長 λ の光が放出される．このとき，次の関係式が成り立つ．

R はリュードベリ定数である．

$$\frac{hc}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (m > n \geq 1 \text{ の整数}) \quad (3)$$

水素原子から発せられる可視部の光は，バルマー系列と呼ばれ $m=3, 4, 5, \dots$ から $n=2$ への状態変化により生じる．

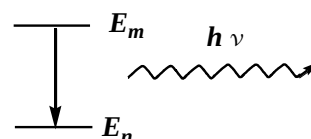


図 1. 状態変化と光の放出

表 2. バルマー系列

	量子数の変化	色	波長 (nm) ¹⁾
H α	($m=3 \rightarrow n=2$)	赤	656.29
H β	($m=4 \rightarrow n=2$)	青緑	486.13
H γ	($m=5 \rightarrow n=2$)	青紫	434.05
H δ	($m=6 \rightarrow n=2$)	紫 ²⁾	410.17

3. エネルギーの単位

SI 単位は，長さ（メートル m），質量（kg），時間（秒 s），電流（A），温度（K）の単位を基礎として定められている．エネルギーの単位はジュール（J）であるが，それは $J = \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2}$ と表される．光のエネルギーについては，波数もエネルギーの単位として使われる．波数とは，波長の逆数である．上記の（1）～（3）式はエネルギーをジュール（J）単位で扱った場合の表記であるが，エネルギーを波数（ m^{-1} ）単位にすると，下記のように簡単化できる．

$$E = 1/\lambda \quad (1') \quad E_n = -R' \frac{1}{n^2} \quad (n \geq 1 \text{ の整数}) \quad (2')$$

$$\frac{1}{\lambda} = R' \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (m > n \geq 1 \text{ の整数}) \quad (3')$$

R' はエネルギーを波数（ m^{-1} ）単位としたときのリュードベリ定数である．

1) 波長の単位としてナノメートル(nm)を使うが， $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ である．

2) H δ は非常に弱いので，直視分光器では検出できない．

4. バルマーランプ

バルマーランプとは水蒸気を封入した放電管であり、高電圧をかけて放電させることにより、水分子がエネルギーの高い水素原子 H^* （励起状態）と OH^* ラジカルに分かれる。この水素原子が失活する際に光が放出される。 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^* + \text{OH}^*$, $\text{H}^* \rightarrow \text{H} + h\nu$ （光）

5. 白熱灯と蛍光灯

高温の物体は光を放つ。放出される光には幅広い範囲の波長成分が含まれている。物体の温度が高い程、エネルギーの高い（波長の短い）光も発せられるようになる（図2）。太陽が紫外線や可視光を放出しているのも非常に高温だからである。（太陽の表面温度は約 5780 K、すなわち約 5510℃と推定される。）白熱電球を照明に用いる場合も、同じ原理である。タングステン W のフィラメントに電気を流すと、その電気抵抗により高温となる（2500～2700℃）。これで可視光が出ている。ちなみに、タングステンの融点は 3422℃であるので、高温に耐えられる。ただし、酸素があると燃えてしまうため、白熱電球には一般に不活性ガスとしてアルゴン Ar が封入されている。この封入する気体を、アルゴンの代わりにクリプトン Kr に変えたものがクリプトン球であり、ダウンライトの照明などに使われている。小型化が可能で、エネルギー変換効率もよく、電球の寿命も長くなっている。

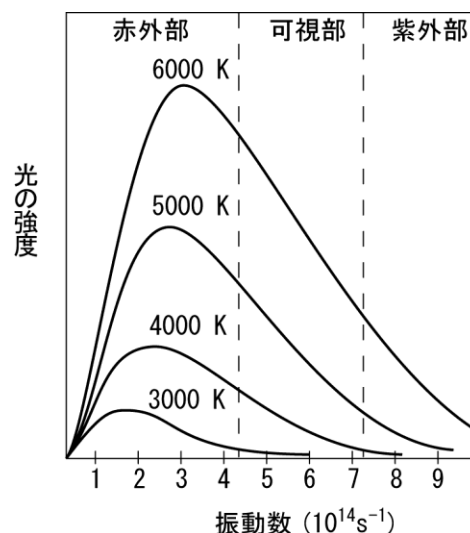


図2. 黒体放射スペクトルの温度変化（横軸は光の振動数 ν ）

一方、蛍光灯は基本的には水銀 Hg の放電管である。空気をぬいて減圧したガラス管の中に少量の水銀とアルゴンなどの不活性ガスを入れてあるが、水銀は蒸発して気体となっている。ガラス管の両端にある電極の間に電圧をかけて放電させ、その電気エネルギーにより水銀原子を発光させる。水銀原子から放出される光は紫外から可視の領域であるが、短波長の紫外線が含まれているので、そのまま照明に用いるわけにはいかない。（低圧水銀灯で生じる光は、波長 185 および 254 nm の光が大部分である。）このため、ガラス管の内壁に蛍光物質を塗布してある。これにより、紫外線を可視光に変換している。

発光ダイオード（LED: light emitting diode）は、p-n 接合した半導体（47 ページ参照）に電圧をかけて、光を発生させる素子である。低電力でも明るいため、信号機のランプなどにも使用される。

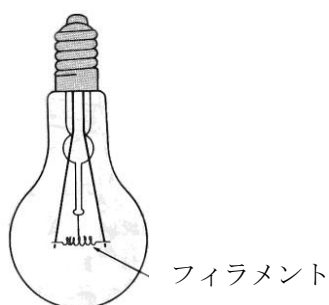


図3. 白熱灯

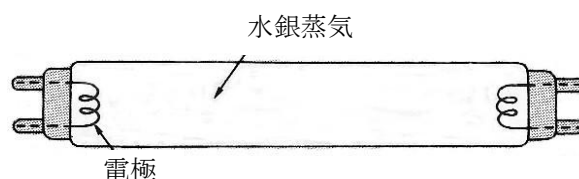


図4. 蛍光灯

表 3. 可視領域の水銀のスペクトル線の波長 (nm) [理科年表より抜粋]

波長		波長		波長		波長	
567. 586	② (緑)	435. 835	① (青)	404. 656	③	366. 288	
546. 074		434. 750		398. 398 (i)*		365. 483	
535. 405		433. 924		390. 641		365. 015	
491. 604		407. 781		366. 328		334. 148	

*(i)は第1イオン化原子, それ以外は中性原子からの発光. ①～④は蛍光灯 (白色型) で観察される主な輝線.

6. 蛍光鉱物

蛍石など天然の鉱物でも, 紫外線をあてると輝くものが多数知られている. 蛍石の主成分はフッ化カルシウム CaF_2 であり, それ自身は無色であるが, 結晶に不純物が混入するため様々な色 (紫, 緑, 黄) を呈する. 紫外線をあてると青い蛍光を発するが, これは不純物として含まれている希土類元素 (イットリウム Y , セリウム Ce など) に起因する. 方解石の主成分は炭酸カルシウム CaCO_3 であり, 本来は無色透明であるが不純物が混入すると不透明な白色, ときには色がつく. 方解石は紫外線照射によって赤ないしはピンクの蛍光を示すが, これは不純物としてマンガン Mn の成分が含まれているためである. いずれにしても, 純粋な化学組成の鉱物が, 蛍光を示す例はほとんどない.

7. フォトクロミズム

物質に光をあてると色が変わる現象をフォトクロミズムという. これは色素などの分子構造が光によって反応して変化するからである. ただし, 光反応によって生じた構造は一般には不安定であり, 光の照射を止めると徐々に元の色にもどる. 光による色の変化を応用したおもちゃが, UVチェックビーズ¹⁾である.

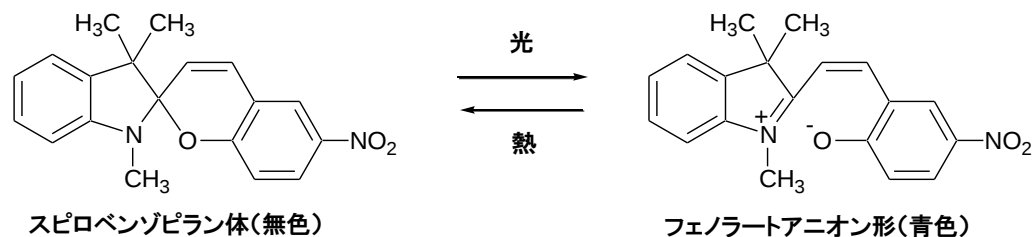


図 5. 1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピロスピランのフォトクロミズム

8. 蛍光物質の利用

郵送されたハガキや封筒の表面にブラックライトをあてると, 赤いバーコードが浮き出てくる. これはハガキや封筒を受け取った郵便局が, 郵便番号やさらに細かい番地までを特殊なインキで印刷したものである. このバーコードの情報は, 配達局で機械が自動的に読み取り, 区分けするのに使われる. なお, お札にも蛍光色素が使われていて鑑定に利用される.

1) ソーラービーズあるいはマジックビーズとも呼ばれ, 紫外線があたると発色し, 紫外線を遮断すると色が消える. (反応する波長は約 300~360 nm). ただし, 光反応を繰り返しているうちに色素が劣化していくため, 教材用のUVチェックビーズの連続使用期間の目安は約 3 ヶ月 (アクセサリ一用のマジックビーズは使用期間が 1~2 年) といわれている.

[実験]

1. 発光波長の測定

蛍光灯の光を直視分光器（15 ページ参照）で観察し、輝線の位置および色をスケッチする。同様に、バルマーランプからの光を直視分光器で観察し、輝線の色をメモする。¹⁾ 次にミニ分光器（16 ページ参照）を用いて、バルマーランプから発せられる光の波長を測定する。また、蛍光灯と白熱灯の光も測定し、波長分布の違いを調べる。

2. リュードベリ定数の決定

バルマーランプ（水素原子）から発せられる可視部の光のうち、波長が 400～700 nm の範囲に、長波長側から順に $H\alpha$ 、 $H\beta$ 、 $H\gamma$ が観測され、 $H\delta$ も非常に弱いながら観測されるはずである。これらのピークの測定値をもとにリュードベリ定数 R' をそれぞれ計算し、平均値を求める。（3'）式を変形すると

$$\frac{1}{R'} = \lambda \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (m > n \geq 1 \text{ の整数}) \quad (4')$$

となる。波長 λ の測定値を（4'）式の右辺に代入して $1/R'$ を求め、その逆数をとれば R' が求まる。

輝線	色	波長の測定値 (nm)	リュードベリ定数 R' (m^{-1})
$H\alpha$ (m=3 → n=2)			
$H\beta$ (m=4 → n=2)			
$H\gamma$ (m=5 → n=2)			
$H\delta$ (m=6 → n=2)			

3. 紫外光の作用

ブラックライト²⁾の光を 1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピリロスピラン溶液（0.01 g をトルエン 100ml に溶して調製）にあてると、無色から青へ変化する。UVチェックビーズ、蛍石、そのほか身の回りにあるもの（お札、使用済みハガキ、蛍光ペンで書かれた文字など）にも紫外光をあてて、蛍光を観察してみる。³⁾ また、UVチェックビーズを野外に持ち出し、色の変化を調べてみる。

[課題]

- 水素原子からの発光で、紫外部の最長波長 ($m = \square \rightarrow n = 1$) は 122 nm、赤外部の最短波長 ($m = \square \rightarrow n = 3$) は 820 nm である。この空欄 $\square$ にあてはまる数をそれぞれ答えなさい。
ただし、数式をもとに m を計算するのではなく、波長が最長・最短という条件から理論的に導出すること。
- 蛍光灯の光と白熱灯の光のスペクトルの形状が、かなり異なるのはどうしてか。

1) バルマーランプは高温なので、手を触れないこと。
2) 本実験で用いるブラックライトはエネルギーの小さい紫外線であり、人体にはほとんど影響がなく日焼けなどもおこらない。（ピーク波長は蛍光灯形のもののが 369 nm、蛍光鉱物観察用 LED は 409 nm）。
3) 室内の電気を消さないと、光っている様子が観察しにくい。