分 光 学

第2講 原子と分子の構造

波 岡 武*

(昭和46年1月24日受理)

Spectroscopy

(2) Structure of Atoms and Molecules

Takeshi NAMIOKA

Institute for Optical Research, Kyoiku University
(400, Hyakunincho 4, Shinjuku-ku, Tokyo)

1. 原子と分子

私達の周囲にあるいろいろなものがすべて原子や分子から成立しているということは、今では誰れでも知っている事実であるが、こうした考えは一体何時頃からでてきたものだろうか。古代ギリシャ時代にすでに、エンペドクレス (490~430 B.C.), デモクリトス (460?~362 B.C.) らは、分割できず、しかも破壊しえない小さな粒子から物質ができていますと仮定すれば、いろんな物質の構成が説明できると考えた。しかし、こうした古代ギリシャ人 (やのちにはローマ人) によって樹立されたいろんな原子論は、科学的というよりもむしろ哲学的なものであった。古代原子論は事実にもとづくものでもなければ、事実によって支持されたものでもない。ただ、その基礎をなす原子は、現在仮定しているものと表面的に一致しているだけのことである。原子(アトム)という言葉は“分割できない”という意味のギリシャ語からでたものであるが、“原子はこれ以上分けることのできない究極の粒子である”という古代ギリシャ人の考えは、今日ではこの原子という言葉に残っているにすぎない。古代ギリシャ、ローマでおこった原子論は現代原子論の発展には全く影響をおよぼしておらず、科学的な原子論はドルトン (1766~1844) が 1803 年に発表した論文によって始まったといえよう。彼の理論には誤りもあったが、彼の導入した基本的な概念は多くの実験テストに耐え、今日の物理学・化学の研究の基礎を形作っている。

* 東京教育大学光学研究所 (新宿区百人町 4-400)

ギリシャの哲学者達と同じように、ドルトンもすべての物質は分割も破壊もできない小さな粒子、すなわち原子 (彼もそうよんだ) からできているとしたが、ただ違う点は、この原子に物理的に重要な性質を付与したということである。そのため、実験結果を説明したり、関連づけたり、さらに新しい実験を考えたりすることさえ可能になった。ドルトンが仮定した新しい原子の性質は次のようなものである。一つの元素のすべての原子はあらゆる点で厳密に同じであり (特に同じ重さをもち)、異なる元素の原子は異なる性質 (特に異なる重さ) をもつ。化合物は元素とちがって分子からなり、分子は化合物中に存在する各元素の原子があるきまった数だけ集まってできている。一つの化合物のすべての分子はあらゆる点で全く同じであり、異なる化合物の分子は違っている。化学反応はもとの分子がこわされ、その中にあった原子が集って新しい分子を作るといふ原子の再分布であって、もとの原子は破壊されもしなければ、新しい原子が作られるわけでもない。

ドルトンの説は化学の進歩に大きな寄与を与えてきた。その間、いろいろな新事実の発見によって、彼の学説はより完全なものにされてきたが、その基本的な考えは今も変わらない。変った点の主なものを挙げれば、原子はそれ以上分けることのできないものではなく (電子と原子核)、一つの元素の原子は厳密には同じでない (同位元素) ということである。

上に述べてきたような原子論はもともと化学現象の解釈や相関関係を与える目的で、化学者の手によって発展

させられてきたものである。化学現象では殆んど無数といってよい位沢山の原子が関与しており、そのためこうした原子論では粒子としての単一原子という概念は見失なわれがちであった。しかし、19世紀後半から20世紀初頭にかけて、物理的手法によって発見された諸事実は、個々の原子の振舞や原子の構造についていろいろな手掛りを与えた。その結果、元素の原子はもはや分割できない究極の粒子ではなく、別々の粒子からなっていると考えねばならなくなってきた。

低圧気体中での放電の実験、特に陰極線の研究から、負の電荷をもつ微粒子の存在が確認され、この微粒子はストーネイの提案で電子（ギリシャ語で“琥珀”の意）と名付けられた。J. J. トムソンは1897年にこの微粒子の電荷と質量の比を、1899年にその電荷を測定した。J. J. トムソン等の研究によって、電子があらゆる原子の構成要素の一つであることがわかった。こうした実験結果をもとにして、1903年に J. J. トムソンと長岡はそれぞれ原子模型を提案した。トムソン模型は球状の原子中に一様に分布した正の電荷雲中で電子が調和振動をしているというもので、長岡模型は正の電荷を中心にしてそのまわりを多数の電子がまわる土星型模型であった。トムソン模型はスペクトル線の起源に対する簡単な図式を与え、光の撰択吸収、分散、1896年に発見されたゼーマン効果をも理解できるようにしたが、1911年のラザフォードの散乱実験によって否定されてしまった。ラザフォードは α 線を原子にあてた場合、正電荷をもつ重いものが原子内に一様に分布しておれば α 粒子線は殆んど曲げられないが、原子の中心に点状の正電荷をもった重いものが集っておれば大きな角度で曲げられるだろうと考え、 α 線を金箔にあててその散乱の様態をしらべた。その結果、正電荷は $10^{-12} \sim 10^{-13}$ cm の核の中にあり、その大きさは電子の電気量 e の整数倍で、この整数が原子番号 Z に等しいことを確かめた。また、核の質量が実質上原子の質量にはほぼ等しいことも確められた。これにもとづいて、ラザフォードは太陽系のように、正の電荷 Ze をもった上記の核（原子核という）のまわりを正電荷を中和するだけの数すなわち Z 個の電子がまわっているという原子模型を提案した。

しかし、原子中の電子と原子核との間の相互作用に古典電気力学を適用しようとすると、すぐに非常な困難に遭遇する。たとえば1個の電子と単位正電荷をもつ原子核とからなる電気動力系系を考えてみても、この系が実際の原子の有する安定性をもちえないことは明らかであ

る。太陽系のように、たとえ電子が原子核を一つの焦点とする楕円軌道を描いて運動していると考えても、軌道の大きさを決める要素が何にもないので、原子の大きさはきまらない量になる。さらに、古典電気力学によれば、原子核のまわりをまわっている電子の速度（ベクトル量）は一定でないため、絶えずその速度変化に応じた振動数分布をもった電磁波を放射し、電子は次第にエネルギーを失なって、遂には原子核の中に落込んでしまうことになるだろう。こうした困難な問題は、1900年にプランクによって仮定された量子の概念を導入することによって解決された。プランクの黒体放射理論に現われた量子の概念は、古典物理学には全くなかったエネルギーの不連続性を要求し、新しい普遍定数、いわゆるプランク定数（ $h=6.6255 \times 10^{-27}$ erg·sec）が原子的規模の過程で重要な役割を演ずる。 h は[エネルギー]×[時間]という作用量のディメンションをもつので、作用量子ともよばれる。

この量子の概念はボーアやゾンマーフェルトによって原子構造論に取入れられ、現在の量子論的原子物理学の発展の端緒となった。この発展の途上で示された理論と実験との間の関係、すなわち新しい実験事実が新理論の発生を促がし、理論的予言が実験を進歩させるという最も典型的な理論と実験との相互刺激関係は、極めて興味深いものがある。分光学がその中心にあって、最も重要な役割を果たしたことは特筆に値しよう。原子論の発展につれて、より複雑な分子の構造を解明しようという学問分野も、分子スペクトルの研究を中心にして急速な進歩を遂げた。

以下の各章では、第3項以下で取扱われる諸問題に立入る前に必要と思われる原子や分子の基本的な性質について若干解説することにしよう。

2. ボーアの原子模型

前節で述べたような困難を克服するために、1913年にボーアは次のような理論を発表した。ボーアはラザフォードの原子模型を踏襲するとともに、2つの重要な仮定をした：(1) 電子がある特別な軌道にあるときのみ原子は安定で、電子は光を出すことなく原子核のまわりをまわることができる（このような原子の状態を“定常状態”という）。これらの定常状態にはそれぞれ一定のエネルギーが対応している。(2) 原子のエネルギーの変化はある定常状態から他の定常状態への遷移に関係しており、原子によって放射あるいは吸収される光の振動数 ν は2つの定常状態のエネルギー E_1 と E_2 の差に比例する、すなわち

* 元素の周期律表の上で水素から重さの順につけた番号。普通、記号 Z で表わす。

$$h\bar{\nu} = E_2 - E_1 \quad (1)$$

で与えられる。

今電荷が $-e$ 、質量が m の1個の電子と電荷が $+Ze$ 、質量が無限大* の原子核からなる原子を考え、原子核による電気的引力の作用のもとで、電子が原子核のまわりで円軌道描いて動いているものとしよう。ここで、 Z は原子番号で、 $Z=1$ のとき水素、 $Z=2$ のとき1重イオン化ヘリウム He^+ 、 $Z=3$ のとき2重イオン化リシウム Li^{2+} 、等を表わす。電子と原子核との間の引力は e^2Z/a^2 で表わされる、ここで a は電子と原子核の間の距離、すなわち電子の軌道半径である。平衡が成立するためには、上記の電気的引力と電子に働く遠心力 mv^2/a とが釣り合わねばならない (v は電子の速度)。このことから

$$\frac{e^2Z}{a^2} = \frac{mv^2}{a} \quad \text{あるいは} \quad mv^2 = \frac{e^2Z}{a} \quad (2)$$

が得られ、従って系の運動エネルギー T は

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{e^2Z}{2a} \quad (3)$$

で与えられる。電子を無限遠にもって行ったときに系のポテンシャル・エネルギー V が0であるとすると、 V は

$$V = -\frac{e^2Z}{a} = -2T \quad (4)$$

と書けるから、原子の全エネルギーは

$$E = T + V = -\frac{e^2Z}{a} = -T \quad (5)$$

となる。

定常状態に於ては、電子の軌道角運動量の 2π 倍が h の整数倍に等しい、すなわち

$$2\pi mav = nh, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (6)$$

であると仮定する。このような付加条件を量子条件という**。(2)式と(6)式から v を消去すると、軌道半径が

* 一番軽い水素の原子核でも電子の質量の約1800倍の質量をもっているの、第1近似として原子核の質量を無限大としてもよい。そうすると中心力場として問題を取扱うことができる。

** 量子条件(6)式は一般に次のように書かれる：
 $\oint p dq = nh$ 。ここで q は座標、 p はそれに対応する運動量である、また積分は運動の1周期にわたって行なうものとする。円運動の場合には $p = mav =$ 一定、 q は回転角(方位角) φ であるから
 $\oint p dq = mav \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi mav$ となる。

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} \cdot \frac{n^2}{Z} \quad (7)$$

で与えられる。(7)式を(5)式に代入すれば、定常状態の全エネルギーは

$$E = -\frac{2\pi^2 me^4 Z^2}{n^2 h^2} \quad (8)$$

で表わされる。(8)式を(1)式に代入すると、原子によって放射あるいは吸収される光の振動数 $\bar{\nu}$ は

$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2 me^4 Z^2}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (9)$$

で与えられる。分光学では振動数でなく波数を一般に使用するの、 $\bar{\nu}$ の代りに波数 ν を用いることにする。 ν は1cm当りに含まれる波の数で、cm単位で表わした波長 λ の逆数でもあり、 c を光速とすると

$$\nu = \frac{\bar{\nu}}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (10)$$

なる関係がある。(9)式を波数で表わすと

$$\begin{aligned} \nu &= \left(\frac{2\pi^2 me^4}{ch^3} \right) Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \\ &= R_\infty Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

となる。ここで R_∞ は(質量無限大の原子に対する)リドベルグ定数とよばれ、スペクトルで重要な役割を果たす定数である。(11)式からわかるように、水素および水素様原子のスペクトル線の波数は2つの項の差で表わされる。また他の元素のスペクトルでも同じように2つの項の差で表わされることが実験から知られている。そこで、ごく一般的にスペクトル線の波数は

$$\nu = T_1 - T_2$$

の形で表わされる。この T をスペクトル項とよぶ。水素および水素様原子では、 T は(8)式の絶対値で与えられるが、他の元素ではもう少し複雑な形になる。

$$m = 9.1090 \times 10^{-28} \text{g}, \quad e = 4.8029 \times 10^{-10} \text{esu},$$

$h = 6.6255 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{sec}$ を用いて(7)式を書き直すと

$$a = 0.52916 \times 10^{-8} \times \frac{n^2}{Z} \text{cm} \quad (7')$$

となり、水素原子の第1ボーア軌道 ($Z=1, n=1$) の半径

$$a_0 = 0.52916 \times 10^{-8} \text{cm} = 0.52916 \text{\AA} \quad (12)$$

はボーア半径ともよばれ、原子や分子の計算でよく用い

られる原子単位の長さの単位になっている。

(8) 式からわかるように、定常状態のエネルギーは古典力学のように連続な値をとることが許されず、 $n=1, 2, 3, \dots$ に対応したとびとびの値しかとれない。また、 n の大きい状態エネルギー E が大きく、半径も大きくなる。つまり外側の軌道エネルギーが大きくなっている。このように n は原子の状態を指定する数で、主量子数とよばれている。 $n=1$ の状態は E の最も低い状態で、基底状態とよばれ、 $n>1$ の状態は $n=1$ の状態に移って光を放射する能力をもち、電子は一種の刺戟状態にあると考えられるので、 $n>1$ の状態を励起状態という。基底状態にある原子も衝突や光の吸収によって励起状態に移る（励起される）が、電子はエネルギーの高い状態に長くともどまることができず、光を出したり、衝突で他の原子にエネルギーを与えたりして最後にはまた基底状態にもどる。 n できるエネルギーの値を原子のエネルギー準位とよぶ。

電子の速度 v は (7) 式を (3) 式に代入することによって直ちに得られ、 v/c は

$$\frac{v}{c} = \frac{2\pi e^2}{ch} \cdot \frac{Z}{n} \quad (13)$$

となる。水素原子の基底状態 ($Z=1, n=1$) に対して

$$\frac{v}{c} = \alpha = \frac{2\pi e^2}{ch} = 7.2972 \times 10^{-3} = \frac{1}{137.04} \quad (13')$$

が得られるが、この定数 α は微細構造定数とよばれ、スペクトル線の微細構造と密接な関係にある。

ボーアの原子模型の当否は、(11)式と実際に観測されたスペクトルとを直接比較することによってなされる。次節でこのことを水素様原子についてみよう。

3. ボーアの原子模型と水素および水素様原子* のスペクトル

スペクトルの歴史はニュートンが太陽光をプリズムで分光した1666年に始まり、その後200年あまりの間に、いろんな元素のスペクトルが観測された。水素のスペクトルも観測されており、可視から紫外にかけてある種の系列を作っていることが知られていた。これらのスペクトル線の間に何らかの規則性を見出そうとしているんな説が行なわれたが、1885年にバルマーが当時知られていた14本の水素のスペクトル線の系列（今日では水素のバルマー系列として知られている）の波長は

$$\lambda = 3645.6 \frac{n_2^2}{n_2^2 - 2^2} \text{Å}, \quad n_2 = 3, 4, 5, \dots \quad (14)$$

という式で正確に表わせることを発表した。この式を波数 ν で書き改めてみると

$$\nu = \frac{2^2 \times 10^8}{3645.6} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 109721 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{cm}^{-1}$$

となり、ボーアの (11) 式で $Z=1, n_1=2$ とおけば同じ形の式になることがわかる。しかも、 m, e, c, h の値を使って (11) 式の R_∞ 値を計算すると

$$R_\infty = 109737.3 \text{ cm}^{-1} \quad (15)$$

となり、バルマーの実験式とボーアの理論式と同一のものであることがわかる。

このように、ボーアの理論は水素のバルマー系列をみごとに説明しただけでなく、1897年にピッカリングが星のスペクトルの中で見出したスペクトル線の系列は新種の水素* によるものではなく、電子が1個とれたヘリウムイオンによるものであることの理論的な裏付けを与えた。すなわち、(11) 式で $Z=2, n_1=4$ とおけば

$$\nu = 4 R_\infty \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R_\infty \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(n_2/2)^2} \right],$$

$$n_2 = 5, 6, 7, \dots$$

となり、当時仮定されていた半整数量子数 $n_2/2=2.5, 3, 3.5, 4, \dots$ を説明できる。さらに、 Li^{2+} や Be^{3+} のスペクトル線の系列は、それぞれ (11) 式で $Z=3, 4$ とおくことによって計算され、実測値とよく一致する。

(11)式から計算した値は実測値とよく一致するといったが、正確にいうと少しちがっている。これは(11)式を導くときに、原子核の質量は無限大であると仮定したためである。実際には、原子核の質量は有限で、質量 M の原子核と質量 m の電子とはその重心のまわりに回転運動をする。この原子の系の重心のまわりの慣性モーメント I は

$$I = m r_1^2 + M r_2^2$$

で与えられる。ここで r_1 と r_2 はそれぞれ重心から電子と原子核までの距離で

$$r_1 = \frac{M}{m+M} a, \quad r_2 = \frac{m}{m+M} a$$

で表わされる。したがって

* 原子核とただ1個の電子とからなる原子。例えば、 He^+ , Li^{2+} , Ce^{3+} , 等。

* バルマーの実験式(14)で $n_2=2.5, 3, 3.5, 4, \dots$ とおくと実測値が説明でき、しかもバルマー系列とちがって n_2 が半整数をもとることから、この系列は新種の水素によるものと考えられていた。

$$I = \frac{mM}{m+M} a^2$$

となる。ここで

$$\mu = \frac{mM}{m+M} \quad (16)$$

とおくと、今考えている原子の系は、重心から a の距離にある質量 μ なる質点と等価なことがわかる。この μ を換算質量という。それ故、ポテンシャルが $-Ze^2/a$ なる中心力場の中での質量 μ なる質点の運動を考えればよいことになる。したがって、(2), (3), (6), (7), (8), (9), (11) 式で $m=\mu$ とおけば、原子核の質量が有限な場合の式になる。この場合、(11) 式の第1因子は

$$R = \frac{2\pi^2\mu e^4}{ch^3} = \left(\frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3} \right) \frac{M}{m+M} = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m}{M}} \quad (17)$$

となる。これからわかるように、リドベルグ定数 R はすべての原子に対して同じでない。(6) 式で電子の軌道角運動量に適用した量子条件は、今の場合、電子と原子核を一緒にした原子の系に対して適用されているわけであるが、主量子数 n についてはあたかも電子のみの量子数であるかのように取扱かうのが一般の習慣である。原子核の質量がリドベルグ定数に及ぼす影響は軽い原子程大きいから、軽い水素様原子のスペクトルの解析にはそれぞれの元素に対するリドベルグ定数を使用すべきである。しかし、2個以上の電子を含む原子に対しては、 R_∞ を使用し、原子核の質量は量子欠損の中に含めてしまえばよい。リドベルグ定数の変化の様子を原子量の関数として Fig. 1 に示す。高分解能の分光器で水素のバルマー系列をとると、各線が接近した2本の線からなっているのがみられる、これは同位元素 H^1 と H^2 の線で、リドベルグ定数が異なるためである。

Fig. 1. リドベルグ定数の原子量による変化

(11) 式からわかるように、 $n_1 = \text{const.}$ の状態と $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, n_1 + 3, \dots, \infty$ の各状態との間の遷移に対応するスペクトルは、 $\nu = R/n_1^2$ へ収束する線スペクトルの系列を作る。このような系列はリドベルグ系列とよばれる。 $n_2 = \infty$ の極限の状態では、電子は原子核から無限遠の距離に引き離され（すなわちイオン化し）、静止（すなわち運動エネルギー $T=0$ ）している。それ故、原子のイオン化ポテンシャルは、この系列の極限の波数 $\nu = R/n_1^2$ を測定することによって決定することができる（ n_1 が基底状態ならば、 $\nu = R/n_1^2$ がイオン化ポテンシャルそのものになる）。リドベルグ系列を実際に（写真または光電測光で）観測すると、系列の極限のあと（短波長側）に連続スペクトルが付随しているのが認められる。この連続スペクトルは、 $E < 0$ の定常状態のほか、量子化されていない $E > 0$ の軌道の存在を示唆している。 $E > 0$ の状態では、無限遠（そこでは $V=0$ ）に於ても、電子と原子核とは相対的な運動エネルギーをもつ。丁度彗星が太陽を焦点とする双曲線軌道を描くように、無限遠で $T > 0$ 、すなわち有限な速度をもつ粒子は中心力場内で双曲線軌道を描く。ただし、この双曲線軌道上では、量子化された定常状態の場合と同様に、電子は速度変化をおこしても光を放射しないものとする。電子がこの双曲線軌道から量子化されたボーア軌道 n_1 へ移れば、始状態と終状態のエネルギー差が光として放射され、その波数は (11) 式の代りに

$$\nu = \frac{\Delta E}{hc} + \frac{R}{n_1^2} \quad (18)$$

で与えられる。ここで、 ΔE は遷移をおこす時刻に於ける電子のもつ相対的な運動エネルギーである。一方、 ΔE は任意の正の値をとりうるから、リドベルグ系列のあとに連続スペクトルが現われることになる。この連続スペクトルは、吸収ではイオン化に、発光では電子の捕獲に対応する。

4. ゾンマーフェルトの原子模型

水素原子の電子は原子核からの距離の2乗に反比例する大きさの引力をうけて運動するのであるから、 $E < 0$ の一般の軌道は原子核を一つの焦点とする楕円である。そこで、ボーアの理論が提出されて間もなく、1916年にゾンマーフェルトは楕円軌道をも含むようにボーアの理論を拡張した。ゾンマーフェルトの理論の重要な帰結の一つは、ボーアの理論では不可能であった水素や水素様原子のスペクトル線の微細構造の説明ができたということであろう。これについてはあとでまたふれることにし

て、まずゾンマーフェルトの楕円軌道の原子模型について考えてみよう。

円運動の場合には、電子の運動の自由度は一つ（動径の長さは一定で、方位角のみが変化する）しかなかったが、楕円軌道を描く場合には動径の長さも変化するから、自由度は2つになる。そこで、この2つの自由度にそれぞれ量子条件

$$\left. \begin{aligned} \oint p_\varphi d\varphi &= k\hbar, & k=1, 2, 3, \dots \\ \oint p_r dr &= n_r\hbar, & n_r=0, 1, 2, \dots \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

を適用すると、一寸した計算ののち

$$\frac{k^2}{(k+r)^2} = \frac{b^2}{a^2} \quad (20)$$

が得られる。ここで、 p_φ と p_r はそれぞれ軌道角運動量の方位角 φ 方向の成分と動径方向の成分で、 a と b はそれぞれ楕円軌道の長軸半径と短軸半径である。 $\hbar$ と n_r はそれぞれ方位量子数および動径量子数とよばれ、その和

$$k+n_r=n, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (21)$$

は主量子数とよばれる。この n を用いると (20) 式は

$$\frac{k}{n} = \frac{b}{a} \quad (20')$$

と書ける。短軸半径と長軸半径の比が k/n に等しい楕円のみが定常状態として許される。(20') 式から、 $k=n$ のとき $a=b$ となり、ボーアの円軌道になることがわかる。また、系の全エネルギーが φ の値の如何にかかわらず一定であるということを用いると、 a, b, E の値はそれぞれ

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{\hbar^2}{4\pi^2\mu e^2} \cdot \frac{n^2}{Z}, \\ b &= \frac{\hbar^2}{4\pi^2\mu e^2} \cdot \frac{nk}{Z}, \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

$$E = -\frac{2\pi^2\mu e^4}{\hbar^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad (23)$$

で与えられる。

(22) 式と (8) 式とをくらべてみると、この両者は全く等しく、楕円軌道を導入したにもかかわらず、定常状態のエネルギーは円軌道の場合と全く同じになってしまう。しかし、特殊相対論を用いて質量の速度依存性を考慮に入れると、近日点附近では電子の速度が最大になるので電子の速度が最大になるので電子の質量変化も最も

大きく、そのため軌道は楕円とならず、バラの花状の軌道を描くことがわかる。このような効果を考えに入れて計算すると、全エネルギーは (23) 式から少しずれて

$$E = -\frac{2\pi^2\mu e^4}{\hbar^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{k} - \frac{3}{4n} \right) \right] + \dots \quad (24)$$

なる値をとる。ここで α は (13') 式で与えられた微細構造定数である。(24) 式の第1項は相対論的效果を無視したときの E の値で、(23) 式と一致する。第2項は相対論的效果を表わし、 E の値は主量子数 n のほかに方位量子数 k にも依存することを表わしている。すなわち、 n の値が同じでも、 k の値がちがえば、 E の値もわずかながら異なる値をとる。このわずかなエネルギーのずれは、水素のバルマー系列の線で観測されたスペクトル線の微細構造を定量的に説明することができた（正確には、(24) 式は見掛上正しい結果を与えるが、物理的には正しくない。正しい解釈は量子力学によってのみ与えられるということだけ付記しておく）。

量子数 n, k がそれぞれ楕円軌道の長軸半径と短軸半径の大きさの目安を与えるものであることは (22) 式から明らかである。一方、(21) 式からわかるように、1つの n の値に対して n 個の異なる電子の軌道が可能である。例えば、 $n=4$ に対しては $k=4, n_r=0; k=3, n_r=1; k=2, n_r=2; k=1, n_r=3$ の4つの軌道が可能である。第1の軌道は $n=4=k$ だから円軌道となり、第2、第3、第4の軌道は k/n の値が順次小さくなるから、段々扁平な楕円になる（(20') 式参照）。ここで $k=0, n=4$ の軌道を定常状態の軌道から除外した。それは、(22) 式からもわかるように、 $k=0$ に対応する軌道は短軸半径が0の楕円、すなわち原子核を一方の端点とする線分となり、電子が原子核と衝突してしまうことになるからである。このように、定常状態を表わす軌道、すなわち量子化された軌道は量子数 n, k, n_r で表わされるが、これら量子数の間に (21) 式の関係があるので、量子化された軌道を表わすには n, k, n_r のうちの2つを指定すれば十分である。習慣的に n と k が用いられ、 n_r は用いられない。

n と k で指定された定常状態の軌道またはその軌道にある電子を、 n の数値のあとに $k=1, 2, 3, 4, \dots$ に対応して $s, p, d, f, \dots$ 等の文字をつけて表わす。例えば、 $n=4, k=4; n=4, k=3; n=4, k=2; n=4, k=1$ の軌道を $4f, 4d, 4p, 4s$ 軌道、これらの軌道にある電子を $4f, 4d, 4p, 4s$ 電子とよぶ。 s, p, d, f 等の文字は歴史的なもので、アルカリ原子のスペクトルに現われた鋭系列 (sharp series)、主系列 (principal series)、鈍系列

(diffuse series), 基本系列 (fundamental series) の頭文字をとったものである. $k=5$ からあとは, アルファベット順に $g, h, i, \dots$ という文字を用いる.

これまでのところでは, 水素や水素様原子の電子の軌道面が空間中でどんな方向を向いているかということを全く問題にしなかった. しかし, 空間にある特定の方向があるとすると, 軌道面がこの方向に対してどの位傾いているかが問題になる筈である. 例えば, 一様な電場や磁場の中におかれた原子を考える場合, 場の方向を空間に固定された特別な方向と考えることができる. このように空間にある特定の方向を考えることによって, 電子の運動を3次元的に取扱わねばならなくなる. 従って, 自由度は3になり, 軌道面内のみで考えたときの量子条件(19)の外に, 空間に固定された軸と軌道面との傾きに対して新しい量子条件が課せられる. その結果, この傾きは勝手な方向をとることができず, あるとびとびの値しかとれない. この新しく導入された量子条件で表される量子数を一般に m で表わし, 磁気量子数とよぶ. これは, 磁場の中におかれた原子が示すゼーマン効果で, この量子数 m が重要な役割を果たすからである. 空間に固定された軸と軌道面に垂直な軸とのなす角 α は

$$\cos \alpha = \frac{m}{k}, \quad \left. \begin{array}{l} m = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm k, \\ k = 1, 2, 3, \dots \end{array} \right\} \quad (25)$$

で与えられるとびとびの値をとる. これを空間量子化という. 磁気量子数のとりうる値は k の値で制限される. この理論が出された折には, (25) 式に示したように $m=0$ は除外されていた. それは, 電場をかけ, その方向を空間に固定された方向にとると, $m=0$ の状態では $\alpha=90^\circ$, すなわち電場の方向と軌道面とは同じ方向になり, 電子がこの電場で加速され, 原子核と衝突するだろうと考えたからである. しかし, 量子力学によれば, これは誤りで, m は 0 から $\pm k$ までの値をとりうるということがわかった.

5. 量子力学的原子像

ボーアやゾンマーフェルトの理論(前期量子論という)は, 1個の電子を有する原子のスペクトルの観測結果を定量的に非常に正確さで説明することができたが, 2個の電子をもつ原子のスペクトルに対しては全く無力であった. 前期量子論にとってもっと決定的な欠点は, 定常状態に於ては電子の速度が変化しているにもかかわらず光を放射しないという全く人工的な仮定にもとづいているということや, 量子条件そのものが物理的に理解しがたいものであるということである. こうした難点を克服

するために, いろんな試みがなされ, 1925年から26年にかけて新しい理論, 量子力学が生れた. 1924年にド・ブローイによって提案された物質波の概念は, 1926年シュレーディンガーによって拡張され, 新しい波動力学として体系づけられた. 一方これとは全く独立に, 1925年にハイゼンベルグが行列力学を完成した. これら2つの新理論は数学的形式化こそ違うが, 本質的には全く同一のものであることが, シュレーディンガーによって証明された. 量子力学は前期量子論のように人工的な仮定をしなくても, 数学的帰結として自然に原子規模の現象を正しく説明することができ, 現代物理学の発展の基礎となった. しかし, そうだからといって, ボーアやゾンマーフェルトの原子模型が全く役に立たないというわけではない. 今日でも, 原子の軌道像はいろんな意味でその重要性を失っていない.

ド・ブローイは電子のような粒子も波動性をもっており. 粒子の運動には波長

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (26)$$

の波が伴っていると考えた. ここで m は粒子の質量で, v はその速度である. この仮定にもとづいて, 原子核のまわりで円運動をする1個の電子はとびとびのエネルギー値しかとり得ないということがごく自然に説明できる. 電子を(26)式で表わされる波と考えれば, 電子の円運動は, この波が円周に沿って進んでゆくというふうにも考えられる. 波が1周したとき, 一般には位相がずれるので, 何回もぐるぐるまわった波は少しづつ食違い, 干渉で打消されてしまう. しかし, 一周後丁度もとの位相にもどれば, すなわち円周が波長の整数倍になっておれば, 波は重り合い, 定常波を作る. それ故, この波の強め合う条件は円の半径を a とすると

$$n\lambda = 2\pi a, \quad n=1, 2, 3, \dots$$

で与えられる. これに(26)式を代入すると直ちに

$$2\pi m a v = n h,$$

すなわちボーアの量子条件(6)が得られ, したがって, とびとびのエネルギーをもった水素原子の定常状態が自然に導き出される.

定常状態をもっと厳密に決定するためには, 弾性波や電磁波の場合と同様に波動方程式をたて, 適当な境界条件のもとで解かねばならない. そこで古典論からそうした波動方程式を導いてみよう. 速度 c で伝播する弾性波は古典論でよく知られているように

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad (27)$$

で表わされる。ここで波の伝播による媒質の変位 Ψ を時間の周期関数と考え

$$\Psi(x, y, z, t) = \phi(x, y, z) e^{i\omega t} \quad (28)$$

とおくと、(27) 式は

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \frac{\omega^2}{c^2} \phi = 0 \quad (29)$$

となる。 ω は角振動数であるから、波長で表わすと

$$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$$

となり、この λ に粒子のド・ブローイ波長 (26) を用いると

$$\frac{\omega}{c} = \frac{2\pi mv}{h}$$

なる関係が得られる。これを (29) 式に代入すると

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \phi = 0 \quad (30)$$

となる。ここで ϕ は速度 v で運動している粒子に伴なう波の振幅と解釈される。一方全エネルギー E は運動エネルギー $1/2 mv^2$ とポテンシャルエネルギー V との和だから

$$mv^2 = 2(E - V)$$

と書け、これを (30) 式に代入すると

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \phi = 0 \quad (31)$$

が得られる。これがシュレージンガーの波動方程式である。弾性波の古典論から出発して (31) 式を得たわけであるが、この式が原子規模の現象に対して成立つかどうかは、実際にこの式を適用して実験結果と比較してみなければならぬ。これまでのところ、シュレージンガーの式は実験とよく一致する結果を与えている。 ϕ が至るところ1個、連続、有限で ∞ で0になれば、 E の特定な値に対してのみ (31) 式が解ける。そのとき ϕ は定常状態を表わす固有関数、 E は定常状態のエネルギー、すなわち固有値とよばれる。

(31) 式に現われた ϕ は粒子に伴なう波の振幅としたが、ある点での光の強度すなわち光子の数がその点での

光の振幅の2乗に比例するように、ある点での ϕ の絶対値の2乗はその点で粒子が見出される確率に関係している。 $|\phi|^2 d\tau$ を体積素 $d\tau$ 中で粒子が見出される確率と解釈するから、全空間で粒子が見出される確率は1でなければならない： $\int |\phi|^2 d\tau = 1$ 。それ故、(31) 式を解いて得られた ϕ が $\int |\phi|^2 d\tau \neq 1$ を与える場合には、 ϕ に適当な係数をかけてその絶対値の2乗の積分が1になるように固有関数を定める(これを規格化という)。古典論では各時刻で電子の位置も速度もそれぞれはつきりきめられる、すなわち電子の軌道がきめられると考えていた。しかし、量子力学では、速度と位置とを同時に正確に定めることができず(ハイゼンベルグの不確定性原理)、電子の空間での分布の確率がきまるだけである。したがって、電子の軌道といった概念はそのままでは成立たなくなる。軌道の概念が成立たないのだから、定常状態では電子は速度変化をおこしていても光を放射しないという人工的な仮定を考える必要もなくなり、光の放射・吸収は電子の空間分布の状態変化によっておこるというように考えればよい。

(31)式を実際に水素および水素様原子 ($V = -Ze^2/r$) について解くと、なんの仮定もなく自然に(23)式が得られ、 ϕ も求められる。 ϕ の表現は面倒なので、ここでは書かないが、ゾンマーフェルトの楕円軌道が量子数 n, k, m できめられたのと同様に、あるエネルギー E に属する ϕ は量子数 n, l, m で指定される。両者に於て主量子数 n は全く同じであるが、 l は $l = k - 1$ で表わされ、量子力学では $m = 0$ も許される。前と同様に $l = 0, 1, 2, \dots$ の電子を s 電子、 p 電子、 d 電子等とよぶ。また、軌道角運動量 $kh/2\pi$ を $\sqrt{l(l+1)} \cdot h/2\pi$ でおきかえたと、ゾンマーフェルトの模型と量子力学の結果はよく一致する。

量子力学で出てきた量子数 l, m は与えられた n に対して

$$\left. \begin{aligned} l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

なる値をとるから、1つの n の値に対して $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$ 個の状態をとりうる。例えば、 $n=3$ に対して l は $0, 1, 2$ をとり、 $3s(n=3, l=0)$ には、 $m=0$ 、 $3p(n=3, l=1)$ には $m=0, \pm 1$ 、 $3d(n=3, l=2)$ には $m=0, \pm 1, \pm 2$ が可能であるから、とりうる状態の数は $1(3s) + 3(3p) + 5(3d) = 9$ となる。 $n=4$ に対しては、 $4s$ が1個、 $4p$ が3個、 $4d$ が5個、 $4f$ が7個、合計16個の状態が可能である。 s 状態では電子の空間分布は球対称であるが、 $l \neq 0$ の状態での電子の空間分布は空

間に固定されたある特別な軸に対して軸対称で、 m の値によって異なる傾きをとる。しかし、許される m の各状態での分布を重ね合わせると、電子の空間分布は球対称になる。また、空間分布の傾きはゾンマーフェルトの軌道の傾きと極めてよく似ている。さらに動径方向での分布をしらべてみると、動径 r と $r+dr$ の2つの球の間に電子が見出される確率（確率密度関数）が最大になる r の値とゾンマーフェルトの軌道の動径の1周期にわたる時間平均とは非常によく一致することがわかる。このようにしてみると、量子力学像とゾンマーフェルトの軌道模型像の間に極めて密接な類似性のあることがわかるだろう。

6. 電子のスピン

前節までは水素および水素様原子のことだけに話を限ってきたが、他の元素のスペクトルはどうであろうか。他の原子でもやはりスペクトル線の系列が現れるが、もっと複雑な構造をしたものが多い。例えば、アルカリ金属の中性原子では2本の接近した線が組になったスペクトル（2重線）が、アルカリ土類の中性原子では1本ずつの線からなるスペクトルと3本の線が組になったスペクトル（3重線）が現れる。このようなスペクトルや、もっと複雑なスペクトルの解析を行なうと、スペクトル項にわけると、実験結果を説明するためには前節でしてきた軌道角運動量 $\sqrt{l(l+1)} \cdot (h/2\pi)$ の外に何かもう一つある角運動量をつけ加えることが必要になった。始めは、この新しい角運動量は原子芯* によるものだと解釈され、実験結果を説明できるように適当な値を与えていたが、矛盾がさけられなかった。1925年にウーレンベックとハウトスミットが、この新しい角運動量は電子の自転によるものであるという仮説を提出した、この電子の自転を電子のスピンという。アルカリ金属の2重線を説明するためには、このスピン角運動量が $\sqrt{s(s+1)} \cdot (h/2\pi) = (\sqrt{3}/2) (h/2\pi)$ であればよかった。このスピンに対する理論的な説明は1928年にディラックによって始めて与えられた。半整数スピン $s=1/2$ は n や l のようにいろんな値をとる量子数でなく、電子に固有な量子数である。空間量子化を考えると、与えられた n, l, m に対して電子は2つのスピン状態 $m_s = +1/2, -1/2$ をとることができる。 m_s も s 同様スピン量子数とよばれる。従って、与えられた n に対して可能な電子の状態は $2 \times n^2$ となる（(32) 式およびそのあとの説明を参照せよ）。

* 原子の基底状態で n の一番大きな電子（価電子という）を取除いたあとに残った電子群を原子芯という。

そこで、1個の価電子による全角運動量への寄与は、電子の軌道運動とスピンの2つの部分からなっていることになる。原子核の角運動量を無視して、1個の価電子をもつ原子での価電子による全角運動量がどうなるかを考えてみよう*。軌道角運動量とスピン角運動量をそれぞれ l と s で表わし、 l と s はそれぞれ $\sqrt{l(l+1)} \cdot (h/2\pi)$, $\sqrt{s(s+1)} \cdot (h/2\pi)$ なる大きさをもつベクトルとする。量子力学によれば、 l と s とはお互いに対して勝手な向きをとることができず、合成されたベクトル j の大きさが $\sqrt{j(j+1)} \cdot (h/2\pi)$ で、 j が

$$j = l \pm \frac{1}{2} > 0 \quad (33)$$

なる値をとるような方向しかとれない。この j を内部量子数という。電子のスピンを表面に電荷を帯びた球体の自転のように考えれば、電子は s と逆向きの磁気モーメントをもつ小さな磁石とみなされる。一方、軌道運動をしている電子からみると、原子核の電場は磁場として感ぜられるから、 s と l との間に相互作用（スピン-軌道相互作用とよぶ）が生ずる。この相互作用によって、 $j=l+1/2$ と $j=l-1/2$ に対応するエネルギーの値がちがってくる。スピン-軌道相互作用がないとしたときのエネルギー（スペクトル項の値）を T_0 、相互作用を考慮したときの項値 $T_{l,s}$ は (33) 式と

$$T_{l,s} = T_0 - \frac{a}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad (34)$$

と与えられる。ここで a は与えられた n, l に対しては一定の値をとる。従って、2つに分裂した項値の差は (33) 式と (34) 式とから

$$\Delta T_{l,s} = T_{l,s}(j=l-\frac{1}{2}) - T_{l,s}(j=l+\frac{1}{2}) = a(l+\frac{1}{2}), \quad l \neq 0 \quad (35)$$

で与えられる。 s 電子 ($l=0$) に対しては可能な j の値は $1/2$ のみで、従って $\Delta T=0$ すなわちエネルギー単位での分裂はおこらない**。水素の場合にも (33)~(35) 式が成立ち、観測されたスペクトルはアルカリ金属の中性原子のそれと同様2重線を示すべきである。水素の場合には ΔT の値が非常に小さいので普通分光器では分解されないだけで、干渉計で観測すると上記のことが正

* 原子核の角運動量についてはあとでのべる。原子芯はこの場合角運動量をもたない。これについてもあとでのべる。

** 例えば磁場をかければ、空間量子化のために j は $+1/2$ と $-1/2$ の2つの値をとることができ、2つのエネルギー単位に分かれる。

しいことがわかる。

7. 原子の量子数と角運動量

何個かの電子をもつ原子では、一般に各電子の軌道角運動量 $l_1, l_2, l_3, \dots$ とスピン角運動量 $s_1, s_2, s_3, \dots$ はそれぞれ l 同志, s 同志の間で強く結びつき、それぞれ合成軌道角運動量 L と合成スピン角運動量 S を形成する。 L と S はそれぞれ $\sqrt{L(L+1)} \cdot (h/2\pi)$ と $\sqrt{S(S+1)} \cdot (h/2\pi)$ なる値をとる。量子数 L と S をそれぞれ原子の方位量子数, スピン量子数という。この L と S を求めるためには前節で行なった l と s との合成と同じような方法を用いればよい。まず l_1 と l_2 の合成ベクトル L_{12} を求めると、可能な L_{12} の値は

$$L_{12} = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), (l_1 + l_2 - 2), \dots, |l_1 - l_2| \quad (36)$$

となる。次に l_3 と L_{12} を合成して L_{123} を求める。可能な L_{123} の値は

$$L_{123} = \begin{cases} [(l_1 + l_2) + l_3], [(l_1 + l_2) + l_3 - 1], \\ \dots, |(l_1 + l_2) - l_3|, \\ [(l_1 + l_2 - 1) + l_3], [(l_1 + l_2 - 1) + l_3 - 1], \\ \dots, |(l_1 + l_2 - 1) - l_3|, \\ [(l_1 + l_2 - 2) + l_3], [(l_1 + l_2 - 2) + l_3 - 1], \\ \dots, |(l_1 + l_2 - 2) - l_3|, \\ \dots, \\ [|l_1 - l_2| + l_3], [|l_1 - l_2| + l_3 - 1], \\ \dots, ||l_1 - l_2| - l_3| \end{cases} \quad (37)$$

で与えられる。同様に l_4, l_5 等を順次加えてゆけばよい。 s_i についても同様にして行なえばよい。 l_i は整数だから L は整数値をとるが、 s_i は $1/2$ だから、 S は電子数が偶数なら整数値を、電子数が奇数なら半整数値をとる。 L と S を加えて全角運動量 J を求めると、前節と同様にして J は $\sqrt{J(J+1)} \cdot (h/2\pi)$ なる値をとり、可能な全内部量子数 J は

$$J = (L + S), (L + S - 1), (L + S - 2), \dots, |L - S| \quad (38)$$

で与えられる。このような角運動量の結合の仕方をラッセル・ソーンダーズ結合または (L, S) 結合といい、軽い元素の原子ではよくあてはまる。 (L, S) 結合の外に、 s_i と l_i がそれぞれ j_i を作り、 j_i が合成されて全角運動量 J を作る (j, j) 結合とよばれるものもあるが、ここではふれないことにする。

$L=0, 1, 2, 3, \dots$ に従って、原子のエネルギー準位を $S, P, D, F, \dots$ 項という。異なる L と S をもつスペクトル項の値は非常にちがっているが、同じ L と S からできる異なる J のスペクトル項の値はあまりちがわず

重項を形成する。この多重項は (38) 式からわかるように、 $L > S$ ならば $2S+1$ 個の項からなり、 $L < S$ ならば $2L+1$ 個の項からなる。数 $2S+1$ を多重度とよび、スペクトル項の記号 S, P, D 等の左肩にこの数を書く。また J の値を項の記号の右下に書く。例えば $S=1, L=1$ のとき、 $J=2, 1, 0, 2S+1=3$ だから項の記号は ${}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2$ と書く。もっとくわしく書くときには電子配置までつけて、例えば $1s^2 2s^2 2p^2 {}^3P_1$ というようにする。これは $1s$ 電子 ($n=1, l=0$) 2 個, $2s$ 電子 ($n=2, l=0$) 2 個, $2p$ 電子 ($n=2, l=1$) 2 個からなる原子のスペクトル項 3P_1 という意味で、各電子の右肩の指数は電子の個数を表わしている。

8. 周期律表と電子配置

1869年にメンデレーエフが発表した元素の周期律表は化学的な立場から作られたものであるが、原子中の電子の配列とも密接な関係がある。

原子番号 Z の中性原子は Z 個の電子をもち、各電子はそれぞれ量子化された状態にあるとすると、原子核のまわりに電子を 1 個づつ順々にエネルギーが最低になるようにつけ加えてゆけば、基底状態を作ることができるはずである。つけ加えられた各電子は量子化された状態にあるから、それぞれきまった量子数 n, l, m, m_s をもっている。しかもパウリの排他律* によれば、1 個の原子中では、与えられた 1 組の量子数 (n, l, m, m_s) で指定される状態にただ 1 個の電子しかはいれない。したがって、1 つの n に対して $2n^2$ 個の電子 (§6 参照) しかつけ加えることができない。例えば、 $n=1$ の状態には 2 個, $n=2$ には 8 個, $n=3$ には 18 個, $n=4$ には 32 個の電子しかはいれない。 n で定義されたこのような電子群を電子殻とよび、 $n=1, 2, 3, 4, \dots$ に従って $K, L, M, N, \dots$ 殻とよぶ。 K 殻には $l=0$ すなわち $1s$ 電子が 2 個はいれ、 L 殻には $2s$ 電子が 2 個, $2p$ 電子が 6 個, 計 8 個はいれ、 M 殻には $3s$ 電子が 2 個, $3p$ 電子が 6 個, $3d$ 電子が 10 個, 計 18 個はいれ、 N 殻には $4s$ 電子が 2 個, $4p$ 電子が 6 個, $4d$ 電子が 10 個, $4f$ 電子が 14 個, 計 32 個はいれる、 n と l で定義される電子殻を副電子殻というが、 ns 殻では 2 個の電子はともに $l=0$ で、スピン s が逆向き ($m_s=1/2$ と $m_s=-1/2$) であるから $L=0, S=0$ となり、従って $J=0$ である。 np 殻では l は皆 1 であるが、スピンの逆向きのものが 3 組できるから $S=0$ となる。一方、 $m=0, \pm 1$ のものが各 2 個づつあり、 $\Sigma m=0$ となるから $L=0$ でなけれ

* パウリの排他律は量子力学から導き出されたものでなく、実験結果を説明するための仮定である。

ばならぬ。従って np 殻の内部量子数 J も 0 となる。同様に、 nd 殻、 nf 殻も電子で満たされておれば（このとき閉殻という） $S=0, L=0, J=0$ となる。従って、与えられた電子配置に対応する項を求めるには、閉殻を形成する部分を全部除いて、あとに残った電子だけについて各角運動量の合成を行えばよいことになる。

副電子殻が満されていない場合に、その殻を満すに必要な電子数を N 個、実際にその殻に入っている電子数を n とすると、それからでてくる項は $N-n$ 個の電子からでてくる項と同じになる。例えば、 np 殻に電子が 4 個入っている場合を考えると、 $m=4, N=6$ であるから、 np^4 からでてくる項は np^2 からでてくる項と同じになる（でてくる項は、 $1S_0, 1D_2, 3P_{2,1,0}$ ）。

以上のことをもとにして、周期律表を眺めてみよう。H は 1 個の電子しか持たないから、この電子は一番エネルギーの低い $1s$ 状態にある；H, $1s \ 2S_{1/2}$ 。次の He は不活性ガスで、基底状態では 2 個の電子はともに $1s$ 状態にある：He, $1s^2 \ 1S_0$ 。He で K 殻は満され、Li ではそれに $2s$ 電子がついて Li, $1s^2 2s^2 \ 2S_{1/2}$ ができ、それにさらに $2s$ 電子がついて Be, $1s^2 2s^2 \ 1S_0$ ができる。これらの項はスペクトルから知られているものと一致している。次の B はスペクトルから基底状態が P 状態であることが知られており、Be につけ加えるべき電子が $2p$ であることを示している；すなわち B, $1s^2 2s^2 2p \ 2P_{1/2}$ である。同様に、C, N, O, F, Ne のスペクトルから、これらの原子の基底状態は B に次々と $2p$ 電子を加えてゆけばよいことがわかる。Ne で $2p$ 殻が全部つまり、L 殻も電子で一杯になる。次の Na はそのスペクトルからよく知られているように、基底状態は S 状態であり、11 番目の電子は $3s$ 電子でなければならない。Na, $1s^2 2s^2 2p^6 3s \ 2S_{1/2}$ が示すように、閉じた K, L 殻の外側に 1 個しか電子のないことは、そのスペクトルが H や Li のそれとよく似ていることをも説明する。Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar は順次 $3s, 3p$ 電子をつけ加えてゆくことで作られる。Cl, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 \ 2P_{3/2}$ などと電子配置を皆書くのが面倒な場合には、閉じた殻の部分 (K, L 等) を省略して Cl, $3s^2 3p^5 \ 2P_{3/2}$ と書くことが多い。K から Kr までの周期は、今までのような考えでは、 $3d, 4s, 4p$ 電子を順々につけ加えてゆけばよい筈であるが、スペクトルの研究からそうっていないことがわかっている。スペクトルから K, Ca の基底状態は S 状態で、Sc, Ti, V, ... はそれぞれ D, F, F であることが知られている。このことから、K には $3d$ 電子でなく、 $4s$ 電子がつかねばならないことがわかる：K, $3s^2 3p^6 4s \ 2S_{1/2}$ 。同様に、Ca にも $4s$ 電

子がつく。Sc になって初めて $3d$ 電子がつき始める：Sc, $3s^2 3p^6 3d 4s^2 \ 2D_{3/2}$ 。これは、最外郭電子に作用する力の方が正確にクーロンのなら $3d$ 状態の方が $4s$ 状態よりエネルギーが低いはずであるが、実際の原子ではクーロン場から大分ずれた力が働いているためと考えられる。Sc から Ni まではやや複雑な電子の付き方を示すが、Cu に至ってそのスペクトルは簡単になり、 $3d$ 副殻が満員で $4s$ 電子がその外側に 1 個ついた形になる。このあとは順次 $4s, 4p$ 電子がついて Kr に至る。Rb からあとも同様にして電子配置を考えることができるので、周期律表についてはこの辺で打ち切ることにする。

9. 超微細構造

エタロンやルンマー・ゲルケ板等のような高分解能の干渉計を用いると、1 本のスペクトル線が何本もの線からなっていることがわかる。このような非常に細かなスペクトル線の構造を超微細構造 (hyperfine structure の頭文字をとって *hfs* と書く) とよぶ。超微細構造の研究の初期には、*hfs* は同位体効果によると考えられたこともあったが、ただ 1 種の同位体しかない元素にも *hfs* が認められたのでこの考えは捨てられた。

hfs は原子核の磁気能率によるという説明がパウリ (1924 年) やラッセル (1927 年) によってなされ、その正しいことが実験的に確かめられた。そうこうしているうちに、*hfs* の最初の説明に用いられた同位体効果も共存していることがわかった。したがって、*hfs* は核の磁気能率によるものと、同位体効果によるもの [(17) 式参照] とからなるが、一般に *hfs* といえは前者をさすのが普通である。

前節までは原子のエネルギー単位をきめる量子数として電子によるものだけを考えてきたが、ここで初めて核のスピン量子数 I が入ってくる。(L, S) 結合の場合と同様に、 I と電子の全角運動量 J との間の相互作用エネルギーは

$$E_F = \frac{A}{2} [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)], \quad (39)$$

$$F = J+I, J+I-1, \dots, |J-I|$$

で与えられる。したがって、 J と I が同じで F の値が 1 だけちがう準位の間のエネルギー差は

$$\Delta E = E_{F+1} - E_F = A(F+1) \quad (40)$$

となり、*hfs* の準位間隔の比は大きい方の F の値の比になる (*hfs* でのランデの法則)。F についての選択律は

$$\Delta F=0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0) \quad (41)$$

である。くわしくしらべてみると、(40) 式のような関係は必ずしも厳密に成り立たないことがわかった。これは、(40) 式が核の磁気双極のみを考えたからで、核の電気4極能率を考えに入れば実験事実を正確に説明することができる。

hfs についてもゼーマン効果がおこるが、一般のゼーマン効果とともにここでは割愛することにする。

10. 選 択 律

原子のエネルギー準位がどうなるかをみてきたが、これらの準位間の遷移がすべて可能であるとは限らない。エネルギー準位と実際に観測されるスペクトルとの間の関係付けをする規則があり、これを選択律という。

この選択律は、原子を電気双極子と考えるか、あるいは電気4極子、磁気双極子と考えるかで異なってくる。普通の遷移は殆んどが電気双極子によるもので、他は強度も極めて弱くなる。それ故、電気双極子遷移による線を許された線といい、それ以外の線を禁制線という。禁制線でも特定な条件下では強く現われることがある。

一つの原子に属する各電子の軌道角運動量の量子数 l_i の和(ベクトルとしてでなく、単なる数として) $\sum l_i$ を考え、すべての項を $\sum l_i$ が偶数のものと奇数のものとにわければ、選択律は次のように書ける。

a) 電気双極子

$$\sum l_i: \text{偶数} \leftrightarrow \text{奇数}$$

$$\Delta J=0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0)$$

厳密なラッセル・ソンドース結合の場合にはさらに

$$\Delta L=0, \pm 1, \quad \Delta S=0$$

が加わる。

b) 電気4極子

$$\sum l_i: \text{偶数} \leftrightarrow \text{偶数}, \text{奇数} \leftrightarrow \text{奇数}$$

$$\Delta J=0, \pm 1, \pm 2 \left(0 \leftrightarrow 0, \frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}, 0 \leftrightarrow 1 \right)$$

厳密なラッセル・ソンドース結合の場合にはさらに

$$\Delta L=0, \pm 1, \pm 2 \quad (0 \leftrightarrow 0), \Delta S=0$$

がつけ加わる。

c) 磁気双極子

$$\sum l_i: \text{偶数} \leftrightarrow \text{偶数}, \text{奇数} \leftrightarrow \text{奇数}$$

$$\Delta J=0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0)$$

厳密なラッセル・ソンドース結合の場合にはさらに

$$\Delta L=0, \Delta S=0, \Delta J=\pm 1, \Delta n=0$$

がつけ加わる。

11. 分子について

分子スペクトルについては第4講および第5講でくわしく述べられるので、ここでは最も簡単な分子すなわち2原子分子について一寸ふれるだけにとどめておく。

孤立した2個の中性原子 A, B を無限遠の距離から無限にゆっくりと互いに近づけてきて1個の分子を形成する過程を考えてみると、核間距離が近づいてくるにつれて、2つの原子間に相互作用が働き、孤立系の原子のもつエネルギーより低い安定な状態に移ったり、あるいは逆にエネルギーのより高い不安定な状態になったりする。さらに核間距離が小さくなると、原子核同志の電気的反撥力が大きくきいてきて、エネルギーがどんどん高い状態になる。これを図で示すと Fig. 2 のように書ける。縦軸は分子のポテンシャル・エネルギー $U(r)$ で、横軸は核間距離 r である。 r のある値 r_e で極小値をとる場合には分子は安定に存在し、2つの核は平衡点 r_e のまわりで振動する。振動のエネルギーは勝手な値をとれず、振動量子数 v によってきまるあるとびとびの値をとる。各振動状態にはそれぞれ分子の回転運動が伴ない、回転量子数 J によってきまるとびとびの値をとる。このように安定な分子では、そのエネルギーは電子項エネルギー E_e 、振動エネルギー E_v 、回転エネルギー E_r の3つの部分からなると考えてよい: $E=E_e+E_v+E_r$ (こまかくいえば、これら各項の相互作用の項も入ってくる)。普通の状態では殆んどすべての分子は一番エネルギーの低いポテンシャル曲線の底の $v=0$ の準位に存在

Fig. 2. 2原子分子のポテンシャルエネルギー曲線

しており、核は $r_{\min}$ と $r_{\max}$ の間で振動している。このようにエネルギーの一番低い電子状態を基底状態というが、基底状態は何時も安定であるとは限らない。希ガス分子にみられるように、基底状態が Fig. 2 の極小点のないポテンシャル・エネルギー曲線のような形をしたものもある。このような場合には分子は安定に存在し得ず、例え A と B が互いに接近しても、すぐにポテンシャルの壁にはね返されて再び遠ざけられてしまう。そのために、希ガスは普通の状態では分子として存在せず、原子のままである*。しかし、励起されて電子状態がかわれば、希ガスの分子は存在しうる。一般に、 $v=0$ の準位と $A+B$ の原子の孤立系の準位とのエネルギー差を解離エネルギー D_0 という。

原子 A または B、あるいはその両方が励起された場合、すなわち A^*+B , $A+B^*$, あるいは A^*+B^* からいろいろなポテンシャル・エネルギー曲線が得られる**。従って、原子のときのエネルギー準位図の各準位に対応していくつかの分子の電子状態ができる。原子スペクトルが準位間の遷移として表されたのに対応して、分子の場合にはポテンシャル・エネルギー曲線間の遷移として分子スペクトルを表わすのが適している。

原子の場合にどの準位間でも勝手に遷移が許されなかったように、分子でもやはり選択律が存在する。どのような選択律があるかをしらべる前に、いろいろなポテンシャル・エネルギー曲線の特徴付ける量子数を指定しなければならない。原子の場合に L, S, J といった量子数があったが、分子の場合にはどうなるだろうか。2原子分子は2つの原子核を結ぶ分子軸を対称軸とする軸対称的な強い場をもち、各電子の軌道角運動量 l_i から合成された角運動量 L は分子軸方向の軸対称な電場と結合してそのまわりに歳差運動をする。分子軸に垂直な成分は時間的平均値が0となり、分子軸方向の成分 A のみが時間的に不変な値をとる。すなわち L は方向量子化されていて A の大きさが

$$|A| = A \frac{h}{2\pi}, \quad A=0, 1, 2, \dots, L \quad (42)$$

で表わされる方向しかとれない。 A は分子の電子状態を表わすよい量子数である。原子のときに $L=0, 1, 2, \dots$ に対応して $S, P, D, \dots$ 状態と書いたように、分子の場

合には $A=0, 1, 2, 3, \dots$ に対応した電子状態を $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$ 状態という。

各電子のスピン s_i の合成スピン S はどの角運動量と結びつくかのちがいがあっても、最終的には $2S+1$ 個の状態を作り出す。これらの各状態は結合の仕方や強さに応じて異なるエネルギーをとるので $2S+1$ は多重度を与える。これは原子の場合と全く同様である。この値を電子項の記号の左肩につけて、例えば 1Σ (シングレット・シグマ) と読む、 2Π (ダブルレット・パイ)、 3Δ (トリップレット・デルタ)、 4Σ (クワルテット・シグマ) 等のように書く。

これらの量子数の外に、分子の波動関数の対称性が分子を特性づけるのに大きな役割を果たしている。まず電子の波動関数 ψ_e の対称性について考える。2原子分子は分子軸を含む任意の面を対称面としてもっているから、縮重のない Σ 状態は鏡映に対して ψ_e は符号を変えたり変えないかの何れかである。前者を $-$ 、後者を $+$ で表わし、それぞれ Σ^-, Σ^+ 状態と書く。 Π, Δ 状態等は縮退しているから $+$, $-$ を別に区別して書く必要はない。また H_2, O_2 等のような等核分子については、電子座標の原点についての反転に対する対称性があり、符号を変えるものを奇 (gerade)、変えないものを偶 (ungerade) といい、電子項記号の右下にそれぞれ g および u をつけて表わす：例えば、 $\Sigma_g, \Sigma_u, \Pi_g, \Pi_u$ 。

この外に全波動関数の対称性に関する重要な性質があるが、これについては紙数の関係もあってここではくわしくのべられないので、あとの講座にゆずることにする。

これまででできた量子数や対称性についてだけ、一部の選択律を挙げれば次のようになる。

$$\Delta A = 0, \pm 1,$$

すなわち、 $\Sigma \leftrightarrow \Sigma, \Sigma \leftrightarrow \Pi, \Pi \leftrightarrow \Pi, \Pi \leftrightarrow \Delta$ 等が許される； Σ 状態に対しては、 $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-, \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$ ；等核分子に対しては、 $g \leftrightarrow u, g \leftrightarrow g, u \leftrightarrow u$ ； $\Delta S=0$ は S と A の結合が強くなるにつれて破れてくる、すなわち多重度のちがう状態間でも遷移がおこるようになる。

以上非常に大まかに分子の序論の序論をのべたが、くわしい説明は第4, 5講を参照されたい。

* 厳密にいうと、フアン・デア・ワールス力による極めて小さなへこみがあって、ごくわずかであるが希ガスの分子は存在する。

** その外、 $A^++B^-, A^-+B^+, A^++B, A^++B^*, A+B^+, A^*+B^+$ 、等々からも種々の分子の中性およびイオンの状態が作られる。