

3. 原子が興奮すると色っぽい

太陽系と良く似ている原子の構造

地球上の全ての物質は約 90 種の種々の原子で構成されていますが、その原子は電子、中性子、陽子の 3 種の微粒子が組み合わされて出来ていると思われます。質量の小さな電子は 9.1×10^{-31} kg で負電荷を帯びていますが、その電子の 1839 倍の質量を持つ中性子は電気的に中性で、電子の 1836 倍の質量を持つ陽子は正電荷を帯びています。電子の質量が陽子や中性子と比較して無視しうるほどに小さいために、種々の原子を構成している陽子の数と中性子の数の和を原子の質量数といいます。原子の性質は電子の数に大きく影響を受けていますから、質量数が異なる原子でも、陽子の数が同じであれば原子の性質が非常に似ており、このように中性子の数だけが異なる原子を互いに同位元素と呼んでいます。

原子は質量が格段に大きい陽子と中性子が結びついて原子核を形成し、その周囲に電子が分布する形で原子が出来ています。重くて小さな原子核と軽くて大きな電子の存在する領域を持つ原子の構造は太陽とその周囲を惑星が周回している太陽系に類似する点が多くあるように思われますので、比較のためにそれらの半径や質量や形状を表 3 - 1 に掲げて起きます。太陽系では太陽の半径に対して約 6400 倍の半径の空間に、太陽の質量に比べて $0.1 \sim 0.00002\%$ 程度の質量を持つ 8 個の惑星が周回していますが、8 個の電子を持つ酸素原子では原子核の半径に対して約 16000 倍の半径の空間に 0.028% の質量を持つ軽い電子が分布しています。太陽系と同じように、原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布しています。太陽系の惑星はすべて同一平面上の軌道を周回していますが、電子は原子核を中心とする球状の空間に分布しています。

太陽系では太陽と惑星の間には万有引力が働いて惑星は太陽に結び付けられていますから、太陽系の天体の運動は Newton の力学で合理的に説明できます。この太陽系における太陽と惑星の関係をも

とに、Bohr は原子核の持つ正電荷と電子の持つ負電荷の間に働く静電的な引力で原子核に電子が結び付けられている原子模型を考えました。距離 r_{ij} 離れた電荷 Q_i と Q_j を持つ i と j の 2 個の粒子間に働く静電的なエネルギー E_{ij} は真空中の誘電

表 3 - 1 太陽系とネオン原子の比較

		太陽系	酸素原子
半径	中心部 (m)	7.0×10^8	1.0×10^{-14}
	外側部 (m)	4.5×10^{12}	1.6×10^{-10}
	中心部と外側部の比	6400	16000
質量	中心部 (k g)	2.0×10^{30}	3.3×10^{-26}
	外側部 (k g)	2.7×10^{27}	9.1×10^{-30}
	中心部と外側部の比	0.0014	0.00028
形状		円盤状	球状

率を ε_0 とするときに式 3 - 1 で示すことができますから、これらの粒子は電荷が大きく距離が近いほどエネルギー的に安定化します。Bohr の原子模型で周回している電子がこの関係式で表されるエネルギーを持っているとすれば、原子核に近い軌道の電子ほど強く結び付けられて安定化します。しかし、原子は非常に小さくその中に存在する電子は極めて高速で運動していますから、Newton や Coulomb の確立した古典力学では合理的に解釈することができませんでした。その後、Schrodinger や Einstein よって確立された量子力学により原子核の周囲に存在する電子の挙動がはじめて合理的に説明され、原子核に捉われている電子が持つエネルギー E_n は式 3 - 2 のように書き換えられました。ただし、 h は Plank の定数、 m は電子の質量、 e は電子の電荷を意味する定数です。また、 z と n はそれぞれ原子核に含まれる陽子の数と電子が動き回っている軌道の主量子数ですが、これらの変数は正の整数ですから、 E_n は不連続に段階的に変化します。

$$E_{ij} = -\frac{Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \quad \text{式 3 - 1}$$

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{z^2}{n^2} \quad \text{式 3 - 2}$$

この量子力学による原子模型によれば、電子が動き回っている軌道のエネルギーは式 3 - 2 で表されますから、主量子数の小さな順に不連続に段階的に原子核に近い内側の軌道から 7 段階におおよそ順番に詰まっていきます。ここで主量子数は軌道の半径に関連する量で、原子に属する電子が入ることの出来る軌道の数主量子数の 2 乗となり、主量子数 1 から順に 1、4、9、16、25、36 となります。この電子の入ることの出来る各軌道に 2 個ずつの電子が入るとその軌道は充足し安定します。そのため、主量子数 1 から 2、8、18、32、50、72 個の電子が入れるだけの許容量を持っています。しかし、最も外側の量子数の軌道に分布する最外殻電子が主量子数 1 では 2 個、それ以外では 8 個まで入ると主量子数が 1 増加して次の外側の軌道に電子は順次詰まってゆきます。

主量子数が 1 と 2 の場合にはそれぞれの軌道が電子で充足されてから主量子数が 1 増加して次の軌道に電子は順次詰まってゆきますが、主量子数が 3 以上では、軌道が電子で完全には充足されないままに主量子数が 1 増加して外側の軌道に電子は詰まってゆきますから、内側に電子の充足されていない軌道が隙間の空くように残ってしまいます。主量子数が 1 増加した外殻の軌道に 2 個の電子が入ってから、隙間を埋めるように内殻の軌道に順次電子が充足されてゆきます。このように内殻の軌道に電子が充足してゆく一連の元素を遷移金属元素と呼び、元素の性質が互いに類似します。このことから、最外殻電子の数は 1～8 までしかありませんし、元素の性質も大まかには 8 種類しかありません。このような元素の性質と陽子の数との間に見られる規則性を Менделѣев (メンデレーフ) は周期表にまとめました。しかし、遷移金属元素の性質にも個性がありますから、これらの元素は一

表 3 - 2 周期表

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1																	2 He 2
2	3 Li 1	4 Be 2											5 B 3	6 C 4	7 N 5	8 O 6	9 F 7	10 Ne 8
3	11 Na 1	12 Mg 2											13 Al 3	14 Si 4	15 P 5	16 S 6	17 Cl 7	18 Ar 8
4	19 K 1	20 Ca 2	21 Sc 2	22 Ti 2	23 V 2	24 Cr 1	25 Mn 2	26 Fe 2	27 Co 2	28 Ni 2	29 Cu 1	30 Zn 2	31 Ga 3	32 Ge 4	33 As 5	34 Se 6	35 Br 7	36 Kr 8
5	37 Rb 1	38 Sr 2	39 Y 2	40 Zr 2	41 Nb 1	42 Mo 1	43 Tc 2	44 Ru 1	45 Rh 1	46 Pd 2	47 Ag 1	48 Cd 2	49 In 3	50 Sn 4	51 Sb 5	52 Te 6	53 I 7	54 Xe 8
6	55 Cs 1	56 Ba 2	*1	72 Hf 2	73 Ta 2	74 W 2	75 Re 2	76 Os 2	77 Ir 2	78 Pt 1	79 Au 1	80 Hg 2	81 Tl 3	82 Pb 4	83 Bi 5	84 Po 6	85 At 7	86 Rn 8
7	87 Fr 1	88 Ra 2	*2	104 Rf 2	105 Db 2	106 Sg 2	107 Bh 2	108 Hs 2	109 Mt 2									

陽子数
元素記号
外郭電子数

*1	57 La 2	58 Ce 2	59 Pr 2	60 Bd 2	61 Pm 2	62 Sm 2	63 Eu 2	64 Gd 2	65 Tb 2	66 Dy 2	67 Ho 2	68 ER 2	69 Tm 2	70 Yb 2	71 Lu 2
*2	89 Ac 2	90 Th 2	91 Pa 2	92 U 2	93 Np 2	94 Pu 2	95 Am 2	96 Cm 2	97 Bk 2	98 Cf 2	99 Es 2	100 Fm 2	101 Md 2	102 No 2	103 Lr 2

括してしまうことが不適当と思われました。そのために、現在では化学の研究に表 3 - 2 に示すような周期表が使われおり、陽子数、元素記号および最も外側に分布する電子の数を示しておきます。ここでは典型金属を淡赤色、遷移金属元素を褐色、非金属元素を黄色、希ガス元素を緑色であらわしました。さらにランタニド金属元素を赤褐色、アクチニド金属元素を赤色であらわしました。

このように、原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布しています。量子力学では原子核の周囲に分布する電子の持つエネルギーが式 3 - 2 の関係式により定義され、変数となる原子の陽子数と主量子数が正の整数ですから、電子は主量子数の小さな順に不連続に段階的に原子核に近い内側の軌道からおおよそ順番に詰まっていきます。

不連続光を吸収や発光する原子

原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が主量子数と陽子数を変数とする式 3 - 2 で定義されるエネルギーを持って分布しています。主量子数は量子力学的には原子核からの半径に相当するものですから、主量子数の小さな順に不連続に段階的に原子核に近い内側の軌道から 7 段階におおよそ順番に詰まっていきます。しかも、原子に属する電子が入ることの出来る軌道の数主量子数の 2 乗となり、それらの各軌道に 2 個ずつの電子の入ることによって軌道は充足し安定します。当然、原子核に近い軌道には電子が充足していますが、外側には電子の入りうる主量子数の大きな軌道が存在します。

式 3 - 2 は式 3 - 3 に変形できますが n_1 が n_2 よりも小さい時には、主量子数 n_1 の軌道上の電子に式 3 - 3 に相当するエネルギーを与えますと、エネルギーを受け取った電子は主量子数 n_2 を持つ軌道上に励起して不安定化します。さらに、前節で考えたようにエネルギーと光の波長の間には式 2 - 8 の関係がありますから、式 3 - 3 と組み合わせた式 3 - 4 で求められる波長 λ の電磁波を照射すれば、主量子数 n_1 の軌道から主量子数 n_2 の軌道へ電子が励起すると思われます。また、 n_1 が n_2 よりも大きな場合、主量子数 n_1 の軌道上の不安定に励起された状態の電子が安定な主量子数 n_2 の軌道上に戻りますが、そのとき式 3 - 3 に相当するエネルギーを放出します。電磁波としてこのエネルギーが放出される場合には、その波長は式 3 - 4 で求めることができます。

Rydberg は m や e や h などの定数の項を一括して R_∞ とし、実験的に $1.0973 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ と定めました。ここで、主量子数 n_1 も主量子数 n_2 も正の整数ですから、エネルギー E_n も波長 λ も不連続な固有の値になると思われます。安定な軌道上の電子に E_n よりも大きなエネルギーを与えても、 E_n よりも小さなエネルギーを与えても、電子はエネルギーを受け取ることができず不安定な軌道上に励起することはありません。また、不安定な軌道に励起された電子が安定な軌道へ戻るときに、発生するエネルギー E_n は不連続な固有の値を持ってい

ますから、放出される電磁波の波長 λ が不連続な固有の輝線スペクトルを示します。

$$E_n = \frac{me^4 z^2}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{式 3 - 3}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \cdot z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R_\infty \cdot z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{式 3 - 4}$$

主量子数が 1 の軌道に 1 個の電子を持っている水素原子に電磁波を照射しますと、電子が主量子数 2、3、4 の軌道へ励起して起こる吸収波長 λ が式 3 - 4 によりそれぞれ計算されます。さらに、主量子数が 2 の軌道に励起した電子が主量子数 3、4、5 の軌道へさらに励起して起こる吸収波長もそれぞれ求めることができます。逆に水素原子において、主量子数 2、3、4、5 の軌道へ励起されている電子が主量子数 1 や 2 の軌道へ戻る時に発する電磁波の波長も計算されますので表 3 - 3 に掲げておきます。Lyman と Balmer は水素ガスの存在する中で放電する水

素放電管により、水素原子の持つ電子を高い主量子数の軌道に励起させ、主量子数 1 や 2 の軌道に戻る時に発する電磁波の波長を測定しましたので、比較のためにその値も合わせて表 3 - 3 に掲げておきます。水素原子は原子核の電荷が 1 の最も簡単な構造を持っていますから、表 3 - 3 で明らかなように実験値と計算値が良く一致しています。

表 3 - 3 水素原子の発光スペクトル (nm)

主量子数	主量子数 1 への変化		主量子数 2 への変化	
	計算値	実測値	計算値	実測値
2	121.51	121.6		
3	102.52	102.5	656.16	656.28
4	97.21	97.2	486.04	486.13
5	94.93	94.9	433.97	434.05
6	93.74	93.7	410.10	410.17
7	93.03	93.0	396.93	
8	92.58	92.6	388.83	

原子の高い主量子数の軌道に励起された電子が安定な軌道に戻る時にそれぞれの原子に特有のエネルギーを放出しますが、水素以外の原子では構造が複雑になるために、発生する電磁波の波長は必ずしも計算で求めることはできません。室温でも気体で存在するネオンの中に電極を装着し電圧をかけますと、水素放電管と同じようにネオンの電子は高い主量子数の軌道に励起されますが、即座にその軌道から安定な軌道に戻りますから、540 ~ 725nm の橙赤色の光を発光します。この放電管を用いますと容易に妖しげな光を発しますから、ネオンサインと呼ばれて歓楽街を飾っています。また、金属ナトリウムと水銀はそれぞれ 883 と 357 の沸点を持っていますから比較的容易に気体状態にすることがで

き、放電管に用いますと光を発光させることができます。金属ナトリウムでは 590nm の橙黄色の光を強く発光しますから、目に優しいナトリウムランプとして高速道路などの照明に用いています。また、水銀は 254nm の紫外線を発光しますから殺菌灯として用いられるばかりでなく、短波長の光を長波長の光に変換する蛍光物質により蛍光灯として白色の照明器具に用いています。

電子を衝突させることばかりでなく高温に加熱することによっても種々の原子が励起されます。ナトリウム原子を炎の中で高温に加熱しても 590nm の橙黄色の光を発光しますし、カリウム原子を加熱しますと 770nm の淡紫色の光を発光します。また、カルシウム原子や銅原子やバリウム原子はそれぞれ橙緑色や緑色や青緑色に発光しますから、炎色反応と呼んで物質中の元素の存在を調べることができます。さらに可視光線の領域ばかりでな

表 3 - 4 代表的な元素が強く発する紫外線と可視光線の波長と色調

元素		紫外線スペクトル (nm)	可視光スペクトル (nm)	色調
ヘリウム	He	389	588	黄色
リチウム	Li	323	460、610、671	赤紫色
窒素	N		410、411	青紫色
ネオン	Ne		540、585、638、640、717、725	橙赤色
ナトリウム	Na	330	569、590、820	橙黄色
マグネシウム	Mg	285、333、334、383、384	517、518	黄緑色
アルミニウム	Al	257、258、308、309、394、396		
アルゴン	Ar		697、707、750、812	青色
カリウム	K	404、405	766、770	淡紫色
カルシウム	Ca	316	423、443、444、445、446	橙緑色
銅	Cu	237、282、296、325、337	459、511、515、522	緑色
ガリウム	Ga	287、294	403、417	青色
ゲルマニウム	Ge	259、265、271、276、304、327、423	423	青色
砒素	As	229、235、237、246、249、278、286、290		淡紫色
クリプトン	Kr		557、587	紫白色
ルビジウム	Rb		420、422、780、795	赤紫色
ストロンチウム	Sr		431、461、483、487、496	紫色
キセノン	Xe	395	408、450、462、467、823、828	紫白色
セシウム	Cs	456、459	852、894	青紫色
バリウム	Ba		543、552、554、578	青緑色
水銀	Hg	254、297、302、365、366	405、436、546	青白色

く紫外線の領域まで精密に測定する発光分光分析や蛍光分析法として物質中の正確な元素組成の分析に広く用いられています。表 3 - 4 には種々の原子の発する光の波長とその色調を掲げておきます。このように原子を高温に加熱しますと種々の色の光を発光しますから、このような原子を含む物質を火薬の中に混ぜ込み色鮮やかな花火として夏の宵を彩ります。

物質に電子を衝突させることや高温に加熱することのほかに、式 3 - 4 で求められる波長 λ の電磁波を照射すれば、主量子数 n_1 の軌道から不安定な主量子数 n_2 の軌道へ電子が励起すると思われます。不安定に励起された状態の電子は即座に式 3 - 4 に相当する波長の電磁波を放出して元の主量子数 n_1 の軌道に戻ります。しかし、このようにして励起した電子のうちで少数の電子は構造変化や各種の分子運動などにエネルギーを消費してしまいますから、物質に与えられた電磁波の総量よりも放出される総量は減少します。結果として、照射した電磁波の総量の大部分を回収しますから物質はほとんど電磁波を受け取らなかったように見えますが、各種のエネルギーとして消費されたエネルギーの減少量だけ物質が電磁波を吸収したことになります。このとき、主量子数 n_1 も主量子数 n_2 も正の整数ですから、吸収する波長 λ も不連続な固有の値になります。また、各種のエネルギーとして消費される減少量は物質の構造や環境や状態により異なりますから、電磁波の総照射量に対して吸収した総量の割合が変化します。この割合を吸光係数と呼び物質の構造や環境や状態に固有の値を示しています。

例えば、金属ナトリウムを放電管に用いますと主量子数 3 の軌道上の外殻電子が主量子数 4 の軌道に励起しますから、元の状態に戻る時に 590nm の橙黄色の光を強く発光します。アンモニアを冷却しますと - 33℃ で液化し液体アンモニアになりますが、非常に特殊な条件ながらこの液体アンモニアに金属ナトリウムは溶けて溶液になります。この金属ナトリウム溶液は 590nm の橙黄色の光を吸収しますから、その補色に相当する青紫色を呈しています。

このように種々の原子は固有の吸光係数を持って固有の波長の電磁波を吸収しますから、幅広く連続した波長領域を持つ電磁波を物質に照射し、吸収する電磁波の波長と吸光度を測定することにより物質を構成している原子の種類や組成を調べることができます。この分析法は原子吸光分析法と呼び、200 ~ 800nm の波長領域を持つ紫外線と可視光線が主に用いられています。特に原子吸光分析法は存在する原子の量と吸光度の間には広い濃度範囲で比例関係が成り立ちますから、元素組成を正確に測定することができます。

表面温度が 6000℃ の高温で輝く太陽は極めて短波長の γ 線から長波長の電波まで連続的な非常に幅広い波長領域の電磁波を輻射しています。このような太陽光が地上に到達するまでには、太陽の上空を覆っている太陽の大気や地球の大気を通過してきます。幅広く連続した波長領域を持つ太陽光がこれらの大気を構成している種々の原子に照射されますから、当然、式 3 - 4 に相当する波長の光を吸収します。このとき、吸収する波長 λ が不連続な固有の値ですから、幅広く連続した波長領域を持つ太陽光のスペクトルの中に特定の

表 3 - 5 太陽光スペクトル中の吸収線の波長(nm)と励起元素

吸収波長	元素	吸収波長	元素	吸収波長	元素	吸収波長	元素
294.79	Fe	328.68	Fe	422.67	Ca	526.96	Fe
299.44	Fe	336.12	Ti	430.77	Ca	589.00	Na
302.11	Fe	344.10	Fe	430.79	Fe	589.59	Na
304.76	Fe	358.12	Fe	434.05	H	656.28	H
309.99	Fe	372.76	Fe	486.13	H	687.00	O
310.03	Fe	382.04	Fe	516.73	Mg	759.40	O
310.07	Fe	393.37	Ca	516.75	Fe	762.10	O
317.93	Ca	396.85	Ca	517.27	Mg	822.85	O
318.13	Ca	410.18	H	518.36	Mg	899.00	O

波長の暗線が現れます。Fraunhofer が発見したこの暗線を表 3 - 5 に掲げて起きますが、この吸収線の波長と吸光度から、太陽の表面を覆っている元素の組成を調べることができました。表 3 - 3 の水色の欄に掲げてある水素の発光スペクトルと同じ波長の吸収線が表 3 - 5 の中で水色の欄に示すように強く観測されましたので、太陽の表面を水素の覆っていることが明らかになりました。このような太陽光の発光分光分析や原子吸光分析により太陽に存在する物質を推定する方法は、はるか遠く of 天体を構成する物質の分析にも応用されています。望遠鏡を用いて対象とする天体からの光を集光し、分光分析することにより元素組成を知ることができますから、直接その天体に行くことなくある程度の情報収集をすることができます。

原子核に近い主量子数の小さな軌道には電子が充足していますが、外側には電子の入らうる主量子数の大きな軌道が存在します。小さな主量子数の軌道上の電子にエネルギーを与えますと、エネルギーを受け取った電子は大きな主量子数を持つ軌道上に励起して不安定化します。また、大きな主量子数の軌道上の不安定に励起された状態の電子はエネルギーを放出しながら安定な主量子数の軌道上に戻ります。このような軌道間の電子の移動によるエネルギーの変化は紫外線から可視光線の波長領域を持つ電磁波のエネルギーに相当しますから、種々の原子により固有の波長を持つ光の吸光や発光を引き起こします。そのため、物質の色や加熱したときの輝き方は物質を構成する原子の種類に依存します。ここで、主量子数は正の整数ですから、電子が受け取るエネルギーは不連続な固有の値になると思われます。

金属陽イオンは色が付き難い

原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が分布しています。このように原子核に捉わ

れている電子は主量子数と陽子数を変数とする式 3 - 2 で定義されるエネルギー E_n を持っていますから、このエネルギー E_n を電子に与えれば原子核からのしがらみを断ち切って電子は無限の彼方に飛び去ってゆきます。主量子数は量子力学的には原子核からの半径に相当するものですから、主量子数の小さな内側の軌道の電子は原子核に強く引き付けられており、主量子数の大きな外側の軌道の電子は弱い力で結び付けられています。そのために主量子数の小さな順に不連続に段階的に原子核に近い内側の軌道から 7 段階におおよそ順番に詰まっていきます。

当然、最も外側の主量子数の軌道に分布する最外殻電子は小さなエネルギーで原子から引き離されてしまい、1 価の陽イオンとして正電荷を帯びてきます。さらに、大きなエネ

表 3 - 6 主な金属元素のイオン化エネルギー E_n (kcal/mol)

原子番号	元素	外殻電子		$M \rightarrow M^+$	$M^+ \rightarrow M^{2+}$	$M^{2+} \rightarrow M^{3+}$
		主量子数	電子数			
1	H	1	1	319	0	0
3	Li	2	1	127	1769	2863
4	Be	2	2	219	426	3597
11	Na	3	1	121	1106	1661
12	Mg	3	2	180	352	1873
13	Al	3	3	141	440	665
19	K	4	1	102	744	1092
20	Ca	4	2	144	278	1197
21	Sc	4	2	154	301	579
22	Ti	4	2	160	319	648
23	V	4	2	158	345	695
24	Cr	4	1	159	390	728
25	Mn	4	2	175	369	752
26	Fe	4	2	185	388	744
27	Co	4	2	185	406	793
28	Ni	4	2	179	426	844
29	Cu	4	1	181	475	891
30	Zn	4	2	221	420	940
31	Ga	4	3	141	444	718
37	Rb	5	1	98	643	1104
38	Sr	5	2	134	258	1010

ルギーを与えますと、この 1 価の陽イオンも電子を放出して 2 価の陽イオンになります。原子や陽イオンから電子を引き離すために要するこのエネルギー E_n はイオン化エネルギーといい、種々の元素のイオン化エネルギーを表 3 - 6 に掲げておきますが、この値が小さいほど原子やイオンは電子を放出し易いことを意味します。表 3 - 6 に示すようにアルカリ金属元素の Li と Na と K と Rb は外殻電子を 1 個しか持たず、同じ主量子数の元素としては Z の値が最も小さいために小さなイオン化エネルギーを示しますから、1 価の陽イオンになり易いことが分かります。しかし、アルカリ金属元素の 1 価陽イオンはその主量子数の軌道の電子を既に持っていないから、2 個目の電子を放出して 2 価陽イオンになるためには、主量子数の小さな内殻軌道から電子を放出しなければならず、大きなエネルギー E_n を要します。

例えば、アルカリ金属元素のナトリウムは前節で記したように、主量子数 3 の外殻電子が 590nm の橙色の光エネルギーを吸収して主量子数 4 の軌道に励起しますから、ナトリウム金属を液体アンモニアに溶かすと青紫色溶液になります。また、高温でナトリウム原子を励起すると 590nm の橙色の光を発して炎色反応を呈します。しかし、ナトリウムイオンでは主量子数 3 の外殻電子が放出されてしまい、ネオン原子と同じ電子状態になりますから、電子が励起するためには大きなエネルギーを要します。同様に、Mg や Ca や Sr などのアルカリ土類金属元素と Al や Ga などの土類金属元素は外殻電子を容易に放出して、それぞれ 2 価陽イオンと 3 価陽イオンになりますが、さらに多くの電子を放出するためには内殻電子の放出による大きなイオン化エネルギー E_n を要します。このような陽イオンの励起には可視光線領域の小さな光エネルギーでは不十分で、波長の短い紫外線の高い光エネルギーにより内殻電子が励起されます。そのため、アルカリ金属元素とアルカリ土類金属元素と土類金属元素の陽イオンの水溶液は表 3 - 7 に掲げたように可視光線を全く吸収せず、短波長の紫外線しか吸収しませんから無色を呈します。実際、ナトリウムイオンを含む食塩や水酸化ナトリウムなどの水溶液が可視光線を全く吸収せず無色を呈します。

カリウムより原子番号の大きな元素では、主量子数 3 の軌道が電子で完全には充足されないままに外側の主量子数 4 の軌道(4s 軌道)に電子が詰まってゆきますから、内側に電子の充足されていない軌道(3d 軌道)が隙間の空くように残ってしまいます。そして主量子数が 1 増加した外殻の軌道に 2 個の電子が入ってから、隙間を埋めるように内殻の 3d 軌道に順次電子が充足されてゆきます。このように内殻の軌道に電子が充足してゆく遷移金属元素は外殻に 2 個の電子を持っていますから、いずれも小さなエネルギー E_n を吸収して容易に 2 価陽イオンになります。しかし、隙間を埋めるように内殻に充足される電子のイオン化エネルギー E_n も表 3 - 6 の $M^{2+} \rightarrow M^{3+}$ 欄に掲げたように比較的大きくありません。当然、これらの内殻の電子が主量子数の大きな軌道(4s 軌道)へ励起するときのエネルギー E_n も小さくなりますから、遷移金属元素の陽イオンや錯化合物は表 3 - 7 に掲げるように可視領域の長波長の光を吸収します。

例えば、硫酸銅 (CuSO_4) の水溶液は美しい青色を呈しますし、緑青(ろくしょう)は塩

基性炭酸銅、赤褐色の鉄錆びやべんがらは酸化第二鉄ですから、遷移金属元素の化合物にも有色の物質があります。

表 3 - 7 金属イオンの極大吸収波長

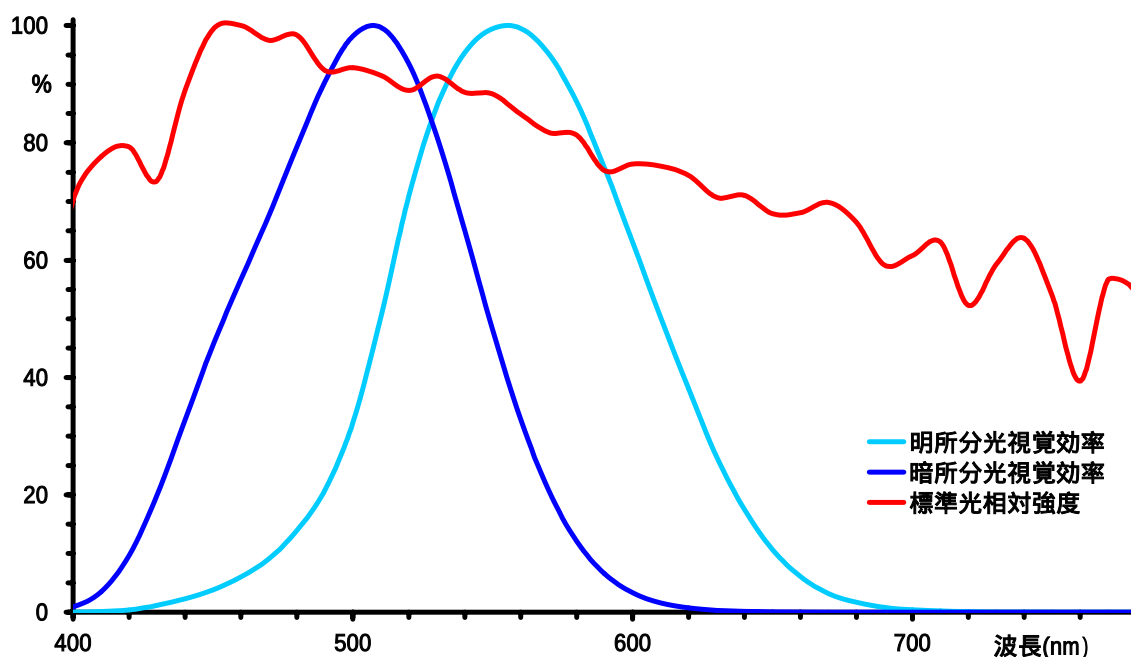
原子番号	イオン	吸収波長 (nm)
3	Li^+	143、140、130
11	Na^+	156、153、122
19	K^+	159、157、131
22	Ti^{2+}	269、224
22	Ti^{4+}	281、234、148、140、134、124
23	V^{2+}	855、820、700、621、540、481、436
23	V^{4+}	405、334、293、245、197、158、143、133、121
24	Cr^{2+}	833、613、571、526
24	Cr^{3+}	760、732、530、
25	Mn^{2+}	529、450、419、370、354、328
27	Co^{2+}	794、595、541、461
28	Ni^{2+}	870、806、521、457
29	Cu^+	387、379
29	Cu^{2+}	847、830
30	Zn^{2+}	367
47	Ag^+	240
48	Cd^{2+}	485、483
51	Sb^{2+}	413、320、243
51	Sb^{3+}	255
51	Sb^{4+}	199、159、126、121、114

人間の眼の不思議

表面温度が 6000 の高温で輝く太陽は極めて短波長の γ 線から長波長の電波まで連続的な非常に幅広い波長領域の電磁波を輻射しています。しかし、太陽は水素やヘリウムの原子で被われていますし、酸素や窒素を主成分とする大気で地球の周囲も被われていますので、太陽の表面で輻射した電磁波の大部分は吸収されてしまい、300nm 以上の比較的波長の長い紫外線と可視光線と赤外線だけが地表に到達しています。しかも、昼日中と日の出や日の入りの前後では太陽光が大気を通過する距離は変化しますから、地表に到達する光のスペクトルも時々刻々変化します。また、白い砂浜では太陽光はそのまま反射します

が、草原や森の中では緑色の光を強く反射します。そのため周囲の環境や天候や時刻により、地表に届く太陽光のスペクトルは大きく変化し簡単には数値化することができませんので、太陽光の平均的なスペクトルを基に JIS(日本工業規格)では照明器具やインクや染料などの産業のために標準の昼光の波長に対する相対強度を標準光として規定しています。そのスペクトルを図 3 - 1 に赤線で示しておきますが、460nm で最も高い強度を持ち波長が長く

図3 - 1 標準光相対強度と分光視覚効率



なるに連れて強度が小さくなっています。このスペクトルから太陽光は相対的に紫色から青色の比較的短波長の可視光線に偏っていると思われます。

太陽光の降り注ぐ世界に棲息する生物は物事を知覚するために、比較的波長の長い紫外線と可視光線と赤外線を効率よく吸収する機構を持っています。脊椎動物は眼を使って周囲を認識していますが、棲息する環境がそれぞれ異なりますから、それぞれ動物の目の能力は光の波長や強度により異なります。例えば鶏は紫色と青色と緑色と赤色の光に感度の高い 4 種の物質を用いて 380 ~ 700nm の波長領域の光を感知して周囲を認識しています。人間の眼は角膜と水晶体と硝子体で構成される光学系により光学像を網膜上に結び、網膜上で起こる感光物質の変化を視神経が知覚し、その情報を視覚中枢で整理する機構を持っています。網膜部分には青色と緑色と赤色の光に高い感度を持つ 3 種の感光物質が分布しており、400 ~ 700nm の波長領域の光を認識しています。しかし、これら 3 種の物質の感知する領域が互いに重複しますから、光の明るさにより各波長の感度は異なってきます。強い光と弱い光に対する眼の感度をそれぞれ明所分光視覚効率(水色線)と暗所分光視覚効率(青色線)の値として図 2 - 7 に示しておきますが、弱い光では短波長の光に対する感度が高くなっています。このように網膜で感じる光の感度は波長により一定では有りませんから、

網膜に到達した光の強さに比例するように視覚中枢で網膜の感度を補正しています。

太陽の光は波長により一様な強度を持っているわけではなく、波長が長くなるに連れて強度が小さくなっています。地上に進化育成してきた人間は網膜で感じる光の感度を補正してそのような太陽の光を白色(無色)に感じるように視覚中枢で認識しています。言い換えれば、虹の7色の光が図2-7の赤線で示すスペクトルの強度比で同時に眼に入ると、人間はそれぞれの光の色を打ち消すように白色(無色)の光として認識します。標準光のスペクトルの強度比を持たない光は白色(無色)の光には見えず、ある波長領域の光の強度比が大きい時にはその領域の波長の色を感じます。反対にある波長領域の光の強度が小さい時にはその領域外の波長の色を感じます。

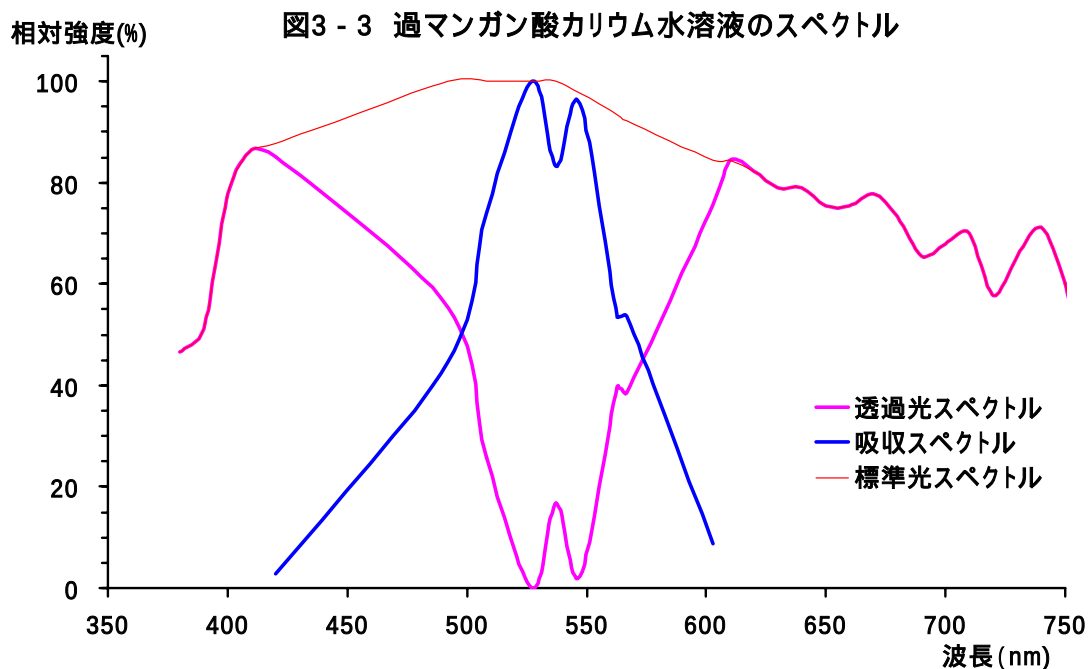
人間の眼は網膜部分に分布している青色と緑色と赤色の光に高い感度を持つ3種の感光物質により400~700nmの波長領域の光を認識していますから、Munsellは光の色の要素が青色と緑色と赤色の3色と考えて、全ての色を3色の要素の組み合わせとして図3-2に示すマンセルの色相環に並べました。青色と黄色のように、この色相環では反対側に位置する色を補色と呼んで、互いの色は3色の要素が補完する関係にあることを示しています。標準光のスペクトルの強度比に比較して、ある波長領域の光の強度が小さい時にはその領域外の波長の色を感じますが、その色は強度の小さな波長領域の光の補色に相当します。



図3-2 マンセルの色相環

軌道間の電子の移動によるエネルギーの変化は紫外線から可視光線の波長領域を持つ電磁波のエネルギーに相当しますから、種々の原子により固有の波長を持つ光を吸収します。特に、マンガンや鉄やニッケルやコバルトなどの遷移金属元素では軌道間のエネルギー差が小さいために比較的波長の長い可視光線を吸収します。例えば、極めて強い酸化の能力を持つ過マンガン酸カリウムは図3-3に青線で示すように500~570nmの波長領域の緑色から青緑色の光を吸収する性質を持っています。この過マンガン酸カリウム水溶液に太陽光あるいは標準光を照射しますと、この緑色から青緑色の光が吸収されてしまい、図3-3の紫線で示すようなスペクトルの光を透過してきます。緑色から青緑色の波長領域が欠如し、短波長領域の紫色と長波長領域の赤色の光が透過しますから、過マンガン酸カリウム水溶液は吸収する緑色から青緑色対して補色に相当する赤紫色に見えます。

標準光のスペクトルの強度比と比較して、夜の歓楽街ではネオンサインなどにより赤い色の光の強度比が大きくなっています。当然、そのような場所では全ての物が赤く見えますから、歓楽街に働く女性の顔色も赤みを帯びて若々しく美しく見えます。また、黄色の



サングラスはその補色に相当する青色の波長の光を太陽光から吸収してしまいますから、当然、サングラスを透して見える景色は黄色く見えます。しかし、暫くサングラスを掛け続けていると、網膜で感じる光の感度を視覚中枢で補正してしまい、黄色く見えていた景色は昼光色の景色に戻ってしまいます。このように人間の眼は相対的には極めて高い精度と感度を持って感知するようにできていますが、知覚した情報を常に視覚中枢で補正していますから、眼に入っているも見えなかったり、色の付いた物も無色に見えるような不思議が起こります。

絵の具は化学変化し難い色素物質

地上に進化・成育してきた人間は虹の7色の光が同時に眼に入ると、それぞれの光の色を打ち消すように光の感度を視覚中枢で補正して太陽光を白色(無色)として認識しています。太陽光のスペクトルの強度比を持たない光は白色(無色)の光には見えず、ある波長領域の光の強度比が大きい時にはその領域の波長の色を感じます。反対に太陽光のスペクトルの強度比に比較して、ある波長領域の光の強度が小さい時にはその領域外の波長の色を感じますが、その色は強度の小さな波長領域の光の補色に相当します。

過マンガン酸カリウム水溶液や赤インクのように、色素物質を白色の光で照らしますと、物

表 3 - 8 色素の色と吸収波長 (nm)

吸収光の色	吸収波長	色素の色
紫	400 ~ 430	緑
藍	430 ~ 490	黄
青	490 ~ 510	橙
青緑	510 ~ 530	赤
緑	530 ~ 560	紫
黄	560 ~ 590	藍
橙	590 ~ 610	青
赤	610 ~ 730	青緑

質は固有の波長領域の光を吸収してその補色の光を透過します。また、物質からはその波長の光は反射してきませんから、太陽光のスペクトルの強度比に比較して、結果としてその波長領域の光が欠如して強度が小さくなってしまい、色相環の補色に相当する色の光が色素から反射して来るために、補色の色をした物質に見えます。このような物質の吸収する光の波長領域とその色に対して補色に相当する透過光あるいは物質の色を表 3 - 8 にまとめておきます。

ある波長領域の光を吸収するこのような物質を紙や布や壁などの面に付着させれば、その部分だけで補色の色を反射してきます。人間は種々の情報や情景を伝承したり記録にとどめるために、水に溶解し難くしかも太陽光や空気などに対して安定で変化し難い色素物質を紙や布や壁などの面に付着させて、絵画や屏風や壁画として残してきました。水彩絵の具はこれらの色素物質をアラビアゴムやにかわなどのゼラチン状の物質に懸濁して絵画や屏風や壁画に付着し易くしたものです。また、炭素 = 炭素 2 重結合を持つ脂肪酸を多く含む乾性油に色素物質を懸濁させた油絵の具では空気や太陽光で乾性油が重合して樹脂化するために、画面に色素物質が固く付着しますから、絵画や屏風や壁画は長く保存されます。

図 3 - 9 絵の具の色と化学組成(その1)

	色名	色見本	組成
1	レモン イエロー		SnCrO ₄
2	ニッケル チタニウム イエロー		TiO ₂ -NiO-Sb ₂ O ₃
3	ビスマス イエロー		Bi ₂ O ₃
4	カドミウム レモン		CdS-ZnS
5	ウィンザー レモン		
6	トランスペアレント イエロー		
7	ウィンザー イエロー		
8	オーレオリン		K ₃ [Co(NO ₂) ₆]
9	カドミウム イエロー ペール		CdS-ZnS
10	ガンボージ ジェニュイン		
11	ニュー ガンボージ		
12	カドミウム イエロー		CdS
13	ウィンザー イエロー ディープ		
14	インディアン イエロー		K ₃ [Co(NO ₂) ₆]
15	カドミウム イエロー ディープ		CdS-CdSe
16	カドミウム オレンジ		CdS-CdSe
17	ウィンザー オレンジ		
18	ブライト レッド		
19	カドミウム スカーレット		CdS-CdSe
20	スカーレット レーキ		

図 3 - 9 絵の具の色と化学組成 (その2)

	色名	色見本	組成
21	パーミليون ヒュー		HgS
22	カドミウム レッド		CdSe
23	カドミウム レッド ディープ		CdSe
24	ウィンザー レッド		
25	ローズ ドーレ		
26	キナクリドン レッド		キナクリドン
27	パーマネント アリザリン クリムソン		
28	アリザリン クリムソン		アリザリン - Al
29	パーマネント カーマイン		
30	パーマネント ローズ		
31	ローズ マダー ジェニユイン		アリザリン - Al
32	キナクリドン マゼンタ		ジメチルキナクリドン
33	パープル マダー		アリザリン - Sn
34	パーマネント マゼンタ		
35	シオインディゴ バイオレット		チオインジゴ
36	コバルト バイオレット		$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$
37	ウルトラマリン バイオレット		$\text{Na}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_4$
38	ウィンザー バイオレット テイオキサジン		ジオキサジン
39	インダンスレン ブルー		インダンスロン
40	コバルト ブルー ディープ		$\text{CoO}-(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$
41	フレンチ ウルトラマリン		$\text{Na}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_4$
42	ウルトラマリン グリーン シェード		$\text{Na}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_4$
43	コバルト ブルー		$\text{CoO}-(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$
44	ウィンザー ブルー レッド シェード		
45	アントワープ ブルー		$\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
46	ブルシャン ブルー		$\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
47	ウィンザー ブルー グリーン シェード		
48	セルリアン ブルー		$\text{CoO}-(\text{SiO}_2)_n$
49	マンガニーズ ブルー ヒュー		$\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2-\text{BaSO}_4$
50	コバルト ターコイズ ライト		$\text{CoO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$
51	コバルト ターコイズ		$\text{CoO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$
52	コバルト グリーン		$\text{CoO}-\text{ZnO}$
53	ウィンザー グリーン ブルー シェード		
54	ビリジャン		$\text{CrO}(\text{OH})_2$
55	ウィンザー グリーン イエロー シェード		

図 3 - 9 絵の具の色と化学組成 (その3)

	色名	色見本	組成
56	ウィンザー エメラルド		$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{-Cu}(\text{AsO}_2)_2$
57	テール ベルト		
58	オキサイド オブ クロミウム		Cr_2O_3
59	コバルト グリーン イエロー シェード		CoO-ZnO
60	フッカーズ グリーン		
61	パーマネント サップ グリーン		
62	オリーブ グリーン		
63	グリーン ゴールド		
64	ネーブルス イエロー		$\text{Pb}(\text{SbO}_3)_2$
65	ネーブルス イエロー ディープ		
66	イエロー オーカー		Fe_2O_3
67	ロー シェンナ		$\text{Fe}(\text{OH})_3$
68	ゴールド オーカー		
69	キナクリドン ゴールド		
70	パーント シェンナ		Fe_2O_3
71	ライト レッド		Fe_2O_3
72	ベネシャン レッド		
73	インディアン レッド		Fe_2O_3
74	ブラウン マダー		
75	ペリレーン マルーン		
76	キャプト モータム バイオレット		
77	ロー アンバー		$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}$
78	パーント アンバー		$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}$
79	バンダイク ブラウン		
80	セピア		メラニン
81	インディゴ		インジゴ
82	ペインズ グレー		
83	ニュートラル チント		
84	ブルー ブラック		タンニン酸鉄
85	アイボリー ブラック		$\text{C-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
86	ランプ ブラック		C
87	チャコール グレー		C
88	デビィス グレー		
89	チャイニーズ ホワイト		ZnO
90	チタニウム ホワイト オペーク		TiO_2

近年になって開発されたアクリル絵の具は色素物質を含むアクリル樹脂を水に懸濁したもので、描画の後溶媒の水を乾燥すると樹脂が固化して堅牢な絵画や屏風や壁画になります。

色物質として先に例に挙げた過マンガン酸カリウムは多くの物質を酸化する性質を持っていますから、紙の上に付着させますと酸化反応が進行して過マンガン酸カリウムの独特の色を失ってしまいます。また、塩化コバルトは乾燥した状態では鮮やかな青色を呈しますが、結晶水を持つと赤紫色になりますから、湿度の変化により容易に変色してしまいます。種々の情報や情景を伝承したり記録にとどめるためには、このように本来の色が簡単に変化するような性質は絵の具には適していません。実際の絵の具には水に溶解し難くしかも太陽光や空気などに対して安定で変化し難い色素物質を選ばれてきました。油絵の具やキャンバスなどを取り扱う世界的な画材屋のウィンザー & ニュートンで販売している水彩絵の具の色名と色見本が手元にありましたので、色素物質の化学組成とともに表 3 - 9 に掲げておきます。例えば、硫化カドミウム(CdS)やフェリシアン化鉄($\text{KFe}[(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$) は 483 ~ 485nm の青色の光や 709nm の赤色の光をそれぞれ強く吸収しますから、補色に相当する黄橙色や青緑色の光をそれぞれ反射してきます。黄色に反射する硫化カドミウムは表 3 - 9 の 4、12、16 に掲げたカドミウムイエロー、カドミウムレモン、カドミウムオレンジなどの色名の絵の具に用いられていますし、フェリシアン化鉄は表 3 - 9 の 45 と 46 に掲げた青色のアントワープブルーやプルシャンプブルーの色名の絵の具に用いられています。

鮮やかな朱色の硫化水銀は表 3 - 9 の 21 に掲げたように朱あるいはパーミロンヒューとして絵の具に用いられてきましたが、生物に対する毒性により防腐剤や防虫剤としても用いられてきました。硫化水銀がこのように防腐剤や防虫剤でありながら鮮やかな朱色の色素ですから、法隆寺や東大寺や春日大社をはじめとして多くの神社仏閣の七堂伽藍を塗る塗料に使われてきました。当然、建立当時は法隆寺も東大寺も鮮やかな朱色に彩られて天国か極楽浄土を思わせる世界であったと思われます。しかし、1500 年以上にわたり風雨に晒されている間に、化学変化し難い安定な硫化水銀も風化してしまい、これらの古刹は現在では全く印象の異なる世界に変わっています。絵の具や塗料に用いられている多くの色素物質も長い年月の間に空気や水や太陽光により風化して変色しますから、寺院などの建造物や絵画などの歴史的な文化財は作成された当時の状態と現状の間には大きな差異が生じます。文化財を保存修復する時には、作成された当時の状態を復元すべきか、現状を維持すべきか非常に難しい問題で、作者の意思を尊重するか、見る人の感性を尊重するかまで考えなければなりません。

色調と明度と彩度の異なる無限に近い種々の色の絵の具や塗料が存在しますが、表 3 - 9 に掲げた 90 種類の絵の具の例でも明らかなように、多くの色素物質が用いられています。さらに、同じ組成でもその組成比の違いなどにより色調の異なる物もありますし、原子や陽イオンの励起による色素物質のほかに結合の励起による色素物質も含まれていますが、そのことについては第 4 章で考えましょう。