

(北川徹三) 水素の連続スペクトル並びに水素分子のエネルギー階段圖式 (171)

水素の連続スペクトル並びに 水素分子のエネルギー階段圖式

北 川 徹 三

緒 言

ここに言ふ水素の連続スペクトルは紫外に於ける光源としてよく用ひられるものであつて $\lambda 5000 \text{ \AA}$ から連続して $\lambda 1500 \text{ \AA}$ の近くまで緑の邊りから遠紫外に亘つて現れ、約 $\lambda 3000 \text{ \AA}$ の所に強さの極大がある。このスペクトルの起原に関しては仲々興味ある問題であつて、是迄色々の説がとなへられ又澤山の研究が爲されてゐるが、(歴史の詳細については Finkelnburg⁵⁾ の報告にある) 最近になつて漸く明かになつた結果を紹介したいと思ふ。

水素のスペクトルの内には尙此の他に周知のバルマー系線等の原子スペクトル及び一般に所謂多線スペクトル (Viellinienspektren) と呼ばれてゐる分子スペクトルがある。勿論バルマー其他の系線の収斂する極限に續いて連続スペクトル (Grenzkontinuum) が現れるが、これは今問題としようとする上述の意味の連続スペクトルとは別である。水素の分子スペクトルが何故多線スペクトルと呼ばれるかと云ふと、水素原子の質量が他元素に比較して極端に小さい事と二原子の核間の間隔が小さいのとで従つて分子の慣性能率 (Trägheitsmoment) が非常に小さく、普通に見る様な分子スペクトル特有の帶狀 (bandenförmig) を示す事が出来ないで、一つ一つの帯 (Banden) を構成する線と線との間隔が伸びた爲に恰も線スペクトルの様に赤外から遠紫外に亘る澤山の線となつて散在するからである。

扱て此の様な意味に於ける水素の連続スペクトルは一體何に起因するものであ

—(紹 介)—

(172) (北川徹三) 水素の連続スペクトル並びに水素分子のエネルギー階段圖式

らうかその塙體 (Träger) は分子であるか原子であるかが問題となるのであるが、種々の實驗の結果が示す所によると、刺戟條件を變へて、分子に起因すると云はれてゐる多線スペクトルが強さを増して來ると、それに連れて連続スペクトルも強さを増して來之に反して原子に起因するバルマー・スペクトルが強く現れて來ると多線スペクトルと連続スペクトルは相伴つて消えてゆく¹⁾と事實から連続スペクトルも多線スペクトルと同じく分子に起因するものであらうと言ふ事が出来る。連続スペクトルは一般に普通水素瓦斯放電管の陽柱に現れるものであるが、Wood 及び Bonhoeffer²⁾等の實驗では放電管の内面に鍍銀をした結果スペクトルの強度を増した事がある。これは放電管の中で出來た原子が鍍銀表面で再び水素分子に歸る爲であらうと考へられるのである。連続スペクトルは尙此の他に陽極線の實驗にも現れた事もあり、後述する Lau³⁾その他の研究では自由電子の衝突によつても發起される、又 Herzberg⁴⁾の無電極環狀放電 (elektrodlöse Ringentladung) の實驗は有名である。無電極環狀放電と云ふのは普通の兩極を具へた放電管の代りに電極の影響をさけ又特種の觀測を爲す爲に用ひられる裝置で放電管の外側に捲いた線輪に高周波の振動電流を通じて放電を起さしめるのである。

連続スペクトルはバルマー線とは全く異つた原因に屬するものである事は明かであるが、分子の多線スペクトルとも全くその行動を同じくするものとも言へないのである。それは刺戟電壓 (Anregungs spannung) が後者のそれよりもすつと小さいと言ふ事と、後者に比して瓦斯壓の影響を受け易い等と云ふ事からである。Oldenberg⁵⁾の研究では連続スペクトルは他のスペクトルに比べて氣體の壓力、放電管の電流密度、アルゴン瓦斯の混入、及び磁場等の影響を異にしてゐるのを見てをり、又この様な外部の條件の變化はスペクトル全體に一樣に影響を及ぼすので、連続スペクトルは全體として只一の基本原因から發生するものである事が分る。溫度の影響に就ては Takahasi⁶⁾及び Hukumoto⁷⁾が管を液體空氣で冷却すると連続スペクトルのみ特に強度を増加する事を報じてゐる。

(北川徹三) 水素の連続スペクトル並びに水素分子のエネルギー階段圖式 (173)

連続スペクトルは壓力の影響を受けて瓦斯壓が段々に減少するにつれてスペクトルは強さを減じ、遂に 0.08 mm. となるとも早や現れないのであるが Brasefield⁵⁸⁾ は更に壓力が減少して、0.0005 及び 0.0001 mm. になると再び異つた連続スペクトルが現れて来る事を發見した、これは前の如く紫外に入らずに $\lambda 5300 - \lambda 4150 \text{ \AA}$ の間に存在して極大を $\lambda 4800 - 4500 \text{ \AA}$ の間に持つてゐるので今迄の連続スペクトルとは全く別物である。これについては Herzberg⁴⁾ が同様な觀測をしてゐる他、餘り報告されたのを見ないがその起原に關しては、再び後に觸れる事にする。

[I] 連続スペクトルの起原に關する諸説

此の様な興味ある水素の連続スペクトルの發生機構に就ては今日迄色々の假定によつて様々な説明が試みられたが以下順を追うてその概略を述べよう。⁵⁹⁾

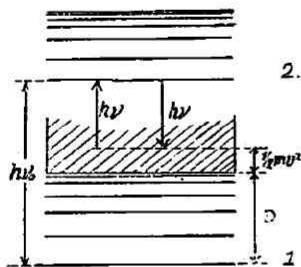
連続スペクトルの發起條件から推察する事が出来る様にその擔體は原子ではないと云ふ事は今や一般に認められた事實である。夫れ故に Crew u. Hulbert⁵⁾ の提唱したバルマー線が異常に擴がつたものであると云ふ (Linienverbreiterung) 説は當然棄てなければならない。又それ以前にも同氏及び Horton u. Davies⁶⁾ によつて採用された H_2^- 分子説も今日分光學的に何等實證を得たわけで無いからこれも充分なる説とは言へない。連続スペクトルは温つた水素ガスの場合に特に良く現れる事があるので Lau¹⁰⁾ はこれを水蒸氣の作用に歸した事もあるが、寧ろこれは第二義的の作用とでも云ふべきものであらう。そこで擔體として可能性のあるのは中性分子 H_2 とそのイオン H_2^+ のみである。Herzberg (l.c.) は彼の無電極環狀放電の研究によつて H_2^+ イオンを考へてゐるが、これは未だ問題であつて Hiedemann⁸⁾⁾ の反對説もある。

次の人々は水素の連続スペクトルの起因として中性の H_2 分子を考へてゐる。即ち Schueler u. Wolf¹¹⁾ は二個の中性原子が衝突して再び一個の中性分子を作る際にその時自由になつた分子解離熱 (D) と原子間の運動のエネルギー ($\frac{1}{2}mv^2$)

(174) (北川徹三) 水素の連続スペクトル並びに水素分子のエネルギー階段圖式

とが輻射線として放出されて連続スペクトルを與へるものであると考へた (Wiedervereinigungsleuchten)。しかしこの考へでは發起スペクトルの波長は $h\nu = D + \frac{1}{2}mv^2$ で與へられて、 $D=4.35 \text{ Volt}$ であるから、スペクトルの最も長い波長の端は $2900 \text{ \AA}$ になければならない。然るに事實連続スペクトルは $2900 \text{ \AA}$ よりも更に長波長の方から強く現れてゐるから、この説明には予盾がある。

第一圖



中性の原子に電子が衝突した場合には一種の親和力によつて結合してイオンになる。この際に連続したスペクトルを出すものであるとして (Elektronenaffinität) 説明したのは Franck⁽¹²⁾ (1921) であるが、其後 Franck u. Blackett⁽¹³⁾ と共に第二の刺激階段に刺激された水素分子が、第一圖の矢印(↓)で示す様に、二個の正規原子 (normale Atome) に解離するときに發生する

ものであると考へた。(Zerfallsleuchten) 圖は二個の原子を持つた水素分子の振動圖式であつて、1 及び 2 は最深項及びその次の刺激項を表はす。しかし乍ら後の考へでは、解離しない前の 1 の階段が實際に見付からなければならぬ筈であるのに、實驗的に見付からないと云ふ事はこの状態は非常に不安定で、この項に電子の轉移が起れば必然的に解離して了ふであらうとの考へを導くのである。

〔II〕 Winans 及び Stueckelberg 説

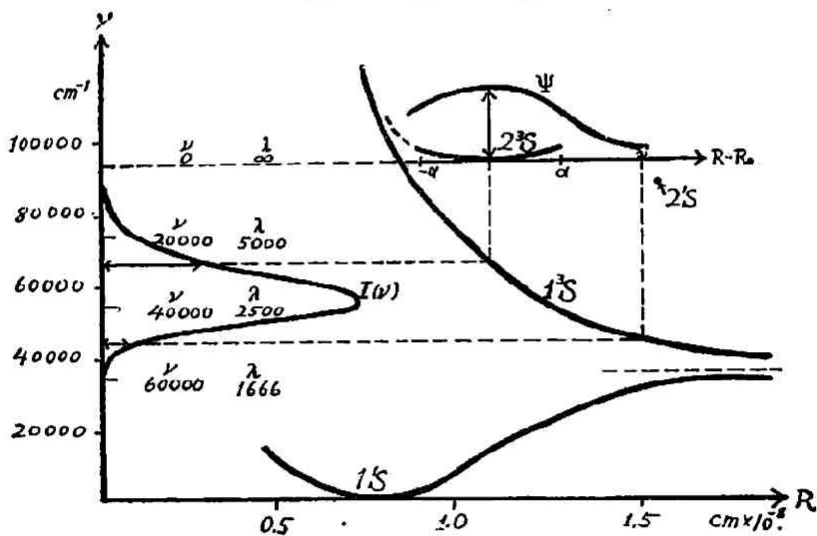
所が 1928 年に Winans 及 Stueckelberg⁽¹⁴⁾ の假説が出るに及んで今迄説明に非常な困難を感じてゐた水素の連続スペクトルの發生機構が最も自然的によく解釋せられる事が出来る様になつた。この前年に Heitler u. London⁽¹⁵⁾ は H_2 分子の最安定状態 (Grundzustand) のエネルギーを量子力学から計算した結果、今迄知られてゐた 1^1S と云ふ項の他にも一つエネルギーの極小値を持たない 1^3S 項が

(北川敬三) 水素の連続スペクトル並びに水素分子のエネルギー階段図式 (175)

存在する事を発見した。これらの項のエネルギー曲線は第二圖に示す通りであつて Y. Sugiura¹⁶⁾ の計算によると、縦軸に分子エネルギーを 1cm の中に含まれる波数 (ν) の単位で表はし、横軸に原子核間の距離 (R) をとれば 1^1S , 1^3S , 2^3S などの曲線を得る。圖で分る通り、 2^3S , 1^1S はエネルギーに極小値があるが 1^3S のみは極小値がない。 1^3S は 4.35 Volt (H_2 の解離エネルギー) だけ 1^1S よりも高い。

そこで Winans u. Stueckelberg は刺戟状態 (Anregungszustand) にある分子が電子の轉移によつて此の 1^3S と云ふ不安定な状態に落ちると、この曲線に沿つてエネルギーの小さい方へと移行し、遂に分子は核間の距離が大きくなつて二個の原子に解離する。この際に發生する量子化されないエネルギーが連続スペクトルを與へるのであると解釋した。

第 二 圖



Winans u. Stueckelberg: *Proc. Nat. Acad. Sc.* 14, 867. (1928)

—(紹介)—

(176) (北川徹三) 水素の連続スペクトル並びに水素分子のエネルギー階段図式

Winans 及び Stueckelberg は更に Franck-Condon¹⁷⁾ の理論を基礎にして量子力學的に、連続スペクトルの強さの配布状態を計算して見たが(圖の I(ν) 曲線) スペクトルの發端及び極大の位置はよく實驗事實と一致してゐる。

最近の Finkelburg 等の實驗の結果はいかによくこの Winans 及び Stueckelberg 説が事實に適合するかを證明してゐるが是等の實驗事實を述べるに先だつて理解の都合上水素分子のエネルギー階段圖式について一通りの説明を加へておく。

[III] 水素分子の分子スペクトル系

所謂多線スペクトルと呼ばれてゐる水素の分子スペクトルは前にも述べた通り見た所甚だ複雑な有様を呈してゐてこれらを一々分析して系統をつけると云ふ事は仲々困難な仕事であつた。

尙この困難を深めるものは正確な線の波長の測定値が無かつた爲でもあるが、近年波長測定 of 文獻として擧げ得るものには Merton u. Barrat¹⁸⁾ (1922), T. Tanaka¹⁶⁾ (1925), Deodhar²⁰⁾ (1926), Poetker²¹⁾ (1927) 及び Gale, Monk u. Lee²²⁾ (1923), Finkelburg²³⁾ (1929) の測定値がある特に Gale, Monk u. Lee は $18902 \text{ \AA} - 13394 \text{ \AA}$ の間に於て 3064 本の線を Finkelburg は $14861 \text{ \AA} (\text{H}_\beta) - 13314 \text{ \AA}$ の間に於て更に 3657 本の線を測定してゐる。これらの測定値を材料にして帶分析を行つた結果 Richardson 及び Mecke 其他の人々の力によつて、水素分子のエネルギー階段圖式を畫く事が出来る様になつた。

H_2 の分子は二個の電子をもつてゐるから丁度ヘリウム原子の様にパラ及びオルト (Para-u. Orthosystem) の二系を有し、従つてそれに相當して單一項系 (Singulettsystem) 及び三重項系 (Triplettsystem) の二つがある。

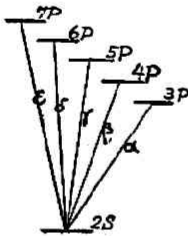
(1) バルマーバンド

扨て最初に多線スペクトルの一部の少數の線を分析して、これを水素の分子ス

(北川徹三) 水素の連続スペクトル並びに水素分子のエネルギー階段圖式 (177)

ペクトルであると認めたのは Fulcher (1623)²⁴⁾ であつて、現在フルヘルバンド (rote u. grüne Fulcherbanden) と呼ばれてゐるのが之である。1926 年には Richardson²⁵⁾ が一層廣い範圍に Fulcherbanden をも含めた赤外から紫外に亘る一列の帯系を発見したが、これは非常に水素原子のバルマー系式によく似てゐるので α -, β -, γ -, δ -, ϵ -Banden と名付けた。それ故に之を Balmerbanden とも呼ぶ事もある。Richardson の見出した帯系は第三圖に示す様に皆一つの共通

第 三 圖



の終項を持つてをつて、初項が色々の刺戟状態に相當するものである。夫れ故に Richardson は α -Banden は $3 \rightarrow 2$ (即ち $3^3P \rightarrow 2^3S$), β -Banden は $4 \rightarrow 2$ ($4^3P \rightarrow 2^3S$), 順次 γ -, δ -, ϵ - は $5 \rightarrow 2$, $6 \rightarrow 2$, $7 \rightarrow 2$, ($5^3P \rightarrow 2^3S$, $6^3P \rightarrow 2^3S$, $7^3P \rightarrow 2^3S$) であると考へた。丁度 H 原子に於ける H_α ($3 \rightarrow 2$), H_β ($4 \rightarrow 2$), H_γ ($5 \rightarrow 2$) と同一型式である。

其の後 1929 年にバルマーバンドに關する更に詳細な三つの論文が公にされた。Finkelburg u. Mecke²⁶⁾ は先きに自分の測定した測定値 (l. c.) 及び Gale, Monk u. Leel (l. c.) の膨大な測定値を用ひて、複雑な廻轉及び振動分析を行ひ、 α -, β -, γ -, δ -Banden の Q 一枝 (Q-Zweige) について、報告をしてゐる。然しこの論文にはバルマーバンドを單一項系であると考へてゐるが、後になつてやはり三重項系であると訂正された。Finkelburg u. Mecke は此の後にも屢々三重項系を單一項系に單一項系を三重項系に記載してゐるが當時は兩項系をはつきりときめる事が出来なかつたのである。

(Schaffernicht の項参照) 同年に Richardson u. Das²⁸⁾ 及び Sandemann の研究があり、P- 及び R- 枝に就て報じてゐる。

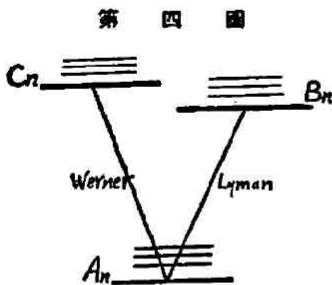
(2) リーマンバンド及びウエルネルバンド

次に紫外部に於ける多線スペクトルの一部は ($< 1675 \text{ \AA}$) 最初 Schumann に

(178) (北川徹三) 水素の連続スペクトル並びに水素分子のエネルギー階段圖式

よつて発見せられたが、二個の帯系として系統だてたのは Lyman (1924) 及び Werner (1926) の二人である。この故に夫々リーマンバンド (Lymanbanden) 及びウエルネルバンド (Wernerbanden) と呼ばれてゐる。

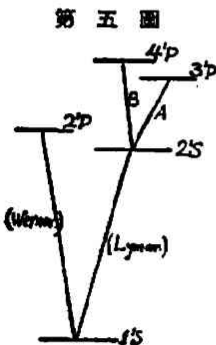
Dieke u. Hopfield (1927) は是等の研究と H_2 の吸収スペクトルから得た



結果とを総合して、遂に此の二つのバンドに共通の A_n と云ふ振動帯系を見して、初項を夫々 B_n, C_n とするとリーマンバンド ($B_n \rightarrow A_n$), ウエルネルバンド ($C_n \rightarrow A_n$) として現はす事が出来た。即ち第四圖の様である。T. Hori も更に詳細な微細構造を分析して A の状態を H_2 分子の最安定状態 (1^1S) と考へて水素

の正規分子の慣性率を $4.67 \times 10^{-4} \text{ gr. cm}^2$ と出してゐる。其ののち Kemble u. Guillemin のこれに關する研究も見受けられる。

現在では Dieke u. Hopfield の用ひた項記號 A, B, C は夫々 $1^1S, 2^1S, 2^1H$ と書き改められてリーマンバンド ($2^1S \rightarrow 1^1S$), ウエルネルバンド ($2^1H \rightarrow 1^1S$) であると考へられてゐる。しかし當時 Finckenburg u. Mecke のみは B_n を 2^3S と考へてゐたから當然リーマンバンドは ($2^3S \rightarrow 1^1S$) なる Interkombination を認めねばならなかつた。



(3) A-, B-, C-, バンド

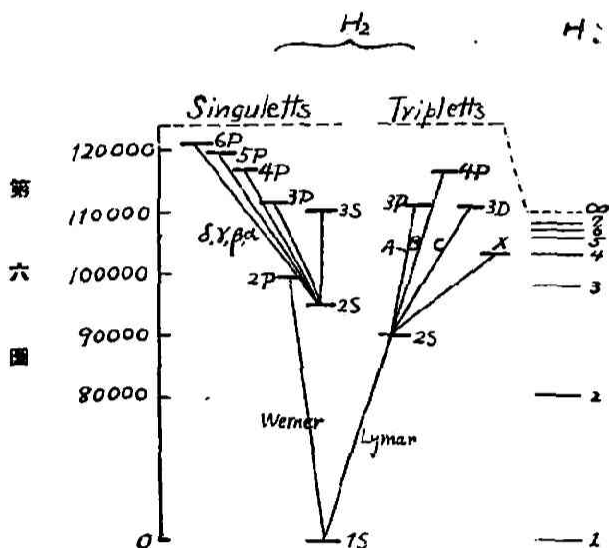
緑から紫外に亘る多線スペクトルから Richardson (1927). は更に二三の帯系を見出して、A-, B-, Banden と名付けた。之等はヘリウムのバラ系に似てゐるので單一項系に属するものであらうと考へて電子轉移は A- バンド ($3P \rightarrow 2S$) B- バンド ($4P \rightarrow 2S$) であると假定した。所がこの二つのバンドの共通の終項

(北川徹三) 水素の連続スペクトル並びに水素分子のエネルギー階段図式 (179)

である $2S$ が果してリーマンバンドの初項の $2S$ (Dieke u. Hopfield の B_n 項) であるかどうかには就ては、帯分析の結果両方から得られた分子恒数の一致より全く同一の $2S$ である事が確められて、紫外部にある多線スペクトルと可視部にあるものとの間に一つの聯絡が付けられた。 $2S$ を共通の終項にもつバンドについては 1929 に更に詳細な帯分析の結果を Richardson u. Davidson (1929) 及び Finkelburg u. Mecke³³⁾ (1929) が殆ど同時に出してゐる。Finkelburg 及び Mecke は此處にも単一項系であるべき A -, B - バンド等を三重項系と記載してゐるので甚だ煩雜な感を抱かせる。

最近 Bay, Finkelnburg u. Steiner (1931) は刺戟條件を異にして黄の部分に現れる ($Z \rightarrow X$, ($Y \rightarrow X$) と云ふ未知のバンドを発見したが何れの項がこれに相當するか未だ決らない。

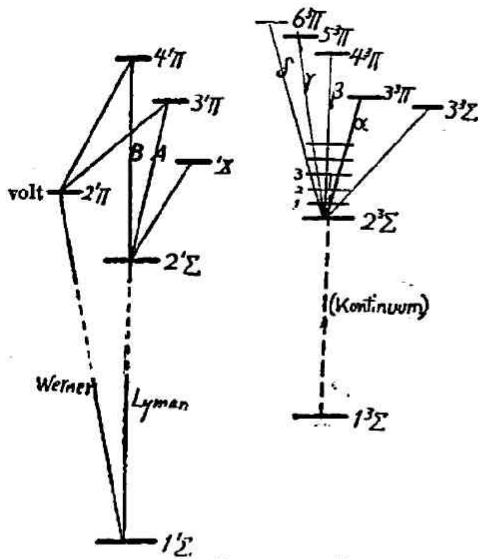
(4) エネルギー階段圖式



Finkelburg u Mecke: Z. Phys. 54, 597. (1929).

(180) (北川徹三) 水素の連続スペクトル並びに水素分子のエネルギー階段圖式

第七圖



Finkelburg: *Z. Phys.* 62, 624. (1930).

計算に依るものである。 $2^3\Sigma$ の上に 1, 2, 3 と記した短線は振動階段である。(後節参照)

これで水素の分子スペクトルの分析結果を概略お傳へしたので次には主題の連続スペクトルに返つてその發生機構について述べてみたいと思ふ。

尙近頃の研究によると Finkelburg, Lau u. Reichenheim⁴⁰⁾ は轉軌分散寫眞(後述)の結果から 11.78 Volt の所に項がなければならぬ事になるが、これが丁度 Richardson^(2:81) の最近の報告による $2^3\Pi$ (11.8 Volt) ではなからうかと思はれる。

以上の結果をまとめて圖式に現はすと次の如くなる。第六圖は Finkelburg u. Mecke (1929) のであるが前に屢々言つた通り Singulett と Triplett とが反對になつてゐる事は勿論、その他にも多少現今行はれてゐる圖式と相異した所を見る。(Handb. d. Phys. XXI, 540. 1929)

最も新しいエネルギー階段圖式は Finkelburg³⁹⁾ の與へた第七圖である。圖中 S, P などには現在の記號法に従つて Σ, Π と書き改められてゐるが、右の三重項系に屬する最も深い項、 $1^3\Sigma$ は前に述べた Heitler u. London (l. c.) の

[IV] Winans-Stueckelberg 説に對する實驗的證明

先きに述べた如く Winans 及び Stueckelberg の提出した説明によつて連続スペクトルの起因は理論的には明かになつたのであるが、W. Finkelburg³⁷⁾ は確かな實驗事實の上からこの説に對して證明を與へてゐるから極く最近に至るまで彼の説明を御紹介しようと思ふ。(第七圖参照)

此處で再び Winans 及び Stueckelberg の説を考へてみると彼の説によると $1^1\Sigma$ の他に Heitler 及び London (l. c.) の計算から出て來た $1^3\Sigma$ と云ふ不安定な項が存在してゐて $2^3\Sigma$ から $1^3\Sigma$ の電子轉移によつて必然的に分子は解離して過剰の運動のエネルギーは連続スペクトルを與へると云ふのであつた。所が次に前に述べた水素の多線スペクトルの分析の結果からバルマーバンドの共通項である 2Σ ($2^3\Sigma$ であるか $2^1\Sigma$ であるかは未だきまつてゐない) からは一つも一つ下の最深項 (1Σ) への轉移を見出し得ないと云ふ事實とこの假説とを比べ合せてみると、一の轉移も實驗的に發見されない 1Σ が Heitler u. London の云ふ不安定な $1^3\Sigma$ ではないかと云ふ事が考へられるのである。

$2^3\Sigma$ はバルマーバンドの終項であるからもし $2^3\Sigma \rightarrow 1^3\Sigma$ によつて分子の解離を伴つた連続スペクトルが発生するものと考へるならば、必ずや連続スペクトルとバルマーバンドと密接な關係が無ければならないと云ふ事になる。これとよく一致する事實は Gehrke u. Lau³⁸⁾ や Herzberg³¹⁾ 及び Hiedemann⁶⁰⁾ の實驗に於て發起條件を變へると連続スペクトルはバルマーバンドスペクトルと相伴つて同様な變化をするが多線スペクトルの他の部分とは全く異つた行動をとると云ふ事が分つてゐる。

Winans u. Stueckelberg の假説によると $2^3\Sigma \rightarrow 1^3\Sigma$ の際に發生するエネルギーは三つに配分される、即ち、分子が原子に解離する爲に要する解離エネルギー (4.4 volt) と連続スペクトルの發起に要するエネルギーと、解離原子の相互に隔

(182) (北川徹三) 水素の連続スペクトル並びに水素分子のエネルギー階段図式

つてゆく運動のエネルギーとである。Finkelburgは連続スペクトルの刺激エネルギーを 12.6 volt と測定してゐるから、それから解離エネルギー (4.4 volt) を引くと 8.2 volt になる。連続スペクトルの強さの極大は $2500 \text{ \AA}$ (ca 5 volt に相当する) の所にあるから、残りの 3.2 volt が原子の運動のエネルギーとなる筈である。 $eV = \frac{1}{2}mv^2$ の式から計算をすると原子の速度は 10^6 から 10^7 cm/sec 程度のものとなる。

これを実際に證明するにはドブラー効果 (Dopplereffekt) によるのが便であるが、 $2^3\Sigma \rightarrow 1^3\Sigma$ によつて生じた原子は共に正規原子となつてゐるからスペクトルを現はさない。それ故に Finkelburg は紫外にあるリーマーン線の吸収を検査して、Dopplereffekt による線の擴がりか $0.5 \text{ \AA}$ に達する事を見て ($\Delta\lambda/\lambda = v/c$) 假説の優れた説明であると言つてゐる。

Finkelburg u. Mecke⁽³⁵⁾ は前の論文に於て $2^3\Sigma$ 項の値を 11.84 volt (96000 cm^{-1}) と與へてゐるのであるが、連続スペクトルの最低刺激エネルギーは 12.6 volt であるから、約 0.8 volt だけ $2^3\Sigma$ 項より高いわけである。それ故にこの假説を用ふるならば H_2^- 分子はスペクトル發起までに少なくとも $2^3\Sigma$ より 7160 cm^{-1} 高い第三の核振動の状態まで刺激されて居なければならないと云ふ事になる。(第七圖参照)

然し乍ら何故に此の様な臨界的な第三の核振動状態が存在するかと云ふ事については一も満足な説明を與へる事が出来ない、又これが出来なければ Winans u. Sturckelberg の假説に對する明かな難點となるのである。

しかし Finkelburg は暫時これらの説明をさけて、假りに核振動の起らない $2^3\Sigma$ 項 ($v=0$) は一種の準安定状態 (metastabiler Zustand) であつて、第三の核振動状態へ持ち來されて始めて連続スペクトル發起が起るものであると考へた。

兎に角此の臨界の第三核振動状態を假定する事によつて連続スペクトルが壓力

(北川徹三) 水素の連続スペクトル並びに水素分子のエネルギー階段圖式 (183)

に影響される事が説明されると云ふ。即ち低い壓力では放電管の中で起る電子の速度が高壓の場合よりも大きくなり従つて一層高い $3^3\Pi$, $4^3\Pi$ などの刺戟状態が起り易い、そしてこれらの状態からバルマーバンドスペクトルを出して $2^3\Sigma$ に歸るのであるがバンドの強さの配布から察すると、 $2^3\Sigma$ の最も核振動の小さい状態へ落ちて了ふものである。しかるに連続スペクトルは第三の核振動にまで刺戟され始めて發起を起すものであると考へると低壓に於て連続スペクトルが弱いと云ふ理由になる。又高い壓力の場合には電子の速度が小さくて、直接に $2^3\Sigma$ が刺戟されるものが多いであらうし又衝突の回数が多くなるからその爲に $2^3\Sigma$ の核振動が刺戟されて臨界の振動状態を越えるやうになると連続スペクトルが現れると説明してゐる。

連続スペクトルの強さの配布 (Intensitätsverteilung) に就ては東北帝大の稲本³²⁾氏によつて $\lambda 4500 \text{ \AA}$ から $2500 \text{ \AA}$ まで測定された。そして $\lambda 2500 \text{ \AA}$ に強さの極大があつて、極大の強さは $\lambda 4500 \text{ \AA}$ の強さの約 10 倍となつてゐると云ふ事は Condon の説に基いて Winaus u. Stueckelberg (l. c.) が量子力學的に導いた結果とよく一致してゐる。

連続スペクトルの最低刺戟速度を 12.6 volt と與へたのは Lau-Reichenheim⁴⁰⁾ の刺戟分散寫眞 (Anregungsdispersionsaufnahme) に依るものであつて、それ迄にも Horton u. Davies⁴¹⁾ (1923) 及び Lau⁴²⁾ (1925) は 12.6 volt, Kaplan⁴³⁾ (1927) は 11.6 volt を得てゐるが、刺戟分散寫眞によると 11.6 volt は餘りに低く 0.2 volt の誤差で 12.6 volt と確定した。ここに云ふ Lau-Reichenheim の刺戟分散寫眞 (Lau-Reichenheim) と云ふのは 瓦斯放電管に於て Faraday の暗黒から陽柱へ移る部分は電子が徐々にその速度を増してゆく所であつて、従つて電子の速度の増すに従つて色々の状態に刺戟された原子或は分子が空間的に配置される事になる。それ故にこの部分に分光器のスリットを縦において寫眞をとれば電子のある速度の所からスペクトル線が急に現れて來る模様を見る事が出来る。

(184) (北川鐵三) 水素の連続スペクトル並びに水素分子のエネルギー階段圖式

スペクトル線が急に現れ始めた點は即ちその線の最低刺戟電壓に相當するものであるから、電子の速度からかなり正確にこの値を定める事が出来るのである。もしかうして一たん現れたスペクトル線が再びある電子速度に達したときに消えてゐるならば、この線にはそれ以上の電子速度では刺戟されないと云ふ最高刺戟電壓が存在する事を示すのである。(第九圖參照) 水素の連続スペクトルの場合には明かに最高電壓 (Obere Grenze) が存在するので、その値は 13.9 volt である。それ故に連続スペクトルは 13.9 volt に等しいかもしくはそれよりも高い電壓に相當する電子速度ではもはや刺戟される事は出来ないと云ふ事が出来る。

この事は 13.9 volt よりも上にある 3^3H 及び 4^3H 其他の項は連続發起の原因にあづかれないと云ふ事を示すのである。唯一つ 13.77 volt にある $3^3\Sigma$ 項のみはこの範圍に入つて来るが $3^3\Sigma-2^3\Sigma$ は Σ 間の轉移であつて非常に弱くしか現れないから殆ど考へるには及ばない。尙又この實驗から分る事は放電管のこの部分には H_2^+ イオンは存在しないので連続スペクトルは H_2^+ に関係しない事は確かである。

扱へ、分子が電子衝突によつて刺戟される際を考へてみるに、ある速度をもつた電子の衝突によつて生成される刺戟分子の數(即量子生成率)と電子速度との間の關係を曲線に表はすと Seeliger の刺戟曲線 (Anregungsfunktion) を得る。連続スペクトルの場合では刺戟範圍は 12.6 volt と 13.9 volt の間の狭く限られた範圍しか持つてゐないからその刺戟曲線は急に上つて急に下る鋭い極大値を有すると云ふ事が出来る。

此の様な例が他にもないかと考へてみるとヘリウムのスペクトルに於て Dymond (1925)⁴¹⁾ によつてなされたヘリウム原子の 2^3S と云ふ準安定項の刺戟曲線に多くの類似點を見出すのである。ヘリウム原子はやはり電子二個を持つてゐるから H_2 分子と同じく單一項系と三重項系とを有し、三重項系には Pauli 禁制によつて最深項 (1^1S) は存在しないが準安定項の 2^3S が H_2 分子の $2^1\Sigma$ (バルマー帯

(北川徹三) 水素の連続スペクトル並びに水素分子のエネルギー階段圖式 (185)

系の終項) と相當するのである。ヘリウムの最深項は 1^1S であるが電子衝突によつて 2^3S 項が刺戟される場合には一時禁制 (單一項系と三重項系との間の轉移) が破れて従つて狭い範囲の刺戟曲線と與へるものであると考へられる、同様な理由によつて狭い刺戟曲線を示す例は水銀 Hg の $1^1S \rightarrow 2^3P$ に於ても見出される。即ちヘリウム原子に於ける $1^1S \rightarrow 2^3S$ と水素分子における $1^1\Sigma \rightarrow 2^3\Sigma$ とは互に相對應する點を多くもつてゐるのであるから、 $2^3\Sigma$ から出發する H_2 の連續スペクトルが狭く限られた刺戟範囲を有する事も類推できるのである。

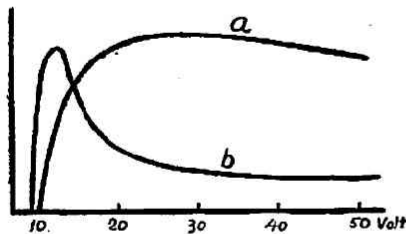
〔V〕 刺戟曲線 (Anregungsfunktion)

今迄舉げた種々の實驗事實は Winans u. Stueckelberg の $2^3\Sigma \rightarrow 1^2\Sigma$ 轉移説を裏書きする種々の材料を供給したわけであるが、未だ Balmer banden が確かに三重項系に屬するものであるのか將又單一項系であるのか (Mecke u. Finkelnborg はこの反對に考へてゐた如くに) はつきりとした實驗的證明が無かつたのである。所が極く最近 Schaffernicht (1930) の水銀のスペクトル線の研究から、
(26) (27) (34) (35) (45) (46)
 スペクトル線の刺戟曲線の形狀によつて單一項系と三重項系とを區別する事が出来るやうになつた。彼は電子衝突によつて水銀原子を刺戟する場合に、電壓を變へる事によつて衝突する電子の速度を自由に調節し種々の速度に對するスペクトル線の強さの變化を測つて刺戟曲線を畫いたのであるが (刺戟曲線には電子衝突によつてある項が刺戟される確率を表はすものと、あるスペクトル線の發起の確率を表はすものとの二つがある事を忘れてはならない、今の場合は後者である。面白い事には第八回に示す様に横軸に電壓を記し縦軸にスペクトル線の強さをとると單一項系は曲線 a の如くに 30—40 volt の邊にゆるやかな極大値 (Optimalgeschwindigkeit) を示し、又ゆつくりと降つてをる (Singuletttypus)。それに反して三重項系は曲線 b の如くに最低刺戟電壓より直ちに急な上昇を示して極大値に達し、又直ちに降つて後はゆるやかな下降をしてゐるのを見るのである (Triple-

(186) 水素の連続スペクトル並びに水素分子のエネルギー階段圖式 (北川敬三)

ttypus)の刺激曲線の概念は Seeliger⁴³⁾ によつて始めて建てられたのであるが、上の事實は既に Hanle⁴⁷⁾ (1929) によつても亦ヘリウムスペクトルの研究に於て見出されてゐる。かのスペクトル線の強さに関するオルンシュタイン、ブルゲル、ドルゴロの總和法則(Ornstein-,Burger-,Dorgelosche Inetensitäts-u.Summenregel)が

第 八 圖

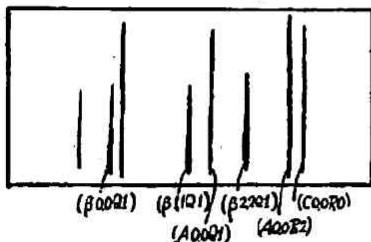


事實と適合しない場合が生ずるのはスペクトル線の強さは原子そのものの性質によるばかりでなく此の様な衝突電子速度によつて變るからである。

もし水素分子より生ずるスペクトル線に就ても同様な刺激曲線の研究が爲されるならば、水銀原子に見付かつた現象が又水素分子にもかへはまるものであると云ふ事が分る。此の問題に關しては既に古く Gehrke u. Lau⁴⁹⁾ (1923) の研究が想ひ出される。彼は水素瓦斯中において陰極線を當てたスペクトル寫眞をとつたがそれは第九圖の略圖に示す様に圖の下部は電子の速度の小さい部分、上部になる程速度は大きくにつてゐるから各線の電壓を一目で見る事が出来る。この内最初現れて強さが極大に達し、ずつと同じ強さで上部まで延びてゐるものと現れ始めるや直ちに極大に達して、上ま

第 九 圖

Gehrke u. Lau.



で延びずにある所で消失して、それより大きい電子の速度でも早や現れて來ない線とが介在するのを見る事が出来る。

これらの線は前者は第七圖の左側、後者は同圖の右側に記した項系に屬する線の一部であるから、丁度水銀原子の三重項系とよく似た性質をもつてゐることが分

る。Gehrke u. Lau の近年の研究によると明かに N_2 の三重項系に屬するスペ

(北川徹三) 水素の連続スペクトル並びに水素分子のエネルギー階段圖式 (187)

クトル線が上と同様の寫眞に於て恰も H_2 の α - β 系と同じ様子を示す事が分つた。

以上の比較から分子スペクトルに於ても三重項系に屬するものは狭く限られた範圍を有する刺戟曲線をもつものであると結論する事が出来る様であるが、尙この結論を確かめるものは最近に現れた Beutler u. Eisenschimmel⁵⁰⁾ (1930) の論文である。彼等は異つた項系間の轉移 (Interkombination) に就いて次の様に述べてゐる。

單一項系を與へる分子は分子内の二つの電子が互に反對の方向 (antiparallel) のスピン (Spin) をしてゐる場合で三重項系は平行 (parallel) なスピンをしてゐ

る電子によつて與へられるのであるが、今電子衝突によつて單一項系から三重項系が刺戟される場合 (Interkombination) を考へてみると Wigner の衝突の際に於ける全體としての項の多重性の保存律によつて第十圖の様に電子の交換が行はなければならない。(矢は電子のスピンベクトルの方向を示す) Beutler u. Eisenschimmel はこの様な電子交換が起る爲にはその際に

ある一定の共鳴時間 (Resonanzzeit) とも云ふべきものが必要であると考へたのでこの假定によると一重三重項系間の轉移が起る爲には衝突電子のもつてゐる運動のエネルギーが分子の項の刺戟エネルギーより餘り大きくない事が必要なのである。もし餘り大きいエネルギーで衝突をしたとすると電子を交換するに要する時間を待たずに一部のエネルギーを與へたのち残りの運動のエネルギーで衝突電子は分子の作用球の應圍外に出て了ふからである。

斯う考へると單一項系の最深項 (1^1D) から三重項系 (2^3D , など) が刺戟される場合には衝突電子の運動のエネルギーが項の刺戟電壓に丁度達したときに最も電子交換の確率が大きいと云ふのであつて、それより電子の速度が更に大きくなるとその確率は急に減少するこれに反して單一項の刺戟には電子交換は伴はない

(183) (北川徹三) 水素の連続スペクトル並びに水素分子のエネルギー階段圖式

から極大値に達したのちも電子の速度に應じて項の刺戟が可能であると考へられる、即ちこの考へによつて Seeliger の刺戟曲線に單一項系三重項系の特異な極大値の存在の理由を説明する事が出来るのである。この理論の好適の實例として Schaffernicht の水銀原子及び Gehrke u. Lau の水素分子のスペクトル線の實驗がある事は述べた通りであるが最近 Schaffernicht の後をうけて K. Larché⁵⁴⁾ (1931) が Zn, Cd のスペクトル線についてよく一致した事實を報告してゐる。

以上の諸種の證查によつて第七圖右側の項系は三重項系でなければならず従つて左側のは一重項系である事が明かとなつた。即ち、バルマーバンドの終項である 2Σ は Winans 及び Stueckelberg の連続スペクトルの初項である $2^3\Sigma$ に相異なく、最深項 $1^1\Sigma$ から刺戟されるものであると云ふ事が色々の根據から確められたわけである。

〔VI〕 最後の問題の解決

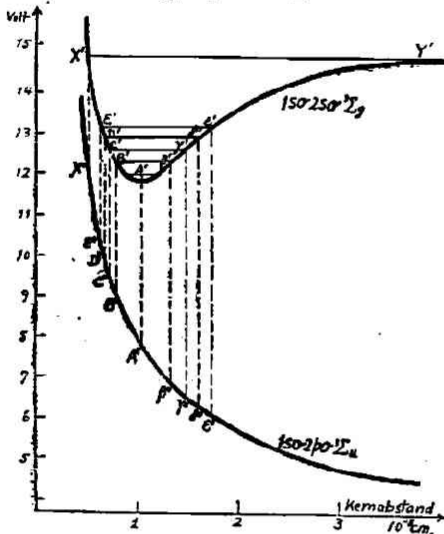
$2^3\Sigma$ 項の値は 11.84 volt であるのに連続スペクトルの最低刺戟電壓は 12.6 volt でなければならない事實を説明する爲に先きに Finkelburg³⁷⁾ は $2^3\Sigma$ の第三の核振動状態にまで少くとも刺戟されねばならないであらうと考へたのであるが、それならばどうして斯の如き臨界の状態の存在する事を説明する事が出来るであらうか、この問題に關しては最も新しく出た Finkelburg u. Weizel⁵⁵⁾ (1931) の説明によつて容易に解決されて益々 Winans u. Stueckelberg の假説を確めるに至つた。

第十一圖は横軸に原子核の間の距離をとり、縦軸に分子の位置エネルギーをとつた、エネルギー曲線であるが、連続スペクトルを起す $2^3\Sigma \rightarrow 1^3\Sigma$ ($1S\sigma 2S\sigma^3\Sigma g \rightarrow 1S\sigma 2P\sigma^3\Sigma u$) の場合を大きく示したのである。 $2^3\Sigma$ 曲線にひいた水平線は核振動水準線を表はし電子轉移は核振動の靜止點 $E' \epsilon' D' \delta'$ などで最も起り易いからこれらの點より引いた垂線の長さ ($A'A'', B'B'', \beta\beta'', \gamma\gamma''$) は發起した、光の

(北川敬三) 水素の連続スペクトル並びに水素分子のエネルギー階段図式 (189)

振動数に比例する。圖によつて分る様に $E'E''$, DD'' , CC'' と移るに従つて線分の長さは増し振動数は増加する(短波長の方に移る)が、かへつて刺戟電壓は減少して極少値に近づく事が分る。そして AA' に達したならば刺戟電壓はもつとも少くなり、更に波長が短くなるにつれて $\beta'\beta'$, $\gamma'\gamma'$, となつて今度は刺戟電壓は反對に増加する。

第 十 一 圖



夫れ故に刺戟電壓は波長によつて變る事が分る、最も長波長の方は却つて刺戟電壓が高い方にあるので連続スペクトルに長波長の端が存在する事實もこれによつて易く理解出来る。即ち圖の $X'Y'$ 線は $2^3\Sigma$ の状態にある原子の間隔が無限大になつたときのエネルギー水準であつて、この線以上では $2^3\Sigma$ なる分子は存在し得ないから $X'Y'$ が連続スペクトルの最も長波長の端の振動数を與へるものである。

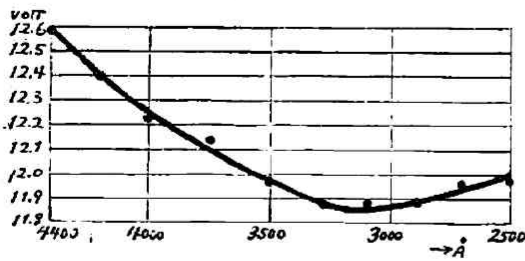
ある。圖より分る通りスペクトルの波長が段々短くなるに連れて刺戟電壓はある極少値をもつた曲線を與へる筈である。

Finkelbnrg が Lau-Reicheim の刺戟分散寫眞によつて得た 12,6 volt なる値は實に連続スペクトルの長波長の端約 4400 Å の刺戟電壓を測定したのであつて圖ではほぼ CC' に相當するものである。それより紫外の方にゆく程この値は下つて、極小値は丁度極振動の零である状態の $2^3\Sigma$ ($v=0$) の項値に一致してゐるのを見るのである。

この實驗では Lau-Reichenheim⁴⁰⁾ の刺戟分散寫眞の方法によつたのであるが最

(190) (北川徹三) 水素の連続スペクトル並びに水素分子のエネルギー階段圖式

第十二圖



も改良を加へてその誤差を 0.05 volt にする事が出来た。連続スペクトルの 4400—2500 Å までの十ヶ所の點について刺戟電壓を寫眞より測定してゐるが、その實驗値は 4400 Å の値を 12-

6 volt とすると第一表の如くである、第一行目は波長を表はし、第二行目に I, II, III, IV, の四枚の寫眞の夫々の測定値を第三行目にその平均値を表はす、この値を夫々 12.6 volt より減じて波長と共に曲線を畫くと第十二圖の様になる、この結果は丁度理論上豫期した通りに表はれて來てゐる。殊に注目すべきは $2^3\Sigma$ の刺戟電壓 11.84 volt と曲線の最小値である 11.86 volt とがよく一致してゐる事である。この説明によつて先きに不可解のまゝ残されてゐた問題が巧にとり除かれたわけである。(X'' から β'' までの曲線は Kuhn の方法によつて圖を引いた。)

第一 表

波長 (Å)	刺戟電壓の差 (Volt)				平均値 (Volt)	平均誤差 (Volt)
	I.	II.	III.	IV.		
1. 4400	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—
2. 4200	0.23	0.12	0.23	0.23	0.20	±0.01
3. 4000	0.47	0.36	0.37	0.36	0.37	±0.03
4. 3750	0.39	0.40	0.52	0.51	0.46	±0.06
5. 3500	0.64	0.66	0.55	0.65	0.63	±0.04
6. 3200	0.79	0.69	0.60	0.80	0.72	±0.08
7. 3100	0.82	0.72	0.51	0.83	0.72	±0.10
8. 2900	0.75	0.77	0.44	0.88	0.71	±0.13
9. 2700	0.55	0.70	0.62	0.69	0.64	±0.06
10. 2500	0.62	0.65	0.45	0.76	0.62	±0.09

— (紹 介) —

(北川徹三) 水素の連続スペクトル並びに水素分子のエネルギー階段圖式 (191)

緒論に於て一寸述べた Brasefield-Herzberg の連続スペクトルは瓦斯壓の非常に小さいとき (0.0005 mm.) に現れるものであるが, Brasefield⁵³⁾ はこのスペクトルを Winans u. Stueckelberg の假設に基いて中性 H_2 分子が $1^1\Sigma$ への轉移によつて連続スペクトルを出した如くに H_2^+ イオンがその不安定項 $2p\pi$, $3d\pi$, $2s\sigma$, $3p\sigma$ などへの轉移によつて解離を作つて發生するものであるとして説明してゐる。

文 献

- 1) W. Jungjohann: Z. wiss. Photogr. 9, 84, 105, 141, (1910).
Merton u. Barratt: Proc. Roy. Soc. 96, 382, (1919); 97, 307. (1920).
E. Lau: Naturw. 14, 982, (1923)
- 2) Wood: Proc. Roy. Soc. 102, 1, (1922).
Bonhoeffer: Z. phys. Chem. 113, 199, (1924);
Z. Elektrochem. 31, 521, (1925).
- 3) J. Stark: Ann. d. Phys. 52, 253, (1917); 54, 89, (1917)
A. Carst: Ann. d. Phys. 75, 665, (1922).
- 4) A. Herzberg: Ann. d. Phys. 84, 553, 565, (1927);
Phys. Z. 28, 727, (1927).
- 5) R. Holm u. Th. Krueger: Phys. Z. 20, 3, (1919)
F. Horton u. A. Davies; Phil. Mag. 46, 872, (1923);
Naturw. 113, 274, (1924).
E. Gehrke u. E. Lau: Berl. Ber. 24, 272, (1923).
E. Lau: Ann. d. Phys. 77, 183, (1925).
R. Sesliger u. E. Pommering: ebenda 59, 607, (1919).
- 6) O. Oldenberg: Z. Phys. 41, 1, (1927)
- 7) E. Gehrke u. E. Lau: Ann. d. Phys. 76, 673, (1925).
Z. Bay. u. W. Steiner: Z. Phys. 45, 337, (1927).

(192) (北川徹三) 水素の連続スペクトル並びに水素分子のエネルギー階段図式

- 8) Crew u. Hulbert: Phys. Rev. 28, 936, (1926).
- 9) Crew u. Hulbert: Phys. Rev. 27, 800 (1926);
尚 Kaplan: Proc. Nat. Acad. Amer. 13, 760, (1927).
- 10) E. Lau: Naturw. 14, 982. (1926).
- 11) Schueeler u. Wolf; Z. Phys. 33, 42, (1925); 35, 477. (1926).
- 12) J. Franck: Z. Phys. 5, 428, (1921).
- 13) J. Franck u. Blackett; Z. Phys. 34, 389, (1925).
- 14) J. G. Winans u. E. C. G. Stueckelberg: Proc. Nat. Acad. Amer. 14, 857. (1928).
- 15) W. Heitler u. F. London. Z. Phys. 44, 455, (1927).
- 16) Y. Sugiyura; Z. Phys. 45, 484, (1927).
- 17) J. Franck: Trans. Far. Soc. 21, part 3, (1925)
E. U. Condon: Phys. Review. 28, 1182. (1923);
Proc. Nat. Acad. Amer. 13, 462, (1927).
- 18) Merton u. Barrat: Phil. Trans. Roy Soc. A. 222, 369, (1922).
- 19) T. Tanaka: Proc. Roy. Soc. 108, 552, (1925)
- 20) Doodhar: Proc. Roy. Soc. 113, 420, (1926).
- 21) A. H. Poetker: Phys. Rev. 30, 418, (1927).
- 22) Gale, Monk und Lee; Astrophys. J. 57, 89. (1928).
- 23) W. Finkelburg: Z. Phys. 52, 27, (1923)
- 24) Fulcher: Phys. Rev. (2), 21, 375, (1923).
- 25) O. W. Richardson: Proc. Roy. Soc. 113, 368, (1927); 108, 553, (1925).
109, 35, 239, (1925); 111, 714, (1926). 114, 643, (1927).
- 26) W. Finkelburg u. R. Meske; Z. Phys. 54, 198, (1929).
- 27) O. W. Richardson u. K. Das: Proc. Roy. Soc. 122, 688, (1929);

(北川敬三) 水素の連続スペクトル並びに水素分子のエネルギー階段図式 (193)

125, 309, (1929).

- 28) Sandemann: Proc. Roy. Soc. Edinburgh. 49, 48, (1929).
- 29) Th. Lyman: Astrophys. J. 60, 1, (1924).
S. Werner: Proc. Roy. Soc. 113, 167, (1925).
- 30) G. H. Dieke u. J. J. Hopfield: Phys. Rev. 30, 400, (1927);
Z. Phys. 40, 299, (1928).
- 31) T. Hori: Z. Phys. 44, 831, (1927).
- 32) E. C. Kemble. u. V. Guillemin: Proc. Nat. Acad. Amer. 14, 782,
(1928).
- 33) O. W. Richardson: Proc. Roy. Soc. 115, 528. (1927).
- 34) O. W. Richardson u. Davidson: Proc. Roy. Soc. 123, 54, 466 (1929);
124, 50, 69 (1929).
- 35) W. Finkelburg u. R. Mecke: Z. Phys. 54, 597, (1929).
- 36) W. Finkelburg: Z. Phys. 66, 345, (1930).
- 37) W. Finkelburg: Z. Phys. 62, 624, (1930)
- 38) Gehrke u. Lau. Ber. Berl. Akad. 24, 242, (1923);
Ann. d. Phys. 73, 673, (1925).
- 39) Y. Hukumo.o: Science. Rep. Tohoku Univ. 18, 585, (1929).
- 40) E. Lau u. O. Reichenheim: Naturw. 18, 86, (1930);
Ann. d. Phys. 5. 5, 216, (1930).
W. Finkelburg, E. Lau u. O. Reichenheim: Z. Phys. 61, 782, (1930).
- 41) F. Horton u. C. A. Davis: Phil. Mag. 46, 872, (1923).
- 42) E. Lau: Ann. d. Phys. 71, 183, (1925).
- 43) J. Kaplan. Proc. Nat. Acad. Soc. 13, 760, (1927).
- 44) Dymond: Proc. Roy. Soc. 107, 291. (1925).

(194) (北川徹三) 水素の連続スペクトル並びに水素分子のエネルギー階段圖式

- 45) W. Weizel: Z. Phys. 55, 483, (1929).
尙 F. Hund; Ergebn. d. Exakt. Naturw. 8, 163, (1929).
- 46) W. Schaffernicht; Z. Phys. 62, 106, (1930).
- 47) W. Hanle: Z. Phys. 56, 94, (1929); Naturw. 15, 832, (1927).
Z. Phys. 65, 512, (1930).
- 48) R. Seeliger: Ann. d. Phys. 59, 613, (1919); Phys. Z. 25, 56, (1924).
- 49) Gehrke u. E. Lau: Berl. Ber. 24, 242, (1923).
- 50) H. Beutler u. W. Eisenschimmel; Z. phys. Chem. B. 10, 89, (1930).
- 51) E. Wigner: Nachr. Götting. Ges. (1927). 375.
- 52) W. Finkelburg u. W. Weizel: Z. Phys. 68, 577, (1931).
- 53) Kuhn: Z. Phys. 63, 458, (1930).
- 54) K. Larché: Z. Phys. 67, 440, (1931)
- 55) W. Finkelburg: Phys. Z. 31, 1, (1930).
- 56) Takahasi: Jap. Journ. Phys. 4, 103, (1927).
- 57) Y. Hukamoto: Sc. Reports Tohoku Univ. 17, 675, (1928).
- 58) C. J. Brasefield: Phys. Rev. (2). 33, 925, (1929).
- 59) R. Mecke: Handb. d. Phys. XXI, Kap. 14. 634, 参照。
- 60) E. Hiedemann: Z. Phys. 50, 618, (1928).
- 61) Z. Bay. W. Finkelburg u. W. Steiner: Z. phys. Chem. B, 11, 351, (1931).
- 62) O. W. Richardson: Proc. Roy. Soc. 126, 487, (1930).
- 63) O. W. Richardson u. P. M. Davidson: Proc. Roy. Soc. 141, 558, (1931).