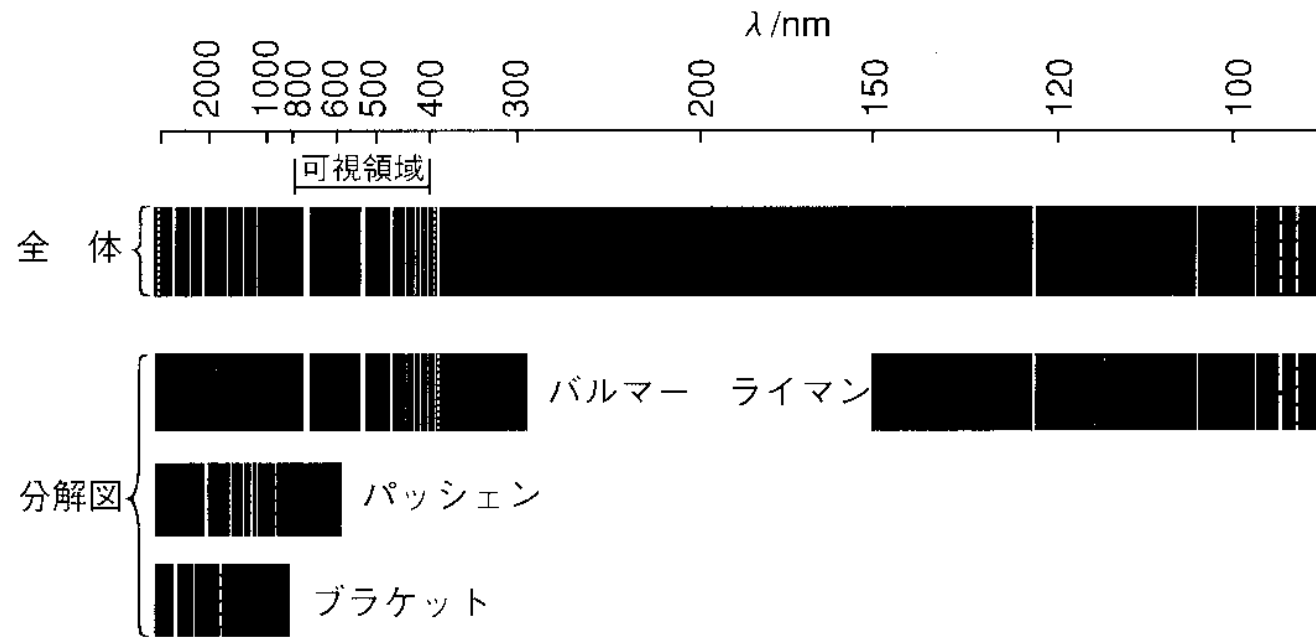


水素原子の量子力学

目次

1. 水素原子のスペクトルとその規則性
2. 水素原子のボーア模型—前期量子論—
3. 静止した陽子から見た電子の運動
4. シュレディンガー方程式
5. 固有値: 主な束縛状態 ($E < 0$) のエネルギー準位
6. 種々の量子状態 ($E < 0$, $E > 0$) のエネルギー準位

1. 水素原子のスペクトルとその規則性



離散的スペクトル
(線スペクトル)の経験則

$$\frac{1}{\lambda_{n_2 \rightarrow n_1}} \propto \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right); \quad n_1 < n_2 : \text{正整数}$$

$$\rightarrow \frac{1}{\lambda_{n_2 \rightarrow n_1}} = R_{\text{exp}} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right); \quad R_{\text{exp}} = 1.09677 \times 10^7 \text{ m}^{-1}.$$

リドベリ(Rydberg)定数

$$n_1 = 1, (n_2 = 2, 3, \dots):$$

$$n_1 = 2, (n_2 = 3, 4, \dots):$$

ライマン系列

$$n_1 = 3, (n_2 = 4, 5, \dots):$$

バルマー系列

$$n_1 = 4, (n_2 = 5, 6, \dots):$$

パッシェン系列

ブラケット系列

2. 水素原子のボーアモデル

力学的エネルギー＝運動エネルギー＋(電氣的引力ポテンシャルエネルギー)

二つの仮定：

量子条件：電子の(軌道)角運動量は $h/(2\pi)$ の整数倍のみ許される。

振動数条件：電子は定常状態の場合には電磁波を放出(吸収)しない。

状態遷移の場合、その振動数 f は二つの状態のエネルギー差により、 $E_2 - E_1 = hf$ で与えられる。

離散的なエネルギー

$$E_n = - \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right]^2 \left(\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \right) \frac{1}{n^2} \approx - \frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

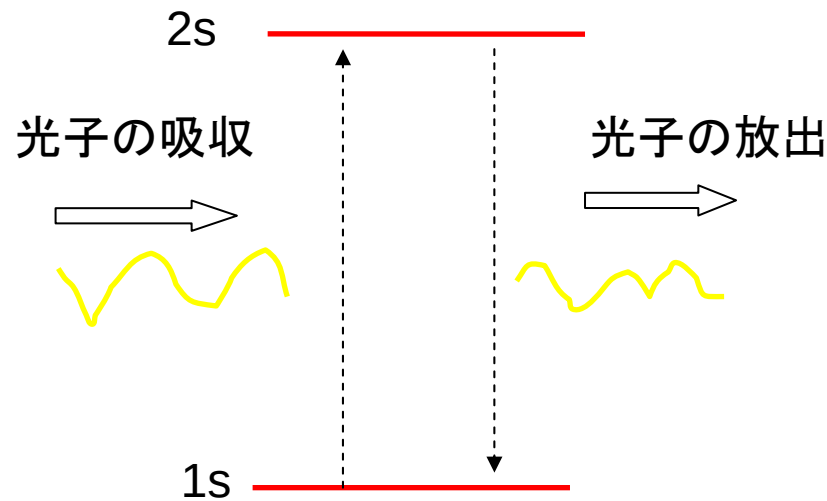
$(n = 1, 2, \dots)$

「電子は原子核のまわりを、人工衛星のように、周回する」という素朴な(しかし、誤りの)イメージが広まった。

問題点：電子の安定性を説明できない(仮定している)。

放出される光(色)の強さの違いがあることを説明できない。

量子遷移と光の放出・吸収

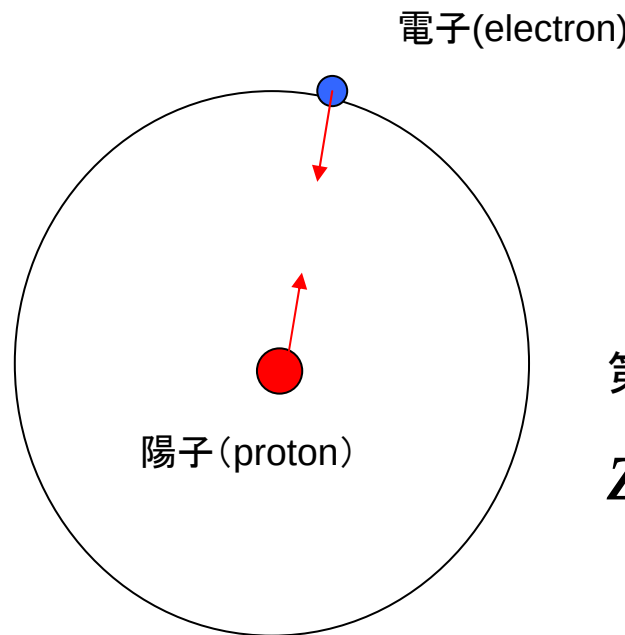


光子のエネルギー(hf)と波長 λ , 振動数 f

$$hf = E_2 - E_1 ; hf = \frac{ch}{\lambda}, E_n \approx -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

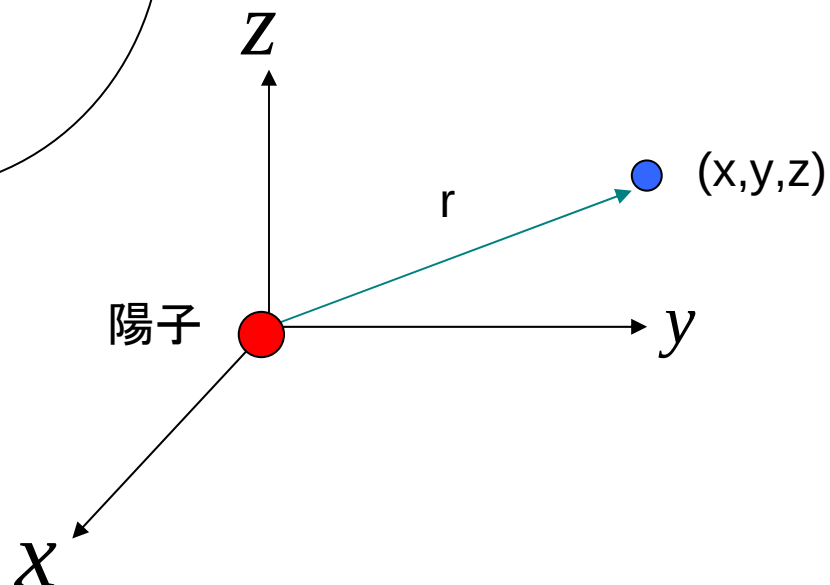
$$E_2 - E_1 = 10.2 \text{ eV}, \lambda = 121.6 \text{ nm} = 121.6 \times 10^{-9} \text{ m}$$

3. 静止した陽子から見た電子の運動



$$\text{質量比 } \frac{m_e}{m_p} \approx \frac{1}{1840}$$

第1近似で、陽子は静止していると仮定してよい。



4. シュレーディンガー方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right] \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\vec{\ell}^2}{r^2 \hbar^2}$$

$$\psi(x, y, z) = R(r)Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

境界条件:

← $E < 0$ (束縛状態) の場合、
波動関数は無限遠方でゼロに近づく。

離散的なエネルギー、
空間的に広がる(複素数の)波動関数
種々の行列要素の計算可能

$$E_n = - \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right]^2 \left(\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \right) \frac{1}{n^2} \approx - \frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

$(n = 1, 2, \dots)$

$$hf_{n_2 \rightarrow n_1} = E_{n_2} - E_{n_1}$$

$$\rightarrow \frac{1}{\lambda_{n_2 \rightarrow n_1}} = \frac{1}{ch} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{m_e e^4}{4\pi c \hbar^3} \right) \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\therefore \frac{1}{\lambda_{n_2 \rightarrow n_1}} = R_\infty \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

$$R_\infty \equiv \frac{1}{ch} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{m_e e^4}{4\pi c \hbar^3} \right);$$

$$= 1.09737318 \times 10^7 \text{ m}^{-1}.$$

陽子質量を無限大と見なした近似
におけるリドベリ定数

陽子質量の有限性を考慮すると

$$\frac{1}{\lambda_{n_2 \rightarrow n_1}} = R_{\text{eff}} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

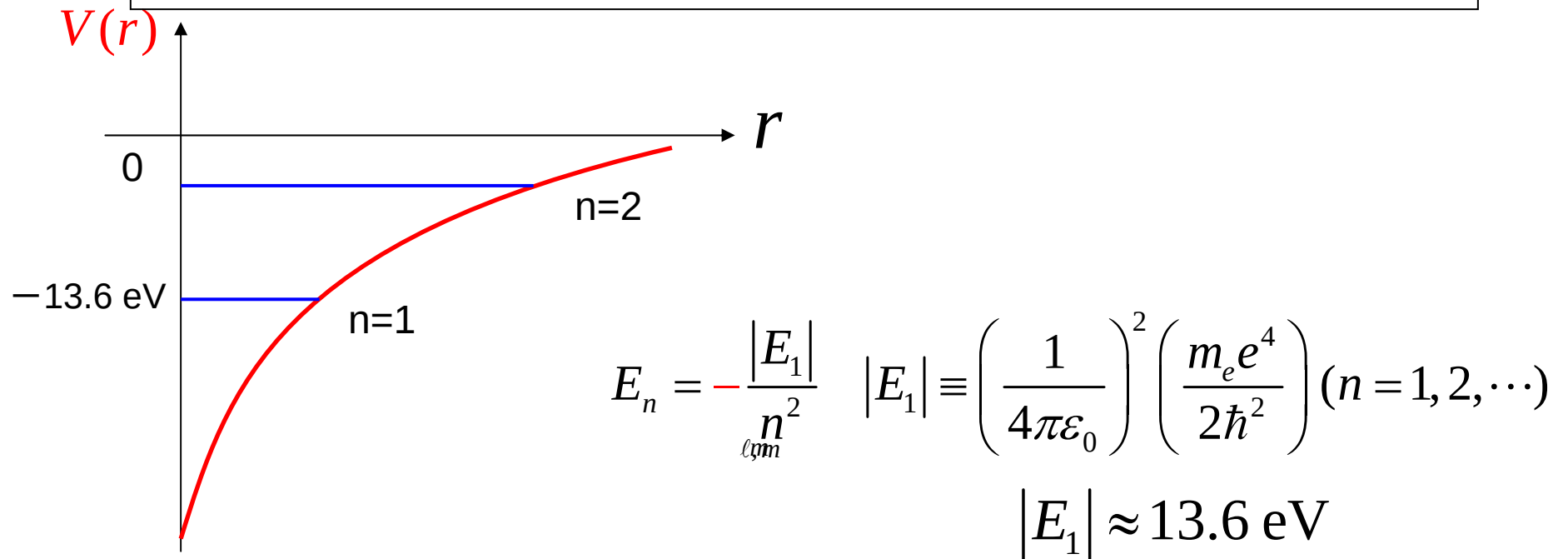
$$R_{\text{eff}} \equiv \frac{1}{ch} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{\mu e^4}{4\pi c \hbar^3} \right), \quad \mu \equiv \frac{m_e m_p}{m_e + m_p},$$

$$= 1.096775965 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$R_{\text{exp}} = 1.09677 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

実験と理論との一致はかなり改善される！

5. 固有値: 主な束縛状態 ($E < 0$) のエネルギー準位



エネルギーが主量子数 n にのみに依存し、方位量子数 ℓ 、磁気量子数 m_ℓ にはよらないこと。
エネルギーは量子数については縮退(縮重)している。

これはクーロンポテンシャルが球対称であることに起因する。

基底状態、すなわち、 $n=1$ の場合、 $\ell=0$ 、角運動量の値はゼロとなること。

「常識」(＝ボーア模型の描像)とは違って、電子は決して回転していることにはならない。

$\ell \neq 0$ の場合も、波動関数の方向依存性の大きさが離散的であり(＝方向が量子化されている)、古典論のように、単純に回転しているわけではない。

6. 種々の量子状態 ($E < 0$, $E > 0$) のエネルギー準位

