

2-1-2 水素のスペクトル線

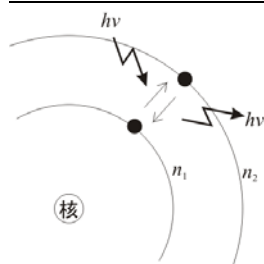


図1 準位間の遷移

原子に外部からエネルギー(例えば熱や光)を与えると、電子はそのエネルギーを受け取って高いエネルギー準位に遷移する。このように高いエネルギー状態への遷移を「励起 excite」といい、このときの原子状態を「励起状態 excited state」、そのエネルギー準位を「励起準位 excited level」と呼ぶ。励起した電子はある時間が経つと下の準位におちる(これを緩和という)。このとき、原子は二つの準位間に相当するエネルギーを放出する。

光の吸収、放出波長

図1に示すように、外部エネルギーとして光(エネルギー $h\nu$ 、 ν :光の振動数)が入射し、電子が準位 n_1 から n_2 へ励起したとする(光の吸収)。二準位間のエネルギー差 ΔE は

$$\Delta E = |E_{n_1} - E_{n_2}| = h\nu$$

であるので、 n_2 から n_1 への電子の遷移では ΔE に相当する光を放出する。

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{hc} (E_{n_2} - E_{n_1}) = \frac{mq^4}{8\epsilon_0 h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \cdots(2.10)$$

$$= R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \cdots(2.1)$$

ここで、 R はリュードベリ定数 Rydberg constant ($1.09737 \times 10^7 [\text{m}^{-1}]$) である。例として、水素原子で $n=2$ の励起状態から $n=1$ の基底状態に電子が遷移した時に発する光の波長を求めると次のようになる。

$$\Delta E = |E_2 - E_1| = 10.2 [\text{eV}] \quad \lambda = \frac{hc}{\Delta E} = 121.6 [\text{nm}]$$

これは、水素原子の真空紫外のスペクトル線(121.5670nm)であることがわかる。

2-2 波動力学

電子が粒子性だけでなく、波動性も持っていると考えた場合、電子がとることができる軌道は $2\pi r = \frac{hn}{mv} = \lambda n$ である。この条件を満たすとき、電子の波は安定に存在できる

(図2)。この波長 $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$ $\cdots(2.11)$ は電子(あるいは物質)の波長であると考えられること

ができる。このような電子(物質)が波動の性質を持っているという考えを「物質波またはド・ブROI波」という。(2.11)式は波長と運動量を結びつける関係式で「ド・ブROI関係」という。

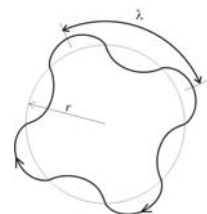


図2 電子の波

物質波の従う方程式 Schrödinger equation

始めに電子の波動性を考える。振幅 A 、波長 λ の波の式を $\psi = A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)$ として、2回微分すると

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi$$

次に電子の粒子性を考える。粒子の運動エネルギー E_T は

$$E_T = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{1}{\psi} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$$

また、電子の全エネルギー $E = E_T + \text{ポテンシャル } U$ とすると

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0 \quad \cdots \text{時間の項を含まないシュレーディンガー方程式}$$

ここで、(ハミルトン演算子) $H \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U$ 、(ディラック定数) $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ とすると、上式は

$$H\psi = E\psi$$

として表される。



図3 波の1次元モデル