４章　水素原子のスペクトル

問題[0]

(a) エネルギーが最も低い状態(基底状態と云う)にある水素原子を陽子と電子に分離する際に必要なエネルギーを、電子ボルト(eV)単位、及び、ジュール(J)単位で示せ。この値は水素原子のイオン化エネルギーと呼ばれる。

水素原子のエネルギーが最も低い状態は

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\frac{1}{n^2} = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{n^2}, \quad (n = 1, 2, 3, 4, \cdots)$$

における $n = 1$ である。

$$E_1 = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2} = -\frac{1}{2}\frac{m_e e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}$$

上式に物理定数表の値を代入すればよい。また、微細構造定数 $\alpha = 1/137.036$ を使って

$$E_1 = -\frac{1}{2}m_e c^2\alpha^2$$

とすると、電磁気の単位に依存しない表現になる。光速 c と電子の質量 m_e を代入すればよい。

問題[1]

(a) ボーアの仮説から次式のリュードベリ定数 R を式で示せ。

$$\frac{1}{\lambda} = R\left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right] \qquad (n > m > 0) \quad m, n \text{ は整数}$$

(7)より、

$$\Delta E = E_m - E_n = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\frac{1}{m^2} + \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\frac{1}{n^2} = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right] > 0 \qquad (n > m > 0)\text{。}$$

また、$E = h\nu,\ \lambda\nu = c$ より、

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{E_m - E_n}{h} \ \rightarrow\ \frac{1}{\lambda} = \frac{E_m - E_n}{ch}\text{。}$$

両式より、

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 ch^3}\left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right] \quad \rightarrow \quad R = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 ch^3}$$

(b) 上図の赤色の発光(波長＝656.2 nm)から上式の R を数値で求め、理論と実験の一致を確認せよ。

Balmer 系列の赤色発光は $n = 3$ から $n = 2$ への状態変化に対応する。

$$\frac{1}{656.2\times10^{-9}\,\mathrm{m}} = R\left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right]\text{、} \qquad \therefore R = \frac{1}{656.2\times10^{-9}\,\mathrm{m}}\frac{36}{5} = 1.0972\times10^7\,\mathrm{m}^{-1}$$

(c) 水素原子のエネルギーとボーア半径の式を、微細構造定数 α (下に示す)を使ってなるべく簡単な式に変換せよ。

$$E_n = -\frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 \frac{1}{n^2}、\qquad r_{\mathrm{B}} = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = \frac{\hbar}{m_e c} \times \frac{1}{\alpha}$$

問題[2]

式(6)の第１項と第２項を別々に計算し、両者が簡単な整数比になることを確認せよ（これは後に説明するビリアル定理の一例である)。

$$E_n = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = T + V$$

とする。それぞれを計算すると、

$$T = \frac{m_e e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2}、\qquad V = -\frac{m_e e^4}{16\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2}$$

となる。従って、

$$T:V \ = \ 1:-2。$$

因みに、調和振動子(分子振動のモデル)では$T:V \ = \ 1:1$。剛体回転子(分子回転のモデル)や箱形ポテンシャル系では$V=0$なので、敢えて書けば$T:V \ = \ 1:0$となる。