

§ 4. 2 状態とエネルギー

水素類似原子では、軌道エネルギーは主量子数 n のみで決まり、方位量子数 l や磁気量子数 m には依存しないので、同じエネルギーを有する軌道群を、

$n = 1$	K 殻
$n = 2$	L 殻
$n = 3$	M 殻
$n = 4$	N 殻

と呼ぶ。

さらに、方位量子数 l で、

$$l = 0$$

s 軌道

$$l = 1$$

p 軌道

$$l = 2$$

d 軌道

$$l = 3$$

f 軌道

と呼ぶ。これらを組み合わせ、K殻のs軌道を**1s**,
L殻のs軌道を**2s**,p軌道を**2p**と呼ぶ。

主量子数 n	l, m の組み合わせ	状態の数
----------	---------------	------

1	$l = 0, m = 0$	1
---	----------------	---

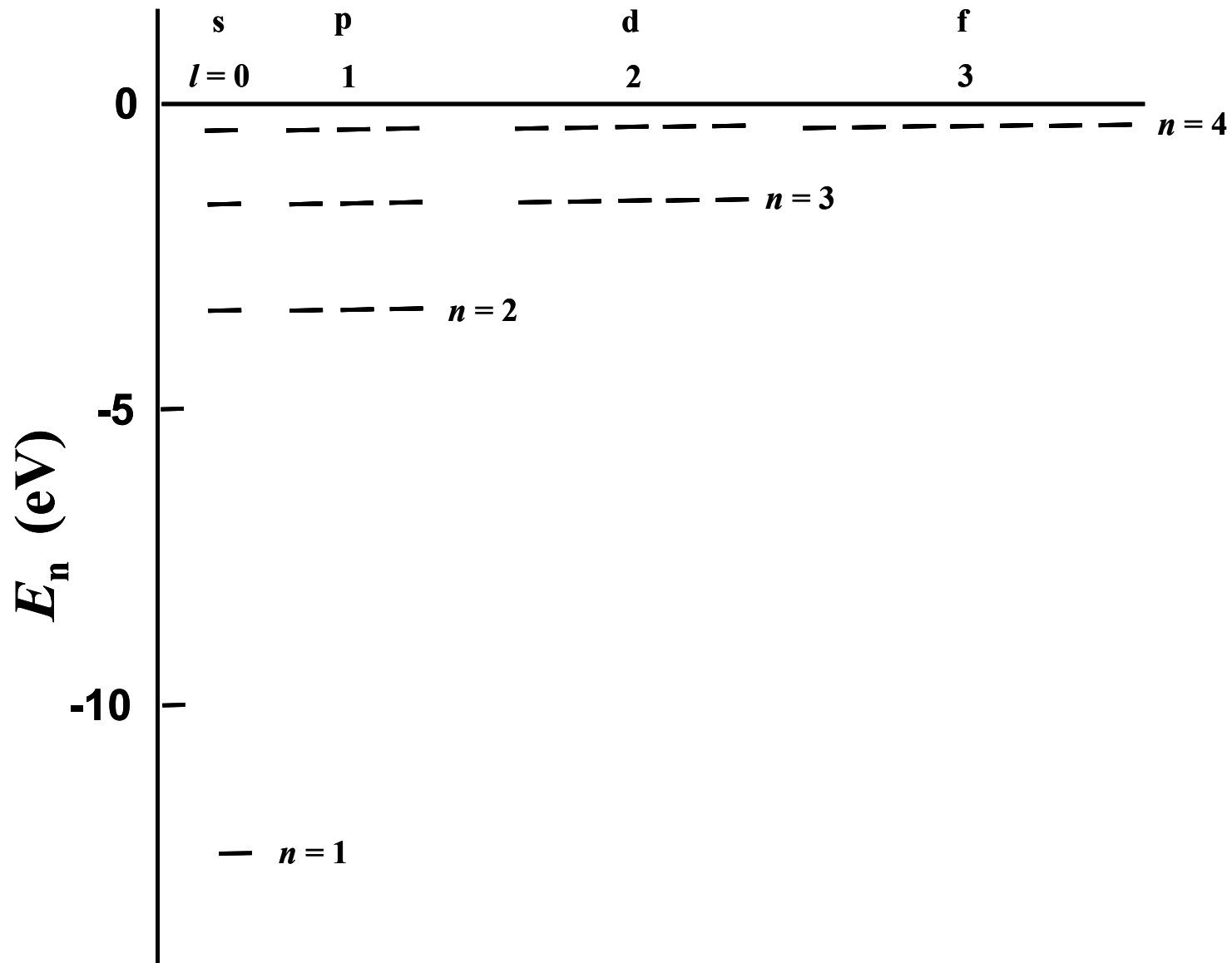
2	$l = 0, m = 0$	4
	$l = 1, m = -1, 0, 1$	

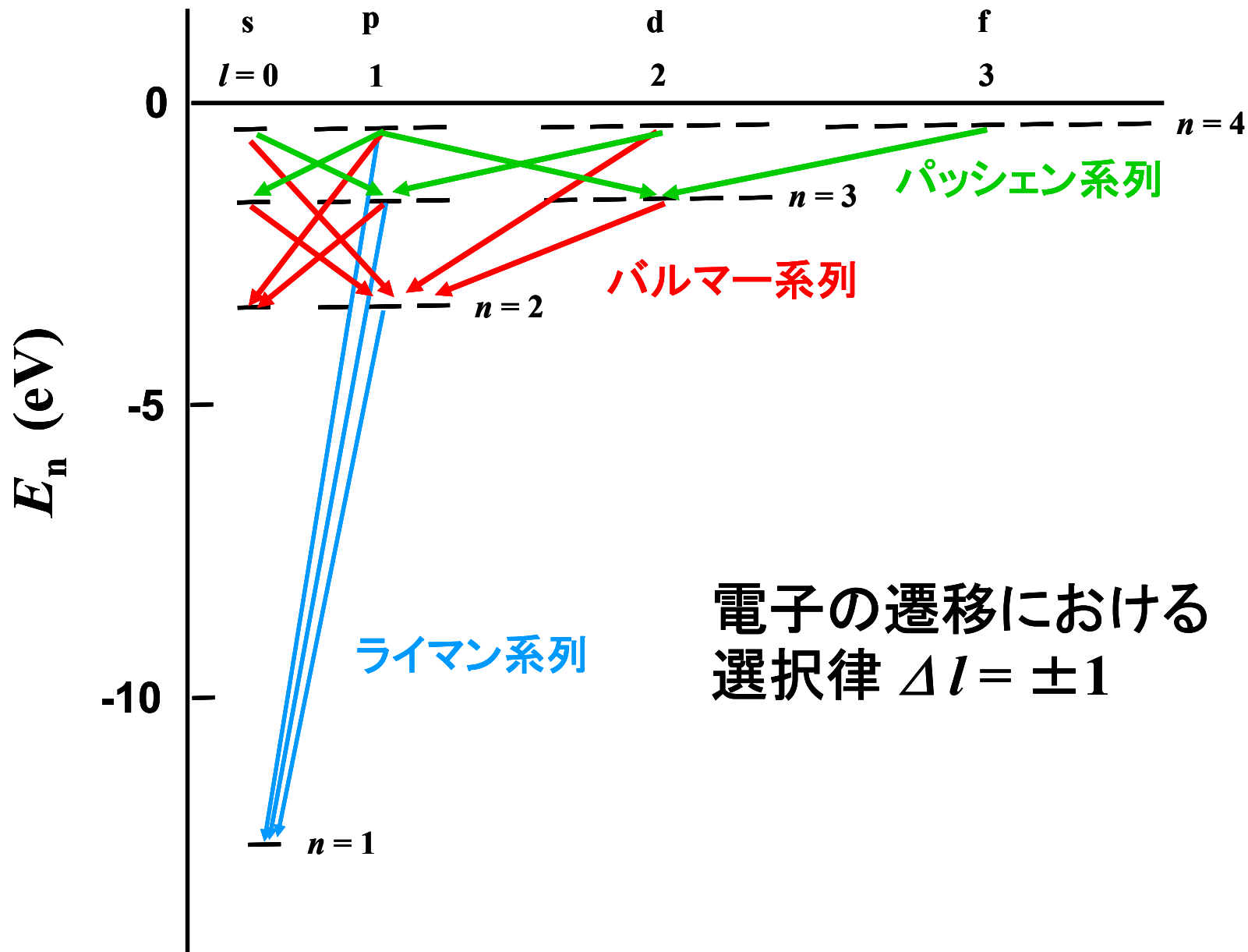
3	$l = 0, m = 0$	9
	$l = 1, m = -1, 0, 1$	
	$l = 2, m = -2, -1, 0, 1, 2$	

次にエネルギーを考える。

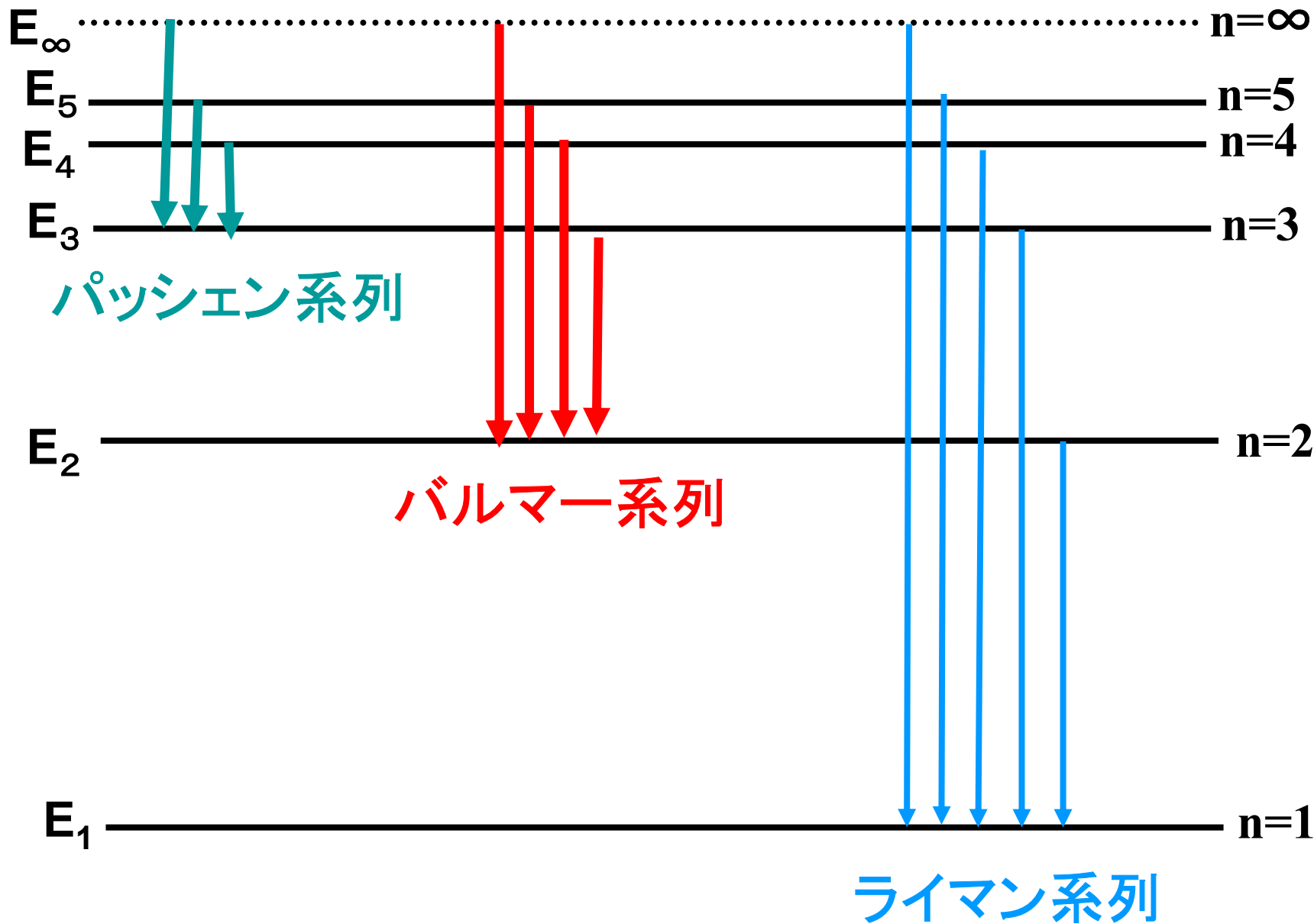
(4-4)式で $Z = 1$, $\mu \rightarrow m_e$ とすれば、
(2-10)式と同じになる。

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1^2}{n^2} = -13.6 \cdot \frac{1}{n^2} \quad (\text{eV})$$





電子の遷移における
選択律 $\Delta l = \pm 1$



1s軌道の波動関数

(4-3)式より、

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) \cdot \Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\phi)$$

$$R_{1,0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Z}{a_0} r} \quad \Theta_{0,0}(\theta) \cdot \Phi_0(\phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

なので

$$\psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Z}{a_0} r}$$

ここで波動関数の動径方向の依存性だけを考える。量子数 n, l をもつ電子が r と $r + dr$ の間に見出される確率密度 P は、

$$P_{n,l}(r) = r^2 \left| R_{n,l}(r) \right|^2$$

1s状態では、1個のピーク

2s状態では、2個のピーク

3s状態では、3個のピーク

大きなピークは、 n の増大とともに外側に移動する

§ 4. 3 角運動量

電子が原子核の周りに軌道運動するための角運動量 L

$$L^2\psi = l(l+1)\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2\psi \quad \dots\dots(4-5)$$

参考:

$$\left(-\frac{h^2}{8m\pi^2}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V\right)\psi = E\psi$$

Ψ に()の演算子を作用させると、波動関数とエネルギーを求めることができた。

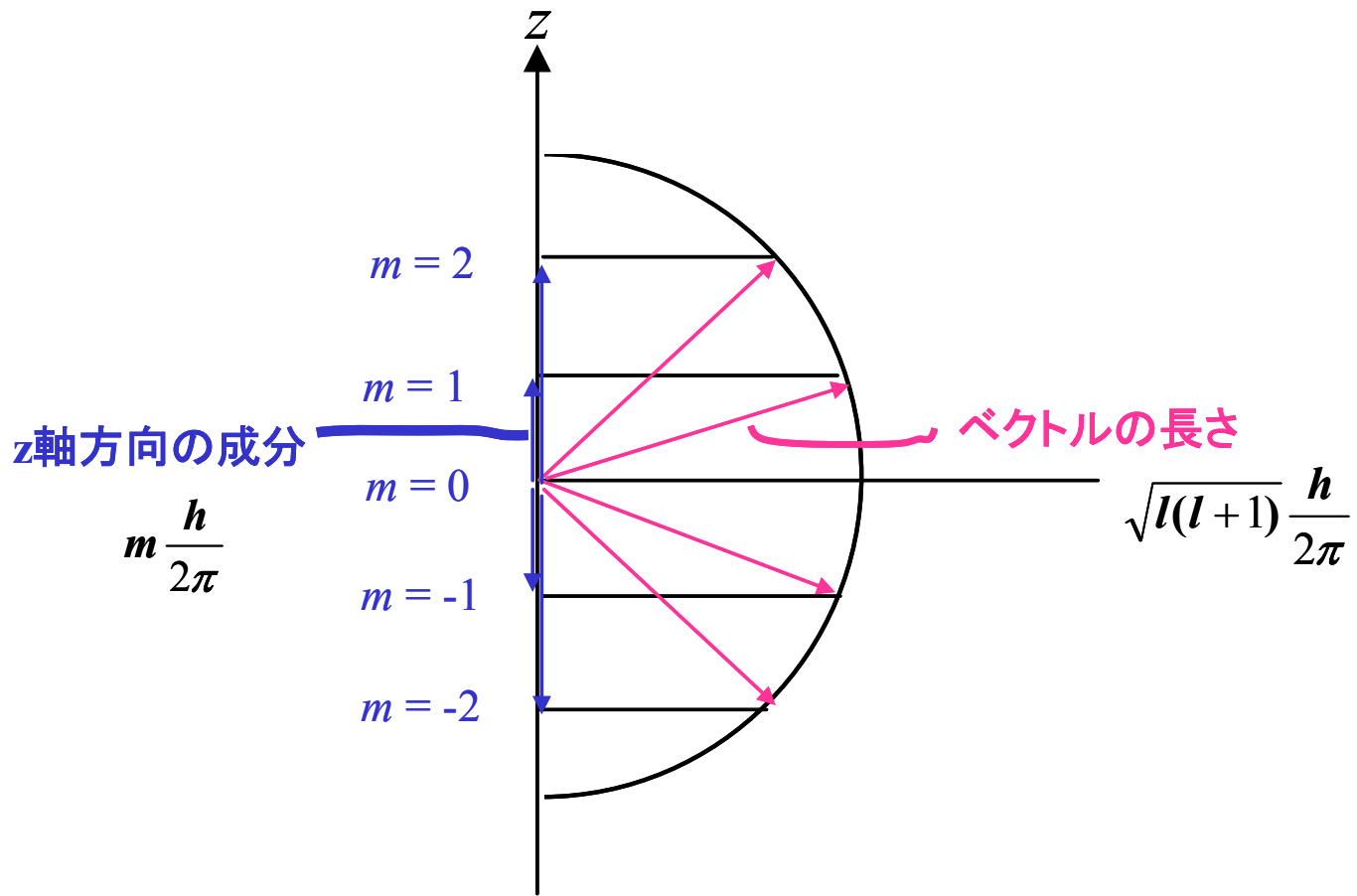
これを解くと、 L_z と L^2 が求まる。

$$L_z = m \frac{h}{2\pi}$$

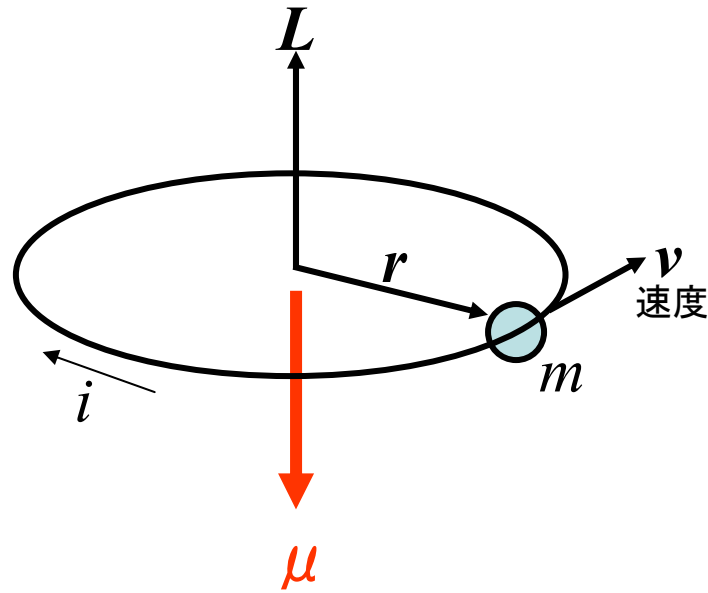
$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$L^2 = l(l+1) \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2$$

$$l = 0, 1, 2, \dots$$



以上の結果から、**電子の軌道角運動量とそのz成分はいずれも量子化**されており、量子数 l , m により指定された値しかとることができない。



電子はマイナス電荷を帯びているので、電子が原子核の周りを公転すれば、一巻きのコイルに電流が流れるのと同じことである。コイルに電流が流れると磁石になる。電子も小さいながら磁石になる。この磁石を**磁気モーメント**という。

磁気モーメントは、

$$\mu = -\frac{e}{2m_e} \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}$$

磁気モーメントのz成分は、

$$\mu_z = -\left(\frac{e}{2m_e}\right) m \frac{h}{2\pi}$$

角運動量を持たないs軌道の電子は磁気モーメントを持たないが、2p電子のように角運動量をもっている状態は磁気モーメントをもつ。

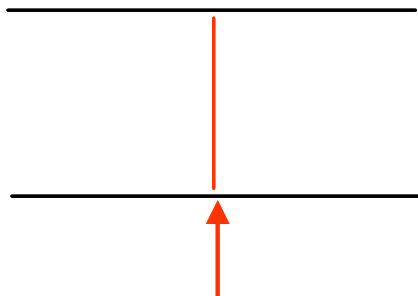
l が同じで m が異なる軌道は、磁場中では縮重が解けて分裂する。これをゼーマン効果という。

水素原子でのゼーマン効果を考える。

s軌道は、方位量子数 l が、ゼロであるため磁気モーメントを持たないので磁場の影響はない。

2p電子は、磁気量子数 $m = 1, 0, -1$ のうち $m = 1$, と -1 の準位は磁場の影響を受け、エネルギーがシフトする。すなわちゼーマン効果により縮重が解け、エネルギー準位が分裂する。

ライマン α 線



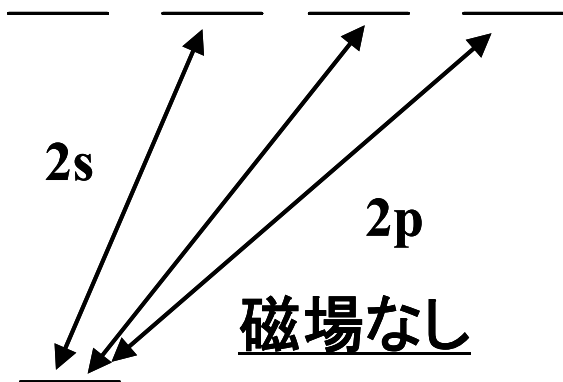
121.6nm

m

1

0

-1

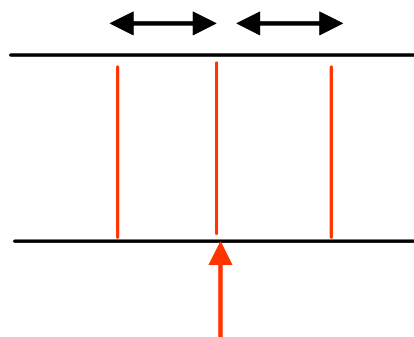


2s

2p

磁場なし

1s



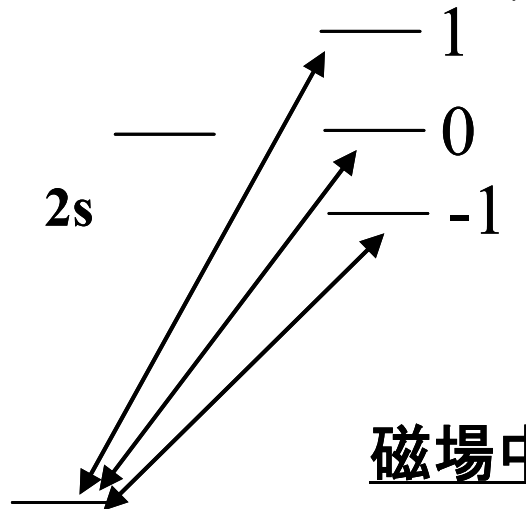
121.6nm

m

1

0

-1



2s

磁場中

1s