導出シリーズ　第73回　「水素原子のスペクトル」と「ボーアの理論」

アインシュタインの「光量子説」

光は粒子として捕らえるべきで、光粒子を「光子」という。この光子1粒のエネルギーは光の振動数に比例し、その比例定数を「プランク定数」という。

光の振動数を ν とすると、光子一粒のエネルギーは $E=h\nu$ （h はプランク定数）と表すことができる。

ド・ブロイの「物質波理論」

アインシュタインの光量子説による「光が波ではなく粒子と考える」とは、対比的な考えがド･ブロイの「物質波 理論」である。

電子などは従来から「粒子」と考えら得ていたものが微小な世界では「粒子ではなく波と考える」現象が見つかる。電子線による回折現象である。ド･ブロイの「物質波理論」によると、電子が示す波の波長 λ は、プランク定数 h、電子の質量 m、電子の速度 v とすると $\lambda=\dfrac{h}{mv}$ と表すことが出来るというものである。

水素原子のスペクトル

可視領域に見られる「バルマー系列」、紫外領域に見られる「ライマン系列」、赤外領域に見あれる「パッシェン系列」などのスペクトル系列があり、スペクトルに含まれる光の振動数（波長）には見事な規則性が見つかっている。

バルマー系列（可視領域）　$\dfrac{1}{\lambda}=\dfrac{2\pi^2k^2me^4}{ch^3}\left(\dfrac{1}{2^2}-\dfrac{1}{n^2}\right)$ （n は3以上の整数）

ライマン系列（紫外領域）　$\dfrac{1}{\lambda}=\dfrac{2\pi^2k^2me^4}{ch^3}\left(\dfrac{1}{1^2}-\dfrac{1}{n^2}\right)$ （n は2以上の整数）

パッシェン系列（赤外領域）　$\dfrac{1}{\lambda}=\dfrac{2\pi^2k^2me^4}{ch^3}\left(\dfrac{1}{3^2}-\dfrac{1}{n^2}\right)$ （n は4以上の整数）

「ボーアの理論」

水素原子では、水素原子核（陽子）の周りを電子が回ることから、陽子と電子が引き合う電気力で向心力を作っていると考える。電子の質量 m、電気素量 e、軌道半径 r、周回速度 v とすると

$k\cdot\dfrac{e^2}{r^2}=\dfrac{mv^2}{r}$ ･･･① の関係が成立する。これだけでは、電子は陽子の周りを自由に周回できるのだが、ドブロイの物質波理論による波動性から周回に対する制約が生じる。軌道上で共鳴条件が成立しなければならないので、軌道の長さ $2\pi r$ が電子の波長 $\lambda=\dfrac{h}{mv}$ の整数倍に等しくな

る必要がある。そのため、 $2\pi r=\dfrac{nh}{mv}$ （n は量子数（自然数））・・・② が成立する。

①×② より $2\pi k e^2=nhv$ だから、電子の周回速度は $v=\dfrac{2\pi k e^2}{nh}$ ・・・③となる。これを②に代入して、電子の軌道半径は $r=\dfrac{n^2h^2}{4\pi^2 k m e^2}$ ・・・④である。

これより、軌道を回る電子のエネルギー（運動エネルギーと電気力による位置エネルギーの和）は $E=\dfrac{1}{2}mv^2-k\cdot\dfrac{e^2}{r}$ であるから、 $E_n=-\dfrac{2\pi^2k^2me^4}{n^2h^2}$ となる。これを水素原子を回る「電子のエネルギー準位」という。

水素原子から放出される光子

量子数 $n>1$ の軌道から量子数 1 の軌道に電子が移動したとき、エネルギー保存の法則より、そのエネルギー差 E_n-E_1 の光子を放出するから $h\nu=-\dfrac{2\pi^2k^2me^4}{n^2h^2}+\dfrac{2\pi^2k^2me^4}{1^2h^2}$ より、放出される光の振動数は $\nu=\dfrac{2\pi^2k^2me^4}{h^3}\left(\dfrac{1}{1^2}-\dfrac{1}{n^2}\right)$ 、波長 λ は $\dfrac{1}{\lambda}=\dfrac{2\pi^2k^2me^4}{ch^3}\left(\dfrac{1}{1^2}-\dfrac{1}{n^2}\right)$ となる。

$n=2,3,4\cdots$ のときの光の系列が紫外領域に現れる「ライマン系列」のスペクトルに一致する。

同様に 量子数 $n>2$ の軌道から量子数 2 の軌道に移動したとき、エネルギー保存の法則より、そのエネルギー差 E_n-E_2 の光子を放出する。 $h\nu=-\dfrac{2\pi^2k^2me^4}{n^2h^2}+\dfrac{2\pi^2k^2me^4}{2^2h^2}$ より、放出される光の振動数は $\nu=\dfrac{2\pi^2k^2me^4}{h^3}\left(\dfrac{1}{2^2}-\dfrac{1}{n^2}\right)$ 、波長 λ は $\dfrac{1}{\lambda}=\dfrac{2\pi^2k^2me^4}{ch^3}\left(\dfrac{1}{2^2}-\dfrac{1}{n^2}\right)$ となる。

$n=3,4,5\cdots$ のときの光の系列が可視領域に現れる「バルマー系列」のスペクトルに一致する。

パッシェン系列は、量子数 $n>3$ の軌道から量子数 3 の軌道に移動するとき、エネルギー保存の法則よりそのエネルギー差 E_n-E_3 の光子を放出する。 $h\nu=-\dfrac{2\pi^2k^2me^4}{n^2h^2}+\dfrac{2\pi^2k^2me^4}{3^2h^2}$ より、放出する光の振動数は $\nu=\dfrac{2\pi^2k^2me^4}{h^3}\left(\dfrac{1}{3^2}-\dfrac{1}{n^2}\right)$ 、波長 λ は $\dfrac{1}{\lambda}=\dfrac{2\pi^2k^2me^4}{ch^3}\left(\dfrac{1}{3^2}-\dfrac{1}{n^2}\right)$ となる。 $n=4,5,6\cdots$ のときの光の系列が赤外領域に現れる「パッシェン系列」のスペクトルに一致する。

同様に、量子数 $n>4$ の軌道から量子数 4 の軌道に移動、もちろん、量子数 $n>5$ の軌道から量子数 5 の軌道に移動、・・・ と同様に続く（これら系列はエネルギー差が小さいのですべて赤外領域のスペクトルとなる）。