

13 原子構造と原子スペクトル

1. 水素型原子の構造とスペクトル

水素型原子の構造

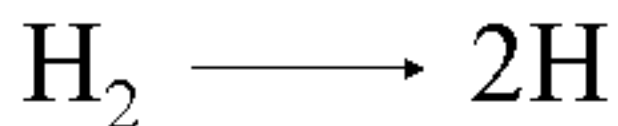
原子オービタルとそのエネルギー

スペクトル遷移と選択律

2. 多電子原子の構造

オービタル近似

原子構造と原子スペクトル



$$\tilde{\nu} = \mathfrak{R}_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \mathfrak{R}_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$$

リュードベリ定数

水素型原子の構造

原子番号 Z の電子のポテンシャルエネルギー

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

電子と原子核のハミルトニアン

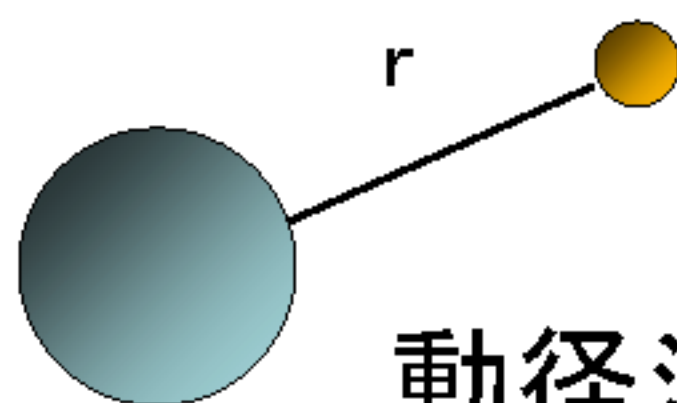
$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

原子核に相対的な電子の内部運動

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\psi = E\psi \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_N}$$

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$$

$$\Lambda^2 Y = -l(l+1)Y$$



動径波動方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr}\right) + \left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right) = ER$$

電子のクーロンポテンシャルエネルギー

角運動量による遠心力

$l = 0$ 電子は角運動量をもたない

$l \neq 0$ 電子は角運動量をもつ

量子数 $n=1, 2, 3, \dots$ エネルギー $E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2}$

$\rho = \frac{2Zr}{a_0}$ ボーア半径 $a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$

動径波動関数 $R_{n,l}$

$n=1 \quad l=0 \quad 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$

$n=2 \quad l=0 \quad \frac{1}{2(2)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{1}{2}\rho\right) e^{-\rho/4}$

水素型原子の波動関数

主量子数 $n=1, 2, 3, \dots$

角運動量量子数 $l=0, 1, 2, \dots, n-1$

磁気量子数 $m_l=l, l-1, \dots, -l$

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

エネルギー

$$E_n = -\frac{hc\mathcal{R}}{n^2} \qquad hc\mathcal{R} = -\frac{Z^2\mu e^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2}$$