量子力学

第13回目（7/11）

2AM　前期木曜2限

先進工学部マテリアル創成工学科　田村隆治

tamura☺rs.tus.ac.jp

認証コード：****

今回の授業で身に付くこと

水素原子中の電子状態は3つの量子数n, l, mで指定され、固有ケット $|nlm\rangle$ で表されることを理解する。

多電子原子中の電子も、遮蔽の考え方を導入することで近似的に理解できることを学ぶ。

第13回目で学ぶ内容

中心力ポテンシャルがクーロンポテンシャルの場合の一電子Schrödinger方程式の動径方向の解および解の具体的な形状について学ぶ。

量子数と電子軌道の関係(復習)

固有ケット$|lm\rangle$　　固有関数$Y_{lm}(\theta,\phi)$　球面調和関数

l：方位量子数　　角運動量の大きさを表す
m：磁気量子数　　角運動量の向きを表す
※正確には角運動量のz成分

$l=0$：s軌道　$|00\rangle$
$l=1$：p軌道　$|1,-1\rangle, |1,0\rangle, |1,1\rangle$
$l=2$：d軌道　$|2,-2\rangle, |2,-1\rangle, |2,0\rangle, |2,1\rangle, |2,2\rangle$
$l=3$：f軌道　$|3,-3\rangle, |3,-2\rangle, |3,-1\rangle, |3,0\rangle, |3,1\rangle, |3,2\rangle, |3,3\rangle$

$$\boxed{Y_{l,-l}(\theta,\phi)=\frac{C_l}{\sqrt{2\pi}}\sin^l\theta\, e^{-il\phi}}$$

$$Y_{00}=\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \qquad Y_{1,-1}=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{-i\phi}$$

$$Y_{2,-2}=\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\, e^{-2i\phi} \qquad Y_{3,-3}=\sqrt{\frac{35}{64\pi}}\sin^3\theta\, e^{-3i\phi}$$

中心力ポテンシャル中の一電子（復習）

ハミルトニアン
$$\boxed{H=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\hat{l}^2}{2I}+V(r)}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial R}{\partial r}-\frac{\lambda}{r^2}R\right)+V(r)R=ER$$

$$\hat{l}^2 Y=\lambda\hbar^2 Y$$

動径方向の固有値方程式

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial R(r)}{\partial r}-\frac{l(l+1)}{r^2}R(r)\right)+V(r)R(r)=ER(r)}$$

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

クーロンポテンシャル中の一電子

エネルギー固有値 $E_n = -\frac{me^4Z^2}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{n^2} = \boxed{-\frac{me^4Z^2}{8\varepsilon_0^2h^2}\frac{1}{n^2}}$　n は整数で、$n \geq l+1$

$n \geq l+1$より、nは1以上の整数　$\boxed{n = 1,2,3,\cdots}$　主量子数

$l \leq n-1$より、lのとり得る値は、$\boxed{l = 0,1,2,\cdots,n-1}$

※主量子数はエネルギーを表す量子数である。

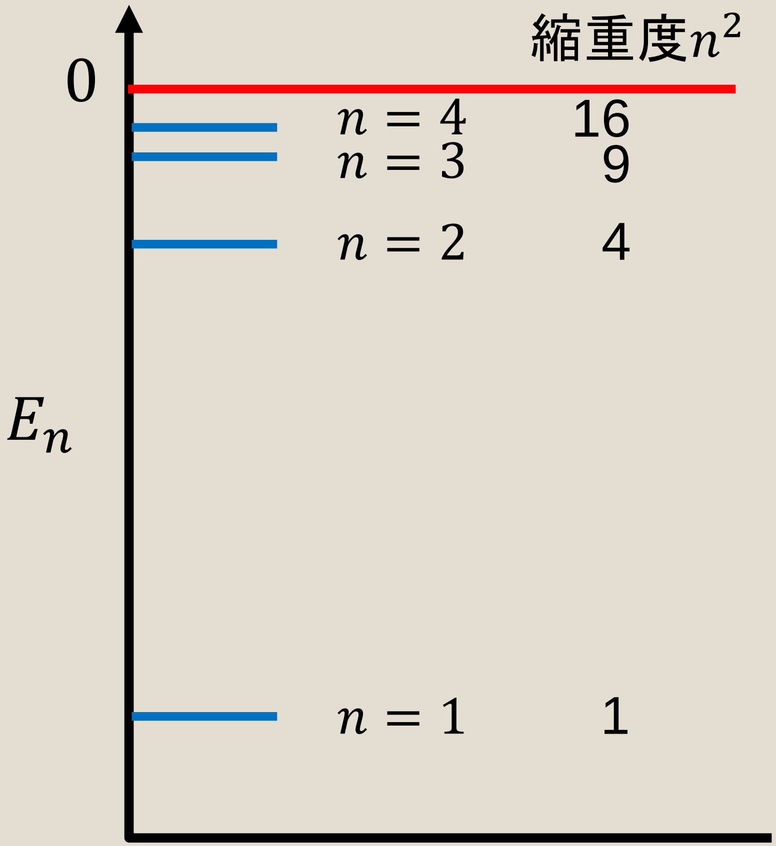
主量子数	方位量子数	磁気量子数	軌道名
$n=1$	$l=0$	$m=0$	1s軌道
$n=2$	$l=0$	$m=0$	2s軌道
	$l=1$	$m=-1,0,1$	2p軌道
$n=3$	$l=0$	$m=0$	3s軌道
	$l=1$	$m=-1,0,1$	3p軌道
	$l=2$	$m=-2,-1,0,1,2$	3d軌道

※電子の軌道は、3つの量子数n,l,mの組で指定される。（ $|nlm\rangle$ ）

クーロンポテンシャル中の一電子

エネルギー固有値 $$\boxed{E_n = -\frac{me^4Z^2}{8\varepsilon_0^2h^2}\frac{1}{n^2}}$$ n:主量子数

※中心力ポテンシャル下では一般にエネルギーは lにも依存するが、クーロンポテンシャルの場合はlにも依存しない。これは、クーロンポテンシャルの特殊性による。



主量子数n

方位量子数$l = 0,1,2,\cdots,n-1$

磁気量子数$m = -l,\cdots,l$ $2l+1$個

エネルギーE_nの縮重度

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = 2\sum_{l=0}^{n-1} l + \sum_{l=0}^{n-1} 1$$

$$= 2\frac{n(n-1)}{2} + n = n^2$$

各エネルギー準位がn^2に縮退。

※ $Z=1$のとき水素原子のエネルギー固有値となる。

水素原子の動径方向の解（Z=1）

$$R_{nl}(r) = N_{nl}\left(\frac{2r}{a_0 n}\right)^l e^{-\frac{r}{a_0 n}} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{a_0 n}\right)$$

規格化定数

$$N_{nl} = -\sqrt{\frac{4(n-l-1)!}{n^4[(n+l)!]^3}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}$$

1s $R_{10}(r) = 2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}}$

2s $R_{20}(r) = \sqrt{\frac{1}{32}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r}{2a_0}}\left(4 - \frac{2r}{a_0}\right)$

2p $R_{21}(r) = \sqrt{\frac{1}{24}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$

3s $R_{30}(r) = -\frac{1}{9}\sqrt{\frac{1}{27}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r}{3a_0}}\left(-18 + 18\left(\frac{2r}{3a_0}\right) - 3\left(\frac{2r}{3a_0}\right)^2\right)$

3p $R_{31}(r) = \frac{1}{216}\sqrt{\frac{1}{6}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{2r}{3a_0} e^{-\frac{r}{3a_0}}\left(96 - \frac{16r}{a_0}\right)$

3d $R_{32}(r) = \frac{1}{9}\sqrt{\frac{1}{30}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{2r}{3a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{3a_0}}$

4s $R_{40}(r) = \frac{1}{384}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r}{4a_0}}\left(96 - 144\left(\frac{r}{2a_0}\right) + 48\left(\frac{r}{2a_0}\right)^2 - 4\left(\frac{r}{2a_0}\right)^3\right)$

4p $R_{41}(r) = \frac{1}{16}\sqrt{\frac{1}{15}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{r}{2a_0}\right)^1 e^{-\frac{r}{4a_0}}\left(10 - 5\left(\frac{r}{2a_0}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{r}{2a_0}\right)^2\right)$

4d $R_{42}(r) = \frac{1}{48}\sqrt{\frac{1}{20}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{r}{2a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{4a_0}}\left(6 - \frac{r}{2a_0}\right)$

4f $R_{43}(r) = \frac{1}{16}\sqrt{\frac{1}{1260}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{r}{2a_0}\right)^3 e^{-\frac{r}{4a_0}}$

5s $R_{50}(r) = \sqrt{\frac{4\cdot 24}{5^4 120^3}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r}{5a_0}}\left(600 - 1200\left(\frac{2r}{5a_0}\right) + 600\left(\frac{2r}{5a_0}\right)^2 - 100\left(\frac{2r}{5a_0}\right)^3 + 5\left(\frac{2r}{5a_0}\right)^4\right)$

動径方向の電子の存在確率

体積素片dv中の電子の存在確率

$$|\Psi(r,\theta,\phi)|^2 dv \qquad dv = r^2 dr \sin\theta \, d\theta d\phi$$

全波動関数：$\Psi_{nlm} = R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$

半径r~r+drの球殻中の電子の存在確率（動径分布関数とよぶ）

θ、ϕについて積分

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} |\Psi(r,\theta,\phi)|^2 \, r^2 dr \sin\theta \, d\theta d\phi$$

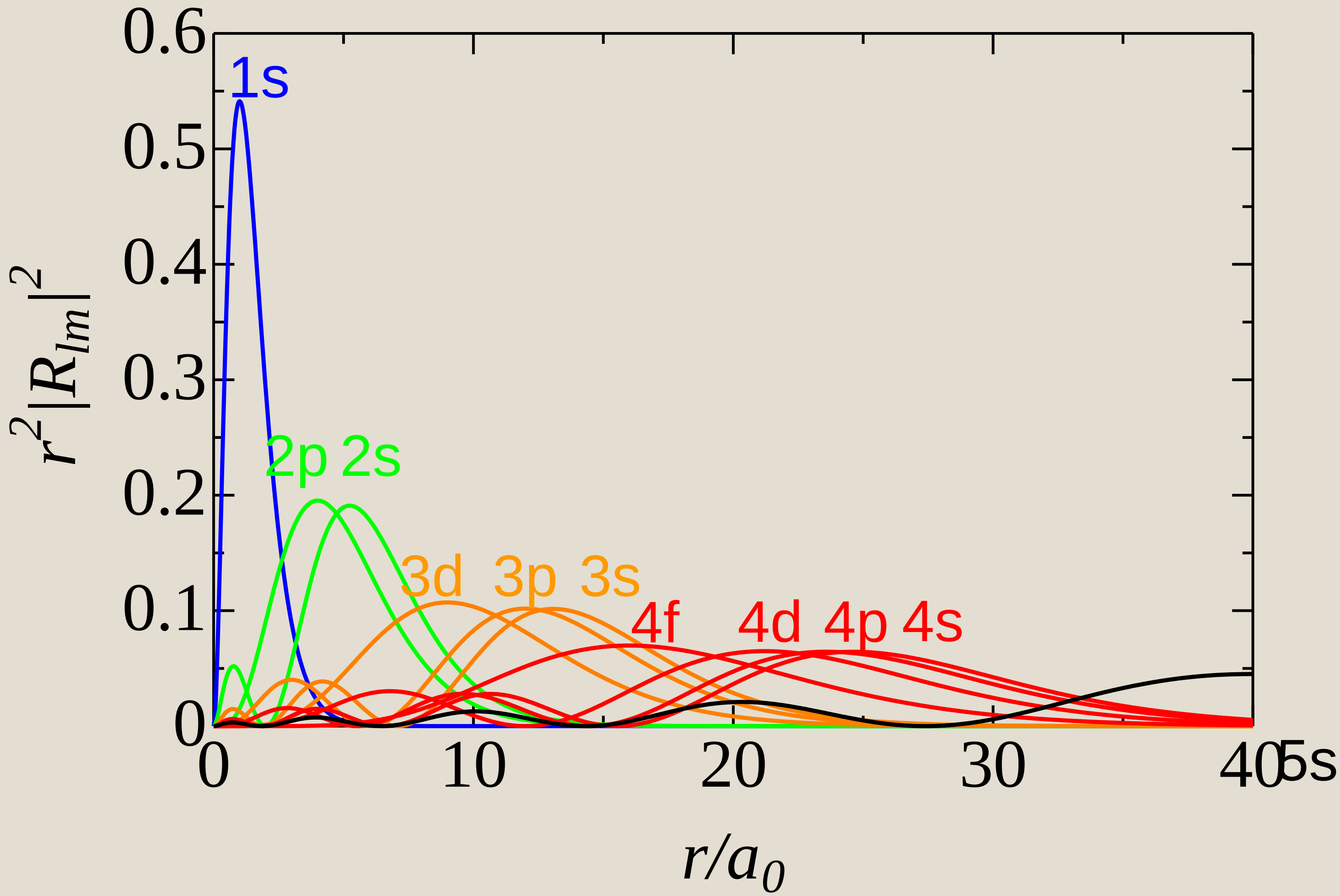
$$= r^2|R(r)|^2 dr \int_0^{\pi} |\Theta(\theta)|^2 \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} |\Phi(\phi)|^2 \, d\phi = r^2|R(r)|^2 dr$$

$\boxed{\text{動径分布関数}:r^2|R(r)|^2}$

※動径分布関数をrで積分すれば全存在確率を与える。

※$R(r)$の$r=0$付近の関数形（補助資料） $R(r) = \dfrac{1}{r}\chi(r) \propto \dfrac{1}{r} r^{l+1} = r^l$

水素原子の各軌道の動径分布関数



各軌道の電子位置の期待値 $$\langle r \rangle = \frac{a_0}{2}\left[3n^2 - l(l+1)\right]$$

※主量子数nが同じであれば lが大きいほど、電子の分布は原子核に近づく。

一般の原子(原子番号Z):多電子系

Z個の陽子からのクーロン引力＋(Z-1)個の電子からのクーロン斥力

(Z-1)個の電子により原子核のZeの電荷が部分的に遮蔽されると考える。

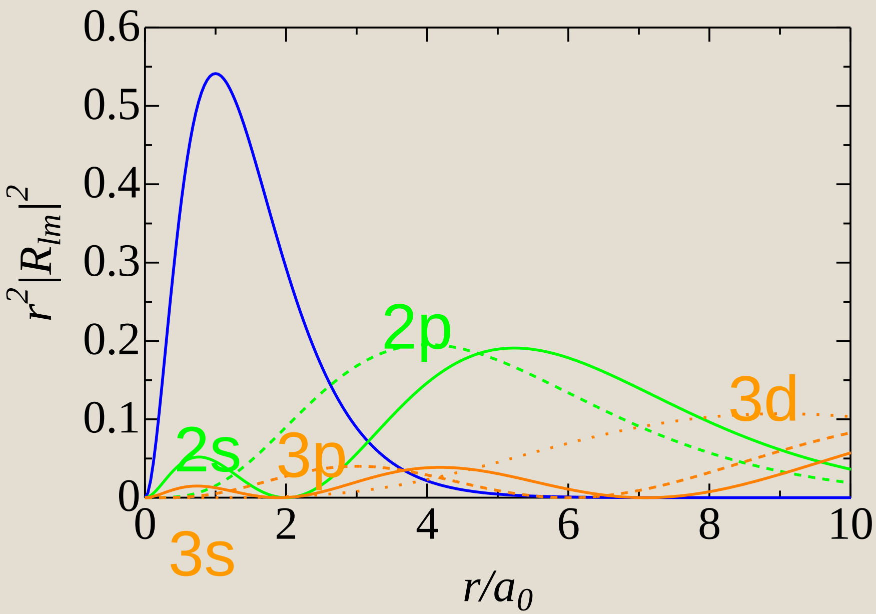
エネルギー固有値

$$E_{nl} = -\frac{me^4 Z_{\mathrm{eff}}{}^2}{8\varepsilon_0^2 h^2}\frac{1}{n^2}$$

Z_{eff}:有効核電荷

有効核電荷の大きさ

ns>np>nd>nf



※$r \to 0$での漸近解$R(r) \propto r^l$より、lが大きいほど原子核付近の存在確率が低くなる。従って、lが大きいほどポテンシャルエネルギーが高くなる。

$$E_{\mathrm{ns}} < E_{\mathrm{np}} < E_{\mathrm{nd}} < E_{\mathrm{nf}}$$

※有効核電荷を考慮すると、エネルギーは方位量子数lにも依存する。

一般の原子のエネルギー準位の考え方

固有ケット $|nlm\rangle$　　$R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$　極座標表示

エネルギー固有値　E_{nl}　　$m=-l,l+1,\ldots,l-1,l$　(2l+1)重に縮退

※各電子に対して中心力ポテンシャルが成り立つとすれば、電子軌道は、3つの量子数n,l,mで指定される。($|nlm\rangle$)

※エネルギーは方位量子数lにも依存する。（lによって有効核電荷が異なるため）

※ $R_{nl}(r)$は一電子のものとは異なる。

エネルギー　E_{nl}　　固有ケット $|nlm\rangle$

E_{32}　$|3,2,-2\rangle,|3,2,-1\rangle,|3,2,0\rangle,|3,2,1\rangle,|3,2,2\rangle$　3d

E_{31}　$|3,1,-1\rangle,|3,1,0\rangle,|3,1,1\rangle$　3p　M殻

E_{30}　$|300\rangle$　3s

E_{21}　$|2,1,-1\rangle,|2,1,0\rangle,|2,1,1\rangle$　2p

E_{20}　$|200\rangle$　2s　L殻

E_{10}　$|100\rangle$　1s　K殻

※パウリの排他律にしたがって、エネルギーの低い準位から電子が占めることになる。

ヘルマンーファインマンの定理

Ψ_λを $\hat{H}(\lambda)$の固有関数、その固有値を$E(\lambda)$とするとき、以下の式が成り立つ。

$$\boxed{\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle \Psi_\lambda \middle| \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} \middle| \Psi_\lambda \right\rangle}$$

ただし、$\hat{H}(\lambda)|\Psi_\lambda\rangle = E(\lambda)|\Psi_\lambda\rangle$ (1)

証明　(1)より、$\left\langle \Psi_\lambda \middle| \hat{H}(\lambda) \middle| \Psi_\lambda \right\rangle = E(\lambda)\langle\Psi_\lambda|\Psi_\lambda\rangle = E(\lambda)$

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda}\left\langle \Psi_\lambda \middle| \hat{H}(\lambda) \middle| \Psi_\lambda \right\rangle$$

$$= \left(\frac{d}{d\lambda}\langle\Psi_\lambda|\right)\hat{H}(\lambda)|\Psi_\lambda\rangle\Big\rangle + \left\langle \Psi_\lambda \middle| \frac{d}{d\lambda}\hat{H}(\lambda) \middle| \Psi_\lambda \right\rangle + \left\langle \Psi_\lambda \middle| \hat{H}(\lambda) \right| \left(\frac{d}{d\lambda}|\Psi_\lambda\rangle\right)$$

$$= E(\lambda)\left(\frac{d}{d\lambda}\langle\Psi_\lambda|\right)|\Psi_\lambda\rangle\rangle + \left\langle \Psi_\lambda \middle| \frac{d}{d\lambda}\hat{H}(\lambda) \middle| \Psi_\lambda \right\rangle + E(\lambda)\langle\Psi_\lambda|\left(\frac{d}{d\lambda}|\Psi_\lambda\rangle\right)$$

$$= E(\lambda)\frac{d}{d\lambda}\langle\Psi_\lambda|\Psi_\lambda\rangle + \left\langle \Psi_\lambda \middle| \frac{d}{d\lambda}\hat{H}(\lambda) \middle| \Psi_\lambda \right\rangle = \left\langle \Psi_\lambda \middle| \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} \middle| \Psi_\lambda \right\rangle$$

※この定理を使うと物理量の期待値が簡単に求まることがある。

一次元調和振動子（再考）

例題：一次元調和振動子の一般の固有状態Ψ_nに関して、以下の物理量の期待値を求めよ。（10分）

ハミルトニアン $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$

エネルギー固有値 $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad n = 0,1,2,\cdots$

１．運動エネルギー

２．ポテンシャルエネルギー

$\hat{H}(\lambda)$の固有関数を$\Psi_n(\lambda)$、その固有値を$E_n\,(\lambda)$とすると、

$$\boxed{\frac{dE_n\,(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle \Psi_n(\lambda) \middle| \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} \middle| \Psi_n(\lambda) \right\rangle}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad n = 0,1,2,\cdots$$

１. 運動エネルギーの期待値

λとして$\hbar$を選ぶと、

$$\left(n + \frac{1}{2}\right)\omega = \left\langle \Psi_n(\lambda) \middle| -\frac{\hbar}{m}\frac{d^2}{dx^2} \middle| \Psi_n(\lambda) \right\rangle \qquad \therefore \langle K \rangle \equiv \left\langle \Psi_n \middle| -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} \middle| \Psi_n \right\rangle = \frac{E_n}{2}$$

２. ポテンシャルエネルギーの期待値

λとしてωを選ぶと、

$$\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar = \langle \Psi_n(\lambda) | m\omega x^2 | \Psi_n(\lambda) \rangle \qquad \therefore \langle V \rangle \equiv \left\langle \Psi_n \middle| \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \middle| \Psi_n \right\rangle = \frac{E_n}{2}$$

※計算により導くことは大変面倒である！

第13回目のまとめ

以下の内容を良く消化して、人に説明できるようにしましょう。

クーロンポテンシャル下の一電子の動径方向の波動関数

$$R_{nl}(r) = N_{nl}\rho^{l} e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \qquad \rho = \frac{2r}{an} = \frac{2Zr}{a_0 n}$$

動径分布関数:$r^2|R(r)|^2$　　$L_{\alpha}^{\beta}(\rho)$：ラゲールの陪多項式

全波動関数：$\Psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$

電子の軌道は、3つの量子数n, l, mで指定される。($|nlm\rangle$)

※ 一般の原子においても、各電子が感じるポテンシャルを中心力ポテンシャルと近似すれば、電子の軌道は3つの量子数n, l, mで指定されることになる。ただし、遮蔽効果によりエネルギーE_{nl}はlにも依存する。

レポート課題（40分）

ヘルマンーファインマンの定理を用いて、クーロンポテンシャル中の電子に関して一般に以下の式が成り立つことを示せ。

(1) $\langle V \rangle \equiv \langle nlm|V|nlm \rangle = 2E_n$

(2) $\langle K \rangle \equiv \langle nlm|K|nlm \rangle = -E_n$

(3) $\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle \equiv \langle nlm| \frac{1}{r} |nlm \rangle = \frac{Z}{n^2 a_0}$　　$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{me^2}$ ボーア半径

※ ヘルマンーファインマンの定理: $\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle \Psi_\lambda \middle| \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} \middle| \Psi_\lambda \right\rangle$

※ ハミルトニアンは $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$ 、$|nlm\rangle$のエネルギー固有値は

$E_n = -\frac{me^4 Z^2}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$で与えられる。

ヒント>>tamura☺rs.tus.ac.jpまで

※提出方法

〆切：7/17(水)　　提出先：LETUS

フォーマット：手書き・ワープロいずれも可

ファイル形式：PDF　　ファイル名書式：”82xxxxx材料太郎.pdf”

中心力ポテンシャル中の一電子（一般論）

補助資料

動径方向の固有値方程式

※「一般論」の意味は、具体的なポテンシャルの形を仮定していないことをさす。

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial R(r)}{\partial r}-\frac{l(l+1)}{r^2}R(r)\right)+V(r)R(r)=ER(r)}$$

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

$R(r)$から$\chi(r)$に変換 $\boxed{R(r)\equiv\frac{1}{r}\chi(r)}$

$$\frac{dR(r)}{dr}=-\frac{1}{r^2}\chi(r)+\frac{1}{r}\frac{d\chi(r)}{dr}$$

$$\frac{d^2R(r)}{dr^2}=\frac{2}{r^3}\chi(r)-\frac{1}{r^2}\frac{d\chi(r)}{dr}-\frac{1}{r^2}\frac{d\chi(r)}{dr}+\frac{1}{r}\frac{d^2\chi(r)}{dr^2}=\frac{2}{r^3}\chi(r)-\frac{2}{r^2}\frac{d\chi(r)}{dr}+\frac{1}{r}\frac{d^2\chi(r)}{dr^2}$$

$$\therefore\frac{d^2R(r)}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR(r)}{dr}=\frac{1}{r}\frac{d^2\chi(r)}{dr^2}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r}\frac{d^2\chi(r)}{dr^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}\frac{1}{r}\chi(r)\right)+V(r)\frac{1}{r}\chi(r)=E\frac{1}{r}\chi(r)$$

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\chi(r)}{dr^2}+\left(V(r)+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right)\chi(r)=E\chi(r)}$$

※方程式にlが含まれるので、エネルギー固有値Eは方位量子数lにも依存する。
（磁気量子数mには依らない。理由を考えてみよ。）

補助資料

クーロンポテンシャルの場合

$$\boxed{V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}} \qquad \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\cdot m^2/C^2}$$

Z:陽子の数

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\chi(r)}{dr^2} + \left(-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right)\chi(r) = E\chi(r)}$$

次のような無次元量 ρ を導入して方程式を書き換える。

$$\rho = \frac{Zr}{a_0} \qquad a_0 \equiv \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}$$

ボーア半径

$$a = \frac{a_0}{Z}$$ とおくと、$$\rho = \frac{r}{a}$$

$$\frac{d}{dr} = \frac{d\rho}{dr}\frac{d}{d\rho} = \frac{1}{a}\frac{d}{d\rho} \qquad \frac{d^2}{dr^2} = \frac{d\rho}{dr}\frac{d}{d\rho}\left(\frac{d\rho}{dr}\frac{d}{d\rho}\right) = \frac{1}{a^2}\frac{d^2}{d\rho^2} \qquad \because d\rho = \frac{1}{a}dr$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\chi(\rho)}{\partial\rho^2} + \left(-\frac{Zae^2}{4\pi\varepsilon_0\rho} + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)\chi(\rho) = Ea^2\chi(\rho)$$

$$\frac{\partial^2\chi(\rho)}{\partial\rho^2} + \left(\frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)\chi(\rho) = -\frac{2ma^2}{\hbar^2}E\chi(\rho)$$

$$\boxed{\frac{\partial^2\chi(\rho)}{\partial\rho^2} + \left(\eta + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)\chi(\rho) = 0} \qquad \because \eta = \frac{2ma^2E}{\hbar^2}$$

補助資料

例題:ボーア半径を求めよ。(10分)

$$\boxed{a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}}$$

ϵ_0=8.85419×10^{-12} C^2/Jm, $\hbar$=1.05457×10^{-34} Js,
m=9.10938×10^{-31} kg, e=1.60217662×10^{-19} C

$$a_0 = 5.29177 \times 10^{-11} m = 5.29177 \times 10^{-2}\ nm$$
$$= \boxed{0.529177\ \text{Å}}$$

※ボーア半径の物理的意味は後で学習する。

※電子位置はボーア半径を単位として表すと便利である。

$\rho \to \infty$での漸近解

補助資料

$$\frac{d^2\chi}{d\rho^2} + \eta\chi = 0 \qquad \therefore \chi = e^{\pm\sqrt{-\eta}\rho}$$

$\eta > 0$の場合は$\chi = e^{\pm i\sqrt{\eta}\rho}$となり収束しない。従って$\eta < 0$を採用する。
このとき、$\chi = e^{\sqrt{-\eta}\rho}$は$\rho \to \infty$で発散するので、有界な解を与えるのは

$$\boxed{\chi = e^{-\sqrt{-\eta}\rho}}$$

$\rho \to 0$での漸近解

$$\frac{\partial^2\chi(\rho)}{\partial\rho^2} + \left(\eta + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)\chi(\rho) = 0$$

$\frac{1/\rho}{1/\rho^2} = \rho \xrightarrow{\rho\to0} 0$より、 $1/\rho^2$の方が急速に発散する。ηと$1/\rho$の項を無視して、

$$\frac{\partial^2\chi(\rho)}{\partial\rho^2} \cong \frac{l(l+1)}{\rho^2}\chi(\rho)$$

$\chi(\rho) = \rho^s$とすると、 $s(s-1) \cong l(l+1)$

$$\therefore\ (s-l-1)(s+l) = 0 \qquad \therefore\ s = l+1, -l$$

ρ^{-l}は$\rho \to 0$で発散するので有界な解は、$\boxed{\chi = \rho^{l+1}}$ $\qquad \because R(r) \propto \frac{1}{\rho}\rho^{-l} = \frac{1}{\rho^{l+1}}$

無限遠点と原点近傍の振る舞いにつながるように$\chi(\rho)$を次のようにおき、
$L(\rho)$を求める。

$$\boxed{\chi(\rho) \equiv \rho^{l+1} e^{-\sqrt{-\eta}\rho} L(\rho)}$$

$$\frac{\partial^2\chi(\rho)}{\partial\rho^2}+\left(\eta+\frac{2}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)\chi(\rho)=0 \qquad \chi=\rho^{l+1}e^{-\sqrt{-\eta}\rho}L(\rho)$$

補助資料

$a\equiv\sqrt{-\eta}$とおいて左辺第一項を計算する。

$$\frac{d\chi}{d\rho}=(l+1)\rho^l e^{-a\rho}L(\rho)+\rho^{l+1}(-a)e^{-a\rho}L(\rho)+\rho^{l+1}e^{-a\rho}\frac{dL(\rho)}{d\rho}=\left[(l+1)\rho^l L(\rho)-a\rho^{l+1}L(\rho)+\rho^{l+1}\frac{dL(\rho)}{d\rho}\right]e^{-a\rho}$$

$$\frac{d^2\chi}{d\rho^2}=\left[l(l+1)\rho^{l-1}L(\rho)+(l+1)\rho^l\frac{dL(\rho)}{d\rho}-a(l+1)\rho^l L(\rho)-a\rho^{l+1}\frac{dL(\rho)}{d\rho}+(l+1)\rho^l\frac{dL(\rho)}{d\rho}+\rho^{l+1}\frac{d^2L(\rho)}{d\rho^2}\right]e^{-a\rho}$$

$$-a\left[(l+1)\rho^l L(\rho)-a\rho^{l+1}L(\rho)+\rho^{l+1}\frac{dL(\rho)}{d\rho}\right]e^{-a\rho}$$

$$=\left[l(l+1)\rho^{l-1}L(\rho)+2(l+1)\rho^l\frac{dL(\rho)}{d\rho}-2a(l+1)\rho^l L(\rho)-2a\rho^{l+1}\frac{dL(\rho)}{d\rho}+\rho^{l+1}\frac{d^2L(\rho)}{d\rho^2}+a^2\rho^{l+1}L(\rho)\right]e^{-a\rho}$$

$L(\rho)$が満たすべき微分方程式

$$\boxed{\rho\frac{d^2L(\rho)}{d\rho^2}+2[l+1-\rho\sqrt{-\eta}]\frac{dL(\rho)}{d\rho}+2[1-(l+1)\sqrt{-\eta}]L(\rho)=0}$$

$L(\rho)$が級数展開できると仮定 $\boxed{L(\rho)=\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu\rho^\nu}$

$$\sum_{\nu=0}^{\infty}\nu(\nu-1)a_\nu\rho^{\nu-1}+2[l+1-\rho\sqrt{-\eta}]\sum_{\nu=0}^{\infty}\nu a_\nu\rho^{\nu-1}+2[1-(l+1)\sqrt{-\eta}]\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu\rho^\nu=0$$

すべての次数においてρ^νの係数がゼロでなければならない。

$$(\nu+1)\nu a_{\nu+1}+2[(l+1)(\nu+1)a_{\nu+1}-\sqrt{-\eta}\nu a_\nu]+2[1-(l+1)\sqrt{-\eta}]a_\nu=0$$

補助資料

$$\therefore (\nu+2l+2)(\nu+1)a_{\nu+1} = 2\left[(l+\nu+1)\sqrt{-\eta}-1\right]a_\nu$$

$$\frac{a_{\nu+1}}{a_\nu} = \frac{2[(l+\nu+1)\sqrt{-\eta}-1]}{(\nu+2l+2)(\nu+1)} = \frac{2\nu\left[\left(\frac{l}{\nu}+1+\frac{1}{\nu}\right)\sqrt{-\eta}-\frac{1}{\nu}\right]}{\nu^2\left(1+\frac{2l}{\nu}+\frac{2}{\nu}\right)\left(1+\frac{1}{\nu}\right)} \xrightarrow{\nu\to\infty} \frac{2\sqrt{-\eta}}{\nu}$$

$\rho\to\infty$で、$L(\rho)$ は$e^{2\sqrt{-\eta}\rho}$のようにふるまうことが以下よりわかる。

$$e^{2\sqrt{-\eta}\rho} = 1+2\sqrt{-\eta}\rho+\frac{1}{2!}(2\sqrt{-\eta}\rho)^2+\cdots = \sum_{\nu=0}^{\infty}\frac{1}{\nu!}(2\sqrt{-\eta}\rho)^\nu \equiv \sum_{\nu=0}^{\infty}c_\nu\rho^\nu$$

$$\frac{c_{\nu+1}}{c_\nu} = \frac{\frac{1}{(\nu+1)!}(2\sqrt{-\eta})^{\nu+1}}{\frac{1}{\nu!}(2\sqrt{-\eta})^\nu} = \frac{2\sqrt{-\eta}}{\nu+1} \xrightarrow{\nu\to\infty} \frac{2\sqrt{-\eta}}{\nu}$$

従って、波動関数が有界となるためには$L(\rho)$ は有限次数の多項式でなければならない。

$a_{n_r}\neq 0$で$a_{n_r+1}=0$となる整数$n_r\geq 0$が存在する。

※ a_{n_r}はρ^{n_r}の係数なのでn_rは0以上の整数

$\frac{a_{n_r+1}}{a_{n_r}} = \frac{2[(l+n_r+1)\sqrt{-\eta}-1]}{(n_r+2l+2)(n_r+1)}$より、 $(l+n_r+1)\sqrt{-\eta}-1=0$

$n\equiv l+n_r+1$とおくとnは整数で $-\eta=\frac{1}{n^2}$ $\quad n-l-1=n_r\geq 0, \therefore n\geq l+1$

$\eta=\frac{2ma^2E}{\hbar^2}$より、$E=-\frac{\hbar^2}{2ma^2n^2}=-\frac{mZ^2}{2\hbar^2n^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2$ $\quad \because a=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2Z}$

補助資料

ラゲールの多項式

$$\boxed{L_\alpha(\rho)=e^\rho\frac{d^\alpha}{d\rho^\alpha}\left(\rho^\alpha e^{-\rho}\right)}$$

$$L_1(\rho)=e^\rho\frac{d}{d\rho}(\rho e^{-\rho})=e^\rho(e^{-\rho}-\rho e^{-\rho})=1-\rho$$

$$L_2(\rho)=e^\rho\frac{d^2}{d\rho^2}(\rho^2 e^{-\rho})=e^\rho\frac{d}{d\rho}(2\rho e^{-\rho}-\rho^2 e^{-\rho})=2-4\rho+\rho^2$$

$$L_3(\rho)=6-18\rho+9\rho^2-\rho^3$$

$$L_4(\rho)=24-96\rho+72\rho^2-16\rho^3+\rho^4$$

$$L_5(\rho)=120-600\rho+600\rho^2-200\rho^3+25\rho^4-\rho^5$$

$$L_6(\rho)=720-4320\rho+5400\rho^2-2400\rho^3+450\rho^4-36\rho^5+\rho^6$$

ラゲールの陪多項式

$$L_\alpha^\beta(\rho) = \frac{d^\beta}{d\rho^\beta} L_\alpha(\rho)$$

補助資料

$L_1^1(\rho) = -1$

$L_2^1(\rho) = 2\rho - 4$

$L_3^1(\rho) = \dfrac{d}{d\rho}(6 - 18\rho + 9\rho^2 - \rho^3) = -18 + 18\rho - 3\rho^2$

$L_3^3(\rho) = \dfrac{d^2}{d\rho^2}(-18 + 18\rho - 3\rho^2) = \dfrac{d}{d\rho}(18 - 6\rho) = -6$

$L_4^1(\rho) = \dfrac{d}{d\rho} L_4(\rho) = \dfrac{d}{d\rho}(24 - 96\rho + 72\rho^2 - 16\rho^3 + \rho^4) = -96 + 144\rho - 48\rho^2 + 4\rho^3$

$L_4^3(\rho) = \dfrac{d^3}{d\rho^3} L_4(\rho) = \dfrac{d^2}{d\rho^2}(-96 + 144\rho - 48\rho^2 + 4\rho^3) = \dfrac{d}{d\rho}(144 - 96\rho + 12\rho^2) = -96 + 24\rho$

$L_5^1(\rho) = \dfrac{d}{d\rho} L_5(\rho) = \dfrac{d}{d\rho}(120 - 600\rho + 600\rho^2 - 200\rho^3 + 25\rho^4 - \rho^5)$

$= -600 + 1200\rho - 600\rho^2 + 100\rho^3 - 5\rho^4$

$L_5^2(\rho) = \dfrac{d}{d\rho}(-600 + 1200\rho - 600\rho^2 + 100\rho^3 - 5\rho^4) = 1200 - 1200\rho + 300\rho^2 - 20\rho^3$

$L_5^3(\rho) = \dfrac{d}{d\rho}(1200 - 1200\rho + 300\rho^2 - 20\rho^3) = -1200 + 600\rho - 60\rho^2$

$L_5^5(\rho) = -120$

$L_6^5(\rho) = -4320 + 720\rho$

$L_7^7(\rho) = -5040$

$L(\rho)$が満たすべき微分方程式

$$\boxed{\chi(\rho) \equiv \rho^{l+1} e^{-\sqrt{-\eta}\rho} L(\rho)}$$

補助資料

$$\rho \frac{d^2 L(\rho)}{d\rho^2} + 2\left(l + 1 - \frac{\rho}{n}\right)\frac{dL(\rho)}{d\rho} + 2\left(1 - \frac{l+1}{n}\right)L(\rho) = 0 \qquad \because -\eta = \frac{1}{n^2}$$

変数変換 $\quad x = \dfrac{2\rho}{n} \qquad \therefore \dfrac{dx}{d\rho} = \dfrac{2}{n}, \rho = \dfrac{n}{2}x \qquad \because L(x) = L\left(\dfrac{n}{2}x\right)$

$$\frac{nx}{2}\left(\frac{2}{n}\right)^2 \frac{d^2 L(x)}{dx^2} + 2\left(l + 1 - \frac{1}{n}\frac{nx}{2}\right)\frac{2}{n}\frac{dL(x)}{dx} + 2\left(1 - \frac{l+1}{n}\right)L(x) = 0$$

$$\therefore \boxed{x \frac{d^2 L(x)}{dx^2} + (2l + 2 - x)\frac{dL(x)}{dx} + (n - l - 1)L(x) = 0}$$

ラゲールの陪多項式$L_\alpha^\beta(x)$が満たす微分方程式

$$\boxed{x \frac{d^2 L_\alpha^\beta(x)}{dx^2} + (\beta + 1 - x)\frac{dL_\alpha^\beta(x)}{dx} + (\alpha - \beta)L_\alpha^\beta(x) = 0}$$

$$2l + 2 = \beta + 1 \therefore \beta = 2l + 1$$

$$n - l - 1 = \alpha - \beta = \alpha - 2l - 1 \therefore \alpha = n + l$$

$$L(x) = L_{n+l}^{2l+1}(x) = L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2\rho}{n}\right) \qquad \boxed{L(\rho) = L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2\rho}{n}\right)} \qquad \rho = \frac{r}{a}$$

補助資料

$$\chi(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho/n} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2\rho}{n}\right) \qquad \rho = \frac{r}{a}$$

$\rho' \equiv \frac{2\rho}{n}$とおくと　$\chi(\rho') \equiv \chi\left(\frac{n\rho'}{2}\right) = \left(\frac{n\rho'}{2}\right)^{l+1} e^{-\rho'/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho')$

$\because \rho = \frac{n\rho'}{2}$

$\rho = \frac{r}{a}$より$\rho' = \frac{2\rho}{n} = \frac{2r}{an}$

ρ'をあらためてρとおくことにすれば、

$$\boxed{\chi(\rho) = \left(\frac{n\rho}{2}\right)^{l+1} e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho)}$$

ただし、$\rho = \frac{2r}{an}$

動径方向の解$R_{nl}(r)$

$R(r) = \frac{1}{r}\chi(r)$より、規格化定数を$N_{nl}$として、

$$\boxed{R_{nl}(r) = N_{nl}\rho^{l} e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho)} \qquad \rho = \frac{2r}{an}$$

規格化定数

$$\boxed{N_{nl} = -\sqrt{\frac{4(n-l-1)!}{n^4[(n+l)!]^3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}}$$

補助資料

動径方向の解$R_{nl}(r)$

$$\boxed{R_{nl}(r) = N_{nl}\rho^l e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho)} \qquad \rho = \frac{2r}{an}$$

規格化定数 $$\boxed{N_{nl} = -\sqrt{\frac{4(n-l-1)!}{n^4[(n+l)!]^3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}}$$

$$N_{10} = -2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}$$

$$N_{20} = -\sqrt{\frac{1}{32}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \qquad N_{21} = -\sqrt{\frac{1}{2^2 6^3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}$$

$$N_{30} = -\sqrt{\frac{8}{3^4 6^3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \qquad N_{31} = -\sqrt{\frac{4}{3^4 24^3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \qquad N_{32} = -\sqrt{\frac{4}{3^4 120^3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}$$

$$N_{40} = -\sqrt{\frac{1}{4^4 24^2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \qquad N_{41} = -\sqrt{\frac{8}{4^4 120^3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \qquad N_{42} = -\sqrt{\frac{4}{4^4 720^3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}$$

$$N_{43} = -\sqrt{\frac{4}{4^4 5040^3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}$$

$$N_{50} = -\sqrt{\frac{4\cdot 24}{5^4 120^3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}$$

各軌道の電子位置の期待値

補助資料

$$\boxed{R_{nl}(r) = N_{nl}\rho^l e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho)} \qquad \rho \equiv \frac{2r}{an} \qquad \boxed{N_{nl} = -\sqrt{\frac{4(n-l-1)!}{n^4[(n+l)!]^3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}}$$

$$\langle r \rangle = \langle nlm|r|nlm\rangle = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r|\Psi_{nlm}(r,\theta,\phi)|^2\, r^2 dr \sin\theta\, d\theta d\phi = \int_0^\infty r^3 |R_{nl}(r)|^2 dr$$

$$= N_{nl}{}^2 \int_0^\infty \left(\frac{an\rho}{2}\right)^3 \rho^{2l} e^{-\rho} L_{n+l}^{2l+1}(\rho)^2 \frac{an}{2} d\rho$$

$$= \frac{4(n-l-1)!}{n^4[(n+l)!]^3}\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \left(\frac{a_0 n}{2}\right)^4 \int_0^\infty \rho^{2l+3} e^{-\rho} L_{n+l}^{2l+1}(\rho)^2 d\rho$$

※Z=1とした。 $a \equiv \dfrac{a_0}{Z} = a_0$

$$= \frac{4(n-l-1)!}{n^4[(n+l)!]^3}\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \left(\frac{a_0 n}{2}\right)^4 \frac{[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!}[6n^2 - 2l(l+1)] = \frac{a_0}{2}[3n^2 - l(l+1)]$$

※ただし、次の関係を用いた。$\int_0^\infty \rho^{2l+3} e^{-\rho} L_{n+l}^{2l+1}(\rho)^2 d\rho = \frac{[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!}[6n^2 - 2l(l+1)]$

この関係はラゲール陪多項式の漸化式から導ける。（導出は省略）

各軌道の電子位置の期待値 $\boxed{\langle r \rangle = \dfrac{a_0}{2}[3n^2 - l(l+1)]}$

※1s軌道$\langle r \rangle = \frac{3a_0}{2}$:ボーア半径は水素原子半径の目安を与える。

※主量子数nが同じであれば lが大きいほど、電子の分布は原子核に近づく。