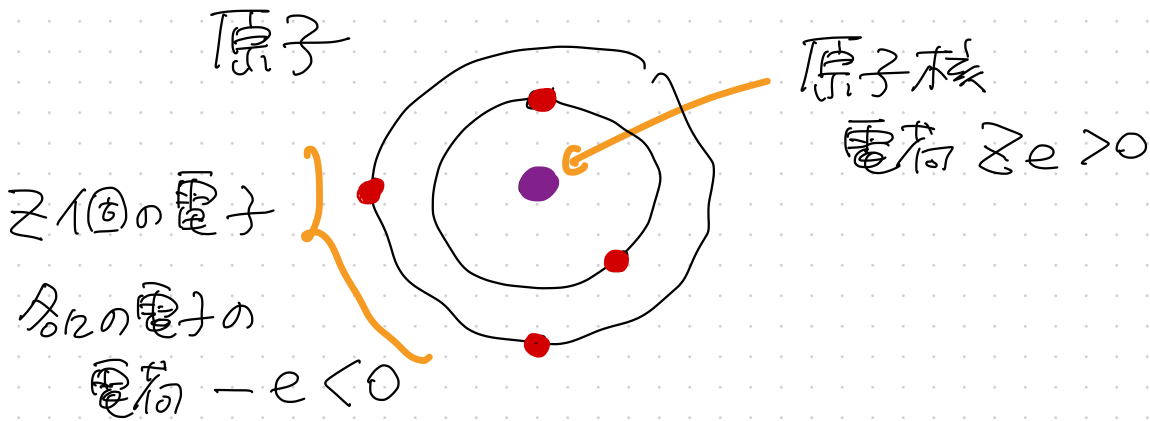
〈水素原子のエネルギー固有状態〉



電子のとるエネルギーは「とびとび」

⇓

量子力学の出発点のひとつ

$Z=1$の水素原子を詳しく調べよう!

$-e$

$+e$

ちゃんとした扱いは量子3で

原子核=陽子 は原点$(0,0,0)$に静止

電子の質量を μ

電子の感じるクーロンポテンシャル(古典)

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\mathbf{r}|} \qquad (1)$$

§水素原子のSchrödinger方程式

▷電子のSchrödinger方程式

大胆な仮定！

原子の中でもクーロンポテンシャルが使えるとする.

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\mathbf{r}|}\right\}\psi(\mathbf{r})=E\psi(\mathbf{r}) \quad (1)$$

この解を求めるのが目標

▷ハミルトニアンと角運動量演算子

(1)を $\hat{H}|\psi\rangle=E|\psi\rangle \quad (2)$ と書く

$$\hat{H}=\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\hat{\mathbf{r}}|} \quad (3)$$

$|\hat{\mathbf{r}}| = \sqrt{\hat{\mathbf{r}}^2}$ (かけ算演算子)

$[\hat{L}_\alpha,\hat{\mathbf{p}}^2]=0,\ [\hat{L}_\alpha,\hat{\mathbf{r}}^2]=0 \quad (\alpha=x,y,z)$ より

$$[\hat{H},\hat{\mathbf{L}}^2]=0,\ [\hat{H},\hat{L}_z]=0,\ [\hat{\mathbf{L}}^2,\hat{L}_z]=0 \quad (4)$$

$\hat{H},\hat{\mathbf{L}}^2,\hat{L}_z$ の同時固有状態を求めよう

E,l,m が確定した状態

§ラプラシアンと角運動量

$|\mathbb{r}|^2$ のこと（他も同様）

△古典力学

$$|\mathbb{r}\times\mathbb{p}|^2+|\mathbb{r}\cdot\mathbb{p}|^2=r^2p^2 \quad (1)$$

よって

$$\mathbb{p}^2=\Big|\underbrace{\frac{\mathbb{r}}{|\mathbb{r}|}\cdot\mathbb{p}}_{p_r}\Big|^2+\frac{\mathbb{L}^2}{r^2} \quad (2)$$

p_r 動径方向の運動量

△量子力学でも類似の関係はないか？

$$\underbrace{\hat{\mathbb{p}}^2}_{-\hbar^2\triangle}\overset{??}{=}(\hat{p}_r)^2+\frac{\hat{\mathbb{L}}^2}{r^2} \quad (3)$$

$$\triangle=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (4)$$

$$-\frac{1}{\hbar^2}\hat{\mathbb{L}}^2=-\frac{1}{\hbar^2}\{(\hat{L}_x)^2+(\hat{L}_y)^2+(\hat{L}_z)^2\} \quad (5)$$

(4)(5) 比べてみる。

$$-\frac{1}{\hbar^2}(\hat{L}_x)^2=\Big(\overset{①}{y\frac{\partial}{\partial z}}-\overset{②}{z\frac{\partial}{\partial y}}\Big)\Big(\overset{③}{y\frac{\partial}{\partial z}}-\overset{④}{z\frac{\partial}{\partial y}}\Big)$$

$$=\overset{①③}{y^2\frac{\partial^2}{\partial z^2}}+\overset{②④}{z^2\frac{\partial^2}{\partial y^2}}\overbrace{-y\frac{\partial}{\partial y}-yz\frac{\partial^2}{\partial y\partial z}}^{①④}\overbrace{-z\frac{\partial}{\partial z}-zy\frac{\partial^2}{\partial y\partial z}}^{②③}$$

$$=y^2\frac{\partial^2}{\partial z^2}+z^2\frac{\partial^2}{\partial y^2}-y\frac{\partial}{\partial y}-z\frac{\partial}{\partial z}-2yz\frac{\partial^2}{\partial y\partial z} \quad (6)$$

対称性に注意すれば

$$-\frac{1}{\hbar^2}(\hat{L}_x)^2 = y^2\frac{\partial^2}{\partial z^2} + z^2\frac{\partial^2}{\partial y^2} - y\frac{\partial}{\partial y} - z\frac{\partial}{\partial z} - 2yz\frac{\partial^2}{\partial y\partial z} \quad (1)$$

$$-\frac{1}{\hbar^2}(\hat{L}_y)^2 = z^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} + x^2\frac{\partial^2}{\partial z^2} - z\frac{\partial}{\partial z} - x\frac{\partial}{\partial x} - 2zx\frac{\partial^2}{\partial z\partial x} \quad (2)$$

$$-\frac{1}{\hbar^2}(\hat{L}_z)^2 = x^2\frac{\partial^2}{\partial y^2} + y^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} - x\frac{\partial}{\partial x} - y\frac{\partial}{\partial y} - 2xy\frac{\partial^2}{\partial x\partial y} \quad (3)$$

A　　B　　C

よって

$$-\frac{1}{\hbar^2}\hat{\mathbb{L}}^2 = (x^2+y^2+z^2)\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

A

$$- x^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} - y^2\frac{\partial^2}{\partial y^2} - z^2\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

B $$-2x\frac{\partial}{\partial x} - 2y\frac{\partial}{\partial y} - 2z\frac{\partial}{\partial z}$$

C $$-2yz\frac{\partial^2}{\partial y\partial z} - 2zx\frac{\partial^2}{\partial z\partial x} - 2xy\frac{\partial^2}{\partial x\partial y}$$

$$= r^2\Delta - \left(x\frac{\partial}{\partial x} + y\frac{\partial}{\partial y} + z\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 - \left(x\frac{\partial}{\partial x} + y\frac{\partial}{\partial y} + z\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$= r^2\Delta - (\mathbb{r}\cdot\nabla)^2 - \mathbb{r}\cdot\nabla \quad (4)$$

たとえば $\left(x\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 = x^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} + x\frac{\partial}{\partial x}$

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)$$

5

$$-\frac{1}{\hbar^2}\hat{\mathbb{L}}^2 = r^2\Delta - (\mathbb{r}\cdot\nabla)^2 - \mathbb{r}\cdot\nabla \quad (1)$$

極座標をつかうと $\mathbb{r}\cdot\nabla = r\frac{\partial}{\partial r}$ (2)

$$\left(\begin{aligned} \because\ & r\frac{\partial}{\partial r}\psi(r\sin\theta\cos\varphi,\ r\sin\theta\sin\varphi,\ r\cos\theta) \\ &= r\sin\theta\cos\varphi\frac{\partial\psi}{\partial x} + r\sin\theta\sin\varphi\frac{\partial\psi}{\partial y} + r\cos\theta\frac{\partial\psi}{\partial z} \\ &= x\frac{\partial\psi}{\partial x} + y\frac{\partial\psi}{\partial y} + z\frac{\partial\psi}{\partial z} \quad (3) \end{aligned} \right)$$

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\hbar^2}\hat{\mathbb{L}}^2 &= r^2\Delta - \left(r\frac{\partial}{\partial r}\right)^2 - r\frac{\partial}{\partial r} \\ &= r^2\Delta - r^2\frac{\partial^2}{\partial r^2} - 2r\frac{\partial}{\partial r} \\ &= r^2\left\{\Delta - \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right\} \quad (4) \end{aligned}$$

$[\hat{\mathbb{L}}^2, \hat{\mathbb{r}}^2] = 0$ なので

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{\hbar^2}\frac{\hat{\mathbb{L}}^2}{r^2} \quad (5)$$

P3-(3)にはなかった

$-\hbar^2$をかけると

$$\hat{\mathbb{P}}^2 = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial r^2} \boxed{- \frac{2\hbar^2}{r}\frac{\partial}{\partial r}} + \frac{\hat{\mathbb{L}}^2}{r^2} \quad (6)$$

§極座標でのSchrödinger方程式

P2-(1)にP5-(5)を代入, $r=|\boldsymbol{r}|$とすると

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{2\mu}\frac{\hat{\boldsymbol{L}}^2}{r^2}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}\right\}\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{1}$$

E, l, mが確定した同時固有状態をさがすので

$$\psi(x,y,z)=R(r)Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{2}$$

として おり.

$$\int_0^\infty dr\, r^2|R(r)|^2=1 \tag{3}$$

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2 Y_l^m(\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{4}$$

(2)を(1)に代入

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)R(r)Y_l^m(\theta,\varphi)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}R(r)Y_l^m(\theta,\varphi)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}R(r)Y_l^m(\theta,\varphi)=ER(r)Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{5}$$

$Y_l^m(\theta,\varphi)$で割って

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)R(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}R(r)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}R(r)=ER(r) \tag{6}$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)\frac{1}{r}=0 \quad (r\neq 0 のとき) \tag{1}$$
を思い出して

$$R(r)=\frac{\chi(r)}{r} \tag{2}$$
と置く

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)R(r)=\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)\frac{\chi(r)}{r}=\frac{1}{r}\frac{\partial^2\chi(r)}{\partial r^2} \tag{3}$$

$$\left(\because \quad \left(\frac{\chi}{r}\right)''=\left(\frac{\chi'}{r}-\frac{\chi}{r^2}\right)'=\frac{\chi''}{r}-\frac{\chi'}{r^2}-\frac{\chi'}{r^2}+2\frac{\chi}{r^3} \quad (4)\right.$$
$$\left.\frac{2}{r}\left(\frac{\chi}{r}\right)'=\frac{2}{r}\left(\frac{\chi'}{r}-\frac{\chi}{r^2}\right)=\frac{2\chi'}{r^2}-\frac{2\chi}{r^3} \quad (5)\right)$$

P6-(6)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\underbrace{\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)R(r)}_{\downarrow\ \frac{1}{r}\frac{\partial^2\chi(r)}{\partial r^2}}+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\underbrace{R(r)}_{\downarrow\ \frac{1}{r}\chi(r)}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}\underbrace{R(r)}_{\downarrow\ \frac{1}{r}\chi(r)}=E\underbrace{R(r)}_{\downarrow\ \frac{1}{r}\chi(r)} \tag{6}$$

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2\chi(r)}{\partial r^2}+\left(\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\chi(r)=E\chi(r)} \tag{7}$$

$r\geq 0$

動径方向のSchrödinger方程式

▷ 動径方向のSchrödinger方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2\chi(r)}{\partial r^2}+\left(\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\chi(r)=E\chi(r) \qquad (1)$$

$$r\geq 0$$

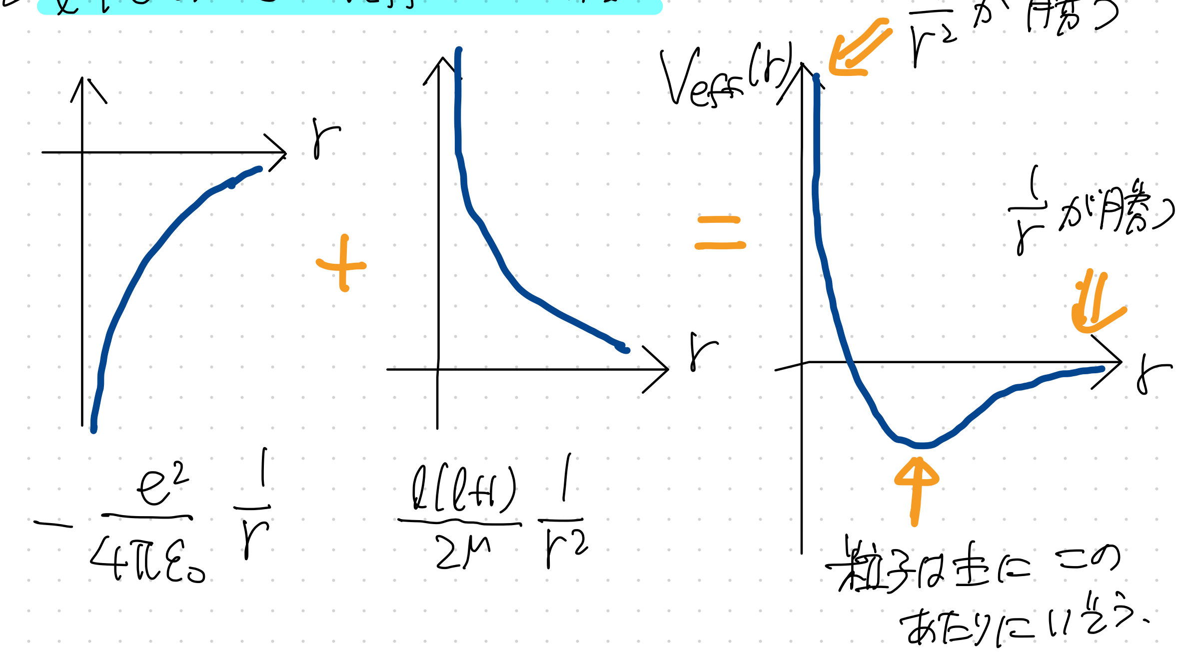
$$\boxed{V_{eff}(r)}=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \qquad (2)$$

クーロンポテンシャル　　遠心力のポテンシャル

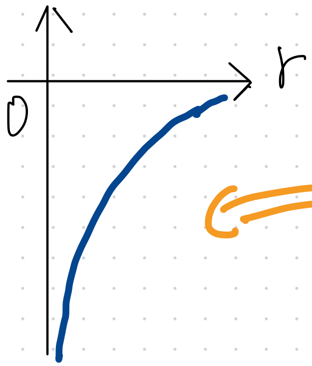
effective (実効的な)

ポテンシャル $V_{eff}(r)$ のある1次元(ただし $r\geq 0$ の半無限空間)でのSchrödinger方程式

▷ $l\neq 0$ のときの $V_{eff}(r)$ の様子



▷ $l=0$ のときの $V_{eff}(r)$ の様子



$$V_{eff}(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r} \quad (1)$$

粒子はやっぱり $r\to 0$ に
おちこんでしまう？

↓

ちゃんと解いてみないとわからない。

▷ $\chi(r)$ についての境界条件

$$\chi(r) = rR(r) \quad (2)$$ だったので

$$\int_0^\infty dr\,|\chi(r)|^2 = 1 \quad (3)$$

よって $r\to\infty$ で $\chi(r)\to 0$ (4)

p6-(3)

ⅲ 方程式を無次元化する

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2 \chi(r)}{\partial r^2}+\left(\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\chi(r)=E\chi(r) \quad (1)$$

$$r=\boxed{\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}}\rho \quad (2) \qquad \tilde{\chi}(\rho)=\chi(a\rho)=\chi(r) \quad (3)$$

a 長さの次元 → Bohr半径!

$$-\boxed{\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\mu e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}\right)^2}\frac{d^2}{d\rho^2}\tilde{\chi}(\rho)$$

$$+\left\{\left(\frac{\mu e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}\right)^2\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\rho^2}-\frac{\mu e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\rho}\right\}\tilde{\chi}(\rho)$$

$$=E\tilde{\chi}(\rho) \quad (4)$$

$$\boxed{\frac{\mu e^4}{2(4\pi\varepsilon_0\hbar)^2}}\left\{-\tilde{\chi}''(\rho)+\left(\frac{l(l+1)}{\rho^2}-\frac{2}{\rho}\right)\tilde{\chi}(\rho)\right\}=E\tilde{\chi}(\rho) \quad (5)$$

$$\epsilon=-\frac{2(4\pi\varepsilon_0\hbar)^2}{\mu e^4}E=-\frac{2\mu a^2}{\hbar^2}E \quad (6)$$

とおけば

$$\tilde{\chi}''(\rho)+\left(-\frac{l(l+1)}{\rho^2}+\frac{2}{\rho}-\epsilon\right)\tilde{\chi}(\rho)=0 \quad (7)$$

ここまでのまとめ

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\boldsymbol{r}|}\right\}\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r}) \quad (1)$$

$$\psi(x,y,z)=R(r)\,Y_l^m(\theta,\varphi) \quad (2)$$

$$R(r)=\frac{\chi(r)}{r} \quad (3)$$

a 長さの次元 → Bohr半径！

$$r=\boxed{\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}}\,\rho \quad (4)$$

$$\tilde{\chi}(\rho)=\chi(a\rho)=\chi(r) \quad (5)$$

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

$$\boxed{\tilde{\chi}''(\rho)+\left(-\frac{l(l+1)}{\rho^2}+\frac{2}{\rho}-\epsilon\right)\tilde{\chi}(\rho)=0} \quad (6)$$

$\rho \geq 0$

$\tilde{\chi}(\rho)$ と ϵ をセットで求める。

- ただし $\int_0^\infty d\rho\,|\tilde{\chi}(\rho)|^2<\infty$ (7)
- $\rho\uparrow\infty$ で $\tilde{\chi}(\rho)\to 0$ (8)

この ϵ を使ってエネルギー固有値 E は

$$E=-\frac{\hbar^2}{2\mu a^2}\epsilon \quad (9)$$

と書ける。

§ 水素原子のエネルギー固有値と固有状態

III ϵの範囲

$$\tilde{\chi}''(\rho)+\left(-\frac{l(l+1)}{\rho^2}+\frac{2}{\rho}-\epsilon\right)\tilde{\chi}(\rho)=0 \qquad (1)$$

$\rho \gg l$ では $$\tilde{\chi}''(\rho)\simeq\epsilon\tilde{\chi}(\rho) \qquad (2)$$

$\epsilon<0$ なら
$$\tilde{\chi}(\rho)\simeq Ce^{i\sqrt{|\epsilon|}\rho}+C'e^{-i\sqrt{|\epsilon|}\rho} \qquad (3)$$

$\epsilon=0$ なら
$$\tilde{\chi}(\rho)\simeq C+C'\rho \qquad (4)$$

$\rho\to\infty$ で $\tilde{\chi}(\rho)\to 0$ とならない

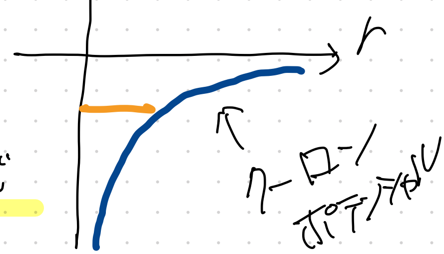
p9-(4)

$\epsilon>0$ なら
$$\tilde{\chi}(\rho)\simeq \boxed{Ce^{\sqrt{\epsilon}\rho}}+C'e^{-\sqrt{\epsilon}\rho} \qquad (5)$$

OK!!

つまり $\epsilon>0$

$E<0$ 古典と同じ



⑪ さらに微分方程式をかきかえる.

$$\tilde{\chi}(\rho) = f(\rho)\, e^{-\sqrt{\epsilon}\rho} \quad (1)$$ とおく

$\underbrace{f(\rho)}_{}$ → 新しい未知関数

$$\tilde{\chi}' = f' e^{-\sqrt{\epsilon}\rho} - \sqrt{\epsilon} f e^{-\sqrt{\epsilon}\rho} \quad (2)$$

$$\tilde{\chi}'' = f'' e^{-\sqrt{\epsilon}\rho} - 2\sqrt{\epsilon} f' e^{-\sqrt{\epsilon}\rho} + \epsilon f e^{-\sqrt{\epsilon}\rho} \quad (3)$$

を

$$\tilde{\chi}'' + \left(-\frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \epsilon\right)\tilde{\chi} = 0 \quad (4)$$

に代入

$$f'' e^{-\sqrt{\epsilon}\rho} - 2\sqrt{\epsilon} f' e^{-\sqrt{\epsilon}\rho} \cancel{+ \epsilon f e^{-\sqrt{\epsilon}\rho}} + \left(-\frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} \cancel{- \epsilon}\right) f e^{-\sqrt{\epsilon}\rho} = 0 \quad (5)$$

$$f''(\rho) - 2\sqrt{\epsilon} f'(\rho) + \left(-\frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho}\right) f(\rho) = 0 \quad (6)$$

整理して…

$$\left\{f''(\rho) - l(l+1)\frac{f(\rho)}{\rho^2}\right\} + 2\left\{\frac{f(\rho)}{\rho} - \sqrt{\epsilon} f'(\rho)\right\} = 0 \quad (7)$$

これを解く!

単項式の解

$$\left\{f''(\rho) - l(l+1)\frac{f(\rho)}{\rho^2}\right\} + 2\left\{\frac{f(\rho)}{\rho} - \sqrt{\epsilon} f'(\rho)\right\} = 0 \quad (1)$$

$$f(\rho) = \rho^s \quad (2)$$ を代入（sはこれから決める定数）

$$\{s(s-1) - l(l+1)\}\rho^{s-2} + 2\{1 - \sqrt{\epsilon}\, s\}\rho^{s-1} = 0 \quad (3)$$

$$\underbrace{s(s-1) - l(l+1)}_{=0\ (3a)} \qquad \underbrace{1 - \sqrt{\epsilon}\, s}_{=0\ (3b)}$$

$$s^2 - s - l(l+1) = 0 \quad (4) \rightarrow (s+l)(s-(l+1)) = 0 \quad (5)$$

よって $s = -l,\ l+1$ $(l = 0, 1, 2, \cdots)$

- $s = -l$ とすると (3b) から $\sqrt{\epsilon} = -\frac{1}{l}$ だからダメ!!
- $s = l+1$ なら $\tilde{\chi}(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\sqrt{\epsilon}\rho}$ (7)

$$\left(\int_0^{\varepsilon} dr\, |\chi(r)|^2 \sim \int_0^{\varepsilon} dr\, r^{2(l+1)} < \infty \right)$$ p9-(3) は ok!

(3b) より $\epsilon = \frac{1}{(l+1)^2}$ (8) $\quad l = 0, 1, 2, \cdots$

$$\boxed{\begin{cases} f(\rho) = C_1 \rho^{l+1} & (9) \\ \epsilon = \dfrac{1}{(l+1)^2} & (10) \end{cases}}$$ は (1) の解

四 多項式の解

$$\underbrace{\left\{f''(\rho) - l(l+1)\frac{f(\rho)}{\rho^2}\right\}}_{A} + 2\underbrace{\left\{\frac{f(\rho)}{\rho} - \sqrt{\epsilon}\, f'(\rho)\right\}}_{B} = 0 \quad (1)$$

$$f(\rho) = \underbrace{C_1 \rho^{l+1}}_{a} + \underbrace{C_2 \rho^{l+2}}_{b} \quad (2)$$

を代入

A−a　　　　　　　　　　　　B−a

$$\underbrace{C_1\{(l+1)l - l(l+1)\}}_{=0}\rho^{l-1} + 2C_1\{1-(l+1)\sqrt{\epsilon}\}\rho^{l}$$

$$+ C_2\{(l+2)(l+1) - l(l+1)\}\rho^{l} + 2C_2\{1-(l+2)\sqrt{\epsilon}\}\rho^{l+1} = 0 \quad (3)$$

A−b　　　　　　　　　　　　B−b

εをきめたあと, C_1, C_2を
うまく選べば ゼロにできる!

$$\epsilon = \frac{1}{(l+2)^2} \quad (4)$$

$$\left\{f''(\rho) - l(l+1)\frac{f(\rho)}{\rho^2}\right\} + 2\left\{\frac{f(\rho)}{\rho} - \sqrt{\epsilon}\, f'(\rho)\right\} = 0 \qquad (1)$$

一般に $\nu = 1, 2, \cdots$ について

$$f(\rho) = C_1 \rho^{l+1} + C_2 \rho^{l+2} + \cdots + C_\nu \rho^{l+\nu} \qquad (2)$$

$$\begin{aligned} &C_1\underbrace{\{(l+1)l - l(l+1)\}}_{=0}\rho^{l-1} + 2C_1\{1-(l+1)\sqrt{\epsilon}\}\rho^{l} \\ &+ C_2\{(l+2)(l+1) - l(l+1)\}\rho^{l} + 2C_2\{1-(l+2)\sqrt{\epsilon}\}\rho^{l+1} \\ &\qquad\vdots \qquad\qquad \vdots \\ &C_\nu\{(l+\nu)(l+\nu-1) - l(l+1)\}\rho^{l+\nu-2} + 2C_\nu\{1-(l+\nu)\sqrt{\epsilon}\}\rho^{l+\nu-1} = 0 \end{aligned} \qquad (3)$$

$C_\nu, C_{\nu-1}, \cdots, C_1$ をうまく選んでゼロに

$$\boxed{\epsilon = \frac{1}{(l+\nu)^2}} \qquad (4)$$

これ以外の解はないのか？

△ 無限級数の解

$$\left\{f''(\rho)-l(l+1)\frac{f(\rho)}{\rho^2}\right\}+2\left\{\frac{f(\rho)}{\rho}-\sqrt{E}f'(\rho)\right\}=0 \quad (1)$$

Ⓐ　　　　　　　　Ⓑ

$$f(\rho)=\sum_{\nu=1}^{\infty}C_\nu\rho^{l+\nu} \quad (2)$$ を(1)に代入

$\rho^{l+\nu-2}$ の係数は？

$C_\nu\rho^{l+\nu}$ → Ⓐ　　　$C_{\nu-1}\rho^{l+\nu-1}$ → Ⓑ

$$\{(l+\nu)(l+\nu-1)-l(l+1)\}C_\nu+2\{1-\sqrt{E}(l+\nu-1)\}C_{\nu-1}=0 \quad (3)$$

$\nu \gg l$ なら

$$\nu^2C_\nu \simeq 2\nu\sqrt{E}\,C_{\nu-1} \quad (4)$$

$$C_\nu \simeq \frac{2\sqrt{E}}{\nu}C_{\nu-1} \quad (5) \qquad C_\nu \simeq \frac{(2\sqrt{E})^\nu}{\nu!}A \quad (6)$$

$$f(\rho)\sim\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{(2\sqrt{E})^\nu}{\nu!}\rho^\nu\rho^l A \simeq A\rho^l e^{2\sqrt{E}\rho} \quad (7)$$

$$\therefore \tilde{\chi}(\rho)=f(\rho)e^{-\sqrt{E}\rho}\sim A\rho^l e^{\sqrt{E}\rho} \quad (8)$$

p12で捨てた解！

p16-(2),(4)の解がすべて!!

(III) エネルギー固有値

P16-(4) $\epsilon = \dfrac{1}{(l+\nu)^2}$ (1)

$\begin{cases} l = 0, 1, 2, \cdots & \text{角運動量の大きさ} \\ \nu = 1, 2, \cdots \end{cases}$

$n = l + \nu$ (2) と書く $\boxed{n} = 1, 2, 3, \cdots$ (3)

$n \rightarrow$ 主量子数

P11-(9) より

$$\boxed{E_n = -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2}\epsilon = -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2}\frac{1}{n^2}} \leftarrow \text{重要!} \quad (4)$$

（ボーア半径 $a = \dfrac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}$ (5)）

(2) より 各々の n に対応する $\boxed{l}$ は $\rightarrow$ 方位量子数

$l = 0, 1, \cdots, n-1$ (6)

また各々の l に対して $\boxed{m} = \underbrace{-l, -l+1, \cdots, l-1, l}_{2l+1\text{通り}}$ (7)

$m \rightarrow$ 磁気量子数

よって E_n の縮退の次数

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = \frac{2(n-1)n}{2} + n = n^2 \quad (8)$$

エネルギー準位の名称

$n=1$	$l=0$ のみ	1s状態	1重	
$n=2$	$l=0$	2s状態	1重	4重
	1	2p状態	3重	
$n=3$	$l=0$	3s状態	1重	9重
	1	3p状態	3重	
	2	3d状態	5重	

ⅲ エネルギー固有状態

各々の n, l について解 $f_{n,l}(\rho)$ → $\sqrt{\epsilon} = 1/n$

$$\tilde{\chi}_{n,l}(\rho) = f_{n,l}(\rho)\, e^{-\sqrt{\epsilon}\rho} \qquad (1)$$

$$R_{n,l}(r) = \frac{1}{r}\tilde{\chi}_{n,l}\left(\frac{r}{a}\right) \qquad (2)$$

よってエネルギー固有状態は

$$\psi_{n,l,m}(x,y,z) = R_{n,l}(r)\, Y_l^m(\theta,\varphi) \qquad (3)$$

規格化 $\displaystyle\int_0^\infty dr\, |R_{n,l}(r)|^2 r^2 = 1 \qquad (4)$

$$P_{n,l}(r) = |R_{n,l}(r)|^2 r^2 \qquad (5)$$

電子が陽子から距離 r のところにいる確率密度.

III $R_{n,l}(r)$の具体形

$\nu=1$のとき

$$l=n-1,\quad n=1,2,3,\cdots$$

$$f_{n,n-1}(\rho)=C\rho^{l+1} \quad (1)$$

$$\sqrt{E}=\frac{1}{n}$$

$$\tilde{\chi}_{n,n-1}(\rho)=f_{n,n-1}(\rho)e^{-\sqrt{E}\rho}=C\rho^{n}e^{-\frac{\rho}{n}} \quad (2)$$

$$R_{n,n-1}(r)=\text{const.}\,r^{n-1}e^{-\frac{r}{an}} \quad (3)$$

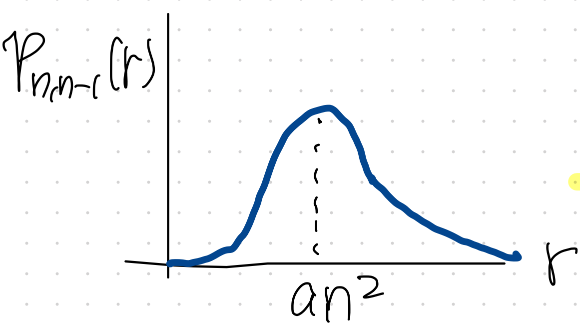
存在確率密度

$$P_{n,n-1}(r)=|R_{n,n-1}(r)|^{2}r^{2}=\text{const.}\,r^{2n}e^{-\frac{2r}{an}} \quad (4)$$

$$\left(\left(r^{2n}e^{-\frac{2r}{an}}\right)'=2n\,r^{2n-1}e^{-\frac{2r}{an}}-r^{2n}\frac{2}{an}e^{-\frac{2r}{an}}\right.$$

$$\left.=(an^{2}-r)\frac{2r^{2n-1}}{an}e^{-\frac{2r}{an}} \quad (5)\right.$$

$r=an^{2}$で最大値)



$l=0$のとき $(n=1)$
も $r\simeq a$ のところにいる
$(r\to 0$に落ちない!$)$

ν=2のとき

$l = n-2, \quad n = 2, 3, 4, \cdots$

$$f_{n,n-2}(\rho) = C_1 \rho^{l+1} + C_2 \rho^{l+2} = C_1 \rho^{n-1} + C_2 \rho^{n} \quad (1)$$

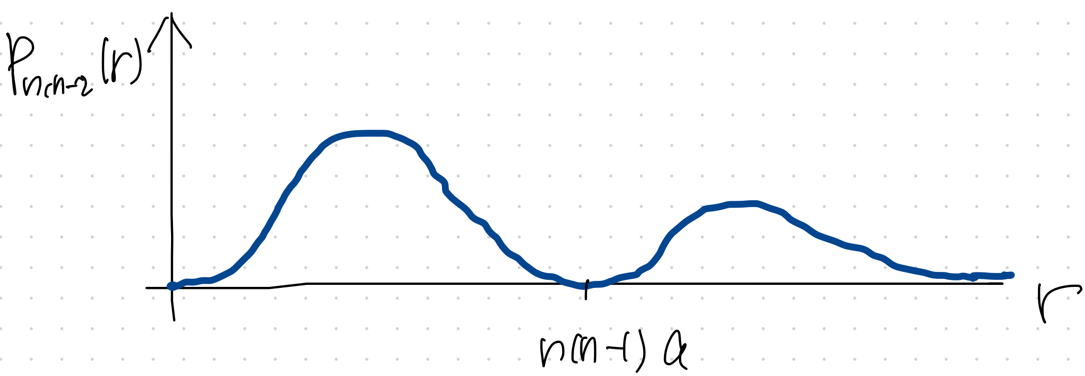
解の条件より

$$C_1 = -n(n-1) C_2 \quad (2)$$

よって

$$R_{n,n-2}(r) = \mathrm{const.} \{ n(n-1)a - r \} r^{n-2} e^{-\frac{r}{an}} \quad (3)$$

$$P_{n,n-2}(r) = \mathrm{const.} \{ n(n-1)a - r \}^2 r^{2n-2} e^{-\frac{2r}{an}} \quad (4)$$



水素原子の基底状態 (1s状態)

$n=1$ 　 $l=m=0$ のみ

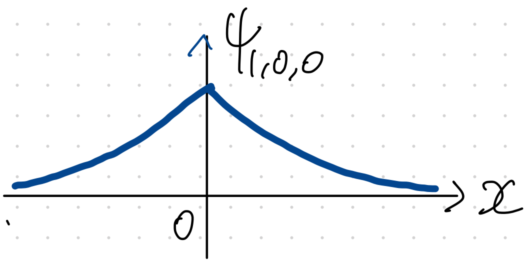
$$\psi_{1,0,0}(x,y,z)=R_{1,0}(r)\,Y_0^0(\theta,\varphi) \qquad (1)$$

p21-(3) → $R_{1,0}(r) = e^{-\frac{r}{a}}$

part6-p25-(1) → $Y_0^0(\theta,\varphi) = \dfrac{1}{\sqrt{4\pi}}$

よって

$$\psi_{1,0,0}(x,y,z)=\text{const.}\ e^{-\frac{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}{a}} \qquad (2)$$



$(x,y,z)=(0,0,0)$ で微分不可能

↓

クーロンポテンシャル

ボーア半径

$$a=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}\simeq 5.30\times10^{-11}\,\mathrm{m}=0.530\,\text{Å} \qquad (3)$$

$$E_1=-\frac{\hbar^2}{2\mu a^2}\simeq -2.18\times10^{-18}\,\mathrm{J}\simeq -13.6\,\mathrm{eV} \qquad (4)$$

実測値と一致! → 量子1

なぜ電子は陽子におちこまないのか？

直観的な説明

全エネルギー $E = \dfrac{p^2}{2\mu} - \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$ (1)

古典力学　$r \to 0$ とすれば $E \to -\infty$

エネルギーはいくらでも下がる。

量子力学　不確定性関係 $pr \gtrsim \hbar$ がある。

$p \sim \dfrac{\hbar}{r}$ を (1) に代入

$$E \sim \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \quad (2)$$

これを最小にするのは $\left(\qquad\right)' = -\dfrac{\hbar^2}{\mu r^3} + \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = 0$ (3)

$$r \sim \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} \quad (4)$$

← a そのもの！

対応するエネルギーは E_1

不確定性関係があるので水素原子は安定！