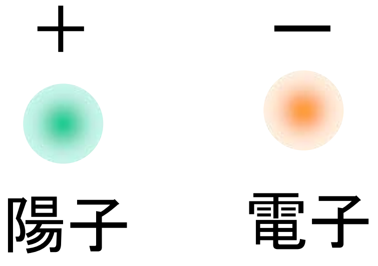
水素原子の量子状態

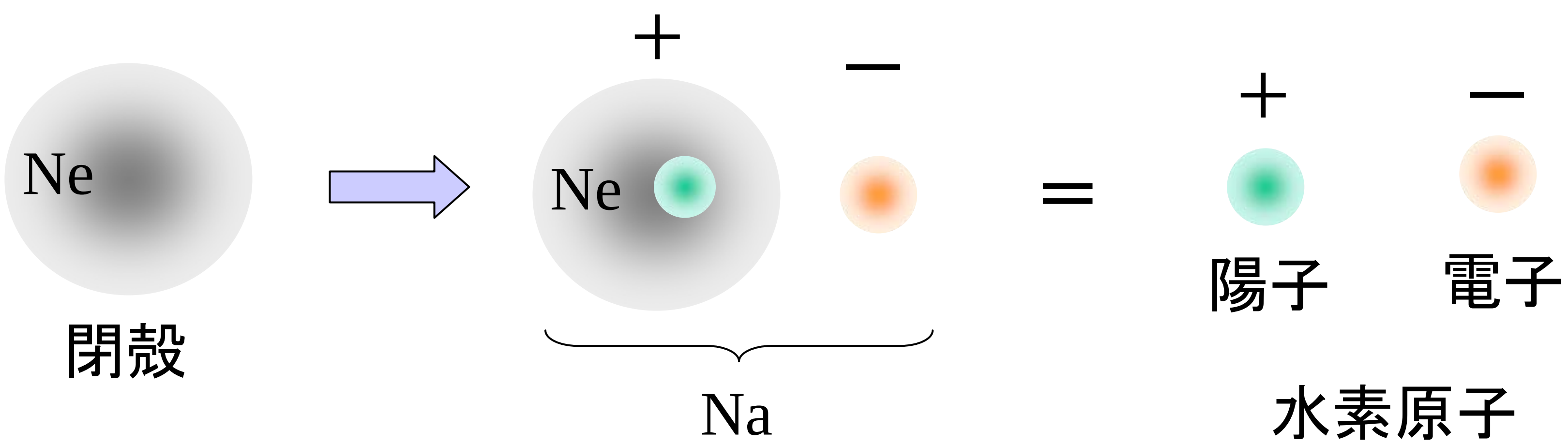
（1）原子における粒子間の量子力学が解ける

⇒　<u>水素原子のみ</u>（2体間ポテンシャル）

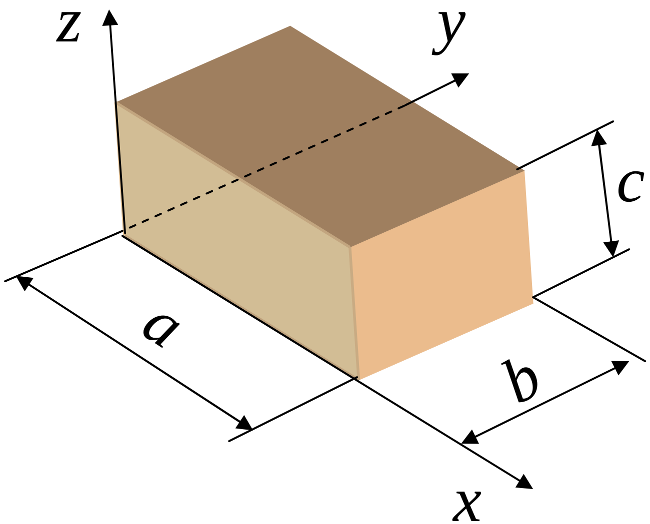


（2）他の原子の状態

⇒　水素原子の解からの類推



3次元の箱の中の粒子(縮退)



無限に深い井戸型ポテンシャル

箱の中:　$U(x, y, z) = 0$

箱の外:　$U(x, y, z) = \infty$

固有状態

$$X(x) \propto \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right), \quad Y(y) \propto \sin\left(\frac{n_y \pi}{b} y\right), \quad Z(z) \propto \sin\left(\frac{n_z \pi}{c} z\right)$$

エネルギー固有値

$$E_x = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x}{a}\right)^2, \quad E_y = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_y}{b}\right)^2, \quad E_z = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_z}{a}\right)^2$$

$$(n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \cdots)$$

全固有状態

$$\psi(x, y, z) = X(x)\cdot Y(y)\cdot Z(z) \propto \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right)\cdot \sin\left(\frac{n_y \pi}{b} y\right)\cdot \sin\left(\frac{n_z \pi}{c} z\right)$$

全固有エネルギー

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8m}\left[\left(\frac{n_x}{a}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{b}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{a}\right)^2\right]$$

[縮退]

領域が立方体 $(a = b = c)$ $\quad E(n_x, n_y, n_z) = \dfrac{h^2}{8m}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$

３状態 : $(n_x, n_y, n_z) = (2, 1, 1) = (1, 2, 1) = (1, 1, 2)$

⟶ 同一のエネルギー $E = \dfrac{3h^2}{4ma^2}$

９状態 : $(6,1,1), (2,3,5)$の入替え ⟶ 同一のエネルギー $E = \dfrac{19h^2}{4ma^2}$

「n 個の状態が同一のエネルギー状態」

⇨ **n 重に縮退**

3次元のシュレーディンガー方程式

エネルギー固有値問題

$$\hat{H}\psi = \hat{E}\psi = E\psi$$

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}\cdot\hat{\mathbf{p}}}{2m}\psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}); \quad \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$$

直角直交座標系:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x, y, z) + U(x, y, z)\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

3次元の箱の中の粒子

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

$$\psi(0, y, z) = \psi(x, 0, z) = \psi(x, y, 0) = \psi(a, y, z) = \psi(x, b, z) = \psi(x, y, c) = 0$$

$\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$ とおく,

$$-\frac{1}{X(x)}\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2X(x)}{dx^2}-\frac{1}{Y(y)}\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Y(y)}{dy^2}-\frac{1}{Z(z)}\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Z(z)}{dz^2}=E$$

⟺

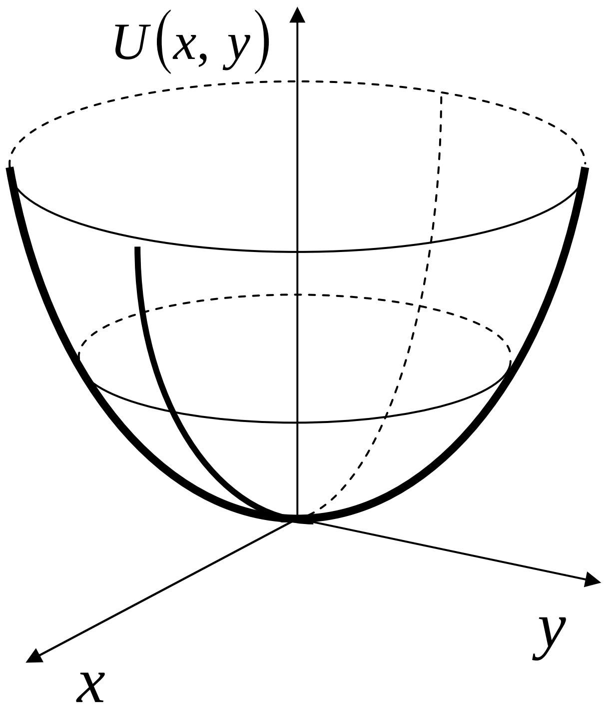
$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2X(x)}{dx^2}=E_xX(x), \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Y(y)}{dy^2}=E_yY(y), \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Z(z)}{dz^2}=E_zZ(z) \\ E=E_x+E_y+E_z \end{cases}$$

「ポテンシャル一定値，座標軸直交」

⟺ 「状態関数 $X(x)$, $Y(y)$, $Z(z)$ が独立」

⟺ 『x, y, z 個別に解ける』

2次元調和振動子の量子状態（縮退，完備性，2通りの解）



［縮退］

シュレーディンガー方程式

（x, y 座標系表示）

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\psi(x,y)+\frac{1}{2}m\omega^2\left(x^2+y^2\right)\psi(x,y)=E\psi(x,y)$$

$\psi(x,y)=f(x)g(y)$ とおく

$$g(y)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\right)f(x)+f(x)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{1}{2}m\omega^2y^2\right)g(y)=Ef(x)g(y)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \left(-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}+\dfrac{1}{2}m\omega^2x^2\right)f(x)=E_{n_x}f(x) \\ \left(-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\partial^2}{\partial y^2}+\dfrac{1}{2}m\omega^2y^2\right)g(y)=E_{n_y}g(y) \end{cases}$$

$$E=E_{n_x}+E_{n_y}=(n_x+n_y+1)\hbar\omega=(n+1)\hbar\omega$$

$$\psi(x,y)_{n_x,n_y}\propto H_{n_x}\left(\frac{x}{a}\right)H_{n_y}\left(\frac{y}{a}\right)e^{-\frac{x^2+y^2}{2a^2}}$$

$$=H_{n_x}\left(\frac{x}{a}\right)H_{n_y}\left(\frac{y}{a}\right)e^{-\frac{r^2}{2a^2}}$$

n=1 の場合:　２重に縮退　　$(n_x,n_y)=(1,0)(0,1)$

n=2 の場合:　３重に縮退　　$(n_x,n_y)=(2,0)(1,1)(0,2)$

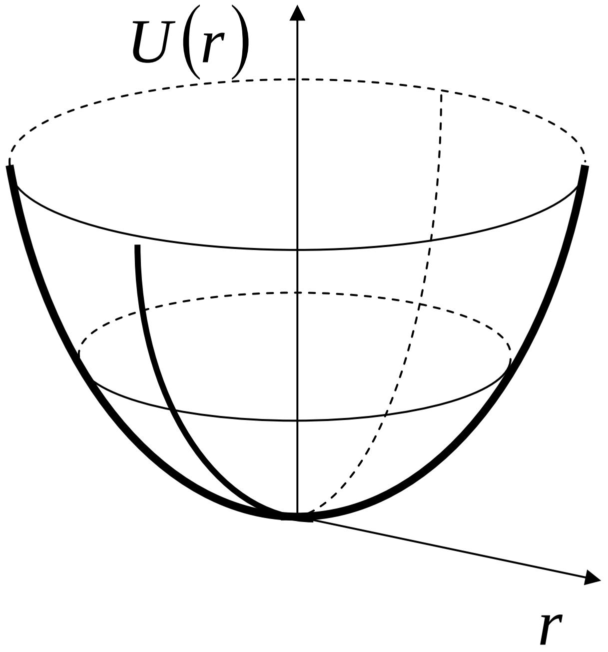
[状態関数の完備性][固有関数の完全系]

円柱座標系

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(r)\right]\psi(r)=E\,\psi(r)$$

$$\nabla^2\psi(r)=\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left[r^2\frac{d\psi(r)}{dr}\right]=\frac{1}{r}\frac{d^2\left[r\psi(r)\right]}{dr^2}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2}+U(r)\right](r\psi)=E\,(r\psi)$$



変数変換　$u=r\psi$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2}+\frac{1}{2}m\omega^2r^2\right]u=Eu$$

n=1 に対して　　1つの固有関数　$\psi(r) \propto r\, e^{-\frac{r^2}{2a^2}}$

ところが, x, y 座標系では

2つの固有関数

$$\begin{cases} \psi_{1,1,0}(x,y) = \sqrt{\dfrac{2}{\pi}}\dfrac{x}{a} e^{-\frac{x^2}{2a^2}}; \quad (n_x, n_y) = (1, 0) \\ \psi_{1,0,1}(x,y) = \sqrt{\dfrac{2}{\pi}}\dfrac{y}{a} e^{-\frac{y^2}{2a^2}}; \quad (n_x, n_y) = (0, 1) \end{cases}$$

？

x, y 座標系：２方向で束縛 ⟶ 円筒座標系でも ϕ 方向を考慮

角運動量演算子　$\hat{L}_z = -i\hbar \dfrac{\partial}{\partial \phi}$

固有関数　$F(\phi)$

$$\hat{L}_z F(\phi) = -i\hbar \frac{\partial F(\phi)}{\partial \phi} = L_z F(\phi) = l\hbar F(\phi)$$

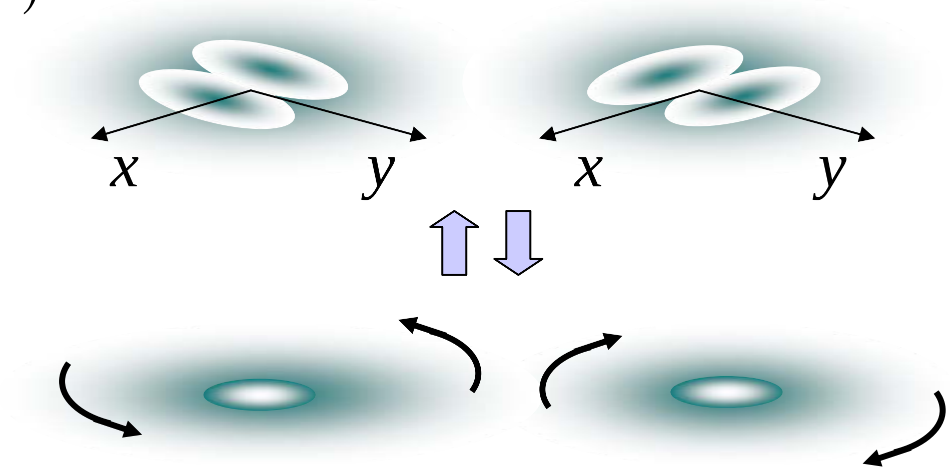
$$F(\phi) = e^{il\phi}$$

周期境界条件: $e^{il\phi} = e^{il(\phi+2\pi)}$ ⟶ 量子数: $l = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$

軸対称座標系のシュレーディンガー方程式

（代入）　　　状態関数　$\psi(r,\phi) = R(r)F(\phi) = R(r)e^{il\phi}$

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



n =1 に対して2つの固有関数

$$\psi_{1,\pm 1}(r,\phi) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, e^{\pm i\phi}\,\frac{r}{a}\, e^{-\frac{r^2}{2a^2}} \;;\quad (n,l) = (1,\pm 1)$$

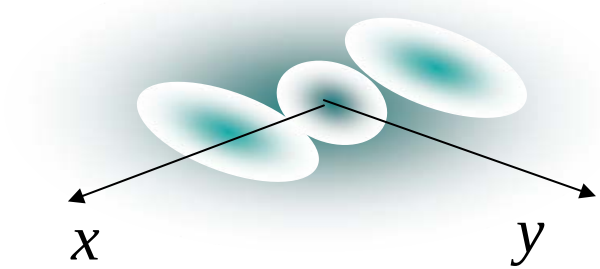
$re^{\pm i\phi} = x \pm iy$　より

$$\psi_{1,\pm 1}(r,\phi) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, e^{\pm i\phi}\,\frac{r}{a}\, e^{-\frac{r^2}{2a^2}} = \sqrt{\frac{2}{\pi}}(x \pm iy)e^{-\frac{r^2}{2a^2}} = \psi_{1,1,0}(x,y) \pm i\,\psi_{1,0,1}(x,y)$$

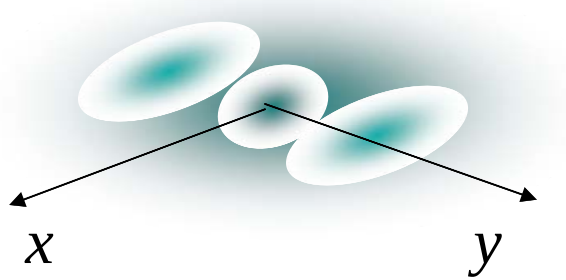
逆に

$$\psi_{1,1,0}(x,y) = \frac{1}{2}\left[\psi_{1,1}(r,\phi) + \psi_{1,-1}(r,\phi)\right],\quad \psi_{1,0,1}(x,y) = \frac{1}{2i}\left[\psi_{1,1}(r,\phi) - \psi_{1,-1}(r,\phi)\right]$$

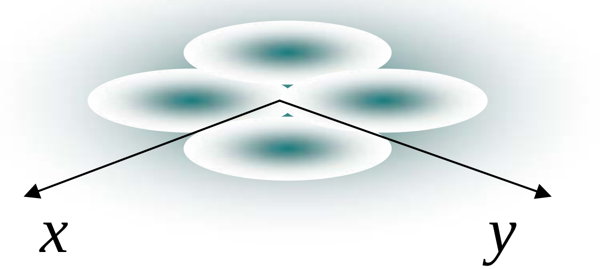
n =2 の場合



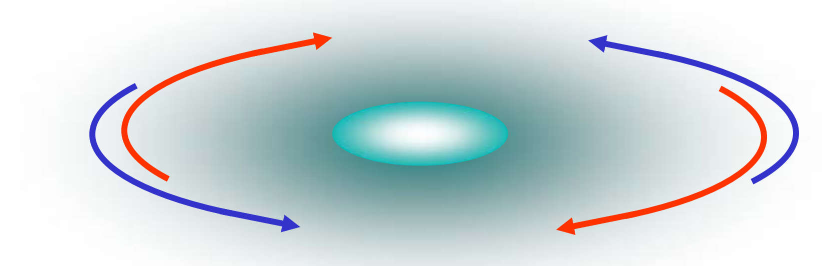
$\psi_{2,2,0}(x, y)$



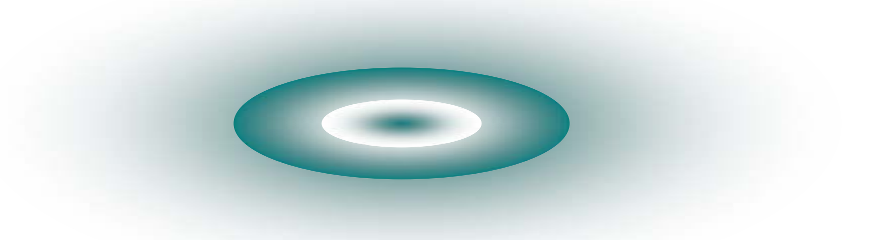
$\psi_{2,0,2}(x, y)$



$\psi_{2,1,1}(x, y)$



$\psi_{2,\pm 2}(r, \phi)$



$\psi_{2,0}(r, \phi)$

$$r^2 e^{\pm 2i\phi} = (x \pm iy)^2 = x^2 \pm 2ixy - y^2$$

$$\longrightarrow \quad \psi_{2,\pm 2}(r, \phi) = \psi_{2,2,0}(x, y) \pm 2i\,\psi_{2,1,1}(x, y) - \psi_{2,2,0}(x, y)$$

$$\psi_{2,0}(r, \phi) = \psi_{2,2,0}(x, y) + \psi_{2,2,0}(x, y)$$

［2次元，3次元の問題］

ポテンシャルが r だけの関数

⇒ ×　r のみの固有関数；$\psi(r)$

　 ○　r, ϕ，（θ）の固有関数；$\psi(r,\phi,(\theta))$

ϕ，（θ）については周期境界条件

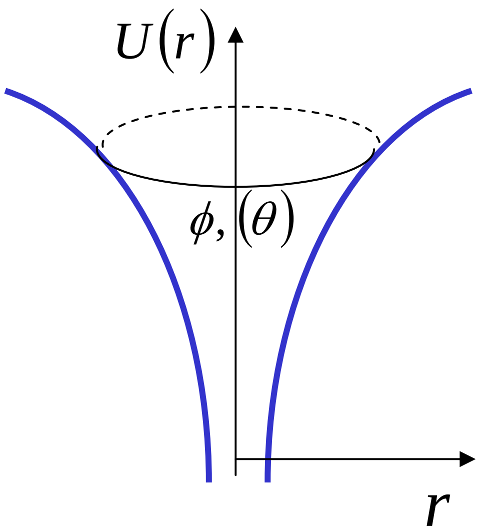
［関数系の完備，完全系］

ある座標系の固有関数 ⟺ 別の座標系の固有関数

水素原子の固有状態

水素原子の電子の運動　＝　球対称クーロンポテンシャルの場

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}\cdot\hat{\mathbf{p}}}{2m}\psi(\mathbf{r})-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi(\mathbf{r})=E\,\psi(\mathbf{r});\quad \hat{\mathbf{p}}=-i\hbar\nabla$$



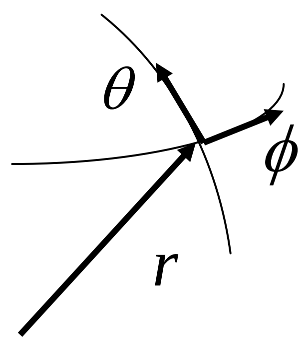
（１）適切な座標系（球座標系）

固有関数直交

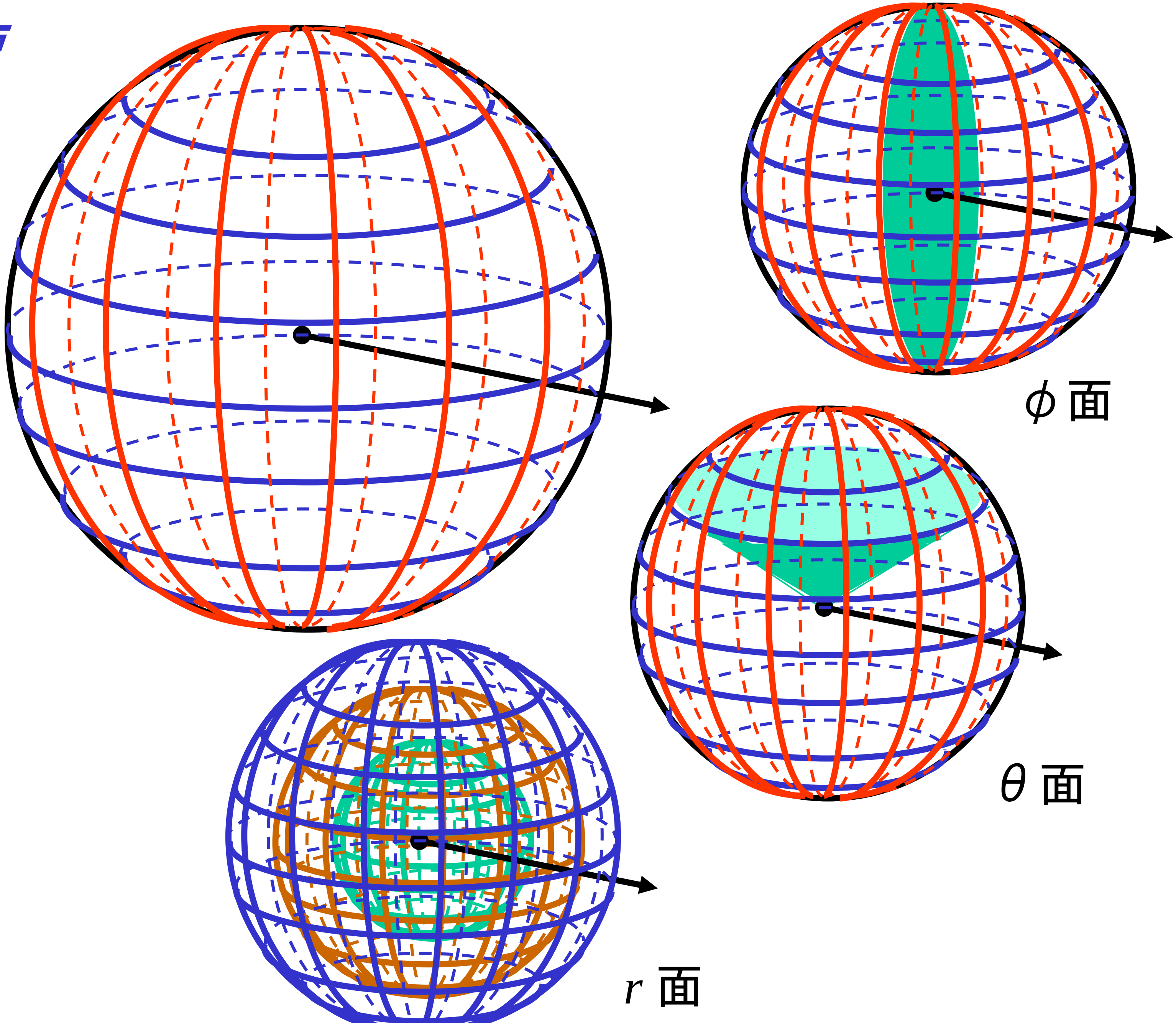
⇒　全固有関数＝各固有関数の積

（２）各座標系ごとに

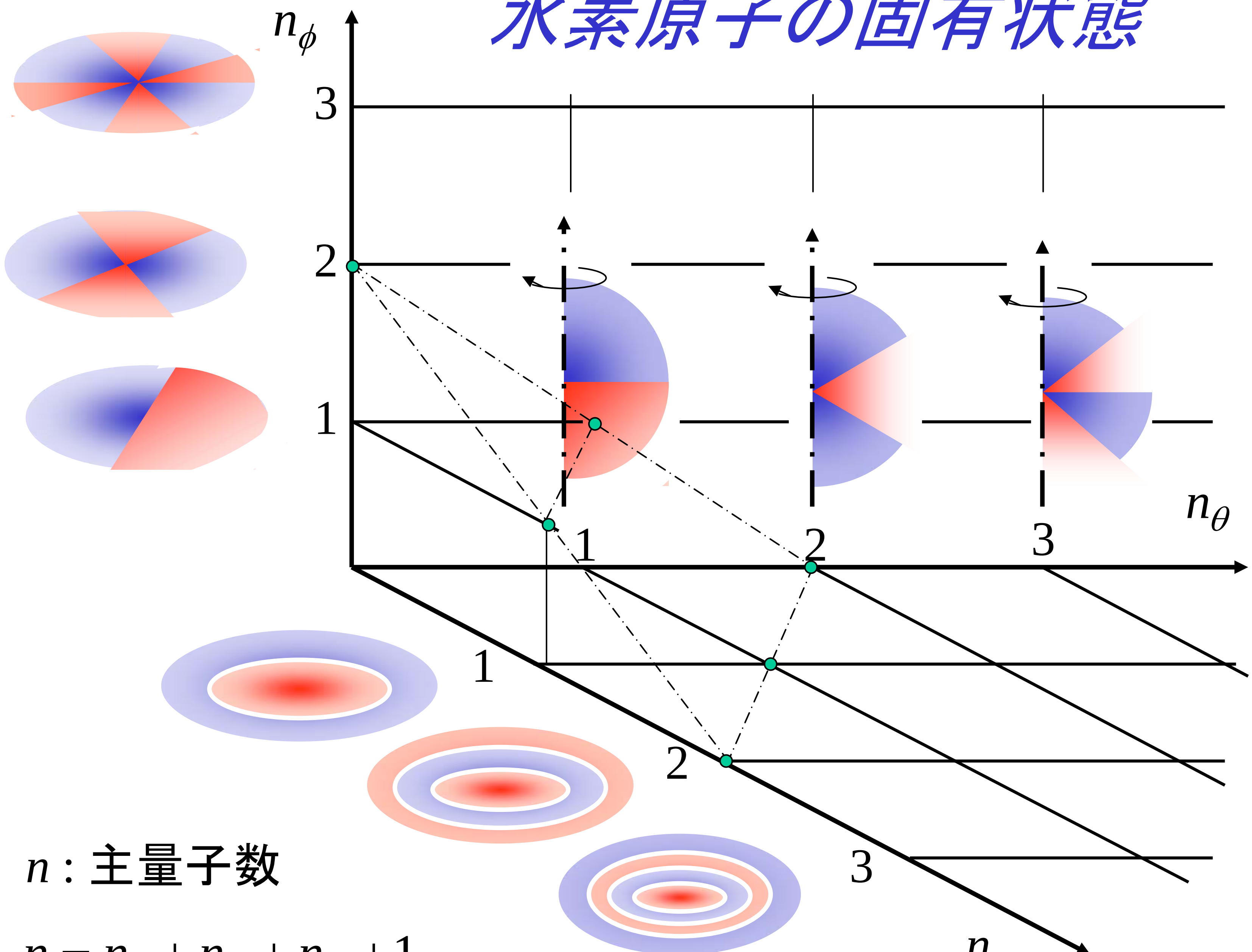
局所化した固有関数＝高エネルギー状態



球座標



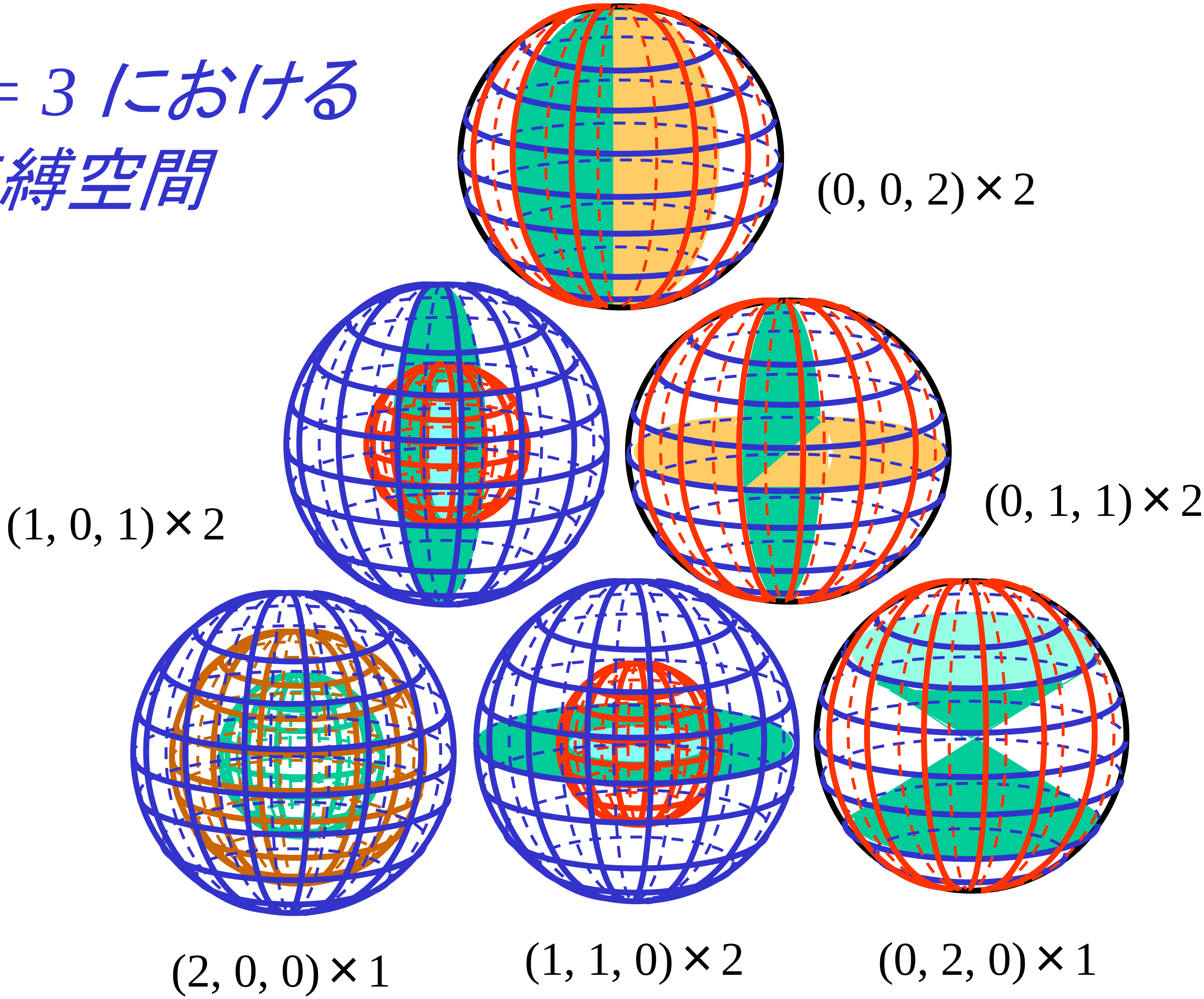
水素原子の固有状態



n : 主量子数

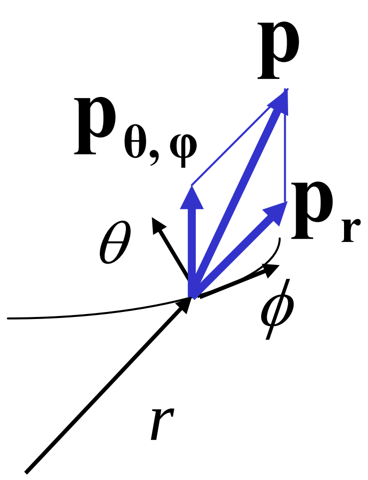
$$n = n_r + n_\phi + n_\theta + 1$$

$n = 3$ における束縛空間



Schrödinger 方程式による解

$$\hat{H}\psi(r,\theta,\phi) = \left[\frac{\hat{p}_r^2}{2m_e} + \frac{\hat{p}_{\theta,\phi}^2}{2m_e} + U(r)\right]\psi(r,\theta,\phi) = E\,\psi(r,\theta,\phi)$$



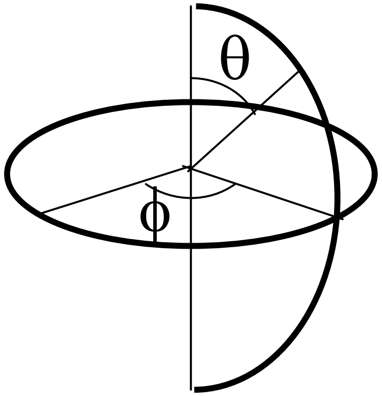
$$\hat{L} = r\,\hat{p}_{\theta,\phi} \qquad \psi(r,\theta,\phi) = R(r)F(\theta,\phi)$$

$$\left[\frac{\hat{p}_r^2}{2m_e} + \frac{\hat{L}^2}{2m_e r^2} + U(r)\right] R(r)F(\theta,\phi) = E\ R(r)F(\theta,\phi)$$

$\hat{L}^2 F(\theta,\phi) = const.F(\theta,\phi)$ ⇨ すなわち，$\left\{ \begin{array}{l} const. = \lambda\hbar^2 : \text{固有値} \\ F(\theta,\phi) : \text{固有関数} \end{array} \right.$

であれば，Schrödinger 方程式は r のみの関数

$$\left[\frac{\hat{p}_r^2}{2m_e} + \frac{\lambda\hbar^2}{2m_e r^2} + U(r)\right] R(r) = E\ R(r)$$



L の共役物理量＝角度 (θ,ϕ)

$\theta = 0 \sim \pi,\ \phi = 0 \sim 2\pi$ ⟶ 固有値存在

球面調和関数

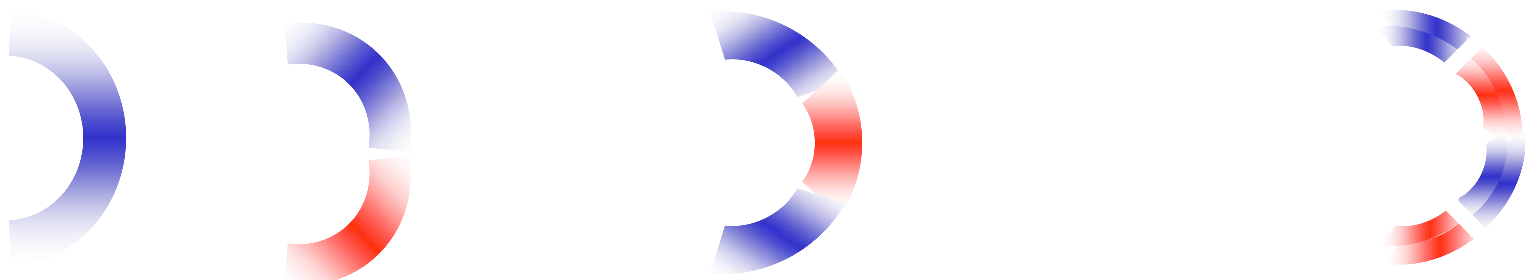
$$\hat{L}^2 F(\theta,\phi) = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) - \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] F(\theta,\phi) = \lambda\hbar^2 F(\theta,\phi)$$

ϕ の状態関数＝ $e^{im\phi}$ ⇒ $F(\theta,\phi) = P(\theta)e^{im\phi}$

⇒ $$\frac{d^2P}{d\theta^2} + \cot\theta\frac{dP}{d\theta} + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)P = 0$$

固有値： $\lambda = l(l+1)$

n_θ 0 1 2 3



$\sin^l\theta$ $\cos\theta\cdot\sin^{l-1}\theta$ $\{(2l-1)\cos^2\theta-1\}\sin^{l-2}\theta$ $\{(2l-1)\cos^2\theta-3\}\cos\theta\sin^{l-3}\theta$

☆ 円周方向角運動エネルギー

$$\cos m\phi = \frac{1}{2}\left(e^{im\phi} + e^{-im\phi}\right), \quad \sin m\phi = \frac{1}{2i}\left(e^{im\phi} - e^{-im\phi}\right)$$

☆ 球面における量子数

$$\lambda = l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \cdots$$

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

l: 角運動量子数, m: 磁気量子数

☆ 同一全角運動エネルギー (l) に対し $(2l+1)$ 重に縮退

[古典力学]
全角運動量の2乗＝1つの角運動量の最大値の2乗

⇒ [量子力学]

$$\lambda = l(l+1) > l^2$$

$$\because \left[L_x, L_y\right] = i\hbar L_z$$:角運動に対する不確定性原理

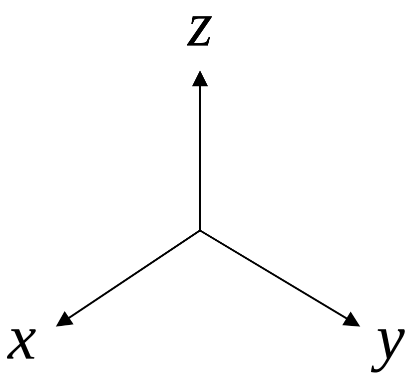
球面調和関数

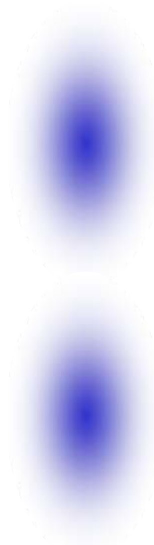
$$l = 1$$

$$\frac{x}{r} = \sin\theta\cos\phi$$

$$\frac{y}{r} = \sin\theta\sin\phi$$

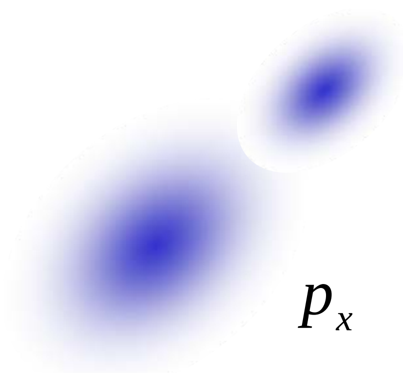
$$\frac{z}{r} = \cos\theta$$





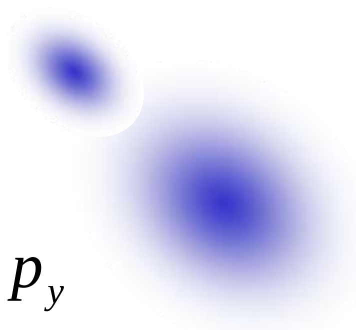
p_z

$$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r}$$



p_x

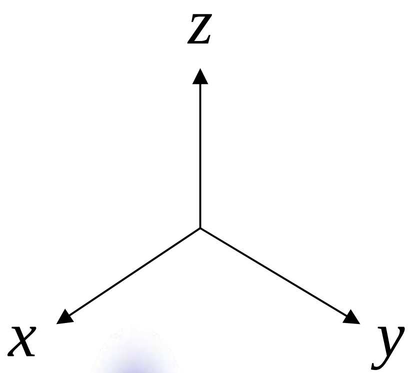
$$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{x}{r}$$

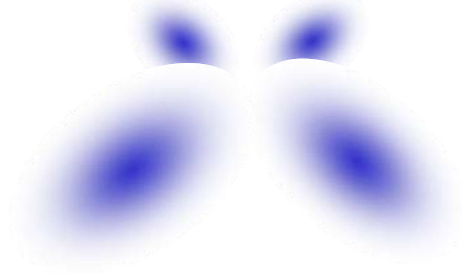


p_y

$$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{y}{r}$$

$l = 2$

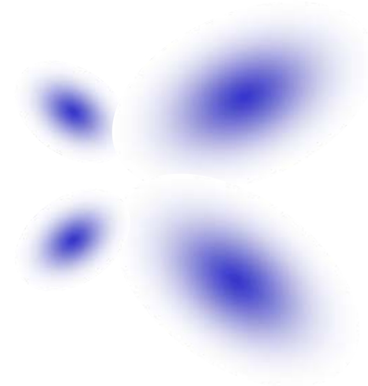




d_{xy}

$$\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\sin 2\phi$$

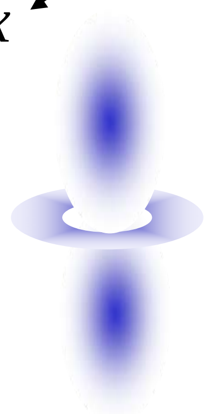
$$= \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{xy}{r^2}$$



d_{yz}

$$\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\cos\theta\sin\theta\sin\phi$$

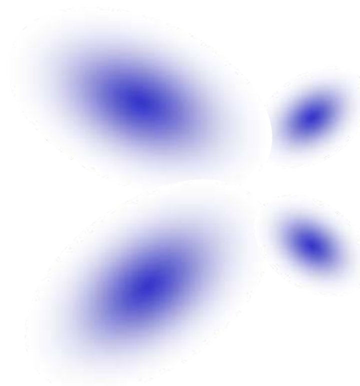
$$= \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{yz}{r^2}$$



d_{3z^2-1}

$$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}\left(3\cos^2\theta - 1\right)$$

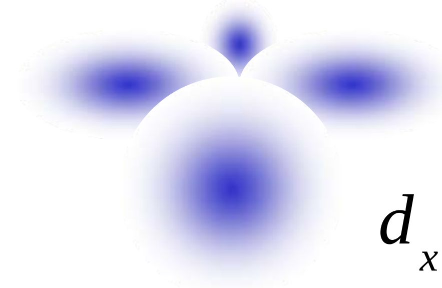
$$= \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\frac{\left(3z^2 - r^2\right)}{r^2}$$



d_{zx}

$$\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\cos\theta\sin\theta\cos\phi$$

$$= \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{zx}{r^2}$$



$d_{x^2-y^2}$

$$\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\cos 2\phi$$

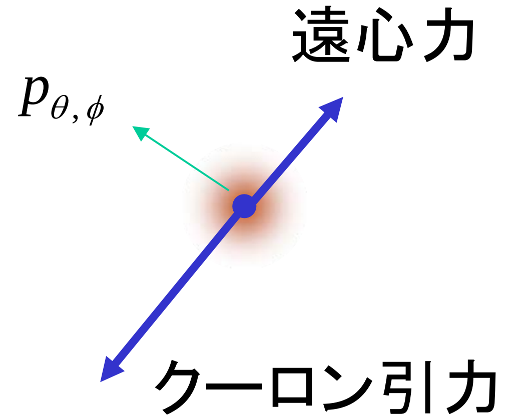
$$= \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\frac{x^2 - y^2}{r^2}$$

動径方向分布関数

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{d^2}{dr^2}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2}\right]R=ER$$

クーロン
ポテンシャル

遠心
ポテンシャル



$$\frac{d^2R}{dr^2}-\left[\alpha^2-2\frac{\beta}{r}+\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0\,;\quad \alpha^2=-\frac{2m_eE}{\hbar^2},\quad \beta=\frac{m_e e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}$$

$$r\to 0,\, r\to\infty \quad \Rightarrow R\to 0$$

$$R=e^{-\alpha r}r^{l+1}u(r);\quad u=a_0+a_1r+a_2r^2+\cdots=\sum_k a_k r^k$$

各乗数項の恒等関係

$$\{k(k+1)+2(k+1)(l+1)\}a_{k+1}=2\{\alpha k-\beta+\alpha(l+1)\}a_k$$

項打切りの条件:　$a_{p+1} = 0$　（ $u(r)$ の次数が p ）

⇨　$p + l + 1 = n, \quad \alpha = \beta / n$　　n :主量子数

エネルギー固有値:　$$E = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

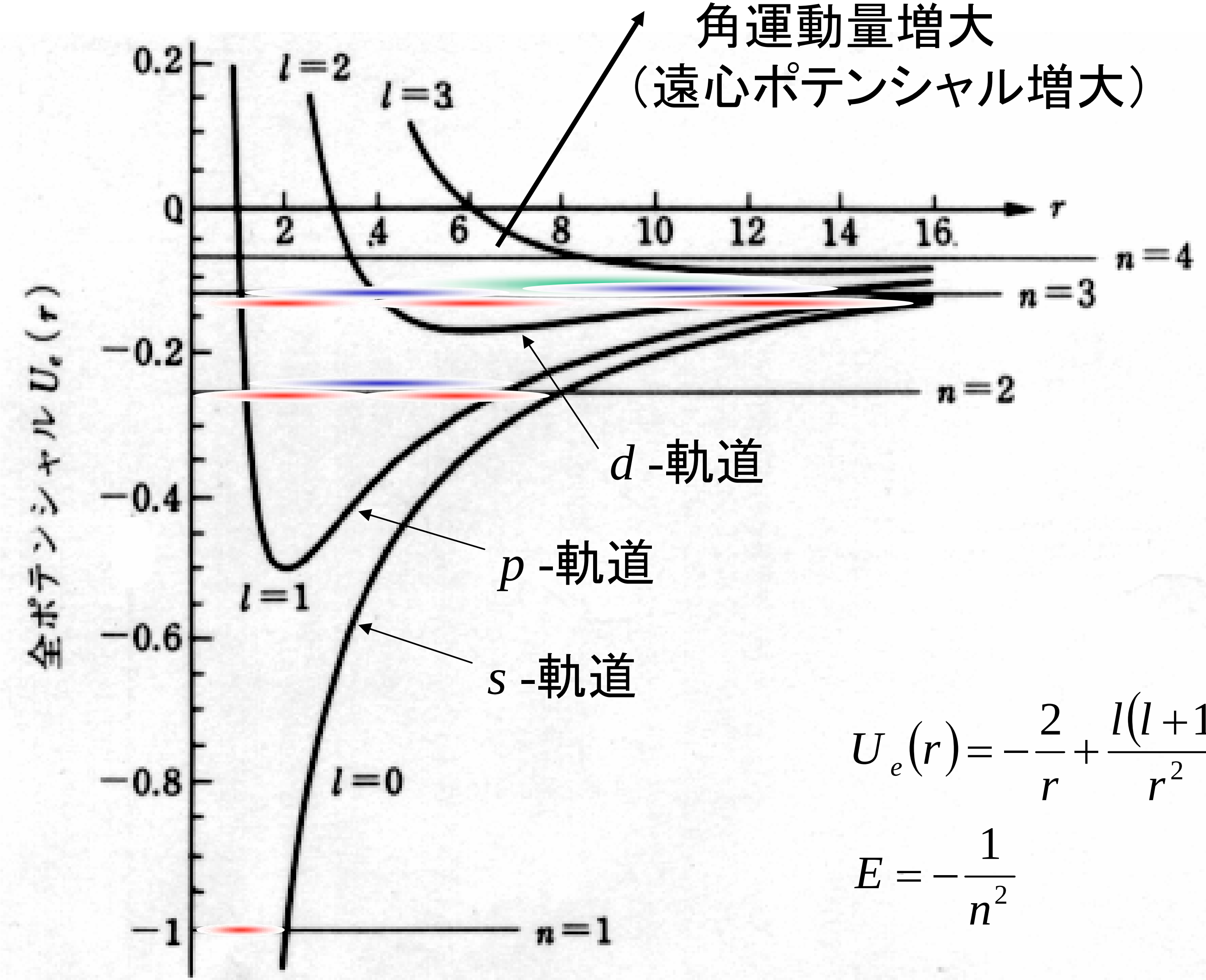
[動径方向分布関数 $R_{n,l}(\rho)$]

$\rho = r / a_0$

$p = 0$　$$R_{n,l}(\rho) = \rho^{n-l} e^{-\rho/n}$$

$p = 1$　$$R_{2,0} = \left(1 - \frac{1}{2}\rho\right) e^{-\rho/2} \qquad R_{3,1}(\rho) = \rho\left(1 - \frac{1}{6}\rho\right) e^{-\rho/3}$$

$p = 2$　$$R_{3,0}(\rho) = \left(1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2\right) e^{-\rho/3}$$



$$U_e(r) = -\frac{2}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2}$$

$$E = -\frac{1}{n^2}$$

水素原子の電子状態のまとめ

固有関数:　$\psi_{n,l,m}(\rho,\theta,\phi) = R_{n,l}(\rho)P_{l,m}(\theta)e^{im\phi}$

☆　量子数

主量子数:　n

軌道量子数:　$l = 0, 1, 2, \cdots, n-1$

磁気量子数:　$m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm l$

$$n = n_r + n_\theta + n_\phi + 1$$

$$l = n_\theta + n_\phi$$

$$m = n_\phi$$

$\underbrace{\qquad\qquad\qquad}$

空間区分における量子数

１つの主量子数 n に対し,

エネルギー：　$E = \left(-\dfrac{m_e e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \right) \dfrac{1}{n^2}$

状態数（縮退度）：　$D_n = 2\sum_{l=1}^{n-1} (2l+1) = 2n^2$

固有関数

$n = 1$:　$1s$

$n = 2$:　$2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$

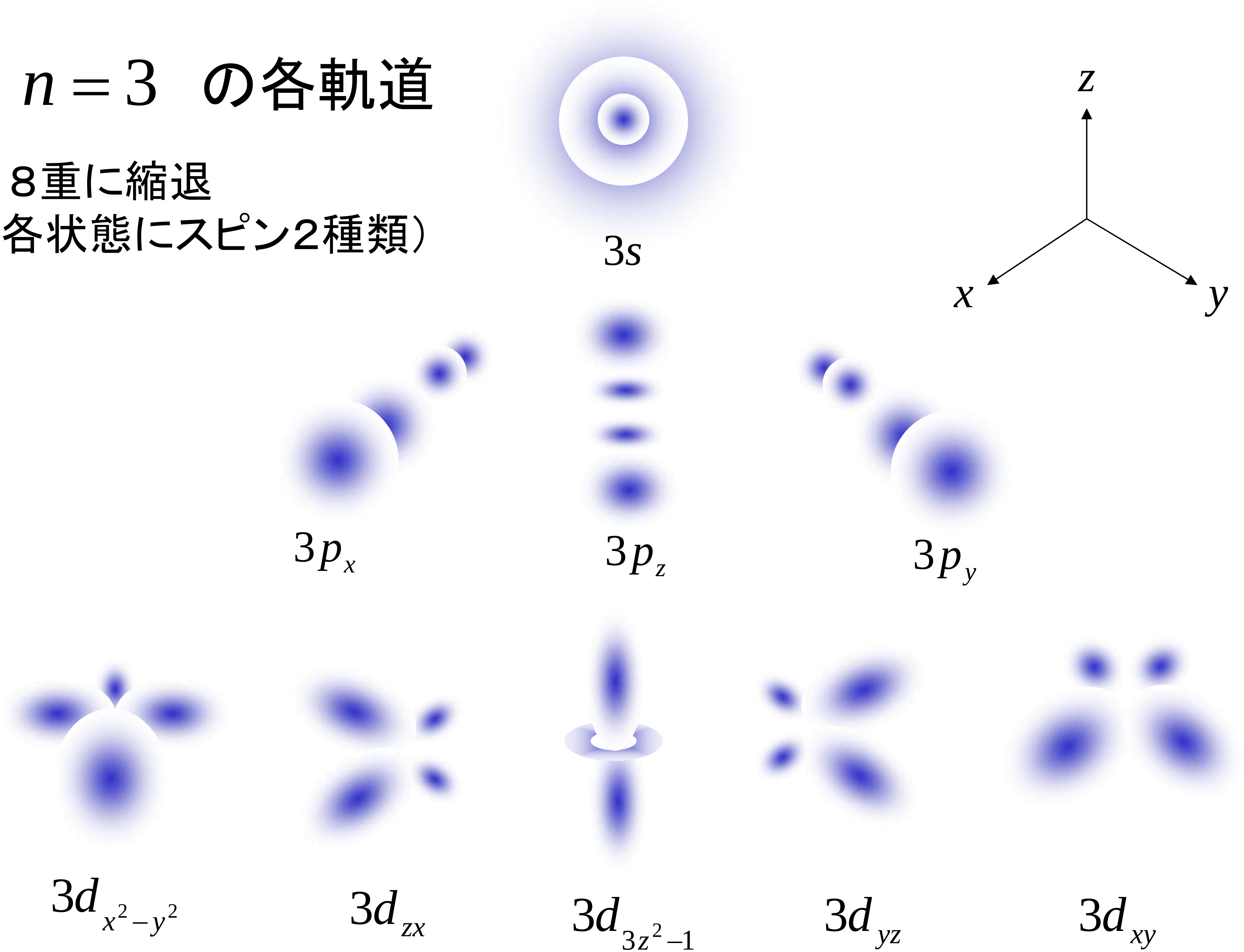
$n = 3$:　$3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z, 3d_{y^2-z^2}, 3d_{z^2-x^2}, 3d_{yz}, 3d_{zx}, 3d_{xy}$

主量子数　　磁気量子数

軌道量子数

$n=3$ の各軌道

18重に縮退
（各状態にスピン2種類）



$$\left(z^2 - x^2\right) + \left(z^2 - y^2\right) = \left(3z^2 - r^2\right)$$