

13:15

13:20

構造化学 7回目

今日、次回は、水素原子のシュレディンガー方程式を解いて、そのエネルギー準位（エネルギー固有値たち）および、波動関数をもつての性質を議論する

7.1 状態の縮退、同じ固有値をもつ違う状態

7.2 極座標でのラジアル方程式

7.3 水素原子のシュレディンガー方程式をたてる

7.4 水素原子のシュレディンガー方程式の変数分離

伏線：変数分離

・ 2次元の井戸の中の粒子

・ $r = \cos \theta$ の図示

13:20

13:25

7.1 状態の縮退. 同じ固有値をもつ 違う状態

状態の縮退しているとは. $\hat{A}$ という物理量. 固有関数 ϕ, ψ に対して

$$\hat{A}\phi = a\phi, \quad \hat{A}\psi = a\psi \quad \psi/\phi = \text{定数でない}$$

が成立しているときを a とす. **固有値は同じ a である**

1次元の縮退の例1

あなたは 1万円もついているお金演算子 (ヒルベルト方程式としよう)

の固有状態になっている.

$$\hat{A}(\text{お金}) = 1\text{万円} (\text{お金})$$

このとき、 $\hat{A}$ は 1万円を 2枚で持っているか? 5千円 $\times 2$ 枚でもよいのか?

という自由度がある. 合計 1万円というだけでは決まらない. 完全に決めるためには、
違う演算子を用いて決める. 例えば、硬貨演算子、電子マネー演算子など.

$$(\text{お金}) \hat{A}(10000\text{円}) = 1\text{万円} \hat{A}(10000\text{円})$$

$$(\text{お金}) \hat{A}(5000 \times 2) = 1\text{万円} \hat{A}(5000 \times 2)$$

$$(\text{お金}) \hat{A}(1\text{円} \times 1\text{万枚}) = 1\text{万円} \hat{A}(1\text{円} \times 1\text{万枚})$$

この3つの状態は **違うけど**, **固有値は同じ**

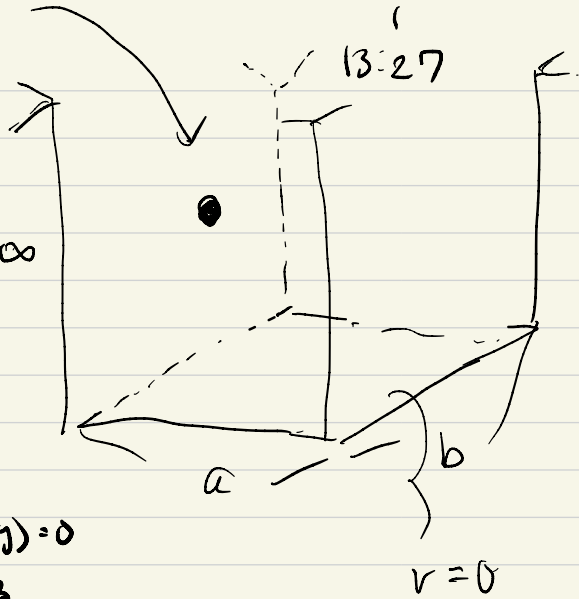
$\Rightarrow$ **状態が縮退している**

系宿退の例2

2次元の井の問題

前回やっていた1次元の井の問題
問題を2次元に拡張する

$$V = \infty$$



☆ $0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq b$ のとき $V(x, y) = 0$
 それ以外の場合 $V(x, y) = \infty$ とする。

系のハミルトニアン $\hat{H}(x, y)$ は、

$$\hat{H}(x, y) = \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) & 0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq b \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

のようになる。

シュレディンガー方程式は

$$\hat{H}(x, y) \psi(x, y) = E \psi(x, y) \text{ であり、}$$

解に書くと、

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

のようになる

13:27

13:31

変数分離でとける $\psi(x, y) = X(x)Y(y)$ とおいてシュレディンガー方程式に代入すると、

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

両辺を $X(x)Y(y)$ で割ると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{Y(y)} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} \right\} = E.$$

x だけの関数

y だけの関数

x だけの関数、 y だけの関数の部分を加えて定数となるので、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = E_x, \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Y(y)} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} = E_y \quad \text{と置く.}$$

ここからは一次元の井戸の中の粒子と同じように解ける

$$X(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_x \pi x}{a}, \quad Y(y) = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin \frac{n_y \pi y}{b}$$

全波動関数は

$$\psi(x, y) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sqrt{\frac{2}{b}} \sin \frac{n_y \pi y}{b}$$

固有値は、

$$E_{n_x, n_y} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right)$$

$$n_x = 1, 2, 3, \dots$$

$$n_y = 1, 2, 3, \dots$$

と決まる。

13:31

13:35

n_x, n_y $n_x = 1, 2, 3 \dots$ $n_y = 1, 2, 3 \dots$ の値に決まる

これについて考えてみる。 n_x, n_y の決まる組は、

$$\begin{aligned}(n_x, n_y) &= (1, 1) \\ &= (2, 1), (1, 2) \\ &= (3, 1), (2, 2), (1, 3) \\ &= (4, 1), (4, 2), (4, 3), (4, 4) \\ &= (5, 1), (5, 2), (5, 3), (5, 4)\end{aligned}$$

と決まっている。 (6, 1)

次のページ参照

節の数は、 $n_x + n_y - 1$ と決まっている。

物理量の縮退について

2次元の粒子の場合、 $a=b$ とし、エネルギー固有値の節に縮退が出てくる。

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right) \quad \text{とし} \quad a=b \text{ で } \frac{h^2}{4m} \left(\frac{n_x^2 + n_y^2}{a^2} \right)$$

例えば

$$\begin{cases} n_x = 1, n_y = 2 \\ n_x = 2, n_y = 1 \end{cases} \quad \text{エネルギーは同じ} \quad E_{2,1} = E_{1,2}$$

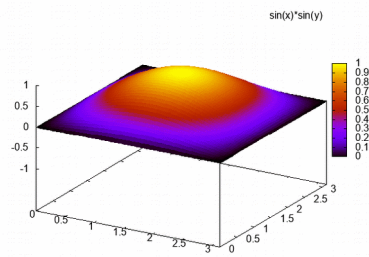
この場合、x方向とy方向の入力エネルギーに決まる。

系の対称性により、エネルギーや物理量の縮退が出る場合がある。

$$\left. \begin{array}{l} a=b \\ \text{のとき} \end{array} \right\} \begin{aligned} \hat{H}(x,y) \psi_{1,2}(x,y) &= E_{1,2} \psi_{1,2}(x,y) \\ \hat{H}(x,y) \psi_{2,1}(x,y) &= E_{2,1} \psi_{2,1}(x,y) \end{aligned} \quad \text{と縮退している。}$$

13:35
1
13:37

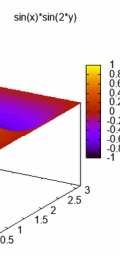
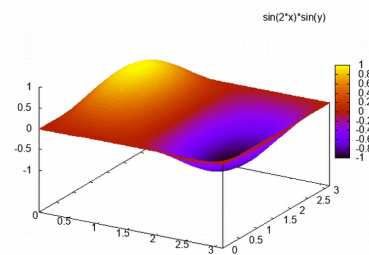
二次元の箱の中の粒子の波動関数 斜め上から



$$n_x = 1, n_y = 1$$

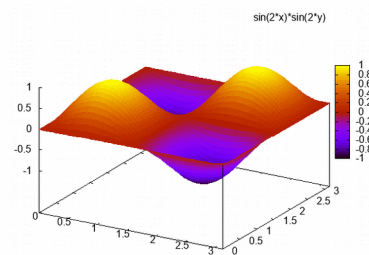
↓ x, y 方向の人数がええ

例

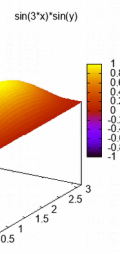
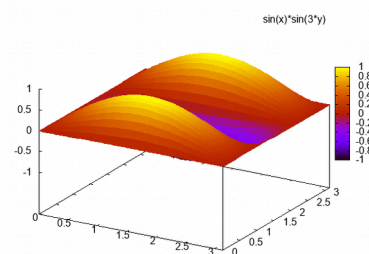


$$n_x = 1, n_y = 2$$

$$n_x = 2, n_y = 1$$

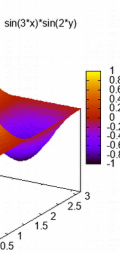
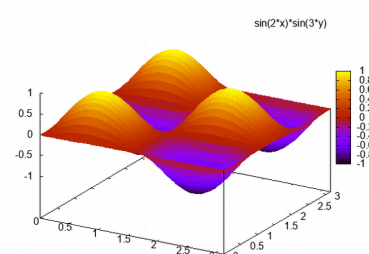


$$n_x = 2, n_y = 2$$



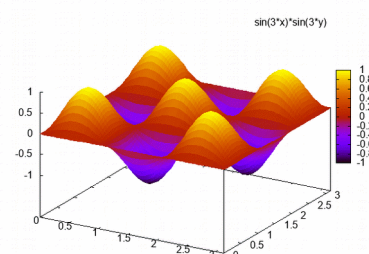
$$n_x = 1, n_y = 3$$

$$n_x = 3, n_y = 1$$



$$n_x = 2, n_y = 3$$

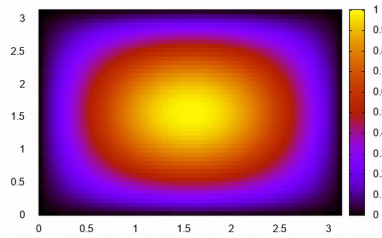
$$n_x = 3, n_y = 2$$



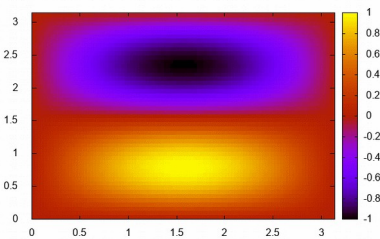
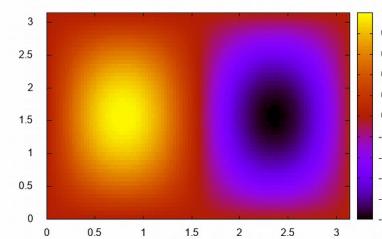
$$n_x = 3, n_y = 3$$

二次元の箱の中の粒子の波動関数
真上から

13:37
13:40

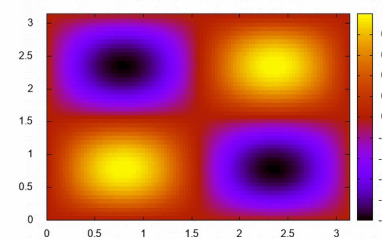


$$n_x = 1, n_y = 1$$

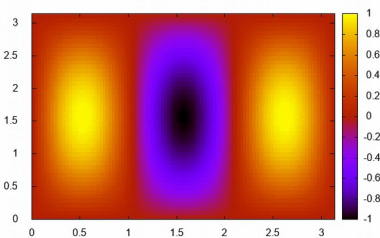
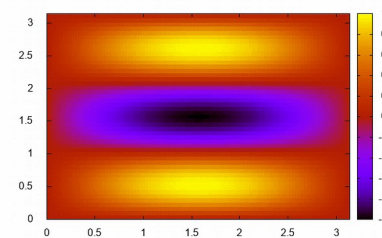


$$n_x = 1, n_y = 2$$

$$n_x = 2, n_y = 1$$

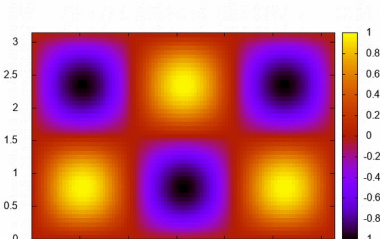
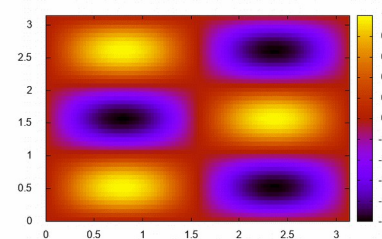


$$n_x = 2, n_y = 2$$



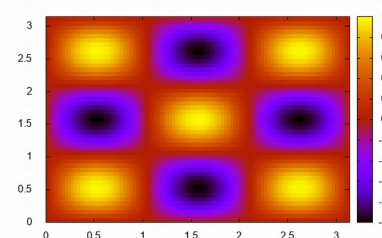
$$n_x = 1, n_y = 3$$

$$n_x = 3, n_y = 1$$



$$n_x = 2, n_y = 3$$

$$n_x = 3, n_y = 2$$



$$n_x = 3, n_y = 3$$

13:40

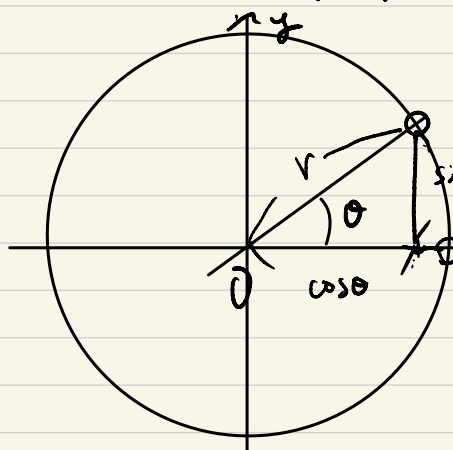
13:45

7-2. 極座標系でのラプラスの計算

後ほど水素原子のシュレディンガー方程式を扱うが、そこには、 $(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2})$ というラプラスと呼ばれる微分演算子が出てくる。水素原子は、球状なので

$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ を直接扱うのは、見通しが悪い。極座標系を用いるとよい。ここでは、このラプラスの表現の切りかえを確認する。

・2次元のラプラスの極座標系への変換。



2次元の極座標系だと、

$$\begin{cases} x = r \cos \theta \\ y = r \sin \theta \end{cases} \quad r \geq 0, 0 \leq \theta < 2\pi$$

となる。逆変換は、

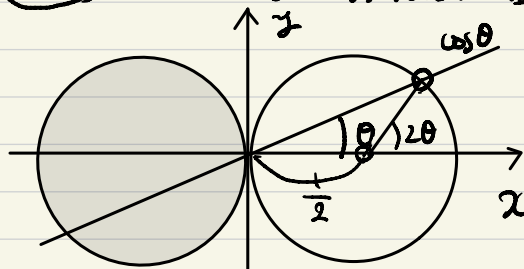
$$\begin{cases} r = \sqrt{x^2 + y^2} \\ \theta = \arctan \frac{y}{x} \end{cases}$$

超重要

(問題) $r=1$ を (x, y) 座標に図示せよ。(略)

$(r, \theta) = (1, \theta)$

(問題) $r = \cos \theta$ を (x, y) 座標に図示せよ。 $(r, \theta) = (\cos \theta, \theta)$



$$x = \cos^2 \theta = \frac{\cos 2\theta + 1}{2} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos 2\theta$$

$$y = \cos \theta \sin \theta = \frac{1}{2} \sin 2\theta$$

x を使うとよい。

($r < 0$ は、負にならうと図示する)

13: 45
13: 50

r の偏微分を x, y で表す

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial r} &= \frac{\partial x}{\partial r} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial r} \frac{\partial}{\partial y} \\ &= \cos\theta \frac{\partial}{\partial x} + \sin\theta \frac{\partial}{\partial y}.\end{aligned}$$

この議論のやり方は
3次元でも使うので。
知ってても無視していい

θ の偏微分を x, y で表す

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \theta} &= \frac{\partial x}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial y} \\ &= -r \sin\theta \frac{\partial}{\partial x} + r \cos\theta \frac{\partial}{\partial y}\end{aligned}$$

これを行列で表す。

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{\partial}{\partial \theta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -r \sin\theta & r \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \end{pmatrix}$$

この逆行列を求めると $\downarrow J^{-1}$

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\frac{\sin\theta}{r} \\ \sin\theta & \frac{\cos\theta}{r} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{\partial}{\partial \theta} \end{pmatrix}$$

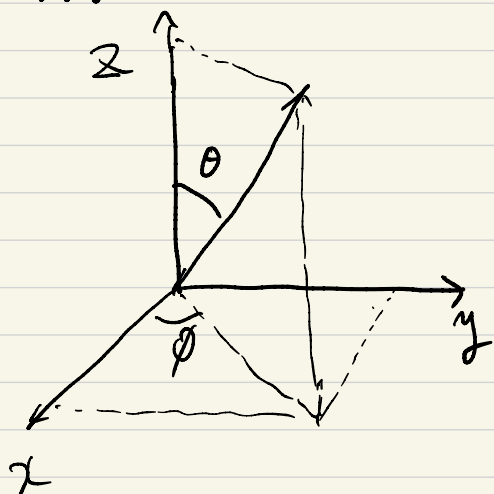
さらに 2回作用させると $(J^{-1})^2$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \quad \text{etc.}$$

13:50

13:55

3次元の極座標



3次元のカルティアン座標系は

 (x, y, z) で表わされるが、極座標は (r, θ, ϕ) で表わされる。

この対応は左図のようになる。

$$\begin{aligned} x &= r * \sin(\theta) * \cos(\phi) \\ y &= r * \sin(\theta) * \sin(\phi) \\ z &= r * \cos(\theta) \end{aligned}$$

 $\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$ を r, θ, ϕ に変換する必要が出てくる。

しかし、これは 考えてやらないと超絶めんどうかい。ただ、考えてやるとある程度簡単にはなるが、その道具立てが 超絶めんどうかい。

ここでは、sympy を使って 超絶めんどうかい計算を コンピュータにやらせようことにした。

すると

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \overbrace{\frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}}^{r \text{ だけ}} + \overbrace{\frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)}^{r, \theta, \phi \text{ のみ}}$$

となつて、教科書などの結果と一致した。

注意点は、 r だけの項、 r と (θ, ϕ) の2項の積の項と変数がほぼ分離されている、である。後に、 r^2 を両辺にかけ完全に変数分離する。

問題

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \text{ を確認せよ。}$$

13:55
13:57

三次元球面座標系におけるラプラシアンを表すラプラシアンは関数 f に対して

$$\nabla^2 f = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

であるが、これを変換して直交曲線座標系 (r, θ, ϕ) について求める。<https://hogeocraft.blogspot.com/2016/12/python-sympy.html> (<https://hogeocraft.blogspot.com/2016/12/python-sympy.html>) を参考にした。

```
In [1]: from sympy import *
init_printing()
r = Symbol('r', real=True, positive=True)
theta = Symbol('theta', real=True, positive=True, domain=Interval(0, pi))
phi = Symbol('\phi', real=True, positive=True, domain=Interval(0, 2*pi))
```

極座標を以下で定義する

```
In [2]: x = r * sin(theta) * cos(phi)
y = r * sin(theta) * sin(phi)
z = r * cos(theta)
```

```
In [3]: xyz = [x, y, z]
xyz
```

```
Out[3]: [r sin(theta) cos(phi), r sin(theta) sin(phi), r cos(theta)]
```

```
In [4]: rtp = [r, theta, phi]
rtp
```

```
Out[4]: [r, theta, phi]
```

$(\frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \phi})^t = J(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial z})^t$ を求める $\frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial x}{\partial r} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial r} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial r} \frac{\partial}{\partial z}$

```
In [5]: J = Matrix(3, 3, [Derivative(c1, c2) for c2 in rtp for c1 in xyz])
J = J.doit()
J
```

```
Out[5]: Matrix([[sin(theta) cos(phi), sin(phi) sin(theta), cos(theta)],
[r cos(phi) cos(theta), r sin(phi) cos(theta), -r sin(theta)],
[-r sin(phi) sin(theta), r sin(theta) cos(phi), 0]])
```

J の逆行列を求めることが重要となる。

```
In [6]: InvJ = simplify(J.inv())
InvJ
```

```
Out[6]: Matrix([[sin(theta) cos(phi), cos(phi) cos(theta)/r, -sin(phi)/r sin(theta)],
[sin(phi) sin(theta), sin(phi) cos(theta)/r, cos(phi)/r sin(theta)],
[cos(theta), -sin(theta)/r, 0]])
```

J の逆行列演算子 = ヤコビ行列を二回作用させて二回偏微分を得る。

```
In [7]: f = Function('f')(r, theta, phi)
```

```
In [8]: a = Matrix(3 , 1 , [Derivative(f , c) for c in rtp])
a
```

```
Out[8]: 
$$\begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial r} f(r, \theta, \phi) \\ \frac{\partial}{\partial \theta} f(r, \theta, \phi) \\ \frac{\partial}{\partial \phi} f(r, \theta, \phi) \end{bmatrix}$$

```

13:57
14:00

```
In [9]: gradf = InvJ*a
gradf
```

```
Out[9]: 
$$\begin{bmatrix} \sin(\theta) \cos(\phi) \frac{\partial}{\partial r} f(r, \theta, \phi) - \frac{\sin(\phi) \frac{\partial}{\partial \phi} f(r, \theta, \phi)}{r \sin(\theta)} + \frac{\cos(\phi) \cos(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} f(r, \theta, \phi)}{r} \\ \sin(\phi) \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial r} f(r, \theta, \phi) + \frac{\sin(\phi) \cos(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} f(r, \theta, \phi)}{r} + \frac{\cos(\phi) \frac{\partial}{\partial \phi} f(r, \theta, \phi)}{r \sin(\theta)} \\ \cos(\theta) \frac{\partial}{\partial r} f(r, \theta, \phi) - \frac{\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} f(r, \theta, \phi)}{r} \end{bmatrix}$$

```

```
In [14]: simplify(sum([ (InvJ * Matrix(3,1,[ Derivative(gradf[i],e) for e in rtp ])).doit()[i] for i in range(3) ]))
```

```
Out[14]: 
$$\frac{r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} f(r, \theta, \phi) + 2r \frac{\partial}{\partial r} f(r, \theta, \phi) + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} f(r, \theta, \phi) + \frac{\frac{\partial}{\partial \theta} f(r, \theta, \phi)}{\tan(\theta)} + \frac{\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} f(r, \theta, \phi)}{\sin^2(\theta)}}{r^2}$$

```

```
In [ ]:
```


14:00

14:05

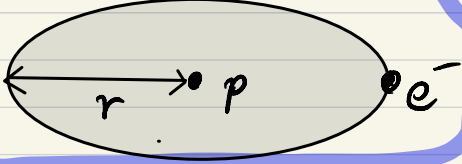
7-3 水素原子の シュレディンガー 方程式 をたづ

シュレディンガー方程式をたづには、まず古典系ハミルトニアンを考えて
 P を $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ に おきかえる、ということをする。

水素原子は、陽子と電子から成っている

ところが、7-02で

$$r = \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$



引きあっている。古典的ハミルトニアンは

$$H = \frac{p_p^2}{2m_p} + \frac{p_e^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \left(\frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right)}$$

m_p, m_e はそれぞれ陽子、電子の質量

また、これは2体問題なので 換算質量 μ

$$\mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e}$$

を使えば、陽子が静止しているとみなせ、一体問題になる。

$$H = \frac{p^2}{2m_\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \left(\frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right)} \quad \dots (*)$$

または、 $m_p \gg m_e$ (1840倍)より、陽子は静止していると考える

良い。(ボリン-ホッペンハイゼ-近似)

いずれにせよ、(*)を量子化する

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \left(\frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right)}$$

$$\text{とすると、} \quad \hat{H} \psi_n(x, y, z) = E_n \psi_n(x, y, z)$$

14:10

14:15

さて、これを極座標系になおす

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} \right)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \underbrace{\frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}}_{r \text{ だけ}} + \underbrace{\frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)}_{\theta, \phi \text{ の関数}}$$

を使うと

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

と $\hat{H}(x, y, z)$ から $\hat{H}(r, \theta, \phi)$ に変換できた。

7.4 水素原子のシュレディンガー方程式の変数分離

14:15

14:20

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \right) \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

ϕ, θ のみ

は、 r, θ, ϕ の形式だが、 $r^2 \hat{H}$ を考えよ。

$$r^2 \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_\mu} \left(r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) - 4\pi\epsilon_0 r$$

ϕ, θ のみ

r のみ

$r, (\theta, \phi)$ と、別座標 $r, (\theta, \phi)$ の和で書ける。よって、

$$\hat{H} \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi)$$

両辺に r^2 をかけ、 $r^2 \hat{H} \psi(r, \theta, \phi) = r^2 E \psi(r, \theta, \phi)$ と書く。

$$\left[-\frac{1}{2m_\mu} \left(r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) - 4\pi\epsilon_0 r \right] + \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \psi = r^2 E \psi$$

r のみ ϕ, θ のみ

よって $\psi = R(r) Y(\theta, \phi)$ と変数分離できることがわかる。

14:20

14:25

$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi)$ とおいて.

$\hat{H}\psi = E\psi$ に代入して整理すると

r のみを含む方程式. (動径方向の方程式).

$$-\frac{\hbar^2}{R(r)} \left[\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) R \right] = \text{定数}$$

θ, ϕ のみを含む方程式

$$-\frac{\hbar^2}{Y(\theta, \phi)} \left(\frac{1}{\sin\theta} \left(\frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial Y}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2} \right) = \text{定数}$$

が得られる。これを適切な境界条件で解けば良いことになる。