水素型原子

原子核と 1 個の電子だけで構成される原子について簡単に見ていきます。重心と相対位置を使った式に書き換えてるだけです。

原子核と 1 個の電子によって構成される原子を考えます。水素は原子核 (陽子) と電子 1 個で構成されるので、このような原子は水素型原子や水素様原子 (hydrogen-like atom) と呼ばれます。例えば、ヘリウムは電子を 2 個含みますが、電子が 1 個のみの状態を作れて (イオン化)、このときは水素型原子 (水素型イオン) となります。

原子核と電子の間にはクーロン力が発生し、原子核の電荷を Ze（e は素電荷、原子番号 Z は正の整数）とすれば

$$V(r) = -\alpha_e \frac{Ze^2}{r}$$

α_e は比例定数、r は原子核と電子の間の距離です。水素原子では $Z=1$ です。原子核を固定すればそのまま「中心力でのシュレーディンガー方程式」での話になりますが、固定しない場合の式に変えます。ただし、結局は同じになります。

まず、粒子が 2 個あるときのシュレーディンガー方程式を作ります。2 個の粒子 A_1, A_2 が独立にいるとき、そのハミルトニアンはそれぞれのハミルトニアンを足せばよく

$$H_0 = \frac{\boldsymbol{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\boldsymbol{p}_2^2}{2m_2}$$

粒子間に相互作用が働いているなら、対応するポテンシャル $V(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, t)$ を加えて

$$H = \frac{\boldsymbol{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\boldsymbol{p}_2^2}{2m_2} + V(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, t)$$

$\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2$ は粒子の位置ベクトルです。これを演算子化して、シュレーディンガー方程式に入れれば

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, t) = \big(-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + V(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, t)\big)\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, t)$$

∇_1, ∇_2 は $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2$ での微分です。波動関数 $\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, t)$ は時間 t で A_1 が $\boldsymbol{r}_1$、A_2 が $\boldsymbol{r}_2$ にいる確率に対応し、規格化は

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^3r_1 d^3r_2 |\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, t)|^2 = 1$$

このようにして、2 個の粒子に対するシュレーディンガー方程式と波動関数が与えられます。

クーロンポテンシャルを使うので、ポテンシャルは粒子間のベクトルに依存しているとして

$$H = \frac{\boldsymbol{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\boldsymbol{p}_2^2}{2m_2} + V(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2, t)$$

2 個の粒子を扱うときの力学での発想と同じように、重心を導入します。2 個の粒子の重心のベクトルは

$$\boldsymbol{R} = (X, Y, Z) = \frac{m_1\boldsymbol{r}_1 + m_2\boldsymbol{r}_2}{m_1 + m_2}$$

2 個の粒子の間のベクトルは $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2 = (x, y, z)$ とします。$\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r}$ の微分に変えます。波動関数 $\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, t)$ を $\psi(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r}, t)$ に変えるので（同じ ψ を使いますが異なる関数)、微分は

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x_1}\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \frac{\partial X}{\partial x_1}\frac{\partial}{\partial X}\psi(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r}) + \frac{\partial x}{\partial x_1}\frac{\partial}{\partial x}\psi(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r}) &= \frac{m_1}{m_1 + m_2}\frac{\partial}{\partial X}\psi(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r}) + \frac{\partial}{\partial x}\psi(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r}) \\ &= (\frac{m_1}{m_1 + m_2}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x})\psi(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r})\end{aligned}$$

時間は関係ないので変数から省いて書いています。もう 1 回微分して

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) &= \frac{\partial}{\partial x_1}\big(\frac{m_1}{m_1 + m_2}\frac{\partial}{\partial X}\psi(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r}) + \frac{\partial}{\partial x}\psi(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r})\big) \\ &= (\frac{m_1}{m_1 + m_2}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x})(\frac{m_1}{m_1 + m_2}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x})\psi(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r}) \\ &= \big((\frac{m_1}{m_1 + m_2})^2\frac{\partial^2}{\partial X^2} + 2\frac{m_1}{m_1 + m_2}\frac{\partial}{\partial X}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}\big)\psi(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r})\end{aligned}$$

他の成分も同様なので

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2}{\partial y_1^2}\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, t) &= ((\frac{m_1}{m_1 + m_2})^2\frac{\partial^2}{\partial Y^2} + 2\frac{m_1}{m_1 + m_2}\frac{\partial}{\partial Y}\frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial^2}{\partial y^2})\psi(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r}) \\ \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, t) &= ((\frac{m_1}{m_1 + m_2})^2\frac{\partial^2}{\partial Z^2} + 2\frac{m_1}{m_1 + m_2}\frac{\partial}{\partial Z}\frac{\partial}{\partial z} + \frac{\partial^2}{\partial z^2})\psi(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r})\end{aligned}$$

これらから

$$\begin{aligned}\nabla_1^2 = (\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}) &= (\frac{m_1}{m_1 + m_2})^2(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}) \\ &\quad + 2\frac{m_1}{m_1 + m_2}(\frac{\partial}{\partial X}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial Y}\frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial Z}\frac{\partial}{\partial z}) + (\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2})\end{aligned}$$

∇_2^2 では

$$\frac{\partial}{\partial x_2}\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, t) = \frac{\partial X}{\partial x_2}\frac{\partial}{\partial X}\psi(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r}) + \frac{\partial x}{\partial x_2}\frac{\partial}{\partial x}\psi(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r}) = (\frac{m_2}{m_1 + m_2}\frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x})\psi(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r})$$

となるだけなので

$$\begin{aligned}\nabla_2^2 = (\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}) &= (\frac{m_2}{m_1 + m_2})^2(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}) \\ &\quad - 2\frac{m_2}{m_1 + m_2}(\frac{\partial}{\partial X}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial Y}\frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial Z}\frac{\partial}{\partial z}) + (\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2})\end{aligned}$$

よって

$$\begin{aligned}\frac{1}{2m_1}\nabla_1^2+\frac{1}{2m_2}\nabla_2^2 &= \frac{1}{2m_1}(\frac{m_1}{m_1+m_2})^2(\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2})\\ &\quad +\frac{1}{m_1+m_2}(\frac{\partial}{\partial X}\frac{\partial}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial Y}\frac{\partial}{\partial y}+\frac{\partial}{\partial Z}\frac{\partial}{\partial z})+\frac{1}{2m_1}(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2})\\ &\quad +\frac{1}{2m_2}(\frac{m_2}{m_1+m_2})^2(\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2})\\ &\quad -\frac{1}{m_1+m_2}(\frac{\partial}{\partial X}\frac{\partial}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial Y}\frac{\partial}{\partial y}+\frac{\partial}{\partial Z}\frac{\partial}{\partial z})+\frac{1}{2m_2}(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2})\\ &= \frac{1}{2}\big(\frac{1}{m_1}(\frac{m_1}{m_1+m_2})^2+\frac{1}{m_2}(\frac{m_2}{m_1+m_2})^2\big)(\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2})\\ &\quad +\frac{1}{2}(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2})(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2})\end{aligned}$$

第 1 項は、全質量 $M=m_1+m_2$ を使って

$$\frac{1}{m_1}(\frac{m_1}{m_1+m_2})^2+\frac{1}{m_2}(\frac{m_2}{m_1+m_2})^2=\frac{m_1+m_2}{(m_1+m_2)^2}=\frac{1}{m_1+m_2}=\frac{1}{M}$$

第 2 項では

$$\frac{1}{\mu}=\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\qquad(\mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2})$$

として、換算質量 μ を使えば

$$\frac{1}{2m_1}\nabla_1^2+\frac{1}{2m_2}\nabla_2^2=\frac{1}{2M}(\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2})+\frac{1}{2\mu}(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2})$$

となり、$\boldsymbol{R}$ での ∇_R^2 と $\boldsymbol{r}$ での ∇_r^2 に分離した形になります。$\boldsymbol{R}$ での質量は 2 個の粒子による全質量、$\boldsymbol{r}$ では換算質量になっています。これによって、シュレーディンガー方程式は

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r},t)=(-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2+V(\boldsymbol{r},t))\psi(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r},t)$$

ここでは時間依存性はないとして

$$(-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2+V(\boldsymbol{r}))\psi(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r})$$

左辺は $\boldsymbol{R},\boldsymbol{r}$ でのナブラなので、$M,\boldsymbol{R}$ と $\mu,\boldsymbol{r}$ による運動量と対応しています。右辺の第 1 項は、$\boldsymbol{R}$ の運動量は

$$M\frac{d}{dt}\boldsymbol{R}=(m_1+m_2)\frac{m_1\boldsymbol{v}_1+m_2\boldsymbol{v}_2}{m_1+m_2}=\boldsymbol{p}_1+\boldsymbol{p}_2=\boldsymbol{P}\qquad(\boldsymbol{v}_1=\frac{d\boldsymbol{r}_1}{dt}\ ,\ \boldsymbol{v}_2=\frac{d\boldsymbol{r}_2}{dt})$$

となっていることから

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 \ \Leftrightarrow\ \frac{\boldsymbol{P}^2}{2M}=\frac{(\boldsymbol{p}_1+\boldsymbol{p}_2)^2}{2M}$$

第 2 項は、μ と $\boldsymbol{r}$ による運動量 $\boldsymbol{p}=\mu\boldsymbol{v}$ $(\boldsymbol{v}=d\boldsymbol{r}/dt)$ によって

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 \ \Leftrightarrow\ \frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}=\frac{1}{2\mu}(\mu(\frac{\boldsymbol{p}_1}{m_1}-\frac{\boldsymbol{p}_2}{m_2}))^2=\frac{1}{2\mu}(\frac{m_2\boldsymbol{p}_1}{m_1+m_2}-\frac{m_1\boldsymbol{p}_2}{m_1+m_2})^2$$

と対応します。実際に、運動エネルギーは $\boldsymbol{R}$ と $\boldsymbol{r}$ を使うと (力学の「実験室系と重心系」参照)

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}m_1|\boldsymbol{v}_1|^2+\frac{1}{2}m_2|\boldsymbol{v}_2|^2&=\frac{1}{2}(m_1+m_2)|\frac{d\boldsymbol{R}}{dt}|^2+\frac{1}{2}\mu|\frac{d\boldsymbol{r}}{dt}|^2\\&=\frac{1}{2(m_1+m_2)}|(m_1+m_2)\frac{d\boldsymbol{R}}{dt}|^2+\frac{1}{2\mu}|\mu\frac{d\boldsymbol{r}}{dt}|^2\\&=\frac{\boldsymbol{P}^2}{2(m_1+m_2)}+\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}\end{aligned}$$

と書けます。

重心による項は $\boldsymbol{P}=\boldsymbol{p}_1+\boldsymbol{p}_2=0$ となる重心系を選べば消せます。もしくは、$V(\boldsymbol{r})$ なので、波動関数を $\psi_R(\boldsymbol{R})\psi_r(\boldsymbol{r})$ と分解することで、$\boldsymbol{R},\boldsymbol{r}$ を分離して

$$-\psi_r(\boldsymbol{r})\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\psi_R(\boldsymbol{R})-\psi_R(\boldsymbol{R})\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2\psi_r(\boldsymbol{r})+V(\boldsymbol{r})\psi_R(\boldsymbol{R})\psi_r(\boldsymbol{r})=E\psi_R(\boldsymbol{R})\psi_r(\boldsymbol{r})$$

$$-\frac{1}{\psi_R(\boldsymbol{R})}\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\psi_R(\boldsymbol{R})=-(-\frac{1}{\psi_r(\boldsymbol{r})}\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2\psi_r(\boldsymbol{r})+V(\boldsymbol{r})-E)$$

と書けるので、定数を E_R として

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\psi_R(\boldsymbol{R})=E_R\psi_R(\boldsymbol{R})$$

$$(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2+V(\boldsymbol{r}))\psi_r(\boldsymbol{r})=E_r\psi_r(\boldsymbol{r})\quad (E_r=E-E_R)$$

ψ_R ではポテンシャルなしのシュレーディンガー方程式でしかないので、ψ_r を求めれば十分になります。というわけで、必要なシュレーディンガー方程式は、重心系とすることにして

$$(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2-\alpha_e\frac{Ze^2}{r})\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{1}$$

これは原子核が静止しているとした場合と同じで、「中心力でのシュレーディンガー方程式」,「波動関数の動径部分」で求めています。また、水素とすると粒子は陽子 (水素の原子核は陽子 1 個のみ) と電子なので、μ は陽子の質量 $m_p\simeq 1.67\times10^{-27}$[kg] と電子の質量 $m_e\simeq 9.11\times10^{-31}$[kg] から

$$\mu=\frac{m_pm_e}{m_p+m_e}=m_e\frac{1}{1+m_e/m_p}\simeq m_e\quad (\frac{m_e}{m_p}=\frac{9.11}{1.67}\times10^{-4}\simeq 5.5\times10^{-4})$$

と近似できるので、電子の質量だけ考えれば十分になっています。

原子核と電子の相対距離のベクトル $\boldsymbol{r}$ によるシュレーディンガー方程式 (1) を解くと、波動関数とエネルギー固有値は極座標 (r,θ,ϕ) で

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)=R_{n,l}(\rho)Y_l^m(\theta,\phi)\quad(\rho=\frac{2}{na_0}r,\ a_0=\frac{1}{\alpha_e e^2}\frac{\hbar^2}{\mu})$$
$$E_n=-\frac{\hbar^2Z^2}{2a_0^2\mu}\frac{1}{n^2}=-\frac{\mu}{2\hbar^2}(\alpha_eZe^2)^2\frac{1}{n^2}\tag{2}$$

μ が電子の質量のときの $a_0\simeq 5.3\times10^{-11}$[m] はボーア半径です。波動関数 ψ_{nlm} は n,l,m によって状態が指定され、それぞれ

$$n=1,2,\ldots$$
$$l=0,1,2,\ldots,n-1$$
$$m=0,\pm1,\pm2,\ldots,\pm l\quad(-l\leq m\leq l)$$

n を主量子数 (principal quantum number)、l を方位量子数 (angular momentum quantum number, azimuthal quantum number)、m を磁気量子数 (magnetic quantum number) と言い、n はエネルギーの値、l は角運動量の大きさ、m は角運動量の z 成分を与えます (「角運動量演算子」参照)。これらから、1 つのエネルギー E_n に対して n^2 重に縮退しています。

n,l で指定される状態には表記が与えられていて、n の値はそのまま使い、それと l が 0 なら s、1 なら p、2 なら d、3 なら f、4 からは g からのアルファベット順を合わせたものです。この表記を使うと、例えば $n=4,l=3$ までの状態は

n	$l=0$	$l=1$	$l=2$	$l=3$
4	$4s$	$4p$	$4d$	$4f$
3	$3s$	$3p$	$3d$	
2	$2s$	$2p$		
1	$1s$			

また、これらに軌道をくっつけて 1s 軌道 (orbit)、2s 軌道と言ったりもします。他にも、$n=1$ では K 殻 (K-shell)、$n=2$ では L 殻としてアルファベット順に殻を付けた呼び方もされます。

$R_{n,l}$ は

$$R_{n,l}(\rho)=\sqrt{\frac{4}{(na_0)^3}\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!n}}e^{-\rho/2}\rho^lL_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$$

ラゲール陪多項式 L_β^α は

$$L_\beta^\alpha(x)=\sum_{k=0}^{\beta}\frac{(-1)^k}{k!}\frac{(\alpha+\beta)!}{(k+\alpha)!(\beta-k)!}x^k$$

球面調和関数 Y_l^m は

$$Y_l^m(\theta,\phi)=(-1)^m\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi}$$

ルジャンドル陪関数 P_l^m はルジャンドル多項式

$$P_l(x)=\frac{1}{2^n n!}\frac{d^l}{dx^l}(x^2-1)^l$$

から

$$P_l^m(x)=(1-x^2)^{m/2}\frac{d^m}{dx^m}P_l(x)$$

これらに l,m,n の値を入れれば具体的な波動関数が求まります。いろいろなとこに具体的な形は図付きで載っているのでそれらは割愛します。

水素原子 $(Z=1)$ として $n=1$ の場合を見ておきます。エネルギーは

$$E_1=-\frac{\mu}{2\hbar^2}(\alpha_e e^2)^2$$

$n=1$ では $l=0,m=0$ しかないので縮退していません。μ を電子の質量で近似し、電磁気の単位を SI にすれば

$$\frac{\mu}{2\hbar^2}(\alpha_e e^2)^2=\frac{1}{2\hbar^2}m_e(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0})^2=\frac{1}{2}m_e c^2(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c})^2\simeq\frac{1}{2\hbar}m_e c^2(\frac{1}{137})^2\simeq-2.19\times10^{-18}[\mathrm{J}]\simeq-13.6[\mathrm{eV}]$$

$c\simeq3\times10^8[\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^{-1}]$ は光速、α は微細構造定数、J はジュールです。ジュールと電子ボルト eV は

$$1[\mathrm{eV}]\simeq1.602\times10^{-19}[\mathrm{J}].$$

となっています。微細構造定数に書き直しているのは単位系とは無関係に 1/137 になって便利だからです。

これから、-13.6[eV] が水素原子の基底状態 (一番エネルギーの低い状態) のエネルギーとなります。言い換えれば、基底状態の電子は -13.6[eV] のエネルギーで束縛されているということなので、13.6[eV] のエネルギーを与えれば水素原子から電子を弾き飛ばせます（エネルギーが正になるので引力による負のポテンシャルを超えられる)。

$n=1$ の波動関数は

$$\psi_{100}(r)=R_{1,0}(\rho)Y_0^0(\theta,\phi)=\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}}e^{-r/a_0}$$

$$R_{1,0}(\rho)=\sqrt{\frac{4}{a_0^3}}e^{-\rho/2}L_0^1(\rho)=\sqrt{\frac{4}{a_0^3}}e^{-\rho/2}=\sqrt{\frac{4}{a_0^3}}e^{-r/a_0}\qquad(L_0^1(\rho)=1)$$

$$Y_0^0(\theta,\phi)=\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

これで重要なのは $|\psi_{100}|^2$ が $r=0$ で有限の値になっていることで、電子が原子核と同じ位置にいる確率が 0 ではないです。一方で、原子核からの位置 $r+\Delta r$ にいる確率 (半径 r の球と半径 $r+\Delta r$ の球の間にいる確率) は、波動関数は 3 次元空間の確率密度なので $\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{r}+\Delta\boldsymbol{r}$ の間の微小領域にいる確率が

$$|\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)|^2\Delta x\Delta y\Delta z$$

となっていることから、$D(r)$ を r のみ残した確率密度として確率を $D(r)\Delta r$ とすれば

$$\begin{aligned}
|\psi_{100}(r)|^2\Delta x\Delta y\Delta z &= |\psi_{100}(r)|^2 r^2\sin\theta\Delta r\Delta\theta\Delta\phi \\
\Rightarrow\ D(r)\Delta r &= \Delta r\int_0^{\pi}d\theta\int_0^{2\pi}d\phi|\psi_{100}(r)|^2 r^2\sin\theta \\
&= r^2|\psi_{100}(r)|^2\Delta r\int_0^{\pi}d\theta\int_0^{2\pi}d\phi\sin\theta \\
&= 4\pi r^2|\psi_{100}(r)|^2\Delta r \\
&= \frac{4}{a_0^3}r^2e^{-2r/a_0}\Delta r
\end{aligned}$$

これの極値は

$$0=\frac{4}{a_0^3}\frac{d}{dr}r^2e^{-2r/a_0}=\frac{4}{a_0^3}e^{-2r/a_0}(2r-\frac{2}{a_0}r^3)$$

から $r=a_0$ のときで、この地点で確率の最大値を与えます。なので、電子はボーア半径の地点にいる確率が一番高くなっています。このように、波動関数そのものの確率密度 $|\psi_{100}(r)|^2$ では $r=0$ で最大、r と $r+\Delta r$ の間にいる確率密度 $D(r)$ では $r=a_0$ で最大となっています。$r=0$ で最大で、位置の増加で急激に減少する分布だと電子の位置が限定されすぎて使いづらいので、$D(r)$ がよく出てきます。

電子の位置の期待値はボーア半径からズレています。位置 r の期待値は

$$\begin{aligned}
< r\ >&=\int_0^{\infty}dr\ r^2\int_0^{\pi}d\theta\sin\theta\int_0^{2\pi}d\phi\ \psi^*_{100}(r)r\psi_{100}(r) \\
&=\int_0^{\infty}dr\ r^3|\psi_{100}(r)|^2\int_0^{\pi}d\theta\sin\theta\int_0^{2\pi}d\phi \\
&=\frac{4}{a_0^3}\int_0^{\infty}dr\ r^3e^{-2r/a_0} \\
&=\frac{4}{a_0^3}(\frac{a_0}{2})^4\int_0^{\infty}dr'\ r'^3e^{-r'}\qquad(r'=\frac{2}{a_0}r)
\end{aligned}$$

積分は部分積分から

$$\int_0^{\infty}dx\ x^3e^{-x}=-[x^3e^{-x}]_0^{\infty}+3\int_0^{\infty}dx\ x^2e^{-x}=3\int_0^{\infty}dx\ x^2e^{-x}=-6\int_0^{\infty}dxe^{-x}=6$$

なので

$$< r\ >=\frac{3}{2}a_0$$

となり、期待値はボーア半径からズレています。

水素原子は特有の光 (電磁波、光子) の吸収、放出 (発光) を行っています。それは異なるエネルギーの状態への変化時に起きていると説明でき (ある 1 つの状態にいるだけなら光の吸収、放出は起きず、別の状態へ変化するときに起きる)、その光の振動数は今の n で指定されるエネルギーの差で与えられます。n と n' でのエネルギーの差は $n < n'$ として

$$\Delta E_\gamma = |E_n| - |E_{n'}| = \frac{\hbar^2}{2a_0^2\mu}(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}) = \frac{\mu}{2\hbar^2}(\alpha_e e^2)^2(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}) \tag{3}$$

ΔE_γ のエネルギーが与えられると n から n' の状態へ、放出するなら n' から n の状態へと変化します。ΔE_γ を光子のエネルギー $h\nu$ ($h = 2\pi\hbar,\ \nu$ は振動数) に対応させることで

$$\nu = \frac{\mu}{4\pi\hbar^3}(\alpha_e e^2)^2(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2})$$

水素原子にこの振動数に対応する光を当てればエネルギーが n から n' に上がるために光の吸収が起き、n' から n へエネルギーが下がるならこの振動数の光が水素原子から放出されます。このように、可能な定常状態のエネルギーが離散的になっているために、特定の振動数による光の吸収と放出が起きます。例えば、$n = 1,\ n' = 2$ のとき

$$\Delta E_\gamma = \frac{\mu}{2\hbar^2}(\alpha_e e^2)^2(1 - \frac{1}{4}) \simeq \frac{3}{4}\frac{m_e}{2\hbar^2}(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0})^2 \simeq 1.64 \times 10^{-18}[\mathrm{J}] \simeq 10.2[\mathrm{eV}]$$

振動数と波長 $\lambda = c/\nu$ は

$$\nu = \frac{1.64 \times 10^{-18}[\mathrm{J}]}{h} = \frac{1.64 \times 10^{-18}[\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{kg} \cdot \mathrm{s}^{-2}]}{6.63 \times 10^{-34}[\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{kg} \cdot \mathrm{s}^{-1}]} = 2.47 \times 10^{15}[\mathrm{s}^{-1}]$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \simeq \frac{3 \times 10^8[\mathrm{m} \cdot \mathrm{s}^{-1}]}{2.47 \times 10^{15}[\mathrm{s}^{-1}]} = 1.21 \times 10^{-7}[\mathrm{m}] = 121[\mathrm{nm}] \quad (1[\mathrm{nm}] = 10^{-9}[\mathrm{m}])$$

nm はナノメートルです。吸収、放出での振動数を横軸として図にしたものを原子のスペクトル (spectrum) と呼びます。また、今の場合では振動数に対して連続的でなく離散的なので、線スペクトル (line spectrum) と言われます（各振動数に対して飛び飛びの線になるため)。ちなみに、スペクトルはフランス語 spectre のカタカナ表記です。

$n = 1$ のときに n' との差から作られる水素原子のスペクトルはライマン系列 (Lyman series)、$n = 2$ ではバルマー系列 (Balmer series)、$n = 3$ ではパッシェン系列 (Paschen series)、$n = 4$ ではブラケット系列 (Brackett series) と呼ばれます。例えば、バルマー系列が可視光の領域になっていて、$E_2 \simeq -3.4[\mathrm{eV}]$ と $E_{n'}$ ($n' > 2$) との差で与えられます。

1885 年に実験結果からの経験則としてバルマー (Balmer) が水素原子のスペクトルの振動数の関係式を見つけ、1890 年にリュードベリ (Rydberg) がより一般的な関係式として

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R_y(\frac{1}{n} - \frac{1}{n'})\ ,\ R_y = 109677.583[\mathrm{cm}^{-1}]$$

を見つけました。これはリュードベリの公式と呼ばれ、シュレーディンガー方程式による結果と同じ形です。R_y をリュードベリ定数と言い、電子の質量を無視した時は R_∞ と表記されます。(3) でのリュードベリ定数部分に値を入れれば

$$\frac{\nu}{c} = \frac{\mu}{4\pi\hbar^3 c}(\alpha_e e^2)^2 \simeq \frac{m_e}{4\pi}\frac{c}{\hbar}(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c})^2 \simeq \frac{9.11\times 10^{-31}}{4\pi}\frac{3\times 10^8}{1.05\times 10^{-34}}(\frac{1}{137})^2 \simeq 1.1\times 10^7[\mathrm{m}^{-1}]$$

となるので、大体同じような値になっています。もっと詳細な値を使うともう少し値が近づきます。また、リュードベリ定数はエネルギーの係数を指していることもあります。エネルギーは

$$E_n = -\frac{\mu}{2\hbar^2}(\alpha_e Ze^2)^2\frac{1}{n^2} \simeq 13.6[\mathrm{eV}]\times\frac{1}{n^2}$$

なので、13.6[eV] がリュードベリ定数となります。もしくは、区別をつけてリュードベリエネルギーと言ってたりもします。

最後にボーアの原子模型に触れておきます。1911 年にガイガーとマースデンの実験からラザフォードは原子核の存在を示し、原子核の周りを電子が動いているという古典的な原子模型が作られます。しかし、これではリュードベリの公式を説明できませんでした (古典的な電子の円運動で放出される光のエネルギーは連続的)。これに対してボーアは、プランクが示したエネルギーは離散的な値を持つということと、アインシュタインによる光のエネルギーは $h\nu$ であるということを合わせました。つまり、水素原子における電子は離散的なエネルギー E_n を持つとし、水素原子から放出される光には $h\nu = E_n - E_{n'}$ という関係があると考えました。そして、ラザフォードの原子模型から離散的なエネルギーを導出するために、電子は円運動しているとして、その角運動量 L は離散的と仮定し

$$L = mvr = n\hbar \quad (n = 1, 2, 3, \ldots)$$

と与えました。m は電子の質量、v は速度、r は円軌道の半径です。

というわけで、ボーアの仮定のもとで原子核の周りを電子が円運動しているとして、エネルギーを求めます。運動は古典的な力学に従うとして、クーロンポテンシャルによる引力と遠心力のつり合いから

$$\alpha_e\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

これと角運動量の仮定を合わせれば

$$v = \alpha_e\frac{e^2}{mvr} = \alpha_e\frac{e^2}{L} = \alpha_e\frac{e^2}{n\hbar}$$

これによって運動エネルギーは

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{m}{2\hbar^2}(\alpha_e e^2)^2\frac{1}{n^2}$$

r は角運動量から $r = n\hbar/mv$ なので

$$r = \frac{n\hbar}{mv} = \frac{1}{\alpha_e e^2}\frac{n^2\hbar^2}{m}$$

となり、位置も離散的になります。これの $n = 1$ がボーア半径です。クーロンポテンシャルに入れれば

$$-\alpha_e\frac{e^2}{r}=-\frac{m}{\hbar^2}(\alpha_e e^2)^2\frac{1}{n^2}$$

よって、エネルギーは

$$E=\frac{1}{2}mv^2-\alpha_e\frac{e^2}{r}=\frac{m}{2\hbar^2}(\alpha_e e^2)^2\frac{1}{n^2}-\frac{m}{\hbar^2}(\alpha_e e^2)^2\frac{1}{n^2}=-\frac{m}{2\hbar^2}(\alpha_e e^2)^2\frac{1}{n^2}$$

となり、(2) と一致します。一致しますが、原子核の周りを電子が円運動しているというイメージは現在の量子力学では正しくないです (原子核周辺の確率分布としてのイメージになる)。

　このようにして、ボーアの原子模型は水素原子のスペクトルを説明できましたが、いくつも問題を抱えていました。しかし、水素原子のエネルギーが離散化されているという結果は、ゾンマーフェルトの量子化条件に一般化され、前期量子論から量子力学への発展のきっかけとなりました。

・補足

　エネルギーを別の方法で求めます。極座標でのシュレーディンガー方程式は

$$\Big(\frac{\hbar^2}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})+\frac{\hbar^2}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{\hbar^2}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}-2\mu V(r)\Big)\psi(\boldsymbol{r})=-2\mu E\psi(\boldsymbol{r})$$

r 微分は

$$\begin{aligned}\frac{1}{r^2}\Big(\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})\Big)\psi=(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r})\psi=(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{r^2}+\frac{1}{r^2})\psi&=(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}+(\frac{\partial}{\partial r}\frac{1}{r})+\frac{1}{r^2})\psi\\&=\frac{\partial^2}{\partial r^2}\psi+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\psi+\frac{\partial}{\partial r}(\frac{1}{r}\psi)+\frac{1}{r^2}\psi\\&=(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r})(\frac{\partial\psi}{\partial r}+\frac{1}{r}\psi)\\&=(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r})(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r})\psi\end{aligned}$$

と書けるので

$$\hat{p}_r=-i\hbar(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r})\ ,\ \hat{p}_r^2=-\frac{\hbar^2}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})$$

このように定義すると、r との交換関係が

$$[r,\hat{p}_r]=-i\hbar[r,\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}]=-i\hbar(r\frac{\partial}{\partial r}+1-(\frac{\partial r}{\partial r}+r\frac{\partial}{\partial r}+1))=i\hbar$$

となるので、位置演算子と運動量演算子の交換関係を満たします。このため、$\hat{p}_r$ は r に対応する運動量演算子と言えます。

　角運動量演算子 $\hat{\boldsymbol{L}}$ は

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2=-\hbar^2\Big(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Big)$$

となっているので

$$\frac{\hbar^2}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})+\frac{\hbar^2}{r^2}(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}=-\hat{p}_r^2-\frac{\hat{\boldsymbol{L}}^2}{r^2}$$

これによって、クーロンポテンシャルでのシュレーディンガー方程式は

$$(\frac{\hat{p}_r^2}{2\mu}+\frac{\hat{\boldsymbol{L}}^2}{2\mu r^2}-\alpha_e\frac{Ze^2}{r})\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r})$$

$\hat{\boldsymbol{L}}^2$ の固有値と固有関数 $Y(\theta,\phi)$ は

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2Y(\theta,\phi)=\hbar^2 l(l+1)Y(\theta,\phi)\quad (l=0,1,2,\ldots)$$

と求まっているとすれば、シュレーディンガー方程式は

$$(\frac{\hat{p}_r^2}{2\mu}+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}-\alpha_e\frac{Ze^2}{r})\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r})$$

となります。

左辺をハミルトニアン演算子 $\hat{H}_r$ として

$$\hat{H}_r=\frac{\hbar^2}{2\mu}(\frac{\hat{p}_r^2}{\hbar^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}-\alpha_e\frac{2\mu Ze^2}{\hbar^2 r})=\frac{\hbar^2}{2\mu}(\frac{\hat{p}_r^2}{\hbar^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}-\frac{2Z}{a_0 r})\quad (a_0=\frac{\hbar^2}{\alpha_e e^2\mu})$$

括弧部分を

$$\hat{b}^\dagger\hat{b}+c=(-\frac{i}{\hbar}\hat{p}_r+A(r))(\frac{i}{\hbar}\hat{p}_r+A(r))+c$$

という形で書けないか試します。c は定数です。そうすると

$$(-\frac{i}{\hbar}\hat{p}_r+A(r))(\frac{i}{\hbar}\hat{p}_r+A)=\frac{\hat{p}_r^2}{\hbar^2}+A^2(r)+\frac{i}{\hbar}A(r)\hat{p}_r-\frac{i}{\hbar}\hat{p}_rA(r)=\frac{\hat{p}_r^2}{\hbar^2}+A^2(r)+\frac{i}{\hbar}[A(r),\hat{p}_r]$$

から

$$A^2(r)+\frac{i}{\hbar}[A(r),\hat{p}_r]+c=\frac{l(l+1)}{r^2}-\frac{2Z}{a_0 r}$$

$1/r$ と $\hat{p}_r$ の交換関係は

$$\begin{aligned}[\frac{1}{r},\hat{p}_r]=\frac{1}{r}\hat{p}_r-\hat{p}_r\frac{1}{r}=-i\hbar\Big(\frac{1}{r}(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r})-(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r})\frac{1}{r}\Big)&=-i\hbar\Big(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}-(-\frac{1}{r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2})\Big)\\&=\frac{-i\hbar}{r^2}\end{aligned}$$

なので、$1/r^2$ を交換関係部分から作れます。これを利用するために $A(r)$ は $1/r$ の関数と仮定して

$$(\frac{c_1}{r}+c_2)^2+\frac{i}{\hbar}[\frac{c_1}{r}+c_2,\hat{p}_r]=(\frac{c_1}{r}+c_2)^2+\frac{ic_1}{\hbar}[\frac{1}{r},\hat{p}_r]=(\frac{c_1}{r}+c_2)^2+\frac{c_1}{r^2}=\frac{c_1^2+c_1}{r^2}+c_2^2+\frac{2c_1c_2}{r}$$

c_1, c_2 は定数です。これから

$$\frac{c_1(c_1+1)}{r^2}+\frac{2c_1c_2}{r}+c_2^2+c=\frac{l(l+1)}{r^2}-\frac{2Z}{a_0r}$$

なので

$$c_1=-(l+1)\ ,\ c_2=\frac{Z}{a_0(l+1)}\ ,\ c=-\frac{Z^2}{a_0^2(l+1)^2}$$

ついでに、後のための係数と無次元にするための a_0 をくっつけて

$$\hat{b}=\frac{a_0}{\sqrt{2}}(\frac{i}{\hbar}\hat{p}_r+A(r))=\frac{a_0}{\sqrt{2}}(\frac{i}{\hbar}\hat{p}_r-\frac{l+1}{r}+\frac{Z}{a_0(l+1)})$$

$$\hat{b}^\dagger=\frac{a_0}{\sqrt{2}}(-\frac{i}{\hbar}\hat{p}_r-\frac{l+1}{r}+\frac{Z}{a_0(l+1)})$$

これらを使うと

$$\hat{b}^\dagger\hat{b}=\frac{a_0^2}{2}(\frac{\hat{p}_r^2}{\hbar^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}-\frac{2Z}{a_0r}+\frac{Z^2}{a_0^2(l+1)^2})=\frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{a_0^2}{2}\hat{H}_r(l)+\frac{a_0^2}{2}\frac{Z^2}{a_0^2(l+1)^2}=\frac{a_0^2\mu}{\hbar^2}\hat{H}_r(l)+\frac{Z^2}{2(l+1)^2}$$

$$\hat{H}_r(l)=\frac{\hbar^2}{a_0^2\mu}(\hat{b}^\dagger\hat{b}-\frac{Z^2}{2(l+1)^2})$$

となります。
　$\hat{b}\hat{b}^\dagger$ では

$$\begin{aligned}\hat{b}\hat{b}^\dagger=\frac{a_0^2}{2}(\frac{i}{\hbar}\hat{p}_r+A)(-\frac{i}{\hbar}\hat{p}_r+A)&=\frac{a_0^2}{2}(\frac{\hat{p}_r^2}{\hbar^2}+A^2(r)-\frac{i}{\hbar}[A(r),\hat{p}_r])\\&=\frac{a_0^2}{2}(\frac{\hat{p}_r^2}{\hbar^2}+A^2(r)-\frac{i}{\hbar}[\frac{-(l+1)}{r},\hat{p}_r])\\&=\frac{a_0^2}{2}(\frac{\hat{p}_r^2}{\hbar^2}+\frac{(l+1)^2}{r^2}-\frac{2Z}{a_0r}+\frac{Z^2}{a_0^2(l+1)^2}+\frac{l+1}{r^2})\\&=\frac{a_0^2}{2}(\frac{\hat{p}_r^2}{\hbar^2}+\frac{(l+1)(l+2)}{r^2}-\frac{2Z}{a_0r}+\frac{Z^2}{a_0^2(l+1)^2})\\&=\frac{a_0^2\mu}{\hbar^2}\hat{H}_r(l+1)+\frac{Z^2}{2(l+1)^2}\end{aligned}$$

これから、$\hat{b}$ と $\hat{b}^\dagger$ の交換関係は

$$[\hat{b},\hat{b}^\dagger]=\hat{b}\hat{b}^\dagger-\hat{b}^\dagger\hat{b}=\frac{a_0^2\mu}{\hbar^2}\hat{H}_r(l+1)+\frac{Z^2}{2(l+1)^2}-\frac{a_0^2\mu}{\hbar^2}\hat{H}_r(l)-\frac{Z^2}{2(l+1)^2}=\frac{a_0^2\mu}{\hbar^2}(\hat{H}_r(l+1)-\hat{H}_r(l))$$

これを使えば、ハミルトニアン演算子との交換関係は

$$
\begin{aligned}
[\hat{b},\hat{H}_r(l)] &= \frac{\hbar^2}{a_0^2\mu}[\hat{b},\ \hat{b}^\dagger\hat{b}-\frac{Z^2}{2(l+1)^2}] \\
&= \frac{\hbar^2}{a_0^2\mu}[\hat{b},\ \hat{b}^\dagger\hat{b}] \\
&= \frac{\hbar^2}{a_0^2\mu}\hat{b}^\dagger[\hat{b},\ \hat{b}]+\frac{\hbar^2}{a_0^2\mu}[\hat{b},\ \hat{b}^\dagger]\hat{b} \\
&= \frac{\hbar^2}{a_0^2\mu}[\hat{b},\ \hat{b}^\dagger]\hat{b} \\
\hat{b}\hat{H}_r(l)-\hat{H}_r(l)\hat{b} &= (\hat{H}_r(l+1)-\hat{H}_r(l))\hat{b} \\
\hat{b}\hat{H}_r(l) &= \hat{H}_r(l+1)\hat{b}
\end{aligned}
$$

となります。

そうすると、ハミルトニアン演算子の固有値 E と固有状態 $|E;l\rangle$ において

$$\hat{H}_r(l+1)\hat{b}|E;l\rangle = \hat{b}\hat{H}_r(l)|E;l\rangle = E\hat{b}|E;l\rangle$$

となるので、$\hat{b}|E;l\rangle$ は $\hat{H}_r(l+1)$ の固有値 E の固有状態です。固有値は変わらず l から $l+1$ でのハミルトニアン演算子の固有状態になっていることから、$\hat{b}$ は固有状態の l を $l+1$ に変える演算子と言えます。そして、　ハミルトニアン演算子は

$$\hat{H}_r = \frac{\hbar^2}{2\mu}(\frac{\hat{p}_r^2}{\hbar^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}-\alpha_e\frac{2\mu Ze^2}{\hbar^2 r})$$

となっているために、第 2 項と第 3 項の和が任意の r で E を超えてしまうと、粒子が存在できなくなります (負の運動エネルギーになってしまう)。このため、l には上限があるはずなので、それを L_{max} とすれば

$$\hat{b}|E;L_{max}\rangle = 0$$

この制限から

$$
\begin{aligned}
0 &= \langle E;L_{max}|\hat{b}^\dagger\hat{b}|E;L_{max}\rangle \\
&= \langle E;L_{max}|(\frac{a_0^2\mu}{\hbar^2}\hat{H}_r+\frac{Z^2}{2(L_{max}+1)^2})|E;L_{max}\rangle \\
&= \langle E;L_{max}|(\frac{a_0^2\mu}{\hbar^2}E+\frac{Z^2}{2(L_{max}+1)^2})|E;L_{max}\rangle \\
E &= -\frac{\hbar^2 Z^2}{2a_0^2\mu}\frac{1}{n^2} \qquad (n=L_{max}+1) \\
&= -\frac{\mu}{2\hbar^2}(\alpha_e Ze^2)^2\frac{1}{n^2}
\end{aligned}
$$

よって、エネルギーは整数 $n=1,2,\ldots$ によって与えられ、l は $0\leq l\leq n-1$ の範囲となります。