第３回目　　シュレーディンガー方程式を解く。（１次元系について）

前回、指数関数で波の関数を書くところまできた。
つまり、

$$\boldsymbol{\Psi} = A\exp\left[\frac{2\pi i}{h}\left(px - Et\right)\right]$$

注　なんだか、都合のよい関数を次々に立てているに過ぎないように思えてきた。確かに、そのとおりだ。sin 関数を使って波を表したり、cos 関数を使って波を表している。でも、一般的な波がこの指数関数を使ってあらわせるので、こちらを使っても問題ない。実は、sin 関数も cos 関数もこの指数関数を使って、以下のようにあらわすことができる。

$$\cos\theta = \frac{\exp(i\theta) + \exp(-i\theta)}{2}$$

$$\sin\theta = \frac{\exp(i\theta) - \exp(-i\theta)}{2i}$$

Ψ を x で二回偏微分すると、

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{h^2}p_x^2\psi$$

$$= -\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E - V\right)\psi$$

ただし、$E = p^2/2m + V$ を使った。

よって、

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V\right]\psi = E\psi$$

三次元の場合には

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2}\right) + V\right]\psi = E\psi$$

であらわされる。これが、最も重要なシュレーディンガー方程式である。まとめると、

$$\mathbf{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial}{\partial z^2}\right)+V$$

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

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

のことを、ラプラス演算子とも呼ぶ。

また、$\boldsymbol{\Psi}$ を x で偏微分すると、

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}\psi = p_x\psi$$

$$-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x} = p_x\psi$$

が成立する。運動量の演算子がでてきた。運動量の演算子も重要である。

$$p_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$$

このように書くことができる。

ここからは、基礎の量子化学ではそれほど目にしないので、ざっと見ておけばよい。

$\boldsymbol{\Psi}$ を t で偏微分すると、

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{2\pi i}{h}E\psi$$

$$E\psi = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\psi = H\psi$$

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = E\psi$$

最後に、古典力学の関係式

$$E = \frac{p^2}{2m}+V$$

に代入すれば、

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+V\psi$$

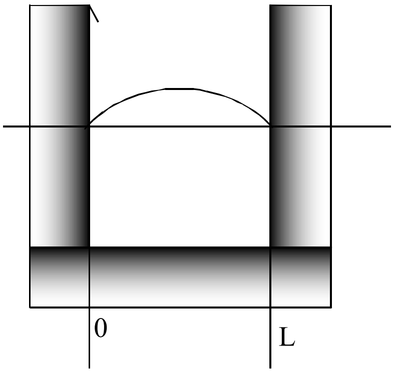
これは、微分方程式になっているので、後はいろいろな教科書に解き方が載っている。

シュレーディンガー方程式が導出できたので、これを使って、電子が取りうる状態を求めて

みよう。はじめに、重要なx方向に一次元の井戸型ポテンシャルの場合を考えてみる。

井戸型ポテンシャルの問題

電子がおかれている状況を図示しておく。



説明

電子は、$0 \le x \le L$ でのみポテンシャルがゼロで、その外側では無限大のポテンシャル壁をもつ井戸型の箱に入っているものと考える事ができる。

解き方

sin 関数を試行関数に選び

$$\psi(x) = A\sin(kx + B)$$

さて、シュレーディンガー方程式を解く前に、2 つの制限事項があることに注意する。

１つ目は、壁のポテンシャルは無限大だから、粒子は入りようがない。そこで、壁の領域での波動関数は0である。なぜなら、波動関数の二乗が粒子の存在確率になるからだ。波動関数は、井戸の中とも連続につながらないといけないから、ちょうど壁の位置での波動関数も常に0でないといけない。このように、波動関数につく制限条件を境界条件とよぶ。

$x = 0$ で波動関数が 0 なので、

$$\psi(x = 0) = A\sin(k \times 0 + B) = A\sin B = 0$$

この条件を満たす解は、A=0 または B=0 であるが、A=0 だとすべての領域で波動関数は常に0だから、粒子がどこにもないこととなり興味がない解となる。

そこで、B=0

$$\psi(x) = A\sin kx$$

に試行関数が簡単化できる。

つぎに $x = L$ で波動関数が 0 なので、

$$\psi(x = L) = A\sin(k \times L) = 0$$

A=0 または、kL = nπ (n=0,1,2,…)。両端で波動関数がゼロになる境界条件から量子数 n が出てきたことに注意する。

n が負については、波動関数の符号が負になるわけだから、ここでは A の符号に組み込めばいい。そこで、n は正だけについてとった。また、n=0 では、kL=0 だから k=0 とならなければならない。やはり、波動関数は常に 0 になるから興味のない解であり、n=1,2,3,…であることがわかる。

$$k = \frac{n\pi}{L} \qquad (n = 1,2,3,\cdots)$$

境界条件から、考えるべき試行関数は

$$\psi(x) = A\sin\frac{n\pi}{L}x$$

つぎに、波動関数を二乗したものを 0 ≤ x ≤ L まで積分すれば全確率が 1 になる。この条件のことを規格化条件とよぶ

$$1 = \int_0^L \psi(x) = \int_0^L A\sin^2\frac{n\pi}{L}x$$

$$= \frac{A^2}{2}\left[\int_0^L dx - \int_0^L \cos 2\frac{n\pi}{L}xdx\right]$$

$$= \frac{A^2}{2}(L - 0)$$

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

波動関数は、その符号に大きな物理的意味をもたない。二乗が確率を与える点が重要なのでここでは A の正の値を使うことにした。

見つかった波動関数は、

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{n\pi}{L}x$$

になる。

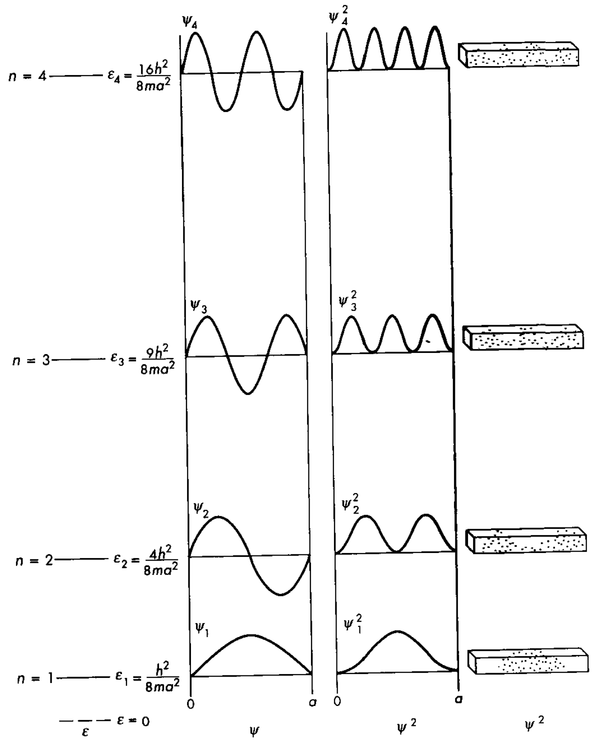
ここまでは、シュレーディンガー方程式を使わなくても出てきた。最後に、シュレーディンガー方程式に代入すれば、

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\pi^2 n^2}{L^2}\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{n\pi}{L}x = E\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{n\pi}{L}x$$

$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

であることがわかる。

以上をまとめて、図示すれば以下のようになる。



図示すると、左のようになる。

(バーロー物理化学６版下、東京化学同人より)

シュレーディンガー方程式を解いて分かる事

1. 状態は飛び飛びになる。
2. ゼロ点振動がある。
3. エネルギーは、n^2に比例して大きくなる。
4. 高いエネルギーほど、節の数が多い。
5. 質量が大きく、L が大きいほどエネルギーの間隔が狭くなり、ゼロ点振動も小さくなる。(古典的な描像に近くなる)