基礎化学II

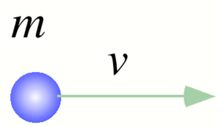
量子力学入門

量子力学の扉を開いた粒子性と波動性の問題

非常に速く運動する非常に小さな粒子（電子など）はどう数学的に表現できるか

古典力学

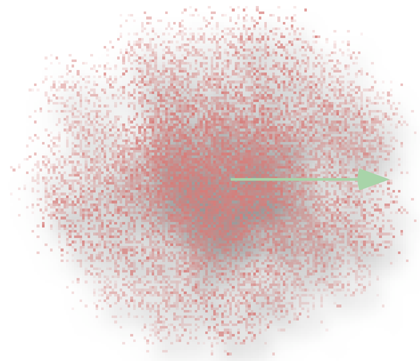
$p = mv$



質点

不確定性原理

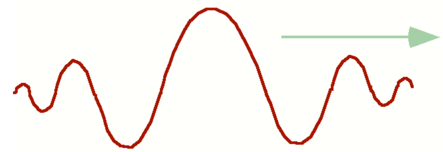
$\Delta p \Delta x > h/4\pi$



存在確率

物質波

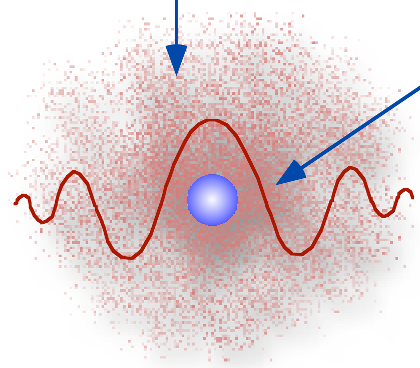
$\lambda = \dfrac{h}{p}$



波（波束）

Ψ^2

Ψ 波動関数

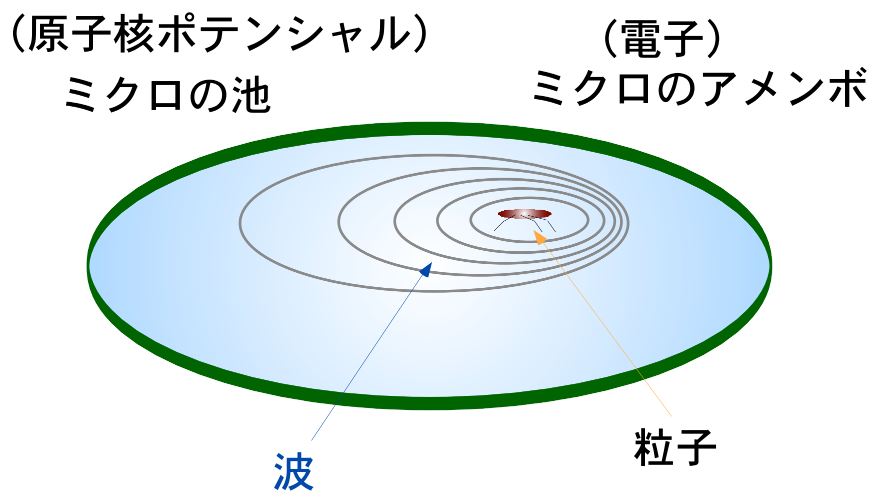


量子力学の世界

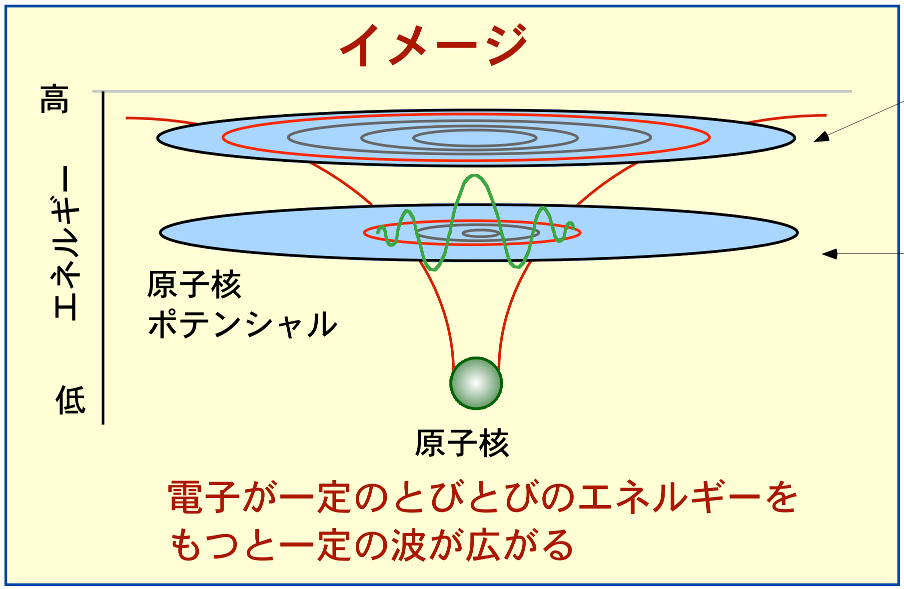
古典力学は電子のふるまいを表現するには無力であったが、時として、私たちに具体的なイメージを与えることにおいて、有効である

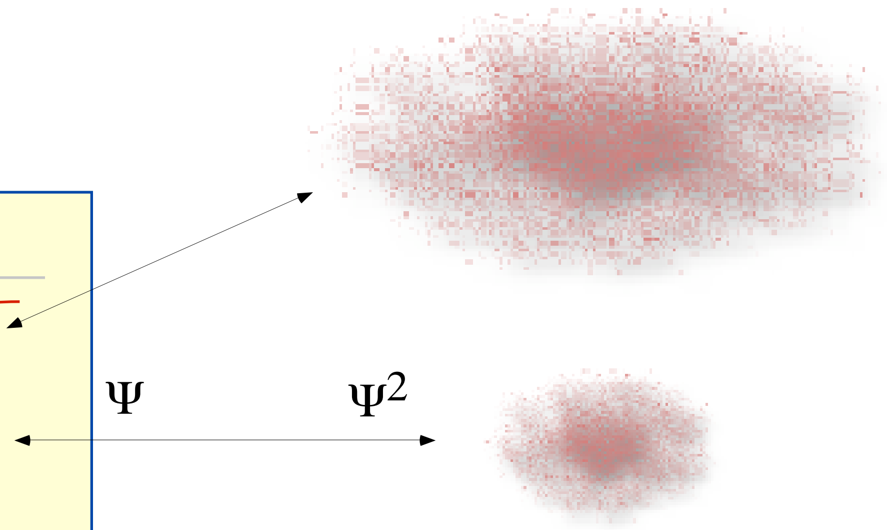
シュレーディンガーは波動関数を用いて電子のふるまいを表現することに成功し（**シュレーディンガーの波動方程式** ）、また、波動関数の二乗が電子の存在確率を表すことがボルンらによって示された（**確率解釈** ）

原子核に束縛された電子のふるまい（粒子性と波動性）



原子核に束縛された池の中で、アメンボの動きは非常に速く、その位置を正確に特定することはできないが、アメンボの動きを波として表すことができる。
アメンボが一定のエネルギーで運動し続ければ、池に広がる一定の波が存在し続ける（**定常波** ）





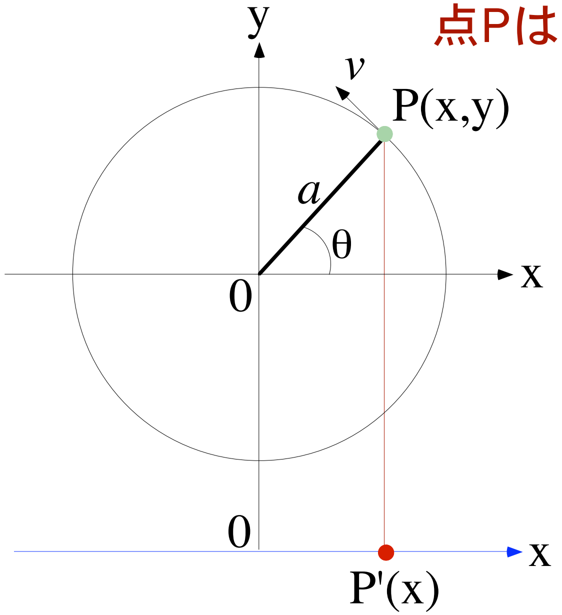
アメンボがとるとびとびのエネルギーに対し、それぞれ固有の定常波が存在し、その二乗がアメンボの存在確率を表す（**固有値問題**）

古典波動論（波）について学ぶ

（1）単振動（調和振動）
（2）三角関数と指数関数
（3）複素数
（4）進行波
（5）波動方程式
（6）定常波

単振動（調和振動）

点Pは角速度ωで半径aの等速円運動をしている



位相 $\theta = \omega t + \phi$

角速度 ω [rad/s]

初期位相 ϕ

P(x,y) $x = a\cos(\omega t + \phi)$

$y = a\sin(\omega t + \phi)$

振動数 $\nu = \dfrac{\omega}{2\pi}$ [Hz]

周期 $T = \dfrac{2\pi}{\omega} = \dfrac{1}{\nu}$ [s]

速度 $v = a\omega$

正射影点P'の運動方程式を考える

$$x = a\cos(\omega t + \phi)$$

$$v = \frac{dx}{dt} = -a\omega\sin(\omega t + \phi)$$

$$a = \frac{d^2x}{dt^2} = -a\omega^2\cos(\omega t + \phi) = -\omega^2 x$$

より

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -m\omega^2 x = -kx = F(x)$$

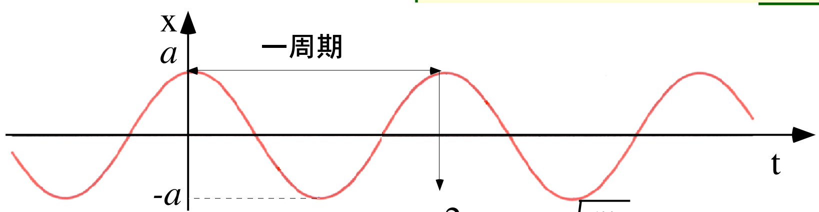
$$m\omega^2 = k \qquad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

一点からの距離に比例する中心力による運動（調和振動）

k 調和振動子の強さ
force constant

微分方程式を解く

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{k}{m}x \quad \text{or} \quad \frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2 x \qquad (1)$$



$$T = \frac{2\pi}{\omega} = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}}$$

$$x = a\cos(\omega t + \phi)$$

$$= a\cos\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t + \phi\right)$$

は(1)の一つの解

三角関数と指数関数

数学基礎知識

微分方程式

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\ \omega^2 x \quad (1)$$

$$\frac{d^2f(x)}{dx^2} = -\,a^2 f(x) \qquad (1)の一般式$$

の解は一つだけ？

二階微分した関数が元の関数に負の係数をかけたものになる関数は？

三角関数

$$y = \cos x \qquad\qquad y = \sin x$$

$$\frac{dy}{dx} = -\sin x \qquad\qquad \frac{dy}{dx} = \cos x$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} = -\cos x = -y \qquad\qquad \frac{d^2y}{dx^2} = -\sin x = -y$$

$$y = A\cos ax + B\sin ax$$

一般解 $\quad y = C\,e^{iax} + D\,e^{-iax}$

指数関数と三角関数は密接な関係がある

微分しても元と同じになる関数

$$\frac{d(e^x)}{dx} = e^x \qquad e^x = \exp x \qquad （指数関数）$$

$$e^x = 1 + x + x^2/2! + \cdots + x^n/n! + \cdots$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \qquad (e = 2.71828183\cdots)$$

$$\log_e e^x = \ln e^x = x \qquad （逆関数は対数関数）$$

$x = e^y$ なら $y = \ln x$

$$\frac{dx}{dx} = \frac{de^y}{dy}\frac{dy}{dx} \qquad\qquad \frac{dy}{dx} = \frac{d(\ln x)}{dx} = \frac{1}{x}$$

指数関数

$$y = e^{ix} \qquad\qquad y = e^{-ix}$$

$$\frac{dy}{dx} = ie^{ix} \qquad\qquad \frac{dy}{dx} = -ie^{-ix}$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} = -e^{ix} = -y \qquad\qquad \frac{d^2y}{dx^2} = -e^{-ix} = -y$$

$$(i^2 = -1)$$

オイラーの公式と複素数　数学基礎知識

オイラーの公式

Euler's Formulus

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x$$

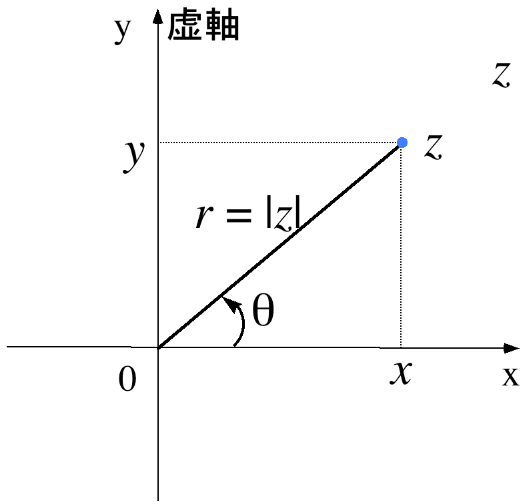
$$e^{-ix} = \cos x - i \sin x$$

$$\cos x = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2}$$

$$\sin x = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i}$$

指数関数と三角関数は密接な関係がある

複素数（複素平面）



$$z = x + iy$$

$$= |z|(\cos\theta + i \sin\theta)$$

$$= |z|\, e^{i\theta}$$ （極形式）

$$r = (x^2 + y^2)^{1/2} = |z|$$

$$x = r\cos\theta = |z|\cos\theta$$

$$y = r\sin\theta = |z|\sin\theta$$

$$z_1 = x_1 + iy_1 = |z_1|\, e^{i\theta_1}$$

$$z_2 = x_2 + iy_2 = |z_2|\, e^{i\theta_2}$$

$$z_1 z_2 = |z_1||z_2|\, e^{i(\theta_1+\theta_2)}$$

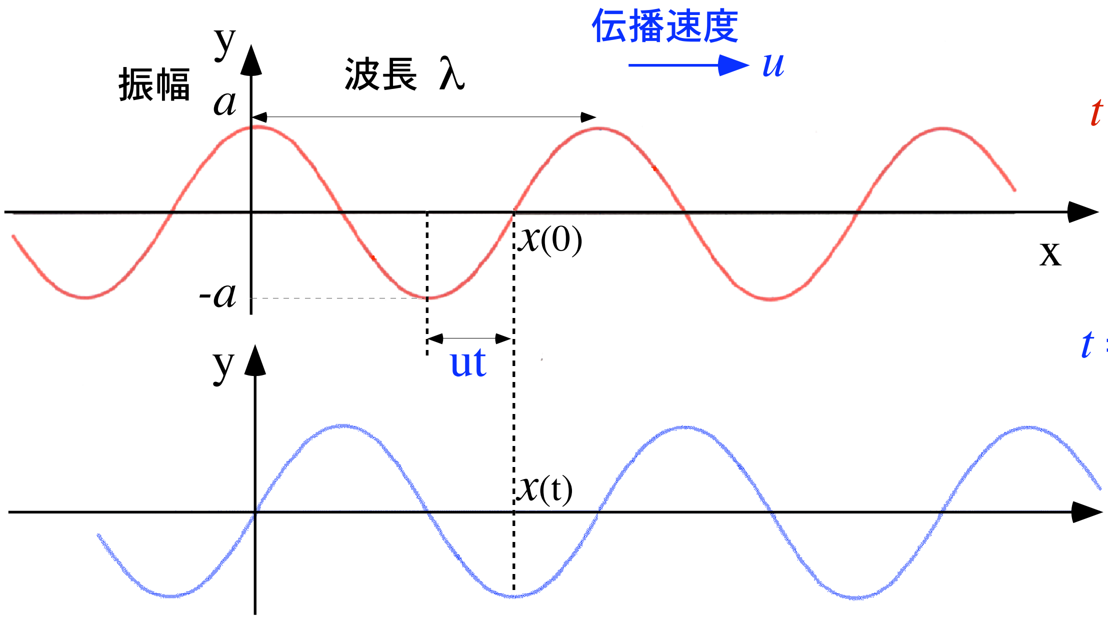
$$z = x + iy = |z|\, e^{i\theta}$$

の複素共役は

$$z^* = x - iy = |z|\, e^{-i\theta}$$

$$z\, z^* = |z|^2$$

進行波（正弦波）



$t = 0 \qquad y = a\cos 2\pi \dfrac{x}{\lambda}$

$t = \mathrm{t} \qquad y = a\cos \dfrac{2\pi}{\lambda}(x - ut)$

$y = a\cos\left(\dfrac{2\pi}{\lambda}x - 2\pi\nu t\right)$

$y = a\cos(kx - \omega t)$

速度 $u = \lambda\nu$ 　　波長 λ

振動数 $\nu = \dfrac{u}{\lambda} = \dfrac{\omega}{2\pi}$ [Hz]

周期 $T = \dfrac{1}{\nu} = \dfrac{2\pi}{\omega}$ [s]

一次元進行波（正弦波）は以下の式で表される

角振動数 $\omega = 2\pi\nu$

角波数 $k = \dfrac{2\pi}{\lambda}$

$\omega = ku$

$\psi(x,t) = a\cos(kx - \omega t)$

或は

$\psi(x,t) = a\, e^{i(kx - \omega t)}$

さらに様々な表現が可能

$\psi(x,t) = a\cos\omega\left(\dfrac{x}{u} - t\right)$ 　　 $\psi(x,t) = a\cos 2\pi\left(\dfrac{x}{\lambda} - \dfrac{t}{T}\right)$

$\psi(x,t) = a\sin\omega\left(t - \dfrac{x}{u}\right)$ 　　 $\psi(x,t) = a\sin 2\pi\left(\dfrac{t}{T} - \dfrac{x}{\lambda}\right)$

などなど

波動方程式

ある量が場所と時間の関数で　$\psi(x,t)$

波動方程式

$$\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial t^2} = u^2 \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2}$$

を満足する時、この量は波として伝わり
その伝播速度はuになる

伝播速度	$u = \lambda\nu$	角振動数	$\omega = 2\pi\nu$
波長	λ	角波数	$k = \frac{2\pi}{\lambda}$
振動数	ν		$\omega = ku$

例えは、正弦進行波の関数を時間(t),および場所(x)で偏微分しよう

$$\psi(x,t) = a\cos(kx - \omega t)$$

$$\frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = \omega a \sin(kx - \omega t)$$

$$\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial t^2} = -\omega^2 a \cos(kx - \omega t)$$

$$\frac{\partial \psi(x,t)}{\partial x} = ka \sin(kx - \omega t)$$

$$\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} = -k^2 a \cos(kx - \omega t)$$

$$\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial t^2} = \frac{\omega^2}{k^2} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2}$$

$$\boxed{\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial t^2} = u^2 \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2}}$$

波動方程式（三次元）

波動方程式　$\psi(x,y,z,t) = \psi(r,t)$

$$\frac{\partial^2 \psi(r,t)}{\partial t^2} = u^2 \left(\frac{\partial^2 \psi(r,t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(r,t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(r,t)}{\partial z^2} \right)$$

$$= u^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(r,t)$$

$$\frac{\partial^2 \psi(r,t)}{\partial t^2} = u^2 \, \Delta \, \psi(r,t)$$

Nabla: $$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$$

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

例えば　$\psi(r,t) = a \cos (\boldsymbol{kr} - \omega t)$

$= a \cos (k_x x + k_y y + k_z z - \omega t)$

について

$$\frac{\partial^2 \psi(r,t)}{\partial x^2} = -k_x^2 \psi(r,t)$$

$$\frac{\partial^2 \psi(r,t)}{\partial y^2} = -k_y^2 \psi(r,t)$$

$$\frac{\partial^2 \psi(r,t)}{\partial z^2} = -k_z^2 \psi(r,t)$$

$$\frac{\partial^2 \psi(r,t)}{\partial r^2} =$$

$$\frac{\partial^2 \psi(r,t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(r,t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(r,t)}{\partial z^2}$$

$$= -(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \psi(r,t)$$

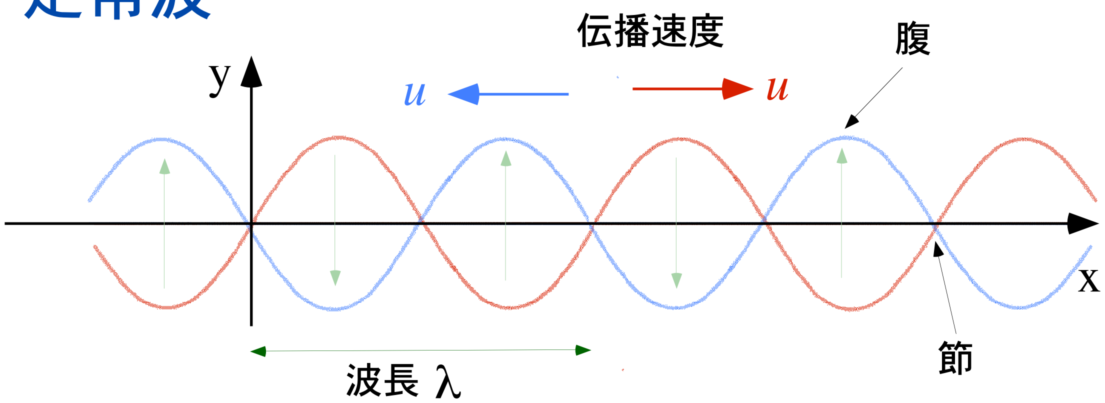
$$= -k^2 \psi(r,t)$$

$$\frac{\partial^2 \psi(r,t)}{\partial t^2} = -\omega^2 \psi(r,t)$$

$$\frac{\partial^2 \psi(r,t)}{\partial t^2} = u^2 \Delta \psi(r,t) \longleftarrow \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial t^2} = \frac{\omega^2}{k^2} \left(\frac{\partial^2 \psi(r,t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(r,t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(r,t)}{\partial z^2} \right)$$

u 伝播速度

定常波



$$y_1 = a \sin \frac{2\pi}{\lambda}(x - ut)$$

$$y_2 = a \sin \frac{2\pi}{\lambda}(x + ut)$$

$$y = y_1 + y_2$$

$$= \boxed{2a \sin \frac{2\pi x}{\lambda}} \, \boxed{\cos \omega t}$$

振幅部分　振動部分

定常波の波動方程式

$$\psi(x,t) = 2a \sin kx \cos \omega t = \phi(x) \cos \omega t$$

$$\phi(x) = 2a \sin kx$$

$$\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} = -k^2 2a \sin kx \cos \omega t$$

$$= \cos \omega t \, \frac{d^2\phi(x)}{dx^2}$$

$$\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial t^2} = -\omega^2 2a \sin kx \cos \omega t$$

$$= -\omega^2 \cos \omega t \, \phi(x)$$

波動方程式

$$\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial t^2} = u^2 \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2}$$

$$-\omega^2 \cancel{\cos \omega t} \, \phi(x) = u^2 \cancel{\cos \omega t} \, \frac{d^2\phi(x)}{dx^2}$$

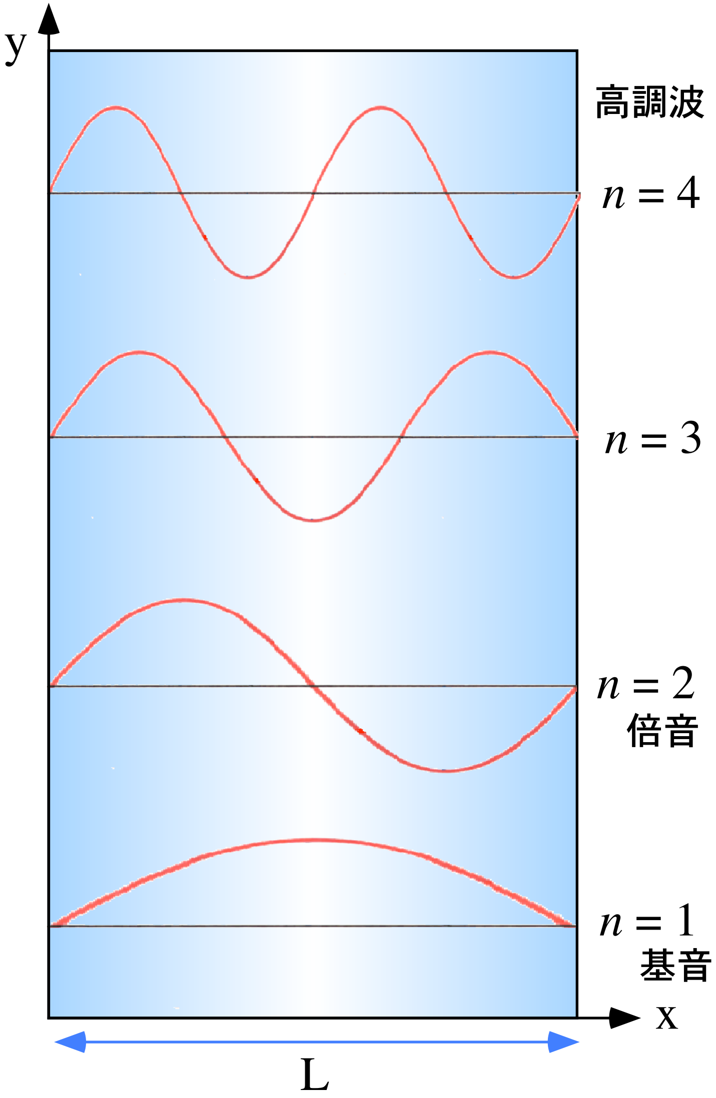
$$-\omega^2 \phi(x) = \frac{\omega^2}{k^2} \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} \qquad (\omega = ku)$$

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} + k^2\phi(x) = 0 \qquad (k = \frac{2\pi}{\lambda})$$

定常波の波動方程式は振幅部分のみからなり、
時間に依存しない

いろいろな定常波

弦の振動



定常波の式

$$\psi(x,t) = 2a \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \cos \omega t$$

振幅部分の式

$$\phi(x) = 2a \sin \frac{2\pi x}{\lambda}$$

弦の振動条件 $\quad L = n \dfrac{\lambda}{2}$

弦の振動の振幅を表す式

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

一般に、波の動きに制限を加えると、離散的な定常波が発生し、波動関数は以下の様に表され、その振幅部分は以下の波動方程式を満足する

定常波の波動関数

$$\psi(r,t) = \phi(r)\, e^{-i\omega t}$$

定常波の波動方程式

$$\Delta\phi(r) + k^2\phi(r) = 0$$

シュレーディンガーの波動方程式

Erwin Schrödinger

シュレーディンガーは、電子のような小さな粒子の運動を表現するのに、主として波の考え方を基本とし、そこに、物質波としての粒子性を取り入れた。

シュレーディンガーの波動方程式がどのように提案されたのか、説明しよう。

定常波のシュレーディンガー方程式（１次元）

ある場（ポテンシャル場）に拘束された電子の動き（１次元）を考える

【波動性】

定常波の波動方程式

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + k^2\psi(x) = 0 \quad (k = \frac{2\pi}{\lambda})$$

【二重性】

ド・ブロイの物質波

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

【粒子性】

時間によらず
エネルギー一定

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(x)$$

波動関数 $\psi(x)$

$$\boxed{\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{p_x{}^2}{\hbar^2}\psi(x) = 0}$$

$$\frac{p_x{}^2}{\hbar^2}\psi(x) = -\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}$$

$$\frac{p_x{}^2}{\hbar^2}\psi(x) = -\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)$$

$$p_x{}^2 \longrightarrow -\hbar^2\frac{d^2}{dx^2}$$

$$\boxed{p_x \longrightarrow i\hbar\frac{d}{dx}}$$

演算子に対応

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - U(x)]\psi(x) = 0$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

運動エネルギー　位置エネルギー　全エネルギー

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + U(x)]\psi(x) = E\,\psi(x)$$

一定

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + U(x) = \hat{H}}$$

ハミルトニアン
（ハミルトン演算子）

シュレーディンガー方程式（３次元へ拡張）

古典力学

運動エネルギー　位置エネルギー

１次元

$$\frac{p_x^2}{2m} + U(x) = E$$

全エネルギー（一定）

３次元

$$\frac{p(\boldsymbol{r})^2}{2m} + U(\mathrm{r}) = E$$

$$\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_x^2) + U(x,y,z) = E$$

量子力学

運動エネルギー　位置エネルギー　全エネルギー（一定）

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{d\boldsymbol{r}^2}\psi(\boldsymbol{r}) + U(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r})$$

$$\boldsymbol{r} = (\mathrm{x,y,z})$$

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \psi(x,y,z)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right]\psi(\boldsymbol{r})$$

$$+ U(x,y,z)\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\boldsymbol{r}) + U(x,y,z)\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(x,y,z)\right]\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r})$$

$\hat{H}$ ハミルトニアン（ハミルトン演算子）

シュレーディンガー方程式の一般形

ハミルトン演算子　　一定のエネルギー値

$$\hat{H}\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r})$$

波動関数

という微分方程式を解くと、様々なエネルギー値に対して式を満たす波動関数の組みが得られる。これを『固有値問題を解く』といい、得られたE_iを固有値、その固有値を与える波動関数$\psi(\boldsymbol{r})_i$ を固有関数という

E_i 固有値　　$\psi(\boldsymbol{r})_i$ 固有関数

シュレーディンガー方程式（まとめ）

時間に依存しないシュレーディンガー方程式

$$\hat{H}\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r})$$

波動関数
（定常波の振幅部分）

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \psi(x,y,z)$$

エネルギー固有値
（時間によらず一定の値をとる）

ハミルトン演算子（ハミルトニアン）

この微分方程式を解くと、様々なエネルギー値に対して式を満たす波動関数の組みが得られる。これを『固有値問題を解く』といい、得られたE_iを固有値、その固有値を与える波動関数$\psi(\boldsymbol{r})_i$ を固有関数という

E_i 固有値　　$\psi(\boldsymbol{r})_i$ 固有関数

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(x,y,z)$$

運動エネルギー演算子　　位置エネルギー演算子

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right] + U(x,y,z) = \frac{(\hat{p})^2}{2m} + U(x,y,z)$$

運動量演算子

$$= i\hbar\nabla$$

$$= i\hbar\left[\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}\right]$$

$$\nabla^2 = \Delta$$

シュレーディンガーの波動方程式は、最初、本当かなと思われたが、古典力学では解決できなかった様々な問題を解決することができ、量子力学（波動力学）へと発展した。原子の中の電子の状態についても納得できる答えを出すことができた。次に、波動関数がもつ意味について説明しよう。

時間依存シュレーディンガー方程式

波動関数の指数関数表示

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \psi(x,y,z,t) = ae^{i(\boldsymbol{kr}-\omega t)}$$

$$= ae^{i(k_x x + k_y y + k_z z - \omega t)}$$

古典波動方程式

$$\frac{\partial^2 \psi(r,t)}{\partial t^2} = u^2 \Delta \psi(r,t)$$

ド・ブロイーアインシュタインの関係式

$$\lambda = h/p \qquad E = h\nu$$

$$k = 2\pi/\lambda = \frac{p}{\hbar} \qquad \omega = 2\pi\nu = \frac{E}{\hbar}$$

$$\Delta\psi(\boldsymbol{r},t) = \frac{\partial^2 \psi(\boldsymbol{r},t)}{\partial r^2} = -\boldsymbol{k}^2\psi(\boldsymbol{r},t) = -\frac{\boldsymbol{p}^2}{\hbar^2}\psi(\boldsymbol{r},t)$$

$$\hat{\boldsymbol{p}}^2 = -\hbar^2\Delta \qquad \hat{\boldsymbol{p}} = i\hbar\nabla$$

$$\frac{\partial^2 \psi(r,t)}{\partial t^2} = -\omega^2\psi(\boldsymbol{r},t) = -\frac{E^2}{\hbar^2}\psi(\boldsymbol{r},t)$$

$$\hat{E}^2 = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial t^2} \qquad \hat{E} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$$

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = ae^{i(\boldsymbol{pr}-Et)/\hbar}$$

＜１次元なら＞

$$\psi(x,t) = ae^{i(px-Et)/\hbar}$$

時間依存シュレーディンガー方程式（続き）

古典力学　$H = \dfrac{p(\boldsymbol{r})^2}{2m} + U(\mathrm{r}) = E$

$\hat{\boldsymbol{p}}^2 = -\hbar^2 \Delta$　　$\hat{\boldsymbol{p}} = i\hbar\nabla$

$\hat{E}^2 = -\hbar^2 \dfrac{\partial^2}{\partial t^2}$　　$\hat{E} = i\hbar \dfrac{\partial}{\partial t}$

運動エネルギー　位置エネルギー　全エネルギー

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\boldsymbol{r},t) + U(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r},t) = i\hbar\frac{\partial\psi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}$$

時間依存シュレーディンガー方程式

$$\{-\frac{\hbar^2}{2m}[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}] + U(x,y,z)\}\psi(\boldsymbol{r},t) = i\hbar\frac{\partial\psi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}$$

$$\hat{H}\psi(\boldsymbol{r},t) = \hat{E}\psi(\boldsymbol{r},t)$$

時間に依存して全エネルギーが変化する場合

波動関数

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = ae^{i(\boldsymbol{pr}-Et)/\hbar}$$

＜1次元なら＞

$$\psi(x,t) = ae^{i(px-Et)/\hbar}$$

定常波の場合Eは時間によらず一定なので

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = ae^{i(\boldsymbol{pr})/\hbar}e^{-iEt/\hbar}$$
$$=\psi(r)e^{-iEt/\hbar}$$

と変数分離することができる

$$\hat{H}\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r})$$

時間に依存しないシュレーディンガーの方程式となる

波動量子力学における波動関数がもつ意味

定常状態にある粒子のふるまいを記述する時間に依存しないシュレーディンガー方程式を満足する固有関数（波動関数）$\psi(r)$について

$$\hat{H}\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r})$$

固有関数（波動関数）$\psi(r)$は定常波の振幅部分を意味している。

$$\Psi(r,t) = \psi(r)e^{-i\omega t}$$

波動関数$\psi(r)$のから粒子の定常状態におけるすべての情報が得られる。

$\psi(r)$が固有関数なら$c\psi(r)$も固有関数である

$\psi(r)$と$\psi(r)e^{i\theta}$は同じ状態を意味する

$\psi(r)$は有限一価連続である（行儀がよい）

ある固有値にn個の固有関数が縮退している時、それら任意の一次結合もEに対する固有関数であり、そのうちのn個が一次独立である。

波動関数$\psi(r)$の二乗は粒子が存在する確率に比例した値である（ボルンの確率解釈）

$$|\psi(r)|^2 = \psi(r)\psi^*(r)$$

規格化された波動関数$\psi(r)$の二乗は粒子が存在する確率をあらわす（規格化）

$$\int |\psi(r)|^2 dv = \int \psi(r)^*\psi(r)dv = 1$$

規格化：上式を満たすよう$\psi(r)$の係数を調整する

異なった固有関数は直交する

$$\int \psi_i(r)^*\psi_j(r)dv = 0$$

規格化直交系　　　クロネッカーのδ_{ij}

波動量子力学における波動関数がもつ意味（２）

$$\hat{H}\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r})$$

固有値Eは観測可能な実数

$$\psi(\boldsymbol{r})^{*}\hat{H}\psi(\boldsymbol{r}) = \psi(\boldsymbol{r})^{*}E\psi(\boldsymbol{r})$$

$$\int \psi(\boldsymbol{r})^{*}\hat{H}\psi(\boldsymbol{r})dv = \int \psi(\boldsymbol{r})^{*}E\psi(\boldsymbol{r})dv$$

$$= E\int \psi(\boldsymbol{r})^{*}\psi(\boldsymbol{r})dv$$

$$= E = \langle E\rangle$$ Eの平均値

$$\langle E\rangle = \int \psi(\boldsymbol{r})^{*}\hat{H}\psi(\boldsymbol{r})dv$$

固有値の平均値　　演算子

【注意】

$$\xcancel{\hat{H}\psi(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})^{*} = E\psi(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})^{*}}$$

$$\xcancel{\psi(\boldsymbol{r})^{*}\hat{H}\psi(\boldsymbol{r}) = \psi(\boldsymbol{r})\hat{H}\psi(\boldsymbol{r})^{*}}$$

【便利】

$$H_1\psi_1(\boldsymbol{r}) = E_1\psi_1(\boldsymbol{r})$$

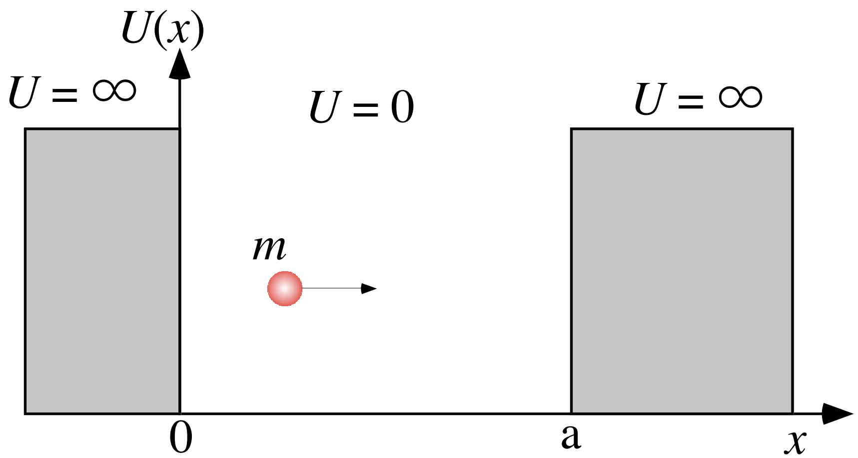
$$H_2\psi_2(\boldsymbol{r}) = E_2\psi_2(\boldsymbol{r})$$

の時

演算子$H_1 + H_2$の固有値は$E_1 + E_2$

でその固有関数は$\psi_1(\boldsymbol{r})\psi_2(\boldsymbol{r})$

一次元箱型ポテンシャル中の粒子のふるまい



１個の粒子が１次元箱型ポテンシャルの中でx軸方向に一定のエネルギーEで運動している

シュレディンガーの方程式は

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x)$$

微分方程式

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x)$$

境界条件

$$\psi(0) = \psi(a) = 0$$

これを解く

一般解 $\psi(x) = A\cos kx + B\sin kx$

$$k = [\frac{2mE}{\hbar^2}]^{1/2}$$

境界条件より $A = 0$

$$ka = n_x\pi$$

$$\psi(x) = B\sin\frac{n_x\pi x}{a}$$

規格化より

$$B = (2/a)^{1/2}$$

三角関数の微積分チェック

固有関数と固有値（解けた！）

$$\psi(x) = (2/a)^{1/2}\sin\frac{n_x\pi x}{a}$$

$$E_{n_x} = \frac{h^2}{8ma^2}n_x^2$$

一次元箱型ポテンシャル中の粒子のふるまい

$$E_{n_x} = \frac{h^2}{8ma^2} n_x{}^2 \qquad \psi(x) = (2/a)^{1/2} \sin \frac{n_x \pi x}{a}$$

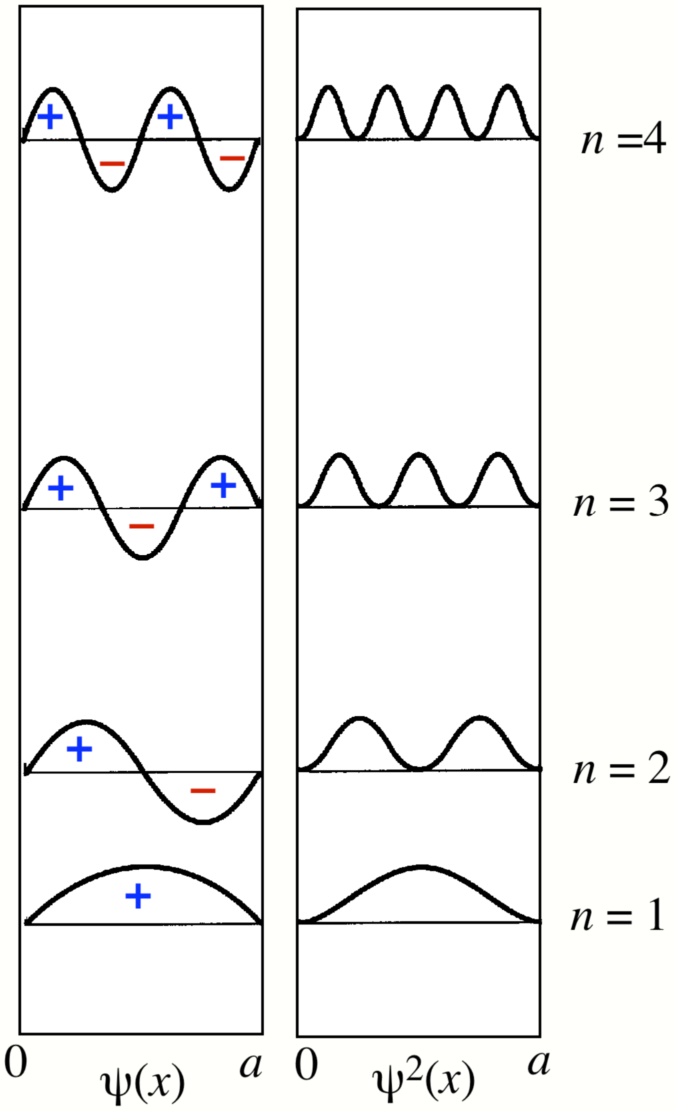
$$E_4 = \frac{16h^2}{8ma^2}$$

固有値

$$E_3 = \frac{9h^2}{8ma^2}$$

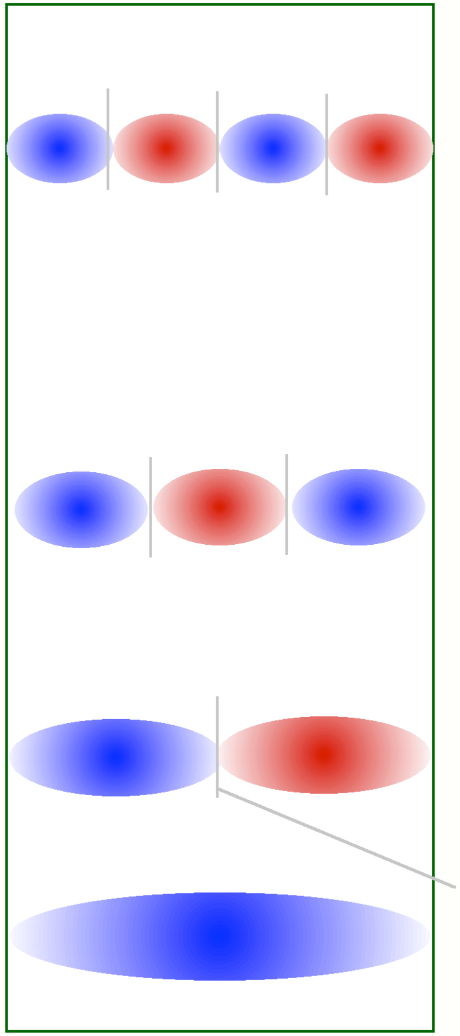
$$E_2 = \frac{4h^2}{8ma^2}$$

$$E_1 = \frac{h^2}{8ma^2}$$



固有関数　固有関数の二乗

概念図



節の数
$n-1$

節　node
$\psi^2(x) = 0$
粒子の存在確率 0

粒子の存在確率と位相の概念を視覚化したもの

二次元箱型ポテンシャル中の粒子のふるまい

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

$$\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y$$

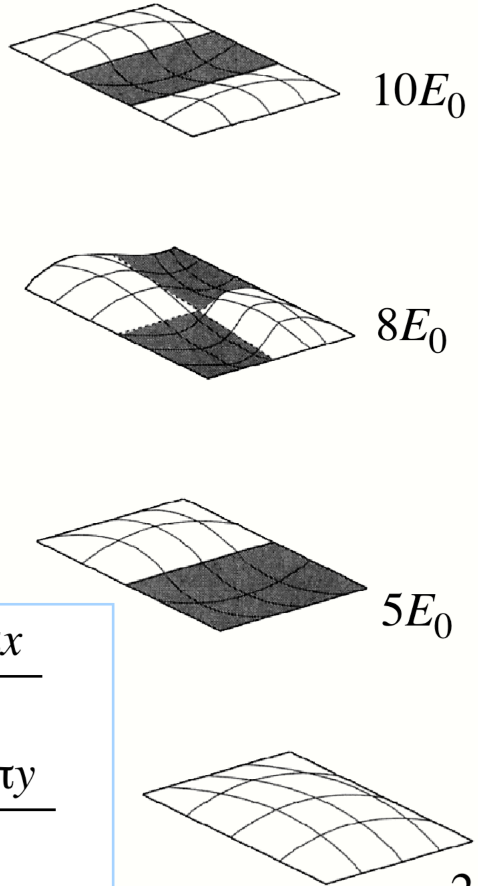
$$E = E_x + E_y$$

$$\psi = \psi(x)\psi(y)$$

$$\psi(x) = (2/a)^{1/2}\sin\frac{n_x \pi x}{a}$$

$$\psi(y) = (2/a)^{1/2}\sin\frac{n_y \pi y}{a}$$

$$E_{n_x,n_y} = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2)$$



(n_x, n_y)

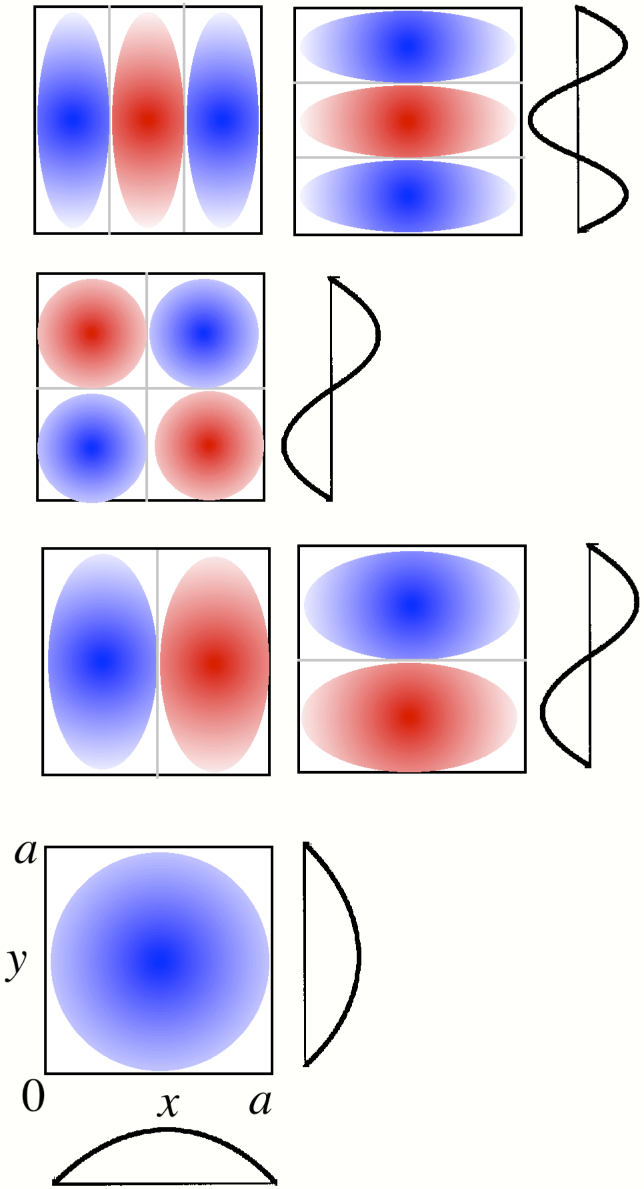
$10E_0$ (3,1) (1,3)

$8E_0$ (2,2)

$5E_0$ (2,1) (1,2)

$2E_0$ (1,1)

$$E_0 = \frac{h^2}{8ma^2}$$



三次元箱型ポテンシャル中の粒子のふるまい

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

$$\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z$$

$$E = E_x + E_y + E_z$$

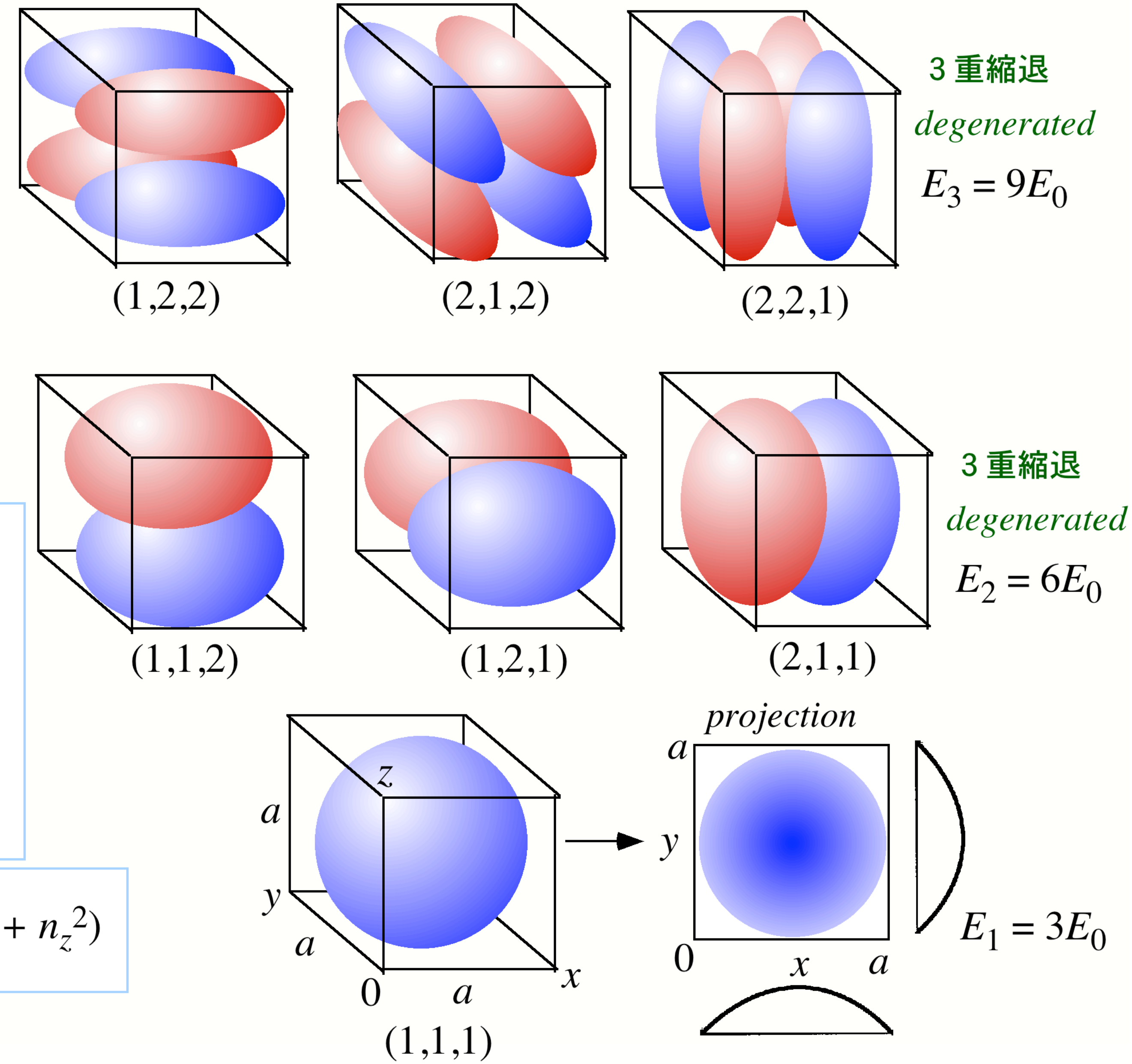
$$\psi = \psi(x)\psi(y)\psi(z)$$

$$\psi(x) = (2/a)^{1/2}\sin\frac{n_x \pi x}{a}$$

$$\psi(y) = (2/a)^{1/2}\sin\frac{n_y \pi y}{a}$$

$$\psi(z) = (2/a)^{1/2}\sin\frac{n_z \pi z}{a}$$

$$E_{n_x,n_y,n_z} = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x{}^2 + n_y{}^2 + n_z{}^2)$$



次は原子中の電子のふる