第3章 *Schrödinger* の波動方程式(1926)

・電磁波(光)

$$\begin{cases} E = h\nu \\ P = \dfrac{h}{\lambda} \end{cases} \qquad (m=0)$$

・自由電子

$$\begin{cases} E = \dfrac{P^2}{2m} = \dfrac{1}{2m}\dfrac{h^2}{\lambda^2} \\ P = \dfrac{h}{\lambda} \end{cases} \qquad (m\neq 0)$$

Davisson Germer の実験では、

$P = \sqrt{2meV}$ により、Eが決定された。

E:連続的に変化できる。

力を受けて、束縛されている電子(粒子)の場合、Eは離散的

$$E = \frac{P^2}{2m} + V(x)$$

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

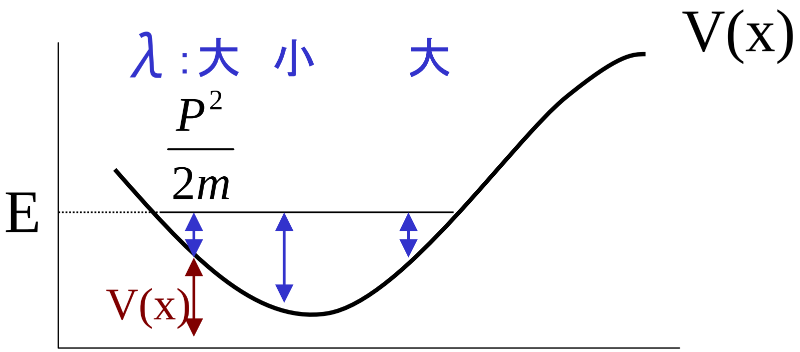
・粒子の運動に「付随する波」を決定する方程式

$\Rightarrow$ *Schrödinger* 方程式

・Newtonの運動方程式に替わるべき内容(原子, 電子の記述)

・その正しさは実験事実によって証明

・一般的にはde Broglie波長 λ は
xに依存する。



一次元の定常波を考える。

$$\varphi(x) = A\sin\frac{2\pi x}{\lambda}$$

$$\varphi''(x) = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 A\sin\frac{2\pi x}{\lambda}$$

$$\therefore \frac{\varphi''}{\varphi} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 = -\left(\frac{2\pi}{h}P\right)^2 = -\frac{1}{\hbar^2}P^2$$

エネルギー保存則より

$$\frac{P^2}{2m} = E - V$$

$$\frac{\varphi''}{\varphi} = -\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\varphi'' = (E-V)\varphi$$

つまり、

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V\right]\varphi = E\varphi}$$

*Schrödinger*方程式

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\varphi}{dx^2}+V\varphi=E\varphi}$$

φ : 波動関数

$$\begin{bmatrix} Hamiltonian \\ operator \end{bmatrix} \quad H=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V$$

を定義すると、$Schr\ddot{o}dinger$ 方程式は

$$\boxed{H\varphi=E\varphi}$$

・一般的には $H\varphi$ と φ は比例関係にない。
しかし固有な関数 $\varphi(x)$ を選ぶと上の比例関係を満足する場合がある。

このとき $\left\{ \begin{array}{ll} \varphi(x) & : \text{固有関数} \\ \mathrm{E} & : \text{固有値} \end{array} \right.$ と呼ぶ。

$Schr\ddot{o}dinger$ 方程式を解く。

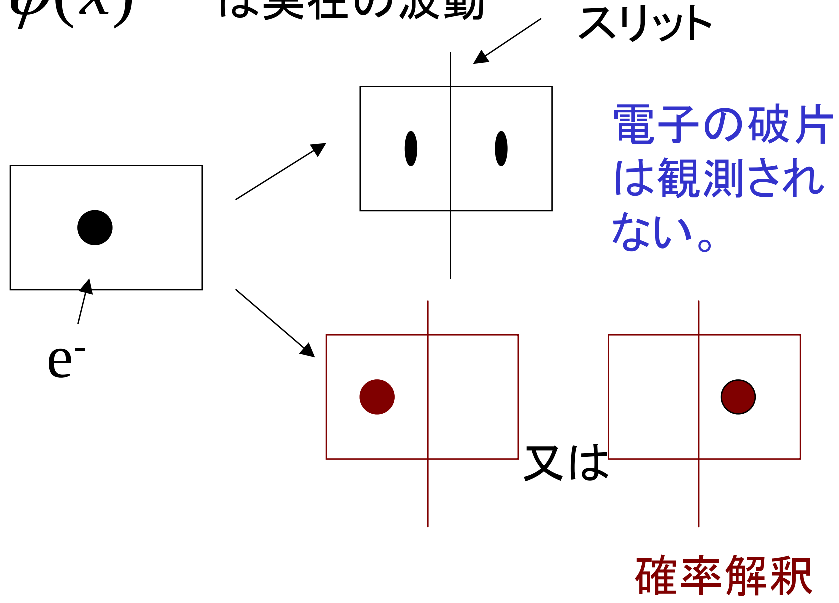
$\Rightarrow$ $\varphi(x)$,Eを求める(固有値問題を解く)

§3.2 波動関数の意味

・$Schr\ddot{o}dinger$ ×

$|\varphi(x)|^2 \equiv \varphi^*(x)\varphi(x)$ は電子密度に比例

$\varphi(x)$ は実在の波動



・Born

$|\varphi(x)|^2$ は電子がXの近くに存在する確率密度である。・・・正統的解釈

$x \sim x+dx$ に存在する確率：$|\varphi(x)|^2\ dx$

⇩

波動関数の規格化

$$\boxed{\int_{-\infty}^{\infty} |\varphi(x)|^2 dx = 1}$$

$$\varphi(x), -\varphi(x), e^{ir}\varphi(x)$$

(r：実数)

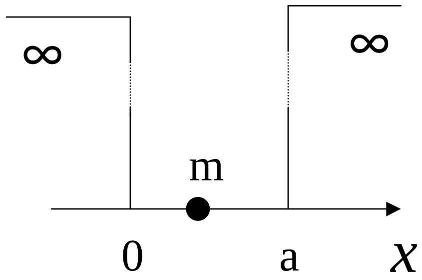
等は、物理的に同じ状態

・波動関数の満たすべき条件

一価
連続
有限

確率解釈のために必要

§3.3　一次元の箱の中の粒子（A particle in a box）



ポテンシャルエネルギー

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 \le x \le a \\ \infty & x < 0, x > a \end{cases}$$

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

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x))\varphi(x) \cdots (1)$$

$\boxed{\varphi(x) \text{ と } E \text{ を求める}}$

(i) $x < 0, x > a$

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = \infty\varphi(x)$$

$\varphi(x) \neq 0$ を仮定すると、この領域で

$|\varphi(x)| \to \infty$ であり、有限性に反する。

$$\therefore \varphi(x) = 0$$

(ii) $0 \leq x \leq a$

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

（ただし$k^2 = \dfrac{2mE}{\hbar^2}$とする）

波動関数の$x = 0, a$ での連続性から

$$\varphi(0) = \varphi(a) = 0 \cdots (3)$$

(2)式の一般解

$$\varphi(x) = A\sin kx + B\cos kx$$

に(3)式を用いて

$$\varphi(0) = B = 0\ ;\ \varphi(a) = A\sin ka = 0 \cdots (4)$$

$A = 0$とすると$\varphi(x) \equiv 0 \Rightarrow$粒子が存在しない

$$\therefore \sin ka = 0$$

$$\therefore ka = n\pi$$ （nは整数）

つまり

$$\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}a = n\pi$$

$$\therefore E = \frac{1}{2m}\left(\frac{n\pi\hbar}{a}\right)^2 = \frac{h^2}{8ma^2}n^2$$

$$(\text{ただし}\hbar = \frac{h}{2\pi})$$

$$\varphi(x) = A\sin\frac{n\pi}{a}x$$

(iii) nの値について

- $n = 0$ 　$\varphi(x) \equiv 0$
- $n < 0$ 　$\varphi(x) = A\sin\dfrac{n\pi}{a}x = -A\sin\dfrac{(-n)\pi}{a}x$

n=-1,-2･･･はn=1,2･･･と同じ存在確率を与え、

同一の物理情報をもつ（同一の状態）

したがって、

n=1,2,3,･･･が物理的に意味のある独立な状態である

(iv)波動関数の規格化

$$\varphi_n(x) = A\sin\frac{n\pi}{a}x$$

$$\int_0^a A^2 \sin^2\frac{n\pi}{a}x dx = 1$$

となる様にAを決定する

$$(\text{左辺}) = A^2\int_0^a \frac{1-\cos\dfrac{2n\pi}{a}x}{2}dx$$

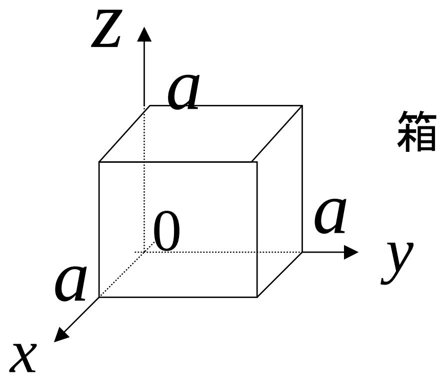
$$= \frac{A^2}{2}\left[x - \frac{\sin\dfrac{2n\pi}{a}x}{\dfrac{2n\pi}{a}}\right]_0^a = \frac{A^2}{2}a = 1$$

$$\therefore A^2 = \frac{2}{a} \qquad A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

以上より

$$\begin{cases} \varphi_n(x) = \sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin\dfrac{n\pi}{a}x \\ E_n = \dfrac{h^2}{8ma^2}n^2 \qquad n = 1,2,3\cdots \end{cases}$$

§3.6　箱の中の粒子(3次元)



箱の中 $\begin{cases} 0 \le x \le a \\ 0 \le y \le a \\ 0 \le z \le a \end{cases}$ の粒子の

ポテンシャルエネルギー

$$V(x, y, z) = 0$$

箱の外側では、

$$V(x, y, z) = \infty$$

箱の中の $Schrödinger$ 方程式は、

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

偏微分

固有関数

$$\varphi(x,y,z)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n_x\pi}{a}x\cdot\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n_y\pi}{a}y\cdot\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n_z\pi}{a}z$$

固有値

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

(ただし、$n_x, n_y, n_z = 1,2,3\cdots$)

箱の中で、

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

変数分離法でとく

$\varphi(x, y, z) = X(x)\cdot Y(y)\cdot Z(z)$ とおき、

$$\hat{H}XYZ = EXYZ$$

両辺に左から $\dfrac{1}{XYZ}$ をかけて

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{XYZ}\left\{\frac{d^2X}{dx^2}YZ+\frac{d^2Y}{dy^2}XZ+\frac{d^2Z}{dz^2}XY\right\}=E$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\underbrace{\frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2}}_{x\text{にのみ依存}}+\underbrace{\frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2}}_{y\text{にのみ依存}}+\underbrace{\frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{dz^2}}_{z\text{にのみ依存}}\right\}=E$$

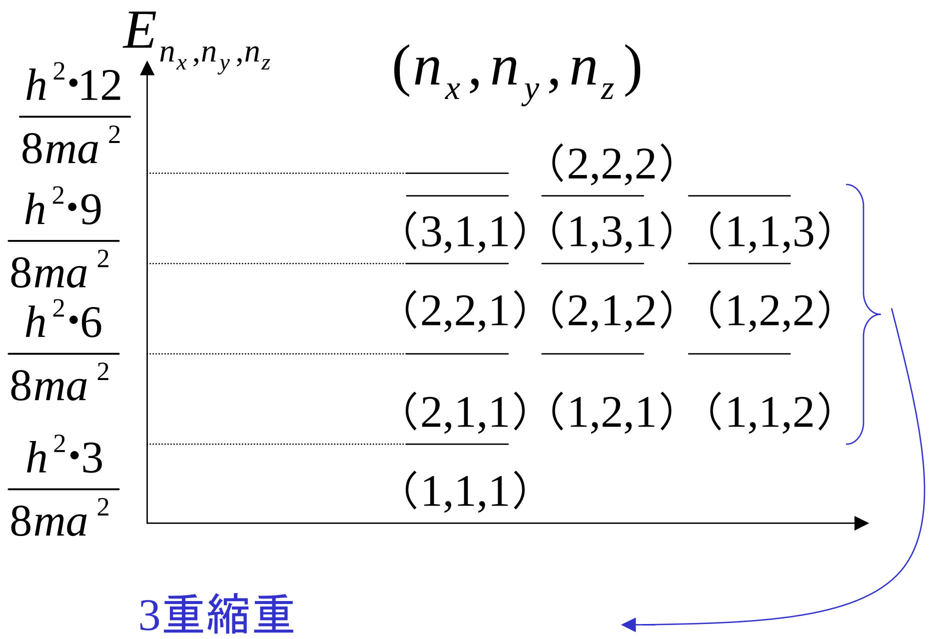
実はこの部分はそれぞれ定数であり、

$-k_x^{\ 2}, -k_y^{\ 2}, -k_z^{\ 2}$ となる。

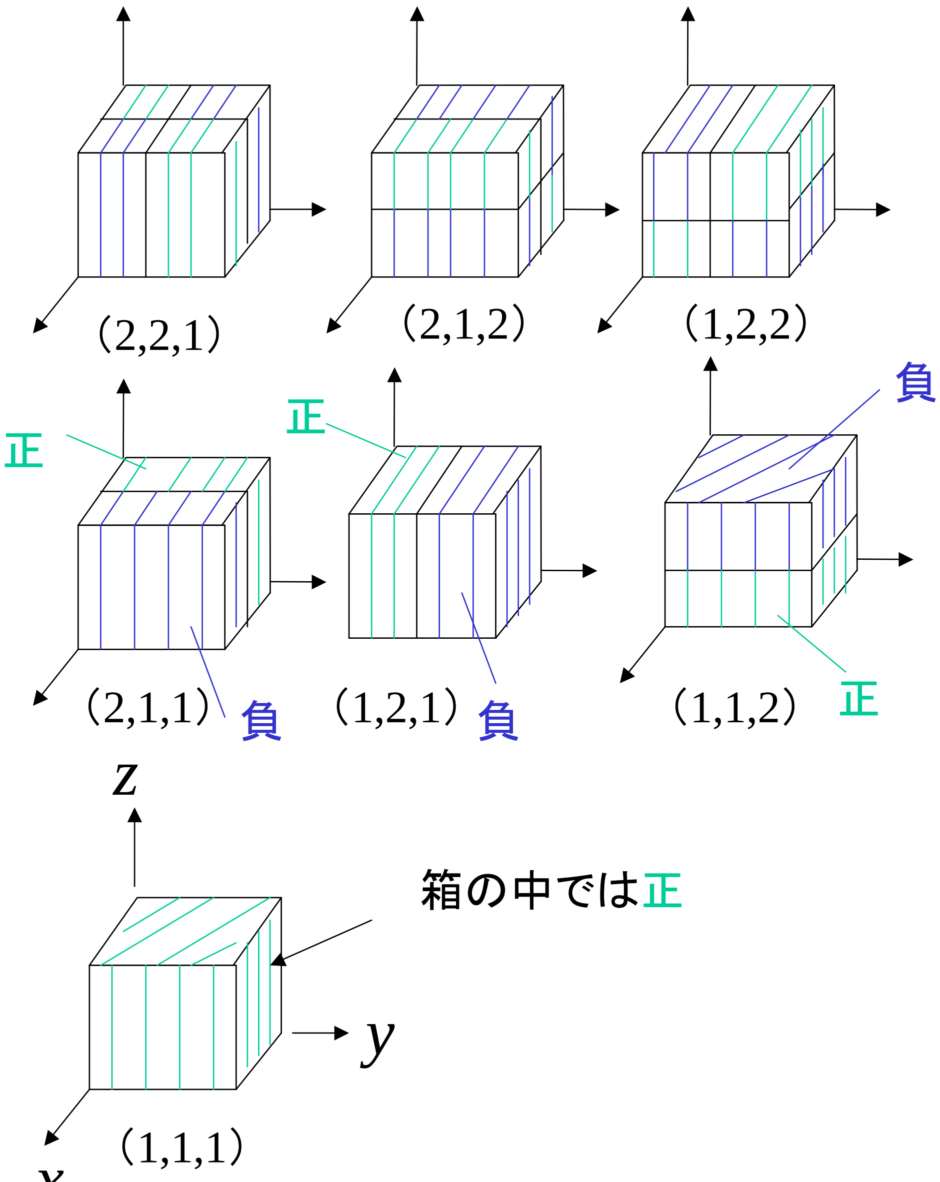
$$E=\frac{\hbar^2}{2m}(k_x^{\ 2}+k_y^{\ 2}+k_z^{\ 2})$$

$$X''(x)=-k_x^{\ 2}X(x)$$

$$\therefore X(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n_x\pi x}{a}\right)\quad,\quad k_x=\frac{n_x\pi}{a}$$



異なった状態が同じエネルギーを持つ



波動関数の符号