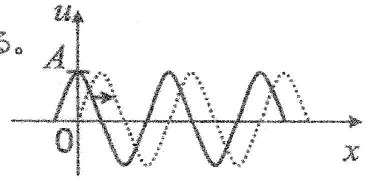
第3章　シュレディンガー（Schrödinger）の波動方程式

光やX線（電磁波）と同様に，電子の挙動を波動として取り扱うために，波の運動を記述する方程式（波動方程式）を求め，波動関数の性質について考えよう。

3．1　波動方程式

x 方向に進行している最大振幅A の波の関数u を考える。
関数u は時間t と位置x の関数である。 ⇒ $u(x,t)$



波特有の周期条件を考える。（波長λ，周期T）

①ある時刻 t で見たとき，1波長ずれた点でのu の値は等しい。

$$u(x,t)=u(x\pm\lambda,t) \quad \cdots (3.1)$$

②ある点x で見ていると，1周期後にu の値は戻る。

$$u(x,t)=u(x,t\pm T) \quad \cdots (3.2)$$

また，$T=\dfrac{\lambda}{v_0}$　（v_0 ：進行速度）　・・・（3．3）

振動数　$\nu=\dfrac{1}{T}=\dfrac{v_0}{\lambda}$　・・・（3．4）

である。

（3．1），（3．2）の周期条件を満たす関数は

例えば，正弦波　$u(x,t)=A\sin\dfrac{2\pi}{\lambda}(x-v_0t)$　・・・（3．5）

がある。

もっと一般的には，複素関数を用いて，

$$u(x,t)=A\exp\left\{\frac{2\pi\mathrm{i}}{\lambda}(x-v_0t)\right\} \quad \cdots (3.6)$$

と書ける。

この波の関数（3．6）から波動方程式を求める。

準備　偏微分：ある変数以外の変数を定数とみなして多変数関数を微分すること，

例えば，　$u(x,y)=x^2+y^2$　のとき，

xについての偏微分は，　$\dfrac{\partial u(x,y)}{\partial x}=2x$

yについての偏微分は，　$\dfrac{\partial u(x,y)}{\partial y}=2y$

となる。

（３．６）式を t について，偏微分すると，

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t}=\left(-\frac{2\pi \mathrm{i}}{\lambda}v_0\right)A\exp\left\{\frac{2\pi \mathrm{i}}{\lambda}(x-v_0 t)\right\} \qquad \cdots（３．７）$$

（３．７）式をもう一度 t について，偏微分すると，（（３．６）式の２階偏微分）

$$\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2}=\left(-\frac{2\pi \mathrm{i}}{\lambda}v_0\right)^2 A\exp\left\{\frac{2\pi \mathrm{i}}{\lambda}(x-v_0 t)\right\}$$

$$=\left(-\frac{2\pi \mathrm{i}}{\lambda}v_0\right)^2 u(x,t) \qquad \cdots（３．８）$$

（３．６）式を x について２階偏微分すると，

$$\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2}=\left(\frac{2\pi \mathrm{i}}{\lambda}\right)^2 A\exp\left\{\frac{2\pi \mathrm{i}}{\lambda}(x-v_0 t)\right\} \qquad \cdots（３．９）$$

$$=\left(\frac{2\pi \mathrm{i}}{\lambda}\right)^2 u(x,t)$$

（３．８）（３．９）を整理すると，

$$v_0{}^2\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2}=\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2} \qquad \text{[波動方程式]} \qquad \cdots（３．１０）$$

ここで，（３．６）を書き直して，x と t を分離しよう。

（３．６）式 $u(x,t)=A\exp\left\{\dfrac{2\pi \mathrm{i}}{\lambda}(x-v_0 t)\right\}$

$$=A\exp\left(\frac{2\pi \mathrm{i}}{\lambda}x\right)\exp\left(-\frac{2\pi \mathrm{i}v_0}{\lambda}t\right)$$

（３．４）式を代入して，

$$=A\exp\left(\frac{2\pi \mathrm{i}}{\lambda}x\right)\exp(-2\pi \mathrm{i}\nu t) \qquad \cdots（３．１１）$$

となる。

３．２　シュレディンガー方程式

シュレディンガーは，この波の関数 u（x, t）を，物質波の関数として見直し，
物質波の関数　$\Phi(x,t)$　は，

$$\Phi(x,t)=\psi(x)\cdot\exp(-2\pi \mathrm{i}\nu t) \qquad \cdots（３．１２）$$

であると考えた。（振動数 n，振幅 y（x）の波が物質波であるとした。）

（３．１２）は，形の上では，（３．１１）と同じであるから，
波動方程式（３．１０）を満足する。（３．１２）を（３．１０）に代入すると，
（u（x，t）の代わりにF（x，t）とすると）

$$v_0{}^2 \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} \cdot \exp(-2\pi \mathrm{i} \nu t) = -4\pi^2 \nu^2 \cdot \psi(x) \cdot \exp(-2\pi \mathrm{i} \nu t)$$

$$\left\{ v_0{}^2 \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + 4\pi^2 \nu^2 \cdot \psi(x) \right\} \cdot \exp(-2\pi \mathrm{i} \nu t) = 0 \qquad \cdots（３．１３）$$

（３．１３）が常に成り立つためには，（定常状態）

$$v_0{}^2 \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + 4\pi^2 \nu^2 \cdot \psi(x) = 0 \qquad \cdots（３．１４）$$

（３．１４）の変数は x だけなので，$\dfrac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2}$ を $\dfrac{\mathrm{d}^2 \psi(x)}{\mathrm{d}x^2}$ で書き直して，

$$\frac{\mathrm{d}^2 \psi(x)}{\mathrm{d}x^2} + \frac{4\pi^2 \nu^2 \cdot \psi(x)}{v_0{}^2} = 0 \qquad \cdots（３．１５）$$

ここで，（３．４）とde Broglieの式（１．２）より

$$\frac{\nu^2}{v_0{}^2} = \frac{1}{\lambda^2} = \frac{p^2}{h^2}$$

↑　↑

（３．４）（１．２）

であるから，（３．１５）は，

$$\frac{\mathrm{d}^2 \psi(x)}{\mathrm{d}x^2} + \frac{4\pi^2 p^2}{h^2} \psi(x) = 0 \qquad \cdots（３．１６）$$

考えている物質のエネルギーE は，

E = 運動エネルギーT ＋ 位置エネルギーU ＝ $\dfrac{1}{2} m v^2 + U$

（一般にポテンシャルエネルギーV）

$$= \frac{(mv)^2}{2m} + U = \frac{p^2}{2m} + U \qquad \cdots（３．１７）$$

（３．１７）より，

$$p^2 = 2m(E - U) \qquad \cdots（３．１８）$$

（３．１８）を（３．１６）に代入して整理すると，

$$\boxed{\qquad\qquad\qquad\qquad} \quad \cdots (3.19)$$

１次元のシュレディンガー方程式

［質量m の粒子の満たすべき波動性の条件］

同様に３次元における式は，

$$\boxed{\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad}$$

３次元のシュレディンガー方程式 ・・・（３．２０）

$\psi(x)$ や，$\psi(x, y, z)$ は　　　　　（　　　　　）と呼ばれる。

３．３　波動関数の意味

波動関数⇒　　　　　　　　　　　　　　。

$\psi(x, y, z)$ の実数部分　　　　　　　　は空間に広がった　　　　　を意味する。

音・・・音の強さ
光・・・光の強度

電子・・・個数

$\psi(x)$ ［又は$\psi(x, y, z)$ ］は複素関数。

↓

波動関数の実数化［ボルン（Born）の考え］

↓

物理量と対応するのは，　　　　　　である。

$\psi(x) = a + ib$ とすると，その　　　　　との積が実数となる。

$\psi^*(x) = a - ib$ （i を -i と置き換える）

つまり，$|\psi(x)|^2 = \psi(x) \cdot \psi^*(x) = a^2 + b^2$

↓

に対応する。

ここで，規格化条件　　　　　　　　　　・・・（３．２１）

を与えると，$|\psi(x)|^2$ は微小区間 dx 中の　　　　　を意味する。

3．4　シュレディンガーの波動方程式を解く

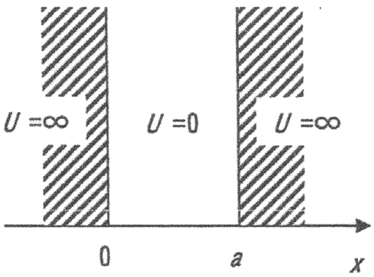
a，波動関数ψの条件

　　　　　　　　　　　　　　　　　　でなければならない。

　　　$|\psi(x, y, z)|^2$ が (x, y, z) において　　　　　　　　　　　。

〔従って，もしψが多価関数なら，(x, y, z) での確率がいくつもある。
　　　　　　　ψが不連続なら，不連続な確率になる。
　　　　　　　ψが無限なら，確率が無限となり発散してしまう。〕

b，1次元の箱の中の粒子（プリントp. 8　参照）



条件：$0 \leqq x \leqq a$ において

　　$x < 0$，$a < x$ において

　　質量 m の粒子がある。

このような条件，つまり左図のように図示されるポテンシャル U の中の粒子に対して，シュレディンガー方程式（３．１９）を満たす波動関数 $y(x)$ を求める。

　　　　と　　　　　の２つの領域に分けて考える。

i）$U=\infty$の領域（$x < 0$，$a < x$）

E，$\dfrac{d^2\psi(x)}{dx^2}$ が有限である限り，（３．１９）が成り立つためには，

つまり，　　　　　　　　　　　であり，$U=\infty$の領域には　　　　　　　　　。

ii) $U=0$の領域（$0<x<a$）

$U=0$ より，（３．１９）は，

　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　・・・（３．２２）

（３．２２）は，$\psi(x)$ を2回微分すると，　　　　　　　　$\psi(x)$ になることを意味している。そのような関数は　　　　　　　　　　　である。

この方程式の解は，一般に，

$\psi(x) =$　　　　　　　　　　　　　　　　　　　・・・（３．２３）

で与えられる。

次に，　$x \leq 0$　および　$x \geq a$　の領域では　　　　は　なので

・・・（3．24）

である．これを　　　（　　　　）という．

この　　　から

・・・（3．25）

である。

また、　　　　の領域では必ず　　　　するから，A と B が
。（3．25）の第1式　　　　であるから，

かつ　$k \cdot a =$　・・・（3．26）

これより　　　　は次のようになる．

$\psi(x) =$　・・・（3．27）

この（3．27）式を，（3．22）式に代入してE を求めると，E は　　によって区別されて　　　をとるので，これを　　と表記して，

$E_n =$　・・・（3．28）

そして，最後に，　　　　より，

$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 \mathrm{d}x =$　・・・（3．29）

の範囲でしか値をもたないので，

$=1$　・・・（3．30）

(左辺)＝

＝

よって，

$B =$　　［波動関数が正となるようにした。］・・・（3．31）

以上より，（3．22）の解は，

0＜x＜a において，

$$\psi_n(x) = \qquad \cdots（3．32）$$

x＜0 およびa＜x において，

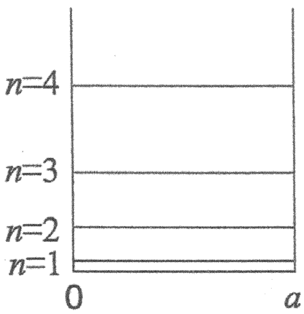
$$\psi_n(x) = \qquad \cdots（3．33）$$

と求まった。

また，エネルギーE_n は，（3．28）より

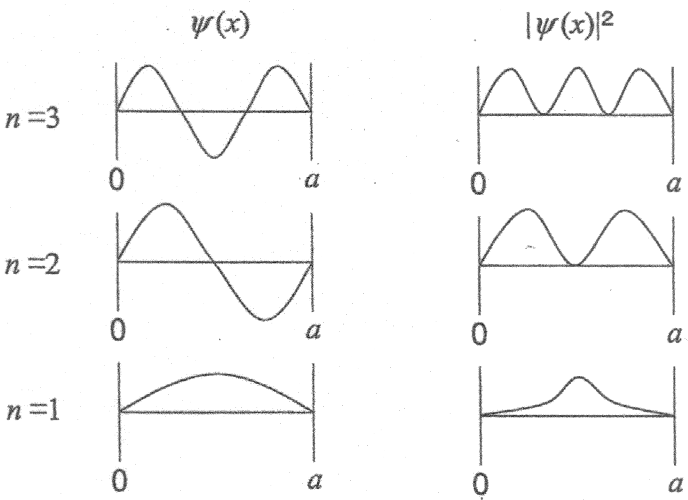
$$E_n = \qquad \cdots（3．34）$$

これを図示すると，

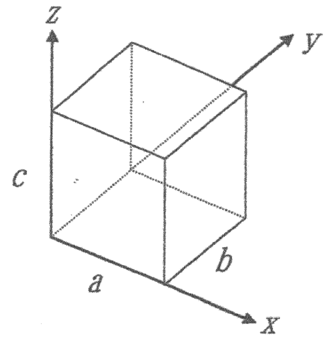


また，
$\psi(x)$，$|\psi(x)|^2$ は，
右図のようになる。

（プリントp. 8　参照）



c，３次元の箱の中の粒子（プリントp. 9　参照）



条件

で

$U_x = U_y = U_z = 0$

それ以外の (x, y, z) において

シュレディンガー方程式（３．２０）は，

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

である。　　但し，$U = U_x + U_y + U_z$

波動関数 $\psi(x, y, z) =$ 　　　　とおく。

1次元で $0 \leqq x \leqq a$ において（３．３２）式より，$X_n(x) =$

であった。これを参考にすると，波動関数 $y(x, y, z)$ は，箱の中では，

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z) =$$

$$=$$

・・・（３．３５）

また，箱の外では，

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z) =$$

で与えられる。

また，エネルギーE は，1次元で，　　　　（３．３４）式であったことを参考にすると，

$$E_{n_x n_y n_z} = \qquad =$$

・・・（３．３６）

$(n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \cdots)$

であることがわかる。

3次元の箱の長さが全て等しいと（$a = b = c$），箱は立方体であり，
このとき，（３．３６）式の粒子のエネルギー$E_{n_x n_y n_z}$は，

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8ma^2}\left(n_x{}^2 + n_y{}^2 + n_z{}^2\right) \quad \cdots（３．３７）$$

となる。

そして，$n_x = n_y = n_z = 1$：　$E_{1,1,1} = \dfrac{3h^2}{8ma^2}$

$$\left.\begin{array}{l} n_x=2,\ n_y=n_z=1 \\ n_y=2,\ n_z=n_x=1 \\ n_z=2,\ n_x=n_y=1 \end{array}\right\} : \ E_{n_x n_y n_z} = \frac{6h^2}{8ma^2}$$

となり，エネルギーは，3種の組み合わせについて一致してしまう。
このことを，エネルギーが縮退しているという。

【第３章のまとめ】

1次元のシュレディンガー方程式（1次元）

長さa の1次元の箱の中の粒子

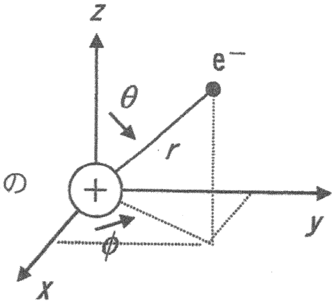
$0 \leqq x \leqq a$　：

それ以外　：

エネルギー　：

第４章　水素原子の波動関数

４．１　シュレディンガー方程式をとく。



３次元の空間での (+) 陽子と (e⁻) 電子の運動を，

陽子を　　　　　　　して，　　　　　　　　　　　　　　　　　　　のみの

運動として考える。

３次元のシュレディンガー方程式は，（３．２０）式より，

・・・（４．１）

m_e:電子の質量

ここで，座標変換：　　　　　$(x,\ y,\ z) \rightarrow$　　　　　$(r,\ \theta,\ \phi)$ を行う。

[距離にのみ依存する力が働く運動の記述には，

距離を1つの変数rで書き表せる極座標が便利]

$$\left.\begin{array}{l} x = \\ y = \\ z = \end{array}\right\} \quad (r \geq 0,\ 0 \leq \theta \leq \pi,\ 0 \leq \phi \leq 2\pi)$$

・・・（４．２）

（４．２）を用いて（４．１）を書き直すと，

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\psi(x,y,z)$$

$$+$$

・・・（４．３）

ここで，クーロンエネルギー　　　　　　　　　　　を用いた。

（４．３）の方程式の　　　　　ψ（r, θ, ϕ）は，3つの　　　　　　　　　を用いて，

$$\psi_{nlm} = \underline{\qquad}\ \underline{\qquad\quad}$$

・・・（４．４）

（球面調和関数）

（ラゲールの陪関数）

という，動径r の　　　　　　と角度θ, ϕの　　　　　　　の　　で表される。

但し，n = 1, 2, 3, 4・・・　(　　　　　　)

　　l = 0, 1, 2, ・・・, n−1　(　　　　　　　)

　　m = 0, ±1±, 2, ・・・, ±l　(　　　　　　)　　　　・・・（4．5）

である。注 lは n に，m は lに制約されるので，n によって　　　　　　　　される。

例えば，n=2 とすると，｛　　　　　　　　　　　　　となる。

(n, l, m) と記号

小文字

(1, 0, 0)　→　　　　　と書く。

n　　l=0

s : sharp
p : principal
d : diffuse
f : fundamental

(　　)　→　2s

(　　)，(　　)，(　　)　→

(3, 0, 0)　→

(3, 1, 0)，(3, 1, 1)，(3, 1, −1)　→

(3, 2, 0)，(3, 2, 1)，(3, 2, −1)，(　　)，(　　)　→

l = 0, 1, 2, 3 に応じて，　　　　　と書く。

また，　　　　　　　　　　　エネルギーは，

$$\boxed{\qquad\qquad\qquad}\qquad\cdots(4.\ 6)$$

となり，　　　　　　　から求めた（2．7）式と一致する。

また，水素原子の電子のエネルギーは、　　　　　　　するので，
2s と2p，3s と3p と3d は，　　　　　　　　である（「　　　」という）。

4．2　波動関数の具体的な表式と形

（注）　プリントp. 11 は、水素様原子の波動関数。
両式を比較してみよう。

ψ（n, l, m）＝

1s ： ψ（1, 0, 0）＝

2s ： ψ（2, 0, 0）＝ $\dfrac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\dfrac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(2-\dfrac{r}{a_0}\right)\exp\left(-\dfrac{r}{2a_0}\right)=$

2p_z ： ψ（2, 1, 0）＝ $\dfrac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\dfrac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\dfrac{r}{a_0}\exp\left(-\dfrac{r}{2a_0}\right)\cos\theta=$

2p_x，　2p_y:
ψ（2, 1, ±1）＝ $\left\{\begin{array}{l}\dfrac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\dfrac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\dfrac{r}{a_0}\exp\left(-\dfrac{r}{2a_0}\right)\sin\theta\cos\phi \\ \dfrac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\dfrac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\dfrac{r}{a_0}\exp\left(-\dfrac{r}{2a_0}\right)\sin\theta\sin\phi\end{array}\right\}=$

・・・（4．7）

（a_0 は　　　　　　：（2．5）式で　　　　の半径）

各波動関数（オービタル（orbital））の形

s 軌道関数（1s, 2s, 3s, ・・・）

→

p 軌道関数（2p, 3p, ・・・）

2p_z 軌道では,

$0\leq\theta<\dfrac{\pi}{2}$ のとき,

$\theta=\dfrac{\pi}{2}$ のとき,

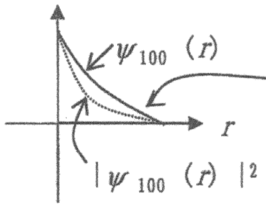
$\dfrac{\pi}{2}<\theta\leq\pi$ のとき,

→ θ によって　　　　　　　ことから,　　（　　　）がある。

4．3　電子の存在確率と動径分布

電子の　　　　　は，　　　　　　　　　　　で与えられる。

例えば，(n, l, m) = (　　　) の1s 軌道では，

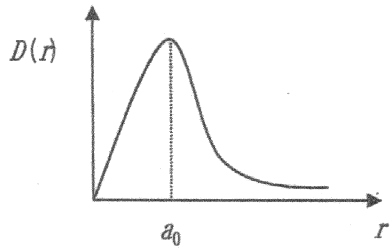


電子が中心 ⊕ 電荷からどの位離れた位置に存在しているかを，　　　　　　で囲まれた
領域での　　　　　　　　として考える。
その分布関数は　　　　　　　　　　と呼ばれ，

$$D(r) = \qquad \cdots (4.8)$$

で表される。

1s 軌道の　　　　　は，



となり，　　　　　　　　　　がa_0(　　　　　)である。これは量子論できちんと
考えると，電子は，どこにでも存在することを意味する。（プリントp. 13　参照）

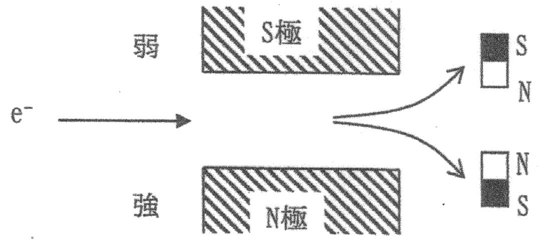
　　　　　　を動径分布として書き表すと，

　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　となる。

４．４　電子スピン

の実験（プリントp. 14　参照）

不均一磁場中に電子ビームを入射すると，　　　　　　　　　　　　　　　　。



電荷をもつものが　　　　　すると，　　　が生じる。

→　　　　　　　　　　（右又は左回り）に対応して　　　　　の方向。

電子には　　　　　　　　　　する。

⇒　　　　　　　　　　　と名付け，　$s=$　　　　　　とする。

小文字　　　（　　　，　　　）

以上により，

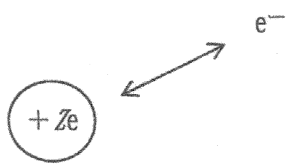
水素原子内の電子は，　　　　　　　　　　　　で完全に規定できることになる。

但し，$s=+1/2, -1/2$ の状態は　　　　　　　　　　　　　　している。

４．５　水素様原子の波動関数，エネルギー準位，電子の平均距離

原子核　　，電子

たとえば、



水素様原子の波動関数では，水素原子の波動関数（4．7）の　　を　　　　　と置き換えればよい。（プリントp. 11　参照）

例えば,

$$
\left.
\begin{aligned}
&\psi_{1s} = \\
&\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)\exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right) \\
&\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)\exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)\cos\theta \\
&\qquad\vdots
\end{aligned}
\right\} \quad \cdots (4.9)
$$

【第４章のまとめ】

座標変換：　　　　　　　　　　　　　　　　　　　したシュレディンガー方程式

$$
-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\psi(x,y,z)
$$
$$
+\left(-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi(r,\theta,\phi)=E\psi(r,\theta,\phi)
$$

・波動関数　$\psi_{nlm} =$

・エネルギー　$E_n =$

・　　　　　D（r）　$D(r)=\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}\left|\Psi_{nlm}(r,\theta,\phi)\right|^2 r^2\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\phi$

の存在 ⇒　$s=+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$

４個の量子数n, l, m, s