化学基礎論 C

第3回

1-7 シュレディンガー方程式　Schrödinger equation

量子力学の基本方程式

$$\boxed{\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi}$$

Ψ ： 波動関数

位置 $\boldsymbol{r} = (x, y, z)$ の関数　$\Psi(\boldsymbol{r})$

$\hat{\mathcal{H}}$ ： ハミルトニアン（演算子）

考えている粒子がどのような場におかれているかの設定

E ： 粒子のエネルギー

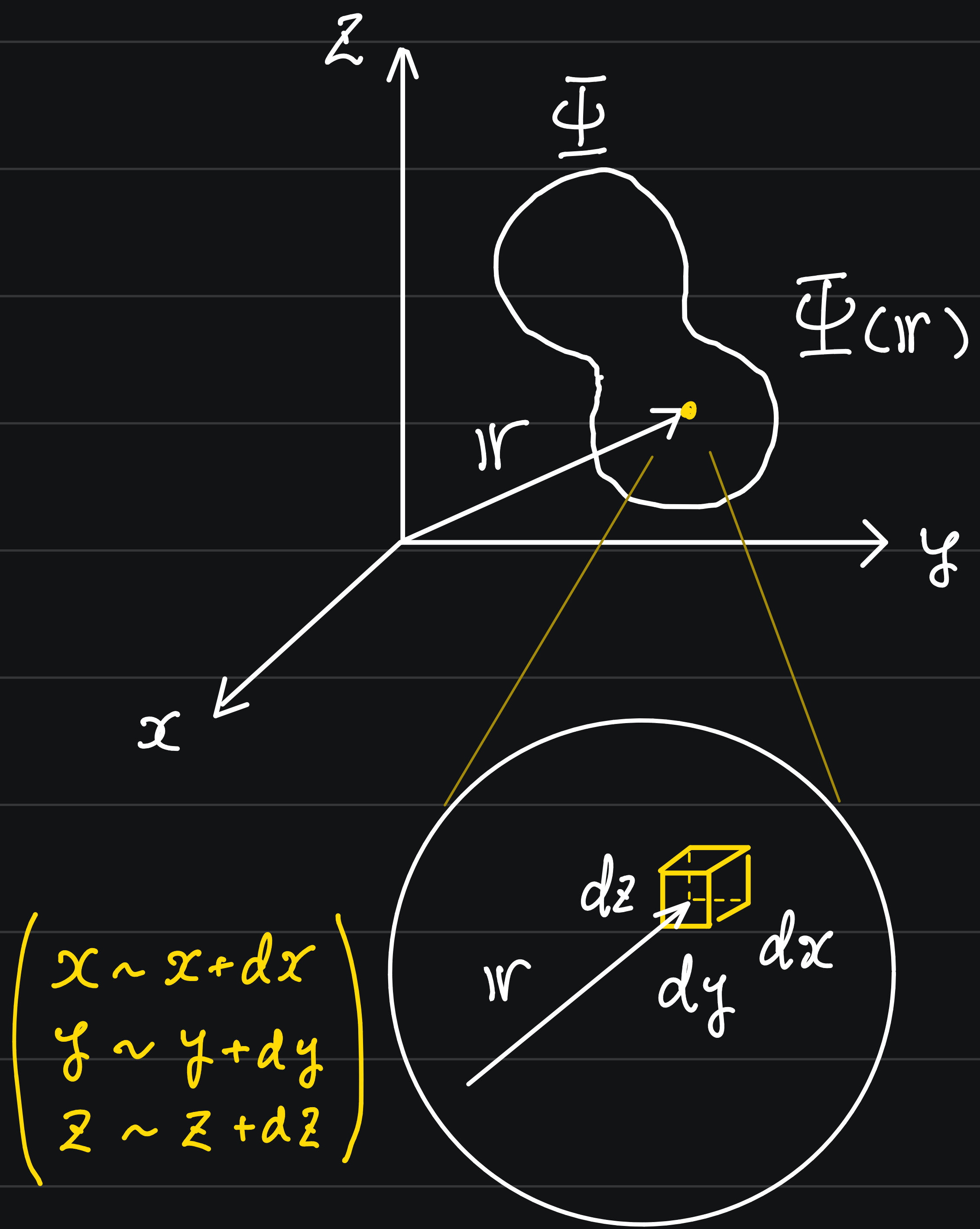
$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$ (時間を含まない方程式 定常状態を記述する)

「シュレディンガー方程式を解く」とは？

$\hat{\mathcal{H}}$ があたえられたとき、この方程式を満たす
関数 $\Psi(\mathbf{r})$ と 定数 E を見つける」

「固有関数」 「固有値」 「固有値問題を解く」

波動関数とは？



$|\Psi(\mathbf{r})|^2$：位置 $\mathbf{r}$ での粒子の存在確率密度

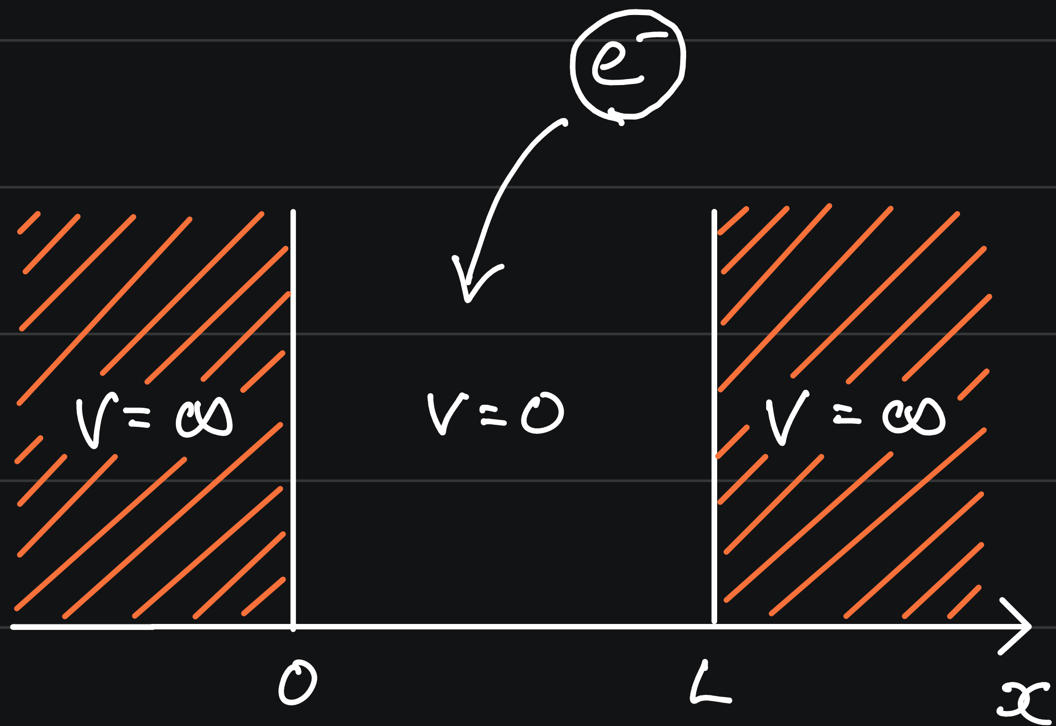
この領域に粒子を見つける確率は

$$|\Psi(\mathbf{r})|^2 \cdot dx \cdot dy \cdot dz$$

確率密度 × 体積

具体的な問題で考える

箱の中の粒子　（一次元）



粒子を $0 \leqq x \leqq L$ の領域にとじこめる

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (0 \leqq x \leqq L) \\ \infty & (x < 0,\ L < x) \end{cases}$$

ハミルトニアンは

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}}_{\text{運動エネルギーを求める演算子}} + \underbrace{V(x)}_{\text{ポテンシャルエネルギー}}$$

シュレディンガー方程式 $\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi$ は.

$0 \leqq x \leqq L$ では $V(x) = 0$ より

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

これを満たす $\Psi(x)$ は $\sin(ax), \cos(ax)$ など。

両端（$x=0, L$）で $\Psi=0$ となる条件（「境界条件」）から
（波動関数が連続である）

$$\Psi(x) = C\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

$n=1, 2, 3, \cdots$ 整数
C は 0 以外の実数

粒子の存在確率は全領域で積分すれば 1 だから

$$\int_0^L |\Psi(x)|^2 \, dx = 1$$

これより $C = \pm\sqrt{\frac{2}{L}}$ と決められる　　± はどちらでも良い

「規格化定数」と呼ばれる.

よって波動関数は

$$\Psi(x) = \pm\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad , \quad n=1,2,3,\cdots$$

つぎにこれらの波動関数に対応するエネルギーを求める

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\left[\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\right]$$

$$= \underbrace{+\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2}_{E}\underbrace{\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)}_{\Psi(x)}$$

$$\frac{h^2 \quad n^2\pi^2}{(2\pi)^2\, 2m\, L^2}$$

よってエネルギーは

$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \qquad n=1,2,3,\cdots$$

エネルギー準位

エネルギー

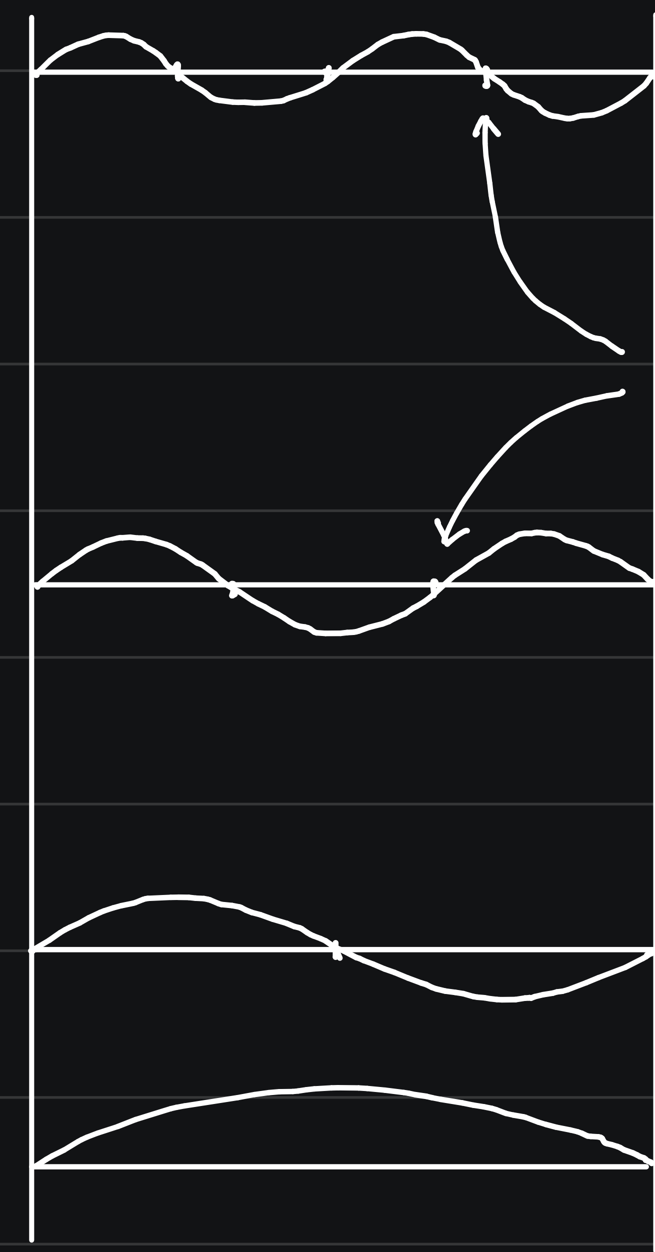
$n=4$ ———— $E=\dfrac{16h^2}{8mL^2}$

$n=3$ ———— $E=\dfrac{9h^2}{8mL^2}$

$n=2$ ———— $E=\dfrac{4h^2}{8mL^2}$

$n=1$ ———— $E=\dfrac{h^2}{8mL^2}$

$E=0$ ————————



$\Psi=0$ になる点

=「節」

node

「せつ」

「ふし」

エネルギー

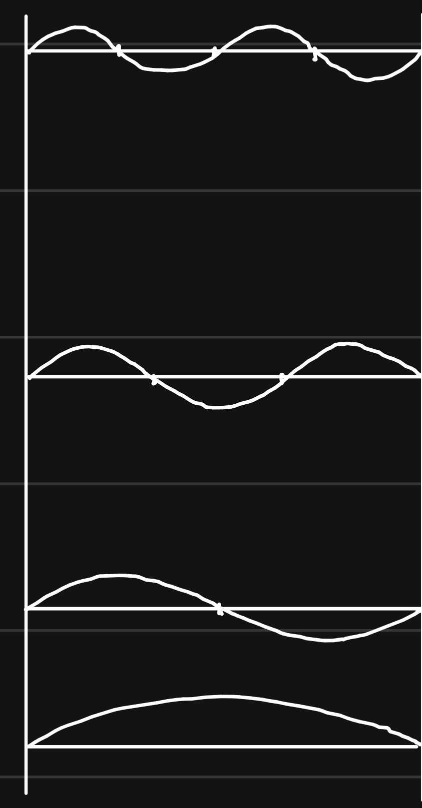
$n=4$ —— $E=\dfrac{16h^2}{8mL^2}$

$n=3$ —— $E=\dfrac{9h^2}{8mL^2}$

$n=2$ —— $E=\dfrac{4h^2}{8mL^2}$

$n=1$ —— $E=\dfrac{h^2}{8mL^2}$

$E=0$ ——



とびとびのエネルギー準位をとる「エネルギーの量子化」

n =「量子数」 状態を指定するための「番号」

エネルギー

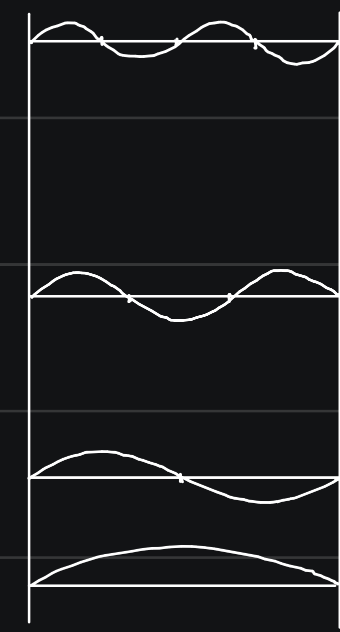
$n=4$ —— $E = \dfrac{16h^2}{8mL^2}$

$n=3$ —— $E = \dfrac{9h^2}{8mL^2}$

$n=2$ —— $E = \dfrac{4h^2}{8mL^2}$

$n=1$ —— $E = \dfrac{h^2}{8mL^2}$

$E=0$



エネルギーが最底の準位でも $E=0$ にならない

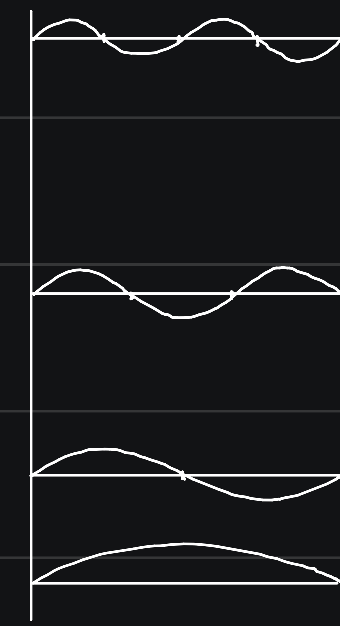
「ゼロ点エネルギー」

↓

運動エネルギー $\neq 0$ つまり静止していない

$$\left(\Delta x \approx L \quad \Delta p \geq \frac{\hbar}{\Delta x} = \frac{\hbar}{L} \right)$$ ゼロにならない

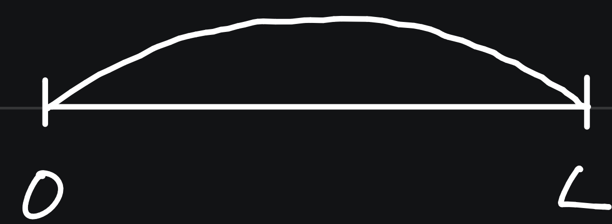
Ψ と $|\Psi|^2$



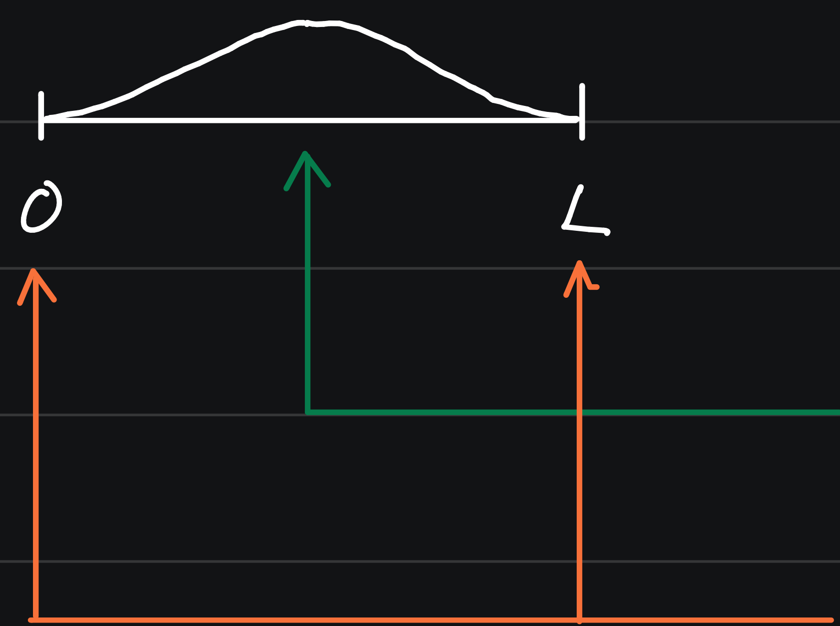
$n=1$

$n=1$ のとき

Ψ



$|\Psi|^2$



存在確率密度が高い

ゼロ

最もエネルギーが低い状態

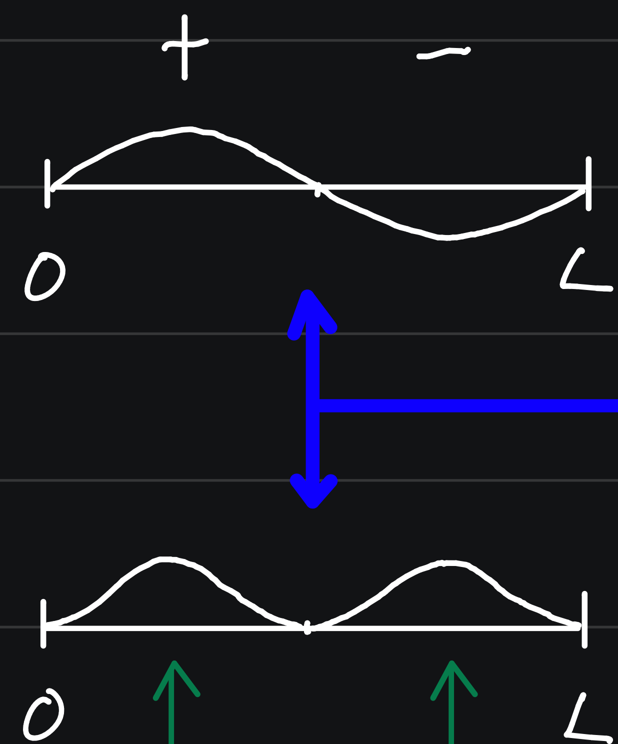
「基底状態」

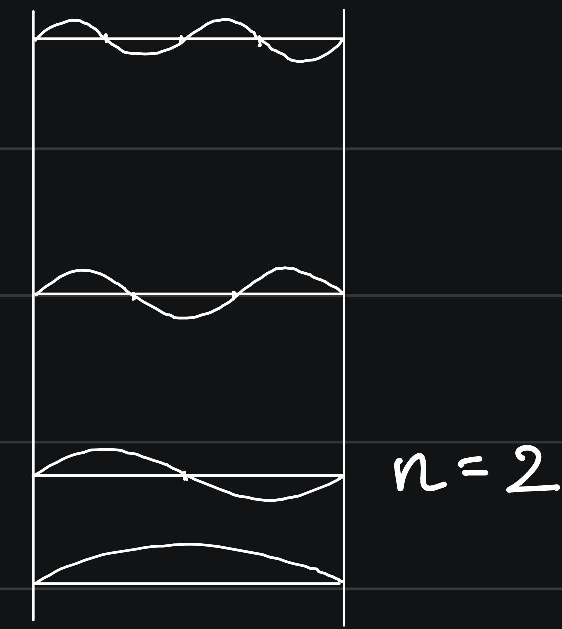
Ψ と $|\Psi|^2$

$n = 2$ のとき

Ψ

$|\Psi|^2$





節 $\Psi = 0$, $|\Psi|^2 = 0$

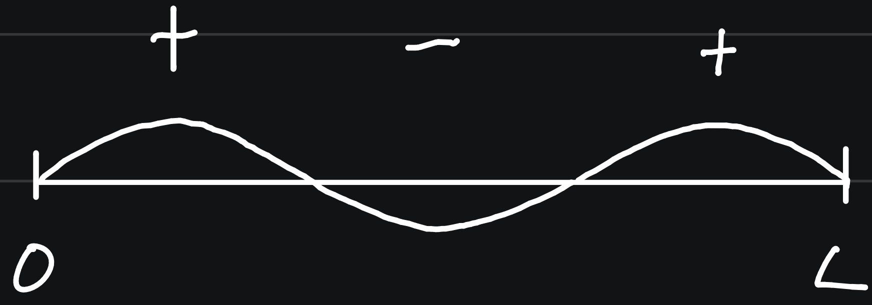
存在確率密度が高い

「第一励起状態」

Ψ と $|\Psi|^2$

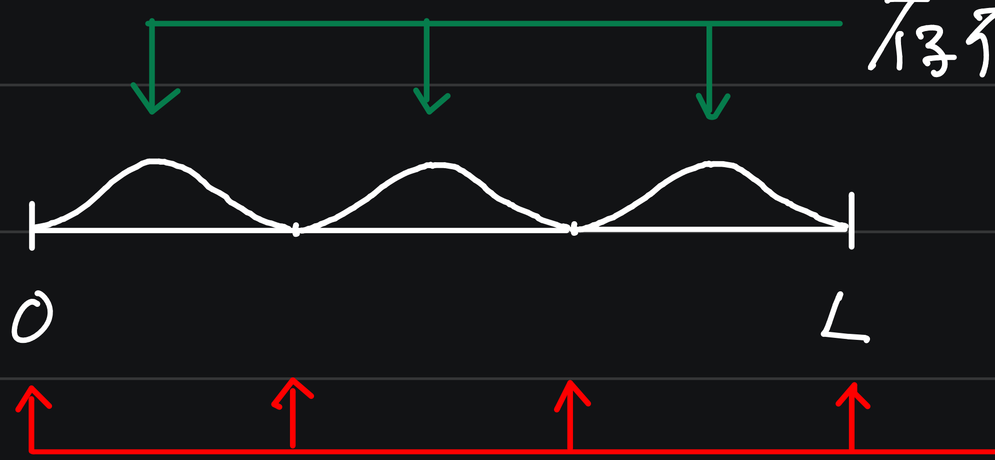
$n=3$ のとき

Ψ

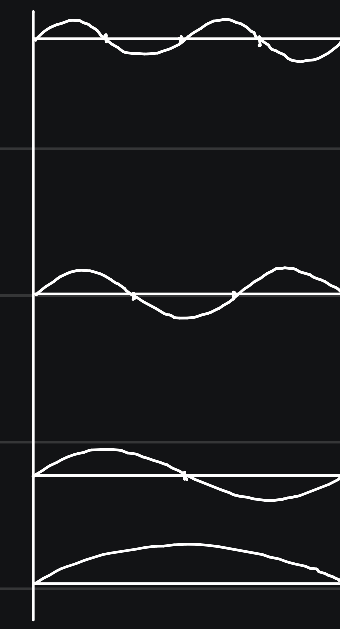


存在確率密度が高い

$|\Psi|^2$



: ゼロ

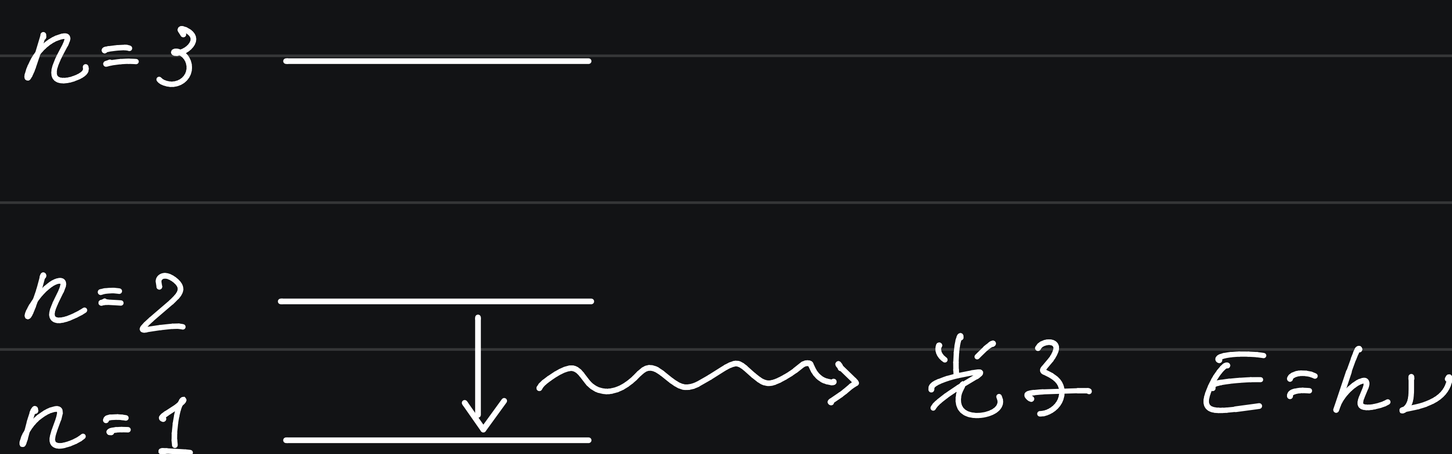


$n=3$

「第二励起状態」

クイズ

1つの電子が長さLの一次元の箱の中にいる、$n=2$の準位にある電子が$n=1$に落ちるとき、放出される光の波長はいくらか？



放出されるエネルギー $= E_{(n=2)} - E_{(n=1)}$

$$= \frac{4h^2}{8m_eL^2} - \frac{h^2}{8m_eL^2} = \frac{3h^2}{8m_eL^2}$$

これが $h\nu$ に等しい

$$\therefore \quad \nu = \frac{3h}{8m_eL^2}$$

波長 λ は $\lambda\nu = c$ より

$$\lambda = \frac{8m_ec}{3h}L^2$$

$$\lambda = \frac{8 m_e c}{3 h} L^2$$

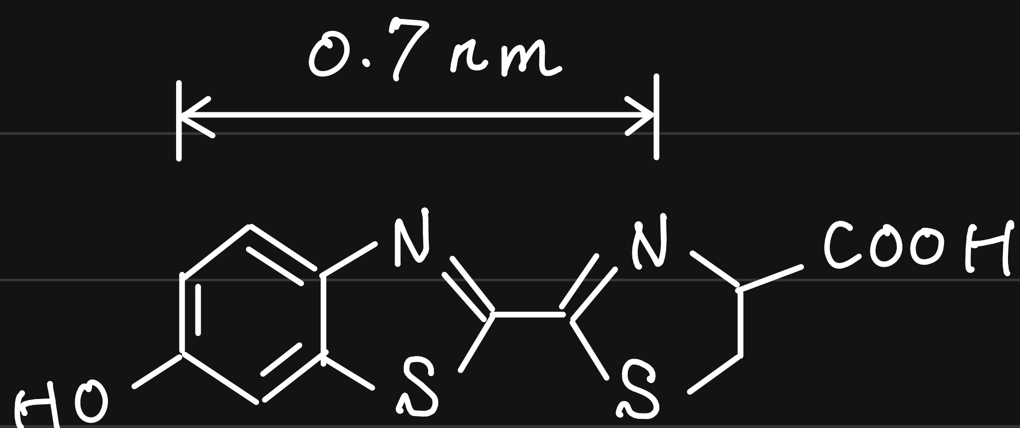
$$= \frac{8 \cdot 9.11 \times 10^{-31}\,\mathrm{kg} \cdot 3.00 \times 10^{8}\,\mathrm{m s^{-1}}}{3 \cdot 6.63 \times 10^{-34}\,\mathrm{J s}} \cdot L^2$$

$$= 1.10 \times 10^{12}\,\mathrm{m^{-1}} \cdot L^2$$

π共役 ≈ 一次元の箱

$L = 0.700\ \mathrm{nm} \rightarrow \lambda = 5.39 \times 10^{-7}\,\mathrm{m} = 539\ \mathrm{nm}$ 緑色

D-ルシフェリン



ホタルの発光

560 nm

黄緑色

D-Luciferin

教科書 p.204

箱の大きさが変わるとどうなるか？

$L = 0.600\ \mathrm{nm} \rightarrow \lambda = 3.96 \times 10^{-7}\ \mathrm{m} = 396\ \mathrm{nm}$ 紫外

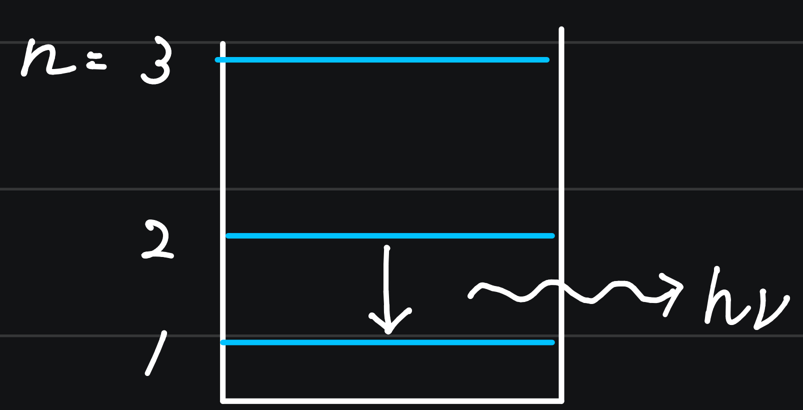
$L = 0.700\ \mathrm{nm} \rightarrow \lambda = 5.39 \times 10^{-7}\ \mathrm{m} = 539\ \mathrm{nm}$ 緑色

$L = 0.800\ \mathrm{nm} \rightarrow \lambda = 7.04 \times 10^{-7}\ \mathrm{m} = 704\ \mathrm{nm}$ 赤色

箱が大きくなるほど状態間のエネルギー差が小さくなる

(密になる)

→ 発光の波長は長くなる



疑問

波動関数 ＝ 存在確率の波．

波ならば振動しているのでは？

時間を含む波動関数

$$\Psi(r,t) = \Psi(r) \cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

空間部分・時間部分

⇙ ⇘

「$(\text{存在確率})^{\frac{1}{2}}$ の空間分布」　「$(\text{存在確率})^{\frac{1}{2}}$ の振動」

一次元の箱中の粒子の波動関数

$$\Phi(x) = \pm\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad n=1,2,3\cdots$$

$$\Phi(x,t) = \Phi(x)\cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

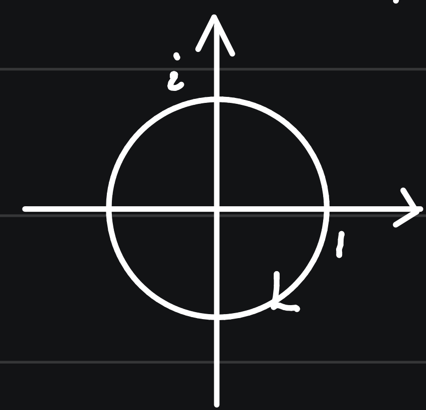
$$\boxed{\begin{array}{l} e^{-i\omega t} = \cos\omega t - i\sin\omega t \\ \omega = \text{角振動数} \end{array}}$$

$(\omega = 2\pi\nu)$

$\Phi(x)$

×

虚数部



実数部

各位置で(存在確率)$^{\frac{1}{2}}$が角振動数 $\omega = \frac{E}{\hbar}$ で複素平面を振動している

宿題　1　教科書 p.79〜p.82 を読む

2. 復習問題 1.8A, 1.8B を解き、
CLE に提出する。

時間を含む波動関数

$$\Phi(r,t) = \Phi(r)\cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

時間を含む Schrödinger 方程式

$$\hat{\mathcal{H}}\Phi(r,t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Phi(r,t)$$

$$\hat{\mathcal{H}}\Phi(r)e^{-i\frac{E}{\hbar}t} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(\Phi(r)e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\right)$$

$$= i\hbar\,\Phi(r)\left(-i\frac{E}{\hbar}\right)e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

$$= E\,\Phi(r)e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

$$\hat{\mathcal{H}}\,\Psi(r)\,\cancel{e^{-i\frac{E}{\hbar}t}} = E\,\Psi(r)\,\cancel{e^{-i\frac{E}{\hbar}t}}$$

$$\hat{\mathcal{H}}\,\Psi(r) = E\,\Psi(r)$$

時間を含まない Schrödinger 方程式