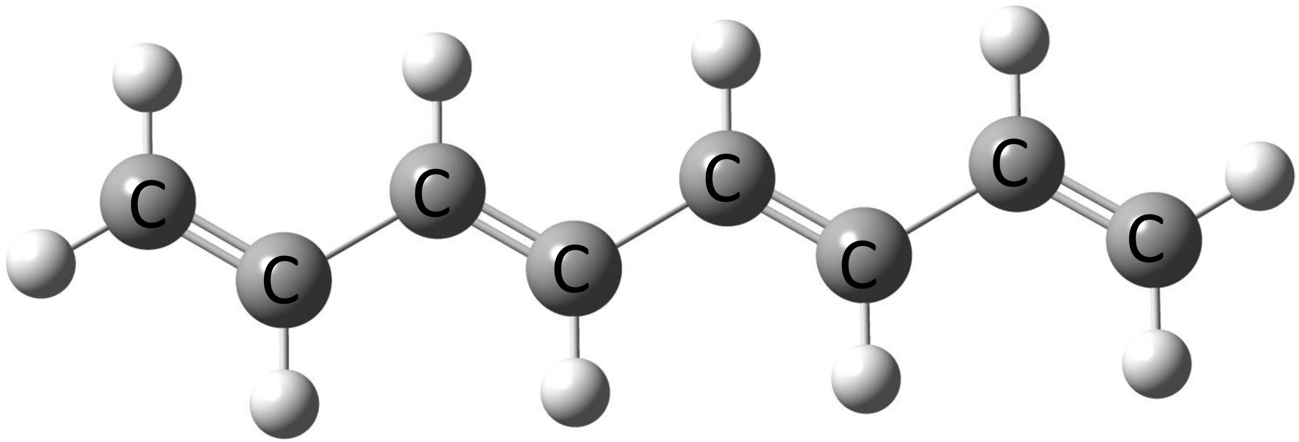
波動関数 $\Psi(x)$ の特徴

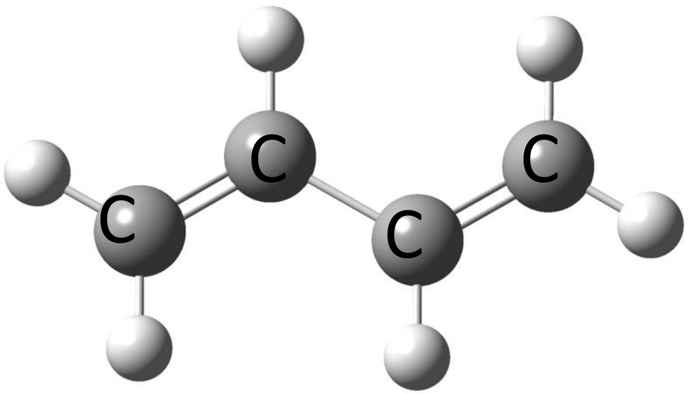
- 波動関数 $\Psi(x)$ は□、□ とることがある。
- 正負の切り替わり点を□という。
  （ □ ＝電子が決して□点）
- □ が多いほど、□も大きく□
  （つまり □状態 は□ が多い）
- 波動関数が負であっても2乗を取ると正なので、
  □は存在し、電子は存在しうる。
- 波動関数が正の時と同様重要である。
- 波動関数の正負を □ と呼ぶことがある。

井戸型ポテンシャルは化学の役に立つ？



のように炭素の$\boxed{}$を繰り返す系は、
π電子と呼ばれる電子が、
分子全体をわりと自由にふらふらしているため、
井戸型モデルに近い。(π共役系分子)

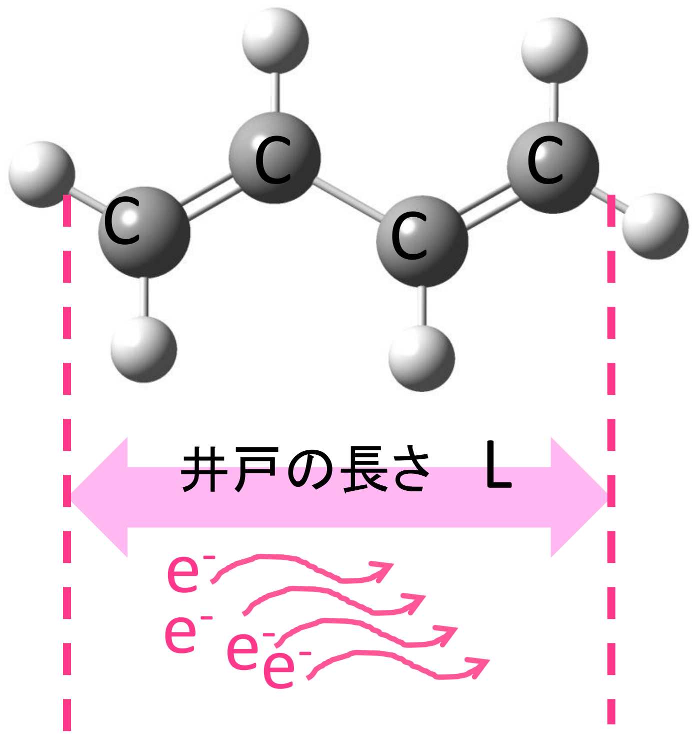
井戸型の例　1-3ブタジエン　C_4H_6



- Lの長さ: 炭素の2重結合距離を□つ分で近似1.3 Å×□
- π電子の数　＝　Lの中の炭素数　＝□個
- 電子は低いエネルギーから2個ずつ占有してゆく。

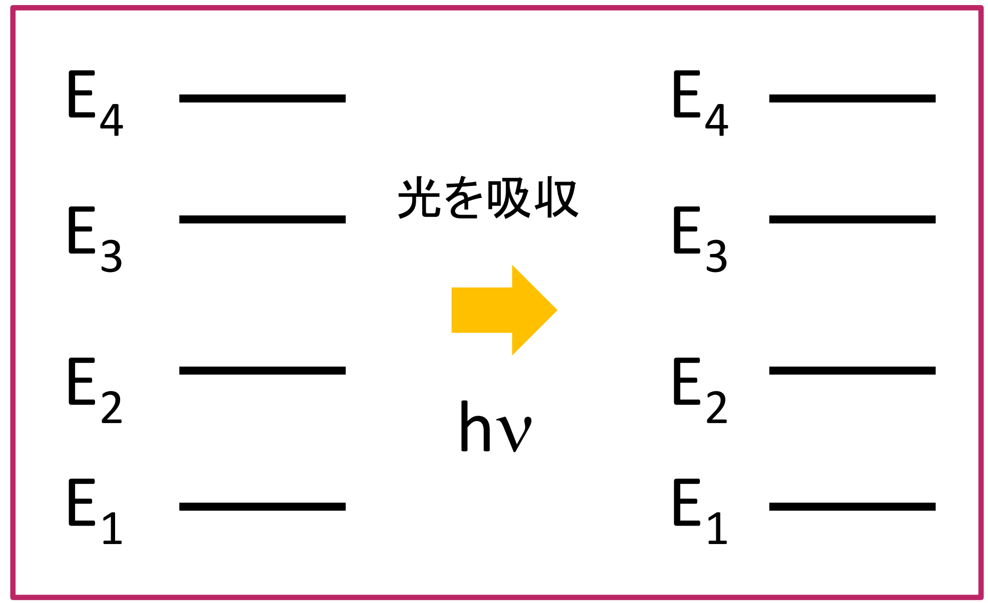
（理由はのちに説明）

井戸型の例　1-3ブタジエン　C_4H_6



基底状態
電子が下から
2個ずつ入る

励起状態
電子が上の
状態に上がる



吸収波長 : $\Delta E = \boxed{} = h\nu = hc/\lambda$ となる λ を計算

$$\lambda = \boxed{} \Rightarrow 178.4\,nm$$

実験値216.5 nmを
わりとよく再現

2次元のシュレディンガー方程式
（平面運動）

- 1次元のシュレディンガー方程式（復習）

ヒント

運動エネルギー

$$= \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2$$

$$= \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2m} p_y^2$$

- 2次元のシュレディンガー方程式は？

- 2次元のシュレディンガー方程式の規格化条件は？

3次元のシュレディンガー方程式
（空間運動）

- 1次元のシュレディンガー方程式（復習）

ヒント

運動エネルギー

$$= \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2$$

$$= \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2m} p_y^2$$

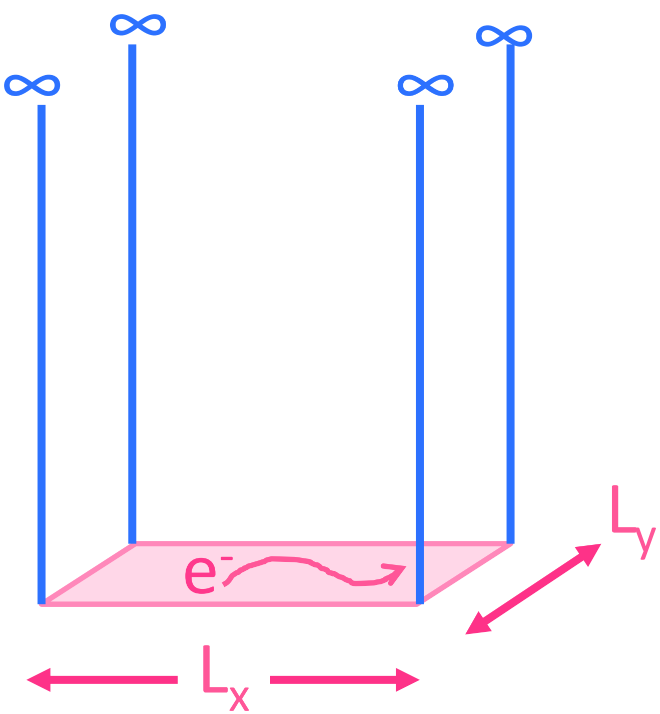
- 3次元のシュレディンガー方程式は？

- 3次元のシュレディンガー方程式の規格化条件は？

2次元の井戸型ポテンシャル

$$\begin{cases} U(x,y) = \boxed{} \\ U(x,y) = \boxed{} & (上記以外) \end{cases}$$

$0 \le x \le L_x$ かつ $0 \le y \le L_y$ で電子は自由に動く



①シュレディンガー方程式を立てる

- $0 \le x \le L_x$かつ$0 \le y \le L_y$

$$\boxed{}$$

- 上記以外

$$\Psi(x, y) = \boxed{}$$

②, ③　$\Psi(x, y)$をどうやって求めるか?

$$\Psi(x, y) = \boxed{}$$

xだけ、yだけの関数の積で書けると仮定し代入

xだけに作用

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\right]f(x)g(y)$$

yだけに作用

$$= \boxed{} = Ef(x)g(y)$$

両辺を$f(x)g(y)$で割る

$$\boxed{} = E$$

$\frac{\partial^2}{\partial x^2}f(x)$は$f(x)$と異なる関数なので約分できない

$+$ $= E$

xだけの関数 + yだけの関数 = 定数

任意のx,yを代入しても、
和がいつでも定数になるためには、
x,yの関数それぞれが結局定数でないと無理

$E_x + E_y = E$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} f(x)\right) = E_x f(x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} g(y)\right) = E_y g(y)$$

これらの解は、
すでに1次元井戸型で求めたものに等しい！

$$\begin{cases} f(x) = \qquad & E_x = \\ g(y) = \qquad & E_y = \end{cases}$$

n_x と n_y は独立に変化できることに注意

注) 規格化条件は?

$$\boxed{\phantom{\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} f(x)^* g(y)^* f(x) g(y)\,dxdy}} = 1$$ にしたい。

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} f(x)^* g(y)^* f(x) g(y)\,dxdy$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \boxed{}\, dx \int_{-\infty}^{\infty} \boxed{}\, dy = 1 \cdot 1 = 1$$

$$\begin{cases} \displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} \boxed{}\, dx = 1 \\ \displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} \boxed{}\, dy = 1 \end{cases}$$

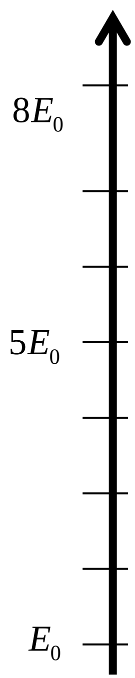
のように $f(x)$ と $g(y)$ を個別に規格化しておけば、全体も規格化される。

④ エネルギーは?

$$E = E_x + E_y = \boxed{}$$

例）

$L_x = L_y = a$ のとき（正方形）$E_0 = \dfrac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$ とおくと



同じエネルギーで違う波動関数

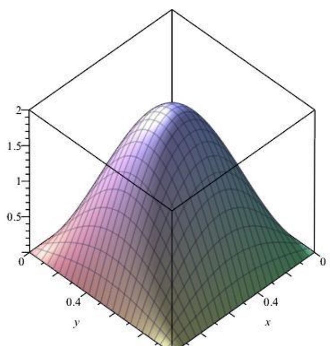
$\boxed{}$ という

⑤ 波動関数と確率密度は?

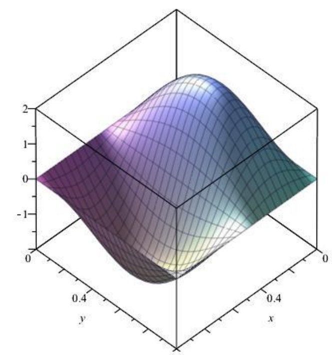
2次元シュレディンガー方程式の場合、変数がx,yの2変数なので、波動関数や確率密度の値をz方向において、3次元プロットが可能。

(2,1)と(1,2)は回転すれば同じ。 している。

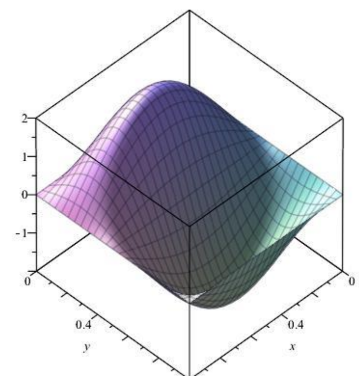
簡単のため
$L_x=L_y=1$とする



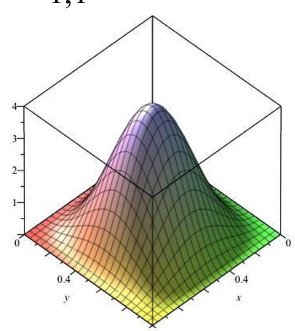
$\Psi_{1,1}(x,y)$



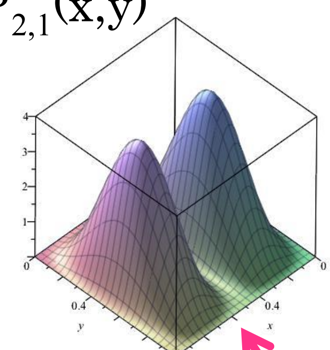
$\Psi_{2,1}(x,y)$



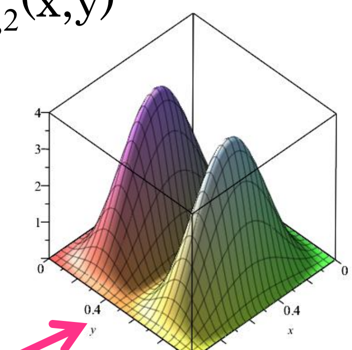
$\Psi_{1,2}(x,y)$



$\rho_{1,1}(x,y)$



$\rho_{2,1}(x,y)$



$\rho_{1,2}(x,y)$

3次元井戸型ポテンシャルは?

解はもう解かなくてもこれに決まっている！

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

どうやって図示するか？
3次元空間上に値を示すのは不可能。

3次元井戸型ポテンシャルは?

表示

$\Psi_{n_x,n_y,n_z}(x,y,z)$がある値になるときの(x,y,z)をプロットすることを表示という。

地形図における等高線の3次元版。

地形図の等高線は線だが、

3次元の場合は面になるため、

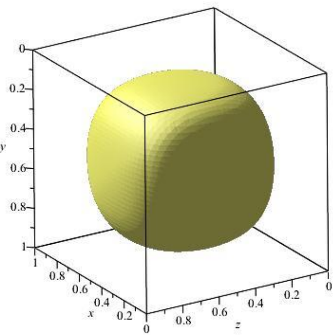
面と呼ばれる。

3次元井戸型ポテンシャルは?

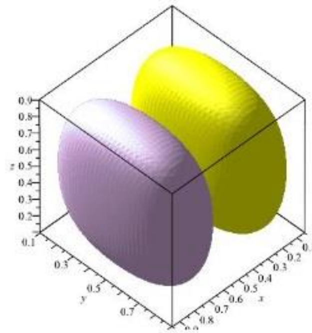
簡単のため
$L_x=L_y=L_y=1$とする

$\Psi(x,y,z)=0.3$(黄色),−0.3(ピンク)の等値面

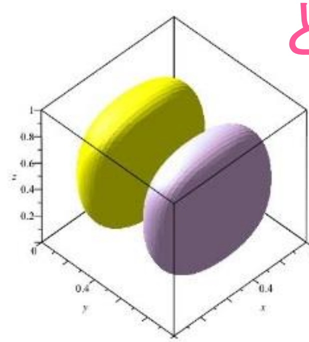
等値面の内部に
電子が存在しやすい
ととらえる。



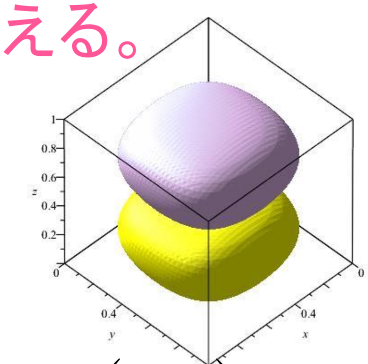
$\Psi_{1,1,1}(x,y,z)$



$\Psi_{2,1,1}(x,y,z)$

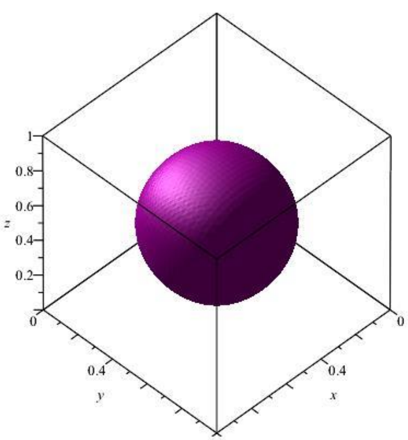


$\Psi_{1,2,1}(x,y,z)$

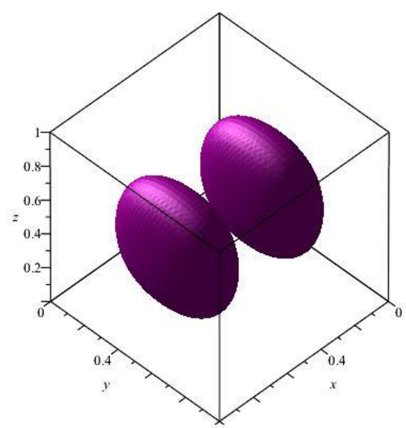


$\Psi_{1,1,2}(x,y,z)$

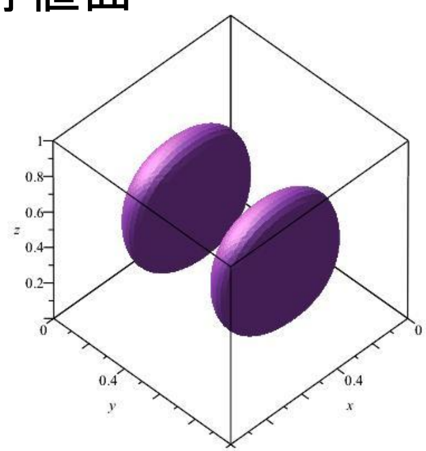
$\rho(x,y,z)=0.3$(紫)の等値面



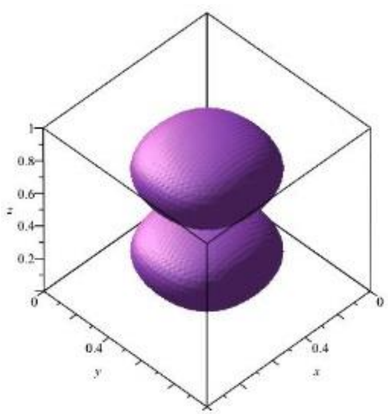
$\rho_{1,1,1}(x,y,z)$



$\rho_{2,1,1}(x,y,z)$



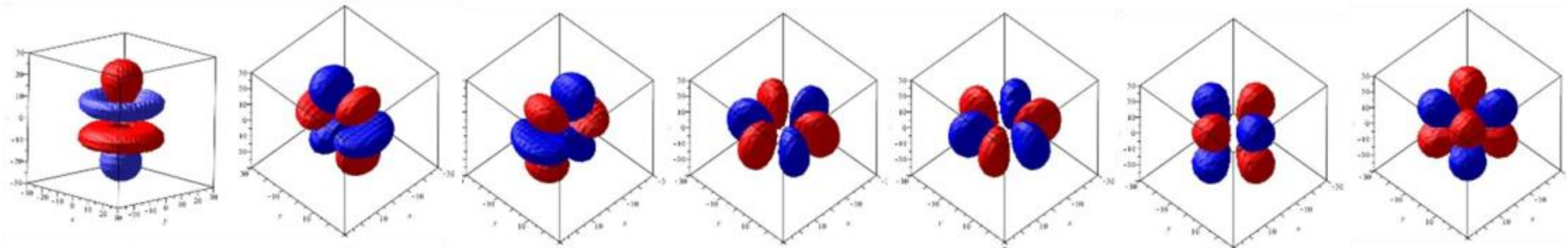
$\rho_{1,2,1}(x,y,z)$

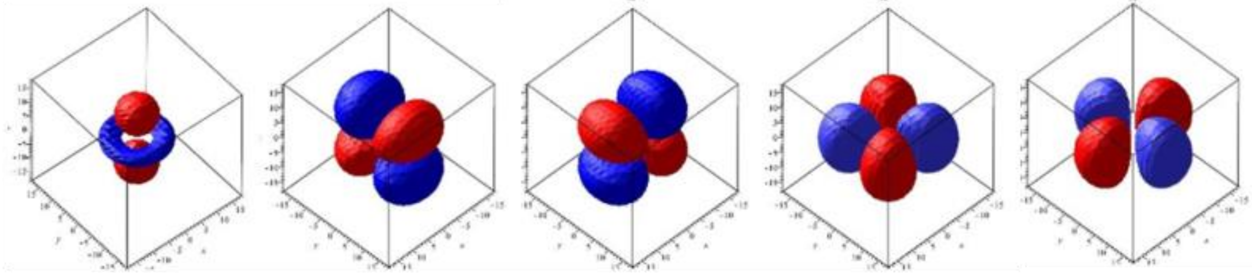


$\rho_{1,1,2}(x,y,z)$

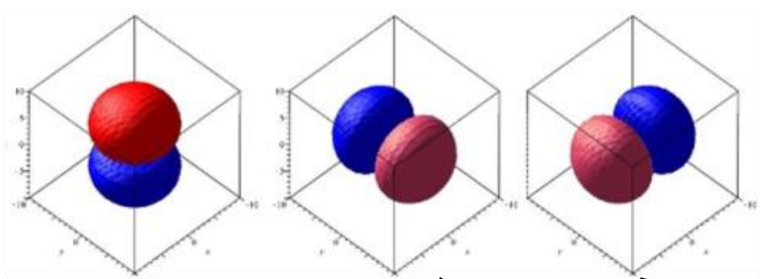
こちらも等値面図（水素原子の解）

4*f*

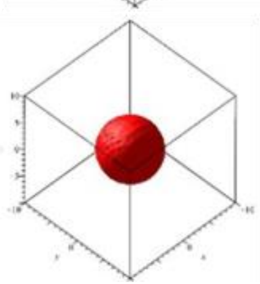




3*d*



2*p*



1*s*

以後、一般の原子・分子の
シュレディンガー方程式の
波動関数は等値面で表現する。
波動関数の正負（位相）は色で区別する。