波動関数 $\Psi(x)$ の特徴

- 波動関数 $\Psi(x)$は 正、負 とることがある。
- 正負の切り替わり点を 節 という。

（ 節 ＝電子が決して存在できない点）

- 節 が多いほど、エネルギーも大きく不安定

（つまり 励起状態 は 節 が多い）

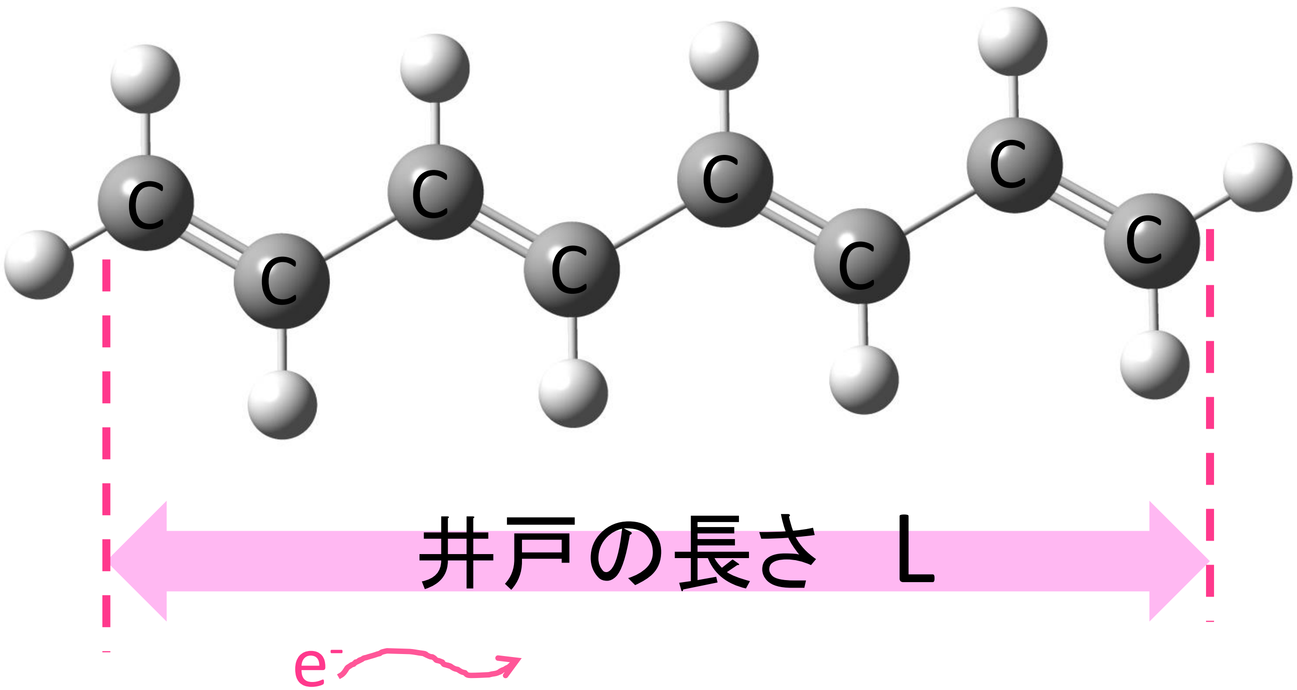
- 波動関数が負であっても2乗を取ると正なので、

確率密度 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。

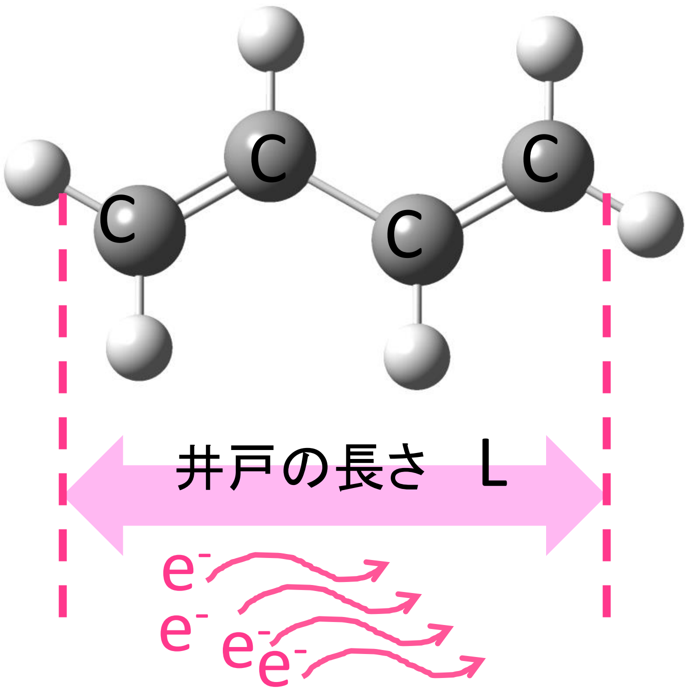
- 波動関数の正負を 位相 と呼ぶことがある。

井戸型ポテンシャルは化学の役に立つ？



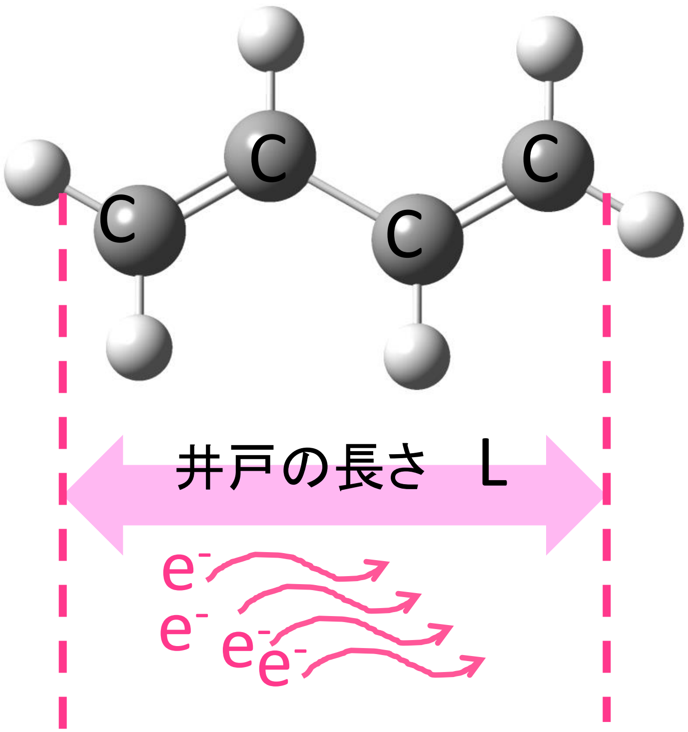
のように炭素の$\boxed{\text{2重結合-単結合}}$を繰り返す系は、
π電子と呼ばれる電子が、
分子全体をわりと自由にふらふらしているため、
井戸型モデルに近い。（π共役系分子）

井戸型の例　1-3ブタジエン　C_4H_6



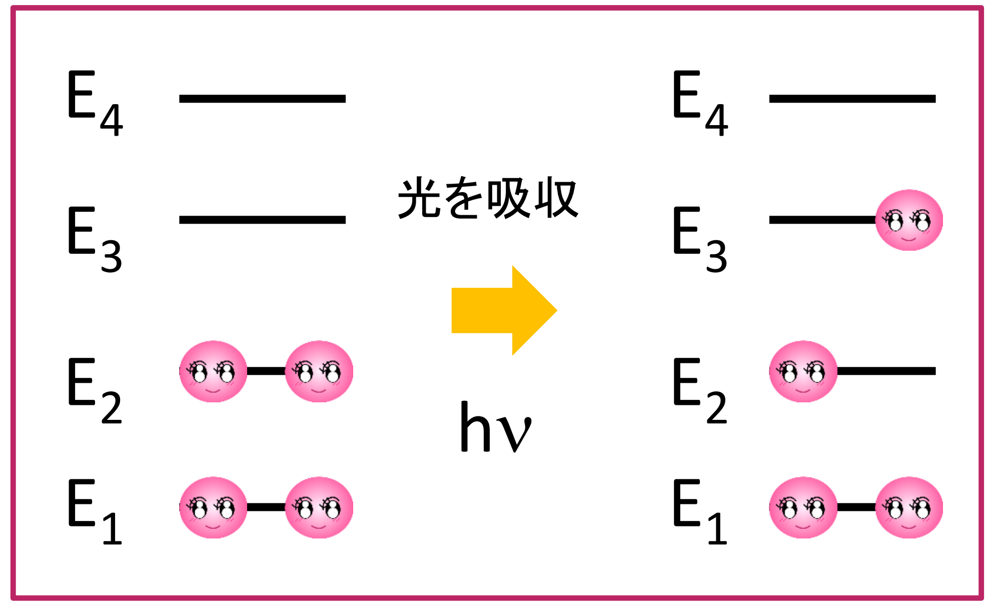
- Lの長さ: 炭素の2重結合距離を $\boxed{4}$ つ分で近似1.3 Å × $\boxed{4}$
- π電子の数　=　Lの中の炭素数　= $\boxed{4}$ 個
- 電子は低いエネルギーから2個ずつ占有してゆく。
  （理由はのちに説明）

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：$\Delta E = \boxed{E_3 - E_2} = h\nu = hc/\lambda$となる$\lambda$を計算

$$\lambda = \boxed{\frac{hc}{E_3 - E_2} = \frac{hc}{\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}(9-4)} = \frac{8mL^2c}{5h}} \Rightarrow 178.4\,nm$$

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）

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

ヒント

$$\begin{pmatrix}\text{運動エネルギー}\\ =\frac{1}{2}mv_x^2+\frac{1}{2}mv_y^2\\ =\frac{1}{2m}p_x^2+\frac{1}{2m}p_y^2\end{pmatrix}$$

- 2次元のシュレディンガー方程式は？

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

- 2次元のシュレディンガー方程式の規格化条件は？

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\overbrace{\Psi(x,y)^{*}\Psi(x,y)}^{\rho(x,y)}dxdy=1$$

$\rho(x,y)$ 確率密度（電子密度）

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）

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

ヒント

運動エネルギー

$$=\frac{1}{2}mv_x^2+\frac{1}{2}mv_y^2$$

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

- 3次元のシュレディンガー方程式は？

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

- 3次元のシュレディンガー方程式の規格化条件は？

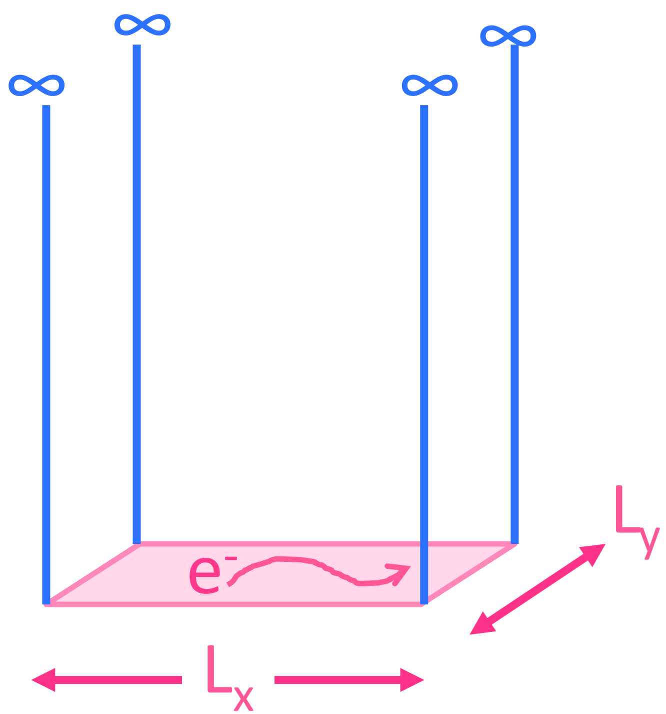
確率密度（電子密度）

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\overbrace{\Psi(x,y,z)^*\Psi(x,y,z)}^{\rho(x,y,z)}dxdydz=1$$

2次元の井戸型ポテンシャル

$$\begin{cases} U(x,y)=0 & \left(0 \le x \le L_x \text{かつ} 0 \le y \le L_y\right) \\ U(x,y)=\infty & \left(\text{上記以外}\right) \end{cases}$$

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

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \right] \Psi(x, y) = E\Psi(x, y)}$$

- 上記以外

$$\Psi(x, y) = \boxed{0}$$

②, ③　$\Psi(x, y)$をどうやって求めるか?

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

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

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

yだけに作用

$$=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\boxed{\frac{\partial^2}{\partial x^2}f(x)}\right)g(y)-\frac{\hbar^2}{2m}f(x)\left(\boxed{\frac{\partial^2}{\partial y^2}g(y)}\right)=Ef(x)g(y)$$

両辺を$f(x)g(y)$で割る

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

約分可

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

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

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

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

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

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

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

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！

$$\begin{cases} f(x)=\boxed{\sqrt{\frac{2}{L_x}}\sin\frac{n_x\pi}{L_x}x \quad n_x=1,2,\ldots} \quad E_x=\boxed{\frac{\hbar^2\pi^2n_x^2}{2mL_x^2}} \\ g(y)=\boxed{\sqrt{\frac{2}{L_y}}\sin\frac{n_y\pi}{L_y}y \quad n_y=1,2,\ldots} \quad E_y=\boxed{\frac{\hbar^2\pi^2n_y^2}{2mL_y^2}} \end{cases}$$

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?

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

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

$$=\int_{-\infty}^{\infty}\boxed{f(x)^* f(x)}\,dx\int_{-\infty}^{\infty}\boxed{g(y)^* g(y)}\,dy = 1\cdot 1 = 1$$

$$\begin{cases}\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty}\boxed{f(x)^* f(x)}\,dx = 1 \\ \displaystyle\int_{-\infty}^{\infty}\boxed{g(y)^* g(y)}\,dy = 1\end{cases}$$

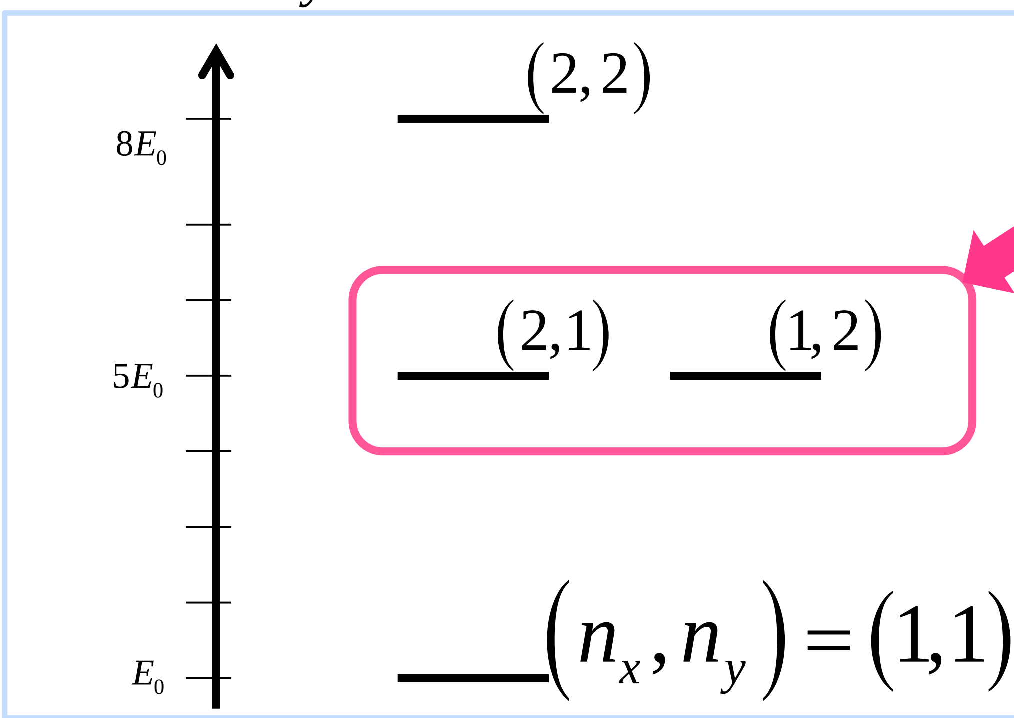
のように $f(x)$ と $g(y)$ を
個別に規格化しておけば、
全体も規格化される。

④ エネルギーは?

$$E = E_x + E_y = \boxed{\frac{\hbar^2\pi^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2}\right)}$$

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

↓

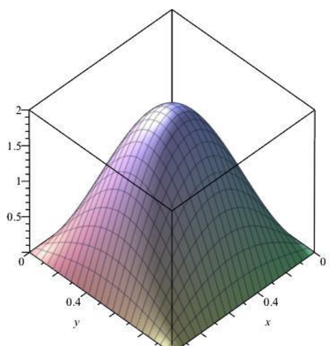
縮退という

⑤ 波動関数と確率密度は?

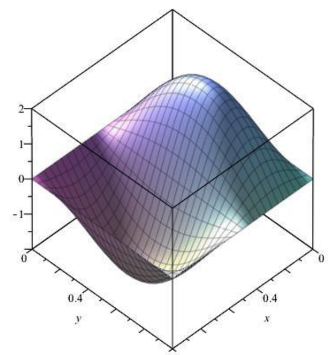
2次元シュレディンガー方程式の場合、変数がx,yの2変数なので、波動関数や確率密度の値をz方向において、3次元プロットが可能。

(2,1)と(1,2)は回転すれば同じ。縮退している。

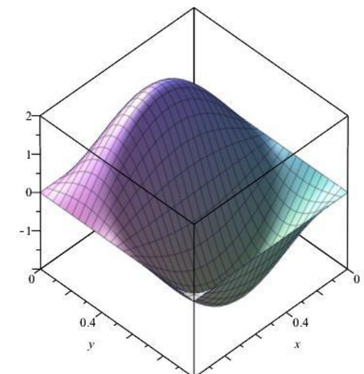
簡単のため
$L_x=L_y=1$とする



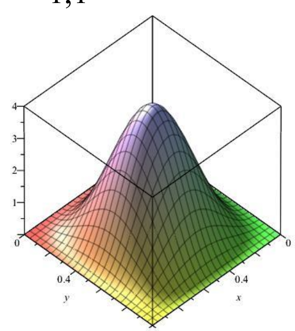
$\Psi_{1,1}(x,y)$



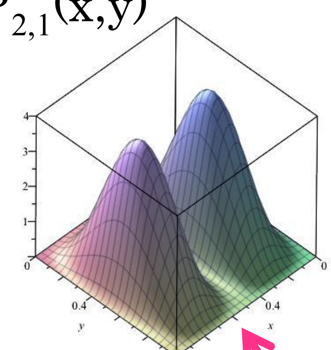
$\Psi_{2,1}(x,y)$



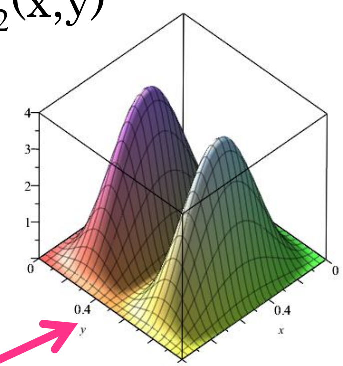
$\Psi_{1,2}(x,y)$



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



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



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

節

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！

$$\Psi_{n_x,n_y,n_z}(x,y,z)=\boxed{\sqrt{\frac{2}{L_x}}\sqrt{\frac{2}{L_y}}\sqrt{\frac{2}{L_z}}\sin\left(\frac{n_x\pi}{L_x}x\right)\sin\left(\frac{n_y\pi}{L_y}y\right)\sin\left(\frac{n_z\pi}{L_z}z\right)}$$

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?

$\boxed{\text{陰関数}}$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$\boxed{\text{陰関数}}$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、

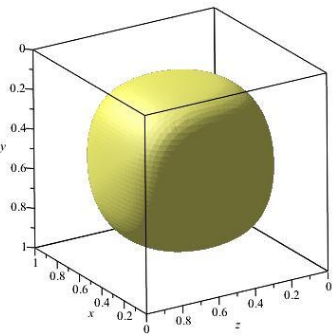
$\boxed{\text{等値}}$面と呼ばれる。

3次元井戸型ポテンシャルは?

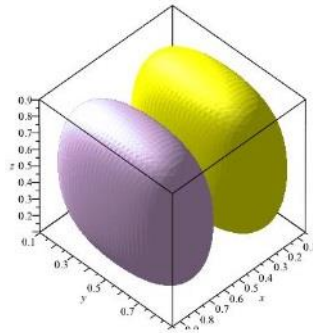
簡単のため
$L_x=L_y=L_y=1$とする

$\Psi(x,y,z)=0.3$(黄色),-0.3(ピンク)の等値面

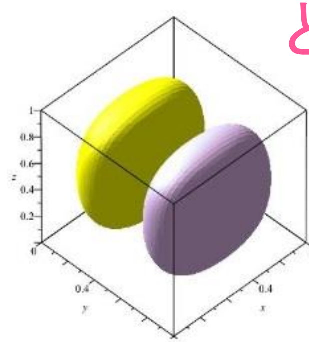
等値面の内部に
電子が存在しやすい
ととらえる。



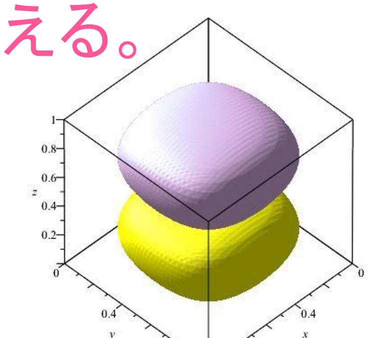
$\Psi_{1,1,1}(x,y,z)$



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

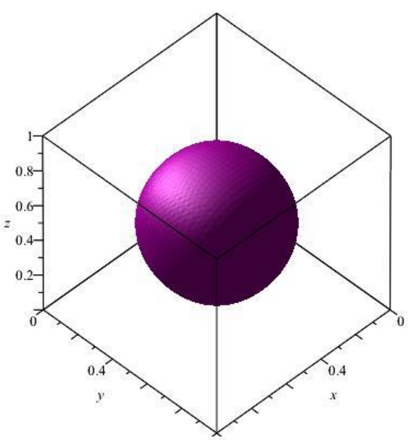


$\Psi_{1,2,1}(x,y,z)$

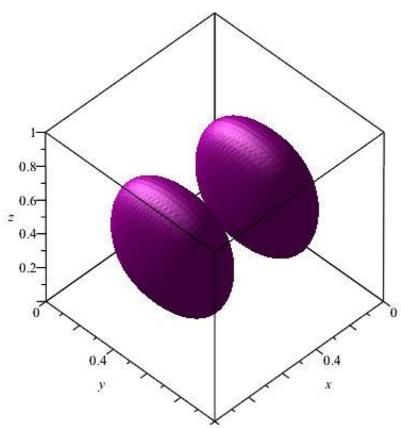


$\Psi_{1,1,2}(x,y,z)$

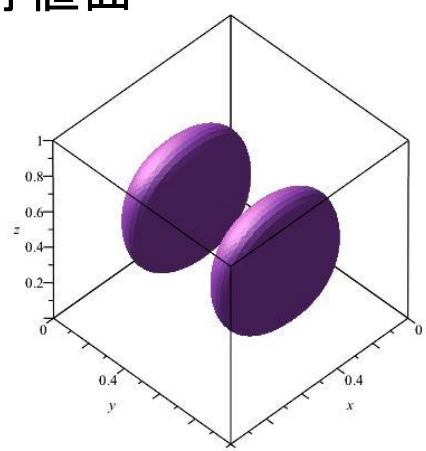
$\rho(x,y,z)=0.3$(紫)の等値面



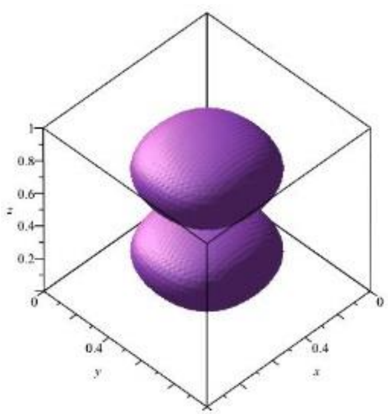
$\rho_{1,1,1}(x,y,z)$



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



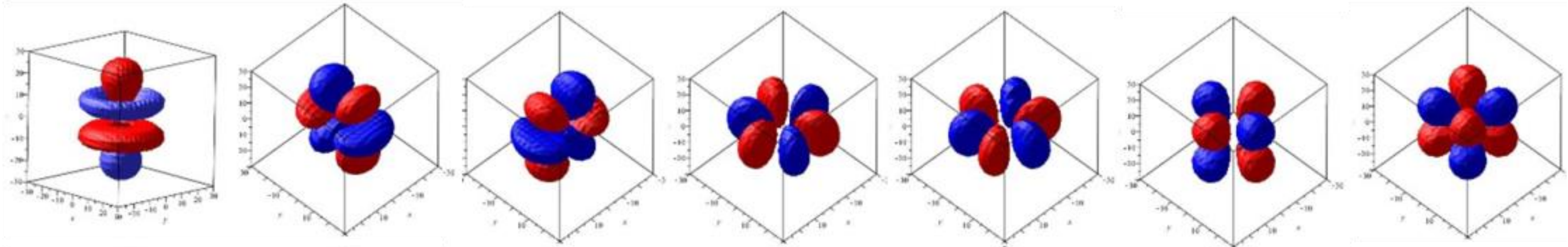
$\rho_{1,2,1}(x,y,z)$

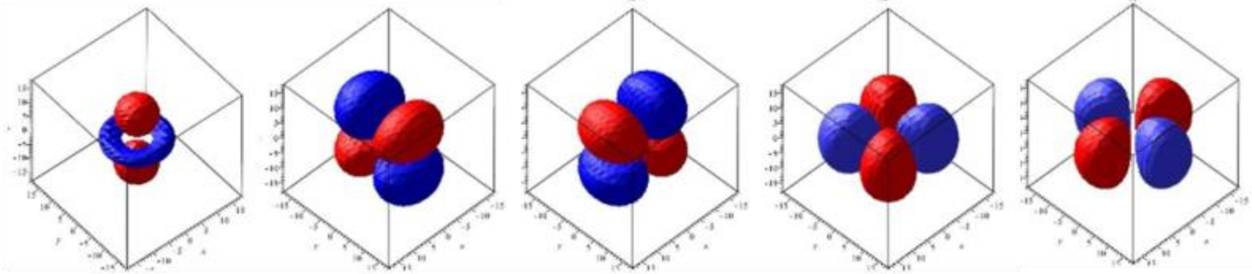


$\rho_{1,1,2}(x,y,z)$

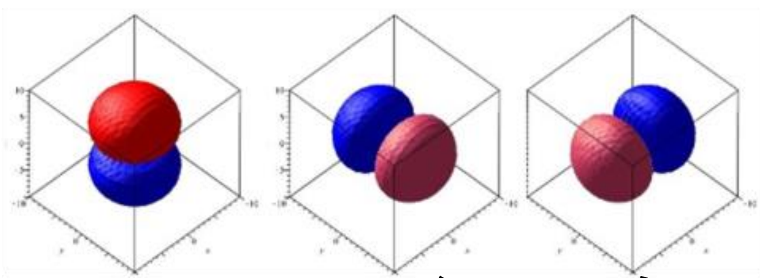
こちらも等値面図（水素原子の解）

4f

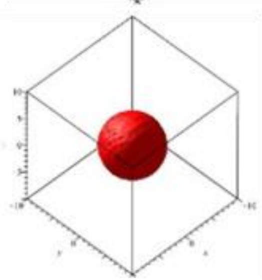




3d



2p

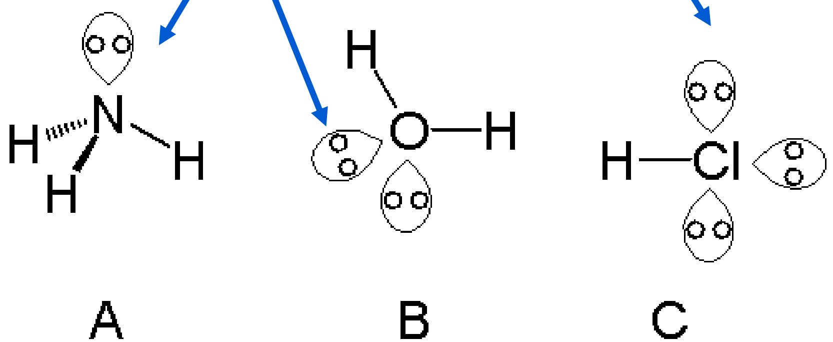


1s

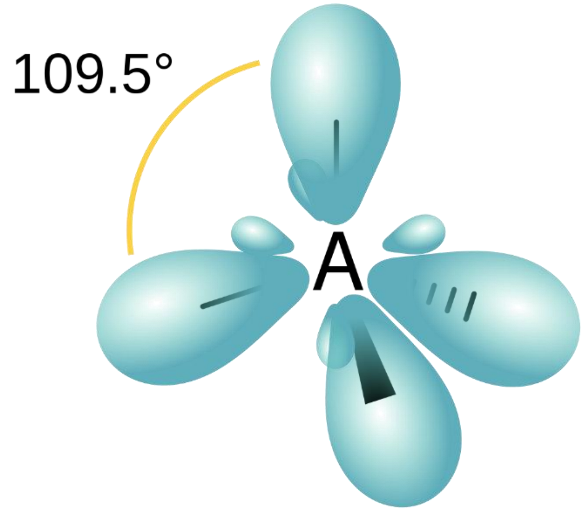
以後、一般の原子・分子の
シュレディンガー方程式の
波動関数は等値面で表現する。
波動関数の正負（位相）は色で区別する。

非共有電子対の絵なども
波動関数の等値面図の類似版

空間的に
もわっとして表現



Wikipediaより



シュレディンガー方程式の
波動関数を意味している