

【スライドの解説】

● 2

これは前回までのおさらいです。この続きからになりますので、忘れた場合は前回までのスライド・授業説明をぜひ参照願います。

● 3

これも前回授業のおさらいを含みます。

一次元の波動方程式の解 $u(x,t)$ は、[位置の方程式 $f_n(x)$ × 時間の方程式 $g_n(t)$] で示され、

$$u(x,t) = f_n(x)g_n(t) = a_n \sin \frac{n\pi x}{l} \cos(\omega_n t + \phi_n) \quad \text{の形で導かれます。}$$

この式で、 a_n は波の振幅の大きさを意味する定数、 $\sin \frac{n\pi x}{l}$ は定在波の振動波形【スライド左図】

を意味します。この正弦波（sin 波）は、いわゆる単振動（等速円運動を、ある直線上に一次元で見た状態）のときの式、 $u = \sin \omega t$ 【 u は変位、 ω は円運動の角振動数（ここでは円の半径は 1）、 t は時間】と同じような波形になると考えることもできます。

残る $\cos(\omega_n t + \phi_n)$ は時間 t の関数で、 $t=0$ のとき $\cos(\omega_n t + \phi_n) = \cos(\phi_n)$ となります。このときの ϕ_n を「位相（初期位相）」といいます。この値は、座標のとり方（波形のどの位置から時間を開始したか）に依存する位相の任意性を反映した定数項にあたります。この後にこの式を扱いますが、その際は $a_n=1$ （振幅の極大は 1）、 $\phi_n=0$ （初期位相は 0）としてモデル化します。

● 4

《この内容は参考で、結果のみを紹介します。本授業では二次元には踏み込まないことに致します。》

前回の授業のように、一次元の波動方程式は $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2}$ で示されますが、これが二次元に

なると変数 y が（位置 x と同様に）加わり、 $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u(x,y,t)}{\partial t^2}$ という式で示されます。

これらの場合の波動方程式の一般解は、一次元では $u(x,t) = a_n \sin \frac{n\pi x}{l} \cos(\omega_n t + \phi_n)$ （前回授業）

と示されますが、二次元では x 方向の距離を a 、 y 方向の距離を b として（ $a_{n,m}$ は定数項）、

$$u(x,y,t) = a_{n,m} \sin \frac{n\pi x}{a} \sin \frac{m\pi y}{b} \cos(\omega_{n,m} t + \phi_{n,m}) \quad \text{という式で示されます。つまり、位置 } (x,y) \text{ の}$$

関数として二つの正弦波の積（一次元で x のみの場合は一つの正弦波）となりますが、時間 t の関数項は一次元と変わらないこととなります。なおこの解き方も、一次元の波動方程式の解の求め方と基本的には同じ流れで解くことができます。今回の授業では省略しますが、今後の物理化学や物理学

の授業で出てきた際は是非参考にして下さい。

● 5

これは後で登場する、波のエネルギー(E)を求めた「ド・ブロイの玉転がし」というお話です。

今、距離 L の正弦波（弦の振動）を考えます。これまでも示しましたが、図のように、波長 λ と量子数 n との間には、 $2L = n\lambda$ の関係【これは前回の課題(1)です】が成り立つことがわかります。

この関係を、ド・ブロイの物質波の式 $p = h/\lambda$ の式に代入し λ を消去すると、 $p = mv = \frac{nh}{2L}$ の関係

となります。よって、波のエネルギー E は、 $E = \frac{mv^2}{2}$ より、 $E = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$ と求められ

ます。実は、この $E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$ が、後で出てくる「井戸型ポテンシャル（一次元の箱の中を自由に往復運動する電子）」のエネルギー固有値(E)にあたるものです。詳細は追って説明いたしますが、この段階で既に導くことができますので、先に触れておきました。

● 6

さらに簡単なモデルとして、時間 t に依存しない（位置 x のみの関数形となる）波動方程式を導きます。

一次元の波動方程式 $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2}$ 、およびその解 $u(x,t) = a_n \sin \frac{n\pi x}{l} \cos(\omega_n t + \phi_n)$ が

導かれていますので、これをさらに簡単なモデルにしてみます。

いま、 $a_n=1$ （振幅 1）、 $\phi_n=0$ （初期位相 0）のときを考えます。

さらに、 $f_n(x)$ の項（位置 x の式）を $\psi(x)$ とおき（ $\psi(x) = \sin \frac{n\pi x}{l}$ ）、 ω_n を ω とします。

すると、一次元の波動方程式の解は、 $u(x,t) = \psi(x) \cos \omega t$ と極めて簡単な式になります。

では、この解を一次元の波動方程式に戻してみましょう。 $\frac{1}{v^2} \psi(x) \frac{\partial^2 \cos \omega t}{\partial t^2} = -\frac{\omega^2}{v^2} \psi(x) \cos \omega t$

（ $\cos \omega t$ の二次微分）より、 $\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} \cos \omega t + \frac{\omega^2}{v^2} \psi(x) \cos \omega t = 0$ が導かれます。この式は、

$$\left(\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{\omega^2}{v^2} \psi(x) \right) \cos \omega t = 0 \quad \text{とまとめられます。}$$

この式を考えると、 $\cos \omega t = 0$ が常に成立するわけではありませんので、式が成立するためには

$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{\omega^2}{v^2} \psi(x) = 0$ でなくてはならないこととなります。このことから、この関係式を「時間

に依存しない波動方程式」といい、時間 t の関数ではない波動方程式として扱うことができます。

● 7

では、先述の「シュレーディンガー方程式」へと展開します。まず、その「シュレーディンガー方程式」についての概要です。

シュレーディンガー方程式は、オーストリアの理論物理学者 Erwin Schrödinger によって開拓された波動方程式の一つの形で、電子の粒子と波動の二重性を統合するために考案された基本方程式です。言い換えると、「粒子性・波動性をもつ粒子とはどのような振る舞いをするのか」を示す波動方程式の形として示されたものです。

ただし、いわゆる通常の数式とは異なり、やや複雑な偏微分方程式です。

《理論のお話ですので、実際に応用してみないと意義や使われ方が実感できないかと思いますが、まずは進めてみましょう。理解は後でついてくるものと思って頂いて構いません。また、量子化学や量子力学の書籍等を読み進めるときも同じです。まずは枠組みや位置づけをつかむために先へ読み進めてから、もう一度前に遡って基本を習得する方が、理解への近道ではないかと思います。みなさんがこれまで、基本的な算数を学んだ時（例えば、意味は分からないけど九九を覚えた、等々）のことを思い出してみてください。それと似たものと位置づけて頂ければ幸いです。》

「シュレーディンガー方程式」の一例をスライド（左下）に示しますが、**波動関数・固有値・ポテンシャル（エネルギー）**の各項が方程式にあります。

簡単にプロセスを説明すると、**波の関数の波長と振動数をそれぞれ運動量とエネルギーに変換し、さらにこれらの関数の偏微分により力学的エネルギーの公式を再現することで得られます。**

● 8-9

さて、話を戻します。これは前回授業での課題の解答でもありますが、波の性質から、速度 v は $v = \lambda \nu$ （このときの λ の一般的単位は [m]、 ν の一般的単位は [Hz]=[s⁻¹]ですので、速度 v の単位は [m s⁻¹]）となります。【これは前回の課題(2)です】

さらに、振動数 ν と角振動数 ω の間には、 $\omega = 2\pi \nu$ の関係があります。【これは前回の課題の問題文中にもあります】よって2つの式、おおよびド・ブROI波長の式 $\lambda = \frac{h}{p}$ より、「時間に依存しない

波動方程式」 $\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{\omega^2}{v^2} \psi(x) = 0$ は、 $\frac{\omega^2}{v^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} = \frac{p^2}{\hbar^2}$ を用いて、 $\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{p^2}{\hbar^2} \psi(x) = 0$ と

置き換えられます（この式で、運動量 p と、位置 x についての関数 $\psi(x)$ のみで簡単に示されたことになります）。

なお、ここで出てくる「ディラック定数（換算プランク定数）」の $\hbar$ は、 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ で示される定数です。このディラック定数は、振動数 ν と角振動数 ω の関係（ $\omega = 2\pi \nu$ ）より、 $E = h\nu = \hbar\omega$ の式でよく使われています。

では、時間に依存しない波動方程式 $\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{p^2}{\hbar^2} \psi(x) = 0$ を使って、時間に依存しないシュレーディンガー方程式（粒子性と波動性をもつ物質の基本方程式）にしてみましょう。

● 10

まず、 p （運動量）について、系の全エネルギーの関数として考えると、

・粒子の全エネルギー E は、運動エネルギー $(\frac{1}{2}mv^2)$ とポテンシャルエネルギーの和となる。

・いま、ポテンシャルエネルギーを $U(x)$ とする。

すると、運動エネルギー $\frac{1}{2}mv^2$ は、 $p = mv$ より $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$ と置き換えることができるので、

全エネルギー E は、 $E = \frac{p^2}{2m} + U(x)$ と示される。これを变形して、 $p^2 = 2m\{E - U(x)\}$ となる

ので、この式を時間に依存しない波動方程式 $\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{p^2}{\hbar^2} \psi(x) = 0$ に代入すると「シュレーディン

ンガー方程式」 $\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} \{E - U(x)\} \psi(x)$ となる。これを变形して、

$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + U(x) \psi(x) = E \psi(x)$ が、時間に依存しない定常状態のシュレーディンガー方程式として示されました。

● 11

このシュレーディンガー方程式は、「ハミルトニアン」「固有関数（波動関数）」「固有値（エネルギー固有値）」の各項に分けて、簡単に示すことができる方法でもあります。

いま、 $\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2} \{E - U(x)\} \psi(x) = 0$ （時間に依存しない定常状態のシュレーディンガー方程式）

を例にすると、左辺の $\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \right\}$ の項を演算子（数式の一部）として、「 $\hat{H}$ 」（Hハット）

の記号で置き換えることができます。すると、 $\hat{H} \psi(x) = E \psi(x)$ という非常に簡単な式で表記でき

ることになります。このとき、「 $\hat{H}$ 」演算子のことを「ハミルトニアン」、「 $\psi(x)$ 」を「固有関数（波動関数）」、「 E 」を「固有値（エネルギー固有値）」とそれぞれ呼びます。

【スライド 11】の下半分、 $\hat{A} \psi(x) = a \psi(x)$ の例の場合も同じで、 a が固有値（エネルギー固有値）、

ψ が固有関数（波動関数）です。最下段に例を示しますが、 $\hat{A}$ が $\frac{d^2}{dx^2}$ 、 $\psi(x)$ が $\sin \alpha x$ となる

シュレーディンガー方程式 $\hat{A} \psi(x) = a \psi(x)$ では、固有値（エネルギー固有値）は

$$E = \frac{d^2}{dx^2} \sin \alpha x = -\alpha^2 \sin \alpha x \text{ と求められます。}$$

● 12

もう一つ例として、1個の粒子が、ポテンシャルエネルギー $U(x)$ の場の中で一次元の運動をする場合を考えます。このときの「シュレーディンガー方程式」を立てるとします。

全エネルギー E は $E = \frac{p^2}{2m} + U(x)$ 【スライド 10】です。

ここで、運動量 p ($\frac{p^2}{2m}$ の項) を演算子に変えたシュレーディンガー方程式にすることができます。

この場合は、 $p \rightarrow \hat{p}$ と置き換え、ここに「運動量演算子」 $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$ を導入します。

この $-i\hbar \frac{d}{dx}$ とは、二乗すれば $-\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}$ になる項という意味です。これを用いた場合、

$$\frac{1}{2m} \hat{p}^2 = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \text{ となるため、 } E\psi(x) = \left\{ \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + U(x) \right\} \psi(x) = \hat{H}\psi(x) \text{ と}$$

同じ意味となります。

このような虚数項を含んだ「運動量演算子」 $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$ は、これから出てくるかと思います（実際、多くの形式のシュレーディンガー方程式で使われる有名な演算子です）。

● 13

前のスライドから、さらに条件を加え、「シュレーディンガー方程式」の固有関数（波動関数）と固有値（エネルギー固有値）を求めます。ここで例とするのは、「一次元の井戸型ポテンシャル」といわれる代表的なケースです。

いまスライド右図のように、 x 軸上で $0 \leq x \leq a$ の部分を自由に動き回る粒子を考えます。

ポテンシャルエネルギーを $U(x)$ として、 $0 \leq x \leq a$ のとき、 $U(x)=0$ となり、それ以外の区間 ($0 > x$, $x > a$ のとき) は、 $U(x) = \infty$ となり不安定化して存在できない状態になるとします。このとき、

粒子のシュレーディンガー方程式 $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$ を立て、固有関数 $\psi(x)$ と固有値 E を求めます。

● 14

$0 \leq x \leq a$ のとき ($U(x)=0$)

$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x)$ 、 $U(x)=0$ なので、 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$ となります。よってシュレーディンガ

一方程式は、 $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x)$ となります。

この場合、固有関数 $\psi(x)$ は、 k および A, B を定数として、 $\psi(x) = A\cos kx + B\sin kx$ 【前回授業・スライド 14】と置くことができます。後で各定数 k, A, B を求めますが、この関数は二階微分すると

$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = -k^2(A\cos kx + B\sin kx) = -k^2\psi(x)$ の形になるためです。これを用いて固有値 E

は、 $E\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}(A\cos kx + B\sin kx) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\psi(x)$ と導かれるので、 $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

と求められます。

● 15

$0 > x, x > a$ のとき ($U(x) = \infty$)

$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U(x) = \infty$ が成立することになります。これは、「物理量を決定する方程式において、その各項は有限の値にとどまる条件がある。」ことに反しますので、関数（固有関数）の値は 0 となります（ $\psi(x) = 0$ のときだけ、 $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x) = 0$ が成り立つため）。

$x = 0, x = a$ のとき

これらの場合も、関数（固有関数）の値は 0 となります。これは、両端に位置することから「シュレーディンガー方程式の解は連続性が条件となる」ことに反するためです。後でこの系に似た例で登場する予定ですが、 $x = 0, x = a$ のとき（静止しない粒子の）存在確率は 0 となります。

よって、 $\psi(0) = \psi(a) = 0$ が得られ、これが「境界条件」【前回授業スライド 12】になります。これを用いて、各定数を求めます。

固有関数 $\psi(x)$ は、 k および A, B を定数として、 $\psi(x) = A\cos kx + B\sin kx$ 【スライド 15】と置いた場合、 $\psi(0) = 0$ なので $\psi(0) = A\cos kx = 0$ となり、この式を満たすには $A = 0$ になります。また、 $\psi(a) = B\sin ka = 0$ も成り立ちますので、 $ka = n\pi$ のときのみ式を満たすことになります。

よって、これを変形した $k = \frac{n\pi}{a}$ (n は自然数) を以下それぞれ代入して、

固有関数は、 $\psi(x) = B\sin kx$ より、 $\psi(x) = B\sin \frac{n\pi}{a}x$ (n は自然数、ここでは定数 B が残ります。

す。次回の授業で触れる予定ですが、定数 B は $B = \sqrt{\frac{2}{a}}$ と求められます。）

固有値は、 $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ より、 $E = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2} = \frac{\hbar^2 n^2}{8ma^2}$ と導くことができました。

これらを用いて、次回の授業ではこの式の意味を考えながら、「電子の存在確率」を求めるプロセスへと展開します。

- 16【ヒントのみ】

今回の授業での課題です。なお、 $\sin(\alpha x)$ の二階微分の式は【スライド 11】の最下段に示しました。結局、固有値（エネルギー固有値） E は、「ド・ブロイの玉ころがし」【スライド 5】で登場した波のエネルギーと一致することがわかんと思います。

《 次のような式の展開 「二階微分しても元の関数形が残る例」 は、この世界では非常によく使われます。 》

$$\frac{d^2}{dx^2} a \sin bx = -ab^2 \sin bx = -b^2 (a \sin bx) \quad \text{【この課題ではこれを使います】}$$

$$\frac{d^2}{dx^2} (A \cos kx + B \sin kx) = -k^2 (A \cos kx + B \sin kx)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} (Ae^{iax} + Be^{-iax}) = -a^2 (Ae^{iax} + Be^{-iax})$$