

生命環境化学特別演習 (物理化学)

2025.6.2 (第3回)
波動方程式・波動関数(2)
「シュレーディンガー方程式」

有谷 博文



おさらいです

ボーアの量子条件

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

$$r = \frac{n^2 h^2 \varepsilon_0}{\pi m e^2} = 0.053 n^2 \text{ [nm]}$$

$$E = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{m e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2}$$

ド・ブロイ波長 (λ)

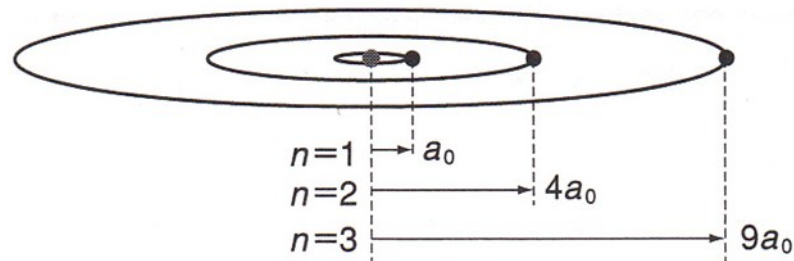
$$\lambda = h / mv = h / p$$

一次元の波動方程式

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2}$$

一次元の波動方程式の解 $u(x,t)$

$$u(x,t) = f_n(x)g_n(t) = a_n \sin \frac{n\pi x}{l} \cos(\omega_n t + \phi_n)$$



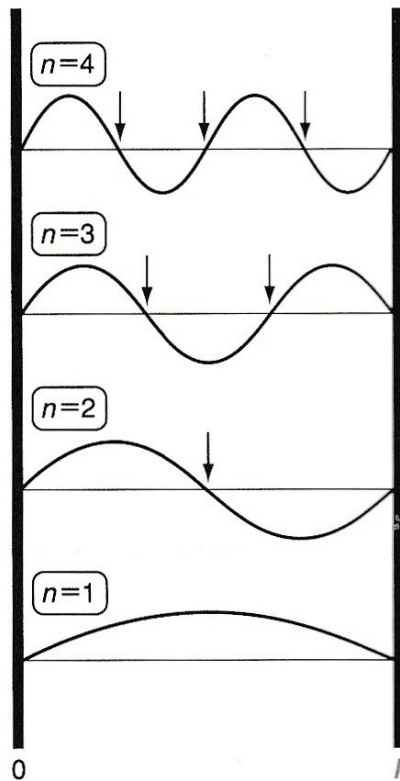
ボーア原子の軌道半径

n が大きくなるにしたがって、軌道半径も大きくなる。

$$a_0 = \frac{h^2 \varepsilon_0}{\pi m e^2} = 0.053 \text{ [nm]}$$

$n=1$ のときの半径をボーア半径 (a_0)

波動方程式 (変位 u , 位置 x , 時間 t)



一次元の弦の振動

弦の両端は固定されている。矢印は節の位置を示す。

$$f_n(x) = \sin \frac{n\pi x}{l}$$

位置に関する方程式

一次元の波動方程式の解 $u(x,t)$

位置の方程式 $f_n(x)$ × 時間の方程式 $g_n(t)$

$$u(x,t) = f_n(x)g_n(t) = a_n \sin \frac{n\pi x}{l} \cos(\omega_n t + \phi_n)$$

この式の意味を考えると、

- a_n は、振動の振幅の大きさ
- $\sin(n\pi x/l)$ は、定在波の振動波形
(単振動の変位 u は、角振動数を ω 、
時間を t として、 $u = \sin \omega t$)
- $\cos(\omega_n t + \phi_n)$ は、「位相」= 平行移動関数
(例えば、 t 秒後に $\omega_n t + \phi_n$ 右に移動)

この ϕ_n は、 $t = 0$ のときの「初期位相」という。

二次元の波動方程式 (参考)

一次元の
波動方程式

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2}$$

一次元の波動方程式の解

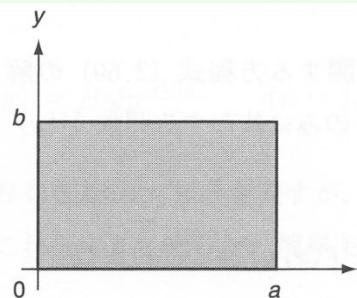
$$u(x, t) = a_n \sin \frac{n\pi x}{l} \cos(\omega_n t + \phi_n)$$

二次元の
波動方程式

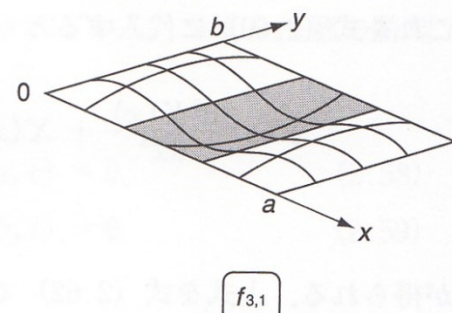
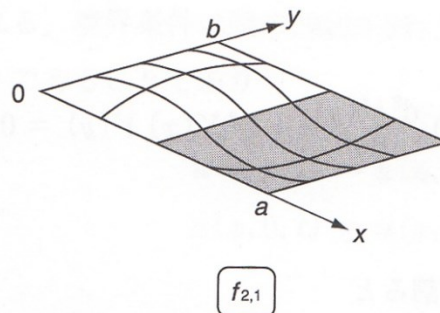
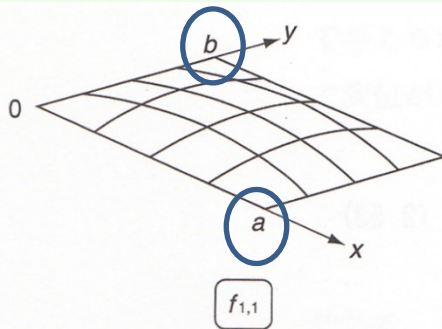
$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u(x, y, t)}{\partial t^2}$$

二次元の波動方程式の解

$$u(x, y, t) = a_{n,m} \sin \frac{n\pi x}{a} \sin \frac{m\pi y}{b} \cos(\omega_{n,m} t + \phi_{n,m})$$



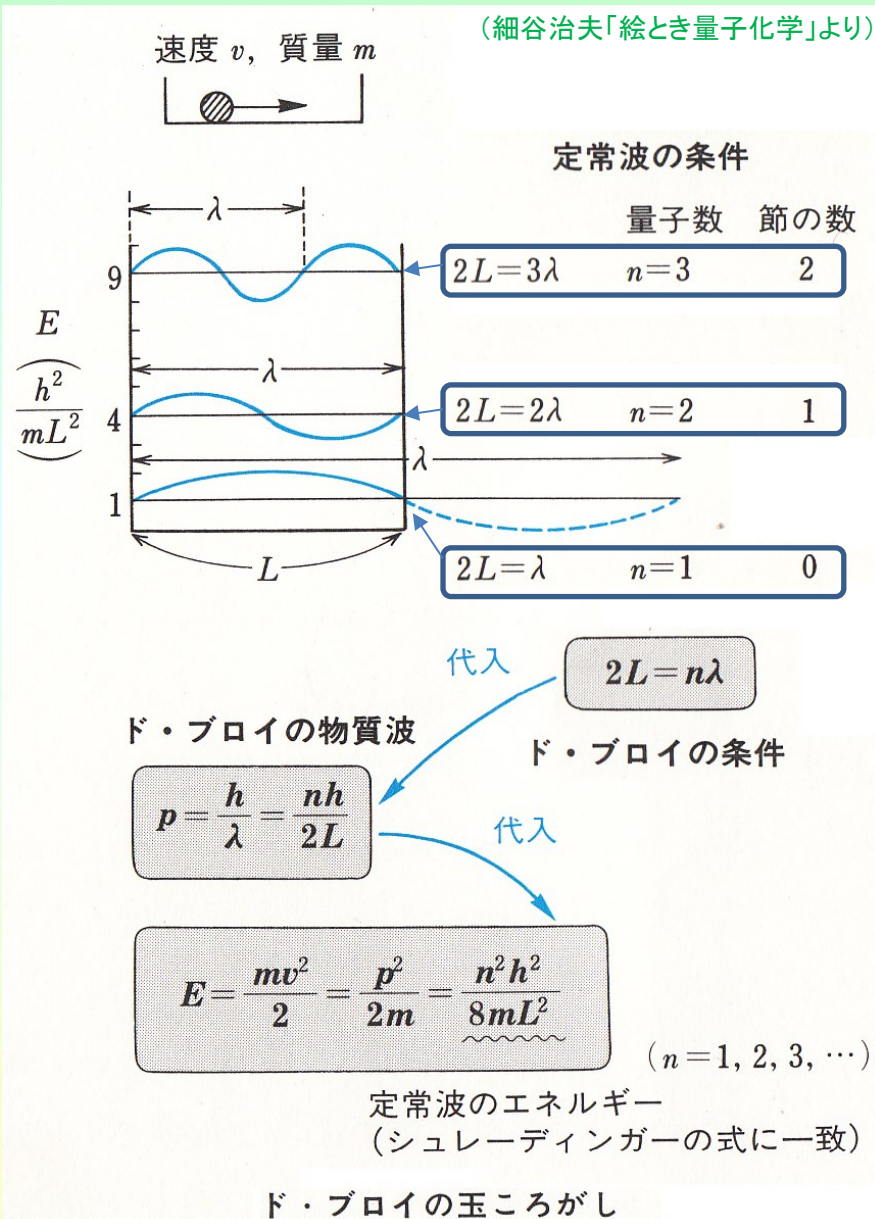
二次元の長方形の膜の座標
一辺の長さが a , b の長方形の膜
 xy 平面上にあるとする。



二次元の膜の振動

波形は n と m の値によって特徴づけられる。

ド・ブロイの玉転がし



いま、長さ L のときの位置に関する波動方程式 (sin波) を考えると、

量子数 n のとき、 $2L = n\lambda$ の関係。

ド・ブロイの物質波の式 $p = h/\lambda$ に

$\lambda = 2L/n$ を代入すると、運動量 p は、

$$p = mv = \frac{nh}{2L} \quad \text{となる。}$$

よって、波のエネルギー E は、

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

と求められる。

このエネルギーは、後の「井戸型ポテンシャル」の際に登場します。

時間 t に依存しない波動方程式

一次元の波動方程式

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2} = 0$$

一次元の波動方程式の解 $u(x,t)$

$$u(x,t) = f_n(x)g_n(t) = a_n \sin \frac{n\pi x}{l} \cos(\omega_n t + \phi_n)$$

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

また、 $f_n(x)$ の項 (位置 x の式) を $\psi(x)$ とおく。

$$\psi(x) = \sin \frac{n\pi x}{l}$$

一次元の波動方程式の
簡単な解 (ω_n を ω として)

$$u(x,t) = \psi(x) \cos \omega t$$

これを、一次元の波動方程式に代入すると、 $\frac{1}{v^2} \psi(x) \frac{\partial^2 \cos \omega t}{\partial t^2} = -\frac{\omega^2}{v^2} \psi(x) \cos \omega t$ より、

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} \cos \omega t + \frac{\omega^2}{v^2} \psi(x) \cos \omega t = 0$$

となる。常に $\cos \omega t = 0$ ではないので、

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{\omega^2}{v^2} \psi(x) = 0$$

が条件として成り立つ。この式を、

時間に依存しない波動方程式

という。

「シュレーディンガー方程式」

ド・ブロイの物質波をもとにした、
「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。現在では量
子力学の基礎方程式。

エネルギーと運動量との関係式と
矛盾しない形の波動方程式で、
その解は波動関数となる。

時間に依存しない一次元の
シュレーディンガー方程式の例

波動関数

固有値 ポテンシャル

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

全ての物質は粒子であり波である。
その運動は確率的にしか予測するこ
とができない。

シュレーディンガー 方程式の導入

【古典力学】

粒子は粒子
波は波
(互いに独立的)
運動は完全に
予測可能

運動方程式

【量子力学】

全てにおいて
粒子かつ波
運動は「確率的」
な予想しか不可能

シュレーディンガー 方程式



Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger

オーストリアの理論
物理学者。1933年、
ディラックとともに
ノーベル物理学賞
受賞。

波の性質から、速度 v は $v = \lambda \nu$ で示すことができる。

これは【前回授業の「課題」(2)です】

また、振動数 ν と角振動数 ω の間には、 $\omega = 2\pi\nu$ の関係がある。

これは【前回授業の「課題」問題文にも示しました】

【スライド 6】

時間に依存しない
波動方程式

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{\omega^2}{v^2} \psi(x) = 0 \quad \text{について、} \frac{\omega^2}{v^2} \quad \text{の項は}$$

上の二つの式を代入して、 $\frac{\omega^2}{v^2} = \frac{4\pi^2 \nu^2}{\lambda^2 \nu^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2}$ と置き換えられる。さらに、

ド・ブロイ波長 の式 $\lambda = h / mv = h / p$ を用いて運動量 p に置き換えると、

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad \text{を用いて、} \left(\frac{\omega^2}{v^2} = \right) \frac{4\pi^2}{\lambda^2} = \frac{4\pi^2 p^2}{h^2} = \frac{p^2}{\hbar^2} \quad \text{となる。}$$

$\hbar$ をディラック定数(または換算プランク定数)とよぶ。

《次スライドへ》

ディラック定数(換算プランク定数) $\hbar$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.055 \times 10^{-34} \text{ [J s]}$$

振動数 ν と角振動数 ω の関係 $\omega = 2\pi\nu$

より、 $E = h\nu = \hbar\omega$ がよく使われる。

(読み) エイチバー

時間に依存しない波動方程式

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{\omega^2}{\nu^2} \psi(x) = 0$$

に、

$$\frac{\omega^2}{\nu^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} = \frac{p^2}{\hbar^2}$$

を代入すると、

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{p^2}{\hbar^2} \psi(x) = 0$$

が導かれる。(p と $\psi(x)$ の単純な式となった)



では、この 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、

《次スライドへ》

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。

ここで、ポテンシャルエネルギー を $U(x)$ とおく。

運動エネルギーは、 $p = mv$ より、 $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$ となるので、

全エネルギー E は、 $E = \frac{p^2}{2m} + U(x)$ と示される。

時間に依存しない波動方程式

これを、 $\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{p^2}{\hbar^2} \psi(x) = 0$ に $p^2 = 2m\{E - U(x)\}$ で代入すると、

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

これを变形して、

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

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

ハミルトニアンと固有値

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

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

$\psi(x)$ でまとめると、

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

と置き換えられる。

表記法

この項を、「**演算子**」 $\hat{H}$ という形でまとめた式に

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

この $\hat{H}$ を「**ハミルトニアン**」とよぶ〔 $\hat{}$ (ハット) 付記〕。

ある演算子 $\hat{A}$ に対して、定数 a と関数 ψ が $\hat{A}\psi = a\psi$ を満たすとき、

この定数 a を「**固有値(エネルギー固有値)**」、関数 ψ を「**固有関数**」という。

【例】 演算子 $\frac{d^2}{dx^2}$ の固有関数が $\sin \alpha x$ であったときの固有値 a は、

$$\psi(x) = \sin \alpha x$$

$$a \psi(x) = \frac{d^2}{dx^2} \sin \alpha x = -\alpha^2 \sin \alpha x \quad \text{より}$$

$$a = -\alpha^2$$

1個の粒子が、ポテンシャルエネルギー $U(x)$ の中で一次元の運動をする場合を考える。

全エネルギー E は、 $E = \frac{p^2}{2m} + U(x)$ 《2つ前のスライド》

これをシュレーディンガー方程式にすると、運動エネルギーの項 $\frac{p^2}{2m}$ を演算子に書き換える。このとき、 $p \rightarrow \hat{p}$ と置き換え、

「運動量演算子」 $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$ を導入する。

シュレーディンガー方程式で頻出の演算子です。

$$\frac{1}{2m} \hat{p}^2 = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad \text{となるため}$$

$$E\psi(x) = \left\{ \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + U(x) \right\} \psi(x) = \hat{H}\psi(x) \quad \text{と同義}$$

《1つ前のスライド》

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

をハミルトニアンの式

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

とすると、 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x)$

この運動エネルギーの項と同じ意味となる。

一次元の井戸型ポテンシャル

いま、 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る。
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、 $U(x) = 0$

$0 > x, x > a$ のとき、 $U(x) = \infty$

($x = 0, x = a$ の壁を越えられない)

の条件(一次元の井戸型ポテンシャル)で与えられる。

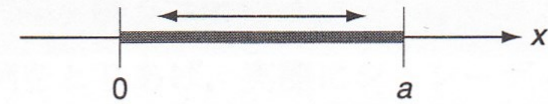
このときの、粒子のシュレーディンガー方程式($\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$)を立て、固有関数($\psi(x)$)と固有値(E)を求める。

先の例と同じ考え方で、シュレーディンガー方程式を立てられる。

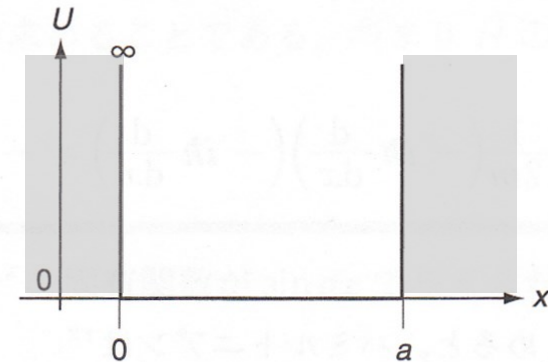
$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x)$$

演算子 [運動エネルギー] + [ポテンシャルエネルギー]



(a)



(b)

井戸型ポテンシャル

(a) 一次元の井戸型ポテンシャル中の自由粒子の運動と

(b) 一次元の井戸型ポテンシャル。

$0 \leq x \leq a$ のとき、 $U(x) = 0$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x)$$

よって、

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

なので、シュレーディンガー方程式は、

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

この固有関数 $\psi(x)$ は、
 k を定数として右の式

【前回授業・スライド14参照】

$$\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx$$

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

で与えられる。

よって、固有値(エネルギー固有値) E は、

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

より、

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

と(この段階では)求められる。

$0 > x, x > a$ のとき、 $U(x) = \infty$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) = \infty$$

$$\psi(x) = 0$$

$0 = x, x = a$ のとき

$$\psi(0) = \psi(a) = 0$$

「境界条件」 となる。従って、

$$\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx \quad \text{について、} x = 0 \text{ のとき } A = 0$$

また、 $x = a$ のとき $B \sin ka = 0$ 。これを満たすのは、 $ka = n\pi$

よって $k = \frac{n\pi}{a}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) を代入して、

固有関数 $\psi(x)$ は

$$\psi(x) = B \sin \frac{n\pi}{a} x$$

固有値(エネルギー固有値) E は

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

より、

$$E = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2} = \frac{h^2 n^2}{8ma^2}$$

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。さらに、シュレーディンガー方程式の解は連続性が条件となる。

よって、ポテンシャルが無限大になる領域およびその境界では波動関数の値が0にならねばならない ($\psi(x)=0$)。

課題です

距離 L の一次元の箱の中を往復運動する電子について、位置を x 、質量を m 、位置エネルギーを 0 とすると、そのシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) \quad \text{と示される。}$$

また、この解(固有関数)は

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (n \text{ は自然数}) \text{ となる。}$$

このときのエネルギー固有値 E を、($\psi(x)$ を含まない式で) 求めよ。

