

生命環境化学特別演習 (物理化学)

2025.6.9 (第4回)

井戸型ポテンシャル・規格化と存在確率

有谷 博文



おさらいです

一次元の波動方程式

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

一次元の波動方程式の解 $u(x, t)$

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

一次元の波動方程式の簡単な解

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

シュレーディンガー方程式の導入

$\hat{H}$ ハミルトニアン

$\psi(x)$ 固有関数(波動関数)

E 固有値(エネルギー固有値)

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

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

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

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

一次元の井戸型ポテンシャル

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、

$$0 \leq x \leq a \text{ のとき、 } U(x) = 0$$

$$0 > x, x > a \text{ のとき、 } U(x) = \infty$$



シュレーディンガー方程式

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

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

固有関数 $\psi(x)$

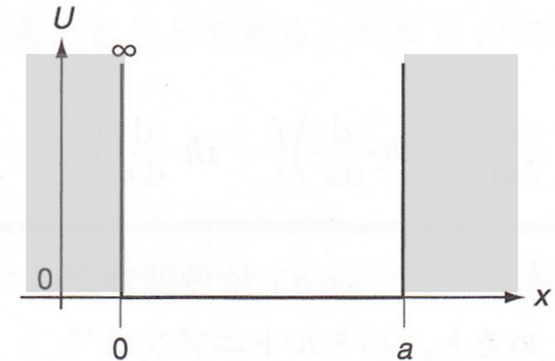
$$\psi(x) = B \sin \frac{n\pi}{a} x$$

固有値(エネルギー固有値) E

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



(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。

シュレーディンガーの猫（お話）

中の見えない密閉できる箱と、放射性物質ラジウム、放射線検出器とリレー装置、ハンマー、青酸を用意する。

ラジウムから出る放射線を検出装置が検知したらリレーに電流が流れ、ハンマーが青酸ガスの入った瓶を叩き割るように設定する。

検出器がラジウムを検知する確率を50%として、この状態でこの箱の中に猫を入れて密封する。

実験後、猫はどういう状態か？

ニュートン力学（古典力学）

猫は生きているか、死んでいるかの二者択一である。

シュレーディンガー（量子力学）

猫は「生きた猫(50%)と死んだ猫(50%)」という二つの状態が重なり合っている。この「重ね合わせ」の考え方が、正か誤かを確かめる手段は何も持っていない。

未来には複数の可能性があり、どれが実現するかは確率で決まる。



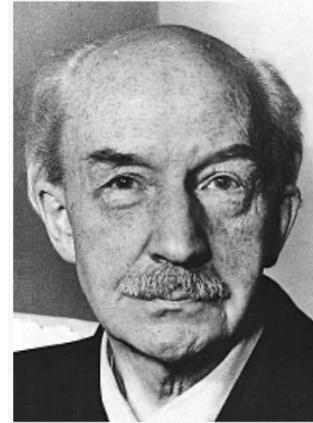
一定の時間がたった後、
猫は死んでいるか生きているか。
答えは箱を開けるまでわからない状態

（「朝日新聞デジタル」より）

ボルの解釈

ボルンにより、波動関数の絶対値の2乗が、ある場所で粒子を見つける確率に比例するという波動関数の確率解釈
(提案) 後に受け入れられ現在の基盤に

「ボルの解釈」



マックス ボルン
(ドイツ・1882-1970)
1954年ノーベル物理学賞
量子力学
(特に波動関数の確率解釈の提唱)

いま、シュレーディンガー方程式の「固有関数」項のみを取り出した関数を単独の状態で「波動関数」 $\psi(x)$ と(以降)いう。

ここで、 $\psi(x)$ の複素共役 ($\psi(x)$ の関数の中の i を全て $-i$ に置き換えた関数) を $\psi^*(x)$ とおくと、区間 x から dx の領域に粒子が存在する確率を

$$\psi^*(x) \cdot \psi(x) dx = |\psi(x)|^2 dx$$

に比例するものと解釈した。

ではこれを適用して、「全区間を足し合わせたものが 1 となる」形で使えばよい。

$$\int \psi^*(x) \cdot \psi(x) dx = \int |\psi(x)|^2 dx = 1$$

存在確率として解釈

$$\int |\psi(x)|^2 dx = 1$$

波動関数が粒子の存在確率を示すとき、
考えられる全区間に対して、波動関数の二乗の積分
(全部の場合の足し合わせ)が1となる。

この式の形にすることを、**波動関数の「規格化」**という。

では、これを一次元の井戸型ポテンシャルの場合に適用すると、

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

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

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

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

これを、上の確率を示す式に代入
($0 \rightarrow a$ で積分)すると、

$$\int_0^a |\psi(x)|^2 dx = \int_0^a B^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx = 1 \quad \text{となり、}$$

$$B^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx = B^2 \left[\frac{x}{2} - \frac{\sin(2n\pi x / a)}{4n\pi / a} \right]_0^a$$

$$\int \sin^2 ax \, dx = \frac{x}{2} - \frac{\sin 2ax}{4a} + C \quad \text{の関係式を用いて、}$$

$$= B^2 \left(\frac{a}{2} - \frac{\sin 2n\pi}{4n\pi / a} \right) = B^2 \cdot \frac{a}{2}$$

ここで、 n が自然数なので、
 $\sin 2n\pi = 0$ が常に成立する。

《次のスライドへ》

よって、 $\int_0^a |\psi(x)|^2 dx = B^2 \cdot \frac{a}{2} = 1$ が導かれ、 $B > 0$ として $B = \sqrt{\frac{2}{a}}$ となる。

【前回課題の式です】

一次元の井戸型ポテンシャル

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

ハミルトニアン

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

固有関数
(波動関数)

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x$$

固有値
(エネルギー固有値)

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

さらに、これを解く際に条件とした「境界条件」について 【前回授業】

$0 \leq x \leq a$ のとき、 $U(x) = 0$

このときの、 $x = 0, x = a$ について

$x = 0$ のとき

$$\psi(0) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a} \cdot 0\right) = 0$$

$x = a$ のとき

$$\psi(a) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a} \cdot a\right) = 0$$

∴ (n が自然数)
 $\sin n\pi = 0$

よって、境界の $x = 0, x = a$ いずれも $|\psi(x)|^2 = 0$ となり粒子は存在しない。

波動関数 $\psi(x)$ の概要 (一次元の井戸型ポテンシャル)

右図のように、両端を 0 とする
波動関数の形は n の値で決まる。

この n の値を、
一般に「量子数」という。

固有関数
(波動関数)

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x$$

$$\psi^2(x) = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{n\pi}{a} x$$

図左が $\psi(x)$

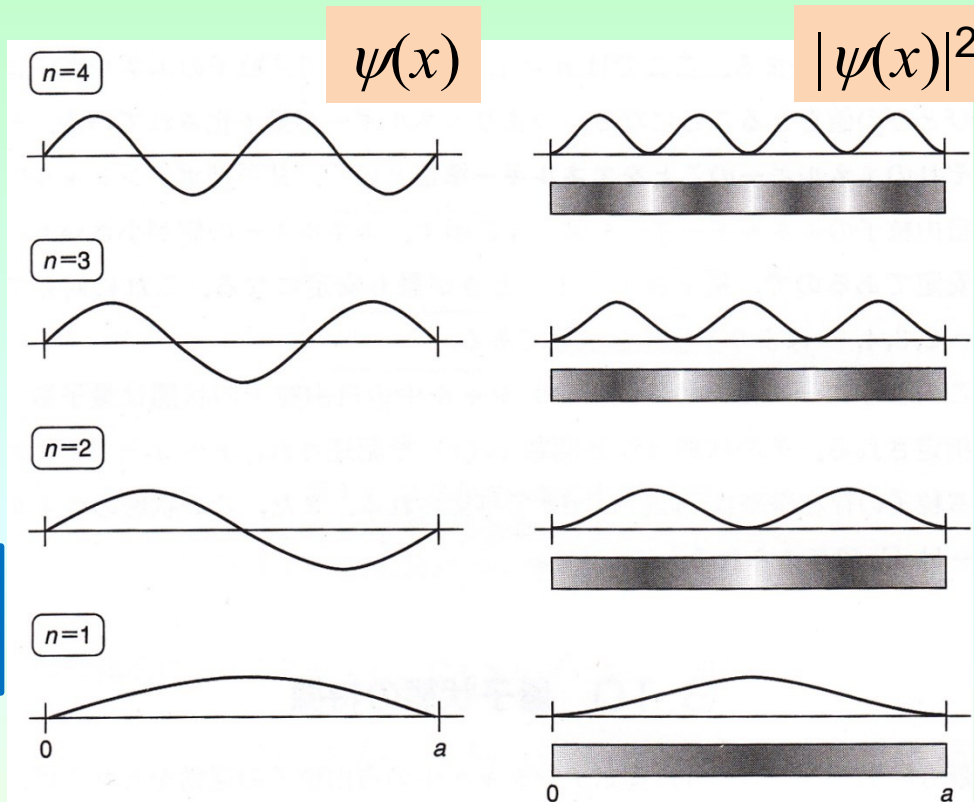
図右が $|\psi(x)|^2$

波長(λ)は $2a/n$

極大の数 = n



$|\psi(x)|^2$ の極大の部分 = $\psi(x)$ の極大(+位相)と極小(-位相)の部分
が、最も(粒子の)存在確率が高いことになる。



一次元の井戸型ポテンシャル中の自由粒子の波動関数の概略

図中のバーは $|\psi(x)|^2$ の値を濃淡で表している。一次元の井戸型ポテンシャルなのでバーの上下方向の幅は無視する。

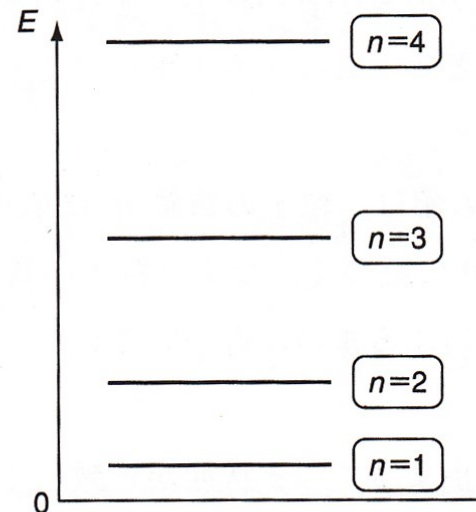
固有値
(エネルギー固有値)

量子力学

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

n が大になるに従い、エネルギーは大きく上昇(不安定化)する。

$n=1$ (最安定状態=「基底状態」)
のエネルギーを
「**ゼロ点エネルギー**」という。



一次元の井戸型ポテンシャル中の自由粒子の
エネルギー準位図

エネルギー準位図は、下向きにエネルギーの値が小さくなるように描く。したがって $n=1$ の準位が最も安定になる。

【第1回授業・スライド8】

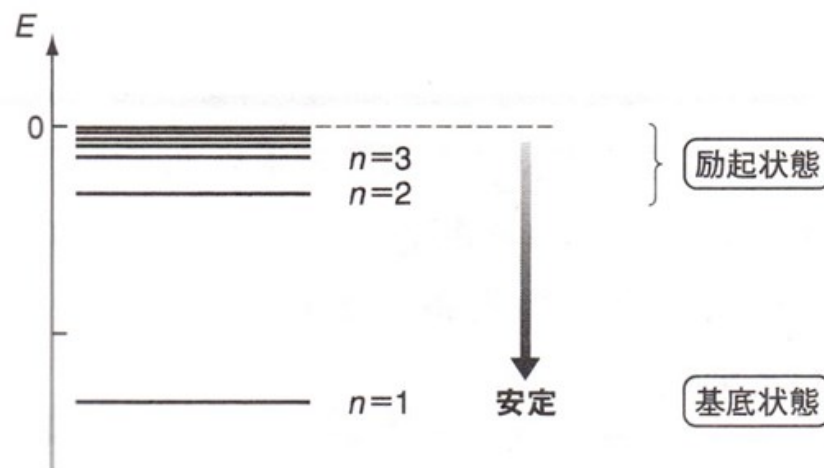
古典力学

ボーアの量子条件

電子の
エネルギー

$$E = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$$

実際の原子の構造は、 n が大になるに従いボーアのモデルからかけ離れる。



ボーア原子のエネルギー準位図

波動関数 $\psi(x)$ の定義

原子・分子など小さな粒子の状態は、波動関数によって表される。
この関数は、定義された領域で、変数のあらゆる値によって、
一価・連続・有限な値をもつ。

(「**一価**」=「多価(多価関数)」でない。すなわち、 $f(x)$ の関数
に対し、 x について複数の $f(x)$ の値があってはならない。)

ここでひとつ、おさえておきたいこと。

シュレディンガー方程式の解の直交性

演算子 $\hat{A}$ の異なる、二つのシュレーディンガー方程式を考える。

$$\hat{A}_m \psi_m(x) = a_m \psi_m(x), \quad \hat{A}_n \psi_n(x) = a_n \psi_n(x) \quad (n \neq m)$$

この二つの波動関数の積の不定積分($-\infty$ から ∞ の積分)は0になる。
このとき、「 $\psi_m(x)$ と $\psi_n(x)$ は**直交している**」という。

$$\hat{A}_m \psi_m(x) = a_m \psi_m(x), \quad \hat{A}_n \psi_n(x) = a_n \psi_n(x)$$

これら2つのシュレーディンガー方程式を考えると、

先ほどの一次元の井戸型ポテンシャルの波動関数(固有関数) $\psi(x)$ を用いたとき、上の式の解がそれぞれ

$$\psi_m(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{m\pi}{a} x, \quad \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x$$

となるので、これを

$$\int \psi_m(x) \cdot \psi_n(x) dx$$

に代入すると、

$$\sin \alpha \sin \beta = -\frac{1}{2} \{ \cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta) \}$$

$$\int \cos ax dx = \frac{1}{a} \sin ax + C$$

の関係式を用いて

$$\begin{aligned} \int_0^a \psi_m(x) \psi_n(x) dx &= \frac{2}{a} \int_0^a \sin \frac{m\pi x}{a} \sin \frac{n\pi x}{a} dx = \frac{1}{a} \int_0^a \left\{ \cos \frac{(n-m)\pi}{a} x - \cos \frac{(n+m)\pi}{a} x \right\} dx \\ &= \frac{1}{a} \left[\frac{a}{(n-m)\pi} \sin \frac{(n-m)\pi}{a} x - \frac{a}{(n+m)\pi} \sin \frac{(n+m)\pi}{a} x \right]_0^a \\ &= \frac{1}{(n-m)\pi} \sin \{(n-m)\pi\} - \frac{1}{(n+m)\pi} \sin \{(n+m)\pi\} = 0 \end{aligned}$$

sin関数の二つの項とも
 $\sin a\pi = 0$ (a は整数)
の形となるため

よって $\int \psi_m(x) \cdot \psi_n(x) dx = 0$ が成立し、 $\psi_m(x)$ と $\psi_n(x)$ は直交する。

では、同じ波動関数の積 $\int \psi(x)\psi(x)dx = \int \psi(x)^2 dx$ では？

同様に一次元の井戸型ポテンシャルの波動関数(固有関数)を用いると、

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \quad \text{を} \quad \int \psi(x)^2 dx \quad \text{に代入して、}$$

$$\int \sin^2 ax \, dx = \frac{x}{2} - \frac{\sin 2ax}{4a} + C \quad \text{の関係式を用いて}$$

sin関数項が $\sin 2n\pi = 0$
(n は自然数) の形となるため

$$\int \psi(x)^2 dx = \int \frac{2}{a} \sin^2 \frac{n\pi}{a} x dx = \frac{2}{a} \left[\frac{x}{2} - \frac{\sin(2n\pi x/a)}{4n\pi/a} \right]_0^a = \frac{2}{a} \left(\frac{a}{2} - \frac{\sin 2n\pi}{4n\pi/a} \right) = \frac{2}{a} \cdot \frac{a}{2} = 1$$

よって $\int \psi(x)^2 dx = 1$ が成立し、 $\psi(x)$ が規格化されたことになる。

三次元の井戸型ポテンシャル

一次元から、このように拡張されます。

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad \text{シュレーディンガー方程式のハミルトニアン}$$

【一次元の井戸型】

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

【三次元の井戸型】

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z)$$

$$\hat{H}\psi(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z)$$

となるが、これでは煩雑なので、

$$\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$$

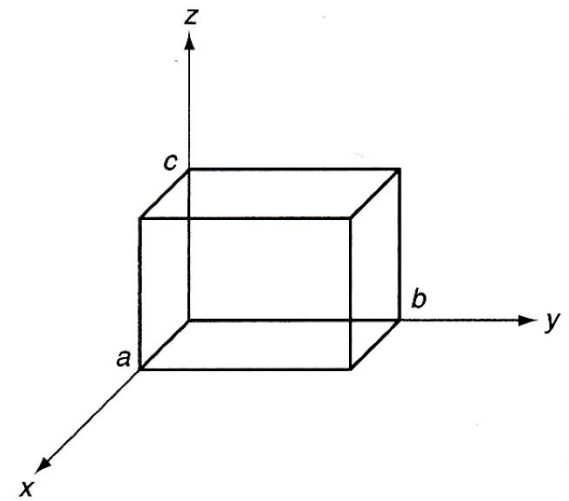
とおき、 $X(x)$ は x 軸方向、 $Y(y)$ は y 軸方向、 $Z(z)$ は z 軸方向の各関数と置く。

$$\hat{H}X(x)Y(y)Z(z) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} Y(y)Z(z) + \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} X(x)Z(z) + \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} X(x)Y(y) \right) + U(x, y, z)$$

いま、右図のような x, y, z 軸の直交座標系で、
 $0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq b, 0 \leq z \leq c$
 の中で自由に動く粒子について考える。

$0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq b, 0 \leq z \leq c$ において、
 $U(x, y, z) = 0$
 この箱の外側において、 $U(x, y, z) = \infty$

箱の中の粒子のシュレーディンガー方程式は、
 $U(x, y, z) = 0$ より、



三次元の井戸型ポテンシャル
 箱の中はポテンシャルエネルギーが 0 で、箱の外側は
 ポテンシャルエネルギーが無大である。

$$\hat{H}X(x)Y(y)Z(z) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} Y(y)Z(z) + \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} X(x)Z(z) + \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} X(x)Y(y) \right) = EX(x)Y(y)Z(z)$$

両辺を $X(x)Y(y)Z(z)$ で割ると、左辺は x, y, z の各軸方向の和となるので、
 3つの軸方向の成分に分離 (E は各軸方向の値) すると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = E_x \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} = E_y \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Z(z)} \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} = E_z$$

および $E = E_x + E_y + E_z$ が成立する。これを用いて、各軸成分の

波動関数 $X(x), Y(y), Z(z)$ を求め、 $\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$
 より固有関数 (元の波動関数) が求められる。

x 軸方向について

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = E_x$$

より、

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

この式は、一次元の井戸型ポテンシャルと同じ。

境界条件も同じ。よって、

$$X(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \quad \text{となる。}$$

同様に、**y 軸・z 軸の各方向についても**

$$Y(y) = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin \frac{n_y \pi y}{b}$$

$$Z(z) = \sqrt{\frac{2}{c}} \sin \frac{n_z \pi z}{c}$$

となる。

よって、 $\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$ より、

**固有関数
(波動関数)**

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c}$$

固有値についても同様に、

**x 軸方向に
ついて**

$$E_x = \frac{h^2 n_x^2}{8ma^2}$$

で、y, z 軸方向も同様。

よって、 $E = E_x + E_y + E_z$ より

**固有値
(エネルギー固有値)**

$$E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

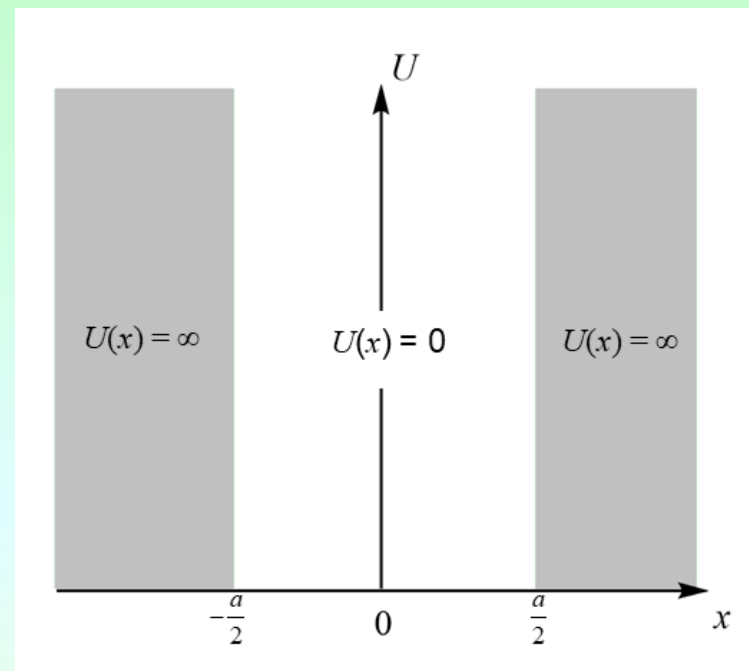
課題です

右図のような一次の井戸型ポテンシャルにおいて、 x 軸上で $-\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2}$ の部分を自由に動き回る自由粒子を考える。ポテンシャルエネルギーを $U(x)$ として、

$-\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2}$ のとき $U(x) = 0$ となり、

$-\frac{a}{2} > x$ および $x > \frac{a}{2}$ のとき $U(x) = \infty$ となる。

このとき、粒子の固有関数($\psi(x)$)と、固有値(E)をそれぞれ求めよ。



以下の関係式を使えます

$A \cos a + B \sin a = 0$ および $A \cos(-a) + B \sin(-a) = 0$ を
ともに満たす場合、 $\cos(-a) = \cos a$ 、 $\sin(-a) = -\sin a$ の関係を用いて

$A \cos a = B \sin a = 0$ が成立し、 $a = \frac{n\pi}{2}$ (n は自然数)となる。

