

Principle of Modern Chemistry

基礎現代化学シケプリ

シュレーディンガー方程式

¶0 シュレーディンガー方程式とは？

1926年にシュレーディンガー (Schrödinger Erwin) が発見した任意の系における波動関数を求めるための方程式。エネルギー E を持ち、一次元で運動する質量 m の粒子に対する、時間に依存しないシュレーディンガー方程式は、点 x における粒子のポテンシャルエネルギーをあらわす因子 $V(x)$ を用いると次のようになる

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x) = E\psi \quad \left(\text{ただし } \hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05457 \times 10^{-34} \text{ J} \right)$$

……っと、な感じの説明でわかる人がいたらシケ対替わって貰いたいです。私の $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ の練習的な意味合いも持つこのシケプリ第1号では、いまいちよくわからないシュレーディンガー方程式を突っついていきたいと思います

¶1 とりあえず波動関数の説明

波動関数とは…? から見ていきましょう。まず先生がなぜ波動関数 = 原子軌道とおっしゃったか説明。電子は粒子と波動の二重性を持ち、特定の軌道を運動しているわけではないことが明らかとなりました。その代わりに電子の状態は波動関数によって表されることが示されたようで、波動関数からは電子の位置や運動量などの物理量の期待値を計算することができるそうです。(故に電子の位置や運動量などは確率的にしか知りえない。= 不確定性原理?) そのため、古典力学的な電子の軌道に対応する量子力学的な概念として波動関数を軌道と呼ぶようになったのです。なお英語においては古典力学的な軌道 orbit (おおびっと) と区別するために量子力学的な軌道は orbital (おおびたる。軌道のようなもの) と呼んでます。

¶2 Interpretation of Born Interpretation (ボルン解釈の解釈)

波動関数の解釈の一つにボルンによる「確率解釈」というものがあるのですがこれを紹介します。三次元空間(縦横高さの3つの軸がある空間。すなわち私たちの空間)の中で、ある点 (x, y, z) 周辺の三辺の長さが dx, dy, dz の微小体積 $dV = dxdydz$ を考えます。そしてこの微小体積中の中に粒子が存在する確率を $P(x, y, z)dxdydz$ とします。 $(P(x, y, z)$ は単位体積あたりの確率ですから確率密度といいます)ボルンによる確率解釈は「この確率密度(=体積あたりの存在確率)は波動関数の絶対値2乗に等しい」というものです。式にするとこうなります

$$P(x, y, z)dxdydz = |\psi(x, y, z)|^2dxdydz$$

要は、ある点 (x, y, z) において波動関数が ψ という値をとるならば、その点における無限小の体積 dV の中にその粒子を見出す確率は $|\psi|^2dV$ に比例するわけです。ちなみに波動関数が複素関数(i をふくむ関数)である場合は2乗ではなくて波動関数の複素共役 ψ^* (もとの複素関数の、 i を $-i$ に変えたもの)との積 $\psi^*\psi$ に比例します。またレジюмеに出ていた

$$\int \int \int |\psi(x, y, z)|^2dxdydz = 1$$

という式は全空間を探せばいつか電子が見つかるという意味の式です。厳密にはシュレーディンガー方程式の解は無数ある(=関数 ψ が解ならばその N 倍の $N\psi$ も解となる)ため上の式を満たすために規格化という作業が必要になったりもしますがこれには触れませ - ん。あとは第二回レジюмеを読んでください

¶3 シュレーディンガー方程式と消せない ψ

消せない ψ について語ります。そして固有値問題についても触れたいので触れます。数学Cの「行列」で出てきてるんですが知らない人もいるみたいなので行列は使いません。シュレーディンガー方程式は次のように書けるのをご存知ですか?(知ってるよね??)

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

\hat{H} は演算子の一種でハミルトン演算子(別名ハミルトニアン *hamiltonian*)といいます。演算子というのは数学的处理をするなんらかの記号のことで $\frac{d}{dx}$ などを指します。つまりシュレーディンガー方程式は(演算子)(関数) = (定数) × (さっきと同じ関数) という形の方程式である(=固有値方程式である)と言えるのです。よって一般的な演算子を $\hat{\Omega}$ 、定数因子を ω とすると、固有値方程式は

$$\hat{\Omega}\psi = \omega\psi$$

と表すことができます。因子 ω を $\hat{\Omega}$ の固有値、関数 ψ を固有関数といい、固有関数は固有値によって異なります。例えば

$$\frac{d}{dx}e^{ax} = ae^{ax}$$

の場合、 e^{ax} は演算子 $\frac{d}{dx}$ の固有関数となり、その固有値は a となります。ではここで両辺を e^{ax} で(割れないけど雰囲気的に)割ってみてください。すると

$$\frac{d}{dx} = a$$

となり、意味不明ですね。これと同じことがシュレーディンガー方程式でもおきるので両辺を ψ で割ることはできません。つまりシュレーディンガー方程式においては、固有値はエネルギー E 、固有関数は波動関数 ψ となっていたのです。このことからシュレーディンガー方程式を解くというのはハミルトン演算子の固有値と固有関数を求めるという作業に他ならないのです。(文責じゅげむ)