

第4章 運動範囲が制限された電子の Schrödinger 方程式の解とその解釈

原子・分子の中の電子の運動は原子核の正の電荷によって制約を受けています。“運動範囲が制限された電子はどのような行動をとるか”を Schrödinger 方程式を解いて調べましょう。具体的には，“箱”に閉じ込められた電子の問題です（図 1-5）。この問題は簡単な系についての Schrödinger 方程式のとき方の例であると同時に量子論の本質が含まれています。“箱”は3次元ですが、はじめに1次元の仮想的な箱を考え、その中に閉じ込められた電子の問題を解きます。1次元から3次元への拡張は非常に簡単です。

4. 1. 1次元の箱の中の粒子の Schrödinger 波動方程式

1次元の箱の中の運動は、粒子（電子）が直線上のみを動く場合です。その直線を x 軸にとり“箱の大きさ”すなわち粒子の動ける範囲を L とします。

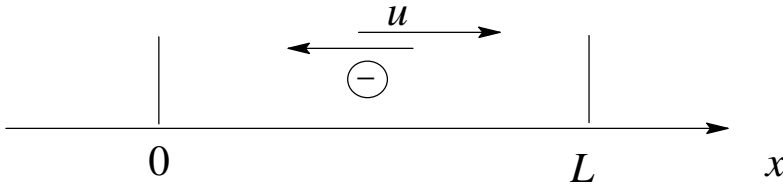


図 4-1. 1次元の箱の中に閉じこめられた電子

電子に力を及ぼすポテンシャル場（電荷の存在のように、電子の運動に影響を与える原因）はありませんから、全エネルギー (E) は運動エネルギー (T) のみです。それは粒子の質量を m 、速度を u_x としますと、次の式で表されます。

$$E \equiv T = \frac{1}{2} m u_x^2 = \frac{p_x^2}{2m} \quad 4-1$$

前章のハミルトニアンを作る規則に従って p_x^2 に対し $p_x^2 \rightarrow -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ を適用し、4-2 式のハミルトニアンが得られます。なお、変数は1個のみですので、 $\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Rightarrow \frac{d^2}{dx^2}$ となります。

$$H \equiv -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} \quad 4-2$$

したがって、 $E\psi(x) = H\psi(x)$ の H に 4-2 式を代入して方程式、

$$E\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) \quad 4-3$$

を得ます。

4. 2. 1次元箱の中の粒子の Schrödinger 波動方程式の解

4-3 式を移項し、

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = -\frac{8\pi^2 m E}{\hbar^2} \psi(x) \quad 4-4$$

のように表すと $\psi(x)$ はどのような関数であるかが推定できます。つまり、 $\psi(x)$ を変数 x で2階微分したものが $\psi(x)$ 自身に定数を掛けたものなのです。このような関数として三角関数や exponential 関数 (e^{ax} 型の関数) が想定されます。

そこで馴染みの深い三角関数を想定し 4-3 式を解いてみましょう。波動を表す三角関数の形は $A \sin(kx - \omega t)$ の形ですが、時間に依存しない関数を求めるため、はじめから ωt を 0 とおきます。 $\psi(x)$ として \sin 関数、 \cos 関数のどちらでもよいように、4-5 式を仮定します。（もしどちらか一方の関数が不要なら、関数にかかっている係数 A または B が 0 となるからです。）

$$\psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx) \quad 4-5$$

粒子は運動しているので $T(=E) > 0$ です。順番に x で微分していきます。

1 回目の微分,

$$\frac{d}{dx}\psi(x) = kA \cos(kx) - kB \sin(kx)$$

2 回目の微分,

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = -k^2 A \sin(kx) - k^2 B \cos(kx) = -k^2 \psi \quad 4-6$$

4-3 と 4-6 式を比較して,

$$-k^2 = \frac{-8\pi^2 mE}{h^2} \quad 4-7$$

$$k = \frac{\pm 2\pi\sqrt{2mE}}{h}$$

を得ます。

粒子は x 軸上を無制限に動き回るのでなく動く範囲は、 x 軸の 0 から L までの範囲です。（“境界より無限小だけ（ちょっとでも）はみ出したら、電子が存在しない”としましょう。）したがって、 x が 0 の点と L の点では波動関数が 0 となります。このような条件は**境界条件 (boundary conditions)** とよばれます。この条件を $\psi(x)$ に付け加えます。

$$1: \psi(0) = 0, \quad 2: \psi(L) = 0$$

$\psi(0) = 0$ から,

$$1: \psi(0) = A \sin(0) + B \cos(0) = B = 0$$

となります。つまり、 \cos 関数の寄与はなくなります。つぎに、 $\psi(L) = 0$ より,

$$2: \psi(L) = A \sin(kL) = 0$$

となります。 \sin 関数が 0 となるような x 軸上の値は $0, \pi, 2\pi, \dots$ のように π の整数倍となります。

$$kL = (0, \pi, 2\pi, 3\pi \dots) = n\pi \quad n = 1, 2, \dots \quad 4-8$$

ここで、4-8 式で示されるように kL の値として、とびとびの不連続な値が自然に入ります。 $kL = 0$ は波動関数が常に 0 （電子が存在しないこと）になりますので、この解は除きましょう。

4-7 式と 4-8 式より,

$$kL = \pm L \frac{2\pi\sqrt{2mE}}{h} = n\pi$$

となり、これを E について解いて,

$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad 4-9$$

$$\psi(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad 4-10$$

を得ます。ここで n は $1, 2, \dots$ のとびとびの値をとります。したがって n は,

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{自然数})$$

の値をとります。

このように Schrödinger の方程式を解く過程で、ある一連の数値が自然に導入されます。このようにして導入された数値を一般に**量子数 (quantum number)** とよびます。

量子数は系の状態を決定付ける重要な数です。なぜ量子数が入ってきたかをよく考えましょう。

4. 3. 箱の大きさと粒子の運動エネルギー

4-9式をよくみると $L \rightarrow 0$ のとき $E \rightarrow \infty$ となります。すなわち、粒子に“直接エネルギーを与える”という行為がなくても箱の大きさを小さくしていくと、その中に閉じ込められている粒子の運動エネルギーは大きくなります（逆にいうと、箱を小さくする行為にはエネルギーが必要となります）。これは古典力学からは予想できない結論の一つですが自然現象は本当にそうなっているのでしょうか。不確定性原理から次の関係式を導きました。 L は Δx 、 E は運動エネルギー (T) ですので、

$$T = \frac{(\Delta p)^2}{2m} \geq \frac{\hbar^2}{8m(\Delta x)^2} \quad 2-7 \text{ (第2章)}$$

これから $L \rightarrow 0$ のとき E が ∞ となります。 $L \rightarrow 0$ ということは粒子の存在する位置の不確定さを小さくすることですので、4-9式は不確定性原理を満たしています。

4. 4. 波動関数の形とエネルギー

4-9および4-10式は各量子数の値で異なる組の波動関数 (Ψ) とエネルギー (E) が得られますので、それらの関係を調べてみましょう。それらは図5-2に示します。

n の値は自然数ですのでエネルギー値は $E_1, E_2, E_3 \dots$ と不連続な値となります。これを“エネルギーは量子化されている”といいます。エネルギーが量子化されていることを示す自然現象は原子・分子において頻繁に観測されます。原子、分子の光の吸収、発光スペクトルはその端的な例です。

4. 5. 波動関数の解釈と規格化

波動関数の正しい意味づけとして今日一般に受け入れられているものは1926年 ボルン¹によって与えられました。彼は、波動関数そのものには物理的意味はないが、波動関数の2乗（波動関数が一般には複素数ですので、 $\Psi^* \Psi \equiv |\Psi|^2$ ）が粒子（粒子）の存在する確率分布と考えました。この考え方でガモフ²は原子核の α 崩壊現象の説明に成功しボルンの考え方が正しいことを示しました（詳細は省略）。

ボルンの考え方をを用いて4-10式の波動関数から具体的な電子の分布状況を調べましょう。

$|\Psi|^2$ すなわち、

$$P(x) = \Psi^*(x)\Psi(x) = |\Psi(x)|^2 = A^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad 4-11$$

が電子の存在確率をあらわす関数（**確率関数 (probability function)**）です。これを用いると、区間 x と $x+dx$ の中に粒子の見いだされる確率は、

$$P(x) \cdot dx \quad 4-12$$

で与えられます。確率関数はある点での粒子の分布状況を示します。 $n=1, 2$, および3についての粒子の分布状況を図4-3に示します。

波動関数2乗は存在確率という物理現象を示しますので、波動関数そのものに対して“物理現象”からくる条件が課す必要があります。それらは、波動関数は1価 (x, y, z の座標が与えられたとき関数は一つの値を与えることを意味します)、連続、そして有限でなくてはならないということです。

波動関数が一価であるという要請は、指定された空間（それと時間）では複数の状態はないことに由来します。また、連続は、物理現象は連続である（位置での状態が無限小の位置がずれたときの状態がもとの位置での状態と無関係な状態となることはない）から、さらに有限は、ある位置での状態がそこから無限大の距離が離れたところでも同じ状態であるような物理現象は存在しないことに由来します。

1 Max Born(1882-1970)ドイツ →イギリスの物理学者、1933年にナチスに追われてより渡英した。

2 George Gamow(1904-1968)ロシア→アメリカ。

$$\begin{aligned} \psi_1 &= A \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right) & E_1 &= \frac{h^2}{8mL^2} \equiv \epsilon_0 \\ \psi_2 &= A \sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right) & E_2 &= 4\epsilon_0 \\ \psi_3 &= A \sin\left(\frac{3\pi}{L}x\right) & E_3 &= 9\epsilon_0 \end{aligned}$$

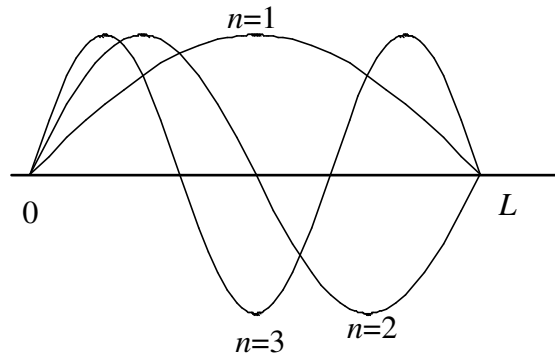


図 4-2. 1次元の箱の中の粒子の波動関数とエネルギー値

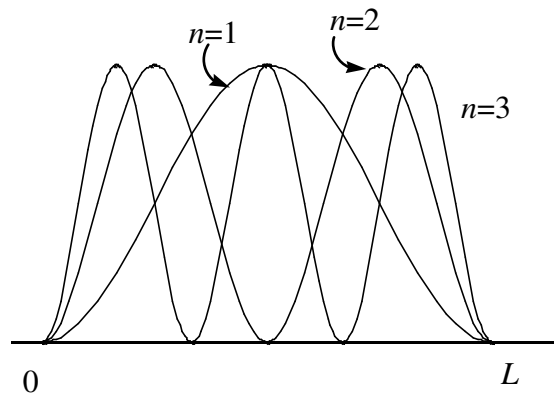


図 4-3. 1次元の箱の中に閉じこめられた粒子の分布割合

図 4-3 をみますと、エネルギーの最も低い $n=1$ の状態で粒子は箱全体に分布し、特に中心付近で粒子の見いだされる確率は最も高くなっています。ところが $n=2$ の状態になると粒子は中心に全く存在しないこととなります。このように粒子のエネルギー状態 ($n=1, 2, \dots$ に対応するエネルギー状態のこと) によって粒子の分布の仕方は全く異なります。

つぎに注目することは、エネルギーが高くなるに従って粒子の存在する範囲が減少していることです。これは粒子の運動範囲を狭めれば、そのエネルギーは増大するという不確定性原理に対応します。ところで、 x 軸上の dx について、

$$P(x) \cdot dx$$

は、 x と $x+dx$ との間に粒子が見いだされる確率です。0 から L までの区間の確率をすべて足しあわせると、その粒子はその区間のどこかに存在しなくてはならないから、1 とならなくてはなりません。

$$\int_0^L P(x) dx = \int_0^L A^2 \sin^2(kx) dx = 1 \quad 4-13$$

$$\int_0^L A^2 \sin^2(kx) dx = \frac{A^2}{2} \left[x - \frac{1}{2k} \sin(2kx) \right]_0^L = \frac{A^2 L}{2} = 1$$

cf.

$$\sin^2(kx) = \frac{1 - \cos(2kx)}{2}$$

これより,

$$A = \pm \sqrt{\frac{2}{L}}$$

が得られます. ここで正負の符号はどちらをとってもよいのですが, 習慣上+符号のみをとります.

波動関数 (ψ) に定数 a を掛けたもの ($a\psi$) は同じ Schrödinger 波動方程式を満たします.

$$E(a\psi) = H(a\psi) \quad \Rightarrow \quad aE\psi = aH\psi \quad \Rightarrow \quad E\psi = H\psi$$

$a = -1$ とすれば, 波動関数の符号が反対であってもさらに a の値によって波動関数は大きくも小さくもなりそれらは同じ Schrödinger 解となります.

“波動関数 ψ には粒子の性質に関する情報は含まれるが, 波動関数自身には物理的意味はない” と考えられています. ψ の 2 乗 (ψ^2 または $\psi^*\psi$, ψ^* は ψ の複素共役関数) が粒子の確率関数として具体的に なります. こう考えると波動関数の符号は関係なくなります. ただし, 2つの波動関数が重なるときは符号が重要になります. 正 (または負) の関数と正 (または負) の関数の和は位相が合致するため増幅され, 正の関数と負の関数は相殺されます.

以上のような操作すなわち, 波動関数の 2 乗を, 考えている空間について積分し, それを 1 とする操作を, 波動関数を**規格化 (normalization)** するといいます. 通常は, 特にことわらない限り波動関数は規格化されているものと考えます.

規格化された一次元の箱の中にある粒子の波動関数は,

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad 4-14$$

$$E = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad 4-15$$

となります.

4. 6. 次元の箱の中の粒子の Schrödinger 波動方程式

三次元の箱として各辺が L_x, L_y, L_z からなる箱を考えましょう.

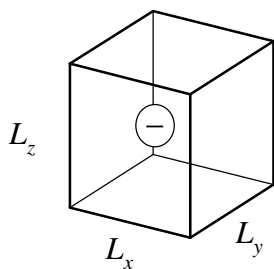


図 4-4. 3次元の箱の中の粒子

そのハミルトニアンは

$$H \equiv \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

ですので, 定常状態の Schrödinger 方程式は,

$$E\psi(x, y, z) = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, y, z) \quad 4-16$$

4-13 式を解くため ϕ は,

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

4-17

すなわち、それぞれ x , y および z のみの変数からなる関数 $X(x)$, $Y(y)$, および $Z(z)$ の積で表されると仮定します。（この仮定は座標 x, y, z が互いに直交していることに基づきます。つまりある座標上の出来事は、他の座標に影響を及ぼさない（独立事象）。互いに独立事象の場合、全体（事象 1, 事象 2・・・が同時に起こる確率）はそれらの事象の積で表されます。）

4-17 式を 4-16 式に代入します。

$$\begin{aligned} EX(x)Y(y)Z(z) &= \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 X(x)Y(y)Z(z) \\ &= \frac{-\hbar^2}{2m} \left[Y(y)Z(z) \frac{\partial^2}{\partial x^2} X(x) + X(x)Z(z) \frac{\partial^2}{\partial y^2} Y(y) + X(x)Y(y) \frac{\partial^2}{\partial z^2} Z(z) \right] \end{aligned}$$

4-18

両辺を $X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z)$ で割ります。

$$E = \frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{Y(y)} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + \frac{1}{Z(z)} \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} \right] = E_x + E_y + E_z$$

4-19

ここで、

$$\begin{aligned} E_x &= \frac{-\hbar^2}{2mX(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} \\ E_y &= \frac{-\hbar^2}{2mY(y)} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} \\ E_z &= \frac{-\hbar^2}{2mZ(z)} \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} \end{aligned}$$

4-20

4-17 のそれぞれの式にそれぞれ $X(x)$, $Y(y)$, $Z(z)$ を掛けると、

$$\begin{aligned} E_x X(x) &= \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} \\ E_y Y(y) &= \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} \\ E_z Z(z) &= \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} \end{aligned}$$

4-21

が得られます。4-21 式は 4-3 式と同じ形ですので解はすでに得られています。まとめると次のようになります。

$$E = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

4-22

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L_y} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L_z} z\right)$$

4-23

ただし、独立に、

$$\begin{aligned} n_x &= 1, 2, \dots \quad \text{自然数} \\ n_y &= 1, 2, \dots \quad \text{//} \\ n_z &= 1, 2, \dots \quad \text{//} \end{aligned}$$

の値となり，自然数の値をとる量子数です．

4. 7. 三次元の箱の中の粒子の波動関数の形とエネルギー準位

前節で得られた結果を用い特に直方体の箱の場合について，波動関数の形とエネルギーについて調べてみましょう． $L_x=L_y=L_z=L$ および $L^3=V$ とします．

4-22 式は，

$$E(n_x, n_y, n_z) = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{h^2}{8mL^2} \equiv (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \epsilon_0 \quad 4-24$$

また 4-23 式は，

$$\psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{V}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right) \quad 4-25$$

エネルギー準位と波動関数の形は図 4-5 のようになります．

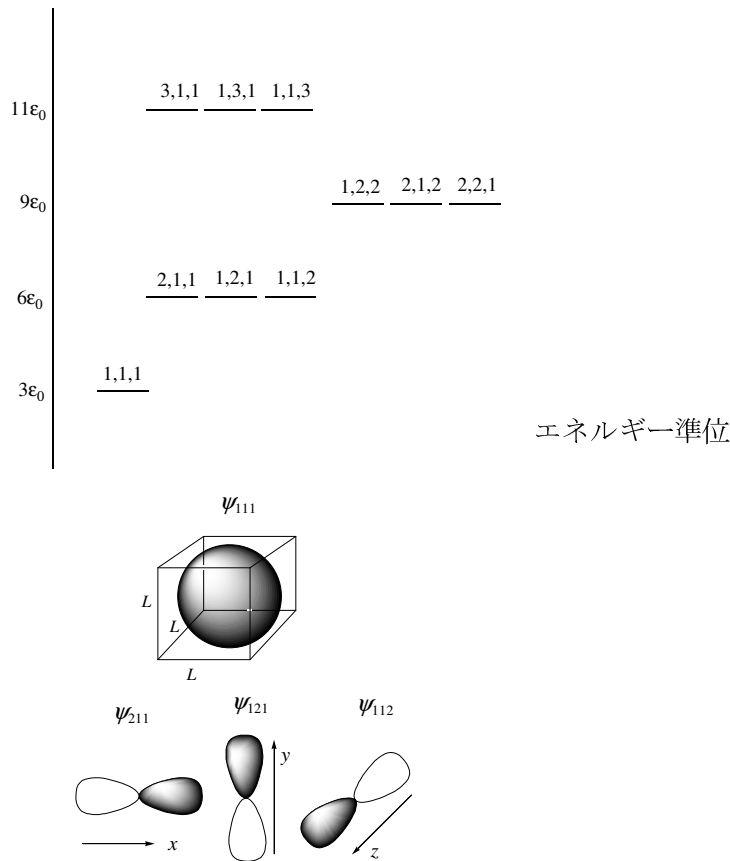


図 4-5. 軌道の形とエネルギー準位

$E(1,1,1)$ 以外のエネルギーの状態は3重に重なります．このようにエネルギー準位が同じで複数の状態が重なることを**縮重**あるいは**縮退 (degenerate)** するといいます．

4. 8. 電子配置

それでは，箱の中に電子を入れてみましょう． $E(1,1,1)$ の状態に電子1入れるときエネルギーは最も低くなります．その値は $3\epsilon_0$ です．もし， $E(2,1,1)$ あるいは $E(1,2,1)$ あるいは $E(1,1,2)$ の状態に入ると， $6\epsilon_0$ となります．同様にして電子の入る可能性はたくさんあります．電子は，次章で述べる理由から，一つの準位に2個まで入ることができます．2個の電子が入る場合を考えましょう．一番低い準位である $E(1,1,1)$ の状態に2個の電子が入るとそのエネルギーは， $6\epsilon_0 +$ [電子同士の反発のエネルギー] となります．単純化するため，“電子同士の反発のエネルギー”を無視しましょう．次のエネルギー

の低くなる入り方は、1個が $E(1,1,1)$ 、もう一つは上の3重に縮重した準位の一つに入ることです。そのときのエネルギーは $9\epsilon_0$ ($=3\epsilon_0 + 6\epsilon_0$) となります。図 5-5 に 6 の電子が入る場合を示しました。注意することは、縮重した状態に複数の電子が入る場合は図に示すように分離して入ります。なぜこうなるか等問題は次の章で説明します。

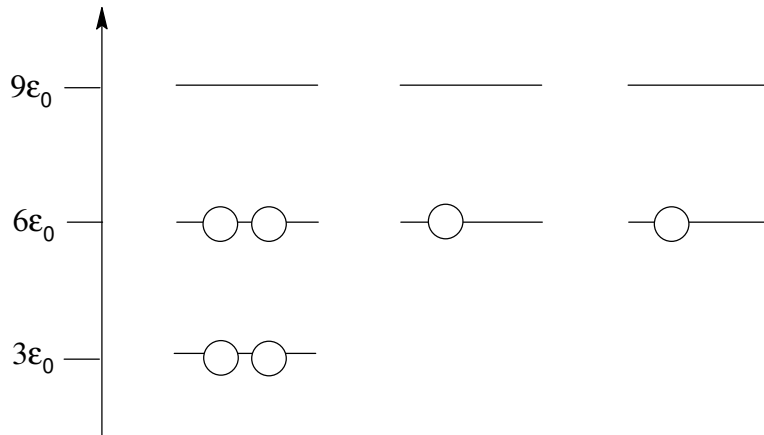


図 4-6. 6 個の電子が入る場合の電子配置.

電子 2 個は $E(1,2,1)$ と $E(1,1,2)$ に分かれて入る。この理由は次章で説明します。

このように入り方にはいろんな可能性がありますが、系のとり得るエネルギー状態のうち最も低い状態を**基底状態 (ground state)** とよび、それ以外は全て**励起状態 (excited state)** といいます。励起状態は、通常、基底状態にある物質が光等の電磁波を吸収して生成します。たとえば、基底状態として $E(1,1,1)$ の状態に電子が 2 個入っている場合のエネルギーを E_0 ($=2 \times 3\epsilon_0$) とします。電磁波を吸収して電子 1 個が上のエネルギー準位に上がるとします。上の状態は 3 重に縮重していますので、電子配置は 3 通りありますが系のエネルギー値は同一となります。それを E_1 としますと、電磁波の吸収後の状態は $9\epsilon_0$ ($=3\epsilon_0 + 6\epsilon_0$) の値を持つ励起状態となります。

吸収する電磁波 (光) の振動数と状態間のエネルギーとの間には、

$$h\nu = E_1 - E_0 \quad 1-102$$

の関係があります。つまり、光のエネルギーのすべてが状態変化に使われます。一方、励起状態にある物質は電磁波を放出して基底状態に戻ります。

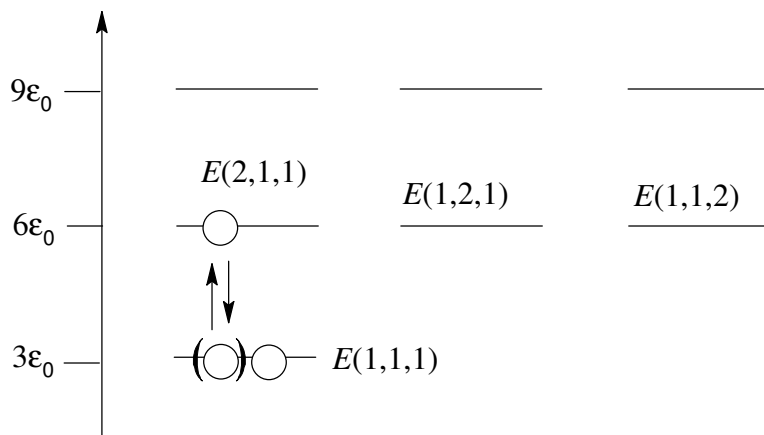


図 4-7. 基底状態にある系が電磁波を吸収して励起状態に“励起”されます。光の波長 (振動数) によって、いろいろな励起状態ができる可能性があります。