化学構造論　F1 石田　　宿題解説編

問(a)　線分 0～L の外側には ψ は存在しないので、ψ が連続関数という前提から、 $\psi(0) = 0$ かつ $\psi(L) = 0$ 　という境界条件が得られる。まず、$\psi(0) = 0$ を満たすために、

$\cos(0) \neq 0$ だから $A = 0$。

ゆえ、$\psi(x) = B \sin(kx)$

（この式から読み取れる波長は、$k = 2\pi/\lambda$ である）

次に、$\psi(L) = 0$ を満たすために、L は半波長の自然数倍である必要がある。

$\psi(L) = B \sin(kL) = 0$ すなわち、$kL = n\pi$

従って、$\psi(x) = B \sin(n\pi x/L)$

ここで、B を決定することができないが、固有値問題に係数不定の問題はよく起こる。実際の固有値には現れてこないのでそこは気にせずに固有値を求める。この $\psi(x)$を式（1）に代入することにより、

$-h^2/8\pi^2 m(-n^2\pi^2/L^2)\psi + 0\,\psi = E\,\psi$ （エイチバーのフォントが出せないので $h/2\pi$ に書き替えてある）

ゆえに、$E = n^2h^2/8mL^2$　(n = 1,2,3…)

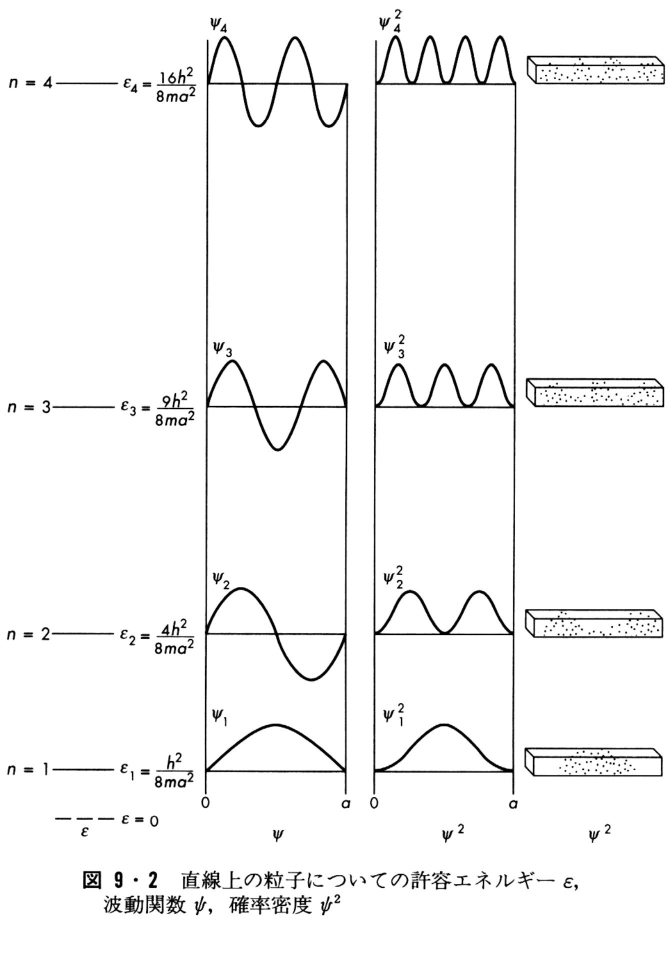


図 9・2　直線上の粒子についての許容エネルギー ε, 波動関数 ψ, 確率密度 ψ^2

バーロー物理化学第六版から

右端の電子雲表示が判りやすく書けてますね

問(b)　ψ が一価関数という前提なので、一周したら同じ値を返すべきである。すなわち、「周期的境界条件」を満たす必要がある。$\psi(x) = \psi(2\pi a + x)$。

一般解、$C\ \exp(\mathrm{i}kx)$ と教わっているので、これを入れてみる。

$$C\ \exp(\mathrm{i}kx) = C\ \exp(\mathrm{i}k(2\pi a))\ \exp(\mathrm{i}kx)$$

ゆえに、$\exp(\mathrm{i}k(2\pi a)) = 1$

ここはちょっと複素数の極座標表現か、オイラーの式（$\exp(\mathrm{i}x) = \mathrm{i}\ \sin(x) + \cos(x)$）を知っていると助かる。極表現なら、$\exp(\mathrm{i}2\pi m) = 1$ ただし、m は整数となる。オイラー式からも、$\sin(2\pi m) = 0$ かつ $\cos(2\pi m) = 1$ になるのは、m が整数のとき、となる。いずれにしても、$ka = m \quad (m = 0, \pm1, \pm2, \ldots)$

ここで、C を決定することができないが、実際の固有値には現れてこないのでそこは気にせずに固有値を求める。式(1) に $\psi(x) = C\ \exp(\mathrm{i}mx/a)$ を適用して、

$$-h^2/8\pi^2 m_e(-m^2/a^2)\psi + 0\ \psi = E\ \psi$$

ゆえに、$E = m^2h^2 / 8\pi^2 m_e a^2 \quad (m = 0, \pm1, \pm2, \ldots)$

注：問題文で一般解を与えているところ、$C\ \exp(\mathrm{i}kx)$の一つを書けばよく、k に正負の符号が現れるのは境界条件から導かれる。

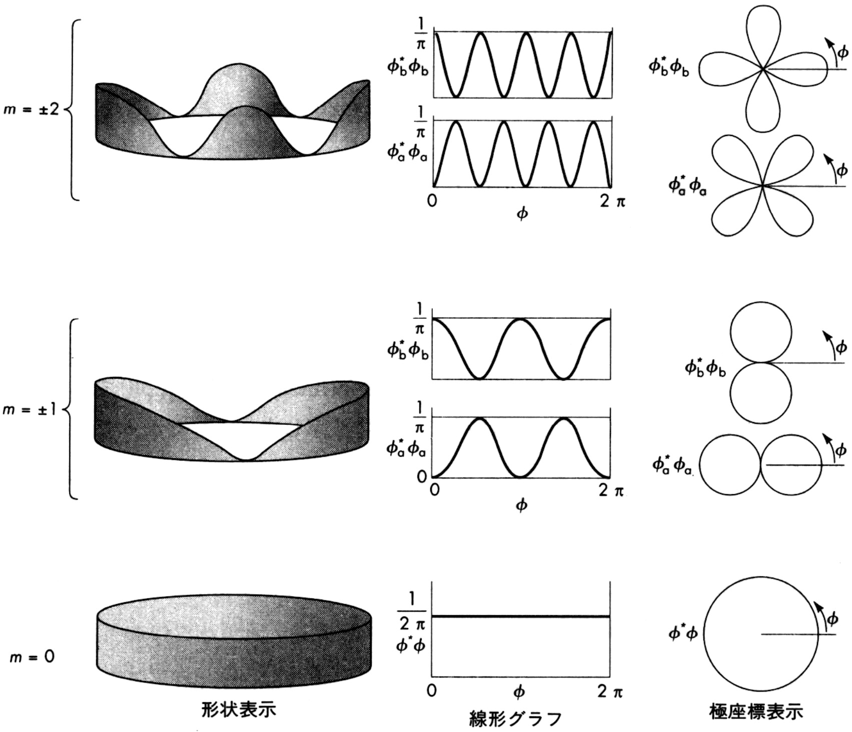
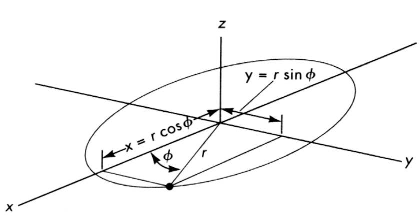


図 9・10　環上の粒子についての，最低のエネルギーから３番目までの状態の確率密度関数．それぞれの図はいろいろな場所での粒子の確率の情報を与えるが，角運動量の方向については何も表していない



この絵では関数のϕと極座標経度のϕが同じ文字なので注意してください（授業では、関数の文字はψプサイで統一して混乱を防いでいます）。

上の図では、縮重している２つの関数はそれぞれ初期位相の異なる性質をもつことが表現されています。さらに、下から、s, p, d … に対応しています。量子数は方位量子数としての意味合いがありますので文字 m を選びました。電子静止質量とまた文字がかぶってしまいました。電子の静止質量を m_e としました。