第 7 回化学基礎　補足資料

阿部穣里

2 次元井戸型ポテンシャル

解く上でのポイント

ハミルトニアンが$\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y$のように

x のみに作用する演算子と、y のみに作用する演算子の和になるとき、

$\hat{H}$の固有関数は$\hat{H}_x$の固有関数Ψ_xと$\hat{H}_y$の固有関数Ψ_yの積$\Psi_x\Psi_y$で表され、

エネルギー固有値は$\hat{H}_x$の固有値 E_x と$\hat{H}_y$の固有値 E_y の和 $E_x + E_y$ で表される。

これは 3 次元でも同じ。多変数関数の固有値問題は、ハミルトニアンが変数分離できるか(和で書けるか)どうかが鍵。

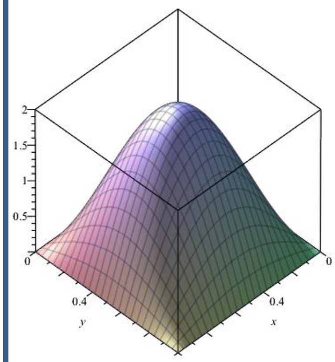
波動関数などを図示する上でのポイント

2 次元シュレディンガー方程式の場合、変数が x,y の 2 変数なので、波動関数や確率密度の値を z 方向において、3 次元プロットが可能。

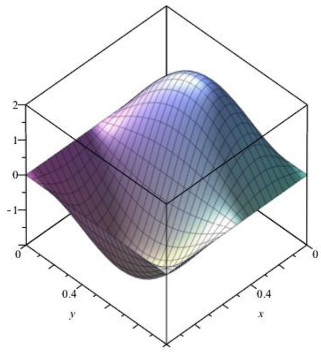
$$\Psi_{n_x,n_y}(x,y) = \sqrt{\frac{2}{L_x}}\sqrt{\frac{2}{L_y}}\sin\left(\frac{n_x\pi}{L_x}x\right)\sin\left(\frac{n_y\pi}{L_y}y\right)$$

簡単のため $L_x=L_y=1$ とする。

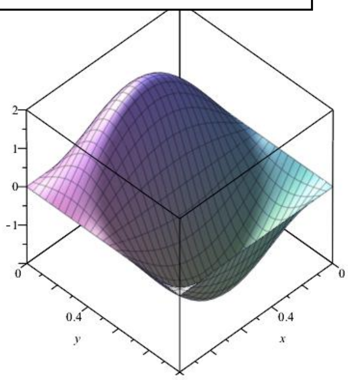
(2,1)と(1,2)は回転すれば同じ。縮退している。

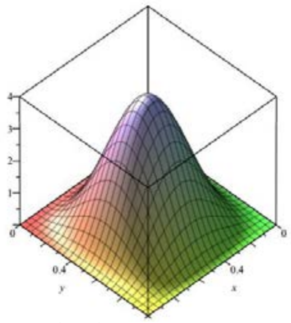


$\Psi_{1,1}$(x,y)

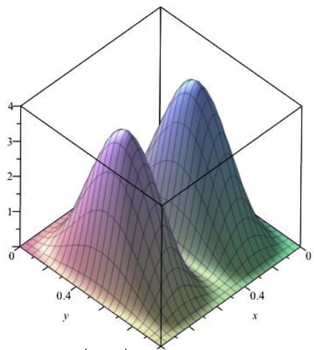


$\Psi_{2,1}$(x,y)

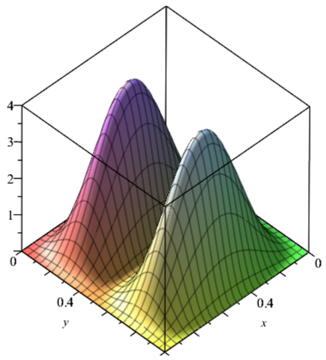




$\rho_{1,1}$(x,y)



$\rho_{2,1}$(x,y)



$\rho_{1,2}$(x,y)

3 次元井戸型ポテンシャル

解はもう解かなくてもこれに決まっている！

$$\Psi_{n_x,n_y,n_z}(x,y,z)=\sqrt{\frac{2}{L_x}}\sqrt{\frac{2}{L_y}}\sqrt{\frac{2}{L_z}}\sin\left(\frac{n_x\pi}{L_x}x\right)\sin\left(\frac{n_y\pi}{L_y}y\right)\sin\left(\frac{n_z\pi}{L_z}z\right)$$

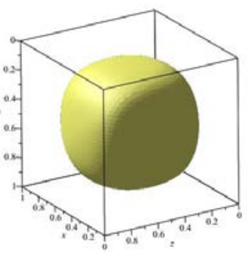
どうやって図示するか？3 次元空間上に値を示すのは不可能。

陰関数表示

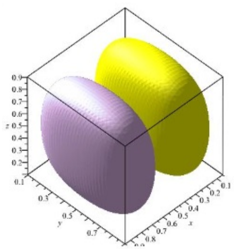
$\Psi_{n_x,n_y,n_z}(x,y,z)$がある値になるときの(x,y,z)をプロットすることを陰関数表示という。

地形図における等高線の 3 次元版。
地形図の等高線は線だが、3 次元の場合は面になるため、**等値面**と呼ばれる。
簡単のため $L_x=L_y=L_z=1$ とする。

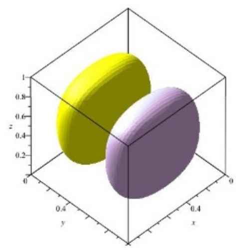
Ψ(x,y,z)=0.3(黄色),-0.3(ピンク)の等値面



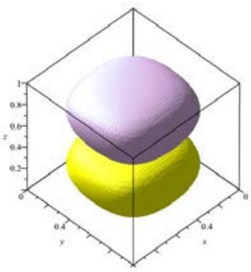
$\Psi_{1,1,1}(x,y,z)$



$\Psi_{2,1,1}(x,y,z)$

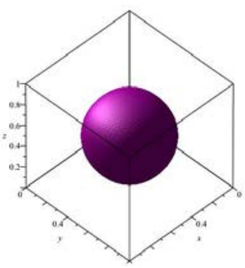


$\Psi_{1,2,1}(x,y,z)$

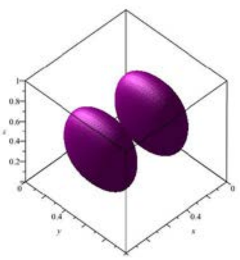


$\Psi_{1,1,2}(x,y,z)$

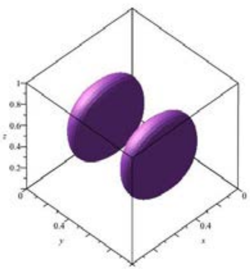
ρ(x,y,z)=0.3(紫)の等値面



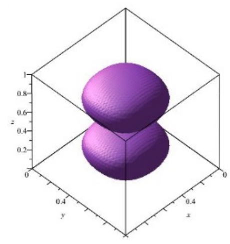
$\rho_{1,1,1}(x,y,z)$



$\rho_{2,1,1}(x,y,z)$



$\rho_{1,2,1}(x,y,z)$



$\rho_{1,1,2}(x,y,z)$

以降 3 次元シュレディンガー方程式の波動関数は等値面として図示される。
正負の情報を含む波動関数の方が電子密度よりもよく図示される。