5 月 22 日（2018） 学修相談実施報告

来室学生

四回生　　男子　一名

計一名

質問内容

いずれも量子化学のテキストの問題に関するものであった。

1．1 次元の調和振動子のハミルトニアンが与えられているとき、関数 $A\cdot exp(-ax^2)$ がその固有関数となる条件を求め、固有エネルギーを求めよ、が正しく解けない。

2．固有関数に関する規格直交条件（下式：テキストの式）を、

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^*\psi_m dx = \begin{cases} 1 & (n=m) \\ 0 & (n\neq m) \end{cases}$$

1 次元の箱の中の粒子の固有関数 $\sqrt{\frac{2}{L}}\, sin\frac{n\pi}{L}x$ が満たしていることを示す計算で、わからないところがある。

回答内容

1．ハミルトン演算子 $H$、固有関数 $A\,exp(-ax^2)$、固有値（定数：固有エネルギー）について最小限必要な説明をした後、ハミルトン演算子が 2 階の微分演算子を含むことに注意して、

$$HA\,exp(-ax^2) = 定数\times A\,exp(-ax^2) \;\; \Rightarrow H\,exp(-ax^2) = 定数\times exp(-ax^2) \qquad (1)$$

演算の結果、式(1)を満たす条件を求めればよい、と回答。 学生は自分で計算してみて、微分の計算を間違っていたことに気付き、それを正せば求める答が得られることがわかった。

2．最初に 1 次元の箱の中の粒子の固有関数をいくつか描いて、直交関係が成り立つことを、固有関数の偶・奇性に基いて説明したのち、実際に積分計算を見てみた。

学生が戸惑っていたところは、次の 2 点であった。

(i)　$\psi_m$ は三角関数だとして、$\psi_n^*$ に何を用いればよいか。

(ii)　積分範囲は $[-\infty,\ \infty]$ なのか。

(i)については、量子化学で用いる演算子の固有関数は、一般的に複素関数であること、（存在）確率は固有関数の絶対値の 2 乗 $\psi_n^*\psi_n = |\psi_n|^2$ で定義されるので、複素関数とその共役複素関数を用いる、固有関数が一般的に複素関数になることは、運動量の演算

子が$-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$等であることから推測される、と回答。

(ii)については、三角関数は、$[-\infty,\ \infty]$で定義できるので、固有関数について規格直交関係を確かめる際に、積分範囲を$[0,\ L]$にするところがわからなかったようだ。 固有関数の定義域について説明し、箱の外では固有関数はゼロ（存在確率ゼロ）と考えれば、積分範囲を広げて$[-\infty,\ \infty]$としてもよい、つまり範囲を$[-\infty,\ \infty]$として一般性は保たれる、と回答。

テキストの問題で用いる固有関数は三角関数で、$[-\infty,\ \infty]$で定義される実関数であるので、学生の戸惑も無理からぬことかもしれない。 実際の積分は三角関数の積を和になおす公式を用いてできることを確かめた。

学生にはエルミート演算子の性質について説明しなかった。 基礎化学で学ぶ原子軌道関数は、$p$-軌道も $d$-軌道も$p_x, p_y, p_z$や$d_{xy}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}$等の実関数で描かれ、角運動量の固有関数で複素関数である$p_1$-、$p_{-1}$-軌道や$d_2$-、$d_1$-・・・$d_{-2}$-軌道を用いないので、学生には固有関数としての複素関数に唐突感があるのかもしれない。

以上