2480：Schrödinger 方程式の解き方－３－波動関数（分子軌道）に求められる要件

（波動関数に課される 5 つの要件をよく理解しましょう）

キーポイント：原子・分子の波動関数は定在波である；波動関数は，連続，1 価，有限である；波動関数は規格化されている；波動関数の 2 乗は電子の存在確率を表す

粒子の波動関数は粒子の特質を表すことになっているため，制限が加わります．どのような物理的条件を満さなければならないかという問題を考えましょう. 我々の場合, 波動関数は電子の波です．原子とか分子は時間がたっても変化しません．これは波動関数も時間がたっても変化しないということです．このような波は**定在波（standing wave）**あるいは**定常波（stationary wave）**といい，電子の波動関数はまずこの条件を満たす必要があります．これを要件 1 としましょう．

波動関数は，直接ではなくても何らかの物理現象を反映しています．物理現象は連続していいます．つまり場所 x というところでの現象はほんの少し離れたところ $x+\Delta x$（Δx は無限小と考えてください）でもその現象がみられるということです．したがって，波動関数も連続（continuous）で微分可能である．これを要件 2 とします．

次に，空間のある位置で複数の状態はありません（たとえば，ある位置での電子の複数の存在確率はない）．この事実を波動関数にあてはめると，波動関数は 1 価であることに対応します．“波動関数は 1 価である”を要件 3 とします．また，現象は位置的に限られています（無限に広がる現象はない）．これは，波動関数が有限であることを示します．これを要件 4 とします．

波動関数は位相を持っていて時刻とともに位相が変化しますので波動関数そのものに物理的意味付けすることは困難です．ところで，通常の波の場合，その波動関数の自乗が波に強さとしています．電子の波動関数の場合，その波動関数（ψ）の自乗（ψ^2，ψが複素数を含む場合は$\psi\psi^*$；ψ^*はψの複素共役関数）は，電子の存在確率を表すと理解されています [1]．そうすることで，観測とよく対応するので，現在ではこの解釈で統一されています．もう少し詳しく説明します．

$\psi(r)^2$ は確率関数です．つまり座標 x, y, z と $x+dx, y+dy, z+dz$ に挟まれた箱（空間）に電子が存在する確率は，

$$\psi(x,y,z)^2 dxdydz = \psi^2 d\tau \left(\equiv \psi^* \psi d\tau\right) \qquad 1$$

となります．$dxdydz$ を $d\tau$として単純に表します（中の式）（かっこ内はψが複素数関数の場合.）

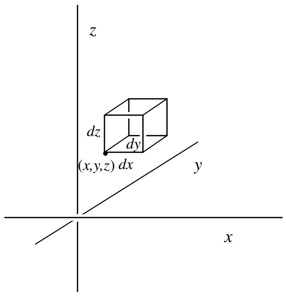

図 1．空間の微小な箱.

このような微小な箱を全部の空間に隙間なく敷き詰めそれらの箱に電子が見いだされる確率を全部足し合わせます．どこかに電子がありますのでその総和は 1 となるはずです．つまり，

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\psi(x,y,z)^2 dx,dy,dz\left(\equiv\int\ \psi^2 d\tau\right)=1 \qquad 2$$

となっている必要があります．Schrödinger 方程式を解いて得られた波動関数を 2 式のように制限を加えることを**規格化（normalize）**するといいます（通常かっこの中の式のように簡略化して表します）．

$E\psi=H\psi$の方程式を解いて得られたψを定数倍した $a\psi$をもとの式に代入します．$E(a\psi)=H(a\psi)$，ここで a は定数ですので $aE\psi=aH\psi$となり, 両辺を a で割るともとの式になります. つまり, Schrödinger 方程式の解ψ は定数倍しても，もとの Schrödinger 方程式を満たします．a の値によって波動関数は大きくも小さくもなりますので，2 式の規格化の操作は必要です．ふつう<u>波動関数は規格化されていると仮定されています</u>．規格化を要件 5 とします.

---

1) 波動関数は何を意味するかという議論が長らくありました．この存在確率を表すという解釈は Born（Max Born : 1882-1970，ドイツ）によって提唱され，現在はそのように理解されています.