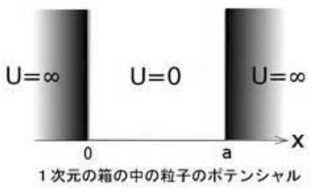
【井戸型ポテンシャル：一次元問題】



今週は具体的にシュレジンガー方程式を解いてみます。どの教科書にも出ている、無限大のポテンシャルで囲まれた井戸形のポテンシャルに閉じ込められた1個の電子について、シュレジンガーの波動方程式を解く問題です。**量子井戸構造**と言います。

このような構造は、現代では実際に技術的に作ることが可能になってきましたので、数々の仮説に基づいた量子力学を、紙の上のことだけではなく、実験的にも実際にどれだけ正しいかと実証することが出来ます。これまで説明してきたように、シュレジンガーの波動方程式や、マックス・ボルンの確率解釈など、いくつもの仮説に基づいて量子力学が建設されてきたからです。さて、具体的にシュレジンガーの波動方程式の解き方です。まず、質量mの一個の電子が、幅aの空間に閉じ込められている場合のエネルギー固有値を求めます。電子の運動は1次元のx方向に限るとします。

電子が感じるポテンシャルエネルギーは

$$U(x)=\begin{cases}0 & |x|\le\dfrac{a}{2}\\ \infty & |x|\ge\dfrac{a}{2}\end{cases}$$

となります。これは**井戸型ポテンシャル**と呼ばれます。

ここでは、電子が閉じ込められている井戸型ポテンシャルの座標を$\pm\dfrac{a}{2}$としました。$|x|\ge\dfrac{a}{2}$の部分では、ポテンシャルが無限大ですから、電子は絶対に存在しない、電子の存在確率がゼロです。

$|x|\le\dfrac{a}{2}$の部分では、シュレジンガー方程式はポテンシャルエネルギーU(x)＝0である（ポテンシャルは相対的であるので便宜上0とする）ので、1次元では$\left(-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2}{dx^2}-E\right)\psi(x)=0$　となります。

ここで、$k=\sqrt{\dfrac{2mE}{\hbar^2}}$　とおくと、この1次元のシュレジンガー方程式は　$\left(\dfrac{d^2}{dx^2}+k^2\right)\psi(x)=0$。これは単純な2階の線形微分方程式となります。この微分方程式の**一般解は**$\psi(x)=C_1e^{ikx}+C_2e^{-ikx}\quad(C_1,C_2\text{は任意の定数})$　です。これはxのマイナス方向に進む「後退波=e^{ikx}」と、プラス方向に進む「進行波=e^{-ikx}」の和です。実際、このΨを微分方程式に代入すると、この方程式を満たすことは簡単に確かめられます。

ここで、ポテンシャルの井戸の端では、電子が存在しない、波動関数がポテンシャルの両端ではゼロになる・・・という微分方程式の境界条件を付けます。つまり、$\begin{aligned}\psi\left(-\frac{a}{2}\right)&=0\\ \psi\left(\frac{a}{2}\right)&=0\end{aligned}$という境界条件を波動関数Ψが満たす。これを一般解　$\psi(x)=C_1e^{ikx}+C_2e^{-ikx}\quad(C_1,C_2\text{は任意の定数})$　に代入すると、以

下の行列で表した連立方程式が得られます。 $\begin{pmatrix} e^{-\frac{ika}{2}} & e^{\frac{ika}{2}} \\ e^{\frac{ika}{2}} & e^{-\frac{ika}{2}} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ この連立方程式が

$C_1=C_2=0$ 以外の解を持つための条件は、２×２の行列式が０であることが必要条件ですから、
$\begin{vmatrix} e^{-\frac{ika}{2}} & e^{\frac{ika}{2}} \\ e^{\frac{ika}{2}} & e^{-\frac{ika}{2}} \end{vmatrix} = e^{-ika} - e^{ika} = -2i\sin(ka) = 0$ 従って、$\begin{vmatrix} e^{-\frac{ika}{2}} & e^{\frac{ika}{2}} \\ e^{\frac{ika}{2}} & e^{-\frac{ika}{2}} \end{vmatrix} = e^{-ika} - e^{ika} = -2i\sin(ka) = 0$ を満たす k

（波数）はサイン関数の周期の半分つまりπ毎に満たすわけですから、$k_n a = n\pi$ となります。 従

って、この k_n を $k = \sqrt{\dfrac{2mE}{\hbar^2}}$ に代入すると、$E_n = \dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\pi^2}{a^2}n^2 \quad (n = 1,2,3\cdots)$ というエネルギー固有値が得られます[例題i]。エネルギー固有値 E_n は、整数 n によって決まる、離散的なエネルギー準位です。離散的なエネルギー準位を作る理由は、電子の波動性によるもので、このように**離散的になること**を、エネルギーが「**量子化された**」といいます。エネルギー準位を指定する整数 n のことを、「**量子数**」といいます。一つの n に対して、一つのエネルギーを持つことを「**縮退**していない」といいます。一方、一つの n に対して、同じエネルギーを持つ電子が複数ある場合、これを「**縮退している**」と言います。**n＝１の最低エネルギーの電子状態を「基底状態」**といい、$n = 2,3,4,\cdots$ のような、**高いエネルギー状態を「励起状態」**といいます。
次に波動関数の定数項を決めます。エネルギー固有値 E_n に対応する固有関数つまり波動関数は、一般解 $\psi(x) = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx} \quad (C_1, C_2$は任意の定数$)$ の C_1 と C_2 の定数を決めれば求まるわけですが、これを決めるために

$k_n a = n\pi$ を $\begin{pmatrix} e^{-\frac{ika}{2}} & e^{\frac{ika}{2}} \\ e^{\frac{ika}{2}} & e^{-\frac{ika}{2}} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ に代入して $\begin{matrix} e^{-\frac{in\pi}{2}} C_1 + e^{\frac{in\pi}{2}} C_2 = 0 \\ e^{\frac{in\pi}{2}} C_1 + e^{-\frac{in\pi}{2}} C_2 = 0 \end{matrix}$ から

$e^{\frac{in\pi}{2}} C_1 + e^{-\frac{in\pi}{2}} C_2 = i^n C_1 + (-i)^n C_2 = 0$ が得られます。

これは、n が整数ですから、n が１，２，３と変化するたびに、複素数ベクトル区間で、大きさが１で、９０度づつ回転するわけです。

これから、C_1 と C_2 の比が $C_1 : C_2 = (-1)^{n+1} : 1 = 1 : (-1)^{n+1}$ 数式 1 と得られます。

$$i^n C_1 = -1 \times (-i)^n C_2 = -1 \times (-1 \times i)^n C_2 = -1 \times (-1)^n \times i^n \times C_2 = (-1)^{n+1} \times i^n \times C_2$$

となるからです。
この比を $\psi(x) = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx} \quad (C_1, C_2$は任意の定数$)$ に代入して波動関数・固有関数が次のように得られます。
$\begin{aligned} \psi(x) &= C'\left\{e^{ik_n x} + (-1)^{n+1} e^{-ik_n x}\right\} \\ &= \begin{cases} C_c \cos(k_n x) & (n = 1,3,5\cdots) \\ C_s \sin(k_n x) & (n = 2,4,6\cdots) \end{cases} \end{aligned}$ ここで、n が奇数の時は $(-1)^{n+1}$ が＋１になり、n が偶数の

時は$(-1)^{n+1}$がー１になるので、$\sin(x)=\dfrac{e^{ix}-e^{-ix}}{2}$, $\cos(x)=\dfrac{e^{ix}+e^{-ix}}{2}$

の関係を用います。1/2 というのは定数ですから、あっても無くても定数項には関係ありません。ここでも、まだ C_c や C_s は任意の定数のままです。

【波動関数の規格化】

最後に、この波動関数の**規格化**を行なって C_c や C_s といった定数を決めます。つまり、このポテンシャルの井戸の中には電子が一個ある・一個しか存在しないという条件です。

つまり $\int_{-\infty}^{\infty}|\psi(x)|^2dx=1$ から C_c や C_s といった定数を決める。cos 関数の場合に規格化をしてみると、

積分範囲は無限大になっていますが、この問題では、井戸型ポテンシャルの外には電子は存在しないわけですから、積分範囲は井戸の中、つまり $\pm\dfrac{a}{2}$ の範囲となり、

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\psi(x)|^2dx=C_c^2\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}\cos^2(k_nx)dx=C_c^2\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}\left\{\frac{1+\cos(2k_nx)}{2}\right\}dx$$

$$=\frac{1}{2}C_c^2\left\{|x|_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}+\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}\cos(2k_nx)dx\right\}=\frac{C_c^2a}{2}=1$$

となりますから、$C_c=\sqrt{\dfrac{2}{a}}$ となります。

ここで、$k_na=n\pi$ ですから、cos の積分はゼロになります。ここで、$\cos^2(a)=\dfrac{1+\cos(2a)}{2}$ という公式を用います。

同じように sin 関数についても $C_s=\sqrt{\dfrac{2}{a}}$ となります。従って最終的に無限大の井戸型ポテンシャルに閉じ込められた１個の電子の波動関数は

$$\psi(x)=\begin{cases}\sqrt{\dfrac{2}{a}}\cos(k_nx) & (n=1,3,5\cdots)\\ \sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin(k_nx) & (n=2,4,6\cdots)\end{cases}$$

となります。ここで問題を出します。波動関数が求められたところで、この１次元の量子井戸構造に閉じ込められている１個の電子の、運動エネルギーの期待値、位置の期待値を求めてみてください。ある観測される**物理量 R の期待値は** $\int\psi^*\times\Re\times\psi dr$ によって求められます。規格化された波動関数・固有関数は　$\psi(x)=\sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin\left(\dfrac{n\pi x}{a}\right)$ とします。

運動エネルギーの演算子は、ハミルトニアン H の中の運動エネルギーに相当する部分ですから、$-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2}{dx^2}$ です。

【**運動エネルギーの期待値**】

$$\int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\right]dx=\frac{\hbar^2 n^2\pi^2}{2ma^2}$$

ここで、次の三角関数公式を使います。$\sin^2 x=\frac{1-\cos 2x}{2}$

サインあるいはコサイン関数の一周期の整数倍に亘る積分はゼロになることを思い出します。

【位置の期待値】つまりどの場所に電子を最も見つける確率が高いかという値については、xという値の期待値を求めるわけですが、このxは演算子ではありませんが、xをかける・・・という意味では、何かを関数に作用させるということで、**位置の演算子**ということが出来ます。

$$\langle x\rangle=\int_0^a \psi^*\times[x\times\psi]dx=\left(\sqrt{\frac{2}{a}}\right)^2\int_0^a x\left[\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\right]^2 dx=\frac{2}{a}\times\frac{1}{2}\times\int_0^a x\left[1-\cos\left(\frac{2n\pi x}{a}\right)\right]dx$$

$$=\frac{1}{a}\times\left[\frac{x^2}{2}-\frac{ax}{2n\pi}\sin\left(\frac{2n\pi x}{a}\right)-\frac{a^2}{(2n\pi)^2}\cos\left(\frac{2n\pi x}{a}\right)\right]_0^a=\frac{1}{a}\times\left[\frac{x^2}{2}\right]_0^a=\frac{a}{2}$$

つまり、**井戸型ポテンシャルの中央に電子を見出す確率が最大**であるという、ある意味当然の結果が得られます。

ここで、次の公式を使います。三角関数については前問と同様$\sin^2 x=\frac{1-\cos 2x}{2}$。積分公式について、部分積分公式

$\{f(x)g(x)\}'=f'(x)g(x)+f(x)g'(x)$から$\int f(x)g'(x)dx=f(x)g(x)-\int f'(x)g(x)$

特に$g(x)=x$の時、$\int f(x)dx=xf(x)-\int xf'(x)dx$

を用いました。積分公式を下記に示します。$f(x)=\frac{a}{2n\pi}\sin\left(\frac{2n\pi x}{a}\right)$とすると、$\int f(x)dx=xf(x)-\int xf'(x)dx$は

$$\frac{a}{2n\pi}\int\sin\left(\frac{2n\pi x}{a}\right)dx=\frac{a}{2n\pi}x\sin\left(\frac{2n\pi x}{a}\right)-\int x\cos\left(\frac{2n\pi x}{a}\right)dx$$

となりますから、

$$\int x\cos\left(\frac{2n\pi x}{a}\right)dx=\frac{a}{2n\pi}x\sin\left(\frac{2n\pi x}{a}\right)-\frac{a}{2n\pi}\int\sin\left(\frac{2n\pi x}{a}\right)dx=\frac{a}{2n\pi}x\sin\left(\frac{2n\pi x}{a}\right)-\left(\frac{a}{2n\pi}\right)^2\cos\left(\frac{2n\pi x}{a}\right)$$

と展開できます。ここでまた、

サインあるいはコサイン関数の一周期の整数倍に亘る積分はゼロになることを思い出します。

例題：幅が a= 4 A(=4x10^{-10}m)の量子井戸に閉じ込められた電子の基底状態(n=1)のエネルギーを eV 単位で答えなさい。また、エネルギーに相当する光の波長をミクロン単位で答えなさい。単位系を SI 単位系で統一して計算する。1eV（エレクトロン・ボルト）は？？J（ジュール）？。

SI 単位系（長さ m、重さ kg、時間 s）で計算されるエネルギーは J（ジュール）単位。

電子の質量 m=9.11x10^{-31}[kg]、プランク定数$\hbar\equiv\frac{h}{2\pi}=\frac{6.6260\times10^{-34}J\cdot s}{2\pi}=1.0546\times10^{-34}[J\cdot s]$

電子の素電荷 q=1.602x10^{-19}[C]