

26/7/13

pp.54~59

無限に深い1次元の井戸型ポテンシャル



$$V(x) = \begin{cases} 0 & (-\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2}) \\ \infty & (x < -\frac{a}{2}, x > \frac{a}{2}) \end{cases}$$

時間tが止まっている状態を考え、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = E \psi(x)$$

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) = 0, \quad \lambda^2 + \frac{2mE}{\hbar^2} = 0 \text{ なので } \psi(x) = A e^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x} + B e^{-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x}$$

ここで、 $V(x) = \infty$ となる外側に存在確率があってはいけないので、境界条件として $\psi(\frac{a}{2}) = 0, \psi(-\frac{a}{2}) = 0$

$$\Rightarrow \begin{cases} A e^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{a}{2}} + B e^{-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{a}{2}} = 0 \\ A e^{-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{a}{2}} + B e^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{a}{2}} = 0 \end{cases} \quad A, B \text{ に注目して整理すると、行列の形で}$$

$$\begin{bmatrix} e^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{a}{2}} & e^{-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{a}{2}} \\ e^{-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{a}{2}} & e^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{a}{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \text{これが } \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} \text{ にカカワらず成立するには}$$

$$\begin{vmatrix} e^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{a}{2}} & e^{-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{a}{2}} \\ e^{-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{a}{2}} & e^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{a}{2}} \end{vmatrix} = e^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} a} - e^{-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} a} = 0$$

$$\begin{aligned} e^{i\theta} &= \cos\theta + i\sin\theta \\ e^{-i\theta} &= \cos\theta - i\sin\theta \end{aligned} \quad \rightarrow \sin\theta = \frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2i}$$

$$2i \sin \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{a}{2} = 0 \Rightarrow \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{a}{2} = N\pi \quad (N \text{ は } 0 \text{ より自然数})$$

$$E = \frac{\hbar^2 N^2 \pi^2}{2ma^2}$$

このとき、 $\psi(x)$ の解は N によって変わる。(i) $N=0$ のとき $E=0$ 、このとき $\psi(\frac{a}{2})$ と $\psi(-\frac{a}{2})$ はともに0(ii) $N=2n+1$ (奇数) のとき

$$(e^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{a}{2}} \neq 0 \text{ かつ}) A = -B \cdot e^{-2i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{a}{2}} = -B e^{-i a \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{\hbar^2 \pi^2 (2n+1)^2}{2ma^2}}$$

$$= -B \exp(-i(2n+1)\pi)$$

$$e^{-i\pi}, e^{-i3\pi}, e^{-i5\pi}, \dots \text{ は全て } -1 \text{ なので } A = B$$

$$\text{よって } \psi(x) = A(e^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x} + e^{-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x}) = 2A \cos \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x = 2A \cos \frac{N\pi}{a} x$$

$$\text{さらに } \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} |\psi|^2 dx = 1 \text{ とすると } 4A^2 \left[\frac{\theta + \frac{1}{2} \frac{a}{\sqrt{k}} \sin \frac{2m\theta}{a} x \right]_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} = 2A^2 \left(\frac{a}{2} + \frac{a}{2} \right) = 1$$

$$\therefore A = \sqrt{\frac{1}{2a}} (>0) \text{ よって } \psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos \frac{N\pi}{a} x$$

(iii) $N=2n$ (偶数) のとき

(中略) $e^{i2\pi x/a}, e^{i4\pi x/a}, e^{i6\pi x/a}, \dots$ は全て1なので, $A=-B$

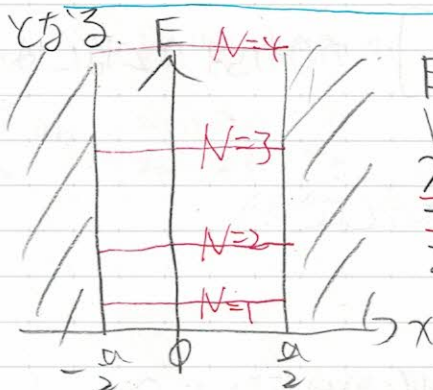
$$\Rightarrow \psi(x) = A(e^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x} - e^{-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x}) = 2iA \sin \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x = 2iA \sin \frac{N\pi}{a}x$$

同じく規格化すると $A = \sqrt{\frac{1}{2a}}$ なので, $\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{N\pi}{a}x$

あとは別途時間項を乗じると, このモデルのエネルギーと波動関数は

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N\pi}{a} \right)^2 \quad (N \text{ は } 0 \text{ から自然数})$$

$$\psi(x,t) = \psi(x) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \cos \frac{N\pi}{a}x e^{-i\frac{E}{\hbar}t} & (N \text{ が奇数のとき}) \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{N\pi}{a}x e^{-i\frac{E}{\hbar}t} & (N \text{ が偶数のとき}) \end{cases}$$



E と $V(x)$ が同じ次元の物理量であることから $V(x)$ の模式図上に E を書きこむと x 軸上の井戸内側ならどこでも N に応じて一定値のエネルギーをとる。これを エネルギー準位 という。

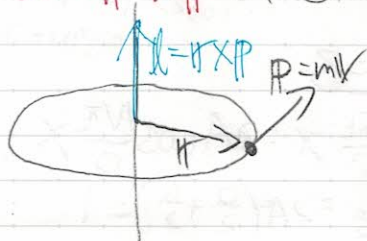
また $\psi(x)$ の形上, N が大きいほど井戸の内側の波数は増えていく。

角運動量

ある点 m が運動量 P で位置 R にいるとき, m の角運動量は

$L = R \times P$ で表される。

直交座標だと $L = [yP_z - zP_y, zP_x - xP_z, xP_y - yP_x]$



電子の運動は 原子核を中心とした向心運動 でモデリングされるので, 角運動量 という物理量をベースで考えるのが重要になってくる。

角運動量演算子

運動量の演算子が $\hat{p} = -i\hbar \nabla$ なので、 $\hat{L} = -i\hbar \mathbf{r} \times \nabla$

直交座標から

極座標から

$$\begin{bmatrix} \hat{L}_x \\ \hat{L}_y \\ \hat{L}_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -i\hbar (y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}) \\ -i\hbar (z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z}) \\ -i\hbar (x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}) \end{bmatrix} \Leftrightarrow \begin{bmatrix} i\hbar (\sin\theta \frac{\partial}{\partial \phi} + \cot\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial \theta}) \\ i\hbar (-\cos\phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial \phi}) \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \end{bmatrix}$$

$$\text{また、}\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\}$$

角運動量の固有値

$\hat{L}^2$ の固有値問題は、

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \phi)$$

※ 後述でこの式の導出やんちがすく
ルジャンドル関数が出てくる

となる この $Y_{lm}(\theta, \phi)$ を 球面調和関数 といい、これを解くと
角運動量 (の2乗) は 離散的な値 をとることがわかる。

その原因となる整数 l (0, 1, 2, ...) を 方位量子数

また $Y_{lm}(\theta, \phi)$ の中に出てくる整数 m (-1, -1/2, ..., 1/2, 1) を 磁気量子数 という。

ちなみに井戸型ポテンシャルで求めた N も、一般化すると 主量子数 とはばれ、
主量子数、方位量子数、磁気量子数、およびこの後出てくる スピン磁気量子数 の
4つの量子数を用いて原子の電子状態を記述することができる。

スピン角運動量

実験的に、素粒子は回転運動してなくても角運動量をもつことがわかっていて
→ ボールのその場回転になぞらえて、上/下方向の スピン という状態と見、
そのスピンの運動量を スピン角運動量 という。

スピン角運動量の2乗を求める演算子 $\hat{S}^2$ に対して、スピンは上向き α と
下向き β の2つの固有関数しかもたないのて、

$$\begin{cases} \hat{S}^2 \alpha = S(S+1)\hbar^2 \alpha = \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)\hbar^2 \alpha = \frac{3}{4}\hbar^2 \alpha \\ \hat{S}^2 \beta = S(S+1)\hbar^2 \beta = \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)\hbar^2 \beta = \frac{3}{4}\hbar^2 \beta \end{cases}$$

⇒ 向きを問わず固有値は $\frac{3}{4}\hbar^2$ となる。

また、同様に $\begin{cases} S_z \alpha = M_s \hbar \alpha = \frac{1}{2} \hbar \alpha \\ S_z \beta = M_s \hbar \beta = -\frac{1}{2} \hbar \beta \end{cases}$

なので、 S_z の固有値は $\frac{1}{2}\hbar$ か $-\frac{1}{2}\hbar$ である。また、 M_s はスピン磁気量子数で、上の流束の通り $\frac{1}{2}$ か $-\frac{1}{2}$ のどちらかのみ取る離散値である。

スピンの向きを常に「上向き」「下向き」といってはいけません。こいので、 $\sigma = 1$ か $\sigma = -1$ でスピンの向きを表すスピン座標を導入する。

このとき固有関数 $\alpha(\sigma)$ 、 $\beta(\sigma)$ は

$$\alpha(+1) = 1 \quad \alpha(-1) = 0$$

$$\beta(+1) = 0 \quad \beta(-1) = 1$$

と定義される。