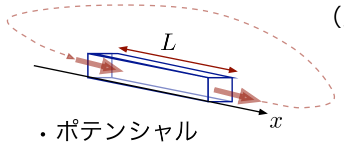
自由電子の量子状態

東縛状態・遍歴状態

例題1

- 長さLの領域における自由電子の状態を求めよ。ただし、境界条件には周期境界条件を用いよ。

自由電子＝ポテンシャルエネルギーが零
（力は働いていない）



- ポテンシャル
$$V(x) = 0$$
- 周期境界条件
$$\varphi(x+L) = \varphi(x)$$

$0 \leq x \leq L$ の範囲で $V(x) = 0$ であるから，解くべき方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\varphi(x) = E\varphi(x)$$ ただし, m は電子の質量である.

周期境界条件を用いるので境界条件は $\varphi(x+L) = \varphi(x)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\varphi(x) = E\varphi(x) \Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial x^2}\varphi(x) + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi(x) = 0$$

$E < 0$ のとき $-\alpha^2 = \dfrac{2mE}{\hbar^2}$ とおくと $\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}\varphi(x) - \alpha^2\varphi(x) = 0$

$$\varphi(x) = C_1 \mathrm{e}^{\alpha x} + C_2 \mathrm{e}^{-\alpha x}$$

$$\begin{aligned}\varphi(x+L) &= C_1 \mathrm{e}^{\alpha(x+L)} + C_2 \mathrm{e}^{-\alpha(x+L)} \\ &= C_1 \mathrm{e}^{\alpha x}\mathrm{e}^{\alpha L} + C_2 \mathrm{e}^{-\alpha x}\mathrm{e}^{-\alpha L}\end{aligned}$$

$$\varphi(x+L) = \varphi(x) \quad \Rightarrow \mathrm{e}^{\alpha L} = \mathrm{e}^{-\alpha L} = 1 \quad \Rightarrow \alpha = 0$$

これは波動関数として不適当

$E \geq 0$ のとき $k^2 = \dfrac{2mE}{\hbar^2}$ とおくと $\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}\varphi(x) + k^2\varphi(x) = 0$

$$\varphi(x) = C_1 \mathrm{e}^{ikx} + C_2 \mathrm{e}^{-ikx}$$

$$\begin{aligned}\varphi(x+L) &= C_1 \mathrm{e}^{ik(x+L)} + C_2 \mathrm{e}^{-ik(x+L)} \\ &= C_1 \mathrm{e}^{ikx}\mathrm{e}^{ikL} + C_2 \mathrm{e}^{-ikx}\mathrm{e}^{ikL}\end{aligned}$$

$$\varphi(x+L) = \varphi(x) \quad \Rightarrow \mathrm{e}^{ikL} = \mathrm{e}^{-ikL} = 1$$

$$\Rightarrow kL = 0,\ 2\pi,\ -2\pi,\ 4\pi,\ -4\pi,\ \cdots$$

$$k = \frac{2n\pi}{L}\ (n = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \pm 3,\ \cdots)$$

量子数

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2n\pi}{L}\right)^2 = E_n\ \ (n = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \pm 3,\ \cdots)$$

$E_k = E_{-k}$ (二重縮退)より $\varphi(x) = C\mathrm{e}^{ikx} = C\exp\left[i\dfrac{2n\pi}{L}x\right]$

ただし, C は任意の複素数(規格化条件から決まる)

なぜ $\varphi(x) = C\mathrm{e}^{\imath\kappa x}$ とまとめてよいのか

$\varphi(x) = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx} \equiv \varphi_+(x)$ は

固有値E_kに属する固有関数

$C_1 C_2 \neq 0$ であれば $\varphi_-(x) = C_1 e^{ikx} - C_2 e^{-ikx}$ もまた

固有値E_kに属する固有関数

$k \neq 0$であれば$\varphi_+(x)$と$\varphi_-(x)$とは独立→縮退している

縮退している関数の一次結合も解であるから

$$\frac{1}{2}(\varphi_+(x) + \varphi_-(x)) = C_1 e^{ikx}$$

$$\frac{1}{2}(\varphi_+(x) - \varphi_-(x)) = C_2 e^{-ikx}$$

も解である.

kは正でも負でもよいので，まとめてCe^{ikx}と表す.

一次元自由電子

- エネルギー $E_k = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}$
- 波動関数 $\varphi_k(x) = C_k \mathrm{e}^{ikx}$
  - 量子数 $k = \dfrac{2n\pi}{L}\ (n = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \pm 3,\ \cdots)$
  - 規格化定数 C_k

$\langle\varphi_k|\varphi_k\rangle = 1$ となるように定める

波動関数の規格化

$\varphi_k(x) = C_k e^{ikx}$ に対して $\langle \varphi_k | \varphi_k \rangle = 1$ が成立するためには

$$\langle \varphi_k | \varphi_k \rangle = \int_0^L \varphi_k(x)^* \varphi_k(x) \mathrm{d}x = \int_0^L C_k^* e^{-ikx} C_k e^{ikx} \mathrm{d}x$$

$$= \int_0^L |C_k|^2 \mathrm{d}x = |C_k|^2 L = 1$$

$C_k = \dfrac{1}{\sqrt{L}}$ ととればよい(一意的には決まらない)

絶対値が1の複素数を乗じてもよい（位相）

波動関数の直交性

- 異なる量子数の波動関数は互いに直交する

$$\int_0^L \varphi_{k'}(x)^* \varphi_k(x) \mathrm{d}x = \langle \varphi_{k'} | \varphi_k \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L e^{-ik'x} e^{ikx} \mathrm{d}x$$

$$= \frac{1}{L} \int_0^L e^{i(k-k')x} \mathrm{d}x = \frac{1}{L} \left[\frac{e^{i(k-k')x}}{i(k-k')} \right]_0^L = \frac{e^{i(k-k')L} - 1}{i(k-k')L}$$

$kL = 2n\pi \; (n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \cdots)$

$k'L = 2n'\pi \; (n' = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \cdots)$

$$(k - k')L = 2(n - n')\pi \;\; \Rightarrow e^{i(k-k')L} = 1$$

$\boxed{k \neq k' \;\; \Rightarrow \langle \varphi_{k'} | \varphi_k \rangle = 0}$

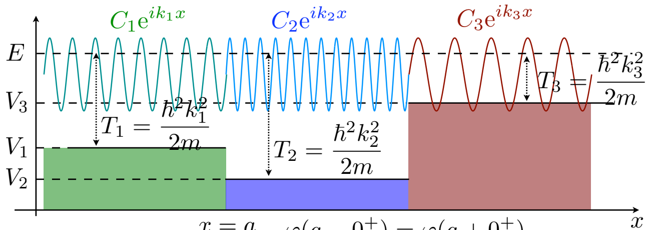
クロネッカのデルタ
$\langle \varphi_{k'} | \varphi_k \rangle = \delta_{kk'}$

一次元自由電子

- エネルギー　$E_k = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}$
- 波動関数　$\varphi_k(x) = C_k e^{ikx}$
  - 量子数　$k = \dfrac{2n\pi}{L} \; (n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \cdots)$
  - 規格化定数　$C_k = \dfrac{1}{\sqrt{L}}$
  - 電子の存在確率密度　$|\varphi_k(x)|^2 = \dfrac{1}{L}$

自由電子と定数ポテンシャル

$E = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m} + V \qquad E = T_1 + V_1$



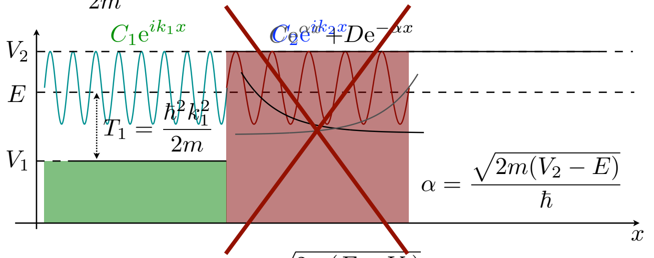
- 解の接続条件
（境界条件）

$x = a \quad \varphi(a - 0^+) = \varphi(a + 0^+)$

$$\left. \frac{\partial}{\partial x} \varphi(x) \right|_{x = a - 0^+} = \left. \frac{\partial}{\partial x} \varphi(x) \right|_{x = a + 0^+}$$

自由電子と定数ポテンシャル

$E = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m} + V \qquad E < V_2$



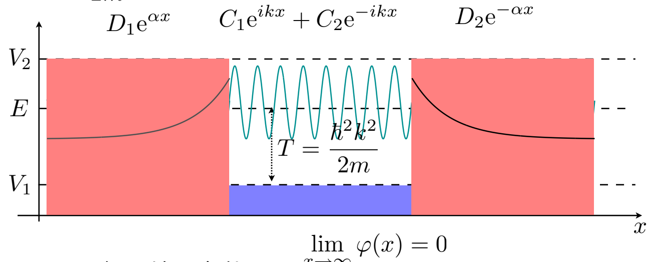
$\alpha = \dfrac{\sqrt{2m(V_2 - E)}}{\hbar}$

$k_2 = \dfrac{\sqrt{2m(E - V_2)}}{\hbar}$ 存在確率は零でない

井戸型ポテンシャル

$E = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m} + V \quad k = \dfrac{\sqrt{2m(E - V_1)}}{\hbar} \quad \alpha = \dfrac{\sqrt{2m(V_2 - E)}}{\hbar}$

$D_1 e^{\alpha x} \qquad C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx} \qquad D_2 e^{-\alpha x}$



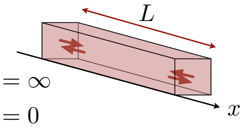
解の境界条件

$$\lim_{x \to \infty} \varphi(x) = 0$$

$$\lim_{x \to -\infty} \varphi(x) = 0$$

例題2

- 長さLの領域に閉じ込められた自由電子の状態を求めよ。ただし、領域の外のポテンシャルは無限大とせよ。（無限井戸）



ポテンシャル

$$x<0,\ L<x \quad \Rightarrow \quad V(x)=\infty$$
$$0\le x\le L \quad \Rightarrow \quad V(x)=0$$

ポテンシャルが無限大

$$x\le 0,\ L\le x \quad \Rightarrow \quad \varphi(x)=0$$
$$0<x<L \quad \Rightarrow \quad \varphi(x)\neq 0$$
$$\Rightarrow \quad \varphi(0)=\varphi(L)=0$$

$0\le x\le L$ の範囲で$V(x)=0$であるから，解くべき方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\varphi(x)=E\varphi(x)$$ ただし,m は電子の質量である.

$x<0,\ L<x$で$V(x)=\infty$より，境界条件は$\varphi(0)=\varphi(L)=0$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\varphi(x)=E\varphi(x) \Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial x^2}\varphi(x)+\frac{2mE}{\hbar^2}\varphi(x)=0$$

$E\le 0$ のとき $-\alpha^2=\dfrac{2mE}{\hbar^2}$ とおくと $\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}\varphi(x)-\alpha^2\varphi(x)=0$

$$\varphi(x)=C_1\mathrm{e}^{\alpha x}+C_2\mathrm{e}^{-\alpha x}$$
$$\varphi(0)=C_1+C_2=0\Rightarrow C_2=-C_1$$
$$\varphi(L)=C_1\mathrm{e}^{\alpha L}-C_1\mathrm{e}^{-\alpha L}=0,\ L\neq 0\Rightarrow C_1=0$$
$$\Rightarrow C_2=-C_1=0\Rightarrow \varphi(x)=0$$

これは波動関数として不適当

$E>0$ のとき $k^2=\dfrac{2mE}{\hbar^2}$ とおくと $\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}\varphi(x)+k^2\varphi(x)=0$

$$\varphi(x)=C_1\mathrm{e}^{ikx}+C_2\mathrm{e}^{-ikx}$$
$$\varphi(0)=C_1+C_2=0\Rightarrow C_2=-C_1$$
$$\varphi(L)=C_1\mathrm{e}^{ikL}-C_1\mathrm{e}^{-ikL}=2iC_1\sin kL=0$$
$$\Rightarrow \quad kL=\pi,\ 2\pi,\ 3\pi,\ \cdots$$
$$k=\frac{n\pi}{L},\ (n=1,\ 2,\ 3,\ \cdots)$$

量子数

$$E_k=\frac{\hbar^2k^2}{2m}=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2=E_n \quad (n=1,\ 2,\ 3,\ \cdots)$$

$C=2iC_1$ とまとめると

$$\varphi(x)=C\sin kx=C\sin\frac{n\pi}{L}x$$

ただし,C は任意の複素数(規格化条件から決まる)

なぜ $\varphi_k(x)=C_k\sin kx$ で $k>0$ しか考えないのか？

$k=0$ について

$\varphi_0(x)=C_k\sin 0x=0$となり,

波動関数として不適当

$k<0$ について

$$\varphi_{-k}(x)=C_{-k}\sin(-k)x=-C_{-k}\sin kx\propto\varphi_k(x)$$

$\varphi_{-k}(x)$と$\varphi_k(x)$とは独立ではない（一次従属）

正か負かどちらか一方だけを採用すればよい

⇒正だけを採用

一次元自由電子

- エネルギー　$E_k=\dfrac{\hbar^2k^2}{2m}$
- 波動関数　$\varphi_k(x)=C_k\sin kx$
  - 量子数　$k=\dfrac{n\pi}{L},\ (n=1,\ 2,\ 3,\ \cdots)$
  - 規格化定数　C_k

$\boxed{\langle\varphi_k|\varphi_k\rangle=1 \text{ となるように定める}}$

波動関数の規格化

$\varphi_k(x)=C_k\sin kx$ に対して $\langle\varphi_k|\varphi_k\rangle=1$ が成立するためには

$$\langle\varphi_k|\varphi_k\rangle=\int_0^L C_k^*\sin kxC_k\sin kx\mathrm{d}x=|C_k|^2\int_0^L\sin^2 kx\mathrm{d}x$$
$$=|C_k|^2\int_0^L\frac{1-\cos 2kx}{2}\mathrm{d}x=|C_k|^2\left[\frac{x}{2}-\frac{1}{4k}\sin 2kx\right]_0^L$$

$kL=n\pi,\ (n=1,\ 2,\ 3,\ \cdots)\Rightarrow\sin 2kL=0$であるから

$$\langle\varphi_k|\varphi_k\rangle=|C_k|^2\frac{L}{2}$$

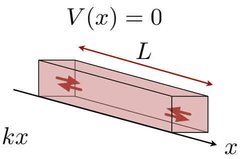
$C_k=\sqrt{\dfrac{2}{L}}$とればよい(一意的には決まらない)

絶対値が1の複素数を乗じてもよい（位相）

一次元自由電子

- 境界条件　$\varphi(0) = \varphi(L) = 0$
- エネルギー　$E_k = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}$
- 波動関数　$\varphi_k(x) = \sqrt{\dfrac{2}{L}} \sin kx$

$$k = \frac{n\pi}{L},\ (n = 1,\ 2,\ 3,\ \cdots)$$



- 電子の存在確率密度　$|\varphi_k(x)|^2 = \dfrac{2}{L}\sin^2 kx$

波動関数の直交性

- 異なる量子数の波動関数は互いに直交する

$$\int_0^L \varphi_{k'}^*(x)\varphi_k(x)\mathrm{d}x = \langle \varphi_{k'}|\varphi_k\rangle = \frac{2}{L}\int_0^L \sin k'x \sin kx \mathrm{d}x$$

$$= \frac{2}{L}\int_0^L \frac{1}{2}\left(\cos(k'-k)x - \cos(k'+k)x\right)\mathrm{d}x$$

$$= \frac{1}{L}\left[\frac{\sin(k'-k)x}{k'-k} - \frac{\sin(k'+k)x}{k'+k}\right]_0^L$$

$$kL = n\pi,\ k'L = n'\pi,\ (n, n' = 1,\ 2,\ 3,\ \cdots)$$

$$\boxed{k \neq k' \ \Rightarrow \langle \varphi_{k'}|\varphi_k\rangle = 0}$$

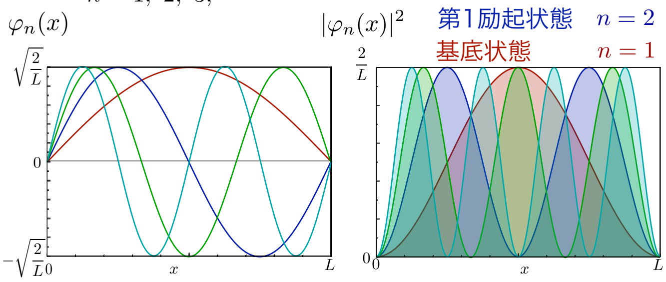
クロネッカのデルタ
$\langle \varphi_{k'}|\varphi_k\rangle = \delta_{k,k'}$

無限大のポテンシャル障壁により、一次元領域に閉じ込められた自由電子の波動関数

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{\pi n}{L}x$$

$$n = 1,\ 2,\ 3, \cdots$$

第3励起状態　$n = 4$
第2励起状態　$n = 3$
第1励起状態　$n = 2$
基底状態　$n = 1$



無限大のポテンシャル障壁により、一次元領域に閉じ込められた自由電子のエネルギー

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n^2$$

$$n = 1,\ 2,\ 3, \cdots$$

	L=0.1 [μm] (1.0×10⁻⁷ [m])	L=1 [nm] (1.0×10⁻⁹ [m])
基底状態	0.0373 [meV]	0.336 [eV]
第一励起状態	0.149 [meV]	1.49 [eV]
第二励起状態	0.336 [meV]	3.36 [eV]

$e = 1.60 \times 10^{-19}$ [As]
$m = 9.11 \times 10^{-31}$ [kg]
$\hbar = 1.05 \times 10^{-34}$ [Js]

300 [K] $\sim$ 25.9 [meV]

$$\frac{\hbar^2\pi^2}{2m} = \frac{1.05^2 \times 10^{-68} \times 3.14^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31}}\frac{[\mathrm{J^2s^2}]}{[\mathrm{kg}]}$$

$$= 0.597 \times 10^{-37}\ [\mathrm{Jm^2}]$$

$$= 0.373 \times 10^{-18}\ [\mathrm{eVm^2}]$$

運動状態を求める処方箋

- 時間に依存しないシュレディンガー方程式を解く

→ 与えられたポテンシャルに対して

- 境界条件
- 規格化条件

を満たす

- 波動関数
- エネルギー固有値

の組をみつける

一次元の例

$$\lim_{x\to\pm\infty}\varphi(x) = 0$$

$$\langle\varphi|\varphi\rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty}\varphi^*(x)\varphi(x)dx = 1$$

$$\varphi(x+L) = \varphi(x)$$

$$\langle\varphi|\varphi\rangle \equiv \int_0^L \varphi^*(x)\varphi(x)dx = 1$$

境界条件による解の違い

無限大のポテンシャル障壁により、長さLの領域に閉じ込められた自由電子

$$\varphi(0) = \varphi(L) = 0$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n^2$$

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{n\pi}{L}x$$

$$(n = 1,\ 2,\ 3,\ \cdots)$$

束縛状態

長さLの周期境界条件をみたす自由電子

$$\varphi(x+L) = \varphi(x)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 n^2$$

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{i\frac{2\pi}{L}nx}$$

$$(n = 0,\ \pm1,\ \pm2,\ \pm3,\ \cdots)$$

遍歴状態

運動状態を求める処方箋

- 微分方程式をたてる
  - ← ポテンシャルの関数の形をきめる
- 微分方程式の一般解（波動関数）を求める
  - → 一般に二つの未定定数が含まれる
- 波動関数に境界条件を適用する
  - → 解が制限され、エネルギーの値が決定する
  - ！ 未定定数が一つ残る
- 規格化する
  - → 波動関数が位相を除いて決定される
- エネルギーと波動関数を表示（提示）する

問題 大きさ無限大のポテンシャル障壁により、長さLの領域に閉じ込められた自由電子の状態を求めよ。

解答例

1. 微分方程式

領域 $0 \leq x \leq L$ でポテンシャルは零であるから，解くべき方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\varphi(x) = E\varphi(x)$$

ここで, $\hbar$ はプランク定数, m は電子の質量, x は電子の座標, φ は波動関数, E はエネルギー固有値である.

この微分方程式の一般解は $\varphi(x) = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx}$ で与えられる.
ただし, k は $E = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}$ を満たす実数, C_1, C_2 は境界条件から決まる複素数である。

2. 一般解提示

境界条件 $\varphi(0) = 0$ より $C_2 = -C_1$ すなわち $\varphi(x) = 2iC_1 \sin kx$
また, $\varphi(L) = 0$ より $kL = \pi n$　ただし $n = 1,\ 2,\ 3, \cdots$

3. 境界条件

波動関数を規格化すると $\varphi(x) = \sqrt{\dfrac{2}{L}}\sin kx$

4. 規格化

したがって，エネルギーと波動関数は，量子数 $n = 1,\ 2,\ 3, \cdots$ に対して

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{L^2}n^2$$

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{n\pi}{L}x$$

5. エネルギーと波動関数を表示