

科目名	学年	番号	学籍番号	氏名
量子力学I 第5回	2			

全問解答し，答え合わせ（自己採点）をして提出せよ。

授業時間外の学習時間： _____ 時間 _____ 分

[1] 「詳解 量子化学の基礎」の3章の3.1節～3.4節（33頁～38頁）を読みなさい。

[2] Schrödinger 方程式を1次元で書けば次のように書ける。ただし，ポテンシャルエネルギーは $U(x)$ で表す。

$$\left[\boxed{\text{(a)}} + U(x) \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad (1)$$

[3] 「無限に深い1次元井戸型ポテンシャルに閉じ込められた粒子」(右図参照)を想定する。1次元の無限に深い井戸の幅を a とし，井戸の中に起伏はないものとする。この系のポテンシャルエネルギーは次のように表される。

$$U(x) = \begin{cases} 0 & \text{ただし } \boxed{\text{(b)}} \\ \infty & \text{ただし } x \leq 0, x \geq a \end{cases} \quad (2)$$

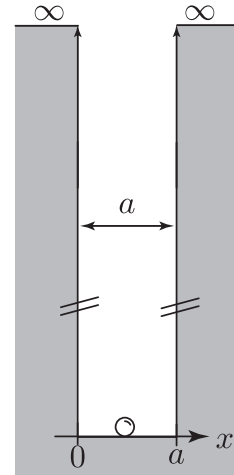
$x \leq 0$ と $x \geq a$ ではポテンシャルが無限大なので，粒子は存在 $\boxed{\text{(c) する or しない}}$ 。そのような場所で Schrödinger 方程式を解いても何ら有用な情報を得ることなどないから，井戸のうちがわに限った Schrödinger 方程式だけを解けば十分である。結局，Schrödinger 方程式はつぎのようになる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (3)$$

[4] (3) 式は，単純な $\boxed{\text{(d)}}$ である。このことを強調するように，定数項を右辺にまとめると，

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \boxed{\text{(e)}} \psi(x) \quad (4)$$

となる。これは，



• 2回微分すると自分自身の $\boxed{\text{(f)}}$ になる関数を求めなさい。

という意味の $\boxed{\text{(d) 再出}}$ である。三角関数がこれに相当することは理解できるだろう。たとえば，

$$\psi = A \sin Bx \quad (5)$$

である。ここで， A, B は任意の定数である。これが (4) 式を満たすことを確認しておこう。

$$\xrightarrow{\text{(5) 式を微分すると}} \frac{d\psi}{dx} = \boxed{\text{(g)}} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \xrightarrow{\text{もう1回微分すると}} \frac{d^2\psi}{dx^2} &= AB^2 (-1) \sin Bx \\ &= -B^2 \boxed{\text{(h)}} \\ &= -B^2 \psi \end{aligned} \quad (7)$$

これで， $\psi = A \sin Bx$ が「2回微分すると自分自身の $\boxed{\text{(f) 再出}}$ になる関数」であることは確認できた。

[5] 波動関数の連続性を利用して定数 B を決定する。波動関数 $\psi = A \sin Bx$ が境界においても連続であるためには、 $x = 0$ と $x = a$ で $\psi = 0$ である必要がある。この $\psi(0) = 0$ と $\psi(a) = 0$ を (i) 条件という。 $\psi(a) = 0$ から定数 B は次のように定まる。

$$\begin{aligned} \psi(a) &= A \sin Ba = 0 \\ \xrightarrow{\text{これより}} Ba &= n\pi \quad \text{ただし, } n = 1, 2, 3, \dots \\ B &= \frac{n\pi}{a} \end{aligned} \quad (8)$$

ここで、数学的には n の値は $n =$ (j) が許されるが、次の考察から $n = 1, 2, 3, \dots$ に限定される。

- $n = 0$ では $\psi = 0$ となり、粒子が (k) という仮定に反する。
- 波動関数が \sin 関数であるので、 $n = k$ と $n = -k$ では $\Psi_{-k} = -\Psi_k$ という関係にある。すなわち、 $n = -k$ とした波動関数は、 $n = k$ とした波動関数と比べて (l) しか変わらない。これは位相因子の違いだから、これらを独立な解とはみなさない。すなわち、 n の値は正の値か負の値のどちらかだけとしてよいから、わざわざ負の値をとらず、正の値だけとした。

この n のように、不連続な値に限定されるパラメータを (m) とよぶ。これで任意の定数 B は定まったから、波動関数は次のように書ける。

$$\begin{aligned} \psi(x) &= A \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \\ \text{ただし, } n &= 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (9)$$

[6] ここで、規格化条件を利用すると定数 A が決定できる。

$$\begin{aligned} \int_0^a |\psi|^2 dx &= \int_0^a |A|^2 \text{ (n) } dx \\ &= |A|^2 \int_0^a \left\{ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos\left(\frac{2n\pi}{a}x\right) \right\} dx \\ &\quad \sin^2 \theta = (1 - \cos 2\theta) / 2 \text{ を使った} \\ &= |A|^2 \left[\text{ (o) } \right]_0^a \\ &= |A|^2 \frac{a}{2} = 1 \\ \xrightarrow{\text{これより}} A &= \sqrt{\frac{2}{a}} e^{i\theta} \end{aligned} \quad (10)$$

波動関数 Ψ と $\Psi e^{i\theta}$ は区別しないから定数 A は、

$$A = \text{ (p) } \quad (11)$$

とする。ここまでで、Schrödinger 方程式の解、すなわち求めるべき波動関数が、

$$\begin{aligned} \psi_n &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \\ \text{ただし, } n &= 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (12)$$

であることを得た。 n の値によって ψ は異なる形をとるので、区別するために n を下付きにした。

[7] 次にエネルギー E を求める。これには ψ を 2 回微分すればよい。

$$\xrightarrow{\text{(12) 式を微分すると}} \frac{d\psi}{dx} = \boxed{\text{(q)}} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \xrightarrow{\text{もう 1 回微分すると}} \frac{d^2\psi}{dx^2} &= \sqrt{\frac{2}{a}} \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 (-1) \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \\ &= \boxed{\text{(r)}} \psi \end{aligned} \quad (14)$$

これを, (4) 式に代入すると,

$$\begin{aligned} -\frac{2mE}{\hbar^2} &= \boxed{\text{(r) 再出}} \\ &\xrightarrow{E \text{ について整理すると}} \\ E_n &= \boxed{\text{(s)}} n^2 \quad \text{ただし } n = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (15)$$

を得る。エネルギー表式のなかに量子数 n が入っていることに注意しよう。この量子数が, 正の $\boxed{\text{(t)}}$ というとびとびの値しかとることが許されないために, 粒子のエネルギーは連続な値をとることが許されず, とびとびの値しかとれないことになる。これをエネルギーの $\boxed{\text{(u)}}$ といい, とびとびに許されるエネルギーを $\boxed{\text{(v)}}$ という。

エネルギーがもっとも小さい値をとる状態を $\boxed{\text{(w)}}$ 状態といい, それ以外の状態を $\boxed{\text{(x)}}$ 状態という。

- [8] 1次元の無限に深い井戸型ポテンシャルにトラップされた粒子の波動関数 $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$ が次の条件を満たすことを示しなさい。

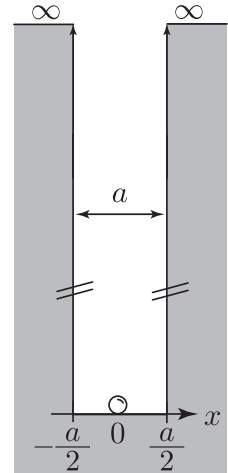
$$\int_0^a \psi_n^*(x)\psi_m(x)dx = \begin{cases} 1 & (n = m) \\ 0 & (n \neq m) \end{cases}$$

ただし、次の公式を利用してよい。

$$\sin A \sin B = \frac{\cos(A - B) - \cos(A + B)}{2}$$

[9] 「無限に深い1次元井戸型ポテンシャルに閉じ込められた粒子」をもう一度想定する。原点を井戸の中央にとり、ポテンシャルエネルギーを次のように表した場合、波動関数とエネルギー準位を求めよ。

$$U(x) = \begin{cases} 0 & \text{ただし } |x| < a/2 \\ \infty & \text{ただし } |x| \geq a/2 \end{cases} \quad (16)$$



[10] **数学** 指数関数の性質：

$$e^{i\theta} e^{i\theta'} = e^{i(\theta+\theta')} \quad (17)$$

の両辺を Euler の公式で計算する。

$$\begin{aligned} \text{左辺} &= (\cos \theta + i \sin \theta)(\cos \theta' + i \sin \theta') \\ &= \underbrace{(\cos \theta \cos \theta' - \sin \theta \sin \theta')}_{\text{実部}} \\ &\quad + i \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{虚部}} \end{aligned} \quad (18)$$

$$\text{右辺} = \underbrace{\cos(\theta + \theta')}_{\text{実部}} + i \underbrace{\sin(\theta + \theta')}_{\text{虚部}} \quad (19)$$

これらの実部と虚部を比べると，

$$\cos(\theta + \theta') = \cos \theta \cos \theta' - \sin \theta \sin \theta' \quad (20)$$

$$\sin(\theta + \theta') = \hspace{1.5cm} \text{(y) 再出} \quad (21)$$

を得る。これは，三角関数の加法公式にほかならない。

[11] **数学** 三角関数の加法公式：(20) 式を以下のように書き換える。

$$\cos(x + y) = \cos x \cos y - \sin x \sin y \quad (22)$$

(22) 式で，とくに $x = y$ のとき，

$$\begin{aligned} \cos 2x &= \cos^2 x - \sin^2 x \\ &= \hspace{1.5cm} \text{(z) } \cos^2 x \text{ を使わずに} \end{aligned} \quad (23)$$

となる。これを用いれば， $\sin^2 x$ の積分は，

$$\int_a^b \sin^2 x dx = \int_a^b \hspace{1.5cm} \text{(α) } \cos 2x \text{ を使って} dx \quad (24)$$

と書き直すことができる。ここで， $y = 2x$ とすれば，

$$\begin{aligned} \int_a^b \sin^2 x dx &= \int_{2a}^{2b} \hspace{1.5cm} \text{(β) } \cos y \text{ を使って} dy \\ &= \left[\hspace{1.5cm} \text{(γ) 不定積分} \right]_{2a}^{2b} \end{aligned} \quad (25)$$

となる。したがって，

$$\int_a^b \sin^2 x dx = \left[\frac{x}{2} - \frac{\sin 2x}{4} \right]_a^b \quad (26)$$

[12] **数学** $x \sin^2 x$ の積分には, $f(x) = x, g'(x) = \sin^2 x$ として, 部分積分を用いる。

$$\int_a^b x \sin^2 x dx = \left[(\delta) f(x)g(x) \text{ を計算せよ} \right]_a^b - \int_a^b (\epsilon) f'(x)g(x) \text{ を計算せよ} dx \quad (27)$$

したがって,

$$\int_a^b x \sin^2 x dx = \left[\frac{x^2}{4} - \frac{x \sin 2x}{4} - \frac{\cos 2x}{8} \right]_a^b \quad (28)$$

さらに, 同じように計算をすると, $x^2 \sin^2 x$ の積分は,

$$\int_a^b x^2 \sin^2 x dx = \left[(\zeta) \right]_a^b \quad (29)$$

とまとまる。

解答

[1] なし

[2] (a) : $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$

[3] (b) : $0 < x < a$ (c) : しない

[4] (d) : 微分方程式 (e) : $-\frac{2mE}{\hbar^2}$ (f) : 定数倍 (g) : $AB \cos Bx$ (h) : $A \sin Bx$

[5] (i) : 境界 (j) : $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ (k) : 存在する (l) : -1 倍 (m) : 量子数

[6] (n) : $\sin^2 \left(\frac{n\pi}{a} x \right)$ (o) : $\frac{1}{2} x - \frac{1}{2} \left(\frac{a}{2n\pi} \right) \sin \left(\frac{2n\pi}{a} x \right)$ (p) : $\sqrt{\frac{2}{a}}$

[7] (q) : $\sqrt{\frac{2}{a}} \left(\frac{n\pi}{a} \right) \cos \left(\frac{n\pi}{a} x \right)$ (r) : $-\left(\frac{n\pi}{a} \right)^2$ (s) : $\frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$ (t) : 整数

(u) : 量子化 (v) : エネルギー準位 (w) : 基底 (x) : 励起

[8] $n = m$ とすると, 与式は規格化条件に他ならないから, 1 になるのは明らかである。 $n \neq m$ のとき,

$$\begin{aligned} \int_0^a \psi_n^*(x) \psi_m(x) dx &= \frac{2}{a} \int_0^a \sin \left(\frac{n\pi}{a} x \right) \sin \left(\frac{m\pi}{a} x \right) dx \\ &= \frac{1}{a} \int_0^a \cos \left(\frac{(n-m)\pi}{a} x \right) dx - \frac{1}{a} \int_0^a \cos \left(\frac{(n+m)\pi}{a} x \right) dx \quad \text{公式より} \end{aligned} \quad (30)$$

$\theta = \pi x/a$ とおくと $d\theta/dx = (\pi/a)$, すなわち $dx/a = d\theta/\pi$ なので, 積分は次のように計算できる。

$$\begin{aligned} \int_0^a \psi_n^*(x) \psi_m(x) dx &= \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \cos((n-m)\theta) d\theta - \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \cos((n+m)\theta) d\theta \\ &= \frac{1}{\pi} \left[\frac{1}{(n-m)} \sin(n-m)\theta \right]_0^\pi - \frac{1}{\pi} \left[\frac{1}{(n+m)} \sin(n+m)\theta \right]_0^\pi \\ &= 0 \end{aligned} \quad (31)$$

これで、1次元の無限に深い井戸型ポテンシャルに閉じ込められた粒子の波動関数がおたがいに直交することが確かめられた。

[9] 波動関数を $\varphi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx)$ とおく。これを2回微分する。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \varphi(x) &= -kA \sin(kx) + kB \cos(kx) \\ \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) &= -k^2 A \cos(kx) - k^2 B \sin(kx) = -k^2 (A \cos(kx) + B \sin(kx)) = -k^2 \varphi(x) \end{aligned} \quad (32)$$

これを、1次元の Schrödinger 方程式：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = E \varphi(x) \quad \xrightarrow{\text{定数項を右辺へ移項}} \quad \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2} \varphi(x) \quad (33)$$

と比べると、

$$-k^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2} \quad \xrightarrow{E\text{に直すと}} \quad E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} \quad (34)$$

を得る。ところで、境界条件：

$$\begin{aligned} \varphi(a/2) &= A \cos(ka/2) + B \sin(ka/2) = 0 \\ \varphi(-a/2) &= A \cos(-ka/2) + B \sin(-ka/2) = 0 \\ &= A \cos(ka/2) - B \sin(ka/2) = 0 \end{aligned} \quad (35)$$

は、次のようにまとまる。

$$A \cos(ka/2) \pm B \sin(ka/2) = 0 \quad (36)$$

これが成り立つのは、

$$\begin{aligned} A = 0 \text{ で, } \sin(ka/2) = 0 \quad \text{すなわち, } \frac{ka}{2} = \pi, 2\pi, 3\pi, \dots \\ \xrightarrow{k\text{に直すと}} k = \frac{2\pi}{a}, \frac{4\pi}{a}, \frac{6\pi}{a}, \dots \quad \xrightarrow{\text{書き直すと}} k = \frac{n\pi}{a} \quad \text{ただし, } n = 2, 4, 6, \dots \end{aligned} \quad (37)$$

$$\begin{aligned} B = 0 \text{ で, } \cos(ka/2) = 0 \quad \text{すなわち, } \frac{ka}{2} = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}, \frac{5\pi}{2}, \dots \\ \xrightarrow{k\text{に直すと}} k = \frac{\pi}{a}, \frac{3\pi}{a}, \frac{5\pi}{a}, \dots \quad \xrightarrow{\text{書き直すと}} k = \frac{n\pi}{a} \quad \text{ただし, } n = 1, 3, 5, \dots \end{aligned} \quad (38)$$

である ($A = B = 0$ は波動関数として不適であることや、 $ka/2$ を正の値だけ取っていいことは、前にやったとおり)。規格化定数は $\sqrt{2/a}$ になるから (確信を持ってないものは、計算せよ)、波動関数は n が偶数の場合と奇数の場合で場合分けされ、次のようになる。

$$\varphi(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right) & \text{ただし } n = 1, 3, 5, \dots \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) & \text{ただし } n = 2, 4, 6, \dots \end{cases} \quad (39)$$

また、エネルギー固有値は、(34) 式に $k = n\pi/a$ を代入して、

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2 \quad (40)$$

となる。これは、設問 [7] の (s) と同じである (あたりまえ。座標のとり方を変えただけでエネルギーが変わるのは不合理)。

[10] (y) : $(\sin \theta \cos \theta' + \cos \theta \sin \theta')$

[11] (z) : $1 - 2 \sin^2 x$

[12] (α) : $\frac{1 - \cos 2x}{2}$ (β) : $\frac{1 - \cos y}{4}$ (γ) : $\frac{y - \sin y}{4}$ (δ) : $x \left(\frac{x}{2} - \frac{\sin 2x}{4} \right)$ (ε) : $\frac{x}{2} - \frac{\sin 2x}{4}$
 (ζ) : $\frac{x^3}{6} - \frac{(2x^2 - 1) \sin 2x}{8} - \frac{x \cos 2x}{4}$

問題 [9] への質問に対して 過去に，解答の第 1 行「波動関数を $\varphi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx)$ とおく」なんて，思いつかない。という趣旨の質問(?)をもらいました。そうかも知れません。しかし，そこで止まっては何も得るものはありません。講義では，波動関数を $A \sin(Bx)$ として解いたのだから，これを経験として同じように計算してみればよいのです。仮に，波動関数を，

$$\varphi(x) = B \sin(kx) \tag{41}$$

とおいた場合，これを 2 回微分すると，

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \varphi(x) &= kB \cos(kx) \\ \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) &= -k^2 B \sin(kx) = -k^2 \varphi(x) \end{aligned} \tag{42}$$

となる。これを，一次元の Schrödinger 方程式：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = E \varphi(x) \quad \xrightarrow{\text{定数項を右辺へ移項}} \quad \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2} \varphi(x) \tag{43}$$

と比べると，

$$-k^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2} \quad \xrightarrow{E \text{ に直すと}} \quad E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} \tag{44}$$

を得る。ところで，井戸の両端での境界条件：

$$\begin{aligned} \varphi(a/2) &= B \sin(ka/2) = 0 \\ \varphi(-a/2) &= B \sin(-ka/2) = 0 \\ &= -B \sin(ka/2) = 0 \end{aligned} \tag{45}$$

は，式変形すると同じものであり，これが成り立つのは，


$$\begin{aligned} \sin(ka/2) = 0 \quad \text{すなわち,} \quad \frac{ka}{2} = \pi, 2\pi, 3\pi, \dots \\ \xrightarrow{k \text{ に直すと}} k = \frac{2\pi}{a}, \frac{4\pi}{a}, \frac{6\pi}{a}, \dots \quad \xrightarrow{\text{書き直すと}} k = \frac{n\pi}{a} \quad \text{ただし, } n = 2, 4, 6, \dots \end{aligned} \tag{46}$$

である。規格化定数は $\sqrt{2/a}$ になるから，波動関数は n が偶数に限られて，次のようになる。

$$\varphi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad \text{ただし } n = 2, 4, 6, \dots \tag{47}$$

と (講義でやったのと全く同じやり方で) ここまで計算すれば，量子数が偶数に限られることに違和感を感じるだろう。そうすれば (そして，運良く思いつけば) 波動関数に $A \cos(kx)$ の項を足すことに気付くだろう。かりに，これに気付けなくたって，問題の半分は解けているわけだけだから，大きな成果である。

今日の講義でわからないことがあれば、お伝えください。また、講義に対する要望があればお書きください。感想などでも結構です。もちろん、成績等には一切関係ありません。

 記述欄