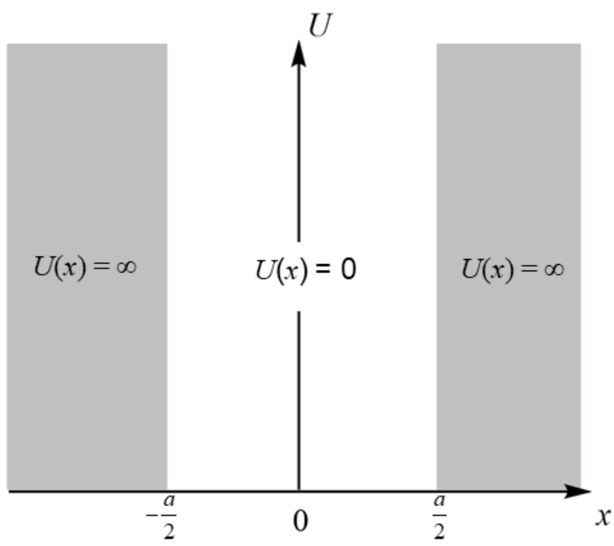
生命環境化学特別演習（第 4 回）

右図のような一次の井戸型ポテンシャルにおいて、x 軸上で $-\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2}$ の部分を自由に動き回る自由粒子を考える。ポテンシャルエネルギーを $U(x)$ として、$-\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2}$ のとき $U(x) = 0$ となり、$-\frac{a}{2} > x$ および $x > \frac{a}{2}$ のとき $U(x) = \infty$ となる。

このとき、自由粒子の固有関数（$\psi(x)$）と固有値（E）をそれぞれ求めよ。



【解答例】

一次元の井戸型ポテンシャルのシュレーディンガー方程式は、$U(x) = 0$ のとき $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x)$ で与えられ、その解（固有関数）は、$\psi(x) = A\cos kx + B\sin kx$ （A, B, k は定数）と置くことができる。

これに、境界条件 $\psi\left(-\frac{a}{2}\right) = \psi\left(\frac{a}{2}\right) = 0$ を代入して、二つの式が成立する。

$\psi\left(-\frac{a}{2}\right) = A\cos\left(-\frac{ka}{2}\right) + B\sin\left(-\frac{ka}{2}\right) = 0$ および $\psi\left(\frac{a}{2}\right) = A\cos\frac{ka}{2} + B\sin\frac{ka}{2} = 0$

$\boxed{A\cos a + B\sin a = 0}$ および $\boxed{A\cos(-a) + B\sin(-a) = 0}$ をともに満たす場合、

$\boxed{A\cos a = B\sin a = 0}$ が成立し、$\boxed{a = \frac{n\pi}{2}}$ （n は自然数）となる。

この関係式より、$A\cos\frac{ka}{2} = B\sin\frac{ka}{2} = 0$、$\frac{ka}{2} = \frac{n\pi}{2}$、$k = \frac{n\pi}{a}$ となる。よって n が奇数の時は $\cos\frac{n\pi}{2} = 0$、n が偶数の時は $\sin\frac{n\pi}{2} = 0$ が成立することになる。

従って、$A\cos\frac{ka}{2} + B\sin\frac{ka}{2} = A\cos\frac{n\pi}{2} + B\sin\frac{n\pi}{2} = 0$ を満たすには、n が奇数の時と偶数の時に分けて考える。

《次のページへ続きます》

- n が奇数の時、$\cos\frac{n\pi}{2}=0,\ \sin\frac{n\pi}{2}\neq 0$ より、$B=0$ となる。従って、$\psi(x)=A\cos kx=A\cos\frac{n\pi}{a}x$ となり、$|\psi(x)|^2=1$ より（$\int\cos^2 ax\,dx=\frac{x}{2}+\frac{\sin 2ax}{4a}+C$ を用いて）$A=\sqrt{\frac{2}{a}}$ となるので、$\boxed{\psi(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\cos\frac{n\pi}{a}x\ （n\text{ は奇数の自然数}）}$ と求められる。
- n が偶数の時、$\sin\frac{n\pi}{2}=0,\ \cos\frac{n\pi}{2}\neq 0$ より、$A=0$ となる。従って、$\psi(x)=B\sin kx=B\sin\frac{n\pi}{a}x$ となり、$|\psi(x)|^2=1$ より、【前回授業スライド 6-7】（$\int\sin^2 ax\,dx=\frac{x}{2}-\frac{\sin 2ax}{4a}+C$ を用いて）$B=\sqrt{\frac{2}{a}}$ となるので、$\boxed{\psi(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x\ （n\text{ は偶数の自然数}）}$ と求められる。

- 固有値は、$E=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$【前回授業スライド 14】で与えられることから、$k=\frac{n\pi}{a}$ を代入し、$\boxed{E=\frac{h^2n^2}{8ma^2}}$（$n$ は自然数）と求められる。