3 次元井戸型ポテンシャル

井戸型ポテンシャル

半径 a の球の外側で 0、内側では一定値$-V_0(V_0 > 0)$ をとるようなポテンシャル

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & : r \le a \\ 0 & : r > a \end{cases} \tag{1}$$

を井戸型ポテンシャルという。この様なポテンシャルは大変特殊な例で、実際にはそぐわないと考えるかもしれないが、極めて実用的である。量子力学のほとんどの教科書では水素原子を例題として取り上げている。その場合には電子は、原子核の位置で発散しまた長く裾を引くクーロン・ポテンシャル$-e^2/(4\pi\varepsilon_0 r)$ の中にある。クーロン・ポテンシャルの問題は解析的に正確に解くことができるが、多くの特殊な面がある。

3 次元ポテンシャルが (1) の様に与えられた時、1 個の電子の (時間に依存しない) シュレディンガー方程式は

$$(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r))\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{2}$$

である。これは球対称ポテンシャルの問題であるから、波動関数$\psi(\boldsymbol{r})$ の角度に依存する部分は球関数 $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ で与えられ、全体は変数分離の形

$$\psi(\boldsymbol{r}) = R_\ell(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \tag{3}$$

で書ける。(2) 式に変数分離の方法を適用することにより、動径波動関数 $R_\ell(r)$ の従う微分方程式として

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}(r^2 \frac{dR_\ell(r)}{dr}) + \{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V(r)) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\}R_\ell(r) = 0 \tag{4}$$

が得られる。最後の項$-\ell(\ell+1)/r^2$は角運動量演算子を作用させたことにより現れた「遠心力ポテンシャル」の項である。(4) に対してはエネルギーEの正負により、別々に考えなければならない。

$E<0$ の場合には、$-V_0<E<0$ でなければ意味をなさない。この時、ポテンシャルの中心より充分遠ざかれば $(r\to\infty)$、遠心力ポテンシャルの効果と 1 階微分の項の寄与は無視できて (4) は近似的に

$$\frac{d^2}{dr^2}R_\ell-\frac{2m}{\hbar^2}|E|R_\ell=0$$

となり、波動関数の遠方での振る舞いはほぼこの式に従うと考えられる。これを解くと

$$R_\ell\sim\exp(-\sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}r),\quad (r\to\infty) \tag{5a}$$

である。つまり波動関数はポテンシャルの領域から出ると指数関数的に減衰してしまう。後で見るように $V_0>0$ であっても実際には $E<0$ の解がない場合もあり得るので注意しなくてはならない。

$E>0$ の場合にも同様に取り扱うことができる。ただし波動関数は充分遠方でも急激に減衰することなく

$$R_\ell\sim\frac{1}{r}\exp(\pm i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}r)\ :\quad (r\to\infty) \tag{5b}$$

と振動しながらゆっくり減衰する。$E>0$ の場合には、Eの任意の値に対して解が存在し、したがって固有エネルギーとして連続の値が許される（連続固有値の問題）。

以上の様な波動関数の振る舞いに注目して、微分方程式 (4) を書き換えると (6a∼d) のようにそれぞれの領域で定義した変数ρに対し (6) のように一通りの式にまとめることができる。

$$\begin{aligned}
-V_0<E<0,\quad r<a:&\quad \alpha=\sqrt{2m(E+V_0)/\hbar^2},\quad \rho=\alpha r &(6a)\\
-V_0<E<0,\quad r>a:&\quad \beta=\sqrt{-2mE/\hbar^2},\quad \rho=i\beta r &(6b)\\
E>0,\quad r<a:&\quad k_i=\sqrt{2m(E+V_0)/\hbar^2},\quad \rho=k_i r &(6c)\\
E>0,\quad r>a:&\quad k_o=\sqrt{2mE/\hbar^2},\quad \rho=k_o r &(6d)
\end{aligned}$$

$$\frac{d^2}{d\rho^2}R_\ell+\frac{2}{\rho}\frac{d}{d\rho}R_\ell+\{1-\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\}R_\ell=0. \tag{6}$$

ここで、α, β, k_i, k_0はすべて正の実数と定義されている。独立変数ρは (6b) の$-V_0 < E < 0, r > a$ の場合に純虚数となる以外には、やはり正の実数である。微分方程式 (6) は球ベッセル関数の微分方程式といい大変によく調べられている。詳しくは先にあげた犬井鉄郎著「特殊関数」を参照してほしい。

一般的に

$$y'' + p(x)y' + q(x)y = 0 \tag{7}$$

という線型常微分方程式を考えてみよう。物理学にあらわれる微分方程式は多くの場合、このような形をしている。力学系でも電気回路でも 2 階線形微分方程式で書かれるからである。(7) で $p(x)$ や $q(x)$ が $x = x_0$のまわりでテイラー展開できるなら、すなわち

$$p(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n (x - x_0)^n, \quad q(x) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n (x - x_0)^n$$

と書けるなら、(7) の基本解は 2 つとも

$$y(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n (x - x_0)^n$$

という形で求めることが出来ることが一般的に知られている。この時 $x = x_0$ を正則点という。

一方 (7) で $p(x)$ や $q(x)$ が $x = x_0$に特異点を持ち、ただしそれがたかだか

$$(x - x_0)p(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n (x - x_0)^n, \quad (x - x_0)^2 q(x) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n (x - x_0)^n$$

と書ける程度の場合には $x = x_0$を微分方程式の確定特異点という。この場合は 2 つの基本解のうちの少なくとも一つは級数

$$y(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n (x - x_0)^{s+n}$$

の形に求めることができる。

さて、微分方程式 (6) は今の定義でいえば$\rho = 0$ を確定特異点としている。一般的に考える前に $\ell = 0$, $E < 0$ の場合について考えてみよう。(6) で $\ell = 0$ とし、さらに $R_0(\rho) = u(\rho)/\rho$とおいてみよう。この時

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} + u = 0 \tag{8a}$$

を得るので簡単に解けて、一般解は

$$R_0(\rho) = A\frac{\sin\rho}{\rho} + B\frac{\cos\rho}{\rho} \tag{8b}$$

となる。定数 A, Bは境界条件によって決まる。実際にはρは正の実数か純虚数であるかいずれかである。(6a, b) に対応して書けば次のようになる。

$$R_0(r) = A_i\frac{\sin\alpha r}{\alpha r} + B_i\frac{\cos\alpha r}{\alpha r} \qquad : -V_0 < E < 0, \quad r < a \tag{9a}$$

$$R_0(r) = A_o\frac{\sin i\beta r}{i\beta r} + B_o\frac{\cos i\beta r}{i\beta r} = A_o\frac{e^{-\beta r} - e^{\beta r}}{-2\beta r} + B_o\frac{e^{-\beta r} + e^{\beta r}}{2i\beta r}$$
$$: -V_0 < E < 0, \quad r > a \tag{9b}$$

ただし (9b) の場合には三角関数の中の変数が純虚数となり、この時

$$\sin ix = (e^{i(ix)} - e^{-i(ix)})/2i = (e^{-x} - e^{x})/2i,$$

$$\cos ix = (e^{i(ix)} + e^{-i(ix)})/2 = (e^{-x} + e^{x})/2$$

の関係を使っている。

ここで $r = 0$ のごく近く $r \approx 0$ での振舞いに注目しよう。(9a) を $r \approx 0$ で rのベキに展開し

$$R_0(r) = A_i(1 - \frac{(\alpha r)^2}{3!} + \frac{(\alpha r)^4}{5!}\cdots) + B_i\frac{1}{\alpha r}(1 - \frac{(\alpha r)^2}{2!} + \frac{(\alpha r)^4}{4!}\cdots)$$

となる。どの項も積分$\int R_0(r)^2 r^2 dr$において $r = 0$ の近傍での積分が発散するようなことはないので、これは解として採用できるように思えるかもしれない。しかし $(1/r)$ は実はラプラシアンに対して

$$\Delta(\frac{1}{r}) = -4\pi\delta^{(3)}(\boldsymbol{r}) \tag{10}$$

であるから $r=0$ においては $\cos\alpha r/\alpha r$はシュレディンガー方程式の解にならないので捨てなければいけない。こうして (9a) にたいして

$$B_i = 0 \tag{$9a'$}$$

でなくてはならない。$(9a')$ が $r=0$ での境界条件からの結果である。ここで (10) を示しておこう。3 次元のグリーンの定理

$$\int_V (u\Delta v - v\Delta u) d^3\boldsymbol{r} = \int_S (u\frac{\partial v}{\partial n} - v\frac{\partial u}{\partial n}) dS$$

を、$v = 1/r$, $u(\boldsymbol{r})$ は原点近傍で$\partial u/\partial r$等が有界な関数であるとして、適用する。ここで左辺の積分は原点 $r=0$ を中心とする半径 a の小さな球の内部について行い、右辺の積分はその球の表面について行う。又$\partial u/\partial n$ は関数 u の、半径 a の球の表面で表面に垂直外向き方向の微係数$\partial u/\partial r$である。したがって上の式は次のように書き直される。(ただし $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$)

$$\int_{r<a} (u\Delta(\frac{1}{r}) - \frac{1}{r}\Delta u) r^2 dr d\Omega = \int (u\frac{\partial(1/r)}{\partial r} - \frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial r})_{r=a} a^2 d\Omega.$$

ここで球の半径 a を零に近づけると、左辺第 2 項および右辺第 2 項は零となり、

$$\begin{aligned}\lim_{a\to 0}\int_{r<a} u\Delta(\frac{1}{r}) r^2 dr d\Omega &= \lim_{a\to 0}\int u(a,\theta,\phi)(-\frac{1}{a^2}) a^2 d\Omega \\ &= -\lim_{a\to 0}\int u(a,\theta,\phi) d\Omega = -4\pi u(0)\end{aligned}$$

となる。この事は、まさに (10) を示している事になる。

　次に $r\to\infty$ での振舞いを考えよう。 $E<0$ の場合の $e^{\beta r}/r$の項は無限大に発散してしまうので許されない。したがって $r\to\infty$ での境界条件としては (9b) で

$$A_o - B_o i = 0 \tag{$9b'$}$$

を得る。以上まとめて $(9a)\sim(9b)$ を次の様に書き換えることができる。

$$R_0(r) = A_i \frac{\sin \alpha r}{\alpha r} \quad : -V_0 < E < 0, \quad r < a \tag{11a}$$

$$R_0(r) = C_o \frac{e^{-\beta r}}{\beta r} \quad : -V_0 < E < 0, \quad r > a \tag{11b}$$

これまでのところでは $r > a$ の領域と $r < a$ の領域の解を別々に考えて $r \cong 0$ での振舞いと $r \to \infty$ での振舞いについて物理的に許される条件を検討してきた。次にそれぞれの領域における解を $r = a$ という境界上でつながなくてはならない。元々の微分方程式は 2 階の微分を含んでいるから、実は暗黙のうちに関数 $R_0(r)$ およびその 1 階微分係数の連続性を要求していることになる。これが第 3 の $r = a$ における境界条件である：

$$R_0(a+0) = R_0(a-0) \tag{12a}$$

$$\frac{d}{dr} R_0(a+0) = \frac{d}{dr} R_0(a-0). \tag{12b}$$

この 2 つの条件式は、$E < 0$ の時には A_i/C_oの値およびαとβとの関係（Eの値）を、$E > 0$ の時には A'_i/C'_oの値および k_iと k_o との関係（Eの値）を定める。A_iや C_o、A'_iや C'_o の絶対値は規格化の条件または入射波の条件から決まる。したがって、A_i等の係数には興味はなく、エネルギー固有値を決める事だけ必要なら

$$[\frac{dR_0}{dr}/R_0]_{r=a+0} = [\frac{dR_0}{dr}/R_0]_{r=a-0} \tag{13}$$

を考えればよい。具体的には $(11a \sim b)$ を用いて

$$\alpha \cot \alpha a = -\beta : \quad -V_0 < E < 0 \tag{14a}$$

と書ける。

まず$-V_0 < E < 0$ の場合の (14a) によって決る固有エネルギーを吟味しよう。αとβは独立の定数ではなく、$(6a \sim b)$ にあるように

$$\alpha^2 + \beta^2 = 2mV_0/\hbar^2 \tag{15}$$

である。(14a) と (15) よりβを消去すると

$$(\alpha a)^2 \mathrm{cosec}^2 \alpha a = 2mV_0 a^2/\hbar^2 \tag{16}$$

となる。(14a) より n を適当な正整数又は 0 とすると、$\beta > 0$ であるから

$$(n + \frac{1}{2})\pi \leq \alpha a < (n+1)\pi \tag{17}$$

でなくてはならない。(17) の条件を使えば (16) は書きなおして

$$\alpha a = \sqrt{2mV_0 a^2/\hbar^2} \cos(\alpha a - (n + \frac{1}{2})\pi) \tag{18}$$

となる。したがって

$$\begin{cases} \alpha a = \gamma + (n + \frac{1}{2})\pi \quad (0 \leq \gamma < \frac{\pi}{2}) \\ \alpha a = \sqrt{2mV_0 a^2/\hbar^2} \cos\gamma \end{cases} \tag{19}$$

の連立方程式を解けばよい。これは解析的には解けないが、図を用いて解くことができる。図 7.1 には (19) の 2 つの方程式が横軸$\gamma(0 < \gamma < \frac{\pi}{2})$、縦軸$\alpha a$ で描いてある。交点でのαの値を読みとり、その値から (6) を用いて固有エネルギー Eの値が定まる。束縛状態 ($E < 0$) の個数は V_0の値によって変わることもすぐに分かる。

$$(n - \frac{1}{2})\pi \leq \sqrt{2mV_0 a^2/\hbar^2} < (n + \frac{1}{2})\pi \tag{20}$$

である時、束縛状態を定める交点は n 個、したがって束縛状態は n 個ある。$V_0 a^2$の値が増加してポテンシャルが深くなるにしたがって束縛状態のエネルギーは少しずつ下がり、$\sqrt{2mV_0 a^2/\hbar^2} = (n + 1/2)\pi$ の時、$E = 0$ のところに新しい束縛状態が 1 つ付け加わる。$V_0 a^2$が小さくて

$$\sqrt{2mV_0 a^2/\hbar^2} < \frac{\pi}{2} \tag{21}$$

であれば束縛状態は1つも存在しない。

//

//

/////////図1(省略)////////////////////////

//

//

//

$\ell \neq 0$ の固有状態

一般の ℓ について (6) の解を調べよう。

$$R_\ell(\rho) = \frac{1}{\sqrt{\rho}} u(\rho) \tag{22}$$

と変数変換をすると (6) は

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{du}{d\rho} + \left(1 - \frac{(\ell + \frac{1}{2})^2}{\rho^2}\right)u = 0 \tag{23}$$

となる。一般の ν について

$$\frac{d^2\omega_\nu}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{d\omega_\nu}{d\rho} + \left(1 - \frac{\nu^2}{\rho^2}\right)\omega_\nu = 0 \tag{24}$$

という微分方程式はベッセルの微分方程式と名付けられていて、詳しく調べられている。独立な解（基本解）は2つあり、そのうちの一つの解は(第1種) ベッセル関数といって $\rho = 0$ のまわりの巾級数

$$J_\nu(\rho) = \left(\frac{\rho}{2}\right)^\nu \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n(\rho/2)^{2n}}{n!\Gamma(\nu + n + 1)} \tag{25}$$

で与えられる。$\Gamma(z)$ はガンマ関数といい、z が整数又は半奇整数の場合には

$$\Gamma(n+1) = n!\ , \quad \Gamma(n + \frac{1}{2}) = \frac{(2n)!}{2^{2n}n!}\sqrt{\pi}\ ; \quad (n = 0, 1, 2\cdots)$$

である。

(24) のもう一方の独立な解は $J_\nu(\rho)$ を用いて

$$\begin{cases} N_\nu(\rho) = \dfrac{1}{\sin\nu\pi}[\cos\nu\pi J_\nu(\rho) - J_{-\nu}(\rho)], \quad (\nu \neq \text{整数}) \\ N_n(\rho) = \dfrac{1}{\pi}[\dfrac{\partial J_\nu(\rho)}{\partial\nu} - (-1)^n \dfrac{\partial J_{-\nu}(\rho)}{\partial\nu}]_{\nu=n}, \quad (\nu = \text{整数 } n) \end{cases} \tag{26}$$

と与えられることが知られている。この $N_\nu(\rho), N_n(\rho)$ を第 2 種ベッセル関数又はノイマン関数という。J_ν, N_νを (22) に用いれば、(6) の 2 つの独立な解は

$$R_\ell(\rho) = \begin{cases} \sqrt{\dfrac{\pi}{2\rho}} J_{\ell+\frac{1}{2}}(\rho) = j_\ell(\rho) \\ \sqrt{\dfrac{\pi}{2\rho}} N_{\ell+\frac{1}{2}}(\rho) = n_\ell(\rho) \end{cases} \tag{27}$$

と書く事ができる。j_ℓ, n_ℓをそれぞれ第 1 種球ベッセル関数、第 2 種球ベッセル関数と呼ぶ。第 2 種球ベッセル関数を球ノイマン関数と呼ぶこともある。これらの関数は三角関数を用いて

$$\begin{aligned} j_\ell(\rho) &= (-1)^\ell \rho^\ell (\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho})^\ell \frac{\sin\rho}{\rho} \\ n_\ell(\rho) &= (-1)^{\ell+1} \rho^\ell (\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho})^\ell \frac{\cos\rho}{\rho} \end{aligned} \tag{28}$$

と書くこともできる。図 2 に j_ℓ,n_ℓの振る舞いを示し、$\ell = 0, 1$ の場合の具体的な形を書いてみよう。

$$j_0(\rho) = \rho^{-1}\sin\rho, \qquad j_1(\rho) = \rho^{-2}(\sin\rho - \rho\cos\rho),$$

$$n_0(\rho) = -\rho^{-1}\cos\rho, \quad n_1(\rho) = -\rho^{-2}(\cos\rho + \rho\sin\rho).$$

あるいは、$\rho \simeq 0$ の近くで級数展開して、最も主要な項のみ書くと各々は

$$j_\ell(\rho) \sim \frac{\rho^\ell}{(2\ell+1)!!}, \quad n_\ell(\rho) \sim -\frac{(2\ell-1)!!}{\rho^{\ell+1}} \tag{29a}$$

からはじまる。また$\rho \to \infty$ では

$$j_\ell(\rho) \sim \frac{1}{\rho}\cos(\rho - \frac{(\ell+1)\pi}{2}), \quad n_\ell(\rho) \sim \frac{1}{\rho}\sin(\rho - \frac{(\ell+1)\pi}{2}) \tag{29b}$$

の様に振る舞う。重要な点は球ベッセル関数 j_ℓは原点で正則であるが球ノイマン関数 n_ℓは原点が $\ell+1$ 位の極になっていること、そして両方とも振動しながらゆっくり減衰していくことである。(6) 式の一般解は $j_\ell(\rho)$ と $n_\ell(\rho)$ の線型結合として与えられる。

///

///

/////////図 2(省略)//////////////////////////

///

///

///

ここで$-V_0 < E < 0, r > a$ の場合 (6b) の時は球ベッセル関数の中の変数が純虚数になるので気をつけておこう。この時にも (28) $\sim$ (29b) の表式をそのまま用いることができるが以下のようにその線型結合をとりなおした方が、関数の形が見やすいだろう。

$$h_\ell^{(1)}(\rho) = j_\ell(\rho) + in_\ell(\rho) \tag{30a}$$

$$h_\ell^{(2)}(\rho) = j_\ell(\rho) - in_\ell(\rho) \tag{30b}$$

これを第 1 種および第 2 種球ハンケル関数という。球ハンケル関数の $|\rho| \approx 0$ および $|\rho| \to \infty$ での振舞いは、(29$a \sim b$) を (30a$\sim$ b) に代入すれば分かるように

$$h_\ell^{(1)}(\rho) \sim -i\frac{(2\ell-1)!!}{\rho^{\ell+1}}, \quad h_\ell^{(2)}(\rho) \sim i\frac{(2\ell-1)!!}{\rho^{\ell+1}}, \quad (|\rho| \sim 0) \tag{31a}$$

および

$$h_\ell^{(1)}(\rho) \sim (-i)^{\ell+1}\frac{e^{i\rho}}{\rho}, \quad h_\ell^{(2)}(\rho) \sim i^{\ell+1}\frac{e^{-i\rho}}{\rho}, \quad (|\rho| \to \infty) \tag{31b}$$

となる。$\rho = i\beta r$とおくと $r \to \infty$ では

$$h_\ell^{(1)}(i\beta r) \sim \frac{(-i)^{\ell+1}}{i\beta}\frac{e^{-\beta r}}{r}, \quad h_\ell^{(2)}(i\beta r) \sim \frac{i^{\ell+1}}{i\beta}\frac{e^{\beta r}}{r} \ : \ (r \to \infty) \quad (31c)$$

であるから $h_\ell^{(2)}(i\beta r)$ は無限大に発散し、今の場合に (6) の解としては受け入れられない。同じように $|\rho| \approx 0$ での振舞いを考えると $n_\ell(\rho)$ は$\rho^{-(\ell+1)}$ のように振舞い、これはシュレディンガー方程式の解としては受け入れられない。$\ell = 0$ の時の理由はすでに検討した。$\ell \neq 0$ の場合には積分 $\int R_\ell(r)^2 r^2 dr$が $r = 0$ 近傍の積分で発散してしまうからである。これらをまとめると、解は次のようになる。

$$-V_0 < E < 0, \quad r < a : R_\ell(r) = A_i^{(\ell)} j_\ell(\alpha r) \quad (32a)$$

$$-V_0 < E < 0, \quad r > a : R_\ell(r) = C_o^{(\ell)} h_\ell^{(1)}(i\beta r) \quad (32b)$$

以上で、$|\rho| \approx 0$ と $|\rho| \to \infty$ における境界条件を考慮して解の形を $(32a) \sim (32b)$ と定めた。これからは、$\ell = 0$ の場合にやったように、$r = a$ で波動関数が滑かに接続するようにしなければならない。