１次元の箱の中の粒子　（基礎物理化学Ａ、補助資料）

１次元の自由粒子 $V(x)=0$ の問題から始める。

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)=E\psi(x) \tag{1}$$

$$\Rightarrow \psi''(x)=-k^2\psi(x) \tag{2}$$

ただし、$k=\sqrt{2mE}/\hbar$ とおいた。これを「波数」という。上式の一般解は

$$\psi(x)=Ae^{ikx}+Be^{-ikx} \tag{3}$$

と書ける。ここで、A と B は境界条件（以下参照）と規格化条件によって決まる定数である[1]。

さて、この粒子を長さ L の１次元の箱の中に閉じ込めてみよう。すなわち、箱の内側 $0<x<L$ では $V(x)=0$、箱の端と外側では $V(x)=+\infty$ とする。このとき、ポテンシャルが発散する端点 $x=0$ と $x=L$ には粒子は存在できないという条件より、

$$\psi(0)=\psi(L)=0 \tag{4}$$

まず、$\psi(0)=0$ より $A+B=0$。よって $\psi(x)=2iA\sin(kx)$ と書ける。次に $\psi(L)=0$ より、$\sin(kL)=0$。これを満たすためには

$$kL=n\pi \qquad (n=0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots) \tag{5}$$

よって、波動関数は

$$\psi_n(x)=A\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \qquad (n=1,2,3,\cdots) \tag{6}$$

となる。ただし、定数 $2iA$ を改めて A と書いた。また、$n=0$ は $\psi=0$ を与えるので落とし、$\sin(-y)=-\sin y$ から分かるように $n<0$ の解は $n>0$ の解の符号を変えるだけなので落とした。この波動関数の二乗を 0 から L まで x で積分したものを１とおく（規格化）と、$A=\sqrt{2/L}$ であることは容易に分かる。

[1]実は、式 (3) の波動関数の規格化には若干の問題がある。すなわち、式 (3) の絶対値の二乗 $|\psi|^2$ を $x=-\infty$ から $x=+\infty$ まで積分すると発散してしまう。この問題は、有限だが十分大きな領域を考えるか、または異なる波数 k の重ね合わせで作られる「波束」を考えることによって、回避することができる。

実は、上で得られた解は、要するに波長の半分の整数倍を箱の長さ L にぴったり収めるという考え方で、上のような計算はしなくても直ちに書き下せる。

エネルギーは、上で得られた波動関数 ψ_n を式 (1) に代入して、

$$E_n = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}n^2 = \frac{h^2}{8mL^2}n^2 \qquad (n = 1, 2, 3, \cdots) \tag{7}$$

となる。これは、$n = 1, 2, 3, \cdots$ により離散的な値をとる。すなわち、$\epsilon = h^2/8mL^2$ とすると、エネルギーは ϵ、4ϵ、9ϵ、16ϵ、$\cdots$ のように飛び飛びの値をとる。これをエネルギーの量子化といい、n をエネルギー量子数という。

この例のように、粒子を有限の領域に閉じ込めると、エネルギーは離散化される。式 (7) の m と L への依存性から、**より軽い粒子をより狭い領域に閉じ込めると、エネルギー間隔が大きくなる**ことも分かる。

ポテンシャルの形が変わると、この離散化されたエネルギー間隔のパターンが変わる。

図: 調和振動子、クーロンポテンシャル

- エネルギーと節の数（定性的関係）
- 有限の深さのポテンシャル $\Rightarrow$ 箱の外へのしみ出し。
- 波動関数の概形は類似（一般性）。調和振動子も参照。

図: 井戸型ポテンシャル

練習問題

式 (3) の代りに、

$$\psi(x) = C \sin kx + D \cos kx \tag{8}$$

と置くことから出発し、同様の手続きによって ψ_n と E_n を導け。