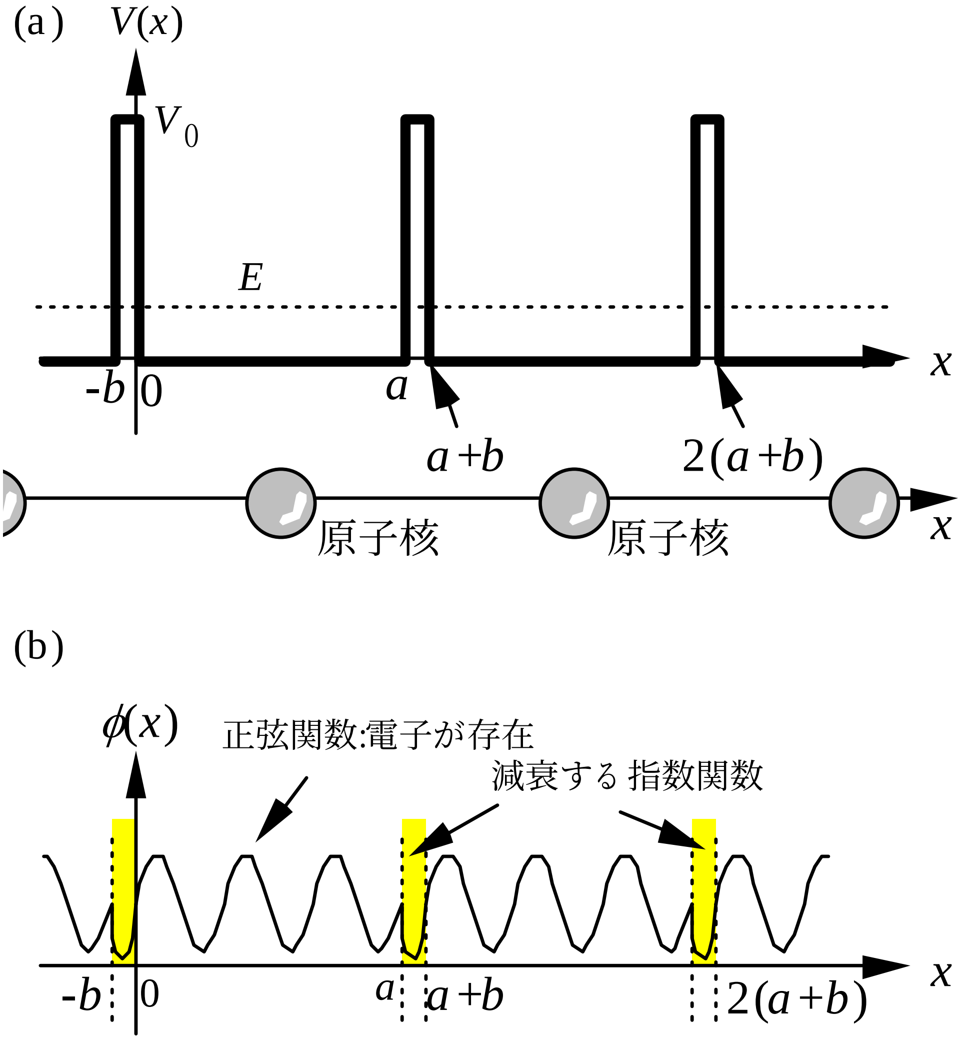
やさしい電子物性補足資料

以下はクローニッヒ・ペニーのモデルの計算であり、インターネットのみに掲載する。



クローニッヒ・ペニーのモデルをシュレディンガーの波動方程式を解いてみる。波動方程式、

$$-\frac{1}{2m}\hbar^2\frac{d^2}{dx^2}\phi+V(x)\phi=\mathrm{E}\phi \qquad (1)$$

において、そのポテンシャルの値を、

$$0<x<a\text{で}\qquad V(x)=0 \qquad (2)$$

$$-b<x<0\text{で}\qquad V(x)=V_0 \qquad (3)$$

とする。ただし、原子の境界には電子が存在できないため、V_0 は E よりも十分大きいものとする。このとき、エネルギーの低い $0<x<a$ では、

$$-\frac{1}{2m}\hbar^2\frac{d^2}{dx^2}\phi_1=\mathrm{E}\phi_1 \qquad (4)$$

となり、2 階微分がもとの関数にマイナスの係数で比例するため、一般解が、

$$\phi_1 = A'\mathrm{e}^{i\alpha x} + B'\mathrm{e}^{-i\alpha x} \tag{5}$$

と、任意の定数、A'、B'を用いて表される。ただし、

$$\alpha = \frac{\sqrt{2m\mathrm{E}}}{\hbar} \tag{6}$$

である。簡単のため、別の定数 A、B を用いて、

$$A = A' + B' \tag{7}$$

$$-iB = A' - B' \tag{8}$$

とおくと、⑸ 式は、

$$\begin{aligned} \phi_1 &= A'\mathrm{e}^{i\alpha x} + B'\mathrm{e}^{-i\alpha x} \\ &= \frac{A - iB}{2}\mathrm{e}^{i\alpha x} + \frac{A + iB}{2}\mathrm{e}^{-i\alpha x} \\ &= A\frac{\mathrm{e}^{i\alpha x} + \mathrm{e}^{-i\alpha x}}{2} + B\frac{\mathrm{e}^{i\alpha x} - \mathrm{e}^{-i\alpha x}}{2i} \\ &= A\cos\alpha x + B\sin\alpha x \end{aligned} \tag{9}$$

と書き換えられる。一方、エネルギーの高い$-b < x < 0$では、⑴ 式は、

$$-\frac{1}{2m}\hbar^2\frac{d^2}{dx^2}\phi_2 + V_0\phi_2 = \mathrm{E}\phi_2 \tag{10}$$

となるが、V_0が大きいことに注目すると、

$$\frac{1}{2m}\hbar^2\frac{d^2}{dx^2}\phi_2 = (V_0 - \mathrm{E})\phi_2$$

(11)

となる。こちらは、2 階微分がもとの関数に正の比例係数で比例するため、任意の定数、C'、D'を用いて一般解が、

$$\phi_2 = C'\mathrm{e}^{\beta x} + D'\mathrm{e}^{-\beta x} \tag{12}$$

と表される。ただし、

$$\beta = \frac{\sqrt{2m(V_0 - \mathrm{E})}}{\hbar} \tag{13}$$

である。こちらは、実数の指数関数なる。⑼ 式と同様に、別の定数 C、D を用いて、

$$C = C' + D' \tag{14}$$

$$D = C' - D' \tag{15}$$

とおくと、

$$\begin{aligned}\phi_2 &= C'\mathrm{e}^{\beta x} + D'\mathrm{e}^{-\beta x} \\ &= \frac{C+D}{2}\mathrm{e}^{\beta x} + \frac{C-D}{2}\mathrm{e}^{-\beta x} \\ &= C\frac{\mathrm{e}^{\beta x}+\mathrm{e}^{-\beta x}}{2} + D\frac{\mathrm{e}^{\beta x}-\mathrm{e}^{-\beta x}}{2} \\ &= C\cosh\beta x + D\sinh\beta x\end{aligned} \tag{16}$$

と表される。

以上のような A、B、C、D が存在できれば、電子の波が存在することになるが、それらの値は、境界の値で φ やその導関数が連続である。なお、これは、電子の存在確率や電子の運動量が連続であると考えるからである。$x = 0$ について考えると、

$$\phi_1(x)_{x\to+0} = \phi_2(x)_{x\to-0} \tag{17}$$

となることから、

$$A\cos 0 + B\sin 0 = C\cosh 0 + D\sinh 0 \tag{18}$$

となって

$$A = C \tag{19}$$

が得られる。また、導関数の方は、

$$\left.\frac{d\phi_1(x)}{dx}\right|_{x\to+0} = \left.\frac{d\phi_2(x)}{dx}\right|_{x\to-0} \tag{20}$$

から、

$$\left[\alpha A(-\sin\alpha x) + \alpha B\cos\alpha x\right]_{x=0} = \left[\beta C\sinh\beta x + \beta D\cosh\beta x\right]_{x=0} \tag{21}$$

より、

$$\alpha A(-\sin 0) + \alpha B\cos 0 = \beta C\sinh 0 + \beta D\cosh 0 \tag{22}$$

となって、

$$\alpha B = \beta D \tag{23}$$

が得られる。

ブロッホの定理によると、境界条件はさらに、$x=a$ と $x=-b$ での φ とその導関数が、

$$\phi_1(x)_{x\to a} = \phi_2(x)_{x\to-b} \times \mathrm{e}^{ik(a+b)} \tag{24}$$

および、

$$\left.\frac{d\phi_1(x)}{dx}\right|_{x\to a} = \frac{d}{dx}\left\{\phi_2(x)_{x\to-b} \times \mathrm{e}^{ik(a+b)}\right\} \tag{25}$$

とならなくてはならない。(24)式は、

$$
\begin{aligned}
A\cos\alpha a + B\sin\alpha a &= \{C\cosh(-\beta b) + D\sinh(-\beta b)\}\mathrm{e}^{ik(a+b)} \\
&= \{C\cosh\beta b - D\sinh\beta b\}\mathrm{e}^{ik(a+b)} \\
&= \left\{A\cosh\beta b - \frac{\alpha B}{\beta}\sinh\beta b\right\}\mathrm{e}^{ik(a+b)}
\end{aligned} \tag{26}
$$

となる。さらに(25)式も、$\mathrm{e}^{ik(a+b)}$ の部分が x の関数ではないことに注意して、

$$
\begin{aligned}
\alpha A(-\sin\alpha a) + \alpha B\cos\alpha a &= \{\beta C\sinh(-\beta b) + \beta D\cosh(-\beta b)\}\mathrm{e}^{ik(a+b)} \\
&= \left\{-\beta A\sinh\beta b + \beta\frac{\alpha B}{\beta}\cosh\beta b\right\}\mathrm{e}^{ik(a+b)} \\
&= \{-\beta A\sinh\beta b + \alpha B\cosh\beta b\}\mathrm{e}^{ik(a+b)}
\end{aligned} \tag{27}
$$

となる。なお、(19)、(23) 式の結果は既に計算に用いている。これらを整理すると、A、B の連立方程式、

$$
\{\cos\alpha a - \mathrm{e}^{ik(a+b)}\cosh\beta b\}A + \left\{\sin\alpha a + \mathrm{e}^{ik(a+b)}\frac{\alpha}{\beta}\sinh\beta b\right\}B = 0 \tag{28}
$$

$$
\{-\alpha\sin\alpha a + \mathrm{e}^{ik(a+b)}\beta\sinh\beta b\}A + \{\alpha\cos\alpha a - \mathrm{e}^{ik(a+b)}\alpha\cosh\beta b\}B = 0 \tag{29}
$$

が得られる。電子の波動関数はこの解であるが、これは不定解をもつ場合を除いて、A、B ともにゼロと電子の波が存在できないことになる。そこで、不定解を持つ条件は、係数行列式がゼロになる、すなわち、

$$
\begin{vmatrix}
\cos\alpha a - \mathrm{e}^{ik(a+b)}\cosh\beta b & \sin\alpha a + \mathrm{e}^{ik(a+b)}\dfrac{\alpha}{\beta}\sinh\beta b \\
-\alpha\sin\alpha a + \mathrm{e}^{ik(a+b)}\beta\sinh\beta b & \alpha\cos\alpha a - \mathrm{e}^{ik(a+b)}\alpha\cosh\beta b
\end{vmatrix} = 0 \tag{30}
$$

を満たす必要がある。(30)式は、

$$
\begin{aligned}
&\{\cos\alpha a - \mathrm{e}^{ik(a+b)}\cosh\beta b\}\times\{\alpha\cos\alpha a - \mathrm{e}^{ik(a+b)}\alpha\cosh\beta b\} \\
&-\left\{\sin\alpha a + \mathrm{e}^{ik(a+b)}\frac{\alpha}{\beta}\sinh\beta b\right\}\times\{-\alpha\sin\alpha a + \mathrm{e}^{ik(a+b)}\beta\sinh\beta b\} = 0
\end{aligned} \tag{31}
$$

となるが、第1項は、

$$
\begin{aligned}
&\{\cos\alpha a - \mathrm{e}^{ik(a+b)}\cosh\beta b\}\times\{\alpha\cos\alpha a - \mathrm{e}^{ik(a+b)}\alpha\cosh\beta b\} \\
&= \alpha\cos^2\alpha a - 2\alpha\cos\alpha a\mathrm{e}^{ik(a+b)}\cosh\beta b + \alpha\mathrm{e}^{2ik(a+b)}\cosh^2\beta b
\end{aligned} \tag{32}
$$

第2項は、

$$\left\{\sin\alpha a+\mathrm{e}^{ik(a+b)}\frac{\alpha}{\beta}\sinh\beta b\right\}\times\left\{-\alpha\sin\alpha a+\mathrm{e}^{ik(a+b)}\beta\sinh\beta b\right\}$$
$$=-\alpha\sin^2\alpha a+\left(\beta-\frac{\alpha^2}{\beta}\right)\sin\alpha a\mathrm{e}^{ik(a+b)}\sinh\beta b+\mathrm{e}^{2ik(a+b)}\alpha\sinh^2\beta b$$

(33)

となり、(31) 式は、

$$0=\alpha\cos^2\alpha a-2\alpha\cos\alpha a\mathrm{e}^{ik(a+b)}\cosh\beta b+\alpha\mathrm{e}^{2ik(a+b)}\cosh^2\beta b$$
$$-\left\{-\alpha\sin^2\alpha a+\left(\beta-\frac{\alpha^2}{\beta}\right)\sin\alpha a\mathrm{e}^{ik(a+b)}\sinh\beta b+\mathrm{e}^{2ik(a+b)}\alpha\sinh^2\beta b\right\}$$
$$=\alpha\left\{\cos^2\alpha a+\sin^2\alpha a\right\}+\left\{-2\alpha\cos\alpha a\cosh\beta b-\left(\beta-\frac{\alpha^2}{\beta}\right)\sin\alpha a\sinh\beta b\right\}\mathrm{e}^{ik(a+b)}$$
$$+\alpha\mathrm{e}^{2ik(a+b)}\left\{\cosh^2\beta b-\sinh^2\beta b\right\}$$
$$=\alpha+\left\{-2\alpha\cos\alpha a\cosh\beta b-\left(\beta-\frac{\alpha^2}{\beta}\right)\sin\alpha a\sinh\beta b\right\}\mathrm{e}^{ik(a+b)}$$
$$+\alpha\mathrm{e}^{2ik(a+b)}$$

(34)

となるが、さらに、ゼロではない量 $\alpha\mathrm{e}^{ik(a+b)}$ でこれを割ると、

$$0=\mathrm{e}^{-ik(a+b)}+\left\{-2\cos\alpha a\cosh\beta b-\left(\frac{\beta}{\alpha}-\frac{\alpha}{\beta}\right)\sin\alpha a\sinh\beta b\right\}+\mathrm{e}^{ik(a+b)}$$
$$=2\cos k(a+b)-2\cos\alpha a\cosh\beta b-\left(\frac{\beta}{\alpha}-\frac{\alpha}{\beta}\right)\sin\alpha a\sinh\beta b \tag{35}$$

から、

$$2\cos k(a+b)=2\cos\alpha a\cosh\beta b+\left(\frac{\beta}{\alpha}-\frac{\alpha}{\beta}\right)\sin\alpha a\sinh\beta b \tag{36}$$

が得られる。

本文の記述と同様に、原子の境界にごく薄く ($b\to0$)、無限大のエネルギーの障壁($V_0\to\infty$、すなわち、$\beta\to\infty$)がある場合を考えるただし、その部分の面積を有限値、すなわち、

$$mV_0ba\hbar^2=P \tag{37}$$

となるように定めると、(36) 式の各項は、その極限で、

$$2\cos k(a+b)\to2\cos k(a+0)=2\cos ka \tag{38}$$

$$2\cos\alpha a\cosh\beta b \rightarrow 2\cos\alpha a \times 1 = 2\cos\alpha a \tag{39}$$

および、

$$\begin{aligned}
&\left(\frac{\beta}{\alpha}-\frac{\alpha}{\beta}\right)\sin\alpha a\sinh\beta b = \sin\alpha a\left(\frac{\beta^2 b}{\alpha}-\alpha b\right)\frac{\sinh\beta b}{\beta b}\\
&= \sin\alpha a\left\{\left\{\frac{2\pi\sqrt{2m(\mathrm{V}_0-\mathrm{E})}}{h}\right\}^2\frac{b}{\alpha}-\alpha b\right\}\frac{\sinh\beta b}{\beta b}\\
&= \sin\alpha a\left[\frac{1}{\alpha a}\left\{\left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 2mV_0 ab-\left(\frac{2\pi}{h}\right)^2\mathrm{E}ab\right\}-\alpha b\right]\frac{\sinh\beta b}{\beta b}\\
&\rightarrow \sin\alpha a\left[\frac{1}{\alpha a}\left\{2P-\left(\frac{2\pi}{h}\right)^2\mathrm{E}a\times 0\right\}-\alpha\times 0\right]\times 1 = 2P\frac{\sin\alpha a}{\alpha a}
\end{aligned}\tag{40}$$

となる。これらを整理して、電子が存在できる条件は、

$$P\frac{\sin\alpha a}{\alpha a}+\cos\alpha a = \cos ka \tag{41}$$

となる。