§1-4. 一维势箱中粒子的薛定谔方程及其解

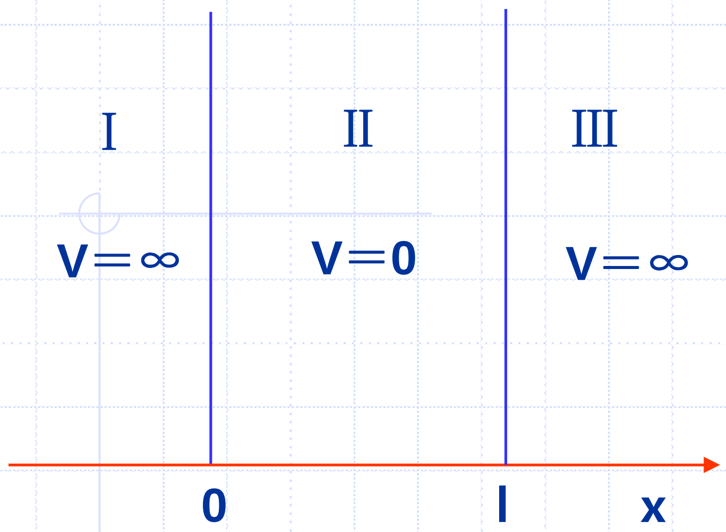
一、方程及其解

一维势箱——一个粒子束缚于0⟶x 直线范围内

自由运动的体系。

实际模型:

金属中的电子、直链共轭π键上的电子运动等



$$V(x)=\begin{cases} V=0 & 0<x<l\ (\text{II 区}) \\ V=\infty & x\leqslant 0,\ x\geqslant l \end{cases}$$

(Ⅰ、Ⅲ区，$\psi=0$)

Ⅱ区： Schrödinger方程:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x)=E\Psi(x) \qquad (V=0)$$

此为二阶常系数线性微分方程，其通解（两个独立特解的加和，系数为c_1、c_2）是:

$$\Psi(x)=c_1e^{i\sqrt{2mE}\,x/\hbar}+c_2e^{-i\sqrt{2mE}\,x/\hbar}$$

$$=c_1\cos(\sqrt{2mE}\,\frac{x}{\hbar})+ic_1\sin(\sqrt{2mE}\,\frac{x}{\hbar})+$$

$$c_2\cos(\sqrt{2mE}\,\frac{x}{\hbar})-ic_2\sin(\sqrt{2mE}\,\frac{x}{\hbar})$$

$$=(c_1+c_2)\cos(\sqrt{2mE}\,\frac{x}{\hbar})+(ic_1-ic_2)\sin(\sqrt{2mE}\,\frac{x}{\hbar})$$

$$=A\cos(\sqrt{2mE}\,\frac{x}{\hbar})+B\sin(\sqrt{2mE}\,\frac{x}{\hbar})$$

利用边界条件确定A和B:

根据波函数的连续性,

即:

$$\lim_{x\to 0}\Psi_I = \lim_{x\to 0}\Psi(x)$$

则:

$$\Psi(0) = A\cos(0) + B\sin(0) = 0$$

由A=0 得:

$$\Psi(x) = B\sin(\sqrt{2mE}\,\frac{x}{\hbar})$$

同理，波函数在x=l 处连续，得:

$$\Psi(l) = B\sin(\sqrt{2mE}\,\frac{l}{\hbar}) = 0$$

在此，B$\neq$0，否则将成为空箱.

所以

$$\sin(\sqrt{2mE}\,\frac{l}{\hbar}) = 0$$

$$\sqrt{2mE}\,\frac{l}{\hbar} = \pm n\pi$$

$n = 1、2、3、\cdots$ ——量子数

平方后得:

$$2mEl^2 / \hbar^2 = n^2\pi^2$$

$$E = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ml^2} = \frac{n^2h^2}{8ml^2}$$

代入得:

$$\Psi(x) = B\sin\frac{n\pi x}{l}$$

显然,n $\neq 0$，否则在全空间 $\Psi(x) \equiv 0$，不合理。

利用归一化条件确定B: $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = 1$

$$\int_0^l |\Psi(x)|^2 dx = B^2 \int_0^l \sin^2(\frac{n\pi x}{l}) dx = 1$$

根据积分: $\int \sin^2 x dx = \int (\frac{1-\cos 2x}{2}) dx = \frac{x}{2} - \frac{1}{4}\sin 2x + C$

得: $B^2 \int_0^l \sin^2(\frac{n\pi x}{l}) dx = B^2 \cdot \frac{l}{2} = 1 \qquad B = \sqrt{\frac{2}{l}}$

解:

$$\begin{cases} \Psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\frac{n\pi x}{l} & 0 \angle x \angle l\,(\text{箱内}) \\ 0 & x \le 0, x \ge l(\text{箱外}) \end{cases} \\ E_n = \dfrac{n^2 h^2}{8ml^2} \qquad n = 1、2、3、\cdots. \end{cases}$$

二、解的讨论

1、不同态时的波函数及能量

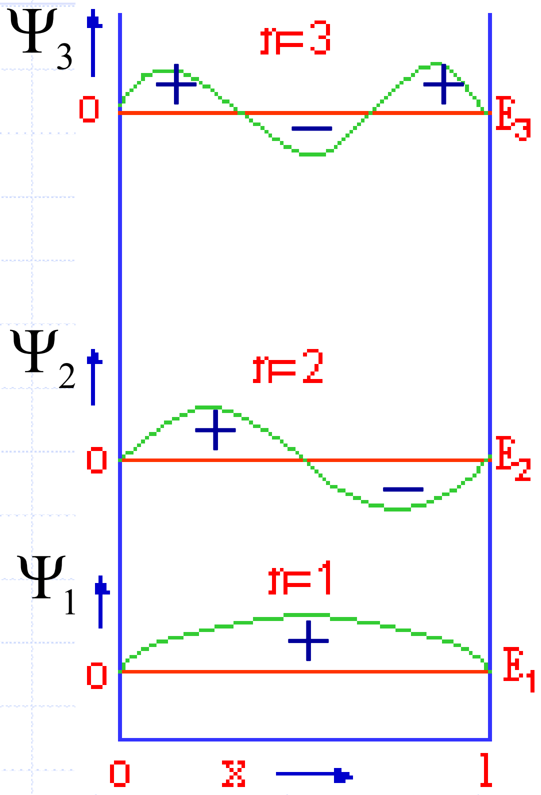
$$n=1 \qquad E_1=\frac{h^2}{8ml^2} \qquad \Psi_1(x)=\sqrt{\frac{2}{l}}\sin(\frac{\pi x}{l})$$

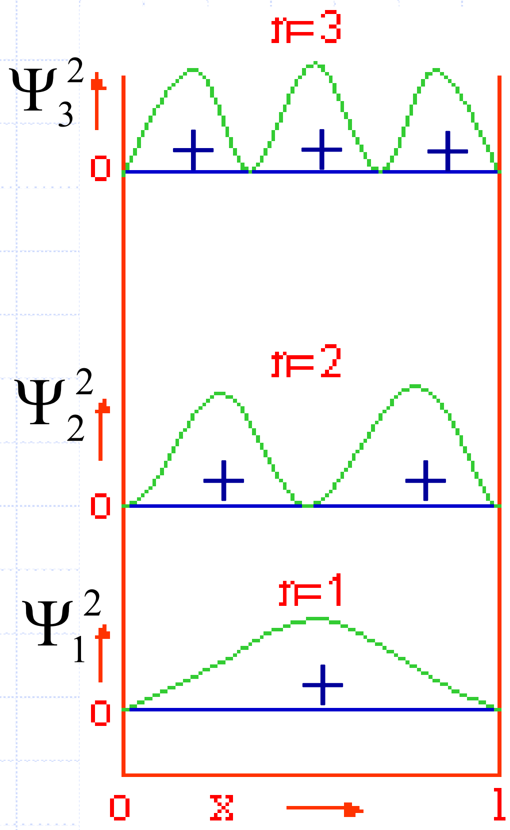
$$n=2 \qquad E_2=\frac{4h^2}{8ml^2} \qquad \Psi_2(x)=\sqrt{\frac{2}{l}}\sin(\frac{2\pi x}{l})$$

$$n=3 \qquad E_3=\frac{9h^2}{8ml^2} \qquad \Psi_3(x)=\sqrt{\frac{2}{l}}\sin(\frac{3\pi x}{l})$$

… …

2、波函数$\Psi(x)$和几率密度$|\Psi(x)|^2$图





一维势箱中粒子的能量E、波函数 Ψ_n 及几率密度$|\Psi|^2$

3、说明

(1)波函数$\Psi(x)$可正可负，$|\Psi|^2$总是正的。

(2)节点(面)：波函数或几率密度为零的点(面)

量子数为n时，有(n-1)节点(面)

在r=0、l处非节点.

节点数愈多，能级愈高。

(3)没有经典运动轨道，只有几率分布。

(4) $\Psi(x)$ —— 一个量子数n

$\Psi(x.y.z)$—— 三个量子数nx、ny、nz

即：

$$\begin{cases} \Psi_{nx.ny.nz}(x.y.z) = \sqrt{\dfrac{8}{abc}}\sin\dfrac{n_x\pi x}{a}\sin\dfrac{n_y\pi y}{b}\sin\dfrac{n_z\pi z}{c} \\ E_{nx.ny.nz} = \dfrac{h^2}{8m}\left(\dfrac{n_x^2}{a^2}+\dfrac{n_y^2}{b^2}+\dfrac{n_z^2}{c^2}\right) \end{cases}$$

三、能级公式的意义： $E_n = \dfrac{n^2h^2}{8ml^2}$

(1)受束缚的粒子其能量必须是量子化的，即边界条件迫使能量量子化(一维势箱中的量子化是解方程自然得到的，而非象旧量子论是人为附加的.)

(2)相邻两能级差:

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n$$

$$= \frac{(n+1)^2h^2}{8ml^2} - \frac{n^2h^2}{8ml^2} = \frac{(2n+1)h^2}{8ml^2}$$

若将一个电子束缚于l=10^{-8}cm的势箱中，能级差为：

$$\Delta E = (2n+1)\frac{(6.6\times10^{-27})^2}{8\times9.1\times10^{-28}\times(10^{-8})^2}$$
$$= (2n+1)\times37.60eV$$

→ **能级分立明显**

若将一个质量为m=1g的物体束缚于l=1cm的势箱中，能级差为：

$$\Delta E = (2n+1)\frac{(6.6\times10^{-27})^2}{8\times1\times1}$$
$$= (2n+1)\times3.43\times10^{-42}eV$$

→ **能级变化可认为是连续的**

(3) $E_n \neq 0$. $\because n \neq 0$, 否则 $\Psi(x) = 0$

n=1——基态——最低能量:

$E = \dfrac{h^2}{8ml^2}$ 称为“零点能”——表明运动的永恒性

(4)对于给定的n:

$l \longrightarrow$ 大 En $\longrightarrow$ 小

离域效应——粒子活动范围扩大，粒子能量降低的效应如丁二烯的共轭体系能量低

四、受力场束缚的微观粒子具有的共同特性

—— 量子效应:

（1）粒子可存在多种运动状态;

（2）能量量子化;

（3）存在零点能;

（4）没有经典的运动轨道，只有几率分布;

（5）波函数可为正值、负值和零值，
为零值的节点越多，能量越高。

随着粒子质量m的增大，箱子的长度l增大，量子效应减弱。当m、l增大到宏观的数量级时，量子效应消失，体系变为宏观体系，其运动规律又可用经典力学描述。

五、波函数的正交归一性

1、归一性： $\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi|^2 d\tau=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*\Psi d\tau=1$

复波函数： $\Psi=f+ig$

模　数： $|\psi|=\sqrt{f^2+g^2}$

模数的平方： $|\Psi|^2=f^2+g^2$

共轭复函数： $\Psi^*=f-ig$

则： $\Psi^*\Psi=(f-ig)(f+ig)=f^2+g^2=|\Psi|^2$

实波函数： $\Psi^*\Psi=|\Psi|^2=\Psi^2$

2、正交性:

由不同能量E*i*和E*j*(ni ≠ nj)表征的波函数Ψ*i*和Ψ*j*满足:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i^* \Psi_j d\tau = 0 \quad (i \neq j)$$ ——定态波函数的正交性

物理意义:

一个粒子不能同时存在于两个不同的能态上

波函数的正交归一性:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i^* \Psi_j d\tau = \delta_{ij} = \begin{cases} \mathbf{0} & (i \neq j) \\ \mathbf{1} & (i = j) \end{cases}$$

3、示例:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\Psi_i^*\Psi_j dx=\int_0^l\sqrt{\frac{2}{l}}\sin(\frac{n_i\pi x}{l})\sqrt{\frac{2}{l}}\sin(\frac{n_j\pi x}{l})dx \qquad (n_i\neq n_j)$$

$$=\frac{2}{l}\int_0^l\sin(\frac{n_i\pi x}{l})\sin(\frac{n_j\pi x}{l})dx$$

$$=\frac{1}{l}\int_0^l\left[\cos(n_i-n_j)\frac{\pi x}{l}-\cos(n_i+n_j)\frac{\pi x}{l}\right]dx$$

$$=\frac{1}{l}\left[\frac{l}{(n_i-n_j)\pi}\sin(n_i-n_j)\frac{\pi x}{l}-\frac{l}{(n_i+n_j)\pi}\sin(n_i+n_j)\frac{\pi x}{l}\right]_0^l$$

$$=0$$

六、量子力学处理微观体系的一般步骤:

① 根据体系的物理条件，写出势能函数，进而写出Schrödinger方程;

② 解方程，由边界条件和品优波函数条件确定归一化因子及En，求得ψn

③ 描绘ψn，ψn*ψn等图形，讨论其分布特点;

④ 用力学量算符作用于ψn，求各个对应状态各种力学量的数值，了解体系的性质;

⑤ 联系实际问题，应用所得结果。

练习题

1、考虑一量子数为n，在长为l 的一维势箱中运动的粒子:

1)、求在箱的左端1/4区找到粒子的几率;

2)、n为何值时此几率最大?

3)、当$n\rightarrow\infty$时，几率的极限为何？说明什么道理?

2、若把苯分子中的π电子视为在边长为280pm的二维势箱中运动

1)、计算最低的三个能级值及简并度(E1、E2、E3);

2)、将6个π电子分配到最低可进入的能级轨道;

3)、计算苯中π电子从E2能级跃迁到E3态所吸收的光的波长。

解 1:

$$1).\quad p(x)=\int_0^{\frac{1}{4}l}\Psi^*\Psi dx=\frac{2}{l}\int_0^{\frac{1}{4}l}\sin^2(\frac{n\pi x}{l})dx$$

$$=\frac{2}{l}\cdot\frac{l}{n\pi}\int_0^{\frac{1}{4}l}\sin^2(\frac{n\pi x}{l})d(\frac{n\pi x}{l})$$

$$=\frac{2}{n\pi}\left[\frac{n\pi x}{2l}-\frac{1}{4}\sin(\frac{2n\pi x}{l})\right]_0^{\frac{1}{4}l}$$

$$=\frac{2}{n\pi}\left[\frac{n\pi}{8}-\frac{1}{4}\sin\frac{n\pi}{2}\right]$$

$$=\frac{1}{4}-\frac{1}{2n\pi}\sin\frac{n\pi}{2}$$

2)、n=3时，几率最大，其值为：1/4+1/6π=0.3031

3)、n→∞时，几率的极限值为1/4，

即：

$$\lim_{n\to\infty}\left(\frac{1}{4}-\frac{1}{2n\pi}\sin\frac{n\pi}{2}\right)=\frac{1}{4}$$

结果说明：

玻尔对应原理：即当n→∞时，E→∞突破边界限制条件，能量非量子化，量子力学还原为经典力学，即随着粒子能量的增加，粒子在箱内的分布趋于平均化（用经典力学处理一维箱中粒子，在左端1/4区的概率正是1/4）。

解 2:

$$1)、E_{nx,ny}=\frac{h^2}{8m}\left[\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}\right]=\frac{h^2}{8m}\cdot\frac{n_x^2+n_y^2}{a^2}$$

则:

$$E_1=\frac{h^2}{8m}\cdot\frac{1^2+1^2}{a^2}=\frac{2h^2}{8ma^2}$$ $n_x=n_y=1$ 简并度: g=1

$$E_2=\frac{h^2}{8m}\cdot\frac{1^2+2^2}{a^2}=\frac{5h^2}{8ma^2}$$ $n_x=1\ n_y=2$, $n_x=2\ n_y=1$ 简并度: g=2

$$E_3=\frac{h^2}{8m}\cdot\frac{2^2+2^2}{a^2}=\frac{8h^2}{8ma^2}$$ $n_x=2\ n_y=2$ 简并度: g=1

2)、

量子数	能级轨道	能级($h^2/8ma^2$)
…	…	…
$n_x=3\ n_y=2$ $n_x=2\ n_y=3$		13
$n_x=3\ n_y=1$ $n_x=1\ n_y=3$		10
$n_x=2\ n_y=2$		8
$n_x=1\ n_y=2$ $n_x=2\ n_y=1$	↑↓ ↑↓	5
$n_x=1\ n_y=1$	↑↓	2

3)、

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m}\left[\frac{8}{a^2} - \frac{5}{a^2}\right] = \frac{3h^2}{8ma^2}$$

$$\nu = \Delta E / h = 3h / 8ma^2$$

$$\lambda = c / \nu = \frac{8cma^2}{3h}$$

$$= \frac{8 \times 3 \times 10^8 \times 9.1 \times 10^{-31} \times (2.8 \times 10^{-10})^2}{3 \times 6.6 \times 10^{-34}}$$

$$= 86.5 \times 10^{-9} m$$

$$= 86.5 nm$$