

## 1.3 箱中粒子的薛定谔方程及其解

二阶常系数线性齐次微分方程  $y'' + py' + qy = 0$

特征方程  $r^2 + pr + q = 0 \rightarrow r_{1,2} = \frac{-p \pm \sqrt{p^2 - 4q}}{2}$

无论  $r_1, r_2$  是否复数，通解总可写为： $y = c_1 e^{r_1 x} + c_2 e^{r_2 x}$

有时，为方便起见，当  $r_1, r_2$  为复根时，将通解写为：

$$r_1 = a + bi \quad r_2 = a - bi$$

$$y = e^{ax} (A_1 \cos bx + A_2 \sin bx)$$

两组常数  $c_1, c_2$  和  $A_1, A_2$  的关系为：

$$A_1 = c_1 + c_2, \quad A_2 = i(c_1 - c_2)$$

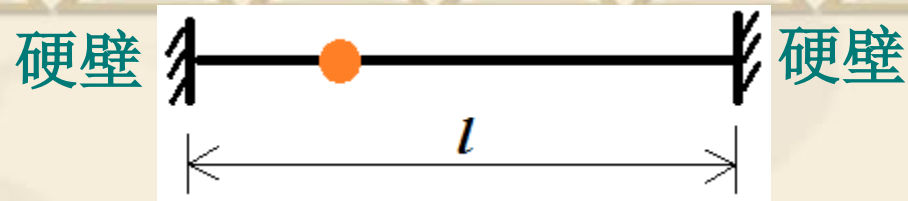
# 经典力学和量子力学对比

	经典力学	量子力学
运动状态	$(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$ 粒子具有确定的位置 和动量	$\psi(x, y, z, t)$ 粒子以概率 $ \psi ^2 dx dy dz$ 出现 在小体积元 $dx dy dz$ 中
物理量	由坐标和动量构成， 例如：动能和角动量 $T = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$ $\mathbf{M} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$	只要将经典力学中的坐标 和动量用算符代替即可 $\hat{x} = x \quad \hat{p}_x = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$ $\hat{T} = \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m}$ $= \frac{-h^2}{8\pi^2 m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$

	经典力学	量子力学
物理量的测量	<p>物理量的测量值通常可以是任意实数。</p> <p>粒子运动状态如果已经确定，那么物理量的测量值是唯一确定的，并且所有物理量可以同时准确测定。</p> <p>测量对运动状态的影响可忽略。</p>	<p>物理量的测量值只能是对应算符的众多本征值之一，并且所有本征值经常是离散分布在实数轴上的。</p> <p>即使粒子运动状态确定，物理量的测量值也有可能不确定，有多种可能的结果，但是每一种结果出现的概率是确定的。当两个物理量对应的算符不对易时，它们就不能同时准确测定。</p> <p>测量会破坏原运动状态。</p>

	经典力学	量子力学
运动定律	牛顿第二定律 $\mathbf{F} = m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2}$	薛定谔方程 $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi = (\hat{T} + \hat{V})\psi$
解决实际问题方法	力、粒子的初始位置和初始速度已知，求解牛二方程可以得到粒子的位置依赖时间的函数关系 $\mathbf{r}(t)$ 由此可以得到所有物理量。	势能、粒子的初始时刻波函数以及边界条件已知，求解薛定谔方程可以得到波函数 $\psi(x, y, z, t)$ 由波函数可以得到物理量的平均值或物理量各本征值出现的概率。





**经典力学处理：**建立坐标系，以左硬壁作为原点，求解牛顿方程，目标 $x(t)$ ，假设初始位置在原点，初始速度 $v>0$ 。由于粒子不受力，且只与壁作弹性碰撞，所以速度大小不变

$$F = ma = m\ddot{x} = 0 \rightarrow \dot{x} = \pm v$$

第一次向右运动的过程中  $x = vt; t \in [0, l/v]$

在碰到右壁后向左运动的过程中  $x = 2l - vt; t \in [l/v, 2l/v]$

在第二次向右运动的过程中  $x = vt - 2l; t \in [2l/v, 3l/v]$

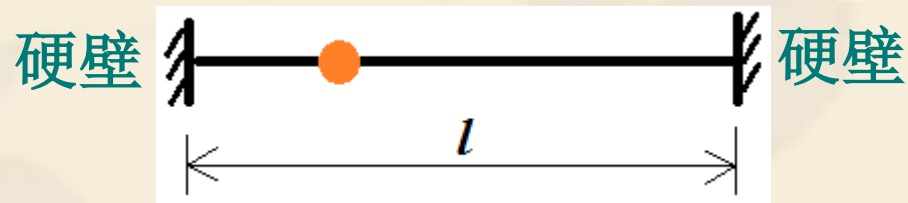
在第二次向左运动的过程中  $x = 4l - vt; t \in [3l/v, 4l/v]$

在第 $n$ 次向右运动的过程中

$$x = vt - 2(n-1)l; t \in [(2n-2)l/v, (2n-1)l/v]$$

在第 $n$ 次向左运动的过程中

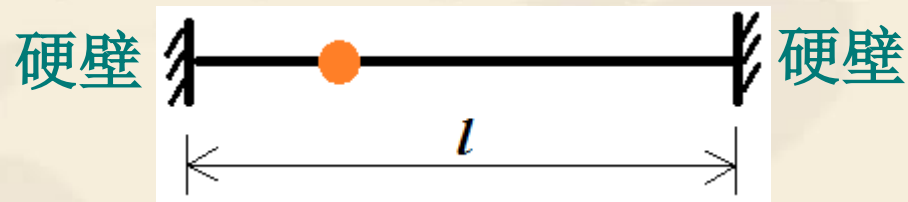
$$x = 2nl - vt; t \in [(2n-1)l/v, 2nl/v]$$



**量子力学处理：**建立坐标系，以左硬壁作为原点，求解**含时**薛定谔方程，目标  $\Psi(x, t)$ ，求解时需要初始条件和边界条件（定解条件），即初始时刻的波函数以及任意时刻系统边界处的波函数。

$$\left\{ \begin{array}{l} i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(x, t) \\ \text{定解条件:} \\ \Psi(x, t=0) = \phi(x) \\ \Psi(x=0, t) = f(t), \Psi(x=l, t) = g(t) \end{array} \right.$$

本课程只学习求解**不含时**的薛定谔方程。



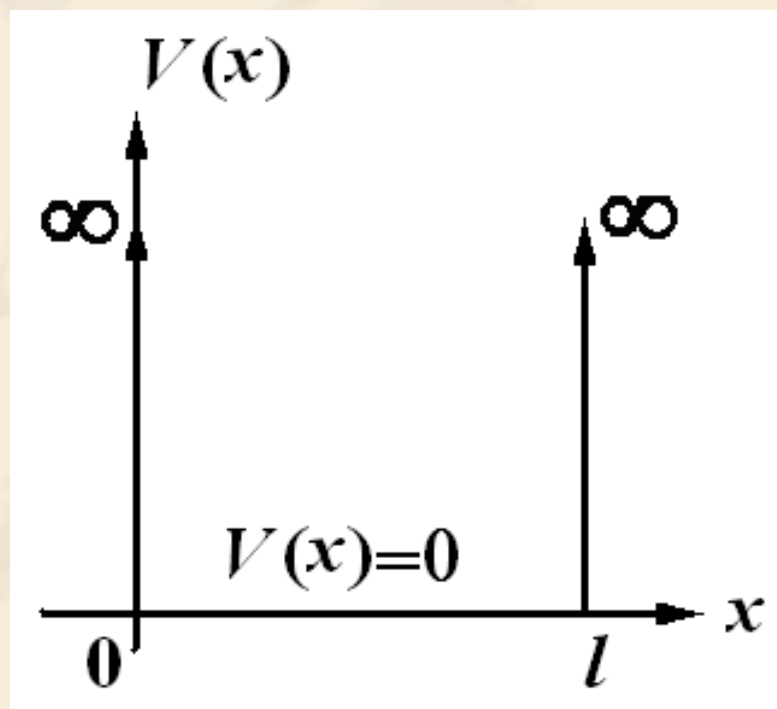
求解不含时薛定谔方程，不用初始条件。首先列出薛定谔方程：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

$$V(x) = \begin{cases} 0; & 0 \leq x \leq l \\ +\infty; & \text{其它} \end{cases}$$

本系统的薛定谔方程为：

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi$$



由  $V(x)$  的特殊性，我们只能在区间  $[0, l]$  内求解：

$$0 \leq x \leq l: \quad \psi'' + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0$$

只有在边界条件给定，即给出在势箱边界处波函数的值，微分方程的解才能确定。

边界条件的确定：在区间  $[0, l]$  外，粒子的能量为无穷大，所以在区间外找到粒子的几率为零，即

$$\psi(x) = 0; \quad x \notin [0, l]$$

波函数是连续函数，在边界连续，所以边界条件为：

$$\psi(0) = \psi(l) = 0$$



综合起来，我们的问题是求解：

$$\psi'' + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0 \quad \psi(0) = \psi(l) = 0$$

此微分方程的通解为：

$$\psi(x) = C_1 \exp\left(i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) + C_2 \exp\left(-i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right)$$

将通解代入边界条件，我们得到：

$$\begin{cases} C_1 + C_2 = 0 \\ C_1 \exp\left(i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} l\right) + C_2 \exp\left(-i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} l\right) = 0 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} C_2 = -C_1 \\ C_1 \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} l\right) = 0 \end{cases}$$

欧拉公式：  $\exp(ix) = \cos(x) + i \cdot \sin(x)$

$\psi \equiv 0$ 总是满足薛定谔方程  $H\psi = E\psi$ ，但是  $\psi \equiv 0$  代表发现粒子的几率为零，实际上相当于没有粒子，或者说是真空，所以，我们把  $\psi \equiv 0$  这个解称为平凡解，而我们要找的解都是非零解或非平凡解。

$$\begin{cases} C_2 = -C_1 \\ C_1 \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}l\right) = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{array}{l} \text{解1: } C_1 = -C_2 = 0 \text{ 是平凡解, 舍去。} \\ \text{解2: } C_1 = -C_2 \neq 0 \text{ 且 } \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}l\right) = 0 \end{array}$$

由解2得  $\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}l = n\pi$  或  $E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ml^2}$ ， $n$  为正整数

思考：为什么  $n$  只取正整数，舍去了零和负整数？

至此，波函数为： $\psi_n(x) = C_1 \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$ ;  $n = 1, 2, 3 \dots$

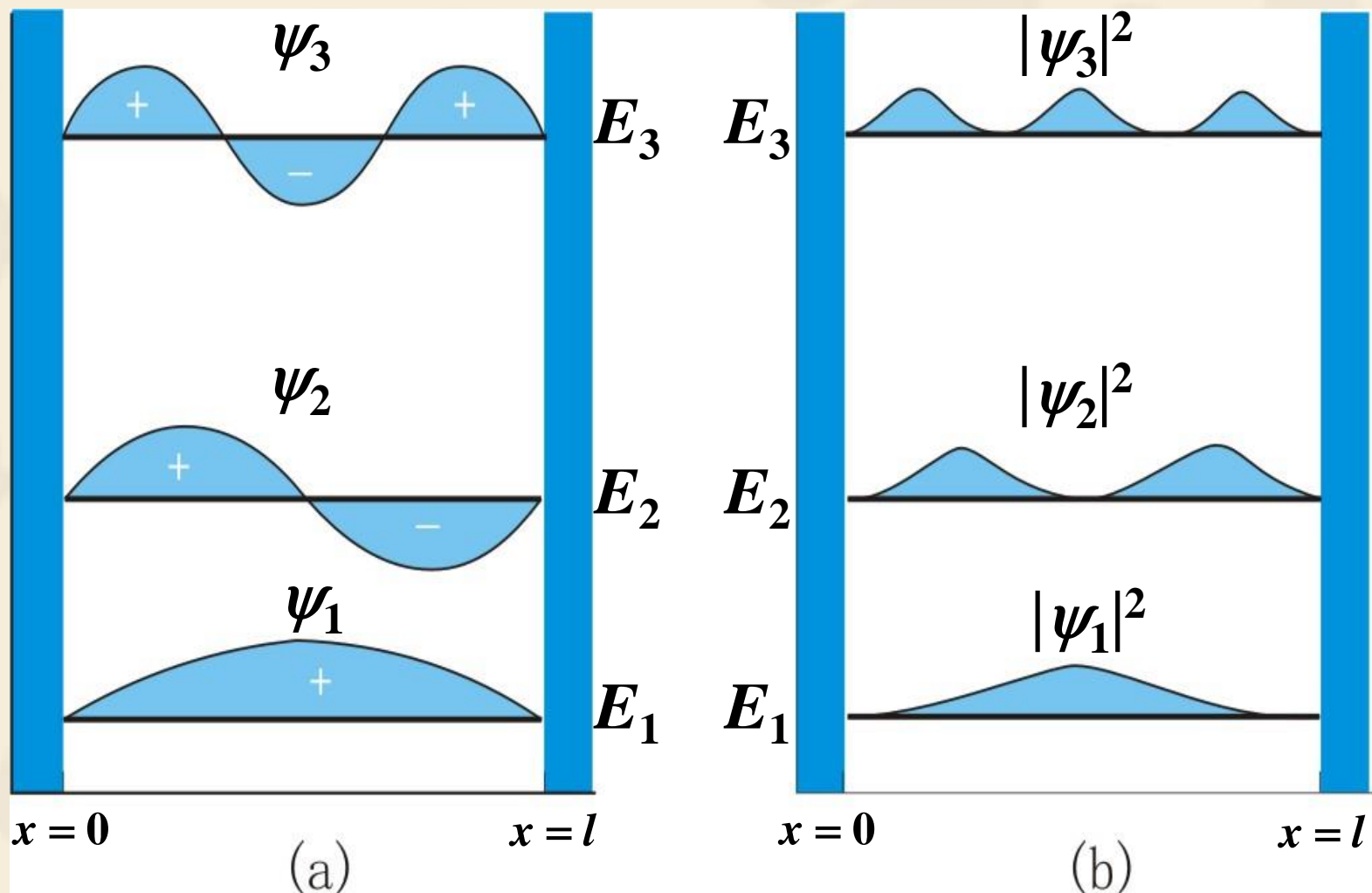
常数 $C_1$ 由归一化条件确定：

$$\int_0^l |\psi_n(x)|^2 dx = 1 \rightarrow C_1 = \sqrt{2/l}$$

综合起来，我们得到：

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$$

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ml^2}; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$



波函数形状以及粒子在阱中出现的几率分布图



## 与经典情形对比：不同点

### 经典情形：

**1** 只要能量不为零，粒子就在两壁之间来回运动，与壁发生弹性碰撞。

**2** 粒子速度大小不变，相当于粒子在各处出现的几率相同。

**3** 粒子可以静止不动，能量可以取任意非负实数。

### 量子情形：

**1** 粒子以量子方式运动，没有运动轨迹可言，只有概率分布，我们无法想象。

**2** 没有运动轨迹，谈不上速度，发现粒子几率各处不同。

**3** 粒子不能静止不动，即能量不能为零，且能量只能取某些特定的正数。

能量量子化，零点能效应和粒子没有运动轨道只有概率分布，这些现象是经典场合所没有的，只有量子场合才得到的结果，一般称为“量子效应”。

## 与经典情形对比：相同点

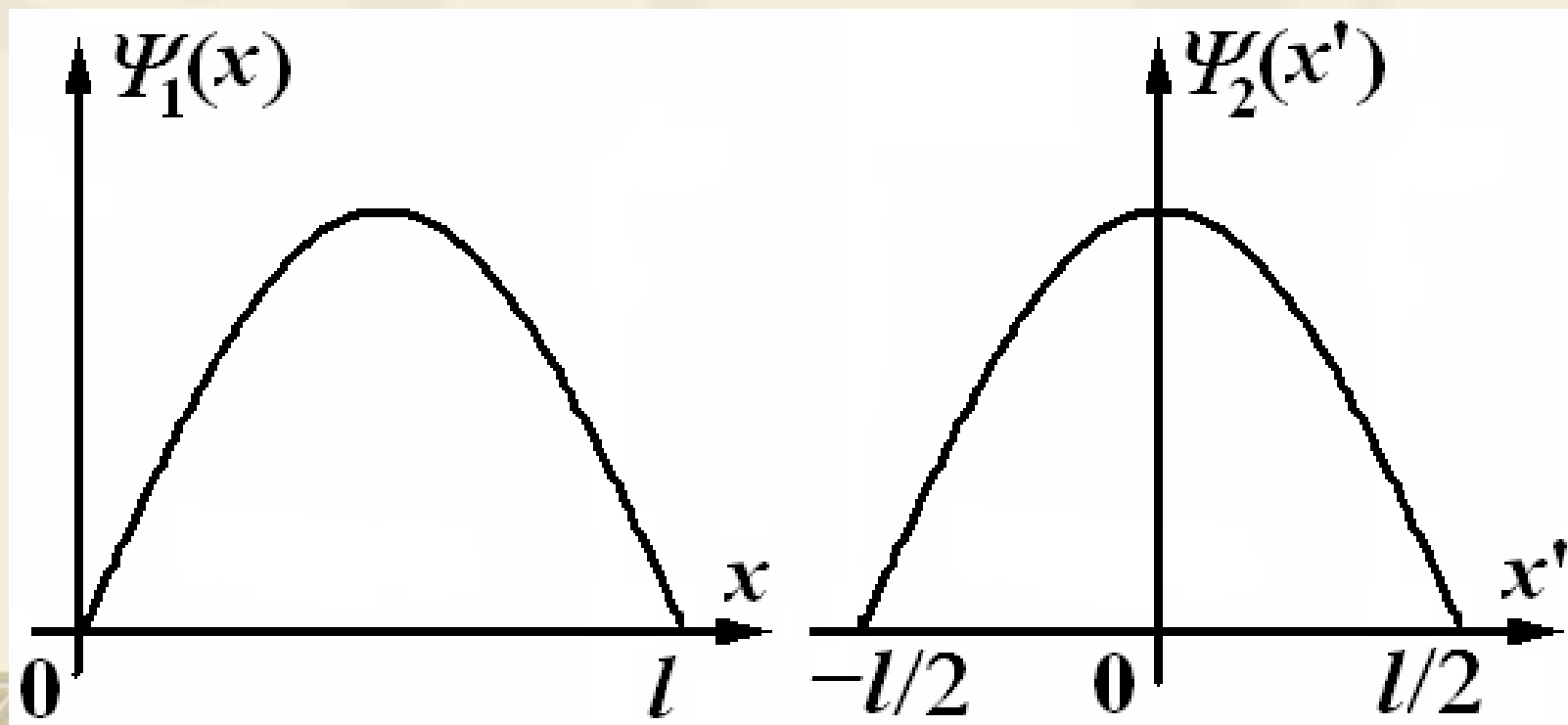
1 当 $n$ 很大， $\psi^* \psi$ 在阱中均匀分布了许多峰，只要 $n$ 够大，峰之间距离就会小于探测仪器的分辨率（由于测不准原理限制，仪器精度有一个限度），那么仪器每次探测到的几率是多个峰之和，发现粒子几率就几乎处处相同了，量子与经典相同。

2 当 $n$ 很大，相邻能级间的能量差 $[E(n+1)-E(n)]/E(n)$ 非常小，能量的变化就成为连续的，量子与经典相同。

总而言之，当量子数趋于无穷大时（等价于普朗克常数趋于零或者物体尺度达到宏观量级），量子情形与经典情形相同。

例：粒子在一维无限深方势阱运动，如果坐标原点取在势阱的中心，那么，粒子的本征波函数和本征能量将如何变化？

解法一：坐标系的建立不影响系统的物理性质，粒子的能量和发现粒子几率显然与书中的结果一样。换句话说，波函数的形状没有发生变化，但是，它的表达式显然与坐标的选取有关。将本题的新坐标系记为 $x'$ ， $\psi_1$ 为书上结果， $\psi_2$ 为本题波函数。





$$\begin{aligned}
 \Psi_2(x') &= \Psi_1(x) = \Psi_1(x' + 0.5l) \\
 &= \sqrt{2/l} \sin(n\pi x' / l + 0.5n\pi) \\
 &= \begin{cases} (-1)^{n/2} \sqrt{2/l} \sin(n\pi x' / l); n \text{ 为偶数} \\ (-1)^{(n-1)/2} \sqrt{2/l} \cos(n\pi x' / l); n \text{ 为奇数} \end{cases}
 \end{aligned}$$

由于系数 $(-1)^m$ 的值为 $\pm 1$ ，不影响波函数，所以可以舍去，即：

$$\Psi_2(x') = \begin{cases} \sqrt{2/l} \sin(n\pi x' / l); n \text{ 为偶数} \\ \sqrt{2/l} \cos(n\pi x' / l); n \text{ 为奇数} \end{cases}$$

解法二：仿照书中推导，Schrödinger方程和边界条件如下：

$$\frac{d^2\Psi_2}{dx'^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\Psi_2 = 0; \quad -\frac{l}{2} < x' < \frac{l}{2}$$

$$\Psi_2(-l/2) = \Psi_2(l/2) = 0$$

此微分方程的通解仍然是：

$$\psi(x) = C_1 \exp\left(i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) + C_2 \exp\left(-i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right)$$

我们的目标是找到非零解。此处，零解相当于 $C_1=C_2=0$ ，后面的解必须排除它。

将通解代入边界条件，得：

$$\Psi_2\left(\frac{-l}{2}\right) = C_1 \exp\left(-i \frac{l\sqrt{2mE}}{2\hbar}\right) + C_2 \exp\left(i \frac{l\sqrt{2mE}}{2\hbar}\right) = 0 \quad (1)$$

$$\Psi_2\left(\frac{l}{2}\right) = C_1 \exp\left(i \frac{l\sqrt{2mE}}{2\hbar}\right) + C_2 \exp\left(-i \frac{l\sqrt{2mE}}{2\hbar}\right) = 0 \quad (2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{由(1)得: } C_1 = -C_2 \exp\left(i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} l\right) \\ \text{由(2)得: } C_1 = -C_2 \exp\left(-i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} l\right) \end{array} \right. \Rightarrow \exp\left(i \frac{2\sqrt{2mE}}{\hbar} l\right) = 1$$

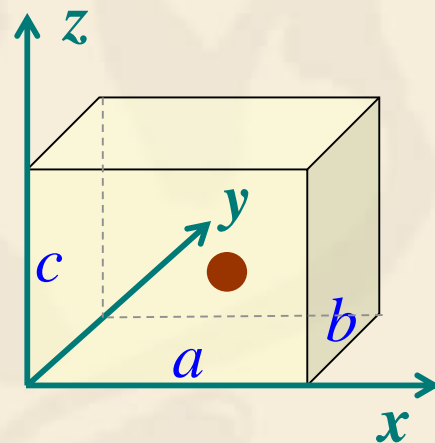
由此得与书中相同的能量公式： $E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ml^2}$ ;  $n = 1, 2, 3, \dots$

当 $n$ 为偶数时， $C_1 = -C_2$ ， $\psi_2(x') = -\sqrt{2/l} \sin(n\pi x' / l)$

当 $n$ 为奇数时， $C_1 = C_2$ ， $\psi_2(x') = \sqrt{2/l} \cos(n\pi x' / l)$

## 三维长方体势箱中的自由粒子

三维长方体势箱中的粒子能量相当于三个一维无限深方势阱能量相加，波函数为三个一维无限深方势阱波函数相乘。



$$E_{kmn} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left( \frac{k^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2} + \frac{n^2}{c^2} \right); \quad k, m, n = 1, 2, 3 \dots$$

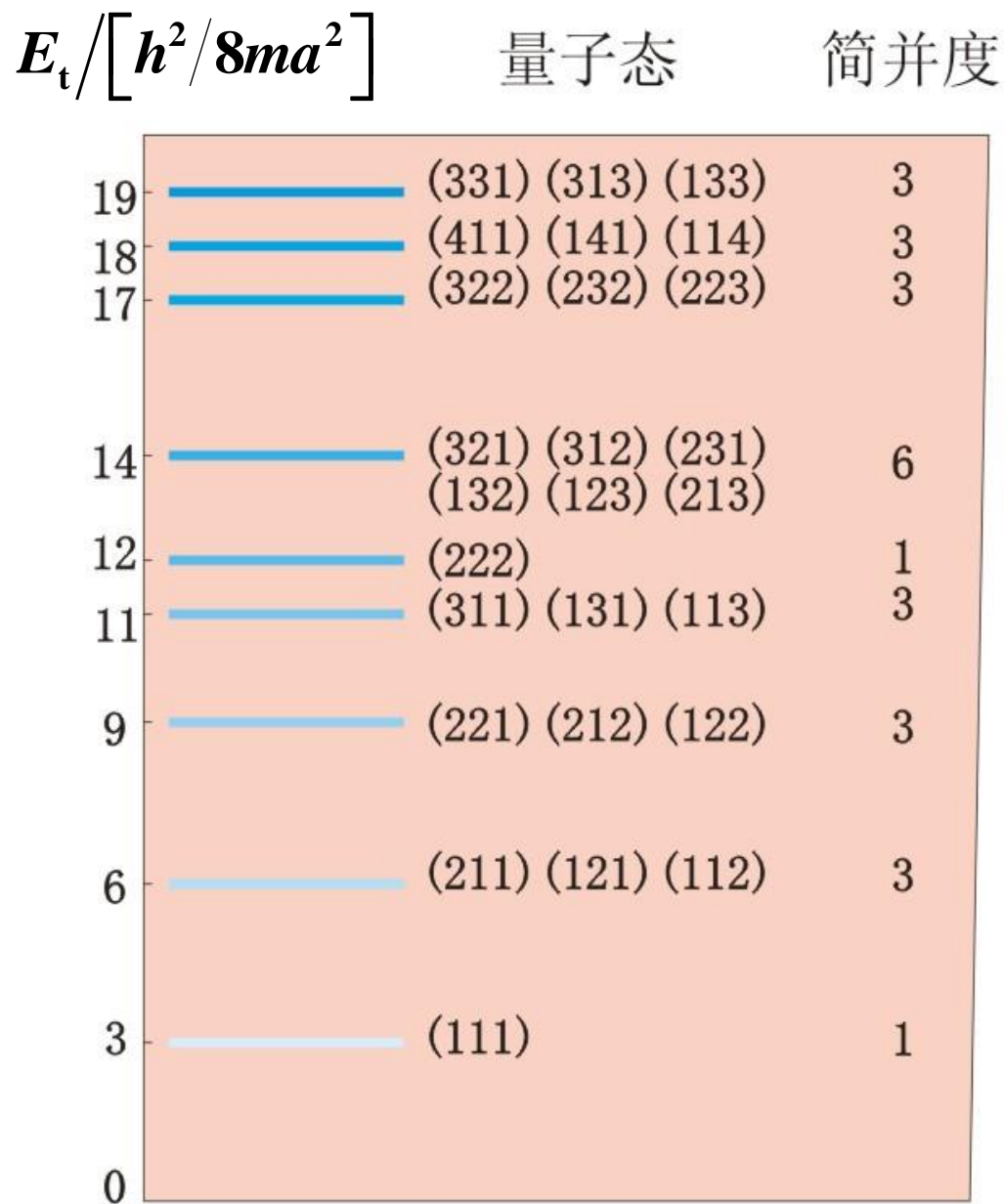
$$\psi_{kmn}(x) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(\frac{k\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{m\pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{n\pi z}{c}\right)$$



## 简并能级和简并态

当势箱的边长取特殊值时，比如立方体，能级发生简并。

$$E_{kmn} = \frac{h^2 (k^2 + m^2 + n^2)}{8ma^2}$$



## 量子力学原理在一维势箱问题中的一些应用

例：已知某一维势箱中的粒子处于能量本征态，求这个粒子动量平方的平均值。

通用的方法：用假设III中的平均值公式，不管系统处于什么状态，都可以这样做。

$$\begin{aligned}\langle \hat{p}_x^2 \rangle &= \int_0^l \psi_n^*(x) \hat{p}_x^2 \psi_n(x) dx = \int_0^l \psi_n^*(x) \left( -\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi_n(x)}{\partial x^2} \right) dx \\ &= -\frac{2\hbar^2}{l} \int_0^l \sin \frac{n\pi x}{l} \frac{\partial^2 \sin(n\pi x / l)}{\partial x^2} dx = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{l^2}\end{aligned}$$

考虑问题特殊性的方法：由于一维势箱中的粒子只具有动能，所以能量就是动能，那么能量本征态就是动能本征态，而动能与动量平方只差一个常数，所以，能量本征态也是动量平方本征态，则动量平方具有确定的测量值，直接使用本征方程即可。

$$\begin{aligned}\hat{p}_x^2 \psi_n(x) &= -\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi_n(x)}{\partial x^2} = -\hbar^2 \sqrt{\frac{2}{l}} \frac{\partial^2 \sin(n\pi x / l)}{\partial x^2} \\ &= \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{l^2} \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{l^2} \psi_n(x)\end{aligned}$$

**例：**函数  $\psi(x) = 2\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} - 3\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a}; x \in [0, a]$  是不是一维势箱中粒子的一种可能的状态？如果是，其能量有没有确定值？如有，其值是多少？如果没有确定值，其平均值是多少？

**解：**第一问的通用解答：

任何满足边界条件的好函数都可以作为合格的波函数，对于一维势箱，边界条件是波函数在边界为零，显然题中函数满足边界条件，同时，它有界并且积分区间有限长，所以一定平方可积，最后，它任意次可导。综上，它是一种可能的状态。



**例：**函数  $\psi(x) = 2\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} - 3\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a}; x \in [0, a]$  是不是一维势箱中粒子的一种可能的状态？如果是，其能量有没有确定值？如有，其值是多少？如果没有确定值，其平均值是多少？

**解：** 第一问的另一种解答：

$$\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} \text{ 和 } \psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a}$$

都是一维势箱粒子的能量本征态，根据态叠加原理，他们的线性组合也是系统可能的状态。

**例：**函数  $\psi(x) = 2\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} - 3\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a}$  是不是一维势箱中粒子的一种可能的状态？如果是，其能量有没有确定值？如有，其值是多少？如果没有确定值，其平均值是多少？

**解：** 第二问的通用解答：

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi(x) &= \hat{H} \left( 2\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} - 3\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a} \right) \\&= -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} \left( 2\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} - 3\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a} \right) \\&= -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left( -\frac{\pi^2}{a^2} 2\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} + \frac{4\pi^2}{a^2} 3\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a} \right) \\&\neq \text{常数} \times \psi(x)\end{aligned}$$

$\therefore \psi(x)$  不是  $\hat{H}$  的本征函数，即其能量无确定值。

**例：**函数  $\psi(x) = 2\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} - 3\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a}$  是不是一维势箱中粒子的一种可能的状态？如果是，其能量有没有确定值？如有，其值是多少？如果没有确定值，其平均值是多少？

**解：** 第二问的另一种解答：

$\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a}$  是基态波函数， $\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a}$  是第一激发态的波函数，它们是分别属于两个不同能量本征值的本征函数，则体系的能量测量值就有两种可能结果，不是唯一的，所以这个波函数不可能是能量本征态。

**例：**函数  $\psi(x) = 2\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} - 3\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a}$  是不是一维势箱中粒子的一种可能的状态？如果是，其能量有没有确定值？如有，其值是多少？如果没有确定值，其平均值是多少？

**解：** 最后一问的通用解答：

$$\langle E \rangle = \frac{\int \psi^* (\hat{H} \psi) d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

$$\begin{aligned} \int_0^a \psi^* \psi dx &= \int_0^a \left( 2\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} - 3\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a} \right)^2 dx \\ &= \int_0^a \left( \frac{8}{a} \sin^2 \left( \frac{\pi x}{a} \right) - \frac{24}{a} \sin \frac{\pi x}{a} \sin \frac{2\pi x}{a} + \frac{18}{a} \sin^2 \left( \frac{2\pi x}{a} \right) \right) dx \\ &= \frac{8}{a} \int_0^a \sin^2 \left( \frac{\pi x}{a} \right) dx - \frac{24}{a} \int_0^a \sin \frac{\pi x}{a} \sin \frac{2\pi x}{a} dx + \frac{18}{a} \int_0^a \sin^2 \left( \frac{2\pi x}{a} \right) dx \end{aligned}$$



**例：**函数  $\psi(x) = 2\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} - 3\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a}$  是不是一维势箱中粒子的一种可能的状态？如果是，其能量有没有确定值？如有，其值是多少？如果没有确定值，其平均值是多少？

**解：**

$$\int_0^a \psi^* \psi dx = \frac{8}{a} \int_0^a \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) dx - \frac{24}{a} \int_0^a \sin \frac{\pi x}{a} \sin \frac{2\pi x}{a} dx + \frac{18}{a} \int_0^a \sin^2\left(\frac{2\pi x}{a}\right) dx$$

$$\int_0^a \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) dx = \int_0^a \frac{1 - \cos \frac{2\pi x}{a}}{2} dx = \frac{a}{2} - \frac{a}{4\pi} \sin \frac{2\pi x}{a} \Big|_0^a = \frac{a}{2}$$

$$\int_0^a \sin^2\left(\frac{2\pi x}{a}\right) dx = \int_0^a \frac{1 - \cos \frac{4\pi x}{a}}{2} dx = \frac{a}{2} - \frac{a}{8\pi} \sin \frac{4\pi x}{a} \Big|_0^a = \frac{a}{2}$$

$$\int_0^a \sin \frac{\pi x}{a} \sin \frac{2\pi x}{a} dx = 2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) \cos \frac{\pi x}{a} dx$$

$$= \frac{2a}{\pi} \int_0^a \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) d\left(\sin \frac{\pi x}{a}\right) = \frac{2a}{3\pi} \sin^3\left(\frac{\pi x}{a}\right) \Big|_0^a = 0$$

**例：**函数  $\psi(x) = 2\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} - 3\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a}$  是不是一维势箱中粒子的一种可能的状态？如果是，其能量有没有确定值？如有，其值是多少？如果没有确定值，其平均值是多少？

**解：**

$$\langle E \rangle = \frac{\int \psi^* (\hat{H} \psi) d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

$$\begin{aligned} \int_0^a \psi^* \psi dx &= \frac{8}{a} \int_0^a \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) dx - \frac{24}{a} \int_0^a \sin \frac{\pi x}{a} \sin \frac{2\pi x}{a} dx + \frac{18}{a} \int_0^a \sin^2\left(\frac{2\pi x}{a}\right) dx \\ &= \frac{8}{a} \frac{a}{2} + \frac{18}{a} \frac{a}{2} = 13 \end{aligned}$$

**例：**函数  $\psi(x) = 2\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} - 3\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a}$  是不是一维势箱中粒子的一种可能的状态？如果是，其能量有没有确定值？如有，其值是多少？如果没有确定值，其平均值是多少？

**解：**

$$\langle E \rangle = \frac{\int \psi^* (\hat{H} \psi) d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

$$\int_0^a \psi^* \hat{H} \psi dx$$

$$= \int_0^a \left( 2\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} - 3\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a} \right) \left[ -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} \left( 2\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} - 3\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a} \right) \right] dx$$

$$= \frac{h^2}{4ma^2} \int_0^a \left( 2\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} - 3\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a} \right) \left( \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} - 6\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a} \right) dx$$

$$= \frac{h^2}{4ma^2} \int_0^a \left( \frac{4}{a} \sin^2 \left( \frac{\pi x}{a} \right) - \left( \frac{24}{a} + \frac{6}{a} \right) \sin \frac{\pi x}{a} \sin \frac{2\pi x}{a} + \frac{36}{a} \sin^2 \left( \frac{2\pi x}{a} \right) \right) dx$$

$$= \frac{h^2}{ma^3} \int_0^a \sin^2 \left( \frac{\pi x}{a} \right) dx - \frac{30h^2}{4ma^3} \int_0^a \sin \frac{\pi x}{a} \sin \frac{2\pi x}{a} dx + \frac{9h^2}{ma^3} \int_0^a \sin^2 \left( \frac{2\pi x}{a} \right) dx$$

**例：**函数  $\psi(x) = 2\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} - 3\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a}$  是不是一维势箱中粒子的一种可能的状态？如果是，其能量有没有确定值？如有，其值是多少？如果没有确定值，其平均值是多少？

**解：**

$$\langle E \rangle = \frac{\int \psi^* (\hat{H} \psi) d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

$$\int_0^a \psi^* \hat{H} \psi dx$$

$$= \frac{h^2}{ma^3} \int_0^a \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) dx - \frac{30h^2}{4ma^3} \int_0^a \sin \frac{\pi x}{a} \sin \frac{2\pi x}{a} dx + \frac{9h^2}{ma^3} \int_0^a \sin^2\left(\frac{2\pi x}{a}\right) dx$$

$$= \frac{h^2}{ma^3} \frac{a}{2} + \frac{9h^2}{ma^3} \frac{a}{2} = \frac{5h^2}{ma^2}$$

$$\int_0^a \psi^* \psi dx = 13$$

$$\langle E \rangle = \frac{\int \psi^* (\hat{H} \psi) d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{5h^2}{13ma^2}$$



**例：**函数  $\psi(x) = 2\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} - 3\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a}$  是不是一维势箱中粒子的一种可能的状态？如果是，其能量有没有确定值？如有，其值是多少？如果没有确定值，其平均值是多少？

**解：**最后一问的另一种解答：

由于题中波函数由基态和第一激发态叠加而成，而这两个能量本征态是正交归一的，所以根据假设II,III的推论2，各能量出现的几率与组合系数绝对值的平方成正比，此处基态组合系数是2，第一激发态是(-3)，所以，测量时得到基态能量的可能性与得到第一激发态能量的可能性分别为：

$$\frac{2 \times 2}{2 \times 2 + (-3) \times (-3)} = \frac{4}{13} \text{ 和 } \frac{(-3) \times (-3)}{2 \times 2 + (-3) \times (-3)} = \frac{9}{13}$$

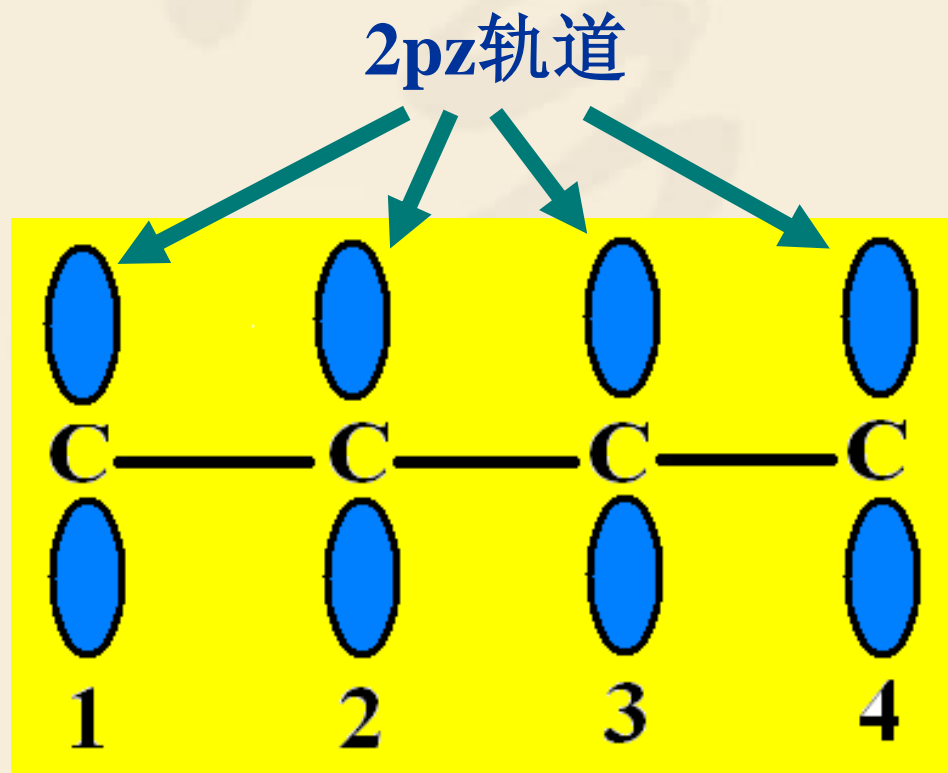
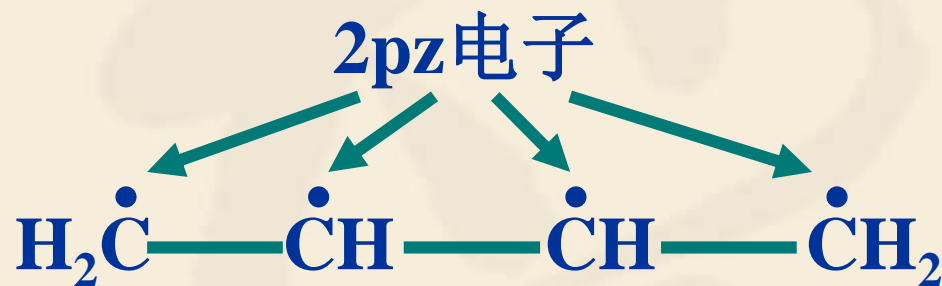
$$\langle E \rangle = \frac{4}{13} E_1 + \frac{9}{13} E_2 = \frac{5h^2}{13ma^2}$$

## 一维势箱问题在某些共轭分子中的应用

四个碳原子事实上处于一个平面中，将垂直于这个平面的方向设为z轴方向，四个碳原子的2pz轨道肩并肩形成共轭大 $\pi$ 键：



而不是双键：

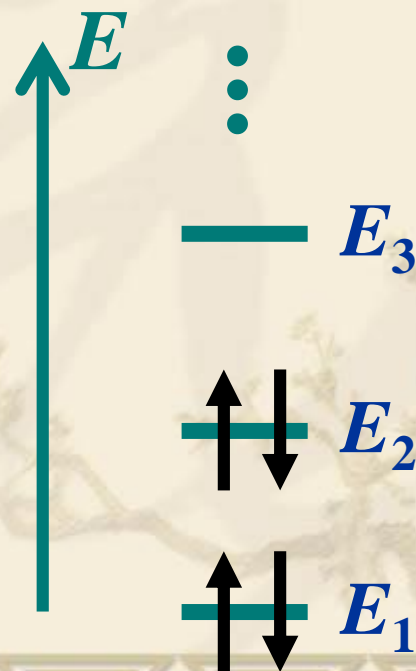


大 $\pi$ 键电子在整个分子运动，可以把1,3-丁二烯分子看作一个一维势箱，将势箱的能量本征态看作分子轨道， $\pi$ 键电子在势箱中运动，每个电子占据一定的轨道，设碳-碳键长都是 $l$ ，则势箱长为 $3l$ ，轨道能级为：

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m(3l)^2} = \frac{n^2 h^2}{72ml^2}; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

由泡利不相容原理，每个轨道最多有两个电子，四个 $\pi$ 电子占据两个轨道，总能量：

$$E_{\text{共轭}} = 2E_1 + 2E_2 = \frac{5h^2}{36ml^2}$$



如果不形成共轭大 $\pi$ 键，这些电子只可以在双键中运动，每个双键各看作一个一维势箱，每个势箱的能量本征态仍看作分子轨道，设碳-碳键长仍旧是 $l$ ，每个势箱长为 $l$ ，轨道能级为：

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

每个势箱各有一个能量较低的轨道，各有两个电子：

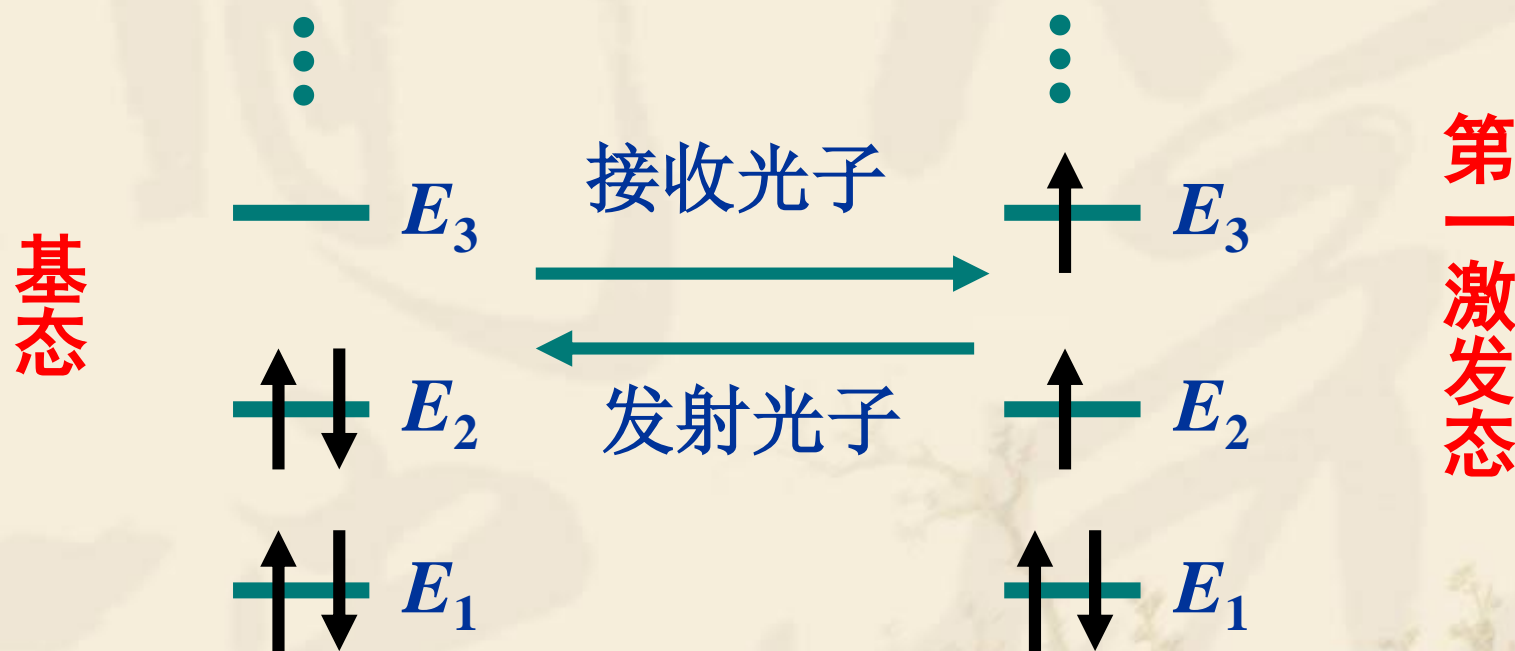
$$E_{\text{双键}} = 4E_1 = \frac{h^2}{2ml^2}$$

与前相比，形成共轭大 $\pi$ 键后，能量更低，也就更稳定。这就是电子的**离域效应**。离域能：

$$E_{\text{离域}} = E_{\text{共轭}} - E_{\text{双键}} = \frac{5h^2}{36ml^2} - \frac{h^2}{2ml^2} = -\frac{13h^2}{36ml^2}$$



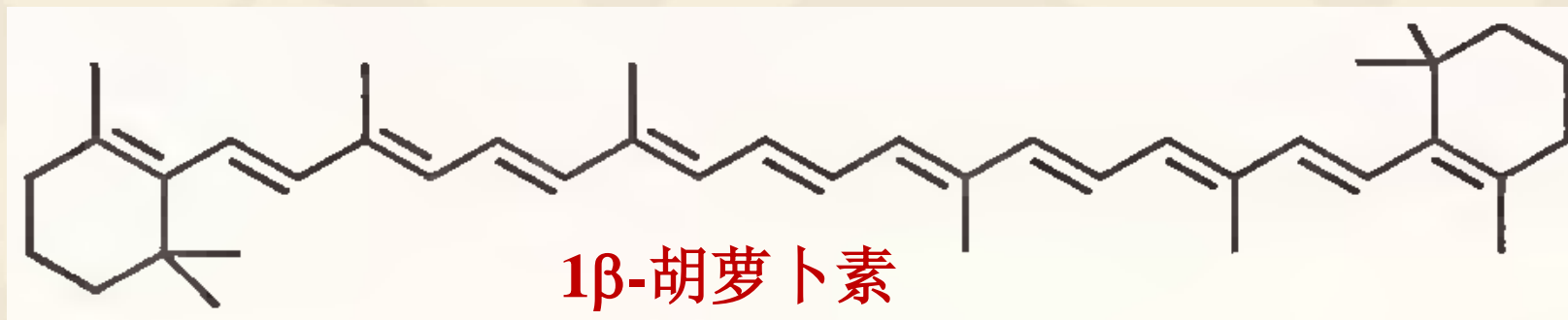
形成共轭大 $\pi$ 键的分子，物理和化学性质主要由共轭键上的电子体现。分子可从基态吸收光子跃迁至激发态，也可从激发态发射光子退回基态：



光子频率：

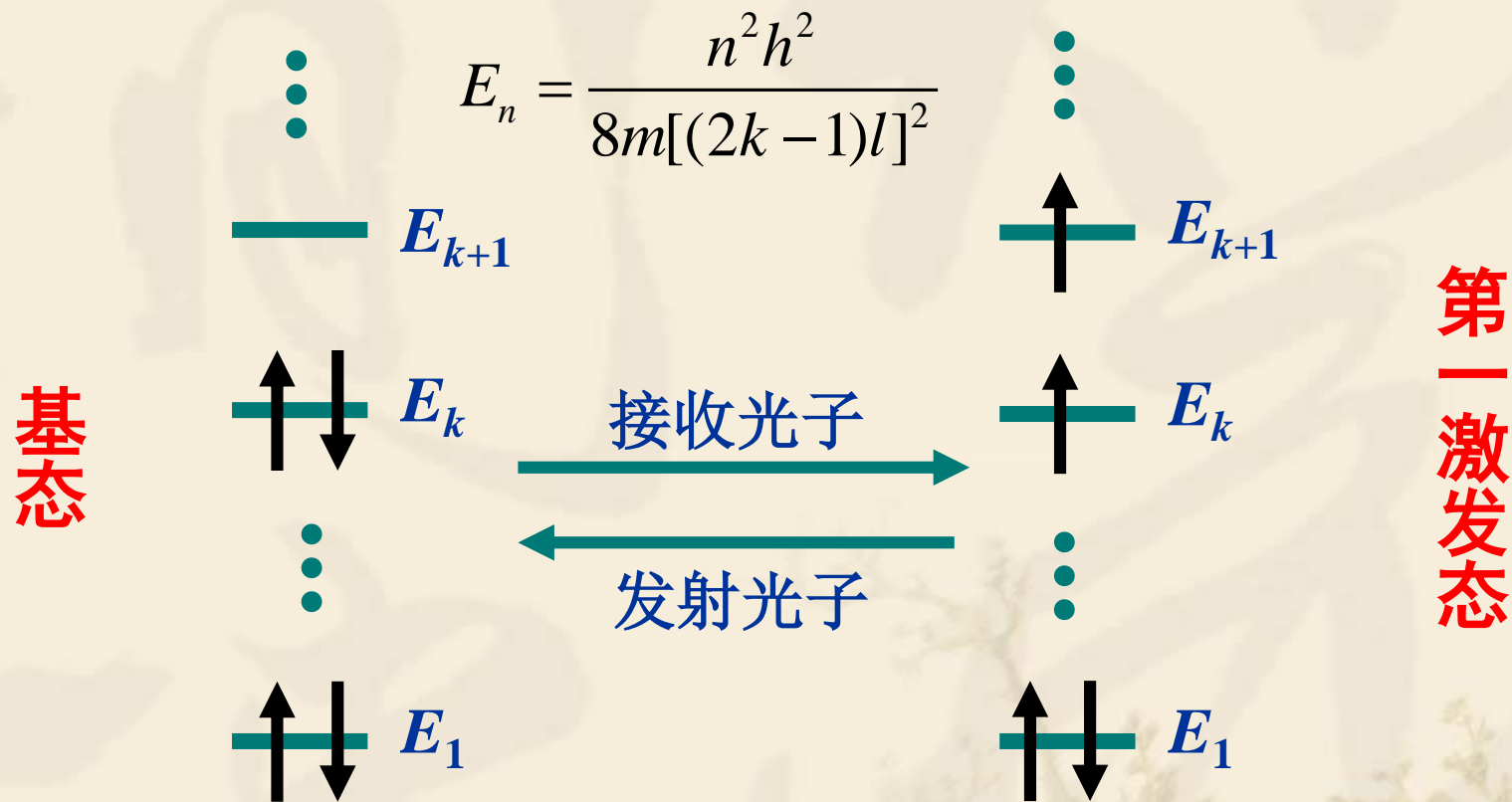
$$\nu = \frac{E_3 - E_2}{h} = \frac{(3^2 - 2^2)h^2}{72ml^2} = \frac{5h^2}{72ml^2}$$

染料：含有多个交替的双键，p电子可形成共轭键



共轭电子看作在一个一维势箱中运动，随着共轭碳原子个数增加，势箱长度增加，电子离域效应增强，基态和第一激发态能量差减少，相应的，分子吸收或发射的光子频率减小，波长增长（红移），所以丁二烯无色（紫外），而染料就有颜色了，调整碳链长度可以获得不同颜色。

假设参与形成共轭键的原子个数为 $2k$ 个，链长是 $(2k-1)l$ ，每个原子提供1个p电子，共有 $2k$ 个p电子



光子频率: 
$$\nu = \frac{E_{k+1} - E_k}{h} = \frac{2k+1}{(2k-1)^2} \frac{h^2}{8ml^2}; \quad k \nearrow \nu \searrow$$

红移

## 隧道效应（了解一下）

当粒子动能小于位垒高度仍能穿过位垒的现象称为**隧道效应**。这是经典力学所不能解释的。

例：简谐振子。

设弹簧弹性系数为 $k$ ，如果弹簧的总能量为 $E$ ，那么按照经典力学，当总能量全部转化为弹性势能时，振子离平衡位置最远，记其坐标为 $x_{\max}$ ，则

$$E = kx_{\max}^2 / 2 \rightarrow x_{\max} = \pm \sqrt{2E/k}$$

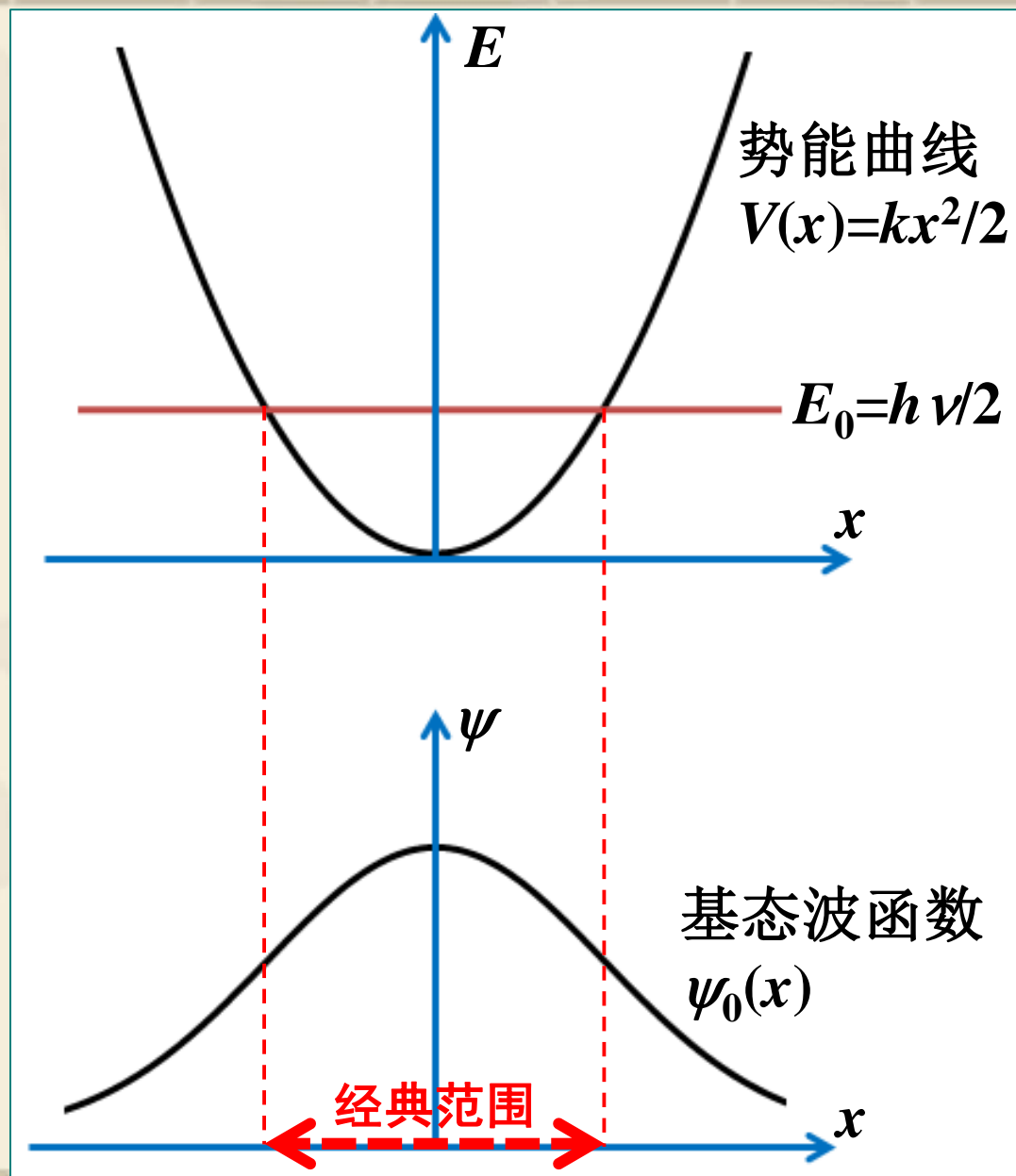
但是求解谐振子的薛定谔方程发现：波函数在比 $x_{\max}$ 更远处不等于零，也就是振子有一定几率出现在 $x > |x_{\max}|$ 或者 $x < -|x_{\max}|$ 处。



以基态谐振子为例  
说明：此时振子总  
能量等于 $h\nu/2$ ，

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

从经典力学观点看，  
振子只能在红色虚  
线范围内振动，而  
薛定谔方程给出的  
基态波函数在红虚  
线范围外面不等于  
零。



这种奇妙的量子现象是经典物理无法解释的. 量子力学隧道效应是许多物理现象和物理器件的核心, 如隧道二极管、超导**Josephson**结、 $\alpha$ 衰变现象. 某些质子转移反应也与隧道效应有关. 对于化学来讲, 意义最大的恐怕是基于隧道效应发明的扫描隧道显微镜 (**STM**), 放大倍数**3千万倍**, 分辨率达**0.01nm**, 它使人类第一次真实地“看见”了单个原子! 这是**20世纪80年代**世界重大科技成就之一.

# 量子力学处理不含时问题的一般方法

- (1) 首先写出薛定谔方程的 $\hat{H}$ ： $\hat{H}$ 由动能与势能部分组成。 $n$ 个粒子的动能通式为 $-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2$ ，势能根据不同情况而异。
- (2) 简单体系的薛定谔方程为二阶线性微分方程，可先解出通解。
- (3) 根据边界条件定出通解中部分待定系数，并用边界条件求解能量本征值。
- (4) 能量代回上一步求得的解，并用归一化定出最后一个待定系数，得到状态波函数。
- (5) 根据状态波函数和能量讨论体系的稳定性，概率分布，能级高低。