结构化学 综合作业 1

刘之翔 朱德航 何文龙

2022 年 10 月 11 日

题目 1. 2 维平面上运动的粒子，受到如图所示的势能限制.

$$V = \begin{cases} 0, \quad -\frac{b}{2} < x < \frac{b}{2} \text{and} -\frac{a}{2} < y < \frac{a}{2} \\ \infty, x \geq \frac{b}{2} \text{ or } x \leq -\frac{b}{2} \text{ or } -\frac{b}{2} < x < \frac{b}{2} \text{ and } y \geq \frac{a}{2} \text{ or } y \leq -\frac{a}{2} \end{cases} \tag{1}$$

求:

1. 箱中的波函数 ψ 表达式
2. 能级 E 表达式
3. 绘制前 6 个轨道的波函数图形
4. 计算粒子在箱中的平均位置和平均动量

解答.

1.1 对于箱中势能

$$V(x,y) = 0 \tag{2}$$

列出薛定谔方程

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\psi = E\psi \tag{3}$$

对 ψ 进行变量分离

$$\psi = \psi(x,y) = X(x)Y(y) \tag{4}$$

代入方程

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)XY = EXY \tag{5}$$

整理得

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2 X}{X\partial x^2} = E + \frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2 Y}{Y\partial y^2} \tag{6}$$

定义 x 分量的能量为 Ex，y 分量的能量为 Ey

$$E_x = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2 X}{X\partial x^2} = E + \frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2 Y}{Y\partial y^2} \tag{7}$$

$$E_y = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2 Y}{Y\partial y^2} = E + \frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2 X}{X\partial x^2} \tag{8}$$

即可得

$$E = E_x + E_y \tag{9}$$

分别求解本征函数

$$X(x) = \sqrt{\frac{2}{b}}\sin\frac{n_x\pi(x+b/2)}{b} \quad E_x = \frac{n_x^2 h^2}{8mb^2} \tag{10}$$

$$Y(y) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n_y\pi(y+a/2)}{a} \quad E_y = \frac{n_y^2 h^2}{8ma^2} \tag{11}$$

可得

$$\psi = X(x)Y(y) = \sqrt{\frac{4}{ab}}\sin\frac{n_x\pi(x+b/2)}{b}\sin\frac{n_y\pi(y+a/2)}{a} \tag{12}$$

1.2 根据方程 9、10、11 可得

$$E = E_x + E_y = \frac{h^2}{8m}(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}) \tag{13}$$

1.3 前 6 个波函数轨道图，使用 python matplotlib 绘制，代码见附录。

为了方便，在代码中令 a=b=3 代入运算

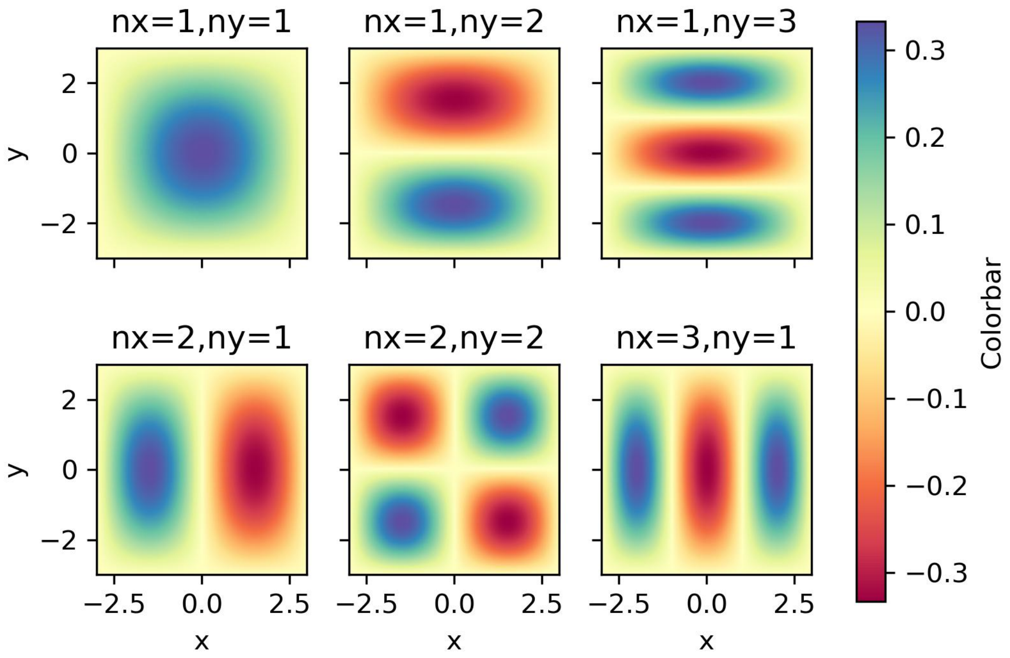

图 1: 二维势箱运动粒子前 6 个轨道的波函数图形

1.4 根据算符定义可得坐标平均值的表达式

$$\langle x \rangle = \int_{-b/2}^{b/2} \psi^* x \psi dx \tag{14}$$

代入波函数可得

$$\langle x \rangle = \int_{-b/2}^{b/2} \sqrt{\frac{4}{ab}} \sin \frac{n_x \pi (x + b/2)}{b} \sin \frac{n_y \pi (y + a/2)}{a} x \sqrt{\frac{4}{ab}} \sin \frac{n_x \pi (x + b/2)}{b} \sin \frac{n_y \pi (y + a/2)}{a} dx \tag{15}$$

$$= \frac{4}{ab} \sin^2 \frac{n_y \pi (y + a/2)}{a} \int_{-b/2}^{b/2} x \sin^2 \frac{n_x \pi (x + b/2)}{b} dx \tag{16}$$

$$\tag{17}$$

代换 z=x+b/2

$$\langle x \rangle = \frac{4}{ab}\sin^2\frac{n_y\pi(y+a/2)}{a}\int_0^b \sin^2\frac{n_x\pi z}{b}(z-\frac{b}{2})dz \tag{18}$$

$$= \frac{4}{ab}\sin^2\frac{n_y\pi(y+a/2)}{a}\left(\int_0^b z\sin^2\frac{n_x\pi z}{b}dz - \frac{b}{2}\int_0^b z\sin^2\frac{n_x\pi z}{b}dz\right) \tag{19}$$

$$= \frac{4}{ab}\sin^2\frac{n_y\pi(y+a/2)}{a}\left(\frac{b^2}{4}-\frac{b^2}{4}\right) \tag{20}$$

$$= 0 \tag{21}$$

$$\tag{22}$$

同理可得

$$\langle y \rangle = 0 \tag{23}$$

根据动量算符定义

$$\langle P_x \rangle = \frac{ih}{2\pi}\frac{d}{dx} \tag{24}$$

代入波函数可得

$$\langle P_x \rangle = \frac{4}{ab}\sin^2\frac{n_y\pi(y+a/2)}{a}\int_{-b/2}^{b/2}\sin\frac{n_x\pi(x+b/2)}{b}\frac{ih}{2\pi}\frac{d}{dx}\sin\frac{n_x\pi(x+b/2)}{b}dx \tag{25}$$

$$= \frac{4}{ab}\sin^2\frac{n_y\pi(y+a/2)}{a}\int_{-b/2}^{b/2}\sin\frac{n_x\pi(x+b/2)}{b}\frac{ih}{2\pi}d\sin\frac{n_x\pi(x+b/2)}{b} \tag{26}$$

$$= 0 \tag{27}$$

$$\tag{28}$$

同理可得

$$\langle P_y \rangle = 0 \tag{29}$$

题目 2. 根据一维箱中粒子模型及其解的结论，将其推广至有限深度势箱，只考虑束缚态。

1. 讨论势箱宽度与波函数的形式以及相邻本征值的差值之间的关系。

2. 讨论势箱深度与波函数的形式以及相邻本征值的差值志坚的关系。

解答.

对于有限深势阱

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & x < -\frac{a}{2} \\ 0, & -\frac{a}{2} \leq x \geq \frac{a}{2} \\ V_0, & x > \frac{a}{2} \end{cases} \tag{30}$$

考虑束缚态 $0 < E < V_0$

对于 I、III 区域

$$\hat{H}_I = \hat{H}_{\mathrm{III}} = (-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_0) \tag{31}$$

可得定态薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi + V_0\psi = E\psi \tag{32}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)\psi = 0 \tag{33}$$

令 $\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E) = \beta^2$ 可得

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \beta^2\psi = 0 \tag{34}$$

解得

$$\psi(x) = Ae^{\beta x} + Be^{-betax} \tag{35}$$

根据波函数的品优要求 $\psi(x)|_{x\to\pm\infty}$ue qu

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{\beta x}, & x < -\frac{a}{2} \\ Be^{-\beta x}, & x > \frac{a}{2} \end{cases} \tag{36}$$

对于 II 区域，同理可得定态薛定谔方程

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0 \tag{37}$$

令 $\frac{2m}{\hbar^2}E = k^2$ 可得

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0 \tag{38}$$

解得

$$\psi(x) = C\sin kx + D\cos kx \tag{39}$$

又根据波函数的品优要求，连续可微，根据方程 (36) 得到 I、III 区域的解，可得到在区域交接处的边界条件

$$\psi(x)(a/2+0)=\psi(a/2-0) \tag{40}$$

$$\psi(x)(-a/2+0)=\psi(-a/2-0) \tag{41}$$

$$\frac{d\psi}{dx}(a/2+0)=\frac{d\psi}{dx}(a/2-0) \tag{42}$$

$$\frac{d\psi}{dx}(-a/2+0)=\frac{d\psi}{dx}(-a/2-0) \tag{43}$$

综上条件可得，对于波函数有奇宇称偶宇称两种情况

对于偶宇称

$$\psi(x)=C\cos kx \tag{44}$$

根据边界条件解得

$$k\tan\frac{ka}{2}=\beta \tag{45}$$

令 $\epsilon=\frac{ka}{2}$，$\eta=\frac{\beta a}{2}$

$$\epsilon\tan\epsilon=\eta \tag{46}$$

代入 ϵ 和 η 的定义，令等式右边常数等于 ϵ_0

$$\epsilon^2+\eta^2=\frac{mV_0a^2}{2\hbar^2}=\epsilon_0^2 \tag{47}$$

可得

$$\epsilon\tan\epsilon=\sqrt{\epsilon_0^2-\epsilon^2} \tag{48}$$

方程的解，表示为两个函数的交点，作图求解

$$\tan\epsilon=\sqrt{\frac{\epsilon_0^2}{\epsilon^2}-1} \tag{49}$$

结合方程 (47) 可知，势箱宽度 a 与深度 V0 通过改变 $\epsilon 0$ 的取值来影响波函数本征值的个数与分布。a 的平方与 $\epsilon 0$ 成正比，V0 与 $\epsilon 0$ 成正比。而随着 $\epsilon 0$ 的增大，$\sqrt{\frac{\epsilon_0^2}{\epsilon^2}-1}$ 与 $\tan\epsilon$ 的交点变多，同时相邻本征值的差值也逐渐趋近于 π。

考虑极限情况，当 V0 足够深，a 足够宽，则各本征值的差值等于 π，而第一个本征值等于 π，则可用 nπ（n 为正整数）来表示所有本征值。此时该势阱演化为无限深势阱。

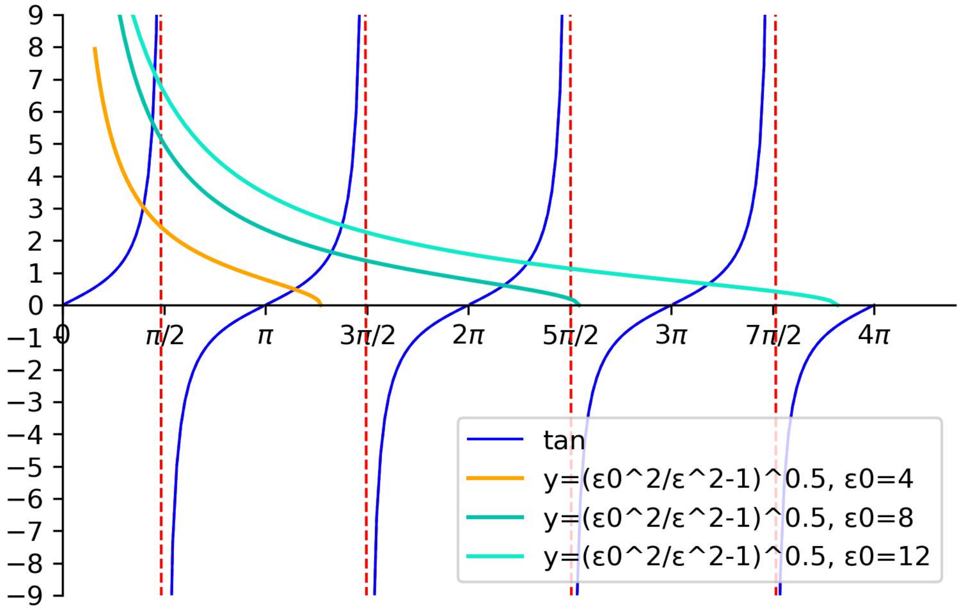

图 2: 一维有限深势阱偶宇称波函数的作图求解

对于奇宇称

$$\psi(x) = D \sin kx \tag{50}$$

与偶宇称同理

$$-k \cot \frac{ka}{2} = \beta \tag{51}$$

$$\cot \epsilon = -\sqrt{\frac{\epsilon_0^2}{\epsilon^2} - 1} \tag{52}$$

同样作图求解

其性质与偶宇称类似。

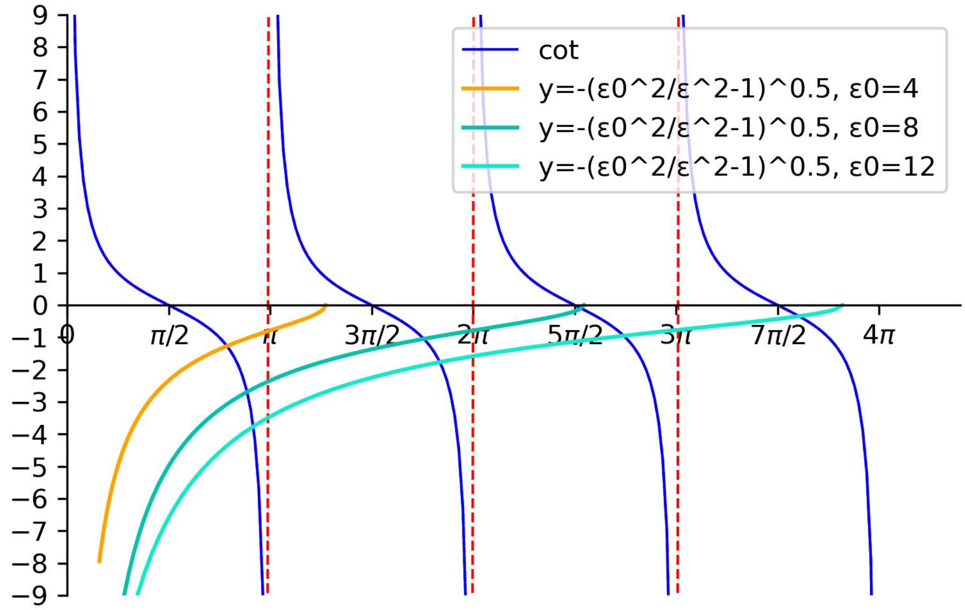

图 3: 一维有限深势阱奇宇称波函数的作图求解

题目 3. 结合讲义关于 Plank 公式和黑体辐射问题的回顾，吴有训先生事迹及网络资料，阅读 Nobel 奖获得者屠呦呦获奖感言和事迹及网络资料，撰写 80-100 字体会，与收集的资料一同上交。

解答. 在物理近代路上，无数伟人，Plank, 吴有训, 屠呦呦先生，巍峰而立，让我们知晓未来之路一何行：两袖清风文韬武略，一身正气教书育人，十年如一，或伏案籍之间，或奔走田之野，或守实验的夜，大胆假设，小心求证。科研无尽头，吾辈当勉行。

参考文献

[1] https://baike.baidu.com/item/%E9%A9%AC%E5%85%8B%E6%96%AF%C2%B7%E6%99
%E5%85%8B/990975

[2] http://www.gov.cn/zhuanti/2015-12/18/content_5025361. htm

[3] https://www.nobelprize.org/prizes/medicine/2015/tu/prize-presentation/

[4] 王友年, 宋远红，张钰如。数学物理方法 [M]. 大连理工大学出版社,2015

A 附录