Chapter 3 Collections - 薛定谔方程与箱中粒子

2025 年 11 月 1 日

1 薛定谔方程

1.1 含时薛定谔方程

描述量子态随时间演化的基本方程:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \tag{1}$$

其中哈密顿算符:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r},t) \tag{2}$$

1.2 定态薛定谔方程

当势能不显含时间 $V = V(\vec{r})$ 时,可分离变量:

$$\psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r})e^{-iEt/\hbar} \tag{3}$$

得到定态薛定谔方程:

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{4}$$

或展开形式:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi \tag{5}$$

关键点: 定态意味着所有可观测量的期望值不随时间变化。概率密度 $|\psi(\vec{r})|^2$ 与时间无关。

1.3 波函数的物理意义

Born概率诠释:

$$P = \int_V |\psi(\vec{r})|^2 d\tau \tag{6}$$

表示在体积 V 内发现粒子的概率。

归一化条件:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 d\tau = 1 \tag{7}$$

概率流密度:

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi}\left(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*\right) = \frac{\hbar}{m}\mathrm{Im}(\psi^*\nabla\psi) \tag{8}$$

概率守恒方程(连续性方程):

$$\frac{\partial|\psi|^2}{\partial t} + \nabla\cdot\vec{j} = 0 \tag{9}$$

2 算符理论基础

2.1 算符的定义

线性算符: 满足 $\hat{A}(c_1f_1 + c_2f_2) = c_1\hat{A}f_1 + c_2\hat{A}f_2$

厄米算符: 满足 $\int f^*\hat{A}g\,d\tau = \int g(\hat{A}f)^*\,d\tau$

关键点: 量子力学中,可观测量对应厄米算符。厄米算符的本征值必为实数。

2.2 基本算符

位置算符: $\hat{x} = x$(乘法算符)

动量算符: $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$

能量算符: $\hat{E} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$

哈密顿算符: $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V$

2.3 对易关系

对易子定义:$[\hat{A},\hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$

正则对易关系:

$$[\hat{x},\hat{p}_x] = i\hbar \tag{10}$$

推导:
证明 $[\hat{x},\hat{p}_x] = i\hbar$:
作用于任意波函数 $\psi(x)$:

$$\begin{aligned}
[\hat{x},\hat{p}_x]\psi &= \hat{x}\hat{p}_x\psi - \hat{p}_x\hat{x}\psi \\
&= x\left(-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) - \left(-i\hbar\frac{\partial(x\psi)}{\partial x}\right) \\
&= -i\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial x} + i\hbar\left(\psi + x\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) \\
&= i\hbar\psi
\end{aligned}$$

因此 $[\hat{x},\hat{p}_x] = i\hbar$(恒等算符)

关键点: 不对易的物理量不能同时有确定值(不确定性原理的根源)。

2.4 本征值问题

本征方程:$\hat{A}\psi = a\psi$

其中 a 为本征值(可观测量的可能测量值),ψ 为本征函数(对应的态)。

厄米算符性质:

- 本征值为实数
- 不同本征值对应的本征函数正交
- 本征函数系完备

3 一维无限深势阱

3.1 问题描述

势能函数:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 \le x \le a \\ \infty & x < 0 \text{ 或 } x > a \end{cases} \tag{11}$$

边界条件:$\psi(0) = \psi(a) = 0$

3.2 求解过程

在势阱内 $(0 < x < a)$，薛定谔方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \tag{12}$$

引入 $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$，通解：

$$\psi(x) = A\sin(kx) + B\cos(kx) \tag{13}$$

应用边界条件 $\psi(0) = 0 \Rightarrow B = 0$
$\psi(a) = 0 \Rightarrow \sin(ka) = 0 \Rightarrow ka = n\pi$

3.3 本征值与本征函数

能量本征值（量子化）：

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} = \frac{n^2h^2}{8ma^2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{14}$$

归一化波函数：

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \tag{15}$$

关键点： **零点能**：基态能量 $E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \neq 0$，这是量子效应的体现，不能用经典力学解释。

例题：能级间隔
计算一维势阱中相邻能级的间隔。
能级差：

$$\begin{aligned}\Delta E_{n+1,n} &= E_{n+1} - E_n \\ &= \frac{(n+1)^2 - n^2}{2ma^2}\pi^2\hbar^2 \\ &= \frac{2n+1}{2ma^2}\pi^2\hbar^2\end{aligned}$$

可见能级间隔随 n 增大而增大（与经典不同）。
对于宏观粒子（如质量 $m = 1$ g，$a = 1$ cm），

$$E_1 \sim 10^{-63} \text{ J}$$

能级间隔极小，可视为连续（对应原理）。

3.4 波函数性质

正交归一性：

$$\int_0^a \psi_n^*\psi_m\,dx = \delta_{nm} \tag{16}$$

宇称：

- n 为奇数：偶宇称（关于 $x = a/2$ 对称）
- n 为偶数：奇宇称（关于 $x = a/2$ 反对称）

节点数：第 n 个态有 $n - 1$ 个节点（零点）

4 概率密度与期望值

4.1 概率分布

概率密度：

$$\rho_n(x) = |\psi_n(x)|^2 = \frac{2}{a}\sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \tag{17}$$

基态概率分布特点
$n = 1$ 时：

$$\rho_1(x) = \frac{2}{a}\sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

- 在 $x = a/2$ 处最大（最可能位置）
- 在边界处为零
- 与经典均匀分布完全不同

高能级时，概率分布趋于均匀（对应原理）。

4.2 物理量期望值

位置平均值：

$$\langle x\rangle_n = \int_0^a \psi_n^* x\psi_n\,dx = \frac{a}{2} \tag{18}$$

（对所有 n 均成立，由对称性）

动量平均值：

$$\langle p\rangle_n = \int_0^a \psi_n^*\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)\psi_n\,dx = 0 \tag{19}$$

推导：
计算 $\langle x^2\rangle$ 和 $\langle p^2\rangle$：
位置平方：

$$\begin{aligned}\langle x^2\rangle &= \frac{2}{a}\int_0^a x^2\sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right)dx \\ &= \frac{a^2}{3} - \frac{a^2}{2n^2\pi^2}\end{aligned}$$

动量平方：

$$\begin{aligned}\langle p^2\rangle &= \int_0^a \psi_n^*\left(-\hbar^2\frac{d^2}{dx^2}\right)\psi_n\,dx \\ &= \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{a^2}\end{aligned}$$

验证能量关系：

$$\langle E\rangle = \frac{\langle p^2\rangle}{2m} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} = E_n$$

4.3 不确定性关系验证

位置标准偏差：

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2} = a\sqrt{\frac{1}{12} - \frac{1}{2n^2\pi^2}} \tag{20}$$

动量标准偏差：

$$\Delta p = \sqrt{\langle p^2\rangle - \langle p\rangle^2} = \frac{n\pi\hbar}{a} \tag{21}$$

不确定性乘积：

$$\Delta x\cdot\Delta p = n\pi\hbar\sqrt{\frac{1}{12} - \frac{1}{2n^2\pi^2}} > \frac{\hbar}{2} \tag{22}$$

基态 $(n = 1)$ 时：$\Delta x\cdot\Delta p \approx 0.568\hbar > \frac{\hbar}{2}$

5 三维势箱

5.1 势能与边界条件

三维直角势箱：

$$V(x,y,z) = \begin{cases} 0 & 0 \le x \le a, 0 \le y \le b, 0 \le z \le c \\ \infty & \text{其他} \end{cases} \tag{23}$$

边界条件：在六个面上 $\psi = 0$

5.2 分离变量求解

设 $\psi(x,y,z)=X(x)Y(y)Z(z)$，代入薛定谔方程可得三个独立的一维方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2X}{dx^2}=E_xX \tag{24}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Y}{dy^2}=E_yY \tag{25}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Z}{dz^2}=E_zZ \tag{26}$$

其中 $E=E_x+E_y+E_z$

5.3 能级与简并

波函数：

$$\psi_{n_xn_yn_z}=\sqrt{\frac{8}{abc}}\sin\left(\frac{n_x\pi x}{a}\right)\sin\left(\frac{n_y\pi y}{b}\right)\sin\left(\frac{n_z\pi z}{c}\right) \tag{27}$$

能量本征值：

$$E_{n_xn_yn_z}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}+\frac{n_z^2}{c^2}\right) \tag{28}$$

其中 $n_x,n_y,n_z=1,2,3,\ldots$

> 例题：立方势箱的简并
>
> 对于立方势箱 $(a=b=c)$：
>
> $$E_{n_xn_yn_z}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$$
>
> **基态：**$(1,1,1)$，$E_{111}=\frac{3\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$，非简并
>
> **第一激发态：**$(2,1,1),(1,2,1),(1,1,2)$
>
> $$E=\frac{6\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$
>
> 三重简并
>
> **第二激发态：**$(2,2,1)$ 及其排列
>
> $$E=\frac{9\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$
>
> 三重简并

> 关键点： 简并度与对称性密切相关。对称性越高，简并度越大。

6 一维环形势箱

6.1 问题描述

粒子限制在半径为 r_0 的圆环上运动（二维平面内的一维运动）。

势能函数：

$$V(\phi)=\begin{cases}0 & r=r_0\\ \infty & r\neq r_0\end{cases} \tag{29}$$

其中 ϕ 为方位角，$0\leq\phi<2\pi$。

6.2 薛定谔方程求解

在环上（$r=r_0$），薛定谔方程简化为：

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\frac{d^2\psi}{d\phi^2}=E\psi \tag{30}$$

其中转动惯量 $I=mr_0^2$。

引入 $k^2=\frac{2IE}{\hbar^2}$，通解为：

$$\psi(\phi)=Ae^{ik\phi}+Be^{-ik\phi} \tag{31}$$

6.3 周期性边界条件

单值性条件：$\psi(\phi+2\pi)=\psi(\phi)$

这要求：

$$e^{ik\cdot 2\pi}=1\implies k=m_l \tag{32}$$

其中 $m_l=0,\pm1,\pm2,\pm3,\ldots$（整数）

> 关键点： 环形势箱的量子数可以取零和负值，这与直线势箱（$n\geq1$）不同。

6.4 能量本征值与本征函数

能量本征值：

$$E_{m_l}=\frac{m_l^2\hbar^2}{2I}=\frac{m_l^2\hbar^2}{2mr_0^2} \tag{33}$$

特点：

- 基态（$m_l=0$）能量为零（无零点能）
- $E_{m_l}=E_{-m_l}$，除基态外所有能级二重简并
- 能级间隔 $\Delta E=\frac{(2|m_l|+1)\hbar^2}{2I}$

归一化波函数：

$$\psi_{m_l}(\phi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im_l\phi} \tag{34}$$

归一化条件：

$$\int_0^{2\pi}\psi_{m_l}^*\psi_{m_l'}\,d\phi=\delta_{m_lm_l'} \tag{35}$$

6.5 角动量与物理意义

环形势箱中粒子的角动量算符：

$$\hat{L}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi} \tag{36}$$

作用于本征函数：

$$\hat{L}_z\psi_{m_l}=m_l\hbar\psi_{m_l} \tag{37}$$

物理意义：

- $m_l>0$：逆时针旋转
- $m_l<0$：顺时针旋转
- $m_l=0$：静止（无角动量）

能量与角动量关系：

$$E=\frac{L_z^2}{2I}=\frac{(m_l\hbar)^2}{2I} \tag{38}$$

这与经典转子能量 $E=\frac{L^2}{2I}$ 一致。

例题：环形势箱的概率分布

对于任意本征态 $\psi_{m_l} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\phi}$：
概率密度：

$$|\psi_{m_l}|^2 = \frac{1}{2\pi}$$

结论：**所有能量本征态的概率密度均匀分布**，与量子数 m_l 无关。
但动量（角动量）却是确定的：$L_z = m_l\hbar$。
这说明粒子位置完全不确定，但角动量完全确定，符合不确定性关系：

$$\Delta\phi \cdot \Delta L_z \geq \frac{\hbar}{2}$$

6.6 与氢原子的联系

环形势箱模型与氢原子方位角部分完全相同：

氢原子波函数：$\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$

其中 $Y_l^m(\theta, \phi) \propto P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi}$

方位角部分：

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \tag{39}$$

与环形势箱波函数形式相同！

关键点： 环形势箱是理解原子轨道角动量量子化的简化模型。

应用：苯分子的 π 电子

苯分子（C_6H_6）有 6 个 π 电子在环形共轭体系中运动。
近似为环形势箱，环周长 $L = 6 \times 1.40 = 8.4$ Å
半径：$r_0 = \frac{L}{2\pi} = 1.34$ Å
能级：$E_{m_l} = \frac{m_l^2\hbar^2}{2mr_0^2}$
电子填充：

- $m_l = 0$：2 个电子（基态）
- $m_l = \pm 1$：4 个电子（第一激发态，简并）

HOMO $\to$ LUMO 跃迁：$m_l = 1 \to m_l = 2$

$$\Delta E = \frac{(2^2 - 1^2)\hbar^2}{2m(4.20 \times 10^{-10})^2} = \frac{3\hbar^2}{2m(4.20 \times 10^{-10})^2}$$
$$\approx 5.4 \text{ eV}$$

对应波长：$\lambda \approx 230$ nm（紫外区）
实验值约 260 nm，模型定性正确。

7 共轭体系的自由电子模型

7.1 模型假设

对于共轭分子（如丁二烯 C_4H_6），π 电子近似为在一维势箱中运动。

势箱长度：$a \approx (N_C - 1) \times 1.40$ Å

其中 N_C 为碳原子数，1.40 Å为 C-C 键长。

7.2 能级填充

每个能级可容纳 2 个电子（自旋相反）。

基态： N_π 个 π 电子从最低能级依次填充。

HOMO（最高占据轨道）：$n = N_\pi/2$

LUMO（最低空轨道）：$n = N_\pi/2 + 1$

7.3 光学跃迁

最低能量跃迁（HOMO $\to$ LUMO）：

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{(2n+1)\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \tag{40}$$

对应吸收波长：

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{2ma^2hc}{(2n+1)\pi^2\hbar^2} \tag{41}$$

例题：丁二烯的紫外吸收

丁二烯 C_4H_6：4 个 π 电子
势箱长度：$a = 3 \times 1.40 = 4.20$ Å
HOMO：$n = 2$，LUMO：$n = 3$

$$\Delta E = \frac{(2 \times 2 + 1)\pi^2\hbar^2}{2m(4.20 \times 10^{-10})^2}$$
$$\approx 5.0 \text{ eV}$$

对应波长：

$$\lambda = \frac{1240 \text{ eV·nm}}{5.0 \text{ eV}} \approx 248 \text{ nm}$$

实验值约 217 nm，模型较粗糙但定性正确。

8 隧穿效应

8.1 势垒穿透

考虑矩形势垒：

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ V_0 & 0 \leq x \leq a \\ 0 & x > a \end{cases} \tag{42}$$

当粒子能量 $E < V_0$ 时，经典粒子被完全反射，但量子粒子有概率穿透势垒。

8.2 透射系数

对于 $E < V_0$，透射系数：

$$T \approx \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2\kappa a} \tag{43}$$

其中 $\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$

关键点： 隧穿概率随势垒宽度 a 和高度 $(V_0 - E)$ 的增加而指数衰减。

8.3 应用实例

α **衰变**：原子核中 α 粒子穿透库仑势垒

扫描隧道显微镜（STM）：电子在针尖与样品间隧穿

氨分子反演：氮原子穿透势垒导致能级分裂

例题：隧穿概率估算

电子穿透势垒：$V_0 = 5$ eV，$a = 1$ nm，$E = 3$ eV

$$\kappa = \frac{\sqrt{2 \times 9.109 \times 10^{-31} \times 2 \times 1.602 \times 10^{-19}}}{\hbar} \approx 7.26 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$$

$$T \approx \frac{16 \times 3 \times 2}{25} e^{-2 \times 7.26 \times 10^9 \times 10^{-9}} \approx 0.038e^{-14.5} \approx 2 \times 10^{-8}$$

虽然概率很小，但对微观粒子这是可观测的量子效应。

9 常用公式速查

- 普朗克常数：$h = 6.626 \times 10^{-34}$ J·s，$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.055 \times 10^{-34}$ J·s
- 电子质量：$m_e = 9.109 \times 10^{-31}$ kg
- 一维势阱能级：$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$
- 三维立方势箱：$E = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$
- 一维环形势箱：$E_{m_l} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I}$，$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$
- 零点能：$E_0 = \frac{h^2}{8ma^2}$（一维直线），$E_0 = 0$（环形）
- 对易子：$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$
- 不确定关系：$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$
- de Broglie 波长：$\lambda = \frac{h}{p}$
- 能量-波长关系：$E(\mathrm{eV}) = \frac{1240}{\lambda(\mathrm{nm})}$
- 隧穿因子：$e^{-2\kappa a}$，$\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$