量子化学作业-1

作者：丁力-202328015926048

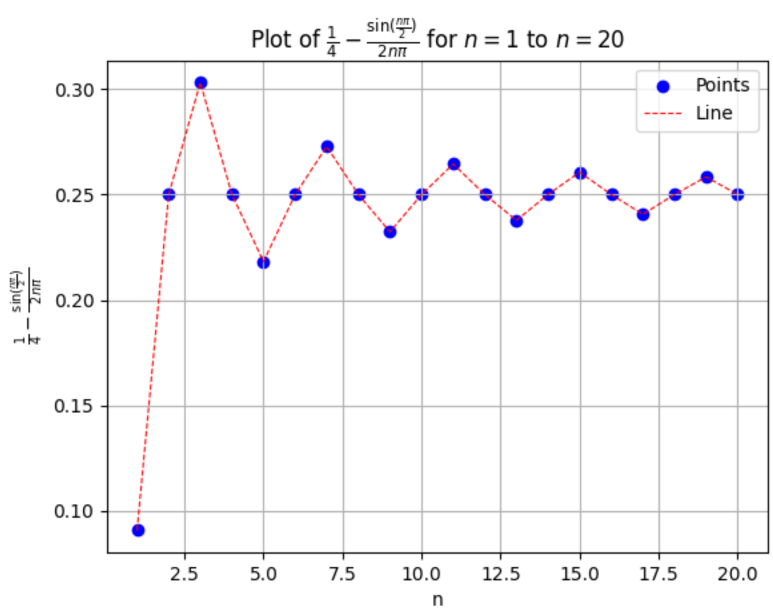
第一章

1.1 考虑一量子数为 n 在长 l 的一维箱中运动的粒子

- (a) 求在箱的左端 $1/4$ 区找到粒子的几率

> 从课本中，可以知道， 该量子数为n在长l的箱中的例子的波函数为：
>
> $$\psi_n(x)=\begin{cases}\left(\frac{2}{l}\right)^{1/2}\sin\frac{n\pi}{l}x, & 0<x<l\\ 0, & x\leqslant 0, x\geqslant l\end{cases}z$$
>
> 由波函数的定义，为了求得在箱子左端1/4的概率，直接进行积分便可以得到：
>
> $$\begin{aligned}P&=\int_0^{\frac{l}{4}}\mid\psi_n(x)\mid^2 dx\\&=\int_0^{\frac{l}{4}}\mid\left(\frac{2}{l}\right)^{1/2}\sin\frac{n\pi}{l}x\mid^2 dx\\&=\int_0^{\frac{l}{4}}\frac{2}{l}(\sin(\frac{n\pi}{l}x))^2dx\\&=\frac{1}{4}-\frac{\sin(\frac{n\pi}{2})}{2n\pi}\end{aligned}$$

- (b) n 为何值时此几率最大

> 为了求得几率最大对应的n,也就是求ψ^2的对应的最大的n，其实我们只用求ψ对应的最大的n即可，我们不妨画出$n=1,2\ldots,n$对应的图，如下所示:
>
> 
>
>
> 很容易判断 `n=3` 时，其对应的概率最大，现在，对其进行证明，

情况 1：n 为偶数

当 n 为偶数时，有 $\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)=0$，所以：

$$f(n)=\frac{1}{4}$$

情况 2：n 为奇数

1. 子情况 1：n 是 4 的倍数加 1（即 $n=4k+1$，其中 k 是非负整数）

   这时，$\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)=1$，所以：

$$f(n)=\frac{1}{4}-\frac{1}{2n\pi}$$

2. 子情况 2：n 是 4 的倍数加 3（即 $n=4k+3$，其中 k 是非负整数）

   这时，$\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)=-1$，所以：

$$f(n)=\frac{1}{4}+\frac{1}{2n\pi}$$

找出最大值

通过比较各个情况，我们可以看到在 n 为奇数且是 4 的倍数加 3 时（即 $n=4k+3$），函数 $f(n)$ 会取得相对较大的值：

$$f(n)=\frac{1}{4}+\frac{1}{2n\pi}$$

因为 $\frac{1}{2n\pi}$ 是一个随 n 增加而减小的项，所以 $f(n)$ 在 n 最小（即 $n=3$）时取得最大值。

1.2 对于在长 l 的一维箱中的粒子

可将坐标原点放在箱的中点。求如此选择原点时的波函数和能级。

此时，求解波函数的过程基本和坐标原点在边缘处相同，只是此时的波函数变为：

$$V(x)=\begin{cases}\infty, x<-\frac{l}{2}\vee x>\frac{l}{2}\\ 0, -\frac{l}{2}\le x\le\frac{l}{2}\end{cases}$$

此时，波函数的形式依然不变，只是边界条件发生了改变，也就是：

$$\begin{aligned}&\psi(x)\mid_{x=\pm\frac{l}{2}}=0\\ &A\sin(k\frac{l}{2})+B\cos(k\frac{l}{2})=0\wedge A\sin(-k\frac{l}{2})+B\cos(-k\frac{l}{2})=0\end{aligned}$$

也就是得到：

$$\begin{cases}A=0\\ B\neq 0\\ \cos(\frac{kl}{2})=0\end{cases}\text{或}\begin{cases}A\neq 0\\ B=0\\ \sin(\frac{kl}{2})=0\end{cases}$$

分别解得：

$$\begin{cases}A=0\\ B\neq 0\\ k=\frac{(2n+1)\pi}{l}\end{cases}\text{或}\begin{cases}A\neq 0\\ B=0\\ k=\frac{2n\pi}{l}\end{cases}\text{，其中}n\in N$$

得到的波函数为：

$$\psi=A\sin(\frac{2n\pi x}{l})\text{或}B\cos(\frac{(2n+1)\pi x}{l})$$

不难看出，这两个解是相同的，所以我们只取正弦的表达形式即可，又由波函数的归一化性质，我们可以得到：

$$\int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}}|\psi|^2dx=\int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}}|A\sin(\frac{2n\pi x}{l})|^2dx=1\to A=\sqrt{\frac{2}{l}}$$

所以我们求得此时的波函数为:

$$\psi(x)=\begin{cases}\infty, x<-\frac{l}{2}\vee x>\frac{l}{2}\\ \sqrt{\frac{2}{l}}\sin(\frac{2n\pi x}{l}), -\frac{l}{2}\le x\le\frac{l}{2}\end{cases}$$

然后我们来求解能级:

$$\frac{2mE}{\hbar^2}=k^2=\frac{4n^2\pi^2}{l^2}\to E=\frac{2n^2\pi^2\hbar^2}{ml^2}$$

1.3 三维谐振子的势能函数

$V=\frac{1}{2}k_x x^2+\frac{1}{2}k_y y^2+\frac{1}{2}k_z z^2$, 这些 k 是三个力常数。解薛定谔方程求能量本征值。

将该势能场带入薛定谔方程，可以得到:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+(\frac{1}{2}k_x x^2+\frac{1}{2}k_y y^2+\frac{1}{2}k_z z^2)\psi=E\psi$$

这是因为势能函数V是三个独立变量 x,y,z 的函数，并且它们之间是可加的, 所以，我们可以将波函数分离变量为:

$$\psi(x,y,z)=X(x)Y(y)Z(z)$$

那么，上述薛定谔方程可以变为:

$$(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{1}{2}k_x x^2\psi)+(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{1}{2}k_y y^2\psi)+(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{1}{2}k_z z^2\psi)=E\psi$$

然后我们这里也可以将能量分解为三个:

$$E=E_x+E_y+E_z$$

那么上式可以分解为:

$$\begin{cases}(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{1}{2}k_x x^2\psi)=E_x\psi\\ (-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{1}{2}k_y y^2\psi)=E_y\psi\\ (-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{1}{2}k_z z^2\psi)=E_z\psi\end{cases}$$

可以看出，这三个分别是三个维度的一维谐振子的薛定谔方程，所以根据一维谐振子的能量结果，我们可以得到:

$$\begin{cases}E_x=(n_x+\frac{1}{2})\hbar\sqrt{\frac{k_x}{m}}\\ E_y=(n_y+\frac{1}{2})\hbar\sqrt{\frac{k_y}{m}}\\ E_z=(n_z+\frac{1}{2})\hbar\sqrt{\frac{k_Z}{m}}\end{cases}$$

所以，现在可以求得体系的本征值为:

$$E=(n_x+\frac{1}{2})\hbar\sqrt{\frac{k_x}{m}}+(n_y+\frac{1}{2})\hbar\sqrt{\frac{k_y}{m}}+(n_z+\frac{1}{2})\hbar\sqrt{\frac{k_z}{m}}$$

这里，n_x,n_y,n_z 是各个方向上的量子数，可以是任何非负整数（包括零）。

1.4 一个一维体系有

$V(x)=\infty,\quad x<0$
$V(x)=\frac{1}{2}kx^2, x\geqslant 0$
求 H 的本征值和本征函数。

不难看出，这个势能场为半空间谐振子。

其对应的薛定谔方程为:

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

$x<0$时，此时$V=\infty$:

$$\psi = 0$$

$x \geq 0$时，$V = \frac{kx^2}{2}$:

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

也就是:

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + (E - \frac{kx^2}{2})\psi = 0$$

此时为一般的一维谐振子的情况，我们可以得到此时的波函数:

$$\psi(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\frac{1}{\sqrt{2^n n!}}H_n(\xi)e^{-\xi^2/2}$$

其中，$H_n(\xi)$ 为 `Hermite多项式` ：

$$\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1 \\ H_1(\xi) &= 2\xi \\ H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2 \\ H_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi \\ H_{n+1}(x) &= 2xH_n(x) - 2nH_{n-1}(x) \end{aligned}$$

其中，$\xi \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x$ ，但是这里为半空间谐振子，所以其对应的波函数为:

$$\psi(x) = \begin{cases} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\frac{1}{\sqrt{2^n n!}}H_n(\xi)e^{-\xi^2/2}, x > 0 \\ 0, x \leq 0 \end{cases}$$

由题意可知，此时:

$$\psi(0) = 0$$

对于 `Hermite多项式` ，n为奇数的时候， 其为奇函数， n为偶数的时候，其为偶函数，但是$\psi(0) = 0$,所以，此时 `Hermite多项式` 只能取奇数项，也就是说

此时的波函数为:

$$\psi(x) = \begin{cases} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\frac{1}{\sqrt{2^{2n-1}(2n-1)!}}H_{2n-1}(\xi)e^{-\xi^2/2}, x > 0 \\ 0, x \leq 0 \end{cases}$$

其对应的本征值为:

$$E = (\frac{1}{2} + (2n-1))\hbar\sqrt{\frac{k}{m}} = (2n - \frac{1}{2})\hbar\sqrt{\frac{k}{m}}, n \in N^*$$