

势箱中粒子的波函数与边界条件

陈 兰 孙宏伟* 赖城明

(南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要: 在自由粒子的基础上, 讨论了一维势箱中的粒子和圆环上的粒子。分析了边界条件对粒子能级的限制, 说明了如何根据边界条件对波函数进行取舍等问题。

关键词: 结构化学; 势箱中的粒子; 边界条件

中图分类号: G64; O641

Boundary Conditions and Wave Functions of the Particle in a Box

CHEN Lan SUN Hong-Wei* LAI Cheng-Ming

(College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China)

Abstract: In this paper, we discuss the particle in a one-dimensional box and the particle on a ring. The influence of boundary conditions on levels and wave functions has also been analyzed for these two typical systems.

Key Words: Structural chemistry; Particle in a box; Boundary conditions

结构化学中在讨论势箱中的粒子和氢原子时, 都会涉及到形如 $-\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + k^2\psi(x) = 0$ 的微分方程。从数学上讲, 它有两个复数形式的线性独立特解 $\exp(\pm i|k|x)$; 将它们进行适当的线性组合, 可以得到两个实数形式的线性独立特解 $\cos(|k|x)$ 和 $\sin(|k|x)$ 。在结构化学教学中, 一维势箱采用实数解, 而环形势箱和氢原子则既可采用复数解, 也可采用实数解, 这一点经常让学生产生困惑。本文从一维自由运动的粒子入手, 分析了教材中通常采用的复数解和实数解的特点及其物理意义; 在自由粒子的基础上, 结合不同的边界条件, 讨论了一维势箱中的粒子和圆环上的粒子这两类典型的体系, 着重说明了边界条件对粒子能级的限制以及解的取舍等问题。

1 一维自由运动的粒子

质量为 m 的粒子沿 x 轴作自由运动, 其定态 Schrödinger 方程为:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (1)$$

令 $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{p^2}{\hbar^2}$, 其复数形式的通解为 $\psi(x) = c_1 \exp(i|p|x/\hbar) + c_2 \exp(-i|p|x/\hbar)$, 实数形式的通解为 $\psi(x) = c_1 \cos(|p|x/\hbar) + c_2 \sin(|p|x/\hbar)$ 。通常采用形式最为简单的复数特解 $\exp(\pm i|p|x/\hbar)$ 或实数特解

*通讯作者, Email: sunhw@nankai.edu.cn

$\cos(|p|x/\hbar)$ 和 $\sin(|p|x/\hbar)$ 这两对线性独立的解表示粒子的状态,复数解和实数解描述不同的运动方式。

首先看复数解 $\psi(x) = A\exp(i|p|x/\hbar)$,当考虑状态随时间演化时,粒子的状态要用 $\Psi(x,t) = \psi(x)f(t)$ 表示^[1],其中 $f(t) = \exp(-iEt/\hbar)$,那么就有:

$$\Psi(x,t) = A\exp[i(|p|x - Et)/\hbar] \quad (2)$$

这是从粒性上对粒子的表征。将德布罗意关系 $p = h/\lambda$, $E = h\nu$ 代入上式,有:

$$\Psi(x,t) = A\exp[i2\pi(x/\lambda - \nu t)] \quad (3)$$

这是从波性上的表征,式(3)表示沿 x 轴正方向传播的单色平面波^[2];而另一个复数解 $\psi(x) = A\exp(-i|p|x/\hbar)$ 则相应于沿 x 轴负方向传播的波。总之,当粒子用复数解描述时与行波相当。

如果将动量算符分别作用于两个复数解上,有:

$$\begin{aligned} \hat{p}_x[A\exp(+i|p|x/\hbar)] &= -i\hbar \frac{d}{dx}[A\exp(+i|p|x/\hbar)] = +|p|[A\exp(+i|p|x/\hbar)] \\ \hat{p}_x[A\exp(-i|p|x/\hbar)] &= -i\hbar \frac{d}{dx}[A\exp(-i|p|x/\hbar)] = -|p|[A\exp(-i|p|x/\hbar)] \end{aligned} \quad (4)$$

式(4)表明复数解的粒子具有确定的动量;而由 $\Psi(x,t)\Psi^*(x,t) = \psi(x)\psi^*(x) = AA^*$ 可知,粒子在 x 轴上每个点出现的概率密度都是相等的。

实数解本质上是两个复数解的线性组合:

$$\begin{aligned} \cos(|p|x/\hbar) &= [\exp(i|p|x/\hbar) + \exp(-i|p|x/\hbar)]/2 \\ \sin(|p|x/\hbar) &= [\exp(i|p|x/\hbar) - \exp(-i|p|x/\hbar)]/2i \end{aligned} \quad (5)$$

而按式(5)组合的两列行波会形成驻波,那么用实数解描述的粒子与驻波相当。不难证明实数解下粒子的动量没有确定值,动量取 $+|p|$ 和 $-|p|$ 的概率各占1/2;粒子在 x 轴上每个点出现的概率密度不再相等,而是按 $\cos^2(|p|x/\hbar)$ 或 $\sin^2(|p|x/\hbar)$ 的方式呈周期性变化。

无论采用上述的复数特解还是实数特解(或采用特解的线性组合),其对动量 p 都没有任何限制,所以自由粒子能量 E 的取值可以连续变化;与每个 E 对应,只有两个线性独立的解,能级为二重简并的($E=0$ 时只有一个常数解 $\psi(x) = A$,能级是非简并的)。

2 一维势箱中的粒子

一维势箱中的粒子在势箱内部($x_1 \leq x \leq x_2$)的势能为零,其定态Schrödinger方程和自由粒子的相同,从数学上讲方程的解也应该是相同的,但势箱中的粒子比自由粒子多了一个对解的限制,即边界条件 $\psi(x_1) = \psi(x_2) = 0$ 。复数特解 $\exp(\pm i|p|x/\hbar)$ 在任意 x 下都不等于0,所以势箱中的粒子不能直接采用复数特解;实数特解 $\cos(|p|x/\hbar)$ 和 $\sin(|p|x/\hbar)$ 不可能同时等于0,因此两个实数特解只能保留一个。

下面对实数解作进一步的讨论。考虑到余弦波和正弦波 $\psi = 0$ 的点都是半个波长的整数倍,那么与边界条件相应, $x_2 - x_1$ (势箱的长度)也必须等于半个波长的整数倍,即 $l = n(\lambda/2)$,这就要求粒子的波长须满足 $\lambda = 2l/n$,动量 $p = h/\lambda = nh/2l$,能量 $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}$,为量子化的;而解的形式也变成了 $\cos(n\pi x/l)$ 或 $\sin(n\pi x/l)$,只能保留一个。当势箱的范围是 $0 \leq x \leq l$ 时,只有正弦解^[3];而势箱的范围是 $-l/2 \leq x \leq l/2$ 时,余弦解和正弦解会交替出现^[4]。图1给出了波函数的示意图,从中可以看出,边界条件可能会使解在形式上有所不同,但本质上是相同的。

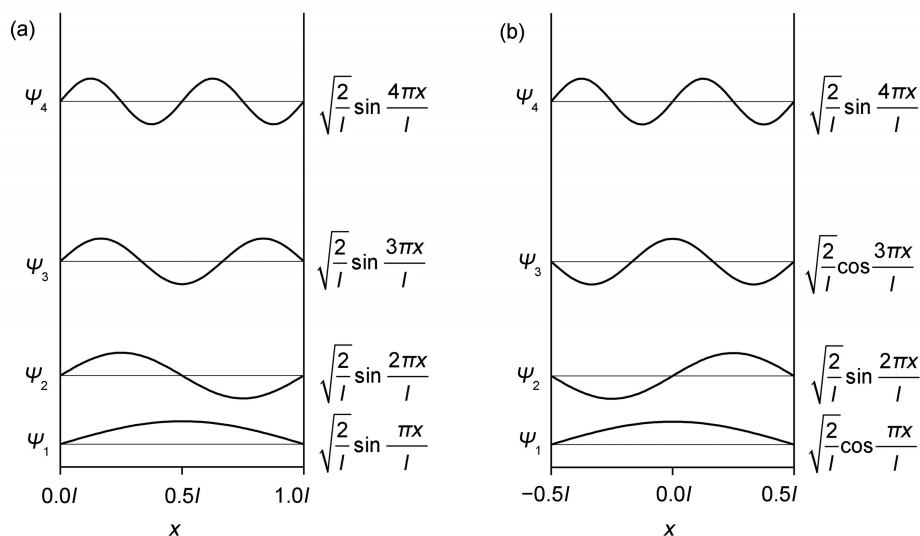


图1 一维势箱中粒子的波函数示意图

(a) 势箱范围 $0 \leq x \leq l$; (b) 势箱范围 $-l/2 \leq x \leq l/2$

综上，从自由粒子到势箱中的粒子，边界条件使得 $\exp(\pm i|p|x/\hbar)$ 形式的复数解不存在，线性独立的实数解只有一个，能级则从连续谱变为分立谱，势箱中粒子的概率密度也不会是均匀的，而是同实数解下的自由粒子一样呈周期性变化。

3 圆环上的粒子

圆环上的粒子是二维的，如果采用平面极坐标，那么 r 取常数只剩下一个自变量 ϕ 。圆环上粒子的势能为零，其定态 Schrödinger 方程为 $-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2\psi(\phi)}{d\phi^2} = E\psi(\phi)$ ，方程的数学形式与自由粒子的相同。但圆环上的粒子比自由粒子多了一个周期性边界条件 $\psi(\phi) = \psi(\phi + 2\pi)$ ，这就要求圆的周长必须等于粒子波长的整数倍，即 $2\pi r = n\lambda$ ，那么粒子的动量须满足 $p = \frac{h}{\lambda} = \frac{nh}{2\pi r}$ ，能量 $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2\hbar^2}{2mr^2}$ ，为量子化的，与一维自由粒子类似的复数特解和实数特解都可以存在。两个复数解分别相应于在圆环上按逆时针和顺时针传播的两列行波；实数解则相应于圆环上的驻波。容易证明，复数解下粒子角动量的平方和角动量的 z 分量都有确定值，粒子在圆环上每个点出现的概率密度均相等；实数解下粒子角动量的平方是确定的，但角动量的 z 分量没有确定值，粒子在圆环上各点出现的概率密度呈周期性变化。总之，自由粒子和圆环上的粒子，一个是在整个 x 轴上运动，一个是在圆环上周而复始地运动，它们有很多相似之处，而由边界条件带来的限制主要反映在能级的量子化上。

与一维势箱模型常被用来讨论直链共轭烯烃相类似，自由电子分子轨道理论(FEMO)就采用环形势箱用于讨论苯分子那样的环状共轭体系^[5]。为作图方便，下面以圆环上粒子的实数解近似地表示苯的分子轨道，归一化后实数解的函数形式为 $\sqrt{1/\pi} \cos(n\phi)$ 和 $\sqrt{1/\pi} \sin(n\phi)$ ，其中 n 取 0 和正整数， $n=0$ 时只有一个常数解 $\sqrt{1/\pi}$ ，而其他能级都是二重简并的。从轨道的对称性上讲， $n=0$ 时的实函数 ψ_0 属点群 D_{6h} 的 a_{2u} 表示， $\psi_{\pm 1}$ 与 $\psi_{\pm 2}$ 分别形成不可约表示 e_{1g} 和 e_{2u} 的基， $\psi_{\pm 3}$ 形成一个可约表示的基，其可分解为 $b_{1g} + b_{2g}$ 两个表示的直接和。需要指出的是，对 $\psi_{\pm 3}$ 而言，如 b_{2g} 轨道中 3 个节面处于 6 个键的中点，则 b_{1g} 轨道的 3 个节面必然过苯的 6 个碳原子，即碳原子上的函数值为零(图2)，对比 HMO 可知，这样

的轨道没有意义, 对 $\psi_{\pm 4}$ 及以上的轨道, 由于出现了 2 个节面同时截 1 个键, 也是无意义的, 因此将环形势箱轨道用于研究苯分子时, 只有 6 个轨道有意义, 这些轨道的对称性与 HMO 计算出的苯分子轨道相同(图 3)。

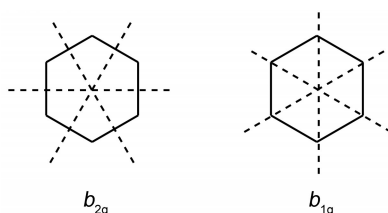


图 2 苯分子环形势箱轨道的节面

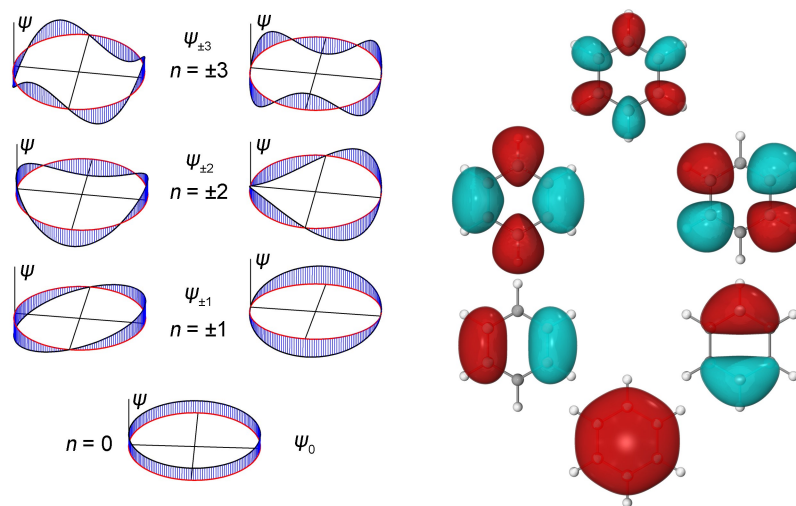


图 3 环型势箱轨道和苯的 HMO 轨道示意图

最后再强调一点, 因为氢原子的 Φ 方程从方程形式到边界条件都与圆环上的粒子完全相同, 这一节的内容对于认识氢原子 Schrödinger 方程的解也会有一定的帮助。

参 考 文 献

- [1] 陈 兰, 孙宏伟, 赖城明. 大学化学, **2016**, 31 (7), 91.
- [2] 周世勋. 量子力学教程. 第 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [3] 周公度, 段连运. 结构化学基础. 第 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2008.
- [4] 钱伯初. 量子力学. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [5] 赖城明. 量子有机化学导论. 北京: 高等教育出版社, 1987.