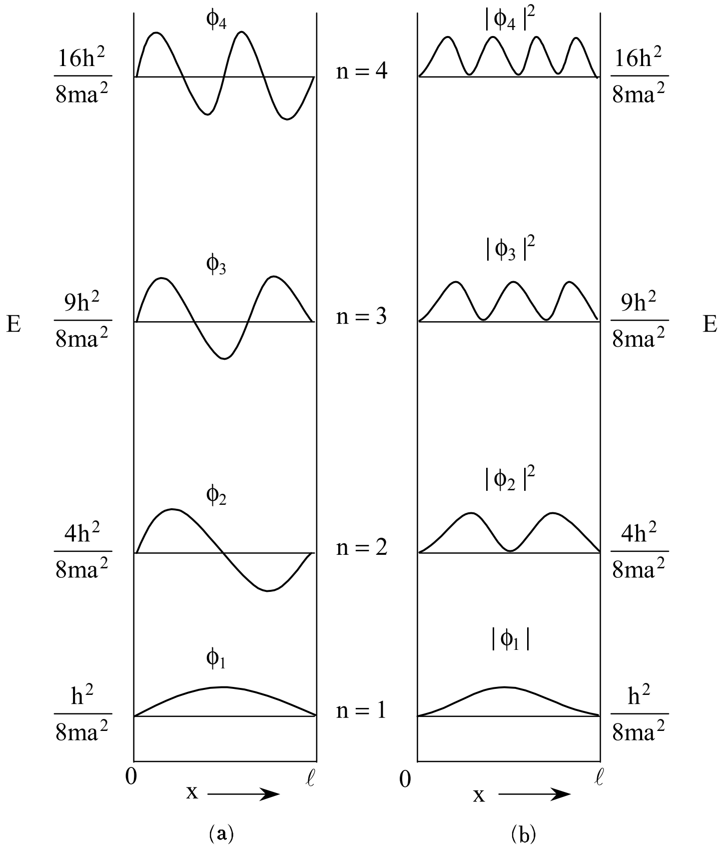
Physical Chemistry

5

一維箱中的粒子

(一)Particle in an one-dimension box:

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8m\ell^2} \qquad \phi_n = \left(\frac{2}{\ell}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{\ell}\right)$$



The energy levels, wave functions (a) and probability densities (b) for the particle in a box.

觀念釐清

⑴粒子只能出現在Ⅱ區，Ⅰ及Ⅲ區的機率為零。

⑵粒子的能量與波函數均量子化。

⑶$\phi_n(x)$ 在不同 n 值時有奇偶或正負的特性。

⑷$\phi_n^*(x)\phi_n(x)$ 必為正值。

㈡粒子的期望值與不準度：（中山、交大、中央、中興）

1. $<\Delta\hat{A}>=[<\hat{A}^2>-<\hat{A}>^2]^{1/2}$

2. $<x>=\dfrac{\ell}{2}$　　$<P_x^2>=\dfrac{n^2\pi^2h^2}{\ell^2}$

$<x^2>=\left(\dfrac{\ell}{2n\pi}\right)^2\left(\dfrac{4n^2\pi^2}{3}-2\right)$　　$<E>=\dfrac{n^2h^2}{8ml^2}$

$<P_x>=0$　　$\Delta P_x\Delta x\geq\dfrac{\hbar}{2}$

觀念釐清

常用particle in a box or harmonic oscillator的 $\Delta x\cdot\Delta P_x\geq\dfrac{\hbar}{2}$ 證明Heisenberg uncertainty principle。

㈢自由粒子（free particle）：（交大、中山）

1. 定義：不受外力場作用的粒子，如盒中粒子的第Ⅱ區。

2. 薛丁格方程式：$\dfrac{d^2\phi}{dx^2}+\dfrac{2mE}{\hbar^2}\phi=0$

3. 波動方程式：$\phi=A\cos\left[\dfrac{(2mE)^{1/2}x}{\hbar}\right]+B\sin\left[\dfrac{(2mE)^{1/2}x}{\hbar}\right]$

4. 邊界條件（boundary condition）：$E>0$

5. 總能：$E=E_K$

6. 結論：

⑴波函數爲簡諧性的Sin函數。

⑵總能即爲動能。

⑶沒有量子化能量。

觀念釐清

⑴正向的free particle，$x>0$ 區以 $\phi(x)=c_1e^{ikx}$ 表示。

⑵反向的free particle，$x<0$ 區以 $\phi(x)=c_2e^{-ikx}$ 表示。

㈣穿隧效應（Tunnel effect or quantum leakage）：（台大、清大、交大）

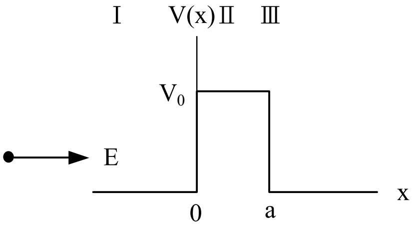
1. 定義：量子粒子有一定機率穿越位能障壁進入古典禁止區。

2. 專論：

5-1

一粒子具動能E，向右入射一位能障壁V_0及寬度a的potential barrier，試探討古典粒子行為及量子波動行為。

$$V(x)=\begin{cases}V_0, & 0<x<a\\ 0, & x<0 \text{ or } x>a\end{cases}$$



（交大應化、台大）

【解答】

⑴古典行爲：$x>0$爲classical forbidden region。

⑵量子行爲：$\dfrac{d^2\phi}{dx^2}+\dfrac{2m}{\hbar^2}(E-V_0)\phi=0$

Region Ⅰ：$\Phi_{I}=A_1e^{ik_{I}x}+B_1e^{-ik_{I}x}$，$k_{I}=\sqrt{\dfrac{2mE}{\hbar^2}}$，$x<0$

Region Ⅱ：$\Phi_{II}=A_2e^{-k_{II}x}$，$k_{II}=\sqrt{\dfrac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}$，$0<x<a$

Region Ⅲ：$\Phi_{III}=A_3e^{+ik_{III}x}$，$k_{III}=\sqrt{\dfrac{2mE}{\hbar^2}}$，$x>a$

作者叮嚀

⑴第Ⅲ區只有穿透波（only incoming wave）。

⑵此區稱為古典不可能區。

3. 討論：

⑴ $a\to\infty$，壁厚無限，or $V\to\infty$

位能高無限$\Rightarrow T\to 0$

⑵ortherwise，有定機率在Region Ⅲ找到粒子。

4. 穿隧效應的實例：

⑴拉塞福散射實驗。

⑵核衰變過程放射 α 粒子。

⑶氨分子翻轉（NH_3 inversion）（MASER）（雷射之前身）。

⑷分子內的質子轉移（proton transfer）。

觀念釐清

classically forbidden region：古典禁止區即古典粒子 $E < V_0$，不可能出現的區域。

⑸前（預）解離（predissociation）。（中央天文物理、成大、91台大(A)卷）

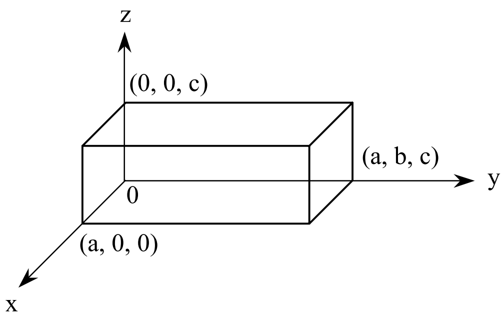
觀念釐清

①儀分內容的分子螢光光譜法中能量轉移需考慮predissociation。

②某些分子光譜會有predissociation。

⑹量子harmonic oscillator的古典轉彎點之外有quantum leakage。

㈤三維箱中的粒子：（成大、中山化學）



薛丁格方程式：$-\dfrac{\hbar^2}{2m}\left[\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial y^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial z^2}\right]\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z)$

利用變數分離法解之：

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[Y(y)Z(z)\frac{d^2X(x)}{dx^2}+X(x)Z(z)\frac{d^2Y(y)}{dy^2}+X(x)Y(y)\frac{d^2Z(z)}{dz^2}\right]$$

$$=EX(x)Y(y)Z(z)$$

$$\frac{1}{X(x)}\frac{d^2X(x)}{dx^2}+\frac{1}{Y(y)}\frac{d^2Y(y)}{dy^2}+\frac{1}{Z(z)}\frac{d^2Z(z)}{dz^2}=-\frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$E=E_x+E_y+E_z$$

把三度空間問題簡化爲一度空間的。

如particle-in-an one-dimension解之。

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2X(x)}{dx^2} = E_x X(x)$$

$$X(x) = (\sqrt{2}/a)\sin(nx\pi x/a)$$

$$E_x = \frac{n_x^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

同理可解得 $Y(y)$ ， $Z(z)$ 及 E_y ， E_z 。

因此

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

$$= \sqrt{\frac{2}{a}}\sqrt{\frac{2}{b}}\sqrt{\frac{2}{c}}\sin(n_x\pi x/a)\sin(n_y\pi y/b)\sin(n_z\pi z/c)$$

$$En_x, n_y, n_z = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left[\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right]$$

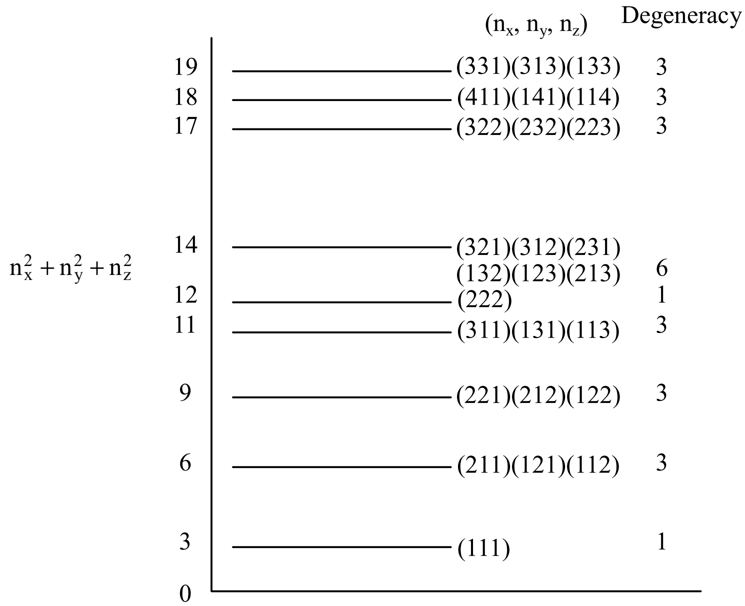


圖　The energy levels for a particle in a box with a = b = c, showing the degeneracies.

觀念釐清

(1)degenerate（簡併or退化）：兩不同wavefunction具有相同eigenvalue，稱之為簡併。

(2)degeneracy（簡併度or退化度）：具相同eigenvalue的不同wavefunction的數目。

(3)Angular momentum及partition function需考慮degeneracy。

5-2

A is a linear operator, show that $\Delta A = (<A^2> - <A>^2)^{1/2}$.

【解答】

$$
\begin{aligned}
<\Delta A>^2 &= <A - <A>>^2 \\
&= <A^2 - 2A<A> + <A>^2> \\
&= <A^2> - 2<A>^2 + <A>^2 \\
&= <A^2> - <A>^2
\end{aligned}
$$

因此 $<\Delta A> = [<A^2> - <A>^2]^{1/2}$

5-3

Derive the eigenvalue and normalized wavefunction for particle in an one dimensional box of length ℓ.

【解答】

region Ⅰ, $x \le 0$, $V_{\mathrm{I}} = \infty$

region Ⅱ, $0 < x < \ell$, $V_{\mathrm{II}} = 0$

region Ⅲ, $x \ge \ell$, $V_{\mathrm{III}} = \infty$

Region Ⅰ, Ⅲ：

$V_{\mathrm{I}} : V_{\mathrm{III}} = \infty$

$$-\frac{\hbar}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\phi(x) + \infty\phi(x) = E\phi(x)$$

$$\Rightarrow \phi_{(x)} = \frac{\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\phi(x)}{(\infty - E)}$$

$\phi_{(x)} = 0$ at region Ⅰ, Ⅲ