

## 第9章 量子力学基础

### 思考题解答

1. 试用复数来表示驻波。

**解：**驻波可由振幅相同而方向相反的两个平面波重叠而成。设沿正反方向传播的两个平面波用复数表示的波函数分别为

$$\Psi_1 = \psi_0 \exp[2\pi i(x/\lambda + \nu t)]$$

$$\Psi_2 = \psi_0 \exp[2\pi i(x/\lambda - \nu t)]$$

叠加后的波函数为

$$\begin{aligned}\Psi &= \Psi_1 + \Psi_2 = \psi_0 (2\pi i x / \lambda) [\exp(2\pi i \nu t) + \exp(-2\pi i \nu t)] \\ &= \psi_0 \exp(2\pi i x / \lambda) \cdot 2\cos(2\pi \nu t) = \psi(x) \cos(2\pi \nu t)\end{aligned}\quad (1)$$

(注意  $\exp(i\alpha) + \exp(-i\alpha) = 2\cos\alpha$ ) 可见振幅随  $x$  变化,

$$\psi(x) = 2\psi_0 \exp(2\pi i x / \lambda) \quad (2)$$

式(1)为用复数表示的驻波的波函数, 式(2)为用复数表示的驻波的振幅。

2. 为什么说波粒二象性是统计规律, 而不确定原理是二象性的必然结果。

**解：**微粒在空间的运动并没有确定的轨迹。例如在电子衍射中, 单个电子出现在荧光屏上的位置是不确定的, 只有当大量电子同时运动或单个电子重复多次才出现衍射环纹, 即电子在空间一定的概率分布。因此, 这种微粒的波动性是大量粒子运动的统计结果。正是由于微粒在空间的运动具有波动性, 如果波长一定即动量一定, 则坐标无法确定; 如果坐标完全一定, 则必须由无穷多个不同波长的波叠加, 动量就不确定; 也就是它的坐标和动量不能同时确定, 即为不确定原理。

3. 宏观物体的状态是如何描述的, 力学量与状态的关系是怎样的。微观粒子的运动状态又是如何描述的, 力学量与状态的关系又是怎样

的。

**解：**宏观物体的状态是用坐标和动量描述的，状态的变化遵循牛顿力学。力学量与状态（坐标和动量）间具有确定的函数关系。微观粒子的状态是用波函数来描述的，状态的变化遵循量子力学。每一个力学量  $F$  都对应着一个算符  $\hat{F}$ ，力学量的统计平均值  $\langle F \rangle$  与状态（波函数  $\Psi$ ）

的关系由下式计算  $\langle F \rangle = \int \Psi^* \hat{F} \Psi d\tau$ 。

#### 4. 为什么波函数必须是品优函数。

**解：**品优函数要求函数是单值的、对坐标是连续可微的、并且是平方可积的，即函数平方对全空间积分是有限的。波函数是描述粒子运动状态的函数，是薛定谔方程的解，必须满足有关物理意义和数学要求。波函数的平方代表粒子在空间某处的概率，概率有确定值，因此波函数一定是单值函数；空间的概率和必为有限值，因此波函数平方对空间积分必定是有限值；薛定谔方程是波函数对坐标的二阶偏微分方程，因此要求波函数连续可微，因为只有波函数和波函数对坐标的一阶偏导数连续，才能保证其二阶偏导数存在。

#### 5. 力学量算符的本征函数是否就是波函数。

**解：**力学量算符的本征函数不一定是波函数。只有与哈密顿算符  $\hat{H}$  可以对易的力学量算符的本征函数才是波函数。例如动量算符  $\hat{p}_x$  与  $\hat{H}$  不可对易，它的本征函数就不是波函数，而动量平方算符  $\hat{p}_x^2$  与  $\hat{H}$  可对易，波函数就是它的本征函数。

#### 6. 微观粒子的波函数与经典波函数有什么不同。试从振幅与能量的关系，波的叠加等方面进行讨论。

**解：**微观粒子的波函数与经典波函数有类似之处，但也有原则差异。首先物质波振幅的平方正比于粒子在空间的强度以及在空间出现的概率密度，而经典波振幅的平方只代表波的强度。再从波的叠加来说，虽然两者都遵循波的叠加原理，但也有差别。经典波叠加后，形成新的状态，具有新的能量。而物质波叠加后，一般形成了一种混合状态，由  $\psi_1$ 、

$\psi_2$ 等叠加为 $\Psi$ 后,它一般不再是薛定谔方程的本征函数,当测量该混合状态的能量时,我们将不能得到单一的能量,而是可能得到 $E_1$ 、 $E_2$ 等之中的任一个。得到任一个 $E_i$ 的概率正比于 $\psi_i$ 在 $\Psi$ 中所占的比重。

7. 势箱中粒子的平动有一定的速度,但波函数又出现节点或节面,为什么。

**解:**对粒子在势箱中的平动求解薛定谔方程,得到平动能级和平动波函数。一定的能级意味着一定的能量,相应有一定的动量。正因为动量一定,按不确定原理,位置就不能确定,只能说粒子以不同概率出现在不同位置上。得到的波函数正是位置的函数,它的平方表明了粒子在各种位置上出现的概率,而出现节点或节面则表示该处出现的概率为零。这是微观粒子的运动不同于经典粒子之处。

8. 什么是隧道效应。

**解:**在势垒一边平动的粒子,当动能小于势垒高度时,按经典力学,粒子是不可能穿过势垒的。对于微观粒子,量子力学却证明它仍有一定的概率穿过势垒,实际也正是如此,这种现象称为隧道效应。对于谐振子,按经典力学,由核间距所决定的位能决不可能超过总能量。量子力学却证明这种核间距仍有一定的概率存在,此现象也是一种隧道效应。

9. 氢原子和类氢离子中电子的运动和线型刚性转子的运动有什么联系。对于线型刚性转子,  $Y_{l,m}^2(\theta, \phi)$ 的物理意义是什么。

**解:**氢原子和类氢离子中电子的轨道波函数可分为两个部分,  $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi)$ ,  $R_{n,l}(r)$ 为波函数的径向部分,  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 为波函数的角度部分,后者与线型刚性转子的转动波函数 $Y_{J,m}(\theta, \phi)$ 形式完全一样。对于氢原子和类氢离子,  $Y_{l,m}^2(\theta, \phi)$ 代表电子在空间的角度分布;而对于线型刚性转子,  $Y_{J,m}^2(\theta, \phi)$ 代表转动的转子在空间不同角度出现的概率。

10. 径向分布函数定义为  $R^2(r)r^2$ ，有的书上用  $4\pi r^2\psi^2(r)$ ，两者一致吗。

解：9.10 节的式(9-185)已证明，径向分布函数  $D(r) = R^2(r)r^2$  即  $r$  处壳层的概率密度  $dP/dr$ 。如果是 s 轨道，由表 9-3 可见  $\Theta_{0,0}(\theta) = 1/\sqrt{2}$ ， $\Phi_0(\phi) = 1/\sqrt{2\pi}$ ，这时， $r$  处壳层的概率密度可由  $4\pi r^2\psi^2(r)$  代表，因为

$$\begin{aligned} dP &= 4\pi r^2\psi^2(r) dr = 4\pi r^2 R^2(r) \Theta^2(\theta) \Phi^2(\phi) dr \\ &= 4\pi r^2 R^2(r) \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2\pi} dr = R^2(r)r^2 dr = D(r)dr \end{aligned}$$

可见， $4\pi r^2\psi^2(r)$  这时就是径向分布函数  $D(r)$ 。然而，如果不是 s 轨道，就不能用  $4\pi r^2\psi^2(r)$  来代表  $D(r)$ 。

11. 自洽场方法的要点是什么。福克对哈特里的方法作了哪些改进。

解：自洽场方法的要点如下：

(1) 其它电子对电子  $i$  的库仑作用，用平均场方法计算，即将任意电子  $j$  对电子  $i$  的平均位能，按力学量平均值表示为

$$\bar{V}_{ji} = \int \phi_j^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ji}} \phi_j d\tau_j$$

此时电子  $i$  对总位能的贡献为  $V_i(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i \neq j} \bar{V}_{ji}$

(2) 先假定除  $\phi_1$  外的一组  $\phi_j$ ，代入上式求出  $V_1(r_1)$ ，进而解薛定谔方程得出  $\phi_1$ 。再依次计算  $\phi_2$ ， $\phi_3$ ……。依此循环迭代，直至在设定的误差范围内达到自洽，得到一组  $\phi_i$  和  $E_i$ 。

(3) 原子总轨道波函数为  $\psi = \prod_i \phi_i$ ，总轨道能为  $E = \sum_i E_i$ 。

上述方法并未考虑泡利原理对波函数所规定的反对称要求。福克进一步采用以斯莱脱行列式表示完全波函数，并引入库仑算符与交换算符，是目前采用的基本方法。

12. 什么是光谱项，什么是光谱支项，它们和能级以及量子态有什么区别。

**解：**将原子光谱的多重性  $2S+1$ （其中  $S$  为原子的总自旋量子数），标在代表原子总轨道角量子数  $L$  的符号  $L$  的左上角， $L=S$ 、 $P$ 、 $D$ 、 $F$ 、 $G$ 、 $H$ ……，相应于  $L=0,1,2,3,4,5$ ……，所得符号  $^{2S+1}L$  称为原子光谱项。将原子总角量子  $J$ （ $J$  的取值为  $L+S$ ， $L+S-1$ ，…… $|L-S|$ ）标在光谱项右下角，则为原子的光谱支项  $^{2S+1}L_J$ 。一个原子的一定的电子组态存在多个能级，相应就可以有多个原子光谱项；每个光谱项可有多多个光谱支项，代表精细的能级；每个光谱支项还对应有  $2J+1$  个量子态，说明精细能级在外磁场中会进一步分裂。