

量子力学习题集

马祥芸

August 31, 2022

Contents

1	薛定谔方程与一维定态问题	2
1.1	一维有限势场	2
1.2	一维 δ 势	3
1.3	一维分段无限深势阱	3
1.4	半壁无限深势阱	3
1.5	复合势: $\delta(x)$ 和阶梯势	3
1.6	复合势: $\delta(x)$ 和阶梯势	4
1.7	复合势: $\delta(x)$ 和谐振子势	4
1.8	反比例势: 合流超几何函数	4
1.9	氢原子势能	4
1.10	反比例势能	4
1.11	已知波函数与 $V(x)$ 的极限	4
1.12	已知波函数与 $V(x)$ 的均值	4
1.13	已知能量与势能的关系	4
1.14	已知两能量的本征态	5
1.15	圆圈运动	6
1.16	改变哈密顿量求本征值 (表象变换)	7
1.17	we	8
2	力学量算符	8
3	表象	8
4	三维定态问题	8
5	近似方法	8
6	自旋	8
7	全同粒子体系	8
8	散射	8

1 薛定谔方程与一维定态问题

1.1 一维有限势场

定理 1.1. 势函数具有偶对称 $V(x) = V(-x)$, $\psi(x)$ 和 $\psi(-x)$ 均是波函数的解

证明.

$$\frac{d^2}{[d(-x)]^2} = \frac{d^2}{dx^2}$$

□

定理 1.2. 设 $V(x) = V(-x)$, 每一个 $\psi(x)$ 都有确定的宇称 (奇偶性) (注意每一个解的宇称可以不相同)

证明. 由于定理 1.1, 构造

$$f(x) = \psi(x) + \psi(-x)$$

$$g(x) = \psi(x) - \psi(-x)$$

$f(x)$ 为偶宇称, $g(x)$ 为奇宇称, 它们均为能量 E 的解
而 $\psi(x)$ 与 $\psi(-x)$ 都可以用 $f(x)$ 和 $g(x)$ 表示

$$\psi(x) = \frac{1}{2}[f(x) + g(x)]$$

$$\psi(-x) = \frac{1}{2}[f(x) - g(x)]$$

□

推论 1. 设 $V(-x) = V(x)$, 而且对应于能量本征值 E , 方程的解无简并, 则该能量本征态必有确定的宇称, 例如一维谐振子, 一维对称方势阱

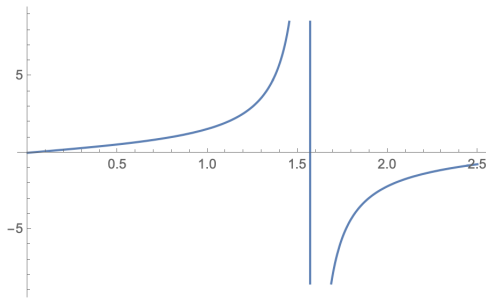
- 若 E 非简并 本征函数具有确定宇称 (两种宇称)

$$\psi(-x) = \hat{P}\psi(x) = c\psi \quad c = \pm 1$$

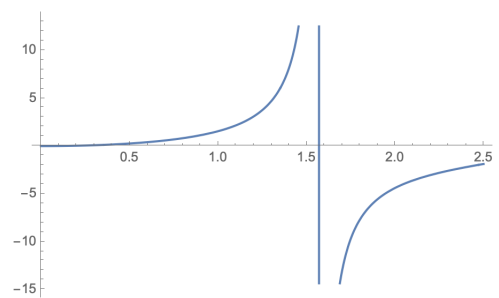
- 若 E 简并 $\psi(x)$ 和 $\psi(-x)$ 分别为独立的波函数, 它们的线性组合是具有宇称的解

$$\psi_{\pm}(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(x) \pm \psi(-x)]$$

偶宇称涉及到的函数图像如下

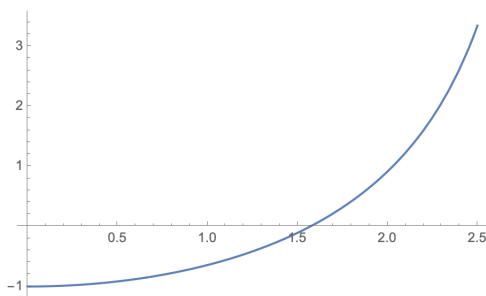


(a) $y = \tan x$

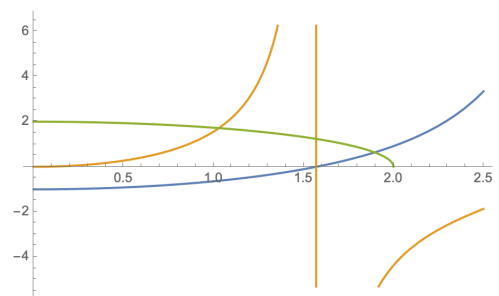


(b) $y = x \tan x$

奇宇称涉及到的函数图像如下



(a) $y = -x \cot x$



(b) 三个函数曲线

由于此题的势能函数具有偶对称, 因此波函数可能存在偶 or 奇宇称 (需要分开讨论), 此题中偶宇称至少存在一个交点, 而奇宇称有解必须有条件 $Q > \frac{\pi}{2}$, 由题意可知存在且仅存在一个束缚态, 所以保留偶宇称的唯一解即可 ($Q < \frac{\pi}{2}$)

1.2 一维 δ 势

先不考虑 $x \neq 0$ 的局部区域, 丢掉 $\delta(x)$ 势阱, 需要用到一阶微分变化值的关系

$$\Delta\left(\frac{d\psi}{dx}\right) = \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} \frac{\hbar^2}{2\mu} V(x)\psi(x)dx$$

注意不要丢了 $\delta(x)$ 前面的参数, 需要用到其积分性质

$$\int_{-\epsilon}^{+\epsilon} \delta(x)\psi(x)dx = \psi(0)$$

在归一化中, 由于在 $x \neq 0$ 其他的区域的波函数具有对称性, 对其中一边积分时其值为 $\frac{1}{2}$

$$\int_0^{+\infty} A^2 e^{-2kx} dx = \frac{1}{2}$$

1.3 一维分段无限深势阱

此题的特点是 $x = 0$ 处的 $V(x)|_{x=0} = \infty$, 与 $\delta(x)$ 势不一样的是, 虽然在此处的势能大小都是为 ∞ , 但是前者的 $\psi(0) = 0$ (也因此 $\Delta\frac{d\psi}{dx} = 0$, 连续) 而后者并不为 $\psi(0) \neq 0$, 所以 $\delta(x)$ 势通常在此点并不连续。

当然由于 $V(x)$ 具有偶对称性, 波函数同样具有确定的宇称, 现假设两个排除 0 点的波函数解分别为

$$\psi_1(x) = B \sin(kx) \quad (0 < x < a) \quad \psi_2(x) = D \sin(kx) \quad (-a < x < 0)$$

给两种方法通过宇称判断系数关系

- 全局判断法
若 $\psi(x)$ 在 $|x| < a$ 上为奇宇称, 那么恰好为正弦函数 $\sin(kx)$ (奇函数) 的形式 $\Rightarrow B = D$
- 定义法
由奇宇称的定义 $\psi(x) = -\psi(-x) \Rightarrow B \sin(kx) = -D \sin(-kx) = D \sin(kx) \Rightarrow B = D$

最后需要注意 n 的取值范围, 应该是从 $n = 1, 2, 3 \dots$ 不能从 0 开始因为 $ka = 0 \Rightarrow k = 0$ (能量为 0) 可能在归一化中需要用到的三角函数数学公式

$$\sin(x+y) = \sin x \cos y + \sin y \cos x \quad \cos(x+y) = \cos x \cos y - \sin x \sin y$$

$$\sin(2x) = 2 \sin x \cos x \quad \cos(2x) = \cos^2 x - \sin^2 x$$

$$\sin^2 x = \frac{1 - \cos(2x)}{2} \quad \cos^2 x = \frac{1 + \cos(2x)}{2}$$

1.4 半壁无限深势阱

再次遇到 $y = -x \cot x$, 记忆关键点的方式可以通过极限来记忆

$$\lim_{x \rightarrow 0} -x \cot x = \lim_{x \rightarrow 0} -\frac{x}{\sin x} + \lim_{x \rightarrow 0} \cos x = -1 \times 1 = -1$$

$$\lim_{x \rightarrow \frac{\pi}{2}} -x \cot x = \lim_{x \rightarrow \frac{\pi}{2}} -\frac{x}{\sin x} + \lim_{x \rightarrow \frac{\pi}{2}} \cos x = -\frac{\pi}{2} \times 0 = 0$$

最后在此题中可变参量为 a 与 V_0 , 最好化简为不等式一边仅有可变参量, 正如

$$V_0 a^2 \geq \frac{\pi^2 \hbar^2}{8\mu}$$

1.5 复合势: $\delta(x)$ 和阶梯势

注意任何含有 $\delta(x)$ 的势场其束缚态能量必然是负数, 所以 $E < 0$, 明确这一点再求解, 同样 $x = 0$ 处波函数不连续, 在求一阶微分关系时不要忘记 $\delta(x)$ 前面的的所有系数此题束缚态条件比较特殊, 是可解析的等式, 不需要两个方程联立作图求解, 最后保证一方为根式, 另一方包含所有可变参量并要求 > 0 即可. 同时在最后的归一化过程中需要全空间积分为 1 (不是对称函数).

1.6 复合势: $\delta(x)$ 和阶梯势

此题直接带入波函数的连续性条件得到的方程组是难以求解的, 因此需要特殊技巧

- 获得奇宇称的解, 先无视 $\delta(x)$ 势, 采用无限深方势阱的解, 只取在 $x = \frac{a}{2}$ 的有效解
- 获得偶宇称解重点在于 $\psi_2(a) = 0$, 所以不妨让 $\psi_2(x) = A \sin(x - a)$, 同时在 $x = \frac{a}{2}$ 处连续得到 $\psi(x) = -A \sin(x - a)$, 它是很容易验证在关于 $x = \frac{a}{2}$ 对称的.(设对称轴为 $x = b$)

$$\psi_1(b - x) = \psi_2(b + x) \Rightarrow b = \frac{a}{2}$$

注意在求第一激发态的时候还没有考虑 $a \rightarrow 0$, 所以对于偶宇称的解的最低能量是在某一个区间, 需要把两种宇称解的最低能量进行对比.

1.7 复合势: $\delta(x)$ 和谐振子势

加入 $\delta(x)$ 后需要重新考虑 $x = 0$ 的一阶连续情况, 也就是 $\psi(0)$ 的值, 若 $\psi(0) = 0$ 则原来的解仍成立反之不成立, 所以带入 $x = 0$ 后发现有 $H(0) = 0$ 即可, 事实上仅有 $n = 1, 3, 5 \cdots$ 成立

1.8 反比例势: 合流超几何函数

关键点

- 整理微分方程形如 $\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} - k^2 \psi(x) + \frac{\beta}{x} \psi(x)$
- 带入 $\psi(x) = x e^{-kx} F(x)$ 进一步整理微分方程
- 变量代换 $\xi \rightarrow 2kx$ 进一步整理微分方程
- 形如 $\xi \frac{d^2 F(\xi)}{d\xi^2} + (\gamma - \xi) \frac{dF(\xi)}{d\xi} - \alpha F(\xi) = 0$

$$E = -|E| \quad \beta = \frac{2\mu a}{\hbar^2} \quad \gamma = 2 \quad \alpha = 1 - \frac{\beta}{2k} = 1 - \frac{\mu a}{k\hbar^2}$$

$$\psi(\xi) = A \xi e^{-\frac{\xi}{2}} F(\alpha, \gamma, \xi)$$

一般不考, 记得反比例势能的解和合流超几何方程有关就行了, 其解为合流超几何函数, 此题和 1.9, 1.10 的差不多

1.9 氢原子势能

见1.8题

1.10 反比例势能

见1.8题

1.11 已知波函数与 $V(x)$ 的极限

此题具有启发性, 当已知波函数时, 那么波函数的二阶导数同样已知, 因此 Schrödinger 方程的未知数仅有 $V(x)$ 与 E , 可以得到 $V(E, x)$ 方程, 在利用额外条件进行求解, 此题为 $x \rightarrow +\infty \quad V \rightarrow 0$, 可以解得 E , 再求解 $V(x)$
求导的时候需要小心, 此题的二阶导一共有 4 项

1.12 已知波函数与 $V(x)$ 的均值

同题目 1.11 类似, 不过给出另一个已知条件是 $\langle \psi | V | \psi \rangle = 0$, 记住利用这类已知条件时不要贸然带入波函数进行求解, 应该凑题目条件, 同时获得一个经验就是能量 E 是与坐标变量无关的, 通常是优先求的, 其次在得到 $\int \psi^* E \psi dx$ 后不要变成 \bar{E} , 能量的平均值和定态能量并不是同一个东西.

1.13 已知能量与势能的关系

求解过程中注意三角函数的周期性

$$\arctan(-1) = -\frac{\pi}{4} + n\pi \quad (n = 1, 2, 3 \cdots)$$

1.14 已知两能量的本征态

此题的关键点

- 两个有能量的本征态具有正交性

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(x) \psi_2(x) dx = 0$$

但是直接利用以上正交关系来直接求得 b, c 是复杂又难以实现的, 我们需要额外的关系来先求得一个参数化简第二个波函数.

由于 $\psi_1(x)$ 的信息是完全可知的, 因此我们需要利用它来获得关于 $V(x)$ 的信息, 本题可得到 $V(x)$ 具有偶对称性, 因此我们可以化简 $\psi_2(x)$, 只能存在一个偶宇称即 $b = 0$.

这个积分可拆分成如下两个积分

$$\int_{-\infty}^{+\infty} c e^{-\beta x^2} dx + \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\beta x^2} dx = 0 \quad (1)$$

这两个积分相当典型, 在后面使用高斯试探函数经常会遇到此类积分, 现总结

1.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a(x+b)^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

证明.

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx$$

$$I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a(x^2+y^2)} dx dy$$

$$\text{令 } x = r \cos \theta \quad y = r \sin \theta$$

$$I^2 = \int_0^{+\infty} \int_0^{2\pi} e^{-ar^2} r dr d\theta$$

$$I^2 = \int_0^{+\infty} \pi e^{-ar^2} d(r^2)$$

$$= \frac{\pi}{a} \Rightarrow I = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

□

2.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

特别的当 $n = 1, 3, 5, 7 \dots$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-ax^2} dx = 0$$

证明.

$$\frac{d(e^{-ax^2})}{dx} = -2ax e^{-ax^2}$$

$$I = -\frac{1}{2a} \int_{-\infty}^{+\infty} x d(e^{-ax^2})$$

$$= -\frac{1}{2a} \left(x e^{-ax^2} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx \right)$$

洛必达法则

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} x e^{-x^2} = \frac{1}{2x e^{x^2}} \Big|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0^+ \quad \text{and} \quad 0^-$$

$$I = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

□

3. 表格积分法 (处理复杂分部积分函数): 被积函数的结构为—(多项式)(函数) (本质是分部积分)

$$\int (x^2 + x)e^{3x} dx \quad \int x(x-a) \sin 2x \quad \int e^{3x} \sin 2x dx$$

记为 $f(x) \quad g(x)$

$f(x)$	$f'(x)$	$f''(x)$	\cdots	0
$g(x)$	$\int g(x)dx$	$\int \int g(x)dx dx$	\cdots	$\int \int \int \dots$

第二行的项数与第一行保持一致, 共计 [n,n]

$$+(1, 2) - (2, 3) + (3, 4) - (4, 5) \cdots + c$$

注意:(i,i+1) 表示第一行第 i 个元素 \times 第二行的第 $(i+1)$ 个元素, 每一个乘积前的正负号为 [+,-,+,...] 交替, 同时不要漏掉积分常数 c , 如果第一行的函数无法求导到 0, 求导直到出现原函数的常数倍也可以. ($\int e^{3x} \sin 2x dx$ 的积分第一行第三项为原函数的 $-\frac{9}{4}$ 倍)

回到原积分 $I_1 + I_2 = 0$, 第一个积分值很容易知道为 $c\sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$, 第二个积分值为 $\frac{1}{2\beta}\sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$, 求得 $c = -\frac{1}{2\beta}$

方程 (9) 带入波函数求解复杂, 需要细心, 其中有一部需要分解因式 (具有启发性, 二阶导为原函数的一个多项式倍)

$$\begin{aligned} \frac{\psi_2''(x)}{\psi_2(x)} &= \frac{\beta(2\beta^2 x^4 - 11\beta x^2 + 5)}{2\beta x^2 - 1} \\ &= \frac{\beta(2\beta x^2 - 1)(\beta x^2 - 5)}{2\beta x^2 - 1} \\ &= \beta(\beta x^2 - 5) \end{aligned}$$

1.15 圆圈运动

此题的 x 是以圆环的外周长为度量的, 需要变换波函数的变量便于求解 $x = R\varphi$, 因此 $\frac{d}{dx} = \frac{1}{R^2} \frac{d}{d\varphi^2}$
此时 $V(x) = a\delta(x - L/2) \Rightarrow V(\varphi) = a\delta[R(\varphi - \pi)]$ 值得注意的一个 $\delta(x)$ 的缩放性质

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(Rx) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{R} \delta(Rx) d(Rx) = 1 \Rightarrow \delta(Rx) = \frac{1}{R} \delta(x)$$

所以我们得到新的势函数 $V(\varphi) = \frac{a}{R} \delta(\varphi - \pi)$, 在求解过程中不使用三角函数解, 使用复幂指数的解更合适 (涉及角度), $\psi(x) = Ae^{-ik\varphi} + Be^{ik\varphi}$

连续性条件发生变化, 发散点为 $\varphi = \pi$, 实际上第三个条件和第一个条件给出的结论是一样的, 而第二个条件往往是被忽略的

$$\psi_1(0) = \psi_2(2\pi) \quad \psi_1'(0) = \psi_2'(2\pi) \quad \psi_1(\pi) = \psi_2(\pi)$$

由前两个条件可以得到如下两个方程组

$$A + B = C + D \quad (1)$$

$$A - B = C - D \quad (2)$$

容易解出 $A = C$ 带入方程 (1) or (2) 会得到 $B = D$, A 与 B 的关系需要一阶波函数在 $\varphi = \pi$ 的连续性关系解出, 之后我们需要再将复幂指数的解在返回三角函数形式并归一化得到

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \sin m\varphi$$

存在一个隐藏的周期性边界条件限制 m 的取值

$$\psi(\varphi) = \psi(\varphi + 2\pi) \Rightarrow 2m\varphi = 2n\pi \quad (n = 1, 2, 3, 4 \cdots) \Rightarrow m = 1, 2, 3, 4 \cdots$$

由此我们可以反解出

$$E_n = \frac{\hbar^2 m^2}{2\mu R^2} \quad (m = 1, 2, 3, 4 \cdots)$$

1.16 改变哈密顿量求本征值 (表象变换)

此题的关键在于表象的变换, 由坐标表象转化到动量表象 (详见曾书 P_{151} 和 P_{281-6})

$$\hat{x} = \hbar \frac{\partial}{\partial \hat{p}}$$

证明.

$$\psi_p(x) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{n}{2}}} e^{\frac{ipx}{\hbar}}$$

$$\delta(x) = \frac{1}{(2\pi)^n} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ipx} dp$$

$$\delta(p) = \frac{1}{(2\pi)^n} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ipx} dx$$

n 为维数, 这里取 1 进行证明, 证明前须知
内积 $\langle x|\psi\rangle$ 就是波动力学的波函数

$$\psi(x) \stackrel{def}{=} \langle x|\psi\rangle$$

进一步可知动量在坐标表象下即为动量波函数

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{n}{2}}} e^{\frac{ipx}{\hbar}}$$

$$\langle p|x\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{n}{2}}} e^{\frac{-ipx}{\hbar}}$$

算符 \hat{x} 在坐标表象下的形式为 x , 同理算符 \hat{p} 在动量表象下为 p

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle \quad \hat{p}|p\rangle = p|p\rangle$$

关于 δ 函数

$$\langle x'|x\rangle = \delta(x' - x)$$

坐标算符在自己坐标表象下的矩阵元

$$x_{x'x''} = \langle x'|\hat{x}|x''\rangle = x' \langle x'|x''\rangle = x' \delta(x' - x'')$$

$$\begin{aligned} x_{p'p''} &= \langle p'|x|p''\rangle \\ &= \langle p'|x'\rangle \langle x'|x|x''\rangle \langle x''|p''\rangle \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)} \iint e^{\frac{-ip'x'}{\hbar}} e^{\frac{ip''x''}{\hbar}} x' \delta(x' - x'') dx' dx'' \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)} \int x' e^{\frac{-ix(p'-p'')}{\hbar}} dx' \\ &= \frac{1}{(2\pi)} \int x' e^{-i(p'-p'')\frac{x}{\hbar}} d\left(\frac{x'}{\hbar}\right) \end{aligned}$$

积分内恰好出现了一个 x' 也就是坐标算符

$$\begin{aligned} \frac{de^{\frac{-ix(p'-p'')}{\hbar}}}{dp'} &= -\frac{i}{\hbar} e^{\frac{-ix(p'-p'')}{\hbar}} \\ e^{\frac{-ix(p'-p'')}{\hbar}} &= i\hbar \frac{d}{dp'} e^{\frac{-ix(p'-p'')}{\hbar}} \end{aligned}$$

因此

$$\begin{aligned} \frac{1}{(2\pi)} \int x' e^{\frac{-ix(p'-p'')}{\hbar}} dx' &= \frac{1}{(2\pi)} i\hbar \frac{d}{dp'} 2\pi \delta(p' - p'') \\ &= i\hbar \frac{d}{dp'} \delta(p' - p'') \end{aligned}$$

有了矩阵元后, 考虑算符的一般作用

$$\begin{aligned} |\varphi\rangle = \hat{x}|\psi\rangle &\Rightarrow \langle p|\varphi\rangle = \langle p|\hat{x}|\psi\rangle \Rightarrow \varphi_p = \int dp' x_{pp'} \psi_{p'} \\ \varphi_{p'} &= \int dp'' [x_{p'p''}] \psi_{p''} = \int dp'' [i\hbar \frac{d}{dp'} \delta(p' - p'')] \psi_{p''} = i\hbar \frac{d}{dp'} \psi_{p'} \end{aligned}$$

□

1.17 we

2 力学量算符

3 表象

4 三维定态问题

5 近似方法

6 自旋

7 全同粒子体系

8 散射