量子力学习题集

马祥芸

August 30, 2022

Contents

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**??**，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

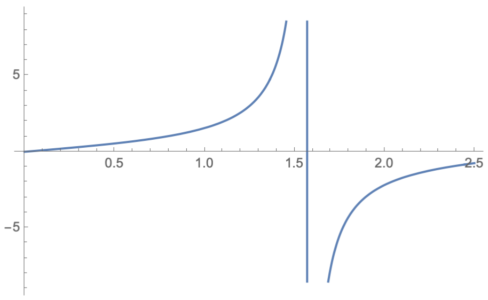
- 若 E 非简并　本征函数具有确定宇称 (两种宇称)

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

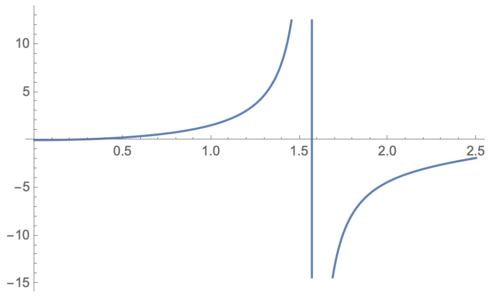
- 若 E 简并　$\psi(x)$ 和 $\psi(-x)$ 分别为独立的波函数，它们的线性组合是具有宇称的解

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

偶宇称涉及到的函数图像如下

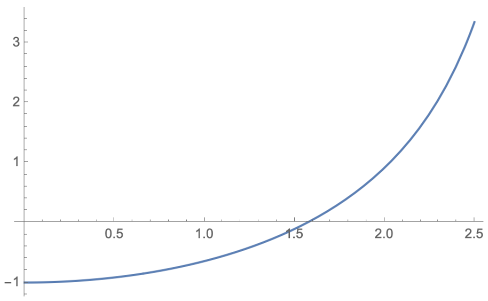


(a) $y=\tan x$

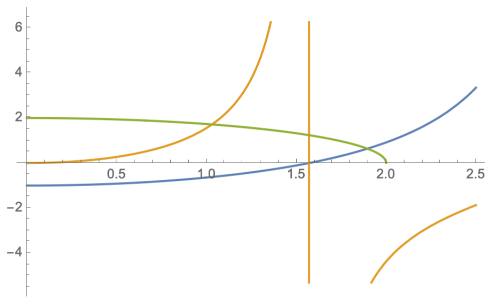


(b) $y=x\tan x$

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

$$\triangle(\frac{d\psi}{dx}) = \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} \frac{\hbar^2}{2\mu} V(x)\psi(x)dx$$

注意不要丢了 $\delta(x)$ 前面的参数，需要用到其积分性质

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

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 $\triangle\frac{d\psi}{dx}$=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 $n = 1, 2, 3\cdots$ 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

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

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

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 $x=b$)

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

注意在求第一激发态的时候还没有考虑 $a\to 0$, 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 $x=0$ 后发现是 $H(0)=0$ 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 $\quad \frac{d^2\psi(x)}{dx^2}-k^2\psi(x)+\frac{\beta}{x}\psi(x)$
- 带入 $\psi(x)=xe^{-kx}F(x)$ 进一步整理微分方程
- 变量代换 $\xi\to 2kx$ 进一步整理微分方程
- 形如 $\quad \xi\frac{d^2F(\xi)}{d\xi^2}+(\gamma-\xi)\frac{dF(\xi)}{d\xi}-\alpha F(\xi)=0$

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

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

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**??**题

1.10 反比例势能

见**??**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 $x\to+\infty \quad V\to 0$, 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**??**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

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

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

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

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.

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

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

令 $x = r\cos\theta \quad y = r\sin\theta$

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

$$\begin{aligned} I^2 &= \int_0^{+\infty} \pi e^{-ar^2}d(r^2) \\ &= \frac{\pi}{a} \Longrightarrow I = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \end{aligned}$$

□

2.

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

特别的当 $n = 1, 3, 5, 7\cdots$

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

证明.

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

$$\begin{aligned} I &= -\frac{1}{2a}\int_{-\infty}^{+\infty} xd(e^{-ax^2}) \\ &= -\frac{1}{2a}(xe^{-ax^2}\Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2}dx) \end{aligned}$$

洛必达法则

$$\lim_{x\to\pm\infty} xe^{-x^2} = \frac{1}{2xe^{x^2}}\Bigg|_{x\to\pm\infty} = 0^+ \quad and \quad 0^-$$

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

□

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)

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

记为 $f(x)$ $g(x)$

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

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.($\int e^{3x}\sin 2xdx$ 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)

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

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 $\frac{d}{dx^2}=\frac{1}{R^2d\varphi^2}$

此时 $V(x)=a\delta(x-L/2)\Longrightarrow V(\varphi)=a\delta[R(\varphi-\pi)]$ 值得注意的一个 $\delta(x)$ 的缩放性质

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

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

$$A+B=C+D \tag{1}$$
$$A-B=C-D \tag{2}$$

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

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

由此我们可以反解出

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

2 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 $p_{281}-6$)

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

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

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

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

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

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

积分内恰好出现了一个 x' 也就是坐标算符

$$\frac{\mathrm{d}e^{\frac{-ix(p'-p'')}{\hbar}}}{\mathrm{d}p'} = -\frac{i}{\hbar} e^{\frac{-ix(p'-p'')}{\hbar}}$$

$$e^{\frac{-ix(p'-p'')}{\hbar}} = i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p'} e^{\frac{-ix(p'-p'')}{\hbar}}$$

因此

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

有了矩阵元后,考虑算符的一般作用

$$|\varphi\rangle = \hat{\boldsymbol{x}}\,|\psi\rangle \Longrightarrow \langle p|\varphi\rangle = \langle p|\hat{\boldsymbol{x}}|\psi\rangle \Longrightarrow \varphi_p = \int dp' x_{pp'}\psi_{p'}$$

$$\varphi_{p'} = \int dp''[x_{p'p''}]\psi_{p''} = \int dp''[i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p'}\delta(p'-p'')]\psi_{p''} = i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p'}\varphi_{p'}$$

□

3 力学量算符

4 表象

5 三维定态问题

6 近似方法

7 自旋

8 全同粒子体系

9 散射