第二章

- 2.1 已知氢原子的电离能为 13.6eV，求 B^{4+} 离子从 $n=2$ 能级跃迁到基态的辐射能量、波长。

$$E_n = -13.6\mathrm{eV} \times \frac{Z^2}{n^2} \tag{1}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 255\mathrm{eV} \tag{2}$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = 4.87\mathrm{nm} \tag{3}$$

- 2.2 某种类氢离子的光谱中，已知属于同一线系得三条谱线波长为 99.2nm、108.5nm 和 121.5nm。可以预言还有那些光谱线?

$$\tilde{\nu} = Z^2 R_H (\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}) \tag{4}$$

$$\frac{\tilde{\nu}}{R_H} = \left(\frac{Z}{m}\right)^2 \left(1 - \frac{1}{(n/m)^2}\right) \tag{5}$$

三条谱线对应的 $\tilde{\nu}/R_H$ 分别为 0.9186，0.8399，0.7500, 若假设 $Z/m = 1$，则 n/m 分别为 3.5，2.5，2。故 $m = 2k$，$k \geq 1$ 均满足上述情况。
取 $m = 2$，对应的线系为

$$\frac{1}{\lambda} = 4R_H(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}) \quad n = 7, 5, 4 \tag{6}$$

可以预言 $n = 3$，6，$8\ldots$ 时，$\lambda = 164.1\mathrm{nm}$，$102.6\mathrm{nm}$，$97.2\mathrm{nm}\ldots$

- 2.4 要使处于基态的氢原子受激发后，能发射莱曼系最长波长的谱线，则至少需向氢原子提供多少能量?

$$\Delta E = -13.6\mathrm{eV} \times (\frac{1}{2^2} - \frac{1}{1^2}) = 10.2\mathrm{eV} \tag{7}$$

- 2.6 设氢原子原来是静止的。当氢原子从 $n = 4$ 的态跃迁到基态时，给出原子的反冲速度、发射光子的波长，与不考虑反冲时的光子波长对比。

$$\Delta E = -13.6\mathrm{eV} \times (\frac{1}{4^2} - \frac{1}{1^2}) = 12.75\mathrm{eV} \tag{8}$$

考虑反冲时，氢原子动能 $E_k = \frac{1}{2} m_H v^2$，发射光子能量 $E = \frac{hc}{\lambda}$。
由能量守恒和动量守恒，

$$\Delta E = E_k + E \tag{9}$$

$$mv = E/c \tag{10}$$

可得原子反冲速度 $v = 4.07\mathrm{m/s}$，发射的光子波长 $\lambda = 97.2425105\mathrm{nm}$。
不考虑反冲时，发射的光子波长 $\lambda' = hc/\Delta E = 97.2425086\mathrm{nm}$。
$\Delta\lambda = \lambda - \lambda' = 1.9 \times 10^{-6}\mathrm{nm}$，故反冲对发射光子波长的影响可忽略不计。

第三章

- 3.1 当电子的德布罗意波长与可见光波长 $(\lambda = 550nm)$ 相同时，求它的动能是多少电子伏。

$$E_k = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{h^2}{2m_e\lambda^2} = 4.98 \times 10^{-6}\mathrm{eV} \tag{11}$$

- 3.2 显微镜可以分辨的最小尺寸，约为光波的波长。电子显微镜的电子束能量为 50keV，计算这种电子显微镜的最高分辨本领。

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_eE}} = 5.49\mathrm{pm} \tag{12}$$

- 3.3 设一个二维量子系统在 $t = 0$ 时的波函数为

$$\psi(x,\ y,\ t=0) = (x + \mathrm{i}y)\exp\{-(x^2+y^2)\}, \qquad x,\ y \in \mathbf{R}$$

求几率密度。

归一化常数

$$\begin{aligned}\iint |\psi(x,\ y,\ t=0)|^2\mathrm{d}x\mathrm{d}y &= \iint (x^2+y^2)\exp\{-2(x^2+y^2)\}\mathrm{d}x\mathrm{d}y \\ &= \iint r^2\mathrm{e}^{-2r^2}r\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta = \frac{\pi}{4}\end{aligned} \tag{13}$$

几率密度

$$\begin{aligned}p(x,y,t=0) &= \frac{4}{\pi}|\psi(x,\ y,\ t=0)|^2 \\ &= \frac{4}{\pi}(x^2+y^2)\exp\{-2(x^2+y^2)\}\end{aligned} \tag{14}$$

4. 一维空间中粒子的波函数若为$\psi(x) = e^{-|x|}$，$(x \in \mathbb{R})$

（1）求归一化的波函数，

（2）求动量表象的波函数$\varphi(p)$。

(1) $$\int |\psi(x)|^2 dx = \int_0^{+\infty} e^{-2x}dx + \int_{-\infty}^{0} e^{2x}dx = 1$$

$$\psi(x) = e^{-|x|}$$

(2) $$\psi(p) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-|x|}e^{-ipx/\hbar}dx$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\frac{2\hbar^2}{\hbar^2+p^2}$$

7. 下列非相对论粒子被限制在宽为L的盒子中。利用海森堡不确定关系估算它们的动能最小值：

a) 电子关在$L = 1$Å的盒子。

b) 中子（质量$940\mathrm{MeV} \cdot c^{-2}$）限制在$L = 10\mathrm{fm}$（原子核尺寸）的盒子中。

c) 质量$10^{-6}\mathrm{g}$的灰尘被关在$L = 1\mu\mathrm{m}$的盒中。

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$E_{min} = \Delta p^2/2m = 3\Delta p_x^2/2m_e = \frac{3\hbar^2}{8(\Delta L^2)m_e}$$

(1) $4.58 \times 10^{-19}\mathrm{J} = 2.86\mathrm{eV}$

(2) $2.49 \times 10^{-14}\mathrm{J} = 1.55 \times 10^5\mathrm{eV}$

(3) $4.17 \times 10^{-48}\mathrm{J} = 2.60 \times 10^{-29}\mathrm{eV}$

9. 试证明，对任意满足定态方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

的解$\psi(x)$，定态波函数$\psi(x)$总可以取为实数。【提示：考察复共轭$\psi(x)^*$，从而总可以构造实数解$\psi + \psi^*$和$i(\psi - \psi^*)$.】

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) + V(x)\psi(x) = E(x)\psi(x) \qquad (1)$$

取复共轭 $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi^*(x) + V(x)\psi^*(x) = E(x)\psi^*(x)$ (2)

（1）+（2），（（1）-（2））*i $\longrightarrow$ $\psi + \psi^*$ 和 $(\psi - \psi^*)i$ 这两个解总有一个是实数解

10. 证明定态薛定谔方程的本征值必然不小于势能函数的最小值。【提示：利用波函数平方可积条件，证明动能的平均值必然不小于零。】

$$E = E_k + V \geq V$$

$\Rightarrow$ 证明Ek >=0

$$E_k = -\frac{\hbar^2}{2m}\int \psi^* \nabla^2 \psi dr^3 = -\frac{\hbar^2}{2m}\int dr^3(\nabla \bullet (\psi^* \nabla \psi) - (\nabla\psi^*) \bullet (\nabla\psi))$$

高斯定律: $\int dr^3 \nabla \bullet (\psi^* \nabla \psi) = \int dS \psi^* \nabla \psi = 0$ $\qquad \psi(\infty) = 0$

$\Rightarrow$ $E_k = \int dr^3 (\nabla\psi^*) \bullet (\nabla\psi) \geq 0$

8. 证明若要保证波函数演化过程中始终保证满足归一化条件，则定态波函数的对应的本征值必为实数。

设 $E = a + \mathrm{i}b$,

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar}$$
$$|\psi(\vec{r}, t)|^2 = |\psi(\vec{r})|^2\mathrm{e}^{2bt/\hbar}$$

归一化条件

$$\iiint |\psi(\vec{r}, t)| dxdydz = 1$$

则 $b = 0$，E 为实数。

12. 一维无限深势阱中粒子的初始波函数为两个定态的叠加$\psi(x,0) \sim \phi_1(x) + i\phi_2(x)$

a) 归一化上述波函数；

b) 求时间演化状态$\psi(x,t)$，并计算$|\psi(x,t)|^2$；

c) 计算算符平均值$\langle x\rangle, \langle x^2\rangle, \langle p\rangle, \langle p^2\rangle$；

d) 计算系统能量的平均值。如果测量粒子的能量，则得到什么结果，相应的几率是多少？

a. 根据定态波函数的正交归一性，

$$\int |\psi(x, 0)|^2 \mathrm{d}x = \int \left[\phi_1(x)^2 + \phi_2(x)^2\right] \mathrm{d}x = 2 \tag{4}$$

$$\tilde{\psi}(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_1(x) + \mathrm{i}\phi_2(x)\right] \tag{5}$$

b. 系统波函数用定态波函数展开，动力学演化为 $\psi(x, t) = \sum_n^\infty c_n\phi_n(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_nt/\hbar}$,

$$\tilde{\psi}(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_1(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} + \mathrm{i}\phi_2(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}4\omega t}\right] \tag{6}$$

$$\left|\tilde{\psi}(x, t)\right|^2 = \frac{1}{2}\left[\phi_1^2(x) + \phi_2^2(x)\right] + \phi_1(x)\phi_2(x)\sin 3\omega t \tag{7}$$

其中 $\omega \equiv E_1/\hbar = \frac{\pi^2\hbar}{2ma^2}$，$a$ 为势阱宽度。

c. 若按照 $[-\frac{a}{2},\frac{a}{2}]$ 上的一维无限深势阱进行计算，$\phi_1(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\cos(\frac{\pi}{a}x)$，$\phi_2=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{2\pi}{a}x)$。

$$\langle x\rangle=\int_{-a/2}^{a/2}x\left|\tilde{\psi}(x,t)\right|^2\mathrm{d}x=\frac{16a}{9\pi^2}\sin 3\omega t \tag{8}$$

$$\langle x^2\rangle=\int_{-a/2}^{a/2}x^2\left|\tilde{\psi}(x,t)\right|^2\mathrm{d}x=\left(\frac{1}{12}-\frac{5}{16\pi^2}\right)a^2 \tag{9}$$

$$\langle p\rangle=-\mathrm{i}\hbar\int_{-a/2}^{a/2}\tilde{\psi}^*(x,t)\frac{\partial}{\partial x}\tilde{\psi}(x,t)\mathrm{d}x=\frac{8\hbar}{3a}\cos 3\omega t \tag{10}$$

$$\langle p^2\rangle=-\hbar^2\int_{-a/2}^{a/2}\tilde{\psi}^*(x,t)\frac{\partial^2}{\partial x^2}\tilde{\psi}(x,t)\mathrm{d}x=\frac{5\pi^2\hbar^2}{2a^2} \tag{11}$$

若按照 [0,a] 上的一维无限深势阱进行计算，$\phi_1(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{\pi}{a}x)$，$\phi_2=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{2\pi}{a}x)$。

$$\langle x\rangle=\frac{a}{2}-\frac{16a}{9\pi^2}\sin 3\omega t \tag{12}$$

$$\langle x^2\rangle=\left(\frac{1}{3}-\frac{5}{16\pi^2}\right)a^2-\frac{16a^2}{9\pi^2}\sin 3\omega t \tag{13}$$

$$\langle p\rangle=-\frac{8\hbar}{3a}\cos 3\omega t \tag{14}$$

$$\langle p^2\rangle=\frac{5\pi^2\hbar^2}{2a^2} \tag{15}$$

d. 由式(5)，如果测量粒子的能量，则测得粒子处于 E_1,E_2 的概率均为 1/2，系统能量的平均值为

$$\langle H\rangle=\frac{1}{2}(E_1+E_2)=\frac{5\pi^2\hbar^2}{4ma^2} \tag{16}$$

13. 一维无限深势阱中，若假定势能函数取值范围为$[0,a]$，试证明基态波函数为

$$\phi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}.$$

若此时粒子的初始波函数形式为$\psi(x,0)=A\sin^3\frac{\pi x}{a}$，试求 A 及$\psi(x,t)$，并计算平均值$\langle x\rangle,\langle p\rangle$.

（1）定态薛定谔方程

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\phi(x)+\frac{2m(E-V)}{\hbar^2}\phi(x)=0 \tag{17}$$

势阱外，$\phi(x)=0$。势阱内，$V=0$，令 $k=\sqrt{2mE}/\hbar$，通解为

$$\phi(x)=C_1\sin kx+C_2\cos kx \tag{18}$$

边界条件

$$\phi(0)=C_2=0 \tag{19}$$

$$\phi(a)=C_1\sin ka=0\Rightarrow k=\frac{n\pi}{a} \tag{20}$$

则本征能量

$$E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \tag{21}$$

$$\phi_n(x)=C_1\sin\frac{n\pi x}{a} \tag{22}$$

归一化，

$$\int_0^a|\phi_n(x)|^2\mathrm{d}x=\frac{a}{2}|C_1|^2=1 \tag{23}$$

$$\Rightarrow C_1=\sqrt{\frac{2}{a}} \tag{24}$$

定态波函数

$$\phi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a} \tag{25}$$

（2）将粒子初始波函数用本征函数展开，

$$\Psi(x,0)=A\sin^3\frac{\pi x}{a} \tag{26}$$

$$=A\left(\frac{3}{4}\sin\frac{\pi x}{a}-\frac{1}{4}\sin\frac{3\pi x}{a}\right) \tag{27}$$

$$=A\sqrt{\frac{a}{2}}\left(\frac{3}{4}\phi_1(x)-\frac{1}{4}\phi_3(x)\right) \tag{28}$$

归一化

$$\int_0^a|\Psi(x,0)|^2\mathrm{d}x=|A|^2\frac{5a}{16}=1\quad\Rightarrow\quad A=\frac{4}{\sqrt{5a}} \tag{29}$$

则

$$\Psi(x,0)=\frac{1}{\sqrt{10}}\left(3\phi_1(x)-\phi_3(x)\right) \tag{30}$$

$$\Psi(x,t)=\frac{1}{\sqrt{10}}\left(3\phi_1(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}-\phi_3(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}9\omega t}\right) \tag{31}$$

其中，$\omega\equiv E_1/\hbar=\frac{\pi^2\hbar}{2ma^2}$。

(3)

$$\langle x\rangle=\int_0^a x|\Psi(x,t)|^2\mathrm{d}x=\frac{a}{2} \tag{32}$$

$$\langle p\rangle=-\mathrm{i}\hbar\int_0^a\Psi^*(x,t)\frac{\partial}{\partial x}\Psi(x,t)\mathrm{d}x=0 \tag{33}$$

14. 一个质量为 m 的粒子处在一维无限深势阱的基态上。若势阱的宽度突然增加一倍，由原来的 a 突变到 $2a$，假定波函数没有受到干扰，问：

a) 测量粒子的能量，得到的最有可能的结果是多少？相应的概率是多少？

b) 粒子能量的测量平均值是多少？

【提示：将宽度为 a 的势阱基态在新的系统本征态上做展开求解。】

a. $[0,a]$ 上的无限深势阱的本征波函数见式(25)，粒子的初始波函数为

$$\psi(x,0)=\begin{cases}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a} & 0\le x\le a\\ 0 & x\le 0,\ x\ge a\end{cases} \tag{34}$$

若势阱的宽度由 a 突变到 $2a$，将式(21)，(25)中的 a 替换为 $2a$，可得突变后势阱的能量本征值和本征态

$$\tilde{E}_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8ma^2} \tag{35}$$

$$\tilde{\phi}_n(x)=\sqrt{\frac{1}{a}}\sin\frac{n\pi x}{2a} \tag{36}$$

将 $\psi(x,0)$ 用突变后的本征波函数展开，

$$\psi(x,0)=\sum_n^{\infty}c_n\tilde{\phi}_n(x) \tag{37}$$

展开系数

$$c_n = \int_0^{2a} \tilde{\phi}_n^*(x)\psi(x,0)\mathrm{d}x \tag{38}$$

$$= \int_0^a \sqrt{\frac{1}{a}} \sin\frac{n\pi x}{2a} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\frac{\pi x}{a} \mathrm{d}x \tag{39}$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{2a} \int_0^a \left[\cos\frac{(n-2)\pi x}{2a} - \cos\frac{(n+2)\pi x}{2a}\right] \mathrm{d}x \tag{40}$$

$$\xlongequal{y=\pi x/2a} \frac{\sqrt{2}}{\pi} \int_0^{\pi/2} \left[\cos(n-2)y - \cos(n+2)y\right] \mathrm{d}y \tag{41}$$

$n=2$ 时，$c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$。
$n \neq 2$ 时，

$$c_n = \frac{\sqrt{2}}{\pi}\left[\frac{\sin(n-2)\frac{\pi}{2}}{n-2} - \frac{\sin(n+2)\frac{\pi}{2}}{n+2}\right] \tag{42}$$

$$= \begin{cases} \frac{\sqrt{2}}{\pi}\frac{(-1)^k 4}{n^2-4}, & n=2k-1,\ k=1,2,3\ldots \\ 0, & n=2k,\ k=2,3,4,\ldots \end{cases} \tag{43}$$

当 $n=2$ 时，$|c_n|^2$ 取最大值 $1/2$。故测量粒子能量得到的最有可能的结果为 $\tilde{E}_2 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$，概率为 $1/2$。

b.

$$\langle H\rangle = \int_0^{2a} \psi^*(x,0) H\psi(x,0)\mathrm{d}x$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a}\mathrm{d}x \tag{44}$$

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