I.

波尔-索末菲量子化条件：对于周期运动的自由度(q,p)，

$$\oint p\cdot dq = nh, n=1,2,3...$$

对于均匀磁场B中做圆周运动的电子，有：

$$evB = m\frac{v^2}{r_n}$$

$$\int_0^{2\pi} mvr_n d\theta = nh$$

联立上式得电子轨道半径：

$$r_n = \sqrt{\frac{n\hbar}{eB}}, n=1,2,3...$$

II.

n=0时，$E=0,\psi=0$无物理意义
一维无限深势阱中，

$$\psi_n(x) = c_1 e^{ik_n x} + c_2 e^{-ik_n x}, k_n = \frac{n\pi}{2a}, E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8ma^2}$$

因此

$$\psi_n^*(x) = \psi_{-n}(x)$$

由共轭定理，$\psi_n(x) = \psi_{-n}(x)$表示同一个量子态
把一维无限深势阱平移到[0,2a]，则有

$$\psi_n(x) = c_1 e^{ik_n x} + c_2 e^{-ik_n x}, k_n = \frac{\sqrt{2mE_n}}{\hbar}$$

$$\psi(0) = \psi(2a) = 0$$

解得，

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8ma^2}, \psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} sin\frac{n\pi}{2a}x$$

所以，能级没有发生变化。但对于$0<x<a, \psi(-x)\equiv 0$，所以此时波函数没有确定的宇称

III.

一维情况下，Wronskian行列式

$$\Delta \equiv \begin{vmatrix} \psi_1 & \psi_2 \\ \psi_1' & \psi_2' \end{vmatrix}$$

$$\Delta = 0, \psi_1\psi_2' = \psi_1'\psi_2$$
$$\Rightarrow \frac{\psi_1'}{\psi_1} = \frac{\psi_2'}{\psi_2}$$
$$\Rightarrow (ln\frac{\psi_1}{\psi_2})' = 0$$

因此

$$ln\frac{\psi_1}{\psi_2} = C_1$$
$$\psi_1 = C_2\psi_2$$

故ψ_1和ψ_2线性相关
反之，当$\psi_1 = C_2\psi_2$, Wronskian行列式必为0，因此$\Delta = 0$是ψ_1和ψ_2线性相关的充要条件

IV.

先证明一维束缚态是非简并态：假设ψ_1和ψ_2是同一能量的任意两个束缚态解，根据Wronskian定理，

$$\Delta \equiv \begin{vmatrix} \psi_1 & \psi_2 \\ \psi_1' & \psi_2' \end{vmatrix} = c$$

由束缚态定义，$x \to \infty, \psi = 0$，因此$\Delta = c = 0$，此时ψ_1和ψ_2线性相关，因此表示的是相同的量子态，所以它是非简并态
当$x \to -x$时，$\frac{d^2}{dx^2} \to \frac{d^2}{d(-x)^2} = \frac{d^2}{dx^2}$，在对称势$V(x) = V(-x)$下，定态薛定谔方程化为：

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

因此$\psi(-x)$也是属于能量E的解
空间反射算符定义为

$$P\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r})$$

一维情况下，$P\psi(x) = \psi(-x)$. 按上述证明，对称势场下，$\psi(x)$和$\psi(-x) = P\psi(x)$代表同一个量子态，即最多相差一个常数因子C. 因此

$$P\psi(x) = C\psi(x)$$

$$P^2\psi(x) = CP\psi(x) = C^2\psi(x) = \psi(x)$$

所以，$C^2 = \pm 1$. 其中，$C = 1$和$C = -1$分别对应偶宇称和奇宇称

V.

1.1 设质量为 m 的粒子在势场 $V(\boldsymbol{r})$ 中运动.

(a) 证明粒子的能量平均值为 $E=\int W\mathrm{d}^3r$，式中

$$W=\frac{\hbar^2}{2m}\nabla\psi^*\cdot\nabla\psi+\psi^*V\psi \qquad \text{（能量密度）}$$

(b) 证明能量守恒公式

$$\frac{\partial W}{\partial t}+\nabla\cdot\boldsymbol{s}=0$$

$$\boldsymbol{s}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\nabla\psi+\frac{\partial\psi}{\partial t}\nabla\psi^*\right) \quad \text{（能流密度）}$$

证明

(a) 粒子能量平均值为(设 ψ 已归一化)

$$E=\int\psi^*\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\right)\psi\mathrm{d}^3r=\overline{T}+\overline{V}$$

$$\overline{V}=\int\psi^*V\psi\mathrm{d}^3r \qquad \text{（势能平均值）}$$

$$\overline{T}=\int\psi^*\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\psi\mathrm{d}^3r \quad \text{（动能平均值）}$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2m}\int[\nabla\cdot(\psi^*\nabla\psi)-(\nabla\psi^*)\cdot(\nabla\psi)]\mathrm{d}^3r$$

其中第一项可化为面积分，对于归一化的波函数，可以证明此面积分为零(见《量子力学教程》，18 页脚注)，所以

$$\overline{T}=\frac{\hbar^2}{2m}\int\nabla\psi^*\cdot\nabla\psi\mathrm{d}^3r$$

(b) 按能量密度 W 和能流密度 $\boldsymbol{s}$ 的定义

$$\frac{\partial W}{\partial t}=\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla\dot{\psi}^*\cdot\nabla\psi+\nabla\psi^*\cdot\nabla\dot{\psi})+\dot{\psi}^*V\psi+\psi^*V\dot{\psi}$$

$$=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla\cdot(\dot{\psi}^*\cdot\nabla\psi+\dot{\psi}\nabla\psi^*)-(\dot{\psi}^*\nabla^2\psi+\dot{\psi}\nabla^2\psi^*)\right)+\dot{\psi}^*V\psi+\psi^*V\dot{\psi}$$

$$=-\nabla\cdot\boldsymbol{s}+\dot{\psi}^*\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\right)\psi+\dot{\psi}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\right)\psi^*$$

$$=-\nabla\cdot\boldsymbol{s}+\mathrm{i}\hbar\dot{\psi}^*\dot{\psi}-\mathrm{i}\hbar\dot{\psi}\dot{\psi}^*=-\nabla\cdot\boldsymbol{s}$$

因此

$$\frac{\partial W}{\partial t}+\nabla\cdot\boldsymbol{s}=0$$

1.2 考虑单粒子的 Schrödinger 方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\boldsymbol{r},t)+[V_1(\boldsymbol{r})+iV_2(\boldsymbol{r})]\psi(\boldsymbol{r},t)$$

V_1 与 V_2 为实函数.

(a) 证明粒子的概率(粒子数)不守恒;

(b) 证明粒子在空间体积 τ 内的概率随时间的变化为

$$\frac{d}{dt}\iiint_\tau d^3r\psi^*\psi=-\frac{\hbar}{2im}\iint_S(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*)\cdot d\boldsymbol{S}+\frac{2}{\hbar}\iiint_\tau V_2(\boldsymbol{r})d^3r\psi^*\psi$$

证明

由 Schrödinger 方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+[V_1+iV_2]\psi \tag{1}$$

取复共轭

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi^*=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi^*+[V_1-iV_2]\psi^* \tag{2}$$

$(1)\times\psi^*-(2)\times\psi$ 得

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{\partial(\psi^*\psi)}{\partial t}&=-\frac{\hbar^2}{2m}(\psi^*\nabla^2\psi-\psi\nabla^2\psi^*)+2iV_2\psi^*\psi\\&=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla\cdot(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*)+2iV_2\psi^*\psi\end{aligned}$$

积分,利用 Stokes 定理

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_\tau d^3r\psi^*\psi=-\frac{\hbar}{2im}\iint_S d\boldsymbol{S}\cdot(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*)+\frac{2}{\hbar}\int d^3rV_2\psi^*\psi$$

对于可归一化波函数,当 $\tau\to\infty$,上式第一项(面积分)为 0,而 $V_2\neq0$,所以 $\frac{\partial}{\partial t}\int_\tau d^3r\psi^*\psi$ 不为 0,即粒子数不守恒.

2.1 设粒子限制在矩形匣子中运动,即

$$V(x,y,z)=\begin{cases}0, & 0<x<a,0<y<b,0<z<c\\ \infty, & \text{其余区域}\end{cases}$$

求粒子的能量本征值和本征波函数.如 $a=b=c$,讨论能级的简并度.

解

在匣子内

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi=E\psi$$

即 $(\nabla^2+k^2)\psi=0$,其中 $k=\sqrt{2mE}/\hbar$.采用直角坐标系,方程的解可以分离变量.再考虑到边条件 $\psi(x=0,y=0,z=0)=0$,能量本征函数可表示为

$$\psi(x,y,z)=A\sin k_xx\sin k_yy\sin k_zz$$

再考虑到 $\psi(x=a,y=b,z=c)=0$,可以求出

$$k_x=n_1\pi/a,\ k_y=n_2\pi/b,\ k_z=n_3\pi/c,\ n_1,n_2,n_3=1,2,3,\cdots$$

粒子的能量本征值为

$$E=E_{n_1n_2n_3}=\frac{\hbar^2\pi^2}{2m}\left(\frac{n_1^2}{a^2}+\frac{n_2^2}{b^2}+\frac{n_3^2}{c^2}\right)$$

而归一化的能量本征函数为

$$\psi_{n_1n_2n_3}(x,y,z)=\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{abc}}\sin\frac{n_1\pi}{a}x\cdot\sin\frac{n_2\pi}{b}y\cdot\sin\frac{n_3\pi}{c}z$$

对于方匣子 $a=b=c$,

$$E_{n_1n_2n_3}=\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}(n_1^2+n_2^2+n_3^2)$$

能级的简并度为满足 $n_1^2+n_2^2+n_3^2=\frac{2ma^2E}{\hbar^2\pi^2}$ 条件的正整数 (n_1,n_2,n_3) 解的个数.