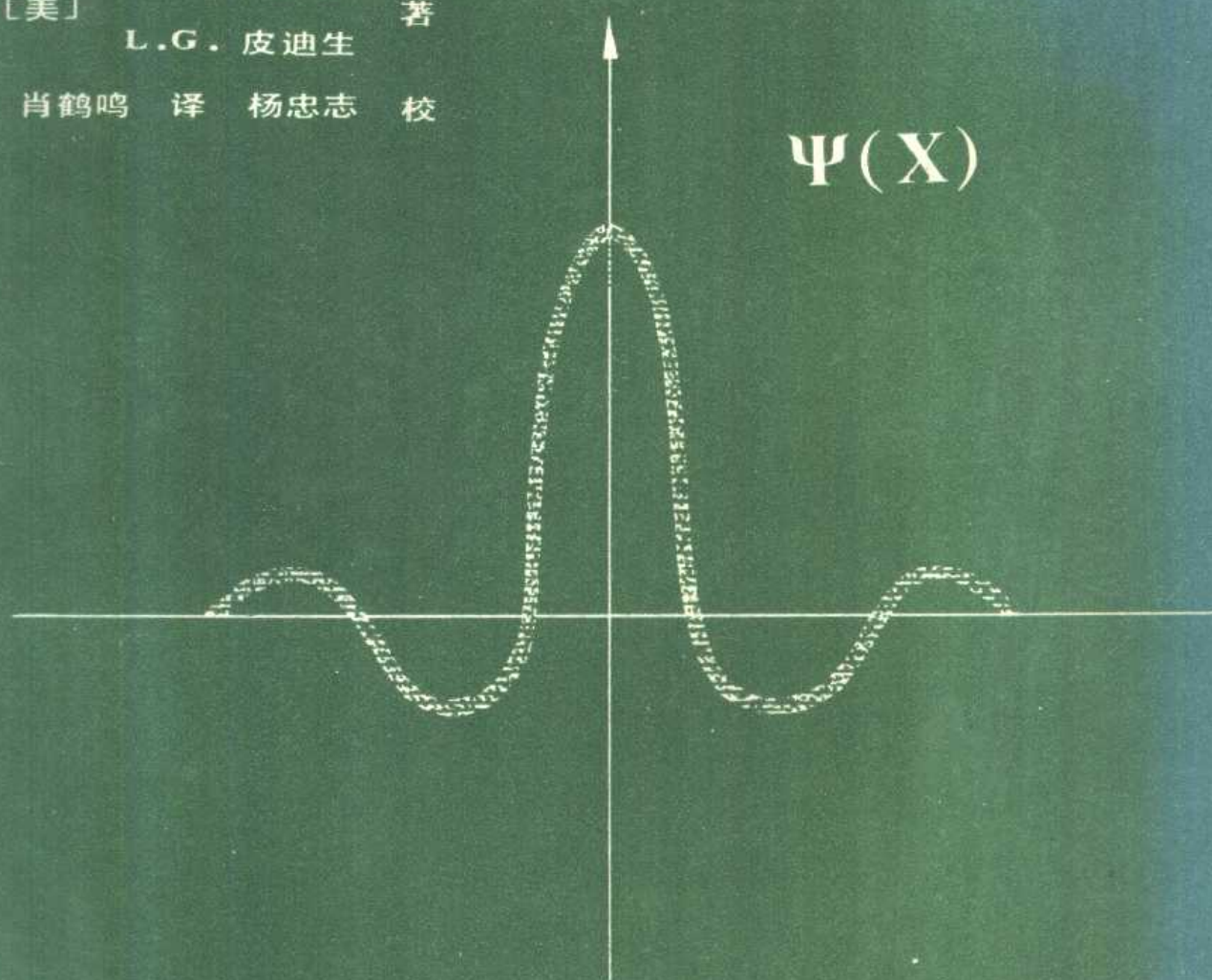


# 量子化学和量子物理 题解

C.S. 约翰逊 著  
[美] L.G. 皮迪生  
肖鹤鸣 译 杨忠志 校



人民教育出版社

# 量子化学和量子物理题解

[美] 约 翰 逊 著  
皮 迪 生

肖鹤鸣 译 杨忠志 校

人 民 教 育 出 版 社

## 内 容 简 介

本书是一九七八年九月教育部召开的引进外国教材会议上推荐翻译的大学教学参考书。

全书共十二章,选编了四百多个习题,其中三分之二有详细解答。一——六章属于量子力学基本原理,七——十二章是量子化学及其应用。此外,还有十个关于数学问题的附录。正文中“角动量”和“微扰理论”阐释得较深入。附录中“特征标表的使用”概括得较全面。

本书适用于高等院校量子化学、物质结构和量子力学等专业的师生。对有关科技人员也有参考价值。

2P72/29 33

### 量子化学和量子物理题解

[美] 约翰逊 著  
皮迪生

肖鹤鸣 译 杨忠志 校

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷一厂印装

开本 787×1092 1/16 印张 20.75 字数 475,000

1981年10月第1版 1983年5月第1次印刷

印数 00,001—19,000

书号 13012·0688 定价 2.25 元

## 译者的话

原著是一九七八年九月教育部召开的引进外国教材会议上推荐的大学教学参考书。七八年底,人民教育出版社委托吉林大学理论化学研究所进行翻译。当时,译者正在吉林大学量子化学进修班学习。

全书共十二章,选编了量子力学和量子化学中共四百多个习题。由于课题涉及广泛,解题步骤详尽,编排由浅入深,因此本书适用面较宽。具有微积分、微分方程、线性代数和群论基础、以及基础物理知识的读者,结合学习量子化学而运用本书,可以提高对量子力学基本原理的理解水平和应用的能力。

本书的顺利译出,首先要感谢吉林大学唐敖庆校长主持举办的量子化学进修班,译者得到了唐校长和进修班其它老师的辛勤教导和许多同事的热情帮助,特别要感谢江元生,杨忠志和汪庆永诸老师的具体指导。此外,还要感谢华东工程学院一些同志的关心和帮助。

原著有一些小的错处,已注意改正,有的加了注。由于译者水平所限,不足之处,在所难免,恳请读者批评指正。

肖鹤鸣于南京

一九八〇年元月

## 前 言

为着对量子化学和量子物理专业的学生及老师们有所助益，我们编选了这本习题集。本书取材的水平相当于高等物理化学和量子力学导论。在写作过程中，指导我们的信念是：量子论原理解释，对初学者来说，常常是不充分的；而大量的例题、图表和练习，将有助于理解它，并有助于形成适当的直观印象。在这个难以认识的领域，教育在很大程度上必须是自我教育。

我们相信，在涉及问题的多样性以及解题的详尽性方面，本选集是独一无二的。较之现有的大多数的标准量子化学教本，在本书的每一章中都有更为广泛的应用范围。每章都包括一个简洁的介绍；接着是大约二十道左右的习题，难度依次增大，我们都给予详细的解答；最后在每一章都有一节所谓“附加题”，给出答案但没有解法。为了方便读者，书中列有十个有关数学问题的附录。在每一章，我们都力求保持连贯性，以便使概念和技巧能够合乎逻辑地发展。

为了完整起见，把许多标准题，例如谐振子的量子力学处理，以问答的形式给出。出现在一些教科书和习题集中的多少也算标准题的那些题目，我们也收集了许多。在讲授高等物理化学、光谱学和量子化学期间，我们已接触或推演过本书中的多数题目。《American Journal of Physics》和《Journal of Chemical Education》是习题的重要来源。我们不打算逐条列出所有题目的出处，而只是尽力援引文献中有益的讨论。当然，列出的参考书目，多少偏于我们自己碰巧遇到的那些。

在我们修改和重抄旧题，编造新题，以及将许多题目的解答转换到国际单位制(SI)时，必然会不自觉地引进一些错误。当然，概念性的错误也可能存在。我们计划搞个勘误表，并感激读者来信指出错处。对于会出现一些错误，对于某些重要课题的遗漏，我们表示歉意。或许这些欠缺在本书再版时可以得到补救。

在和同事们的讨论中，在北卡罗纳大学(University of North Carolina)从事化学和物理的教学中，我们获得了相当大的教益。A. D. 布金汗，李士厚和 J. L. 惠泰等教授善意地阅读过手稿的某些部分，并提出了宝贵的意见。当然，书中依然存在的所有错误都是我们自己的。手稿的一部分是在剑桥(Cambridge)写的，我们中的约翰是这里古根海姆(Guggenheim)学会的特别会员(1972—1973年)。

我们特别感谢史密斯(Smith)小姐，她把手稿的各种型式都耐心地打印出来。没有她的勤劳和仔细，本书将会耽误很久。

最后，我们要感谢我们的夫人爱琳(Ellen)和芭白拉(Barbara)；感谢她俩在近三年期间给予的鼓励和期待。

Charles S. 约翰逊

Lee G. 皮迪生

北卡罗纳大学 1973 年

# 目 录

## 第一章 原子物理和旧量子论

1.1 抛体运动.....1	1.20 电子偶素.....17
1.2 两个自由粒子的动能.....2	1.21 H 和 D 的光谱.....17
1.3 哑铃旋转.....2	1.22 地球-太阳体系的量子化.....18
1.4 谐振子.....3	1.23 万有引力下的 Bohr 原子.....18
1.5 Thomson 原子.....4	1.24 哑铃的 Wilson-Sommerfeld 处理.....18
1.6 弹性棒的振动.....6	1.25 谐振子的 Wilson-Sommerfeld 处理.....19
1.7 行星式运动.....7	1.26 跳动球的 Wilson-Sommerfeld 处理.....20
1.8 两个振动质点.....8	1.27 de Broglie 波长的计算.....20
1.9 振子的平均能量.....9	1.28 氦为晶格所衍射.....21
1.10 一维中的模式计算.....10	附加题.....21
1.11 三维中的模式计算.....11	1.29 直线型三原子分子.....21
1.12 Stefan-Boltzmann 定律.....12	1.30 Wien 位移定律, $\nu_{\text{最大}}$ .....22
1.13 Wien 位移定律, $\lambda_{\text{最大}}$ .....12	1.31 星体的温度测定.....22
1.14 Einstein 晶体的 $C_V$ .....13	1.32 平衡时 $E > E_0$ 的振子的分数.....22
1.15 两个能级体系的 $C_V$ .....14	1.33 在光电效应中电子的最大动能.....22
1.16 光电效应.....14	1.34 各种单位下的 $\Delta E$ .....22
1.17 Bohr 原子.....15	1.35 $\text{He}^+$ , $\text{Li}^{2+}$ 和 $\text{Be}^{3+}$ 的电离势.....23
1.18 氢原子光谱.....16	1.36 势箱的 Wilson-Sommerfeld 处理.....23
1.19 折合质量校正.....16	

## 第二章 波 和 叠 加

2.1 双(狭)缝实验.....25	2.14 从级数导出 Fourier 变换.....34
2.2 单(狭)缝实验.....26	2.15 矩形脉冲的 Fourier 变换.....35
2.3 波包.....27	2.16 $e^{ik_0x}(-d/2 \leq x \leq +d/2)$ 的 Fourier 变换.....36
2.4 (波)群速度.....28	2.17 Lorentz 函数的 Fourier 变换.....36
2.5 展开系数.....29	2.18 Gauss 束的 $\Delta x \Delta p$ .....36
2.6 投影算子.....29	2.19 形如 $e^{ik_0x}$ 的有限波的 $\Delta x \Delta p$ .....37
2.7 Fourier 系数.....30	2.20 经典波动方程推导.....38
2.8 系数的最小二乘方确定.....30	2.21 Helmholtz 方程.....39
2.9 周期变为 $2L$ .....31	2.22 时间无关 Schrödinger 方程.....39
2.10 区间为 $\alpha$ 所改变.....32	2.23 相速度和群速度的关系.....40
2.11 $\psi(x)$ 的展开: 当 $-L < x < 0$ 时, $\psi(x) = -h$ ; 当 $0 < x < L$ 时, $\psi(x) = +h$ .....32	2.24 证明具有静止质量的粒子的相速度大 于 $c$ .....40
2.12 $\psi(x) = 1 - x^2$ 在 $-1$ 到 $+1$ 区间的展开.....33	附加题.....41
2.13 重复矩形脉冲的复级数.....33	2.25 正交归一集合.....41

2.26	复 Fourier 级数	41	2.31	形为 $e^{i\omega_0 t}$ 的有限波的 $\Delta E \Delta t$	42
2.27	重复脉冲的展开	42	2.32	三维复 Fourier 级数	42
2.28	Fourier 余弦和正弦变换公式	42	2.33	证明群速度等于粒子速度	43
2.29	指数函数的 Fourier 变换	42	2.34	二维空间的某投影算子	43
2.30	Gauss 函数的 Fourier 变换	42	2.35	Schmidt 正交化方法	43

### 第三章 量子力学的假设和公式

3.1	品优函数的检查	45	3.16	在坐标表象中多粒子的 Hamilton	55
3.2	$d^2/dx^2$ 的本征函数	45	3.17	$\hat{\mathcal{H}} = -d^2/dx^2 + x^2$ 的本征函数	56
3.3	线性算符的性质	46	3.18	氢原子的本征函数	57
3.4	证明 $-\hbar^2 \partial^2/\partial x^2$ 是 Hermite 的	47	3.19	箱中粒子问题的 $\langle  \Delta x \Delta p  \rangle$ 的计算	57
3.5	证明 Hermite 算子具有实本征函数	47	3.20	谐振子的 $\Delta x \Delta p$ 的计算	57
3.6	证明 Hermite 算子具有正交本征函数 (非简并情况下)	48	3.21	Virial 定理的证明	58
3.7	正交本征函数的造出	48	3.22	Virial 定理用于 $V \propto r^n$ 的体系	59
3.8	证明共同本征函数意味着 $[\hat{R}, \hat{P}] = 0$	50	3.23	$\psi(x, t)$ 随时间的演变	60
3.9	证明当 $[\hat{R}, \hat{P}] = 0$ 时存在共同本征函数	50	3.24	振子的时间演变	61
3.10	观测到变量 $q$ 的几率	51		附加题	62
3.11	Poisson 方括的性质	51	3.25	线性无关函数的构成	62
3.12	Poisson 方括和换位子的比值	52	3.26	换位子的性质	62
3.13	坐标表象和动量表象	53	3.27	经典力学变量 $F(q, p; t)$ 对时间的导数	62
3.14	简单的换位算符的计算	53	3.28	一些简单的 Poisson 方括的计算	62
3.15	动量本征函数的确定	54	3.29	恒定势能对本征函数的影响	62

### 第四章 波动力学中简单精确求解的问题

4.1	一维自由粒子	63	4.17	一维势箱的动量几率分布	87
4.2	一维几率流	65	4.18	具有无限壁的箱中粒子的 $\psi$ 的时间演变	87
4.3	$du/dx$ 的连续性	65	4.19	具有 $\psi(x, 0) = (u_1 + u_2)/\sqrt{2}$ 的势箱	88
4.4	一维梯势引起的散射	66		附加题	89
4.5	对称的(矩形)排斥势引起的散射	67	4.20	三维运动中的几率	89
4.6	具有无限壁的势箱的束缚态	69	4.21	非对称势引起的散射	89
4.7	具有有限壁势箱的束缚态	70	4.22	原点处在中心的一维势箱	90
4.8	不连续的两个势阱的束缚态	72	4.23	非对称势的束缚态	90
4.9	谐振子的经典处理	74	4.24	三维势箱	90
4.10	谐振子的能量和本征函数	75	4.25	三维箱中电子的态数	90
4.11	谐振子的几率密度	77	4.26	三维谐振子	91
4.12	Hermite 多项式的生成函数和 $x_{nm}$ 的推 导	78	4.27	刚性转子与时间的关系	91
4.13	势能 $V = e^2/x$ , 当 $x > 0$ ; $V = \infty$ , 当 $x < 0$	80	4.28	双阱问题中的隧道	91
4.14	跳动着的粒子	82	4.29	谐振子的无因次变量	91
4.15	哑铃转子	83	4.30	算子 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^+$	91
4.16	圆柱形阱	85	4.31	谐振子的算子解法	92
			4.32	由谐振子的算子方法求 $u_0$	92
			4.33	运用 $(\hat{a}^+)^n u_0$ 求谐振子的 $u_n$	92

## 第五章 角 动 量

5.1 经典角动量的定义 .....93	5.21 证明除非 $m_1+m_2=m$ , 必有 $c(j_1j_2j, m_1m_2m)=0$ .....109
5.2 转(力)矩和角动量 .....93	5.22 $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 的本征函数(对于 $j_1=j_2=1/2$ 的耦合体系).....109
5.3 球极坐标中的 $\hat{L}_\alpha$ .....94	5.23 证明 $j_{\text{最小}}= j_1-j_2 $ .....111
5.4 球极坐标中的 $\hat{L}_\pm$ 和 $\hat{L}^2$ .....95	5.24 投影算子 $\hat{O}_{s_j}$ .....111
5.5 $\hat{L}^2$ 和 $\nabla^2$ 的关系 .....96	5.25 三电子体系的自旋函数 .....112
5.6 曲线坐标理论的应用 .....97	5.26 $d_{m'm}^{l'l'}$ 的对角化 .....114
5.7 $\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}} = i\hat{\mathbf{L}}$ 的推导 .....99	5.27 向量耦合系数表的使用 .....115 附加题 .....116
5.8 证明 $[\hat{J}^2, \hat{J}_z]=0$ .....99	5.28 $\langle j, m   \hat{J}   j, m \pm 1 \rangle$ 的推导 .....116
5.9 $\hat{J}_z, \hat{J}^2$ 与 $\hat{J}_\pm$ 的换位算子 .....99	5.29 运用 $\hat{L}_+$ 生成 $Y_{2m}(\theta, \phi)$ 集 .....117
5.10 $(\hat{J}_\pm, u_{jm})$ 的本征值 .....100	5.30 $P_{l,-l}(\theta)$ 的确定 .....117
5.11 $c_\pm$ 的确定 .....100	5.31 $Y_{5,\pm 5}$ 的确定 .....117
5.12 $\hat{L}^2, \hat{L}_z$ 等的矩阵 .....101	5.32 证明 $\hat{S} = \exp(i\hat{\mathcal{H}})$ 是么正算子 .....117
5.13 $\hat{J}^2, \hat{J}_z$ 等的矩阵(对于 $j=1/2$ 的体系) 103	5.33 对于 $j_1=1, j_2=1$ 的向量耦合系数 .....117
5.14 $\hat{J}_z$ 的对角化 .....104	5.34 $\mathbf{R}$ 矩阵的对角化 .....118
5.15 方程 $\hat{L}^2 Y_{lm} = l(l+1) Y_{lm}$ 中的变量分离 105	5.35 关于 Pauli 自旋矩阵的恒等式 .....118
5.16 转动算符 $\hat{R}(\hat{n}, \theta)$ .....105	5.36 Pauli 自旋矩阵 $\sigma_\nu$ 的对角化 .....118
5.17 证明当 $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{R}]=0$ 时, $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{J}_z^2]=0$ .....106	
5.18 $d_{m'm}^{l'l'}$ 的推导 .....107	
5.19 Pauli 自旋矩阵的性质 .....107	
5.20 证明 $\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$ 是角动量算符 .....108	

## 第六章 微扰和变分理论

6.1 在 Rayleigh-Schrödinger 微扰理论中的一级波函数 .....121	6.15 运用 $u = A \exp(-cr^2)$ 对氢原子进行变分处理 .....134
6.2 在 Rayleigh-Schrödinger 微扰理论中的二级能量 .....121	6.16 运用 $u = c_1(1-x^2) + c_2(1-x^4)$ 对势箱进行变分处理 .....135
6.3 两个能级体系的精确能量 .....122	6.17 两能级体系的久期方程 .....136
6.4 具有微扰 $\hat{\mathcal{H}}' = e\delta x$ 的势箱 .....123	6.18 具有 $\hat{\mathcal{H}}' = ax^4$ 的谐振子的变分处理 .....137
6.5 具有恒定阶梯微扰的势箱 .....124	6.19 电场中永久电偶极矩的能量 .....139
6.6 具有 $\hat{\mathcal{H}}' = ax^4$ 的谐振子的微扰处理 .....125	6.20 电场中电偶极矩的微扰处理 .....139
6.7 具有 $\hat{\mathcal{H}}' = ax^3$ 的谐振子的微扰处理 .....126	6.21 三级能量 .....140 附加题 .....141
6.8 具有 $\hat{\mathcal{H}}' = e\delta x$ 的谐振子的微扰处理 .....127	6.22 具有恒定阶梯微扰的势箱 .....141
6.9 具有 $\hat{\mathcal{H}}' = e\delta x$ 的谐振子的精确解 .....127	6.23 具有三角(形)微扰的势箱 .....141
6.10 具有 $\hat{\mathcal{H}}' = axy$ 二维谐振子的微扰处理 .....128	6.24 运用 $u = Ax(a^2 - x^2)$ 对势箱进行变分处理 .....141
6.11 具有 $\hat{\mathcal{H}}' = +e\delta z$ 和 $+b\delta xy^*$ 的立方箱的微扰处理 .....129	6.25 具有 $\hat{\mathcal{H}}' = bx^2$ 的二维势箱的微扰处理 .....141
6.12 某 $3 \times 3$ 矩阵的微扰处理 .....131	
6.13 某简并的 $3 \times 3$ 矩阵的微扰处理 .....132	
6.14 运用 $u = N \exp(-cx^2)$ 对谐振子进行变分处理 .....133	

\* 原著误为  $\hat{\mathcal{H}}' = -e\delta z$  和  $-b\delta xy$ , 这里作了使之符合正文的修改——译者注。



6.26	$2 \times 2$ 矩阵的微扰处理	142
6.27	运用 $u = A \exp(-cr)$ 对氢原子进行变分处理	142
6.28	运用 $u = Ar \exp(-br)$ 对氢原子进行变分处理	142

6.29	具有 $\hat{\mathcal{H}}' = axy$ 的二维振子的能级分裂	142
6.30	具有三角微扰的势箱	142
6.31	四级能量	142
6.32	第 $n$ 态的电偶极矩	143

## 第七章 类氢原子

7.1	质心方程的分离	144
7.2	变量的分离	145
7.3	球形箱问题	146
7.4	$P(r) = rR(r)$ 方程的有效势	147
7.5	$P(r)$ 方程的渐近解	147
7.6	$P(r)$ 展开式中系数的递推公式	148
7.7	能量本征值的确定	149
7.8	$P(r)$ 与联属 Laguerre 函数的关系	149
7.9	$R_{nl}$ 的归一化	150
7.10	关于 $\bar{r}_{nlm}$ 的方程	151
7.11	关于 $\overline{(r^{-2})}_{nlm}$ 的方程	152
7.12	考察 $\psi_{nlm}$ 求量子数	153
7.13	Schrödinger 的算符方法: 径向方程的变换	154
7.14	Schrödinger 的算符方法: 对于 $n$ 的升降算符	155
7.15	Schrödinger 的算符方法: 本征值的确定	156
7.16	Unsöld 原理的推导	157
7.17	二维氢原子	157
7.18	极化能	159
7.19	运用 $1s$ 和 $2p_z$ 函数的极化率的变分处理	160
7.20	$\hat{L}^2, S^2, \hat{L}_z, S_z, \hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 与 $(\hat{\mathcal{H}}^0 + \zeta \hat{L} \cdot \hat{S})$ 的换位算符	161

7.21	Landé 间隔规则	162
7.22	旋-轨耦合常数 $\zeta(nl)$ 的估算	163
7.23	反常 Zeeman 效应: 弱场情形	163
7.24	反常 Zeeman 效应: 中强场情形	164
7.25	$p$ 电子的 Zeeman 分裂	165
7.26	一级相对论的校正	166
7.27	核的有限空间范围的校正	167
7.28	抗磁矩	167
	附加题	168
7.29	$r$ 的最可几值	168
7.30	关于 $\overline{(r^{-1})}_{nlm}$ 的方程	168
7.31	关于 $\overline{(r^2)}_{nlm}$ 的 Kramer 递推公式	168
7.32	对于 $\psi_{200}$ 计算 $r < 4a_0$ 的几率	168
7.33	$\hat{L}_z$ 和 $\hat{L}_z^2$ 对 $2p$ 函数的作用	168
7.34	极化率的微扰处理	168
7.35	$\langle 1s   z \hat{\mathcal{H}}' z   1s \rangle$ 的估算	169
7.36	运用 $(c_1 + c_2 z) u_{1s}$ 进行极化的变分处理	169
7.37	氢原子第一激发态中的 Stark 效应	169
7.38	Paschen-Back 效应	169
7.39	关于 $2p$ 电子的反常 Zeeman 效应	169
7.40	$-2/r$ 微扰	169
7.41	极化的精确一级处理	170
7.42	$\langle p^6 \rangle$ 的直接估算	170

## 第八章 原子的电子结构

8.1	$r_{12}^{-1}$ 的展开	172
8.2	运用展开式计算 $\langle 1s, 1s   r_{12}^{-1}   1s, 1s \rangle$	173
8.3	He 的变分处理	174
8.4	He 的 $Z_{\text{有效}}$ 对 $r$ 作图	175
8.5	He 的激发态	176
8.6	$1s2s$ 组态的反对称波函数	177
8.7	“反称化算符”	178
8.8	运用积分 $J$ 和 $K$ 表示的 Li 的能量	179
8.9	应用 Condon-Slater 规则计算 Li 的能量	180

8.10	关于 $1s2s3s$ 组态的能量计算	181
8.11	关于 $sp$ 的 Russell-Saunders 谱项	182
8.12	两个 $p$ 电子的状态数	182
8.13	关于 $npn'p$ 的 Russell-Saunders 谱项	183
8.14	关于 $p^2$ 的 Russell-Saunders 谱项	183
8.15	关于 $p^3$ 的 Russell-Saunders 谱项	184
8.16	关于 $d^9$ 的 Russell-Saunders 谱项	184
8.17	Hund 规则和基态谱项	185
8.18	$sp$ 的本征函数	185

8.19	关于 $(2p)^2$ 的谱项的能量	186	8.26	运用 Condon-Slater 规则求 Be 的能量	190
8.20	$p^3$ 的 Zeeman 效应	187	8.27	关于 $d$ 电子的状态数	190
8.21	He 的磁化率	187	8.28	关于 $d^2$ 的 Russell-Saunders 谱项	190
8.22	H 原子之间的偶极相互作用	188	8.29	关于 $f^2$ 的 Russell-Saunders 谱项	190
8.23	van der Waal 力的微扰处理	189	8.30	$p^2$ 组态的 $^1D$ 各态的本征函数	191
	附加题	190	8.31	基态谱项	191
8.24	通过静电论证计算 $\langle 1s, 1s   r_{12}^{-1}   1s, 1s \rangle$	190	8.32	线性振子之间的 van der Waal 力	191
8.25	He 的一级微扰处理	190	8.33	关于 $(2p)^3$ 的各谱项的能量	191

## 第九章 分子的电子结构

9.1	Born-Oppenheimer 近似	192	9.19	根据 Virial 定理作 $\langle V \rangle$ 和 $\langle T \rangle$ 对 $R$ 的图	212
9.2	$H_2^+$ 的简单 MO* 处理	193		附加题	213
9.3	关于 $H_2^+$ 的积分计算	194	9.20	关于化学键的方井模型	213
9.4	关于 $H_2$ 的空间和自旋函数	195	9.21	证明 Born-Oppenheimer 近似下的能量是分子能量的低限	213
9.5	$H_2$ 的简单 MO 处理	196	9.22	计算 $H_2^+$ 的 $\langle u_A   2r_A^{-1}   u_B \rangle$	213
9.6	当 $R \rightarrow \infty$ 时 $H_2$ 的能量	198	9.23	$H_2$ 的 Heitler-London 处理	213
9.7	异核双原子分子的偶极矩函数	198	9.24	以 $\alpha$ 表示 $H_2^+$ 能量(粗略估算 $H_2^+$ 问题)	214
9.8	行列式波函数的电子密度	199	9.25	关于 $H_2$ MO 和 VB** 两种理论计算电子密度	214
9.9	运用 Slater 行列式求能量表示式	200	9.26	顺式丁二烯的 Hückel MO 处理	214
9.10	Koopmans 定理	201	9.27	萘的 Hückel MO 处理	215
9.11	不相交规则	201	9.28	用电荷密度和键序表示的 $\pi$ 电子能量	216
9.12	烯丙基的 Hückel MO 处理(不使用对称性)	202	9.29	$H_3$ 的包括重叠的 MO 处理	216
9.13	烯丙基的 Hückel MO 处理(运用对称性)	203	9.30	$sp$ 杂化轨道的造出	216
9.14	亚甲环丙烯的 Hückel MO 处理	204	9.31	运用对于 $H_{AB}$ 的 Cusachs 近似处理 $H_3$	216
9.15	环丙烯基的 Hückel MO 处理	205	9.32	关于 H 原子的 $\delta$ 函数模型	217
9.16	苯的 Hückel MO 处理	207	9.33	关于 $H_3^+$ 分子的 $\delta$ 函数模型	217
9.17	吡嗪的 Hückel MO 处理	208			
9.18	$sp^2$ 杂化轨道的造出	210			

## 第十章 辐射和物质

10.1	关于 $a_m(t)$ 的一级方程	219	10.11	双原子分子的转动选择定则	226
10.2	Fermi's Golden 规则	219	10.12	$1 \leftarrow 0$ 振动跃迁的跃迁速率	227
10.3	外场中粒子的 Lagrange 函数	220	10.13	振子强度	227
10.4	辐射场中粒子的经典 Hamilton	221	10.14	衰变常数和寿命	228
10.5	电磁场中粒子的 Hamilton 算子	222	10.15	磁偶极和电四极跃迁	229
10.6	$\mathbf{A} \cdot \nabla$ 的矩阵元	222	10.16	极化率对频率的依赖关系(量子处理)	230
10.7	电偶极跃迁几率	223	10.17	Doppler 增宽	231
10.8	简并的二态体系的精确解	224			
10.9	共振条件下自旋为 1/2 的粒子的精确解	225			
10.10	两态体系的微扰处理	226			

\* MO 是分子轨道(molecular orbital)的缩写,下同——译者注。

\*\* VB 是价键(valence bond)的缩写——译者注。

附加题	231
10.18 Einstein 系数	231
10.19 时间相关跃迁速率	232
10.20 势箱中电子的跃迁几率	232
10.21 Franck-Condon 原理	232
10.22 测不准性 $\Delta t$ 和寿命 $\tau$ 之间的关系	233
10.23 极化率对频率的依赖关系(经典处理)	233
10.24 瞬变电场中的氢原子	233

10.25 三个能级体系激光器	233
10.26 $I(\omega)$ 和 $\mu$ 的相关函数之间的关系	234
10.27 Legendre 多项式的递推公式	234
10.28 转动和振动选择定则	234
10.29 Franck-Condon 因子的计算 ( $r_e = r'_e, k \neq k'$ )	234
10.30 Franck-Condon 因子的计算 ( $r_e \neq r'_e, k = k'$ )	235

## 第十一章 分子光谱学

11.1 具有 $V(r) = k(r - r_e)^2/2$ 的双原子分子的振动	236
11.2 角动量为零的 Morse 势	237
11.3 当 $V(x) = ax^2 + bx^3 + cx^4$ 时推导 $\omega_e x_e$	238
11.4 HC≡CH 的转-振光谱	239
11.5 从 Morse 解导出 $D_e = \omega_e^2/4\omega_e x_e$	239
11.6 非谐振子的(0→2)和(0→1)跃迁的相对强度	240
11.7 对称陀螺转子的转动惯量	241
11.8 主转动惯量的确定	241
11.9 对称陀螺分子的 $E(J, K)$ 的推导	243
11.10 NH <sub>3</sub> 的转动能级	243
11.11 具有 $V = (V_0/2)(1 - \cos 3\phi)$ 的受阻转子的本征值	244
11.12 C <sub>3</sub> 转子的隧道劈裂	245
11.13 C <sub>3</sub> 转子的时间演变	246
11.14 NH <sub>3</sub> 的振动的对称性	247
11.15 CO <sub>2</sub> 的振动的对称性	248
11.16 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 的电子跃迁(只讨论 $\pi$ 电子)	249
11.17 苯的电子基态的对称性	250
11.18 苯阴离子的电子跃迁	251
11.19 具有偶极耦合自旋体系的本征值	252
11.20 具有偶极耦合自旋体系的 NMR 强度	253
11.21 切变作用	254
11.22 氢原子的零场 ESR	254
11.23 芳香族自由基的 ESR	256
11.24 甲基的结构	257
11.25 ESR 光谱中的二级结构	258

11.26 对称转子的 Stark 移动	259
11.27 核的四极共振	260
11.28 谐连原子的发射	260
附加题	261
11.29 具有角动量的 Morse 势	261
11.30 HCl 的 Morse 参数	261
11.31 关于 $V(x) = -Ax^2 + Bx^4$ ( $A, B > 0$ ) 的势垒高度和频率	262
11.32 对于 Rydberg 势求 $\omega_e$ 和 $\omega_e x_e$	262
11.33 CH <sub>3</sub> Cl 的转动能级	262
11.34 惯量椭球的方程	262
11.35 CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> 中振动的对称性	263
11.36 N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 中振动的对称性	263
11.37 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 中振动的对称性	263
11.33 CH <sub>3</sub> Cl 的二重激发振动	263
11.39 苯的二重激发电子态	263
11.40 转动能级的集居数	263
11.41 对于非简并 $J$ 态证明 $\langle \mu_x \rangle = 0$	264
11.42 关于吸收的自由电子模型	264
11.43 当 $\hat{I}^2 = (\hat{I}_1 + \hat{I}_2)^2$ 是对角线的偶极耦合自旋体系	264
11.44 高分辨 NMR 中的 AB 问题	264
11.45 关于 AB 体系 NMR 光谱中的强度	265
11.46 具有四极矩的转子	265
11.47 ESR 中的选择定则	265
11.48 甲基的 ESR 光谱	265
11.49 Fues 势	266

## 第十二章 散射理论

12.1 固定中心引起的经典散射	269
12.2 质心系中的速度	270

12.3 相对速度系和实验室系中散射角之间的关系	271
--------------------------	-----

12.4	实验室系和质心系中的微分散射截面	272	12.19	Gauss 势引起的散射	283
12.5	微分散射截面和散射辐之间的关系	273	12.20	当存在非弹性散射时的弹性散射辐	283
12.6	入射波和散射波之间的干涉效应	274	12.21	非弹性散射的截面	283
12.7	关于部分波辐的 Schrödinger 方程	274	12.22	非弹性度和光学定理	284
12.8	关于散射辐 $f(\theta)$ 的部分波展开式	275		<b>附加题</b>	285
12.9	用相移 $\delta_l$ 表示的总散射截面方程	276	12.23	二体碰撞中的动能转移	285
12.10	Schrödinger 方程的渐近解和相移	276	12.24	用 Legendre 函数表示 $\exp(ikz)$ 的展开	285
12.11	球形方阱势引起的低能散射	277	12.25	光学定理	285
12.12	“硬球”造成的低能散射	279	12.26	由排斥势垒引起的低能散射	286
12.13	由球形势垒引起的 $E \rightarrow 0$ 的散射的 $\sigma$ 图	279	12.27	由屏蔽 Coulomb 势引起的散射	286
12.14	自由粒子的 Green 函数	280	12.28	关于球形方阱的 Born 近似	286
12.15	散射方程的形式解	281	12.29	弹性截面的展开式	286
12.16	散射辐的积分方程	281	12.30	当非弹性性极大时的弹性和非弹性截面	286
12.17	一级 Born 近似	281	12.31	全吸收球的截面	286
12.18	对于中心势, 在 Born 近似下的散射方程	282			

## 附 录

一	单位和基本常数	287	六	变换和对角化	298
二	向量公式	289	七	氢原子的波函数和能量	300
三	Hermite 微分方程	291	八	特征标表的使用	302
四	Legendre 多项式和球谐函数	293	九	Maxwell 方程式	314
五	曲线坐标	295	十	常用的积分	316
	<b>参考书目</b>				317

# 第一章 原子物理和旧量子论

在第一章, 我们着重讨论推动过量子力学发展的早期实验和理论。截至 1900 年, 经典力学或 Newton 力学 (以完善的 Lagrange 和 Hamilton 表示形式) 一直是适用的, 而 Maxwell 微分方程概括了经典电磁理论。然而, 由于经典理论用于解释黑体辐射的频率和强度的关系时所遭到的失败, 使其缺陷明显暴露出来了。黑体辐射的 Planck 解释 (1900 年) 和光电效应的 Einstein 描述 (1905 年), 使理论进入一个转折点。这两种“量子论”假设了能量的不连续性。对于黑体, 辐射振子只允许具有某些分立的能量; 在光电效应中, 假设辐射由能量子或光子组成。量子概念的主要成果是单电子原子的 Bohr 理论 (1911 年)。

从 1900 年到 1925 年, 通过把量子限制强加于力学体系的经典解上, 使量子现象得以处理。旧量子论的最一般表述是 Wilson-Sommerfeld 量子化规则 (1915 年), 但是, 很清楚, 在 1925 年之前, 还没有一个完善的一般理论。量子力学前进中的重要一步, 是 de Broglie 把波的性质和物质联系起来 (1923 年)。

本章的习题集中于经典力学和基本量子化规则\*的应用。波的性质将在第二章详细讨论。所有的数字题全部采用 SI 单位。该单位的讨论参见附录一。

建议参阅一般读物: VW; JA; HI; PW, 第一和第二章。

## 习 题

1.1 讨论从地面发射的某抛射体。取垂直方向为  $y$ , 水平方向为  $x$ 。

(a) 写出该体系的 Lagrange 函数  $L$ , 并用它和 Lagrange 方程, 推导描述抛射体运动的两个微分方程 (忽略空气摩擦)。

(b) 写出该体系的 Hamilton 函数  $H$ , 并用它求运动的正则方程。( $q_1 = x, q_2 = y$ )

解: 参考 GO, 23

(a) 抛射体的 Lagrange 函数是

$$L = T - V = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2) - mgy$$

式中  $g$  是重力加速度。Lagrange 方程是

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad \text{并有} \quad q_1 = x, q_2 = y$$

对于  $x$  的方程, 我们求得

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} \quad \text{和} \quad \frac{\partial L}{\partial x} = 0$$

因此

$$\frac{d}{dt} (m\dot{x}) = 0$$

\* 本章只涉及 Bohr 和 Wilson-Sommerfeld 的经典量子化规则——译者注。

对于  $y$  的方程, 我们发现

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{y}} = m\dot{y} \quad \text{和} \quad \frac{\partial L}{\partial y} = -mg$$

得到的微分方程是

$$\frac{d}{dt}(m\dot{y}) = -mg$$

(b) Hamilton 函数是

$$H = T + V = (p_x^2 + p_y^2)/2m + mgy$$

Hamilton 正则方程给出

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{p_x}{m}, \quad \dot{p}_x = -\frac{\partial H}{\partial x} = 0$$

和

$$\dot{y} = \frac{\partial H}{\partial p_y} = \frac{p_y}{m}, \quad \dot{p}_y = -\frac{\partial H}{\partial y} = -mg$$

在这类简单的题目中, 直接应用 Newton 定律  $f = ma$ , 显然是更可取的方法。

**1.2** 证明质量为  $m_1$  和  $m_2$  的两个粒子的总动能可以写作

$$T = \frac{1}{2} M \mathbf{v}_{CM}^2 + \frac{1}{2} \mu \mathbf{v}_R^2$$

式中

$$M = m_1 + m_2 = \text{总质量}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \text{折合质量}$$

$$\mathbf{v}_{CM} = \text{质心的速度}$$

和

$$\mathbf{v}_R = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 = m_1 \text{ 相对于 } m_2 \text{ 的速度}$$

解: 参考 GO, 58

质心为  $\mathbf{r}_{CM} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}$  所规定。

质心的速度给如:

$$\dot{\mathbf{r}}_{CM} = \frac{m_1 \dot{\mathbf{r}}_1 + m_2 \dot{\mathbf{r}}_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2}{M} = \mathbf{v}_{CM}$$

运用  $\mathbf{v}_{CM}$  和  $\mathbf{v}_R$  求解  $\mathbf{v}_1$  和  $\mathbf{v}_2$ , 我们得到

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_{CM} + \frac{m_2}{M} \mathbf{v}_R, \quad \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}_{CM} - \frac{m_1}{M} \mathbf{v}_R$$

于是

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} m_1 \mathbf{v}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \mathbf{v}_2^2 = \frac{1}{2} m_1 \left( \mathbf{v}_{CM} + \frac{m_2}{M} \mathbf{v}_R \right)^2 + \frac{1}{2} m_2 \left( \mathbf{v}_{CM} - \frac{m_1}{M} \mathbf{v}_R \right)^2 \\ &= \frac{1}{2} (m_1 + m_2) \mathbf{v}_{CM}^2 + \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} \mathbf{v}_R^2 = \frac{1}{2} M \mathbf{v}_{CM}^2 + \frac{1}{2} \mu \mathbf{v}_R^2 \end{aligned}$$

因此, 总动能是质心运动的能量和相对于质心运动的能量之和。

**1.3** 设有由相距为  $\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  的质点  $m_1$  和  $m_2$  组成的自由旋转哑铃, 试证明其转动能为

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2$$

式中  $I = \mu R^2$  是惯性矩,  $\omega$  是体系的角速度。(提示: 从总动能中分离出质心运动的动能以求

得旋转动能。)

解: 参考 GO, 59

从题 1.2 我们有

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} M v_{CM}^2 + \frac{1}{2} \mu v_R^2 = \frac{1}{2} M v_{CM}^2 + \frac{1}{2} \mu (\dot{\mathbf{r}}_1 - \dot{\mathbf{r}}_2)^2 \\ &= \frac{1}{2} M v_{CM}^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{R}^2 \end{aligned}$$

第一项是质心的平动动能, 因而第二项必为旋转动能。

以球极坐标表示  $\mathbf{R}$ , 我们得到

$$R_x = R \sin \theta \cos \phi, \quad R_y = R \sin \theta \sin \phi, \quad R_z = R \cos \theta$$

在  $R$  是常数时对时间求导数, 我们得到

$$\begin{aligned} \dot{R}_x &= R \cos \theta \cos \phi \dot{\theta} - R \sin \theta \sin \phi \dot{\phi} \\ \dot{R}_y &= R \cos \theta \sin \phi \dot{\theta} + R \sin \theta \cos \phi \dot{\phi} \\ \dot{R}_z &= -R \sin \theta \dot{\theta} \end{aligned}$$

因而

$$\dot{R}^2 = R^2 (\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\phi}^2)$$

不失一般性, 我们可以选  $\theta = \pi/2$ ,  $\dot{\theta} = 0$ 。于是

$$E = \frac{1}{2} \mu \dot{R}^2 = \frac{1}{2} \mu R^2 \dot{\phi}^2 = \frac{1}{2} \mu \omega^2 R^2$$

式中  $\omega$  是角速度。旋转能也可以写成

$$E = J^2/2I$$

式中角动量  $J$  定义为  $I\omega$ 。

1.4 在简谐振子中, 两质点以弹簧连接, 因而服从 Hooke 定律。

$$\text{恢复力} = \mathbf{f} = -k(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)$$

式中

$k$  = 力常数

$R$  = 瞬时质点间距

$R_0$  = 平衡间距

(a) 证明总动能可写作

$$E_{\text{总}} = \frac{1}{2} \mu \dot{R}^2 + \frac{1}{2} k(R - R_0)^2$$

式中  $\mu$  是折合质量。

(b) 解该体系运动的 Lagrange 方程, 并证明振动的固有频率是

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

解: 参考 BL, 64

(a) 体系的总能量是

$$E_T = \frac{1}{2} m_1 \dot{\mathbf{r}}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{\mathbf{r}}_2^2 + V(R) \quad (1)$$

因为服从 Hooke 定律, 我们有

$$f = -\frac{\partial V}{\partial x} = -kx \quad (2)$$

式中

$$x = |\mathbf{R} - \mathbf{R}_0|$$

式(2)积分得出

$$V = \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} k(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^2 \quad (3)$$

式中积分常数的选择,使得

$$V(\mathbf{R}_0) = 0$$

这固定了能量零点。如果  $T_{CM}$  取作质心的平动能,我们有

$$E_T = T_{\text{平动}} + E_{\text{转动}} + E_{\text{振动}}$$

因为

$$E_{\text{转动}} = \frac{1}{2} \mu \dot{\mathbf{R}}^2 \text{ (题 1.3)}$$

我们可以进一步写出

$$E_T - T_{CM} = \frac{1}{2} \mu \dot{\mathbf{R}}^2 + V(R)$$

与哑铃问题不同,  $\dot{\mathbf{R}}^2$  不仅有来自  $\dot{\theta}$  和  $\dot{\phi}$  的贡献,而且有  $\dot{R}$  的贡献。因此使用如在题 1.3 中同样的程序,我们求得

$$\dot{\mathbf{R}}^2 = R^2(\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\phi}^2) + \dot{R}^2$$

因为  $E_{\text{转动}}$  由  $R^2(\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\phi}^2)$  所引起,所以对于振动能,我们有

$$E_{\text{振动}} = \frac{1}{2} \mu \dot{R}^2 + \frac{1}{2} k(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^2 = \frac{1}{2} \mu \dot{x}^2 + \frac{1}{2} kx^2 = H_{\text{振动}}$$

(b) 体系的 Lagrange 函数是

$$L = T - V = \frac{1}{2} \mu \dot{x}^2 - \frac{1}{2} kx^2$$

运动的 Lagrange 方程是

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} - \frac{\partial L}{\partial x} = \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{x}} + \frac{\partial V}{\partial x} = 0$$

或

$$\mu \ddot{x} + kx = 0$$

微分方程

$$\ddot{x} = -\frac{k}{\mu} x$$

的通解是

$$x = A \sin \sqrt{\frac{k}{\mu}} t + B \cos \sqrt{\frac{k}{\mu}} t$$

或

$$x = A' \cos \left( \sqrt{\frac{k}{\mu}} t + \alpha \right)$$

显然,振动的固有频率给如

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

或

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

1.5 半径为  $a$ 、带总电荷  $+e$  的球,正电荷到处均匀分布。当一个电子从球内释放出来时,按



经典力学预测, 振动的频率是多少? 设  $a=1\text{\AA}$ , 试计算频率的数值。本题是基于 1903 年 Thomson 所提出的原子模型。(提示: 首先证明作用于电子上的力是  $-kr$ , 式中  $k$  是常数,  $r$  是电子离球心的距离。)

解: 参考 JA, 70; S3, 27

点电荷  $q_1$  和  $q_2$  相互作用的势能是

$$V(r) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

式中  $r$  是它们的间距。这里我们使用合理化的米·千克·秒 (MKS) 单位制。关于单位的讨论放在附录一。现在讨论电荷  $q_1$  和 (厚度为  $dr_s$ 、电荷密度为  $\rho$  的) 外壳的相互作用, 如图 1.5 所示。

在  $r_s$  到  $r_s+dr_s$  和  $\theta$  到  $\theta+d\theta$  的环中的电荷元给如

$$dq_2 = \rho(2\pi r_s \sin\theta) r_s d\theta dr_s$$

$q_1$  和  $dq_2$  之间相互作用的势能是

$$\frac{q_1}{(4\pi\epsilon_0)} \cdot \frac{\rho 2\pi r_s^2 dr_s \sin\theta d\theta}{D}$$

半径为  $r_s$  的整个球壳的贡献通过在  $\theta$  之上积分而求得:

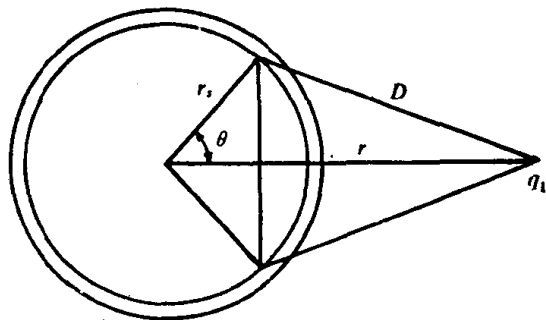


图 1.5

$$dV = \frac{q_1 \rho 2\pi r_s^2 dr_s}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\pi \frac{\sin\theta d\theta}{D}$$

而我们已知:

$$D^2 = r_s^2 + r^2 - 2r_s r \cos\theta$$

$$D dD = r_s r \sin\theta d\theta$$

这样

$$\int_0^\pi \frac{\sin\theta d\theta}{D} = \begin{cases} \int_{r-r_s}^{r+r_s} \frac{dD}{r_s r} = \frac{2}{r}, & \text{当 } r > r_s; \\ \int_{r_s-r}^{r+r_s} \frac{dD}{r_s r} = \frac{2}{r_s}, & \text{当 } r < r_s. \end{cases}$$

因此, 具有  $r_s < r$  的每个球壳对总势能的贡献

$$dV = \frac{q_1 (\rho 4\pi r_s^2 dr_s)}{(4\pi\epsilon_0) r}$$

同时, 具有  $r_s > r$  的每个球壳贡献

$$dV = \frac{q_1 (\rho 4\pi r_s^2 dr_s)}{(4\pi\epsilon_0) r_s}$$

如果电荷  $q_1$  放在距球心  $r$  远处, 球有均匀的电荷密度  $\rho$ , 那么总势能变成

$$V = \frac{q_1 (4\pi\rho)}{(4\pi\epsilon_0)} \left\{ \int_0^r \frac{r_s^2 dr_s}{r} + \int_r^a \frac{r_s^2 dr_s}{r_s} \right\}$$

式中  $a$  是球的半径,  $r_s < a$ 。积分导出结果

$$V = \frac{q_1 (\rho 4\pi)}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{-r^2}{6} + \frac{a^2}{2} \right]$$

于是作用在  $q_1$  上的力是

$$F = -\frac{\partial V}{\partial r} = + \frac{q_1 (\rho 4\pi) r}{(4\pi\epsilon_0) 3}$$