量子物理量子化学题解

上册

贵州人民出版社

量子物理量子化学题解

（上　册）

C.S.　小约翰逊
L.G.　伯 德 森　编

方　可　易良雨　王均能　译

赵敏光　白贵儒　校

贵州人民出版社

Charles S. Johnson, Jr
Lee G. Pedersen
Problems and Solutions in
Quantum Chemistry and Physics
Addison-Wesley Pub. Co., 1974

量子物理量子化学题解
（上 册）
方可 易良雨 王均能 译
赵敏光 白贵儒 校

贵州人民出版社出版
（贵阳市延安中路5号）
贵州新华印刷厂印刷 贵州省新华书店发行

787×1092毫米 32开本 9.375印张 193千字
1983年4月第1版 1983年4月第1次印刷
印数1——5,000

书号13115·38 定价1.10元

原编者前言

本习题集是为了帮助与量子物理和量子化学有关的教师和大学生而编写的．习题的水平相当于高等物理化学和初等量子力学教科书的水平．对初学的大学生来说，编辑的这本书对量子理论原理的阐述是不够充分的，但丰富的例子、插图和练习可以帮助理解和启发正确思维．在这一微妙领域里进行学习，主要必须依靠自学．

我们认为本习题集的特色是习题类型众多，解答详尽．本书每一章都有较大多数标准量子化学教科书更为广泛的应用范围．每一章都有一个内容简介，接着是二十几个难度逐渐增加的作了详解的习题，每章后又有只给出了答案而没有详解的一些补充习题．为了方便读者，还编入了十个与数学问题有关的附录．我们尽量保持了每一章的连续性，以保证解题技巧和概念能够合逻辑地发展．

为了使内容全面起见，对一些标准题目，例如谐振子的量子力学处理等都收集在本题集中．本书也收集了许多在一般教科书和习题集中都编入了的不同程度的标准题目．在本习题集中，也编入了我们在讲授高等物理化学、光谱学和量子化学的过程中所遇到的或解决了的许多问题．美国物理学杂志和化学教学杂志也是材料的重要来源．我们不想详尽地列出所有习题的出处，但已尽力引用文献中的有益讨论．当然，所列的参考文献是以我们所拥有的材料为主的．

由于我们修改和重新复制了一些旧的习题，编写了一些

新的习题，并且对许多习题的解答采用了国际单位，错误肯定是难免的。或许在本书中还会有一些概念性的错误。我们计划搞一个勘误表，因此对读者认为书中有错误的来信将表示感谢。我们对书中的一些错误和删去一些重要课题谨表歉意。也许这些缺陷在再版中能够得到弥补。

在与同事们的讨论中，以及在北卡罗来纳大学教化学与物理这二门课的过程中，我们都得到过许多教益。

A. D. 巴肯汉教授（剑桥大学）、S. H. 林教授（亚利桑那州立大学）和J. L.怀顿教授（纽约州立大学）都曾热情地阅读了部分手稿，并且提出了有益的建议。书中还存在的错误当然都由编者负责。本书部分手稿是在剑桥写成的，本书编者之一(查尔斯·S·小约翰逊)是剑桥古根海姆学会会员（1972—1973年）。

我们要特别感谢贝克·史密斯夫人，她曾多次为改写的手稿打字。如果没有她的勤奋和细致，本书的出版必将大大地推迟。

最后我们要感谢我们各自的妻子埃伦和巴拉拉在过去三年中对我们的鼓励和耐心帮助。

查佩尔希尔　1973年

C·S·小约翰逊

L·G·伯德森

目　录

第一章
原子物理和旧量子论

1.1　抛体运动……………………………………………（2）
1.2　二自由粒子的动能……………………………………（3）
1.3　哑铃的转动……………………………………………（4）
1.4　谐振子…………………………………………………（6）
1.5　汤姆生(Thomson)原子………………………………（8）
1.6　弹性杆的振动…………………………………………（11）
1.7　行星的运动……………………………………………（13）
1.8　两个振动质点…………………………………………（14）
1.9　振子的平均能量………………………………………（16）
1.10　一维振动模式计算……………………………………（20）
1.11　三维振动模式计算……………………………………（21）
1.12　斯特番-玻尔兹曼 (Stefan-Boltzmann) 定律
………………………………………………………………（23）
1.13　维恩 (Wien) 位移定律，λ_{max}……………………（24）
1.14　爱因斯坦 (Einstein) 晶体的 C_V…………………（25）
1.15　两能级体系的 C_V ……………………………………（27）
1.16　光电效应………………………………………………（27）
1.17　玻尔 (Bohr) 原 子 ……………………………………（29）
1.18　氢原子光谱……………………………………………（31）

1.19 约化质量修正…………………………………………………（32）
1.20 电子偶素……………………………………………………（33）
1.21 氢和氘光谱…………………………………………………（34）
1.22 地球-太阳系统的量子化 ……………………………………（35）
1.23 引力玻尔原子………………………………………………（36）
1.24 哑铃的威尔逊-索末菲（Wilson-Sommerfeld）
处理……………………………………………………………（37）
1.25 谐振子的威尔逊-索末菲处理 ………………………………（37）
1.26 重球的威尔逊-索末菲处理…………………………………（39）
1.27 德布罗意（de Broglie）波长的计算 ………………………（40）
1.28 晶体点阵对氦原子的衍射…………………………………（41）
补充习题
1.29 直线三原子分子……………………………………………（42）
1.30 维恩位移定律，ν_{max} ……………………………………………（43）
1.31 恒星温度的确定……………………………………………（43）
1.32 在平衡态具有 $E>E_0$ 的谐振子的占有比……（43）
1.33 光电效应中电子的最大动能………………………………（44）
1.34 用不同单位表示的ΔE ……………………………………（44）
1.35 He^+，Li^{++} 和Be^{+++}的电离势 ……………………………（45）
1.36 势箱的威尔逊-索末菲处理 …………………………………（45）

第二章
波和波的叠加

2.1 双缝实验……………………………………………………（49）
2.2 单缝实验……………………………………………………（50）
2.3 波包…………………………………………………………（53）

2.4　群速度……………………………………………………（54）
2.5　展开系数…………………………………………………（55）
2.6　投影算符…………………………………………………（56）
2.7　傅里叶（Fourier）系数………………………………（58）
2.8　傅里叶系数的最小平方确定法………………………（59）
2.9　函数周期为$2L$的傅里叶展开 ……………………（61）
2.10　区间移动α的傅里叶展开…………………………（61）
2.11　$\psi(x)=-h$，$-L\leqslant x\leqslant 0$；
$\psi(x)=+h$，$0< x\leqslant L$的 展开…………………（62）
2.12　$\psi(x)=1-x^2$在区间-1到$+1$上的展开………（64）
2.13　重复矩形脉冲的复级数…………………………（65）
2.14　由级数推导傅里叶变换…………………………（67）
2.15　矩形脉冲的傅里叶变换…………………………（68）
2.16　$e^{ik_0x}(-d/2\leqslant x\leqslant+d/2)$的傅里叶变换………（69）
2.17　洛仑兹（Lorentz）函数的傅里叶变换 ………（70）
2.18　高斯（Gauss）波包的$\Delta x\Delta p$ …………………（71）
2.19　有界波e^{ik_0x}的$\Delta x\Delta p$ ………………………（73）
2.20　经典波动方程的推导……………………………（74）
2.21　亥姆霍兹（Helmholtz）方 程…………………（75）
2.22　与时间无关的薛定谔（Schrödinger）方程
……………………………………………………（77）
2.23　相速度与群速度的关系…………………………（78）
2.24　质量为m的粒子系的相速度大于光速c的证明
……………………………………………………（79）
补充习题
2.25　正交函数系…………………………………………（80）

2.26 复傅里叶级数……………………………………………… (80)
2.27 重复脉冲的展开………………………………………… (80)
2.28 正弦和余弦傅里叶变换………………………………… (81)
2.29 指数函数的傅里叶变换………………………………… (82)
2.30 高斯函数的傅里叶变换………………………………… (82)
2.31 有界波 $e^{i\omega_0 t}$的$\Delta E \Delta t$ ………………………………… (82)
2.32 三维的复傅里叶级数…………………………………… (82)
2.33 群速度等于粒子速度的证明…………………………… (83)
2.34 二维空间中的投影算符………………………………… (83)
2.35 施米特 (Schmidt) 正交化方法 …………………… (84)

第三章
量子力学的假设与公式

3.1 品优函数的检验……………………………………………… (87)
3.2 d^2/dx^2的固有本征函数……………………………… (88)
3.3 线性算符的性质……………………………………………… (89)
3.4 $-i\hbar\partial/\partial x$为厄密 (Hermite) 算符的证明
………………………………………………………………… (90)
3.5 厄密算符有实本征函数的证明………………………… (91)
3.6 厄密算符有正交函数系的证明(非简并情形)
………………………………………………………………… (92)
3.7 正交函数系的构造…………………………………………… (93)
3.8 证明有共同本征函数系就有$[\hat{R}, \hat{P}]=0$ ……… (96)
3.9 当$[\hat{R}, \hat{P}]=0$时有共同本征函数系的证明 …… (97)
3.10 测量 q 取各种可能值的几率………………………… (98)
3.11 泊松 (Poisson)括号的性 质 ……………………(100)

3.12　泊松括号和对易子的比例关系 …………………（102）
3.13　坐标表象和动量表象 ……………………………（103）
3.14　简单对易子的计算 ………………………………（104）
3.15　动量本征函数的确定 ……………………………（106）
3.16　坐标表象中多粒子的哈密顿 ……………………（107）
3.17　$\hat{\mathscr{H}}=-d^2/dx^2+x^2$ 的本征函数 ……………（109）
3.18　氢原子的本征函数 ………………………………（110）
3.19　势箱问题中粒子的 $\langle|\Delta x\Delta p|\rangle$ 的计算 …………（111）
3.20　谐振子的 $\Delta x\Delta p$ 的计算 ……………………………（112）
3.21　维里（Viri）定理的证明 ………………………（114）
3.22　维里定理用于 $V\propto r^n$ 的情况……………………（116）
3.23　$\psi(x, t)$ 对于时间的展开 ……………………………（117）
3.24　谐振子波函数的时间展开 ………………………（119）
补充习题
3.25　线性独立函数的构造 ……………………………（120）
3.26　对易子的性质 ……………………………………（121）
3.27　$F(q, p; t)$ 的经典的时间导数 …………………（121）
3.28　简单泊松括号的计算 ……………………………（121）
3.29　常数势对本征函数的影响 ………………………（122）
第四章
波动力学中简单而有精确解的问题
4.1　一维自由粒子 ……………………………………（123）
4.2　一维几率流 ………………………………………（126）
4.3　du/dx 的连续性 ……………………………………（127）
4.4　一维阶梯势的散射 ………………………………（129）

4.5　对称(正方形)排斥势的散射 …………………… (132)
4.6　势箱壁为无限高的束缚态 …………………… (137)
4.7　势箱壁为有限高的束缚态 …………………… (138)
4.8　不连续势阱的束缚态 …………………… (141)
4.9　谐振子的经典处理 …………………… (146)
4.10　谐振子的能量和本征函数 …………………… (147)
4.11　谐振子的几率密度 …………………… (152)
4.12　厄密多项式的生成函数和x_{nm}的导出 ……… (154)
4.13　势 $V = e^2/x$，$x \geqslant 0$；$V = \infty$，$x < 0$ ……… (158)
4.14　重质点 …………………… (161)
4.15　哑铃转子 …………………… (164)
4.16　柱形势阱 …………………… (167)
4.17　一维势箱的动量几率分布 …………………… (170)
4.18　势箱壁为无限高的粒子波函数ψ对时间的展开 …………………… (172)
4.19　波函数$\psi(x,0) = (u_1 + u_2)/\sqrt{2}$的势箱 ……… (174)
补充习题
4.20　三维几率 …………………… (176)
4.21　非对称势的散射 …………………… (176)
4.22　原点在中心的一维势箱 …………………… (177)
4.23　非对称势的束缚态 …………………… (177)
4.24　三维势箱 …………………… (178)
4.25　三维势箱的状态数 …………………… (178)
4.26　三维谐振子 …………………… (178)
4.27　刚性转子波函数与时间的关系 …………………… (179)
4.28　双势阱问题中的隧道效应 …………………… (179)

4.29 谐振子的无量纲变量 …………………………… (180)
4.30 算符 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^{+}$ …………………………………… (180)
4.31 谐振子的算符解法 ………………………………… (181)
4.32 用算符方法求谐振子的 u_0 ……………………… (181)
4.33 用 $(\hat{a}^{+})^{n}u_0$ 推导谐振子的 u_n ……………… (181)

第五章
角动量

5.1 经典角动量的定义 ………………………………… (182)
5.2 力矩和角动量 ……………………………………… (183)
5.3 在球极坐标系中的 $\hat{L}_{\alpha}$ …………………………… (185)
5.4 在球坐标系中的 $\hat{L}_{\pm}$ 和 $\hat{L}^{2}$ …………………… (187)
5.5 $\hat{L}^{2}$ 和 ∇^{2} 的关系 ……………………………… (188)
5.6 曲线坐标理论的应用 ……………………………… (192)
5.7 $\underset{\sim}{\hat{L}}\times\underset{\sim}{\hat{L}}=i\underset{\sim}{\hat{L}}$ 的推导 …………………………… (194)
5.8 $[\hat{J}^{2},\hat{J}_{z}]=0$的证明 …………………………… (195)
5.9 $\hat{J}_{z}$, $\hat{J}^{2}$ 和 $\hat{J}_{\pm}$的对易子 ……………………… (196)
5.10 $(\hat{J}_{\pm}u_{jm})$ 的本征值 …………………………… (197)
5.11 $C_{\pm}$的确定 ……………………………………… (198)
5.12 关于 $\hat{L}^{2}$, $\hat{L}_{z}$ 等的矩阵 …………………………… (199)
5.13 关于 $\hat{J}^{2}$, $\hat{J}_{z}$等具有 $j=\frac{1}{2}$ 的矩阵 ……………… (202)
5.14 $\underset{\sim}{J}_{x}$的对角化 ……………………………………… (203)
5.15 在方程$\hat{L}^{2}Y_{lm}=l(l+1)Y_{lm}$ 中的变量分离 … (206)
5.16 转动算符 $\hat{R}(\hat{n},\theta)$ ……………………………… (207)
5.17 当$[\hat{\mathscr{H}},\hat{R}]=0$时,$[\hat{\mathscr{H}},\hat{J}_{\alpha}^{n}]=0$的证明 ……… (209)

5.18 $d^{1/2}_{mm'}$ 的推导……………………………………(210)
5.19 包里 (Pauli) 自旋矩阵的性质………………(211)
5.20 $\hat{J}=\hat{J}_1+\hat{J}_2$ 是角动量算符的证明 …………(214)
5.21 除 $m_1+m_2=m$之外，$C(j_1\,j_2 j,\ m_1\,m_2\,m)=0$ 的证明 ……………………………………(215)
5.22 $j_1=j_2=\dfrac{1}{2}$的耦合系统的$\hat{J}^2$和$\hat{J}_z$的本征函数 …(216)
5.23 $j_{\min}=|j_1-j_2|$的证明 ……………………(219)
5.24 投影算符 $\hat{O}_{s_j}$ ……………………………(219)
5.25 三电子问题的自旋函数 ………………………(221)
5.26 $d^{1/2}_{mm'}$,的对角化………………………………(225)
5.27 矢量耦合系数的利用 …………………………(226)
补充习题
5.28 $\langle j,\ m|\underset{\sim}{\hat{J}}|j,\ m\pm1\rangle$ ……………………………(230)
5.29 利用$\hat{L}_+$来产生函数系 $Y_{2,m}$ $(\theta,\ \phi)$ …………(230)
5.30 $P_{l,-l}(\theta)$的确定…………………………………(231)
5.31 $Y_{5,\pm5}$的确定…………………………………… (231)
5.32 $\hat{S}=\exp(i\hat{\mathscr{H}})$是么正算符的证明 …………(232)
5.33 对于 $j_1=1$，$j_2=1$ 的矢量耦合系数 …………(233)
5.34 $\underset{\sim}{R}$ 矩阵的对角化 ………………………………(233)
5.35 与包里自旋矩阵有关的一个恒等式 ………… (234)
5.36 包里自旋矩阵$\underset{\sim}{\sigma_y}$的对角化 ……………………… (234)

第六章

微扰和变分理论

6.1 瑞利-薛定谔 (Rayleigh-Schrödinger) 微扰

理论对波函数的一级修正 …………………………(240)
6.2 瑞利-薛定谔微扰理论对能量的二级修正……(240)
6.3 两能级体系的能量精确值 ……………………(241)
6.4 微扰$\hat{\mathscr{H}}'=e\varepsilon x$的势阱………………………(243)
6.5 恒定阶梯形微扰的势阱 ……………………(246)
6.6 $\hat{\mathscr{H}}'=ax^4$的谐振子的微扰处理…………… (249)
6.7 $\hat{\mathscr{H}}'=ax^3$的谐振子的微扰处理……………… (251)
6.8 $\hat{\mathscr{H}}'=e\varepsilon x$的谐振子的微扰处理……………… (253)
6.9 $\hat{\mathscr{H}}'=e\varepsilon x$的谐振子的精确解………………(254)
6.10 $\hat{\mathscr{H}}'=axy$ 的二维谐振子的微扰处理…………(255)
6.11 $\hat{\mathscr{H}}'=-e\varepsilon z$和$-b\varepsilon xy$的立方势箱的微扰处理
………………………………………………… (258)
6.12 对3×3矩阵的微扰处理 …………………… (261)
6.13 对简并3×3矩阵的微扰处理 ……………… (263)
6.14 用$u=N\exp(-cx^2)$ 对谐振子作变分处理 … (265)
6.15 用$u=A\exp(-cr^2)$ 对氢原子作变分处理 … (267)
6.16 用$u=c_1(1-x^2)+c_2(1-x^4)$对势箱作变分
处理 ……………………………………… (269)
6.17 两能级体系的久期方程 …………………… (272)
6.18 $\hat{\mathscr{H}}'=ax^4$的谐振子的变分处理……………… (274)
6.19 电场中刚性偶极子的能量 ………………… (276)
6.20 电场中电偶极子的微扰处理 ……………… (278)
6.21 能量的三级修正 ………………………… (279)
补充习题

6.22 恒定阶梯形微扰的势箱 ………………………… (281)
6.23 三角形微扰的势箱 ………………………………… (281)
6.24 用 $u = Ax(a^2 - x^2)$ 对势箱作变分处理 ……… (282)
6.25 $\hat{\mathscr{H}}' = bx^2$的二维势箱的微扰处理……………… (282)
6.26 用 $u = A\exp(-cr)$ 对氢原子作变分处理 …… (283)
6.27 2×2矩阵的微扰处理 ……………………………… (283)
6.28 用 $u = Ar\exp(-br)$ 对氢原子作变分处理 … (284)
6.29 $\hat{\mathscr{H}}' = axy$的二维谐振子的能级分裂 ……… (284)
6.30 三角函数型微扰的势箱 ………………………… (284)
6.31 第四级能量修正 …………………………………… (285)
6.32 第 n 个态的电偶极矩 ……………………………… (285)

第　一　章

原子物理和旧量子论

在这一章，我们特别重视促进量子力学发展的早期实验和理论．1900年以前，经典力学或牛顿（Newton）力学用拉格朗日（Lagrange）和哈密顿（Hamilton）的表述，而经典电磁理论用麦克斯韦（Maxwell）微分方程组来描写是很实用的．然而，用经典理论去解释黑体辐射强度与频率的关系时，这种理论失败了，它们的缺点明显地暴露出来．普朗克（Planck）对黑体辐射的解释（1900年）和爱因斯坦对光电效应的描述（1905年），是理论发展的一个转折点．这两种“量子论”都假设能量具有不连续性．黑体作为一套辐射谐振子，只允许具有某些不连续的能量，而在光电效应中，假设辐射由能量子或光子组成．量子概念的一个主要成就，是单电子原子的玻尔理论（1911年）．

从1900年到1925年，量子现象的处理是对力学体系的经典解答强加一些量子限制．旧量子理论的最普遍表述是威尔逊-索末菲量子化规则（1915年）．很明显，1925年以前，还没有令人满意的、普遍的理论．量子力学发展方向上重要的一步，是德布罗意提出的物质与波的联系（1923年）．

本章的习题集中注意于经典力学和简单量子化规则的应用．波性将在第二章详细处理．所有数字计算题都采用国际单位．关于单位的讨论，参看附录Ⅰ．建议阅读：VW；JA；HI；PW，第一章和第二章．

习　　题

1.1 考虑从地球射出的一个抛体，取铅直方向为 y，水平方向为 x．

（a）写出体系的拉格朗日函数 L，并用它和拉格朗日方程导出描述抛体运动的两个微分方程．（略去空气摩擦）

（b）写出体系的哈密顿函数 H，并用它求出运动正则方程．$(q_1=x,\ q_2=y)$

解　参考文献：GO,23．

（a）抛体的拉格朗日函数是：

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

式中 g 是重力加速度．拉格朗日方程为：

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_1}\right)-\frac{\partial L}{\partial q_1}=0.$$

用 $q_1=x$ 和 $q_2=y$，我们求得的方程为：

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

故得

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

对于 y 的方程，我们求得：