量子化学习题解

宁世光 宣仲良 陈德展编

山东师范大学化学系印

量子化学习题解

（习题取自I.N.Levine量子化学第二版（1975）的中译本）

宁世光　宣仲良　陈德展　编

编 者 的 话

随着科学的发展，量子化学已成为现代化学的一门基础学科。量子化学课程在大学化学各专业的教师、研究生和学生中已得到广泛重视。

I.N.Levine著《量子化学》中译本发行以来，我们收到许多方面的来信，希望能见到该书的题解。为了给使用该书的教师和学生以及自学者提供方便，我们编演了该书全部习题共359题的题解，供读者参考。

我们认为：作为题解，光给出解答的一般过程和答案是不够的。所以，我们在解题过程中，尽可能体现出思路。为方便自学，数理推导步骤较为详细；同时，对书中某些未涉及的内容作了必要的注释和补充。

本题解的演算工作主要由宣仲良（淮阴师专）、宁世光、陈德展（山东师大）担任，审稿工作主要由宁世光（山东师大）担任，并得曹阳、苑之方的协助。

本题解能与读者见面，这与山东师大化学系、印刷厂的大力支持是分不开的。在此，我们谨向一切支持和帮助过我们的同志致谢。

限于编者的水平和经验不足，加上时间匆促，错误与不妥之处在所难免，恳请读者批评指正。

1981年12月

目　录

第一章　薛定谔方程

1.1　用高斯制的基本单位（厘米，克，秒）表示下列各单位：（a）达因；（b）尔格；（c）静库。

解：（a）达因　厘米·克／秒^2

（b）尔格　厘米^2·克／秒^2

（c）静库　厘米$^{3/2}$·克$^{1/2}$／秒

1.2　计算通过距离一金原子核0.0030Å的α粒子所受的力。

解：本题只须考虑两带电粒子的库仑作用力，忽略万有引力（因为万有引力≪电磁力）。

金的原子序数为79，故$q_{Au}=79e$；α粒子即为氦核，故$q_{He}=2e$。在esu单位制下

$F=q_{Au}q_{He}/r^2=79\times4.8\times10^{-10}\times2\times4.8\times10^{-10}/(0.3\times10^{-10})^2=3.6\times10^{-17}/9.0\times10^{-22}=4.0\times10^4$达因

若用SI制则

$F=kq_{Au}q_{He}/r^2=9.0\times10^9\times158\times(1.6\times10^{-19})^2/(0.3\times10^{-12})^2=4.0\times10^{-1}$牛$=4.0\times10^4$达因

结果一样

1.3　（a）计算一个以速率为光速的1／137运动的电子的德布罗意波长。（b）你认为1.3式*中m是粒子的静质量还是相对论质量？

解：(a)由1.3式　$\lambda=\dfrac{h}{mv}=\dfrac{h}{mc(1/137)}=\dfrac{137\times6.63\times10^{-27}}{9.1\times3\times10^{-18}}=3.32\times10^{-8}\text{cm}=3.32\text{Å}$

（b）因为1.3式的推理（与光类比）是应用狭义相对论的，故其中的m是相对论质量。

1.4　对于在一维中运动并受到一个恒定的力F作用的一个经典力学粒子，给出其作为时间的函数的轨道。假定在时刻t_0粒子在x_0处并有速度v_0。

解：由牛顿第二定律　$F=m\dfrac{d^2x}{dt^2}$ 有 $d\left(\dfrac{dx}{dt}\right)=\dfrac{F}{m}dt$，两边积分后有 $v=\dfrac{dx}{dt}=\dfrac{F}{m}t-c_1$

$\therefore dx=\dfrac{F}{m}t\,dt-c_1dt$，再积分有

$$x=\frac{F}{2m}t^2-c_1t-c_2 \qquad (1)$$

$\because t=t_0$时，$v=v_0$

$$\therefore v_0=\frac{F}{m}t_0-c_1,\quad c_1=\frac{F}{m}t_0-v_0 \qquad (2)$$

---

* 书中（1.3）式、（7. 15）式等本集一律以1.3式、7.5式代之。

又∵ $t=t_0$时，$x=x_0$

$$\therefore x_0=\frac{F}{2m}t_0^2-c_1t_0-c_2,\quad c_2=\frac{F}{2m}t_0^2-c_1t_0-x_0 \qquad (3)$$

将（2）、（3）代入（1）得

$$x=\frac{F}{2m}(t-t_0)^2+v_0(t-t_0)+x_0$$

即为所求

1.5 在(a)气体分子运动论中，(b) 测量随机误差的分析中，出现什么重要的几率密度函数？

解：(a) 在气体分子运动中，出现速度分布函数和能量分布函数

$$\frac{dN_v}{N}=f(v)dv \quad f(v) \text{ 为速度分布函数}$$

$$f(v)=\left(\frac{m}{2\pi k_T}\right)^{3/2}e^{-mv^2/2KT}4\pi v^2$$

$$\frac{dN_E}{N}=f(E)dE \quad f(E)\text{为能量分布函数}$$

$$f(E)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kt}\right)^{3/2}E^{1/2}e^{-E/kT}$$

(b) 在随机误差分析中，出现概率分布函数（正态分布）

$$P(x)=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{-(x-a)^2/2\sigma^2} \quad (\sigma>0)$$

x——观测值，a——被观测量的真值（平均值），$x-\sigma$——偶然误差，σ——标准差（均方差）

1.6 下列函数中,哪个满足作为几率密度函数的全部要求？(a)e^{-x}；(b)xe^{-x^2}；(c) e^{-x^2}。

解：几率密度函数的全部要求为：单值、连续、归一、处处非负的实函数。

(a) e^{-x}不满足是实函数的要求

(b) xe^{-x^2} 在 $(-\infty, 0)$ 内为负

(c) e^{-x^2} ∵ $\int_{-\infty}^{\infty}e^{-x^2}dx=\sqrt{\pi}\neq 1$

故本题无满足作为几率密度函数全部要求的函数。

1.7 若在C_2F_6的质谱中，在质量数138处的峰高是100单位高。计算质量数139和140处的峰高。同位素丰度：^{12}C——98.89%，^{13}C——1.11%，^{19}F——100%。

解：根据质谱中同位素峰高的计算法有

$$H_{139} = C_2^1 \times \frac{1.11}{98.89} \times 100 = 2.24 \quad (C_2^1 \text{ 指组合 } C_m^n = m!/n!\,(m-n)!\,)$$

$$H_{140} = C_2^2 \times \left(\frac{1.11}{98.89}\right)^2 \times 100 = 0.0126$$

1.8 在桥牌游戏中，四个牌友(A、B、C、D)每人取13张牌。若A和C有13张黑桃中之11张，剩下的两张黑桃分配给B和D每人各一张的几率多大?

解：方法Ⅰ B、D两人各执13张牌的取法一共有C_{26}^{13}种，要保证每人在13张牌中有一张黑桃的取法有C_2^1 C_{24}^{12}种。故所求几率为

$$\frac{C_2^1 C_{22}^{14}}{C_{26}^{13}} = \frac{2 \times 24!/12! \times 12!}{26!/13! \times 13!} = \frac{13}{25}$$

方法Ⅱ 因为A、C已经拿去了11张黑桃，A、C两人另占有15张非黑桃。在这个条件下还有24张非黑桃及2张黑桃。B如果拿12张非黑桃就决定了B、D每人各执一张黑桃。B如果拿11张非黑桃就决定了不是每人各执一张黑桃。故所求几率为$C_{24}^{12} / C_{24}^{12} + C_{24}^{11} = 13/25$

1.9 在汤姆逊(J.J.Thomson)研究阴极射线管中的电子时，他观察到粒子遵守经典力学所预期的行为。(a) 电子通过1000伏的电位差而被加速，并穿过－0.100厘米宽的准直狭缝。计算在图1.1中的衍射角α。利用6.121式，以及对于小的α，Sinα≐α。(b) 对于1000伏的电子，狭缝多宽才能给出α＝1.00°?

解：(a) $\because \triangle p_x = \frac{h}{\triangle x}$，$p = \sqrt{2mE_k}$，$1\,ev = 1.6 \times 10^{-12}$尔格

$$\therefore \mathrm{Sin}\alpha = \frac{\triangle p_x}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE_k} \cdot \Delta x} = \frac{6.63 \times 10^{-27}}{\sqrt{2 \times 9.1 \times 10^{-28} \times 10^3 \times 1.6 \times 10^{-12}} \times 10^{-1}}$$

$= 3.87 \times 10^{-8}$

$$\therefore \alpha \doteq \mathrm{Sin}\alpha = 3.87 \times 10^{-8}\text{弧度} = \frac{180}{\pi} \times 3.87 \times 10^{-8}\text{度} = 2.22 \times 10^{-6}\text{度}$$

(b) $\because \frac{\triangle p_x}{p} = \mathrm{Sin}\alpha \doteq \alpha = 1 \times \frac{\pi}{180} = 1.74 \times 10^{-2}$

$\therefore \triangle p_x = p \times 1.74 \times 10^{-2} = 1.71 \times 10^{-18} \times 1.74 \times 10^{-2} = 2.97 \times 10^{-20}$

$\therefore \triangle x = \frac{h}{\triangle p_x} = \frac{6.63 \times 10^{-27}}{2.97 \times 10^{-20}} = 2.23 \times 10^{-7}cm = 22.3\,Å$即狭缝要有$22.3\,Å$宽才能给出$\alpha = 1.00°$。

1.10铅的密度为11克/厘米³。若铅原子是立方体，每边多长?

解：Pb的密度为11克/厘米³，原子量为207，1 molPb铅原子是207克。

∴ 1 厘米^{3}中有$6.02\times10^{23}\times11/207=3.2\times10^{22}$个原子，每个Pb原子的体积为：
$1/3.2\times10^{22}=3.1\times10^{-23}$厘米^3

视为立方体则每边长 $a=\sqrt[3]{3.1\times10^{-23}}=3.1\times10^{-8}cm=3.1\mathring{A}$

1.11　证明：$Sin\theta=\dfrac{e^{i\theta}-e^{-i\theta}}{2i}$，$cos\theta=\dfrac{e^{i\theta}+e^{-i\theta}}{2}$

证：由1.22式，$e^{i\theta}=Cos\theta+iSin\theta$

及其复数共轭　$e^{-i\theta}=Cos\theta-iSin\theta$

则　$e^{i\theta}-e^{-i\theta}=2iSin\theta$　　∴ $Sin\theta=\dfrac{e^{i\theta}-e^{-i\theta}}{2i}$

$e^{i\theta}+e^{-i\theta}=2Cos\theta$　　∴ $Cos\theta=\dfrac{e^{i\theta}+e^{-i\theta}}{2}$　　　证毕

1.12　求 1 的立方根。

解：由1.32式$w=e^{i2\pi k/n}$（$k=0，1，2，\cdots，n-1$），w是 1 的n次根。令$n=3$，则$k=0，1，2$。

∴ 1 的立方根为

$w_1=e^{i2\pi\cdot0/3}=e^0=1$，$w_2=e^{i2\pi\cdot1/3}=Cos\dfrac{2}{3}\pi+iSin\dfrac{2}{3}\pi=-\dfrac{1}{2}+\dfrac{\sqrt{3}}{2}i$，

$w_3=e^{i2\pi\cdot2/3}Cos\dfrac{4\pi}{3}+iSin\dfrac{4\pi}{3}=-\dfrac{1}{2}-\dfrac{\sqrt{3}}{2}i$。

1.13　求下列各数的绝对值和相：(a)i；(b) $ae^{i\pi/3}$；(c) $1-2i$。

解：复数的绝对值即模，相即幅角。

(a) i，$|i|=\sqrt{a^2+b^2}=\sqrt{0^2+1^2}=1$

∵ $Cos\theta=a/\sqrt{a^2+b^2}=0$

$Sin\theta=b/\sqrt{a^2+b^2}=1$

∴ $\theta=\dfrac{\pi}{2}$

(b) $ae^{i\pi/3}$，这种指数形式最容易判断模和幅角。模为a，幅角为$\dfrac{\pi}{3}$。

(c) $1-2i$，$|1-2i|=\sqrt{1^2+(-2)^2}=\sqrt{5}$

∵ $Cos\theta=1/\sqrt{5}$，$Sin\theta=-2/\sqrt{5}$

∴ $\theta=296.6^\circ$

第二章　箱中的粒子

2.1　解$y''(x)+y'(x)-2y(x)=0$。

解：这是常系数二阶线性齐次微分方程。其辅助方程为：

$S^2+S-2=0$　即$(S+2)(S-1)=0$

$\therefore S_1=-2，S_2=1$

$\therefore$原方程的独立解为$y_1=e^{-2x}$，$y_2=e^x$

通解为$y=c_1e^{-2x}+c_2e^x$

2.2　(a)对于辅助方程有相同根的情况，$S_1=S_2=S$，我们曾只求得二阶线性齐次微分方程的一个独立解：e^{sx}。验证此情况下xe^{sx}是第二个解。

(b)解$y''(x)-2y'(x)+y(x)=0$。

(a)证：$y''(x)+py'(x)+qy(x)=0$，辅助方程：$s^2+ps+q=0$　　(1)

今$S_1=S_2=S$，$p=-(S_1+S_2)$（二次代数方程根与系数的关系），$\therefore 2S=-p$　(2)

将xe^{sx}代入原方程有

$(xe^{sx})''+p(xe^{sx})'+qxe^{sx}$

$=(2se^{sx}+xs^2e^{sx})+p(e^{sx}+xse^{sx})+qxe^{sx}$

$=xe^{sx}(s^2+ps+q)+e^{sx}(p+2s)$

$=x\cdot 0+0$　〔将(1)、(2)代入〕

$=0$

$\therefore xe^{sx}$也是原方程的一个解

(b)解：原方程的特征方程为$s^2-2s+1=0$

$s_1=s_2=1$

$\therefore y_1=e^x$，　$y_2=xe^x$

通解为$y=c_1e^x+c_2xe^x=e^x(c_1+c_2x)$

2.3　考虑一宏观物体质量为1.0克，以速率1.0厘米/秒在长度1.0厘米的一维箱中运动，求量子数n。

解：宏观物体运动服从经典力学规律。故题设粒子的$E_k=\frac{1}{2}mv^2=\frac{1}{2}\times1.0\times1.0^2=0.5$尔格。

$\because V=0$，$\therefore E=E_k+V=E_k=0.5$尔格

由2.20式　$E=n^2\cdot\frac{h^2}{8ml^2}$　得

$$n=\frac{\sqrt{8mEl}}{h}=\frac{\sqrt{8\times1.0\times0.5\times1.0}}{6.63\times10^{-27}}=3.0\times10^{26}$$

2.4 考虑一量子数为 n 在长 l 的一维箱中运动的粒子。(a)求在箱的左端 $\frac{1}{4}$ 区找到粒子的几率。(b) n 为何值时此几率最大? (c) 当 $n\to\infty$ 时此几率的极限为何? (d) (c) 中说明了什么原理?

解：由2.23式 $\psi=\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$

(a) 所求几率

$$p=\int_0^{l/4}\left[\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)\right]^2dx$$

$$=\frac{2}{l}\int_0^{l/4}\sin^2\frac{n\pi x}{l}dx$$

$$=\frac{2}{l}\int_0^{l/4}\frac{1-\cos\frac{2n\pi x}{l}}{2}dx$$

$$=\frac{1}{l}\left[\int_0^{l/4}dx-\int_0^{l/4}\cos\frac{2n\pi x}{l}dx\right]$$

$$=\frac{1}{l}\left[\frac{l}{4}-\frac{l}{2n\pi}\sin\frac{2n\pi x}{l}\Big|_0^{l/4}\right]$$

$$=\frac{1}{4}-\frac{1}{2n\pi}\sin\frac{n\pi}{2}\qquad(1)$$

(b)

$$\because\ \sin\frac{n\pi}{2}\begin{cases}1 & 当n=1,\ 5,\ 9,\ 13,\ \cdots\\ -1 & 当n=3,\ 7,\ 11,\ 15,\\ 0 & 当n=2,\ 4,\ 6,\ 8,\ \cdots\end{cases}$$

从（1）式可见，只有使$\sin\frac{n\pi}{2}=-1$的那些值才有可能使（1）式有最大值,即 n = 3, 7，11，…。但$\frac{1}{2n\pi}$以n = 3 时为最大，故当n = 3 时P有最大值：

$$P_{max}=\frac{1}{4}+\frac{1}{6\pi}$$

(c) $\lim\limits_{n\to\infty}\left[\frac{1}{4}-\frac{\sin\frac{n\pi}{2}}{2n\pi}\right]=\frac{1}{4}$

(d) (c) 中说明了玻尔对应原理。即当$n\to\infty$时量子力学还原为经典力学。(经典力学处理一维箱中的粒子，在左端¼区的几率正是¼。)

2.5 作为一个非常粗糙的图象，把一个电子在原子或分子中看做是是一个粒子在一维箱中，

其长度是原子或分子的尺度。(a) 对于一电子在长1.0Å的箱中，计算两个最低能级之差，以尔格和电子伏表示。(b) 计算对应于此两能级之间跃迁的光子的波长。(c) 此波长在电磁波谱的哪一部分？

解：(a) 由2.20式 $E_n=\frac{n^2h^2}{8ml^2}$

两个最低级为$E_1=\frac{h^2}{8ml^2}$，$E_2=\frac{4h^2}{8ml^2}$

$$\triangle E=E_2-E_1=\frac{3h^2}{8ml^2}=\frac{3\times(6.63\times10^{-27})^2}{8\times9.1\times10^{-28}\times(1.0\times1.0^{-8})^2}=1.8\times10^{-10}\text{尔格}$$

$=1.8\times10^{-10}\times6.2\times10^{11}(eV)=1.1\times10^2eV$

(b) 由1.2式 $v=\frac{\triangle E}{h}$

$$\lambda=\frac{c}{v}=\frac{hc}{\triangle E}=\frac{3.0\times10^{10}\times6.63\times10^{-27}}{1.8\times10^{-10}}=1.1\times10^{-6}cm=1.1\times10^2\text{Å}$$

(c) $\lambda=1.1\times10^2$ Å在电磁波谱的远紫外区。

2.6 写出自由粒子具有能量E的与时间有关的波函数。

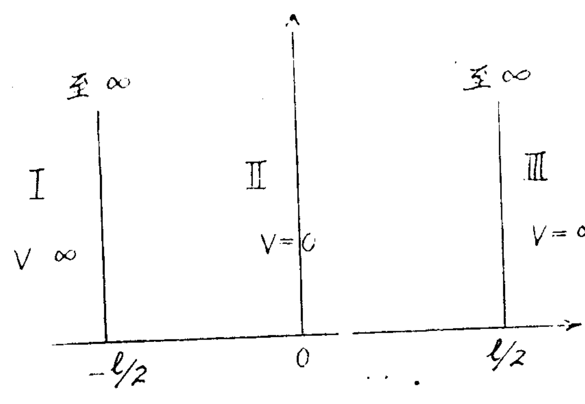
解：由1.17式知，自由粒子具有能量的与时间有关的波函数为：

$\psi(x,t)=e^{-iEt/h}\psi(x)$

其中Ψ(x)由2.30式给出，为：

$\psi(x)=c_1e^{i(2mE)^{1/2}x/h}+c_2e^{-i(2mE)^{1/2}x/h}$

2.7 对于在长l的一维箱中的粒子，我为可将坐标原点放在箱的中点。求如此选择原点时的波函数和能级。



解*：如下图选择一维箱体系的坐标系：

在区域I、III中$v=\infty$

∴薛氏方程为

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2}+\frac{2m}{h^2}(E-\infty)\Psi=0$$

E与∞相比可忽略。

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2}=\infty\Psi,\quad \Psi=\frac{1}{\infty}\frac{d^2\Psi}{dx^2}$$

$\therefore \Psi_{I、III}=0$

在区域II中，$v=0$，薛氏方程为$\frac{d^2\Psi}{dx^2}+\frac{2m}{h^2}\Psi=0$，其解为

---

*因缺铅字，解中h均为$h/2\pi$（第8页倒3行最后一个h例外）。

$$\Psi_{\mathrm{II}} = c_1 e^{i(2mE)^{1/2}x/h} + c_2 e^{-i(2mE)^{1/2}x/h} \quad (1)$$

应用尤拉公式可将（1）式化为实解形式

$$\begin{aligned}\Psi_{\mathrm{II}} &= c_1\cos\sqrt{2mE}\,x/h + ic_1\mathrm{Sin}\sqrt{2mE}\,x/h + c_2\mathrm{Cos}\sqrt{2mE}\,x/h \\ &\quad - ic_2\sin\sqrt{2mE}\,x/h \\ &= (c_1+c_2)\mathrm{Cos}\sqrt{2mE}\,x/h + i(c_1-c_2)\,\mathrm{Sin}\sqrt{2mE}\,x/h \\ &= A\mathrm{Cos}\sqrt{2mE}\,x/h + B\mathrm{Sim}\sqrt{2mE}\,x/h \quad [\text{其中}A=c_1+c_2,\ B=i(c_1-c_2)]\end{aligned} \quad (2)$$

现在利用边界条件来决定$\sqrt{2mE}/h$可能的取值。当$x=\pm\frac{l}{2}$时，$\Psi_{\mathrm{II}}=0$（这是波函数连续性要求决定的。）

$$\therefore A\mathrm{Cos}\sqrt{2mE}\,l/2h + B\mathrm{Sin}\sqrt{2mE}\,l/2h = 0 \quad (3)$$

$$A\mathrm{Cos}\sqrt{2mE}\,l/2h - B\mathrm{Sin}\sqrt{2mE}\,l/2h = 0 \quad (4)$$

要使（3）、（4）式同时成立，则必须有

$$A\mathrm{Cos}\sqrt{2mE}\,l/2h = 0 \quad (5)$$

$$B\,\mathrm{Sin}\sqrt{2mE}\,l/2h = 0 \quad (6)$$

如果$\sqrt{2mE}/h$可取任意值，则$A=B=0$。

如果$\sqrt{2mE}/h$取零值，则$A=0$， $\mathrm{Sin}\sqrt{2mE}\,x/2h=0$。

在这两种情况下，$\Psi_{\mathrm{II}}\equiv 0$。

这样，从（5）、（6）两式看，我们有两组解：

$A=0\ (B\neq 0)$， $\mathrm{Sin}\sqrt{2mE}\,l/2h=0$

$B=0\ (A\neq 0)$， $\mathrm{Cos}\sqrt{2mE}\,l/2h=0$

对于第一组解，有

$$\sqrt{2mE}\,l/2h = \frac{k}{2}\pi,\ k=2,\ 4,\ 6,\ \cdots \quad (7)$$

对于第二组解，有

$$\sqrt{2mE}\,l/2h = \frac{k'}{2}\pi,\ k'=1,\ 3,\ 5,\ \cdots \quad (8)$$

综合（7）、（8）有$\sqrt{2mE}/h = n\pi/l$ $(n=1,\ 2,\ 3,\ 4,\ \cdots)$

$$\therefore E=\frac{n^2\pi^2h^2}{2ml^2}=\frac{n^2h^2}{8ml^2} \quad (n=1,\ 2,\ 3,\ 4,\ \cdots)$$

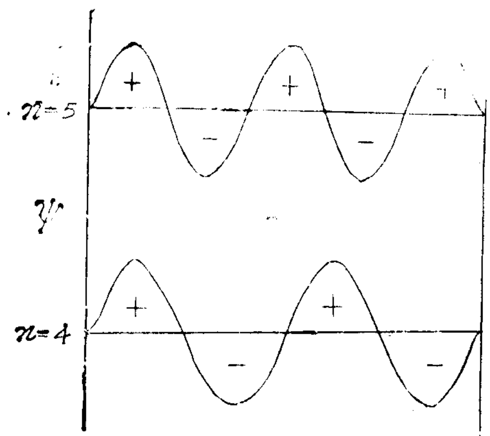
当$n=2,\ 4,\ 6\cdots$时，$A=0$

当$n=1,\ 3,\ 5,\ \cdots$时，$B=0$。这说明A、B又不能同时不为零。故只能$A\neq 0$时

*n取负值时E与$|\psi|^2$的值与n取正值时完全相同，给出相同的态。

$B=0$；$B\neq 0$ 时 $A=0$

$$\therefore \Psi_{\mathrm{II}}\begin{cases} A\mathrm{Cos}\dfrac{n\pi x}{l} & (n=1,\ 3,\ 5,\ \cdots) \\ B\mathrm{Sin}\dfrac{n\pi x}{l} & (n=2,\ 4,\ 6,\ \cdots) \end{cases}$$



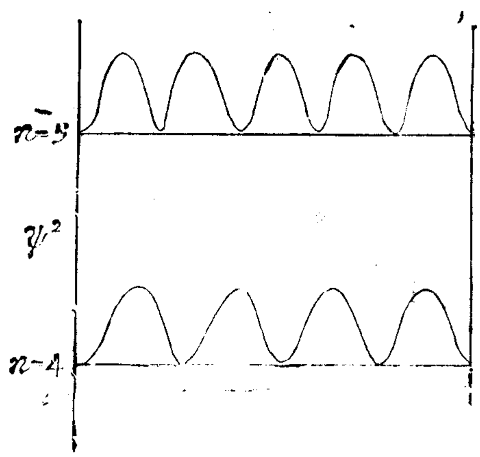
利用归一化条件 $\int_{-l/2}^{l/2}|\Psi_{\mathrm{II}}|^2dx=1$，

可定出 $A=\sqrt{\dfrac{2}{l}}$ (n = 1, 3, 5, 增……)；

$B=\sqrt{\dfrac{2}{l}}$ (n = 2, 4, 6,)。

∴归一化波函数为

$$\psi_{\mathrm{II}}=\begin{cases} \sqrt{\dfrac{2}{l}}\mathrm{Cos}\dfrac{n\pi x}{l} & (n=1,3,5,\cdots) \\ \sqrt{\dfrac{2}{l}}\mathrm{Sin}\dfrac{n\pi x}{l} & (n=2,4,6,\cdots) \end{cases}$$



2.8 画出箱中粒子在 n = 4 和 n = 5 的态时 Ψ 与 Ψ^2 的草图。

解：所要草图如左。

2.9 包含三角函数的积分的求值常利用习题1.11的恒等式。对箱中粒子的波函数，用正弦函数的复指数形式验证2.27式。

证：习题1.11中的恒等式即

$$\mathrm{Sin}\theta=\frac{e^{i\theta}-e^{-i\theta}}{2i},\ \mathrm{Cos}\theta=\frac{e^{i\theta}+e^{-i\theta}}{2}$$

2.27 式即 $\int_{-\infty}^{\infty}\psi_i^*\cdot\psi_j\,dx=\delta_{ij}=\begin{cases}0 & \text{对于}\ i\neq j\\ 1 & \text{对于}\ i=j\end{cases}$

下面进行验证

$$\because \Psi=\sqrt{\frac{2}{l}}\ \mathrm{Sin}\frac{n\pi x}{l}\quad (n=1,\ 2,\ 3\cdots)\quad (0\leqslant x\leqslant l) \qquad (1)$$

若令 $\dfrac{\pi x}{l}=\theta$ $(x=0,\ \theta=0;\ x=l,\ \theta=\pi)$ 则 $x=\dfrac{l}{\pi}\theta$，$dx=\dfrac{l}{\pi}d\theta$

由（1）式可得 $\psi_i=\sqrt{\frac{2}{l}}\mathrm{Sin}\frac{n_i\pi x}{l}=\sqrt{\frac{2}{l}}\mathrm{Sin}\,n\theta=\sqrt{\frac{2}{l}}\frac{e^{in_i\theta}-e^{-in_i\theta}}{2i}$

（$i\in n$） （2）

$$\Psi_j=\sqrt{\frac{2}{l}}\mathrm{Sin}\,n_j\theta=\sqrt{\frac{2}{l}}\frac{e^{inj\theta}-e^{-inj\theta}}{2i}\quad (j\in n) \tag{3}$$

由（2）式可得 $\Psi_i^*=\sqrt{\frac{2}{l}}\cdot\frac{e^{-in\theta}-e^{in\theta}}{-2i}=\Psi_i$ （4）

$$\therefore\int_{-\infty}^{\infty}\Psi_i^*\cdot\Psi_j dx$$

$$=\int_{-\infty}^{0}\Psi_i^*\cdot\psi_j dx+\int_{0}^{l}\Psi_i^*\cdot\Psi_j dx+\int_{l}^{\infty}\Psi_i^*\Psi_j dx$$

$$=\int_{0}^{l}\psi_i^*\cdot\Psi_j dx$$

$$=\frac{2}{l}\int_{0}^{\pi}\frac{e^{in_i\theta}-e^{-in_i\theta}}{2i}\cdot\frac{e^{in_i\theta}-e^{-inj\theta}}{2i}d\left(\frac{1}{\pi}\theta\right)$$

$$=\frac{2}{\pi}\int_{0}^{\pi}\frac{(e^{in_i\theta}-e^{-in_i\theta})(e^{inj\theta}-e^{-inj\theta})}{-4}d\theta$$

$$=\frac{-1}{2\pi}\int_{0}^{\pi}\left[e^{i(n_i+nj)\theta}+e^{-i(n_i+nj)\theta}-e^{i(nj-n_i)\theta}-e^{i(ni-nj)\theta}\right]d\theta \tag{5}$$

当$i=j$时，$n_i=nj$ 故（5）式为

$$\frac{-1}{2\pi}\int_{0}^{\pi}(e^{i2n_i\theta}+e^{-i2n_i\theta}-2)d\theta$$

$$=\frac{-1}{2\pi}\left[\int_{0}^{\pi}e^{i2n_i\theta}d\theta+\int_{0}^{\pi}e^{-i2n_i\theta}d\theta-2\int_{0}^{\pi}d\theta\right]$$

$$=\frac{-1}{2\pi}(-2\pi)=1 \tag{6}$$

当$i\neq j$时，设$i>j$，则$n_i-nj>0$。令$n_i-nj=m$，$n_i+nj=t$，则m、t均为正整数。故（5）式为

$$\frac{-1}{2\pi}\int_{\pi}^{0}(e^{it\theta}+e^{-it\theta}-e^{-im\theta}-e^{im\theta})d\theta$$

由（6）式的运算过程易知上述积分为0，$\therefore\frac{-1}{2\pi}\times 0=0$ （7）

综合（6）、（7）两式有

$$\int_{-\infty}^{\infty}\Psi_i^*\Psi_j dx=\delta_{ij}=\begin{cases}0 & i\neq j\\ 1 & i=j\end{cases}$$ 即为所需验证之结果。

第三章　算　符

3.1　令$\hat{D}=\frac{d}{dx}$，证明$(\hat{D}+\hat{x})(\hat{D}-\hat{x})=\hat{D}^2-x^2-1$。

证：∵$\hat{D}=\frac{d}{dx}$，$\hat{x}=x$均为线性算符，且$\hat{D}\hat{X}f=\frac{d}{dx}(xf)=x\frac{df}{dx}+f=(\hat{x}\hat{D}+1)f$，

$\therefore \hat{D}\hat{x}=\hat{x}\hat{D}+1$

$\therefore (\hat{D}+\hat{x})(\hat{D}-\hat{x})=\hat{D}(\hat{D}-\hat{x})+\hat{x}(\hat{D}-\hat{x})=\hat{D}^2-\hat{D}\hat{x}+\hat{x}\hat{D}-x^2$

$=\hat{D}^2-x^2-1$　　　　证毕

3.2　重复运用两个算符的积的定义，证明$[(\hat{A}\hat{B})\hat{C}]f=\hat{A}[\hat{B}(\hat{C}f)]$，$[\hat{A}(\hat{B}\hat{C})]f=\hat{A}[\hat{B}(\hat{C}f)]$

证：　$[(\hat{A}\hat{B})\hat{C}]f=(\hat{A}\hat{B})\hat{C}f=\hat{A}(\hat{B}\hat{C}f)=\hat{A}[\hat{B}(\hat{C}f)]$

$[\hat{A}(\hat{B}\hat{C})]f=\hat{A}(\hat{B}\hat{C})f=\hat{A}\hat{B}(\hat{C}f)=\hat{A}[\hat{B}(\hat{C}f)]$　　证毕

3.3　(a) 对于任意两个算符（线性或非线性的），证明$(\hat{A}+\hat{B})^2=(\hat{B}+\hat{A})^2$。

(b) 在什么条件下$(\hat{A}+\hat{B})^2=\hat{A}^2+2\hat{A}\hat{B}+\hat{B}^2$。

(a) 证：∵$(\hat{A}+\hat{B})f=(\hat{A}+\hat{B})(\hat{A}+\hat{B})f=(\hat{A}+\hat{B})(\hat{A}f+\hat{B}f)$

$=\hat{A}(\hat{A}f+\hat{B}f)+\hat{B}(\hat{A}f+\hat{B}f)$

$=\hat{B}(\hat{B}f+\hat{A}f)+\hat{A}(\hat{B}f+\hat{A}f)$

$=(\hat{B}+\hat{A})(\hat{B}f+\hat{A}f)$

$=(\hat{B}+\hat{A})(\hat{B}+\hat{A})f$

$=(\hat{B}+\hat{A})^2f$

$\therefore (\hat{A}+\hat{B})^2=(\hat{B}+\hat{A})^2$

(b) 解：∵$(\hat{A}+\hat{B})^2=\hat{A}(\hat{A}+\hat{B})+\hat{B}(\hat{A}+\hat{B})$

$=\hat{A}^2+\hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A}+\hat{B}^2$　（当$\hat{A}$、$\hat{B}$均为线性算符时）

$=\hat{A}^2+2\hat{A}\hat{B}+\hat{B}^2$　（当$[\hat{A},\hat{B}]=0$时）

∴要使题给等式成立，$\hat{A}$、$\hat{B}$必须满足线性、可对易两条件。

3.4　你认为我们所谓的算符的零次幂是什么意思？

答：算符的零次幂即是单位算符：$\hat{1}$。

3.5　区别下列算符是线性的还是非线性的：(a) $3x^2\frac{d^2}{dx^2}$；(b) $(\ )^2$；(c) $\int dx$；(d) exp；(e) $\sum_{x=1}^{n}$。

答：(a) $\because 3x^2\frac{d^2}{dx^2}(f+g)=3x^2\frac{d^2f}{dx^2}+3x^2\frac{d^2g}{dx^2}$ (f、g是任意函数，c是常数，下同)

$$3x^2\frac{d^2}{dx^2}(cf)=c\,3x^2\frac{d^2f}{dx^2}$$

$\therefore 3x^2\frac{d^2}{dx^2}$是线性算符

(b) $\because (f+g)^2\neq f^2+g^2$

$\therefore (\ )^2$是非线性算符

(c) $\because \int(f+g)dx=\int fdx+\int gdx$

$$\int cfdx=c\int fdx$$

$\therefore \int dx$是线性算符

(d) $\because \exp(f+g)\neq \exp f+\exp g$

$\therefore$ exp是非线性算符

(e) $\because \sum_{x=1}^{n}[f(x)+g(x)]=\sum_{x=1}^{n}f(x)+\sum_{x=1}^{n}g(x)$

$$\sum_{x=1}^{n}cf(x)=c\sum_{x=1}^{n}f(x)$$

$\therefore \sum_{x=1}^{n}$是线性算符

3.6　(a) 给出满足3.11式但不满足3.12式的算符一例。

(b) 给出满足3.12式但不满足3.11式的算符一例。

解：3.11式为$\hat{A}[f(x)+g(x)]=\hat{A}f(x)+\hat{A}g(x)$

3.12式为$\hat{A}[cf(x)]=c\hat{A}f(x)$

（a）如算符（ ）*（表示取复共轭的算符）

$[f(x)+g(x)]^*=f^*(x)+g^*(x)$

但 $[cf(x)]^*\neq cf^*(x)$（一般如此，因为常数c完全可以是复数）

（b）考虑方均根算符 $\sqrt{\ ^2}$ 该算符作用于x得 $\sqrt{x^2}$。

$$\sqrt{(f+g)^2}=\sqrt{f^2+2fg+g^2}\neq\sqrt{f^2}+\sqrt{g^2}$$

而 $\sqrt{(cf)^2}=c\sqrt{f^2}$

3.7 证明两个线性算符之积是一线性算符。

证：设 $\hat{A}$、$\hat{B}$ 为两线性算符，则

$\hat{A}\hat{B}(f+g)=\hat{A}(\hat{B}f+\hat{B}g)=\hat{A}\hat{B}f+\hat{A}\hat{B}g$ 满足3.11式

$\hat{A}\hat{B}cf=\hat{A}(c\hat{B}f)=c\hat{A}\hat{B}f$ 满足3.12式

$\therefore\hat{A}\hat{B}$ 亦是线性算符

3·8 验证对易子恒等式：$[\hat{A},\hat{B}]=-[\hat{B},\hat{A}]$。

证：$\because[\hat{A},\hat{B}]+[\hat{B},\hat{A}]=\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}+\hat{B}\hat{A}-\hat{A}\hat{B}=0$

$\therefore[\hat{A},\hat{B}]=-[\hat{B},\hat{A}]$

3.9 计算 $\left[\frac{d^2}{dx^2},\ ax^2+bx+c\right]$。

解：$\because\left[\frac{d^2}{dx^2},\ ax^2+bx+c\right]f(x)$

$$=\frac{d^2}{dx^2}\left[(ax^2+bx+c)f(x)\right]-(ax^2+bx+c)\frac{d^2}{dx^2}f(x)$$

$$=2af(x)+2(2ax+b)f'(x)+(ax^2+bx+c)f''(x)-(ax^2+bx+c)f''(x)$$

$$=2af(x)+2(2ax+b)\frac{d}{dx}f(x)$$

$$=\left[2a+(4ax+2b)\frac{d}{dx}\right]f(x)$$

$$\therefore\left[\frac{d^2}{dx^2},\ ax^2+bx+c\right]=2a+(4ax+2b)\frac{d}{dx}$$

8.10 (a) $\hat{A}$ 是线性算符，证明 $\hat{A}(bf+cg)=b\hat{A}f+c\hat{A}g$（3.126），式中b和c是常数。f和g是函数。(b) 若（3.126）是正确的，证明 $\hat{A}$ 是线性的。

证：(a) $\because\hat{A}$ 是线性算符

$\therefore\hat{A}(bf+cg)=\hat{A}bf+\hat{A}cg=b\hat{A}f+c\hat{A}g$

(b) 直接证法不易说清。现用反证法证之。若 $\hat{A}$ 不是线性算符，则