

量子化学习题集

第一章 量子力学基础

1.1 如果 $g = \hat{A}f$ 对每一组 $\hat{A}$ 与 f 求 g 。

(1) $\hat{A} = d/dx, f = \cos(x^2+1)$;

(2) $\hat{A} = 5, f = \sin x$;

(3) $\hat{A} = (\quad)^2, f = \sin x$;

(4) $\hat{A} = \exp, f = \ln x$;

(5) $\hat{A} = d^2/dx^2, f = \ln 3x$;

(6) $\hat{A} = d^2/dx^2 + 3xd/dx, f = 4x^3$;

1.2 如 $\hat{A}f(x) = 3x^2f(x) + 2xdf/dx$, $f(x)$ 为任意函数, 给出 $\hat{A}$ 的表达式

1.3 给出 3 个满足 $\hat{A}e^x = e^x$ 的 $\hat{A}$ 的表达式

1.4 如果 $\hat{A} = d^2/dx^2, \hat{B} = x^2$, 计算(1) $\hat{A}\hat{B}x^3$; (2) $\hat{B}\hat{A}x^3$; (3) $\hat{A}\hat{B}f(x)$; (4) $\hat{B}\hat{A}f(x)$;

1.5 计算下列对易子

(1) $[x, y]$ (2) $[\hat{p}_x, \hat{p}_y]$ (3) $[x, \hat{p}_x]$ (4) $[x^2, \hat{p}_x]$ (5) $[x^n, \hat{p}_x]$

(6) $[1/x, \hat{p}_x]$ (7) $[1/x, \hat{p}_x^2]$ (8) $[x\hat{p}_y - y\hat{p}_x, y\hat{p}_z - z\hat{p}_y]$ (9) $[x^2(\partial^2/\partial y^2), y(\partial/\partial x)]$

(10) $[\sin x, d/dx]$; (11) $[d^2/dx^2, ax^2 + bx + c]$ (a, b, c 为常数); (12) $[d/dx, d^2/dx^2]$

1.6 证明, 对于线性算符, 有 $\hat{A}(\hat{B} + \hat{C}) = \hat{A}\hat{B} + \hat{A}\hat{C}$

1.7 如果 $\hat{A}$ 是线性算符, b, c 为常数, f, g 为任意函数, 证明 $\hat{A}(bf + cg) = b\hat{A}f + c\hat{A}g$;

证明若 $\hat{A}(bf + cg) = b\hat{A}f + c\hat{A}g$, 则 $\hat{A}$ 一定是线性算符。

1.8 证明: (1) $[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]$ (2) $[\hat{A}^m, \hat{A}^n] = 0$ (3) $[\hat{A}^2, \hat{B}] = \hat{A}[\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{A}$

(4) $[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0$

1.9 $\hat{H} = \hat{p}_x^2/2m + V(x)$, 分别计算(1)当 $V(x) = V(\text{常数})$, (2)当 $V(x) = kx^2/2$, (3)当 $V(x) \rightarrow$

$V(r) = e^2/4\pi\epsilon_0 r$ 时的对易子 $[\hat{H}, \hat{p}_x]$ 与 $[\hat{H}, x]$

1.10 拉普拉斯变换算符 $\hat{L}$ 定义为 $\hat{L}f(x) = \int_0^\infty e^{-px} f(x) dx$

(1) $\hat{L}$ 是否是线性算符, (2) 计算 $\hat{L}(1)$; 计算 $\hat{L}e^{ax}$, 假定 $p > a$

1.11 定义平移算符 $\hat{T}_h$ 为 $\hat{T}_h f(x) = f(x+h)$,

(1) $\hat{T}_h$ 是否是线性算符? (2)计算 $(\hat{T}_1^2 - 3\hat{T}_1 + 2)x^2$

1.12 下面哪些函数是 d/dx 的本征函数, 哪些是 d^2/dx^2 的本征函数?

(1) e^{ax} (2) e^{ax^2} (3) x (4) x^2 (5) $ax+b$ (6) $\sin x$ (7) $\sin x + \cos x$

1.13 如果 $\hat{A}$, $\hat{B}$ 为厄米算符, 证明:

(1) $\hat{A} \pm i\hat{B}$ 不是厄米 (2) $c\hat{A}$ 和 $\hat{A} + \hat{B}$ 是厄米的算符(c 为实常数)

1.14 如果 $\hat{A}$, $\hat{B}$ 是厄米算符, (1)证明只有当 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 对易时乘积 $\hat{A}\hat{B}$ 是厄米的; (2)

证明 $\frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A})$ 是厄米的; (3) $\hat{x}\hat{p}_x$ 是厄米的吗? (4) $\frac{1}{2}(\hat{x}\hat{p}_x + \hat{p}_x\hat{x})$ 是厄米的吗?

1.15 给出一个算符, 使其满足 $\hat{A}[f(x)+g(x)] = \hat{A}f(x) + \hat{A}g(x)$ 而不满足 $\hat{A}[cf(x)] = c\hat{A}f(x)$;

给出一个算符, 使其满足 $\hat{A}[cf(x)] = c\hat{A}f(x)$; 而不满足 $\hat{A}[f(x)+g(x)] = \hat{A}f(x) + \hat{A}g(x)$

1.16 证明两个线性算符的积仍然是线性算符

1.17 下列哪些算符是厄米的? d/dx ; $i(d/dx)$; $4d^2/dx^2$; $i(d^2/dx^2)$

1.18 下列哪些算符满足力学量算符的要求(1) $()^{1/2}$, (2) d/dx , (3) d^2/dx^2 , (4) id/dx

1.19 在长度为 l 的一维箱中处于非定态的粒子, 假定在时刻 t_0 , 它的状态函数是

$\Psi(t_0) = Nx(l-x)$ ($0 \leq x \leq l$)。如果在 t_0 时刻我们测量粒子的能量, 此时测量的可能结果是什么, 每个结果的概率是多少?

1.20 下面那些函数哪些是品优的? 对于不是品优的那些函数, 要说明理由

(1) $\psi = x$; (2) $\psi = x^2$; (3) $\psi = e^{-|x|}$; (4) $\psi = e^{-x}$; (5) $\psi = \cos x$; (6) $\psi = \sin|x|$;

(7) $\psi = e^{-x^2}$; (8) $\psi = \begin{cases} 1-x^2 & -1 \leq x \leq 1 \\ 0 & x > 1 \text{ or } x < -1 \end{cases}$

1.21 下面那些算符是线性的

(1) $\hat{A}\psi = \lambda\psi$; (2) $\hat{A}\psi = \psi^*$; (3) $\hat{A}\psi = \psi^2$; (4) $\hat{A}\psi = d\psi/dx$;

第二章 量子力学简单体系

- 2.1 对于简并能级,任意波函数的线性组合都是 $\hat{H}$ 的具有同意本征值的本征函数,因此对于任何简并能级,可写出无限多个不同的本征函数。实际上我们只关心线性独立的本征函数,所谓线性独立,是指如果 $c_1\psi_1+c_2\psi_2+\cdots+c_n\psi_n=0$ 只在 $c_1, c_2, \dots, c_n$ 均为零时才成立,那么 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 称为线性独立,能级的简并度即为线性独立的波函数的个数。请判断,下列函数集那些是线性独立函数集:(1) x, x^2, x^6 ; (2) $x, x^2, 3x^2-1$; (3) $\sin x, \cos x$; (4) $\sin x, \cos x, \tan x$; (5) $\sin^2 x, \cos^2 x, 1$; (6) $\sin x, \cos x, e^{ix}$ (7) $\sin^2 x, \cos^2 y, 1$
- 2.2 三维势箱中一粒子的波函数是下列那些算符的本征函数?
(1) $\hat{p}_x$ (2) $\hat{p}_x^2$ (3) $\hat{p}_z^2$ (4) $\hat{x}$
- 2.3 对于边长为 a, b, c 的三维势箱,求量子数为 n_x, n_y, n_z 的状态下的(1) $\langle x \rangle$; (2) $\langle y \rangle$ 和 $\langle z \rangle$; (3) $\langle p_x \rangle$; (4) $\langle x^2 \rangle$; (5) 计算判断等式是否成立: $\langle x^2 \rangle = \langle x \rangle^2$, $\langle xy \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle$
- 2.4 对一维谐振子的基态,求动能和势能的平均值,验证此情况下 $\langle T \rangle = \langle V \rangle$
- 2.5 若函数 $f(-x)=f(x)$, 则 f 是 x 的偶函数,若 $g(-x)=-g(x)$, 则 g 是 x 的奇函数。判断下列函数那些是偶函数,那些是奇函数?
(1) $\sin x$ (2) $\cos x$ (3) $\tan x$ (4) e^x (5) 12 (6) $2-2x$
- 2.6 对谐振子 $v=1$ 的态,求粒子最可能的位置
- 2.7 对氢原子的基态,求(1) r 的平均值; (2) r 的最可几值; (3) 求 $2p$ 态的 $\langle r \rangle$
- 2.8 证明对于定态, $\langle T \rangle + \langle V \rangle = E$
- 2.9 计算氢原子基态的 $\langle T \rangle$, $\langle V \rangle$
- 2.10 已知,力学量 A 的不确定度为 ΔA , $(\Delta A)^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$, 用一维势箱,验证 x 和 p_x 的不确定关系。

第三章 角动量、自旋和原子光谱

3.1 对 $l=2$, 计算 $\vec{L}$ 与 z 轴之间可能的夹角。

3.2 证明球谐函数是算符 $\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2$ 的本征函数, 并求其本征值。

3.3 证明角动量的三个对易规则 $[\hat{M}_x, \hat{M}_y] = i\hbar \hat{M}_z$ $[\hat{M}_y, \hat{M}_z] = i\hbar \hat{M}_x$ $[\hat{M}_z, \hat{M}_x] = i\hbar \hat{M}_y$

可合并写成 $\hat{M} \times \hat{M} = i\hbar \hat{M}$

3.4 证明: $\hat{M}_x, \hat{M}_y, \hat{M}_z$ 为厄米算符。

3.5 如果两个力学量算符不对易 ($[\hat{F}, \hat{G}] \neq 0$), 设 Φ 为体系的某一状态, 则有

$\overline{(\Delta F)^2 (\Delta G)^2} \geq -\frac{1}{4} \left\langle \Phi \left| [\hat{F}, \hat{G}] \right| \Phi \right\rangle^2$, 该式为 Heisenberg 不等式; 证明:

$$\overline{(\Delta M_x)^2 (\Delta M_y)^2} \geq \frac{1}{4} m^2 \hbar^4$$

3.6 以 $\{\alpha, \beta\}$ 为基矢, α, β 可分别表示为 $\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ $\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, 对 $\hat{S}_z$, $(\hat{S}_z)_{11} = \langle \alpha | \hat{S}_z | \alpha \rangle = \hbar/2$;

$(\hat{S}_z)_{12} = \langle \alpha | \hat{S}_z | \beta \rangle = 0$; $(\hat{S}_z)_{21} = \langle \beta | \hat{S}_z | \alpha \rangle = 0$; $(\hat{S}_z)_{22} = \langle \beta | \hat{S}_z | \beta \rangle = -\hbar/2$; 由此, $\hat{S}_z$ 的矩阵表示

$$\text{为 } \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

(1) 请推求 $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_+, \hat{S}_-$ 和 $\hat{S}^2$ 的矩阵表达式

(2) 化简下面算符: $\hat{S}_x \hat{S}_y, \hat{S}_x^2 \hat{S}_y^2, \hat{S}_x^2 \hat{S}_y^2 \hat{S}_z^2$

3.7 计算下列积分:

$$(1) \langle 0,0 | \hat{M}_z | 0,0 \rangle; \quad (2) \langle 2,1 | \hat{M}_+ | 2,0 \rangle; \quad (3) \langle 2,2 | \hat{M}_+^2 | 2,0 \rangle;$$

$$(4) \langle 2,0 | \hat{M}_+ \hat{M}_- | 2,0 \rangle; \quad (5) \langle 2,0 | \hat{M}_- \hat{M}_+ | 2,0 \rangle \quad (6) \langle 2,0 | \hat{M}_+^2 \hat{M}_z \hat{M}_-^2 | 2,0 \rangle$$

3.8 计算下列积分:

$$(1) \langle p_x | \hat{M}_z | p_y \rangle; \quad (2) \langle p_x | \hat{M}_+ | p_y \rangle; \quad (3) \langle p_z | \hat{M}_y | p_x \rangle; \quad (4) \langle p_z | \hat{M}_x | p_y \rangle \quad (5) \langle p_z | \hat{M}_x | p_x \rangle$$

3.9 写出 $2p$ 组态中 3P 谱项的全部波函数

第四章 近似方法

4.1 用尝试变分函数 $\psi = e^{-\lambda x^2}$ 求谐振子的基态能级和波函数。

4.2 对一维势箱中粒子应用线性变分函数 $\psi = c_1 x^2(l-x) + c_2 x(l-x)^2$ ，计算 $n=1$ 和 $n=2$ 时能级及波函数，并计算能级的百分误差。

4.3 对氢原子基态，用 Gauss 尝试函数 $\psi = e^{-cr^2}$ ，求 c 的最佳值和能量的百分误差(使用原子单位制)。

4.4 如果对一维势箱中粒子用归一化的尝试变分函数 $\psi = \left(\frac{3}{l^3}\right)^{\frac{1}{2}} x \quad 0 \leq x \leq l$ ，求其基态能量，讨论其是否合理，为什么？

4.5 宽度为 L 的一维势箱中的粒子，若有一微扰势能

$$V'(x) = \begin{cases} -b & 0 \leq x \leq L/2 \\ b & L/2 \leq x \leq L \end{cases}$$

求能量的一级微扰修正值 E'_k 和一级近似波函数 ψ_k 。

4.6 非线性谐振子的 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 + \beta x^4$ ，求能量的一级微扰修正项。

4.7 考虑各向同性介质在外电场作用下的极化现象。当没有外电场作用时，介质中的离子在其平衡位置附近作小振动，可看成是简谐振动。现在沿 x 方向加

上一均匀外电场 ε ，对于带电 q 的离子，其 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 - q\varepsilon x$ ，求一

级近似能量 E'_k 和一级近似波函数 ψ_k ，求微粒坐标平均值 $\bar{x} = \langle \psi_k | x | \psi_k \rangle$ 。

积分表

$$\int x \sin bx dx = \frac{1}{b^2} \sin bx - \frac{x}{b} \cos bx$$

$$\int \sin^2 bx dx = \frac{x}{2} - \frac{1}{4b} \sin(2bx)$$

$$\int x \sin^2 bx dx = \frac{x^2}{4} - \frac{x}{4b} \sin(2bx) - \frac{1}{8b^2} \cos(2bx)$$

$$\int x^2 \sin^2 bx dx = \frac{x^3}{6} - \left(\frac{x^2}{4b} - \frac{1}{8b^3} \right) \sin(2bx) - \frac{x}{4b^2} \cos(2bx)$$

$$\int \sin ax \sin bx dx = \frac{\sin[(a-b)x]}{2(a-b)} - \frac{\sin[(a+b)x]}{2(a+b)} \quad a^2 \neq b^2$$

$$\int x e^{bx} dx = \left(\frac{x}{b} - \frac{1}{b^2} \right) e^{bx}$$

$$\int x^2 e^{bx} dx = e^{bx} \left(\frac{x^2}{b} - \frac{2x}{b^2} + \frac{2}{b^3} \right)$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-qx} dx = \frac{n!}{q^{n+1}} \quad n > -1, q > 0$$

$$\int_0^{\infty} e^{-bx^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{b}} \quad b > 0$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-bx^2} dx = \frac{(2n)!}{2^{2n+1} n!} \sqrt{\frac{\pi}{b}} \quad b > 0, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\int_t^{\infty} z^n e^{-az} dz = \frac{n!}{a^{n+1}} e^{-at} \left(1 + at + \frac{a^2 t^2}{2!} + \dots + \frac{a^n t^n}{n!} \right) \quad a > 0, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$