

第9章 量子力学基础

习题解答

1. 若电子的波长为 $1 \times 10^{-10} \text{ m}$, 计算该电子的动能 (用 J 作单位)。

解: $v = \frac{h}{m\lambda}$

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2m}\left(\frac{h}{\lambda}\right)^2 \\ &= \frac{1}{2 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}} \left(\frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{1 \times 10^{-10} \text{ m}} \right)^2 = 2.41 \times 10^{-17} \text{ J} \end{aligned}$$

2. 计算下述粒子的德布罗意波的波长。(1) 射出的子弹(质量为 0.01 kg , 速度为 $1 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$); (2) 空气中的尘埃(质量为 $1 \times 10^{-10} \text{ kg}$, 速度为 $0.01 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$); (3) 分子中的电子(动能为 $1 \times 10^{-24} \text{ J}$); (4) 经 $1 \times 10^4 \text{ V}$ 电场加速的显像管(真空)中的电子。

解: (1) $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{0.01 \text{ kg} \times 1 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 6.6 \times 10^{-35} \text{ m}$

(2) $\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{1 \times 10^{-10} \text{ kg} \times 0.01 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 6.6 \times 10^{-22} \text{ m}$

(3) $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mT}} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{\sqrt{2 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1 \times 10^{-24} \text{ J}}} = 4.9 \times 10^{-7} \text{ m}$

$$\begin{aligned}
 (4) \quad \lambda &= \frac{h}{\sqrt{2mT}} \\
 &= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{\sqrt{2 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 1 \times 10^4 \text{ V}}} \\
 &= 1.23 \times 10^{-11} \text{ m}
 \end{aligned}$$

3. 假定题 2.(1)、(2)和(3)中各粒子运动速度的不确定度 Δv_x 为各自速度的 10%，试问这些粒子的坐标能否被确定。

$$\text{解: (1) } \Delta x = \frac{h}{m \cdot \Delta v_x} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{0.01 \text{ kg} \times 10\% \times 1 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 6.6 \times 10^{-34} \text{ m}$$

就子弹的大小（线度约为 $1 \times 10^{-2} \text{ m}$ ）而言，如此小的坐标不确定度完全可以忽略。所以子弹的坐标完全可以被确定。

$$(2) \quad \Delta x = \frac{h}{m \cdot \Delta v_x} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{1 \times 10^{-10} \text{ kg} \times 10\% \times 0.01 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 6.6 \times 10^{-21} \text{ m}$$

尘埃的线度约为 $1 \times 10^{-9} \text{ m}$ ，如(1)理由，其坐标可被确定。

$$\begin{aligned}
 (3) \quad \Delta x &= \frac{h}{m \cdot \Delta v_x} = \frac{h}{10\% \sqrt{2mT}} \\
 &= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{10\% \times \sqrt{2 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1 \times 10^{-24} \text{ J}}} \\
 &= 4.9 \times 10^{-6} \text{ m}
 \end{aligned}$$

分子中的电子运动范围只有 $1 \times 10^{-10} \text{ m}$ ，而其坐标不确定度大于此值，说明电子的坐标完全不确定。

4. 在 $1 \times 10^3 \text{ V}$ 电场中加速的电子，能否用普通光学光栅(栅线间距为 10^{-6} m)观察到电子的衍射现象？若用晶体作为光栅(晶面间距为 10^{-11} m)，又如何？

$$\begin{aligned}
 \text{解: } \lambda &= \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mT}} \\
 &= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{\sqrt{2 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 1 \times 10^3 \text{ V}}} \\
 &= 3.9 \times 10^{-11} \text{ m}
 \end{aligned}$$

该波长数量级与光学光栅的栅线间距数量级相差甚远, 所以不能用普通光学光栅观察到这类电子的衍射现象。该波长与晶体中晶面间距数量级相同, 晶体可作为它的天然光栅, 所以此时能观察到电子的衍射现象。

5. 下列哪些算符为线性算符? x^2 , d/dx , d^2/dx^2 , \sin , $\sqrt{\quad}$, \log 。试予以证明。

解: 假设 u 和 v 均为 x 的函数

$$x^2(u+v) = x^2u + x^2v \quad \therefore x^2 \text{ 是线性算符}$$

$$\frac{d}{dx}(u+v) = \frac{d}{dx}u + \frac{d}{dx}v \quad \therefore \frac{d}{dx} \text{ 是线性算符}$$

$$\frac{d^2}{dx^2}(u+v) = \frac{d^2}{dx^2}u + \frac{d^2}{dx^2}v \quad \therefore \frac{d^2}{dx^2} \text{ 是线性算符}$$

$$\sin(u+v) \neq \sin u + \sin v \quad \therefore \sin \text{ 不是线性算符}$$

$$\sqrt{u+v} \neq \sqrt{u} + \sqrt{v} \quad \therefore \sqrt{\quad} \text{ 不是线性算符}$$

$$\log(u+v) \neq \log u + \log v \quad \therefore \log \text{ 不是线性算符}$$

6. 下列哪些函数是算符 d^2/dx^2 的本征函数? 若是, 试求出本征值。
 e^x , $\sin x$, $2\cos x$, x^3 , $\sin x + \cos x$ 。

解: 若 $\hat{F}u(x) = \lambda u(x)$, 则 $u(x)$ 是 \hat{F} 的本征函数, λ 是 \hat{F} 的本征值。

$$\frac{d^2}{dx^2}e^x = e^x \quad \therefore e^x \text{ 是本征函数, 本征值为 } 1。$$

$$\frac{d^2}{dx^2}\sin x = -\sin x \quad \therefore \sin x \text{ 是本征函数, 本征值为 } -1。$$

$$\frac{d^2}{dx^2} 2\cos x = -2\cos x \quad \therefore 2\cos x \text{ 是本征函数, 本征值为 } -1。$$

$$\frac{d^2}{dx^2} x^3 = 6x \quad \therefore x^3 \text{ 不是本征函数。}$$

$$\frac{d^2}{dx^2} [\sin x + \cos x] = -[\sin x + \cos x] \quad \therefore \sin x + \cos x \text{ 是本征函数, 本}$$

征值为 -1 。

7. 已知函数 $\psi = xe^{-\alpha x^2}$ 为算符 $[d^2/dx^2 - 4\alpha^2 x^2]$ 的本征函数, 求本征值。

$$\begin{aligned} \text{解: } \left[\frac{d^2}{dx^2} - 4\alpha^2 x^2 \right] xe^{-\alpha x^2} &= \frac{d^2}{dx^2} (xe^{-\alpha x^2}) - 4\alpha^2 x^3 e^{-\alpha x^2} \\ &= -2\alpha x e^{-\alpha x^2} - 4\alpha x e^{-\alpha x^2} + 4\alpha^2 x^3 e^{-\alpha x^2} - 4\alpha^2 x^3 e^{-\alpha x^2} \\ &= -6\alpha x e^{-\alpha x^2} \end{aligned}$$

所以本征值为 -6α 。

8. 试求能使 $e^{-\alpha x^2}$ 为算符 $[d^2/dx^2 - Bx^2]$ 的本征函数的 α 值, 并求本征值。

$$\begin{aligned} \text{解: } \left[\frac{d^2}{dx^2} - Bx^2 \right] e^{-\alpha x^2} &= 4\alpha^2 x^2 e^{-\alpha x^2} - 2\alpha e^{-\alpha x^2} - Bx^2 e^{-\alpha x^2} \\ &= (4\alpha^2 x^2 - 2\alpha - Bx^2) e^{-\alpha x^2} \end{aligned}$$

若 $e^{-\alpha x^2}$ 是算符的本征函数

则

$$4\alpha^2 x^2 - 2\alpha - Bx^2 = \text{常数}$$

即

$$4\alpha^2 x^2 - Bx^2 = 0$$

$$\alpha = \pm \sqrt{B}/2$$

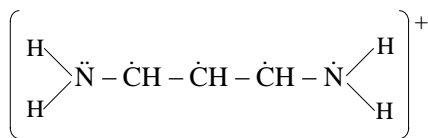
本征值为 $\mp\sqrt{B}$ 。

9. 长度为 l 的一维势箱中粒子运动的波函数为 $\psi = C \sin(n\pi x/l)$, 试求常数 C 。

$$\begin{aligned}\text{解: } P &= \int_0^l \psi^2 dx = \int_0^l C^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{l} dx \\ &= C^2 \int_0^l \frac{1 - \cos(2n\pi x/l)}{2} dx \\ &= C^2 \left[\frac{1}{2}x - \frac{l}{4n\pi} \sin \frac{2n\pi x}{l} \right]_0^l \\ &= C^2 \cdot \frac{l}{2} = 1\end{aligned}$$

$$\therefore C = \sqrt{2/l}$$

10. 在右面的分子离子中运动的 6 个 π 电子, 可近似作为一维势箱中的粒子, 若假定该分子离子中共轭链长为 0.8 nm。试求该分子离子由基态跃迁至第一激发态时(相当于电子从 $n=3$ 的轨道跃迁到 $n=4$ 的轨道), 吸收光的波长(实验值为 309 nm)。



$$\text{解: } \lambda = \frac{hc}{\Delta E} = hc \frac{8ml^2}{(n'^2 - n^2)h^2}$$

分子中有 6 个 π 电子, 基态是 $n_1^2 n_2^2 n_3^2$, 第一激发态是 $n_1^2 n_2^2 n_3^1 n_4^1$, 所以 $n'=4$, $n=3$

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{8ml^2c}{(n'^2 - n^2)h} \\ &= \frac{8 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times (0.8 \times 10^{-9} \text{ m})^2 \times 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{(4^2 - 3^2) \times 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} \\ &= 3.01 \times 10^{-7} \text{ m} = 301 \text{ nm}\end{aligned}$$

11. 计算氢原子基态到第一激发态跃迁时, 吸收光的谱线的波数和

波长(折合质量 $\mu = 9.104 \times 10^{-31} \text{ kg}$, 实验值 $\tilde{\nu} = 82259.56 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 121.5664 \text{ nm}$)。

$$\begin{aligned}
 \text{解: } \tilde{\nu} &= \frac{\Delta E}{hc} = -\frac{\mu e^4}{hc \cdot 8\varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \\
 &= -\frac{9.104 \times 10^{-31} \text{ kg} \times (1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^4}{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^3 \times 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} \\
 &\quad \times \frac{1}{8 \times (8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})^2} \times \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{1^2} \right) \\
 &= 8.172 \times 10^6 \text{ m}^{-1} = 8.172 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \\
 \lambda &= \frac{1}{\tilde{\nu}} = 1.224 \times 10^{-7} \text{ m} = 122.4 \text{ nm}
 \end{aligned}$$

12. 计算氢原子和氦离子在 1s 态时电子离核的平均距离。利用 Γ -函数积分公式 $\Gamma(n) = \int_0^\infty x^{n-1} e^{-x} dx = (n-1)!$ 。

$$\begin{aligned}
 \text{解: } \psi_{1s} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \\
 \langle r \rangle &= \int \psi_{1s}^* r \psi_{1s} d\tau = \int \psi_{1s}^2 r d\tau = \iiint \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-2Zr/a_0} r (r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi) \\
 &= \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-2Zr/a_0} dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\
 &= \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-2Zr/a_0} dr \right) [(-1-1)](2\pi-0) \\
 &= \frac{4Z^3}{a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-2Zr/a_0} dr = \frac{Z^3}{a_0^3} \left(\frac{a_0}{2Z} \right)^4 \cdot (4-1)! = \frac{3}{2} \cdot \frac{a_0}{Z}
 \end{aligned}$$

$$\text{氢原子 } Z=1, \quad \langle r \rangle = \frac{3}{2} a_0$$

$$\text{氦离子 } Z=2, \quad \langle r \rangle = \frac{3}{4} a_0$$

13. 氢原子的基态波函数为 $\psi_{1s} = (1/\sqrt{\pi a_0^3})e^{-r/a_0}$, 求 x 、 y 、 z 均为 $a_0 \rightarrow 1.01a_0$ 的小体积内电子出现的概率(该体积内 ψ 可近似当作常数)。

$$\text{解: } P = \int \psi_{1s}^2 d\tau = \psi_{1s}^2 \int d\tau = \psi_{1s}^2 \int_{a_0}^{1.01a_0} \int \int dx dy dz = \psi_{1s}^2 (0.01a_0)^3$$

$$\text{其中 } \psi_{1s}^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0} = \frac{1}{\pi a_0^3} \cdot e^{-2\sqrt{x^2+y^2+z^2}/a_0} = \frac{1}{\pi a_0^3} \cdot e^{-2\sqrt{3}}$$

$$\text{所以 } P = \frac{1}{\pi a_0^3} \cdot e^{-2\sqrt{3}} \cdot (0.01a_0)^3 = \frac{1}{\pi} \cdot e^{-2\sqrt{3}} \cdot (0.01)^3 = 10.0 \times 10^{-9}$$

14. 已知氢原子 $2p_z$ 轨道波函数为

$$\psi_{2p_z} = \left(4\sqrt{2\pi a_0^3}\right)^{-1} (r/a_0) \exp(-r/2a_0) \cos \theta$$

(1) 求该轨道能级 E ;

(2) 求轨道角动量的绝对值 $|M|$;

(3) 求该轨道角动量 M 与 z 轴的夹角;

(4) 求该轨道节面的形状和位置。

解: (1) $E = -13.60\text{eV}/n^2 = -13.60\text{eV}/2^2 = -3.40\text{eV}$

$$(2) M = \sqrt{l(l+1)} \hbar = \sqrt{2} \hbar$$

(3) $M_z = m\hbar = 0$, 说明 M 垂直于 z 轴, 夹角为 90° 。

(4) 节面 $\psi = 0$, $\theta = 90^\circ$, 即与 z 轴垂直的平面, 由于 $r = 0$, 说明该节面过原点, 所以节面为 xy 平面。

15. 氢原子 $1s$ 态本征函数 $\psi(r) = Ne^{-\alpha r}$, 其中 N 和 α 为常数。(1)

求归一化常数 N 和常数 α (利用 12 题中的积分公式); (2) 求该轨道能量本征值。

解: (1) $\int \psi^2 d\tau = 1$

$$4\pi N^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2\alpha r} dr = 4\pi N^2 \cdot \frac{2!}{(2\alpha)^3} = 4\pi N^2 \frac{2}{(2\alpha)^3} = \frac{\pi N^2}{\alpha^3} = 1$$

$$\therefore N = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}}$$

$$\hat{H}\psi = \text{常数}\psi$$

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} N \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 e^{-\alpha r} \right) (-\alpha) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\alpha^2 - \frac{2\alpha}{r} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{\alpha \hbar^2}{\mu r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = 0$$

$$\alpha = \frac{\pi e^2 \mu}{\epsilon_0 \hbar^2} = \frac{1}{a_0}$$

$$N = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}}$$

$$(2) \text{ 本征值} = -\frac{\alpha^2 \hbar^2}{2\mu}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 \mu a_0^2}$$

$$= -\frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{8\pi^2 \times 9.104 \times 10^{-31} \text{ kg} \times (52.92 \times 10^{-12} \text{ m})^2}$$

$$= -2.18 \times 10^{-18} \text{ J} = -13.6 \text{ eV}$$

16. 已知某单电子原子轨道波函数 $\psi = Nf(r)(3\cos^2\theta - 1)$ 。求该轨道角动量本征值 $|M|$ ，并指出轨道角量子数之值。

解: $\hat{M}^2\psi = M^2\psi$

$$\begin{aligned} & -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right) Nf(r)(3\cos^2\theta - 1) \\ &= -\hbar^2 Nf(r) \cdot 6 \cdot \frac{1}{\sin\theta} (-\sin^3\theta + 2\sin\theta\cos^2\theta) \\ &= 6\hbar^2 Nf(r)(3\cos^2\theta - 1) \\ &= 6\hbar^2\psi \end{aligned}$$

$$\therefore M = \sqrt{6}\hbar, \quad \text{角量子数 } l = 2$$

17. 试求氢原子 ψ_{2p_z} 轨道电子云径向分布极大值离核的距离。已知该轨道的径向波函数为 $R = (2\sqrt{6})^{-1}(1/a_0)^{3/2}(r/a_0)e^{-r/2a_0}$ 。

$$\text{解: } D = r^2 R^2 = \frac{1}{24} \left(\frac{1}{a_0} \right)^5 r^4 e^{-r/a_0}$$

$$\frac{\partial}{\partial r} D = \frac{1}{24} \left(\frac{1}{a_0} \right)^5 \left[4r^3 - \frac{1}{a_0} r^4 \right] e^{-r/a_0} = 0$$

$$\therefore r_{\max} = 4a_0$$

18. 试写出硼离子 B^{2+} 薛定谔方程的表达式 (不必考虑电子自旋), 并说明哈密顿算符中各项的物理意义。

解: 硼离子 B^{2+} 的核电荷数为 5; 核外电子数为 3。根据教材中的式(9-193), 其薛定谔方程可表达为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \nabla_3^2) - \frac{5e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3}\right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{31}}\right) \right] \psi = E\psi$$

哈密顿算符中第一项 $-\frac{\hbar^2}{2\mu}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \nabla_3^2)$ 为 3 个电子的动能项;

第二项 $-\frac{5e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3}\right)$ 为 3 个电子与核之间的吸引能项;

第三项 $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{31}}\right)$ 为 3 个电子间的排斥能项。

19. 试推出钠原子和氟原子基态的原子光谱项和光谱支项; 推出碳原子激发态 ($1s^2 2s^2 2p^1 3p^1$) 的原子光谱项和光谱支项。

解: 钠原子基态 $\text{Na}(1s^2 2s^2 2p^6 3s^1)$, 内层轨道电子全充满, 对原子的量子数无贡献, 只需考虑未充满的外层轨道中的电子, 即 ($3s^1$):

$$L = 0, \quad S = 1/2, \quad J = 1/2$$

原子光谱项为 2S ; 光谱支项为 $^2S_{1/2}$ 。

氟原子基态 $\text{F}(2p^5)$, 由于 3 个 p 轨道中有 2 个充满电子, 所以其光谱项和支项与 (p^1) 组态是相同的:

$$L = 1, \quad S = 1/2, \quad J = 3/2, \quad J = 1/2$$

原子光谱项为 2P ; 光谱支项为 $^2P_{3/2}$ 和 $^2P_{1/2}$ 。

碳原子激发态 $\text{C}(1s^2 2s^2 2p^1 3p^1)$:

$$L = 2, 1, 0, \quad S = 0, 1$$

原子光谱项	光谱支项
$^3D (J = 3, 2, 1)$	$^3D_3, ^3D_2, ^3D_1$
$^1D (J = 2)$	1D_2
$^3P (J = 2, 1, 0)$	$^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$
$^1P (J = 1)$	1P_1
$^3S (J = 1)$	3S_1
$^1S (J = 0)$	1S_0

20. 写出铝原子基态 ($3p^1$) 和激发态 ($3d^1$) 的光谱项和光谱支项。

解：铝原子基态 $Al (3p^1)$ ：

$$L = 1, \quad S = 1/2, \quad J = 3/2, \quad J = 1/2$$

原子光谱项 2P ；光谱支项 $^2P_{3/2}, ^2P_{1/2}$ 。

铝原子激发态 $Al (3d^1)$ ：

$$L = 2, \quad S = 1/2, \quad J = 5/2, \quad J = 3/2$$

原子光谱项 2D ；光谱支项 $^2D_{5/2}, ^2D_{3/2}$ 。