

第三章 习题

3.1 $\hat{H}(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle$, λ 为一连续变化的参数, 设恒有 $\langle\psi|\psi\rangle=1$, 证明

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle\psi|\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}|\psi\rangle$$

此结果称为费曼-海尔曼定理, 在量子化学计算中有重要应用。

3.2 可以用如下的势能体系作为化学键的最简单的模型:

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & x < a_1 \\ -V_0, & a_1 < x < a_2 \\ 0, & a_2 \leq x \end{cases}$$

其中, $V_0 > 0$ 。请分别在 $E > 0$ 和 $E < 0$ 的情形下求解该体系, 并联系化学键的性质进行讨论。体系能够有束缚态的条件是什么?

3.3 求解如下 δ 势阱的本征态,

$$V(x) = -\gamma \delta(x), \quad \gamma > 0.$$

3.4 推导 3.5 节矩形势垒体系中, $E > V_0$ 时反射和投射系数。

3.5 计算谐振子势场中算符 $\hat{x}$, $\hat{p}$, $\hat{x}^2$, $\hat{p}^2$ 在基态的期望值, 并验证坐标和动量之间的测不准关系。

附：旧版教材补充内容

1. δ 势垒的穿透问题

下面直接求解 δ 势垒的穿透问题，即求解如下形式的势垒的透射系数，

$$V(x) = \gamma \delta(x), \quad \gamma > 0 \quad 3.5.9$$

体系的能量本征方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \gamma \delta(x) \right] \psi(x) = E \psi(x) \quad 3.5.10$$

即

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = \frac{2m}{\hbar^2} (\gamma \delta(x) - E) \psi(x) \quad 3.5.11$$

在 $x=0$ 处势函数发散，因此 $\psi'(x)$ 在 $x=0$ 处不连续，对上式两边积分 $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} dx$ ，

其中 ε 为一无穷小的正数，得到 $x=0$ 处 $\psi'(x)$ 的跃变条件，

$$\psi'(0^+) - \psi'(0^-) = \frac{2m\gamma}{\hbar^2} \psi(0) \quad 3.5.12$$

考虑 $E>0$ 且粒子从左边入射的情况，在 $x \neq 0$ 处，有

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + R e^{-ikx}, & x < 0 \\ S e^{ikx}, & x > 0 \end{cases} \quad 3.5.13$$

其中 $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ 。根据 $x=0$ 处 $\psi(x)$ 连续及 $\psi'(x)$ 跃变的条件，得方程组

$$\begin{cases} 1 + R = S \\ 1 - R = \left(1 - \frac{2m\gamma}{\hbar^2} \right) S \end{cases} \quad 3.5.14$$

解得，

$$S = \frac{1}{1 - \frac{m\gamma}{\hbar^2}} = \frac{ik\hbar^2}{ik\hbar^2 - m\gamma} \quad 3.5.15$$

由于入射波的波幅为 1，所以

$$\text{透射系数} = |S|^2 = \left| \frac{1}{1 - \frac{m\gamma}{ik\hbar^2}} \right|^2 = \frac{1}{1 + \frac{m^2\gamma^2}{k^2\hbar^4}} = \frac{1}{1 + \frac{m\gamma^2}{2E\hbar^2}} \quad 3.5.16$$

2. Dirac 梳体系的能带结构

下面举一个具体的能带结构形成的例子。考虑如下形式的由等间距排列的狄拉克 δ -势垒所构成的周期势函数

$$V(x) = \gamma \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - na) \quad 3.7.13$$

其中 $\gamma > 0$ ，这被形象地成为狄拉克梳。考虑 $x \in (0, a)$ 区间时有

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) \quad 3.7.14$$

令 $q = \sqrt{2mE}/\hbar$ ，则其通解可以写为

$$\psi(x) \equiv \psi_+(x) = A \sin qx + B \cos qx \quad 3.7.15$$

现在考虑 $x \in (-a, 0)$ 区间，根据布洛赫定理，

$$\psi(x) \equiv \psi_-(x) = e^{-ik a} \psi(x + a) \quad 3.7.16$$

由于 $x+a \in (0, a)$ ，因此有

$$\psi_-(x) = e^{-ik a} [A \sin q(x+a) + B \cos q(x+a)] \quad 3.7.17$$

在 $x=0$ 处波函数连续性条件，可得

$$e^{-ik a} (A \sin qa + B \cos qa) = B \quad 3.7.18$$

根据之前给出的 δ -势垒处的不连续性条件（3.5.12）式，由

$$\begin{aligned} \psi'_+(x) &= q (A \cos qx - B \sin qx) \\ \psi'_-(x) &= q e^{-ik a} [A \cos q(x+a) - B \sin q(x+a)] \end{aligned}$$

可得

$$qA - q e^{-ik a} (A \cos qa - B \sin qa) = \frac{2m\gamma}{\hbar^2} B \quad 3.7.19$$

由式 3.7.18 和 3.7.19，经过适当变换，消去系数 A 和 B ，可以得到

$$\cos(ka) = \cos(qa) + \frac{m\gamma}{q\hbar^2} \sin(qa) \quad 3.7.20$$

为简化起见，定义 $z = qa$ ， $\beta = m\gamma a/\hbar^2$ ，上式转化为

$$\cos(ka) = \cos(z) + \beta \frac{\sin(z)}{z} \quad 3.7.21$$

上式等号左边取值局限于 $[-1, 1]$ ，但等号右侧的取值可以在 $[-1, 1]$ 范围之外，意味着对应于一定的能量范围，上式无解，由此形成导带和禁带依次出现的能带结构。