第一章 微观粒子的状态知识点总结

1.1 光具有波粒二象性，
描述其波特性的物理量有波长和频率，描述其粒子特性的物理量有动量和能量
每个光量子携带的能量和动量为:

$$\mathrm{E} = h\nu$$

$$\vec{\mathrm{P}} = \frac{h}{\lambda}\vec{\mathrm{n}}$$

1.2 德布罗意的假设：实物微观粒子具有波动性

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

$$\vec{P} = \frac{h}{\lambda}\vec{\mathrm{n}} = \hbar\vec{k} \qquad \left(|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}\right)$$

波矢

证明实物粒子具有波动性的实验：戴维孙-革末电子衍射实验、中子在 Na 单晶晶体上的衍射

1.3 波函数
不确定性原理：

$$\Delta x \Delta p_x \approx h$$

$$\Delta t \cdot \Delta E \geq h$$

1.4 不确定关系与微观体系状态的描述：（自由度包含平动自由度和转动自由度）
电子：有三个自由度，运动状态由三个坐标和三个动量决定；
多原子分子：有 r 个自由度，运动状态由 r 个坐标和 r 个动量决定；

相空间：**以** $q_1,\cdots,q_r$； $p_1,\cdots,p_r$ **共 2r 个变量为直角坐标，所构成的一个 2r 维空间。**

相轨迹：当粒子的运动状态随时间改变时，粒子的代表点相应地在相空间中移动，移动所描绘出的一条轨迹。

1.5 波函数形式：
微观粒子的运动状态：

自由粒子平面波：$\Psi(\vec{r},t)=Ae^{i(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)/\hbar}$

1.6 波函数的统计诠释：

物质波：波是由大量粒子分布于空间所形成的，

现象举例：电子枪发射电子，到任何时刻空间至多有一个电子，时间足够长后，也得到同样结果。

波恩几率：波函数在空间某一点的强度（波函数模的平方）和该点找到粒子的几率成正比。

几率密度：$$w(\vec{r},t)=\frac{dW}{d\tau}=C\left|\Psi(\vec{r},t)\right|^2$$

对归一化的波函数：$$w(\vec{r},t)=\left|\Psi(\vec{r},t)\right|^2=\Psi(\vec{r},t)\Psi^*(\vec{r},t)$$

波函数应满足的条件：有限性，单值性，连续性，归一化（**填空题**）

归一化条件（原理是相对几率密度，取决于相对值而不是绝对值）：

$$\Psi(x,y,z,t)=C\Phi(x,y,z,t)$$

$$\int_\infty\left|\Psi(x,y,z,t)\right|^2 d\tau=1$$

$$C=\frac{1}{\sqrt{\int_\infty\left|\Phi(x,y,z,t)\right|^2 dxdydz}}$$

叠加态原理： 如果 φ1 是体系的一个可能态，φ2 是体系的一个可能态，则 φ=c1*φ1+c2*φ2 也是体系的可能态，并称 φ 为 φ1 和 φ2 态的线性叠加态。

态叠加原理：

$$w(y)=\left|c_1\Psi_1+c_2\Psi_2\right|^2$$

$$w(y)\neq\left|c_1\Psi_1\right|^2+\left|c_2\Psi_2\right|^2$$

- 粒子是不可区分的

1.7 含时薛定谔方程：

薛定谔方程：

$$\Psi_{\vec{p}}(\vec{r},t)=Ae^{i\left(\vec{p}\cdot\vec{r}-E_{\vec{p}}t\right)/\hbar}$$

左边对时间求微分：$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$　　算符 E：$\hat{E}\to i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$

右边对空间求微分：$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$　　算符 P：$\hat{\vec{p}}\to -i\hbar\nabla$

由该式子$E=\frac{p^2}{2m}$可知：

自由粒子的含时薛定谔方程：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi_{\vec{p}}(\vec{r},t)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_{\vec{p}}(\vec{r},t)$$

力场中的薛定谔方程：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi_{\vec{p}}(\vec{r},t)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_{\vec{p}}(\vec{r},t)+U(\vec{r},t)\Psi_{\vec{p}}(\vec{r},t)$$

1.8 概率流密度：

$$\frac{\partial w}{\partial t}+\nabla\cdot\vec{J}=0$$
（连续性方程）

$$\vec{J}=\frac{i\hbar}{2m}\left(\Psi\nabla\Psi^*-\Psi^*\nabla\Psi\right)$$

1.9 定态的概念

当粒子或系统受到外界不随时间变化的作用,即势函数 U(r)不显含时间 t （不随时间变化）。

几率密度 $w(\vec{r})=\left|\Psi(\vec{r},t)\right|^2=\Psi^*(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t)$ 不显含时间 t（不随时间变化）。

定态薛定谔方程（有力场）：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r})\right]\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$$

哈密根算子：$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r})=\hat{H}$

最终形式（又称为本征函数）：$\hat{H}\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$

补充：当体系处于能量算符所描写的状态（能量本征态）时，粒子的能量有确定的数值，这个数值就是与这个本征函数所对应的能量算符的本征值。

1.10 自由粒子的薛定谔方程：

含时薛定谔方程：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi_{\bar{p}}(\bar{r},t)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_{\bar{p}}(\bar{r},t)\qquad \Psi_{\bar{p}}(\bar{r},t)=Ae^{i(\bar{p}\cdot\bar{r}-E_p t)/\hbar}$$

定态薛定谔方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_{\bar{p}}(\bar{r})=E\psi_{\bar{p}}(\bar{r})\qquad \Psi_{\bar{p}}(\bar{r},t)=A\psi(\bar{r})e^{-\frac{iE}{\hbar}t}$$

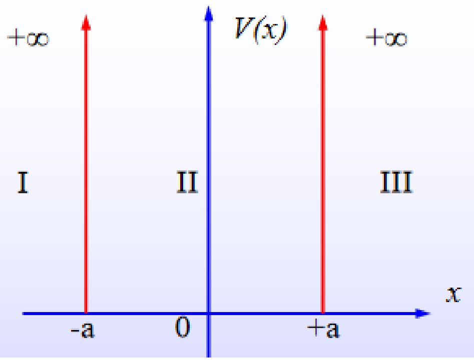
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2Ae^{i\bar{k}\cdot\bar{r}}=\frac{\hbar^2k^2}{2m}Ae^{i\bar{k}\cdot\bar{r}}\qquad E=\frac{\hbar^2k^2}{2m}\qquad \psi(\bar{r})=Ae^{i\bar{k}\cdot\bar{r}}$$

1.11 一维无限深势阱

模型：

■一维无限深势阱

$$U(x)=\begin{cases}0 & |x|<a\\ \infty & |x|\geq a\end{cases}$$



求解结果：

I区： $x\leq -a$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi+U_0\psi=E\psi\quad\xrightarrow{U_0\to\infty}\quad \psi\equiv 0$$

II区： $-a<x<a$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}=E\psi\quad\xrightarrow{\alpha=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}}\quad \psi=Ae^{i\alpha x}+Be^{-i\alpha x}$$

III区： $x\geq a$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi+U_0\psi=E\psi\quad\xrightarrow{U_0\to\infty}\quad \psi\equiv 0$$

能量不可无限大

以下为求解 A 和 B 的过程：

连续性条件（x=-+a 时，φ 为 0）：　　　　归一化条件（φ 的模方为 1）：

• 连续性

$$\frac{A}{B}=-e^{2i\alpha a} \qquad \frac{A}{B}=-e^{-2i\alpha a}$$

$$\alpha=\frac{n\pi}{2a}$$

$$\alpha=\sqrt{2mE/\hbar^2}$$

$$\boxed{E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8ma^2}}$$

• 归一化条件

$$1=\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*\psi dx$$

$$=\int_{-a}^{a}\left(|A|^2+|B|^2+A^*Be^{-2i\alpha x}+AB^*e^{2i\alpha x}\right)dx$$

$$=\left(|A|^2+|B|^2\right)\cdot 2a \Rightarrow$$

$$A=\frac{1}{\sqrt{4a}} \qquad B=-\frac{\cos n\pi}{\sqrt{4a}}$$

$$\boxed{\psi_n=\frac{1}{\sqrt{4a}}e^{i\alpha x}-\frac{\cos n\pi}{\sqrt{4a}}e^{-i\alpha x}}$$

最终结果：

$$\boxed{E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8ma^2}} \qquad n=1,2,3,\cdots$$

$$\boxed{\psi_n=\frac{1}{\sqrt{4a}}e^{i\alpha x}-\frac{\cos n\pi}{\sqrt{4a}}e^{-i\alpha x}} \Rightarrow \psi_n(x)=\begin{cases}\frac{1}{\sqrt{a}}\cdot\sin\frac{n\pi}{2a}x & n=2,4,6,\cdots \quad |x|<a\\ \frac{1}{\sqrt{a}}\cdot\cos\frac{n\pi}{2a}x & n=1,3,5,\cdots\\ 0 & |x|>a\end{cases}$$

分析：

• 能量量子化：基态能量不为 0，

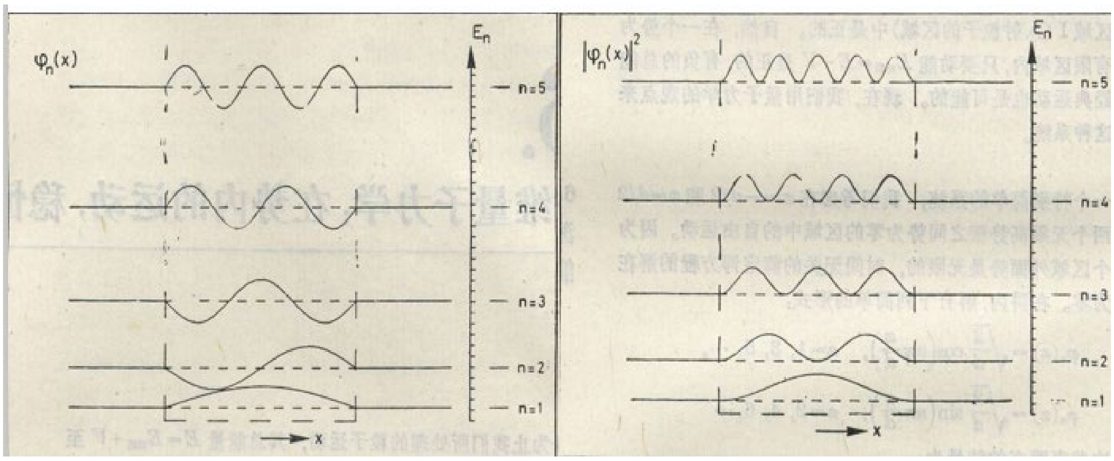
• 相邻能级之间的间距：

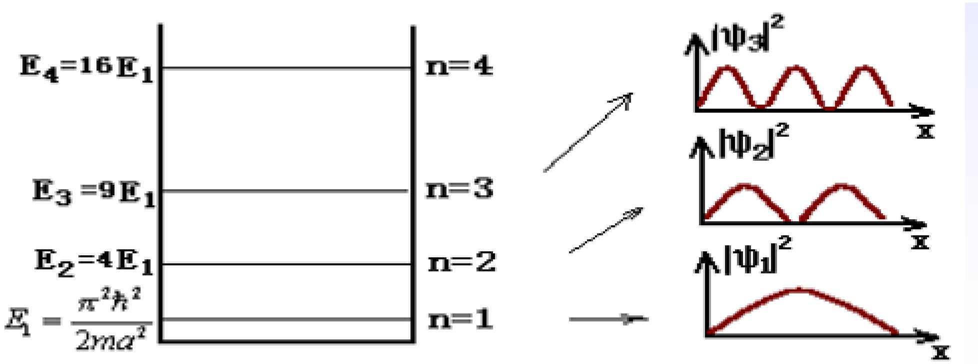
$$\Delta E_n=E_{n+1}-E_n=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}(2n+1)$$

• 量子数从 1 开始，第 n 个能级的波函数有 n−1 个节点(边界-+a 处除外)；波函数随 n↑振荡越激烈。

•基态波函数为偶；随着 n 的变化，波函数奇偶交替。波函数具有正交性、归一性、完备性。

左边为每个能级上的波函数奇偶性　　　　　　右边为每个能级上粒子的概率密度



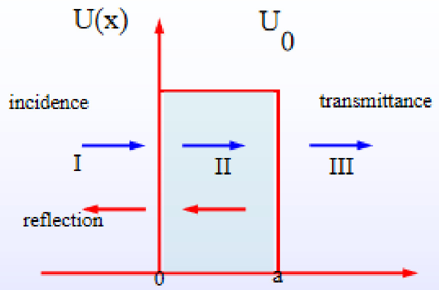


1.12 势垒贯穿

模型：

■势垒贯穿

$$U(x)=\begin{cases}0 & x\le 0\\ U_0 & 0<x<a\\ 0 & x\ge a\end{cases}$$



求解过程：

I区： $x\le 0$

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

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)+\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x)=0$$

令 $\alpha=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$

$$\psi=Ae^{i\alpha x}+A'e^{-i\alpha x}$$

II区： $0<x<a$

$$(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V_0)\psi(x)=E\psi(x)$$

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)+\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}\psi(x)=0$$

令 $\beta=\sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}$

$$\psi=Be^{\beta x}+B'e^{-\beta x}$$

III区： $x\ge a$

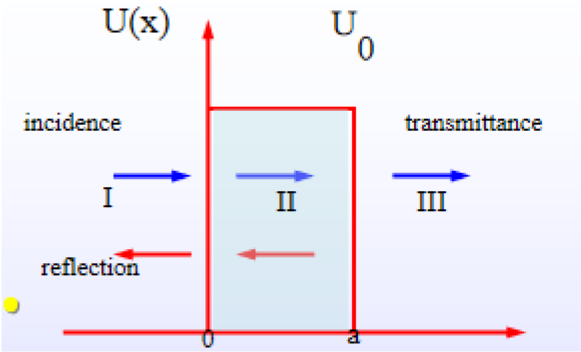
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)=E\psi(x)$$

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)+\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x)=0$$

令 $\alpha=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$

$$\psi=Ce^{i\alpha x}+C'e^{-i\alpha x}$$

物理意义：



入射波 反射波

$$\psi = Ae^{i\alpha x} + A'e^{-i\alpha x}$$

向左传播的衰减波 向右传播的衰减波

$$\psi = Be^{\beta x} + B'e^{-\beta x}$$

透射波

$$\psi = Ce^{i\alpha x} + C'e^{-i\alpha x}$$

（C’很小，可以忽略不计）

物理简化：

$$x<0: \quad \psi = Ae^{i\alpha x} + A'e^{-i\alpha x}$$

$$x \ge a: \quad \psi = Ce^{i\alpha x}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \psi_{incid.} = Ae^{i\alpha x} \\ \psi_{refl.} = A'e^{-i\alpha x} \\ \psi_{trans.} = Ce^{i\alpha x} \end{cases}$$

透过率：

$$T = \frac{|C|^2}{|A|^2}$$

反射率：

$$R = \frac{|A'|^2}{|A|^2}$$

如果 $R + T \equiv 1$

则势垒介质无吸收

I区： $x \le 0$

$$\psi = Ae^{i\alpha x} + A'e^{-i\alpha x}$$

II区： $0 < x < a$

$$\psi = Be^{\beta x} + B'e^{-\beta x}$$

III区： $x \ge a$

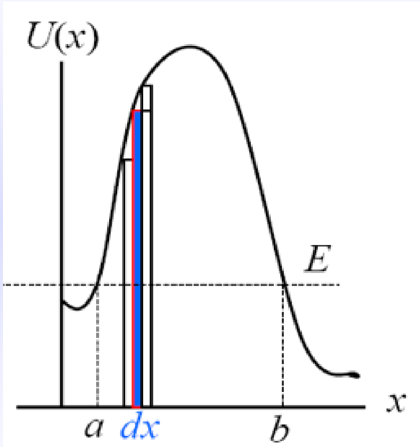
$$\psi = Ce^{i\alpha x}$$

最终结果：

$$T \approx T_0 e^{-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(V_0 - E)}}$$

分析：当 m、(U0－E)及 a 为微观尺度时，T 有一定的值； m、a 增加时，T 大幅度下降。若 m、(U0－E)以及 a 为宏观尺度，显然 T 无法测量。

主要结论：势垒穿透(也称隧穿效应)是一种微观效应，是微观粒子波动性的典型表现。
复杂形状的势垒求解通过率：

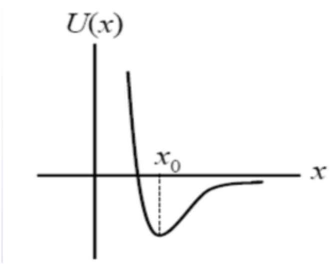


$$T \approx T_0 e^{-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(V_0-E)}}$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{T = T_0 e^{-\frac{2}{\hbar}\int_a^b \sqrt{2m[U(x)-E]}\cdot dx}}$$

1.13 一维线性谐振子



处理：
在平衡位置附近做级数展开，一阶导数为零；适当选取坐标系，使平衡位置能量为零。
展开：

$$U(x) = U(x_0) + \frac{dU(x_0)}{dx}(x-x_0) + \frac{1}{2}\frac{d^2U(x_0)}{dx^2}(x-x_0)^2 + \cdots$$

二级近似：

振动的角频率

$$令 \quad \omega = \sqrt{\frac{d^2U(x_0)}{dx^2}\bigg/m} \qquad 则 \quad U(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

振子质量

令

$$\xi \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\,x = \alpha\,x \qquad \gamma \equiv \frac{2E}{\hbar\omega}$$

可将含时薛定谔方程化为：

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2}+\left(\gamma-\xi^2\right)\psi=0$$

在下述条件下观察该化简形式

$\xi \to \pm\infty$ （可以将 γ 近似为 0）

可得：

$$\psi \sim e^{-\xi^2/2}$$

设 $\psi=e^{-\xi^2/2}H(\xi)$

$$\frac{d^2H}{d\xi^2}-2\xi\frac{dH}{d\xi}+(\gamma-1)H=0$$

$H(\xi)$：在 ξ 有限时应为有限值，当 $\xi\to\pm\infty$ 时也必须保证值有限。

经过级数法（或者特殊函数法）求解得：

$$\gamma-1=2n$$

因此，能级 En 为

$$E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad n=0,\ 1,\ 2,\ \cdots$$

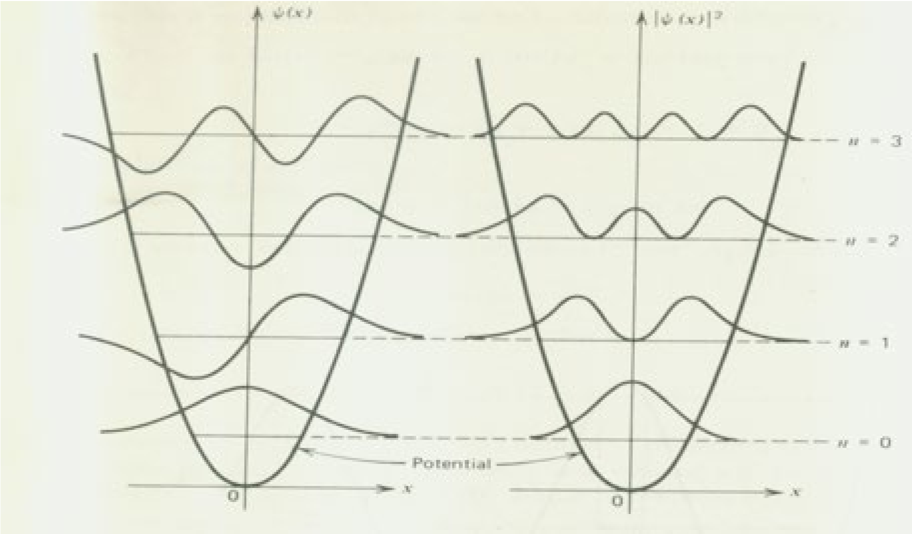
零点能 $E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega$

具有分立谱；基态能量不为 0，即有零点能（见上）。

相邻能级之间是等间距的。即：$E_{n+1}-E_n=\hbar\omega$

量子数从 0 开始，第 n 个能级波函数具有 n 个节点；随着 n 越大，波函数振荡越激烈。在大量子数的情况下，量子论渐进地趋向于经典情况。

基态波函数为偶；随着 n 的变化，波函数奇偶交替。波函数具有正交性、归一性、完备性。

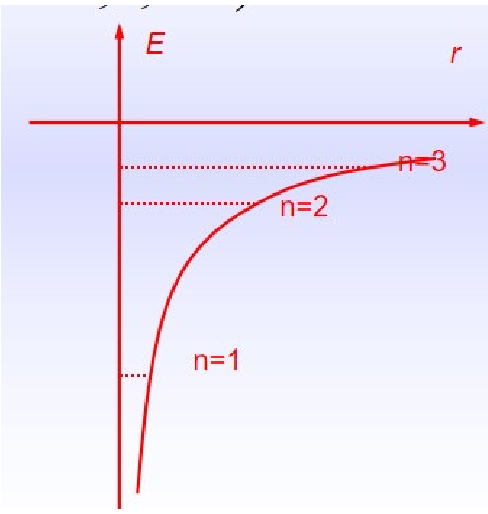


1.13 氢原子

氢原子能级 $E_n=-\frac{me_s^4}{2\hbar^2n^2}=-\frac{e_s^2}{2a_0}\frac{1}{n^2}$ $n=1,\ 2,\ \cdots$（n 为主量子数）

基态 n=1 $E_1=-13.6\ \mathrm{e}V$

第一波尔半径 $a_0=\frac{\hbar^2}{me_s^2}$



$R_{nl}(r)$ 必须满足有限性和归一化条件

角动量与角量子数

l：称为轨道量子数或角量子数，也称副量子数。

$$L=\sqrt{l(l+1)}\cdot\hbar \qquad (l=0,1,2,\cdots,n-1)$$

$Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$ 必须满足有限性和归一化条件

结论：电子的速度只能取不连续的值

磁量子数

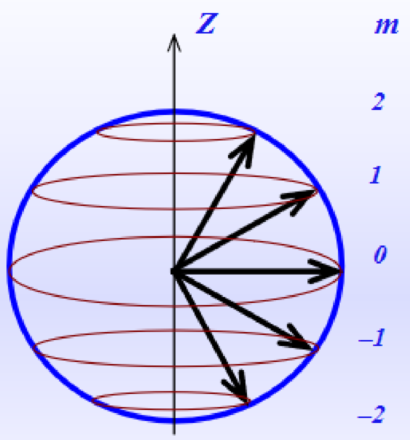
角动量在空间任意方向上的投影：磁量子数 m_l

角动量 $\vec{L}$ 在外磁场方向 z 的投影 L_Z 只能取以下分立的值（轨道磁矩）：

$$L_z=m_l\hbar \qquad (m_l=0,\pm1,\ldots,\pm l)$$

$Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$ 必须满足单值性条件

例： 当 $l=2$ 时，$\vec{L}$ 有五种可能的取向



$$\boxed{L_z=m_l\hbar \qquad (m_l=0,\pm1,\ldots,\pm l)}$$

能量简并度

简并：对于一个本征值（能量），有多个状态（波函数）与它相对应。

简并度：和一个本征值（能量）相对应的状态（波函数）的个数。

如氢原子的能级

$$E_n=-\frac{m_e e_s^4}{2\hbar^2 n^2}$$ **n2度简并(不计自旋)**

n 确定以后 l 和 ml 有 n^2 个不同的组合，对应于 n^2 个不同的波函数。即对应于氢原子的某一个能级对应有 n^2 个不同的状态。

外磁场下简并的消除：
处于外场中的原子，简并的能级将发生分裂，其分裂成的子能级个数取决于角量子数和磁量子数。（塞曼效应）

自旋磁量子数

每个电子具有自旋角动量$\vec{S}$，它在空间任意方向的取值只能有两个$\pm\frac{\hbar}{2}$

$$S_x=\pm\frac{\hbar}{2} \qquad S_y=\pm\frac{\hbar}{2} \qquad S_z=\pm\frac{\hbar}{2}$$

$$S^2=S_x^2+S_y^2+S_z^2=\frac{3}{4}\hbar^2$$

$$S_z=m_s\hbar \qquad m_s=\pm\frac{1}{2}$$

m_s：自旋磁量子数

总结量子数：

➢主量子数：决定电子的能量

$$E_n=-\frac{m_e e_s^4}{2\hbar^2 n^2} \qquad n=1,\ 2,\ 3,\ \cdots$$

➢角量子数：决定电子的轨道角动量

$$L=\sqrt{l(l+1)}\hbar \qquad l=0,\ 1,\ 2,\ \cdots,\ n,\ n-1$$

➢磁量子数：决定轨道角动量的空间取向

$$L_Z=m_l\hbar \qquad m_l=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \cdots,\ \pm l$$

➢自旋磁量子数：决定自旋角动量的空间取向

$$S_z=m_s\hbar \qquad m_s=\pm\frac{1}{2}$$

（会考，会背）泡利不相容原理

➢一个原子内部不可能同时有两个或两个以上的电子具有完全相同的量子数。

➢两个自旋相同的电子不可能同时占据同一个ψ_{nlm_l}状态。即：同一个状态ψ_{nlm_l}上只能容纳两个自旋相反的电子

非简并微扰理论

本质是分级考虑

已知：

$$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$$

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

有一个微小扰量参与：

$$\hat{H}' = \lambda\hat{H}^{(1)}$$

因此得到

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}^{(1)}$$

类似地对 E 和 ϕ 展开可知

$$\begin{aligned} E_n &= \boxed{E_n^{(0)}} + \boxed{\lambda E_n^{(1)}} + \boxed{\lambda^2 E_n^{(2)}} + \cdots \\ \psi_n &= \underbrace{\boxed{\psi_n^{(0)}}}_{\text{零级近似}} + \underbrace{\boxed{\lambda\psi_n^{(1)}}}_{\text{一级修正}} + \underbrace{\boxed{\lambda^2\psi_n^{(2)}}}_{\text{二级修正}} + \cdots \end{aligned}$$

可见，我们得到了能量和波函数的零级近似，一级修正以及二级修正

将展开的 H，E， ϕ 代入薛定谔方程中可知

$$\begin{aligned} &\left(\hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}^{(1)}\right)\left(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \cdots\right) \\ &= \left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots\right)\left(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \cdots\right) \end{aligned}$$

根据 λ 的级数展开

$$\lambda^0\text{：}\quad \hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$$

$$\lambda^1\text{：}\quad \hat{H}^{(0)}\psi_n^{(1)} + \hat{H}^{(1)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(0)}$$

$$\lambda^2\text{：}\quad \hat{H}^{(0)}\psi_n^{(2)} + \hat{H}^{(1)}\psi_n^{(1)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(2)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)}$$

结论：

对于能量而言：

$$E_n = E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_m{}' \frac{\left|H'_{nm}\right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

对应于：

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \cdots$$

对于波函数而言：

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_m{}' \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}$$

对应于：

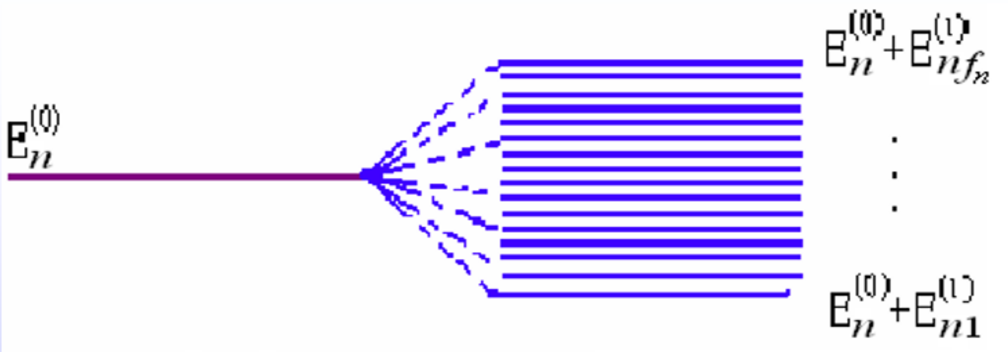
$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \cdots$$

微扰论适用的条件（重点，会考）：

$$\left|\frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}\right| << 1$$

简并态微扰理论：

本质是简并态的线性组合



结论：如果每个根 $E_{ni}^{(1)}$ 都不相等，则表示原来 f 重简并的无微扰能级 $E_n^{(0)}$，在微扰的作用下能级发生了分裂，全部消除了简并。否则，简并只是部分消除，而重根的零级波函数就不能完全确定，需进一步考虑能量的二级修正。

（结论是重点）

三种统计分布：

➢波函数：粒子的空间分布规律

➢三个统计分布：粒子按能量的分布规律

三个统计分布研究的对象：大量近独立微观粒子所构成的平衡态孤立系统。

（重点）

M-B分布	经典统计	粒子可区分	不受泡利原理限制
B-E分布	量子统计	粒子不可区分	不受泡利原理限制
F-D分布	量子统计	粒子不可区分	受泡利原理限制

（重点）

➢玻尔兹曼分布(M-B分布)

$$f_i = e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i}$$

➢费米分布(F-D分布)

$$f_i = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}+1}$$

➢玻色分布(B-E分布)

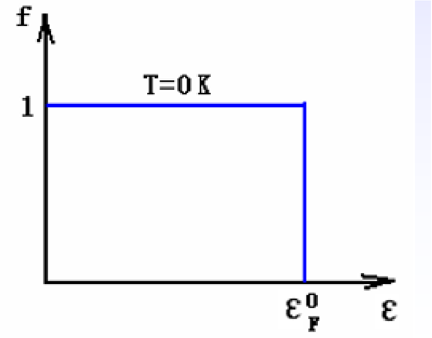
$$f_i = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}-1}$$

（重点）

费米能级（F-D 分布中推导出来）：

ε_F 标志着电子填充能级的水平。

ε_F^0称为 $\boldsymbol{T} = 0\boldsymbol{K}$ 时的费米能级



当$T > 0K$时 $$f = \begin{cases} 1 & (\varepsilon_i \ll \varepsilon_F) \\ 1/2 & (\varepsilon_i = \varepsilon_F) \\ 0 & (\varepsilon_i \gg \varepsilon_F) \end{cases}$$