量子力学总结

- **普朗克能量子假设：**

① 空腔壁黑体的原子可以看成作简谐振动的电偶极子，这些线性电振子可以吸收或发射辐射，同辐射场处于热平衡。每个原子振子发出任意频率的单色波，因此整个黑体就发出连续的辐射。原子振子的辐射场形成驻波。

② 每一个频率为ν 的空腔壁上带电谐振子的能量不能连续变化，只能处于某些特殊状态，在这些状态中它们的能量是最小能量$E_0=h\nu$ 的整数倍。电振子只能一份一份地按不连续方式辐射或吸收能量。振子所吸收或发射的能量是 $h\nu$ 的整数倍。最小能量单位$E_0=h\nu$ 称为能量子。

维恩公式

$$M_\nu(T)=\alpha\nu^3 e^{-\beta\nu/T}$$

取高频极限

斯特藩—-玻耳兹曼定律 $M=\sigma T^4$

积分

普朗克公式

$$M_\nu=\frac{2\pi\nu^2}{c^2}\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}$$

取低频极限

求极值

瑞利—金斯公式

$$M_\nu(T)=\frac{2\pi\nu^3}{c^2}kT$$

维恩位移定律

$$T\lambda_{\mathrm{m}}=b$$

课堂练习

太阳可以看成一个黑体，斯特藩——玻耳兹曼常数为σ，维恩常数为b,真空中的光速为c,太阳半径为R，其最大单色辐出度的波长为λ_m，因为辐射太阳单位时间内的质量损失为=______。

$$M(T)=\sigma T^4$$

$$\lambda_m T = b$$

太阳单位时间内的总辐射能为

$$\sigma T^4 4\pi R^2=\sigma\left(\frac{b}{\lambda_m}\right)^4 4\pi R^2$$

因为辐射太阳单位时间内的质量损失为

$$\frac{1}{c^2}\sigma\left(\frac{b}{\lambda_m}\right)^4 4\pi R^2$$

练习：已知普朗克公式 $$M_\lambda(T)=\frac{2\pi hc^2}{\lambda^5}\frac{1}{e^{hc/\lambda kT}-1}$$

已知 $5e^x - xe^x - 5 = 0$ 的解为x=4.965。

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x-1}dx=\frac{\pi^4}{15}$$

维恩位移公式的常数b=___,斯特藩-玻耳兹曼公式的常数 σ =___ 。

$$\lambda_m T=\frac{hc}{4.965k}=2.898\times10^{-3}\,\mathrm{m\cdot K}$$

$$\sigma=\frac{2\pi k^4}{c^2h^3}\int_0^\infty\frac{x^3}{e^x-1}dx=\frac{2\pi k^4}{c^2h^3}\frac{\pi^4}{15}$$

$$\boldsymbol{x = \frac{hc}{\lambda kT}}$$

$$M_\lambda(T) = \frac{2\pi k^5 T^5}{c^3 h^4} \frac{x^5}{\mathrm{e}^x - 1}$$

$$\frac{\mathrm{d}M_\lambda(T)}{\mathrm{d}x} = \frac{2\pi k^5 T^5}{c^3 h^4} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\frac{x^5}{\mathrm{e}^x - 1}\right) = 0$$

$$\mathbf{5e}^x - x\mathbf{e}^x - \mathbf{5} = \mathbf{0}$$

$$\boldsymbol{x = \frac{hc}{\lambda_m kT} = 4.965}$$

$$\lambda_m T = \frac{hc}{4.965k}$$

$$\boldsymbol{M(T) = \int_0^\infty M_\lambda(T)\mathrm{d}\lambda = \frac{2\pi k^4 T^4}{c^2 h^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{\mathrm{e}^x - 1} \mathrm{d}x}$$

$$\boldsymbol{M(T) = \frac{2\pi k^4 T^4}{c^2 h^3} \times 6.494}$$

$$\sigma = \frac{\pi^4}{15} \frac{2\pi k^4}{c^2 h^3}$$

2. 爱因斯坦光量子假设

(1) 光是由一颗一颗的光子（光量子）组成。每个光子的能量与其频率成正比，即

$$E = h\nu$$

(2) 一个光子只能整个地被电子吸收或放出。光量子具有“整体性”。

爱因斯坦公式

$$h\nu = \frac{ch}{\lambda} = \frac{1}{2}mv^2 + A = \frac{1}{2}mv^2 + h\nu_0 = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{ch}{\lambda_0} = eU_a + \frac{ch}{\lambda_0}$$

红限频率

$$\nu_0 = A/h$$

光的波粒二象性

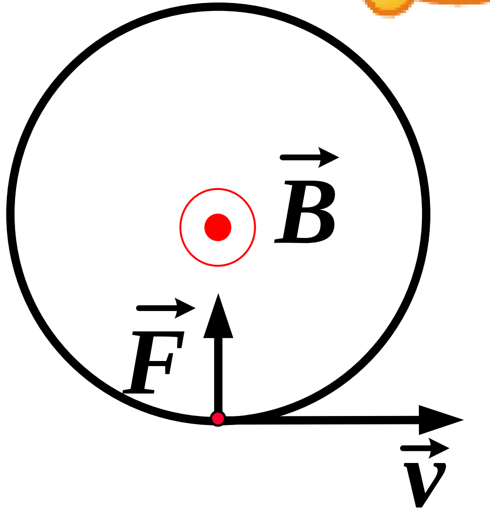
光子能量动量关系 $E = h\nu = cp$

练习：在均匀磁场B 内放置一极薄的红限波长为λ_0的金属片。今用以波长为λ （$\lambda < \lambda_0$）的单色光照射，逸出的电子(质量为m，电荷的绝对值为e)在垂直于磁场的平面内作圆周运动，其圆周半径为=____。

$$h\nu=\frac{ch}{\lambda}=\frac{1}{2}mv^2+A=\frac{1}{2}mv^2+h\nu_0=\frac{1}{2}mv^2+\frac{ch}{\lambda_0}=eU_a+\frac{ch}{\lambda_0}$$

$$\frac{ch}{\lambda}=\frac{1}{2}mv^2+\frac{ch}{\lambda_0} \qquad m\frac{v^2}{r}=evB \Rightarrow \frac{1}{2}mv^2=\frac{e^2B^2r^2}{2m}$$

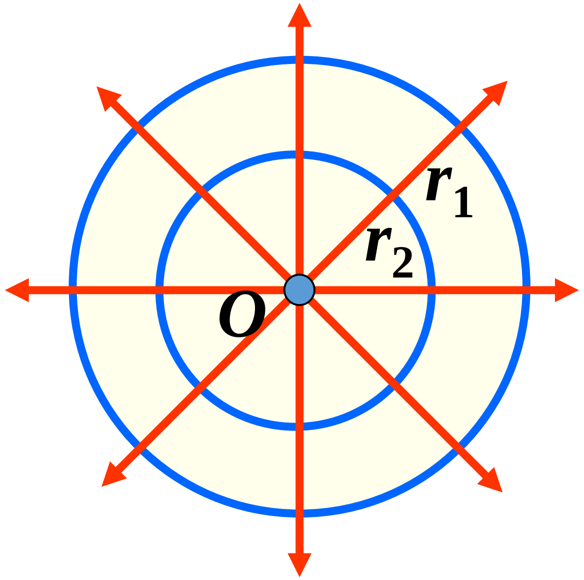
$$\Rightarrow \frac{ch}{\lambda}-\frac{ch}{\lambda_0}=\frac{e^2B^2r^2}{2m} \Rightarrow r=\sqrt{\frac{2m}{e^2B^2}\left(\frac{ch}{\lambda}-\frac{ch}{\lambda_0}\right)}$$



课堂练习

功率为P的点光源，发出波长为λ的单色光，在距光源为d处，每秒钟落在垂直于光线的单位面积上的光子数为________,每个光子质量为__________。

$$\varepsilon = h\nu = pc = \frac{ch}{\lambda} = mc^2$$



解：以光源为球心，作半径为d的球面，每秒钟穿过球面的辐射能为P

每个光子的能量为hν，因此每秒钟穿过球面的光子数为

$$\frac{P}{h\nu} = \frac{P\lambda}{hc}$$

所以每秒钟落在垂直于光线的单位面积的光子数为

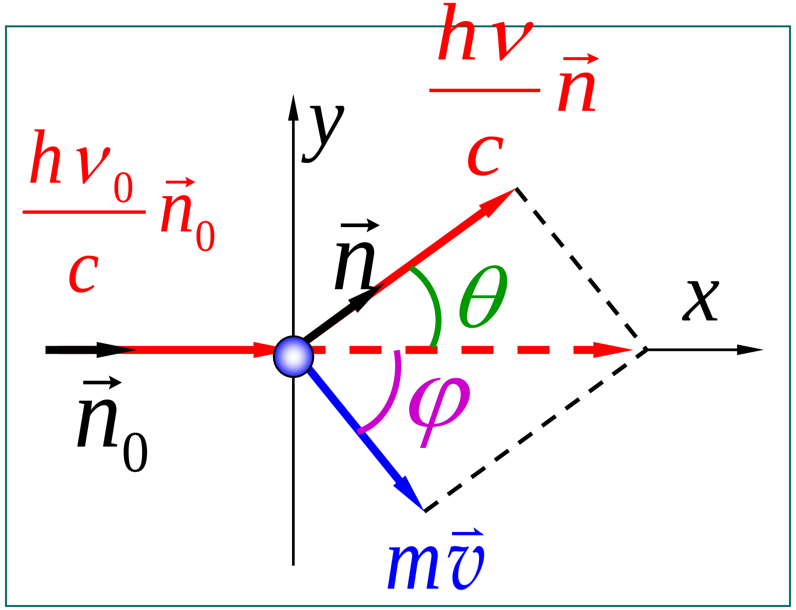
$$\frac{P}{4\pi d^2 h\nu} = \frac{P\lambda}{4\pi d^2 hc}$$

光子的质量为 $m = \dfrac{h\nu}{c^2} = \dfrac{h}{c\lambda}$

3. 康普顿效应

$$h\nu_0 + m_0c^2 = h\nu + mc^2$$

$$\frac{h}{\lambda_0}\vec{n}_0 = \frac{h}{\lambda}\vec{n} + m\vec{v}$$



$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$$

- 康普顿公式

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = 2\lambda_c \sin^2\frac{\theta}{2}$$

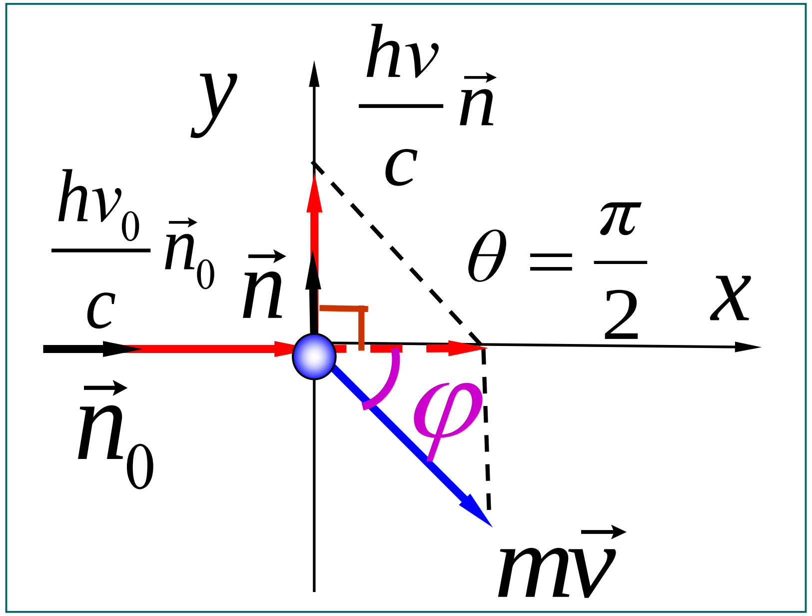
- 康普顿波长

$$\lambda_C = \frac{h}{m_0c} = 2.43\times10^{-12}\ \mathrm{m}$$

练习：康普顿散射中，波长为λ_0的X射线经物体散射后沿与入射方向成$\pi/2$角方向散射。已知康普顿波长为λ_c，那么散射光的波长λ = _____， 频率的改变$\Delta\nu$= ______，电子反冲动能 =______。

$$\boxed{\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = 2\lambda_c \sin^2\frac{\theta}{2}}$$

$$\lambda = \lambda_0 + 2\lambda_c \sin^2\frac{\theta}{2} = \lambda_0 + \lambda_c$$



$$\boxed{\varepsilon = h\nu = pc = \frac{ch}{\lambda}}$$

$$\Delta\nu = \frac{c}{\lambda_0 + \lambda_c} - \frac{c}{\lambda_0}$$

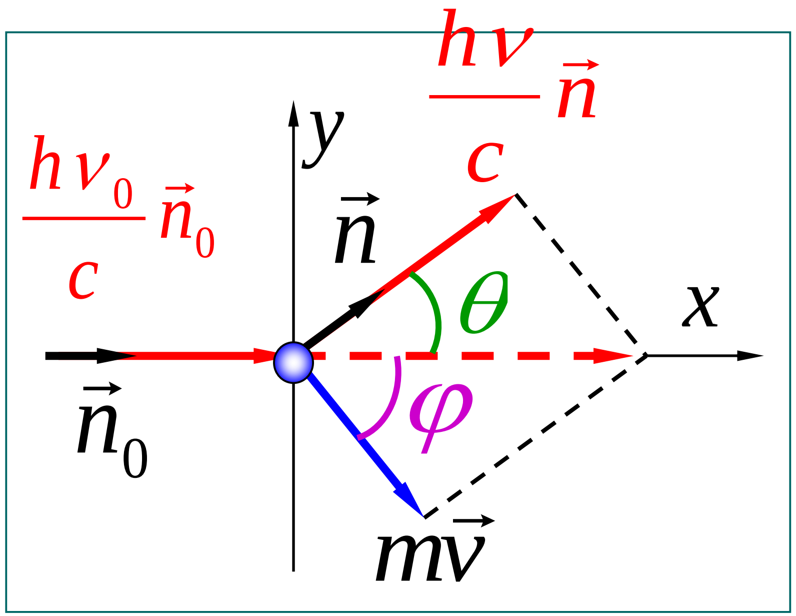
能量守恒：电子反冲动能等于光子散射前后的能量之差

电子反冲动能 $E_K = h|\Delta\nu|$

练习：在康普顿效应实验中，若散射光波长是入射光波长的 n倍，则散射光光子能量ε 与反冲电子动能E_K之比ε/ E_K=__________。

$$\frac{\lambda}{\lambda_0}=n$$

$$\varepsilon = h\nu = pc = \frac{ch}{\lambda}$$



能量守恒：电子反冲动能等于光子散射前后的能量之差

$$E_k=\frac{ch}{\lambda_0}-\frac{ch}{\lambda}$$

$$\frac{\varepsilon}{E_k}=\frac{\frac{ch}{\lambda}}{\frac{ch}{\lambda_0}-\frac{ch}{\lambda}}=\frac{1}{\frac{\lambda}{\lambda_0}-1}=\frac{1}{n-1}$$

4. 氢原子的玻尔理论

基础

- 卢瑟福的原子核模型
- 氢原子光谱的Rydberg公式
- 普朗克能量子概念
- 爱因斯坦光量子假设

玻尔的基本假设

（1）**定态假说：**电子在原子中，可以在一些特定的圆轨道上运动，而不辐射电磁波，这时原子处于稳定状态（定态）并具有一定的能量。

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = m\frac{v^2}{r} \qquad E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

（2）**量子化条件：**电子以速度v在半径为r的圆周上绕核运动时，只的电子角动量L等于h/(2π)的整数倍的那些轨道才是稳定的

$$L = mrv = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

其中n=1,2,3,...

称为主量子数

（3）**跃迁假设：**当原子从高能量的定态跃迁到低能量的定态，即电子从高能量E_i的轨道跃迁到低能量E_f的轨道上时，要发射一个能量为hν 的光子：

$$h\nu = E_i - E_f$$

$$h\nu = E_n - E_m = \frac{hc}{\lambda} = E_1\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) = hcR\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

m = 1 , 2 , 3 , … n = m+1 , m+2 , m+3 , …,

课堂练习

根据玻尔的理论，氢原子在n =5轨道上的轨道角动量与在第一激发态的轨道角动量之比为_5/2_，动能之比为_4/25_，能量之比为_4/25_。

$$m_e v_n r_n = n\hbar$$

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = m_e \frac{v^2}{r}$$

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

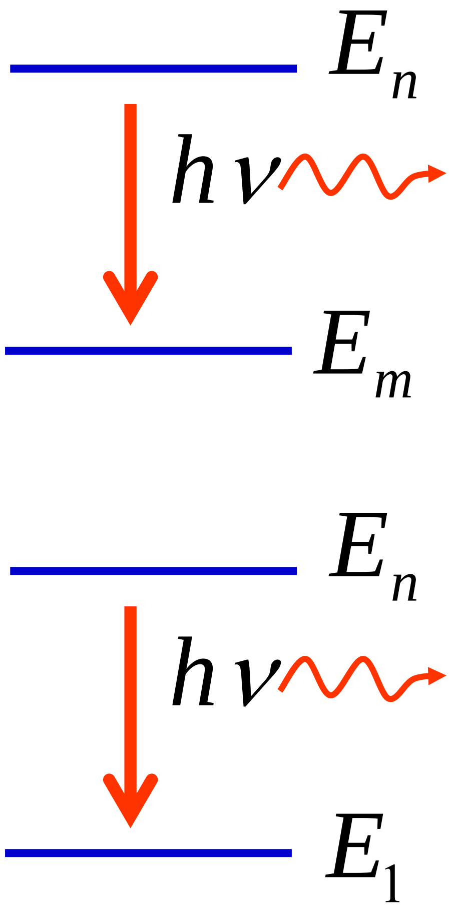
$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

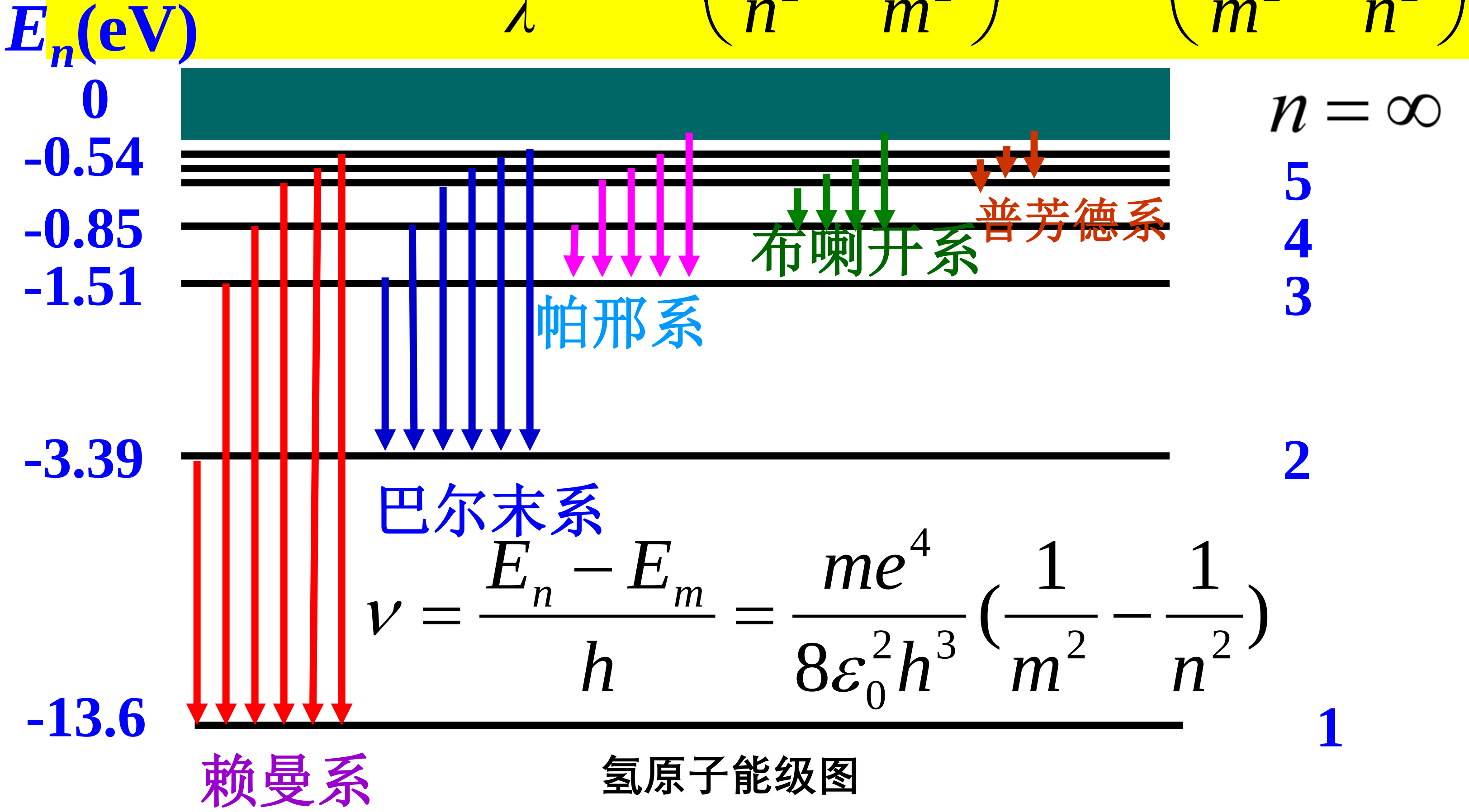
$$= -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{E_1}{n^2}$$

$$E_n = \frac{E_1}{n^2}$$

练习：已知氢原子从能级n =2跃迁到能级n =1发射的谱线波长为λ0。赖曼系波长最大的谱线是___ $2\to1$ =___ $-\frac{4hc}{3E_1}=\lambda_0$ 长最小的谱线是___ $\infty\to1$ =___ $-\frac{hc}{E_1}=\frac{3}{4}\lambda_0$

$$h\nu = E_n - E_m = \frac{hc}{\lambda} = E_1\left(\frac{1}{n^2}-\frac{1}{m^2}\right) = hcR\left(\frac{1}{m^2}-\frac{1}{n^2}\right)$$

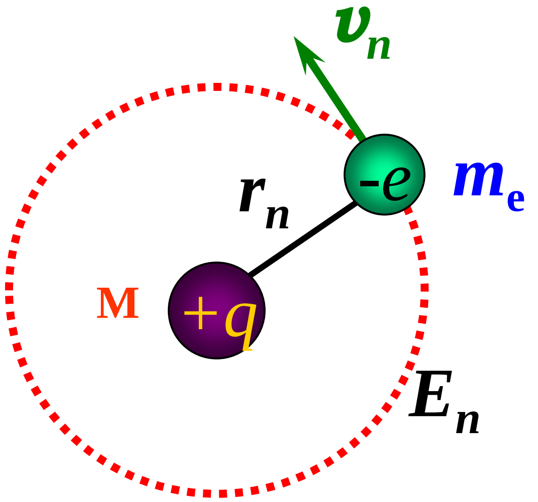




$$\nu = \frac{E_n - E_m}{h} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3}\left(\frac{1}{m^2}-\frac{1}{n^2}\right)$$

氢原子能级图

练习：类氢原子（hydrogen-like atom）指的是一个原子电离后，只剩下一个原子核与一个电子，是只拥有一个电子的原子，例如，He^{+}, Li^{2+}, Be^{3+}与B^{4+}等等都是类氢原子，又称为“类氢离子”。已知原子核带电q，电子质量为m_e，电荷的绝对值为e。用玻尔理论计算其能级。



原子核和电子之间的库伦力=圆周运动的向心力

$$\frac{qe}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = m_e \frac{v^2}{r}$$

角动量量子化

$$L = m_e v r = n\frac{h}{2\pi}$$

$$\Rightarrow \quad r = r_n = n^2 \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_e q e} = n^2 r_1$$

$$n = 1, 2, \cdots$$

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{qe}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{qe}{8\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{m_e q^2 e^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} = \frac{E_1}{n^2}$$

5. 微观粒子的波粒二象性,德布罗意关系

戴维孙,革末等人的电子衍射实验验证了德布罗意关系

$$\lambda = \frac{h}{p} \qquad E = h\nu$$

动量为$\boldsymbol{P}$ 、质量为$\boldsymbol{m}$、能量为$\boldsymbol{E}$的自由粒子,沿 $\boldsymbol{x}$ 轴运动的波函数为:

$$\Psi(x,t) = \Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)}$$

课堂练习题：

已知电子的德布罗意波长等于其康普顿波长 $\lambda_c = h/m_0 c$ 的一半，它的质量与其静止质量之比=______。

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{2m_0 c} \Rightarrow p = 2m_0 c$$

$$\boxed{\lambda = \frac{h}{p}}$$

$$E = mc^2 = \sqrt{\left(m_0 c^2\right)^2 + c^2 p^2} = \sqrt{5} m_0 c^2$$

$$\Rightarrow m = \sqrt{5} m_0$$

$$\boxed{E = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4}}$$

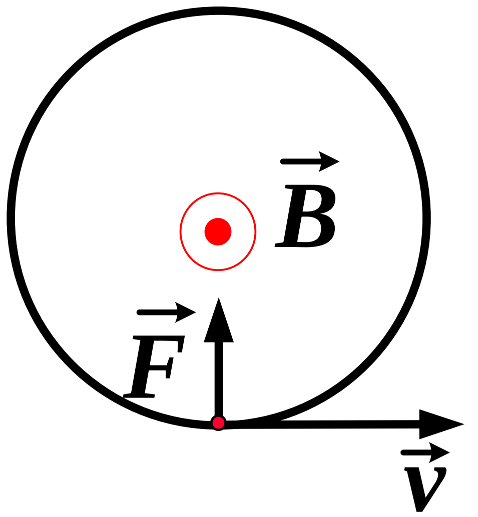
课堂练习

电子(质量为m，电荷的绝对值为e)在垂直于均匀磁场B的平面内作半径为r的匀速圆周运动，德布罗意波长λ=__________。

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

$$m\frac{v^2}{r} = evB \Rightarrow mv = eBr$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{eBr}$$



课堂练习题：

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

计算在绝对温度为 **T** 时质量为**m**的粒子的平均德布罗意波长=______。

$$\bar{E}_K = \frac{3k_BT}{2} = \frac{p^2}{2m}$$

$$\Rightarrow \quad p = \sqrt{3mk_BT}$$

$$\Rightarrow \quad \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{3mk_BT}}$$

练习：金属产生光电效应的红限波长为λ_0，今以波长为$\lambda(\lambda<\lambda_0)$的单色光照射该金属，金属释放出的电子(质量为m)的德布罗意波长λ_d =______。

$$\lambda_d = \frac{h}{p}$$

$$h\nu = \frac{ch}{\lambda} = \frac{1}{2}mv^2 + A = \frac{1}{2}mv^2 + h\nu_0 = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{ch}{\lambda_0} = eU_a + \frac{ch}{\lambda_0}$$

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{p^2}{2m} + \frac{hc}{\lambda_0}$$

$$p = \sqrt{2m\left(\frac{hc}{\lambda} - \frac{hc}{\lambda_0}\right)}$$

$$\lambda_d = \frac{h}{\sqrt{2m\left(\frac{hc}{\lambda} - \frac{hc}{\lambda_0}\right)}}$$

6. 含时薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t)=\hat{H}\Psi(\vec{r},t)$$

定态薛定谔方程

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(x,y,z)]\Phi(x,y,z)=E\Phi(x,y,z)$$

$$\Psi(\vec{r},t)=\Phi(\vec{r})\,e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

7. 算符化规则：

$$E\Rightarrow\hat{E}=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\qquad\vec{p}\Rightarrow\hat{\vec{p}}=-i\hbar\nabla\qquad\vec{r}\Rightarrow\hat{\vec{r}}=\vec{r}$$

8. 不确定关系式 $\boxed{\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h}$ $\boxed{\Delta E \Delta t \geq h}$

练习：如图所示，速度为v的一束电子，通过缝宽为a的狭缝，电子质量为m，在距离狭缝为L处放置一荧光屏，屏上衍射图样中央最大的宽度= $2\theta_1 L = 2\frac{\lambda}{a}L = 2\frac{h}{amv}L$

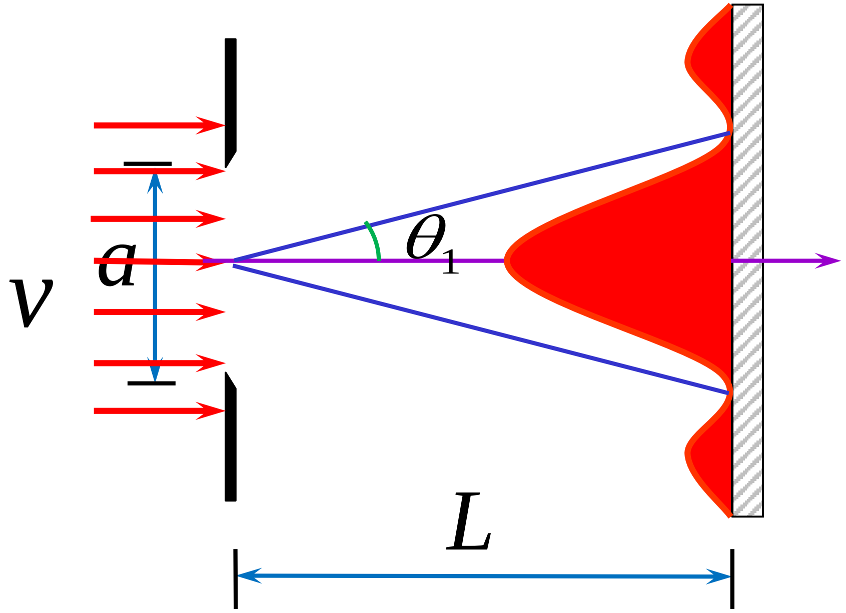
第一级暗纹位置：

$$\sin\theta_1 \approx \theta_1 \approx \frac{\lambda}{a}$$

中央明纹角宽度

$$\Delta\theta_0 = 2\theta_1 \approx 2\frac{\lambda}{a}$$

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

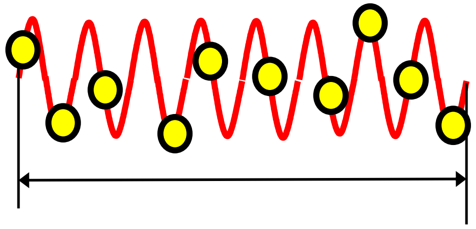


【例19-4】氦氖激光器发光波长 $\lambda = 632.8\text{nm}$，谱线宽度$\Delta\lambda = 10^{-9}\text{nm}$，求相干长度。

解：光子可以出现在波列的任何位置。

当这种光子沿 x 轴方向传播时，它的 x坐标的不确定度就是相干长度，也就是波列长度。

谱线展宽导致光子动量的不确定



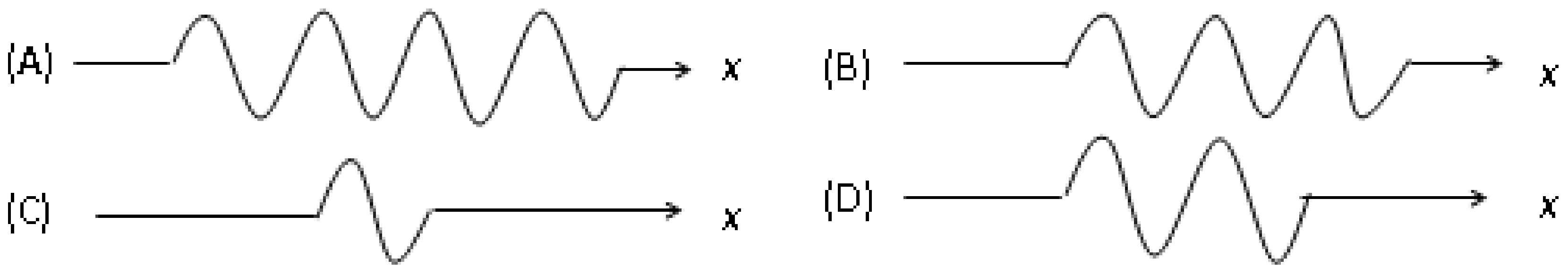
波列长 $L = c\Delta t$

$$\because p = \frac{h}{\lambda} \qquad \therefore \Delta p_x = \frac{h}{\lambda^2}\Delta\lambda$$

$$\boxed{\therefore \Delta x = \frac{\hbar}{2\Delta p_x} = \frac{\lambda^2}{4\pi\Delta\lambda} \approx \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda}}$$

$$\Delta x \approx \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda} = 400\text{km}$$

练习：设粒子运动的波函数图线分别如图(A)、(B)、(C)、(D)所示，那么其中确定粒子动量的精确度最高的波函数是哪个图?



$$\Delta x \Delta p_x \geq h$$

练习3：某原子处于一激发态的寿命为Δt, 该原子从该激发态发出的谱线的波长为λ，该谱线的宽度为Δ λ=______。

谱线的自然宽度为 $\Delta\nu = \frac{\Delta E}{h} = \Delta\left(\frac{c}{\lambda}\right) \approx \frac{1}{2\pi\Delta t}$

爱因斯坦光量子假说E=hν

不确定关系

$\Delta E \cdot \Delta t \approx \hbar / 2$

$$\Rightarrow \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2} \approx \frac{1}{2\pi c\Delta t} \Rightarrow \Delta\lambda \approx \frac{1}{2\pi c\Delta t}\lambda^2$$

9. 波函数的统计解释

波函数的模方$|\Psi(\vec{r},t)|^2$ 代表时刻t, 在 $\vec{r}$ 处粒子出现的概率密度。

时刻t 粒子出现在$\vec{r}$ 附近dV体积内的概率为: $|\Psi|^2 \mathrm{d}V$

波函数必须满足的条件:

(1) 标准条件: **单值、有限、连续。**

(2) 归一化条件: $\int_V |\Psi|^2 \mathrm{d}V = 1$

练习：已知不为0的波函数$\Psi = B\sin\frac{3\pi x}{a}$，　$0 \le x \le a$

式中a和B为常数。归一化波函数=____，

概率密度=____，概率密度最大位置x=____。

归一化条件　$$\int_V |\Psi|^2 dV \equiv 1$$

$$B^2\int_0^a \sin^2\frac{3\pi x}{a}dx = 1 \qquad \Psi = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{3\pi x}{a}, 0 \le x \le a$$

概率密度　$$|\Psi|^2 = \frac{2}{a}\sin^2\frac{3\pi x}{a}$$

概率密度最大

$$\sin\frac{3\pi x}{a} = \pm 1 \Rightarrow \frac{3\pi x}{a} = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}, \frac{5\pi}{2} \Rightarrow x = \frac{a}{6}, \frac{3a}{6}, \frac{5a}{6}$$

练习：已知不为0的波函数为

$$\Phi(x)=i\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{\pi}{L}x+A\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{2\pi}{L}x，\quad 0\le x\le L$$

A>0为常数。归一化波函数=______。

由归一化条件

$$\int_0^{L}\left|i\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{\pi}{L}x+A\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{2\pi}{L}x\right|^2 dx=1$$

$$=\frac{1}{4}+A^2=1 \qquad A=\frac{\sqrt{3}}{2}$$

11. 态叠加原理

若Ψ_1， Ψ_2,..., Ψ_n,...是体系的一系列可能的状态，则这些态的线性叠加 $\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 + ... + C_n\Psi_n + ...$

(其中 C_1, C_2,...,C_n,...为复常数)， 也是体系的一个可能状态。对于处于Ψ态的体系，该体系分别部分地处于 Ψ_1， Ψ_2，...， Ψ_n， ...态之中。

12. 厄密算符

$$\hat{F}=\hat{F}(x,y,z)$$ 定义

$$\int \psi^{*}\hat{F}\varphi dxdydz=\int \varphi(\hat{F}\psi)^{*}dxdydz$$

式中 ψ 和 φ 分别为在无穷远处趋近于零的任意函数。

（1）对于系统的任何量子态，其厄米算符的平均值必为实数。

（2）厄密算符的本征值为实数

推论：量子力学中的任何力学量算符一定是厄密算符。

（3）厄密算符属于不同本征值的本征函数彼此正交

练习1：证明动量算符是厄密算符。

证明： $\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{p}_x \varphi dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* (-i\hbar \frac{d}{dx}) \varphi dx$

$$= -i\hbar \psi^* \varphi \Big|_{-\infty}^{\infty} - (-i\hbar) \int_{-\infty}^{\infty} \varphi \frac{d}{dx} \psi^* dx$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} (-i\hbar \frac{d}{dx} \psi)^* \varphi dx \quad = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi (\hat{p}_x \psi)^* dx$$

练习2：证明动能算符是厄密算符。

$$\int \psi^* \hat{F}\varphi dxdydz = \int \varphi(\hat{F}\psi)^* dxdydz$$

式中 ψ 和 φ 分别为在无穷远处趋近于零的任意函数。

证明:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{T}\varphi\, dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{\hat{p}^2}{2m}\varphi\, dx$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\varphi\right) dx$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\psi^* \frac{d\varphi}{dx}\Bigg|_{-\infty}^{\infty} + \frac{\hbar^2}{2m}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\psi^*}{dx}\frac{d\varphi}{dx}\, dx$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\psi^*}{dx}\frac{d\varphi}{dx}\, dx \qquad = \frac{\hbar^2}{2m}\varphi\frac{d\psi^*}{dx}\Bigg|_{-\infty}^{\infty} - \frac{\hbar^2}{2m}\int_{-\infty}^{\infty}\varphi\frac{d^2\psi^*}{dx^2}\, dx$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\int_{-\infty}^{\infty}\varphi\frac{d^2\psi^*}{dx^2}\, dx \qquad = \int_{-\infty}^{\infty}\varphi\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi\right)^* dx \qquad = \int_{-\infty}^{\infty}\varphi\left(\hat{T}\psi\right)^* dx$$

13. 测量假设

测量假设： 当一个量子系统处于量子态 Ψ 时，对力学量 $\hat{F}$ 的进行测量的结果一定为该力学量算符的本征值之一，测量结果为 F_n 的概率为

$$|c_n|^2 = \left|\int \varphi_n^* \Psi \mathrm{d}x\right|^2$$

这里 $\hat{F}\varphi_n = F_n\varphi_n$ 为力学量 $\hat{F}$ 的本征方程。当测量完成后，该量子系统塌缩至 φ_n 。

14. 力学量的平均值

根据**测量假设**，当一个量子系统处于量子态 Ψ 时，对力学量 $\hat{F}$ 进行测量的统计平均值为

$$\bar{F}=\sum_n F_n\left|c_n\right|^2=\sum_n F_n\left|\int \varphi_n^*\Psi \mathrm{d}x\right|^2=\int \Psi^*\hat{F}\Psi \mathrm{d}x$$

练习：已知粒子质量为m。粒子的波函数为

$$\begin{cases} \psi_n(x)=\sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin\left(\dfrac{n\pi x}{a}\right) & (0<x<a) \\ 0 & (x\le 0\text{或}x\ge a) \end{cases}$$

计算动量和动能的平均值。

$$\bar{F}=\int \Psi^{*}\hat{F}\Psi \mathrm{d}x$$

解：动量算符为 $\hat{p}_x=-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$

动量的平均值为

$$\bar{p}_x=\int\psi_{\mathrm{n}}^{*}(x)\,\hat{p}_x\psi_{\mathrm{n}}(x)\mathrm{d}x=\int\psi_{\mathrm{n}}^{*}(x)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi_{\mathrm{n}}(x)\mathrm{d}x$$

$$=-i\frac{2\hbar}{a}\int_0^a\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\frac{\partial}{\partial x}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\mathrm{d}x$$

$$=-i\frac{2\hbar}{a}\left(\frac{n\pi}{a}\right)\int_0^a\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\mathrm{d}x=0$$

动能算符为 $\hat{T} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$

$$\bar{F} = \int \psi^* \hat{F} \psi \mathrm{d}x$$

动能的平均值为

$$\bar{T} = \int \psi_n^*(x) \hat{T} \psi_n(x) \mathrm{d}x = \int \psi_n^*(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \psi_n(x) \mathrm{d}x$$

$$= -\frac{\hbar^2}{ma} \int_0^a \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \mathrm{d}x$$

$$= -\frac{\hbar^2}{ma} \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \int_0^a \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)^2 \mathrm{d}x = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2}$$

15.厄密算符本征函数的性质

$\hat{L}$, $\Phi_n(x)$， L_n $\quad \boxed{\hat{L}\Phi_n = L_n\Phi_n}$

在本征态 $\Phi_n(x)$ 上测量力学量 $\hat{L}$,只能测得 L_n

$\{\Phi_n(x)\}$ 构成“正交”、“归一”的“完备”函数系

$$\Psi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n\Phi_n(x) \qquad C_n = \int_{-\infty}^{+\infty}\Psi(x)\Phi_n^*(x)dx$$

$|C_n|^2$为$\Psi(x)$中包含本征态的概率

在状态$\Psi(x)$上对力学量 $\hat{L}$ 作测量,得到的平均值

$$\overline{L} = \sum_{n=1}^{\infty}|C_n|^2 l_n = \int_{-\infty}^{+\infty}\Psi^*(x)\hat{L}\Psi(x)dx$$

16. 含时间的薛定谔方程的解

定态薛定谔方程，又称为哈密顿算符的本征方程

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(x,y,z)]\Phi_n(x,y,z) = E_n\Phi_n(x,y,z)$$

本征波函数为 $\Psi_n(\vec{r},t) = \Phi_n(\vec{r})\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$

态叠加原理一般表述：

若Ψ_1，Ψ_2,…, Ψ_n,…是体系的一系列可能的状态，则这些态的线性叠加 $\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 + \ldots + C_n\Psi_n + \ldots$ (其中 C_1, C_2,…,C_n,…为复常数)，也是体系的一个可能状态。对于处于Ψ态的体系，该体系分别部分地处于 Ψ_1，Ψ_2，…，Ψ_n，…态之中。

一般波函数为 $\Psi(\vec{r},t) = \sum_n C_n\Psi_n(\vec{r},t) = \sum_n C_n\Phi_n(\vec{r})\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$

测量假设：当一个量子系统处于量子态Ψ 时，对力学量 $\hat{F}$ 的进行测量的结果一定为该力学量算符的本征值之一，测量结果为 F_n 的概率为

$$|c_n|^2 = \left|\int \varphi_n^* \Psi \mathrm{d}x\right|^2$$

这里$\hat{F}\varphi_n = F_n \varphi_n$ 为力学量 $\hat{F}$ 的本征方程。当测量完成后，该量子系统塌缩至 φ_n。

一般波函数为 $$\Psi(\vec{r},t) = \sum_n C_n \Psi_n(\vec{r},t) = \sum_n C_n \Phi_n(\vec{r})\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$$

时刻t对能量进行测量的结果为 E_n 的概率为

$$\left|C_n\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\right|^2 = |C_n|^2$$

17. 算符之间的对易关系

1. 动量算符和坐标算符之间的对易关系

把 $\left[x,\ \hat{p}_x\right]=x\hat{p}_x-\hat{p}_x x$ 分别作用在任意的波函数ψ上

$$\left[x,\ \hat{p}_x\right]\psi=\left(x\hat{p}_x-\hat{p}_x x\right)\psi=-i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial x}-\frac{\partial}{\partial x}x\right)\psi$$

$$=-i\hbar\left[x\frac{\partial\psi}{\partial x}-\frac{\partial}{\partial x}(x\psi)\right]=-i\hbar\left[x\frac{\partial\psi}{\partial x}-x\frac{\partial\psi}{\partial x}-\psi\frac{\partial x}{\partial x}\right]$$

$$=i\hbar\psi$$

$$\Rightarrow\quad\left[x,\ \hat{p}_x\right]=x\hat{p}_x-\hat{p}_x x=i\hbar$$

练习：计算 $\left[x^{\alpha},\ \hat{p}_x\right]=?$

$$\left[x^{\alpha},\ \hat{p}_x\right]\psi=-i\hbar x^{\alpha}\frac{\partial\psi}{\partial x}+i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\left(x^{\alpha}\psi\right)$$

$$=-i\hbar x^{\alpha}\frac{\partial\psi}{\partial x}+i\hbar x^{\alpha}\frac{\partial\psi}{\partial x}+i\alpha\hbar x^{\alpha-1}\psi$$

$$=i\alpha\hbar x^{\alpha-1}\psi$$

$$\left[x^{2},\ \hat{p}_x\right]=i\alpha\hbar x^{\alpha-1}$$

练习：计算 $\left[x,\ \hat{T}\right]=?$

$$\left[x,\ \hat{T}\right]\psi=-\frac{\hbar^2}{2m}x\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}(x\psi)$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2m}x\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\hbar^2}{2m}x\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\hbar^2}{m}\frac{\partial\psi}{\partial x}\qquad=\frac{\hbar^2}{m}\frac{\partial\psi}{\partial x}$$

$$\Rightarrow\quad\left[x,\ \hat{T}\right]=\frac{\hbar^2}{m}\frac{\partial}{\partial x}\qquad=i\frac{\hbar}{m}\hat{p}_x$$

2. 角动量算符之间的对易关系

$$\left[\hat{L}_x, \hat{L}_y\right] = i\hbar \hat{L}_z \qquad \left[\hat{L}_y, \hat{L}_z\right] = i\hbar \hat{L}_x \qquad \left[\hat{L}_z, \hat{L}_x\right] = i\hbar \hat{L}_y$$

3. 角动量平方算符

定义角动量平方算符 $\hat{\vec{L}}^2 = \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{L}} = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$

$$\left[\hat{\vec{L}}^2, \hat{L}_x\right] = \left[\hat{\vec{L}}^2, \hat{L}_y\right] = \left[\hat{\vec{L}}^2, \hat{L}_z\right] = 0$$

18. 角动量平方算符的本征方程

$$\hat{\vec{L}}^2 Y_{lm_l} = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm_l}$$

$$\hat{L}_z Y_{lm_l}(\theta,\varphi) = m_l \hbar Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$$

$$l = 0,1,2,\cdots$$

$$m_l = -l, -l+1, \cdots, l$$

$$\hat{\vec{L}}^2 Y_{lm_l} = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm_l}$$

$$\hat{L}_z Y_{lm_l}(\theta,\varphi) = m_l \hbar Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$$

练习： 一个粒子处于量子态 $\psi(\theta,\varphi) = iY_{10}(\theta,\varphi) + 2Y_{2,-1}(\theta,\varphi) + Y_{3,-2}(\theta,\varphi)$

求角动量平方及角动量z分量的可能值，相应概率和这些量的平均值

$$\psi(\theta,\varphi) = iY_{10}(\theta,\varphi) + 2Y_{2,-1}(\theta,\varphi) + Y_{3,-2}(\theta,\varphi)$$

	$l=1$， $m_l=0$	$l=2$， $m_l=-1$	$l=3$， $m_l=-2$
$\vec{L}^2$	$2\hbar^2$	$6\hbar^2$	$12\hbar^2$
L_z	0	$-\hbar$	$-2\hbar$
概率	$\frac{1}{6}$	$\frac{4}{6}$	$\frac{1}{6}$
$\overline{\vec{L}^2}$	$\frac{38}{6}\hbar^2$		
$\overline{L_z}$	$-\hbar$		

$$\Psi = \sum_n c_n \varphi_n$$

$$\sum_n |c_n|^2 = 1$$

19. 力学量完全集合

（1）定义：为完全确定状态所需要的一组两两对易的力学量算符的最小（数目）集合称为力学量完全集。

例 1: 三维空间中自由粒子，完全确定其状态需要三个两两对易的力学量： $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z.$

例 2: 氢原子，完全确定其状态也需要三个两两对易的力学量： $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z.$

例 3: 一维谐振子，只需要一个力学量就可完全确定其状态： $\hat{H}$

（2）力学量完全集中力学量的数目一般与体系自由度数相同。

（3）由力学量完全集所确定的本征函数系，构成该体系态空间的一组完备的本征函数，即体系的任何状态均可用它展开。

20. 一维定态问题

一维无限深方势阱：势能函数

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

结论

(1) **能量是量子化的；**

(2) 量子数为n的定态波函数为：$\boxed{\Phi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x,\quad 0\le x\le a}$

(3) **能量为E的粒子在势阱中的概率密度为：**$\boxed{|\Phi_n(x)|^2=\frac{2}{a}\sin^2\frac{n\pi}{a}x}$

（4）波函数是正交归一的

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\Phi_m^*\Phi_n\,dx=\delta_{mn}\qquad \begin{cases}1 & m=n \text{ 归一}\\ 0 & m\ne n \text{ 正交}\end{cases}$$

一维无限深方势阱中粒子的能量本征波函数

$$\Phi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{n\pi}{L}x,\qquad 0\le x\le L$$

全波函数为

$$\Psi_n(x,t)=e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\Phi_n(x)$$

态叠加原理一般表述： 若Ψ_1，Ψ_2, ... , Ψ_n, ... 是体系的一系列可能的状态，则这些态的线性叠加 $\Psi= C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 + ...+ C_n\Psi_n + ...$ （其中 C_1，C_2, ... , C_n, ... 为复常数），也是体系的一个可能状态。对于处于Ψ态的体系，该体系分别部分地处于Ψ_1，Ψ_2，. . . . ，Ψ_n，. . . 态之中。

一维无限深方势阱的一般波函数为

$$\Psi(x,t)=\sum_n C_n\Psi_n(x,t)=\sum_n C_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\Phi_n(x)$$

若Ψ(*x*,*t*)是归一化的波函数,则 $\sum_{n=1}^{\infty}|C_n|^2=1$

$$\Psi(x,t)=\sum_n C_n\Psi_n(x,t)=\sum_n C_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\Phi_n(x)$$

$$C_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}=\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi(x)\Phi_n^*(x)dx$$

测量能量为E_n的概率为 $$|C_n|^2=\left|\int\Phi_n^*\Psi dq\right|^2$$

测量动量为p_n的概率为 $$|C_n|^2=\left|\int\Phi_n^*\Psi dq\right|^2$$

测量假设：当一个量子系统处于量子态Ψ 时，对力学量 $\hat{F}$ 的进行测量的结果一定为该力学量算符的本征值之一，测量结果为F_n的概率为

$$|C_n|^2=\left|\int\varphi_n^*\Psi dq\right|^2$$

这里 $\hat{F}\varphi_n=F_n\varphi_n$ 。当测量完成后，该量子系统塌缩至 φ_n。

练习：一维无限深势阱（ $0<x<a$ ）中的粒子t=0时处于状态 $\psi(x,0)=A\left[1+\cos\left(\frac{\pi x}{a}\right)\right]\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)$

A为常数。已知粒子质量为m。求(1)时刻t的归一化波函数；(2) 求时刻t测粒子能量得到的可能值、相应的概率及能量的平均值。

解： (1)首先对波函数归一化得

$$\int_0^a \left|A\psi\left(x,0\right)\right|^2 dx = A^2\int_0^a\left[\left(1+\cos\frac{\pi x}{a}\right)\sin\frac{\pi x}{a}\right]^2 dx=1$$

所以此系统得归一化波函数为:

$$\psi(x,0)=\sqrt{\frac{8}{5a}}\left[1+\cos\left(\frac{\pi x}{a}\right)\right]\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)=\sqrt{\frac{8}{5a}}\left[\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)+\frac{1}{2}\sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right)\right]$$

$$\Phi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right),\quad 0<x<a \Rightarrow \psi(x,0)=\frac{2}{\sqrt{5}}\Phi_1(x)+\frac{1}{\sqrt{5}}\Phi_2(x)$$

$$\psi(x,0)=\frac{2}{\sqrt{5}}\Phi_1(x)+\frac{1}{\sqrt{5}}\Phi_2(x)$$

$$\Psi(x,t)=\sum_n C_n\Psi_n(x,t)=\sum_n C_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}\Phi_n(x)$$

$$\sum_n |C_n|^2=1$$

$$\psi(x,t)=\frac{2}{\sqrt{5}}e^{-i\frac{E_1 t}{\hbar}}\Phi_1(x)+\frac{1}{\sqrt{5}}e^{-i\frac{E_2 t}{\hbar}}\Phi_2(x)$$

(2) 能量的可能值为： $E_1=\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$ 概率为： $\left(\dfrac{2}{\sqrt{5}}\right)^2=\dfrac{4}{5}$;

$E_2=2\dfrac{\pi^2\hbar^2}{ma^2}$ 概率为： $\left(\dfrac{1}{\sqrt{5}}\right)^2=\dfrac{1}{5}$

能量的平均值为：

$$\langle E\rangle=\frac{4}{5}E_1+\frac{1}{5}E_2=\frac{4}{5}\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}+\frac{1}{5}\cdot 2\frac{\pi^2\hbar^2}{ma^2}=\frac{4}{5}\frac{\pi^2\hbar^2}{ma^2}$$

21.有限深势阱

练习：质量为m的粒子在势能为

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

的场中运动，写出 $0<E<U_0$时三个区域定态薛定谔方程及边界条件。

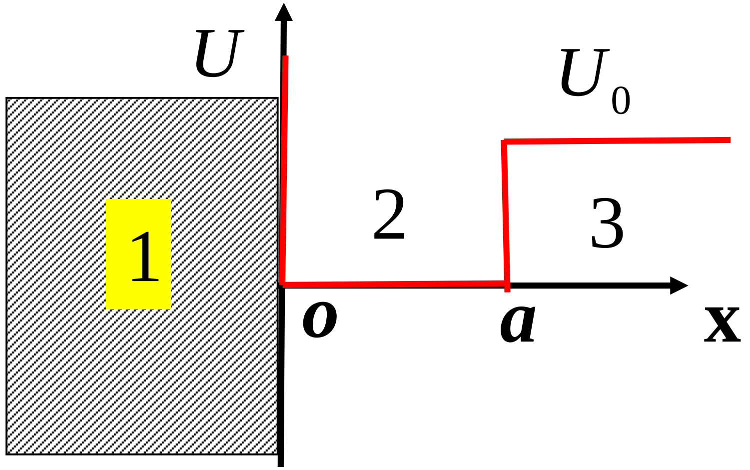
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi+U(x)\psi=E\psi$$

$$\psi''+\frac{2m(E-U)}{\hbar^2}\psi=0$$

$$\psi_1''-\frac{2m(\infty-E)}{\hbar^2}\psi_1=0$$

$$\psi_2''+\frac{2mE}{\hbar^2}\psi_2=0$$

$$\psi_3''-\frac{2m(U_0-E)}{\hbar^2}\psi_3=0$$



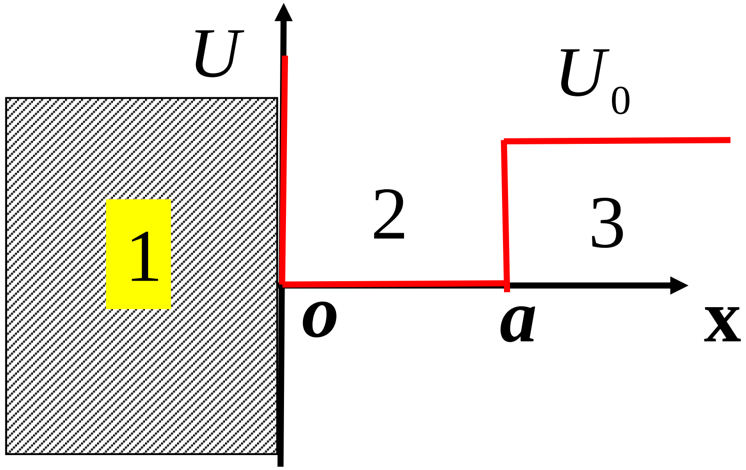
边界条件

$$\psi_3(x=\infty)=0$$

$$\psi_1(x=0)=\psi_2(x=0)=0$$

$$\psi_2(x=a)=\psi_3(x=a)=0$$

$$\psi_2'(x=a)=\psi_3'(x=a)=0$$



22. 宇称—函数在空间反演下表现出的特性

定义空间反演（反射）算符***P***为: $$P\psi(x)=\psi(-x)$$

偶宇称 $$P\psi(x)=\psi(-x)=\psi(x)$$

偶宇称例子 $$P\cos(x)=\cos(-x)=\cos(x)$$

奇宇称 $$P\psi(x)=\psi(-x)=-\psi(x)$$

奇宇称例子 $$P\sin(x)=\sin(-x)=-\sin(x)$$

23.概率守恒方程

概率守恒方程的积分形式为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_V |\Psi|^2\,\mathrm{d}V = -\oint_S \vec{j}\cdot \mathrm{d}\vec{S}$$

概率守恒：在单位时间内在一有限体积 内发现粒子的概率的增量等于通过体积表面流入的概率。

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

概率流密度矢量

概率守恒方程的微分形式为

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(|\Psi|^2\right) = -\nabla\cdot\vec{j}$$

24. 隧道效应

练习：粒子在势能为

$$U(x)=\begin{cases}0, & x<0\\ U_0\,, & x>0\end{cases}$$

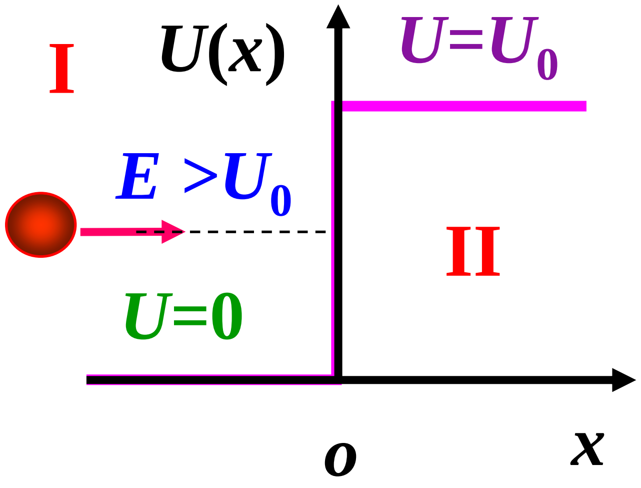
的场中运动，写出 $E>U_0$ 时两个区域定态薛定谔方程及边界条件。

***x*<0,*U*=0:**

$$\frac{d^2\Phi_1}{dx^2}+k_1^2\Phi_1=0 \qquad k_1=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}>0$$

***x*>0,*U*= U_0:**

$$\frac{d^2\Phi_2}{dx^2}+k_2^2\Phi_2=0 \qquad k_2=\sqrt{\frac{2m(E-U_0)}{\hbar^2}}>0$$



边界条件

$$x=0,\Phi_1=\Phi_2,\frac{d\Phi_1}{dx}=\frac{d\Phi_2}{dx}$$

练习：如图所示，粒子在势能为

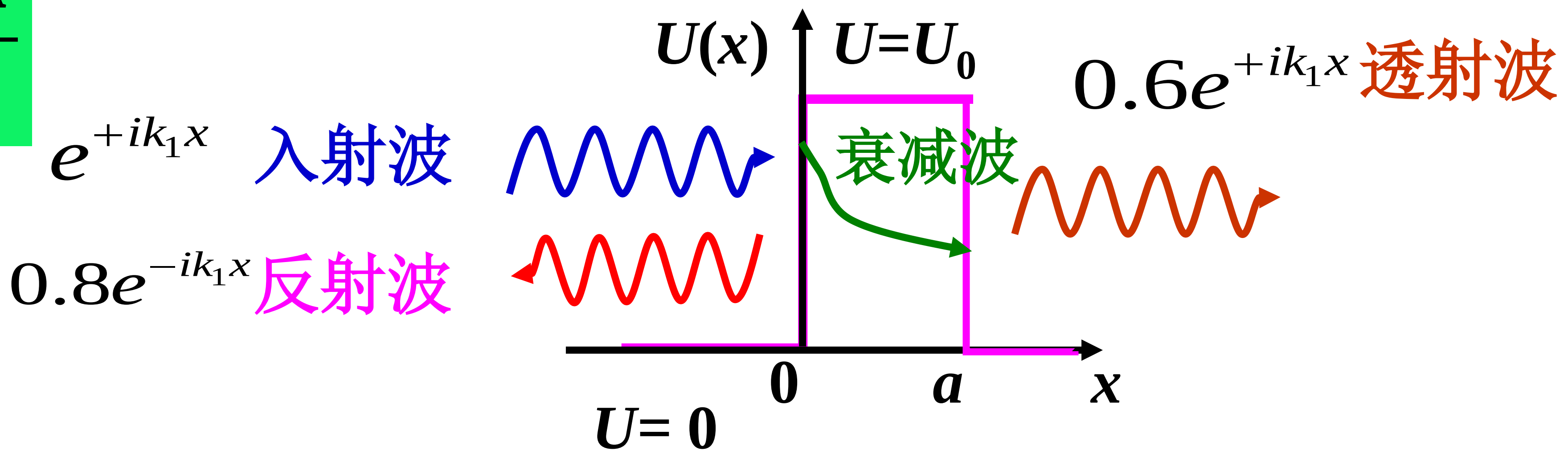
$$U(x)=\begin{cases}0, & x<0\\ U_0\,, & x>0\end{cases}$$

的场中运动，$0<E<U_0$ 时入射波、反射波和透射波的波函数分别为

e^{+ik_1x} 、 $0.8e^{+ik_1x}$ 和 $0.6e^{+ik_1x}$ ，

。其概率流密度分别为______，______，______，透射系数为________，反射系数为________。

$$j=|A|^2\frac{\hbar k}{m}$$



求得入射波 $A_1 e^{ik_1 x}$ 的概率流密度 $\Rightarrow j = \dfrac{\hbar k_1}{m}|A_1|^2 = \dfrac{\hbar k_1}{m}$

透射波 $A_3 e^{ik_1 x}$ 的概率流密度 $\Rightarrow j_T = \dfrac{\hbar k_1}{m}|A_3|^2 = 0.36\dfrac{\hbar k_1}{m}$

反射波 $B_1 e^{-ik_1 x}$ 的概率流密度 $\Rightarrow j_R = -\dfrac{\hbar k_1}{m}|B_1|^2 = -0.64\dfrac{\hbar k_1}{m}$

透射系数

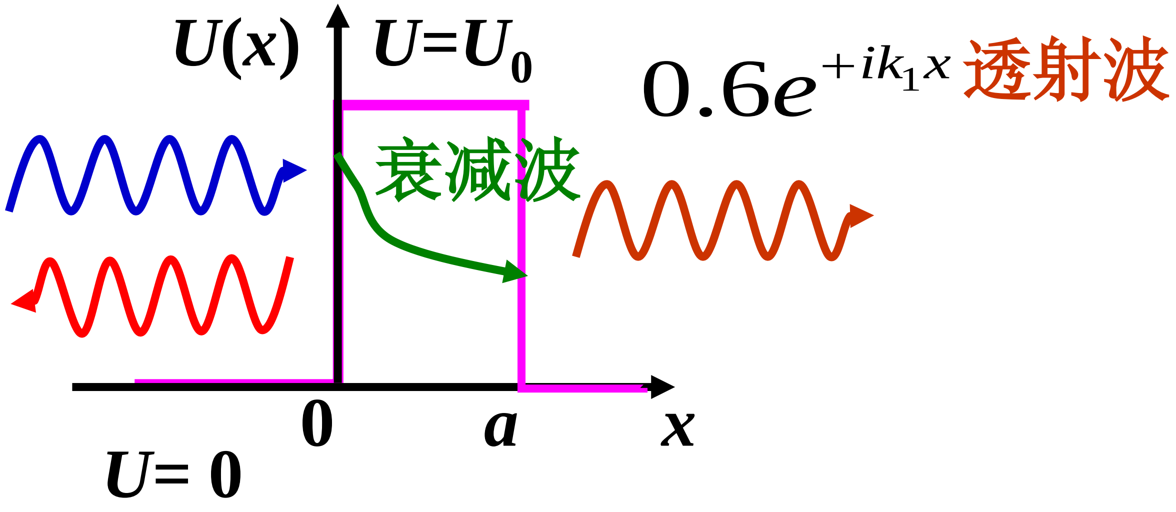
$$T = \frac{j_T}{j} = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} = 0.36$$

反射系数

$$R = \frac{|j_R|}{j} = \frac{|B_1|^2}{|A_1|^2} = 0.64$$

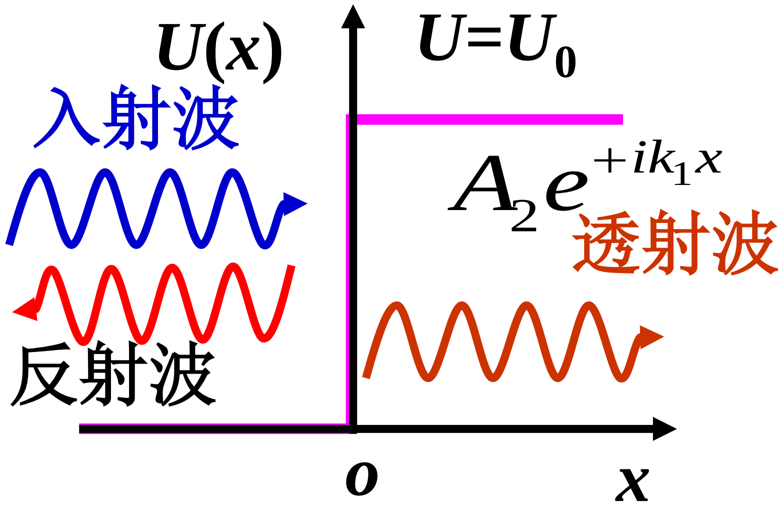
$e^{+ik_1 x}$ 入射波

$0.8e^{-ik_1 x}$ 反射波



练习：质量为m的粒子被高为 U_0的矩形台阶势垒散射，$E>U_0$时入射波、反射波和透射波的波函数分别为______，______，______，概率守恒条件是______。

$$U(x)=\begin{cases}0, & x<0\\ U_0\ , & x>0\end{cases}$$



入射波 Ae^{+ik_1x}

反射波 Be^{-ik_1x}

透射波 Ce^{+ik_2x}

$$k_1=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}>0 \qquad k_2=\sqrt{\frac{2m(E-U_0)}{\hbar^2}}>0$$

A, B, C为常数

概率守恒条件是 $|A|^2=|B|^2+|C|^2$

25.一维谐振子

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

练习：一维谐振子处在基态 $\Phi(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}}e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}}$ $\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$

求：(1)势能的平均值(2)动能的平均值。

解：(1) $\overline{U} = \frac{1}{2}m\omega^2\overline{x^2} = \frac{1}{2}m\omega^2\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}x^2 e^{-\alpha^2 x^2}dx = \frac{1}{4}\hbar\omega$

$$\int_0^\infty x^{2n}e^{-ax^2}dx = \frac{1\cdot 3\cdot 5\cdot\cdots\cdot(2n-1)}{2^{n+1}a^n}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

(2)

$$\bar{T}=\frac{\overline{p^2}}{2m}=\frac{1}{2m}\int_{-\infty}^{\infty}\Phi^*(x)\hat{p}^2\Phi(x)dx$$

$$=\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{2m}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}(-\hbar^2\frac{d^2}{dx^2})e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}dx$$

$$=\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\frac{\hbar^2}{2m}\alpha^2\int_{-\infty}^{\infty}(1-\alpha^2x^2)e^{-\alpha^2x^2}dx \quad =\frac{1}{4}\hbar\omega$$

26. 氢原子量子理论

（1）能量量子化

$$E_n = -\frac{1}{n^2}\left(\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\right) = \frac{E_1}{n^2}$$

主量子数 $n = 1，2，3，\ldots\ldots$

（2）角动量量子化

电子绕核转动的角动量 的大小

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

角量子数　$l = 0，1，2，\ldots\ldots, n\text{-}1$

注意可取值的范围

当 $n = 1$ 时，$l = 0$ 。当 $n = 2$ 时，l 可以取 0 和 1 …

（3）角动量空间量子化

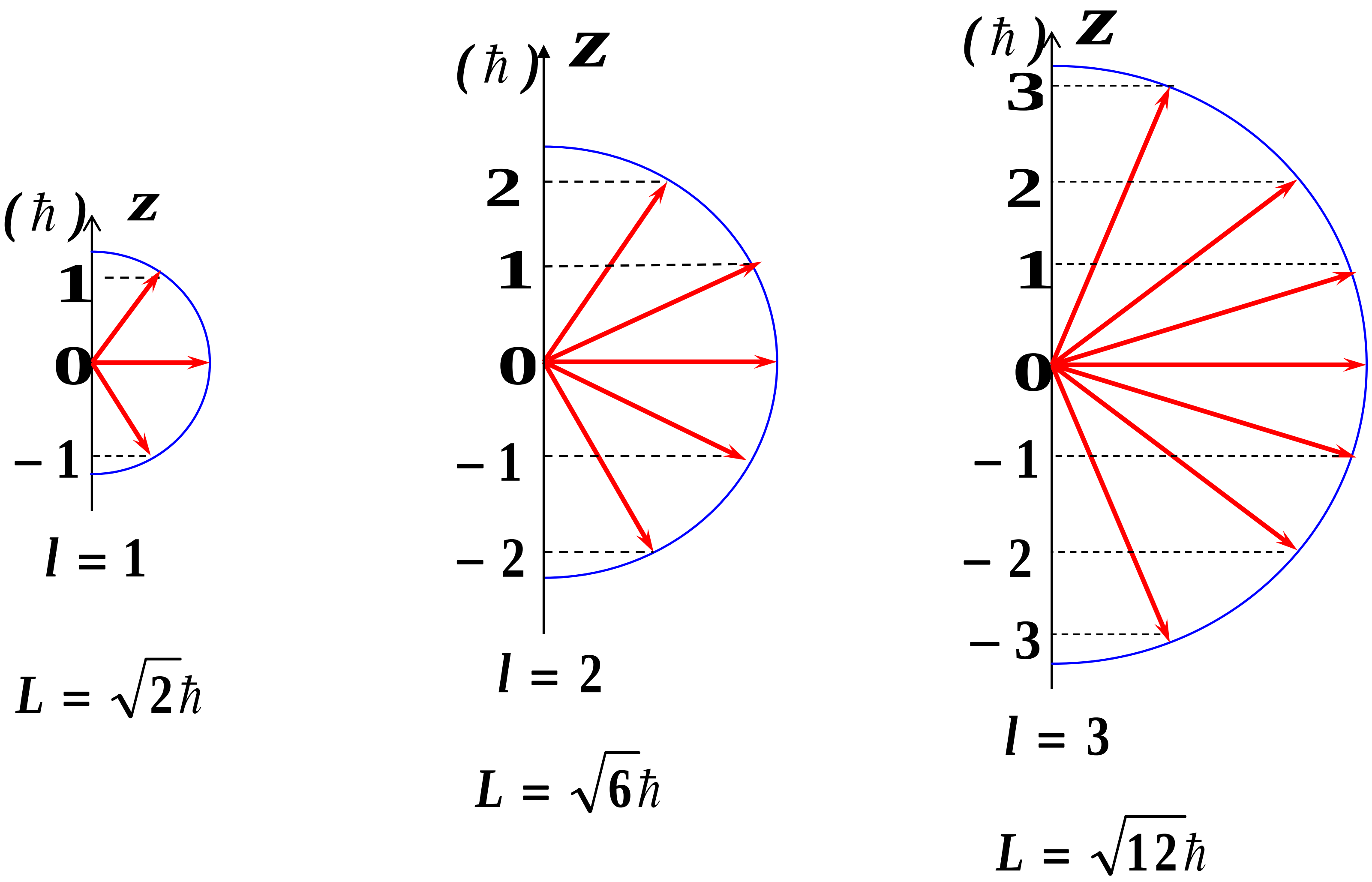
角动量 的在外磁场方向Z 的投影

$$L_z = m_l \hbar$$

磁量子数　$m_l = 0 , \pm 1 , \pm 2 , \ldots\ldots , \pm l$

注意可取值的范围

空间量子化示意图



练习：根据玻尔的老量子理论，氢原子中量子态为 **n**的电子的轨道角动量=$\underline{\quad L = n\hbar \quad}$。

根据量子力学理论，氢原子中主量子数为 **n**的电子的轨道角动量=$\underline{\boldsymbol{L = \sqrt{l(l+1)}\hbar}}$。当主量子数 **n**=3 时，电子轨道角动量的可能取值为$\underline{\mathbf{0}\quad \sqrt{2}\hbar}$。 $\sqrt{6}\hbar$

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

$$L_z = m_l\hbar \qquad (m_l = 0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l)$$

解：n=3时，***l*** 的可能取值为0、1、2

1. 量子力学得出：若氢原子处于主量子数$n = 4$的状态，则其轨道角动量可能取的值（用$\hbar$表示）分别为 $\sqrt{12}\hbar$ $\sqrt{6}\hbar$ $\sqrt{2}\hbar$ 0 ；

对应于$l = 3$的状态，氢原子的轨道角动量在外磁场方向的投影可能取的值分别为 $\pm 3\hbar$ $\pm 2\hbar$ $\pm\hbar$ 0 。

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \qquad l = 0, 1, 2, 3, \cdots, n-1$$

$$L_z = m_l\hbar \qquad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm l$$

2. 根据量子力学原理，当氢原子中电子的轨道角动量$L = \sqrt{6}\hbar$时，L在外磁场方向上的投影L_z可取的值分别为 0、$\pm\hbar$、$\pm 2\hbar$。

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{6}\hbar \Rightarrow l = 2$$

练习：根据空间量子化条件，分别求角量子数l =1时，其轨道角动量与外磁场方向（z方向）的夹角的允许值=______。

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

$l = 0, 1, 2, 3, \cdots, n-1$

$L_z = m_l \hbar$

$m_l = 0, \pm1, \pm2, \cdots, \pm l$

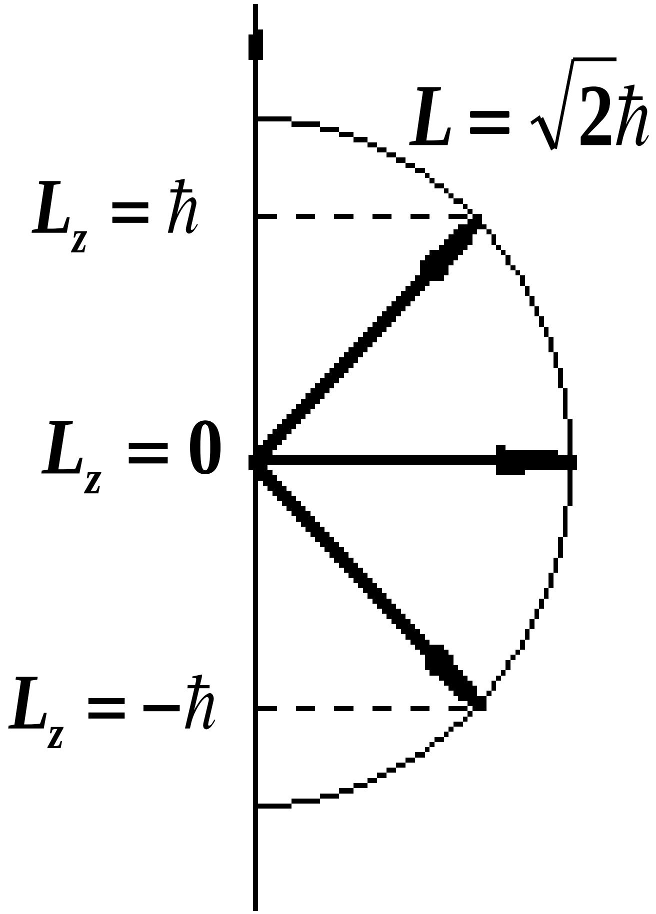
解：$\because l = 1$

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

$\because m_l = 0\,,\ \pm 1$

$\therefore L_z = 0, \pm\hbar$

其轨道角动量与外磁场方向（z方向）的夹角的允许值分别为：$45^0, 90^0, 135^0$



练习：氢原子处在基态

$$\Phi(r,\theta,\varphi)=\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}e^{-r/a_0}\quad a_0=\frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2}=0.053\text{nm}$$

求：(1)r的平均值；　(2)势能 $-\dfrac{e^2}{r}$ 的平均值；

(3)径向概率分布、最可几半径；　(4)动能的平均值；

解：(1)

$$\bar{r}=\int r|\Phi|^2 dV=\frac{1}{\pi a_0^3}4\pi\int_0^\infty e^{-2r/a_0}r^3\,dr=\frac{3}{2}a_0$$

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax}dx=\frac{n!}{a^{n+1}}$$

$$\bar{U}=\overline{\left(-\frac{e^2}{r}\right)}=\int\left(-\frac{e}{r}\right)|\Phi|^2 dV$$

$$=-\frac{e}{\pi a_0^3}4\pi\int_0^\infty e^{-2r/a_0}r\,dr\quad=-\frac{e^2}{a_0}$$

(3)电子出现在r~r+dr球壳内出现的概率为

$$\rho(r)dr=|\Phi|^2 dV=|\Phi|^2 4\pi r^2 dr$$

$$=\frac{4}{a_0^3}e^{-2r/a_0}r^2 dr$$

径向概率分布

$$\rho(r)=\frac{4}{a_0^3}e^{-2r/a_0}r^2$$

令 $$\frac{d\rho(r)}{dr}=\frac{4}{a_0^3}(2-\frac{2}{a_0}r)re^{-2r/a_0} \quad \Rightarrow \quad r=a_0$$

（4）
$$\hat{T}=\frac{1}{2m}\hat{p}^2=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

$$\nabla^2=\frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi^2}\right]$$

$$\bar{T}=-\frac{\hbar^2}{2m}4\pi\int_0^\infty\frac{1}{\pi a_0^3}e^{-r/a_0}\nabla^2(e^{-r/a_0})r^2\,dr$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2\mu}4\pi\int_0^\infty\frac{1}{\pi a_0^3}e^{-r/a_0}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}[r^2\frac{d}{dr}(e^{-r/a_0})]r^2dr$$

$$=\frac{\hbar^2}{2ma_0^2}$$

27. 电子自旋

- 电子自旋角动量大小

$$S=\sqrt{s(s+1)}\,\hbar$$

s —自旋量子数

- S 在外磁场方向的投影

$$S_Z=m_s\hbar$$

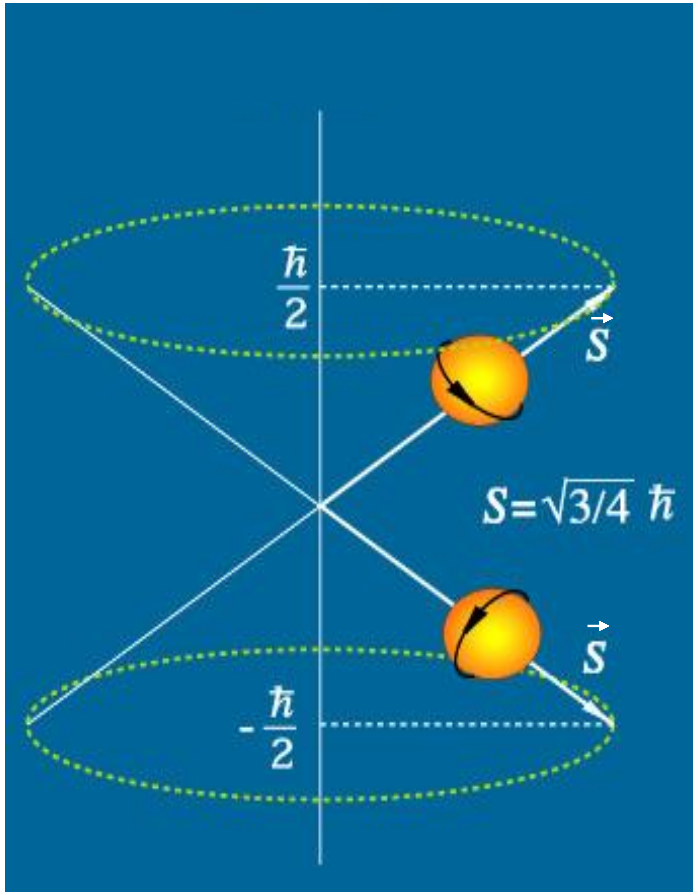
自旋磁量子数 m_s 取值个数为

$$2s+1=2$$

则 $s=1/2$ **,** $m_s=\pm 1/2$

$$S=\sqrt{\tfrac{1}{2}(\tfrac{1}{2}+1)}\hbar=\sqrt{\tfrac{3}{4}}\,\hbar$$

$$S_Z=m_s\hbar$$



电子自旋角动量在外磁场中的取向

15. 描述原子中电子状态的四个量子数

(1) 主量子数 n (1 , 2 , 3, ……)

大体上决定了原子能量

(2) 角量子数 l (0, 1, 2, ……. , n -1)

决定电子的轨道角动量大小，对能量也有稍许影响。

(3) 磁量子数 m_l (0, ±1, ± 2, ……. , ± l)

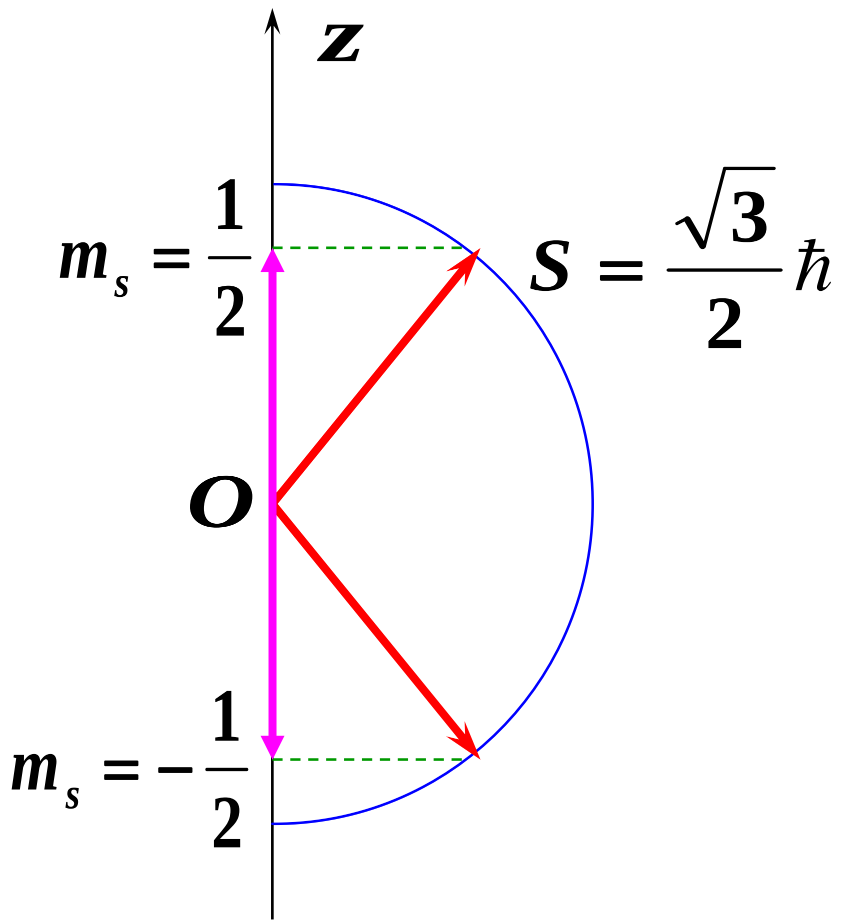
决定电子轨道角动量空间取向

(4) 自旋磁量子数 m_s (1/2 , -1/2)

决定电子自旋角动量空间取向

练习：根据电子自旋角动量空间量子化条件，求自旋角动量与外磁场方向（z方向）的夹角的允许值=______。

$$\cos^{-1}\frac{1}{\sqrt{3}};\pi-\cos^{-1}\frac{1}{\sqrt{3}}$$



1. 密立根实验和康普顿实验证明了光具有波粒二象性

2. 戴维逊—革末实验证明了德布罗意物质波理论

3. 塞曼实验证明了轨道角动量空间取向的量子化

4. 斯特恩—盖拉赫实验证明了电子的自旋

5. 电子的自旋量子数= $s=\frac{1}{2}$ 自旋角动量大小= $S=\frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$ 自旋磁量子数= $m_s=\pm\frac{1}{2}$，自旋角动量在外磁场方向投影= $S_z=\pm\frac{1}{2}\hbar$

课堂练习

填空：原子电子运动状态 (n, l, m_l, m_s)

n=1,2,3,4,… l = 0, 1, 2,…, (n-1)

m_l=0, ±1, ±2, …, ± l m_s=±1/2

(1, ____, _____, 1/2) 0 0

(2, ____, -1 , -1/2) 1

(2, 0, ____ , 1/2) 0

(2, 1, 0, _____) ±1/2

(4, 1, ______ , ______) 0, ±1 ±1/2

28. 氨分子的双态模型

练习1： 氨分子的双态模型，已知正交归一化双态波函数为 φ_1 和 φ_2 ，

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi_1^*(x)\varphi_1(x)dx=1 \qquad \int_{-\infty}^{+\infty}\varphi_2^*(x)\varphi_2(x)dx=1 \qquad \int_{-\infty}^{+\infty}\varphi_1^*(x)\varphi_2(x)dx=0$$

$$H_{12}=H_{21}=-2\hbar\alpha \qquad H_{11}=H_{22}=\hbar\alpha$$

α为常数。初始时刻波函数为 $\Psi(x,0)=\frac{1}{\sqrt{5}}i\varphi_1(x)+\frac{1}{\sqrt{5}}2\varphi_2(x)$

任意时刻波函数 $\Psi(x,t)$ =________。

解法1

$$i\hbar\frac{dC_1(t)}{dt}=H_{11}C_1(t)+H_{12}C_2(t) \qquad i\hbar\frac{dC_2(t)}{dt}=H_{22}C_2(t)+H_{21}C_1(t)$$

$\Rightarrow$

$$i\hbar\frac{dC_1(t)}{dt}=\hbar\alpha C_1(t)-2\hbar\alpha C_2(t) \qquad i\hbar\frac{dC_2(t)}{dt}=\hbar\alpha C_2(t)-2\hbar\alpha C_1(t)$$

$$i\hbar\frac{dC_1(t)}{dt}=\hbar\alpha C_1(t)-2\hbar\alpha C_2(t) \qquad i\hbar\frac{dC_2(t)}{dt}=\hbar\alpha C_2(t)-2\hbar\alpha C_1(t)$$

$$\Rightarrow \quad i\hbar\frac{d\left[C_1(t)+C_2(t)\right]}{dt}=-\hbar\alpha\left[C_1(t)+C_2(t)\right]$$

$$i\hbar\frac{d\left[C_1(t)-C_2(t)\right]}{dt}=3\hbar\alpha\left[C_1(t)-C_2(t)\right]$$

$$\Rightarrow \quad C_1(t)+C_2(t)=\left[C_1(0)+C_2(0)\right]e^{i\alpha t}$$

$$C_1(t)-C_2(t)=\left[C_1(0)-C_2(0)\right]e^{-i3\alpha t}$$

$$\Rightarrow \quad C_1(t)=\frac{1}{2}\left[C_1(0)+C_2(0)\right]e^{i\alpha t}+\frac{1}{2}\left[C_1(0)-C_2(0)\right]e^{-i3\alpha t}$$

$$C_2(t)=\frac{1}{2}\left[C_1(0)+C_2(0)\right]e^{i\alpha t}-\frac{1}{2}\left[C_1(0)-C_2(0)\right]e^{-i3\alpha t}$$

$$C_1(t) = \frac{1}{2}\left[C_1(0) + C_2(0)\right]e^{i\alpha t} + \frac{1}{2}\left[C_1(0) - C_2(0)\right]e^{-i3\alpha t}$$

$$C_2(t) = \frac{1}{2}\left[C_1(0) + C_2(0)\right]e^{i\alpha t} - \frac{1}{2}\left[C_1(0) - C_2(0)\right]e^{-i3\alpha t}$$

$$\Psi(x,t) = C_1(t)\varphi_1(x) + C_2(t)\varphi_2(x)$$

$$\Psi(x,0) = \frac{1}{\sqrt{5}}i\varphi_1(x) + \frac{1}{\sqrt{5}}2\varphi_2(x)$$

$$C_1(0) = \frac{1}{\sqrt{5}}i \qquad\qquad C_2(0) = \frac{1}{\sqrt{5}}2$$

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{2\sqrt{5}}\left[(i+2)e^{i\alpha t} + (i-2)e^{-i3\alpha t}\right]\varphi_2(x)$$

$$+\frac{1}{2\sqrt{5}}\left[(i+2)e^{i\alpha t} - (i-2)e^{-i3\alpha t}\right]\varphi_2(x)$$

练习：氨分子的双态模型，已知正交归一的双态波函数为 φ_1 和 φ_2 ，矩阵元为

$$H_{12} = H_{21} = 0 \qquad H_{11} = E_0 \qquad H_{22} = 2E_0$$

E_0 为常数。初始时刻波函数为 $\Psi(t=0) = 0.6i\varphi_1 + 0.8\varphi_2$

任意时刻波函数 $\Psi(t) =$ ______ 。时刻 $t = \hbar / E_0$ 的概率密度为______。

$$\Psi(t) = C_1(t)\varphi_1 + C_2(t)\varphi_2$$

$$i\hbar\frac{dC_1(t)}{dt} = E_1C_1(t) \qquad i\hbar\frac{dC_2(t)}{dt} = E_2C_2(t)$$

$$\Rightarrow \quad i\hbar\frac{dC_1(t)}{dt} = E_0C_1(t) \qquad i\hbar\frac{dC_2(t)}{dt} = 2E_0C_2(t)$$

$$i\hbar\frac{dC_1(t)}{dt}=E_0C_1(t)\qquad i\hbar\frac{dC_2(t)}{dt}=2E_0C_2(t)$$

$$\Rightarrow\quad C_1(t)=C_1(0)e^{-\frac{iE_0}{\hbar}t}\qquad C_2(t)=C_2(0)e^{-\frac{i2E_0}{\hbar}t}$$

$$\Psi(t)=C_1(t)\varphi_1+C_2(t)\varphi_2$$

$$=C_1(0)e^{-\frac{iE_1}{\hbar}t}\varphi_1+C_2(0)e^{-\frac{iE_2}{\hbar}t}\varphi_2$$

$$\Psi(t=0)=0.6i\varphi_1+0.8\varphi_2$$

$$\Rightarrow\quad \Psi(t)=0.6e^{-\frac{iE_0}{\hbar}t}\varphi_1+0.8e^{-\frac{i2E_0}{\hbar}t}\varphi_2$$

$$\Psi\left(t\right)=0.6e^{-\frac{iE_0}{\hbar}t}\varphi_1+0.8e^{-\frac{i2E_0}{\hbar}t}\varphi_2 \qquad t=\hbar/E_0$$

$$\Psi\left(t=\hbar/E_0\right)=0.6e^{-i}\varphi_1+0.8e^{-2i}\varphi_2$$

$$\left|\Psi\left(t=\hbar/E_0\right)\right|^2=\left(0.6e^{-i}\varphi_1+0.8e^{-2i}\varphi_2\right)\left(0.6e^{-i}\varphi_1+0.8e^{-2i}\varphi_2\right)^*$$

$$=0.36\left|\varphi_1\right|^2+0.64\left|\varphi_2\right|^2+0.48e^{i}\varphi_1\varphi_2^*+0.48e^{-i}\varphi_1^*\varphi_2$$