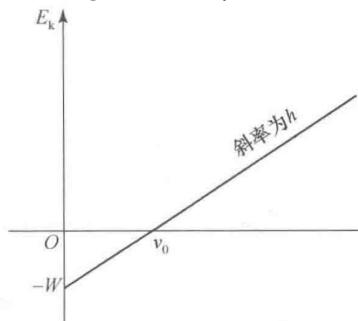


## 1.1 微观粒子运动特征

1. 黑体辐射：引入能量量子化假设

(1) 曲线特点：① 单峰 ②  $T \cdot \lambda = \text{定值}$  ③  $\int_0^\infty I d\lambda = kT^4$   
⇒ 能量不连续

2. 光电效应及光子学说：量子化应用于电磁辐射



(1) 光电效应：

- ① 存在临界频率
- ② 光电子动能与光强无关
- ③ 光电子动能与频率有关

(2) 光子学说：

① 光子为光能量最小单位，能量与频率有关： $E = h\nu$

② 光子有质量，但静止质量为0： $m = \frac{h\nu}{c^2}$

③ 光子具有动量： $p = mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$

④ 光强度取决于光子密度： $h\nu = W + E_k = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2$

3. 实物粒子的波粒二象性：

(1) de Broglie假设：具有确定动量 $p$ 和能量 $E$ 的自由粒子，相当于频率为 $\nu$ 和波长为 $\lambda$ 的平面波，二者关系为：

$$E = h\nu \quad p = \frac{h}{\lambda} = mv$$

适用所有粒子

① for 光子： $p = mc \quad E_k = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = pc = mc^2 \neq \frac{1}{2}mv^2$

② for 粒子： $p = mv \quad \lambda = \frac{h}{p}$

v: 群速度, 实体速度

$$E_k = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{p v}{2} = m v u$$

$u$ : 相速度, 波速

$$u = \frac{v}{2}$$

$\Delta$ :  $E_k = m c^2 - m_0 c^2$ ,  $m_0 c^2$  为静能(内能), 由于  $m_0 = 0$ , 放能量全为  $E_k$ . 该式泰勒展开后得到  $\frac{1}{2} m_0 v^2$ , 但仅在低速下成立.

(2) 实物微粒波物理意义: 概率波, 波强度反映粒子出现概率大小.

eg. ① 一群电子经过双缝 & 一个电子多次经过双缝:

$e^-$  得到结果相同  $\Rightarrow$  波动性是粒子内在的性质, 而非一群粒子组成波

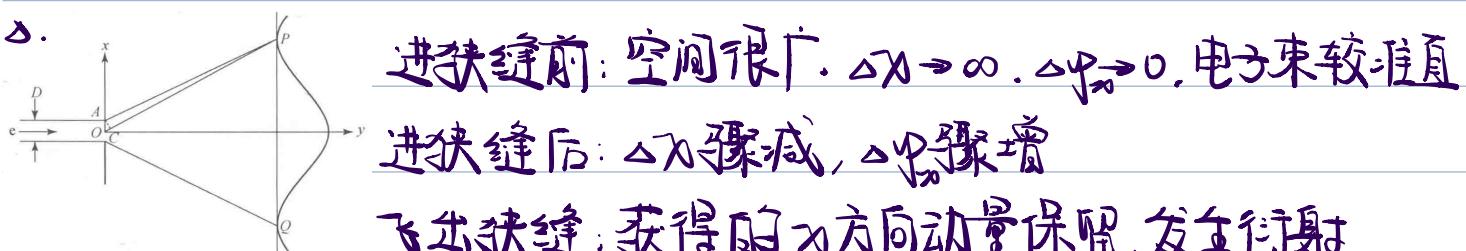
② 双缝同时打开 1s & 上面开 1s, 下面再开 1s: (每次经过 1 电子)

前者干涉条纹, 后者单缝衍射图像叠加  $\Rightarrow$  前者每个电子经过每条缝的概率都占一半, 自己与自己发生相干; 后者关一条缝等于发生了观测, 电子运动状态改变.

#### 4. 不确定度关系

(1) 不确定原理: 微观体系的共轭物理量不能同时被准确测定, 若其中一种被测定得越精确, 则另一种就越不精确

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{4\pi} \quad \Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{4\pi}$$



#### 1.2 量子力学基本假设

##### 1. 波函数与微观粒子的状态:

(1) 假设 I: 一个微观体系的状态及由该状态决定的各种物理性质可用波函数  $\psi(x, y, z, t)$  即状态函数描述.

- ① 宏观中用坐标，微观中用函数来描述状态。状态 means 波函数。
- ②  $|\Psi|^2 d\tau$  表示概率， $|\Psi|$  表示概率密度。  
概率讲  
③  $\Psi$  和  $C\Psi$  描述同一状态 ( $C$  为非零实数) 相对大小
- ④ 体系可观测性质不随时间改变，为定态， $\Psi(q)$ ，定态波函数。

$$|\Psi(q, \tau)|^2 = |\Psi(q)|^2$$

(2) 波函数要有品优性：

① 单值

② 连续，且一阶微商也连续

③ 平方可积，且能归一化。

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$$

## 2. 物理量和算符

(1) 算符：

① 定义：一种运算符号，将其作用到某一函数上时，会根据某运算规则，

将该函数变为另一函数  $\hat{A}f = g$   $\therefore$  不是  $\hat{A}$  与  $f$  相乘。

② 运算法则：a. 相等： $\hat{A}f = \hat{B}f \Rightarrow \hat{A} = \hat{B}$  而是  $\hat{A}$  作用于  $f$

b. 加法： $(\hat{A} + \hat{B})f = \hat{A}f + \hat{B}f$

c. 乘法： $\hat{A}\hat{B}f = \hat{A}(\hat{B}f)$   $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$  (-般)

③ 性质：a. 线性：

$$\hat{A}(c_1 f + c_2 g) = c_1 \hat{A}f + c_2 \hat{A}g$$

常数

b. 厄米：  
(自转)

$$\int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau = \int \Psi (\hat{A} \Psi)^* d\tau$$

} 二式等价

$$\text{或 } \int \Psi_1^* \hat{A} \Psi_2 d\tau = \int \Psi_2 (\hat{A} \Psi_1)^* d\tau$$

$\Psi, \Psi_1, \Psi_2$  为任意品优函数

(2) 假设 II：微观体系每一个可观测物理量，都对应一个线性厄米算符。

位置

$$\hat{x} = x$$

动量

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

△ 其余可根据相应公式

乘上  $\frac{h^2}{8\pi^2 m}$

$\hat{H}$

推导得到

$$\text{动能 } \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2$$

$$\text{势能 } \hat{V} = V \quad \text{总能 } \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V$$

### 3. 本征值、本征态、Schrödinger方程

(1) 假设III: 若有  $\hat{A}\Psi = a\Psi$ , 则对于  $\Psi$  描述的状态, 物理量  $A$  有确定值  $a$ .

•  $a$  为  $\hat{A}$  的本征值,  $\Psi$  为  $\hat{A}$  的本征函数(本征态),  $\hat{A}\Psi = a\Psi$  为  $\hat{A}$  的本征方程.

• Schrödinger方程:  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  为 Hamilton 算符的本征方程

(2) 自旋算符的性质:

① 自旋算符本征值一定为实数.

$$\hat{A}\Psi = a\Psi \quad (\hat{A}\Psi)^* = a^*\Psi^*$$

$$\int \Psi^* \hat{A}\Psi d\tau = a \int \Psi^* \Psi d\tau$$

$$\int \Psi (\hat{A}\Psi)^* d\tau = a^* \int \Psi \Psi^* d\tau$$

$$\therefore a = a^* \quad \therefore a \text{ 为实数}$$

② 同一算符的任意两本征函数正交.

$$\hat{A}\Psi_i = a_i\Psi_i \quad \hat{A}\Psi_j = a_j\Psi_j$$

理解 is ok  
不用记.

$$\int \Psi_i^* \hat{A}\Psi_j d\tau = a_j \int \Psi_i^* \Psi_j d\tau$$

$$\therefore a_j \neq a_i$$

$$\int \Psi_j (\hat{A}\Psi_i)^* d\tau = a_i \int \Psi_j \Psi_i^* d\tau$$

$$\therefore \int \Psi_j \Psi_i^* d\tau = 0$$

### 4. 态叠加原理

(1) 假设IV: 若  $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$  都是微观体系的可能状态, 则它们的线性组合也是该体系的可能状态.

$$\Psi = C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2 + C_3 \Psi_3 + \dots + C_n \Psi_n = \sum C_i \Psi_i$$

•  $C_i$  为任意常数，称为组合系数；

$|C_i|^2$  为  $\Psi_i$  在  $\Psi$  中所占百分数，表示  $\Psi_i$  对  $\Psi$  贡献

(2) 平均值：若  $\Psi$  为体系可能存在的状态，则对于任一可观测物理量  $A$ ，(无论  $\Psi$  是否为  $\hat{A}$  本征态)，存在一平均值  $\langle a \rangle$

$$\langle a \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

①  $\Psi$  为  $\hat{A}$  本征态时， $A$  有且仅有一个可测量的确定值  $a$ ，平均值等于  $a$ ；

$\Psi$  不为  $\hat{A}$  本征态时， $A$  测量不到准确值， $\langle a \rangle$  只是  $A$  所有可能状态的平均体现。

② 几个简并本征态的线性组合仍为本征态，本征值不变；

几个非简并本征态的线性组合为非本征态。

e.g.  $sp^3$  杂化： $\Psi = \frac{1}{2} \Psi_{2s} + \frac{\sqrt{3}}{2} \Psi_{2p}$   $\Psi$  不是  $\hat{H}$  的本征态

若测量  $sp^3$  电子的能量，有  $\frac{1}{4}$  概率测得  $E_{2s}$

$\frac{3}{4}$  概率测得  $E_{2p}$

$$\int \Psi \Psi^* d\tau = \int \frac{1}{4} \Psi_{2s}^* + \frac{\sqrt{3}}{2} \Psi_{2s}^* \Psi_{2p} + \frac{3}{4} \Psi_{2p}^* d\tau = 1 \quad \therefore \text{正交}$$

## 5. Pauli 原理

(1) 全同粒子：一组粒子，由于不确定性关系，物理量都是测不准的，因此没有办法区分  $\Rightarrow$  可认为是完全相同的

$\Rightarrow$  交换坐标  $q_i = (x, y, z, w)$  也没有物理效应改变

即  $\Psi^2(q_{i1}, q_{i2}) = \Psi^2(q_{i2}, q_{i1}) \rightarrow$  交换坐标，并不会导致粒子在空间中出现的概率改变。

$$\Rightarrow \Psi(q_{i1}, q_{i2}) = \pm \Psi(q_{i2}, q_{i1})$$

① 玻色子：自旋量子数为整数，遵循玻色-爱因斯坦统计规则

适用对称的全同粒子波函数：

$$\psi(q_1, q_2) = + \psi(q_2, q_1)$$

e.g. 电子、π介子、氚、 $\alpha$ 粒子

② 费米子：自旋量子数为半整数，遵循费米-狄拉克统计规律

适用反对称的全同粒子波函数：

$$\psi(q_1, q_2) = - \psi(q_2, q_1)$$

e.g. 电子、质子、中子

(2) 假设 V：微观体系的完全波函数在任意两粒子交换空间坐标，也交换自旋坐标时，对于玻色子体系是对称的，对于费米子体系是反对称的。

(3) Pauli 原理：同一原子/分子轨道上，最多只能容纳两个电子，且它们自旋状态一定相反。

若自旋相同，则  $q_{h1} = q_{h2}$ ， $\therefore$  电子

$$\therefore \psi(q_{h1}, q_{h1}) = - \psi(q_{h2}, q_{h1})$$

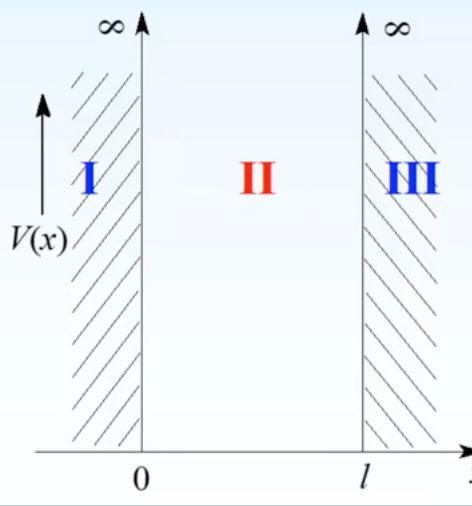
$$\Rightarrow \psi(q_{h1}, q_{h1}) = 0$$

$\therefore$  空间同一坐标上出现两自旋相同电子概率为 0。

$\Rightarrow$  Pauli 排斥原理：一个带多电子体系中，自旋相同的电子应尽可能分开，远离。

### 1.3 箱中粒子的 Schrödinger 方程及其解

1. 箱中粒子：



设一维势箱： $V = \begin{cases} 0, & 0 < x < l \\ \infty, & x \leq 0 \text{ 和 } x \geq l \end{cases}$

粒子 Schrödinger 方程：

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

for 箱外， $V(x) = \infty$ ；

若能出现在箱外，则  $E = \infty$

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

若能出现这种解，则 $\psi$ 是有值，乘以无穷势能， $\psi$ 将无穷，不合理。

$$\psi(x) = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{1}{\infty} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = \frac{1}{\infty} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = 0 \quad \text{i.e. 粒子在箱外出现概率率为0.}$$

for 箱内， $V(x) = 0$ ：

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

令  $k = \frac{2mE}{\hbar^2}$ ，则该齐次微分方程通解为：

$$\psi = A \cos \sqrt{k} x + B \sin \sqrt{k} x$$

$\because$  波函数需连续  $\therefore$  可代边界条件

$$\because \psi(0) = 0 \Rightarrow A = 0 \text{ 若 } B = 0, \text{ 则 } \psi \text{ 在整个定义域中为0.}$$

$$\because \psi(L) = 0 \text{ 又 } B \neq 0 \Rightarrow \sqrt{k} = \frac{n\pi}{L} \quad \text{波函数没有意义}$$

$\therefore n \neq 0$  (同  $B \neq 0$ )， $n = \pm |n|$  表同一状态 ( $\psi$  和  $C\psi$ )

$$\therefore n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\therefore \text{波函数归一化: } \int_0^L B \sin \frac{n\pi}{L} x dx = 1 \Rightarrow B = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

$$\therefore \boxed{\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} x \quad n = 1, 2, 3, \dots}$$

B值为何其实无影响  
( $\psi$  &  $C\psi$ ), 最后可求归一化系数, 一般直接归一

$$\therefore k = \frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{n^2 \pi^2}{L^2} \Rightarrow E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

(1) 基本概念：微观 sys 特征

① 能量量子化：粒子存在多种运动状态，由  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$  描述，每个  $\psi$  对应一个能级  $E_n$ 。相邻两能级差为：

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{(2n+1)h^2}{8mL^2}$$

△. 当扩大到宏观尺度,  $m, l \uparrow$ ,  $\Delta E \rightarrow 0$ , 可视为连续

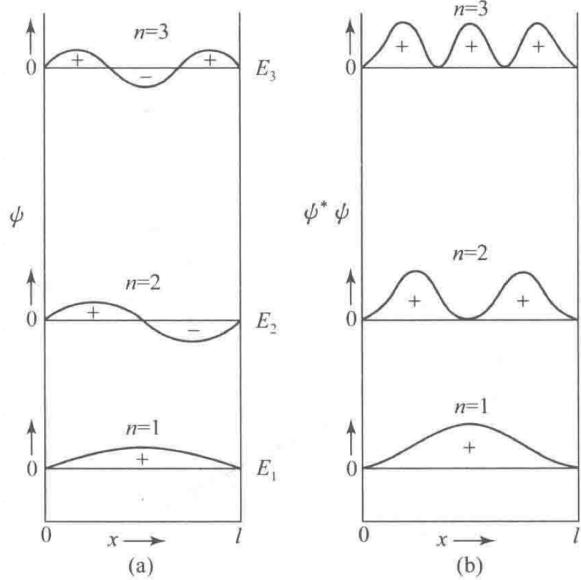
② 零点能: 宏观下, 粒子能量最小值为 0.

微观下, 由于测不准原理, 粒子不可能静止, 动能不为 0, 故存在一个太小的能量最小值.

$\because \Delta p_0 \Delta x = \hbar$  者  $\Delta p_0 = 0$  则需  $\Delta x \rightarrow \infty$ , 不成立.

③ 波动性: 宏观下, 箱中各处对于粒子而言相同; 粒子有具体运动轨迹.

微观下, 粒子出现在箱中各点的概率密度不同, 且分布呈波动性; 没有具体的运动轨道.



④ 节点:  $| \psi |^2 = 0$  的节点

- 节点处, 粒子出现概率为 0. 宏观上无法从其一侧运动至另一侧  $\Rightarrow$  微观粒子无确定运动轨迹, 故可行.
- 节点数  $\uparrow$ , 概率波入  $\downarrow$ ,  $v \uparrow$ ,  $E \uparrow$ .

## (2) 物理量计算:

① 位置:  $\hat{\psi} \psi = \psi \hat{\psi}$ , 因知  $\psi$  不是  $\hat{\psi}$  本征态  $\therefore$  求均值

$$\begin{aligned}\langle x \rangle &= \int_0^l \psi^* \hat{\psi} \psi dx = \int_0^l \psi \frac{2}{l} \sin^2 \frac{n\pi}{l} x dx \\ &= \frac{l}{2} \quad \text{i.e. 平均位置在势箱中央}\end{aligned}$$

② 动量  $p_0$ :  $\hat{p}_0 \psi = -i\hbar \frac{d\psi}{dx}$ , 因知  $\psi$  不是  $\hat{p}_0$  本征态  $\therefore$  求均值

$$\begin{aligned}\langle p_0 \rangle &= \int_0^l \psi^* \hat{p}_0 \psi dx = \int_0^l \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi}{l} x \cdot (-i\hbar \frac{d}{dx} \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi}{l} x) dx \\ &= -\frac{2i\hbar n\pi}{l^2} \int_0^l \sin \frac{n\pi}{l} x \cos \frac{n\pi}{l} x dx\end{aligned}$$

$$= -\frac{i\hbar n}{l^2} \int_0^l \sin \frac{n\pi}{l} x d(\sin \frac{n\pi}{l} x) = 0$$

i.e. 粒子正向运动与逆向运动概率相同

③ 动量平方  $\hat{P}_{xx}^2$ :

$$\hat{P}_{xx}^2 \Psi = -\hbar^2 \frac{d^2 \Psi}{dx^2}, \text{ 是本征值}$$

$$\therefore \hat{P}_{xx}^2 \Psi = \hbar^2 \left[ \frac{l}{2} \frac{n^2 \pi^2}{l^2} \sin \frac{n\pi}{l} x \right] \quad \therefore \hat{P}_{xx}^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{4l^2}$$

△  $\hat{P}_{xx}^2$  为本征量，任意时间测定有确定的值。 $P^2$  有确定值，则  $|P|$  应有确定值。

$\langle P^2 \rangle = 0$  cause 矢量有方向，去绝对值加和后 = 0.

2. 三维无限势箱:

1D  $\rightarrow$  3D, Schrödinger 方程变为:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right] \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

由变量分离法,  $\Psi(x, y, z) = X(x) Y(y) Z(z)$

$$\text{则 } \frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} + \frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} + \frac{1}{Z(z)} \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}$$

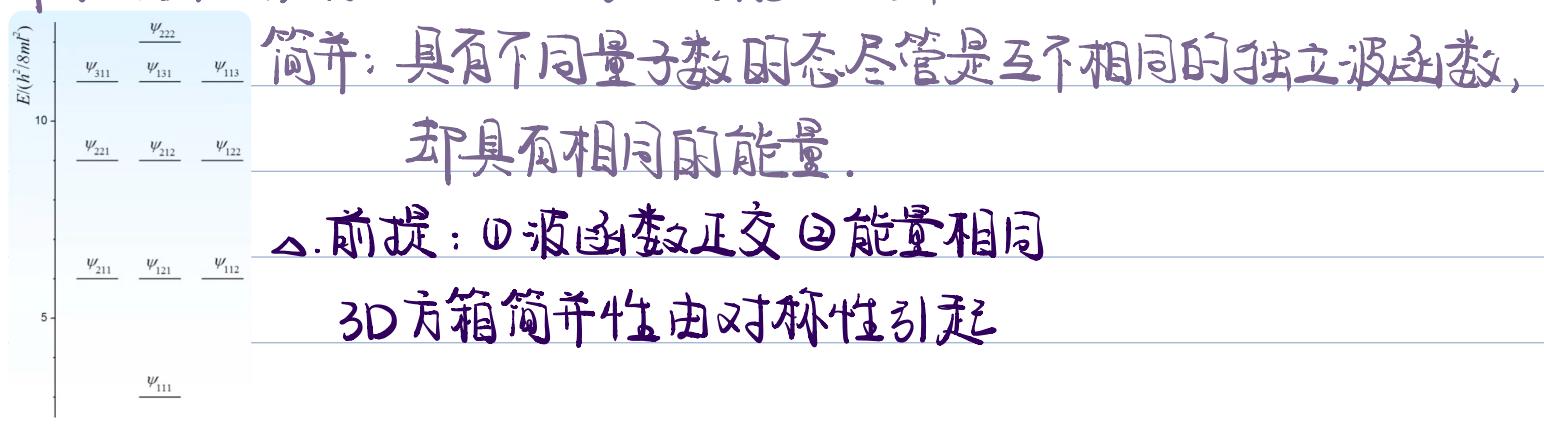
将左边任意一项移至右边，最后可得左边三项都应为常数

$$\text{令: } \frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = -\frac{2mE_x}{\hbar^2}, Y, Z \text{ 同理. 1D 势箱解法}$$

$$\text{最后得: } \Psi(x, y, z) = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{abc}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c}$$

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{n_x^2 \hbar^2}{8m a^2} + \frac{n_y^2 \hbar^2}{8m b^2} + \frac{n_z^2 \hbar^2}{8m c^2}$$

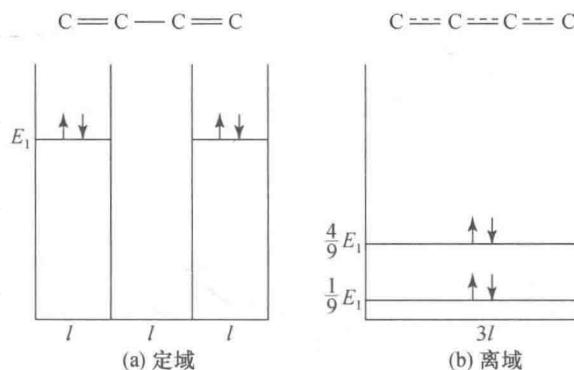
for 3D 方箱，有  $a = b = c = l$ ，则能级简并：



### 3. 实际案例：

#### (1) 丁二烯离域效应：

丁二烯有4个碳原子，每个碳原子以 $sp^2$ 杂化轨道成3个 $\sigma$ 键后，尚余1个 $p_z$ 轨道和1个 $\pi$ 电子。假定有两种情况：(a) 4个 $\pi$ 电子形成两个定域 $\pi$ 键；(b) 4个 $\pi$ 电子形成 $\pi_4^4$ 离域 $\pi$ 键。设相邻碳原子间距离均为 $l$ ，按一维势箱中粒子模型，(a)和(b)中 $\pi$ 电子的能级及电子充填情况可进行估算。



$$E_a = 4E_{a,1} = 4 \cdot \frac{n^2 h^2}{8m l^2} = \frac{h^2}{2ml^2}$$

$$\begin{aligned} E_b &= 2E_{b,1} + 2E_{b,2} \\ &= 2 \cdot \frac{h^2}{8m(3l)^2} + 2 \cdot \frac{4h^2}{8m(3l)^2} = \frac{5h^2}{36ml^2} \end{aligned}$$

i.e. 离域后能量降低, prefer. 且键长↑,  $E \downarrow$

#### (2) 花菁染料吸收光谱：

通式为  $R_2\ddot{N}-(CH=CH-), CH=\ddot{N}R_2$  的花菁染料(一价正离子)，其 $\pi$ 电子能级近似于一维势箱体系的能级。势箱长度 $l$ 可以根据分子结构近似计算。从分子结构可知， $r$ 个烯基贡献 $2r$ 个 $\pi$ 电子，再加上N原子的孤对电子和次甲基双键的2个 $\pi$ 电子，总计 $2r+4$ 个 $\pi$ 电子。

则：HOMO:  $r+2$  LUMO:  $r+3$

$$\Delta E = \frac{[(r+3)^2 - (r+2)^2]h^2}{8ml^2} = \frac{(2r+5)h^2}{8ml^2} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{8ml^2c}{(2r+5)h}$$

### 4. 隧道效应：

$V = 0$

$V = 10^4$



$V = 0$

$V = 10^4$



$V = 0$

(1) 定义：当箱壁势垒不为无限大后，箱壁中粒子出现概率密度就不为0。  
粒子可以穿过箱壁势垒到达箱外。

△. 若箱壁变无穷厚/高，则无法穿过，积分后得到无穷的概率。

(2) 实例：STM, AFM.