

热学

热力学系统

热力学系统是热学研究问题的基本对象，热力学系统由大量的分子构成。对于气体最简单的研究模型为理想气体，其遵循以下三点基本的假设：

- 分子是没有大小的质点，运动遵循牛顿运动定律。
- 分子之间除了弹性碰撞之外，忽略其余分子间的相互作用。
- 分子除了发生弹性碰撞的瞬间，始终作匀速直线运动。

状态参量与理想气体状态方程

描述气体系统通常使用三种状态参量：体积 V 、压强 p 、温度 T 。其中体积属于广延量，压强与温度属于状态量。大量实验表明，对于理想气体其状态参量满足如下的方程：

$$pV = \nu RT$$

由道尔顿分压定律，对于混合的理想气体，理想气体状态方程依然成立。

例题1：考虑一个竖直放置的长度为 L 的敞口试管，用长度为 h 的水银柱密封一段长度为 l 的空气柱。此时室温为 T_0 对试管底部的空气柱进行加热，当加热到一定温度时，水银柱会自发地持续外溢。求水银柱外溢的最小温度。

解：

假设试管截面积为 S ，密封空气柱压强为 p_0 以密封空气柱为研究对象，其初态可以列理想气体状态方程

$$p_0 l S = \nu R T_0$$

考虑即将持续溢出的临界态，假设此时已溢出长度为 x 的水银柱，此时温度为 T

$$(p_0 - \rho g x)(H + x - h)S = \nu R T$$

联立两式可得 T 关于 x 的二次函数

$$T = \frac{T_0}{p_0 l} [-\rho g x^2 + (p_0 - \rho g H + \rho g h)x + p_0 H - p_0 h]$$

T 有最大值 $\left[\frac{(p_0 + \rho gh - \rho gH)^2}{4\rho gp_0l} + \frac{H - h}{l}\right]T_0$ ，当温度高于 T 时，水银就会持续外溢。

热力学第零定律

温度是用来反应物体冷热程度的物理量，微观本质是描述物质分子热运动剧烈程度即平均动能的量。

热平衡态：两个热力学系统在热接触条件下达到同一温度的状态。

热力学第零定律：若两个热力学系统中的每一个都与第三个热力学系统处于热平衡态。则两个系统彼此也处于热平衡态。

内能与热力学第一定律

气体内能

气体内能由分子动能与分子势能组成。对于理想气体，由于不考虑分子间出弹性碰撞外的相互作用，因此分子势能也可以忽略。

对于理想气体，分子内能 $U = N\bar{\epsilon}$ ，平均动能由如下公式给出：

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2}ik_BT$$

对于自由度 i ，单原子分子 $i = 3$ ，双原子分子 $i = 5$ ，多原子分子 $i = 6$ 。

焦耳定律说明理想气体的内能只与温度有关。当理想气体的内能为 U_0 时，温度从 T_0 缓慢变化到 T_1 。由于气体内能只与温度有关，因此可以将该变化视为等容变化。则

$$U = \int C_V dT + U_0$$

热力学第一定律

微分形式

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + \mathrm{d}W$$

对于理想气体内能的变化：

等容过程：由于过程中气体体积不变，因此不对外界做功。 $\mathrm{d}W = 0$
 $\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q = \nu C_V \mathrm{d}T$

等压过程：容易得到 $dW = pdV = \nu R dT$

绝热过程：对于绝热过程，气体与外界无热量交换，因此 $dW + dU = 0$ ，与理想气体内能关于温度变化的公式 $dU = C_V dT$ 联立得到：

$$pdV = -C_V dT$$

对于理想气体状态方程两侧全微分可得到

$$pdV + Vdp = \nu R dT$$

两式消去温度得：

$$(C_V + \nu R)pdV + C_V Vdp = 0$$

由于 $C_p = C_V + \nu R$ ，令 $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ 可得到绝热方程

$$pV^\gamma = C (C \text{ 为常数})$$

结合理想气体状态方程可得 $TV^{\gamma-1} = C, p^{1-\gamma}T^\gamma = C$

例题2：在体积为 V 的密闭绝热的大瓶口上插一根截面积为 S 的竖直玻璃管，质量为 m 的光滑小球置于玻璃管中作气密接触，形成一个小活塞。给小球一个上下的小扰动，求它振动的角频率 ω 。

解：

记大气压强为 p_0 ，当小球处于平衡位置时瓶内的压强为

$$p = p_0 + \frac{mg}{S}$$

由于瓶内气体在压缩与膨胀时均为绝热过程，故 $pV^\gamma = C$ ，取微分可得

$$V^\gamma dp + \gamma p V^{\gamma-1} dV = 0, \text{ 即 } dp = -\gamma p \frac{dV}{V}$$

将 $dV = Sdx$ 代入可得恢复力方程

$$dF = Sdp = -\frac{\gamma p S^2}{V} dx$$

因此角频率为

$$\omega = \sqrt{\frac{\gamma p S^2}{mV}}$$

热机

热力学的原始动力就是制造将热资源转换为有用功的机器也就是热机。热机要持续做功气缸中的气体系统就要不断的经历吸热膨胀与压缩放热的循环过程。

$$\text{热机效率: } \eta = \frac{W_{\text{有效}}}{Q_{\text{吸}}} \times 100\% = \frac{Q_{\text{吸}} - Q_{\text{放}}}{Q_{\text{吸}}} \times 100\%$$

卡诺循环：在高温热源吸热经过绝热过程到低温热源放热再通过绝

热过程回到高温热源，进行循环。利用绝热过程理想气体的状态公式可以得到卡诺循环的效率 $\eta_{\text{卡诺}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ 其中 T_1 为高温热源的温度， T_2 为低温热源的温度。

卡诺定理：

- 在高、低温都相同的热源之间工作的一切可逆热机的效率都相等，且与工作物质无关
- 在高、低温都相同的热源之间工作的不可逆热机的效率都小于可逆热机的效率，且与工作物质无关

卡诺定理进一步指出卡诺循环的效率是所有可逆热机的效率上限

例题3：试着推导卡诺循环的理论效率。

解：如卡诺循环的p-V图所示，在 T_1 吸热与 T_2 放热均为等温过程。由热力学第一定律 $Q = W$

$$Q_{\text{吸}} = \int_a^b p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1 V_1}{V} dV$$

$$Q_{\text{放}} = - \int_c^d p dV = - \int_{V_3}^{V_4} \frac{p_4 V_4}{V} dV$$

结合理想气体状态方程得到 $Q_{\text{吸}} = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$, $Q_{\text{放}} = \nu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$

由于bc、da均为绝热过程，有绝热方程可得 $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$

代入热机效率公式可得 $\eta_{\text{卡诺}} = 1 - \frac{Q_{\text{放}}}{Q_{\text{吸}}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

热力学第二定律

开尔文表述：不可能从单一热源吸热使之全部转化为有用功而不引起其他变换。

克劳修斯表述：热不可能从低温物体流向高温物体而不引起其他变化。

热力学第二定律否定了第二类永动机存在的可能性，同时揭示了自发过程的不可逆性。

克劳修斯不等式与熵

由于笔者对于熵的理解也很浅薄，勉强做了一点内容供大家参考

对于一个循环过程，根据热力学第二定律，对于热温比函数 $\frac{dQ}{T}$ 有不等式 $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$ ，称为克劳修斯不等式

对于一个可逆过程，克劳修斯不等式可化为等式：

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

表明对于任何物质，两个平衡态之间热温比的积分与可逆过程无关。可以通过热温比函数来定义一个态函数（即数值由系统的状态唯一的确定而与系统如何达到此状态的过程无关），就是熵。通常记作 S 。作为一个态函数，我们更关心它的变化量，对于1、2两个状态之间的 ΔS 定义为

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

固定状态1，可得 $dS = \frac{dQ}{T}$

而对于不可逆过程，则有 $dS \geq \frac{dQ}{T}$ ，说明对于一个循环过程，熵不会变小。对不可逆循环熵始终会增加。

熵的简单计算：

对于理想气体，选择 T 、 V 作为状态参量。由于 $dQ = dU + dW = C_V dT + p dV$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{p}{T} dV = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

由此也可以发现熵实际上也是一个广延量，对于有若干个独立的子系统组成的大系统，其熵为各子系统熵之和。

小结

编者认为，热学部分的内容核心在于热力学第一定律与热力学第二定律。其中热力学第一定律侧重于定量的计算，包括但不限于理想气体内能的计算、 pV 图、热机效率的计算。热力学第二定律更侧重于对于自发过程不可逆的理解，并由此可以引入熵的概念。

统计物理

概率论回顾

对于连续随机变量 X ，通过概率密度函数为 $f(x)$ 来描述其概率分布情况。 $f(x)$ 定义为概率分布函数 $F(x)$ 的导数，即

$$f(x) = \frac{dF(x)}{dx}$$

麦克斯韦速度分布率

对于气体中的某个分子，其速度由三个分量 (v_x, v_y, v_z) 组成。对于三个速度分量架构起来的坐标系称之为速度空间。

在速度空间 (v_x, v_y, v_z) 处，取立方微元 (dv_x, dv_y, dv_z) 。设气体总数为 N ，在该立方微元中的分子数为 $dN(v_x, v_y, v_z)$ ，则气体分子速度处于该立方微元的概率为 dN/N 。近似地认为分子速度出现在该立方微元的概率与该立方微元的体积成正比，则有

$$\frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} = f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z$$

其中 $f(v_x, v_y, v_z)$ 为速度空间中的速度分布函数，其满足归一化条件

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z = 1。$$

由于分子热运动的随机性，速度分量 v_x, v_y, v_z 相互独立，则

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x)f(v_y)f(v_z)$$

又由于分子热运动速度的分布是各向同性的，而 v^2 是唯一的旋转不变量，因此

$$f(v_x, v_y, v_z) = g(v^2) = g(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

可以证明方程 $f(v_x)f(v_y)f(v_z) = g(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$ 的唯一解为

$$f(v_i) = Ce^{-Av_i^2} \quad (i = x, y, z)$$

归一化参数可得到

$$f(\mathbf{v}) = f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

这就是速度空间下的温度 T 时体积元的速度概率密度函数。利用球坐标将其转换为速率的概率密度函数（在速度空间内，球坐标下，距离的物理意义恰好就是速率，则 $dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 dv$ ），可得

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

公式应用：

1. 平均速率：

$$\langle v \rangle = \int_0^{+\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

2. 均方速率：

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{+\infty} v^2 f(v) dv = \frac{3k_B T}{m}$$

可以得到分子的平均平动动能为 $\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} k_B T$

玻尔兹曼密度分布率

在麦克斯韦速度分布率的基础上，考虑外场（如重力场）的作用。此时，分子在空间内的分布不再均匀，分子密度 $n = n(\mathbf{r})$ 成为位置的函数。若气体分子位于外场的势能函数为 $U(\mathbf{r})$ ，玻尔兹曼得到
$$n(\mathbf{r}) = n_0 e^{-\frac{U(\mathbf{r})}{k_B T}}$$

以大气压与海拔高度的关系为例，在重力场的作用下，气体势能与海拔高度 z 呈正相关 $U(z) = mgz$ ，可得到气体分子的密度分布律为

$$n = n_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$$

结合压强与温度的关系式 $p = nk_B T$ 可以得到

$$p(z) = p_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$$

这就是等温条件下的气压公式，结合温度随海拔高度的变化，就可以解释为什么随着海拔的升高，气压会不断降低。

麦克斯韦-玻尔兹曼分布律：综合玻尔兹曼密度分布率与麦克斯韦速度分布率，可得在外场作用下，气体分子在位置 $\mathbf{r}$ 处，速度为 $\mathbf{v}$ 的概率密度函数为

$$f_{MB}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = n(\mathbf{r})f(\mathbf{v}) = n_0 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$$

其中 $\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p$ 表示分子总能量（动能与势能之和）

玻色子与费米子

在这里简要的介绍费米子与玻色子的概念，大家了解即可。

考虑粒子能级跃迁的问题，对于玻色子和费米子而言，当跃迁到一个新的能级 a 时，假设有 n 中量子态属于 a 能级，那么粒子跃迁到该量子态的概率将会受到该量子态上原有粒子数 N_{ai} 的影响。对于玻色子，跃迁到该量子态的概率正比于 $1 + N_{ai}$ ，对于费米子而言，跃迁到该量子态的概率正比于 $1 - N_{ai}$ 。

两种粒子的差别源于量子力学的全同性假设。**对于我们来说，二者最主要的区别在于玻色子不遵循泡利不相容原理，而费米子遵循泡利不相容原理。**

我们常见的费米子有电子、质子、中子，而玻色子包括光子、声子等

微观意义的熵

首先明确对于一个体系而言，宏观态总是朝着微观态数目最多的一个宏观态演化，也就是最概然分布。

由此玻尔兹曼对于熵给出了一个微观定义：

$$S = k \ln \Omega$$

其中 k 表示玻尔兹曼常数， Ω 表示微观量子态的数目，也就是宏观态出现的概率。

香农将熵有引入到信息论之中，对于随机变量 X

$$H(X) = - \sum_{i=0}^N p_i \log p_i$$

描述了随机变量 X 的不确定性

习题

1 设地球大气是等温的，温度为 $t = 5.0^\circ\text{C}$ ，海平面上的气压为 $p_0 = 750\text{mmHg}$ ，今测的某山顶的气压 $p = 590\text{mmHg}$ ，求山的高度。已知空气的平均摩尔质量 $\bar{M}$ 为28.97.

直接利用等温气压公式 $p = p_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$ ，由分子质量 $m = \frac{\bar{M}}{N_A}$ ，得到

$$z = \frac{N_A k_B T}{\bar{M} g} \ln \frac{p_0}{p} = \frac{RT}{\bar{M} g} \ln \frac{p_0}{p}$$

$z \approx 1.9\text{km}$ (注意单位换算)

2 考虑孔壁上有一个小孔，单位时间内由单位面积泻出气体分子的数量，称为小孔泻流流量，记作 Γ 。若气体分子的密度为 n ，求 Γ 。

考虑垂直于容器壁方向的速度分量 v ，泻出流量即只考虑正方向的速度平均值， $\Gamma = n\bar{v}_+$

$$\bar{v}_+ = \int_0^{+\infty} v f(v) dv = \int_0^{+\infty} v \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv$$

得 $\bar{v}_+ = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}$ ，则泻流流量 $\Gamma = n\sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}$

3 设一粒质量约为 10^{-11}kg 的灰尘落入了一杯冰水中，由于表面张力而浮在表面上做布朗运动。求其方均根速率。

由于灰尘在液体表面运动，此时灰尘分子的平动只有两个独立的自由度，记为 v_x, v_y 。由麦克斯韦速度分布率

$$f(\mathbf{v}) = f(v_x, v_y) = f(v_x)f(v_y) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right) e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

同样利用极坐标方程可以得到灰尘的速率分布律为

$$f(v) = 2\pi v \left(\frac{m}{2\pi kT}\right) e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

因此可以得到方均根速率为

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\int_0^\infty v^2 f(v) dv} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

带入求解可得 $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = 2.746 \times 10^{-5} \text{m/s}$

小结

核心就是两个麦克斯韦速度分布率与玻尔兹曼密度分布律的公式，记住公式，剩下的就是求积分。

光与电磁波

by xc

参考考点

麦克斯韦方程组，电磁波与光，光的干涉与测量，偏振光（选讲）
（了解）电磁场的基本方程；麦克斯韦方程组的引入和基本解释
（了解）真空中的电磁波方程：平面电磁波的解，偏振和波动方向
（了解）电磁波的应用：通信、医疗等领域的实际应用示例

波动光学

1. 电场矢量与叠加

假设两束平面简谐波在空间 P 点相遇，其电场矢量分别为：

$$E_1 = E_{10} \cos \left(\omega_1 t - \frac{\omega_1 r_1}{c} + \varphi_{10} \right)$$

$$E_2 = E_{20} \cos \left(\omega_2 t - \frac{\omega_2 r_2}{c} + \varphi_{20} \right)$$

叠加后的合场强为 $E = E_1 + E_2$ ，对应的合光强 I 为：

$$I = \overline{E^2} = I_1 + I_2 + 2\overline{E_1 \cdot E_2}$$

2. 相干叠加的条件

若要产生干涉效应（即干涉项 $2\overline{E_1 \cdot E_2} \neq 0$ ），必须满足以下条件：

- 两束光频率相同。
- 具有相互平行的振动分量。
- 相位差恒定。

3. 相干干涉公式

在满足相干条件时，叠加后的光强公式为：

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \Delta\varphi$$

其中，相位差 $\Delta\varphi$ 取决于路程差 $\delta r = r_2 - r_1$ ：

$$\Delta\varphi = \varphi_{20} - \varphi_{10} + 2\pi \frac{\delta r}{\lambda}$$

4. 光程

由于光在不同介质中速度不同，引入光程以便统一比较相位变化。

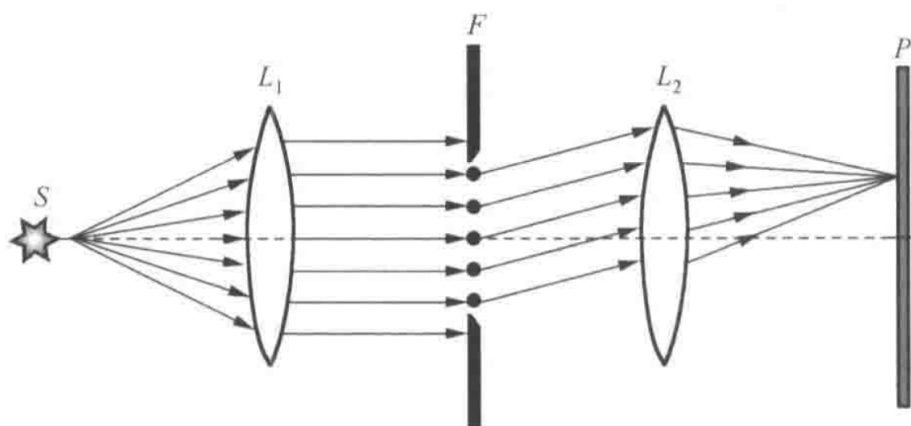
- **定义：** $x = nL$ ，其中折射率 $n = c/v$
- **物理意义：**光程是将光在介质中传播的距离，按相同时间等效转化为光在真空中传播的距离。

衍射

- **单缝衍射条件：**当狭缝宽度 a 与波长 λ 尺度接近时，光穿过狭缝会在观测屏上产生明暗相间的条纹。
- **中央明纹：**衍射图样主要的明纹位于中央，其角宽度 $\Delta\theta$ 满足：

$$\Delta\theta \approx \frac{\lambda}{a}$$

- 若狭缝宽度远小于波长，光束会被显著放宽；一般的双缝装置实际上是双缝干涉与单缝衍射的综合效应（双缝绕射）。



菲涅耳半波带法

用于处理圆孔或圆屏衍射。将波前划分成一系列环形区域，使得相邻环带到观测点的距离相差 $\lambda/2$ 。

- **第 k 个半波带半径：** $\rho_k \approx \sqrt{k \frac{Rr_0}{R+r_0} \lambda}$ (R, r_0 分别为波源和观测点到屏的距离)。
- **合振幅公式：** $A = A_1 - A_2 + A_3 - A_4 + \cdots \pm A_N \approx \frac{1}{2} A_1 \pm \frac{1}{2} A_N$ 。
- **圆屏衍射（泊松亮斑）：**圆屏中心永远是一个亮点，强度与波长平方成正比。

干涉

- **相干条件：**两束光产生干涉必须满足频率相同、有相互平行的振动分量、且相位差恒定。
- **强度分布：**相干叠加后的总光强为：

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \Delta\phi$$

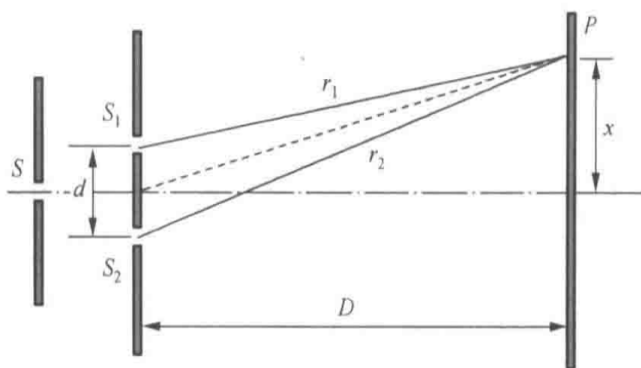
- **相位差与光程差：**相位差 $\Delta\phi$ 取决于两束光的路径差（即光程差 δr ），光程差的变化引起光强的周期性变化。

双缝干涉

- **实验形式：**相干光垂直照射在间距为 d 的双缝上，在距离为 D 的屏上产生干涉条纹。
- **条纹间距：**相邻明纹（或暗纹）的间距公式为：

$$\Delta x \approx \frac{D\lambda}{d}$$

- **物理意义：**双缝干涉实验将微小的波长 λ 放大到了宏观可见的周期性距离 Δx ，有效证明了光的波动性。

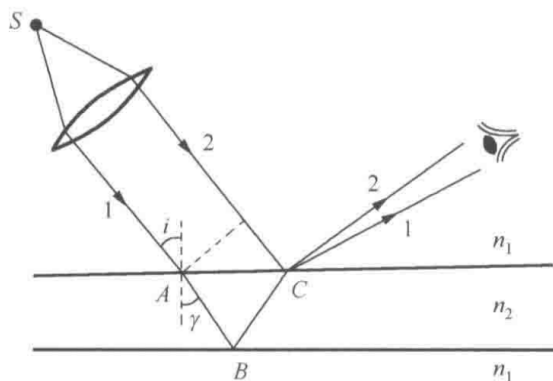


等厚干涉

- **定义：**入射光垂直照射厚度不均匀的薄膜（如劈尖），相同厚度处产生相同等级的干涉条纹。
- **光程差公式：**考虑反射时的半波损失，光程差为：

$$\delta r = 2n_2d \cos \gamma + \frac{\lambda}{2}$$

其中若角度 γ 为定值， d 为变量则称为等厚干涉；若 d 为定值，角度 γ 为变量则称为等倾干涉



- **应用：**

- **劈尖干涉:**垂直入射时相邻条纹对应的薄膜**厚度差**为 $\lambda/(2n_2)$ ，**条纹间距**为 $a = \frac{\lambda}{2n_2 \sin \theta}$ 。利用等厚干涉可以测量细丝直径或微小夹角（如空气劈尖）；当入射光与法线成一定夹角（非垂直入射）时，相邻条纹对应的薄膜厚度差公式修正为：

$$\Delta d = \frac{\lambda}{2n_2 \cos \gamma}$$

- **牛顿环:**
 - 第 k 级暗环半径:

$$r_k = \sqrt{kR\lambda} \quad (k = 0, 1, 2, \dots)$$

- 相邻环间距:

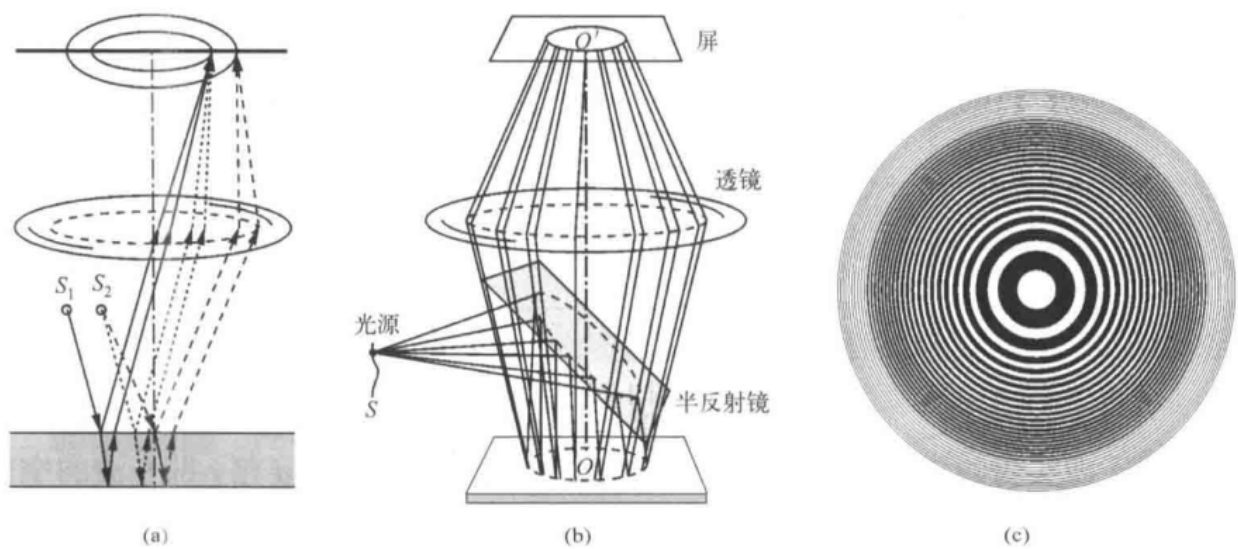
$$\Delta r = r_{k+1} - r_k = \sqrt{R\lambda}(\sqrt{k+1} - \sqrt{k})$$

- 条纹“内疏外密”，中心处（接触点）因半波损失表现为暗斑。

等倾干涉

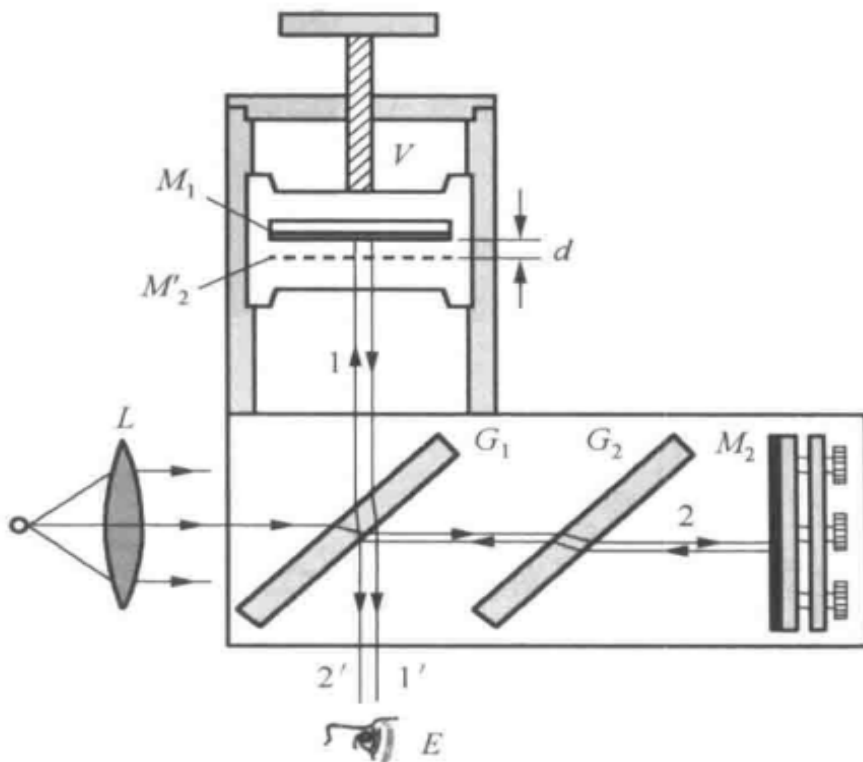
- **定义：**入射光照射厚度均匀的平行薄膜，具有相同倾角 γ 的反射光在透镜焦平面会聚成同一干涉圆环。
- **特点：**干涉条纹表现为一系列明暗相间的同心圆环，内疏外密；条纹从中心消失或冒出可对应薄片间距的微小位移变化:

物理现象	厚度变化	对应关系
条纹向外冒出	厚度 d 增大	新条纹从中心产生并向外扩张。
条纹向中心消失	厚度 d 减小	原有条纹向中心收缩并消失。
移动 1 个条纹	$\Delta d = \frac{\lambda}{2n}$	每消失或冒出一个条纹，薄层厚度改变半个介质波长。



迈克耳孙干涉仪

- **原理与构造：**该仪器集成了等厚干涉和等倾干涉的原理，用于进行精密测量。



- **历史作用：**迈克耳孙设计此仪器用于测量光速是否参与速度叠加，其结果为狭义相对论的建立奠定了基础。

偏振光

- **偏振本质：**光是横波，其电场矢量（光矢量）的振动相对于传播方向具有不对称性（偏振性）。
- **分类：**
 - **线偏振光：**光矢量始终沿特定方向振动。
 - **自然光：**普通光源发出的包含大量不同偏振方向且随机分布的光矢量的混合光。
- **布儒斯特定律：**当反射角与入射角之和等于 $\pi/2$ 时，反射光是电场矢量振动方向垂直于入射面的线偏振光。
- **双折射现象：**光进入晶体（如方解石）分解为寻常光（o光）和非常光（e光）的现象。
 - **o光：**遵守折射定律。
 - **e光：**一般不遵守折射定律。
- **光轴：**晶体中不发生双折射的特殊方向。单轴晶体（如红宝石）有一个光轴，双轴晶体（如云母）有两个光轴。

偏振光特性总结

偏振状态	光矢量轨迹	振幅关系	相位差 $\Delta\varphi$
自然光	无固定轨迹 (随机)	各方向强度相等	无固定相位差
线偏振光	直线	任意	$m\pi$
圆偏振光	圆	$A_x = A_y$	$\pm\pi/2$
椭圆偏振光	椭圆	任意	任意 (非 $m\pi/2$)
部分偏振光	混合	不等 (有强弱分布)	部分相干

- 自然光**：普通光源（如太阳、白炽灯）发出的直接光，光矢量对称分布。
- 线偏振光**：通过偏振片（Polarizer）后最常见的状态，振动面固定。
- 圆/椭圆偏振光**：通常由线偏振光通过波片产生。
 - 当线偏振光以 45° 进入 $\lambda/4$ 波片时，产生圆偏振光。
 - 角度非 45° 时，产生椭圆偏振光。
- 部分偏振光**：自然光在两种介质表面以非布儒斯特角反射时，反射光通常为部分偏振光。

激光

物质与光的相互作用

激光全称是“受激辐射光放大”，核心在于三种能级跃迁过程：

- 受激吸收**
 - 过程**：处于低能级 E_a 的原子吸收一个能量为 $h\nu = E_b - E_a$ 的光子，跃迁到高能级 E_b 。
 - 特点**：外部能量转换为原子内能。
- 自发辐射**
 - 过程**：处于高能级 E_b 的原子自发向低能级跃迁，释放光子。
 - 特点**：随性强（频率、方向、相位、偏振均随机），产生的受激辐射是激光的噪声来源。
- 受激辐射**
 - 过程**：处于高能级 E_b 的原子在外来光子（能量满足 $h\nu$ ）的诱导下跃迁至 E_a 。
 - 特点**：产生一个与诱导光子完全相同的光子，实现光放大。

爱因斯坦系数与速率方程

为了描述这些过程的强度，引入了爱因斯坦系数：

- 速率方程：

$$\frac{dN_a}{dt} = -\frac{dN_b}{dt} = A_{ba}N_b + B_{ba}u_\nu N_b - B_{ab}u_\nu N_a$$

- A_{ba} 为自发辐射系数, B_{ba} 为受激辐射系数, B_{ab} 为受激吸收系数。
 - **对称性:** $B_{ab} = B_{ba} = B$ (受激吸收和受激辐射的几率在微观上是相等的)。
 - **比例关系:** $\frac{A_{ba}}{B_{ba}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$ (频率越高, 自发辐射越占优势)。
-

实现激光的必备条件

1. 粒子数反转: 热平衡下符合玻尔兹曼分布, $\frac{N_b}{N_a} = e^{-\frac{h\nu}{kT}} \ll 1$, 即低能级原子多。必须打破平衡, 使 $N_b > N_a$, 使得受激辐射速率大于受激吸收速率 ($\frac{dN_a}{dt} > 0$), 实现光增益。
 2. 亚稳态: 普通激发态寿命极短 ($10^{-8}s$), 原子还没来得及受激辐射就自发跳走了。而利用亚稳态的寿命较长 (可达 $10^{-3}s$), 允许原子在高能级“堆积”, 从而维持粒子数反转。
-

激光器的三大组成部分

要将增益介质变成激光器, 需要以下结构:

1. **工作物质 (增益介质):** 具有合适能级结构 (包含亚稳态) 的物质。
 2. **激励能源 (泵浦源):** 负责将原子从基态“抽运”到高能级 (打破热平衡)。
 3. **光学谐振腔:**
 - **结构:** 一对高反射率镜子 (全反镜 + 部分透射镜)。
 - **作用:**
 - 正反馈: 让光在介质中多次穿行, 不断放大。
 - 选频与定向: 只有沿轴线传播且频率符合谐振条件的光才能增强, 确保了激光的高亮度、高方向性和高单色性。
-

氦氖 (He-Ne) 激光器

- 原理: 利用氦 (He) 原子作为“搬运工”。通过电子碰撞激发 He, He 再通过碰撞将能量传给氖 (Ne) 原子。
 - 能级: 在 Ne 的 $5s \rightarrow 4p$ ($3.39\mu m$)、 $5s \rightarrow 3p$ ($632.8nm$, 最常用红光) 等能级间实现粒子数反转。
 - 结构: 放电管 (泵浦) + 混合气体 (介质) + 谐振腔。
-

电子干涉与电子衍射(了解)

量子干涉:

电子的双缝干涉实验中，电子源非常弱，每次只允许单个电子通过双缝。时间累积后，显示屏上出现了杨氏双缝干涉的结果,证明了电子具有相干叠加性质。

波恩提出了电子实际上是一个概率波。波函数的模的平方表示概率密度，波函数表示概率波的波幅，无法被测量。 $\Psi(x,t)$ 和 $\Psi(x,t)e^{i\theta}$ 在观测结果一样，但是代表两个不同的微观状态。

量子衍射:

戴维逊-革末实验：电子的物质波衍射实验。

大致是使用电子枪发射电子，在光滑的镍晶体表面进行散射，在不同角度测定散射的电子强度，发现刚好在50度的地方处于峰值，与物质波的理论计算高度符合。

乔治·汤姆逊进行进一步实验，使用加速后的电子束打到很薄的铂金属表面后，投射的电子束在屏幕上呈现出明显的衍射条纹。

麦克斯韦方程组

符号	物理含义
$\mathbf{E}$	电场强度
$\mathbf{B}$	磁感应强度
ρ	电荷体密度
$\mathbf{J}$	电流密度
ϵ_0	真空介电常数
μ_0	真空磁导率
$\nabla \cdot$	散度算子
$\nabla \times$	旋度算子

微分形式

$$\left\{\begin{array}{l}\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \\ \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \left(\mathbf{J} + \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right)\end{array}\right.$$

微分形式描述了空间中每一个点上场源与场的变化关系，是最常用的表达方式：

高斯定律 (电场):

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

描述了电荷是如何产生电场的。电场是**有源场**，其散度由该点电荷密度 ρ 决定，这意味着电场线从正电荷出发，终止于负电荷。

高斯磁定律:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$

描述了磁场的无源特性。磁场是**无源场**，自然界中不存在独立的“磁荷”(磁单极子)，这决定了磁感应线永远是闭合的曲线。

法拉第电磁感应定律:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$

描述了变化的磁场如何激发电场。时间变化的磁场会在其周围空间产生一个**旋涡状的感应电场**（涡旋电场），负号体现了楞次定律，即感应电流的效果总是反抗引起感应的原因。

安培-麦克斯韦定律(安培环路,电磁感应):

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \left(\mathbf{J} + \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right)$$

描述了电流和变化的电场如何激发磁场。磁场不仅由传导电流 $\mathbf{J}$ 产生，还由变化的电场（位移电流 $\epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$ ）产生。这一项的加入预言了电磁场可以脱离场源，在真空中以波的形式独立传播。

积分形式

$$\left\{ \begin{array}{l} \oint_S \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = \frac{Q_{encl}}{\epsilon_0} \\ \oint_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = 0 \\ \oint_C \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = - \int_S \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \cdot d\mathbf{S} \\ \oint_C \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = \mu_0 I_{encl} + \mu_0 \epsilon_0 \int_S \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \cdot d\mathbf{S} \end{array} \right.$$

积分形式描述了电磁场在有限区域内的整体性质：

高斯定律 (电场):

$$\oint_S \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = \frac{Q_{encl}}{\epsilon_0} = \frac{1}{\epsilon_0} \int_V \rho dV$$

描述了穿过任意闭合曲面 S 的总电通量与该曲面所包围的总电荷量成正比。这同样表明电荷是电场的源。

高斯磁定律:

$$\oint_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = 0$$

描述了穿过任何闭合曲面的总磁通量恒为零。这反映了磁场的无源性。磁感应线总是闭合曲线，无论如何截取空间区域，进入曲面的磁感线数量必然等于出来的数量。

法拉第电磁感应定律:

$$\oint_C \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = - \int_S \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \cdot d\mathbf{S}$$

描述了穿过闭合回路 C 所围面积 S 的磁通量随时间变化时，会在回路中产生感应电动势。

安培-麦克斯韦定律:

$$\oint_C \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = \mu_0 I_{encl} + \mu_0 \epsilon_0 \int_S \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \cdot d\mathbf{S} = \mu_0 \int_S \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S} + \mu_0 \epsilon_0 \int_S \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \cdot d\mathbf{S}$$

同样描述了磁场环流的来源有两个：一是穿过回路的传导电流 I_{encl} （即电流密度 $\mathbf{j}$ 的面积分），二是随时间变化的电场通量（位移电流）。

自由空间 (无源) 情况

在没有任何电荷 ($\rho = 0$) 和电流 ($\mathbf{J} = 0$) 的完全自由空间中，麦克斯韦方程组简化为如下形式：

$$\begin{cases} \nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \end{cases}$$

提示:

- 这里的 $\mu_0 \epsilon_0 = \frac{1}{c^2}$ ，其中 c 是真空中光速。
- 该方程组通过旋度再求导可以推导出波动方程 $\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}$ ，这证明了电磁场以光速在真空中传播。

电磁波

- 电磁波的本质与传播特性

- **定义：**电磁波是电场和磁场在相互转化过程中，电场和磁场强度振荡的状态沿空间的延伸和传播。
- **矢量关系：**电场 $\mathbf{E}$ 和磁场 $\mathbf{H}$ 的振动方向相互垂直； $\mathbf{E}$ ， $\mathbf{H}$ 本身传播方向与振动方向也相互垂直。
- **相位与振幅：**在真空或各向同性介质中传播时，电磁波的电场 $\mathbf{E}$ 和磁场 $\mathbf{H}$ 振动相位相同。其振幅满足以下关系式 $\sqrt{\epsilon}E = \sqrt{\mu}H$

2. 电磁场的能量描述

- **坡印亭矢量 ($\mathbf{S}$):**
 - **定义式：** $\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$
 - **物理意义：**其方向表示电磁波的传播方向。其大小度量能量流动，即能流密度，定义为单位时间垂直流过单位横截面的电磁场能量。
- **能量密度 (w):** 电磁场能量密度函数为： $w = \frac{1}{2}(\epsilon_0 E^2 + \mu_0 H^2)$
- **强度 (I):** 电磁波的强度 I 正比于坡印亭矢量大小的平均值 $\bar{S}$ 。进一步分析表明，强度正比于电场或磁场强度振幅的平方。

3. 可见光谱的分布范围：400nm(紫)~760nm(红)

电磁波传播(了解)

1、 电磁场的波动方程（达朗贝尔方程）

在介质中，由麦克斯韦方程组出发，可以导出电场和磁场满足的非齐次波动方程，即**达朗贝尔方程**：

- 电场强度 $\mathbf{E}$ 的达朗贝尔方程：

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \epsilon\mu \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mu \frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} + \frac{1}{\epsilon} \nabla \rho$$

- 磁场强度 $\mathbf{H}$ 的达朗贝尔方程：

$$\nabla^2 \mathbf{H} - \epsilon\mu \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} = -\nabla \times \mathbf{j}$$

- 真空中的形式：当处于无源（ $\rho = 0, \mathbf{j} = 0$ ）的真空中时，方程简化为：

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0$$

$$\nabla^2 \mathbf{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = 0$$

其中真空中光速定义为 $c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$ 。

2、 亥姆霍兹方程与单色波表达式

在实际物理场景中，电磁波通常可分解为一系列确定频率 ω 的单色波。假设电场和磁场对时间的依赖关系为 $e^{-i\omega t}$ ：

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r})e^{-i\omega t}, \quad \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}(\mathbf{r})e^{-i\omega t}$$

将上述形式代入波动方程，得到关于空间坐标的亥姆霍兹方程：

- $\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0$
 - $\nabla^2 \mathbf{B} + k^2 \mathbf{B} = 0$
- 其中波矢 $k = \omega\sqrt{\epsilon\mu_0}$

在无源真空中，还需满足散度为零的条件：

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$

- 由电场求磁场： $\mathbf{B} = -\frac{i}{\omega} \nabla \times \mathbf{E}$
- 由磁场求电场： $\mathbf{E} = -\frac{i}{\omega\epsilon\mu} \nabla \times \mathbf{B}$

假设电磁波只沿着单一的 x 方向传播，此时场强仅与 x 和 t 有关。

亥姆霍兹方程简化为常微分方程：

$$\frac{d^2 \mathbf{E}(x)}{dx^2} + k^2 \mathbf{E}(x) = 0$$

磁场同理：

$$\frac{d^2 \mathbf{B}(x)}{dx^2} + k^2 \mathbf{B}(x) = 0$$

平面简谐波的一个特解表示为 $\mathbf{E}(x) = \mathbf{E}_0 e^{ikx}$ ，结合时间项，得到电场强度的完整表达式：

$$\mathbf{E}(x, t) = \mathbf{E}_0 e^{ikx - i\omega t}$$

磁场强度的表达式：

根据麦克斯韦方程，磁场可以由电场的旋度导出：

$$\mathbf{B} = -\frac{i}{\omega} \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{i}{\omega} (\nabla e^{ikx - i\omega t}) \times \mathbf{E}_0$$

运算得到磁场的最终表达式：

$$\mathbf{B} = \frac{\mathbf{e}_x \times \mathbf{E}_0}{c} e^{ikx - i\omega t} = \mathbf{B}_0 e^{ikx - i\omega t}$$

场强之间的数值关系：

- **传播速度：** $v = \frac{\omega}{k} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} = c$
- **振幅比例关系：** 电场和磁场振幅的比值为光速：

$$\left| \frac{\mathbf{E}}{\mathbf{B}} \right| = c$$

导行电磁波：

电磁波在导体表面几乎全反射，因此可利用金属管（波导）进行能量传输。

- **常见结构：**矩形波导、圆形波导、谐振腔。
 - **物理原理：**电磁波在金属壁间满足驻波条件，形成不同的电磁波模式。
-

3. 推迟势

为了体现电磁相互作用传播的有限速度，引入推迟势。在洛伦兹规范下，势函数的解为：

$$\varphi(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{x}', t - r/c)}{r} dV'$$
$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\mathbf{j}(\mathbf{x}', t - r/c)}{r} dV'$$

这表明电磁场不是瞬时超距作用，而是以速度 c 传播。

由上述公式，对于电偶极矩 $\mathbf{p}$ 产生的辐射场有：

- **磁场：** $\mathbf{B} = \frac{e^{ikR}}{4\pi\epsilon_0 c^3 R} (\ddot{\mathbf{p}} \times \mathbf{n})$
- **电场：** $\mathbf{E} = \frac{e^{ikR}}{4\pi\epsilon_0 c^2 R} ((\ddot{\mathbf{p}} \times \mathbf{n}) \times \mathbf{n})$

辐射场向外传播，电场线为经线上的闭合曲线，磁场线为围绕极轴的闭合圆周。

例题

例题1.1(作业题): 简述等倾干涉和等厚干涉的原理，并各举一个实验或生活中的例子

解： 等倾干涉同一干涉条纹对应相同倾角的光 (薄膜干涉、法布里珀罗干涉仪)，等厚干涉同一干涉条纹对应经过相同厚度介质的光 (牛顿环、劈尖)。

例题1.2(作业题): 简述线偏振光、圆偏振光、椭圆偏振光、自然光、部分偏振光的特性，并分析如何用偏振片和 $1/4$ 波片区分它们。

解： (1) 入射光穿过偏振片，旋转偏振片。若出现消光则为线偏振光，若光强不变则为圆偏振光或自然光，若光强变化但无消光现象则为椭圆偏振光或部分偏振光。(2) 入射光穿过 $1/4$ 波片 (光轴方向与前一步中光强出现极值对应偏振片方向相同) 和偏振片，旋转偏振片。若出现消光则为圆偏振光或椭圆偏振光，若无消光现象则为自然光或部分偏振光。

例题1.3(作业题): 若一双缝装置的两个缝分别被折射率 n_1 和 n_2 的两块厚度均为 e 的透明介质所遮盖，此时由双缝分别到屏上原中央极大所在处的两束光的光程差 δ 为多少？

解： $\delta = (n_1 - n_2)e$

例题1.4(作业题): 一束自然光从空气投射到玻璃表面上 (空气的折射率为 1), 当折射角为 30° 时, 反射光是完全偏振光, 则此时玻璃板的折射率等于多少?

解: $n = \frac{\sin 60^\circ}{\sin 30^\circ} = \sqrt{3}$

例题 1.5(课本1.3.7) 如图 1.78 所示, 用两块平整的玻璃将金属丝夹在一端的中间, 形成空气劈尖, 用单色光照射形成等厚干涉条纹, 用读数显微镜测出干涉明条纹的间距。已知单色光波长 $\lambda = 589.3\text{nm}$, 测量结果是: 金属丝与劈尖顶点距离 $L = 28.880\text{mm}$, 第 1 条明条纹到第 31 条明条纹的距离为 4.295mm , 试求金属丝直径 D 。

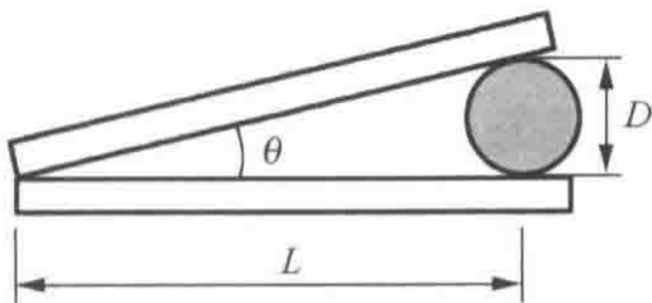


图 1.78

解: 在空气劈尖等厚干涉中, 相邻条纹的厚度差满足条件:

$$a \sin \theta = \frac{\lambda}{2}$$

根据题设, 相邻明纹间距为:

$$a = \frac{4.295}{31 - 1} = \frac{4.295}{30} = 0.14317 \text{ (mm)}$$

由于劈尖角 θ 很小, 该装置中 $\sin \theta \approx \frac{D}{L}$, 代入上式可得:

$$a \cdot \frac{D}{L} = \frac{\lambda}{2}$$

从而求得金属丝直径 D :

$$D = \frac{\lambda L}{2a} = \frac{589.3 \times 10^{-6} \text{ mm} \times 28.880 \text{ mm}}{2 \times 0.14317 \text{ mm}} \approx 0.05944 \text{ mm}$$

例题1.6(往年考题): 什么是干涉与拍现象;两者之间的区别与联系是什么?

什么是干涉?

1. 要频率相同 $\omega_1 = \omega_2$, 同时 $k_1 = k_2 = \frac{2\pi}{\lambda}$
2. 传播方向要重合
3. 固定的相位差 (波源位置不动)

什么是拍现象：

假设两个振动的振幅相同（均为 A ），为了简化计算，取初相位 $\phi_1 = \phi_2 = 0$; $x_1 = A \cos(\omega_1 t)$ 与 $x_2 = A \cos(\omega_2 t)$ 根据波的叠加原理，合成位移 x 为：

$$x = x_1 + x_2 = A[\cos(\omega_1 t) + \cos(\omega_2 t)]$$

利用三角恒等式 $\cos \alpha + \cos \beta = 2 \cos \frac{\alpha - \beta}{2} \cos \frac{\alpha + \beta}{2}$ ，得到：

$$x(t) = \underbrace{\left[2A \cos \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{2} t \right) \right]}_{\text{振幅因子 (包络线)}} \underbrace{\cos \left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{2} t \right)}_{\text{振动因子 (载波)}}$$

物理意义：

合成振动可以看作是一个频率为平均频率 $\bar{\omega} = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2}$ 的快速振动，但由于 $\omega_1 \approx \omega_2$ ，振幅部分 $A(t) = \left| 2A \cos \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{2} t \right) \right|$ 随时间缓慢变化。

拍频(拓展)：

在一个振幅变化的周期内，位移达到最大值的次数称为 **拍频**。由于人耳感知的是能量（正比于振幅的平方），振幅在一个余弦周期内会出现两次极大值。因此，拍频 f_{beat} 等于两个分振动频率之差的绝对值：

$$f_{beat} = |f_1 - f_2| = \frac{|\omega_1 - \omega_2|}{2\pi}$$

联系：

物理本质一致：两者都是基于波的叠加原理。

区别：

特征	干涉	拍现象
频率要求	必须完全相同 ($f_1 = f_2$)	稍微不同但接近 ($f_1 \approx f_2$)
维度	空间（强弱随空间位置分布）	时间（强弱随时间演化）
现象	稳定的条纹或空间强弱分布	振幅（音量/能量）的周期性起伏
稳定性	只要波源稳定，干涉图样不随时间变化	振幅不断交替变化，不形成稳定空间图样

例题1.7(往年考题): 请结合电子干涉与电子衍射的相关实验（二选一即可）与量子波动理论，陈述量子波动性实验可以取得效果的关键条件是什么？并论述结果中观测到的条纹的由来

关键条件	经典物理表述	量子波动实验
频率一致	$\omega_1 = \omega_2$	单色性：加速电压稳定，电子能量相同。
相位恒定（电子干涉）	固定相位差	空间相干性：电子源极小，保证双缝同步。
尺寸匹配（电子衍射）	狭缝 $a \approx \lambda$	晶格/纳米缝：原子的间距 $a \approx \lambda(pm)$ 。
量子限制	无	路径不可知：不能观测电子的具体路径。

干涉条纹的由来：概率幅叠加

条纹的本质是单个电子与其自身在不同路径上的概率幅叠加，而非电子间的相互碰撞；明纹代表电子落点概率大（相长），暗纹代表电子落点概率小（相消）。

根据量子力学叠加原理，到达屏幕某点的总波函数 Ψ 是两条路径概率幅的线性叠加：

$$\Psi = \psi_1 + \psi_2$$

我们在屏幕上观测到的强度 I 对应电子出现的概率密度 P ：

$$P = |\Psi|^2 = |\psi_1 + \psi_2|^2 = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + 2|\psi_1||\psi_2|\cos(\Delta\phi)$$

其中 $|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2$ 为经典粒子性的概率叠加，而 $2|\psi_1||\psi_2|\cos(\Delta\phi)$ 为干涉项，是条纹产生的根源：

- 当相位差 $\Delta\phi = 2n\pi$ 时，出现**明条纹**（相长干涉）。
- 当相位差 $\Delta\phi = (2n + 1)\pi$ 时，出现**暗条纹**（相消干涉）。

原子物理

参照考点

对应考点
(1) 黑体辐射与普朗克的能量子，原子的探索与玻尔模型，能级与光谱，光电效应与爱因斯坦的光辐射理论，光的波粒二象性
(2) 电子自旋、泡利不相容原理、元素周期表，能带与半导体，超导及其微观模型简介
(3) 粒子物理简介

爱因斯坦光电效应

当一定频率的光照射在金属表面时，金属内部的电子吸收光子能量后溢出，形成光电子。

- 特点：**
 - 截止频率：** 存在一个特定频率，低于此频率无论光强多大都无电子溢出。
 - 能量线性：** 在给定材料（逸出功固定）的情况下，最大初动能只与频率有关，与光强无关。
 - 瞬时性：** 电子吸收能量后瞬间溢出，不需要经典物理理论预期的能量积累时间。

爱因斯坦提出光量子假说，认为光的能量是以量子的形式存在的，每个光子的能量为：

$$E = h\nu$$

基于能量守恒，爱因斯坦光电效应方程为：

$$h\nu = A + \frac{1}{2}m_e v^2$$

- A ：逸出功（金属内部电子逃逸表面所需的最小能量）。
- $\frac{1}{2}m_e v^2$ ：光电子的最大初动能。

截止电压

在实验中，通过在阳极施加反向电压，可以阻止光电子到达阳极形成电流。

当反向电压产生的电场力做功恰好等于光电子的最大初动能时，光电流降为零。

$$eU_c = E_{kmax} = \frac{1}{2}m_e v^2$$

将上式代入爱因斯坦方程中：

$$eU_c = h\nu - A$$

由此得到截止电压 U_c 的表达式：

$$U_c = \frac{h}{e}\nu - \frac{A}{e}$$

- 截止电压 U_c 与照射光的频率 ν 呈线性关系，其斜率为 $\frac{h}{e}$ ，在纵轴上的截距为 $-\frac{A}{e}$ 。这一结论由密立根通过实验验证，并精准测定了普朗克常量 h 。

截止频率

只有当频率大于特定频率时才有电子溢出，而当最大初动能为零时，电子刚好能溢出，此时 $h\nu_0 = A$ ，即：

$$\nu_0 = \frac{A}{h}$$

红限波长 λ_0 ：

根据 $c = \lambda\nu$ ，可得：

$$\lambda_0 = \frac{c}{\nu_0} = \frac{hc}{A}$$

如果照射光的波长 $\lambda > \lambda_0$ ，则无法产生光电效应。

黑体辐射

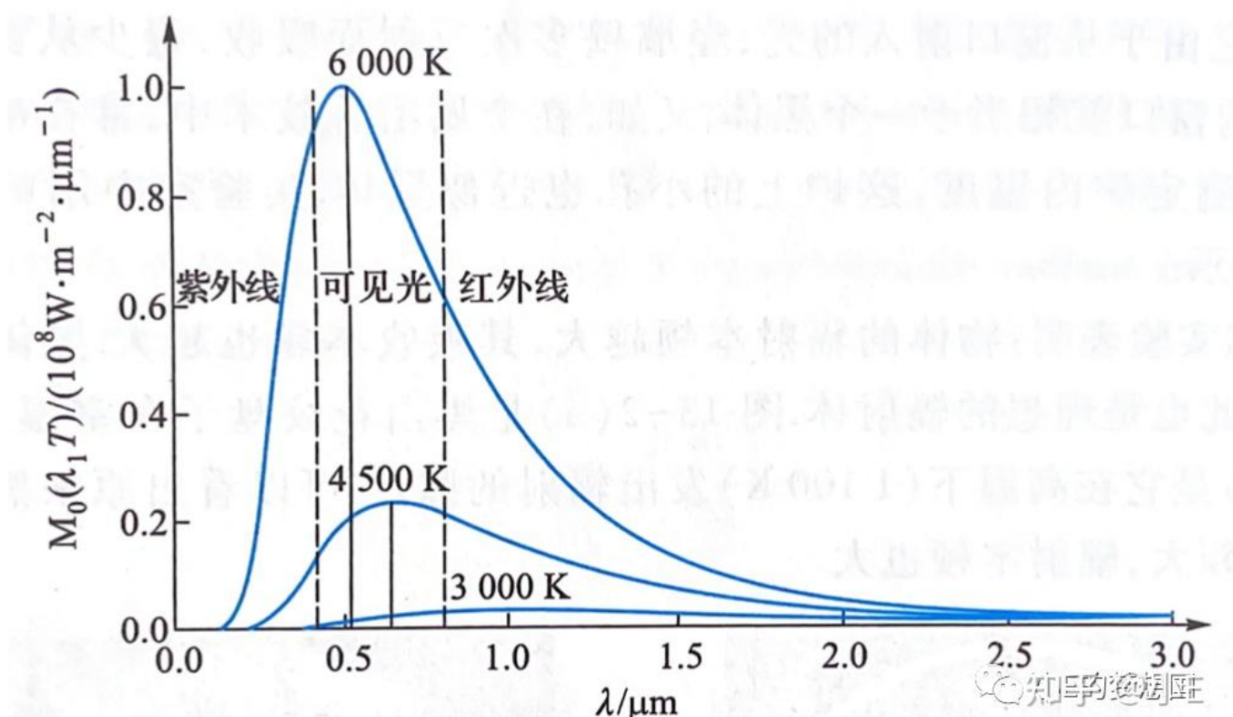
理想黑体

- 黑体是一种理想的物理模型，能够吸收所有入射的电磁辐射而不发生任何反射。
- 在一个空腔壁上开一个小孔，外部辐射进入小孔后在腔内多次反射并被吸收，该小孔即可视为黑体。
- 特性：** 黑体的辐射和吸收特性不依赖于物质的材料性质，只与温度有关。

能量密度 U ： 单位体积黑体辐射的总能量。

辐射谱密度 u_ν ： 单位体积黑体在特定频率 ν 附近的辐射能量密度。

$$U = \int u_\nu d\nu$$



在普朗克提出量子论之前，实验物理学家已经总结出了两个重要的定量规律：

斯特藩-玻尔兹曼定律：

$$U = \frac{4\sigma}{c}T^4$$

- **应用：** 该定律是红外测温仪的理论依据
- **常数：** $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$

维恩位移定律：

$$\lambda_{max}T = b$$

其中 $b = 2.898 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$

物体温度越高，辐射最强的颜色越向短波（蓝紫色）方向移动。例如，通过太阳光谱的中心频率可以推算其表面温度约为 6000K。

物理学家曾尝试用经典理论解释实验曲线，但都遇到了困难：

1. 维恩公式基于热力学原理推导： $u_\nu = C_1 \nu^3 e^{-\frac{C_2 \nu}{T}}$
 - 在短波段符合良好，但在长波段与实验偏差较大。
2. 瑞利-金斯公式基于经典电磁理论和统计力学： $u_\nu = \frac{8\pi}{c^3} kT \nu^2$
 - 在长波段符合较好，但当频率 $\nu \rightarrow \infty$ （紫外区）时，能量密度趋向无穷大，产生发散

能量量子化假设

1900年，普朗克为了统一上述两个公式，提出必须背离经典物理中“能量连续变化”的思想：

- **假设：** 物体只能以量子的方式吸收或辐射能量
- **量子能量：** 每个量子的能量为 $\epsilon = h\nu$

- 普朗克常量： $h = 6.63 \times 10^{-34} J \cdot s$

普朗克公式

$$u_\nu = \frac{C_1 \nu^3}{e^{\frac{C_2 \nu}{T}} - 1}$$

或表示为：

$$u_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

玻尔定态原子理论

三大基本假设

玻尔在卢瑟福核式模型的基础上，引入了普朗克的量子化概念：

- 定态假设：** 电子只能在某些特定半径的离散轨道上绕核做圆周运动。处于这些轨道（定态）时，原子具有确定的能量且不辐射电磁波，打破了经典电磁理论中“加速电荷必辐射”的限制。
- 角动量量子化条件：** 电子在定态轨道运动时，其轨道角动量 L 必须是 $\hbar$ ($h/2\pi$) 的整数倍：

$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi} = n \hbar \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

- 频率条件（跃迁假设）：** 当电子从一个能量为 E_n 的定态跃迁到能量为 E_m 的定态时，会辐射或吸收一个频率为 ν 的光子：

$$h\nu = E_n - E_m$$

定态轨道与定量计算

基于库仑力提供向心力 ($\frac{ke^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$) 和角动量量子化条件，可以推导出：

- 定态轨道半径：

$$r_n = n^2 a_0$$

其中 $a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} \approx 0.529 \times 10^{-10} \text{ m}$ 为**玻尔半径**。

- 能级能量：

$$E_n = -\frac{E_1}{n^2} \quad (E_1 = 13.6 \text{ eV})$$

- 基态 ($n = 1$)：** 原子能量最低、最稳定的状态。
- 激发态 ($n \geq 2$)：** 能量较高的状态。当 $n \rightarrow \infty$ 时， $E \rightarrow 0$ ，代表原子被电离。

对氢原子光谱的解释

- **波数表达式：** $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ ，其中 $R_{\infty} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}$
- **典型谱系：**
 - **拉曼（赖曼）线系：** 跃迁至 $n = 1$ （基态），处于紫外区。
 - **巴耳末线系：** 跃迁至 $n = 2$ ，处于可见光区。
 - **帕邢线系：** 跃迁至 $n = 3$ ，处于近红外区。

实验

弗兰克-赫兹实验

该实验是原子能级量子化的直接实验证据：

- 实验装置通常在一个填充了特定气体（如汞蒸气）的电子管中进行。
- 电子在加速电压的作用下穿过气体，并与气体原子发生碰撞。
- 当电子的动能达到原子从基态跃迁到激发态所需的特定能量时，电子会与原子发生非弹性碰撞，将能量转移给原子。

实验现象：实验曲线（电流随加速电压的变化）显示出明显的周期性波峰和波谷。这表明每当加速电压达到原子的激发能（或其倍数）时，大量电子因发生非弹性碰撞而失去动能，导致到达阳极的电流骤然下降，从而形成图表中的波谷。

壳层结构

为了形象理解电子分布，引入了壳层结构：

- **主壳层：**由主量子数 n 决定，分别用 **K, L, M, N...** 表示（对应 $n = 1, 2, 3, 4 \dots$ ）。
- **支壳层：**由角量子数 l 决定，分别用 **s, p, d, f, g, h...** 表示。
- **能量规律：**通常主量子数 n 越大，能级越高；在同一壳层内， l 越大能量也越高（如 $E_{4s} > E_{3s}$ ，但存在能级交错现象，如 $E_{4s} < E_{4p}$ ）。

轨道角动量的量子化

由现代量子力学可知，不仅能量是量子化的，电子绕核运动的轨道角动量也满足量子化条件：

- **角动量大小：** $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$
- **角量子数 (l):** 取值为 $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$
- **空间量子化：**轨道角动量在垂直外磁场方向的投影也是量子化的，满足 $L_z = m_l \hbar$
- **磁量子数 (m_l):** 取值范围为 $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

电子自旋

1921年施特恩-格拉赫实验发现，处于基态的氢（或银）原子通过不均匀磁场时，观测屏上出现了两条对称的条纹，揭示了电子具有内禀磁矩和内禀的自旋性质。

自旋假说 (1925年):

乌伦贝克和古德斯密特提出，每个电子都具有内禀的自旋角动量 S 。

- 角动量大小: $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$ ，其中自旋量子数 $s = \frac{1}{2}$ 。
- 自旋磁矩: $\mu = -\frac{e}{m_e}S$ 。
- 空间投影: S 在空间任何方向（如 z 轴）的投影只能取两个值: $S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$ 。
- 磁矩投影: 自旋磁矩在任何方向的投影为 $\mu_{s_z} = \pm \frac{e}{2m_e}\hbar = \pm \mu_B$ ，其中 μ_B 称为玻尔磁子。

状态描述: 由于自旋的发现，描述原子中电子的状态需要四个相互独立的量子数: (n, l, m_l, m_s) ，其中 m_s 为自旋磁量子数（取值为 $\pm 1/2$ ）。

粒子分类:

- 费米子: 自旋为半整数倍 (如电子)，满足泡利原理。
- 玻色子: 自旋为整数倍 (如光子)，可发生玻色-爱因斯坦凝聚。

元素周期表

元素的化学性质主要取决于其原子最外层能级的电子数量。

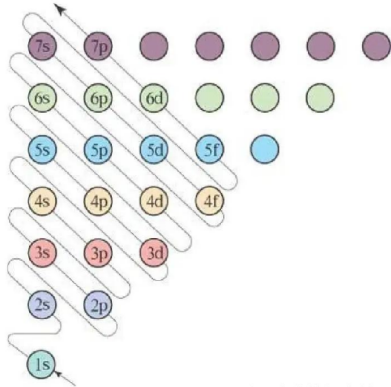
族 → ↓周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 氢																	2 He 氦
2	3 Li 锂	4 Be 铍											5 B 硼	6 C 碳	7 N 氮	8 O 氧	9 F 氟	10 Ne 氖
3	11 Na 钠	12 Mg 镁											13 Al 铝	14 Si 硅	15 P 磷	16 S 硫	17 Cl 氯	18 Ar 氩
4	19 K 钾	20 Ca 钙	21 Sc 钪	22 Ti 钛	23 V 钒	24 Cr 铬	25 Mn 锰	26 Fe 铁	27 Co 钴	28 Ni 镍	29 Cu 铜	30 Zn 锌	31 Ga 镓	32 Ge 锗	33 As 砷	34 Se 硒	35 Br 溴	36 Kr 氪
5	37 Rb 铷	38 Sr 锶	39 Y 钇	40 Zr 锆	41 Nb 铌	42 Mo 钼	43 Tc 锝	44 Ru 钌	45 Rh 铑	46 Pd 钯	47 Ag 银	48 Cd 镉	49 In 铟	50 Sn 锡	51 Sb 锑	52 Te 碲	53 I 碘	54 Xe 氙
6	55 Cs 铯	56 Ba 钡	镧系	72 Hf 铪	73 Ta 钽	74 W 钨	75 Re 铼	76 Os 锇	77 Ir 铱	78 Pt 铂	79 Au 金	80 Hg 汞	81 Tl 铊	82 Pb 铅	83 Bi 铋	84 Po 钋	85 At 砹	86 Rn 氡
7	87 Fr 钫	88 Ra 镭	锕系	104 Rf 钌	105 Db 铪	106 Sg 钅	107 Bh 钅	108 Hs 钅	109 Mt 钅	110 Ds 钅	111 Rg 钅	112 Cn 钅	113 Nh 鉈	114 Fl 鉈	115 Mc 鉈	116 Lv 鉈	117 Ts 鉈	118 Og 鉈
镧系元素			57 La 镧	58 Ce 铈	59 Pr 镨	60 Nd 钕	61 Pm 钷	62 Sm 钐	63 Eu 铕	64 Gd 钆	65 Tb 铽	66 Dy 镝	67 Ho 钬	68 Er 铒	69 Tm 铥	70 Yb 镱	71 Lu 镥	
锕系元素			89 Ac 锕	90 Th 钍	91 Pa 镤	92 U 铀	93 Np 镎	94 Pu 钚	95 Am 镅	96 Cm 锔	97 Bk 锫	98 Cf 锪	99 Es 镱	100 Fm 镆	101 Md 镈	102 No 镎	103 Lr 铹	

高中知识回顾：

能层		一			二			三			四				五		...
符号		K			L			M			N				O		...
能级	符号	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	...	...			
	原子轨道数	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7	1	...	...			
最多容纳		2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	...	...			
电子数		2	8			18			32				...				

1. 构造原理：

随原子核电荷数递增，绝大多数原子核外电子的排布遵循如右图的排布顺序，填满一个能级再填一个新能级。这个规律被称为**构造原理**。



核心排列原理：

1. **能量最小原理**：在正常状态下，电子趋向于占据可能的最低能级。
2. **泡利不相容原理**：在一个原子中，不能有两个或两个以上的电子具有完全相同的四个量子数 (n, l, m_l, m_s) 。

能级容量限制：

- 由三个量子数 (n, l, m_l) 确定的一个空间能态最多只能容纳自旋方向相反的两个电子。
- 主量子数为 n 的能级能够容纳电子的最大数量为 $z_n = 2n^2$ 。

n	1	2				3								
l	0	0	1			0	1			2				
m_f	0	0	-1	0	1	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2
m_s														
z_n	2	8				18								

计算主能级 n 能够容纳电子最大数量 z_n 的通用公式：

$$z_n = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$$

- $2l+1$ ：代表给定支壳层的轨道数。
- $2(2l+1)$ ：代表该支壳层由于自旋翻转可容纳的电子数。

- $2n^2$ ：最终求和结果，即第 n 壳层的总容量。

塞曼效应

由塞曼于1896年发现，是原子空间量子化的重要实验证据。

现象：

当光源置于外加磁场中时，原先的一条单色谱线会分裂成若干条相互靠得很近的谱线。

原理：

- 磁矩与角动量：由于电子带负电并绕核运动，其轨道角动量 $\mathbf{L}$ 会产生对应的磁矩 μ ：

$$\mu = -\frac{e}{2m_e}\mathbf{L}$$

- 磁矩量子化：在外磁场 $\mathbf{B}$ 中，磁矩在磁场方向（通常设为 z 轴）的投影 μ_z 是量子化的：

$$\mu_z = -\frac{e}{2m_e}L_z = -\frac{e}{2m_e}(m_l\hbar) = -m_l\mu_B$$

其中， $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ 称为**玻尔磁子**。

- **磁量子数** m_l ：取值范围为 $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ，共有 $2l + 1$ 个取值。
- **能级劈裂公式**：

当原子置于强度为 B 的外磁场中时，电子会获得一个附加能量 ΔE ：

$$\Delta E = -\mu \cdot \mathbf{B} = -\mu_z B = m_l \mu_B B$$

结论：

- 原来由主量子数 n 和角量子数 l 确定的一个简并能级，在磁场中会分裂成 $2l + 1$ 条能级。
- 这种能级的劈裂直接导致了光谱线的分裂，呈现出精细的辐射谱结构。

小测（无原题）

一、爱因斯坦光电效应

1. **填空**：在光电效应实验中，每个光子的能量为 $E = h\nu$ 。如果电子逃逸金属表面所需的能量为 A （逸出功），则溢出表面后光电子的最大初动能满足的爱因斯坦关系式为：_____
2. **简答**：为什么经典电磁理论无法解释光电效应中的“即时性”现象？

二、黑体辐射

3. **计算**：已知太阳光的中心频谱对应波长约为 550 nm。利用维恩位移定律估算太阳表面温度

4. **填空**：斯特藩-玻尔兹曼定律表明，热平衡状态下黑体的辐射能量密度 U 与其温度 T 的 _____ 次方成正比。
5. **思考**：普朗克为了解决“_____”问题，首次提出了**能量量子化**假设，即物体吸收或辐射能量只能以 $\epsilon = h\nu$ 为单位。

三、塞曼效应

6. **计算**：当原子处于外磁场 B 中时，原来由角量子数 l 确定的一个能级会分裂成多少条能级？若 $l = 2$ ，则分裂后的能级总数是多少？
7. **公式**：请写出电子在外磁场中产生的附加能量 ΔE 的表达式。

四、玻尔定态原子理论

8. **填空**：玻尔提出了角动量量子化条件，由此可推导出氢原子基态 ($n = 1$) 的半径 a_0 约为 _____。
9. **简答**：简述玻尔理论中的“频率条件（跃迁假设）”。

五、电子自旋与元素周期表

10. **填空**：描述原子中电子的状态需要四个相互独立的量子数，它们分别是：主量子数 n 、轨道角动量量子数 l 、轨道磁量子数 m_l 以及 _____。
11. **计算**：根据**泡利不相容原理**，主量子数为 $n = 3$ 的能级能够容纳电子的最大数量 z_n 是多少？
12. **分析**：为什么氦 ($\text{He}, Z = 2$) 的性质非常不活跃，而锂 ($\text{Li}, Z = 3$) 的化学性质却非常活跃？

答案

1. **答案**： $\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - A$ 。
2. **提示**：经典理论认为能量是连续累积的，需要时间达到逃逸力；而量子理论认为光子能量是一次性传递的。
3. **计算**： $T = \frac{2.898 \times 10^{-3}}{550 \times 10^{-9}} \approx 5269 \text{ K}$ 。
4. **答案**：四。
5. **答案**：紫外灾难； $h\nu$ 。
6. **答案**： $2l + 1$ 条；当 $l = 2$ 时，分裂为 5 条。
7. **答案**： $\Delta E = m_l \mu_B B$ 。
8. **答案**：由 $m_e v r = n\hbar$ 可推出 $0.529 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。
9. **提示**：原子从一个定态跃迁到另一个定态时，辐射或吸收光子的频率取决于两能级的能量差， $h\nu = E_n - E_m$ 。
10. **答案**：自旋磁量子数 m_s （或自旋量子数）。
11. **答案**： $2 \times 3^2 = 18$ 个。（利用公式 $z_n = 2n^2$ ）

12. **提示：**氦的两个电子正好填满基态能级；锂的第三个电子必须占据能量更高的第一激发态，且最外层只有一个价电子，极易失去。

计算

(玻尔) 一个氢原子样本被激发到了 $n = 4$ 的激发态；普朗克常量 $h \approx 4.136 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ ，光速 $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$

1. 请分别计算氢原子在 $n = 1, 2, 3, 4$ 四个定态下的能量值（单位：eV）。
2. 这群处于 $n = 4$ 能级的氢原子向低能级跃迁时，最多可以辐射出多少条不同频率的光谱线？请列出所有的跃迁路径（例如： $4 \rightarrow 1$ ）。
3. 计算其中**巴耳末线系**中波长最长的那条谱线的能量（单位：eV）。

(塞曼效应) 天文学家在观察某颗恒星时，发现其发出的氢原子光谱中原本波长为 $\lambda = 656.3 \text{ nm}$ （红光）的一条谱线，在恒星表面的强磁场作用下发生了分裂。已知该谱线对应能级的角量子数为 $l = 1$ (普朗克常量 $h = 4.136 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ ，光速 $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$)。

请求解：

1. 该能级在外磁场中分裂成了几条子能级？
2. 若观测到分裂后的两条相邻谱线的能量差为 $\Delta E = 1.1576 \times 10^{-4} \text{ eV}$ ，请计算该恒星表面的磁场强度 B 是多少T？
3. 简述为什么塞曼效应可以作为“原子空间量子化”的实验证据。

答案

根据理论，氢原子的能级由量子数 n 决定，其能量表达式为 $E_n = -\frac{E_1}{n^2}$ ，其中基态能量 $E_1 = -13.6 \text{ eV}$ 。当原子从高能级 n 跃迁到低能级 m 时，会辐射出能量为 $h\nu = E_n - E_m$ 的光子。

1. 各定态能量计算

利用公式 $E_n = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV}$ ：

- $E_1 = -13.6 \text{ eV}$
- $E_2 = -\frac{13.6}{4} = -3.4 \text{ eV}$
- $E_3 = -\frac{13.6}{9} \approx -1.51 \text{ eV}$
- $E_4 = -\frac{13.6}{16} = -0.85 \text{ eV}$

2. 光谱线数量与路径

- $N = \frac{n(n-1)}{2} = \frac{4 \times 3}{2} = 6$ 条。
- 跃迁路径：
 - $n = 4 \rightarrow 1, 4 \rightarrow 2, 4 \rightarrow 3$
 - $n = 3 \rightarrow 1, 3 \rightarrow 2$
 - $n = 2 \rightarrow 1$

3. 巴耳末线系最长波长能量计算

- **分析：**波长最长对应能量差最小。在巴耳末线系 ($m = 2$) 中，能量差最小的跃迁是 $n = 3 \rightarrow m = 2$ 。
- 计算：

$$\Delta E = E_3 - E_2 = (-1.51 \text{ eV}) - (-3.4 \text{ eV}) = 1.89 \text{ eV}$$

注：此能量对应的是氢原子的 H_α 谱线，其波长约为 656.3 nm，属于可见光中的红光)。

二

已知条件：

- 该能级在磁场中分裂成了 $2l + 1$ 条子能级。
- 相邻子能级之间的能量差公式为 $\Delta E = \mu_B B$ ，其中 $\mu_B = 5.788 \times 10^{-5} \text{ eV/T}$ 为玻尔磁子， B 为磁场强度。
- 普朗克常量 $h = 4.136 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ ，光速 $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$ 。

1. 能级分裂数：根据公式 $2l + 1$ ，当 $l = 1$ 时，能级分裂数为 $2(1) + 1 = 3$ 条。

2. 磁场强度计算：

在外磁场中，能级附加能量为

$$E(m_l) = m_l \mu_B B$$

相邻 m_l 值 ($\Delta m_l = 1$) 对应的能级差为

$$\Delta E = \mu_B B$$

$$B = \frac{\Delta E}{\mu_B} = \frac{1.1576 \times 10^{-4} \text{ eV}}{5.788 \times 10^{-5} \text{ eV/T}} = 2.0 \text{ T}$$

3. 实验意义：

塞曼效应证明了原子磁矩在外磁场方向的投影 μ_z 只能取一系列离散的值（即量子化的值），这直接对应了角动量在空间取向的量子化。

广义相对论

在狭义相对论的学习中，爱因斯坦说明了在任意惯性参考系中，物理规律都是协变的。自然的，就会考虑能否进一步推广到非惯性参考系中，从而使相对性原理在任意参考系中成立。

为了将相对性原理推广到非惯性系中，首先要看看非惯性系的时空有什么特点。很多的例子与理想实验都表明非惯性系不能使用欧几里得空间中的几何学，非惯性系中的时空表现出时空弯曲的性质，

两个基本假设

广义相对性原理：物理规律对于所有参考系都具有协变性。

这个假设是对于狭义相对论的直接推广，不必过多诠释。

等效原理：物体的惯性质量和引力质量相等。

这一点假设在这里笔者按照个人理解做出浅薄的解释。首先要明确为什么惯性质量与引力质量有什么区别。惯性质量是衡量物体惯性大小的物理量，也就是我们再牛顿第二定律里常见的那一个质量；而引力质量则是衡量物体产生引力场能力大小的物理量。在经典力学中，二者没有被区分，或者说二者的相等只是数字上的巧合。但爱因斯坦强调二者是不同的概念，并且将二者相等作为广义相对论的一点基本假设，厄特沃什的实验，支撑了这一假设。

对于等效原理，考虑一个在引力场中自由落体的非惯性系，它与没有引力场的惯性系是等效的，任何实验无法将二者区分开来。

相对论时空观

在相对论中，空间被拓展到了时空观念，我们所讨论的不再是三维空间而是加入了时间的四维时空。这也要求我们引入全新的数学框架来去研究新的四维时空，也就是张量。（我们并不对于张量这个数学工具本事作过多的展开，书和ppt对于这个数学公式本身有一定的介绍）

相对论中，给出了全新的四维时空间隔

$$ds^2 = g_{\mu\nu} dx^\mu dx^\nu$$

这是相对论中的第一个不变量，不同的坐标系，对于 ds^2 的度量是一致的。

在这个方程中 $g_{\mu\nu}$ 是一个对称的 4×4 张量，称为四维时空的度规。 $\{x^\mu\} = \{x^1(=x), x^2(=y), x^3(=z), x^4(=ct)\}$ 是描述时空的四个维度。对于不习惯张量的同学，这个式子实际上就是 $ds^2 = \sum_{\mu,\nu=1}^4 g_{\mu\nu} dx^\mu dx^\nu$

下面介绍两种特殊的度规表示两种特殊的时空形式。

闵可夫斯基度规

闵可夫斯基度规描述了平直时空下的时空性质，因此也可以称为平直度规或者线性度规。

$$g_{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

将该度规带回到时空间隔的公式中，可以得到

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 - c^2 dt^2$$

我们会发现这完全符合我们在狭义相对论中讲到的传播方程的形式。

在平直度规下的时空观中，没有发生时空弯曲，也就是说曲率张量 $\Gamma_{\mu\nu}^\alpha$ 是零，两点之间的最短距离仍是直线。但请注意我们所讲的没有引力导致的时空弯曲并不是说没有引力，加速的非惯性参考系等效到局部没有引力场后就可以说度规就是平直的。

爱因斯坦引力场方程

当在引力或加速效应导致时空弯曲时，一个最直观的变化就是两个点之间的最短距离不再是我们通常理解的直线了，两点之间的直线发生了扭曲。在这里首先介绍两个张量。

克里斯多菲张量： $\Gamma_{\mu\nu}^\alpha$ ，描述了在弯曲时空中矢量或张量如何进行平移操作。

黎曼曲率张量： $R_{\sigma\mu\nu}^\alpha$ ，描述了时空弯曲的程度。当曲率张量为零时，说明所处的时空是平直的。

有了这两个张量，我们就可以很好地描述弯曲的相对论时空。在这样的时空下，两点之间最短距离的“直线”轨迹被扭曲为

$$\frac{dx_\alpha}{ds^2} + \Gamma_{\mu\nu}^\alpha \frac{dx_\mu}{ds} \frac{dx_\nu}{ds} = 0$$

我们称之为测地线方程

引力场方程：

$$R_{\mu\nu} - \frac{1}{2}g_{\mu\nu}R = \frac{8\pi G}{c^4}T_{\mu\nu}$$

这些内容我们应该是不在数学上要求的，核心是了解我们是如何来描述弯曲时空的。

施瓦西度规

施瓦西度规描述了一个孤立、静止、球对称的质量体对于周围时空的影响。这样的模型假设天然适用于我们对于天体问题的研究。

施瓦西在给出了这种条件下的爱因斯坦方程的一个精确解
其中

$$ds^2 = - \left(1 - \frac{2GM}{rc^2}\right) c^2 dt^2 + \left(1 - \frac{2GM}{rc^2}\right)^{-1} dr^2 + r^2 (d\theta^2 + \sin^2 \theta d\phi^2)$$

注意，这里的四个维度是基于球坐标的。这个解的各项系数我们不进行深入的探讨。但这里注意两个特殊的半径

$$r_s = \frac{2GM}{c^2} \quad r_0 = 0$$

其中 r_s 表示相应的黑洞视界， r_0 则表示真实的物理发散的奇点

小结

由于编者也并不太懂广义相对论，因此以上的讲解与总结是有限的。本章节的重点并不在于计算，而在于一些概念的理解。重点包括**两个基本假设、相对论全新的时空观、对弯曲时空的描述**，考试时更加考验大家语言文字的能力。

量子波动力学简述

量子力学有一个核心议程叫波粒二象性，下面简述波动力学。

*0.简述历史

先来简单梳理一下量子力学发展时间线：

- 1900年普朗克提出"量子"来解释他的黑体辐射能量分布曲线；
- 1905年爱因斯坦提出了"光子"并同年解释了光电效应；
- 1913年玻尔提出了具有"定态"和"频率条件"的原子模型，解释了氢原子的线状光谱；
- 1923-24年康普顿通过X射线与电子的散射实验，确证了光子假说；

以上都是"粒子派"取得的胜利，接下来是重点。

- 1924年德布罗意提出了物质波的概念；
- 1927年戴维森和革末用电子散射实验验证了电子的波动性；
- 同年G.P汤姆孙完成电子衍射实验，观察到同心圆的电子波衍射图样；
- 1925年海森堡采用矩阵描述物理量；
- 1926年薛定谔基于德布罗意的物质波思想，提出了薛定谔方程，建立了波动力学；
- 波恩诠释了波函数的内涵，即其模长的平方正是概率密度；
- 1927年海森堡提出了不确定性原理；
- ...1961年电子波双缝干涉实验成功，得到了与杨氏干涉类似的结果；

按照课本的大概要求，我们将把重点放在物质波、薛定谔方程等议题上。

1.物质波

德布罗意受到光量子的启发，将波粒二象性推广到 $m \neq 0$ 的粒子上。他认为自由粒子作为"物质波"也具有自由波动形式，能量 E 、动量 p 分别与频率 ν 、波长 λ 保持关系：

$$\text{Planck关系: } E = h\nu = (2\pi\hbar) \cdot (\omega/2\pi) = \hbar\omega$$

$$\text{Einstein关系: } p = \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi\hbar}{2\pi/k} = \hbar k$$

$$\text{自由波形式: } \Psi = \Psi_0 e^{i(kx - \omega t)}$$

考虑到稳定轨道中电子的物质波满足驻波关系： $2\pi r = n\lambda$ 即轨道长度必须是完整波长的整数倍。运用这组关系，容易得到：角动量满足 $L = pr = \frac{h}{\lambda} \cdot \frac{n\lambda}{2\pi} = n\hbar$ ，而这恰是玻尔的角动量量子化观点。

2.薛定谔方程的建立

2.1引入算符的思想：

量子力学中一个重要的认识是：从一个量子态出发，利用算符建立一个讨论的空间的基。这个思想有些

迷惑但实际上经典的力学中也有这样的运用。比如讨论经典力学体系时，常常建立拉格朗日量 L 和哈密尔顿量 H ，而当需要某个物理量时可以通过一个算子把它从这个包罗万象的“状态”中取出来。以最简单的拉格朗日量为例：

$$L = \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{x}_i^2 - V$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} &= m_i \dot{x}_i = p_i \\ \frac{\partial L}{\partial x_i} &= \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} \right) = \dot{p}_i \\ \therefore \hat{p}_i &= \frac{\partial}{\partial \dot{x}_i}, \hat{\dot{p}}_i = \frac{\partial}{\partial x_i} \end{aligned}$$

在量子力学中只需要将算符与量子态结合，来对所欲的力学量进行研究。

2.2薛定谔方程：

自由粒子满足德布罗意的一维波形式： $\Psi(x, t) = \Psi_0 e^{i(kx - \omega t)}$

其无势约束，仅考虑动能： $E = \frac{p^2}{2m}$

利用德布罗意波的关系重写为：

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

不难进行带入验证：

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = E - \frac{p^2}{2m} = 0$$

推广到空间中即可以获得著名的方程：

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t)$$

既然在自由状态下仅考虑动能，那么在有势场作用下的时，是否仅需要在等式的右边添加一个表达势能的项：

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{x}, t) \Psi(\mathbf{r}, t)$$

这就是著名的**薛定谔方程**。

薛定谔将不含时的方程运用到氢原子上(以及一维谐振子)，解得氢原子的能谱 $E_n =$

$-\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{E_1}{n^2}$,与玻尔的理论达成了一致。于是被认为是有效的。然而实际上薛定谔的方程是滑雪时猜的,他也不会求氢原子的波函数在 $R(r)$ 变量上的解,但他往哈密顿力学上凑了一下,于是大家都信了他。

3.波恩对波函数的解释

*3.0为什么波函数的模方是一个密度?

观察薛定谔方程,我们做两件事:1.把波函数取共轭左乘在原函数上;2.对原方程取共轭后把波函数左乘在原方程上。得到:

$$\begin{aligned} i\hbar\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Psi^*\nabla^2\Psi + V\Psi^*\Psi \\ -i\hbar\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Psi\nabla^2\Psi^* + V\Psi\Psi^* \end{aligned}$$

我们发现:当上式减去下式,1.势能项是一个实函数,共轭不变,乘上波函数的模方后上下式的都一样;2.等式左边恰好是一个实函数 $\Psi^*\Psi$ 对 t 求偏导的两项。故:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\Psi^*\Psi) = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Psi^*\nabla^2\Psi - \Psi\nabla^2\Psi^*)$$

注意到: $\nabla \cdot (a\nabla b) = \nabla a \cdot \nabla b + a\nabla^2 b$, $\nabla \cdot (b\nabla a) = \nabla b \cdot \nabla a + b\nabla^2 a$ 。可以看出:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Psi^*\Psi) = \frac{i\hbar}{2m}\nabla \cdot (\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*)$$

这是一个形如 $\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}$ 的描述密度随时间变化的方程。

可以看到,实函数密度: $\rho = \Psi^*\Psi = \|\Psi\|^2$ 是波函数的模的平方,流量 $\mathbf{J} = \frac{-i\hbar}{2m}(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*)$ 。在流体和电磁学里有很多类似的方程。所以薛定谔一开始认为这是某种很确切的电荷或质量的密度。但这个波函数可以非常大范围地扩散,实验中电子并没有变得非常宏大,所以需要另一种解释

3.1波函数的模方是一个**概率密度**:

波恩在研究电子的碰撞理论时受到了爱因斯坦的启发:"光强正比于光子的流量",结合经典光学的观点:"光强正比于电磁波电场振幅的平方",这意味着"光子出现在某处的概率与电场振幅的平方成正比"。他敏锐地意识到薛定谔波函数的模有着类似的作用,(虽然一开始错误地直接把模当作概率),后很快地得出了正确的结论,即电子处于某个状态 $(\mathbf{R}, t)$ 的概率密度为:

$$f_p(\mathbf{r}, t) = \Psi^*\Psi = \|\Psi\|^2$$

而这要求一个归一化条件:

$$\int_{\Omega} \Psi^*\Psi d\tau = 1$$

根据这个诠释，有一个认识：波函数 Ψ 是不可观测量，而 $\|\Psi\|$ 则代表的概率幅，所以给它乘上一个相位 $e^{i\theta}$ 不会改变观测结果。值得注意的是，这个积分可以被看做一种"内积"，于是波函数必须在一个总存在内积的函数空间上。

3.2 解释物质波的相干叠加

以电子双缝干涉为例子，按照电子一个一个地通过，其本来不会发生干涉。然而从哪个缝穿过本身是不确定的，所以穿过的电子是两种态的"叠加"，其波函数的形式是如何的？

首先，薛定谔方程是线性的，如果有两个解 Ψ_1, Ψ_2 ，其线性组合 $C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2$ 也会满足原方程。猜测叠加波函数的形式类似：

$$\tilde{\Psi} = \Psi_1 + \Psi_2$$

根据波恩的诠释，可以考虑其概率密度来分析叠加效果：

$$\tilde{\rho} = \tilde{\Psi}^* \tilde{\Psi} = \|\Psi_1\|^2 + \|\Psi_2\|^2 + \Psi_1^* \Psi_2 + \Psi_2^* \Psi_1$$

后两项是共轭的，得到一个实数，其中蕴含着相位差，也就是影响干涉屏上亮暗纹分布的因子。而这能够很好地解释电子双缝干涉的现象。

同时我们可以得到一个认识，那就是波函数的线性组合还是一个波函数，这被称为"态叠加原理。故波函数在一个对线性组合"封闭"的空间上。同时新的波函数要满足归一化条件：

$$\int_{\Omega} \left\| \sum_i C_i \psi_i \right\|^2 d\tau = 1$$

如果波函数相互正交，即 $\|\sum \psi\|^2 = \sum \|\psi\|^2$ ，那么一定有 $\sum C^2 = 1$ 。

同时存在"内积"和"线性相加封闭"的函数空间，也就是形式理论中提到的希尔伯特空间 $\mathcal{H}$ 。

4. 薛定谔方程的应用

4.1 算符形式的薛定谔方程：

- 定义哈密尔顿算符： $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}$ ，作用后得到能量。
- 一维位置算符： $\hat{x} = x$ ，这个很直观作用后得到一个位置。
- 一维动量算符： $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ ，其平方 $\hat{p}^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ (这里其实有讨论空间，但暂时搁置)。
- 能量算符： $\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ ，作用后也会得到能量。

可以简单地重写薛定谔方程：

$$\hat{E}\Psi = \hat{H}\Psi$$

4.2 定态薛定谔方程：

薛定谔在一开始提出方程的时候就是不含时的，在解释很多现象时都用的是定态方程。当势场仅与位置相关，与时间无关时，此时：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}, t)$$

左边算符对时间求微分，右边算符仅跟位置有关。此时可以考虑将变量分离 $\Psi = \psi(\mathbf{r})\phi(t)$ 。将其带回方程中：

$$[i\hbar \dot{\phi}(t)]\psi(\mathbf{r}) = \phi(t) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \right]$$

分离变量：

$$\lambda = \frac{i\hbar \dot{\phi}(t)}{\phi(t)} = \frac{\psi(\mathbf{r})}{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})}$$

这是一个常数，因为其既与空间无关，也与时间无关。观察到 ϕ 被一个能量算子作用，可以知道 $\lambda = E$ ，那么可以得到两个方程：

$$\begin{cases} i\hbar \dot{\phi}(t) = E\phi(t) \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \end{cases}$$

可以解出时间项 $\phi(t) = Ce^{-iEt/\hbar}$ 。后一个方程是不含时的定态方程，应用丰富。

4.3 无限深一维方势阱：

理想情况下，一维无限深势力阱体系的势能函数：

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x \in [0, a] \\ +\infty & x < 0, x > a \end{cases}$$

解：

考虑 $[0, a]$ 定态薛定谔方程：

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

这是一个二阶线性微分方程，解得： $\psi_1(x) = \exp(\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mEx})$, $\psi_2(x) = \exp(\frac{-i}{\hbar} \sqrt{2mEx})$ ，可以得到通解 $\psi(x) = C_1\psi_1(x) + C_2\psi_2(x)$ 。

注意，由于粒子无法跨越无限深的势场边界，在 $V(x) = +\infty$ 处，波函数必取零。由波函数连续性，带入边值条件： $\psi(0) = \psi(a) = 0$

$$\psi(0) = 0 \Rightarrow C_1 + C_2 = 0 \Rightarrow \psi(x) = C \sin\left(\frac{\sqrt{2mEx}}{\hbar}\right)$$

$$\psi(a) = 0 \Rightarrow \sin\left(\frac{\sqrt{2mEa}}{\hbar}\right) = 0 \Rightarrow \frac{\sqrt{2mEa}}{\hbar} = n\pi \quad (n \in \mathbb{N}^+)$$

于是得到能量分布:

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (n \in \mathbb{N}^+)$$

最后归一化波函数:

$$C_n^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{\sqrt{2mEx}}{\hbar}\right) dx = C^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}\right) dx = 1$$

得到: $C_n = \pm \sqrt{2/a}$ 。以及 E_n 能量态时位置波函数的形式: $\psi_n(x) = \sqrt{2/a} \sin(\frac{n\pi x}{a})$ 。乘上时间项的单位解 $e^{-iEt/\hbar}$ 即可得到波函数 $\Psi_n(x, t)$ 。注意这里把“ $\pm \sqrt{2/a}$ ”的符号交给时间项那边去了。我们反思一下, 这里的波函数 $\psi_n(x)$ 的含义是: 确定能量状态后位置的波函数。如果用形式理论的话来说就是: 某个能量本征态在位置基矢的展开。即:

$$|E_n\rangle = \hat{I}|E_n\rangle = \int_0^a (|x\rangle\langle x| dx) |E_n\rangle = \int_0^a \langle x|E_n\rangle dx |x\rangle = \int_0^a \psi_n(x) dx |x\rangle$$

由此我们可以计算出能量定态下的位置、动量以及能量的期望值:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_0^a \psi_n^*(x) \psi_n(x) x dx = \frac{2}{a} \int_0^a x \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx = \frac{a}{2} \\ \langle p \rangle &= \int_0^a \psi_n^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) \psi_n(x) dx = \dots \int_0^a \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx = 0 \\ \langle E \rangle &= E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (\text{此时的能量处于定态}) \end{aligned}$$

非常好的是, 位置和动量都与能量定态的选取无关。实际上对于非简并(就是本征值与本征态一一对应的)定态, 动量期望都为0; 而对于对称势阱来说, 位置期望会在其空间的中间。

4.4 一维有限方势阱:

考虑一个理想的有限深对称方势阱。

$$V(x) = \begin{cases} 0 & |x| \leq \frac{a}{2} \\ V_0 & |x| > \frac{a}{2} \end{cases}$$

解: 写出定态薛定谔方程:

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) & |x| \leq \frac{a}{2} \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V_0 \psi(x) = E\psi(x) & |x| > \frac{a}{2} \end{cases}$$

从第一个方程我们解得:

$$\psi(x) = C_1 \exp\left(\frac{i\sqrt{2mEx}}{\hbar}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{i\sqrt{2mEx}}{\hbar}\right)$$

同理我们从第二个等式可以算得(注意波函数得上界限制):

$$\psi(x) = \begin{cases} A \exp\left(\frac{i\sqrt{2m(E-V_0)x}}{\hbar}\right) & x < -\frac{a}{2} \\ B \exp\left(-\frac{i\sqrt{2m(E-V_0)x}}{\hbar}\right) & x > +\frac{a}{2} \end{cases}$$

利用 $\psi(x)$ 在 $x = \frac{a}{2}, x = -\frac{a}{2}$ 处得连续性, 带入进行计算, 可以求出系数得关系以及本征值 E 。其中有 $C_1 = \pm C_2$ 。再代入归一化分别求解。当两项相等:

$$\psi(x) = C \cos\left(\frac{\sqrt{2mEx}}{\hbar}\right) \quad |x| \leq \frac{a}{2}$$

这是一个偶函数, 我们认为整体也是偶函数, 令 $A = B$, 由于 A 与 C 有关系, 加上归一化的方程可以求出波函数。其相反的 $C_1 = -C_2$ 时则是奇函数, 则相应地令 $A = -B$:

$$\psi(x) = C \sin\left(\frac{\sqrt{2mEx}}{\hbar}\right) \quad |x| \leq \frac{a}{2}$$

这里值得注意的是, 在经典体系中, 如果能量不够, 势垒是不可越过的。但在求解的过程中发现: 即使能量低于势能, 波函数在有限势垒的空间中不为零, 这意味着粒子有概率分布到那些空间中:

$$\rho(x_0)dx = \|\psi(x_0)\|^2 dx = A^2 \exp\left(\frac{2\sqrt{2m(V_0 - E)x}}{\hbar}\right) dx$$

这就是所谓的"量子隧道效应"。

另外, 如果势能不是对称分布的, 那么波函数的形式不会变, 依然是分为三段进行讨论, 只是系数的求解变得更加复杂了。这导致位置的期望并不能直接取中点0, 但有一点可以确定的是不简并的定态的动量的期望总是为0, 能量的期望也由于采用能量定态可以在系数求解中获得。(出得好难, 不会做 ✖)

4.5 方势垒的反射与穿透:

考虑一个势垒挡在中间:

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & x \in [0, a] \\ 0 & else \end{cases}$$

我们仅考虑能量不足以直接越过势垒的情况来体现现象, 列出定态方程:

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) & else \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V_0 \psi(x) = E\psi(x) & x \in [0, a] \end{cases}$$

其形式与上面基本一样, 也分为三段:

$$\begin{cases} A_i \exp(\frac{i\sqrt{2mE}}{\hbar}) + B_i \exp(-\frac{i\sqrt{2mE}}{\hbar}) & \text{else (负区间为1, 正区间为2)} \\ C_1 \exp(\frac{i\sqrt{2m(E-V_0)}x}{\hbar}) + C_2 \exp(-\frac{i\sqrt{2m(E-V_0)}x}{\hbar}) & x < -\frac{a}{2} \end{cases}$$

求解也是一样，用连续性加上归一化，把系数和能量本征态值出来。而且这里也有"量子隧道效应"，能量不足以越过势垒的粒子也有一定概率能够穿越势垒。

更进一步地，定义了反射系数 $R = \frac{\|B_1\|^2}{\|A_1\|^2}$ 和透射系数 $T = \frac{\|A_3\|^2}{\|A_1\|^2}$ 。其意义是直观的： T 向后传播的"强度"比上向前发出的"强度"； R 穿过势垒继续向前传播的"强度"比上向前发出的"强度"。而且很符合直觉的： $T + R = 1$ 。

如果能量高于势垒，方程的结构不会改变。同样地，粒子也会有一定概率停留在势垒的左边，即使它的能量足以越过势垒。

*4.6 一维谐振子:

考虑到简谐振子经典方程具有 $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$, 其势能容易写出:

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

再加上能量本征值 $E = \hbar\omega$, 将其带入到定态薛定谔方程中:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \psi(x) = E\psi(x) = \hbar\omega \psi(x)$$

这个波函数形式比较复杂，但谐振子能量的形式很特别, 值得记住:

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

即使取 $n = 0$, 谐振子也具有能量，这个能量被称为零点能 $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ 。量子场论的后来者说这是由于"真空的波动"，其实这正反映着这个发现对后来量子微扰论的推动。

*4.7 氢原子

考虑库伦势:

$$V(r) = -\frac{e^2}{r}$$

可以写出定态薛定谔方程:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{r} \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) = \hbar\omega \psi(\mathbf{r})$$

这个偏微分方程的求解完全超出要求。实际上也完全超出了薛定谔一开始的数学能力。他想到对 $\psi(\mathbf{r})$ 做变量分离(令 $\psi(\mathbf{r}) = f(r)g(\theta)h(\phi)$), 将 ∇ 算子变为球坐标的形式。但他最后没有求出来波函数在变

量 r 上的解的形式，在后来有了希尔伯特和柯朗的教科书的帮助才求出。

但这完全足够算出能量本征值了：

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}$$

这跟玻尔的理论达成了一致。同时薛定谔的发现影响深远。

比如揭示了简并度，主量子数 n 由角量子数 l 和磁量子数 m 约束 $n = l + n_r + 1$,有范围：

$$\begin{cases} 0 \leq l \leq n - 1 \\ -l \leq m \leq l \end{cases}$$

也就是说一个 n 可以对应多组 (l, m) 。而能量的取值与 n^2 直接相关。

总简并度(一个能量本征态对应的不同量子态)可以这样计算，即对于一个角量子定态 $||l|| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ 对应 z 轴上的离散投影有范围 $\{-\hbar m | m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l\}$,即有着 $2l+1$ 个简并态。

$$N_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

同时也启迪了电子云的原子结构，因为其概率密度的特性：

$$\begin{aligned} \rho(r)dr &= |f_{nl}(r)|^2 r^2 dr \\ \rho_{lm}(\theta, \phi)d\Omega &= N_{lm} P_l^m[\sin(\theta)]^2 d\Omega \end{aligned}$$

其中 N_{lm} 是一个归一化系数，而 P_l^m 是一个关联勒让德多项式,其来自勒让德多项式：

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x)$$

而勒让德多项式 P_l 是一个特殊的二阶线性微分方程的解：

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{d}{dx} P_l(x) \right] + l(l+1) P_l(x) = 0$$

而其出现在这里的原因是求解球对称的库伦势导出的薛定谔定态方程中的角变量部分会变化得到勒让德方程。

有了概率分布于是我们得到了电子云图。而其他部分的讨论暂时略去了。

测量与算符

测量和算符是量子力学中不可分割的两个核心概念，我决定把这两个概念联系在一起讲述。

测量

量子力学中，测量是指用服从经典规律的**仪器**对服从量子规律的**量子客体**的某个力学量进行一次观测。

算符

算符(operator) 是量子力学中的一种操作，从物理意义上讲，算符和测量相对应；从数学上讲，它的性质与矩阵比较相似（但是不一定是矩阵）。通俗理解，算符是可以对所作用的部分进行某种操作的东西。算符有线性可加性，可逆性。（书上有，不抄了）

最重要的是，某些情况下，算符有不可对易性 $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$ （这是量子力学的核心概念，因为从物理上看，两个算符不可对易，意味着这两个力学量不可以同时测准，如果两个算符可对易，那么这两个力学量可以同时测准）。

厄米算符。厄米算符是满足特殊性质的一系列算符。厄米算符的数学定义是，对于任意波函数 $\Psi(r), \Phi(r)$ ，算符 $\hat{A}$ 是厄米的，等价于：

$$\int \Psi^*(\mathbf{r})[\hat{A}\Phi(\mathbf{r})]d\tau = \int [\hat{A}\Psi(\mathbf{r})]^*\Phi(\mathbf{r})d\tau$$

或者用狄拉克符号（可以看后面的内容了解）可以写成：

$$\langle \Psi | \hat{A} | \Phi \rangle = \langle \hat{A} \Psi | \Phi \rangle$$

物理实验中能观测的力学量，所对应的算符都是厄米算符。由于每一种经过测量而得到的物理量都是实值的，所以，可观察量 $\hat{O}$ 的期望值 $\langle \hat{O} \rangle$ 必须是实值：

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \hat{O} \rangle^*$$

对于任意量子态 $|\psi\rangle$ ，上述关系都成立，期望值用狄拉克符号表示为：

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle^*$$

根据伴随算符（厄米共轭）的定义，假设 $\hat{O}^\dagger$ 是 $\hat{O}$ 的伴随算符，则内积的复共轭定义为：

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle^* = \langle \psi | \hat{O}^\dagger | \psi \rangle$$

将伴随算符的定义代入期望值实值条件中：

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{O}^\dagger | \psi \rangle$$

重排上式得：

$$\langle \psi | (\hat{O} - \hat{O}^\dagger) | \psi \rangle = 0$$

由于该关系对于任意量子态 $|\psi\rangle$ 都必须成立，我们得出算符本身的等式：

$$\hat{O} = \hat{O}^\dagger$$

因此，厄米算符对应的矩阵是厄米矩阵。即矩阵 **A** 必须等于其**共轭转置**（Conjugate Transpose，记为 $\mathbf{A}^\dagger$ ）的矩阵：

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}^\dagger$$

测量的定性分析

量子力学的一个基本假定是，测量某一力学量 $\hat{O}$ 时，所有可能用经典仪器读出的值，都是相应的厄米算符 $\hat{O}$ 的本征值。在进行一个确定的测量之前，该体系的波函数 Ψ 是算符 $\hat{O}$ 的所有本征函数 $\{\psi_n\}$ 的一个线性组合，即

$$\Psi = \sum_n C_n \psi_n$$

并且有 $\hat{O}\psi_n = \lambda_n\psi_n$. 在做测量时，人们总是读出力学量 $\hat{O}$ 的一个确定的本征值 λ_m . 在此测量之后，其它测量之前，体系的波函数变到并且保持为 ψ_m . 形象地讲，测量力学量 $\hat{O}$ 使得体系的波函数 Ψ **塌缩**到某一个确定的本征函数 ψ_m 去了。而相应的展开系数 C_m 的绝对值的平方 $|C_m|^2$ 被解释作 ψ_m 出现在 Ψ 的几率。值得强调的是，根据上述理论，在波函数塌缩发生以后，再次对于体系重复力学量 $\hat{O}$ 的测量，将只会得到读数 λ_m 了。

测量的定量计算

使用某个经典仪器，对量子客体的某个力学量进行一次测量，数学上就是将这个力学量的算符作用于量子客体的波函数上。常见算符如下：

算符名称	坐标表象下的算符	动量表象下的算符
坐标算符 $\hat{X}$	x	$i\hbar \frac{\partial}{\partial p}$
动量算符（ i 方向分量） $\hat{p}_i$	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i}$	p_x
动量算符（矢量） $\hat{\mathbf{p}}$	$-i\hbar \nabla$	$\mathbf{p}$
动能算符 $\hat{T}$	$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$	$\frac{p^2}{2m}$
哈密顿量算符 $\hat{H}$	$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$	$\frac{p^2}{2m} + V\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p}\right)$

定量计算之前，我们必须得到本征函数。本征函数系可以通过解薛定谔方程得到（这部分内容在“量子力学的波动理论”中讲述），每个本征值对应着一个或几个本征函数（若不是只有一个本征函数，则称这种本征态是简并的）。本征函数满足正交性和简并性。

下面这部分内容涉及狄拉克记号且不好避免，可以先看后面关于狄拉克记号的讲解。

正交性：

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{mn}$$

上式中的 δ_{mn} 是克罗内克(Kronecker)记号，当且仅当 $m = n$ 时 $\delta_{mn} = 1$ ，其他情况下均为0。

完备性（这个式子书上写错了，请注意右边应该是一个单位算符）：

$$\sum_{n=1}^N |\psi_n\rangle \langle \psi_n| = \hat{I}$$

这个性质没有那么显然，但是也是很好证明的。读者可以自行证明。

下面我们假设已知波函数、本征函数和力学算符，要对该力学量进行测量。

首先，已知波函数和本征函数，将波函数在本征函数上展开，可以得到展开系数：

$$C_n(t) = (\psi_n(x), \Psi(x, t)) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \Psi(x, t) dx$$

根据展开系数，测量得到本征值 λ_n 的概率 P_n 为：

$$P_n = |C_n(t)|^2 = \left| \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \Psi(x, t) dx \right|^2$$

本征值 λ_n 就是本征波函数的测量值：

$$\lambda_n = (\psi_n(x, t), \hat{A} \psi_n(x, t)) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x, t) (\hat{A} \psi_n(x, t)) dx$$

测量某力学量的期望是：

$$\langle \hat{A} \rangle = (\Psi(x, t), \hat{A} \Psi(x, t)) = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) (\hat{A} \Psi(x, t)) dx$$

从离散谱到连续谱

上面讨论的内容都是离散谱（即本征态是离散的，由量子数控制；典型的例子是Bohr氢原子能谱，一维谐振子，无穷深势阱中的束缚粒子等等），而在一些情况下，测量的结果是连续的（比如自由粒子），对于连续谱的情形，我们只需要把求和改为积分即可。

量子态仍然是不同本征态的线性组合：

$$\varphi = \int c_\lambda \varphi_\lambda d\lambda$$

本征函数之间满足：

$$\int \varphi_{\lambda}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r}) d\tau = \delta(\lambda - \lambda')$$

概率幅的计算公式：

$$c_{\lambda} = (\varphi_{\lambda}, \varphi) = \int \varphi_{\lambda}^* \varphi d\tau$$

概率密度必须满足归一化条件：

$$\int |c_{\lambda}|^2 d\lambda = 1$$

这些内容和离散的情况都可以一一对应，不言而喻。

表象

量子力学中，一个量子态 ψ 处于一个抽象的希尔伯特空间中，我们需要找到一组基底来描述这个量子态，正如我们在线性代数中找到一组基底来描述一个矢量一样。**表象** (Representation) 即是描述量子态和力学量（算符）所选取的“特定坐标系”。不同的表象对应于选择不同的可观测量的本征态作为基底。

狄拉克记号

用狄拉克记号表示量子态。一个量子态在不同表象下的波函数是不一样的，为了得到一个统一的表示，我们引入狄拉克记号。某量子态可以记作 $|\psi\rangle$ ，这个表达式是不区分表象的。在选定一组基矢 $\{|u_n\rangle\}$ 后，抽象的量子态 $|\Psi\rangle$ 可以表示为：

$$|\Psi\rangle = \sum_n C_n |u_n\rangle$$

其中，展开系数 C_n 就是态矢 $|\Psi\rangle$ 在该表象下的分量（或**概率幅**）。在有限维空间中，这可以看作一个列向量。

$$|\Psi\rangle \leftrightarrow \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

狄拉克记号和波函数的关系。 狄拉克记号 $|\psi\rangle$ 不区分表象，而波函数是和表象相关的。这两者的关系如下，如果 $\psi(x, t)$ 是坐标表象下的波函数，那么 $\psi(x, t) = \langle x | \psi \rangle$ ，如果 $\phi(p, t)$ 是动量表象下的波函数，那么 $\phi(p, t) = \langle p | \psi \rangle$ 。

用狄拉克记号表示内积。 $\langle \Phi | \Psi \rangle$ 代表量子态 $|\Phi\rangle$ 和 $|\Psi\rangle$ 之间的**重叠程度**。在坐标表象中，它对应于一个积分：

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \int \Phi^*(x) \Psi(x) dx$$

表象变换

我们以坐标表象向动量表象变换为例。根据完备性关系： $\hat{I} = \int |x\rangle \langle x| dx$ ，我们把它插入进去，如下：

$$\Phi(p) = \langle p | \Psi \rangle = \langle p | \left(\int_{-\infty}^{\infty} |x\rangle \langle x| dx \right) | \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{\langle p | x \rangle \langle x | \Psi \rangle}_{\text{变换核 } \Psi(x)} dx$$

变换核 $\langle p | x \rangle$ 是动量本征态 $|p\rangle$ 在位置表象下的波函数 $\Psi_p(x)$ 的复共轭（或反过来是位置本征态 $|x\rangle$ 在动量表象下的波函数 $\Phi_x(p)$ ）。

由于 $\langle x | p \rangle$ 是满足动量本征方程 $\hat{P} \langle x | p \rangle = p \langle x | p \rangle$ 的解，即平面波：

$$\langle x | p \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}$$

因此，变换核 $\langle p | x \rangle$ 为其复共轭：

$$\langle p | x \rangle = \langle x | p \rangle^* = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx/\hbar}$$

将变换核代入上式，我们得到波函数从 x 表象到 p 表象的变换公式：

$$\Phi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ipx/\hbar} \Psi(x) dx$$

由此可见，动量表象的波函数 $\Phi(p)$ 是坐标表象的波函数 $\Psi(x)$ 的傅里叶变换。

不确定性关系

量子力学可以严格证明（这个证明不难，读者可以自证），对于两个厄米算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ ，其对易关系满足 $[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}$ ，令 $\Delta\hat{A} = \hat{A} - \bar{A}$ ， $\Delta\hat{B} = \hat{B} - \bar{B}$ ，则有

$$\sqrt{(\Delta\hat{A})^2 \cdot (\Delta\hat{B})^2} \geq \frac{|\bar{\hat{C}}|}{2}$$

通常简记为

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{|\bar{\hat{C}}|}{2}$$

由于 $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$ ，代入上式，可以得到准确的位置和动量的不确定关系

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar/2.$$

练习题

1. 考虑一维无穷深势阱（势阱位于 $[0, a]$ ），计算粒子的波函数、位置的期望值、动量的期望值、能量的期望值。
2. 考虑一维势能函数如下：

$$V(x) = \begin{cases} V_1 & (x < -a/2) \\ 0 & (-a/2 \leq x \leq a/2) \\ V_2 & (x > a/2) \end{cases}$$

计算粒子的波函数、位置的期望值、动量的期望值、能量的期望值。

3. 证明以下对易关系（作业）：

$$[x, p_x] = [y, p_y] = [z, p_z] = i\hbar$$

4. 定义角动量算符如下：

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$$

定义在角动量平方算符如下：

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

证明角动量算符的对易关系：

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

并证明 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_x^2, \hat{L}_y^2, \hat{L}_z^2$ 都是对易的。（提示：根据定义展开，利用算符的性质证明。）

5. 证明厄米算符的本征值必为实数。
6. 证明厄米算符属于不同本征值的本征函数必然是正交的。

现代物理与AI:晶体衍射简述

1895年伦琴发现了X射线，这也打开了晶体衍射的新世界。

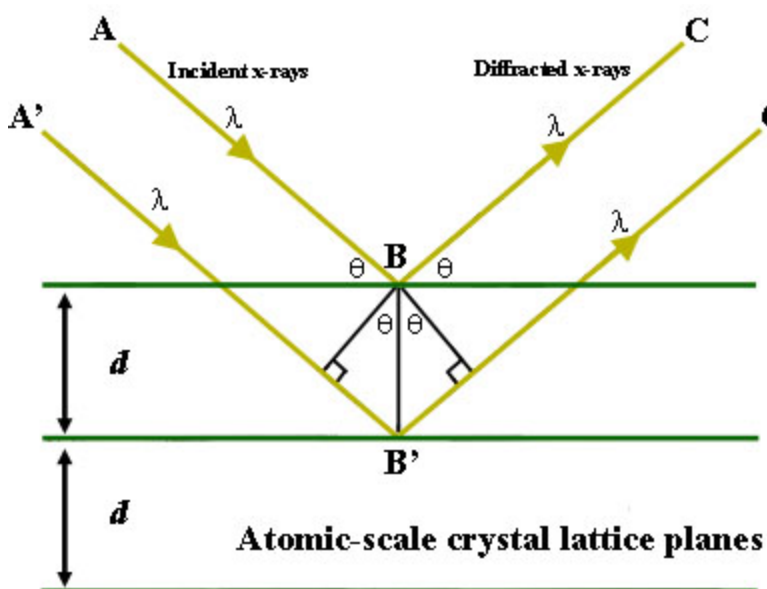
*0.简述历史

- 1895年伦琴发现X射线，引发了对其本质的讨论;
- 1912年马克斯·冯·劳厄和弗里德里希、克尼平将X射线通过硫酸铜晶体，在照相底片上观察到了X射线的衍射图样(劳厄斑)，证明了X射线是一种波长极短的电磁波，而且晶体内部具有周期排列的结构，提出了晶体衍射的劳厄理论，但非常复杂抽象;
- 布拉格父子提出了直观的物理模型解释了X射线在晶体中的衍射现象;
- 晶体学引入倒易空间和概率、统计方法，逐渐发展成熟;

其中的布拉格定律要求重点记忆。

1.布拉格定律

在应用更加严谨的数学模型之前，布拉格父子提出了直观的唯一理论，即布拉格定律。而建立该理论需要首先引入“平行晶面反射”的假设，即平行排列的原子组成了一个镜面，而X“光”会在此界面发生镜面反射。



布拉格定律示意图

不难计算出光程差： $\Delta s = 2d\sin(\theta)$ ，其中 d 表示两个平行晶面的间距。

考虑到反射的光线会干涉加强，所以光程差应当是波长的整数倍，得到：

$$2d\sin(\theta) = n\lambda, \quad n \in \mathbb{N}^+$$

其中 $n = 1$ 的一级衍射是最常讨论的。这个模型解释了X射线波长与晶体间距之间的线性同级关系，同时也揭示了发生现象需要小波长 $\lambda \leq 2d$ 和适合的角度。其简单直观的优点非常显著。布拉格父子也因此项成就荣膺1915年的诺贝尔物理学奖。

「局限性」：然而这仅仅揭示了衍射的几何条件，某些情况下，由于晶体内部另外的对称性，会发生「系统消光」，即对于某些平面衍射峰强度会变为0。下面简单地陈列一些常用结论。其中 (h, k, l) 参考下面的密勒指数。

晶格类型	面心立方	体心立方	简单立方
典型例子	Al, Cu, Ni, Ag	$\alpha - \text{Fe}, \text{Mo}, \text{Cr}, \text{W}$	Po
消光条件	(h, k, l) 奇偶混杂	$(h + k + l)$ 为奇数	不消光

下面做一道去年的例题：X射线(给了波长 λ)在镍晶体衍射，两个面分别是 $(1, 1, 0)$ 和 $(2, 0, 0)$ ，给定 $a = 0.35$ ，求 $\sin\theta$ 。

尝试解：镍晶体的晶格是面心立方，格子长度为 a 。这两个面的表示方法可以理解为一个法向量，即 $1 \cdot \frac{x}{a} + 1 \cdot \frac{y}{a} + 0 = n$ 和 $2 \cdot \frac{x}{a} + 0 + 0 = n$ 两个方程所代表的平行的平面系($n \in \mathbb{Z}$)。由此得到二平面系各自的相邻面的面间距,使用高中知识 $d_1 = \frac{(n+1-n) \cdot a}{\sqrt{1^2+1^2}} = \frac{a}{\sqrt{2}}$,同理 $d_2 = \frac{a}{2}$ 。由于镍晶体的晶格是面心立方，考虑消光条件，发现平面 $(1, 1, 0)$ 奇偶混杂，发生系统消光，无衍射峰。而将平面 $(2, 0, 0)$ 代入布拉格定律的条件有：

$$2d_2\sin(\theta) = a\sin(\theta) = k\lambda$$

求出所有情况($k \in \mathbb{N}^+$)即可。

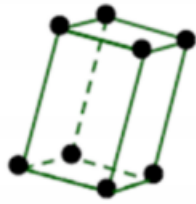
2.基本晶格结构

劳厄的实验和理论揭示了晶体内部周期性排列结构，所以科学家建立了三维的几何晶格理论，指出：晶体由一些完全相同的单位在三维空间中独立地无限周期排列组成。下面先做一个概念说明：

- 晶体：单晶体(光滑规则的凸多面体,符合晶面角守恒定律;固定的性质，如熔点;各向异性，如解理性)和多晶体(没有规则的外形;一定压强下有固定的熔点;总体各向同性);
- 晶体结构：分为“(布拉伐)晶格”和“基本单元”两部分;
- 基元(“basis”)：填充晶格的物理单元，举个例子：铜晶体的基元是 $1 \times \text{Cu}$ 原子，氯化钠晶体则是 $1 \times \text{Na}^+$ 、 $1 \times \text{Cl}^-$
- 格点(“lattice point”)：晶格中的点，代表该位置上具有相同的基元，一般是基元重心或其中的一个点。格点的总体叫做 **布拉伐(Bravais)晶格**，这种晶格的特点是每个点都有着同等的状态，周围情况是一致的;
- 晶格(“lattice”)：周期性的几何结构，像一个立体的网络，其重复单位的形状决定了不同的晶系。一般采用布拉伐的思想，即认为任何一种晶格都对应着14种布拉伐格子(分类如图)。此外根据原子的

种类的数量又可以分为：

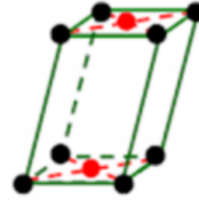
- i. 简单晶格：只有一种完全相同的原子构成，又分为简单立方晶格，面心立方晶格(Au, Ag, Cu)，体心立方晶格(碱金属)；
- ii. 复式晶格：晶体由不止一种原子组成，可以认为是各同种原子各自形成的简单晶格(子晶格)通过平移镶嵌在一起形成的；



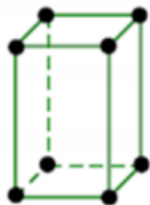
简单三斜
Simple Triclinic



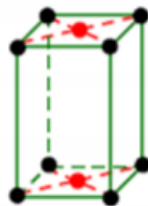
简单单斜
Simple Triclinic



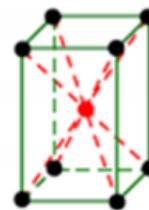
底心单斜
Base – centered
Monoclinic



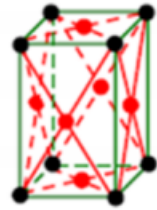
简单正交
Simple Orthorhombic



底心正交
Base – centered
Orthorhombic



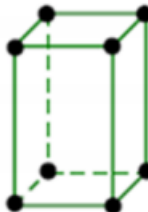
体心正交
Body – centered
Orthorhombic



面心正交
Face – centered
Orthorhombic



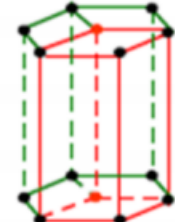
三角
Trigonal



简单四方
Simple Tetragonal



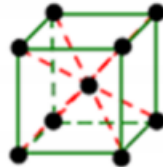
体心四方
Body – centered
Tetragonal



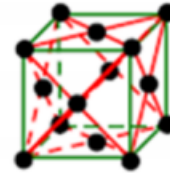
六角
Hexagonal



简单立方
Simple Cubic



体心立方
Body – centered
Cubic (BCC)



面心立方
Face – centered
Cubic (FCC)

- 原胞(“primitive cell”): 晶体构成的最小的重复单位, 选择不唯一, 形状一般为对称性较弱的平行六面体。有一种对称且唯一的选法是取最近邻点的中垂线围成的封闭立体, 叫做 *Wigner – Seitz* 原胞;
- 晶胞(“unit cell”): 又称单胞, 更加直观, 对称性更良, 便于理解的重复单位, 不一定最小, 可能含有多个原胞, 形状依照习惯来确定(参考上图);
- 晶体的结合: 晶体又可以按照结合力不同大致区分。
 - i. 离子晶体: 离子键结合, 导电性差, 熔点高, 硬度高, 膨胀系数小, 典型例子有 NaCl, MgO;
 - ii. 共价晶体: 共价键结合, 又称作原子晶体, 导电性差、熔点和硬度高, 典型例子有 C, Si, Ge, Sn;
 - iii. 范德华晶体: 范德华力结合, 又称分子晶体, 在低温下稳定, 熔点低, 典型例子有 O₂, N₂
 - iv. 金属键晶体: 有着游离的“电子气”, 具有较好的导电性, 典型例子是各类过渡金属和碱金属;
 - v. 氢键金属: 非金属性强的元素, 一般是 F, O, N 等元素, 和氢元素组成的化合物, 由于分子的极性, 正负电荷中心不重合, 具有饱和性, 典型例子有冰晶 H₂O, 以及一些铁电体、蛋白质、DNA。

3*倒易空间简述

3.1 实空间和倒易空间的定义:

晶体物理结构具有周期性的好特性, 因此电子云密度和离子实的势场也是周期函数。而为了对周期性晶体中的行为进行更加精确的描述, 引入了一个虚拟的数学的空间, 称之为“倒易空间”。其主要的思想是: 把周期变化的实空间映射为一系列离散格点(倒格点)。

对于三维正空间晶格, 选取原胞平行六面体的一个顶点的三条边作为基矢 $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$, 由原胞的最小平移周期性, 可以用一个离散线性空间来表示其上的格点, 即「实空间」 $\mathbb{O} = \text{span}\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$ 。对 $\forall \mathbf{d} \in \mathbb{O}$ 有:

$$\mathbf{d} = (\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3) \cdot (h, k, l)^T, \quad h, k, l \in \mathbb{Z}$$

如此一来, 很多跟晶体结构有关的函数 $\rho(\mathbf{r})$, 都是空间上周期的, 可以表示为:

$$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{d}) = \rho(\mathbf{r}), \quad \forall \mathbf{d} \in \mathbb{O}$$

而「倒易空间」是满足如下关系的一组基 $\{\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3\}$ 张成的「离散线性空间」 $\mathbb{G} = \text{span}\{\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3\}$, 其张成规则同实空间, 而这组基满足条件:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

其中的 δ_{ij} 在 $i = j$ 时取1其他时候取零。不难看到 $\mathbf{b}_1$ 与 $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 正交, 即存在共线关系 $\mathbf{b}_1 = \lambda_1 \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$, ($\lambda_1 \in \mathbb{R}$)。再代入上式的 $i = 1$ 可得到:

$$\lambda_1 (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi$$

由此可以解得 λ_1 , 另外两个基 $\{\mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3\}$ 亦同理, 形式如:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}$$

回想倒易空间的基，发现者符合所谓“对偶空间”的内涵，所以对倒易空间的第一个认识是一个线性空间，它与实空间“对偶地”结合成实数 2π 。

3.2 「密勒指数」的引入:

为了描述一组平行的格点组成的晶面，取在实空间内该晶面的法向量的坐标，化简为互质的三个整数 (h, k, l) 就是密勒指数。一种求取方法如下:首先求出晶面在基 $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$ 的各基向量上的投影得到三元整数组 (l_1, l_2, l_3) ,然后对其取倒数后乘上某个最小公倍数即可得到密勒指数。

$$(h, k, l) = \text{LCM}_{l_1 l_2 l_3} \cdot (l_1^{-1}, l_2^{-1}, l_3^{-1})$$

容易求出法向量:

$$\begin{aligned} \mathbf{n} &= (l_2 \mathbf{a}_2 - l_1 \mathbf{a}_1) \times (l_3 \mathbf{a}_3 - l_1 \mathbf{a}_1) \\ &= l_1 l_2 \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 + l_2 l_3 \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 + l_1 l_3 \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_3 \end{aligned}$$

考虑到考虑到实空间中晶面在基向量上的投影向量构成一个平行六面体，其有向体积: $\Omega = l_1 \mathbf{a}_1 \cdot (l_2 \mathbf{a}_2 \times l_3 \mathbf{a}_3)$,该混合积的取值在下标逆序数不变时不变。观察到:

$$\tilde{\mathbf{n}} = \frac{1}{\Omega} \cdot \mathbf{n} = \frac{1}{2\pi} \cdot (\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3) \cdot (l_1^{-1}, l_2^{-1}, l_3^{-1})^T$$

然后定义一个倒易空间中的向量 $\mathbf{g}_{hkl} = (\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3) \cdot (h, k, l)$,称之为倒格矢。

3.3倒格矢的性质:

实空间中的一组平行平面，由于法方向一致，其具有同样的密勒指数 (h, k, l) ，其相邻两个晶面的距离也一样，可以看作米勒指数的函数 $d_{h,k,l}$,而这些平面都被映射到倒易空间中同一个点，其倒格矢表示为 $\mathbf{g}_{hkl} = (\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3) \cdot (h, k, l)$ 。而这个倒格矢量具有非常重要的性质:

- 不难发现 $\mathbf{g}_{hkl}$ 与 $\tilde{\mathbf{n}}$ 共线，故 $\mathbf{g}_{hkl}$ 是实空间对应晶面的法向量;
- 倒易空间中的格子会形成原胞(由三个基形成的平行六面体,)，其有向体积 Ω_R 与实空间中的原胞有向体积 Ω 的满足关系: $\Omega_R \cdot \Omega = (2\pi)^3$ 。其求证大致:
 - i. 设分块矩阵 $\mathbf{A} = [\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$ 和 $\mathbf{B} = [\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3]$;
 - ii. 计算矩阵相乘 $\mathbf{C} = \mathbf{B}^T \mathbf{A}$ ，矩阵元 $c_{ij} = \mathbf{b}_i^T \mathbf{a}_j = \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_i^j$,故 $\mathbf{C} = 2\pi \mathbf{I}$,其中 $\mathbf{I}$ 是单位矩阵;
 - iii. 故 $\det(\mathbf{B}^T) \cdot \det(\mathbf{A}) = \det(\mathbf{B}) \cdot \det(\mathbf{A}) = (2\pi)^3$ ，回想有向体积的计算方法，既证;

- 倒格矢的模与晶面间距有关系： $\|\mathbf{g}_{hkl}\| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$,其证明如下：
 - 首先求出晶面族的方程。取法向量 $\mathbf{g}_{hkl}$,取实空间的向量 $\mathbf{r} = x\mathbf{a}_1 + y\mathbf{a}_2 + z\mathbf{a}_3$,其中 $x, y, z \in \mathbb{Z}$ 。由定义,则方程为: $\mathbf{g}_{hkl} \cdot \mathbf{r} = 2\pi(hx + ky + lz) = 2\pi n$ 。
 - 由于 (h, k, l) 是互素的,容易得到 n 可以取遍任何整数(可以搜索Bezout定理)。故其相邻的平行的晶面满足: $\mathbf{g}_{hkl} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = 2\pi$;
 - 然后可以取连接两个相邻平面的垂直的向量 $\tilde{\mathbf{d}}$,其平行于法向量,而其模指示着晶面间距。带入上面的可得 $\mathbf{g}_{hkl} \cdot \tilde{\mathbf{d}} = 2\pi = \|\mathbf{g}_{hkl}\| \|\tilde{\mathbf{d}}\| = \|\mathbf{g}_{hkl}\| d_{hkl}$, 既证;

用最后一个性质带入布拉格定律 $2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda$,同时带入波矢 $\|\mathbf{k}\| = \frac{2\pi}{\lambda}$ 可以得到另一个表达:

$$2\|\mathbf{k}\|\sin(\theta) = n\|\mathbf{g}_{hkl}\|$$

波矢 $\mathbf{k}$ 指示波的前进方向,那么参考1中的示意图,考虑 θ 的设置,又可以写作:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{g}_{hkl} = \frac{n}{2} \mathbf{g}_{hkl} \cdot \mathbf{g}_{hkl}$$

3.4倒易空间的物理意义:

回想3.1中提到的周期函数 $\rho(\mathbf{r})$,其可以是:格点密度,质量密度,电子云密度,离子实势场。由于其周期性,以及三维的独立性,在一个原胞内有傅里叶级数展开:($\mathbf{r} = x\mathbf{a}_1 + y\mathbf{a}_2 + z\mathbf{a}_3$,其中 (x, y, z) 连续取值。)

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \rho(x\mathbf{a}_1)\rho(y\mathbf{a}_2)\rho(z\mathbf{a}_3) \\ &= \sum_{-\infty}^{\infty} c_{x,n} e^{ink_1x} \sum_{-\infty}^{\infty} c_{y,n} e^{ink_2y} \sum_{-\infty}^{\infty} c_{z,n} e^{ink_3z} \\ &= \sum_{-\infty}^{\infty} c_n e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}} \end{aligned}$$

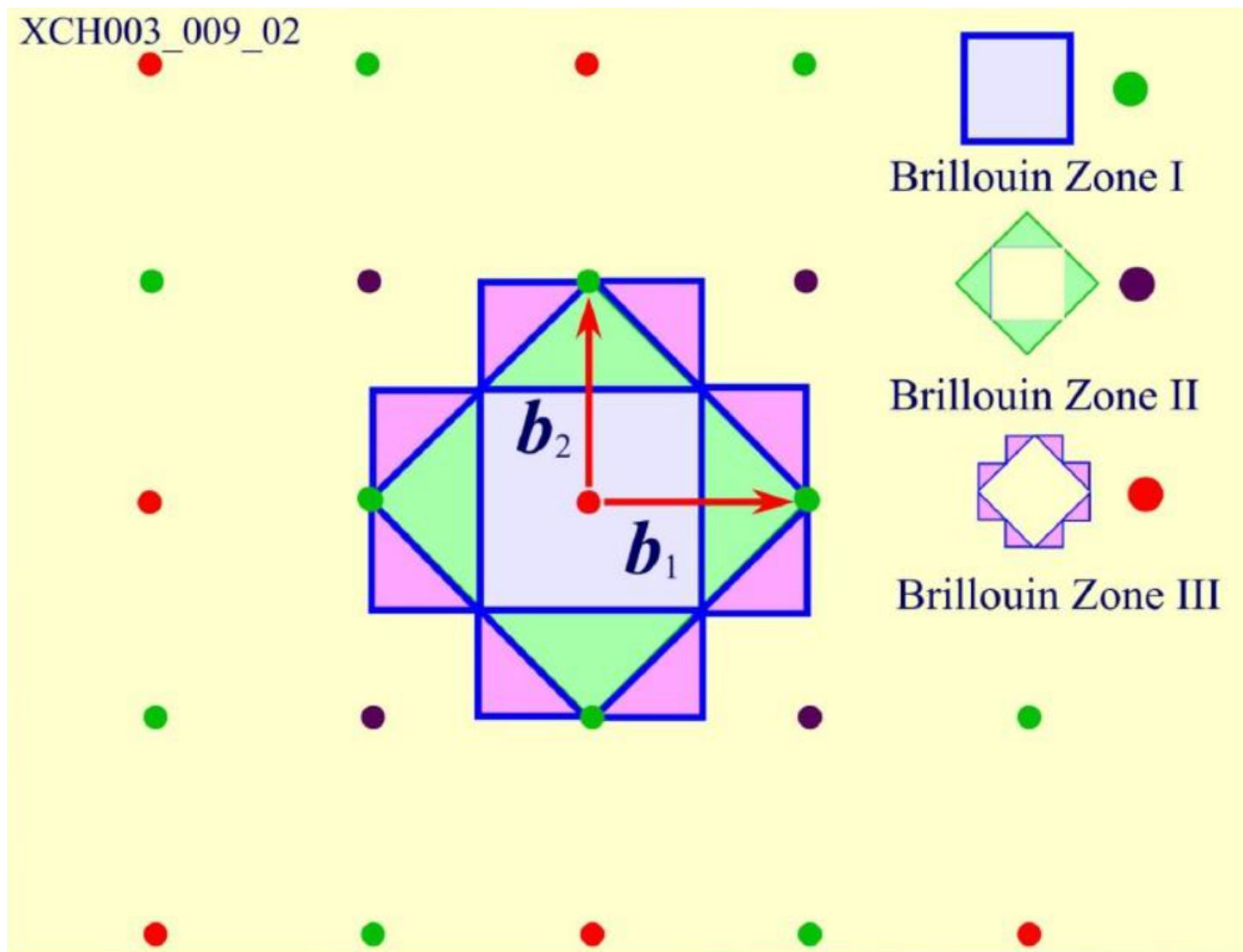
需要求解波矢。考虑周期性 $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + \mathbf{a}), \forall \mathbf{a} \in \mathbb{O}$,故必须有 $\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{a} = 2\pi n$ 。不难发现 $\mathbf{k}_n \in \mathbb{G}$ 。这意味着倒易空间,就是这些周期函数的波矢空间。

3.5布里渊(Brillouin)区:

在倒易点阵中,以某一格点为坐标原点,做所有倒格矢的垂直平分面,倒易空间被这些平面分成许多包围原点的多面体区域,这些区域称作布里渊区,其中最靠近原点的平面所围成的区域称作「第一布里渊区」,第一布里渊区界面与次远垂直平分面所围成的区域称作「第二布里渊区」,依次类推得到第 n 布里渊区。其中的第一布里渊区,就是在倒易空间上的Wigner – Seitz原胞。考虑中垂线的性质,布里渊区的边界满足方程:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{g}_{hkl} = \frac{1}{2} \mathbf{g}_{hkl} \cdot \mathbf{g}_{hkl}$$

XCH003_009_02



平面方格第一、二、三布里渊区图示

通过观察，感觉各个布里渊区的体积都是一样的，这个感觉是对的。在后续的能带理论、晶格振动理论中，布里渊区扮演着重要的角色。

金属电子论

一、总述：

金属电子论的核心问题是：

金属中电子是如何运动的？这种运动如何导致导电、导热等宏观性质？

围绕这个问题，人们提出了三类理论：

- **经典自由电子理论**（特鲁德模型）
 - **量子自由电子理论**（索末菲模型）
 - **能带理论**（考虑晶格周期势）
-

二、经典自由电子理论（特鲁德模型）

1. 基本思想

金属中的价电子可以在整个金属内部自由运动，就像理想气体中的分子一样：

- 电子之间的相互作用忽略不计
- 电子与原子实之间，只有在碰撞瞬间才发生作用
- 平衡状态下，电子速度服从 **麦克斯韦-玻尔兹曼分布**

2. 相关定义

- **原子实**：原子核 + 内层电子
- **价电子**：最外层电子，参与导电
- 金属密度为 ρ ，原子量为 M
- 每个原子提供 z 个传导电子
- 电子气浓度远大于普通气体（约为理想气体的 1000 倍）
- 电子经典半径 r

3. 五个基本假设

- **(1) 独立电子假设**：忽略电子-电子之间的相互作用。
- **(2) 自由电子假设**：除碰撞瞬间外，忽略电子与原子实之间的相互作用。
- **(3) 碰撞假设**：
 - 忽略电子之间的碰撞
 - 电子只与原子实碰撞
 - 碰撞前后的速度毫无关联
 - 碰撞后电子的速度只由温度决定

- (4) 弛豫时间近似：
 - 两次相邻碰撞之间，电子作自由飞行
 - 定义平均自由时间（弛豫时间） τ
 - 在时间间隔 Δt 内，一个电子的平均碰撞次数为 $\Delta t/\tau$
- (5) 隐含假设：
 - 使用经典力学
 - 系统处于平衡态
 - 电子服从麦克斯韦-玻尔兹曼统计

4. 电导率

电导率表达式：

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

各参数的含义为：

- n ：电子气浓度（单位体积内的导电电子数）。其计算公式为 $n = \frac{\rho}{M}N_A Z$ 。
- e ：电子电荷量。
- τ （弛豫时间）：两次碰撞之间的平均自由时间（平均自由路程与热运动平均速度之比）。
- m ：电子质量。

5. 结论

- 成功之处：
 - 首次从微观角度解释电导
 - 在形式上推导出欧姆定律
- 严重缺陷：
 - 理论计算的电导率与实验严重不符：
 - 经典理论推导出的电导率 σ 与温度的关系为 $\sigma \propto T^{-1/2}$
 - **实验事实**：在室温附近，金属的电导率实际与温度成反比，即 $\sigma \propto T^{-1}$
 - 代入经典热速度 v_{th} 计算，电子的平均自由程 l 仅为几个原子间距。而在纯净金属中（尤其是低温下），电子的平均自由程可以达到几百甚至上千个原子距离
 - 完全忽略电子的波动性
 - 认为所有电子都参与导电、导热，实际上电子对金属比热的贡献只有经典理论预测值的 1% 左右

三、量子自由电子理论（索末菲模型）

1. 模型假设

- 电子遵循量子力学规律

- 电子在有限深方势阱中运动
- 忽略电子-电子相互作用
- 电子服从**费米-狄拉克统计**
- 满足**泡利不相容原理**
- 电子在平均势场中独立运动（考虑散射但不具体建模）

2. 能量与 k 空间描述

由薛定谔方程可得电子能量：

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

- k 为电子波矢
- 每一个 k 对应一个量子态

为了更直观地理解电子的分布，我们需要在两个空间中进行描述：

- **在 k 空间（波矢空间/倒空间/状态空间）：**
 - **分布特点：**态的分布是**均匀的**，其密度只与金属的体积有关。
 - **形状：**能量从最低到最高排布，等能面是球面；电子占据的最高能量边界称为**费米面**，在 k 空间中是一个**球形**。
- **在能量空间（能态密度描述）：**
 - **分布特点：**由于能量 E 与 k^2 成正比，将 k 空间的均匀分布转换到能量轴上时，分布不再均匀。
 - **形状：**三维自由电子气下能态密度 $g(E)$ 随能量呈**抛物线分布**，即满足 $n(E) = cE^{1/2}$ ；注意能态密度不是均匀分布的；能量越高，能态密度越大（ $g(E)$ 具体公式不作为考试要求）

4. 结论

(1) 电子热容量：

- 只有**费米能级附近**厚度约为 $k_B T$ 的一小层电子才能被热激发、参与导热。
- 这不仅解释了电子热容远小于经典值，还完美解释了比热与温度 T （ $C_v \propto T$ ）的实验规律。

(2) Pauli 顺磁性：只有**费米能级附近**厚度约为 $k_B T$ 的一小层电子参与顺磁响应。

(3) 霍尔效应：可以自然解释电子作为载流子的霍尔效应，并给出合理的计算方法。

(4) 导电机制的两种观点：

- **观点一：**所有电子都参与导电，但漂移速度很小。
- **观点二（本模型）：**只有费米面附近的一小部分电子参与导电，但电子本身具有很高的速度（费米速度）

局限性：

由于它忽略了**晶格周期势**，仍存在以下无法克服的缺陷：

- **无法解释正值的霍尔效应：**
 - 某些金属的霍尔效应系数为正值，这暗示载流子是带正电的“空穴”。
 - 该理论由于将电子看作在恒定势场中运动，只能承认电子（负电荷）作为载流子，无法解释空穴的存在。
- **价电子数与导电性的矛盾：**
 - 理论上，原子的价电子越多（如钙 Ca 有 2 个，钠 Na 只有 1 个），自由电子浓度 n 越高，导电性应越强。
 - **实际情况：**并非价电子越多导电性就越强，说明电子运动受到晶格结构的强烈制约。
- **无法区分物态：**无法从本质上解释为什么自然界存在导体、半导体和绝缘体之间的巨大差异。

5. 自由电子模型总结

- **优点：**
 - 模型简单
 - 成功解释：
 - 电子热容量
 - Pauli 顺磁性
 - 维德曼-夫兰兹定律（热导与电导）
 - 热电子发射
 - 接触电势
- **缺点：**
 - 不同金属的差异仅归结为电子密度 n 和功函数 W
 - 完全忽略电子-晶格相互作用
 - 无法解释大量实验现象

因此必须引入晶格周期势

四、能带理论

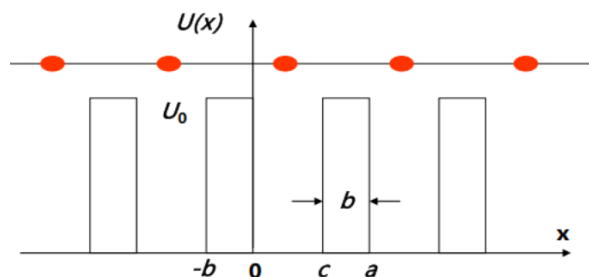
固体物理核心的内容，说明了导体和非导体的区别。

1. 模型假设

- **单电子近似：**每个电子在一个等效周期势场中运动
- 原子实处在平衡位置，原子热振动视为微扰
- 电子不在束缚于个别原子，而是在整个固体内运动——共有化电子
- **理想晶体：**晶格具有周期性，等效势场也具有周期性。

2. Kronig-Penney 模型

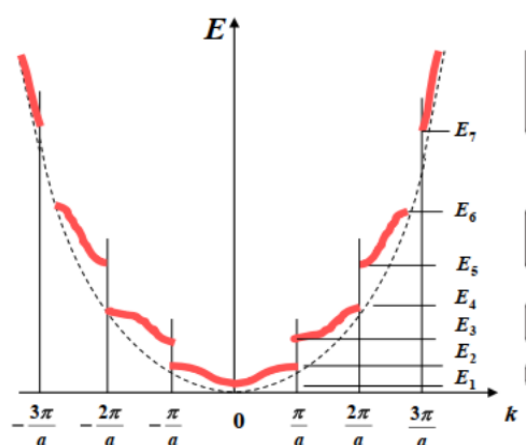
将周期势简化为一维周期性方势阱：



在 $0 < x < a$ 一个周期的区域中，电子的势能为

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

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$



如上图，图中有取值的E为能带，相邻能带之间的趋于称为禁带。晶体中电子的能量只能取能带中的数值。

内层电子的能带较窄，外层电子的能带较宽。晶体的点阵常数a越小，能带的宽度就越大，有可能重叠。排满电子的能带称为满带，未排电子的称为空带。

拓展：

能带断开的物理本质（布拉格反射）：

电子具有波动性，当电子波的波矢 k 达到晶格常数的倒数相关值（即第一、第二布里渊区边界，如 $\pm\pi/a$ ）时，电子波会遇到周期性势场的**反射**，形成驻波。这种反射导致能量在这些特定点发生突变或断开，从而形成了**能隙（禁带）**。

形象理解：电子像被分成了一个一个Block，只能在自己的能带内运动。

极其细微的能级间距：

- 能带内部并非真的连续，而是由海量能级组成的。
- 能级间的能量差极小，约为 10^{-23} eV。
- 对比：离子键能量约 5 eV，范德华力约 0.1 eV。

“跳跃式”运动：

- 虽然电子看起来在带内自由运动，但本质上是极高频率的能级跳跃式运动。
- 在宏观固体中，由于能级极多，这种跳跃感不明显，表现为连续运动。

3. 能带中电子的排布

遵循两条原则：**泡利不相容原理**与**能量最低原理**。

- **孤立原子**：一个能级最多容纳 $2(2l + 1)$ 个电子。
- **晶体中**：一个能级分裂成 N 个能级 $\rightarrow$ 能带，能带最多容纳 $2N(2l + 1)$ 个电子。

导体，半导体，绝缘体区别：

- 导体的共有化电子很容易从低能级跃迁到高能级上；
- 绝缘体禁带太宽，很难跃迁；
- 半导体，满带和空带之间也是禁带，但禁带很窄，所以可能跃迁。

本征半导体：外电场作用下，导带中的电子和满带中的空穴都参与导电

掺杂半导体：通过掺入部分杂质，提高半导体的导电能力，改变导电机构。

N 型半导体：在硅半导体中掺入少量五价元素

P 型半导体：在硅半导体中掺入少量三价元素

4. 尺寸效应与结构影响（补充了解）

1. 尺寸效应（薄膜与微线）

- 块体材料：电子数量巨大，能级极多，表现为连续的自由运动。
- 纳米尺度（薄膜/微线）：当材料变薄或变细时，内部能级数减少。
- 现象：此时能级跳跃的量子化特征会变得明显，不再能简单看作连续运动。

2. 晶格常数的影响

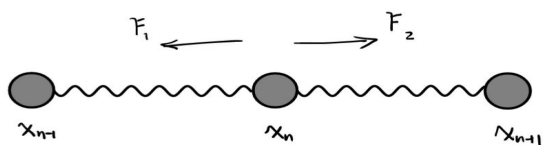
- **基本趋势**：能带的性质与原子间的距离（晶格常数 a ）密切相关。
- 规律：
 - 晶格常数 a 越小：原子靠得越近，波函数重叠越多，能带越容易展开、重叠，宽度增大。
 - 晶格常数 a 越大：原子间距远，能带越窄，甚至退化为孤立原子的能级。

晶格振动

晶格中的原子并不是静止不动的，恰恰相反，它们都围绕平衡位置在进行振动。这种振动被称为晶格振动，对于晶格振动的研究与材料的热学性质、电学性质等有着密切的联系。

振动模型

在这里我们考虑最简单的一维单原子链模型：假设有一维晶格，每个晶格点上有一个质量为 m 的原子，原子间距为 a ，每个原子偏离平衡位置的位移用 x_i 来表示。将原子之间的相互作用简化为弹簧模型，弹簧的劲度系数为 β ，并且只考虑相邻原子间的相互作用。



如图所示，可以列出 x_n 处的力学方程

$$m\ddot{x}_n = -\beta(2x_n - x_{n-1} - x_{n+1})$$

解这个方程可以得到

$$x_n = Ae^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{x})}$$

在描述晶格振动时，习惯使用 $\mathbf{q}$ 代替 $\mathbf{k}$ ，并且 $x = na$ ，因此可以得到我们教的振动方程的形式

$$x_n = Ae^{-i(\omega t - nqa)}$$

将这个方程带回到力学方程中去可以很容易的得到频率与格矢之间的关系，也是这个问题下里最重要的结果：**色散方程**

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right|$$

对于 $q' = q + \frac{2\pi}{a}n$ (其中 n 为整数)，可以发现 $\omega(q') = \omega(q)$ ， $x_n(q') = x_n(q)$ ，因此我们只需要考虑 q 在第一布里渊区内的情况，即 $-\frac{\pi}{a} \leq q \leq \frac{\pi}{a}$ 。

再考虑振动的边界条件，以上的推导事实上考虑的是一个无限长的一维单原子链，但实际的晶体是有限的，因此需要对振动进行边界条件的限制。波恩-卡曼提出了周期性边界条件，假设晶体的长度为 $L =$

Na ，则必须有

$$x_{n+N} = x_n$$

带回运动方程可以得到

$$q = \frac{2\pi}{Na}m \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{N}{2})$$

可以看到， q 的取值是离散的，总共有 N 个允许的振动模式。

对于双原子链更加复杂的情况，最终得到的公式是比较复杂的，大家可自己去查ppt。这里重点强调声学支与光学支的概念。对于声学支而言 $q \rightarrow 0$ 时， $\omega \rightarrow 0$ ，此时两种原子是同相振动的；对于光学支而言 $q \rightarrow 0$ 时， $\omega \not\rightarrow 0$ ，此时两种原子是反相振动的。

声子

根据前面的推理，我们可以得到 q 的取值是离散的，那么 ω 的取值自然也是离散的，由此我们可以自然地发现晶格振动中能量量子化的特点。

这里简要介绍声子的概念。声子是晶格振动的能量量子，描述了原子的集体振动模式，一种格波（一种振动模式）就是一个声子。

声子的能量为 $\hbar\omega$ ，准动量为 $\hbar q$ ，当对应振动处于 $(n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega$ 本征态时，称为有 n_i 个声子

声子并不是是实物粒子，而是抽象出的一种准粒子。声子是一种玻色子。

热容模型

定容热容 C_V 定义为内能 U 对温度 T 的偏导数：

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

1. 杜隆-珀蒂定律（经典极限）

- 物理假设：基于经典统计力学及能量均分定理。假设晶体由 N 个独立的、做三维简谐振动的原子构成。
 - 每个振动模的平均能量为 $k_B T$ （动能 $k_B T/2$ + 势能 $k_B T/2$ ）。
 - 总自由度为 $3N$ 。
- 结论：

$$C_V = 3Nk_B = 3R \quad (\text{摩尔热容})$$

适用范围：仅适用于高温区 ($T \gg \Theta_D$)。

- 局限性：无法解释低温下热容随温度降低而趋于零的实验事实。

2. 爱因斯坦模型（量子化修正）

- 物理假设：引入量子化概念，视晶格为独立的量子谐振子集合。
- 核心假设：
 - 晶体中 N 个原子对应 $3N$ 个独立的线性谐振子。
 - 所有谐振子以单一频率 ω_E 振动（光学支近似）。
- 平均能量：基于普朗克分布（推导略去，在波矢空间积分），单个振子的平均能量为：

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\hbar \omega_E}{e^{\hbar \omega_E / k_B T} - 1}$$

- 热容公式：

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2}$$

其中，爱因斯坦温度 $\Theta_E \equiv \hbar \omega_E / k_B$ 。

- 极限行为：
 - 高温极限 ($T \gg \Theta_E$)：展开指数项，回归杜隆-珀蒂定律 $C_V \approx 3Nk_B$ 。
 - 低温极限 ($T \ll \Theta_E$)：

$$C_V \propto \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T}$$

表现为指数衰减。

- **局限性：**低温下实验观测到的热容按 T^3 规律衰减，而非指数衰减。这是由于模型忽略了低频长波声子（声学支）的贡献。

3. 德拜模型（弹性波近似）

- **物理图景：**将晶格振动视为连续介质中的弹性波，考虑频率谱分布。
- **核心假设：**

1. 晶格振动对应于声子气。
2. **频率谱密度 $g(\omega)$ 与 ω^2 成正比（低频近似）：** $g(\omega) \propto \omega^2$ 。
3. 存在截止频率（德拜频率 ω_D ），使得总模数等于 $3N$ ：

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N$$

- 热容公式：

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

其中，德拜温度 $\Theta_D \equiv \hbar\omega_D/k_B$ ， $x = \hbar\omega/k_B T$ 。这个积分很不好做，我们考察一些极限情况得到近似解。

- **极限行为：**
 - **高温极限 ($T \gg \Theta_D$)：**积分上限趋于 0，被积函数展开，结果趋于 $3Nk_B$ （符合杜隆-珀蒂定律）。
 - **低温极限 ($T \ll \Theta_D$)：**德拜 T^3 律

$$C_V \approx \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

即 $C_V \propto T^3$ 。

- **成功之处：**准确描述了绝缘体低温下的热容行为。

4. 金属中的电子热容 (Electronic Heat Capacity)

- **物理图景：**自由电子气模型。受泡利不相容原理限制，只有费米面附近的电子参与热激发。
- **低温行为：**

$$C_{el} = \gamma T$$

其中 γ 为索末菲常数，正比于费米面处的态密度 $g(E_F)$ 。

- **金属总热容 (低温)：**

$$C_{total} = C_{el} + C_{lattice} = \gamma T + AT^3$$

- 在极低温下 ($T \rightarrow 0$)，线性项 γT 主导；随着温度升高， T^3 项逐渐主导。

5. 总结

模型	核心假设 (态密度)	高温行为 ($T \gg \Theta$)	低温行为 ($T \ll \Theta$)	适用性评价
杜隆-珀蒂	经典均分定理	$3Nk_B$	$3Nk_B$ (常数)	仅高温有效，低温完全失效
爱因斯坦	单一频率 $\delta(\omega - \omega_E)$	$3Nk_B$	$\propto e^{-\Theta_E/T}$ (指数衰减)	解释了 C_V 随 T 下降而降低，但低温趋势不符
德拜	连续谱 $g(\omega) \propto \omega^2$	$3Nk_B$	$\propto T^3$ (幂律衰减)	最好地描述了晶格热容

注意：

- 态密度 $g(\omega)$ 的区别是爱因斯坦模型与德拜模型的根本差异。
- 注意区分 **声学支** (德拜模型主要处理对象) 与 **光学支** (爱因斯坦模型近似对象)。
- 金属低温热容实验常通过绘制 C/T 对 T^2 的图线来分离电子项 (γ) 和晶格项 (A):

$$\frac{C}{T} = \gamma + AT^2$$

截距为 γ ，斜率为 A 。