

第5篇 量子论

第十七章

量子力学基础



量子物理基础

早期量子论

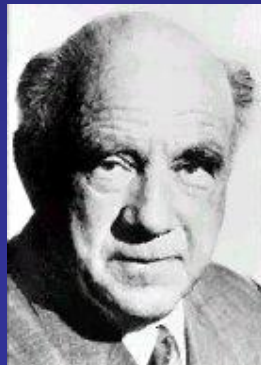
1. 普朗克能量量子假设
2. 爱因斯坦的光子理论
3. 玻尔氢原子理论

量子力学基础

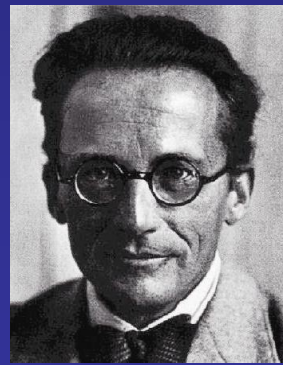
1. 物质的波粒二象性
2. 不确定关系
3. 波函数及其统计解释
4. 薛定谔方程及其应用



deBroglie
德布罗易



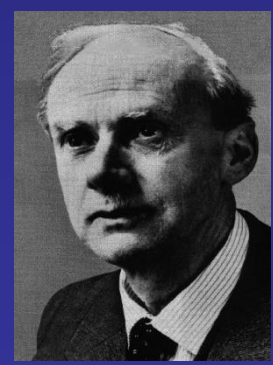
Heisenberg
海森伯



Schrödinger
薛定谔



Born
玻恩



Dirac
狄拉克

§ 17-1 物质的波粒二象性

1. 德布罗意波 (1924提出, 1929年获诺贝尔奖)

光的本性 { 波动性: 表现在传播过程中(干涉、衍射)
粒子性: 表现在与物质相互作用中
(光电效应、康普顿效应等)

实物粒子 { 粒子性: 传统理论
波动性: ?

一切实物粒子也具有波粒二象性。



德布罗意
de Broglie, 法(1892-1987)

即一个质量为 m 、以速度 v 运动的粒子，就有一定的波长 λ 和频率 ν 的波与之相应，并且满足下面的关系：

$$\left. \begin{aligned} E &= h\nu \\ p &= \frac{h}{\lambda} \end{aligned} \right\} \text{德布罗意公式}$$

这种和实物粒子相联系的波称为**德布罗意波**(也称**物质波**)，其波长 λ 称为**德布罗意波长**。

讨论

- ① 德布罗意关系式通过 h 把粒子性和波动性联系起来。
- ② 实物粒子($m_0 \neq 0$): $E = m c^2$, $p = m v$

③粒子的能量、动量、动能的关系：

$$E^2 = (cp)^2 + (m_0c^2)^2 \quad E = E_k + m_0c^2$$

$$\therefore p = \frac{1}{c} \sqrt{E^2 - (m_0c^2)^2} = \frac{1}{c} \sqrt{E_k(E_k + 2m_0c^2)}$$

$$\text{若 } v \ll c, \text{ 则 } E_k \approx \frac{1}{2} m_0 v^2 \ll m_0 c^2 \therefore p = \sqrt{2m_0 E_k}$$

④物质波数量级

😊 计算子弹的德布罗意波长, $m = 0.01 \text{ kg}$, $v = 300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

解: $\lambda = \frac{h}{m v} = 2.21 \times 10^{-34} \text{ m} = 2.21 \times 10^{-24} \text{ \AA}$

宏观物体的 λ 小到实验难以测量的程度, 因此宏观物体仅表现出粒子性。

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

😊 计算电子经过 $U_1 = 100\text{V}$ 和 $U_2 = 5 \times 10^4\text{V}$ 的电压加速后的德布罗意波长。

解： (1) $U_1 = 100\text{V}$

电子加速后获得的动能： $E_k = 100\text{eV} \ll m_0 c^2 = 0.51 \times 10^6\text{eV}$

这时电子的速度远小于光速 c ，其动量和动能的表达式均可用经典公式。

$$\therefore p = \sqrt{2m_0 E_k} = 5.39 \times 10^{-24} \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

根据德布罗意关系 $\lambda = \frac{h}{p} = 1.23 \text{\AA}$

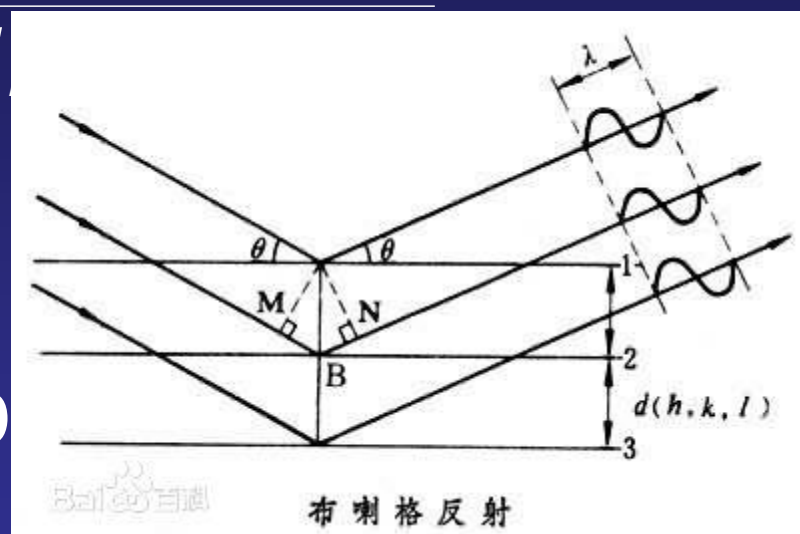
(2) $U_2 = 5 \times 10^4 \text{V}$, 电子加速后获得的动能

$$E_k = 5 \times 10^4 \text{ eV} \sim m_0 c^2 = 0.51 \times 10^6 \text{ eV} \text{ (应考虑相对论效应)}$$

$$\therefore p = \frac{1}{c} \sqrt{E^2 - (m_0 c^2)^2} = \frac{1}{c} \sqrt{E^2 - (0.51 \times 10^6 \text{ eV})^2}$$

$$= 12.34 \times 10^{-23} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

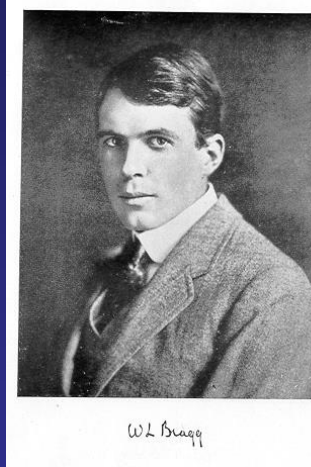
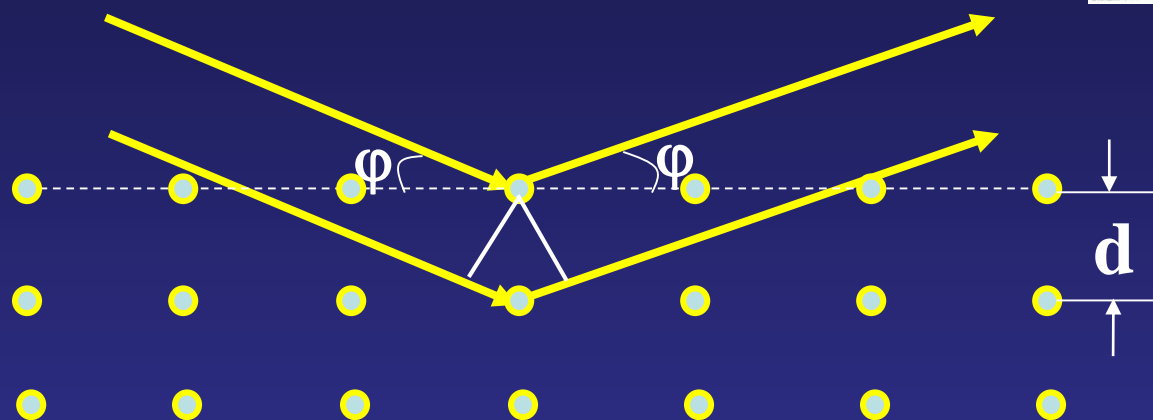
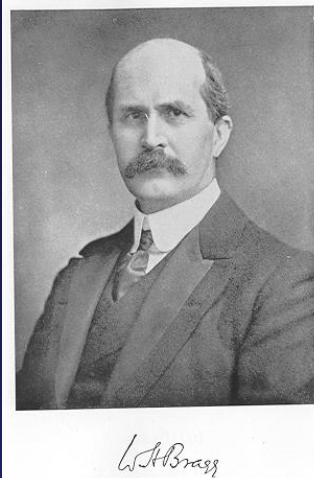
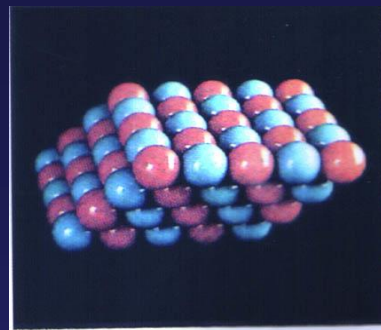
根据德布罗意关系 $\lambda = \frac{h}{p} = 0.0485 \text{ nm}$



电子的物质波和X射线的波长相当。

所以观察电子的衍射(证明电子具有波动性)需要利用晶体。

2、1913年，布喇格父子又提出一种观察X射线衍射的方法。



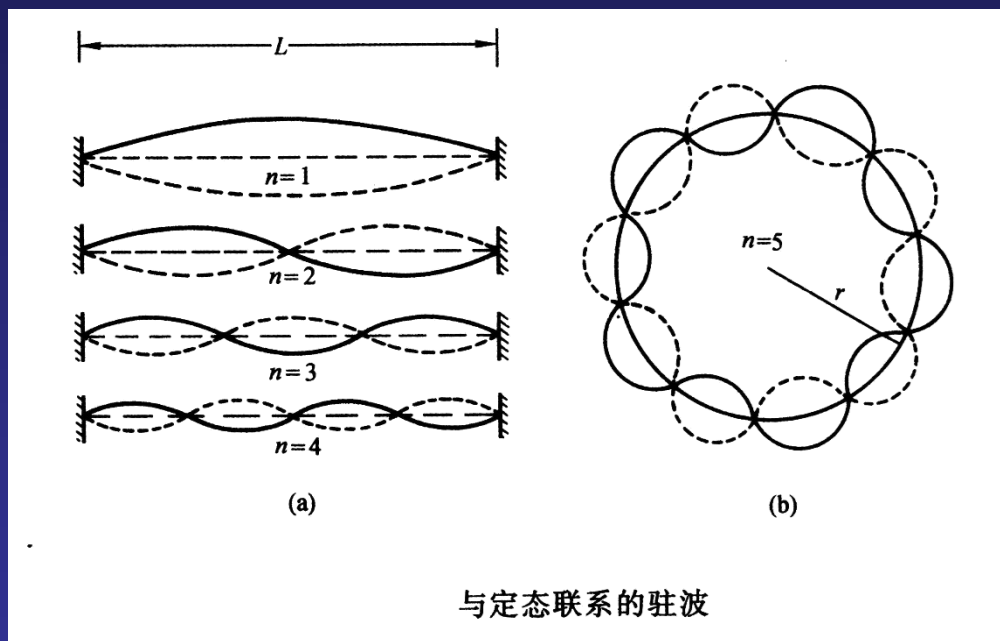
相长条件: $2d \sin \varphi = k\lambda \quad k=1,2,\dots$

——布喇格公式。式中d——晶格常数。

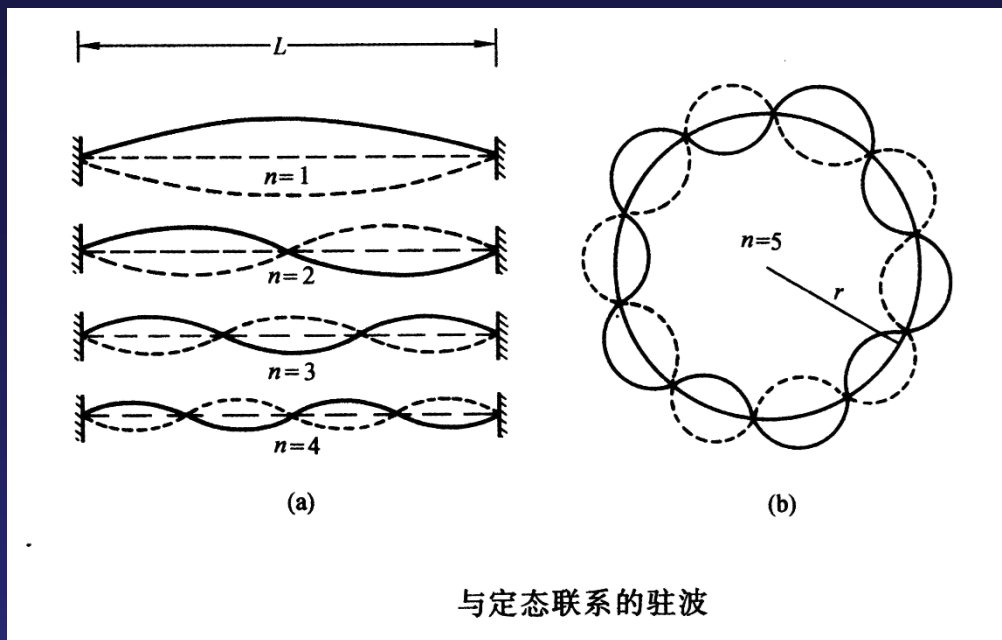
例17-1 用德布罗意波解释玻尔的角动量量子化条件。

解：在有限的空间内能稳定存在的波必然是驻波

\therefore 氢原子中电子的德布罗意波是驻波。



因此，氢原子中稳定的圆轨道的周长应为电子的德布罗意波波长的整数倍，即



$$2\pi r = n\lambda$$

r 为轨道半径， λ 为电子的德布罗意波波长， n 为正整数。

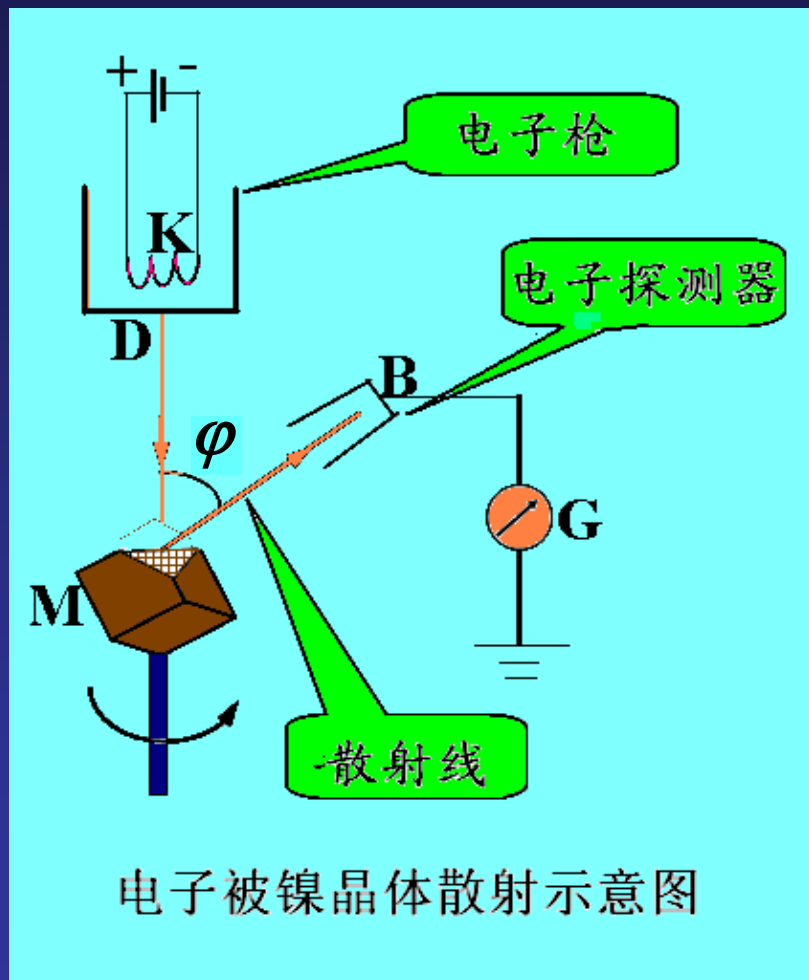
将德布罗意波长 $\lambda = \frac{h}{m v}$ 代入上式，得

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

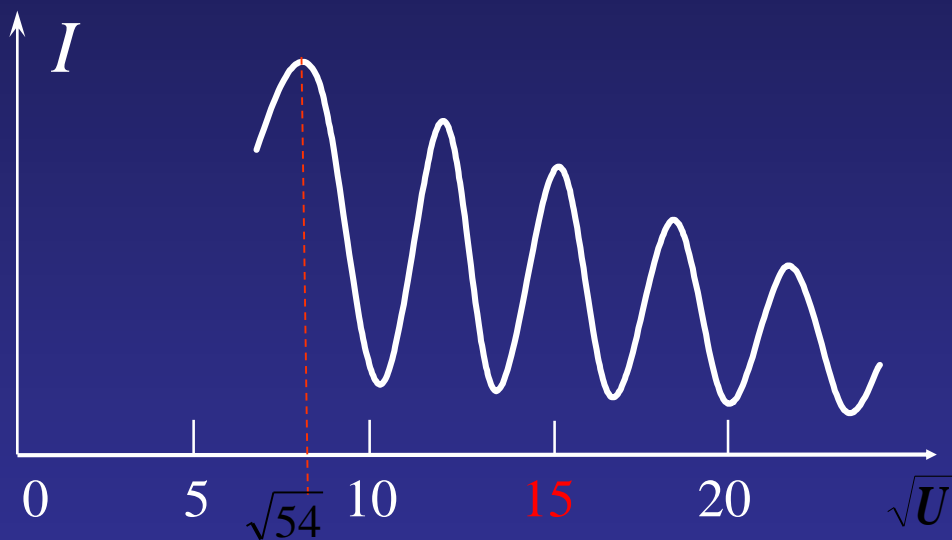
这正是玻尔的角动量量子化条件。

2. 德布罗意波的实验验证

1) 1927年 戴维逊-革末电子衍射实验



实验发现: ①



②加速电压 $U=54\text{V}$, 散射角 $\phi=50^\circ$ 时, 探测器B中的电流有极大值。

理论解释:

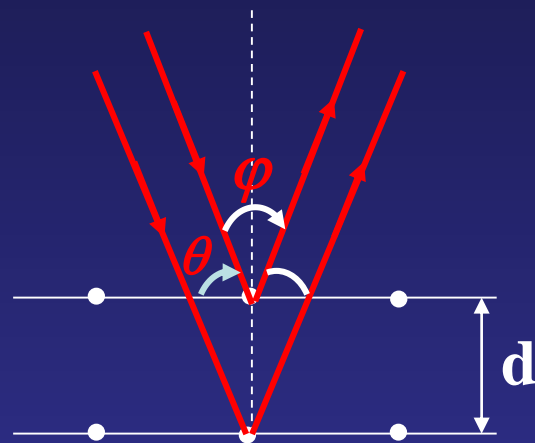
根据x光衍射理论，电子束在晶体表面衍射产生极大应满足布喇格公式，即

$$2d \sin \theta = k \lambda$$

d 是晶格常数 $d=0.091\text{nm}$,

$\theta=90^\circ-\varphi/2=65^\circ$, k 取1, 得

$$\lambda = 2d \sin \theta = 1.65 \text{ \AA}$$



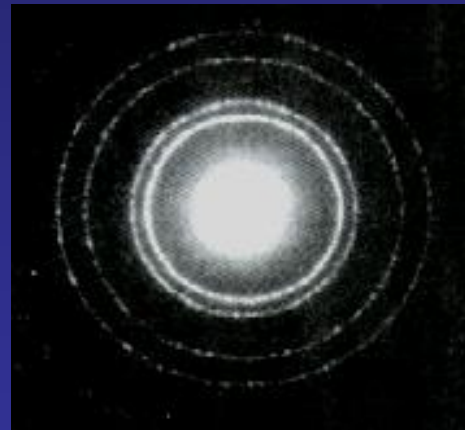
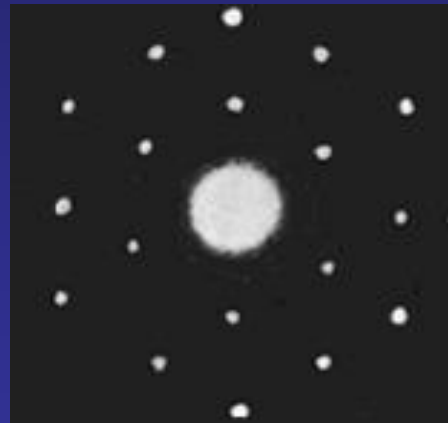
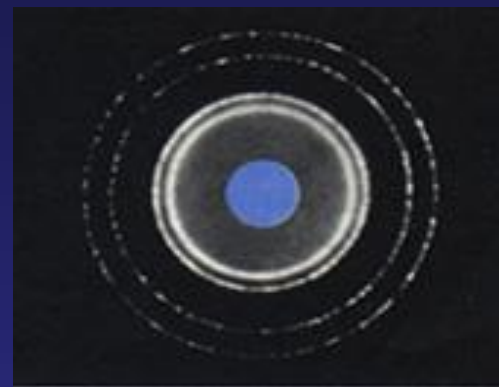
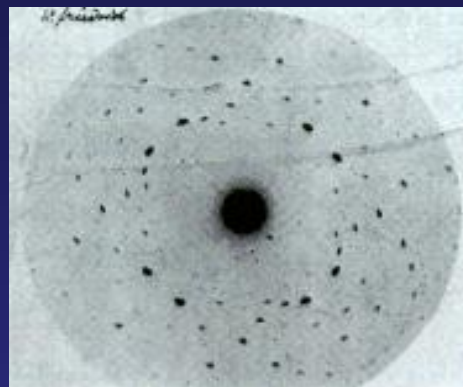
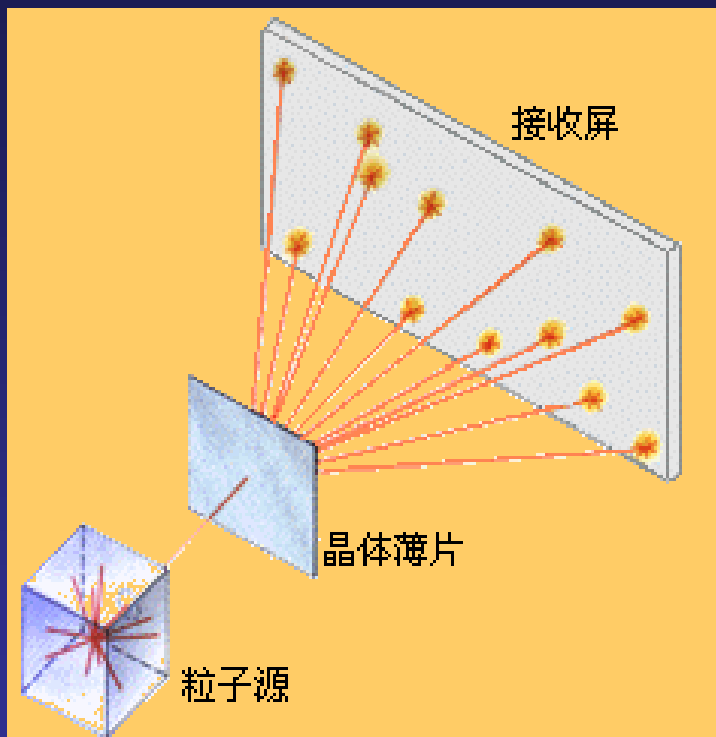
根据德布罗意关系，电子在加速电压 $U=54\text{V}$ 时，其德布罗意波长为：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e e U}} = \frac{12.25}{\sqrt{54}} = 1.67 \text{ \AA}$$

可见，电子具有波动性。

2) 1927年 汤姆孙实验

用电子束直接穿过厚 10^{-8}m 的多晶膜，得到电子衍射照片



用电子波衍射测出的晶格常数与用x光衍射测定的相同。

戴维孙和汤姆孙共同获得1937年诺贝尔物理奖。

3) 1961年 电子狭缝衍射实验—约恩孙

电子波动性最直观的实验：



电子双缝衍射图样

微观粒子的波粒二象性是得到实验证实的科学结论

4)粒子波动性的应用:

- 电子显微镜;
- 电子衍射用于固体表面性质的研究;
- 中子衍射用于研究含氢的晶体。

光学仪器的分辨本领: $R = \frac{d}{1.22\lambda}$



例题17-2 用电子显微镜观察直径为 $0.02\mu\text{m}$ 的病毒，为了形成很清晰的像，准备让电子德布罗意波长比病毒直径小1000倍，试问电子的加速电压是多少？

解：根据题设，电子德布罗意波长 $\lambda = 0.02\text{nm}$

由德布罗意公式 $p = \frac{h}{\lambda}$

由此可以算出电子的动能 E_k 为

$$\begin{aligned} E_k &= E - m_0 c^2 = \sqrt{(pc)^2 + (m_0 c^2)^2} - m_0 c^2 \\ &= 4\text{keV} \end{aligned}$$

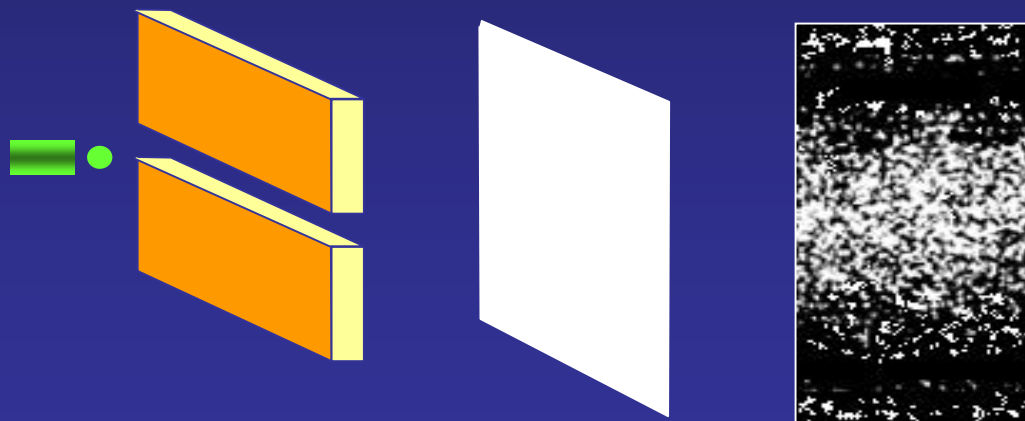
即电子的加速电压至少是4kV。

3.物质波的统计解释

- 如何理解实物粒子的波粒二象性？
- 实物粒子对应的波是一种什么波？

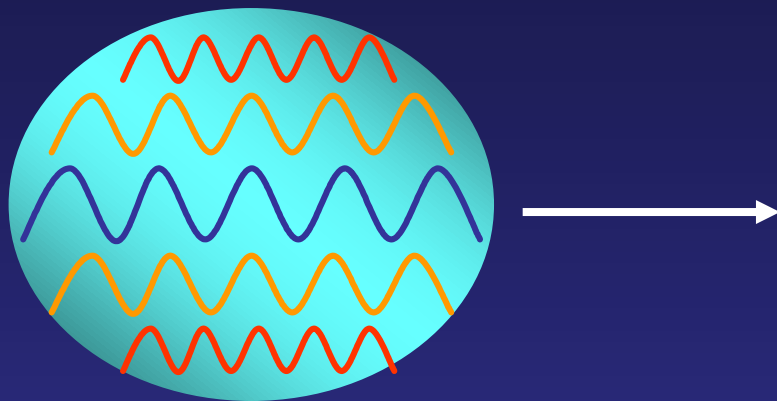
• 历史上有代表性的观点：

(1) 波粒二象性中粒子性是基本的，而波动性是粒子间的相互作用产生的。



实验否定：电子一个个通过单缝，长时间积累也出现衍射效应.

(2) 波粒二象性中波动性是基本的，而粒子是不同频率的波叠加而成的“波包”。



实验否定：介质中频率不同的波速不同，波包在运动时应发散，但未见电子“发胖”。

显然，波和粒子在经典框架内无法统一！

那么，实物粒子到底是波还是粒子？如何理解实物粒子的波粒二象性？

玻恩在1926年提出：
和实物粒子相联系的物质波是一种概率波。

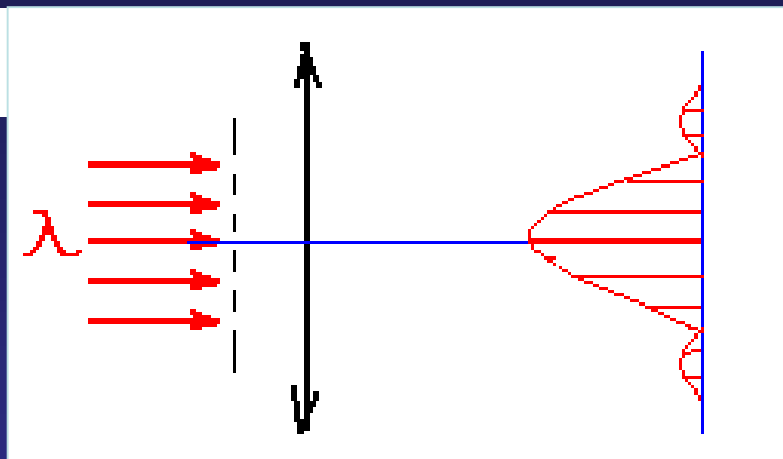
现代量子理论的基础



玻恩

M.Born(1882-1970)
1954年获诺贝尔奖

•光栅衍射



波动理论：亮暗相间的条纹，明亮程度正比于光强
强度正比于振幅的平方。

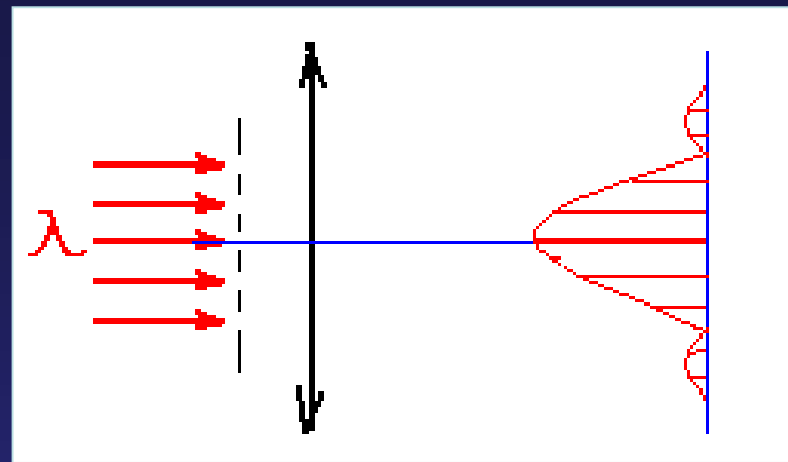
光子理论：光 — 光子流 $E = h\nu$, $I = Nh\nu \propto N$

屏上条纹亮暗分布实际上就是光子数分布。

光子数的多少正比于光子
到达该处的概率

因此

亮纹：光子到达概率大；
次亮纹：光子到达概率小；
暗纹：光子到达概率为零。



即：光强分布 —— 光子落点概率分布
“光(子)波” —— 概率波。

•类比：电子单缝衍射

强度大： 电子到达概率大；

强度小： 电子到达概率小



•结论

(1) 由于波粒二象性，微观粒子既不是经典概念的粒子；它也不是经典概念的波。

(2) 物质波的强度分布反映实物粒子出现在空间各处的概率。

与实物粒子相联系的物质波——概率波。

普遍的说，在某处德布罗意波的振幅平方是与粒子在该处临近出现的概率成正比的，这就是德布罗意波的统计解释。

机械波和德布罗意波：

机械波是机械振动在空间的传播；

德布罗意波是对微观粒子运动的统计描述，它的振幅平方表达了粒子出现的概率。

问题:

1. 经典粒子与微观粒子有何区别?

经典粒子: 只需考虑粒子性, 遵从决定论, 适用牛顿力学。

微观粒子: 波粒二象性, 遵从概率定律, 适用量子力学。

$$2. E=mc^2=h\nu \quad p = m v = \frac{h}{\lambda}$$

对实物粒子: $\nu\lambda=c$?

错。

§ 17-2 不确定关系

物质波的统计诠释，完全摒弃于经典粒子的轨道概念，即排除了微观粒子每时每刻有确定的位置和确定的动量。

1. 电子的单缝衍射

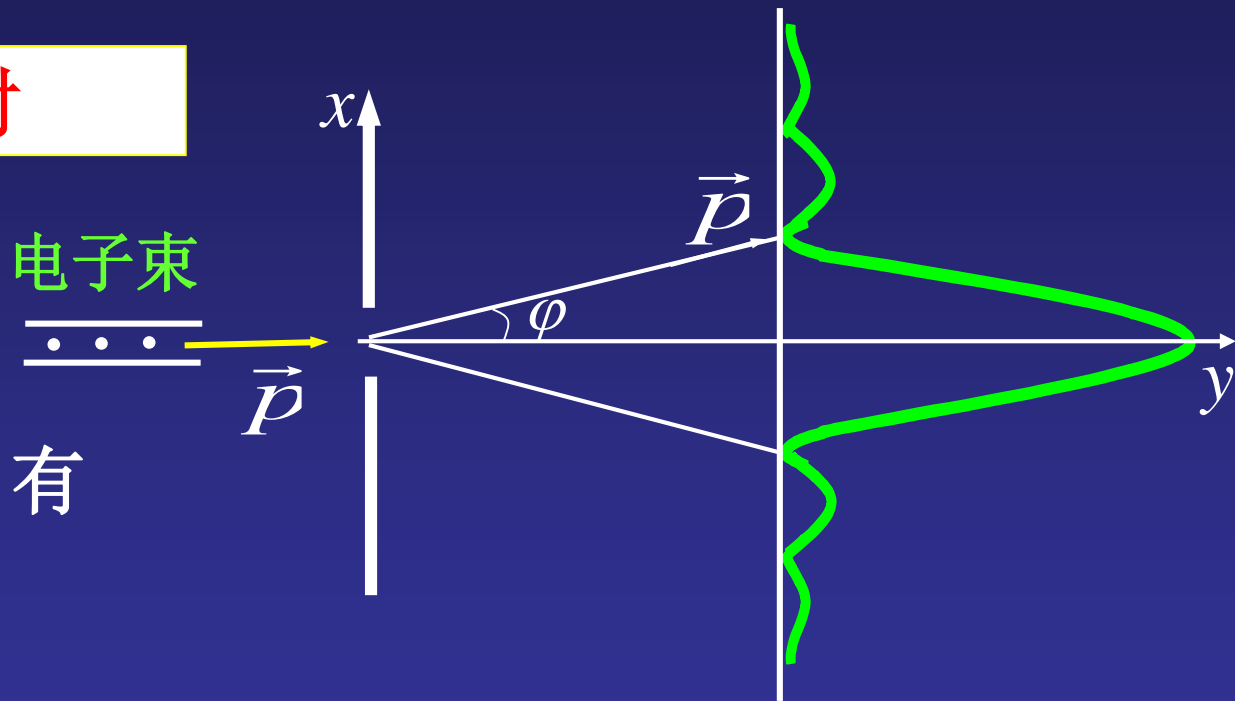
电子衍射前，

$$x=0, y=0$$

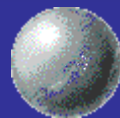
通过狭缝瞬间，有

$$\Delta x = a$$

其中 a —缝宽。



Δx : 电子 x 方向位置不确定量。



电子衍射前: $p_x=0$, $p_y=p$

电子衍射后: 对中央明纹, 有 $0 \leq p_x \leq p \sin \varphi$

电子动量在x方向上的不确定量为 $\Delta p_x = p \sin \varphi$

$$\Delta p_x = p \sin \varphi = \frac{h}{\lambda} \cdot \frac{\lambda}{\Delta x} = \frac{h}{\Delta x}$$

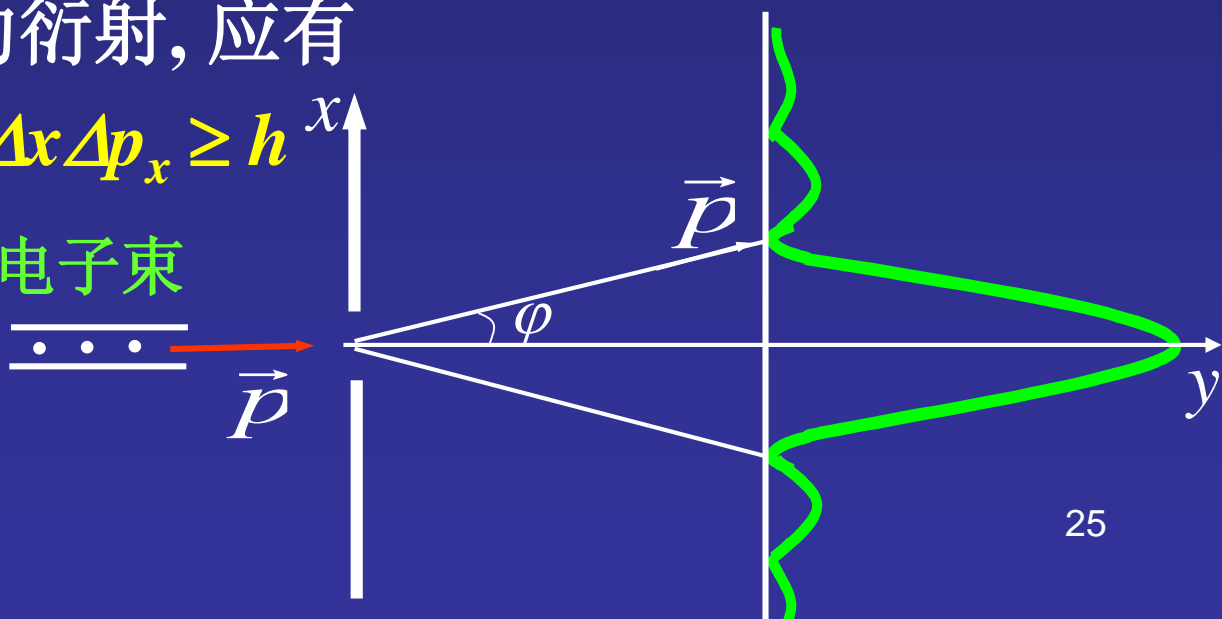
即

$$\Delta x \Delta p_x = h$$

若计及更高级次的衍射, 应有

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

电子束



2. 位置和动量的不确定关系

1927年，海森堡提出了不确定关系，即：微观粒子在任一方向上的位置与该方向上的动量不可能同时具有确定值。二者的不确定量满足

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

经量子力学严密推导，得

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (\hbar = \frac{h}{2\pi})$$

只做数量级的估计，可写：

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar$$



海森堡
WERNER
HEISENBERG
1901-1976) 1932
年获诺贝尔奖

讨论

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

(1) 微观粒子运动过程中，其坐标的不确定量与该方向上动量分量的不确定量相互制约。

$$\Delta x \rightarrow 0, \quad \Delta p_x \rightarrow \infty$$

$$\Delta p_x \rightarrow 0, \quad \Delta x \rightarrow \infty$$

(2) 不确定关系是微观世界的一条客观规律，是波粒二象性的必然结果。

(3) 不确定关系给出了宏观与微观物理世界的界限。

如果在所研究的问题中，不确定关系施加的限制不起作用，该问题可用经典力学处理，否则要用量子力学处理。

3. 位置和动量的不确定关系的理解

例题17-3 子弹质量 $m=0.01\text{kg}$ ，枪口的直径为 0.5cm ，试用不确定关系计算子弹射出枪口时的横向速度。

解： 枪口的直径就是子弹射出枪口时的横向位置不确定量： $\Delta x = 0.5 \times 10^{-2} \text{m}$

按 $\Delta x \Delta p_x \geq h$ ，则子弹横向速度的不确定量：

$$\Delta v_x = \frac{\Delta p_x}{m} = \frac{h}{m \Delta x} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{0.01 \times 0.5 \times 10^{-2}} = 1.32 \times 10^{-29} (\text{m/s})$$

即子弹的横向速度所引起运动方向的偏转是微不足道。

不确定关系所施加的限制对宏观物体来说，实际上不起作用，所以宏观物体可以用经典理论来研究它的运动。

例题17-4 估算氢原子中电子速度的不确定量。

解： 电子被束缚在原子内，位置的不确定量：

$$\Delta x = 10^{-10} \text{m} \quad (\text{原子的线度})$$

由 $\Delta x \Delta p_x \geq h$ ，得

$$\Delta v_x = \frac{h}{m \Delta x} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{9.11 \times 10^{-31} \times 10^{-10}} = 7.3 \times 10^6 \text{(m/s)}$$

可见，不确定关系所施加的限制不能忽略不计。

研究氢原子问题不能用经典理论，只能用量子力学理论来处理。



例题17-5 显象管中电子运动速度为 10^7m/s 数量级，电子束横截面尺寸为 10^{-4}m 数量级。

求：电子横向速度的不确定量。

解：电子横向位置的不确定量

$$\Delta x = 1 \times 10^{-4} \text{ m}$$

由 $\Delta x \Delta p_x \geq h$ ，得电子横向速度的不确定量：

$$\Delta v_x = \frac{h}{m_0 \Delta x} = 7.2 (\text{m/s})$$

可见，不确定关系所施加的限制可以忽略，所以对于电视显象管中的电子，只需用**经典力学**处理。

不能单纯以物理对象是否十分“微小”来判定该系统属于经典系统或量子系统，而必须依据不确定关系来判定。



例题17-6 波长 $\lambda=5000\text{\AA}$ 的光沿 x 轴正方向传播，波长的不确定量为 $\Delta\lambda=10^{-3}\text{\AA}$ ，求光子坐标的不确定量。

解：光子的动量

$$p_x = \frac{h}{\lambda} \quad \therefore \Delta p_x = \left| -\frac{h}{\lambda^2} \Delta\lambda \right|$$

按不确定关系： $\Delta x \Delta p_x \geq h$ ，则光子坐标的不确定量为

$$\therefore \Delta x = \frac{h}{\Delta p_x} = \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda} = 2.5\text{m}$$

此时，必须考虑光的波动性。



4. 动量和位置不确定关系应用

☺ 讨论弹簧振子的最低能量。

弹簧振子的能量: $E = \frac{1}{2}kx^2 + \frac{p^2}{2m}$

平衡位置:

经典物理

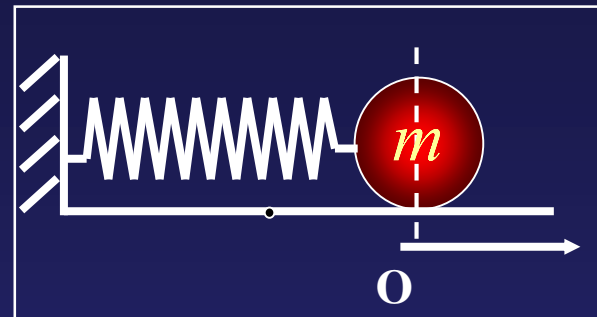
$$x = 0 \quad p = 0 \longrightarrow E = 0$$

量子力学

$$x = 0 \longrightarrow \Delta x = 0$$

$$\Delta x \Delta p \geq h \longrightarrow \Delta p \neq 0 \quad p \neq 0$$

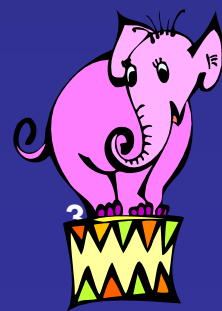
$$\longrightarrow E \neq 0$$



我的天呢！



颠覆经典观点。



4. 动量和位置不确定关系应用

😊 讨论氢原子的稳定性

不计原子核的运动时，氢原子的能量就是电子的能量：

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

若电子在半径 r 的圆上运动，则它的坐标不确定量为

$$\Delta r = r$$

则它的动量不确定量为

$$\Delta p \approx \frac{h}{r}$$



4. 动量和位置不确定关系应用

对能量的估算，可以设

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$p \approx \Delta p$$

$$\Delta r = r \quad \Delta p \approx \frac{h}{r}$$

于是有

$$E = \frac{h^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

对上式求一阶导数，即可求出能量最小值和对应半径：

$$E_{\min} = -\frac{h^2}{8\epsilon_0^2} \approx -13.6\text{eV}$$

$$r_{\min} = \frac{4\pi\epsilon_0 h^2}{me^2} \approx 0.529\text{\AA}$$

哦，原子不会
湮灭！

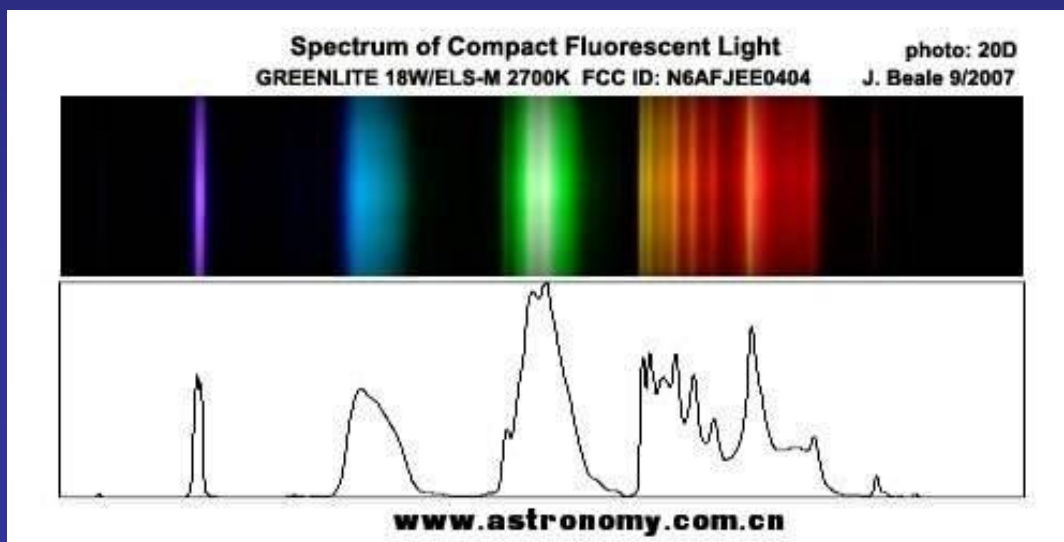
5. 时间和能量的不确定关系

设粒子处于某能量状态的时间不确定量为 Δt (寿命), 则该状态能量的不确定程度 ΔE (能级自然宽度) 与 Δt 也存在类似的不确定关系:

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

$$\text{或 } \Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

😊 解释原子谱线宽度:



6 时间和能量不确定关系应用

😊 解释原子谱线宽度:

基态 E_0 稳定: $\Delta t \rightarrow \infty$, $\Delta E \rightarrow 0$, E_0 确定

激发态 E 不稳定:

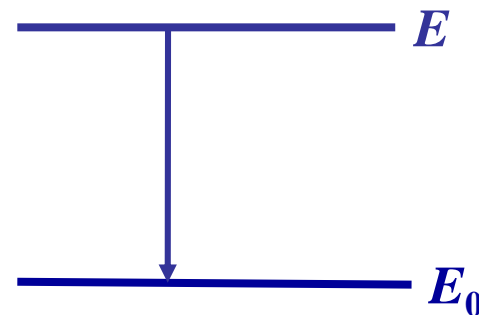
$E \rightarrow E_0$ 跃迁:

$$\nu = \frac{E - E_0}{h}$$

激发态 E 不稳定:

其寿命为 Δt ➡

$$\Delta E \geq \frac{h}{\Delta t}, \quad E \text{ 不确定}$$

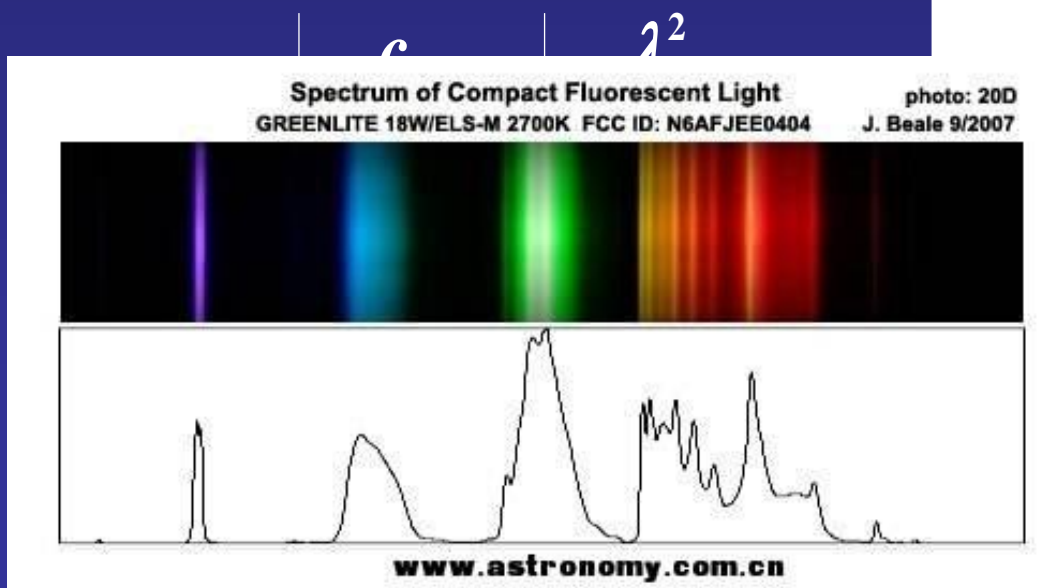
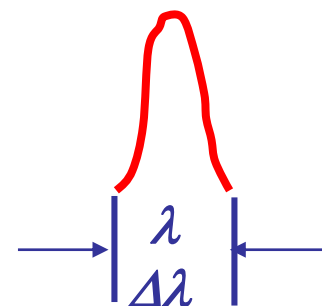
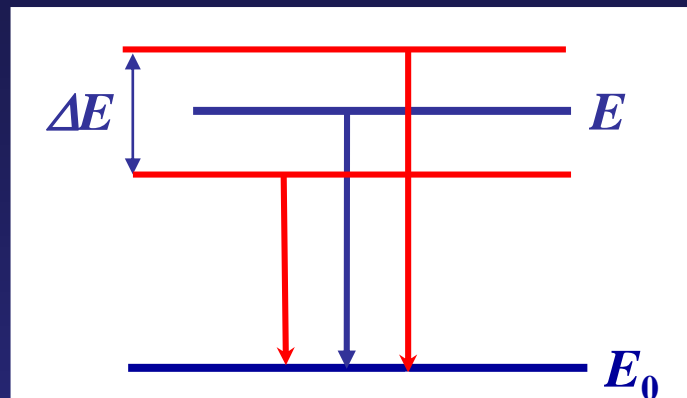




由于能级宽度 ΔE 而引起的谱线宽度：

$$\Delta \nu \approx \frac{(E + \frac{\Delta E}{2}) - E_0}{h} - \frac{(E - \frac{\Delta E}{2}) - E_0}{h}$$
$$= \frac{\Delta E}{h}$$

用波长表示 $\lambda = \frac{c}{\nu}$,



§ 17-3 薛定谔方程



薛定谔
ERWIN SCHRODINGER
(1887-1961)

如何描述这种具有波粒二象性的微观粒子的运动？

由波动理论可知, 频率为 ν 、波长为 λ 、沿 x 方向传播的平面机械波的波函数(波方程)为

$$y = A \cos\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi x}{\lambda}\right)$$

平面电磁波的波函数:

$$E(x, t) = E_0 \cos\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi x}{\lambda}\right)$$

$$H(x, t) = H_0 \cos\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi x}{\lambda}\right)$$

$$y = A \cos(2\pi \nu t - \frac{2\pi x}{\lambda}) = A \cos \frac{2\pi}{h} (Et - px) = A \cos \frac{1}{\hbar} (Et - px)$$

$$E(x, t) = E_0 \cos(2\pi \nu t - \frac{2\pi x}{\lambda})$$

$$H(x, t) = H_0 \cos(2\pi \nu t - \frac{2\pi x}{\lambda})$$

1.波函数

自由粒子：不受外力场作用，能量E、动量p不变

自由粒子与一**单色平面波**相联系，根据**德布罗意假设**，其波函数表示为

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

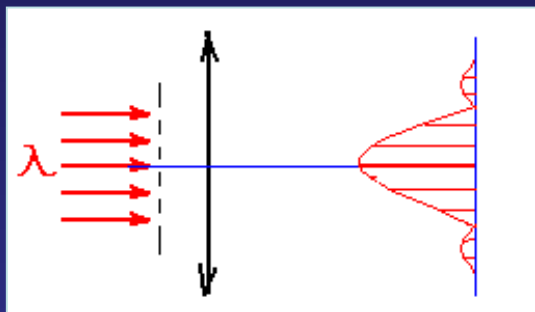
这就是一**维自由粒子的波函数**，其中 Ψ_0 表示振幅。

其波函数采用复数形式。

2.波函数的物理意义和性质

根据玻恩的统计解释：

和实物粒子相联系的物质波是一种概率波。



光(子)波 —— 概率波

波动理论：亮暗相间的条纹，明亮程度正比于光强
强度正比于**振幅的平方**。

光子理论：光 — 光子流 $E = h\nu$, $I = Nh\nu \propto N$
屏上条纹亮暗分布实际上就是光子数分布。
强度正比于到达**该处的概率**。

德布罗意波的统计解释:

在某处德布罗意波的振幅平方是与粒子在该处临近出现的概率成正比的。

(1)波函数的物理意义在于波函数的强度:

量子力学中波函数的振幅的平方与粒子到达该处的概率密度成正比。

- $|\Psi(x,y,z,t)|^2$ — 粒子在 t 时刻在 (x,y,z) 处的单位体积中出现的概率，称为概率密度。
- $|\Psi(x,y,z,t)|^2 dx dy dz$ — 粒子在 t 时刻在 (x,y,z) 处的体积元 $dx dy dz$ 中出现的概率。



(2)波函数的归一化条件

因为在整个空间内粒子出现的概率是1, 则

$$\int_V |\Psi|^2 dx dy dz = 1$$

若波函数不满足归一化条件,

则令:
$$\int_V |C\Psi|^2 dx dy dz = 1$$

定出C, 而 $C\Psi(x,y,z,t)$ 为归一化波函数。

(3)波函数的标准化条件(自然条件)

单值、有限、连续。



说明：

1 物质波不是机械波，也不是电磁波，而是一种几率波。

2 波函数本身无明显的物理意义，而只有波函数模方才有物理意义，反映了粒子出现的几率。

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

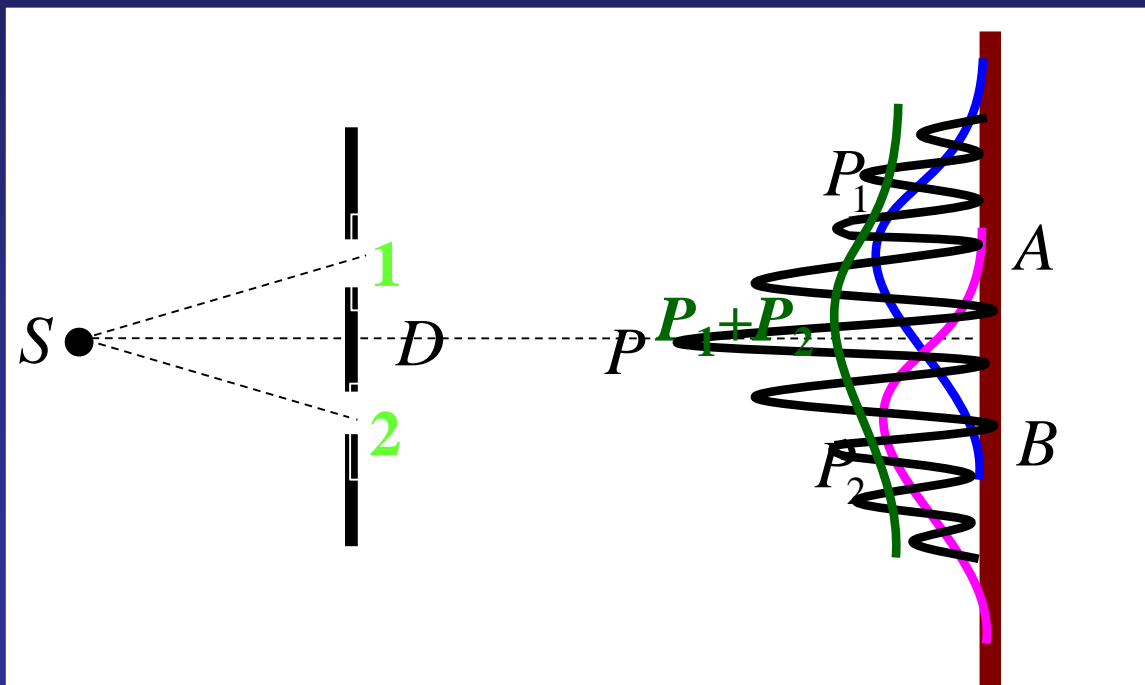
态叠加原理:

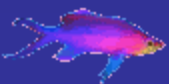
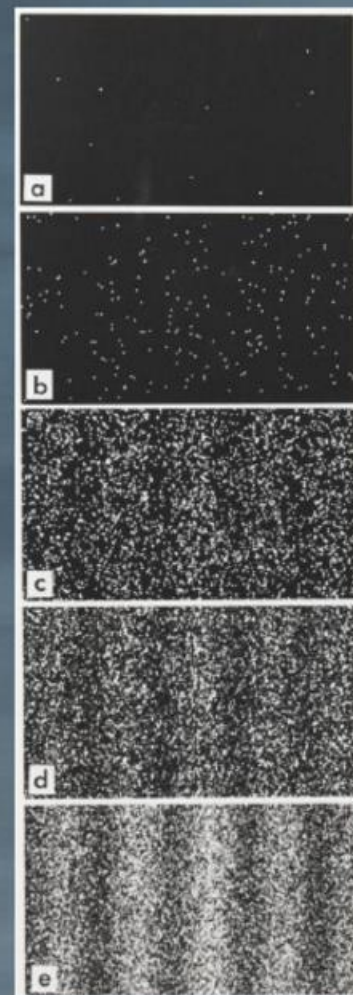
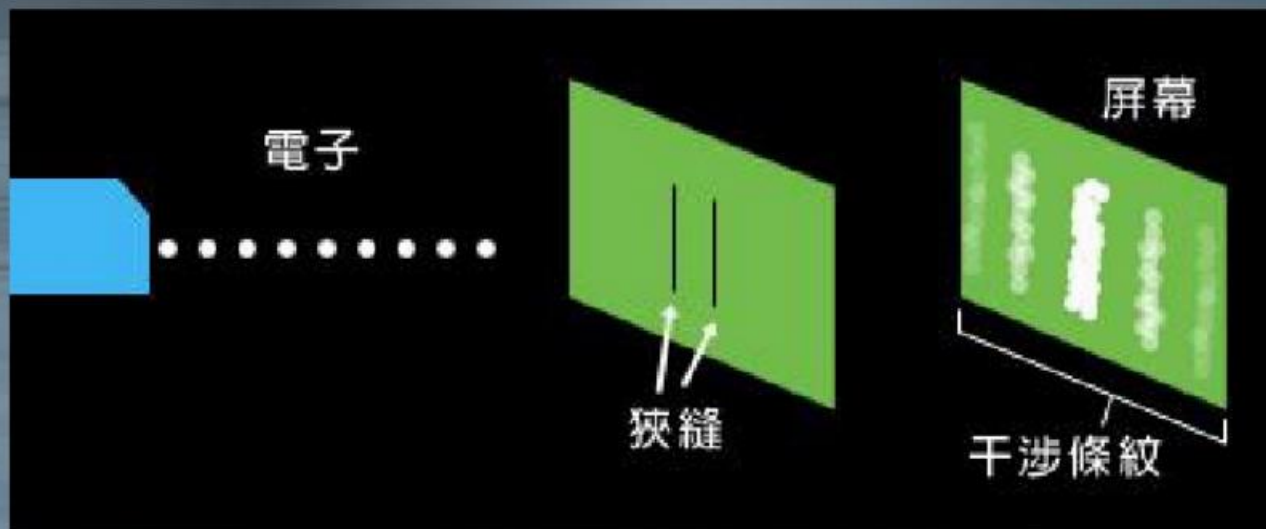
如果 φ_1 和 φ_2 都是体系的可能状态, 那么, 它们的线性叠加也是这个体系的一个可能状态. 用数学表达式表示出来, 即为

$$\varphi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2$$

• 电子双缝干涉实验

最富量子力学味道的实验
世界十大经典物理实验之首





3.薛定谔方程

薛定谔方程是波函数所遵从的方程----量子力学的基本方程，是描述微观粒子运动规律的动力学微分方程，它的地位如同经典力学中的牛顿方程一样。

(1).一维粒子的薛定谔方程

自由粒子的波函数 $\Psi(x,t) = \Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)}$

对时间求一次导数 $\frac{\partial}{\partial t} \Psi(x,t) = -\frac{i}{\hbar} E \Psi$

对坐标求二次导数 $\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x,t) = -\frac{1}{\hbar^2} p^2 \Psi$

自由粒子的能量E和动量p的关系为

$$p^2 / 2m = E_k = E$$

代入上式可得: $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$

这就是一维自由粒子的薛定谔方程。

如果粒子在某势场中运动, 则 $E = E_k + U$

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

这就是 $\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{p^2}{2m} \Psi$ 的薛定谔方程

(2).一般形式薛定谔方程

将一维薛定谔方程推广到三维，就得到一般形式薛定谔方程

$$\text{一维} \quad i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + U \Psi$$

$$\text{三维} \quad i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + U \Psi$$

$$\begin{aligned} \text{引入算符} \quad \nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} & \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U \\ &(\text{拉普拉斯算符}) & &(\text{哈密顿算符}) \end{aligned}$$

$$\text{则薛定谔方程可以写为} \quad i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

(3).定态薛定谔方程

设微观体系的势能函数 U 不随时间变化, 则用分离变量的方法求解薛定谔方程。

设波函数 $\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) f(t)$

代入薛定谔方程中

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, y, z) f(t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 [\psi(x, y, z) f(t)] + U \psi(x, y, z) f(t)$$

将上式两边同除以 $\psi(x, y, z) f(t)$, 得

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{f} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + U \Psi \right)$$

分离成两个方程:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{df}{dt} = fE & \dots (1) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + U \psi = E \psi & \dots (2) \end{cases}$$

方程(1)的解 $f(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$

方程(2)的解：势能函数 $U(x,y,z)$ 确定

$$\therefore \Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

当粒子处于该波函数所描述的状态时，粒子的总能量 E 是常数，是不随时间变化的。所以这种波函数所描述的状态是**稳定状态**，简称**定态**。

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

其中 $\psi(x, y, z)$ 称为定态波函数，其满足的方程 (2) 为定态薛定谔方程

$$\nabla^2 \psi(x, y, z) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi(x, y, z) = 0$$

概率密度为

$$|\Psi(x, y, z, t)|^2 = \Psi \cdot \Psi^* = |\psi(x, y, z)|^2$$

可见，概率密度不随时间而改变。

薛定谔方程是薛定谔1926年提出的,它是量子力学的一条基本假设,其正确性是由从它推演出的大量理论结果与实验结果的一致性来证明的。

本课程只要求定态问题:

$$\text{一维} \quad \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi(x) = 0$$

$$\text{三维} \quad \nabla^2\psi(x, y, z) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi(x, y, z) = 0$$

定态薛定谔方程是质量为 m 的微观粒子在恒定势场中运动的方程,它的每一个解表示一个稳定状态,与这个解相应的常数 E ,就是该粒子在这个稳定状态下的能量。

§ 17-4 一维无限深势阱

本节以一维矩形无限深势阱中粒子的运动问题为例，求解定态薛定谔方程。

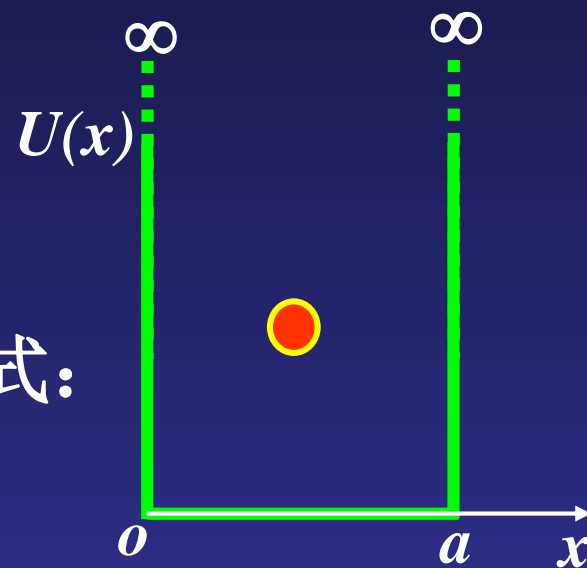
模型建立：是微观粒子在保守力场的作用下被局限于某区域中，并在该区域内可以自由运动的问题的简化模型。

求解问题的步骤

1. 写出具体问题中势能函数 $U(x)$ 的形式，代入一维定态薛定谔方程的一般形式，得出本问题中的薛定谔方程。

设质量为 m 的粒子，只能在 $0 < x < a$ 的区域内自由运动，粒子在这种保守力场中的势能函数为

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



代入一维定态薛定谔方程的一般形式：

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

□ 在阱外，粒子出现的概率为零，故

$$\psi(x) = 0 \quad (x \leq 0, x \geq a)$$

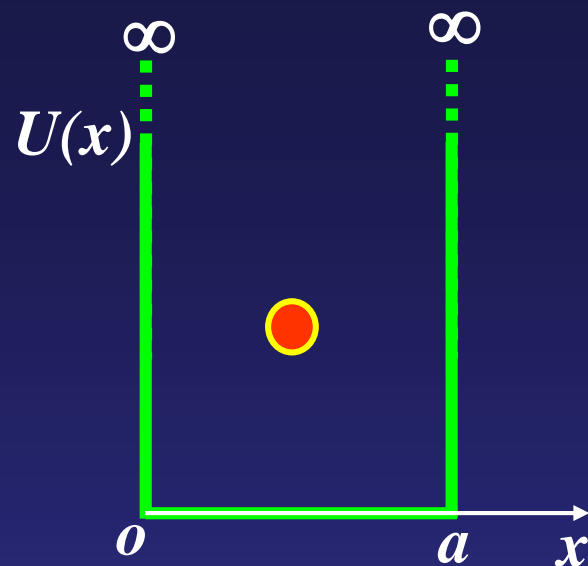
□ 在阱内, 定态薛定谔方程为

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0 \quad (0 < x < a)$$

2. 求解定态波函数($0 < x < a$)

三种情况:

$$\left. \begin{array}{l} E < 0 \\ E = 0 \\ E > 0 \end{array} \right\} \longrightarrow \text{平凡解: } \psi = 0$$



$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0 \quad (0 < x < a) \quad U(x)$$

方程的通解为

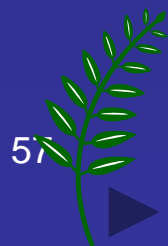
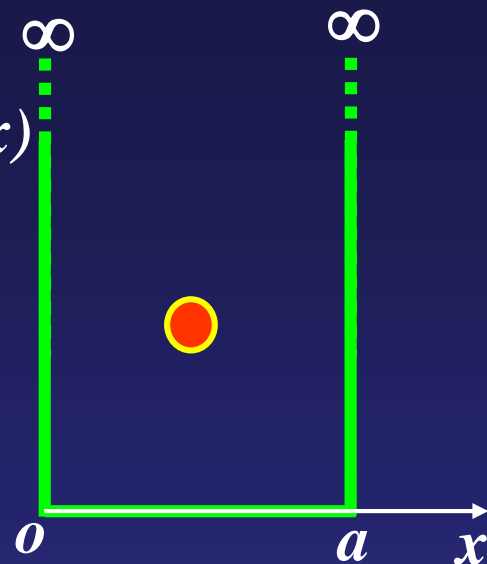
$$\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx$$

式中 $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$

■ 由波函数连续:

$$\begin{aligned} \psi(0^+) &= \psi(0^-) = 0 \\ \psi(a^-) &= \psi(a^+) = 0 \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} A = 0 \\ B \sin ka = 0 \end{cases}$$

$$\therefore k = \frac{n\pi}{a} \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$



$$\therefore \psi(x) = B \sin \frac{n\pi}{a} x$$

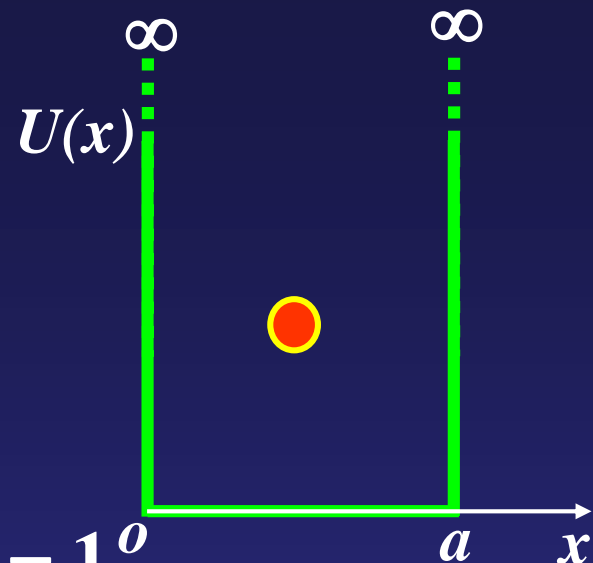
■ 由归一化条件:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = \int_0^a B^2 \sin^2 \frac{n\pi}{a} x dx = 1$$

$$\text{得 } B = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

于是得到阱内定态波函数:

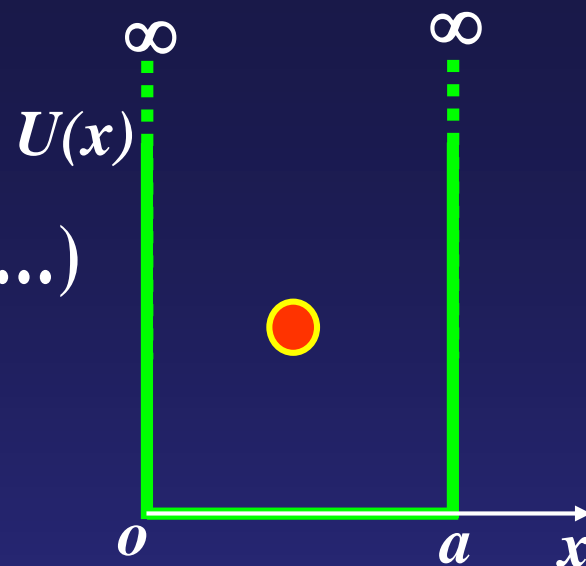
$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$



3. 讨论解的物理意义

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

①能量是量子化的。



$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad k = \frac{n\pi}{a} \quad (n=1, 2, \dots)$$

$$\text{于是 } E_n = n^2 \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \right) \quad (n=1, 2, \dots)$$

粒子的能量只能取不连续的值——能量量子化。
整数 n 叫做量子数。

当 $n=1$ $E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$ 是粒子的基态能级。

注意： 这与经典理论所得结果是不同的。因为根据经典理论，粒子的最低能量应该为零。 E_1 又称为零点能。

②粒子的物质波在阱内形成驻波。

$$\begin{aligned}\Psi(x, t) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin kx e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{p}{\hbar}) \\ &= \frac{1}{2i} \sqrt{\frac{2}{a}} (e^{ikx} - e^{-ikx}) e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \\ &= \frac{1}{2i} \sqrt{\frac{2}{a}} [e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} - e^{-\frac{i}{\hbar}(Et + px)}]\end{aligned}$$

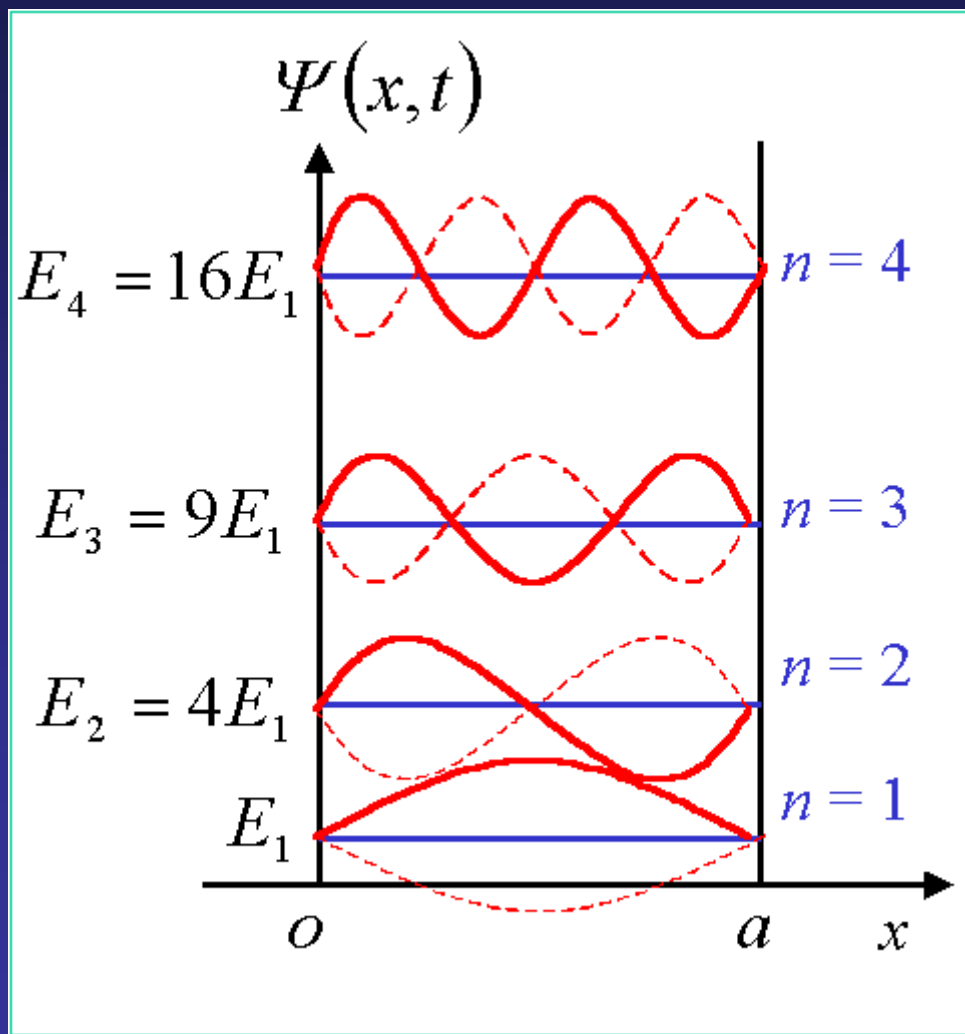
可见波函数是沿 x 正向传播的单色平面波和沿 x 负向传播的单色平面波的叠加。

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{2i} \sqrt{\frac{2}{a}} \left[e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} - e^{-\frac{i}{\hbar}(Et + px)} \right]$$

$$\begin{aligned} \text{由 } k &= \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{p}{\hbar} \\ &= \frac{n\pi}{a} = \frac{2\pi}{\lambda} \end{aligned}$$

$$\text{有 } a = n \frac{\lambda}{2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$E_n = n^2 \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \right)$$

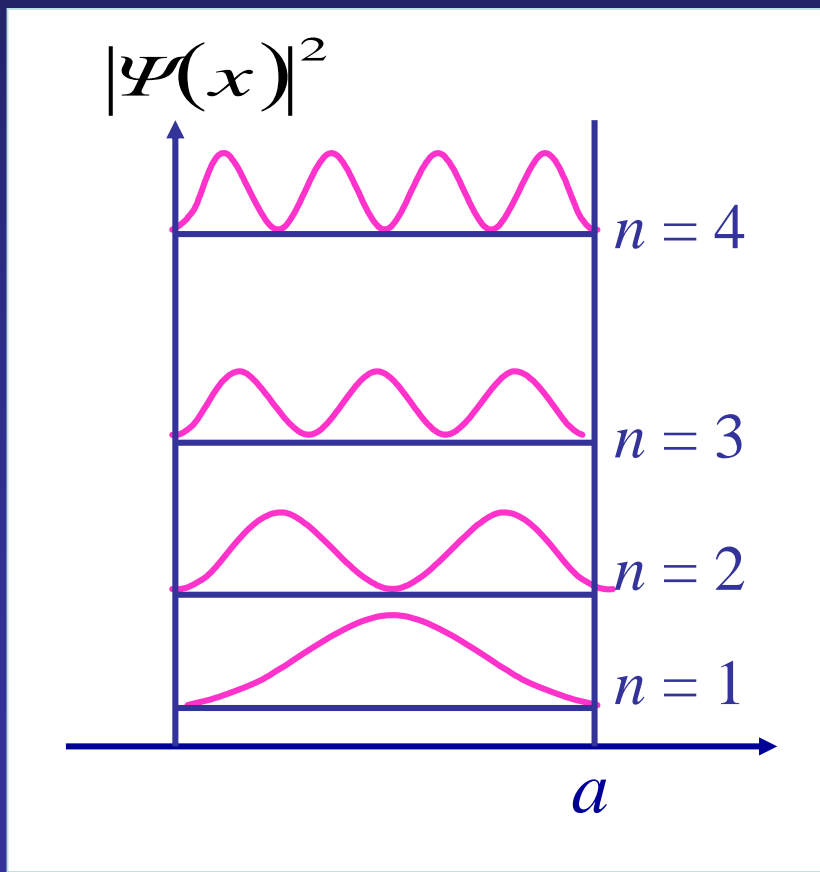


③粒子在势阱内的概率分布

按经典理论, 在势阱内各处, 粒子出现的概率是相同的。

量子力学给出粒子出现在势阱内各点的概率密度为

$$|\psi_n(x)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad (n=1,2,\dots)$$



①两端为波节， $|\Psi|^2 = 0$ ，粒子不能逸出势阱

②阱内各位置粒子出现概率不同， $|\Psi|^2$ 峰值处较大

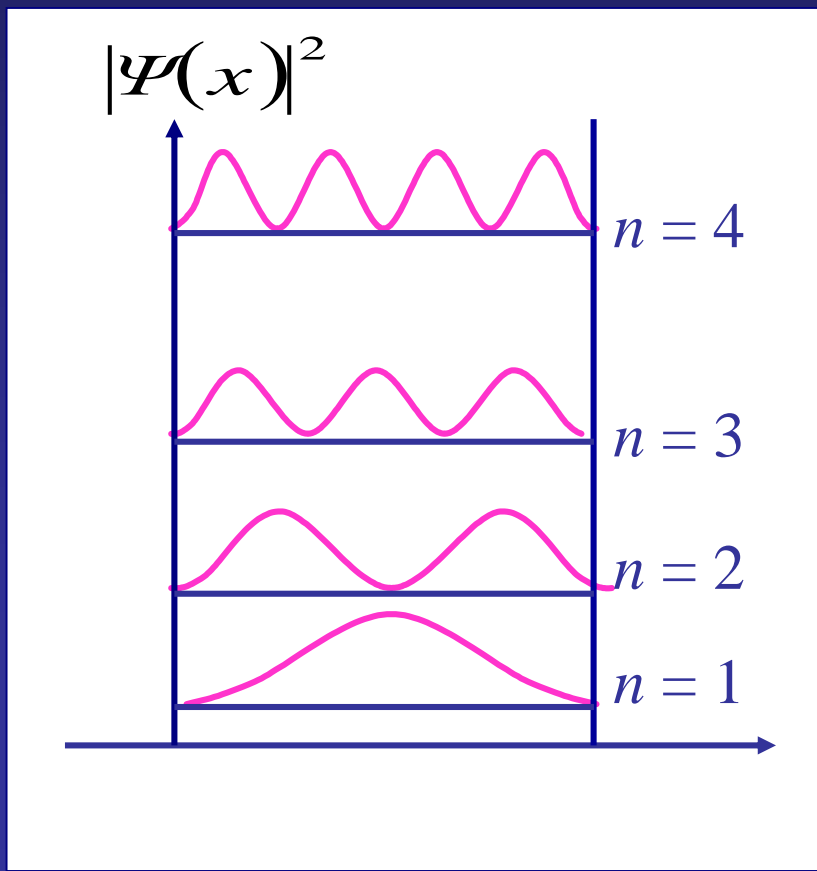
③能级越高，驻波波长越短，峰值数增多

$n \rightarrow \infty$ ， $|\Psi|^2$ 相同，量子 \rightarrow 经典

④归一化条件，曲线下面积相等：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$$

$$|\psi_n(x)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2\left(\frac{n\pi}{a} x\right)$$



例题17-8 设质量 m 的微观粒子在宽度为 a 的一维无限深方势阱中运动，其波函数为

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{3\pi}{a} x$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x$$

求：(1)粒子的能量和动量；(2)概率密度最大的位置。

解 (1) $E_n = n^2 \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \right)$

量子数 $n=3$ ，粒子的能量： $E_3 = 3^2 \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \right)$

$$\text{又 } E_3 = 3^2 \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \right) = \frac{p^2}{2m}, \quad \therefore p = \pm \frac{3\hbar\pi}{a}$$

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{3\pi}{a} x$$

(2) 概率密度最大的位置

粒子出现在势阱内各点的概率密度为

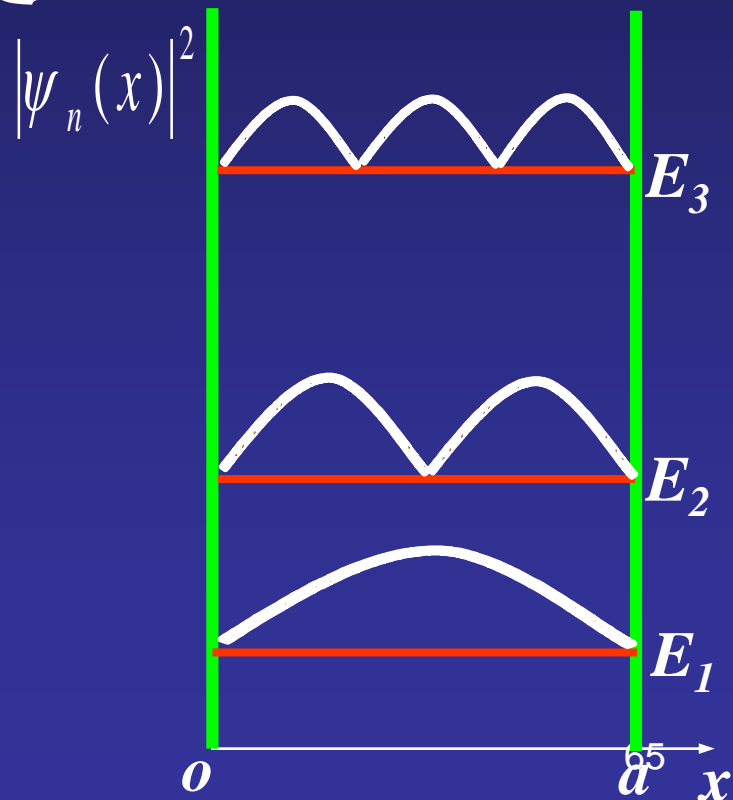
$$|\psi_3(x)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2\left(\frac{3\pi}{a} x\right)$$

$|\psi_3(x)|^2$ 有极大值的充要条件是

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{2}{a} \sin^2\left(\frac{3\pi}{a} x\right) \right) = 0$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{2}{a} \sin^2\left(\frac{3\pi}{a} x\right) \right) < 0$$

解得 $x = \frac{a}{6}, \frac{a}{2}, \frac{5a}{6}$



例题17-9 设质量 m 的微观粒子在宽度为 a 的一维无限深方势中运动，根据驻波条件和德布罗意公式求出阱内粒子的能量。

解：在阱内运动的粒子，其物质波形成驻波，应满足**驻波条件**

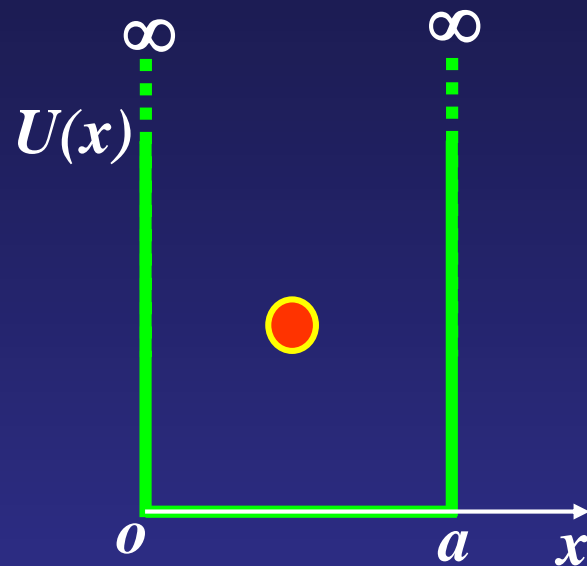
$$a = n \frac{\lambda}{2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

根据**德布罗意公式**：

$$p = mv = \frac{h}{\lambda} = \frac{nh}{2a}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

阱内的粒子自由运动，所以

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad E_n = n^2 \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \right)$$



§ 17-6 氢原子的量子力学处理

——三维定态薛定谔方程的应用

原子中的电子，其运动具有波粒二象性，必须应用量子力学才能正确描述电子在氢原子中的运动。

设原子核不动，电子在原子核的库仑场中运动，其势能为

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{与时间无关})$$

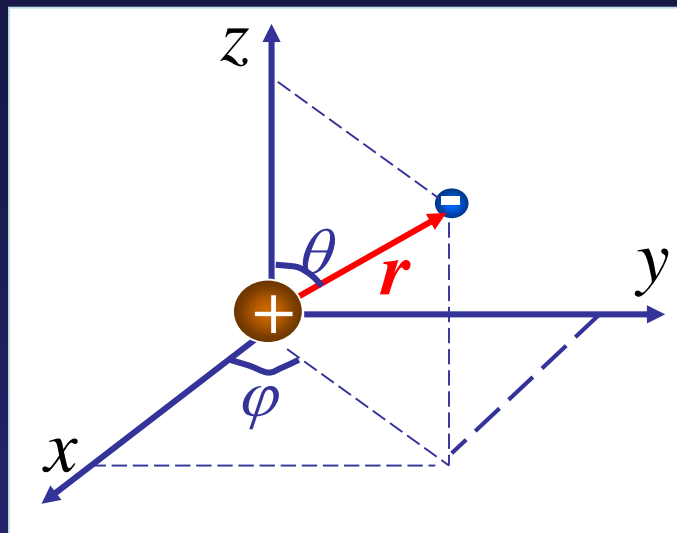
设电子质量 m ，代入三维定态薛定谔方程

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

得到描述电子状态的定态波函数满足的薛定谔方程：

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0$$

由于 $U(r)$ 呈球对称, 显然取球坐标 (r, θ, ϕ) 较方便.



$$x = r \sin \theta \cos \phi, y = r \sin \theta \sin \phi, z = r \cos \theta$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

拉普拉斯算符在球坐标中:

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

拉普拉斯算符在球坐标中:

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

球坐标中电子的定态薛定谔方程

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0$$

有:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \\ + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \end{aligned}$$

其中 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 是球坐标中的波函数, 可以分离变量:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$$

$$\begin{aligned} \text{代入方程: } & \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \\ & + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \end{aligned}$$

并除以 $R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$, 再乘以 $r^2 \sin^2 \theta$, 化简后有:

$$\begin{aligned} & \frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{\Theta} \sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \\ & + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = - \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = m_l^2 \end{aligned}$$



$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{\Theta} \sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = m_l^2$$

分别写成:

$$\left[\begin{aligned} & \frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{\Theta} \sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \\ & + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = m_l^2 \\ & -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = m_l^2 \end{aligned} \right.$$



$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{\Theta} \sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = m_l^2$$

→
$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = l(l+1)$$

→
$$\left[\begin{aligned} &\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = l(l+1) \\ &\frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = l(l+1) \end{aligned} \right]$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) &= l(l+1) \\ \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) &= l(l+1) \\ \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} &= m_l^2 \end{aligned} \right.$$

求解以上方程组,可以得到波函数:

$$\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_{l m_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\varphi)$$



求解过程中因波函数要满足标准条件，出现了三个量子数 n, l, m_l ，它们的物理意义及其与力学量的关系如下：



1. 主量子数和能量量子化

电子(或整个原子)的能量只能是

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} = -\frac{13.6\text{eV}}{n^2}$$

主量子数: $n=1,2,\dots$ 这和玻尔理论的结果一致。

2. 角量子数和角动量量子化

电子的角动量为 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$

角量子数: $l=0,1,2,\dots(n-1)$

这一结论和玻尔人为的假设 $L = n\hbar$ 有差别。

3. 磁量子数和角动量空间量子化

电子角动量在任意方向(例如z轴正向)的分量 L_z 满足下面的量子化条件:

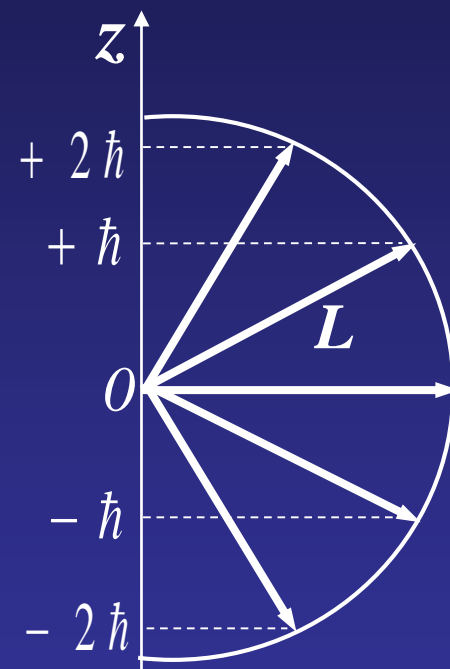
$$L_z = m_l \hbar$$

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

例如: $l=2, m_l=0, \pm 1, \pm 2$

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

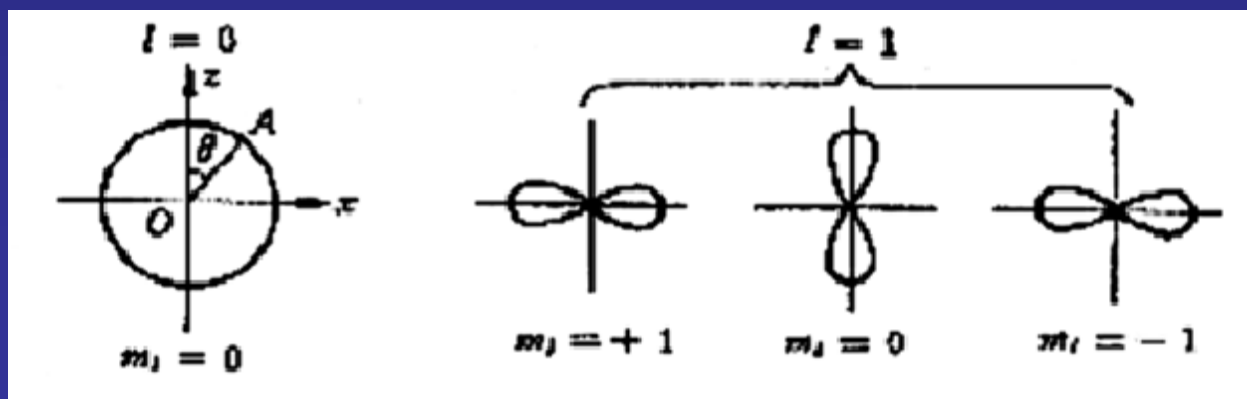
$$L_z = 0, \pm \hbar, \pm 2\hbar$$



电子角动量空间量子化已由塞曼效应所证实。

总结:

- n 一定, 电子的能量确定;
- $l=0,1,2,\dots,n-1$, l 值不同表明电子的角动量不同, 电子轨道的形状可以不同;
- $m_l=0,\pm 1,\pm 2,\dots,\pm l$, m 值不同表明轨道的空间取向不同。



4.电子的概率分布 电子云

描述电子运动状态的波函数可确定

$$\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_{l m_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\varphi)$$

电子在核外空间出现的**概率密度**: $|\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)|^2$

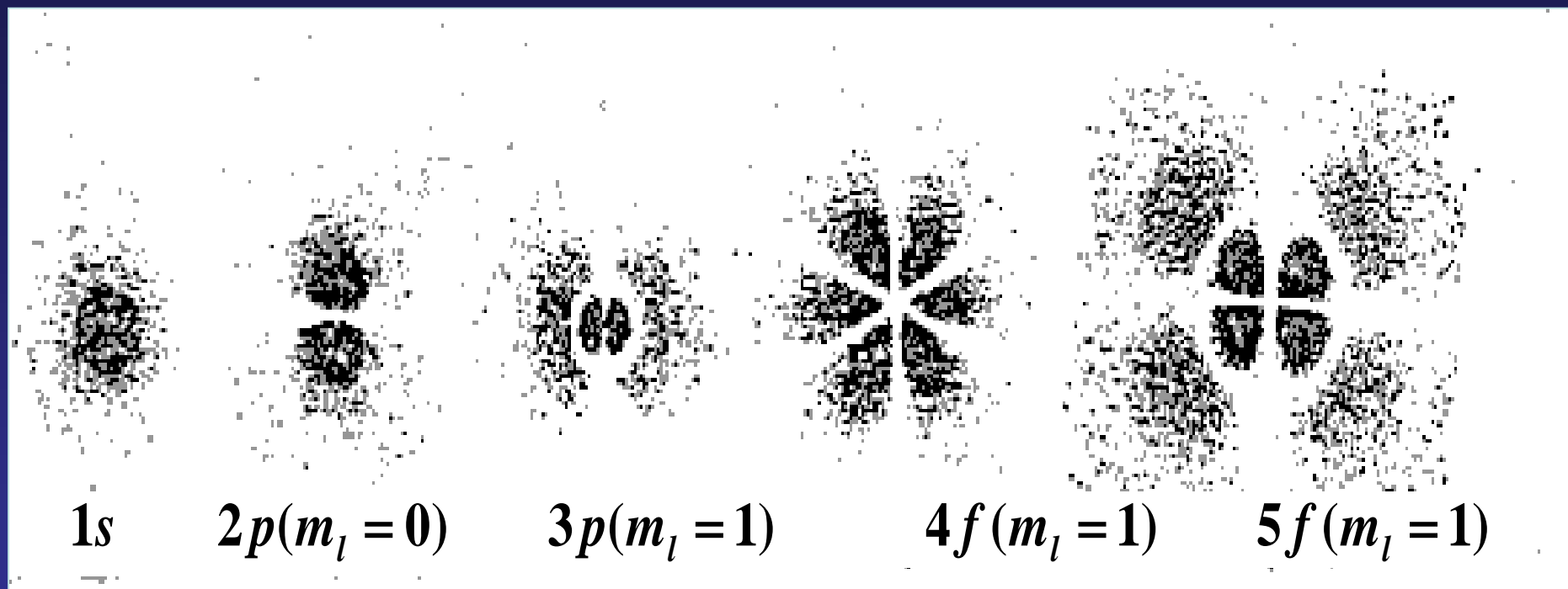
电子在点 (r, θ, φ) 附近**体积元** $dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$ 中出现的**概率**为:

$$dP = |\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

可见根据量子理论, 氢原子中的电子是按一定的概率分布在原子核的周围。



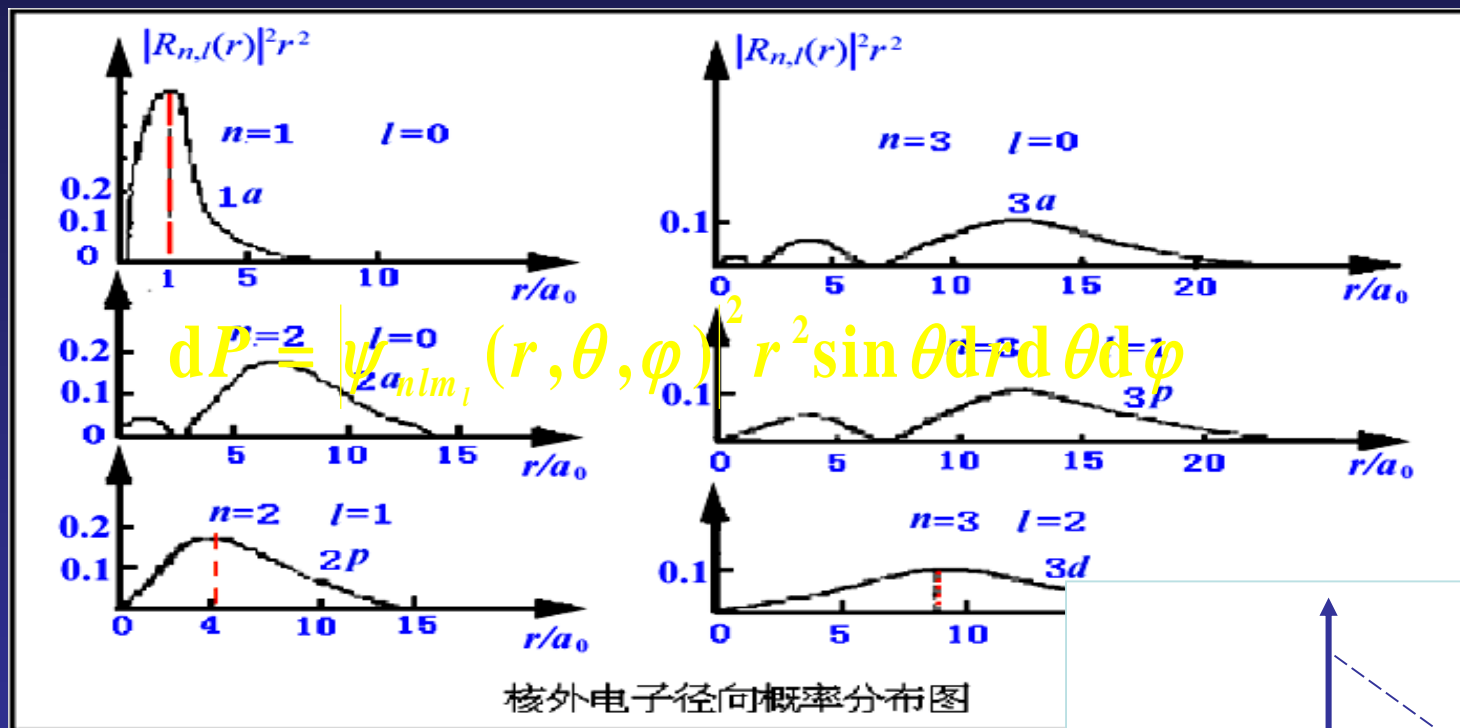
为了形象的描述电子在核外空间出现的概率分布，人们称其为“**电子云**”。



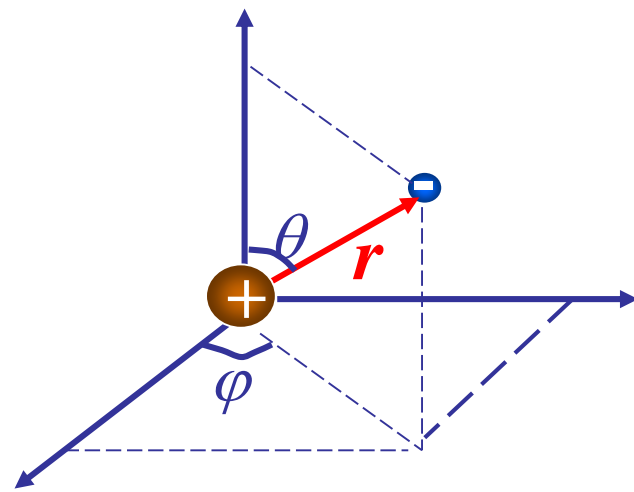
——每瞬间氢原子核外电子照片的叠加
电子出现概率大处：雾点密度大
电子出现概率小处：雾点密度小

1)径向概率分布 电子在 $r \rightarrow r+dr$ 球壳中出现的概率

$$P(r) = \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr = |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr$$



电子在离核 r 不同处，出现的概率
 某些极大值与玻尔轨道半径 $r = n^2 a_0$
 说明玻尔理论只是量子结果不完全

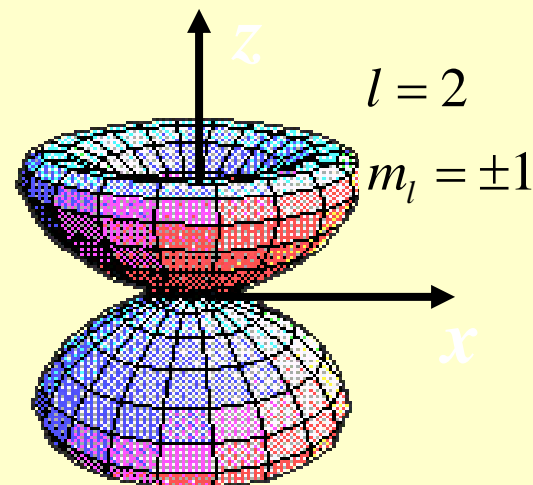
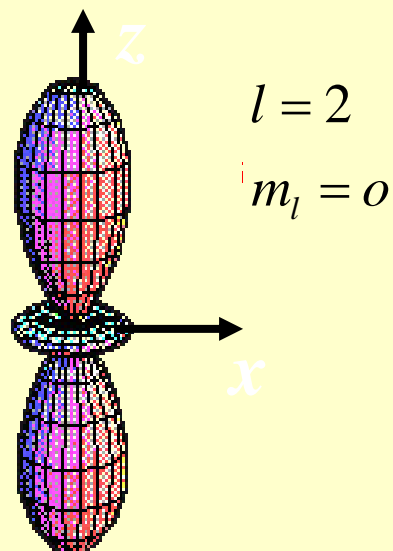
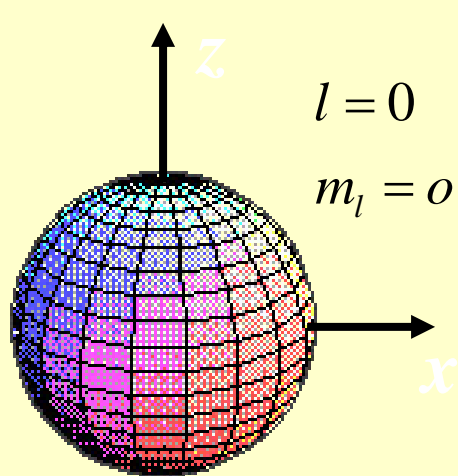


2) 角向概率分布

电子在 (θ, φ) 方向的立体角 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ 内出现的概率

$$\begin{aligned} P(\theta, \varphi) &= \int_0^\infty |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi \\ &= |\Theta_{l, m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi \end{aligned}$$

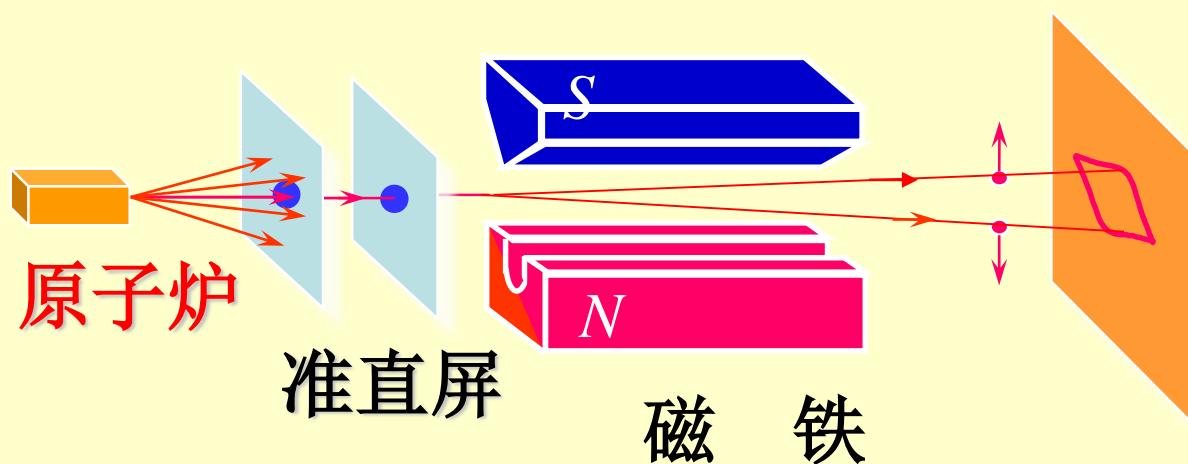
电子在某方向上立体角 $d\Omega$ 内出现的概率对 z 轴旋转对称分布。



§ 17-7 多电子原子

1. 斯特恩-盖拉赫实验 (1921年)

目的：研究角动量空间量子化



实验发现，在非均匀磁场中一些处于基态的原子射线束，一束分为两束。

它不能用“轨道”角动量的空间量子化来加以解释。

2. 电子自旋

为了解释这一现象，1925年乌伦贝克和歌德斯密特提出电子自旋的**大胆假设**：

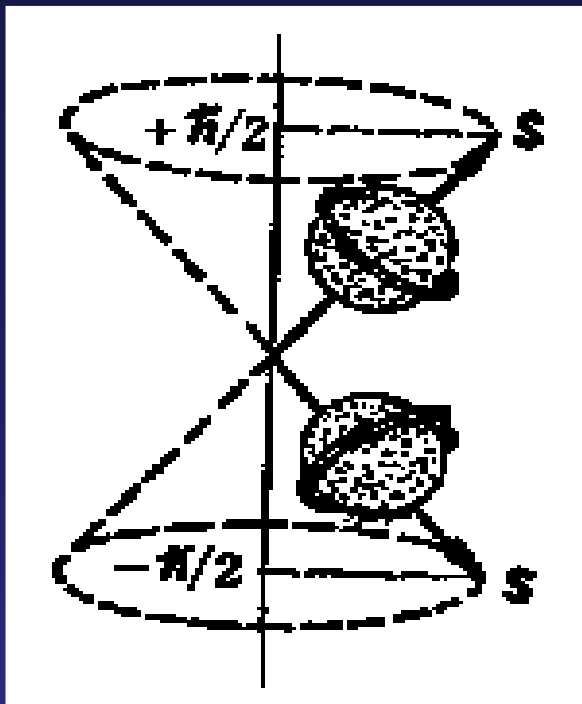
认为电子不是点电荷，它除了有“轨道”运动以外，还有**自旋运动**，即每个电子本身都具有固有的内禀角动量称之为**自旋角动量S**。

1) 自旋角动量的大小为： $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$

s 称为**自旋量子数**。它只能取 $s = 1/2$

2) 自旋角动量在任意方向(例如z轴正向)的分量 S_z 只能取两个值：

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



m_s 称为**自旋磁量子数**，它决定自旋角动量的空间取向。

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar \stackrel{s=\frac{1}{2}}{=} \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$$

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

磁场中一些处于 $l=0$ 态的原子射线束，虽然“轨道”角动量为零，但由于自旋角动量与磁场的相互作用使其分裂成两条谱线。这就解释了斯特恩和盖拉赫的实验。

自旋角动量无经典对应，是一种**量子效应**。

总结起来, 氢原子中电子的运动状态应由四个量子数决定:

(1)主量子数: $n=1,2,3,\dots$ 。

它决定了原子中电子的能量。

(2)角量子数: $l=0,1,2,\dots,(n-1)$ 。

它决定电子轨道运动的角动量的大小。

(3)磁量子数: $m_l=0,\pm 1,\pm 2,\dots,\pm l$ 。

它决定电子角动量 z 分量 L_z 的量子化, 即空间量子化。

(4)自旋磁量子数: $m_s = \pm \frac{1}{2}$

它决定电子自旋角动量的 z 分量 S_z 的量子化, 也影响原子在外磁场中的能量。

3.多电子原子

氢原子（类氢离子）：核外一个电子

其他元素的原子：核外有两个或两个以上的电子。

要从解薛定谔方程求出描写电子运动的波函数和能级是非常复杂和困难的。

采用近似的计算方法：可以证明，原子核外电子的运动状态仍由四个量子数来确定。

与氢原子不同之处：

(1)电子的能量不仅与主量子数 n 有关，还与角量子数 l 有关，一般说来，主量子数 n 相同而角量子数 l 不同的电子，其能量稍有不同。

(2)电子在核外按能量大小有一定的分布。



1916年柯塞尔(W.Kossel)对多电子原子系统提出了壳层分布模型:

①主量子数 n 相同的电子分布在同一壳层上。

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6 \dots\dots$$

$$K, L, M, N, O, P \dots\dots$$

②主量子数 n 相同而角量子数 l 不同的电子分布在不同的分壳层或支壳层上。

$$l = 0, 1, 2, 3, 4 \dots\dots$$

$$s, p, d, f, g \dots\dots$$

如: $n=3, l=0, 1, 2$ 分别称为 $3s$ 态, $3p$ 态, $3d$ 态...

主量子数 n 愈小其相应的能级愈低。在同一壳层中, 角量子数 l 愈小, 其相应的能量愈低。

多电子原子系统中，核外电子在不同的壳层上的分布还要遵从下面两条基本原理：

(1)泡利不相容原理

一个原子系统内，不能有两个或两个以上电子具有完全相同的量子态(n, l, m_l, m_s)。

利用泡利不相容原理可以计算各个壳层中可能占有的最多电子数。对给定的一个 n ,

$$\left\{ \begin{array}{l} l=0,1,2,\dots,(n-1), \text{ 共 } n \text{ 个值;} \\ m_l=0,\pm 1,\pm 2,\dots,\pm l, \text{ 共 } (2l+1) \text{ 个值;} \\ m_s = \pm \frac{1}{2}, \text{ 共 } 2 \text{ 个值;} \end{array} \right.$$



对给定的一个 n

$$\left\{ \begin{array}{l} l=0,1,2,\dots,(n-1), \text{ 共 } n \text{ 个值;} \\ m_l=0,\pm 1,\pm 2,\dots,\pm l, \text{ 共 } (2l+1) \text{ 个值;} \\ m_s = \pm \frac{1}{2}, \text{ 共 } 2 \text{ 个值;} \end{array} \right.$$

量子态数为 $2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2$

所以各壳层能容纳的最多电子数:

$$\begin{array}{ccccccccc} n & = & 1, & 2, & 3, & 4, & 5, & \dots & \\ & & K & L & M & N & O & \dots & \end{array}$$

$$\text{最多电子数: } 2 \quad 8 \quad 18 \quad 32 \quad 50 \quad \dots$$

对给定的一个*l*的分壳层,

$$\begin{cases} m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l, \text{ 共}(2l+1)\text{ 个值;} \\ m_s = \pm \frac{1}{2}, \text{ 共}2\text{ 个值;} \end{cases}$$

量子态数为 $2(2l+1)$

所以各分壳层能容纳的最多电子数为

	$l = 0,$	$1,$	$2,$	$3,$	$4 \dots\dots$
	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g \dots\dots</i>
最多电子数:	2	6	10	14	18 \dots\dots

(2)能量最小原理

原子系统处在正常状态时, 每个电子总是尽可能占有最低的能级。

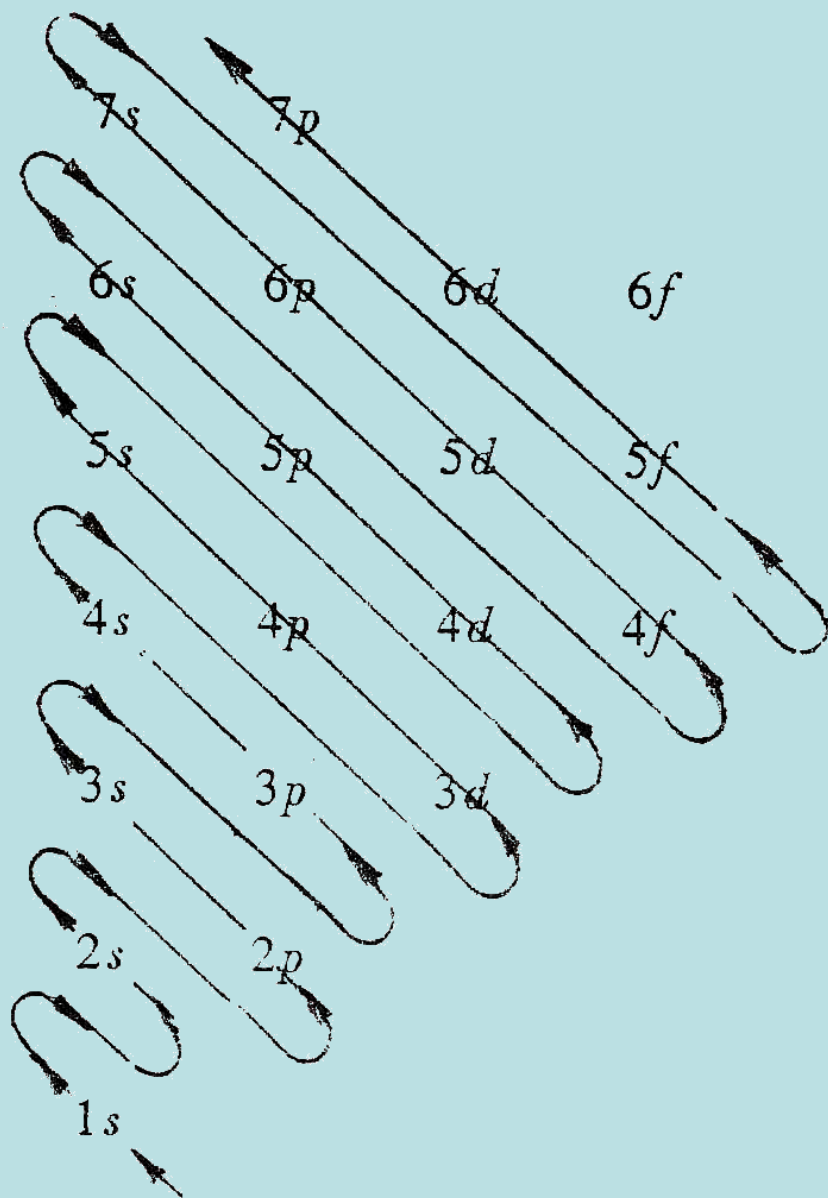
壳层的主量子数 n 愈小其相应能级愈低，在同一壳层中，角量子数 l 愈小，其相应的能量愈低。所以一般情况下电子按 n 由小到大的次序填入各能级。

电子在各壳层、分壳层的填充由左向右：

$n = 1$	2	3	4
K	L	M	N
$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$

但在有些情况下， n 较小的壳层尚未填满， n 较大的壳层就开始有电子填入了。例如， $4s$ 态比 $3d$ 态先填入电子。

我国科学家总结出这样的规律：对于原子的外层电子，能级高低以 $(n+0.7l)$ 确定。



组态	壳层中的 电子数	电子在每一闭 壳层的总数
$7p$ $6d$ $5f$ $7s$	$\begin{array}{c} \text{---} 6 \\ \text{---} 10 \\ \text{---} 14 \\ \text{---} 2 \end{array}$	$\left. \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right\} 32$
$6p$ $5d$ $4f$ $6s$	$\begin{array}{c} \text{---} 6 \\ \text{---} 10 \\ \text{---} 14 \\ \text{---} 2 \end{array}$	$\left. \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right\} 32$
$5p$ $4d$ $5s$	$\begin{array}{c} \text{---} 6 \\ \text{---} 10 \\ \text{---} 2 \end{array}$	$\left. \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \right\} 18$
$4p$ $3d$ $4s$	$\begin{array}{c} \text{---} 6 \\ \text{---} 10 \\ \text{---} 2 \end{array}$	$\left. \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \right\} 18$
$3p$ $3s$	$\begin{array}{c} \text{---} 6 \\ \text{---} 2 \end{array}$	$\left. \begin{array}{c} \\ \end{array} \right\} 8$
$2p$ $2s$	$\begin{array}{c} \text{---} 6 \\ \text{---} 2 \end{array}$	$\left. \begin{array}{c} \\ \end{array} \right\} 8$
$1s$	$\text{---} 2$	2
		----- 2 (He)
		----- 10 (Ne)
		----- 18 (Ar)
		----- 36 (Kr)
		----- 54 (Xe)
		----- 86 (Rn)

原子能级的填充顺序

例题11-10 在氢原子的L壳层中，电子可能具有的量子数(n, l, m_l, m_s)为

(A) $(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$ 。

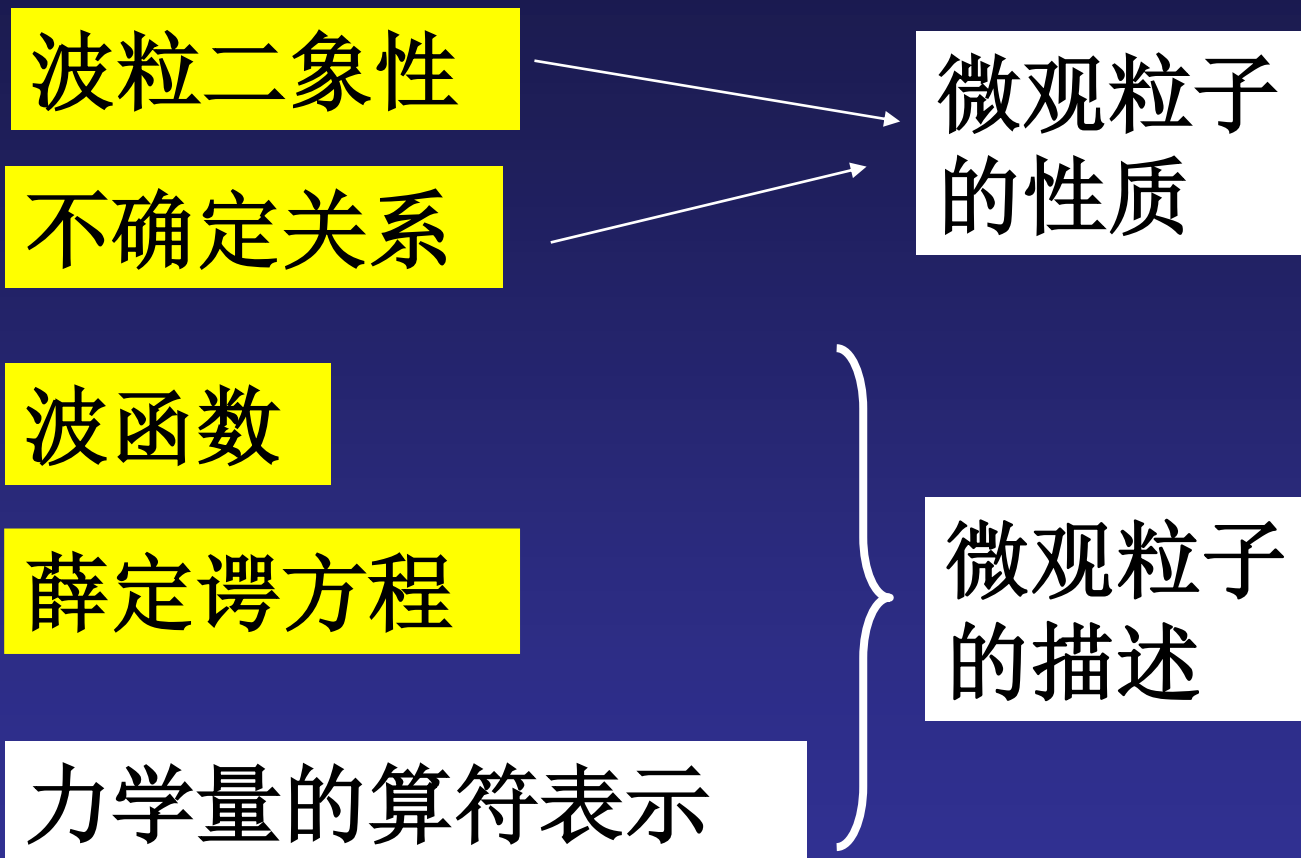
(B) $(2, 1, -1, \frac{1}{2})$ 。

(C) $(2, 0, 1, -\frac{1}{2})$ 。

(D) $(3, 1, -1, \frac{1}{2})$ 。

答: (B)





一维无限深势场、氢原子;多电子原子

考试范围

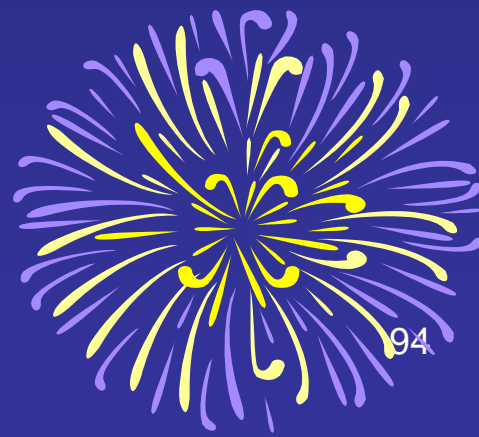
大学物理下期

- 稳恒磁场（11章）
- 变化的电磁场（12章）
- 量子物理学（16、17章）

考前答疑

时间：考前三天（9:00---17:00）

地点：品学楼A区2楼教师休息室



祝大家：

学有所成，
前途似锦！！！！

