

第16章 量子物理基础

- 1 热辐射 普朗克能量子假设
- 2 光电效应 爱因斯坦光子假说
- 3 康普顿散射
- 4 氢原子光谱 玻尔的氢原子理论
- 5 微观粒子的波粒二象性 不确定关系
- 6 波函数 一维定态薛定谔方程
- 7 氢原子的量子力学描述
- 8 电子自旋 四个量子数
- 9 原子的电子壳层结构

第16章 量子物理基础

§ 16.1 热辐射 普朗克能量量子假设

主要内容:

1. 热辐射现象
2. 黑体辐射的规律
3. 普朗克公式和能量量子化假设

一、热辐射

物体内的分子、原子受到热激发而发射电磁辐射的现象。

物体辐射总能量及能量按波长分布都决定于**温度**

例如：加热铁块



800K



1000K



1200K



1400K



（人头部热辐射像）

(1) 辐射能量按波长的分布—光谱辐射**出射度** M_λ

单位时间内从物体单位表面发出的波长在 λ 附近单位波长间隔内的电磁波的能量。

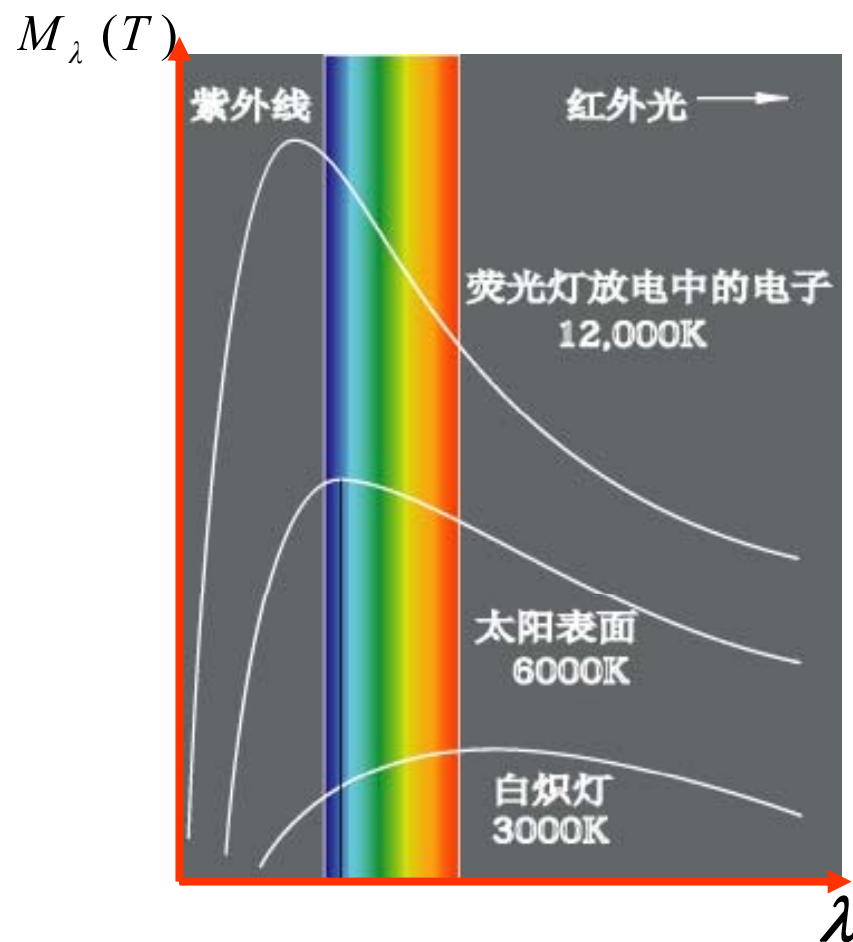
$$M_\lambda(T) = \frac{dM}{d\lambda}$$

(2) 总辐射**出射度** M

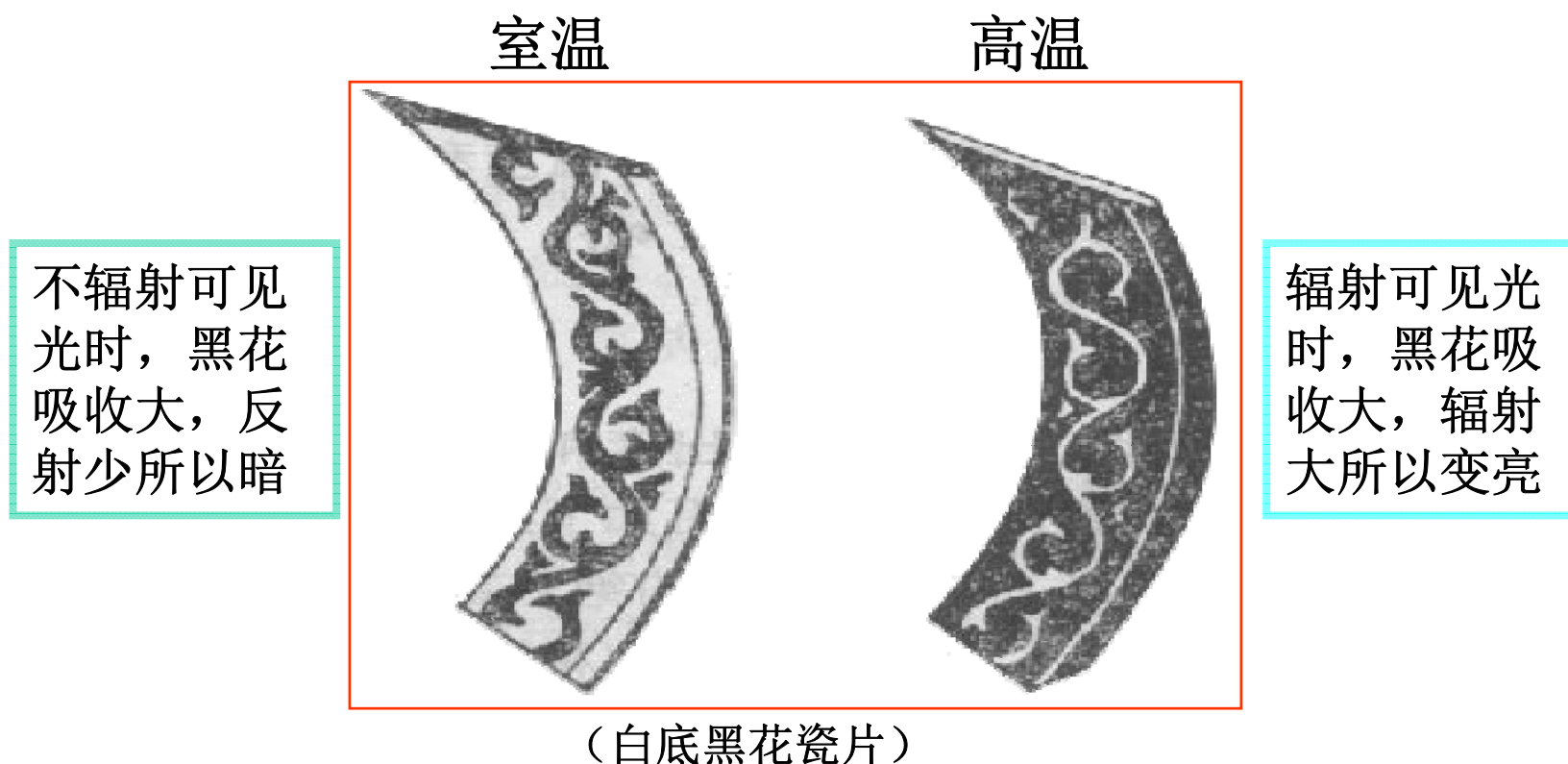
单位时间内从物体单位表面辐射的各种波长的总辐射能

$$M(T) = \int_0^{\infty} M_\lambda(T) d\lambda$$

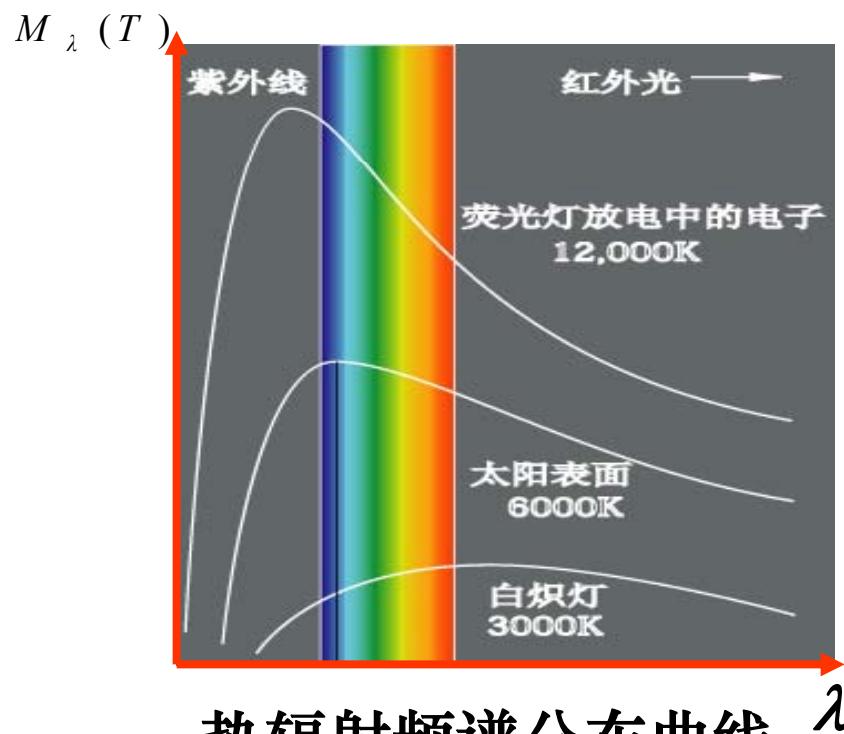
M 与 T 、物体材料有关。



- 物体辐射电磁波的同时，也吸收电磁波。物体辐射本领越大，其吸收本领也越大。



- **平衡热辐射**: 辐射和吸收达到平衡时，物体的温度不再变化，此时物体的热辐射称为平衡热辐射。



热辐射频谱分布曲线 λ

➤ **总结：** (热辐射的特点)

- (1) 连续；
- (2) 频谱分布随温度变化；
- (3) 温度越高,辐射越强；
- (4) 物体的辐射本领与温度、材料有关；
辐射本领越大，吸收本领也越大。



通有电流的电炉丝



通有电流的灯丝

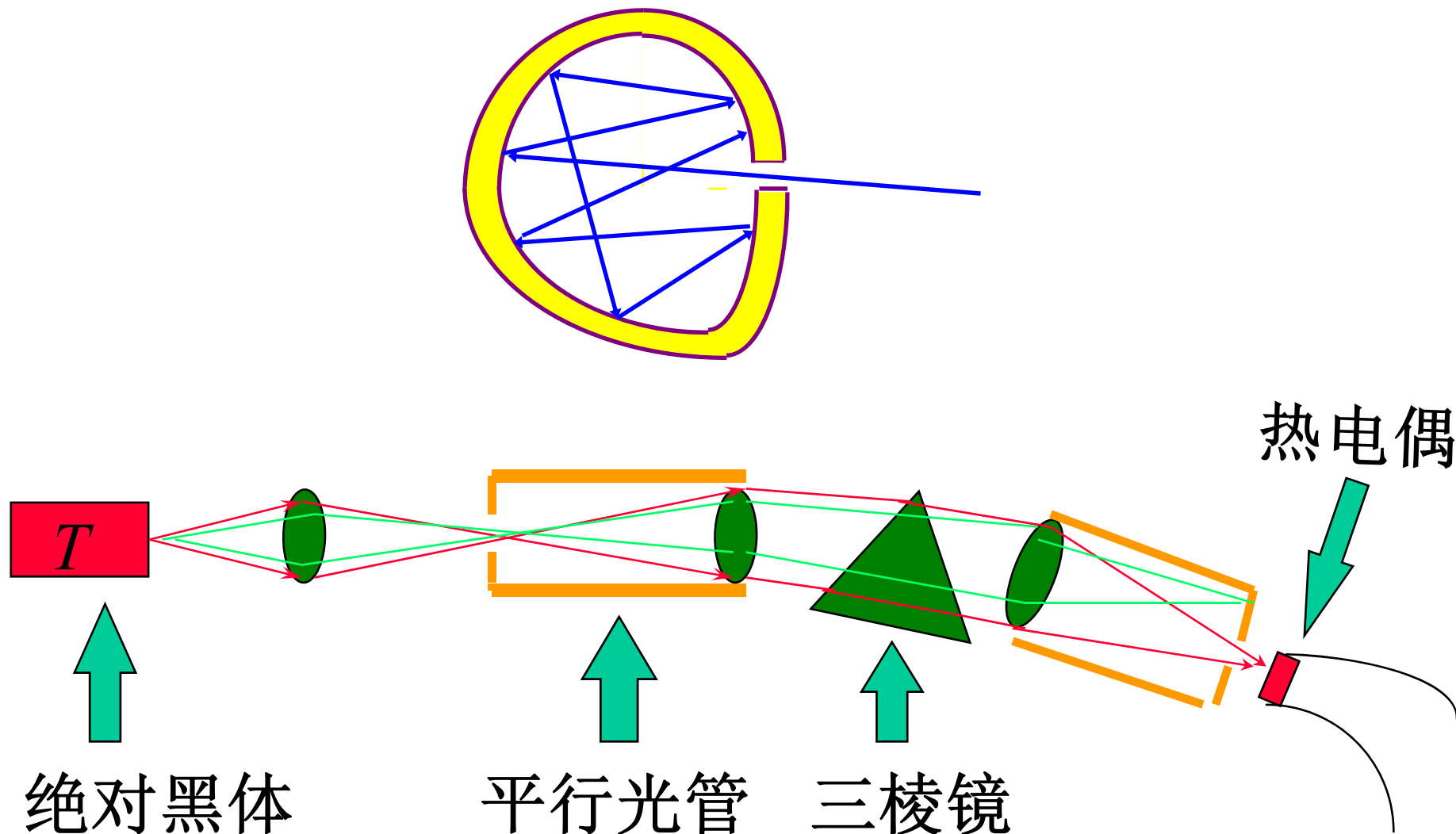


不同温度的铆钉

二、黑体和黑体辐射的基本规律

1. 黑体（绝对黑体）

能完全吸收各种频率的电磁波而无反射的物体,称为黑体。



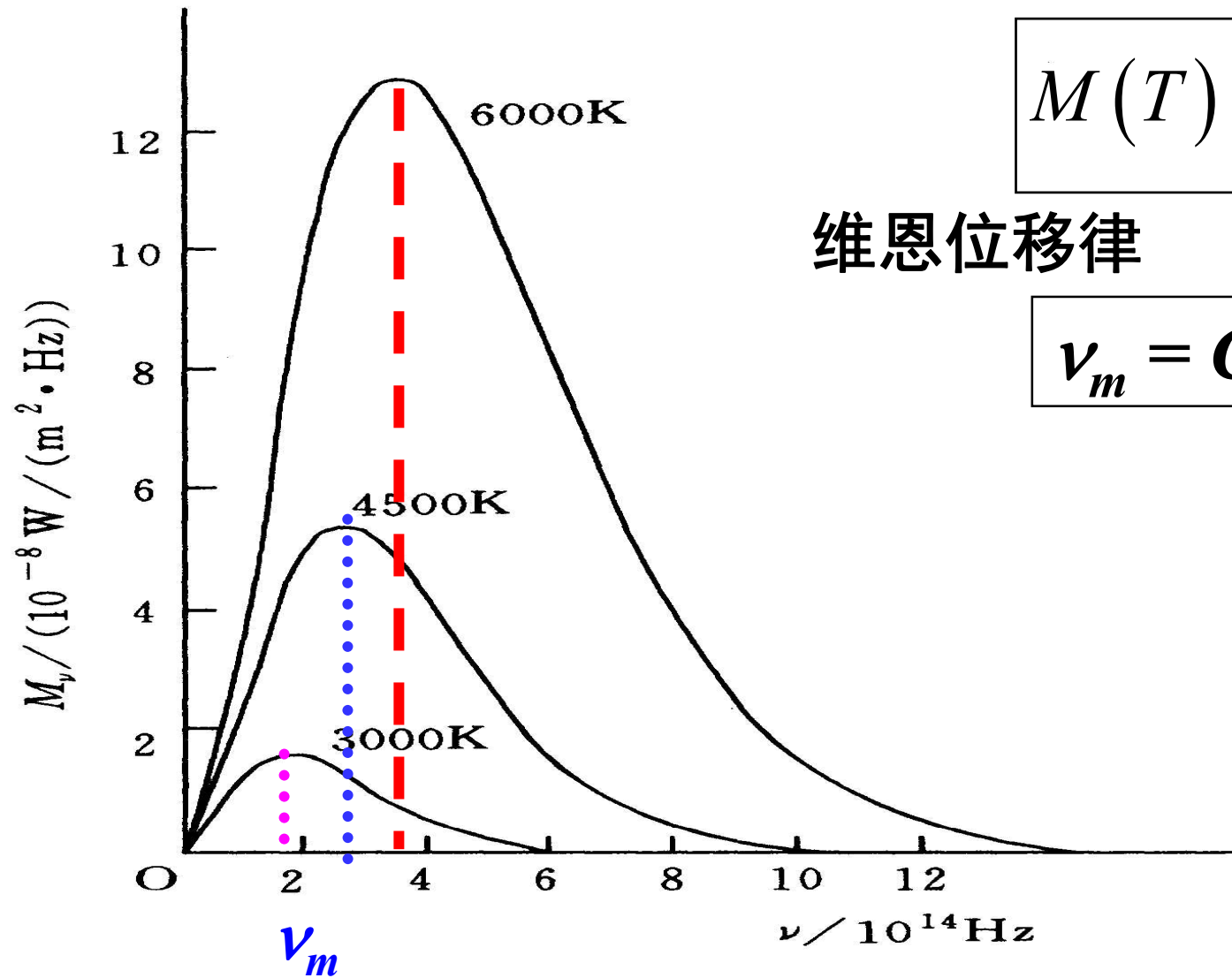
黑体辐射的规律

斯忒藩--玻耳兹曼定律:

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

维恩位移律

$$\nu_m = C_\nu T$$



三、经典理论的推导

维恩公式

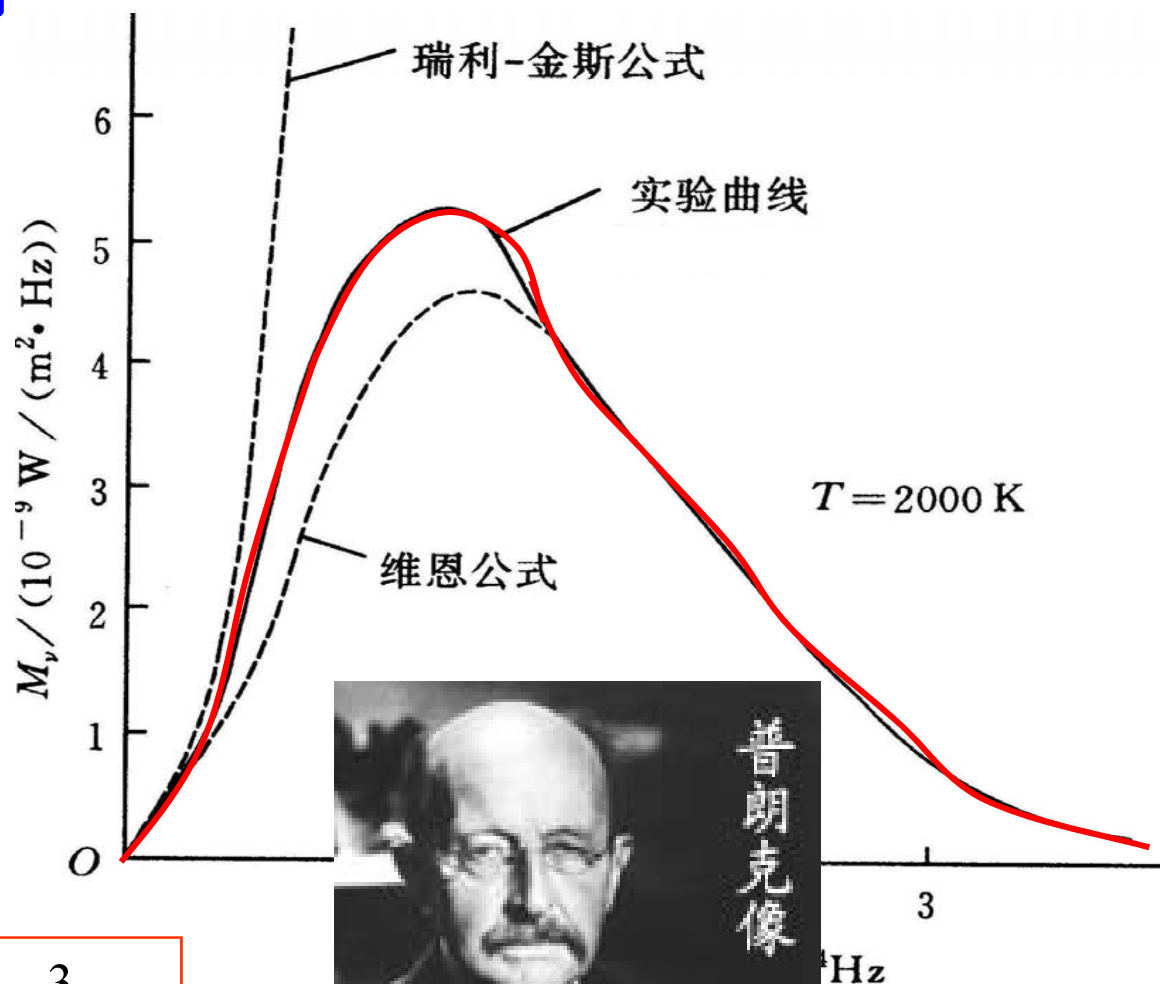
$$M_\nu = \alpha \nu^3 e^{-\beta \nu / T}$$

瑞利—金斯公式

$$M_\nu = \frac{2\pi \nu^2}{c^2} kT$$

普朗克公式

$$M_\nu(T) = \frac{2\pi h}{c^2} \cdot \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$



四、普朗克的能量量子假说 (1900.12.04)

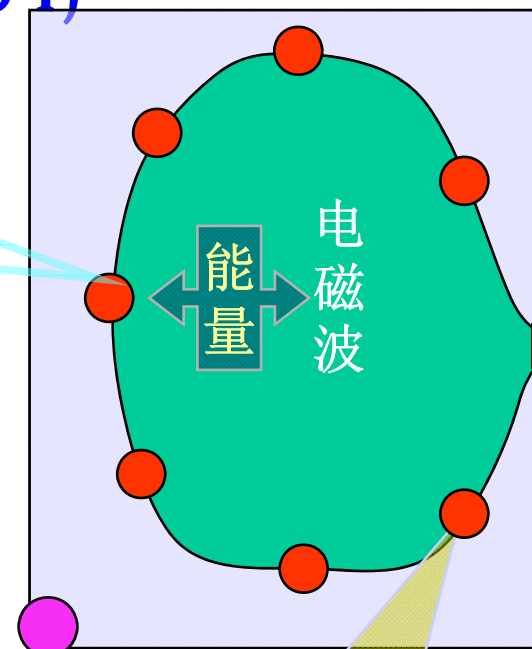
若谐振子频率为 ν ，则其辐射能量是
 $h\nu, 2h\nu, 3h\nu, \dots, nh\nu, \dots$

$$\varepsilon_n = n h\nu$$

普朗克常数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

(1) 与腔内电磁场交换能量时，谐振子能量的变化是 $\varepsilon = h\nu$ (能量子) 的整数倍。

(2) 振子所处的状态也只能是 $0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon, \dots$ 一系列不连续状态中的某一个，而不能居于两态之间。



腔壁上的原子
(谐振子)

量子物理
学的诞生
日

§ 16.2 光电效应 爱因斯坦光子假说

主要内容:

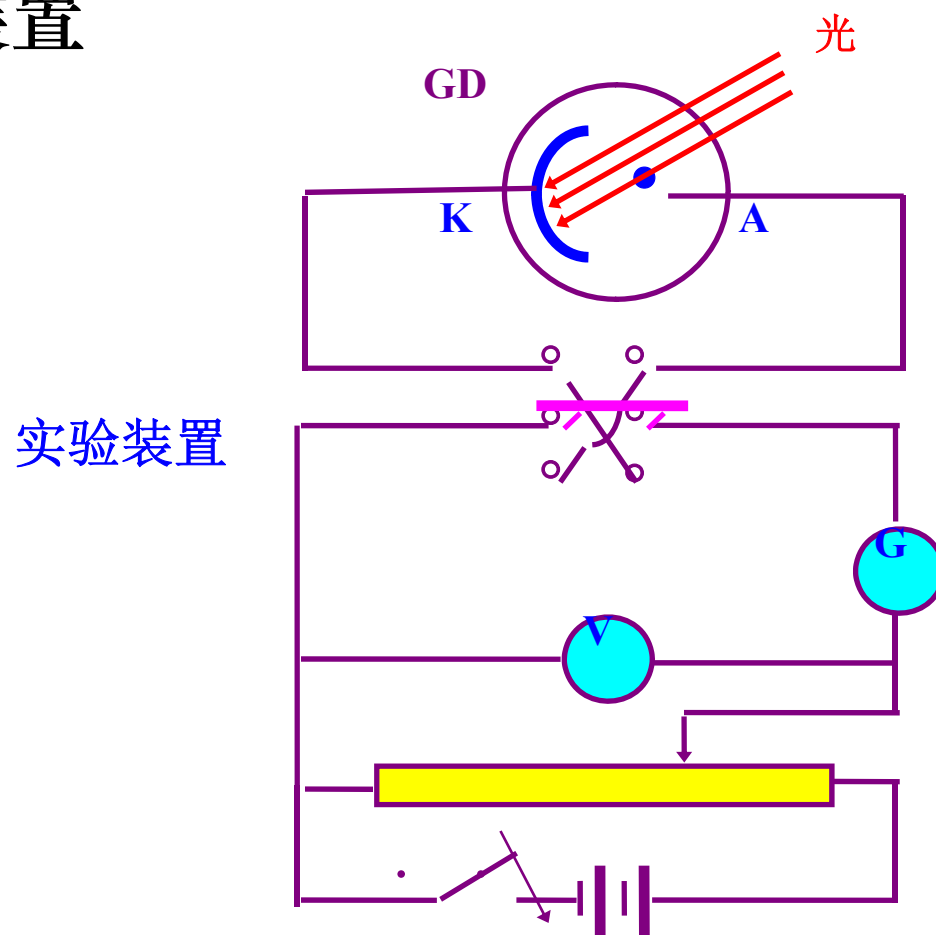
1. 光电效应的实验规律
2. 爱因斯坦光子假说 和光电效应方程
3. 光的波粒二象性
4. 光电效应的应用

一、光电效应

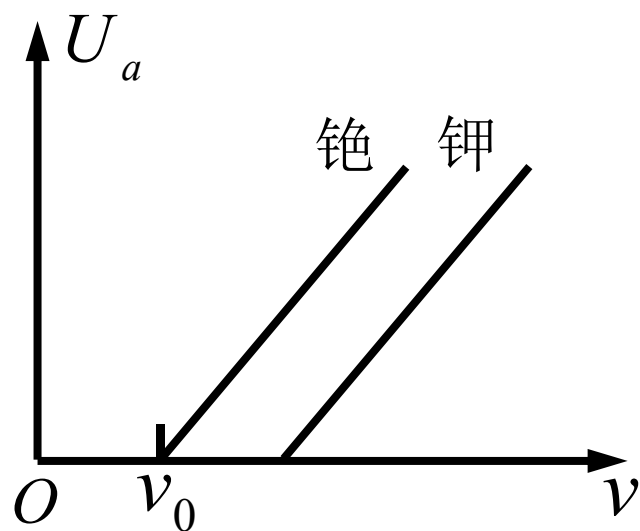
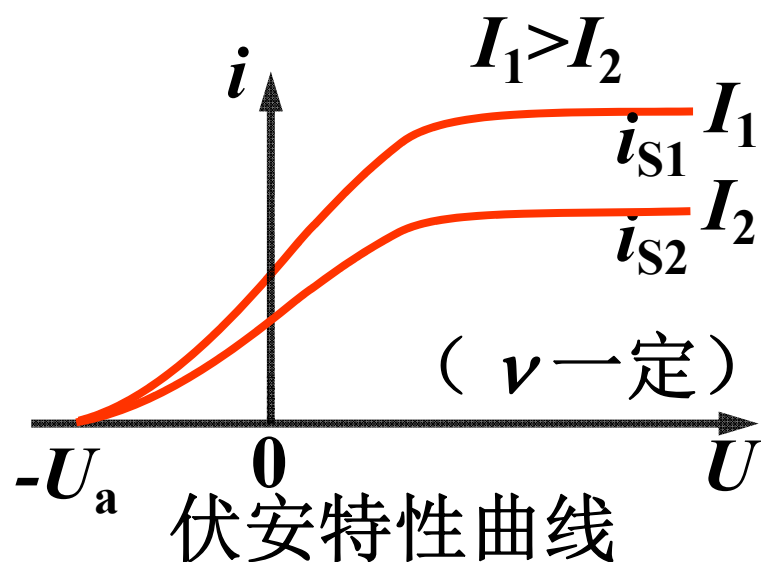
当光照射到金属表面上时，电子从金属表面逸出的现象。

逸出的电子称**光电子**

1、实验装置



2、实验结果



(1) 入射光频率不变时，饱和光电流与入射光强度成正比。

$$i_S \propto I (\text{光强})$$

(2) 光电子最大初动能与光频率成正比

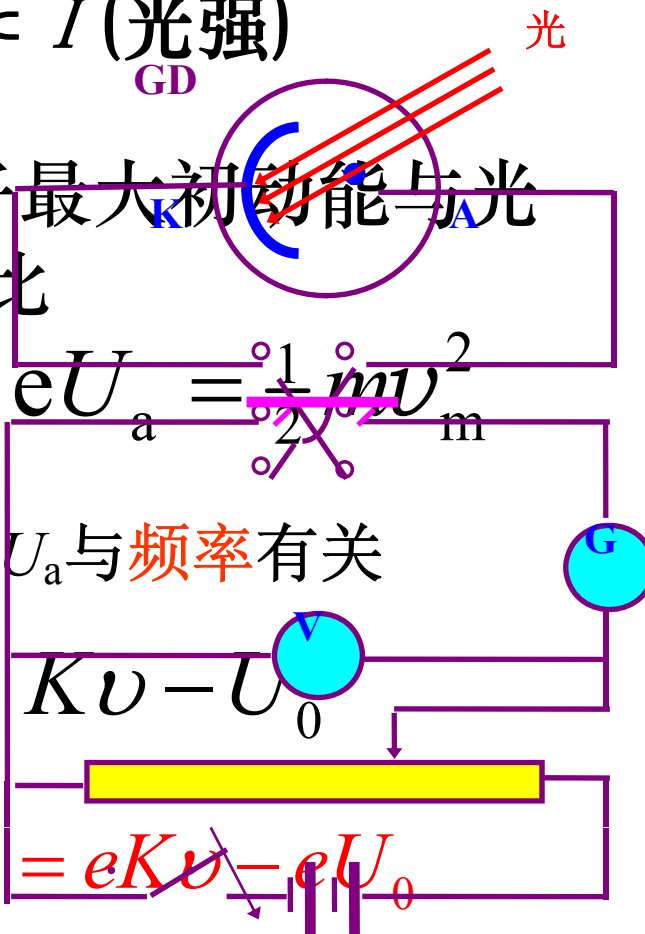
遏止电压 U_a

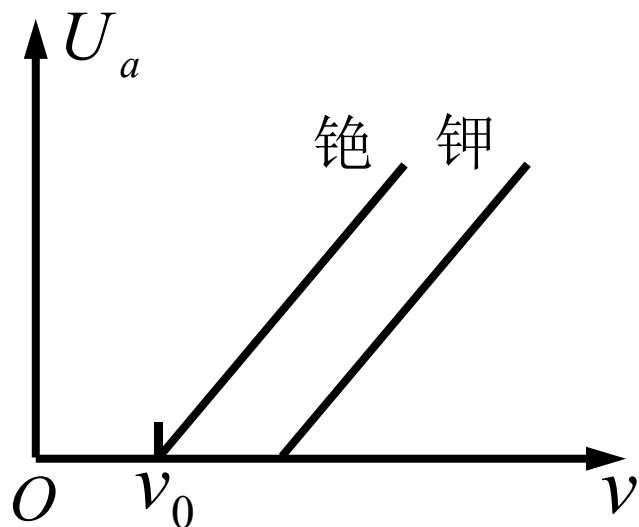
$$eU_a = \frac{1}{2}mv_m^2$$

遏止电压 U_a 与频率有关

$$U_a = K\nu - U_0$$

$$\frac{1}{2}mv_m^2 = eK\nu - eU_0$$





(3) 光电效应存在截止频率
(红限频率)

$$\frac{1}{2}mv_m^2 = eK\nu - eU_0 \geq 0$$

$$\nu_0 = \frac{U_0}{K}$$

(4) 光电效应具有瞬时性, 响应时间在 10^{-9}s 以下。

3、实验结果与经典理论的矛盾

➤ 实验总结

- 逸出光电子的多少取决于光强 I .
- 光电子最大初动能和光频率 ν 成线性关系.
- 只有光的频率 $\nu \geq \nu_0$ 时, 电子才会逸出.
- 光电子即时发射, 滞后时间不超过 10^{-9} s.

经典物理无法解释光电效应实验规律

- 电子在电磁波作用下作受迫振动, 直到获得足够能量(与光强 I 有关) 逸出, 不应存在红限 ν_0 .
- 光电子最大初动能取决于光强, 和光的频率 ν 无关.
- 当光强很小时, 电子要逸出, 必须经较长时间的能量积累.

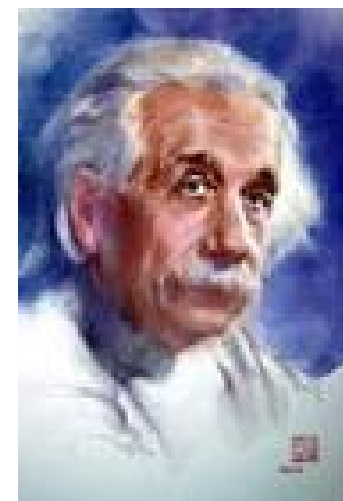
二、爱因斯坦光子假说

将光看作以速度 c 运动的粒子流，这些粒子称为光量子，简称“光子”，其能量为

$$\varepsilon = h\nu$$

$$h\nu - A = \frac{1}{2}mv_m^2 \quad (A \text{ 为逸出功})$$

——光电效应方程



➤ 解释光电效应

- 单位时间到达单位垂直面积的光子数为 N ，则光强 $I = Nh\nu$.
 I 越强，到阴极的光子越多，则逸出的光电子越多.
- 光电子最大初动能和光频率 ν 成线性关系.
- 光频率 $\nu > A/h$ 时，电子吸收一个光子即可克服逸出功 A 逸出 ($\nu_0 = A/h$).
- 电子吸收一个光子即可逸出，不需要长时间的能量积累.

三、光的波粒二象性

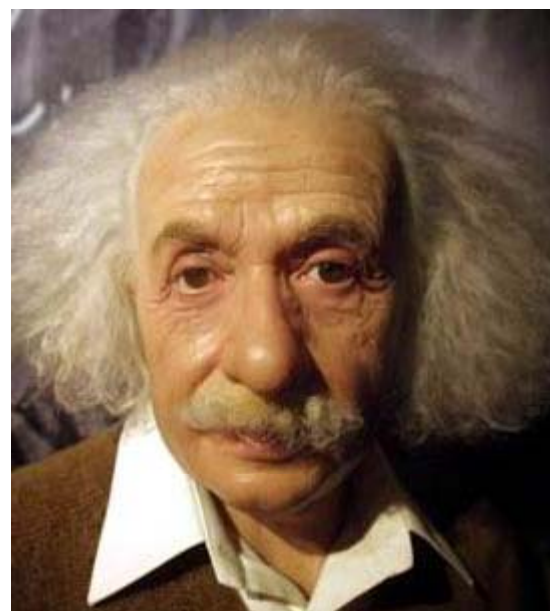
波动性：光是电磁波，有干涉、衍射现象

粒子性：光是光子流，光子具有粒子的一切属性—— 质量、能量、动量

光子的质量 m , $m_0 = 0$

光子的能量 $\varepsilon = h\nu$

光子的动量 $p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$



例. 钾的光电效应红限为 $\lambda_0 = 6.2 \times 10^{-7} \text{m}$, 求 (1) 电子的逸出功; (2) 在波长为 $3.0 \times 10^{-7} \text{m}$ 的紫外线照射下, 截止电压为多少? (3) 电子的初速度为多少?

解 $A = h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{6.2 \times 10^{-7}} = 3.21 \times 10^{-19} \text{J}$

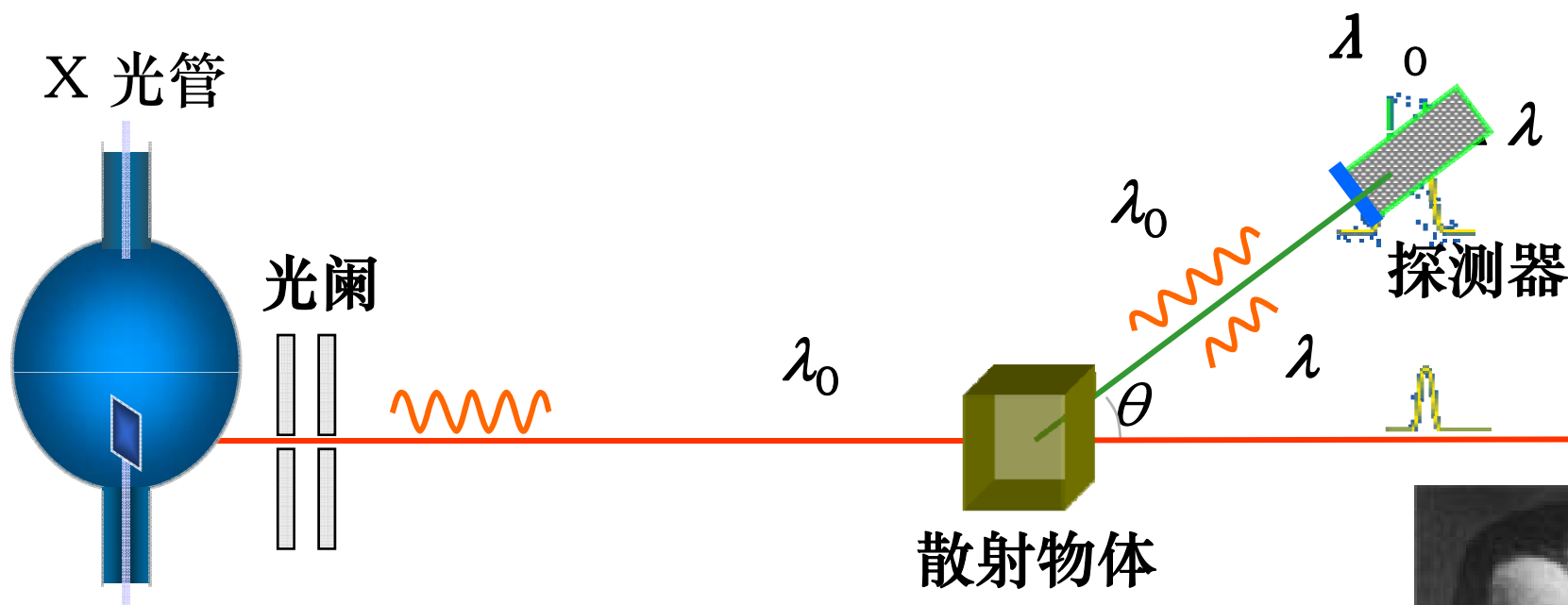
$$h\nu = \frac{1}{2}mv_{\text{m}}^2 + A, \quad \frac{1}{2}mv_{\text{m}}^2 = eU_a$$

$$U_a = \frac{h\nu - A}{e} = \frac{hc}{e\lambda} - \frac{A}{e} = 2.14 \text{V}$$

$$v_{\text{m}} = \sqrt{\frac{2eU_a}{m}} = \sqrt{\frac{2 \times 1.6 \times 10^{-19} \times 2.14}{9.1 \times 10^{-31}}} = 8.67 \times 10^5 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

§ 16.3 康普顿散射

一、康普顿散射的实验规律

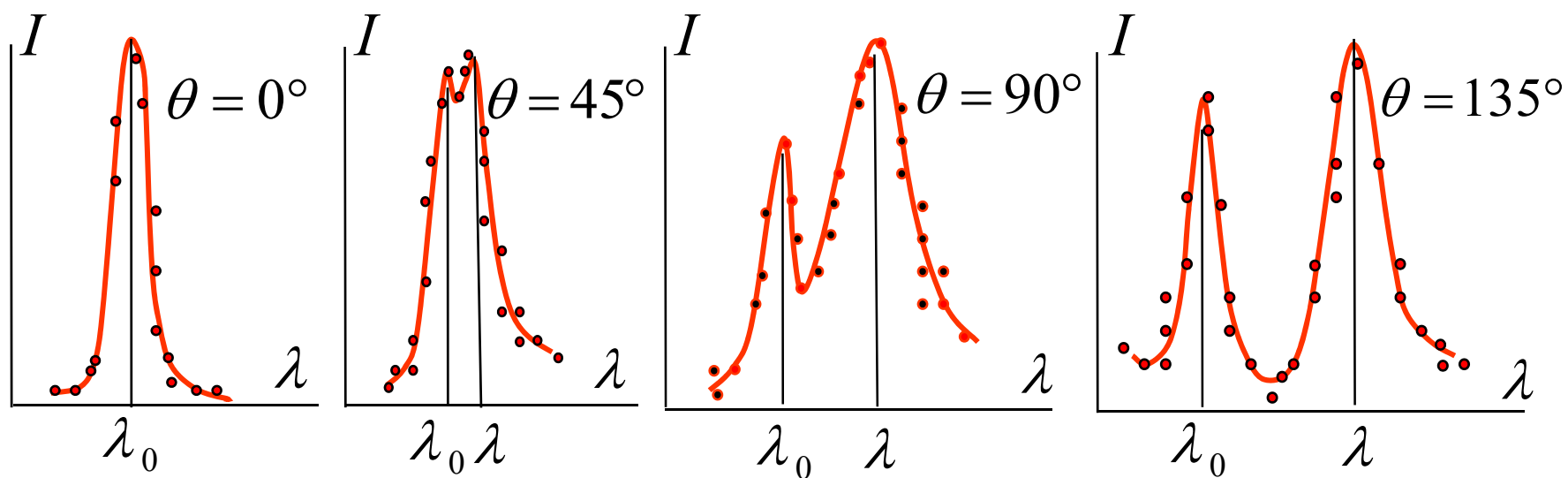


(实验装置示意图)
散射线中有两种波长 λ_0 、 λ ， $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$

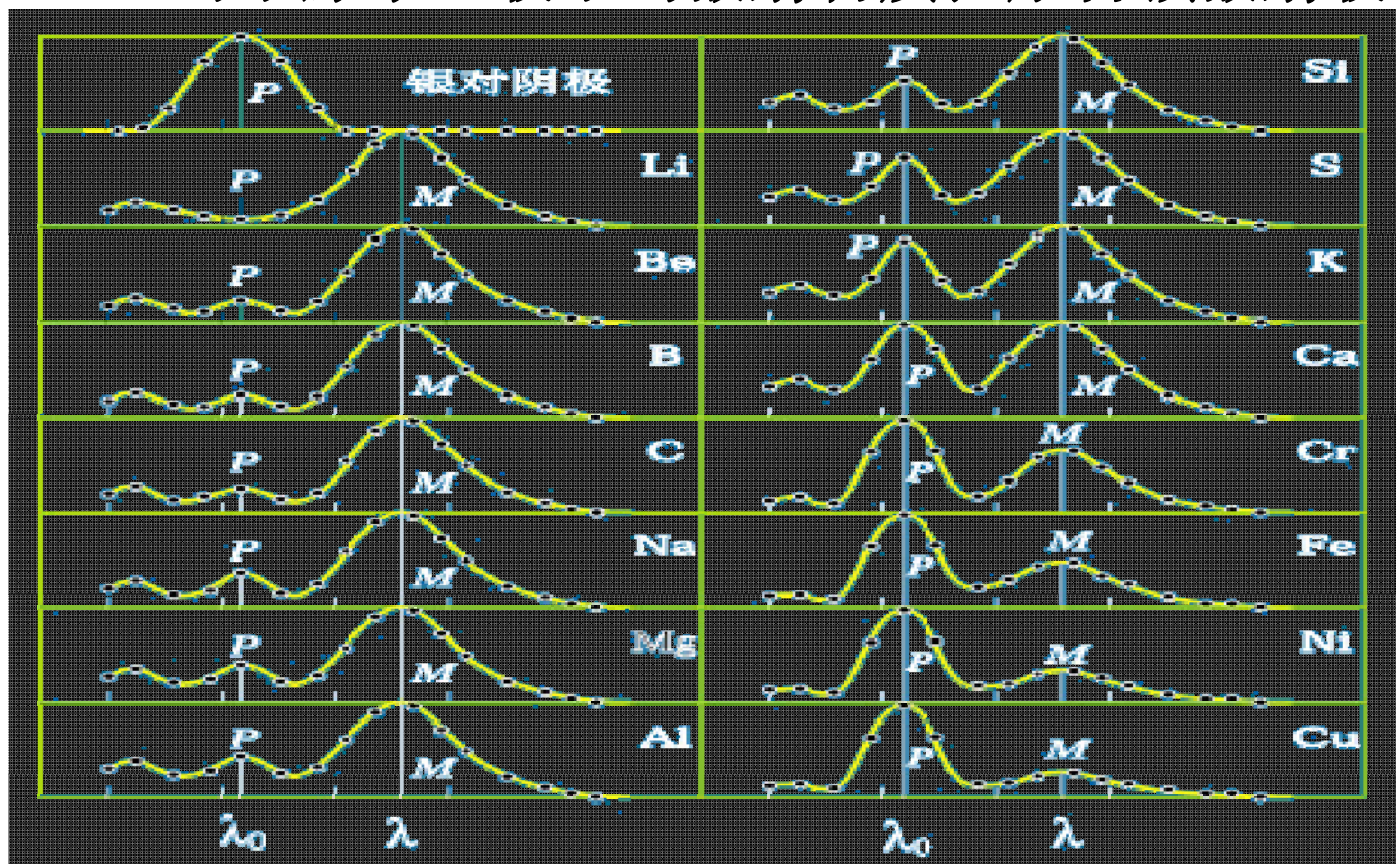


实验结果：

1. 波长的改变量 $\lambda - \lambda_0$ 随散射角 θ 的增加而增加。



2. 对不同的散射物质，只要在同一散射角下，波长的改变量 $\lambda - \lambda_0$ 都相同。
3. 对于原子量较小的散射物质，康普顿散射较强，反之较弱。

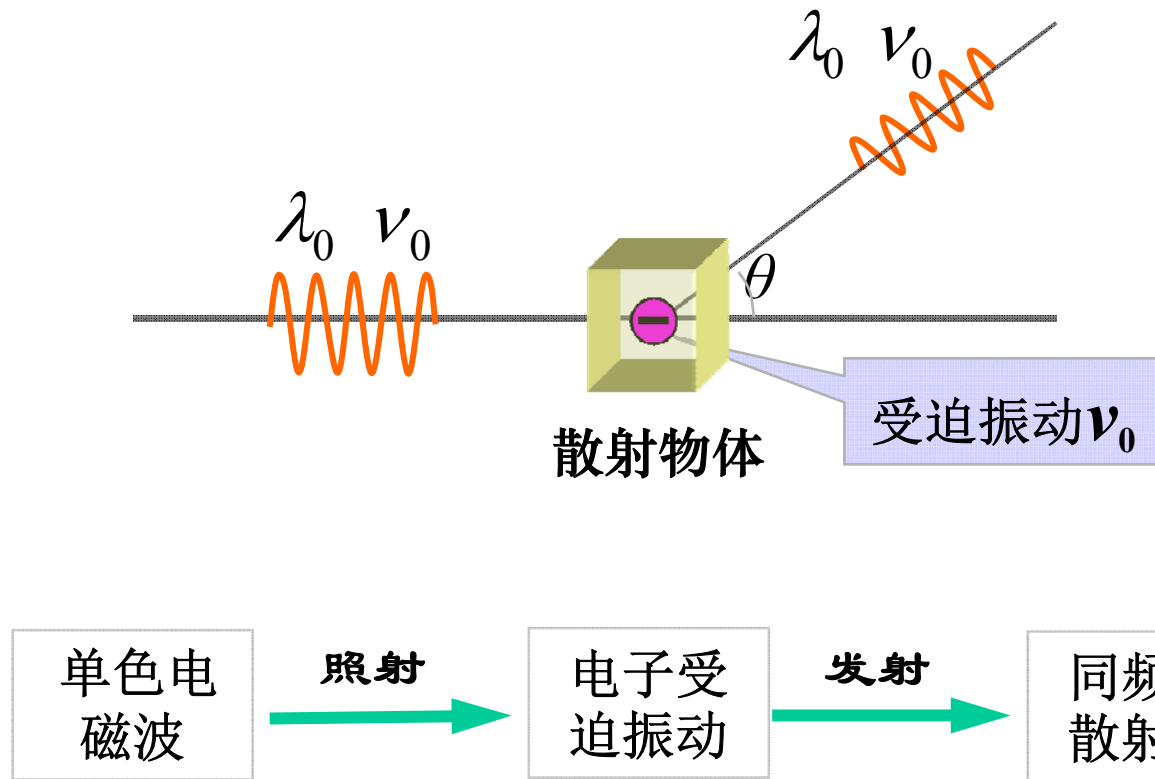


德拜, P.

1921



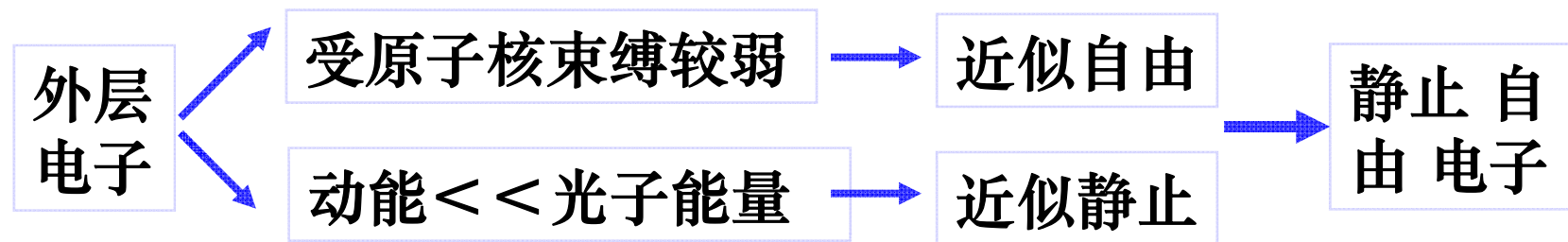
二、经典物理无法解释康普顿散射的实验规律



经典理论只能说明波长不变的散射，而不能说明康普顿散射中新波长的出现。

三、光子论解释康普顿散射的实验规律

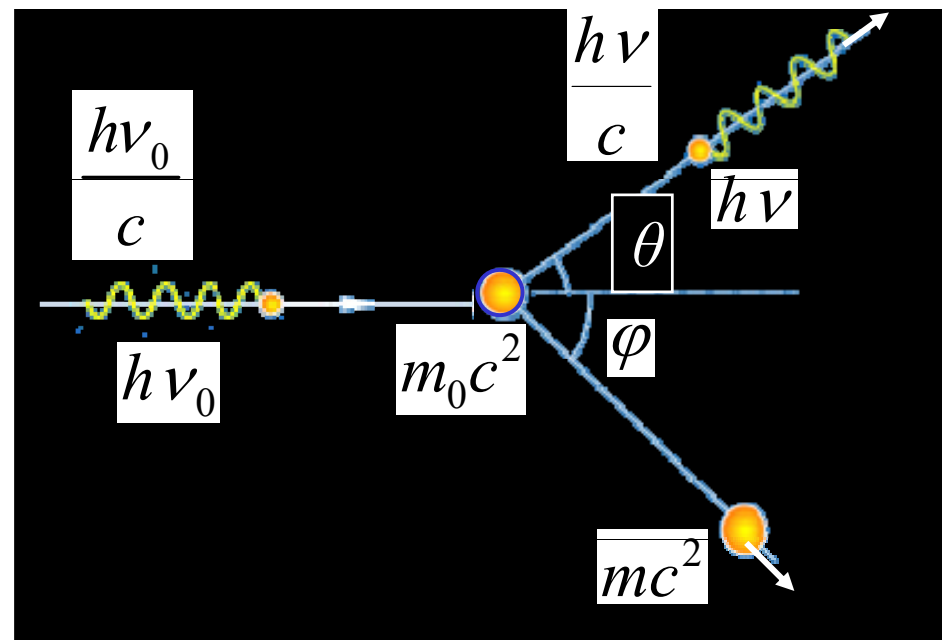
- 入射光子与外层电子弹性碰撞



能量、动量守恒

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

$$\begin{cases} \frac{h\nu_0}{c} = \frac{h\nu}{c} \cos\theta + m\nu \cos\varphi \\ \frac{h\nu}{c} \sin\theta = m\nu \sin\varphi \end{cases}$$



(运算推导)

$$m^2 v^2 c^2 = h^2 (\nu_0^2 + \nu^2 - 2\nu_0 \nu \cos \theta) \leftarrow \begin{cases} \frac{h\nu_0}{c} = \frac{h\nu}{c} \cos \theta + m\nu \cos \varphi \\ \frac{h\nu}{c} \sin \theta = m\nu \sin \varphi \end{cases}$$
$$m^2 c^4 = h^2 (\nu_0^2 + \nu^2 - 2\nu_0 \nu) + m_0^2 c^4 + 2hm_0 c^2 (\nu_0 - \nu)$$

$$mc^2 = h(\nu_0 - \nu) + m_0 c^2 \leftarrow h\nu_0 + m_0 c^2 = h\nu + mc^2$$

$$m_0 c^2 (\nu_0 - \nu) = h\nu_0 \nu (1 - \cos \theta) \rightarrow \frac{\nu_0 - \nu}{\nu_0 \nu} = \frac{h}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta)$$

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = c \left(\frac{1}{\nu} - \frac{1}{\nu_0} \right) = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \theta) = 2\lambda_c \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

其中 $\lambda_c = h / m_0 c = 0.0024 \text{ nm}$ (电子的康普顿波长)

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \theta) = 2\lambda_c \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

$$\lambda_c = h / m_0 c = 0.0024 \text{ nm}$$

- 结论：**
1. 波长的改变量 $\Delta\lambda$ 与散射角 θ 有关，散射角 θ 越大， $\Delta\lambda$ 也越大。
 2. 波长的改变量 $\Delta\lambda$ 与入射光的波长无关。

问题：为什么在可见光的散射实验中我们没有看到康普顿效应呢？用x射线是否能看到？

四、光电效应与康普顿散射的区别与联系

(1)都是光子与电子的相互作用过程，且两个效应都服从动量守恒和能量守恒。

(2)前者：电子吸收光子能量而逸出，是非弹性碰撞；

后者：光子与电子的弹性碰撞。

例5. 波长为 $\lambda_0 = 0.020 \text{ nm}$ 的 X 射线与自由电子发生碰撞，若从与入射角成 90° 角的方向观察散射线。求：

(1) 散射线的波长； (2) 反冲电子的动能； (3) 反冲电子的动量。

$$\begin{aligned}\text{解 } \Delta\lambda &= \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \theta) \\ &= \frac{6.63 \times 10^{-34}}{9.1 \times 10^{-31} \times 3 \times 10^8} (1 - \cos 90^\circ) = 0.0024 \text{ nm}\end{aligned}$$

$$\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda = 0.0224 \text{ nm}$$

$$E = h\nu_0 - h\nu = \frac{hc}{\lambda_0} - \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc\Delta\lambda}{\lambda\lambda_0}$$

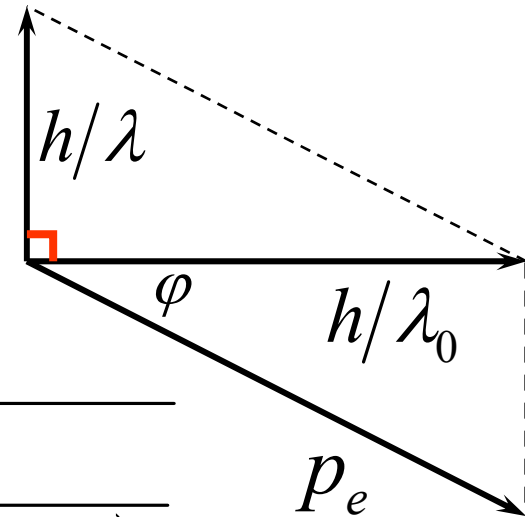
$$= \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 0.024}{0.2 \times 10^{-10} \times 0.22 \times 10^{-10}} = 1.08 \times 10^{-15} \text{ J} = 6800 \text{ eV}$$

$$p_e = \sqrt{\left(\frac{h}{\lambda_0}\right)^2 + \left(\frac{h}{\lambda}\right)^2}$$

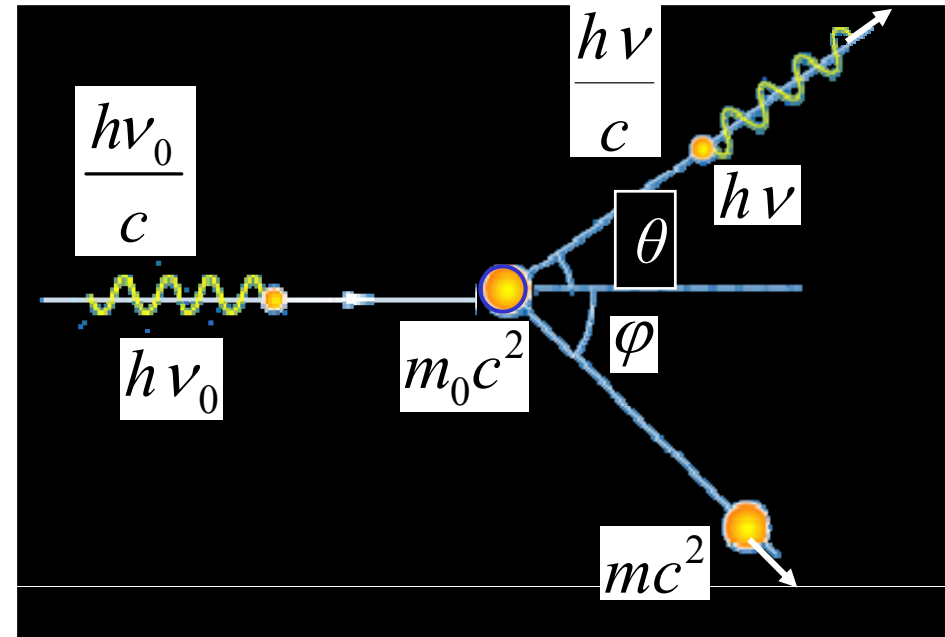
$$= 6.63 \times 10^{-34} \sqrt{\frac{1}{(0.2 \times 10^{-10})^2} + \frac{1}{(0.22 \times 10^{-10})^2}}$$

$$= 4.5 \times 10^{-23} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\tan \varphi = \frac{h/\lambda}{h/\lambda_0} = \frac{\lambda_0}{\lambda} \quad \varphi = \tan^{-1} \frac{0.20}{0.22} = 42.3^\circ$$



$$h\nu = \frac{1}{2}mv_{\text{m}}^2 + A \quad , \quad \frac{1}{2}mv_{\text{m}}^2 = eU_a$$



$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_0c}(1 - \cos\theta)$$

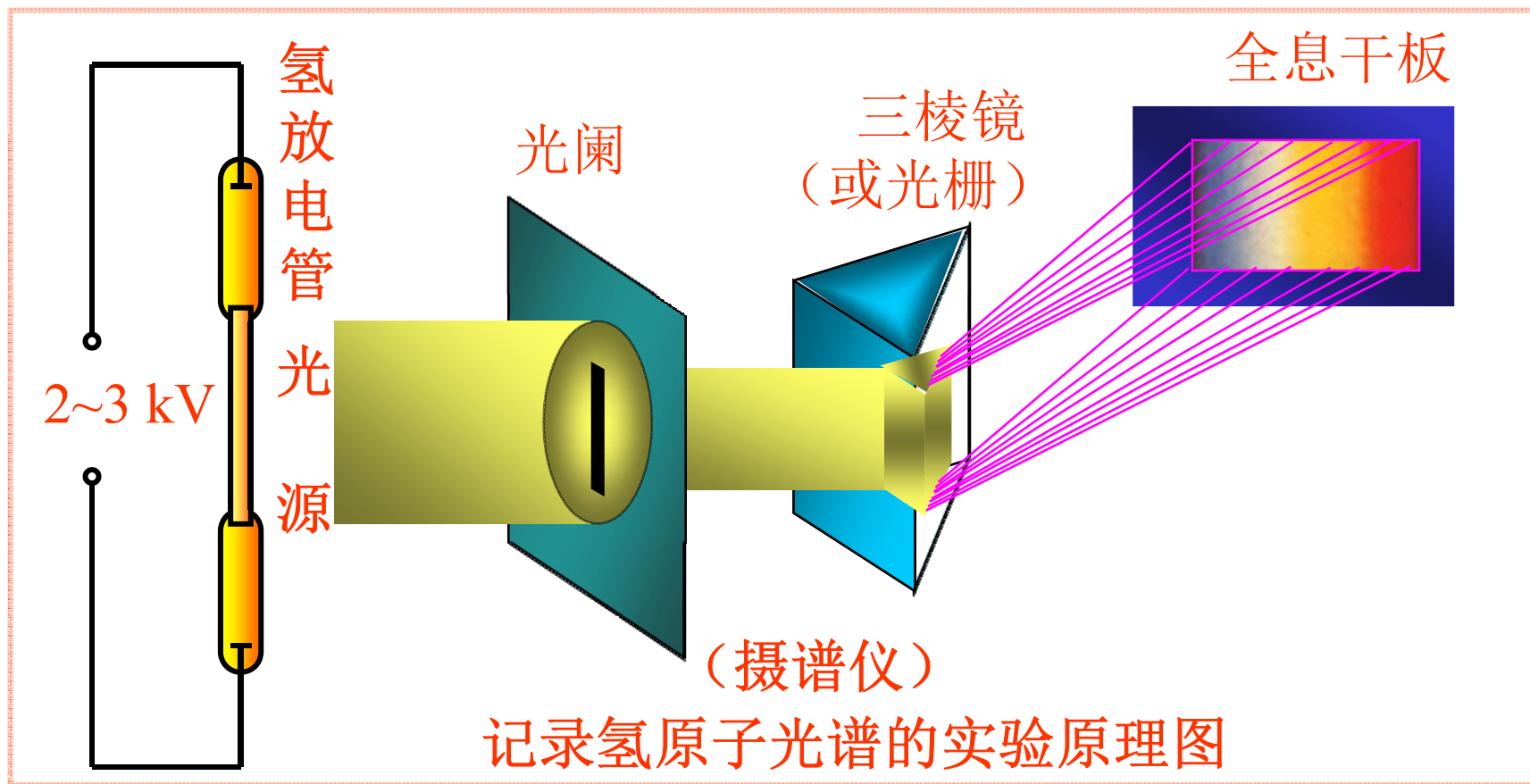
$$E = h\nu_0 - h\nu = \frac{hc}{\lambda_0} - \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc\Delta\lambda}{\lambda\lambda_0}$$

§ 16.4 氢原子光谱 玻尔的氢原子理论

主要内容:

1. 氢原子光谱的实验规律
2. 玻尔的氢原子理论
3. 玻尔理论的缺陷和意义

一、氢原子光谱的实验规律



氢原子光谱:



赖曼系 巴耳末系

帕邢系



紫外区

可见光

红外区

◆ 实验规律

(1) 分立线状光谱

(2) 谱线的波数可表示为 $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$

$R_{H\text{实验}} = 1.096\,775\,8 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ (氢光谱的里德伯常量)

$k = 1 (n = 2, 3, 4, \dots)$ 谱线系 —— 赖曼系

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \lambda_1 = 1215 \text{ Å}, \lambda_{\infty} = 912 \text{ Å}$$

$k = 2 (n = 3, 4, 5, \dots)$ 谱线系 —— 巴耳末系

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \lambda_1 = 6563 \text{ Å}, \lambda_{\infty} = 3640 \text{ Å}$$

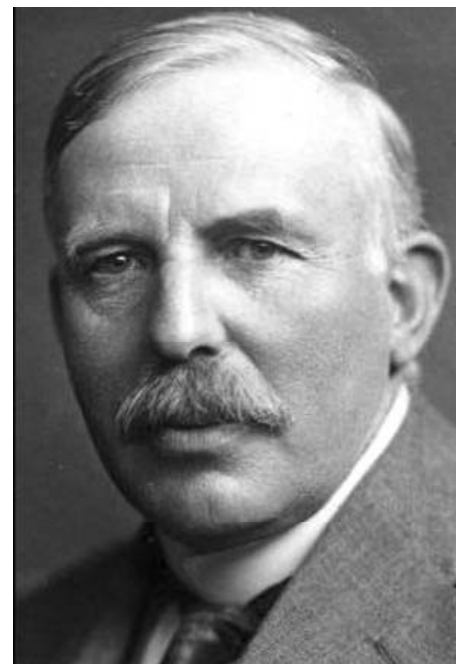
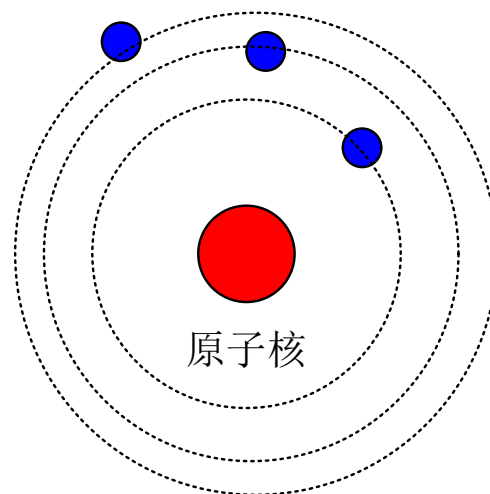
$k = 3 (n = 4, 5, 6, \dots)$ 谱线系 —— 帕邢系

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \lambda_1 = 18760 \text{ Å}, \lambda_{\infty} = 8210 \text{ Å}$$

二、经典物理无法解释氢原子光谱实验规律

卢瑟福的**原子核式**模型：

原子由原子核和核外电子构成，原子核带正电荷，占据整个原子的极小一部分空间，而电子带负电，绕着原子核转动，如同行星绕太阳转动一样。

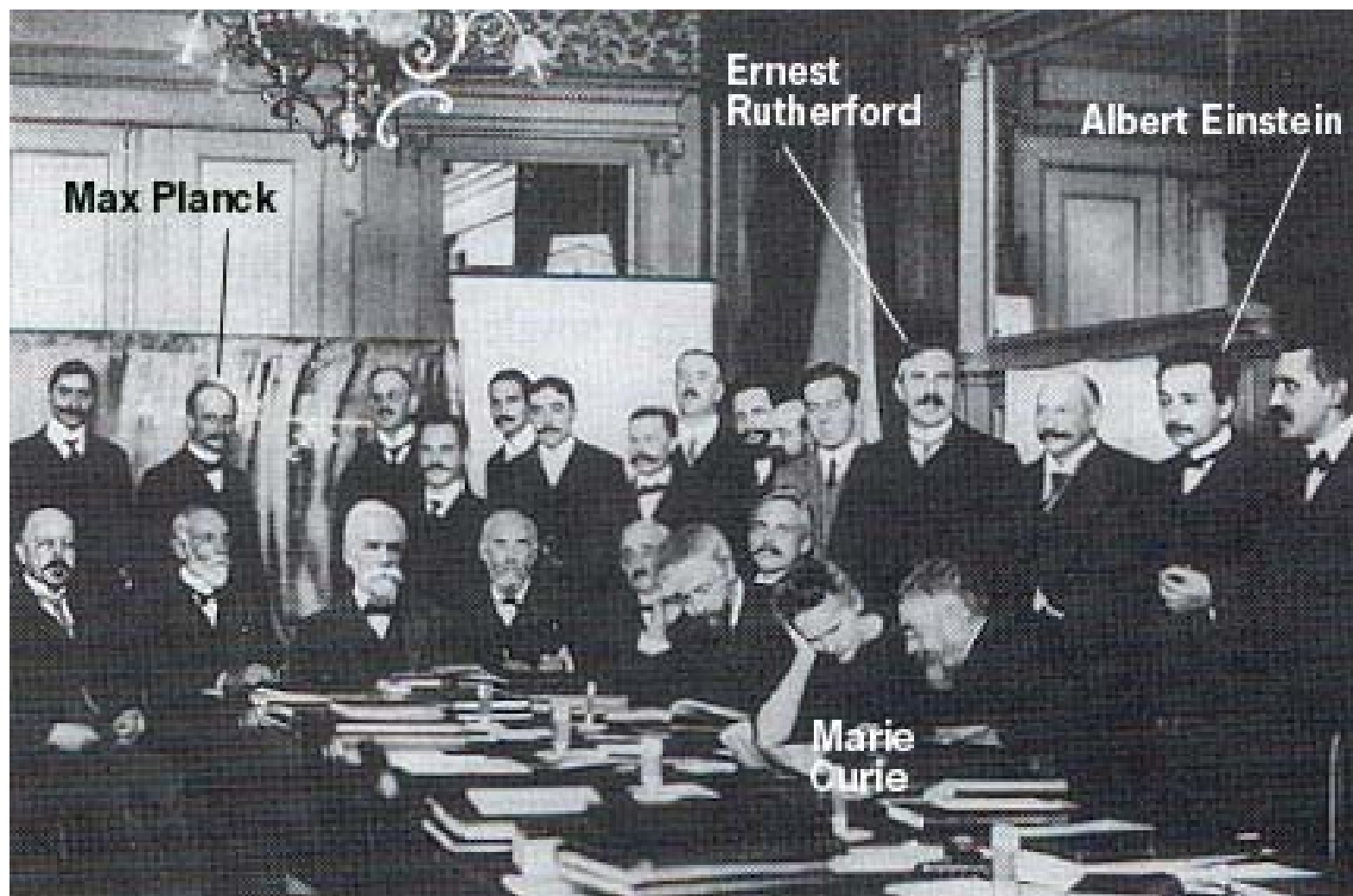


经典电磁理论：绕核运动的电子将连续不断地辐射与其运动频率相同的电磁波，能量和半径不断减小。

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad f = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

电子的运动频率将连续地增大→**原子光谱应是连续的带状光谱**，而且也不可能存在稳定的原子。

1911年11月29日，第一届索尔威国际物理会议在比利时的布鲁塞尔召开，主题 《辐射理论和量子》



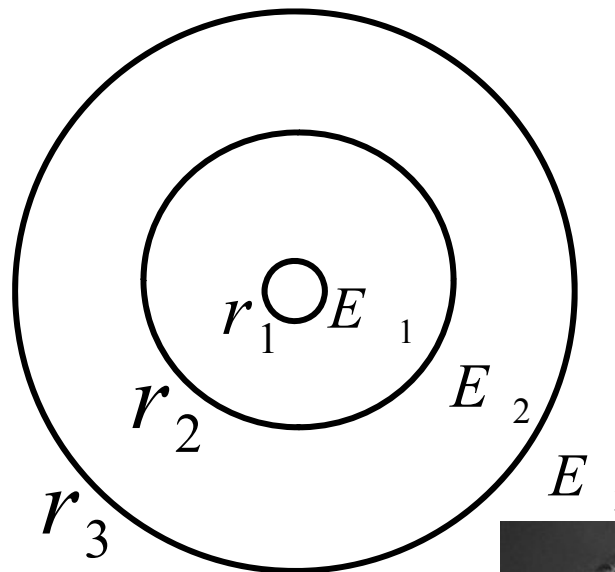
坐者（从左至右）：能斯特、布里渊、索尔维、洛伦兹、沃伯格、让·贝汉、维恩、居里、庞加莱。
站者（从左至右）：古德施密特、普朗克、鲁本斯、索末菲、林德曼、德布罗意、努森、哈泽内尔、豪斯特莱、赫尔岑、金斯，卢瑟福、昂内斯、爱因斯坦、朗之万。

三、玻尔理论

(1) 定态假设

稳定
状态
(定态)

- 电子作圆周运动
- 这些定态的能量不连续
- 不辐射电磁波



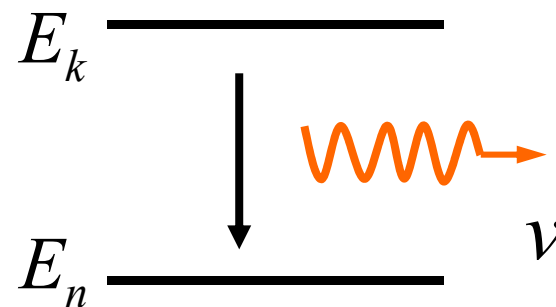
(2) 频率假设

原子从一个定态跃迁到另一定态，
会发射或吸收一个光子

$$h\nu = |E_k - E_n|$$

(3) 角动量量子化假设

$$\text{轨道角动量 } L = mvr = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$$



四、玻尔的氢原子理论

(1) 轨道半径量子化:

向心力是库仑力 $m \frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$

轨道角动量 $L = mvr = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$

由上两式得, 第 n 个定态的轨道半径为

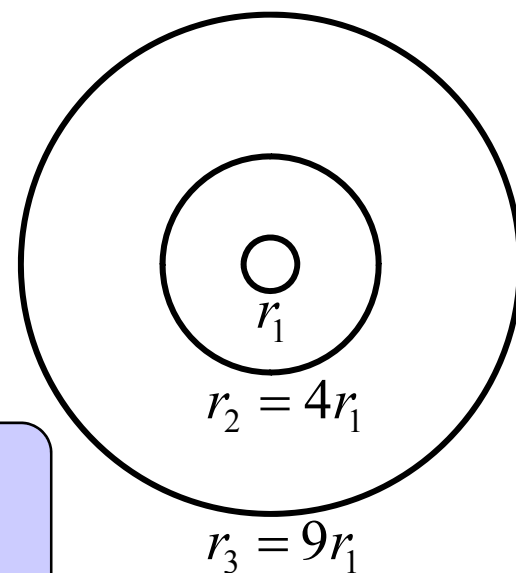
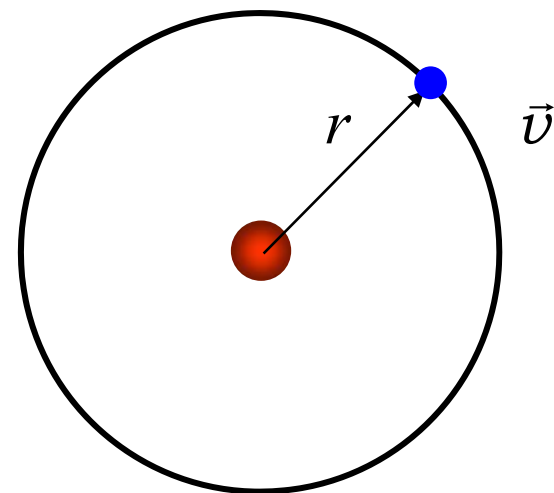
$$r_n = n^2 \left(\frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \right) = n^2 r_1 \quad n=1,2,3,\dots$$

玻尔半径 $r_1 = 0.0529 \text{ nm}$

(2) 能量量子化

$$E_n = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_n} = -\frac{m e^4}{8\pi\epsilon_0^2} \frac{1}{n^2} = -13.6 \frac{1}{n^2} (eV)$$

主量子数



氢原子能级图

自由态

0

激发态

-1.51

-3.39

$n = 6$

$n = 5$

$n = 4$

$n = 3$

$n = 2$

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} = \frac{-13.6}{n^2}$$

$$\text{光频 } \nu_{nk} = \frac{E_k - E_n}{h} = \frac{1}{h} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) E_1$$

-13.6

基态

$n = 1$

莱曼系 $k=1$

巴耳末系 $k=2$

帕邢系 $k=3$

布拉开系 $k=4$



(3) 波数(与实验对比)

$$\text{实验上 } \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$\text{当时实验测得 } R_{H\text{实验}} = 1.096\,775\,8 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

理论上

$$\text{光频 } \nu_{nk} = \frac{E_k - E_n}{h} = \frac{1}{h} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) E_1$$

$$\tilde{\nu}_{nk} = \frac{1}{\lambda_{nk}} = \frac{\nu_{nk}}{c} = \frac{E_1}{hc} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R_{H\text{理论}} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$\text{其中计算得到 } R_{H\text{理论}} = 1.097\,373\,1 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

五、玻尔理论的局限性

- **意义：**成功的把氢原子结构和光谱线结构联系起来，从理论上说明了氢原子和类氢原子的光谱线结构；
揭示了微观体系的量子化规律，为建立量子力学奠定了基础。
- **缺陷：**
 - (1)把原子、电子看作经典力学的质点，用轨道来描述它们的运动；
 - (2)人为地引入量子化条件，允许定态轨道不连续，对此提不出合理的解释；
 - (3)不能解释多电子原子光谱问题，对氢原子的精细结构也不能解释。

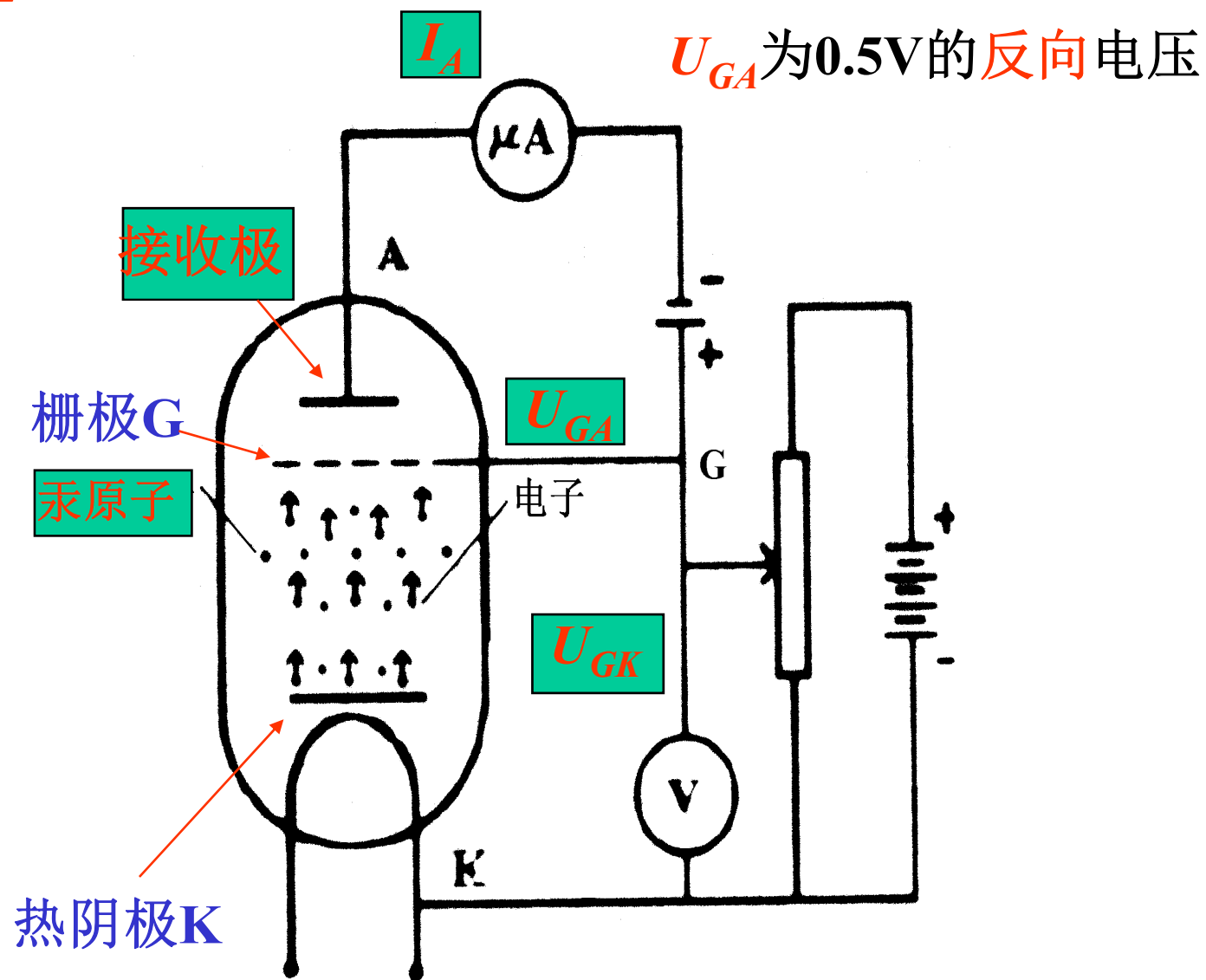
缺乏对微观粒子本质的深入了解。

玻尔理论是半经典半量子的理论！

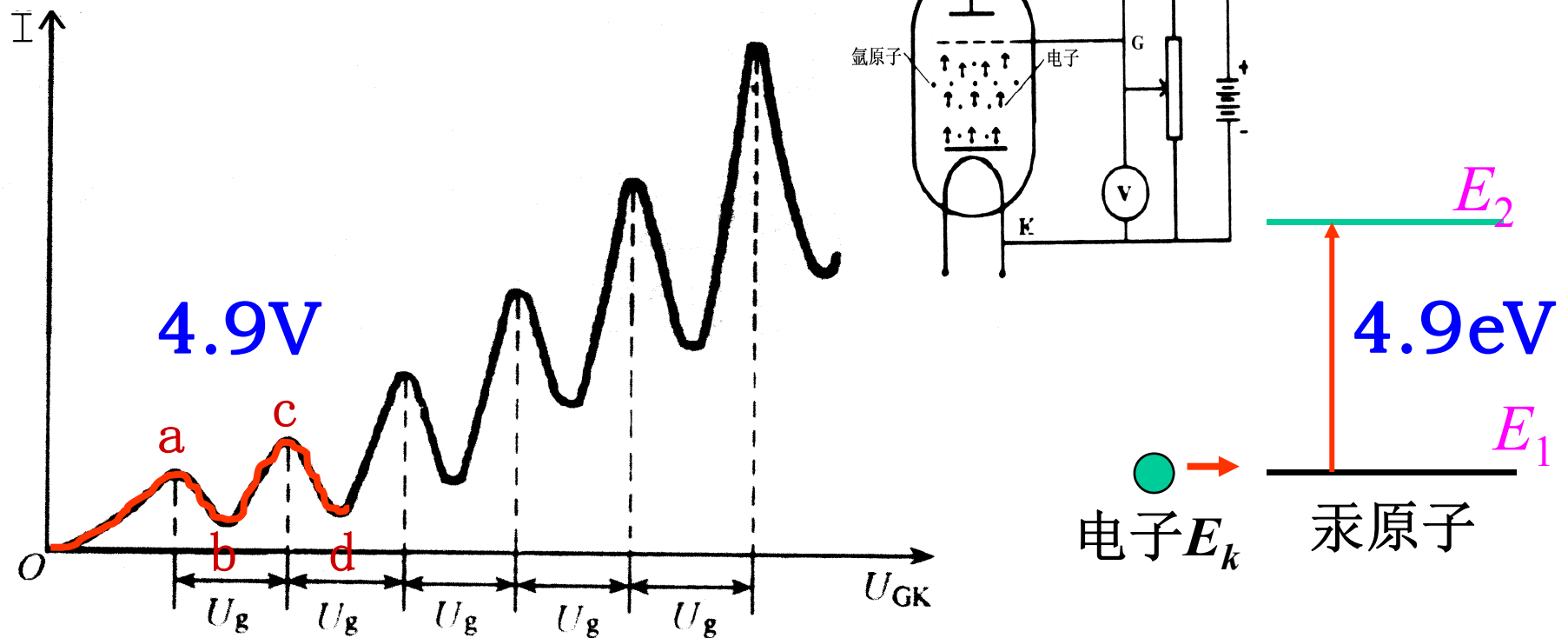


七、弗兰克-赫兹实验(1914)

1、实验装置



2、实验装置

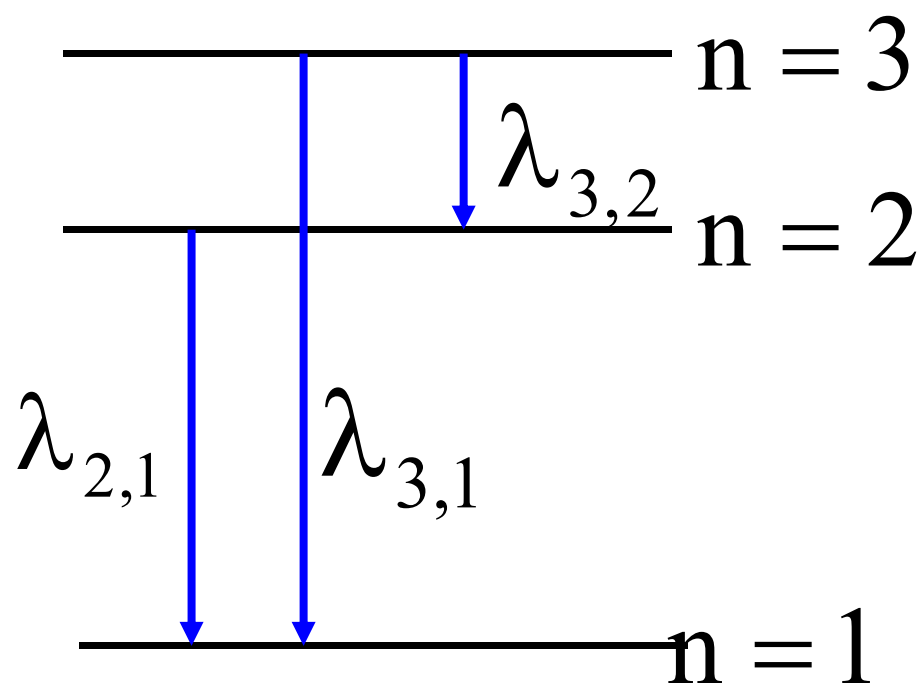


理论值 $\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{h\nu_0} = 2.5 \times 10^{-7} m = 2500 \text{ \AA}$

实验值为 2537 \AA

弗兰克-赫兹实验证明：原子能级确实存在！

例. 被激发到 $n=3$ 的状态的氢原子气体发出的辐射中, 有几条可见光谱线和几条非可见光谱线?



$$\nu_{nk} = \frac{E_k - E_n}{h}$$

$$= \frac{1}{h} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) E_1$$

$$\lambda_{2,1} = 1219 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{3,1} = 1028 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{3,2} = 6581 \text{ \AA}$$

§ 16.5 微观粒子的波粒二象性 不确定关系

主要内容:

1. 物质波
2. 物质波实验证明
3. 概率波与概率幅
4. 不确定关系

一、物质波

$\left\{ \begin{array}{l} \text{宇宙大空间} \longrightarrow \text{相对论} \\ \text{微观世界} \longrightarrow \text{量子论} \end{array} \right.$

物质 $\left\{ \begin{array}{l} \text{分子} \\ \text{原子} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{电子} \\ \text{原子核} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{质子} \\ \text{中子} \end{array} \right.$

光子

光 $\left\{ \begin{array}{l} \text{波动性} (\lambda, \nu) \\ \text{粒子性} (E, p) \end{array} \right.$

实物粒子 $\left\{ \begin{array}{l} \text{波动性} (\lambda, \nu) ? \\ \text{粒子性} (E, p) \end{array} \right.$

$$p = h / \lambda \quad E = h \nu$$

1924年博士论文
实物粒子：
电子、质子、原子等
也具有波粒二象性



法国青年物理学
家德布罗意
(1892—1986)

质量为 m 的粒子，以速度 V 运动

(1)从粒子性方面看，具有能量 E 和动量 P


(2)从波动性方面看，具有频率 ν 和波长 λ

$$E = h\nu$$

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

$$\lambda = h / P$$

德布罗意波长

例：若有一个静止质量为 m_0 的电子，以速度 V 运动，当 $v \ll c$ 时，该粒子的动量为 $P = m_0 V$ 

$$\lambda = h / P = h / m_0 V$$

电子经加速电势差 U 加速后，其速度由下式决定：

$$\frac{1}{2} m_0 V^2 = eU \longrightarrow V = \sqrt{\frac{2eU}{m_0}}$$

代入德布罗意公式得到电子的德布罗意波波长为

$$\lambda = \frac{h}{m_0 V} = \frac{h}{\sqrt{2em_0}} \frac{1}{\sqrt{U}}$$

可得到：

$$\lambda = \frac{1.22}{\sqrt{U}} \text{ \AA}$$

例题：计算电子经过 $U_1=100\text{ V}$ 和 $U_2=1000\text{ V}$ 的电压加速后的德布罗意波长分别是多少？

由德布罗意公式，电子波的波长为

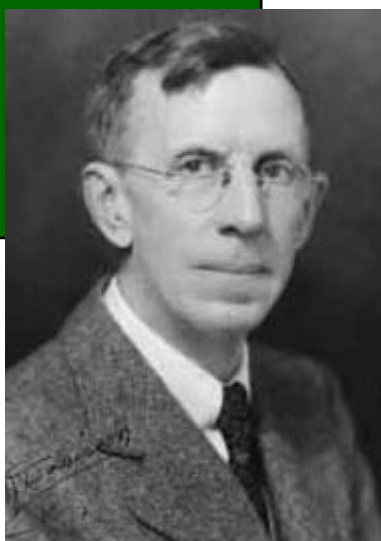
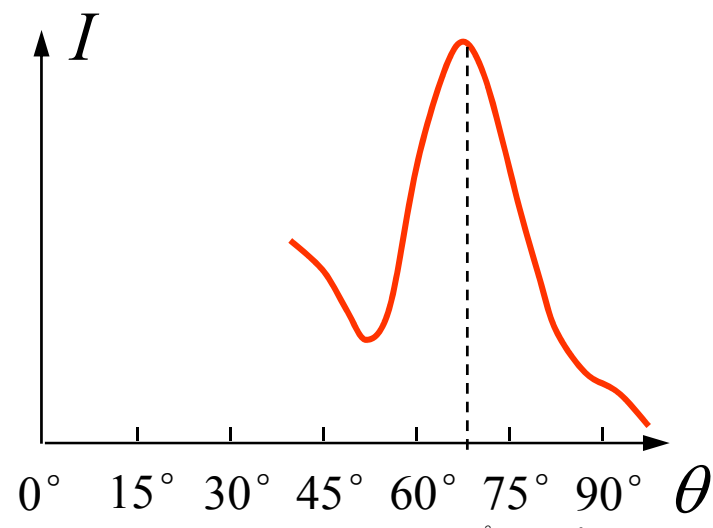
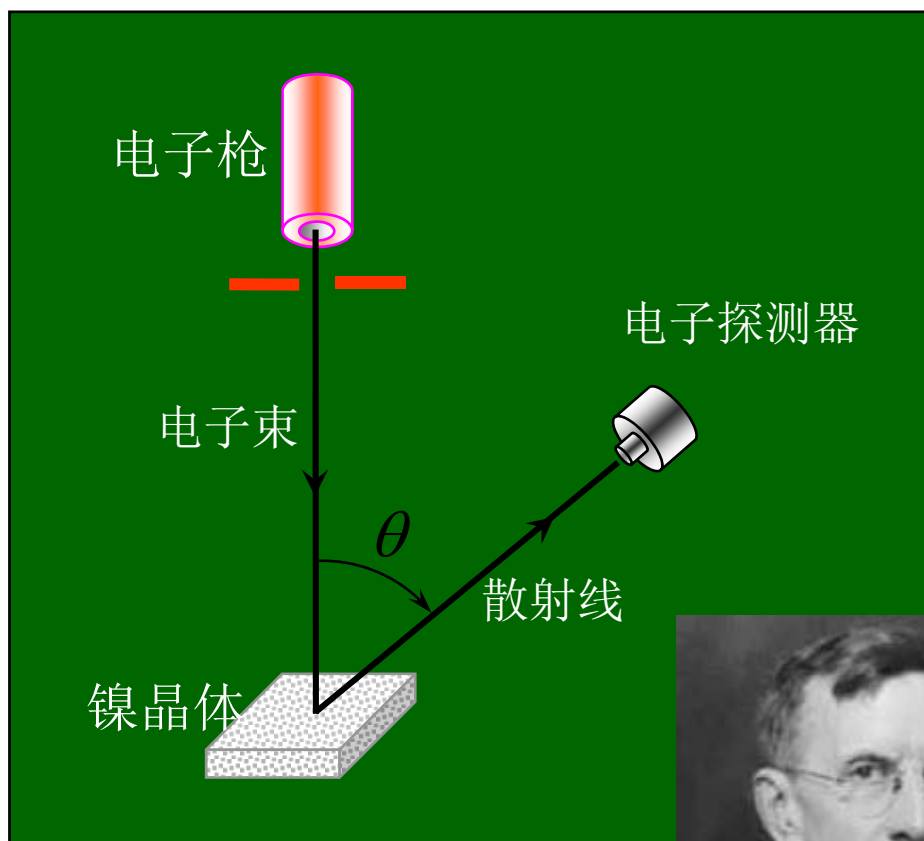
$$\lambda = \frac{h}{mV} = \frac{h}{\sqrt{2em}} \frac{1}{\sqrt{U}}$$

将已知数据代入得

$$\lambda_1 = 1.23 \text{ \AA}, \quad \lambda_2 = 0.123 \text{ \AA}$$

二、物质波的实验证明

1、戴维孙—革末电子散射实验(1927年)，观测到电子衍射现象.



实验结果:

加速电压: $V_e = 54\text{V}$

散射角: $\theta = 65^\circ$

电子束强度极大

如果实验结果是由于电子衍射产生的，则应满足关系式：

$$2d \sin \phi = k\lambda \quad (k = 1, 2, 3, \dots)$$

实验中，

$$d = 9.1 \times 10^{-11} \text{ m}$$

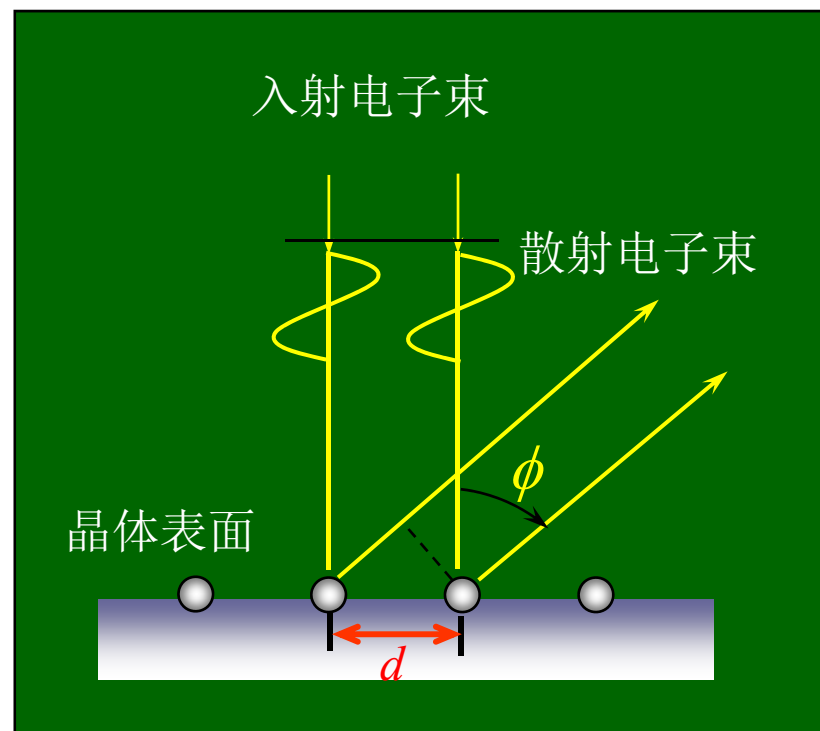
$$\phi = 65^\circ, U = 54 \text{ V}$$

得到波长为： $\lambda = 1.65 \text{ \AA}$

根据**德布罗意假说**，由加速电势差算得的波长为：

$$\lambda = \frac{h}{m_0 V} = \frac{h}{\sqrt{2em_0}} \frac{1}{\sqrt{U}} = 1.67 \text{ \AA}$$

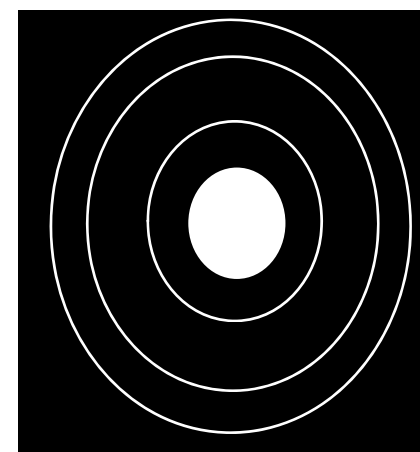
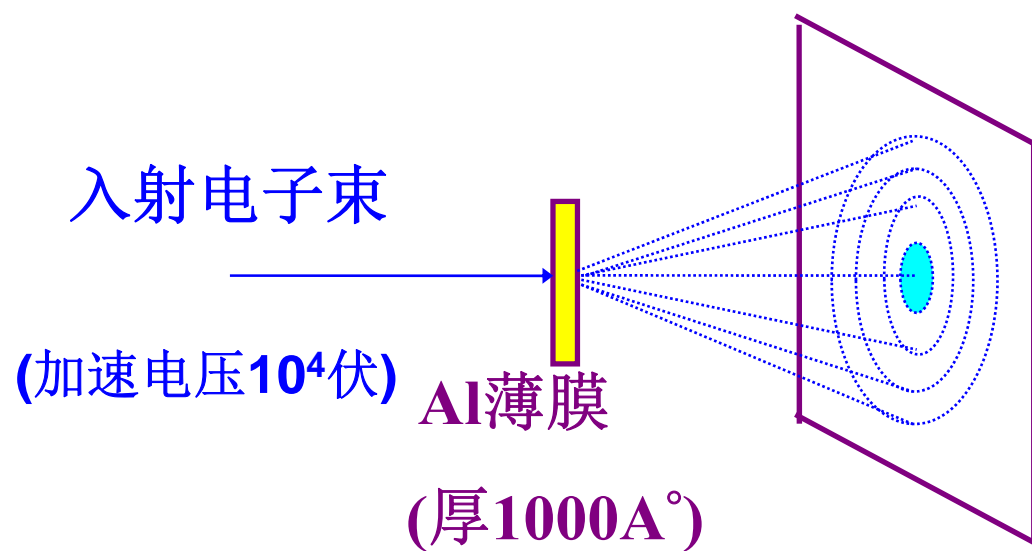
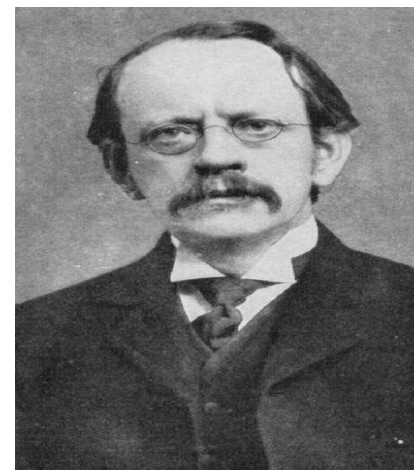
两者波长值很接近，说明**德布罗意假说正确**！



2、汤姆逊电子衍射实验(1927年)

高速电子通过金属多晶薄膜的衍射实验。

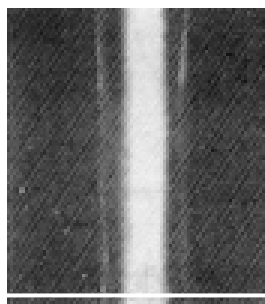
发现电子？



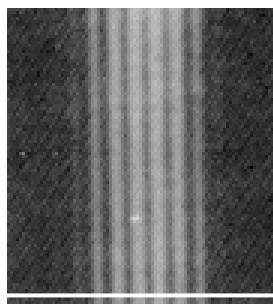
衍射图象

3、约恩逊电子衍射实验(1961年)

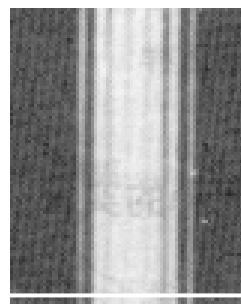
电子的单缝、双缝、三缝等衍射实验



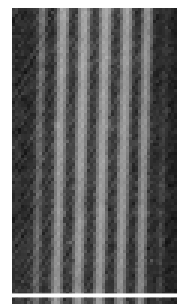
单缝



双缝



三缝



四缝

实验证明：

一切微观粒子都波粒二象性

德布罗意公式就是描述这种性质的公式

$$E = mc^2 = h\nu$$

$$P = mV = \frac{h}{\lambda}$$

三、概率波与概率幅

1、历史上两种典型的看法

(1)粒子是由波组成的

- 把粒子看作是由很多波组成的波包，
- 但波包在媒质中要扩散、消失(和粒子性矛盾)。

(2)波是由粒子组成的

- 认为波是大量粒子组成的；
波动性是大量粒子相互作用而形成的，
- 但这和单个粒子就具有波动性相矛盾。

实际上，
粒子性和波动性共同存在

实物粒子既不是经典的粒子，
也不是经典的波

粒子性：原子性或颗粒性

波动性：波的相干叠加性



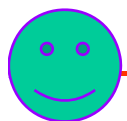
2、概率波

针对电磁场，爱因斯坦1917年引入统计性概念；

波动观点：光强 $\propto E^2$

粒子观点：光强 \propto 某处光子数 \propto 某处发现光子的概率

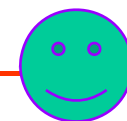
因此，光强 \propto 某处发现光子的概率



1927年，玻恩的统计诠释：

德布罗意波是概率波，物质波

波的强度反映了空间某处发现粒子的可能性（概率）大小



概率波波函数 $\psi(\vec{r}, t)$ 或 $\psi(x, y, z, t)$

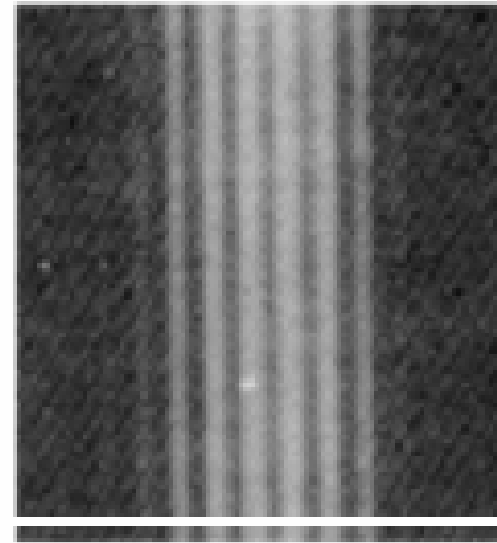
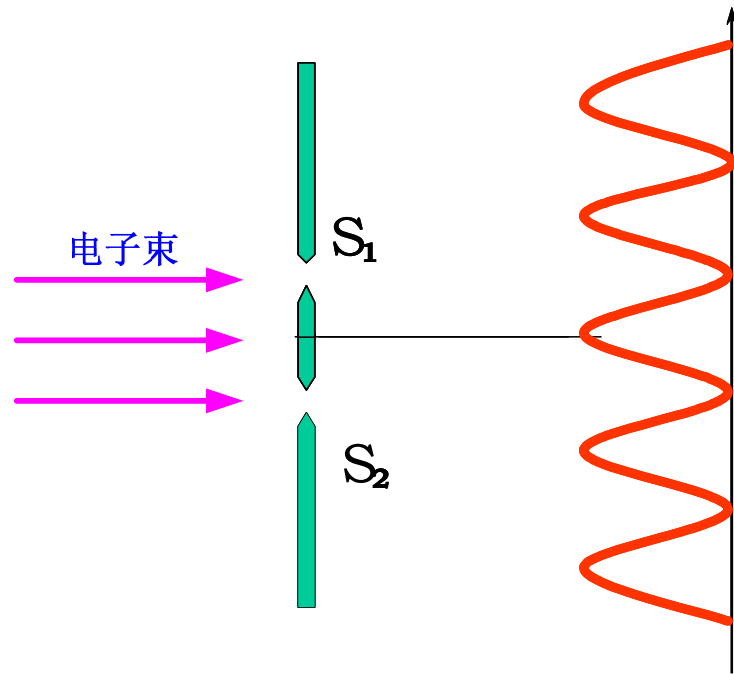
概率密度

$$|\Psi|^2 = \Psi \cdot \Psi^*$$

ψ 称为 “概率幅”

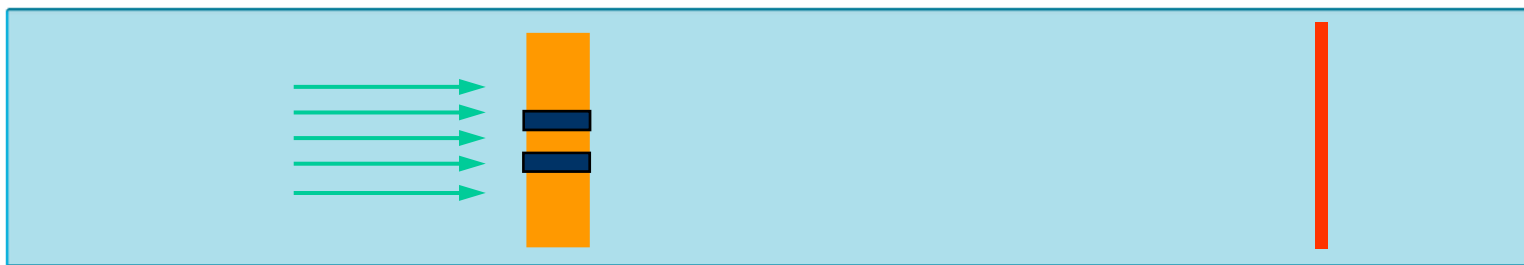
3、用电子双缝衍射实验说明概率波

约恩孙实验(1961年)电子的双缝衍射实验

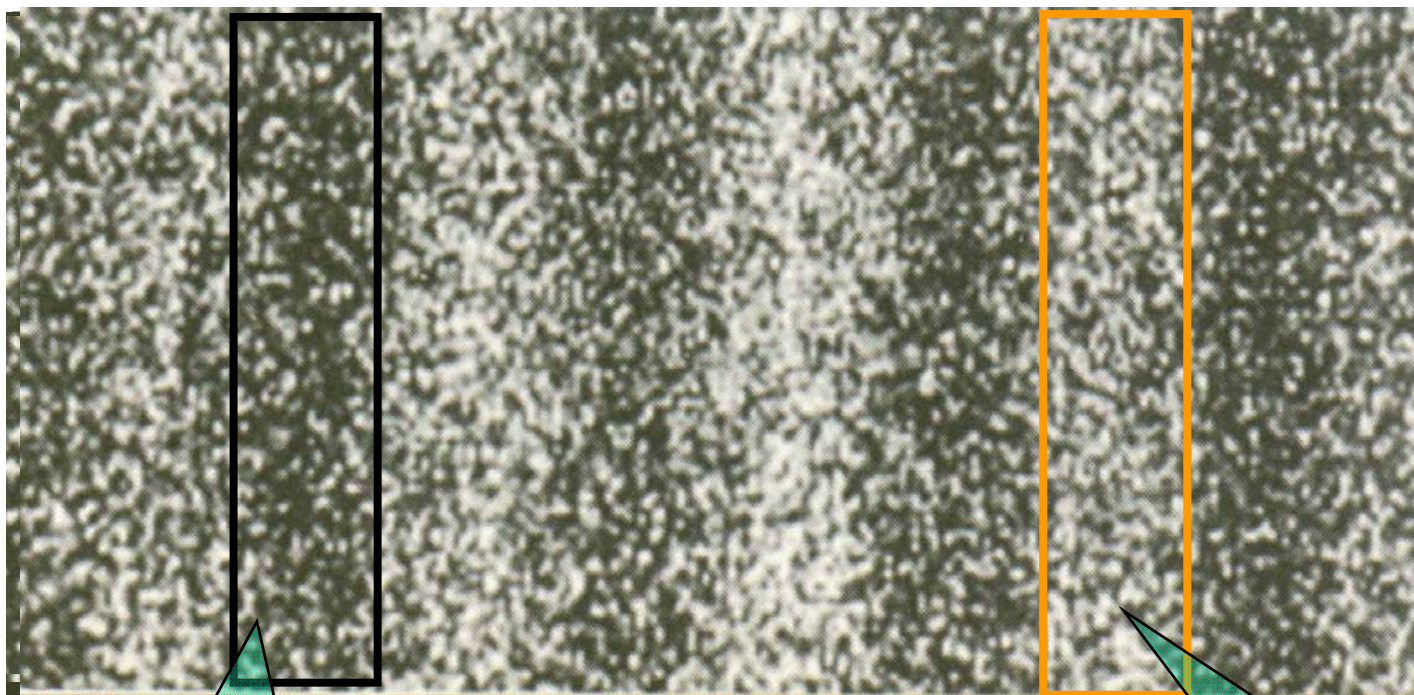


双缝

- 单个粒子在哪一处出现是偶然事件；
大量粒子的分布有确定的统计规律。



电子双缝干涉图样



出现概率小

电子数 $N=70000$

出现概率大

四、不确定关系

牛顿力学：“粒子”有确定的位置和动量

实物粒子：波动性 \Rightarrow 空间位置用概率波来描述
概率波只能描述粒子在各处出现的概率

微观粒子的坐标和动量(或时间和能量) 不能同时取确定值

1927年海森伯首先
提出了不确定关系

$$\begin{aligned}\Delta x \Delta P_x &\geq \frac{\hbar}{2} \\ \Delta y \Delta P_y &\geq \frac{\hbar}{2} \\ \Delta z \Delta P_z &\geq \frac{\hbar}{2}\end{aligned}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$= 1.0545887 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$



海森伯
(1901-1976)
德国人

1、坐标与动量的不确定关系

电子坐标的
不确定量: Δx

缝前面

$$P_y = P, P_x = 0$$

缝后面

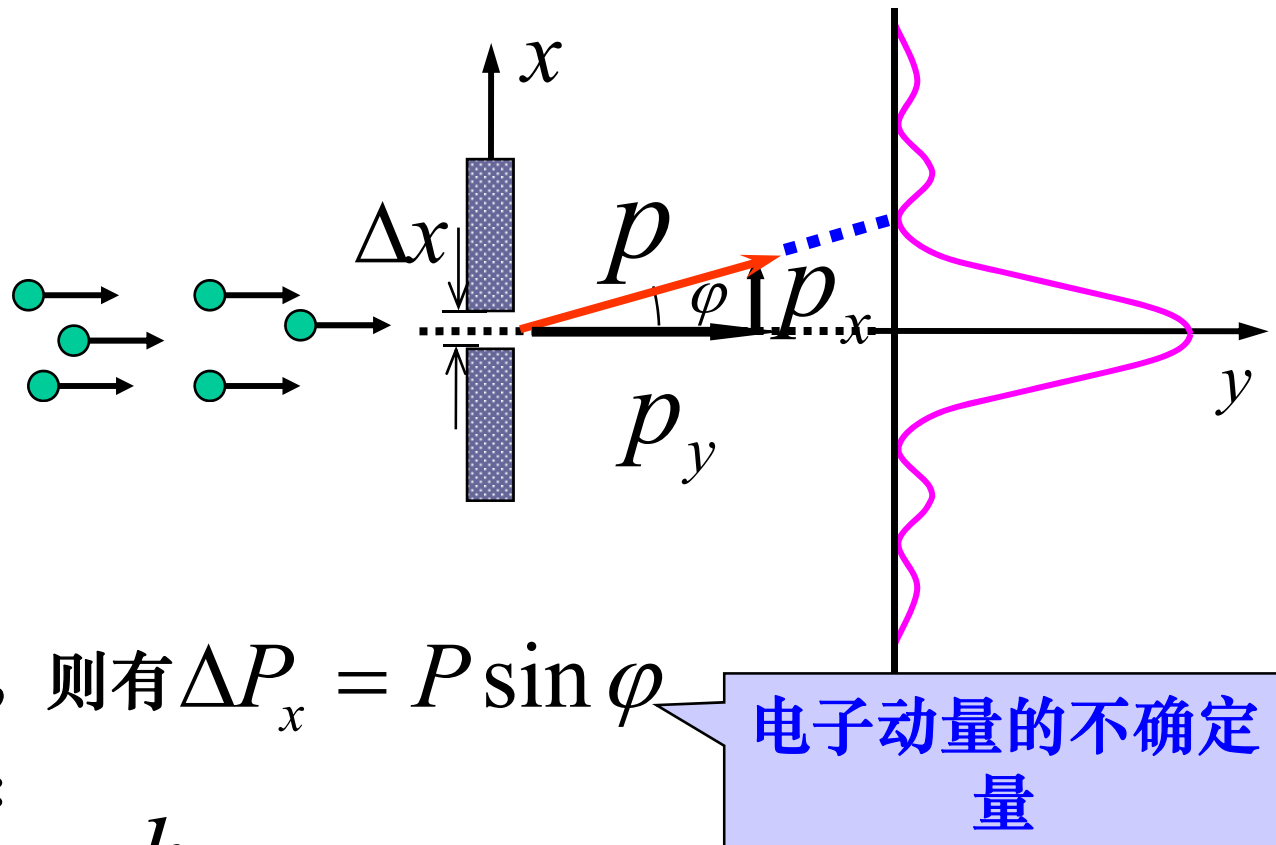
$$P_x = P \sin \varphi$$

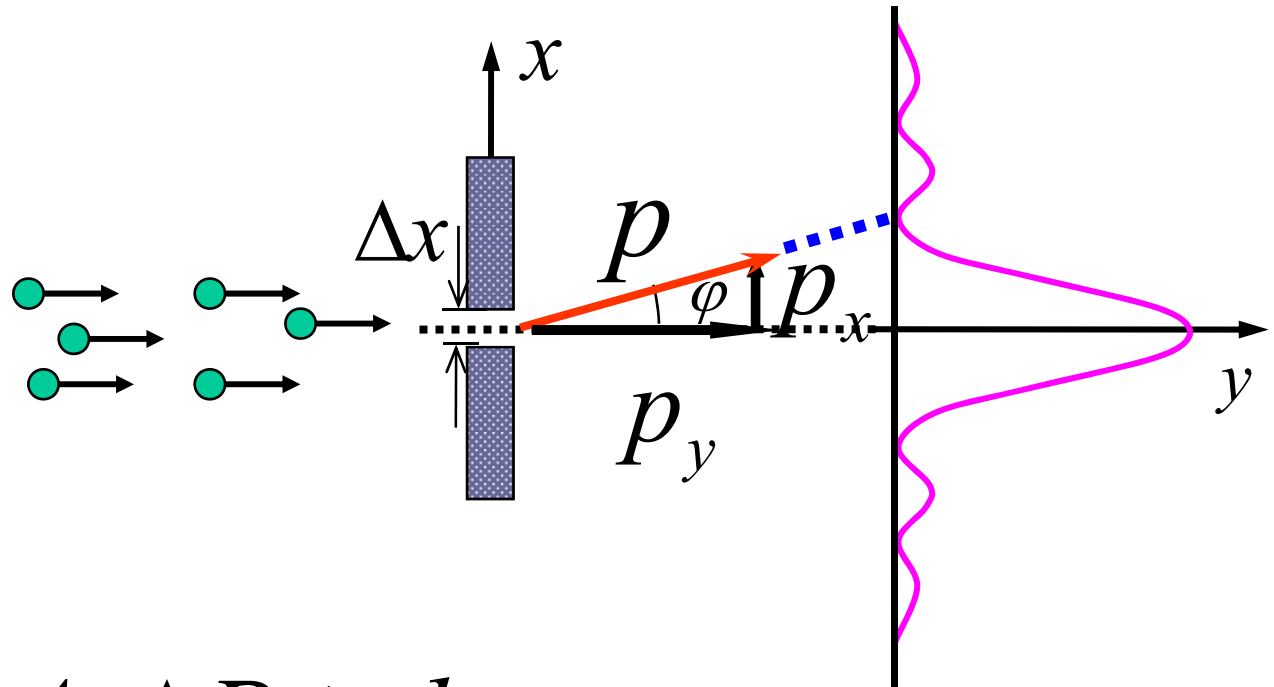
考虑更多粒子的动量, 则有 $\Delta P_x = P \sin \varphi$

单缝衍射第一级暗纹:

$$\Delta x \sin \varphi = \lambda = \frac{h}{P} \longrightarrow \Delta x P \sin \varphi = h$$

可得 $\Delta x \Delta P_x = h \longrightarrow \Delta x \Delta P_x \geq h$





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

减小缝宽 Δx , x 确定的越准确

→ p_x 的不确定度, 即 Δp_x 越大

粒子的波动性



不确定关系

- 结论: (1) 微观粒子没有确定的轨道;
(2) 微观粒子不可能静止.

[例1] $m = 10^{-2}\text{kg}$ 的乒乓球, 其直径 $d = 5\text{ cm}$
 $v_x = 200\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。若 $\Delta x = 10^{-6}\text{m}$, 可以认为其位置是完全确定的。其动量是否完全确定呢?

解:

$$\Delta P = m \Delta v_x = \frac{\hbar}{2\Delta x} = \frac{10^{-34}}{10^{-6}} = 10^{-28} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$
$$\ll mv_x = 10^{-2} \times 200 = 2 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

所以坐标及动量可以同时确定。

例 原子的线度约为 10^{-10} m ，求原子中电子速度的不确定量。

解 原子中电子的位置不确定量 10^{-10} m ，由不确定关系

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

电子速度的不确定量为

$$\begin{aligned} \Delta v_x &= \frac{\Delta p_x}{m} \geq \frac{\hbar}{2m\Delta x} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{4 \times 3.14 \times 9.1 \times 10^{-31} \times 10^{-10}} \text{ m/s} \\ &= 5.8 \times 10^5 \text{ m/s} \end{aligned}$$

➤ 说明

氢原子中电子速率约为 10^6 m/s . 速率不确定量与速率本身的数量级基本相同，因此原子中电子的位置和速度不能同时完全确定，也没有确定的轨道。

2. 能量 — 时间不确定关系

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

反映了原子能级宽度 ΔE 和原子在该能级的平均寿命 Δt 之间的关系。

激发态

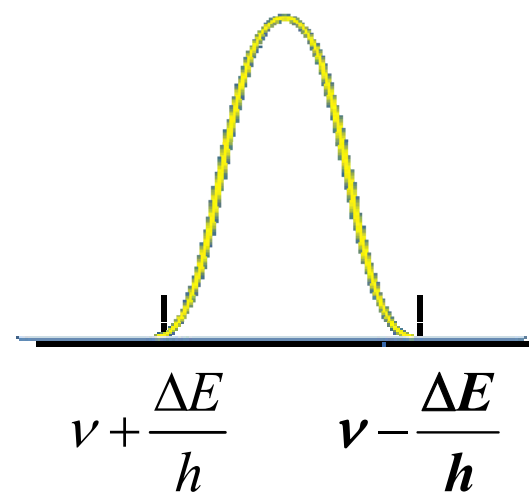
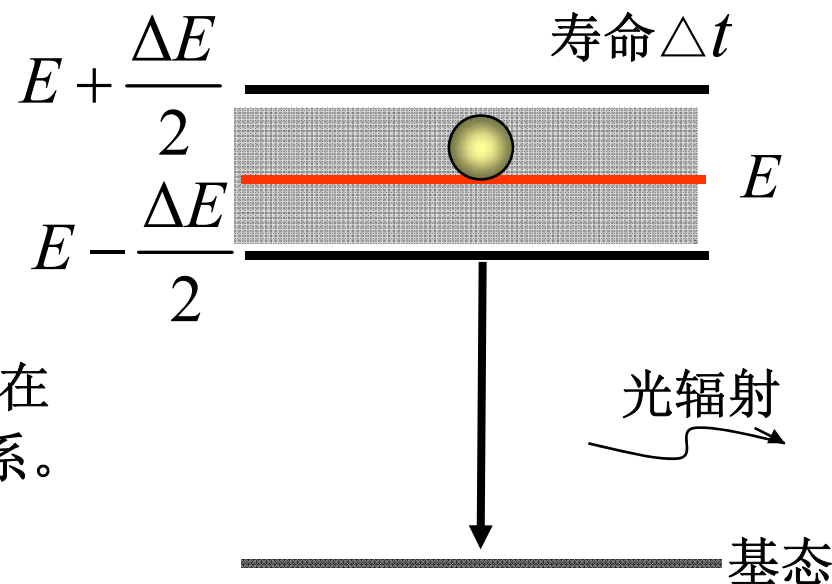
平均寿命 $\Delta t \sim 10^{-8} \text{ s}$

能级宽度 $\Delta E \geq \frac{\hbar}{2\Delta t} \sim 10^{-8} \text{ eV}$

基态

平均寿命 $\Delta t \rightarrow \infty$

能级宽度 $\Delta E \rightarrow 0$



辐射光谱线固有宽度

§ 16.6 波函数 一维定态薛定谔方程

主要内容:

1. 薛定谔方程
2. 定态薛定谔方程
3. 波函数的意义
4. 一维无限深势阱中的粒子

一. 薛定谔方程

1、一维薛定谔方程

$$E = mc^2 = h\nu$$

$$P = mV = \frac{h}{\lambda}$$



薛定谔
(1887-1961)
奥地利人

创立量子力学

将实物粒子的运动看作是单色平面波

若不受外力场的作用，则其波函数为

$$\begin{aligned}\psi &\propto e^{i(kx - \omega t)} = e^{i(kx - \omega t)} \\ &= \cos(kx - \omega t) + i \sin(kx - \omega t)\end{aligned}$$

而

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{\frac{h}{p_x}} = \frac{p_x}{\hbar} \quad \omega = 2\pi\nu = 2\pi \frac{E}{h} = \frac{E}{\frac{h}{2\pi}} = \frac{E}{\hbar}$$

$$\Psi(x,t) = e^{i(kx - \omega t)} \longrightarrow \Psi(x,t) = e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x - E t)}$$

两边微分

$$\frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \Psi(x,t)$$

$$\frac{\partial \psi(x,t)}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} p_x e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x - E t)} \longrightarrow \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = -\frac{p_x^2}{\hbar^2} \Psi(x,t)$$

而 $E = \frac{p_x^2}{2m}$ 则有

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = \frac{p_x^2}{2m} \psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x,t)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x,t)$$

.....一维自由粒子的薛定谔方程

推广：若粒子在势场 U 中运动，则

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(x, t)$$

则有

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

.....一维粒子的薛定谔方程

与上式对应 $\frac{p^2}{2m} \psi + U \psi = E \psi$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Leftrightarrow E \quad \text{能量算符}$$

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Leftrightarrow p^2 \quad \longrightarrow \quad -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Leftrightarrow p \quad \text{动量算符}$$

2、三维薛定谔方程

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

其中

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial}{\partial z}\vec{k}$$

梯度算符

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

拉普拉斯算符

当 $U=0$ 时，为三维自由粒子的薛定谔方程

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

其中

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

二. 定态薛定谔方程

1、一维定态薛定谔方程

粒子在稳定势场中运动，势能函数 $U(x)$ 、能量 E 不随时间变化，粒子处于定态，对应的定态波函数可写为

$$\Psi(x, t) = \phi(x)T(t)$$

带入薛氏方程，可得

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [\phi(x)T(t)] = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \right] \phi(x)T(t)$$

两边同时除以 $\phi(x), T(t)$

$$i\hbar \frac{dT(t)}{dt} \frac{1}{T(t)} = -\frac{1}{\phi(x)} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} + U(x) = E$$

得
$$i\hbar \frac{dT(t)}{dt} = ET(t) \quad (1)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \right] \phi(x) = E\phi(x) \quad (2)$$

粒子的能量

定态薛定谔方程

$$i\hbar \frac{dT(t)}{dt} = ET(t) \quad (1)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \right] \Phi(x) = E\Phi(x) \quad (2)$$

解(1)式得 $T(t) = ce^{-\frac{iEt}{\hbar}}$ (c 为积分常量)

$$\Psi(x, t) = \phi(x)e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

结论：若势场与时间无关，则粒子具有确定的能量值。

定态：能量不随时间变化的状态。

2、三维定态薛定谔方程

$$U = U(\mathbf{r}) \quad \text{或} \quad U(x, y, z)$$

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

或

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(\vec{r}) \right) \phi(\vec{r}) = E \phi(\vec{r})$$

三、波函数的意义

$$\Psi(x, y, z, t)$$

而概率密度

$$\begin{aligned} |\Psi(x, y, z, t)|^2 &= \psi \psi^* \\ \Psi(x, y, z, t) &= \phi(x, y, z) e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\Psi(x, y, z, t)} \right\} \Rightarrow |\Psi(x, y, z, t)|^2 = |\phi(x, y, z)|^2$$

条件：波函数必须满足 **单值**、**连续**、**有限**

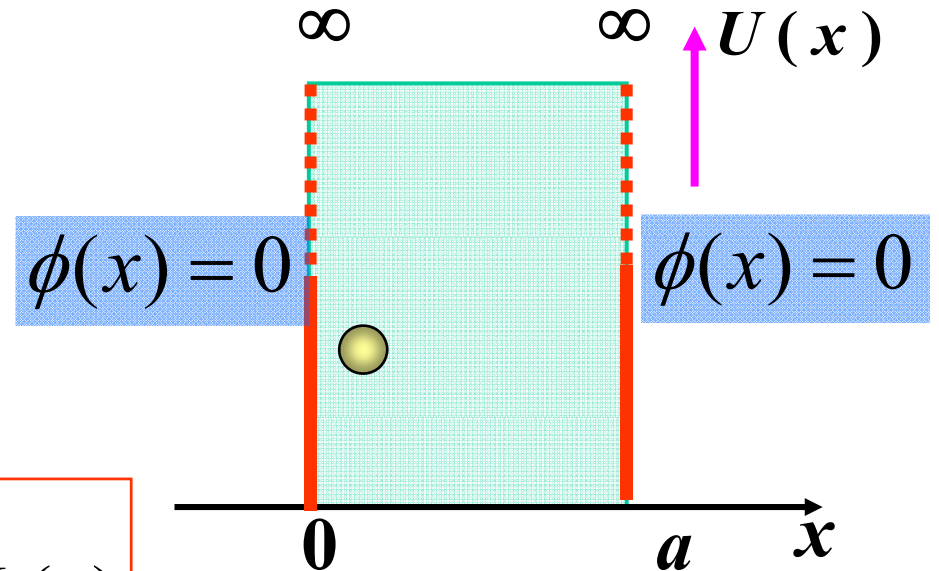
归一化条件

$$\int_{\text{全空间}} \psi(\vec{r}, t) \psi^*(\vec{r}, t) dV = 1$$

四、一维无限深势阱中的粒子

(1) 势能函数

$$\begin{cases} U(x) = 0 & 0 < x < a \\ U(x) = \infty & 0 < x \text{ 或 } x > a \end{cases}$$



(2) 求解定态方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \right] \Phi(x) = E \Phi(x)$$

- $x < 0$ 或 $x > a$ 区域 $\phi(x) = 0$
- $0 < x < a$ 区域，定态薛定谔方程为

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \phi(x) = 0 \quad \text{令 } k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

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

解为 $\phi(x) = A\sin kx + B\cos kx$

(3) 利用边界条件

波函数在 $x = 0$ 处连续, 有

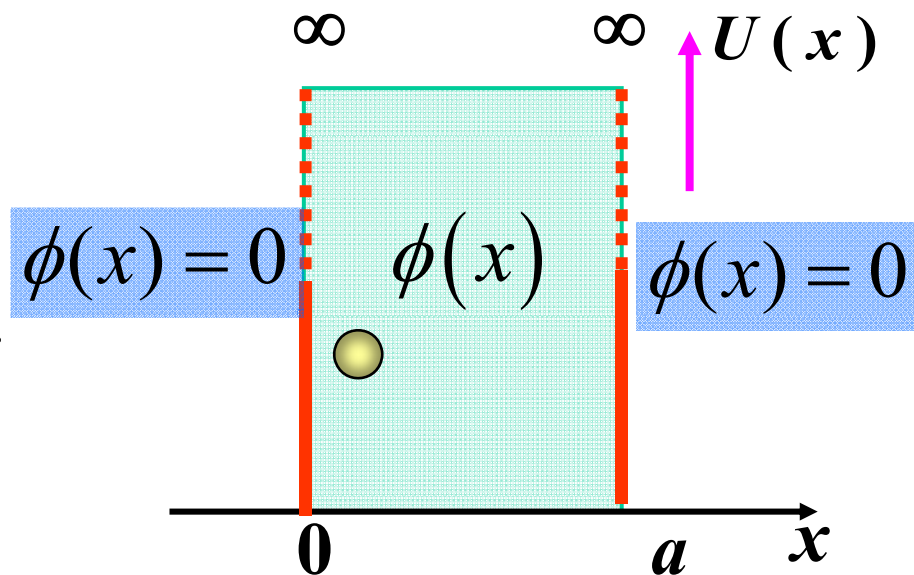
$$\phi(0) = A\sin(k \cdot 0) + B\cos(k \cdot 0) = 0$$

所以 $B = 0$

因此 $\phi(x) = A\sin kx$

波函数在 $x = a$ 处连续, 有

$$\phi(a) = A\sin ka = 0$$



所以 $k = \frac{n\pi}{a}$

而 $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$

粒子的能量

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

$$\left\{ \begin{array}{ll} \phi(x) = 0 & \text{阱外} \\ \phi(x) = A \sin \frac{n\pi}{a} x & \text{阱内} \end{array} \right.$$

(4) 归一化条件

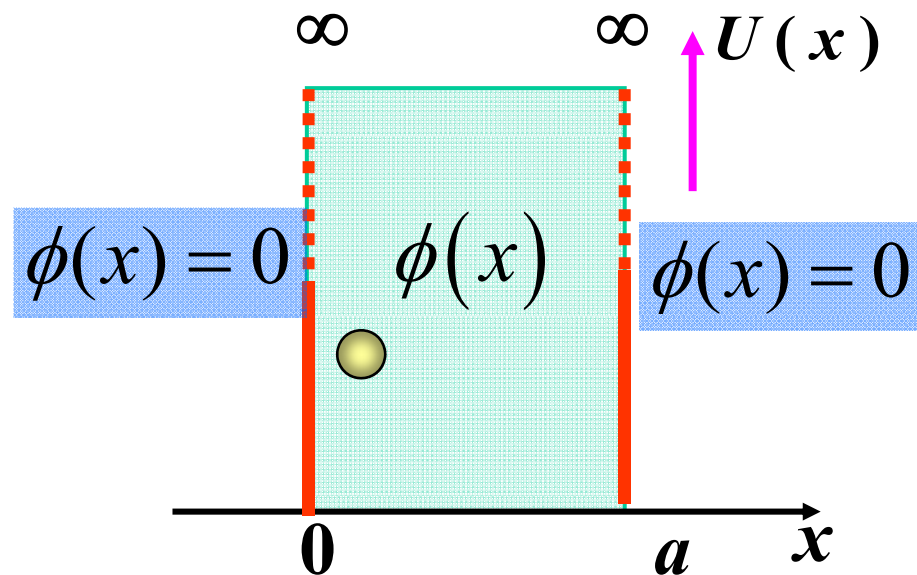
$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\phi(x)|^2 dx = 1$$

可得 $A = \sqrt{2/a}$

定态波函数 $\left\{ \begin{array}{ll} \phi(x) = 0 & \text{阱外} \\ \phi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x & \text{阱内} \end{array} \right.$

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

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



5、粒子能量

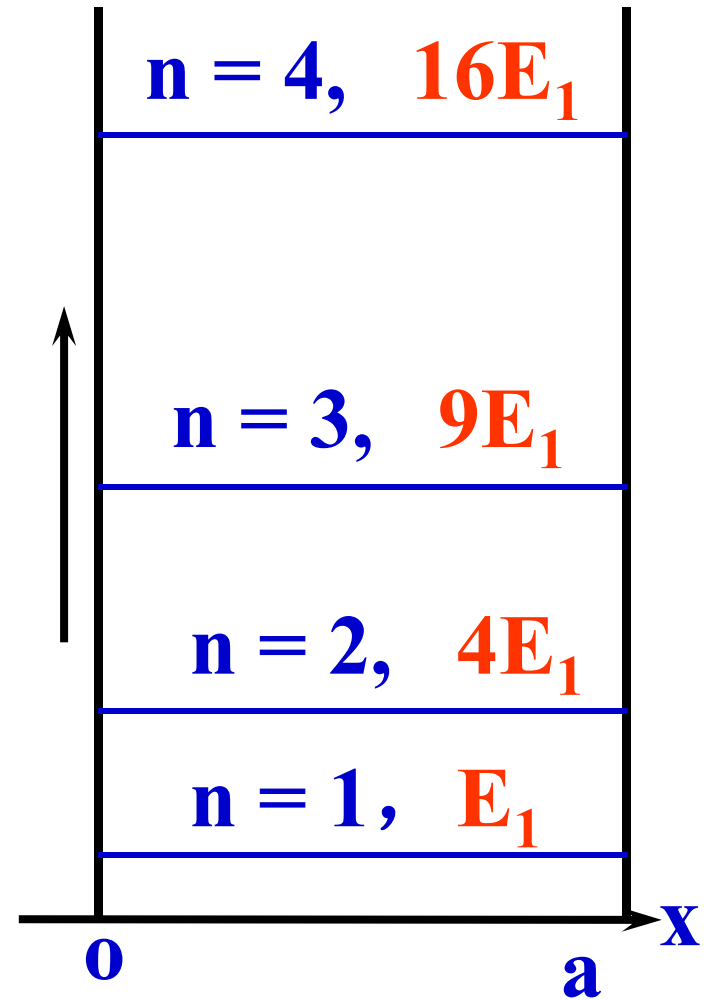
$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} = n^2 E_1$$

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

讨论

- 能量取分立值（能级），能量量子化
- 当 $n \rightarrow \infty$ 时，量子化 \rightarrow 连续

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



(1) 若 a 小到原子尺度范围内，则 ΔE 很大，则能级量子化非常显著

(2) 若 a 在普遍尺度范围内，则 ΔE 很小，能量量子化不显著，此时可把能量看作是连续变化。

- 最低能量(零点能) $E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} > 0$

经典观点：粒子的最低能量必须为零

矛盾？

$$\frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} = \frac{1}{2} m v_{\min}^2, \quad a = 0.1m, \quad m = 0.01kg$$

则 $v_{\min} = \frac{\pi \hbar}{ma} = \frac{h}{2ma} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{2 \times 0.01 \times 0.1} = 3.3 \times 10^{-31} m/s$

宏观看，最低能量为零；
量子看，最低能量不为零

不矛盾！

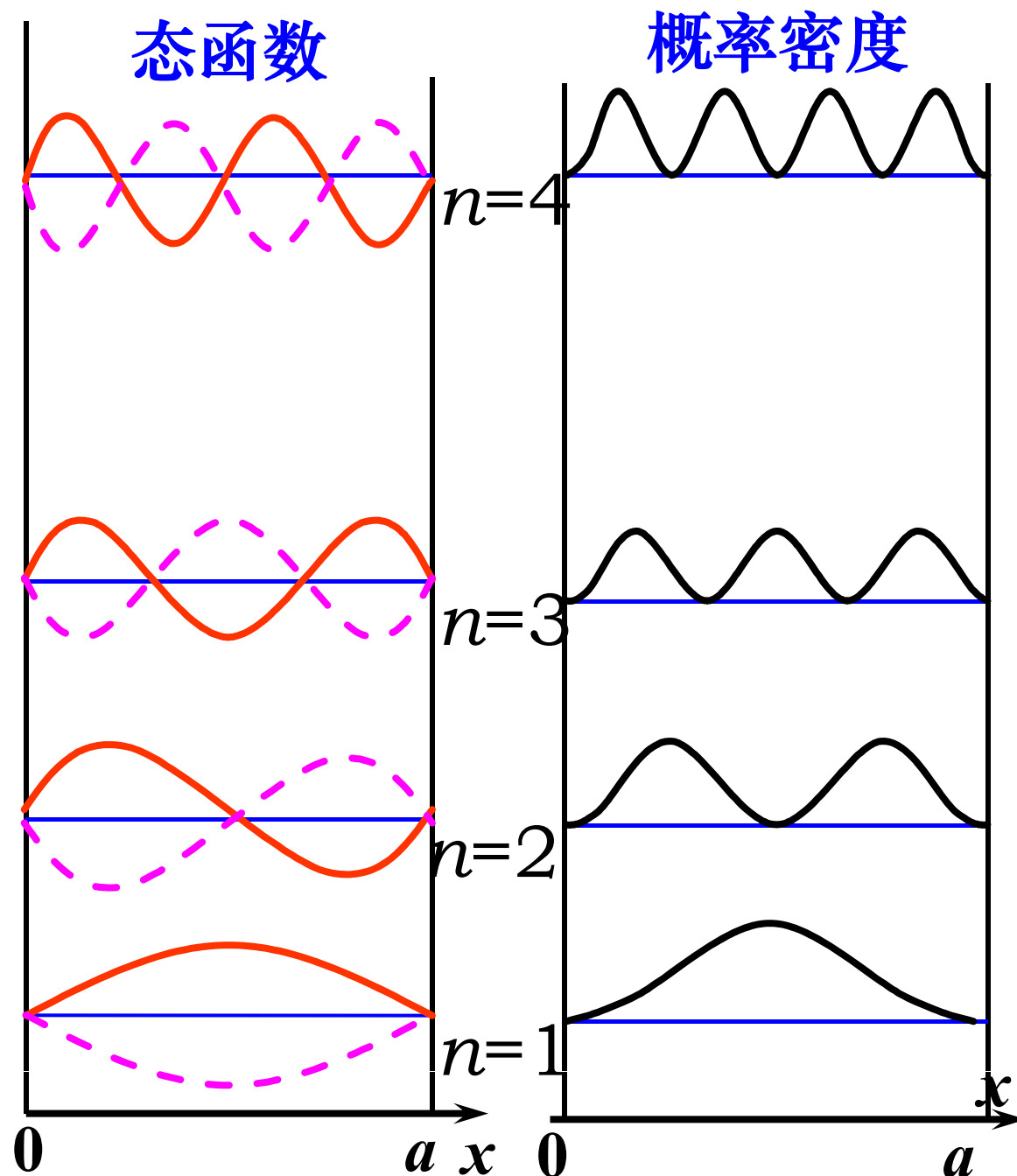
6、概率密度

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

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} = n^2 E_1$$

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

结论：在 n 很大时，能量或概率密度趋于连续，这就是经典物理的图象。



例题：在阱宽为 a 的无限深势阱中,一个粒子处在基态,波函数为

$$\Phi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi}{a} x, \quad n=1,2,3,\dots$$

试求:粒子在 $x = 0$ 到 $x = \frac{a}{3}$ 之间被找到的概率

解：概率密度为：

$$|\phi_1(x)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{\pi}{a} x$$

$x = 0$ 到 $x = \frac{a}{3}$ 之间被找到的概率

$$P = \int_0^{\frac{a}{3}} |\phi_1(x)|^2 dx = \frac{2}{a} \int_0^{\frac{a}{3}} \sin^2 \frac{\pi x}{a} dx = \frac{1}{3} - \frac{\sqrt{3}}{4\pi}$$

§ 16.7 氢原子的量子力学描述

主要内容:

- 1、氢原子的定态薛定谔方程
- 2、氢原子波函数的统计意义

一、氢原子的定态薛定谔方程

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

对于氢原子 $U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

则氢原子的薛定谔方程

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right]\Psi = 0$$

球坐标的定态薛定谔方程

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

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = R_{n,l}(r)Y(\theta,\varphi) = R_{n,l}(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

帶入，得到三个常系数微分方程

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m_l^2 \Phi = 0 \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[l(l+1) - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0 \\ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \end{array} \right.$$

$$n, l, m_l$$

1. 主量子数，能量量子化 $n = 1, 2, 3, \dots$

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{n^2} = -13.6 \frac{1}{n^2} \text{ (eV)} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

2. 角量子数，角动量量子化

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots (n-1)$$

玻尔理论
?

电子绕核运动的角动量为 $L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$

能量简并

n 一定，能量一定；而对于不同的 l ，状态不同，
这种不同状态对应同一能量的情况叫“简并”

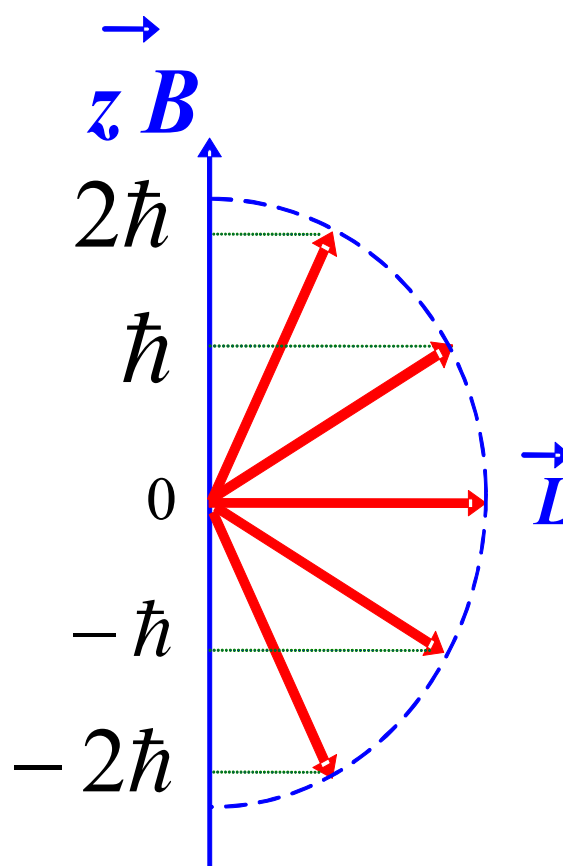
3. 磁量子数 角动量空间量子化

角动量 \vec{L} 的在外磁场方向 Z 的投影

$$L_z = m_l \hbar$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

(磁量子数)



总述：描述氢原子核外电子运动状态的量子数有

主量子数 $n = 1, 2, 3, \dots$

角量子数 $l = 0, 1, 2, 3, \dots (n-1)$
 $L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$

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

例题：求电子处于 $n=3$ 的状态

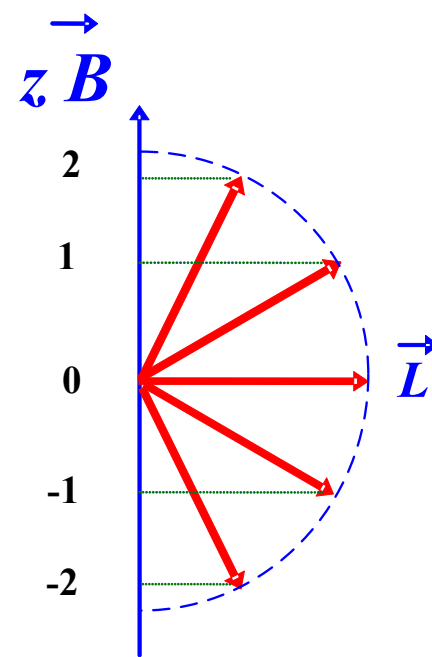
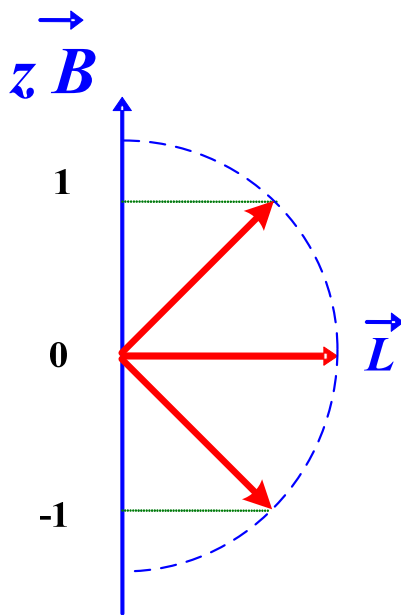
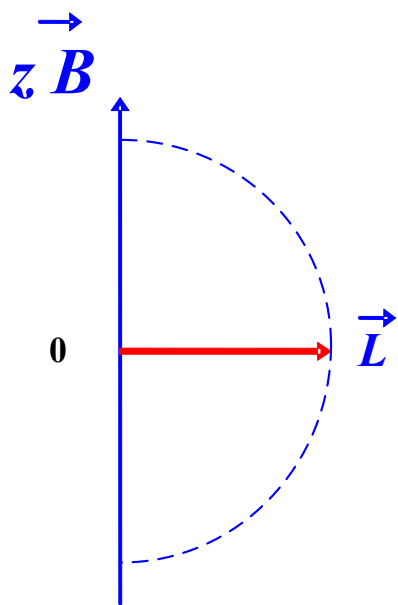
解： $n=3$ ，则 $l=0, 1, 2$ ；

由角动量公式 $L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$

则角动量可能取值为 $L=0$ $L=\sqrt{2}\hbar$ $L=\sqrt{6}\hbar$

角动量沿z方向的投影 $L_z = m_l \hbar$

$L_z = 0$ $L_z = 0, \pm\hbar$ $L_z = 0, \pm\hbar, \pm2\hbar$



$$l=0,1,\dots,n-1$$

$$m_l=0,\pm 1,\dots,\pm l$$

二、氢原子波函数的统计意义

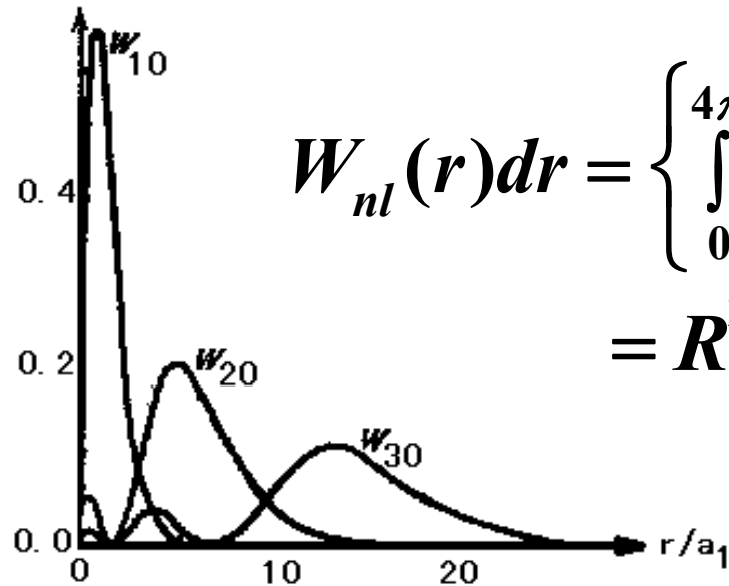
$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta,\varphi) = R_{n,l}(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

电子在核外某处出现的概率密度

$$\begin{aligned} & \psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)\psi_{n,l,m}^*(r,\theta,\varphi)dV \\ &= \left|R_{n,l}(r)\right|^2 r^2 dr \left|Y_{l,m}(\theta,\varphi)\right|^2 \sin\theta d\theta d\varphi \end{aligned}$$

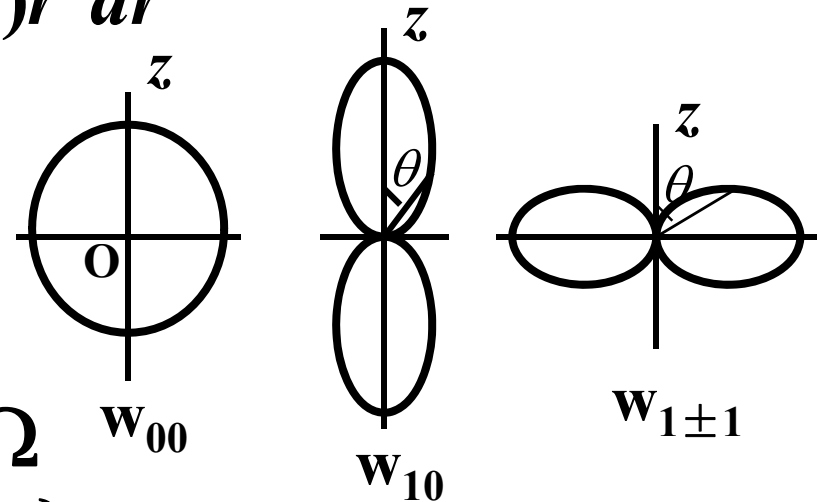
电子径向概率分布

$$r \sim r+dr$$



$$W_{nl}(r)dr = \left\{ \int_0^{4\pi} |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 d\Omega \right\} R_{nl}^2(r) r^2 dr$$

$$= R_{nl}^2(r) r^2 dr$$



电子角向概率分布

(θ, ϕ) 方向立体角 $d\Omega$

$$W_{lm}(\theta, \phi)d\Omega = \left\{ \int_0^{\infty} |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \right\} |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 d\Omega$$

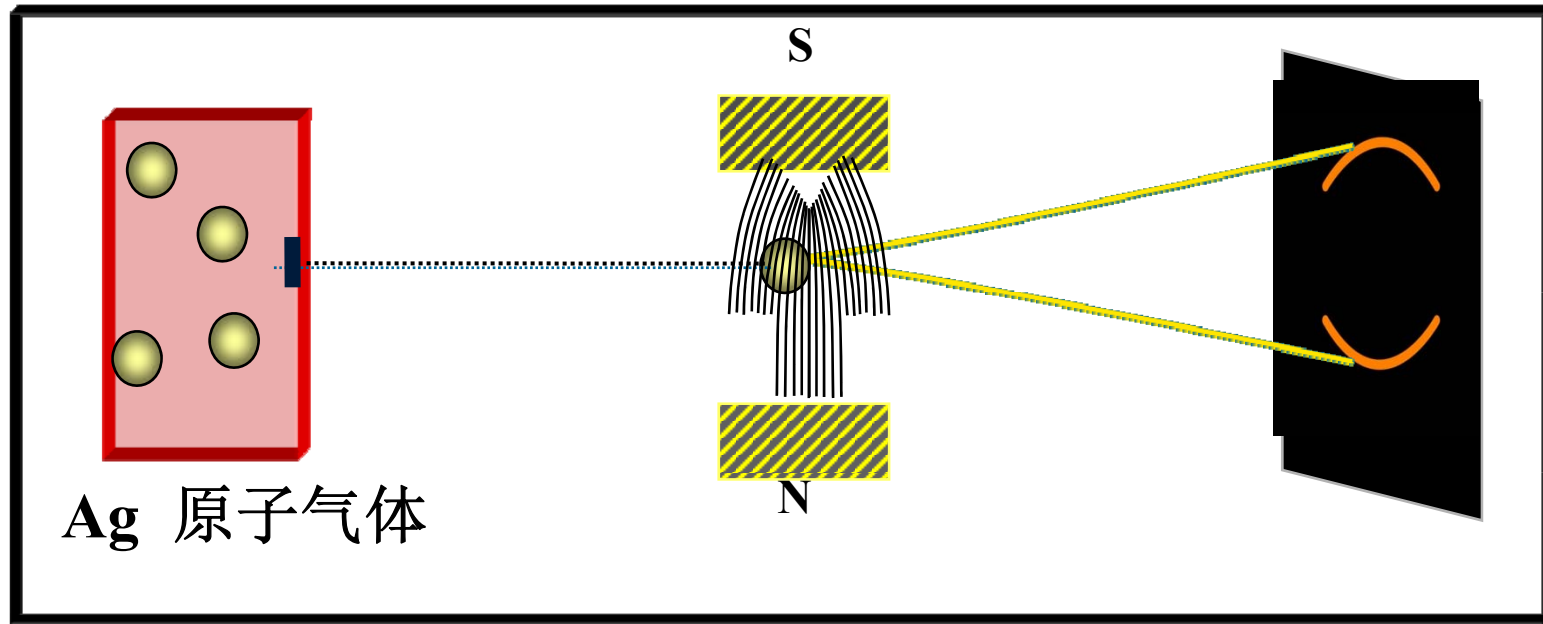
$$= |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 d\Omega$$

§ 16.8 电子自旋 四个量子数

主要内容:

1. 斯特恩—盖拉赫实验
2. 电子自旋
3. 四个量子数

一、斯特恩—盖拉赫实验(1921)



1925年，乌仑贝克和高兹米特 **电子自旋假设**
电子除有轨道角动量外，还有自旋运动

二、 电子自旋量子数

- 电子自旋角动量大小

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

s — 自旋量子数

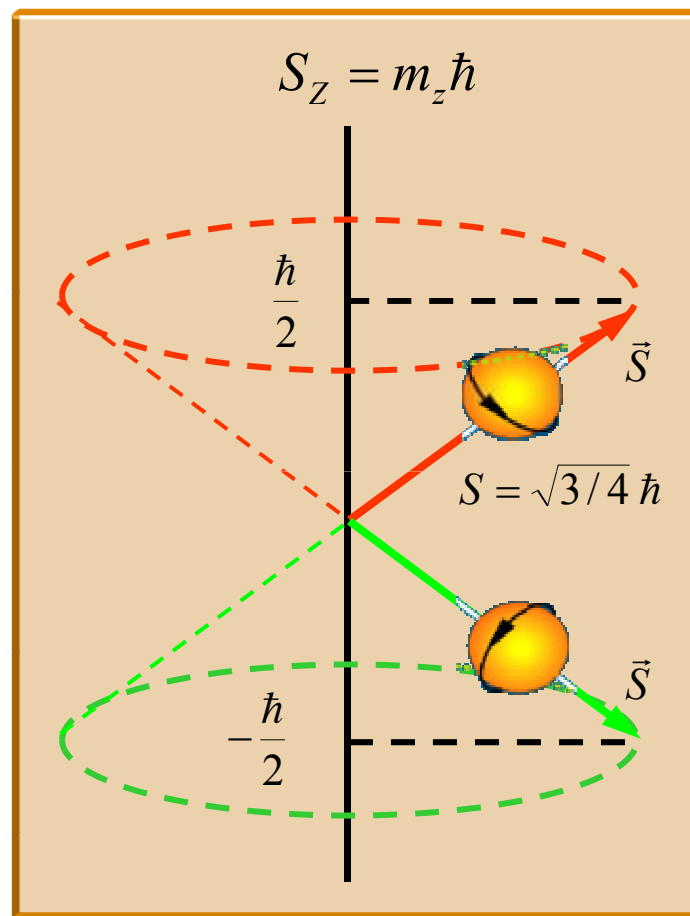
- S 在外磁场方向的投影

$$S_z = m_s \hbar$$

自旋磁量子数 m_s 取值个数为 $2s+1=2$

则 $s = 1/2$, $m_s = \pm 1/2$

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



电子自旋角动量在外磁场中的取向

三、四个量子数 （表征电子的运动状态）

(1) 主量子数 n ($1, 2, 3, \dots, n$)

大体上决定了电子能量

(2) 角量子数 l ($0, 1, 2, \dots, n-1$)

决定电子的轨道角动量大小，对能量也有稍许影响.

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

决定电子轨道角动量空间取向

(4) 自旋磁量子数 m_s ($1/2, -1/2$)

决定电子自旋角动量空间取向.

§ 16.9 原子的电子壳层结构

主要内容:

1. 泡利不相容原理
2. 能量最小原理

n = **1** 、 **2** 、 **3** 、 **4** 、 **5** 、 **6**
| | | | | |
K 、 ***L*** 、 ***M*** 、 ***N*** 、 ***O*** 、 ***P***

l = **0** 、 **1** 、 **2** 、 **3** 、 **4** 、 **5**
| | | | | |
s 、 ***p*** 、 ***d*** 、 ***f*** 、 ***g*** 、 ***h***

一、泡利不相容原理 (1925年)

在一个原子中, 不能有两个或两个以上的电子处在完全相同的量子态, 即它们不能具有一组完全相同的量子数 (n, l, m_l, m_s) .

二、能量最小原理

电子总是处于可能的最低能级, 故每一壳层上只能容纳一定量的电子。

各壳层最多可容纳电子数

当 n 给定 $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ n 个值

当 l 给定 $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ $2l+1$ 个值

当 n, l, m_l 都给定 $m_s = \pm(1/2)$ 2 个值

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

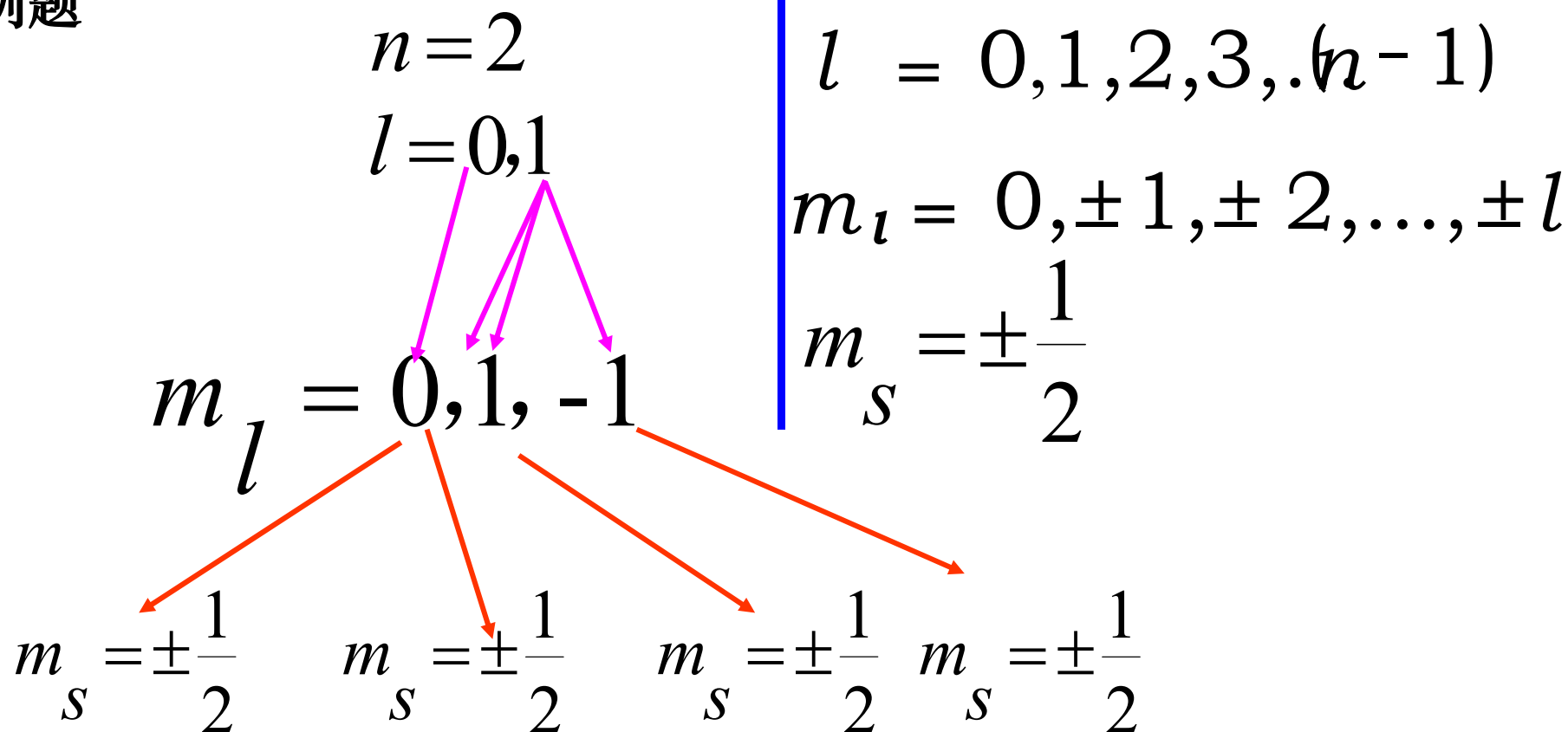
n	1	2				3								
l	0	0	1			0	1			2				
m_l	0	0	-1	0	1	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2
m_s	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$												
Z	2	8				18								

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

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

例题



八个量子态:

$$\begin{aligned}
 &\left(2, 0, 0, +\frac{1}{2}\right), \left(2, 0, 0, -\frac{1}{2}\right) \left(2, 1, 0, +\frac{1}{2}\right), \left(2, 1, 0, -\frac{1}{2}\right) \\
 &\left(2, 1, 1, +\frac{1}{2}\right), \left(2, 1, 1, -\frac{1}{2}\right) \left(2, 1, -1, +\frac{1}{2}\right), \left(2, 1, -1, -\frac{1}{2}\right)
 \end{aligned}$$

$$l = 0, 1, 2 \dots n-1 \quad m_l = 0, \pm 1 \dots \pm l, m_s = \pm \frac{1}{2}$$

$$2n^2$$

