本章提要

一、早期量子论

1. 黑体辐射的实验规律

斯忒藩-玻耳兹曼定律：

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

维恩位移定律：

$$T\lambda_m=b$$

2. 普朗克量子假设

黑体是由带电谐振子组成.谐振子的能量是不连续的，只能取最小能量 $\varepsilon=h\nu$ 的整数倍；谐振子在发射和吸收能量时是以 $h\nu$ 为单元，一份一份进行的，$h\nu$ 称为能量子.

3. 光电效应

光是以光速运动的粒子流，这些粒子称为光量子，每个光子具有能量 $\varepsilon=h\nu$.一束光的强度 $I=Nh\nu$，N 是单位时间内通过单位面积的光子数.

光电效应方程　$h\nu=\frac{1}{2}mV_m^2+W$

红限频率　$\nu_0=W/h$

4. 康普顿效应

$$\Delta\lambda=\lambda-\lambda_0=\frac{2h}{m_0c}\sin^2\frac{\varphi}{2}$$

康普顿效应是光子与自由电子的弹性碰撞过程，遵守能量守恒和动量守恒定律；而光电效应是束缚态的电子吸收光子的过程，不遵守动量守恒定律.

光子的波粒二象性：

$$\varepsilon=h\nu,p=\frac{h}{\lambda}.$$

5. 玻尔的氢原子理论

(1) 氢原子光谱的实验规律

$$\tilde{\nu}=T(k)-T(n)=R\left(\frac{1}{k^2}-\frac{1}{n^2}\right)$$

(2) 玻尔理论的基本假设

a. 定态假设　氢原子系统只能稳定地存在于与分立能量对应的一系列状态中，这些状态称为定态.

b. 频率假设

$$h\nu=E_n-E_k$$

c. 轨道角动量量子化假设

$$L=n\hbar\quad n=1,2,3,\cdots$$

第一玻尔轨道半径 $r_1=0.529\times10^{-10}\,\mathrm{m}$.

基态能量　$E_1=-13.58\ \mathrm{eV}$

二、量子力学基础

1. 德布罗意关系

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

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

戴维孙-革末的电子衍射实验证实了电子的波动性.

2. 测不准关系

$$\Delta x\Delta p_x\geqslant\frac{\hbar}{2},\quad\Delta y\Delta p_y\geqslant\frac{\hbar}{2},\quad\Delta z\Delta p_z\geqslant\frac{\hbar}{2}$$

时间与能量的测不准关系：

$$\Delta E\cdot\Delta t\geqslant\frac{\hbar}{2}$$

3. 波函数

波函数 $\Psi=\Psi(x,y,z,t)$，是描写微观粒子运动状态的函数，它没有直接的物理意义，它不是一个物理量.波函数模的平方 $|\Psi|^2=\Psi\Psi^*$，表示 t 时刻在空间 $Y(x,y,z)$ 处出现粒子的概率密度，满足归一化条件

$$\int_V|\Psi|^2\mathrm{d}v=1$$

标准化条件是单值、有限、连续.

4. 薛定谔方程

一般薛定谔方程：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi=\hat{H}\Psi$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V$$

当势能函数 V 只是空间函数，不含时间 t 时，则波函数为 $\Psi = \psi(x,y,z)f(t)$，ψ 通常称为定态波函数，定态薛定谔方程为

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

波函数为

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

这是一个驻波解．粒子在空间出现的概率稳定不变，这种状态称为定态．

5．几个一维特例

（1）一维无限深势阱

一维定态薛定谔方程

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\psi = 0$$

势能函数

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 在\ 0 < x < a \\ \infty & 在\ x \leqslant 0, x \geqslant a \end{cases}$$

归一化的定态波函数

$$\begin{cases} \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x, & 在\ 0 < x < a, \\ & n = 1,2,3,\cdots \\ \psi_n(x) = 0 & 在\ x \leqslant 0, x \geqslant a \end{cases}$$

能量

$$E_n = n^2\left(\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}\right) = n^2E_1$$

在阱内波函数为

$$\Psi(x,t) = \psi_n(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et} = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\cdot e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

是驻波，振幅函数是 $\psi_n(x)$．

（2）隧道效应

当势阱是有限深而粒子能量低于阱壁时，粒子可以到达阱外．

（3）谐振子

能量为　$E_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu$，　$n = 0,1,2,\cdots$

零点能　　$E_0 = \frac{1}{2}h\nu$

6．氢原子

量子力学对氢原子处理的结果是：原子中的电子状态可以由四个量子数描写．

（1）n 称为主量子数，取值 $n = 1,2,3,\cdots,n$，它确定原子（即电子）的能量．

（2）l 称为角量子数，$l = 0,1,2,\cdots,(n-1)$，它确定电子轨道角动量的取值．

（3）m_l 称为轨道磁量子数，$m_l = 0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l$，它确定轨道角动量在空间任一方向上的分量的量值（空间量子化）．

（4）m_s 称为自旋磁量子数，$m_s = \pm\frac{1}{2}$，它确定电子自旋角动量在空间任一方向的分量值（自旋空间量子化）．

三、原子的壳层结构

1．原子中的单电子态仍由四个量子数描写，电子的能量不仅决定于 n，也决定于 l．nl 称为电子的能量状态，简称电子态．

2．按泡利原理和能量最小原理填充电子．

泡利原理：不可能有两个或多个电子有完全相同的四个量子数．

主壳层最多的电子数为

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

支壳层最多的电子数为

$$Z_l = 2(2l+1)$$

能量最小原理：原子处在稳定态时，每个电子总是占据可能的最低能级．

能级高低由 $(n+0.7l)$ 确定．