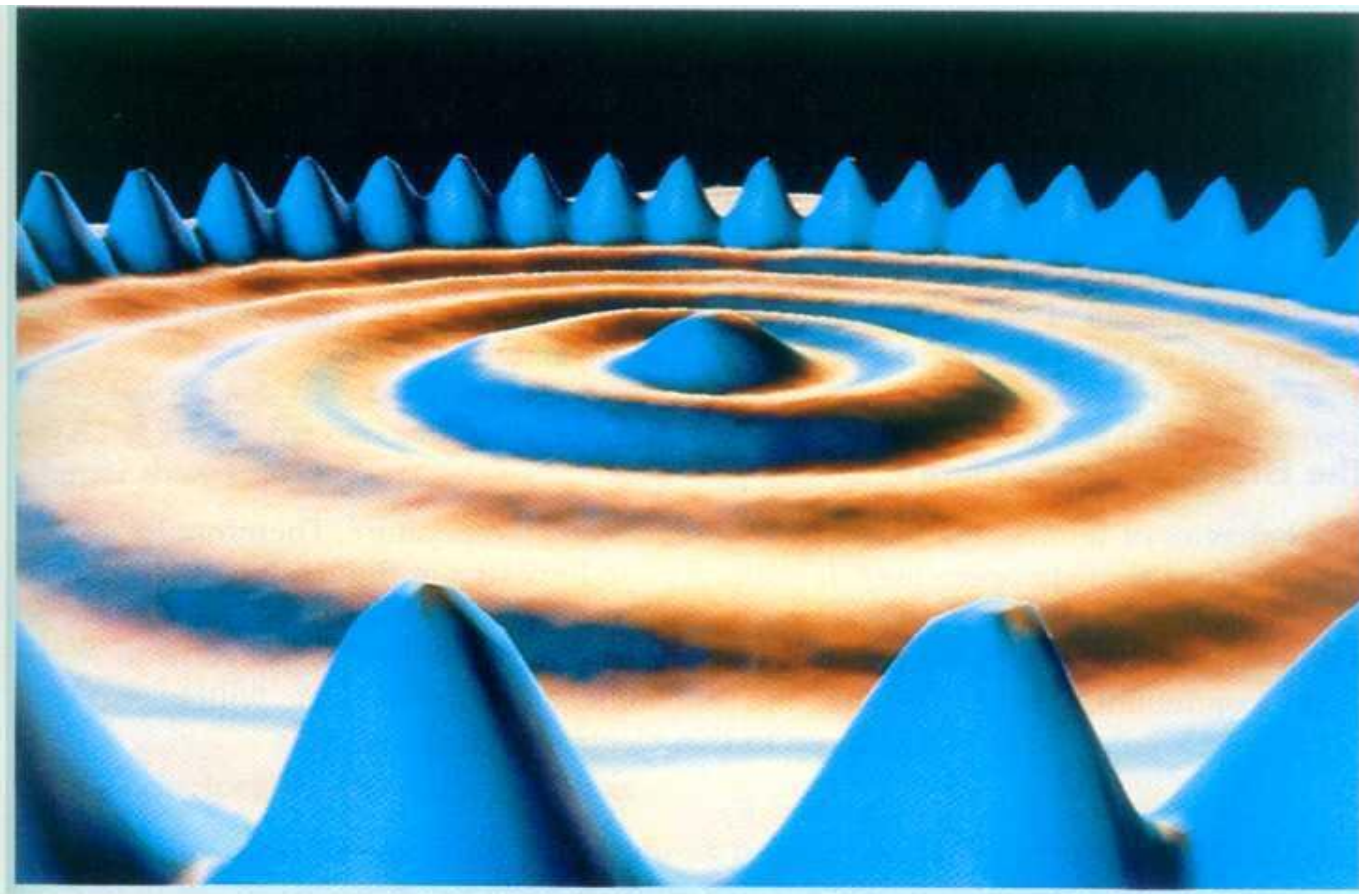


第5篇 量子物理



引言

十九世纪末，**经典物理**已发展得相当成熟，人们认为，对物理现象本质的认识已经完成。**海王星的发现**（1846在**Leverrier**“笔尖下看到的”）和**电磁理论对波动光学的成功解释**，更使人感到经典物理似乎可以解决所有问题。当时，著名的英国物理学家**J.J.汤姆孙**曾说道：“**物理学的大厦已基本建成，后辈物理学家只要做些修补工作就行了。**”

然而在人类即将跨入20世纪的时候，却发现了某些无法用经典理论解释的实验现象——
M—M实验“零结果” 和热辐射“**紫外灾难**”。
1900年，**Kelvin**在新千年的祝词中把此称为是
晴朗的物理学天空中出现的“**两朵乌云**”。

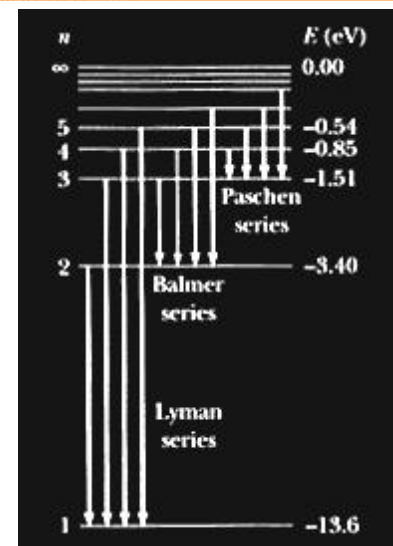
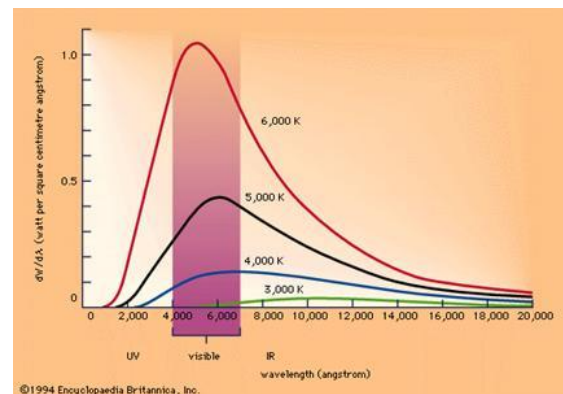
这些矛盾迫使人们跳出传统的物理学框架，
去寻找新的解决途径。

迈克尔孙—莫雷(M—M)实验 → 相对论

黑体辐射 → 量子论

第17章 量子物理学基础

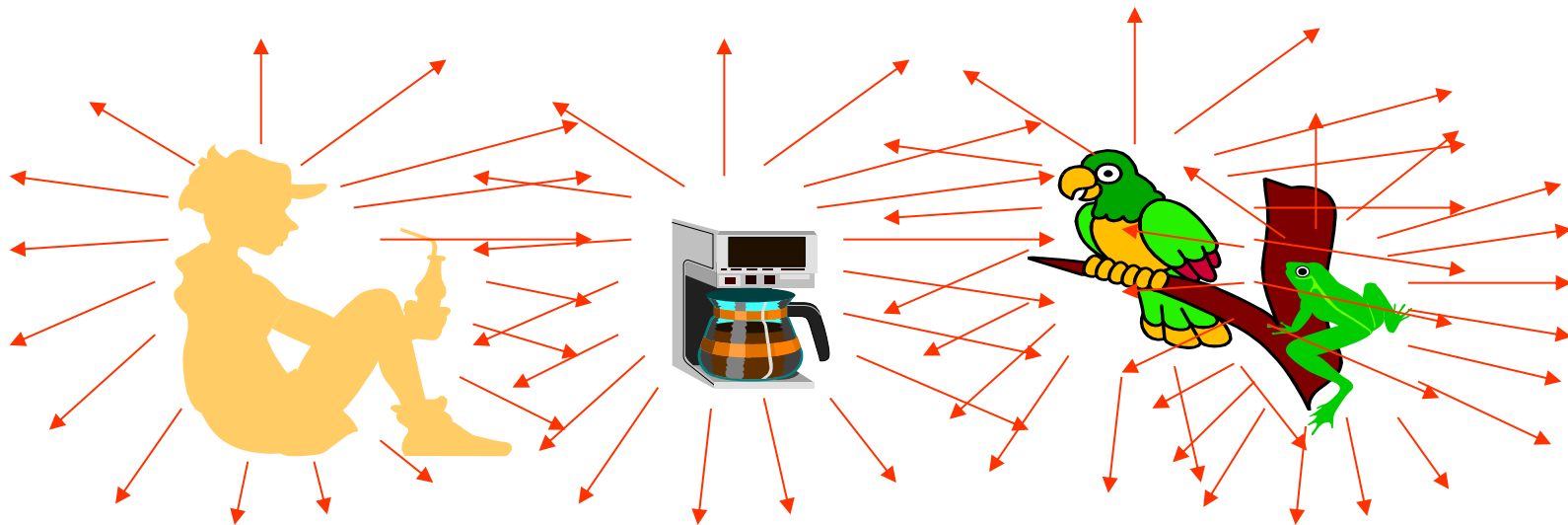
- § 17.1 热辐射 普朗克的量子假设
- § 17.2 光的粒子性
- § 17.3 氢原子光谱 玻尔的氢原子理论
- § 17.4 粒子的波动性
- § 17.5 薛定谔方程
- § 17.6 氢原子的量子力学处理
- § 17.7 电子自旋 四个量子数
- § 17.8 原子核外电子的壳层结构



§ 1 热辐射 普朗克的量子假设

一. 热辐射

任何物体在任何温度下都要对外辐射各种波长的电磁波，这种辐射称为热辐射。



例如：加热铁块， 温度 \uparrow ， 铁块颜色由看不出发光 \rightarrow 暗红 \rightarrow 橙色 \rightarrow 黄白色 \rightarrow 蓝白色

这种与温度有关的电磁辐射，称为**热辐射**。

并不是所有发光现象都是热辐射，例如：

激光、日光灯发光就不是热辐射。

任何物体在任何温度下都有热辐射，波长自远红外区**连续**延伸到紫外区（**连续谱**）。

温度 \uparrow \rightarrow 辐射中短波长的电磁波的比例 \uparrow

几种温度下辐射最强的电磁波颜色



800K



1000K



1200K



1400K

从经典物理学看来，热辐射过程的实质是物质以电磁波的形式向外辐射电磁波的过程。其辐射的能量称之为**辐射能**。

对热辐射的初步认识：

- 1) 任何物体(气、液、固)任何温度均存在热辐射
- 2) 热辐射谱是**连续谱**,各种波长(频率)都有，但是强度不同。
- 3) 热辐射**强度按波长(频率)的分布**和**温度**有关，
温度 \uparrow \rightarrow 短波长的电磁波的比例 \uparrow 。

实验表明：物体辐射能多少决定于物体的温度、辐射的波长、时间的长短、发射的面积。

引入物理量**单色辐射出射度**：在一定温度（ T ）下，从物体一定表面积上发射的，在任何一段波长范围内、**单位时间内的辐射能（辐射功率）**。

单色辐射出射度

$$M(\lambda, T) = \frac{dM_{\lambda}}{d\lambda}$$

dM_{λ} ——单位面积上波长在 $\lambda \sim \lambda + d\lambda$ 范围内的辐射功率。

总辐射出射度

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

$M(T)$ 只是 T 的函数。

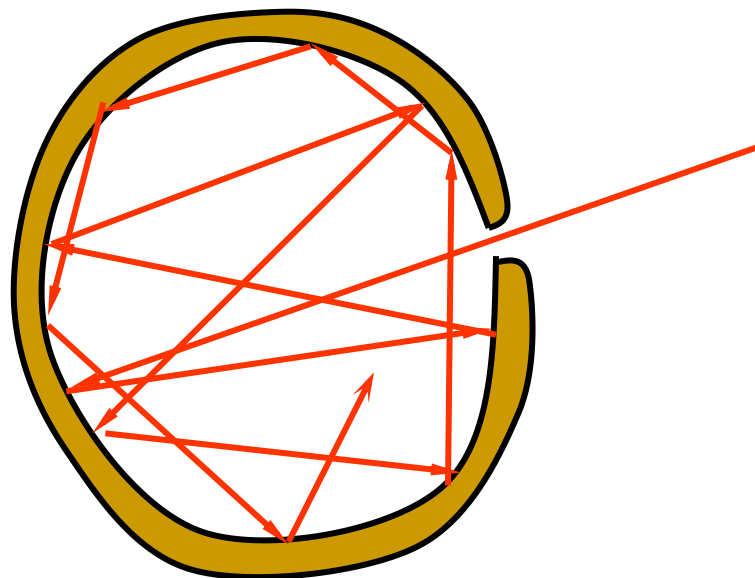
二. 黑体辐射的实验规律

1. 黑体：能完全吸收各种波长电磁波而无反射的物体，即 $\alpha_\nu = 1$ 的物体。黑体是理想化模型，即使是煤黑、黑珥琅对太阳光的 α 也小于99%。

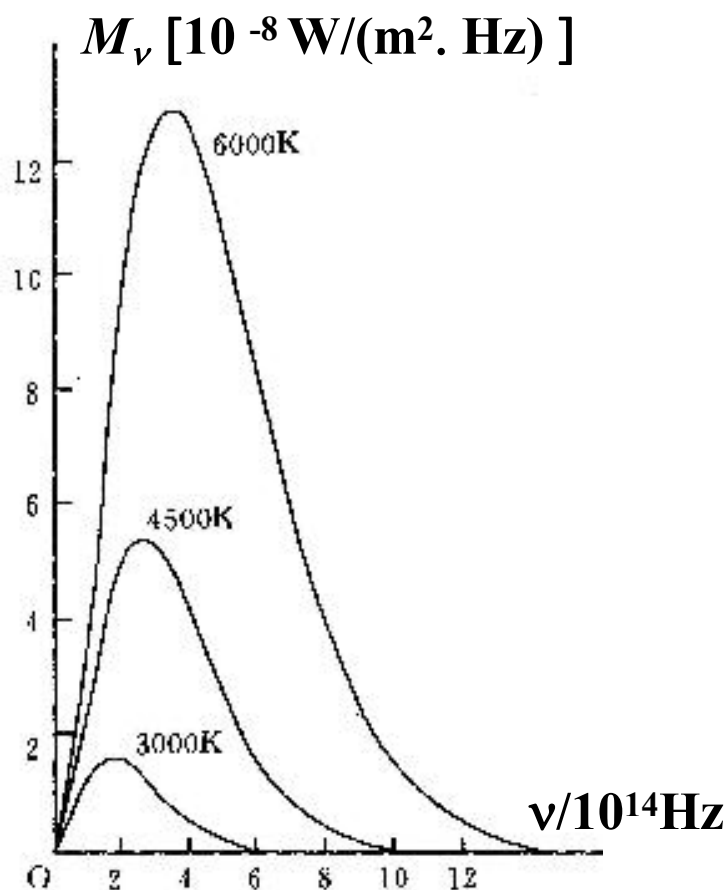
维恩设计的黑体 [17-1](#)

—— 小孔空腔

电磁波射入小孔后，
很难再从小孔中射出。



2. 黑体辐射谱的实验规律



1. 温度越高, 频率 ν_m 越大

2. 温度越高, 总辐射出射度 M 越大

不同温度下的黑体辐射曲线

曲线与横轴围的面积就是 $M(T)$

3. 黑体辐射的两条定律

1) 维恩位移定律

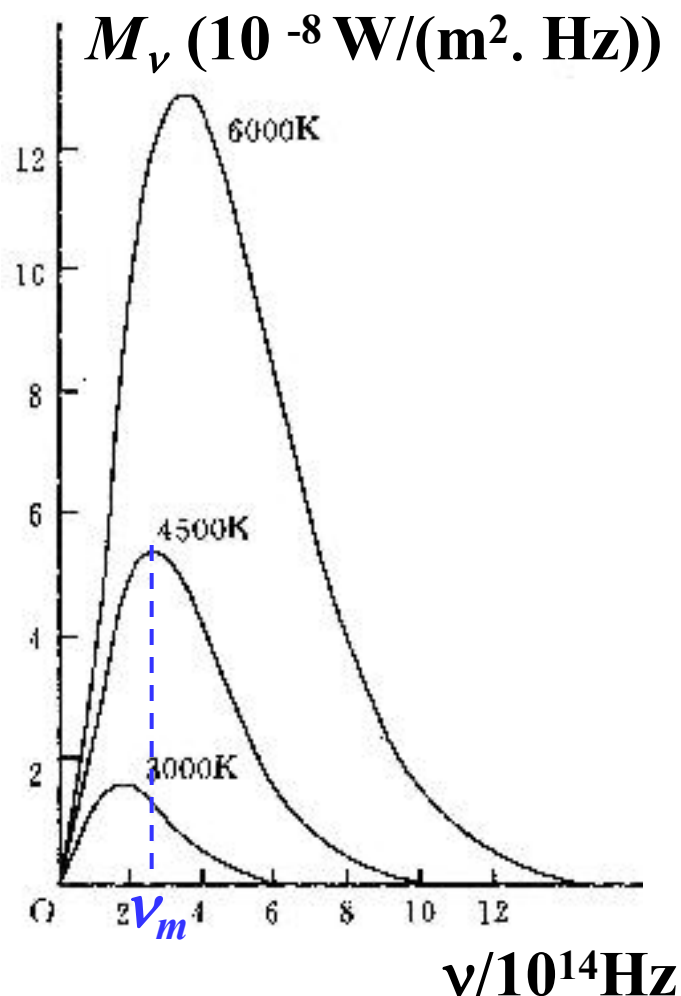
1893年由理论推导而得

$$\nu_m = C_\nu T$$

$$C_\nu = 5.880 \times 10^{10} \text{ Hz/K}$$

或 $T \lambda_m = b$

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



设太阳为黑体, 测 $\lambda_m = 510 \text{ nm}$, 得 $T_{\text{表面}} = 5700 \text{ K}$

2) 斯特藩 — 玻耳兹曼定律

Stefan (德) **Boltzman** (奥)

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

$$\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ w/m}^2 \cdot \text{K}^4$$

—— 斯特藩 — 玻耳兹曼常量

1879年斯特藩从实验上总结而得

1884年玻耳兹曼从理论上证明

斯特藩 — 玻耳兹曼定律和维恩位移定律是
测量高温、遥感和红外追踪等的物理基础。

三. 经典物理遇到的困难:

▲ 著名公式之一: 维恩公式

1896年维恩从热力学理论及实验数据分析得出

$$M_{\nu}(T) = \alpha \nu^3 e^{-\beta \nu / T} \quad \alpha, \beta \text{ 为常量}$$

维恩公式在高频段与实验曲线符合得很好,
但在低频段明显偏离实验曲线。

▲ 著名公式之二：瑞利 —— 金斯公式
(Rayleigh) (Jeans)

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

$$k = 1.380658 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

1900年从经典电动力学和统计物理学理论
(能量均分) 推导而得。

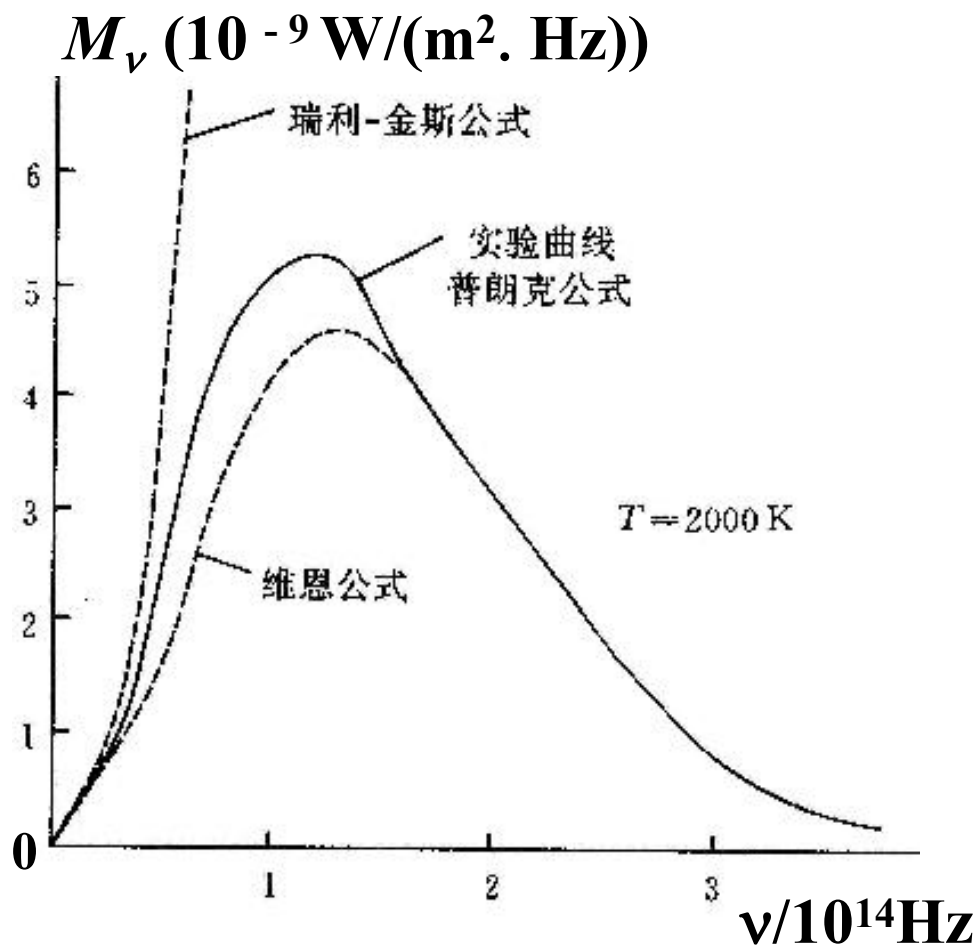
该公式在低频段与实验曲线符合得很好。

$\nu \uparrow \rightarrow$ 单位频率间隔驻波数多 \rightarrow 能量 \uparrow

$\nu \rightarrow \infty$ 时, $M_\nu \rightarrow \infty$, 高频段得出灾难性的结论!

“紫外灾难”!

由经典理论导出的 $M_\nu(T) \sim \nu$ 公式都与实验曲线不完全符合！



这正所谓是

“物理学晴朗
天空中的一朵
乌云!”

经典物理有难

四. 普朗克能量量子假说

- 辐射黑体中的分子、原子可看作线性谐振子
- 普朗克能量量子假定：振子的能量不连续

$$E = n\varepsilon \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

$$\varepsilon = h\nu \quad \text{— 能量子} \quad h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

谐振子只能一份一份地按不连续方式辐射或吸收能量

- 物体发射或吸收电磁辐射时交换能量的最小

单位是“能量子” $\varepsilon = h\nu$ $\Delta E = (\Delta n)h\nu$

在电磁波的发射和吸收过程中，物体的能量变化是不连续的，或者说，物体通过分立的跳跃非连续地改变它们的能量，能量值只能取某个最小能量元的整数倍。

普朗克以量子假设为基础，从理论上导出了与实验结果完全吻合的普朗克的热辐射公式：

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

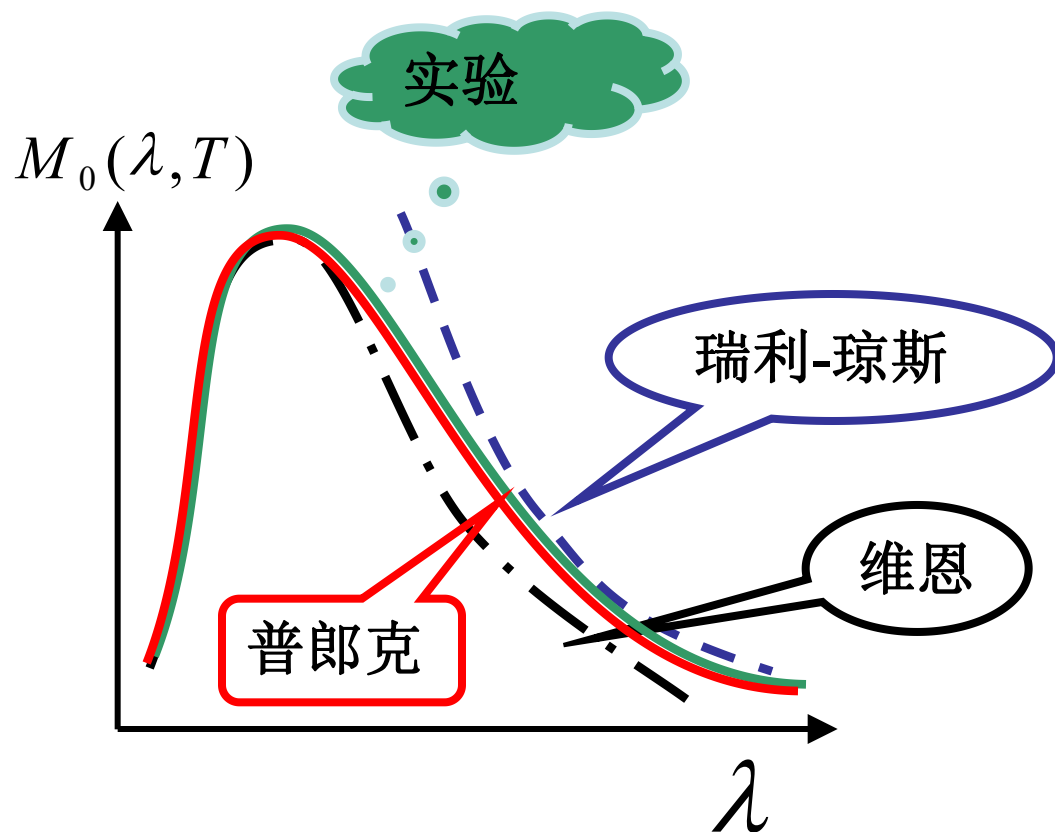
$$h = 6.56 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

ν 大时： \longrightarrow 维恩公式

ν 小时： \longrightarrow 瑞利-金斯公式

普朗克公式在全波段与实验结果惊人符合！



五.能量量子假说的意义及其与宏观现象的关系

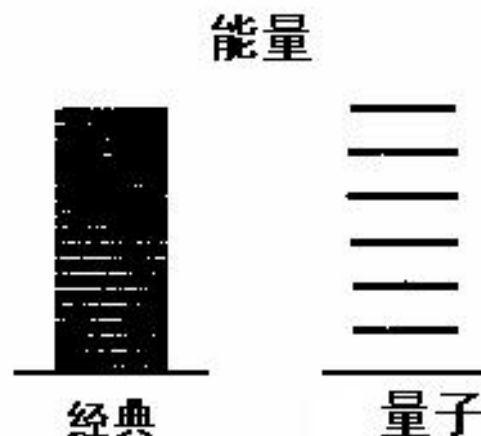
$$E = n\varepsilon \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\varepsilon = h\nu$$

- 打破“一切自然过程能量都是连续的”经典看法
- 敲开量子力学的大门

普朗克能量量子假设与经典理论的根本区别：

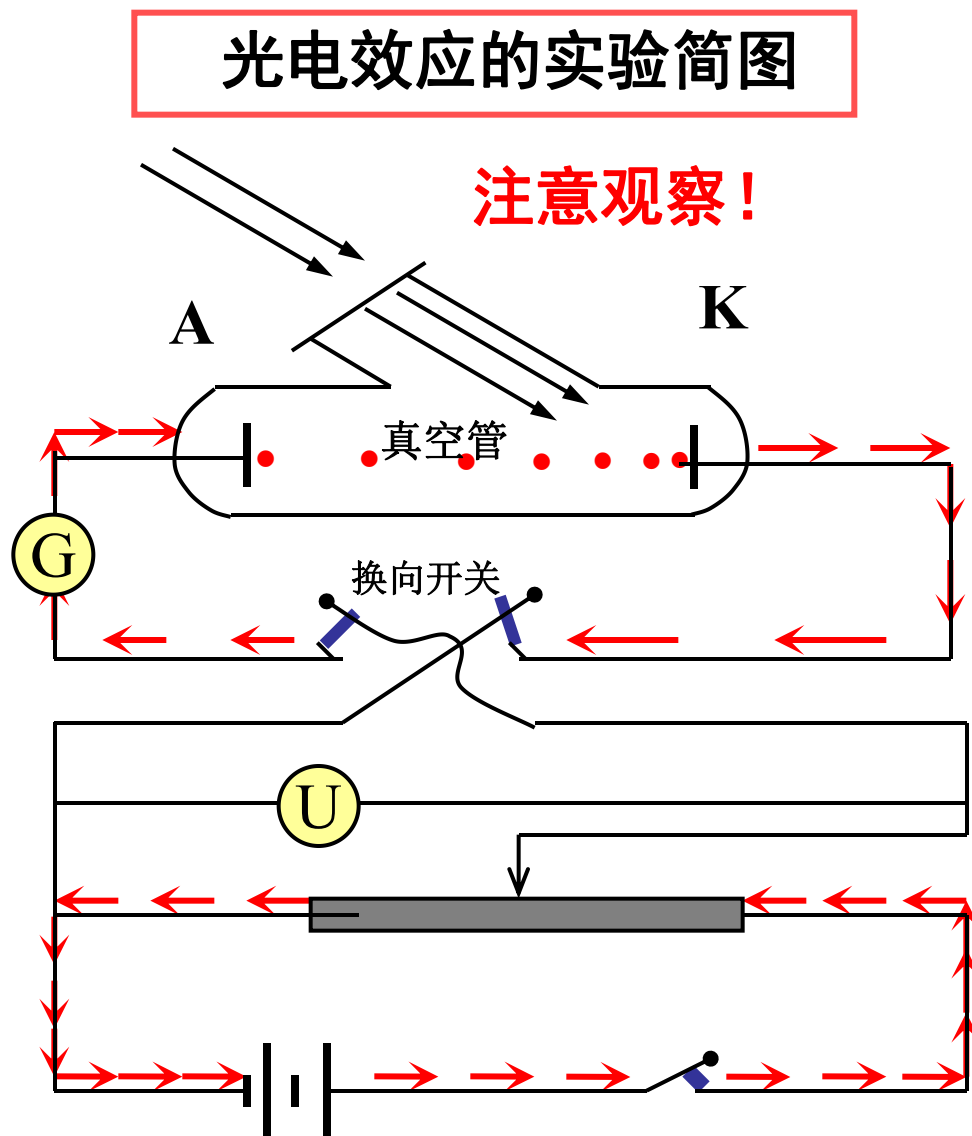
能量是不连续的。



§ 2 光的粒子性

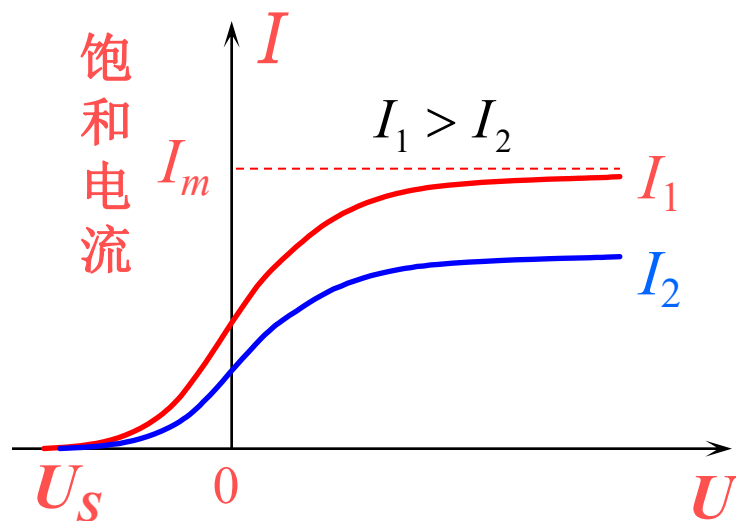
一、光电效应实验规律

当光（特别是波长较短的紫外光）照射到密封的真空管内的金属 K （负极）上时，就有光电子从表面逸出，逸出的光电子在加速电势差 $U = U_A - U_K$ 的作用下，从 K 到 A ，从而在电路中形成电流，称为光电流，光电流强度可由电流计 G 读出。



通过实验，我们可以画出以下实验特征曲线。

1. 光电效应伏-安曲线图



入射光频率恒定

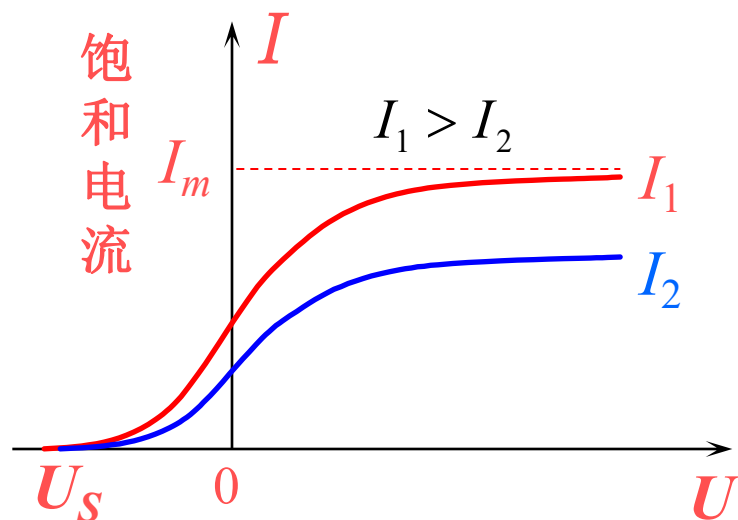
U_S 称为截止电压

饱和光电流强度与入射光强度成正比。

或者说：单位时间内从金属表面逸出的光电子数目与入射光强成正比。

当降低 U ， I 随着降低，当 $U=0$ 时， I 一般不等于0。

只有当 $U=U_A-U_k$ 变为负值（由换向开关实现）， I 减少以至为零。



入射光频率恒定
 U_s 称为截止电压

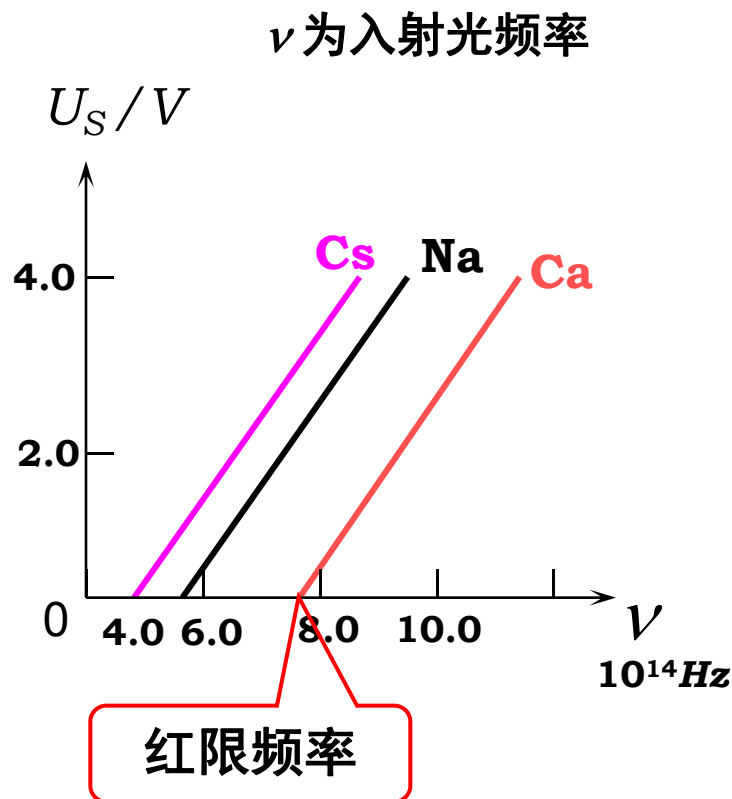
光电子最大初动能

截止电压的存在说明逸出光电子的初动能有一最大值，当反向电压的数值等于截止电压 U_s 时，初动能最大的光电子也不能克服反向电场的阻碍到达阳极，光电流为零。根据能量分析应有：

$$\frac{1}{2} m v^2 = e U_s$$

由实验曲线还可看出，入射光强度不同但频率相同时，对应的截止电压相同，说明对同一阴极材料而言，截止电压(与逸出光电子的最大初动能对应)与光强无关。

2. U_S — ν 实验曲线图



截止电压与入射光频率有线性关系（即光电子最大初动能和光频率 ν 成线性关系）

不同金属的 U_S — ν 曲线是斜率相同的平行直线 $U_S = k(\nu - \nu_0)$

k 与金属材料无关, 由实验确定!

$$\because \frac{1}{2}mv^2 \geq 0 \quad \text{即} \quad ek(\nu - \nu_0) \geq 0$$

$$\text{所以} \quad \nu \geq \nu_0$$

ν_0 ——红限频率

红限频率与金属材料有关

$\nu \geq \nu_0$ 时, 才能产生光电效应。

$\nu < \nu_0$ 时, 无论光强多么强都不能产生光电效应。

3. 光电效应和时间的关系

实验表明：从光线开始照射至金属释出电子，
无论光强如何，几乎是瞬时的
($\leq 10^{-9}\text{s}$)。

实验规律的总结:

1.饱和光电流与入射光强成正比。

2.光电子最大初动能:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{2}mv^2 = eU_s \\ 3. \quad U_s = k(\nu - \nu_0) \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{1}{2}mv^2 = ek(\nu - \nu_0)$$

k 与金属材料无关。

又 $\because \frac{1}{2}mv^2 \geq 0$

4.存在红限频率 ν_0 ， ν_0 与金属材料有关。

$\nu \geq \nu_0$ 时，才能产生光电效应。

$\nu < \nu_0$ 时，无论光强多么强都不能产生光电效应。

5.金属表面从接受光照到逸出电子，几乎是瞬时的 ($\leq 10^{-8}\text{S}$)。

二、光电效应的理论解释 光的粒子性

1. 经典电磁理论所遇到的困难

光波的能量与振幅的平方成正比.

光波的能量与频率无关，电子吸收的能量也与频率无关，更不存在截止频率！

打出电子只需克服逸出功，与频率无关. 光波的能量分布在波面上，电子积累能量需要一段时间，光电效应不可能瞬时发生！

光的波动理论在解释光电效应的实验结果上也遭遇“灾难”。

2. 爱因斯坦的光量子理论

当普朗克还在寻找他的能量子的经典理论的根源时，爱因斯坦却大大发展了能量子的概念。

爱因斯坦光量子假设（1905）：

- 电磁辐射由以光速运动的局限于空间某一小范围的光的能量子单元 — 光子所组成，

光子能量为 $\varepsilon = h\nu$ h — 普朗克常数

- 光量子具有“整体性”：

光的发射、传播、吸收都是量子化的。

一束光就是以速率 c 运动的一束光子流，其光强

$$I = N \cdot h\nu \quad N: \text{光子数流通量}$$

3. 光量子理论对光电效应的解释

一个光子将全部能量交给一个电子，电子克服金属对它的束缚。从金属中逸出的最大初动能：

$$\frac{1}{2}mv_m^2 = h\nu - A$$

A ：逸出功

爱因斯坦光电效应方程

1) $h\nu > A$ 时才能产生光电效应，当 $\nu < A/h$ 时，不发生光电效应，故存在

红限频率

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

2) $I \uparrow \rightarrow$ 光子数 $N \uparrow \rightarrow$ 打出光电子多 \rightarrow 光电流 $i_m \uparrow$

在确定的光强下 $I = N h \nu$

打出的最多电子数就是 N 饱和电流

3) 光子打出光电子是瞬时发生的

4) 光电子最大初动能与遏止电压的关系

$$eU_s = \frac{1}{2} m v_m^2$$

光量子假设解释了光电效应的全部实验规律！

但是光量子理论在当时并未被物理学界接受！

普朗克在推荐爱因斯坦为柏林科学院院士时说：

“ 光量子假设可能是走得太远了。 ”

例17.1 钨的光电效应红限波长 $\lambda_0 = 2.74 \times 10^{-5} \text{cm}$

求：①钨电子的逸出功；

②在 $\lambda = 2.74 \times 10^{-5} \text{cm}$ 的紫外光照下，光电子的遏止电压 u_s 。

解：① $A = h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{2.74 \times 10^{-7}} = 7.26 \times 10^{-19} \text{(J)}$

② 爱因斯坦光电效应方程

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

$$eu_s = \frac{1}{2}mv^2$$

$$\therefore u_s = \frac{h\nu - A}{e} = \frac{h\nu}{e} - \frac{A}{e} = \frac{hc}{e\lambda} - \frac{A}{e} = 1.68 \text{V}$$

例.已知铂的逸出电势为8V，用 $\lambda=300\text{nm}$ 的紫外光照射，能否产生光电效应？为什么？

解：因为铂的逸出功为：

$$A = eu = 8eV = 12.8 \times 10^{-19} J$$

紫外光光子能量为：

$$\varepsilon = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = 6.63 \times 10^{-19} J < A$$

所以，不能产生光电效应。

4.光的波粒二象性

光子能量: $\varepsilon = h\nu = mc^2$

光子质量: $m = \frac{h\nu}{c^2} = \frac{h}{\lambda c}$

光子动量:

$$p = mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

粒子性特征

$$\varepsilon = h\nu$$

波动性特征

光的波动性 (λ , ν) 和粒子性 (m , ε , p)
通过普朗克常数 h 联系在一起。

例2. 已知 γ 射线的波长 $\lambda = 1.24 \times 10^{-12} \text{m}$ 。求其光子的能量、动量和质量。

解：光子能量： $\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = 1.6 \times 10^{-13} \text{ J}$

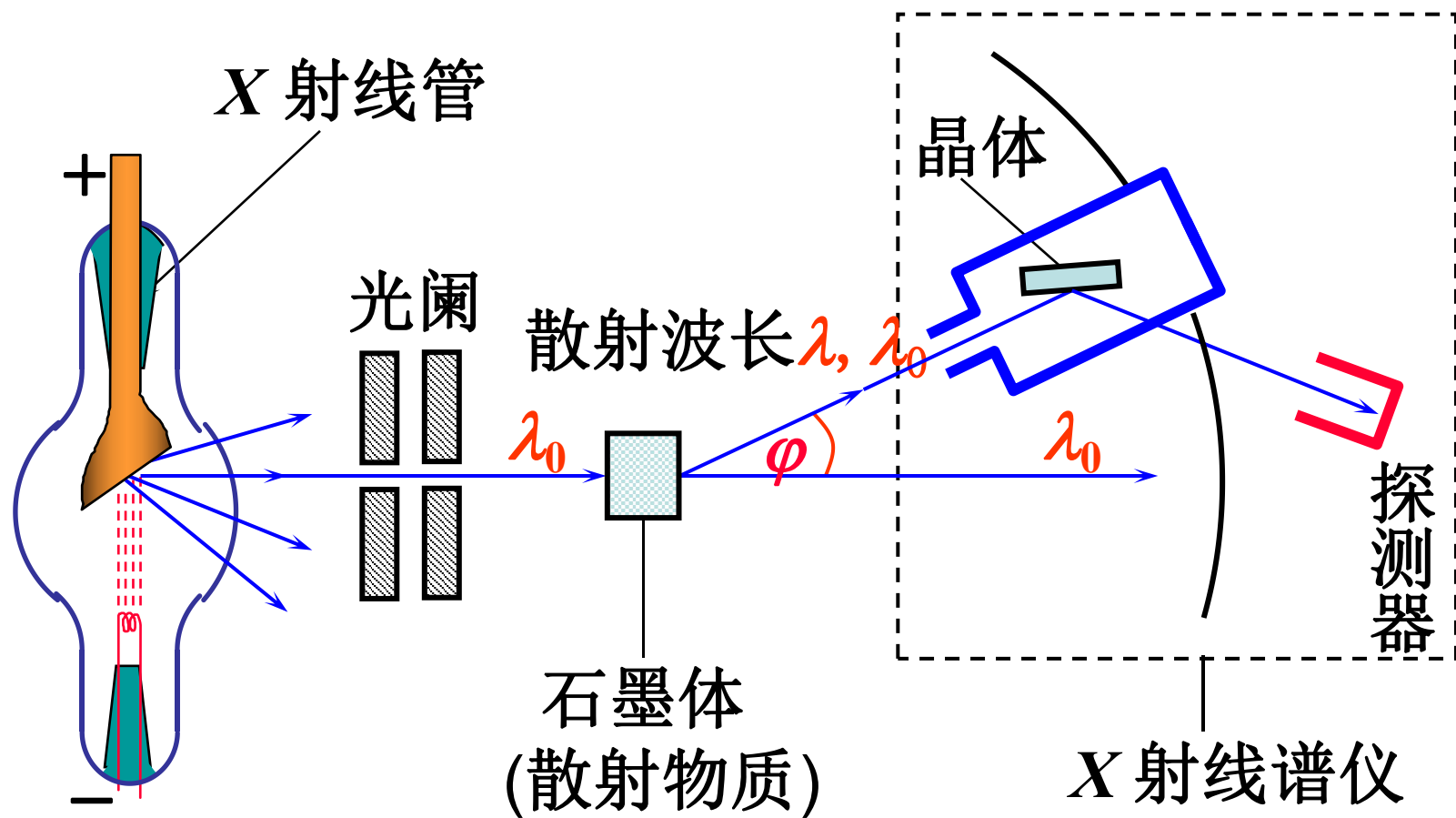
光子动量： $p = \frac{h}{\lambda} = 5.35 \times 10^{-22} (\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1})$

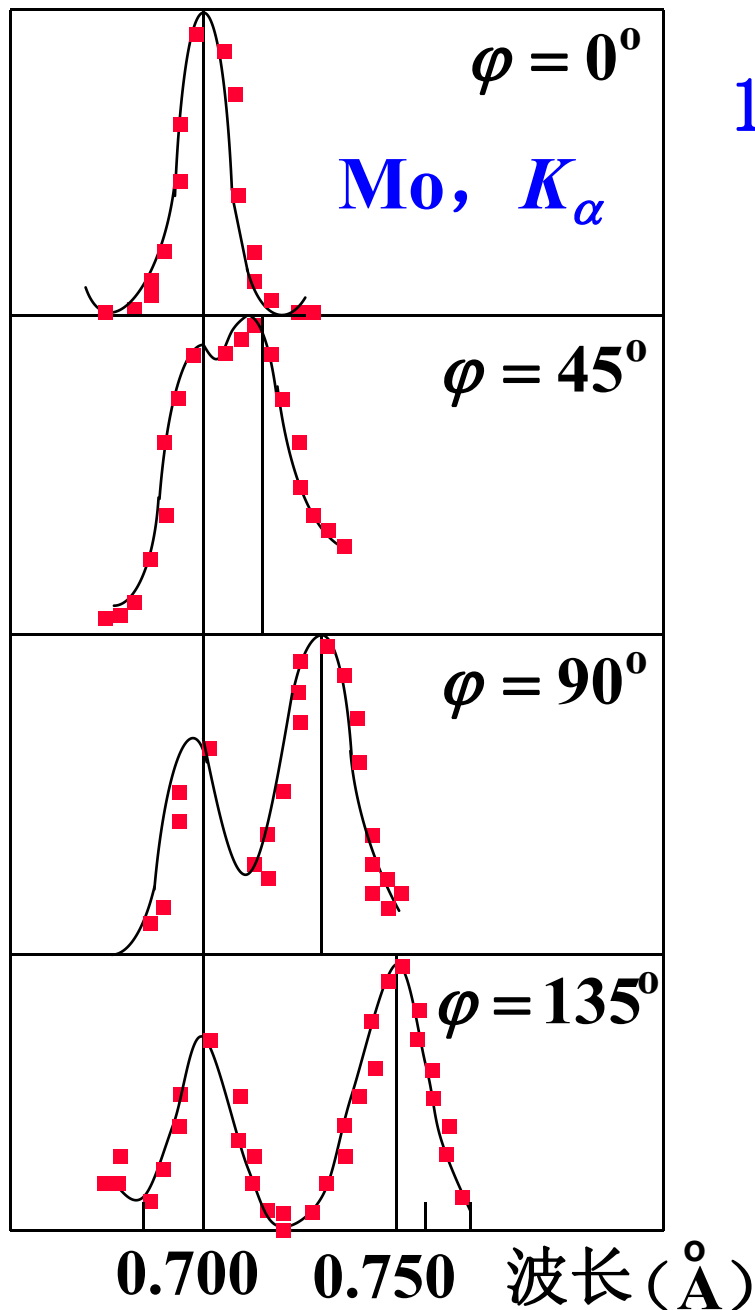
光子质量：由 $\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = mc^2$

$$\therefore m = \frac{h}{c\lambda} = 1.78 \times 10^{-30} (\text{kg})$$

三. 康普顿效应

1922-23年康普顿研究了X射线在石墨上的散射





1. 实验规律

散射曲线的三个特点:

- 1) 除原波长 λ_0 外, 出现了移向长波方面的新的散射波长 λ 。
- 2) 新波长 λ 随散射角 φ 的增大而增大。
- 3) 当散射角增大时, 原波长的谱线强度降低, 而新波长的谱线强度升高。

X射线通过物质散射后波长变长的现象——康普顿效应

实验表明：新散射波长 $\lambda >$ 入射波长 λ_0 ，波长的偏移 $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$ 只与散射角 φ 有关，和散射物质无关。实验规律是：

$$\Delta\lambda = \lambda_c (1 - \cos \varphi) = 2\lambda_c \sin^2 \frac{\varphi}{2}$$

$\lambda_c = 0.0241\text{\AA} = 2.41 \times 10^{-3}\text{nm}$ （实验值）

λ_c 称为电子的康普顿波长

只有当入射波长 λ_0 与 λ_c 可比拟时，康普顿效应才显著，因此要用X射线才能观察到。

经典理论的困难:

按照经典电磁波理论, X射线是波长很短的电磁波, 照射到散射体上所发生的可以这样解释:

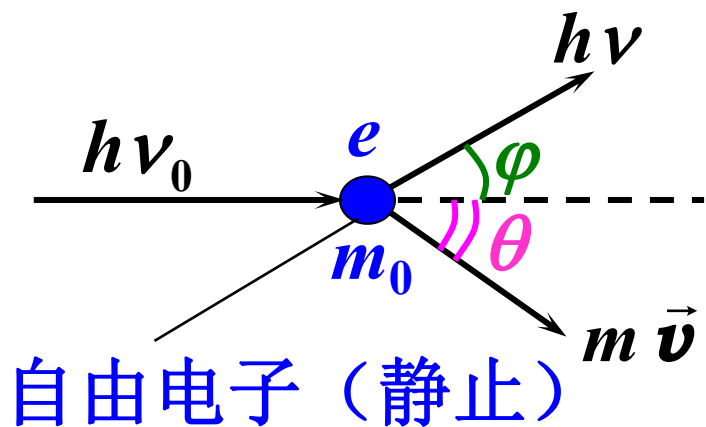
当电磁波通过物体时, 将引起物体内部带电粒子从入射波吸收能量而出现受迫振动。而每个振动着的带电粒子可被看作电偶极子, 它们向四周辐射能量, 这就成为散射光。

从波动观点来看, 带电粒子受迫振动频率应等于入射光的频率; 所以, 散射光的频率应与入射光的频率相同。可见, 用光的波动理论只能解释波长不变的散射, 而不能解释康普顿效应, 即为什么有 $\lambda \neq \lambda_0$ 的散射。

2. 康普顿效应的理论解释

▲ X射线光子与“静止”的“自由电子”弹性碰撞
波长 1\AA 的X射线，其光子能量 $\varepsilon \sim 10^4 \text{ eV}$ ，
外层电子束缚能 $\sim \text{eV}$ ，室温下 $kT \sim 10^{-2} \text{ eV}$ ，)

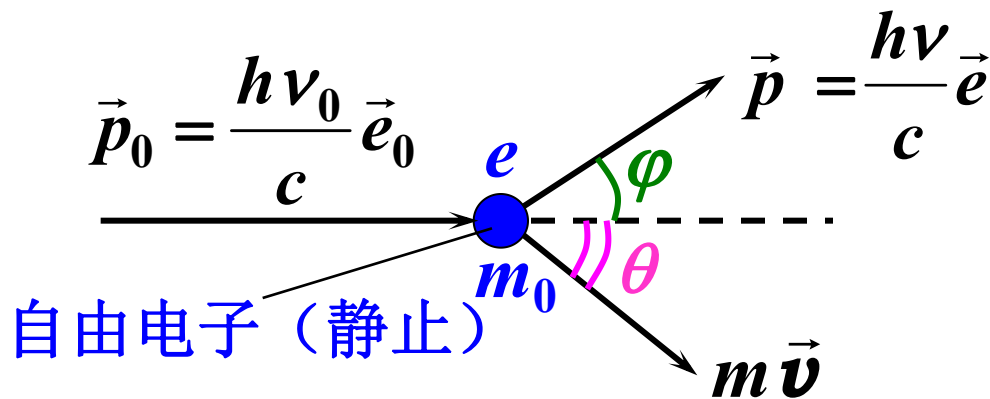
▲ 碰撞过程中能量与动量守恒



碰撞→光子把部分能量

传给电子 → 光子的能量↓

→ 散射X射线频率↓ 波长↑



$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{能量守恒} & h\nu_0 + m_0c^2 = h\nu + mc^2 \\ \text{动量守恒} & \frac{h\nu_0}{c}\vec{e}_0 = \frac{h\nu}{c}\vec{e} + m\vec{v} \\ \text{反冲电子质量} & m = m_0 / \sqrt{1 - v^2/c^2} \end{array} \right.$$

解得: $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{c}{\nu} - \frac{c}{\nu_0} = \frac{h}{m_0c}(1 - \cos\varphi) = \lambda_c(1 - \cos\varphi)$

$$\lambda_c = \frac{h}{m_0c} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{9.1 \times 10^{-31} \times 3 \times 10^8} \text{m}$$

$$= 2.43 \times 10^{-3} \text{nm} \text{ (理论值)}$$

康普顿波长 λ_c
的理论值与实验值
吻合得很好。

3. 康普顿散射实验的意义

- ▲ 支持了“光量子”概念，进一步证实了

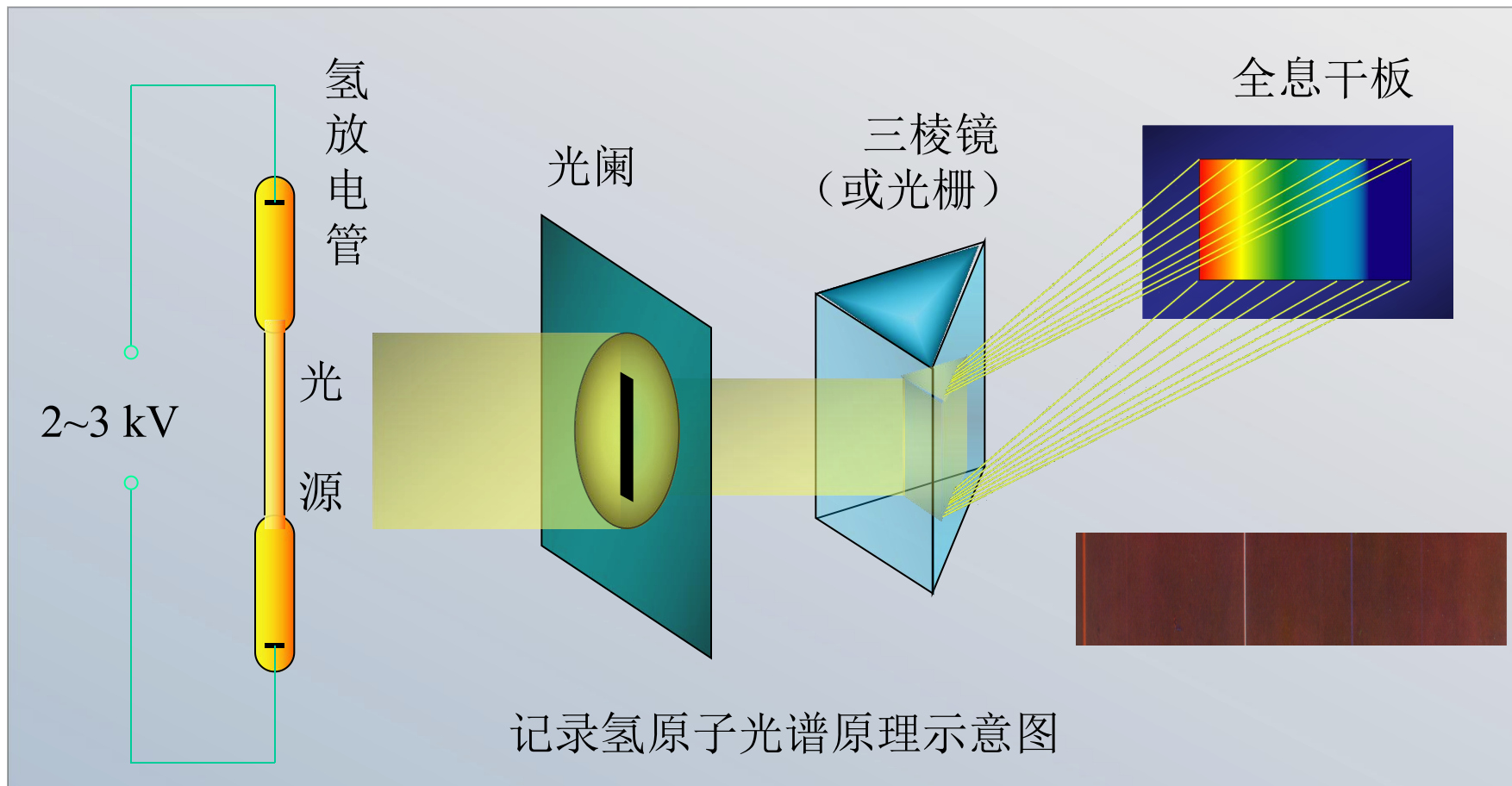
$$\varepsilon = h\nu$$

- ▲ 首次实验证实了爱因斯坦提出的“光量子具有动量”的假设

$$p = \varepsilon / c = h\nu / c = h / \lambda$$

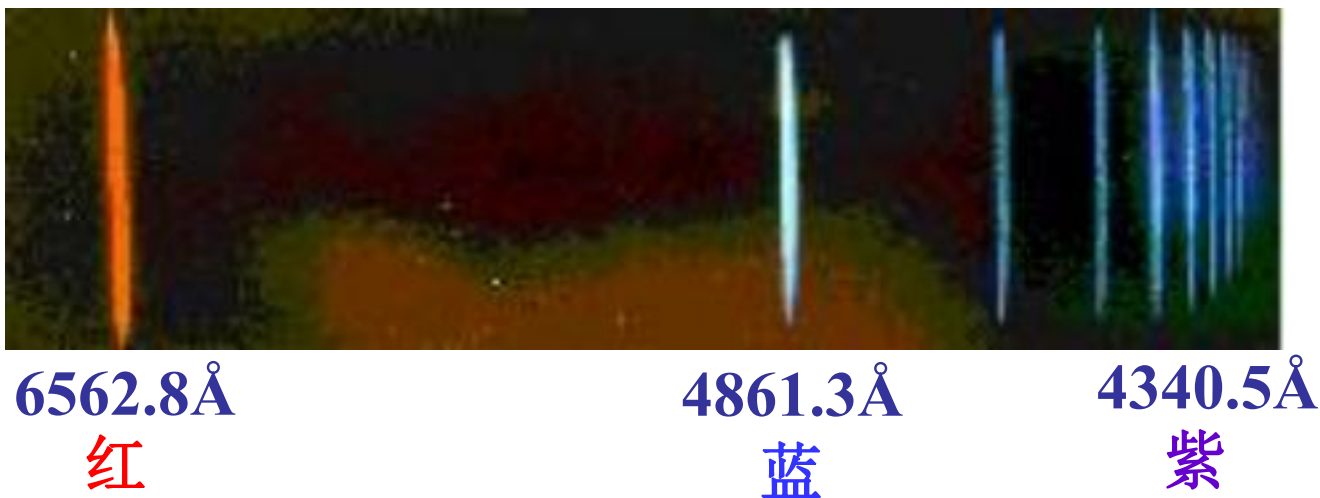
- ▲ 证实了在微观领域的单个碰撞事件中，动量和能量守恒定律仍然是成立的。

§ 3 氢原子光谱 玻尔理论



一、氢原子光谱的实验规律

氢原子的可见光光谱：



1853年瑞典人埃格斯特朗 (\AA .J.Angstrom)
测得氢可见光光谱的红线 \AA 即由此得来

1. 氢原子光谱是一根根分立的谱线，谱线波数

$\tilde{\nu}(=\frac{1}{\lambda})$ 不能连续变化。

2. 任意一根谱线的波数都可由下列公式计算

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{16-2}$$

$R_H = 1.096776 \times 10^7 \text{m}^{-1}$ — 里德伯恒量 $n > m$.

$m = 1, n \geq 2$ 赖曼系（紫外部分）

$m = 2, n \geq 3$ 巴尔末系（可见光部分）

$m = 3, n \geq 4$ 帕邢系（红外部分）

$m = 4, n \geq 5$ 布喇开系（红外部分）

$m = 5, n \geq 6$ 普芳德系（远红外部分）

巴耳末发现氢原子可见光谱系可用经验公式表示为：

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

λ 是谱线波长， $R=1.096776 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 称为里德伯常数。

理论值与当时实验值之间的误差不超过波长的1/40000。

以后，紫外区和红外区又发现了新的氢光谱系，也可以用经验公式表示为：

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = m+1, m+2, \dots$$

$m=1$ 称为赖曼系（紫外区光谱系）；

$m=2$ 称为巴耳末系（可见光谱系）；

$m=3$ 称为帕邢系；

$m=4$ 称为布喇开系；

$m=5$ 称为普芳德系；这三系都是红外光谱系。

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = m+1, m+2, \dots$$

(1908年) 氢原子光谱线可以表示为:

$$T_m - T_n \left(T_m = \frac{R}{m^2}, T_n = \frac{R}{n^2} \right)$$

看起来似乎是杂乱无章的光谱线竟然可以用如此简单的公式表示出来，并且与实验结果符合得如此之好。

谜？！

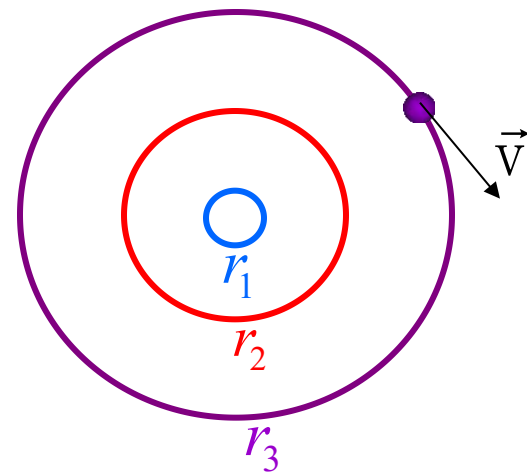
公式里必然包含有与原子内部的结构密切相关的内容。

二. 玻尔的氢原子理论 (1913年)

(1) 定态假设 — 经典轨道+定态

稳定状态

- 电子作圆周运动，具有确定能量
- 不辐射电磁波
- 这些定态的能量不连续



(2) 量子跃迁假设

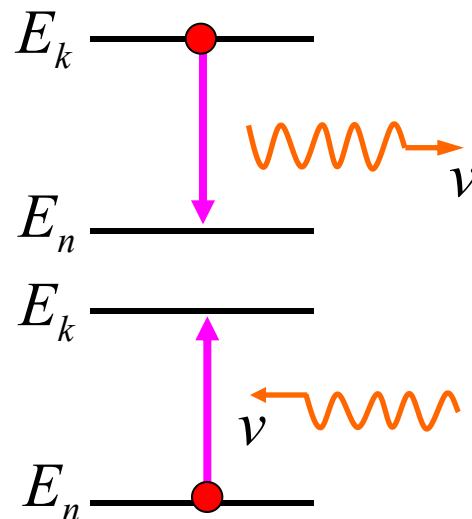
原子从一个定态跃迁到另一定态，会发射或吸收一个光子，其频率：

$$\nu = \frac{|E_k - E_n|}{h}$$

(3) 轨道角动量量子化假设

$$L = mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad \text{—— 量子化条件。}$$

$$(n = 1, 2, 3, \cdots) \quad n \text{ — 量子数。}$$



1. 氢原子轨道半径和能量的计算

设可能的定态轨道半径为 r_n .

$$m \frac{v^2}{r_n} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2}$$

利用量子化条件

$$mvr_n = n \frac{h}{2\pi}$$

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

对应轨道的定态能量

$$E_n = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

$$E_1 = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = -2.18 \times 10^{-18} \text{ J} \quad \text{—— 基态}$$

能量是量子化的

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

2. 玻尔氢原子理论值和实验值的比较:

由玻尔的频率假设: $\nu = \frac{1}{h}(E_n - E_m)$

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}$$

将玻尔的能级公式代入得到:

$$\nu = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

将此式和巴耳末公式比较得到:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

$$R_{\text{理论}} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = 1.097373 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

里德伯常数的实验值为: $R_{\text{实验}} = 1.096776 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

比较两个 R 值可见玻尔理论和实验符合得相当好。

3. 解释氢原子光谱

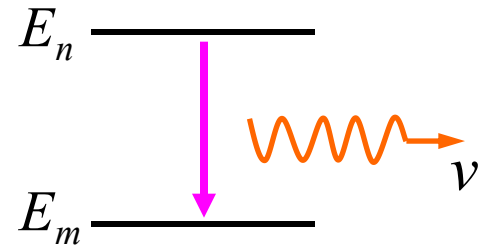
氢原子的能级分布表达方式为：

$$E_n = -\frac{13.6}{n^2} \text{eV} \quad n=1,2,3, \dots$$

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$$

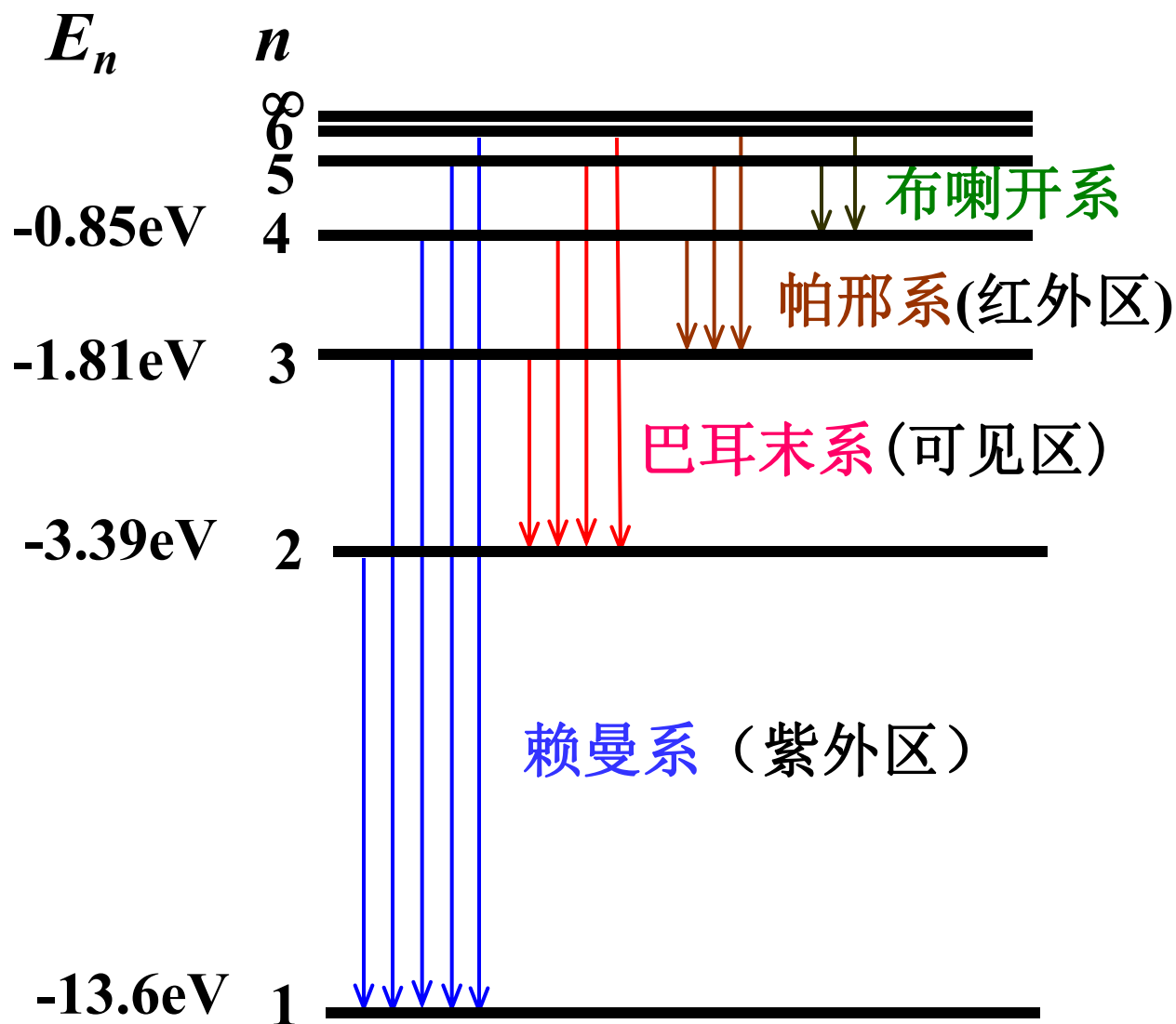
氢原子的发光机制为能级间的跃迁。

辐射光子的能量为： $h\nu = E_n - E_m$



氢原子从某一高能级跃迁到某一低能级放出一个光子，光子的能量就是这两个能级的能量差。若 E_m 固定， E_n 取大于 E_m 的各个值就构成一个光谱系，**取不同的 E_m 值就得到不同的光谱系。**

氢原子能级和能级跃迁图：



$$E_n = \frac{1}{n^2} E_1$$
$$= \frac{-13.6}{n^2} \text{eV}$$

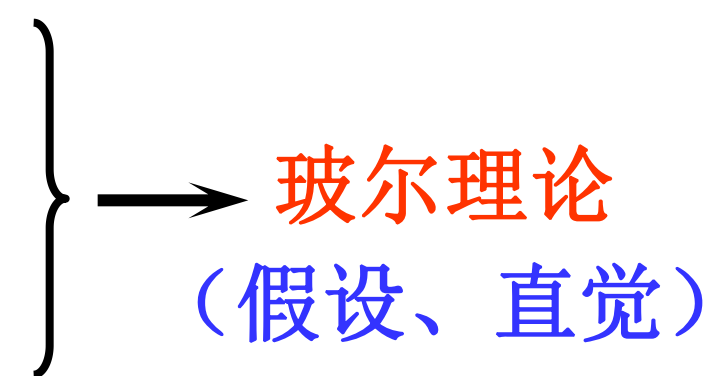
由能级算出的光谱线频率和实验结果完全一致

$$h\nu = E_n - E_m$$

三、玻尔氢原子理论的意义和局限性

玻尔理论发展的基础：

普朗克、爱因斯坦量子化
卢瑟福的原子的核式模型
光谱实验给出的光谱公式



→ 玻尔理论
(假设、直觉)

玻尔理论很好地解释了氢原子光谱的波长。

但是，不能说明氢原子光谱线的强度和复杂原子的光谱结构（即使是类H离子和He）。

对玻尔理论的评价：

1. 提出了原子能量量子化。这是创造性地把量子概念用到了原子结构模型。
2. 定态假设和角动量量子化条件都是对的，但是是硬加上去的。
3. 频率条件完全正确，一直沿用至今。
4. 是半经典理论，仍保留了“轨道”概念。

§ 4 粒子的波动性

光(波)具有粒子性，那么实物粒子具有波动性吗？

一. 德布罗意物质波假设

德布罗意根据 对称性思想，从自然界的对称性出发，认为既然光(波)具有粒子性，那么实物粒子也应具有波动性。

1924.11.29德布罗意把题为“量子理论的研究”的博士论文提交给了巴黎大学。

他在论文中指出：

一个能量为 E 、动量为 p 的实物粒子，同时也具有波动性，它的波长 λ 、频率 ν 和 E 、 p 的关系与光子一样：

$$\text{光的波粒二象性:} \left\{ \begin{array}{l} E = h\nu \\ p = \frac{h}{\lambda} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \nu = \frac{E}{h} = \frac{mc^2}{h} \\ \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \end{array} \right. \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} E = h\nu \\ p = \frac{h}{\lambda} \end{array}} \right\} \text{德布罗意关系式}$$

λ — 德布罗意波长

与粒子相联系的波称为物质波或德布罗意波，

例 试计算下列3种粒子的德布罗意波长

①质量为0.01kg，速率 $v = 300\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的子弹。

②以速率 $v = 2 \times 10^3\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 运动的质子。

③动能为 $1.67 \times 10^{-17}\text{J}$ 的电子。

解：根据德布罗意公式 $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$

$$\textcircled{1} \lambda = \frac{6.625 \times 10^{-34}}{0.01 \times 3 \times 10^2} \approx 2.21 \times 10^{-34} (\text{m})$$

观测不到

$$\textcircled{2} \lambda = \frac{6.625 \times 10^{-34}}{1.67 \times 10^{-27} \times 2 \times 10^3} \approx 2.0 \times 10^{-10} (\text{m})$$

$$\textcircled{3} \lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_k}} = \frac{6.625 \times 10^{-34}}{\sqrt{2 \times 0.91 \times 10^{-30} \times 1.67 \times 10^{-17}}} = 1.2 \times 10^{-10} \text{m}$$

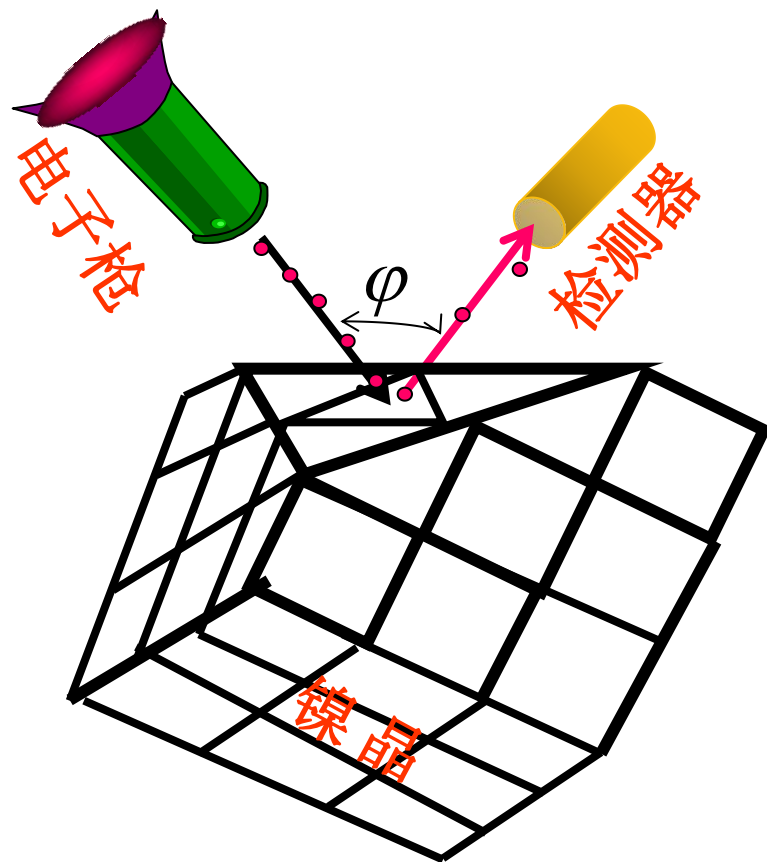
在X射线
范围内
有波动性

h 极小 \rightarrow 宏观物体的波长小得实验难以测量
 \rightarrow “宏观物体只表现出粒子性”

二、德布罗意假设的实验验证

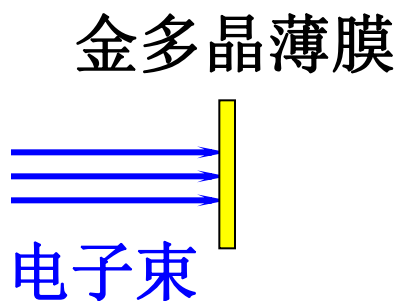
1. 戴维孙 — 革末实验(1927)

观察到和X射线衍射类似的电子衍射现象，证实**电子的波动性**。



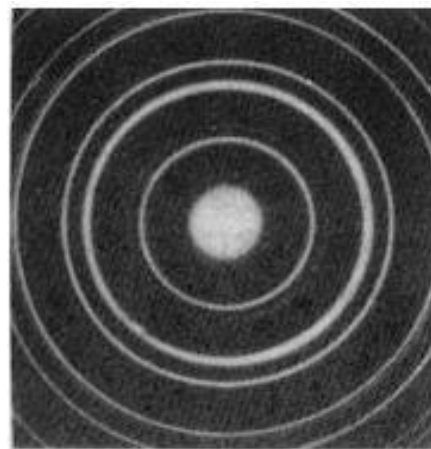
2.汤姆逊（1927）实验

电子通过金的多晶薄膜的衍射实验：



实验原理图

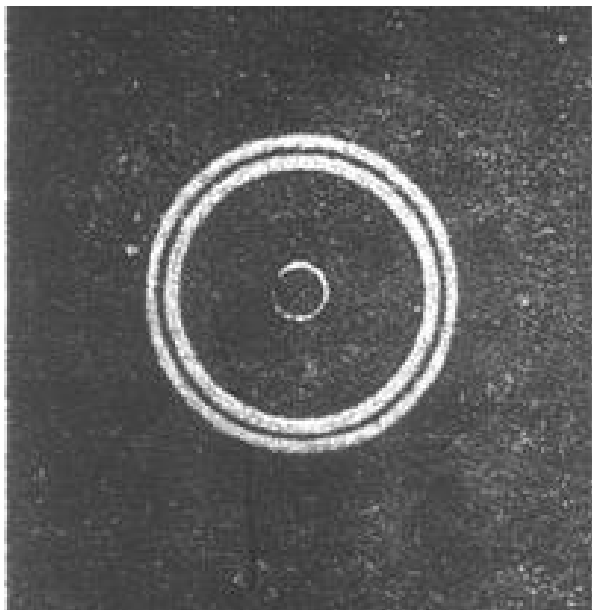
衍射
图
象



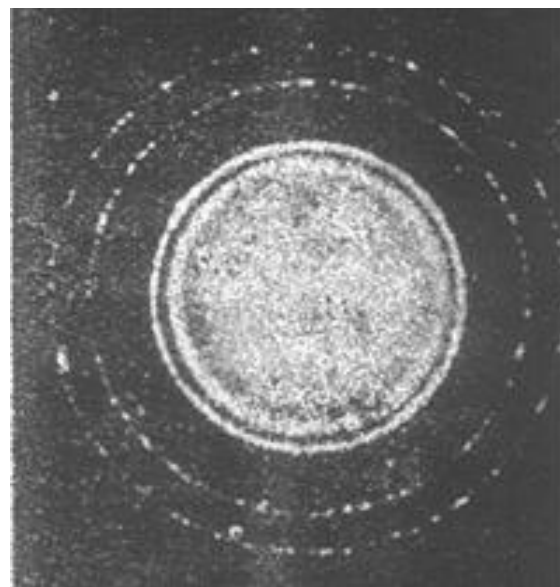
衍射图象

得到与X射线穿越多晶薄膜极为类似的衍射图像，再次证实电子的波动性。

电子绕射与 x 射线衍射照片



(a) $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$ 的X射线
经铅箔的衍射



(b) 600eV的电子射线
经铅箔的衍射

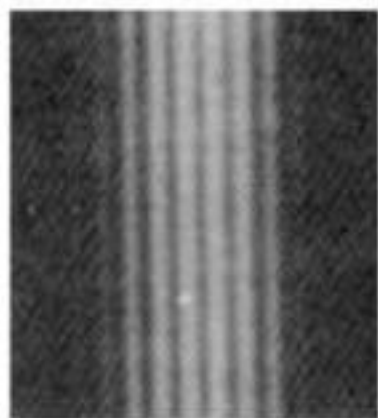
德布罗意因提出电子的波动性而获1929年的诺贝尔物理学奖。戴维逊和汤姆逊因验证电子的波动性分享1937年的诺贝尔物理学奖。

3.约恩逊（1961）实验

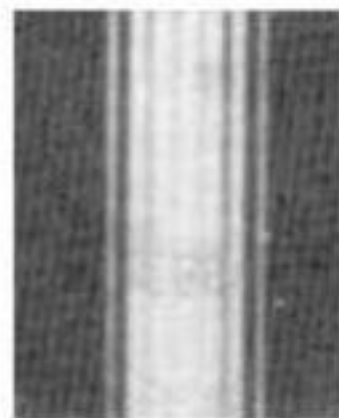
大量电子的单、双、三、四缝衍射实验：



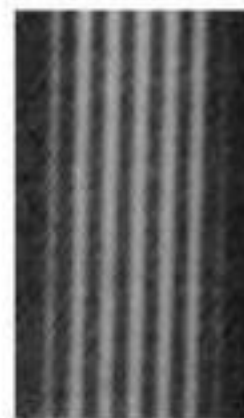
单 缝



双 缝



三 缝



四 缝

以后大量实验事实证明，电子，质子、中子、原子、分子、…、都具有波动性。

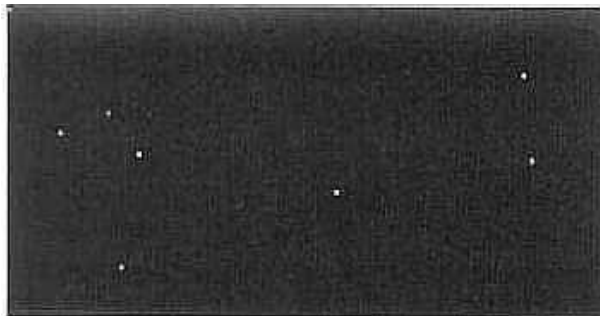
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \propto \frac{1}{m}, \quad m \uparrow \rightarrow \lambda \downarrow$$

宏观粒子 m 大， $\lambda \rightarrow 0$ ，表现不出波动性。

三、物质波是一种概率波

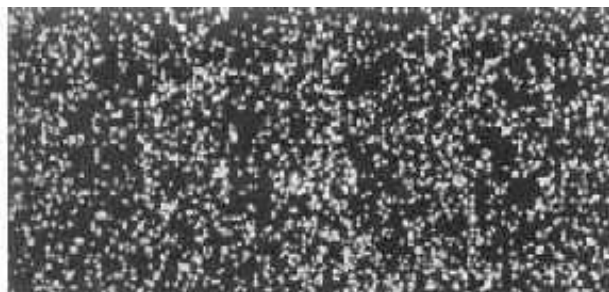
一个一个电子依次入射双缝的衍射实验：

7个电子



100个电子

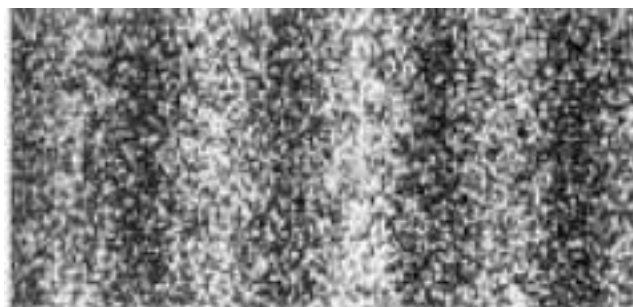
3000



20000



70000



底片上出现一个个的点子 → 电子具有粒子性。

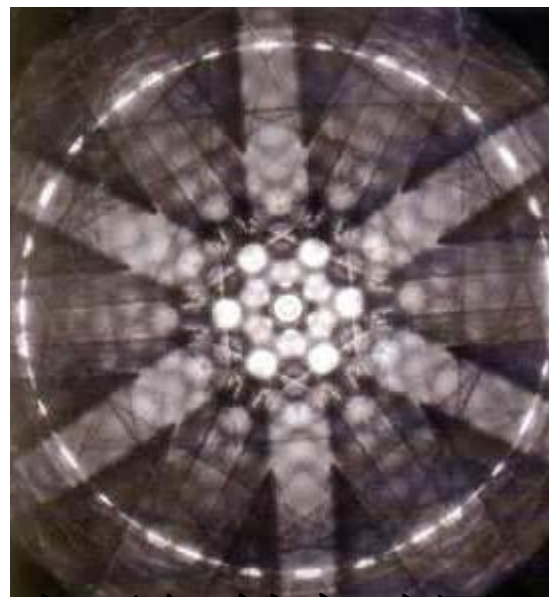
随着电子增多，逐渐形成衍射图样 → 来源于“一个电子”所具有的波动性，而不是电子间相互作用的结果。

尽管单个电子的去向是概率性的，但其概率在一定条件下（如双缝），还是有确定的规律的。

玻恩（M.Born）：德布罗意波并不像经典波那样是代表实在物理量的波动，而是描述粒子在空间的概率分布的“概率波”。

玻恩假定

德布罗意波是一种**概率波**。物质波不代表实在物理量的波动，而是**刻画粒子在空间概率分布的概率波**



电子衍射实验图象

用微观粒子的波粒二象性解释电子衍射实验图象。

按**粒子**的观点来看，亮处表明电子到达的多；暗处表明电子到达的少。

按**波动**的观点来看，亮处表明波叠加极大，波强；暗处表明波叠加极小，波弱。

正确理解微观粒子的波粒二象性

粒子性

- ◆ “原子性” 或 “整体性”
- ◆ 具有集中的能量 E 和动量 \vec{p}
- ◆ 不是经典粒子！抛弃了“轨道”概念！

波动性

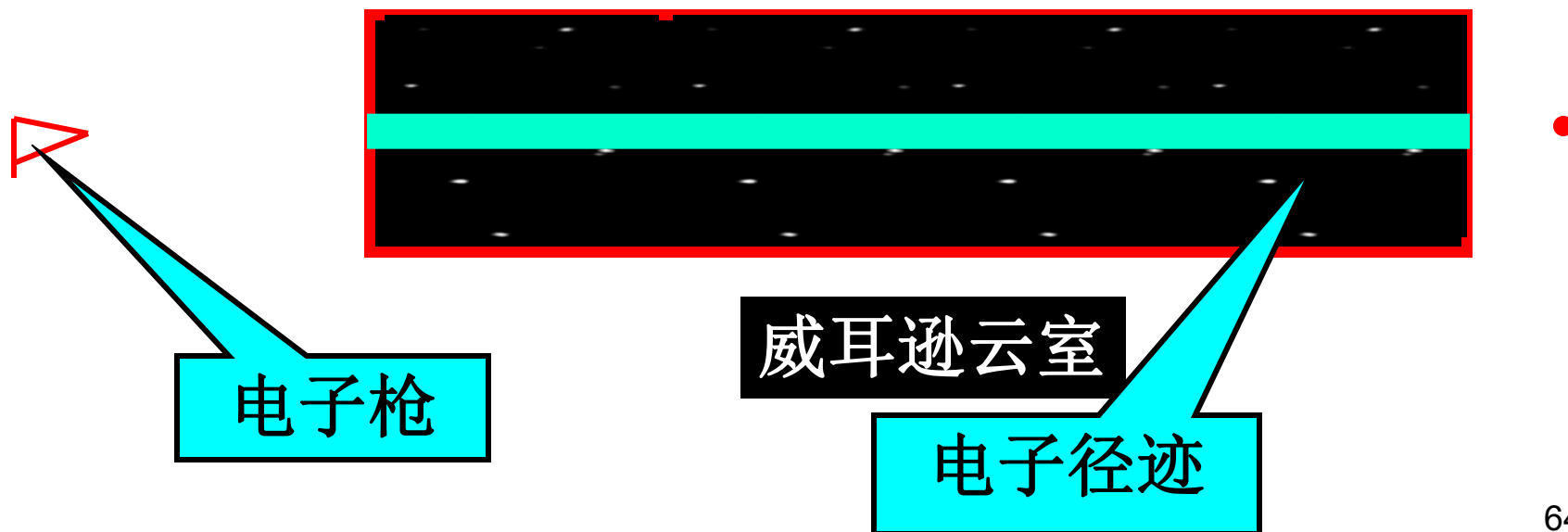
- ◆ “弥散性” “可叠加性”，干涉、衍射、偏振
- ◆ 具有波长 λ 和波矢 $\vec{k} (= \frac{2\pi}{\lambda} \vec{e})$
- ◆ 不是经典波！不代表实在的物理量的波动。

四、不确定关系（测不准原理、现在称不确定关系）

1、坐标和动量的不确定关系

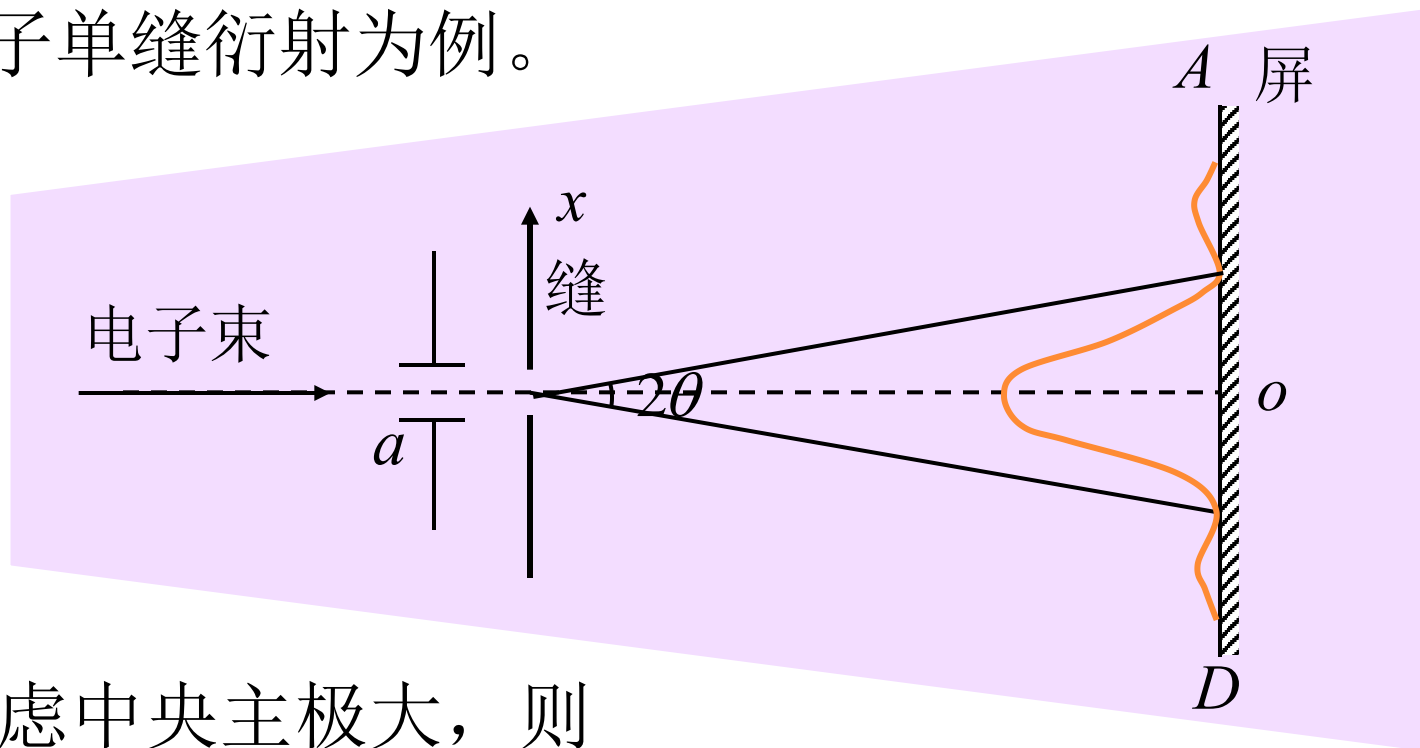
微观粒子具有物质波的波动性且不可忽略，其运动不可用准确的坐标、动量、轨道来描述。

据说海森伯1927年从云室中观察到电子轨迹粗大而发现了电子坐标是不确定的



海森伯认为，一定是电子的位置存在着某种不确定关系，海森伯通过对电子单缝衍射等若干“理想”实验的分析研究后，提出了微观粒子的**不确定关系**。

以电子单缝衍射为例。



只考虑中央主极大，则

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{a} \quad a \text{ 为缝宽。}$$

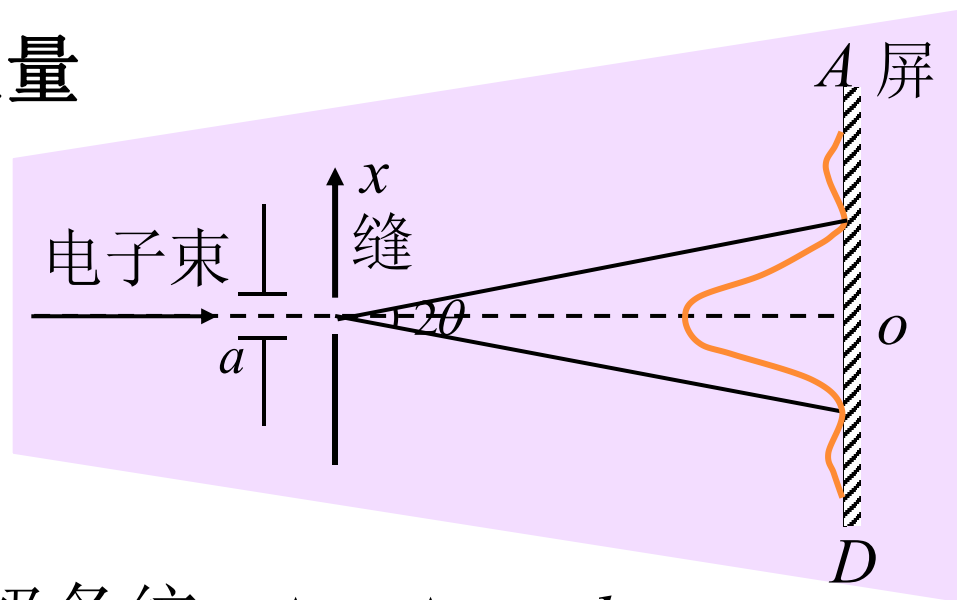
在x方向的位置不确定量 $\Delta x = a$

在x方向上动量的不确定量

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

$$\text{又 } \because p\lambda = h$$

$$\therefore \Delta x \cdot \Delta p_x = h$$



若考虑到衍射图样的次级条纹 $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$

量子力学理论
计算证明：

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

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

对粒子的坐标和动量不可能同时有确定值。

对微观粒子，不存在轨道概念。

$$\Delta x \cdot \Delta P_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

该式说明，对微观粒子的坐标和动量不可能同时进行准确的测量。如果坐标测量得越准确，则动量测定的偏差就越大，反之亦然。

2、能量和时间的不确定关系

原子光谱线都有一定的频率宽度，说明原子能量有一个不确定量 ΔE 。原子处于某激发态存在一个平均寿命（平均发光时间），说明原子处于激发态的时间也有一个不确定量 Δt 。

能量和时间的不确定关系是：

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

该式说明，对微观粒子的能量和时间不可能同时进行准确的测量。

例. 试比较电子和质量为 $1.0\times 10^{-2}\text{kg}$ 的子弹在确定它们的位置时的不确定量。假定它们都在 x 方向上以 $200\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度运动。速度测量误差在0.01%。

解: $\Delta p_x = (0.01\%) p_x = (0.01\%) m v_x$ $\Delta x \geq \frac{\hbar}{\Delta p_x}$

对电子: $\Delta p_x = 0.01 \times 10^{-2} \times 9.1 \times 10^{-31} \times 200 = 1.8 \times 10^{-32} \text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

$$\Delta x \geq \frac{\hbar}{\Delta p_x} = \frac{6.625 \times 10^{-34}}{2\pi \times 1.8 \times 10^{-32}} = 5.9 \times 10^{-3} \text{m}$$

对子弹: $\Delta p_x = 0.01 \times 10^{-2} \times 1.0 \times 10^{-2} \times 200 = 2.0 \times 10^{-4} \text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

$$\Delta x \geq \frac{\hbar}{\Delta p_x} = \frac{6.625 \times 10^{-34}}{2\pi \times 2.0 \times 10^{-4}} = 5.2 \times 10^{-31} \text{m}$$

显然: 对子弹来说, 这种不确定度是可以忽略的;
但对电子而言则必须考虑!

§ 5 薛定谔方程

在量子力学中，微观粒子的运动状态由波函数来描写，状态随时间的变化遵循着一定的规律。

1926年，薛定谔在德布罗意关系和态叠加原理的基础上，从波函数入手建立了微观粒子的波动微分方程，即薛定谔方程。

薛定谔方程是量子力学中的一个基本方程。

当初薛定谔就是通过“猜”加“凑”得到的，
其地位等同经典物理的牛顿定律。

一. 波函数

“猜” 加 “凑”

自由粒子沿x方向运动, 能量: E 动量: P

$$E = h\nu \quad (2\pi\nu t - \frac{2\pi x}{\lambda}) \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$P = \frac{h}{\lambda} \quad = \frac{(h\nu t - hx/\lambda)}{\hbar}$$

$$y(x,t) = A\cos(2\pi\nu t - \frac{2\pi x}{\lambda}) \quad = \frac{(Et - Px)}{\hbar}$$

$$y(x,t) = A\sin(2\pi\nu t - \frac{2\pi x}{\lambda}) \quad \Psi(x,t) = \Psi_0 e^{\frac{-i(Et - Px)}{\hbar}}$$

复函数

推广到三维空间,

$$e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$$

$$\Psi(\vec{r},t) = \psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \vec{p}\cdot\vec{r})}$$

在波函数中成功地引进了描写粒子性的物理量: E 、 P

二、波函数的统计解释

玻恩提出波函数的统计解释：波函数在空间中某一点的强度（振幅绝对值的平方）与在该点找到粒子的概率成比例。

按照这种解释，描写粒子的波乃是概率波。

(1) 时刻 t ，粒子在空间 r 处 dV 体积内出现的概率

$$dW = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV = \Psi(\vec{r}, t) \Psi^*(\vec{r}, t) dV$$

其中 $|\Psi|^2 = \Psi \cdot \Psi^*$ 表示 t 时刻在 (x, y, z) 处单位体积内出现的几率即概率密度。

(2) 归一化条件（粒子在整个空间出现的概率为1）

$$\iiint |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dx dy dz = 1$$

概率波给出的结果服从统计规律性，它不能预言粒子必然在哪里出现，只能预言粒子出现的概率。

三、薛定谔方程

设自由粒子沿 x 方向匀速直线运动，其波函数为

$$\Psi(x, t) = \psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)}$$

对 x 求二阶偏导:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi \quad (1)$$

对 t 取一阶偏导:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \Psi \quad (2)$$

$$(1) \times \frac{-\hbar^2}{2m}, \quad (2) \times i\hbar, \quad \text{由 } E_k = \frac{p^2}{2m},$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

—— 一维自由粒子含时间的薛定谔方程。

考虑一维**势场**中运动的粒子： $E = \frac{p^2}{2m} + V(x, t)$

两边同乘以 Ψ $\frac{p^2}{2m} \Psi + V(x, t) \Psi = E \Psi$

将(1)、(2)式代入，得，

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}} \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi \quad (1)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \Psi \quad (2)$$

—— 一维势场 $V(x, t)$ 中运动粒子的薛定态方程。

若势能只是坐标函数**与时间无关**，波函数可写为

$$\Psi(x, t) = \psi(x) f(t)$$

代入(3)式，整理得：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) = \frac{i\hbar}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) = \frac{i\hbar}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t}$$

等式左边是坐标的函数，右边是时间的函数，令

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t} = E \quad \text{积分得} \quad f(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

由于指数只能是无量纲的纯数，可见 E 必定具有能量量纲。

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

或

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

E 就是粒子的总能量，因 E 不随时间变化而变化，称为定态

—— 一维运动粒子的定态薛定谔方程。

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

—— 一维运动粒子的定态薛定谔方程。

如果粒子在三维空间运动，则

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

其中, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, 称作普拉斯算符.

上式为势场 $V(\vec{r})$ 中运动粒子的定态薛定谔方程。

注意:

(1) 薛定谔方程是线性微分方程.

作为方程解的波函数 Ψ 满足叠加原理.

(2) 从数学上来说, 对于任何能量 E 的值, 方程都有解, 但不是对所有 E 值的解都能满足物理上的要求。

一般而言, 作为有物理意义的波函数, 方程的解必须是单值的, 有限的和连续的。这就波函数的标准条件。

根据这些条件, 从薛定谔方程自然而然就能得到微观粒子的重要特征—量子化条件。

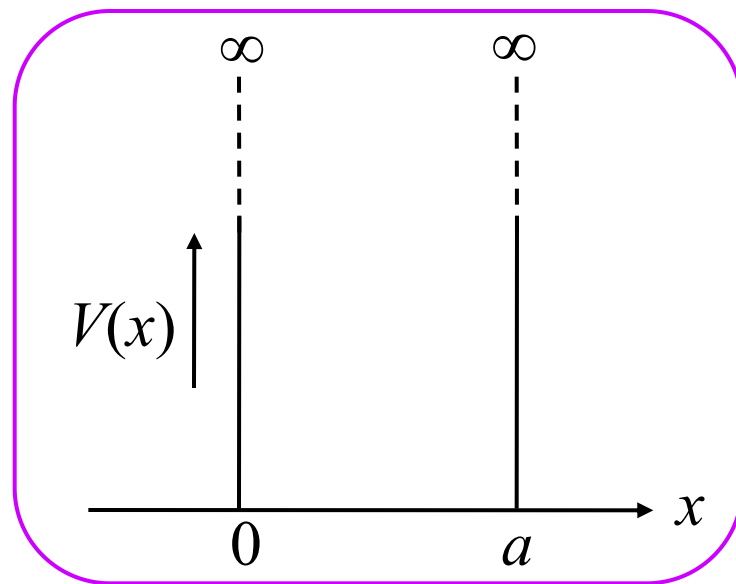
在当今材料科学领域中, 电子体系的薛定谔方程决定着材料的电导率、金属的热导率、超导电性、能带结构、磁学性能等等。

四、薛定谔方程的简单应用

1. 一维无限深势阱

设质量为 m 的粒子，只能在一维势场中运动，

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < a \\ \infty & x \leq 0 \text{ 或 } x \geq a \end{cases}$$



利用一维定态薛定谔方程：

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

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq a \\ \infty & x < 0 \text{ 或 } x > a \end{cases} \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E \psi(x)$$

在势阱外，即 $x < 0$ 或 $x > a$ 区域，由于 $U = \infty$ ，必须有

$$\psi = 0 \quad x < 0 \text{ 和 } x > a$$

说明粒子不可能到达这一区域，与经典概念相符。

在势阱内，即 $0 \leq x \leq a$ 区域，由于 $U = 0$ ，故

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi \quad (0 \leq x \leq a)$$

$$\text{令:} \quad k = \sqrt{2mE / \hbar^2}$$

$$\text{则方程可写为} \quad \frac{d^2 \psi}{dx^2} + k^2 \psi = 0$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0 \quad k = \sqrt{2mE / \hbar^2}$$

该方程的通解: $\psi(x) = A\sin kx + B\cos kx$

波函数连续性要求在边界处 $x=0$ 和 $x=a$ 处也连续, 即

$$\psi(0) = 0, \quad \text{得 } B = 0$$

$$\psi(a) = A\sin ka = 0, \quad \text{又} \because A \neq 0.$$

$$\therefore ka = n\pi \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

代入 $k = \sqrt{2mE / \hbar^2},$

得: $E_n = n^2 \left(\frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \right) \quad (n=1, 2, 3, \dots)$

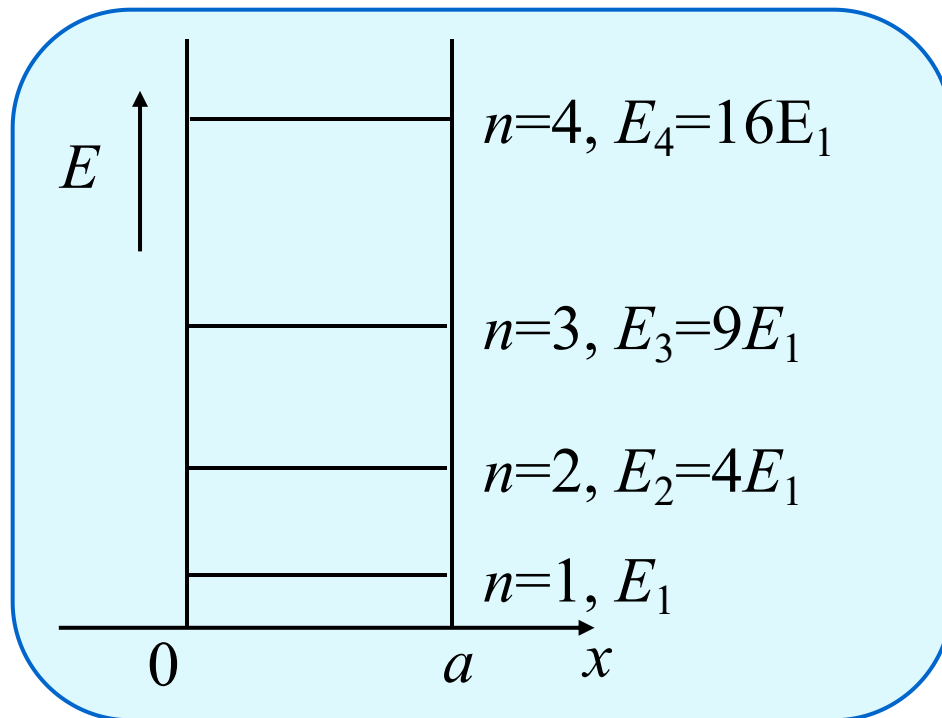
结论:

在一维无限深势阱中运动的粒子, 它的能量是量子化的。

可见, 要使本问题有解, 能量只能取不连续的值。

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

每一能量值对应一个能级， E_n 称为能量本征值， n 为量子数。其中能量最低的态 (E_1)称基态，其上能量较大的系统称激发态。



E_2 、 E_3 、...、分别称为第一、第二、...激发态。

与一定的 E_n 相对应, 可得

$$\psi_n(x) = A \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (0 < x < a)$$

根据归一化条件,

$$\int_0^a A^2 \sin^2 \left(\frac{n\pi}{a} x \right) dx = 1$$

得

$$A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

所以, 薛定谔方程的解:

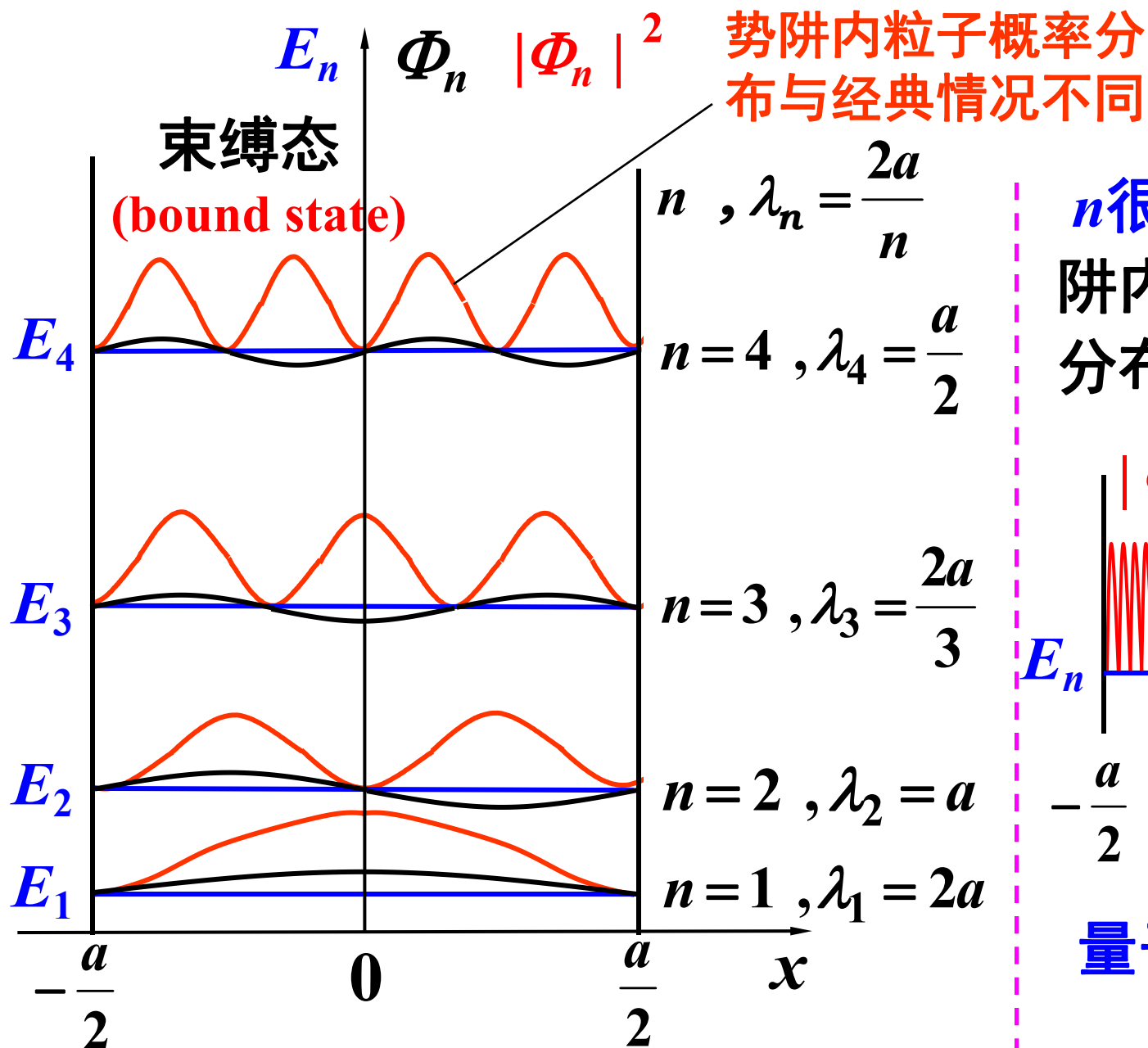
$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (0 < x < a)$$

所以，粒子在无限深方势阱中的波函数为：

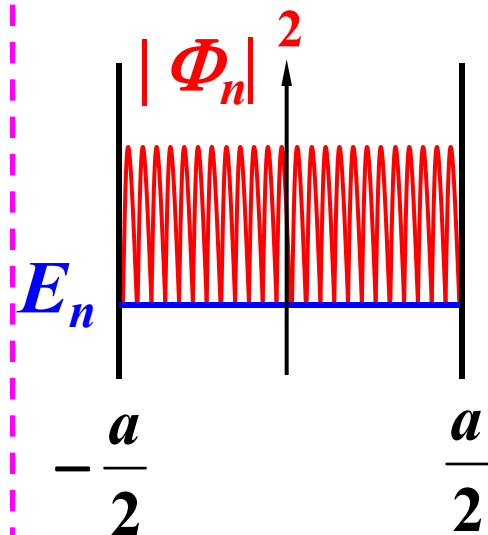
$$\left\{ \begin{array}{ll} \psi_n(x) = 0 & (x \leq 0, \quad x \geq a) \\ \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x & (0 < x < a) \end{array} \right. \quad (n = 1, 2, 3, \cdots)$$

粒子在阱内空间各处出现的概率密度为：

$$|\psi(x)|^2 = \begin{cases} 0 & x \leq 0, x \geq a \\ \frac{2}{a} \sin^2\left(\frac{n\pi}{a} x\right) & 0 \leq x \leq a \end{cases}$$



n 很大时, 势阱内粒子概率分布趋于均匀



量子 \rightarrow 经典

例. 已知无限深势阱中粒子波函数的定态形式

$$\varphi(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x & (0 \leq x \leq a) \\ 0 & (x > a \text{ 或 } x < 0) \end{cases} \quad (n=1, 2, 3, \cdots)$$

求：处于第一激发态时,何处找到粒子的几率最大?

解：处于第一激发态, $n=2$

$$\varphi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a} \quad (0 \leq x \leq a)$$

几率密度

$$\rho = |\varphi_2(x)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{2\pi x}{a}$$

$$\varphi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a} \quad (0 \leq x \leq a)$$

$$\rho = |\varphi_2(x)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{2\pi x}{a}$$

$$\text{令} \quad \frac{d\rho}{dx} = 0$$

$$\text{即} \quad \frac{4\pi}{a^2} \sin \frac{4\pi}{a} x = 0 \quad \frac{4\pi}{a} x = k\pi$$

$$\therefore x = k \frac{a}{4} \quad (0 \leq x \leq a)$$

故 $x = \frac{a}{4}, x = \frac{3a}{4}$ 时, ρ 有极大值, 找到粒子的几率最大。

而 $x = \frac{a}{2}$ 时, $\rho = 0$. 不合题意

例. 已知无限深势阱中粒子波函数的定态形式

$$\varphi(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x & (0 \leq x \leq a) \\ & (n=1, 2, 3, \cdots) \\ 0 & (x > a \text{ 或 } x < 0) \end{cases}$$

求：① 处于基态的粒子在 $x=0$ 与 $x=\frac{a}{3}$ 之间
被找到的几率是多少？

② 处于第一激发态, 在 $x=0 \sim x=\frac{a}{3}$ 之间
找到的几率是多少？

解：① 基态 $n=1$,

$$\varphi_1(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} & (0 \leq x \leq a) \\ 0 & (x < 0, x > a) \end{cases}$$

几率 $\int_0^{\frac{a}{3}} |\varphi_1(x)|^2 dx = \int_0^{\frac{a}{3}} \frac{2}{a} \sin^2 \frac{\pi x}{a} dx = 0.19$

② 处于第一激发态, $n=2$

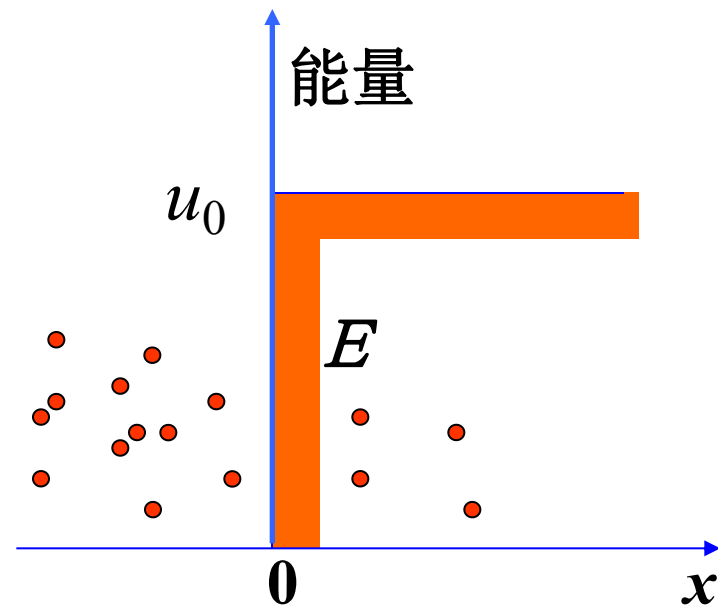
$$\varphi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{a} \quad (0 \leq x \leq a)$$

几率 $\int_0^{\frac{a}{3}} |\varphi_2(x)|^2 dx = \int_0^{\frac{a}{3}} \frac{2}{a} \sin^2 \frac{2\pi x}{a} dx = 0.40$

2. 势垒贯穿

有一维势场分布： $V(x) = \begin{cases} u_0 & (x > 0) \\ 0 & (x < 0) \end{cases}$

其定态薛定谔方程：



$$\begin{cases} \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi & (x < 0) \\ \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2m(E - u_0)}{\hbar^2}\psi & (x > 0) \end{cases}$$

令 $\begin{cases} k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \\ k_2^2 = \frac{2m(E - u_0)}{\hbar^2} \end{cases}$ 得 $\begin{cases} \frac{d^2\psi}{dx^2} = -k_1^2\psi & (x < 0) \\ \frac{d^2\psi}{dx^2} = -k_2^2\psi & (x > 0) \end{cases}$

通解： $\begin{cases} \psi_1(x) = \underline{Ae^{ik_1x}} + \underline{A'e^{-ik_1x}} & (x < 0) \\ \psi_2(x) = \underline{Be^{ik_2x}} + \underline{B'e^{-ik_2x}} & (x > 0) \end{cases}$

沿x正向传播

沿x负向传播

讨 论

$$\psi_1(x) = Ae^{ik_1x} + A'e^{-ik_1x} \quad (x < 0)$$

$$\psi_2(x) = Be^{ik_2x} + B'e^{-ik_2x} \quad (x > 0)$$

① $\psi_1(x)$: 表明有入射波和反射波。

② $\psi_2(x)$: Be^{ik_2x} 表示透射波。

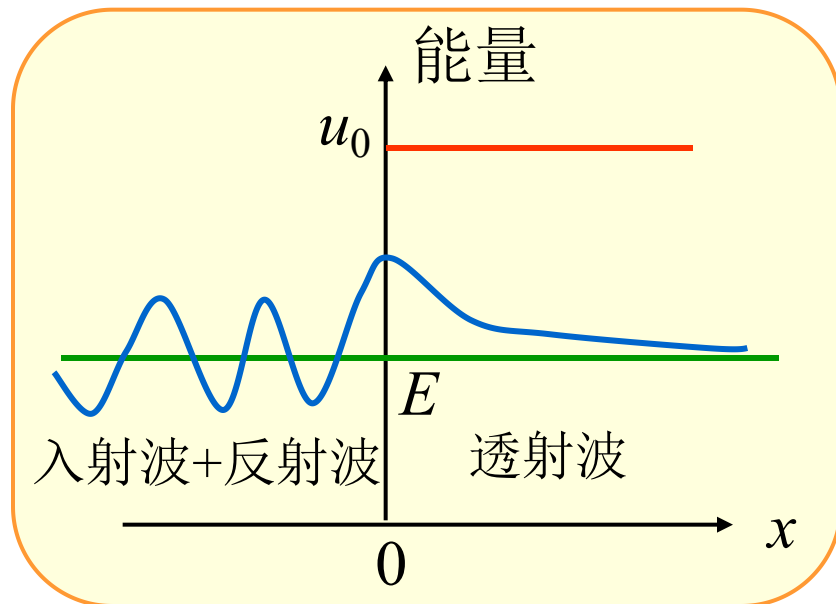
$\because x > 0$ 区域, 无反射波,

$$\therefore B' = 0$$

i> $E > u_0$, 一部分透射, 一部分反射。

ii> $E < u_0$, $\psi_2 = Be^{ik_2x} = Be^{-\frac{\sqrt{2m(u_0-E)}}{\hbar}x}$

表明 $E < u_0$ 时, 粒子仍能透入势垒中达一定深度。



3. 隧道效应

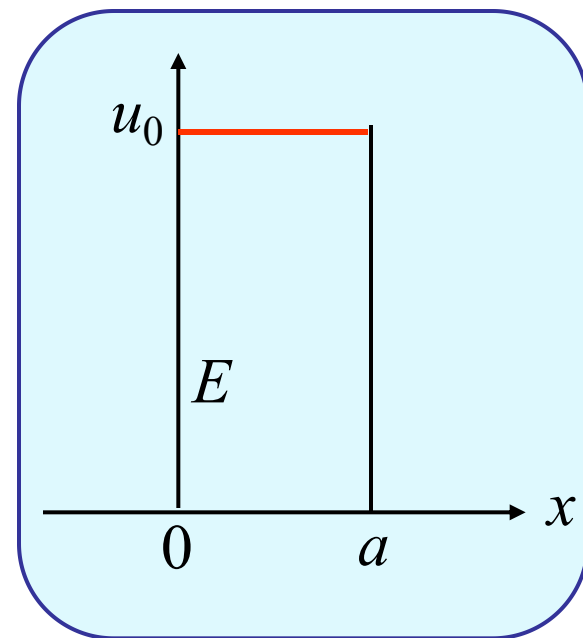
若为一维有限高方形势垒，即：

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (x > a \text{ 或 } x < 0) \\ u_0 & (0 \leq x \leq a) \end{cases}$$

求解定态薛定谔方程，类似地有：

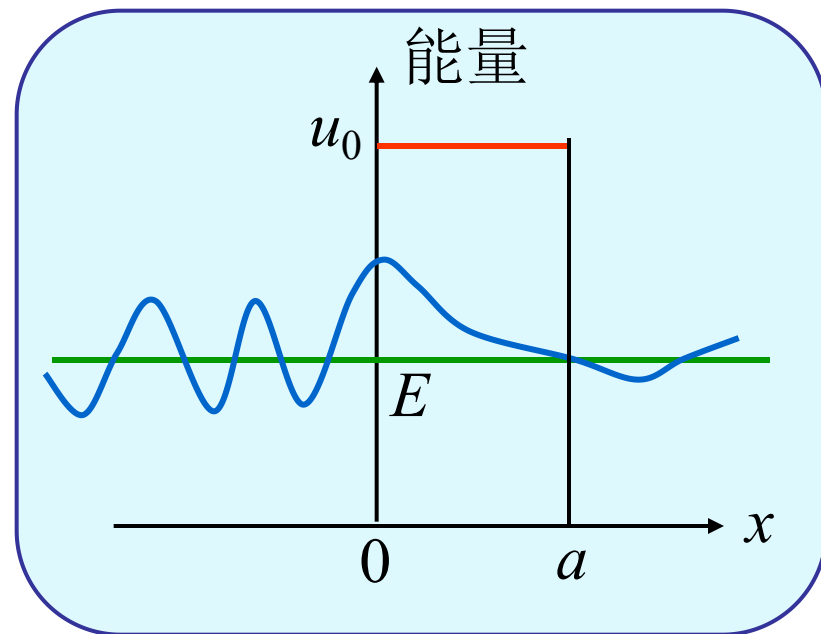
$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k_1^2\psi \quad (x > a \text{ 或 } x < 0)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k_2^2\psi \quad (0 \leq x \leq a)$$



方程的解:

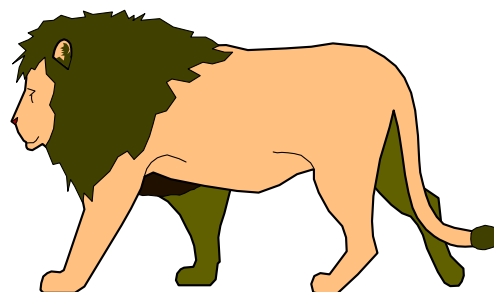
$$\begin{cases} \psi_1(x) & (x < 0) \\ \psi_2(x) & (0 \leq x \leq a) \\ \psi_3(x) = Ce^{ik_1x} & (x > a) \end{cases}$$



说明粒子能量 $E < u_0$ 时，粒子仍可以穿过势垒，到达右边 $x > a$ 的区域。这种现象称为**隧道效应**。

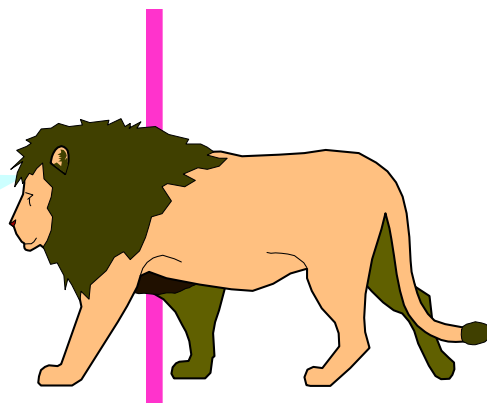


经典



隧道
效应

量子



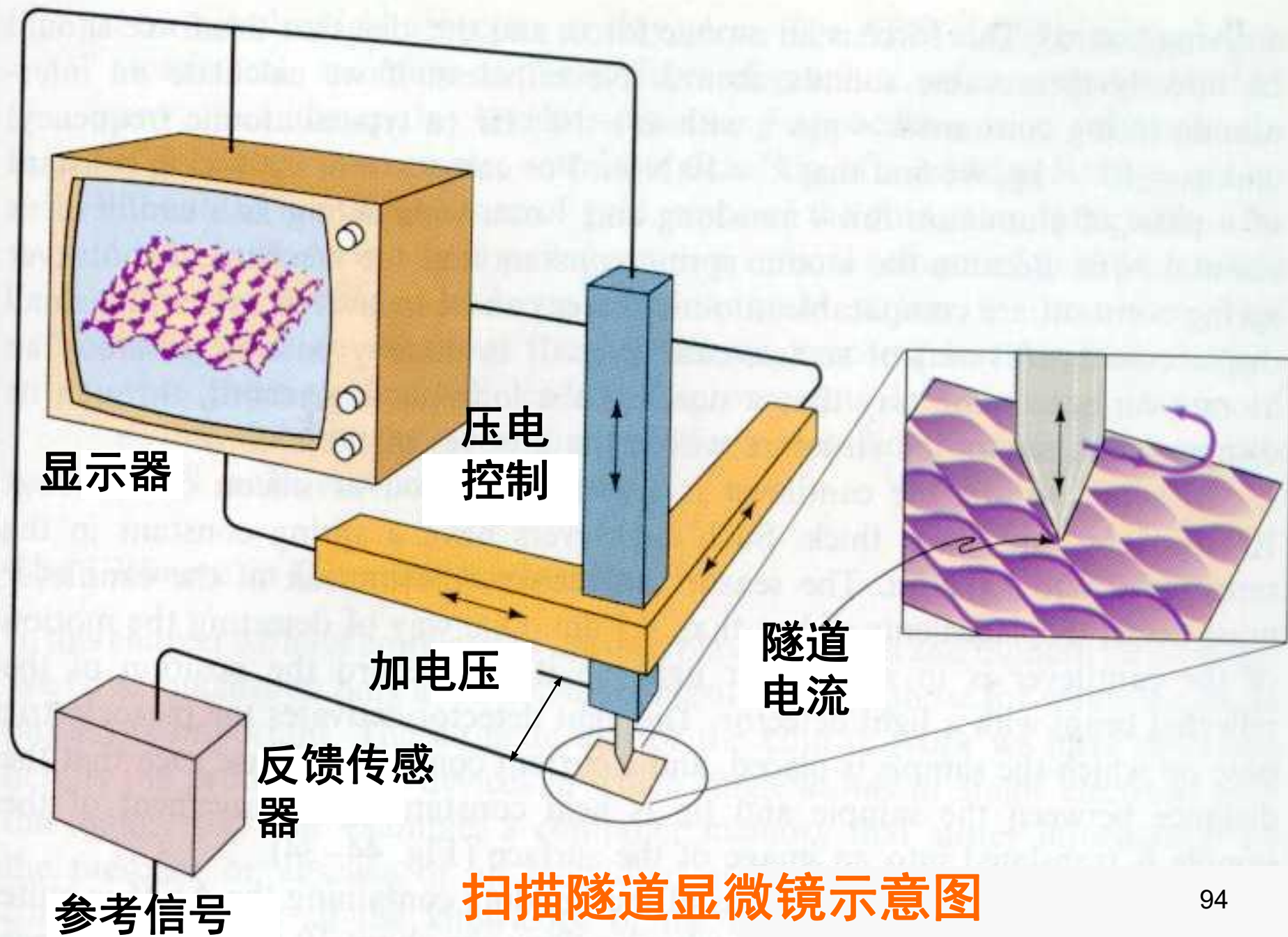
4、扫描隧道显微镜 (STM) (Scanning Tunneling Microscopy)

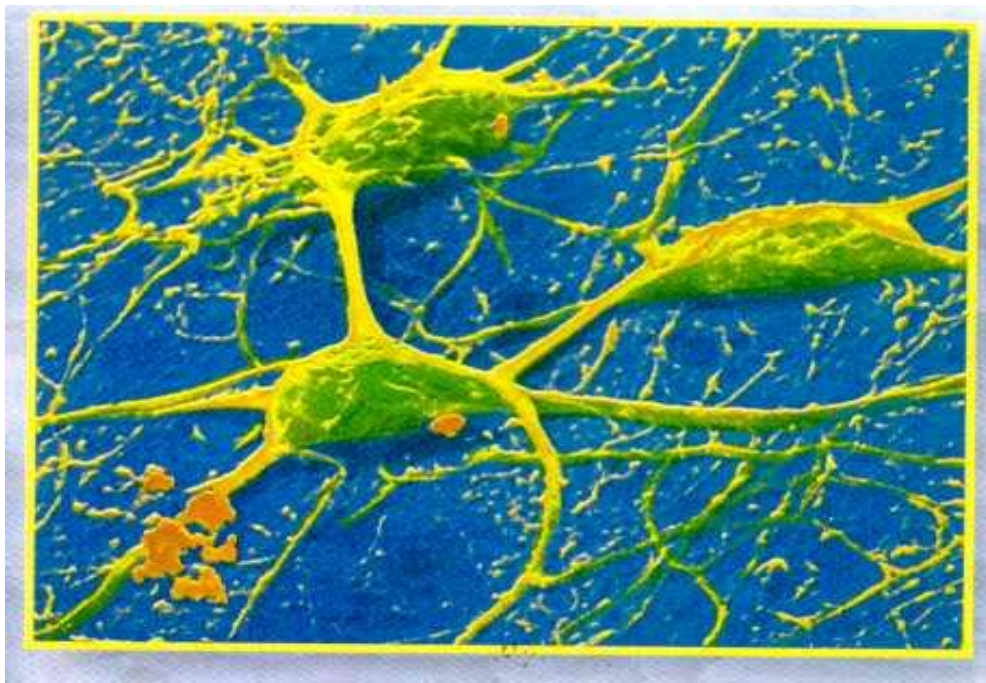
1986. Nob: 毕宁 (G.Binning) } 发明STM
罗尔 (Rohrer)

鲁斯卡 (E.Ruska) 1932发明电
子显微镜

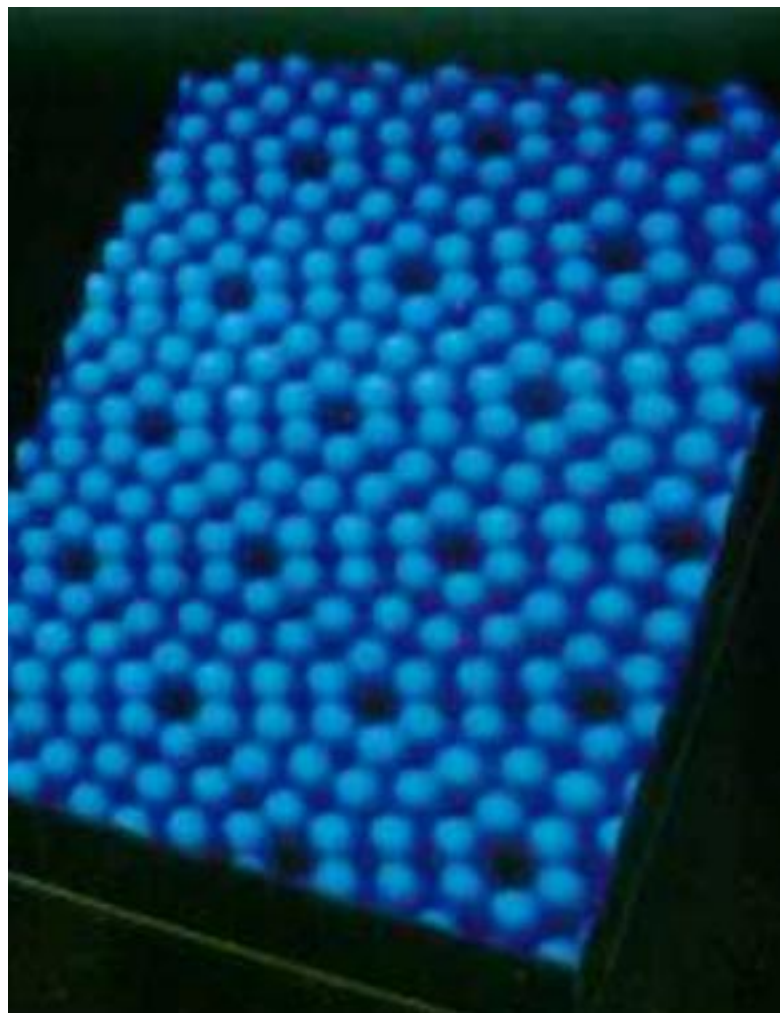
STM是一项技术上的重大发明，用于观察
表面的微观结构（不接触、不破坏样品）。

原理：利用量子隧道效应 





用STM得到的神经细胞象



硅表面STM扫描图象

§ 6 氢原子的量子力学处理

一. 氢原子的薛定谔方程

假定氢原子核静止不动，势能 $U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ 不随时间变化，代入定态薛定谔方程得到：

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi = 0 \quad P222 (17.54)$$

$$\longrightarrow \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi = 0$$

运用球坐标系

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

将 ψ 分离变量为

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

代入(球坐标系)薛定谔方程,采用分离变量法得到(17.55)、(17.56)、(17.57)三个常微分方程。

求解这三个常微分方程得到氢原子的定态解。根据解出的波函数必须满足单值、连续、有限的标准条件和归一化条件,可得能量量子化、角动量量子化、空间量子化等公式。

二. 量子化条件和量子数

(1) 能量量子化

当原子总能量 $E < 0$ 时，氢原子的总能量是量子化的：

其值为：

$$E_n = \frac{-me^4}{32(\pi\epsilon_0\hbar)^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

$n=1, 2, 3, \dots$ 称为能量量子数(主量子数)。

当原子总能量 $E > 0$ 时， E 可以取任意连续的值。
在此情况下，原子处于电离态，束缚电子变成了自由电子。

玻尔理论：

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$$

(2) 角动量量子化

电子绕核运动的角动量也是量子化的

其值为: $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$

$l=0, 1, 2, \cdots, n-1$ 称为 角(副)量子数。
(s, p, d)

对同一个 n , 角动量 L 有 n 个不同的可能值

氢原子内电子的状态必须同时用 n 和 l 两个量子数才能确切表征。例如 $n=3, l=0, 1, 2$, 电子分别称为 $3s, 3p$ 或 $3d$ 电子。

当 $n=1$ 时, $l=0, L=0$, 即电子处于

基态时角动量为零。

玻尔理论:

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

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

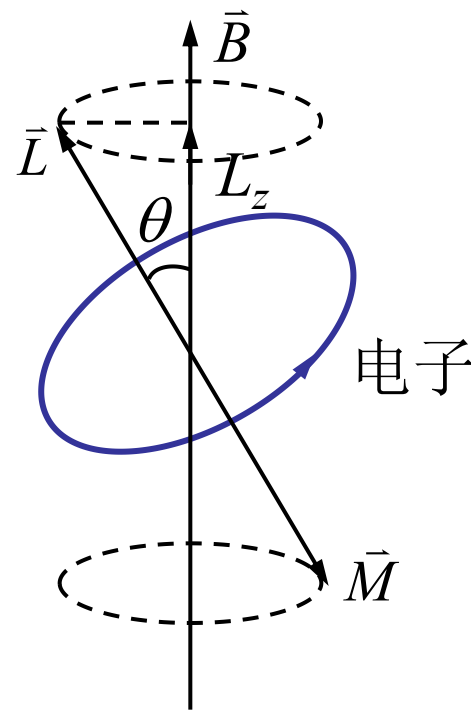
(3) 角动量空间取向量子化

角动量是矢量， L 在某一特定方向Z轴上的投影也是量子化的（Z轴方向为外磁场方向），即：

$$L_z = m_l \hbar$$

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

m_l ——磁量子数。



对同一个 l ，角动量Z方向分量有 $2l+1$ 个不同的可能值

这表明 角动量 \vec{L} 在空间的取向有 $(2l+1)$ 种可能性 是量子化的

例如:

$l = 2$ 角动量大小是

$$L = \sqrt{2(2+1)} \hbar = \sqrt{6} \hbar$$

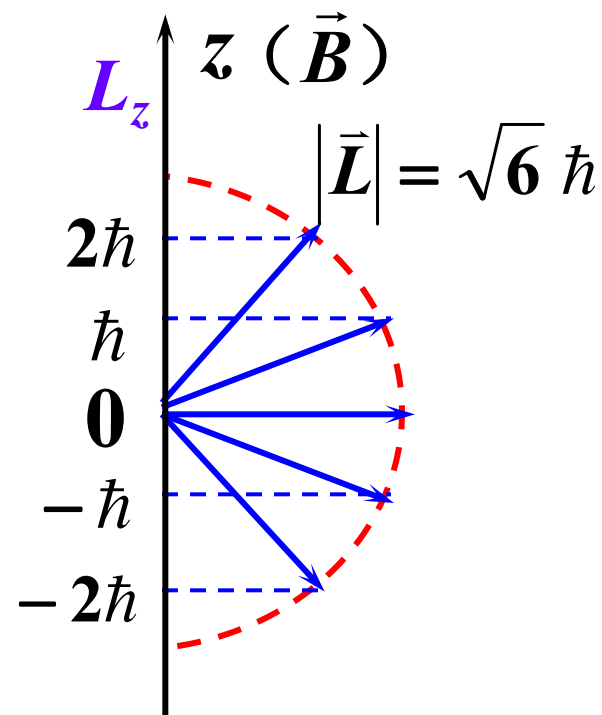
Z方向分量有**5**种取值

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

$$L_z = m_l \hbar$$

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

说明 \vec{L} 有**五种**可能的取向



对 z 轴旋转对称

由量子力学得出的氢原子能级图和玻尔理论的结果相同，玻尔理论的一条能级对应于电子的一种轨道，量子力学的一条能级则对应于电子的一种状态，每个状态用量子数 n, l, m_l 描述。

氢原子内电子的状态

处于能级 E_n 的原子，其角动量共有 n 种可能值，即 $l = 0, 1, 2 \dots n-1$ ，用 s, p, d, \dots 表示角动量状态。

	$l=0$ <i>S</i>	$l=1$ <i>P</i>	$l=2$ <i>d</i>	$l=3$ <i>f</i>	$l=4$ <i>g</i>	$l=5$ <i>h</i>
$n = 1$	1s					
$n = 2$	2s	2p				
$n = 3$	3s	3p	3d			
$n = 4$	4s	4p	4d	4f		
$n = 5$	5s	5p	5d	5f	5g	
$n = 6$	6s	6p	6d	6f	6g	6h

三. 氢原子中的电子的概率分布

(1) 电子云(定性)

电子在 (n, l, m_l) 态下在空间 (r, θ, φ) 处出现的概率密度是 $|\psi_{nlm_l}|^2$

电子在核外空间所处的位置及其运动速度不能同时准确地确定，也就是不能描绘出它的运动轨迹。

在量子力学中采用统计的方法，即对一个电子多次的行为或许多电子的一次行为进行总的研究，可以统计出电子在核外空间某单位体积中出现机会的多少，这个机会在数学上称为概率密度。

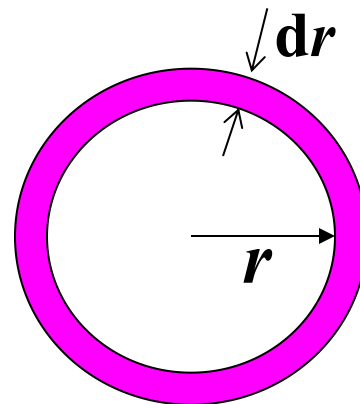
(2) 概率密度与概率分布(定量)

氢原子定态波函数:

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$R_{nl}(r)$ 称为径向函数;

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 称为角分布函数。



1) 电子的径向概率分布

在半径为 r 和 $r+dr$ 的两球面间的体积内电子出现的概率为 $P(r)dr$

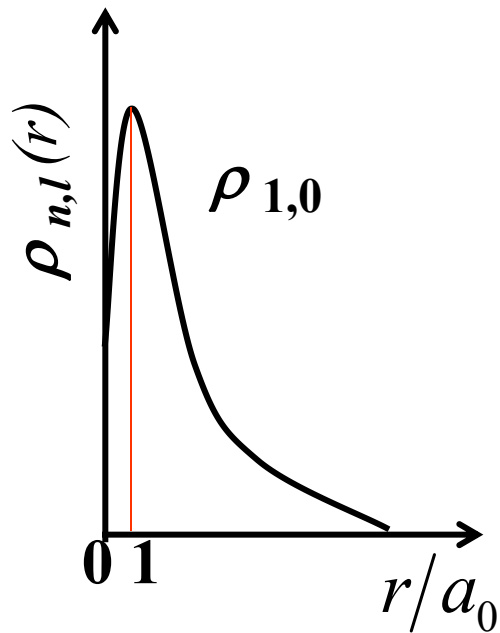
$$\rho_{nl}(r)dr = \left\{ \int_0^{4\pi} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \right\} |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr$$

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

代表电子出现在 $(r \sim r+dr)$ 的球壳层内的概率

基态: $n=1, l=0$ $R_{1,0}(r) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2e^{-\frac{r}{a_0}}$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.529 \text{ \AA} \quad \text{—玻尔半径}$$



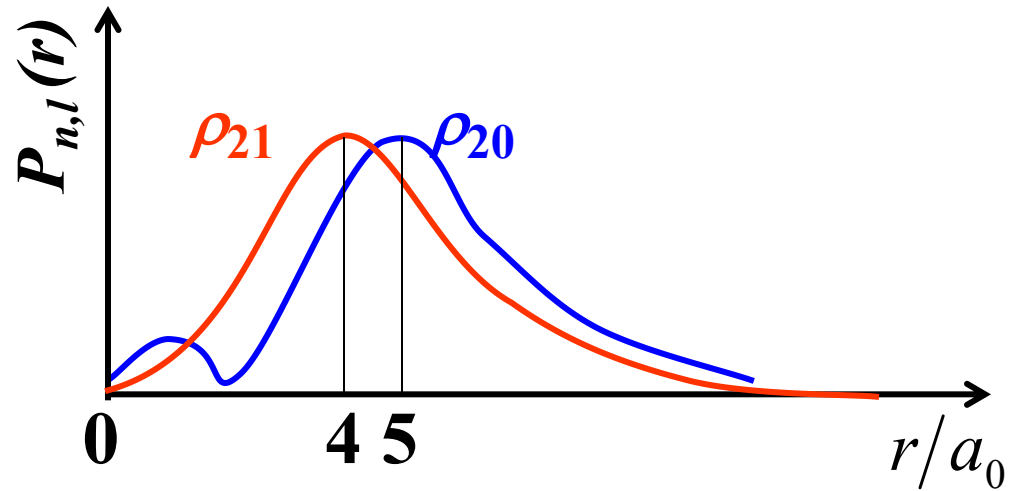
电子出现在 $r = a_0$ 的单位厚度球壳层内的概率最大,即在半径为 a_0 的球面附近发现 1s 电子的可能性最大。

激发态:

$$n = 2, \quad l = 0, 1$$

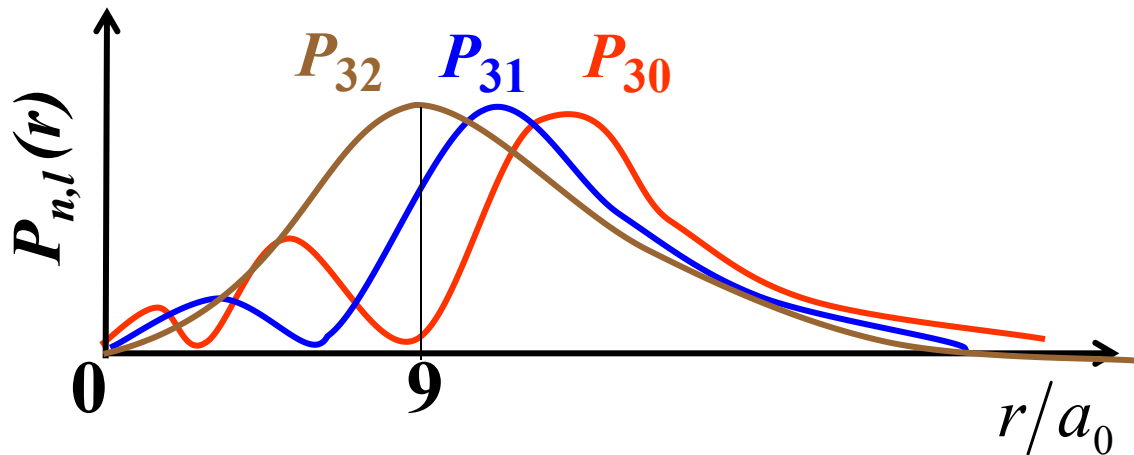
对 $l = 1$ 的电子出现在
 $r = 4a_0 = 2^2 a_0$ 处概率最大

对 $l = 0$ 的电子出现在
 $r = 5a_0$ 处概率最大



$$n = 3, \quad l = 0, 1, 2$$

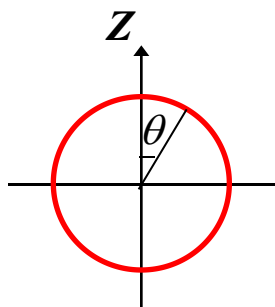
对 $l = 2$ 的电子出
现在 $r = 9a_0 = 3^2 a_0$ 处
概率最大



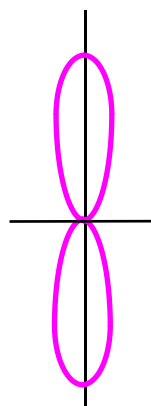
2) 电子的角向概率分布

电子的角分布概率由 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 决定。

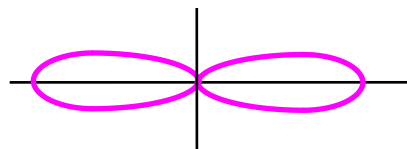
$l=0$



$l=1$

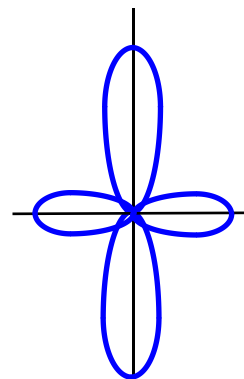


$m_l = 0$

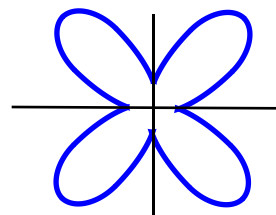


$m_l = \pm 1$

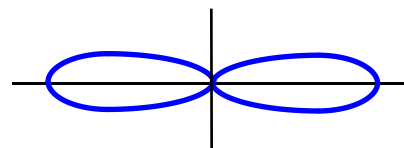
$l=2$



$m_l = 0$



$m_l = \pm 1$



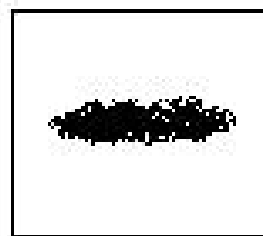
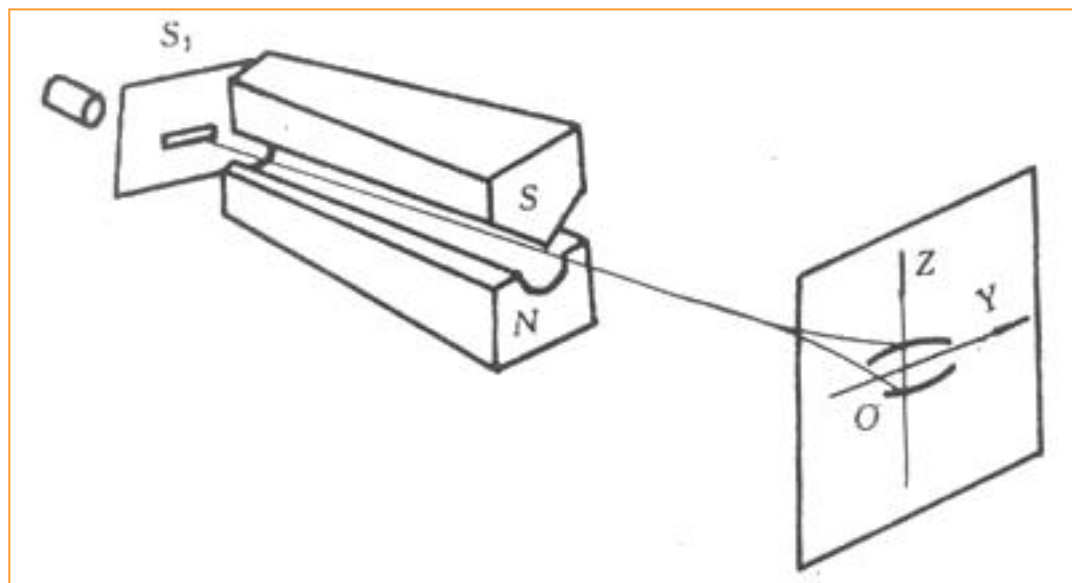
$m_l = \pm 2$

氢原子中电子的角分布

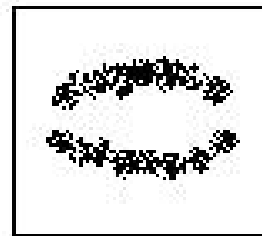
§ 7 电子自旋 四个量子数

一.斯特恩—盖拉赫实验 (17-6)

在非均匀磁场中观察处于 s 态的原子射线束，发现一束分为两束的现象。

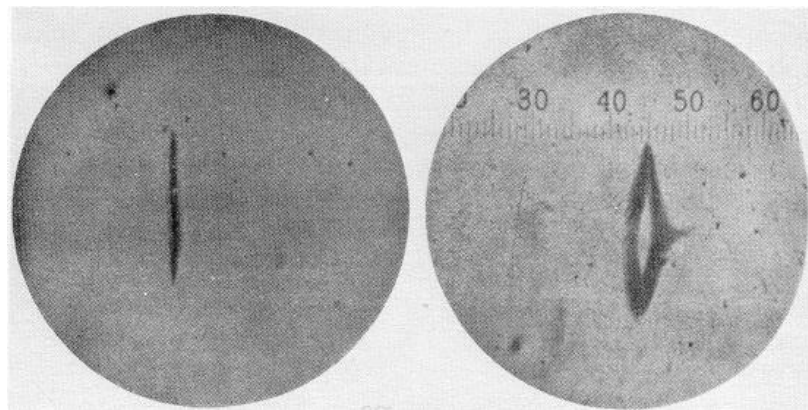


不加
磁场



加了
磁场

斯特恩正在观测



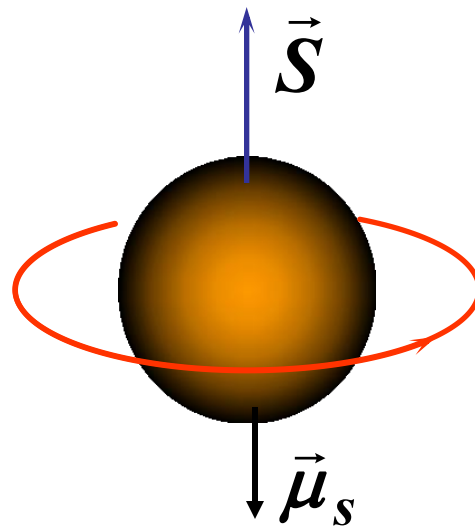
银原子束通过非均匀的磁场时，分裂成了两束

二、电子自旋 (electron spin)

$m_{\text{核}} \gg m_e \rightarrow \vec{\mu}_{\text{核}} \ll \vec{\mu}_e \rightarrow \vec{\mu}_{\text{核}}$ 的影响很小

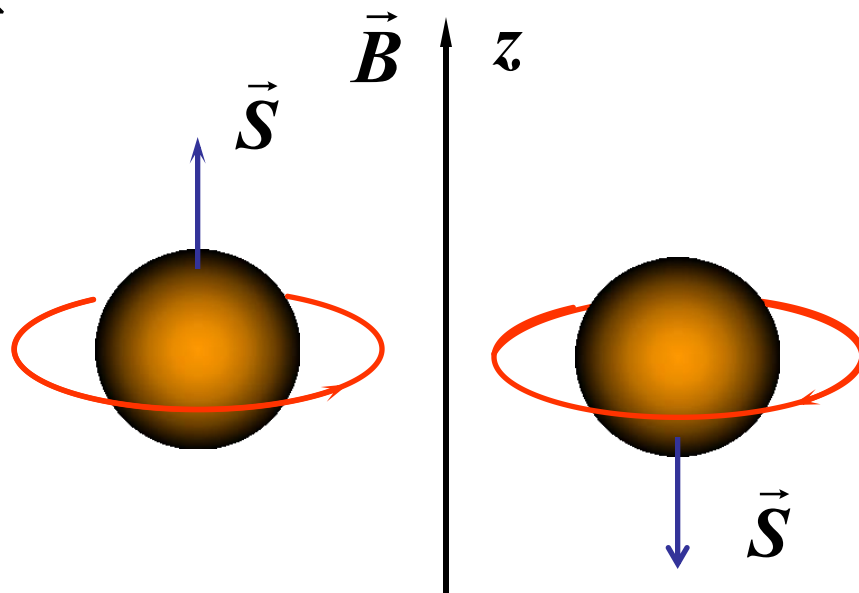
1925年乌伦贝克 (G.E.Uhlenbeck) 和古兹米特 (S. Goudsmit) 根据施 — 盖实验的事实，提出了大胆的假设：电子不是质点，有固有的自旋角动量 \vec{S} 和相应的自旋磁矩 $\vec{\mu}_S$ 。

电子带负电，磁矩的方向和自旋的方向应相反。



相对于外磁场方向 (z)， \vec{S} 有朝上和朝下两种取向。

这一经典图象受到了泡利的责难。



若把电子视为 $r = 10^{-16} \text{ m}$ 的小球，按 $S \sim \hbar$ 估算出的电子表面速度 $> c$ ！

面对按经典图象理解所给出的“荒谬”结果，乌、古二人(当时不到25岁)曾想撤回自旋的论文，

但他们的导师埃伦菲斯特(P.Ehrenfest)鼓励道：

“You are both young enough to allow yourselves some foolishness!”

自旋虽然不能用经典的图象来理解，但仍然和角动量有关。类比轨道角动量的量子化，可给出自旋角动量的量子化：

轨道角动量 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$, $L_z = m_l \hbar$

$$l = 0, 1, 2 \dots (n-1) \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

自旋角动量也应有 $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$, $S_z = m_s \hbar$

s — 自旋量子数, m_s — 自旋磁量子数

类似 m_l 有 $2l+1$ 种取法, m_s 应有 $2s+1$ 种取法。

施 — 盖实验表明: $2s+1=2 \rightarrow s = \frac{1}{2}$

$$\rightarrow m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

自旋量子数

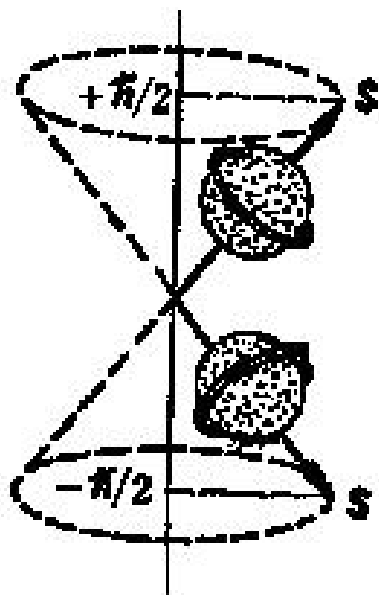
$$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar$$

自旋磁量子数

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

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

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



电子自旋是一种 “内禀” 运动, 不是小球自转。

三、四个量子数

1. **主量子数** $n=1, 2, 3, \dots$, 决定电子在原子中的能量。

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

2. **角(副)量子数** $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$, 决定电子绕核运动的轨道角动量。

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

对多电子原子而言, n 相同而 l 不同的各电子, 其能量值也略有不同

3. **磁量子数** $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm l$ 。决定电子云绕核运动的角动量的空间取向。

$$L_z = m_l \hbar$$

4. **自旋磁量子数** $m_s = \pm \frac{1}{2}$, 决定电子自旋角动量的空间取向。

$$S_z = m_s \hbar$$

§ 8 原子核外电子的壳层结构

根据量子力学理论，原子核外电子的状态由一组 n, l, m_l, m_s 4个量子数惟一确定。计算和实验分析表明：**电子在原子核外的排列与分布服从泡利不相容原理和能量最低原理。**

一、泡利不相容原理

要确定原子中电子的状态需要四个量子数，在同一个原子内不可能有两个或两个以上电子具有相同的状态。即一个原子内任何两个电子不可能有完全相同的一组量子数 (n, l, m_l, m_s) ，也即每一个量子态只能容纳一个电子。

泡利不相容原理反映的这种电子状态的严格的排斥性的物理本质是什么？
至今尚不清楚。

n — 决定主壳层，对应于 $n=1, 2, 3, 4, 5, \dots$

壳层分别称为对应于 K, L, M, N, O, \dots 壳层。

l — 支壳层，对应于 $l=0, 1, 2, 3, \dots$ 支壳层，
用 s, p, d, f, g, h, \dots 表示。

给定 n ， l 可取 $0, 1, 2, 3, \dots, n-1$ 共 n 个值；

给定 l ， m_l 可取 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ，共 $2l+1$ 个值；

给定 n, l, m_l ， m_s 可取 $\pm 1/2$ 共 2 个值；

所以，每一支壳层最多可容纳 $2(2l+1)$ 个电子。

每个壳层最多可容纳电子数

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

每个壳层最多可容纳电子数

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

一般地，主量子数 n 越大的主壳层其能级越高；在同一主壳层内，副量子数 l 越大的支壳层其能级越高。但也有例外。

其理论值与实际值对照表格如下：

主壳层	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>
$Z_n = 2n^2$	2	8	18	32	50	72	98
实际数	2	8	18	32	32	18	8



1945年诺贝尔物理学
奖获得者

—— 泡利

奥地利人

Wolfgang Pauli

1900 — 1958

提出泡利不相容原理

二、能量最小原理：电子优先占据最低能态

电子填充壳层的规律，除要遵守泡利不相容原理外，还要遵守能量最小原理：原子处于正常状态时，每个电子都趋向于占有最低的能级。电子填充壳层按照由低到高的顺序排列。

电子处于某一状态的能量主要由主量子数 n 决定，也要受到角量子数 l 的影响，主量子数相同而角量子数 l 不同的支壳层也具有不同的能量。

一般来说，壳层的主量子数 n 越小，能级越低；同一主壳层中，角量子数 l 越小，能级越低。 l 的影响会使不同的壳层产生位置上的交错。

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4P < 5s \\ < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p \dots\dots$$

物理学的发展与展望

物理学的发展在外部受到社会经济需求的牵引，在内部一直为人类强烈地追求对宇宙和物质的结构和运动的认识所推动。**这两种动力都不会停止，在本世纪将继续推动物理学向前发展。**

在我们面前，还有许多不解之谜，例如：质量是如何产生的？**最基本的物质形态是什么？****四种相互作用力能否统一？**真空的结构和对称性为何？相变和对称性的破缺如何发生？量子力学的相干过程如何产生？**量子力学是最终的理论吗？**宇宙和时空如何起源？**是否存在多个宇宙？**宇宙的结构和发展命运是唯一决定的吗？

数学将为物理理论的发展提供新的工具，而天体将再一次成为检验物理基本理论的场所。由于实验的困难，进程可能不会很快，相信在本世纪，这些问题将能得到明确的回答。