

大学物理

University Physics

华中科技大学物理学院

王宁

ningwang@hust.edu.cn

上节回顾：不确定性关系

$$\Delta x \cdot \Delta P_x \geq h$$

$$\Delta x \cdot \Delta P_x \geq \hbar$$

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

三个都对，量级上是一致的，其中 $\frac{\hbar}{2}$ 是严格推导得到。

参考资料：

1. Principle of Quantum Mechanics (R. Shanker), Chapter 9
2. 知乎 <https://zhuanlan.zhihu.com/p/136381273>

上节回顾：第四节 薛定谔方程

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

自由粒子 $U(\vec{r}) = 0$

---薛定谔方程

三维自由粒子的薛定谔方程

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

一维自由粒子的薛定谔方程

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

算符 (operator) :

$$\vec{p} = -i\hbar \nabla$$

动量算符

$$E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

能量算符

$$E_k = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

动能算符

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r, t)$$

哈密顿量算符

上节回顾：第四节 薛定谔方程

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

---薛定谔方程

若粒子所处的势场不随时间变化 $U(\vec{r}, t) \rightarrow U(\vec{r})$

根据分离变量法，波函数可写成 $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\varphi(t)$

$$i\hbar \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = E\varphi(t)$$

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

---定态薛定谔方程

此方程的解为：

$$\varphi(t) = C e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

E 具有能量的量纲，数值确定

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

$\psi(\vec{r})$ 称为**定态波函数**

上节回顾：第五节 一维定态薛定谔方程的应用

一 一维无限深方势阱

电子处在方势阱 $V(x)$ 中 $V(x) = \begin{cases} 0 & (0 < x < a) \\ \infty & (x \leq 0, x \geq a) \end{cases}$

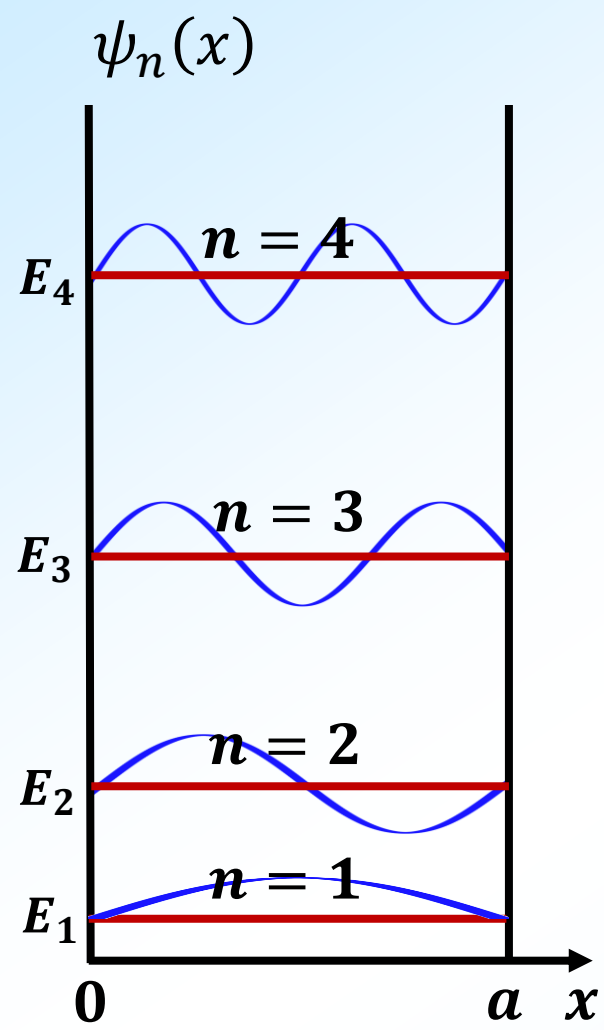
薛定谔方程的解：
$$\psi(x) = \begin{cases} 0 & (x \leq 0, x \geq a) \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x & (0 < x < a) \end{cases}$$

因此，一维无限深势阱中粒子的本征波函数：

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

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

上节回顾：一维无限深势阱的物理图像



$n + 1$ 个节点，
稳定的驻波能级

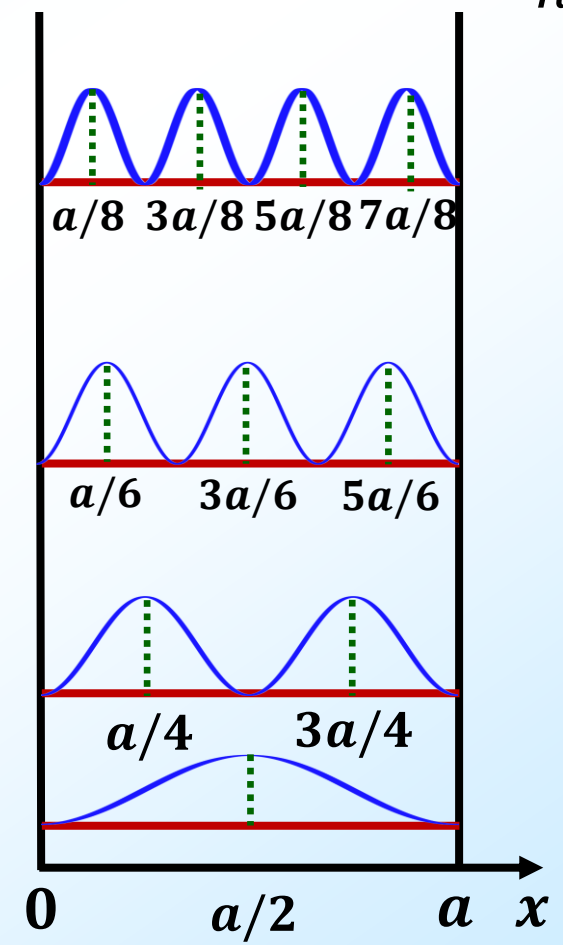
束缚定态对应驻波。驻波波长越短，对应粒子能量越高。

波腹处概率最大，波节处概率为0。

当 $n \rightarrow \infty$ ，粒子在各处出现的几率相同。

量子 \rightarrow 经典

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



例2: 无限深方势阱中粒子如果不是处在由求解薛定谔方程得到的任意一个定态上, 而是处在若干个定态的叠加态, 假设这个叠加态由基态和第一激发态叠加而成, 即

$$\Psi(x, t) = c_1 \Psi_1(x, t) + c_2 \Psi_2(x, t) = \frac{1}{2} \Psi_1(x, t) + \frac{\sqrt{3}}{2} \Psi_2(x, t)$$

求这一状态下粒子的能量值。

解: 将无限深方势阱的本征波函数代入上式

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) e^{-iE_1 t/\hbar} + \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) e^{-iE_2 t/\hbar}$$

粒子既处于 Ψ_1 态, 又处于 Ψ_2 态。

对叠加态的测量会引起塌缩,

测量结果为 Ψ_1 态的概率为 $P_1 = |c_1|^2 = 1/4$ 测到的能量为 E_1

测量结果为 Ψ_2 态的概率为 $P_2 = |c_2|^2 = 3/4$ 测到的能量为 E_2

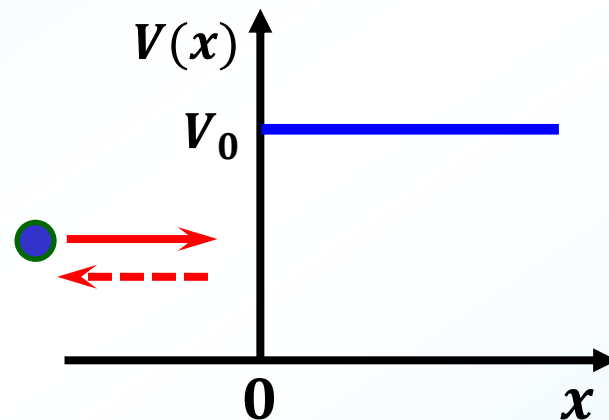
多次测量得到能量的平均值为: $\bar{E} = \frac{1}{4} E_1 + \frac{3}{4} E_2$

第五节 一维定态薛定谔方程的应用

二 一维势垒 隧道效应 (tunneling effect)

1. 梯形势垒

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0) \\ V_0 & (x \geq 0) \end{cases}$$



经典力学：若从左边入射粒子的动能

$$E_k < V_0$$

则粒子无法穿过势垒，会被反弹回去。

量子力学：求解定态薛定谔方程

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

$$x \geq 0 \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V_0\psi(x) = E\psi(x)$$

回顾：一维自由粒子的薛定谔方程

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

分离变量法

$$\Psi_E(x, t) = C \Phi_E(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

定态薛定谔方程

$$E \Phi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Phi(x) \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{p_x^2}{\hbar^2}$$
$$\Phi''(x) + k^2 \Phi(x) = 0$$

$$\Phi(x) = A \cos kx + B \sin kx = A e^{-ikx} + B e^{ikx}$$

通解

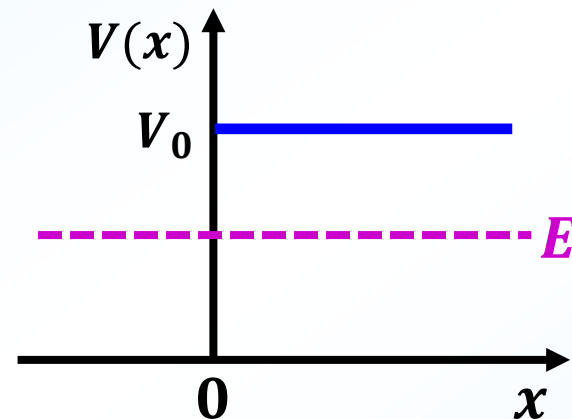
$$\Psi_E(x, t) = A e^{\frac{i}{\hbar}(-p_x t - E t)} + B e^{\frac{i}{\hbar}(p_x t - E t)}$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} A = 0 & \Psi_E(x, t) = B e^{\frac{i}{\hbar}(p_x t - E t)} \quad x \text{正向平面波} \\ B = 0 & \Psi_E(x, t) = A e^{\frac{i}{\hbar}(-p_x t - E t)} \quad x \text{负向平面波} \end{array} \right.$$

考虑入射粒子的能量 $E < V_0$

$$x < 0 \quad \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + k^2\psi(x) = 0 \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$x \geq 0 \quad \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} - q^2\psi(x) = 0 \quad q^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}$$

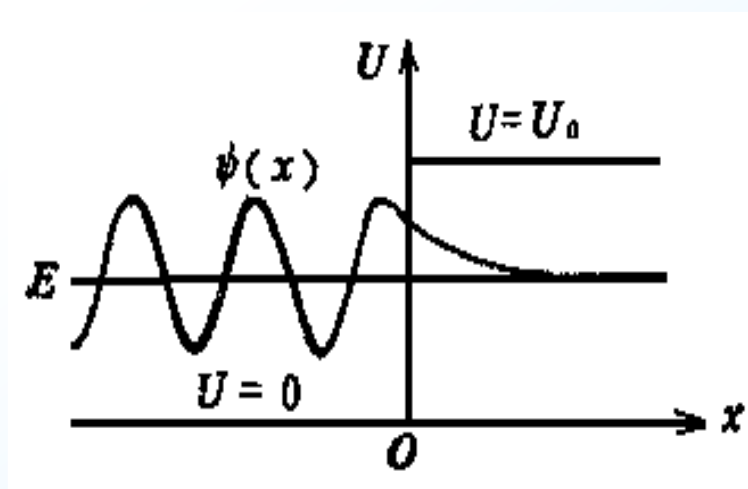


方程的通解为：

注意方程中的正负号

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & (x < 0) \\ Ce^{-qx} & (x \geq 0) \end{cases}$$

振动解
衰减解



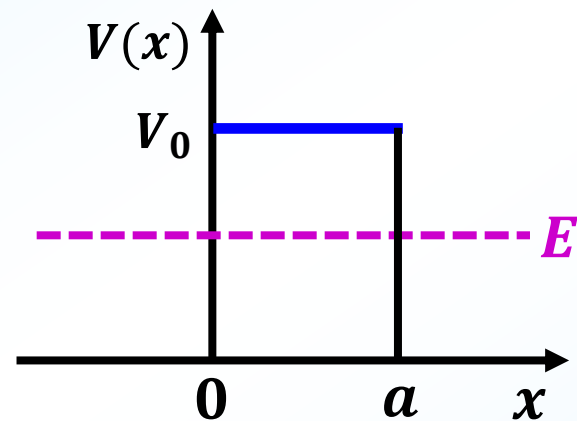
方程中的参数可由归一化条件和波函数连续条件确定。

粒子在 $x > 0$ 时的概率密度 $\rho(x) = |\psi(x)|^2 = C^2 e^{-2qx} > 0$

粒子有一定概率穿入势垒。

2. 隧道效应

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0, x > a) \\ V_0 & (0 \leq x \leq a) \end{cases}$$



1. 分区列能量本征方程：

$$x < 0 \text{ 及 } x > a \quad \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + k^2\psi(x) = 0 \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$0 \leq x \leq a \quad \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} - q^2\psi(x) = 0 \quad q^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}$$

方程的通解为：

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + Re^{-ikx} & (x < 0) \\ Ae^{-qx} + Be^{qx} & (0 \leq x \leq a) \\ Se^{ikx} & (x > a) \end{cases}$$

隧道效应

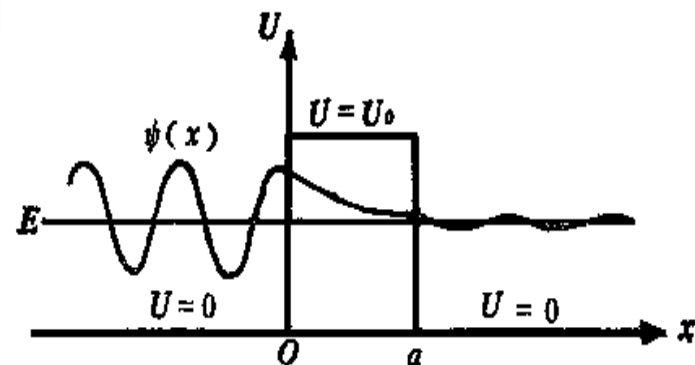
入射波

反射波

阱壁多次反射

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + Re^{-ikx} & (x < 0) \\ Ae^{-qx} + Be^{qx} & (0 \leq x \leq a) \\ Se^{ikx} & (x > a) \end{cases}$$

透射波



1). 势垒左侧($x < 0$)的振动曲线是与粒子对应的物质波的入射波与反射波的合成。两列波互相干涉，形成**驻波条纹**。

2). 势垒中($0 \leq x \leq a$)概率密度逐渐衰减。

衰减速率取决于势垒的高度 V_0

3). 势垒右侧($x \geq a$)只有透射波，概率密度保持不变。

$$T = \frac{|Se^{ikx}|^2}{|e^{ikx}|^2} = |S|^2$$

穿透概率不为零

——隧道效应(隧穿效应)

隧道效应特点

能量低于势垒高度($E_k < V_0$)的粒子**有一定几率**穿透势垒。

这与经典力学的结论完全相反。

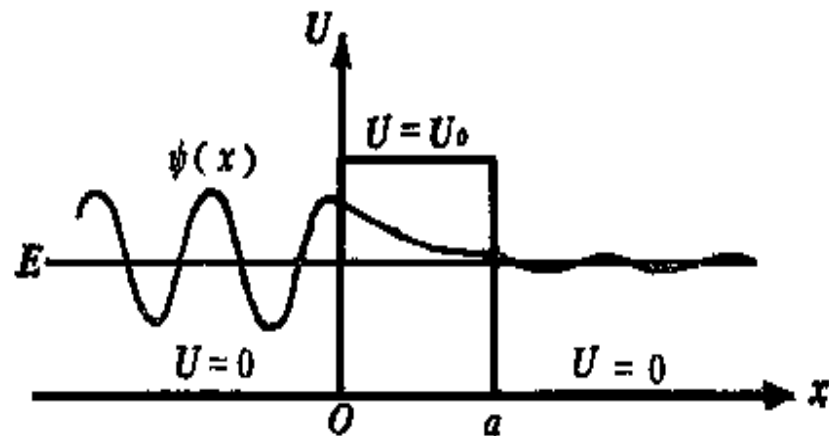
崂山道士穿墙术？

穿透几率：对于势垒的高度和宽度十分敏感，尤其是对宽度是指数衰减依赖。

$$T \approx e^{-2qa} \quad q = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

$$T \propto e^{-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}}$$

应用：精密测量



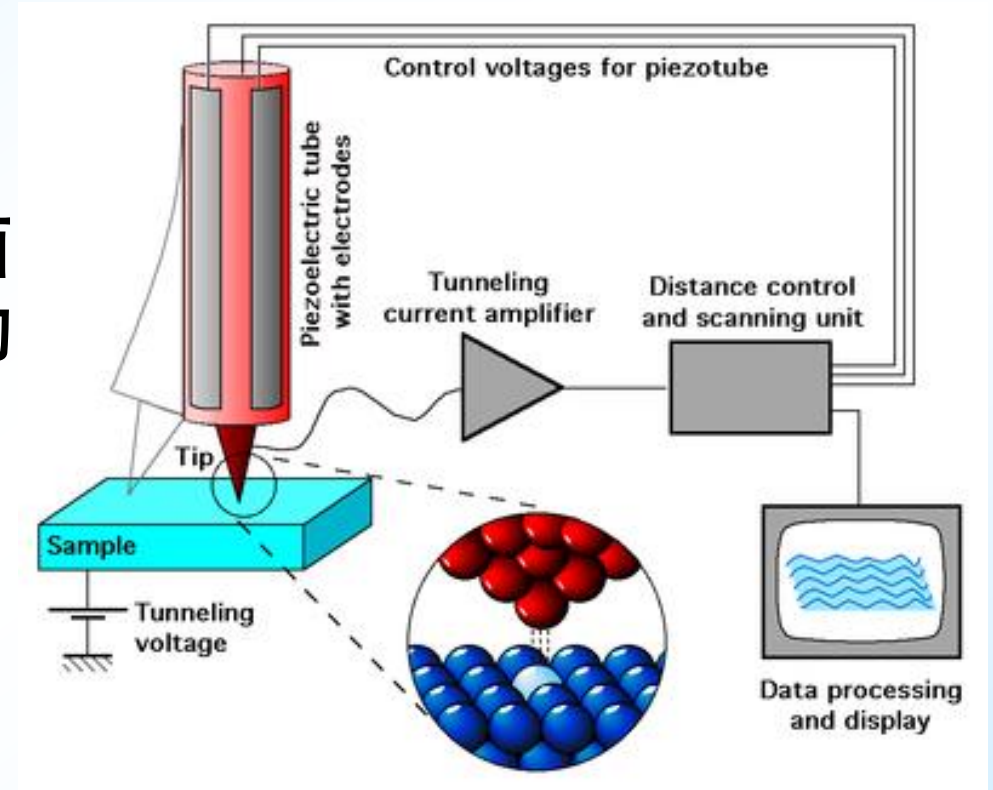
3. 扫描隧道显微镜 (STM, Scanning Tunneling Microscopy)

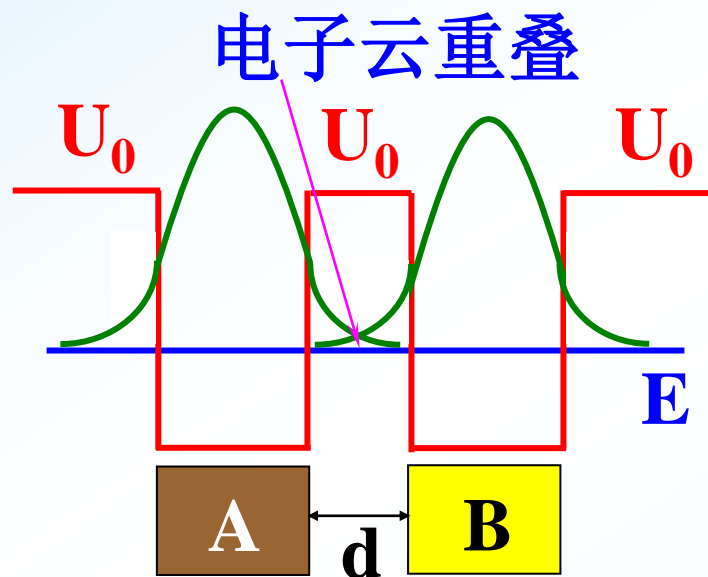
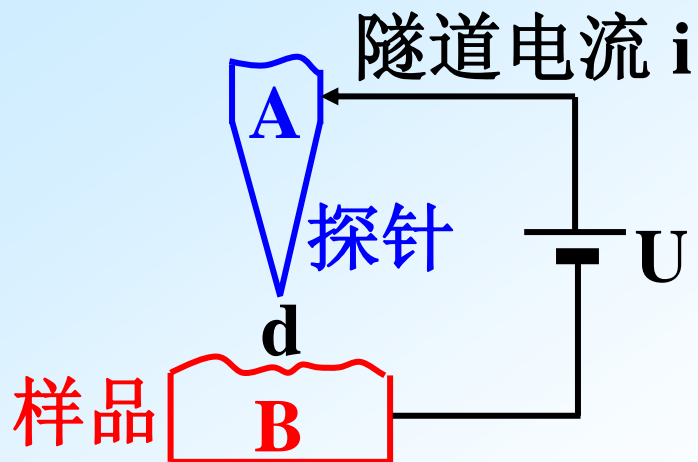
电子：穿透表面势垒

探针：通过隧穿电流探查表面电子云密度，从而探知物体的表面结构。

分辨本领： $10^{-10}m$

还可以用来精细的操控原子





$$T \propto e^{-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}}$$

$$i \propto U e^{-A\sqrt{\phi} d}$$

A — 常量

ϕ — 样品表面平均势垒高度 ($\sim \text{eV}$)

$$d \sim 1\text{nm} \quad (10\text{\AA})$$

d 变 \rightarrow i 变,
反映表面情况。



Ernst Ruska



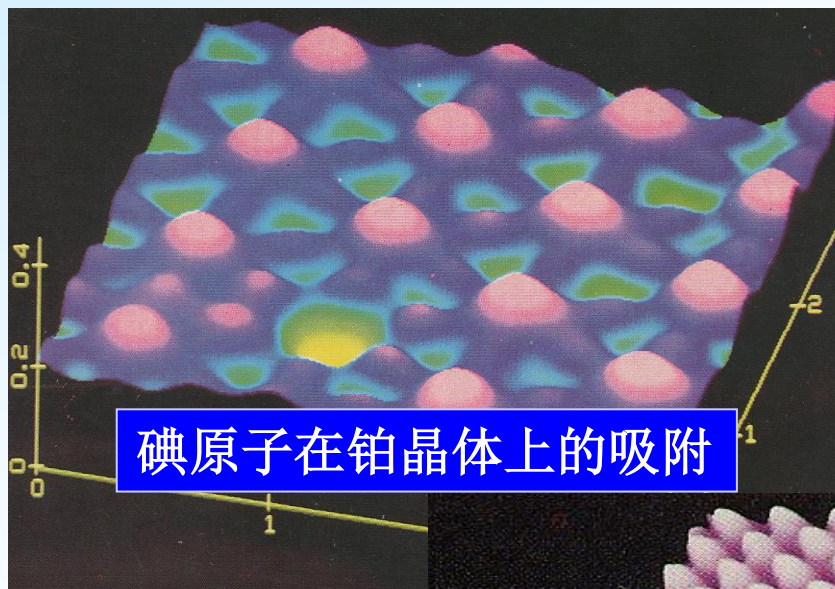
Gerd Binnig



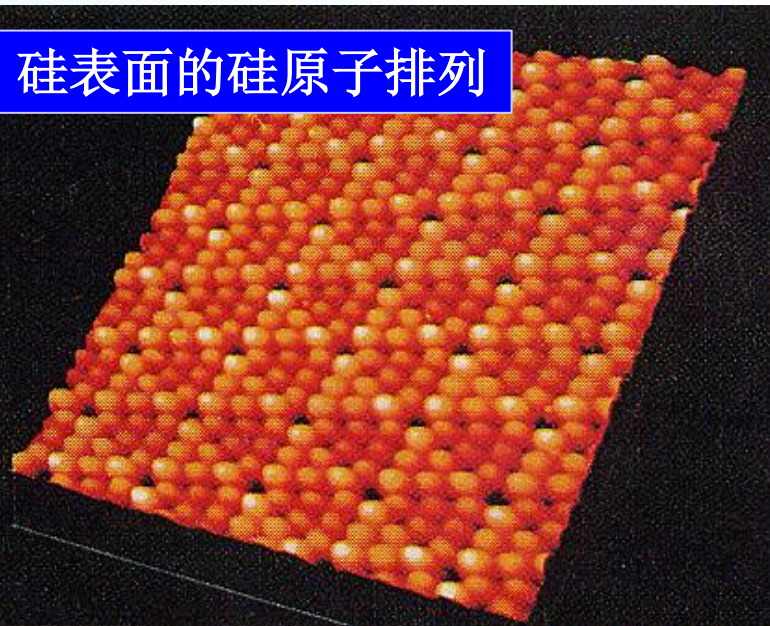
Heinrich Rohrer

The Nobel Prize in Physics 1986 was divided, one half awarded to Ernst Ruska "*for his fundamental work in electron optics, and for the design of *the first electron microscope", the other half jointly to Gerd Binnig and Heinrich Rohrer "*for their design of *the scanning tunneling microscope**".**

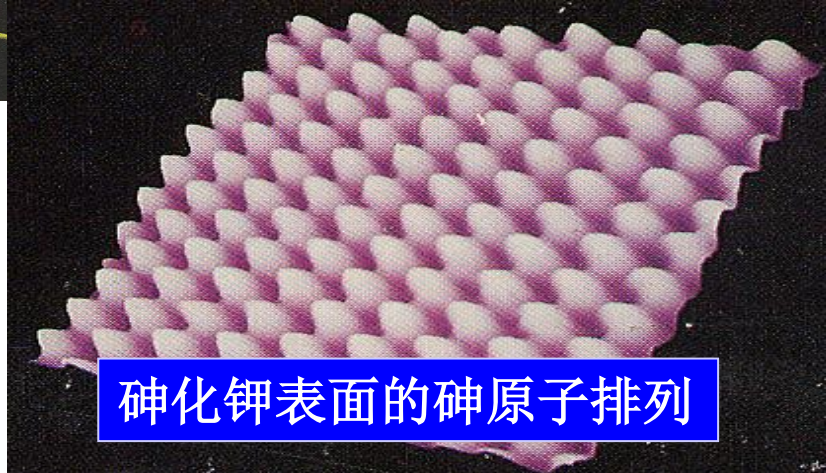
观看原子

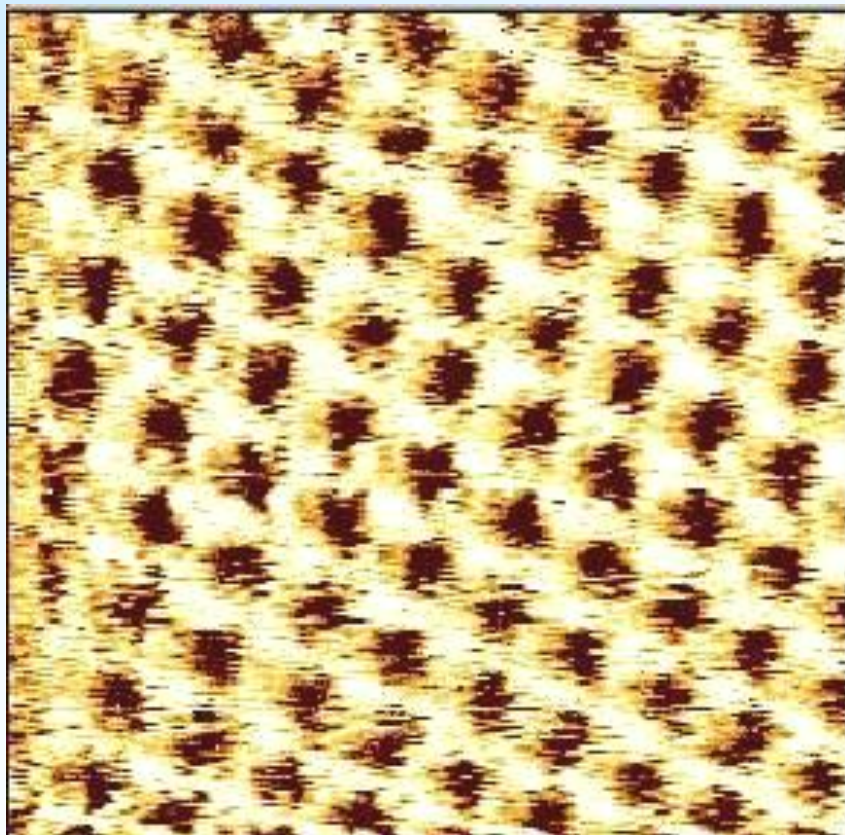


硅表面的硅原子排列

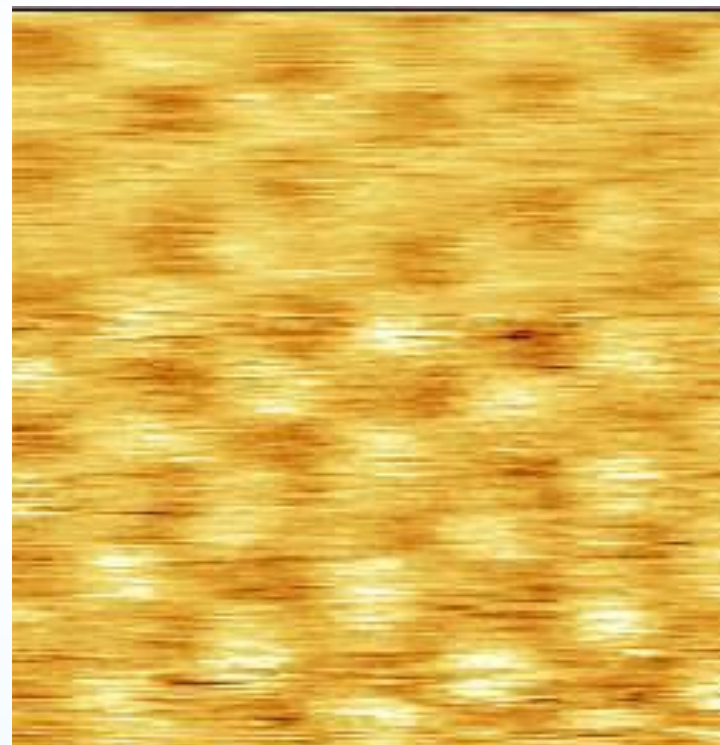


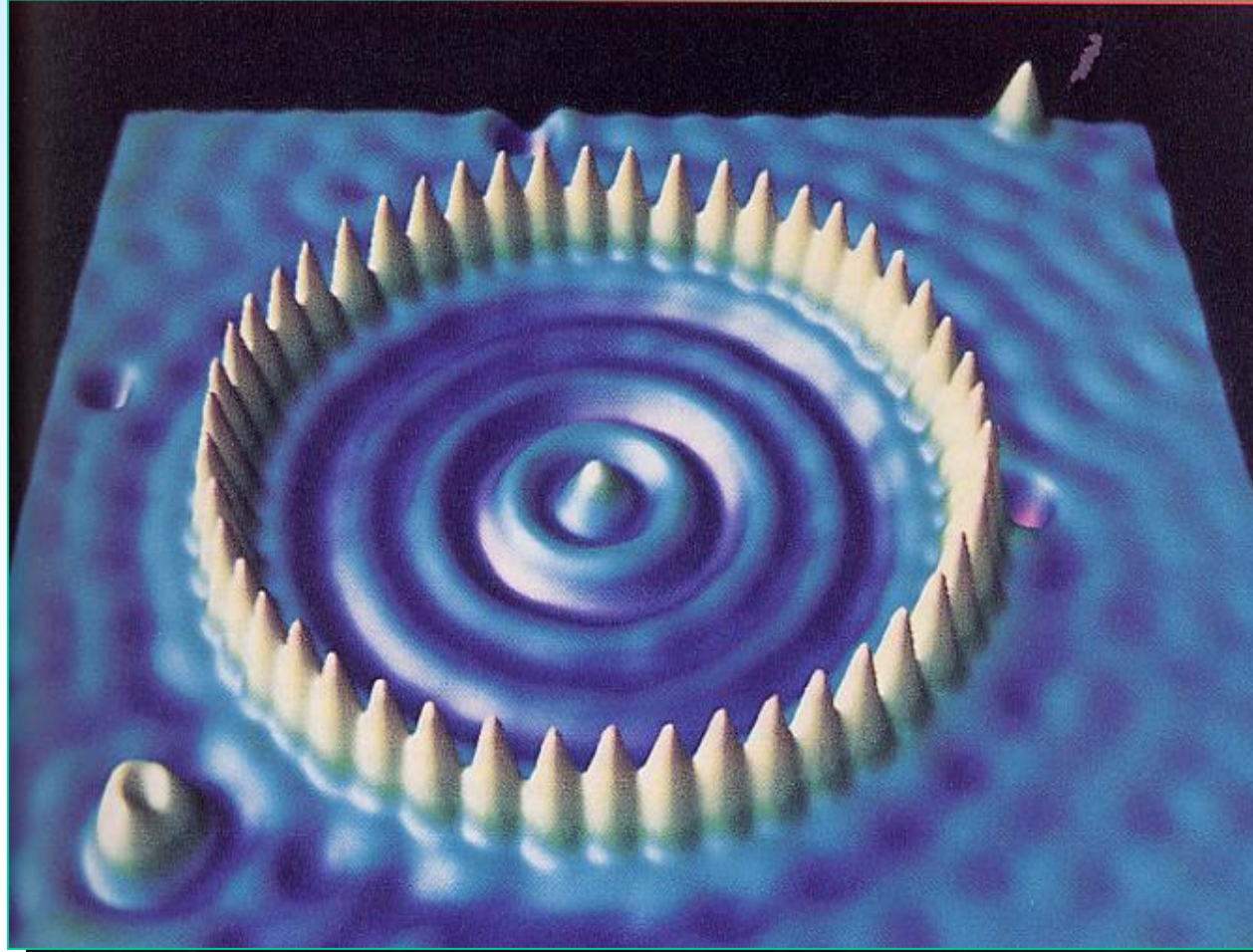
砷化钾表面的砷原子排列





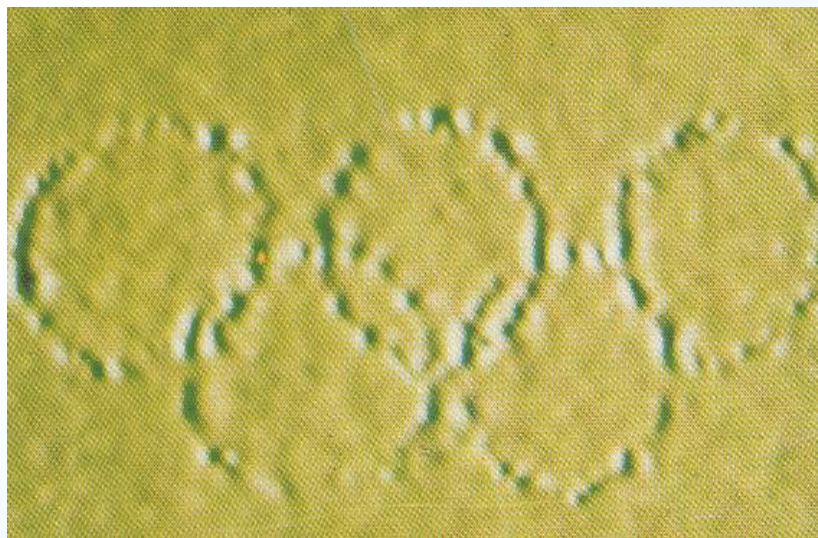
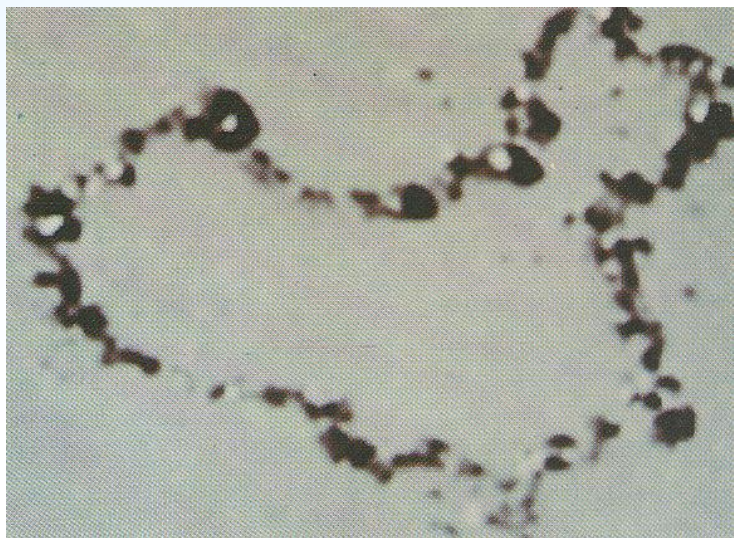
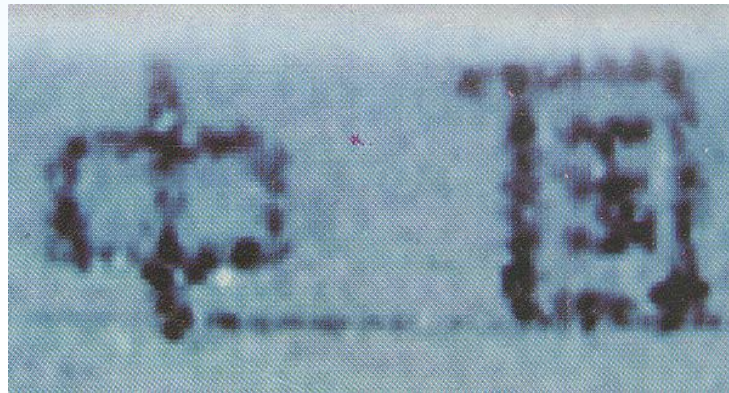
石墨晶体表面原子的STM照片





48个铁原子形成“量子围栏”

移动原子



三 一维谐振子

微观的一维谐振子的势能 $V(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$

定态薛定谔方程为

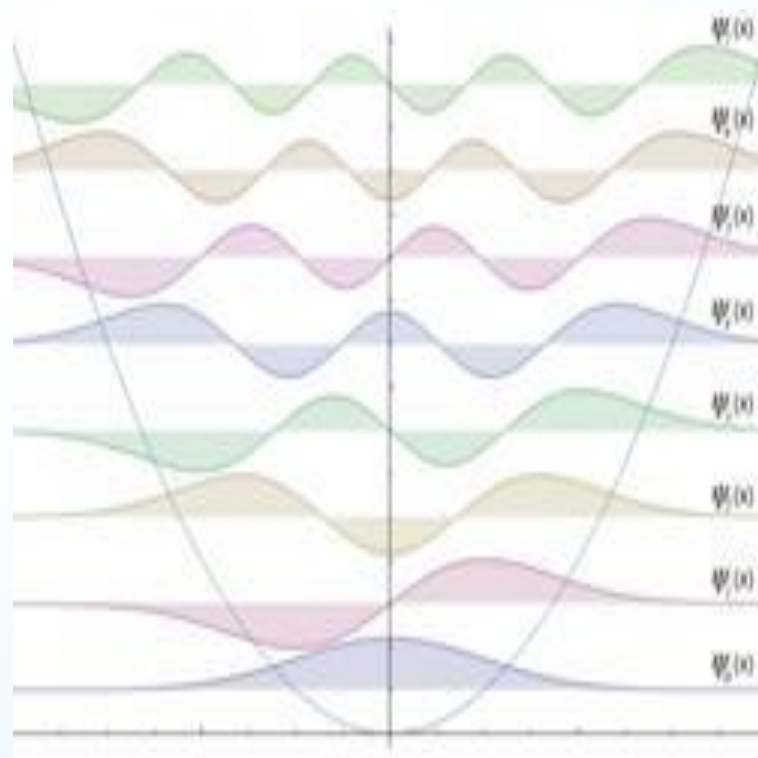
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\right)\psi(x) = E\psi(x)$$

求解过程省略，能量本征值为：

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

1). 谐振子的能量是量子化的，相邻能级间隔为 $h\nu$ 。（普朗克能量子）

2). 系统最小能量不为零。



第六节 氢原子问题

一 氢原子的定态

氢原子核外电子在核电荷的势场中运动

$$V(\vec{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{中心力场问题}$$

氢原子的定态薛定谔方程

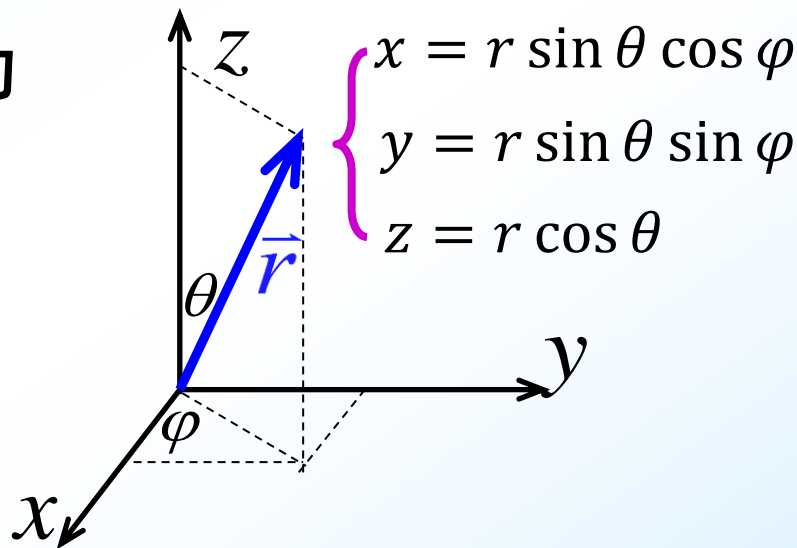
$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi(\vec{r}) = 0$$

将方程改用球坐标表示：

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

方程形式虽然十分复杂，但是可以分离变量。

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

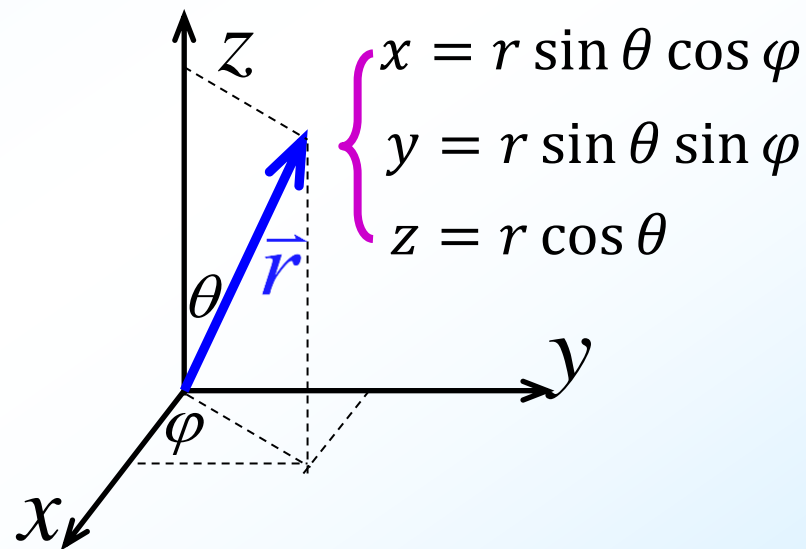


$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2}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

在球坐标中分离变量

$$\psi(\vec{r}) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

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



$R(r)$

径向波函数

$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$

角向波函数

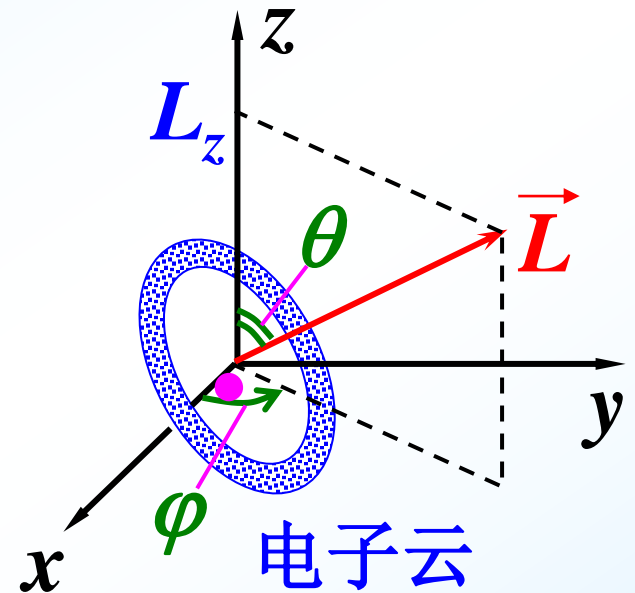
求解氢原子方程，可得电子的波函数特征。

角动量平方算符 — 代表角动量大小

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

角动量在 z 轴投影 — 代表角动量取向

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$



$Y_{lm}(\theta, \phi)$ 是 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 的共同本征波函数

对波函数应用标准化条件得到如下量子化结论：

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

$$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

氢原子问题结果

1. 能量的量子化

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad \textcolor{red}{n}: \text{主量子数 (能量量子数)}$$

$$n = 1 \quad E_1 = -13.6\text{eV} \quad \text{和波尔理论的结果一致。}$$

但量子力学已经放弃了轨道的概念，转而使用波函数这样概率的描述。

2. 角动量量子化(电子轨道角动量大小的量子化)

电子具有动量，因此对于坐标原点(原子核)就有角动量

$$L = \sqrt{\ell(\ell + 1)}\hbar \quad \ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad \text{共}\textcolor{red}{n}\text{个值} \quad \textcolor{blue}{\ell}: \text{角量子数}$$

玻尔理论中角动量量子化表达式: $L = n\hbar \quad (n = 1, 2, \dots)$

玻尔理论与量子力学在此问题上的异同:

相同: 电子运动的能量，角动量都是量子化的。

差异: 轨道意义的丧失和角动量的量子化形式。

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

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

n : 主量子数

玻尔理论

$L = mvr$ 对应着轨道

L 的取值和 **E_n** 的数值都由主量子数 **n** 决定

n 的取值没有限制

$$n \geq 1$$

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

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

ℓ : 角量子数

量子力学

$L = \sqrt{\ell(\ell + 1)}\hbar$ 无轨道存在

L 的取值和 **E_n** 的数值分别由角量子数 **ℓ** 和由主量子数 **n** 决定

n 一定时, **ℓ** 的取值有限制

$0 \leq \ell \leq n - 1$ **ℓ** 只能取 **n** 个值

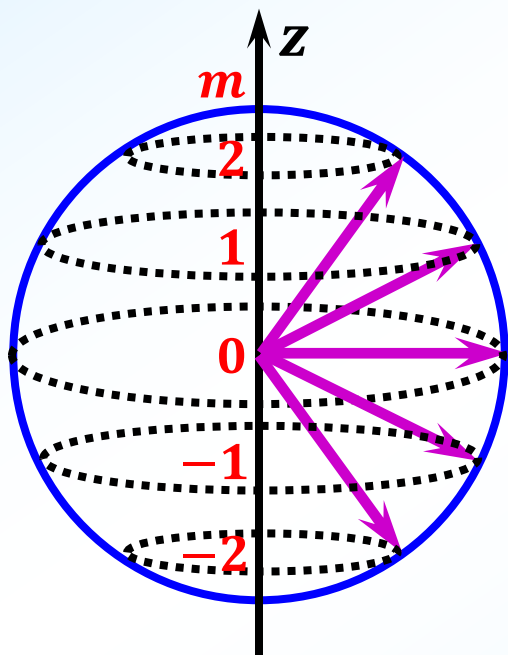
3. 角动量的空间量子化

$$\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \lambda \Theta \sin^2 \theta = m^2 \Theta \quad -i\hbar \frac{d}{d\varphi} \Phi = m\hbar \Phi$$

求解第三个方程可知，处于定态的氢原子中电子的角动量在空间的取向不是任意的，只能取一些特定的方向。

这些方向确定的原则：角动量在z轴上的投影，只能取整数。

$$L_z = m_\ell \hbar \quad m_\ell = 0, \pm 1, \dots, \pm \ell \quad \textcolor{red}{m_\ell}: \text{磁量子数}$$



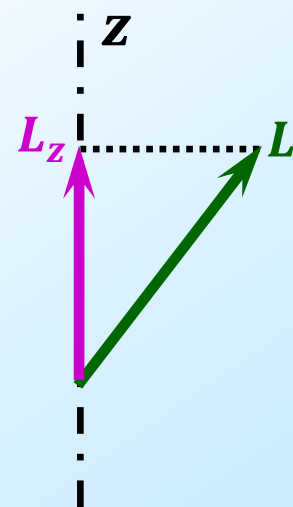
对于确定的 ℓ ， m 有 $2\ell + 1$ 个值

例： $\ell = 2$ 的电子

角动量为： $L = \sqrt{\ell(\ell + 1)}\hbar = \sqrt{6}\hbar$

被允许的取向：

$m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2$ --- 共 5 个取向



例：画出 $n = 3$ 时，电子角动量的空间量子化情形。

解： $n = 3$ 时， ℓ 可能的取值为 $\ell = 0, 1, 2$

当 $n = 3, \ell = 0$ 时，

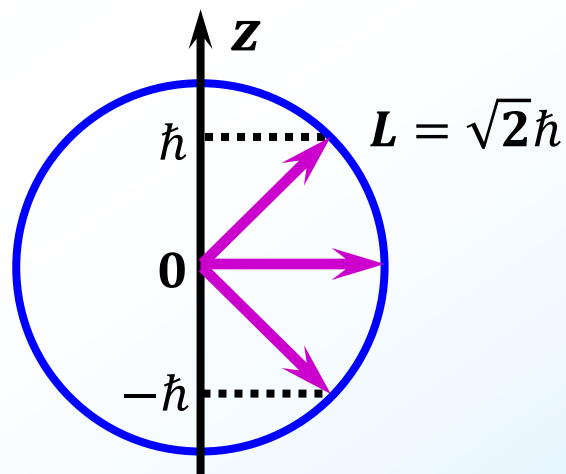
$$L = \sqrt{\ell(\ell + 1)}\hbar = 0$$

当 $n = 3, \ell = 1$ 时，

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

$$L_z = m_\ell \hbar$$

$$m_\ell = 0, \pm 1$$

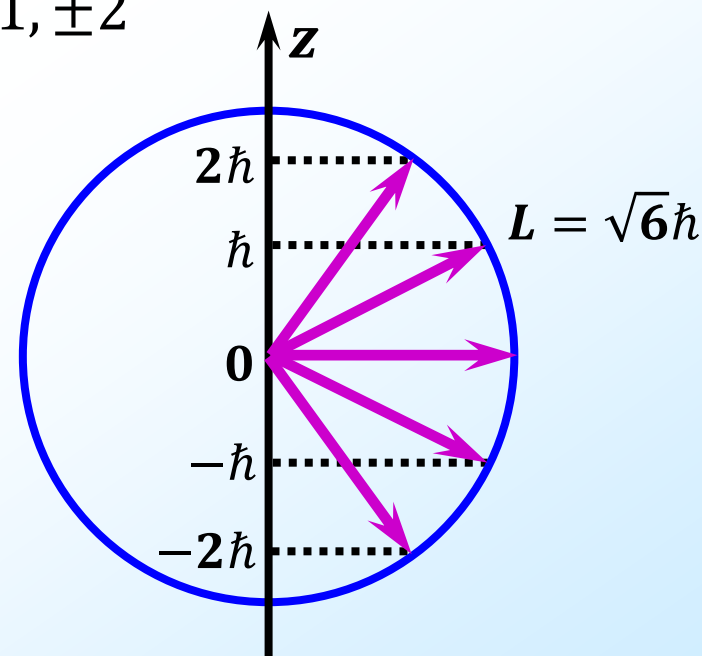


当 $n = 3, \ell = 2$ 时，

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

$$L_z = m_\ell \hbar$$

$$m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2$$



小结

氢原子中电子的稳定状态用一组三个量子数来描述

1). 主量子数 n

表示氢原子的能量状态

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

$$(n = 1, 2, \dots)$$

2). 角量子数 ℓ

表示角动量的量子化

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

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

3). 磁量子数 m_ℓ

表示角动量的空间量子化

$$L_z = m_\ell \hbar$$

$$(m_\ell = 0, \pm 1, \dots, \pm \ell)$$

其中，角量子数不同的电子分别被称为：

$$\ell = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$$

$s \quad p \quad d \quad f \quad g \quad h$

4. 电子的波函数和空间几率分布

定态薛定谔方程的解表为：

$$\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$$

角向函数，与 θ 、 φ 及角量子数 l 和轨道磁量子数 m_l 有关。

径向函数，与 r 及主量子数 n 和角量子数 l 有关。

电子空间概率密度分布：

$$\rho_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = |\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)|^2 = |R_{nl}(r)|^2 \cdot |Y_{lm_l}^m(\theta, \varphi)|^2$$

为电子在核外 r, θ, φ 处单位体积出现的概率。

球坐标体积元： $dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = r^2 dr d\Omega$

归一化条件：

(θ, φ) 方向立体角

$$\int_0^\infty R_{nl}^2(r) r^2 dr \int_0^\pi \Theta_{lm_l}^2(\theta) \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} \Phi_{m_l}^*(\varphi) \Phi_{m_l}(\varphi) d\varphi = 1$$

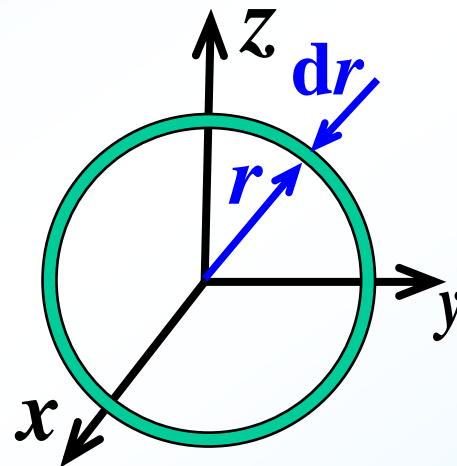
上式中径向积分等于1，同时角部分的积分也必须归一。

$$|R_{nl}(r)|^2 \cdot |Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

1. 径向几率

在半径 r 到 $r + dr$ 的球壳内找到电子的概率：

$$\begin{aligned} \rho_{nl}(r)dr &= R_{nl}^2(r)r^2dr \int_0^\pi \Theta_{lm_l}^2(\theta) \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} \Phi_m^* \Phi_m d\varphi \\ &= R_{nl}^2(r)r^2dr \end{aligned}$$



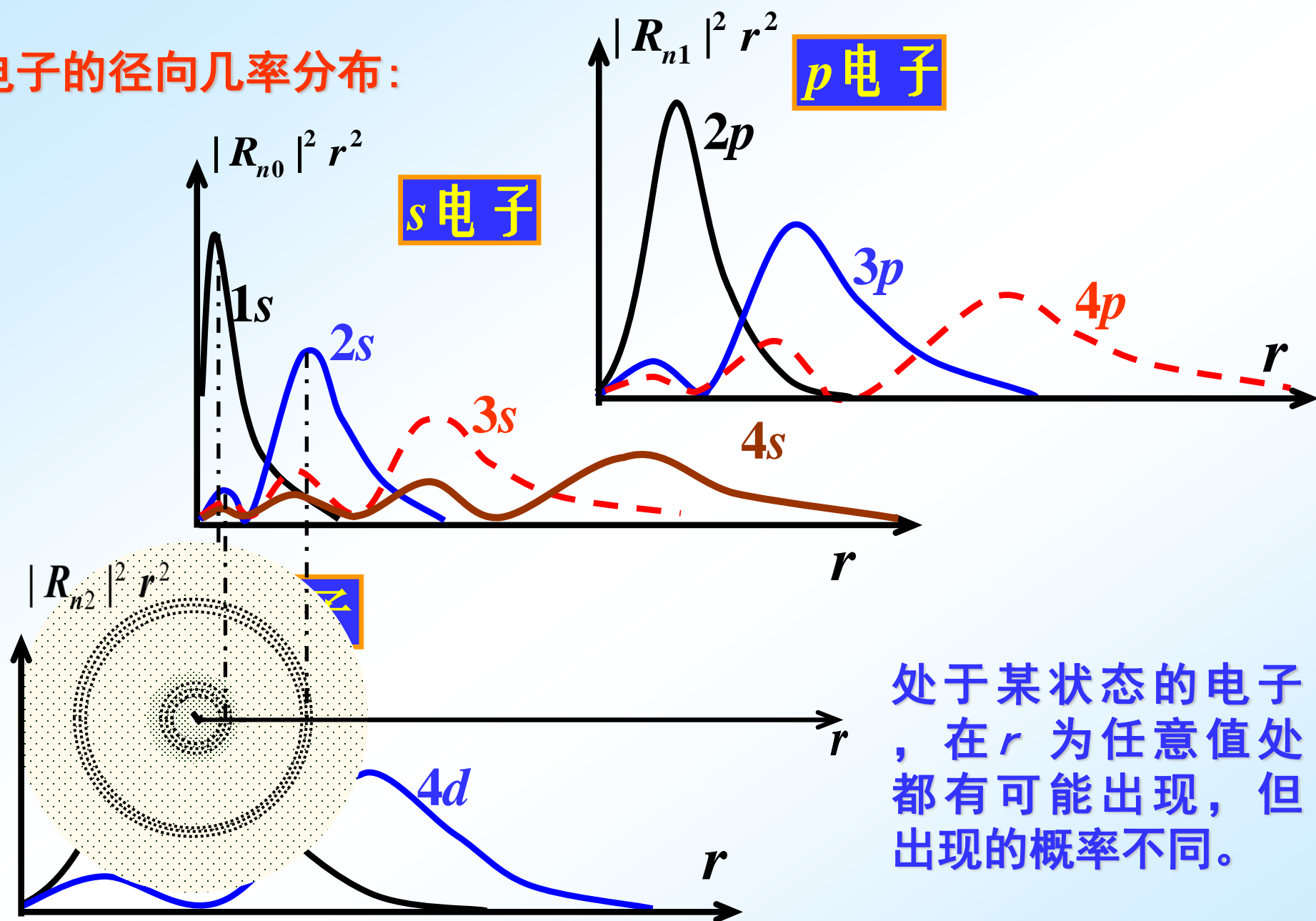
$$\text{径向概率密度: } \rho_{nl}(r) = R_{nl}^2(r)r^2$$

将角量子数不同的电子分别称为 s, p, d, f, g, \dots 电子：

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \dots$$

$$s, p, d, f, g, h$$

电子的径向几率分布：



处于某状态的电子，在 r 为任意值处都有可能出现，但出现的概率不同。

2. 角向概率

$$d\Omega = \sin \theta \cdot d\theta d\varphi$$

电子在 (θ, φ) 附近的立体角 $d\Omega$ 的概率：

$$\begin{aligned}\rho_{lm_l}(\theta, \varphi) d\Omega &= \int_0^\infty R_{nl}^2(r) r^2 dr \cdot Y_{lm_l}^2(\theta, \varphi) d\Omega \\ &= Y_{lm_l}^2(\theta, \varphi) d\Omega = \left| \Theta_{lm_l} \right|^2 \left| \Phi_{m_l} \right|^2 d\Omega = \frac{1}{2\pi} \left| \Theta_{lm_l} \right|^2 d\Omega\end{aligned}$$

与 φ 无关，图形为绕 z 轴旋转对称的立体图

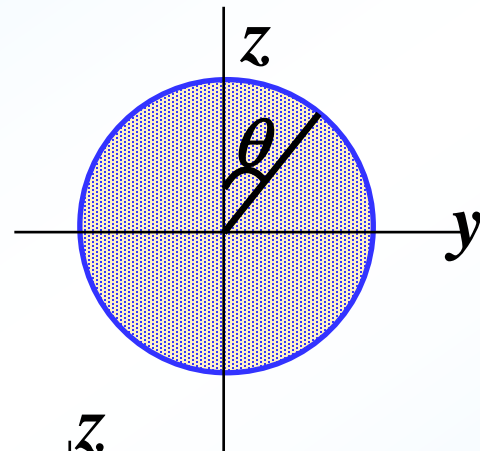
径向、角向概率综合形成概率云（电子云）。

几个 θ 方向的波函数及角向概率分布

s 电子

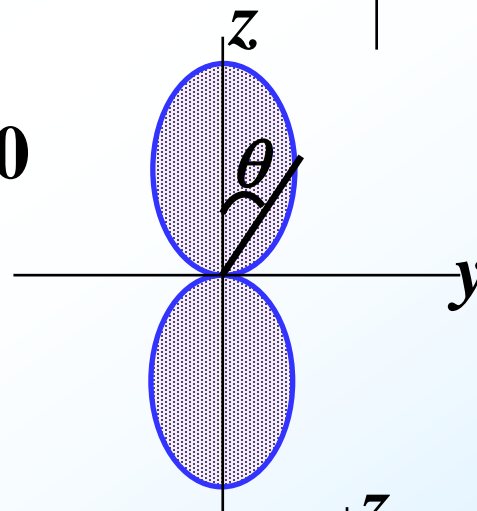
$$\Theta_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad l=0, m_l=0$$

l, m_l 无节点



$$\Theta_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad l=1, m_l=0$$

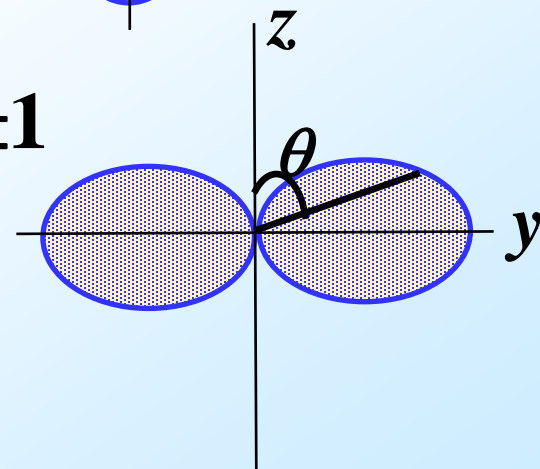
$\theta = \frac{\pi}{2}$ 处有一个节点

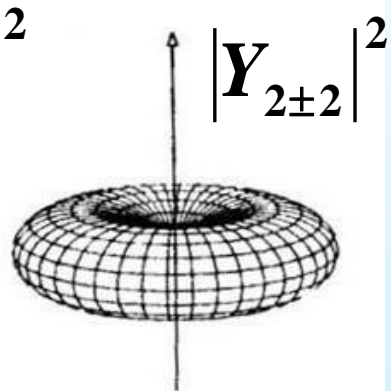
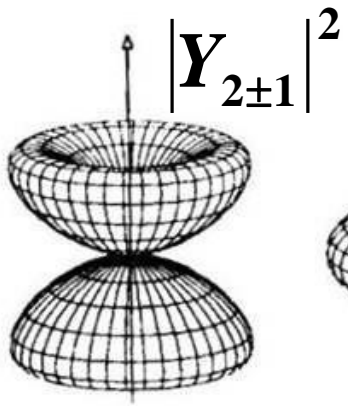
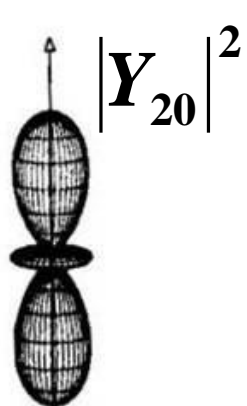
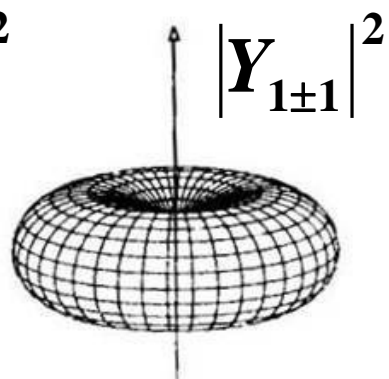
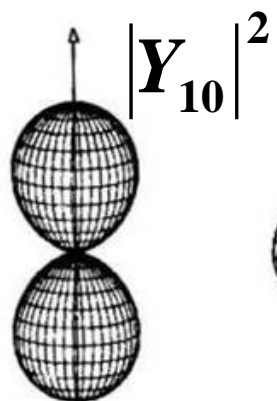
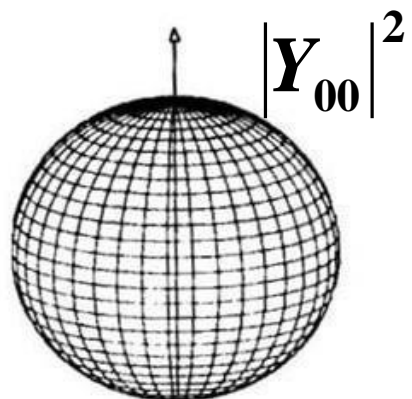


$l=1$
p 电子

$$\Theta_{1,\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \quad l=1, m_l = \pm 1$$

$\theta=0$ 或 π 处有节点





综上所述，描述氢原子的运动状态的波函数为：

$$\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$$

它可用三个量子数 n, l, m_l 完全确定。

✧ **主量子数** $n = 1, 2, 3 \dots$ 决定电子的能量

$$E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

✧ **角量子数** $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ 决定电子轨道角能量

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

✧ **轨道磁量子数** $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$ 决定轨道角动量的空间取向

$$L_z = m_l\hbar$$

例：氢原子态电子波函数的径向部分为：

$$R_{2p}(r) = \frac{1}{(2a_0)^{3/2}} \frac{r}{\sqrt{3}a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \quad (\text{式中 } a_0 \text{ 为玻尔半径})$$

计算在 $r \rightarrow r + dr$ 的球壳内 $2p$ 电子出现的几率密度。

解：

$$w_{2p}(r) = |R_{2p}(r)|^2 r^2 = \frac{r^4}{24a_0^5} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

计算几率密度最大的位置

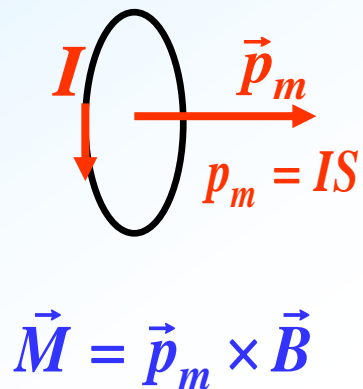
$$\frac{dw_{2p}(r)}{dr} = 0 \quad \longrightarrow \quad r = 4a_0 \quad \because \quad \left. \frac{d^2w_{2p}(r)}{dr^2} \right|_{r=4a_0} < 0$$

$\therefore r = 4a_0$ 时几率密度最大，恰好对应第二玻尔半径。

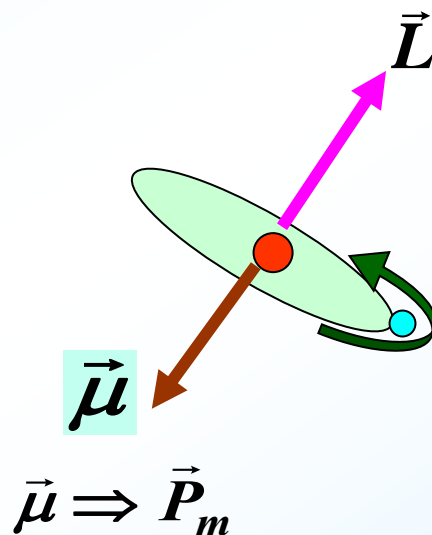
第七节 电子自旋

一 斯特恩-盖拉赫实验

根据电磁理论



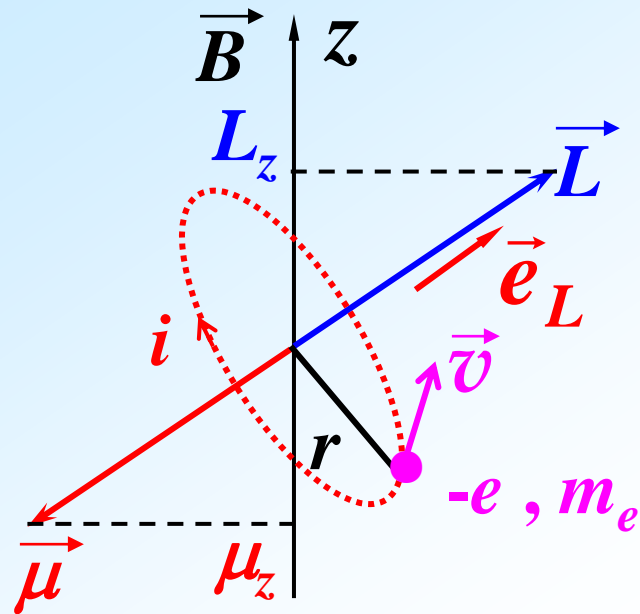
原子的磁矩



可以证明

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m} \vec{L}$$

1、角动量和磁矩的关系



$$\vec{L} \rightarrow \vec{\mu}$$

$$\begin{aligned}\vec{\mu} &= IS\vec{e}_L \\ &= \frac{-v}{2\pi r} \cdot e \cdot \pi r^2 \cdot \vec{e}_L = \frac{evr}{2} \vec{e}_L = \frac{-e}{2m_e} \vec{L}\end{aligned}$$

$$\mu_z = \frac{-e}{2m_e} L_z = \frac{-e}{2m_e} \cdot m\hbar = -\frac{e\hbar}{2m_e} \cdot m$$

令 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$ — 玻尔磁子
Bohr magneton

$$\mu_z = -\mu_B \cdot m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

— 电子轨道磁矩的取向是量子化的

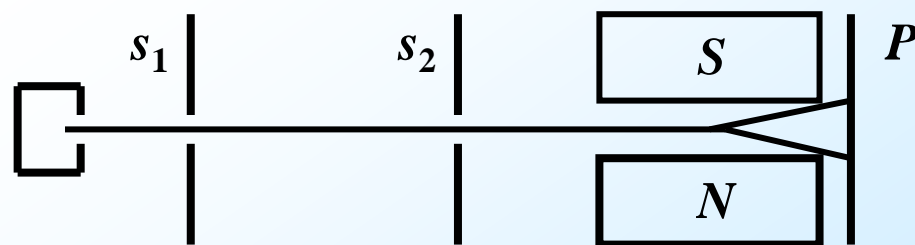
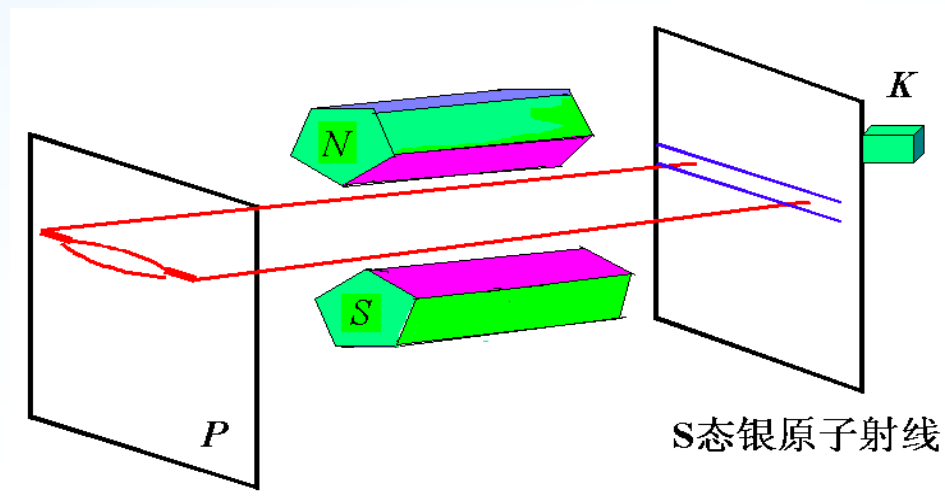
2、磁矩在磁场中受力

根据电磁学中的结论，磁矩在磁场中的能量 $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$

在非均匀的磁场中，磁矩为 μ 的磁偶极子将受到外磁场的力的作用，其大小和方向为

$$F_i = \vec{\mu} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial i} \quad i = x, y, z$$

3、斯特恩-盖拉赫实验



实验的难点在于实现在小范围内高度变化的磁场

实验中磁场只有z方向的分量，也只在z方向变化。因此电子受力也只沿z方向。

$$F_z = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

根据量子力学，角动量 L 在空间是量子化的，因而磁矩 μ 也是空间量子化的，有一定的空间指向。

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m} \vec{L}$$

电子在z方向的受力也应该是一些特定的值。

斯特恩使用处于 s 态的银(Ag)原子。

$$\ell = 0 \quad L = \sqrt{\ell(\ell + 1)}\hbar$$

原子的轨道磁矩

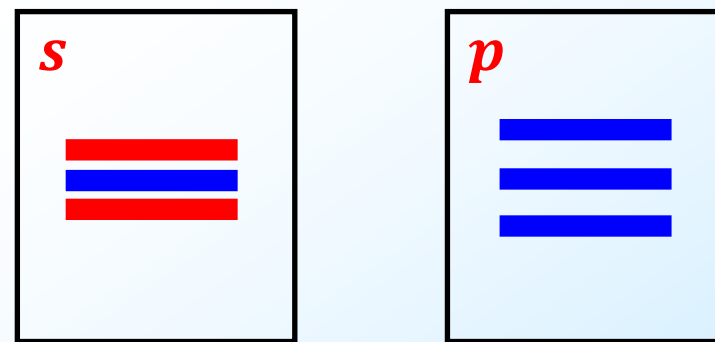
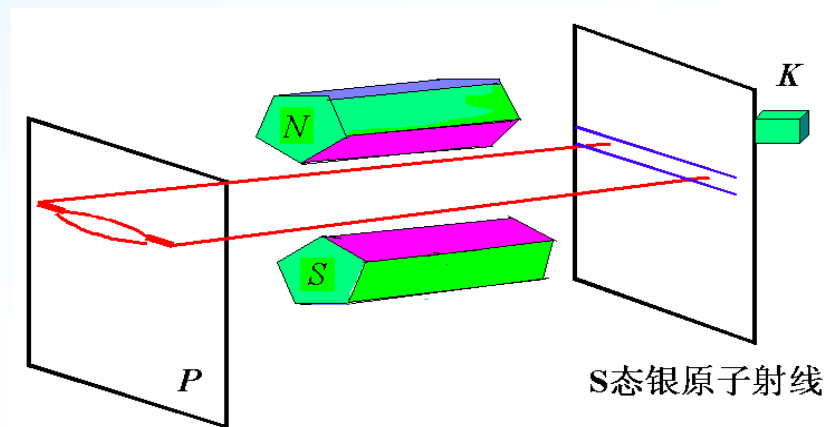
$$\mu = -\frac{e}{2m}L = 0$$

所有电子 z 方向受力都为零，应当得到右图的图样，电子都打到屏幕上同一个位置。

若换成 p 态的原子

$$F_z = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \quad \frac{\mu_z}{\hbar} \propto -1, 0, 1$$

屏幕上应当看到三条线。



但实际的结果是会多出一条线！

角动量的空间量子化

$$L_z = m_\ell \hbar \quad m_\ell = 0, \pm 1, \dots, \pm \ell$$

角动量的z分量应该有 $2\ell + 1$ 个取值

但实验上测到了 $2\ell + 2$ 个取值！

一个解释的方法：把原子的角动量增加 $1/2$ ，这样

$$L_z = m_\ell \hbar \quad m_\ell = \pm 1/2, \pm 3/2 \dots, \pm (2\ell + 1)/2$$

m_ℓ 的取值由**整数**变成了**半整数**，共有 $2\ell + 2$ 个取值。

问题：这个解释是否合理？角动量增加的 $1/2$ 是什么？

二 电子自旋

1925年，乌伦贝克和古兹米特提出了“**电子自旋**”的概念。

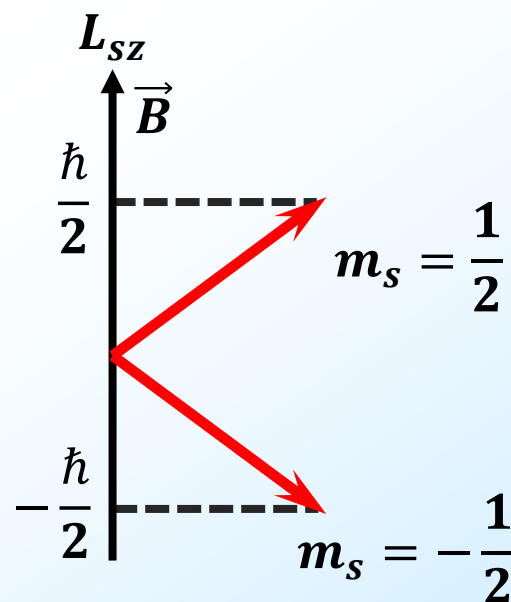
1). 电子除了绕原子核旋转外，还绕自身的轴旋转，因此具有自旋角动量 \vec{L}_s 和自旋磁矩 $\vec{\mu}_s$ 。

2). 每个电子的自旋角动量为 L_s 。

$$L_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad s = \frac{1}{2} \quad \text{--- 自旋量子数}$$

自旋在空间的取向是量子化的，并在空间某方向的投影只能取两个值。

$$L_{sz} = m_s \hbar \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \quad \text{--- 自旋磁量子数}$$



“**电子自旋**”的假设仍然来源于行星模型，但这个假设的经典图像存在致命漏洞，电子的转速必须要超过光速才能贡献出足够大的磁矩和角动量。

“**电子自旋**”是电子的内秉属性。需要用到相对论量子力学才能完整的解释。

类比：

轨道角动量： $L = \sqrt{\ell(\ell + 1)}\hbar$ $L_z = m_\ell \hbar$ m_ℓ 可取 **$2\ell + 1$** 个值

自旋角动量： $L_s = \sqrt{s(s + 1)}\hbar$ $L_{sz} = m_s \hbar$ m_s 可取 **$2s + 1$** 个值

$$\because 2s + 1 = 2 \quad \therefore s = \frac{1}{2} \quad \longrightarrow \quad m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$$

实验解释：**电子总磁矩**=**轨道磁矩**+**自旋磁矩**。总磁矩最大值正好多出 **$1/2$** ，所以z分量可能的取值多出一个！

小结---四个量子数

原子中电子的状态应由四个量子数来决定

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

n : 主量子数

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

ℓ : 角量子数

$$L_z = m_\ell \hbar$$

m_ℓ : 轨道磁量子数

$$L_{sz} = m_s \hbar$$

m_s : 自旋磁量子数

每一组量子数(n, ℓ, m_ℓ, m_s)将决定电子的一个状态

电子的波函数:

$$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta, \varphi)\chi_{m_s}$$

电子自旋波函数

第八节 原子的电子壳层结构

Electron Shell Structures of the atom

一、多电子原子体系电子状态的描述

多电子原子中核外电子的运动状态可用四个量子数 n, l, m_l, m_s 来描述。

电子能量与主量子数 n 和角量子数 l 有关。

二、原子的电子壳层结构

主量子数相同的电子分布在同一壳层上~主壳层

n	1	2	3	4	5	6	7
主壳层名称	K	L	M	N	O	P	Q

同一壳层上，电子的能量基本相同，但 l 不同略有差异

同一角量子数 l 的电子组成一个支壳层

l	0	1	2	3	4	5	6
支壳层名称	s	p	d	e	f	g	h

三、电子的分布准则及规律

每一主壳层和支壳层上电子如何分布及分布多少由两个原理确定。

1. 泡利不相容原理：

在原子中，不可能有四个量子数 n, l, m_l, m_s 完全相同的两个或两个以上的电子。



Wolfgang Pauli
1900-1958
1945 Nobel Prize

如**基态**氢原子： $(n, l, m_l) = (1, 0, 0)$

考虑电子自旋量子数，其量子态为： $(n, l, m_l, m_s) = \begin{cases} (1, 0, 0, +\frac{1}{2}) \\ (1, 0, 0, -\frac{1}{2}) \end{cases}$

问：若氢原子处在**第一激发态**？

泡利不相容原理决定了壳层中最多允许的电子数：

某支壳层 l 中最多能容纳的电子数为：

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

主壳层 n 中最多能容纳的电子数为：

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

作业： Chap.15 —T12、 T13、 T14、 T15、 T16

1. 独立完成作业。
2. 图和公式要有必要的标注或文字说明。
3. 通过学习通提交作业。
4. 作业缺交三分之一及以上者按规定不能参加考试。

