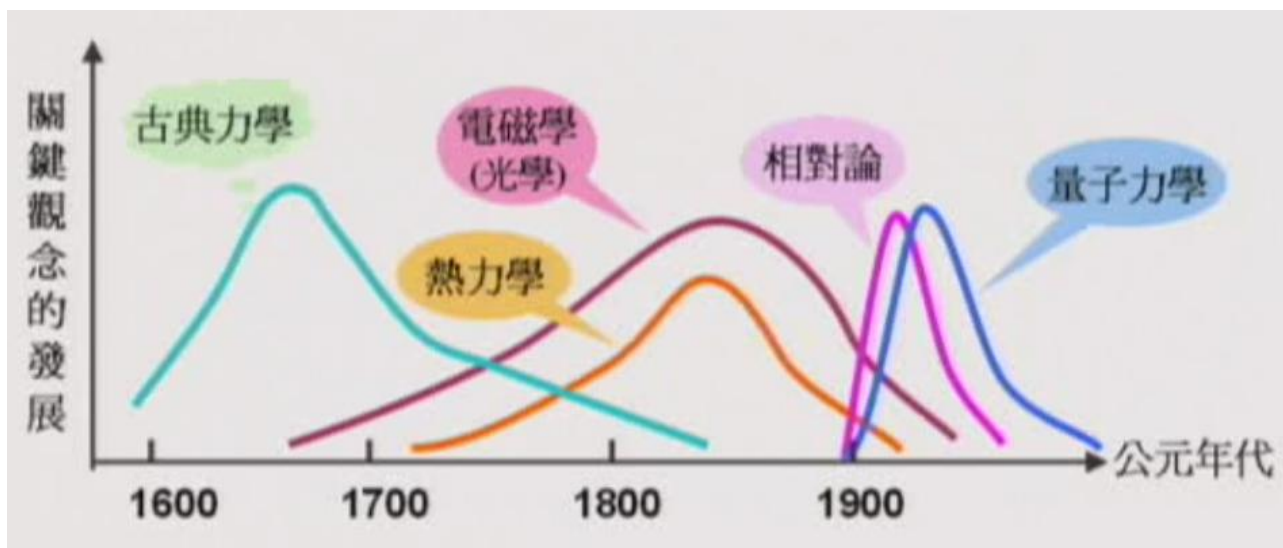


第十五章

量子物理基础

量子物理基础



一、从经典物理到量子物理

十九世纪末，经典物理已相当成熟。

在喜悦的气氛中，有两朵小小的令人不安的乌云

★ 寻找以太的零结果

★ 热辐射的紫外灾难

二、量子物理发展的几个阶段

1.旧量子论的形成（1900~）：

能量量子化假设 **Planck, Einstein, Bohr**

2.量子力学的建立（~1926）：实物粒子的波动性

电子衍射实验 物质波的波动方程 矩阵方程

3.量子力学的应用和发展

三、学习量子物理应注意的问题

处理好两个关系:形象和抽象(抽象思维的能力),

物理和数学（理解物理内涵）

四、主要内容:

★量子物理的基本概念

电磁辐射的量子性 实物粒子的波动性
几率波 不确定性关系

★量子力学的基本方法

物质波的波动方程——薛定谔方程及其解

★量子理论的应用:

氢原子中的电子

电子自旋、原子的壳层结构

§ 15-1 量子物理学的诞生 普朗克的量子假设

1. 热辐射 (heat radiation) 现象

一切有温度的物体都会发光——辐射电磁波。

热辐射的能谱是连线谱，从远红外到紫外。

当物体温度升高，辐射的电磁能量增加；
且其中 短波成分 的比例增大。

例如：加热铁，随着物体温度的升高，铁的颜色，由暗红→橙红→黄白→蓝白...



800K



1000K



1200K



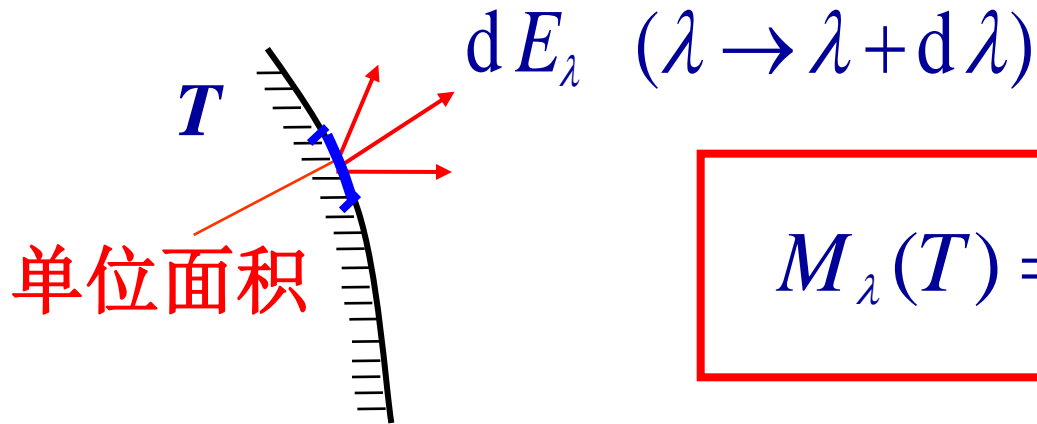
1400K

这种与温度有关的电磁辐射称为热辐射。

2. 基尔霍夫辐射定律

★ 单色辐出度（单色辐射本领）：

单位时间内，温度为 T 的物体，单位面积上发射的，
波长在 λ 到 $\lambda + d\lambda$ 范围内的辐射能量 dE_λ ，与波长
间隔 $d\lambda$ 的比值，用 $M_\lambda(T)$ 表示。



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

$(T, \lambda, \text{material, surface})$

辐射出射度:

单位时间内, 从物体单位面积上所发射的, 各种波长的总辐射能, 称为物体的辐射出射度。

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

单色吸收比:

在波长 λ 到 $\lambda + d\lambda$ 范围内, 被物体吸收的能量, 与入射能量之比, 称为单色吸收比, 用 $a_{\lambda}(T)$ 表示。

单色反射比:

波长 λ 到 $\lambda + d\lambda$ 范围内, 反射的能量与入射能量之比, 称为单色反射比, 用 $r_{\lambda}(T)$ 表示。

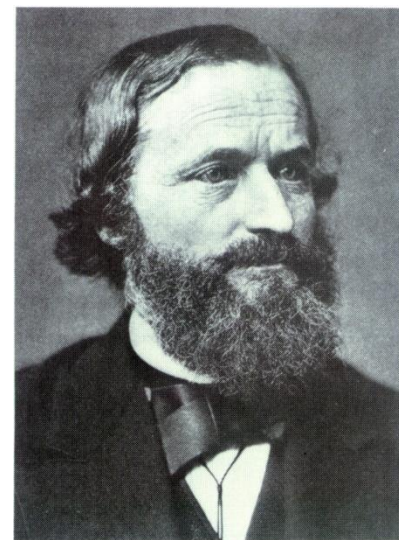
基尔霍夫辐射定律:

在同样的温度下, 不同物体对相同波长的单色辐出度与单色吸收比的比值均相等, 并等于该温度下**黑体**对同一波长的单色辐出度。

能完全吸收各种波长电磁波的物体, 叫黑体。

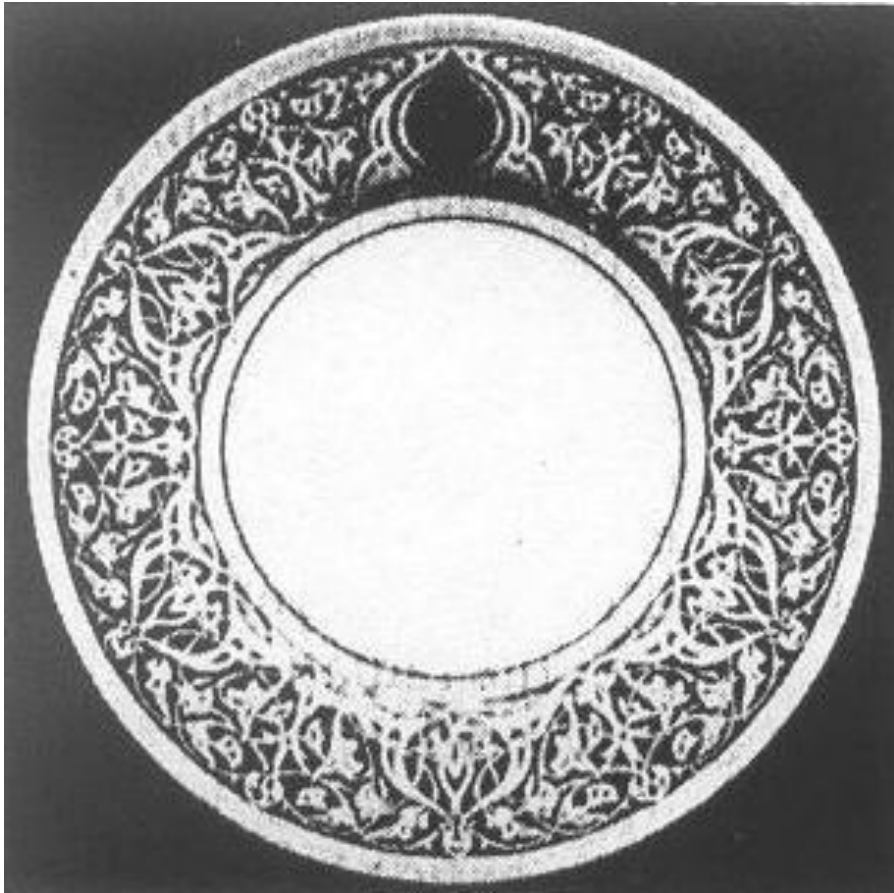
$$\frac{M_{1\lambda}(T)}{a_{1\lambda}(T)} = \frac{M_{2\lambda}(T)}{a_{2\lambda}(T)} = \cdots = M_{0\lambda}(T).$$

即: 好的吸收体也是好的辐射体。

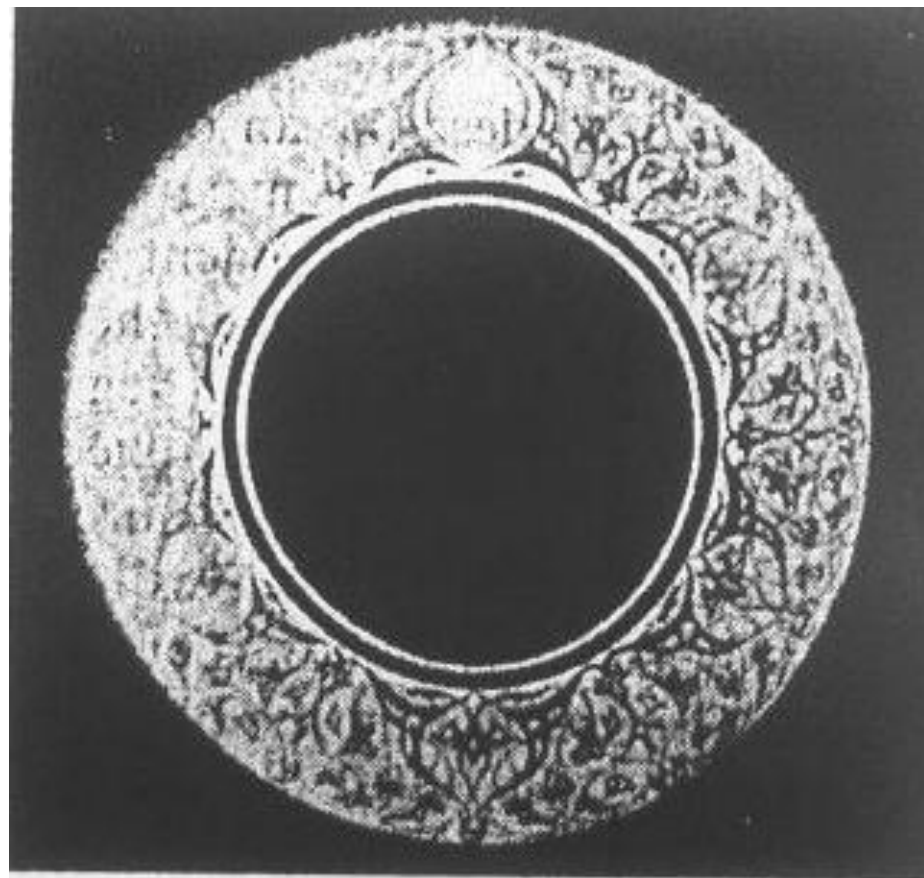


Gustav R. Kirchhoff

基尔霍夫
(1824-1887)



室温下，反射光



1100K，自身辐射光

一个黑白花盘子的两张照片

演示：黑色的 M_λ 和吸收均较白色的大

3. 黑体辐射的实验

$$\frac{M_{1\lambda}(T)}{a_{1\lambda}(T)} = \frac{M_{2\lambda}(T)}{a_{2\lambda}(T)} = \cdots = M_{0\lambda}(T).$$

利用**黑体**可普遍地研究物体的热辐射**规律**。

黑体是一个**理想模型**，一般天然的物体只能称为灰体，其单色吸收比小于100%

实验装置

黑体辐射实验装置

维恩设计的黑体模型



: 小孔空腔

电磁辐射一旦射入
小孔，很难再出去！

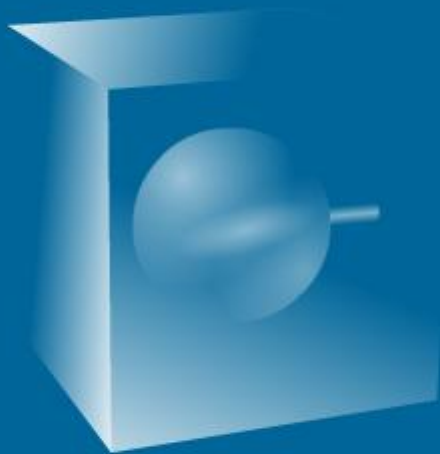


完全吸收

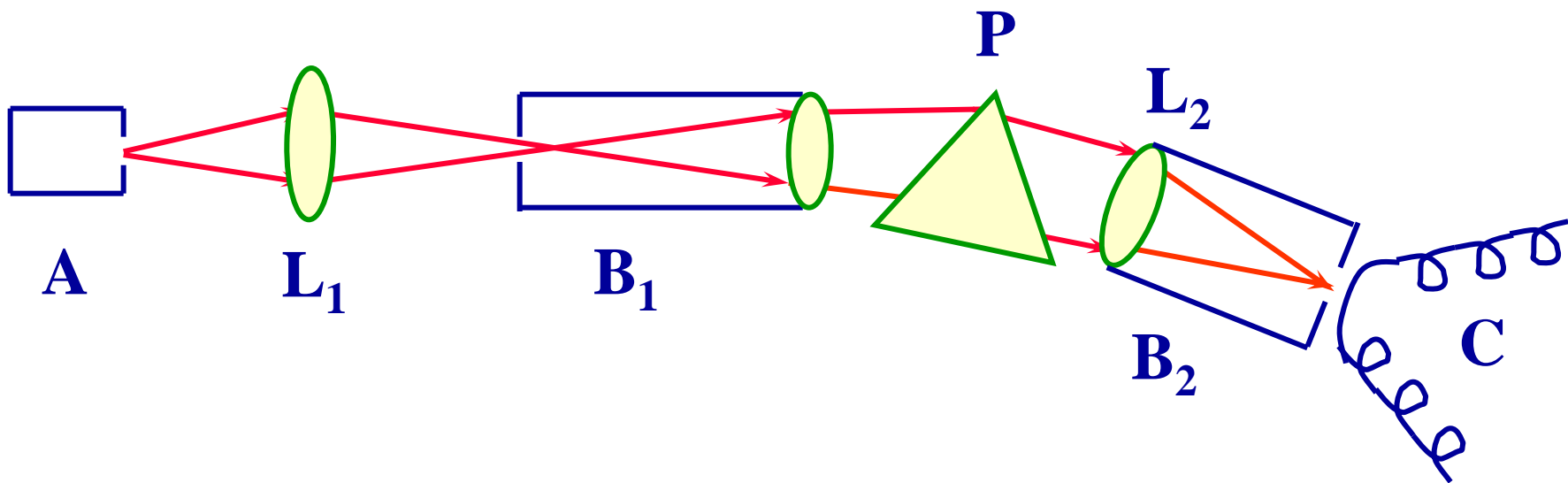


黑体

黑体是理想模型



黑体辐射与温度的关系 ➡



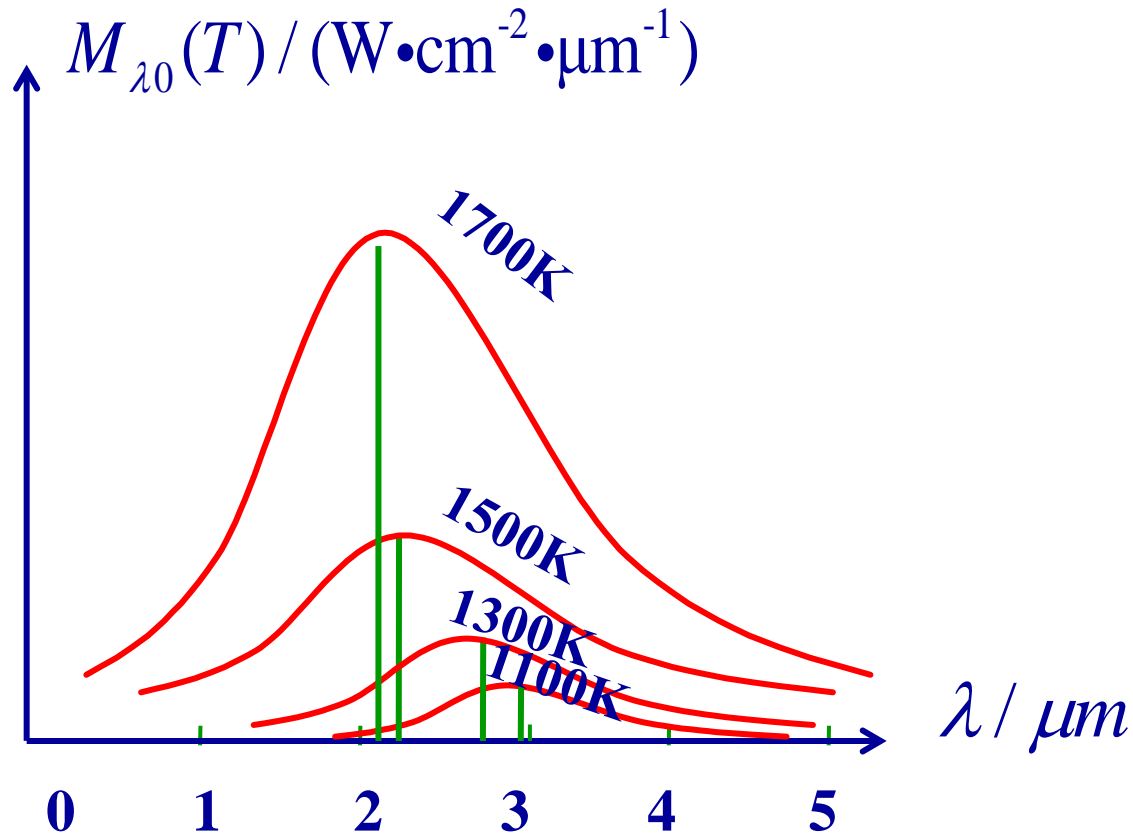
A为黑体

B₁PB₂为分光系统

C为热电偶

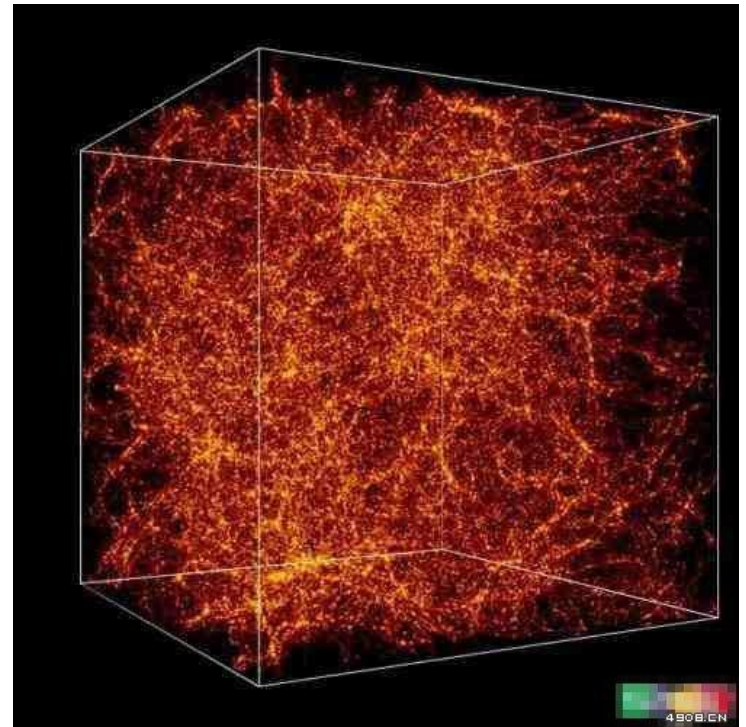
测定黑体辐出度的实验简图

实验曲线

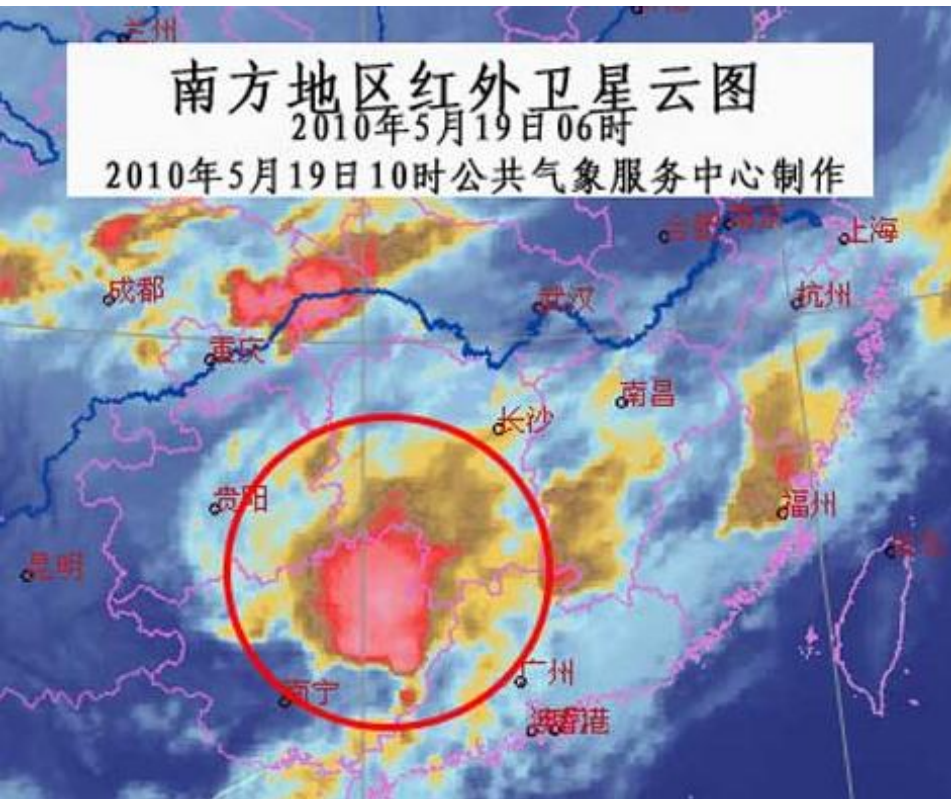


绝对黑体的辐出度按波长分布曲线

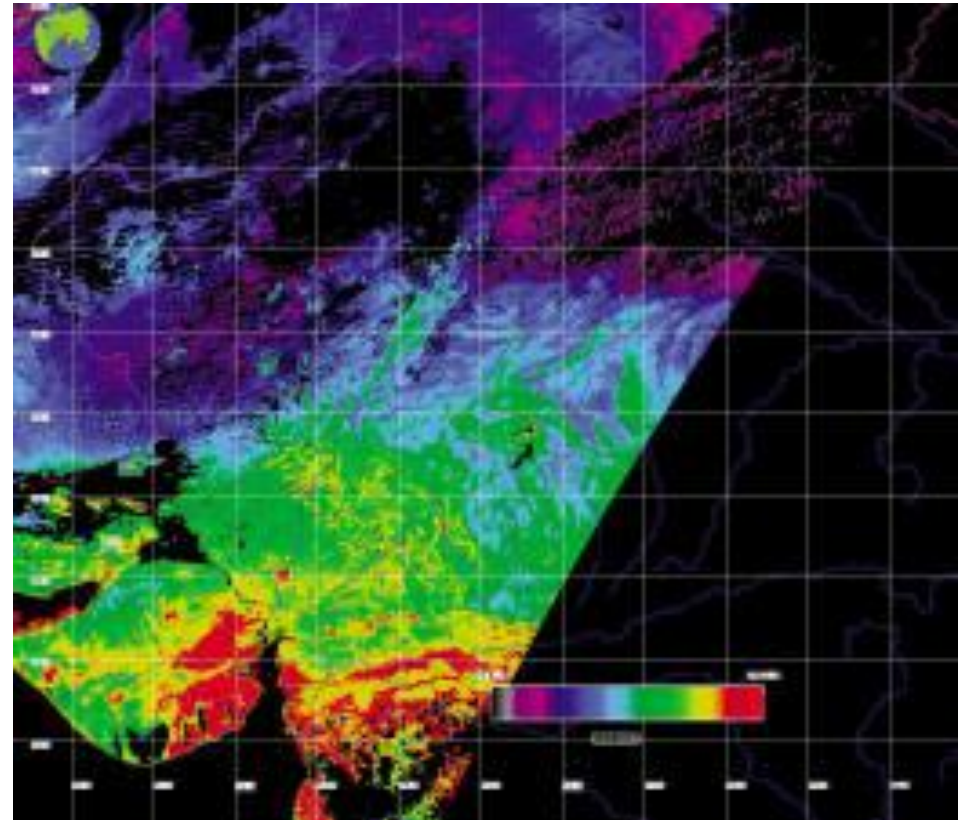
- **宇宙微波背景辐射**（又称**3K背景辐射**）是一种充满整个宇宙的电磁辐射。特征和绝对温标**2.725K**的黑体辐射相同。频率属于微波范围。宇宙微波背景辐射产生于大爆炸后的三十万年。大爆炸宇宙学说认为，发生大爆炸时，宇宙的温度是极高的，之后慢慢降温，刚到现在约**150**亿年后大约还残留着**3K**左右的热辐射。



地质灾害预警



**Abnormal phenomena of
surface thermal field
before the earthquake**



根据实验得出黑体辐射的两条定律：

(1) 斯特藩-玻耳兹曼定律

黑体的辐出度与黑体的绝对温度四次方成正比：

$$M_0(T) = \sigma T^4$$

斯特藩常数

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

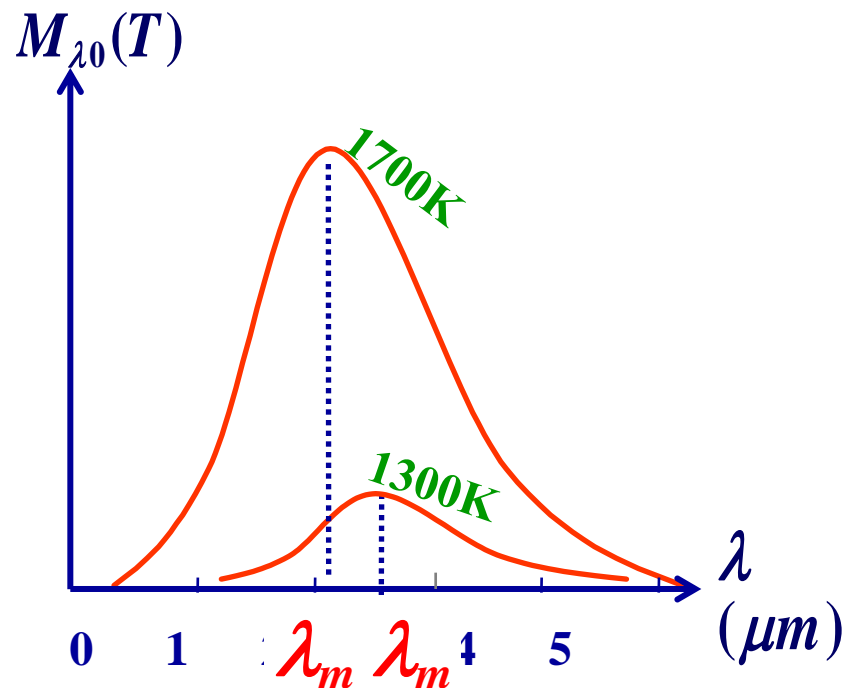
热辐射的功率随着温度的升高而迅速增加。

(2) 维恩位移定律

对于给定温度 T ，黑体的单色辐出度 $M_{0\lambda}$ 有一最大值，对应波长为 λ_m 。

$$T \lambda_m = b.$$

$$b = 2.897 \times 10^{-3} \text{ m} \times \text{K}$$



热辐射的峰值波长，随着温度的增加，向着短波方向移动。

4、黑体辐射的理论公式

问题：如何从理论上找到符合实验曲线的函数式和理论依据？

$$M_{0\lambda}(T) = f(\lambda, T)$$

★ 经典理论的两个著名公式

① 维恩公式（1893）：

$$M_{0\lambda}(T) = C_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda T}}$$

在波长短处符合得很好，但在波长很长处与实验曲线相差较大。

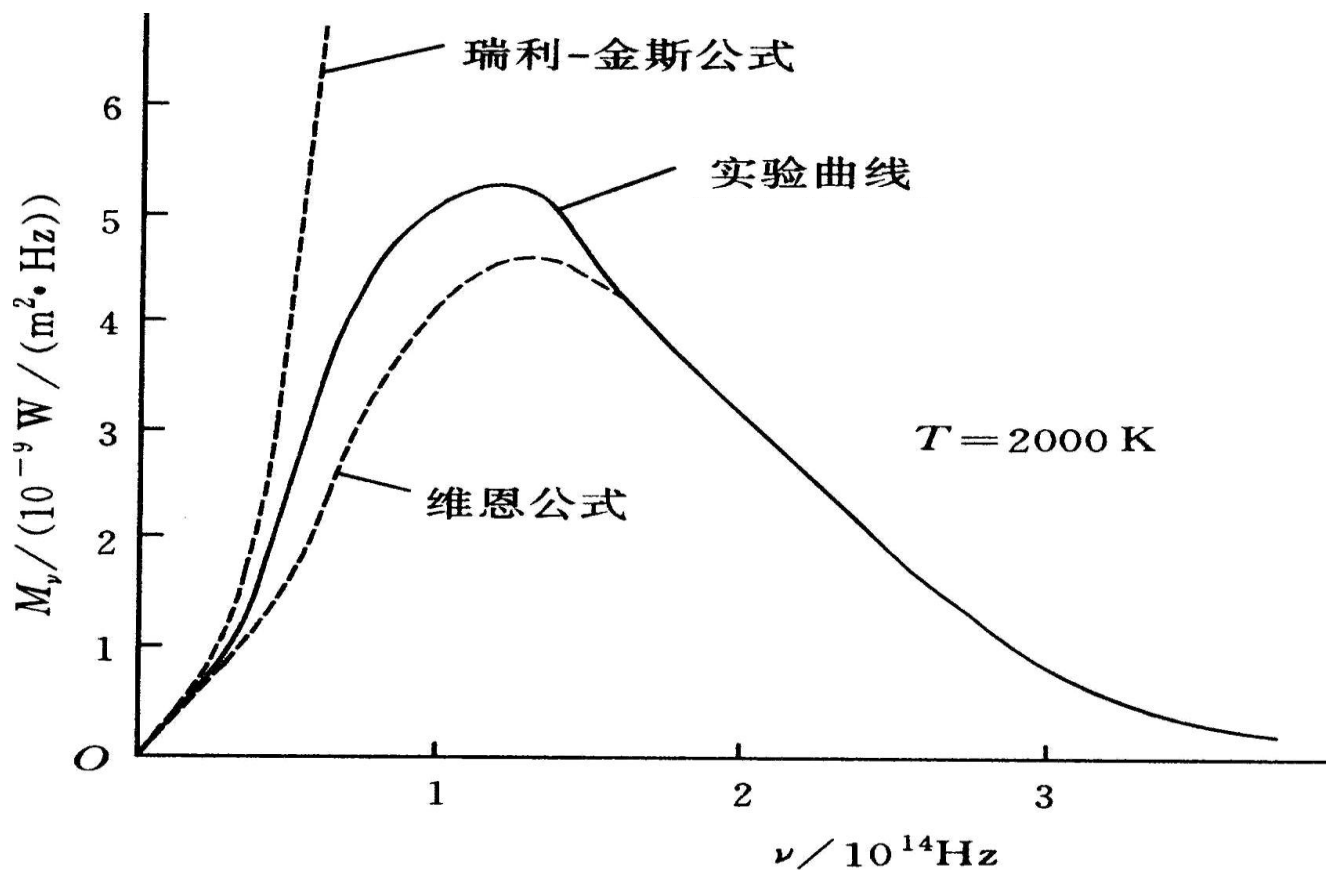
②瑞利-金斯 公式（1900）：

$$M_{0\lambda}(T) = C_3 \lambda^{-4} T.$$

在波长很长处与实验曲线比较相近，但在短波区， $M_{\lambda 0}$ 将随波长 $\lambda \rightarrow 0$ ，而趋向无穷大。

——“紫外灾难”

③ 理论公式和实验曲线的比较:



瑞利-金斯公式在波长很长时符合得很好,但在波长很短时与实验曲线相差较大,而趋向无穷大。

④ 经典物理的困境

维恩公式和瑞利-金斯公式都是用经典物理学的方法来研究热辐射所得的结果，都与实验结果不符，明显地暴露了经典物理学的缺陷。

黑体辐射实验是物理学晴朗天空中一朵令人不安的乌云。

经典理论遇到不可克服的困难

5. 普朗克量子假设

普朗克利用内插法，提出了一个新的公式：

$$M_{\lambda 0} = 2\pi \hbar c^2 \lambda^{-5} \frac{1}{e^{\frac{\hbar c}{\lambda k T}} - 1} \quad \text{普朗克公式}$$

$$h = 6.6260755 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

普朗克常数

1858-1947



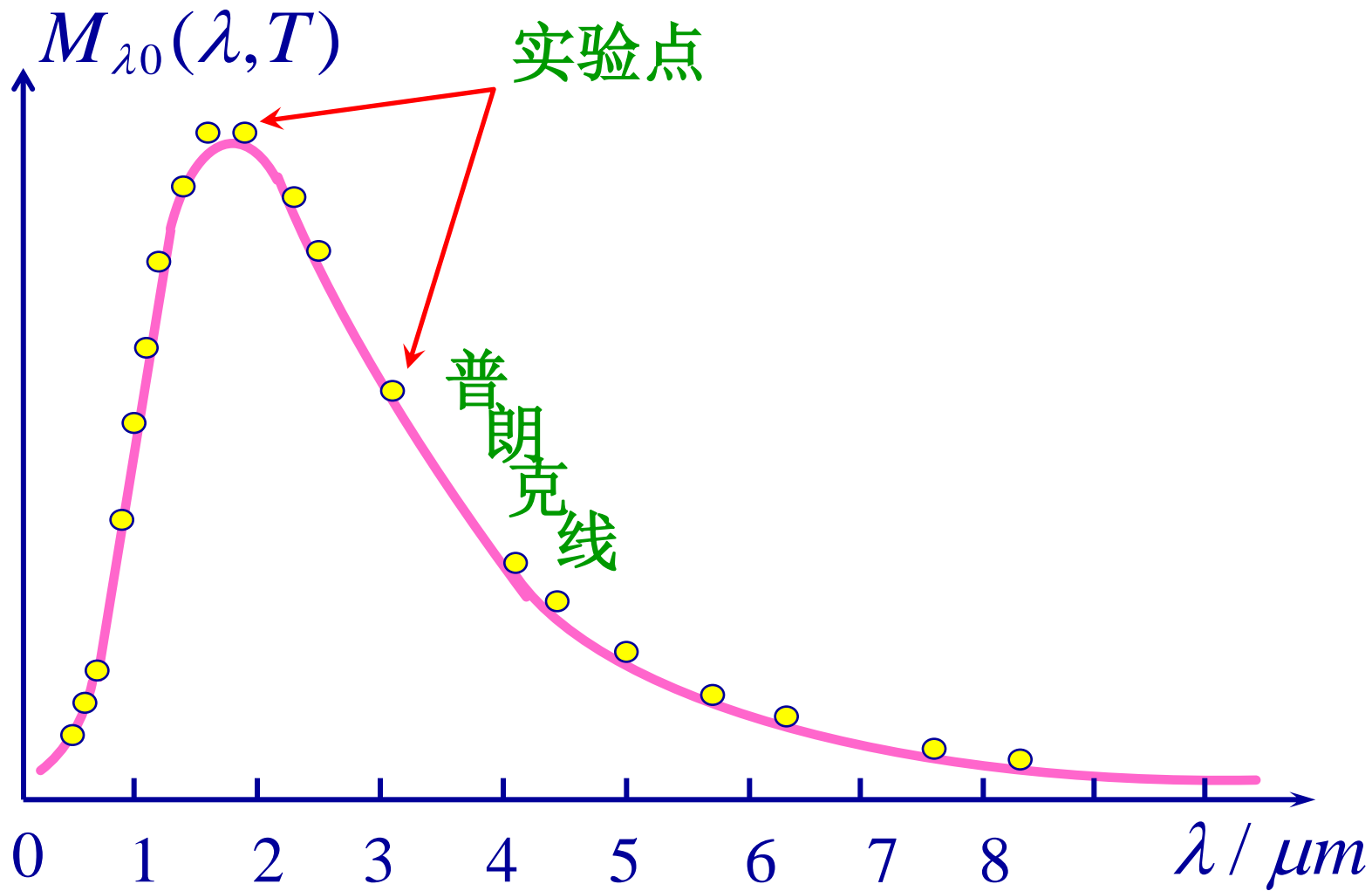
普朗克公式与实验结果符合得很好

“幸运地猜出来的内插公式”

“这属于物理方面的基本问题”

“一定要不惜任何代价，找到一个理论根据”。

普朗克公式和实验数据的比较:



普朗克能量量子假说:

辐射黑体中分子、原子的振动可看作谐振子。

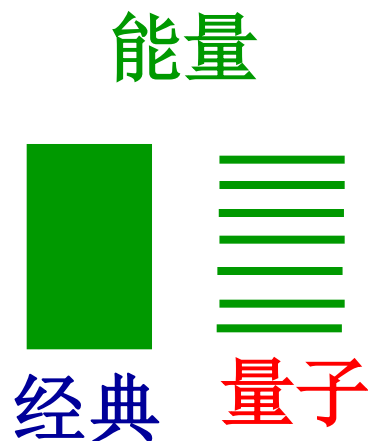
振子能量的最小能量单元是“能量子”

对于频率为 ν 的谐振子能量子为 $\varepsilon = h\nu$

振子能量 E 只能是能量子 ε 的整数倍,

即: $E = n\varepsilon = n h\nu$, n 为正整数。

➡ 普朗克公式.....



★ 1900.12.14, **Planck**把他的理论交到了德国自然科学学会。

这一天后来被定为“量子论的誕生日”。

★ 普朗克公式的得出，是理论和实验结合的典范。

★ 量子论是不附属于经典物理的**全新的理论**。

★ 1918年Planck 60岁时获得了**诺贝尔物理奖**。

例3 音叉尖端的质量为 0.05kg ，振动频率为 480Hz ，振幅为 1mm 。求尖端振动的量子数。

解 机械振动能量为：

$$E = \frac{1}{2} m \omega^2 A^2 = \frac{1}{2} m (2\pi\nu)^2 A^2 = 0.227 \text{ J}$$

音叉尖端振动能量为 ε 时的量子数：

$$\because \varepsilon = nh\nu \quad \therefore n = \frac{\varepsilon}{h\nu} = \frac{0.227}{6.63 \times 10^{-34} \times 480} = 7.13 \times 10^{29}$$

宏观振子的量子数非常大，基元能量非常小：

$$h\nu = 3.18 \times 10^{-31} \text{ J}$$

例4 一个质量为 $m = 1\text{kg}$ 的球，挂在劲度系数 $k = 10\text{N/m}$ 的弹簧下，作振幅 $A = 0.04\text{m}$ 的谐振动，求振子能量的量子数。如果量子数改变，能量变化率是多少？

解 振子的振动频率为

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{10} = 0.503\text{s}^{-1}$$

振子的能量

$$\varepsilon = \frac{1}{2} k A^2 = \frac{1}{2} 10 \times (4 \times 10^{-2})^2 = 8 \times 10^{-3} \text{J}$$

量子数

$$n = \frac{\varepsilon}{h\nu} = \frac{8 \times 10^{-3}}{6.63 \times 10^{-34} \times 0.503} \approx 2.40 \times 10^{31}$$

量子数变化1，能量变化 $h\nu$ ，

能量变化率

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{h\nu}{nh\nu} = \frac{1}{n} = \frac{1}{2.4 \times 10^{31}} \approx 4.17 \times 10^{-22}$$

宏观振子量子数很大，振动能量的分立不可能观察到。

例题：实验测得太阳辐射波谱的 $\lambda_m = 490\text{nm}$ ，若把太阳视为黑体，试计算(1)太阳每单位表面上所发射的功率，(2)地球表面阳光直射的单位面积上接受到的辐射功率，(3)地球每秒内接受的太阳辐射能。(太阳半径 $R_S=6.96\times 10^8\text{m}$ ，地球半径 $R_E=6.37\times 10^6\text{m}$ ，日地距离 $d = 1.496\times 10^{11}\text{m}$ 。)

解：根据维恩位移定律 $\lambda_m T = b$

$$T = \frac{b}{\lambda_m} = \frac{2.897 \times 10^{-3}}{490 \times 10^{-9}} = 5.9 \times 10^3 \text{ K}$$

根据斯特藩-玻尔兹曼定律可求出辐出度，即单位面积上的发射功率

$$\begin{aligned} M_0 &= \sigma T^4 = 5.67 \times 10^{-8} \times (5.9 \times 10^3)^4 \\ &= 6.87 \times 10^7 \text{ W/m}^2 \end{aligned}$$

太阳辐射的总功率

$$\begin{aligned} P_S &= M_0 4\pi R_S^2 = 6.87 \times 10^7 \times 4\pi \times (6.96 \times 10^8)^2 \\ &= 4.2 \times 10^{26} \text{ W} \end{aligned}$$

这功率分布在以太阳为中心、以日地距离为半径的球面上，故地球表面单位面积接受到的辐射功率

$$\begin{aligned} P'_E &= \frac{P_S}{4\pi d^2} = \frac{4.2 \times 10^{26}}{4\pi \times (1.496 \times 10^{11})^2} \\ &= 1.49 \times 10^3 \text{ W/m}^2 \end{aligned}$$

由于地球到太阳的距离远大于地球半径，可将地球看成半径为 R_E 的圆盘，故地球接受到太阳的辐射能功率

$$\begin{aligned} P_E &= P'_E \times \pi R_E^2 = 1.50 \times 10^3 \times \pi \times (6.37 \times 10^6)^2 \\ &= 1.90 \times 10^{17} \text{ W} \end{aligned}$$

§ 15-2 光电效应 爱因斯坦的光子理论

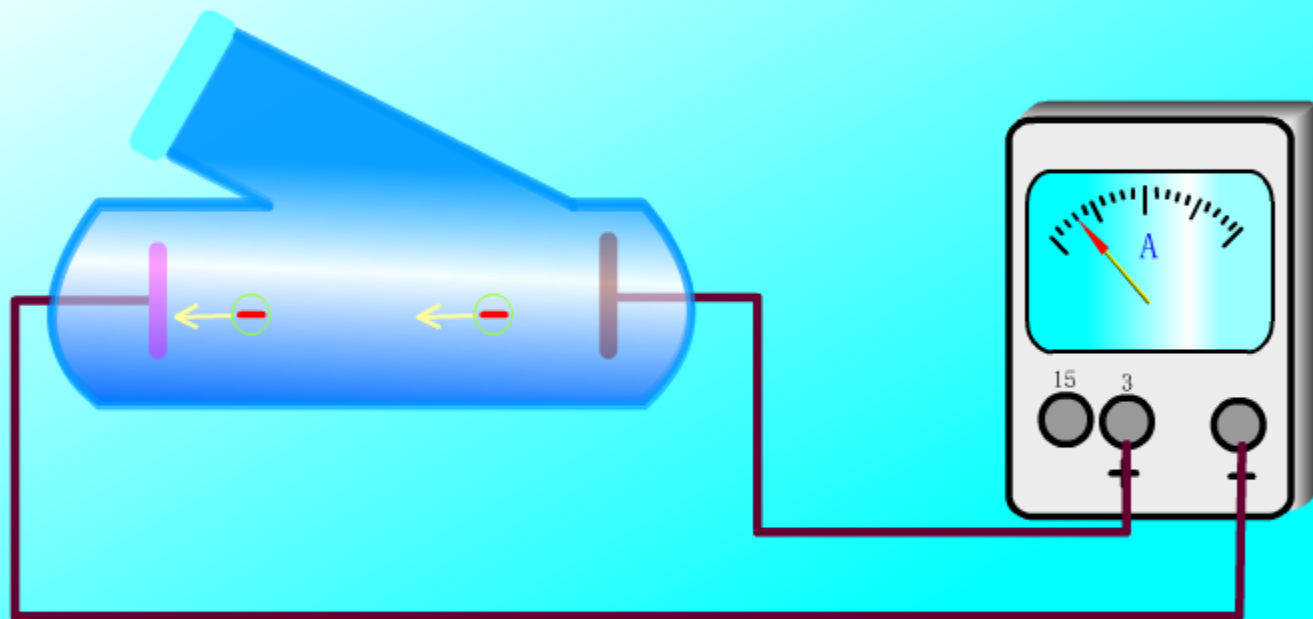
1. 光电效应的实验规律

光电效应：当波长较短的可见光或紫外光照射到某些金属表面上时，金属中有电子逸出的现象。

金属板释放的电子称为光电子，光电子在电场作用下在回路中形成光电流。

此现象最早由 赫兹 发现

光电效应



调整波长

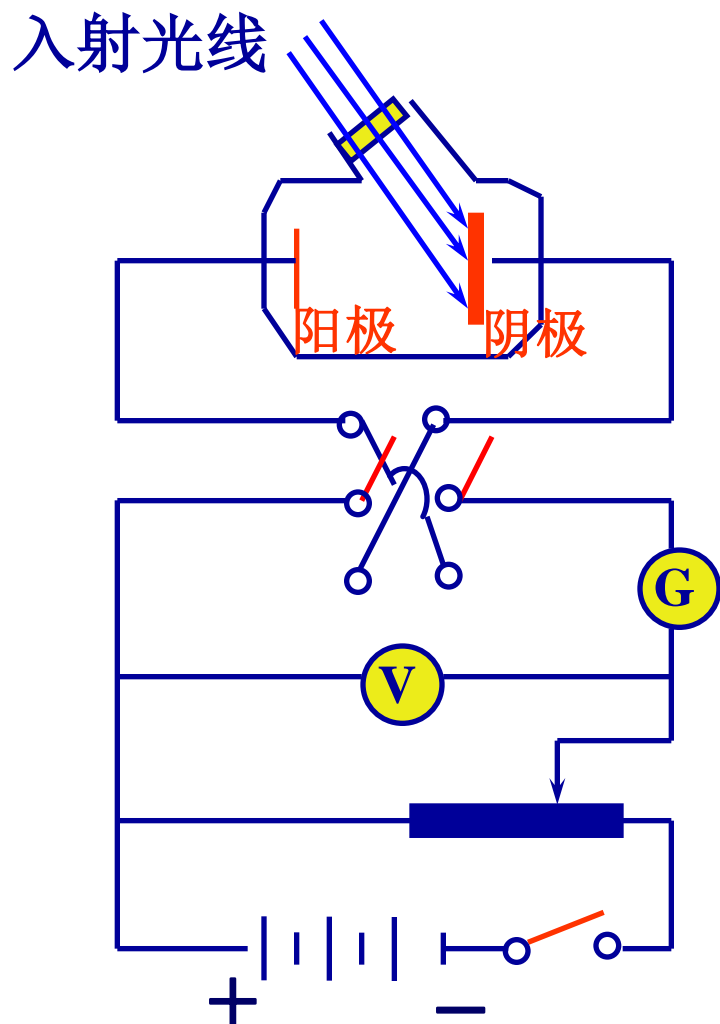


光电效应

实验装置

金属板释放的电子称为光电子。

光电子在电场作用下在回路中形成光电流。



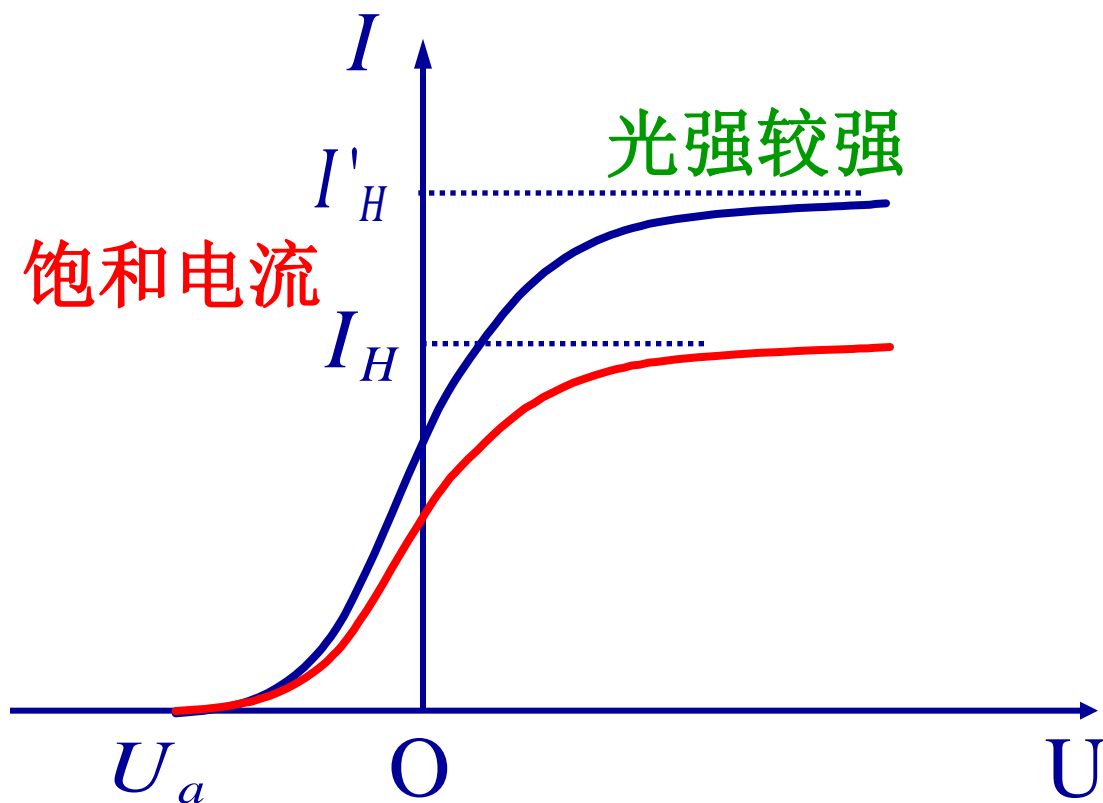
测量并分析光电流的变化

实验规律

(1)饱和电流

在单色光照射下，饱和电流 I_H 随着光强度的增加而增大。

结论1：单位时间内，受光照的金属板释放出来的电子数，与入射光的强度成正比。



光电效应的伏安特性曲线

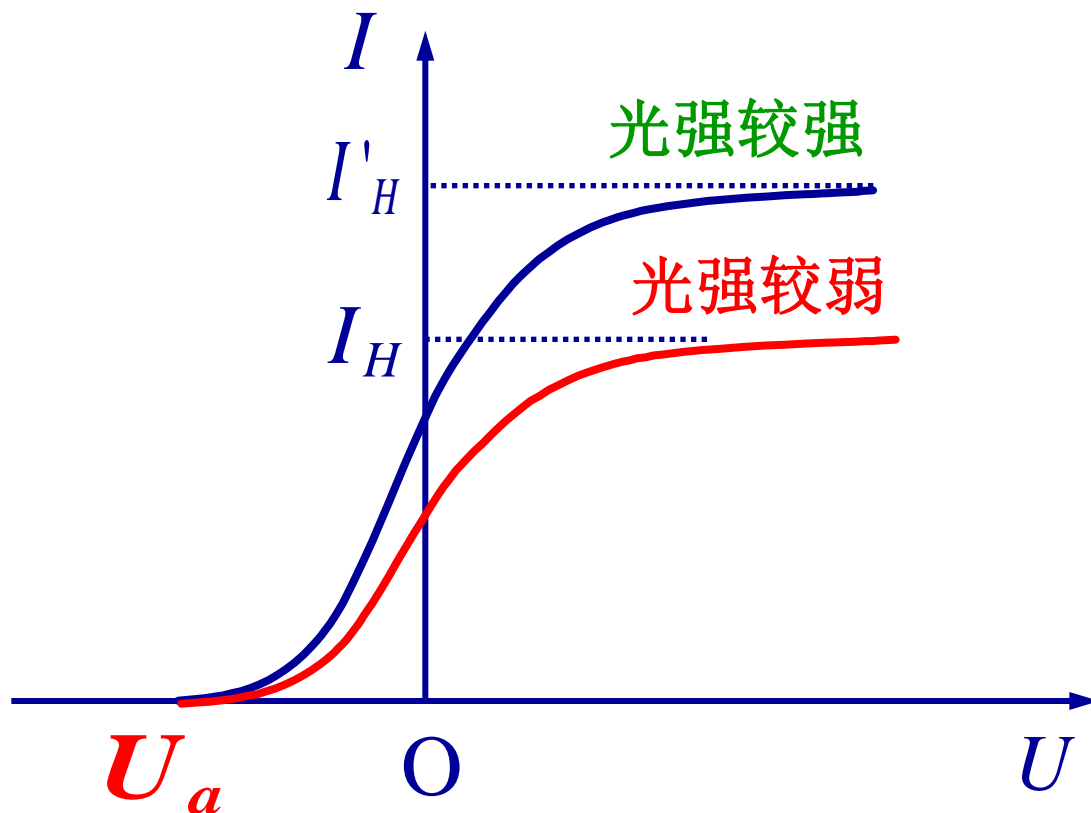
实验规律

(2) 遏止电势差

①存在遏止电势差 U_a 。

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

②遏止电势差 U_a ，
与光的强度无关。



结论2：光电子从金属表面逸出时具有一定的动能；
最大初动能与入射光的强度无关。

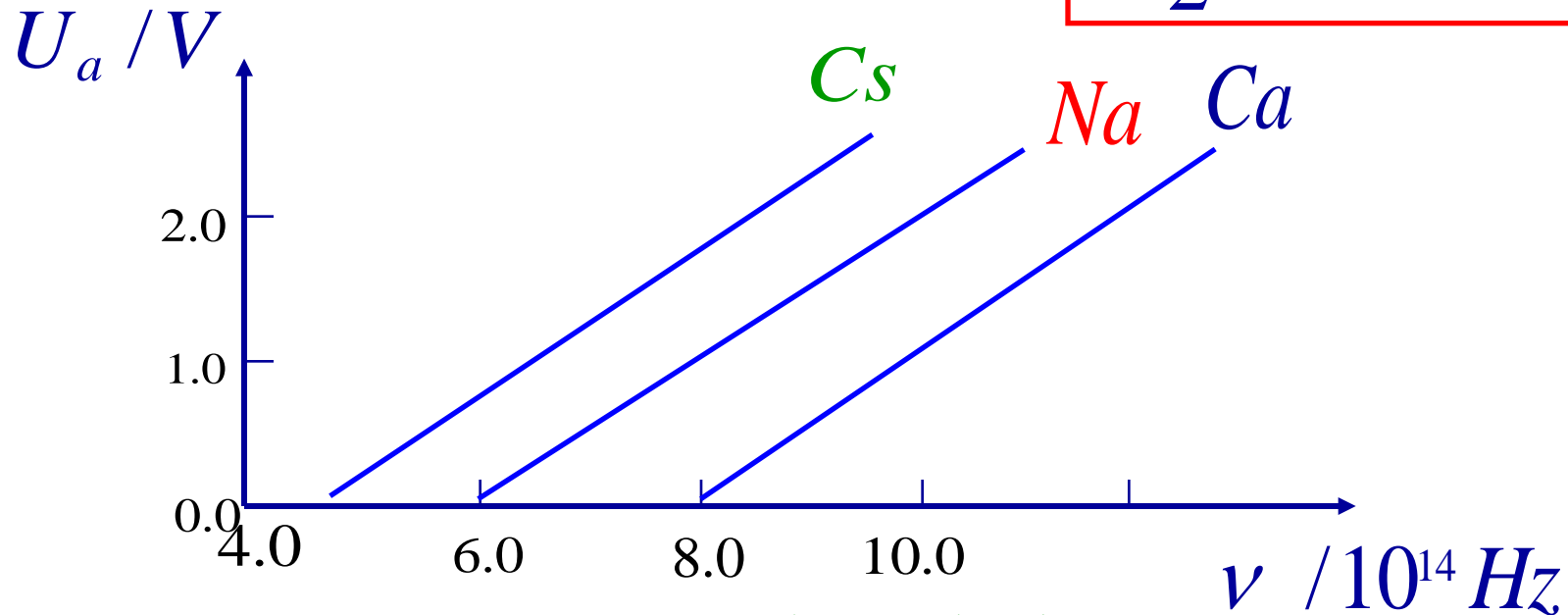
实验规律

(3) 遏止频率 (红限)

若改变入射光的频率，则发现：遏止电势差 U_a 和入射光的频率之间具有线性关系。

$$U_a = K\nu - U_0$$

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



遏止电势差 vs. 频率

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

要使光所照射的金属释放电子，入射光的频率必须满足：

$$\nu \geq \frac{U_0}{K}, \quad \nu_0 = \frac{U_0}{K} \quad \text{红限（遏止频率）}$$

结论3：光电子从金属表面逸出时的最大初动能与入射光的频率成线性关系。

当入射光的频率小于 ν_0 时，不管照射光的强度多大，不会产生光电效应。

实验规律

(4) 弛豫时间

从入射光开始照射金属，到金属释放出电子，无论光的强度如何，这段时间很短，不超过 10^{-9} s.

结论4：光电效应具有瞬时性。

2. 经典物理解释的困难

- 根据波动说，光电子的初动能应决定于入射光的光强，即决定于光的振幅，而不决定于光的频率。
- 无法解释入射光的频率红限的存在。
- 无法解释：光电效应的产生几乎无须时间的积累。

3. 爱因斯坦光子假说和光电效应方程

光的发射、传播、吸收都是量子化的——光量子

光是一束以 c 运动的粒子流，这些粒子称为光量子（光子），每一光子的能量为 $\varepsilon = h\nu$ 。

光的能流密度 S ，决定于单位时间内通过单位面积的光子数 N 。
$$S = Nh\nu$$

按照光子理论，解释光电效应：

金属中的1个电子吸收1个光子，获得能量 $h\nu$ 。如果 $h\nu$ 大于逸出功 A ，则电子可以从金属中逸出。

$$h\nu = \frac{1}{2}mv_m^2 + A \quad \text{爱因斯坦光电效应方程}$$

采用光量子假设后，光电效应中出现的疑难问题可以全部得到解决。

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

□ 从方程可以看出光电子的初动能与照射光的频率成线性关系。

□ 从光电效应方程中，当初动能为零时，可得到红限频率。

□ 只要入射光的频率大于红限，光电子的逸出不需要时间累积。

□ 光强度大，光子数就多，释放的光电子也多，饱和光电流也相应增加。

4. 光（电磁辐射）的波-粒二象性

光不仅具有波动性，还具有粒子性。这种双重性称为 波-粒二象性。

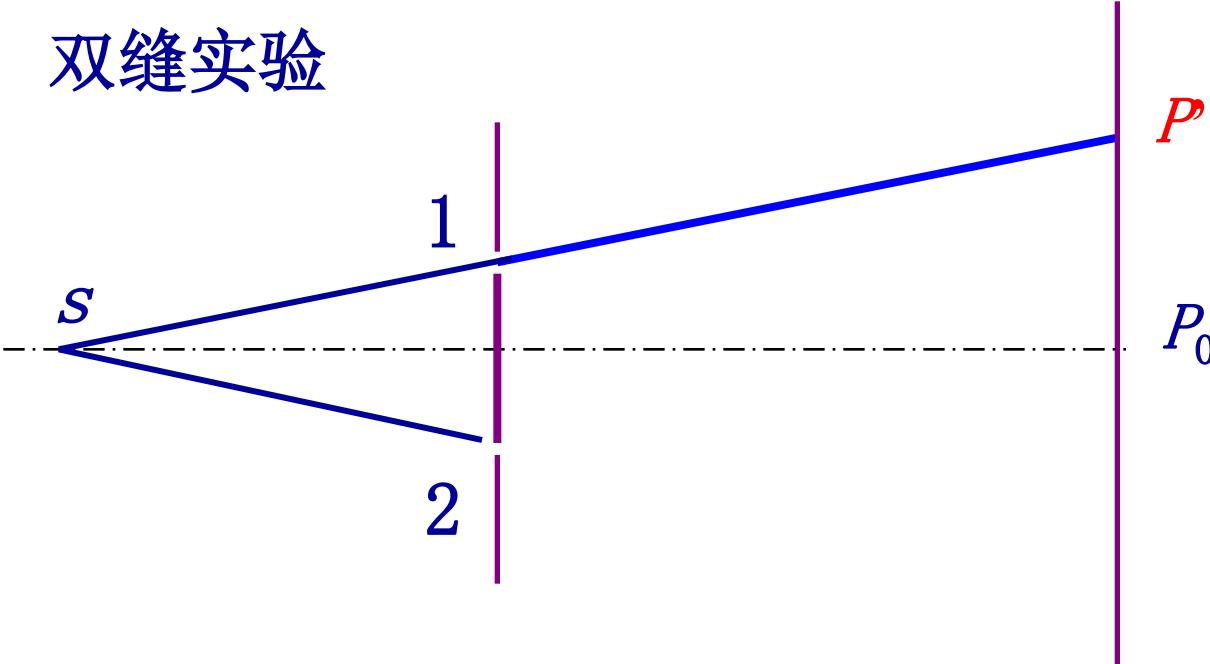
波动性和粒子性之间的联系如下：

能量： $\varepsilon = h\nu$

质量： $m_{\phi} = \frac{\varepsilon}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2}$

动量： $p = m_{\phi}c = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$

双缝实验



例题： 波长 $\lambda = 4.0 \times 10^{-7} \text{m}$ 的单色光照射到金属铯上，
铯原子的红限频率 $\nu_0 = 4.8 \times 10^{14} \text{Hz}$ 。

求： 铯所释放的光电子最大初速度。

解： 根据爱因斯坦光电效应方程，光电子最大初动能：

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

其中，逸出功： $A = h\nu_0$

再利用关系 $h\nu = h \frac{c}{\lambda}$ ，

代入已知数据 $v_m = 6.50 \times 10^5 \text{ m/s}$

例题：设有一功率 $P = 1\text{W}$ 的点光源， $d = 3\text{m}$ 处有一钾薄片。假定薄片上电子可在半径 $r = 0.5 \times 10^{-10}\text{m}$ 的圆面积范围内收集能量，已知钾的逸出功为 $A = 1.8\text{eV}$ ，(1)按照经典电磁理论，计算电子从照射到逸出需要多长时间；(2)如果光源发出波长为 $\lambda = 589.3\text{nm}$ 的单色光，根据光子理论，求每单位时间打到钾片单位面积上有多少光子。

解：(1) 按照经典电磁理论，照射到离光源 d 处的圆面积内的功率是

$$P' = \frac{\pi r^2}{4\pi d^2} P = \frac{\pi(0.5 \times 10^{-10})^2}{4\pi(3)^2} \times 1 = 7 \times 10^{-23} \text{W}$$

假定这些能量全部被电子所吸收，那么可以计算出光开始照射到电子逸出表面所需的时间为：

$$t = \frac{A}{P'} = \frac{1.8 \times 1.6 \times 10^{-19}}{7 \times 10^{-23}} \approx 4000\text{s}$$

(2) 波长为589.3nm的每一个光子的能量为

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{589.3 \times 10^{-9}}$$

$$= 3.4 \times 10^{-19} \text{ J} \approx 2.1 \text{ eV}$$

单位时间打在距光源3m的钾片单位面积上的能量为

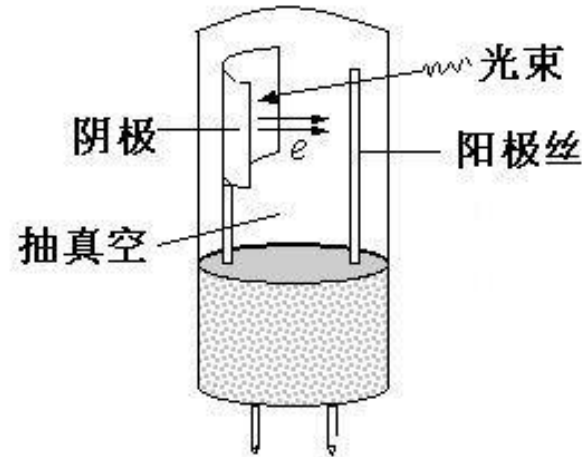
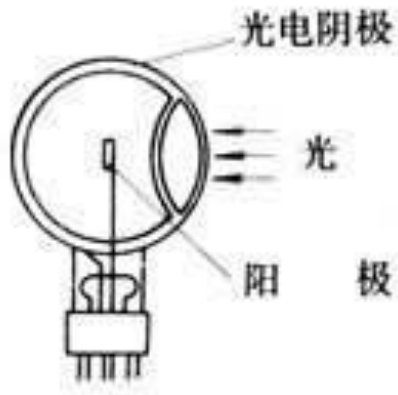
$$I = \frac{P}{4\pi d^2} = \frac{1.0}{4\pi(3)^2} = 0.88 \times 10^{-2} \text{ J}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

$$= 5.5 \times 10^{16} \text{ eV}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

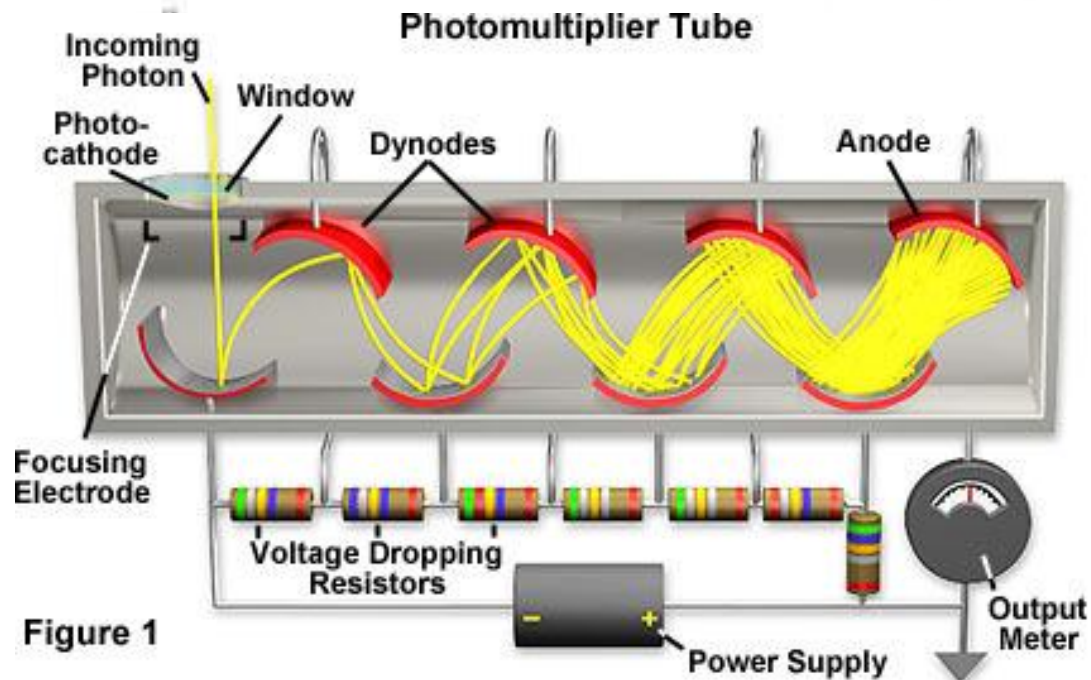
$$N = \frac{I}{\varepsilon} = \frac{5.5 \times 10^{-16}}{2.1}$$

$$= 2.6 \times 10^{16} /(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

5. 光电效应的应用



光电管

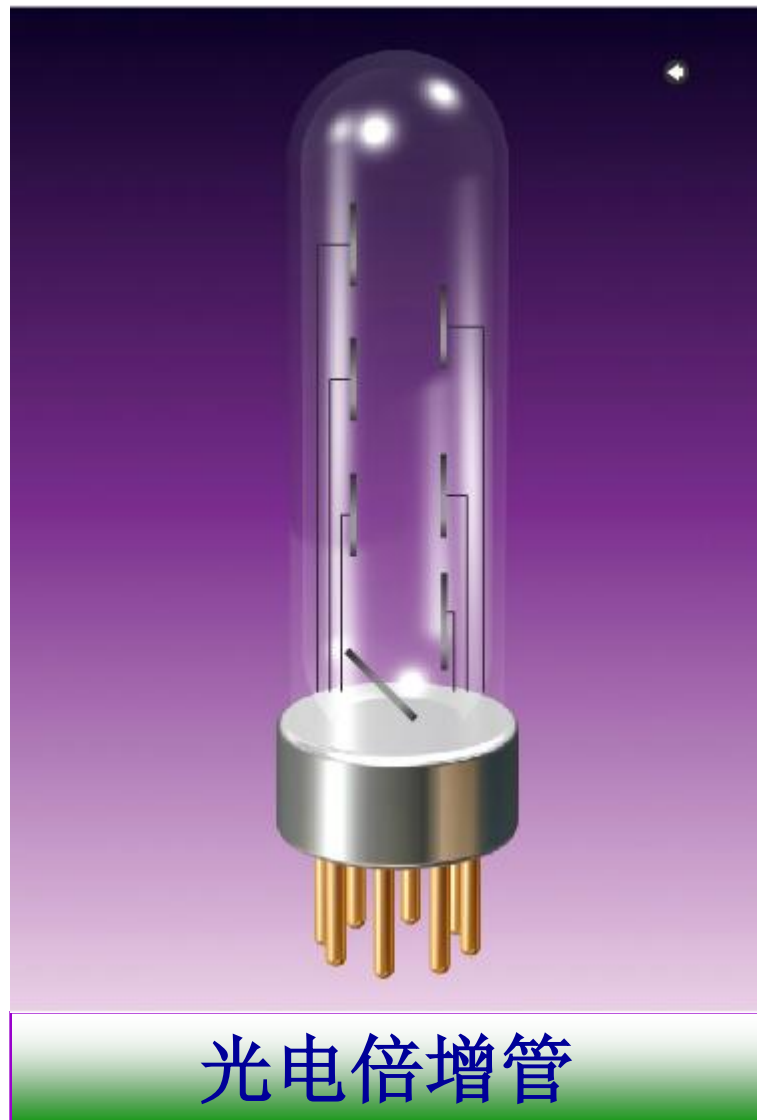
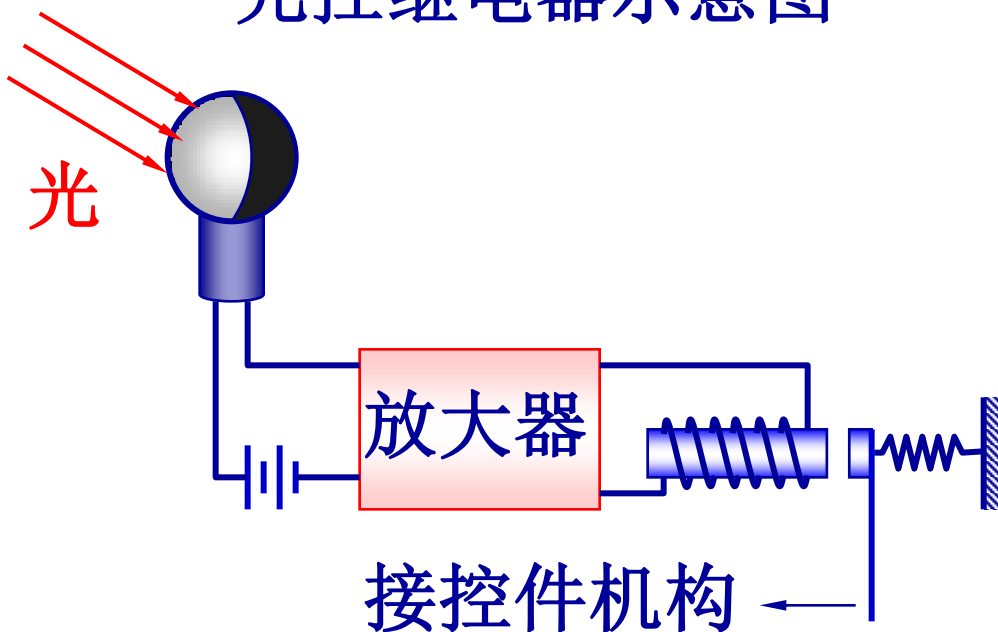


光电倍增管

光电效应在近代技术中的应用

光控继电器、自动控制、
自动计数、自动报警等。

光控继电器示意图



§ 15-3 康普顿效应

1. 康普顿效应

单色X射线被物质散射时，散射线中除了有波长相同的成份外，还有波长较长的成份。



康普顿

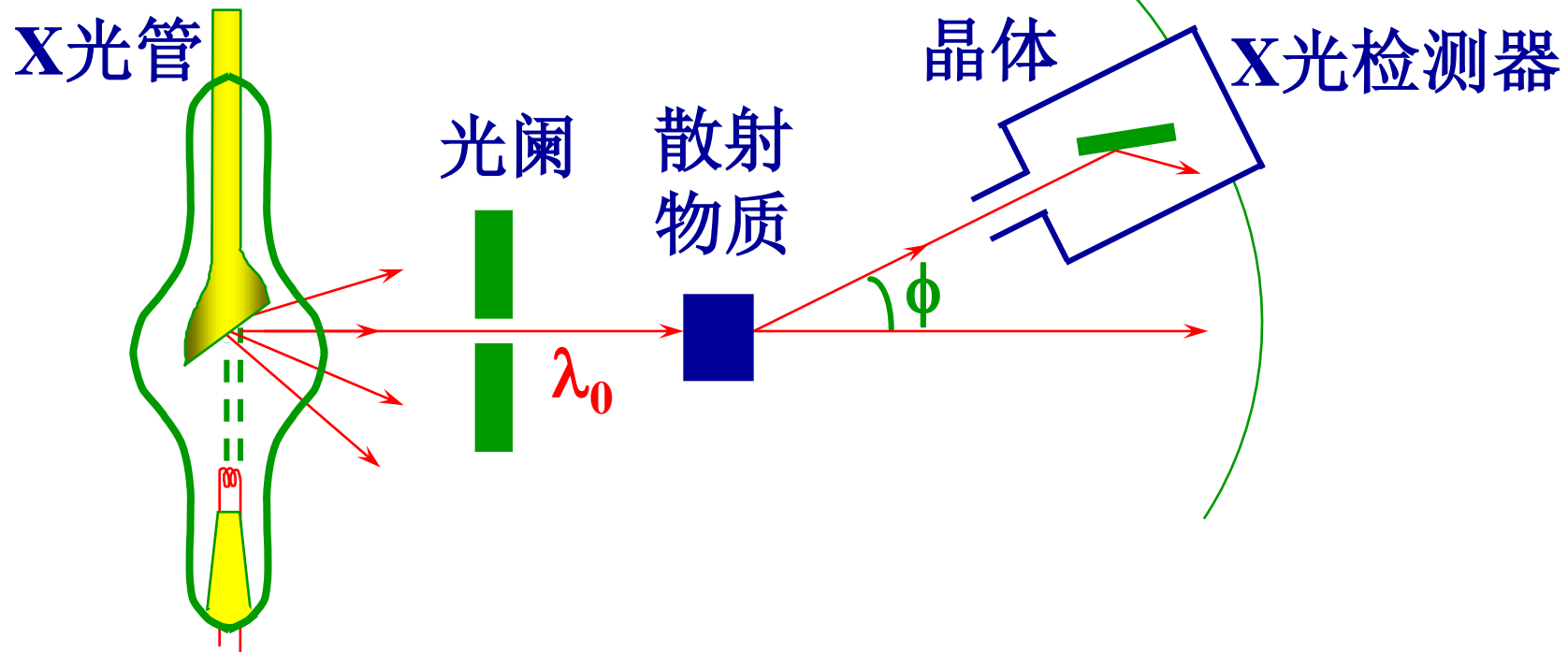
A. H. Compton

1892—1962



吴有训

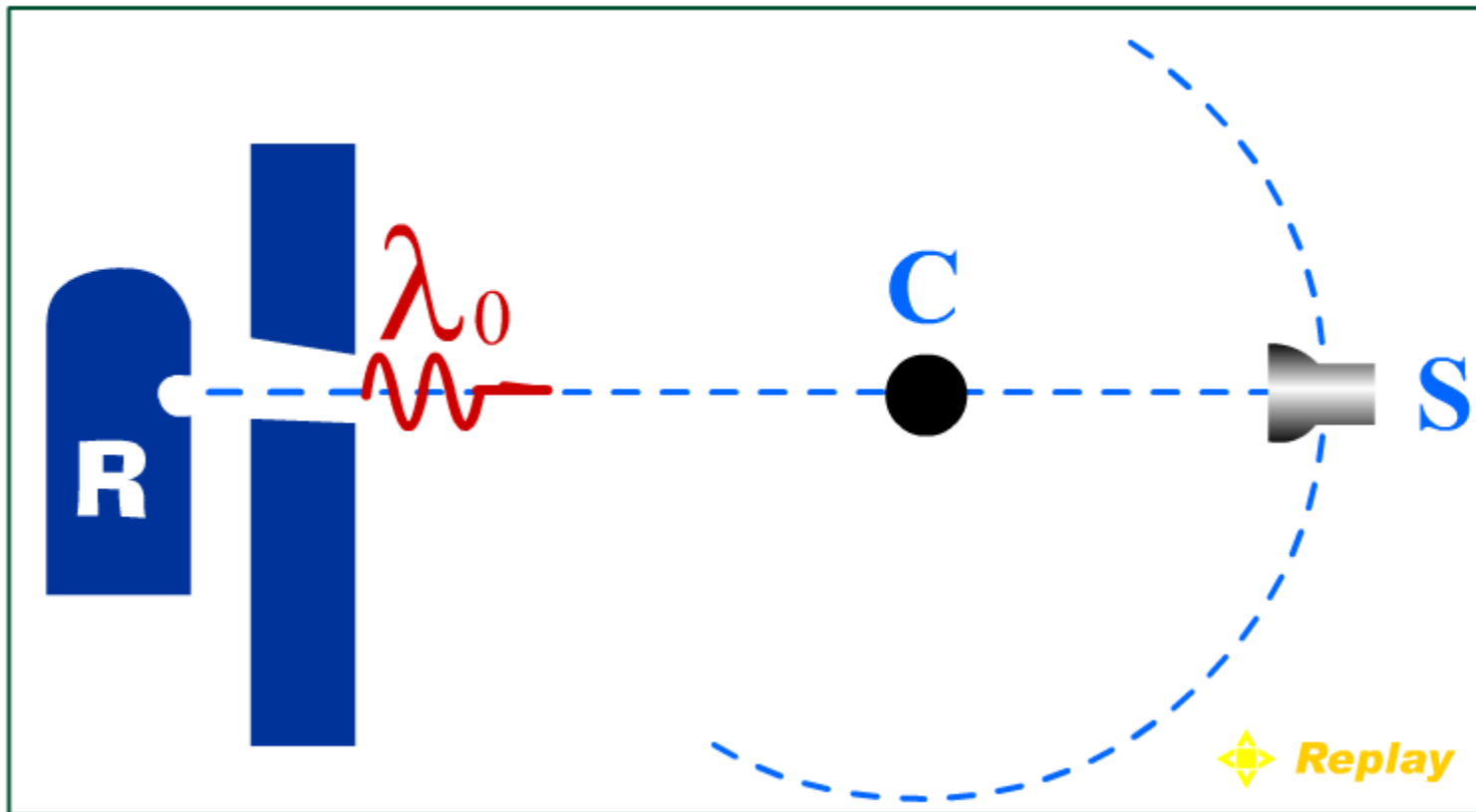
1897-1977



康普顿实验装置示意图

1920年，美国物理学家康普顿在观察X射线被物质散射时，发现散射线中含有波长发生变化的成分。

实验装置



康普顿散射与角度的关系

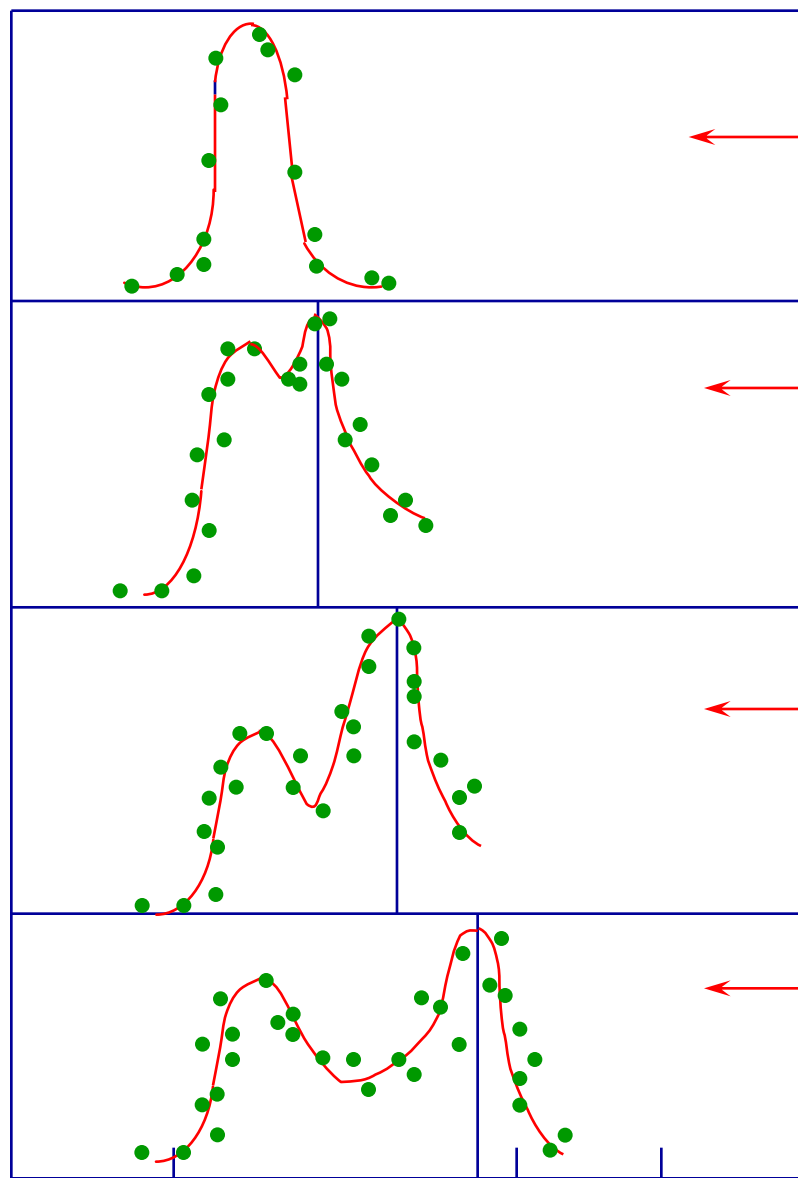
(a)

(b)

(c)

(d)

相
对
强
度



$$\phi = 0^\circ$$

$$\phi = 45^\circ$$

$$\phi = 90^\circ$$

$$\phi = 135^\circ$$

0.700 0.750 波长(Å)

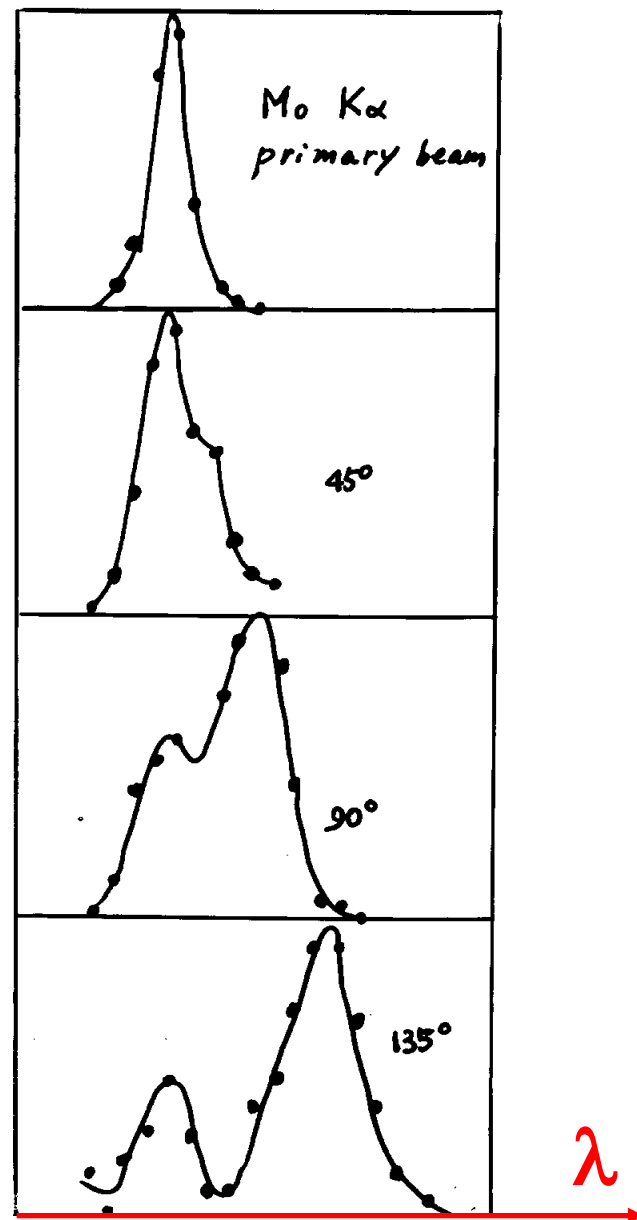
康普顿散射实验结果的特征

1. 出现了移向长波方面的新的散射波长。

2. 新波长 λ 随散射角 φ 的增大而增大。

3. 当散射角 φ 增大时，原波长 λ_0 的谱线强度降低，而新波长 λ 的谱线强度增强。

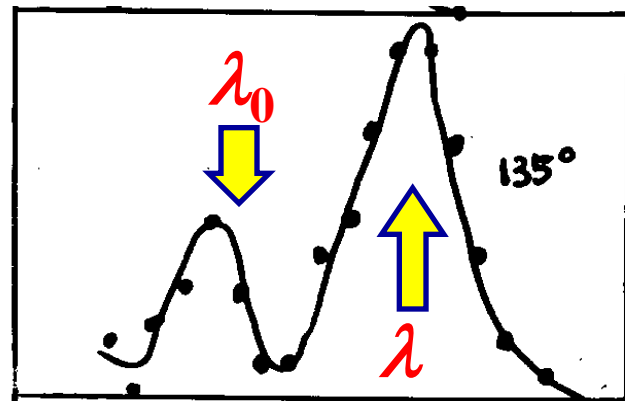
散射波长的偏移 $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$ ，随散射角 φ 的增大而增加；与散射物质无关。



2. 光子理论的康普顿效应解释

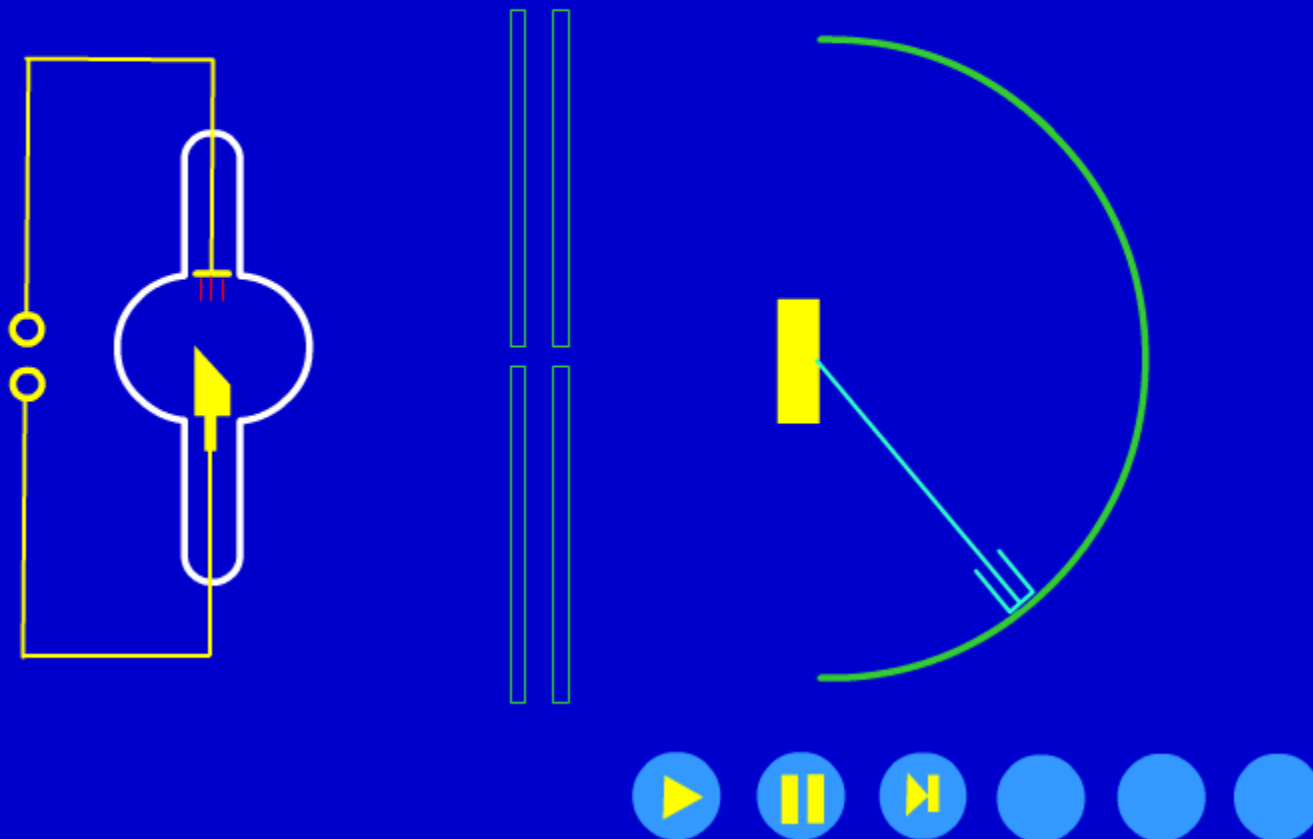
光的经典电磁理论

可以解释波长不变的散射（ λ_0 ），
但无法解释康普顿散射（ λ ）。



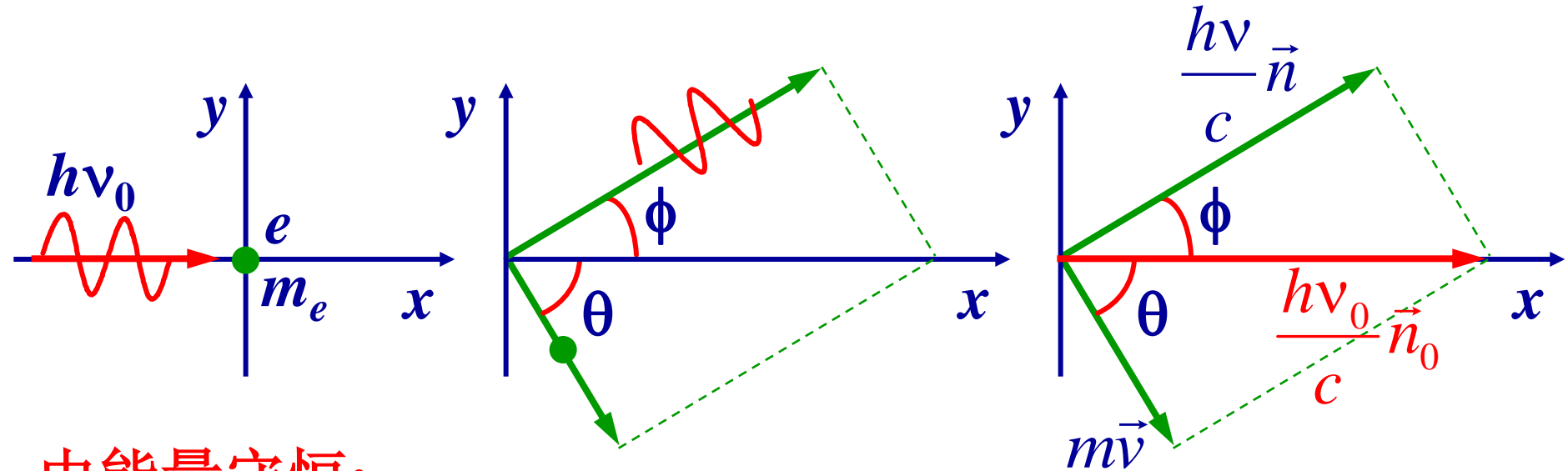
光量子理论

- 若光子和外层电子相碰撞，光子有一部分能量传给电子，散射光子的能量减少， \therefore 频率减小，波长增大（ λ ）。
- 若光子和内层束缚电子相碰撞，光子将与整个原子交换能量。 \because 光子质量远小于原子质量， \therefore 碰撞前后光子能量几乎不变，波长不变（ λ_0 ）。



康普顿效应

康普顿效应的定量分析



由能量守恒:

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

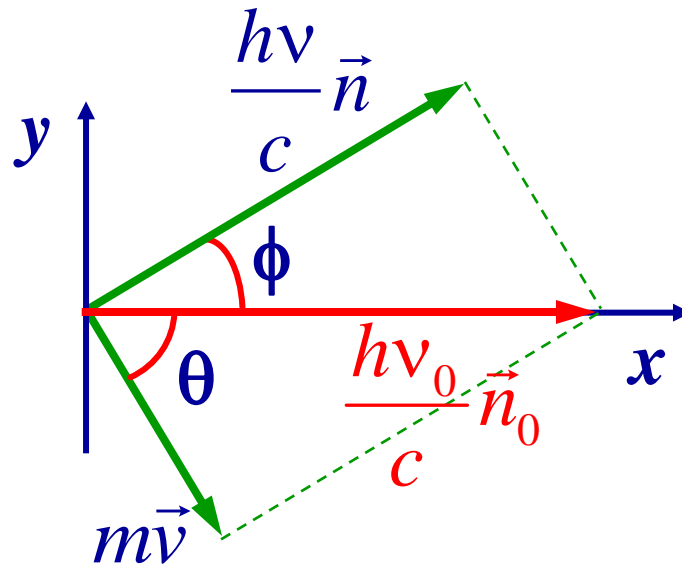
由动量守恒:

$$(mv)^2 = \left(\frac{h\nu_0}{c}\right)^2 + \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 - 2\left(\frac{h\nu_0}{c}\right)\left(\frac{h\nu}{c}\right)\cos\phi$$

在二者作弹性碰撞时，应满足能量守恒和动量守恒两个定律，

$$h\nu_0 + m_0c^2 = h\nu + mc^2 \quad (1)$$

$$m\vec{v} = \frac{h\nu_0}{c} \vec{n}_0 - \frac{h\nu}{c} \vec{n} \quad (2)$$



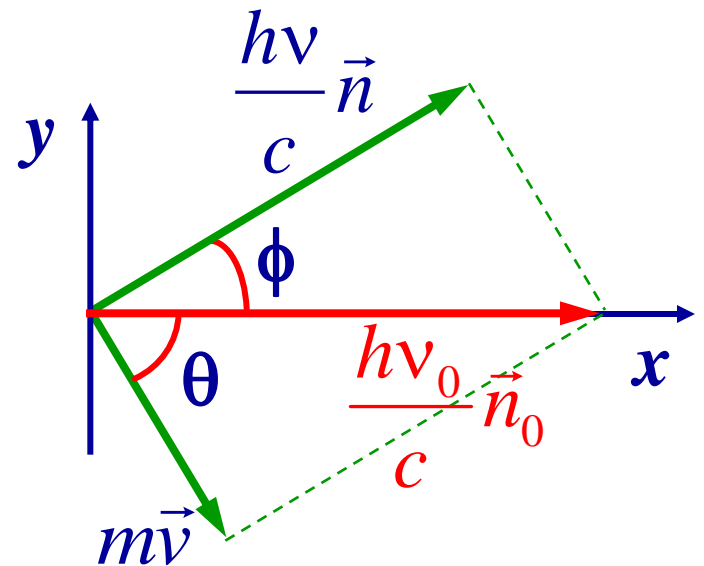
由图可见，矢量 $m\vec{u}$ 是矢量 $(h\nu/c)\vec{e}$ 和 $(h\nu_0/c)\vec{e}_0$ 所组成平行四边形的对角线，所以

$$(m\nu)^2 = \left(\frac{h\nu_0}{c}\right)^2 + \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 - 2\frac{h\nu_0}{c}\frac{h\nu}{c}\cos\phi$$

或 $m^2\nu^2c^2 = h^2\nu_0^2 + h^2\nu^2 - 2h^2\nu_0\nu\cos\phi \quad (3)$

(1) 可改写为

$$mc^2 = h(\nu_0 - \nu) + m_0c^2 \quad (4)$$



将式（4）平方再减去式（3），得到

$$m^2 c^4 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) = m_0^2 c^4 - 2h^2 \nu_0 \nu (1 - \cos \phi) + 2m_0 c^2 h (\nu_0 - \nu)$$

上式可写成

$$m_0^2 c^4 = m_0^2 c^4 - 2h^2 \nu_0 \nu (1 - \cos \phi) + 2m_0 c^2 h (\nu_0 - \nu)$$

由此可得

$$\frac{c(\nu_0 - \nu)}{\nu_0 \nu} = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \phi)$$

亦即
$$\frac{c}{\nu} - \frac{c}{\nu_0} = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \phi)$$

求解得出：

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

$$\lambda_c = \frac{h}{m_0c} = 2.43 \times 10^{-12} \text{ m}$$

电子的康普顿波长

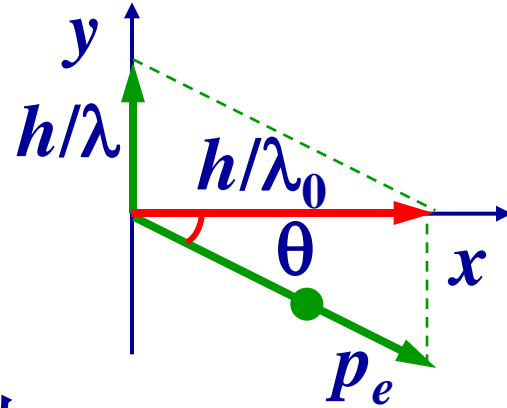
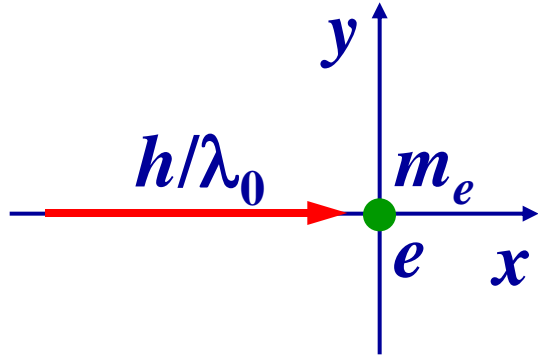
此式说明：波长改变与散射物质无关，仅决定于散射角；波长改变随散射角增大而增加。

康普顿效应的重要意义：

- (1) 利用光量子理论计算的理论与实验结果很好的符合再一次证实爱因斯坦光量子假说的正确；
- (2) 首次证实光子具有动量；
- (3) 首次表明在微观领域内，能量守恒和动量守恒同样适用！

——1927年诺贝尔物理学奖

例题：波长为 $\lambda_0 = 0.02\text{nm}$ 的X射线与静止的自由电子碰撞，现在从和入射方向成 90° 角的方向去观察散射辐射。求：(1) 散射X射线的波长；(2)反冲电子的能量；(3)反冲电子的动量。



解 (1)散射后X射线波长的改变为

$$\begin{aligned}\Delta\lambda &= \frac{2h}{m_0c} \sin^2 \frac{\varphi}{2} = \frac{2 \times 6.63 \times 10^{-34}}{9.11 \times 10^{-31} \times 3 \times 10^8} \sin^2 \frac{\pi}{4} \\ &= 0.024 \times 10^{-10} \text{m} = 0.0024 \text{nm}\end{aligned}$$

所以散射X的波长为

$$\lambda = \Delta\lambda + \lambda_0 = 0.0024nm + 0.02nm = 0.0224nm$$

(2) 根据能量守恒，反冲电子获得的能量就是入射光子与散射光子能量的差值，所以

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon &= \frac{hc}{\lambda_0} - \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc\Delta\lambda}{\lambda_0} \\ &= \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 2.4 \times 10^{-12}}{2 \times 10^{-11} \times 2.24 \times 10^{-11}} \\ &= 10.7 \times 10^{-16} \text{J} = 6.66 \times 10^3 \text{eV}\end{aligned}$$

(3) 根据动量守恒，有

$$\frac{h}{\lambda_0} = p_e \cos \theta$$

$$\frac{h}{\lambda} = p_e \sin \theta$$

所以
$$p_e = h \left(\frac{\lambda^2 + \lambda_0^2}{\lambda^2 \lambda_0^2} \right)^{1/2}$$

$$= 6.63 \times 10^{-34} \times \left(\frac{2.24^2 \times 10^{-22} + 2^2 \times 10^{-22}}{4.48^2 \times 10^{-44} \text{ m}^4} \right)^{1/2}$$

$$= 4.44 \times 10^{-23} \text{ kg} \cdot \text{m/s}$$

$$\cos \theta = \frac{h}{\lambda_0 p_e} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{2 \times 10^{-11} \times 4.4 \times 10^{-23}} = 0.753$$

$$\theta \approx 41^\circ 9'$$

§ 15-4 氢原子光谱 玻尔的氢原子理论

1. 氢原子光谱的实验规律

氢原子的可见光光谱



6562.8Å

红

4861.3Å

蓝

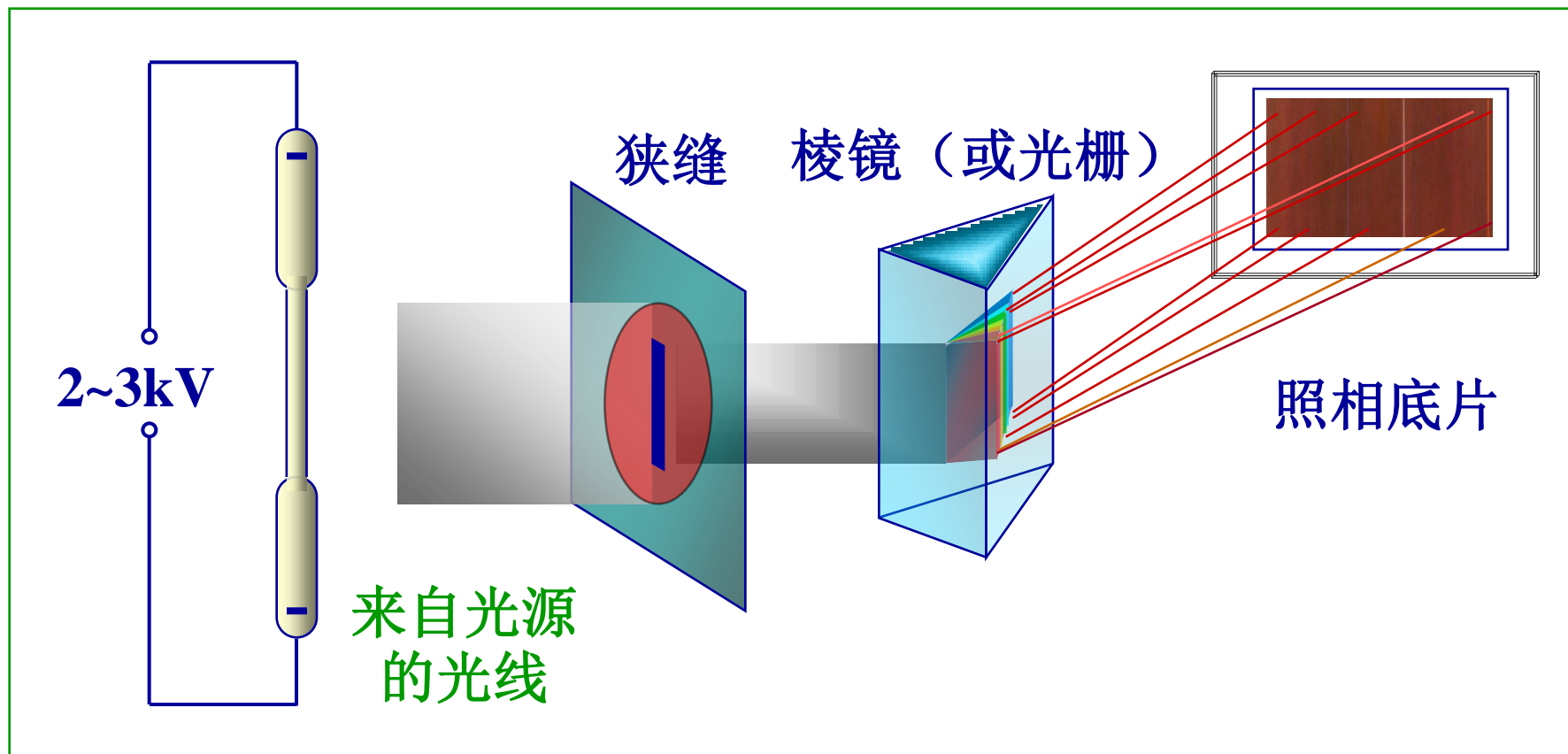
4340.5Å

紫

★1853年，瑞典人A. J. Ångström测得氢可见光光谱的红线，——Å（埃）即由此得来。

★到1885年，观测到的氢原子光谱线已有14条，

氢原子光谱的实验规律



★ 1885年, 巴耳末(J. J. Balmer) 可见光谱经验公式:

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

$$B = 3645.6 \text{Å} \quad (\text{经验常数})$$

★ 后来发现在紫外区和红外区, 还存在其他谱线系。

★ 1889年, 里德伯(J. R. Rydberg)提出普遍公式描述氢原子的光谱线:

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \begin{array}{l} k = 1, 2, 3, \dots \\ n = k + 1, k + 2, k + 3, \dots \end{array}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{波数} \quad R = 1.096776 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \quad \text{里德伯常量}$$

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

$k = 1, n = 2, 3, \dots$ 赖曼系, 紫外区

$k = 2, n = 3, 4, \dots$ 巴尔末系, 可见光区

$k = 3, n = 4, 5, \dots$ 帕邢系, 红外区

$k = 4, n = 5, 6, \dots$ 布拉开系, 红外区

$k = 5, n = 6, 7, \dots$ 普丰德系, 红外区

$k = 6, n = 7, 8, \dots$ 哈弗莱系, 红外区

原子光谱线系的规律性, 深刻地反映了原子内部的规律性

2. 玻尔的氢原子理论（1913）

（1）定态假设

原子系统只能处在一系列不连续的能量状态中，电子绕核作圆周运动，但并不辐射

——原子的稳定状态（简称定态）

相应的能量分别为 E_1, E_2, E_3, \dots

（2）量子跃迁和频率条件

当原子从能量为 E_n 的定态跃迁到能量为 E_k 的定态时，要发射或吸收一个频率为 ν_{kn} 的光子。

$$\nu_{kn} = \frac{|E_n - E_k|}{h}$$

玻尔频率公式



N. Bohr

丹麦

1885-1962

光绪11年—

PRC13年

(3) 量子化条件

在电子绕核作圆周运动中，其定态必须满足电子的角动量 L 等于 $h/2\pi$ 的整数倍的条件。

$$L = n \frac{h}{2\pi}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad \text{角动量量子化条件}$$

n : 量子数

或写成: $L = n \hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad \text{约化普朗克常量}$$

氢原子轨道半径和能量的计算

根据电子绕核作圆周运动的模型，及角动量量子化条件，可计算氢原子各定态下的电子轨道半径。

由库仑定律和牛顿运动定律：
$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m \frac{v^2}{r},$$

由角动量的量子化条件：

$$L = mvr = n \frac{h}{2\pi}, \quad n=1, 2, 3, \dots$$

消去两式中的 v ，以 r_n 代替 r ，得：

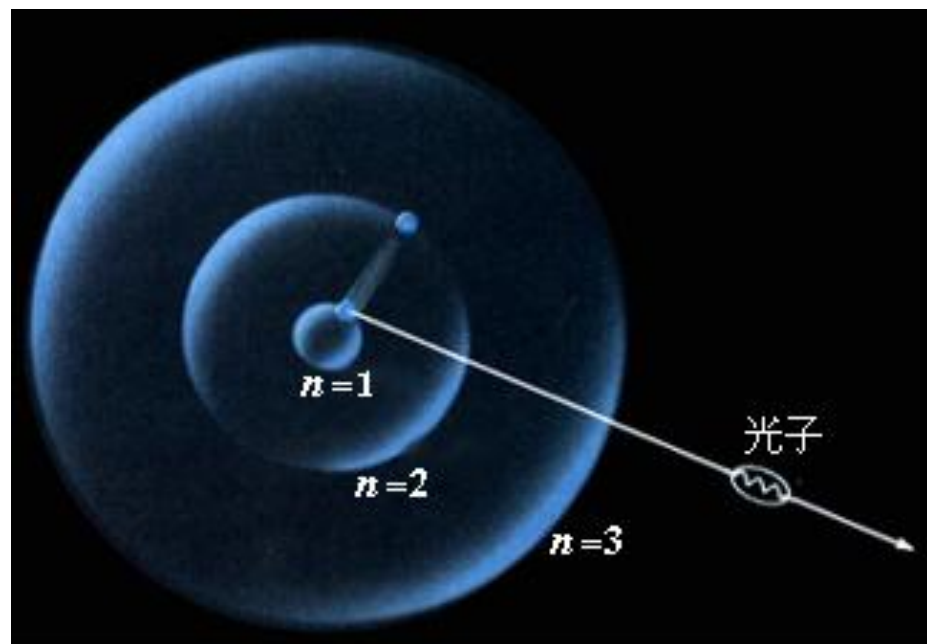
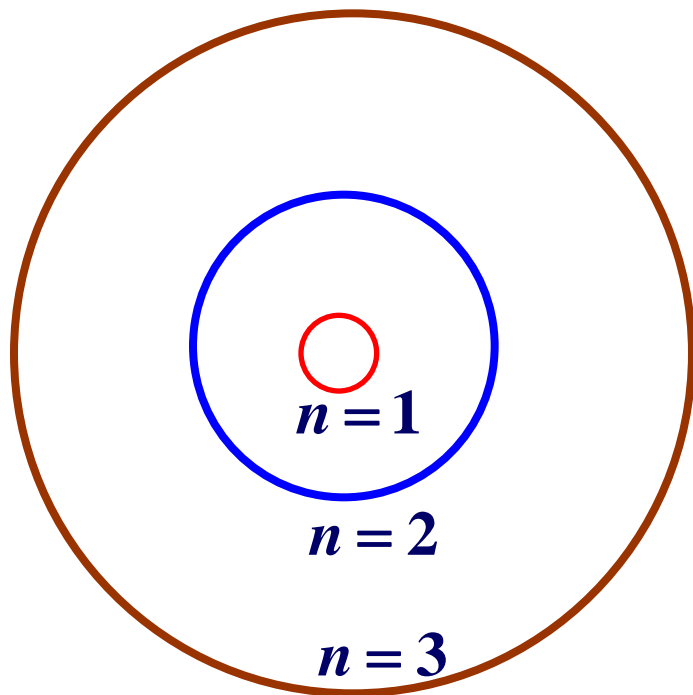
$$\therefore \textcolor{red}{r}_n = n^2 \left(\frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \right), \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

各定态时的电子轨道半径为：

$$r_n = n^2 \left(\frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \right), \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$r_1 = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m.} \quad \text{玻尔半径}$$

氢原子各定态的电子轨道：



电子在半径为 r_n 的轨道上运动时，原子核与电子构成的系统的能量 E_n 为：

（以电子在无穷远处的静电势能为零）

$$E_n = E_{kn} + E_{pn} = \boxed{\frac{1}{2} m v_n^2} - \boxed{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}}$$

电子动能 静电势能

而 $\frac{1}{2} m v_n^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n}$

$$\therefore E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n} = -\frac{1}{n^2} \left(\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \right)$$

电子在第 n 个轨道上运动时，系统能量 E_n 为：

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \left(\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \right), \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

∴ 能量是不连续的，量子化的。

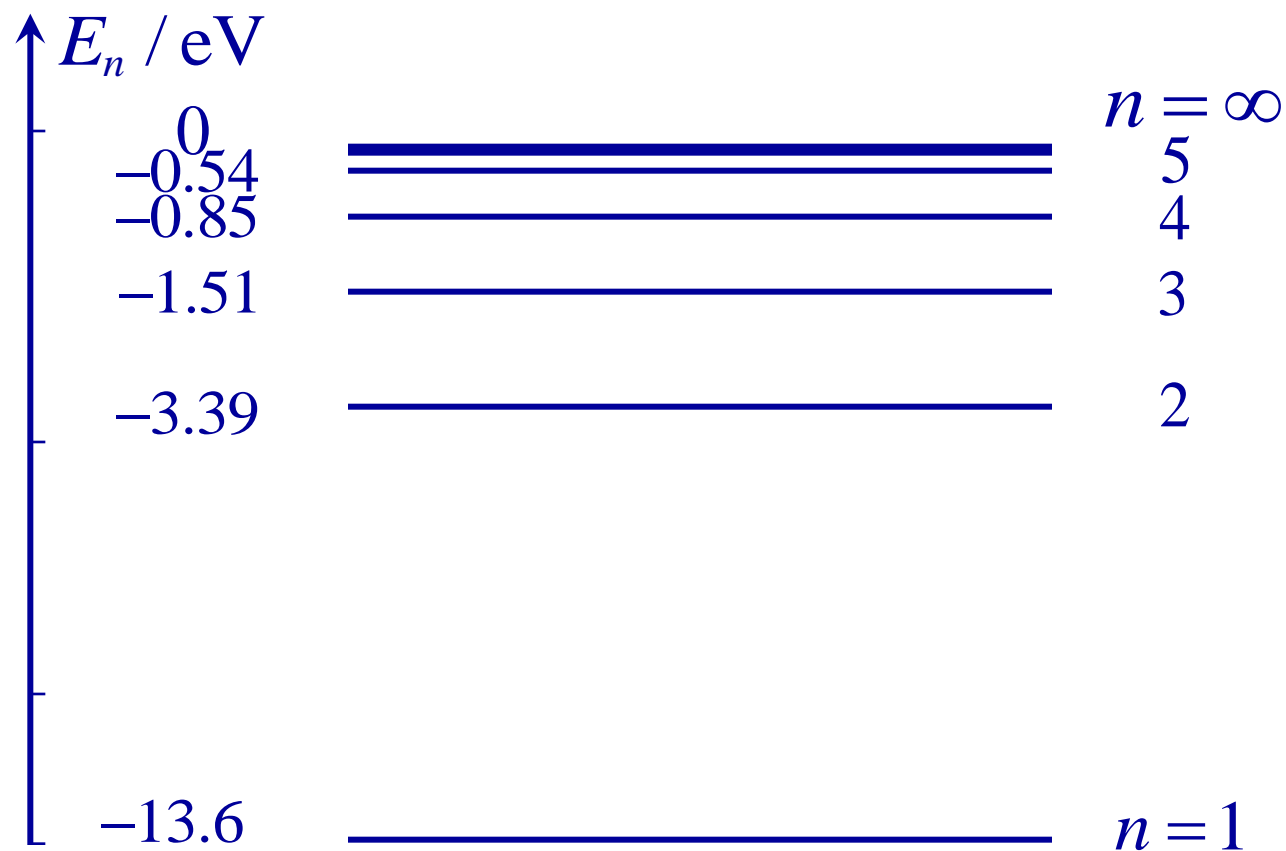
$n = 1$, $E_1 = -13.6\text{eV}$ 基态能级；

$n > 1$ 的各稳定态，称为受激态；

$n \rightarrow \infty$ 时, $r_n \rightarrow \infty$, $E_n \rightarrow 0$. 能级趋于连续。

氢原子的能级图

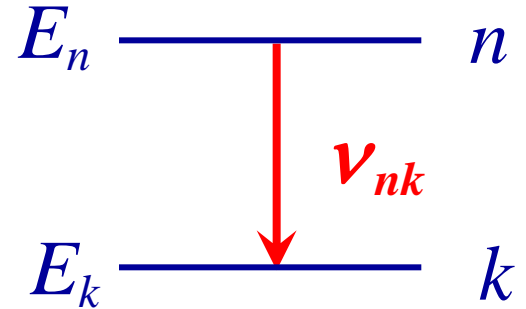
$$E_n = -\frac{1}{n^2} \left(\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \right), \quad n = 1, 2, 3, \dots$$



利用玻尔理论研究氢原子光谱规律

根据玻尔氢原子理论，当原子从高能态 E_n 向低能态 E_k 跃迁时，发射1个光子，其频率为：

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



对应波数为：

$$\tilde{\nu}_{nk} = \frac{1}{\lambda_{nk}} = \frac{E_n - E_k}{hc} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

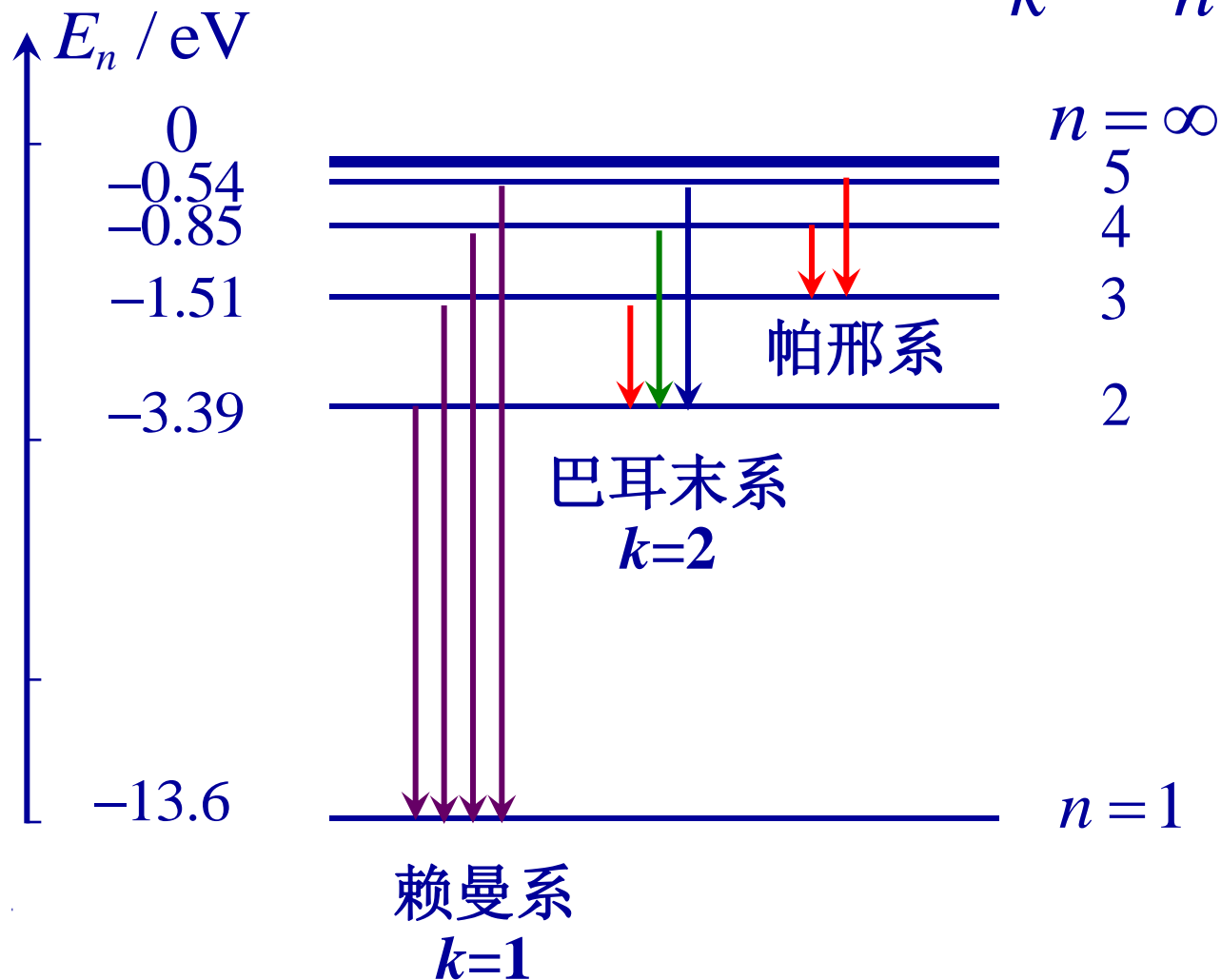
与氢原子光谱里德伯经验公式是一致的。

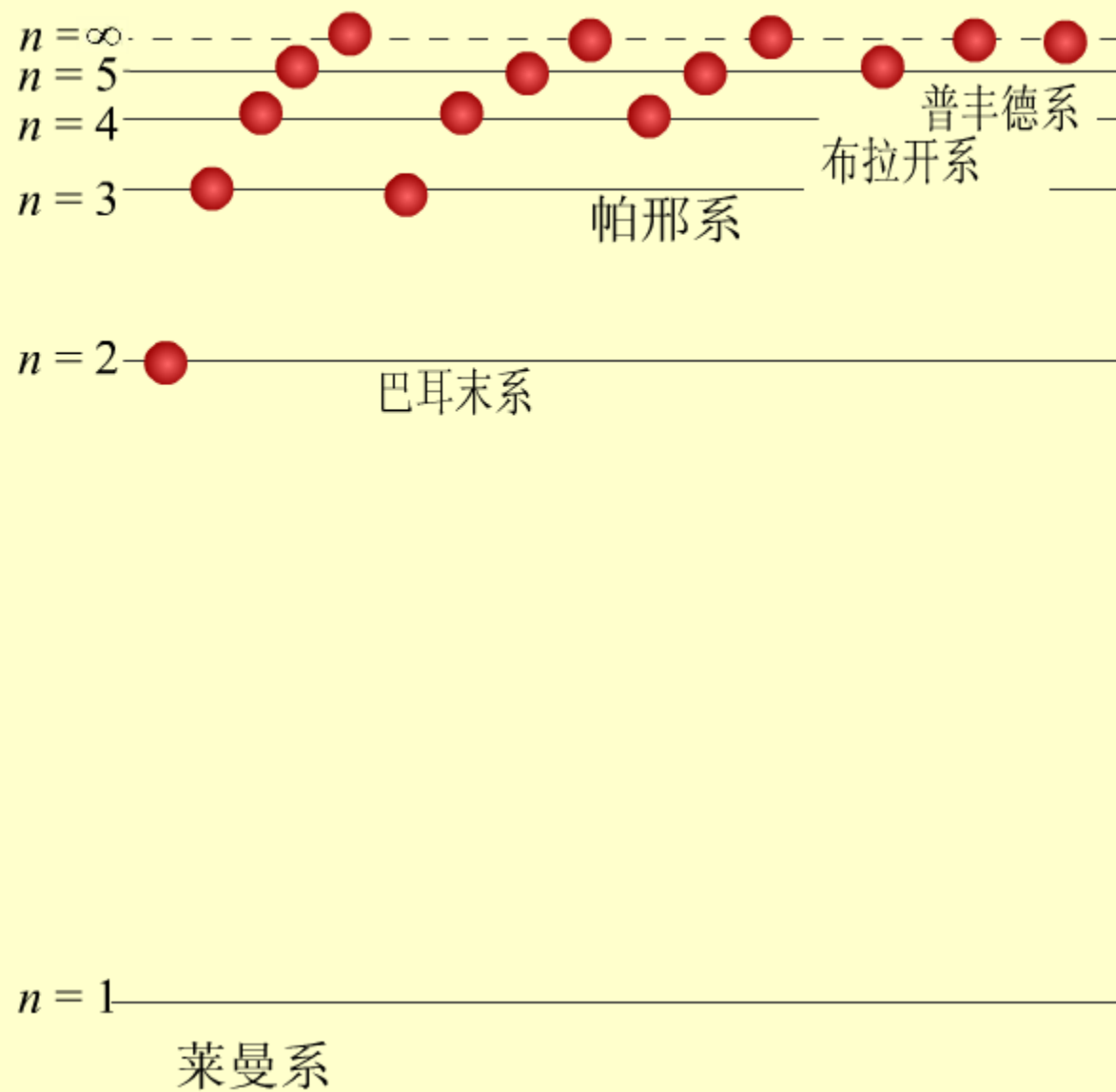
$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad R_{\text{theoretical}} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = 1.0973731 \times 10^7 \text{ m}^{-1}.$$

R 的理论值与实验值符合得很好。

氢原子的光谱系

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





氢原子能级

3、玻尔理论的缺陷和意义

★ 玻尔理论的两个核心思想：定态和量子跃迁，是非常了不起的创见！

★ 玻尔理论很好地解释了氢原子光谱的波长。

★ 频率条件完全正确，一直沿用至今。

※ 玻尔理论仍然以经典理论为基础，仍保留了“轨道”的概念，定态假设又和经典理论相抵触。

※ 量子化条件没有适当的理论解释，硬加上去的。

※ 对谱线的强度、宽度等无法处理。

例题： 在气体放电管中，用能量为12.5eV的电子通过碰撞使氢原子激发。问受激发的原子向低能级跃迁时，能发射那些波长的光谱线？

解： 设氢原子吸收电子能量后，最高能激发到第n个能级，此能级的能量为 $-\frac{13.6}{n^2}\text{eV}$ ，

$$\therefore E_n - E_1 = 13.6 - \frac{13.6}{n^2} = 12.5\text{eV}$$

$$n^2 = \frac{13.6}{13.6 - 12.5} = 12.36 \quad \therefore n = 3.5$$

(n只能取整数)

\therefore 氢原子最高能激发到 n=3能级。也能激发到n=2能级。

氢原子被激发到 $n=3$ 或 2 的能级，然后向下能级跃迁。

$$n = 3 \rightarrow n = 1, \quad \tilde{\nu}_1 = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2}\right) = \frac{8}{9}R$$

$$\therefore \lambda_1 = \frac{9}{8R} = \frac{9}{8 \times 1.096776 \times 10^7} \text{ m} = 102.6 \text{ nm}$$

$$n = 3 \rightarrow n = 2, \quad \tilde{\nu}_2 = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right) = \frac{5}{36}R$$

$$\therefore \lambda_2 = \frac{36}{5R} = \frac{36}{5 \times 1.096776 \times 10^7} \text{ m} = 656.3 \text{ nm}$$

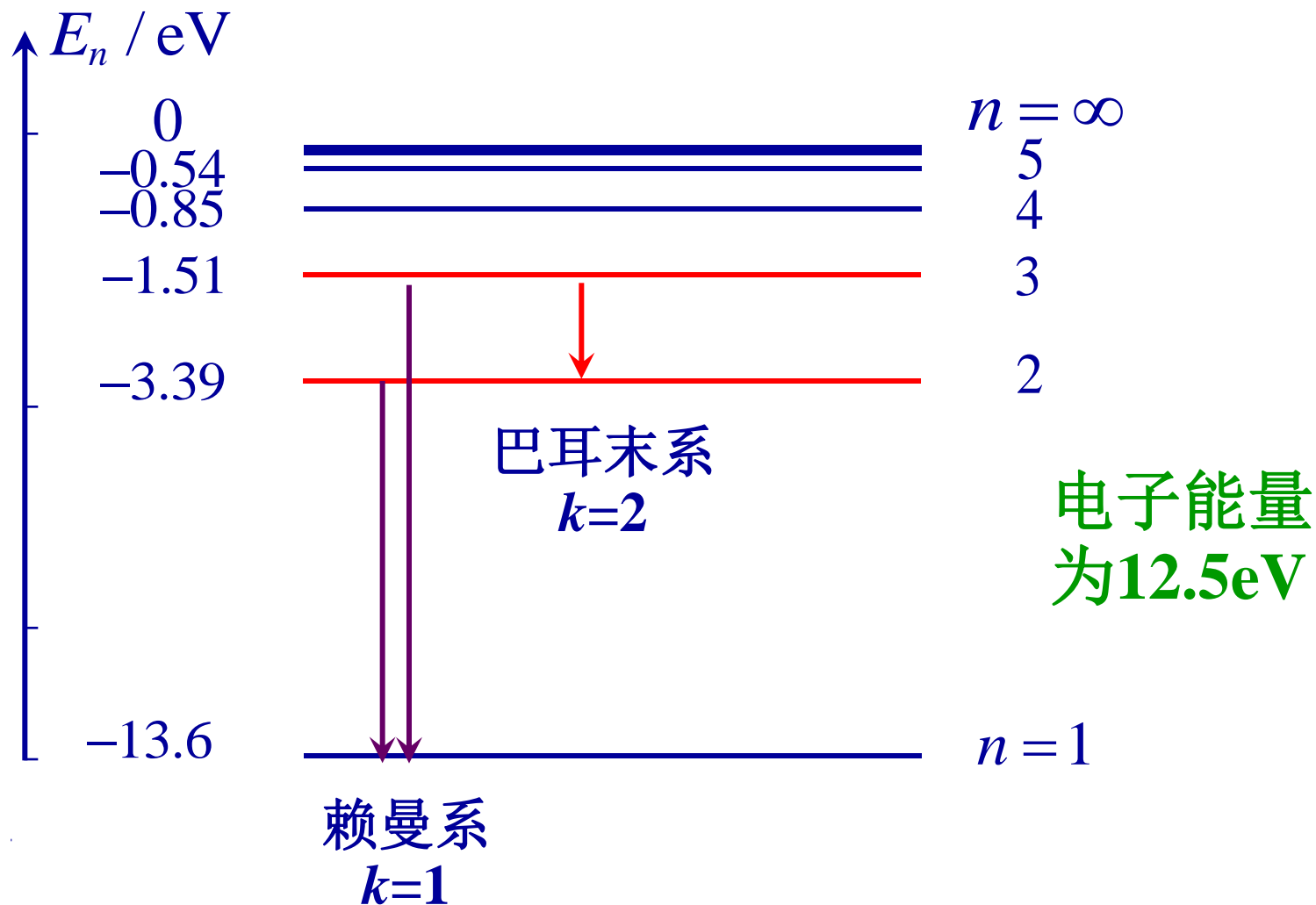
$$n = 2 \rightarrow n = 1, \quad \tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right) = \frac{3}{4}R$$

$$\therefore \lambda_3 = \frac{4}{3R} = \frac{4}{3 \times 1.096776 \times 10^7} \text{ m} = 121.6 \text{ nm}$$

\therefore 能产生3条谱线。

示意图

$$E_1 = -13.6\text{eV}, E_2 = -3.39\text{eV}, E_3 = -1.51\text{eV}, E_4 = -0.85\text{eV}$$



例： 计算氢原子中的电子从量子数 n 的状态跃迁到量子数 $k = n-1$ 的状态时所发谱线的频率。

试证明：当 n 很大时，这个频率等于电子在量子数 n 的圆轨道上绕转的频率。

解：根据玻尔理论，量子跃迁 $n \rightarrow n-1$ ，发出的谱线频率为：

$$\nu_{n-1,n} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3} \left[\frac{1}{(n-1)^2} - \frac{1}{n^2} \right] = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3} \frac{2n-1}{n^2(n-1)^2}.$$

当 n 很大时，

$$\nu_{n-1,n} \approx \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3} \frac{2}{n^3} = \frac{me^4}{4\varepsilon_0^2 h^3 n^3}.$$


根据玻尔量子跃迁得到的频率为：

$$\nu_{n-1,n} \approx \frac{me^4}{4\varepsilon_0^2 h^3 n^3}.$$

电子在圆轨道上的绕转频率为：

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{v_n}{2\pi r_n} = \frac{mv_n r_n}{2\pi m r_n^2} \\ &= \frac{nh}{4\pi^2 m r_n^2} = \frac{me^4}{4\varepsilon_0^2 h^3 n^3} \end{aligned}$$

$r_n = n^2 \left(\frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \right)$



可见， ν 的值和在 n 很大时 $\nu_{n-1,n}$ 的值相同。

在量子数 n 很大的情况下，量子理论得到与经典理论一致的结果，这是一个普遍原则，称为对应原理。

§ 15-5 微观粒子的波-粒二象性 不确定关系

1. 微观粒子的波-粒二象性

德布罗意波 (1924)

德布罗意根据自然界的对称性提出：
既然光具有波粒二象性，实物粒子也
应具有波粒二象性，即实物粒子具有
波动性

他在1924年底向巴黎大学提交博士论文“量子理论的研究”，论文中指出：



L.V. de Broglie
法国

1892-1986

光绪18年—PRC 37年

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

$$E = h\nu, \quad p = \frac{h}{\lambda}$$

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{mc^2}{h}.$$

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

与粒子相联系的波称为物质波，或德布罗意波。

λ — 德布罗意波长 (de Broglie wavelength)

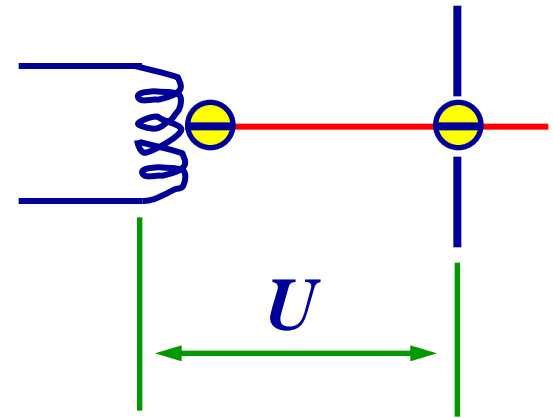
具有静止质量 m_0 的实物粒子，以速度 v 运动，则和该粒子相联系的平面单色波的波长为：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{m_0 v} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \quad \text{德布罗意公式}$$

如果 $v \ll c$, $m \rightarrow m_0$, $\therefore \lambda = \frac{h}{m_0 v}$.

电子的波长有多长？

低电压 U 下加速电子,有



$$\frac{1}{2}mv^2 = eU$$
$$p = mv = \frac{h}{\lambda}$$

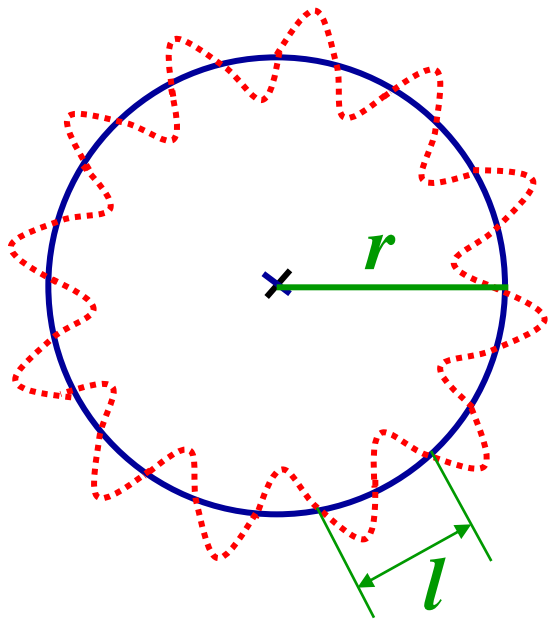
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2em U}} \approx \sqrt{\frac{150}{U}} \text{ \AA}$$

若 $U=100$ 伏, $\lambda = 1.2 \text{ \AA}$ 属X射线波段

\therefore 可用晶体观察电子（波）的衍射。

Broglie还用物质波的概念解释了粒子领域中令人困惑的**轨道量子化条件**（半经典）。

德布罗意认为电子的物质波绕圆轨道传播时，只有满足驻波条件时，此轨道才是稳定的。



$$2\pi r = n\lambda, \quad \text{而} \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}.$$

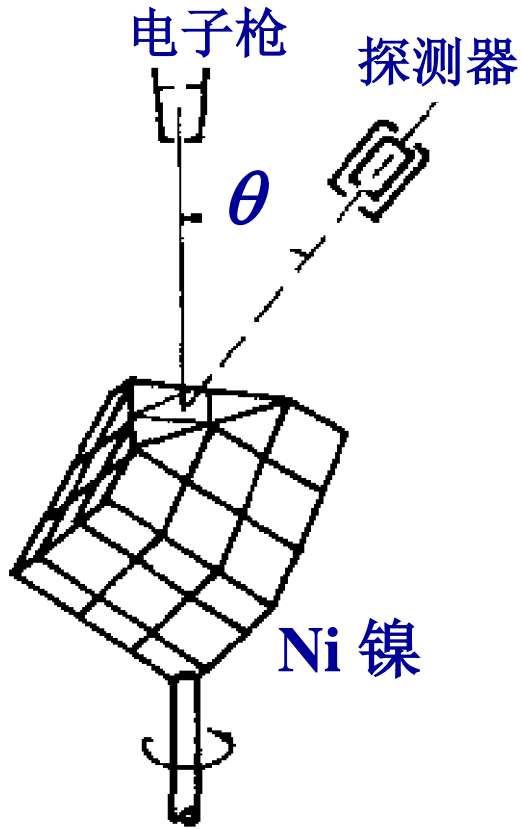
$$\rightarrow 2\pi r m v = n h,$$

$$\therefore L = mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

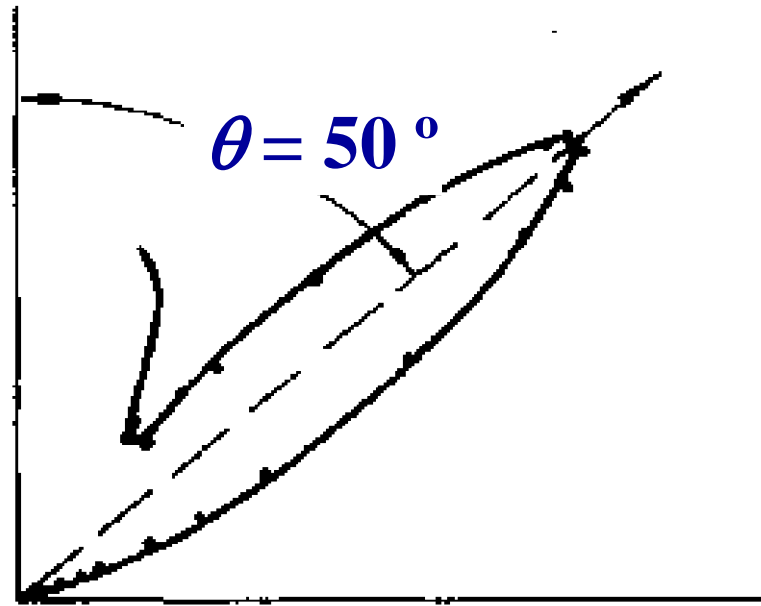
此即 玻尔角动量量子化条件

2. 物质粒子 波动性的实验验证

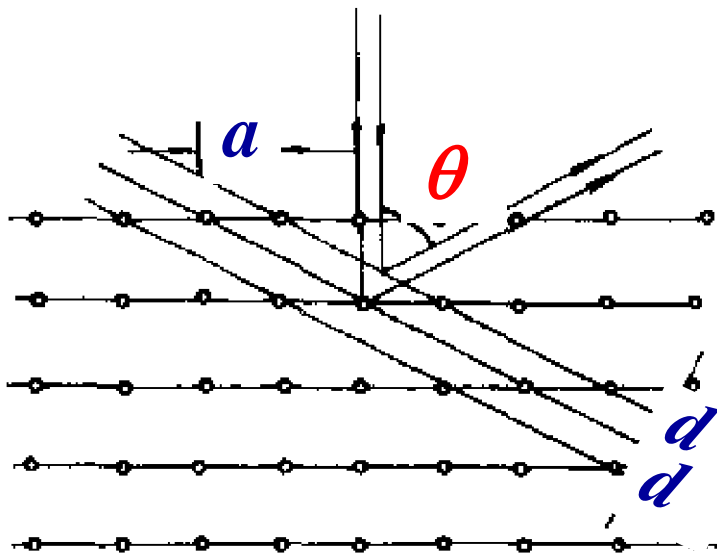
(1) 戴维孙-革末实验 (1927)



实验装置



实验发现：当电子枪加速电压为 54V 时， $\theta = 50^\circ$ 的散射方向上探测到电子束强度出现明显的极大。



波程差计算图

晶格常数为 a ,

散射平面间距 d

波程差:

$$2d \cos \frac{\theta}{2} = 2a \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \\ = a \sin \theta$$

电子束加强的条件: $a \sin \theta = k\lambda$

与X射线在晶体上衍射时的布喇格公式相同。

电子经 $U = 54\text{V}$ 的加速电压加速后，相应的德布罗意波长：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU}} \approx 1.67\text{\AA}$$

对镍来说， $a = 2.15 \times 10^{-10}\text{m}$ 。

根据布喇格公式， $a \sin \theta = k\lambda$ ， 可得：

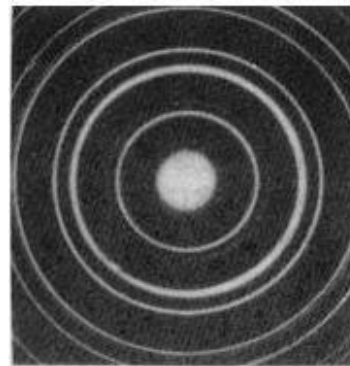
$$\therefore \sin \theta = 0.777, \quad \therefore \theta = 50.9^\circ$$

根据德布罗意公式，计算出极大值出现在 50.9° 处.与实验值符合的很好。

意义：表明电子具有波动性。且检验了德布罗意波长公式的正确性。

(2) 电子通过金多晶薄膜的衍射实验

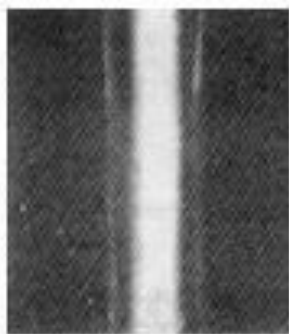
(汤姆逊1927)



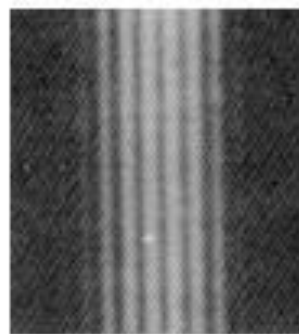
衍射图(同X射线)

(3) 电子的单缝、双缝、三缝和四缝衍射实验

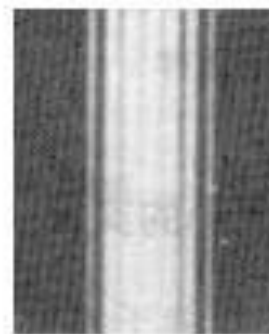
(约恩逊1961)



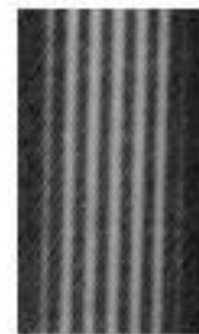
单 缝



双 缝



三 缝



四 缝

(4) 实验发现, 中性粒子 (质子、中子、原子) 都具有波动性。

自然界中的一切微观粒子, 都具有波粒二象性。

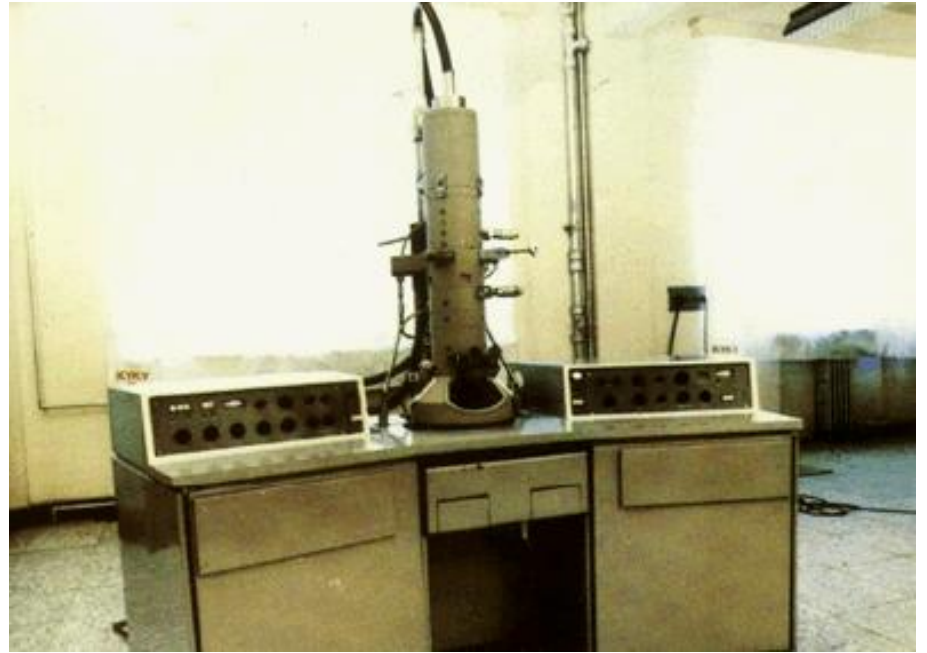
微观粒子的波粒二象性

- 从20世纪20年代开始，人们认识到微观粒子同时具有**粒子性**和**波动性**。
- 波粒二象性是**同一客体**在不同条件下的表现。

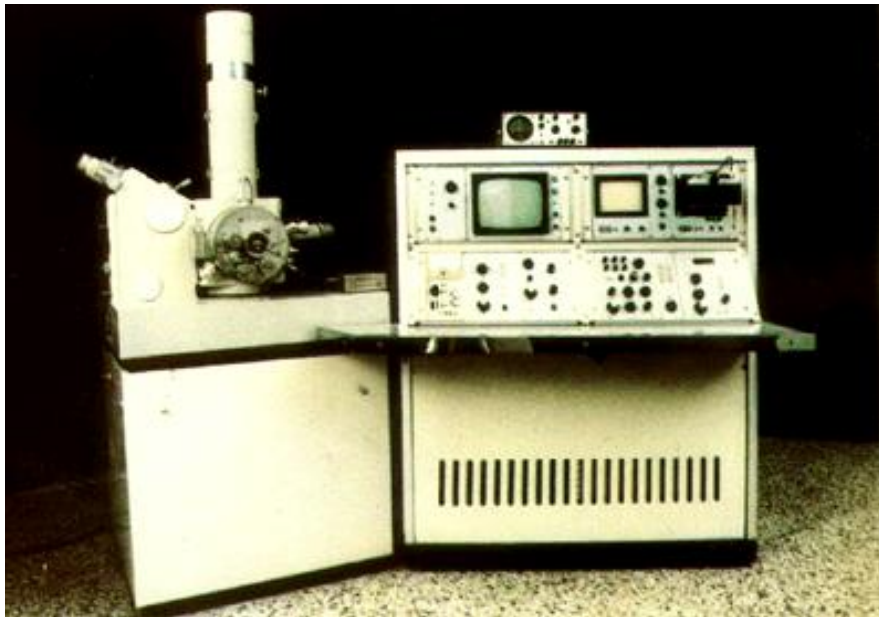


电子显微镜

当加速电场 U 很大时，电子的德布罗意波长 λ 比可见光波长短得多可利用电子波代替可见光，制成的电子显微镜能具有极高的分辨本领。



第一台电子显微镜
1932 鲁斯卡（德国）
—1986 Nobel Prize



思考

实物粒子具有波动性，那为什么在过去长期实践中把它们看成经典粒子，并没有犯什么错误？

例题： 一质量 $m=0.05\text{kg}$ 的子弹，以速率 $v = 300\text{m/s}$ 运动着，其德布罗意波长为多少？

解： 由德布罗意公式，得：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{0.05 \times 300} = 4.4 \times 10^{-35} \text{ m}$$

可见，对于一般的宏观物体，其物质波波长很短。

宏观物体很难显示波动性

例题： 试估算热中子的德布罗意波长 (中子的质量 $m_n=1.67\times 10^{-27}\text{kg}$)。

解：热中子是指在室温下($T=300\text{K}$)与周围处于热平衡的中子，它的平均动能：

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300 = 6.21 \times 10^{-21} \text{J}$$

方均根速率： $v = \sqrt{\frac{2\bar{\varepsilon}}{m_n}} = \sqrt{\frac{2 \times 6.21 \times 10^{-21}}{1.67 \times 10^{-27}}} \approx 2700 \text{m/s}$

相应的德布罗意波长：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_n v} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{1.67 \times 10^{-27} \times 2700} = 0.15 \text{nm}$$

与晶体的晶面距离有数量级接近，可产生中子衍射。

3. 不确定关系

经典力学中，物体在任何时刻都有完全确定的位置、动量、能量和角动量。

——可用“轨道”来描写粒子的运动

“轨道”概念在多大程度上适用于微观世界？

$$\Delta x, \Delta p_x, \quad \Delta y, \Delta p_y, \quad \Delta z, \Delta p_z,$$

1927年，海森伯分析了几个理想实验和德布罗意关系后，提出了不确定度关系。

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

海森伯坐标和动量的不确定度关系式



W.Heisenberg

德国

1901-1976

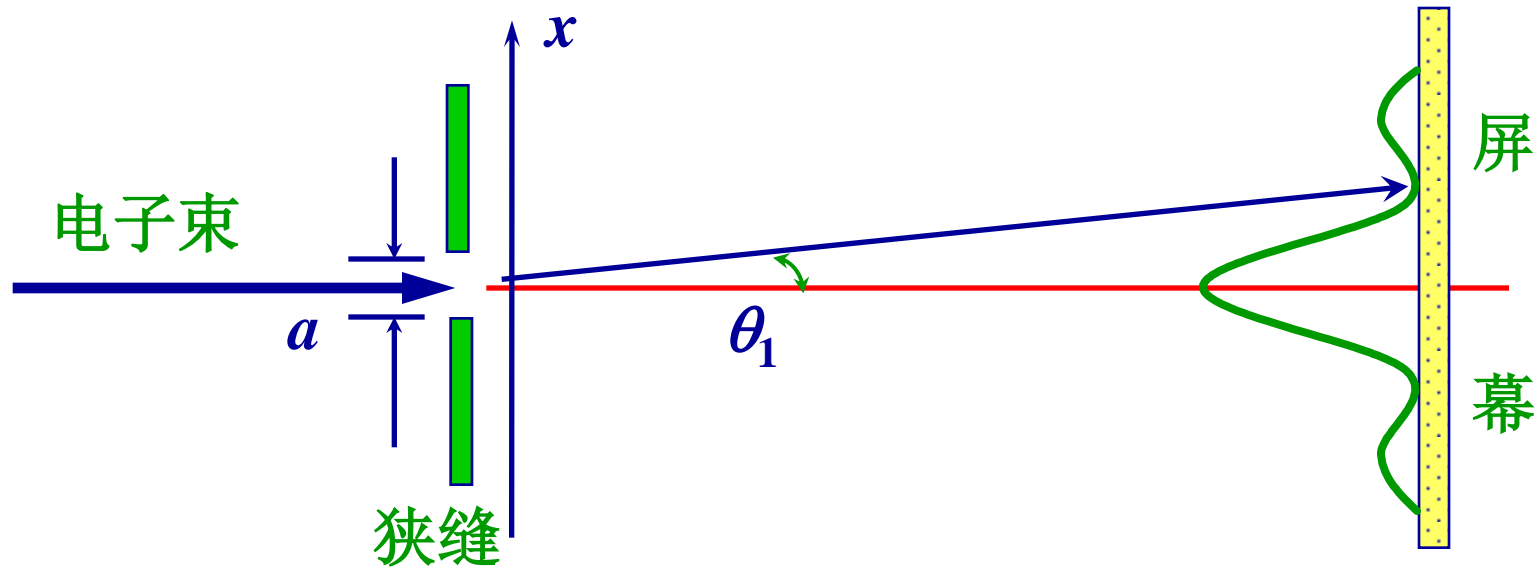
光绪27年—

PRC27年

不确定关系的粗略推导

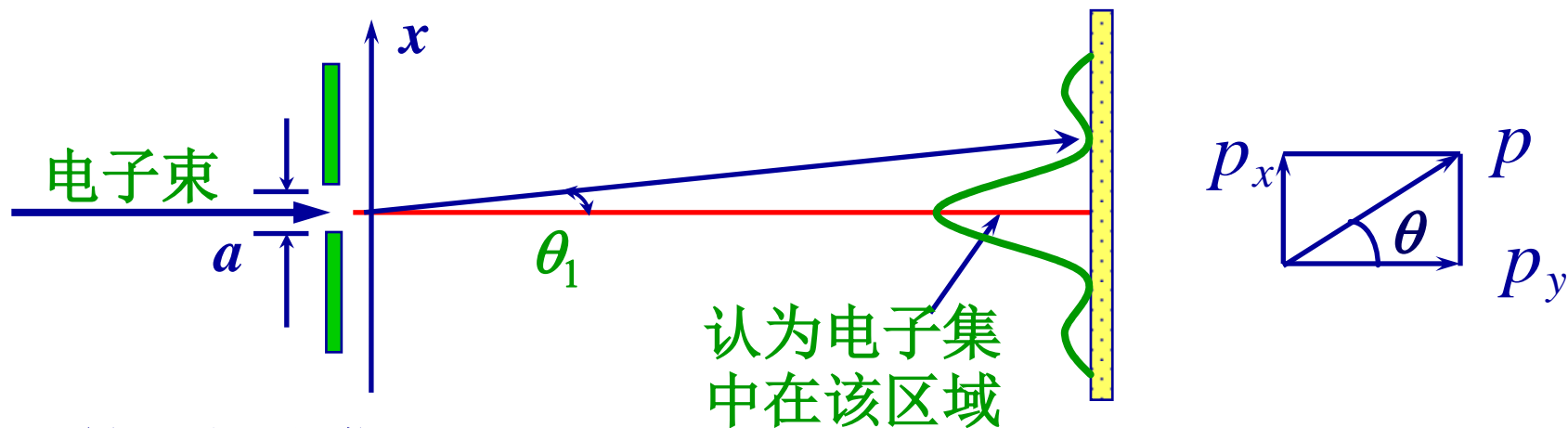
以电子单缝衍射为例来分析：

一束动量为 p 的电子通过宽度为 a 的狭缝时，



电子在 x 方向位置的不确定范围： $\Delta x = a$ ，

电子在 x 方向动量的不确定范围： $\Delta p_x = ?$



动量的 x 分量满足： $0 \leq p_x \leq p \cdot \sin \theta_1$,

$\therefore x$ 方向动量不确定范围： $\Delta p_x = p \cdot \sin \theta_1 = \frac{h}{\lambda} \cdot \sin \theta_1$

衍射关系（1级暗纹位置）： $a \cdot \sin \theta_1 = \lambda$

$\therefore \Delta x \cdot \Delta p_x = a \cdot \frac{h}{\lambda} \cdot \frac{\lambda}{a} = h$ 考虑其它明纹， $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$

粗略推导

经严格证明应改为： $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar/2$ 海森伯不确定关系

讨论：海森伯坐标和动量的不确定度关系式

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

a. 微观粒子不可能同时具有确定的动量及位置。

$\Delta x \downarrow, \Delta p_x \uparrow$ 对于微观粒子运动，“轨道”概念失去了意义。

b. 不确定性关系，是微观粒子固有属性决定的，与仪器的精度和测量方法的缺陷无关。

c. 不确定关系，可用来判别：对于实物粒子，其行为究竟应该用经典力学还是量子力学来描写。

d. 能量—时间不确定度关系： $\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$

例题：设子弹质量为**0.01kg**，枪口直径**0.5cm**。试求子弹射出枪口时的横向速度的不确定量。

解：枪口直径可以当作子弹射出枪口时位置的不确定量 Δx 。

由于 $\Delta p_x = m\Delta v_x$

根据不确定性关系得

$$\begin{aligned}\Delta v_x &\geq \frac{\hbar}{2m\Delta x} = \frac{1.05 \times 10^{-34}}{2 \times 0.01 \text{kg} \times 0.5 \times 10^{-2}} \\ &= 1.05 \times 10^{-30} \text{ m/s}\end{aligned}$$

和子弹飞行速度每秒几百米相比，这速度的不确定性是微不足道的，所以子弹的运动速度是确定的。

例题：电视显像管中电子的加速电压为**10kV**，电子枪的枪口的直径为**0.01cm**。试求电子射出电子枪后的横向速度的不确定量。

解：电子横向位置的不确定量 **$\Delta x = 0.01\text{cm}$**

$$\Delta v_x \geq \frac{\hbar}{2m\Delta x} = \frac{1.05 \times 10^{-34}}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 1 \times 10^{-4}} \\ = 0.58 \text{ m/s}$$

$$v \approx 6 \times 10^7 \text{ m/s}$$

由于 **$\Delta v_x \ll v$** ，所以电子运动速度相对来说仍然是相当确定的，波动性不起什么实际影响。

例题：试求原子中电子速度的不确定量，取原子的线度约为 10^{-10}m 。

解：原子中电子位置的不确定量 $\Delta r \approx 10^{-10}\text{m}$ ，
由不确定关系式得

$$\begin{aligned}\Delta v_x &\geq \frac{\hbar}{2m\Delta x} = \frac{1.05 \times 10^{-34}}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 10^{-10}} \\ &= 5.8 \times 10^5 \text{ m/s}\end{aligned}$$

由玻尔理论可估算出氢原子中电子的轨道运动速度约为 10^6m/s ，可见速度的不确定量与速度大小的数量级基本相同。因此原子中电子在任一时刻没有完全确定的位置和速度，也没有确定的轨道，不能看成经典粒子，波动性十分显著。

例题：实验测定原子核线度数量级为 10^{-14}m ，试用不确定度关系估算电子如被束缚在原子核中的动能。判断原子核由质子和电子组成是否可能。

解：取电子在原子核中位置的不确定量 $\Delta r \approx 10^{-14}\text{m}$
由不确定度关系得

$$\begin{aligned}\Delta p &\geq \frac{\hbar}{2\Delta r} = \frac{1.05 \times 10^{-34}}{2 \times 10^{-14}} \\ &= 0.53 \times 10^{-20} \text{kg} \cdot \text{m/s}\end{aligned}$$

由于动量数值不可能小于其不确定量，故电子动量

$$p \geq 0.53 \times 10^{-20} \text{kg} \cdot \text{m/s}$$

考虑到电子在此动量下有极高的速度，需要应用相对论的能量动量公式

$$E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4$$

故 $E = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} \approx 1.6 \times 10^{-12} \text{ J}$

电子在原子核中的动能

$$E_k = E - m_0 c^2 \approx 1.6 \times 10^{-12} \text{ J} = 10 \text{ MeV}$$

理论证明，电子具有这样大的动能足以把原子核击碎，所以，把电子禁锢在原子核内是不可能的，这就否定了原子核是由质子和电子组成的假设。

§ 15-6 波函数 薛定谔方程

宏观物体

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{运动状态的描述:} & \vec{r} , \vec{p} \\ \text{运动规律的描述:} & \vec{F} = \frac{d \vec{p}}{d t} \end{array} \right.$$

微观粒子

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{运动状态的描述:} & \text{波函数} \\ \text{运动规律的描述:} & \text{薛定谔方程} \end{array} \right.$$

§ 15-6 波函数 薛定谔方程

1. 波函数及其统计解释

波函数

用某种函数表达式来表述与微观粒子相联系的物质波，该函数表达式称为物质波的波函数。

沿x轴正向传播的平面波 $y(x, t) = y_0 \cos 2\pi(\nu t - x/\lambda)$

或 $y(x, t) = y_0 e^{-i2\pi(\nu t - x/\lambda)}$

利用物质波关系： $\nu = E/h, \quad \lambda = h/p$

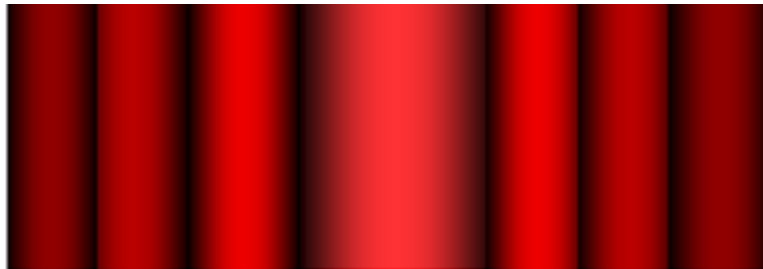
得到描写自由粒子的平面波波函数：
 $\psi(x, t) = \psi_0 e^{-i\frac{2\pi}{h}(Et - px)}$

波函数的物理意义

物质波的物理意义，可通过与光波的对比来阐明
再谈光的波粒二象性：

光 { 波动性：某处明亮，则某处光强大，即 I 大。
该处光波的振幅 E 平方大
粒子性：某处明亮，则某处光子多，即 N 大。
光子出现的概率大

光子在某处出现的概率，与该处光波振幅 E 的平方成正比。



← 光的衍射图样

玻恩把这一认识移植到实物粒子的波动性上

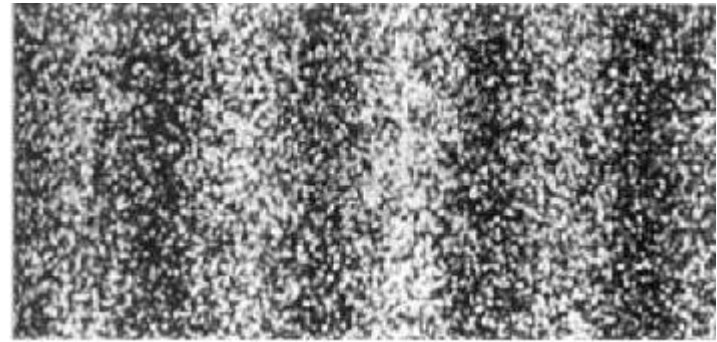
实物粒子的波粒二象性:

实物
粒子

- 粒子性: 某处粒子多, 粒子出现的概率大。
- 波动性: 某处的物质波强度大, 物质波函数 Ψ 振幅的平方大。

粒子在某处出现的概率, 与该处物质波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 振幅的平方成正比。

$$|\Psi(\bar{r}, t)|^2 = \Psi(\bar{r}, t)^* \cdot \Psi(\bar{r}, t)$$



电子衍射图样

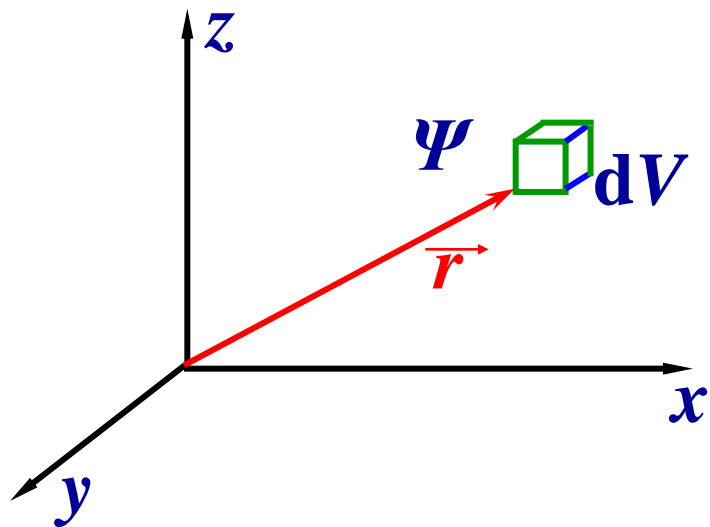
波函数模的平方： $|\Psi(\vec{r},t)|^2 = \Psi(\vec{r},t)^* \cdot \Psi(\vec{r},t)$

——“概率密度”

代表 t 时刻，在 \vec{r} 处的单位体积中，发现粒子的概率

t 时刻在 \vec{r} 端点附近， dV 内发现粒子的概率为：

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



此为玻恩（**M.Born**）1926年给波函数 Ψ 的统计解释。

——1954年诺贝尔物理学奖

▲波函数的统计诠释涉及对世界本质的认识观念

哥本哈根学派——爱因斯坦 著名论战

玻尔、波恩、海森
伯、费曼等

还有狄拉克、
德布罗意等



波函数的概率解释是自然界的终极实质



量子力学背后隐藏着还没有被揭示的更基本的规律，这个规律对量子力学有新的解释。
“上帝不会掷骰子”

波函数的性质

$$\Psi(\vec{r}, t)$$

根据波函数的统计解释，它应有以下性质：

★ **单值性：** 波函数应单值，从而保证概率密度在任意时刻、任意位置都是确定的。

★ **归一性：** 粒子在空间的概率的总和必须为1。

归一化条件 $\iiint_{\text{全空间}} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV = 1.$

★ **有限性：** 在空间任何有限体积元 ΔV 中找到粒子的概率 $(\iiint_{\Delta V} |\Psi|^2 dV)$ 必须为有限值。


★ **连续性：** 要求波函数是连续的。

例：作微运动的粒子被束缚在 $0 < x < a$ 的范围内。
已知其波函数为 $\Psi(x) = A \sin(\pi x/a)$

试求：(1) 常数 A ；(2) 粒子在 0 到 $a/2$ 区域出现的概率；(3) 粒子在何处出现的概率最大？

解：(1) 由归一化条件得：

$$\int_0^a A^2 \sin^2(\pi x/a) dx = 1$$


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

(2) 粒子的概率密度为：

$$|\Psi|^2 = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{\pi x}{a}$$

在 $0 < x < a/2$ 区域内，粒子出现的概率为：

$$\int_0^{a/2} |\Psi|^2 dV = \frac{2}{a} \int_0^{a/2} \sin^2 \frac{\pi x}{a} dx = \frac{1}{2}$$

(3) 概率最大的位置应满足

$$\sin^2 \frac{\pi x}{a} = 1$$

因 $0 < x < a/2$ ，故得 $x = a/2$ 粒子出现的概率最大。

2. 薛定谔方程

薛定谔建立的适用于非相对论情况下的、描述微观粒子运动的微分方程，称为薛定谔方程。

在此基础上建立了描述微观粒子运动规律的学科——量子力学(**quantum mechanics**)

地位：与经典力学中的牛顿定律相当！

1933年诺贝尔物理学奖获得者



E. Schrodinger
奥地利
1887~1961

薛定谔方程的建立

自由粒子波函数: $\Psi(x, t) = Ae^{\frac{i}{\hbar}(p_x x - E t)}$

微分, 得到方程

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

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

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

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \rightarrow p_x$$

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

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rightarrow p_x^2$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \xrightarrow{\textcircled{1}} E$$

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \xrightarrow{\textcircled{2}} p^2$$

对于非相对论、自由粒子： $E = \frac{p^2}{2m}$ ③

③→①与②比较，作用于波函数，得方程：

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

——一维自由粒子的薛定谔方程

推广到势场中的粒子

设一维势能函数为 $U(x,t)$

$$\text{则} \quad E = \frac{p^2}{2m} + U(x,t) \quad \textcircled{4}$$

④→①与②比较:

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

—— 一维势场中粒子的薛定谔方程

三维空间中的粒子：

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right)}_{\text{动能项}} + U(\vec{r}, t) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$
$$= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U \right) \Psi$$

引入哈密顿算符

(Hamiltonian operator)

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

得

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

—非定态薛定谔方程

是量子力学中非相对论性基本方程。

定态薛定谔方程

若势能函数与时间无关，只是坐标的函数，即

$$U=U(x, y, z)$$

可将 $\Psi(x, y, z, t)$ 分离变量写成：

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \cdot f(t),$$

代回薛氏方程，两侧同除 $\psi(x, y, z) \cdot f(t)$ 得：

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

∵ 对任意函数 $f(t)$ 和 $\psi(x, y, z)$ 均成立，

∴ 方程两端必为相同常量，设为 E 。

对应两个方程：

$$i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t} \frac{1}{f(t)} = E$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, y, z) + U(x, y, z) \psi(x, y, z) \right] \frac{1}{\psi(x, y, z)} = E$$

→ $f(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$ 时间项

→ $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + U(x, y, z) \psi = E \psi$ 定态薛定谔方程

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

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

概率密度不随时间变化——定态，定态波函数

★本课程只研究定态★

描述微观粒子运动的微分方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(x,t)+U(x,y,z,t)\Psi(x,t)=i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} \quad \text{薛定谔方程}$$

若势能函数与时间无关，只是坐标的函数

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(x)+U(x,y,z)\psi(x)=\textcolor{red}{E}\psi(x) \quad \text{定态薛定谔方程}$$

求解定态方程，得到空间波函数，波函数 ψ 的形式由势能 $U(x,y,z)$ 决定。

从物理上来讲： E 只有取一些特定值，该方程的解才能满足波函数单值、有限、连续、归一的条件；

特定的 E 值称为能量本征值。

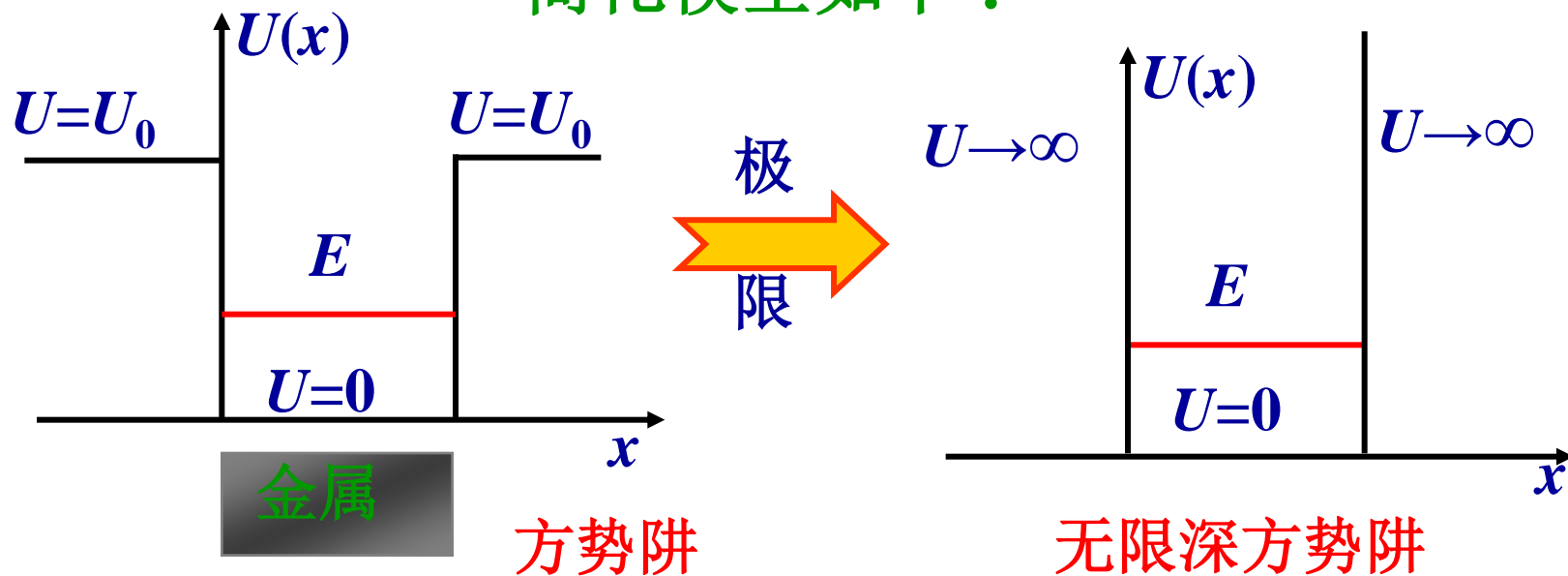
相应的定态波函数又叫能量的本征函数。

3. 一维无限深势阱中的粒子

质量为 m 的粒子，在保守力场作用下，被限制在一定的范围内运动，

（例如：金属中价电子，原子中电子，核中质子）

简化模型如下：



一维无限深势阱:

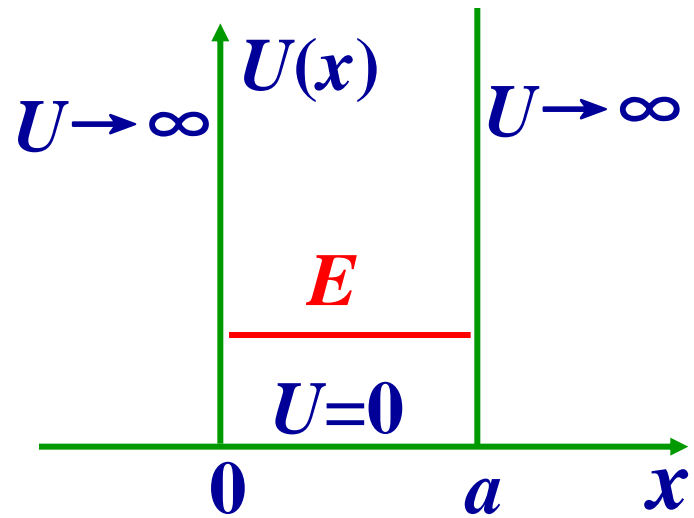
$$U(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < a \\ \infty & x \leq 0, x \geq a \end{cases}$$

保守力与势能之间的关系:

$$F = -\frac{dU(x)}{dx}$$

在势阱边界处，粒子要受到无限大、指向阱内的力。
表明粒子不能越出势阱，即粒子在势阱外的概率为0。

∴在势阱外，波函数为： $\psi_e(x) = 0 \quad (x \geq a, x \leq 0)$

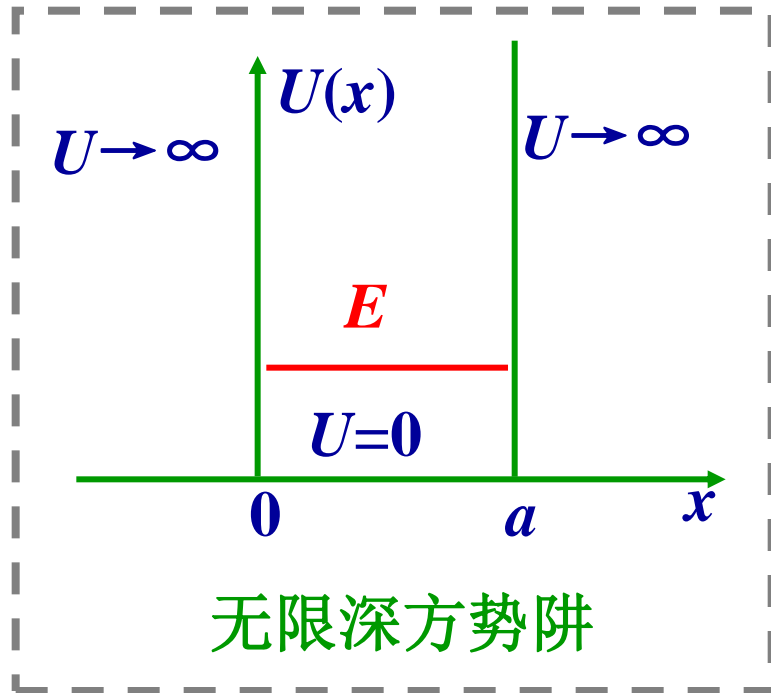


无限深方势阱

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U(x, y, z)\psi = E\psi \quad \text{定态薛定谔方程}$$

在势阱内($0 < x < a$), $U=0$, 定态薛定谔方程为:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_i}{dx^2} = E\psi_i \quad \text{可令} \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$



$$\frac{d^2\psi_i}{dx^2} + k^2\psi_i = 0$$

波函数的解为:

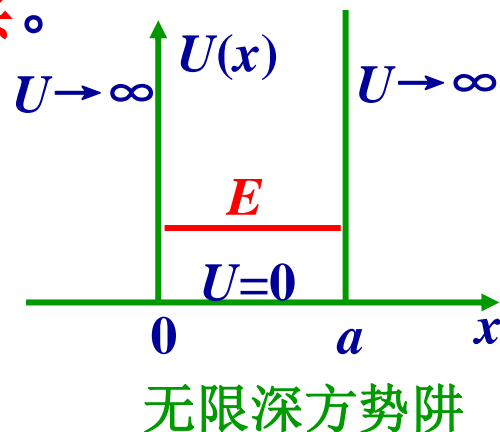
$$\psi_i(x) = C \sin(kx + \delta)$$

在势阱壁处，波函数必须满足**单值、连续**。

由边界条件得：

$$\psi_i(0) = C \sin \delta = 0 \quad \therefore \delta = 0$$

$$\psi_i(a) = C \sin(ka + \delta) = 0 \quad \therefore ka = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$



波函数还需满足**归一化**条件，

$$\int_0^a |\Psi(x, t)|^2 dx = \int_0^a \left[C \sin \frac{n\pi x}{a} \right]^2 dx = 1$$

$$\Rightarrow C = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

$$\psi_i(x) = C \sin(kx + \delta)$$

∴ 定态波函数 表达式:

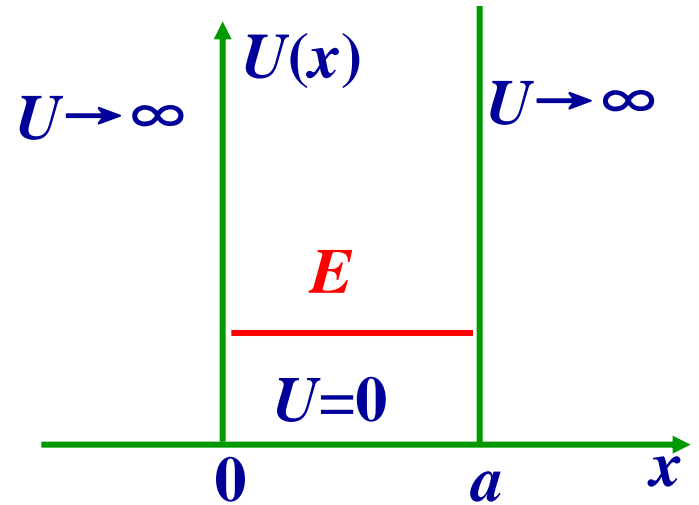
$$\psi_i(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x$$

$$\psi_e = 0$$

∴ 波函数 表达式:

$$\Psi_i(x, t) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

$$\Psi_e = 0$$



无限深方势阱

讨论:

(1)粒子能量不能取连续值，只能是分立值。

$$\text{由 } k = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad \text{且 } k = \frac{2mE}{\hbar^2},$$

$$\therefore E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

能量取分立值（能级），能量量子化是粒子处于束缚态的所具有的性质。

能量量子化在量子力学中是自然得出的结论，不需要做人为的假设。

讨论:

(2) 粒子的最小能量不等于零。

$$\therefore E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

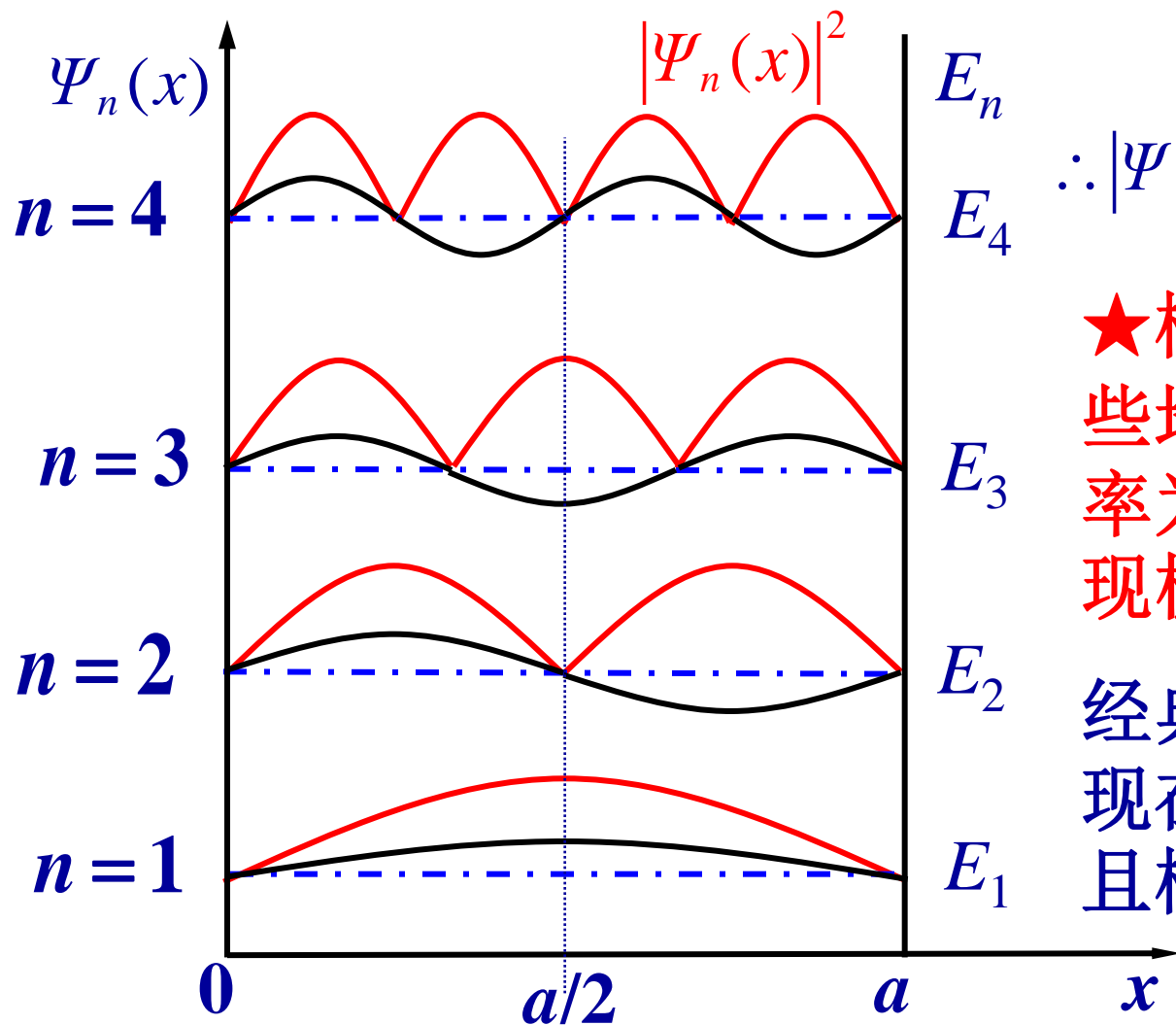
最小能量: $E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$

也称为基态能，或零点能。

零点能的存在与不确定度关系协调一致。

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

(3)粒子在势阱内的概率密度分布



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

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

★概率分布不均匀,某些地方粒子出现的概率为零,某些位置出现极大值

经典观点: 粒子可出现在该区任何位置,且概率处处相等。

（讨论3拓展）例题：试求在一维无限深势阱中粒子概率密度的最大值的位置。

解：一维无限深势阱中粒子的概率密度为：

$$|\Psi_n(x)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{n\pi}{a} x \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

将上式对x求导，并令它等于零。（极值条件）

$$\frac{d|\Psi_n(x)|^2}{dx} = \frac{4n\pi}{a^2} \sin \frac{n\pi}{a} x \cos \frac{n\pi}{a} x = \frac{2n\pi}{a^2} \sin \frac{2n\pi}{a} x = 0$$

$$\therefore \frac{2n\pi}{a} x = k\pi, \quad k \text{取整}$$

极大值： $\therefore \frac{d^2}{dx^2} |\Psi_n(x)|^2 = \frac{4n^2\pi^2}{a^4} \cos \frac{2n\pi}{a} x < 0$

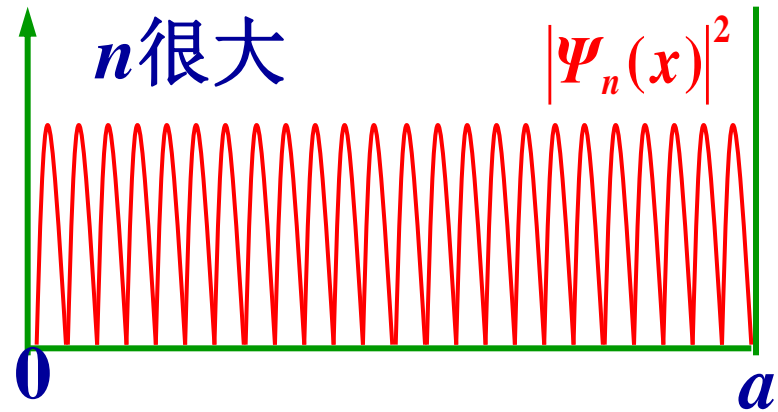
$$\therefore \frac{2n\pi}{a} x = (2N+1)\pi \quad N \text{取整}$$

∴ 概率密度最大值的位置为：

$$x = (2N + 1) \frac{a}{2n}, \quad N = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

相邻两个最大值之间的距离： $\Delta x = \frac{a}{n}$ 如图

当 $n \rightarrow \infty$ 时， $\Delta x \rightarrow 0$ ，

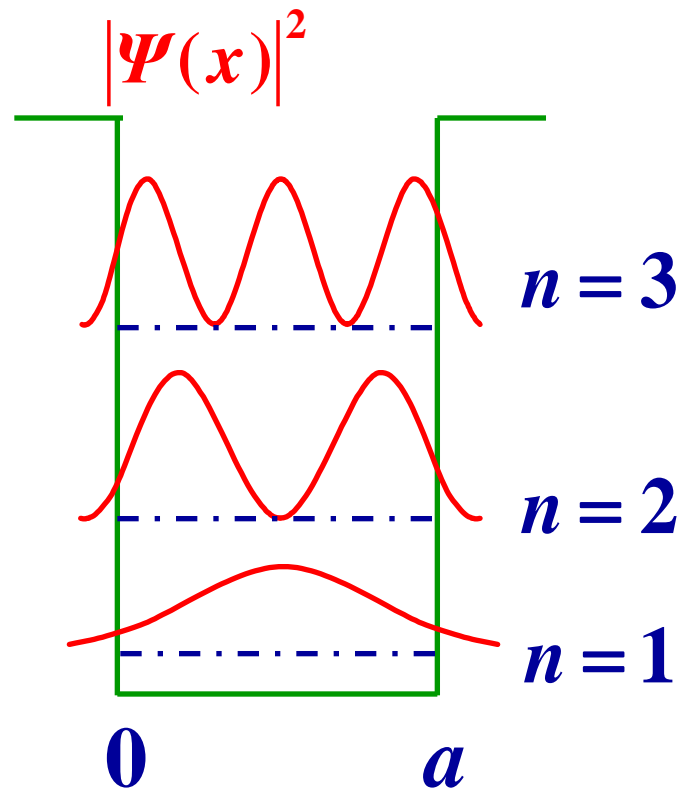


量子数 n 很大时，最大值连成一片，峰状结构消失，概率分布成为均匀，与经典理论的结论趋于一致。

(4) 对于有限深势阱，粒子的概率分布

如果势阱为有限深，
且粒子的能量又低于
势壁，

粒子在阱外不远处出
现的概率不为零！

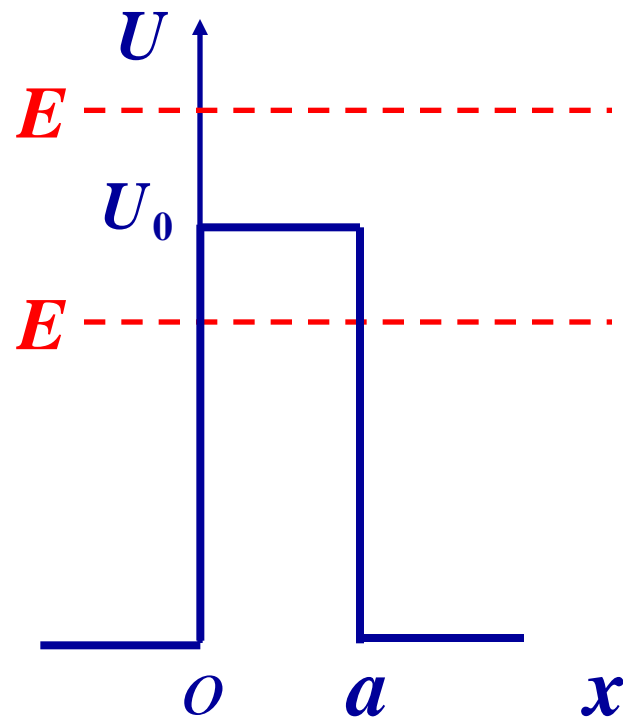


* 4. 一维势垒 隧道效应

一维方势垒如图：

$$U(x) = \begin{cases} U_0 & 0 < x < a \\ 0 & x < 0, x > a \end{cases}$$

粒子沿 x 方向运动，当 $E > U_0$ 时，粒子可以通过势垒。



当 $E < U_0$ 时，实验证明：粒子也能通过势垒！

这只有由量子力学得到解释

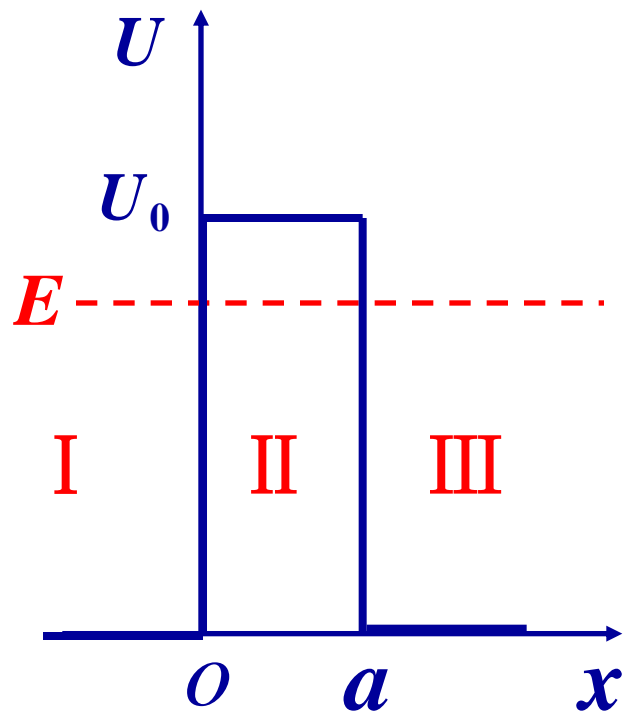
设三个区域内的波函数分别为： ψ_1, ψ_2, ψ_3 ,

在各区域的定态薛定谔方程分别为：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_1}{dx^2} = E\psi_1$$

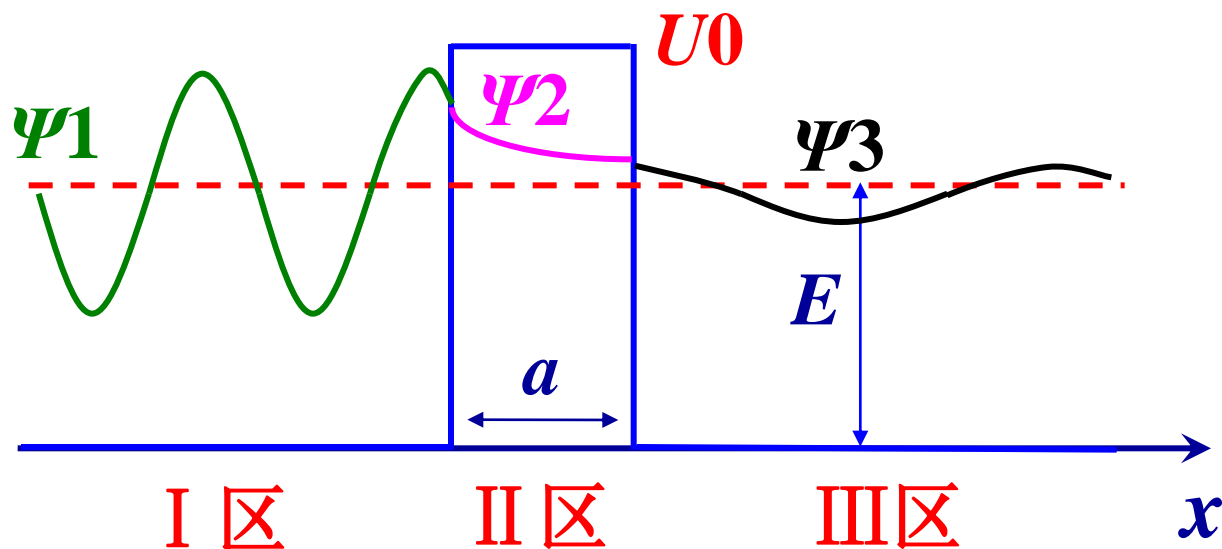
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_2}{dx^2} + U_0\psi_2 = E\psi_2$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_3}{dx^2} = E\psi_3$$



令 $k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, k_2^2 = \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}, E < U_0, k_2 \text{ 为实数}$

得到三个区域中波函数的情况如图所示：



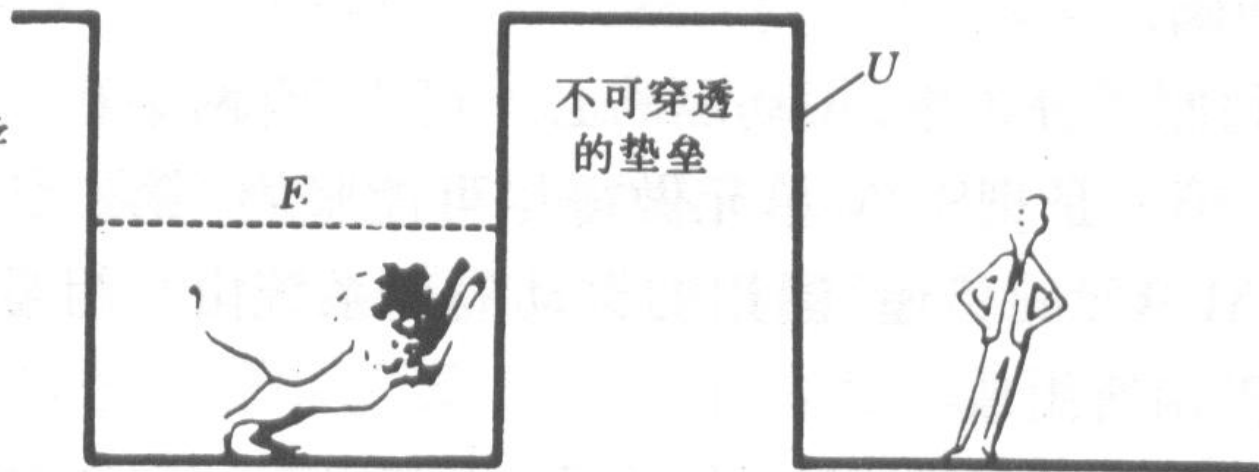
在粒子总能量 E 低于势垒壁高 U_0 的情况下，粒子有一定的概率穿透势垒。

—— 隧道效应

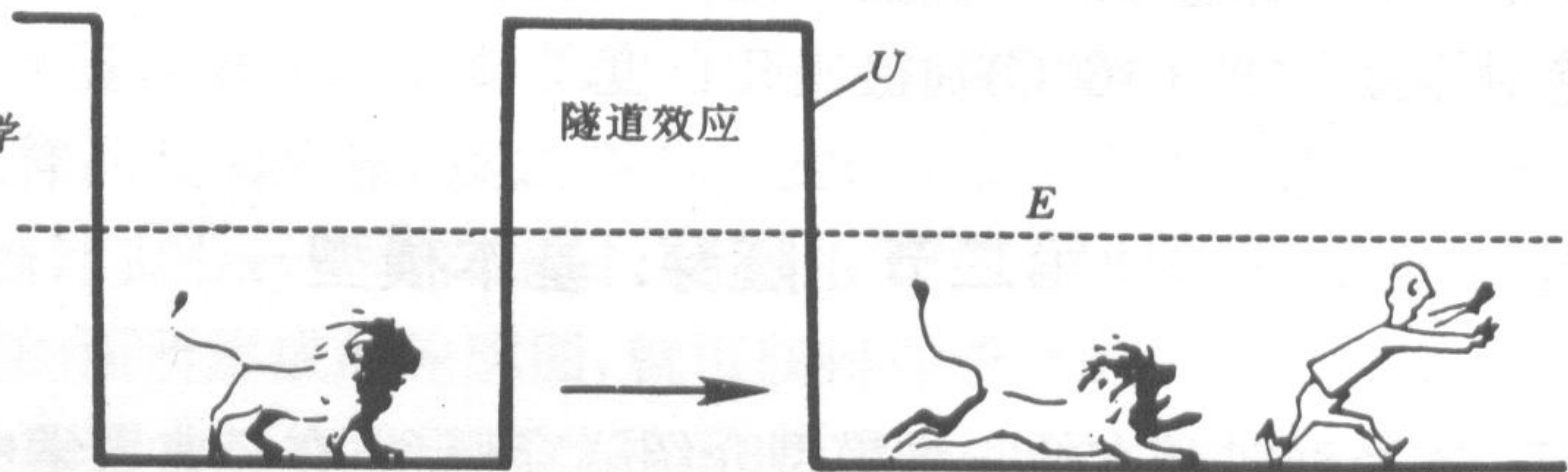
当势垒 a 很宽，能量差很大 ($E \ll U_0$) 的情况下，粒子穿透势垒的概率几乎为0。

—— 与经典力学相符合

经典力学



量子力学

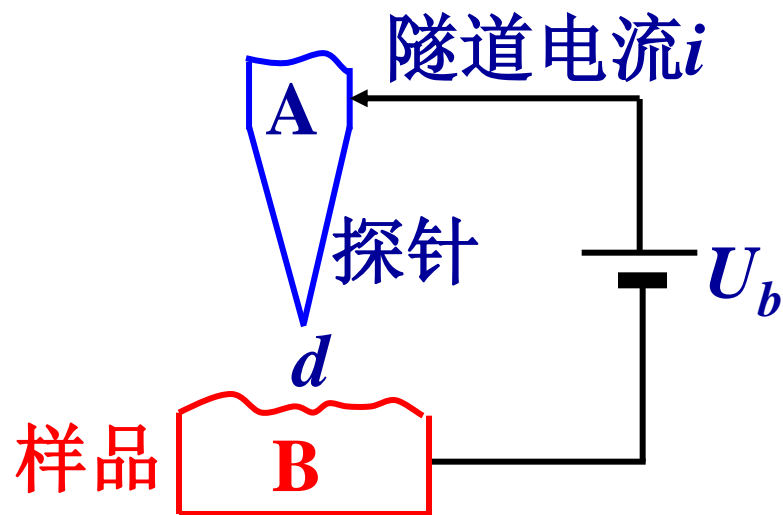
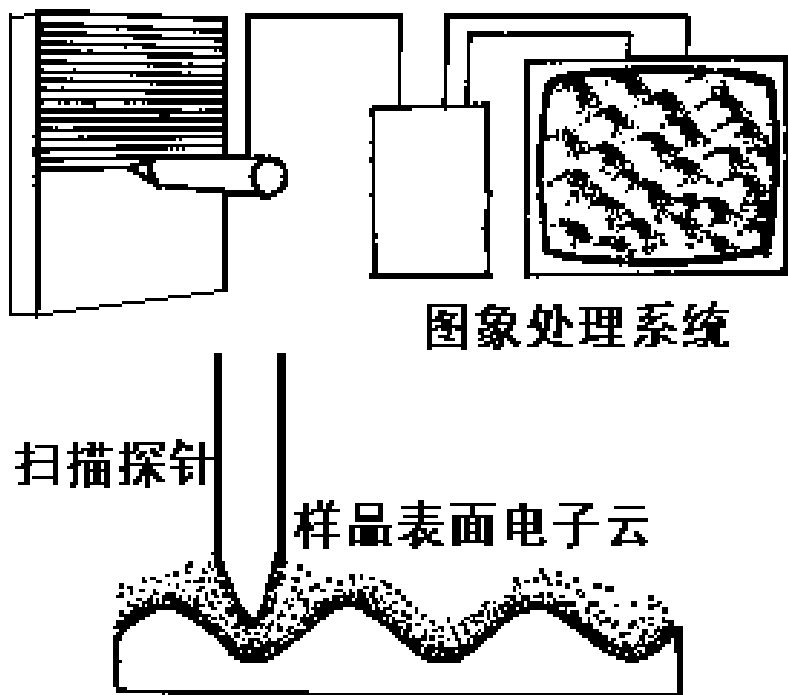


典型应用：扫描隧道显微镜（STM） （Scanning Tunneling Microscopy）

原理：利用量子力学的隧穿效应

1986. Nobel Prize:	宾尼希(G.Binnig)	} 发明STM (1982)
	罗雷尔(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）。



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

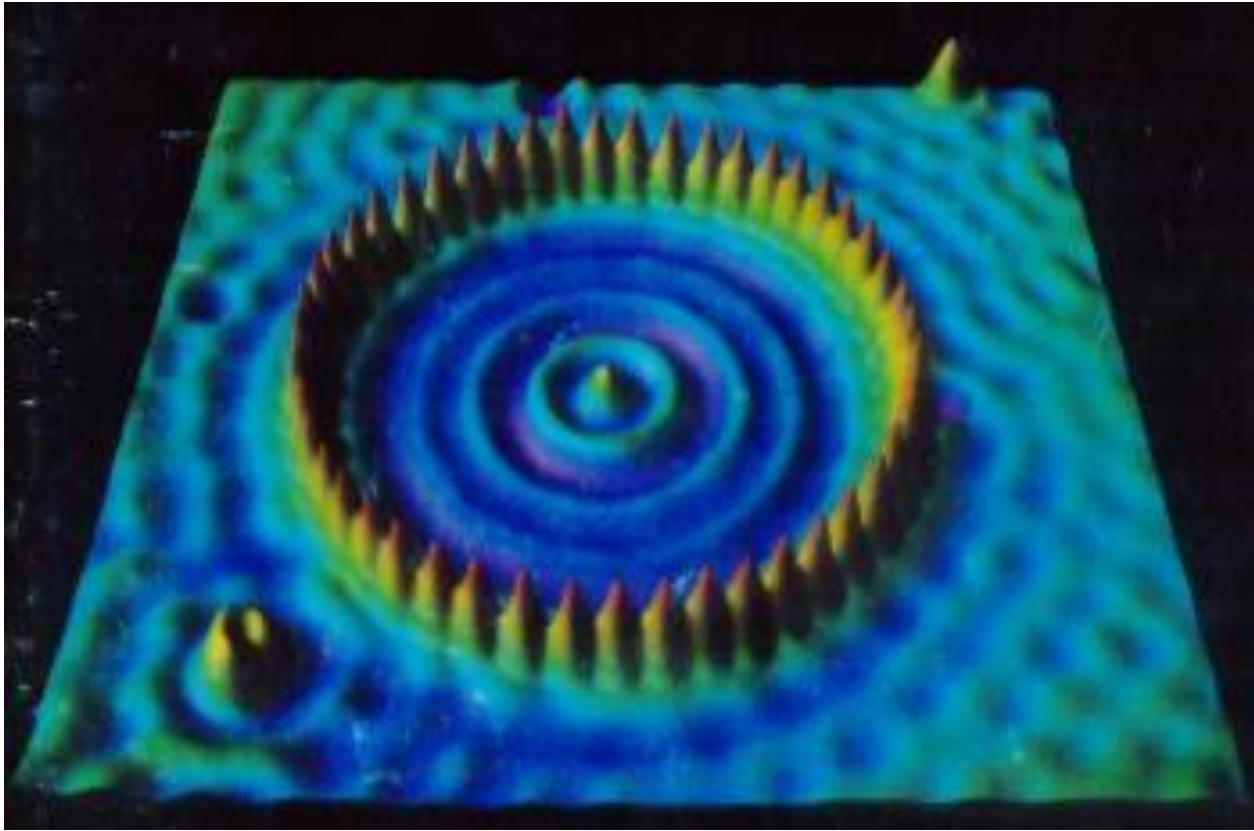
A ——常量

ϕ ——样品表面平均势垒高度 ($\sim \text{eV}$)

$$d \sim 10 \text{\AA}$$

d 变 \longrightarrow i 变,
反映表面情况。

STM的横向分辨率已达 0.1nm ，纵向分辨达 0.01nm



图为镶嵌了48个Fe原子的Cu表面的扫描隧道显微镜照片

*5. 一维谐振子

谐振子的势能: $U(x) = \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$

定态薛定谔方程:

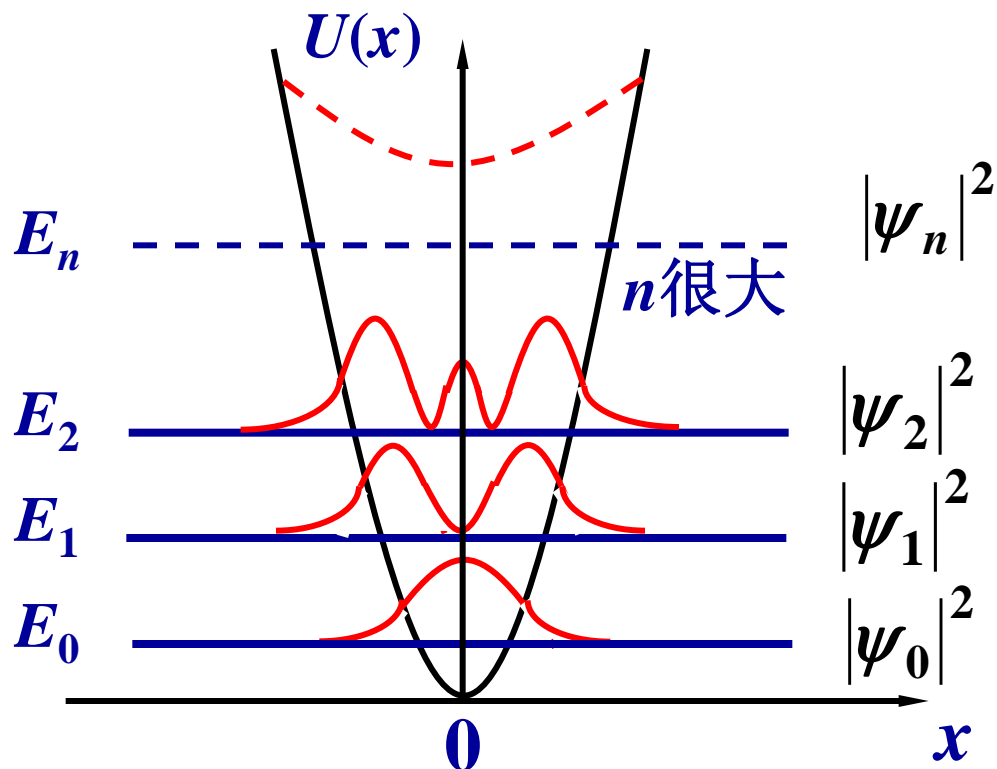
$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - \underline{\underline{U(x)}}] \psi = 0$$

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - \frac{1}{2} m\omega^2 x^2] \psi = 0$$

解得 能量本征值:

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

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu, \quad E_1 = \frac{3}{2} h\nu, \quad E_2 = \frac{5}{2} h\nu$$



能量特点： (1)量子化，等间距： $\Delta E = h\nu$

(2)有零点能： $E_0 = \frac{1}{2} h\nu$ ， 符合不确定关系。

概率分布： $E < U$ 区有隧道效应。

§ 15-7 氢原子的量子力学描述 电子自旋

1. 氢原子的薛定谔方程

氢原子中电子的势能函数

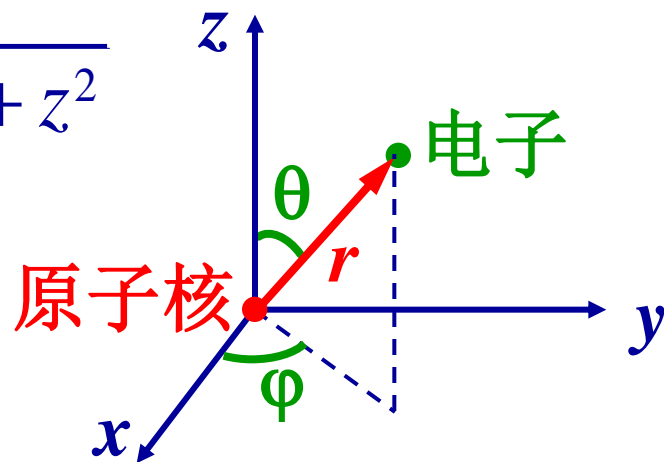
$$U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{其中, } r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

定态薛定谔方程

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

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

为使求解的问题变得简便, 通常采用球坐标 (r, θ, φ) 。



拉普拉斯算符变为:

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

采用分离变量法求解, 设波函数为:

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

代入薛定谔方程, 采用分离变量法得到三个常微分方程。

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m_l^2 \Phi = 0,$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[\lambda - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0,$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{\lambda}{r^2} \right] R = 0$$

通过求解3个方程, 并考虑到波函数应满足的条件, 即可得到波函数。

量子化条件和量子数

在解波函数时，考虑到波函数应满足的标准条件，很自然地得到氢原子的量子化特征。

(1) 能量量子化和主量子数

在求解 $R(r)$ 时，得到氢原子能量必须满足量子化条件为：

$$E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2h^2} \frac{1}{n^2}, \quad n=1,2,3,\dots$$
$$= -13.6 \frac{1}{n^2} \text{ (eV)}. \quad n \text{ 称为: } \underline{\text{主量子数}}$$

能量量子化:

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

$n=1$ 基态能量 $E_1 = -13.6\text{eV}$,

$n=2, 3, \dots$ 对应的能量称为激发态能量

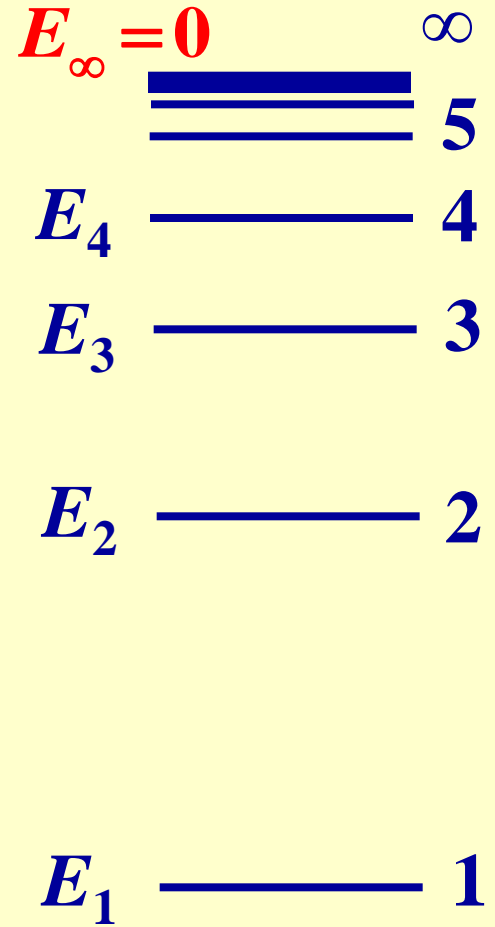
$$E_2 = -3.40\text{eV}, \quad E_3 = -1.51\text{eV}$$

当 n 很大时, 能级间隔消失而变为连续。

当 $n = \infty$, $E_\infty = 0$.

$n = \infty$, 对应于电子被电离。

\therefore 氢原子的电子电离能为: $E_\infty - E_1 = 13.6\text{eV}$



(2) 轨道角动量量子化和角量子数

在求解角量 θ, φ 为变量的函数 $\Phi(\varphi)$ 和 $\Theta(\theta)$ 时,
得到电子绕核运动的角动量必须满足量子化条件:

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

其中 $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$

l : 称为角量子数, 或副量子数。

即: 角动量也是量子化的。

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。

氢原子内电子的状态

	$l = 0$ (<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

(3) 轨道角动量空间量子化和磁量子数

氢原子中的电子，绕核运动的角动量 \vec{L} ，不仅大小 L 是量子化的，其空间取向也是量子化的。

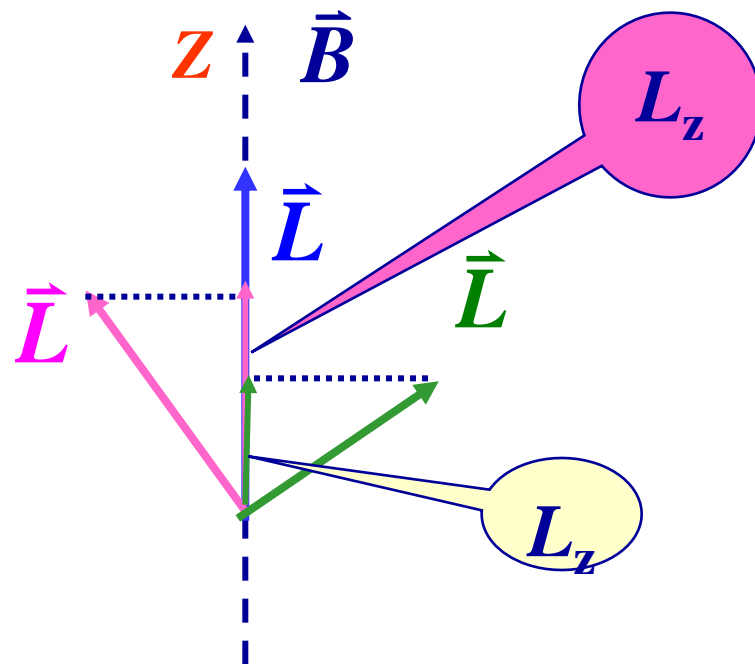
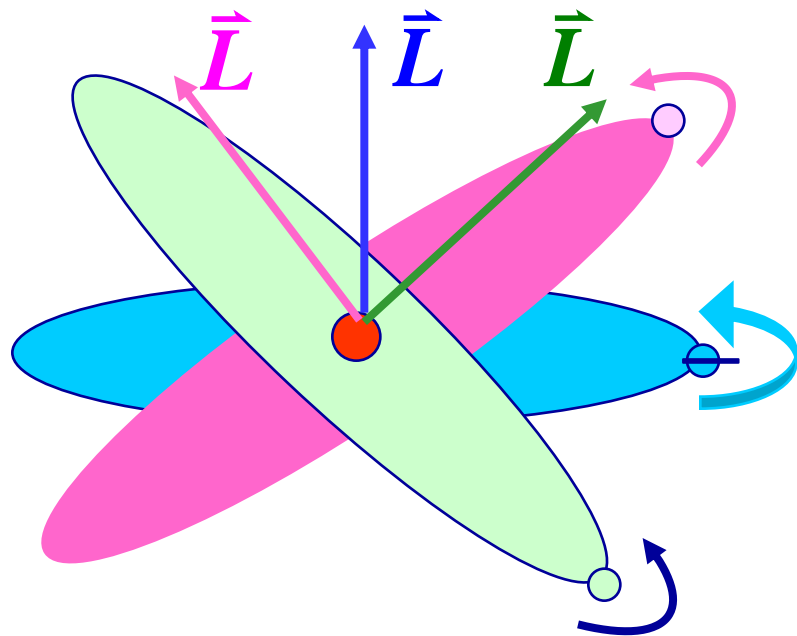
若取外磁场 B 的方向为 z 轴，角动量 \vec{L} 在 z 轴上的投影 L_z ，只能取：

$$L_z = m_l \hbar,$$

其中 $m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$ m_l 称为磁量子数。

对于一定的角量子数 l ， m_l 可以取 $(2l+1)$ 个值。

角动量的空间量子化（轨道平面取向的量子化）



量子理论认为：氢原子中角动量 L 在空间的取向不是任意的，只能取一些特定的方向。

满足在空间某一特定方向（例如 外磁场方向） Z 轴上的投影等于 $L_z = m_l \hbar$ 。

角动量的空间量子化

Example

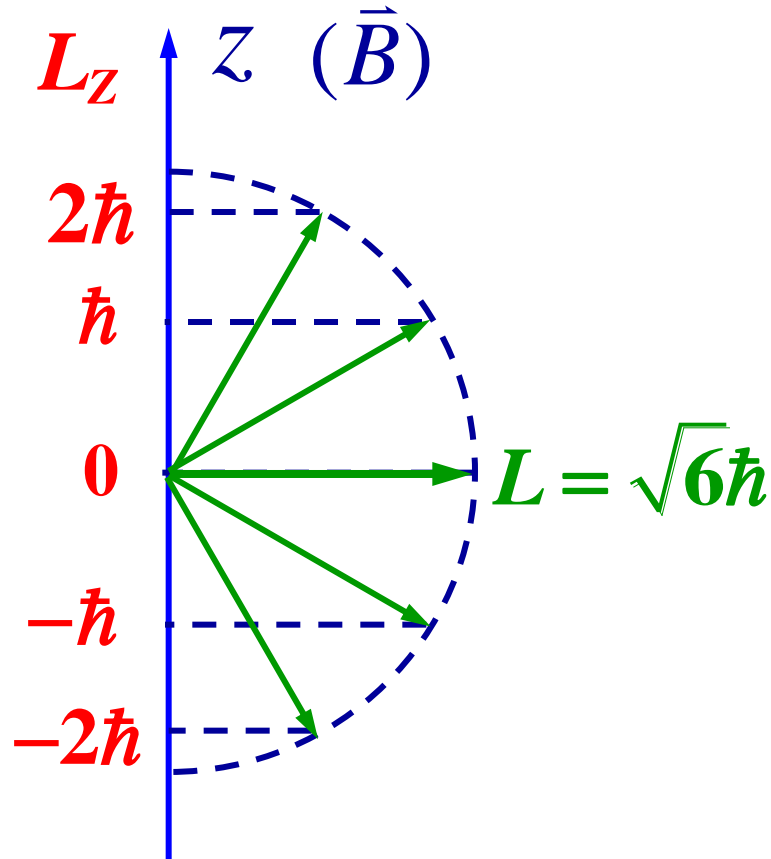
若: $l = 2$,

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

$$L_z = m_l \hbar,$$

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

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



注意: m_l 可以取 $(2l+1)$ 个值

(4) 量子数总结

★主量子数 $n = 1, 2, 3, \dots$,

决定能量: $E_n = \frac{E_1}{n^2}$

★角量子数 (副量子数) $l = 0, 1, 2 \dots (n-1)$ 。

决定角动量 \bar{L} 的大小: $L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$

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

决定 \bar{L} 的空间取向: $L_z = m_l \hbar$

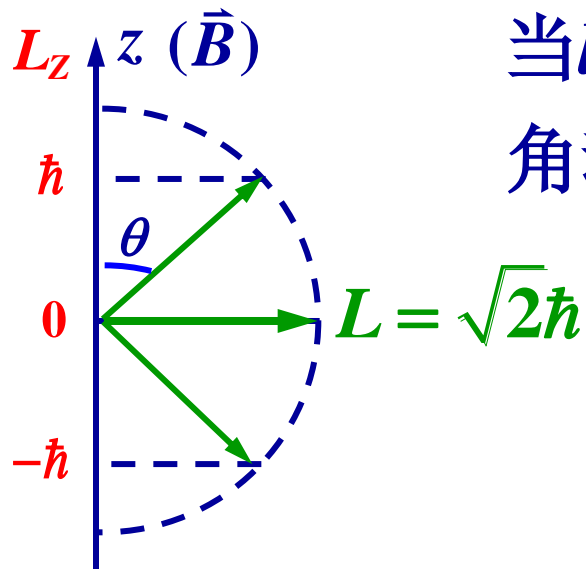
氢原子中电子的稳定状态, 可以用一组量子数 (n, l, m_l) 来描述。

补充例题： 设氢原子处于2p态。求氢原子的能量、角动量大小及角动量的空间取向。

解： **2p态表示 $n=2, l=1$ 。**

$$\because E_n = -\frac{13.6}{n^2} \text{eV} \quad \therefore E_2 = -\frac{13.6}{2^2} \text{eV} = -3.40 \text{eV}$$

角动量的大小为： $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{2}\hbar$



当 $l=1$ 时， m_l 的可能值是 -1, 0, +1，
角动量方向与外磁场的夹角可能值为：

$$\theta = \arccos \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}} = \begin{cases} \pi/4 \\ \pi/2 \\ 3\pi/4 \end{cases}$$

氢原子中电子的概率分布

求解定态薛定谔方程得到电子波函数。

对于每一组量子数 (n, l, m_l) ，有一本征波函数。

定态波函数：

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

$$= R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$$

径向函数 角向函数

以下给出最低几个能级的径向函数：

$$n=1, l=0, \quad R_{1,0}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$$

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

$$n=2, l=1, \quad R_{2,1}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$$

a_0 为玻尔半径

角分布函数：

$$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_{1,\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi},$$

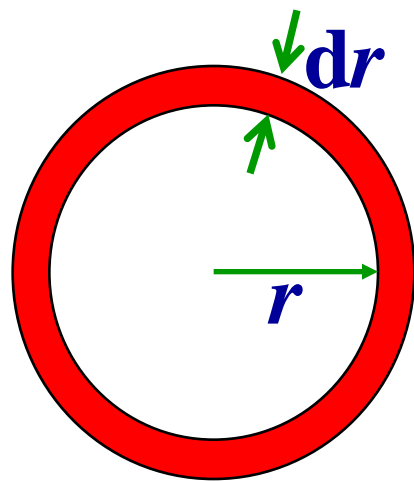
$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1),$$

讨论：

电子的 径向概率分布：

电子出现在 $(r \sim r + dr)$ 的球壳中的概率为：

$$|R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr$$



径向分布函数 $R_{n,l}(r)$ 的形式与 n, l 的取值有关。

下面只给出几种径向概率分布曲线

基态: $n=1, l=0$

电子出现在 $r=r_1$ 的单位厚度球壳层内的概率最大。

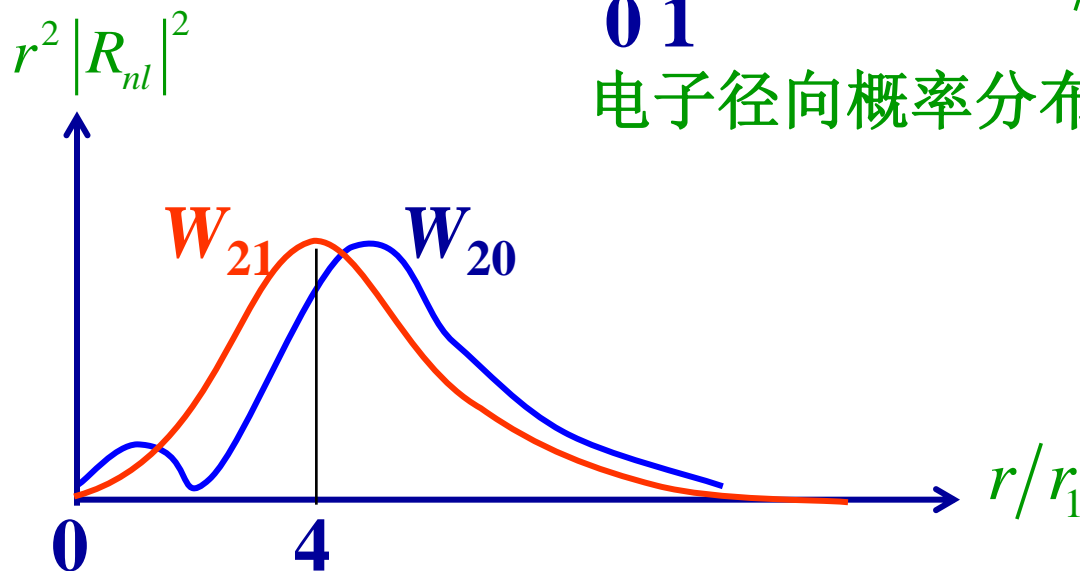
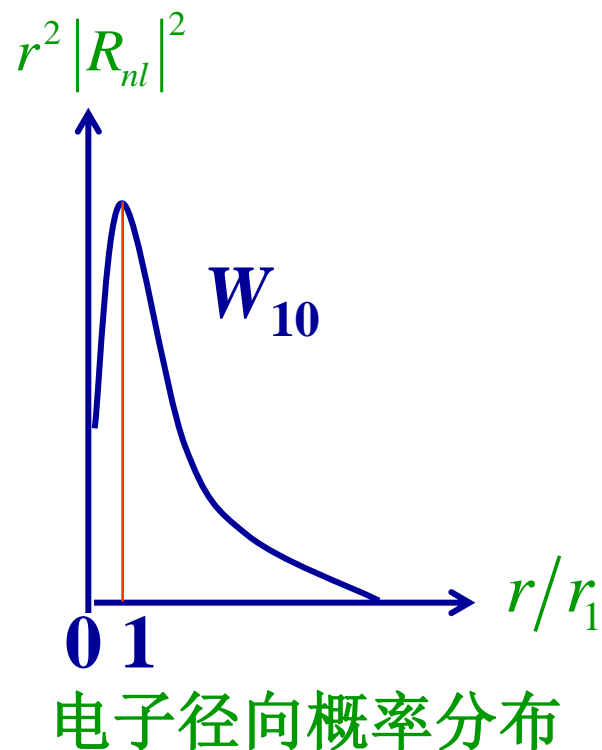
$$r_1 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \approx 0.529 \text{ \AA} \text{——玻尔半径}$$

激发态: $n=2, l=0, 1$

对 $l=1$ 的电子

$$r = r_2 = 4r_1 = 2^2 r_1$$

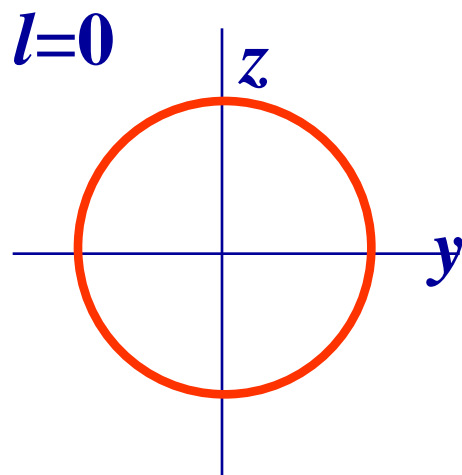
概率最大。



电子的 角向概率分布：

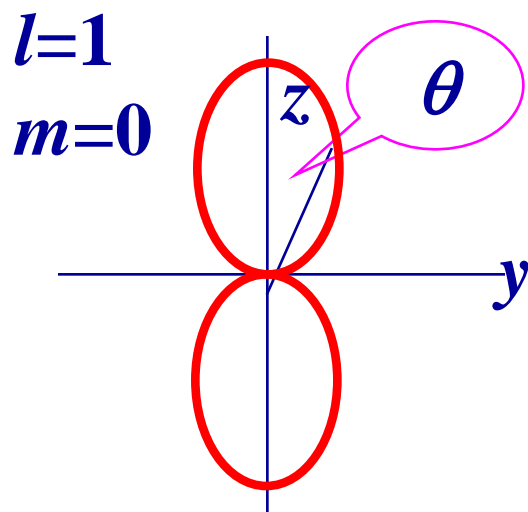
电子出现在 (θ, φ) 方向立体角 $d\Omega$ 内的概率：

$$|Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = |Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)|^2 \sin^2 \theta d\theta d\varphi$$

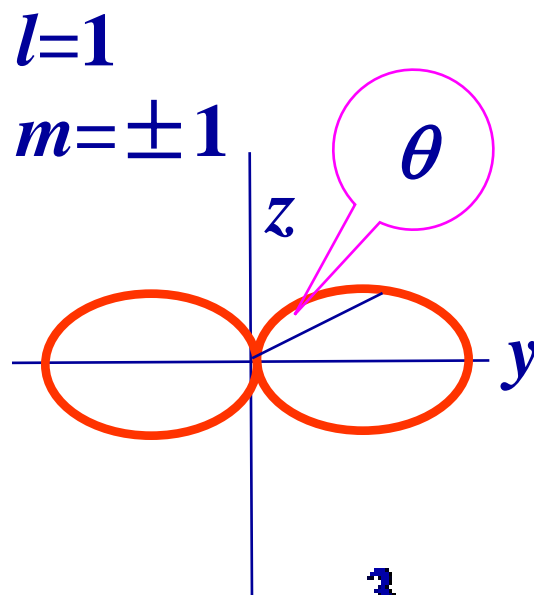


$$|Y_{0,0}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{1}{4\pi}$$

球对称



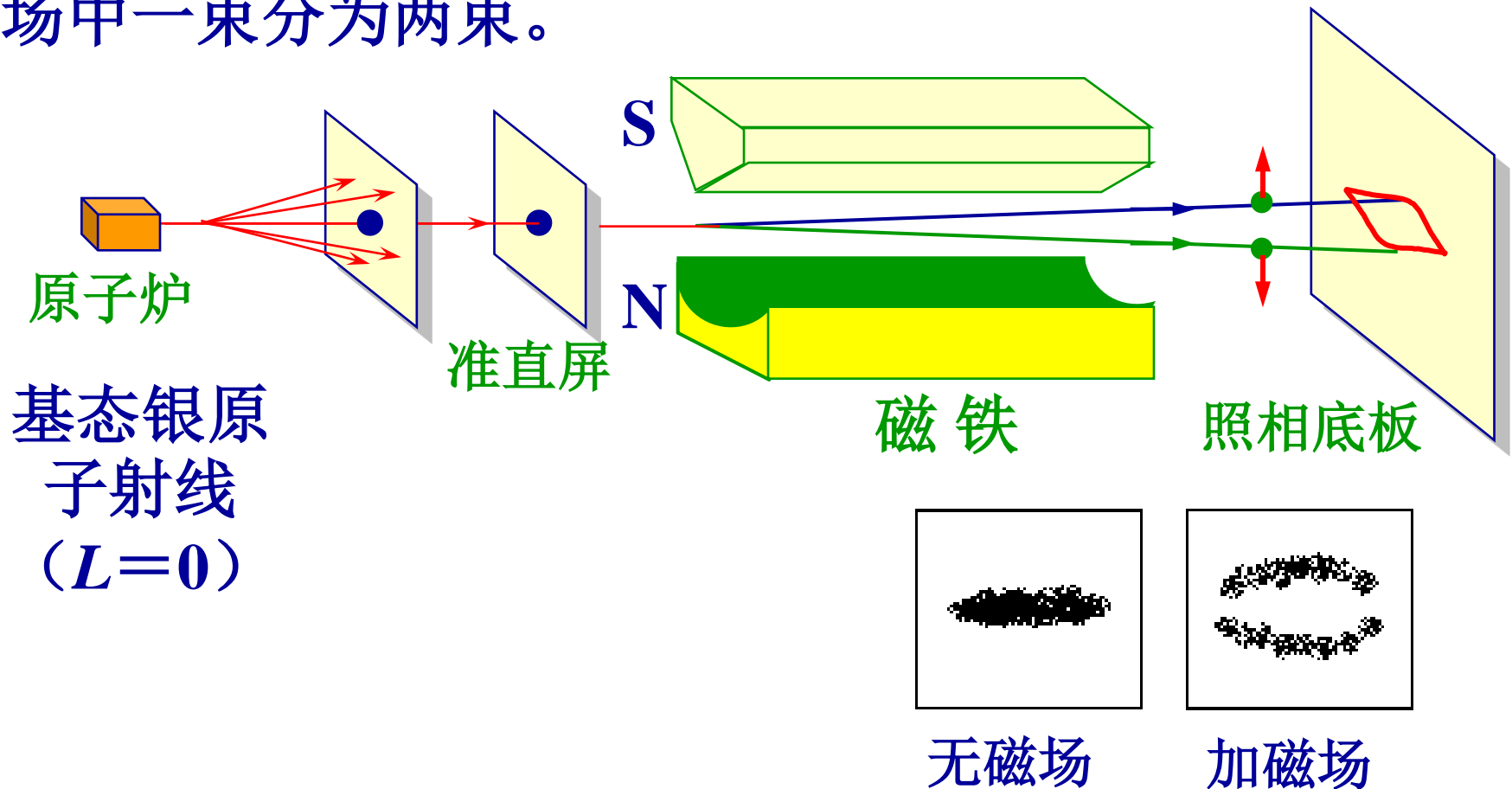
$$|Y_{1,0}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta$$



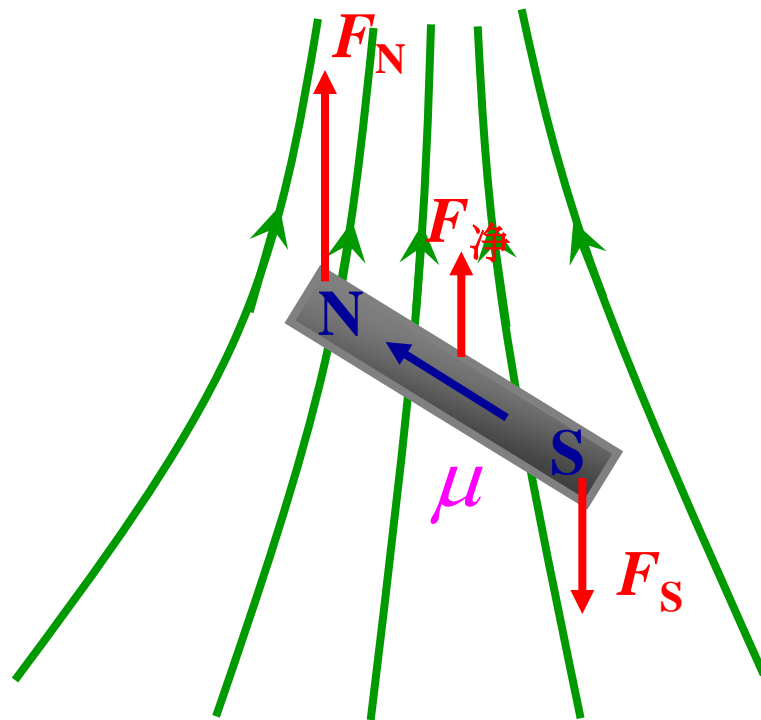
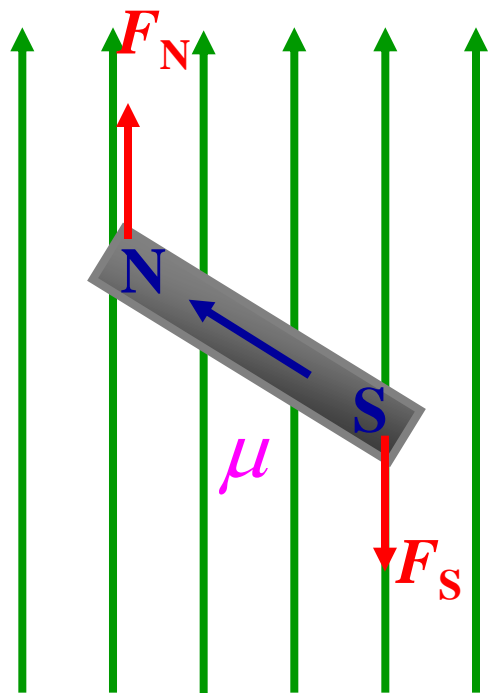
$$|Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta$$

2. 电子自旋 施特恩-格拉赫实验

1921年，施特恩（O.Stern）和格拉赫（W.Gerlach）发现：处于S态（ $l=0$ ）的原子射线束，在非均匀磁场中一束分为两束。



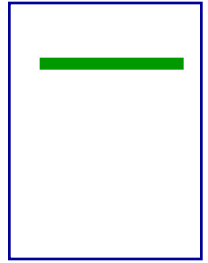
非均匀磁场中磁矩的受力



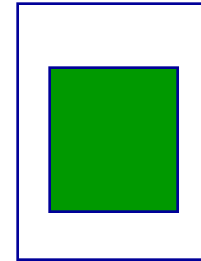
分析：原子磁矩在非均匀磁场中受力：

$$F_z = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} = \frac{-e}{2m_e} L_z \frac{\partial B_z}{\partial z} = \frac{-e}{2m_e} \cdot m_l \hbar \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

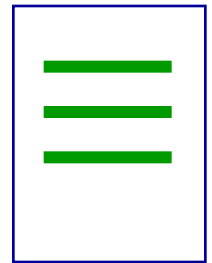
1，若没有外磁场作用，原子射线应有：



2，若原子磁矩的空间取向是连续的



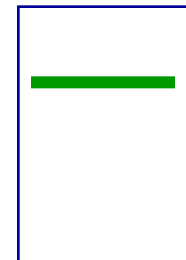
3，若磁矩的空间取向是量子化(分立)的
(角动量空间量子化)



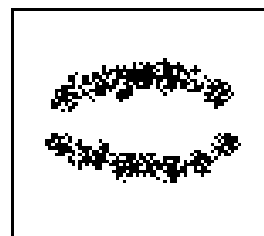
事实正是分立的沉积线 验证了空间量子化

4，奇怪的是：处于 S 态 ($l=0$) 的银原子

沉积线数应为： $(2l+1) = 1$ 条



而实际上却是：



施特恩——盖拉赫实验的意义：

(1) 证明了空间量子化的存在

原子沉积层不是连续一片，而是分立的线，说明空间量子化的存在。

(2) 提出了新的矛盾

$l = 0$ ，应只有一条沉积线。实验结果却有两条沉积线，这说明原来对原子中电子运动的描述是不完全的。

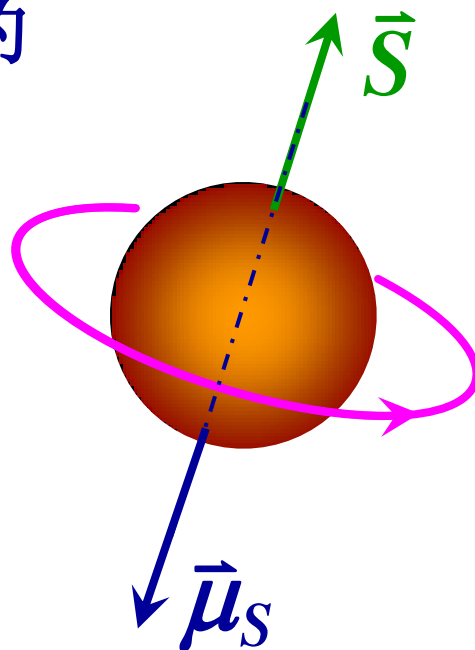
电子的自旋

1925年，乌伦贝克(G.E.Uhlenbeck) 和古兹密特(S.A.Goudsmit) 根据S-G实验的事实，提出了大胆的假设：

电子不是质点，电子绕自身轴线的转动称为自旋。

有固有的自旋角动量 \vec{S} ，
和相应的自旋磁矩 $\vec{\mu}_S$ ，

二者的方向相反。



仿照 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar, \quad L_z = m_l \hbar$

假设 $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar, \quad S_z = m_s \hbar$

s —— 自旋量子数, m_s —— 自旋磁量子数

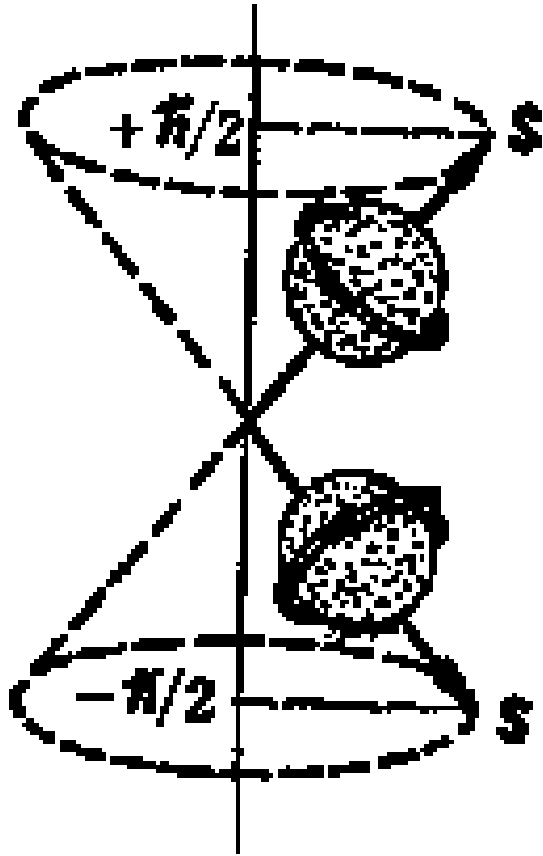
类似 m_l 有 $2l+1$ 种取法, m_s 应有 $2s+1$ 种取法

S-G实验表明:

自旋角动量在外磁场方向的投影, 只能有两种取值。

$$\therefore 2s+1=2$$

$$\Rightarrow s = \frac{1}{2}, \quad \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$



自旋角动量的大小:

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

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

自旋角动量在z轴的分量:

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

3. 四个量子数

原子中电子的状态由四个量子数确定：

(1) 主量子数 $n=1,2,3,\dots$ 大体决定电子在原子中的能量

(2) 角量子数 $l=0, 1, 2, \dots, (n-1)$

决定电子绕核运动的角动量 $L=\sqrt{l(l+1)}\hbar$

(3) 磁量子数 $m_l=0,\pm1,\pm2,\dots,\pm l$

决定电子绕核运动角动量的空间取向

(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

§ 15.8 原子的电子壳层结构

电子在原子中的分布遵从下列两个原理：

(1) 泡利不相容原理

泡利1925年提出：“一个原子内，不可能有四个量子数全同的电子”

也就是说，原子中任何两个电子的量子数 (n, l, m_l, m_s) 不可能完全相同。

——泡利不相容原理



泡利（奥地利）

一个 n 组成一个壳层 ($\underline{K, L, M, N, O, P \dots}$) ,

相同 n, l 组成一个支壳层 ($\underline{s, p, d, f, g, h \dots}$) ,

根据泡利不相容原理,

在同一支 (分) 壳层上可容纳的电子数为:

$$\underline{\underline{N_l = 2(2l + 1)}}$$

主量子数为 n 的壳层上可容纳的电子数为:

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

各壳层可容纳的电子数

n	N_l	l	0	1	2	3	4	5	6	N_n
			s	p	d	f	g	h	i	
1	K		2							$2 = 2 \times 1^2$
2	L		2	6						$8 = 2 \times 2^2$
3	M		2	6	10					$18 = 2 \times 3^2$
4	N		2	6	10	14				$32 = 2 \times 4^2$
5	O		2	6	10	14	18			$50 = 2 \times 5^2$
6	P		2	6	10	14	18	22		$72 = 2 \times 6^2$
7	Q		2	6	10	14	18	22	26	$98 = 2 \times 7^2$

(2) 能量最小原理

“电子优先占据最低能态”

当原子处于正常状态时，原子中的电子尽可能地占据未被填充的最低能级。

——能量最小原理

通常： 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，实际上能级的高低次序可表示为：

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p
5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 6d ...

经验规律： $(n + 0.7l)$ 大 $\rightarrow E$ 大

eg: $E_{3, 2} > E_{4, 0}$
(3d 态) (4s 态)

补充例题：分别计算量子数 $n=2$ 、 $l=1$ 的电子的可能状态数，和 $n=2$ 的电子的可能状态数。

解：对 $n=2$ 、 $l=1$ 的电子，可取 $m_l = -1, 0, 1$ 三种状态；
对每一种 m_l ，又可取 $m_s = 1/2, -1/2$ 。

故总的状态数为： $3 \times 2 = 6$

对于 $n=2$ 的电子， l 可取0和1。

$l = 0$ 时， $\Rightarrow m_l = 0, m_s = 1/2, -1/2$ 。

$\Rightarrow l = 0$ 时，有2种状态。

$l = 1$ 时，有6种状态。

因此， $n=2$ 的电子共有状态数 $2+6=8$ 。

补充例题2 试确定处于基态的氦原子中电子的量子数。 (n, l, m_l, m_s)

解：氦原子有两个电子。按题意，这两个电子处于基态（ $1s$ 态），即 $n=1, l=0$ 。

$$\therefore m_l = 0。$$

根据泡利不相容原理，两个电子的量子数不能完全相同。

\therefore 它们的自旋磁量子数 m_s 分别为： $1/2$ 和 $-1/2$ 。

\therefore 处于基态的氦原子中的两个电子的四个量子数分别为： $\left(1, 0, 0, \frac{1}{2}\right)$ 和 $\left(1, 0, 0, -\frac{1}{2}\right)$

思考题：

主量子数 $n=2$ 、自旋磁量子数 $m_s=1/2$ 的电子的可能状态数。