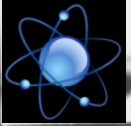


NO. 15 — 5

第十五章 量子物理学

- 氢原子的量子理论
- 电子自旋
- 原子的电子壳层结构
- 关于量子力学的争论



2016.12.30

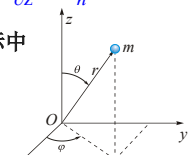
七、薛定谔方程的应用三 氢原子的量子理论

1. 氢原子的薛定谔方程

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - E_p)\psi(x) = 0$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - E_p)\psi = 0 \quad \text{其中 } E_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

在球坐标中



$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned}$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0$$

利用分离变量法 $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$

径向波函数 角波函数

七、薛定谔方程的应用三 氢原子的量子理论

1. 氢原子的薛定谔方程

$\Phi_{m_l}(\phi)$ $\left\{ \begin{aligned} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m_l^2\Phi &= 0 \quad \text{解是 } \Phi = Ae^{im_l\phi}, \text{ 其单值性要求} \\ \Phi(\phi) &= \Phi(\phi + 2\pi) \therefore m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned} \right.$

$\Theta_{m_l}(\theta)$ $\left\{ \begin{aligned} \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) &= \lambda \\ \text{得} \quad \text{是勒让德方程, 其解是勒让德多项式。为了使} \\ \theta=0 \text{ 和 } \theta=\pi \text{ 时 } \Theta \text{ 为有限, 必须限定} \\ \lambda = l(l+1), \quad l=0, 1, 2, \dots \quad l \geq |m_l| \end{aligned} \right.$

$R_{nl}(r)$ $\left\{ \begin{aligned} \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2mr^2}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) &= \lambda \end{aligned} \right.$

根据波函数满足**单值**、**有限**和**连续**的条件, 可得

七、薛定谔方程的应用三 氢原子的量子理论

Table 1.1 Some Θ_{lm_l} wave functions for hydrogen and hydrogen-like atoms

ℓ	m_ℓ	$\Theta_{lm_\ell}(\theta)$	ℓ	m_ℓ	$\Theta_{lm_\ell}(\theta)$
0	0	$\frac{1}{2^{1/2}}$	2	0	$\frac{15^{1/2}}{4} (3 \cos^2 \theta - 1)$
1	0	$\frac{6^{1/2}}{2} \cos \theta$	2	± 1	$\frac{15^{1/2}}{2} \sin \theta \cos \theta$
1	± 1	$\frac{3^{1/2}}{2} \sin \theta$	2	± 2	$\frac{15^{1/2}}{4} \sin^2 \theta$

Table 1.2 Some R_{nl} wave functions for hydrogen and hydrogen-like atoms

n	ℓ	$R_{nl}(r)$
1	0	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2 \exp(-\rho)$
2	0	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2^{1/2}} \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$
2	1	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2} \frac{1}{\rho^{1/2}} \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$

$\rho = \frac{r}{a_0}$ 其中 a_0 为玻尔半径

$a_0 = \frac{e_0 h^2}{\pi m e^2} = 5.29 \times 10^{-11} \text{ m}$

七、薛定谔方程的应用三 氢原子的量子理论

2. 量子化结论

(1) 能量量子化 $E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2}, \quad n=1, 2, \dots$ (主量子数)

(2) 轨道角动量大小量子化

$$L = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}, \quad l=0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

(角量子数) 共有 n 个可能取值

(3) 轨道角动量方向量子化 (空间量子化)

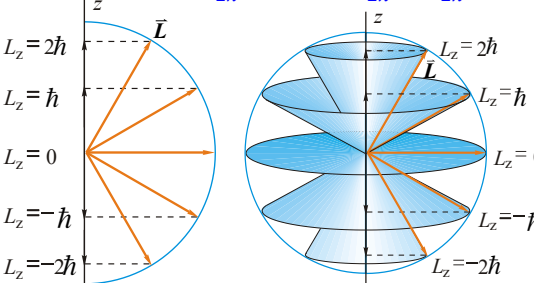
$$L_z = m_l \frac{h}{2\pi}, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

(磁量子数) 共有 $(2l+1)$ 个可能取值

$n=3, \quad l=1, \quad m_l=0, \pm 1$

取 $l=2, \quad L = \sqrt{6} \frac{h}{2\pi}$

$L_z = 0, \pm \frac{h}{2\pi}, \pm 2 \frac{h}{2\pi}$



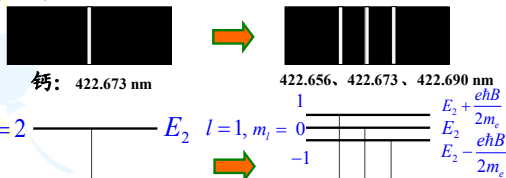
The diagram shows a 3D coordinate system with z-axis. On the left, a vector \vec{L} is shown with its projections onto the z-axis at $L_z = 2\hbar, \hbar, 0, -\hbar, -2\hbar$. On the right, a sphere with horizontal rings represents the probability distribution of the electron's position for different m_l values, with the z-axis labeled from $L_z = 2\hbar$ to $L_z = -2\hbar$.

七、薛定谔方程的应用三

氢原子的量子理论

3. 空间量子化很好地解释正常塞曼效应

正常塞曼效应：一条光谱线在强磁场中分裂成三条的现象。
(1896) (钙、水银、镉等元素的原子光谱线)



$$\vec{m} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} \Rightarrow \Delta E = -\vec{m} \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m_e} L_z B = m_l \frac{e\hbar B}{2m_e}$$

七、薛定谔方程的应用三

氢原子的量子理论

4. 氢原子的电子分布概率

(1) 氢原子中电子的稳定状态，可以用一组量子数 (n, l, m_l) 表示其定态波函数为 $\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$

(2) 电子出现在原子核周围 $r \sim r+dr$, $\theta \sim \theta+d\theta$, $\varphi \sim \varphi+d\varphi$ 的概率

$$|\psi_{nlm_l}|^2 dV = |R_{nl}|^2 |\Theta_{lm_l}|^2 |\Phi_{m_l}|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

(3) 电子出现在原子核周围 $r \sim r+dr$ 的概率

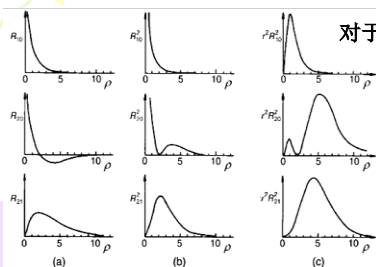
$$Pdr = |R_{nl}|^2 r^2 dr \int_0^\pi |\Theta|^2 \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} |\Phi|^2 d\varphi = |R_{nl}|^2 r^2 dr$$

七、薛定谔方程的应用三

氢原子的量子理论

4. 氢原子的电子分布概率

(4) 电子概率密度的径向分布 $P = |R_{nl}|^2 r^2$



对于基态 ($n=1, l=0$):

$$R(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$P = \frac{4}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2$$

$$\frac{dP}{dr} = 0$$

$$r_{\max} = a_0$$

(a) 径向波函数; (b) 径向概率分布函数; (c) 径向电荷密度函数

七、薛定谔方程的应用三

氢原子的量子理论

4. 氢原子的电子分布概率

(5) 用电子云形象地描绘电子出现在核周围的概率分布

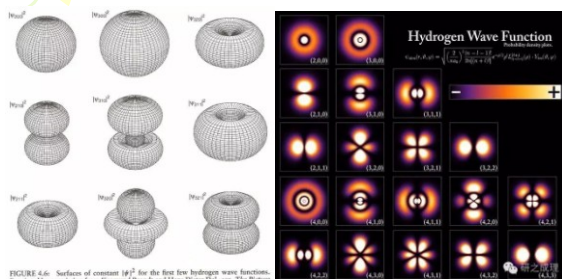
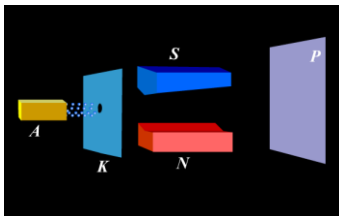


FIGURE 4.6: Surfaces of constant $|\psi|^2$ for the first five hydrogen wave functions. Reprinted by permission from Tipler and Mosca (1998), 7th Edition, Addison-Wesley.

八、电子自旋

1. 施特恩(O.Stern)-格拉赫(W.Gerlach)实验



- 基态银原子轨道角动量和轨道磁矩为零，本应无偏转；
- 射线的偏转表明：银原子具有磁矩，且该磁矩在外磁场中只有两种可能的取向！

八、电子自旋

2. 电子自旋角动量

● 荷兰的乌伦贝克和古兹密特认为电子除了轨道角动量之外，还应有自旋角动量 (spin angular momentum)。

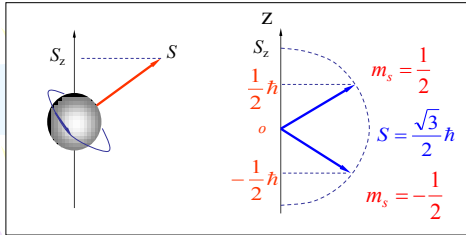
● 自旋角动量并无经典对应，是内禀角动量。

● 自旋角动量 $S = \sqrt{s(s+1)} \frac{\hbar}{2\pi}$ 自旋量子数 $s = \frac{1}{2}$
 $= \sqrt{3} \frac{\hbar}{4\pi}$

● 自旋角动量在z方向上的分量 $S_z = m_s \frac{\hbar}{2\pi}$
自旋磁量子数 $m_s = \pm \frac{1}{2}$
 $= \pm \frac{\hbar}{4\pi}$

八、电子自旋

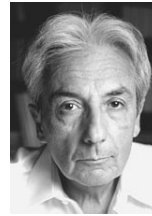
2. 电子自旋角动量



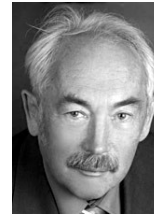
- 能解释：大多数元素在磁场中出现**反常塞曼效应**！



The Nobel Prize in Physics 2007



Albert Fert
Université Paris-Sud; Unité Mixte de Physique CNRS/THALES Orsay, France
b. 1938

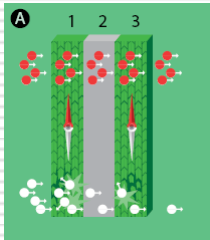


Peter Grünberg
Forschungszentrum Jülich Jülich, Germany
b. 1939

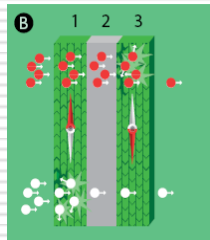
"for the discovery of Giant Magnetoresistance"

What is GMR?

Simplest type of GMR system consists of a layer of non-magnetic metal sandwiched between two layers of a magnetic metal

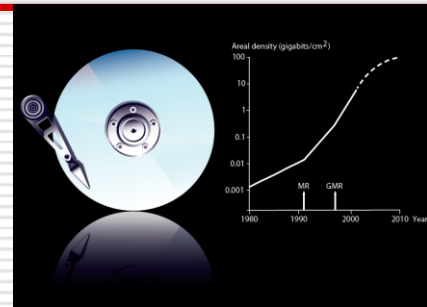


small resistance



high resistance

Better read-out heads for pocket-size devices



From electronics to spintronics

Towards a universal memory—MRAM

九、原子的电子壳层结构

1. 四个量子数

- (1) 主量子数 $n=1,2,\dots$
决定原子的能量。
- (2) 角量子数 $l=0,1,2,\dots,(n-1)$
决定原子中电子的轨道角动量，部分决定其能量。
- (3) 磁量子数 $m_l=0,\pm1,\pm2,\dots,\pm l$
决定电子的轨道角动量在外磁场中的取向。
- (4) 自旋磁量子数 $m_s=\pm\frac{1}{2}$
决定电子的自旋角动量在外磁场中的取向。

九、原子的电子壳层结构

2. 多电子原子的壳层结构

(n, l, m_l, m_s)

- (1) 原子中的单电子态仍由四个量子数描写；
- (2) 将原子的多个电子逐个填充到四个量子数所描写的单电子态上，就获得整个原子的电子组态。

电子的填充遵循：

◆ **泡利不相容原理** (电子是费米子)

同一原子中的任何两个电子不能处于同一组量子数 (n, l, m_l, m_s) 所确定的量子态上。

◆ **能量最小原理**

处于稳定态的原子，其每个电子总是尽可能占有最低的能量状态，从而使原子体系的能量最低。

九、原子的电子壳层结构

3. 电子的分布规律——电子按壳层分布

(1) 主壳层和支壳层

主壳层和支壳层的符号

n	1	2	3	4	5	6	...
主壳层符号	K	L	M	N	O	P	...
ℓ	0	1	2	3	4	5	...
支壳层符号	s	p	d	f	g	h	...

(2) 由泡利不相容原理

- 每个支壳层最多可容纳的电子数为: $2(2\ell+1)$
- 每个主壳层最多可容纳的电子数为: $2n^2$

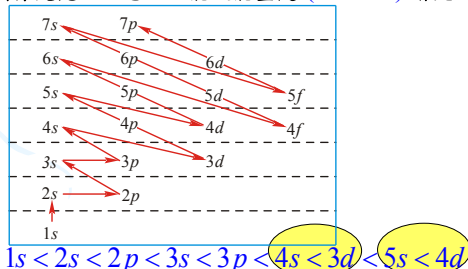
能级 n 的量子态数

能级 n 的简并度

九、原子的电子壳层结构

(3) 由能量最小原理

- 原子中的电子总是从最内层开始向外排;
- 原子能级除由主量子数 n 决定,还与角量子数 ℓ 有关;
- 我国徐光宪院士总结:能级能量随 $(n+0.7\ell)$ 增大。



原子壳层中最多可能容纳的电子数

ℓ	0	1	2	3	4	5	6	Z_n
n	s	p	d	f	g	h	i	
1K	2(1s)							2
2L	2(2s)	6(2p)						8
3M	2(3s)	6(3p)	10(3d)					18
4N	2(4s)	6(4p)	10(4d)	14(4f)				32
5O	2(5s)	6(5p)	10(5d)	14(5f)	18(5g)			50
6P	2(6s)	6(6p)	10(6d)	14(6f)	18(6g)	22(6h)		72
7Q	2(7s)	6(7p)	10(7d)	14(7f)	18(7g)	22(7h)	26(7i)	98

PERIODIC TABLE
Atomic Properties of the Elements
NIST
National Institute of Standards and Technology
Physics Laboratory
Standard Reference Data Group
Gaithersburg, MD 20899-1070

Periodic Table of the Elements, in Pictures

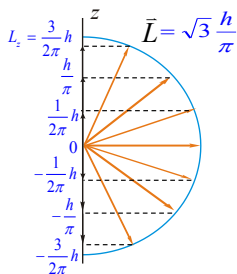
例1: 在主壳层 $n=3$ 中, 最多可填充的电子数是 18, 并写出各量子态。

$$\begin{aligned}
 &(3,0,0,\frac{1}{2}) \quad (3,1,0,\frac{1}{2}) \quad (3,1,1,\frac{1}{2}) \quad (3,1,-1,\frac{1}{2}) \\
 &(3,0,0,-\frac{1}{2}) \quad (3,1,0,-\frac{1}{2}) \quad (3,1,1,-\frac{1}{2}) \quad (3,1,-1,-\frac{1}{2}) \\
 &(3,2,0,\frac{1}{2}) \quad (3,2,1,\frac{1}{2}) \quad (3,2,-1,\frac{1}{2}) \\
 &(3,2,0,-\frac{1}{2}) \quad (3,2,1,-\frac{1}{2}) \quad (3,2,-1,-\frac{1}{2}) \\
 &(3,2,2,\frac{1}{2}) \quad (3,2,-2,\frac{1}{2}) \\
 &(3,2,2,-\frac{1}{2}) \quad (3,2,-2,-\frac{1}{2})
 \end{aligned}$$

例2：对应于 $n=4$ 的氢原子的最大角动量为 $\sqrt{3} \frac{h}{\pi}$ ？
此时角动量在空间取向如何？

$$l = 3$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$$



十、关于量子力学的争论

爱因斯坦和波尔都是伟大的物理学家，对量子理论的发展都做出了杰出的贡献，分别因为解决光电效应问题和量子化原子模型而获得1921年、1922年的诺贝尔物理学奖。他们两人的争论主要集中在量子力学的理论基础及哲学思想方面。实际上，也正因为这两位大师的不断论战，量子力学才在辩论中发展成熟起来。



十、关于量子力学的争论

✱ 以Bohr为首的哥本哈根学派的观点：

- (1) 波函数的几率诠释；
- (2) 测不准关系；
- (3) 互补性观点。

量子力学是统计理论，
是完备的理论。

爱因斯坦坚持经典的哲学思想和因果观念：

一个完备的物理理论应该具有确定性、实在性和局域性。

◆ “上帝不是掷骰子！”

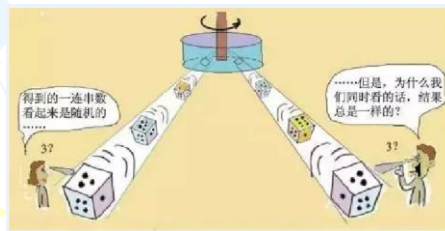
◆ 物质世界的存在不依赖于观察手段

◆ 在互相远离的两个地点，不可能有瞬时的超距作用。

十、关于量子力学的争论

量子纠缠态：两个粒子的叠加态“互相纠缠”在一起，使得测量结果互相影响，即使是当两个粒子分开到很远很远的距离之时，这种似乎能瞬间互相影响的“纠缠”照样存在。

EPR佯谬



十、关于量子力学的争论

EINSTEIN ATTACKS QUANTUM THEORY

Scientist and Two Colleagues
Find It Is Not 'Complete'
Even Though 'Correct.'

SEE FULLER ONE POSSIBLE

Believe a Whole Description of
'the Physical Reality' Can Be
Provided Eventually.

1935年5月4日，纽约时报首页的头条新闻标题

十一、后续

量子力学解释了许多物理现象：

- (1) 海森伯关于氦原子的理论；
- (2) 海特勒和伦敦关于连接同种原子的共价键理论；
- (3) 泡令的化学键理论；
- (4) 布洛赫对周期场中 ψ 波的计算；
- (5) 海森伯的铁磁性理论；
- (6) 伽莫夫用势垒穿透解释 α 衰变。
- (7) 材料学、电子学、化学、生物学等。

十一、后续

量子力学的一些基本概念和诠释难以理解。

✿ Bohr:

“如果谁在第一次学习量子概念时不觉得糊涂，他就一点也没有懂”

✿ Feynman:

“我想我可以有把握地说，没有人懂得量子力学。……我来告诉你自然界如何行事。如果你接受我地说法，认为也许她确实这么行事，那么你们会发现她是令人愉悦而且着迷的。千万不要问：‘她为什么会这样？’如果那样你就会走进一条死胡同。……”



今日作业

15 - 19, 38, 40