

大学物理 (3)

期末考试总结

普朗克的能量子假说

单色辐出度 M_λ ：为了描述物体辐射能量的能力，定义物体单位表面在单位时间内发出的波长在 λ 附近单位波长间隔内的电磁波的能量，为单色辐出度 M_λ ，即

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

辐出度 $M(T)$ ：物体从单位面积上发射的所有各种波长的辐射总功率称为物体的总辐出度 $M(T)$

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

吸收比：当辐射从外界入射到物体表面时，吸收能量与入射总能量之比：

$$\alpha(T) = \frac{E^{\text{吸收}}}{E^{\text{入射}}}$$

吸收能力的量度

单色吸收比：当辐射从外界入射到物体表面时，在 λ 到 $\lambda+d\lambda$ 的波段内吸收的能量“ $E_\lambda^{\text{吸收}} d\lambda$ ”与入射的总能量“ $E_\lambda^{\text{入射}} d\lambda$ ”之比：

$$\alpha(\lambda, T) = \frac{E_\lambda^{\text{吸收}}}{E_\lambda^{\text{入射}}}$$

一个好的发射体一定也是好的吸收体。

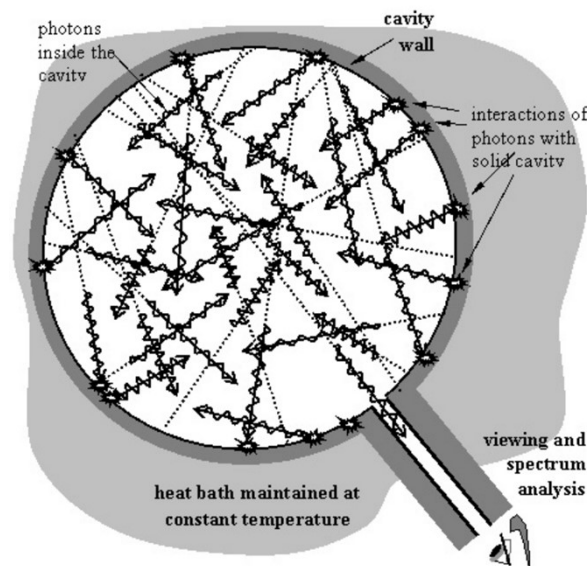
基尔霍夫定律：实验发现，在温度一定时物体在某波长 λ 处的单色辐出度与单色吸收比的比值与物体及其物体表面的性质无关，即

$$\frac{M_1(\lambda, T)}{\alpha_1(\lambda, T)} = \frac{M_2(\lambda, T)}{\alpha_2(\lambda, T)} = \dots = M_0(\lambda, T)$$

黑体：能完全吸收各种波长电磁波而无反射的物体

1895年，德国物理学家卢默尔和维恩指出，由不透射任何辐射的器壁围住的带有一个小孔的空腔，它等同于黑体。

它的热辐射性能等同于黑体



黑体辐射规律:

(1) 斯忒藩—玻尔兹曼定律

1879年德国物理学家斯特藩实验总结,
1884年Boltzmann理论推导

$$M(T) = \int_0^{\infty} M_{\lambda}(T) d\lambda = \sigma T^4$$

$$\lambda_m T = b$$

峰值波长

(2) 维恩位移定律

1893年, 德国物理学家维恩总结

例: 地球表面的温度由来自于太阳的辐射所维持。近似认为太阳和地球相当于黑体, 已知太阳到地球的距离为 D , 太阳的半径为 R_S , 求地球和太阳的温度之比 $\frac{T_E}{T_S}$

$$\frac{T_E}{T_S} = \sqrt{\frac{R_S}{2D}}$$

普朗克经验公式：1901年

$$|M_{0\lambda}(T)d\lambda| = |M_0(\nu, T)d\nu| \quad M_{0\lambda}(T) = \frac{2\pi hc^2 \lambda^{-5}}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}$$

$$h = 6.626176 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{S}$$

$$M_0(\nu, T) = \frac{2\pi\nu^2}{c^2} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

普朗克认为：金属空腔壁中电子的振动可视为一维谐振子，它吸收或者发射电磁辐射能量时，不是过去经典物理认为的那样可以连续的吸收或发射能量，而是以与振子的频率成正比的

能量子 $\varepsilon = h\nu$ 为单元来吸收或发射能量。

空腔壁上的带电谐振子吸收或发射能量应为

$$\varepsilon = nh\nu \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

经典理论的基本观点：

- (1) 电磁辐射来源于带电粒子的振动，电磁波的频率与振动频率相同。
- (2) 振子辐射的电磁波含有各种波长，是连续的，辐射能量也是连续的。
- (3) 温度升高，振子振动加强，辐射能增大。

爱因斯坦的光量子假设

光电效应：当一束光照射在金属表面上时，金属表面有电子逸出的现象。

经典理论遇到的困难

- ◆ 红限问题 按经典理论, 无论何种频率的入射光, 只要其强度足够大, 就能使电子具有足够的能量逸出金属 . 与实验结果不符.
- ◆ 瞬时性问题 按经典理论, 电子逸出金属所需的能量, 需要有一定的时间来积累, 一直积累到足以使电子逸出金属表面为止. 与实验结果不符 .

光子的能量为 $\varepsilon = h\nu$

爱因斯坦光电方程 $h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + A$

逸出功与
材料有关

产生光电效应条件 $\nu > \nu_0 = A/h$ （截止频率）

◆ 光强越大，光子数目越多，即单位时间内产生光电子数目越多，光电流越大. ($\nu > \nu_0$ 时)

◆ 光子射至金属表面，一个光子携带的能量 $h\nu$ 将一次性被一个电子吸收，若 $\nu > \nu_0$ ，电子立即逸出，

无需时间积累（**瞬时**性）。

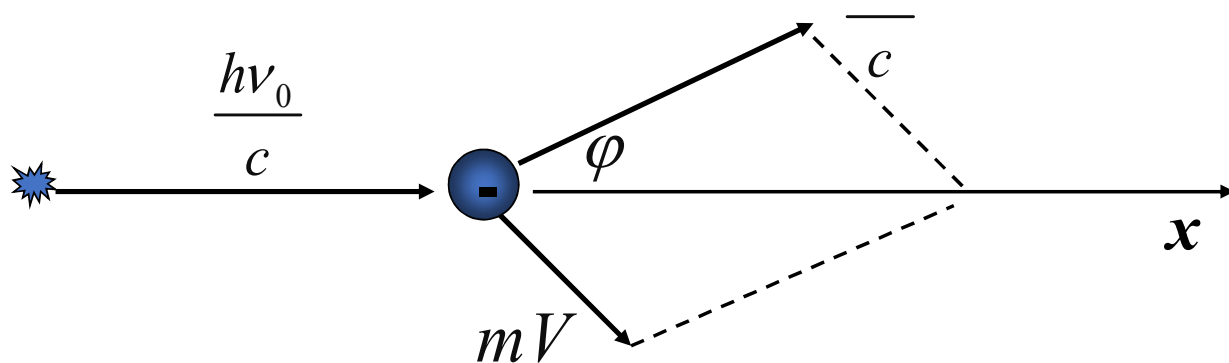
例 设有一半径为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}$ 的薄圆片，它距光源 1.0 m 。此光源的功率为 1 W ，发射波长为 589 nm 的单色光。假定光源向各个方向发射的能量是相同

的，试计算在单位时间内落在薄圆片上的光子数。

例 有一空腔辐射体，在壁上钻有直径为 $50 \mu\text{m}$ 的小圆孔，腔内温度为 7500 K 。试求 500 nm 到 501 nm 的范围内单位时间从小孔辐射出来的光子数。

康普顿效应

1923年，美国物理学家康普顿在研究X射线通过实物物质发生散射的实验时，发现了一个新的现象，即散射光中除了有原波长 λ_0 的X光外，还产生了波长 $\lambda > \lambda_0$ 的X光，其波长的增量随散射角的不同而变化。



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

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - V^2/c^2}}$$

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

康普顿波长：

$$(mV)^2 = \left(\frac{h\nu_0}{c}\right)^2 + \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 - 2 \cdot \frac{h\nu_0}{c} \cdot \frac{h\nu}{c} \cos \varphi$$

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

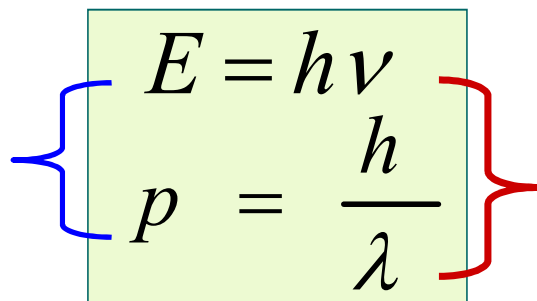
光的波粒二象性

(1) 波动性: 光的干涉和衍射

(2) 粒子性: $E = h\nu$ (光电效应等)

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

描述光的
粒子性


$$\left. \begin{array}{l} E = h\nu \\ p = \frac{h}{\lambda} \end{array} \right\}$$

描述光的
波动性

氢原子光谱 玻尔的氢原子理论

广义巴尔末公式:

$$\tilde{\nu} = R_{\infty} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

波数: $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$

里德伯常数: $R_{\infty} = 10973731 \text{m}^{-1}$

卢瑟福的核式模型

原子由原子核和核外电子构成，原子核带正电荷，占据整个原子的极小一部分空间，而电子带负电，绕着原子核转动，如同行星绕太阳转动一样。

经典核模型的困难

根据经典电磁理论，电子绕核作匀速圆周运动，作加速运动的电子将不断向外辐射电磁波。

- ◆ 原子不断地向外辐射能量，能量逐渐减小，电子绕核旋转的频率也逐渐改变，发射光谱应是连续谱；
- ◆ 由于原子总能量减小，电子将逐渐的接近原子核而后相遇，原子不稳定。

玻尔假设:

1、原子中的电子只能在一些分裂的轨道上运行，在每一个轨道上运动电子处于稳定的能量状态。

而轨道的角动量呈量子化。

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

2、当电子从一个能态轨道向另一个能态轨道跃迁时，要发射或吸收光子。

$$\nu_{mn} = \frac{E_n - E_m}{h}$$

3、对应原理：在极限条件下，新理论应与旧理论形式一致。新理论应包含一定经验范围内证明是正确的旧理论。

玻尔氢原子理论在量子数n很大时，应与经典理论一致。

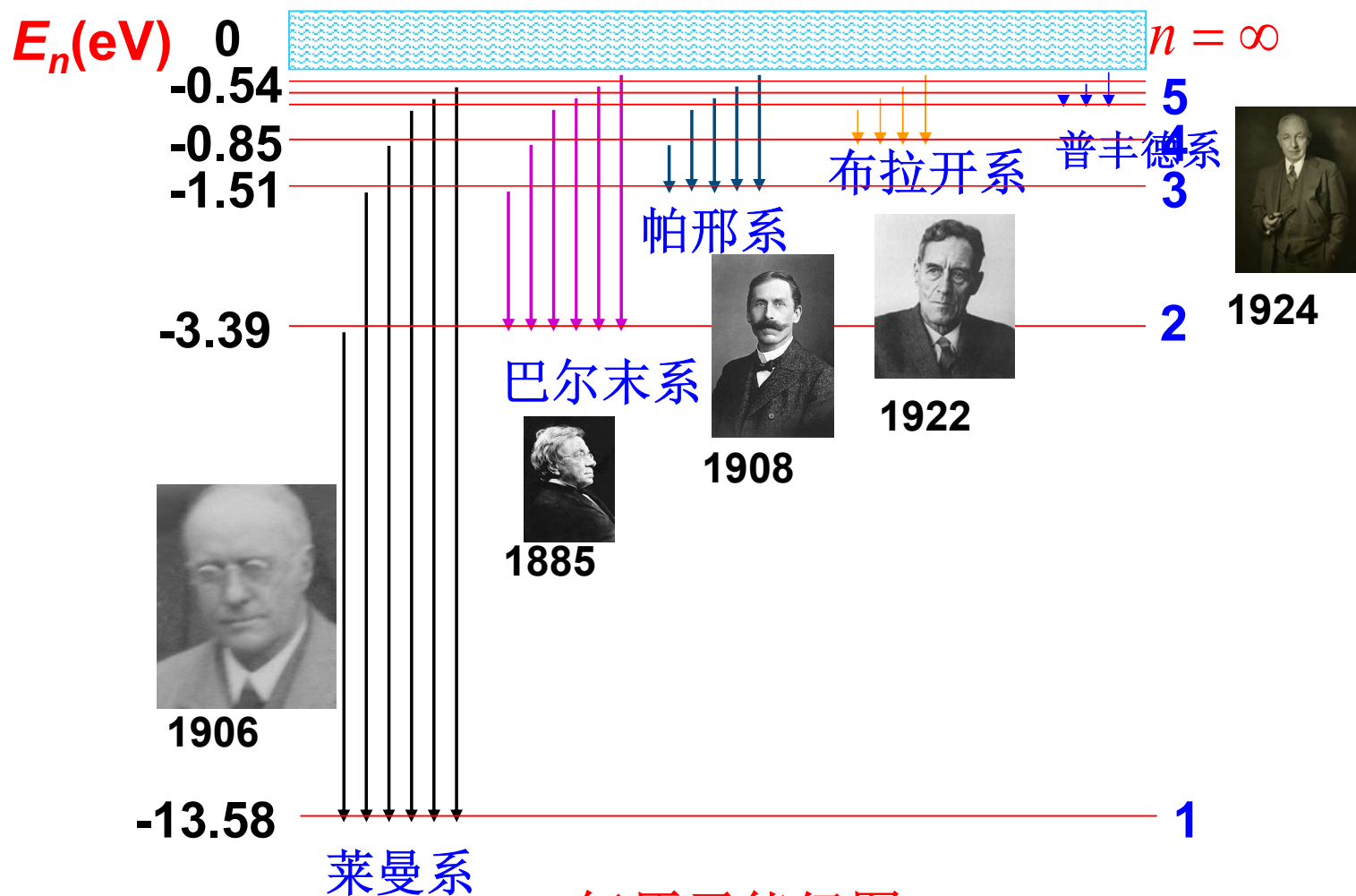
玻尔轨道半径: $r_n = \frac{\varepsilon_o h^2 n^2}{\pi m e^2} = r_1 n^2$ $r_1 = \frac{\varepsilon_o h^2}{\pi m e^2} = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m}$

电子的轨道半径: $r_1, 4r_1, 9r_1, \dots$

轨道能量: $E_n = -\frac{m e^4}{8 \varepsilon_o^2 h^2 n^2}$

氢原子的基态能量: $E_1 = -\frac{m e^4}{8 \varepsilon_o^2 h^2} \approx -13.6 \text{ eV}$

氢原子能级: $E_1, E_1/4, E_1/9, \dots$



氢原子能级图

[例] 如用能量为**12.6 eV**的电子轰击氢原子，将产生那些光谱线？

德布罗意假设（1924 年）

德布罗意假设：实物粒子具有波粒二象性.自由运动的具有能量 E 、动量 p 的实物粒子所联系的波的频率 ν 和波长 λ 为：

$$E = h \nu$$

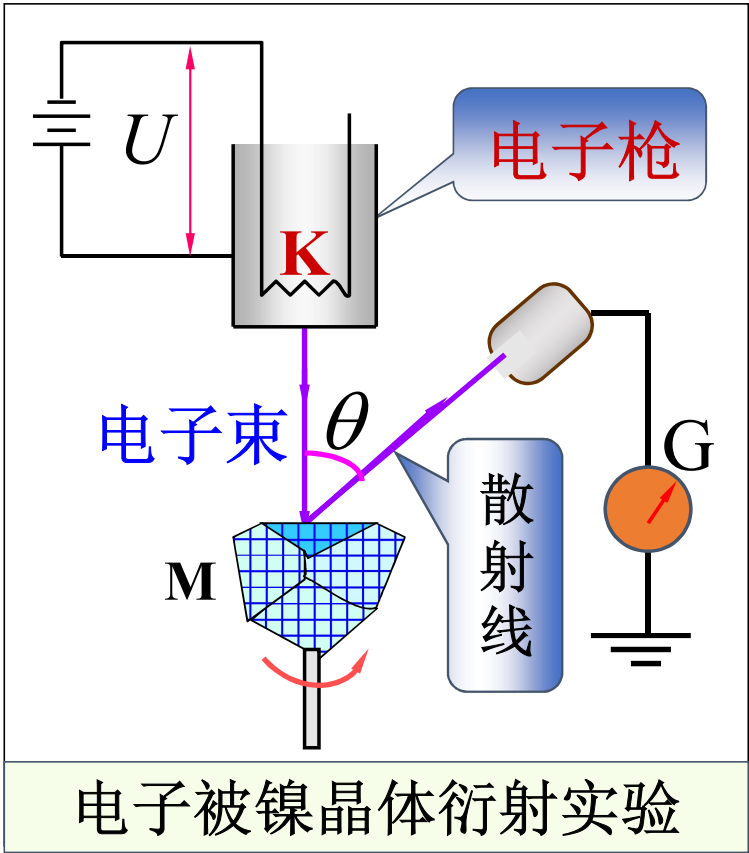
$$p = \frac{h}{\lambda}$$

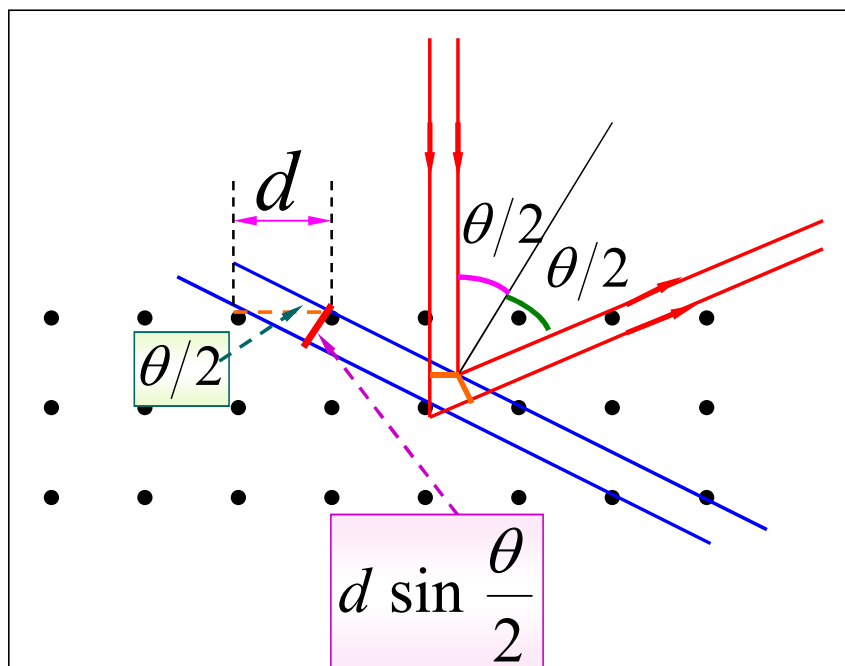
这种波既不是机械波也不是电磁波，称为物质波或德布罗意波。

宏观物体的德布罗意波长小到实验难以测量的程度，因此宏观物体仅表现出粒子性。

物质波实验验证：电子衍射

戴维孙 — 革末电子衍射实验（1927年）





$$d \sin \theta = k\lambda$$

电子波的波长

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_k}} = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU}}$$

$$d \sin \theta = kh \sqrt{\frac{1}{2emU}}$$

波函数及其统计解释

既然粒子具有波动性，应该有描述波动性的函数——**波函数**

奥地利物理学家薛定谔（**E. Schrödinger, 1887—1961**）**1925**年提出用波函数 $\psi(r, t)$ 描述粒子运动状态。

波函数的玻恩解释

$\Psi(r, t)$ 的物理意义：

波函数的模的平方（波的强度）代表时刻 t 、在空间 r 点处，单位体积元中微观粒子出现的概率。

$$\rho(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 = \Psi(\vec{r}, t)^* \Psi(\vec{r}, t) \quad \text{给出粒子的概率分布密度；}$$

波函数应满足的条件

1. 有限： 根据波函数的统计诠释，要求在空间任何有限体积元中找到粒子的概率为有限值
2. 单值 从而保证概率密度—— $|\Psi(r)|^2$ 在任意时刻 t 都是确定的单值
3. 连续 波函数满足的微分方程为二阶的，要求波函数的一阶导数连续，波函数本身必须连续。

波函数的归一化条件(不是必须满足的条件)

$$\int_{\Omega} \Psi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) dV = 1 \quad \text{— } (\Omega - \text{全空间})$$

不确定关系

1、位置—动量不确定关系

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \sim h$$

严格的不确定性关系应该是：

$$\begin{cases} \Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar/2 \\ \Delta y \cdot \Delta p_y \geq \hbar/2 \\ \Delta z \cdot \Delta p_z \geq \hbar/2 \end{cases}$$

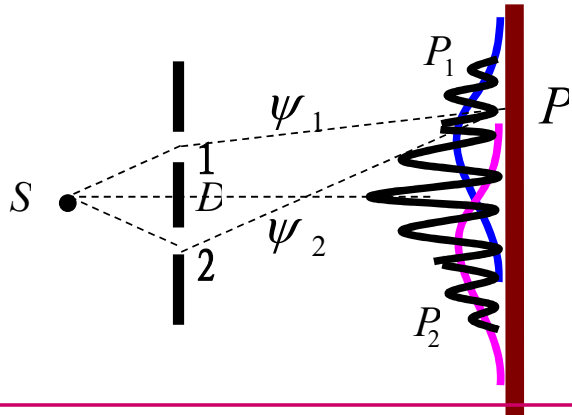
$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

2、能量和时间的不确定关系

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$$

[例] 估算氢原子可能具有的最低能量

电子双缝衍射实验



当两个缝都开着时，电子既可能处在 ψ_1 态，也可能处在 ψ_2 态，也可处在 ψ_1 和 ψ_2 的线性迭加态 $\psi = \psi_1 + \psi_2$ 。可见，若 ψ_1 和 ψ_2 是电子的可能状态，则 ψ 也是电子的可能状态。

反言之，电子经双缝衍射后处于 $\psi = \psi_1 + \psi_2$ 态，则电子部分地既可处于 ψ_1 态，也可部分地处在 ψ_2 态。

迭加态的概率：

$$\omega = |\psi|^2 = |\psi_1 + \psi_2|^2 = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + \boxed{\psi_1^* \psi_2 + \psi_1 \psi_2^*}$$

干涉项

电子穿过狭缝 1 出现在 P 点的几率密度

电子穿过狭缝 2 出现在 P 点的几率密度

态迭加原理

1. 若 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 是粒子的可能状态，则粒子也可处在它们的线性迭加态

2. 当体系处于 ψ 态时，发现体系处于 ψ_k 态的几率是 $|c_k|^2$ ($k=1, 2, \dots, n$)，并且

$$\sum_{k=1}^n |c_k|^2 = 1$$

态的迭加原理是量子力学的一个基本假设，它的正确性也依赖于实验的证实。

含时薛定谔方程 $i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + U(\vec{r}, t) \right] \Psi(\vec{r}, t)$ 哈密顿算符

设 $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})T(t)$ $i\hbar \frac{dT(t)}{dt} = ET(t)$ $\hat{H} \equiv \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right]$

$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$ —称为定态薛定谔方程。

能量平均值：粒子处于波函数为 $\Psi(\vec{r}, t)$ 的状态时 $\langle H \rangle = \int \Psi^*(\vec{r}, t) [\hat{H} \Psi(\vec{r}, t)] d\vec{r}$

通过定态薛定谔方程 $\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$ 确定系列的本征值 $\{E_1, E_2, E_3, \dots\}$

和本征函数 $\{\psi_1(\vec{r}), \psi_2(\vec{r}), \psi_3(\vec{r}), \dots\}$ 设这些本征函数构成正交归一函数集

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \psi_n(\vec{r}) \quad \langle H \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 E_n$$

能量测量得到能量值为 E_n 的概率为 $|c_n|^2$

薛定谔方程求解的一般过程： 设粒子最初处于波函数为 $\Psi(\vec{r}, t=0)$ 的状态

通过定态薛定谔方程 $\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$ 确定系列的本征值 $\{E_1, E_2, E_3 \dots\}$

和本征函数 $\{\psi_1(\vec{r}), \psi_2(\vec{r}), \psi_3(\vec{r}) \dots\}$

设这些本征函数构成正交归一函数集 $\int \psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{mn}$

含时薛定谔方程的解可写成 $\Psi(\vec{r}, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \psi_n(\vec{r})$

利用初始条件：粒子最初处于波函数为 $\Psi(\vec{r}, t=0)$ 的状态 $\Psi(\vec{r}, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(\vec{r})$

将表达式左乘以 $\psi_m^*(\vec{r})$ ，再积分： $\int \psi_m^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, 0) d\vec{r} = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \int \psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) d\vec{r}$

利用 $\int \psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{mn}$

求和里仅有 $n=m$ 项不为零，即得 $c_m = \int \psi_m^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, 0) d\vec{r}$

例、处于 $0 \leq x \leq a$ 无限深势阱中的粒子满足定态薛定谔方程

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

本征波函数为 $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x, \quad 0 \leq x \leq a$

其中 $n=1,2,3\ldots$

(1) 求 $\psi_n(x)$ 对应的本征值;

(2) 设粒子最初处于状态: $\Psi(x, t=0) = \frac{4}{\sqrt{a}} \sin \frac{\pi x}{a} \cos^2 \frac{\pi x}{a}, \quad 0 \leq x \leq a$

计算满足初始条件的波函数 $\Psi(x, t)$ 以及对应的平均能量。

定义**概率密度**:

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

定义**概率流**:

$$\vec{J} = \frac{\hbar}{2mi} \left[\Psi^*(\vec{r}, t) \nabla \Psi(\vec{r}, t) - \Psi(\vec{r}, t) \nabla \Psi^*(\vec{r}, t) \right]$$

则有

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = 0$$

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

概率流守恒方程

力学量的算符表示 位置算符 $\hat{\vec{r}}\Psi(\vec{r}, t) = \vec{r}\Psi(\vec{r}, t)$

动量算符 $\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i}\nabla$

如果量子力学中的力学量 F 在经典力学中有相应的力学量,则表示这个力学量的算符由经典表示式 $F(\vec{r}, \vec{p})$ 中将 \vec{r}, \vec{p} 换成相应的算符而构成.

$$\hat{F} = \hat{F}(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}}) = \hat{F}(\hat{\vec{r}}, -i\hbar\nabla)$$

例:角动量 $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ 角动量算符 $\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} = \hat{\vec{r}} \times (-i\hbar\nabla)$

哈密顿算符 $\frac{-\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(\vec{r}) = \hat{H}$

算符的复共轭 \hat{A} 中所有复量换成共轭复量

算符的转置 $\int d^3r \phi^* (\tilde{\hat{A}}\phi) = \int d^3r \phi (\hat{A}\phi)^*$

厄米共轭算符 $(\hat{A}^+ = \tilde{\hat{A}}^*) \quad \int d^3r \phi^* (\hat{A}^+ \phi) = \int d^3r \phi (\hat{A}\phi)^*$

厄米算符 $(\hat{A}^+ = \hat{A}) \quad \int \psi^* \hat{A}\phi d^3r = \int (\hat{A}\psi)^* \phi d^3r$

- 重要推论：
- (1) 厄米算符的平均值必为实数；
 - (2) 平均值为实数的算符必为厄米算符；
 - (3) 厄米算符的本征值必为实数；
 - (4) 本征值为实数的算符必为厄米算符

例：证明动量算符的厄米算符

厄米共轭算符
计算规则

$$(\hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A}$$

$$(\lambda \hat{A})^\dagger = \lambda^* \hat{A}^\dagger$$

$$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger$$

力学量算符的本征值和本征函数普遍特性

(1) 厄密算符两个不同本征值的本征函数，彼此正交的。

如果 \hat{A} 的本征值 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n \dots$ 组成分立谱，则本征函数 $u_1, u_2, \dots, u_n \dots$ 可以归一化

$$\int u_k^*(\vec{r}) u_k(\vec{r}) d^3r = 1, \quad k = 1, \dots, n$$

所以 \hat{A} 有一组正交归一化的本征函数

$$\int u_k^*(\vec{r}) u_l(\vec{r}) d^3r = \delta_{kl}, \quad \delta_{kl} = \begin{cases} 1 & k = l \\ 0 & k \neq l \end{cases} \quad \text{称Kronecker } \delta$$

因此厄米算符的分立谱所有本征函数都是正交归一化的

(2) 本征函数的完备性

厄米算符 \hat{A} 所对应的一组本征函数 $u_1(\vec{r}), u_2(\vec{r}), \dots, u_n(\vec{r})$ 是完备的。
即对任一模平方可积函数 ψ ，可表示为

$$\psi(\vec{r}) = \sum_l c_l u_l(\vec{r})$$

基本假定I:如果力学量 F 的相应算符为 \hat{F} , 则力学量 F 的可能值即为 \hat{F} 的本征值, 当系统处于 \hat{F} 的本征态时, 力学量 F 有确定值, 亦即在 Ψ 态中 \hat{F} 的本征值.

$$\psi(\vec{r}) = \sum_l c_l u_l(\vec{r})$$

基本假定II: 若体系处于归一化的状态 $\psi(\vec{r})$ 中, 则测量力学量 A 得到的结果为对应算符 \hat{A} 的非简并本征值 λ_n 的概率 $\mathcal{P}(\lambda_n)$ 是

$$\mathcal{P}(\lambda_n) = |c_n|^2 = \left| \int u_n^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d^3r \right|^2$$

其中 $u_n(\vec{r})$ 为已归一化的本征矢, 属于本征值 λ_n

基本假定III: 如果对处于 $\psi(\vec{r})$ 态的体系测量力学量 A 得到的非简并结果 λ_n ，则刚测量之后体系的态是 $u_n(\vec{r})$ ，其中 $u_n(\vec{r})$ 为算符 \hat{A} 所属非简并本征值 λ_n 的本征矢量。

例、一个被关闭在一个一维箱子中的粒子，箱子的两个理想反射壁之间的距离为 a ，若粒子的波函数是：

$$\psi(x) = A \sin^3 \frac{\pi x}{a}$$

例、连续测量。一个算符 \hat{A} 表示可观测量 A ，它的两个归一化本征态是 ψ_1 和 ψ_2 ，分别对应本征值 a_1 和 a_2 。算符 \hat{B} 表示可观测量 B ，它的两个归一化本征态是 ϕ_1 和 ϕ_2 ，分别对应本征值 b_1 和 b_2 。两组本征态之间有关系：

$$\psi_1 = (3\phi_1 + 4\phi_2)/5, \quad \psi_2 = (4\phi_1 - 3\phi_2)/5.$$

(a) 测量可观测量 A ，所得结果为 a_1 。那么在测量之后（瞬时）体系处在什么态？

(b) 如果现在再测量 B ，可能的结果是什么？它们出现的概率是多少？

(c) 在恰好测出 B 之后，再次测量 A 。那么结果为 a_1 的概率是多少？（注意如果我已经告诉你测量 B 所得结果，对不同的测量 B 所得结果，本问的答案将是不同的。）

动量算符和位置算符的对易关系

$$\begin{array}{ll}
 [x, \hat{p}_x] = i\hbar & [x, \hat{p}_y] = [x, \hat{p}_z] = 0 \\
 [y, \hat{p}_y] = i\hbar & [y, \hat{p}_x] = [y, \hat{p}_z] = 0 \\
 [z, \hat{p}_z] = i\hbar & [z, \hat{p}_x] = [z, \hat{p}_y] = 0
 \end{array}
 \quad \Rightarrow \quad
 \begin{array}{l}
 [x_\alpha, \hat{p}_\beta] = i\hbar \delta_{\alpha\beta} \\
 (\alpha, \beta = 1, 2, 3)
 \end{array}$$

轨道角动量算符

$$\begin{aligned}
 \hat{L}_x &= \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y & [\hat{L}_\alpha, \hat{L}_\beta] &= \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} i\hbar \hat{L}_\gamma & \hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{L}} &= i\hbar \hat{\vec{L}} \\
 \hat{L}_y &= \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z & [\hat{L}_i, \hat{x}_j] &= i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{x}_k & [\hat{L}_i, \hat{p}_j] &= i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{p}_k \\
 \hat{L}_z &= \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x
 \end{aligned}$$

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

$$[\hat{L}^2, \hat{\vec{L}}] = \mathbf{0}$$

ε_{jkl} 为反对称张量

Levi-Civita符号

$$\varepsilon_{123} = \varepsilon_{231} = \varepsilon_{312} = 1$$

$$\varepsilon_{132} = \varepsilon_{321} = \varepsilon_{213} = -1$$

算符对易关系计算的基本规则

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C}$$

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$$

证明, 对 x 的任意可微函数 $F(x)$, 有 $[\hat{F}(x), \hat{p}_x] = i\hbar \frac{\partial \hat{F}(x)}{\partial x}$.

5、一维谐振子定态薛定谔方程的哈密顿算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}^2 = \frac{1}{2m} [\hat{p}_x^2 + (m\omega\hat{x})^2]$$

引入算符: $\hat{a}_+ \equiv \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} (-i\hat{p}_x + m\omega\hat{x})$ $\hat{a}_- \equiv \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} (i\hat{p}_x + m\omega\hat{x})$

(1) 用位置算符和动量算符表示 $\hat{a}_+ \hat{a}_-$, 并将 \hat{H} 用 $\hat{a}_+ \hat{a}_-$ 表示;

(2) 利用位置算符和动量算符是厄米算符, 证明: $(\hat{a}_+)^{\dagger} = \hat{a}_-$; $(\hat{a}_-)^{\dagger} = \hat{a}_+$

(3) 计算以下对易关系: $[\hat{a}_+, \hat{a}_-]$; $[\hat{a}_+, \hat{a}_+ \hat{a}_-]$; $[\hat{a}_-, \hat{a}_+ \hat{a}_-]$ (用算符 \hat{a}_+ 或 \hat{a}_- 的线性式表示)。

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad \text{本征方程: } \hat{L}_z \psi = \lambda \psi$$
$$\text{or } -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi = \lambda \psi$$

$$\text{连续性条件: } \psi(0) = \psi(2\pi)$$

$$\lambda = m\hbar, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots,$$

归一化本征函数

$$\phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

\hat{L}^2 的本征函数为:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}$$
$$m = l, l-1, l-2, \dots, -l+2, -l+1, -l$$

球谐函数

$$\begin{cases} \hat{L}^2 Y_{lm} = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm} \\ \hat{L}_z Y_{lm} = m\hbar Y_{lm} \end{cases}$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, m = l, l-1, \dots, -l+1, -l$$

\hat{L}^2 本征值:

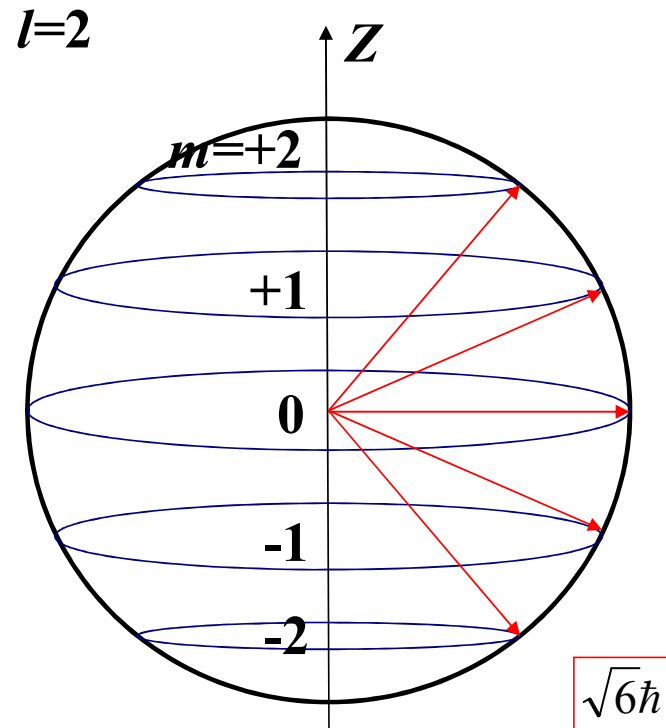
$$l(l+1)\hbar^2, l=1,2,\dots$$

确定了角动量的大小

\hat{L}_z 本征值:

$$L_z = m\hbar, m=0,\pm1,\pm2,\dots\pm l$$

确定了角动量的方向



角动量的空间取向量子化

力学量能同时确定的充分必要条件是它们的算符对易。

能同时确定并完全定出本征函数的一组力学量称为完备力学量组。

设两个力学量对应的算符 \hat{A} 和 \hat{B} 不对易

$$\Delta A = \sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle}$$

$$\Delta A \Delta B \geq -\frac{1}{4} \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle^2$$

宇称 (i) 空间反射：空间反射的操作。

$$x \Rightarrow -x \qquad \psi(x) \Rightarrow \psi(-x)$$

定义空间反射算符 \hat{P} : $\hat{P}\psi(x) = \psi(-x)$

(ii) 如果波函数满足： $\psi(-x) = \pm\psi(x)$

$\psi(-x) = +\psi(x)$ 称波函数具有**正宇称（或偶宇称）**；

$\psi(-x) = -\psi(x)$ 称波函数具有**负宇称（或奇宇称）**；

(iii) 如果在空间反射下， $\psi(-x) \neq \pm\psi(x)$ 则波函数没有确定的宇称。

推论：当势函数 $U(x)$ 具有反射不变性时，

(i) 对于无简并的能级，定态波函数必有确定的宇称。

(ii) 若能级有简并，则总能找到一组简并的定态波函数，其中每一个波函数都有确定的宇称。

一维无限深势阱
(建议推导一遍)

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

- 在势阱内，定态薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) \quad \text{令} \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$\psi(x) \equiv 0 \quad x > a, \text{ or } x < 0$$

波函数在阱壁上的连续
定态波函数为

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = n^2 E_1$$

其中 $E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$

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

定态波函数为

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

性质:

1、不同本征值的波函数彼此正交 $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx = \delta_{mn}$

2、本征波函数构成完备集, 即任意波函数 $\psi(x)$, 可表示为

$$\psi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) \quad c_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \int_0^a \psi(x) \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) dx \quad \text{傅里叶级数}$$

3、含时本征波函数 $\Psi_n(x, t) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x e^{-i \frac{n^2 \pi^2 \hbar t}{2ma^2}}, & 0 \leq x \leq a \\ 0, & 0 > x, \quad x > a \end{cases}$

4、薛定谔方程 $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$
通解

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \psi_n(x)$$

5、通过初始条件确定 c_n

设粒子最初处于波函数为 $\Psi(\vec{r}, t=0)$ 的状态

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \psi_n(x) \quad \Longrightarrow \quad \Psi(x, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x)$$

将表达式左乘以 $\psi_m^*(x)$ ，再积分：
$$\int \psi_m^*(x) \Psi(x, 0) d\vec{r} = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \int \psi_m^*(x) \psi_n(x) d\vec{r}$$

利用
$$\int \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx = \delta_{mn}$$

求和里仅有 $n=m$ 项不为零，即得
$$c_m = \int \psi_m^*(x) \Psi(x, 0) dx$$

一维有限深势阱
(建议推导一遍)

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

定态薛定谔方程

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0 \quad |x| < a$$

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

$$0 < E < V_0$$

$$\text{设 } k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad k'^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0 \quad |x| < a$$

$$\psi(x) = \begin{cases} A \sin(kx + \delta) & |x| < a \\ B e^{-k'x} & x > a \\ C e^{k'x} & x < -a \end{cases}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - k'^2\psi = 0 \quad |x| > a$$

在 $x = \pm a$ 处波函数及其导数连续可得

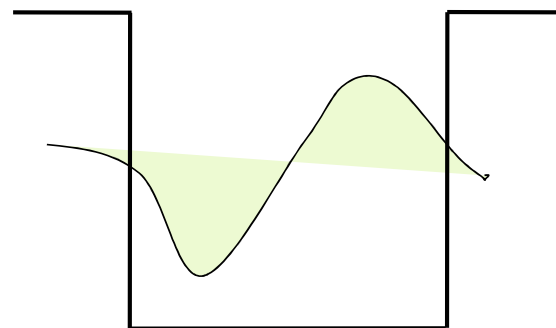
$$\cot(ka + \delta) = -\cot(-ka + \delta)$$

有二组解 $\delta = \begin{cases} n\pi \\ (n + \frac{1}{2})\pi \end{cases} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

取 $\delta = 0$

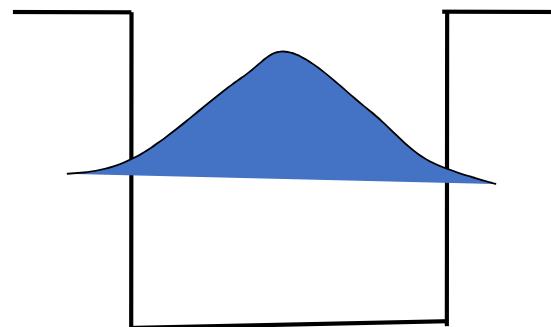
$$\psi_A = \begin{cases} A \sin kx & |x| < a \\ Be^{-k'x} & x > a \\ -Be^{k'x} & x < -a \end{cases}$$

奇宇称 反对称波函数



取 $\delta = \frac{\pi}{2}$

$$\psi_S = \begin{cases} A \cos kx & |x| < a \\ Be^{-k'x} & x > a \\ Be^{k'x} & x < -a \end{cases}$$



偶宇称
对称波函数

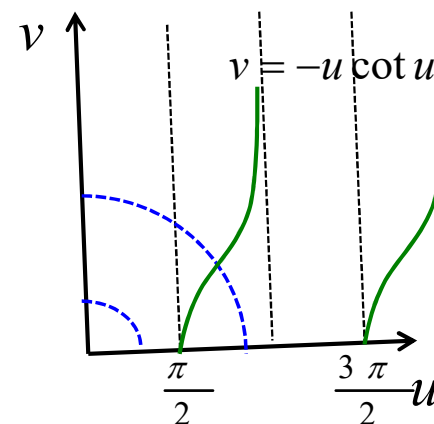
奇宇称 ($\delta = 0$) 能量本征值可由方程解出

$$k \cot ka = -k'$$

采用作图法求解

令 $u = ka$, $v = k'a$

当 $\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2} \geq \frac{\pi^2}{4}$ 时, 才有一奇宇称的束缚态

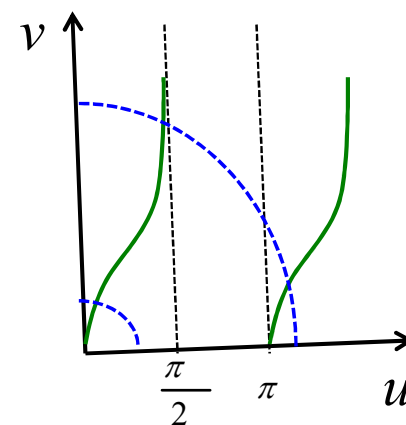


偶宇称 ($\delta = \frac{\pi}{2}$)

$$k \tan ka = k'$$

无论 V_0a^2 多小, 总存在一束缚态, 因此对一维方势阱总存在一个偶宇称的束缚态 (基态)

当 $\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2} \geq \pi^2$ 时, 偶宇称第一激发态亦为束缚态



习题 2.40 一个质量为 m 的粒子，处在势能

$$V(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \\ 0 & 0 \leq x \leq a \\ \frac{32\hbar^2}{ma^2} & x > a \end{cases}$$

中。

- (1) 写出定态薛定谔方程；
- (2) 在给定 E ($0 < E < \frac{32\hbar^2}{ma^2}$) 的前提下，确定薛定谔方程的解（保留一个归一化常数）；
- (3) 写出 E 满足的方程 ($0 < E < \frac{32\hbar^2}{ma^2}$)；
- (4) 确定解的个数。

提示：结果可以与一维对称有限深势阱薛定谔方程本征函数中适合边界条件的解比较。

一维谐振子（抛物线势阱） 哈密顿量 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$

定态薛定谔方程

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

1. 谐振子能量 • 能量 E 是量子化的 $E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega \quad n = 0, 1, 2, \dots$

• 最低能量（零点能）不为零 $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega \neq 0$

2. 谐振子波函数 $\psi_n(x) = \left(\frac{\alpha}{2^n \sqrt{\pi n!}} \right)^{1/2} H_n(\alpha x) e^{-\frac{1}{2} \alpha^2 x^2}, \quad \alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$

3. 本征波函数具有确定的宇称 $\hat{P} \psi_n(x) = (-1)^n \psi_n(x)$

\hat{P} : 空间反射算符

$$\hat{P} \psi(x) = \psi(-x), \quad \hat{P}^2 \psi(x) = \psi(x)$$

4. 对应一个谐振子能级只有一个本征函数，即一个状态，所以能级是非简并的。

当 $n \rightarrow \infty$ 时

- 量子概率分布 \rightarrow 经典概率分布
- 能量量子化 \rightarrow 能量取连续值 —— 玻尔对应原理

【例】已知一维谐振子定态薛定谔方程及波函数，求

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

$\alpha = \underline{\hspace{2cm}}, E = \underline{\hspace{2cm}}$

$$\psi(x) = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2} \alpha^2 x^2}$$

【例】已知波函数在 $x \rightarrow \pm\infty$ 时， $\psi(x) \rightarrow 0$ ，求以下哈密顿量算符的本征值和本征函数：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 + ax$$

一维谐振子薛定谔方程本征函数构成正交归一函数集合

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^*(x) \psi_j(x) dx = \delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, 3 \dots$$

能量最低的三个函数为

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$$
$$\psi_1(x) = \left(\frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \cdot 2(\alpha x) e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$$
$$\psi_2(x) = \left(\frac{\alpha}{8\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} [2 - 4(\alpha x)^2] e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$$
$$\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$$

已知体系在 $t=0$ 时处于波函数

$$\Psi(x, 0) = A \left(1 - 2\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right)^2 e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}$$

(1) 将该函数用 $\psi_i(x)$ 展开 (提示: 设 $\Psi(x, t) = c_0\psi_0(x) + c_1\psi_1(x) + c_2\psi_2(x)$ 代入已知函数, 左右等式相等来确定系数);

(2) 利用 $\sum_i |c_i|^2 = 1$ 确定归一化常数 A ;

(3) 利用1和2的结果, 计算平均能量 $\langle H \rangle$

一维散射问题

(建议推导一遍)

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

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi + U_0 \psi = E\psi & 0 < x < a \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi = E\psi & x \leq 0, \quad x \geq a \end{cases}$$

边界条件

$$\begin{cases} \psi_1(0) = \psi_2(0) \\ \left(\frac{d\psi_1}{dx} \right)_{x=0} = \left(\frac{d\psi_2}{dx} \right)_{x=0} \\ \psi_2(a) = \psi_3(a) \\ \left(\frac{d\psi_2}{dx} \right)_{x=a} = \left(\frac{d\psi_3}{dx} \right)_{x=a} \end{cases}$$

$$E < V_0 \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}; k'^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}$$

$$\begin{cases} \psi_1(x) = Ae^{ikx} + A'e^{-ikx} & x < 0 \\ \psi_2(x) = Be^{k'x} + B'e^{-k'x} & 0 \leq x \leq a \\ \psi_3(x) = Ce^{ikx} + C'e^{-ikx} & a < x \end{cases} \quad T = \frac{|C|^2}{|A|^2}$$

$$R = \frac{|A'|^2}{|A|^2}$$

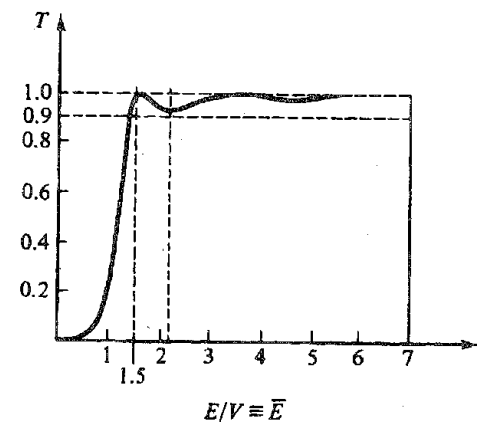
$$T + R = 1$$

$$T \sim T_0 \exp\left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}a\right]$$

$$E > V_0 \quad k'a = n\pi, \quad (n = 1, 2, \dots)$$

$$\text{令 } k' = \frac{2\pi}{\lambda}, \text{ 则有 } a = n \frac{\lambda}{2} \text{ 时, } T = 1$$

即当势垒宽度为半波长整数倍时，发生共振透射



2-1 自由粒子能量为 E ，在台阶势垒

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

$x = 0$ 处反射，粒子从左边入射，计算当粒子能量 $E > V_0$ 和 $0 < E < V_0$ 两种情况的反射系数和透射系数。

氢原子

定态薛定谔方程得

$$\hat{H}\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] = E\psi$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2m_e r^2} + V(r)$$

容易证明 \hat{H} 、 \hat{L}^2 、 \hat{L}_z 三者是彼此对易的，所以三者构成力学量完全集，有一套共同本征函数。

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

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

$$\hat{L}^2 Y_{lm_l}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm_l}(\theta, \phi)$$

$$\hat{L}_z Y_{lm_l}(\theta, \phi) = m_l \hbar Y_{lm_l}(\theta, \phi)$$

$$R_{nl}(r), \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1。$$

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

$$m_l = -l, -l+1, \dots, +l$$

$$\int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1$$

原子光谱源于原子中电子从较高能级 E_n 向较低能级 E_s 的跃迁，所发射光子的频率满足

$$E_n - E_s = h\nu, \quad n > s$$

原子吸收一个光子从较低能级 E_s 跃迁到较高能级 E_n 。也就是说吸收（发射）光子的频率是由两量子能级的能级差决定，对应的 ν （或波长 λ ）就是一条谱线，其波数（波长的倒数）为

$$\tilde{\nu}_{ns} = \frac{E_n - E_s}{hc} = R_\infty \left(\frac{1}{s^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

其中 $R_\infty = \frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = 1.0973731 \times 10^7 \text{m}^{-1}$ 为里德堡常量

三个重要量子数(n, l, m_l)

除了主量子 n 表征能量量子化，氢原子中电子状态还需要 l, m_l 来描述。

氢原子电子绕核运动角动量需要满足量子化条件

式中 $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ ，称为轨道角动量量子数，简称角量子数。值得注意的是角动量的最小值为零，氢原子的基态角动量是零。

角动量 L 在外磁场方向的投影分量 L_z 满足量子化条件

这称为角动量空间量子化， m_l 为磁量子数。对于一定的角量子数 l ，磁量子数 m_l 有 $2l + 1$ 个值。如 $l = 1$ ， $m_l = 0, \pm 1$ 共三个值。

对于定态, $|\psi_{nlm_l}|^2 = |R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi)|^2$ 代表着电子的几率密度。乘上球坐标的体积元 $d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = r^2 dr d\Omega$, 其中 $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ 是 (θ, ϕ) 方向上的立体角元,

$$|R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi)|^2 r^2 dr d\Omega$$

(1) 径向几率分布 电子距离核 $r \rightarrow r + dr$ 的几率, 无关方向, 这个几率就是电子出现在 $(r, r + dr)$ 球壳的几率:

$$r^2 dr \int d\Omega |R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi)|^2 = |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = W_{nl} dr$$

$|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr$ 代表电子出现在距离核为 r 、厚度为 dr 的球壳内的几率。

对于每一个状态, 相应几率分布有一个或几个高峰; 还有零个或若干个节点, 节点数为 $n - l - 1$ 。

(2) 角向几率分布

不管径向位置，电子出现在 (θ, φ) 方向的立体角 $d\Omega$ 中几率为

$$d\Omega \int |R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2 r^2 dr = |Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = |\Theta(\theta)\Phi(\varphi)|^2 d\Omega = |\Theta(\theta)|^2 d\Omega$$

$\Phi(\varphi) \propto e^{im_l\varphi}$ ， $|\Phi(\varphi)|^2$ 为常数，因而几率分布与 φ 无关，也就是说，角向的几率分布函数对于 z 轴具有旋转对称性。

$l = 0$ ，s电子， $l = 1$ ，p电子

自旋

A. Stern-Gerlach 实验

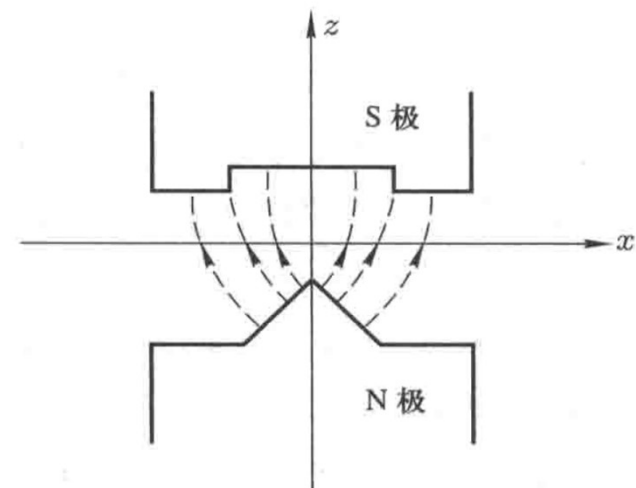
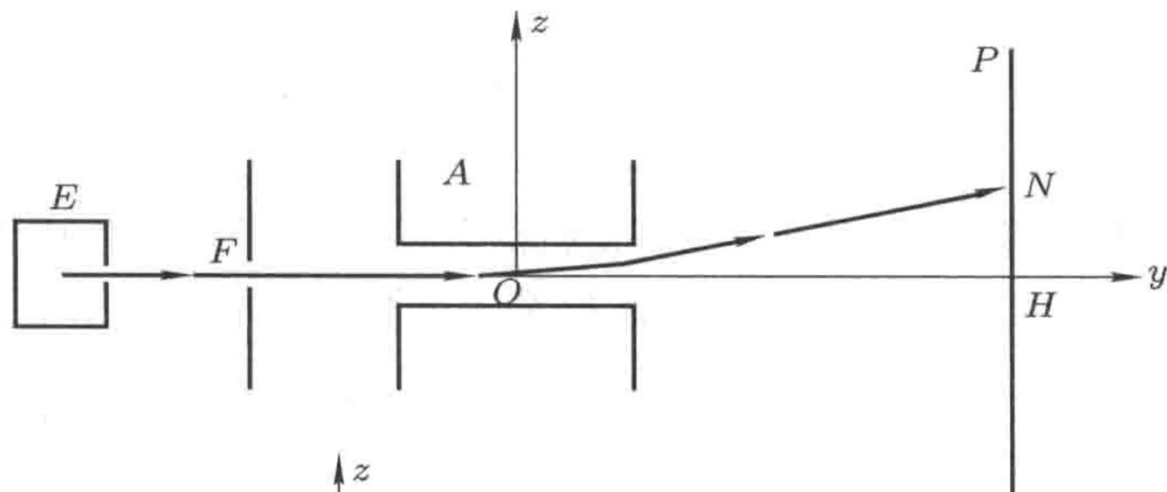
(1) 实验描述

s 态($l=0$)的银原子束流, 经非均匀磁场发生偏转, 在感光板上呈现两条分立线。

(2) 结论

I. 银原子有磁矩, 在非均匀磁场中发生偏转

II. 银原子磁矩只有两种取向即空间量子化的



(3) 讨论

设原子磁矩为 \vec{M} ，外磁场为 \vec{B}

原子在 z 方向外磁场 \vec{B} 中的势能为

$$U = -\vec{M} \cdot \vec{B} = -MB_z \cos \theta$$

磁矩与磁场之夹角

原子 z 向受力 $F_z = -\frac{\partial U}{\partial z} = M \frac{\partial B_z}{\partial z} \cos \theta$

分析

若原子磁矩可任意取向，则 $\cos \theta$ 可在 $(-1, +1)$ 之间连续变化，感光板将呈现连续带

但是实验结果是：出现的两条分立线对应 $\cos \theta = -1$ 和 $+1$ ，处于 s 态的银原子 $\ell=0$ ，没有轨道磁矩，所以原子磁矩来自于电子的固有磁矩，即自旋磁矩。

C. 电子自旋假设

Uhlenbeck 和 Goudsmit 1925年根据上述现象提出了电子自旋假设

1) 每个电子都具有自旋角动量，它在空间任何方向上的投影只能取两个数值：

$$\vec{S} \longrightarrow S_z = \pm \frac{\hbar}{2} \quad \text{不是整数 } \hbar \text{ 倍}$$

2) 每个电子都具有自旋磁矩，它与自旋角动量的关系为：

$$\vec{M}_S = \frac{-e}{\mu} \vec{S}$$

自旋磁矩，在空间任何方向上的投影只能取两个数值：

$$M_{S_z} = \pm \frac{e\hbar}{2\mu} = \pm M_B \quad \text{Bohr 磁子}$$

D. 回转磁比率

1) 电子回转磁比率

$$\frac{M_{S_z}}{S_z} = -\frac{e}{\mu}$$

2) 轨道回转磁比率

我们知道，轨道角动量与轨道磁矩的关系是： $\vec{M}_L = -\frac{e}{2\mu}\vec{L}$

则，轨道回转磁比率为： $-\frac{e}{2\mu}$

可见电子回转磁比率是轨道回转磁比率的二倍

由于自旋角动量在空间任意方向上的投影只能取 $\pm \hbar/2$ 两个值

所以 \hat{S}_x \hat{S}_y \hat{S}_z 的本征值都是 $\pm \hbar/2$ ，其平方为 $(\hbar/2)^2$

\hat{S}^2 算符的本征值是 $\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \frac{3}{4} \hbar^2$

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \quad \rightarrow s = \frac{1}{2}$$

自旋量子数 s
只有一个数值

原子的电子壳层结构

讨论多电子的原子结构问题。考虑电子的自旋，原子中电子状态由四个量子数来确定：主量子数 n 、角量子数 l 、磁量子数 m_l 、自旋磁量子数 m_s 。

泡利(Pauli)指出，不可能有两个或两个以上的电子处在同一量子状态，即不可能具有相同的四个量子数，这称为**泡利不相容原理**。

原子中具有相同主量子数 n 的电子数目最多为

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

1916年科塞尔(W.Kossel)认为绕核运动的电子组成许多壳层，主量子数相同的电子属于同一壳层。 n 相同，不同的 l 组成分壳层，对于 $n = 1, 2, 3, \dots$ 的壳层分别用 **K 、 L 、 M 、 N 、 O 、 \dots** 来表示。

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

能级的高低基本取决于主量子数 n ， n 愈小能级愈低。原子中的电子一般按照 n 由小到大的次序填入各能级。

关于 n 和 l 都不同的状态能级高低问题，要在考虑电子轨道、自旋耦合作用后，通过求解薛定谔方程便可确定。对此，我国科学家徐光宪教授总结出这样的规律：对于原子的外层电子，能级高低可以用 $n + 0.7l$ 值的大小来比较，其值越大，能级越高。此规律称为徐光宪定则。

全同性原理：全同粒子组成的体系中，任意交换两个全同粒子，体系的物理状态保持不变。

全同粒子的不可区分性导致了全同性原理。

结论：描述全同粒子体系的波函数只能是对称或反对称的，它们的对称性不随时间发生改变。如果体系在某一时刻处于对称状态，则它将永远处于对称状态；如果体系在某一时刻处于反对称状态，则它将永远处于反对称状态。

(a) 凡自旋是 $\hbar/2$ 或 $\hbar/2$ 奇数倍的粒子组成的全同粒子体系，波函数具有交换反对称性，服从费米—狄拉克 (Fermi—Dirac) 统计，这类粒子称为**费米子**。

(b) 凡自旋是零或 \hbar 的整数倍的粒子组成的全同粒子体系，波函数具有交换对称性，服从玻色—爱因斯坦 (Bose—Einstein) 统计，这类粒子称为**玻色子**。

氢原子处在基态 $\psi(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$, 求:

- (1) r 的平均值;
- (2) 势能 $-\frac{e^2}{r}$ 的平均值;
- (3) 最可几半径;
- (4) 动能的平均值;

解: (1) $\bar{r} = \int r |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 d\tau = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty r e^{-2r/a_0} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

$$= \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r^3 a^{-2r/a_0} dr$$

$$= \frac{4}{a_0^3} \frac{3!}{\left(\frac{2}{a_0}\right)^4} = \frac{3}{2} a_0$$

(2) $\bar{U} = \overline{\left(-\frac{e^2}{r}\right)} = -\frac{e^2}{\pi a_0^3} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \frac{1}{r} e^{-2r/a_0} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$

$$= -\frac{e^2}{\pi a_0^3} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty e^{-2r/a_0} r \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

$$= -\frac{4e^2}{a_0^3} \int_0^\infty e^{-2r/a_0} r dr$$

$$= -\frac{4e^2}{a_0^3} \frac{1}{\left(\frac{2}{a_0}\right)^2} = -\frac{e^2}{a_0}$$

@张宜龙

Baidu 文库

(3)电子出现在 $r+dr$ 球壳内出现的几率为

$$\omega(r)dr = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} [\psi(r, \theta, \varphi)]^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = \frac{4}{a_0^3} e^{-2r/a_0} r^2 dr$$

$$\omega(r) = \frac{4}{a_0^3} e^{-2r/a_0} r^2 \quad \frac{d\omega(r)}{dr} = \frac{4}{a_0^3} (2 - \frac{2}{a_0} r) r e^{-2r/a_0}$$

$$\text{令 } \frac{d\omega(r)}{dr} = 0, \Rightarrow r_1 = 0, \quad r_2 = \infty, \quad r_3 = a_0$$

当 $r_1 = 0, r_2 = \infty$ 时, $\omega(r) = 0$ 为几率最小位置

$$\frac{d^2\omega(r)}{dr^2} = \frac{4}{a_0^3} (2 - \frac{8}{a_0} r + \frac{4}{a_0^2} r^2) e^{-2r/a_0} \quad \left. \frac{d^2\omega(r)}{dr^2} \right|_{r=a_0} = -\frac{8}{a_0^3} e^{-2} < 0$$

$\therefore r = a_0$ 是最可几半径。

$$(4) \quad \hat{T} = \frac{1}{2\mu} \hat{p}^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \quad \nabla^2 = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

$$\bar{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-r/a_0} \nabla^2 (e^{-r/a_0}) r^2 \sin \theta \, dr d\theta d\phi$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-r/a_0} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d}{dr} (e^{-r/a_0}) \right] r^2 \sin \theta \, dr d\theta d\phi$$

$$= -\frac{4\hbar^2}{2\mu a_0^3} \left(-\frac{1}{a_0} \int_0^\infty \left(2r - \frac{r^2}{a_0} \right) e^{-r/a_0} \, dr \right)$$

$$= \frac{4\hbar^2}{2\mu a_0^4} \left(2 \frac{a_0^2}{4} - \frac{a_0^2}{4} \right) = \frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2}$$

例题2

设氢原子处于状态

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_{100} + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{211} + \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_{32-1} = \frac{1}{\sqrt{3}} R_{10} Y_{00} + \frac{1}{\sqrt{2}} R_{21} Y_{11} + \frac{1}{\sqrt{6}} R_{32} Y_{2-1}$$

求氢原子能量、角动量平方、角动量z分量的
可能值及其几率，并求其平均值。

解：能量的可能值为： $E_1 = -\frac{e^2}{2a}$ $E_2 = -\frac{e^2}{8a}$ $E_3 = -\frac{e^2}{18a}$

概率分别为：1/3, 1/2, 1/6

L^2 的可能值为：**0、 $2\hbar^2$ 、 $6\hbar^2$** ,

概率分别为：1/3, 1/2, 1/6

L_z 的可能值为：**0、 \hbar 、 $-\hbar$** ,

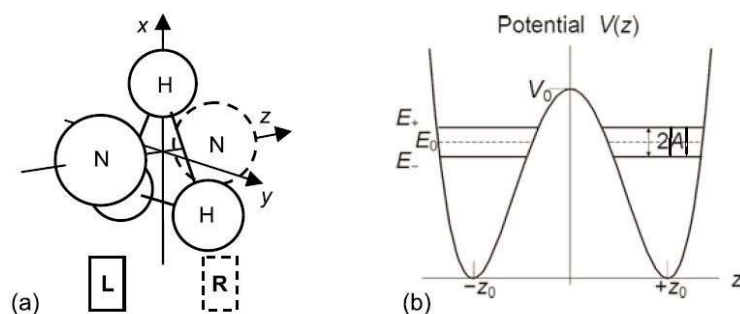
概率分别为：1/3, 1/2, 1/6

平均值分别为： $\bar{E} = -\frac{103e^2}{432a}$ $\bar{L}^2 = 2\hbar^2$ $\bar{L}_z = \frac{1}{3}\hbar$

2. 更一般地，对于氢原子的 $(n, n-1, m)$ 态，求最概然半径以及 $\bar{r}, \overline{r^2}, \Delta r$.

$$R_{n, n-1}(r) = C r^{n-1} e^{-r/(na_0)}$$

氨分子的双态模型



设两种结构的量子态分别是 $\mathbf{u}_1(\vec{r})$ 和 $\mathbf{u}_2(\vec{r})$ ，它们具有相同的能量，即 $H_{11} = H_{22} = E_0$ 。

由于氮原子穿越氢原子中央而翻转到另一侧，即穿透势垒发生量子隧穿，所以 H_{12} 和 H_{21} 不为零。不妨假定它们是负的实数，即

$$H_{12} = H_{21} = A \quad (A < 0)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_0 & A \\ A & E_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix}$$

$$\text{令 } C_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (C_1 \pm C_2) \text{ 上式变成 } i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} C_+ \\ C_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_0 + A & 0 \\ 0 & E_0 - A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_+ \\ C_- \end{pmatrix}$$

$$C_{\alpha}(t) = C_{\alpha}(0)e^{-i\frac{E_{\alpha}t}{\hbar}} \quad (\alpha = \pm)$$

$$C_1(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} (C_+(t) + C_-(t))$$

$$C_2(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} (C_+(t) - C_-(t))$$

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}, t) &= C_1(t) u_1(\vec{r}) + C_2(t) u_2(\vec{r}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} C_+(t) [u_1(\vec{r}) + u_2(\vec{r})] + \frac{1}{\sqrt{2}} C_-(t) [u_1(\vec{r}) - u_2(\vec{r})] \\ &= C_+(0)e^{-i\frac{E_+t}{\hbar}} \frac{1}{\sqrt{2}} [u_1(\vec{r}) + u_2(\vec{r})] + C_-(0)e^{-i\frac{E_-t}{\hbar}} \frac{1}{\sqrt{2}} [u_1(\vec{r}) - u_2(\vec{r})] \\ &= C_+(0)e^{-i\frac{E_+t}{\hbar}} \psi_+(\vec{r}) + C_-(0)e^{-i\frac{E_-t}{\hbar}} \psi_-(\vec{r}) \end{aligned}$$

$$\psi_{\pm}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_1(\vec{r}) \pm u_2(\vec{r}))$$

本征值 $E_{\pm} = E_0 \pm A$ ，对应本征矢 ψ_+ 和 ψ_- 为

$$\psi_{\pm}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(u_1(\vec{r}) \pm u_2(\vec{r}))$$

$$C_{\alpha}(t) = C_{\alpha}(0)e^{-i\frac{E_{\alpha}t}{\hbar}} \quad (\alpha = \pm)$$

如果初始系统处于 $u_1(\vec{r})$ 态，即

$$\psi(\vec{r}, t=0) = C_1(t=0)u_1(\vec{r}) + C_2(t=0)u_2(\vec{r}) = u_1(\vec{r})$$

$$C_1(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}(C_+(0) + C_-(0)) = 1$$

$$C_2(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}(C_+(0) - C_-(0)) = 0$$

$$C_+(0) = C_-(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$C_{\pm}(t) = C_{\pm}(0)e^{-i\frac{E_{\pm}t}{\hbar}} = \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i\frac{E_{\pm}t}{\hbar}} \quad E_{\pm} = E_0 \pm A$$

$$C_1(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(C_+(t) + C_-(t)) = \frac{1}{2}\left(e^{-i\frac{E_+t}{\hbar}} + e^{-i\frac{E_-t}{\hbar}}\right) = e^{-i\frac{E_0t}{\hbar}}\cos\left(\frac{A}{\hbar}t\right)$$

$$C_2(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(C_+(t) - C_-(t)) = \frac{1}{2}\left(e^{-i\frac{E_+t}{\hbar}} - e^{-i\frac{E_-t}{\hbar}}\right) = ie^{-i\frac{E_0t}{\hbar}}\sin\left(\frac{A}{\hbar}t\right)$$

$$\psi(\vec{r}, t) = C_1(t) u_1(\vec{r}) + C_2(t) u_2(\vec{r})$$

$$= e^{-i\frac{E_0t}{\hbar}}\cos\left(\frac{A}{\hbar}t\right)u_1(\vec{r}) + ie^{-i\frac{E_0t}{\hbar}}\sin\left(\frac{A}{\hbar}t\right)u_2(\vec{r})$$

$$\psi(\vec{r}, t) = e^{-i\frac{E_0 t}{\hbar}} \cos\left(\frac{A}{\hbar} t\right) u_1(\vec{r}) + i e^{-i\frac{E_0 t}{\hbar}} \sin\left(\frac{A}{\hbar} t\right) u_2(\vec{r})$$

两振幅随着时间作简谐变化。

系统分别处于态 u_1 和 u_2 的几率

$$P_1 = |C_1(t)|^2 = \cos^2 \frac{At}{\hbar}$$

$$P_2 = |C_2(t)|^2 = \sin^2 \frac{At}{\hbar}$$

P_2 是 t 时刻找到处于 u_2 态的氨分子的几率，开始的几率为零，逐渐增大为1，然后在0和1之间周期性来回摆动，分子处在 u_1 态的几率保持相同的频率变化。

$E_{\pm} = E_0 \pm A$ ，这是双重能级，能级间隔为 $2|A|$

例：在以正交归一基矢 $\mathbf{u}_1(x)$ 和 $\mathbf{u}_2(x)$ 为基矢的表象中，哈密顿量算符的表象矩阵为

$$\begin{pmatrix} E_1 & A \\ A & E_2 \end{pmatrix}$$

求（1）该矩阵的本征值；

（2）本征波函数（位置坐标的函数，不是矩阵的本征矢）；

（3）含时薛定谔方程的解；

（4）设 $t=0$ 时刻，系统处于 $\mathbf{u}_1(x)$ 态，求 t 时刻系统分别处于 $\mathbf{u}_1(x)$ 态和 $\mathbf{u}_2(x)$ 态的概率。