

量子力学应用 (1)

定态问题

一维无限深势阱
一维方势垒
一维有限深势阱
一维谐振子
氢原子

电子自旋和全同粒子

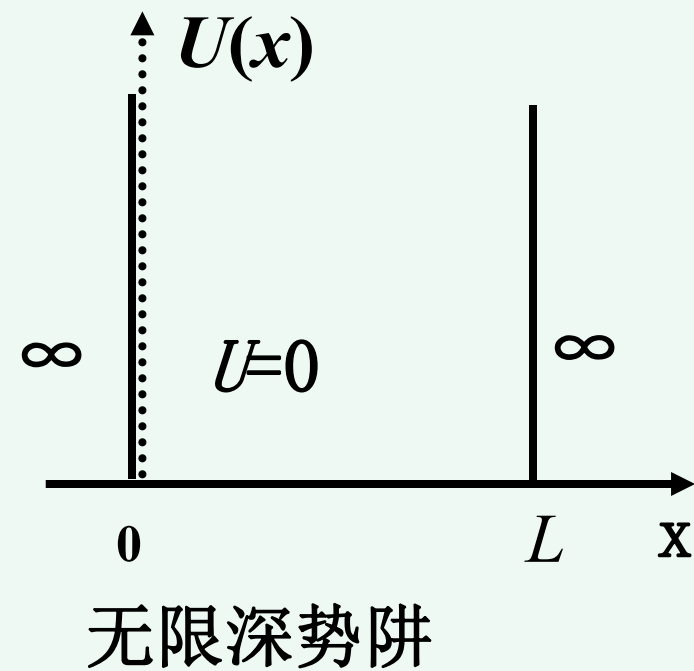
势能函数 U 与时间无关，解定态薛定谔方程，即能量算符的本征方程。

- 步骤：
- 确定粒子的哈密顿量；
 - 在全空间写出粒子的能量本征方程；
 - 利用波函数的自然条件确定确定能量本征值和波函数。

➤ 一维无限深势阱

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

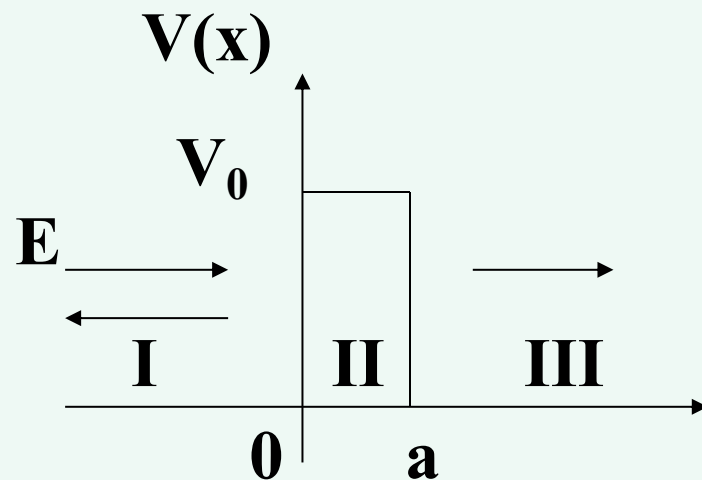
$$E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad n=1, 2,$$



➤ 一维方势垒

已知粒子以能量 $E < V_0$ 沿 x 正向入射。问粒子穿透势垒或被反射的几率是多少？

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



一、定态Shrodinger方程及其求解

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

经典力学中，如果 $E > V_0$ 粒子是完全穿过的，如果 $E < V_0$ 则不可能穿过势垒

量子力学中粒子是一种物质波，需要求解定态薛定谔方程来确定。

一维方势垒

一、定态Shrodinger方程及其求解

$$I, III: \frac{d^2 \psi}{dx^2} + k^2 \psi = 0 \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$II: \frac{d^2 \psi}{dx^2} - k'^2 \psi = 0 \quad k'^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}$$

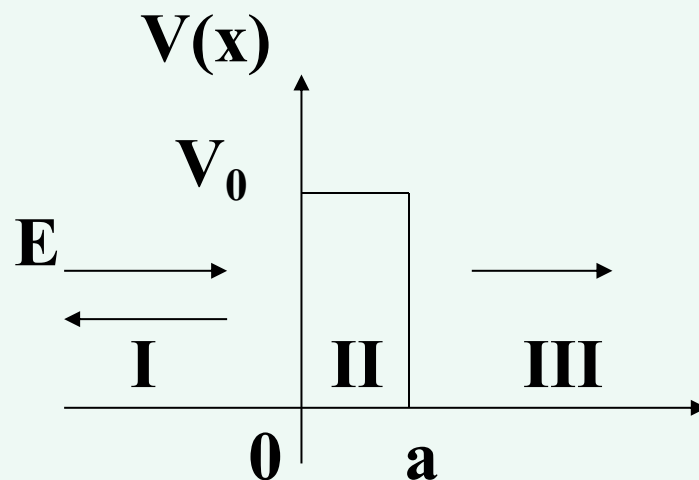
解得波函数

$$\psi_1(x) = Ae^{+ikx} + A'e^{-ikx}$$

$$\psi_2(x) = Be^{k'x} + B'e^{-k'x}$$

$$\psi_3(x) = Ce^{+ikx} + C'e^{-ikx}$$

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



$$Ae^{-\frac{i}{\hbar}Et} e^{+ikx} = Ae^{-i(\omega t - kx)}$$

e^{+ikx} 入射波或透射波

e^{-ikx} 反射波

$$\therefore C' = 0$$

波函数的连接条件：波函数和波函数导数连续

$$x = 0 \quad A + A' = B + B' \quad (1)$$

$$ik(A - A') = k'(B - B') \quad (2)$$

$$x = a \quad Be^{k'a} + B'e^{-k'a} = Ce^{ika} \quad (3)$$

$$k'(Be^{k'a} - B'e^{-k'a}) = ikCe^{ika} \quad (4)$$

$$\longrightarrow C = \frac{2ikk'e^{-ika}}{(k^2 - k'^2)\sinh k'a + 2ikk'\cosh k'a} A$$

这里 $\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$ 双曲正弦函数

$\cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$ 双曲余弦函数

$$\frac{A'}{A} = \frac{(1 - \frac{k'}{ik})(1 + \frac{ik}{k'})e^{-k'a} + (1 + \frac{k'}{ik})(1 - \frac{ik}{k'})e^{k'a}}{(1 + \frac{k'}{ik})(1 + \frac{ik}{k'})e^{-k'a} + (1 - \frac{k'}{ik})(1 - \frac{ik}{k'})e^{k'a}} = \frac{(k^2 + k'^2)\sinh k'a}{(k^2 - k'^2)\sinh k'a + 2ikk'\cosh k'a}$$

$$\psi_1(x) = Ae^{+ikx} + A'e^{-ikx}$$

$$\psi_2(x) = Be^{k'x} + B'e^{-k'x}$$

$$\psi_3(x) = Ce^{+ikx}$$

平面波的概率流密度:

$$\Psi(x, t) = Ae^{-\frac{i}{\hbar}Et \pm ikx}$$

$$\vec{J} = \frac{i\hbar}{2\mu} [\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi]$$

考虑入射平面波

$$\Psi(x, t) = Ae^{-\frac{i}{\hbar}Et + ikx}$$

$$\Psi^*(x, t) = Ae^{\frac{i}{\hbar}Et - ikx}$$

$$\longrightarrow \vec{J}_\lambda = \frac{\hbar k}{\mu} A^2 \hat{i}$$

$$\nabla \Psi(x, t) = ikAe^{-\frac{i}{\hbar}Et + ikx} \hat{i}$$

$$\nabla \Psi^*(x, t) = -ikAe^{\frac{i}{\hbar}Et - ikx} \hat{i}$$

反射平面波

$$\Psi(x, t) = A'e^{-\frac{i}{\hbar}Et - ikx}$$

$$\longrightarrow \vec{J}_\text{反} = -\frac{\hbar k}{\mu} A'^2 \hat{i}$$

透射平面波

$$\Psi(x, t) = Ce^{-\frac{i}{\hbar}Et + ikx}$$

$$\longrightarrow \vec{J}_3 = \frac{\hbar k}{\mu} C^2 \hat{i}$$

二、讨论

透射系数

贯穿到的区域 III 的粒子在单位时间内流过垂直于 \diamond 方向的单位面积的数目，与入射粒子在单位时间内流过垂直于 \diamond 方向的单位面积的数目之比，为透射系数

$$T = \frac{|\vec{j}_3|}{|\vec{j}_\lambda|} = \frac{|C|^2}{|A|^2} = \frac{4k^2 k'^2}{(k^2 - k'^2)^2 \sinh^2 k' a + 4k^2 k'^2 \cosh^2 k' a}$$

但 $\cosh^2 x - \sinh^2 x = 1$

即使 $E < V_0$ ，在一般情况下，透射系数 T 并不等于零。

因此
$$T = \frac{|C|^2}{|A|^2} = \frac{4k^2 k'^2}{(k^2 + k'^2)^2 \sinh^2 k' a + 4k^2 k'^2}$$

$$R = \frac{|A'|^2}{|A|^2} = \frac{(k^2 + k'^2)^2 \sinh^2 k' a}{(k^2 + k'^2)^2 \sinh^2 k' a + 4k^2 k'^2}$$

显然 $T + R = 1$ 几率守恒或粒子数守恒

因为入射粒子不是被透射就是被反射

$$\psi_1(x) = Ae^{+ikx} + A'e^{-ikx}$$

$$\psi_2(x) = Be^{k'x} + B'e^{-k'x}$$

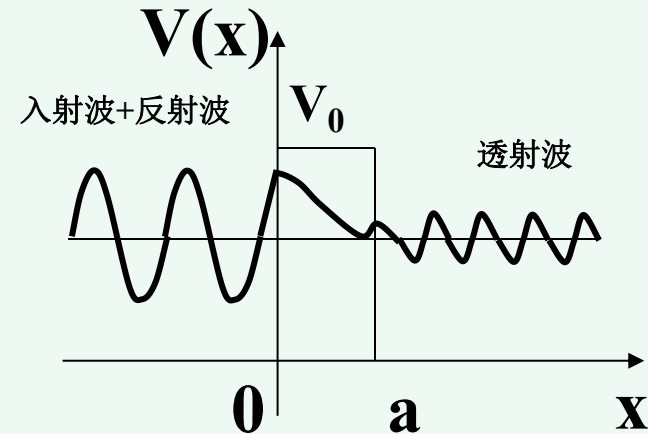
$$\psi_3(x) = Ce^{+ikx}$$

即使 $E < V_0$ ，在一般情况下，透射系数 T 并不等于零。

隧道效应 (tunnel effect)

粒子能够穿透比它动能更高的势垒的现象，它是粒子具有波动性的生动表现。当然，这种现象只在一定条件下才比较显著。

右图给出了势垒穿透的波动图象。



当 $k'a \gg 1$ 时, 即势垒又高又宽 (厚) 时

$$\sinh k'a = \frac{e^{k'a} - e^{-k'a}}{2} \approx \frac{1}{2} e^{k'a} \quad \sinh^2 k'a \approx \frac{1}{4} e^{2k'a}$$

$$T \sim \frac{16E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right) e^{-2k'a} \sim T_0 \exp\left[-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}\right]$$

势垒越高, 宽度越宽, 穿透几率越小, 但总有一定几率穿透, 这一现象称为量子隧道效应

$$T = \frac{|C|^2}{|A|^2} = \frac{4k^2 k'^2}{(k^2 + k'^2)^2 \sinh^2 k'a + 4k^2 k'^2}$$

例如 电子 $a=2 \times 10^{-10} \text{ m}$, $(U_0-E) = 1 \text{ eV}$

$$T \approx e^{-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(U_0-E)}} \approx 14\%$$

$$a=20 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$T=2 \times 10^{-9}$$

穿透几率很小,但不为0

量子隧道效应中穿透几率 T 对势垒的宽度 a 的变化很敏感

[ACT]计算质量 $m=5\text{g}$, 以速度 $v=10\text{cm/s}$ 向一刚性障碍物(高 5cm , 厚 1cm)运动的子弹的透射率

解

$$T \approx e^{-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}}$$

$$U_0 - E = \underline{mgH} - \frac{1}{2}mv^2$$

$$\approx e^{-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(mgH - \frac{1}{2}mv^2)}}$$

$$\approx e^{-9 \times 10^{31}}$$

可见透射率可以忽略

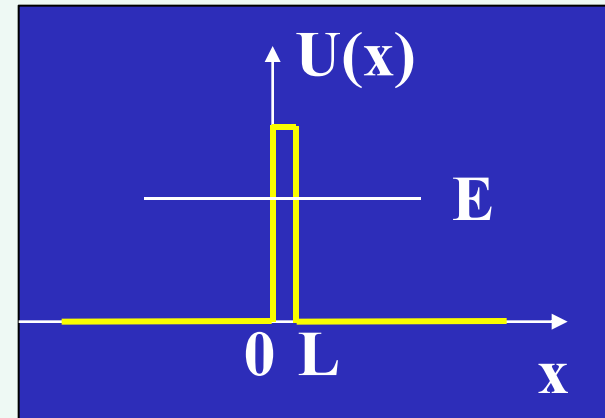
因此隧道效应对微观粒子在一定条件下显著,
对于宏观物体隧道效应实际上是没有意义的。

■ ACT Consider a particle tunneling through a barrier.

Which of the following will increase the likelihood of tunneling?

- a. decrease the height of the barrier
- b. decrease the width of the barrier
- c. decrease the mass of the particle

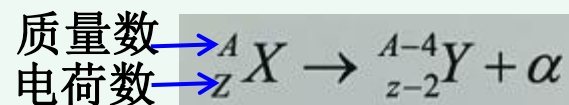
$$T = \left| \frac{C}{A} \right|^2 \approx e^{-\frac{2L}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}}$$



三、量子隧道效应实例

微观粒子势垒贯穿的现象已被很多实验所证实。在量子力学提出后，伽莫夫 (Gamow) 首先用势垒贯穿解释了放射性元素的 α 衰变现象。后来利用量子隧道效应做出了固体器件，如半导体隧道二极管、超导隧道结等。

1、量子力学势垒贯穿可以解释放射性元素的 α 粒子衰变。

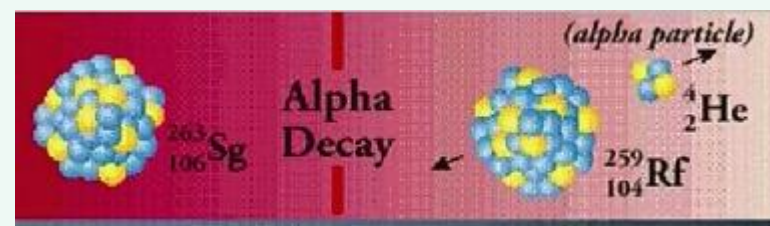


组成：2 质子，2 中子

质量： $6.64465675(29) \times 10^{-27} \text{ kg}$

$3.727379240(82) \text{ GeV}/c^2$

电荷： $2e$



三、量子隧道效应实例

1、量子力学势垒贯穿可以解释核的 α 粒子衰变。

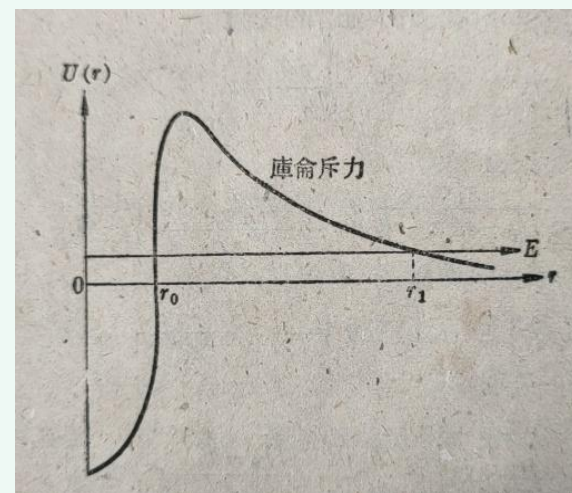
核衰变现象其实是一个统计性质 $N = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$ N 原子核数 τ 平均寿命

大量的实验数据表明对不同的原子核或同一种元素的不同同位素有不同
的半衰期($\tau \ln 2$)，半衰期与 α 粒子能量有强烈依赖关系。 $\log \tau \propto \frac{1}{\sqrt{E}}$

为什么会衰变，为什么半衰期与 α 粒子能量有关系？

在原子核内部，因为短程核力强烈吸引，势能很小。能量为 E 的 α 粒子，它们从核内总有一定几率透过势垒离开核。概率幅虽然小但为有限值，又由于有足够多的核，而且等待足够长的时间的，总有 α 粒子从核内跑出来。

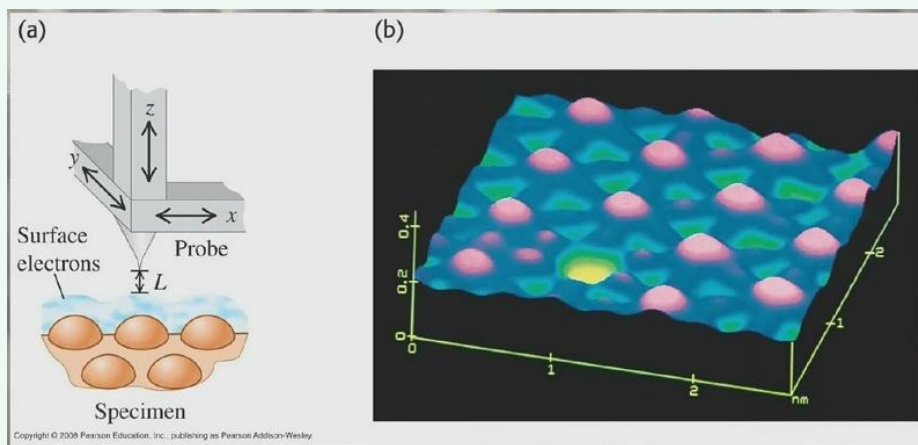
实验中测量了不同的放射性元素 α 衰变的寿命发现与利用量子力学势垒穿透这个理论给出的结果是符合的相当好



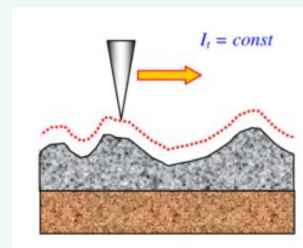
α 衰变势能曲线

2、扫描隧道显微镜（Sanning Tunneling Microscope）

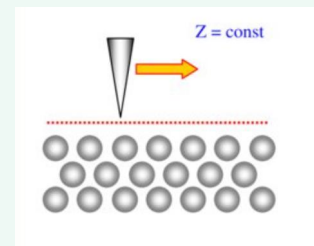
扫描隧穿显微镜是可以观测原子的超高倍显微镜。



恒电流模式



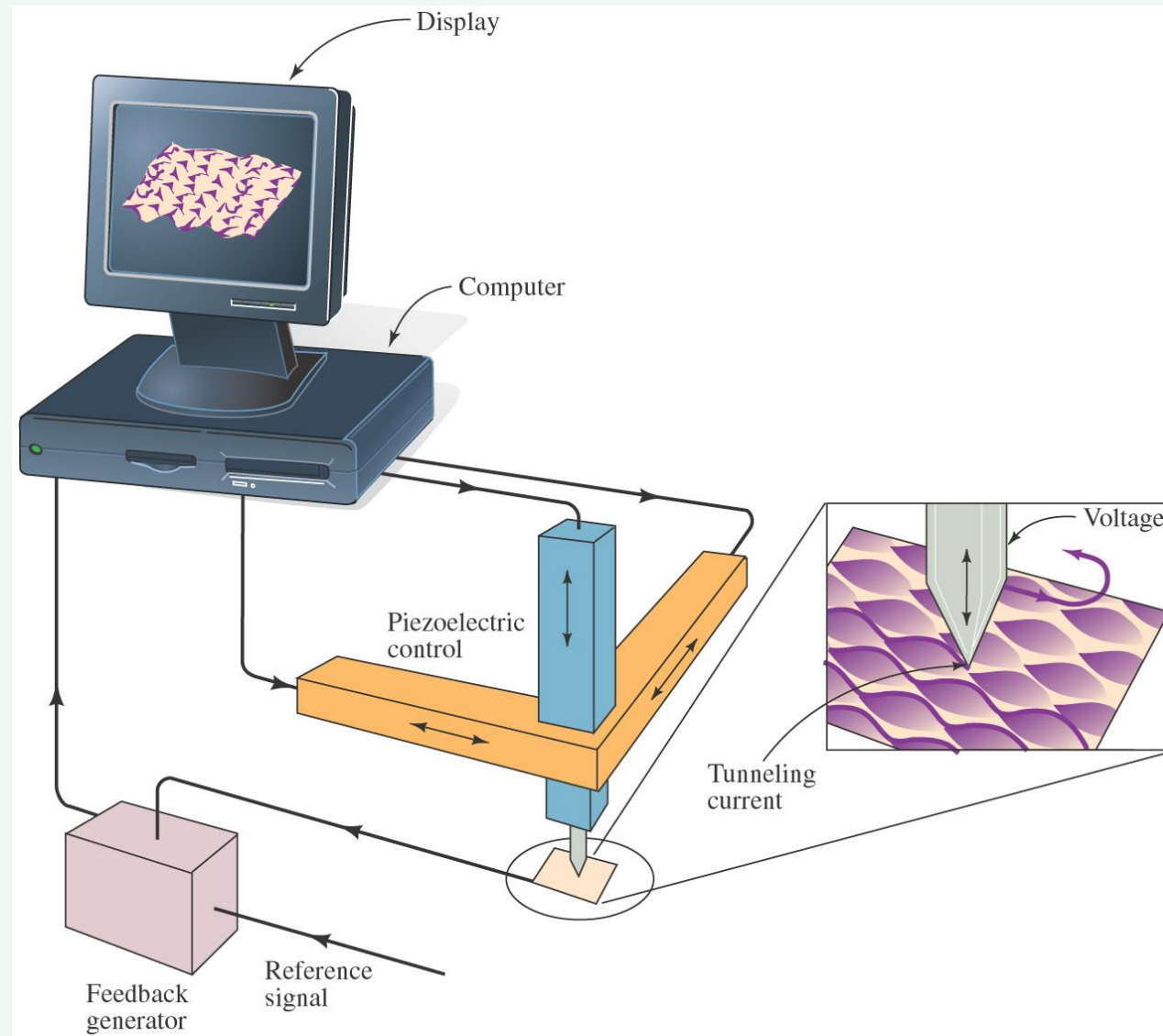
恒高度模式



将原子线度的探针和被研究物质的表面作为两个电极，当样品与针尖的距离非常接近时，一个电极上的电子会穿过两个电极间的势垒，跃迁到另一个电极形成隧穿电流（隧穿电流 I 是电子波函数重叠的量度）

模式一：利用电子反馈线路来控制隧道电**流** I 的**恒**定，利用压电陶瓷材料来控制针尖在样品表面上的扫描，则探针在垂直于样品方向上的高低变化，就反映出了样品表面的起伏。

模式二：对于表面起伏不大的样品，可以控制针尖**高**度守**恒**扫描，通过记录隧道电流的变化来得到表面态密度的分布。



Schematic diagram of a scanning tunneling microscope

如果 $E > V_0$

完全一样处理，只是把 $k' \rightarrow ik'$

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

结果为
$$T = \frac{4k^2 k'^2}{(k^2 - k'^2)^2 \sin^2 k' a + 4k^2 k'^2}$$

或
$$T = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \frac{V_0^2}{E(E - V_0)} \sin^2 k' a}$$

透射系数一般小于1

会随着入射粒子能量有振荡变化

$$R = \frac{(k^2 - k'^2)^2 \sin^2 k' a}{(k^2 - k'^2)^2 \sin^2 k' a + 4k^2 k'^2}$$

$$T + R = 1$$

说明入射粒子一部分贯穿势垒到 $x > a$ 的III区，
另一部分则被势垒反射回来

宇称

(1) 空间反射：空间矢量反向的操作。

$$\vec{r} \Rightarrow -\vec{r} \quad \psi(\vec{r}, t) \Rightarrow \psi(-\vec{r}, t)$$

(2) 此时如果有： $\psi(-\vec{r}, t) = \pm \psi(\vec{r}, t)$
则波函数有确定的宇称。

$\psi(-\vec{r}, t) = +\psi(\vec{r}, t)$ 称波函数具有正宇称（或偶宇称）；

$\psi(-\vec{r}, t) = -\psi(\vec{r}, t)$ 称波函数具有负宇称（或奇宇称）；

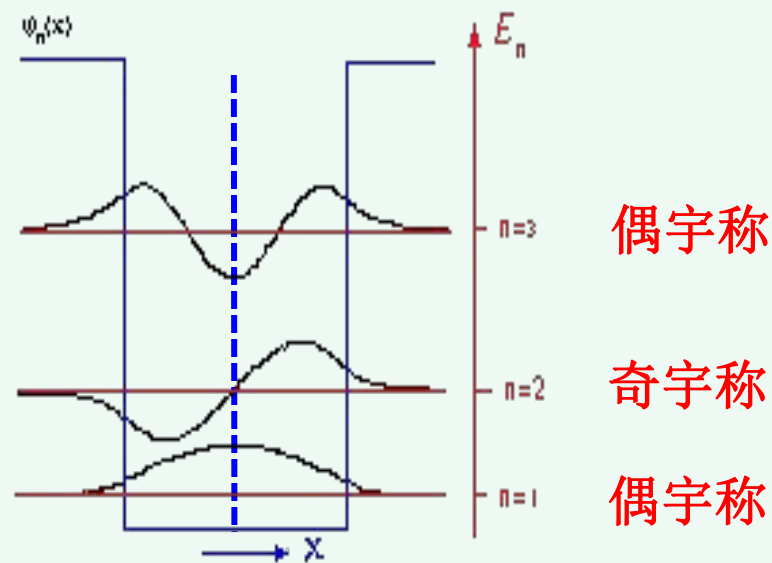
(3) 如果在空间反射下， $\psi(-\vec{r}, t) \neq \pm \psi(\vec{r}, t)$

则波函数没有确定的宇称。

一维势场中的粒子，势能对原点对称， $V(-x)=V(x)$ 则粒子的定态波函数必有确定的宇称。

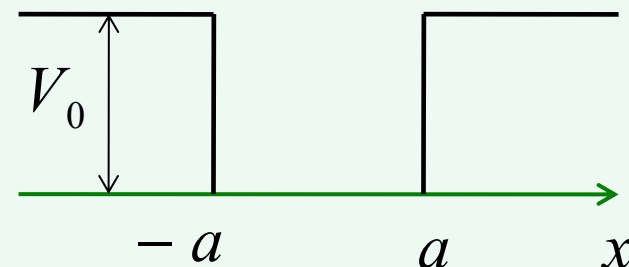
$$\psi(x) = \pm \psi(-x)$$

一维无限深势阱



➤ 一维有限深势阱

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



定态S方程 $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi$

所以 $\begin{cases} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \boxed{\frac{2mE}{\hbar^2}} \psi = 0 & |x| < a \\ \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0) \psi = 0 & |x| > a \end{cases}$ $= k^2$

则 $\begin{cases} \frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2 \psi = 0 & |x| < a \\ \frac{d^2\psi}{dx^2} - k'^2 \psi = 0 & |x| > a \end{cases}$

讨论 $0 < E < V_0$ 情况

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

➤ 一维有限深势阱

$$\text{则} \begin{cases} \frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0 & |x| < a \\ \frac{d^2\psi}{dx^2} - k'^2\psi = 0 & |x| > a \end{cases} \quad \text{解为:} \begin{cases} \psi = A \sin(kx + \delta) & |x| < a \\ \psi = Be^{-k'x} + \cancel{B'e^{k'x}} & x > a \\ \psi = Ce^{-k'x} + \cancel{C'e^{k'x}} & x < -a \end{cases}$$

波函数在 $|x| \rightarrow \infty$ 时有限 $B' = C' = 0$

波函数连接条件：在 $x = \pm a$ 处波函数及其导数连续

➤ 一维有限深势阱

解为:
$$\begin{cases} \psi = A \sin(kx + \delta) & |x| < a \\ \psi = Be^{-k'x} & x > a \\ \psi = Ce^{-k'x} & x < -a \end{cases}$$

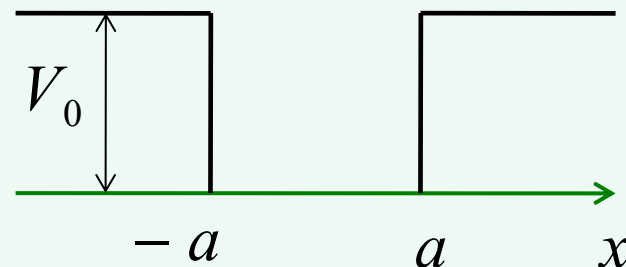
$x = a$ 处 $A \sin(ka + \delta) = Be^{-k'a}$
 $kA \cos(ka + \delta) = -k' Be^{-k'a}$

即 $k \cot(ka + \delta) = -k'$ ✓

$x = -a$ 处 $A \sin(-ka + \delta) = Ce^{-k'a}$
 $kA \cos(-ka + \delta) = k' Ce^{-k'a}$

即 $k \cot(-ka + \delta) = k'$ ✓

k, k', a 都是给定的, 所以可以把 δ 求出



由二式有

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

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

$$ka + \delta = ka - \delta + n\pi \quad n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

$$\delta = \frac{n}{2}\pi \quad n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

只取 $n=0, 1$ 即可, 其它值并不导致新的结果

$$\delta = 0, \frac{1}{2}\pi$$

➤ 一维有限深势阱

解为:
$$\begin{cases} \psi = A \sin(kx + \delta) & |x| < a \\ \psi = Be^{-k'x} & x > a \\ \psi = Ce^{-k'x} & x < -a \end{cases}$$

$$\delta = 0, \frac{1}{2}\pi$$

取 $\delta = 0$

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

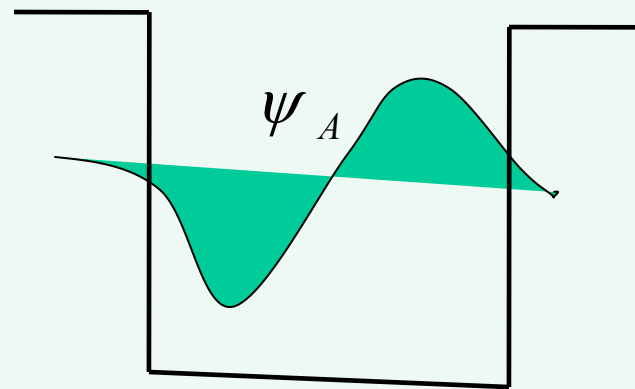
$x = a$ 连续 $A \sin(ka) = Be^{-k'a}$

$x = -a$ 连续 $A \sin(-ka) = Ce^{-k'a}$



$$B = -C$$

奇宇称
反对称波函数



解为

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



➤ 一维有限深势阱

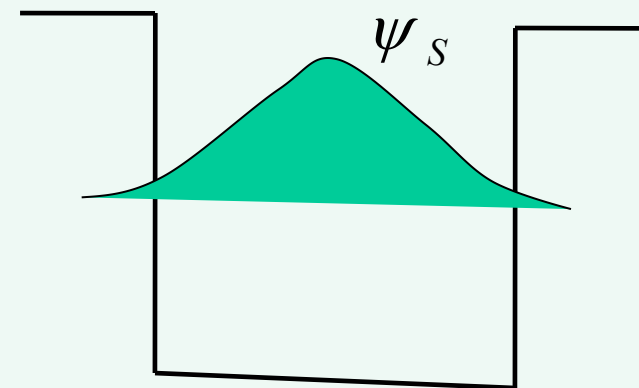
解为:
$$\begin{cases} \psi = A \sin(kx + \delta) & |x| < a \\ \psi = B e^{-k'x} & x > a \\ \psi = C e^{-k'x} & x < -a \end{cases}$$

$$\delta = 0, \frac{1}{2}\pi$$

取 $\delta = \frac{\pi}{2}$ 由 $x = \pm a$ 连续

解为
$$\psi_s = \begin{cases} A \cos kx & |x| < a \\ B e^{-k'x} & x > a \\ B e^{k'x} & x < -a \end{cases}$$

常数A, B可由连接条件以及波函数归一化条件定出



偶宇称
对称波函数

➤ 一维有限深势阱

研究能量本征值问题

• 奇宇称 ($\delta = 0$) $k \cot ka = -k' \quad \checkmark$ 能量本征值可由该方程解出

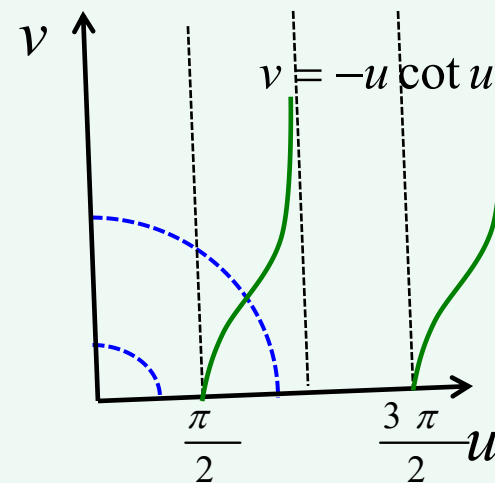
采用作图法求解 令 $u = ka, \quad v = k'a$

$$\begin{cases} u \cot u = -v \\ u^2 + v^2 = (k^2 + k'^2)a^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}a^2 \end{cases}$$

给定 V_0, a 作上面二个方程 $u-v$ 曲线, 交点即所求的解

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

$$u = ka \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad \Rightarrow \quad E = \frac{\hbar^2 u^2}{2ma^2}$$



➤ 一维有限深势阱

研究能量本征值问题

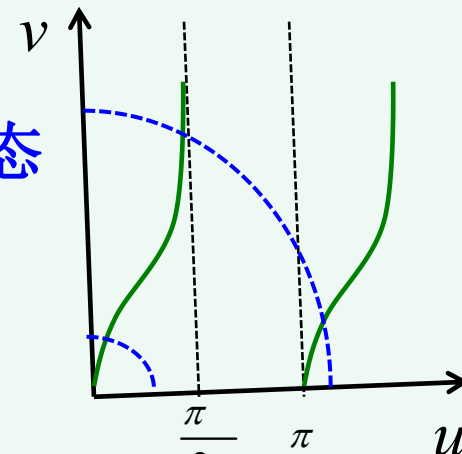
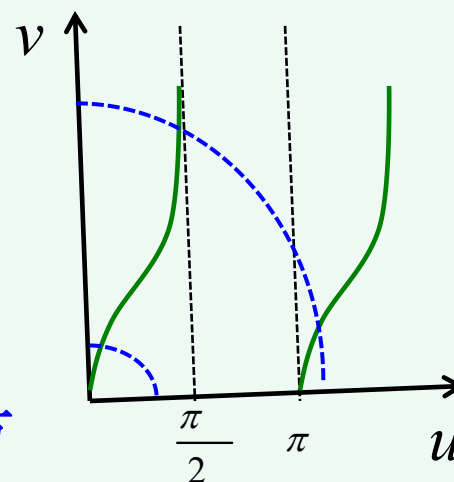
• 偶宇称 ($\delta = \frac{\pi}{2}$) $k \tan ka = k' \sqrt{}$ 能量本征值可由该方程解出

采用作图法求解 令 $u = ka$, $v = k'a$

$$\begin{cases} u \tan u = v \\ u^2 + v^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2} a^2 \end{cases}$$

无论 $V_0 a^2$ 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 $\frac{2mV_0 a^2}{\hbar^2} \geq \pi^2$ 时，偶宇称第一激发态亦为束缚态



➤ 一维有限深势阱

研究能量本征值问题

讨论：

(1) (势阱深) 能级的宇称是奇偶相间，最低是偶宇称

$$E = \frac{\hbar^2 u^2}{2ma^2} \quad E_1 < \frac{\hbar^2 (\frac{\pi}{2})^2}{2ma^2} \quad E_2 < \frac{\hbar^2 (\pi)^2}{2ma^2}$$

(2) 每个能级都比无限深势阱相应能级低一点

$V_0 \rightarrow \infty$ 每个能级趋近于无限深势阱对应能级

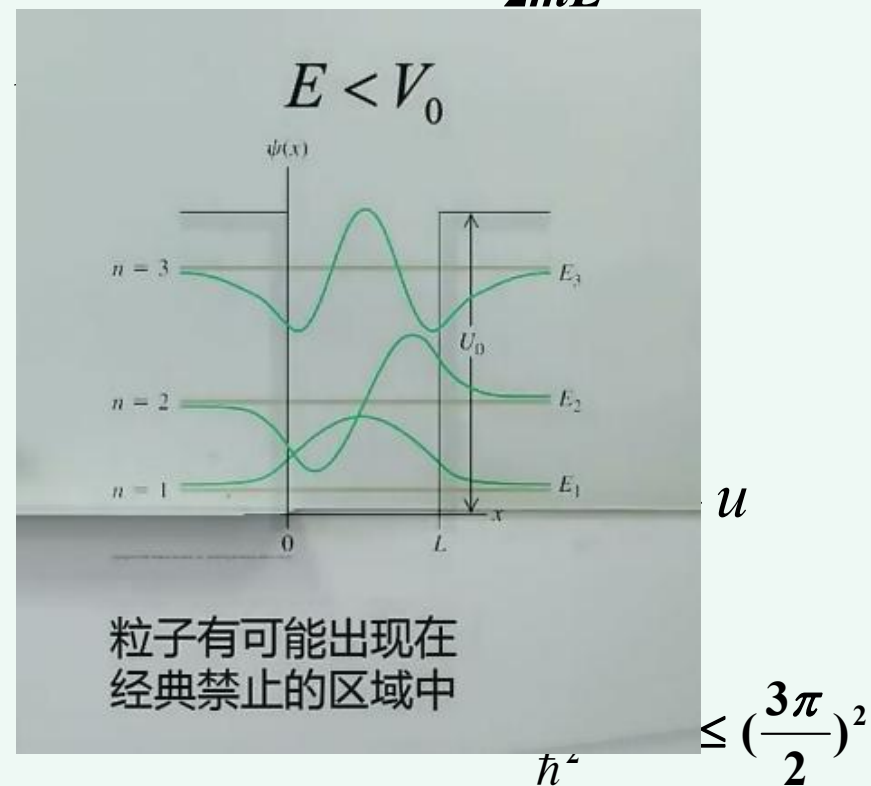
波函数分布趋近于无限深势阱的波函数

(3) 不论势阱多窄多宽至少存在一个束缚态（只一维成立）

(4) 在给定势阱中束缚态能级个数 $n \geq \sqrt{\frac{8mV_0 a^2}{\hbar^2 \pi^2}}$ 而接近它的正整数

(5) 基态没节点，能级每向上升一级，波函数节点增加一个

无限深势阱 $E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$



20世纪90年代在实验室制备出方势阱: $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

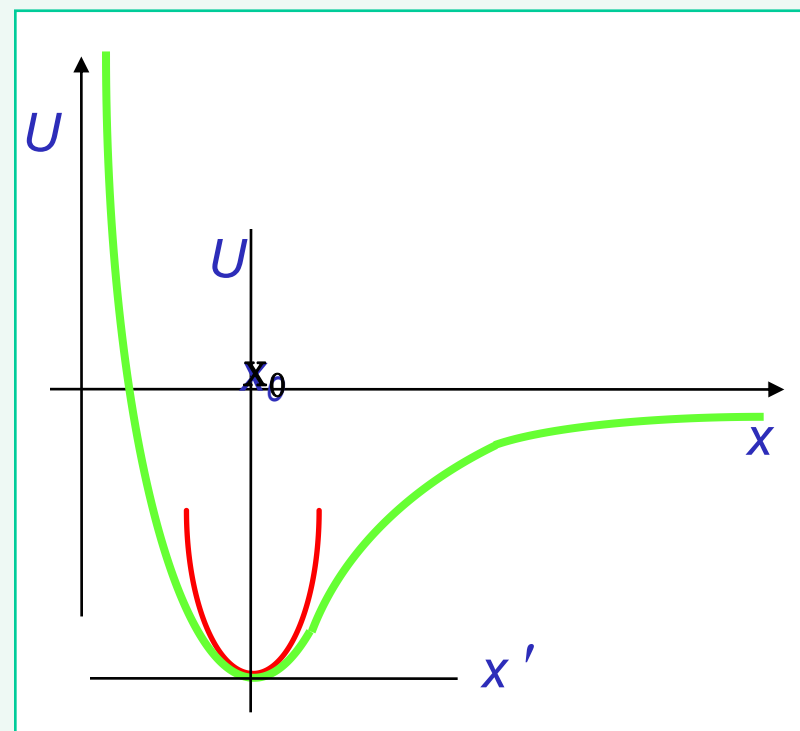
➤ 一维谐振子 (抛物线势阱)

Simple Harmonic Oscillator

自然界广泛碰到简谐振动，任何体系在平衡位置附近的小振动，例如分子振动、晶格振动都可以当作一维简谐振动。因为系统势能都有一极小值，在势能极小值附近作泰勒展开，势能曲线可以近似为抛物线。

取平衡位置为坐标原点

$$U(x) = \frac{1}{2} kx'^2$$

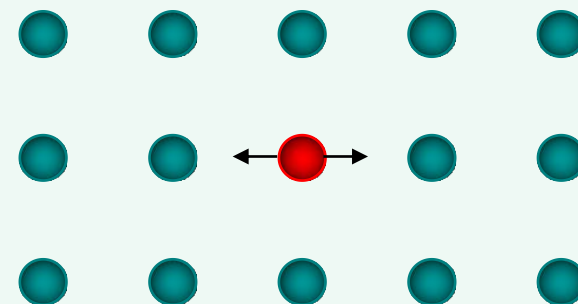


➤ 一维谐振子 (抛物线势阱)

Simple Harmonic Oscillator

晶体中原子围绕平衡位置作小振动时可近似认为是谐振动，势函数为：

$$U(x) = \frac{1}{2} kx^2$$



哈密顿量 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$ $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$

定态薛定谔方程 $\frac{d^2 \Phi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - \frac{1}{2} m \omega^2 x^2) \Phi = 0$ 变系数二阶常微分方程

引入无量纲变量 ξ 代替 x ，令： $\xi = \alpha x$ 其中 $\alpha = \sqrt{\frac{\mu \omega}{\hbar}}$ ， $\lambda = \frac{2E}{\hbar \omega}$

$$\frac{d^2 \Phi}{d\xi^2} + [\lambda - \xi^2] \Phi = 0$$

$$\frac{d^2\Phi}{d\xi^2} + [\lambda - \xi^2]\Phi = 0$$

解方程过程：

1. 波函数在 $\xi \rightarrow \pm\infty$ 渐近行为

$$\frac{d^2\Phi}{d\xi^2} - \xi^2\Phi = 0 \quad \text{其解为: } \Phi_\infty = \exp[\pm \xi^2/2]$$

$$\text{波函数有限性条件: } \Phi_\infty = e^{-\xi^2/2}$$

$$\text{令 } \Phi(\xi) = H(\xi)e^{-\xi^2/2} \quad H'' - 2\xi H' + (\lambda - 1)H = 0 \quad \text{用级法求解厄密微分方程}$$

$$\text{令 } H = \sum_{k=0} b_k \xi^k \quad \text{一般情况下解为无穷级法}$$

2. 满足束缚态边界条件的级数解

$$H(\xi) \text{ 中断为多项式条件} \quad \text{条件为}\lambda\text{为奇数} \quad \lambda - 1 = 2n \quad (n = 0, 1, 2 \dots)$$

$$\text{方程的解 } \Phi(\xi) = N_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad H_n(\xi) \text{ 厄密多项式} \quad \lambda = \frac{2E}{\hbar\omega} \Rightarrow E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

基于波函数在无穷远处的有限性条件导致了能量必须取分立值。

主要结论如下

1. 谐振子能量

- 能量 E 是量子化的

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

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

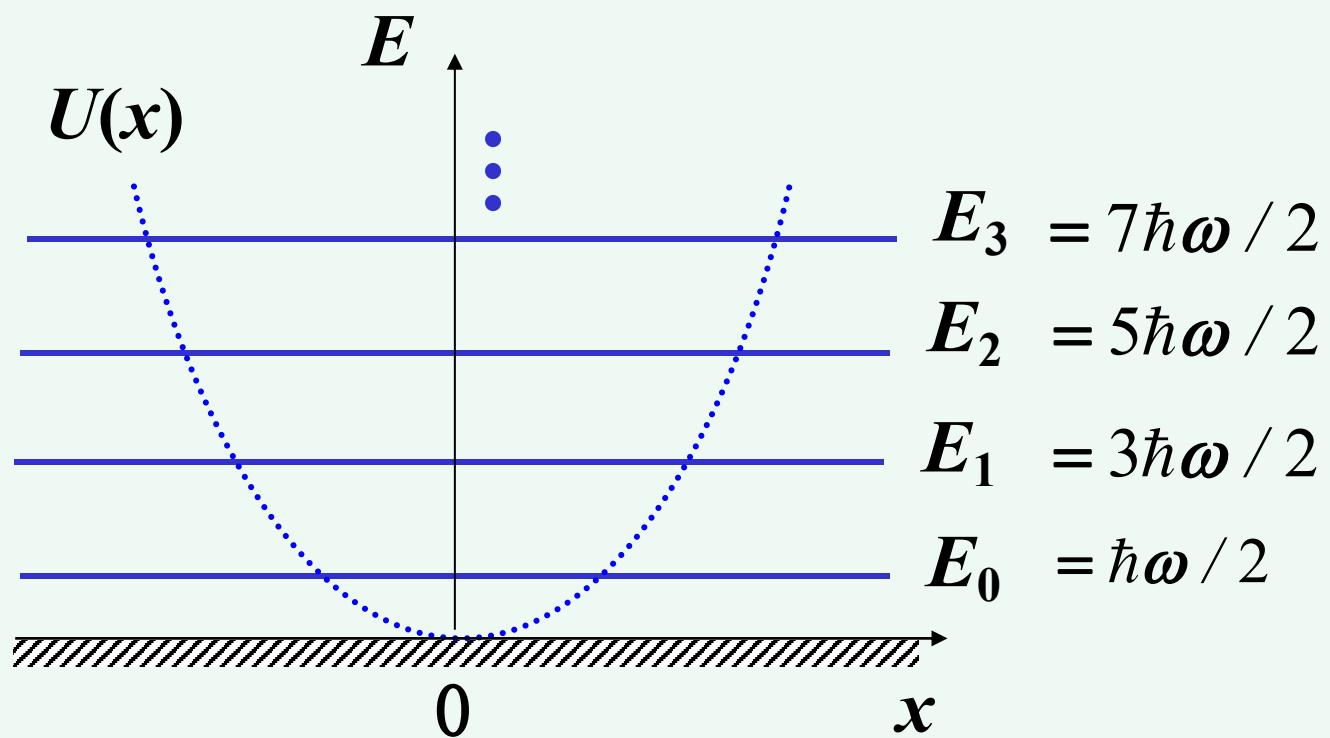
- 能量间隔均匀: $\hbar\omega = h\nu$ 与普朗克能量量子假设一致
- 最低能量(零点能)不为零 $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \neq 0$ (量子效应)

说明谐振子基态仍然存在粒子坐标的涨落

普朗克能量量子假设最低能量 $h\nu$

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

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



能级图

考虑宏观振子

$$m = 1\text{g}, k = 0.1\text{N/m}, A = 1\text{mm}$$

$$\omega = \sqrt{k/m} = \sqrt{0.1/(1 \times 10^{-3})} = 10\text{ s}^{-1}$$

$$\Delta E = \hbar\omega = 1.05 \times 10^{-33}\text{ J}$$

$$E = \frac{1}{2}kA^2 = 5 \times 10^{-3}\text{ J} \quad n \sim 10^{30} \gg 1$$

$$\Delta E \sim 10^{-33}\text{ J} \ll E, \text{ 能量连续}$$

[ACT] 计算长 $l=1\text{m}$, 质量 $m=1\text{kg}$ 的单摆的零点振荡的振幅

解 谐振子零点能 $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$

单摆 $\omega = \sqrt{\frac{g}{l}}$

设单摆作零点震荡 $\frac{1}{2}m\omega^2 A_o^2 = \frac{1}{2}\hbar\omega$

$$A_o = \sqrt{\frac{\hbar}{m}} \sqrt{\frac{l}{g}} = 0.58 \times 10^{-7} \text{ m}$$

宏观振子零点震荡实际上是不可能观测到的

Quantized vibrational states in molecules

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

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m_r}} \quad m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{Reduced mass}$$

$$\text{CO} \quad k = 187 \text{ N/m} \quad m_r = 1.14 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\Delta E = \hbar\omega = 0.08 \text{ eV} > k_B T$$

The CO molecules normally occupied the ground state
As temperature above 10^3 K , the vibrational excitations begin

主要结论如下

2. 谐振子波函数 $\Phi(\xi) = N_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}$ $N_n = \sqrt{\frac{\alpha}{2^n n! \sqrt{\pi}}}$

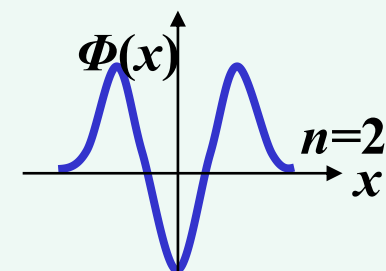
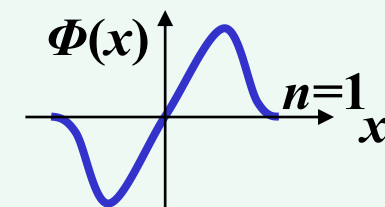
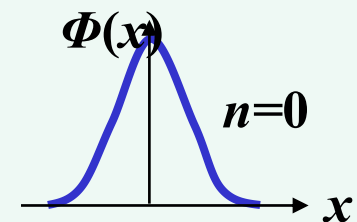
$$\Phi_n(x) = \left(\frac{\alpha}{2n\sqrt{\pi}n!}\right)^{1/2} H_n(\alpha x) e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}, \quad \alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$$

H_n 是厄密 (Hermite) 多项式, 最高阶是 $(\alpha x)^n$

例, $\Phi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$

$$\Phi_1(x) = \left(\frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \cdot 2(\alpha x) e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$$

$$\Phi_2(x) = \left(\frac{\alpha}{8\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} [2 - 4(\alpha x)^2] e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$$



波函数性质：

(1) 具有确定宇称, 波函数奇偶相间

n 偶, 偶宇称

n 奇, 奇宇称

这是由于势能具有空间反射不变性

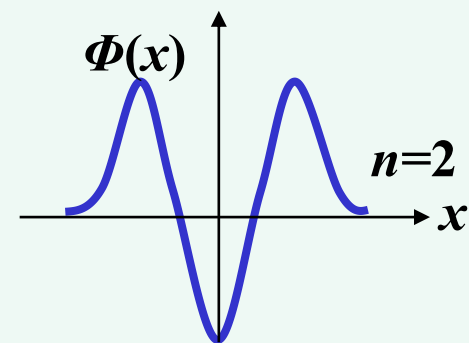
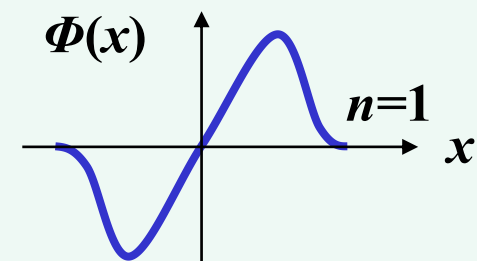
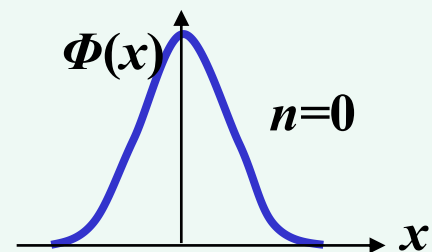
$$U(-x) = U(x)$$

(2) $\Phi_n(x)$ 为实函数

$\Phi_n(x)$ 有 n 个节点

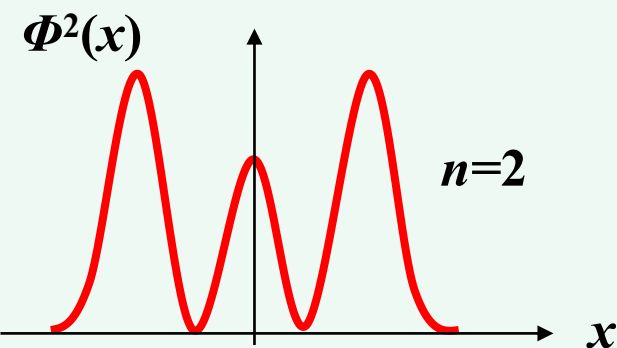
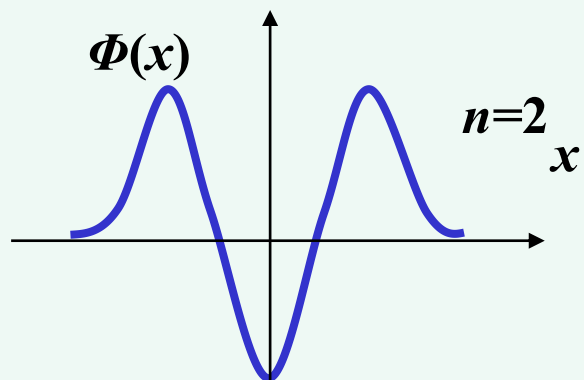
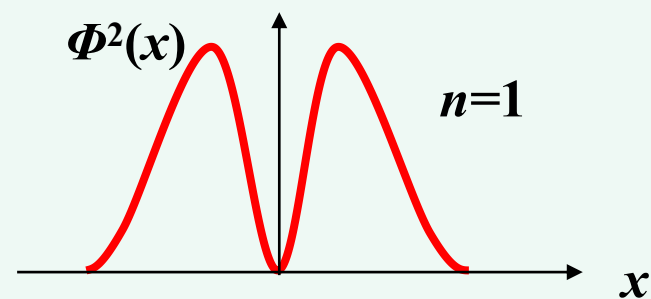
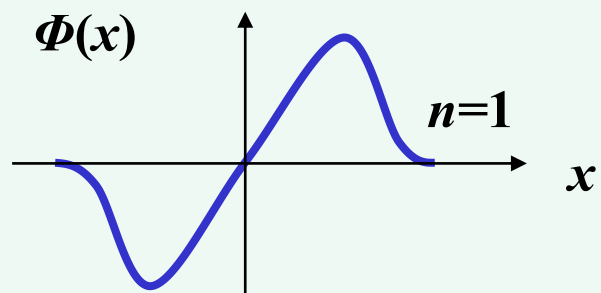
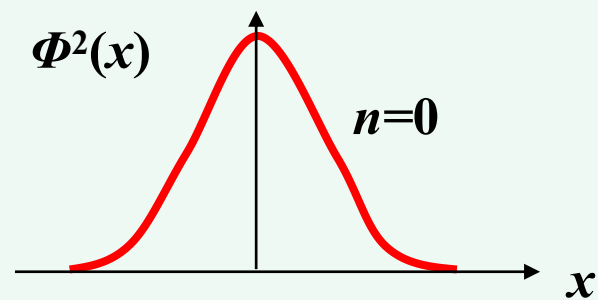
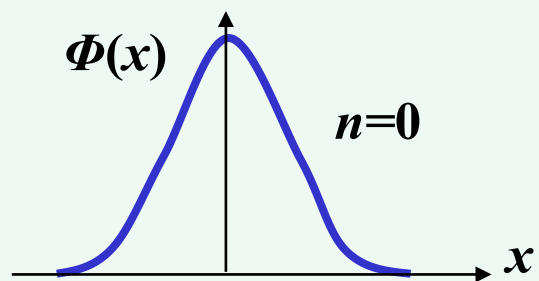
(3) 正交归一完备

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_m^*(x) \Phi_n(x) dx = \delta_{mn}$$



主要结论如下

3. 几率分布

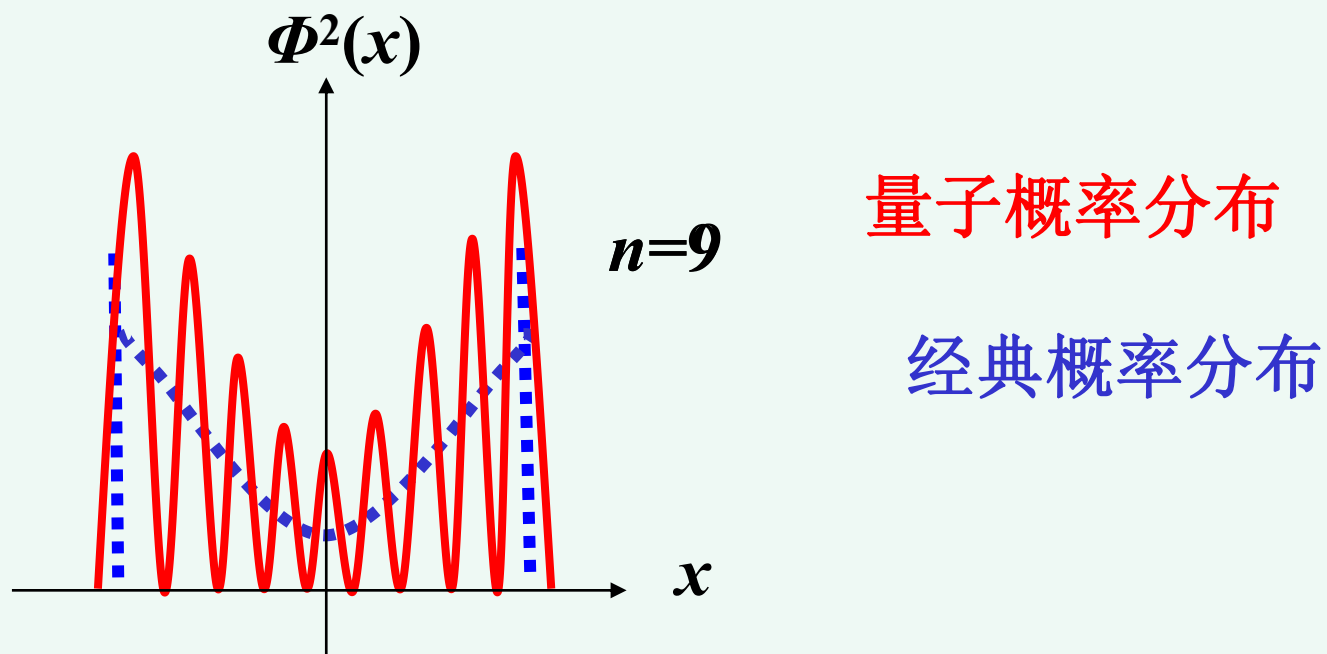


主要结论如下

3. 几率分布

当 $n \rightarrow \infty$ 时, 量子概率分布(红) \rightarrow 经典概率分布(图示虚线)

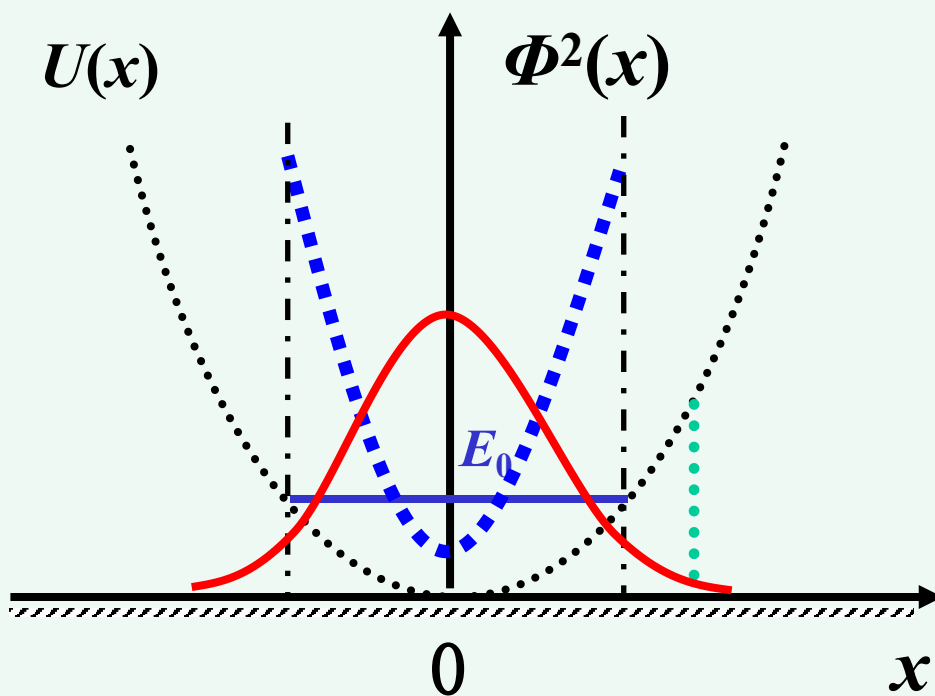
量子结果 \rightarrow 经典结果 ——玻尔对应原理



主要结论如下

3. 几率分布

量子粒子位置几率分布与经典粒子分布有明显的区别



蓝色虚线为经典粒子
位置的几率分布
红色为 $n=0$ 量子几率分布

能量为 E_0 量子振子沿阱壁爬的高度可以大于 E_0 （绿色虚线），或说能量为 E_0 的粒子可以穿入阱壁内部。

隧穿效应（量子效应）

（用经典理论无法解释）

主要结论如下

4. 跃迁选择定则

考虑介质中离子在平衡位置附近作一维简谐振动，在光的照射下发生跃迁

不同量子态之间跃迁矩阵元
$$x_{nm} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) x \psi_m(x) dx$$

矩阵元可以化为
$$x_{nm} = \frac{1}{\alpha^2} \int_{-\infty}^{\infty} N_n(\xi) N_m(\xi) e^{-\xi^2} H_n(\xi) \xi H_m(\xi) d\xi$$
$$= \frac{1}{\alpha} \left[\sqrt{\frac{m}{2}} \delta_{n,m-1} + \sqrt{\frac{m+1}{2}} \delta_{n,m+1} \right]$$

只有 $n = m - 1$ 或 $n = m + 1$ 的矩阵元不等于零，

$$\Delta n = \pm 1$$


一维谐子跃迁选择定则：初末态量子数差是1

[例] 一维谐振子基态归一化波函数 $\psi_0(\xi) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\xi^2/2}$

其中 $\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x$ 计算其动量与能量的平均值

解

$$\overline{p_x} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^*(x) \hat{p}_x \psi_0(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_0(x) dx = 0$$

$$\overline{E} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^*(x) \hat{H} \psi_0(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^*(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right) \psi_0(x) dx = \frac{1}{2} \hbar \omega$$


氢原子量子理论

Quantum theory of the hydrogen atom

氢原子是最简单的原子，也是宇宙初期最先形成的原子，其 Schrodinger 方程可以严格求解，

量子力学发展史上最突出得成就之一是对氢原子光谱和化学元素周期律给予了相当满意得解释。

一、氢原子的定态薛定谔方程

氢原子由一个质子（原子核）和一个电子组成。考虑电子和原子核在库仑相互作用下的运动。这是一个两体问题。

二体运动可化为：质心的运动（自由粒子）和一个具有折合质量的粒子在场中的运动。

现只考虑电子（用约化质量）相对于原子核的运动。

$$\mu = m_p m_e / (m_p + m_e) = m_e$$

一、氢原子的定态薛定谔方程

氢原子的电子相对原子核的运动

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

m 电子的质量

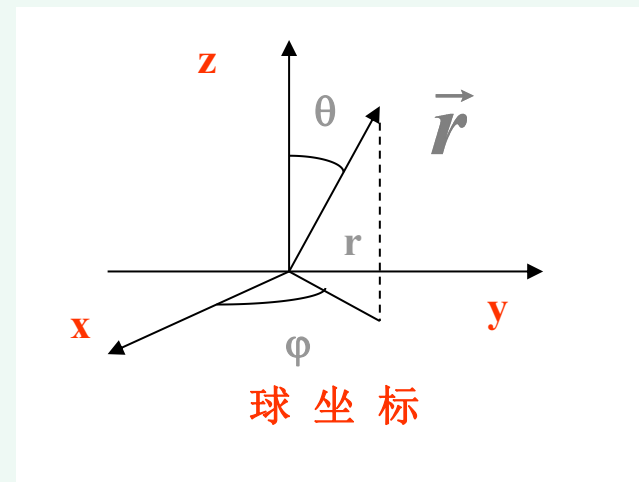
采用球坐标系

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r^2} \right) \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

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

定态薛定谔方程为

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} \psi = E\psi$$



定态薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} \psi = E \psi$$

分离变量化简方程 令 $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} R(r)Y_{lm} = ER(r)Y_{lm}$$

径向方程
化成了一维问题

$$\text{令 } R(r) = u(r) / r \quad \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = 0$$

讨论 $E < 0$ 情况 考虑解的渐近行为, 求级数解, 波函数R有限性条件, 所以必须把级数从某项起截断...

解得径向波函数 $R_{nl}(r)$ $n = 1, 2, 3 \dots$ $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

解得径向波函数 $R_{nl}(r)$ $n = 1, 2, 3 \dots$ $l = 0, 1, 2, \dots n - 1$

$$n=1 \quad R_{10} = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$$

$$n=2 \quad R_{20}(r) = \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{1}{a_0} r\right) e^{-\frac{1}{2a_0} r}$$

$$R_{21}(r) = \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{a_0 \sqrt{3}} r e^{-\frac{1}{2a_0} r}$$

$$n=3 \quad R_{30}(r) = \left(\frac{1}{3a_0}\right)^{3/2} \left[2 - \frac{4}{3a_0} r + \frac{4}{27} \left(\frac{1}{a_0} r\right)^2\right] e^{-\frac{1}{3a_0} r}$$

$$R_{31}(r) = \left(\frac{2}{a_0}\right)^{3/2} \left[\frac{2}{27\sqrt{3}} - \frac{1}{81\sqrt{3}a_0} r\right] \frac{1}{a_0} r e^{-\frac{1}{3a_0} r}$$

$$R_{32}(r) = \left(\frac{2}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{81\sqrt{15}} \left(\frac{1}{a_0} r\right)^2 e^{-\frac{1}{3a_0} r}$$

$$a_0 = \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{\pi m e^2} = 0.5 \text{ \AA}$$

可以用分离变量法得电子的波函数和能量本征值：

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

n, l, m 为三个量子数

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 为球谐函数

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{n^2} \quad \text{只与}n\text{有关}$$

在粒子能量小于零情况下（**束缚态**）仅当粒子**能量**取 E_n 给出的**分立值**时，波函数才满足有限性条件的要求。

二、氢原子的能量和角动量

主要结论

➤ 氢原子的能量本征值

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{n^2} = -13.6 \frac{1}{n^2} \text{ (eV)}$$

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

n 称为主量子数

principal quantum number

$E < 0$ ，本征值谱分立 (束缚态)。

能量量子化特征是波函数满足标准条件量子力学自然的结果

二、氢原子的能量和角动量

主要结论

➤ 氢原子的能量本征值 $E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{n^2} = -13.6 \frac{1}{n^2} \text{ (eV)}$
 $n = 1, 2, 3 \dots$

1. 基态及电离能

$$n = 1 \quad E_1 = -13.6 \text{ (eV)} \quad \text{基态能量}$$

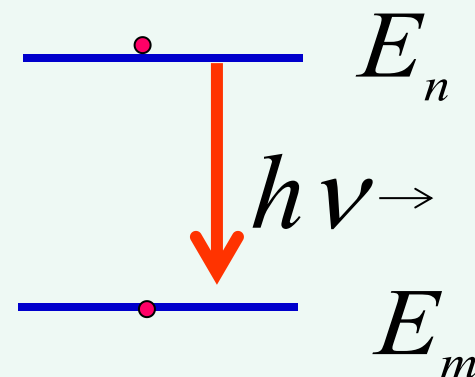
$$\text{电离能} \quad E_\infty - E_1 = 13.6 \text{ (eV)}$$

2. 氢原子的谱线

氢原子光谱源于原子从某一高能量状态跃迁到另一低能量状态跃迁

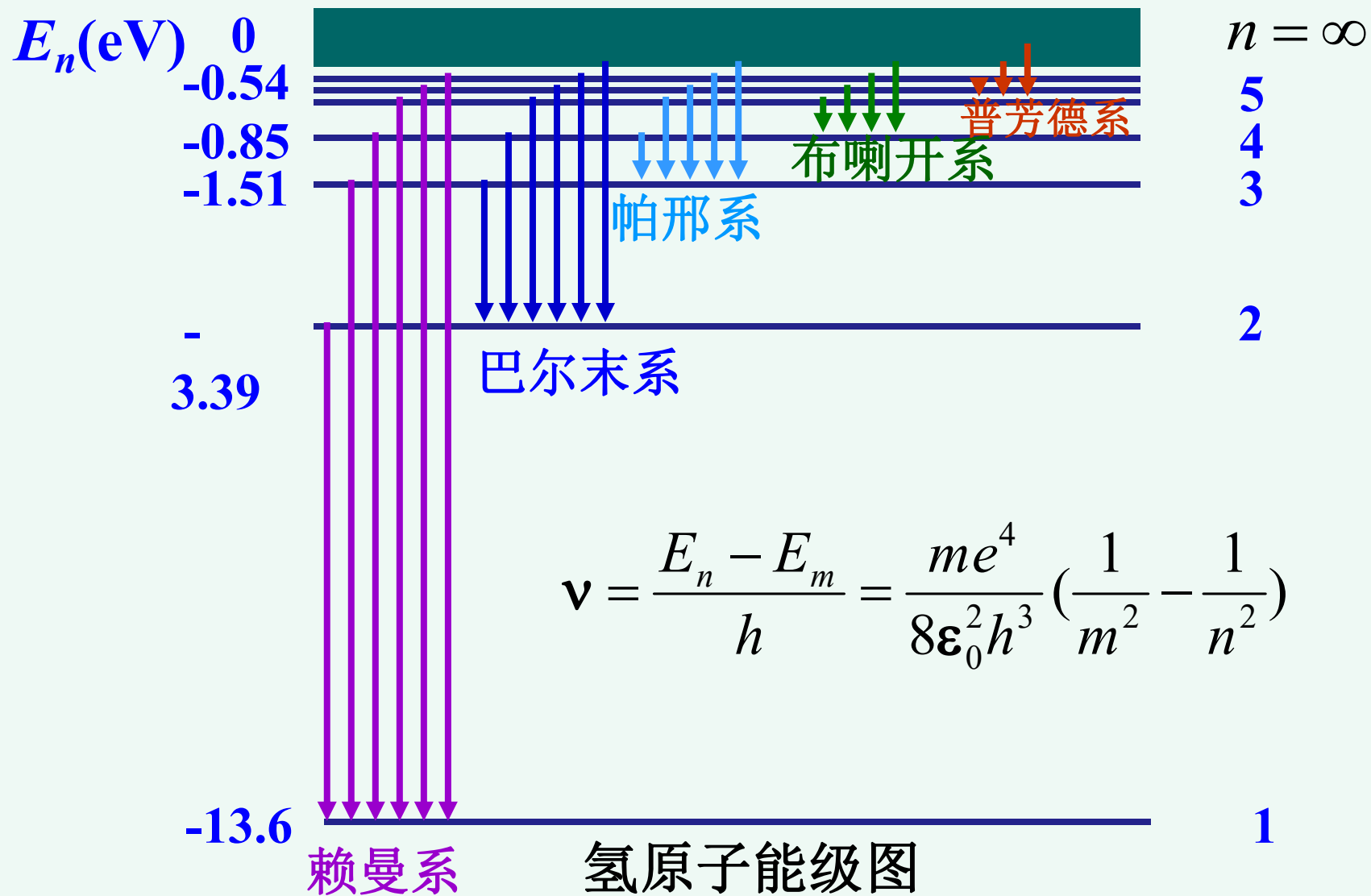
$$h\nu = E_n - E_m$$

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



$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad \longrightarrow \quad R = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = 1.097373 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

量子力学中是通过解Schrodinger方程自然导出的，可与实验值相比较



成功解释了氢原子光谱是量子力学发展史上最为突出的成就之一。

➤ 氢原子的角动量和角动量z分量

球谐函数也是 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 的本征函数:

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

$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ 称为角量子数

angular quantum number

$$\hat{L}_z Y_{l,m}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 称为磁量子数

magnetic quantum number

- \hat{L}^2 的本征值为

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad l=0, 1, 2 \dots n-1$$

角动量的大小:

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

$$= 0, \sqrt{2}\hbar, \sqrt{6}\hbar, \dots$$

$l=0, 1, 2, 3, \dots$ 分别对应 s, p, d, f, \dots

角动量 L 的取值是量子化的，最小值可取零（与玻尔假设不同）

- \hat{L}_z 的本征值

$$L_z = m\hbar$$

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

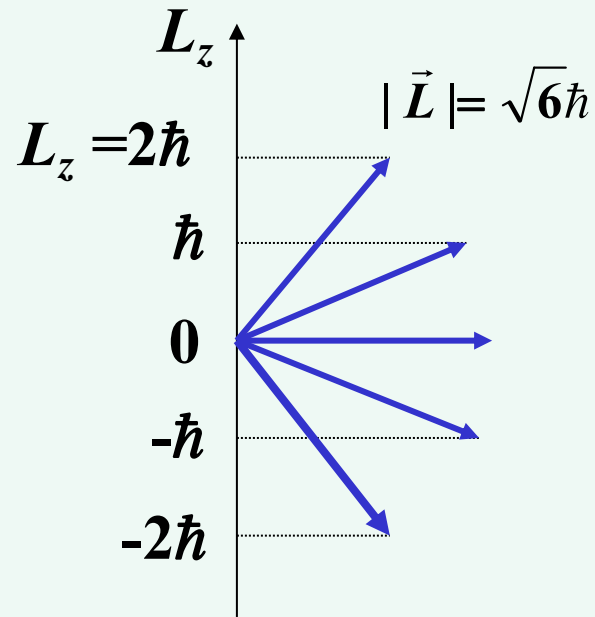
$$= 0, \pm \hbar, \pm 2\hbar, \dots, \pm l\hbar$$

角动量在空间的取向也是量子化的。

对于一定的角量子数 l , 磁量子数 m 可取 $(2l+1)$ 个值,
角动量在空间 z 方向的取向只有 $(2l+1)$ 种可能。

角动量空间量子化的经典矢量模型

如 $l = 2$, $L = \sqrt{6}\hbar$ $L_z = 0, \pm\hbar, \pm 2\hbar$

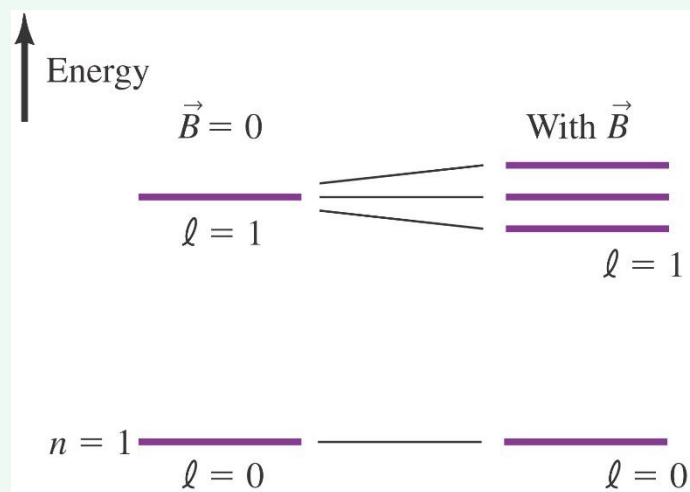


$$\cos \theta = \frac{L_z}{L} = \frac{m}{\sqrt{l(l+1)}}$$

注：以上矢量模型完全是为了使角动量空间取向量子化的描述更形象，是一种辅助方法。

- **normal Zeeman效应**证明角动量空间取向的量子化

氢原子从第一激发态 $2p(n=2 \ l=1)$ 跃迁到基态 $1s(n=1 \ l=0)$ 时，发射光谱只有一条谱线。但在外**磁场**中发现，该条谱线分裂为**三条**。



No Magnetic Field



Magnetic Field

Spectra



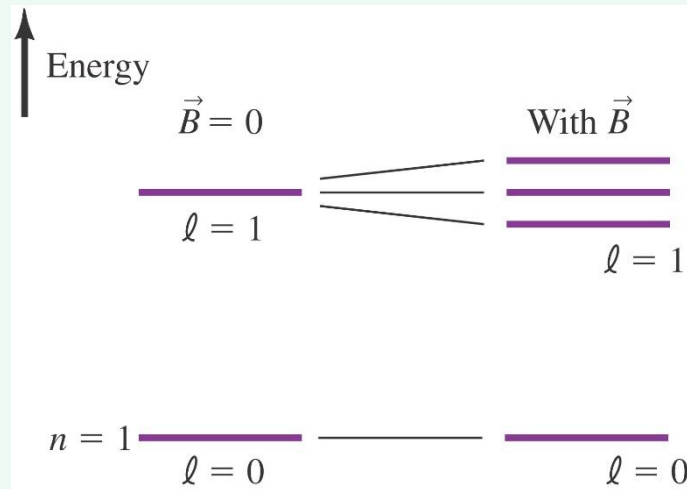
塞曼(Zeeman): 1902
诺贝尔物理学奖得主

称光谱这种分裂现象为**正常塞曼效应**。

解释：电子的轨道角动量对应于轨道磁矩 $\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_0} \vec{L}$

在外磁场中电子的轨道磁矩具有的附加磁能为：

$$\Delta E = -\vec{\mu}_l \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m_0} \vec{L} \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m_0} L_z B = m \left(\frac{e\hbar}{2m_0} \right) B$$



$$= \begin{cases} \frac{e\hbar B}{2m_0} & (m=1) \\ 0 & (m=0) \\ -\frac{e\hbar B}{2m_0} & (m=-1) \end{cases}$$

由于电子轨道角动量空间取向的量子化，氢原子的能级在外加磁场出现了分裂现象，进一步导致谱线的分裂。

电偶极子在外电场中具有附加电势能为： $\Delta E = -\vec{P} \cdot \vec{E}$

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

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

$$L_z = m\hbar \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

E_n 只与 n 有关 $\Phi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ 与 n, l, m 有关

所以能量是简并的（多个态函数对同一能级）

$$\text{简并度} \quad \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2$$

三、氢原子波函数和电子在氢原子中的几率分布

1. 氢原子的波函数

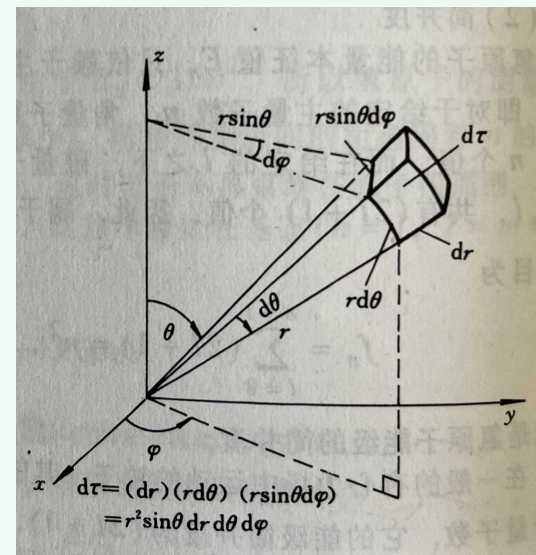
$$\Phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Probability density $|\Phi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)|^2$

在空间点 (r, θ, φ) 处,小体积元 dV 中电子出现的概率为:

$$\begin{aligned} & |\Phi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 dV \\ &= |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ &= |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 r^2 dr d\Omega \end{aligned}$$

一般是与 r 、 θ 、 φ 有关



1. 电子径向波函数和径向几率分布

考虑电子在 $r \sim r+dr$ 球壳的几率

$$W_{nl}(r)dr = \left[\int_{4\pi} |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 d\Omega \right] R_{nl}^2(r) r^2 dr$$

$$\int_{4\pi} |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 d\Omega = 1 \quad (\text{球谐函数是归一的})$$

$$W_{nl}(r)dr = \underline{R_{nl}^2(r) r^2 dr} \quad W_{nl} \text{ 径向几率分布}$$

Radial probability density

在空间点 (r, θ, ϕ) 处,小体积元 dV 中电子出现的概率为:

$$|\Phi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 dV = |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 r^2 dr d\Omega$$

电子径向几率密度与半径的关系

- 几率随 n 增大而远离开原子核
- 在基态，电子在 $r=a_0$ 处出现的几率最大，与经典轨道对应。

$$W_{10} = r^2 |R_{10}(r)|^2 = \frac{4r^2}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

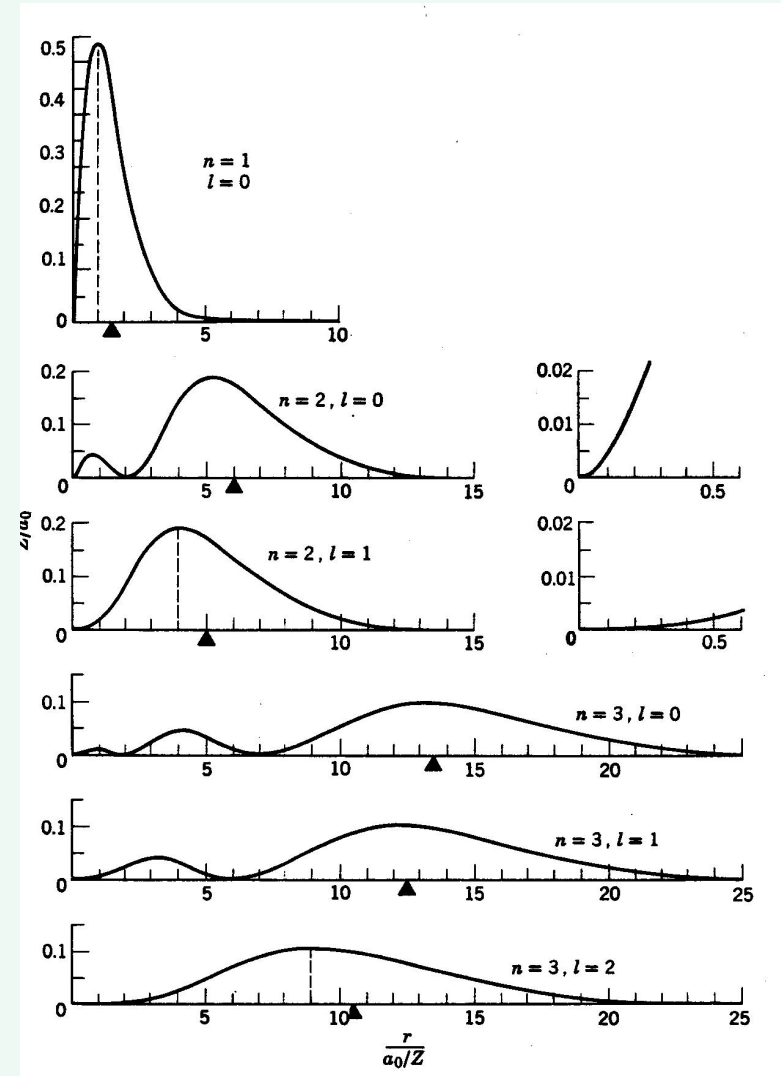
$$\frac{dW_{10}}{dr} = 0 \quad \longrightarrow \quad r = a_0$$

- 电子沿径向的几率分布是连续的——不同于经典的轨道概念。

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

$$n - l - 1$$

$W_{nl}(r)$



r/a_0

2. 电子角向波函数和几率分布

$$W_{lm}(\theta, \varphi) d\Omega = \left[\int_0^\infty R_{nl}^2(r) r^2 dr \right] |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega$$

$$\left[\int_0^\infty R_{nl}^2(r) r^2 dr \right] = 1 \quad (\text{电子径向波函数是归一的})$$

$W_{lm}(\theta, \varphi) d\Omega = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega$ 电子在 (θ, φ) 附近立体角 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ 内的几率

W_{lm} 角向几率分布 **Angular probability density**

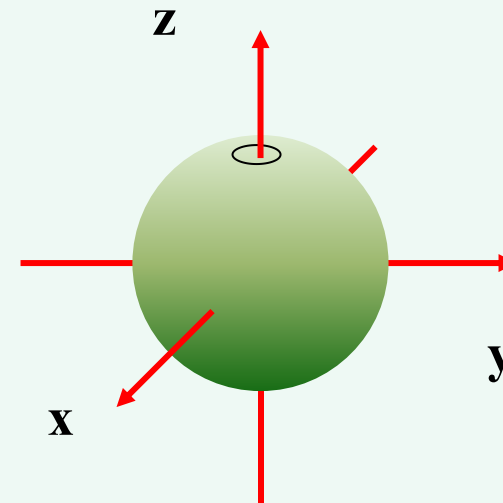
由于 $Y_{lm}(\theta, \varphi) \propto P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

所以角向几率分布与 φ 无关 角向几率分布绕z轴对称

规定: $l=0, 1, 2, 3, \dots$ 分别对应 s, p, d, f, ...

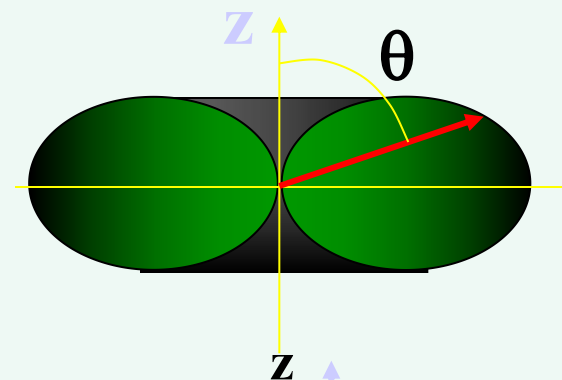
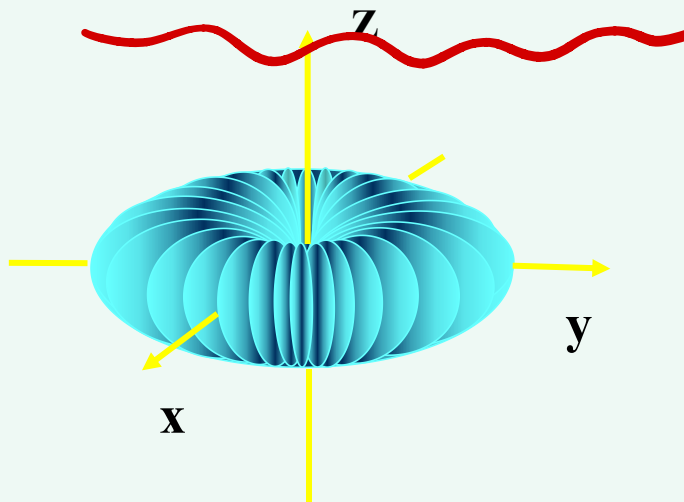
2. 电子角向波函数和几率分布

对于 $l = 0$, s电子, $|Y_{00}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{1}{4\pi}$

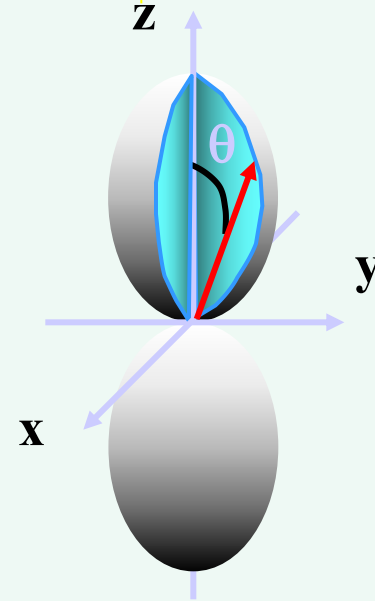


2. 电子角向波函数和几率分布

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

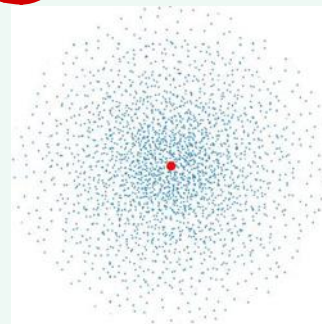


对于 $l = 1$, p 电子 $|Y_{10}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{1}{4\pi} \cos^2 \theta$



CAI

$e |\Phi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2$ 电子云



四、有心力场中运动粒子系统力学量完全集合

定义：为完全确定状态所需要的一组两两对易的力学量算符的最小（数目）集合称为力学量完全集。

$$[\hat{L}^2, \hat{L}] = 0 \quad \leftarrow \quad [\hat{L}^2, \hat{L}_x] = 0 \quad [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = 0 \quad \textcircled{[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0}$$

有心力场 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r)$

验证 $[\hat{L}, \hat{H}] = 0 \quad [\hat{L}_\alpha, \hat{p}_\beta] = i\hbar \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{p}_\gamma \quad \rightarrow \quad [\hat{L}, \hat{p}^2] = 0 \quad \because [\hat{L}, U(r)] = 0 \quad \therefore \textcircled{[\hat{L}, \hat{H}] = 0}$

$\textcircled{[\hat{L}^2, \hat{H}] = 0}$

氢原子，完全确定其状态可以选三个两两对易的力学量作为力学量完全集：

$$\boxed{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z}$$

[例] 氢原子中电子处于 $\Phi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \Phi_{3,2,-2}(r, \theta, \phi)$ 状态，确定它的能量、轨道角动量大小和轨道角动量在外磁场的分量大小。

17

解

$$n = 3, l = 2, m = -2$$

$$E_n = \frac{-13.6}{n^2} = -1.51 \quad (\text{eV})$$

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

$$L_z = m\hbar = -2\hbar$$

[例] 已知一量子态的波函数为 $\psi = \overset{l=3 \ m=1}{\frac{2}{3}} Y_{31}(\theta, \varphi) + \overset{l=2 \ m=2}{\frac{2}{3}} Y_{22}(\theta, \varphi) - \overset{l=1 \ m=-1}{\frac{1}{3}} Y_{1-1}(\theta, \varphi)$

求 ψ 态中角动量 L^2 和 L_z 的可能值、概率以及 $\overline{L^2}$ 和 $\overline{L_z}$

解

$$Y_{31}: L^2 = 12\hbar^2 \quad L_z = \hbar \quad |c_{31}|^2 = \frac{4}{9}$$

$$Y_{22}: L^2 = 6\hbar^2 \quad L_z = 2\hbar \quad |c_{22}|^2 = \frac{4}{9}$$

$$Y_{1-1}: L^2 = 2\hbar^2 \quad L_z = -\hbar \quad |c_{1-1}|^2 = \frac{1}{9}$$

$$\overline{L^2} = 12\hbar^2 \times \frac{4}{9} + 6\hbar^2 \times \frac{4}{9} + 2\hbar^2 \times \frac{1}{9} = \frac{74}{9}\hbar^2$$

$$\overline{L_z} = \hbar \times \frac{4}{9} + 2\hbar \times \frac{4}{9} - \hbar \times \frac{1}{9} = \frac{11}{9}\hbar$$

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

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

$$\hat{L}_z Y_{l,m}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

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

[例] 在球坐标系中粒子波函数 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 试求

(1) 在球壳 $(r, r+dr)$ 中找到粒子的概率

(2) 在 (θ, φ) 方向的立体角 $d\Omega$ 中找到粒子的概率

解

先归一化
$$\iiint |A\psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr d\Omega = 1 \quad A^2 = \frac{1}{\iiint |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr d\Omega}$$

(1)
$$\left(\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |A\psi(r, \theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi \right) r^2 dr$$

(2)
$$\left(\int_0^\infty |A\psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr \right) d\Omega$$

类氢离子

类氢离子是只有一个电子绕核转动的离子，如 He^+ 、 Li^{2+} 、 Be^{3+} 等，其能级公式为

$$e^2 \rightarrow Ze^2 \quad \mu \text{ 相应的约化质量}$$

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

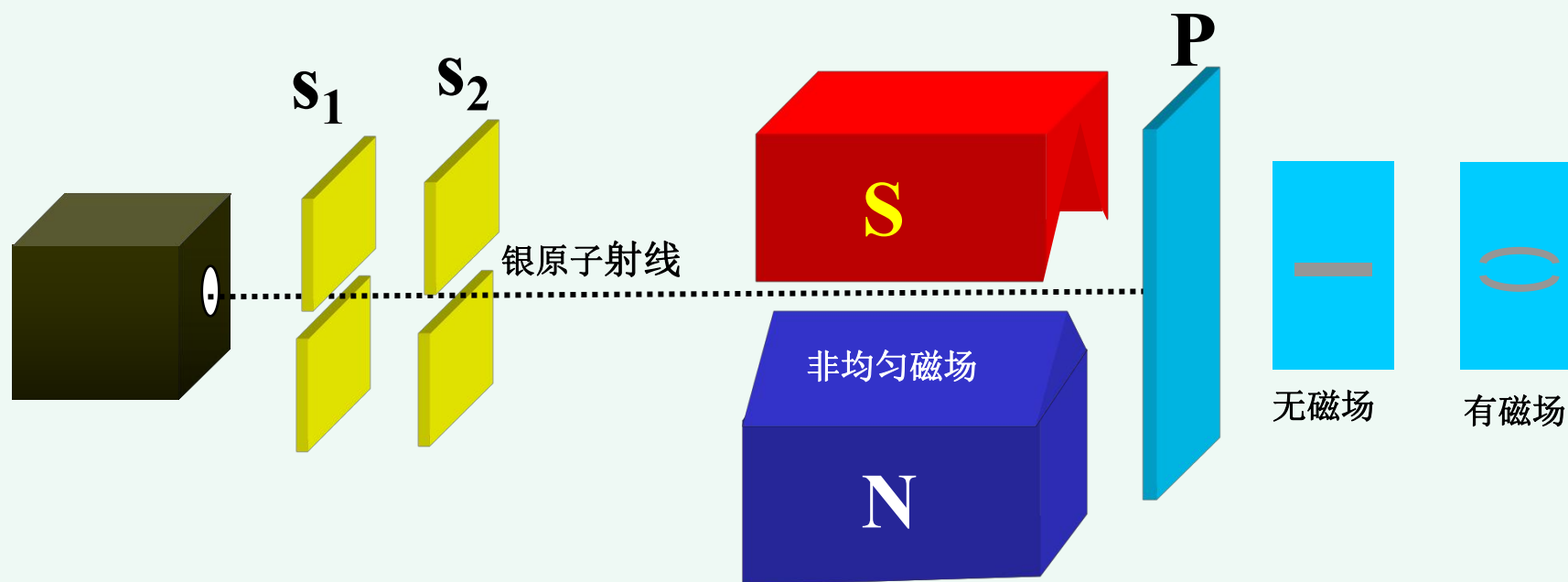
1897年，美国天文学家皮克林在恒星弧矢增二十二的光谱中发现了一组独特的线系，称为皮克林线系。皮克林线系中有一些谱线靠近巴耳末线系，但又不完全重合，另外有一些谱线位于巴耳末线系两临近谱线之间。起初皮克林线系被认为是氢的谱线。

玻尔提出皮克林线系是类氢离子 He^+ 发出的谱线。随后英国物理学家埃万斯在实验室中观察了 He^+ 的光谱，证实玻尔的判断完全正确。

电子自旋和全同粒子

一、电子的自旋 (spin)

1. 斯特恩—盖拉赫实验 (Stern-Gerlach)

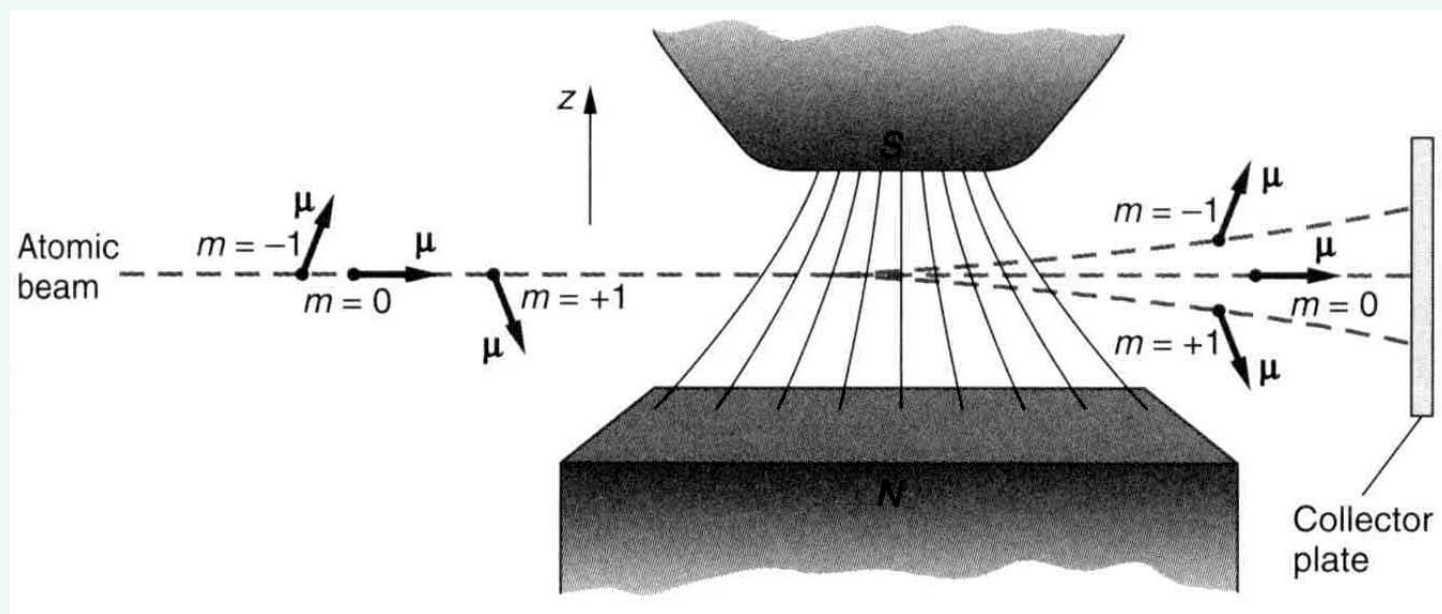


实验结果：银原子束穿过非均匀磁场后分裂为**两束**。

一磁偶极子在非均匀磁场中，除了受力矩的作用，还受力的作用

$$\left(F_z = -\frac{\partial E}{\partial z} \quad E = -\vec{\mu}_l \cdot \vec{B} \right)$$

若 $l=1$



应该为奇数条，而不是两条

实验出现了新的矛盾：

- 实验用的银原子(原子序数47)大部分处在基态($l=0$), 无轨道磁矩, 银原子不应该受到磁力的偏转。
- 但实验结果说明银原子有磁矩, 而且沿外磁场方向有两个分量(银原子分裂为两束)。

2. 电子自旋假设

1925年，乌伦贝克和哥德斯密特（当时他俩还是研究生）在分析上述实验的基础上假设：

电子除了“轨道”运动还有一种内禀的运动，称为自旋。相应地有自旋角动量 S 和自旋磁矩 μ_s 。

电子自旋角动量在 z 方向(外磁场方向)的分量取：

$$S_z = m_s \hbar$$

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

m_s 称为自旋磁量子数

电子的自旋角动量

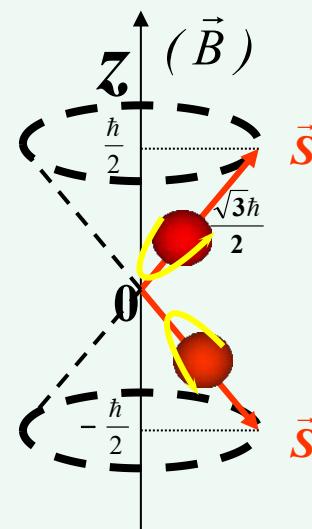
$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$

$$s = \frac{1}{2}$$

s 称为自旋量子数

说明

- 1) 自旋运动是相对论效应的必然结果，电子的自旋运动是一种内部“固有的”运动，无经典运动对应。自旋的存在标志电子有了一个新的自由度。
- 2) 自旋角动量在任意方向的投影有两种可能取值
- 3) 下图为电子在外磁场中的两种自旋运动状态的经典示意图。

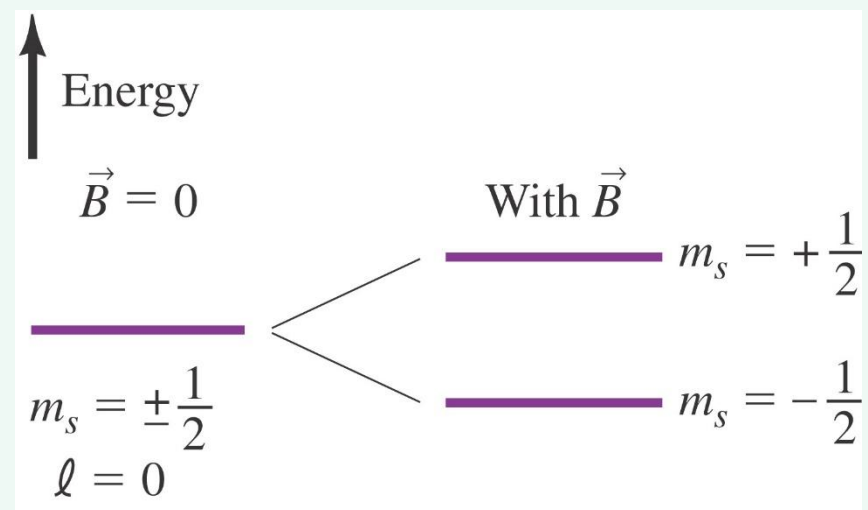


3. 对斯特恩—盖拉赫实验的解释

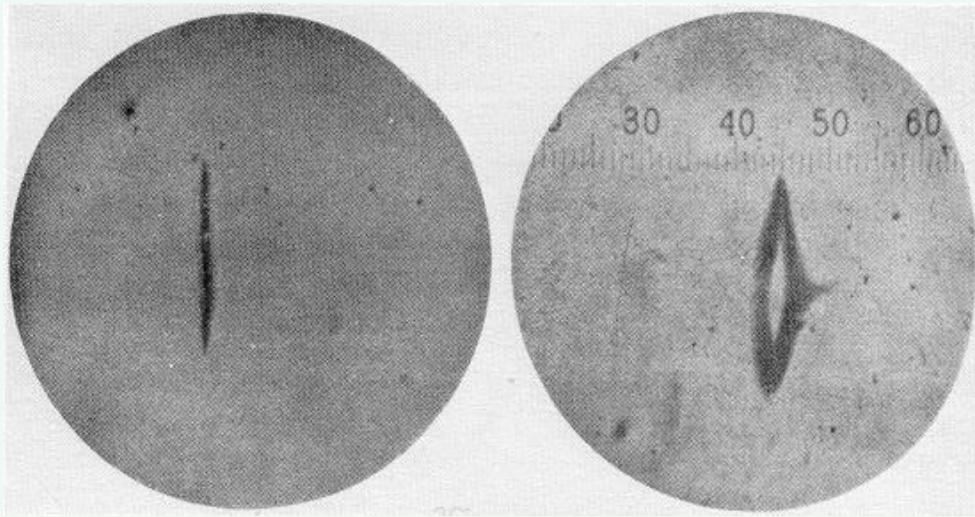
基态银原子（无轨道角动量）的磁矩就是它最外层的价电子的自旋磁矩

$$\Delta E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = \frac{e}{m_e} \vec{S} \cdot \vec{B} = \frac{e}{m_e} S_z B$$

在外磁场中有两种分立的取向，经过非均匀磁场磁力的作用在屏上就出现两条痕迹。



1943年 斯特恩获诺贝尔物理奖



银原子束通过非均匀的
磁场时分裂为两束



斯特恩正在观测

[Example] In the Stern–Gerlach experiment, a beam of silver atoms passes through a magnetic field gradient dB/dz of magnitude 1.4 T/mm that is set up along the z axis. This region has a length w of 3.5 cm in the direction of the original beam. The speed of the atoms is 750 m/s. By what distance d have the atoms been deflected when they leave the region of the magnetic field gradient? The mass M of a silver atom is 1.8×10^{-25} kg.

Solution

$$U = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = -\frac{e}{m_e} \vec{S} \cdot \vec{B} = -\frac{e}{m_e} S_z B$$

$$f_z = -\frac{\partial U}{\partial z} = -\frac{e}{m_e} S_z \frac{\partial B}{\partial Z} = -\frac{e\hbar}{2m_e} \frac{\partial B}{\partial Z} \quad a_z = \frac{f_z}{M} = \frac{e\hbar}{2m_e M} \frac{\partial B}{\partial Z}$$

$$d = \frac{1}{2} a_z t^2 = \frac{e\hbar}{4m_e M} \frac{\partial B}{\partial Z} \left(\frac{w}{v} \right)^2 = 0.08 \text{ mm}$$

The separation between the two subbeams is 0.16 mm.

4. 氢原子的四个量子数 (Quantum Numbers)

氢原子中的电子运动状态由四个量子数决定 n, l, m_l, m_s

1) 主量子数 n : $n=1, 2, 3, \dots$ $n=2$

决定电子的能量 E_n

2) 轨道角量子数 l : $l=0, 1, 2, \dots, (n-1)$ $l=1$

决定电子轨道角动量 L

3) 轨道磁量子数 m_l : $m_l=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ $m_l=0, \pm 1$
决定轨道角动量的方向 3个方向

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

4) 自旋磁量子数 m_s : $m_s=\pm 1/2$

$$L_z = m \hbar = 0$$

决定自旋角动量的方向

二、全同粒子和全同性原理

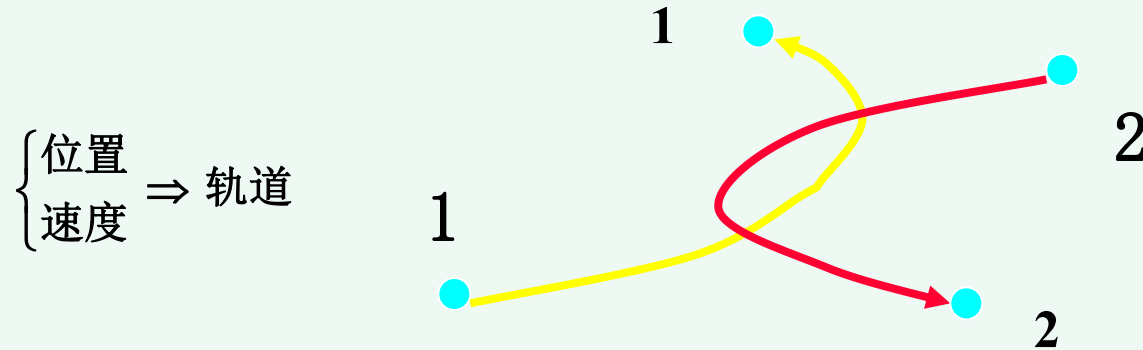
(1) 全同粒子

量子力学中把静质量、电荷、自旋等内禀属性完全相同的微观粒子称为全同粒子。

所有的电子是全同粒子，所有的质子也是全同粒子
全同粒子系是由同类粒子组成的多粒子体系

(2) 经典粒子的可区分性

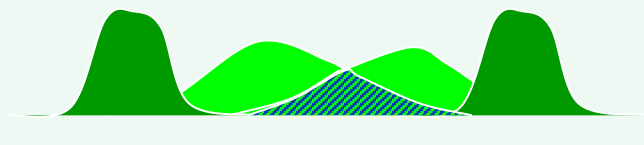
经典力学中，固有性质完全相同的两个粒子，是可以区分的。因为二粒子在运动中，有各自确定的轨道，在任意时刻都有确定的位置和速度。



可判断哪个是第一个粒子哪个是第二个粒子

(3) 微观粒子的不可区分性

微观粒子运动 $\xrightarrow{\text{服从}}$ 量子力学 $\xrightarrow{\text{用}}$ 波函数描写



在波函数重叠区粒子是不可区分的

(4) 全同性原理

全同粒子所组成的多粒子体系，任何两个粒子交换一下，由全同粒子系的交换对称性，一切测量结果不会引起改变。

量子力学的基本假设 V

系统中，任意二全同粒子互相代换都不改变系统的状态。

全同性原理是量子力学的基本原理之一。

要求描写全同粒子系的波函数具有一定的对称性

三、泡利不相容原理(the exclusion principle)

1. 费米子和玻色子

实验表明，现在发现大多数微观粒子的自旋量子数取半整数，如电子，中子，质子，中子自旋均为 $s=1/2$ ；

此外也有一些基本粒子的自旋量子数取整数，如：氘核、光子（ $s=1$ ）、 π 介子和K介子（ $s=0$ ）等。

由此可以将微观粒子分为：

费米子(Fermi)：自旋量子数取半整数，即 $s = 1/2, 3/2, \dots$
遵从Fermi 统计

玻色子(Bose)；自旋为整数，即 $s = 0, 1, \dots$
遵从Bose统计

2. 泡利不相容原理(the exclusion principle)

不可能有两个或两个以上的Fermi 子处在同一量子状态。即不能有两个电子具有相同的 n, l, m_l, m_s 。

注意：

费米子服从泡利不相容原理但玻色子不受泡利不相容原理的限制。

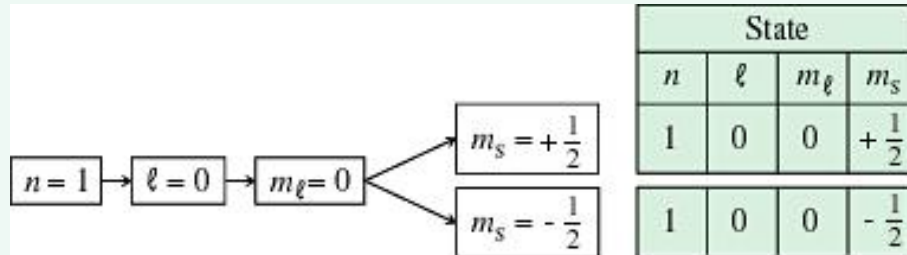
泡利不相容原理是重要的自然规律，是理解原子结构和元素周期表的理论基础



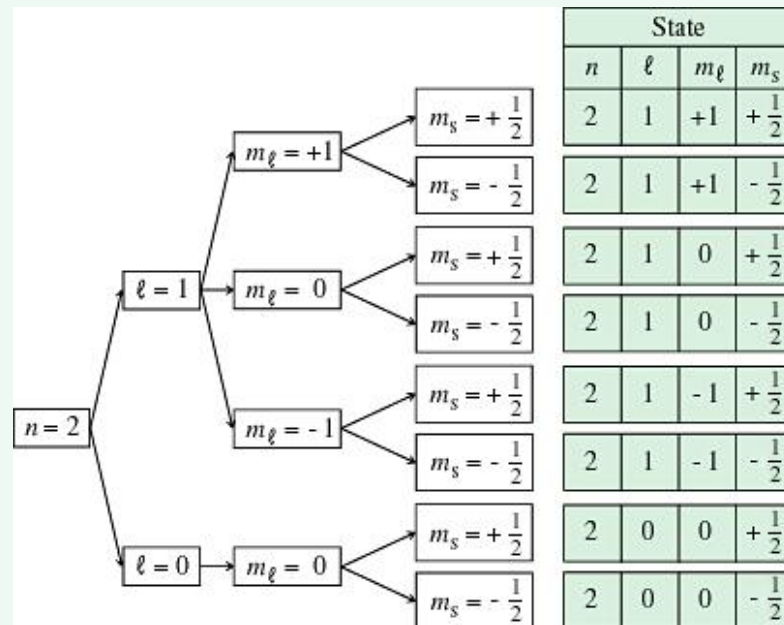
1945诺贝尔物理学
奖得主W. Pauli

例 Determine the number of possible states for the hydrogen atom when the principal quantum number is (a) $n = 1$ and (b) $n = 2$.

确定氢原子主量子数 $n=1$ 和 $n=2$ 时电子可能的量子态



2个量子态



8个量子态

四、元素周期表 原子的电子壳层结构

1869年门捷列夫提出了元素周期表。按原子量大小次序排列，反映元素性质的周期性变化

1. 同一主壳层可能容纳的最多电子数

原子中具有相同主量子数 n 的电子属于同一主壳层

$n = 1, 2, 3, \dots$ 分别称为K, L, M...主壳层

由泡利不相容原理可以推算出各电子主壳层中可能容纳的最多电子数：

$$N_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} 2(2\ell+1) = 2[1+3+5+\dots+(2n-1)] = 2 \cdot \frac{n[1+(2n-1)]}{2}$$

$$N_n = 2n^2$$

$l = 0, 1, 2, \dots$ 分别称为s, p, d...支壳层

2. 基态原子核外电子的实际排布

当原子中电子的能量最小时，整个原子的能量最低，称原子处于基态。

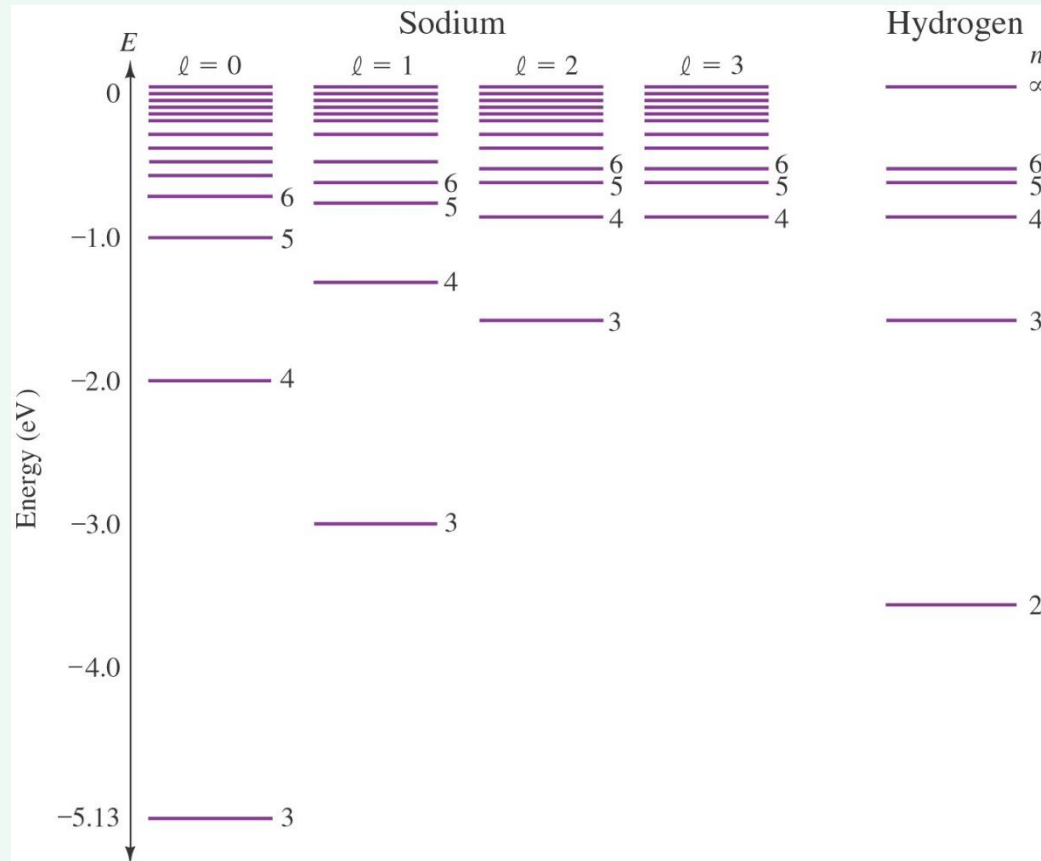
基态原子核外电子排布服从以下三条原则

(1) 泡利不相容原理

(2) 能量最低原理：原子处于正常状态时，每一个电子都占据尽可能低的能级。

氢原子能级的高低取决于主量子数 n ， n 越小，能级越低。
因此电子按照 n 由小到大的次序填入各能级。

其它原子能级还和角量子数 l 有些关系，所以在个别情况下， n 较小的壳层尚未填满时， n 较大的壳层上就开始有电子填入了。



另外分析表明支壳层完全填满时元素的原子特别稳定。

解释惰性气体化学性质不活泼

(3) 洪德定则 (Hund rule)

在等价轨道上排布的电子将尽可能占据不同的轨道，而且自旋平行

洪德定则表明，等价轨道半充满时元素的原子比较稳定

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。

钙 $\text{Ca}(Z=20)$ $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2$

银 $\text{Silver}(Z=47)$ $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^1$

确定一个原子中每个电子的量子数 n, l

电子组态

元素周期表

$$l = 0 \text{ (s)}$$
$$l = 1 \text{ (p)}$$

$l = 2$ (d)

$l = 3$ (f)

★	58 140.12 3.4 3699 1071 6.78 [Xe]4f ¹⁵ 5d ⁶ Cerium	59 140.9077 3.4 3785 1204 6.77 [Xe]4f ¹⁶ 5d ¹ Praseodymium	60 144.24 3 3341 1289 7.00 [Xe]4f ¹⁶ 5d ² Neodymium	61 (145) 3 3785 1204 6.475 [Xe]4f ¹⁶ 5d ¹ Promethium	62 150.4 3.2 2064 1345 7.54 [Xe]4f ¹⁶ 5d ² Samarium	63 151.96 3.2 1870 1090 5.26 [Xe]4f ¹⁶ 5d ¹ Europium	64 157.25 3 3539 1585 7.89 [Xe]4f ¹⁵ 5d ⁶ Gadolinium	65 158.9254 3.4 3496 1630 8.27 [Xe]4f ¹⁶ 5d ¹ Terbium	66 162.50 3 2835 1682 8.54 [Xe]4f ¹⁶ 5d ¹ Dysprosium	67 164.9304 3 2968 1743 8.80 [Xe]4f ¹⁶ 5d ¹ Holmium	68 167.26 3 3136 1795 9.05 [Xe]4f ¹⁶ 5d ¹ Erbium	69 168.9342 3.2 2220 1818 9.33 [Xe]4f ¹⁶ 5d ¹ Thulium	70 173.04 3.2 1467 1097 6.98 [Xe]4f ¹⁶ 5d ¹ Ytterbium	71 174.967 3 3668 1936 9.84 [Xe]4f ¹⁵ 5d ⁶ Lutetium
★★	90 232.0381 4 5061 2028 11.7 [Rn]6d ⁷ 7s ² Thorium	91 231.0359 5.4 4407 1405 15.4 [Rn]5f ⁶ 6d ⁷ 7s ² Protactinium	92 238.029 6.5, 4.3 4407 1405 16.90 [Rn]5f ⁶ 6d ⁷ 7s ² Uranium	93 237.0482 6.5, 4.3 910 20.4 [Rn]5f ⁶ 6d ⁷ 7s ² Neptunium	94 (244) 6.5, 4.3 3503 915 19.8 [Rn]5f ⁶ 7s ² Plutonium	95 (243) 6.5, 4.3 2880 1268 13.6 [Rn]5f ⁷ 7s ² Americium	96 (247) 3 1340 13.511 [Rn]5f ⁶ 6d ⁷ 7s ² Curium	97 (247) 4.3 [Rn]5f ⁷ 7s ² Berkelium	98 (251) 3 900 [Rn]5f ¹⁰ 7s ² Californium	99 (252) [Rn]5f ¹¹ 7s ² Einsteinium	100 (257) [Rn]5f ¹² 7s ² Fermium	101 (258) [Rn]5f ¹³ 7s ² Mendelevium	102 (259) [Rn]5f ¹⁴ 7s ² Nobelium	103 (260) [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ² Lawrencium

19-16 在一维势场中运动的粒子, 势能对原点对称: $U(-x)=U(x)$, 证明粒子的定态波函数满足 $\psi(-x)=\pm\psi(x)$ 。

19-27 设电子对势垒的穿透系数为 $T \approx e^{-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0-E)}}$, 其中 $a=0.7 \text{ nm}$, $V_0-E=1 \text{ eV}$, 求电子的穿透系数。

19-28 已知一维谐振子基态波函数为 $\varphi_0(x)=a_0 e^{-\alpha x^2}$, 其中 $\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$, 验证它满足定态薛定谔方程, 并求出基态能量。

19-29 氢原子的定态波函数为 $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$, $|\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2$ 代表什么? 电子出现在 $r_1 \rightarrow r_2$ ($r_2 > r_1$) 球壳内的概率如何表示? 电子出现在上半球空间的概率如何表示?

19-30 对应于氢原子中电子轨道运动, 试计算 $n=3$ 时氢原子可能具有的轨道角动量。

19-31 氢原子处于 $n=2, l=1$ 的激发态时, 原子的轨道角动量在空间有哪些可能取向? 并计算各种可能取向的角动量与 z 轴的夹角。

19-32 根据量子力学理论, 氢原子中电子的角动量大小为 $L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$ 。当主量子数 $n=4$ 时, 电子角动量大小的可能取值为哪些值?