大学物理

College Physics

主 讲

华 中 科 技 大 学

刘超飞

波函数

自由粒子波函数：

$$\boxed{\psi(\vec{r},t)=\psi_0 \mathrm{Exp}\left[-\frac{i}{\hbar}(Et-\vec{p}\cdot\vec{r})\right]}$$

$$\boxed{\psi(x,t)=\psi_0 \mathrm{Exp}\left[-\frac{i}{\hbar}(Et-p_x\cdot x)\right]}$$

波函数的物理意义 (哥本哈根解释)

任一时刻，粒子在空间某地点出现的几率正比于该时刻、该地点的波函数的模的平方

$$P\propto|\psi|^2=\psi\psi^*$$

物质波的本质

物质波既不是机械波，也不是电磁波，而是几率波！

波函数的性质

$$\left.\begin{array}{l}\text{1) 单值性}\\ \text{2) 连续性}\\ \text{3) 有限性}\end{array}\right\}$$ 波函数的标准化条件

4) 归一性　粒子在整个空间出现的概率是100%

$$\Rightarrow \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}V}=k|\psi|^2$$ ——概率密度函数ρ

若 $\int_V |\psi|^2 \mathrm{d}V \neq 1$,

需定义“归一化的”波函数：$\phi = C\psi = \sqrt{k}\psi$

满足 $P=\int \mathrm{d}P=\int_V |\phi|^2 \mathrm{d}V=1$

- 薛定谔方程 $$\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t)=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r},t)\right]\psi(\vec{r},t)}$$

式中符号：$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$

- 定态薛定谔方程

$$V(\vec{r},t)\to V(\vec{r}) \quad \Rightarrow \psi(\vec{r},t)=\phi(\vec{r})f(t)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \boxed{[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})]\phi(\vec{r})=E\phi(\vec{r})} \quad \Rightarrow \phi(\vec{r}) \\ \text{一维情况：} [-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)]\phi(x)=E\phi(x) \\ i\hbar\frac{\partial f(t)}{\partial t}=Ef(t) \quad \Rightarrow f(t)=Ce^{-\frac{i}{\hbar}Et} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \psi(\vec{r},t)=\phi(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

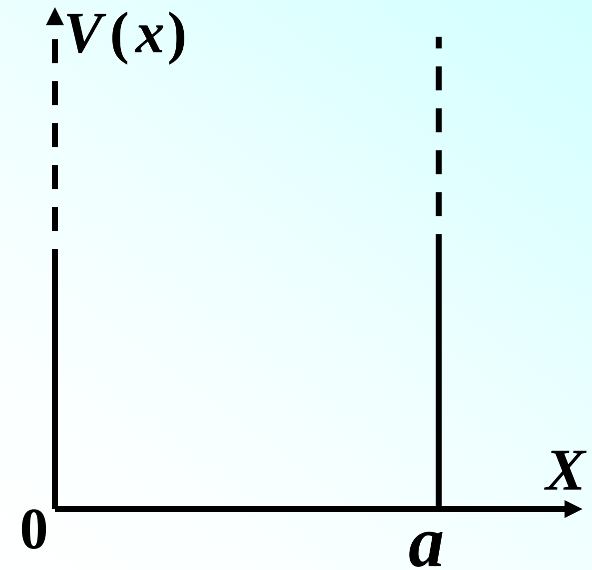
● 定态薛定谔方程的应用

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+V(x)]\phi(x)=E\phi(x)$$

若电子处在一维无限深势阱$V(x)$中

$$\begin{cases} V(x)=0 & 0<x<a \\ V(x)=\infty & x\le 0,\ x\ge a \end{cases}$$

(一维定态问题)



则：在 $x\le 0,\ x\ge a$ 的区域中：$\boxed{\phi(x)=0}$

在 $0<x<a$ 的区域中：

$$\frac{\mathrm{d}^2\phi(x)}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2mE}{\hbar^2}\phi(x)=0$$

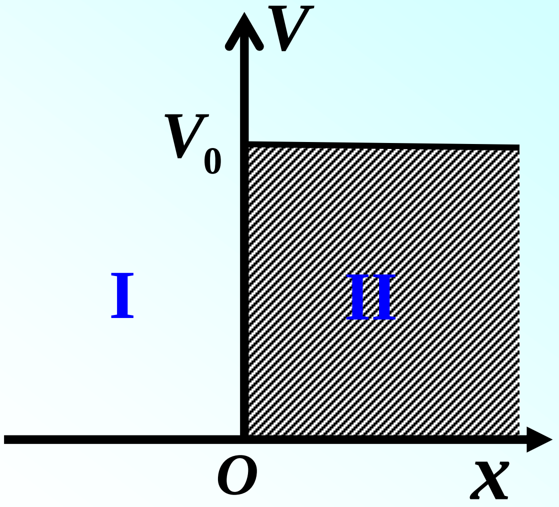
$$\Rightarrow \boxed{\begin{aligned} &E_n=\frac{k^2\hbar^2}{2m}=n^2\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \quad (n=1,2,\cdots) \quad \text{能量本征值} \\ &\phi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{n\pi}{a}x) \quad \text{本征函数} \end{aligned}}$$

2）势垒贯穿（隧穿效应）

$$\boxed{[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)]\phi(x)=E\phi(x)}$$

（1）阶跃势垒：

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



薛定谔方程：

$x<0$ $$\frac{d^2\phi_1(x)}{dx^2}+k_1^2\phi_1(x)=0 \qquad k_1^2=\frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$\Rightarrow \phi_1(x)=Ae^{+ik_1x}+Be^{-ik_1x}$$

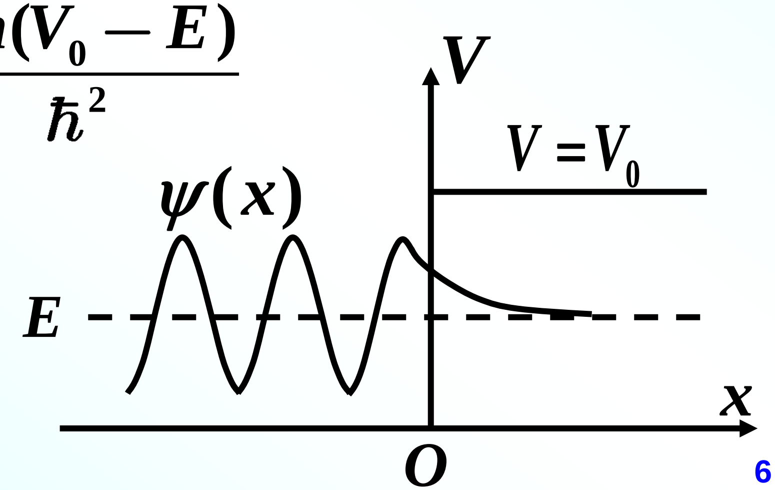
($E>V=0$, 振动解)

$$\boxed{\rho\propto|\psi|^2=\psi\psi^*}$$

$x\geq 0$ $$\frac{d^2\phi_2(x)}{dx^2}-k_2^2\phi_2(x)=0 \qquad k_2^2=\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}$$

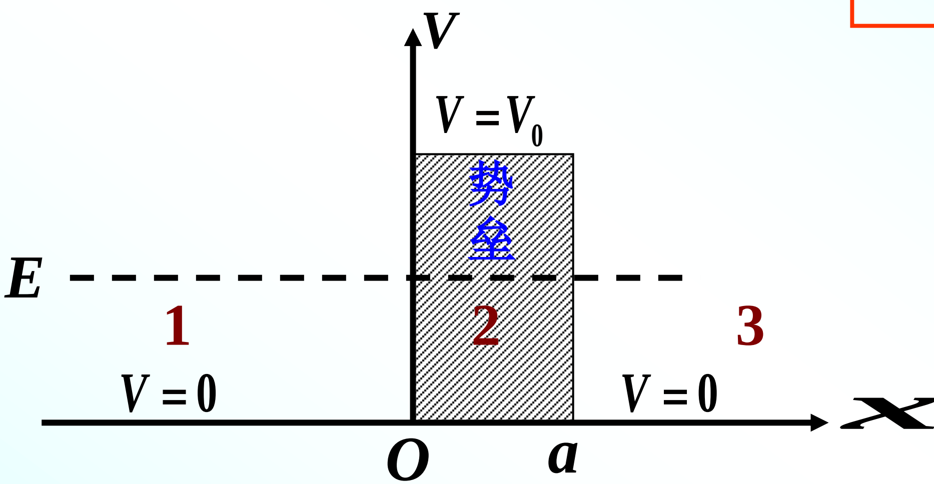
$$\Rightarrow \phi_2(x)=Ce^{-k_2x}$$

($E<V=V_0$, 衰减解)



（2）一维势垒(隧穿效应)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\right]\phi(x)=E\phi(x)$$



经典理论：
1，$E > V_0$的粒子，能越过势垒。
2，$E < V_0$的粒子，不能越过势垒。

量子理论：
1. $E > V_0$的粒子， 也存在被弹回 1 区的概率。
—— 反射波
2. $E < V_0$的粒子，也可能越过势垒由 1 区到达 3 区。
—— 隧穿效应

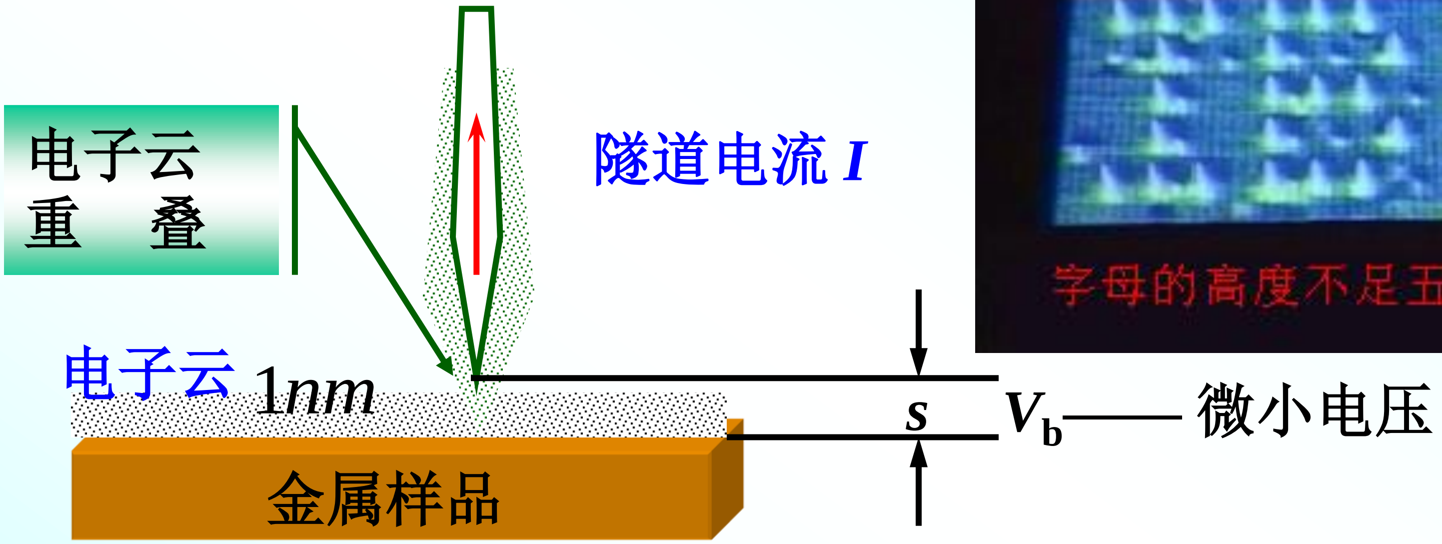
$$\text{穿透概率 } p=\frac{\left|A_{\text{透射}}\right|^2}{\left|A_{\text{入射}}\right|^2}\propto e^{-\frac{a}{\hbar}\sqrt{2m(V_0-E)}}$$

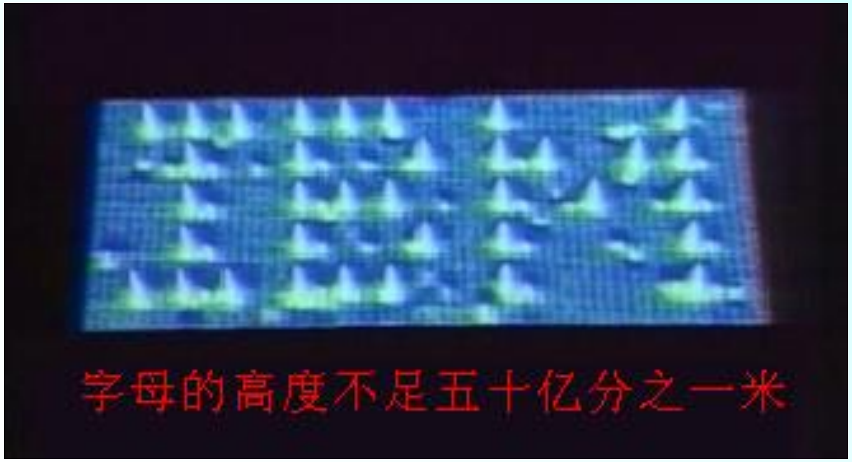
经典理论

量子理论

3) 扫描隧道显微镜(STM)

Scanning Tunneling Microscopy





1.测样品表面：控制 *s* ，使*I* 保持恒定；

2.分辨样品表面离散的原子，分辨能力强

横向0.1nm ，纵向0.01nm，(电子显微镜0.3 ~ 0.5nm)

3.移动原子 (1990年用35个Xe原子在 *Ni* 表面拼缀出 **IBM**)

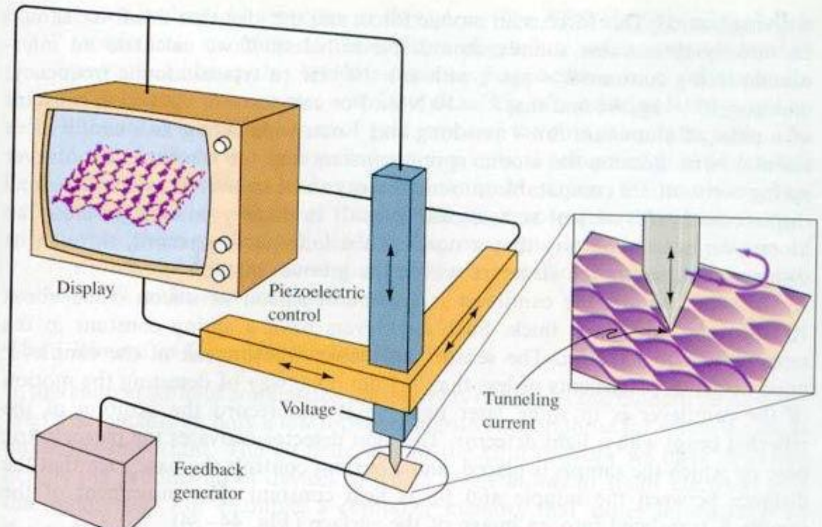
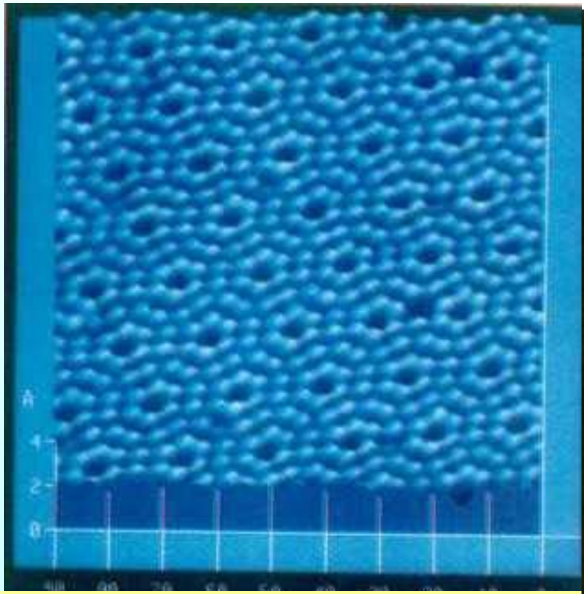
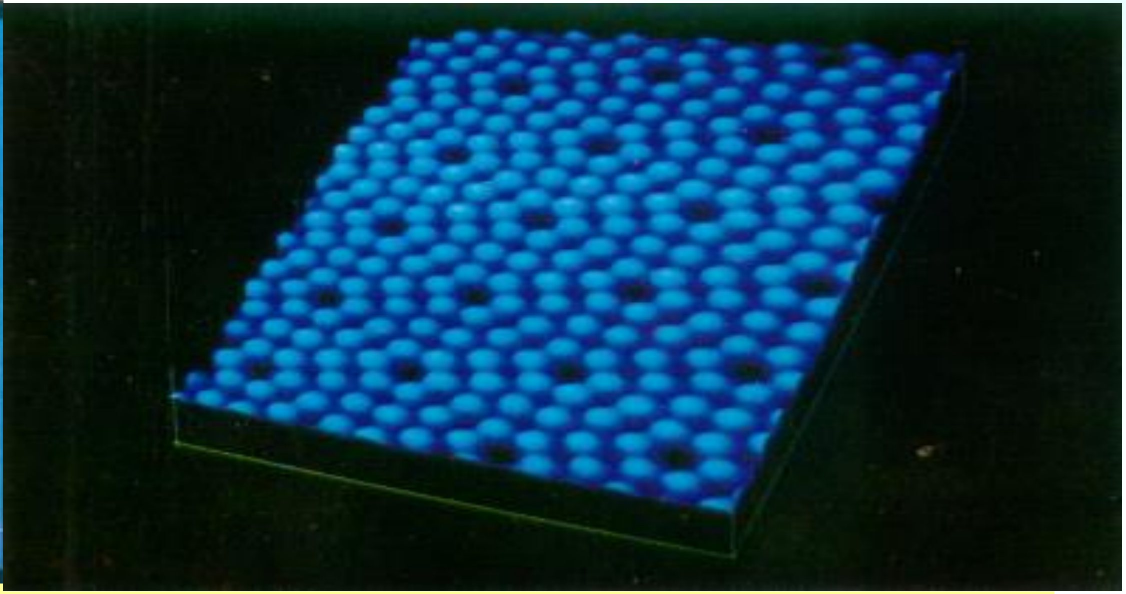


FIGURE 44–32 Schematic diagram of a scanning tunneling microscope.

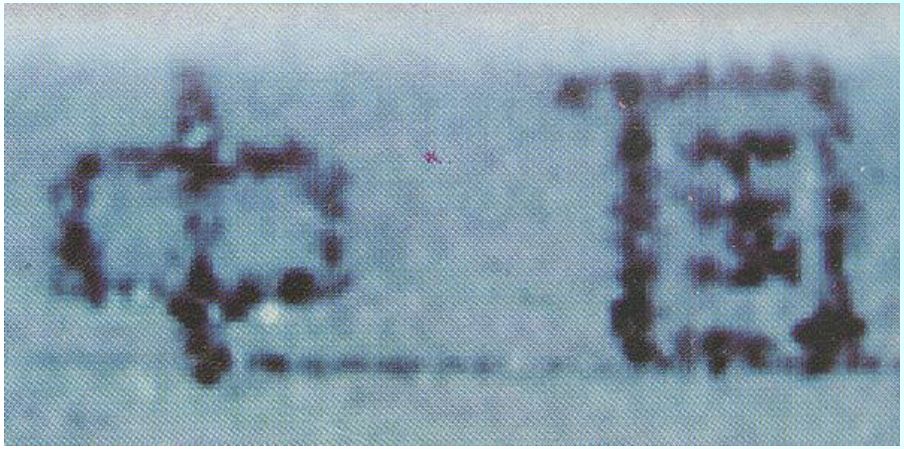


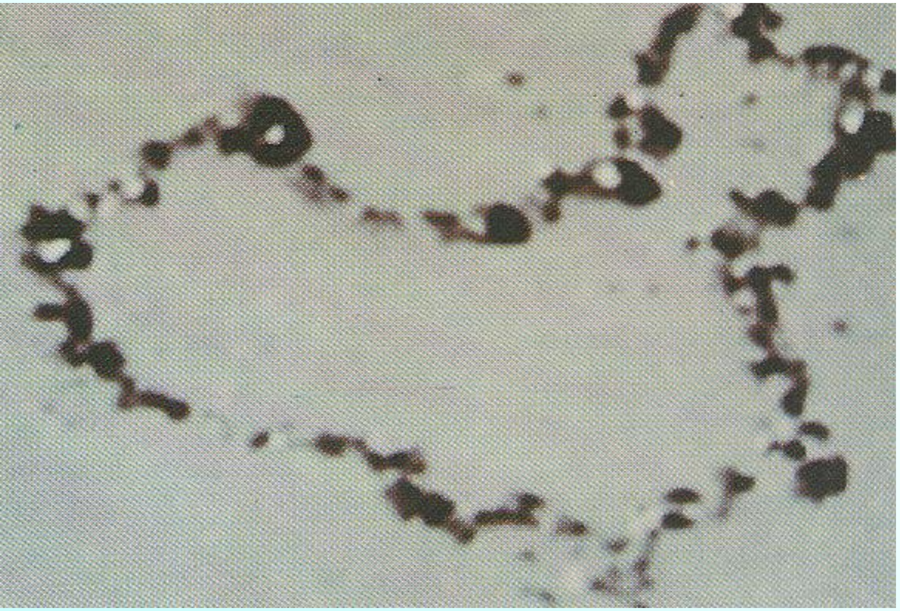


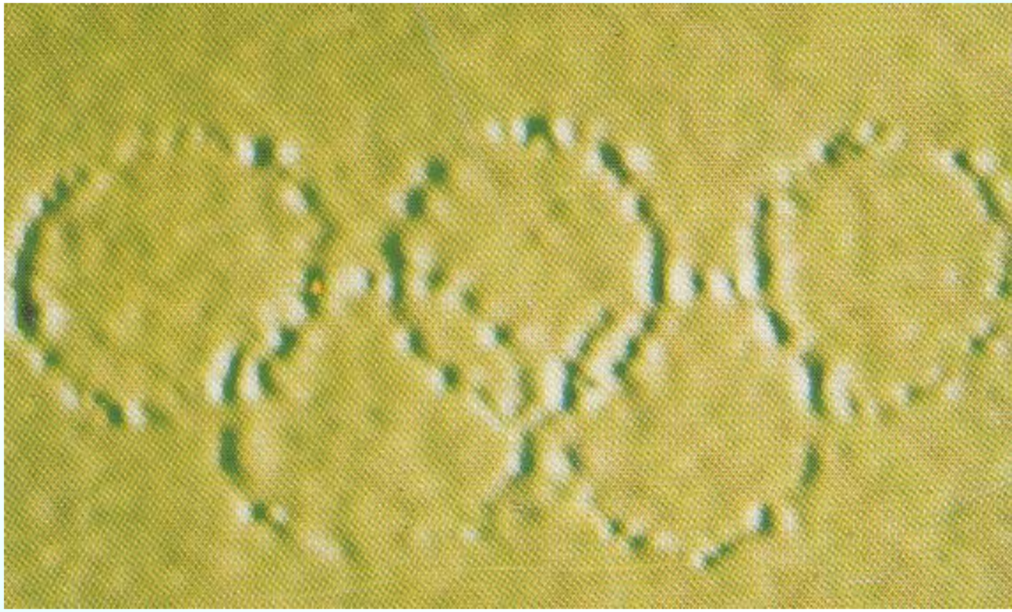
STM拍摄的硅表面的原子结构

silicon crystal surface obtained from a scanning tunneling microscope.

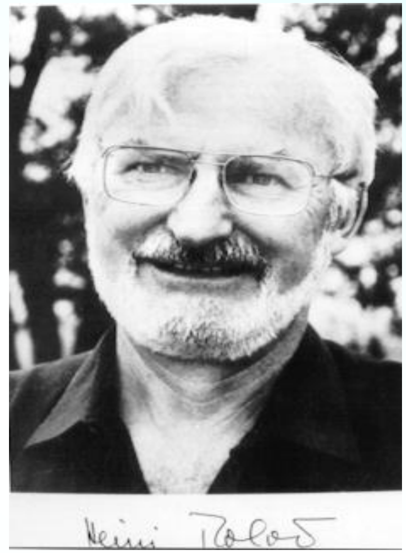
移动原子







宾尼



罗赫尔

鲁斯卡

宾尼、罗赫尔和鲁斯卡三人分享了1986年度的诺贝尔物理奖。

前两人是扫描隧道显微镜的发明者，
第三人是1932年电子显微镜的发明者，
这里是为了追溯他的功劳。

五、氢原子的量子力学处理

1. 氢原子的薛定谔方程

氢原子核外电子在核电荷的势场中运动，

取 $V_\infty=0$，则 r 处 $V=-\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$

V是 r 的函数，不随时间变化，是三维定态问题

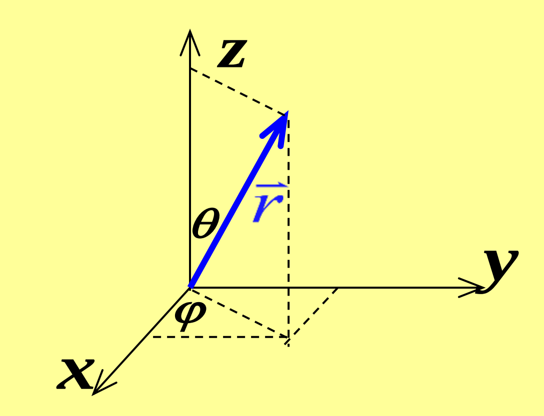
三维薛定谔方程：$\nabla^2\psi(r)+\dfrac{2m}{\hbar^2}(E-V)\psi(r)=0$

可改用球坐标表示：

$$x=r\sin\theta\cos\phi$$

$$y=r\sin\theta\sin\phi$$

$$z=r\cos\theta$$



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

所以球坐标中薛定谔方程为:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r})+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta})+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{r})\psi=0$$

波函数: $\psi(r,\theta,\phi)=R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)$

径向波函数与角向波函数

分离变量可得:

$$\begin{cases}\dfrac{d}{dr}(r^2\dfrac{dR}{dr})+\dfrac{2mr^2}{\hbar^2}(E+\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r})R=\lambda R\\ \sin\theta\dfrac{d}{d\theta}(\sin\theta\dfrac{d\Theta}{d\theta})+\lambda\Theta\sin^2\theta=m_l^2\Theta\\ -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial\phi}\Phi(\phi)=m_l\hbar\Phi(\phi)\end{cases}$$

2. 解氢原子方程(过程略),
可得电子的波函数及氢原子的一些量子化特征:

（1）能量量子化: $E_n=-\dfrac{me^4}{8\varepsilon_0^2h^2}\cdot\dfrac{1}{n^2}\quad n=1,2,\cdots$

n: 主量子数

玻尔理论与量子力学结果一致。

（2）角动量大小的量子化：

微观粒子具有动量，此动量对坐标原点（核）有角动量为：

$$L=\sqrt{l(l+1)}\ \hbar \qquad l=0,1,2\cdots\cdots n-1 \quad (\text{共}n\text{个值})$$

l：角量子数

玻尔理论中角动量量子化的表式：$L=n\hbar \qquad (n=1,2,\cdots)$

二者相同之处：电子运动的能量、角动量是量子化的。

不同之处：

玻尔理论	量子力学
$L=mvr$ 对应着轨道	$L=\sqrt{l(l+1)}\ \hbar$ 无轨道可言
L的取值与 E_n的取值都由主量子数n决定	L的取值与E_n的取值分别由角量子数 l 和主量子数 n 决定
n 取值不限 $\begin{cases}\min \Rightarrow 1\\ \max \Rightarrow \infty\end{cases}$	n一定时，l $\begin{cases}\min \Rightarrow 0\\ \max \Rightarrow (n-1)\end{cases}$ 可取n个值

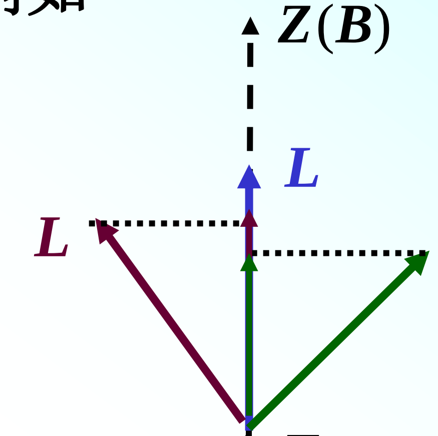
$$\sin\theta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta})+\lambda\Theta\sin^2\theta=m_l^2\Theta$$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}\Phi(\phi)=m_l\hbar\Phi(\phi)$$

（3）角动量的空间取向量子化

解此方程组的结果，氢原子中电子的角动量在空间的取向不是任意的，只能取一些特定的方向（空间取向量子化）。

这个特征可以用角动量在空间某一特定方向(例如外磁场方向，设为Z 轴)上的投影来表示的。



$$L_Z=m_l\hbar \qquad m_l=0,\pm1,\pm2\cdots\pm l$$

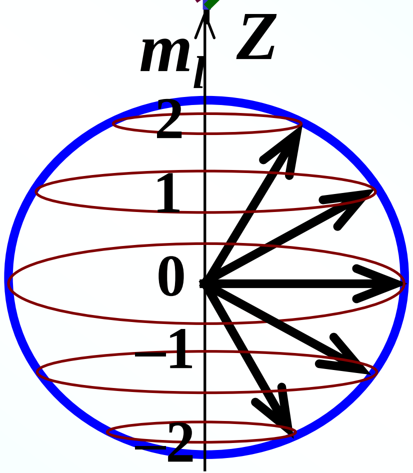
m_l或者m：磁量子数

对一个确定的 l，m_l 有 $2l+1$ 个值

例: 对$l=2$ 的电子

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

允许取向：$m_l=0,\pm1,\pm2$ 有5个取向



例： 画出 $n=3$ 时，电子角动量空间量子化的情形。

解： $n=3$时，l 可取 0, 1, 2, 三个值

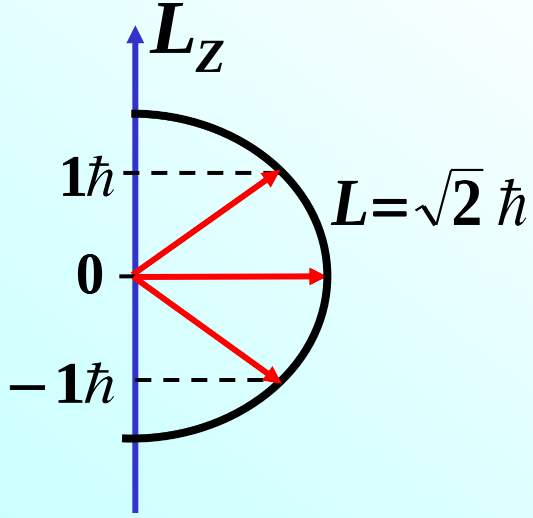
$n=3,\quad l=0$

$$\Rightarrow L=\sqrt{l(l+1)}\,\hbar=0$$

$n=3,\quad l=1$

$$\Rightarrow L=\sqrt{1\times(1+1)}\,\hbar=\sqrt{2}\,\hbar$$

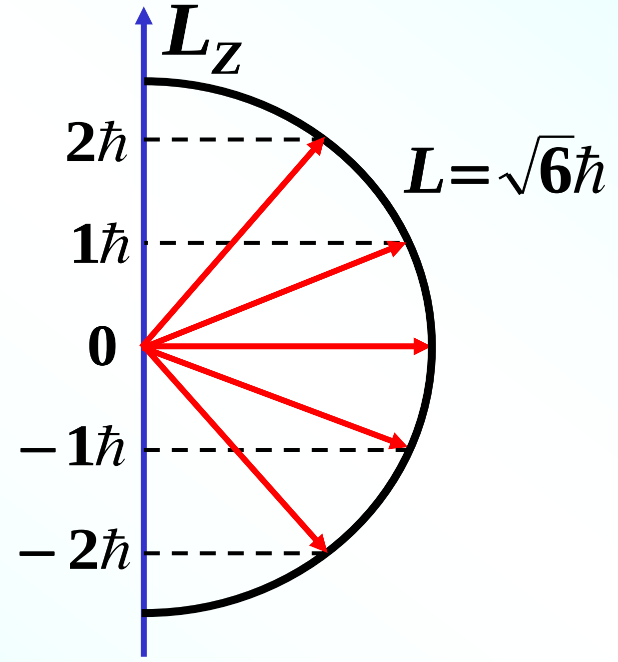
$$L_Z=m_l\hbar\qquad m_l=0,\ \pm1$$



$n=3,\quad l=2$

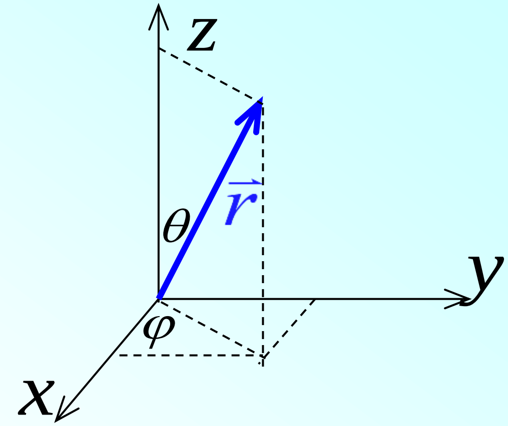
$$\Rightarrow L=\sqrt{2(2+1)}\hbar=\sqrt{6}\ \hbar$$

$$L_Z=m_l\hbar\quad m_l=0,\ \pm1,\ \pm2$$



(4) 电子的波函数和概率分布：

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\dfrac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\dfrac{2mr^2}{\hbar^2}\left(E+\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)R=\lambda R \\ \sin\theta\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\dfrac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+\lambda\Theta\sin^2\theta=m_l^2\Theta \\ -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial\phi}\Phi(\phi)=m_l\hbar\Phi(\phi) \end{cases}$$



波函数：$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)=R_{nl}(r)\cdot\Theta_{lm}(\theta)\cdot\Phi_m(\phi)=R_{nl}(r)\cdot Y_{lm}(\theta,\phi)$

概率分布函数： $\rho_{nlm}(r,\theta,\phi)=\left|\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)\right|^2$

$$=\left|R_{nl}(r)\cdot Y_{lm}(\theta,\phi)\right|^2$$

$$=\left|R_{nl}(r)\right|^2\left|Y_{lm}(\theta,\phi)\right|^2$$

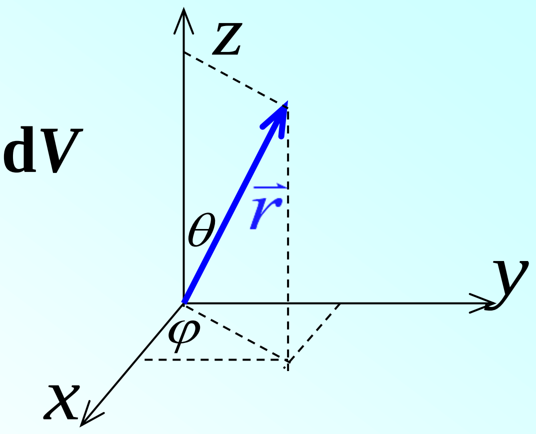
一组量子数*n, l, m*, 能确定一组能量、动量、角动量及波函数。

体积元内出现电子的概率为：

$$dW = \rho_{nlm}(r,\theta,\phi)dV = |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta,\phi)|^2 dV$$

球坐标下，体积元表示为：

$$\boxed{dV = r^2 dr \cdot \sin\theta d\theta \cdot d\phi}$$



$$\Rightarrow dW = |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta,\phi)|^2 r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi$$

把角向波函数部分积分掉，得到径向分布：

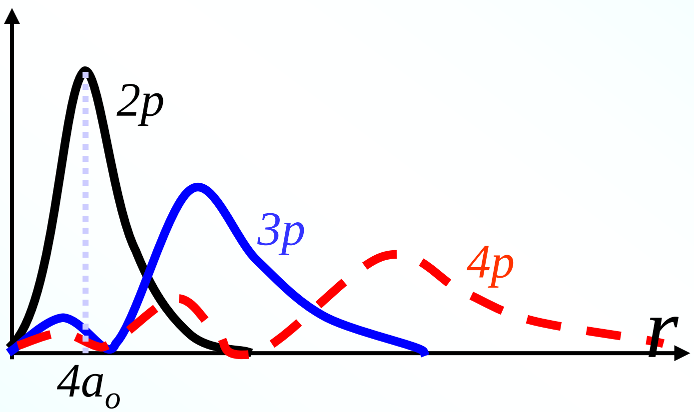
$$dW(r) = |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \cdot \underbrace{\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} |Y_{lm}(\theta,\phi)|^2 \sin\theta d\theta d\phi}_{=1}$$

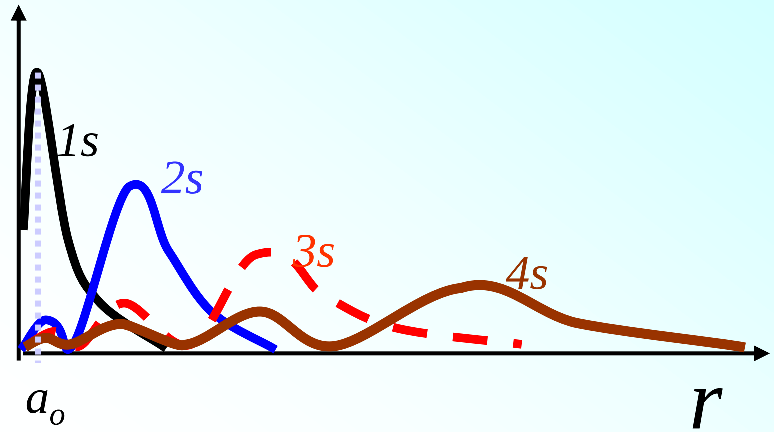
$$= |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr$$

定义：$\rho_{nl}(r) = \dfrac{dW(r)}{dr} = r^2 |R_{nl}(r)|^2$

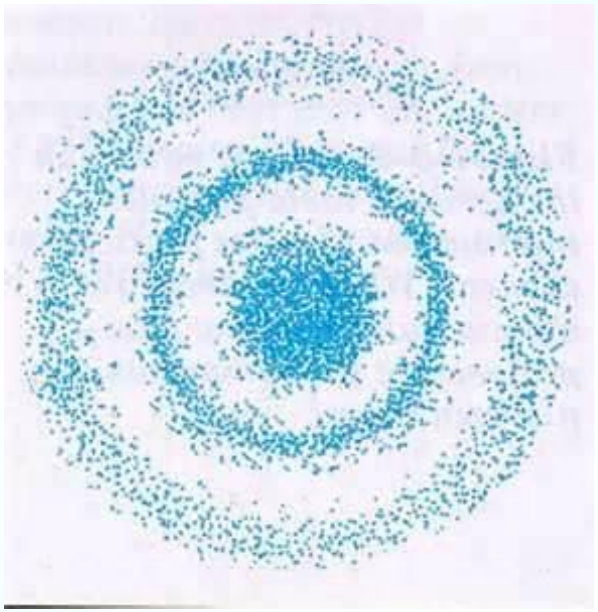
——径向概率密度

径向概率密度分布：$r^2\left|R_{nl}(r)\right|^2$





注意：量子力学中没有轨道的概念，但有电子的空间几率分布(电子云)的概念。



可以证明：玻尔理论中所谓的轨道半径 $r = n^2 r_1$ (r_1 =0.53Å)， 在量子理论中，是某些情况下电子出现概率最大的位置。

例：已知氢原子 2*p* 和 3*d*态波函数径向部分分别为

$$\begin{cases} R_{2p}(r) = \left(\dfrac{1}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \dfrac{r}{a_0\sqrt{3}} e^{-\frac{r}{2a_0}} \\ R_{3d}(r) = \left(\dfrac{2}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \dfrac{1}{81\sqrt{15}} \left(\dfrac{r}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{3a_0}} \end{cases}$$

a_o 为玻尔半径。

求证：氢原子 2*p* 和 3*d* 态径向几率密度的最大值分别位于距核 $4a_o$和$9a_o$处；

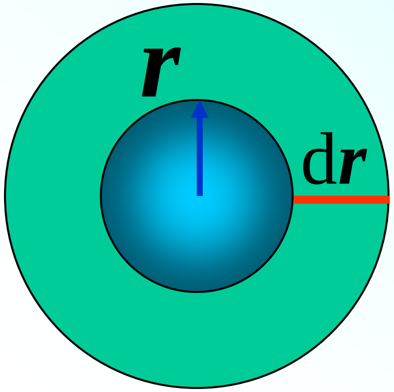
解：电子在某处出现的几率为:

$$dW = |\psi|^2 dV$$

半径为 $r \to r+dr$ 的球壳空间体积元为:

$$dV = 4\pi r^2 dr$$

2p电子径向波函数为: $\psi(r) = R_{2p}(r)$



$$\Rightarrow dW_{2p}(r) = r^2 dr \cdot \left|R_{2p}(r)\right|^2 = \frac{r^4}{24a_0^5} e^{-\frac{r}{a_0}} dr$$

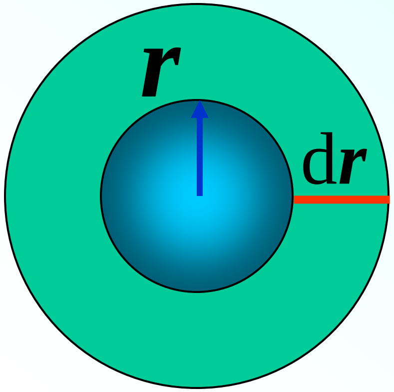
$$\mathrm{d}W_{2p}(r)=\frac{r^4}{24a_0^5}e^{-\frac{r}{a_0}}\mathrm{d}r$$

则径向几率密度为:

$$w_{2p}(r)=\frac{\mathrm{d}W_{2p}(r)}{\mathrm{d}r}=\frac{r^4}{24a_0^5}e^{-\frac{r}{a_0}}$$

径向几率密度最大值满足:

$$\begin{cases}\dfrac{\mathrm{d}w_{2p}(r)}{\mathrm{d}r}=0\\[2ex]\dfrac{\mathrm{d}^2w_{2p}(r)}{\mathrm{d}r^2}<0\end{cases}\Rightarrow r=4a_0$$



故 $r=4a_o$处为2p态波函数的几率密度极大值。

同理可证 $r=9a_o$处为3d态波函数的几率密度极大值。

$$\mathrm{d}W = |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta,\phi)|^2 r^2 \mathrm{d}r \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi$$

把径向波函数部分积分掉，得到角向分布：

$$\mathrm{d}W(\theta,\phi) = |Y_{lm}(\theta,\phi)|^2 \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi \cdot \underbrace{\int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 \mathrm{d}r}_{=1}$$

$$= |Y_{lm}(\theta,\phi)|^2 \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi$$

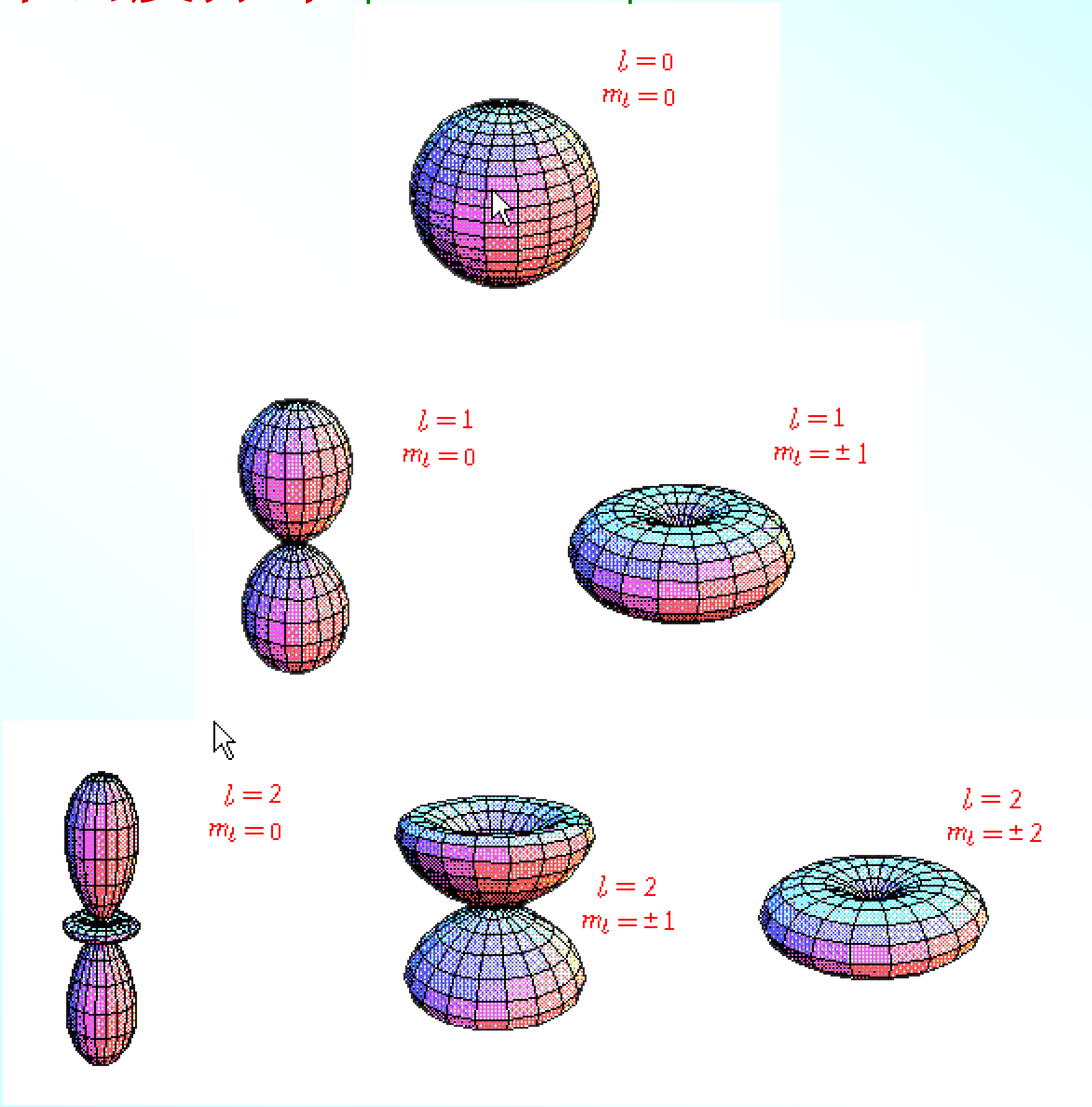
$$= |Y_{lm}(\theta,\phi)|^2 \mathrm{d}\Omega$$

$\boxed{\mathrm{d}\Omega = \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi}$ 是立体角

定义： $$\rho_{lm}(\theta,\phi) = \frac{\mathrm{d}W(\theta,\phi)}{\mathrm{d}\Omega} = |Y_{lm}(\theta,\phi)|^2$$

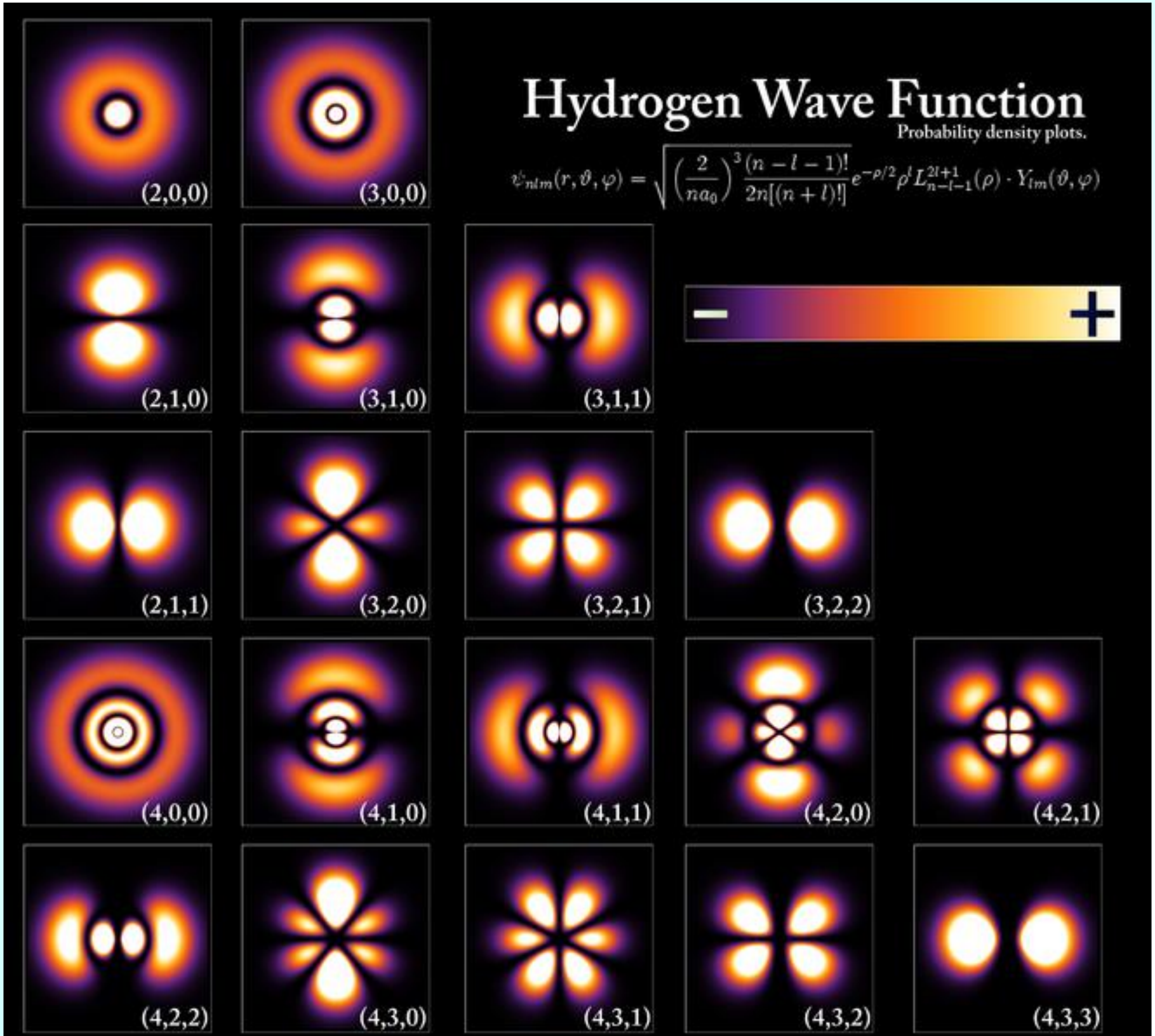
——角向概率密度

角向概率密度分布 $|Y_{lm}(\theta,\phi)|^2$



径向概率密度×角向概率密度

$$r^2\left|R_{nl}(r)\right|^2\left|Y_{lm}(\theta,\phi)\right|^2$$



作业：15 —T11-T14

作业要求

1. 独立完成作业。
2. 图和公式要有必要的标注或文字说明。
3. 作业纸上每次都要写姓名以及学号(或学号末两位)。
4. 课代表收作业后按学号排序，并装入透明文件袋。
5. 每周二交上周的作业。迟交不改。
6. 作业缺交三分之一及以上者综合成绩按零分计。