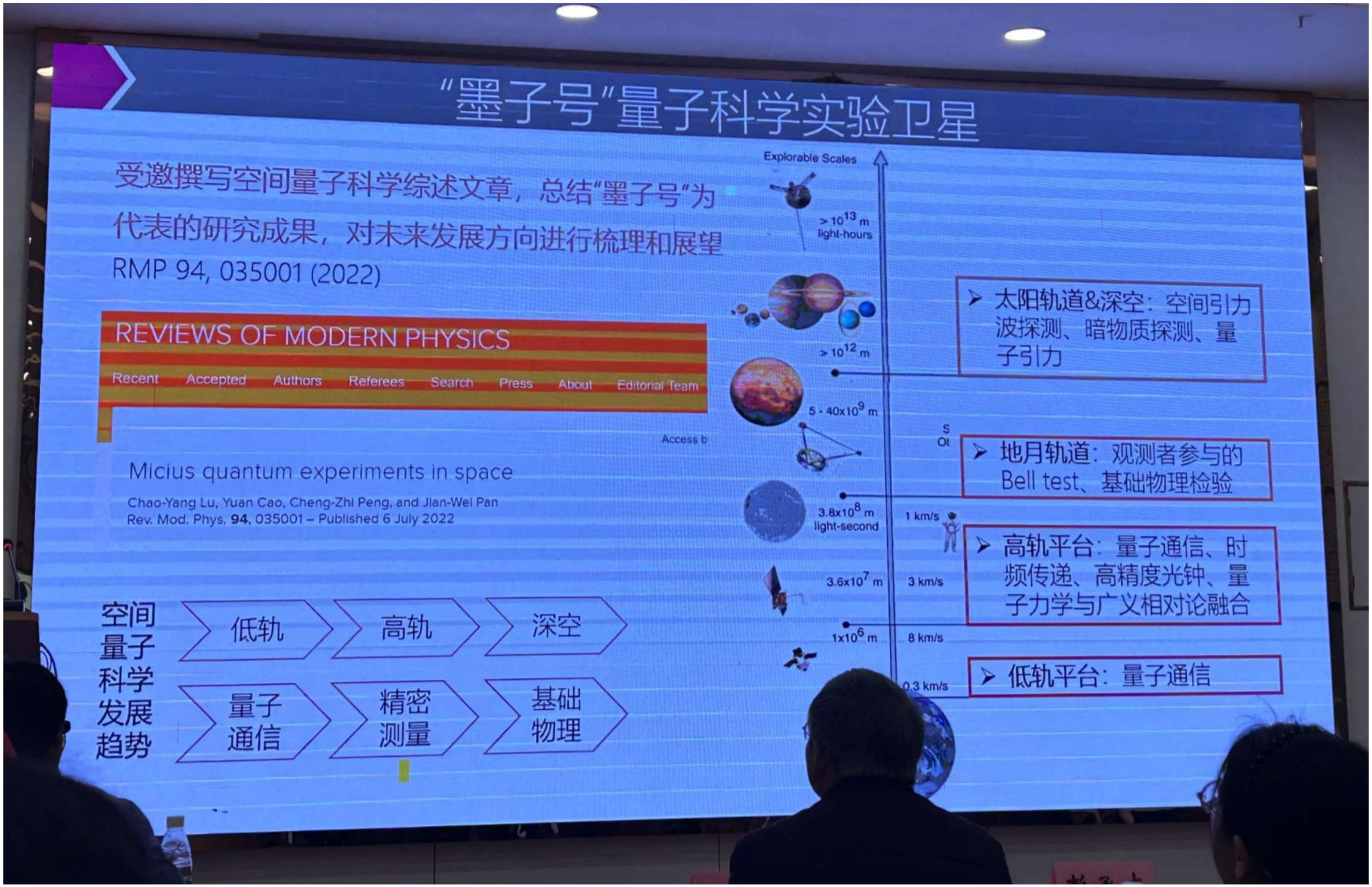
科研花絮

量子通信——量子密钥



"墨子号"量子科学实验卫星
受邀撰写空间量子科学综述文章，总结"墨子号"为代表的研究成果，对未来发展方向进行梳理和展望
RMP 94, 035001 (2022)
REVIEWS OF MODERN PHYSICS
Recent Accepted Authors Referees Search Press About Editorial Team
Micius quantum experiments in space
Chao-Yang Lu, Yuan Cao, Cheng-Zhi Peng, and Jian-Wei Pan
Rev. Mod. Phys. 94, 035001 – Published 6 July 2022
Explorable Scales
> 10^13 m light-hours
> 10^12 m
5 - 40x10^9 m
3.8x10^8 m light-second
3.6x10^7 m
1x10^6 m
1 km/s
3 km/s
8 km/s
0.3 km/s
太阳轨道&深空：空间引力波探测、暗物质探测、量子引力
地月轨道：观测者参与的Bell test、基础物理检验
高轨平台：量子通信、时频传递、高精度光钟、量子力学与广义相对论融合
低轨平台：量子通信
空间量子科学发展趋势
低轨
高轨
深空
量子通信
精密测量
基础物理

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

如果某时刻粒子的位置坐标取确定值（$\Delta x = 0$），则沿该方向的动量完全不能确定（$\Delta p_x \to \infty$），**从而下一时刻粒子的坐标完全不能确定**

——轨道的概念失去意义

【思考】自由粒子的动量取确定值，满足不确定度关系吗？

由于光子具有波粒二象性，所以不确定度关系也适用于光子。

1932诺贝尔物理学奖

海森堡

A. PICCARD E. HENRIOT P. EHRENFEST Ed. HERZEN Th. DE DONDER E. SCHRÖDINGER E. VERSCHAFFELT W. PAULI W. HEISENBERG R.H. FOWLER L. BRILLOUIN
P. DEBYE M. KNUDSEN W.L. BRAGG H.A. KRAMERS P.A.M. DIRAC A.H. COMPTON L. de BROGLIE M. BORN N. BOHR
I. LANGMUIR M. PLANCK Mme CURIE H.A. LORENTZ A. EINSTEIN P. LANGEVIN Ch.E. GUYE C.T.R. WILSON O.W. RICHARDSON
Absents : Sir W.H. BRAGG, H. DESLANDRES et E. VAN AUBEL
COLOR BY PASTINCOLOR.COM

例 原子的线度按 10^{-10}m 估算，原子中电子的动能 E_k 按 10eV 估算。论证对于原子中的电子，轨道的概念失去意义。

解 原子中电子位置不确定度 $\Delta x = 10^{-10}$m，则速度不确定度：

$$\Delta v \geq \frac{\hbar}{2m\Delta x} = \frac{1.05\times10^{-34}}{2\times9.11\times10^{-31}\times10^{-10}} = 0.6\times10^{6}\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}$$

电子速度的估算：

$$v = \sqrt{\frac{2E_{\mathrm{k}}}{m}} = \sqrt{\frac{2\times10\times1.6\times10^{-19}}{9.11\times10^{-31}}} = 2\times10^{6}\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}$$

Δv 与 v 同一数量级 ——原子中电子的速度完全不确定，轨道的概念失去意义。

能量与时间不确定关系

设有一个动量为p，质量为m的粒子，能量

$$E = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2}$$

考虑到E的增量：

$$\Delta E = \frac{2c^2 p\Delta p}{2\sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2}} = \frac{c^2 m v \Delta p}{E}$$

$$= v\Delta p = \frac{\Delta x}{\Delta t}\Delta p$$

$$\therefore \Delta E \Delta t = \Delta x \Delta p \geq \hbar / 2$$

即： $\boxed{\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}}$ 能量与时间不确定关系式

不确定关系式的理解

1. 用经典物理学量——动量、坐标来描写微观粒子行为时将会受到一定的限制 。

2. 不确定关系是微观粒子波粒二象性所决定的，不能理解为仪器的精度达不到。

3. 不确定关系指出了使用经典物理理论的限度.

问题？

1. 宏观粒子的动量及坐标能否同时确定？

例 $m = 10^{-2} kg$ 的乒乓球，其直径 $d = 5cm$

$v_x = 200 m \cdot s^{-1}$，若 $\Delta x = 10^{-6} m$，可以认为其位置是完全确定的。其动量是否完全确定呢？

$$\because \ m\Delta v_x = \frac{\hbar}{2\Delta x} = \frac{10^{-34}}{10^{-6}} = 10^{-28} kg \cdot m \cdot s^{-1}$$

$$<< m v_x = 2 kg \cdot m \cdot s^{-1}$$

所以坐标及动量可以同时确定

2. 微观粒子的动量及坐标是否永远不能同时确定？

例　一电子以速度 $v_x = 1.0\times10^{6}\,m\cdot s^{-1}$ 的速度穿过晶体。

$$\Delta x = d \approx 1\,\mathring{A}$$

$$\Delta v_x = \frac{\hbar}{2m\Delta x} = \frac{10^{-34}}{10^{-31}\times10^{-10}}\,m\cdot s^{-1}$$

$$= 10^{7}\,m\cdot s^{-1} > v_x = 10^{6}\,m\cdot s^{-1}$$

电子的动量是不确定的，应该用量子力学来处理。

结论：能否用经典方法来描述某一问题，关键在于**物理量**与**其不确定量**的**数量级**。

讨 论

1.设想一个观察电子运动轨迹的理想实验，电子的坐标和动量可同时准确测量吗？

2.光子和电子的波长相同，其动量是否相等？能量是否相等？

3. 实物粒子波粒二象性与光子波粒二象性的比较

15-3 薛定谔方程

一、波函数　概率密度

1. 波函数

量子力学假设：**粒子的状态用波函数 $\Psi(x, t)$ 描述。**

$\Psi(x, t)$：x 和 t 的复数函数

自由粒子不受力，其动量的大小和方向都保持不变

——自由粒子的动量取确定值

由德布罗意关系可知：**与作一维运动的自由粒子相联系的德布罗意波是单色平面波，波函数的形式与经典平面波的波函数有一定联系。**

单色平面简谐波波动方程

$$y(x,t) = A\cos 2\pi(\nu t - x/\lambda)$$

$$\underline{y(x,t)} = \underline{A}\, e^{-i2\pi(\nu t - x/\lambda)}$$ 只 取 实 部

$\psi(x,t)$ ψ_0 区别于经典波动

$$\psi(x,t) = \psi_0 e^{-i2\pi(\nu t - x/\lambda)}$$

$$\lambda = h/p$$

$$\nu = E/h$$

$$\boxed{\psi(x,t) = \psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)}}$$

其中 $\hbar = \dfrac{h}{2\pi}$

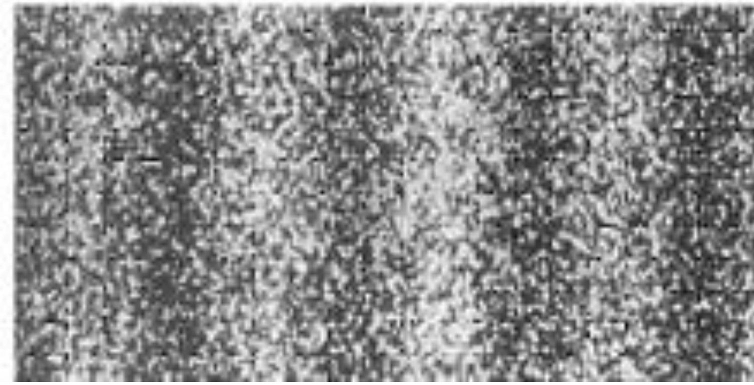
自由粒子的物质波波函数

$$\psi(x,t)=\psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et-Px)}$$

$$\psi(\vec{r},t)=\psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et-\vec{p}\bullet\vec{r})}$$

2.概率密度

波函数的统计诠释（波恩Born）



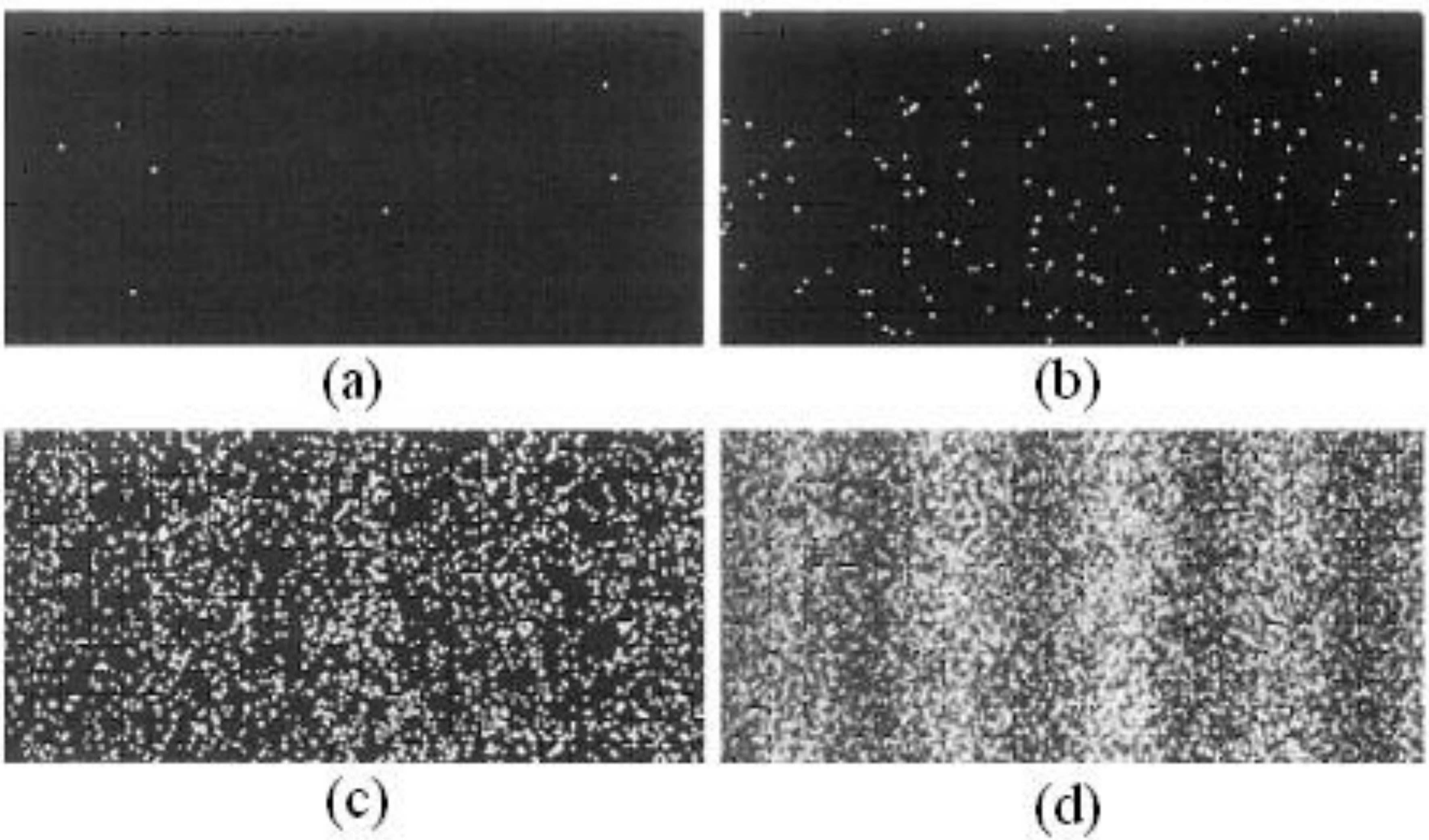
ψ代表什么？看电子的双缝衍射

1）大量电子的一次性行为:

	粒子的观点	波动的观点
极大值	较多电子到达	波强度大，Ψ_0^2或$\|\Psi\|^2$大
极小值	较少电子到达	波强度小，Ψ_0^2或$\|\Psi\|^2$小
中间值	介于二者之间	波强介于二者之间

统一地看：粒子出现的几率正比于 Ψ_0^2或$|\Psi|^2$

电子双路（双缝）干涉实验



显示粒子性；干涉条纹，相干叠加，显示波动性。

2）一个粒子多次重复性行为

	粒子的观点	波动的观点
极大值	较多电子到达	波强度大， Ψ_0^2 或 $\lvert\Psi\rvert^2$ 大
极小值	较少电子到达	波强度小， Ψ_0^2 或 $\lvert\Psi\rvert^2$ 小
中间值	介于二者之间	波强介于二者之间

统一地看：粒子出现的几率正比于 Ψ_0^2 或 $\lvert\Psi\rvert^2$

结论：某时刻空间某体元dv中出现粒子的几率正比于该地点波函数模的平方和体积元体积：

$$dW \propto |\Psi|^2, \propto dV$$

通常比例系数取1:

$$dW = |\Psi|^2 dV = \Psi^* \Psi dV$$

(Ψ^*为Ψ共轭复数)

则波函数**模的平方**表征了t时刻，在空间(x,y,z)处出现粒子的**概率密度**

$$w = \frac{dW}{dV} = |\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$$

Central South University

物质波与经典波的本质区别

1)物质波是复函数，本身无具体的物理意义，一般是不可测量的。

$|\Psi|^2 = \Psi \cdot \Psi^*$ 可测量，具有物理意义

经典波的波函数是实数，具有物理意义，可测量。

2)物质波是概率波。 Ψ 等价 $C\Psi$

对于经典波振幅 $A \rightarrow CA$

能量 $E \rightarrow C^2E$

3. 波函数的标准化条件与归一化条件

1）波函数具有有限性　$W = \iiint_V \Psi\Psi^* dV \le 1$

$\therefore \Psi(\vec{r}.t)$ 在空间是有限函数

2）波函数是连续的

即在$\vec{r}$处的几率密度$w(\vec{r})$与$\vec{r}+d\vec{r}$处

几率密度$w(\vec{r}+d\vec{r})$只差一微量

波函数的标准条件：单值、有限和连续

3）波函数是单值的

粒子在空间出现的几率只可能是一个值

4）满足归一化条件　（Normalization）

$$W = \iiint_{-\infty\to\infty} \Psi^* \Psi dV = 1$$ （归一化条件）

因为粒子在全空间出现是必然事件

微观粒子遵循的是统计规律，而不是经典的决定性规律。

牛顿说：只要给出了初始条件，下一时刻粒子的轨迹是已知的，决定性的。

牛顿，I.

量子力学说：波函数不给出粒子在什么时刻一定到达某点，只给出到达各点的统计分布；即只知道$|\Psi|^2$大的地方粒子出现的可能性大，$|\Psi|^2$小的地方几率小。一个粒子下一时刻出现在什么地方，走什么路径是不知道的（非决定性的）

Central South University

例：求波函数归一化常数和概率密度。

$$\Psi(x)=\begin{cases}0 & (x\le 0, x\ge a)\\ Ae^{-\frac{i}{\hbar}Et}\sin\frac{\pi}{a}x & (0<x<a)\end{cases}$$

解：利用归一化条件

$$\int_{-\infty}^{+\infty}|\Psi(x)|^2dx=\int_0^a A^2\sin^2\frac{\pi x}{a}dx=\frac{A^2a}{2}=1 \qquad A=\sqrt{\frac{2}{a}}$$

$$w=|\Psi|^2=\begin{cases}0 & (x\le 0, x\ge a)\\ \frac{2}{a}\sin^2\frac{\pi x}{a} & (0<x<a)\end{cases}$$

例 设粒子处于由下面波函数描述的状态

$$\Phi(x)=\begin{cases}\cos\dfrac{\pi x}{a}, & |x|<\dfrac{a}{2}\\[2ex] 0, & |x|\geq\dfrac{a}{2}\end{cases}$$

求粒子在 x 轴上分布的概率密度。

解 把波函数归一化，归一化因子：

$$C=\frac{1}{\sqrt{\int_{-\infty}^{\infty}\left|\Phi(x)\right|^{2}\mathrm{d}x}}=\frac{1}{\sqrt{\int_{-a/2}^{a/2}\cos^{2}\frac{\pi x}{a}\mathrm{d}x}}=\sqrt{\frac{2}{a}}$$

归一化的波函数：

$$\Psi(x)=\begin{cases}\sqrt{\dfrac{2}{a}}\cos\dfrac{\pi x}{a}, & |x|<\dfrac{a}{2}\\[2ex] 0, & |x|\geq\dfrac{a}{2}\end{cases}$$

粒子在 x 轴上分布的概率密度：

$$W(x)=\left|\Psi(x)\right|^2=\begin{cases}\dfrac{2}{a}\cos^2\dfrac{\pi x}{a}, & |x|<\dfrac{a}{2}\\ 0, & |x|\geq\dfrac{a}{2}\end{cases}$$

虽然波函数本身测不到、看不见，是一个很抽象的概念，但是它的模方给我们展示了粒子在空间分布的图像

——粒子坐标的取值情况

二、薛定谔方程

1. 薛定谔方程

一维自由粒子的波函数

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

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2}\Psi \qquad \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}E\Psi$$

对于非相对论粒子 $E = p^2/2m$

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

这就是一维自由粒子（含时间）薛定谔方程

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2}\Psi \qquad \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \Psi$$

在外力场中粒子的总能量为：$E = \frac{1}{2m} p^2 + U(x,t)$

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

<u>一维薛定谔方程</u>

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U\Psi}$$

<u>三维薛定谔方程</u>

拉普拉斯算符

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

哈密顿量算符

$$\boxed{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(x,y,z,t)}$$

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

2. 定态薛定谔方程

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

如势能函数不是时间的函数

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(x,y,z)$$

用分离变量法将波函数写为:

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

代入薛定谔方程得:

$$\underline{\frac{1}{\psi}\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U\psi\right]} = \underline{i\hbar\frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial t}} = E$$

只是空间坐标的函数　只是时间的函数

$$\frac{1}{\psi}\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U\psi\right] = i\hbar\frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial t} = E$$

$$f(t) = ke^{-\frac{i}{\hbar}Et} \qquad \Psi(x,y,z,t) = \psi(x,y,z)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

粒子在空间出现的几率密度

$$|\Psi(x,y,z,t)|^2 = |\psi(x,y,z)|^2\left|e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\right|^2 = |\psi(x,y,z)|^2$$

几率密度与时间无关，波函数描述的是定态

$$\boxed{\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U\psi = E\psi}$$

定态薛定谔方程

ψ – 定 态 波 函 数

1933诺贝尔物理学奖

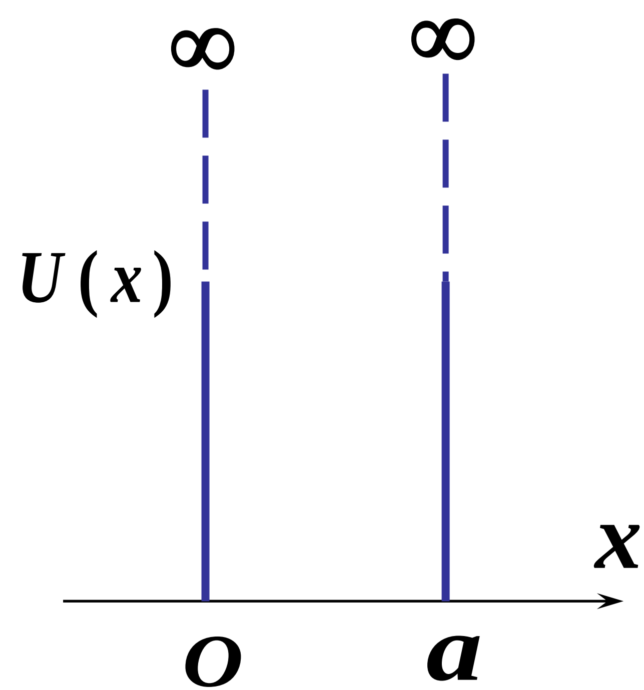
薛定谔

三、一维无限深势阱

质量为m的粒子在外力场中作一维运动

势能函数为:

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



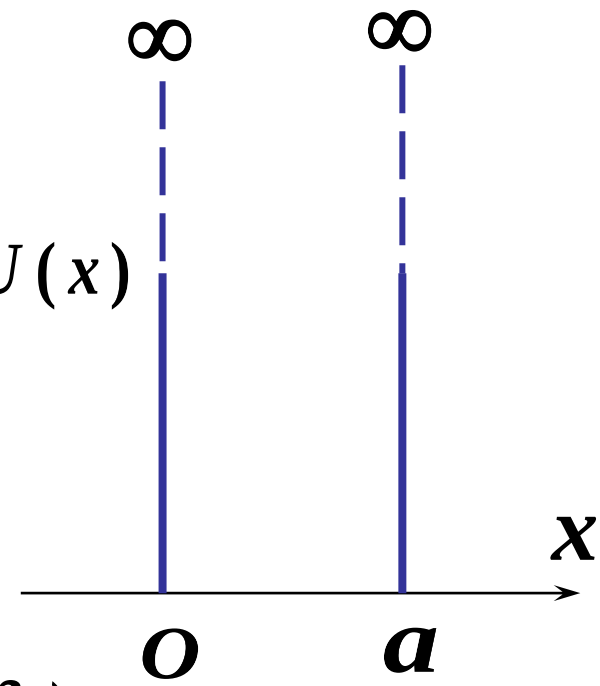
当 $x<0$和 $x>a$ 时,

$$\Psi(x)=0$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \qquad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\Psi = 0 \quad (0 < x < a)$$

令 $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ $\quad \frac{d^2\Psi}{dx^2} + k^2\Psi = 0$



方程的通解为:$\Psi(x) = A\sin(kx + \delta)$

由边界条件 $\Psi(0) = 0 \quad \Psi(a) = 0$

$$A\sin\delta = 0 \quad \Rightarrow \delta = 0$$

$$A\sin ka = 0 \qquad k_n = \frac{n\pi}{a} \quad n = 1,2,\cdots$$

$$k = \sqrt{2mE/\hbar^2} \qquad k_n = \frac{n\pi}{a} \qquad n = 1, 2, \cdots$$

粒子的能量 $$\boxed{E_n = \left(\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}\right)n^2 \qquad n = 1, 2, 3\cdots}$$

$$\Psi(x) = A\sin(kx+\delta) = A\sin\frac{n\pi}{a}x$$

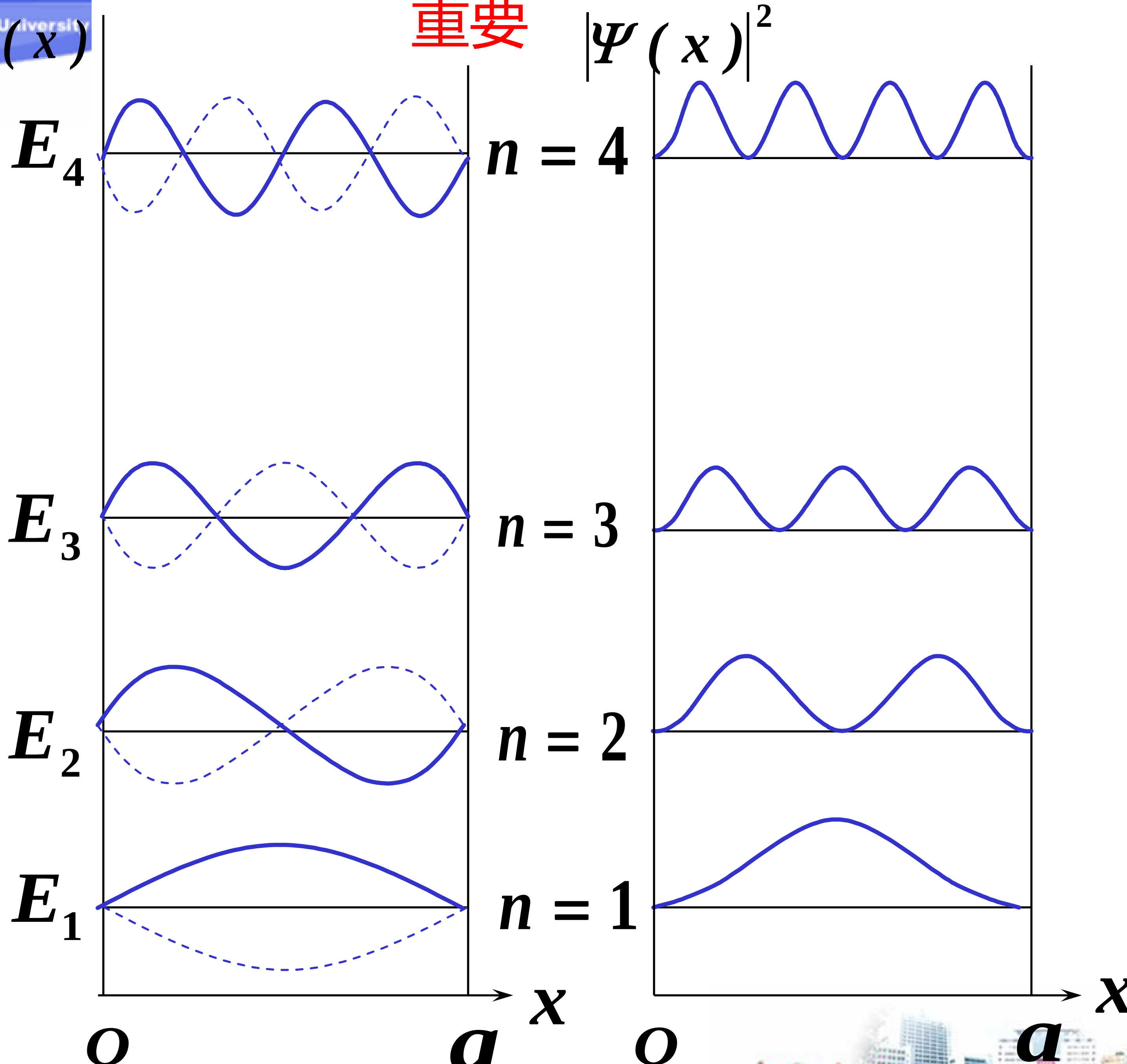
$$\int_{-\infty}^{+\infty}|\Psi(x)|^2 dx = \int_0^a A^2\sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right)dx = A^2\frac{a}{2} = 1$$

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

$$\boxed{\Psi_n(x) = \begin{cases} 0 & (x \le 0, x \ge a) \\ \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) & (0 \le x \le a) \end{cases}}$$

重要

一维无限深势阱中的粒子

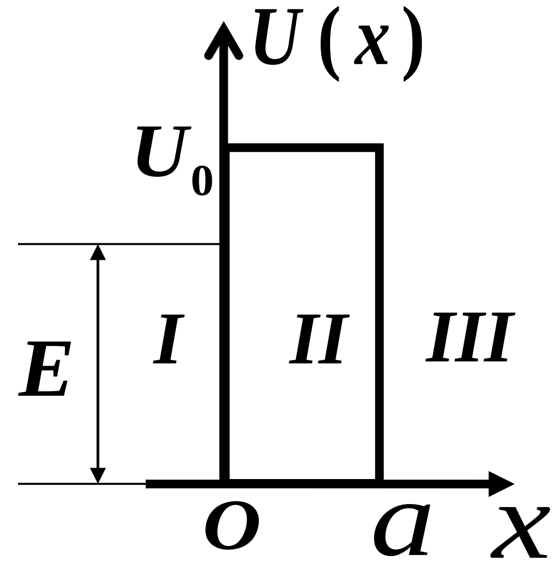


四、一维势垒、隧道效应

一维方势垒是指粒子受到势能为

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

的作用，称为一维方势垒。



$$E<U_0$$

$$\frac{d^2\Psi_1}{dx^2}+k_1^2\Psi_1=0\quad (x<0)\qquad k_1^2=k_3^2=\frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$\frac{d^2\Psi_2}{dx^2}-k_2^2\Psi_2=0\quad (0\le x\le a)\qquad k_2^2=\frac{2m(U_0-E)}{\hbar^2}$$

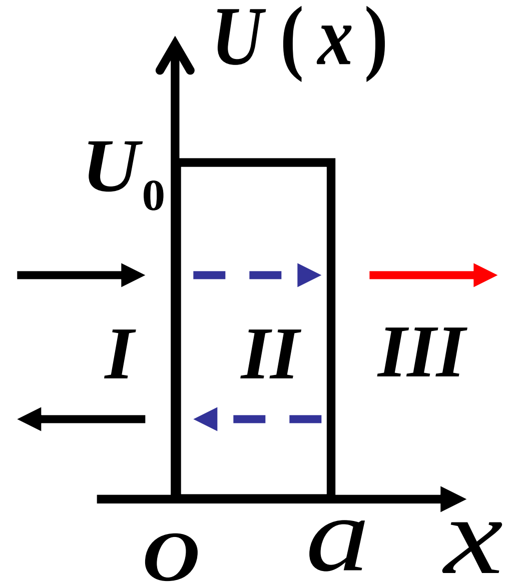
$$\frac{d^2\Psi_3}{dx^2}+k_3^2\Psi_3=0\quad (x>a)$$

$$\Psi_1 = Ae^{ik_1x} + A'e^{-ik_1x}$$

入射波　反射波

$$\Psi_2 = Be^{k_2x} + B'e^{-k_2x}$$

$$\Psi_3 = Ce^{ik_1x}$$　透射波

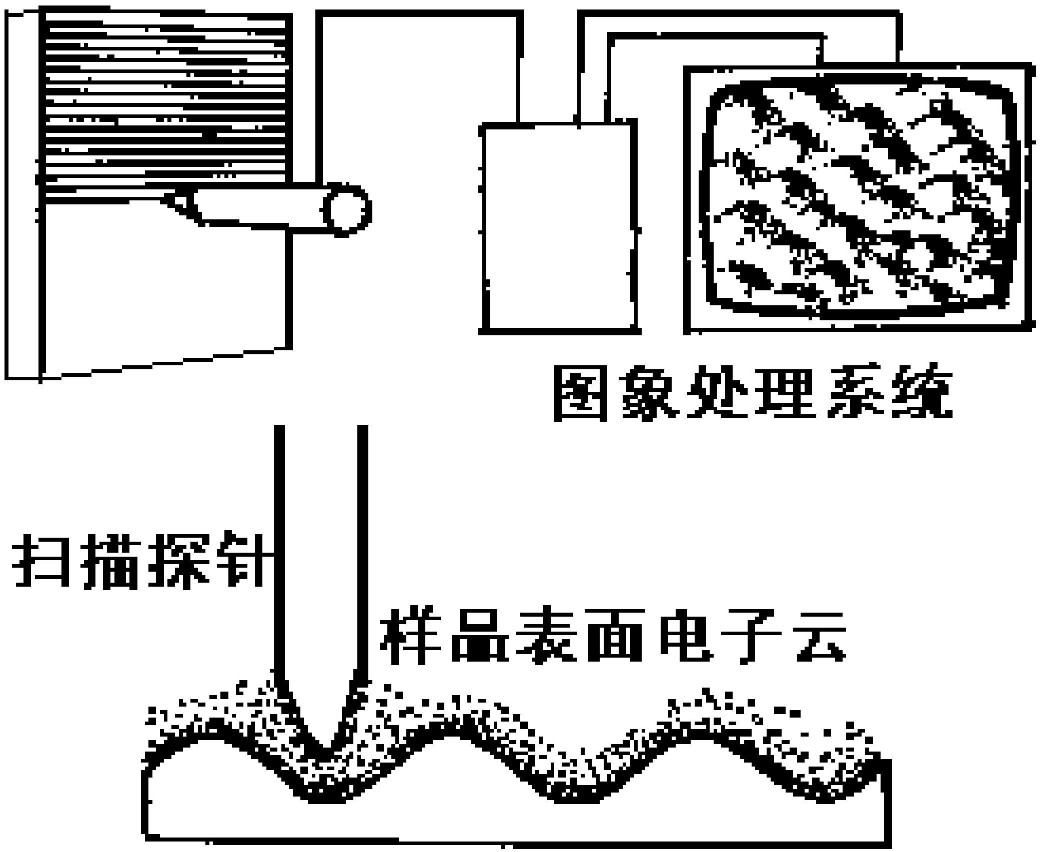


透射系数 $T = \dfrac{C^2}{A^2} \propto e^{-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(U_0-E)}}$

当U_0 -E=5eV 时，势垒的宽度约50nm 以上时，透射系数会小六个数量级以上。隧道效应在实际上已经没有意义了。量子概念过渡到经典了。

扫描隧道显微镜*STM* (*Scanning tunneling microscopy*)

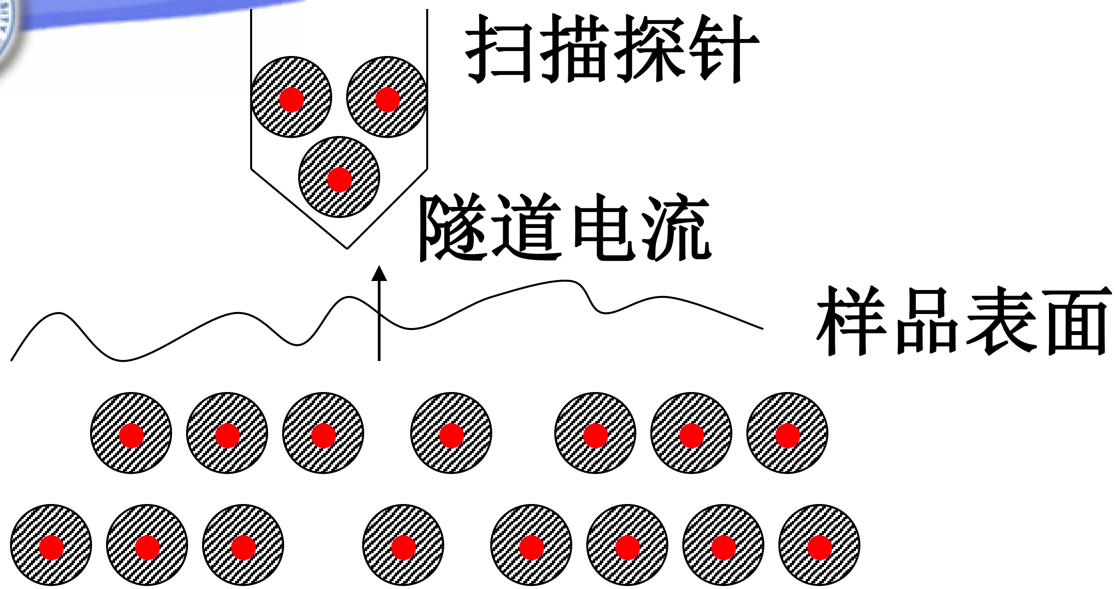
原理： 电子穿过金属表面的势垒形成隧道电流

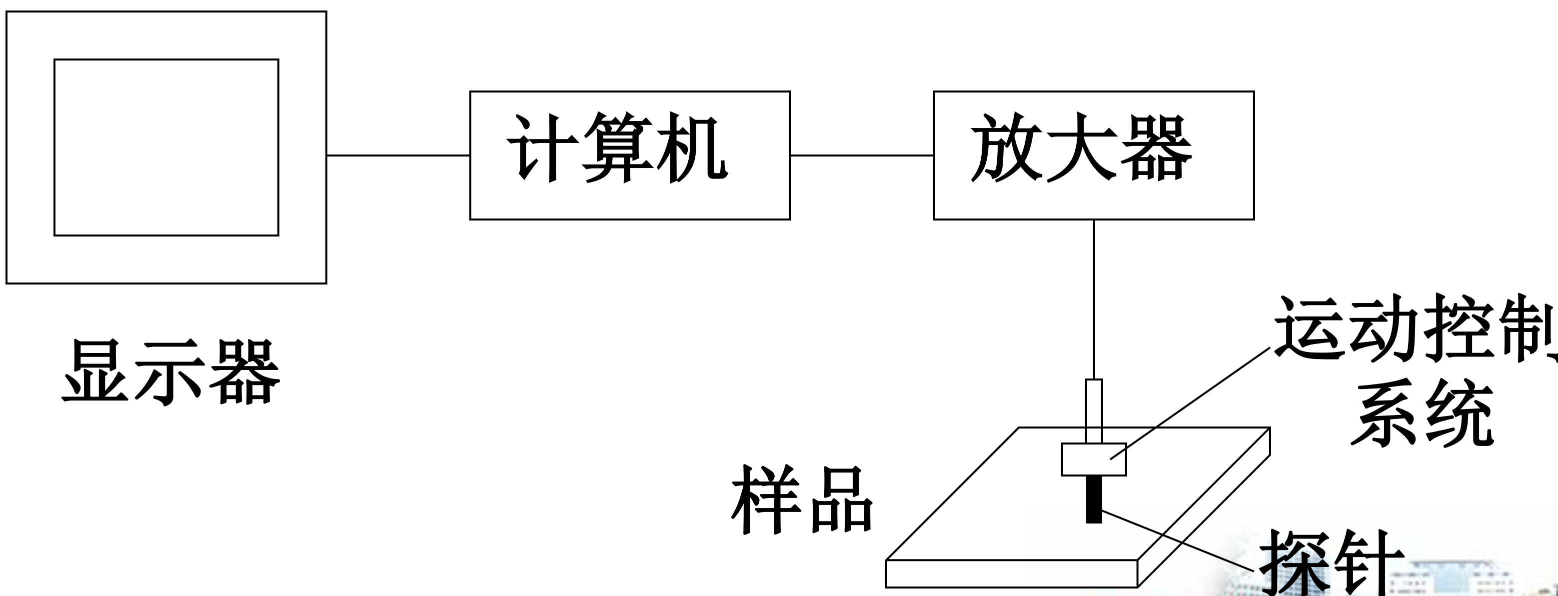


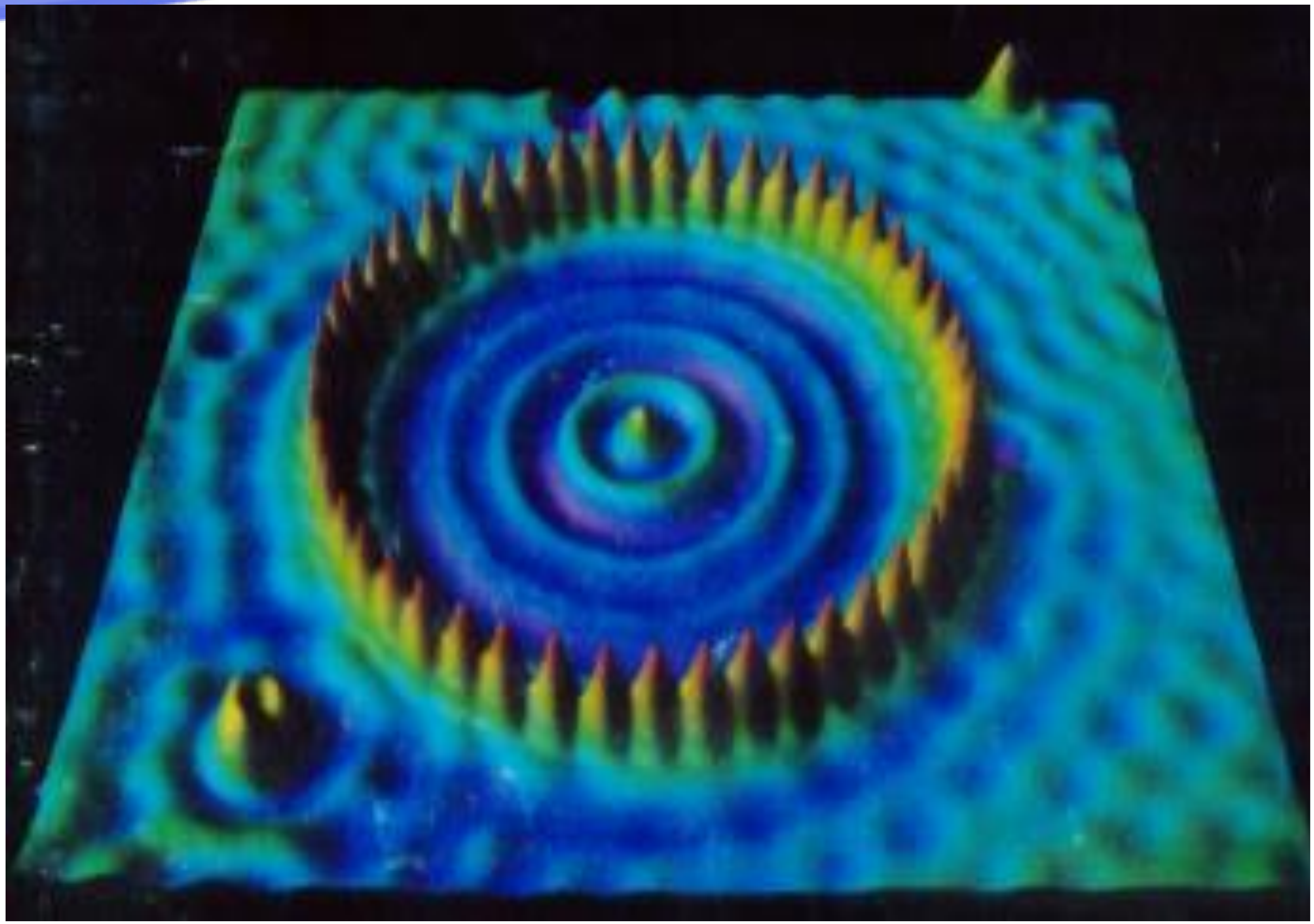
隧道电流I与样品和针尖间距离a的关系

$$I \propto U_b e^{-A\sqrt{\varphi}a}$$

扫描隧道显微镜示意图







48个*Fe*原子形成“量子围栏”，围栏中的电子形成驻波.

五、一维谐振子

粒子的势能函数

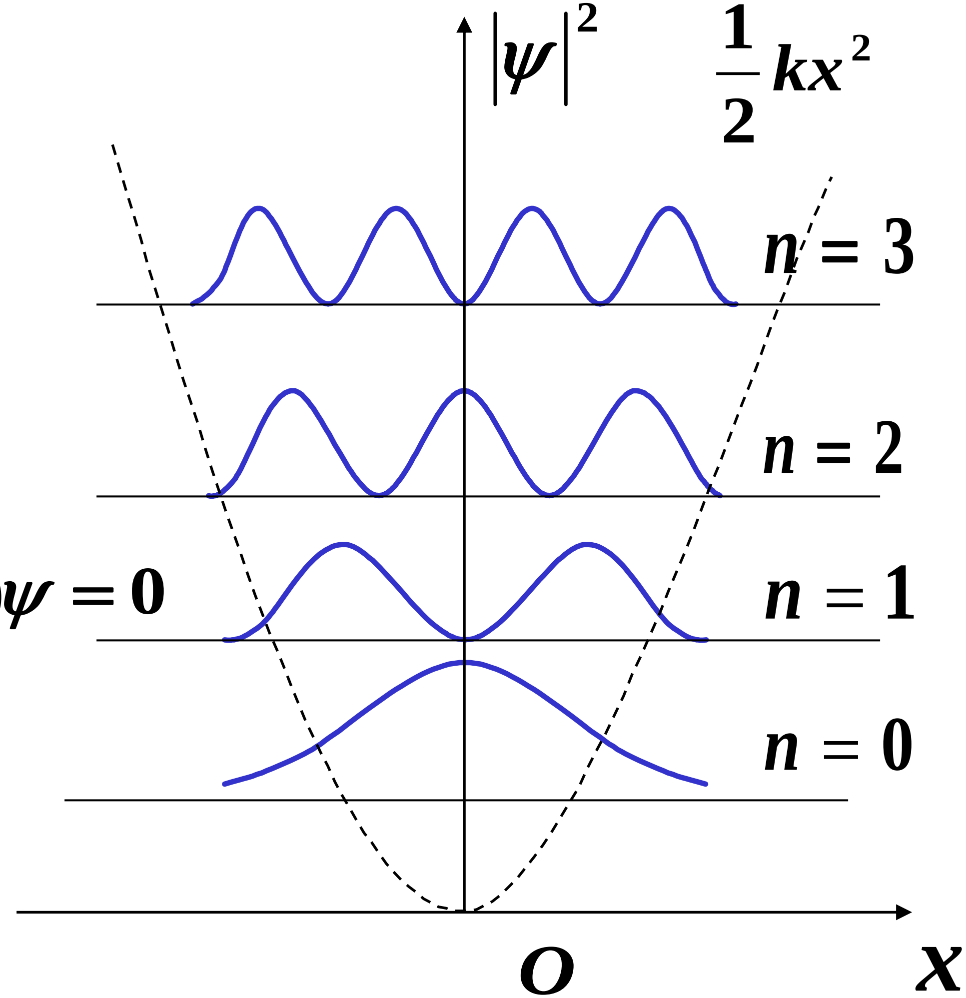
$$U=\frac{1}{2}kx^2=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

薛定谔方程

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

$$E=(n+\frac{1}{2})h\nu$$

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



15-4 氢原子的量子理论

一、氢原子的薛定谔方程

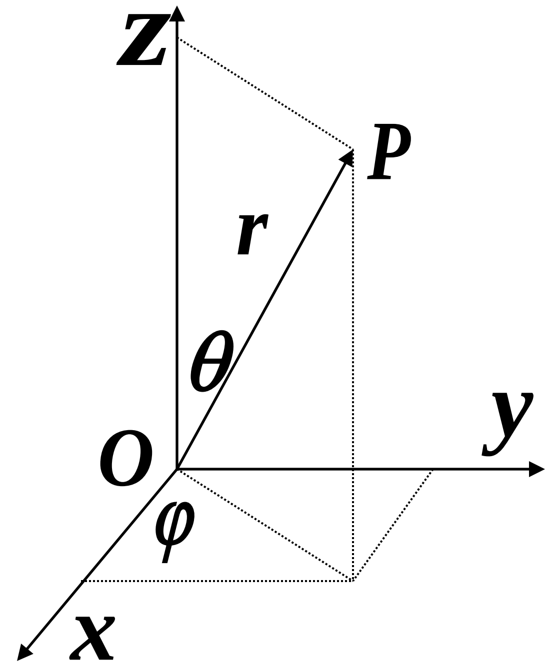
氢原子由一个质子和一个电子组成，质子质量是电子质量的1837倍，可近似认为质子静止，电子受质子库仑电场作用而绕核运动。

电子势能函数 $U(r)=-\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{e^2}{r}$

电子的定态薛定谔方程为

$$\nabla^2\psi+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}\right)\psi=0$$

由于氢原子中心力场是球对称的，采用球坐标处理。



$$x = r\sin\theta\cos\varphi \qquad y = r\sin\theta\sin\varphi$$

$$z = r\cos\theta$$

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

定态薛定谔方程为：

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

角动量平方算符在球坐标系中可表为

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

$$= -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right.$$

哈密顿算符可改为：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}$$

其定态薛定谔方程为：

$$[-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}]\psi(r,\theta,\varphi) = E\psi(r,\theta,\varphi)$$

径向动能

离心势能

库仑势能

用分离变量求解，令 $\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y(\theta,\varphi)$

代入方程可得：

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}(r^2\frac{dR}{dr})+\frac{2mr^2}{\hbar^2}[E+\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}]=\frac{\hat{L}^2Y}{\hbar^2Y}=\lambda$$

λ为常数，上式可分解为两个方程：

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}(r^2\frac{dR}{dr})+[\frac{2m}{\hbar^2}(E+\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r})-\frac{\lambda}{r^2}]R=0$$

径向方程

$$\hat{L}^2Y=\lambda\hbar^2Y$$

求解角动量平方算符 $\hat{L}^2$

的本征方程可得本征函数 $Y(\theta,\varphi)$ 为球谐函数.

$$Y(\theta,\varphi)=Y_{lm}(\theta,\varphi)\quad l=0,1,2,3,\cdots;m=l,l-1,\cdots,-l$$

本征值 $\lambda\hbar^2=l(l+1)\hbar^2$

径向方程可写为：

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{d}{dr}(r^2\frac{dR}{dr})+[\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}]R=ER$$

径向方程可用级数法求解。

若$E>0$,能量连续分布，自由电子情形；

但$E<0$,（束缚态），只有当

$$E=-\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2n^2h^2}(n=1,2,3,\cdots,\text{且}n\geq l+1)$$

方程才有满足波函数标准条件的解，解依赖于常数 **n** 和 **l**，记作$R_{nl}(r)$,氢原子波函数为：

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

波函数满足正交归一条件，即：

$$\iiint |\psi|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = 1$$

或 $$\int_0^{\infty} R(r) r^2 dr = 1$$

$$\iint Y^2(\theta,\varphi) \sin\theta d\theta d\varphi = 1$$

结论：氢原子只能处在一些分立的状态，用主量子数，角量子数，磁量子数来描述, 取值如下

主量子数 $n = 1,2,3,\cdots\cdots;$

角量子数 $l = 0,1,2,\cdots\cdots,(n-1);$

磁量子数 $m_l = 0,\pm 1,\pm 2,\cdots\cdots,\pm l.$

量子数的意义：

1. 主量子数*n*

主量子数决定着氢原子的能量，*E*与*n*的依赖关系与波尔理论相同。

2. 角量子数*l*

角动量有确定值，为

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

角动量是量子化的，叫轨道角动量。习惯用小写字母表示电子具有某一轨道角动量的量子态，

$$l=0,1,2,3,4,5,6,\cdots\cdots.$$

记 号$s,p,d,f,g,h,i,\cdots\cdots.$

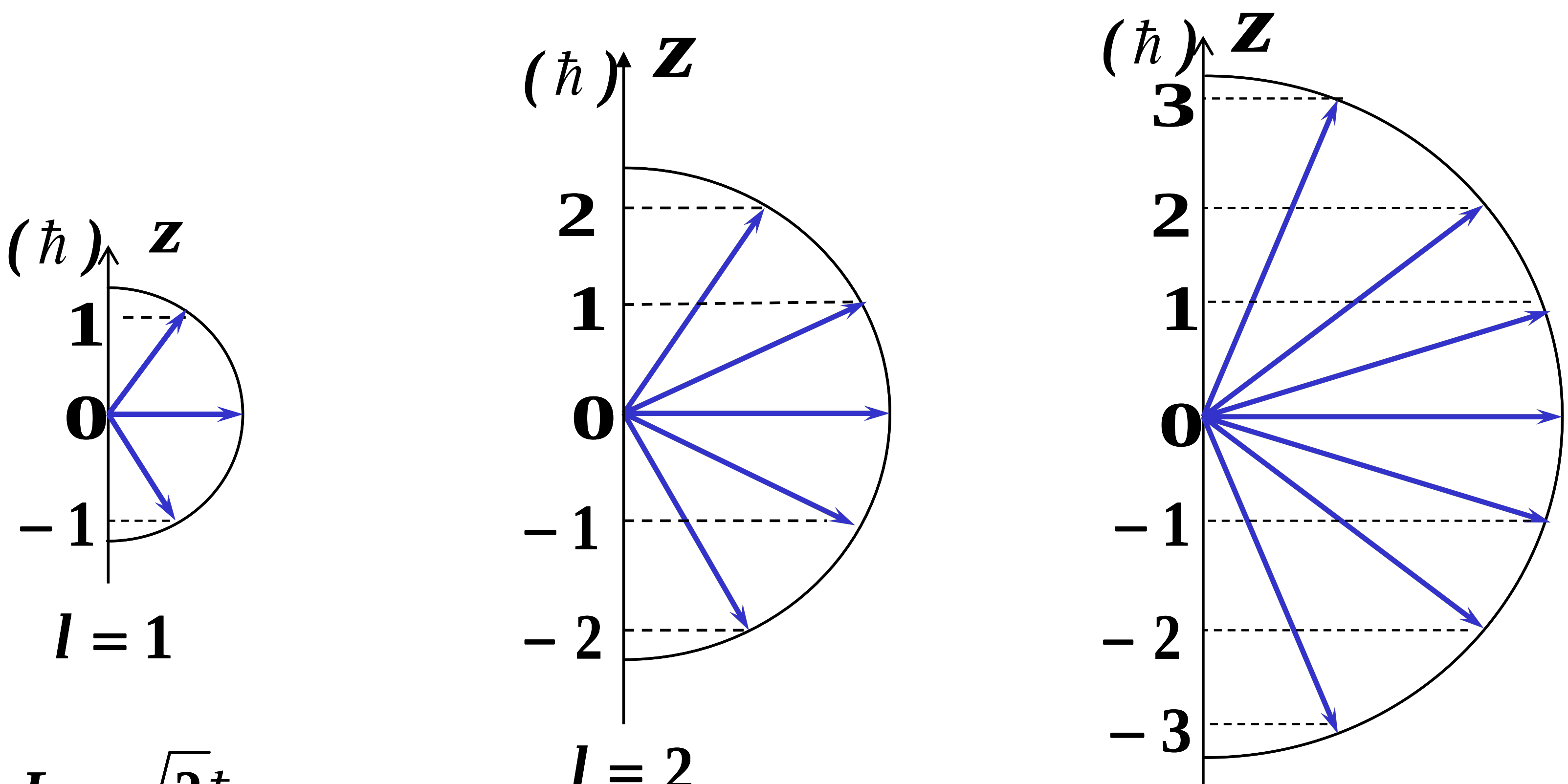
3. 磁量子数m_l

由波函数 $R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 描写的定态，不但具有确定的能量和角动量的大小，而且具有确定的L_z(角动量在轴方向的分量)

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

角动量的分量也只能取分立值。

空间量子化示意图



$l = 1$ $\quad$ $L = \sqrt{2}\hbar$

$l = 2$ $\quad$ $L = \sqrt{6}\hbar$

$l = 3$ $\quad$ $L = \sqrt{12}\hbar$

二、电子的概率分布和电子云

按波函数的几率解释可求出氢原子中电子出现在体积元r-$r+dr$, θ- $\theta+d\theta$, φ- $\varphi+d\varphi$的概率为$|R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2 r^2\sin\theta drd\theta d\varphi$, 对$\theta,\varphi$积分可求出与原子核距离为r,厚度为dr的球壳内电子出现的概率为

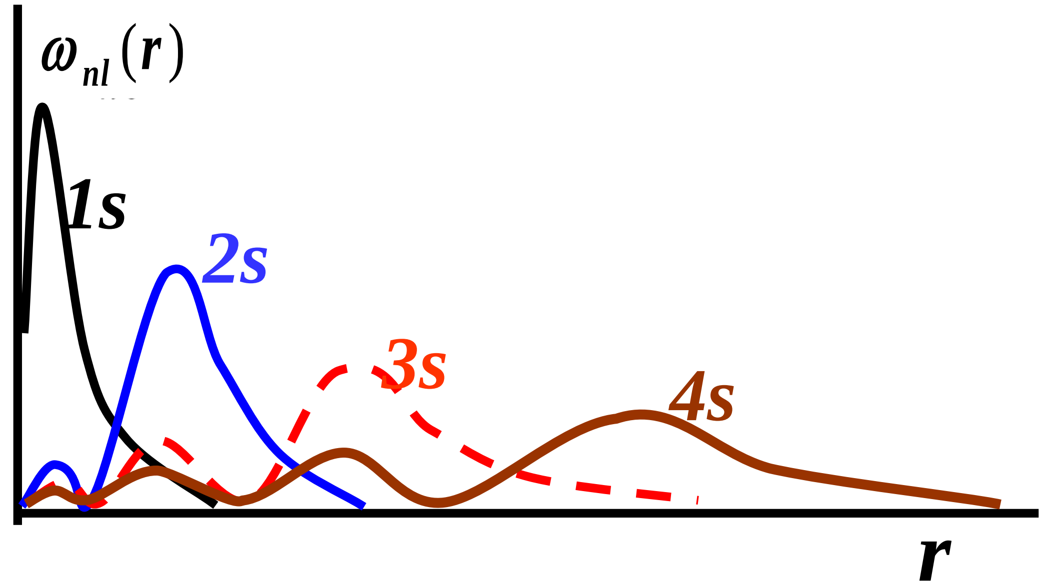
$$\omega_{nl}(r)dr=\left|R_{nl}(r)\right|^2 r^2dr\iint\left|Y_{lm}(\theta,\varphi)\right|^2\sin\theta d\theta d\varphi$$

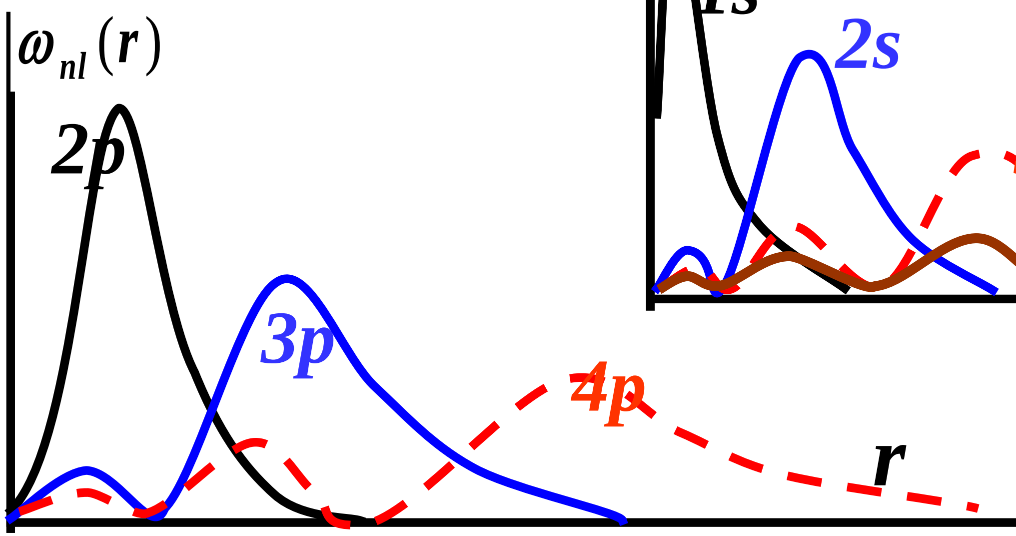
$$=\left|R_{nl}(r)\right|^2 r^2dr \quad \text{电子径向几率分布}$$

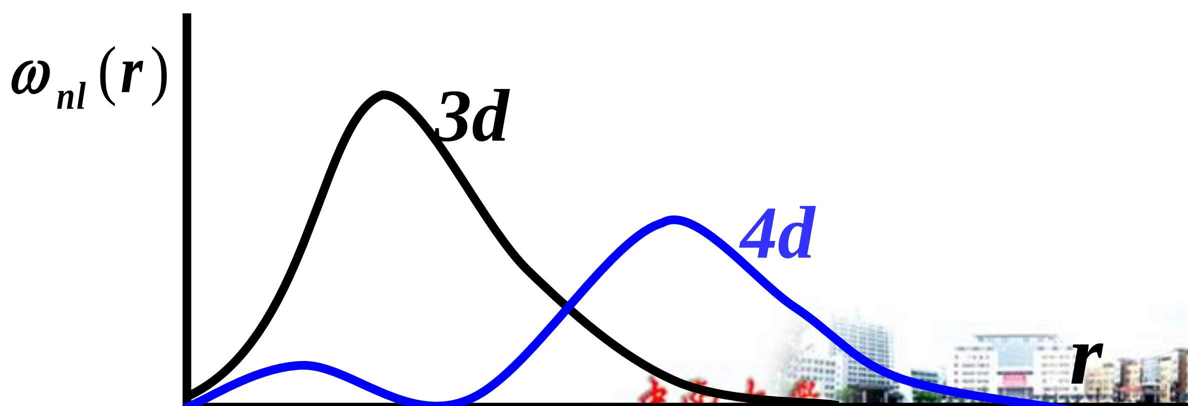
同理，对r积分，考虑径向函数的归一化条件，可得电子角向几率分布

$$\omega_{lm}(\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi=\left|Y_{l,m}(\theta,\varphi)\right|^2\sin\theta d\theta d\varphi$$

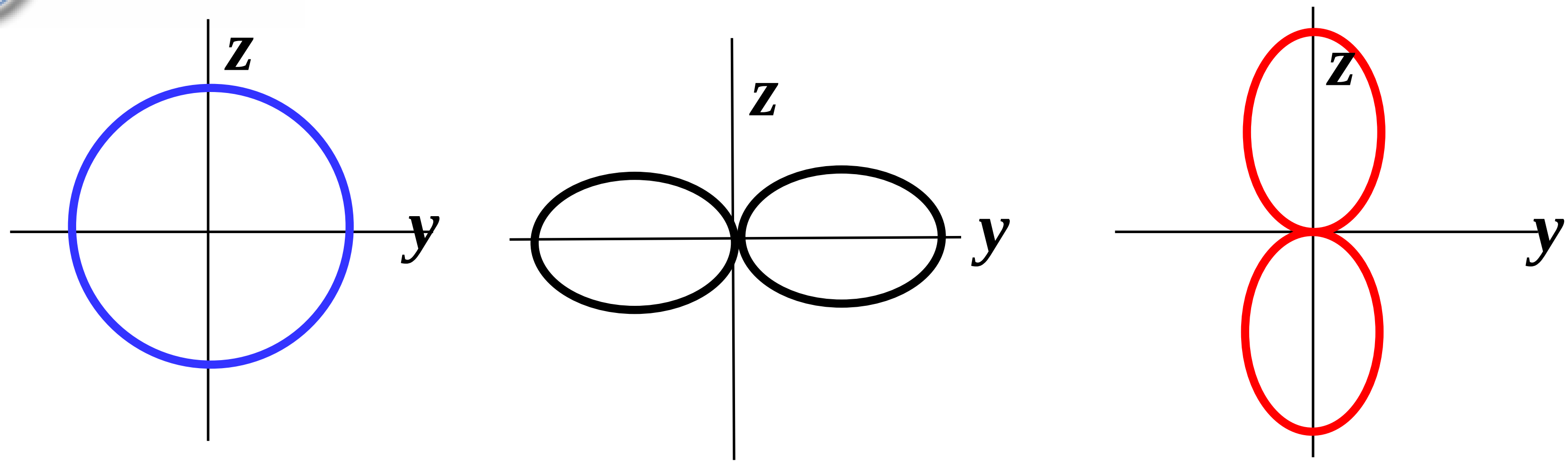
氢原子中电子的径向几率分布







氢原子中电子的角向几率分布



$l=0$

$m=0$

$l=1$

$m=\pm1$

$l=1$

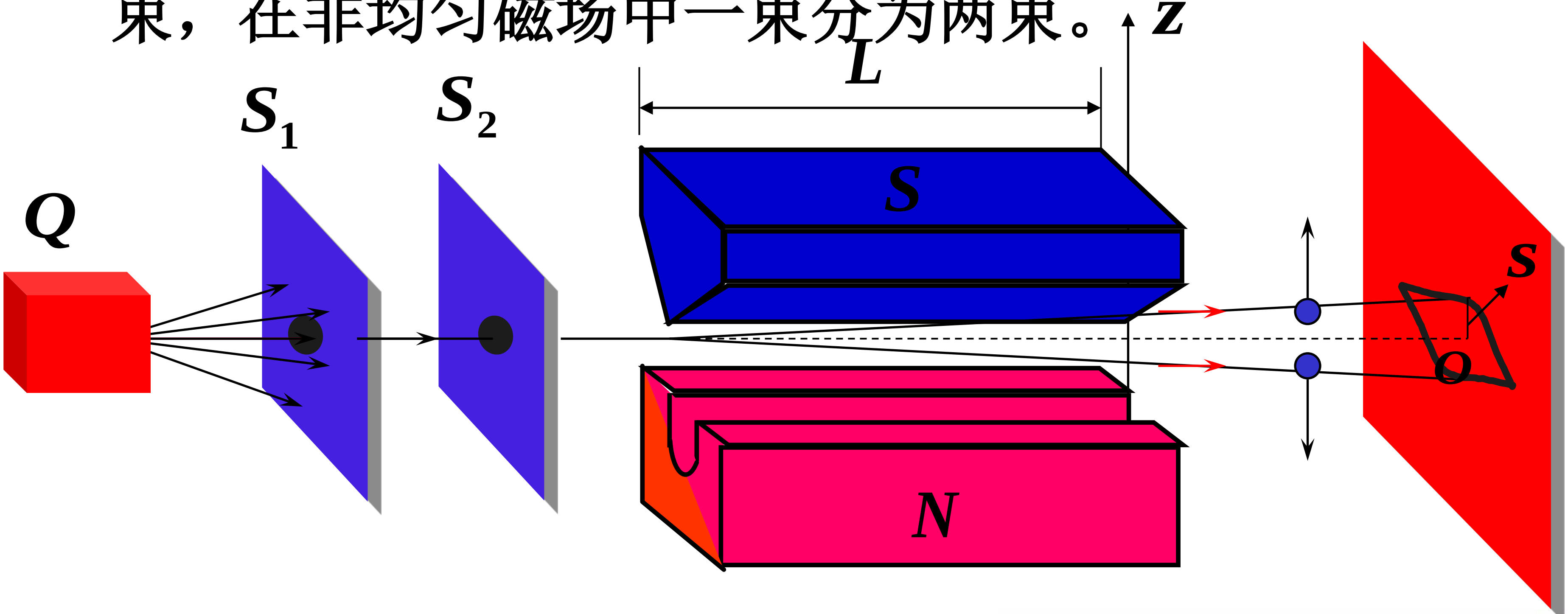
$m=0$

原子中的电子不是按轨道运动,而是以一定的概率密度分布于核周围空间,称之为电子云。

15-5 多电子原子中的电子分布

一、电子自旋，自旋量子数

1921年，斯特恩（*O.Stern*）和盖拉赫（*W.Gerlach*）发现一些处于*S* 态的原子射线束，在非均匀磁场中一束分为两束。



***1925*年，乌仑贝克 *(G.E.Uhlenbeck)*和高德斯密特*(S.A.Goudsmit)*提出：**

除轨道运动外，电子还存在一种自旋运动。

电子具有自旋角动量和相应的自旋磁矩。

自旋角动量

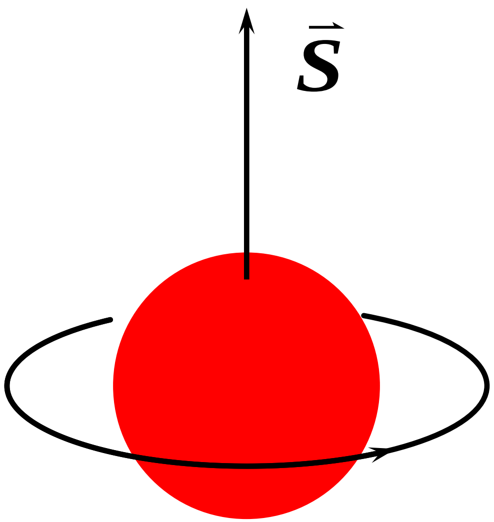
$$S=\sqrt{s(s+1)}\hbar \quad s\text{称为自旋量子数} s=\frac{1}{2} \quad S=\frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$$

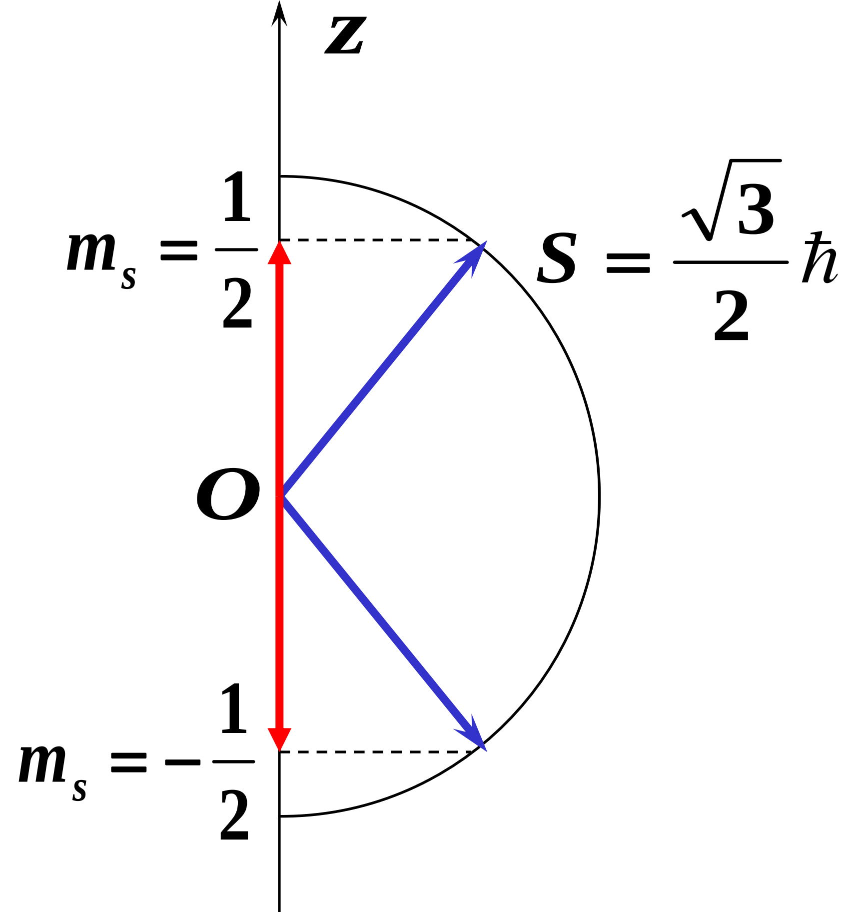
自旋角动量的空间取向是量子化的，

在外磁场方向投影 $S_z=m_s\hbar$

m_s称为自旋磁量子数$m_s=\pm\frac{1}{2}$

电子自旋及空间量子化





“自旋”不是宏观物体的“自转”

只能说电子自旋是电子的一种内部运动

二、多电子原子系统

多电子的原子中电子的运动状态用(n ,l ,m_l ,m_s)四个量子数表征：

1. 主量子数*n*，可取n=1,2,3,4,…

决定原子中电子能量的主要部分。

2. 角量子数*l*，可取l=0,1,2,…(n-1)

确定电子轨道角动量的值。

l	0	1	2	3	4	5	6	7	8
记号	*s*	*p*	*d*	*f*	*g*	*h*	*i*	*k*	*l*

*nl*表示电子态　　如 *1s*　*2p*

Central South University

3. 磁量子数m_l，可取$m_l=0,\pm 1,\pm 2,\ldots \pm l$

决定电子轨道角动量在外磁场方向的分量。

4. 自旋磁量子数m_s，只取$m_s=\pm 1/2$

确定电子自旋角动量在外磁场方向的分量。

“原子内电子按一定壳层排列”

主量子数n相同的电子组成一个主壳层。

$n=1,2,3,4,\ldots$,的壳层依次叫$K,L,M,N,\ldots$壳层。

每一壳层上，对应$l=0,1,2,3,\ldots$可分成$s,p,d,f\ldots$分壳层。

（1）泡利(*W.Pauli*)不相容原理

在同一原子中，不可能有两个或两个以上的电子具有完全相同的四个量子数（即处于完全相同的状态）。

各壳层所可能有的最多电子数:

当n给定，l 的可取值为$0,1,2,\ldots,n-1$共n个;

当l给定，m_l的可取值为$0,\pm1,\pm2,\ldots,\pm l$共$2l+1$个;

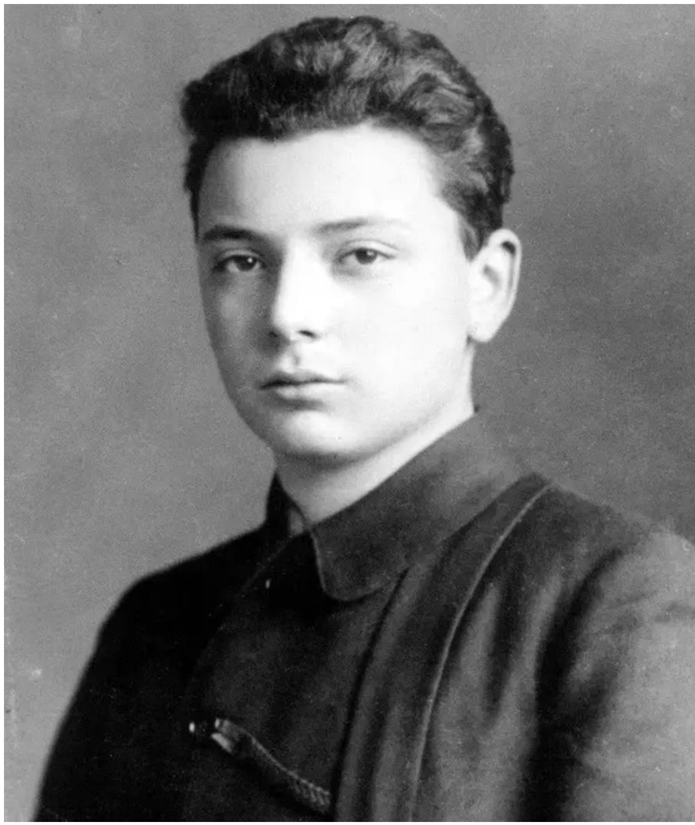
当n,l,m_l 给定，m_s的可取值为$\pm1/2$共2个.

给定主量子数为n的壳层上，可能有的最多电子数为:

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

1945诺贝尔物理学奖

泡利



A. PICCARD E. HENRIOT P. EHRENFEST Ed. HERZEN Th. DE DONDER E. SCHRÖDINGER E. VERSCHAFFELT W. PAULI W. HEISENBERG R.H. FOWLER L. BRILLOUIN

P. DEBYE M. KNUDSEN W.L. BRAGG H.A. KRAMERS P.A.M. DIRAC A.H. COMPTON L. de BROGLIE M. BORN N. BOHR

I. LANGMUIR M. PLANCK Mme CURIE H.A. LORENTZ A. EINSTEIN P. LANGEVIN Ch.E. GUYE C.T.R. WILSON O.W. RICHARDSON

Absents : Sir W.H. BRAGG, H. DESLANDRES et E. VAN AUBEL

COLOR BY PASTINCOLOR.COM

原子壳层和分壳层中最多可能容纳的电子数

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

（2）能量最小原理

原子系统处于正常态时，每个电子总是尽先占据能量最低的能级。

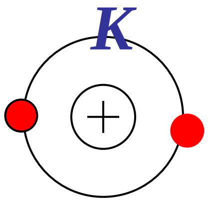
$$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow \underline{4s \rightarrow 3d} \rightarrow 4p$$

$$\rightarrow \underline{5s \rightarrow 4d} \rightarrow 5p \rightarrow \underline{6s \rightarrow 4f \rightarrow 5d} \rightarrow 6p$$

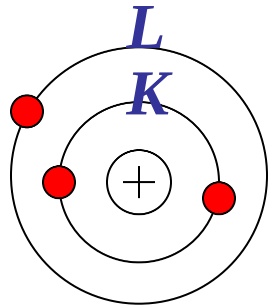
$$\rightarrow \underline{7s \rightarrow 5f \rightarrow 6d}$$

$(n + 0.7l)$越大，能级越高

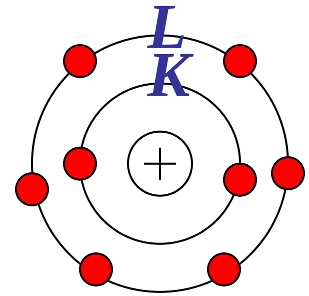
$4s$和$3d$比较　$(4 + 0.7 \times 0) < (3 + 0.7 \times 2)$



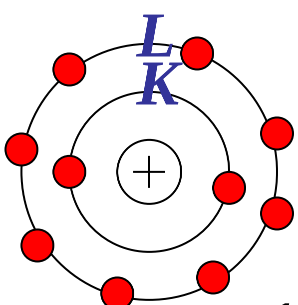
2 He



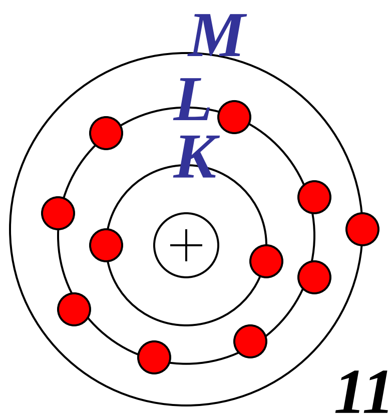
3 Li



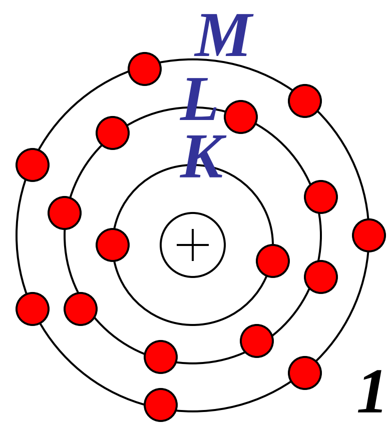
8 O



10 Ne



11 Na



17 Cl

总结回顾

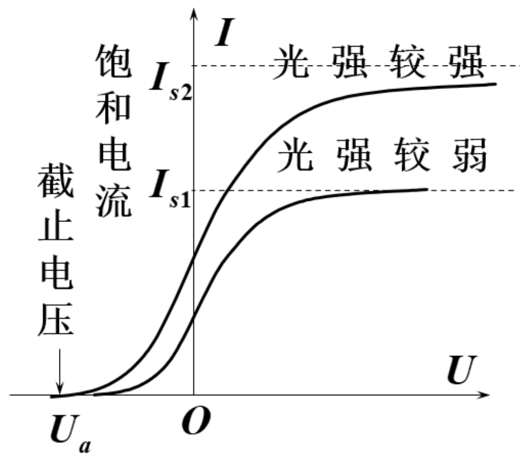
黑体辐射

黑体定义（无反射）

斯忒藩—玻尔兹曼定律 $M(T)=\sigma T^4$ 辐射出射度

维恩位移定律 $\lambda_m T = b$

光电效应



$h\nu=\frac{1}{2}m\upsilon^2+W$ 爱因斯坦光电方程

入射光能量较低（紫外或者可见光）

非弹性碰撞

光的波粒二象性

$\varepsilon = h\nu$ $\quad p=\frac{h}{\lambda}$ $\quad m=\frac{h\nu}{c^2}$ $\quad m=\frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{\upsilon^2}{c^2}}}$

光子静止质量m0为零，速度一直为c

康普顿效应

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

电子的康普顿波长 $\lambda_c = 0.0243$ Å

弹性碰撞（能量守恒，动量守恒）

入射光能量高（X射线，MeV）

总结回顾

氢原子光谱

广义巴耳末公式 $\tilde{\nu}=\dfrac{1}{\lambda}=R(\dfrac{1}{k^2}-\dfrac{1}{n^2})=T(k)-T(n)$ n>k=1,2,3,..

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

氢原子能级 $E_n=-\dfrac{13.6}{n^2}eV$

德布罗意波

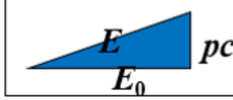
$\boxed{E=mc^2=h\nu}$

$\boxed{p=m\upsilon=\dfrac{h}{\lambda}}$

相对论情况

$E^2=E_0^2+p^2c^2$

$\lambda=\dfrac{h}{p}=\dfrac{hc}{\sqrt{E^2-E_0^2}}=\dfrac{hc}{\sqrt{E_k^2+2E_kE_0}}$



非相对论情况

当$E_k<<E_0$时 $\lambda\approx\dfrac{h}{\sqrt{2m_0E_k}}$

对于静止的电子，若加速电势差为U，则其动能为 $E_k=eU$

不确定原理 $\Delta E\Delta t=\Delta x\Delta p\geq\hbar/2$ 数量级的判断

薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi+U\Psi$$

波函数模的平方表示概率密度

标准化(单值有限连续)和归一化条件

$$W=\iiint_{-\infty\to\infty}\Psi^*\Psi dV=1$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+U\psi=E\psi$$

定态：几率密度与时间无关

一维无限深势阱 $\sqrt{\dfrac{2}{a}}sin(\dfrac{n\pi}{a}x)\quad(0\leq x\leq a)$

四个量子数 (n,l,m_l,m_s) $L=\sqrt{l(l+1)}\hbar$

考试技巧

不要空白！

不要空白！

不要空白！

请提出批评和建议