

# 第二章 量子力学基础

- 2.1 光的波粒二象性
- 2.2 实物粒子的波粒二象性
- 2.3 波函数和薛定谔方程
- 2.4 不确定关系
- 2.5 算符
- 2.6 势阱
- 2.7 氢原子的薛定谔方程解
- 2.8 量子数的物理解释
- 2.9 中心势近似
- 2.10 选择定则

## 2.1 光的波粒二象性

### 2.1.1 黑体辐射

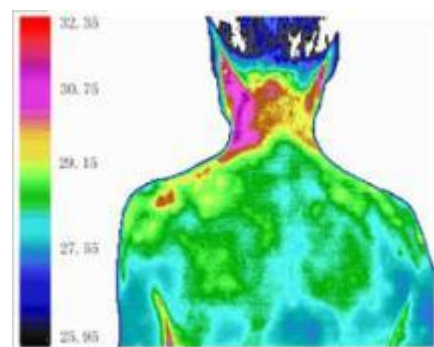
- ✓ **热辐射**：任何有温度的物体都会向外辐射电磁波
- ✓ **单色辐射本领**：单位面积单位波长范围内辐射的功率

$$r(\lambda, T) = \frac{dw(\lambda, T)}{dsd\lambda}$$

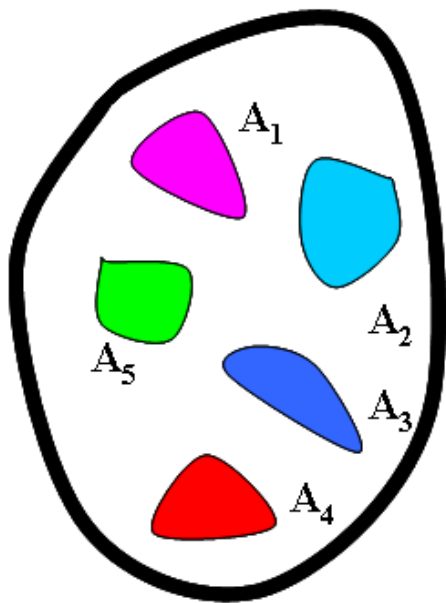
- ✓ **单色吸收系数**：单位面积上吸收单位波长范围内的辐射功率占辐射场功率的比率

$$\alpha(\lambda, T) = \frac{dw'(\lambda, T) / dsd\lambda}{dw^r(\lambda, T) / dsd\lambda} = \frac{dw'(\lambda, T)}{dw^r(\lambda, T)}$$

土星的热辐射照片



✓**基尔霍夫定律（1859）**：物体的单色辐射本领与单色吸收系数的比值，与物体的具体性质无关，对所有的物体而言，它只是波长和温度的普适函数。



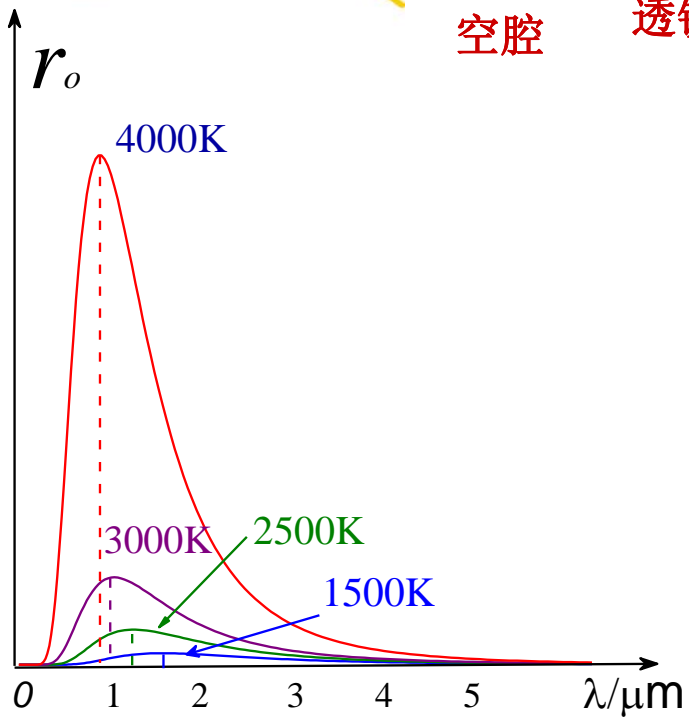
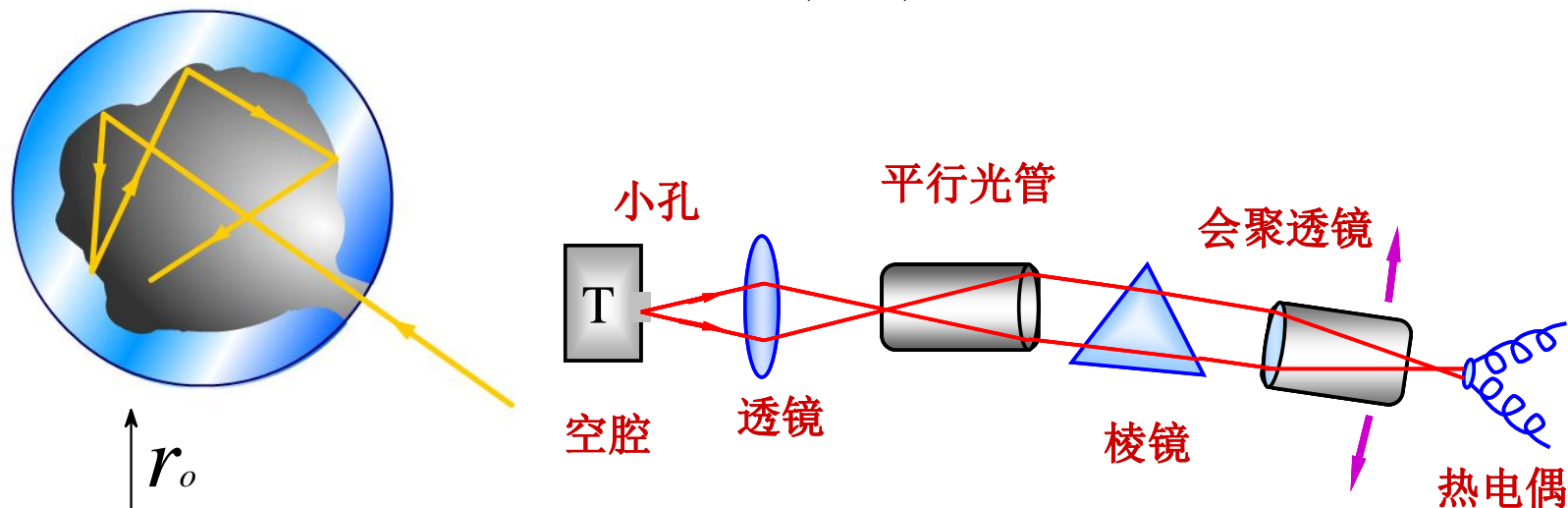
$$\begin{cases} r_{A1}(\lambda, T) \neq r_{A2}(\lambda, T) \neq r_{A3}(\lambda, T) \neq \dots \\ \alpha_{A1}(\lambda, T) \neq \alpha_{A2}(\lambda, T) \neq \alpha_{A3}(\lambda, T) \neq \dots \end{cases}$$

$$\frac{r_{A1}(\lambda, T)}{\alpha_{A1}(\lambda, T)} = \frac{r_{A2}(\lambda, T)}{\alpha_{A2}(\lambda, T)} = \frac{r_{A3}(\lambda, T)}{\alpha_{A3}(\lambda, T)} = \dots = r_0(\lambda, T)$$

实验上精确测量 $r_0(\lambda, T)$ ，并从理论上给出他的严格的、精确的形式，是十九世纪下半叶物理学的前沿问题之一！

✓ 普适函数  $r_0(\lambda, T)$  的实验测量

$$r_0(\lambda, T) = \frac{r(\lambda, T)}{\alpha(\lambda, T)} \xrightarrow{\alpha(\lambda, T) \rightarrow 1} r(\lambda, T)$$





## 积分公式

✓1879年，斯忒藩(J. Stefan)首先从实验上总结出如下规律：

$$r_0(T) = \int_0^{\infty} r_0(\lambda, T) d\lambda = \sigma T^4$$

✓1884年，玻耳兹曼(L. Boltzmann)从热力学原理上推导出了该公式

$$\sigma = 5.670 \times 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$$

**例2.1.2：**太阳半径为  $7 \times 10^8 m$ ，日地之间平均距离为  $1.5 \times 10^{11} m$ ，试计算地球表面每平方厘米每秒的辐射能。若实验测得值  $1.94 \text{卡} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ，计算太阳的温度。

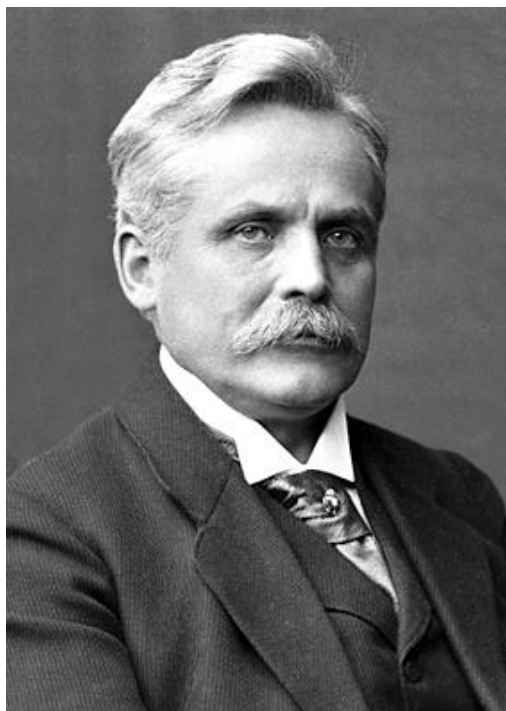
解：

$$P = 4\pi \times (7 \times 10^8)^2 \times (5.670 \times 10^{-8}) \times T^4 = 3.5 \times 10^{11} \times T^4 W$$

$$E = \frac{3.5 \times 10^{11} \times T^4}{4\pi \times (1.5 \times 10^{11})^2} \times 10^{-4} J = 1.24 \times 10^{-16} \times T^4 J$$

$$T \approx 5750 K$$

## 微分公式



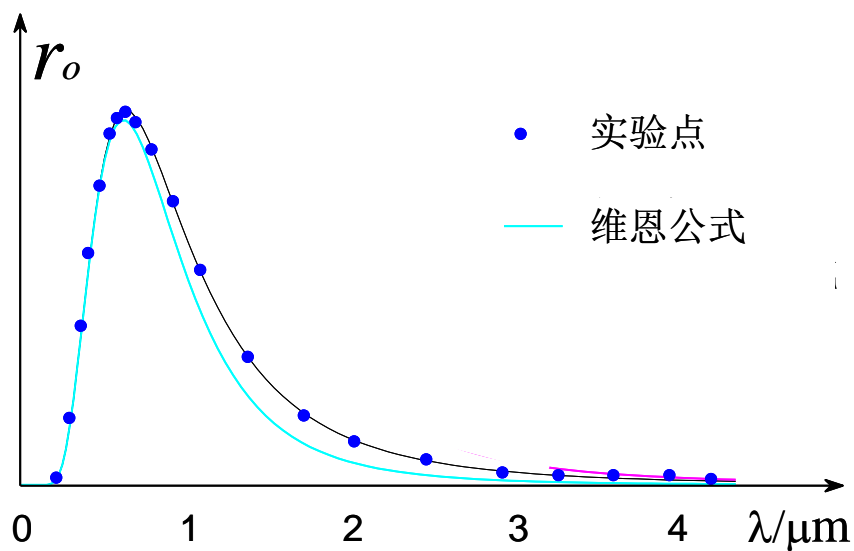
维恩 (W. Wien, 1864-1928)

维恩公式 (1893-1896)

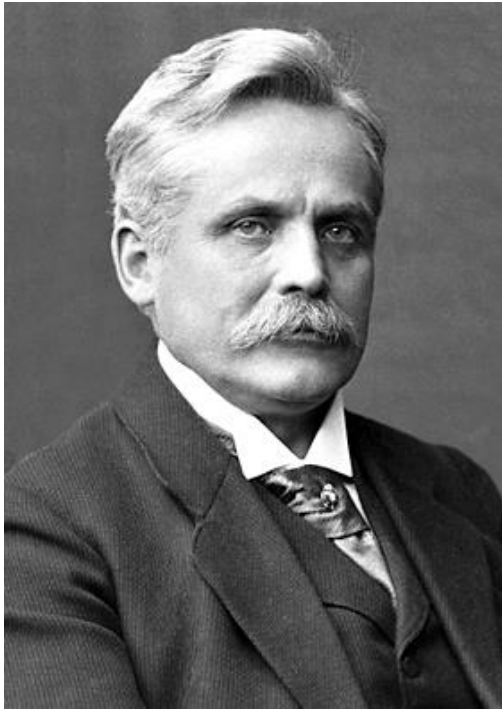
热力学原理

$$r_0(\lambda, T) = \frac{c^5}{\lambda^5} f\left(\frac{c}{\lambda T}\right)$$

$$r_0(\lambda, T) = C_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda T}}$$



## 微分公式



维恩 (W. Wien, 1864-1928)

**1911年诺贝尔物理学奖**

"for his discoveries regarding the laws governing the radiation of heat"

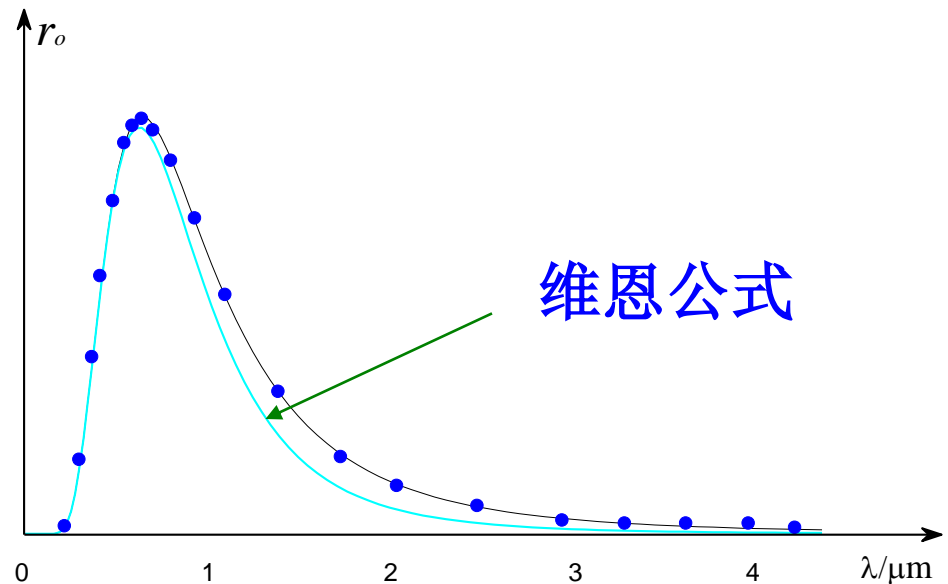
## 维恩位移定律

热力学原理

$$r_0(\lambda, T) = C_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda T}}$$

$$\frac{dr_0(\lambda, T)}{d\lambda} = 0 \Rightarrow \lambda_m T = \frac{C_2}{5} = b$$

$$b = 2.8978 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$$



例2.1.3 由例2.1.2可知，太阳表面温度约为6000K，试计算其辐射谱极大所对应的波长。

$$\lambda_m = \frac{b}{T} = \frac{2.8978 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}}{6000 \text{ K}} \approx 4800 \text{ Å}$$

人体热辐射最强的波长？

$$\lambda_m \approx \frac{6000 \text{ K}}{310 \text{ K}} \cdot 4800 \approx 93000 \text{ Å}$$



金斯 (J. Jeans, 1877-1946)

电磁学理论+统计物理



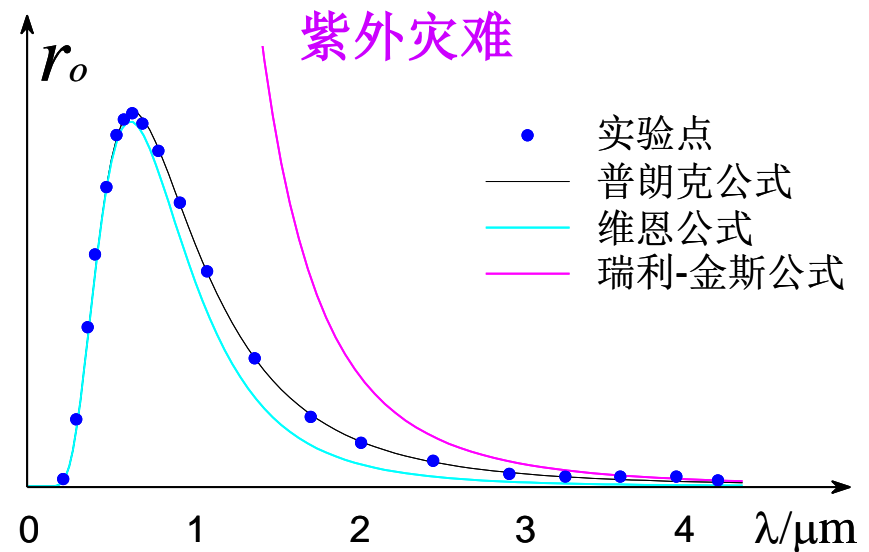
瑞利 (L. Rayleigh, 1842-1919)

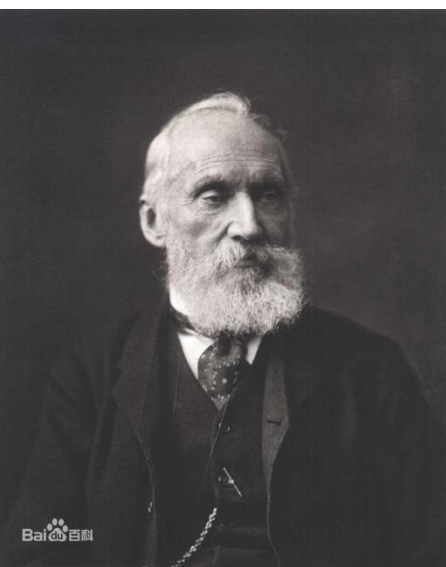
**1904年诺贝尔物理学奖**

" for his investigations of the densities of the most important gases and for his discovery of argon in connection with these studies""

瑞利-金斯公式 (1900-1905)

$$r_0(\lambda, T) = \frac{2\pi c}{\lambda^4} \bar{\varepsilon} = \frac{2\pi c}{\lambda^4} kT$$





William Thomson  
(Lord Kelvin)  
开尔文勋爵

地点：1900年4月27日，英国，伦敦，皇家  
学会的新年庆祝会

演讲人：开尔文勋爵

题目：在热和光动力理论上空  
的19世纪乌云

内容：

- 回顾物理学所取得的伟大成就：物理大厦已经落成，所剩的只是一些修饰工作
- 展望20世纪物理学前景，有两朵小小的乌云：
- 第一朵乌云 “黑体辐射”
- 第二朵乌云 “以太”

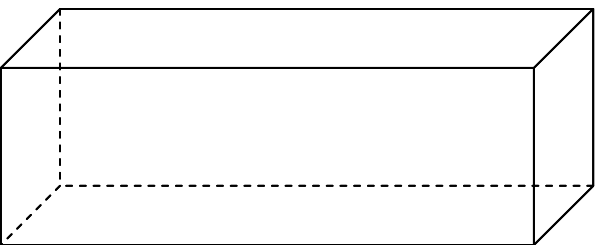
单色平面波的电场分量可表示为：

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

具有一定波矢  $\vec{k}$   
和偏振方向的单  
色平面波看成辐  
射场的一个自由  
度

平面单色波必定满足驻波条件：

$$n\lambda = L$$



$$\left\{ \begin{array}{l} k_x = \frac{2\pi n_x}{L_x} \\ k_y = \frac{2\pi n_y}{L_y} \\ k_z = \frac{2\pi n_z}{L_z} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \\ n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \\ n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \end{array}$$

$$dn_x dn_y dn_z = 2 \cdot \frac{L_x L_y L_z}{8\pi^3} dk_x dk_y dk_z = \frac{V}{4\pi^3} dk_x dk_y dk_z$$



$$dn_x dn_y dn_z = 2 \cdot \frac{L_x L_y L_z}{8\pi^3} dk_x dk_y dk_z = \frac{V}{4\pi^3} dk_x dk_y dk_z$$

变换到球坐标系：

$$dk_x dk_y dk_z = k^2 dk \sin \theta d\theta d\varphi$$

$$\omega = ck$$

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

$d\omega$  范围内平衡热辐射的内能为：

$$U(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 kT d\omega$$

考虑谐振子一个振动  
自由度的平均能量kT  
(含动能和势能)

内能密度以 $\nu$ 表示为 ( $\omega=2\pi\nu$ ) :

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT d\nu$$

类似于分子运动论的泄流模型，从空腔小孔辐射出的能量，也即单色辐射本领为：

$$r_0(\nu, T) = \frac{c}{4} \rho(\nu, T) = \frac{2\pi\nu^2}{c^2} kT$$

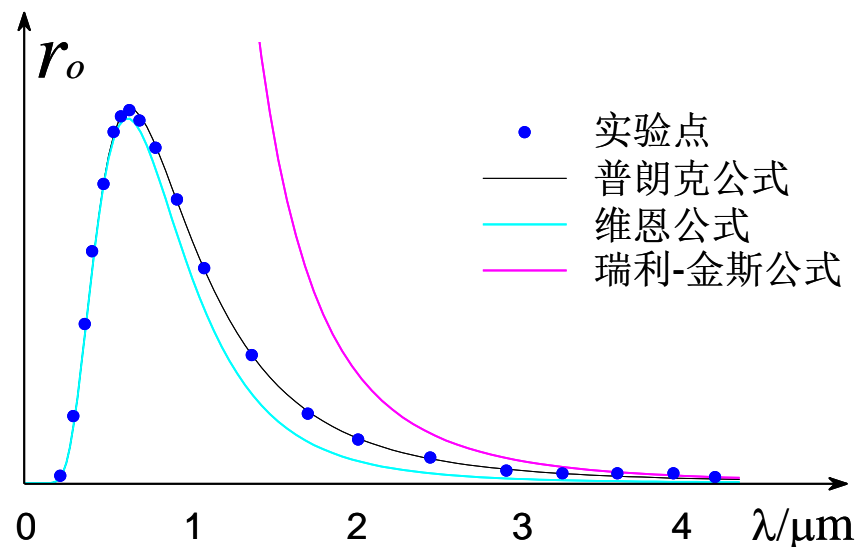
代入：

$$r_0(\nu, T) d\nu = r_0(\lambda, T) d\lambda$$

$$|d\nu| = \frac{c}{\lambda^2} d\lambda$$

瑞利-金斯公式：

$$r_0(\lambda, T) = \frac{2\pi c}{\lambda^4} kT$$



瑞利-金斯 + 能量量子化

普朗克公式 (1900)

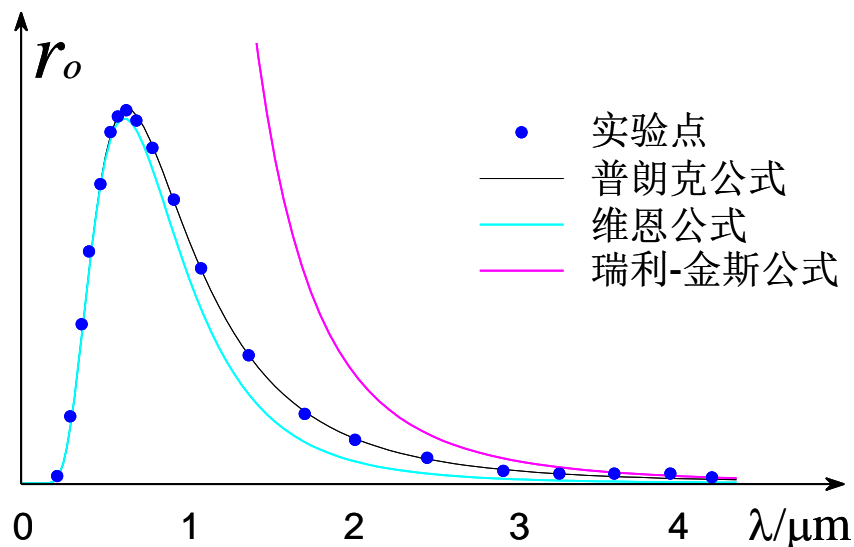
$$r_0(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$$



普朗克 (M. Planck, 1858-1947)

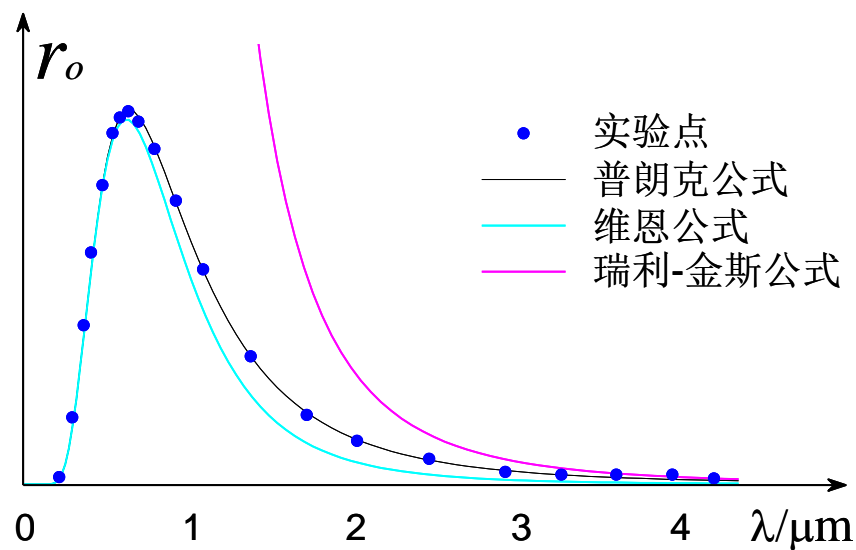
**1918年诺贝尔物理学奖**

" in recognition of the services he rendered to the advancement of Physics by his discovery of energy quanta "



## 内插法

$$r_0(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad \left\{ \begin{array}{l} r_0(\lambda, T) = C_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda T}} \\ r_0(\lambda, T) = \frac{2\pi c}{\lambda^4} \bar{\varepsilon} = \frac{2\pi c}{\lambda^4} kT \end{array} \right.$$



✓普朗克公式的理论解释：能量量子化

谐振子能量不能任意地连续取值，而只能是某个量的倍数：

$$\varepsilon = 0, \varepsilon_0, 2\varepsilon_0, 3\varepsilon_0, 4\varepsilon_0, \dots$$

$$\varepsilon_0 = h\nu$$

每个能量值的几率： $\propto e^{-\varepsilon/kT} = e^{-n\varepsilon_0/kT}$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\varepsilon_0 e^{-n\varepsilon_0/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\varepsilon_0/kT}} = \frac{\varepsilon_0}{e^{\varepsilon_0/kT} - 1} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

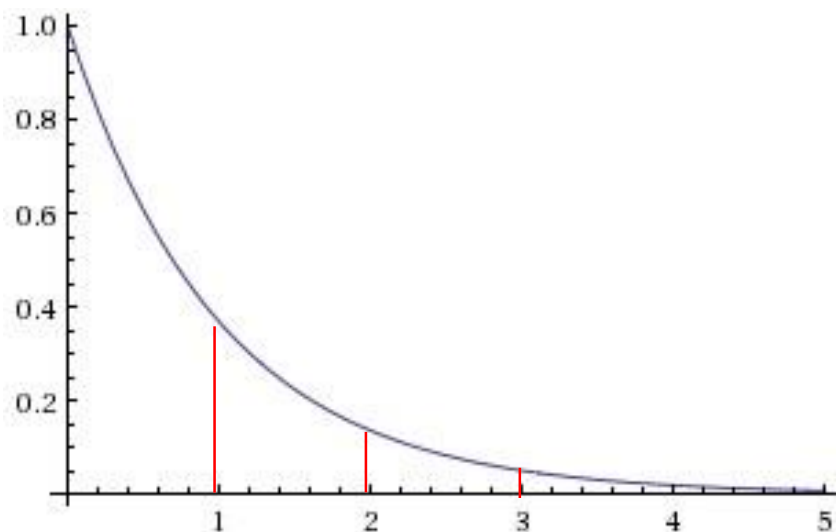
$$r_0(\lambda, T) = \frac{2\pi c}{\lambda^4} \bar{\varepsilon} = \frac{2\pi c}{\lambda^4} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$$

能量量子化

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\varepsilon_0 e^{-n\varepsilon_0/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\varepsilon_0/kT}} = \frac{\varepsilon_0}{e^{\varepsilon_0/kT} - 1} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

能量连续

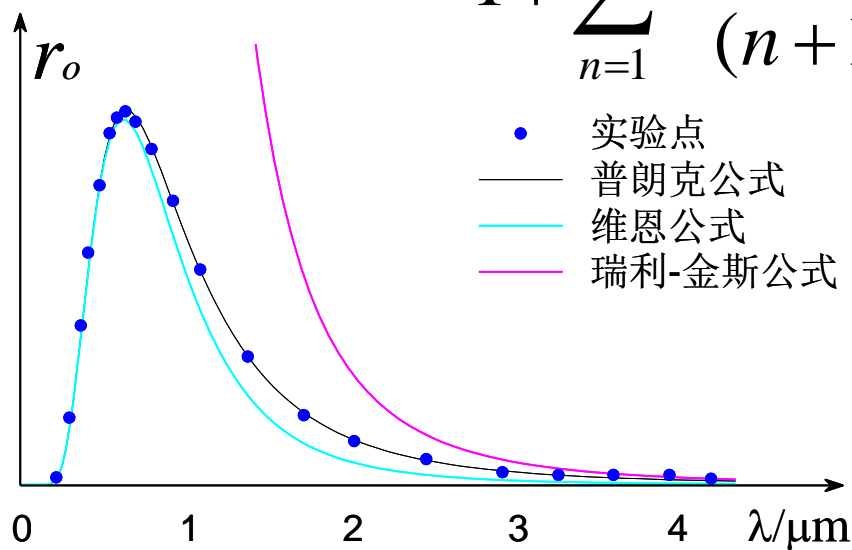
$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int_{\varepsilon=0}^{\infty} \varepsilon e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon}{\int_{\varepsilon=0}^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon} = kT$$



## 能量量子化

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \varepsilon_0 e^{-n \varepsilon_0 / kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \varepsilon_0 / kT}} = \frac{\varepsilon_0}{e^{\varepsilon_0 / kT} - 1} = \frac{h\nu}{e^{h\nu / kT} - 1}$$

$$= \frac{kT}{1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\varepsilon_0 / kT)^n}{(n+1)!}} < kT$$



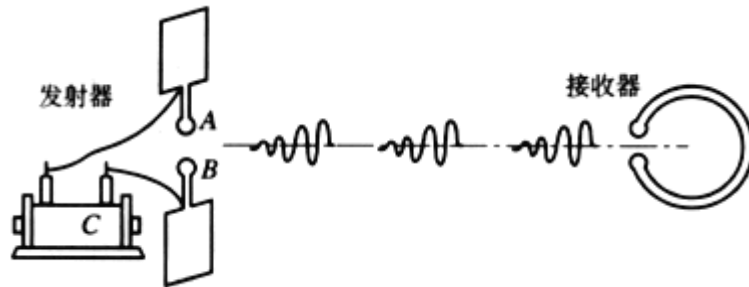
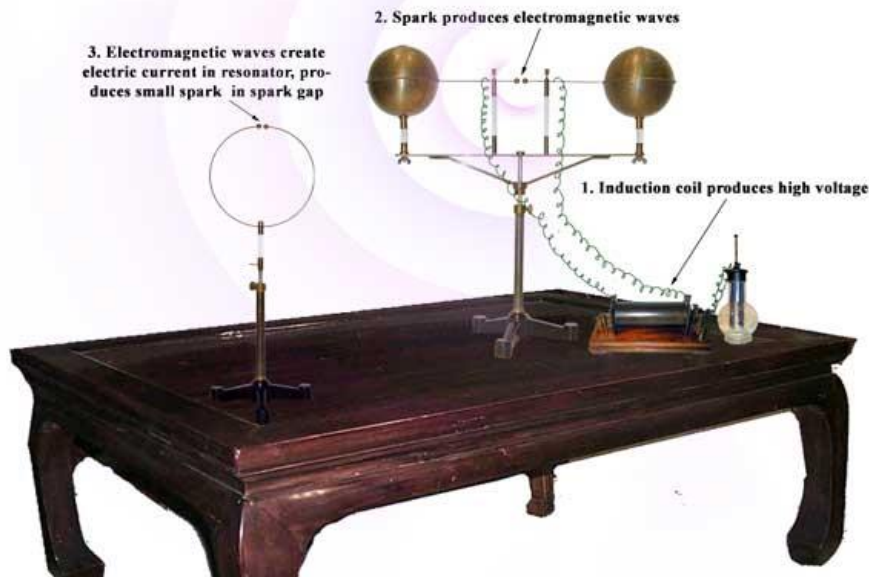
## 2.1.2 光电效应

### ✓ 赫兹的实验 (1887)



赫兹 (H. R. Hertz, 1857-1894), 德国汉堡

1887年6月发表 "On an Effect of Ultra-Violet Light upon the Electric Discharge"

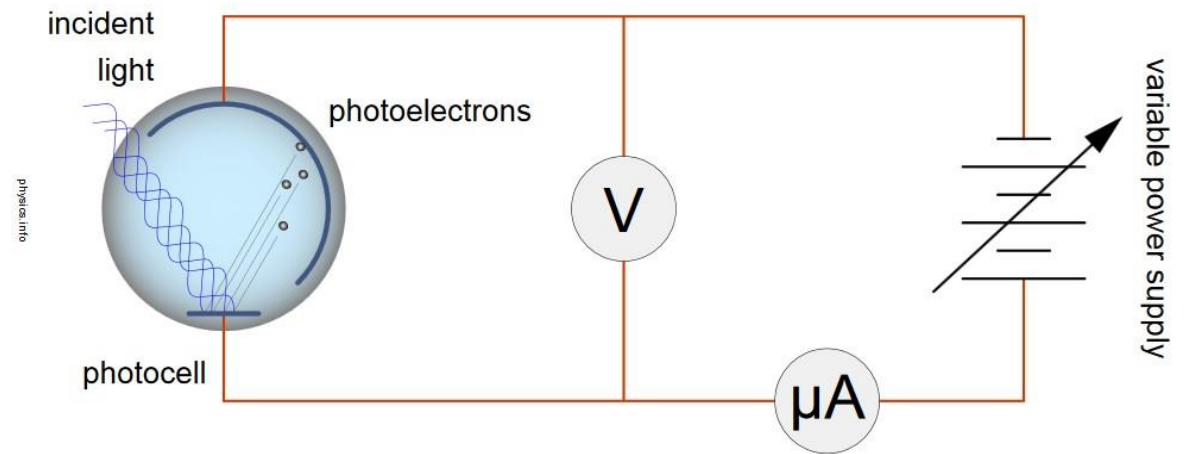


- 将接收器放到暗室里, 火花变小 (偶然)
- 用石英棱镜分光发现该效应来自可见光之紫外的部分

➔ 紫外光可以使火花强

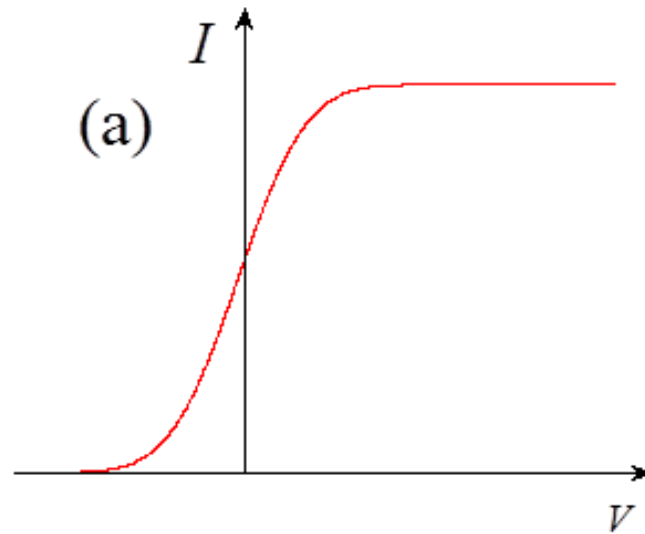


## ✓ 勒纳德的实验 (1902)



勒纳德 (P. Lenard, 1862-1947)  
1905 诺贝尔物理学奖

"for his work on cathode rays"





## The Nobel Prize in Physics 1923

"for his work on the elementary charge of electricity and on the photoelectric effect"



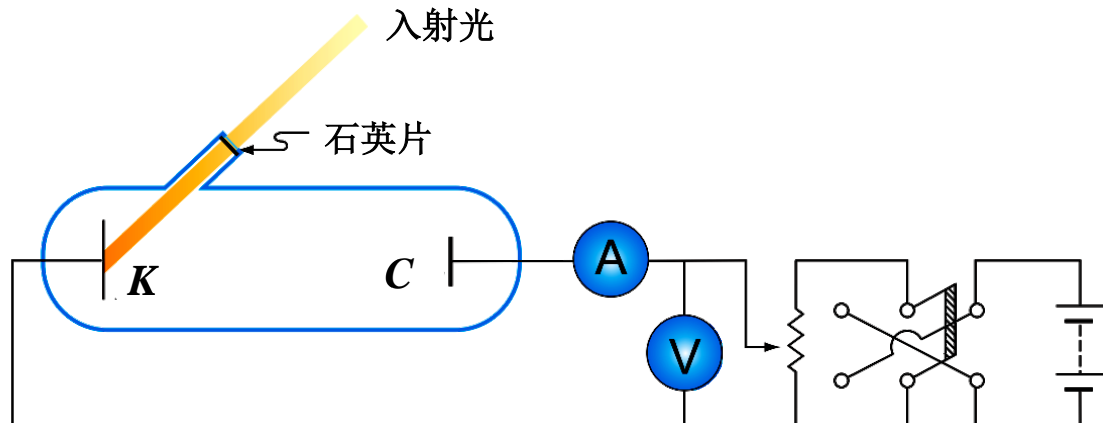
**Robert Andrews Millikan**

**USA**

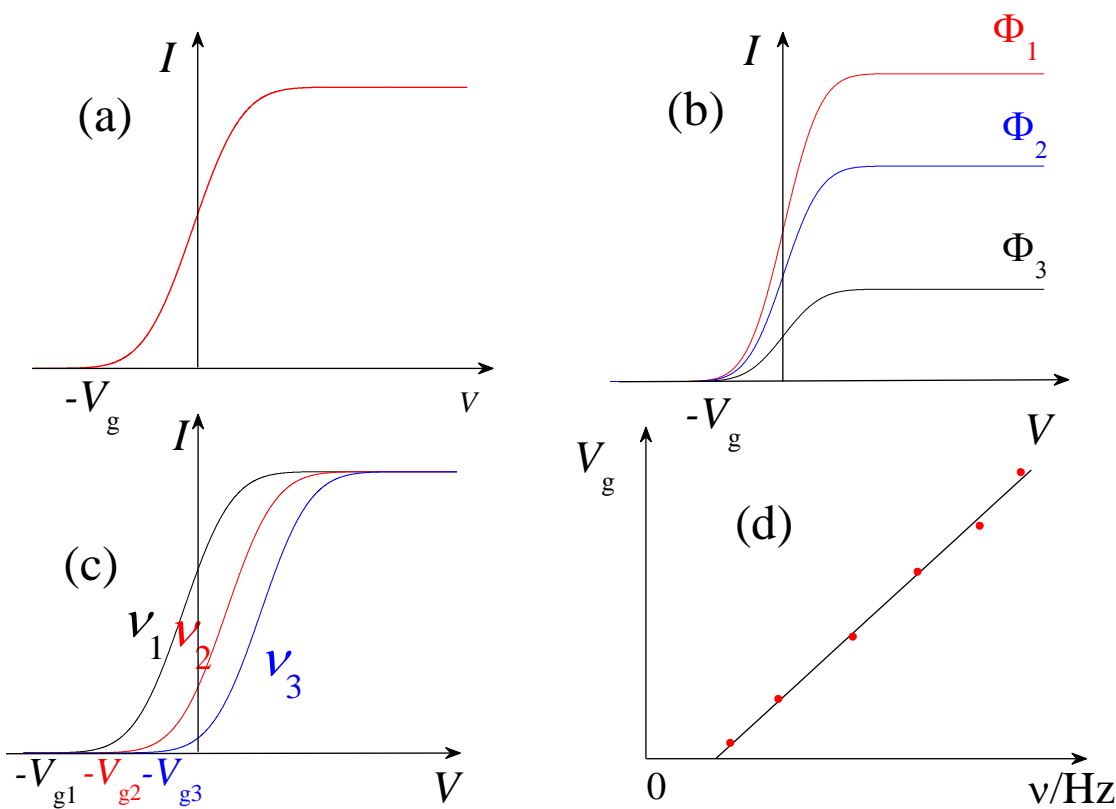
**California Institute of  
Technology (Caltech)  
Pasadena, CA, USA**

**b. 1868**

**d. 1953**



密立根光电效应测量装置示意图



## 1、饱和电流

单位时间内阴极发射的电子数与光强成正比

## 2、截止电压

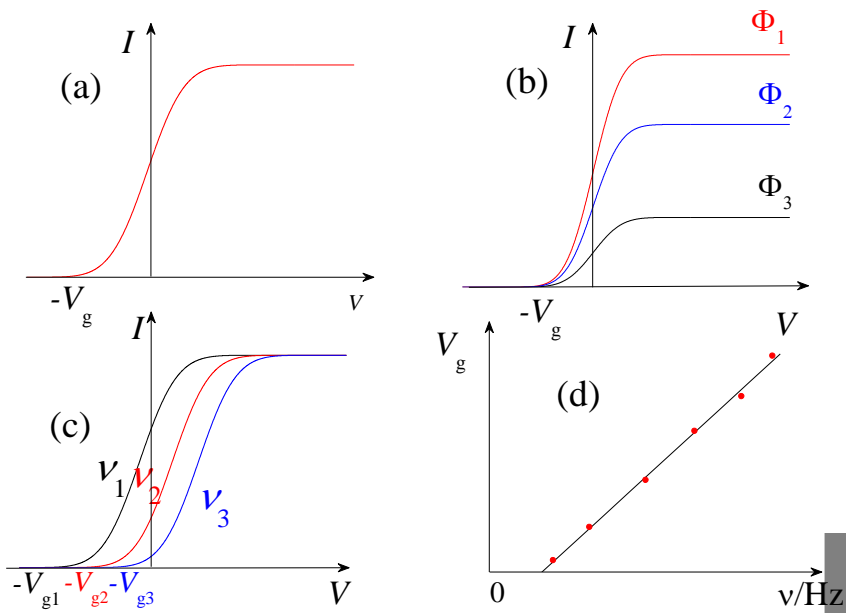
截止电压与光强无关，与频率相关

## 3、截止频率

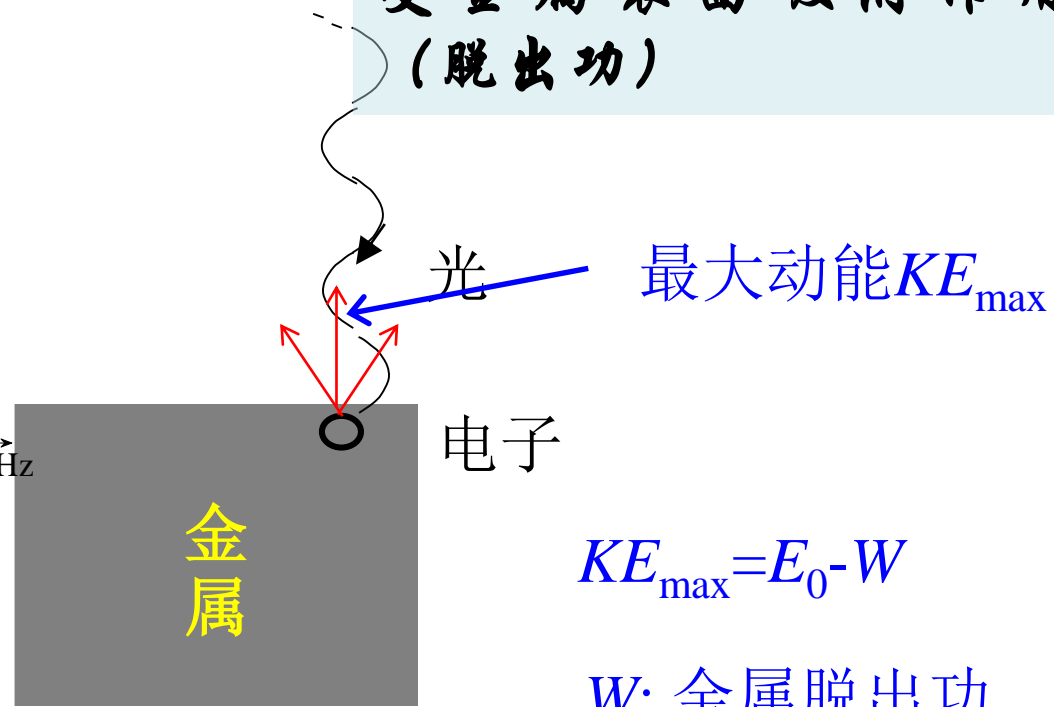
存在截止频率或者频率的红限

## 4、弛豫时间

无论光强如何，弛豫时间不超过1ns



电子离开金属表面时，  
受金属表面吸附作用  
(脱出功)



$$KE_{\max} = E_0 - W$$

$W$ : 金属脱出功

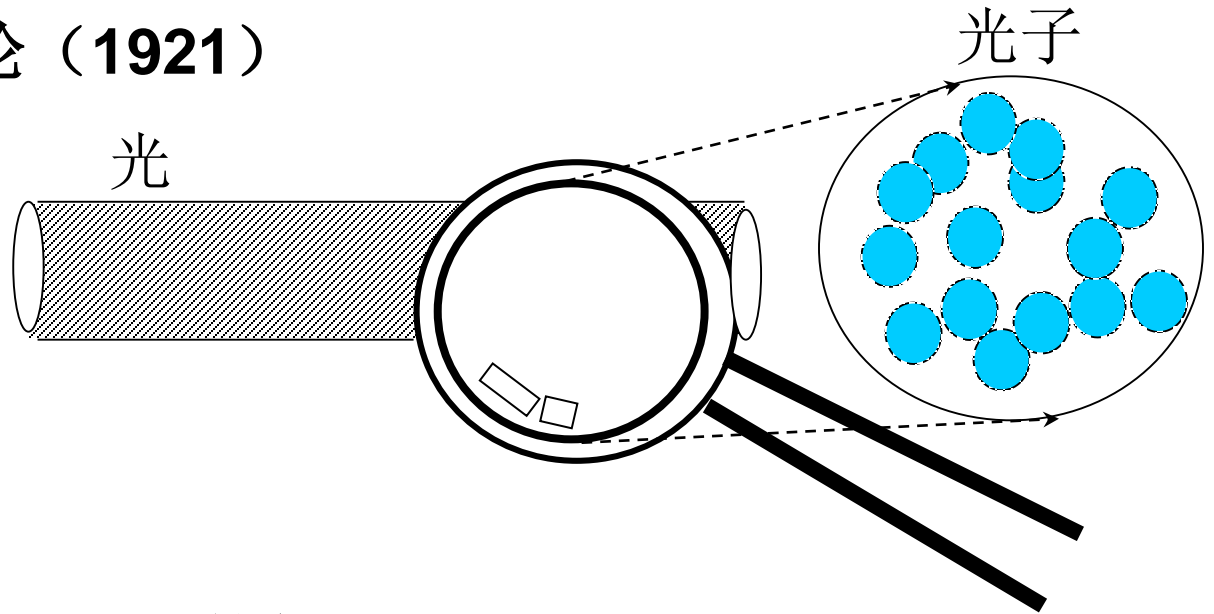
如果光是电磁波，光强正比于振幅 $|E|$ 的平方

- 电子的最大动能  $KE_{\max}$  随着光强而增强
- 截止电压随着光强增大而增大
- 经典电动力学估计要1ms 与实验事实不相符

弛豫时间

无论光强如何，弛豫时间不超过1ns

## ✓ 爱因斯坦的量子理论 (1921)



光子的能量

$$E = h\nu = hc / \lambda$$

光子的动量

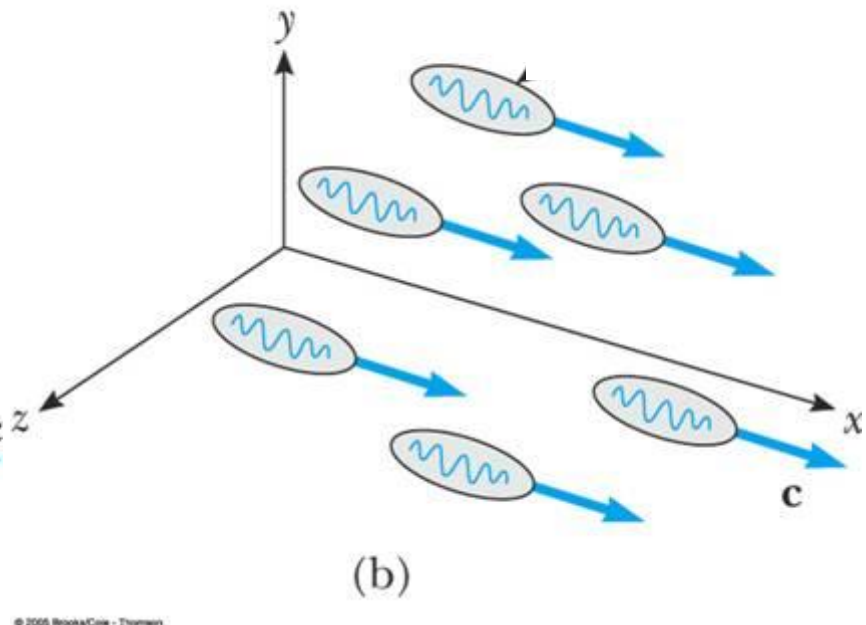
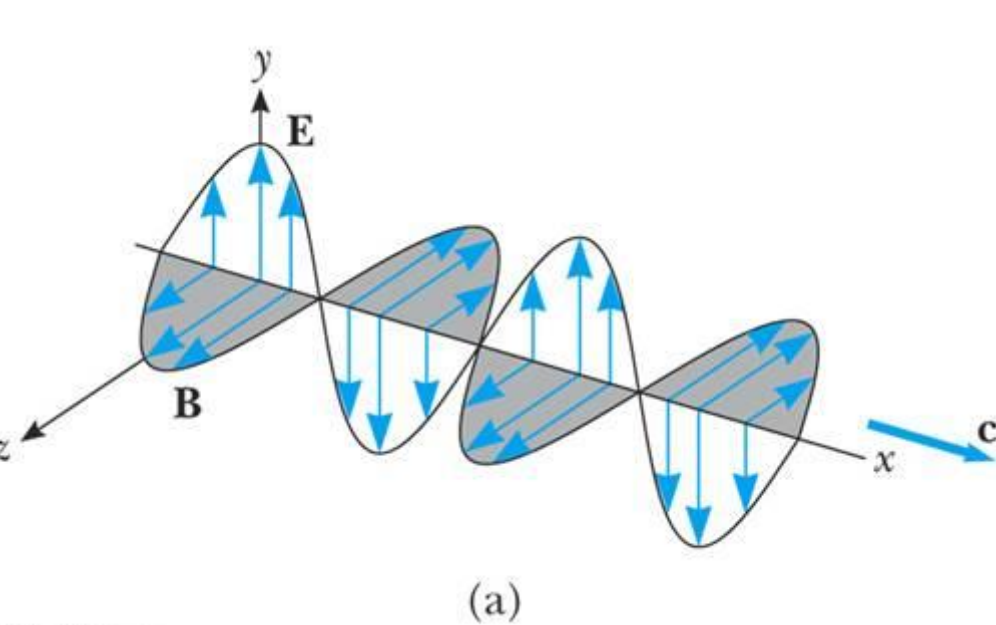
$$p = h / \lambda$$

爱因斯坦 (A.Einstein, 1897-1955)

1921 诺贝尔物理学奖

"for his services to Theoretical Physics,  
and especially for his discovery of the  
law of the photoelectric effect"

In fact, it seems to me that the observations on “black-body radiation”, photoluminescence, the production of cathode rays by ultraviolet light and other phenomena involving the emission or conversion of light can be better understood on the assumption that the energy of light is distributed discontinuously in space. According to the assumption considered here, when a light ray starting from a point is propagated, the energy is not continuously distributed over an ever increasing volume, but it consists of a finite number of energy quanta, localised in space, which move without being divided and which can be absorbed or emitted only as a whole.



© 2005 Brooks/Cole - Thomson

© 2005 Brooks/Cole - Thomson

$\{\nu, \lambda\}$

$p = h/\lambda, E = h\nu = hc/\lambda$

光子的能量要么全部被吸收，要么全部不被吸收

电子的动能

$$E_e = h\nu - W$$

截止电压

$$V_g = \frac{h}{e} \nu - \frac{W}{e}$$

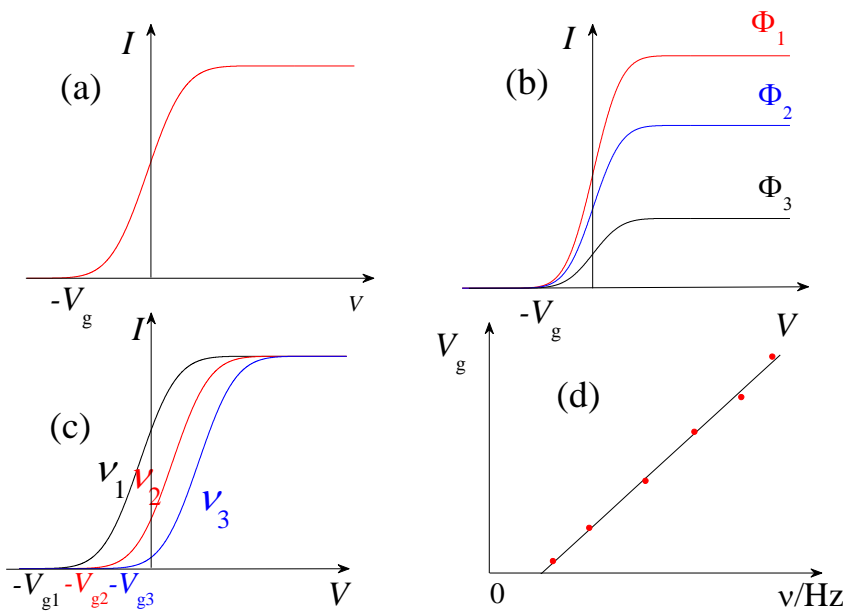
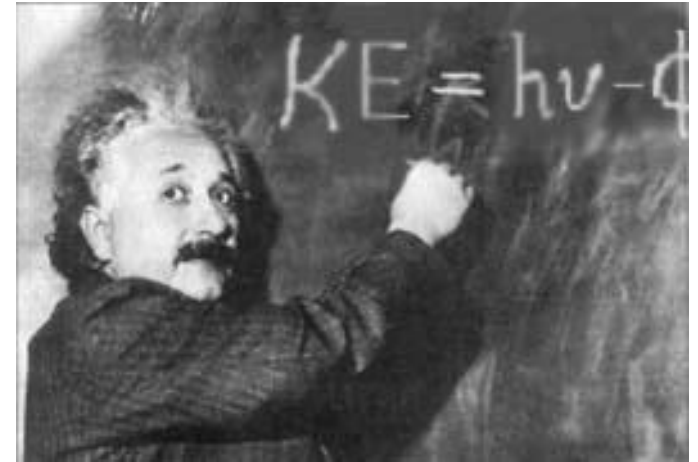
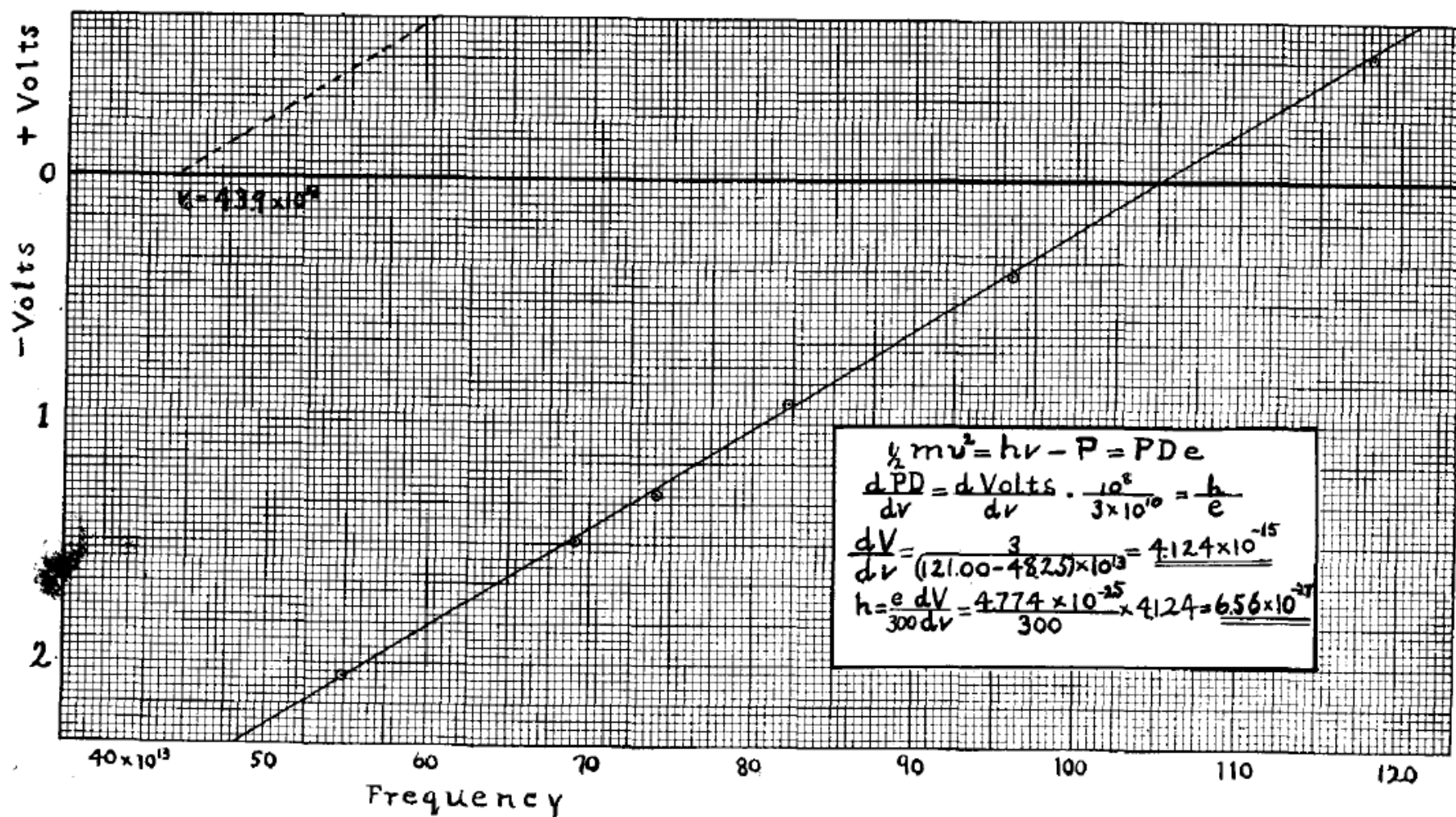
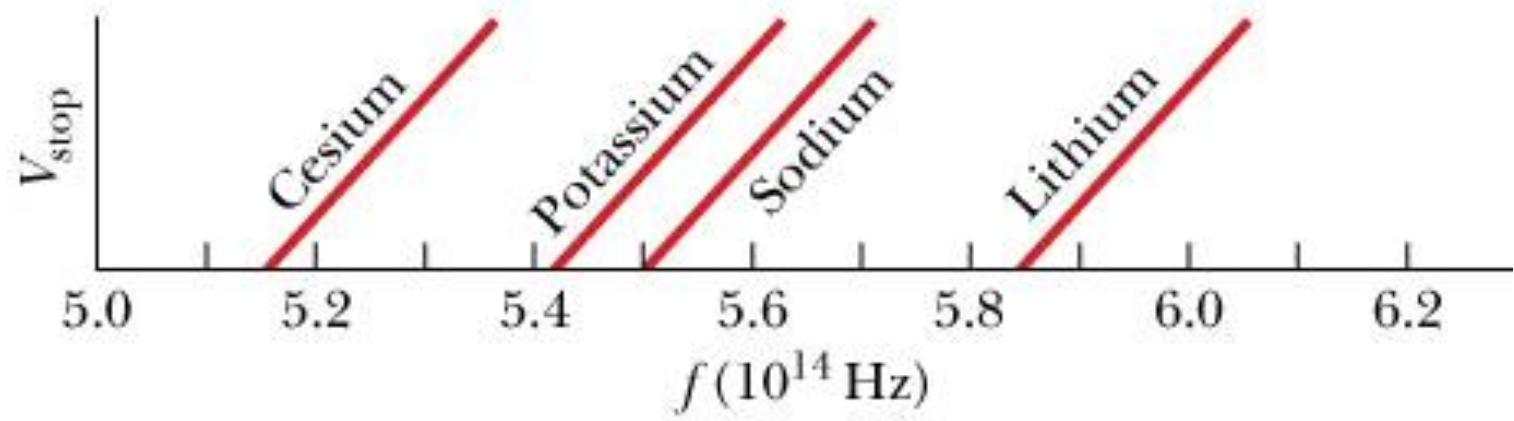




Fig 6



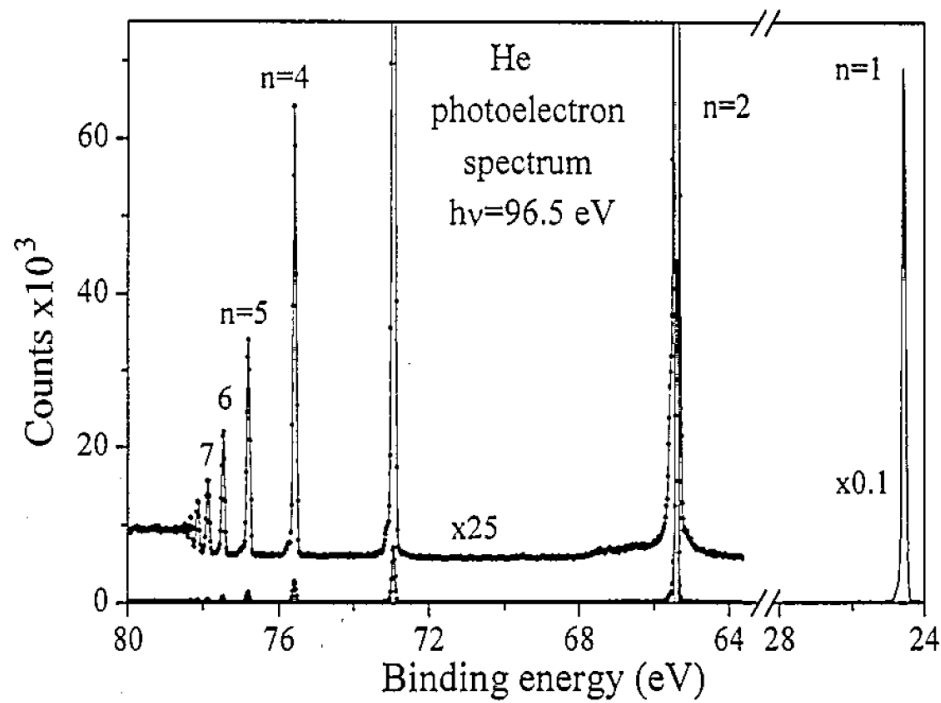


例：将光投射到物体上时，将引起光子动量的变化，于是物体应感受到粒子（称为光压）。若激光器以 $t=0.15\text{ms}$ 时间宽度的脉冲射出能量 $E=10\text{J}$ 的光束，光束在它垂直的表面上形成直径 $d=10\text{mm}$ 的光斑，物体表面反射系数为 $r=0.5$ 。试求在脉冲时间内此光束对表面的平均压强。

解：

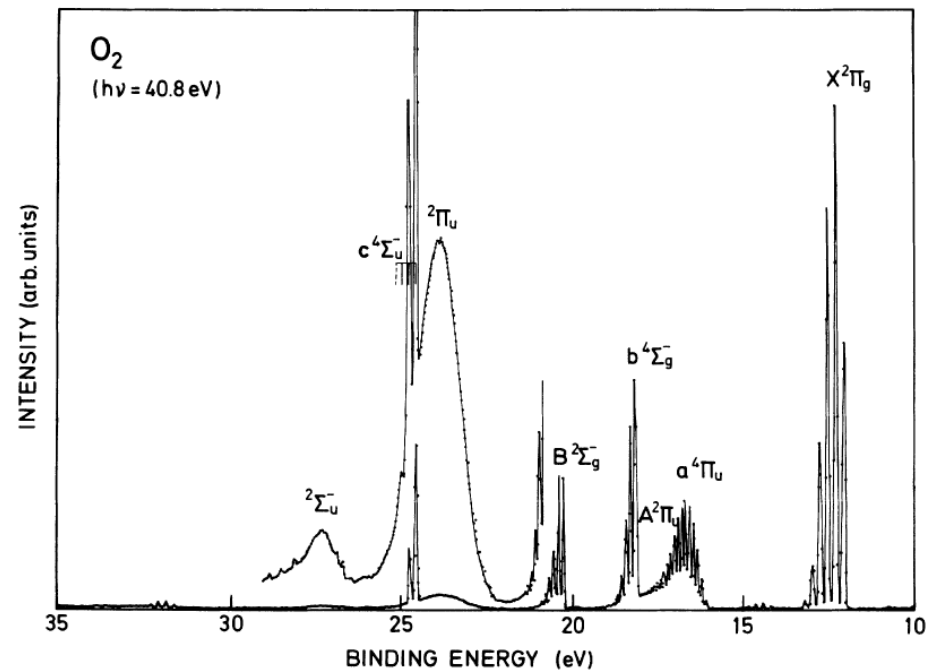
$$\Delta p = 0.5 p + 0.5 \times 2 p = 1.5 p = 1.5 E / c$$

$$P = F / S = \frac{\Delta p}{\tau} / \frac{\pi d^2}{4} = \frac{4 \times 1.5 E}{c \tau \pi d^2} = 4.3 \times 10^5 \text{ kg} / \text{m}^2$$
$$= 43 \text{ atm}$$



✓ 氦原子的光电子能谱

✓ 氧分子的光电子能谱



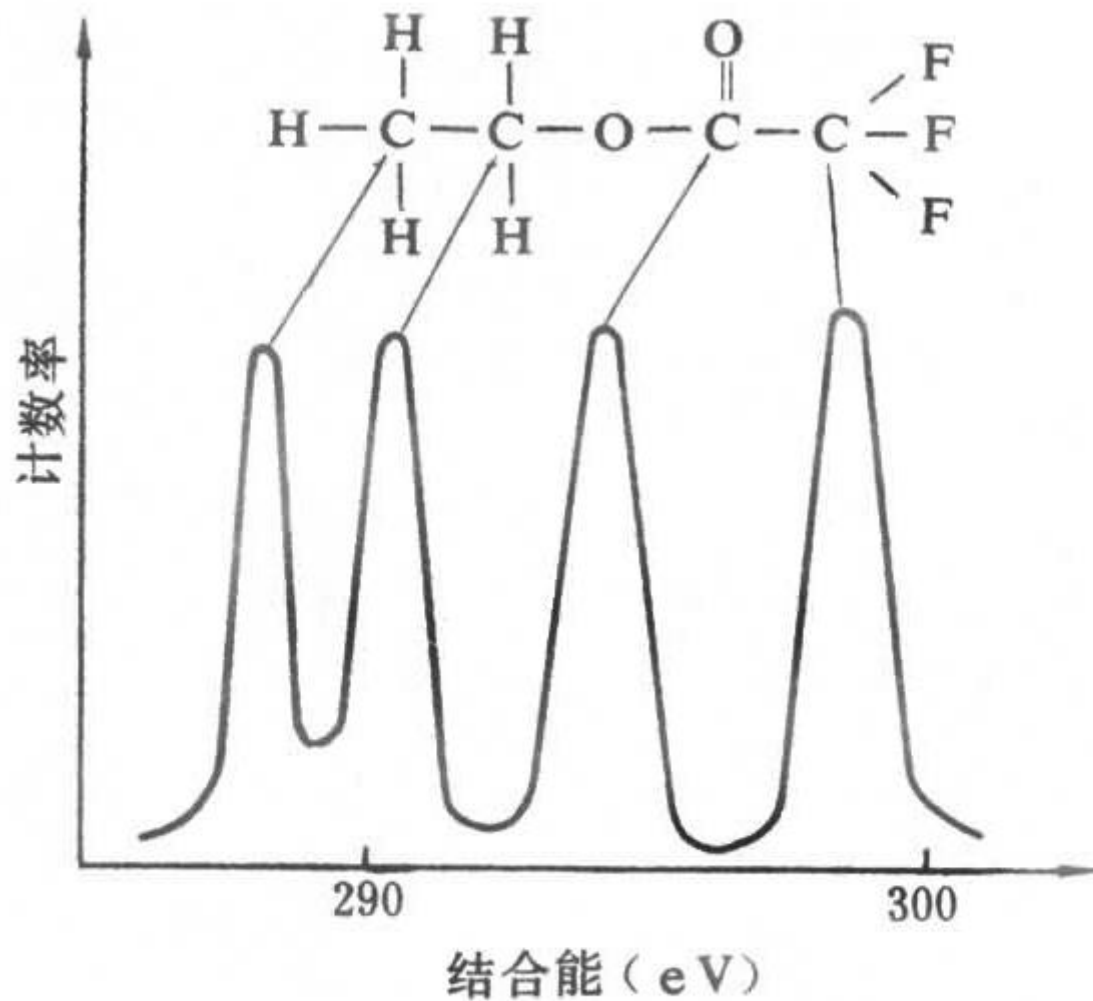


图 2 三氟乙酸乙酯中碳的  
1s电子X射线光电子能谱



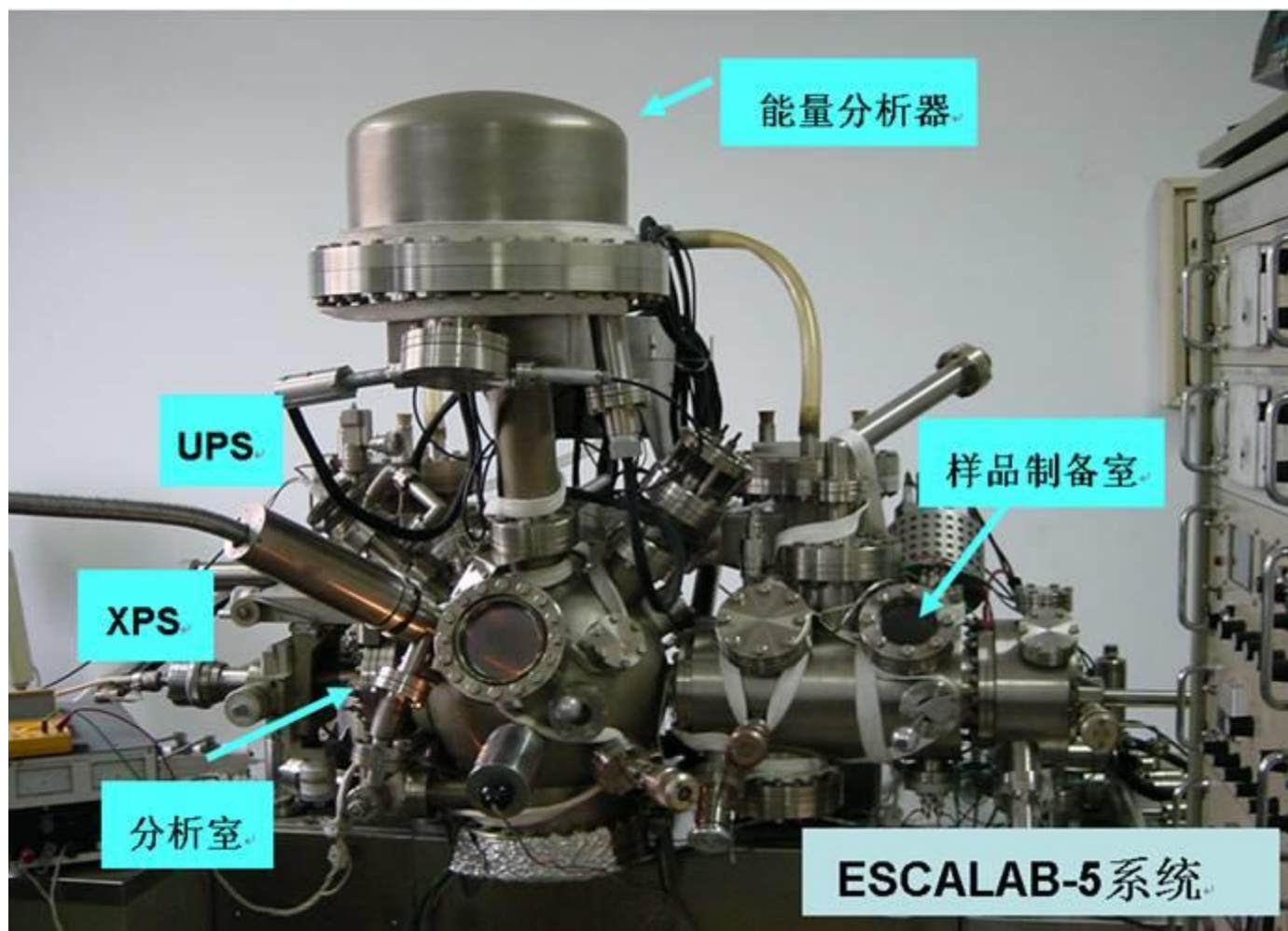
**K. M. Siegbahn (1918-2007)**  
**1981年诺贝尔物理学奖**

化学位移



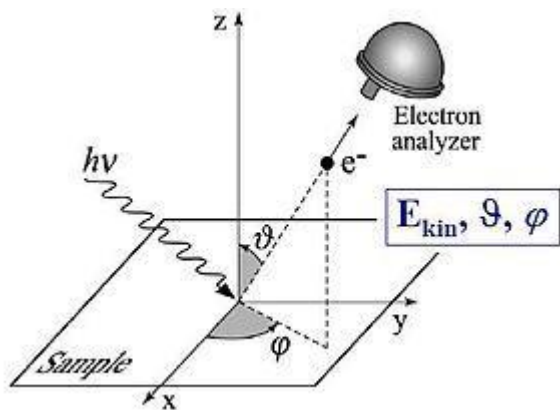
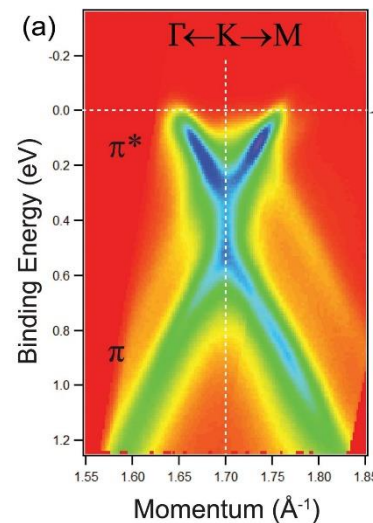
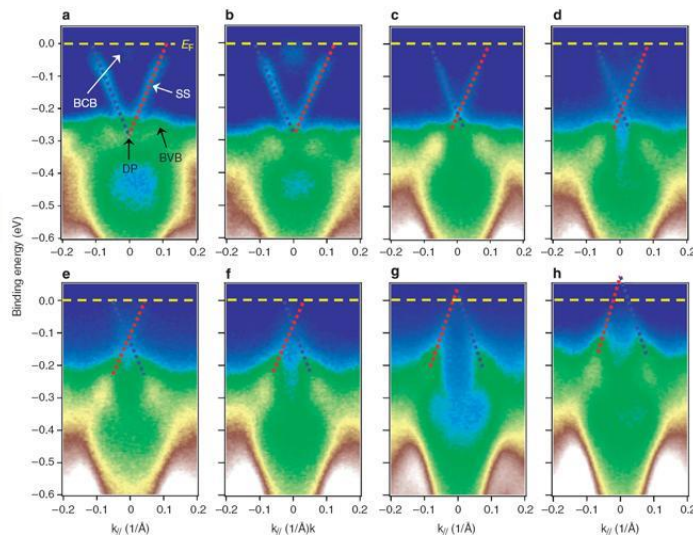
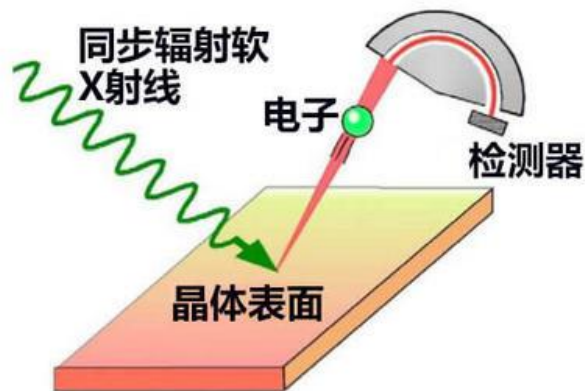
**K. M. G. Siegbahn (1886-1978)**  
**1924年诺贝尔物理学奖**





# 角分辨光电子能谱

## Angle resolved photoemission spectroscopy, ARPES



$$\hbar\omega = E_{kin} + \phi + E_B$$

$$p_{\parallel} = \hbar k_{\parallel} = \sqrt{2m_e E_{kin}} \sin \theta$$

$$p_{\perp} = \hbar k_{\perp} = \sqrt{2m_e E_{kin} \cos^2 \theta + V_0}$$

晶体势

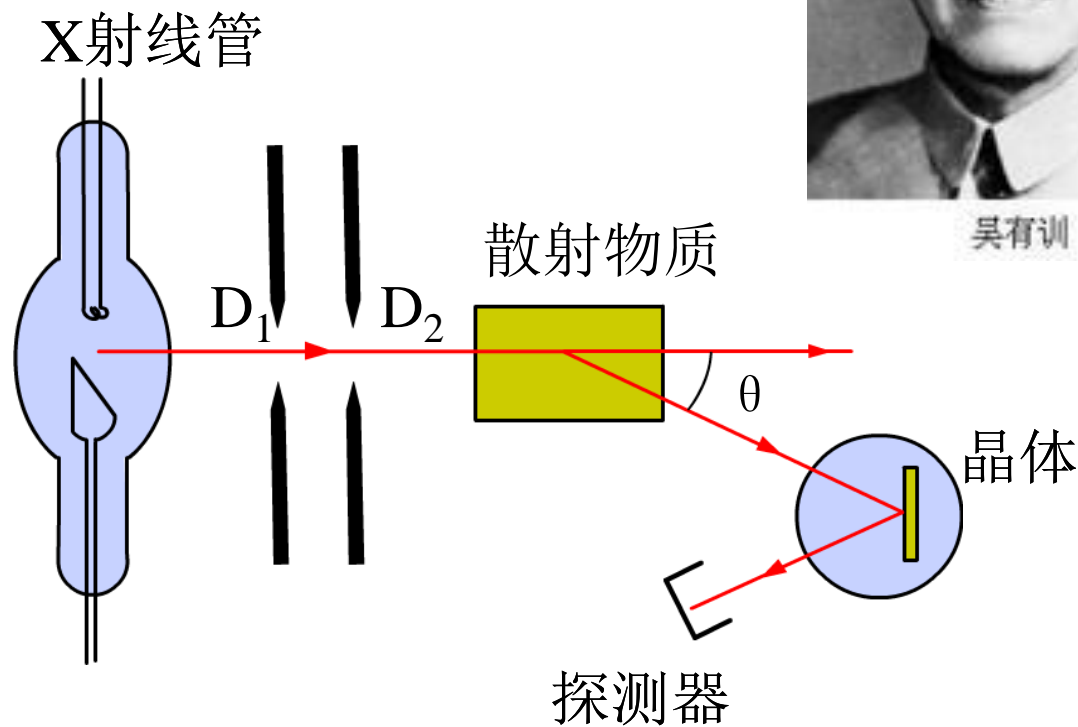


## 2.1.3 康普顿效应



康普顿 (A. H. Compton, 1892-1962), 美国, 1927年 Nobel奖

"for his discovery of the effect named after him"



吴有训

A. Compton, Phys. Rev. 21, 483 (1923)  
A. Compton, Phys. Rev. 22, 409 (1923)

# THE PHYSICAL REVIEW

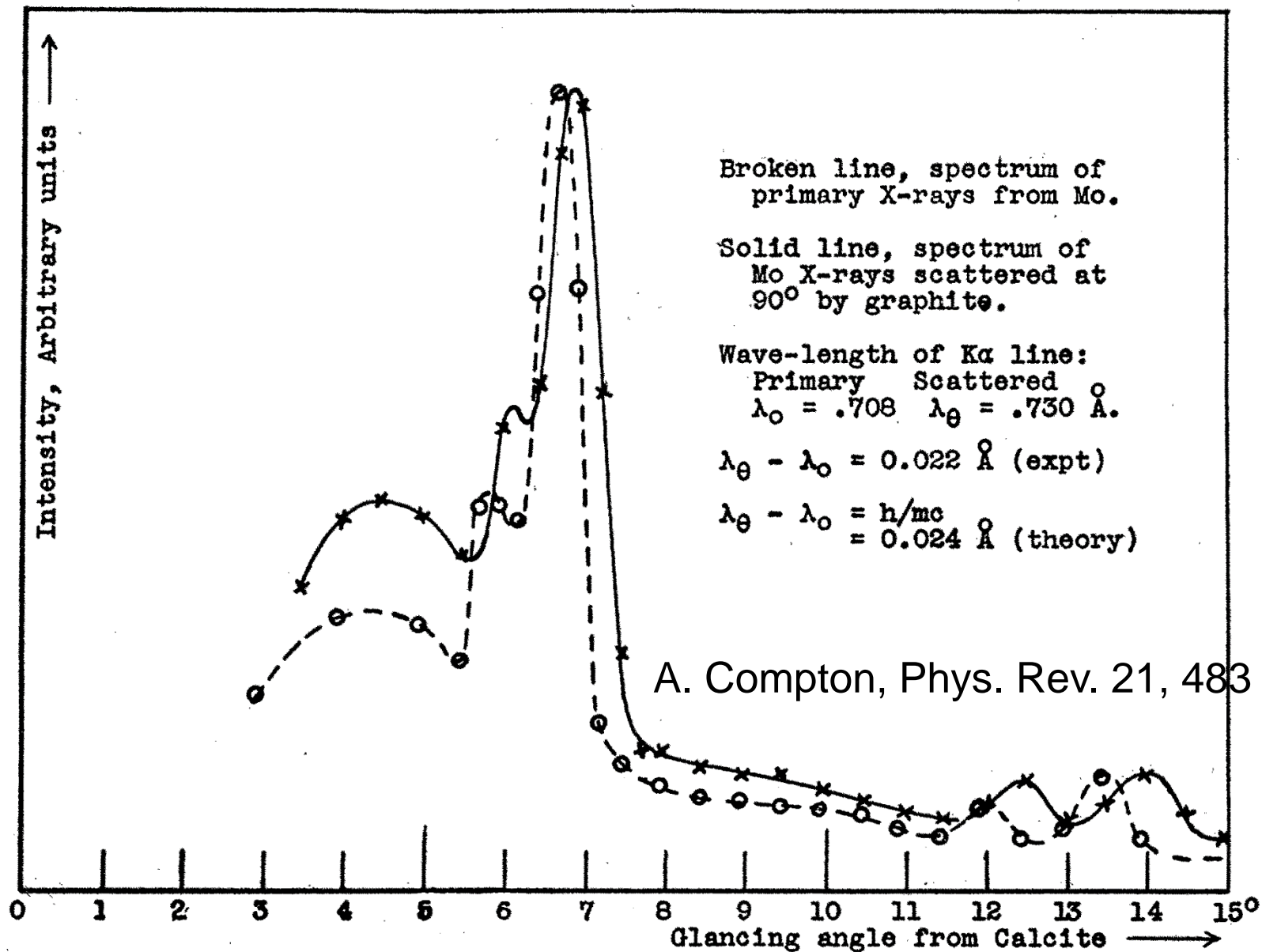
---

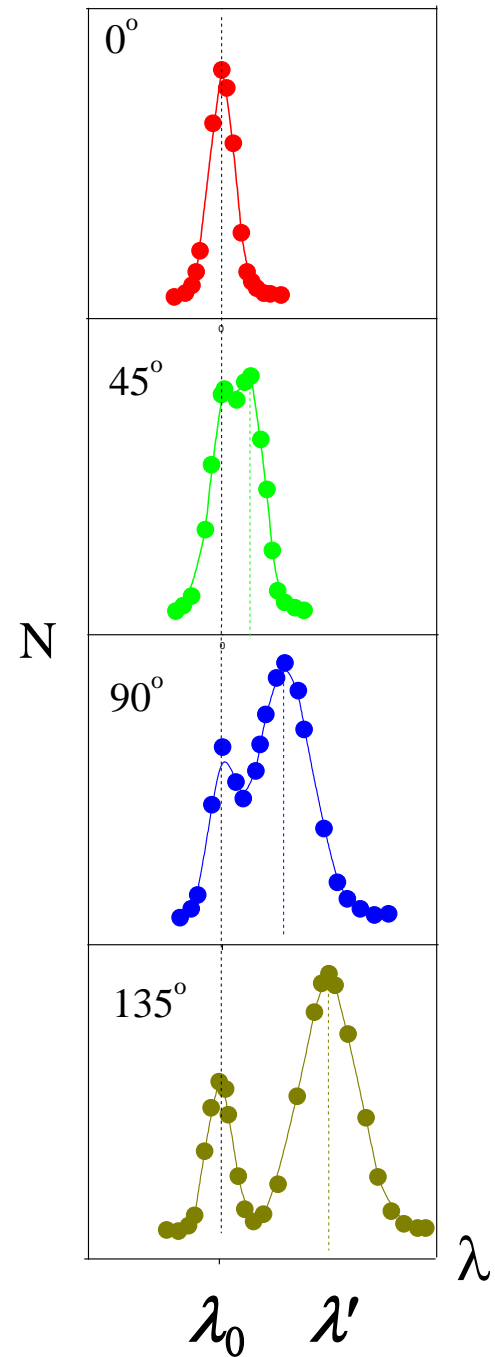
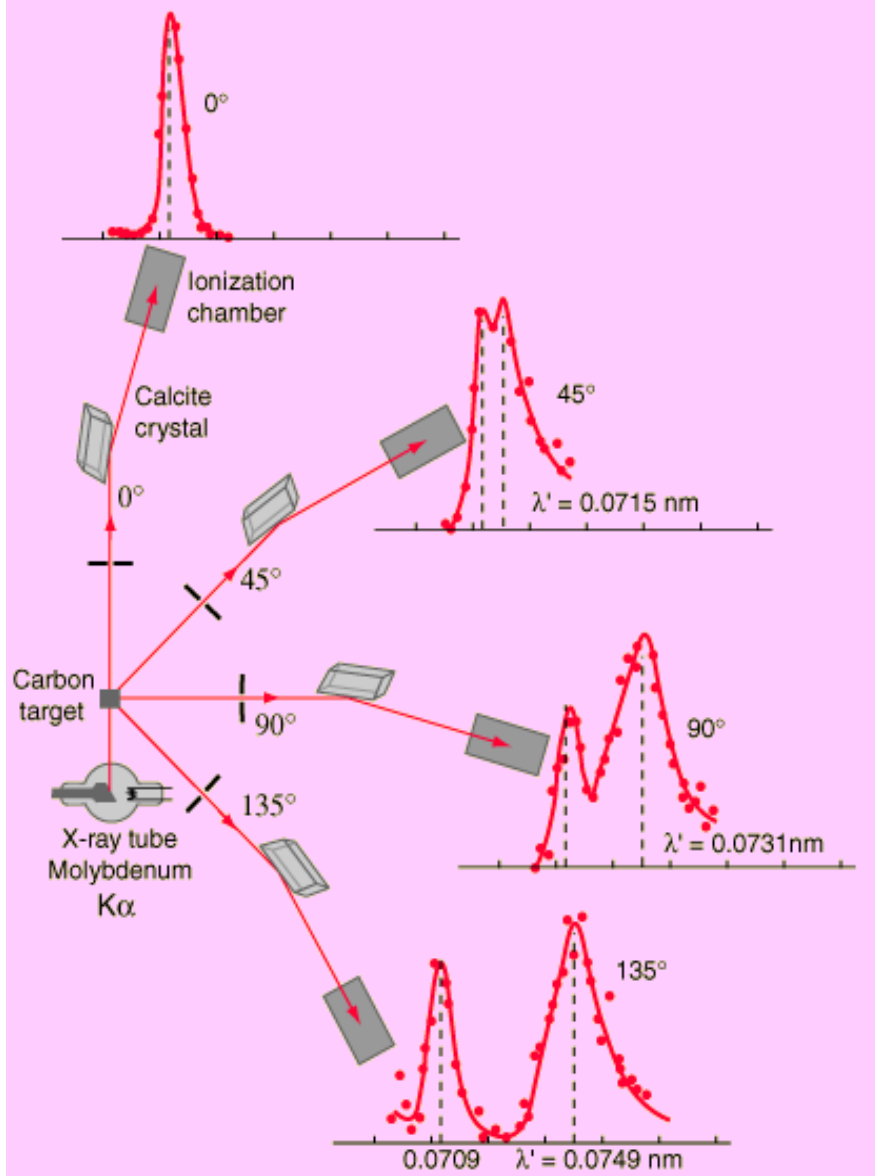
## A QUANTUM THEORY OF THE SCATTERING OF X-RAYS BY LIGHT ELEMENTS

BY ARTHUR H. COMPTON

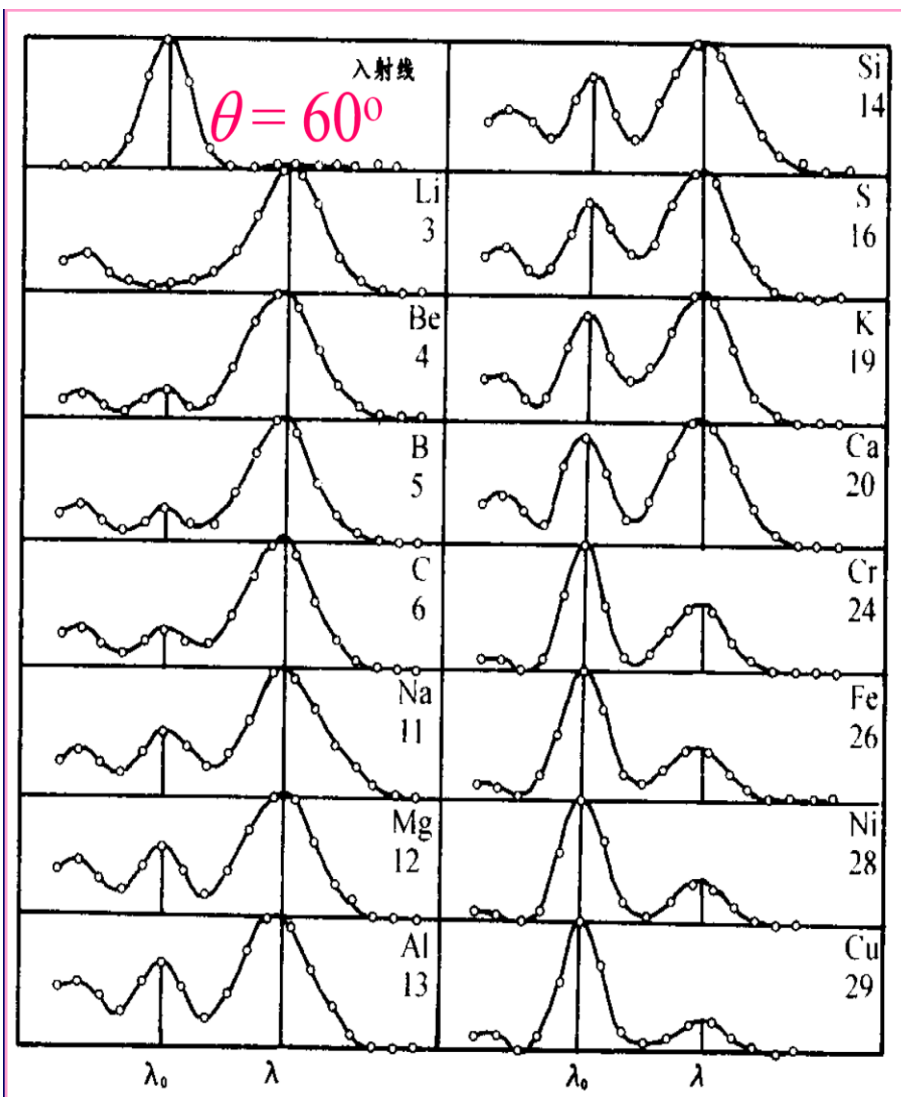
### ABSTRACT

**A quantum theory of the scattering of X-rays and  $\gamma$ -rays by light elements.**  
—The hypothesis is suggested that when an X-ray quantum is scattered it spends all of its energy and momentum upon some particular electron. This electron in turn scatters the ray in some definite direction. The change in momentum of the X-ray quantum due to the change in its direction of propagation results in a recoil of the scattering electron. The energy in the scattered quantum is thus less than the energy in the primary quantum by the kinetic energy of recoil of the scattering electron. The corresponding *increase in the wave-length of the scattered beam* is  $\lambda_\theta - \lambda_0 = (2h/mc) \sin^2 \frac{1}{2}\theta = 0.0484 \sin^2 \frac{1}{2}\theta$ , where  $h$  is the Planck constant,  $m$  is the mass of the scattering electron,  $c$  is the velocity of light, and  $\theta$  is the angle between the incident and the scattered ray. Hence the increase is independent of the wave-length. *The distribution*



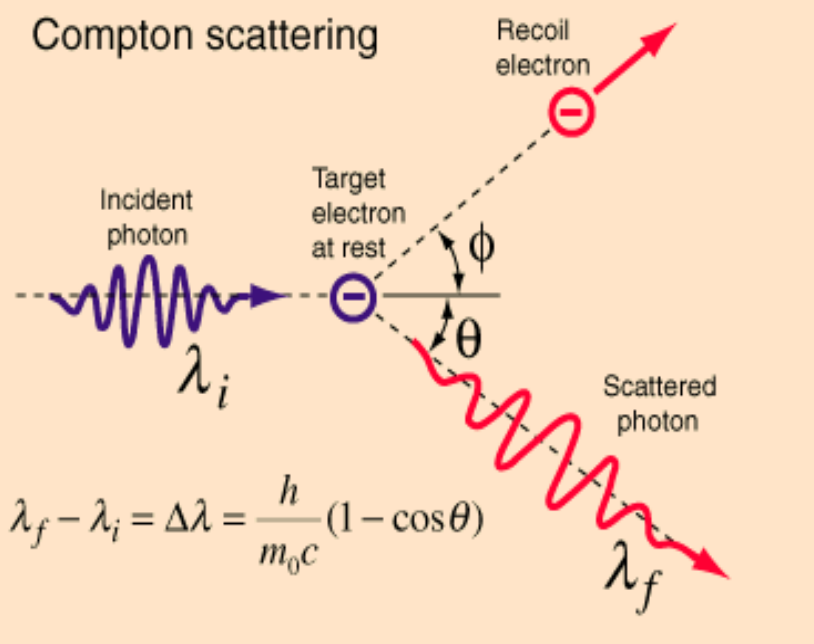


A. Compton, Phys. Rev. 22, 409 (1923)



- 有波长变长的散射成分
- 散射波长与角度有关
- 散射波长与入射波长的差与散射物无关
- 散射波长与入射波长的差与入射波长无关

## Compton scattering



$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta)$$

- 散射光子能量
- 反冲电子能量

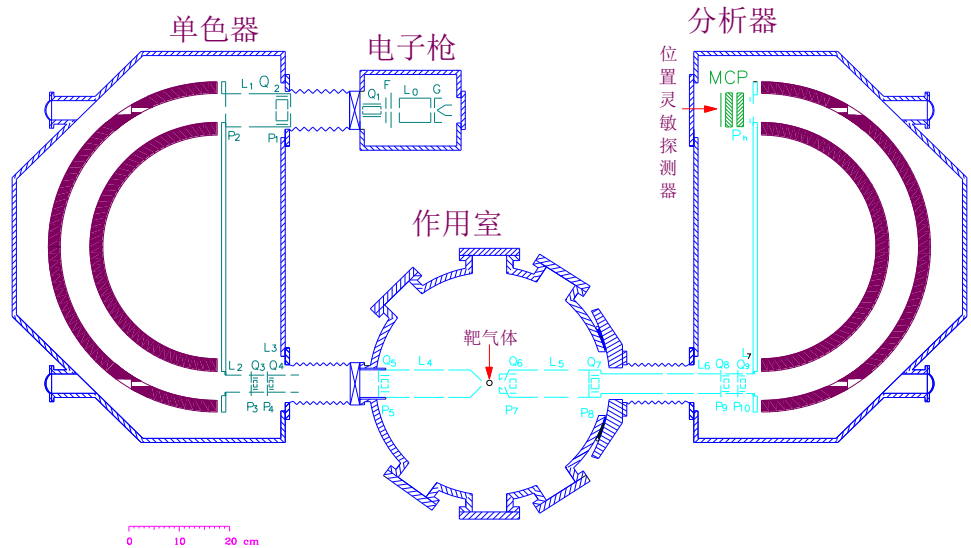
## X射线光子与自由电子的散射：

$$\begin{cases} h\nu + m_e c^2 = h\nu' + \frac{m_e c^2}{\sqrt{1 - v^2 / c^2}} \\ \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{\lambda'} \cos \theta + \frac{m_e v}{\sqrt{1 - v^2 / c^2}} \cos \varphi \\ 0 = \frac{h}{\lambda'} \sin \theta - \frac{m_e v}{\sqrt{1 - v^2 / c^2}} \sin \varphi \end{cases}$$

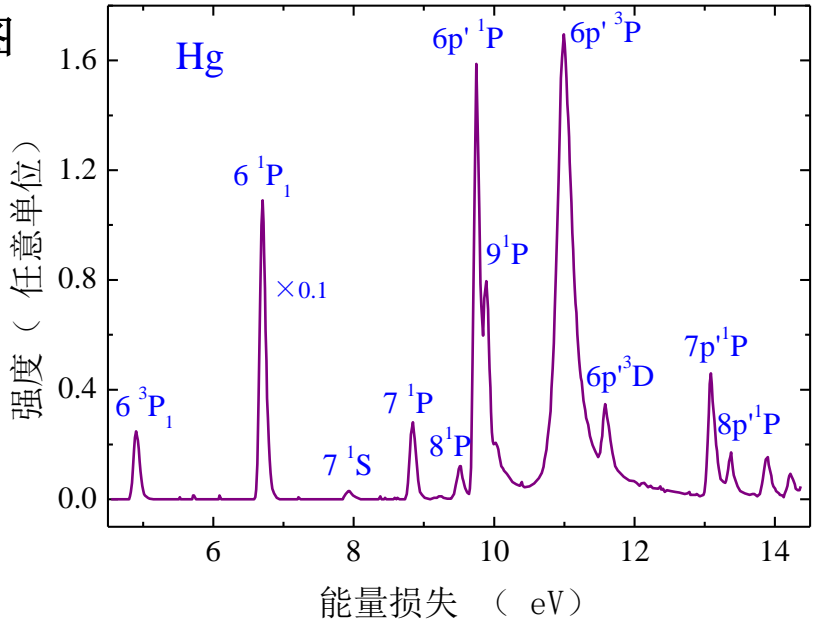
$$E'_\gamma = \frac{E_\gamma}{1 + \frac{E_\gamma}{m_e c^2} (1 - \cos \theta)}$$

$$E_e = E_\gamma - E'_\gamma = \frac{E_\gamma}{1 + \frac{m_e c^2}{E_\gamma (1 - \cos \theta)}}$$

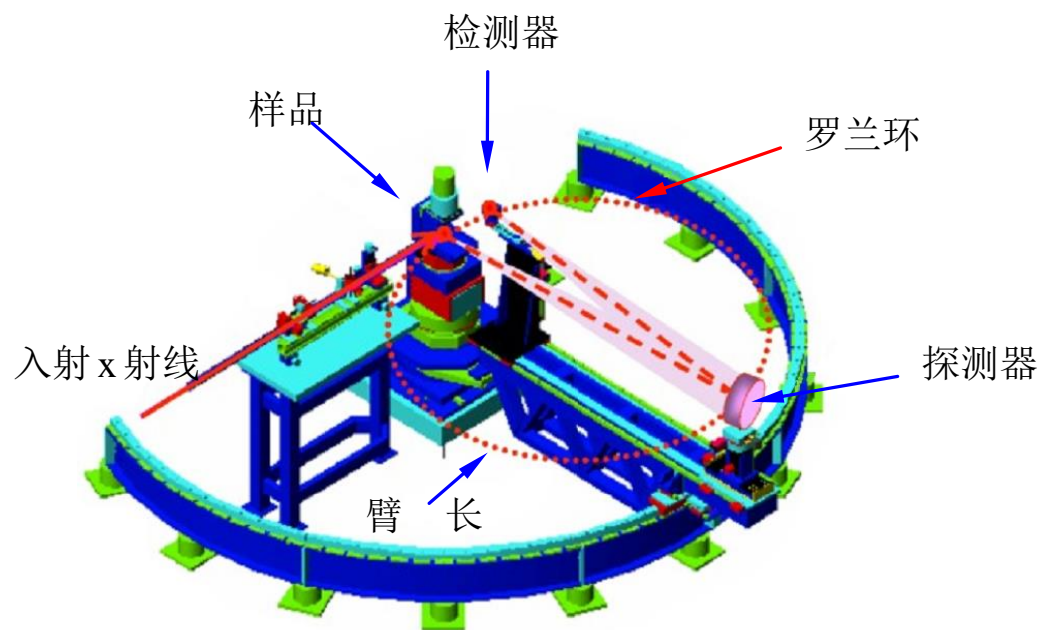
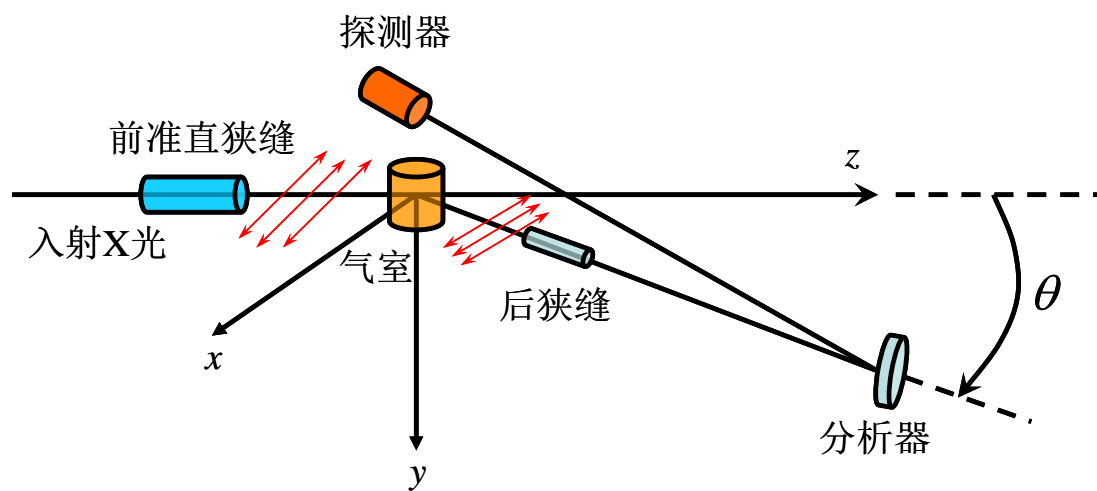
# 1.6.2 电子能量损失谱仪



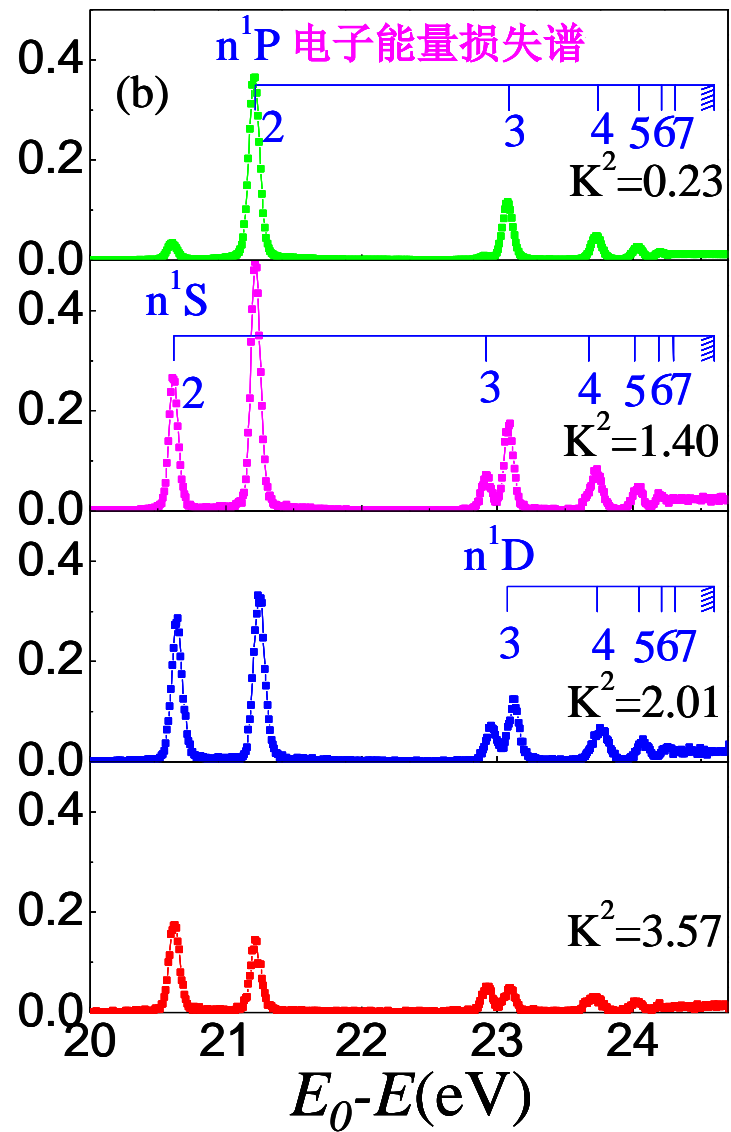
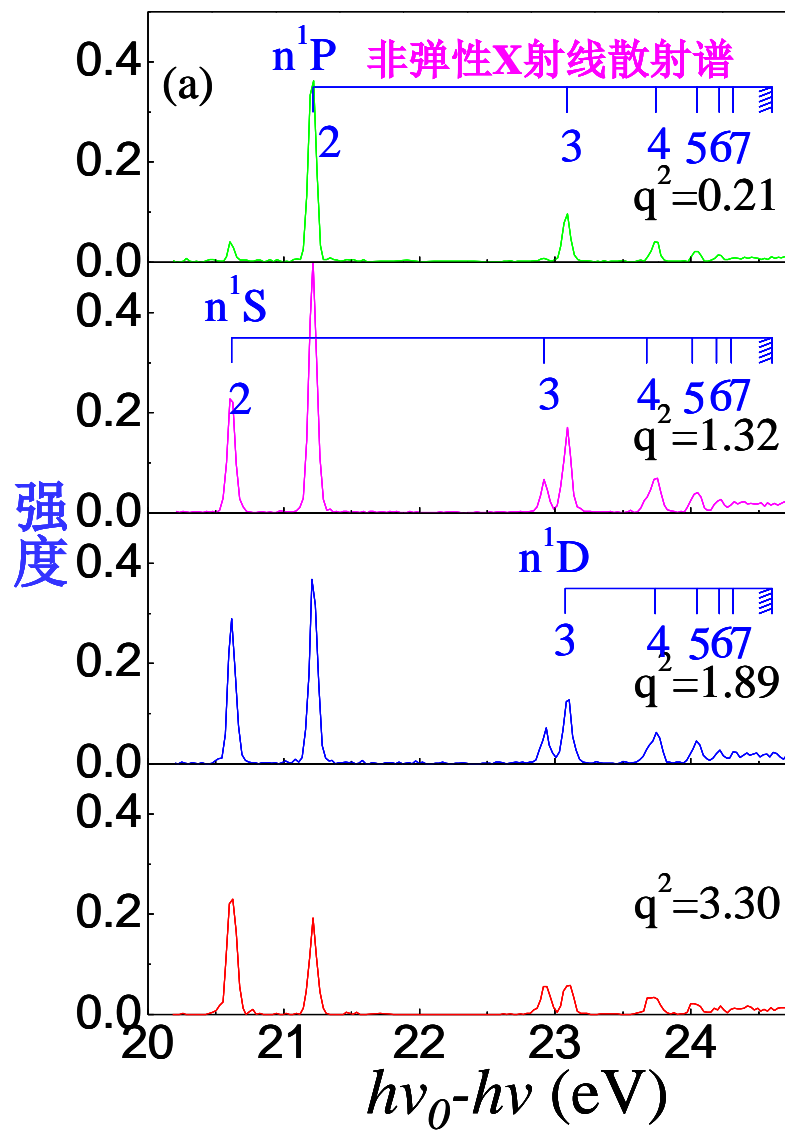
中国科学技术大学的电子能量损失谱仪结构示意图



汞原子的电子能量损失谱

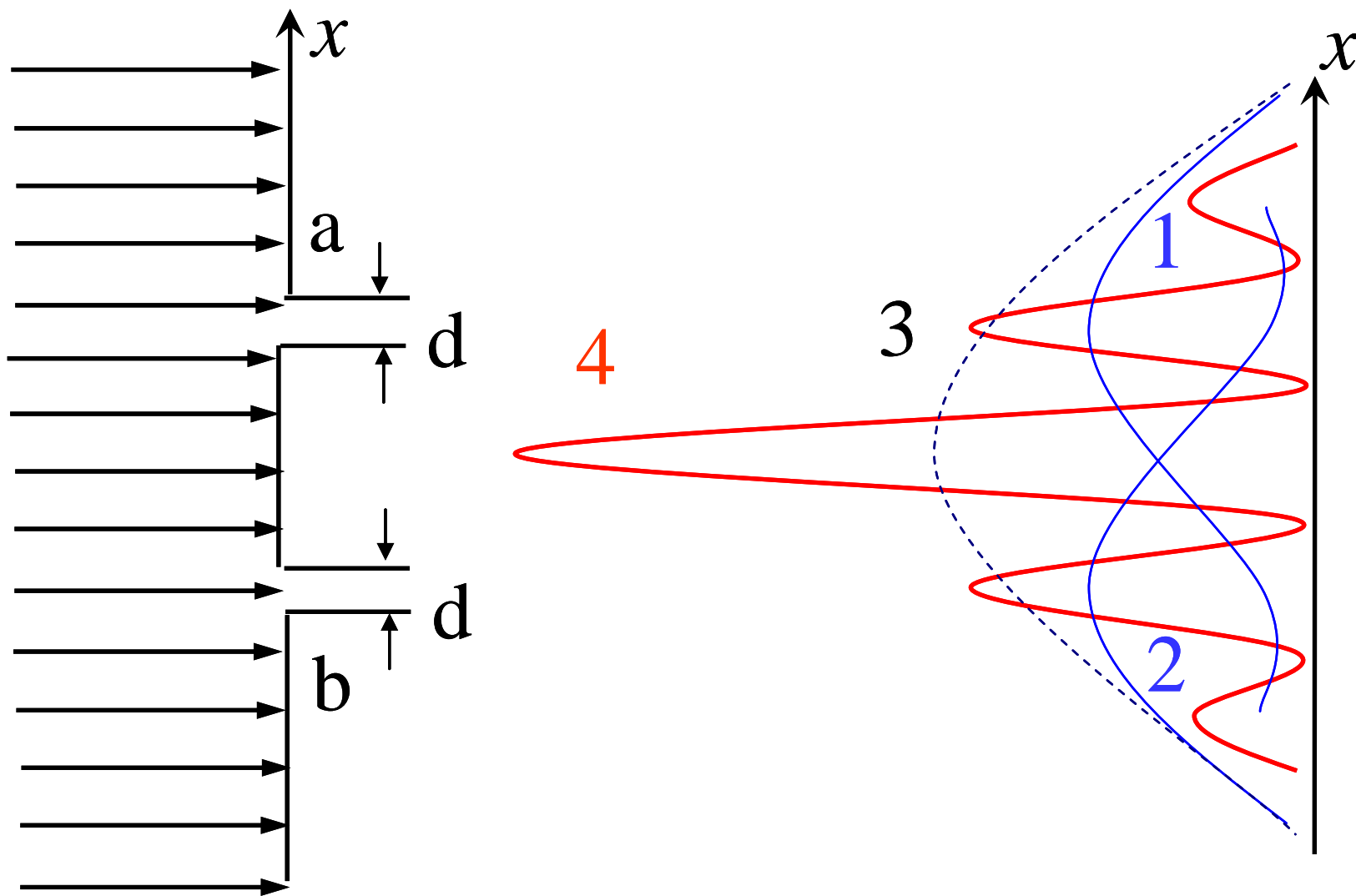




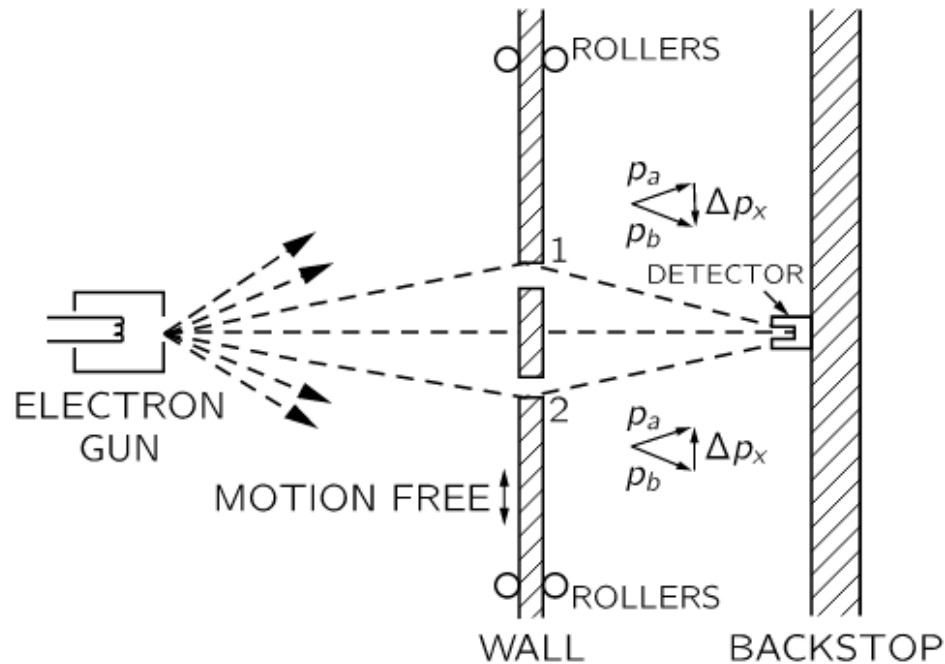


## 2.1.4 光的波粒二象性—单光子的双缝干涉实验

光到底是粒子还是波？

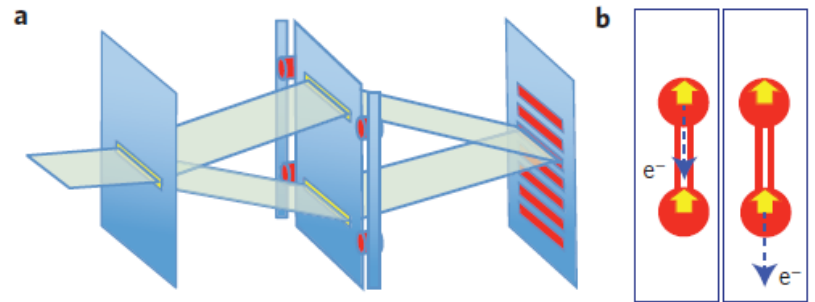


# 去干涉方案二：活动双缝，动量测量

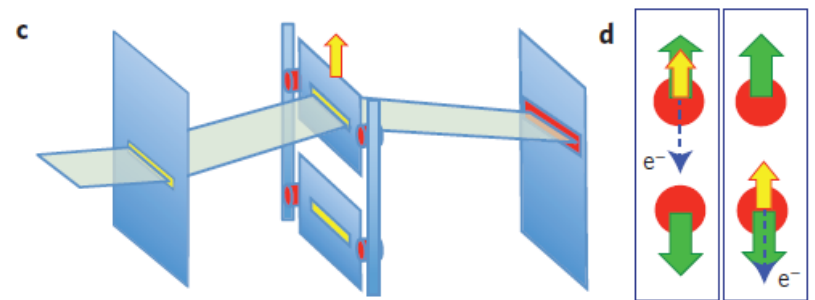


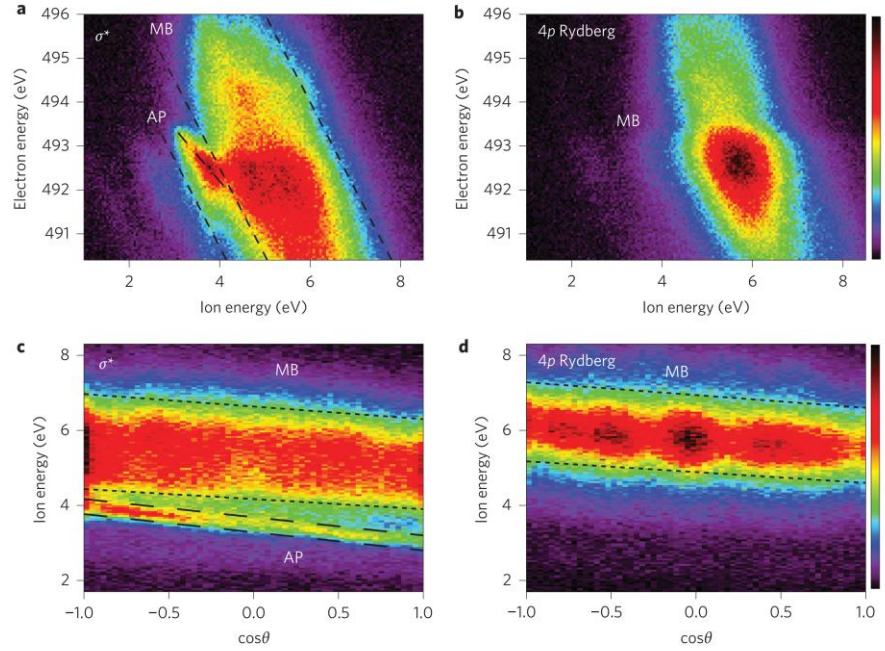
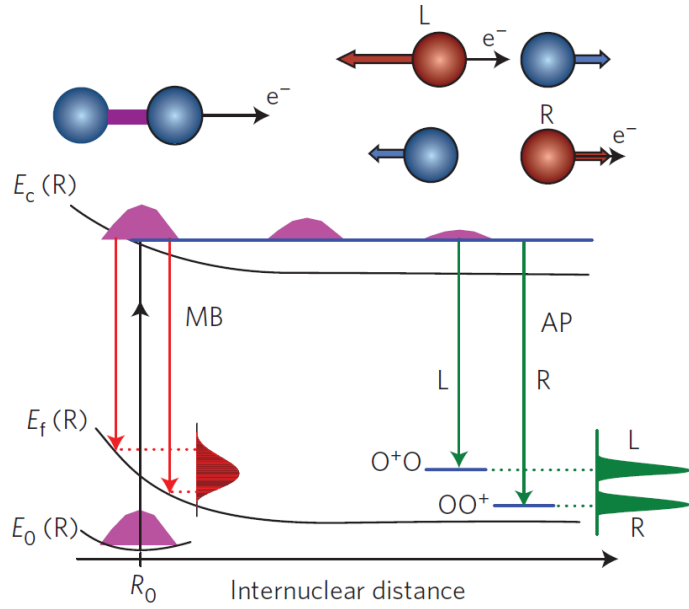
# 分子实现：

- 固定缝：强分子键  
平衡核间距附近



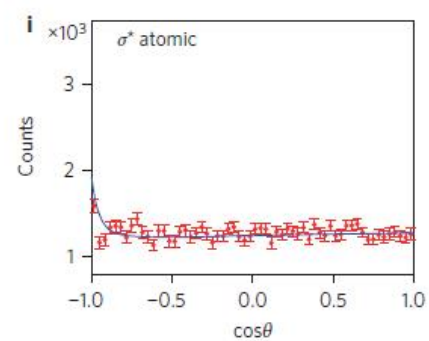
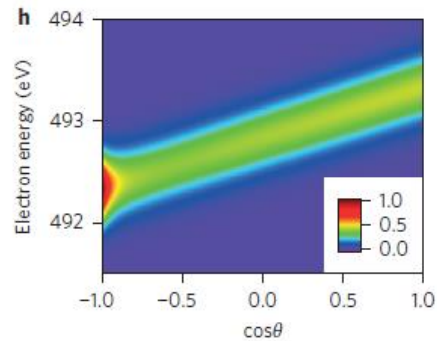
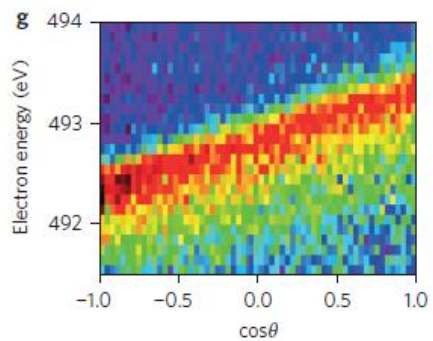
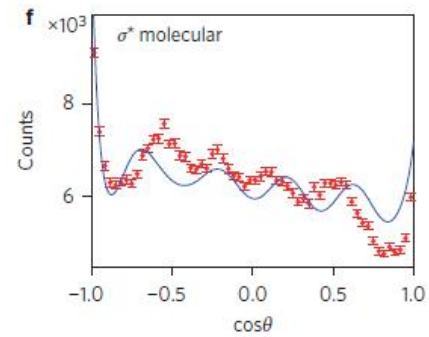
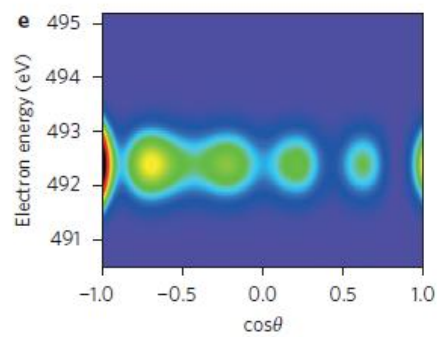
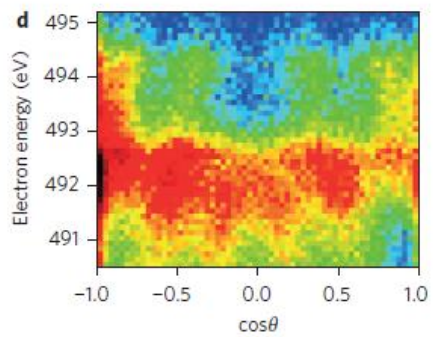
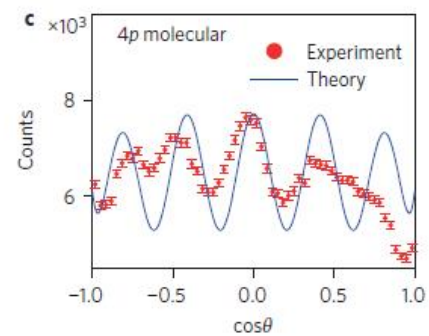
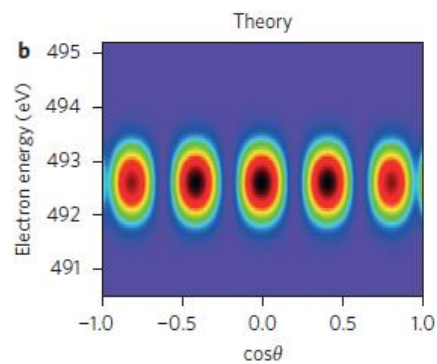
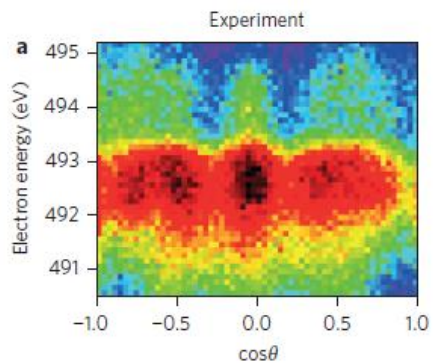
- 活动缝：弱分子键  
解离态大核间距



**a**

**Figure 2 | Electron energy/ion energy and ion energy/angle correlation maps for the dissociative  $\sigma^*$  and bound Rydberg core-excited states.**

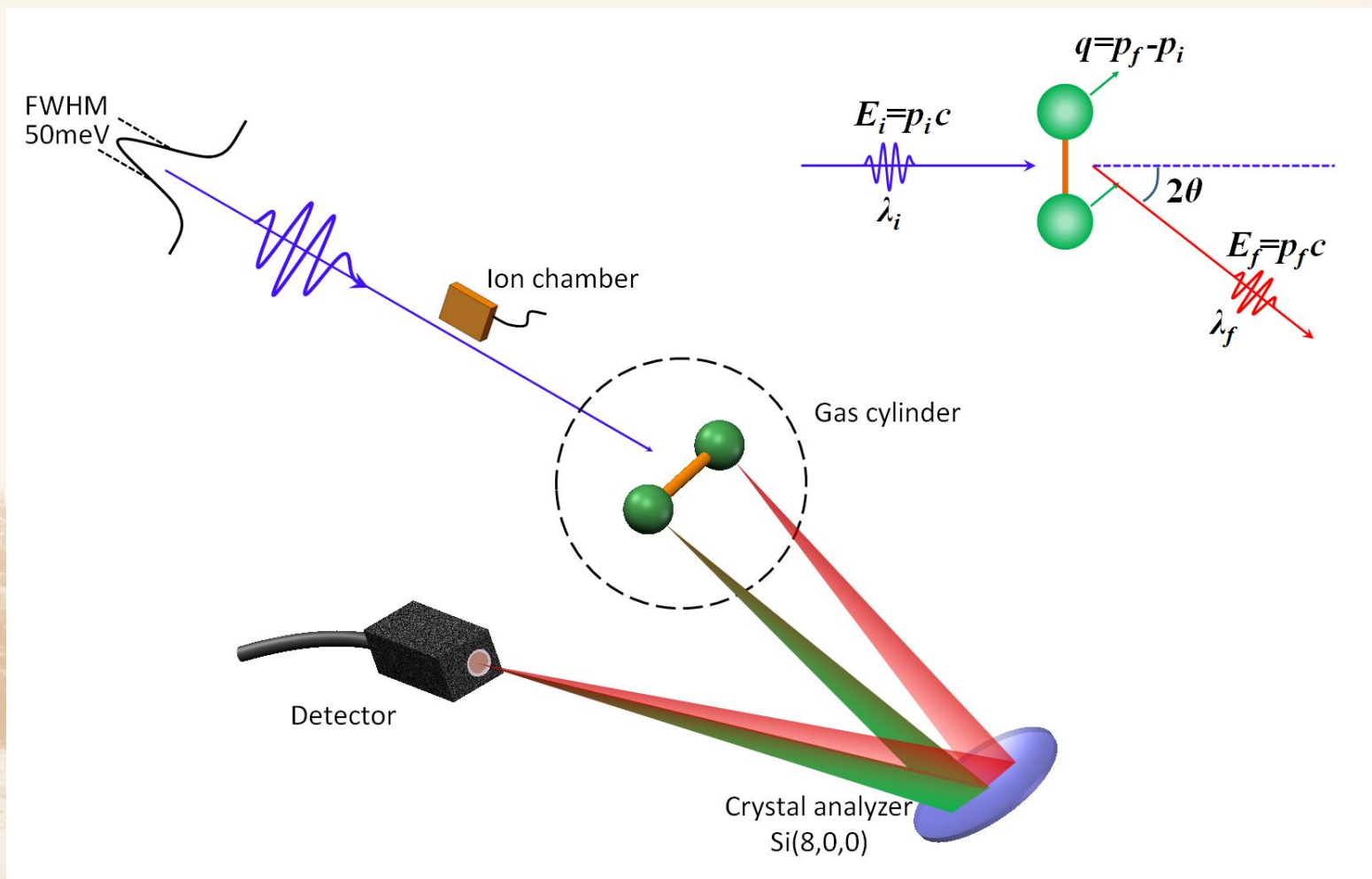
**a.** Dissociative  $\sigma^*$  state: the  $\langle E_{\text{el}}, E_{\text{ion}} \rangle$  correlation between Auger electron kinetic energy  $E_{\text{el}}$  and ion kinetic energy  $E_{\text{ion}}$  exhibits a slope approximately two times steeper for the atomic peak (AP) than for the molecular band (MB); dashed lines are drawn to guide the eye. For the molecular band this correlation follows the law  $E_{\text{el}} + 2E_{\text{ion}} = \hbar\omega - \hbar\omega_{f0}^\infty - (k^2/2m) - k\cos\theta \approx \text{const.}$ , because the Doppler shift is small compared with the large width of the molecular band ( $\Delta E_{\text{el}} \approx 10$  eV). **b.** Bound Rydberg  $1\sigma_g^{-1}4p\sigma_u$  state: the  $\langle E_{\text{el}}, E_{\text{ion}} \rangle$  correlation for the molecular band. **c.** Dissociative  $\sigma^*$  state: the  $\langle E_{\text{ion}}, \theta \rangle$  correlation, where  $\theta$  is the angle between the momenta of the Auger electron and of the ion, reflects the Doppler effect. The observed slope for the atomic peak is two times larger than for the molecular band. This is due to the site-dependent momentum exchange for the atomic peak, while for the molecular band the momentum transferred to the whole molecule is shared equally by both sites. This results in a Doppler shift that is half that observed for the atomic peak:  $E_{\text{ion}} = (\hbar\omega - \hbar\omega_{f0}^\infty - E_{\text{el}} - (k^2/2m))/2 - (k\cos\theta)/2$ . **d.** Bound Rydberg  $1\sigma_g^{-1}4p\sigma_u$  state: the slope of the observed  $\langle E_{\text{ion}}, \theta \rangle$  correlation for the molecular band is similar to that for the dissociative  $\sigma^*$  state in **c**.





## 五、单光子干涉

- 以双原子分子做双缝
- 单光子和单分子的散射







## 五、干涉描述

以弹性散射强度分布体现干涉

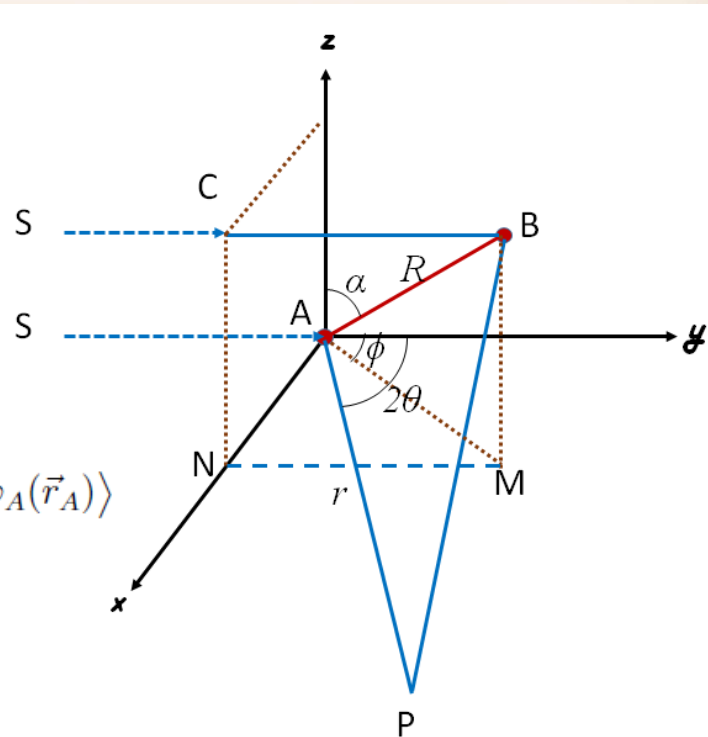
独立原子近似 IAM:

$$A_M = \langle \varphi_A(\vec{r}_A) | \langle \varphi_B(\vec{r}_B) | \sum \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) + \sum_B \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) | \varphi_B(\vec{r}_B) \rangle | \varphi_A(\vec{r}_A) \rangle$$

$$= A_A \exp(i\vec{q} \cdot \frac{\vec{R}}{2}) + A_B \exp(i\vec{q} \cdot \frac{-\vec{R}}{2})$$

$$f_M = |A_M|^2 = |A_A \exp(i\vec{q} \cdot \frac{\vec{R}}{2}) + A_B \exp(i\vec{q} \cdot \frac{-\vec{R}}{2})|^2$$

$$= f_A + f_B + 2|A_A \cdot A_B| \cos(\vec{q} \cdot \vec{R})$$



光程差  $\vec{q} \cdot \vec{R}$

空间取向平均后的干涉条纹

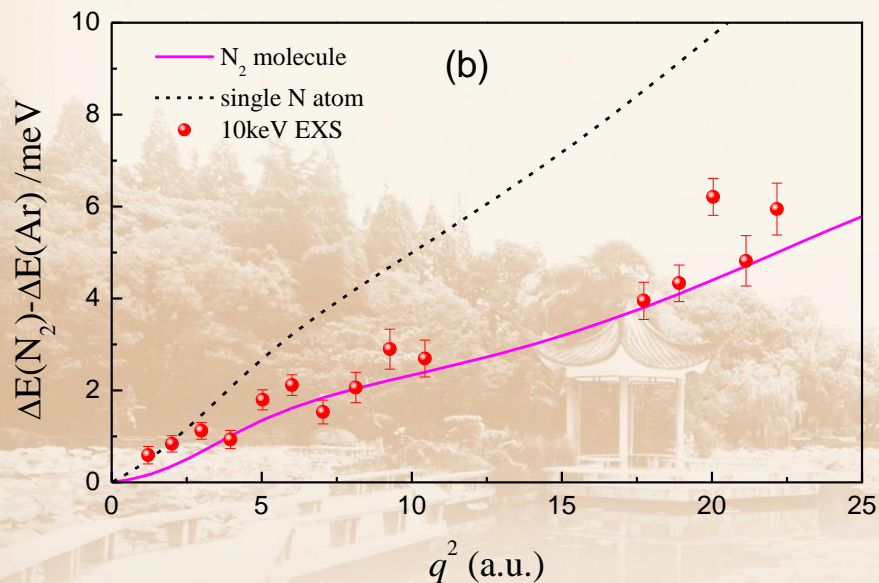
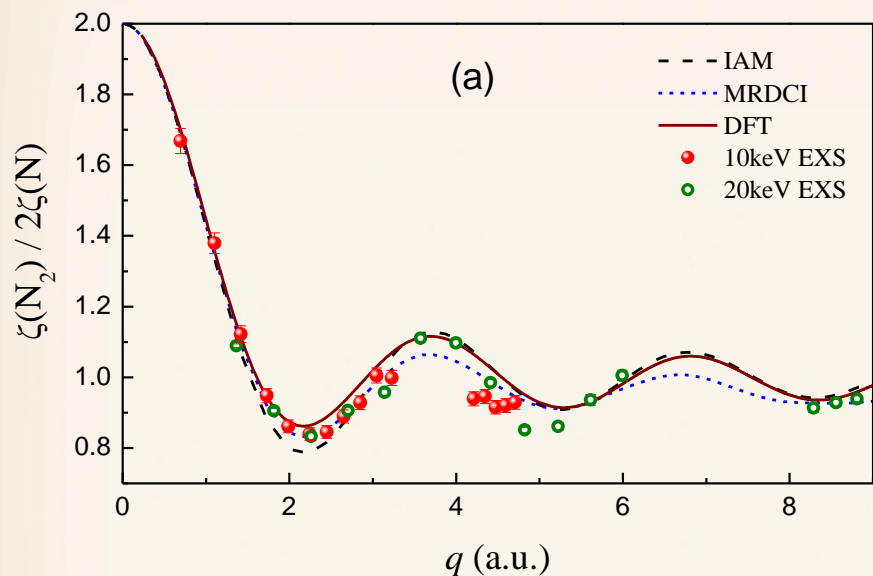
$$I_M = 2I_A \left( 1 + \frac{\sin qR}{qR} \right)$$

創震宇學府  
育天下英才  
嚴濟慈  
一九八八年五月題





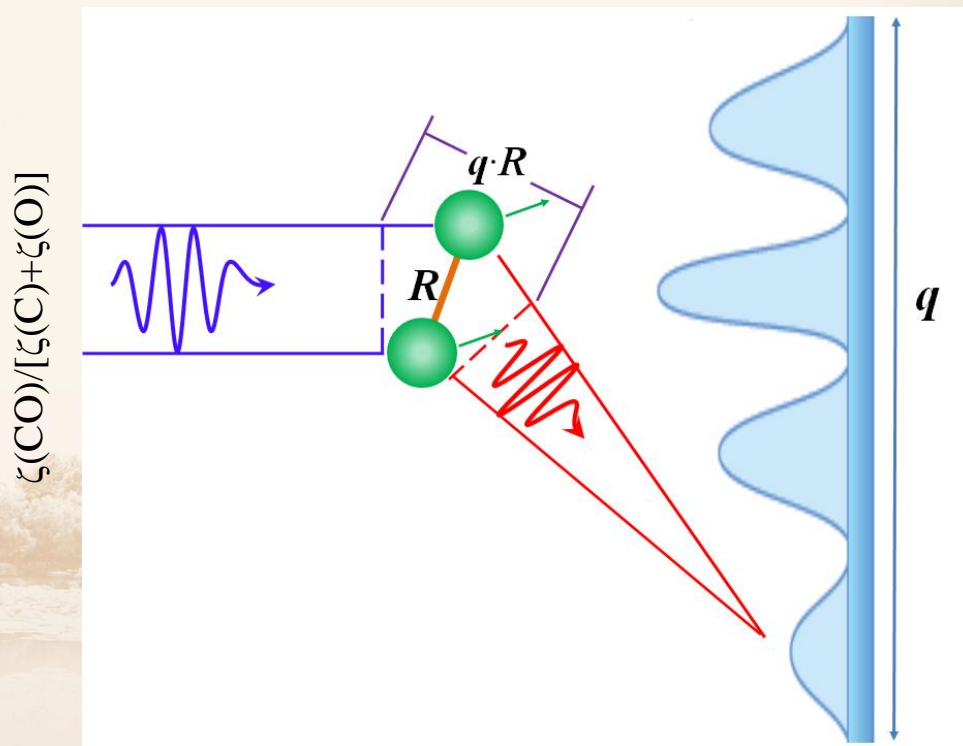
# 干涉与反冲



- 以反冲能确定路径信息

$$\Delta E = \frac{(p_m + q)^2}{2m} - \frac{p_m^2}{2m} = \frac{q^2}{2m} + \frac{p_m \cdot q}{m}$$

- 测量了双缝的反冲能
- X光子能量测量精度达到了 $10^{-7}$





光的波粒二象性 $\leftrightarrow$ 硬币的两面

光的波动性：

✓ 干涉、衍射、偏振

光的粒子性：

✓ 黑体辐射、光电效应、康普顿散射

光具有波粒二象性！

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



## 2.2 实物粒子的波粒二象性

- ✓  $\lambda \ll l$ , 光的粒子性, 牛顿
- ✓  $\lambda \sim l$ , 光的波动性, 杨氏双缝
- ✓  $\lambda > l$  或者  $\lambda \sim l$ , 光子能量  $>$  或者  $\sim$  体系能量时, 光的粒子性

### 2.2.1 德布罗意波

德布罗意 (Louis de Broglie, 1892-1987) 法国,  
1929年诺贝尔物理奖

德布罗意:

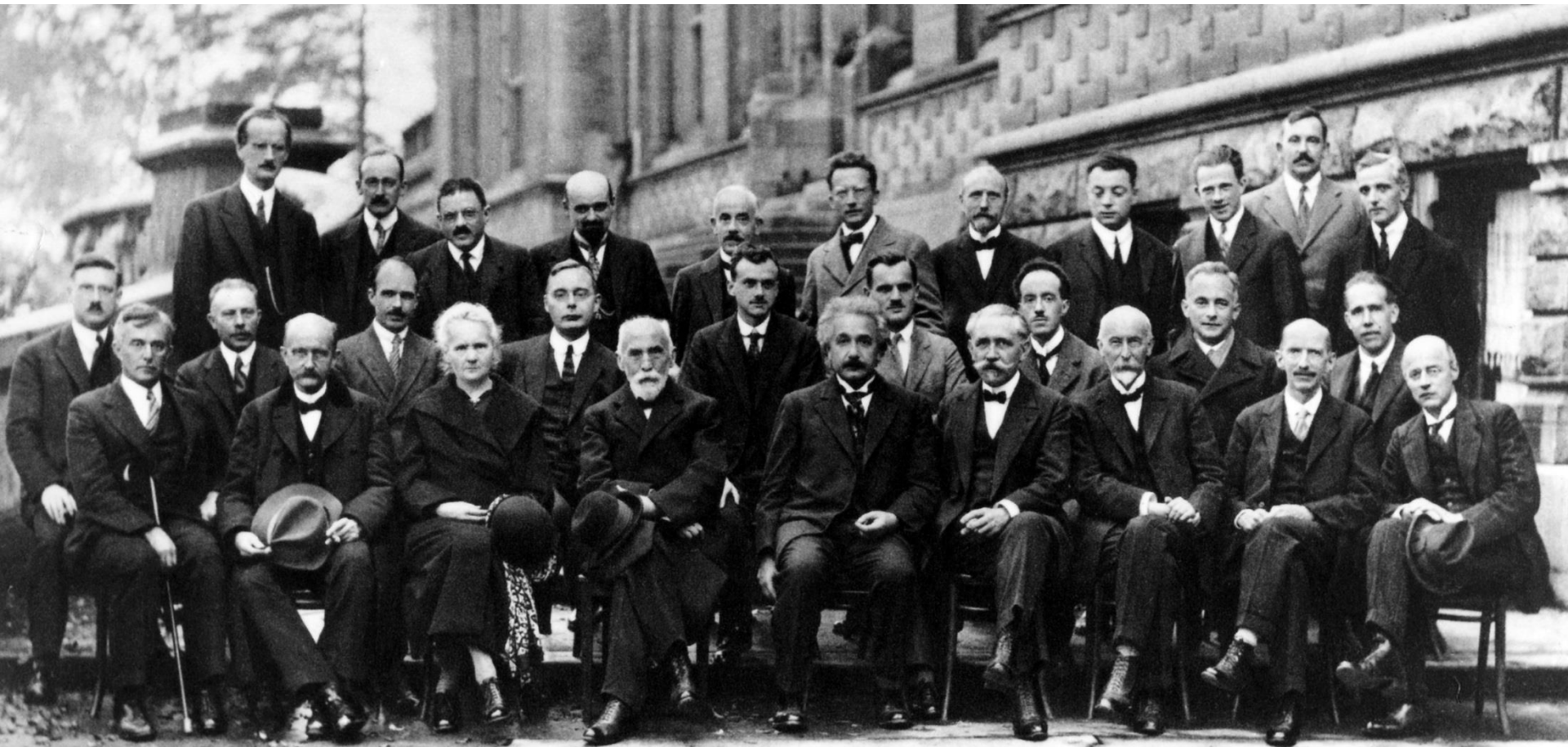
- ✓ 实物粒子具有波动性

$$\begin{array}{ll} \text{光子:} & \left\{ \begin{array}{l} E = h\nu \\ p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \end{array} \right. \\ \text{实物粒子:} & \left\{ \begin{array}{l} \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \sqrt{1 - \beta^2} \\ v = \frac{E}{h} \end{array} \right. \end{array}$$

实物粒子具有波粒二象性!

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



**Fifth conference participants, 1927, Institut International de Physique Solvay**

例2.2.1 (1) 若电子的动能是54eV，试计算其德布罗意波长；(2) 如果一粒灰尘的质量为1mg，其速度是1mm/s，试计算其德布罗意波长。

解：(1) 电子动能远小于其静止质量，可采用非相对论近似：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mT}} = \frac{hc}{\sqrt{2mc^2T}} = \frac{1239.8eV \cdot nm}{\sqrt{2 \times 511keV \times 54eV}} = 0.167nm$$

(2) 应用非相对论公式，可以算出灰尘的德布罗意波长为：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6.6 \times 10^{-34} J \cdot s}{10^{-6} kg \times 10^{-3} m / s} = 6.6 \times 10^{-25} m$$

宏观物体完全可以不必计及物质波的影响！

例2.2.2 (1) 若电子的德布罗意波长为**0.01nm**，试计算电子的能量；  
(2) 若光子的波长为**0.01nm**，试计算光子的能量。

解：(1) 对于电子，采用非相对论近似可得：

$$T = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{(pc)^2}{2m_e c^2} = \frac{\left(\frac{hc}{\lambda}\right)^2}{2m_e c^2} = \frac{\left(\frac{1239.8eV \cdot nm}{0.01nm}\right)^2}{2 \times 511keV} = 15keV$$

由于**15keV**远远小于**511keV**，非相对论近似是一个比较好的近似。

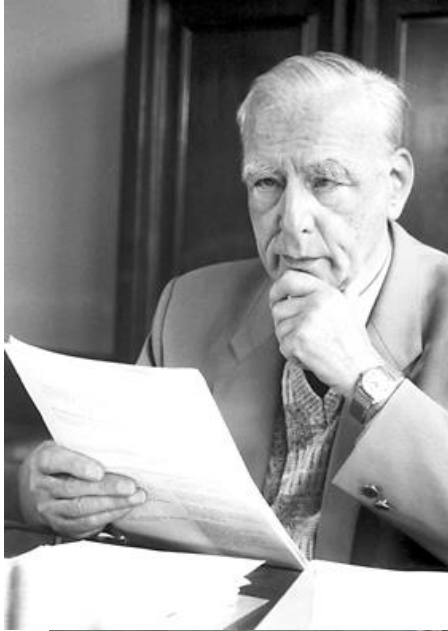
(2) 对于光子：

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1239.8eV \cdot nm}{0.01nm} = 124keV$$

要产生**124keV**能量的光子是很困难的！

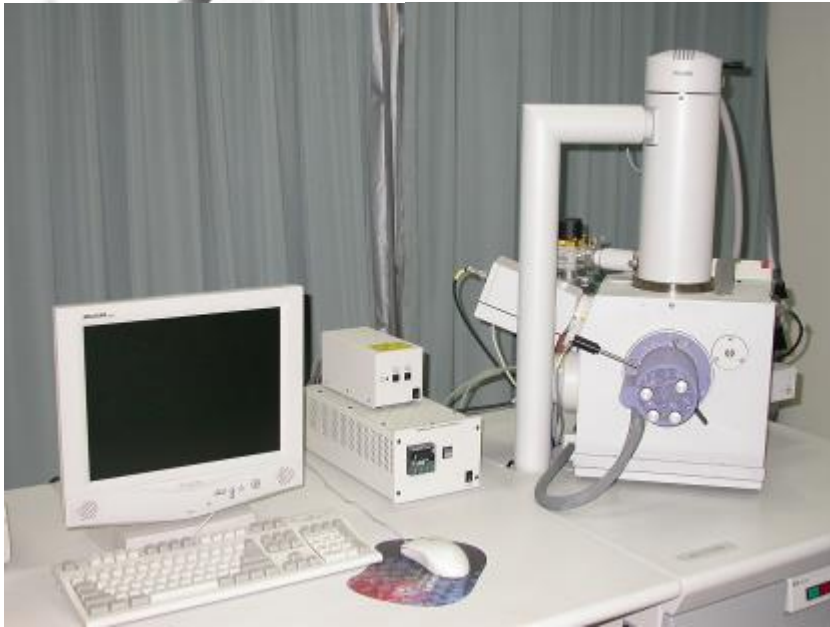


仪器分辨本领:  $\delta\theta_m \approx 1.22\lambda / D$



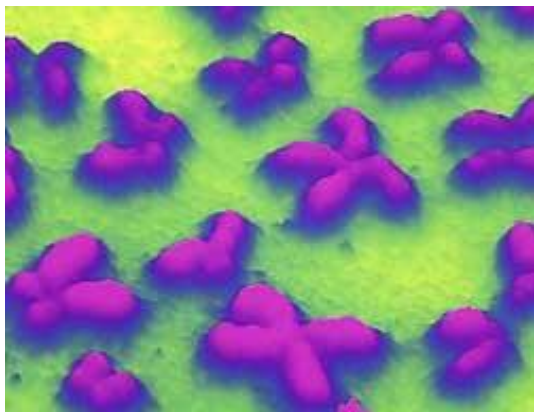
Ernst Ruska (1906-1988)  
1986年Nobel物理奖

## 电子显微镜

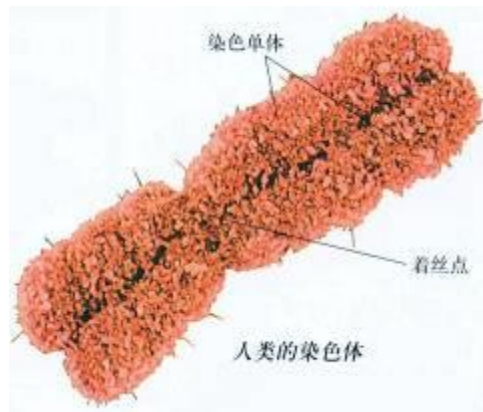




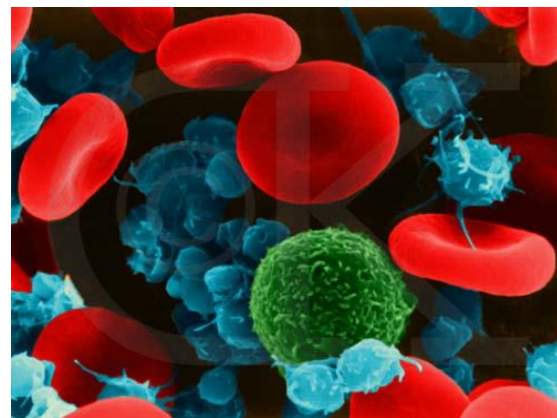
## 一些电镜图片



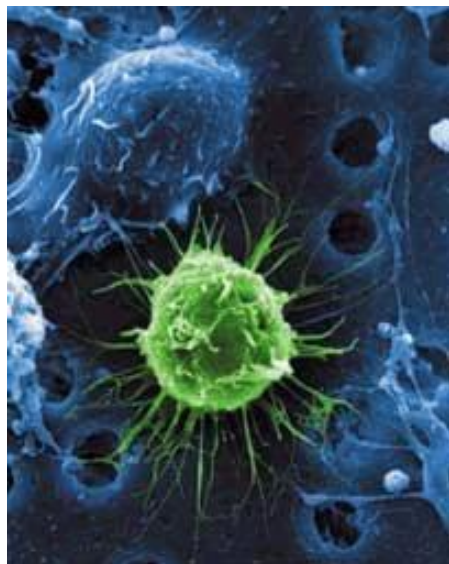
染色体



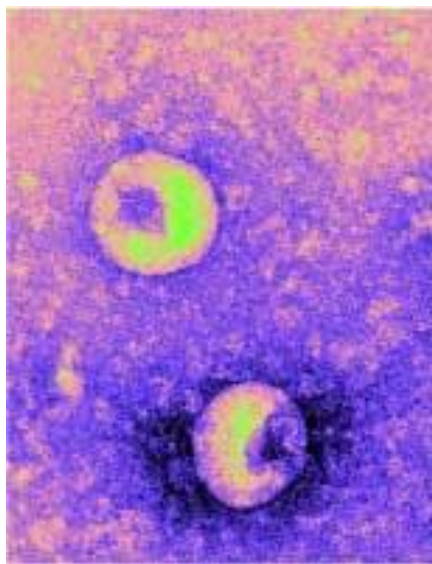
染色体



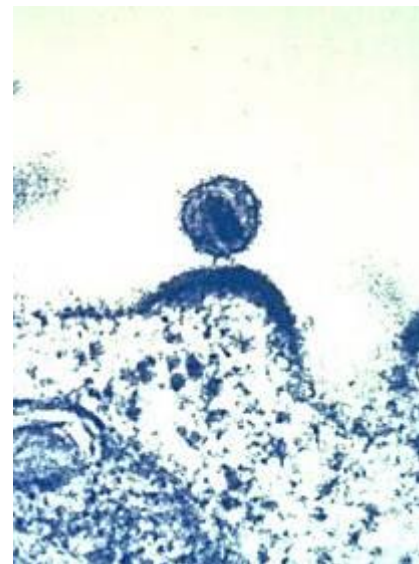
人类红血球



骨髓细胞



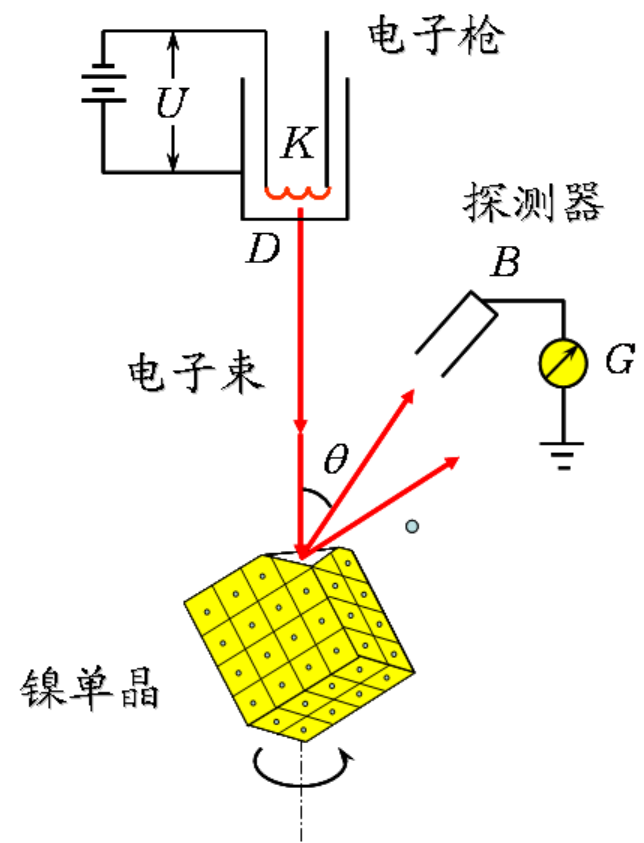
SARS



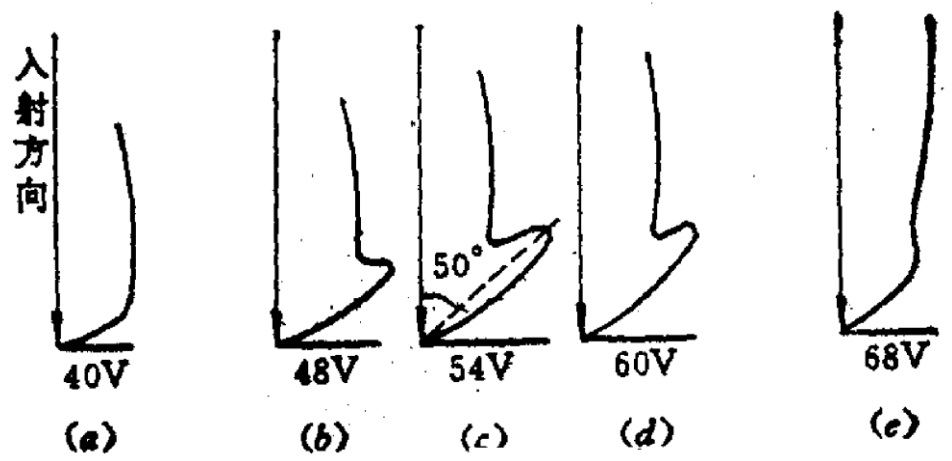
AIDS

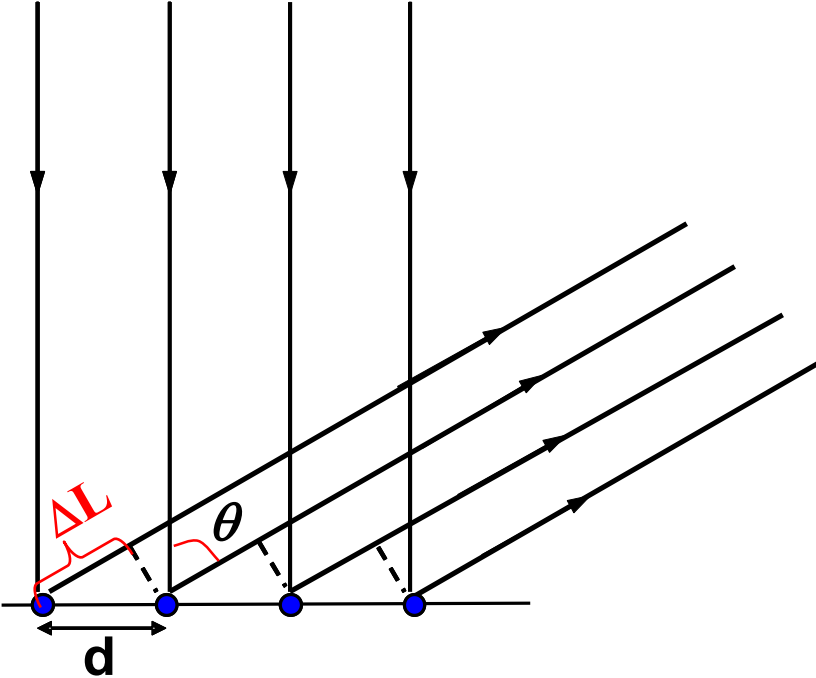
2.2.2 德布罗意波的实验验证

戴维森-革末实验:



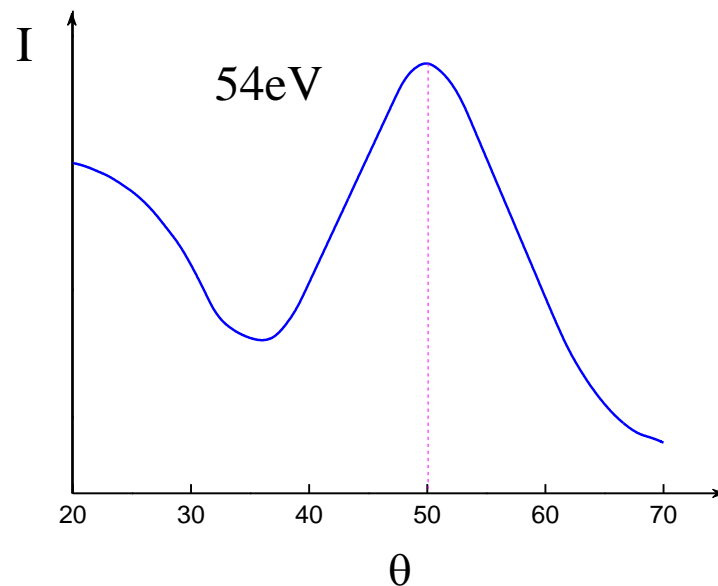
Clinton Joseph Davisson  
(1881-1958)  
1937年Nobel物理奖



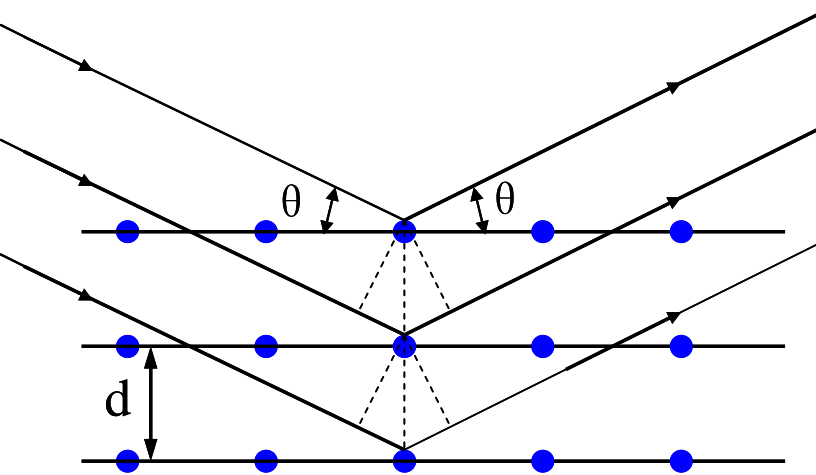


戴维逊-革末实验安排

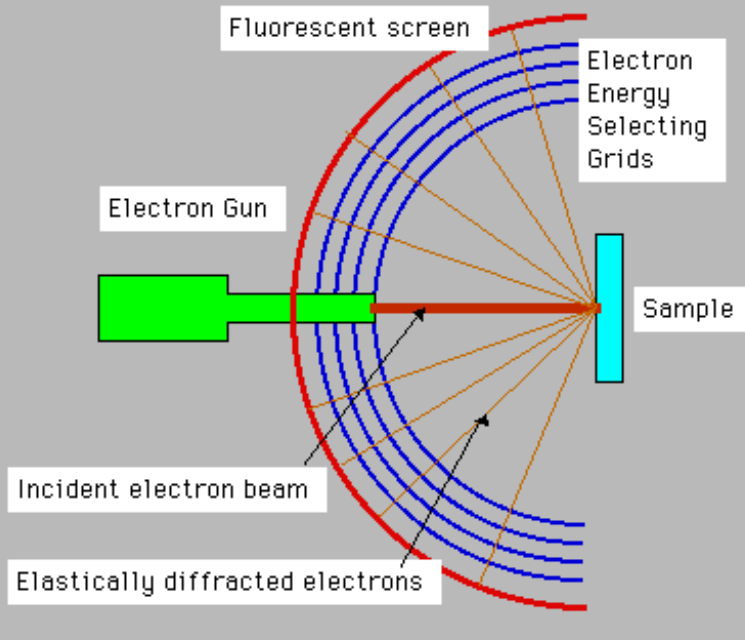
$$d \sin \theta = n\lambda$$



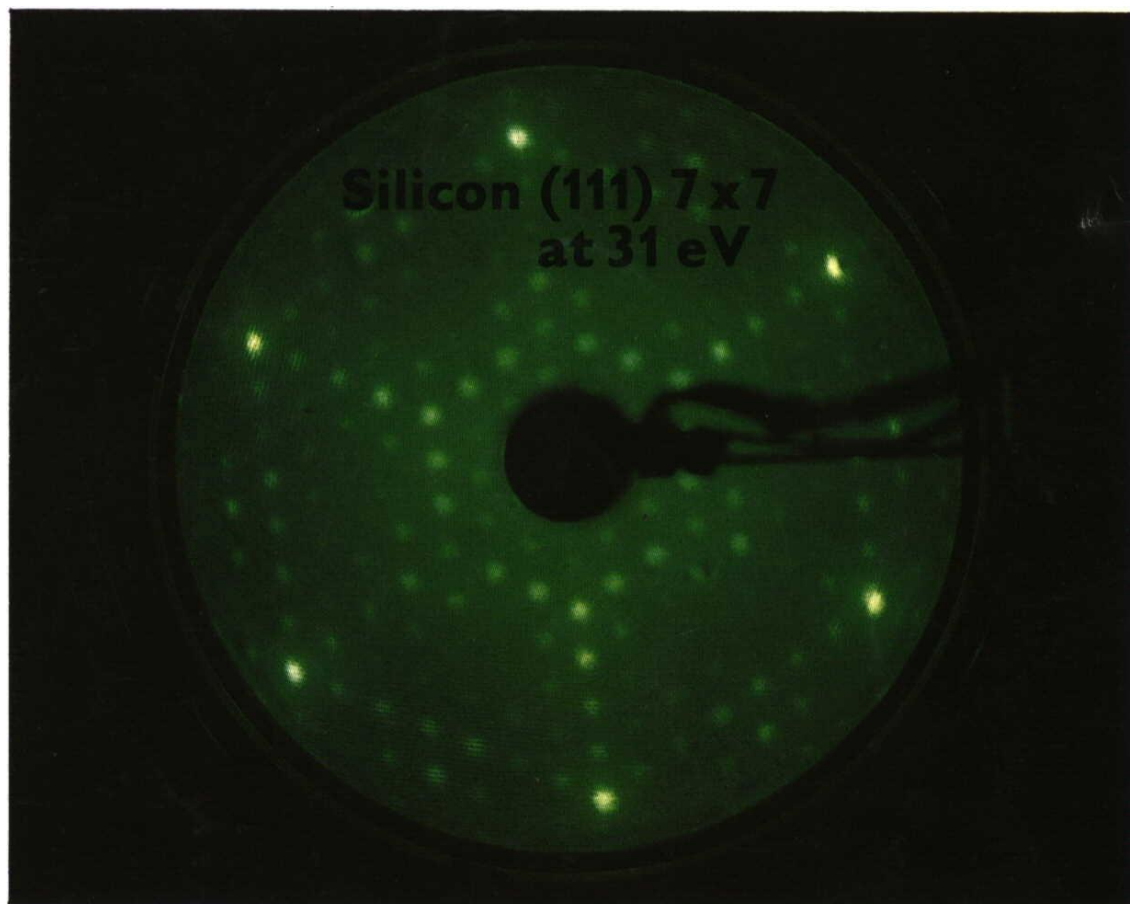
电子的晶体衍射实验结果



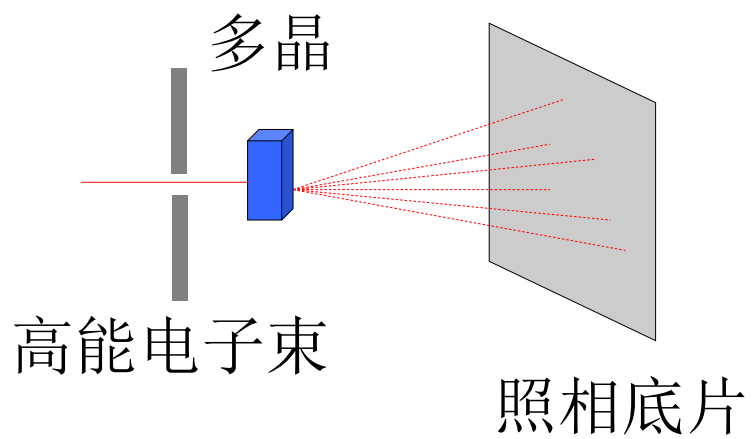
$$2d \sin \theta = n\lambda$$



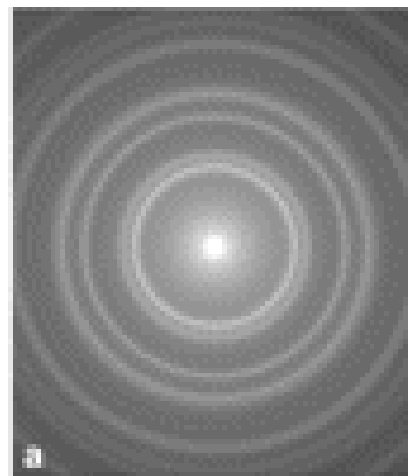
**Si (111) 7X7 at 31eV**

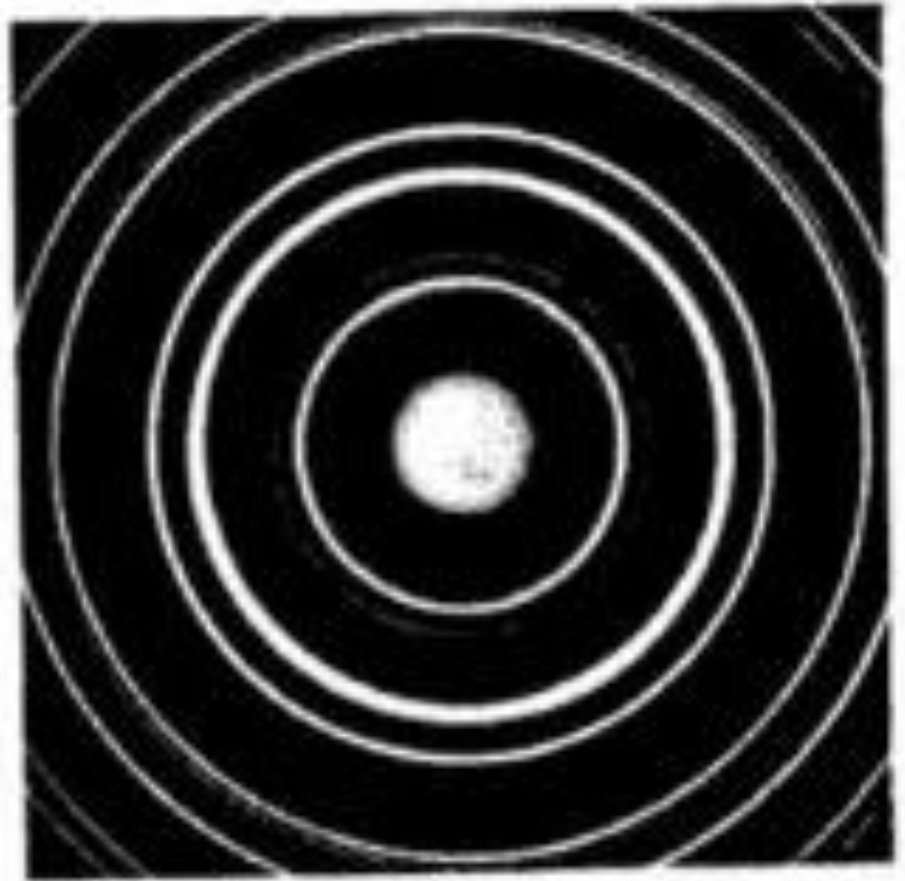
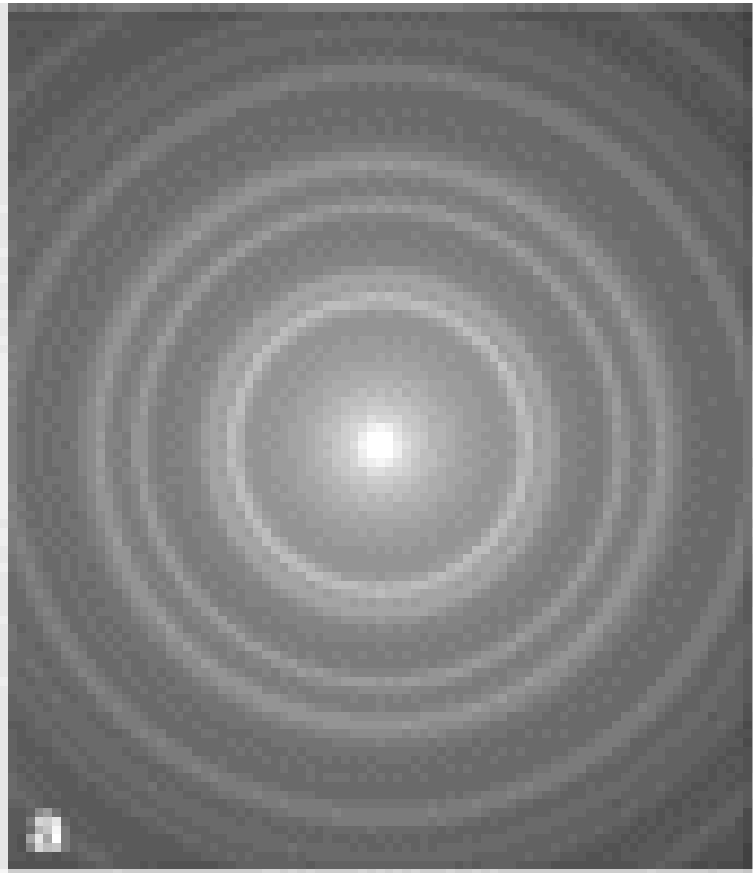


# 汤姆逊的电子衍射实验:



衍射花样





多晶金的衍射图片，左边为高能电子衍射图片，右边为x射线衍射图片





## The Nobel Prize in Physics 1937

"for their experimental discovery of the diffraction of electrons by crystals"



**Clinton  
Joseph  
Davisson**

**1/2 of the  
prize**

**USA**

**Bell  
Telephone  
Laboratorie  
s  
New York,  
NY, USA**

**b. 1881  
d. 1958**

**George  
Paget  
Thomson**

**1/2 of the  
prize**

**United  
Kingdom**

**London  
University  
London,  
United  
Kingdom**

**b. 1892  
d. 1975**



## 2.2.3 单电子的波粒二象性

### On the statistical aspect of electron interference phenomena

P. G. Merli

*CNR-LAMEL, Bologna, Italy*

306

Am. J. Phys. Vol. 44, No. 3, March 1976

G. F. Missiroli and G. Pozzi

*CNR-GNSM, Istituto di Fisica, Laboratorio Microscopia Elettronica, Bologna, Italy*

(Received 29 May 1974; revised 17 October 1974)

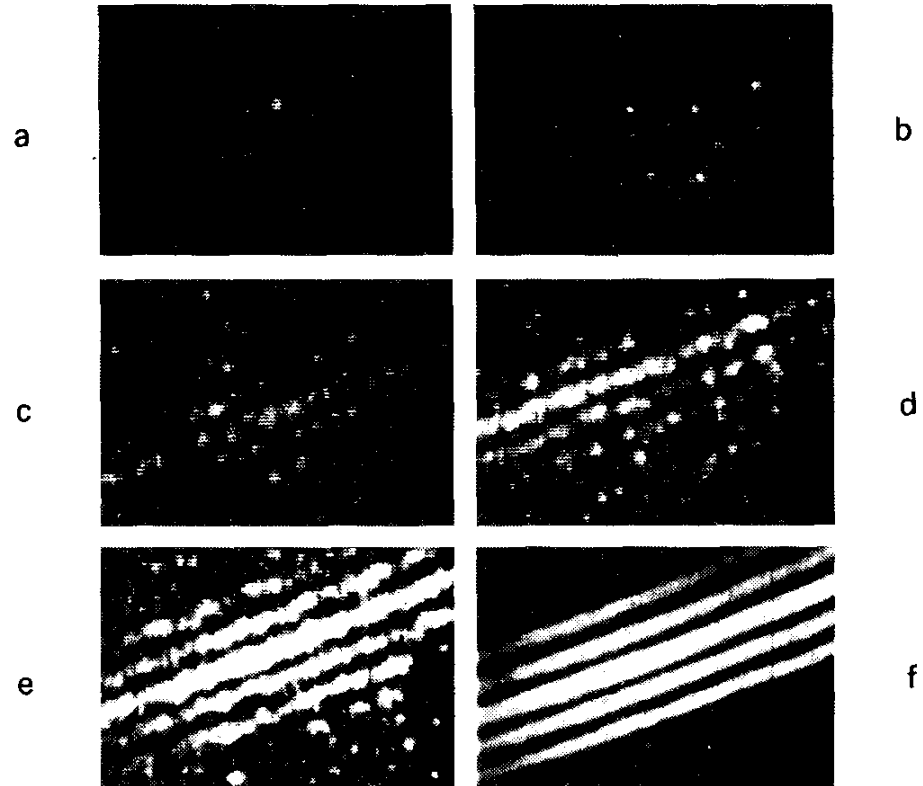


Fig. 1. (a-f) Electron interference fringe patterns filmed from a TV monitor at increasing current densities.



## Demonstration of single-electron buildup of an interference pattern

A. Tonomura, J. Endo, T. Matsuda, and T. Kawasaki  
Advanced Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Kokubunji, Tokyo 185, Japan

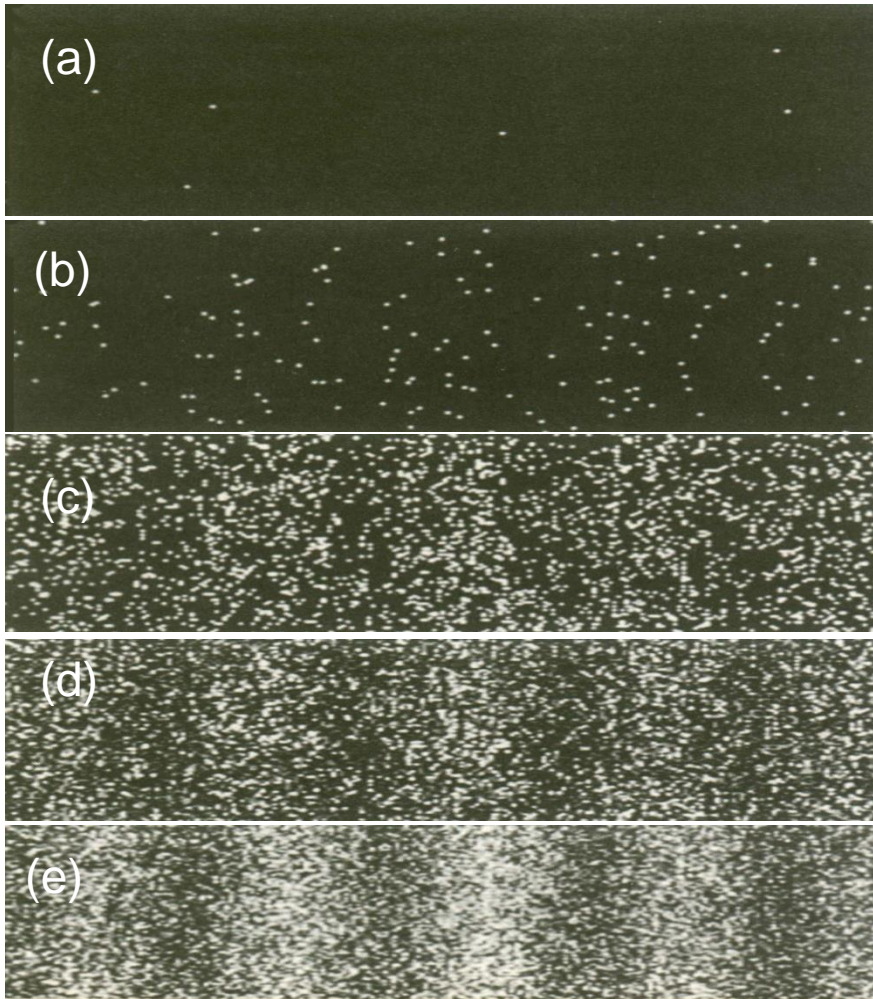
H. Ezawa  
Department of Physics, Gakushuin University, Mejiro, Tokyo 171, Japan

(Received 17 December 1987; accepted for publication 22 March 1988)

The wave-particle duality of electrons was demonstrated in a kind of two-slit interference experiment using an electron microscope equipped with an electron biprism and a position-sensitive electron-counting system. Such an experiment has been regarded as a pure thought experiment that can never be realized. This article reports an experiment that successfully recorded the actual buildup process of the interference pattern with a series of incoming single electrons in the form of a movie.

117

Am. J. Phys. **57** (2), February 1989



单电子的双缝干涉图片：（a）10个电子；（b）100个电子；（c）3000个电子；（d）20000个电子；（e）70000个电子

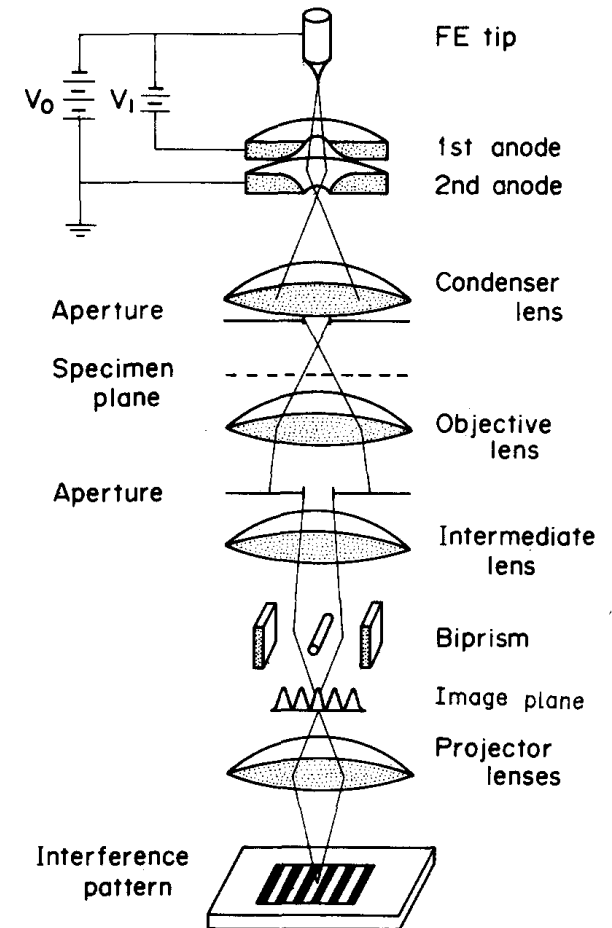


Fig. 3. Electron-optical diagram of the interference experiment.

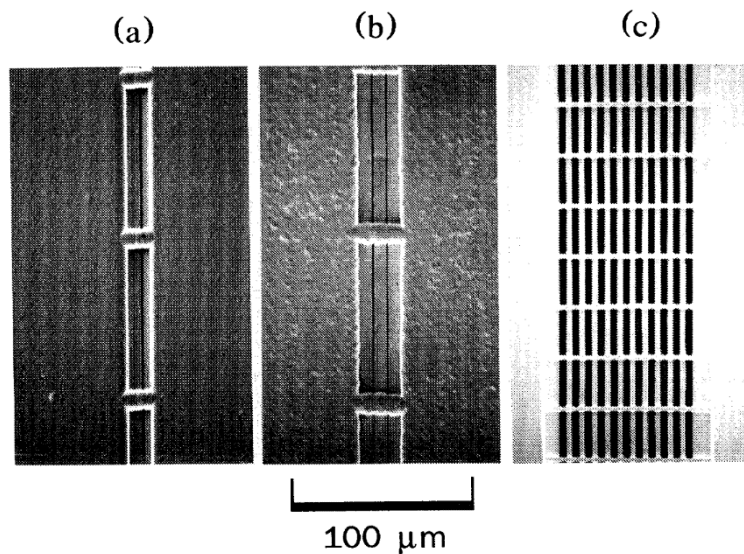
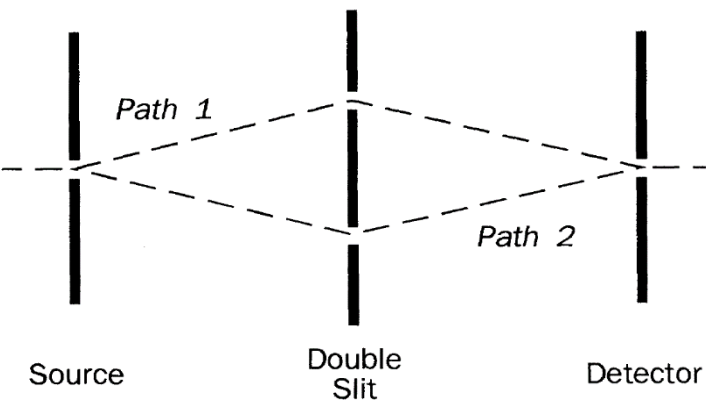


FIG. 3. Scanning-electron-microscope pictures of the microfabricated transmission structures, with the slit structures in the vertical direction and the support gratings in the horizontal direction: (a) entrance and detection slit (slit width  $s_1 = 2 \mu\text{m}$ ); (b) double slit (slit width  $s_2 = 1 \mu\text{m}$  and slit separation  $d = 8 \mu\text{m}$ ); (c) detection grating (grating periodicity  $8 \mu\text{m}$ ). The  $100\text{-}\mu\text{m}$  scale is the same for all three pictures.

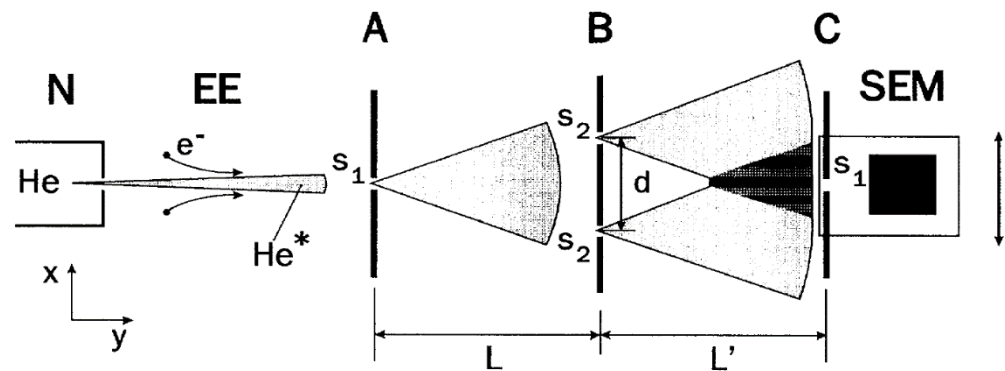


FIG. 2. Schematic representation of the experimental setup: nozzle system and gas reservoir N; electron impact excitation EE; entrance slit A, double slit B, and detector screen C; secondary electron multiplier SEM (mounted together with C on a translation stage). Dimensions:  $d = 8 \mu\text{m}$ ,  $L = L' = 64 \text{ cm}$ ; slit widths:  $s_1 = 2 \mu\text{m}$ ,  $s_2 = 1 \mu\text{m}$ .

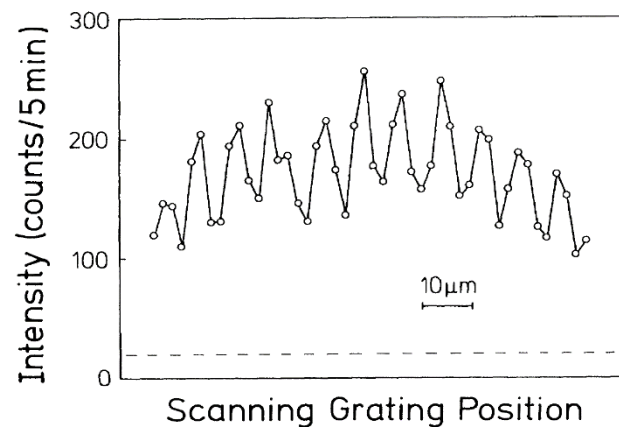


FIG. 5. Atomic density profile, monitored with the  $8\text{-}\mu\text{m}$  grating in the detector plane, as a function of the lateral grating displacement. The dashed line is the detector background. The line connecting the experimental points is a guide to the eye.

**O. Carnal and J. Mlynek, Young's double –slit experiment with atoms: a simple atom interferometer, Phys. Rev. Lett. 66, 2689(1991)**

# Quantum interference experiments with large molecules

Olaf Nairz,<sup>a)</sup> Markus Arndt, and Anton Zeilinger<sup>b)</sup>

*Institut für Experimentalphysik, Universität Wien, Boltzmanngasse 5, A-1090 Wien, Austria*

(Received 27 June 2002; accepted 30 October 2002)

320

Am. J. Phys., Vol. 71, No. 4, April 2003

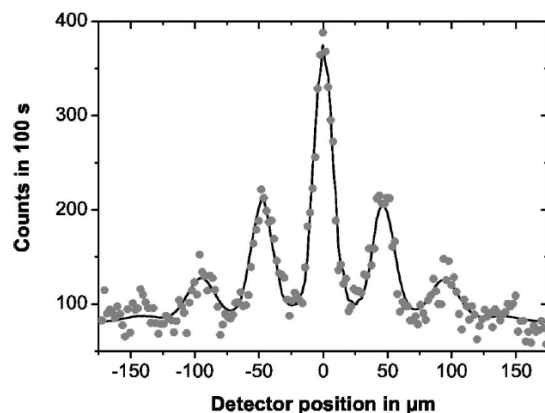
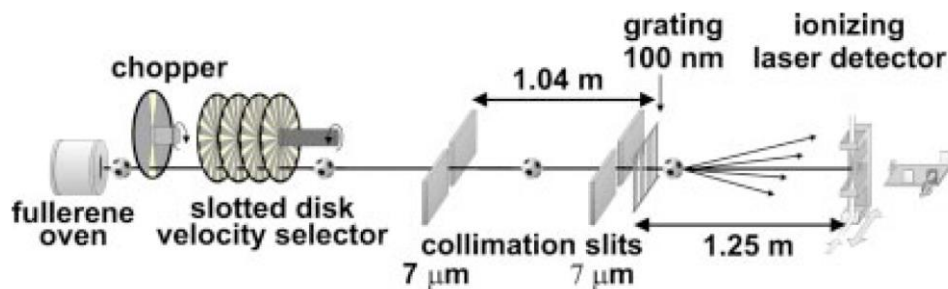


Fig. 7. Far-field diffraction of C<sub>60</sub> using the slotted disk velocity selector. The mean velocity was  $\bar{v} = 117$  m/s, and the width was  $\Delta v/v \sim 17\%$ . Full circles represent the experimental data. The full line is a numerical model based on Kirchhoff–Fresnel diffraction theory. The van der Waals interaction between the molecule and the grating wall is taken into account in form of a reduced slit width. Grating defects (holes) additionally contribute to the zeroth order.



Fig. 2. The fullerene molecule C<sub>60</sub>, consisting of 60 carbon atoms arranged in a truncated icosahedral shape, is the smallest known natural soccer ball.

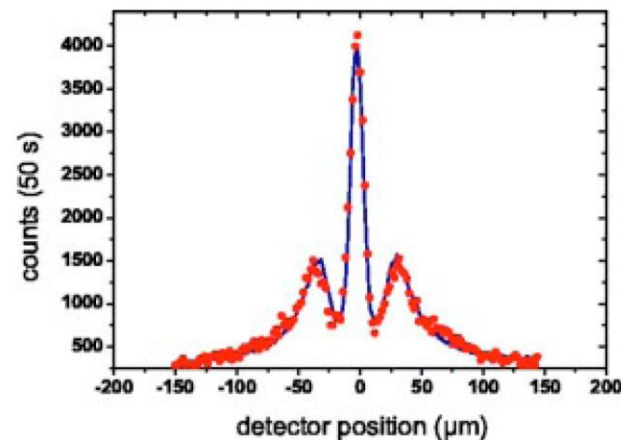


Fig. 6. Far-field diffraction of C<sub>60</sub> using a thermal beam of  $\bar{v} = 200$  m/s with a velocity spread of  $\Delta v/v \sim 60\%$ . The absence of higher order interference fringes is due to the poor spectral coherence.

**M. Arndt, O. Nairz, J. Woss-Andreae, C. Leller, G. van der Zouw, and A. Zeilinger, *Nature*, 401,680-682 (1999)**

微观粒子的粒子性：

颗粒性、经典力学量之间的关系式

微观粒子的波动性：

波的相干叠加性，不对应任何三维空间中的真实波动。

例2.2.3 试由德布罗意波推出玻尔的量子化条件。

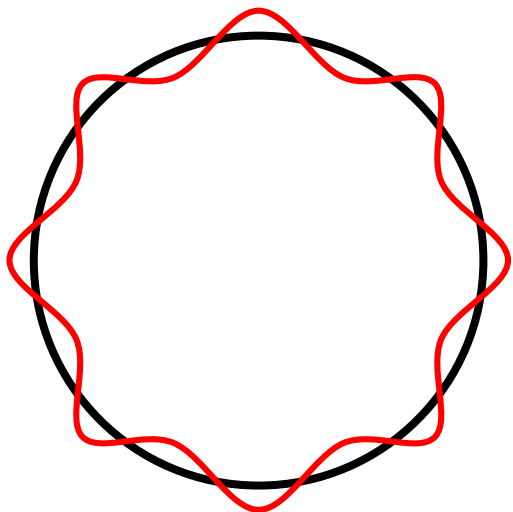
解：形成驻波的条件：

轨道周长是电子波长的整数倍

$$2\pi r = n\lambda = nh / p = nh / mv$$

$$mvr = nh / 2\pi = n\hbar$$

也即Bohr模型的第三个假设





例2.2.3 试由德布罗意波求解一维无限高方势阱中粒子的能量。

解：

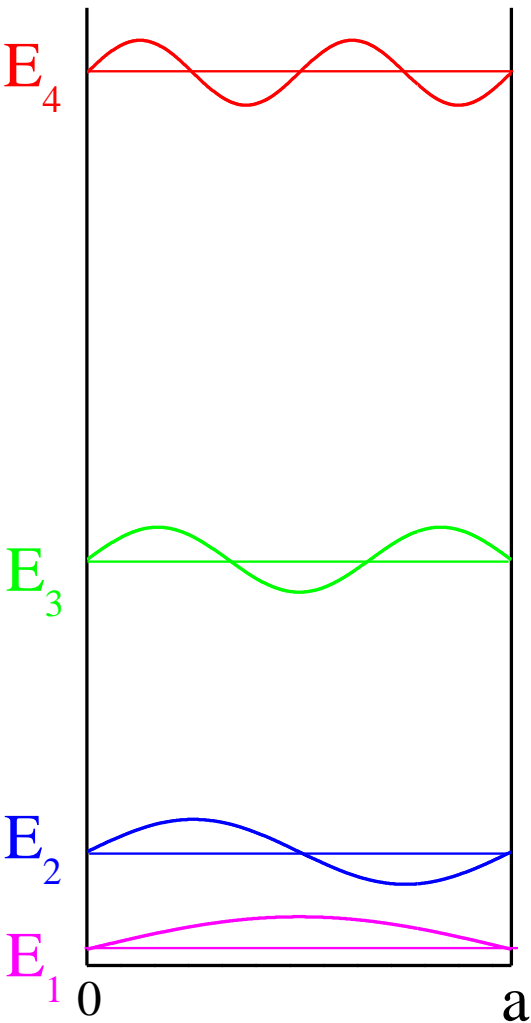
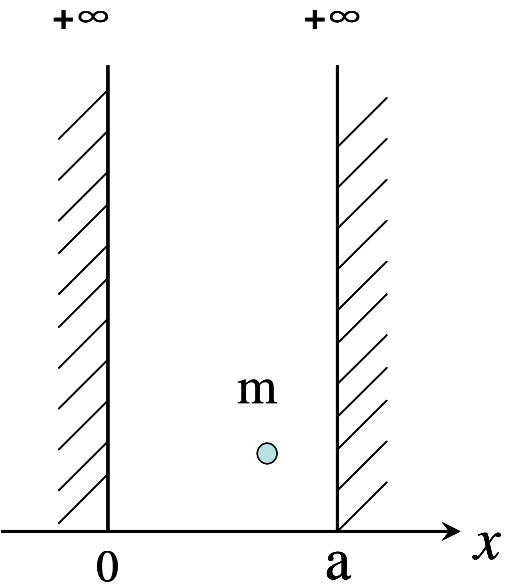
由驻波条件可知：

$$a = n \frac{\lambda}{2}$$

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

$$p = \frac{nh}{2a}$$

$$E_k = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$





## 2.3 波函数和薛定谔方程

### 2.3.1 波函数的引入

机械波：

$$y(\vec{r}, t) = y_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$$

电磁波：

$$E(\vec{r}, t) = E_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$$

自由粒子的物质波：

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$$

$$\omega = 2\pi\nu = 2\pi E / \hbar \qquad \vec{k} = \vec{p} / \hbar$$

波函数的复数形式：

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \qquad \Psi(\vec{r}, t) = \psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)}$$

1925-1926年提出

### 2.3.2 薛定谔方程的建立

自由粒子:

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

对时间求一次微商:

$$\frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \Psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)} = -\frac{i}{\hbar} E \Psi(\vec{r}, t)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = E \Psi(\vec{r}, t)$$

对位置求一次微商:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} p_x \Psi(\vec{r}, t) \\ \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial y} = \frac{i}{\hbar} p_y \Psi(\vec{r}, t) \\ \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial z} = \frac{i}{\hbar} p_z \Psi(\vec{r}, t) \end{array} \right.$$



对位置求两次微商：

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \Psi(\vec{r}, t)}{\partial x^2} = -\frac{p_x^2}{\hbar^2} \Psi(\vec{r}, t) \\ \frac{\partial^2 \Psi(\vec{r}, t)}{\partial y^2} = -\frac{p_y^2}{\hbar^2} \Psi(\vec{r}, t) \\ \frac{\partial^2 \Psi(\vec{r}, t)}{\partial z^2} = -\frac{p_z^2}{\hbar^2} \Psi(\vec{r}, t) \end{array} \right.$$

引入拉普拉斯算符：

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}, t) = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi(\vec{r}, t)$$

经典的力学量关系式：

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

自由粒子的薛定谔方程：

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

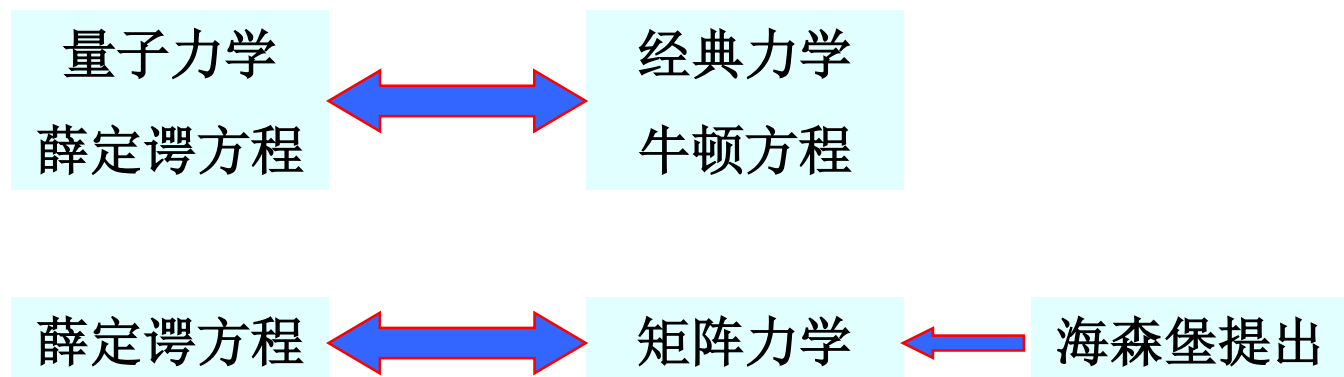
考虑有势场时的经典力学关系式：

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r}, t)$$

有势场时的薛定谔方程（1925）：

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}, t) \right] \Psi(\vec{r}, t)$$

薛定谔方程描述了一个质量为 $m$ 的粒子在势场中的状态随时间的变化，并反映了微观粒子的运动规律，



1925



## The Nobel Prize in Physics 1932

"for the creation of quantum mechanics, the application of which has, inter alia, led to the discovery of the allotropic forms of hydrogen"



**Werner Karl Heisenberg**

**Germany**

**Leipzig University  
Leipzig, Germany**

**b. 1901**

**d. 1976**

## The Nobel Prize in Physics 1933



**Erwin Schrödinger**



**Paul Adrien Maurice Dirac**

### 2.3.3 定态薛定谔方程

如果势场与时间无关：

$$U = U(\vec{r})$$

分离变量：

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) f(t)$$

代入薛定谔方程，两边同除以  $\psi(\vec{r}) f(t)$  可得：

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

可写为：

$$\left\{ \begin{array}{l} i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t} = E f(t) \\ \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \end{array} \right. \quad \leftarrow \text{定态薛定谔方程}$$

$$f(t) = c e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

### 2.3.4 波函数的统计解释

机械波:

$$y(\vec{r}, t) = y_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$$


电磁波:

$$E(\vec{r}, t) = E_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$$


自由粒子的物质波:

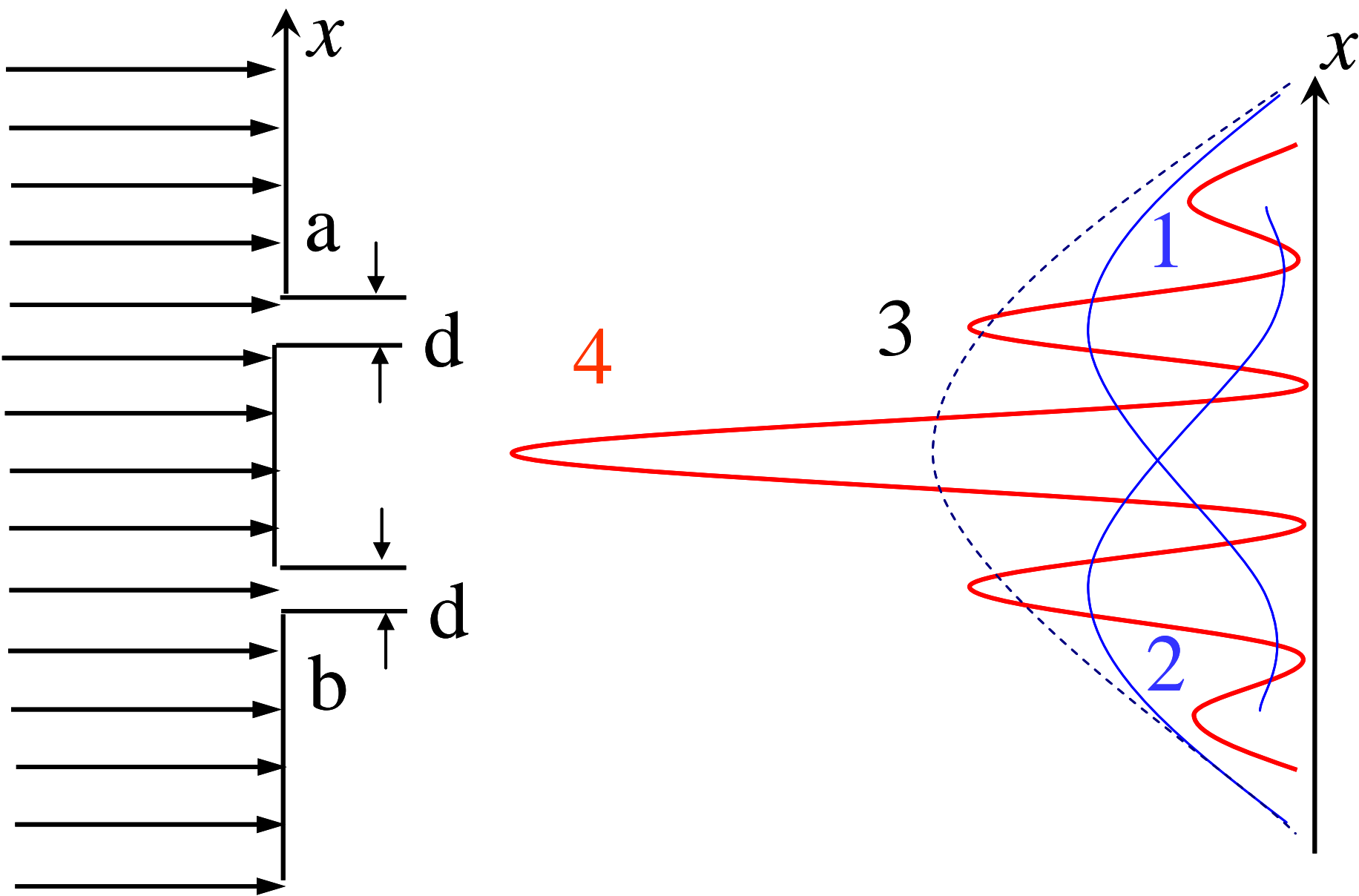
$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)}$$

1927年，哥本哈根学派的玻恩提出波函数的统计解释：

$|\Psi(\vec{r}, t)|^2$   在t时刻在  $\vec{r}$  空间处找到粒子的概率密度

$|\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau$   在t时刻在  $\vec{r}$  处的体积元  $d\tau = dxdydz$  找到粒子的概率

$\Psi(\vec{r}, t)$   概率幅



光子的双缝干涉实验

波函数特性：

✓ 可归一性

$$\int_V |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau = 1 \quad c\Psi(\vec{r}, t) \longleftrightarrow \Psi(\vec{r}, t)$$

✓ 连续性

✓ 单值性

$$\int_V |\Psi(\mathbf{x}, t)|^2 d^3x = A \quad \int_V \left| \frac{\Psi(\mathbf{x}, t)}{\sqrt{A}} \right|^2 d^3x = 1$$

爱因斯坦和玻尔的争论：

爱因斯坦：

**"God does not play dice."**

玻尔：

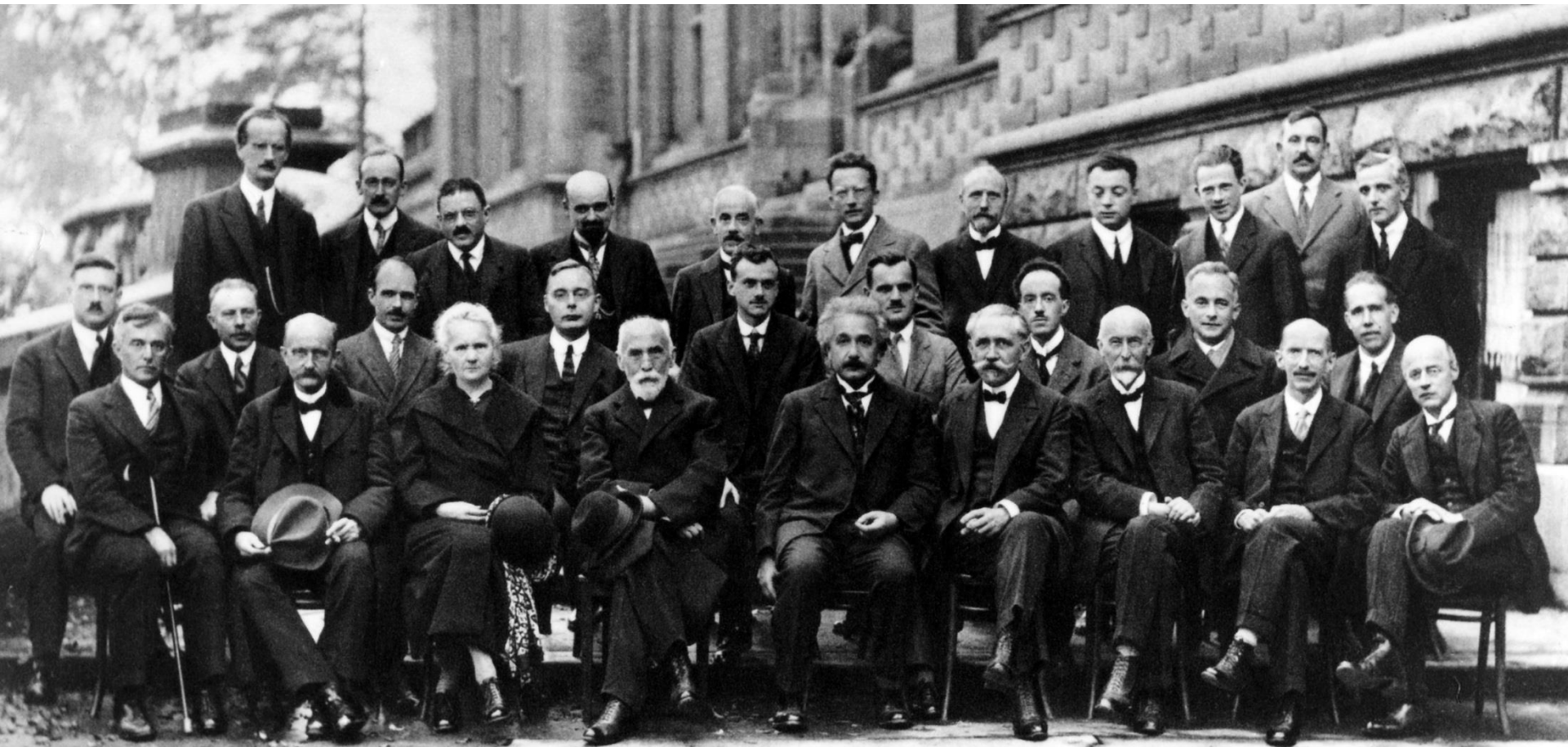
**"Einstein, stop telling God what to do."**

自由粒子波函数的归一化问题。



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



**Fifth conference participants, 1927, Institut International de Physique Solvay**



## The Nobel Prize in Physics 1954

"for his fundamental research in quantum mechanics, especially for his statistical interpretation of the wavefunction"

**Max Born**



**1/2 of the prize  
United Kingdom**

**Edinburgh  
University  
Edinburgh,  
United Kingdom**

**b. 1882  
(in Breslau, then  
Germany)  
d. 1970**

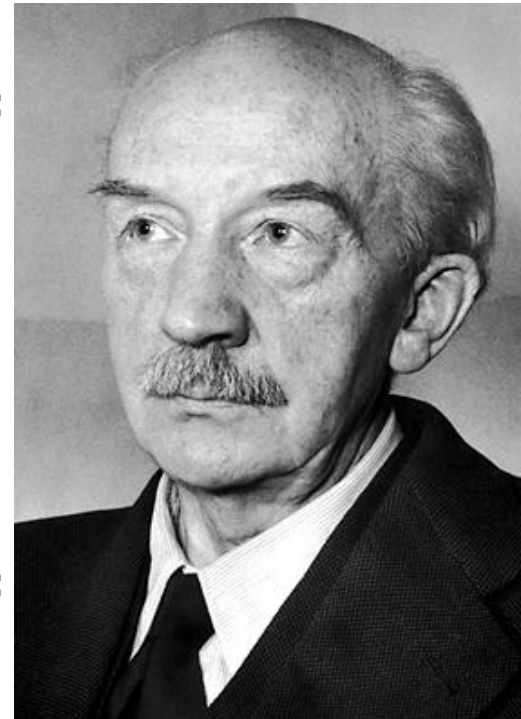
"for the coincidence method and his discoveries made therewith"

**Walther Bothe**

**1/2 of the prize  
Federal Republic  
of Germany**

**University of  
Heidelberg;  
Max-Planck-  
Institut für  
medizinische  
Forschung  
Heidelberg,  
Federal Republic  
of Germany**

**b. 1891  
d. 1957**



**例2.3.1** 卢瑟福原子模型的一个很大问题在于原子坍缩。玻尔理论对这一问题的处理是给它加了一个硬性的定态假设。试从量子力学的角度说明这一问题。

解：

原子中电子的空间概率密度：

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

原子中电子密度分布：

$$e|\Psi(\vec{r}, t)|^2$$

对于定态：

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

原子中电子密度分布：

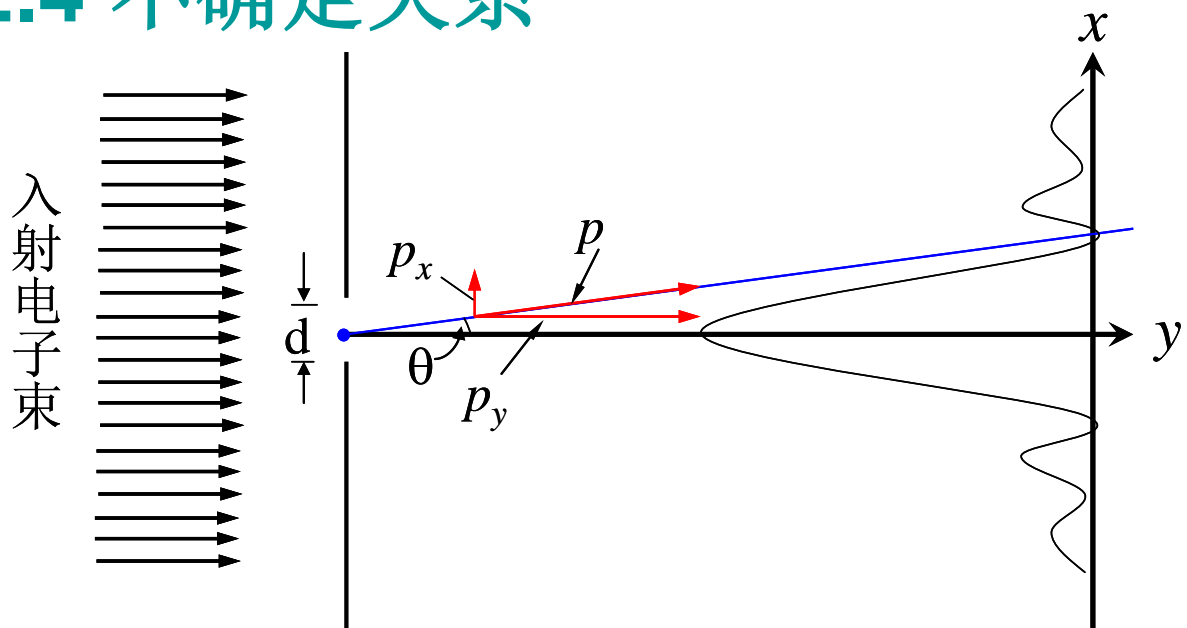
$$|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = \Psi^*(\vec{r}, t) \cdot \Psi(\vec{r}, t) = \psi^*(\vec{r}) e^{\frac{i}{\hbar} Et} \cdot \psi(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} Et} = \psi^*(\vec{r}) \cdot \psi(\vec{r})$$

原子中电子密度分布与时间无关，相当于静电荷分布，因此不会发出电磁辐射

小知识：原子的自发辐射问题



## 2.4 不确定关系



狭缝

照相底板

电子的单缝衍射示意图

海森堡于1927年提出

$$p_x = p \sin \theta$$



$$\Delta p_x = p \sin \theta$$

$$\Delta x = d$$



$$\Delta x \cdot \Delta p_x = d \cdot p \sin \theta$$

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

$$\lambda = h / p$$



$$\Delta x \cdot \Delta p_x = h$$

位置和动量的不确定关系：

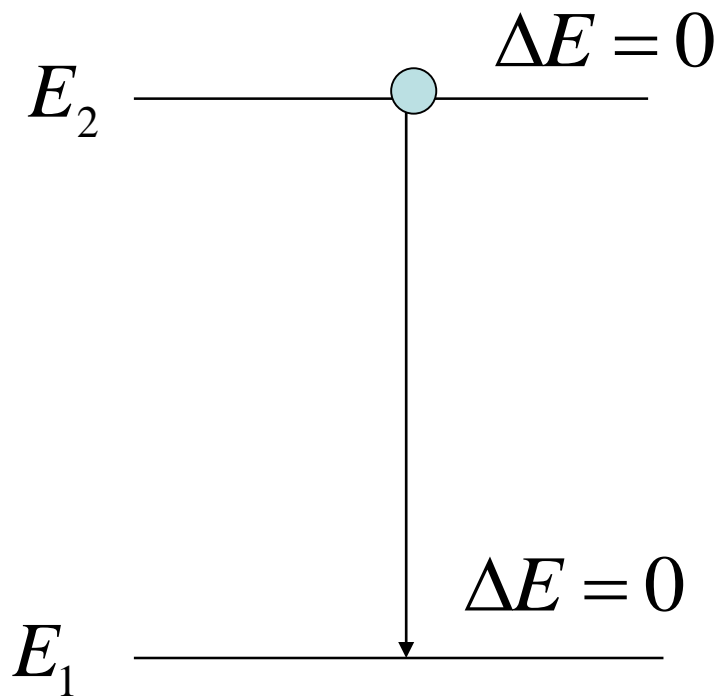
$$\begin{cases} \Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \\ \Delta y \cdot \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2} \\ \Delta z \cdot \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2} \end{cases}$$

$$\Delta x \rightarrow 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta p_x \rightarrow \infty$$

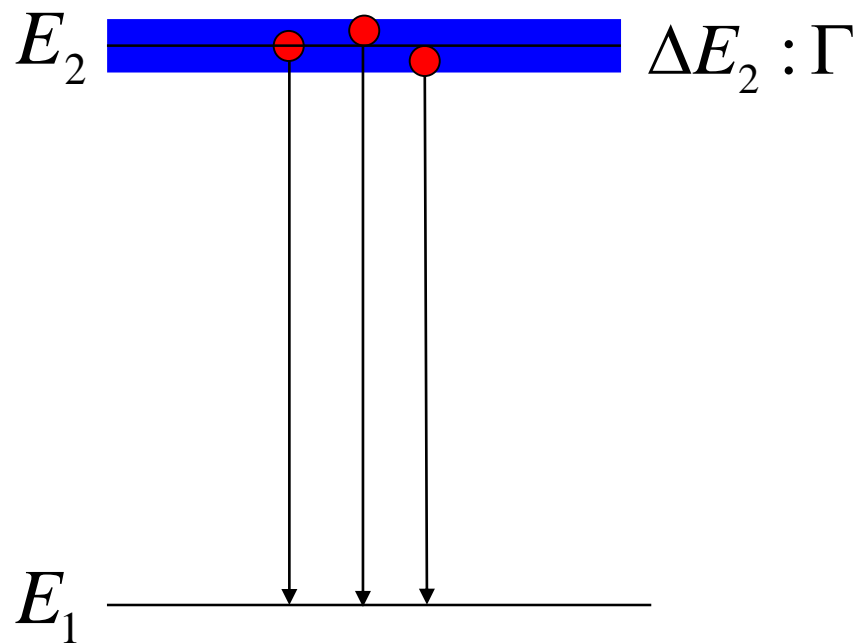
$$\Delta p_x \rightarrow 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta x \rightarrow \infty$$

能量和时间的不确定关系：

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$



能级图



能级和谱线的自然宽度

例2.4.4 已知氢原子 $2p \rightarrow 1s$ 跃迁的寿命 $\tau = 1.596\text{ns}$ ，试求其自然线宽。

解： 其自然线宽为：

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} = 4.12 \times 10^{-7} \text{eV}$$

自然线宽 $\ll$ 跃迁的能量(10.2eV)

完全可以把 $2p$ 能级当成没有宽度的一根线。

**例2.4.5** 现在激光技术发展很快，已经实现了短至**180as**（**1as**为**s**）的激光脉冲，试计算该激光脉冲的能谱宽度。

解： 其自然线宽为：

$$\Delta E = \frac{\hbar}{\tau} = \frac{6.582 \times 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s}}{180 \times 10^{-18} \text{ s}} = 3.7 \text{ eV}$$

短脉冲激光不能把它当成单色光处理。

在原子的光吸收和光发射过程中，根据不确定关系，原子与辐射场的有限相互作用时间会导致观测到的跃迁峰形变宽，这叫做穿越时间增宽。对于自然线宽非常窄的跃迁，穿越时间增宽会阻碍实验的精度。因此，穿越时间增宽成了制约高精度测量的主要因素。拉姆齐于**1949**年提出了解决穿越时间增宽的分离振荡场方法，并为实验所证实。拉姆齐也因此荣获**1989**年诺贝尔物理学奖。



**例2.4.1** (a) 100g的子弹，其速度为100m/s。如果其速度的精度为0.01%，试求其位置的不确定度；(b) 如果把上述子弹换成电子，其它条件相同，相应的位置不确定度为多少？

**解：** (a) 对子弹而言，其动量的不确定关系：

$$\Delta p_x = 0.001 \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

相应的位置不确定度为：

$$\Delta x = \frac{\hbar}{2\Delta p} = 5.3 \times 10^{-32} \text{m}$$

(b) 对电子而言，其动量的不确定关系：

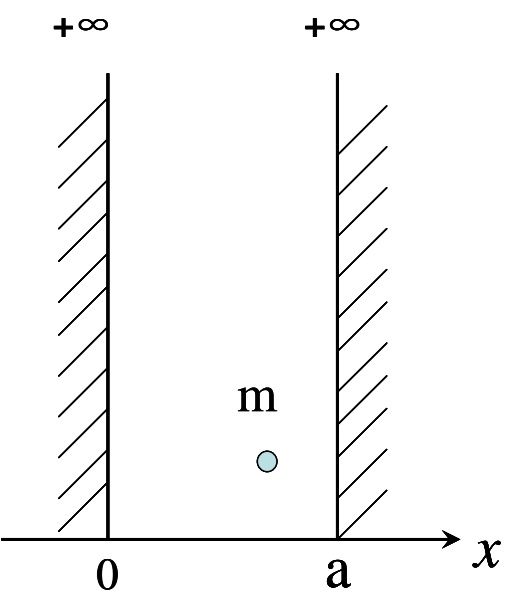
$$\Delta p_x = 9.1 \times 10^{-33} \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

相应的位置不确定度为：

$$\Delta x = \frac{\hbar}{2\Delta p} = 5.8 \times 10^{-3} \text{m}$$

对于宏观世界而言，完全可以不考虑不确定关系的影响！

例2.4.2 试由不确定关系求一维无限高方势阱中粒子的最小能量粒子的能量。



解：

由不确定关系：
$$\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2\Delta x} \quad \Delta x = a$$

平均动量：
$$\bar{p}_x = 0$$

$$\Delta p_x = \sqrt{\langle (p_x - \bar{p}_x)^2 \rangle} = \sqrt{\langle p_x^2 \rangle}$$

$$(\Delta p_x)^2 = \langle p_x^2 \rangle$$

$$\langle p_x^2 \rangle \geq \left( \frac{\hbar}{2a} \right)^2$$

$$\langle E_k \rangle = \frac{1}{2m} \langle p_x^2 \rangle \geq \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{2a} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{8ma^2}$$

$$\langle E_k \rangle_{\min} = \frac{\hbar^2}{8ma^2}$$

例2.4.3 试由不确定关系说明电子不能够落入原子核内。

解： 不确定关系：

$$r = \Delta x \approx 10^{-13} \text{ cm}$$

$$p = \frac{\hbar}{r} \approx \Delta p$$

考虑相对论情况：

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + m_e^2 c^4} - m_e c^2 \approx 200 \text{ MeV}$$

电子的动能只能由势能提供：

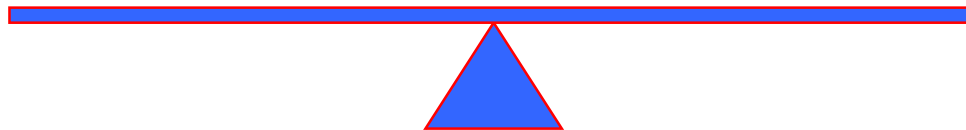
$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \approx \frac{1.44 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{10^{-15} \text{ m}} = 1.44 \text{ MeV}$$

电子由原子尺度变到原子核尺度的动能不足以提供所需的动能，因此电子不能落入原子核里面。

## 2.5 算符

经典求重心的问题：

$$\bar{x} = \frac{\int \rho(x) x dx}{\int \rho(x) dx}$$



微观粒子的波函数：

$$\psi(\vec{r})$$

微观粒子的空间概率密度分布：

$$|\psi(\vec{r})|^2 = \psi^*(\vec{r}) \cdot \psi(\vec{r})$$

实验测量微观粒子的位置（一维情况）： $x_1$ 、 $x_2$ 、 $\cdots$ 、 $x_N$

位置的平均值：

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_N}{N}$$

理论描述：

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) x \psi(x) dx$$

势能为:

$$U(\vec{r})$$

实验测量的平均值可与理论计算的势能期望值对应:

$$\bar{U}(\vec{r}) = \int \psi^*(\vec{r}) U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r}$$

动量的平均值?

$$\bar{p}_x = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \cancel{p_x(x)} \psi(x) dx$$

$p_x(x)$  无意义!

已知位置空间的波函数, 如何求动量的平均值?

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

$$p_x \Psi(\vec{r}, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial x}$$

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\bar{p}_x = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \hat{p}_x \psi(x) dx$$

动量算符的另一引入方式：

动量空间波函数和位置空间波函数的关系：

$$\varphi(\boldsymbol{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \psi(\boldsymbol{x}) e^{-i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x}/\hbar} d^3\boldsymbol{x}$$

$$\psi(\boldsymbol{x}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \varphi(\boldsymbol{p}) e^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x}/\hbar} d^3\boldsymbol{p}$$

已知动量空间波函数，则可以求动量的平均值：

$$\bar{p} = \int \varphi^*(\boldsymbol{p}) \boldsymbol{p} \varphi(\boldsymbol{p}) d^3\boldsymbol{p}$$

$$\begin{aligned}
\bar{p} &= \int \varphi^*(\mathbf{p}) \mathbf{p} \varphi(\mathbf{p}) d^3 \mathbf{p} \\
&= (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \{ [\varphi^*(\mathbf{p})] \mathbf{p} [ \int \psi(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar} d^3 \mathbf{x} ] \} d^3 \mathbf{p} \\
&= (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \{ [\varphi^*(\mathbf{p})] [ \int \mathbf{p} \psi e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar} d^3 \mathbf{x} ] \} d^3 \mathbf{p} \\
&= (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \{ [\varphi^*(\mathbf{p})] [ \int i\hbar \psi \nabla e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar} d^3 \mathbf{x} ] \} d^3 \mathbf{p} \\
&= (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \{ [\varphi^*(\mathbf{p})] [ \int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar} (-i\hbar \nabla \psi) d^3 \mathbf{x} ] \} d^3 \mathbf{p} \\
&= (2\pi\hbar)^{-3/2} \int [ \int \varphi^*(\mathbf{p}) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar} d^3 \mathbf{p} ] (-i\hbar \nabla \psi) d^3 \mathbf{x} \\
&= \int \psi^* (-i\hbar \nabla \psi) d^3 \mathbf{x} = \int \psi^* \hat{p} \psi d^3 \mathbf{x}
\end{aligned}$$

$$\bar{p} = \int \psi^* \hat{p} \psi d^3x$$

可得：

$$\left. \begin{aligned} \hat{p}_x &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \\ \hat{p}_y &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \\ \hat{p}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \right\} \hat{p} = -i\hbar \nabla$$

能量算符：

$$\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$



位置算符:

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{x} = x \\ \hat{y} = y \\ \hat{z} = z \end{array} \right.$$

以位置为变量的物理量, 其算符等于它本身:

$$\hat{U} = U(\vec{r})$$

其它算符可有位置算符和动量算符给出:

$$T = \frac{p^2}{2m} \longleftrightarrow \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

哈密顿算符:

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

薛定谔方程:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

薛定谔方程就是求解哈密顿算符的本征方程  
能量→本征值→实验测量值只能是本征值之一  
波函数→本征函数

角动量算符:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$
$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{L}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{L}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z = -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{array} \right.$$

球坐标系下的角动量算符:

$$\left\{ \begin{array}{l} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{array} \right. \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \\ \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{array} \right.$$

算符的对易关系：

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A} \cdot \hat{B} - \hat{B} \cdot \hat{A}$$

两个算符不对易：

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A} \cdot \hat{B} - \hat{B} \cdot \hat{A} \neq 0$$

则存在不确定关系。

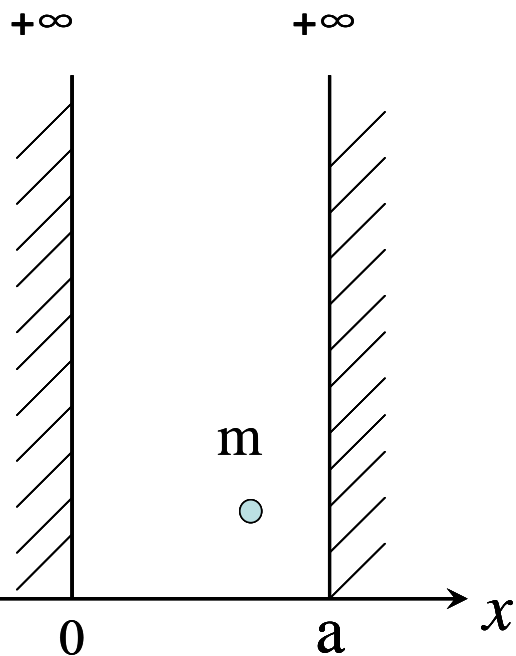
两个算符对易：

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A} \cdot \hat{B} - \hat{B} \cdot \hat{A} = 0$$

则这两个力学量可以同时确定，例如哈密顿算符和角动量平方算符对易，所以能量和角动量可以同时确定。

## 2.6 势阱

例1 如果把一个质量为 $m$ 的粒子限制在一维无限高方势阱中运动，试求解其薛定谔方程。



解： 一维方势阱的势函数：

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

相应的薛定谔方程：

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) & 0 < x < a \quad (1) \\ \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U_0 \right] \psi(x) = E\psi(x) & x \leq 0, x \geq a \quad (2) \end{cases}$$

一维无限高方势阱

替代：  $U_0 = \infty$      $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$      $\lambda^2 = \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2} \rightarrow \infty$

薛定谔方程的解为：

$$\begin{cases} \psi(x) = A'e^{ikx} + B'e^{-ikx} = A\cos(kx) + B\sin(kx) & 0 < x < a \\ \psi(x) = Ce^{\lambda x} + De^{-\lambda x} & x \leq 0, x \geq a \end{cases}$$

考虑波函数的自然边界条件：

$$x \rightarrow \pm\infty \text{ 时 } \psi(x) \rightarrow 0$$

有：

$$x \rightarrow +\infty \xrightarrow{\text{blue arrow}} C = 0$$

$$x \rightarrow -\infty \xrightarrow{\text{blue arrow}} D = 0$$

可得：

$$\psi(x) = 0 \quad x \leq 0, x \geq a$$

波函数的连续性：

$$0 < x < a \quad \begin{cases} \psi(x)|_{x=0} = 0 \Rightarrow A = 0 \\ \psi(x)|_{x=a} = 0 \Rightarrow B \neq 0, \sin(ka) = 0 \end{cases}$$

$$\sin(ka) = 0$$

$$k = \frac{n\pi}{a}$$

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

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

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2}$$

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

由波函数的归一化条件：

$$\int_0^a |\psi(x)|^2 dx = \int_0^a \left[ B \sin \frac{n\pi x}{a} \right]^2 dx = \frac{aB^2}{2} = 1$$

零点能：

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{8ma^2}$$

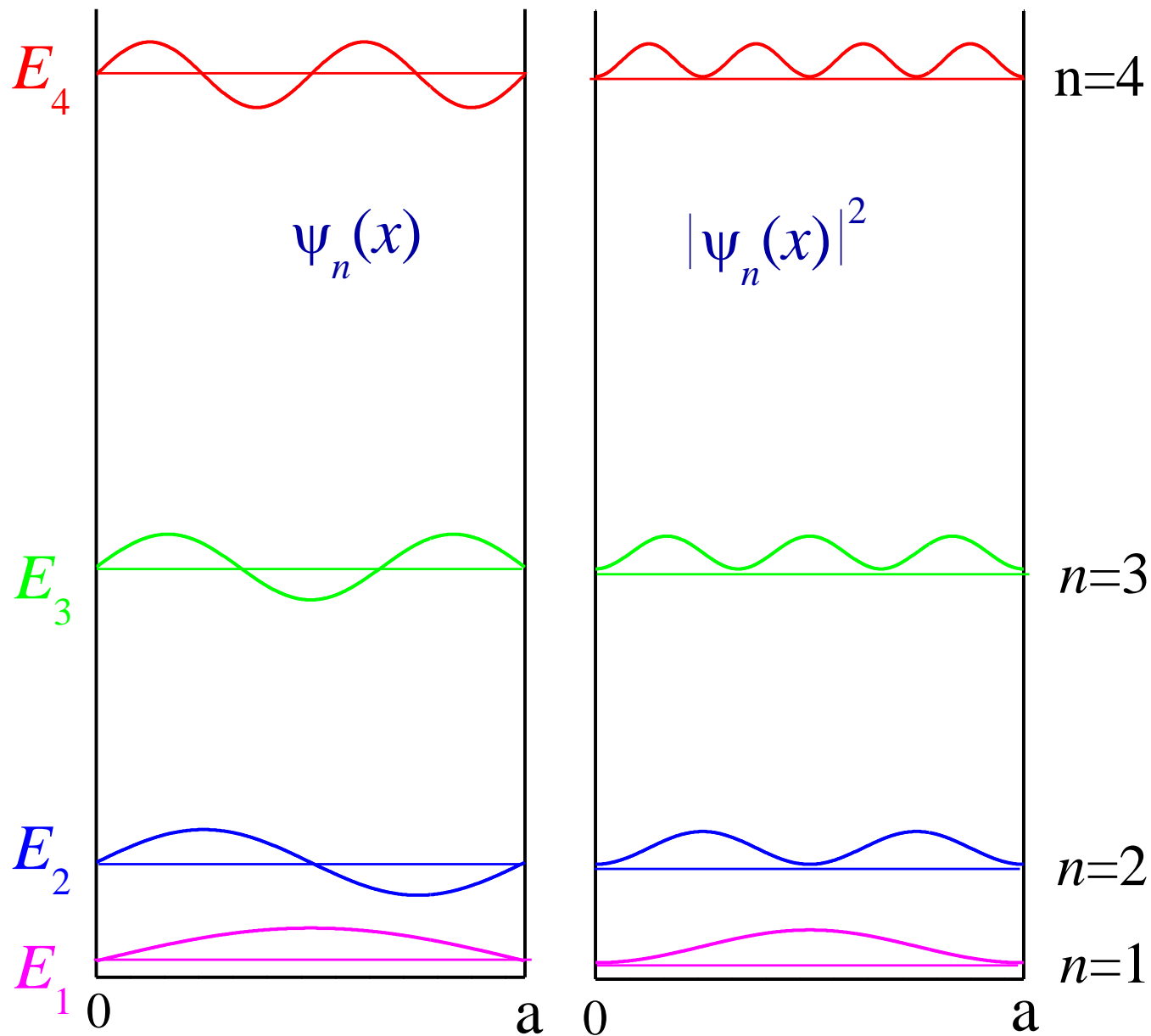
$$B = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x$$

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

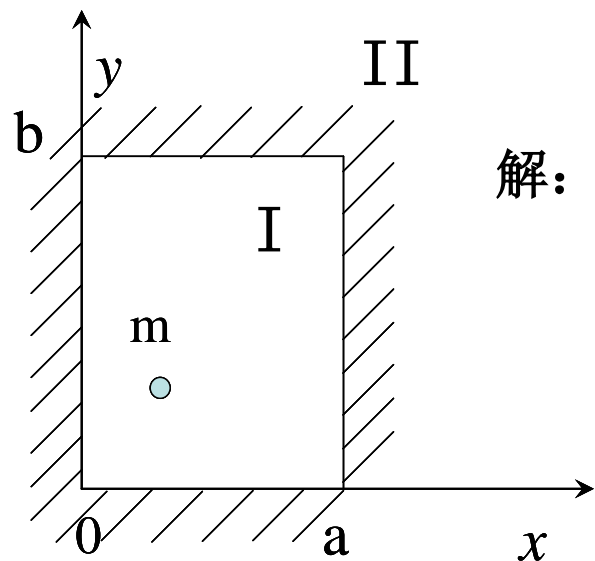
一维势阱中的粒子：

如果要确定它的状态，只需要一个独立的量子数 $n$ 。



一维无限高方势阱中粒子的能级、波函数及波函数的模方

**例2** 如果把一个质量为 $m$ 的粒子限制在两维无限高方势阱中运动，试求解其薛定谔方程。



解：两维无限高方势阱的势函数可以写为：

$$U(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < a \text{ 且 } 0 < y < b \\ \infty & x \leq 0, x \geq a, y \leq 0, y \geq b \end{cases}$$

两维无限高方势阱

薛定谔方程可写为：

$$\begin{cases} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] \psi(x, y) = E \psi(x, y) & 0 < x < a \text{ 且 } 0 < y < b \\ \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + U_0 \right] \psi(x, y) = E \psi(x, y) & x \leq 0, x \geq a, y \leq 0, y \geq b \end{cases}$$



分离变量:

$$\psi(x, y) = X(x)Y(y)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = E + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Y(y)} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2}$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} X(x) = E_1 X(x) & 0 < x < a \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} Y(y) = E_2 Y(y) & 0 < y < b \end{array} \right.$$

$$E = E_1 + E_2$$

波函数:

$$\left\{ \begin{array}{ll} X(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{a}\right) & n_1 = 1, 2, 3, \dots \\ Y(y) = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{b}\right) & n_2 = 1, 2, 3, \dots \end{array} \right.$$

能量:

$$\begin{cases} E_1 = \frac{n_1^2 h^2}{8ma^2} & n_1 = 1, 2, 3, \dots \\ E_2 = \frac{n_2^2 h^2}{8mb^2} & n_2 = 1, 2, 3, \dots \end{cases}$$

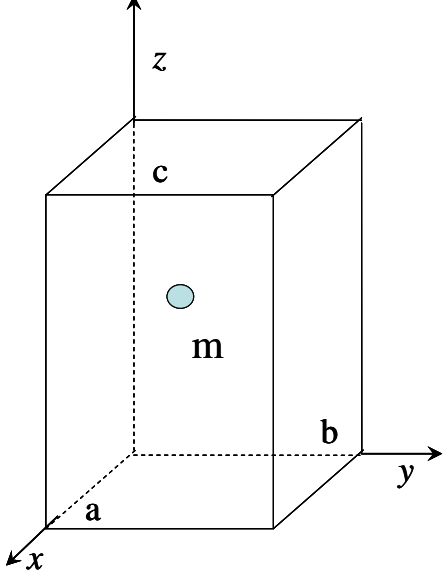
总波函数和总能量:

$$\psi(x, y) = X(x)Y(y) = \sqrt{\frac{4}{ab}} \sin \frac{n_1 \pi x}{a} \sin \frac{n_2 \pi y}{b} \quad n_1 = 1, 2, 3, \dots; n_2 = 1, 2, 3, \dots$$

$$E = E_1 + E_2 = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} \right) \quad n_1 = 1, 2, 3, \dots; n_2 = 1, 2, 3, \dots$$

二维势阱中的粒子:

如果要确定它的状态, 则需要两个独立的量子数 $n_1$ 和 $n_2$ , 其取值互相不受影响。只有当这两个量子数都给定的时候, 我们才能确定粒子的状态。



**例3** 如果把一个质量为 $m$ 的粒子限制在三维盒子中运动，也即盒子内部势能为零，外部势能为 $\infty$ ，试求解其薛定谔方程。

三维无限高方势阱

解：

$$\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_1 \pi x}{a} \sin \frac{n_2 \pi y}{b} \sin \frac{n_3 \pi z}{c}$$

$$n_1 = 1, 2, 3, \dots; n_2 = 1, 2, 3, \dots; n_3 = 1, 2, 3, \dots$$

$$E = E_1 + E_2 + E_3 = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right) \quad n_1 = 1, 2, 3, \dots; n_2 = 1, 2, 3, \dots; n_3 = 1, 2, 3, \dots$$

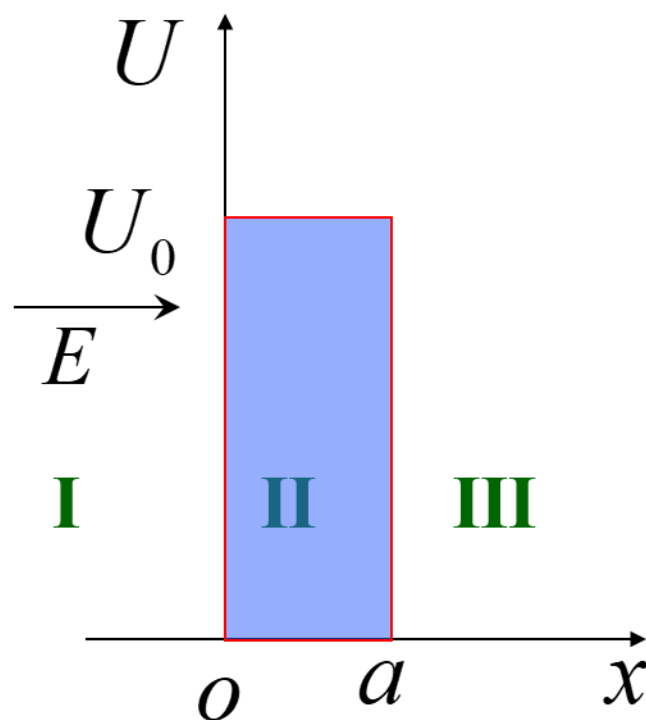
三维势阱中的粒子：

如果要确定它的状态，则需要三个独立的量子数 $n_1$ 、 $n_2$ 和 $n_3$ ，其取值互不影响。只有当这三个量子数都给定的时候，我们才能确定粒子的状态。

#### 例4 一维方势垒 隧道效应

一维方势垒如图：

$$U(x) = \begin{cases} U_0 & 0 < x < a & \text{II区} \\ 0 & x \leq 0, x \geq a & \text{I区和III区} \end{cases}$$



粒子沿  $x$  方向运动, 当  $E > U_0$   
粒子可以通过势垒。

当  $E < U_0$ , 实验证明粒子也能通过势垒, 这只有  
由量子力学得到解释。

设三个区域的波函数分别为  $\psi_1, \psi_2, \psi_3$

在各区域薛定谔方程分别为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_1}{dx^2} = E \psi_1 \quad \text{I 区}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_2}{dx^2} + U_0 \psi_2 = E \psi_2 \quad \text{II 区}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_3}{dx^2} = E \psi_3 \quad \text{III 区}$$

令  $k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, k_2^2 = \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2} \quad E < U_0, k_2 \text{ 为实数}$

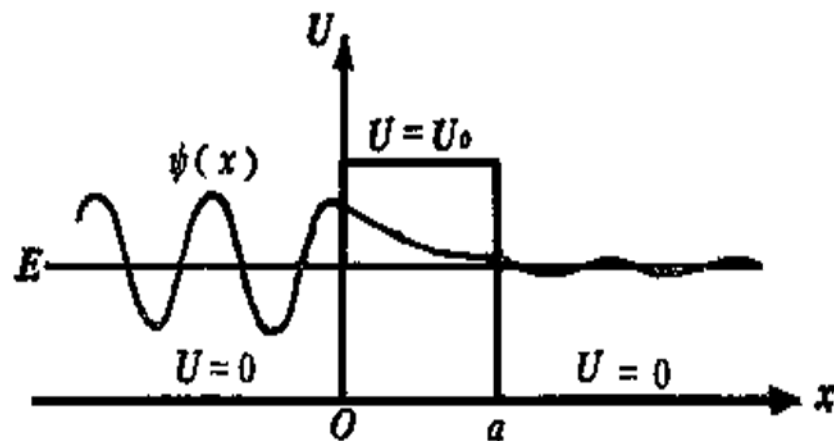
$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 \psi_1}{dx^2} + k_1^2 \psi_1 &= 0 \\ \frac{d^2 \psi_2}{dx^2} - k_2^2 \psi_2 &= 0 \\ \frac{d^2 \psi_3}{dx^2} + k_1^2 \psi_3 &= 0 \end{aligned} \right\}$$

解为:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1(x) &= Ae^{ik_1x} + A'e^{-ik_1x} \\ \psi_2(x) &= Be^{k_2x} + B'e^{-k_2x} \\ \psi_3(x) &= Ce^{ik_1x} + C'e^{-ik_1x} \end{aligned} \right\}$$

三个区域中波函数的情况  
如图所示：

在粒子总能量低于势  
垒壁高的情况下，粒子有一  
定的概率穿透势垒，此现  
象称为隧道效应。



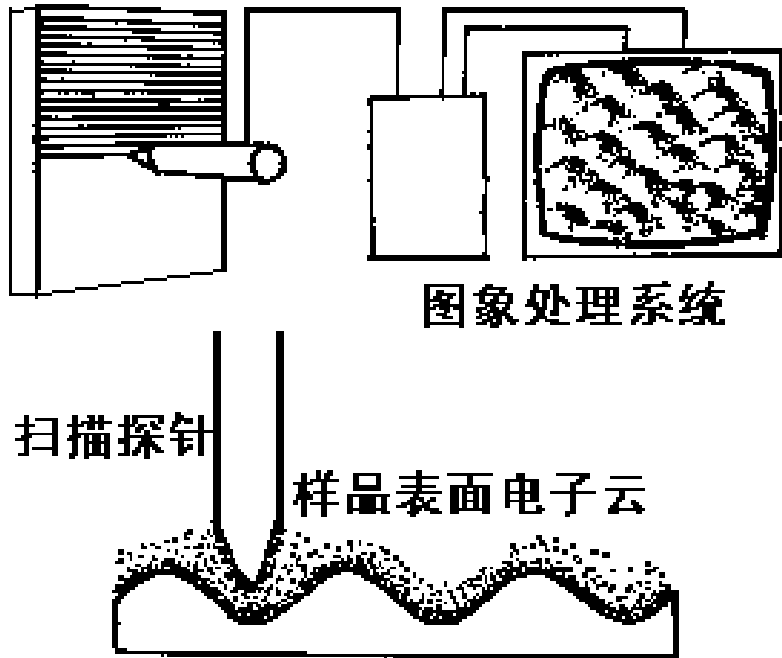
隧道效应

贯穿势垒的概率定义为在 $x = a$ 处透射波的强度与  
入射波的强度之比：

$$T = \frac{|\psi_3(a)|^2}{A^2} \approx e^{-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}}$$

贯穿概率与势垒的宽度与高度有关。

# 扫描隧道显微镜 (STM)



原理：

利用电子的隧道效应。

金属样品外表面有一层电子云，电子云的密度随着与表面距离的增大呈指数形式衰减，将原子线度的极细的金属探针靠近样品，并在它们之间加上微小的电压，其间就存在隧道电流，隧道电流对针尖与表面的距离及其敏感，如果控制隧道电流保持恒定，针尖的在垂直于样品方向的变化，就反映出样品表面情况。





### **The Nobel Prize in Physics 1986**

**"for his fundamental work in electron optics, and for the design of the first electron microscope"**

**"for their design of the scanning tunneling microscope"**



**Ernst Ruska**

1/2 of the prize

Federal Republic of Germany



**Gerd Binnig**

1/4 of the prize

Federal Republic of Germany

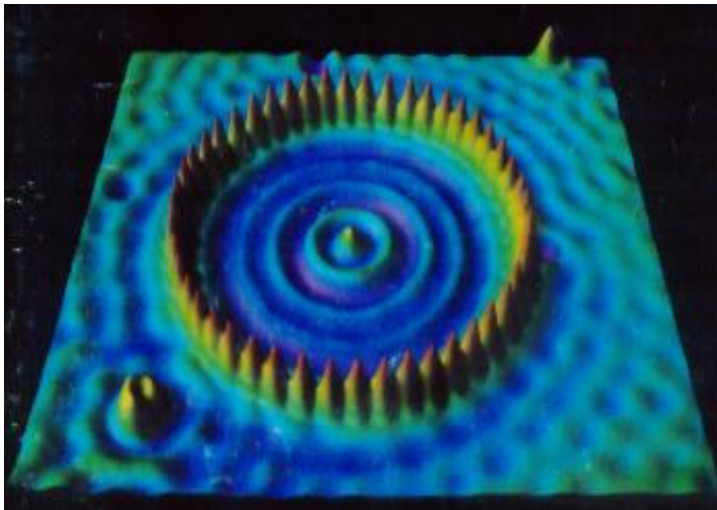


**Heinrich Rohrer**

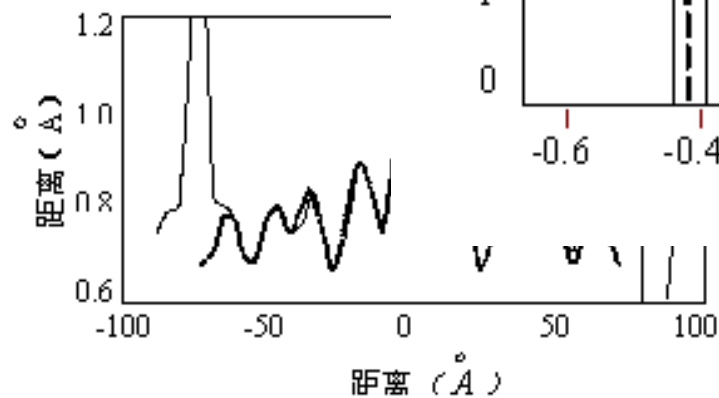
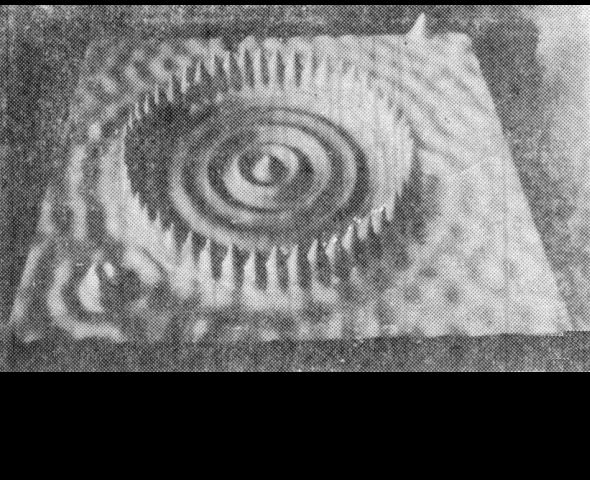
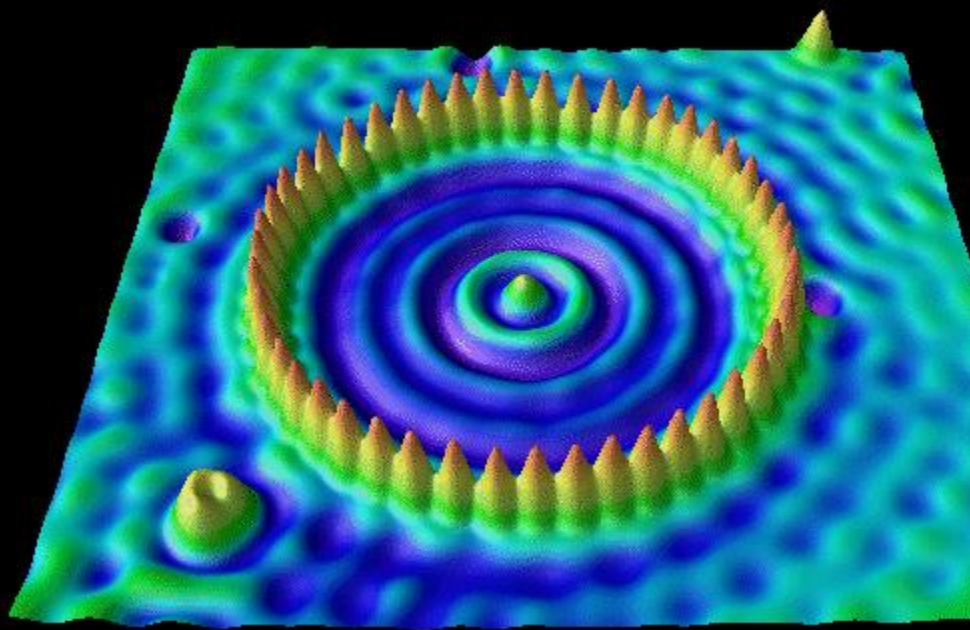
1/4 of the prize

Switzerland

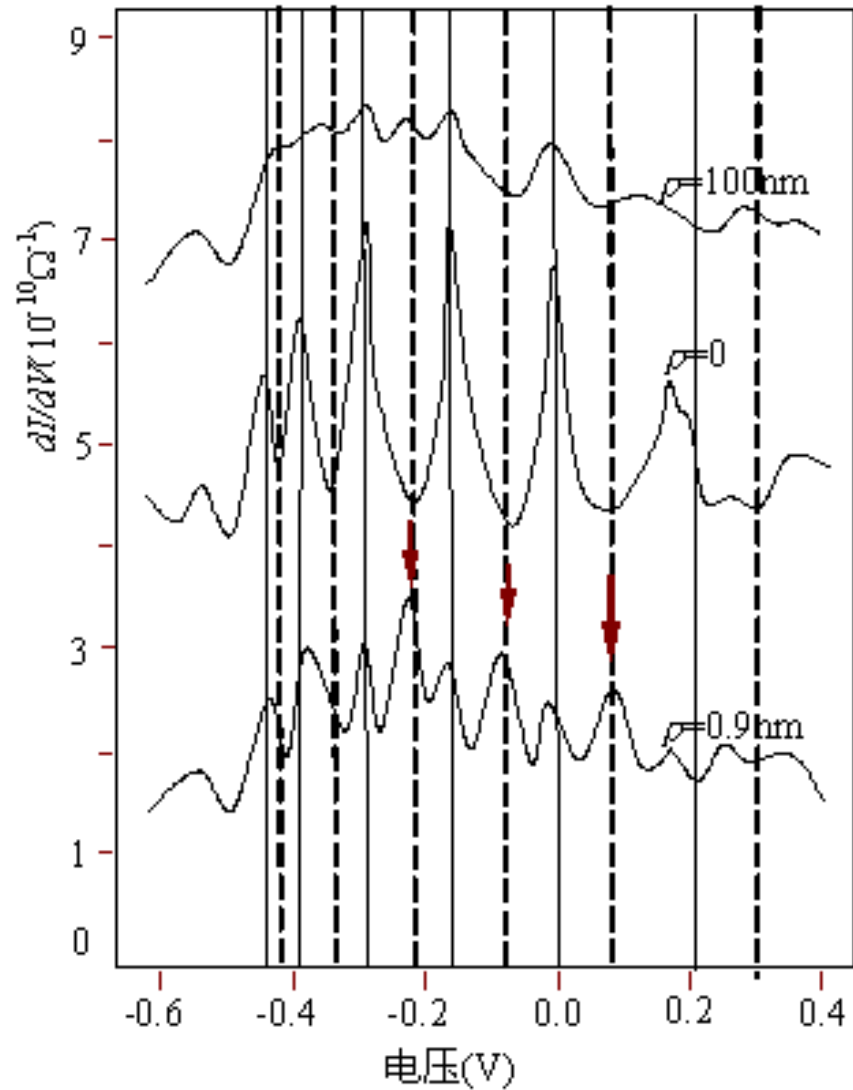
STM的横向分辨率已达0.1nm，纵向分辨达0.01nm，STM的出现，使人类第一次能够适时地观察单个原子在物质表面上的排列状态以及表面电子行为有关性质。



48个Fe原子形成  
“量子围栏”，  
围栏中的电子形成驻波。

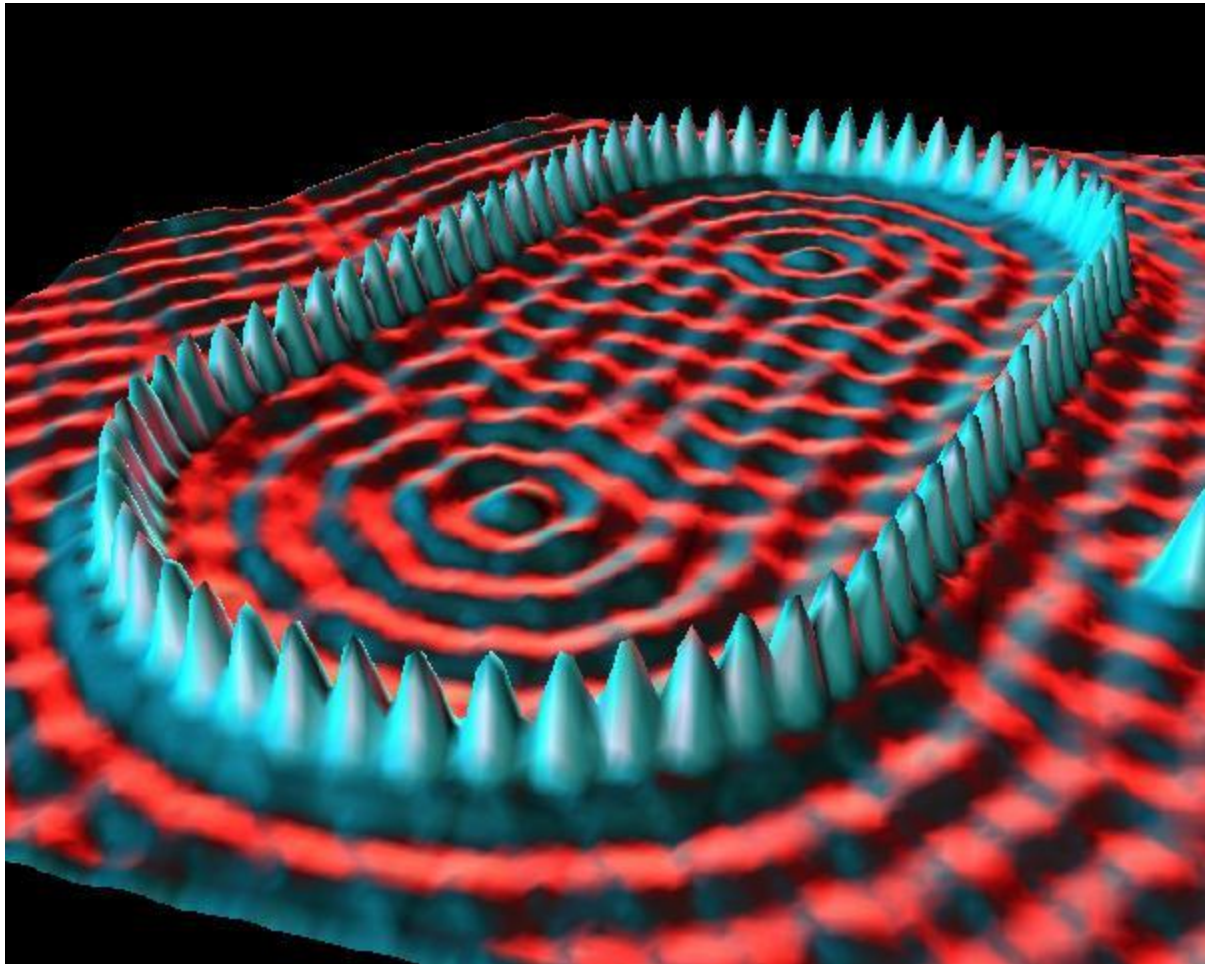


(b) 沿它径向 STM 扫描结果,

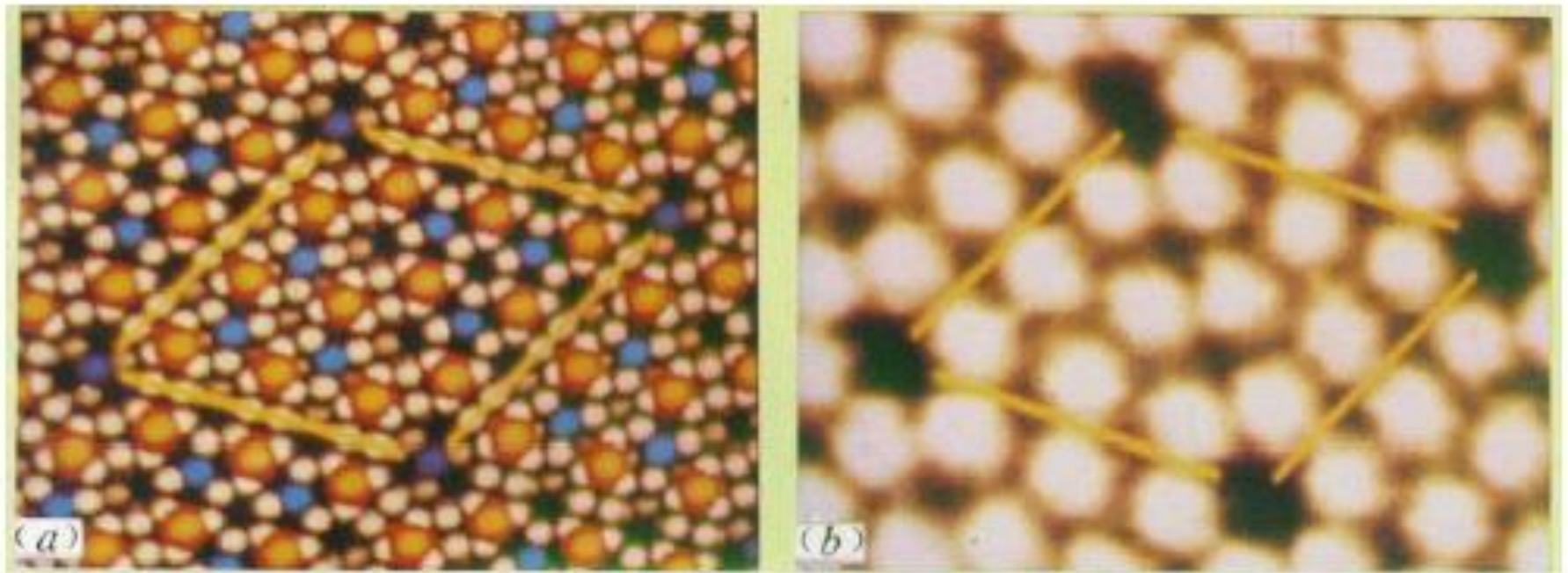


量子围栏的扫描隧道谱

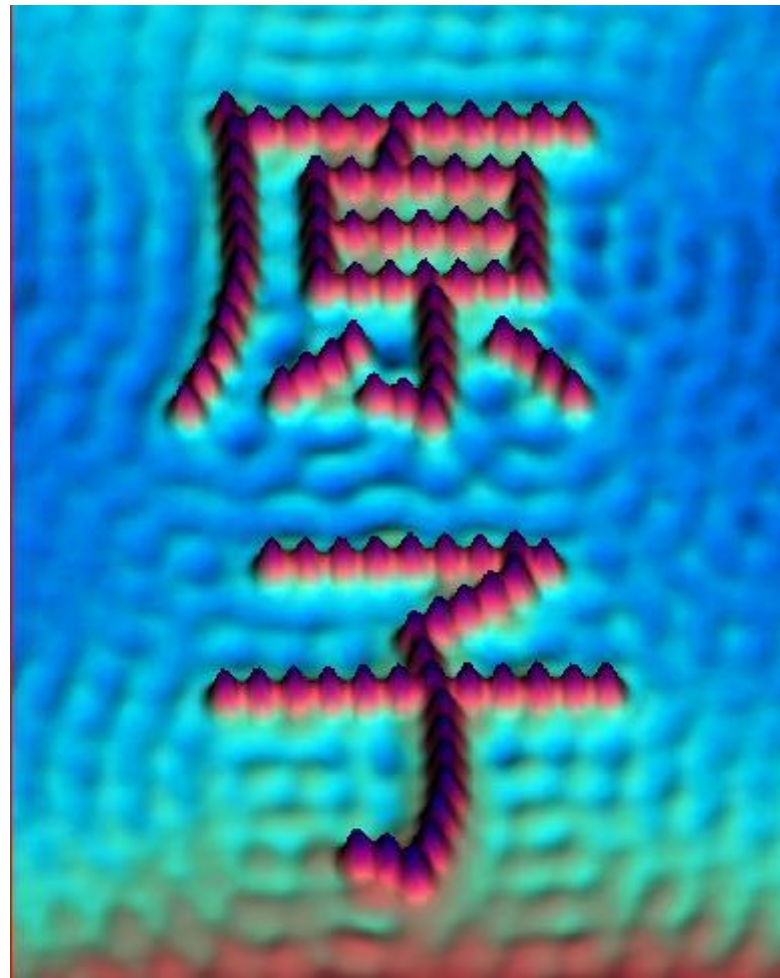
由48个原子组成的量子围栏的STM像

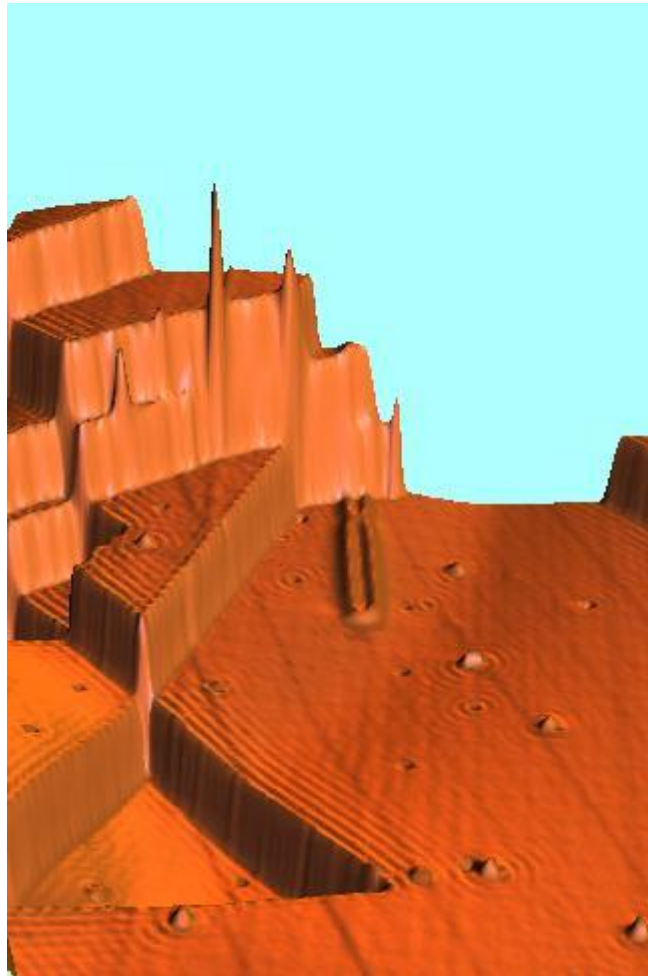


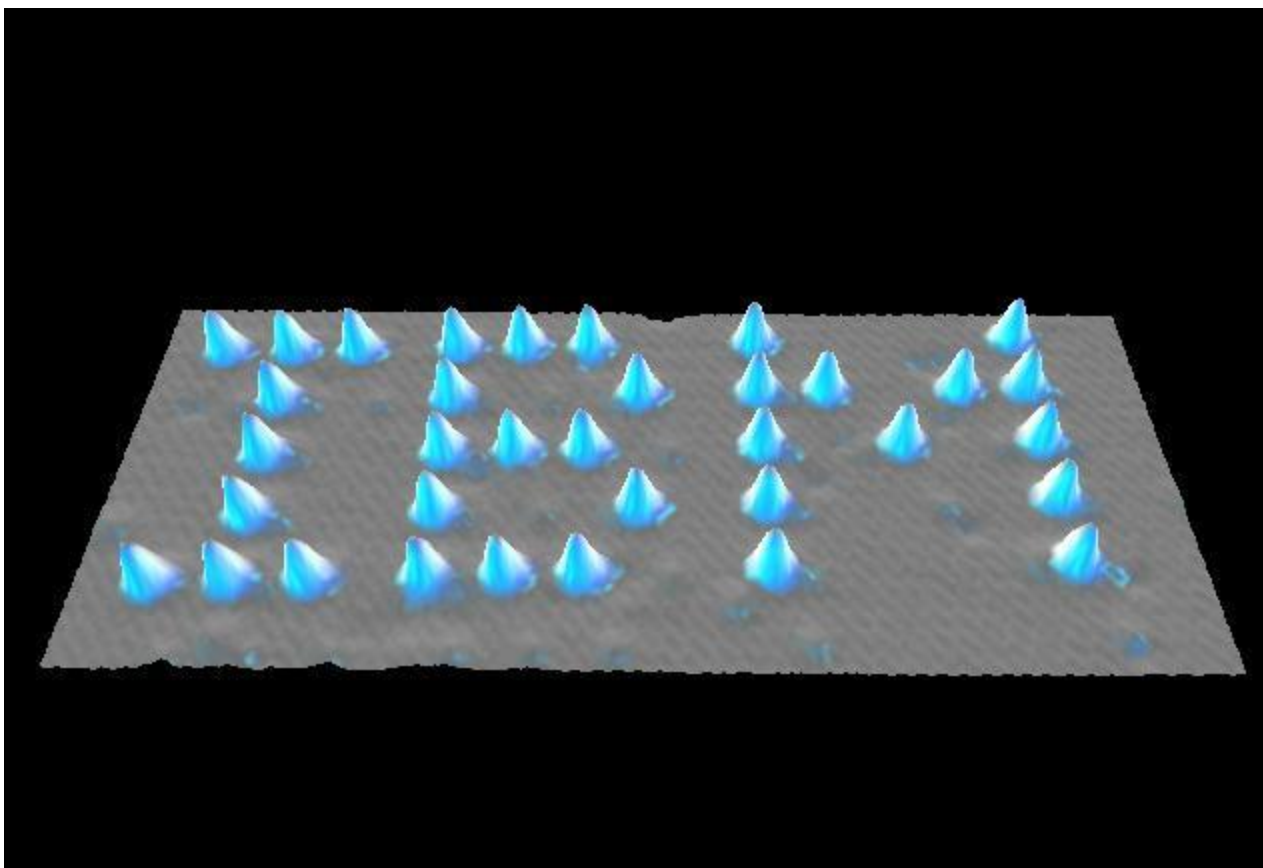




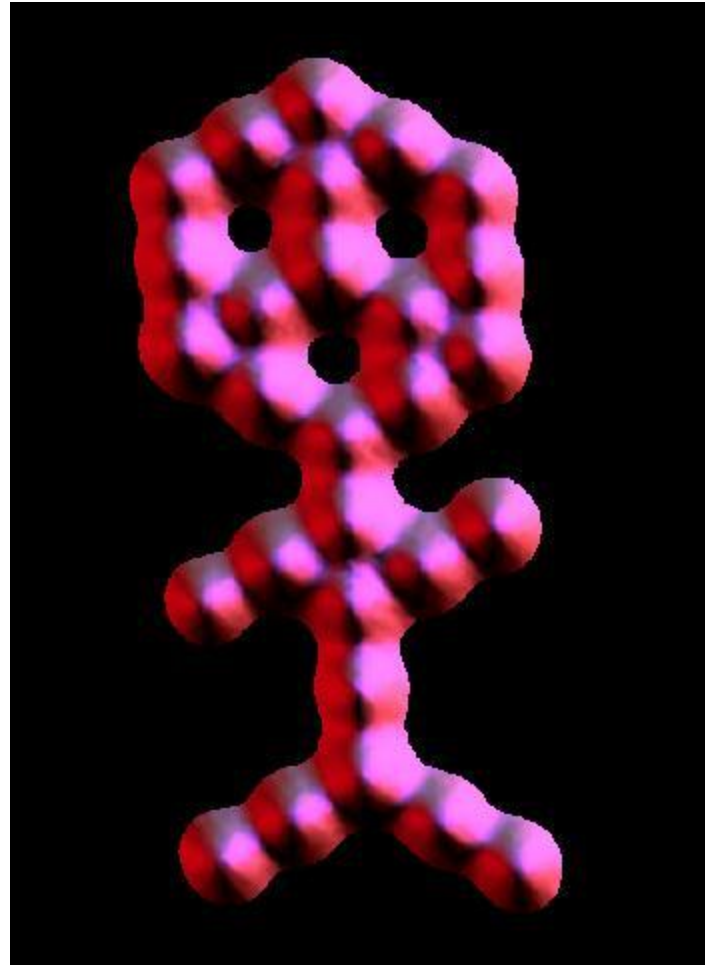
Si(111) 7x7重构图，**(a)**是用计算模拟的顶视图，用从小到大的球来表示硅原子离表面的远近；**(b)**是用扫描隧道显微镜得到的表面形貌图

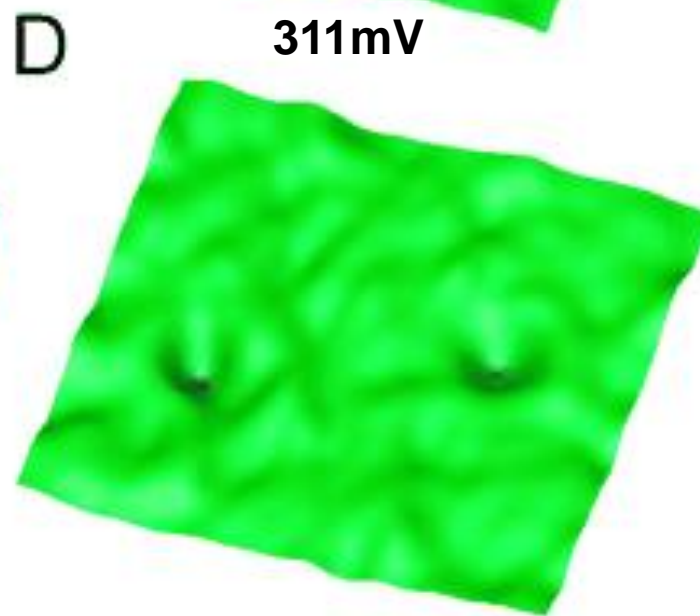
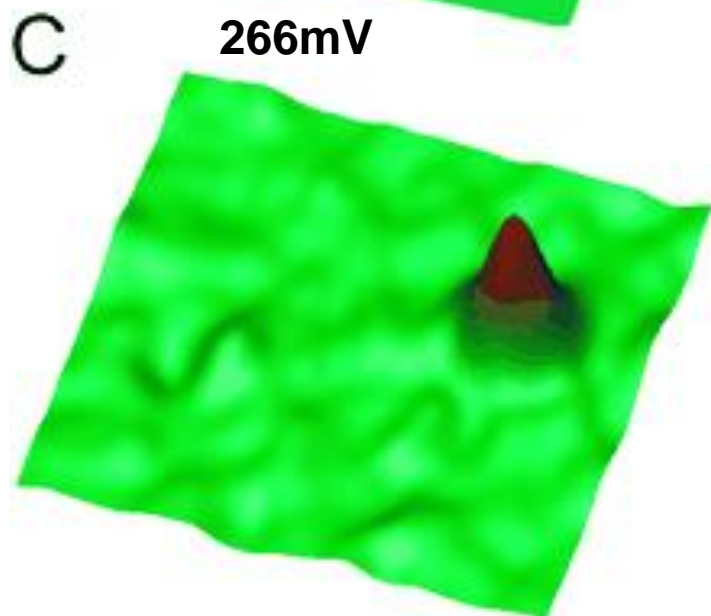
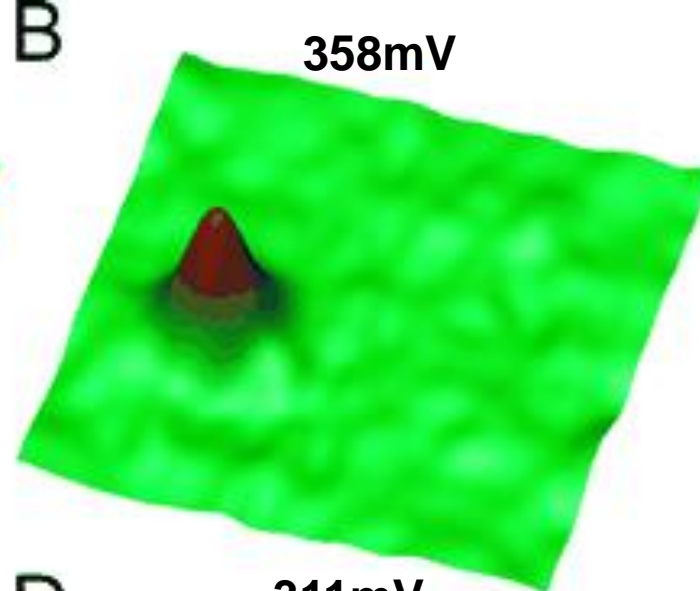
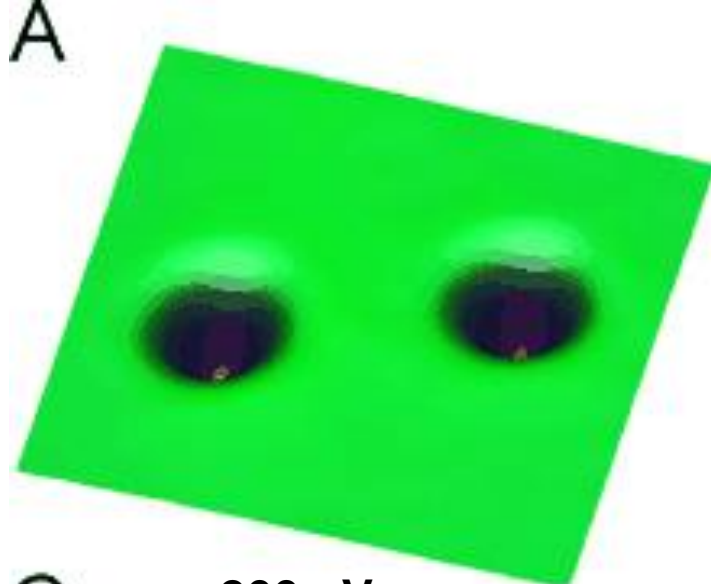












$\text{C}_2\text{H}_2$ 分子和 $\text{C}_2\text{D}_2$ 分子的各种扫描隧道图象

## 2.7 氢原子的量子力学解

### 2.7.1 氢原子的薛定谔方程

势能:

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

球坐标系处理问题较方便:

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

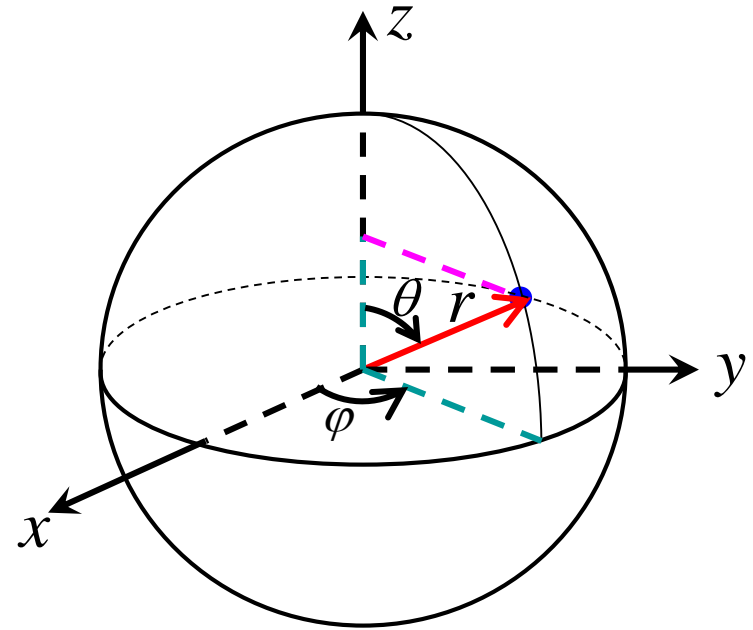
$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

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

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



以原子核为原点的球坐标系

因此，球坐标系中薛定谔方程形式为：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E \psi$$

其中  $\psi = \psi(r, \theta, \phi)$

$$(d\tau = dx dy dz \qquad d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi)$$

## 分离变量法求解氢原子或类氢原子的薛定谔方程

令：  $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$ ； 且  $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$

将该式代入薛定谔方程的球极坐标形式中，于是有

$$\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2\pi m z e^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} r + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} r^2 E =$$
$$- \frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y(\theta, \varphi)$$

式中等号左边只与r有关、右边只与  $\theta$   $\varphi$  有关。两边恒等，必须分别等于同一常数，设此常数为k，则：

$$\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2\pi m z e^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} r + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} r^2 E = k \quad \dots\dots(1)$$

$$-\frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y(\theta, \varphi) = k$$

——勒让德方程

将  $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$  代入，整理得：

$$\frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \cdot \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) + k \cdot \sin^2 \theta = m^2 \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$-\frac{1}{\Phi(\varphi)} \cdot \frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} = m^2 \quad \dots\dots\dots(3)$$

上述①②③三个方程分别叫做R(r)方程， $\Theta(\theta)$ 方程和 $\Phi(\varphi)$ 方程。此时波函数被分为三部分，分别求解。注意三个方程的变量的变化范围。

### 2.7.2 $\varphi$ 方向的薛定谔方程解

由原方程可得：

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + m^2 \Phi = 0$$

常系数二阶线性齐次方程，得通解为： $\Phi_m = A e^{im\varphi}$

常数A,m可通过归一化，单值性条件求得：

$$\int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\varphi = 1 \Rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

归一化条件

$$\Phi_m(\varphi) = \Phi_m(\varphi + 2k\pi) \Rightarrow \Phi_m(2\pi) = 1 \Rightarrow m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

单值性条件

### 2.7.3 $\theta$ 方向的薛定谔方程解

由原方程得: 
$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta + k\Theta = 0$$

这一方程只能通过级数求解，由求解过程可得：

$$k = l(l+1)$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$l$  对  $m$  的限制为：

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

方程的解为：

$$\Theta_{l,m}(\theta) = \left[ \frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos \theta)$$

连带勒让德函数

$$P_l^{|m|}(\cos \theta) = \frac{(1 - \cos^2 \theta)^{|m|/2}}{2^l (l!)} \frac{d^{l+|m|}}{d \cos^{l+|m|} \theta} (\cos^2 \theta - 1)^l$$



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

s,p,d,f,g,h,i

在  $(\theta, \varphi)$  方向单位立体角  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$  内发现电子的概率为：

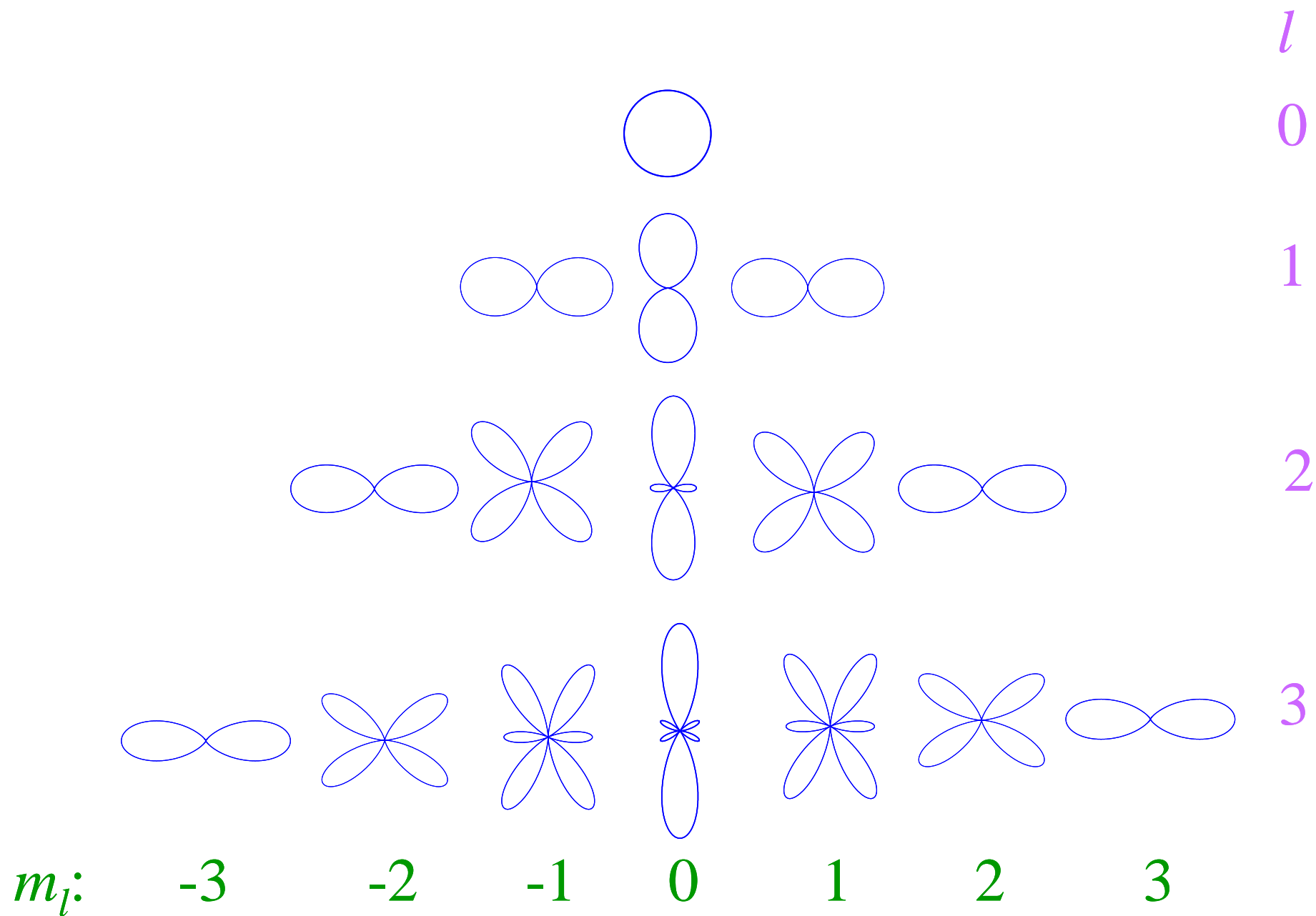
$$\left|Y_{l,m}\left(\theta,\varphi\right)\right|^2=Y_{l,m}\left(\theta,\varphi\right)^{*}\cdot Y_{l,m}\left(\theta,\varphi\right)$$

由于：

$$\Phi_m^{*}\cdot\Phi_m=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-im\varphi}\cdot\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}=\frac{1}{2\pi}$$

波函数的角向分布与方位角无关，是关于z轴旋转对称的。

$l$	$m$	$Y_{l,m}\left(\theta,\varphi\right)$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$
	$\pm 1$	$\mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1)$
	$\pm 1$	$\mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\varphi}$
	$\pm 2$	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}$
3	0	$\sqrt{\frac{7}{16\pi}}(5\cos^3\theta-3\cos\theta)$
	$\pm 1$	$\mp\sqrt{\frac{21}{64\pi}}\sin\theta(5\cos^2\theta-1)e^{\pm i\varphi}$
	$\pm 2$	$\sqrt{\frac{105}{32\pi}}\sin^2\theta\cos\theta e^{\pm 2i\varphi}$
	$\pm 3$	$\mp\sqrt{\frac{35}{64\pi}}\sin^3\theta e^{\pm 3i\varphi}$



氢原子的角向波函数的模方。 $z$ 轴为竖直方向

### 2.7.4 $r$ 方向的薛定谔方程解

$r$ 方向的薛定谔方程:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ \frac{2m_e}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0$$

这一方程只能通过级数求解:

$$R_{n,l}(r) = - \left[ \left( \frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+1)!]^3} \right] \frac{1}{2} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0} \quad L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}} \left[ e^\rho \frac{d^{n+1}}{d\rho^{n+l}} \left( e^{-\rho} \cdot \rho^{n+l} \right) \right] \leftarrow \text{连带拉盖尔函数}$$

在求解径向的薛定谔方程的过程中, 给出了一个新的量子数 $n$ :


$$n = \frac{\sqrt{2m_e}}{2\hbar\sqrt{|E|}} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \longrightarrow E_n = - \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2}$$


$n$ 只能取大于零的整数:                    **K, L, M, N, O, P, Q, ...**


$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$$

与求解 $\theta$ 方向的薛定谔方程类似，给定了 $n$ 后， $l$ 的取值范围受到一定限制：

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

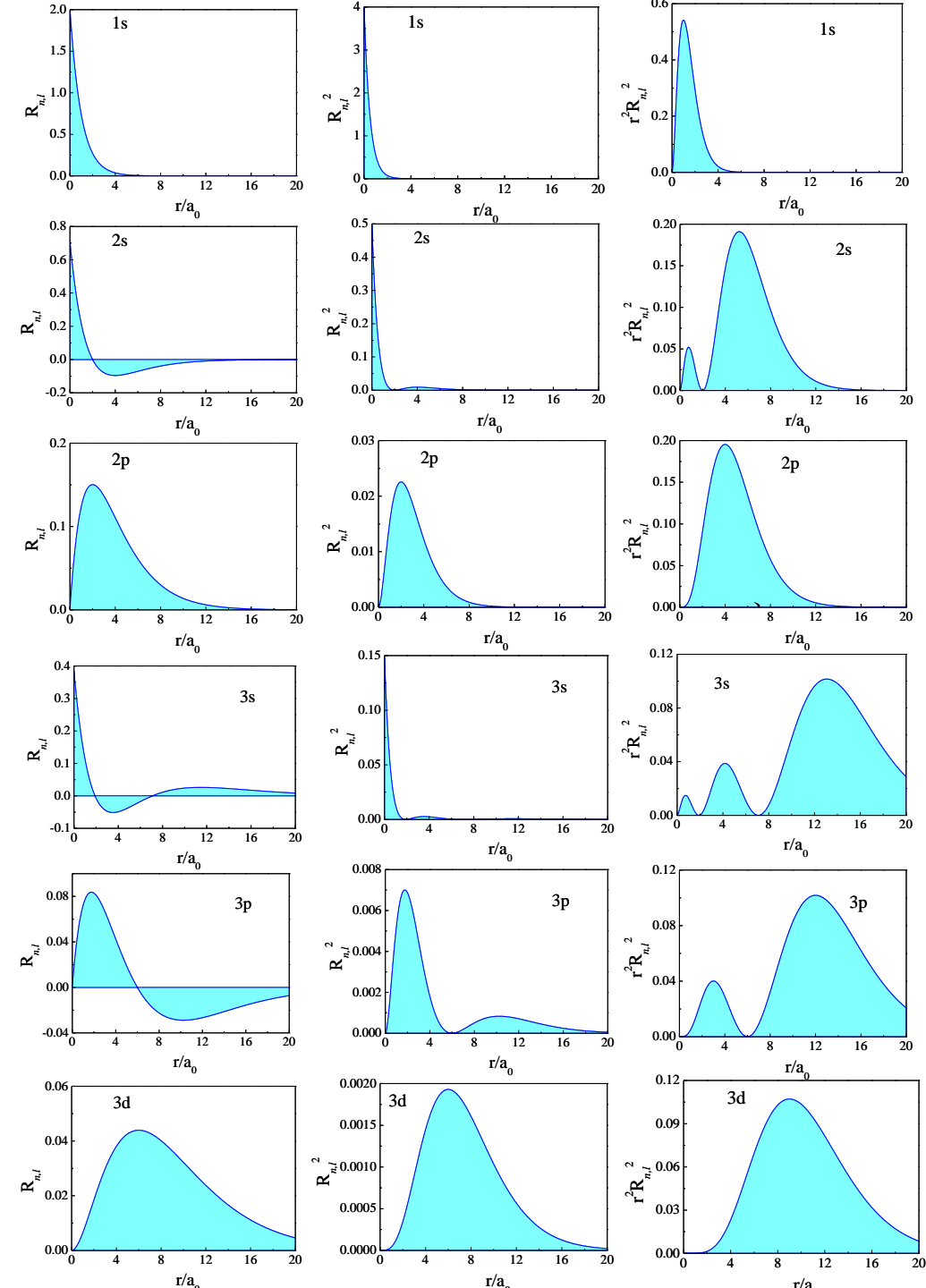
$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$   主量子数

$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$   轨道角动量量子数

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

类氢离子和氢原子的  
径向波函数

$n$	$l$	$R_{n,l}(r)$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}e^{-Zr/a_0}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$
	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$
3	0	$\frac{2}{81\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(27-18\frac{Zr}{a_0}+2\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right)e^{-Zr/3a_0}$
	1	$\frac{4}{81\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6\frac{Zr}{a_0}-\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right)e^{-Zr/3a_0}$
	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right)e^{-Zr/3a_0}$



氢原子的  $R_{n,l}$

$$R_{n,l}^2$$

$$r^2 R_{n,l}^2$$

例2.7.1 计算类氢离子中电子运动的  $r^k$  的平均值，这里  $k$  取2、1、-1、-2和-3。

解：由类氢离子的波函数，可得：

$$\overline{r^k} = \int \psi_{n,l,m}^* r^k \psi_{n,l,m} r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$$

由于角向波函数是正交归一的，有：

$$\overline{r^k} = \int R_{n,l}^*(r) r^k R_{n,l}(r) r^2 dr$$

代入可得：

$$\overline{r^2} = \frac{1}{2} [5n^2 + 1 - 3l(l+1)] n^2 \left( \frac{a_0}{Z} \right)^2$$

$$\overline{r} = \frac{1}{2} [3n^2 - l(l+1)] \frac{a_0}{Z}$$



$$\overline{r^{-1}} = \frac{1}{n^2} \frac{Z}{a_0}$$

$$\overline{r^{-2}} = \frac{2}{(2l+1)n^3} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^2$$

$$\overline{r^{-3}} = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)}$$

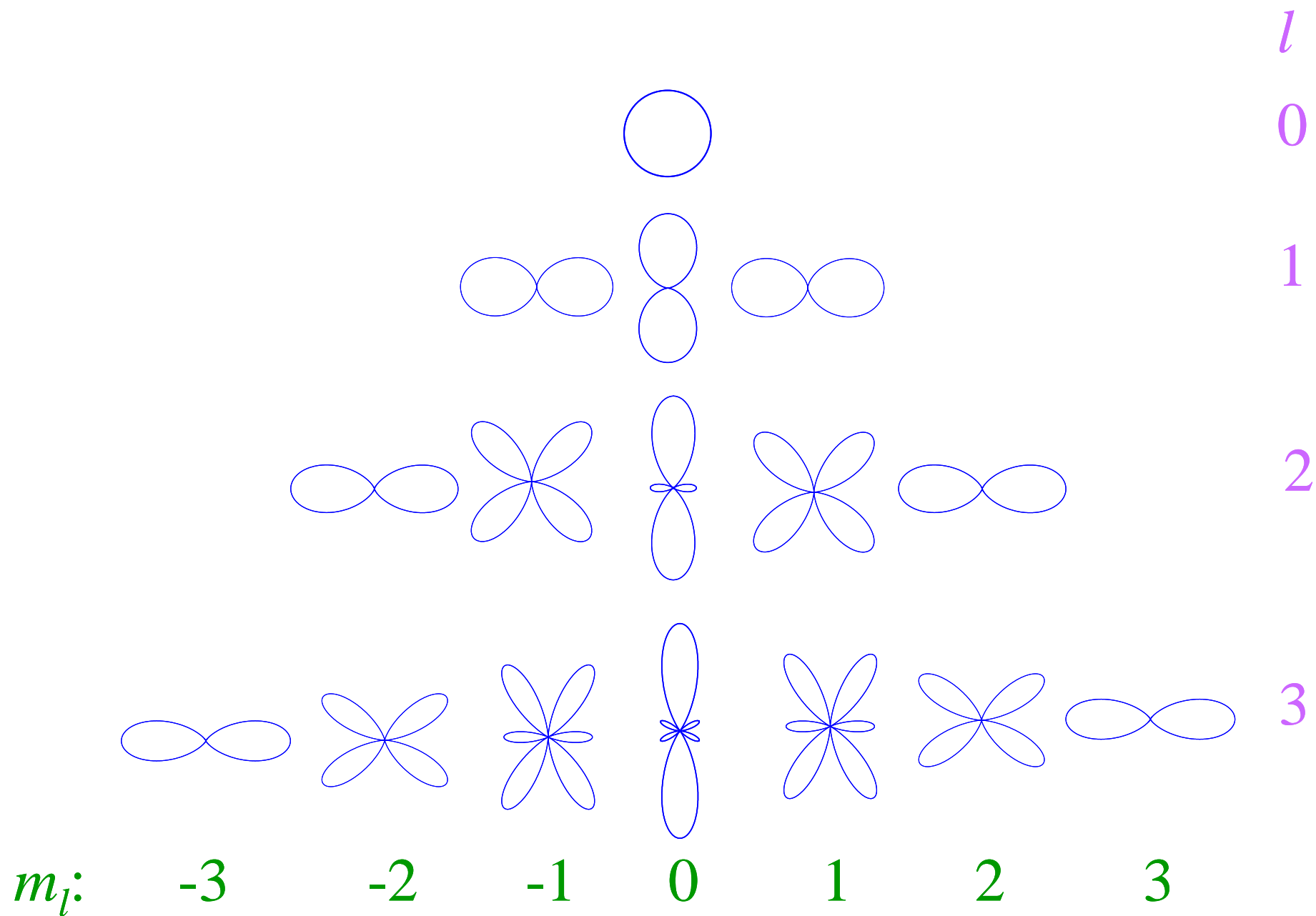
### 2.7.5 氢原子的总波函数

氢原子的总波函数为径向波函数和角向波函数的乘积：

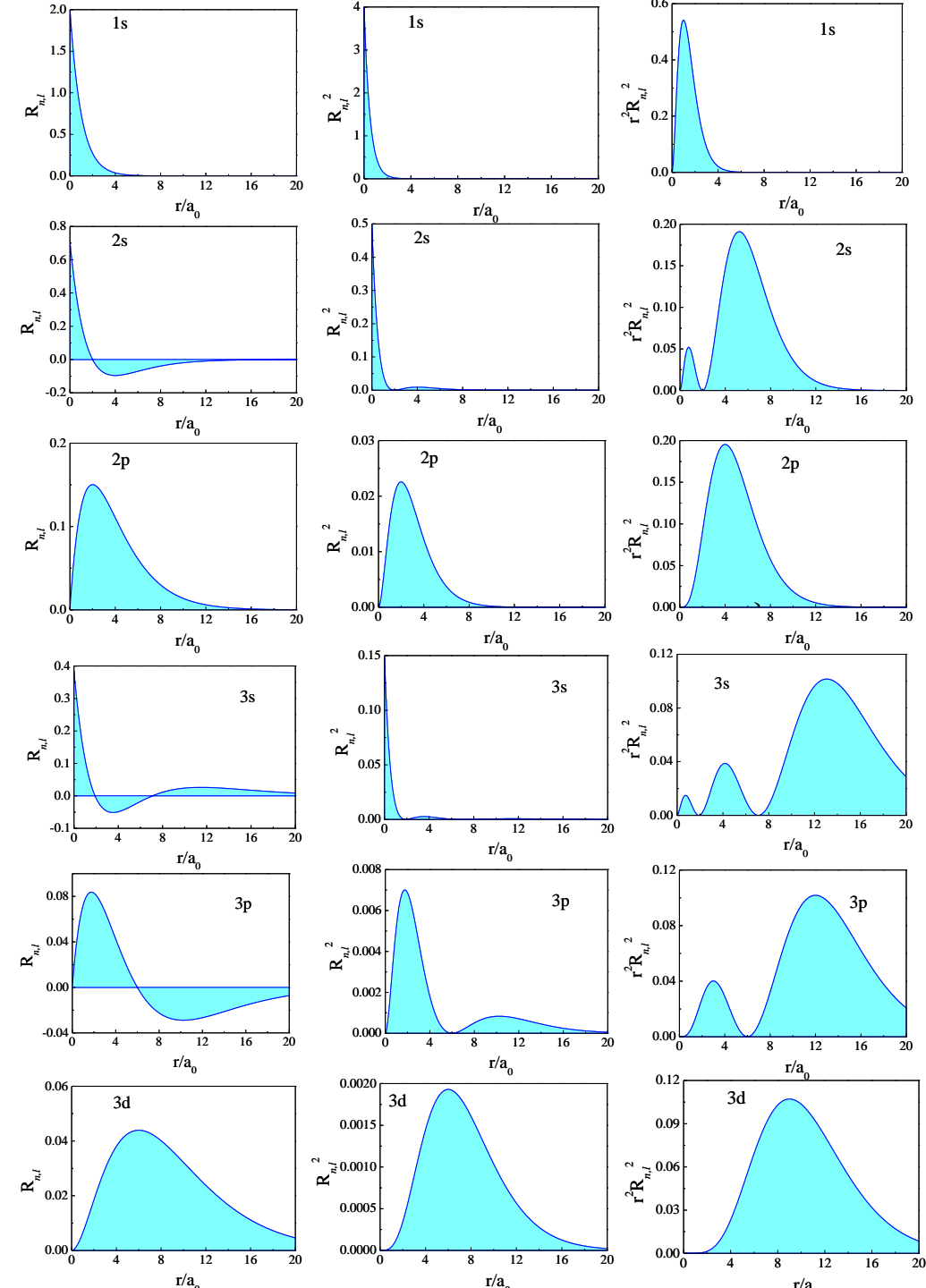
$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

电子在空间  $\vec{r}$  处单位体积元  $d\tau = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$  内出现的概率为：

$$\left| \psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) \right|^2 = R_{n,l}(r)^2 Y_{l,m}^*(\theta, \varphi) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$



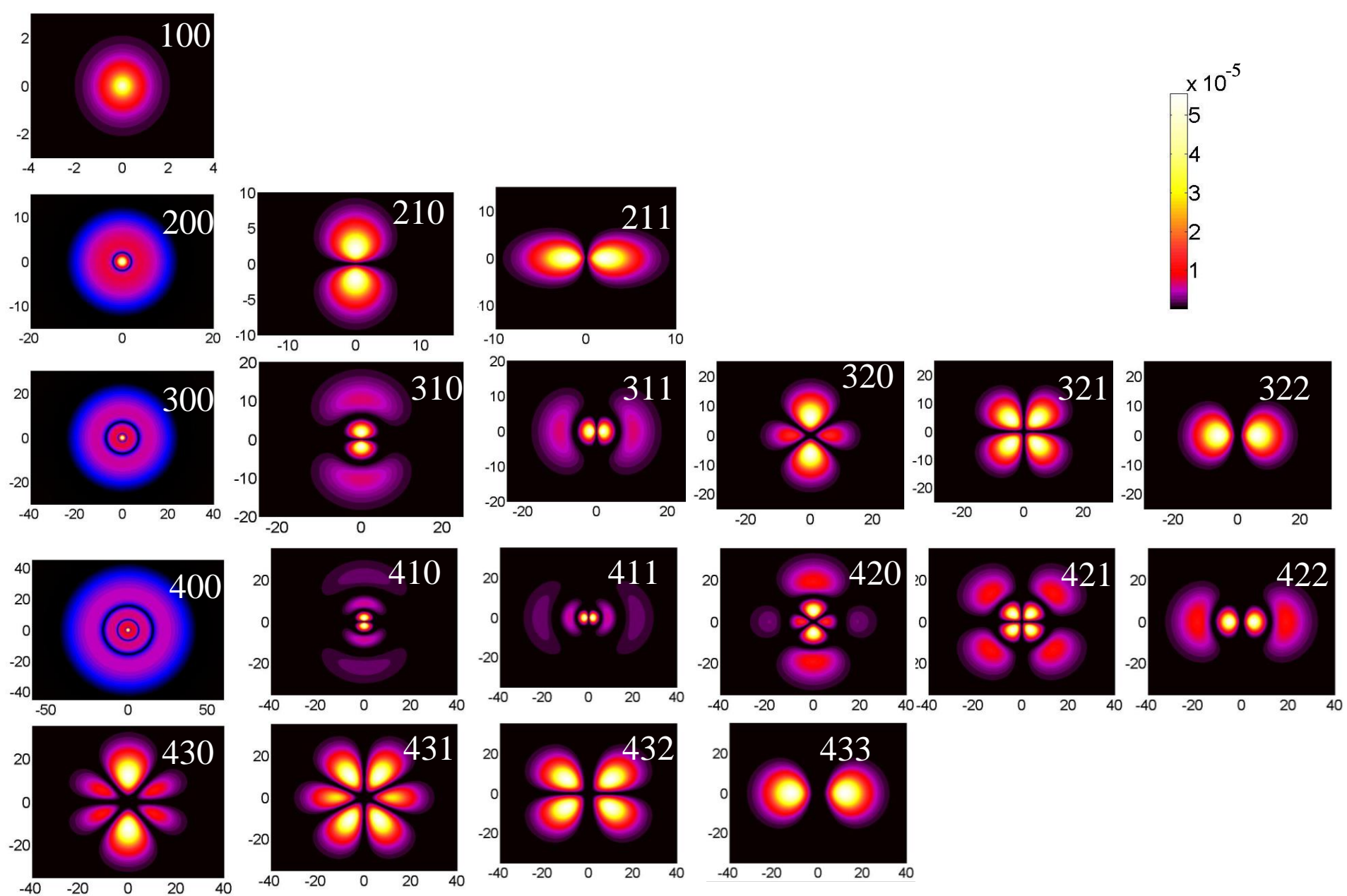
氢原子的角向波函数的模方。 $z$ 轴为竖直方向



氢原子的  $R_{n,l}$

$$R_{n,l}^2$$

$$r^2 R_{n,l}^2$$



## 2.8 量子数的物理解释

### 量子数:

在 $n$ 维空间运动的粒子有 $n$ 个量子数，氢原子及类氢离子中的电子在三维空间运动，因此有三个量子数。

### 量子数的意义:

- (1) 主量子数 $n$ : 主要决定能量( $n=1, 2, 3, \dots$ )
- (2) 轨道角动量量子数 $l$ : 决定角动量大小 ( $l=0, 1, 2, 3, \dots \leq n$ )
- (3) 磁量子数 $m$ : 决定核外电子角动量在 $z$ 方向上分量的大小 ( $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$ )

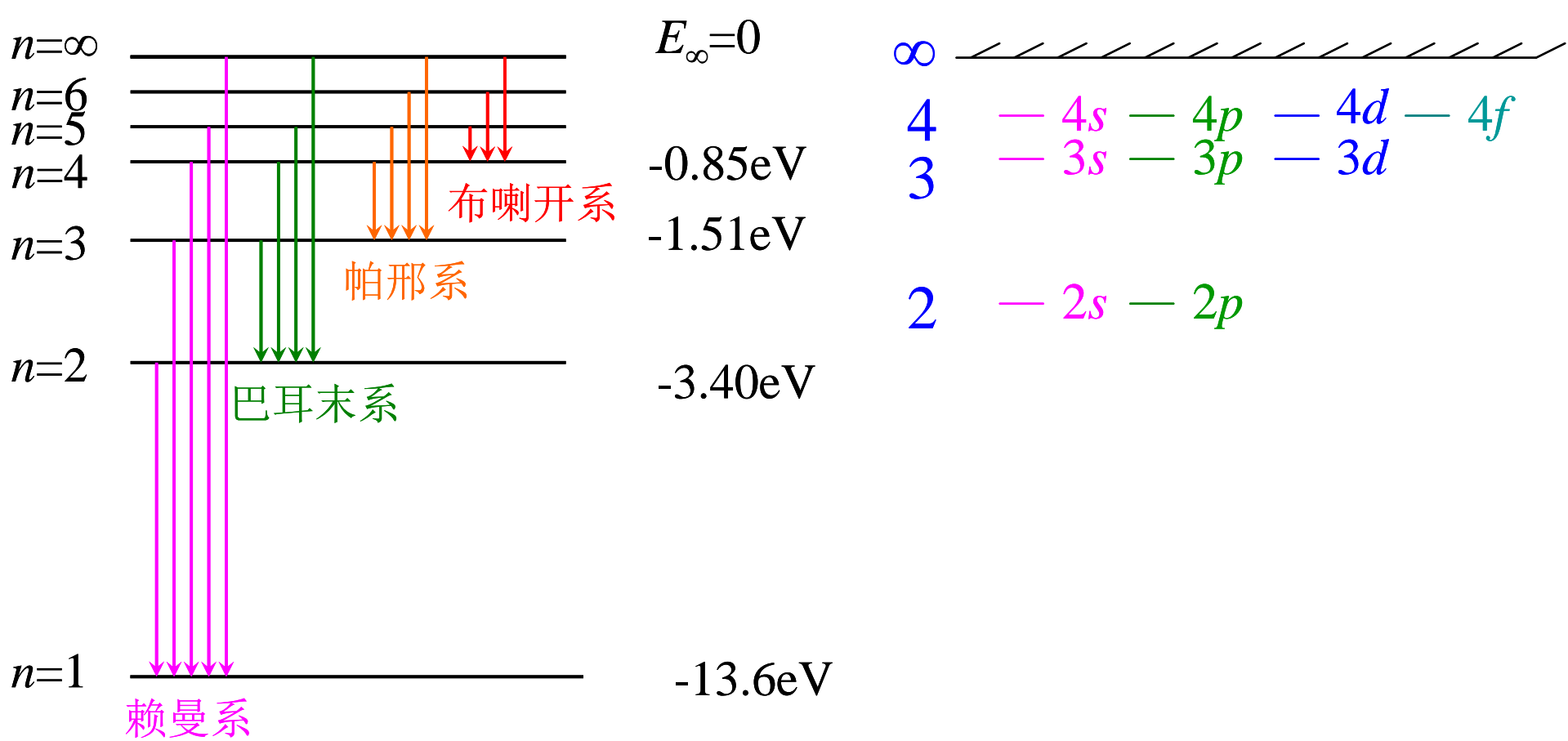
### 2.8.1主量子数 $n$ : 主要决定能量 $E$

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

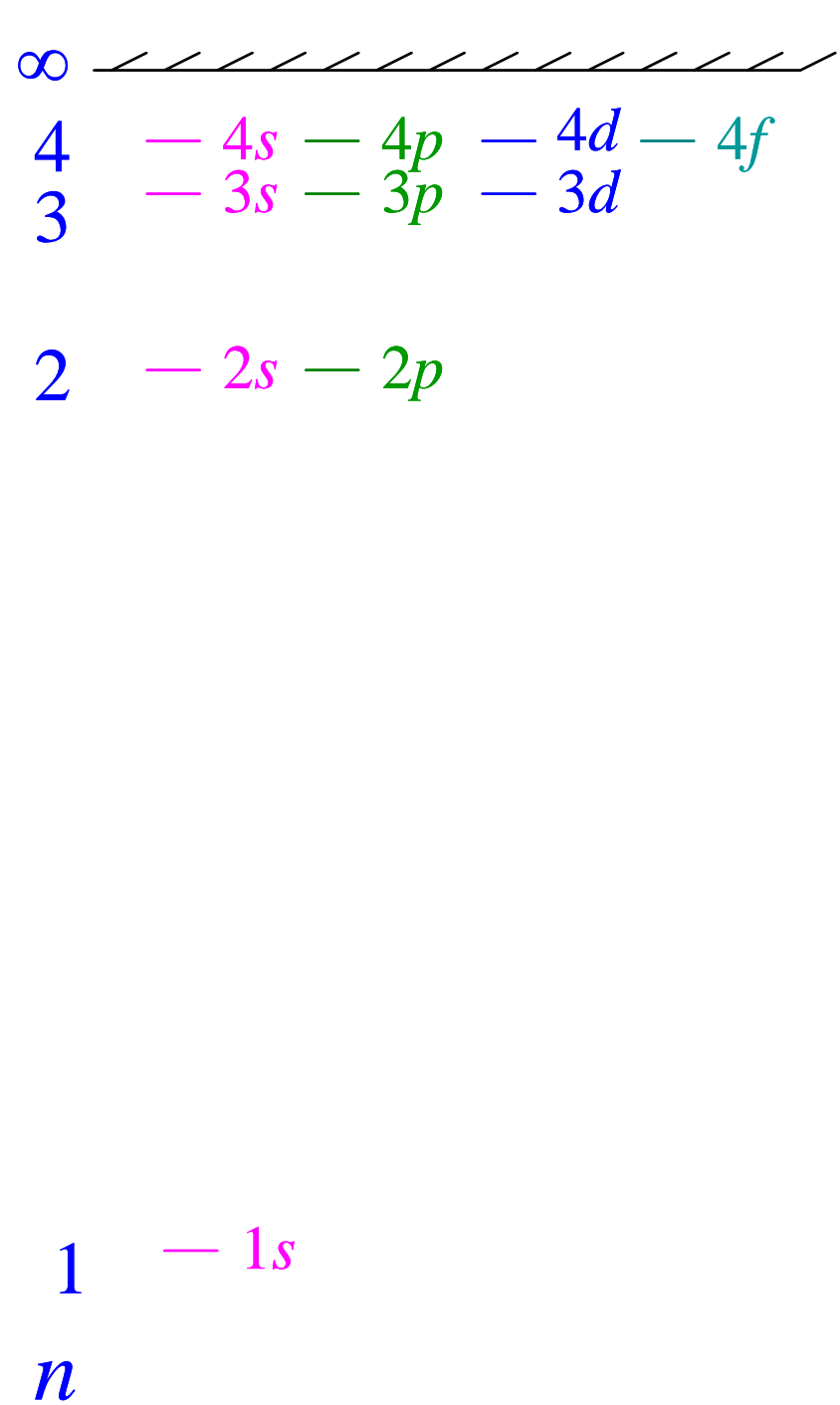
对单电子体系，在相同 $n$ ，而 $l, m$ 不同的状态时，其能量是相同的，这些状态互称简并态。对于一个给定的 $n$ ，可以有 $n$ 个不同的 $l$ 的值，对各个 $l$ 值，又有 $(2l+1)$ 个不同 $m$ 的可能值

简并度：

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 1 + 3 + 5 + \dots + (2n-1) = n^2$$



氢原子的能级图





## 2.8.2 轨道角动量量子数*l*：决定轨道角动量大小

角向部分薛定谔方程：

$$-\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right] Y(\theta, \varphi) = l(l+1) Y(\theta, \varphi)$$

轨道角动量平方算符：

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

把轨道角动量平方算符作用在氢原子的波函数上：

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

氢原子波函数也是轨道角动量平方算符的本征函数，本征值为：

$$L^2 = l(l+1) \hbar^2 \qquad l = 0, 1, 2, \dots$$

轨道角动量的大小：

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

量子力学与玻尔理论的差异：

量子力学

$$L = 0\hbar, \sqrt{2}\hbar, \sqrt{6}\hbar, \sqrt{12}\hbar, \sqrt{20}\hbar, \dots$$

玻尔理论

$$L = \hbar, 2\hbar, 3\hbar, 4\hbar, 5\hbar, \dots$$

### 2.8.3 磁量子数 $m_l$ : 决定核外电子轨道角动量在z方向上分量的大小

氢原子方位角方向的薛定谔方程:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + m^2 \Phi = 0$$

角动量z方向分量算符:

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

把轨道角动量z方向分量算符作用在氢原子的波函数上:

$$\hat{L}_z \psi(r, \theta, \varphi) = \hat{L}_z R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) = m_l \hbar R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

氢原子波函数也是角动量z方向分量算符的本征函数, 本征值为:

$$L_z = m_l \hbar \qquad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$$

也即为轨道角动量z方向分量的大小。

这个物理量在玻尔理论中没有对应的物理量!

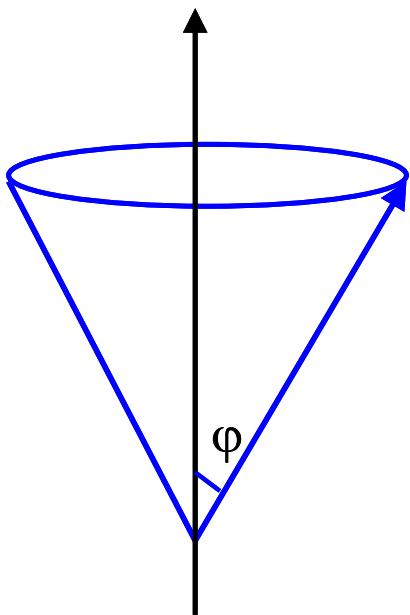
## 2.8.4 空间量子化

角动量的大小：

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

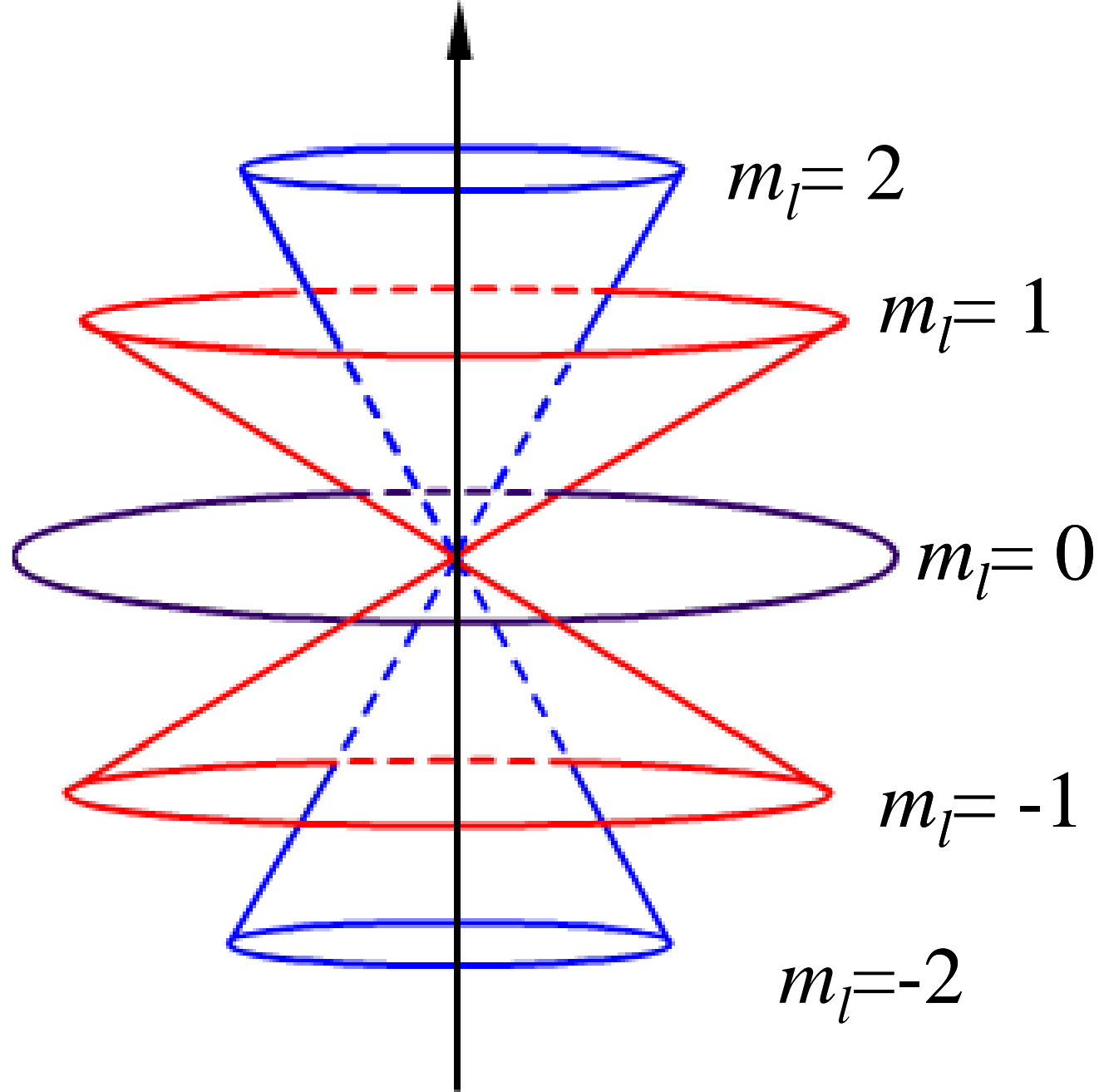
角动量z方向分量的大小。

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



轨道角动量的矢量模型

轨道角动量z分量的大小  $L_z$  并不能从  $-L$  取到  $L$ ，而只能取一些分立的值，是量子化的，这叫做空间量子化



$l=2$ 时原子的轨道角动量

## 2.9 中心势近似

### 2.9.1 多电子原子的薛定谔方程

多电子原子的势能可以写为：

电子-电子之间排斥导致的势能

$$U = -\sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

N个电子感受到的原子核的库仑吸引而产生的势能

多电子原子的薛定谔方程：

能量

$$\left( \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

N个电子的波函数

N个电子的动能算符

多电子原子的薛定谔方程没有解析解！

例2.9.1 忽略电子-电子之间的排斥，试计算氦原子基态的能量。如果已知氦原子电离能的实验值为24.6eV，而氦离子的电离能为54.4eV，试讨论上述近似的好坏。

解：如果忽略电子-电子之间的库仑排斥能，氦原子的薛定谔方程可以写为：

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right) \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

分离变量：

$$\psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1) \cdot \psi(\vec{r}_2)$$

可得：

$$\begin{cases} \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right) \psi(\vec{r}_1) = E_1 \psi(\vec{r}_1) \\ \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right) \psi(\vec{r}_2) = E_2 \psi(\vec{r}_2) \end{cases}$$

总能量:

$$E = E_1 + E_2 = \left( -\frac{4 \times 13.6}{n_1^2} - \frac{4 \times 13.6}{n_2^2} \right) eV$$

基态:

$$n_1 = n_2 = 1$$

$$E_g = -108.8 eV$$

实验值:

$$E_g^e = -(54.4 + 24.6) = -79 eV$$

忽略电子-电子之间相互作用，引入了 $108.8 - 79 = 29.8 eV$ 的差别。  
而 $29.8 eV$ 和 $79 eV$ 相比，几乎占了氦原子总能量的38%。

忽略电子-电子之间相互作用并不是一个好的近似！



## 2.9.2 中心势近似

多电子原子中的每一个电子，都在原子核和其它电子所产生的平均势场中运动，而且认为其它电子所产生的平均势场是中心势，只与该电子与原子核之间的距离有关，与方向无关，也即可以写为  $u_i(r_i)$  的形式。

中心势近似下的薛定谔方程：

$$\left( \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_i u_i(r_i) \right) \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

可以分离变量求解！

剩余静电势（非中心势）：

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i u_i(r_i)$$

分离变量后，单电子的薛定谔方程：

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + u_i(r_i) \right) \psi_i(\vec{r}_i) = E_i \psi_i(\vec{r}_i)$$

角向解与氢原子的完全相同，径向有差别。可得三个量子数：

$$(n_i, l_i, m_{l_i})$$

能量为：

$$E = \sum_i E_{n_i, l_i}$$

波函数为：

$$\psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \cdots \psi_N(\vec{r}_N)$$

电子组态：

多电子原子中所有电子  $(n_i, l_i)$  的组合

写法：

把主量子数以数字的形式写在前面，把轨道角动量量子数以惯常的写法s、p、d、f,...写在后面。

例如：

1s2p、1s3d、1s2s2p等

1s<sup>2</sup>、2p<sup>3</sup>、3d<sup>4</sup>等

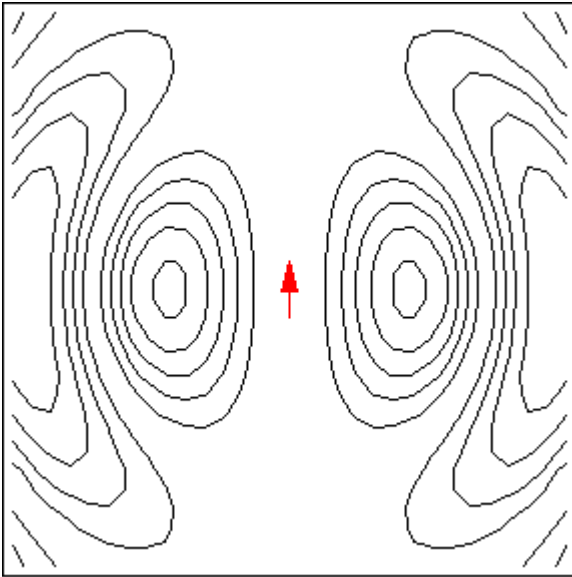
氦原子能量由低到高的电子组态分别为：

1s<sup>2</sup>   1s2s   1s2p   1s3s   1s3p   1s3d

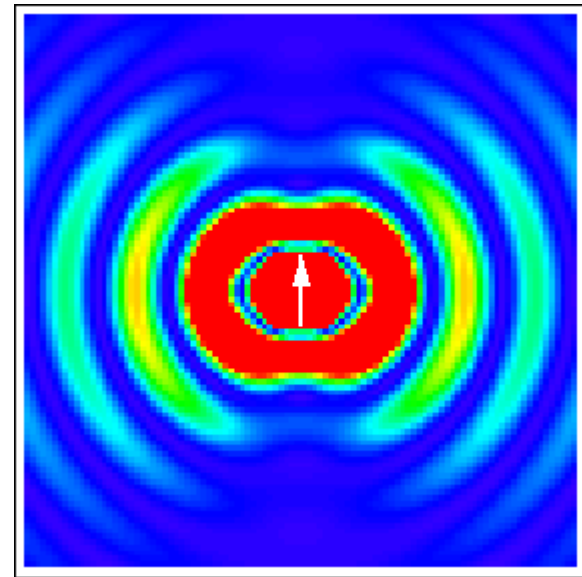
## 2.10 选择定则

经典电偶极辐射:

电偶极辐射的电场线



电偶极辐射的能量分布



# 原子跃迁：

若初、末态之间存在电偶极矩，就能够发生跃迁，否则就不能。

量子力学给出的初末态的电偶极矩：

$$\vec{p}_{if} = -\int \psi_f^*(e\vec{r})\psi_i d\vec{r} = -e \int \underbrace{\psi_{n',l',m_{l'}}^*(\vec{r})\vec{r}\psi_{n,l,m_l}(\vec{r})}_{\text{偶函数}} d\vec{r}$$

跃迁概率：

$$\lambda \propto |\vec{p}_{if}|^2$$

允许跃迁→初、末态之间的电偶极矩不为零

禁戒跃迁→初、末态之间的电偶极矩为零

$$\vec{p}_{if} = -\int \psi_f^*(e\vec{r})\psi_i d\vec{r} = -e \int \underbrace{\psi_{n',l',m_{l'}}^*(\vec{r})\vec{r}\psi_{n,l,m_l}(\vec{r})}_{\text{偶函数}} d\vec{r}$$

偶函数

宇称:

原子波函数关于原点的反演对称性

偶宇称:

$$\psi(-\vec{r}) = \psi(\vec{r})$$

奇宇称:

$$\psi(-\vec{r}) = -\psi(\vec{r})$$

宇称算符:

$$\hat{p}$$

$$\hat{p}\psi(\vec{r}) = \psi(-\vec{r}) = c\psi(\vec{r}) \leftarrow$$

$$\vec{r} \leftrightarrow -\vec{r}$$

原子体系的哈密顿量不变

$$\hat{p}^2\psi(\vec{r}) = c^2\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r})$$

$$c^2 = 1 \quad c = \pm 1$$

波函数的宇称取决于轨道角动量量子数 $l$ ，若 $l$ 为偶数，则波函数为偶宇称，若 $l$ 为奇数，则波函数为奇宇称，

$$(-1)^l$$

中心势近似下，多电子原子中单电子的薛定谔方程：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0r_i}+u_i\left(r_i\right)\right)\psi_i\left(\vec{r}_i\right)=E_i\psi_i\left(\vec{r}_i\right)$$

显然，多电子原子的角向波函数与氢原子一样！

原子的角向波函数：

$$\vec{r} \leftrightarrow -\vec{r}$$
$$(r,\theta,\varphi) \leftrightarrow (r,\pi-\theta,\pi+\varphi)$$

$l$	$m$	$Y_{l,m}\left(\theta,\varphi\right)$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$
	$\pm 1$	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi}$
2	0	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1)$
	$\pm 1$	$Y_{2\pm 1}=\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\varphi}$
	$\pm 2$	$Y_{2\pm 2}=\sqrt{\frac{5}{32\pi}}\sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}$
3	0	$\sqrt{\frac{7}{16\pi}}(5\cos^3\theta-3\cos\theta)$
	$\pm 1$	$\sqrt{\frac{21}{64\pi}}\sin\theta(5\cos^2\theta-1)e^{\pm i\varphi}$
	$\pm 2$	$\sqrt{\frac{105}{32\pi}}\sin^2\theta\cos\theta e^{\pm 2i\varphi}$
	$\pm 3$	$\sqrt{\frac{35}{64\pi}}\sin^3\theta e^{\pm 3i\varphi}$

量子力学给出的初末态的电偶极矩：

$$\vec{p}_{if} = -\int \psi_f^* (e\vec{r}) \psi_i d\vec{r} = -e \int \psi_{n',l',m_{l'}}(\vec{r}) \vec{r} \psi_{n,l,m_l}(\vec{r}) d\vec{r}$$
$$(-1)^{l+l'+1} = 1$$

宇称的选择定则（拉波特定则）：

$$l - l' = \pm 1$$

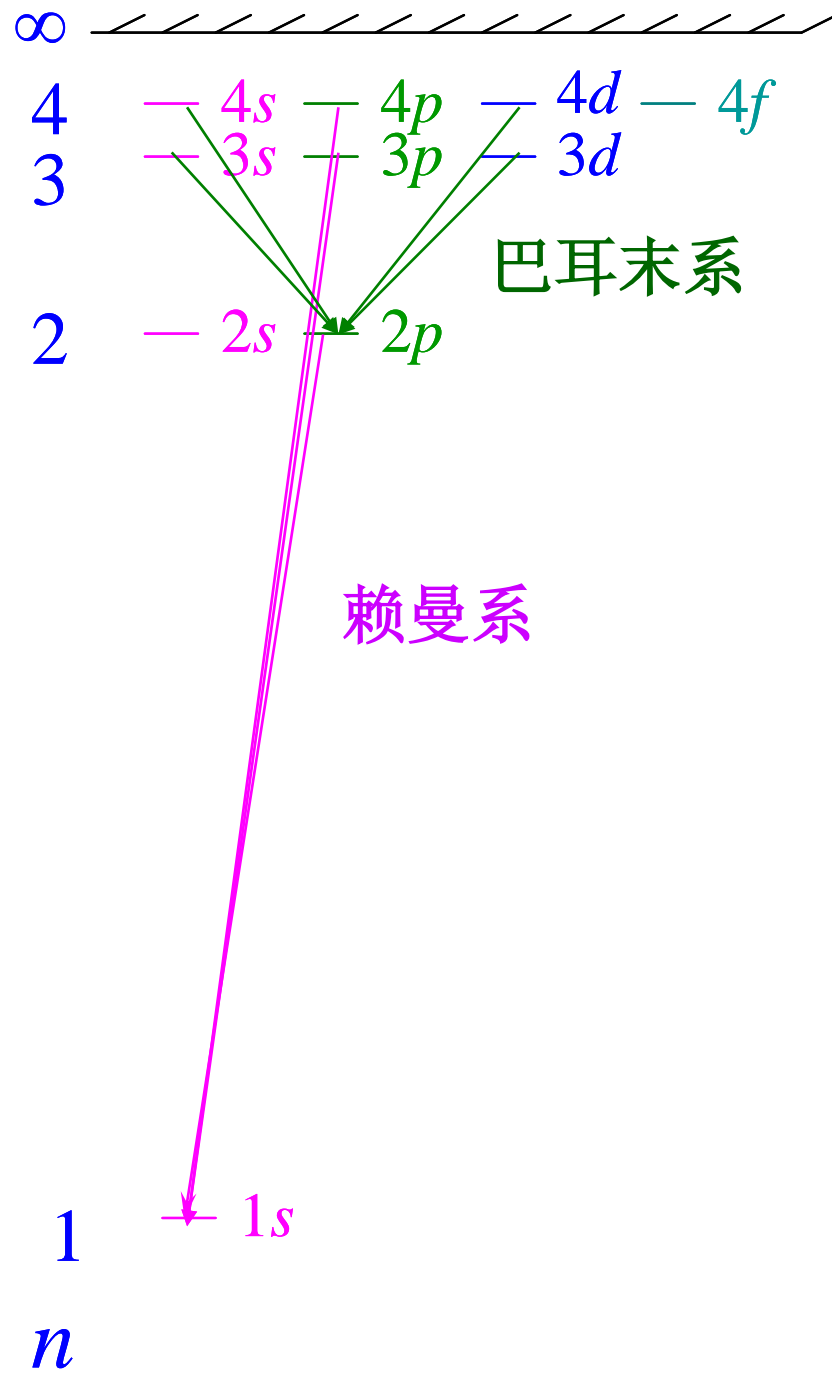
磁量子数的选择定则：

$$\Delta m_l = 0, \pm 1$$

原子的选择定则：

$$\begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m_l = 0, \pm 1 \end{cases}$$





其它跃迁：

磁偶极跃迁、电四极跃迁、磁四极跃迁、电八极跃迁等

# 小结

## 一、波粒二象性

$$\begin{array}{ll} \text{光子:} & \left\{ \begin{array}{l} E = h\nu \\ p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \end{array} \right. \\ \text{实物粒子:} & \left\{ \begin{array}{l} \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \sqrt{1 - \beta^2} \\ v = \frac{E}{h} \end{array} \right. \end{array}$$

微观粒子的粒子性:

颗粒性、经典力学量之间的关系式

微观粒子的波动性:

波的相干叠加性, 不对应任何三维空间中的真实波动。

## 二、薛定谔方程


$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}, t) \right] \Psi(\vec{r}, t)$$

定态薛定谔方程：

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

## 三、波函数的统计解释

$|\Psi(\vec{r}, t)|^2$   在t时刻在  $\vec{r}$  空间处找到粒子的概率密度

$|\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau$   在t时刻在  $\vec{r}$  处的体积元  $d\tau = dxdydz$  找到粒子的概率

$\Psi(\vec{r}, t)$   概率幅

波函数特性:

✓ 可归一性

$$\int_V |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau = 1$$

$$\int_V |\Psi(\mathbf{x}, t)|^2 d^3x = A \quad \int_V \left| \frac{\Psi(\mathbf{x}, t)}{\sqrt{A}} \right|^2 d^3x = 1$$

✓ 连续性

✓ 单值性

## 四、不确定关系

位置和动量的不确定关系:

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

能量和时间的不确定关系:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

## 五、算符

动量算符:  $\hat{p} = -i\hbar\nabla$

哈密度算符:  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})$

定态薛定谔方程:  $\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$

球坐标系下的角动量算符:

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

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi}$$


## 六、氢原子的薛定谔方程解

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

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots \quad \leftarrow \text{主量子数}$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad \leftarrow \text{轨道角动量量子数}$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad \leftarrow \text{磁量子数}$$

$\infty$  

4 —  $4s$  —  $4p$  —  $4d$  —  $4f$   
3 —  $3s$  —  $3p$  —  $3d$

2 —  $2s$  —  $2p$

1 —  $1s$

$n$



## 七、量子数的物理解释

主量子数  $n$  :

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

轨道角动量量子数  $l$  :

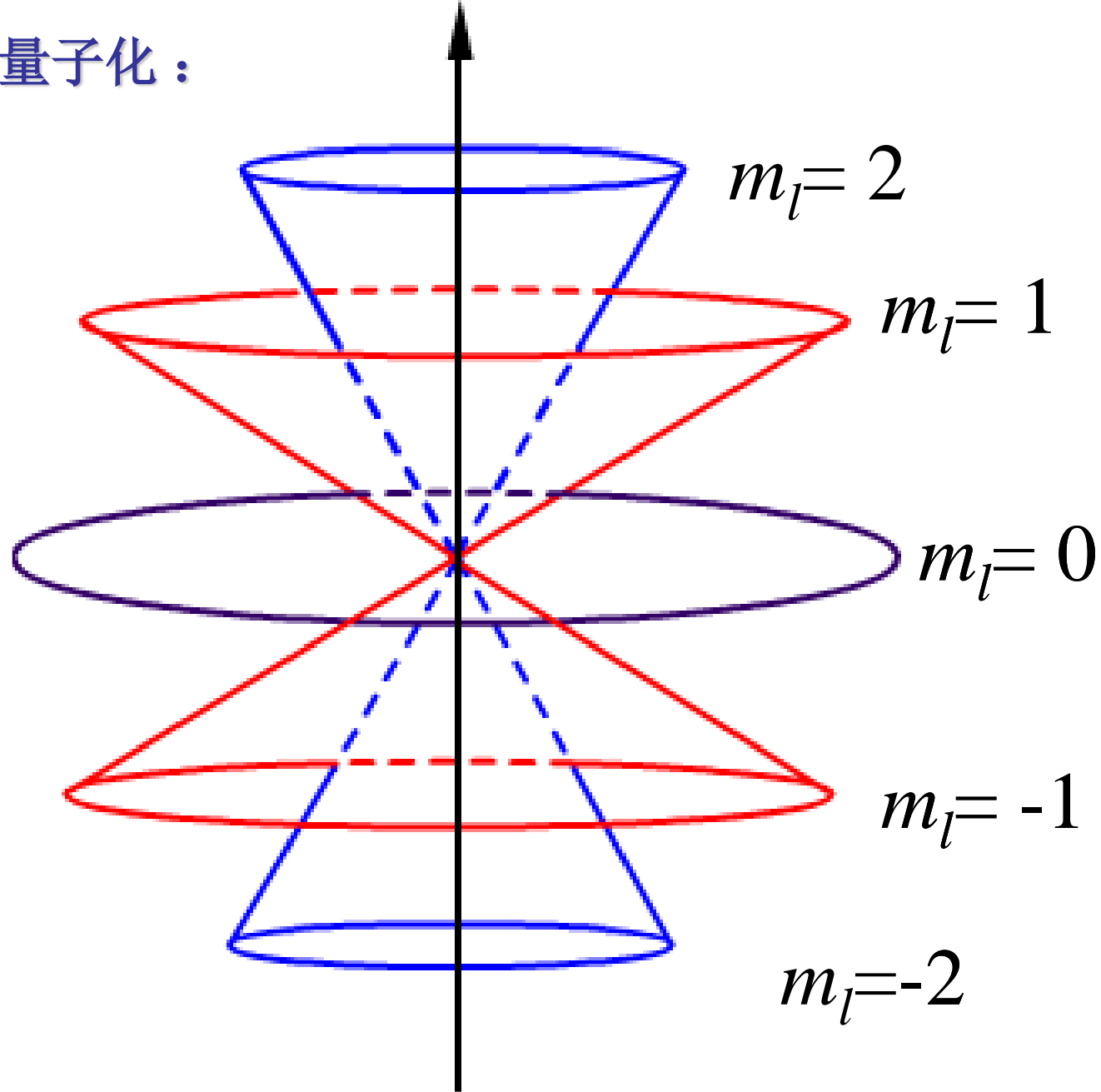
$$L^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

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

磁量子数  $m_l$  :

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

空间量子化：



$l=2$ 时原子的轨道角动量

## 八、中心势近似

多电子原子中的每一个电子，都在原子核和其它电子所产生的平均势场中运动，而且认为其它电子所产生的平均势场是中心势，只与该电子与原子核之间的距离有关，与方向无关，也即可以写为  $u_i(r_i)$  的形式。

中心势近似下的薛定谔方程：

$$\left( \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_i u_i(r_i) \right) \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

剩余静电势（非中心势）：

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i u_i(r_i)$$

三个量子数:

$$(n_i, l_i, m_{l_i})$$

能量为:

$$E = \sum_i E_{n_i, l_i}$$

波函数为:

$$\psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \cdots \psi_N(\vec{r}_N)$$

电子组态:

多电子原子中所有电子  $(n_i, l_i)$  的组合

写法:

把主量子数以数字的形式写在前面, 把轨道角动量量子数以惯常的写法s、p、d、f,...写在后面。

例如:

1s2p、1s3d、1s2s2p等

## 九、选择定则（电偶极选择定则）

原子的选择定则：

$$\begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m_l = 0, \pm 1 \end{cases}$$

