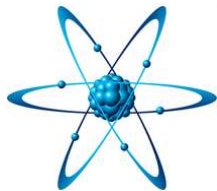


原子物理学



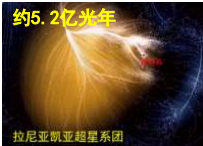
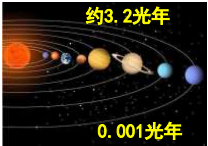
姚培军

主要参考书

- 一、徐克尊等（中国科大），《近代物理学》
- 二、杨福家（复旦大学），《原子物理学》，上海科学技术出版社
- 三、褚圣麟（北京大学），《原子物理学》，高等教育出版社

课程内容简介

- 1、Rutherford模型
- 2、Bohr原子模型
- 3、量子力学初步
- 4、电子的自旋，原子的能级与光谱的精细结构
- 5、核外电子的壳层结构



□ 不可无限分割，存在最小的结构单元

“端，体之无序最前者也。”——《墨子》。序：次序、大小；最前：最初始的。端是物质的最小结构单元。

在公元前4世纪，古希腊哲学家德漠克利特(Democritus)，万物由原子和虚空组成，原子是最小的实体，原子不可分不可变。原子是带钩和角的，相互之间靠机械的嵌合结合。原子(atom)一词来自希腊文 $\alpha\tau\omicron\mu\alpha$ ，意思是“不可分割的”，旧译“莫破”。

□ 可以无限分割，物质是连续的

一尺之棰，日取其半，万世不竭——公孙龙

物质是连续的，可以无限地分割——亚里士多德

在十九世纪，人们在大量的实验中认识了一些定律，如：

定比定律： 元素按一定的物质比相互化合。

倍比定律： 若两种元素能生成几种化合物，则在这些化合物中，与一定质量的甲元素化合的乙元素的质量，互成简单整数比。

在此基础上，1803年道尔顿提出了他的**原子学说**：

1. 一定质量的某种元素，由极大数目的该元素的原子所构成，它们是不可见的，既不能创造，也不能毁灭和再分割，它们在一切化学变化中本性不变。
2. 同一元素的原子，其形状、质量及性质是相同的；每一种元素以其原子的质量为其最基本的特征。
3. 不同元素的原子以简单数目的比例相结合，形成化合物。化合物的原子称为复杂原子，其质量为所含各元素原子质量的总和。同一种复杂原子，其形状、质量及性质也必然相同。

道尔顿认为化合时存在“最简法则”：

原子A和原子B结合时会力求简单，而从最简单方式依序如下出现：1个A和1个B的双元化合物；1个A和2个B或2个A和1个B的三元化合物等。因此，如果A和B只有一种结合方式，则一定是二元结构（比如当时道尔顿认为水的分子式是HO）

1体积氮气+1体积氧气=2体积NO



1811年阿佛伽德罗提出了分子理论

1. 所有原子是参加化学反应的最小质点，而分子是游离状态下单质和化合物的最小质点；
2. 分子是由原子组成的；
3. 单质的分子是由相同元素的原子组成，化合物的分子则由不同元素的原子组成。

根据原子学说，我们可以对简单的无机化学中的化合物的生成给予定量的解释，另外，许多实验也证实了原子学说。

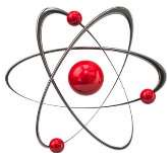
当原子学说逐渐被人们接受以后，人们又面临着新的问题：



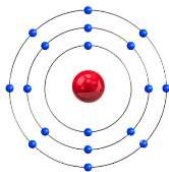
1803年



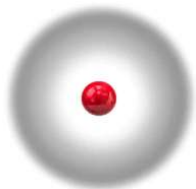
1897年



1909年



1913年



1926年

人们对原子的认识没有就此停止

原子的质量

相对质量 (A)

一百多种元素的原子，其质量各不相同。将自然界最丰富的 ^{12}C 的原子质量定为12个单位，记为12.000u，u为原子质量单位，其它元素与之相比。

原子的绝对质量 (M_A)

1mol某元素的质量在数值上等于该元素的原子量，所以一个原子的绝对质量

$$M_A = A / N_A (g) \quad \text{阿伏伽德罗常数}$$
$$N_A = 6.022 \times 10^{23} / \text{mol}$$

$$^{12}\text{C} \quad M_A = A / N_A = 12 / 6.022 \times 10^{23} = 1.993 \times 10^{-23} (g)$$

:

原子的大小

假设某固体元素的原子是球状的，半径为 r ，原子之间是紧密堆积。若该元素的原子量为 A ，那么 1mol 该原子的质量为 A 克，若这种原子的质量密度为 $\rho(\text{g} / \text{cm}^3)$

那么 A 克原子的总体积为

$$\frac{4}{3} \pi r^3 N_A = A / \rho(\text{cm}^3)$$

所以原子的半径

$$r^3 = \sqrt[3]{3A / 4\pi\rho N_A} (\text{cm})$$

原子	Li	Al	Cu	S	Pb
nm	0.16	0.16	0.14	0.18	0.19

卢瑟福核式模型

一. 电子的发现

- ◆1833年，法拉第（M. Faraday）提出电解定律，1mol任何原子的单价离子永远带有相同的电量-即法拉第常数。
- ◆1859年，普吕克发现了阴极射线，发现真空放电管中阴极射线在电场、磁场中的偏转
- ◆1874年，斯托尼（G. T. Stoney）指出原子所带电荷为一个电荷的整数倍，斯托尼提出，用“电子”来命名这个电荷的最小单位。
- ◆1897年，汤姆逊（J.J.Thomson）通过阴极射线管中电子荷质比的测量，确定了电子的存在。

关于阴极射线的本质，当时在国际上有两种截然不同的意见：

大多数英国物理学家认为阴极射线是一种**带电的粒子流**，因为它可以被电场或磁场偏转，汤姆孙等英国物理学家由实验中还测得阴极射线速度**比光速小2个数量级**。

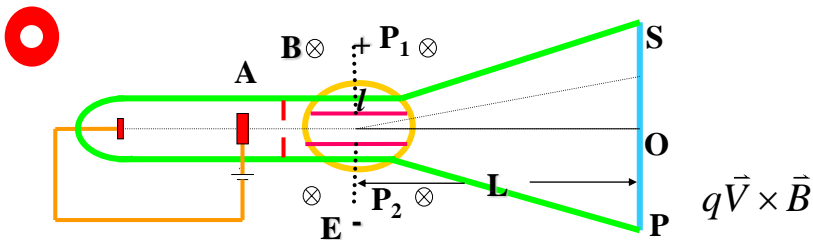
19世纪90年代初，德国物理学家由实验中得知，阴极射线甚至可以穿透**薄金属箔**，据此他们认为阴极射线不可能是粒子流。

1897年，剑桥大学，卡文迪许实验，汤姆逊

- ◆ 测出了阴极射线的荷质比： e/m_e ，注意到 $(e/m_e) > 1000 (e_H/m_H)$ ，阴极射线不是离子束。
- ◆ 这种粒子是各种元素的原子都有的，共同的，是物质的一个组成部分



Sir Joseph Thomson
1856-1940



阴极射线实验装置示意图

$$h = \frac{eE}{2m} \left(\frac{l}{v_x}\right)^2 + \frac{L-l/2}{v_x} v_y = \frac{eE}{2m} \left(\frac{l}{v_x}\right)^2 + \frac{L-l/2}{v_x} \frac{eE l}{m v_x}$$

$$= \frac{eE Ll}{m v_x^2}$$

$eE = eV_x B$

$$\frac{e}{m} = \frac{Eh}{LlB^2} = 7.6 \times 10^{10} \text{ C/kg}$$

1899年, Thomson利用云雾室测量 e 和 m_e 。

$$e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C} \quad m_e \approx 1/1836 \text{ 氢原子质量}$$

1909年, Millikan油滴实验精确测定 e

Millikan油滴实验测出单个电子的电荷

$$e = 1.6021892(46) \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$m_e = 9.109534(47) \times 10^{-28} \text{ g}$$

原子中存在一定数量的电子，带负电。

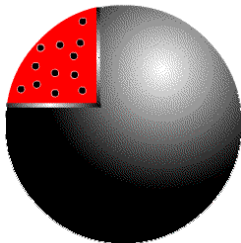
原子电中性，必定带有相同电量的正电荷，
承担了绝大部分质量。

正电部分和电子如何分布和运动的呢？

原子的模型之Thomson模型

汤姆逊 (Thomson) 发现电子之后, 对于原子中正负电荷的分布他提出了一个模型: 原子中带正电荷的部分均匀分布在原子空间, 电子镶嵌在其中。葡萄干布丁模型或西瓜模型

同时该模型还进一步假定, 电子分布在分离的同心环上, 每个环上的电子容量都不相同, 电子在各自的平衡位置附近做微振动。可以发射电磁辐射, 而且各层电子绕球心转动时也会发光。这对于解释当时已有的实验结果、元素的周期性以及原子的线光谱, 似乎是成功的。

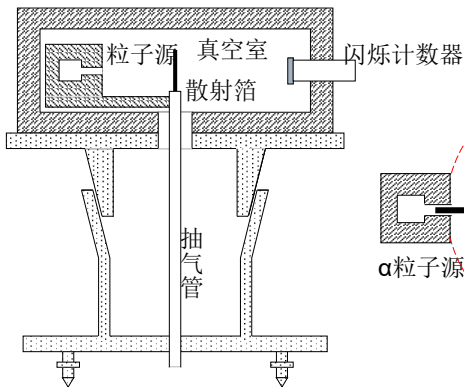


Thomson模型的失败: 与 α 粒子散射实验结果不符合。

α 粒子散射实验

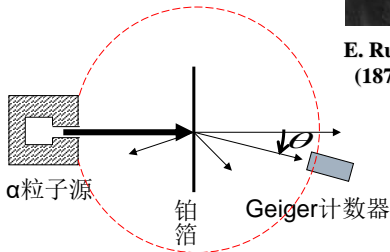
1909年，Geiger和Marsden发现 α 粒子 ($M_{\alpha} \approx 7300m_e$) 经原子散射后散射角大于 90° 的概率约为 $1/8000$ ，甚至达到 180°

“就像一枚15英寸的炮弹打在一张纸上又被反射回来一样”



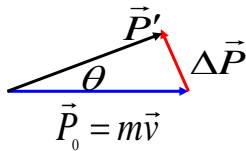
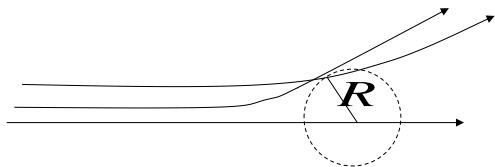
E. Rutherford
(1871-1937)

化学奖



俯视图

Thomson模型大于90度角散射概率估算



电子的质量很小，对 α 粒子 ($2e$) 运动的影响可以忽略；
只考虑原子中均匀分布的正电荷对 α 粒子的影响

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2eZe}{r^2} \quad \Delta P = F\Delta t = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{R^2} \frac{R}{v}$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e \left(\frac{1}{R^3} 2e \right)}{v^2} \theta = \frac{\Delta P}{P_0}$$

$$\theta = \frac{\Delta P}{P_0} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{R^2} \frac{R}{v} \frac{1}{mv}$$

$$= \frac{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{R}}{\frac{1}{2}mv^2} = \frac{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{R}}{E_\alpha} \stackrel{R \sim 1\text{\AA}}{=} 1.5 \times 10^{-5} \frac{Z}{E_\alpha}$$

对铂 (Pt), $Z=78$, 取 $E_\alpha=5\text{MeV}$ $\theta \approx 2 \times 10^{-4}$

1微米厚, 多次散射, 理论上, $\theta > \pi/2$ 的几率小于 10^{-2000}

而实验上却不小于 $1/8000$

卢瑟福核式模型

α 粒子散射实验否定了汤姆逊的原子模型，根据实验结果，卢瑟福于1911年提出了原子的核式模型。

原子中心有一个极小的原子核，它集中了全部的正电荷和几乎所有的质量，所有电子都分布在它的周围。



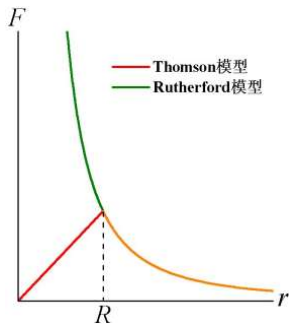
Thomson原子模型 \Rightarrow Rutherford核式模型

$$\mathbf{T模型} \quad F_c = \begin{cases} \frac{2Ze^2r}{4\pi\epsilon_0R^3} & r \leq R \\ \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0r^2} & r > R \end{cases}$$

易穿过原子，只能发生小角度散射。

$$\mathbf{R模型} \quad F_c = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0r^2}$$

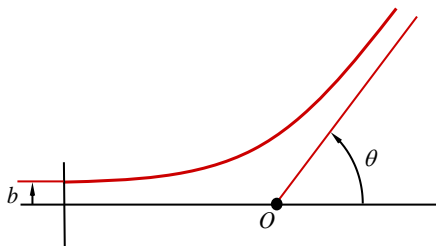
距核愈近力愈大，可能被**大角度**散射。



卢瑟福散射公式

具有确定能量的 α 粒子均匀入射，研究散射 α 粒子的角分布

只要考虑 α 粒子与原子核的相互作用

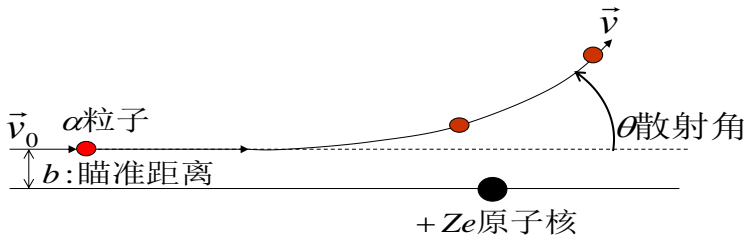


$$E = \frac{1}{2}mv_0^2$$

b 瞄准距离

θ 散射角

$\theta > \frac{\pi}{2}$ 粒子反射

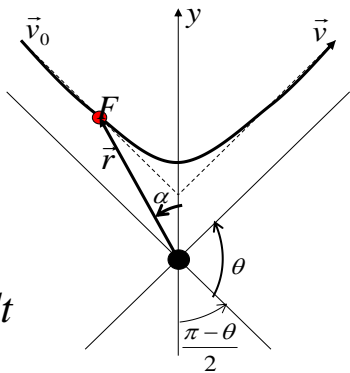


有心力作用， α 粒子对原点（原子核）
的角动量守恒 $\vec{r} \times \vec{p}$ $I\omega$

$$mv_0 b = mr^2 \frac{d\alpha}{dt}$$

在y方向动量的改变

$$2mv_0 \cos \frac{\pi - \theta}{2} = \int_0^\infty F \cos \alpha dt$$



$$2mv_0^2 b \sin \frac{\theta}{2} = \int_0^\infty Fr^2 \cos \alpha \dot{\alpha} dt$$

$$= \int_{-\frac{\pi-\theta}{2}}^{\frac{\pi-\theta}{2}} Fr^2 \cos \alpha d\alpha = \int_{-\frac{\pi-\theta}{2}}^{\frac{\pi-\theta}{2}} \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cos \alpha d\alpha$$

$$2mv_0^2 b \sin \frac{\theta}{2} = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0} 2 \cos \frac{\theta}{2}$$

$$\boxed{ctg \frac{\theta}{2} = \frac{2\pi\epsilon_0}{Ze^2} mv_0^2 b}$$

库仑散射公式

$$\operatorname{ctg} \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi\epsilon_0}{Ze^2} \frac{1}{2} mv_0^2 b = \frac{4\pi\epsilon_0}{Ze^2} E_\alpha b \quad b = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{E_\alpha} \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2}$$

定义：库仑因子 α

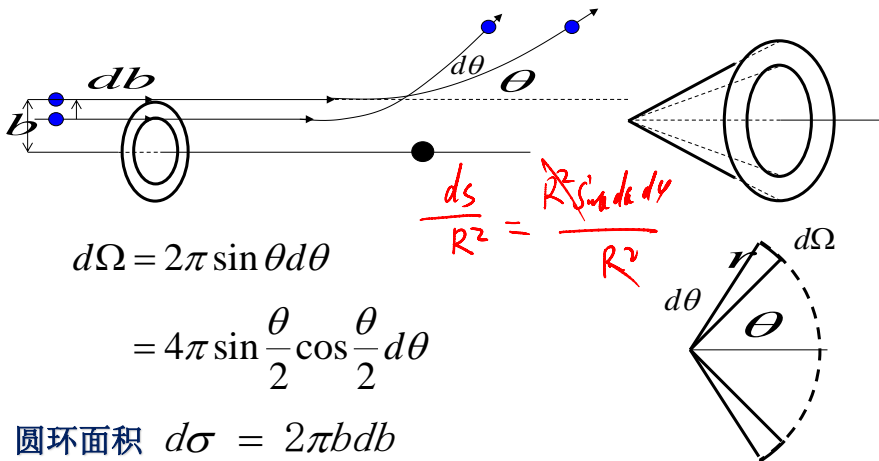
$$\alpha = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\frac{1}{2}mv_0^2} = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{E_\alpha}$$

$$b = \frac{\alpha}{2} \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2}$$

以瞄准距离 b 入射的粒子经原子核散射后沿 θ 方向出射， b 越大， θ 越小。

Rutherford散射公式（大量 α 粒子对大量靶原子的散射）

瞄准距离在 b 和 $b-db$ 间的入射 α 粒子束，都被散射到 θ 与 $\theta+d\theta$ 间的立体角内（空心圆锥立体角）



$$b = \frac{\alpha}{2} \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2}$$

$$d\sigma = 2\pi b db = 2\pi \frac{\alpha}{2} \frac{\cos \frac{\theta}{2}}{\sin \frac{\theta}{2}} \frac{\alpha}{2} \frac{1}{(\sin \frac{\theta}{2})^2} d\theta / 2$$

$$d\Omega = 4\pi \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} d\theta$$

$$d\sigma = \left(\frac{1}{4\pi \epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{Ze^2}{mv_0^2} \right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

微分散射截面公式

瞄向 $d\sigma$ 的 α 粒子都被散射到 $d\Omega$ 立体角内，瞄向 $d\sigma$ 的 α 粒子越多，被散射到 $d\Omega$ 立体角内的 α 粒子越多

$d\sigma$ 被称为有效散射截面，或微分截面。

靶：很薄的金属箔，核不相互遮掩，入射粒子最多被散射一次。

面积为**A**，厚度为**t**，单位体积所含原子数为**N**

总原子数为： $N' = NAt$

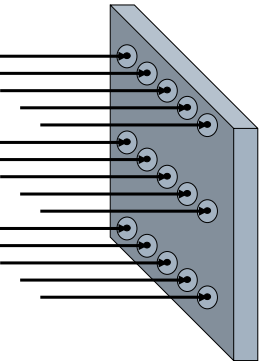
n 个 α 粒子射到箔上， dn 个散射到 θ 方向的 $d\Omega$ 立体角内

$$\frac{dn}{n} = \frac{N'}{A} d\sigma = Ntd\sigma$$

散射到 $d\Omega$ 立体角内的 α 粒子数为： $dn = nNtd\sigma$

$$\frac{dn}{d\Omega} \sin^4 \frac{\theta}{2} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 Nnt \left(\frac{Ze^2}{mv_0^2} \right)^2$$

Rutherford公式



散射公式讨论：

实验中，探测器对散射粒子所张的立体角是常数

$$\frac{dn}{d\Omega} \sin^4 \frac{\theta}{2} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 Nnt \left(\frac{Ze^2}{mv_0^2} \right)^2$$

1. 同一粒子源和同一散射物 $dn/n \propto 1/\sin^4 \frac{\theta}{2}$
2. 同一粒子源和和相同散射角： $dn/n \propto t$
3. 同一散射物，相同散射角： $dn/n \propto E^{-2}$
4. 同一粒子源、散射角，相同Nt，不同靶材： $dn/n \propto Z^2$

盖革和马斯登验证了前三个结论

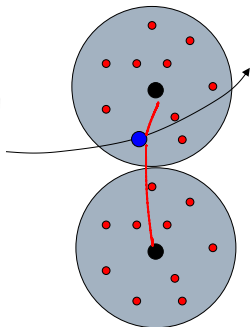
查德威验证了第四个结论

关于小角散射的问题

$$\theta \rightarrow 0, d\sigma \rightarrow \infty, dn \rightarrow \infty \quad \times$$

原因：

小角散射对应于较大的瞄准距离**b**；此时入射的粒子距核较远。



例 设将 10^6 个能量为 5.3MeV 的 α 粒子打在厚 $1\mu\text{m}$ 的金箔上，金的原子序数 $Z=79$ ，原子量 $A=179$ ，密度 $=1.93\times 10^4\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。离金箔距离 L 为 10cm 处， $\theta=20^\circ$ 方向有一个面积 S 为 1cm^2 的计数器。求散射进计数器的 α 粒子的数目。

解： 计数器对散射靶所张立体角为

$$\Delta\Omega = S / L^2 = 0.01$$

单位面积内的靶原子数为

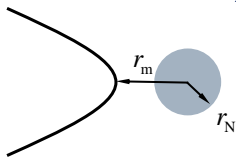
$$Nt = \frac{\rho N_A}{A} t = 5.9 \times 10^{22} \text{ m}^{-2}$$

于是

$$dn = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 Ntn \left(\frac{Ze^2}{mv_0^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} d\Omega = 75$$

Rutherford散射公式应用一：原子核大小的估算

r_m : α 粒子可以到达的与核的最小距离



由能量守恒及角动量守恒

$$\begin{cases} \frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{1}{2}mv'^2 + \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_m} \\ mv_0 b = mv' r_m \end{cases}$$

$$r_m = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 mv_0^2} \left(1 + \frac{1}{\sin \frac{\theta}{2}}\right) = \frac{\alpha}{2} \left(1 + \frac{1}{\sin \frac{\theta}{2}}\right) \geq \alpha$$

对金靶, $Z = 79$, $E = 5.3\text{MeV}$ $r_m \geq 10^{-14} m$ $r_N \leq \alpha$

卢瑟福公式成立前提下, E 愈大, 估计愈准确。

原子半径: $10^{-10} m$ 31

Rutherford散射公式应用二：物质材料分析

散射粒子数与 Z^2 成正比, Ze 是原子核的正电荷, 从而可以测定 Z 。

$$\frac{dn}{n} \propto Z^2$$

卢瑟福背散射 (RBS) —— 确定靶原子质量

$$E = \left(\frac{m \cos \theta + \sqrt{M^2 - m^2 \sin^2 \theta}}{m + M} \right)^2 E_0$$

行星模型的困难

卢瑟福模型提出了原子的核式结构，在人们探索原子结构的历程中踏出了第一步。

1. 原子的稳定性

电子在绕核作加速运动的过程就会不断地向外发射电磁波而不断失去能量，以致轨道半径越来越小，最后湮没在原子核中，并导致原子坍缩。然而实验表明原子是相当稳定的。

2. 原子的同一性

任何元素的原子都是确定的，某一元素的所有原子之间是无差别的，这种原子的同一性是经典的行星模型无法理解的。

3. 原子的再生性

一个原子在同外来粒子相互作用以后，这个原子可以恢复到原来的状态，就象未曾发生过任何事情一样。

玻尔氢原子理论

1. 原子行星模型的困难

$$m_e \ll m_N \quad m_e \frac{v^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$



$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 + \left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right) = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

• 原子的大小不能确定

• 原子稳定性困难

电子加速运动辐射电磁波，能量不断损失，电子回转半径不断减小，最后落入核内，原子塌缩。

例 设氢原子中电子绕核作圆周运动，并且原子的初始半径为 10^{-10}m ，请由经典电磁理论估计电子落核上的时间。

解 根据经典电磁理论，一个以加速度为 a 运动的粒子，它辐射的功率为

$$-\frac{dE}{dt} = \frac{1}{6\pi\epsilon_0} \frac{e^2 a^2}{c^3}$$

另外

$$E = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Rightarrow \frac{dE}{dr} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} \quad Z=1$$

于是

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{4}{3} \frac{a^2 r^2}{c^3}$$

圆轨道运动的加速度

$$a = \frac{v^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{1}{mr^2} \Rightarrow \frac{dr}{dt} = -\frac{4}{3} \frac{1}{m^2 r^2 c^3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2$$

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{4}{3} \frac{1}{m^2 r^2 c^3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \Rightarrow dt = -\frac{3}{4} m^2 r^2 c^3 \left(\frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \right)^2 dr$$

$$t = \int_{r_0}^0 -\frac{3}{4} m^2 r^2 c^3 \left(\frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \right)^2 dr = \frac{1}{4} m^2 r_0^3 c^3 \left(\frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \right)^2 \approx 10^{-10} s$$

- 光谱分立性困难

电子绕核运动频率 $f = \frac{v}{2\pi r} = \frac{e}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0 m_e r^3}}$

电磁波频率等于电子回转频率，**发射光谱为连续谱。**

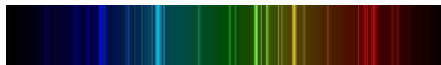
当时，年仅**28**岁的**玻尔 (N.Bohr)** 刚从丹麦的哥本哈根大学获博士学位，就来到卢瑟福实验室，他认定原子结构不能由经典理论去找答案，正如他自己后来说的：“我一看看到巴尔末公式，整个问题对我来说就全部清楚了。”

2. 光谱 (spectrum)

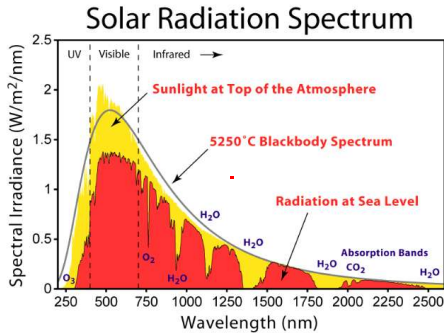
光谱是光强按频率或波长的分布。用函数表示为 $I=I(\lambda)$ ，或者 $I=I(\nu)$ 。



Solar Spectrum



Nitrogen Spectrum



按光谱结构分类

连续光谱



固体热辐射

线光谱



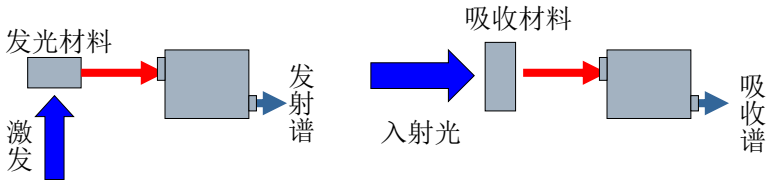
原子发光

带光谱



分子发光

根据实验方法，可以分为激发光谱、发射光谱、吸收光谱，等等。



元素的光谱

- 原子受到激发后，会发光
- 原子也会吸收光，从而在透射光谱中出现一系列的暗线
- 吸收光谱与发射光谱是对应的



氢原子的发射光谱



氢原子的吸收光谱

- 1859年，德国科学家**基尔霍夫**和**本生**研究了各种火焰和火花的光谱，注意到每种元素都有其独特的光谱，他们发明了**光谱分析法**，并用这种方法发现了新元素**铯**和**铷**。
- 1852年，瑞典物理学家**埃格斯特朗** (A. J. Ångström) 发表了一篇论文，列出了一系列物质的特征光谱，现在常用的波长单位埃 (Å) 就是以其姓氏而命名。

氢原子光谱

氢原子受到激发后，可以发出线状光谱，光谱从远红外区延伸到紫外区。其中可见光区的谱线系称为巴尔末线系，最著名的光谱线有以下四条

名称	H_{δ}	H_{γ}	H_{β}	H_{α}
波长 (nm)	410.17	434.05	486.13	656.28
颜色	紫	青	深绿	红



氢的Balmer线系

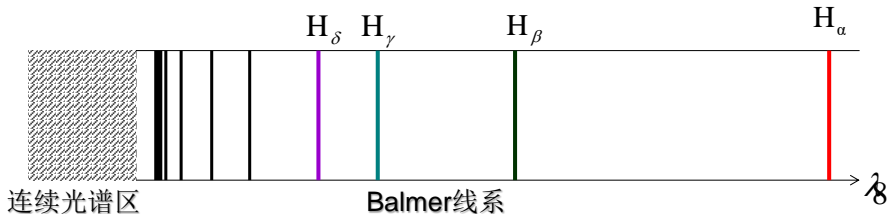
1885年Balmer发现，对于已知的14条氢的光谱线，可以用一个简单的公式表示其波长分布

$$\lambda_n = B \frac{n^2}{n^2 - 4}, \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad \text{Balmer公式}$$

其中 $B = 364.56\text{nm}$ $n \rightarrow \infty, \lambda_\infty = B = 364.56\text{nm}$ 线系限波长

1896年里德伯（Rydberg）将Balmer公式改写用波数表示

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{B} \frac{n^2 - 4}{n^2} = R_H \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right], \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad R_H = 1.0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$



氢原子的其它谱线系

Lyman系 $\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 2, 3, 4, \dots$

Balmer系 $\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 3, 4, 5, \dots$

Paschen系 $\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 4, 5, 6, \dots$

Brackett系 $\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 5, 6, 7, \dots$

Pfund系 $\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 6, 7, 8, \dots$

$$R_H = \frac{4}{B} = 1.0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \quad \text{里德伯常量}$$

氢原子的谱线系

$$\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right] \quad \text{其中} \quad \begin{array}{l} m = 1, 2, 3, \dots \\ n = m + 1, m + 2, m + 3, \dots \end{array}$$

对于其中的每一个 m , $n=m+1, m+2, \dots$ 可以构成一个谱线系

每一条光谱线的波数可以表示为两个与整数有关的谱项之差。

$$\tilde{\nu} = T(m) - T(n) \quad \mathbf{T(m)、T(n)} \text{称为} \mathbf{光谱项}$$

$$T(m) = \frac{R_H}{m^2} \quad T(n) = \frac{R_H}{n^2}$$

其他原子的光谱也具有与氢原子光谱相似的特点。

预测新的谱线

原子光谱的经验公式非常简洁，难道只是一些数字规律？

是否反映原子内部结构的规律性??



3. 玻尔模型 (1913年)

氢原子光谱的经验公式: $\tilde{\nu} = \frac{R_H}{m^2} - \frac{R_H}{n^2}$

两边同乘 hc : $hc\tilde{\nu} = \frac{hcR_H}{m^2} - \frac{hcR_H}{n^2}$

物理含义

左边: 为每次发射光子的能量;

右边: 也必为能量, 应该是原子在辐射前后的能量之差

$$h\nu = E_2 - E_1$$

原子的能量仍采用负值,
则原子能量的一般表示:

$$E_m = -\frac{R_H hc}{m^2}$$

背景: 能量子和光子假设、核式模型、原子线光谱

玻尔模型=三个假设+核式模型

(1) 定态 (stationary state) 假设

电子只能在一系列分立的轨道上绕核运动，且不辐射电磁波，能量稳定。

电子轨道和能量分立 (能级) $E_n = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} \quad n = 1, 2, 3, \dots$

(2) 跃迁 (transition) 假设

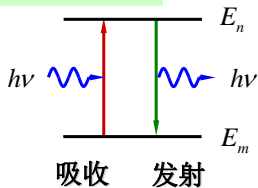
原子在不同定态之间跃迁，吸收或发射能量。

频率规则

$$h\nu = E_n - E_m$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_n - E_m}{hc}$$

$$T_n = -\frac{E_n}{hc}$$



$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 hc} \left[\frac{1}{r_m} - \frac{1}{r_n} \right]$$

而Rydberg方程为
$$\tilde{\nu} = R \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

至此，Bohr的假设已经能够解释氢原子的光谱规律。但其中的一些数值，如轨道半径、能量（能级）、Rydberg常数等还无法确定，说明该理论还不完备还需要进一步的假设

(3) 角动量量子化假设

电子定态轨道角动量满足量子化条件:

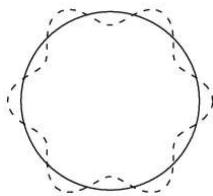
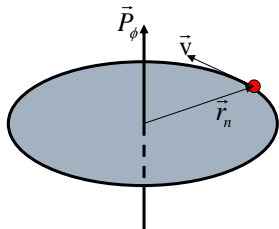
$$m_e r_n v_n = n\hbar \quad n=1,2,3,4\cdots$$

角动量量子化来自电子的波动性

首尾位相相同的环波才能稳定存在,
否则会由于波的相干叠加而消失

$$2\pi r = n\lambda \quad L = rp = r h/\lambda = n\hbar$$

可以由此结合行星模型导出诸如轨道半径、能量（能级）、Rydberg常数，等等



轨道半径

$$m_e v r_n = n \hbar \quad \Rightarrow \quad m_e v^2 r_n^2 = \frac{(n \hbar)^2}{m_e} \quad \Rightarrow \quad r_n = \frac{4 \pi \epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \frac{n^2}{Z}$$
$$\frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_n^2} = \frac{m_e v^2}{r_n} \quad \Rightarrow \quad m_e v^2 r_n = \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0}$$

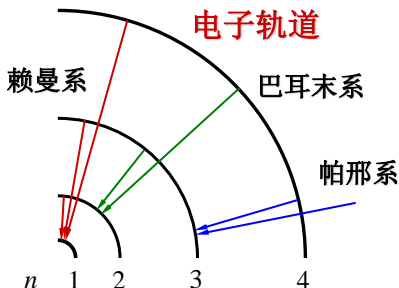
H 原子 $Z=1 \rightarrow$

$$a_0 = \frac{4 \pi \epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.53 \text{ \AA} \quad \text{玻尔半径}$$

$$r_n = n^2 a_0 \quad v_n = \frac{\alpha c}{n} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad \text{精细结构常数}$$

非相对论近似



氢原子的玻尔轨道

氢原子的定态能量

以静止电子在无限远处，即与原子核无相互作用时的能量为零，所以原子中电子的能量均为负值。

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = -\frac{1}{2n^2} m_e \alpha^2 c^2$$

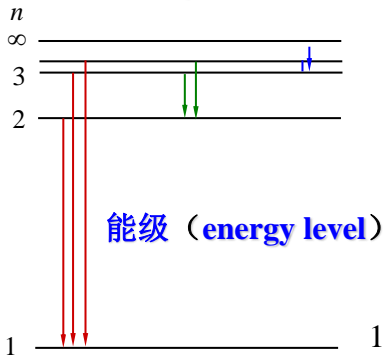
$$n = 1, 2, 3, \dots$$

能量的量子化

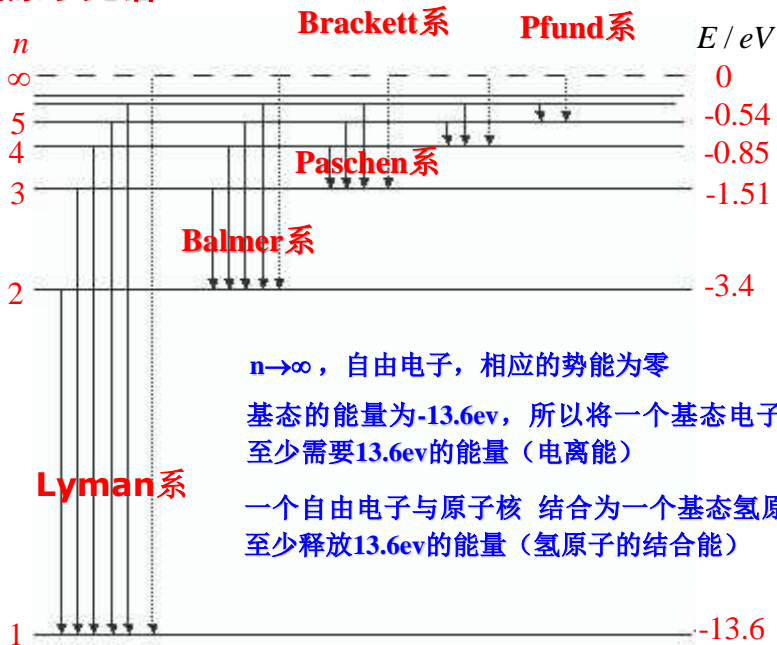
$n = 1$ $E_1 \approx -13.6 \text{ eV}$ $r_1 = a_0$ **能量最低: 基态 (ground state)**

$n \geq 2$ **激发态 (excited state)**

一般用能级图表示原子量子化的能量值。
在能级图上用一条横线表示一个能级



氢原子光谱



$n \rightarrow \infty$, 自由电子, 相应的势能为零

基态的能量为-13.6eV, 所以将一个基态电子电离至少需要13.6eV的能量 (电离能)

一个自由电子与原子核 结合为一个基态氢原子时, 至少释放13.6eV的能量 (氢原子的结合能)

$$\tilde{\nu} = R\left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right]$$

氢原子的连续谱

线系限之外还有一个连续光谱区

这是由非量子化轨道的电子（自由电子）
向量子化轨道跃迁时产生的

$$h\nu = E - E_m = \frac{1}{2}m_e v_e^2 + \frac{hcR_H}{m^2}$$

Rydberg常数

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2} \frac{1}{n^2}$$

$h\nu = E_n - E_m$

$$\tilde{\nu} = \frac{E_n - E_m}{hc} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

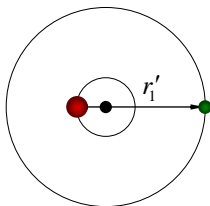
与Rydberg方程联系起来，可以得到Rydberg常数

理论值 $R_\infty = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} = 1.0973731 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

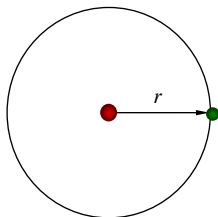
实验值 $R_H = 1.0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

氢的Rydberg常数理论值与实验值的偏差

前面的推导是在假设核静止不动的前提下得到的，但核并非静止的，应当采用质心坐标系



质心系



核系

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2} \frac{1}{n^2}$$

在有心力场的两体问题中，则需要用约化质量代替电子的质量

$$\mu = \frac{m_e M}{m_e + M} = \frac{m_e}{1 + m_e/M}$$

M : 核质量;

m_e : 电子质量

$$R_M = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} \frac{M}{M + m_e} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} \frac{1}{1 + m_e / M}$$

$$M \gg m_e \rightarrow R_\infty = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} \quad R_M = R_\infty \frac{1}{1 + m_e / M}$$

对于氢原子, $m_e/M=1/1836.15$

$$R_M = R_\infty \frac{1}{1 + m_e / M} = 10973731 \times \frac{1}{1 + 1/1836.15} = \underline{10967758 \text{ m}^{-1}}$$

实验值 $R_H = \underline{1.0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1}}$

R随原子核质量的变化用来证实氘（氢的同位素）存在

Urey, 1932年, 在氢光谱中发现了极其相似的光谱线

$$H_{\alpha} \text{ 包含两条很接近的谱线 } \begin{cases} 6562.85 \text{ \AA} \\ 6561.06 \text{ \AA} \end{cases}, \Delta\lambda = 1.79 \text{ \AA}$$

$$\frac{\lambda_H}{\lambda_D} = \frac{\tilde{\nu}_D}{\tilde{\nu}_H} = \frac{R_D}{R_H} = \frac{1 + m_e / M_H}{1 + m_e / M_D} = \frac{1 + 1/1836}{1 + 1/(2 \times 1836)} = 1.000273$$

$$\lambda_H - \lambda_D = \lambda_D \left(\frac{\lambda_H}{\lambda_D} - 1 \right) = 6561.06 \times 0.000273 \text{ \AA} = 1.79 \text{ \AA}$$

同位素质量比: $M_H / M_D = 1/2$

类氢离子

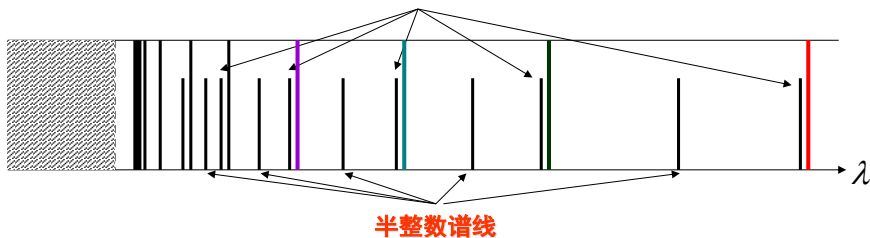
核外只有一个电子的离子 原子序数 Z

He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , B^{4+} , ...

1. 毕克林线系

1897年, Pickering从星光中发现类巴耳末系

谱线位置偏移 (蓝移)



后来被证实是一价氦离子的谱线

毕克林系的
Rydberg公式

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{k^2} \right)$$
$$k = 5/2, 3, 7/2, 4, \dots$$

2. 玻尔类氢离子理论

核电荷 $e \rightarrow Ze$

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = -\frac{1}{2n^2} m_e Z^2 \alpha^2 c^2$$

$$\tilde{\nu} = \frac{E_n - E_m}{hc} = Z^2 R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R \left[\frac{1}{(m/Z)^2} - \frac{1}{(n/Z)^2} \right]$$

$$He^+ : Z = 2 \quad m = 4 \quad k = n/2 \quad = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{k^2} \right)$$

$$R_{He} = R_{\infty} \frac{1}{1 + m_e/M_{He}} \approx R_{\infty} \left(1 - \frac{1}{4 \times 1836.15}\right) \approx 1.097224 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

实验值 $R_{He} = 1.0972227 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

谱线位置蓝移

${}^1_1\text{H}$	1.0967758	${}^2_1\text{D}$	1.0970742	${}^3_1\text{T}$	1.0971735
${}^4_2\text{He}^+$	1.0972227	${}^7_3\text{Li}^{2+}$	1.0972880	${}^9_4\text{Be}^{3+}$	1.0973070

由于核质量增大，**Rydberg**常数增大

弗兰克-赫兹实验

原子内部能量量子化证据

除了光谱学方法之外，可否用其它方法证明原子中分立能级的存在？

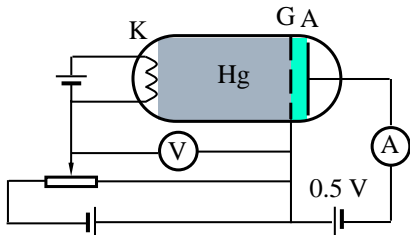
➤ 基本思想

利用加速电子碰撞原子，使之激发。测量电子所损失的能量，即是原子所吸收的能量

加速电子 → 原子 $\xrightarrow{\text{量子化}}$ $\left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \text{吸收能量, 产生跃迁} \\ \rightarrow \text{不能激发, 不吸收能量} \end{array} \right.$

弗兰克—赫兹实验

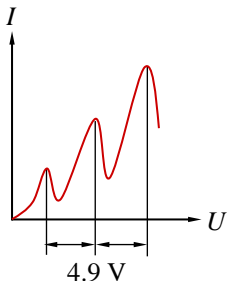
1914年，Franck和Hertz实验发现原子经电子碰撞后吸收能量的分立性



K: 热阴极，发射电子

KG区: 电子加速，与Hg原子碰撞

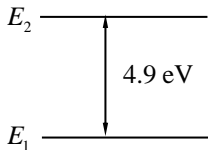
GA区: 电子减速，能量大于 0.5 eV 的电子可克服反向偏压，产生电流



$E_e < 4.9\text{ eV}$ 弹性碰撞，电子几乎不损失能量

$E_e \geq 4.9\text{ eV}$ **非弹性碰撞**，激发Hg原子，电子损失能量

$$U = n \cdot 4.9\text{ V} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$



4.9 eV是汞原子基态与其第一激发态能级之间的能量间隔。

例 在气体放电管中，一束能量为 10eV 的电子和单原子气体发生碰撞，发射出的辐射波长有： 140.2 nm 、 253.6 nm 和 313.2 nm 。其中 253.6 nm 的光谱较其他两个成分强，请给出相应的能级图，并给出到达阳极的电子的能量

解 由式

$$E = hc / \lambda = 1242 / \lambda \text{ eV}$$

可得能级间隔： $E=8.84\text{ eV}$ 、 4.89 eV 、 3.96 eV 。

253.6 nm 的谱线较强，对应第一激发态跃迁到基态，它相应的能量间隔为 4.89 eV 。由此， 8.84 eV 相应于第二激发态， 3.96 eV 几乎正好等于这两个激发态之间的能量差。



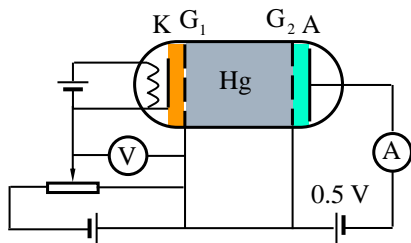
到达阳极的电子能量有下列几种：

- (1) 没和原子发生非弹性碰撞的电子，其能量仍为 10eV 。
- (2) 和原子发生非弹性碰撞，使原子激发到第一激发态，因而电子的能量损失 4.89 eV ，所以到阳极的电子能量为 $10-4.89=5.11\text{ eV}$ 。
- (3) 和原子发生非弹性碰撞，使原子激发到第二激发态，因而电子的能量损失 8.84 eV ，所以到阳极的电子能量为 $10-8.84=1.16\text{ eV}$ 。

More?

弗兰克—赫兹实验缺陷：电子动能达到4.9 eV便经碰撞失去能量，无法达到更高动能，无法测量汞原子的更高的激发电势及电离电势。

1920， Franck改进实验装置



K： 旁热式热阴极，均匀发射电子，提高能量测量精度

KG₁区： 电子加速

G₁G₂区： 电子与原子碰撞

G₂A区： 电子减速

1924年 Hertz测得4.9 eV以上的高激发能

卢瑟福—玻尔原子模型小结

一. 原子的核式结构

1. 卢瑟福模型 核（占原子线度 $1/10^4$ ）+电子
2. 实验验证 卢瑟福散射理论（基于核式结构）和盖革—马斯登实验相符

二. 原子的量子论

1. 玻尔模型

量子化概念	}	定态假设
核式模型		辐射跃迁假设
光谱实验		角动量量子化假设

解释氢光谱分立性、原子稳定性

半经典理论 { 电子绕核运动 经典力学处理
 { 电子轨道半径 量子条件限制

玻尔理论仍然是建立在经典粒子运动的概念上，
其无法解释比氢原子更为复杂的原子的光谱现象

2. 弗兰克—赫兹实验

原子能量量子化的另一实验证据
电子与原子碰撞能量转移分立性

量子力学简介

Bohr理论的功绩:

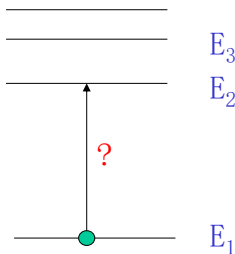
- 量子定态得到实验验证
- 成功解释了氢光谱之谜
- 理论上计算出Rydberg常量
- 解释预告了类氢离子的光谱
- 说明特征X射线光谱

Bohr理论局限:

1. 概念上难以解释为什么氢原子中核与电子静电相互作用是有效的，而电子在定态时发射电磁波的能力却消失了。
2. 对定态间发射和跃迁的原因不清楚，过程描写含糊。

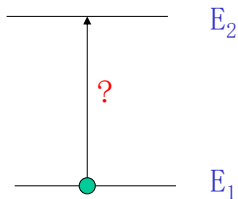
Rutherford 提的问题

“当电子从一个能态跳到另一个能态时，您必须假设电子事先就知道他要往哪儿跳”



Schrödinger 提的问题

电子从 E_1 到 E_2 过程的速度不可能是无限大 ——?



“糟透的跃迁”



- 无法解释氦光谱
- 无法解释氢原子谱线强度、氢原子精细结构

“这一理论还是十分初步的，许多基本问题还有待解决”

量子力学的实验及物理基础

十九世纪末期，物理学各个分支的发展都已日臻完善，并不断取得新的成就。

- 首先在牛顿力学基础上，哈密顿和拉格朗日等人建立起来的分析力学，几乎达到无懈可击的地步，海王星的发现充分表明了牛顿力学是完美无缺的。
- 其次，通过克劳修斯、玻耳兹曼和吉布斯等人的巨大努力，建立了体系完整而又严密的热力学和统计力学，并且应用越来越广泛。
- 由安培、法拉第和麦克斯韦等人对电磁现象进行的深入而系统的研究，为电动力学奠定了坚实的基础，特别是由麦克斯韦的电磁场方程组预言了电磁波的存在，随即被赫兹的实验所证实。
- 后来又把惠更斯和菲涅耳所建立的光学也纳入了电动力学的范畴。

1900年，英国的大科学家开尔文在回望自牛顿以来的物理学成就时，认为经典物理学的大厦已经完工，剩下的无非是修修补补的零活

物理学晴朗的天空 飘着几朵乌云

黑体辐射

瑞利和金斯公式

普朗克公式

爱因斯坦光电效应方程

逐渐脱离了量子力学的洪流，海森堡曾为此叹息道，“我们失去了领袖和旗手”



◆1923年，德布罗意把光的波动性推广到电子，提出了电子衍射的实验设想。1924年，在其博士论文中阐述了“物质波”的概念，把波粒二象性推广到了电子、中子、质子等一切微观粒子。郎之万让弟子把论文寄给爱因斯坦过目。爱因斯坦看后眼睛一亮、欣慰不已，称德布罗意的工作已经“揭开了大幕的一角”。

◆1926年 薛定谔创建了波动力学。

◆1925年，24岁的海森堡用了一种神奇的数学手段“矩阵”对塞曼效应进行了解释并且克服了玻尔所无法解释的难题。不过，海森堡对这种 $AB \neq BA$ 的数学手段认识并不深刻。他的老师玻恩独具慧眼，很快玻恩和当年仅有22岁的约尔丹合作，奠定了矩阵力学的基础。

因为波动力学用到的数学工具是微分方程，比起海森堡所用的矩阵要友善得多，很快得到了物理学界的青睐。

薛定谔推导出了两者在数学上是等价的

◆1927 年戴维逊和革末的实验发现被镍散射的电子发生了衍射，接着1928 年汤姆逊父子的电子衍射图案再次证实了德布罗意的物质波理论

1926 年，玻恩抛给了量子力学一个惊人的概念“几率波”

1927 年，海森堡提出了量子力学的一个基本原理“测不准原理”

黑体辐射



Stefan



Wien



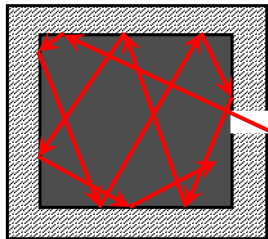
Rayleigh



Jeans

黑体辐射的定律

- Stefan-Boltzmann定律
- Wien位移定律
- Wien定律 和 Rayleigh-Jeans定律

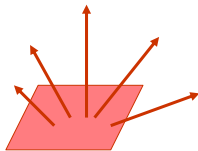


单色辐射本领

$$r(\lambda, T)$$

温度为 T 的热辐射体, 单位时间内从物体单位表面 ds , 向 2π 立体角辐射出的、**波长在 λ 附近单位波长间隔 $d\lambda$ 内的电磁波的能量 $dE(\lambda, T)$**

$$\lambda \sim \lambda + d\lambda$$



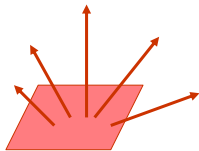
$$r(\lambda, T) = \frac{dE(\lambda, T)}{d\lambda ds dt}$$

总辐射本领 $R(T)$

温度为 T 的热辐射体, 单位面积, 向 2π 立体角辐射出的**所有波长的功率**

$$R(T) = \int_0^{\infty} r(\lambda, T) d\lambda$$

$$\lambda: 0 \sim \infty.$$



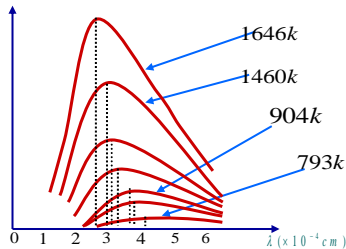
Stefan-Boltzmann定律

总辐射本领，即曲线下的面积与
 T^4 成正比

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

$$\sigma = 5.67032 \times 10^{-18} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$$

Stefan-Boltzmann常数



黑体在不同温度下光谱能量分布曲线

Wien位移定律和Wien定律

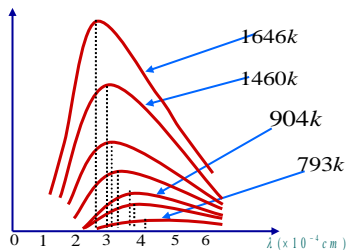
Wien位移定律

曲线的极大值满足

$$T\lambda_m = b$$

$$b = 2.8978 \times 10^{-3} \text{ mK}$$

$T = b / \lambda_m$ 用于测量温度



黑体在不同温度下光谱能量分布曲线

维恩定律

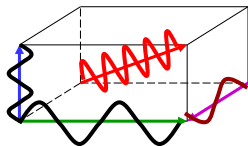
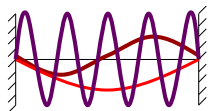
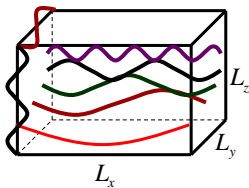
维恩假设分子辐射频率与分子热运动动能成正比

$$r(\lambda, T) = \frac{ac^2}{\lambda^5} e^{-\beta c / \lambda T}$$

Rayleigh-Jeans定律

绝对黑体空腔内的光以驻波的形式存在,驻波的边界条件 $\sin(k_x L_x) = 0$ $k_x = n_x \pi / L_x$

亦有 $k_y = n_y \pi / L_y$ $k_z = n_z \pi / L_z$



$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \pi^2 \left[\left(\frac{n_x}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{L_z} \right)^2 \right]$$

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

能量均分定理 $KT/2$

普朗克公式

$$r_0(\nu, T) = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

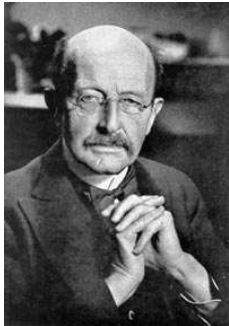
在全波段与实验结果惊人符合



短波 $h\nu \gg kT \rightarrow e^{\frac{h\nu}{kT}} \gg 1 \rightarrow \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ 维恩公式 $\frac{a\nu^3}{c^2} e^{-\frac{\beta\nu}{T}}$

长波 $h\nu \ll kT \rightarrow e^{\frac{h\nu}{kT}} \approx 1 + \frac{h\nu}{kT} \rightarrow \frac{2\pi\nu^2}{c^2} kT$ 瑞利 - 金斯公式

普朗克的能量子假说



1. “振子”的概念（1900年以前）

- 物体-----振子
- 经典理论：振子的能量取“连续值”

2. 普朗克假定（1900）

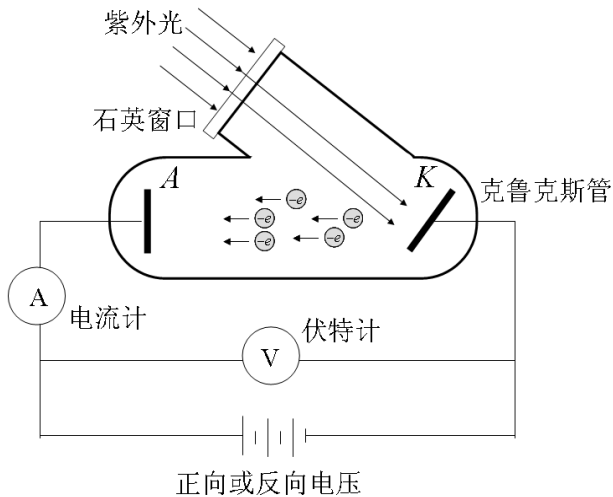
1) 振子能量量子化：一个本征频率为 ν 的振子能量不是任意可取值的，而只能取一系列分立值之一（能量子）

$$E_n \equiv n \varepsilon_0 = n h \nu, \quad h = 6.6256 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

2) 振子能量变化时辐射或吸收能量子。振子只能从它的某个量子能态改变到另一个量子能态、并同时辐射或吸收能量子（物体发射或吸收电磁辐射能量是一份一份的）

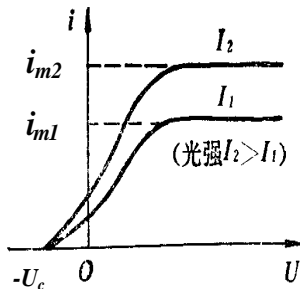
$$\Delta E = E_{n'} - E_n = (n' - n) h \nu$$

爱因斯坦光量子论与光电效应



光电效应的实验研究装置

- (同一波长) 光电流随电压增大而增加, 存在饱和光电流 I_m
- (同一波长) 饱和光电流 I_m 与入射光强 I 成正比



- 存在反向截止电压 U_0

与入射光强无关

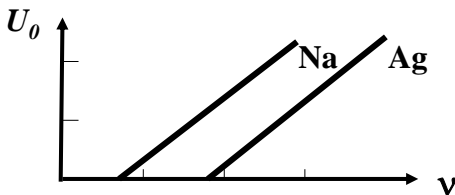
光电子的最大初动能为 $\frac{1}{2}mV_0^2 = eU_0$

- 只有当入射光频率 ν 大于一定的频率 ν_0 时, 才产生光电效应

ν_0 称为**截止频率或红限频率**

不同的金属阴极材料具有不同的红限

入射光的频率越高, 反向截止电压越大, 光电子的最大初动能亦越大, 截止电压与频率成线性关系。



- 光电效应是瞬时发生的, 和光强无关

驰豫时间不超过 10^{-9}s

经典物理学所遇到的困难

按照光的经典电磁理论：

- 光波的强度与频率无关，电子吸收的能量也与频率无关，更不存在截止频率！
- 阴极电子积累能量克服逸出功需要一段时间，光电效应不可能瞬时发生！

爱因斯坦光量子假设(1905)

频率为 ν 的光束是由称为光量子（光子）的”粒子”所组成，每一光子的能量 $h\nu$ ，它仍保持着频率（及波长）的概念

对光电效应的解释

截止电压

$$eU_0 = \frac{1}{2}mV_0^2 = h\nu - W$$

红限频率

$\nu_0 = W/h$ 当 $\nu < W/h$ 时，不发生光电效应。

饱和电流

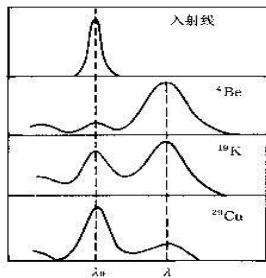
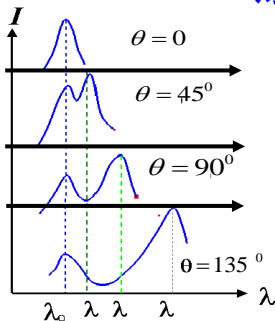
入射光强大意味着光子流密度大

驰豫时间



Albert
Einstein
1879~1955
1905年用
光量子假
说解释光
电效应

康普顿效应



石墨对X射线的散射

- 1、散射光中谱线 λ_0 , $\lambda > \lambda_0$
- 2、散射波长的改变量 $\Delta\lambda$ 随散射角 θ 增加而增加, 而且 $\Delta\lambda$ 与散射物质和入射光波长无关。
- 3、散射光中 λ_0 的谱线强度随 θ 增加而减弱, 随原子量增加而增强; λ 相反。

4. 经典电磁理论的困难： 散射光是物质中的电子在入射光波电场的作用下，作受迫振动时辐射的次波，电子作受迫振动的频率等于入射光的频率，散射波的频率应与入射波相同。

5. 康普顿的解释

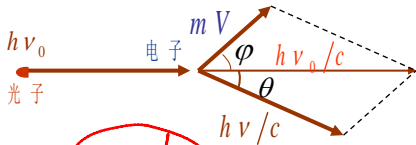
- X射线光子与“静止”的“自由电子”弹性碰撞
- 碰撞过程中能量与动量守恒

$$h\nu_0 + m_{e0}c^2 = h\nu + mc^2$$

$$\frac{h}{\lambda_0} \vec{k}_0 = \frac{h}{\lambda} \vec{k} + m\vec{V}$$

ν_0, ν 光子碰撞前后的频率

m_{e0}, m 电子静止和运动质量



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

粒子质量与能量关系（质能方程）： $E = mc^2$

对静止粒子其能量为： m_0c^2

能量守恒 $mc^2 = h\nu_0 - h\nu + m_{e0}c^2$

$$m^2c^4 = h^2\nu^2 + h^2\nu_0^2 - 2h^2\nu\nu_0 + m_{e0}^2c^4 + 2m_{e0}c^2h(\nu_0 - \nu)$$

动量守恒 $(mV)^2 = \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 + \left(\frac{h\nu_0}{c}\right)^2 - 2\frac{h\nu}{c}\frac{h\nu_0}{c}\cos\theta$

$$m^2c^2V^2 = h^2\nu^2 + h^2\nu_0^2 - 2h^2\nu\nu_0\cos\theta$$

$$\Rightarrow m^2\left[1 - \frac{V^2}{c^2}\right]c^4 = m_{e0}^2c^4 - 2h^2\nu\nu_0(1 - \cos\theta) + 2m_{e0}hc^2(\nu_0 - \nu)$$

$$m = m_{e0} / \sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}}$$

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{h}{m_{e0}c}(1 - \cos\theta) = \lambda_c(1 - \cos\theta)$$

$$\lambda_c = \frac{h}{m_{e0}c} = 0.0242621 \text{ \AA} \quad \text{Compton 波长}$$

$\Delta\lambda$ 随散射角的变化与散射物质无关

以上分析是基于光子与自由电子的碰撞

实际上电子在碰前处于各种可能的运动状态，即碰前动量并不为0，这导致散射光中就包括各种可能的波长，所以散射光强度按波长的分布是出现两个峰值的连续分布。

光子还会与束缚较紧的原子内层电子相碰，相当光子与整个原子相碰。原子质量比电子质量大得多，光子传给原子的能量很小，从而光子的散射只改变方向，能量几乎不变，这就是散射光中总有入射光 λ_0 成分的原因。原子序数越大，被束缚紧的电子越多，因此散射光中波长为 λ_0 的成分强度越大。

波粒二象性

光(波)具有粒子性

? 实物粒子具有波动性

1924年, de Broglie将Einstein的光量子概念推广, 提出了物质波的概念, 所有的微观粒子都具有波动性

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



Prince Louis-victor de Broglie 1892-1987

与粒子相联系的波称为**德布罗意波**

德布罗意因为提出物质波的假说, 荣获**1929年**的**诺贝尔物理学奖**.

粒子的波长?

例：在一束电子中，电子的动能为200eV，求此电子的德布罗意波长 λ ?

解 $v \ll c$, $E_k = \frac{1}{2} m_0 v^2$ $v = \sqrt{\frac{2E_k}{m_0}}$

$$v = \sqrt{\frac{2 \times 200 \times 1.6 \times 10^{-19}}{9.1 \times 10^{-31}}} \text{m} \cdot \text{s}^{-1} = 8.4 \times 10^6 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\therefore \lambda = \frac{h}{m_0 v} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{9.1 \times 10^{-31} \times 8.4 \times 10^6} \text{nm} = 8.67 \times 10^{-2} \text{nm}$$

例：计算质量 $m=0.01\text{kg}$ ，速度 $v=300\text{m/s}$ 的子弹的德布罗意波长。

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{0.01 \times 300} = 2.21 \times 10^{-34} \text{m}$$

在论文答辩时，让·佩兰问道：“怎样用实验来证实你的理论呢？”

德布罗意对波动性和粒子性等问题已反复思考，他已经有了深入的认识和充分的自信。因此，胸有成竹地回答说：“**用晶体对电子的衍射实验是可以证实的！**”

实验验证

• 戴维逊和革末实验 (1927)

将电子在一定的电压下加速, 测量
散射电子束强度与散射角的关系

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_k}} = \frac{1.226}{\sqrt{\text{动能 (eV)}}} \text{ nm}$$

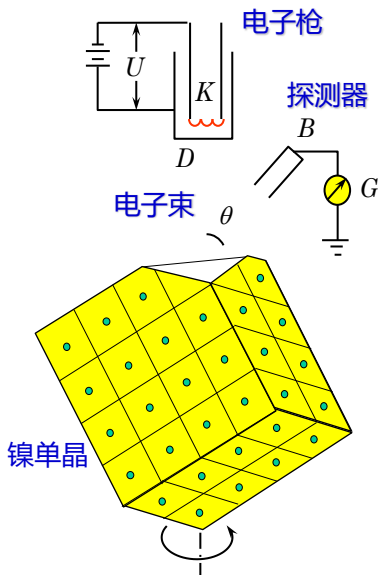
布喇格公式

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad n = 1, 2, \dots$$

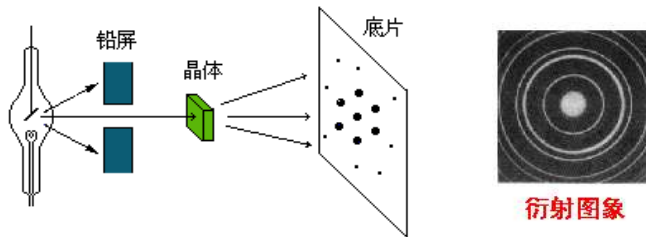
$$\text{加速 } U = 54V \rightarrow E_k = 54eV$$

$$\rightarrow \lambda = 0.167 \text{ nm} \rightarrow \theta_{\text{JISUAN}} = 51^\circ$$

$$\theta_{\text{测量}} = 50^\circ$$



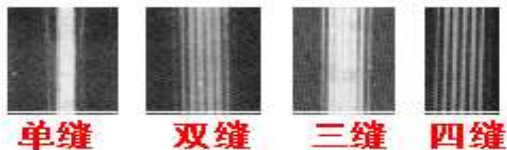
- 电子通过金多晶薄膜的衍射实验 (汤姆逊1927)



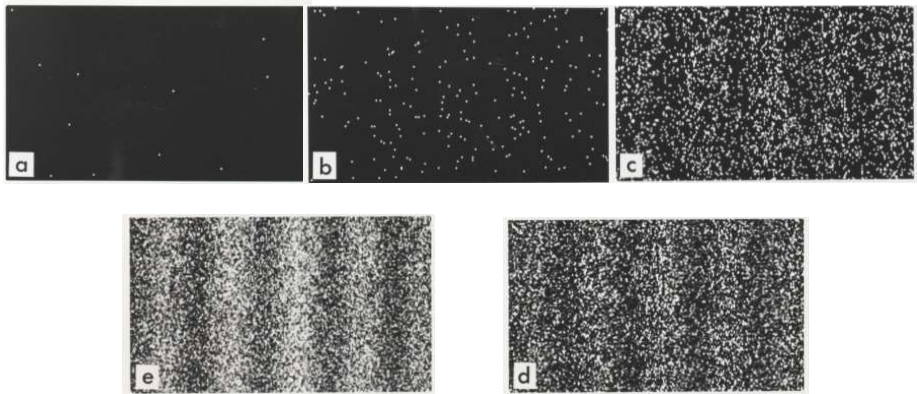
1937年, 戴维逊和汤姆逊因电子的衍射现象, 证实电子波而共同获得诺贝尔奖

- 电子的单缝、双缝、三缝和四缝衍射实验

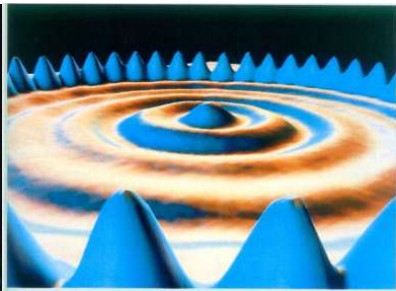
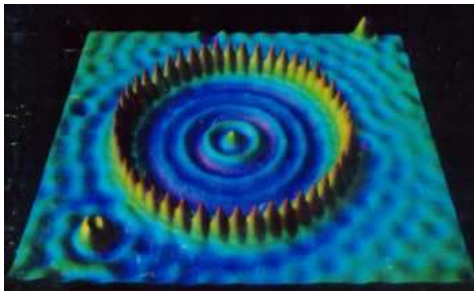
(约恩逊1961)



电子的双缝干涉实验



1989年，日立Akira Tonomura, 实际测量证明每秒钟只有少于1000个电子入射到双棱镜中，所以不可能有两个或两个以上的电子同时到达接收装置上，因而**不存在干涉是两个电子相互作用的结果**



“量子围栏”：1993年美国科学家移动铁原子，铁原子距离0.9纳米，48个铁原子排列在铜表面证明电子的波动性

量子化—波粒二象性的必然结果

1、轨道角动量的量子化

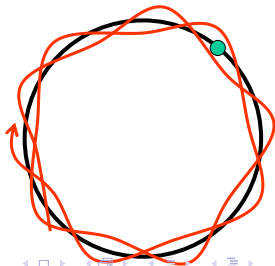
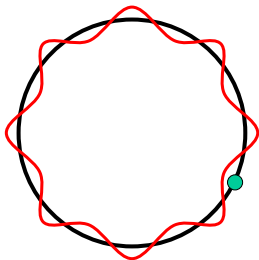
电子可以在其轨道上稳定地存在，而不湮灭或消失，则必须以驻波的形式存在，否则，会由于波的相干叠加而消失

- 形成驻波的条件：轨道周长是电子波长的整数倍

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

$$mvr = nh/2\pi$$

角动量 $P = mvr = nh/2\pi$ ----- Bohr模型的第三个假设



2、刚性匣子中的粒子

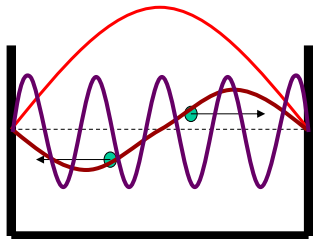
粒子被限制在刚性匣子中运动，不能穿透出来，粒子在其中以驻波的形式存在

匣子壁是驻波的波节

匣子的长度是半波长的整数倍

$$L = n \frac{\lambda}{2} \quad p = \frac{h}{\lambda}$$

$$p = \frac{nh}{2L} \quad E_k = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$



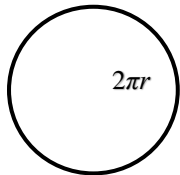
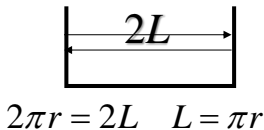
束缚粒子的能量是量子化的

如果将匣子等效为核的库仑势场

其中的粒子就是核外电子,电子沿轨道运动一周后回到起点,轨道的周长为匣子长度的2倍

$$E_k = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 m r^2} \quad E_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$E = E_k + E_p = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 m r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$



能量最小值

$$\frac{dE}{dr} = 0 \Rightarrow -\frac{2n^2 h^2}{8\pi^2 m r^3} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = 0$$

$$r = n^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^{-1} \frac{h^2}{4\pi^2 m} = n^2 a_0 \quad E_n = -\frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{m c^2}{n^2 \hbar^2 c^2} = \frac{-13.6\text{eV}}{n^2}$$

波粒二象性是量子力学的基础

- 从波粒二象性出发，可以自然得到物质的量子态、不确定关系、态叠加原理、Schrödinger方程
- 波粒二象性是建立在物理实验、包括光学实验的基础之上的

波粒二象性的物理本质

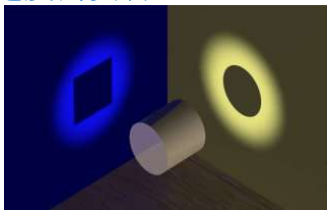
不能理解为经典意义下的波或粒子

经典波：到处都可探测
物质波：探测则波函数塌缩，表现为一个完整的粒子形象（位置、动量）

经典粒子：具有确定位置、轨迹、速度的实物

应当理解为：

在有些情况下，突出显示出波动性；而在另一些情况下，则突出显示出粒子性。



微观粒子的波函数， Born给出了统计解释

几率波函数: 波的强度反映的是粒子在时刻 t 、空间点 P 处出现、或被发现的几率密度, 复振幅就是几率波幅

只能对量子客体的力学量做出统计学上的描述, 否定了经典物理的决定性, 因果性, 客观现实性。

比方说, 我们无法说准确地说出在哪个位置一定可以找到电子, 只能说, 在某个地方电子出现的概率是多少。而且电子出现在某个地方, 没有任何的因果关系, 没有原因, 一切都是随机的。

爱因斯坦也无法接受, 他说“上帝不掷骰子”

哥本哈根诠释 正统诠释

波恩的波函数概率解释、波尔的互补原理, 和海森堡的测不准关系构成了量子物理的哥本哈根解释的基础

对波函数的要求

- 在空间各点，波函数是单值、有限、连续的
- 不考虑粒子湮灭，即总能在空间某处发现该粒子

$$\int_V |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} = 1 \quad e^{i(k \cdot x - \omega t)}$$

→ 波函数的归一化条件

- 相对几率，都乘以一个因子后，没有变化

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

所描述的几率波是完全一样的

线性叠加原理

$$\psi = \psi_1(\mathbf{r}, t) + \psi_2(\mathbf{r}, t) + \dots$$

电子双缝干涉实验

电子通过两个狭缝的分布函数为

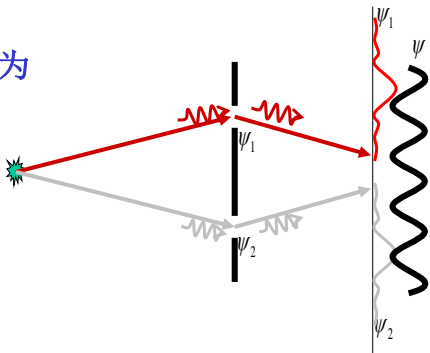
$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$$

$$I = |\psi|^2 = (\psi_1^* + \psi_2^*)(\psi_1 + \psi_2)$$

$$= |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + \psi_1^* \psi_2 + \psi_2^* \psi_1$$

干涉项 $\psi_1^* \psi_2 + \psi_2^* \psi_1$

$$I_1 = |\Psi_1| |\Psi_1|$$



Schrödinger方程

一、薛定谔方程的建立

Schrodinger (1887~1961)
1926年提出了描述物质波连续时空演化的偏微分方程—
薛定谔方程



- Schrödinger方程是非相对论量子力学的最基本方程
- 不是经过严格的推导而获得的

波动方程就是关于时间、空间导数的方程

自由粒子

$$E = h\nu = \frac{h}{2\pi} 2\pi\nu = \hbar\omega$$

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_0 e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - Et)/\hbar}$$

单色平面波的波函数

$$\mathbf{p} = \frac{h}{\lambda} \hat{\mathbf{k}} = \hbar\mathbf{k}$$

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}$$

对时间求导数

$$\frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \psi(\mathbf{r}, t)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = E \psi(\mathbf{r}, t)$$

对空间求导数

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

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

对空间再求导数

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x}) = -i\hbar p_x \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial x} = p_x^2 \psi(\mathbf{r}, t)$$

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial x^2} = p_x^2 \psi(\mathbf{r}, t) \quad -\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial y^2} = p_y^2 \psi(\mathbf{r}, t) \quad -\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial z^2} = p_z^2 \psi(\mathbf{r}, t)$$

$$-\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \psi(\mathbf{r}, t) = [p_x^2 + p_y^2 + p_z^2] \psi(\mathbf{r}, t)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \psi(\mathbf{r}, t)$$

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

自由粒子

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = E \psi(\mathbf{r}, t) = E_k \psi(\mathbf{r}, t)$$

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

自由粒子的Schrödinger方程

薛定谔方程-----非相对论波动方程

$$\left. \begin{aligned} E &= E_k = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \\ E &\rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}; \quad p \rightarrow -i\hbar \nabla \end{aligned} \right\} \rightarrow i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t)$$

不满足洛伦兹协变性

满足洛伦兹协变性的相对论波动方程??

自然想到从相对论能量动量关系出发

$$\left. \begin{aligned} E^2 &= \mathbf{p}^2 c^2 + m_0^2 c^4 \\ E &\rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}; \quad p \rightarrow -i\hbar \nabla \end{aligned} \right\} \rightarrow \text{Klein-Gordon equation}$$
$$\frac{\partial^2 \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = \left(c^2 \nabla^2 - \frac{m_0^2 c^4}{\hbar^2} \right) \psi(\mathbf{r}, t)$$

满足洛伦兹协变性

Klein-Gordon equation

$$\frac{\partial^2 \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = (c^2 \nabla^2 - \frac{m_0^2 c^4}{\hbar^2}) \psi(\mathbf{r}, t)$$

$$\left\{ -\left[\frac{\partial}{\partial (ict)^2} + \nabla^2 \right] + m^2 \frac{c^2}{\hbar^2} \right\} \psi(\mathbf{r}, t) \equiv \left\{ \square^2 + m_0^2 \frac{c^2}{\hbar^2} \right\} \psi(\mathbf{r}, t) = 0$$

D'Alembert 算符

$$\lambda_c = \frac{h}{m_{e0} c}$$

会出现负概率或者不满足粒子数守恒！！

假定 ψ 是K-G方程的解，那么两边同时乘以 $i\psi^*$ ，有

$$i\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t^2} = ic^2 \psi^* \nabla^2 \psi - i \frac{m_0^2 c^4}{\hbar^2} \psi^* \psi$$

上式取复共轭

$$-i\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t^2} = -ic^2 \psi \nabla^2 \psi^* + i \frac{m_0^2 c^4}{\hbar^2} \psi \psi^*$$

两式相加

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[i(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t}) \right] + \nabla \cdot \left[-ic^2 (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \right] = 0$$

$$\int \rho dV = 1$$

连续性方程

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$$

概率密度

$$\rho = \frac{i\hbar}{2m_0 c^2} (\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t})$$

概率流密度

$$\mathbf{j} = \left[\frac{-i\hbar}{2m_0} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \right] = 0$$

1. 一般情况下概率密度不正定
2. 存在难以合理解释的负能解
3. 初条件 $\partial \psi / \partial t|_{t=0}$ 无直接的物理意义
4. 无法推算出氢原子光谱的精细结构。

K-G 方程在多体的量子场论框架内复活，并占有了应得的重要地位

薛定谔方程

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

K-G方程

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

满足洛伦兹协变性又具有一阶导数的形式??

$$\hat{E} = \alpha \cdot \hat{\mathbf{p}} c + \beta m_0 c^2 \quad \longrightarrow \quad \hat{E}^2 = \hat{\mathbf{p}}^2 c^2 + m_0^2 c^4$$

$$\hat{E}^2 = \left(\sum_{i=1}^3 \alpha_i \hat{p}_i c + \beta m_0 c^2 \right) \left(\sum_{i=1}^3 \alpha_i \hat{p}_i c + \beta m_0 c^2 \right) = \hat{\mathbf{p}}^2 c^2 + m_0^2 c^4$$

展开即得代数元素 α_i , β 必须满足

$$\begin{cases} \alpha_i^2 = \beta^2 = 1 \\ \alpha_i \alpha_k + \alpha_k \alpha_i = 0 & i, k = 1, 2, 3, i \neq k \\ \alpha_i \beta + \beta \alpha_i = 0 \end{cases}$$

找到这些 α_i , β 就得到自由粒子的狄拉克方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = (c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \beta m_0 c^2) \psi$$

狭义相对论考虑的是四维时空, 故可为 α , β 选择 4×4 矩阵, 狄拉克为此构造了

$$\beta = \begin{pmatrix} \sigma_0 & 0 \\ 0 & -\sigma_0 \end{pmatrix} \quad \alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \\ \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

波函数的形式

$$\psi = (\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4)^T \quad \text{旋量}$$

1. 完美解释了氢原子的精细能级结构
2. 自然导出电子具有自旋角动量
3. 预言了电子的反粒子, 即正电子

适用于自旋
为 $1/2$ 的粒子

处于势场V中的粒子

$$E = E_k + V = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t)$$

$$E\psi(\bar{\mathbf{r}}, t) = \left[\frac{p^2}{2m} + V(\bar{\mathbf{r}}, t) \right] \psi(\mathbf{r}, t) \quad i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = E\psi(\mathbf{r}, t)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t)$$

它描述了一个质量为m的运动粒子在势场V中的运动状态


薛给出了波函数随时间的因果关系

没办法从更基本的理论证明，只能通过实验来检验

定态Schrödinger方程

如势函数不是时间的函数，即 $V = V(\mathbf{r})$

用分离变量法将波函数写为： $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})f(t)$


$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad \text{定态薛定谔方程}$$

Hamilton算符的本征方程

$$\hat{H} \psi = E \psi$$

- E 是Hamilton算符的本征值
- $\Psi(\mathbf{r})$ 是Hamilton算符的本征函数，所表示的状态称为能量本征态

对于其它的力学量，也可以列出相应的本征方程，求得相应的本征函数和本征值

定态：定态薛定谔方程的本征态 $\Psi(\mathbf{r})$ 对应的状态

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right)$$

□ 处于定态的粒子的总能量不随时间变化；

□ 粒子出现在空间的概率的分布不随时间变化；

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

与时间无关

不发射电磁波

对自由粒子

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

定态波函数

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) f(t) = \Psi_0 \exp\left[\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)\right]$$

力学量的平均值(期望值)

$\psi(\mathbf{r})$ 为粒子的波函数, $|\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ 表示粒子在 \mathbf{r} 处 $d\mathbf{r}$ 体积内出现的概率, 则力学量 r 的平均值为

$$\langle r \rangle = \int \mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int \psi^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

粒子的势能由其位置决定, 其势能等于 $V(\mathbf{r})$ 的几率为

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$$

则 $V(\mathbf{r})$ 的平均值为

$$\langle V \rangle = \int V(\mathbf{r}) |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int \psi^*(\mathbf{r}) [V\psi(\mathbf{r})] d\mathbf{r}$$

动量的平均值

- 要计算动量 p 的平均值，必须知道关于 p 的几率分布函数，但粒子的动量为 p 的几率，却不能直接用 $\Psi(r)$ 描述

$\psi(r)$ 可以分解为一系列单色平面波的叠加

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

$$\varphi(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \psi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} d\mathbf{r} \quad \text{Fourier反变换}$$

$\varphi(p)$ 是动量为 p 的单色波的几率幅, $|\varphi(p)|^2 dp$ 为粒子在 p 处 $d p$ 体积内出现的概率

$$1 = \int \psi(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{r} \left(\int \varphi(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} d\mathbf{p} \int \varphi^*(\mathbf{p}') e^{-i\mathbf{p}'\cdot\mathbf{r}/\hbar} d\mathbf{p}' \right)$$

$$\begin{aligned}
1 &= \int \psi(\mathbf{r})\psi^*(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{r} \left(\int \varphi(\mathbf{p})e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} d\mathbf{p} \int \varphi^*(\mathbf{p}')e^{-i\mathbf{p}'\cdot\mathbf{r}/\hbar} d\mathbf{p}' \right) \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{r} \left[\int d\mathbf{p} \int d\mathbf{p}' \varphi(\mathbf{p})\varphi^*(\mathbf{p}')e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\cdot\mathbf{r}/\hbar} \right] \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{p}' \varphi(\mathbf{p})\varphi^*(\mathbf{p}') \int d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\cdot\mathbf{r}/\hbar} \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{p}' \varphi(\mathbf{p})\varphi^*(\mathbf{p}') [(2\pi\hbar)^3 \delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}')] \\
&= \int \varphi(\mathbf{p})\varphi^*(\mathbf{p})d\mathbf{p} = 1
\end{aligned}$$

$\psi(\mathbf{r})$ 为位置空间（坐标表象）的波函数，表示粒子在位置空间的几率幅， $\varphi(\mathbf{p})$ 为动量空间（动量表象）下的波函数，表示动量为 \mathbf{p} （即波长 $\lambda = h/p$ ）的几率幅。

$$\begin{aligned}
\bar{p} &= \int \varphi^*(\mathbf{p}) \mathbf{p} \varphi(\mathbf{p}) d\mathbf{p} \\
&= (2\pi\hbar)^{-1/2} \int \{ [\varphi^*(\mathbf{p})] \mathbf{p} [\int \psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx] \} d\mathbf{p} \\
&= (2\pi\hbar)^{-1/2} \int \{ [\varphi^*(\mathbf{p})] [\int \mathbf{p} \psi e^{-ipx/\hbar} dx] \} d\mathbf{p} \\
&= (2\pi\hbar)^{-1/2} \int \{ [\varphi^*(\mathbf{p})] [\int i\hbar \psi \frac{\partial(e^{-ipx/\hbar})}{\partial x} dx] \} d\mathbf{p} \\
&= (2\pi\hbar)^{-1/2} \int \{ [\varphi^*(\mathbf{p})] [\int e^{-ipx/\hbar} (-i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial x}) dx] \} d\mathbf{p} \\
&= (2\pi\hbar)^{-1/2} \int [\int \varphi^*(\mathbf{p}) e^{-ipx/\hbar} d\mathbf{p}] (-i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial x}) dx \\
&= \int \psi^* (-i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial x}) dx = \int \psi^* \hat{p} \psi dx \quad \text{算符} \quad \hat{p} = -i\hbar \nabla
\end{aligned}$$

动量平均值

$$\bar{p} = \int \psi^* \hat{p} \psi dx \quad \hat{p} = -i\hbar \nabla$$

对任意可观察物理量A，其平均值可表示为

$$\bar{A} = \langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A}_\psi | \psi \rangle$$

在坐标表象下

$$\langle A \rangle = \int d\mathbf{r} \langle \psi | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \hat{A}_\psi | \psi \rangle$$

假设坐标表象下物理量的算符为 \hat{A}

$$\langle \mathbf{r} | \hat{A}_\psi | \psi \rangle = \hat{A}\psi = \hat{A}(\mathbf{r}, -i\hbar \nabla)\psi$$

于是在坐标表象下

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\mathbf{r}$$

为什么可以这么表示？

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\vec{r}$$

假设A是一个可观察物理量，则相应的算符为厄米算符，其本征态是完备正交的。

$$\hat{A}\varphi_n(\mathbf{r}) = A_n\varphi_n(\mathbf{r}) \quad \psi = \sum_n c_n\varphi_n(\mathbf{r})$$

$$\begin{aligned} \int \psi^* \hat{A} \psi d\mathbf{r} &= \int \left[\sum_n c_n \varphi_n(\mathbf{r}) \right]^* \hat{A} \sum_m c_m \varphi_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int \sum_n \sum_m c_n^* c_m \varphi_n^*(\mathbf{r}) \hat{A} \varphi_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int \sum_n \sum_m c_n^* c_m \varphi_n^*(\mathbf{r}) A_m \varphi_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_n \sum_m c_n^* c_m A_m \int \varphi_n^*(\mathbf{r}) \varphi_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_n \sum_m c_n^* c_m A_m \delta_{mn} = \sum_n c_n^* c_n A_n = \langle A \rangle \end{aligned}$$

坐标表象下力学量的算符

位置算符

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{r}}_\psi | \psi \rangle &= \int d\mathbf{r}' \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{r}}_\psi | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \psi \rangle \\ &= \int d\mathbf{r}' \mathbf{r}' \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \psi \rangle = \int d\mathbf{r}' \mathbf{r}' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \langle \mathbf{r}' | \psi \rangle \\ &= \mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) \\ \left. \begin{aligned}\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{r}}_\psi | \psi \rangle &= \hat{\mathbf{r}} \psi\end{aligned} \right\} \hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}\end{aligned}$$

动量空间（动量表象）？

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{p} | \hat{\mathbf{r}}_\psi | \psi \rangle &= \int d\mathbf{p}' \langle \mathbf{p} | \hat{\mathbf{r}}_\psi | \mathbf{p}' \rangle \langle \mathbf{p}' | \psi \rangle = \hat{\mathbf{r}}_p \psi(\mathbf{p}) \\ &= \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{p}' \langle \mathbf{p} | \hat{\mathbf{r}}_\psi | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \mathbf{p}' \rangle \psi(\mathbf{p}') \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{p}' \mathbf{r} \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar) \exp(i\mathbf{p}' \cdot \mathbf{r} / \hbar) \psi(\mathbf{p}')\end{aligned}$$

坐标表象下力学量的算符

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{p}' \mathbf{r} \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar) \exp(i\mathbf{p}' \cdot \mathbf{r} / \hbar) \psi(\mathbf{p}') \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{p}' (i\hbar \nabla_{\mathbf{p}}) \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar) \exp(i\mathbf{p}' \cdot \mathbf{r} / \hbar) \psi(\mathbf{p}') \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{p}' (i\hbar \nabla_{\mathbf{p}}) \exp[i(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \cdot \mathbf{r} / \hbar] \psi(\mathbf{p}') \\ &= \int d\mathbf{p}' (i\hbar \nabla_{\mathbf{p}}) \left\{ \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{r} \exp[i(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \cdot \mathbf{r} / \hbar] \right\} \psi(\mathbf{p}') \\ &= \int d\mathbf{p}' (i\hbar \nabla_{\mathbf{p}}) \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \psi(\mathbf{p}') = i\hbar \nabla_{\mathbf{p}} \psi(\mathbf{p}) \\ \langle \mathbf{p} | \hat{\mathbf{r}}_{\psi} | \psi \rangle &= \hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{p}} \psi(\mathbf{p}) \end{aligned}$$

动量空间的坐标算符

$$\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{p}} = i\hbar \nabla_{\mathbf{p}}$$

坐标表象下力学量的算符

动量算符

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$$

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}}_\psi | \psi \rangle &= \int d\mathbf{r}' \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}}_\psi | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \psi \rangle = \hat{\mathbf{p}}\psi \\ &= \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{r}' \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}}_\psi | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \mathbf{r}' \rangle \psi(\mathbf{r}') \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{r}' \mathbf{p} \exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar) \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}' / \hbar) \psi(\mathbf{r}') \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{p} (-i\hbar\nabla) \exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar) \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}' / \hbar) \psi(\mathbf{r}') \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{p} (-i\hbar\nabla) \exp[i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') / \hbar] \psi(\mathbf{r}') \\ &= \int d\mathbf{r}' (-i\hbar\nabla) \int d\mathbf{p} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \exp[i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') / \hbar] \psi(\mathbf{r}') = \int d\mathbf{r}' (-i\hbar\nabla) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \\ &= -i\hbar\nabla \psi(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{p}}\psi\end{aligned}$$

坐标表象下力学量的算符

位置算符

$$\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}$$

$$\hat{\mathbf{r}} = i\hbar\nabla_p$$

只与坐标有关的势能算符

$$\hat{V} = V(\mathbf{r})$$

动量算符

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$$

动能算符

$$\hat{E}_k = \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

能量（哈密顿）算符

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

$$\langle T \rangle = \int \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi d\vec{r}$$

$$\langle E \rangle = \int \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi d\vec{r} = \int \psi^* \hat{H} \psi d\vec{r}$$

角动量算符

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \qquad \hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = \mathbf{r} \times (-i\hbar\nabla)$$

在直角坐标系中

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

一个体系的状态对应薛定谔方程的解

薛定谔方程的解的形式应为

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum c_n \psi_n(\mathbf{r}) \exp(-iE_n t / \hbar) \quad \text{叠加态?}$$

c_n 由初始条件决定

定态Schrödinger方程例子

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

在一维条件下

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

1、无限深势阱

Hamilton方程

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

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

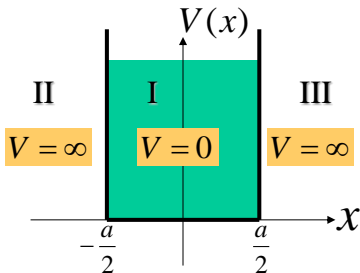
$$I \text{区中 } |x| < \frac{a}{2}: \quad V = 0$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0$$

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

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + k^2\psi(x) = 0$$

$$\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx$$



II, III 区, $|x| > \frac{a}{2} : V = \infty$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} - \frac{2m(V-E)}{\hbar^2}\psi(x) = \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} - \lambda^2\psi(x) = 0$$

$$\psi(x) = Ce^{\lambda x} + De^{-\lambda x}$$

$V = \infty \rightarrow \lambda = +\infty$, 波函数要满足有限性

$$\psi(x) = \begin{cases} 0 \cdot e^{\lambda x^+} + D \cdot 0 \\ C \cdot 0 + 0 \cdot e^{-\lambda x^-} \end{cases} = 0$$

粒子不可能进入该区域

$$\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx$$

边界条件

$$\psi\left(-\frac{a}{2}\right) = \psi\left(\frac{a}{2}\right) = 0$$

$$\begin{cases} A \cos k \frac{a}{2} - B \sin k \frac{a}{2} = 0 \\ A \cos k \frac{a}{2} + B \sin k \frac{a}{2} = 0 \end{cases}$$

A, B非零解条件

$$\begin{vmatrix} \cos k \frac{a}{2} & -\sin k \frac{a}{2} \\ \cos k \frac{a}{2} & \sin k \frac{a}{2} \end{vmatrix} = 0$$

$$2 \sin k \frac{a}{2} \cos k \frac{a}{2} = \sin ka = 0 \quad k = \frac{n\pi}{a}$$

$$\psi(x) = A \cos \frac{n\pi x}{a} + B \sin \frac{n\pi x}{a}$$

$$x = \pm \frac{a}{2} \quad \psi\left(-\frac{a}{2}\right) = A \cos \frac{n\pi}{2} - B \sin \frac{n\pi}{2} \quad \begin{cases} n \text{奇} \\ = A \cdot 0 - B \cdot (\pm 1) = \mp B = 0 \\ n \text{偶} \\ = A \cdot (\pm 1) - B \cdot 0 = \pm A = 0 \end{cases}$$

$$\psi\left(\frac{a}{2}\right) = A \cos \frac{n\pi}{2} + B \sin \frac{n\pi}{2} \quad \begin{cases} n \text{奇} \\ = A \cdot 0 + B \cdot (\pm 1) = \pm B = 0 \\ n \text{偶} \\ = A \cdot (\pm 1) + B \cdot 0 = \pm A = 0 \end{cases}$$

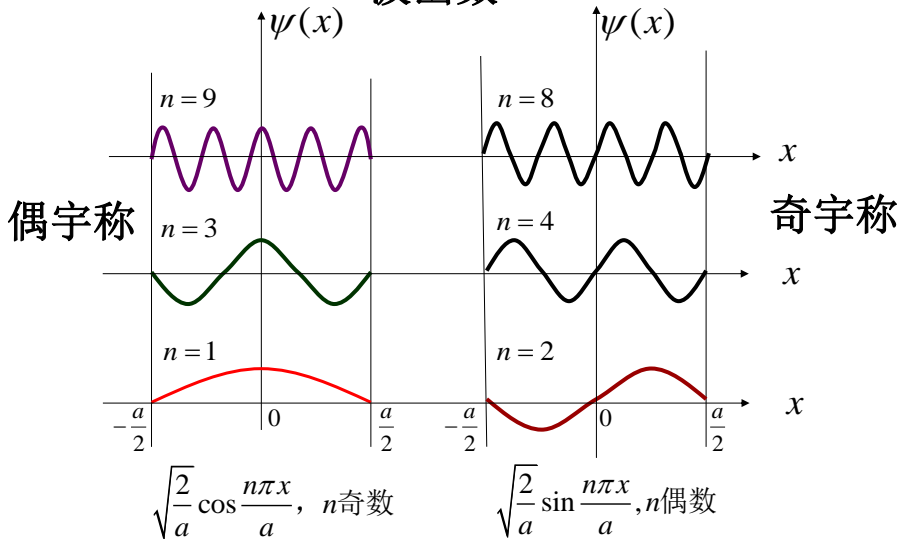
$$\psi(x) = \begin{cases} A \cos \frac{n\pi x}{a}, & n \text{奇数} \\ B \sin \frac{n\pi x}{a}, & n \text{偶数} \end{cases}$$

$$\text{归一化} \rightarrow \int_{-a/2}^{a/2} \left| A \cos \frac{n\pi x}{a} \right|^2 dx = A^2 \int_{-a/2}^{a/2} \cos^2 \frac{n\pi x}{a} dx = \frac{aA^2}{2} = 1$$

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

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

波函数



由波函数 可得几率密度 $\psi^*(x)\psi(x)$

讨论:

1. 量子力学给出几率是振荡的, 在势阱内几率密度不是均匀的

$n = 1, x = 0$ 处找到粒子的几率最大

n 越大, 振荡次数越多. $n \rightarrow \infty$ 振荡非常密集, 以至无法分辨出密度的起伏, 测量的结果为各处几率相同, 这时量子力学的结果就和经典结果相近

2. 无限深势阱中粒子的能量

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad k = \frac{n\pi}{a}$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

A) 粒子的能量只能是分立的值，不是任意值。
势阱内粒子能量是量子化的，这是势阱中的波函数的共同点。

每次测量的能量是分立的
平均值可以是连续的

B) $n=0$, $\psi(x)=0$, 波函数不存在, 最低能量 (零点能) 不为零

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

这是由于粒子的波动性决定的, 由不确定原理

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

在势阱内位置的不确定大小为 $\Delta x \approx a$

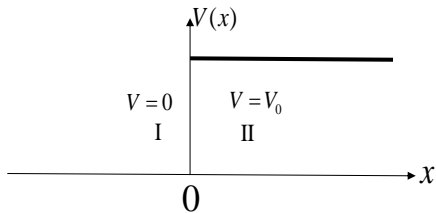
$$\Delta p \geq \frac{\hbar}{2a}$$

$$\Delta p = \sqrt{\langle (p - \bar{p})^2 \rangle} = \sqrt{\langle p^2 \rangle} \geq \frac{\hbar}{2a} \Rightarrow \langle \frac{p^2}{2m} \rangle \geq \frac{\hbar^2}{8ma^2}$$

2、阶跃势

Hamilton方程

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



I: $V = 0$ $\frac{d^2\psi}{dx^2} + k_1^2\psi = 0$ $k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ $\psi_I(x) = A_1e^{ik_1x} + B_1e^{-ik_1x}$

II: $V = V_0 > E$ $\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} - k_2^2\psi(x) = 0$ $k_2^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}$

$$\psi_{II}(x) = A_2e^{k_2x} + B_2e^{-k_2x}$$

波函数有限、连续、一阶导数连续

$$\psi_{II}(x) = A_2 e^{k_2 x} + B_2 e^{-k_2 x} \Rightarrow A_2 = 0$$

边界条件 $\psi_I(0) = \psi_{II}(0) \quad \psi'_I(0) = \psi'_{II}(0)$

$$\psi_I(0) = \psi_{II}(0) \rightarrow A_1 + B_1 = A_2 + B_2$$

$$\psi'_I(0) = \psi'_{II}(0) \rightarrow ik_1 A_1 - ik_1 B_1 = k_2 A_2 - k_2 B_2$$

$$ik_1 A_1 + ik_1 B_1 = ik_1 B_2$$

$$ik_1 A_1 - ik_1 B_1 = -k_2 B_2$$

$$\Rightarrow A_1 = \frac{B_2}{2} \left(1 + i \frac{k_2}{k_1}\right) \quad B_1 = \frac{B_2}{2} \left(1 - i \frac{k_2}{k_1}\right)$$

$$\text{I区 } (x < 0) : \psi_I(x) = \frac{B_2}{2} \left(1 + i \frac{k_2}{k_1}\right) e^{ik_1x} + \frac{B_2}{2} \left(1 - i \frac{k_2}{k_1}\right) e^{-ik_1x}$$

$$\text{II区 } (x > 0) : \psi_{II}(x) = B_2 e^{-k_2x}$$

归一化条件 $\Rightarrow B_2$?

在I区的波函数可看成向右传播的波和向左传播波的叠加

振幅的绝对值相等，频率相同 (E/h)，传播方向相反 \rightarrow 驻波

II区 ($x > 0$) 几率密度

$$\psi_{II}^*(x)\psi_{II}(x) = B_2^*B_2e^{-2k_2x}$$

在II区有一定的几率找到粒子，但是以指数衰减
粒子只出现在 $x=0$ 附近很小的区域

$$\Delta x \approx \frac{1}{k_2} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_0 - E)}} \quad \text{穿透深度(透入距离)}$$

在经典物理中，如果粒子的总能量小于势阱的高度，粒子由于无法越过这一能量差而只能在势阱之内运动，但按照量子力学的观点，势阱之外的波函数并不等于零说明粒子可以穿透势阱壁进入势阱之外的区域

3、方势垒

势垒贯穿或隧道效应

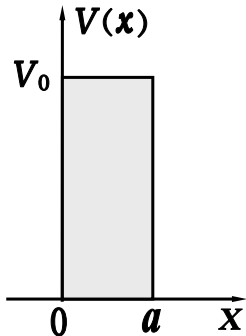
粒子在某力场中运动，若力场的势函数 V 具有下述形式

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

该势能函数称作一维矩形势垒。

按经典力学观点，

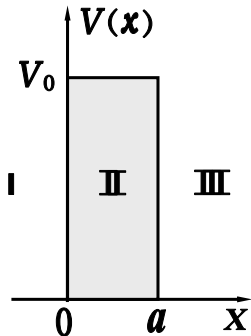
能量为 $E < V_0$ 的粒子不可能穿越势垒。



设一质量为 m , 能量为 $E < V_0$ 的粒子
由 I 区向势垒运动

在势函数定义的全部空间粒子的波函数都
应满足薛定谔方程

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$



有

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k_1^2\psi = 0 \quad (x \leq 0, x \geq a)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - k_2^2\psi = 0 \quad (0 < x < a)$$

$$k_1^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E \quad k_2^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)$$

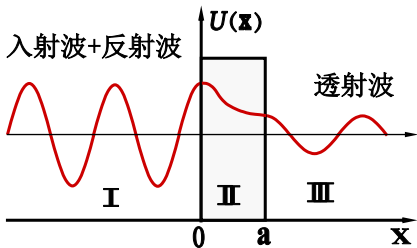
上述微分方程的解为

$$\Psi(x) = \begin{cases} Ae^{ik_1x} + A'e^{-ik_1x} & (x \leq 0) \\ Be^{k_2x} + B'e^{-k_2x} & (0 < x < a) \\ Ce^{ik_1x} + C'e^{-ik_1x} & (x \geq a) \end{cases}$$

入射波 反射波

$$\Psi(x) = \begin{cases} Ae^{ik_1x} + A'e^{-ik_1x} & (x \leq 0) \\ Be^{k_2x} + B'e^{-k_2x} & (0 < x < a) \\ Ce^{ik_1x} + C'e^{-ik_1x} & (x \geq a) \end{cases}$$

透射波 III区无反射, $C' = 0$



边界条件 $x = 0, a$ 处 $\Psi, d\Psi/dx$ 必须连续 \rightarrow 系数关系

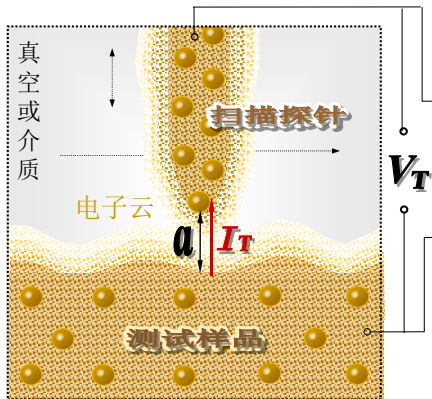
穿透率 $T = \frac{\text{透射粒子数}}{\text{入射粒子数}} = \frac{|\Psi_{\text{透}}|^2}{|\Psi_{\lambda}|^2} = \frac{|C|^2}{|A|^2} = [\text{ch}^2(2k_2a) + \frac{1}{4}(\frac{k_2}{k_1} - \frac{k_1}{k_2})^2 \text{sh}^2(2k_2a)]^{-1}$

当势垒比较高, $k_2a \gg 1$

$$\approx 16 \left(\frac{k_2 k_1}{k_1^2 + k_2^2} \right)^2 \exp(-4k_2a) = \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} \exp(-4k_2a)$$

a 为势垒宽度

$$k_2 = \sqrt{2m(V_0 - E)} / \hbar$$

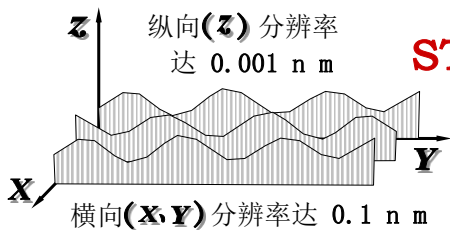
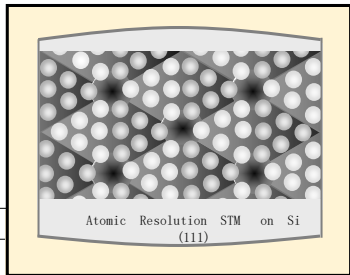


电子测控及数据处理系统

$$I_T \propto V_T e^{-A\sqrt{V_0}a}$$

沿XY逐行扫描的同时，自控系统根据反馈信号调节针尖到样品表层原子点阵的距离，使 I_T 保持不变。针尖的空间坐标的变化反映了样品表面原子阵列的几何结构及起伏情况。经微机编码可显示表面结构图像。

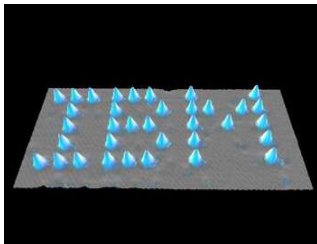
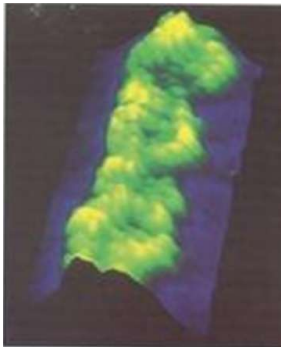
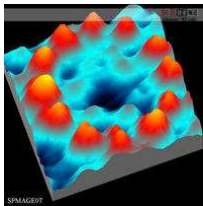
计算机显示系统



STM

Si (111)表面 7×7 元胞的STM图像
亮点表示突起，暗部表示下凹

STM可用于金属、半导体、绝缘体和有机物表面的研究。是材料科学、生命科学和纳米科学与技术的有力武器。

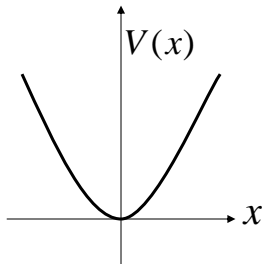


4、一维简谐振子

势能 $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$

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

令 $\xi = \alpha x$, α 待定



$$-\alpha^2 \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \frac{k}{2\alpha^2} \xi^2 \psi = E\psi \quad \frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \left[\frac{2mE}{\hbar^2\alpha^2} - \frac{mk}{\hbar^2\alpha^4} \xi^2 \right] \psi = 0$$

$$\text{令 } \frac{mk}{\hbar^2\alpha^4} = 1 \quad \frac{1}{\hbar\alpha^2} = \sqrt{\frac{1}{mk}} \quad \frac{2mE}{\hbar^2\alpha^2} = \frac{2E}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{k}} = \frac{2E}{\hbar\omega} = \lambda \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + [\lambda - \xi^2] \psi = 0 \quad \text{当 } \lambda = 2n + 1 \text{ 时, 有解}$$

$$\psi_n(\xi) = H_n(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$$

$$\psi_n(\xi) = H_n(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \quad H_n(\xi) : \text{Hermit 多项式}$$

$$H_n(\xi) = \frac{(-1)^n}{\sqrt{2^n n!}} e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$\lambda = 2n + 1 \quad \frac{2E}{\hbar\omega} = \lambda \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \quad \text{零点能}$$

$$H_0(\xi) = A_0$$

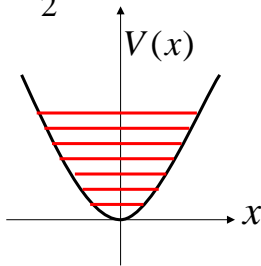
$$H_1(\xi) = A_1\xi$$

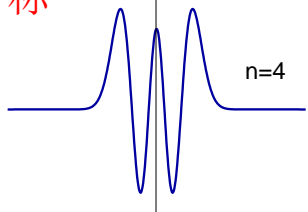
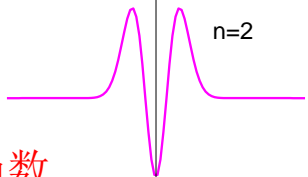
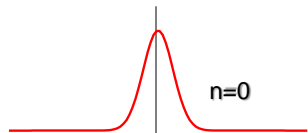
$$H_2(\xi) = A_2(1 - 2\xi^2)$$

$$H_3(\xi) = A_3(3\xi - 2\xi^3)$$

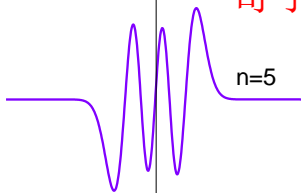
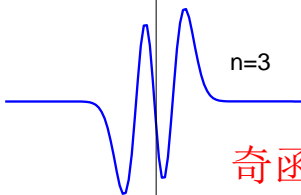
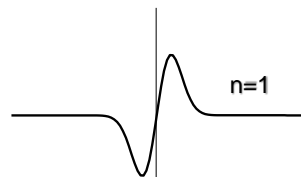
$$H_4(\xi) = A_4(3 - 12\xi^2 + 4\xi^4)$$

$$H_5(\xi) = A_5(15\xi - 20\xi^3 + 4\xi^5)$$



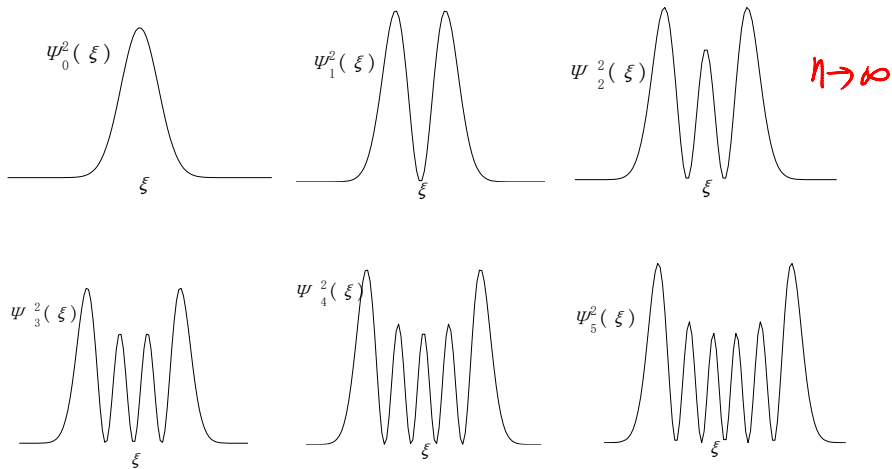


偶函数
偶宇称



奇函数
奇宇称

谐振子的几率分布



测不准关系(不确定关系)

- 经典粒子：可以同时有确定的位置、速度、动量、能量.....
- 波粒二象性：不可能同时具有确定的位置和动量。

$$[\hat{F}, \hat{G}] = i\hbar \quad \text{厄米算符}$$

$$\Delta G = \sqrt{\langle (\hat{G} - \bar{G})^2 \rangle} \quad \Delta F = \sqrt{\langle (\hat{F} - \bar{F})^2 \rangle}$$

$$\Delta G \cdot \Delta F \geq \frac{|\hbar|}{2}$$



Werner Karl Heisenberg

1901~1976

1925年建立了量子理论第一个数学描述——矩阵力学

1927年阐述了著名的不确定关系

测不准关系的证明

设厄米算符 \hat{F} 与 \hat{G} 的对易关系为:

$$[\hat{F}, \hat{G}] = \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = i\hat{k}$$

用 \bar{F} 、 \bar{G} 和 \bar{k} 分别表示 \hat{F} 、 \hat{G} 、 \hat{k} 在任意态 Ψ 中的平均值。

$$\Delta\hat{F} = \hat{F} - \bar{F} \quad \Delta\hat{G} = \hat{G} - \bar{G}$$

考虑积分

$$I(\xi) = \int |(\xi\Delta\hat{F} - i\Delta\hat{G})\psi|^2 d\mathbf{r} \geq 0$$

积分区域是变量变化的整个空间。因被积函数是绝对值的平方，所以积分恒不小于零

将积分中的平方式展开，得

$$\begin{aligned} I(\xi) &= \xi^2 \int (\Delta \hat{F} \psi)(\Delta \hat{F} \psi)^* dr \\ &\quad - i \xi \int (\Delta \hat{G} \psi)(\Delta \hat{F} \psi)^* - (\Delta \hat{F} \psi)(\Delta \hat{G} \psi)^* dr \\ &\quad + \int (\Delta \hat{G} \psi)(\Delta \hat{G} \psi)^* dr \end{aligned} \quad \text{利用厄米算符的定义}$$

$$I(\xi) = \overline{(\Delta \hat{F})^2} \xi^2 + \overline{\hat{k}} \xi + \overline{(\Delta \hat{G})^2} \geq 0$$

由代数中二次式理论可知，这个不等式成立的条件是系数必须满足下列关系：

$$\sqrt{\overline{(\Delta \hat{F})^2} \cdot \overline{(\Delta \hat{G})^2}} \geq \frac{|\overline{\hat{k}}|}{2}$$

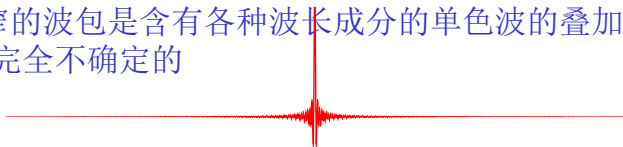
测不准关系举例

坐标和动量算符不对易 \Rightarrow 空间位置与动量具有不确定关系

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad \Delta y \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2} \quad \Delta z \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$$

- ◆ 位置完全确定的粒子，对应于一个无限窄的波包
无限窄的波包是含有各种波长成分的单色波的叠加，其动量是完全不确定的

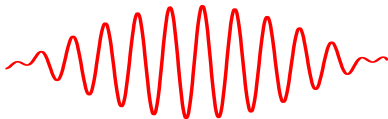


◆ 自由粒子——平面单色波

动量完全确定，平面单色波是一个在空间无限长的波列，则位置完全不确定，



◆ 一般的粒子，对应于普通的波包



$$L = \Delta x = \lambda^2 / \Delta \lambda$$

粒子在空间可能出现的区域，即位置的不确定范围 $\Delta x = L$

动量的不确定范围 $\Delta p = \Delta(h/\lambda) = h\Delta\lambda/\lambda^2$

$$L = \lambda^2 / \Delta\lambda \quad \longrightarrow \quad \Delta x \Delta p \approx \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda} \frac{h\Delta\lambda}{\lambda^2} = h$$

能级的自然宽度

$$[\frac{\hbar}{2\Delta t}, t]$$

$$= \frac{\hbar}{2\Delta t} - i\hbar t \frac{d}{dt}$$

$$= i\hbar$$

ΔE : 粒子在某一状态能量的不确定度

Δt : 粒子处于这一状态的时间, 即该状态的寿命

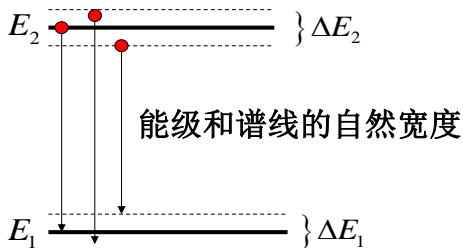
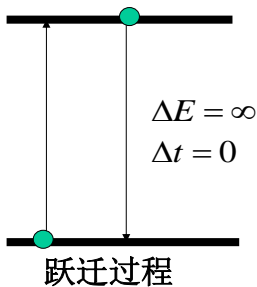
粒子在某一状态的能量与粒子在该状态的寿命是无法同时确定的

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

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

原子激发态能级总是有一定分布宽度的

辐射跃迁发出的光波不可能是严格的单色波



EPR 佯谬

量子力学的否定三连

否定了因果论

否定了决定论

否定客观现实性

爱因斯坦无法接受，他的名言“上帝不掷骰子”

思想实验





$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$$



定域性假设：AB足够远，那么对AB的测量就不会互相影响，或者两次测量（两个事件）之间的四维时空间隔是类空的，两个事件之间不存在因果关系

爱因斯坦：粒子同时具有的位置和动量是真实的，而量子力学却通过测不准原理，否定了—一个粒子真实存在的物理量，这只能说明量子力学不完备。

波尔：因为粒子A和粒子B是一个整体，被共同的波函数 Ψ 所描述，处于同一个量子态，不能把它们分开来对待。对粒子A进行测量，也会干扰粒子B，它们之间并不需要传递任何信息。

量子纠缠态

鬼魅般的超距作用

爱因斯坦：粒子A和粒子B在分开那一刻，就已经具有了确定的动量，其后的每一时刻的位置也都是确定的。当我们测量了粒子A的动量以后，其实我们是获得了一个已经是确定事实的物理量，同时我们也就知道粒子B的动量。

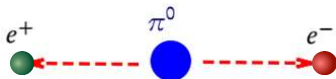
爱因斯坦：量子力学不完备,分开的时候就已经确定了，

量子力学：量子力学完备,分开的时候还不确定，测量的时候才确定，存在超距作用

争论的焦点

波姆改进了爱因斯坦的思想实验，使他变得更为简洁，更好验证，就是现在我们常听到的版本，量子自旋的纠缠态

考虑 π^0 粒子的弱衰变



假定衰变前静止，则动量守恒意味着运动方向相反。

量子力学：电子A和B整体处于纠缠态。当我们测量粒子A的时候，粒子A的波函数就会塌缩，同时，相距很远的粒子B的波函数也会瞬间坍缩。

爱因斯坦的经典解释：粒子A和粒子B在分开那一刻，就已经具有了确定的自旋状态。当我们测量了粒子A的自旋以后，发现它自旋向上，其实我们是获得了一个已经是确定事实的物理量，同时我们也就知道粒子B，肯定是自旋向下的。

Bell不等式

1964年, Bell 证明了一条定理:任何定域的隐变量理论同量子力学都是不相容的.

测量A粒子自旋的探测器沿单位矢量 a 的方向

测量B粒子自旋的探测器沿单位矢量 b 的方向

以 $\hbar/2$ 为单位记录自旋角动量的分量, 则每个探测器沿指定方向记录的数据应该是+1(自旋向上)或者-1(自旋向下).对多次 π 衰变过程所做结果的记录, 应如下表所示:



A	B	Product
+1	+1	+1
-1	+1	-1
+1	-1	-1
-1	-	+1
+1	-1	-1
.	.	.
.	.	.

可以得到自旋乘积的平均值

量子力学的自旋乘积平均值

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{P}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \langle (\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{a})(\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{b}) \rangle$$

设单位矢量 \mathbf{a} 与 \mathbf{b} 之间的夹角为 θ ，不妨取

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{a} = \mathbf{e}_z, \mathbf{b} = \cos \theta \mathbf{e}_z + \sin \theta \mathbf{e}_x$$

则

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$(\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{a})(\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{b}) = \sigma_{1z} (\sigma_{2z} \cos \theta + \sigma_{2x} \sin \theta)$$

$$\begin{aligned} (\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{a})(\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{b}) |\psi\rangle &= \sigma_{1z} (\sigma_{2z} \cos \theta + \sigma_{2x} \sin \theta) [|\uparrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle \otimes |\uparrow\rangle] / \sqrt{2} \\ &= -\cos \theta |\psi\rangle + \sin \theta [|\uparrow\rangle \otimes |\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle] / \sqrt{2} \end{aligned}$$

所以 $\mathcal{P}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \langle \psi | (\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{a})(\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{b}) | \psi \rangle = -\cos \theta$

或者等价地，

$$\mathcal{P}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = -\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$$

经典的结果

--定域 没有超距作用，有实在性

假设 $e^{+/-}$ 体系的完整状态是由隐变量 $\{\lambda\}$ 表征的， λ 随时间的变化是我们不知道、也不能控制。

存在某个函数 $A(\mathbf{a}, \lambda)$ ，它给出对A自旋测量的结果。存在另一函数 $B(\mathbf{b}, \lambda)$ ，它给出对B自旋测量的结果。仅能取：

$$A(\mathbf{a}, \lambda) = \pm 1 \qquad B(\mathbf{b}, \lambda) = \pm 1$$

当两个探测器指向一致时，对于所有的隐变量 λ ，结果完全反相关：

$$A(\mathbf{a}, \lambda) = -B(\mathbf{b}, \lambda)$$

因此，计及隐变量的贡献后，测量结果乘积的平均值应该是：

$$\mathcal{P}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \int d\lambda \rho(\lambda) A(\mathbf{a}, \lambda) B(\mathbf{b}, \lambda) = - \int d\lambda \rho(\lambda) A(\mathbf{a}, \lambda) A(\mathbf{b}, \lambda)$$

$\rho(\lambda)$ 是隐变量的概率密度。 $\int d\lambda \rho(\lambda) = 1 \quad \rho(\lambda) \geq 0$

$$\mathcal{P}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \int d\lambda \rho(\lambda) A(\mathbf{a}, \lambda) B(\mathbf{b}, \lambda) = - \int d\lambda \rho(\lambda) A(\mathbf{a}, \lambda) A(\mathbf{b}, \lambda)$$

若 \mathbf{c} 是任一可能的单位矢量，则有：

$$\mathcal{P}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) - \mathcal{P}(\mathbf{a}, \mathbf{c}) = - \int d\lambda \rho(\lambda) [A(\mathbf{a}, \lambda) A(\mathbf{b}, \lambda) - A(\mathbf{a}, \lambda) A(\mathbf{c}, \lambda)]$$

$$\text{注意到 } A(\mathbf{b}, \lambda) = \pm 1 \rightarrow [A(\mathbf{b}, \lambda)]^2 = 1$$

可以把上式等价地写为

$$\mathcal{P}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) - \mathcal{P}(\mathbf{a}, \mathbf{c}) = - \int d\lambda \rho(\lambda) [1 - A(\mathbf{b}, \lambda) A(\mathbf{c}, \lambda)] A(\mathbf{a}, \lambda) A(\mathbf{b}, \lambda)$$

因为 $-1 \leq A \leq 1$

$$\rho(\lambda) [1 - A(\mathbf{b}, \lambda) A(\mathbf{c}, \lambda)] \geq 0$$



$$|A(\mathbf{a}, \lambda) A(\mathbf{b}, \lambda)| \leq 1$$

所以

$$|\mathcal{P}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) - \mathcal{P}(\mathbf{a}, \mathbf{c})| \leq \int d\lambda \rho(\lambda) [1 - A(\mathbf{b}, \lambda) A(\mathbf{c}, \lambda)] = 1 - \mathcal{P}(\mathbf{b}, \mathbf{c})$$

Bell不等式

$$|\mathcal{P}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) - \mathcal{P}(\mathbf{a}, \mathbf{c})| \leq 1 + \mathcal{P}(\mathbf{b}, \mathbf{c})$$

由于对隐变量的属性及其概率分布 $\rho(\lambda)$ 没有做任何具体的假设，故Bell不等式，对于任意的定域性隐变量理论都成立。

量子力学的结果：

$$\mathcal{P}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = -\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$$

与Bell不等式是不相容的。例如考虑单位矢量

$$\mathbf{a} = \mathbf{e}_x \quad \mathbf{b} = \mathbf{e}_z \quad \mathbf{c} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_z)$$

$$\mathcal{P}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = 0 \quad \mathcal{P}(\mathbf{a}, \mathbf{c}) = \mathcal{P}(\mathbf{b}, \mathbf{c}) = -1/\sqrt{2} \approx -0.707$$

$$0.707 \approx |\mathcal{P}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) - \mathcal{P}(\mathbf{a}, \mathbf{c})| \geq 1 + \mathcal{P}(\mathbf{b}, \mathbf{c}) = 0.293 \quad \text{违背了Bell不等式}$$

实验对于Bell 不等式的证伪

- 量子力学是完备的，不存在什么隐变量理论可以准确预言测量结果，换言之，上帝的确是掷骰子的。
- 量子力学在本质上是非定域的。波函数的瞬时坍塌为其表现形式。

一旦进行测量，体系的状态波函数立刻从上述正常演化坍塌到某个力学量算待的本征态、从而表现出了令人难以接受的非定域性。

暗示着量子力学理论中允许某种瞬时超距作用的存在，从而量子力学与狭义相对论在本质上是不相容的。



不能用于传递能量和信息，量子力学的非定域性并不与狭义相对论原则相冲突。

量子纠缠

CHSH型Bell不等式

假设Alice和Bob共享了一个两自旋量子态(两比特量子态), 并且Alice这方选择测量两个力学量 $A_1 = \sigma_1 \cdot \mathbf{a}_1$ 和 $A_2 = \sigma_2 \cdot \mathbf{a}_2$, Bob也选择测量两个自旋算子, $B_1 = \sigma_1 \cdot \mathbf{b}_1$ 和 $B_2 = \sigma_2 \cdot \mathbf{b}_2$. 并且Alice和Bob联合测量四种联合概率分布 $p(a_1, b_1)$, $p(b_1, a_2)$, $p(a_2, b_2)$, $p(b_2, a_1)$, 我们考虑四个联合测量的平均值

$$\overline{A_1 \otimes B_1} = \sum_{a_1=\pm 1} \sum_{b_1=\pm 1} a_1 b_1 p(a_1, b_1)$$

$$\overline{A_1 \otimes B_2} = \sum_{a_1=\pm 1} \sum_{b_2=\pm 1} a_1 b_2 p(a_1, b_2)$$

$$\overline{A_2 \otimes B_1} = \sum_{a_2=\pm 1} \sum_{b_1=\pm 1} a_2 b_1 p(a_2, b_1)$$

$$\overline{A_2 \otimes B_2} = \sum_{a_2=\pm 1} \sum_{b_2=\pm 1} a_2 b_2 p(a_2, b_2)$$

在局域隐变量框架下 $p(a_i, b_i) = \sum_{\xi} p(a_i, \xi) p(b_i, \xi) \rho(\xi)$

$$\begin{aligned} \mathcal{B} &= \langle A_1 \otimes B_1 \rangle + \langle A_1 \otimes B_2 \rangle + \langle A_2 \otimes B_1 \rangle - \langle A_2 \otimes B_2 \rangle \\ &= \sum_{a_1=\pm 1} \sum_{b_1=\pm 1} a_1 b_1 \sum_{\xi} p(a_1, \xi) p(b_1, \xi) \rho(\xi) \\ &+ \sum_{a_1=\pm 1} \sum_{b_2=\pm 1} a_1 b_2 \sum_{\xi} p(a_1, \xi) p(b_2, \xi) \rho(\xi) \\ &+ \sum_{a_2=\pm 1} \sum_{b_1=\pm 1} a_2 b_1 \sum_{\xi} p(a_2, \xi) p(b_1, \xi) \rho(\xi) \\ &- \sum_{a_2=\pm 1} \sum_{b_2=\pm 1} a_2 b_2 \sum_{\xi} p(a_2, \xi) p(b_2, \xi) \rho(\xi) \end{aligned}$$

整理合并后有

$$\begin{aligned} &= \sum_{\xi} \rho(\xi) \left\{ \sum_{a_1=\pm 1} a_1 p(a_1, \xi) \left[\sum_{b_1=\pm 1} b_1 p(b_1, \xi) + \sum_{b_2=\pm 1} b_2 p(b_2, \xi) \right] \right. \\ &\quad \left. + \sum_{a_2=\pm 1} a_2 p(a_2, \xi) \left[\sum_{b_1=\pm 1} b_1 p(b_1, \xi) - \sum_{b_2=\pm 1} b_2 p(b_2, \xi) \right] \right\} \end{aligned}$$

我们记

$$\begin{aligned}x_1 &= \sum_{a_1=\pm 1} a_1 p(a_1, \xi) & x_2 &= \sum_{a_2=\pm 1} a_2 p(a_2, \xi) \\y_1 &= \sum_{b_1=\pm 1} b_1 p(b_1, \xi) & y_2 &= \sum_{b_2=\pm 1} b_2 p(b_2, \xi)\end{aligned}$$

注意到 $|x_1|, |x_2|, |y_1|, |y_2| \leq 1$

$$\begin{aligned}|\mathcal{B}| &= |\langle A_1 \otimes B_1 \rangle + \langle A_1 \otimes B_2 \rangle + \langle A_2 \otimes B_1 \rangle - \langle A_2 \otimes B_2 \rangle| \\&= \left| \sum_{\xi} \rho(\xi) \{x_1(y_1 + y_2) + x_2(y_1 - y_2)\} \right| \\&\leq \sum_{\xi} \rho(\xi) |x_1(y_1 + y_2) + x_2(y_1 - y_2)| \\&\leq \sum_{\xi} \rho(\xi) (|x_1| |y_1 + y_2| + |x_2| |y_1 - y_2|) \\&\leq \sum_{\xi} \rho(\xi) (|y_1 + y_2| + |y_1 - y_2|)\end{aligned}$$

$$|y_1 + y_2| + |y_1 - y_2| = \pm 2y_1 \text{ 或者 } \pm 2y_2 \leq 2$$

$$\begin{aligned} |\mathcal{B}| &= |\langle A_1 \otimes B_1 \rangle + \langle A_1 \otimes B_2 \rangle + \langle A_2 \otimes B_1 \rangle - \langle A_2 \otimes B_2 \rangle| \\ &\leq \sum_{\xi} \rho(\xi) |y_1 + y_2| + |y_1 - y_2| \leq 2 \sum_{\xi} \rho(\xi) = 2 \end{aligned}$$

➔ $|\langle A_1 \otimes B_1 \rangle + \langle A_1 \otimes B_2 \rangle + \langle A_2 \otimes B_1 \rangle - \langle A_2 \otimes B_2 \rangle| \leq 2$ 贝尔不等式

一个违反Bell不等式的例子

考虑四种测量

$$\mathbf{a}_1 = \mathbf{e}_x$$

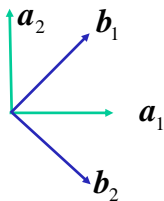
$$\mathbf{a}_2 = \mathbf{e}_z$$

$$\mathcal{P}(a, b) = -a \cdot b$$

$$\mathbf{b}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_z)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x - \mathbf{e}_z)$$

$$\begin{aligned} &|\langle A_1 \otimes B_1 \rangle + \langle A_1 \otimes B_2 \rangle + \langle A_2 \otimes B_1 \rangle - \langle A_2 \otimes B_2 \rangle| \\ &= \left| -\frac{\sqrt{2}}{2} - \frac{\sqrt{2}}{2} - \frac{\sqrt{2}}{2} - \frac{\sqrt{2}}{2} \right| = 2\sqrt{2} > 2 \end{aligned}$$

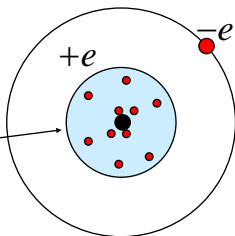


单电子原子

- 1、氢原子：核外只有一个电子
- 2、类氢离子：核外只有一个电子
- 3、碱金属原子：Li, Na, K, Rb, 核外只有一个价电子；其它核外电子的状态相对稳定，与原子核组成一个较稳定的结构——原子实。原子实的有效电荷数为 $Z=+1e$

碱金属原子的能级和光谱结构与氢原子类似

原子实：有效电荷数 $Z^*=+1$



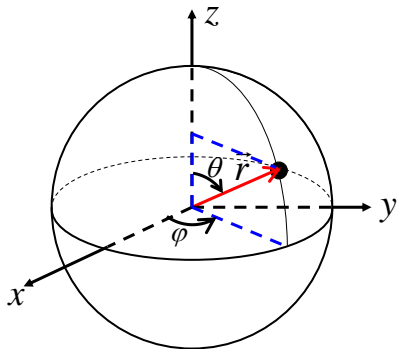
单电子原子的波函数

◆ 库仑势 $V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E\Psi$$

$$\nabla^2 \Psi + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0$$



球坐标系

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

$$\nabla^2 \Psi + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0$$

分离变量

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) Y + \frac{R}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{R}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left[E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] RY = 0$$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left[E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] = -\frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right]$$

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

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

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

$$-\frac{1}{\Theta} \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{1}{\Phi} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = \lambda$$

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2}$$

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta = \nu$$

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = \nu \implies \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + \nu \Phi = 0$$

$$\Phi(\varphi) = A e^{\pm i \sqrt{\nu} \varphi}$$

$$\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi) \quad e^{\pm i\sqrt{\nu}(\varphi + 2\pi)} = e^{\pm i\sqrt{\nu}\varphi}$$

$$e^{\pm i\sqrt{\nu}2\pi} = 1 \quad \pm\sqrt{\nu} = m$$

$$\Phi(\varphi) = Ae^{im\varphi} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\int_0^{2\pi} |Ae^{im\varphi}|^2 d\varphi = \int_0^{2\pi} A^2 d\varphi = 2\pi A^2 = 1 \quad A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

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

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta = \nu$$

$$\pm \sqrt{\nu} = m$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0$$

仅当： $\lambda = l(l+1)$ ， l 为整数，且 $l \geq |m|$

方程有解： $\Theta_{lm}(\theta) = BP_l^m(\cos \theta)$

其中：
$$P_l^m(u) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-u^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{du^{l+m}} (u^2-1)^l$$

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x)$$

$m > 0$

缔合Legendre(勒让德)多项式

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

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

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

参量代换

$$R(r) = \frac{\chi(r)}{r} \quad \rho = \frac{2\sqrt{2m_e |E|}}{\hbar} r \quad n = \frac{\sqrt{2m_e}}{2\hbar\sqrt{|E|}} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}$$

$$E > 0, \text{有} \frac{d^2 \chi(\rho)}{d\rho^2} + \left\{ \frac{n}{\rho} + \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right\} \chi(\rho) = 0$$

该方程总有解，能量 E 可以取任意正值，非量子化，电子可以离开原子核运动至无限远。

$$E < 0, \text{有} \frac{d^2 \chi(\rho)}{d\rho^2} + \left\{ \frac{n}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right\} \chi(\rho) = 0$$

只有 $n = 1, 2, 3 \dots$, 且 $n \geq l + 1$

$$\text{有解: } R_{nl}(\rho) = C_{nl} \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

$$\rho = \frac{2\sqrt{2m_e |E|}}{\hbar} r, \quad n = \frac{\sqrt{2m_e}}{2\hbar\sqrt{|E|}} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \Rightarrow \rho = \frac{2m_e Ze^2}{n4\pi\epsilon_0 \hbar^2} r = \frac{2Z}{na_0} r$$

径向波函数 R_{nl}

$$R_{nl}(\rho) = C_{nl} \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n-l}^{2l+1}(\rho)$$

$$C_{nl} = -\left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{[n-(l+1)]!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad L_{n-l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+1} \frac{[(n+l)!]^2 \rho^k}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!}$$

$$\rho = \frac{2m_e Z e^2}{n 4\pi \epsilon_0 \hbar^2} r = \frac{2Z}{na_0} r$$

$$C_{10} = -\left\{ \left(\frac{2Z}{a_0} \right)^3 \frac{[1-(0+1)]!}{2[(1+0)!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{2Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$n=1, l=0 \quad L_{1+0}^{2 \times 0 + 1}(\rho) = \sum_{k=0}^0 (-1)^{k+1} \frac{[(1+0)!]^2 \rho^k}{(1-0-1-k)!(2 \times 0 + 1 + k)!k!} = -1$$

$$R_{10}(\rho) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{2Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \rho^0 e^{-\frac{\rho}{2}} \times 1 = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

$n=2, l=0$

$$C_{20} = -\left\{\left(\frac{2Z}{2a_1}\right)^3 \frac{[2-(0+1)]!}{2 \times 2[(2+0)!]^3}\right\}^{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{4\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$L_{2+0}^{2 \times 0 + 1}(\rho) = \sum_{k=0}^1 (-1)^{k+1} \frac{[(2+0)!]^2 \rho^k}{(2-0-1-k)!(2 \times 0 + 1 + k)!k!} = -\frac{2!}{1!1!0!} + \frac{2!^2 \rho}{0!2!1!} = -2(2-\rho)$$

$$R_{20}(\rho) = \frac{1}{4\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}} \rho^0 e^{-\frac{\rho}{2}} \times [2(2-\rho)] = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_1}\right) e^{-\frac{Zr}{a_1}}$$

$n=2, l=1$

$$C_{21} = -\left\{\left(\frac{2Z}{2a_1}\right)^3 \frac{[2-(1+1)]!}{2 \times 2[(2+1)!]^3}\right\}^{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2 \times 3! \sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$L_{2+1}^{2 \times 1 + 1}(\rho) = \sum_{k=0}^0 (-1)^{k+1} \frac{[(2+1)!]^2 \rho^k}{(2-1-1-k)!(2 \times 1 + 1 + k)!k!} = -\frac{3!^2}{0!3!1!} = -6$$

$$R_{21}(\rho) = \frac{1}{2 \times 3! \sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}} \rho e^{-\frac{\rho}{2}} \times 6 = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}} \rho e^{-\frac{\rho}{2}} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_1}\right) e^{-\frac{Zr}{a_1}}$$

$$\therefore \Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

n, l, m 是量子数，为本征态的标志

□ n 为正整数 = 1, 2, 3, ...

□ 对每一个确定的 $n, l = 0, 1, \dots, n-1$

□ 对每一个确定的 $l, m = -l, \dots, 0, \dots, l$

$|\Psi_{nlm}|^2$ 代表几率密度分布（电子被发现的几率分布）

$$|\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 d\mathbf{r} = |R_{nl}(r)|^2 |\Theta_{lm}(\theta)|^2 |\Phi_m(\varphi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

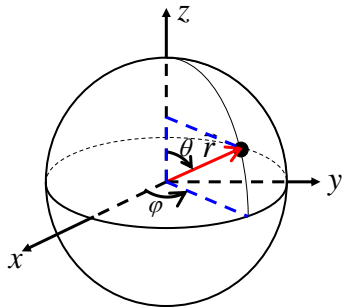
□ $\Phi\Phi^*$ 代表几率密度随 φ 的分布

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

$\Phi\Phi^* = \text{常数}$ ，在不同的 φ 处发现电子的几率是相同的，几率的角分布对Z轴是对称的

□ $|\Theta|^2 \sin\theta$ 代表几率密度随 θ 的分布

□ $r^2 R^2$ 代表几率随 r 的分布

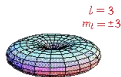
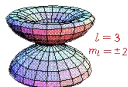
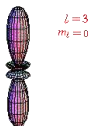
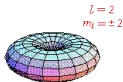
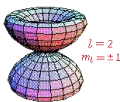
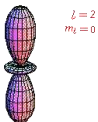
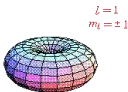


□ 电子概率密度的空间取向分布



$$|\Theta_{lm}(\theta)|^2 |\Phi_m(\varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi = |\Theta_{lm}(\theta)|^2 |\Phi_m(\varphi)|^2 d\Omega$$

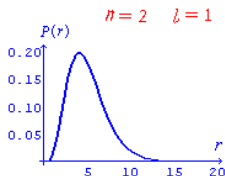
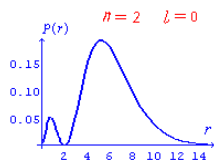
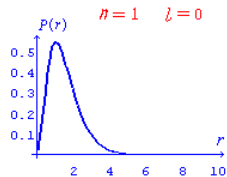
$$|\Theta_{lm}(\theta)|^2 |\Phi_m(\varphi)|^2 = |\Theta_{lm}(\theta)|^2 / 2\pi$$



从原点到曲面的距离代表 $|\Theta|^2/2\pi$

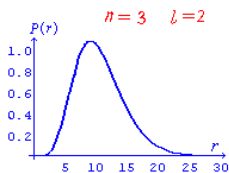
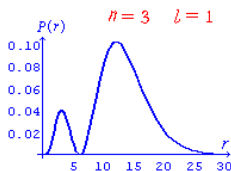
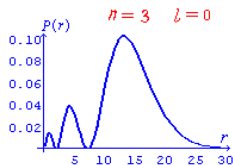
同一 l 的 θ^2 相加等于一个与 θ 无关的常数, 具有球对称性

□ r^2R^2 代表几率密度随 r 的分布



$n=1, l=0 \Leftrightarrow \text{Bohr} : a_0$

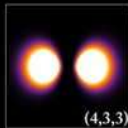
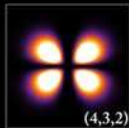
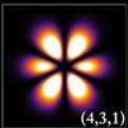
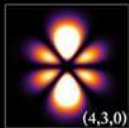
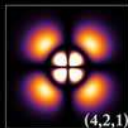
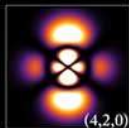
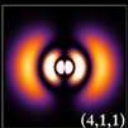
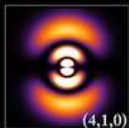
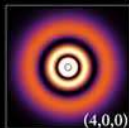
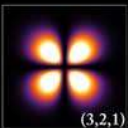
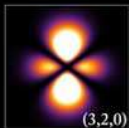
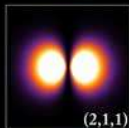
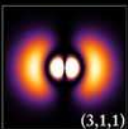
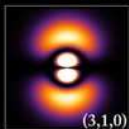
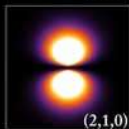
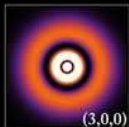
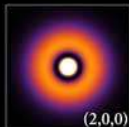
$l=n-1$ 态 $\Leftrightarrow \text{Bohr} : r_n = n^2 a_0$



Hydrogen Wave Function

Probability density plots.

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)}$$



计算核外电子到原子核的平均距离

$$\begin{aligned}\bar{r} &= \int \psi_{nlm}^* r \psi_{nlm} d^3 r \\ &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \int_0^\infty \psi_{nlm}^* r \psi_{nlm} r^2 \sin \theta dr \\ &= \int_0^{2\pi} \Phi_m^* \Phi_m d\varphi \int_0^\pi \Theta_{lm}^* \Theta_{lm} \sin \theta d\theta \int_0^\infty R_{nl}^* r R_{nl} r^2 dr \\ &= \int_0^\infty |r R_{nl}|^2 r dr \\ &= \frac{n^2 a_0}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\}\end{aligned}$$

原子波函数的宇称

空间反演 $(r, \theta, \varphi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \pi + \varphi)$

$$Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

l 奇数 奇宇称

l 偶数 偶宇称

量子数的物理解释

1、主量子数 n \rightarrow 单电子原子的能级

$$n = \frac{\sqrt{2m_e}}{2\hbar\sqrt{|E|}} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \Rightarrow E = -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}\right)^2 \frac{m_e c^2 Z^2}{2n^2} = -\alpha^2 \frac{m_e c^2 Z^2}{2n^2}$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}, \text{精细结构常数}$$

$E < 0$ 时, E 只能取分立值; n 给定, 原子的总能量就确定了, n 称为**主量子数**。

主量子数 $n = 1, 2, 3 \dots$

对于每一个 $n, l = 0, 1, 2 \dots n - 1$

对于每一个 $l, m = -l, -l + 1, \dots -1, 0, 1, \dots l - 1, l$

不同的状态可以具有相同的能量 -- 简并 能量简并

对于一个 n , 简并度为 $\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n \frac{2n - 1 + 1}{2} = n^2$

2、轨道角动量及量子数

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad \hat{L} = \hat{r} \times (-i\hbar\nabla)$$

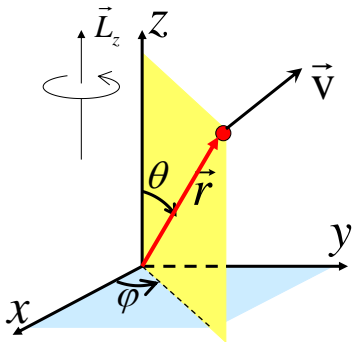
$$\hat{L}_x = i\hbar(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi})$$

$$\hat{L}_y = i\hbar(-\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi})$$

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

$$L^2 = \vec{L} \cdot \vec{L}$$

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



$$\nabla = \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial\theta} + \vec{e}_\varphi \frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi}$$

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

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

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

$$\hat{L}^2 Y_{lm} = l(l+1) \hbar^2 Y_{lm} = L^2 Y_{lm}$$

\hat{L}^2 只和 θ 、 φ 有关

$$\hat{L}^2 R(r)_{n,l} Y_{lm} = l(l+1) \hbar^2 R(r)_{n,l} Y_{lm}$$

$$\hat{L}^2 \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = l(l+1) \hbar^2 \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$$

ψ_{nlm} 是 \hat{L}^2 的本征函数

单电子原子的能量本征函数也是
轨道角动量平方算符的本征函数

$$\text{本征值: } L^2 = l(l+1)\hbar^2$$

$$\text{角动量: } L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad l = 0, 1, 2 \cdots n-1$$

量子态为 (n, l, m) 的单电子原子的轨道角动量只依赖于 l

l 称为轨道角动量量子数

3、磁量子数 m

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad \Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

$$\hat{L}_z \Phi_m = m\hbar \Phi_m = L_z \Phi_m$$

$\Phi_m(\varphi)$, $Y(\theta, \varphi)$ 和 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 都是 \hat{L}_z 的本征函数

本征值: $L_z = m\hbar$

对于给定的 l 量子数, $m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$

轨道角动量矢量在空间的某一特定方向, 如Z轴方向, 只可以有 $(2l+1)$ 个可能取值。**空间量子化**

在磁场中原子的能量就不再对**m简并**。因此量子数**m称作磁量子数**。

角动量的矢量模型

波函数 Ψ_{nlm} 是 L^2 、 L_z 的本征函数

原子处在能量本征态 Ψ_{nlm} 下，它的角动量大小和在Z轴的分量都有确定值

由于波函数 Ψ_{nlm} 不是 L_x 、 L_y 的本征函数

L_x 、 L_y 没有确定的数值 $\Rightarrow \vec{L}$ 没有确定的方向
 L_x 、 L_y 的平均值为零

波函数 Ψ_{nlm} 的角动量守恒

在量子力学中守恒 \Leftrightarrow 平均值不随时间变化

轨道角动量的三个分量不可能同时具有确定值，这样就无法用确定方向的矢量来表示角动量

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar, \quad L_z = m\hbar$$

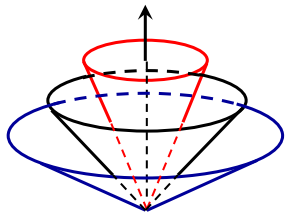
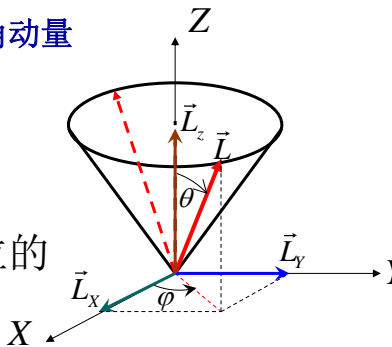
$$\cos\theta = m / \sqrt{l(l+1)}$$

\vec{L} 随机位于圆锥面上，任何方位的几率都相同

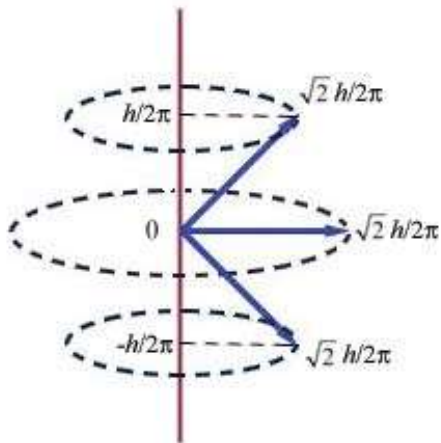
L_x 、 L_y 没有确定的数值

L_x 、 L_y 的平均值为零

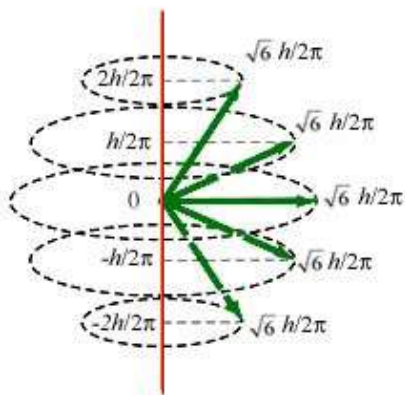
对于具有相同 l 量子数的角动量，它在 Z 轴的分量有 $2l+1$ 个不同 m



$l=1$



$l=2$



$\because \sqrt{l(l+1)} \neq m$ ($m_{\max} = l$) , \therefore 轨道角动量不能沿Z方向

◆ **主量子数** n $E_n \propto -\frac{Z^2}{n^2}$

一个 n , 可以有 n^2 个不同的波函数, 即 n^2 个不同的运动状态

◆ **轨道角动量及其量子数** $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$

◆ **轨道角动量的取向及其量子数** $L_z = m\hbar$

对于每一个 $n, l = 0, 1, 2 \cdots n-1$

对于每一个 $l, m = -l, -l+1, \cdots -1, 0, 1, \cdots l-1, l$

即对于每个角动量 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$

可以有 $2l+1$ 个不同的空间取向

$\therefore \sqrt{l(l+1)} \neq m, \therefore$ 轨道角动量不能沿 Z 方向

跃迁概率和选择定则

1、原子处在定态时不发射电磁波

玻尔理论无法在物理上给出处于定态的原子不发射电磁波。

↔ **M**电磁理论，作圆周运动的电子必定发射电磁波。

S → 定态时原子的**电荷密度（几率密度）**不随时间变化

一个**稳定的电荷分布体系**是不会发射电磁波的

2、原子跃迁和叠加态

吸收、自发辐射、受激辐射 $S \Rightarrow \nu = \frac{E_n - E_{n'}}{h}$

原子在跃迁的过程中处于叠加态:

$$\psi_i = u_i \exp(-i E_n t / \hbar)$$

$$\psi = C_i \psi_i(r, \theta, \varphi, t) + C_f \psi_f(r, \theta, \varphi, t)$$

$$\psi_f = u_f \exp(-i E_n t / \hbar)$$

跃迁开始

$$C_i = 1, C_f = 0 \Leftrightarrow \psi = \psi_i$$

相当于原子处于初态

跃迁结束

$$C_i = 0, C_f = 1 \Leftrightarrow \psi = \psi_f$$

相当于原子处于末态

原子在跃迁过程中

$$C_i \neq 0 \cap C_f \neq 0$$

叠加态（波函数）的几率密度:

$$\psi \psi^* = C_i C_i^* u_i u_i^* + C_f C_f^* u_f u_f^*$$

$$+ C_i^* C_f u_i^* u_f e^{i(E_n - E_{n'})t/\hbar} + C_i C_f^* u_i u_f^* e^{-i(E_n - E_{n'})t/\hbar}$$

$$p = e \langle \mathbf{r} \rangle$$

$$|E_n - E_{n'}| / \hbar = \omega$$

3、跃迁率、平均寿命与谱线宽度

一个振荡的电偶极子辐射的功率

$$P = \int |\bar{S}| R^2 d\Omega = \frac{2}{4\pi\epsilon_0} \frac{|\ddot{\mathbf{p}}|^2}{3c^3}$$

平均辐射功率

$$\bar{P} = \frac{\omega^4}{4\pi\epsilon_0} \frac{|p_0|^2}{3c^3}$$

量子化 \Rightarrow 以光量子辐射，所以跃迁率为

$$\lambda_{nn'} = \frac{\bar{P}}{\hbar\omega} = \frac{\omega^3}{4\pi\epsilon_0\hbar} \frac{|p_0|^2}{3c^3}$$

$$\mathbf{p} = e\langle \mathbf{r} \rangle = e \int \psi^* r \psi dV = p_0 \cos(\omega t)$$

跃迁率($\lambda_{nn'}$): 处在某能级上的原子在单位时间跃迁到另一个能级的几率

平均寿命

能级粒子数

$$dN_{nn'} = \lambda_{nn'} N_n dt \Leftrightarrow dN_{nn'} = -dN_n \quad N_n(t) = N_n(0) e^{-\lambda_{nn'} t}$$

平均寿命对应积分

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} t[-dN(t)]}{N_n(0)} = \frac{\int_0^{\infty} N(t) dt}{N_n(0)} = \frac{1}{\lambda_{nn'}}$$

初始态原子的
数目减少到
1/e所需时间

原子寿命与能级不确定度满足不确定关系

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

能级宽度: $\Gamma = \Delta E \geq \hbar / 2\tau = \hbar \lambda_{nn'} / 2$

4、跃迁的选择定则

电偶极矩不为零，原子才可能辐射或吸收

$$\lambda_{mn'} = \frac{\omega^3}{4\pi\epsilon_0\hbar} \frac{|p_0|^2}{3c^3}$$

$$p = e \int \psi^* r \psi dV = p_0 \cos(\omega t)$$

$$p_{if} = e \int u_i^* r u_f dV \neq 0$$

ψ 的空间对称性（宇称）取决于 l 是奇数还是偶数

$$p_{if} = e \int u_i^* r u_f dV \neq 0$$

r 是奇函数



初、末态的宇称

$[(-1)^l, (-1)^{l'}]$ 必相反

通过计算可以发现，当 $\Delta l = \pm 1$ ，对 θ 的积分才可能不为零

p_{if} 中对 φ 部分的积分为 $\int_0^{2\pi} d\varphi e^{-im_f\varphi} r e^{im_i\varphi}$

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m_i - m_f + 1)\varphi} + e^{i(m_i - m_f - 1)\varphi} d\varphi$$

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m_i - m_f + 1)\varphi} - e^{i(m_i - m_f - 1)\varphi} d\varphi$$

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m_i - m_f)\varphi} d\varphi$$

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

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

$$z = r \cos \theta$$

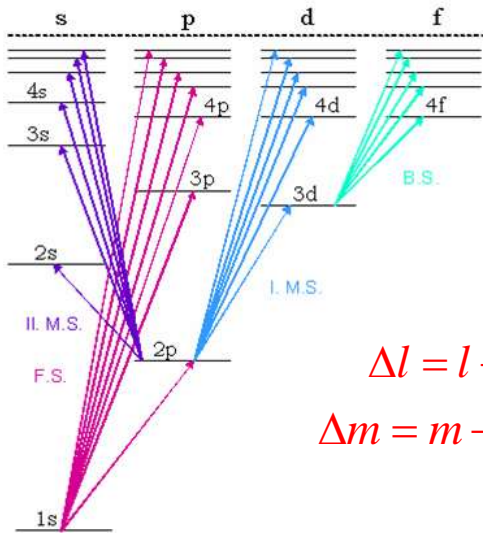
磁量子数选择定则：

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

电偶极矩的振幅不为零 \rightarrow 容许跃迁

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

$$\Delta m = m - m' = 0, \pm 1$$



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

$$\Delta m = m - m' = 0, \pm 1$$

按光谱学习惯： $l = 0, 1, 2, 3, 4, \Leftrightarrow s, p, d, f, g,$

电子自旋

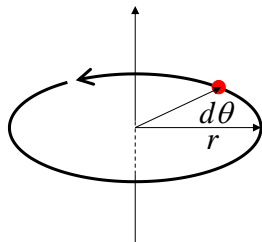
1. 轨道磁矩

电子作轨道运动时，相当于一个有电流流着的闭合电路，具有磁矩（轨道磁矩）

轨道磁矩： $\mu_l = iA$, A 回路面积

$i = e/\tau$, τ 电子通过闭合回路周期

$$\begin{aligned} A &= \oint \frac{1}{2} r \cdot r d\theta = \frac{1}{2} \int r^2 \omega dt \\ &= \frac{1}{2m_e} \int_0^\tau m_e r^2 \omega dt = \frac{L}{2m_e} \tau \end{aligned}$$



$$\mu_l = iA = \frac{e}{\tau} \frac{L}{2m_e} \tau = \frac{eL}{2m_e}$$

由于电子带负电，它的轨道磁距与轨道角动量方向相反

$$\bar{\mu}_l = -\frac{g_l e}{2m_e} \bar{L} \quad \mu_l = g_l \frac{e\hbar}{2m_e} \sqrt{l(l+1)}$$

g_l 称为轨道 g 因子， $g_l = 1$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 0.927 \times 10^{-23} (\text{J/T}) \text{ or } (\text{A} \cdot \text{m}^2) = 0.5788 \times 10^{-4} (\text{eV/T})$$

以原子磁矩的最小单元Bohr磁子 μ_B 表示:

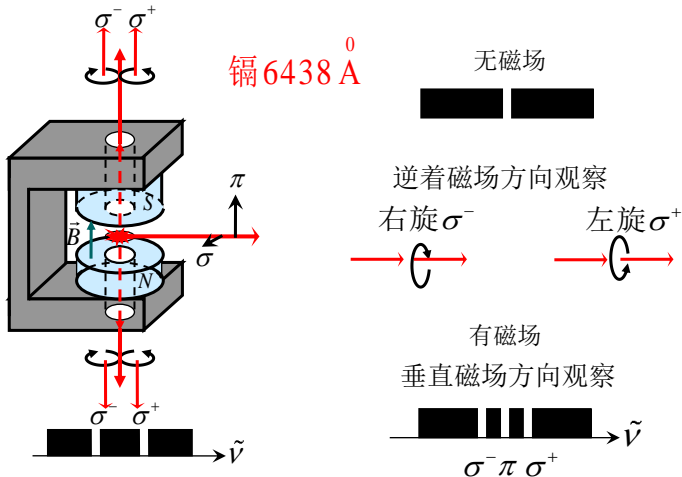
$$\bar{\mu}_l = -g_l \frac{\mu_B}{\hbar} \bar{L}$$

磁矩在Z方向的投影:

$$\mu_z = -\mu_l \cos \theta = -g_l m_l \mu_B$$

2. Zeeman效应 (1896年)

当光源放在外磁场中，其原子所发出的光谱线发生分裂，原来的一条谱线分裂为多条，且均为偏振光—塞曼效应



解释

磁场中能级的分裂：原来的两个能级 E_1 、 E_2 ，加上外磁场后，每一个能级都出现分裂

磁矩与外磁场作用产生的附加能量

$$\Delta E = -\mu_l \cdot \vec{B} = \frac{g_l \mu_B}{\hbar} \vec{L} \cdot \vec{B}$$

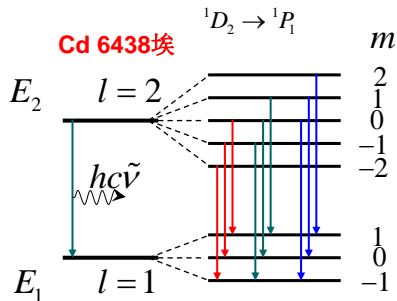
设磁场方向为 Z 轴方向： $\Delta E_{m_l} = m_l g_l \mu_B B$

一个具有角动量 \vec{L} 的原子态，若它的能量在没有外磁场时为 E_l ，在外磁场中它的能量就可能处在 $(2l+1)$ 子能级中的某一个上

$$E_{m_l} = E_l + \Delta E_{m_l}$$

$$E_1 \rightarrow E_1 + \Delta E_1 = E_1 + m_1 g_l \mu_B B$$

$$E_2 \rightarrow E_2 + \Delta E_2 = E_2 + m_2 g_l \mu_B B$$



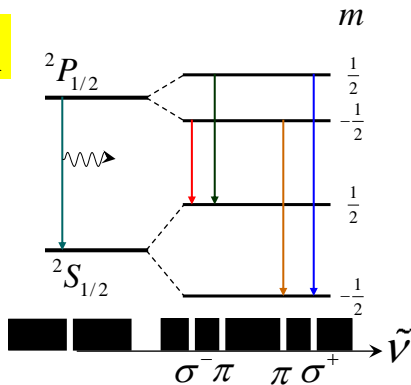
$$(E_2 + \Delta E_2) - (E_1 + \Delta E_1) = (E_2 + m_2 g_l \mu_B B) - (E_1 + m_1 g_l \mu_B B)$$

$$h(\nu' - \nu) = \Delta m \mu_B B$$

选择定则: $\Delta m = 0, \pm 1$

$$\Delta \nu = 0, \pm \mu_B B / h$$

$\text{Na}5896 \text{ \AA}$

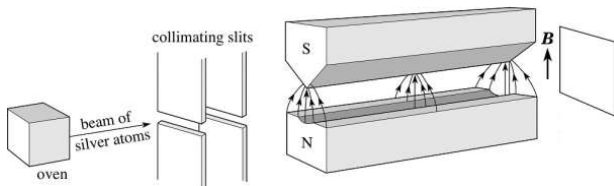


Zeeman最初发现的现象是：光谱线的分裂是等间隔（波数差相等）的，一条谱线分为三条谱线

谱线三分裂的情况称为“正常Zeeman效应”；否则称为“反常Zeeman效应”

3. Stern-Gerlach实验 (1921年)

证明原子的角动量的取向是空间量子化的



狭缝宽30微米

磁场强度约为0.1T

梯度为10T/cm

劈裂仅为200微米

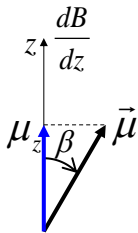
实验思路：

有磁矩的原子在外磁场中，受到力：

$$\vec{F} = \nabla(\vec{\mu} \cdot \vec{B})$$

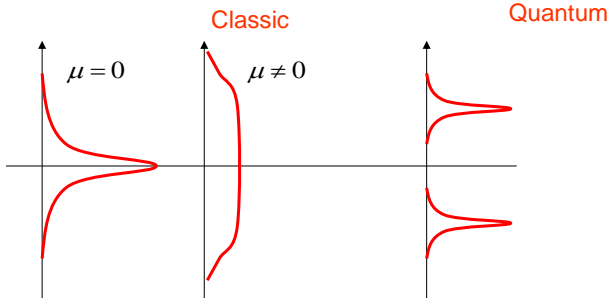
假设磁场方向为Z方向，不均匀磁场沿Z轴

$$\vec{F} = \nabla(\vec{\mu} \cdot \vec{B}) \Rightarrow F_z = \mu_z \frac{dB}{dz}$$



经过非均匀磁场后，Ag原子偏离原轨迹的横向位移为：

$$S = \frac{1}{2} a t^2 = \frac{1}{2} \frac{F_z}{m} \left(\frac{D}{v} \right)^2 = \frac{1}{2m} \frac{dB}{dz} \left(\frac{D}{v} \right)^2 \mu_z \propto -m_l g_l \mu_B \frac{dB}{dz}$$



预期结果:

$$S \propto -m_l g_l \mu_B \frac{dB}{dz}$$

轨道角动量量子数为 l 的原子束线, 在经过一个不均匀磁场区域后, 由于其磁矩的不同取向, 束线将分散成 $(2l+1)$ 个空间分布, $l \neq 0$, 应有奇数条斑纹; 如 $l=0$, 因 $|m_l| \leq l$ 不分裂

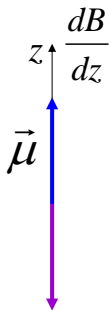
根据分裂的束线数目可以定出 l , 如已知磁场梯度, 测量横向位移可以推出磁矩的大小

实际结果:

处于基态的 A_g 原子, 出现两条斑纹, 氢原子也一样

处于基态的氢原子, $n = 1 \rightarrow l = 0 \rightarrow m_l = 0 \rightarrow$ 不分裂

原子中电子除了可以有轨道角动量还可能具有其它的角动量 \rightarrow 电子自旋



4. 电子的自旋

- ◆ Uhlenbeck & Goudsmit为了解释氢原子和碱金属原子光谱线的精细结构（双线）而引入
- ◆ 电子自旋假设：

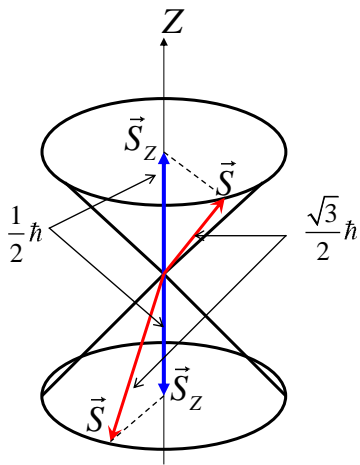
1、自旋角动量 $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$ $s = 1/2$ 自旋量子数

2、自旋角动量的Z分量 $S_z = m_s \hbar$ $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 自旋磁量子数

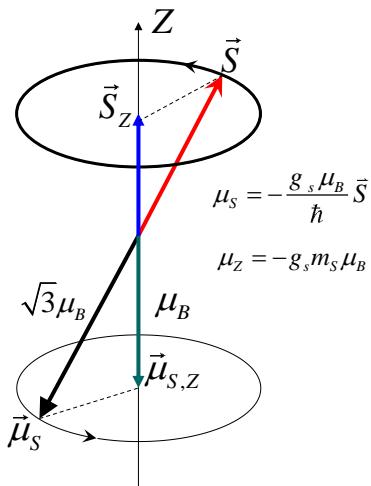
3、自旋磁矩 $\mu_S = -\frac{g_s \mu_B}{\hbar} \vec{S}$ 自旋g因子

4、自旋磁矩的Z分量 $\mu_Z = -g_s m_s \mu_B$

$$S \propto -m_s g_s \mu_B \frac{dB}{dz} \Rightarrow g_s = 2$$



电子的自旋角动量及其分量



电子的自旋角动量与磁矩

- ◆ 氢原子光谱线的双线结构
- ◆ 氢原子基态S-G实验两条斑纹

处于基态的氢原子

$n = 1 \rightarrow l = 0 \rightarrow m_l = 0 \rightarrow$ 不分裂； 分裂 \Rightarrow 自旋磁矩

Note: 自旋不是机械运动，是电子的一种自禀属性。

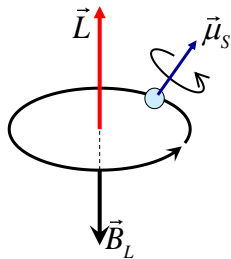
机械运动的角动量：

$$2m_e r_e^2 \omega / 5 = \sqrt{3} \hbar / 2 \xrightarrow{\text{假设电子半径 } 2.8 \times 10^{-15} \text{ m}} v = 10^{18} \text{ m/s}$$

1929年，狄拉克建立相对论量子力学并给出了
相对论波动方程

自旋的磁矩处于轨道运动的磁场中，两者间有
相互作用：自旋—轨道相互作用

自旋角动量不再守恒；轨道角动量也不守恒



5. 电子自旋与轨道运动的相互作用

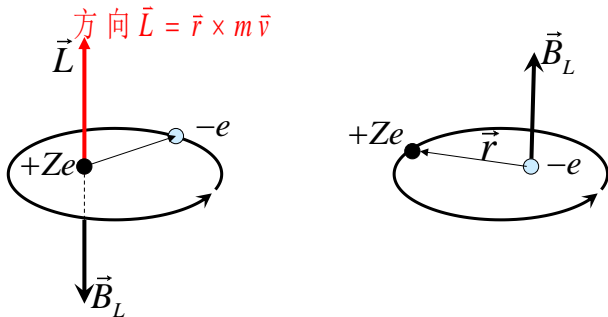
□ 电子自旋与能级的分裂

原子内部由于带电粒子的运动，会产生磁场即原子的内磁场。电子处在这内磁场中，其自旋磁矩与磁场要发生相互作用，具有自旋磁矩的电子处在由于轨道运动而产生的磁场中附加的能量为：

$$\Delta E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = -\mu_{sz} B \quad \Rightarrow \quad \text{能级的分裂}$$

自旋-轨道相互作用是磁相互作用，这种作用较弱，只使原子能级发生细微的改变，而产生精细结构

□ 电子在轨道运动中感受的内磁场（轨道运动的磁场）



✓ 电子绕核运动，等效于核绕电子运动

由Biot-Savart定律，可以计算由于轨道运动在电子所在处产生的磁场

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \oint \frac{Id\vec{l} \times \vec{r}}{r^3}$$

$$I d\vec{l} \times \vec{r} = \frac{Ze}{\tau} d\vec{l} \times \vec{r} = \frac{Ze}{2\pi r} v d\vec{l} \times \vec{r} = -\frac{Ze}{2\pi r} \vec{v} \times \vec{r} dl$$

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{I d\vec{l} \times \vec{r}}{r^3} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{Ze \vec{v} \times \vec{r}}{2\pi r^4} dl$$

$$= \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Ze \vec{r} \times m_e \vec{v}}{2\pi m_e r^4} \int dl = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Ze}{m_e r^3} \vec{r} \times m_e \vec{v}$$

$$= \frac{1}{m_e c^2} \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Ze}{r^3} \vec{L} = \frac{1}{m_e c^2} \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle Ze \vec{L}$$

相对于电子静止的坐标系中观察到的磁场

1926, *L. H. Thomas*, 相对于原子核静止的实验室坐标系中的磁感应强度 [*Nature* 117, 514 (1926)]。

$$\vec{B} = \frac{1}{2} \frac{1}{m_e c^2} \frac{Ze}{4\pi \epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \vec{L}$$

电子因其轨道运动而感受到一与轨道角动量成正比的磁场，且 B 与 L 同向

□ 自旋—轨道耦合能

具有自旋磁矩的电子, 在内磁场中具有势能, 使电子有一附加能量 ΔE

$$\begin{aligned}\Delta E_{ls} &= -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = \frac{g_s \mu_B}{\hbar} \vec{S} \cdot \frac{1}{2} \frac{1}{m_e c^2} \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \vec{L} \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2m_e^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \vec{S} \cdot \vec{L}\end{aligned}$$

电子的自旋量子数 $s=1/2$, 单电子 S 只能有两个取向。 $S \cdot L$ 可以有两个值, 对应能级分裂为两层结构。对于轨道角动量量子数 $l=0$ 的原子态 $\Delta E=0$, 能级不分裂。

□ 总角动量和原子磁矩

原子中的电子具有轨道角动量 \vec{L} 和自旋角动量 \vec{S} , 如不考虑自旋-轨道相互作用, 它们都是守恒的 \vec{L} 、 \vec{S} 的大小和 Z 轴分量都有确定实值

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2; L_z = m_l\hbar, (m_l = -l, -l+1, \dots, l)$$

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2; S_z = m_s\hbar, (s = \frac{1}{2}; m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

电子状态可由量子 (n, l, s, m_l, m_s) 数来表示

自旋-轨道相互作用的存在, 各自处在对方的磁场中, 使得 \vec{L} 、 \vec{S} 取向相关, 各自都不守恒了

自旋—轨道相互作用对各角动量的影响：

- ◆ 磁场中的磁矩，受到一个力矩的作用

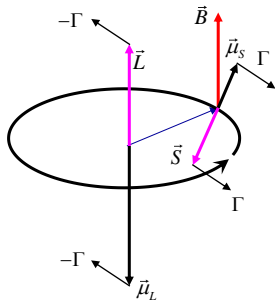
自旋磁矩在内磁场中受到的力矩 Γ

$$\Gamma = \vec{\mu}_s \times \vec{B}$$

$$\vec{B} = \frac{1}{2} \frac{1}{m_e c^2} \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \vec{L}$$

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{S} = -\frac{g_s \mu_B}{\hbar} \vec{S}$$

$$\Gamma = \vec{\mu}_s \times \vec{B} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2m_e^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \vec{S} \times \vec{L} = -\zeta(r) \vec{S} \times \vec{L}$$



角动量的改变等于力矩：

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \Gamma \quad \frac{d\vec{S}}{dt} = -\zeta(r)\vec{S} \times \vec{L}$$

由于 $\vec{S} \times \vec{L} \perp \vec{S}$ ，在 r 作用下 \vec{S} 的大小不变，只是方向发生变化，其变化与 \vec{L} 有关，这样 S_z 不再具有确定值

自旋-轨道相互作用是原子内部的作用力， r 的反作用力矩则作用在 \vec{L}

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = -\Gamma = \zeta(r)\vec{S} \times \vec{L} \quad \text{同理：}\vec{L}\text{变化与}\vec{S}\text{有关}$$

总之：由于自旋-轨道相互作用使 \vec{L} 和 \vec{S} 耦合起来，以至每个取向都与另一个相关

$$\Rightarrow \frac{d}{dt}(\vec{S} + \vec{L}) = 0, \quad \text{定义：}\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$$

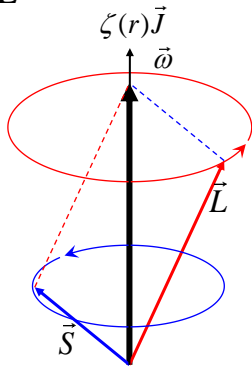
自旋-轨道相互作用是原子内部的作用力，所以原子在不受外力矩的情形下， \vec{J} 是一个守恒量

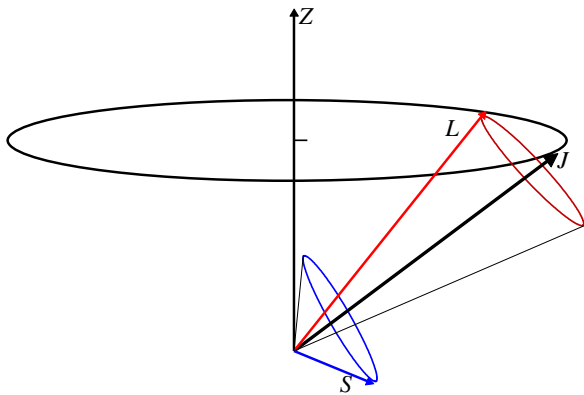
$$\frac{d\vec{S}}{dt} = -\zeta(r)\vec{S} \times \vec{L} = \zeta(r)\vec{L} \times \vec{S} = \zeta(r)(\vec{L} + \vec{S}) \times \vec{S} = \zeta(r)\vec{J} \times \vec{S}$$

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \zeta(r)\vec{S} \times \vec{L} = \zeta(r)(\vec{L} + \vec{S}) \times \vec{L} = \zeta(r)\vec{J} \times \vec{L}$$

$$\zeta(r)\vec{J} = \vec{\omega} \quad \frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{\omega} \times \vec{S} \quad \frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\omega} \times \vec{L}$$

\vec{L} , \vec{S} 绕 \vec{J} 以角速度 $\vec{\omega}$ 进动





考虑自旋-轨道相互作用，电子的轨道角动量和自旋角动量绕 J 的进动将使它们的分量 L_z 和 S_z 不再确定。

这样 m_l 和 m_s 不再是好量子数

总角动量 $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ 守恒, 其大小及其z分量有确定值

总角动量大小

$$J = \sqrt{j(j+1)}\hbar$$

j 总角动量量子数 $j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$

$$\because s = \frac{1}{2} \rightarrow j = l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2} \quad (l \neq 0)$$

总角动量z分量

$$J_z = m_j \hbar$$

m_j 总角动量磁量子数, $m_j = j, \dots, -j$

好量子数: j, n, l, s, m_j (n, l, s, j, m_j) 描述原子状态

多重态结构的原子态的符号表示

具有相同 n, l, s 的量子态如果不考虑 l, s 耦合是简并的

$$\text{简并度} \quad (2s + 1) * (2l + 1)$$

考虑 l, s 耦合，能级按照 j 的不同取值分裂

$$j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$$

$n^{2s+1} X_j$	$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 \dots$
	$X = S, P, D, F, G, H, J \dots$

多重数: $2s+1$, 一般对应能级的层数, 对于单电子原子

$2s+1=2$, 一般能级有双层

具有相同 n, l, s, j 的量子态在没有外场的情况下是简并的

简并度	$l > s, 2(l + s) + 1, 2(l + s - 1) + 1, \dots, 2(l - s) + 1$	$(2s + 1) * (2l + 1)$
	$l < s, 2(l + s) + 1, 2(l + s - 1) + 1, \dots, 2(s - l) + 1$	

例:

n	L	j	价电子状态符号	原子态符号
1	0	$\frac{1}{2}$	1s	$^2S_{1/2}$
2	0	$\frac{1}{2}$	2s	$^2S_{1/2}$
	1	$\frac{1}{2}$	2p	$^2P_{1/2}$
		$\frac{3}{2}$		$^2P_{3/2}$
3	0	$\frac{1}{2}$	3s	$^2S_{1/2}$
	1	$\frac{1}{2}$	3p	$^2P_{1/2}$
		$\frac{3}{2}$		$^2P_{3/2}$
		$\frac{3}{2}$		3d
	$\frac{5}{2}$	$^2D_{5/2}$		

电子自旋量子数是不变的数值1/2，多重数为2，

但S态是单层能级

原子的总磁矩

在研究外磁场和原子的相互作用时，原子的磁矩是一个重要的物理量

原子的总磁矩：轨道磁矩+自旋磁矩+原子核磁矩

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}; \mu_N = \frac{e\hbar}{2m_N} \quad \text{核磁子}$$

总磁矩：只需要考虑轨道磁矩和自旋磁矩

$$\mu_l = -g_l \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \quad \mu_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}$$

单电子原子的有效总磁矩

- ✓ 轨道和自旋磁矩的方向与角动量的方向相反
- ✓ 轨道和自旋角动量分别绕总角动量旋进，相应的磁矩也绕总角动量旋进

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s$$

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} \quad \vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{S} \quad \begin{matrix} -\frac{g_L \mu_B}{\hbar} \vec{L} \\ -\frac{g_s \mu_B}{\hbar} \vec{S} \end{matrix}$$

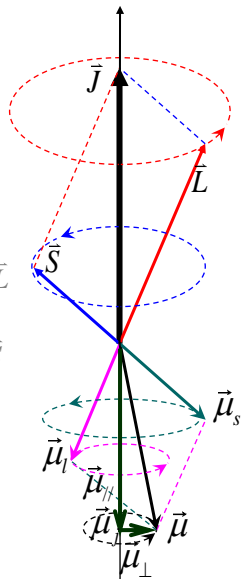
$\vec{\mu}$ 与 \vec{j} 不平行

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_\perp + \vec{\mu}_\parallel$$

$\vec{\mu}_\perp$ 对外的总效果等于0 $\vec{\mu}_j = \vec{\mu}_\parallel$

原子的有效总磁矩

在讨论弱磁场中的原子时，可用 $\vec{\mu}_j$ 代替原子的总磁矩



单电子原子的Landè因子

原子的有效总磁矩

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_j &= (\vec{\mu} \cdot \vec{J}) \frac{\vec{J}}{J^2} = (\vec{\mu}_l \cdot \vec{J} + \vec{\mu}_s \cdot \vec{J}) \frac{\vec{J}}{J^2} \\ &= \left(-g_l \frac{e}{2m_e} \vec{L} \cdot \vec{J} - g_s \frac{e}{2m_e} \vec{S} \cdot \vec{J}\right) \frac{\vec{J}}{J^2}\end{aligned}$$

为使磁矩与角动量间有统一的关系式, 引入Landè因子g

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_j &= -g_j \frac{e}{2m_e} \vec{J} = -g_j \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J} \\ g_j &= \frac{g_l \vec{L} \cdot \vec{J} + g_s \vec{S} \cdot \vec{J}}{J^2}\end{aligned}$$

$$g_j = \frac{g_l \vec{L} \cdot \vec{J} + g_s \vec{S} \cdot \vec{J}}{J^2}$$

$$\vec{L} \cdot \vec{J} = \frac{L^2 + J^2 - S^2}{2} \quad \vec{S} \cdot \vec{J} = \frac{S^2 + J^2 - L^2}{2}$$

$$g_j = \frac{L^2 + J^2 - S^2}{2J^2} + \frac{2S^2 + 2J^2 - 2L^2}{2J^2} = 1 + \frac{J^2 - L^2 + S^2}{2J^2}$$

$$J = \sqrt{j(j+1)}\hbar; L = \sqrt{l(l+1)}\hbar; S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}$$

$$s = 1/2, j = l + 1/2, \text{ or, } j = l - 1/2$$

再看Zeeman效应

当光源放在外磁场中，原子原来发出的的一条谱线分裂为多条

磁矩与外磁场作用产生的附加能量

$$\Delta E = -\mu_j \cdot \vec{B} = g_j \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J} \cdot \vec{B}$$

设磁场方向为Z轴方向：

$$\Delta E_{m_j} = m_j g_j \mu_B B$$

m_j 总角动量磁量子数， $m_j = j, \dots, -j$

一个具有总角动量 J 的原子态，在外磁场中它的能量就可能处在 $(2j+1)$ 子能级中的某一个上

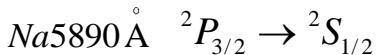
例： ${}^2P_{3/2}$ 在外磁场中能级分裂情况

$${}^2P_{3/2} \Rightarrow l = 1, j = \frac{3}{2}, s = \frac{1}{2}$$

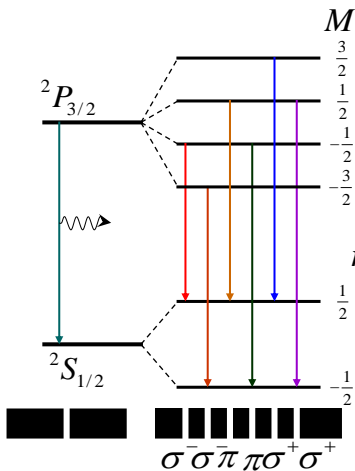
$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \Rightarrow g_j = \frac{4}{3}$$

$$j = \frac{3}{2} \Rightarrow m_j = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$$

$\Delta E_{m_j} = m_j g_j \mu_B B \Rightarrow$ 能级分裂成四层，间隔 = $\frac{4}{3} \mu_B B$



$2p_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$



m_{2j}	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$		
$m_{2j}g_{2j}$	$\frac{6}{3}$	$\frac{2}{3}$	$-\frac{2}{3}$	$-\frac{6}{3}$		
$m_{1j}g_{1j}$	1	1	-1	-1		
$m_{2j}g_{2j} - m_{1j}g_{1j}$	$-\frac{5}{3}$	$-\frac{3}{3}$	$-\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{3}{3}$	$\frac{5}{3}$
	σ^-	σ^-	π	π	σ^+	σ^+

$$\Delta E_{m_j} = m_j g_j \mu_B B$$

$$g_{1j} = 2$$

$$g_{2j} = \frac{4}{3}$$

6. 单电子原子能级及光谱的精细结构

- 自旋和轨道相互作用引起能级的精细结构。
- 原子能级的精细结构实际上是由相对论效应引起的，自旋是相对论量子力学的直接结果，自旋轨道相互作用只是相对论效应的一部分。
- 相对论效应通常很小，在非相对论薛定谔方程的能级结构基础上，作相对论效应修正来得到精细结构。

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}_{ls} + \hat{H}_m + \hat{H}_V)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad \hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V(\vec{r})$$
$$\hat{H}_{ls} = \frac{1}{2m_e^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} S \cdot L \quad \hat{H}_m = -\frac{\hat{P}^4}{8m_e^3c^2} \quad \hat{H}_V = \frac{\hbar^2}{8m_e^2c^2} \nabla^2 V(\vec{r})$$

狄拉克方程的非相对论近似

$$i\frac{\partial\psi(\mathbf{x},t)}{\partial t} = \left(\frac{1}{i}\boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla + \beta m\right)\psi(\mathbf{x},t)$$

通过微扰理论求解

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}_{ls} + \hat{H}_m + \hat{H}_V)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

$$\hat{H}_0\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

$$\langle \hat{H}_m \rangle = \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}) \hat{H}_m \psi(\vec{r}) \quad \langle \hat{H}_{ls} \rangle = \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}) \hat{H}_{ls} \psi(\vec{r}) \quad \langle \hat{H}_V \rangle = \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}) \hat{H}_V \psi(\vec{r})$$

库仑静电作用产生的能量（能级的主结构n）

Bohr能级 $\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\vec{r})$

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{RhcZ^2}{n^2} = -\alpha^2 \frac{m_e c^2 Z^2}{2n^2}$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad R = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3 c} = \frac{\alpha^2 m_e c}{2h}$$

相对论动能修正

$$\langle \hat{H}_m \rangle = \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}) \hat{H}_m \psi(\vec{r})$$

相对论的基本关系:

质能关系 $E = mc^2$

能量动量关系 $E^2 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2$

动能 $T = E - E_0 = E - m_0 c^2 = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2} - m_0 c^2$

$$= m_0 c^2 \left(\sqrt{1 + \frac{p^2}{m_0^2 c^2}} - 1 \right) = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m_0} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m_0^3 c^2} + \dots$$

$= T_0 + \Delta T$ T_0 : 非相对论动能 ΔT : 相对论动能修正

$$\Delta T \approx -\frac{1}{8} \frac{p^4}{m_0^3 c^2} = -\frac{1}{2m_0 c^2} \left(\frac{p^2}{2m_0} \right)^2 = -\frac{1}{2m_0 c^2} T_0^2$$

相对论动能修正

$$\begin{aligned}\Delta E_m &= \langle \Delta T \rangle \approx -\frac{1}{2m_e c^2} \langle T_0^2 \rangle = -\frac{1}{2m_e c^2} \langle (E_n - V)^2 \rangle \\ &= -\frac{1}{2m_e c^2} \langle E_n^2 - 2E_n V + V^2 \rangle\end{aligned}$$

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2n^2} \frac{Z}{a_0} \quad \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{n^2} \frac{Z}{a_0}$$

$$\langle V \rangle = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{n^2} \frac{Z}{a_0}$$

$$\langle V^2 \rangle = \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{(l+1/2)n^3} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^2$$

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

$$\langle E_n^2 - 2E_n V + V^2 \rangle = \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^2 \left[\left(\frac{1}{2n^2} \right)^2 - 2 \frac{1}{2n^2} \frac{1}{n^2} + \frac{1}{(l+1/2)n^3} \right]$$

$$= -\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^2 \left[\frac{3}{4n^4} - \frac{1}{(l+1/2)n^3} \right] = -\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^2 \frac{1}{n^4} \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2} \right]$$

$$\Delta E_m = -\frac{1}{2m_e c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 \frac{1}{n^4} \left[\frac{n}{l+1/2} - \frac{3}{4}\right]$$

$$= -\frac{Rh c \alpha^2 Z^4}{n^4} \left(\frac{n}{l+1/2} - \frac{3}{4}\right) = -E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2}\right)$$

$$R = \frac{\alpha^2 m_e c}{2h}$$

$$E_n = -\frac{hcR}{n^2} Z^2$$

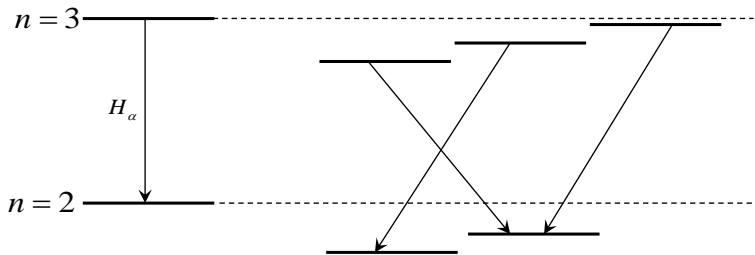
$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c}$$

$$0 \leq l \leq (n-1) \quad \Rightarrow \quad -\frac{Rh c \alpha^2 Z^4}{n^4} \frac{3}{4} \left(\frac{8n}{6n-3} - 1\right) < 0$$

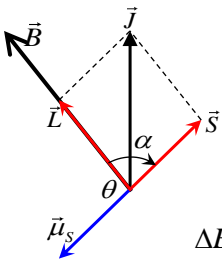
$l=0$

$l=1$

$l=2$



自旋—轨道相互作用对能级的修正 $\langle \hat{H}_{ls} \rangle = \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}) \hat{H}_{ls} \psi(\vec{r})$



$$\Delta E_{LS} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} \vec{S} \cdot \vec{L}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)} \quad J^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{S} \cdot \vec{L}$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{LS} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2m_e^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \frac{J^2 - L^2 - S^2}{2} \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2m_e^2 c^2} \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)} \frac{J^2 - L^2 - S^2}{2} \end{aligned}$$

$$= Rhc\alpha^2 Z^4 \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{n^3 l(l+1/2)(l+1)} = -E_n \alpha^2 \frac{Z^2}{n} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l+1/2)(l+1)} \quad l \neq 0$$

只要知道了各个量子数，即只要确定了原子的状态，便可以计算出自旋—轨道相互作用能

$$\Delta E_{LS} = \frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{2n^3 l(l+1/2)(l+1)} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

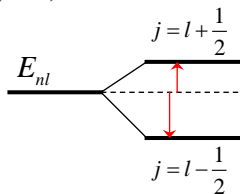
$$j(j+1) - l(l+1) - s(s+1) = (l \pm s)(l \pm s + 1) - l(l+1) - s(s+1)$$

$$\begin{aligned} & \stackrel{j=l+s}{=} (l+s)(l+s+1) - l(l+1) - s(s+1) \\ & = l^2 + 2ls + s^2 + l + s - l^2 - l - s^2 - s = 2ls = l \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \stackrel{j=l-s}{=} (l-s)(l-s+1) - l(l+1) - s(s+1) \\ & = l^2 - 2ls + s^2 + l - s - l^2 - l - s^2 - s = -2(l+1)s = -(l+1) \end{aligned}$$

$$j = l + \frac{1}{2} \quad \Delta E_{LS} = \frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{2n^3 (l+1/2)(l+1)} > 0$$

$$j = l - \frac{1}{2} \quad \Delta E_{LS} = -\frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{2n^3 l(l+1/2)} < 0$$



具有较大\$j\$值的能级高于较小\$j\$值的能级

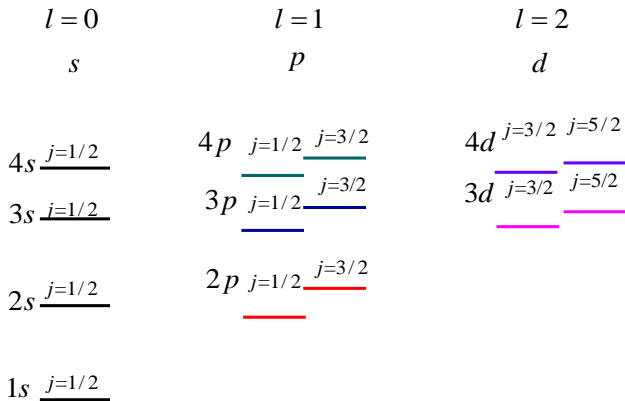
能级分裂间隔

$$\Delta E = \Delta E_{LSj=l+1/2} - \Delta E_{LSj=l-1/2} = \frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+1)}$$

量子数越大，
能级分裂越小

$$\text{if } :l=0 \rightarrow \begin{cases} \Delta E_{LS} = 0 \\ j = |l \pm s| = 1/2 \end{cases}$$

LS耦合，S能级不分裂



相对论势能修正 (达尔文修正)

哈密顿势能微扰项

$$\langle \hat{H}_V \rangle = \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}) \hat{H}_V \psi(\vec{r})$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{H}_V &= \frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \nabla^2 V(\vec{r}) \\ V(\vec{r}) &= -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \end{aligned} \right\} \hat{H}_V = \frac{Z\hbar^2 e^2}{8\epsilon_0 m_e^2 c^2} \delta(\vec{r}) \quad \nabla^2 \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\vec{r})$$

相对论势能修正

$$\Delta E_V = \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}) \hat{H}_V \psi(\vec{r}) = \frac{Z\hbar^2 e^2}{8\epsilon_0 m_e^2 c^2} |\Psi_{nlm}(0)|^2$$
$$|\Psi_{nlm}(0)|^2 = \begin{cases} 0 & l \neq 0 \\ \frac{1}{\pi} \left(\frac{\alpha m_e c^2 Z}{\hbar c n} \right)^3 & l = 0 \end{cases} \left. \right\} \Delta E_V = -\frac{\alpha^2 Z^2}{n} E_n \quad l = 0$$

相对论效应总修正

$$\Delta E = \Delta E_m + \Delta E_{ls} + \Delta E_V \quad + E_n$$

当 $l \neq 0$ 时, $\Delta E_V = 0$

$$\Delta E = \Delta E_m + \Delta E_{ls}$$

$$= -E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2} \right) - E_n \alpha^2 \frac{Z^2}{n} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l+1/2)(l+1)}$$

$$= E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left[\frac{n}{l+1/2} - \frac{3}{4} - n \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l+1/2)(l+1)} \right]$$

$$\stackrel{j=l+s}{=} E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left[\frac{n}{l+1/2} - \frac{3}{4} - n \frac{l}{2l(l+1/2)(l+1)} \right]$$

$$\stackrel{j=l+s}{=} E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left[\frac{n}{j} - \frac{3}{4} - \frac{n}{2j(l+1)} \right] = E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right)$$

$$\begin{aligned}
 &= E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left[\frac{n}{l+1/2} - \frac{3}{4} + n \frac{l+1}{2l(l+1/2)(l+1)} \right] \\
 &= E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left[\frac{n}{l+1/2} - \frac{3}{4} + \frac{n}{2l(l+1/2)} \right] \\
 &= E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left[\frac{n}{l} - \frac{3}{4} \right] = E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left[\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right]
 \end{aligned}$$

所以当 $l \neq 0$ 时总的能量修正为

$$\Delta E = \Delta E_m + \Delta E_{ls} = E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left[\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right] \quad l \neq 0, \Delta E_v = 0$$

当 $l = 0$ 时总的能量修正为

$$\begin{aligned}
 \Delta E = \Delta E_m + \Delta E_v &= E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{n}{l+1/2} - \frac{3}{4} \right) - E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n} & \Delta E_{ls} &= 0 \\
 &= E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(n - \frac{3}{4} \right) = E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right)
 \end{aligned}$$

相对论效应总修正

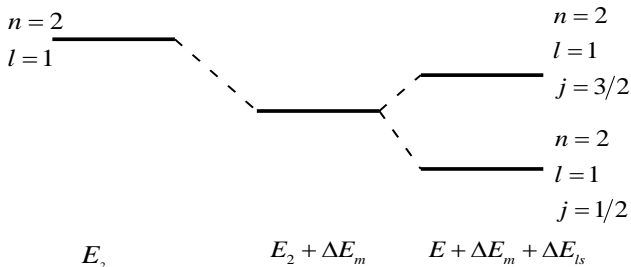
$$\Delta E = \Delta E_m + \Delta E_{ls} + \Delta E_v = E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left[\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right] < 0$$

虽然三个修正项分别都与 l 有关, 但总的修正 ΔE_{nj} 仅与 n, j 有关, 与 l 无关; 具有相同 j 但是 l 值不同的能级是简并的。

例1: $n=3 \rightarrow l=2, 1, 0 \rightarrow j=5/2, 3/2, 1/2 \Rightarrow$ 分裂成三条能级

$n=2 \rightarrow l=1, 0 \rightarrow j=3/2, 1/2 \Rightarrow$ 分裂成两条能级

例2: 氢原子 $2p$ 态能级的分裂



氢原子光谱的精细结构

能级的精细结构 $nlj \rightarrow n'l'j'$ 之间的跃迁形成了谱线的精细结构

单电子跃迁的选择定则

$$\Delta l = l - l' = \pm 1 \quad \Delta j = j - j' = 0, \pm 1$$

能级结构
跃迁选择定则 } 光谱线结构

例：赖曼系： $\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 2, 3, 4, \dots$

由 $n = 1 \Rightarrow l = 0, j = \frac{1}{2}$, 只有单层的S能级； $\Delta l = l - l' = \pm 1 \Rightarrow$ 只能从P能级跃迁到这个能级

$$n^2 P_{3/2, 1/2} \rightarrow 1^2 S_{1/2}$$

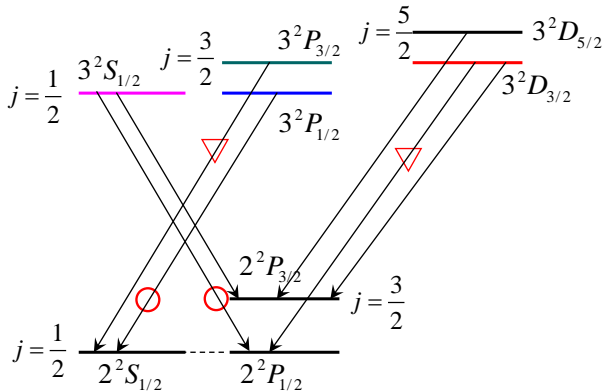
由 $np \rightarrow n's$ 跃迁所产生的谱线都是双线结构，谱线双线的间隔对应P能级双层的间隔

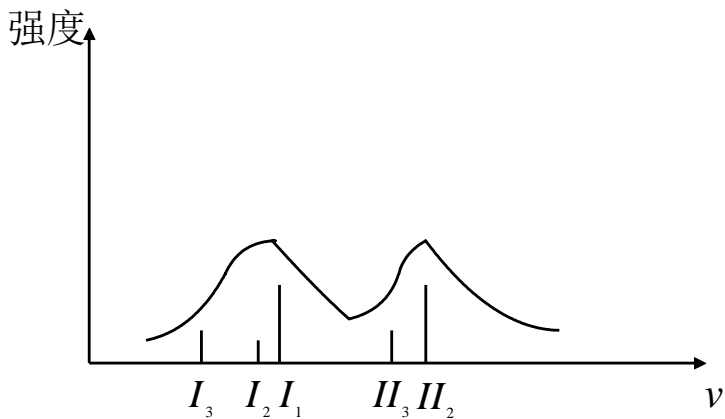
例：巴耳末系： $\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 3, 4, 5, \dots$

$n=2$ 有一个S能级, 一个双层的P能级; 两邻近 l 值的能级具有相同的 j 是简并的, 能够跃迁到这些能级的高能级只能是S, P, D三种

$\Delta l = \pm 1 \Rightarrow D, S \rightarrow 2P; P \rightarrow 2S$ $D_{5/2,3/2}, P_{3/2,1/2}, S_{1/2}$

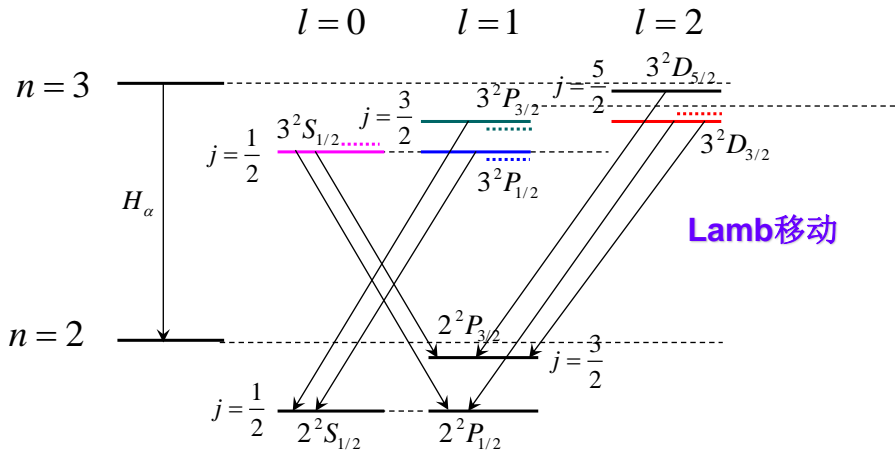
$\Delta j = 0, \pm 1 \Rightarrow D_{3/2} \rightarrow 2P_{3/2}; D_{5/2} \rightarrow 2P_{3/2}; D_{3/2} \rightarrow 2P_{1/2}$





由于这五个成分间隔很小，早年观察只能分辨为两条

实验表明： n, j 相同, l 不同的能级并不完全重合 \rightarrow 兰姆移动



1947年Lamb, Retherford用射频波谱学方法测得：
 $2S_{1/2}$ 确比 $2P_{1/2}$ 高 1058MHz 即 0.033cm^{-1} \rightarrow 兰姆移动

超精细结构

□ 原子核的自旋

□ 电四极矩

$$Q_{ij} = \int \rho(x)(3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) d^3 x$$

自旋量子数为0或者1/2的原子核，电四极矩为零，电子总角动量为0或1/2的原子，其核外电子在原子核处产生的电场梯度为零，这两种情况都不存在电四极矩引起的超精细结构相互作用

□ 同位素效应

同一元素的不同同位素

原子核的自旋

原子核自旋角动量 I 的大小是

$$I = \sqrt{i(i+1)}\hbar$$

为整数或半整数，是核的自旋量子数

核自旋角动量 I 在空间给定 Z 方向的投影为

$$I_z = m_i \hbar$$

核自旋量子数 $m_i = i, i-1, \dots, -i+1, -i$

实验结果表明，若原子质量数为偶数，其核自旋量子数 i 为整数；若原子质子数和质量数均为偶数，则其核自旋为零；若原子质量数为奇数，则其核自旋量子数 i 为半整数。

原子核的磁矩

原子核是一个带电的系统而且具有自旋，因此它应该具有磁矩。与原子核的自旋 I 相对应，核的磁矩为

$$\mu_I = g_I (e / 2m_p) I = g_I \mu_N I / \hbar$$

g_I 称为核的 g 因子， m_p 是质子的质量

由核自旋角动量 I 在空间给定 Z 方向的投影有 $2i+1$ 个值，所以原子核磁矩在给定方向的投影也有 $2i+1$ 个值：

$$\mu_{I_z} = g_I (e\hbar / 2m_p) m_i \quad m_i = i, i-1, \dots, -i$$

设电子运动产生的磁场为 B_e ，则核磁矩在磁场中的取向势能引起的附加能量为

$$\Delta E = -\mu_I \cdot B_e$$

磁场 B_e 与总角动量 J 成正比，故

$$\Delta E = -AI \cdot J \quad A \text{称为超精细结构常数}$$

原子体系的总角动量 F 为

$$F = I + J$$

原子总角动量子数 f 取值为
 $f = |i-j|, |i-j|+1, \dots, i+j-1, i+j$

跃迁选择定则

除了遵守一般跃迁选择定则

$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta j = 0, \pm 1$$

超精细结构能级间的跃迁需附加一个对总角量子数 F 的约束

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

氢原子基态的超精细结构

氢原子基态 $j=1/2, i=1/2, f=1$ 或 0 , 分裂为两个超精细结构能级, 基态间的跃迁频率为

$$\nu = 1420405751.7667 \pm 0.0009 \text{ Hz}$$

单价电子原子铯 (^{133}Cs) 的核自旋为 $7/2$, 基态的两个超精细能级 $f=4$ 和 3 的能量间隔比氢原子的超精细能级间隔约高10倍, 其跃迁频率为

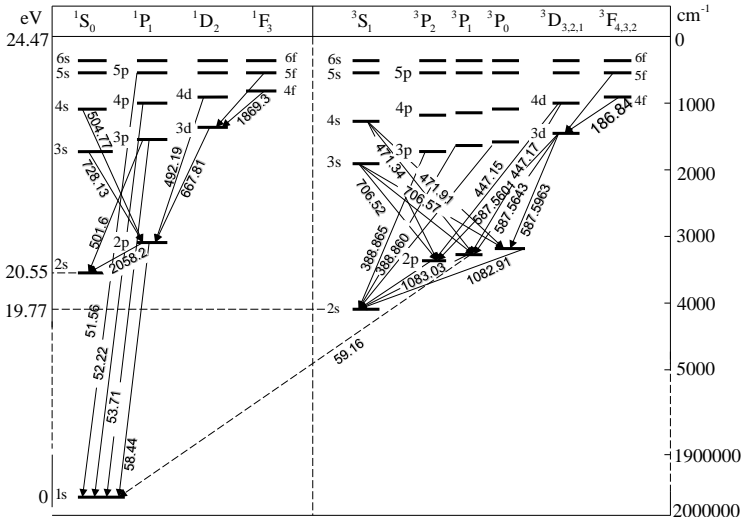
$$\nu = 9192631770 \text{ Hz}$$

1967年, 第13届国际计量大会正式决定用铯钟为频率标准把铯原子跃迁振荡9192631770次所经历的时间定义为1秒, 铯原子钟相应的时间精度为每天2ns或每140万年有1s的误差。

多电子原子

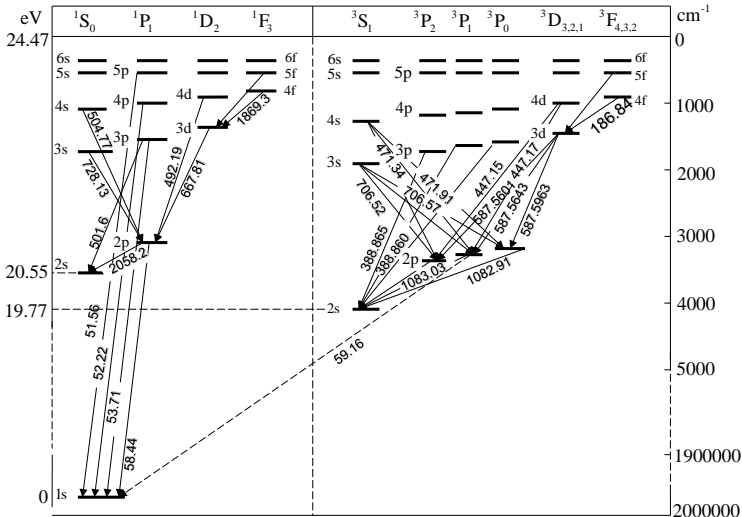
- 氦原子的光谱与能级
- Pauli 原理与Hund规则
- 多电子原子的原子态和能级(价电子的耦合)
- 原子的壳层结构

氦原子的能级特点



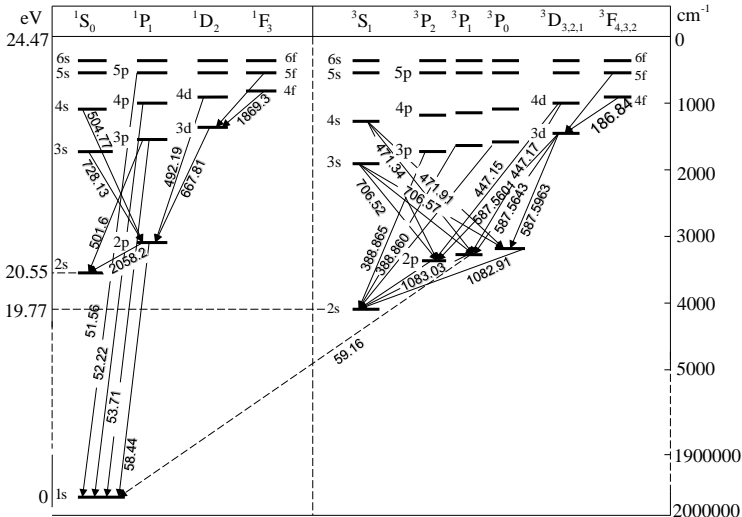
1. 两套能级。一套能级是单层的，而另一套有三层结构。与这两套能级相对应的原子多重态称作单重态和三重态。在实验观测的光谱中未发现存在三重态和单态之间的跃迁，这说明在两套能级间没有跃迁，只是由每套能级各自的跃迁产生了相应的两套光谱线系。

氦原子的能级特点



2. 基态和第一激发态之间的能量差很大，约为19.8eV，而且氦的电离能是所有元素中最大的，其值为24.58eV

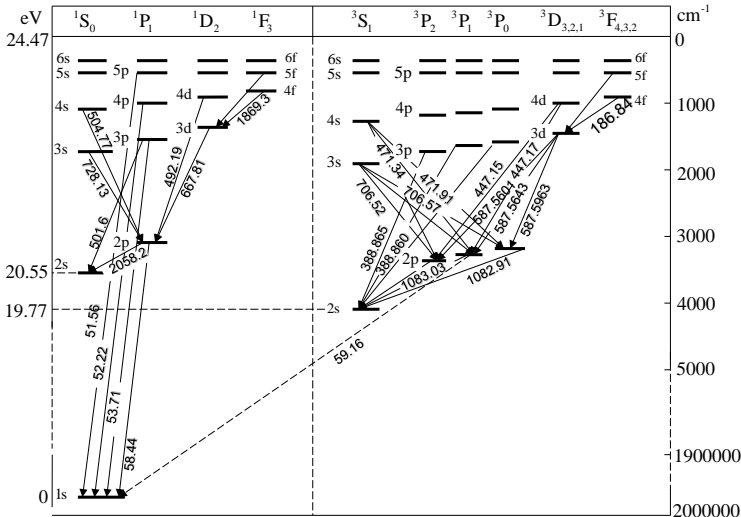
氦原子的能级特点



3. 三重态的能级总是低于相应的单态的能级。例如 2^1S_0 比 2^3S_1 高0.80eV

4. $n=1$ 的原子态不存在三重态

氦原子的能级特点



5. 2¹S₀ 和 2³S₁ 是亚稳态

如果氦原子被激发到这两个状态，则通过辐射跃迁到基态的几率是极小的，这两个能级的寿命很长

$$2^1S_0 \sim 19.5ms$$

电子间的相互作用

在只有一个电子的情况下，仅仅是电子与原子核或原子实之间的作用，多个电子的情况下，除了上述作用外，还有电子之间的相互作用

Hamilton方程

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

其中 $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$

这个方程无法用分离变量法求解，或者无法得到解析解

可以尝试用“微扰论”求解上述方程，即将核与电子间的相互作用看作是能量的主要部分，而将电子之间的相互作用看作是小量，则主要能量的方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E_0 \psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

微扰部分为

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}\right] \psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E_0 \psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

关于 E_0 的方程可以用分离变量法求解，每一个解与氢原子的解类似，氦的能量为

$$E_i = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2} \frac{Z^2}{n_i^2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2a_0} \frac{Z^2}{n_i^2} \quad E = \sum_i E_i$$

可得氦原子基态时总能量 E_0 为

$$E_0 = -\frac{2^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2a_0} \times 2 = -54.4\text{eV} \times 2 = -108.8\text{eV}$$

考虑两电子间的相互作用能

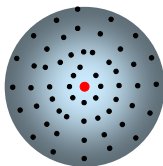
$$\text{基态} \quad \Delta E_1 = \left\langle \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right\rangle = \frac{5}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 2a_1} = 34.0\text{eV}$$

电离能为

$$-54.4\text{eV} - (-108.8\text{eV} + 34.0\text{eV}) = -54.4\text{eV} - (-74.4\text{eV}) = 20.4\text{eV}$$

实验值为24.58eV

球对称中心力场近似



- 认为原子中的电子是以核为中心呈球对称分布的
- 每一个电子所受到的其余电子的排斥作用，可以用这些电子所形成的球对称平均场代替对该电子的作用
- 每一个电子所受到的总作用，就等效于原子核的中心势场以及其余 $N-1$ 个电子的球对称平均势场对该电子的作用之和。

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m_e} + \left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + S(r_i) \right] + \left[\sum_{i \neq j}^N \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{i=1}^N S(r_i) \right] = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$$

$S(r_i)$: 其余 $N-1$ 个电子的球对称平均势场对第 i 个电子的作用势能

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m_e} + \left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + S(r_i) \right] = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m_e} + V(r_i) \right]$$

中心力场
 $V(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + S(r_i)$

$$\hat{H}_1 = \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{i=1}^N S(r_i)$$

剩余库仑相互作用, 非中心力场, 是个小量

Hamilton 方程为

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}_1)\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = (E_0 + E_1)\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

$$\hat{H}_0\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E_0\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

中心力场的Hamilton方程

中心力场中的Hamilton方程

$$\sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m_e} + V(r_i) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E_0 \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

各个电子的动能势能独立，可以采用分离变量法求解，得到

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + V(r_i) \right] \psi_i(\mathbf{r}_i) = E_{0i} \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad E_0 = \sum_{i=1}^N E_{0i}$$

$$\text{其中 } \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N)$$

再对每个电子的方程进行分离变量

$$\psi_i(\mathbf{r}_i) = R_i(r_i) \Theta_i(\theta_i) \Phi_i(\varphi_i) = R_i(r_i) Y_i(\theta_i, \varphi_i)$$

$$Y_i(\theta_i, \varphi_i) = \Theta_i(\theta_i) \Phi_i(\varphi_i)$$

由于是中心力场，势能与角度无关，所以角度部分的解与氢原子相同， $Y_i(\theta_i, \varphi_i)$ 仍是球谐函数

角动量的本征值不变

$$L_i = \sqrt{l_i(l_i + 1)} \hbar$$

$$L_{zi} = m_{l_i} \hbar$$

一般球对称中心力场的径向波函数

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

氢原子的径向波函数

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

具体函数形式上，径向波函数 $R(r)$ 与氢原子不同，但仍然由量子数 n, l 决定，即径向波函数可表示为 $R_{nl}(r)$

$\hat{H}_{0i}\psi_i = E_{i0}\psi_i$ 方程的解是一个径向函数与球谐函数的乘积

这样的波函数仍可以用量子数 n_i, l_i, m_i 等描述，能量由 n_i, l_i 决定，如果上述Hamilton方程的解可以解出，就是0级近似下的解 ψ_{i0}

通过该波函数可得能量修正 E_{i1}

$$E_i = E_{i0} + E_{i1} \qquad E = \sum_{i=1}^N E_i = \sum_{i=1}^N (E_{i0} + E_{i1})$$

这就是球对称中心力场的微扰处理方法

电子组态

每个电子所处的状态可以用四个量子数(n, l, m_l, m_s)描述

原子中各个电子的状态量子数 n, l 合起来就称作电子组态

对于He而言, 可以有 $1s1s, 1s2s, 1s2p, 2p3d$ ……等各种不同的组态。

原子总是尽可能处于能量较低的状态, 如基态, 此时两电子的组态为 $1s1s$ 。原子中两个电子都处在激发态的情形是很少发生的, 与光谱有关的激发态若没有特别指出, 一般是指原子中一个电子被激发的情形, 如 $1s2s, 1s2p, 1s3p$ ……

氢原子的激发态时的电子组态: $1snl$

价电子间的相互作用

除了前述静电相互作用之外由于两个电子各自都有轨道运动和自旋运动(分别表示为 l_1, l_2, s_1, s_2), 由于其中任何两种运动间都会引起磁相互作用, 则它们之间的相互作用共有以下几种:

1、两个电子自旋运动之间的相互作用

$$G_1(s_1, s_2)$$

2、两个电子轨道运动之间的相互作用

$$G_2(l_1, l_2)$$

3、同一个自旋—轨道运动之间的相互作用

$$G_3(l_1, s_1) \quad G_4(l_2, s_2)$$

4、一个电子的自旋运动和另一个电子的轨道运动之间的相互作用

$$G_5(l_1, s_2) \quad G_6(l_2, s_1)$$

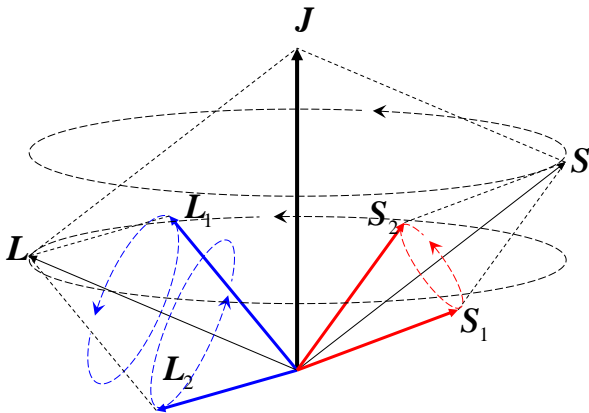
量子数表示

两个电子间的自旋—轨道相互作用弱得多, 可以忽略, 对于其余的相互作用, 可以分不同的情况进行处理, 采用耦合的方法处理

LS耦合

$$G_1(s_1, s_2), G_2(l_1, l_2) \gg G_3(l_1, s_1), G_4(l_2, s_2)$$

两个电子间的自旋作用较强，两个电子间的轨道作用也较强，则两个电子的自旋运动要合成为一个总的自旋运动，两个电子的轨道运动也要合成为一个总的轨道运动，总的自旋角动量与总的轨道角动量再合成为一个总的角动量



$$\begin{array}{lll}
 \mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 & S = \sqrt{s(s+1)}\hbar & s = s_1 + s_2, |s_1 - s_2| \\
 \mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 & L = \sqrt{l(l+1)}\hbar & l = l_1 + l_2, |l_1 - l_2|
 \end{array}$$

最后，L和S耦合得到原子的总角动量J

$$\mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{L}$$

总角动量值 $J = \sqrt{j(j+1)}\hbar$

量子数j的可能取值 $j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$

耦合后所形成的原子态

$$2s+1 \mathbf{X}_j$$

氢原子的电子组态	氢原子的原子态	能量/ 10^{-5}m^{-1}	单重态与三重态间的能量差/ 10^{-5}m^{-1}	氢原子的电子组态	氢原子的原子态	氢原子的能量/ 10^{-5}m^{-1}
1s4f	$^1\text{F}_3$	-6.8638	0.0006	4f	$^2\text{F}_{7/2}$	
	$^3\text{F}_{432}$	-6.8644			$^2\text{F}_{5/2}$	
1s4d	$^1\text{D}_2$	-6.870	0.002	4d	$^2\text{D}_{5/2}$	6.854
	$^3\text{D}_{321}$	-6.872			$^2\text{D}_{3/2}$	
1s4p	$^1\text{P}_1$	-6.824	0.276	4p	$^2\text{P}_{3/2}$	
	$^3\text{P}_{210}$	-7.100			$^2\text{P}_{1/2}$	
1s4s	$^1\text{S}_0$	-7.376	0.643	4s	$^2\text{S}_{1/2}$	
	$^3\text{S}_1$	-8.019				
1s3d	$^1\text{D}_2$	-12.212	0.003	3d	$^2\text{D}_{5/2}$	
	$^3\text{D}_{321}$	-12.215			$^2\text{D}_{3/2}$	
1s3p	$^1\text{P}_1$	-12.107	0.645	3p	$^2\text{P}_{3/2}$	-12.186
	$^3\text{P}_{210}$	-12.752			$^2\text{P}_{1/2}$	
1s3s	$^1\text{S}_0$	-13.452	1.628	3s	$^2\text{S}_{1/2}$	
	$^3\text{S}_1$	-15.080				
1s2p	$^1\text{P}_1$	-27.182	2.048	2p	$^2\text{P}_{3/2}$	
	$^3\text{P}_{210}$	-29.230			$^2\text{P}_{1/2}$	
1s2s	$^1\text{S}_0$	-32.039	6.422	2s	$^2\text{S}_{1/2}$	-27.419
	$^3\text{S}_1$	-38.461				
1s ²	$^1\text{S}_0$	-198.311		1s	$^2\text{S}_{1/2}$	-109.678
	$^3\text{S}_1$	不存在				

例1：电子组态2p3d所形成的原子态

$$n_1 = 2, l_1 = 1, s_1 = 1/2 \quad n_2 = 3, l_2 = 2, s_2 = 1/2$$

LS耦合 $s = s_1 + s_2, s_1 - s_2 | = 1, 0 \quad l = l_1 + l_2, |l_1 - l_2| = 3, 2, 1$

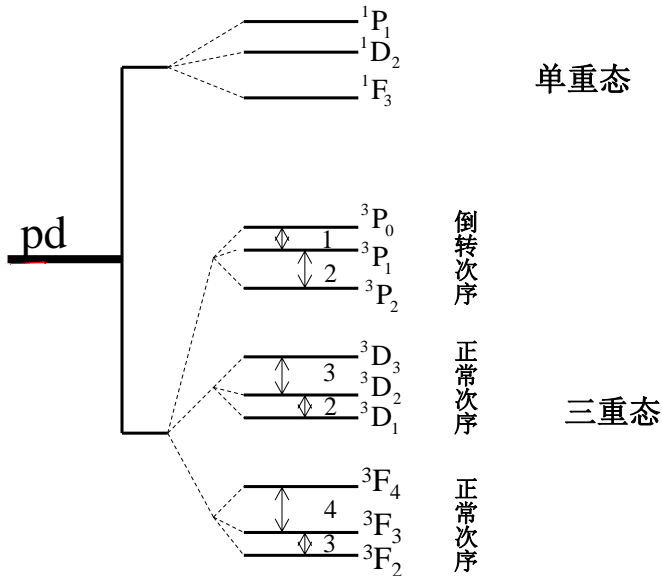
共有12种原子组态，即运动状态，可以列表表示为

$\begin{matrix} j \\ l \end{matrix} \backslash s$	$s=0$	$s=1$
$l=1$	1	2, 1, 0
$l=2$	2	3, 2, 1
$l=3$	3	4, 3, 2

	$s=0$	$s=1$
$l=1$	1P_1	$^3P_{210}$
$l=2$	1D_2	$^3D_{321}$
$l=3$	1F_3	$^3F_{432}$

单重态 三重态

耦合所形成的能级



洪特 (Hund) 规则 (1925年)

□ 从同一电子组态所形成的能级中

- (1) s 大的能级位置较低；
- (2) s 相同的能级中， l 大的能级位置较低

□ 对于 l 和 s 相同的能级， j 不同，能级位置也不同。

如果 j 大的能级位置较高，称作**正常次序**

如果 j 大的能级位置较低，称作**倒转次序**

1927年洪特又提出了附加规则

对于同一支壳层的同科电子，如果电子数不足或等于满支壳层电子数的一半，总角动量子数 j 越小能级越低，称为正常次序；如果电子数超过满支壳层电子数的一半，总角动量子数 j 越大能级越低，称为倒转次序。

Landè间隔定则

在LS耦合下，自旋-轨道相互作用所引起的附加能量为

$$U_{so} = \xi(L, S) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} \xi(L, S) (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)$$

所引起的能级移动为

$$\Delta E_J = \frac{\hbar^2}{2} \xi(L, S) [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

相邻能级间隔

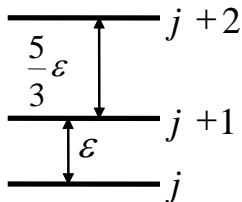
$$\Delta E_{J+1} - \Delta E_J = \frac{\hbar^2}{2} \xi(L, S) [(j+2)(j+1) - j(j+1)] = \hbar^2 \xi(L, S) (j+1)$$

在多重态中，一对相邻的能级之间的间隔与有关的两个 j 之中较大的那个值成正比

例：某原子的一个多重态有三个能级，相邻间隔之比 3:5。各能级对应的量子数 s, l, j ?

$$E_{j+1} - E_j = \hbar^2 \xi(L, S)(j+1) \Rightarrow$$

$$(j+2)/(j+1) = 5/3 \Rightarrow j = \frac{1}{2}$$



三个能级的 j 值分别为: $1/2, 3/2, 5/2$

$$j = (l + s) \dots |l - s| \Rightarrow |l - s| = 1/2, l + s = 5/2$$

$$\text{if } : s > l \rightarrow s = 3/2, l = 1$$

$$\text{if } : l > s \rightarrow l = \cancel{3/2}, s = 1$$

Pauli不相容原理

全同粒子

- 1、所有电子都有相同的质量、电荷、大小以及自旋，这是电子的内禀属性；内禀属性完全相同的粒子，称作**全同粒子**。
- 2、如果将任何**全同粒子**相互交换，则原子（系统）的状态不发生任何变化，这种特性被称作**全同性原理**

关于全同粒子的交换对称性

两全同粒子体系，坐标记为 q_1, q_2 ，波函数记为 $\Psi(q_1, q_2)$ 。交换电子之后的波函数为 $\Psi(q_2, q_1)$ 。交换后，体系的状态不变，则有

$$\hat{P}_{12}\Psi(q_1, q_2) = \Psi(q_2, q_1) = \lambda\Psi(q_1, q_2)$$
$$\lambda^2 = 1$$

$$\Psi(q_1, q_2) = \Psi(q_2, q_1) \quad \text{交换对称性波函数}$$

$$\Psi(q_1, q_2) = -\Psi(q_2, q_1) \quad \text{交换反对称性波函数}$$

全同粒子系统的交换对称性给波函数一个很强的限制，要求波函数必定具有交换对称性或交换反对称性

如果两个全同粒子是独立的，不考虑它们之间的相互作用，则可以用分离变量法得出每一个粒子的波函数 $\Psi_\alpha(q_1)$ 、 $\Psi_\beta(q_2)$ ，而系统的总波函数是二者的乘积。

交换前后的波函数为 $\Psi_I = \Psi_\alpha(q_1)\Psi_\beta(q_2)$ ， $\Psi_{II} = \Psi_\alpha(q_2)\Psi_\beta(q_1)$

Ψ_I 和 Ψ_{II} 不一定满足交换对称性，但下述线性组合一定满足对称性或反对称性

$$\Psi_S(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_\alpha(q_1)\Psi_\beta(q_2) + \Psi_\alpha(q_2)\Psi_\beta(q_1)]$$

$$\Psi_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_\alpha(q_1)\Psi_\beta(q_2) - \Psi_\alpha(q_2)\Psi_\beta(q_1)]$$

两电子体系的自旋波函数?

$$\sigma_+(1)\sigma_-(2) \quad \sigma_+(1)\sigma_+(2) \quad \sigma_-(1)\sigma_-(2) \quad \sigma_-(1)\sigma_+(2)$$

$$S = S_1 + S_2, S_1 - S_2 \\ = 1, 0$$

$$S=1 \left\{ \begin{array}{l} \chi_{11} = \sigma_+(1)\sigma_+(2) \\ \chi_{1-1} = \sigma_-(1)\sigma_-(2) \end{array} \right.$$

$2S+1=3$

$$\chi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma_+(1)\sigma_-(2) + \sigma_-(1)\sigma_+(2)]$$

$$S=0 \quad \chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma_+(1)\sigma_-(2) - \sigma_-(1)\sigma_+(2)]$$

电子的自旋算符

$$\hat{s} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}$$

$$\sigma_+ = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

两个电子总自旋算符的平方

$$\hat{S}^2 = (\hat{s}_1 + \hat{s}_2)^2 = \hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + 2\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2$$

$$\sigma_- = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$= 2 \cdot \frac{3}{4} \hbar^2 + \frac{\hbar^2}{2} (\hat{\sigma}_{1x} \hat{\sigma}_{2x} + \hat{\sigma}_{1y} \hat{\sigma}_{2y} + \hat{\sigma}_{1z} \hat{\sigma}_{2z})$$

$$\text{其中 } \hat{\sigma}_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \hat{\sigma}_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \quad \hat{\sigma}_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

于是

$$\chi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma_+(1)\sigma_-(2) + \sigma_-(1)\sigma_+(2)] \quad \Rightarrow \quad \hat{S}^2 \chi_{10} = 2\hbar^2 \chi_{10}$$

$$\chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma_+(1)\sigma_-(2) - \sigma_-(1)\sigma_+(2)] \quad \Rightarrow \quad \hat{S}^2 \chi_{00} = 0 \chi_{10}$$

自旋量子数为半整数的粒子， $1/2, 3/2, \dots$ 具有交换反对称性

自旋量子数为整数的粒子， $1, 2, 3, \dots$ 具有交换对称性

电子($s=1/2$)具有交换反对称性；费米子
光子($s=1$)具有交换对称性；玻色子

$$\psi = \psi(r_1, r_2) \chi$$

$$\psi = \psi_A(r_1, r_2) \begin{cases} \chi_{11} \\ \chi_{10} \\ \chi_{1-1} \end{cases} \quad \psi = \psi_s(r_1, r_2) \chi_{00}$$

$s=1$, 由于自旋对称，空间波函数反对称，两个电子相互靠近的概率小，因此能量低，相应的， $s=0$ 的能量则高。

Pauli不相容原理

Pauli原理：同一个量子态中最多只能容纳一个电子，即任何两个电子都不可能处在相同的量子态

在多电子原子中，每一个电子，描述其状态的量子数有 n, l, m_l, s, m_s ，共5个量子数。所有电子的 $s=1/2$ ，因此原子中任意两个电子都不可能具有完全相同的四个量子数 (n, l, m_l, m_s)

Pauli原理：也可表达为多电子系统的波函数一定是反对称的。

$$\psi = \psi_A(r_1, r_2) \begin{cases} \chi_{11} \\ \chi_{10} \\ \chi_{1-1} \end{cases} \quad \psi = \psi_s(r_1, r_2) \chi_{00}$$

Pauli原理是适用于费米子系统的普遍规则

氦在基态时的电子组态 $1s1s$,按照 LS 耦合,好象可以构成 1S_0 和 3S_1 两个原子态,但实验从来没有观察到电子组态中 3S_1 态。

在氦的基态中,两个 $1s$ 电子的 n , l 和 m_l 都相同,根据泡利不相容原理:

$$\cancel{\psi = \psi_A(r_1, r_2) \begin{cases} \chi_{11} \\ \chi_{10} \\ \chi_{1-1} \end{cases}} \quad \psi = \psi_s(r_1, r_2) \chi_{00}$$

因此自旋总角动量的量子数 S 只能是0,不能等于1,所以 $1s1s$ 的电子组态只能形成 1S_0 态而不能有 3S_1 态

原子可能的状态

原子的状态由所有电子的状态决定，每一个电子，描述其状态的量子数有 n, l, m_l, m_s ，共四个量子数

- 对一个 n ， l 可取 n 个值，每一个 l ，代表一个电子轨道
- 对一个 l ， m_l 可取 $2l+1$ 个值，表示每一个轨道有 $2l+1$ 个取向
- 每一个电子的自旋方向 m_s 可以取两个值，表示每一个电子的自旋取向有两个。

每一个轨道上，即每一个 l_i ，电子的状态数为 $Y_i = 2(2l_i + 1)$

电子组态 $n_1l_1n_2l_2n_3l_3 \cdots n_kl_k$ 包含了 $\prod_{i=1}^k 2(2l_i + 1)$ 种不同的状态

等效电子的原子态

1. n, l 相同的电子称作等效电子, 或同科电子
2. 等效电子形成原子态时, 必须考虑Pauli原理的限制

等效电子的量子数 m_l, m_s 不能全部相同, 比非等效电子所形成的原子态要少得多

例1: np^2 组成的原子态。列表统计

		m_{l_2}					
		1	1	0	0	-1	-1
m_{l_1}	$m_{s_1} m_{s_2}$	1/2	-1/2	1/2	-1/2	1/2	-1/2
		1	1/2	$(1^+, 1^+)$	$(1^+, 1^-)$	$(1^+, 0^+)$	$(1^+, 0^-)$
1	-1/2	$(1^-, 1^+)$	$(1^-, 1^-)$	$(1^-, 0^+)$	$(1^-, 0^-)$	$(1^-, -1^+)$	$(1^-, -1^-)$
0	1/2	$(0^+, 1^+)$	$(0^+, 1^-)$	$(0^+, 0^+)$	$(0^+, 0^-)$	$(0^+, -1^+)$	$(0^+, -1^-)$
0	-1/2	$(0^-, 1^+)$	$(0^-, 1^-)$	$(0^-, 0^+)$	$(0^-, 0^-)$	$(0^-, -1^+)$	$(0^-, -1^-)$
-1	1/2	$(-1^+, 1^+)$	$(-1^+, 1^-)$	$(-1^+, 0^+)$	$(-1^+, 0^-)$	$(-1^+, -1^+)$	$(-1^+, -1^-)$
-1	-1/2	$(-1^-, 1^+)$	$(-1^-, 1^-)$	$(-1^-, 0^+)$	$(-1^-, 0^-)$	$(-1^-, -1^+)$	$(-1^-, -1^-)$

两个同科p电子 np^2 , 如果不考虑Pauli不相容原理, 按LS耦合形成原子态?

$$l_1 = l_2 = 1 \quad l = 2, 1, 0 \quad s_1 = s_2 = 1/2 \quad s = 1, 0$$

$$s = 0, j = 2, 1, 0 \quad s = 1, j = (3, 2, 1), (2, 1, 0), (1)$$

	$s=0$	$s=1$
$l=0$	1S_0	3S_1
$l=1$	1P_1	$^3P_{2,1,0}$
$l=2$	1D_2	$^3D_{3,2,1}$

共10种原子多重态

		m_{l_2}					
		1	1	0	0	-1	-1
m_{l_1}	$m_{s_1} m_{s_2}$	m_{s_2}					
		1/2	-1/2	1/2	-1/2	1/2	-1/2
1	1/2	$(1^+, 1^+)$	$(1^+, 1^-)$	$(1^+, 0^+)$	$(1^+, 0^-)$	$(1^+, -1^+)$	$(1^+, -1^-)$
1	-1/2	$(1^-, 1^+)$	$(1^-, 1^-)$	$(1^-, 0^+)$	$(1^-, 0^-)$	$(1^-, -1^+)$	$(1^-, -1^-)$
0	1/2	$(0^+, 1^+)$	$(0^+, 1^-)$	$(0^+, 0^+)$	$(0^+, 0^-)$	$(0^+, -1^+)$	$(0^+, -1^-)$
0	-1/2	$(0^-, 1^+)$	$(0^-, 1^-)$	$(0^-, 0^+)$	$(0^-, 0^-)$	$(0^-, -1^+)$	$(0^-, -1^-)$
-1	1/2	$(-1^+, 1^+)$	$(-1^+, 1^-)$	$(-1^+, 0^+)$	$(-1^+, 0^-)$	$(-1^+, -1^+)$	$(-1^+, -1^-)$
-1	-1/2	$(-1^-, 1^+)$	$(-1^-, 1^-)$	$(-1^-, 0^+)$	$(-1^-, 0^-)$	$(-1^-, -1^+)$	$(-1^-, -1^-)$

1S_0

$^3P_{2,1,0}$

1D_2

符合Pauli原理的原子态共有 $(6 \times 6 - 6) \div 2 = 15$ 个

黄褐色线标出的原子状态

$$\left. \begin{array}{l} m_S = 0, 0, 0, 0, 0 \quad s = 0 \\ m_L = 2, 1, 0, -1, -2 \quad l = 2 \end{array} \right\} {}^1D_2$$

绿色线标出的原子状态

$$\left. \begin{array}{l} m_S = 1, 1, 1; 0, 0, 0; -1, -1, -1 \quad s = 1 \\ m_L = 1, 0, -1; 1, 0, -1; 1, 0, -1 \quad l = 1 \end{array} \right\} {}^3P_{2,1,0}$$

蓝线标出的原子状态

$$\left. \begin{array}{l} m_S = 0 \quad s = 0 \\ m_L = 0 \quad l = 0 \end{array} \right\} {}^1S_0$$

三项，五能级

根据泡利不相容原理

$$\psi = \psi_A(r_1, r_2) \begin{cases} \chi_{11} \\ \chi_{10} \\ \chi_{1-1} \end{cases} \quad \psi = \psi_s(r_1, r_2) \chi_{00}$$

空间波函数9个，对称的空间波函数有6个，反对称的空间波函数有3个

$m_{l_1} \backslash m_{l_2}$	1	0	-1
1	(1,1)	(1,0)	(1,-1)
0	(0,1)	(0,0)	(0,-1)
-1	(-1,1)	(-1,0)	(-1,-1)

自旋波函数4个

允许的状态：3*3+6*1=15

同科电子原子态的简单规则

两个同科电子，可能形成的原子态为L+S=偶数的状态

例： nd^2 组成的原子态

$$\begin{array}{l} l_1 = l_2 = 2 \\ s_1 = s_2 = 1/2 \end{array} \quad LS \text{耦合} \quad \begin{array}{l} l = 4, 3, 2, 1, 0 \\ s = 1, 0 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} l = 4, s = 0 & {}^1G_4 \\ l = 2, s = 0 & {}^1D_2 \\ l = 0, s = 0 & {}^1S_0 \end{array} \quad \begin{array}{l} l = 3, s = 1 \\ l = 1, s = 1 \end{array} \quad \begin{array}{l} {}^3F_{4,3,2} \\ {}^3P_{2,1,0} \end{array}$$

对一个确定的轨道 l ，如果所有可能的电子状态都占据了电子，则总的轨道角动量及自旋角动量都为0，即 $l=0$ ， $s=0$ ，因此

$$m_l = \sum_{i=1}^Y m_{li} = 0, m_s = \sum_{i=1}^Y m_{si} = 0 \quad Y=2(2l+1)$$

考虑电子组态 $(nl)^\nu$ 和 $(nl)^{Y-\nu}$ ，它们可能的状态数 $C_Y^\nu = C_Y^{Y-\nu}$ 。两者的组合可以成对出现，使得总磁量子数包括自旋和轨道为零

$$(m_l)_\nu + (m_l)_{Y-\nu} = (m_l)_Y = 0$$

$l=1, Y=6, C_6^4 = C_6^2$, 故两个电子和四个电子的组合数目相同，并且

$$(m_l)_\nu = -(m_l)_{Y-\nu} \quad (m_s)_\nu = -(m_s)_{Y-\nu}$$

即 ν 个电子组态和 $Y-\nu$ 个电子组态的磁量子数总是相反的，故

$$(l)_\nu = (l)_{Y-\nu} \quad (s)_\nu = (s)_{Y-\nu}$$

对于由 ν 个等效电子的电子组态 $(nl)^\nu$ 可组成的原子态与 $(nl)^{Y-\nu}$ 可组成的态相同。

例：设氟原子某一激发态电子组态为 $2p^4 3s$ ，求它在LS耦合下可能的原子态

先考虑 $2p^4$ 的耦合，它与 $2p^2$ 的耦合情况完全一样，其对应的多重态为 $^3P, ^1D, ^1S$ ，另一个电子 $3s$ 电子的 $l_3 = 0, s_3 = 1/2$ 。

3P 与 $3s$ 的耦合

$$\begin{array}{l} l' = 1, l_3 = 0 \rightarrow l = 1 \\ s' = 1, s_3 = 1/2 \rightarrow s = 3/2, 1/2 \end{array} \Rightarrow \begin{array}{l} ^4P_{5/2, 3/2, 1/2}, \\ ^2P_{3/2, 1/2} \end{array}$$

1D 与 $3s$ 的耦合

$$\begin{array}{l} l' = 2, l_3 = 0 \rightarrow l = 2 \\ s' = 0, s_3 = 1/2 \rightarrow s = 1/2 \end{array} \Rightarrow ^2D_{5/2, 3/2}$$

1S 与 $3s$ 的耦合

$$\begin{array}{l} l' = 0, l_3 = 0 \rightarrow l = 0 \\ s' = 0, s_3 = 1/2 \rightarrow s = 1/2 \end{array} \Rightarrow ^2S_{1/2}$$

jj耦合

$$G_3(l_1, s_1), G_4(l_2, s_2) \gg G_1(s_1, s_2), G_2(l_1, l_2)$$

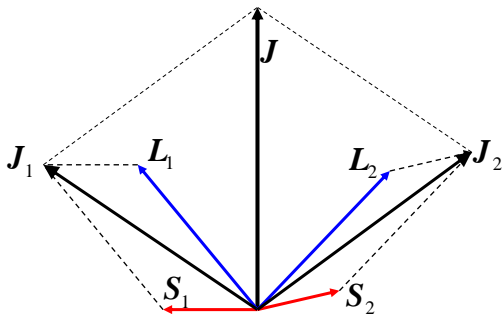
每一个电子的自旋—轨道作用较强,每一个电子的自旋角动量与轨道角动量合成为各自电子的总角动量,两个电子的总角动量合成原子的总角动量

$$L_1 + S_1 = J_1$$

$$L_2 + S_2 = J_2$$

$$J_1 + J_2 = J$$

$$j_1 = l_1 + s, |l_1 - s| \quad j_2 = l_2 + s, |l_2 - s| \quad j = j_1 + j_2, \dots |j_1 - j_2|$$



例：分析3p4d电子组态jj耦合产生的原子态

$$l_1 = 1 \quad s_1 = 1/2 \quad j_1 = l_1 + s, l_1 - s = 1/2, 3/2$$

$$l_2 = 2 \quad s_2 = 1/2 \quad j_2 = l_2 + s, l_2 - s = 3/2, 5/2$$

jj耦合所形成的原子态的表达方式

$$j_1 = 3/2 \quad j_2 = 5/2 \quad \Rightarrow \quad j = 4, 3, 2, 1 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{3}{2}, \frac{5}{2}\right)_{4,3,2,1}$$

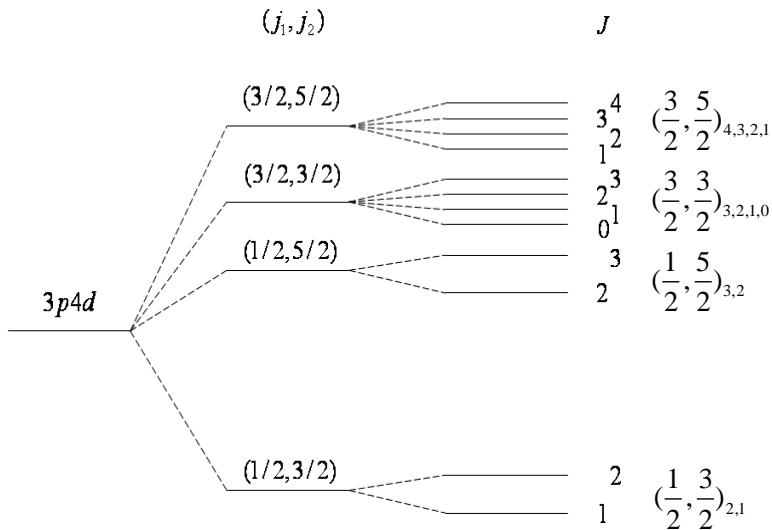
$$j_1 = 3/2 \quad j_2 = 3/2 \quad \Rightarrow \quad j = 3, 2, 1, 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_{3,2,1,0}$$

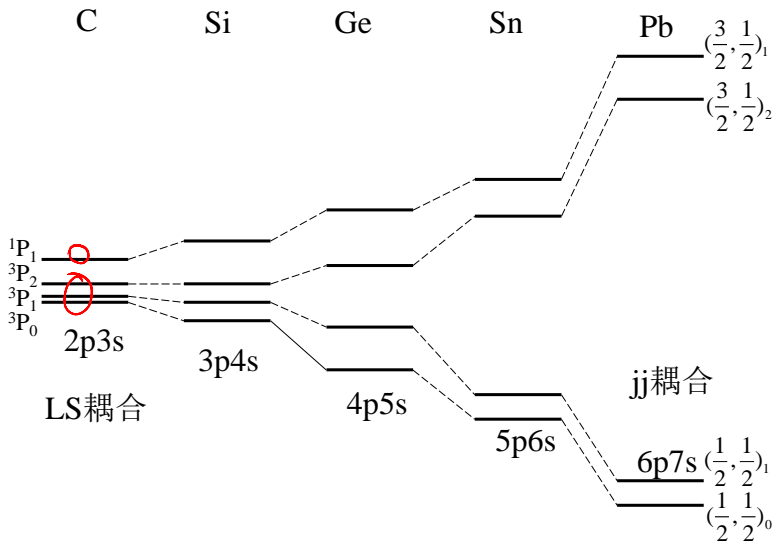
$$j_1 = 1/2 \quad j_2 = 5/2 \quad \Rightarrow \quad j = 3, 2 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{5}{2}\right)_{3,2}$$

$$j_1 = 1/2 \quad j_2 = 3/2 \quad \Rightarrow \quad j = 2, 1 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right)_{2,1}$$

同样是12种原子态，与LS耦合得到的状态数目一样，但状态不同

jj 耦合的原子态能级

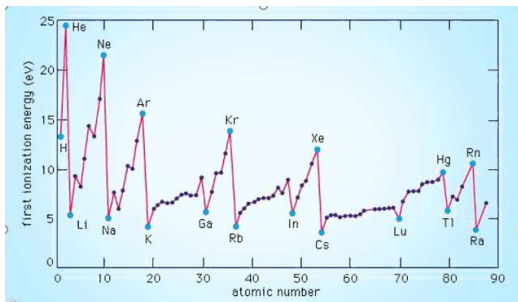




碳族元素的激发态 $np(n+1)s$

元素的周期律

元素的物理、化学性质随着原子序数的变化呈现出周期性的规律



电离能随原子序数的变化，原子体积，压缩系数等也表现出周期性。

在1925年泡利不相容原理提出后，对元素性质的周期性才有了明确的认识：
元素周期性是原子结构周期性的表现。

原子的壳层结构

1. 壳层：主量子数 n 相同的电子到原子核的距离差别不大，组成壳层

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$$
$$K, L, M, N, O, P, \dots$$

2. 支壳层：角动量量子数 l 相同的电子构成支壳层

每一支壳层中，可以有 $(2l+1)$ 个取向

每一取向上，可以有2个自旋方向相反的电子

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

3. 各壳层可容纳的最大电子数

对一个 n ， l 有 n 个可能的取值

每一个 l ，包含了 $Y=2(2l+1)$ 种不同的状态

每一个支壳层上，电子的状态数为 $Y=2(2l+1)$

对于一个 n , 总的状态数为

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

4. 电子壳层的能量次序

能量最低原则

2	8	18	32	50	...	n增加	
2	8	8	18	18	32	...	元素周期表

能级交错！！

电子能量

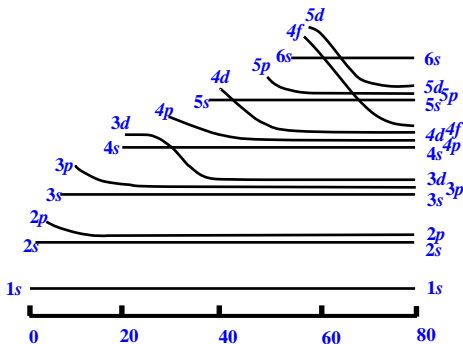
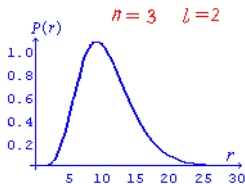
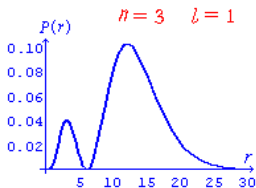
$$E_n = -\frac{1}{2}\alpha^2 m_e c^2 \frac{Z^{*2}}{n^2}$$

Z^* 是原子核的有效电荷

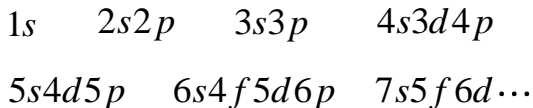
能量间隔随着 n 增大变小

同一壳层(n 相同)的电子, 能量随 l 增大而增大(因为 Z^* 减小)

n 较大时, l 小的支壳层的能级会和($n-1$)壳层中的 l 大的支壳层发生能级交错!

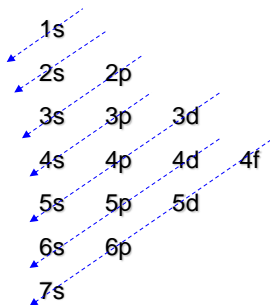


5. 电子壳层的填充



2 8 8 18 18 32 ... 元素周期表

经验规律：支壳层能量随它的量子数 $(n+l)$ 值的增大而增大；当 $(n+l)$ 值相同时， n 较大的能级较高(个别情况例外)



6. 价电子电子组态

闭合支壳层的角动量为零

闭合主壳层的角动量也必然为零

在考虑原子的角动量时，只要考虑**未闭合支壳层中电子的角动量**就可以了

价电子!

基态碱金属原子的价电子组态是 $1s$ ，其基态时的角动量 $l=0$ ， $s=1/2$ ， $j=1/2$ ，所以原子态的光谱符号为： $^2S_{1/2}$

洪特 (Hund) 规则 (1925年)

□ 从同一电子组态所形成的能级中

(1) s 大的能级位置较低；

(2) s 相同的能级中， l 大的能级位置较低

□ 对于 l 和 s 相同的能级， j 不同，能级位置也不同。

如果 j 大的能级位置较高，称作**正常次序**

如果 j 大的能级位置较低，称作**倒转次序**

1927年洪特又提出了附加规则

对于同一支壳层的同科电子，如果电子数不足或等于满支壳层电子数的一半，总角动量子数 j 越小能级越低，称为正常次序；如果电子数超过满支壳层电子数的一半，总角动量子数 j 越大能级越低，称为倒转次序。

外磁场中原子能级的分裂

多电子原子的有效总磁矩的表达式

形式上与单电子一样

$$\mu_J = -g_J \frac{e}{2m} \vec{J} = -g_J \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J} \quad \mu_Z = \mu_{J_z} = -gm_j \mu_B$$

LS耦合的Landè因子

$$g_{LS} = 1 + \frac{J^2 - L^2 + S^2}{2J^2}$$

$$J^2 = \hbar^2 j(j+1) \quad L^2 = \hbar^2 l(l+1) \quad S^2 = \hbar^2 s(s+1)$$

根据耦合之后所形成的原子态，可以得到g因子的数值

如果 $s=0$ $j=l$ $g_{LS} = 1 + \frac{L^2 - L^2}{2L^2} = 1$ 轨道g因子

如果 $l=0$ $j=s$ $g_{LS} = 1 + \frac{S^2 + S^2}{2S^2} = 2$ 自旋g因子

外磁场中原子能级的分裂

在外磁场中附加的势能

$$\Delta E = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B} = g \frac{e}{2m} \vec{J} \cdot \vec{B}$$

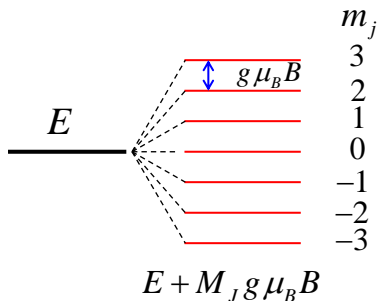
假设磁场沿Z方向

$$\Delta E = m_j g \mu_B B$$

总角动量在磁
场方向的分量

$$J_Z = m_j \hbar$$

$$m_j = -j, -j+1, \dots, j$$



顺磁共振

具有磁矩的原子在外磁场中出现能级分裂，能级分裂形成的间距

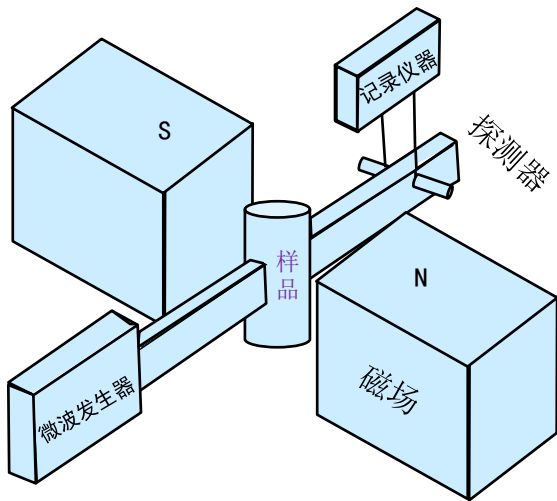
$$\Delta E = m_j g \mu_B B \Rightarrow g \mu_B B \propto \mu_B B$$

能级的裂距与磁场成正比，一般B在0.1T~1T，该能级差与微波光子能量相匹配

$$h\nu = g \mu_B B$$

顺磁共振：如果电磁波的频率与该能级差匹配，能量被吸收，出现共振。

- 可以测量原子的g因子，通常采用固定微波频率，改变磁场强度的方式测量
- 电子顺磁共振（EPR）或电子自旋共振（ESR）



顺磁共振装置示意图

Stern-Gerlach实验的解释

经过非均匀磁场后，Ag原子偏离原轨迹的位移为

$$S = \frac{1}{2M_{Ag}} \frac{dB}{dz} \left(\frac{L}{v}\right)^2 \mu_Z$$

$$\mu_Z = \mu_{J_z} = -gm_j\mu_B$$

$$S = -\frac{1}{2M_{Ag}} \frac{dB}{dz} \left(\frac{L}{v}\right)^2 m_j g \mu_B$$

Ag基态为 $^2S_{1/2}$

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

$$m_j = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$$

分为两束

辐射跃迁的选择定则

单电子跃迁的选择定则

$$\Delta l = \pm 1; \quad \Delta j = 0, \pm 1 \quad \Delta m_j = 0, \pm 1$$

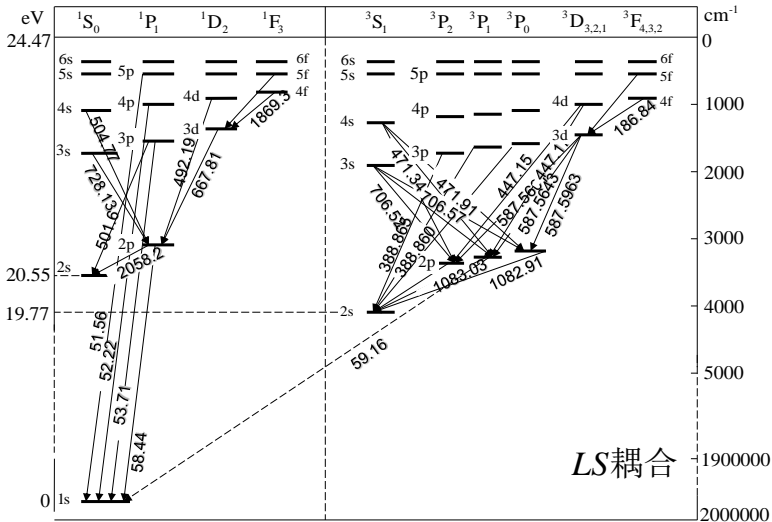
多电子跃迁的选择定则

$$LS \text{ 耦合 } \begin{cases} \Delta s = 0 & \Delta(\sum_i l_i) = \pm 1 \\ \Delta l = \pm 1, 0 \\ \Delta j = \pm 1, 0 (0 \rightarrow 0 \text{ 除外}) \\ \Delta m_j = \pm 1, 0 \end{cases}$$

$$jj \text{ 耦合 } \begin{cases} \Delta j_{\text{跃}} = 0, \pm 1 (\text{跃迁电子}) \\ \Delta j = \pm 1, 0 (0 \rightarrow 0 \text{ 除外}) \\ \Delta m_j = \pm 1, 0 \end{cases}$$

$$\Delta(\sum_i l_i) = \pm 1$$

氦原子光谱



LS耦合

氦原子的能级与跃迁

卢瑟福散射公式

实验中，探测器对散射粒子所张的立体角是常数

$$\frac{dn}{d\Omega} \sin^4 \frac{\theta}{2} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 Nnt \left(\frac{Ze^2}{mv_0^2} \right)^2$$

关于小角散射的问题

$$\theta \rightarrow 0, d\sigma \rightarrow \infty \quad \times$$

氢原子光谱

1896年，氢原子的Rydberg公式

$$\tilde{\nu} \equiv \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \begin{array}{l} m = 1, 2, 3, \dots \\ n - m = 1, 2, 3, \dots \end{array}$$

$$R_H = 1.0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

玻尔氢原子理论

玻尔模型 (1913年)

1. 定态 (stationary state) 假设

电子只能在一系列分立的轨道上绕核运动，且不辐射电磁波，能量稳定。电子轨道和能量分立（能级）。

2. 跃迁 (transition) 假设

原子在不同定态之间跃迁，吸收或发射能量。

频率规则

$$h\nu = E_n - E_m$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_n - E_m}{hc}$$

3. 角动量量子化假设

电子定态轨道角动量满足量子化条件：

$$m_e r_n v_n = n\hbar$$

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

轨道半径

$$r_n = n^2 a_0 \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.53 \text{ \AA}$$

氢原子的定态能量

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = -\frac{1}{2n^2} m_e \alpha^2 c^2$$

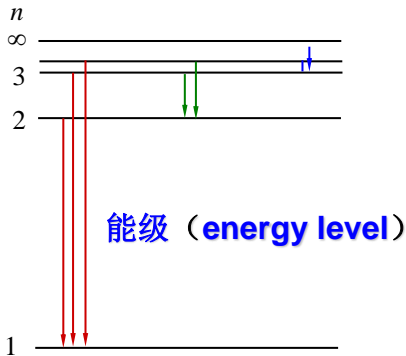
$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$n = 1 \quad E_1 \approx -13.6 \text{ eV} \quad r_1 = a_0$$

能量最低: 基态 (ground state)

$$n \geq 2 \quad \text{激发态 (excited state)}$$

一般用能级图表示原子量子化的能量值。在能级图上用一条横线一个能级



基态的能量为-13.6eV，所以将一个基态电子电离至少需要13.6eV的能量（电离能）

一个自由电子与原子核结合为一个基态氢原子时，至少释放13.6eV的能量（氢原子的结合能）

Rydberg常数

$$R_M = R_\infty \frac{1}{1 + m_e / M}$$

弗兰克—赫兹实验

原子内部能量量子化证据

除了光谱学方法之外，可否用其它方法证明原子中分立能级的存在？

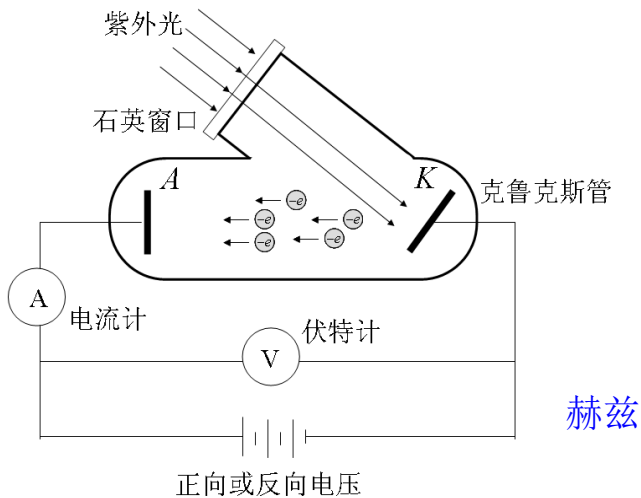
➤ 基本思想

利用加速电子碰撞原子，使之激发。测量电子所损失的能量，即是原子所吸收的能量

加速电子 → 原子 $\left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \text{吸收能量, 产生跃迁} \\ \rightarrow \text{不能激发, 不吸收能量} \end{array} \right.$

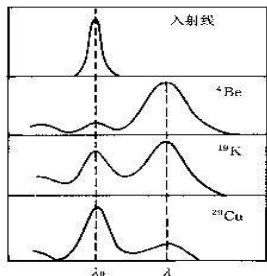
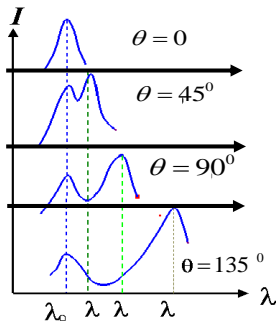
量子力学引论

爱因斯坦光量子论与光电效应



光电效应的实验研究装置

康普顿效应



X射线在石墨上的散射

- 1、散射光中谱线 λ_0 , $\lambda > \lambda_0$
- 2、散射波长的改变量 $\Delta\lambda$ 随散射角 θ 增加而增加。在**同一散射角**下 $\Delta\lambda$ 相同, 与散射物质和入射光波长无关。

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos\theta)$$

$$\lambda_c = \frac{h}{m_e c} = 0.024261 \text{ \AA}$$

- 3、散射光中 λ_0 的谱线强度随 θ 增加而减弱, 随原子量增加而增强; λ 相反。

波粒二象性

光(波)具有粒子性

? 实物粒子具有波动性

1924年, de Broglie将Einstein的光量子概念推广, 提出了物质波的概念, 所有的微观粒子都具有波动性

粒子性	{	$E = h\nu$	}	波动性
		$p = \frac{h}{\lambda}$		



Prince Louis-victor de Broglie 1892-1987

与粒子相联系的波称为**德布罗意波**

德布罗意因为提出物质波的假说, 荣获**1929年**的**诺贝尔物理学奖**.

微观粒子的波函数， Born给出了统计解释

几率波函数: 波的强度反映的是粒子在时刻 t 、空间点 P 处出现、或被发现的几率密度, 复振幅就是几率波幅

只能对量子客体的力学量做出统计学上的描述, 否定了经典物理的决定性, 因果性, 客观现实性。

比方说, 我们无法说准确地说出在哪个位置一定可以找到电子, 只能说, 在某个地方电子出现的概率是多少。而且电子出现在某个地方, 没有任何的因果关系, 没有原因, 一切都是随机的。

爱因斯坦也无法接受, 他说“上帝不掷骰子”

哥本哈根诠释 正统诠释

波恩的波函数概率解释、波尔的互补原理, 和海森堡的测不准关系构成了量子物理的哥本哈根解释的基础

对波函数的要求

- 在空间各点，波函数是单值、有限、连续的
- 不考虑粒子湮灭，即总能在空间某处发现该粒子

$$\int_V |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} = 1 \quad e^{i(k \cdot x - \omega t)}$$

→ 波函数的归一化条件

- 相对几率，都乘以一个因子后，没有变化

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

所描述的几率波是完全一样的

Schrödinger方程

定态Schrödinger方程

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

- 处于定态的粒子的总能量是不随时间变化的
 - 状态的几率密度只取决于 $\psi(r)$ ，即只和位置坐标有关而与时间无关，这说明粒子出现在空间的几率密度分布不随时间变化

力学量的平均值

如果在坐标表象下，物理量A的算符为 \hat{A}

力学量A的平均值： $\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\vec{r}$

$$\langle T \rangle = \int \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi d\vec{r}$$

$$\langle E \rangle = \int \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right) \psi d\vec{r} = \int \psi^* \hat{H} \psi d\vec{r}$$

$$\langle E \rangle = \int \psi^* \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi d\vec{r}$$

坐标表象下力学量的算符

动量算符: $\hat{p} = -i\hbar\nabla$

角动量算符

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad \hat{L} = \hat{r} \times (-i\hbar\nabla)$$

在直角坐标系中

$$\hat{L}_x = yp_x - zp_y = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$\hat{L}_y = zp_x - xp_z = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$\hat{L}_z = xp_y - yp_x = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

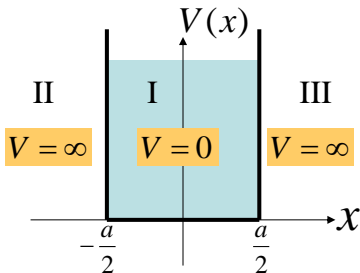
定态Schrödinger方程例子

无限深势阱

$$\sqrt{\frac{2}{a}} \cos \frac{n\pi x}{a}, \quad n \text{ 奇数}$$

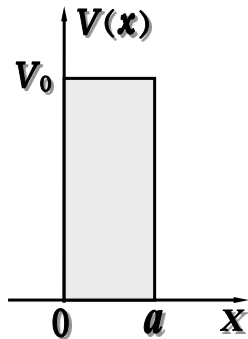
$$\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}, \quad n \text{ 偶数}$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$



方势垒

$$\Psi(x) = \begin{cases} Ae^{ik_1x} + A'e^{-ik_1x} & (x \leq 0) \\ Be^{ik_2x} + B'e^{-ik_2x} & (0 < x < a) \\ Ce^{ik_1x} & (x \geq a) \end{cases}$$



粒子从I区经过势垒进入III区，称作**势垒贯穿**或**隧道效应**

测不准关系(不确定关系)

- 经典粒子：可以同时有确定的位置、速度、动量、能量.....
- 波粒二象性：不可能同时具有确定的位置和动量。

$$\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = i\hat{k} \quad \sqrt{(\Delta\hat{F})^2 \cdot (\Delta\hat{G})^2} \geq \frac{\hbar}{2}$$

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

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

单电子原子

$$\therefore \Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

n, l, m 是量子数，为本征态的标志

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

l 为 0 或正整数

对于每一个 l , $m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$

n 为正整数 $= 1, 2, 3, \dots$,

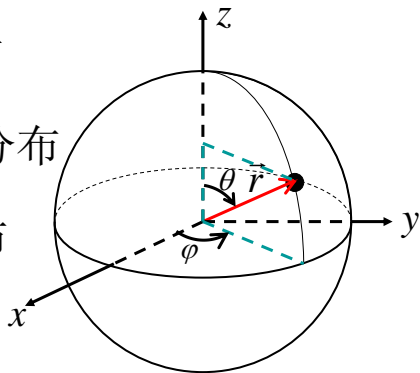
且对于每一个 n , $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

几率密度（电子被发现的几率分布）

$\Phi\Phi^*$ 代表几率随 φ 的分布

$\Theta^2 \sin\theta$ 代表几率随 θ 的分布

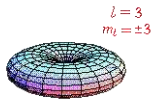
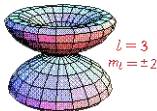
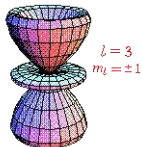
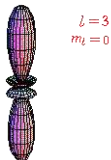
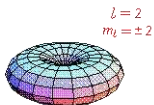
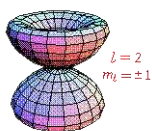
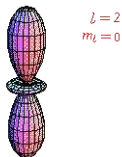
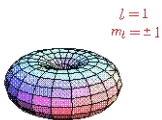
$r^2 R^2$ 代表几率随 r 的分布



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

$\Phi\Phi^* = \text{常数}$ ，在不同的 φ 处发现电子的几率是相同的
几率的角分布对 Z 轴是对称的

电子概率的空间取向分布，从原点到曲线的距离代表 $|\Theta|^2 / 2\pi$ 的大小



原子波函数的宇称

空间反演 $(r, \theta, \varphi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \pi + \varphi)$

$$Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

l 奇数 奇宇称

l 偶数 偶宇称

量子力学对一些现象的解释

1、原子处在定态时不发射电磁波

2、原子跃迁和叠加态

$$\begin{aligned}\psi\psi^* &= C_i C_i^* u_i u_i^* + C_f C_f^* u_f u_f^* \\ &+ C_i^* C_f u_i^* u_f e^{i(E_n - E_{n'})t/\hbar} + C_i C_f^* u_i u_f^* e^{-i(E_n - E_{n'})t/\hbar}\end{aligned}$$

3、跃迁的选择定则

$$\Delta m = m - m' = 0, \pm 1$$

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

轨道磁矩

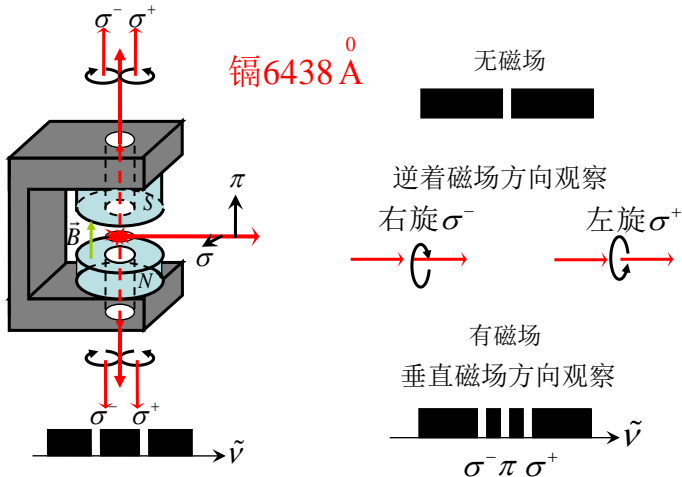
电子作轨道运动时，相当于一个有电流流着的闭合电路，具有磁矩（**轨道磁矩**）

$$\vec{\mu}_l = -\frac{g_l e}{2m_e} \vec{L} \quad \mu_l = g_l \frac{e\hbar}{2m_e} \sqrt{l(l+1)}$$

$$\mu_z = -\mu_l \cos \theta = -\mu_l \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}} = -g_l m_l \mu_B$$

Zeeman效应

当光源放在外磁场中，其原子所发出的光谱线发生分裂，原来的一条谱线分裂为多条，且均为偏振光—塞曼效应



Stern-Gerlach实验

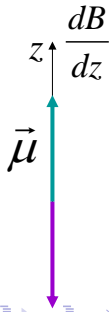
实际结果:

不论是处于基态的Ag原子，还是氢原子

出现两条斑纹

处于基态的氢原子 $n=1 \rightarrow l=0 \rightarrow m_l=0 \rightarrow$ 不分裂

原子中电子除了可以有轨道角动量还可能具有其它的角动量，且该角动量是电子固有的 \rightarrow 电子自旋



电子的自旋

1、自旋角动量 $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$ $s = 1/2$

2、自旋角动量的Z分量 $S_z = m_s \hbar$ $m_s = \pm \frac{1}{2}$

3、自旋磁矩 $\mu_s = \ominus \frac{g_s \mu_B}{\hbar} \vec{S}$

4、自旋磁矩的Z分量 $\mu_z = -g_s m_s \mu_B$

自旋不是机械运动，是电子的一种自禀属性。

单电子原子的总角动量

自旋、轨道各自处在对方的磁场中使 L 、 S 取向相互相关，各自都不守恒了 → 总角动量

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$J = \sqrt{j(j+1)}\hbar$$

$$J_z = m_j \hbar$$

$$j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$$

$$m_j = j, \dots, -j$$

描述原子状态的好量子数 (n, l, j, m_j)

单电子原子的有效总磁矩

$$\vec{\mu}_j = -g_j \frac{e}{2m_e} \vec{J} = -g_j \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J} \quad g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}$$

多重态结构的原子态的符号表示

具有相同 n, l, s 的量子态如果不考虑 l, s 耦合是简并的

$$\text{简并度} \quad (2s + 1) * (2l + 1)$$

考虑 l, s 耦合，能级按照 j 的不同取值分裂

$$j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$$

$n^{2s+1} X_j$	$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 \dots$
	$X = S, P, D, F, G, H, J \dots$

多重数: $2s+1$, 一般对应能级的层数, 对于单电子原子

$2s+1=2$, 一般能级有双层

具有相同 n, l, s, j 的量子态在没有外场的情况下是简并的

简并度	$l > s, 2(l + s) + 1, 2(l + s - 1) + 1, \dots, 2(l - s) + 1$	$(2s + 1) * (2l + 1)$
	$l < s, 2(l + s) + 1, 2(l + s - 1) + 1, \dots, 2(s - l) + 1$	

相对论效应总修正

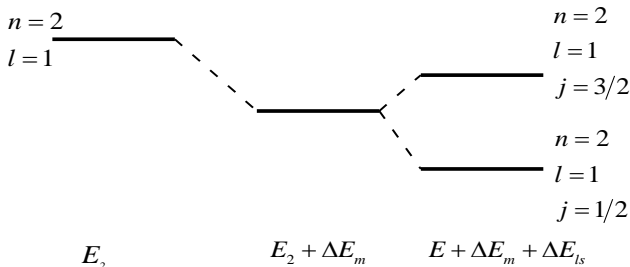
$$\Delta E = \Delta E_m + \Delta E_{ls} + \Delta E_v = E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left[\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right] < 0$$

虽然三个修正项分别都与 l 有关, 但总的修正 ΔE_{nj} 仅与 n, j 有关, 与 l 无关; 具有相同 j 但是 l 值不同的能级是简并的。

例1: $n=3 \rightarrow l=2, 1, 0 \rightarrow j=5/2, 3/2, 1/2 \Rightarrow$ 分裂成三条能级

$n=2 \rightarrow l=1, 0 \rightarrow j=3/2, 1/2 \Rightarrow$ 分裂成两条能级

例2: 氢原子 $2p$ 态能级的分裂



氢原子光谱的精细结构

能级的精细结构 $nlj \rightarrow n'l'j'$ 之间的跃迁形成了谱线的精细结构

单电子跃迁的选择定则

$$\Delta l = l - l' = \pm 1 \quad \Delta j = j - j' = 0, \pm 1$$

能级结构
跃迁选择定则 } 光谱线结构

例：赖曼系： $\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 2, 3, 4, \dots$

由 $n = 1 \Rightarrow l = 0, j = \frac{1}{2}$, 只有单层的S能级； $\Delta l = l - l' = \pm 1 \Rightarrow$ 只能从P能级跃迁到这个能级

$$n^2 P_{3/2, 1/2} \rightarrow 1^2 S_{1/2}$$

由 $np \rightarrow n's$ 跃迁所产生的谱线都是双线结构，谱线双线的间隔对应P能级双层的间隔

多电子原子

氦原子的能级有以下特点

- 1、两套能级。一套能级是单层的，而另一套有三层结构。与这两套能级相对应的原子多重态称作单态和三重态。在实验观测的光谱中未发现存在三重态和单态之间的跃迁，这说明在两套能级间没有跃迁，只是由每套能级各自的跃迁产生了相应的两套光谱线系
- 2、基态和第一激发态之间的能量差很大，约为19.8eV，而且氦的电离能是所有元素中最大的，其值为24.58eV
- 3、三重态的能级总是低于相应的单态的能级。例如 2^1S_0 比 2^3S_1 高0.80eV
- 4、 $n=1$ 的原子态不存在三重态
- 5、第一激发态 2^1S_0 和 2^3S_1 是亚稳态

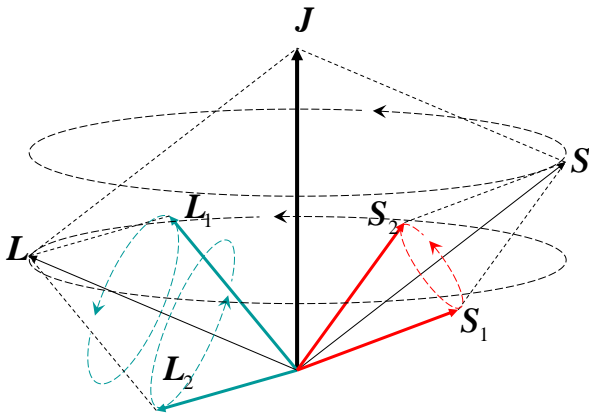
如果氦原子被激发到这两个状态，则通过辐射跃迁到基态的几率是极小的，这两个能级的寿命很长

$$2^1S_0 \sim 19.5ms$$

LS耦合

$$G_1(s_1, s_2), G_2(l_1, l_2) \gg G_3(l_1, s_1), G_4(l_2, s_2)$$

两个电子间的自旋作用较强，两个电子间的轨道作用也较强，则两个电子的自旋运动要合成为一个总的自旋运动，两个电子的轨道运动也要合成为一个总的轨道运动，总的自旋角动量与总的轨道角动量再合成为一个总的角动量



LS耦合的物理图像

洪特 (Hund) 规则 (1925年)

□ 从同一电子组态所形成的能级中

- (1) s 大的能级位置较低；
- (2) s 相同的能级中， l 大的能级位置较低

□ 对于 l 和 s 相同的能级， j 不同，能级位置也不同。

如果 j 大的能级位置较高，称作**正常次序**

如果 j 大的能级位置较低，称作**倒转次序**

1927年洪特又提出了附加规则

对于同一支壳层的同科电子，如果电子数不足或等于满支壳层电子数的一半，总角动量子数 j 越小能级越低，称为正常次序；如果电子数超过满支壳层电子数的一半，总角动量子数 j 越大能级越低，称为倒转次序。

Landè间隔定则

在LS耦合下，自旋-轨道相互作用所引起的附加能量为

$$U_{so} = \xi(L, S) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} \xi(L, S) (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)$$

所引起的能级移动为

$$\Delta E_J = \frac{\hbar^2}{2} \xi(L, S) [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

相邻能级间隔

$$\Delta E_{J+1} - \Delta E_J = \frac{\hbar^2}{2} \xi(L, S) [(j+2)(j+1) - j(j+1)] = \hbar^2 \xi(L, S) (j+1)$$

在多重态中，一对相邻的能级之间的间隔与有关的两个 j 中较大的那个值成正比

jj耦合

$$G_3(l_1, s_1), G_4(l_2, s_2) \gg G_1(s_1, s_2), G_2(l_1, l_2)$$

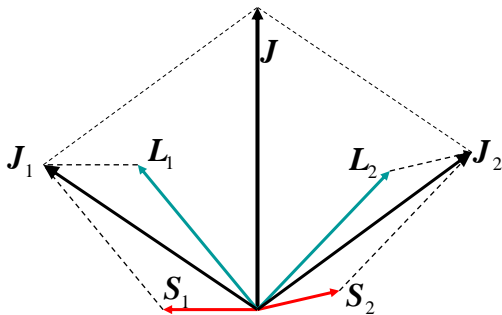
每一个电子的自旋—轨道作用较强,每一个电子的自旋角动量与轨道角动量合成为各自电子的总角动量,两个电子的总角动量合成原子的总角动量

$$L_1 + S_1 = J_1$$

$$L_2 + S_2 = J_2$$

$$J_1 + J_2 = J$$

$$j_1 = l_1 + s, |l_1 - s| \quad j_2 = l_2 + s, |l_2 - s| \quad j = j_1 + j_2, \dots |j_1 - j_2|$$



Pauli不相容原理

Pauli原理：同一个量子态中最多只能容纳一个电子，即任何两个电子都不可能处在相同的量子态

在多电子原子中，每一个电子，描述其状态的量子数有 n, l, m_l, s, m_s ，共5个量子数。所有电子的 $s=1/2$ ，因此原子中任意两个电子都不可能具有完全相同的四个量子数 (n, l, m_l, m_s)

Pauli原理：也可表达为多电子系统的波函数一定是反对称的。

$$\psi = \psi_A(r_1, r_2) \begin{cases} \chi_{11} \\ \chi_{10} \\ \chi_{1-1} \end{cases} \quad \psi = \psi_s(r_1, r_2) \chi_{00}$$

Pauli原理是适用于费米子系统的普遍规则

等效电子的原子态

1. n, l 相同的电子称作等效电子，或同科电子
2. 等效电子形成原子态时，必须考虑Pauli原理的限制

同科电子原子态的简单规则

两个同科电子，可能形成的原子态为 $L+S=$ 偶数的状态

对于由 ν 个等效电子的电子组态 $(nl)^\nu$ 可组成的原子态与 $(nl)^{Y-\nu}$ 可组成的态相同。

原子的壳层结构

1. 壳层：主量子数 n 相同的电子到原子核的距离差别不大，组成壳层

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$$
$$K, L, M, N, O, P, \dots$$

2. 支壳层：角动量量子数 l 相同的电子构成支壳层

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

3. 各壳层可容纳的最大电子数

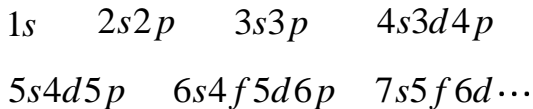
$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2 \times \frac{(1+2n-1)n}{2} = 2n^2$$

4. 电子壳层的能量次序

2 8 8 18 18 32 ... 元素周期表

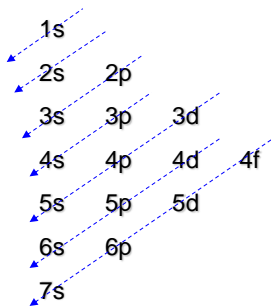
能级交错！！

5. 电子壳层的填充



2 8 8 18 18 32 ... 元素周期表

经验规律：支壳层能量随它的量子数 $(n+l)$ 值的增大而增大；当 $(n+l)$ 值相同时， n 较大的能级较高(个别情况例外)



6. 价电子电子组态

闭合支壳层的角动量为零

闭合主壳层的角动量也必然为零

在考虑原子的角动量时，只要考虑**未闭合支壳层中电子的角动量**就可以了

价电子!

基态碱金属原子的价电子组态是 $1s$ ，其基态时的角动量 $l=0$ ， $s=1/2$ ， $j=1/2$ ，所以原子态的光谱符号为： $^2S_{1/2}$

外磁场中原子能级的分裂

多电子原子的有效总磁矩的表达式

$$\mu_J = -g_J \frac{e}{2m} \vec{J} = -g_J \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J}$$

形式上与单电子一样

$$\mu_Z = \mu_{J_z} = -gm_j \mu_B$$

LS耦合的Landè因子

$$g_{LS} = 1 + \frac{J^2 - L^2 + S^2}{2J^2}$$

$$J^2 = \hbar^2 j(j+1) \quad L^2 = \hbar^2 l(l+1)$$

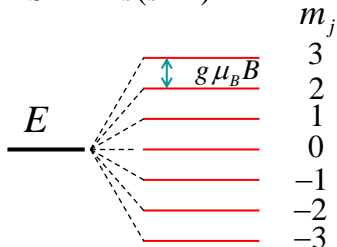
$$S^2 = \hbar^2 s(s+1)$$

在外磁场中附加的势能

$$\Delta E = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B} = g \frac{e}{2m} \vec{J} \cdot \vec{B}$$

假设磁场沿Z方向

$$\Delta E = m_j g \mu_B B$$



$$E + M_J g \mu_B B$$

顺磁共振

具有磁矩的原子在外磁场中出现能级分裂，能级分裂形成的间距

$$\Delta E = m_j g \mu_B B \Rightarrow g \mu_B B \propto \mu_B B$$

能级的裂距与磁场成正比，一般B在0.1T~1T，该能级差与微波光子能量相匹配

$$h\nu = g \mu_B B$$

顺磁共振：如果电磁波的频率与该能级差匹配，能量被吸收，出现共振。

- 可以测量原子的g因子，通常采用固定微波频率，改变磁场强度的方式测量
- 电子顺磁共振（EPR）或电子自旋共振（ESR）

Stern-Gerlach实验的解释

经过非均匀磁场后，Ag原子偏离原轨迹的位移为

$$S = \frac{1}{2M_{Ag}} \frac{dB}{dz} \left(\frac{L}{v}\right)^2 \mu_Z$$

$$\mu_Z = \mu_{J_z} = -gm_j\mu_B$$

$$S = -\frac{1}{2M_{Ag}} \frac{dB}{dz} \left(\frac{L}{v}\right)^2 m_j g \mu_B$$

Ag基态为 $^2S_{1/2}$

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

$$m_j = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$$

分为两束

辐射跃迁的选择定则

单电子跃迁的选择定则

$$\Delta l = \pm 1; \quad \Delta j = 0, \pm 1 \quad \Delta m_j = 0, \pm 1$$

多电子跃迁的选择定则

$$LS \text{ 耦合 } \begin{cases} \Delta s = 0 & \Delta(\sum_i l_i) = \pm 1 \\ \Delta l = \pm 1, 0 \\ \Delta j = \pm 1, 0 (0 \rightarrow 0 \text{ 除外}) \\ \Delta m_j = \pm 1, 0 \end{cases}$$

$$jj \text{ 耦合 } \begin{cases} \Delta j_{\text{跃}} = 0, \pm 1 (\text{跃迁电子}) \\ \Delta j = \pm 1, 0 (0 \rightarrow 0 \text{ 除外}) \\ \Delta m_j = \pm 1, 0 \end{cases}$$

$$\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dR}{dr}\right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E\right)R = l(l+1)R,$$

$$\therefore \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dR}{dr}\right) = 2r \frac{dR}{dr} + r^2 \frac{d^2 R}{d^2 r},$$

$$\therefore r^2 \frac{d^2 R}{d^2 r} + 2r \frac{dR}{dr} + \frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E\right)R = l(l+1)R,$$

$$\text{即 } \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left(\frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)R = 0.$$

$$\text{令 } R(r) = \chi(r)/r,$$

$$\text{则 } \frac{d}{dr} R = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \chi - \frac{1}{r^2} \chi,$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 R}{dr^2} &= \frac{d}{dr} \left(\frac{dR}{dr} \right) = \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \chi - \frac{1}{r^2} \chi \right) \\ &= -\frac{1}{r^2} \frac{d\chi}{dr} + \frac{1}{r} \frac{d^2 \chi}{dr^2} + \frac{2}{r^3} \chi - \frac{1}{r^2} \frac{d\chi}{dr} \\ &= \frac{1}{r} \frac{d^2 \chi}{dr^2} - \frac{2}{r^2} \frac{d\chi}{dr} + \frac{2}{r^3} \chi, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R(r)}{\partial r} \\
&= \frac{1}{r} \frac{d^2 \chi(r)}{dr^2} - \frac{2}{r^2} \frac{d\chi(r)}{dr} + \frac{2}{r^3} \chi(r) + \frac{2}{r} \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \chi(r) - \frac{1}{r^2} \chi(r) \right) \\
&= \frac{1}{r} \frac{d^2 \chi(r)}{dr^2}
\end{aligned}$$

$$\chi(r) \text{ 满足 } \frac{1}{r} \frac{d^2 \chi}{dr^2} + \left(\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \frac{\chi}{r} = 0,$$

$$\text{即 } \chi'' + \left(\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \chi = 0.$$

渐进解:

$$\text{当 } r \rightarrow \infty, \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \rightarrow 0, \frac{l(l+1)}{r^2} \rightarrow 0$$

若 $E > 0$, 以上方程可写成

$$\chi(r)'' + \frac{2m}{\hbar^2} E \chi(r) = 0.$$

令 $k^2 \equiv \frac{2m}{\hbar^2} E$, $\chi'' + k^2 \chi = 0$. 该方程的一般解为

$$\chi(r) = c_1 e^{ikr} + c_2 e^{-ikr}, \text{ 即 } R(r) = \frac{1}{r} (c_1 e^{ikr} + c_2 e^{-ikr}).$$

说明:

$$R(r)e^{-i\alpha t} = \frac{1}{r}(c_1 e^{i(kr-\alpha t)} + c_2 e^{-i(kr+\alpha t)}).$$

上式中 $\frac{1}{r}e^{i(kr-\alpha t)}$ 表示向外传播的球面波,

$\frac{1}{r}e^{-i(kr+\alpha t)}$ 表示向内传播的球面波. 对应于

双曲线轨道, $E > 0$, 相应于非束缚态, 粒子

能量可以具有连续值. $E < 0$, $r \rightarrow \infty$, 方程

$$\text{可写成 } \chi(r)'' - \frac{2m}{\hbar^2}|E|\chi(r) = 0, \text{ 令 } k^2 \equiv \frac{2m}{\hbar^2}|E|,$$

$\chi'' - k^2 \chi = 0$. 该方程的一般解为

$$\chi(r) = c_1 e^{kr} + c_2 e^{-kr} \text{ 即 } R(r) = \frac{1}{r} (c_1 e^{kr} + c_2 e^{-kr}).$$

考虑到 R 应该有限, 所以 $c_1 = 0$, 这样

$$R = \frac{c}{r} e^{-kr} \Rightarrow |R|^2 = \frac{c}{r^2} e^{-2kr},$$

上式表明, 随着 r 的增加, 发现电子的几率呈指数下降, 即电子是局限在一点的空间范围的, 对应椭圆轨道.

$$E < 0,$$

$$\chi'' + \left(-\frac{2m|E|}{\hbar^2} + \frac{2me^2}{\hbar^2 4\pi\epsilon_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \chi = 0.$$

即将以上方程两边同除以 $8m|E|/\hbar^2$, 可得

$$\frac{d^2 \chi}{\frac{8m|E|}{\hbar^2} dr^2} + \left(-\frac{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}{\frac{8m|E|}{\hbar^2}} + \frac{1}{\frac{8m|E|}{\hbar^2}} \frac{2me^2}{\hbar^2 4\pi\epsilon_0 r} - \frac{l(l+1)}{\frac{8m|E|}{\hbar^2} r^2} \right) \chi = 0.$$

整理可得

$$\frac{d^2 \chi}{\left(\sqrt{\frac{8m|E|}{\hbar^2}} r \right)^2} + \left(-\frac{1}{4} + \frac{1}{\sqrt{\frac{8m|E|}{\hbar^2}}} \frac{2me^2}{\hbar^2 4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{\frac{8m|E|}{\hbar^2}} r} - \frac{l(l+1)}{\left(\sqrt{\frac{8m|E|}{\hbar^2}} r \right)^2} \right) \chi = 0.$$

$$\frac{d^2 \chi}{d \left(\sqrt{\frac{8m|E|}{\hbar^2}} r \right)^2} + \left(-\frac{1}{4} + \sqrt{\frac{m}{2|E|}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \frac{1}{\sqrt{\frac{8m|E|}{\hbar^2}} r} - \frac{l(l+1)}{\left(\sqrt{\frac{8m|E|}{\hbar^2}} r \right)^2} \right) \chi = 0.$$

$$\text{令 } \rho = \sqrt{\frac{8m|E|}{\hbar^2}} r, n = \left(\frac{m}{2|E|} \right)^{1/2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}$$

$$\text{可得 } \frac{d^2 \chi(\rho)}{d\rho^2} + \left(\frac{n}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \chi(\rho) = 0.$$

可设 $\chi(\rho) = e^{-\rho/2} f(\rho)$, 其中 $\rho \rightarrow \infty, \chi(\rho) = e^{-\rho/2}$.

在 $E < 0$ 情况下，只有 n 取整数并且满足 $n \geq l + 1$ 情况下，以上 $\chi(\rho)$ 满足方程有解。

考虑

$$\begin{aligned} n &= \left(\frac{m}{2|E|} \right)^{1/2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \Rightarrow \sqrt{|E|} = \left(\frac{m}{2} \right)^{1/2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar n} \\ \rho &= \sqrt{\frac{8m|E|}{\hbar^2}} r = \sqrt{\frac{8m}{\hbar^2}} \left(\frac{m}{2} \right)^{1/2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar n} r \\ &= \frac{2me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2 n} r = \frac{2}{na_0} r, \end{aligned}$$

其中 $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.53 \text{ \AA}$

于是，径向波函数可表示成

$$R_{n,l}(r) = C_{n,l} \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right) \left(\frac{2r}{na_0}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$$

式中 $L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$ 是缔合拉盖尔多项式。

$$\rho \rightarrow \infty, R(r) \rightarrow \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right);$$

$$\rho \rightarrow 0, R(r) \rightarrow (2r/na_0)^l.$$

●最低的几条能级的径向波函数:

表 3.1.2 $n \leq 3$ 的径向波函数 $R_{n,l}(r)$

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

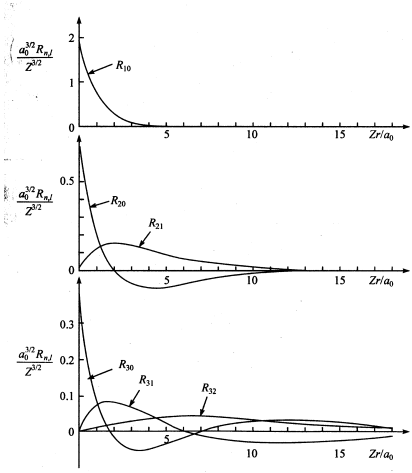


图 3.1.2 $n = 1, 2, 3$ 时的 $R_{n,l}(r)$