# 第十四周

第25章 量子力学基础 § 25.7(一般了解), § 25.8

第24章 原子的玻尔理论 § 24.1, § 24.2, § 24.3

作业: P432 24-1, 24-3, 24-5, 24-7, 24-10, 24-11

# 二、量子隧道效应的应用

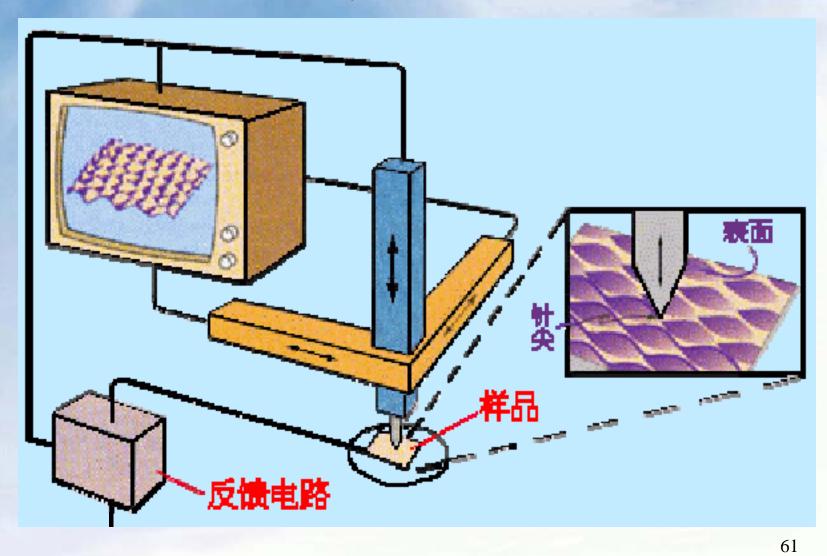
1982年,宾尼希(G. Binnig)和罗雷尔(M. Rohrer)等人利用电子的隧道效应研制成功扫描隧道显微镜(STM)。金属的表面处存在着势垒,阻止内部的电子向外逸出,但由于隧道效应,电子仍有一定的概率穿过势垒到达金属的外表面,并形成一层电子云。电子云的密度随着与表面距离的增大呈指数形式衰减,衰减长度约为1nm。

将原子线度的极细的探针和被研究样品的表 面作为两个电极, 当样品与针尖的距离非常接 近时,它们的表面电子云就可能重叠。若在样 品和探针之间加微小电压 $U_b$ , 电子就会穿过两 个电极之间的势垒, 流向另一个电极, 形成隧 道电流。这种隧道电流 I 的大小与电子波函数的 重叠程度有关,与针尖和样品表面之间的距离s 以及样品表面平均势垒高度 ø 有关, 其关系式 为:

 $I \propto U_b e^{-A\sqrt{\phi} s}$ 

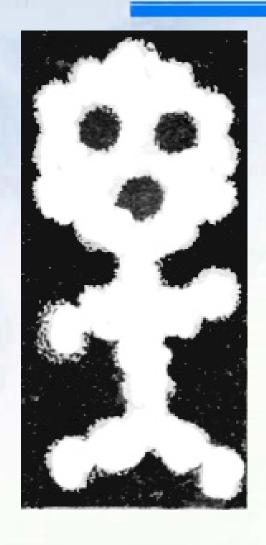
其中A是常量。隧道电流对针尖与样品表面间 的距离极其敏感, 当间距在原子尺寸范围内 改变一个原子距离时,隧道电流可以有上千 倍的变化。如果设法控制隧道电流保持恒定 , 并控制针尖在样品上的扫描, 则探针在垂 直于样品方向上的高低变化,就反映出样品 表面的起伏, 利用扫描隧道显微镜可直接绘 出表面的三维图象。目前其横向分辨率已达 0.1nm,纵向分辨率达0.01nm。而电子显微镜 为0.3~0.5nm。

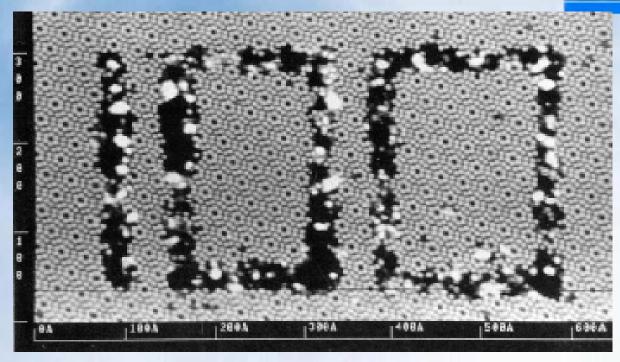
# 扫描隧道显微镜原理图





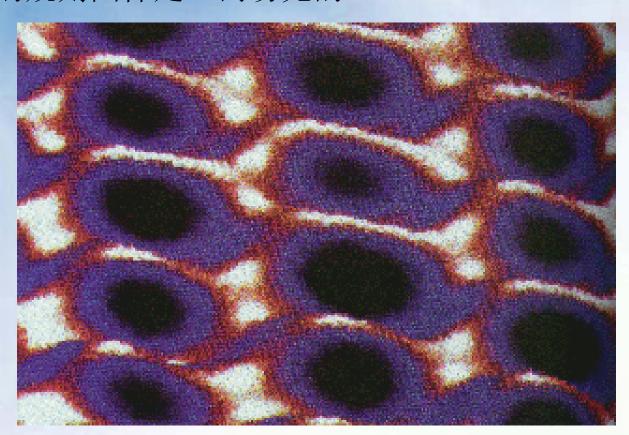
用STM针尖还可移动和操 纵单个原子和分子。1991 年IBM公司的"拼字"科研小 组创造出了"分子绘画"艺术。 这是他们利用STM把一氧 化碳分子竖立在铂表面上、 形成分子间距约0.5纳米的 "分子人"。这个"分子人"从 头到脚只有5纳米, 堪称世 界上最小的人形图案。



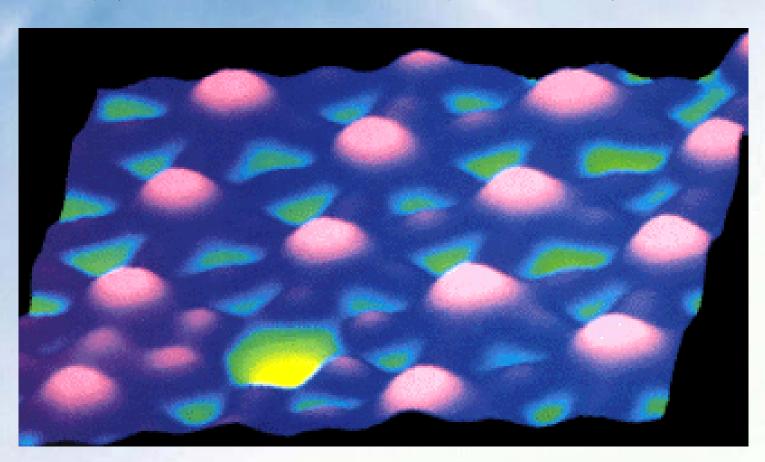


1994年初,中国科学院真空物理实验室的研究人员通过STM在硅单晶表面上直接提走硅原子,形成平均宽度为2纳米(3至4个原子)的线条。从STM获得的照片上可以清晰地看到由这些线条形成的"100"字样和硅原子晶格整齐排列的背景。

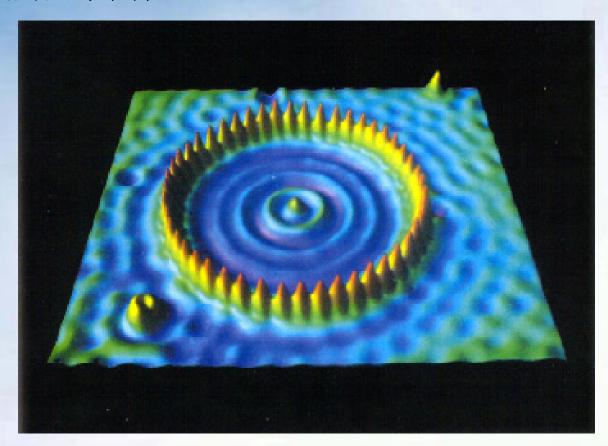
这是石墨样品表面的扫描隧道显微镜图象,单个原子的规则图样是显而易见的。



## 这是吸附在铂单晶表面上碘原子的STM图象



这是用扫描隧道显微镜搬动48个Fe原子到Cu表面上构成的量子围栏。



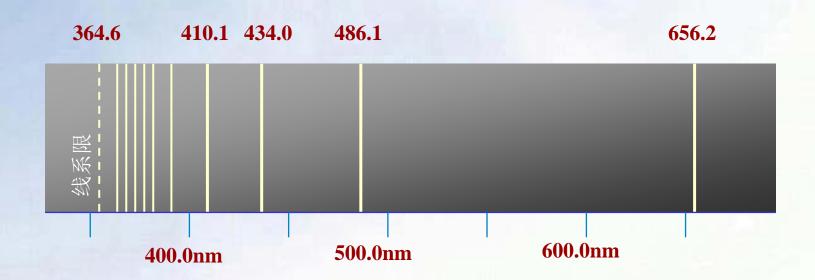
# 第二十一章 氢原子及原子结构初步

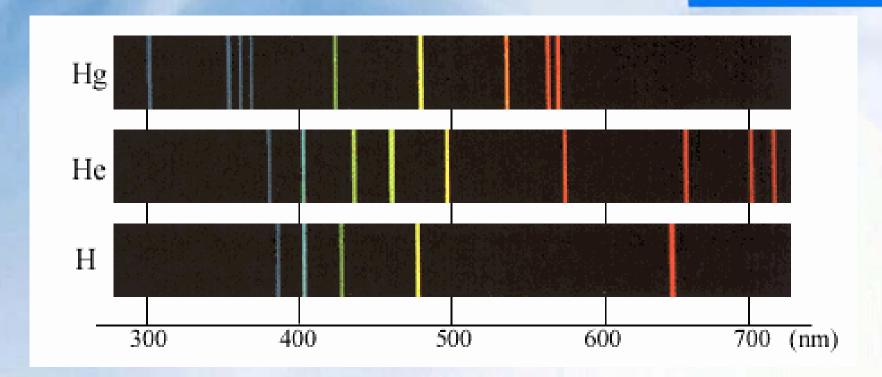
#### § 21-1 玻尔氢原子理论

## 一、氢原子光谱的实验规律

光谱学是研究物质结构和组分的技术科学。处于聚集状态的物质,如灯泡中的灯丝或者高压下的气体加热到白炽后其辐射为连续谱。与此相反,低压蒸气或气体中的原子或分子相隔甚远,相互作用很弱,它们的发射谱是线状谱。

光谱线实际上是光谱仪出射孔的像,只是由于波长不同,经过棱镜(或光栅)后折射到了屏上不同的位置。下图是一个典型的氢原子谱。在短波端,谱线挤在一起形成了线系极限。





1885年,瑞士中学教师巴耳末研究了氢原子光谱中可见光的谱线后,提出了适合氢原子光谱一个线系的经验公式,后来经过里德伯修改、

推广后写成光谱学中常见的形式:

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

称为推广的巴耳末公式。其中 $R_{\infty}$ 称为里德伯常量,实验测得 $R_{\infty}=1.0973931571\times 10^7 m^{-1}$ 。

巴耳末系是其中的特例 (k=2)。第一线  $(\alpha \%)$  3 分应于n=k+1;第二线  $(\beta \%)$  3 对应于n=k+2;…,在线系极限处 $n\to\infty$ ,

$$\lambda = 364.6 \ nm$$

继巴耳末发现之后, 莱曼在紫外波段发现了一个线系(k=1), 而帕邢在红外波段发现了另外一个线系(k=3)。下表列出了氢原子光谱的一系列线系。

表21-1 氢原子线系

线系	发现年份	i k	n	谱线波段
莱曼Lylnan	1904	1	2,3,4,	紫外
巴耳末Balmer	1885	2	3,4,5	可见
帕邢Pashen	1908	3	4,5,6	红外
布拉开Brackett	1922	4	5,6,7	红外
普丰德Pthed	1924	5	6,7,8	红外
汉弗莱HUmPhreyS	1953	6	7,8,9	红外
汉森 Hansen	1973	7	8,9,10	红外

可将推广的巴耳末公式表示为:

$$\frac{1}{\lambda} = T(k) - T(n)$$

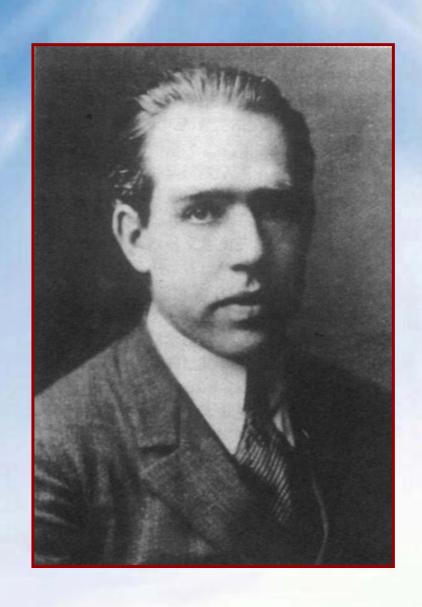
$$T(k) = \frac{R_{\infty}}{k^2}$$
 和  $T(n) = \frac{R_{\infty}}{n^2}$  称为光谱项。

说明氢原子光谱中的任何一条谱线都可用两光谱项的差来表示。

1911年,卢瑟福建立了原子的行星模型,但此模型在解释氢光谱规律时遇到了不可调和的矛盾。按照经典物理理论,一个加速电子会以下列功率:

$$-\frac{dE}{dt} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{2e^2}{3c^3} \left| \frac{dv}{dt} \right|^2$$

发射连续谱的能量,同时会依螺旋轨道落向原子核,最后导致原子崩溃。其寿命不到10-8s,即原子不可能是一个稳定系统。

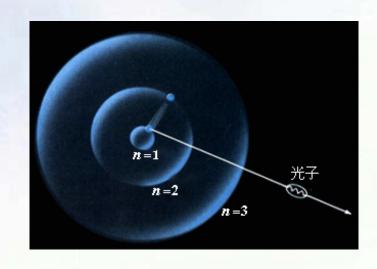


玻尔 (Bohr, Niels) 1885~1962 化学和物理学家, 出生于丹麦的哥本 哈根,是量子力学 的奠基人之一,因 提出原子结构理论 而获得1922年度诺 贝尔奖。

#### 二、玻尔的基本假设

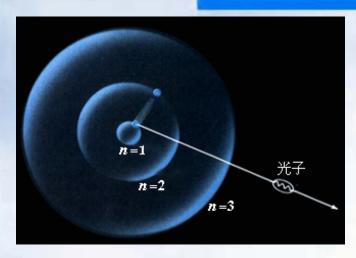
1913年,丹麦物理学家玻尔(Niels Bohr,1885—1962)在卢瑟福模型的基础上,引入普朗克和爱因斯坦的量子概念,提出一个有关氢原子的模型。他的主要思想如下:

(1) 定态假设: 电子存在着一系列具有确定能量的稳定状态(定态),即电子在稳定的圆形轨道上运动。处于定态的电子不辐射能量。



(2) 频率假设: 电子从一个高能量(定态)状态"跳"到一个低能量状态时,会发射一个光子,其频率满足:

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



(3) 定态要求电子的角动量满足玻尔—索未菲量子化条件:

$$L = mvr = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar$$
  $n = 1, 2, 3...$ 

11年后, 德布罗意对玻尔的轨道定态理论作出了更为满意的物理解释:

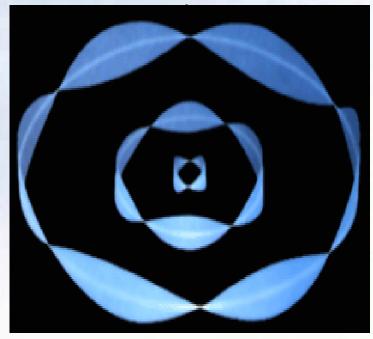
电子绕核运动时,只有在德布罗意波在轨道上形成驻波的情况下,才具有稳定的状态。此时,圆周长度是驻波波长的整数倍:

$$2\pi r = n\lambda \qquad n = 1, 2, 3...$$

德布罗意关系式:

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

以上两式联立即可得玻尔—索未菲量子化条件。



德布罗意波形成驻波

#### 三、电子轨道和定态能级

电子在轨道绕核运动时,库仑力提供向心力:

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r}$$

由玻尔—索未菲量子化条件式可得:

$$r_n = n^2 \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2}$$
  $n = 1, 2, 3...$  1

$$\upsilon_n = \frac{1}{n} \frac{e^2}{2\varepsilon_0 h} \qquad n = 1, 2, 3...$$

#### 上式中n=1称为玻尔半径:

$$r_1 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 0.529 \times 10^{-10} \,\mathrm{m}$$

原子的总能量为电子的动能与势能之和:

$$E_n = \frac{1}{2}mv_n^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_n}$$

将①②式代入上式,得:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \left( \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \right) \qquad n = 1, 2, 3...$$

#### 上式中n=1称为基态能级:

$$E_1 = -(\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}) = -13.6\text{eV}$$

n>1称为激发态,各轨道半径和能级与基态的关系:

$$r_n = 0.529 \times 10^{-10} n^2 \text{m}$$
  $E_n = -\frac{13.6}{n^2} \text{eV}$   $n = 1, 2, 3...$ 

当 $n\to\infty$ 时, $E_n\to 0$ 、 $r_n\to\infty$ ,此时电子脱离原子核的束缚,原子电离。使原子电离所需能量称为电离能,基态氢原子的电离能为13.6eV。

#### 四、氢原子光谱的解释

按玻尔的频率假设,原子从较高能态n跃迁到 较低能态k时,发射光子的频率:

$$v_{nk} = \frac{E_n - E_k}{h} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

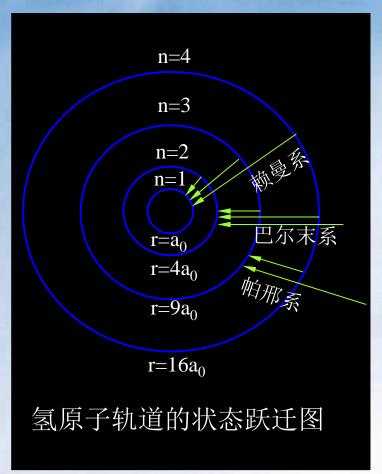
则有:

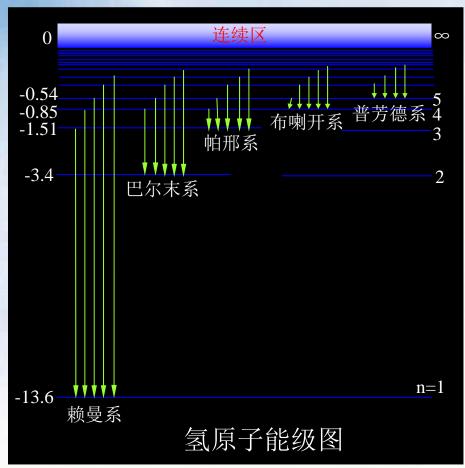
$$\frac{1}{\lambda_{nk}} = \frac{v_{nk}}{c} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} (\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2})$$

里德伯常数的理论值为:

$$R_{\text{m}} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = 1.097373 \times 10^7 (1/\text{m})$$

#### 氢原子轨道与辖级示意图的下:





以上理论和实验的一致性表示玻尔理论在解释氢光谱时取得了巨大的成功。但玻尔理论无法解释多电子原子光谱,对谱线宽度、强度、偏振等问题也无法处理。玻尔理论是以经典理论为基础,人为地加上一些量子条件来限制电子的运动,是一种半经典半量子的理论,未形成统一的体系,但它为建立更完善的原子结构提供了线索。

#### 

计算氢原子中的电子从量子数n状态跃迁到量子数k=n-1 的状态时所发射的谱线的频率。试证明当n很大时,这 个频率等于电子在量子数n的圆轨道上的绕转频率。 解: 按玻尔的跃迁频率公式:

$$V_{n,n-1} = \frac{E_n - E_{n-1}}{h} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3} \left[ \frac{1}{(n-1)^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

当n很大时:

$$v_{n,n-1} \approx \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3} \frac{2}{n^3} = \frac{me^4}{4\varepsilon_0^2 h^3 n^3}$$

另一方面,可求得电子在半径  $r_n$  的圆轨道上的绕转频率为:

$$v = \frac{v_n}{2\pi r_n} = \frac{mv_n r_n}{2\pi m r_n^2} = \frac{n\frac{n}{2\pi}}{2\pi m r_n^2} = \frac{nh}{4\pi^2 m r_n^2}$$

将玻尔理论所得的rn

$$r_n = n^2 \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2}$$
  $n = 1, 2, 3...$ 

代入上式,可得:

$$v = \frac{nh}{4\pi^2 m} (\frac{\pi m e^2}{n^2 \varepsilon_0 h^2})^2 = \frac{m e^4}{4\varepsilon_0^2 h^3 n^3}$$

在量子数很大的情况下,量子理论得到与经典理论一致的结果,这就是玻尔的对应原理。

#### § 21-3 量子力学对氢原子的描述

用薛定谔方程来求解氢原子图象所得结果与玻尔模型有很大差别。

#### 一、氢原子的定态薛定谔方程\*

设氢原子原子核静止,电子质量*m*,受库仑 场作用的势能为:

$$U = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

氢原子中电子的定态薛定谔方程为:

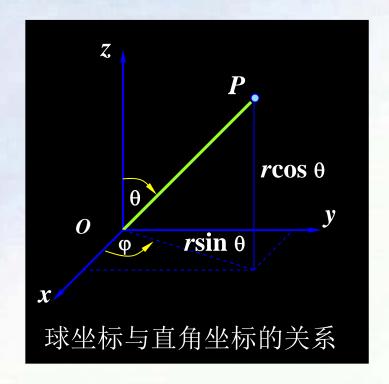
$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right] \psi(\mathbf{r}) = 0$$

由于势场的球对称性, 采用球坐标求解更为 方便,坐标变换为:

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

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

$$z = r\cos\theta$$



#### 经坐标变换后薛定谔方程为:

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

由于势能 *U*(*r*)仅是*r*的函数,可用分离变量法求解,将波函数写作:

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

将此式代入上式,通过分离变量可得三个常微分方程:

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m_l^2 = 0 {1}$$

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} (\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta}) + [l(l+1) - \frac{m_l^2}{\sin^2\theta}]\Theta = 0 \qquad (2)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \frac{dR}{dr}) + \left[ \frac{2m}{\hbar^2} (\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + E) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0$$
 (3)

根据定态波函数满足的标准条件,分别求解以上三式,即可得定态波函数  $\psi(r,\theta,\varphi)$ 

#### 二、量子化条件和量子数

#### 1.能量量子化和主量子数n

求解方程(3)使R(r)满足标准条件,求解过程表明,能量必须满足以下量子化条件:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \left( \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \right) \qquad n = 1, 2, 3...$$

n称为主量子数。上式与玻尔所得氢原子能级公式一致,但这里是求解薛定谔方程过程中自然得出的结果。而玻尔是由假设的量子化条件导出以上结果的。

#### 2.轨道角动量量子化和角量子数1

在求解方程(2)(3)时,当原子处于第n个能级上时,电子绕核旋转的角动量L为:

$$L = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} = \sqrt{l(l+1)}\hbar \qquad l = 0,1,2,...,(n-1)$$

l 称为角量子数(或副量子数)。这种角动量常称为电子的轨道角动量。当n 给定时,l 取n 个不连续的数值。常用s, p, d, f 等表示 l=0,1,2,3...等各种量子状态。如 ls 表示 n=1, l=0 的量子态,2p 表示 n=2, l=1 的量子态。

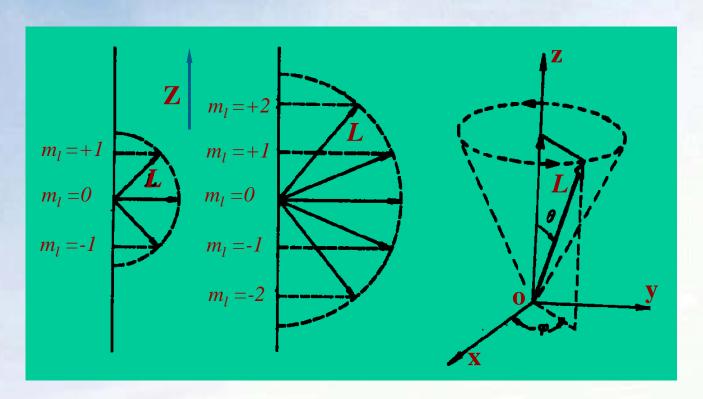
量子力学的结果,角动量最小值为0,而玻尔理论,其角动量最小值为h/2π。实验证明,量 子力学结果正确。

# 3. 轨道角动量空间量子化和磁量子数 $m_l$

求解方程(1),可得轨道角动量矢量L在空间的取向也是量子化的,在指定的Z轴方向的分量具有特定值,即:

$$L_z = m_l \frac{h}{2\pi} = m_l \hbar$$
  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, ..., \pm l$ 

 $m_l$  称为磁量子数。对给定l值, $m_l$  有2l+1个取值,这种现象称为空间量子化。如l=1时, $m_l$  可取 0 和 $\pm 1$ ,即 $L_Z$ 有三种可能值。也即轨道角动量在空间有三种取向。



#### 氢原子能级的简并度:

氢原子的能量只与主量子数n有关,而波函数却决定于三个量子数n、l、m<sub>l</sub>的取值。n一定时,l有n个取值,l一定时,m<sub>l</sub>又有2l+1种取值。而n相同时能量状态相同。将同一能级对应不同量子状态的数目称为能级的简并度,对氢原子能级的简并度为:

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

即对于氢原子能级n共有n2个不同状态。

#### 4. 塞曼效应 \*

当原子处于外磁场中时,l相同而m<sub>l</sub>不同的状态,原子的能量将不同,从而引起原子能级在外磁场中的分裂。此现象在1898年由荷兰物理学家塞曼首先发现,故称塞曼效应。

电子绕核运动具有轨道角动量L,同时具有电子磁矩  $\mu_{o}$ :

$$\overrightarrow{\mu_e} = -\frac{e}{2m}\overrightarrow{L}$$

普通物理学教第

$$(\mu_e = I\pi r^2 \qquad I = \frac{dq}{dt} = \frac{e}{2\pi r/v}$$

$$\mu_e = \frac{ev}{2\pi r}\pi r^2 = \frac{e}{2m}mrv = \frac{e}{2m}L)$$

考虑到电子带负电, $\mu_e$ 与L反向有  $\mu_e = -\frac{e}{2m}\vec{L}$ 由于轨道角动量是量子化的,磁矩在磁场方向的投影也量子化。原子磁矩与磁场的磁相互作用能

$$\Delta E = -\overrightarrow{\mu} \cdot \overrightarrow{B}$$

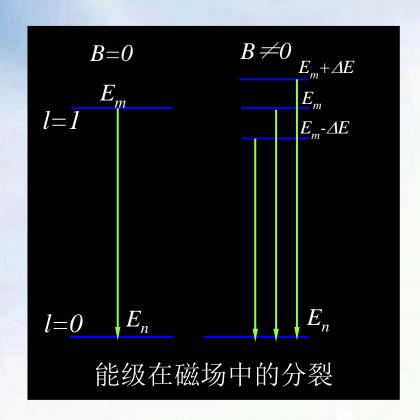
不能任意取值,只能取(2l+1)个分立值。例如 l=1有 $m_l=0$ ,  $\pm 1$ ,使氢原子的第一激发态分裂成三个能级,原有的一条谱线分为三条:

氢原子的每一个定态由 三个量子数n、l、 $m_l$  决 定,因此氢原子的波函 数可写成:

$$\psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi) =$$

$$R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)$$

下表中列出了氢原子的几个波函数:



# 氢原子的几个归一化波函数

n	l	$m_l$	$\psi_{nlm_l}=R_{nl}\Theta_{lm_l}\Phi_{m_l}$		
			$R_{nl}(r)$	$arTheta_{lm_{l}}( heta)$	$\Phi_{m_l}(arphi)$
1	0	0	$\frac{2}{\sqrt{a_0^3}}e^{-r/a_0}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
2	0	0	$\frac{1}{\sqrt{(2a_0)^3}}(2-\frac{r}{a_0})e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
2	1	0	$\frac{1}{\sqrt{(2a_0)^3}} \frac{r}{\sqrt{3}a_0} e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
2	1	±1	$\frac{1}{\sqrt{(2a_0)^3}} \frac{r}{\sqrt{3}a_0} e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\sin\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\pm i\varphi}$

## 三、氢原子中电子的概率分布和电子云

按波函数的统计解释,电子出现在原子核 周围的概率密度为:

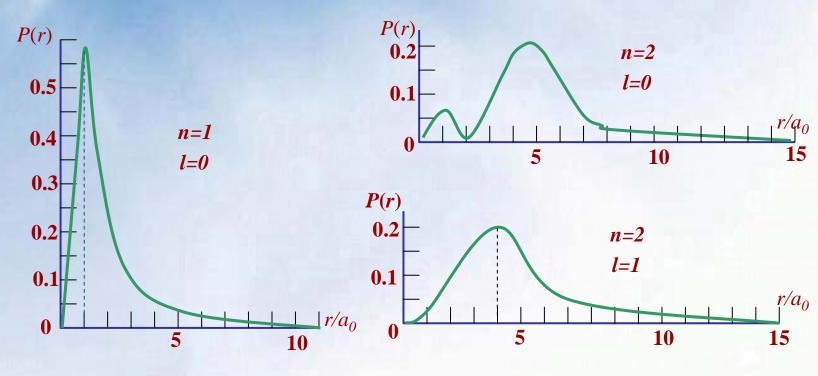
$$\left|\psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)\right|^2 = \left|R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)\right|^2$$

在空间体元dV内, 电子出现的概率为:

$$\left|\psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)\right|^2 dV = \left|R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)\right|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

式中:  $|R_{nl}(r)|^2 r^2$  称为径向概率密度。

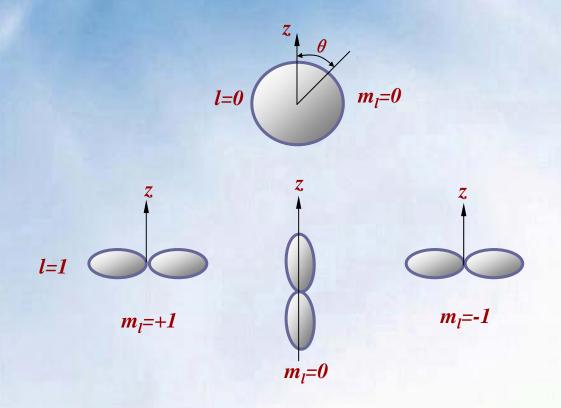
# 径向概率密度用*P*(*r*)表示,与*r*的关系式见下图:



P(r)与r的关系

普通物理学教案

角向概率分布与φ无关,只与θ有关, 因此下图中角向概率分布对于Z轴为旋转对称:

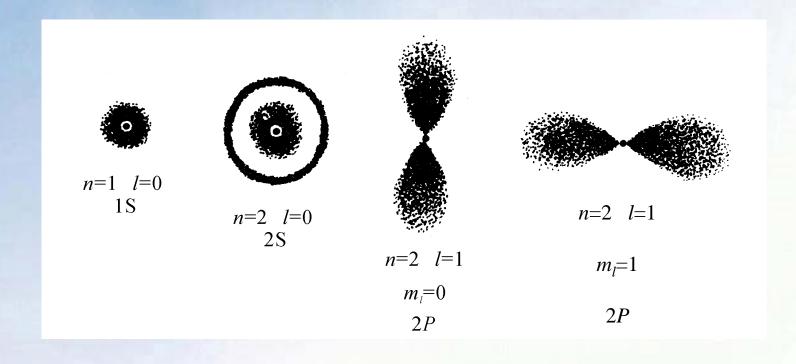


从原点到 曲线某点 的距离方 表的概态 大小。

径向与角向分布结合构成电子空间概率分布。

普通物理学教案

通常将概率密度大的区域用浓影表示, 概率密度小的区域用淡影表示, 称这样的阴影为电子云:



#### 例题公常

# 试证明氢原子1s态电子的径向概率分布极大值在玻尔半径处。

解: 氢原子1s态电子的径向波函数为:

$$R_{1,0}(r) = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

则, 径向概率密度为:

$$P(r) = |R_{1,0}(r)|^2 r^2 = r^2 \frac{4}{a_0^3} e^{-2r/a_0}$$

取  $\frac{dP(r)}{dr} = 0$ , 就可得径向概率密度极大值位置:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \left[ r^2 \frac{4}{a_0^3} e^{-2r/a_0} \right] = (4r^2 \frac{1}{a_0^3}) \left( -\frac{2}{a_0} e^{-2r/a_0} \right) + 8r \frac{1}{a_0^3} e^{-2r/a_0}$$

$$= 8r \frac{1}{a_0^3} e^{-2r/a_0} \left( 1 - \frac{r}{a_0} \right) = 0$$

则有:

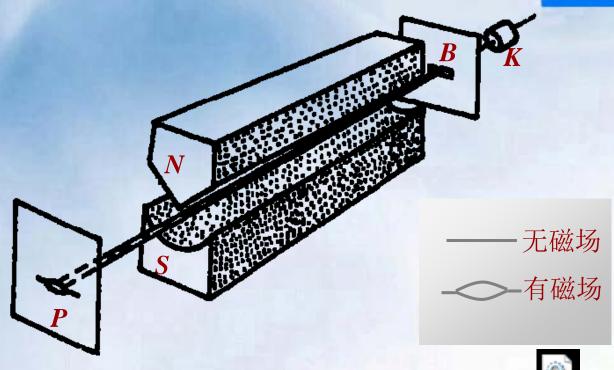
$$1 - \frac{r}{a_0} = 0 \qquad r = a_0$$

电子在  $r=a_0$  处出现的径向概率最大。

### § 21-4 电子的自旋

1921年, 施特恩(O. Stern)和格拉赫(W. Gerlach) 为验证电子角动量的空间量子化进行了实验。 他们的实验思想是: 如果原子磁矩在空间的取 向是连续的,则原子束经过不均匀磁场将发生 偏转,将在照相底板上得到连成一片的原子沉 积;如果原子磁矩在空间取向是分立的,那么 原子束经过磁场偏转后, 在底板上将得到分立 的原子沉积。实验装置如下图所示:

普通物理学教案



施特恩-格拉赫实验



sg实验.e

K为原子射线源,B为狭缝,P为底板,整个装置放在真空容器中。

按照空间量子化理论,当l一定时, $m_l$ 有 2l+1个取向,原子在上述实验中应有奇数条沉积,而照相底版上只有两条沉积。(实验中用银原子的s态l=0,  $m_l=0$ ,其轨道磁矩为零。)

1925年,荷兰学者乌论贝克和古兹密特提出电子自旋的假设: 电子除轨道运动外还存在一种自旋运动,具有自旋角动量S和自旋磁矩 μ, 自旋角动量为:

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

s为自旋量子数,只有一个值 s=1/2。

电子自旋角动量同样是空间量子化的,在外磁场方向的分量:

$$S_z = m_s \hbar$$

 $m_s$ 称为自旋磁量子数,其取值为 $m_s$ = $\pm 1/2$ 。

电子自旋角动量的数值为:

$$S = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar \qquad S_z = \pm \frac{1}{2}\hbar$$

