第二十四章

原子的玻尔理论

近代原子核物理学之父—卢瑟福

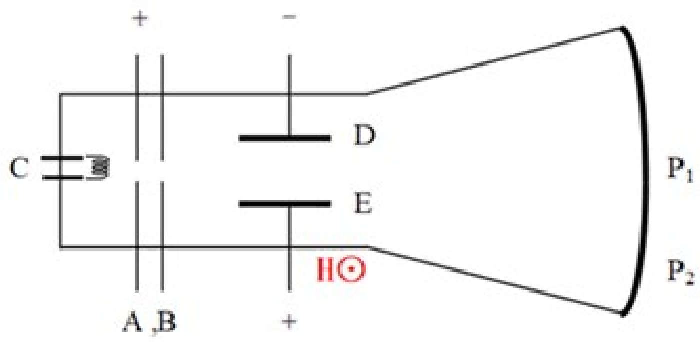
氢原子光谱及其规律

玻尔的氢原子理论

§24-1 原子模型

1.电子的发现

1897年时，英国约瑟夫•约翰•汤姆逊发现了比原子更小的电子。



汤姆逊阴极射线实验

1909年，密立根通过油滴实验测得电子电量。

中性原子=正电物质+负电物质+不带电物质 （质子）（电子）（中子）

---原子中的正负电荷如何分布？

➢原子的质量与半径

原子质量的定义：**1[u]═1个^{12}C 原子质量/12**

$$=\frac{12\text{克}}{12\times N_A}=\frac{1}{N_A}[\text{克}]\doteq 1.66\times 10^{-24}[\text{克}]$$

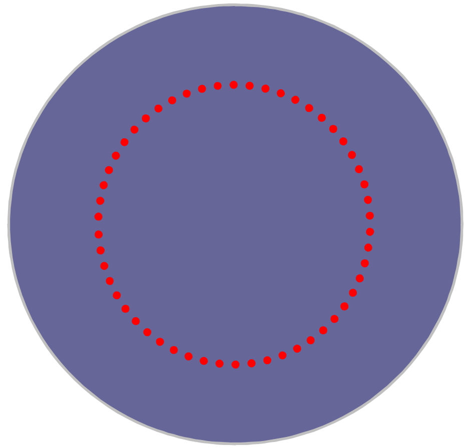
原子质量 $M_A[u]$ = 原子量[u] = $A[u]$

一个原子体积= $\frac{4}{3}\pi r^3$

=一个原子的质量/原子质量密度= $\frac{A/N_A}{\rho}$

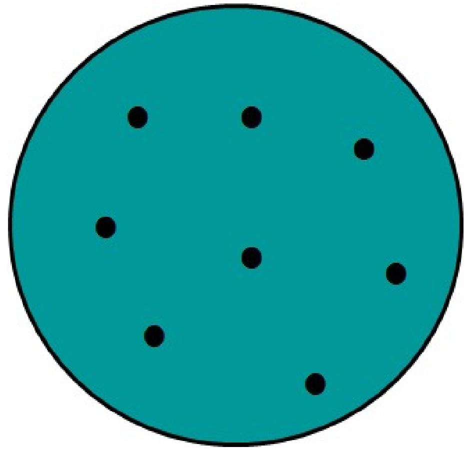
原子半径r = $(\frac{3A}{4\pi\rho N_A})^{1/3}$，$r$ ~ 10^{-10}m = 1Å

2.汤姆逊原子模型



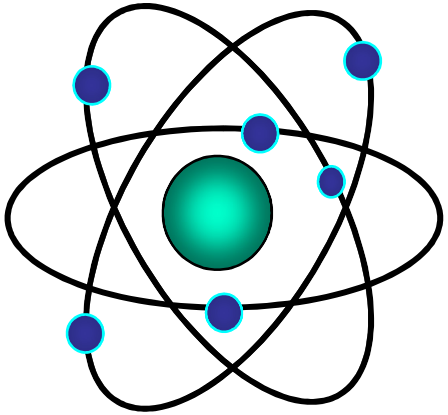
正电荷均匀分布在整个原子球体内，带负电的电子镶嵌在球体内，做简谐振动，并会发射出各种频率的光谱。

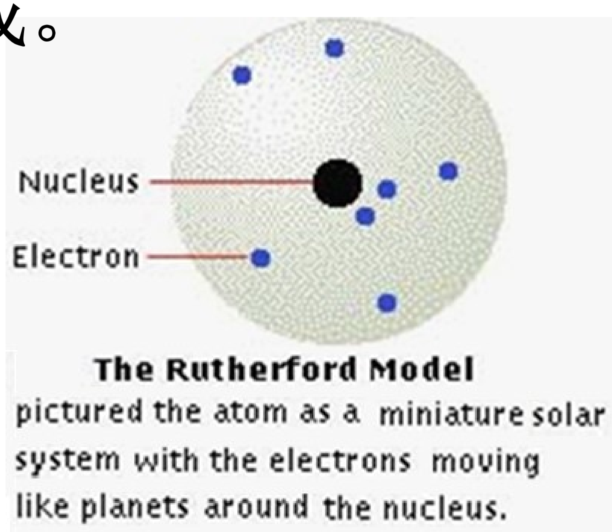
该模型又称为“西瓜模型”或“布丁-面包模型”。

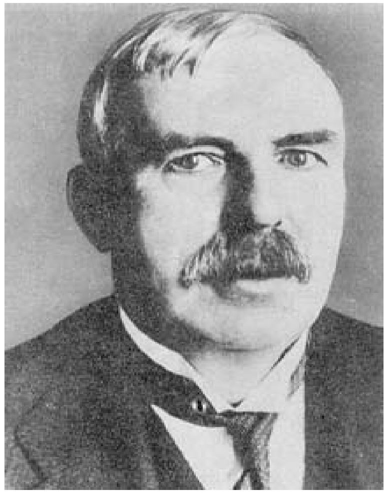


3.卢瑟福原子模型

原子是由带正电的原子核和核外作轨道运动的电子组成。







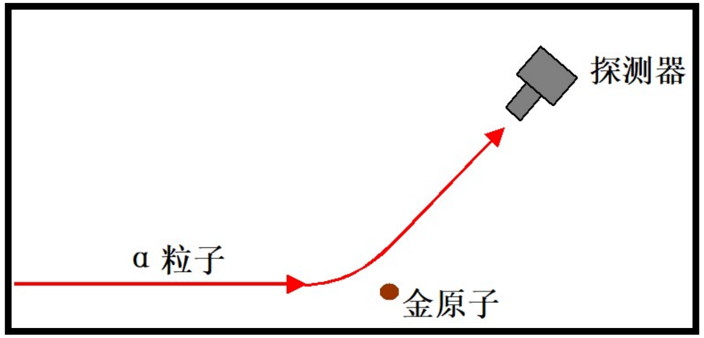
该模型被α粒子散射实验所证实。

1).α粒子散射实验(卢瑟福)

实验目的：证实汤姆逊原子模型的正确性

实验过程：在一个铅盒里放少量的放射性元素钋，它发出的α射线从铅盒的小孔射出，形成一束很细的射线射到金箔上。当α粒子穿过金箔后，射到荧光屏上产生一个个的闪光点，用围绕金箔移动的显微镜来记录屏上的闪光点。

实验装置：



1).α粒子散射实验(卢瑟福)

实验结果：

绝大多数α粒子散射角：~ 2°-3°

1/8000的α粒子散射角：> 90°

奇怪：相当于炮弹被一张纸反弹回来一样！

分析：根据汤姆孙模型的计算，一束α粒子穿过金箔后偏离原来方向的角度是很小的，因为电子的质量不到α粒子的1/7400，α粒子碰到它，运动方向不会发生明显的改变。

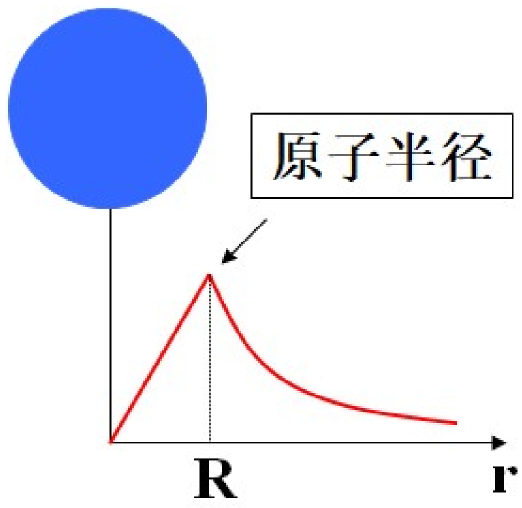
结论：正电荷集中在原子中心！

2).解释α粒子散射实验

---带正电物质散射(汤氏模型)

原子的正电荷Ze对入射α粒子(2e)产生的力：

$$F=\begin{cases}\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{2Ze^2}{r^2} & r\ge R\\[2ex] \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{2Ze^2}{R^3}r & r<R\end{cases}$$

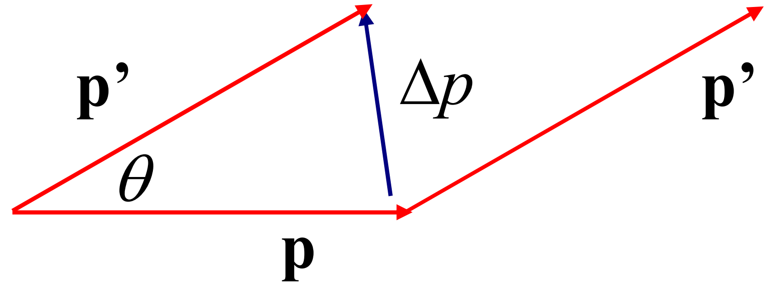


正电荷Ze对α粒子(2e)的最大作用力：

$$F=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2Ze^2}{R^2}$$

散射角：

$$\theta = \frac{\Delta p}{p}$$



动量的变化约为

---力乘以粒子在原子度过的时间2R/v。

相对动量的变化

$$\boxed{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}} \qquad \boxed{E_\alpha} \qquad \boxed{\mathbf{R}}$$

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{2FR/v}{m_\alpha v} = \frac{2Ze^2/(4\pi\varepsilon_0 R)}{\frac{1}{2}m_\alpha v^2}$$

$$\approx \frac{2Z \times 1.44\,\mathrm{fm\,MeV}/0.1\,\mathrm{nm}}{E_\alpha(\mathrm{MeV})} \approx 3\times10^{-5}\,\frac{Z}{E_\alpha}\,\mathrm{rad}$$

➢电子对α粒子的偏转的贡献(对头撞)

实验动量、动能守恒 →

$$m_\alpha v_0 = m_\alpha v_1 + m_e v_e, \quad \frac{1}{2}m_\alpha v_0^2 = \frac{1}{2}m_\alpha v_1^2 + \frac{1}{2}m_e v_e^2$$

入射的α粒子　散射后的α粒子　散射后的电子

$$\rightarrow \boxed{v_e = \frac{2m_\alpha v_0}{m_\alpha + m_e}} \approx \frac{2m_\alpha v_0}{m_\alpha} = 2v_0$$

$$\rightarrow \Delta p = m_\alpha v_0 - m_\alpha v_1 = m_e v_e \approx 2m_e v_0$$

$$\rightarrow \frac{\Delta p}{p} \approx \frac{2m_e v_0}{m_\alpha v_0} = \frac{2m_e}{m_\alpha} \approx \frac{1}{4000} \approx 10^{-4}$$

电子引起α粒子的偏转角非常小，可以说几乎没有什么任何贡献！

$$\boxed{\frac{1}{2}m_\alpha v_0^2 = \frac{1}{2}m_\alpha v_1^2 + \frac{1}{2}m_e v_e^2}$$

$$\boxed{m_\alpha (v_0^2 - v_1^2) = m_e v_e^2}$$

$$\boxed{m_\alpha (v_0 - v_1)(v_0 + v_1) = m_e v_e^2}$$

$$\boxed{m_\alpha v_0 = m_\alpha v_1 + m_e v_e}$$

$$\boxed{m_\alpha (v_0 - v_1) = m_e v_e}$$

$$\boxed{m_e v_e (v_0 + v_1) = m_e v_e^2}$$

$$\boxed{(v_0 + v_1) = v_e}$$

$$\boxed{v_e = \frac{2m_\alpha v_0}{m_\alpha + m_e}}$$

➢α粒子对金(Au)的散射角

$$E_\alpha = 5\text{MeV} \qquad \mathbf{Z = 79}$$

$$\theta = \frac{\Delta p}{p} \approx 3\times10^{-5}\frac{Z}{E_\alpha}\text{rad} < 10^{-4}\frac{Z}{E_\alpha}\text{rad} < 10^{-3}\text{rad}$$

这说明一次散射的散射角约 10^{-3}rad，因此重复散射也不会产生大角度。

重复散射为随机，平均之后不会朝一个方向特别是不会稳定地朝某一方向散射

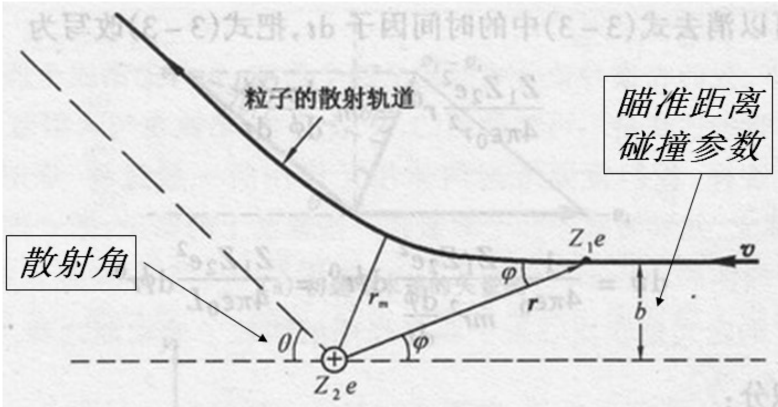
---汤姆逊原子模型与实验不符！

4.卢瑟福散射*

1).库伦散射公式

带电粒子被静止核的库仑场散射的角度**θ**与瞄准距离**b**之间的关系：

$$\boxed{b=\frac{a}{2}\mathrm{ctg}\frac{\theta}{2}}$$

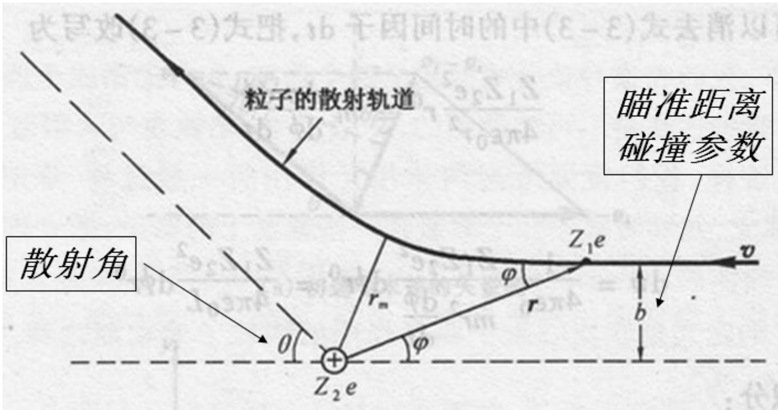


远离靶核的入射能量***E*,**
电荷**Z_1e**的带电粒子与
电荷**Z_2e**的靶核的散射。

其中 $a=\frac{Z_1Z_2e^2}{4\pi\varepsilon_0E}$，称为库伦散射因子。

2).库伦散射公式的推导

$$\boxed{b=\frac{a}{2}\mathrm{ctg}\frac{\theta}{2}}$$



假定：

①单次散射；

②点电荷，库仑相互作用；

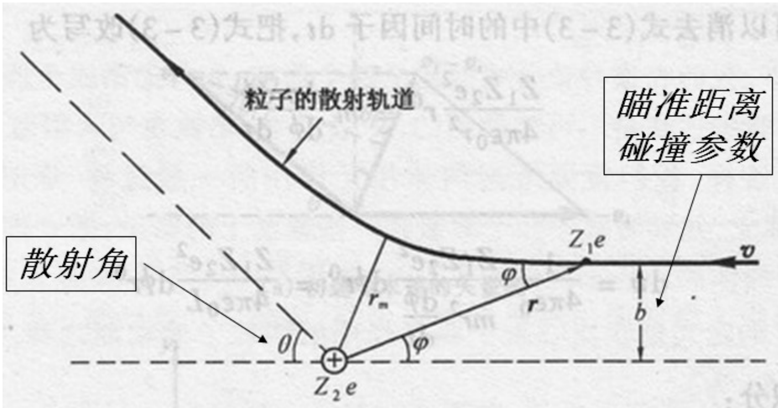
③核外电子的作用可略；

④靶原子核静止(靶核重，晶体结构牢固)。

远离靶核的入射能量***E***，电荷Z_1e的带电粒子与电荷Z_2e的靶核的散射。

根据牛顿第二定律：

$$\vec{F}=m\vec{a}\rightarrow\frac{Z_1Z_2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\vec{r}^{\,0}=m\frac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t}$$



中心力场下满足角动量守恒：

$$mr^2\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}t}=L$$

远离靶核的入射能量***E***,电荷**Z_1e**的带电粒子与电荷**Z_2e**的靶核的散射。

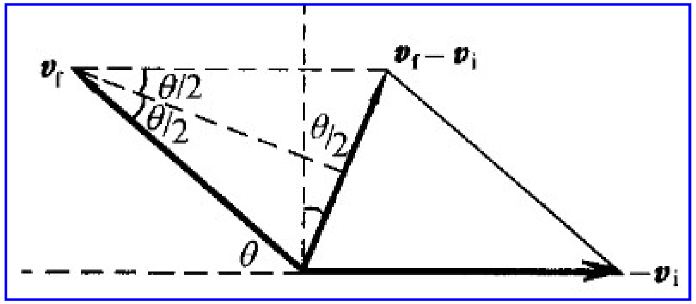
所以：

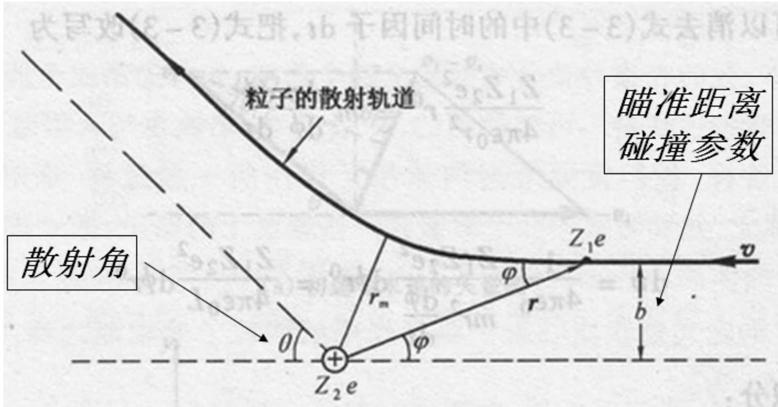
$$\frac{Z_1Z_2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\vec{r}^{\,0}=m\frac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}\phi}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}t}$$

即：$$\mathrm{d}\vec{v}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z_1Z_2e^2}{mr^2\dfrac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}t}}\mathrm{d}\phi\vec{r}^{\,0}=\frac{Z_1Z_2e^2}{4\pi\varepsilon_0 L}\mathrm{d}\phi\vec{r}^{\,0}$$

$$\boxed{\int d\vec{v}=\frac{Z_1Z_2e^2}{4\pi\varepsilon_0 L}\int\vec{r}^{\,0}\mathrm{d}\phi;}$$

$$\int \mathrm{d}\vec{v} = \vec{v}_f - \vec{v}_i = \left|\vec{v}_f - \vec{v}_i\right| \vec{e}_u$$





由系统能量守恒：

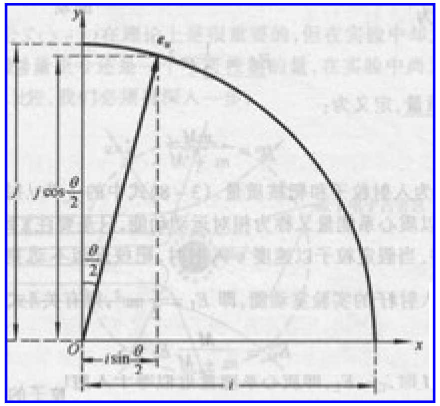
$$E = \frac{1}{2}m\left|\vec{v}_i\right|^2 = \frac{1}{2}m\left|\vec{v}_f\right|^2 \rightarrow \left|\vec{v}_i\right| = \left|\vec{v}_f\right| = v;$$

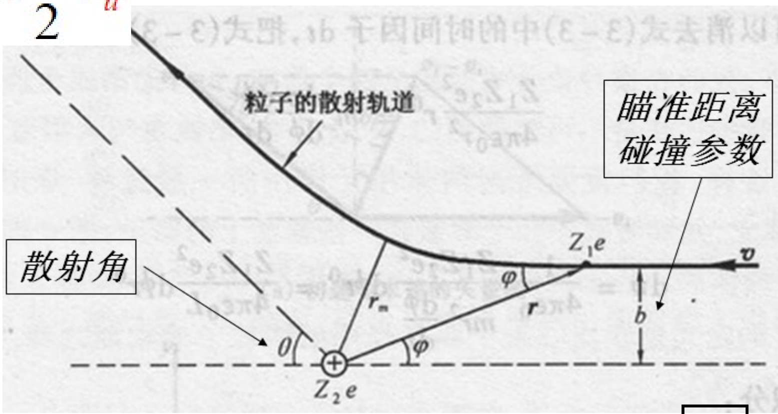
所以：$$\left|\vec{v}_f - \vec{v}_i\right| = 2v\sin\frac{\theta}{2}$$

$$\vec{e}_u = \vec{i}\sin\frac{\theta}{2} + \vec{j}\cos\frac{\theta}{2}$$

$$\boxed{\int d\vec{v} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 L}\int \vec{r}^{\,0}\mathrm{d}\phi;}$$

$$\int \mathrm{d}\vec{v} = \vec{v}_f - \vec{v}_i = \left|\vec{v}_f - \vec{v}_i\right| \vec{e}_u = 2v\sin\frac{\theta}{2}\,\vec{e}_u$$





$$\int \vec{r}^{\,0} d\phi = \int_0^{\pi-\theta} (\vec{i}\cos\phi + \vec{j}\sin\phi)\mathrm{d}\phi = 2\cos\frac{\theta}{2}\left(\vec{i}\sin\frac{\theta}{2} + j\cos\frac{\theta}{2}\right)$$

$\boxed{\vec{e}_u}$

所以：$v\sin\frac{\theta}{2} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z_1Z_2e^2}{L}\cos\frac{\theta}{2} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z_1Z_2e^2}{mvb}\cos\frac{\theta}{2}$

即：$\boxed{b = \frac{a}{2}\mathrm{ctg}\frac{\theta}{2}}$ $a = \frac{Z_1Z_2e^2}{4\pi\varepsilon_0 E}$ $E = \frac{mv^2}{2}$ $\boxed{\int d\vec{v} = \frac{Z_1Z_2e^2}{4\pi\varepsilon_0 L}\int \vec{r}^{\,0}\mathrm{d}\phi;}$

b ~ θ: b↑→ θ↓; b ↓ → θ ↑

➢卢瑟福原子行星模型

1911年，卢瑟福建立原子的行星模型。

意义：

确定了原子的核式结构，原子内部十分稀疏

提出了一种研究方法 ——— 黑箱方法

不足：

原子稳定性(加速运动→辐射)

原子同一性(原子与太阳系,初始条件)

原子再生性(原子与太阳系，相互作用后复原)

➢卢瑟福原子行星模型

该行星模型在解释氢光谱规律时，遇到了不可调和的矛盾。

该按照经典物理理论，一个加速电子会以下列功率：

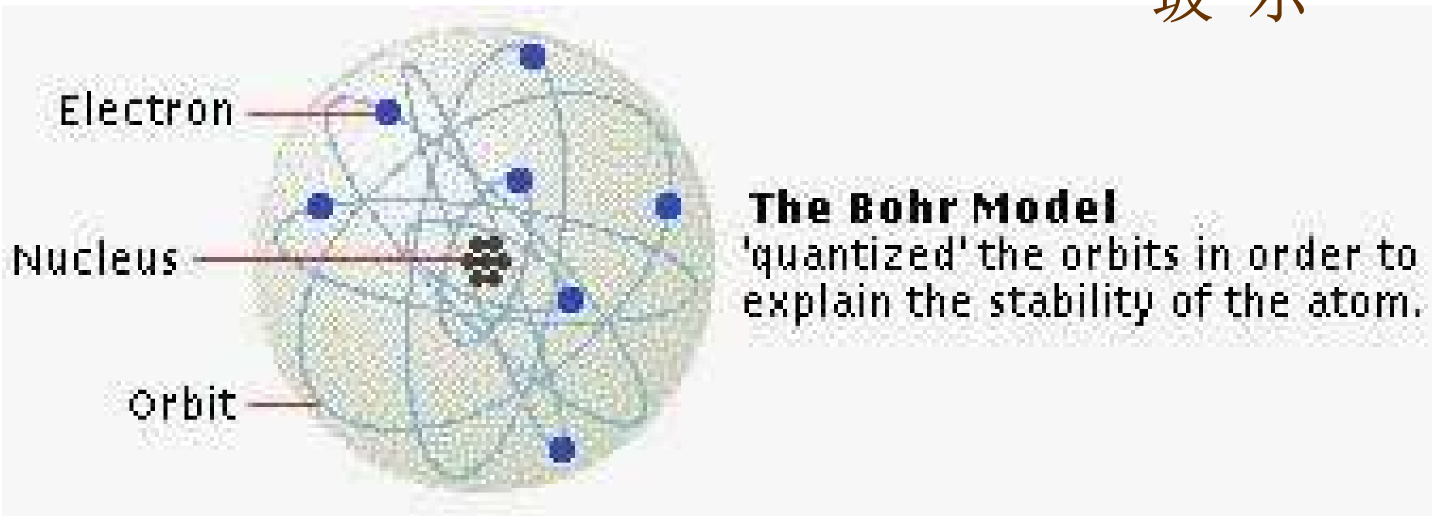
$$-\frac{dE}{dt}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2e^2}{3c^3}\left|\frac{d\vec{v}}{dt}\right|^2$$

发射连续谱的能量，同时会沿螺旋轨道落向原子核，最后导致原子崩溃。其寿命不会超过**10⁻⁸s**，即原子不可能是一个稳定系统。

5.玻尔原子模型

玻尔解释氢原子光谱时发现卢瑟福原子模型有缺陷，就提出了玻尔氢原子理论，核心是轨道角动量量子化条件。

玻 尔



§24-2 氢原子光谱

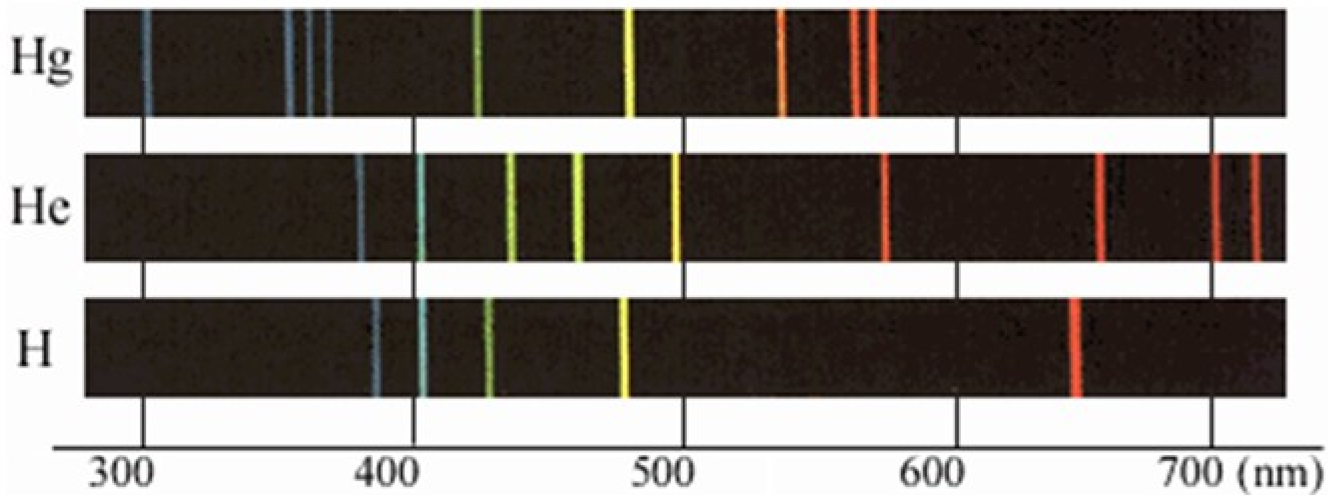
1.氢原子光谱的实验规律

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。

对于低压蒸气或气体，分子相隔甚远，相互之间的作用很弱，它们的发射谱是线状光谱。

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。

原子发光是重要的原子的特征之一，光谱学的数据对物质结构的研究具有重要意义。



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，后来经里德伯修改推广

写成光谱学中常见的形式：$\frac{1}{\lambda}=R_{\infty}(\frac{1}{k^2}-\frac{1}{n^2})$

称为巴耳末-里德伯公式。R_{∞}是里德伯常量，

实验测得$R_{\infty}=\underline{1.0973931571\times10^{7}m^{-1}}$。

巴耳末系是其中的特例(k=2)，位于可见光区：

第一线(α线)对应于n=k+1；

第二线(即β线)对应于n=k+2；…，

在线系极限处$n\to\infty$，有λ=364.6nm。

后来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另外一个线系(k＝3)。

2.氢原子光谱线

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

线系	发现年份	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

里兹并合原则

定义 $T(k)=\frac{R_{\infty}}{k^2}$ 和 $T(n)=\frac{R_{\infty}}{n^2}$ ，则：$\frac{1}{\lambda}=T(k)-T(n)$

T(k)和T(n)称为光谱项，从而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。

§24-3 玻尔氢原子理论

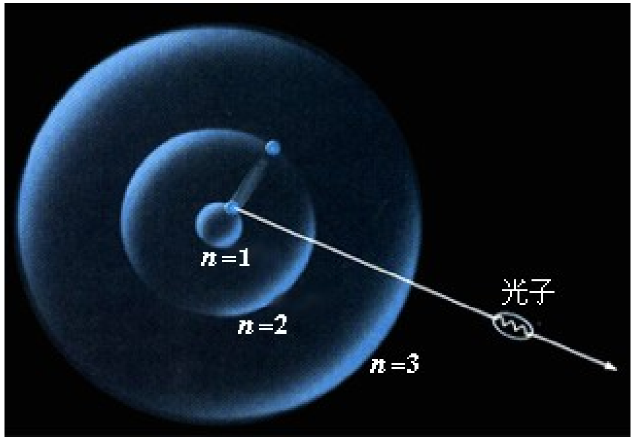
1913年，丹麦物理学家玻尔在卢瑟福原子模型的基础上，引入普朗克和爱因斯坦的量子概念，提出一个有关氢原子的模型。

1.玻尔的基本假设

主要思想如下：

①定态假设：电子在绕原子核转动时具有一系列稳定的运动轨道，在这些轨道上的电子不辐射能量而处于稳定状态(定态)，对于不同的任何定态，原子具有相应的能量(能级)；

②频率假设：电子从一个高能量(定态)状态“跳”到一个低能量(定态)状态时，会发射出一个光子，其频率满足：



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

③量子化条件：定态要求电子的轨道角动量满足玻尔—索末菲量子化条件：

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

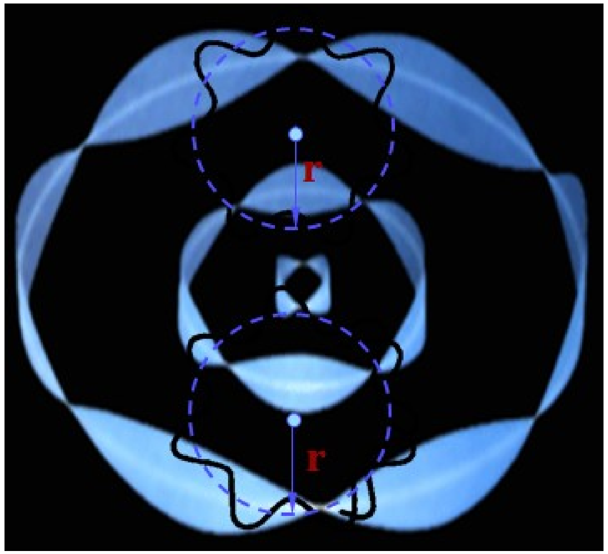
11年后，德布罗意对玻尔的轨道定态理论作出了圆满的物理解释：电子绕核运动时，只有当德布罗意波在轨道上形成驻波时才具有稳定的状态。此时圆周长度是波长的整数倍，即：

$$2\pi r = n\lambda \quad n = 1,2,3\ldots$$

德布罗意关系式：

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

两式联立即可得玻尔—索末菲量子化条件！



德布罗意波形成驻波

2.氢原子的轨道半径和定态能量

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—索末菲量子化条件 $L = mvr_n = n\frac{h}{2\pi}$ 可得：

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

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

上式中**n=1**称为第一玻尔半径：

$$r_1 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 0.529\times10^{-10}\ \mathrm{m}$$

原子的总能量为电子的动能与势能之和：

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

将①②式代入上式，得：

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

能量是量子化形式

上式中**n>1**的各能态称为激发态，**n=1**是称为基态能级：

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

基态能量！

原子各轨道半径和能级与基态的关系：

$$r_n = 0.529\times10^{-10} n^2\ \text{m} \qquad E_n = -\frac{13.6}{n^2}\text{eV} \qquad n = 1, 2, 3\ldots$$

将当**n→∞**时，**E_n→0**、**r_n→∞**，电子脱离原子核的束缚，原子被电离，称为电离态，使原子电离所需能量称为电离能。

因此，基态氢原子的电离能为**13.6eV**。

➢氢原子光谱的解释

原子按玻尔的频率假设，原子从较高能态**n**跃迁到较低能态**k**时，发射光子的频率：

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

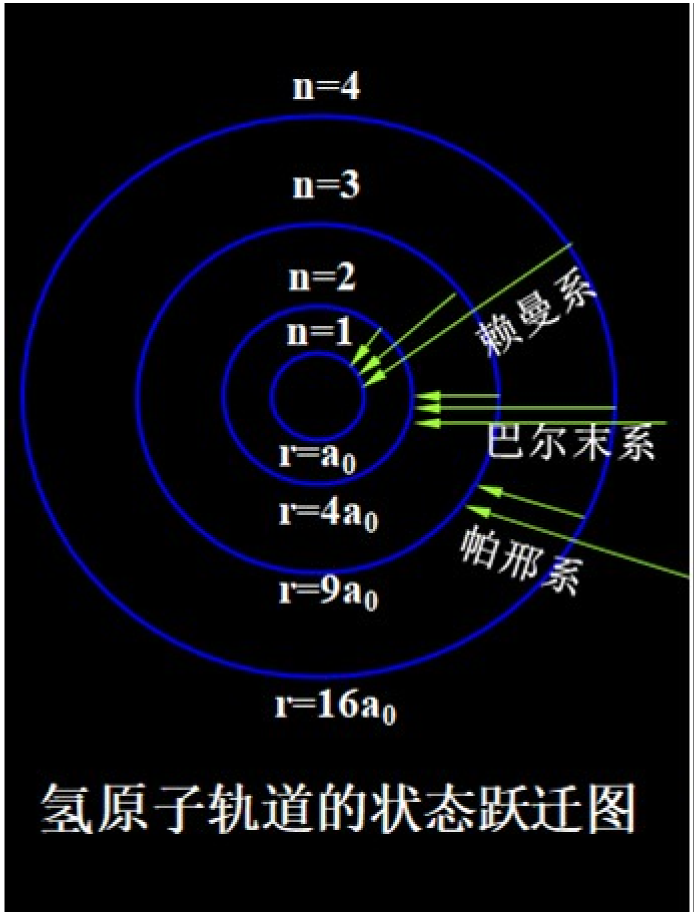
则有：

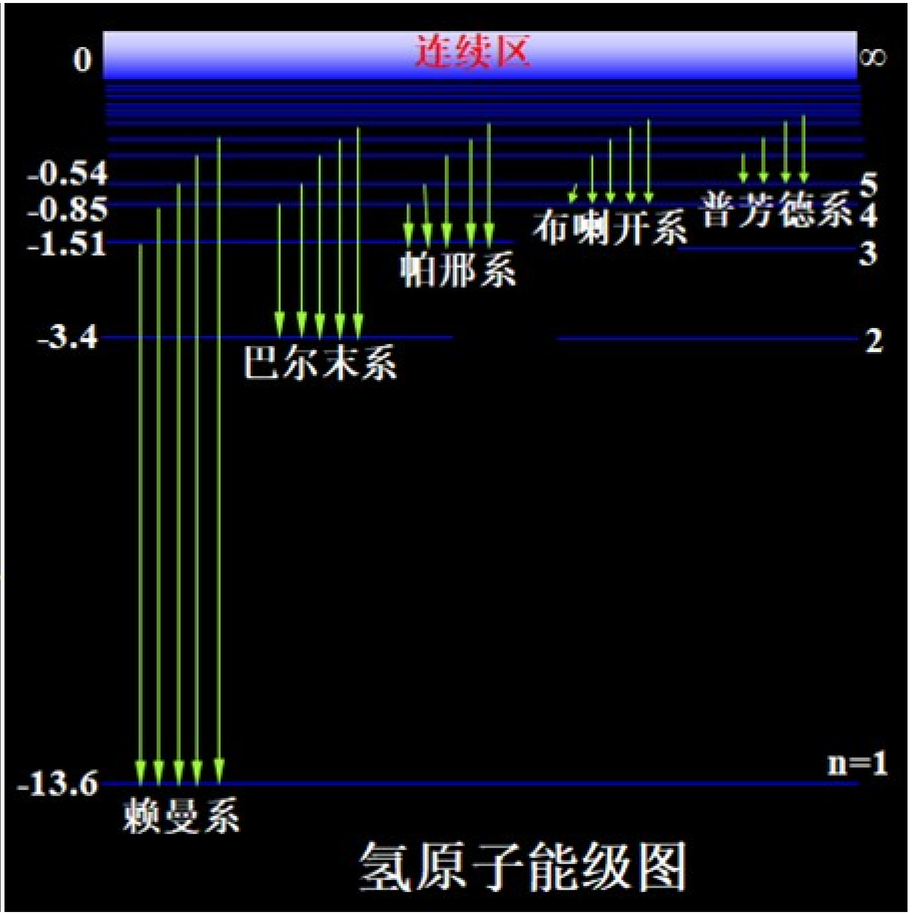
$$\frac{1}{\lambda_{nk}}=\frac{\nu_{nk}}{c}=\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2h^3c}\left(\frac{1}{k^2}-\frac{1}{n^2}\right)$$

$$R_{理}=\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2h^3c}=1.097373\times10^7(1/\mathrm{m})$$

这与实验值符合得很好：$R=1.096776\times10^7\mathrm{m}^{-1}$

➢氢原子轨道与能级示意图





3.玻尔理论的缺陷

①玻尔理论以经典理论为基础，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，定态假设与经典理论相抵触；

②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。

③量子化条件的引进也没有适当的理论解释。

但是，玻尔理论在解释氢原子光谱时取得了巨大成功，对量子力学的建立也有着深远影响。

课堂练习题24-1：

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：

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

当n很大时：

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

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：

$$\nu = \frac{v_n}{2\pi r_n}$$

将玻尔理论所得的

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

将代入上式，可得：

$$\nu = \frac{nh}{4\pi^2 m}\left(\frac{\pi m e^2}{n^2 \varepsilon_0 h^2}\right)^2 = \frac{me^4}{4\varepsilon_0^2 h^3 n^3}$$

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。

课堂练习题24-2：

在气体放电管中，用能量为**12.5eV**的电子通过碰撞使氢原子从基态被激发。问受激发的原子再向低能级跃迁时，能发射几条光谱线?

解： 按设氢原子全部吸收电子的能量后最高能激发到第n个能级，此能级的能量为

$$-\frac{13.6}{n^2}eV$$

所以：

$$E_n - E_1 = 13.6 - \frac{13.6}{n^2} \leq 12.5 \text{ eV}$$

上把 $E_n - E_1 = 12.5eV$ 代入上式得：

$$n^2 = \frac{13.6}{13.6\text{-}12.5} = 12.36, \longrightarrow n = 3.5$$

原子因为***n***只能取整数，

所以氢原子最高能激发到***n*=3**的能级，当然也能激发到***n*=2**的能级。

因此，受激发的原子向低能跃迁时，总计可能会产生**3**条谱线：

3→2，**3→1**，**2→1**。

§24-4 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。

1.氢原子的薛定谔方程*

设氢原子的原子核静止，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：

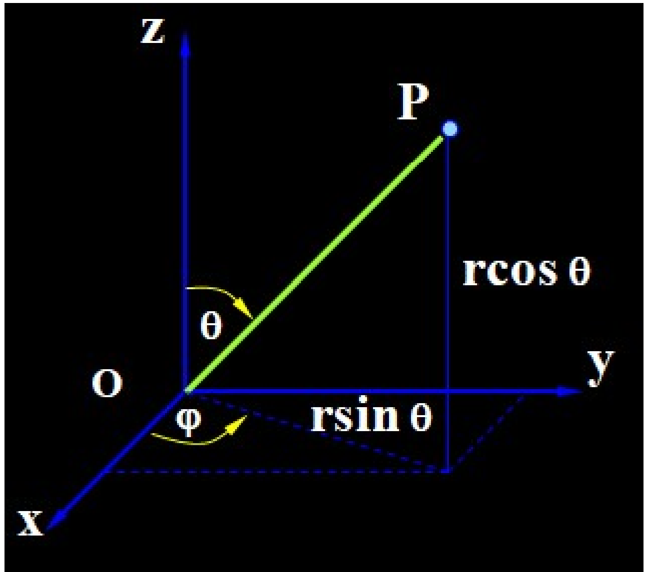
$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{2m}{\hbar^2}[E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}]\psi(\boldsymbol{r})=0$$

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：

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

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

$$z=r\cos\theta$$



球坐标与直角坐标的关系

经坐标变换后薛定谔方程为：

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

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：

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

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

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

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 $\psi(r,\theta,\varphi)$ 。

2.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：

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

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。而玻尔是由假设的角动量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l

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：

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

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。

通常用s，p，d，f等表示l=0，1，2，3 …等各种量子状态。

2).轨道角动量量子化和角量子数l

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：

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

如：**1s**表示**n=1**,**l=0**的量子态，

2p表示**n=2**，**l=1**的量子态。

量子力学结果：角动量**L** 的最小值为 **0**；而玻尔理论的结果：其角动量**L** 最小值为 **h/2π**。

实验已经证明：量子力学的结果是正确的。

3).轨道角动量空间量子化和磁量子数m_l

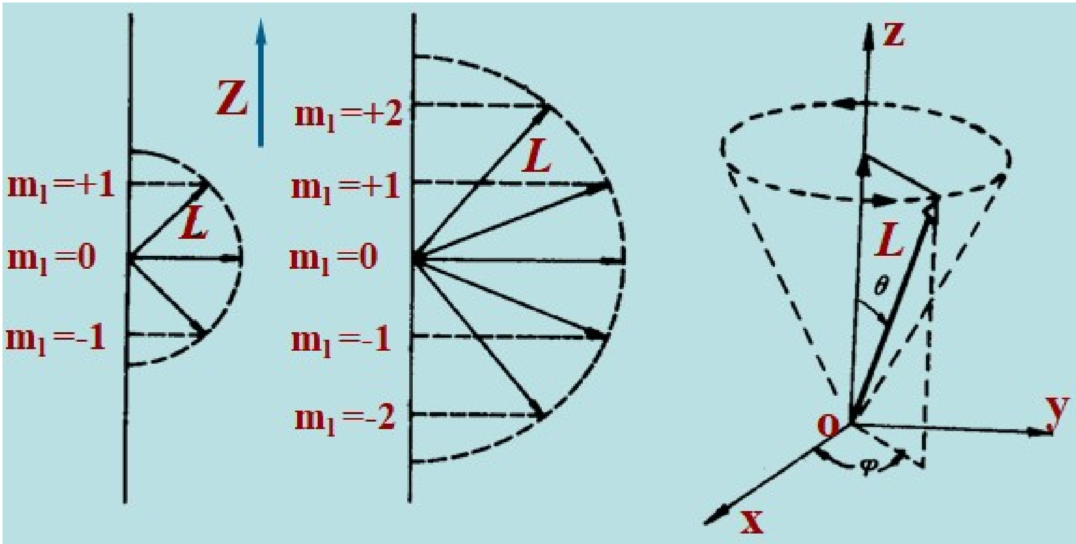
求解方程(1)，可得轨道角动量矢量**L**在空间的取向也是量子化的，在指定的**Z**轴方向的分量具有特定值，即：

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

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。

如图：$l=1$时，m_l可取0和±1，即L_Z有三种可能值，即轨道角动量在空间有三种取向。

而$l=2$时，m_l可取0、±1和±2，即L_Z有五种可能值，即轨道角动量在空间有五种取向。



4).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_l的取值。即：n一定时，l有n个取值；l一定时，m_l又有2l+1种取值。因此，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：

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

---氢原子能级n共有n^2个不同状态

5).塞曼效应*

当原子处于外磁场中时，l相同而m_l不同的状态，原子的能量将不同，从而会引起原子能级在外磁场中进行分裂。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μ_e:

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

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

$$\mu_e = \frac{e\upsilon}{2\pi r}\pi r^2 = \frac{e}{2m}mr\upsilon = \frac{e}{2m}L)$$

考虑到电子带负电，μ_e与**L**反向有 $\vec{\mu}_e = -\frac{e}{2m}\vec{L}$

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：

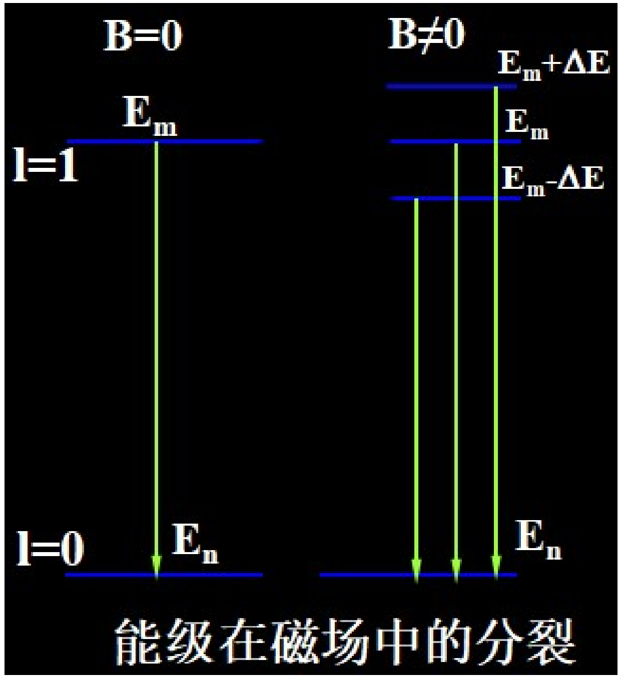
$$\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

不能任意取值，只能取**(2l+1)**个分立值。

例如l=1有m_l =0, ±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：

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

氢原子的几个归一化波函数

3.氢原子中电子的概率分布和电子云

电子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：

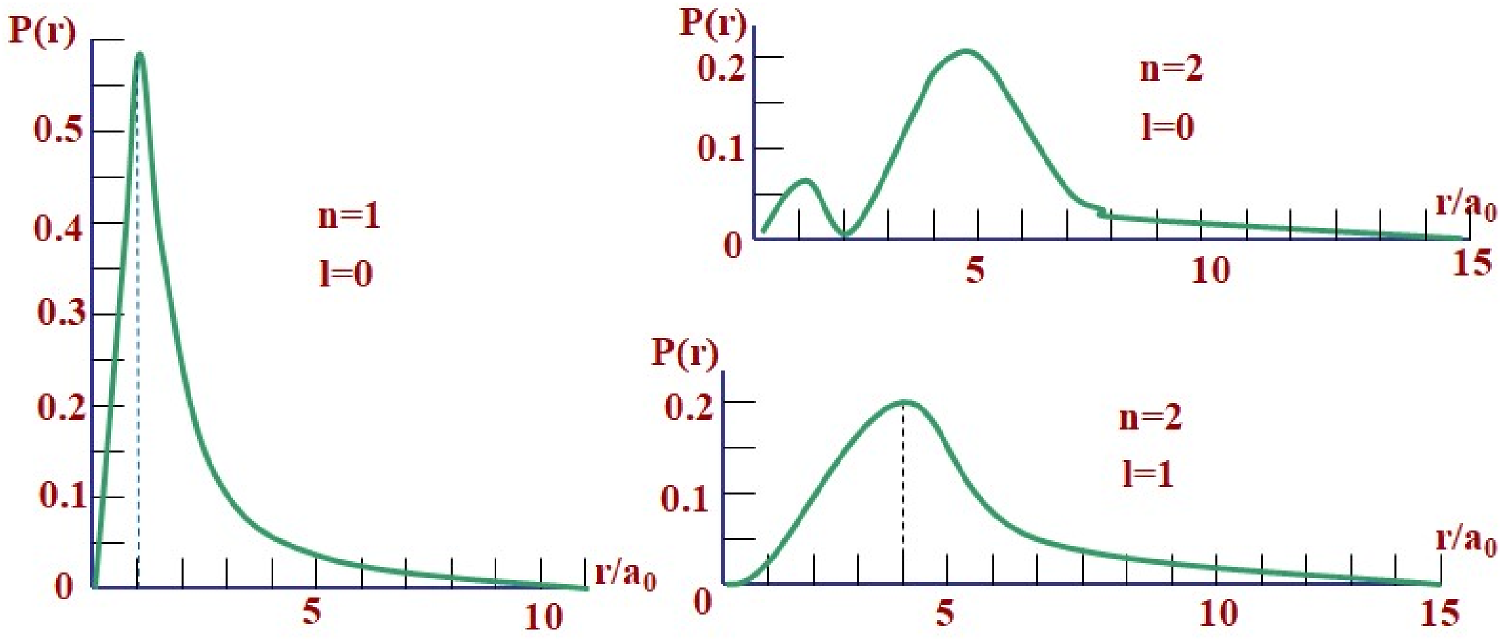
$$\left|\psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)\right|^2=\left|R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)\right|^2$$

设在空间体元dV内，电子出现的概率为：

$$\begin{aligned}&\left|\psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)\right|^2 dV\\&\qquad=\left|R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)\right|^2 r^2\sin\theta drd\theta d\varphi\end{aligned}$$

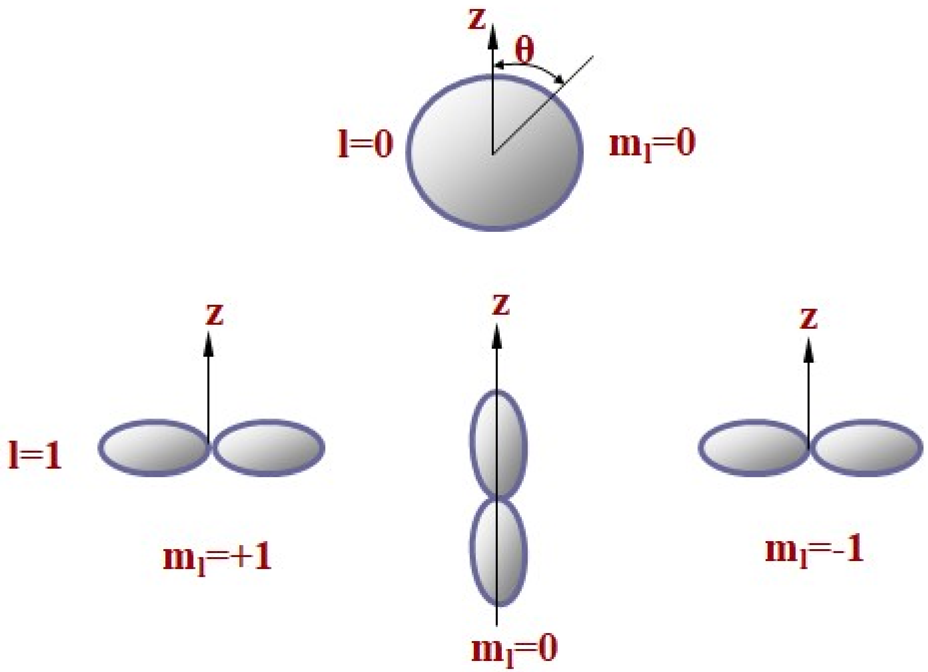
式中：$\left|R_{nl}(r)\right|^2 r^2$ 称为径向概率密度。

粒子径向概率密度用**P(r)**表示，与 **r** 的关系式见下图：



P(r)与r的关系

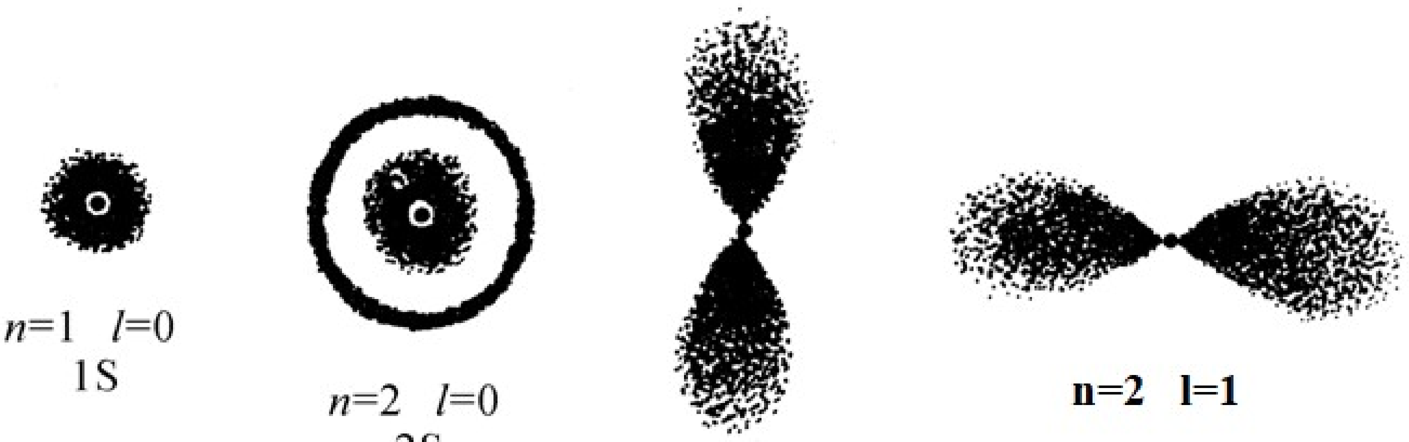
角向概率分布与φ无关，只与θ有关，因此下图中角向概率分布对于Z轴为旋转对称：



从原点到曲线某点的距离代表该方向上的概率大小。

径向与角向分布结合构成电子空间概率分布。

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。



n=1　l=0
1S

n=2　l=0
2S

n=2　l=1
m_l=0
2P

n=2　l=1

m_l=1

2P

课堂练习题24-3：

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：

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

当则，径向概率密度为：

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

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

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

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

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。

§24-5 电子的自旋

1921年，施特恩和格拉赫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。

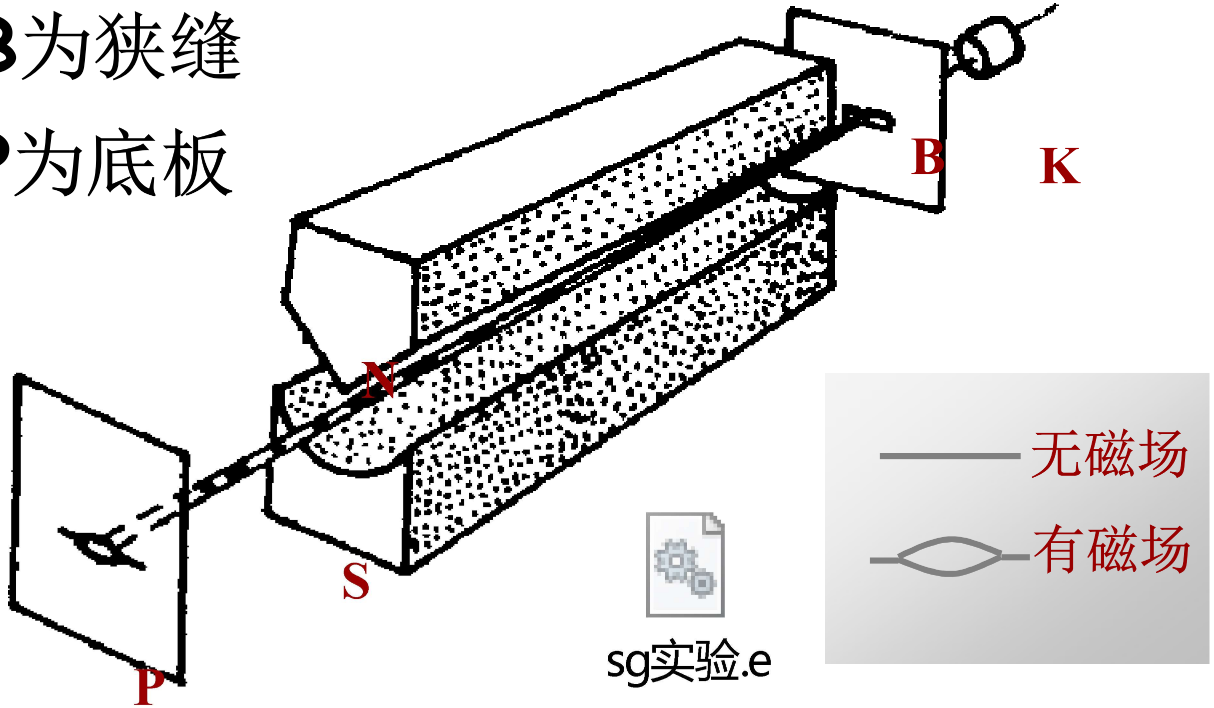
其实验装置如下图所示：

整个装置放在真空容器中：

K为原子射线源

B为狭缝

P为底板



sg实验.e

施特恩-格拉赫实验

按照空间量子化理论，当**l** 一定时，m_l 有**2l+1**个取向，因此，原子在上述实验中应有奇数条沉积。当时的实验中用的是银原子的**s**态$l = 0$, $m_l = 0$，其轨道磁矩为零，所以理论上，在照相底版上应该只有一条沉积。

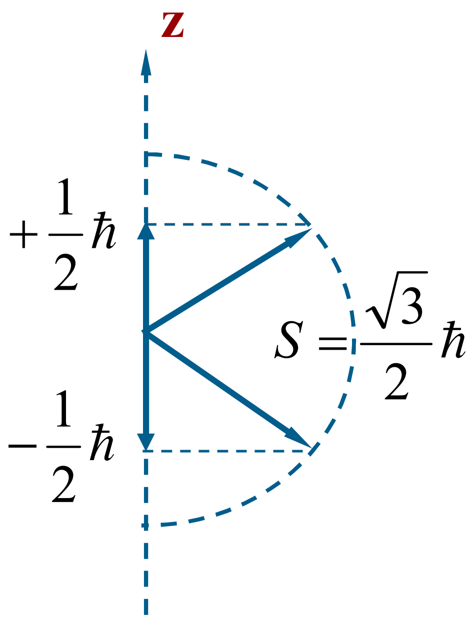
但实际实验结果是：照相底版上有两条沉积。

1925年，荷兰的乌论贝克和古兹密特提出电子自旋假设，即：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_s。

自旋角动量为： $S=\sqrt{s(s+1)}\hbar$

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为：

$$S_z=m_s\hbar$$



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：

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

➢ **原子中的电子状态应由四个量子数确定**

①主量子数n：$n=1，2，3，\dots$。

大致决定原子中电子的能量。

②角量子数l：$l=0，1，2，\dots，(n-1)$。

可以决定电子轨道角动量。处于同一主量子数n而不同角量子数l的状态中的电子，其能量稍有不同

③磁量子数m_l：$m_l=0，\pm 1，\pm 2，\dots，\pm l$。

可以决定轨道角动量在外磁场方向上的分量。

④自旋磁量子数m_s：$m_s=\pm 1/2$。

可以决定电子自旋角动量在外磁场方向上的分量。

➢电子在原子中的分布遵从以两个原理

①泡利不相容原理(1925)：

在一个原子系统内，不可能有两个或两个以上的电子具有相同的状态，亦即不可能具有相同的四个量子数。这称为泡利不相容原理。

当n给定时，l的可能值：0,1,…,n-1共n个；当l给定时，m_l的可能值：-l,-l+1,…,0,…,l-1,l 共2l+1个；当n、l、m_l给定时，m_s可取1/2,-1/2.

由泡利不相容原理，同一n时的电子数最多为:

➢电子在原子中的分布遵从以两个原理

①泡利不相容原理(1925)：

在一个原子系统内，不可能有两个或两个以上的电子具有相同的状态，亦即不可能具有相同的四个量子数。这称为泡利不相容原理。

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

在1s，2p，3d等各支壳层中，最多能容纳的电子数为：　2，　6，　10… ，

可表示为：$1s^2$，$2p^6$，$3d^{10}$ 等。

➢**电子在原子中的分布遵从以两个原理**

①泡利不相容原理(1925)：

在一个原子系统内，不可能有两个或两个以上的电子具有相同的状态，亦即不可能具有相同的四个量子数。这称为泡利不相容原理。

②能量最小原理：

在正常情况下，原子中每个电子都趋向于占据能量最低的能级。当原子中的电子处于可能的最低能级时，原子处于稳定状态。

课堂练习题24-4：

试求:1) $n=4$时，l的可能取值；2) $l=4$时，m_l的可能取值；3) $l=4$时，n的最小可能取值；4) $n=3$时，电子可能的状态数。

解：根据主量子数n，轨道量子数l和磁量子数m_l之间的关系可知。

对一定的n，l的可能取值为：

$$0,\ 1,\ 2,\ \dots(n-1)$$

对一定的 l，m_l的可能取值为：

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

1) $n=4$时， l的可能取值为4个，分别为：

$l=0, 1, 2, 3$

2) $l=4$时， m_l的可能取值为9个，分别为：

$m_l=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$

3) $l=4$时，n的最小可能值为5

l的最大可能值为 $(n-1)$

4) $n=3$时，电子可能状态数为 $2n^2=18$

课堂练习题24-5：

氢原子中的电子处于**n=4，l=3**的状态。求：**1)**该电子角动量**L**的值；**2)**该角动量在**Z**轴上分量的可能取值；**3)**角动量**L**与**Z**轴的夹角的可能取值。

解：**1)**电子绕核运动的角动量为

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{12}\hbar$$

2)轨道角动量在**Z**轴上分量的可能取值**(l=3)**:

$$L_Z = m_l\hbar \qquad m_l = 0,\pm1,\pm2,\pm3$$

故L_Z可能的取值为：$0,\pm\hbar,\pm2\hbar,\pm3\hbar$

3)如图，角动量**L**与**Z**轴的夹角的可能取值分别为：

$$\theta = \arccos L_Z / L$$

$$m_l = 3, \quad \theta = \arccos 3/\sqrt{12} = 30^0$$

$$m_l = 2, \quad \theta = \arccos 2/\sqrt{12} = 54.7^0$$

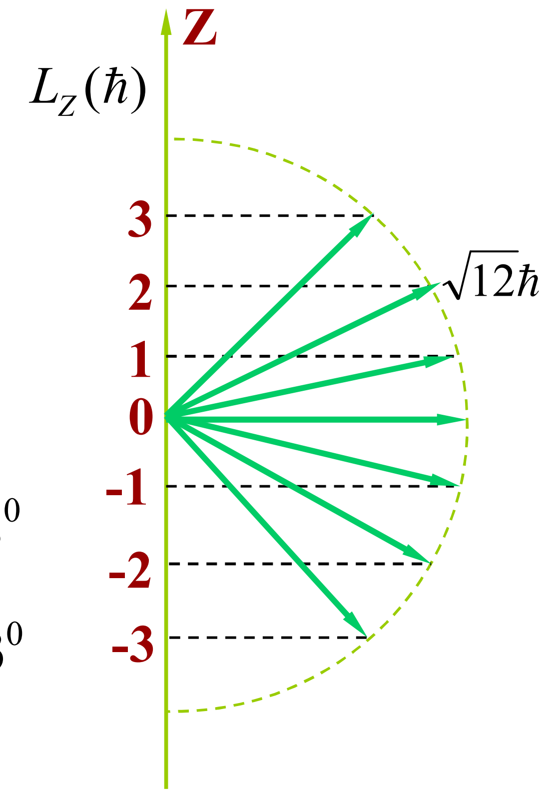
$$m_l = 1, \quad \theta = \arccos 1/\sqrt{12} = 73.2^0$$

$$m_l = 0, \quad \theta = \arccos 0 = 90^0$$

$$m_l = -1, \quad \theta = \arccos(-1/\sqrt{12}) = 106.8^0$$

$$m_l = -2, \quad \theta = \arccos(-2/\sqrt{12}) = 125.3^0$$

$$m_l = -3, \quad \theta = \arccos(-3/\sqrt{12}) = 150^0$$

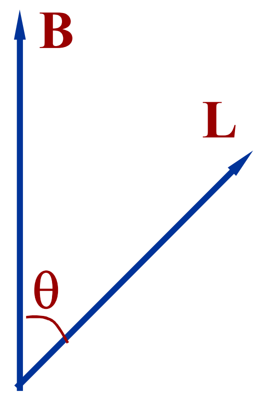


课堂练习题24-6*：

设氢原子的轨道角动量为**L**，当它置于外磁场**B**中时，求：**L**对外磁场**B**的取向和磁相互作用能。

解： 电子的轨道运动所产生的磁矩：

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



因**L**在磁场方向上的投影只能取

$$L_Z = m_l \hbar \qquad (m_l = 0, \pm 1, \cdots \pm l)$$

如图所示，设**L**与**B**间夹角为θ，则：

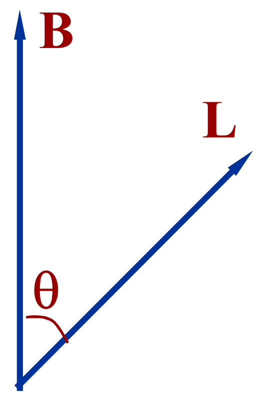
$$\cos\theta = \frac{L_z}{L} = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}$$

根据空间量子化的条件可知，**m_l**共有 **2l+1**个取值，所以**L**对外场**B**有**2l+1**个取向。

磁矩为**μ_e**的磁偶极子与外磁场的磁相互作用能为：

$$W = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{B} = (\frac{e}{2m})\vec{L} \cdot \vec{B} = (\frac{e}{2m})LB\cos\theta$$

$$= (\frac{e}{2m})\sqrt{l(l+1)}\hbar B \cdot \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}} = m_l(\frac{e\hbar}{2m})B$$



由于**m_l**共有**2l+1**个取值，所以有多个磁相互作用能。故原子处在外磁场中时，原来一个能有级会分裂成 **2l+1**个。

第十四次作业 原子的玻尔理论

P432

24-1

24-3

24-5

24-7

24-10

24-11