28. 原子

28.1 氢原子

28.2 电子的自旋与自旋轨道耦合

28.3 微观粒子的不可分辨性和泡利不相容原理

28.4 各种原子核外电子的组态

28.5 X射线

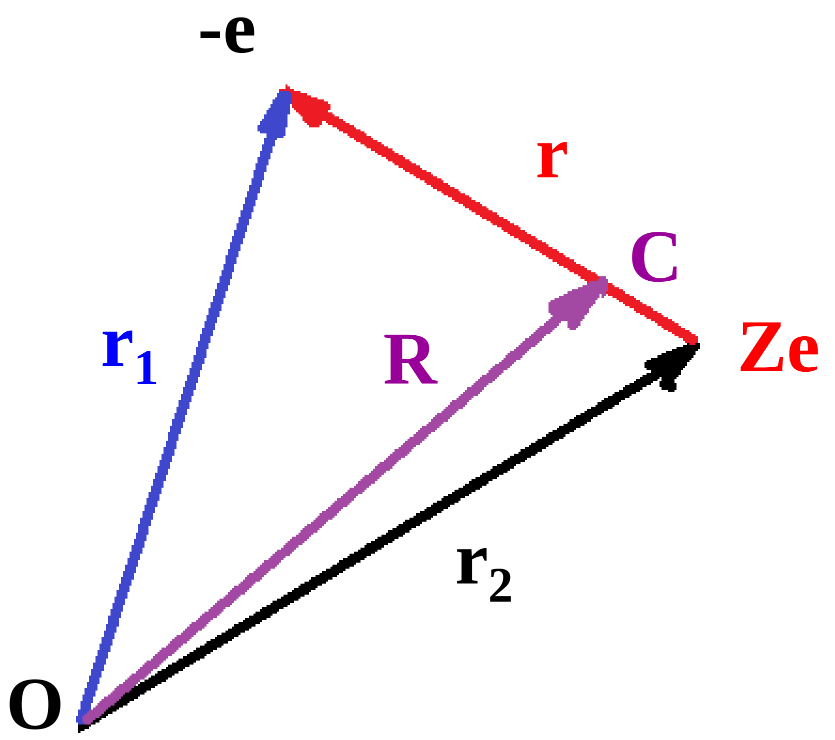
28.6 激光

28.1 氢原子

用薛定谔方程求解氢原子中电子的能级和本征波函数，是量子力学创立初期最令人信服的成就。

由于求解过程比较复杂，下面只介绍求解的思路和步骤，列出结果并讨论物理意义。

在氢原子问题中，要考虑电子与原子核这两个粒子在库仑相互作用下的运动，这是一个两体问题。



类氢离子

He^+ $Z=2$

关于质心坐标和相对坐标的定态薛定谔方程

在有心力场问题中，两体相互作用只依赖于它们之间的相互距离，其相互作用势用 $U(|\vec{r}_1-\vec{r}_2|)$ 表示。这个两粒子体系的定态薛定谔方程可表示为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2+U(\vec{r}_1-\vec{r}_2)\right]\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=E_t\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \qquad (1)$$

式中 m_1 和 m_2 分别为两粒子的质量，E_t 为体系的总能量。

引进质心位矢 $\vec{R}$ 和相对位矢 $\vec{r}$，有

$$\vec{R}=\frac{m_1\vec{r}_1+m_2\vec{r}_2}{m_1+m_2} \qquad \vec{r}=\vec{r}_1-\vec{r}_2$$

可以证明，把对两粒子坐标的微商，变换成对质心坐标和相对坐标的微商的变换关系式是：

$$\frac{1}{m_1}\nabla_1^2+\frac{1}{m_2}\nabla_2^2=\frac{1}{m}\nabla_R^2+\frac{1}{\mu}\nabla_r^2$$

$$m = m_1 + m_2 \qquad \mu=\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$$

方程(1)化为

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_R^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2+U(r)]\Psi=E_t\Psi \qquad (2)$$

它可以用分离变量法求解。设

$$\Psi = \phi(\boldsymbol{R})\psi(\boldsymbol{r})$$

代入式(2)，可得两变量分离的方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_R^2\phi(\boldsymbol{R}) = E_c\,\phi(\boldsymbol{R}) \qquad (3)$$

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + U(r)]\psi(r) = E\psi(r) \qquad (4)$$

$E = E_t - E_c$ 是两粒子相对运动的能量。

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_R^2\phi(\boldsymbol{R}) = E_c\,\phi(\boldsymbol{R}) \qquad \textbf{(3)}$$

方程(3)所描写的是原子的质心运动，是自由粒子的波动方程，E_c是原子的质心运动能量，这一部分与原子的内部结构无关。

在氢原子问题中，我们感兴趣的是原子的内部运动状态，即电子相对于原子核的运动状态。方程(4)

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + U(r)]\psi(r) = E\psi(r) \qquad \textbf{(4)}$$

所描写的正是电子相对于原子核运动的波函数ψ所满足的方程，相对运动的能量 $E = E_t - E_c$ 就是电子能级。

方程(4)可以理解为是描写一个质量为 μ 的粒子在势能为U(r) 的有心力场中的运动。

在以质子的位置为原点的直角坐标系中，电子的能量本征方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+U(r)\right]\Psi=E\Psi$$

写成球坐标系中的形式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\Psi+\frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}\Psi=E\Psi$$

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

其中$\hat{L}^2$为轨道角动量平方算符。其本征值问题的解是已知的。

设 $\Psi = R(r)Y(\theta,\varphi)$

代入 $$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\Psi+\frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}\Psi=E\Psi$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)RY+\frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}RY=ERY$$

$$Y\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)R+\frac{R}{2\mu r^2}\hat{L}^2Y=ERY$$

$$\frac{1}{R}\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)R+\frac{1}{2\mu r^2 Y}\hat{L}^2Y=E$$

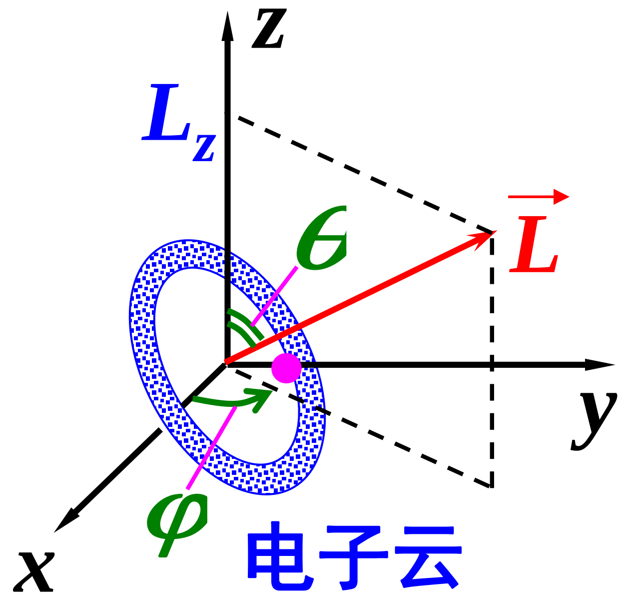
$$\frac{1}{R}\left(-\hbar^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}-\frac{\mu e^2 Z}{2\pi\varepsilon_0}\right)R+\frac{1}{Y}\hat{L}^2Y=2\mu r^2E$$

$$\frac{1}{R}\left[\hbar^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}+2\mu\boldsymbol{r}^2\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\right]R=\frac{1}{Y}\hat{\boldsymbol{L}}^2Y=\lambda$$

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

$$\left[\hbar^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}+2\mu\boldsymbol{r}^2\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\right]R=\lambda\mathrm{R}$$

1. 角动量算符



（1）角动量平方算符

——代表角动量大小

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

（2）角动量在 z 轴投影 ——代表角动量取向

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

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$$

$$\hat{L}_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \right)$$

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

$$\theta=\arctan\frac{\sqrt{x^2+y^2}}{z}$$

$$\varphi=\arctan\frac{y}{x}$$

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

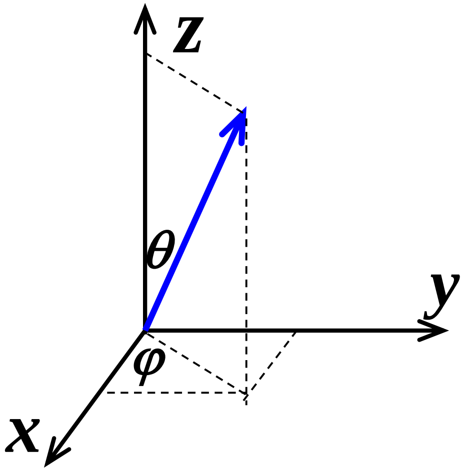
$$y=r\sin\theta\sin\varphi$$

$$z=r\cos\theta$$

设 $u=f(r,\theta,\varphi)$ 而r、θ、φ又都是x、y、z的函数

$$\frac{\partial u}{\partial x}=\frac{\partial u}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial \varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

$$\Rightarrow\quad\frac{\partial}{\partial x}=\frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial \theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \theta}+\frac{\partial \varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \varphi}$$



$$\frac{\partial}{\partial x}=\sin\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\cos\theta\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{\sin\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y}=\sin\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\cos\theta\sin\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\cos\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$\frac{\partial}{\partial z}=\cos\theta\frac{\partial}{\partial r}-\frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}$$

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

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

$$\hat{L}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)$$

$Y_{lm}(\theta,\varphi)$是 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的共同本征波函数：

$$\boxed{\begin{aligned}&\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta,\varphi)\\&\hat{L}_z Y_{lm}(\theta,\varphi)=m\hbar Y_{lm}(\theta,\varphi)\\&l=0,1,2,\cdots;m=-l,-l+1,\cdots,0,\cdots,l-1,l\end{aligned}}$$

正交、归一化条件：

$$\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,Y_{lm}^*(\theta,\varphi)Y_{l'm'}(\theta,\varphi)=\delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = NP_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}$$

当l=0,1,2时的球谐函数：

$$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

$$Y_{1\pm1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{15\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$$

$$Y_{2\pm1} = \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\, e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2\pm2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\varphi}$$

2. 角动量的空间量子化 （space quantization）

角动量的大小为：

$$L=\sqrt{l(l+1)}\,\hbar,\quad l=0,1,2,3,\dots$$

由于 $L_z=m\hbar,\quad m=0,\pm1,\pm2,\cdots\pm l$

角动量 $\vec{L}$ 在空间的取向只有（2l+1）种可能性，

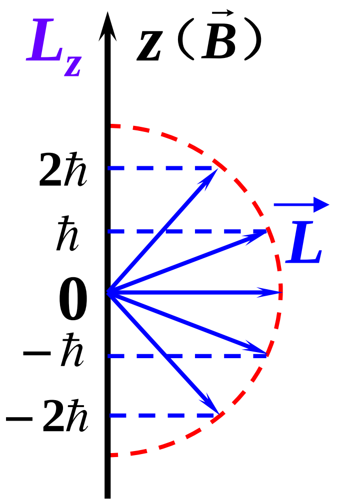
因而其空间的取向是量子化的。

例如：$l=2,\quad m=0,\pm1,\ \pm2$

$$L=\sqrt{2(2+1)}\,\hbar=\sqrt{6}\,\hbar$$

$$L_z=0,\ \pm\hbar,\ \pm2\hbar$$

$\vec{L}$ 只有五种可能的取向。



对 z 轴旋转对称

例28.1 求解 $\hat{L}_z$的本征值问题。

解:

$$\hat{L}_z \Phi = L_z \Phi$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi(\varphi) = L_z \Phi(\varphi)$$

$$\frac{\mathrm{d}\Phi(\varphi)}{\Phi} = \frac{i}{\hbar} L_z \,\mathrm{d}\varphi$$

通解为

$$\Phi(\varphi) = A e^{\frac{i}{\hbar} L_z \varphi}$$

下面用波函数所满足的条件，定特解。

$\Phi\ (\varphi\ )$应该单值：

$$e^{\frac{i}{\hbar}L_z\varphi} = e^{\frac{i}{\hbar}L_z(\varphi+2\pi)} = e^{\frac{i}{\hbar}L_z\varphi}\cdot e^{\frac{i}{\hbar}L_z\cdot 2\pi}$$

$$e^{\frac{i}{\hbar}L_z\cdot 2\pi} = 1 \quad \rightarrow \frac{2\pi L_z}{\hbar} = m\cdot 2\pi$$

本征值：$\boxed{L_z = m\hbar}$ $, m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$

归一化因子

本征波函数：$$\boxed{\Phi(\varphi) = Ae^{im\varphi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}}$$

m称为磁量子数

3. 氢原子的能级和本征波函数

$$\boxed{\begin{gathered}\hat{L}^2 Y = \lambda Y \\ \left[\hbar^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} r^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} + 2\mu \boldsymbol{r}^2 \left(E + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\right] R = \lambda \mathrm{R}\end{gathered}}$$

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

— $\hat{L}^2$ 的本征方程，本征值 $\lambda = l(l+1)\hbar^2, l = 0,1,2,\cdots$

$$\boxed{\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} r^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} + \frac{2\mu \boldsymbol{r}^2}{\hbar^2}\left(E + \frac{\mathrm{Z}e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right) - l(l+1)\right] R(r) = 0}$$

—径向方程，可解出能量本征值E_n和$R_{nl}(r)$。

(1) 能级和本征波函数

能级：

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{1}{n^2}$$

$$\boxed{\begin{array}{l} E_n \approx -13.6\dfrac{Z^2}{n^2}(\mathrm{eV}) \\ n = 1,2,3,\cdots \end{array}}$$

与实验结果符合！

本征波函数：

$$\boxed{\begin{array}{l} \Psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)\underline{Y_{lm}(\theta,\varphi)} \\ n = 1,2,3,\cdots \\ l = 0,1,2,\cdots,n-1 \\ m = -l,-l+1,\cdots,0,\cdots,l-1,l \end{array}}$$

球谐函数

n——主量子数

l——角量子数

m——磁量子数

当n =1,2,3时的R_{nl}：

$$R_{10}=\frac{2}{a^{3/2}}e^{-r/a}$$

$$R_{30}=\frac{2}{3\sqrt{3}a^{3/2}}\left(1-\frac{2r}{3a}+\frac{2}{27}\left(\frac{r}{a}\right)^2\right)e^{-r/3a}$$

$$R_{20}=\frac{1}{\sqrt{2}a^{3/2}}\left(1-\frac{r}{2a}\right)e^{-r/2a}$$

$$R_{31}=\frac{8}{27\sqrt{6}a^{3/2}}\left(1-\frac{r}{6a}\right)e^{-r/3a}$$

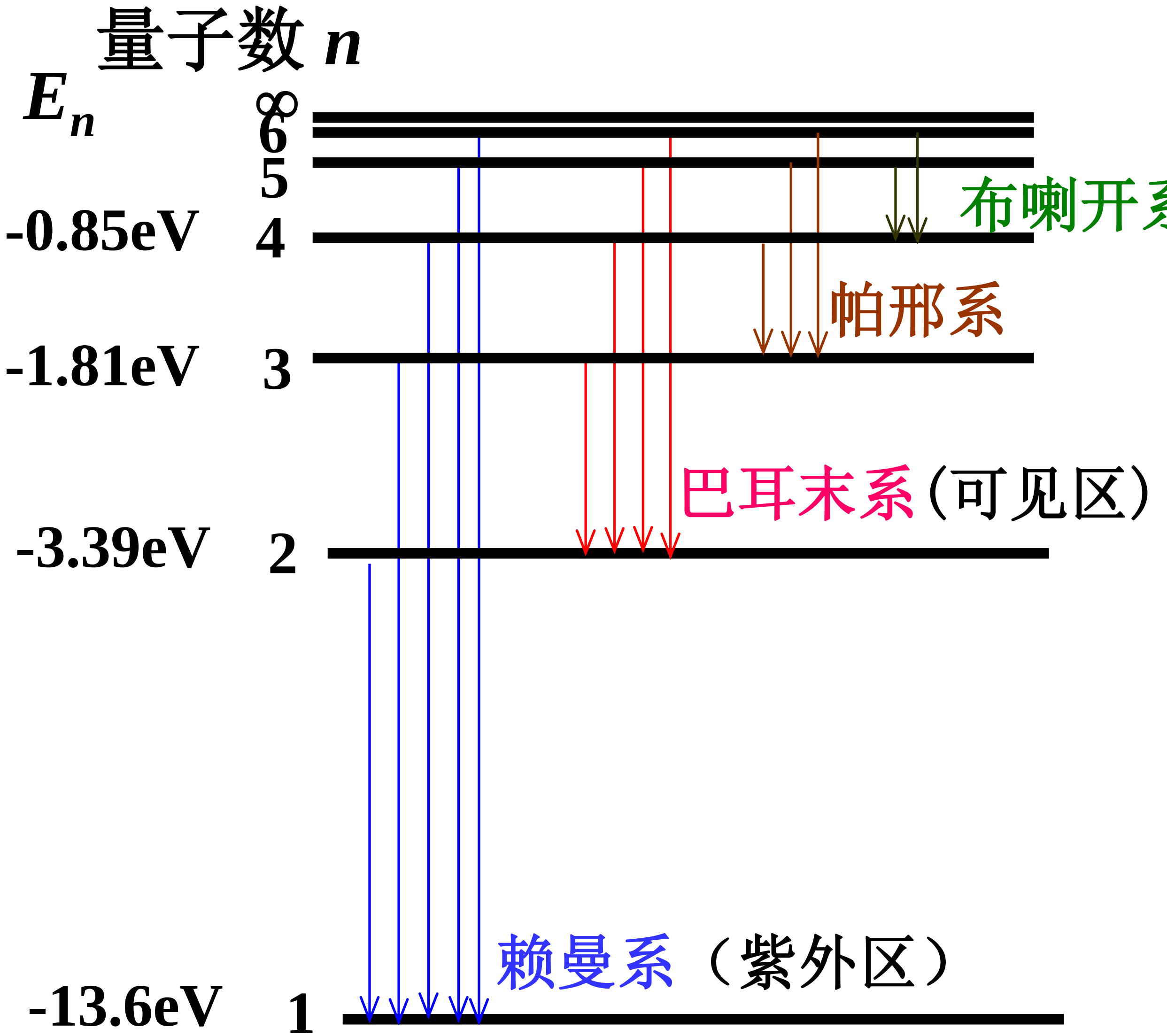
$$R_{21}=\frac{1}{2\sqrt{6}a^{3/2}}\frac{r}{a}e^{-r/2a}$$

$$R_{32}=\frac{4}{81\sqrt{30}a^{3/2}}\left(\frac{r}{a}\right)^2 e^{-r/3a}$$

其中

$$a=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}\approx 0.0529\text{nm}$$

为玻尔半径。

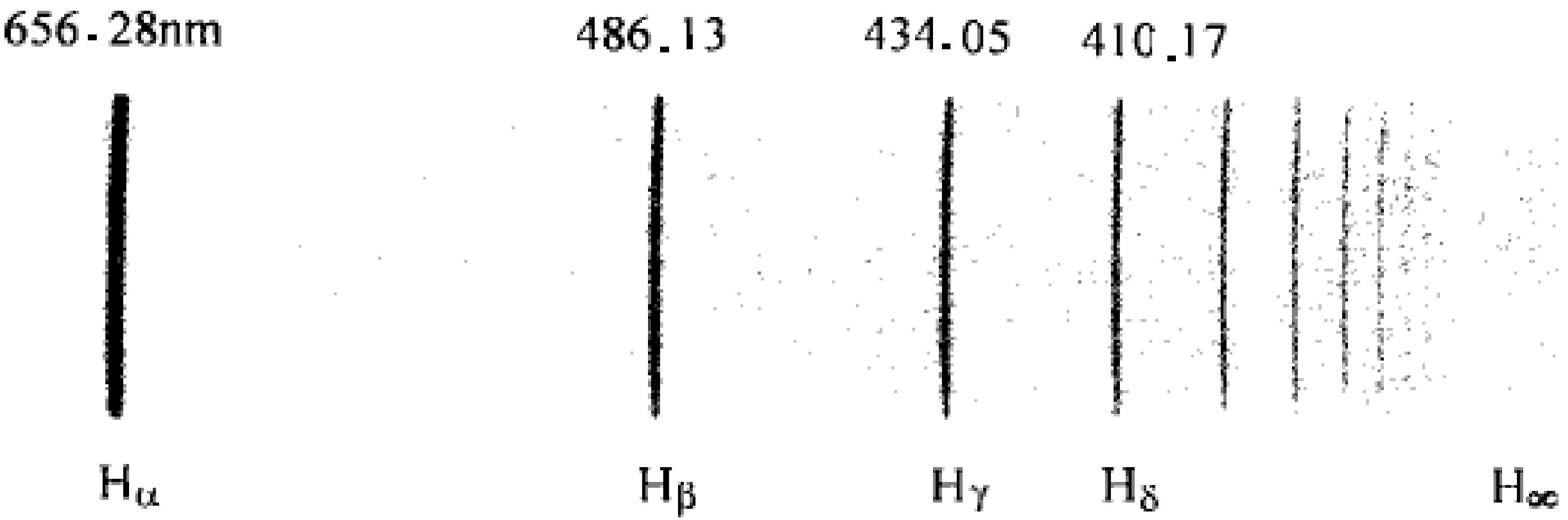


氢原子能级图

Z=1:

$$E_n = \frac{1}{n^2}E_1 = \frac{-13.6}{n^2}\text{eV}$$

由能级算出的光谱线频率$\nu=(E_n-E_m)/h$和实验结果一致。



氢原子光谱巴耳末系前四条谱线的颜色和波长

谱线	H_α	H_β	H_γ	H_δ
颜色	红	深绿	青	紫
波长 / nm	656.279	486.133	434.046	410.173

1885 年，对于当时已经发现的氢原子光谱的谱线，瑞士一位中学教师巴尔末(J. J. Balmer) 凑出了一个波长的公式：

$$\lambda = B\frac{n^2}{n^2-4} \qquad \textbf{(1)}$$

其中 B 是一个常数，$n = 3, 4, 5, 6, \cdots$，现在知道这个公式适用于氢原子光谱的巴尔末系。5 年后，里德伯(J. R. Rydberg)把巴尔末公式 (1)改写成波数的公式

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right) \qquad \textbf{(2)}$$

其中 $R_H = 4/B$ 现在称为氢原子的里德伯常数。18 年后的 1908 年，里兹(W. Ritz)进一步改写成

$$\bar{\nu} = R_H\left(\frac{1}{m^2}-\frac{1}{n^2}\right) \qquad \textbf{(3)}$$

其中 $m = 1, 2, 3, \cdots$, $n = m+1, m+2, m+3, \cdots$，当 $m = 2$ 时给出巴尔末系，m 不等于 2 时应给出氢原子光谱的别的谱线系。现在把(3)式称为巴尔末-里德伯公式或里德伯-里兹公式，简称里德伯公式。

从(1)到(2)式只是简化，从(2)到(3)式就是推广。推广总是包含了对未知的预言。1908年在氢原子光谱的红外区发现了 $m=3$ 的帕邢(Paschen)系，1914年在紫外区发现了 $m=1$ 的莱曼(Lyman)系，1922年在红外区发现了 $m=4$ 的布拉开(Brackett)系，1924年在红外区发现了 $m=5$ 的普丰德(Pfund)系，1953年在红外区发现了 $m=6$ 的汉福莱(Humphreys)系，这持续半个多世纪的进展和丰硕成果，出发点就是里德伯对巴尔末公式的重新表述和简化。

H 原子光谱系

线系	莱曼系 (T.Lyman)	巴耳末系 (J.J.Balmer)	帕邢系 (F.Paschen)	布拉开系 (F.Brackett)	普丰德系 (H.A.Pfund)	汉福莱系 (C.S.Humphreys)
光谱区域	紫外区	可见区	红外区	红外区	红外区	红外区
m	1	2	3	4	5	6
发现年份	1914	1885	1908	1922	1924	1953

这个简单而不起眼的重新表述和简化，还有更重要和深远的影响，它是玻尔理论的基础。1911 年卢瑟福提出原子的有核模型后，1912 年春天玻尔来到卢瑟福实验室，开始了他对原子结构的研究。当时他还不知道氢原子光谱的巴尔末-里德伯公式，也没有把原子结构问题与原子光谱联系起来。他的一位光谱学家朋友汉森告诉他巴尔末-里德伯公式，他才突然获得了灵感。玻尔后来回忆说："我一看到巴尔末公式，整个事情对我就马上明朗了。"后来有人问玻尔，他怎么会不知道巴尔末-里德伯公式。他回答说，当时一般人都认为，像光谱这样复杂的现象，不会与基本物理有直接的关系。在事实上，巴尔末最初给出的波长公式看起来确实相当复杂，而汉森

给玻尔看的，则是已经改写成波数的公式。这就能体会为什么理论家偏爱波数或波矢量。普朗克相信："物理定律越带普遍性，就越是简单"。看起来简单的简化，往往意味着一般化和普遍化，而物理规律的普遍性正是我们追求的一个主要目标。

(2) 电子的概率分布

电子出现在体积元dV中的概率为：

$$|\Psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)|^2 \mathrm{d}V = |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta,\varphi|^2 r^2 \mathrm{d}r \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi$$

$$\mathrm{d}V = r^2 \mathrm{d}r \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi = r^2 \mathrm{d}r \mathrm{d}\Omega$$

$\mathrm{d}\Omega = \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi$：$(\theta,\varphi)$方向立体角元

- 电子沿径向的概率密度为

$$W_{nl}(r) = |R_{nl}(r)|^2 r^2$$

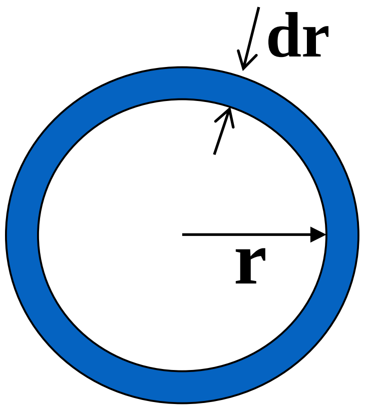
- 电子出现在(θ,φ)方向附近单位立体角元中的概率为

$$W_{lm}(\theta,\varphi) = |Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2$$

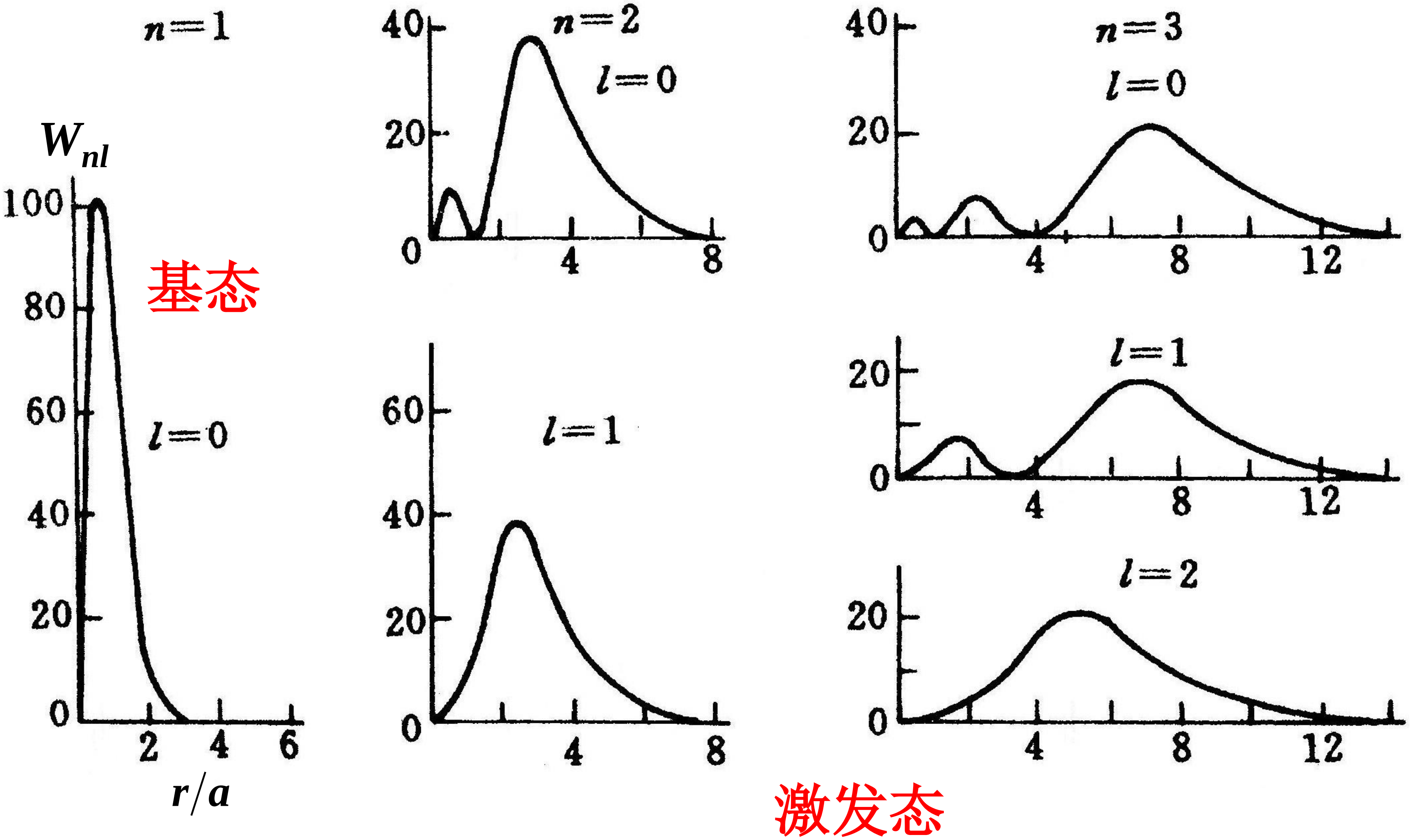
电子的径向概率分布（$r \sim r+dr$）

$$W_{nl}(r)\mathrm{d}r = \left\{ \int_0^{4\pi} \left| Y_{lm}(\theta,\varphi) \right|^2 \mathrm{d}\Omega \right\} \left| R_{nl}(r) \right|^2 r^2 \mathrm{d}r$$

$$= \left| R_{nl}(r) \right|^2 r^2 \mathrm{d}r$$



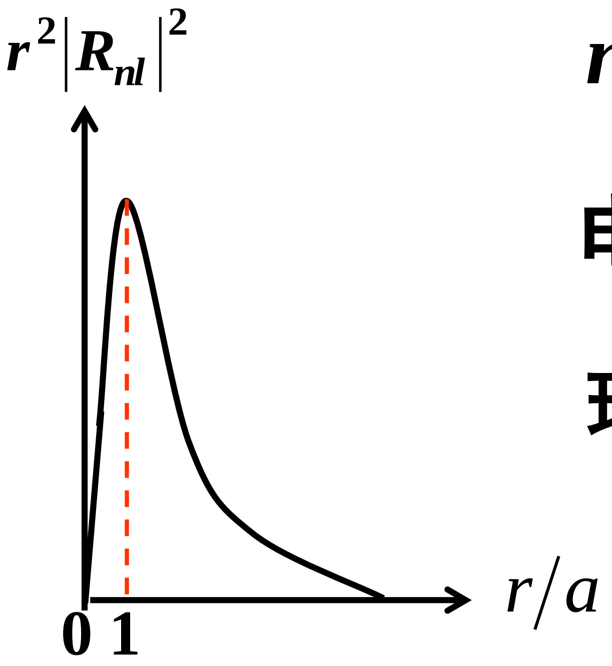
代表电子出现在（$r \sim r+dr$）的球壳层内的概率。



电子沿径向的概率密度$W_{nl}(r)$

“只在此山中，云深不知处。” —— 贾岛《寻隐者不遇》

基态（ground state）：

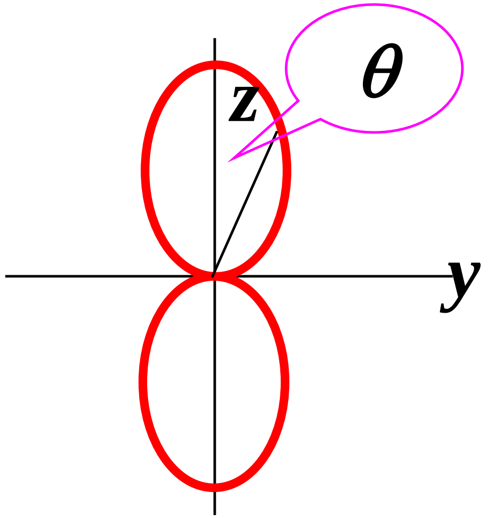


$n = 1,\ l = 0$

电子出现在 $r = a$ 的单位厚度球壳层内的概率最大。

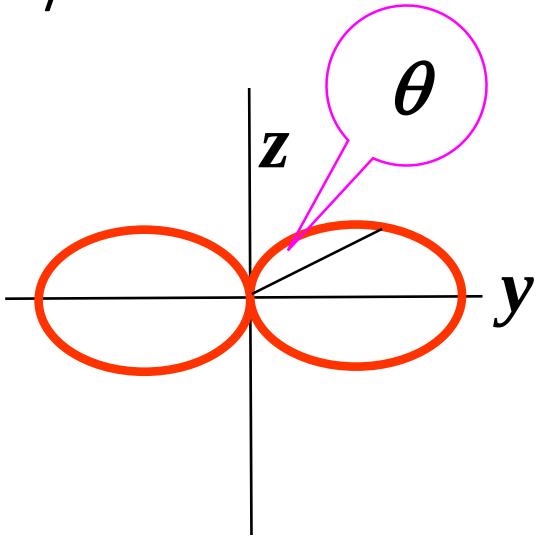
$$a = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \approx 0.0529\text{nm}$$ —— 玻尔半径

$$Y_{10}(\theta,\varphi)=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

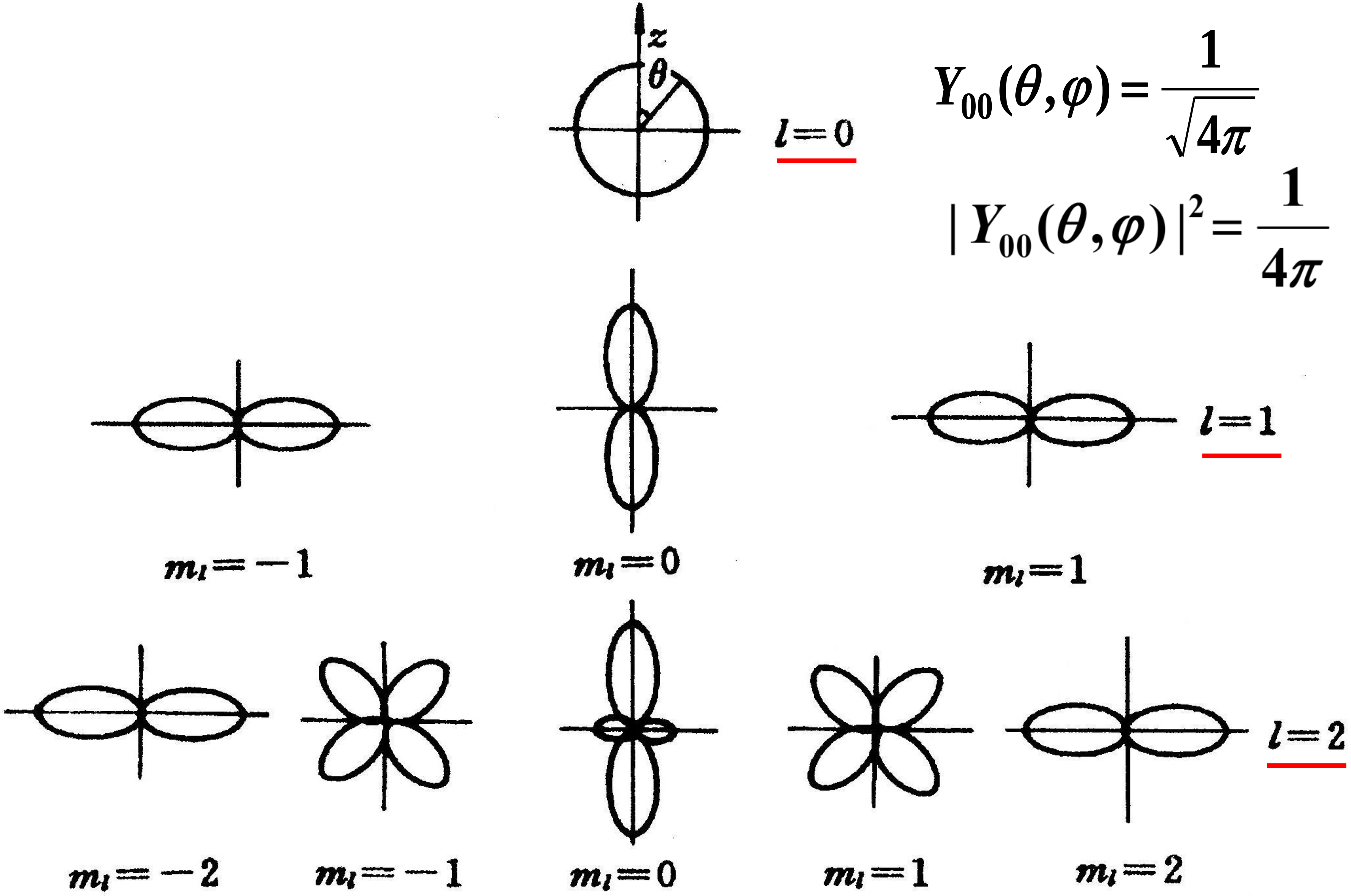


$$|Y_{10}(\theta,\varphi)|^2=\frac{3}{4\pi}\cos^2\theta$$

$$Y_{1\pm1}(\theta,\varphi)=\mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\cdot e^{\pm i\varphi}$$



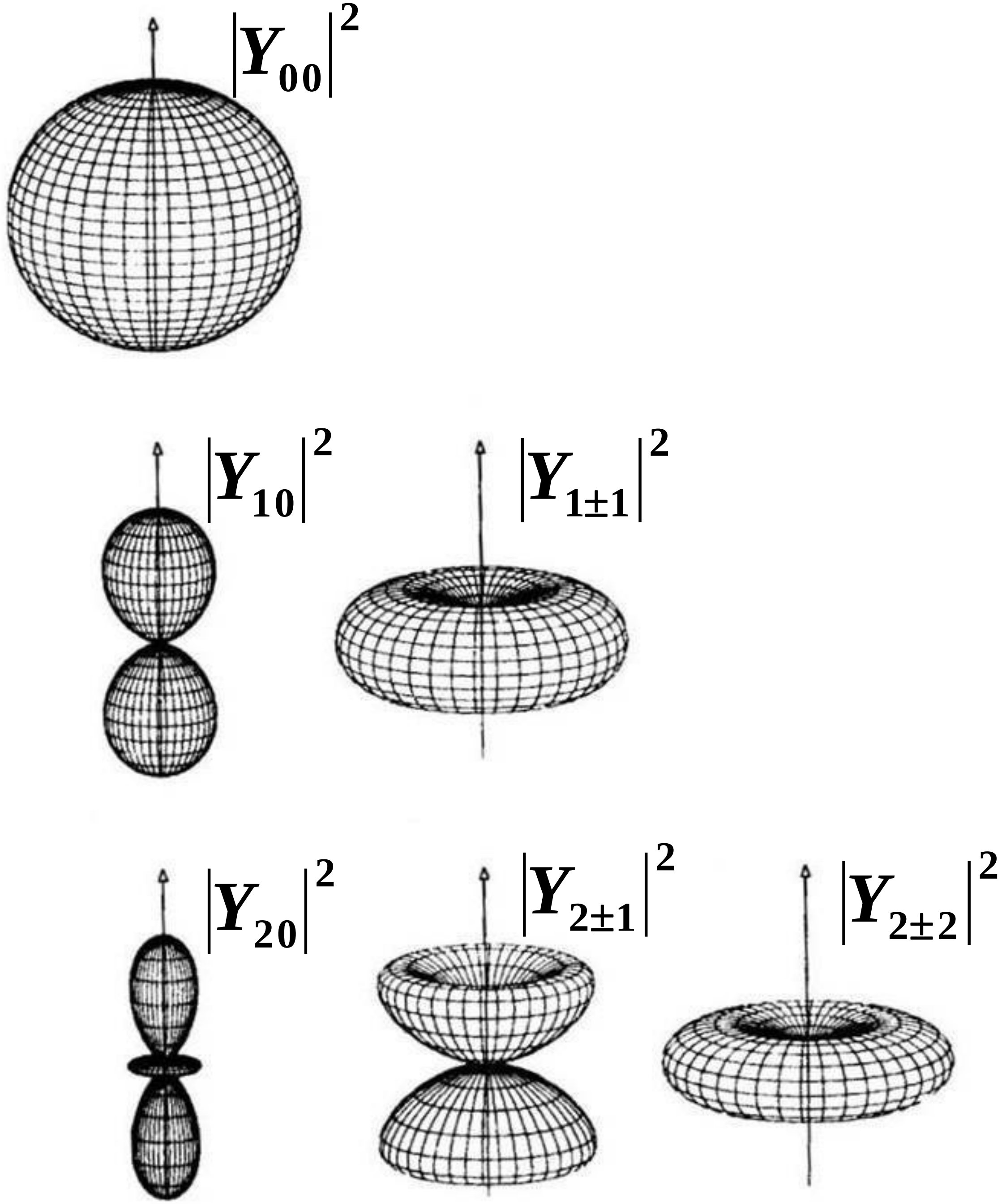
$$|Y_{1\pm1}(\theta,\varphi)|^2=\frac{3}{8\pi}\sin^2\theta$$



$$Y_{00}(\theta,\varphi)=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$|Y_{00}(\theta,\varphi)|^2=\frac{1}{4\pi}$$

电子概率密度角分布$W_{lm}(\theta,\phi)$



$|Y_{00}|^2$
$|Y_{10}|^2$
$|Y_{1\pm1}|^2$
$|Y_{20}|^2$
$|Y_{2\pm1}|^2$
$|Y_{2\pm2}|^2$

(3) 量子数小结

① 主量子数

n =1, 2, 3, … 决定能量 $\boxed{E_n = -13.6\frac{1}{n^2}\text{eV}}$

② 轨道角量子数

$l = 0, 1, 2, \ldots, (n-1)$, 决定角动量的大小

$\vec{L}$ 的大小 $\boxed{L = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar}$

③ 轨道磁量子数

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \pm l$, 决定 的空间取向;

$\vec{L}$ 的z分量 $\boxed{L_z = m\hbar}$

玻尔模型

	定性	定量	备注
轨道	×		测不准关系
$r_n = n^2 a$		×	$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{n^2 a_0}$ $\langle r \rangle_{nl} = \frac{1}{2}\left[3n^2 - l(l+1)\right]a_0$
$\boldsymbol{E_n}$	√	√	$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 (4\pi\varepsilon_0)^2} \frac{1}{n^2}$
$\boldsymbol{L}$	√	×	$L < n\hbar$

例28.2 用能量为12.5eV的电子去激发基态氢原子，问受激发的氢原子向低能级跃迁时，会出现哪些波长的光谱线?

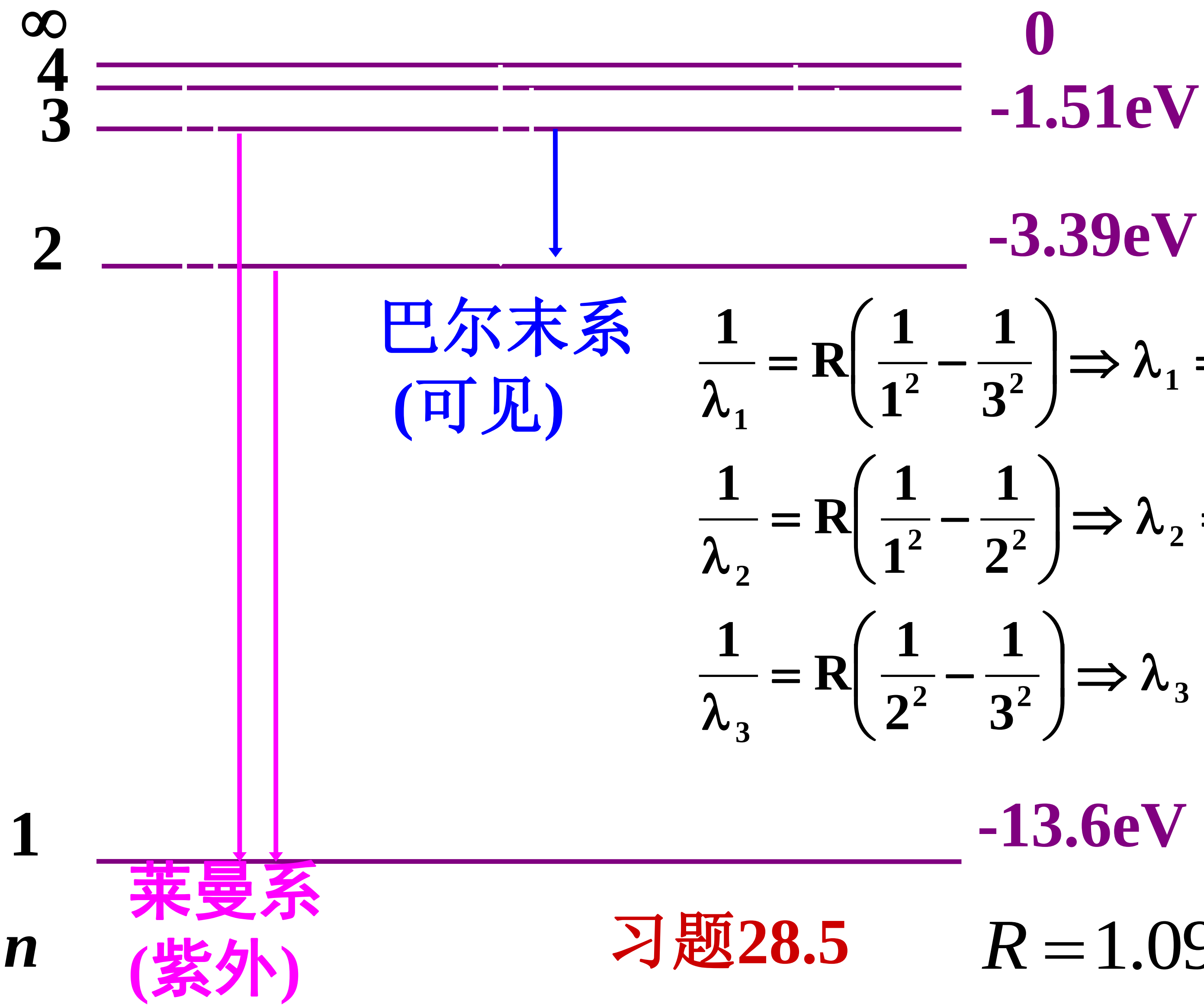
解: 假定E=12.5eV的能量为氢原子吸收，氢原子被激发至

$$E_n = -\frac{13.6}{n^2}$$ （eV）能级，则有

$$E = 13.6\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right) \Rightarrow n = 3.5$$

因为 n只能取整数，故n=3

受激发的氢原子向低能级跃迁时，会出现下列3种波长的光谱线。



$$\frac{1}{\lambda_1}=R\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{3^2}\right)\Rightarrow\lambda_1=102.5\text{nm}$$

$$\frac{1}{\lambda_2}=R\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{2^2}\right)\Rightarrow\lambda_2=121.5\text{nm}$$

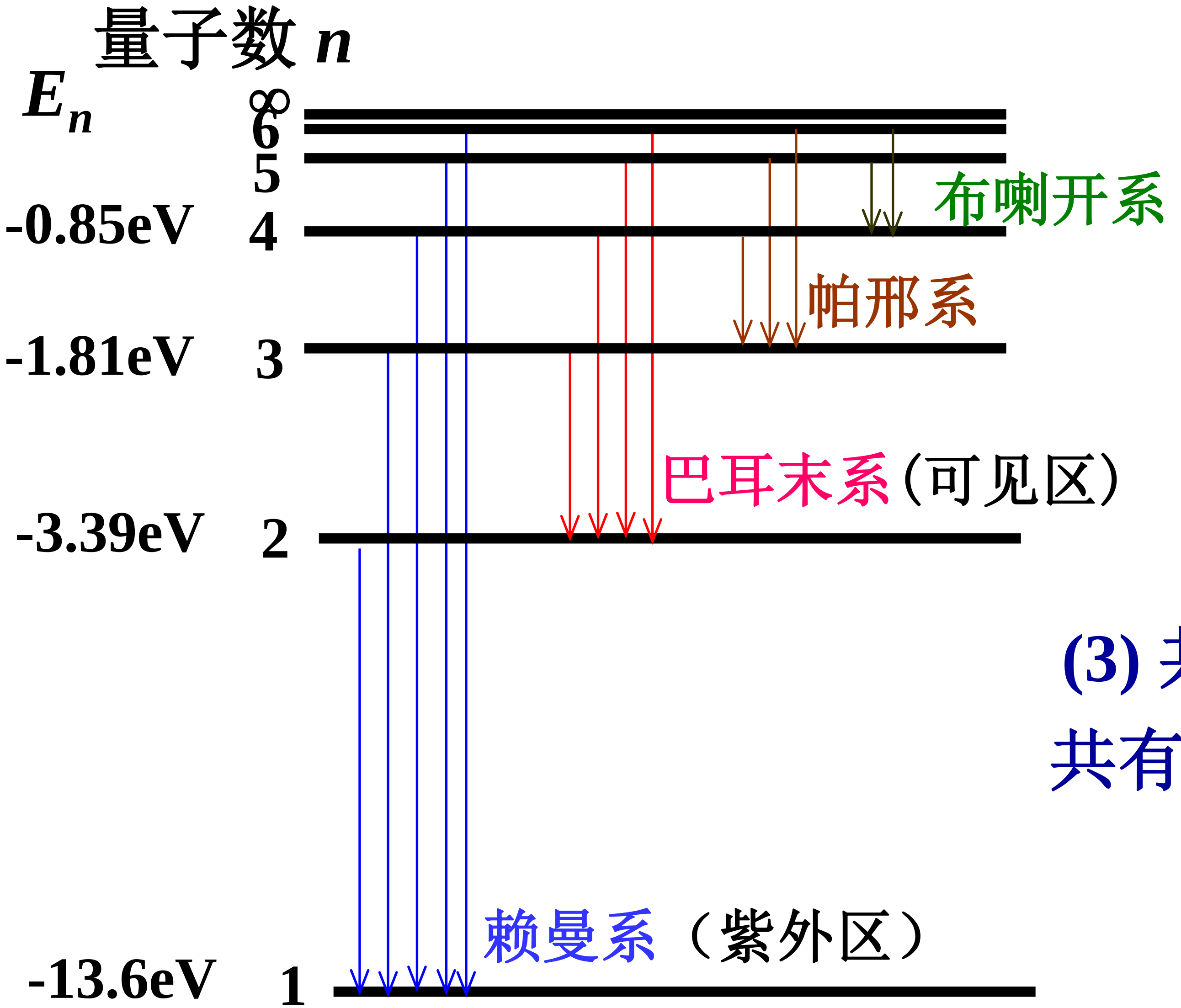
$$\frac{1}{\lambda_3}=R\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{3^2}\right)\Rightarrow\lambda_3=656.3\text{nm}$$

习题28.5

$$R=1.097\times10^{7}m^{-1}$$

例28.3 氢原子光谱的巴尔末线系中,有一光谱线的波长为434nm，试求 (1)与这一谱线相应的光子能量为多少电子伏特？ (2) 该谱线是氢原子由能级跃迁E_n到能级E_k产生的，n和k各为多少？(3) 最高能级为E_n的大量氢原子最多可以发射几个线系，共几条谱线？

解: (1) $$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = 2.86\text{eV}$$



氢原子能级图

(2) 根据能级图可知，

k=2

$$-\frac{13.6}{n^2}-\left(-\frac{13.6}{2^2}\right)=2.86$$

$$n=5$$

(3) 共发射4个线系，共有10条谱线。

例28.4 The first excited energy of positronium is most nearly equal to

A. - 6.8 eV　　B. - 3.4 eV　　C. – 1.7 eV

B. D. – 0.85 eV　　E. 3.4 eV

[解]

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 (4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{1}{n^2}$$

$$E_1 = -13.6\text{eV}$$

$$\mu = \frac{m_e}{2}$$

$$E_1' = \frac{E_1}{2} = -6.8\text{eV}$$

$$E_2' = \frac{E_1'}{4} = -1.7\text{eV}$$

选C。

例28.5 设氢原子处于

$$\psi(r,\theta,\varphi)=\frac{1}{2}R_{21}(r)Y_{10}(\theta,\varphi)-\frac{\sqrt{3}}{2}R_{21}(r)Y_{1,-1}(\theta,\varphi)$$

的状态中，求氢原子的能量E、角动量平方L^2和投影L_z的可能值，以及取这些可能值的概率，并求这些力学量的平均值。

解： 处在该状态中的氢原子的能量和角动量平方都是确定的，

$$E_2=-\frac{13.6}{2^2}eV=-3.4eV$$

$$L^2=l(l+1)\hbar^2=2\hbar^2$$

$$\psi(r,\theta,\varphi)=\frac{1}{2}R_{21}(r)Y_{10}(\theta,\varphi)-\frac{\sqrt{3}}{2}R_{21}(r)Y_{1,-1}(\theta,\varphi)$$

Lz可以取0，

两个可能值， 取这两个可能值的概率分别为1/4和3/4，Lz的平均值为。

$$\overline{L}_z=\frac{1}{4}\times 0+\frac{3}{4}\times(-\hbar)=-\frac{3}{4}\hbar$$

28a结束