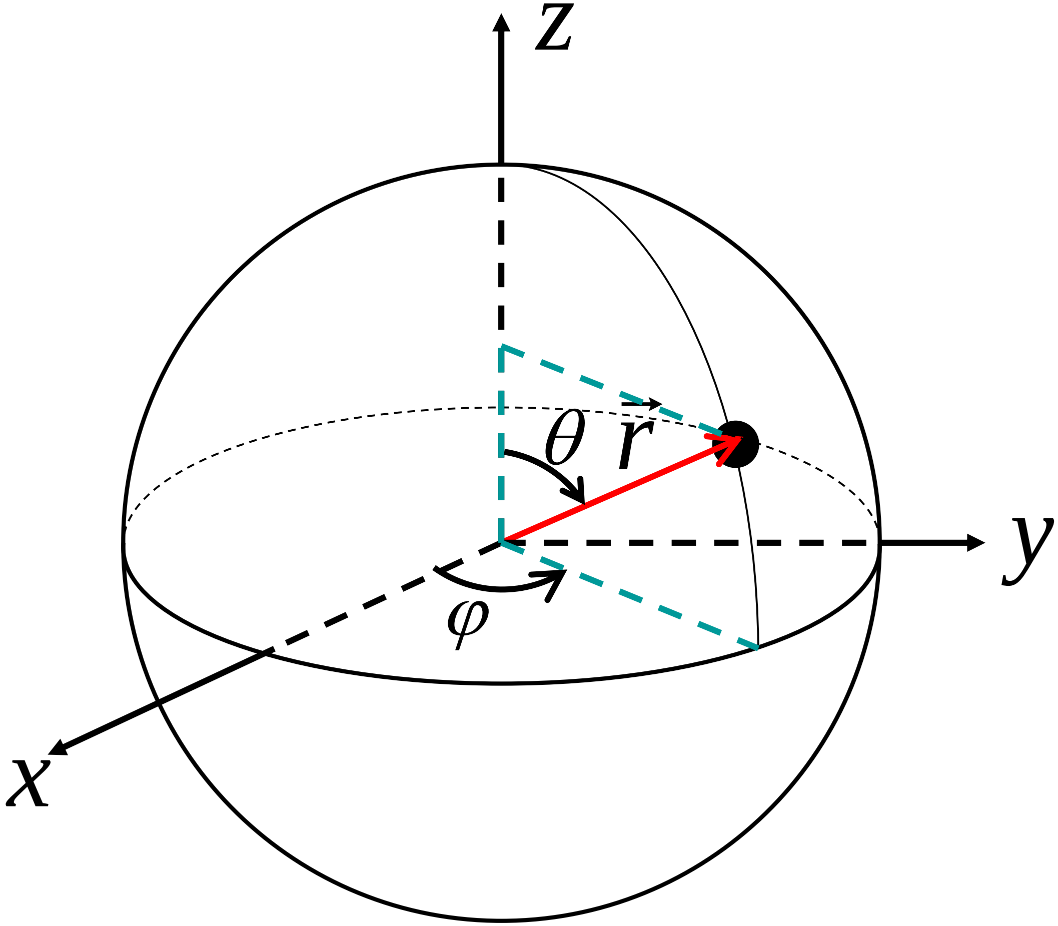
第四章 氢原子

4.1 用薛定谔方程求解氢原子
4.2 轨道角动量量子化
4.3 量子数的物理含义
4.4 跃迁的选择定则

§4.1 用薛定谔方程求解氢原子



- 库仑势 $V(r)=-\dfrac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$ $\hat{H}=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\dfrac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\Psi=E\Psi \qquad \nabla^2\Psi+\frac{2m}{\hbar^2}(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r})\Psi=0$$

球坐标系 $\nabla^2=\dfrac{1}{r^2}\dfrac{\partial}{\partial r}(r^2\dfrac{\partial}{\partial r})+\dfrac{1}{r^2\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\dfrac{\partial}{\partial\theta})+\dfrac{1}{r^2\sin^2\theta}\dfrac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$

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

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r})Y+\frac{R}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta})+\frac{R}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}+\frac{2mr^2}{\hbar^2}[E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}]RY=0$$

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r})+\frac{2mr^2}{\hbar^2}[E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}]=-\frac{1}{Y}[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta})+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}]$$

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r})+\frac{2mr^2}{\hbar^2}[E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}]=\lambda$$

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r})+\frac{2mr^2}{\hbar^2}(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r})-\lambda=0 \qquad （1）$$

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

分离变量 $Y(\theta,\varphi)=\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$

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

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

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta})+\lambda\sin^2\theta=\nu \qquad （2）\qquad -\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varphi^2}=\nu \qquad （3）$$

$$-\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varphi^2}=\nu \qquad \frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varphi^2}+\nu\Phi=0 \qquad \Phi(\varphi)=A\mathrm{e}^{\pm i\sqrt{\nu}\varphi}$$

边界条件： $\Phi(\varphi+2\pi)=\Phi(\varphi)$ $\quad \mathrm{e}^{\pm i\sqrt{\nu}(\varphi+2\pi)}=\mathrm{e}^{\pm i\sqrt{\nu}\varphi}$

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

$$\Phi(\varphi)=Ae^{im\varphi} \qquad m=0,\pm1,\pm2,\cdots$$

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

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

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta})+\lambda\sin^2\theta=\nu \qquad \sqrt{\nu}=m$$

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

只有当 $\lambda=l(l+1)$ l为整数 且$l\geq|m|$

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

其中 $P_l^m(u)=\frac{1}{2^l l!}(1-u^2)^{|\frac{m}{2}|}\frac{\mathrm{d}^{l+|m|}}{\mathrm{d}u^{l+|\frac{m}{2}|}}(u^2-1)$ 缔合Legendre函数

$$Y_{lm}(\theta,\varphi)=\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi)=N_{lm}P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}$$

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

$N_{lm}=\sqrt{(l-|m|)!(2l+1)/4\pi(l+|m|)!}$ 归一化因子

$$Y_{lm}(\theta,\varphi)=\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi)$$ 球谐函数

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

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

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r})+\frac{2mr^2}{\hbar^2}(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r})-l(l+1)=0$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r})+[\frac{2m}{\hbar^2}(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r})-\frac{l(l+1)}{r^2}]R=0$$

参量代换 $R(r)=\frac{\chi(r)}{r}$ $\rho=\frac{2Z\sqrt{2m|E|}}{\hbar}r$ $n=\frac{\sqrt{2m}}{2\hbar\sqrt{|E|}}\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}$

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

该方程总有解，能量E可以取任意正值，非量子化

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

$$\frac{d^2\chi(\rho)}{d\rho^2}+\{\frac{n}{\rho}-\frac{1}{4}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\}\chi(\rho)=0$$

只有$n=1,2,3\cdots$　且对于每一个$n, l=0,1,2\cdots n-1$

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

$$\rho=\rho_n=\frac{2Zme^2}{n4\pi\varepsilon_0\hbar}r=\frac{2Zr}{na_1} \qquad C_{nl}=-\{(\frac{2Z}{na_1})^3\frac{[n-(l+1)]!}{2n[(n+l)!]^3}\}^{\frac{1}{2}}$$

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

$E < 0$时 $$E = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 h^2}\frac{Z^2}{n^2}$$

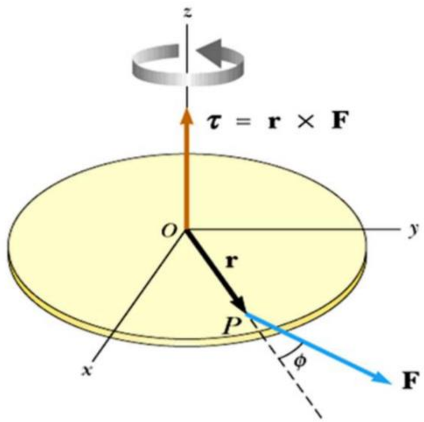
$$\Psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_{m}(\varphi)$$

n，l，m是量子数，为本征态的标志

§4.2 角动量量子化

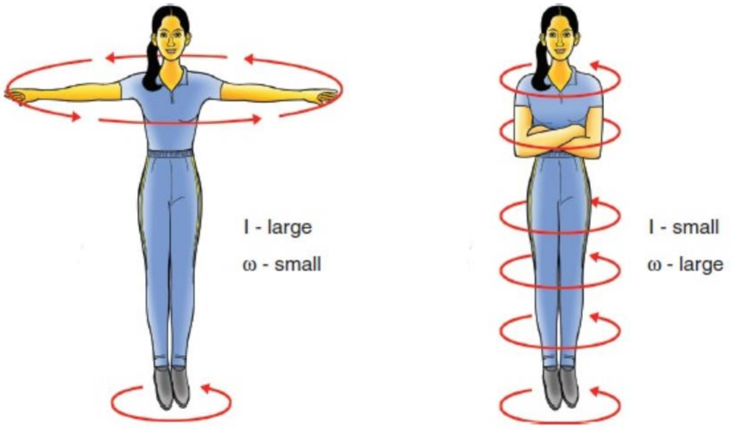
经典力学中，三维空间轨道角动量的定义为

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p},$$



由牛顿定律可知，角动量的改变与系统受力的关系为

$$\frac{d}{dt}\vec{L} = \vec{r} \times \frac{d}{dt}(m\vec{v}) = \vec{r} \times \vec{F}$$



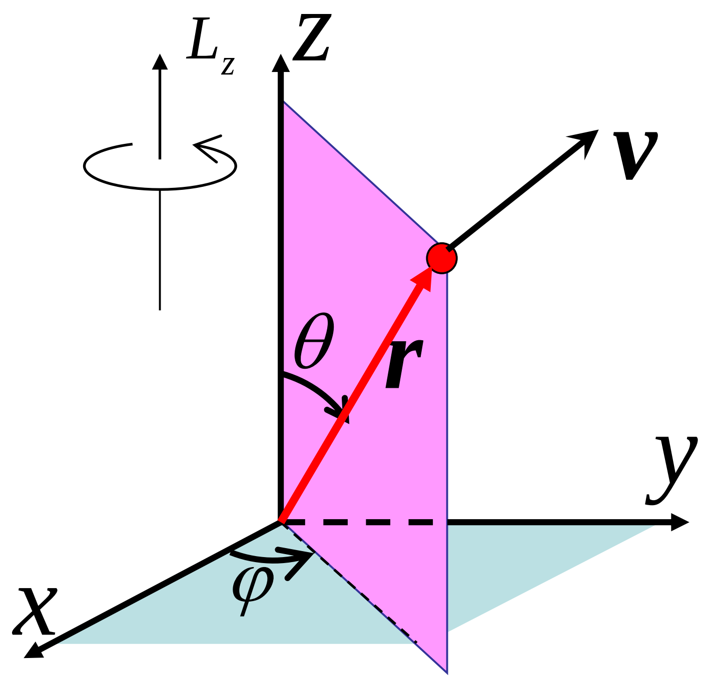
当系统不受力，或者受力方向与$\vec{r}$平行（经过原点）时，角动量不随时间改变，是系统的守恒物理量。

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

$$L_x = yp_z - zp_y = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$L_y = zp_x - xp_z = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$L_z = xp_y - yp_x = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$



写成分量形式

$$\hat{L}_\gamma = \epsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{R}_\alpha\hat{P}_\beta,$$

其中$\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$为Levi-Civita反对称张量，重复指标表示求和（Einstein约定）

列维-奇维塔符号（Levi-Civita symbol），在线性代数，张量分析和微分几何等数学范畴中很常见到，用以表示数字的集合；是对于1,2,…,n中某个正整数n所形成排列的正负符号来定义。

推广到n维中，则列维-奇维塔符号的定义为：

$$\varepsilon_{a_1 a_2 a_3 \ldots a_n} = \begin{cases} +1 \\ -1 \\ 0 \end{cases}$$

若a1,a2,....,an是1,2,...,n的偶排列（逆序数为偶数），值为+1；若a1,a2,....,an是1,2,...,n的奇排列（逆序数为奇数），值为-1；其它，值为0。

利用对易关系

$$[\hat{r}_j, \hat{p}_k] = i\hbar\delta_{jk}, \qquad [\hat{r}_j, \hat{r}_k] = 0, \qquad [\hat{p}_j, \hat{p}_k] = 0,$$

上式中的**克罗内克符号**（Kronecker Symbol）定义为

$$\delta_{jk} = \begin{cases} 1, & \text{if } j = k; \\ 0, & \text{if } j \neq k. \end{cases}$$

可以得出如下对易关系

$$[L_i, L_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}L_k, \qquad (i, j, k = x, y, z),$$

$$[L_i, r_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}r_k,$$

$$[L_i, p_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}p_k.$$

具体计算例子

$$\begin{aligned}
[\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [\hat{y}\hat{P}_z - \hat{z}\hat{P}_y, \hat{z}\hat{P}_x - \hat{x}\hat{P}_z] \\
&= [\hat{y}\hat{P}_z, \hat{z}\hat{P}_x] + [\hat{z}\hat{P}_y, \hat{x}\hat{P}_z] \\
&= \hat{y}[\hat{P}_z, \hat{z}]\hat{P}_x + \hat{x}[\hat{z}, \hat{P}_z]\hat{P}_y \\
&= i\hbar(\hat{x}\hat{P}_y - \hat{y}\hat{P}_x) \\
&= i\hbar\hat{L}_z
\end{aligned}$$

再定义总角动量算符$\vec{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$，容易验证下面的对易关系成立

$$\left[\vec{L}^2, L_i\right] = 0$$

由算符对易关系知$\left\{\vec{L}^2, L_i\right\}$存在共同本征态。

若引入升降算符$L_\pm = L_x \pm iL_y$，则亦有对易关系

$$\left[\hat{L}^2, \hat{L}_\pm\right] = 0,$$

$$\left[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm\right] = \left[\hat{L}_z, \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y\right] = \mathrm{i}\hbar\hat{L}_y \pm i\left(-i\hbar\hat{L}_x\right) = \pm\hbar\hat{L}_\pm.$$

$L_x = \frac{1}{2}(L_+ + L_-)$，$L_y = \frac{1}{2i}(L_+ - L_-)$

球坐标下的算符形式

$$L_x = -i\hbar(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi})$$

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

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

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

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

Φ_m是$\hat{L}_z$的本征函数　本征值　$L_z = m\hbar \quad m = -l,\cdots,0,\cdots,l$

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

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

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

Y_{lm}是$\hat{L}^2$的本征函数　本征值　$L^2 = l(l+1)\hbar^2$

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

L^2 和 L_z 对易，可以同时精确测量

正交性归一化关系

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta\, Y^*_{l'm'}(\theta,\varphi) Y_{lm}(\theta.\phi) = \delta_{l'l}\delta_{m'm} \implies \langle l', m' | l, m\rangle = \delta_{l'l}\delta_{m'm},$$

完备性关系

$$\sum_{\mathrm{lm}} Y_{lm}(\theta,\varphi) Y^*_{lm}(\theta',\varphi') = \delta(\Omega - \Omega') = \frac{1}{\sin\theta}\delta(\theta-\theta')\delta(\varphi-\varphi'),$$

$$\implies \sum_{lm} |l,m\rangle\langle l,m| = I$$

利用完备性关系，可以将任意角度方向上的波函数展开为

$$\psi(\theta,\varphi) = \sum_{lm} c_{lm} Y_{lm}(\theta,\varphi) = \sum_{lm} c_{lm}\langle \hat{r} | l, m\rangle.$$

不同本征波函数的正交性

依赖于势能函数的性质，系统的能谱可以是连续或者离散的。一般说来，对于空间受限的束缚系统，系统的本征能谱可以是离散的。对于不同本征值$\mathrm{E_m}$和$\mathrm{E_n}$的两个不同本征波函数$\phi_m(\vec{r})$和$\phi_n(\vec{r})$，它们满足正交性关系

$$\int d^3r\,\phi_m^*(\vec{r})\phi_n(\vec{r}) = \delta_{mn}.$$

这一正交性源自于系统哈密顿量的厄密特性，后面我们将会具体讨论。如果本征波函数构成一组完备的正交归一化基矢量，则对于任意给定的初始波函数$\psi(\vec{r},0)$，我们可以用本征波函数$\phi_n(\vec{r})$对其展开

$$\psi(\vec{r},0) = \sum_n c_n\phi_n(\vec{r})\,,$$

其中c_n是展开系数，满足

$$c_n = \int d^3r\phi_n^*(\vec{r})\psi(\vec{r},0)\,.$$

归一化要求使得c_n满足 $\sum_n|c_n|^2 = 1$.

展开系数的物理意义

为了理解展开系数的物理意义，我们可以计算波函数$\psi(\vec{r},0)$对应的能量平均值

$$\langle H\rangle = \int d^3r\psi^*(\vec{r},0)\, H\, \psi(\vec{r},0) = \int d^3r\psi^*(\vec{r},0) H \sum_n c_n\phi_n(\vec{r})$$

$$= \sum_n c_n E_n \int d^3r\psi^*(\vec{r},0)\phi_n(\vec{r}) = \sum_n |c_n|^2 E_n\,.$$

可见，展开系数的模平方$|c_n|^2$对应了粒子处在能量$\mathrm{E_n}$上的几率。这一特性对其他的力学量算符也是成立的。一般说来，若波函数可以用某个力学量算符M的本征态展开，则展开系数的模平方对应了粒子处在该力学量本征态上的几率，相应的力学量平均值可以通过该几率求得。

有了本征波函数的展开形式后，我们就可以很容易求得系统波函数的动力学演化为

$$\psi(\vec{r},t)=\sum_n c_n\phi_n(\vec{r})e^{-i\omega_n t}.$$

此时系统的能量平均值为

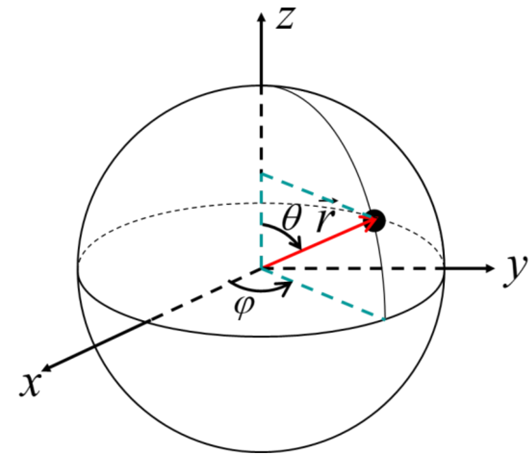
$$\langle H\rangle=\int d^3r\psi^*(\vec{r},t)\,H\,\psi(\vec{r},t)=\int d^3r\psi^*(\vec{r},t)H\sum_n c_n\phi_n(\vec{r})e^{-i\omega_n t}$$

$$=\sum_n c_nE_n\int d^3r\psi^*(\vec{r},t)\phi_n(\vec{r})e^{-i\omega_n t}$$

$$=\sum_n |c_n|^2E_n.$$

上述结果表明，利用能量本征波函数展开以后，几率$|c_n|^2$是不随时间变化的。这也用是能量本征态展开时特有的性质。

容易看到，**球谐函数满足下列性质：**



宇称变换：（即对应变换$\vec{r} \to -\vec{r}$）在球坐标下对应为

$$r \to r, \theta \to \pi - \theta, \varphi \to \pi + \varphi,$$

在此变换下$Y_{lm}(\theta, \varphi)$的变化依赖于量子数l，满足

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

复共轭变换：不同角量子数m对应的波函数之间的关系满足

$$Y_{l,m}^*(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{l,-m}(\theta, \varphi)$$

利用升降算符的对易关系可知

$$L_z L_\pm |lm\rangle = (\mathrm{L}_\pm L_z \pm L_\pm)|lm\rangle = (m \pm 1) L_\pm |lm\rangle$$

由于本征态$|lm\rangle$的非简并，我们得知$L_\pm|lm\rangle$一定正比于$|l, m \pm 1\rangle$。所以升降算符$L_\pm$作用到本征态$|lm\rangle$上，可以对指标m增加或减少。

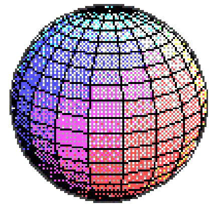
l	m	$Y_{lm}(\theta,\phi)$
0	0	$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$Y_{1,0} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$
	± 1	$Y_{1,1} = \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$Y_{2,0} = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$
	± 1	$Y_{2,\pm 1} = \mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2}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

球谐函数的图示

曲面到中心的距离
表示函数值的大小
所谓“**电子云**”

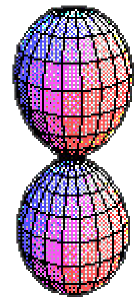
$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = N_{lm}P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}$$

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



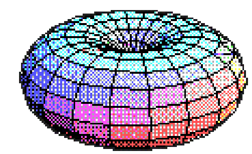
$l=0$
$m_l=0$

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



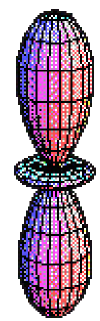
$l=1$
$m_l=0$

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



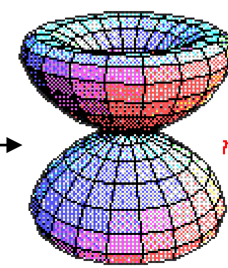
$l=1$
$m_l=\pm1$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1) \longrightarrow$$



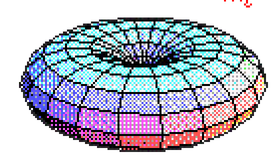
$l=2$
$m_l=0$

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

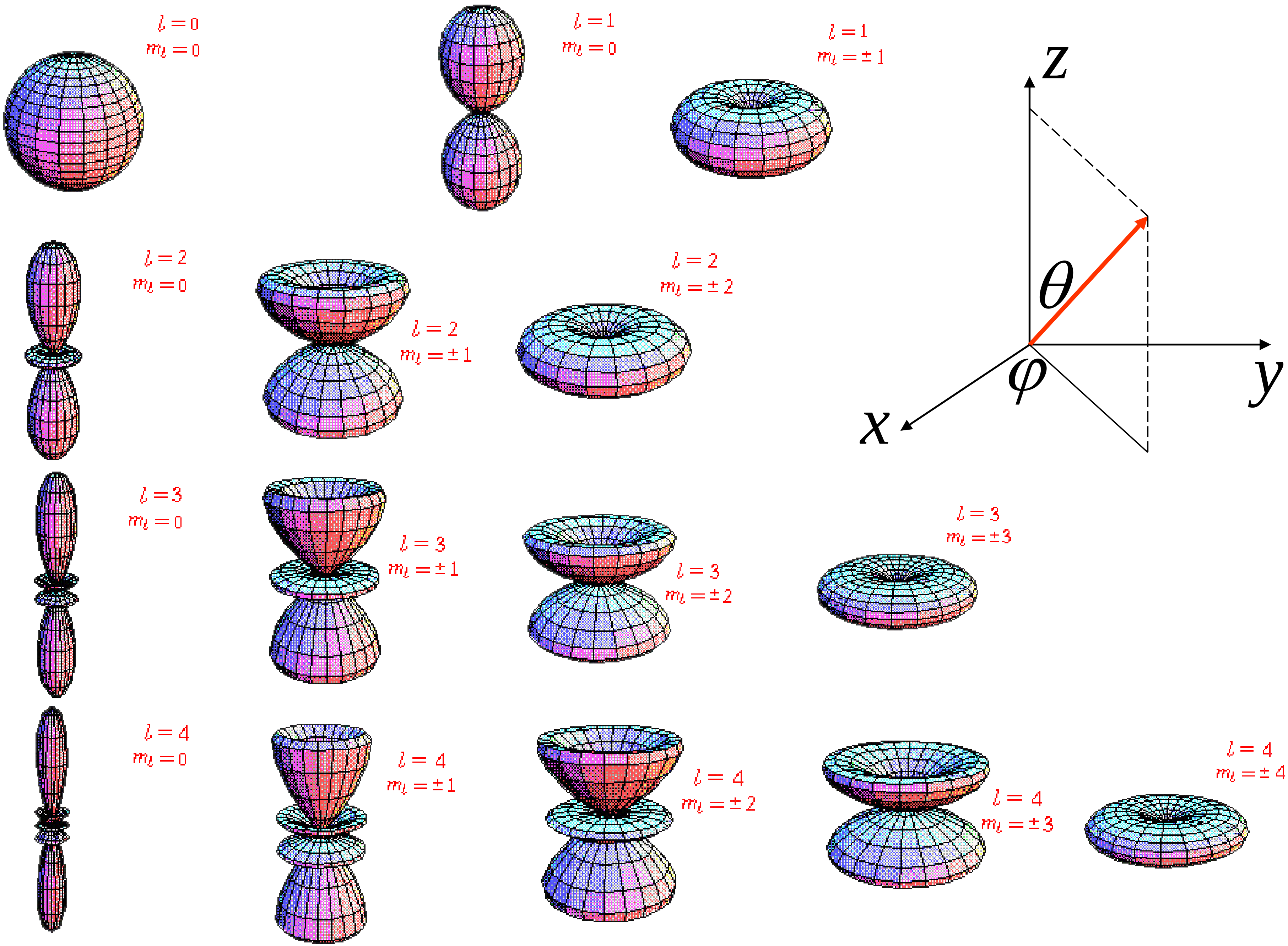


$l=2$
$m_l=\pm1$

$$Y_{2\pm2} = \sqrt{\frac{5}{32\pi}}\sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi} \longrightarrow$$



$l=2$
$m_l=\pm2$



$l=0$
$m_l=0$
$l=1$
$m_l=0$
$l=1$
$m_l=\pm 1$
z
θ
φ
x
y
$l=2$
$m_l=0$
$l=2$
$m_l=\pm 1$
$l=2$
$m_l=\pm 2$
$l=3$
$m_l=0$
$l=3$
$m_l=\pm 1$
$l=3$
$m_l=\pm 2$
$l=3$
$m_l=\pm 3$
$l=4$
$m_l=0$
$l=4$
$m_l=\pm 1$
$l=4$
$m_l=\pm 2$
$l=4$
$m_l=\pm 3$
$l=4$
$m_l=\pm 4$

l	m	$Y_{lm}(\theta,\phi)$
0	0	$Y_{0,0}=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$Y_{1,0}=\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2}\cos\theta$
	±1	$Y_{1,1}=\mp\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2}\sin\theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$Y_{2,0}=\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}\left(3\cos^2\theta-1\right)$
	±1	$Y_{2,\pm1}=\mp\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2}\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\phi}$
	±2	$Y_{2,\pm2}=\mp\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2}\sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$
3	0	$Y_{3,0}=\left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2}\left(5\cos^3\theta-3\cos\theta\right)$
	±1	$Y_{3,\pm1}=\mp\left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2}\sin\theta\left(5\cos^2\theta-1\right)e^{\pm i\phi}$
	±2	$Y_{3,\pm2}=\left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2}\sin^2\theta\cos\theta e^{\pm 2i\phi}$
	±3	$Y_{3,\pm3}=\mp\left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2}\sin^3\theta e^{\pm 3i\phi}$

由于角度函数均可以表示成 $(x/r,y/r,z/r)$的函数，所以$Y_{lm}(\theta,\varphi)$乘以r^l以后可以表示成(x,y,z)的齐次多项式。例如

$$Y_{00}=\frac{1}{\sqrt{4\pi}},\qquad Y_{10}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r},$$

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

例如，对于波函数形如$\psi=(r+x+2y+2z)f(r)$，可以展开为

$$\psi=(r+x+2y+2z)f(r)=\left(1+\frac{x}{r}+2\frac{y}{r}+2\frac{z}{r}\right)rf(r)$$

$$\sim\sqrt{4\pi}Y_{00}+\sqrt{\frac{2\pi}{3}}\left(Y_{1,-1}-Y_{11}\right)+i2\sqrt{\frac{2\pi}{3}}\left(Y_{1,-1}+Y_{11}\right)+2\sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_{10}$$

$$\sim\left(Y_{00}+\sqrt{\frac{1}{6}}(1+2i)Y_{1,-1}+\sqrt{\frac{1}{6}}(-1+2i)Y_{1,1}+2\sqrt{\frac{1}{3}}Y_{10}\right)$$

由此可以计算各本征值出现的几率

$$\hat{L}^2:\begin{cases}0 & \dfrac{1}{4}\\ 2\hbar^2 & \dfrac{3}{4}\end{cases},\qquad \hat{L}_z:\begin{cases}\hbar & \dfrac{5}{24}\\ 0 & \dfrac{1}{4}+\dfrac{1}{3}\\ -\hbar & \dfrac{5}{24}\end{cases}$$

§4.3 量子数的物理含义

- 主量子数n　　$E_n=-\dfrac{2\pi^2me^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2h^2}\dfrac{Z^2}{n^2}$

$n=1,2,3\cdots$

对于每一个$n, l=0,1,2\cdots n-1$

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

对于一个n,简并度为

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

一个n,可以有n个不同的波函数,

即n个不同的运动状态

- 轨道角动量及其量子数 $L=\sqrt{l(l+1)}\hbar$

对于每一个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

由于$\sqrt{l(l+1)}\neq m$(0除外)

所以轨道角动量不能沿Z方向

- 轨道角动量的取向及其量子数 $L_z = m\hbar$

对于一个$L=\sqrt{l(l+1)}\hbar$,有$2l+1$个m

由于波函数Ψ_{nlm}不是

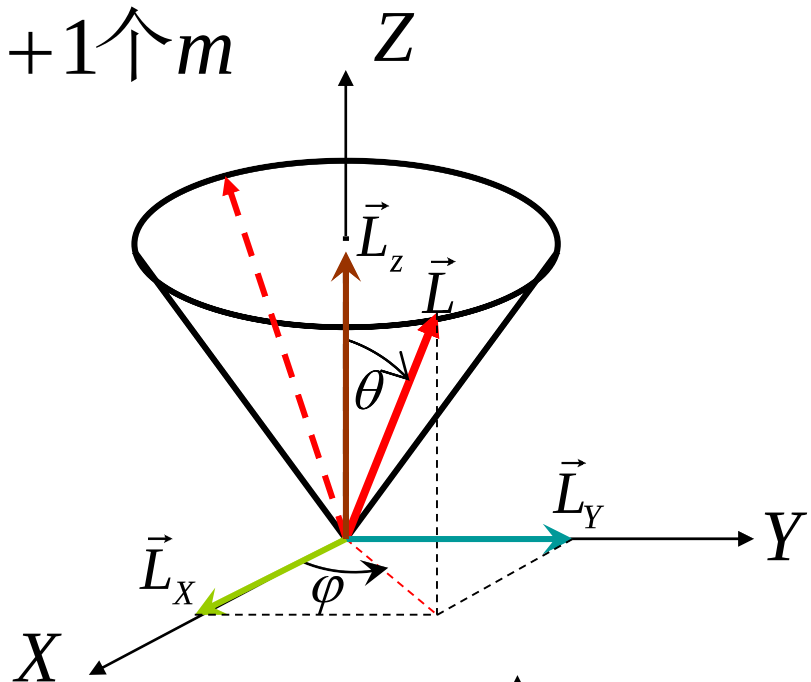
$\vec{L}_X$、$\vec{L}_Y$的本征函数

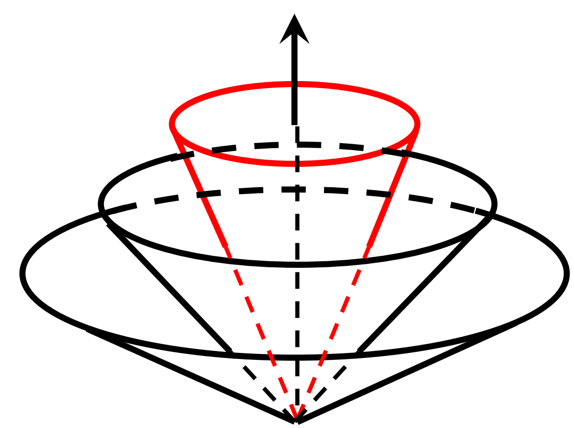
$\vec{L}_X$、$\vec{L}_Y$没有确定的数值

$\vec{L}$没有确定的方向

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

φ可取任意值





经典物理中，粒子的轨道角动量可以有确定的方向。例如若选定轨道角动量的方向为z轴，则经典总动量即可由z方向的角动量确定，满足关系

$$(\mathrm{L}_z^2)_{cl} = (L^2)_{cl}, \qquad L_x = L_y = 0.$$

在量子力学中，由于角动量算符的不同分量是不对易的，$\mathrm{L_x}$和$\mathrm{L_y}$不可能同时具有确定的值，它们的涨落不为零，并且满足不确定关系。例如，给定总角动量量子数l以后，沿z方向角动量的最大取值只能为$\mathrm{m} = l\hbar$。由角动量本征态的性质可知

$$\langle l, m = l|L^2|l, m = l\rangle = l(l+1)\hbar^2 > \langle \mathrm{l, m = l}|\mathrm{L}_z^2|l, m = l\rangle = l^2\hbar^2.$$

所以总角动量的幅度$\sqrt{l(l+1)}\hbar$一定大于某特定方向上角动量的最大取值$l\hbar$。总角动量幅度多出的部分反应了角动量的涨落特性，其大小可以估计如下

$$L_x^2 + L_y^2 = L^2 - L_z^2 = [l(l+1) - l^2]\hbar^2 = l\hbar^2.$$

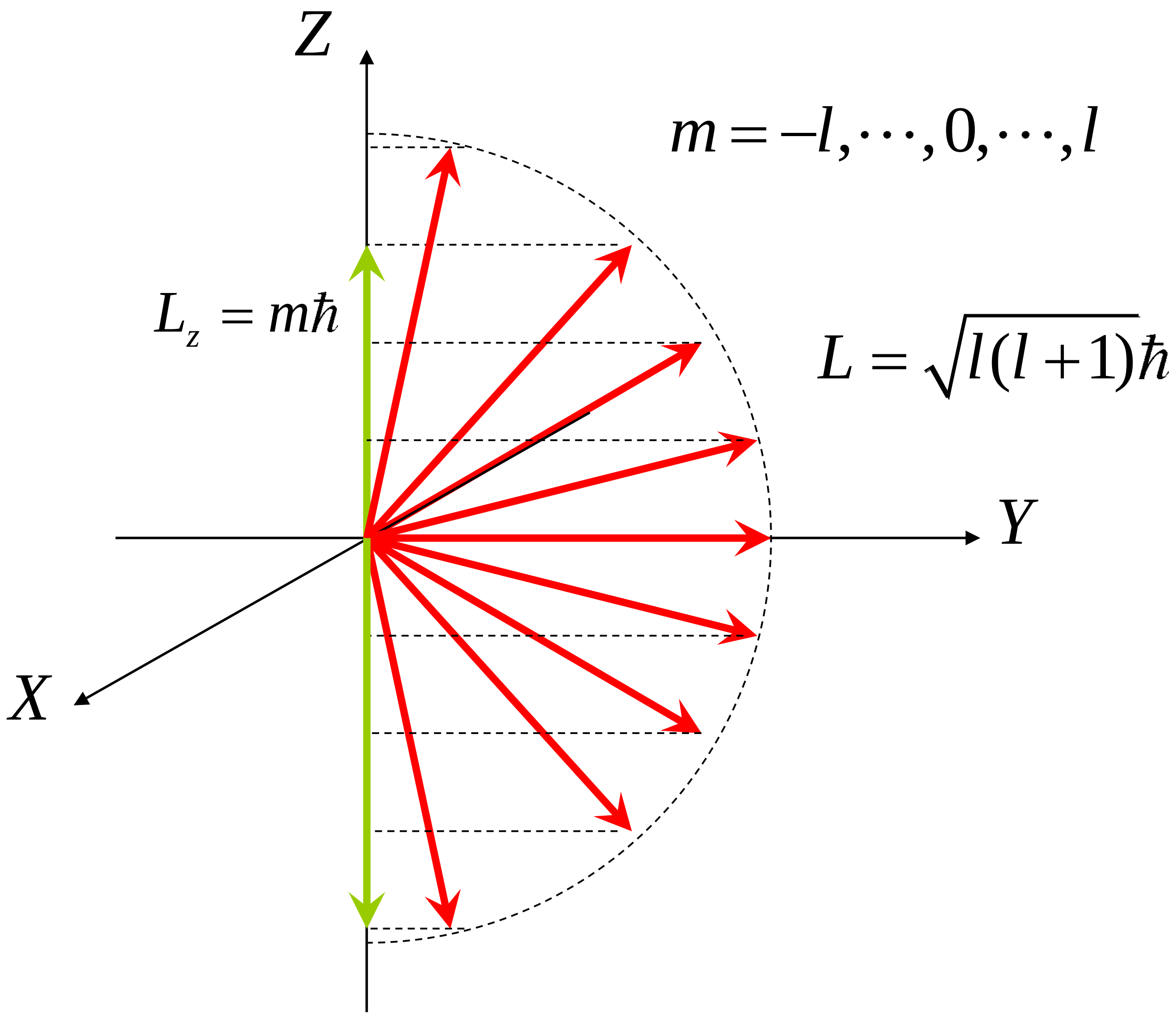
利用x,y方向的等价性，我们可以得出

$$\langle l, l|L_x^2|l, l\rangle = \langle l, l\big|L_y^2\big|l, l\rangle = \frac{1}{2}\langle l, l|(L^2 - L_z^2)|l, l\rangle = \frac{1}{2}l\hbar^2.$$

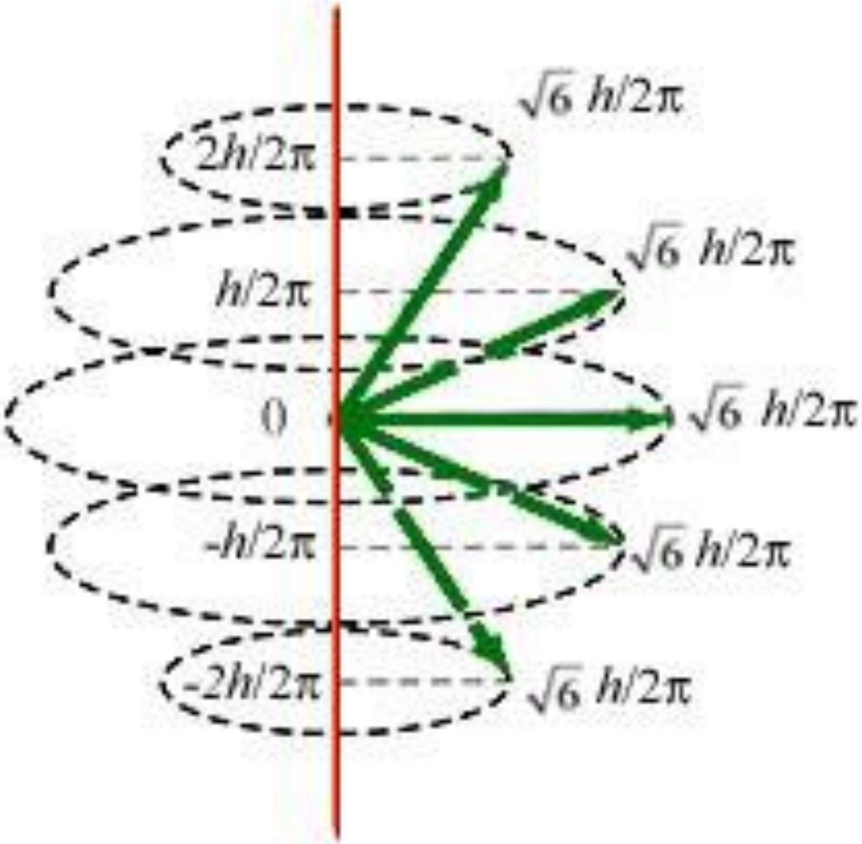
另一方面，由于$L_x=\frac{1}{2}(L_+ + L_-)$，$L_y=\frac{1}{2i}(L_+ - L_-)$，利用升降算符的特性可知，对于任一本征态$|\mathrm{l,m}\rangle$，总有

$$\langle l,m|L_x|l,m\rangle = \langle l,m|L_y|l,m\rangle = 0.\,(4.64)$$

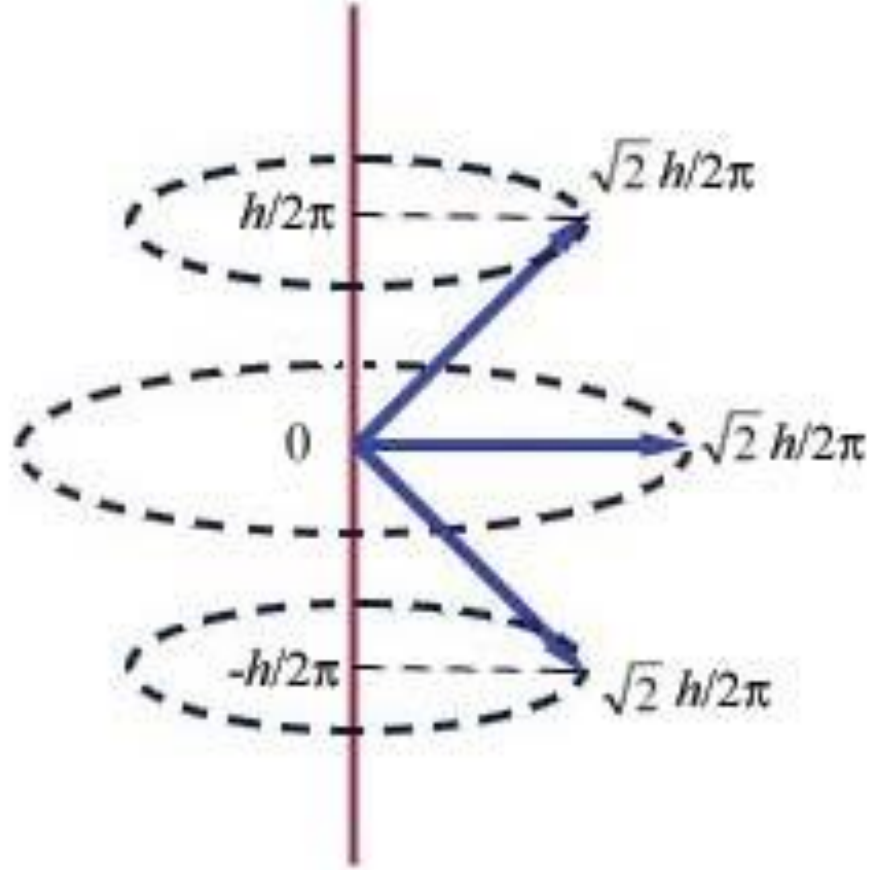
综上可见，对于本征态$|l,m=l\rangle$，角动量的平均值的指向沿着z轴方向，且z方向的角动量分量固定为l$\hbar$。若仍以矢量的观点看量子力学中的轨道角动量，则轨道角动量矢量在空间上的指向不能是任意的，只有特定指向的角动量才是允许的，这些方向构成一个圆锥体的侧面。总角动量多出的部分，在x-y平面内尽管平均值为零，但是涨落不为零，且各向同性。



Z
$m = -l, \cdots, 0, \cdots, l$
$L_z = m\hbar$
$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$
Y
X



√6 h/2π
2h/2π
√6 h/2π
h/2π
0
√6 h/2π
-h/2π
√6 h/2π
-2h/2π
√6 h/2π



√2 h/2π
h/2π
0
√2 h/2π
-h/2π
√2 h/2π

描述原子状态的量子数

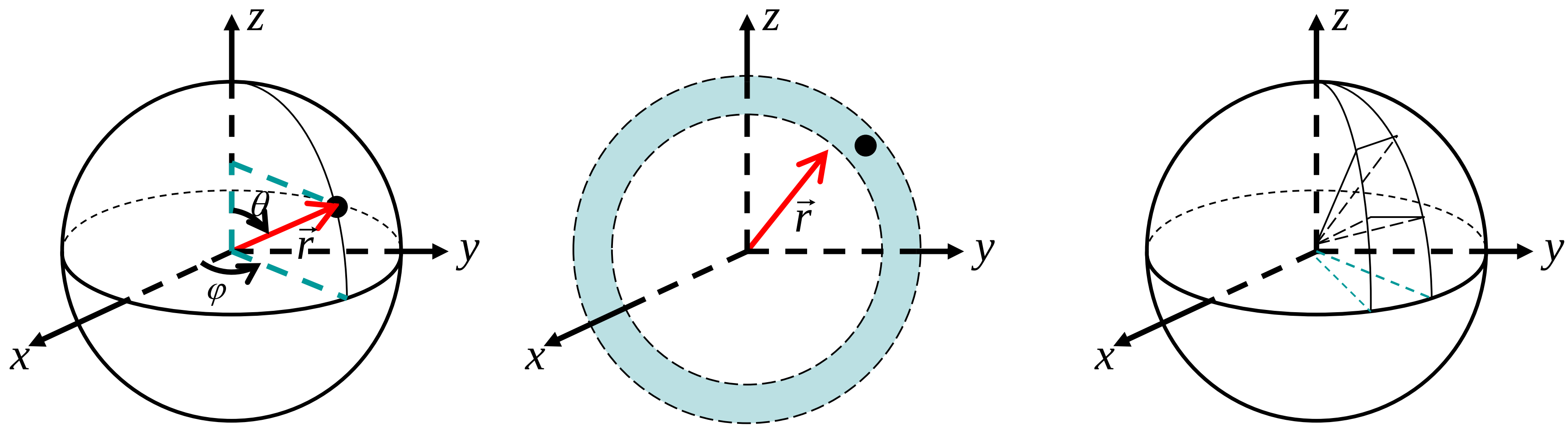
- 用一组量子数描述原子的状态

n，l，m 或者记成 n，l，m_l

原子物理中，有时候用不同的字母来标记同意主量子数下不同原子外层的电子轨道。它们与角动量量子数之间的对应关系为

$$\begin{array}{ccccccc} l & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & \cdots \\ Letter & s & p & d & f & g & \cdots, \end{array}$$

- 对解的讨论 $\Psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_{m}(\varphi)$



$$\Psi^*_{nlm}\Psi_{nlm}\mathrm{d}V=\Psi^*_{nlm}\Psi_{nlm}r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

在（r,θ,φ）处体积元dV内发现电子的几率

$$[\int_0^{\pi}\Psi^*_{nlm}\Psi_{nlm}\sin\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi]r^2\mathrm{d}r=R^*_{nl}R_{nl}r^2\mathrm{d}r$$

在$r\sim r+\mathrm{d}r$球壳（壳层）内发现电子的几率

$$[\int_0^{\infty}\Psi^*_{nlm}\Psi_{nlm}r^2\mathrm{d}r]\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi=Y^*_{nlm}Y_{nlm}\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

在角度（θ,φ）内发现电子的几率

几个径向波函数R_{nl}的计算

$$C_{nl} = -\{(\frac{2Z}{na_1})^3 \frac{[n-(l+1)]!}{2n[(n+l)!]^3}\}^{\frac{1}{2}} \qquad L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+1} \frac{[(n+l)!]^2 \rho^k}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!}$$

$$R_{nl}(\rho) = C_{nl}\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \qquad \rho_n = \frac{2Zr}{na_1}$$

$$R_{10}=2(\frac{Z}{a_1})^{\frac{3}{2}}\mathrm{e}^{-\frac{Zr}{a_1}}$$

$$R_{20}=\frac{1}{2\sqrt{2}}(\frac{Z}{a_1})^{\frac{3}{2}}(2-\frac{Zr}{a_1})\mathrm{e}^{-\frac{Zr}{2a_1}}$$

$$R_{21}=\frac{1}{2\sqrt{6}}(\frac{Z}{a_1})^{\frac{3}{2}}(\frac{Zr}{a_1})\mathrm{e}^{-\frac{Zr}{2a_1}}$$

$$R_{30}=\frac{2}{81\sqrt{3}}(\frac{Z}{a_1})^{\frac{3}{2}}[1-18\frac{Zr}{a_1}+2(\frac{Zr}{a_1})^2]\mathrm{e}^{-\frac{Zr}{3a_1}}$$

$$R_{31}=\frac{4}{27\sqrt{6}}(\frac{Z}{a_1})^{\frac{3}{2}}[6\frac{Zr}{a_1}-(\frac{Zr}{a_1})^2]\mathrm{e}^{-\frac{Zr}{3a_1}}$$

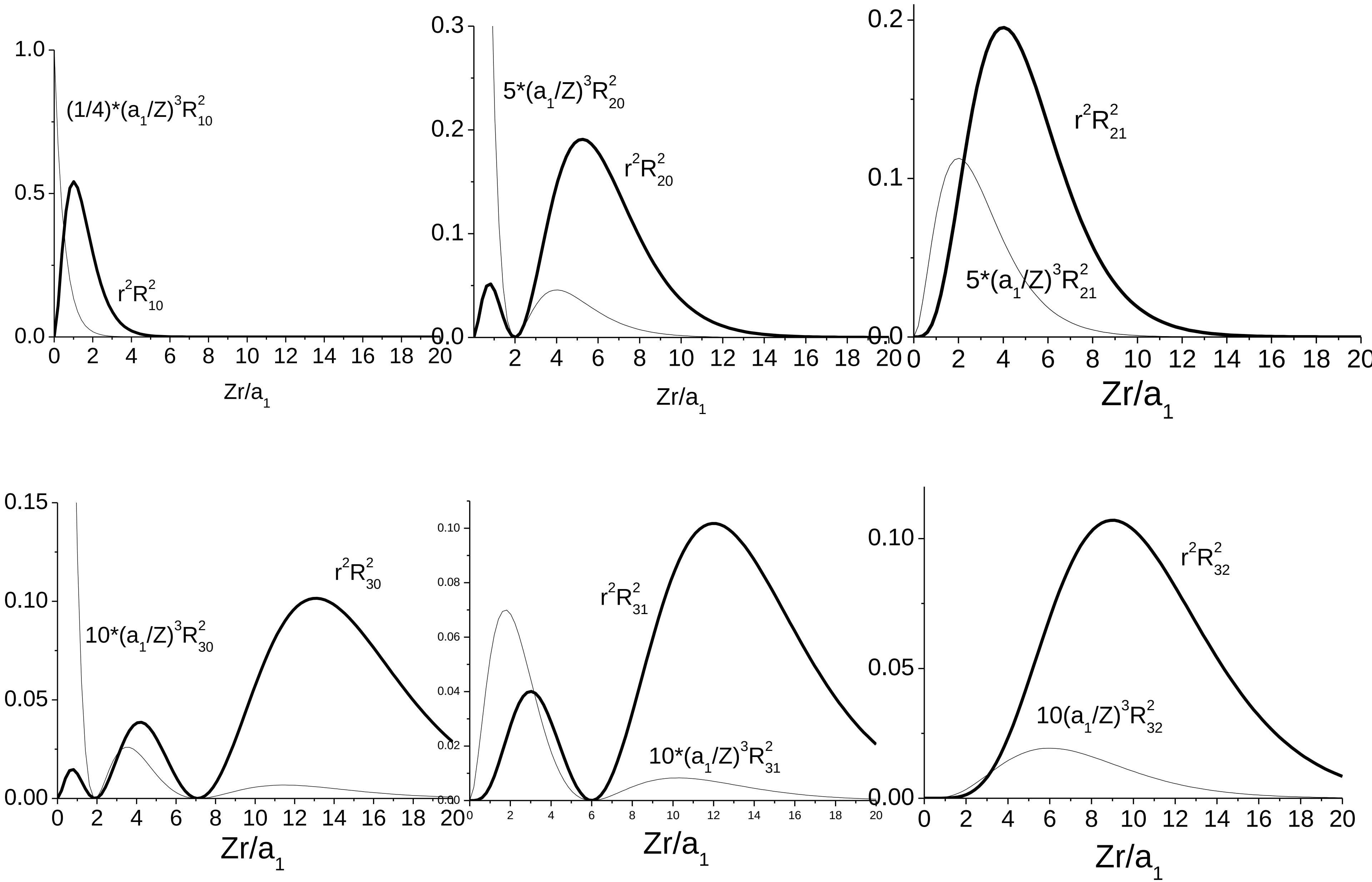
$$R_{32}=\frac{4}{81\sqrt{30}}(\frac{Z}{a_1})^{\frac{3}{2}}(\frac{Zr}{a_1})^2\mathrm{e}^{-\frac{Zr}{3a_1}}$$

$$R_{40}(r)=\frac{1}{96}(\frac{Z}{a_1})^{\frac{3}{2}}[24-36\frac{Zr}{2a_1}+12(\frac{Zr}{2a_1})^2-(\frac{Zr}{2a_1})^3]\mathrm{e}^{-\frac{Zr}{4a_1}}$$

$$R_{41}(r)=\frac{1}{32\sqrt{15}}(\frac{Z}{a_1})^{\frac{3}{2}}[20-10\frac{Zr}{2a_1}+(\frac{Zr}{2a_1})^2]\frac{Zr}{2a_1}\mathrm{e}^{-\frac{Zr}{4a_1}}$$

$$R_{42}(r)=\frac{1}{96\sqrt{5}}(\frac{Z}{a_1})^{\frac{3}{2}}(6-\frac{Zr}{2a_1})(\frac{Zr}{2a_1})^2\mathrm{e}^{-\frac{Zr}{4a_1}}$$

$$R_{43}(r)=\frac{1}{96\sqrt{35}}(\frac{Z}{a_1})^{\frac{3}{2}}(\frac{Zr}{2a_1})^3\mathrm{e}^{-\frac{Zr}{4a_1}}$$


(1/4)*(a_1/Z)^3R^2_10
r^2R^2_10
Zr/a_1
5*(a_1/Z)^3R^2_20
r^2R^2_20
Zr/a_1
r^2R^2_21
5*(a_1/Z)^3R^2_21
Zr/a_1
r^2R^2_30
10*(a_1/Z)^3R^2_30
Zr/a_1
r^2R^2_31
10*(a_1/Z)^3R^2_31
Zr/a_1
r^2R^2_32
10(a_1/Z)^3R^2_32
Zr/a_1

以基态为例子，可以求解得出

$$P_{n=1,l=0}(r) = \left|R_{n=1,l=0}(r)\right| r^2 = \frac{4}{\mathrm{a}_0^3} r^2 \exp\left[-\frac{2r}{a_0}\right].$$

对应的极大点位置为

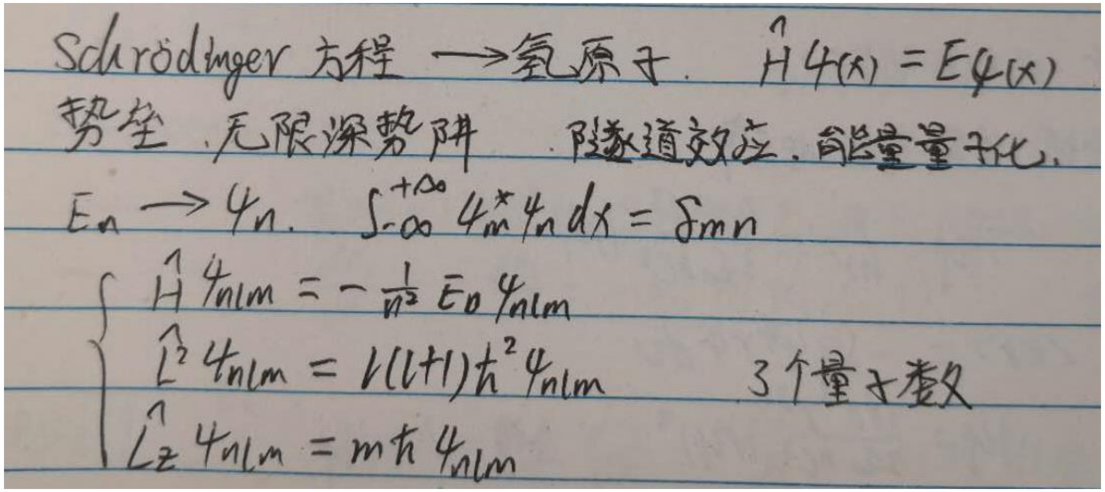
$$\frac{d}{dr} P_{1,0}(r) = 0 \quad \Rightarrow \quad r = a_0(\text{玻尔半径}).$$

可见玻尔半径实际上对应了基态电子出现几率最高的轨道半径，与玻尔的旧量子论预言相同。对于更高的能量本征态$\mathrm{n} > 1$，相应电子出现几率最大的轨道半径也可以同样求得为

$$r = n^2 a_0 (n = 1,2,3, \cdots).$$

玻尔原子模型：

（1）定态 （2）频率条件 （3）角动量量子化



Schrödinger 方程 → 氢原子. $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$

势垒. 无限深势阱 隧道效应. 能量量子化.

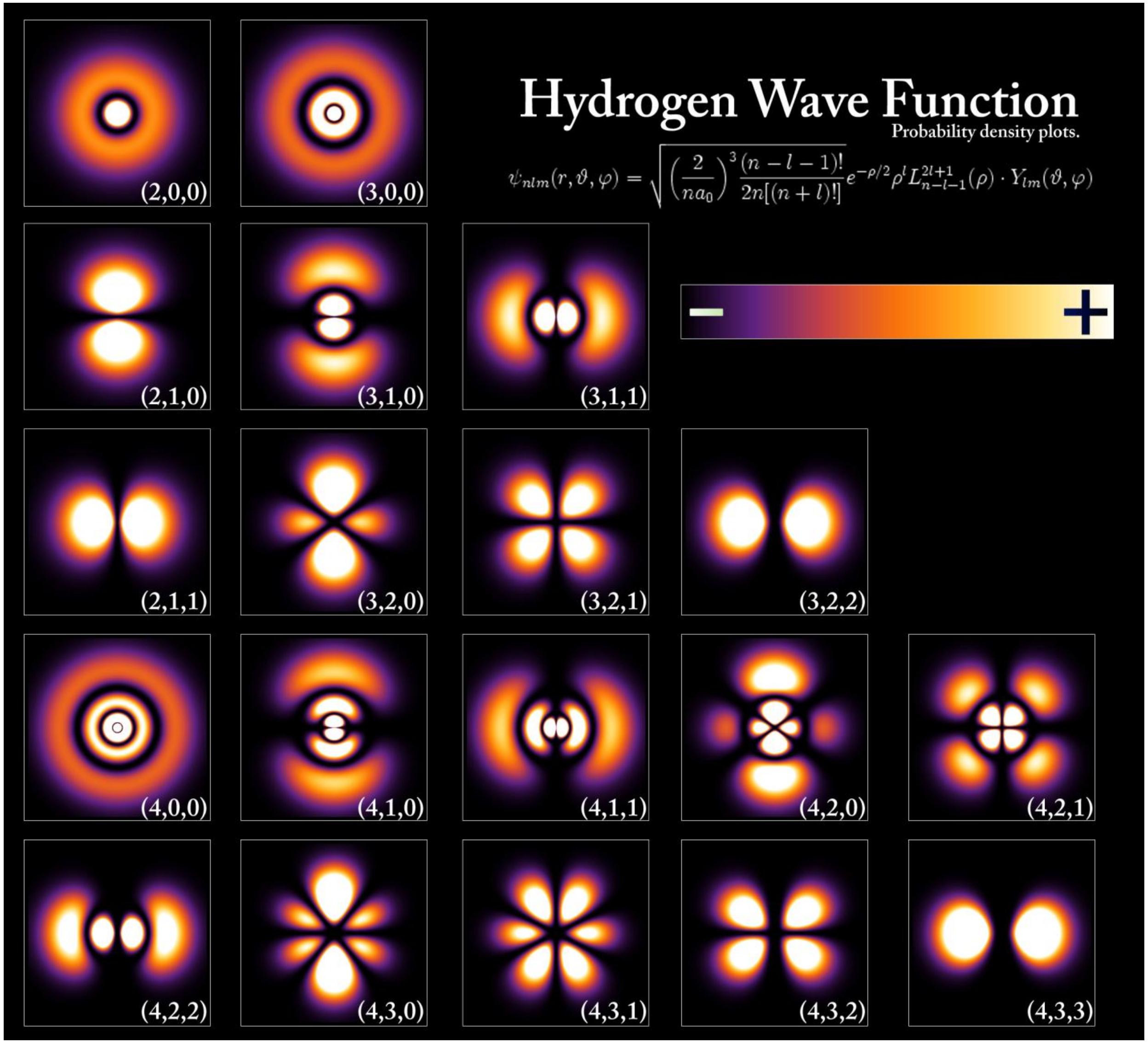
$E_n \to \psi_n$. $\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_m^*\psi_n\,dx = \delta_{mn}$

$$\begin{cases} \hat{H}\psi_{nlm} = -\frac{1}{n^2}E_0\psi_{nlm} \\ \hat{L}^2\psi_{nlm} = l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm} \\ \hat{L}_z\psi_{nlm} = m\hbar\psi_{nlm} \end{cases}$$

3个量子数

1. 电子没有确定的轨道，而是以概率的形式分布在经典轨道附近；
2. 能级量子化自然出现，且与实验有更高的符合精度。
3. 总轨道角动量取值为$\sqrt{l(l+1)}\hbar$，对于给定主量子数n，l的取值可以为0，此时角动量矢量的模长也等于零。这不同于Bohr旧量子论中的电子的“行星轨道模型”，该模型中，电子的轨道角动量取值为$n\hbar$。

氢原子电子波函数的二维图像



宇称

微观粒子波函数空间反演对称性

Ψ(-x)=Ψ(x)　　Ψ(-x)=-Ψ(x)　　具有空间反演对称性

偶宇称　　奇宇称

宇称算符

$$P, \qquad P\Psi(x) = p\Psi(x), PP\Psi(x) = \Psi(x) \quad \to p = \pm 1$$

对氢原子波函数，宇称变换：（即对应变换$\vec{r} \to -\vec{r}$）在球坐标下对应为

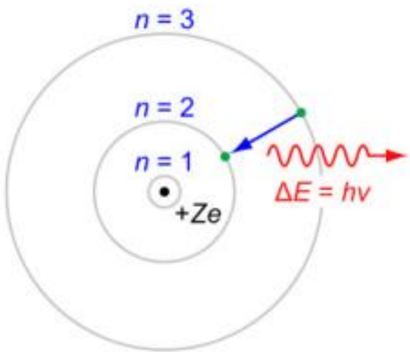
$$r \to r, \theta \to \pi - \theta, \varphi \to \pi + \varphi,$$

在此变换下$Y_{lm}(\theta, \varphi)$的变化依赖于量子数l，满足

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

原子波函数的空间对称性取决于 l的奇偶。

§4.4 跃迁的选择定则

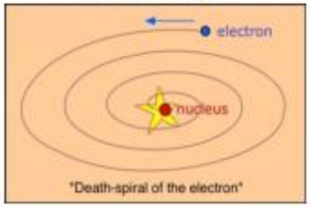


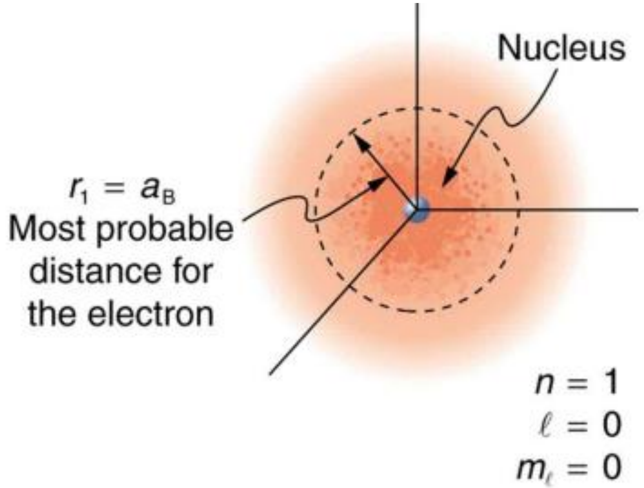
Bohr/Rutherford的氢原子

(1) 假设定态不辐射;

(2) 定态跃迁产生光谱。

原子塌缩





Schrödinger/Born的氢原子

(1) 定态: $u(\mathbf{r})$

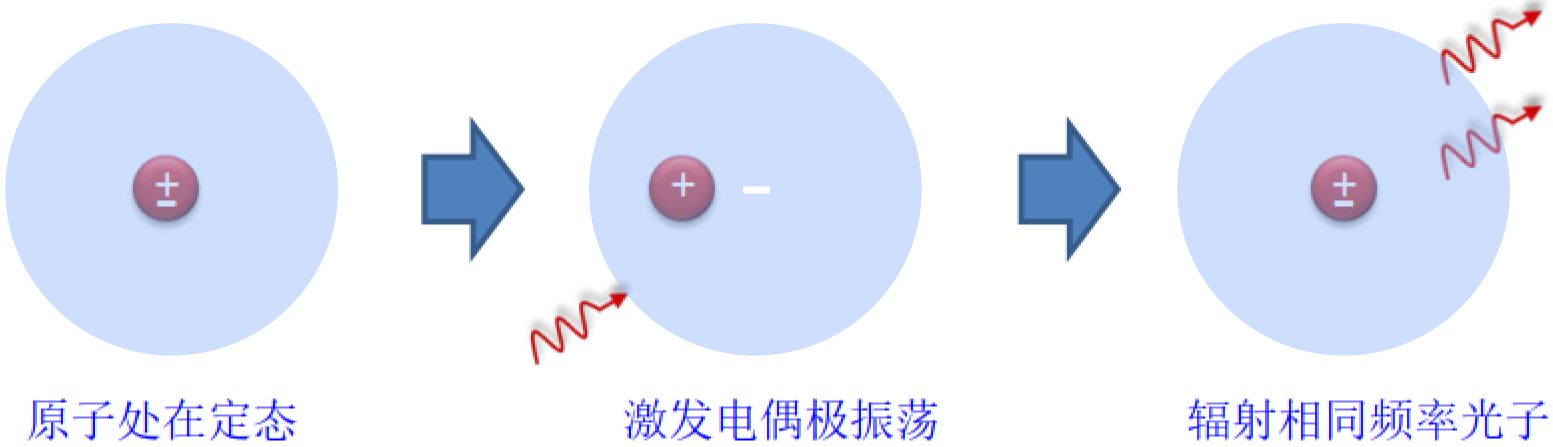
电子的概率分布不随时间变化

$$|u(\boldsymbol{r})|^2$$

$$(-e)|u(\boldsymbol{r})|^2$$

电荷分布不随时间变化

定态不辐射



经典的电偶极振荡，其电偶极矩

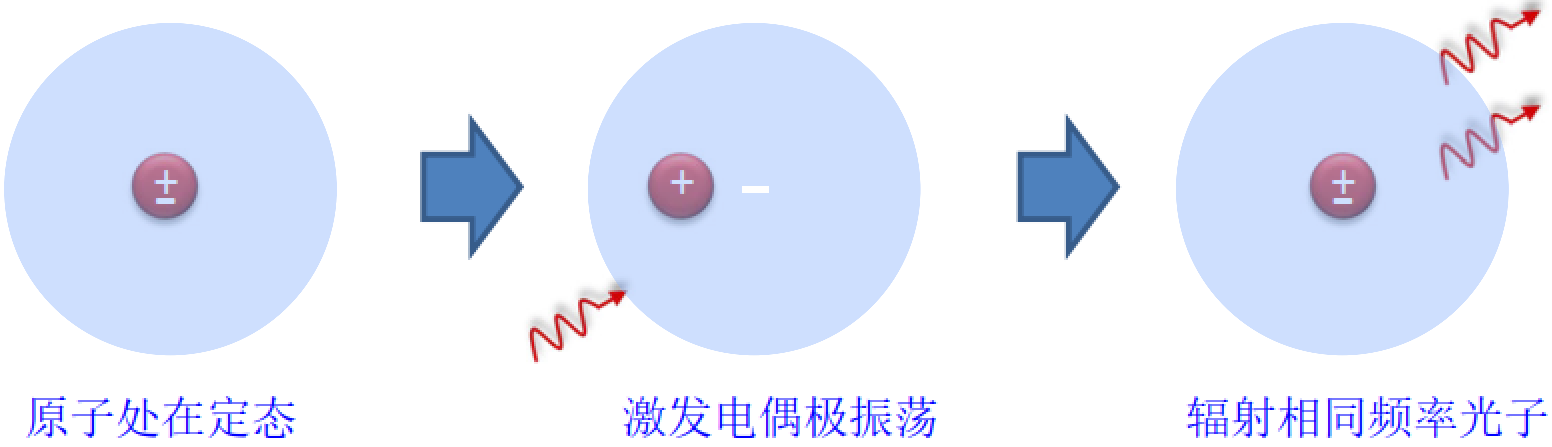
$$\boldsymbol{p} = (-e)\boldsymbol{r} = (-e)\boldsymbol{r}_0 \sin\omega t = \boldsymbol{p}_0 \sin\omega t$$

其辐射的平均功率为

$$\overline{P} = \frac{\omega^4}{12\pi\varepsilon_0 c^3}\left|\boldsymbol{p}_0\right|^2$$

跃迁速率

$$\lambda = \frac{\overline{P}}{h\nu} = \frac{\omega^3}{6\varepsilon_0 h c^3}\left|\boldsymbol{p}_0\right|^2$$



在量子力学中，考虑初态到末态的跃迁 $\psi_i \to \psi_f$

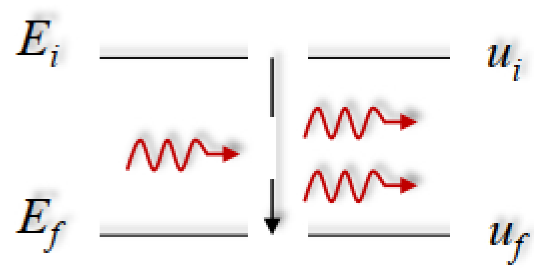
$$\psi_i = u_i e^{-iE_i t/\hbar} \qquad \psi_f = u_f e^{-iE_f t/\hbar}$$

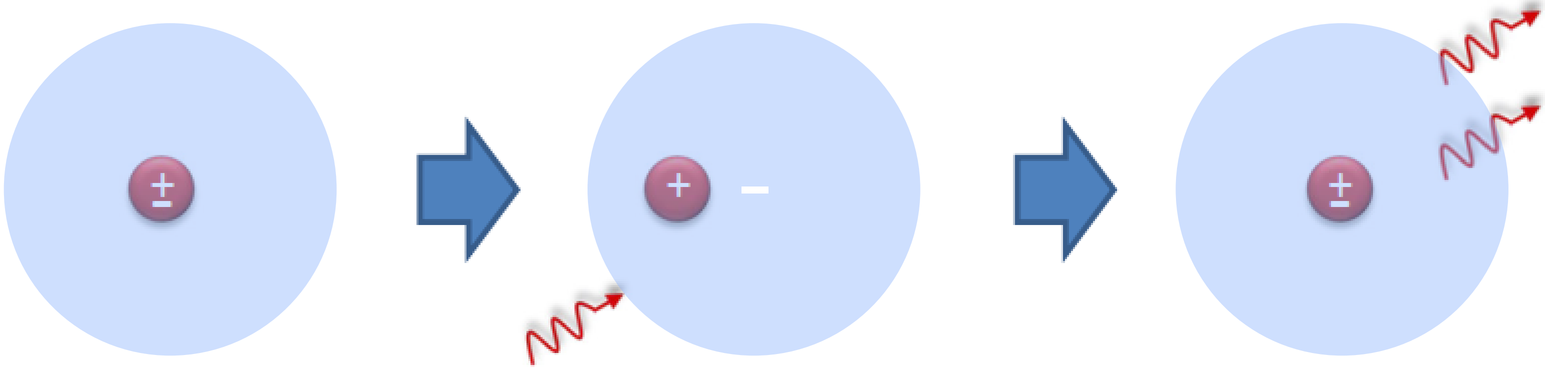
跃迁过程中，原子处于初态和末态的叠加态

$$\psi = c_i \psi_i + c_f \psi_f$$

电偶极矩的平均值

$$\langle \boldsymbol{p} \rangle = \langle -e\boldsymbol{r} \rangle = \int \psi^* (-e\boldsymbol{r}) \psi \, d\tau$$

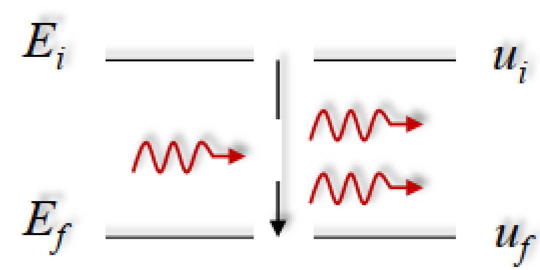




原子处在定态　　　　激发电偶极振荡　　　　辐射相同频率光子

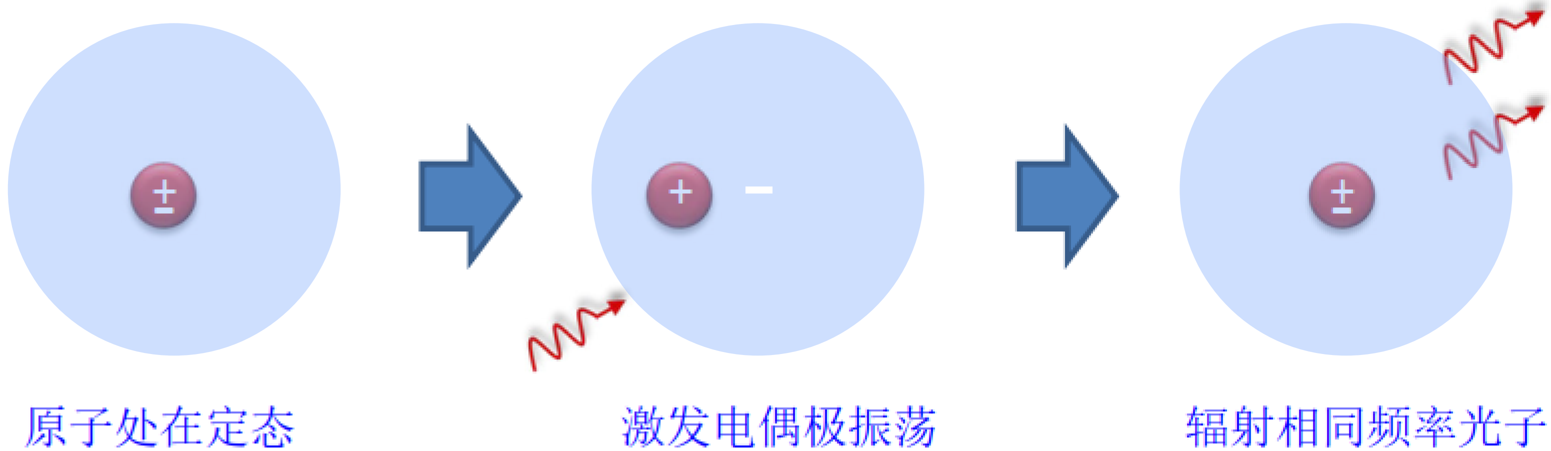
$$\langle \boldsymbol{p} \rangle = \langle -e\boldsymbol{r} \rangle = -e\int \boldsymbol{r}\psi^{*}\psi\, d\tau$$

其中
$$\begin{aligned}
\psi^{*}\psi &= (c_i^{*}\psi_i^{*} + c_f^{*}\psi_f^{*})(c_i\psi_i + c_f\psi_f) \\
&= c_i^{*}c_i\psi_i^{*}\psi_i + c_f^{*}c_f\psi_f^{*}\psi_f \\
&\quad + c_i^{*}c_f\psi_i^{*}\psi_f + c_i c_f^{*}\psi_i\psi_f^{*} \\
&= c_i^{*}c_i u_i^{*}u_i + c_f^{*}c_f u_f^{*}u_f \\
&\quad + c_i^{*}c_f u_i^{*}u_f e^{i(E_i-E_f)t/\hbar} + c_i c_f^{*}u_i u_f^{*} e^{-i(E_i-E_f)t/\hbar}
\end{aligned}$$



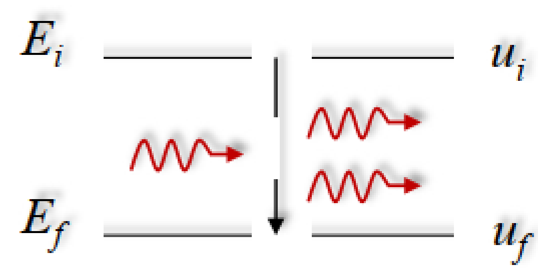
$$\boxed{\begin{aligned} \psi_f &= u_f e^{-iE_f t/\hbar} \\ \psi_i &= u_i e^{-iE_i t/\hbar} \end{aligned}}$$

电荷分布以频率 ν 振荡　　$\nu = \dfrac{|E_i - E_f|}{h}$　　Bohr频率规则



$$c_i^* c_f u_i^* u_f e^{i(E_i - E_f)t/\hbar} + c_i c_f^* u_i u_f^* e^{-i(E_i - E_f)t/\hbar}$$

$\psi_f \to \psi_i$ $\qquad\qquad$ $\psi_i \to \psi_f$



于是

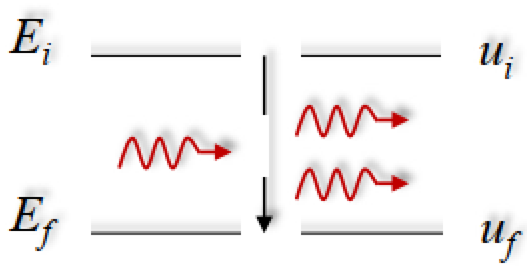
$$\langle \boldsymbol{p} \rangle = \langle -e\boldsymbol{r} \rangle = \int \psi_f^* (-e\boldsymbol{r}) \psi_i \, d\tau$$

跃迁速率

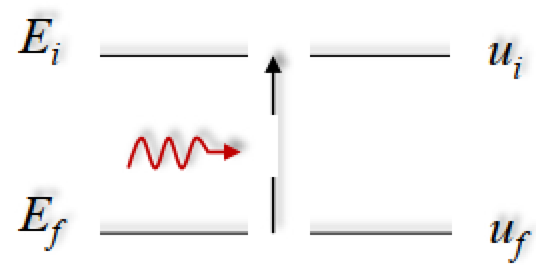
$$\lambda_{fi} = \frac{\omega^3}{6\varepsilon_0 h c^3} \left| \langle \boldsymbol{p} \rangle \right|^2 = \frac{\omega^3}{6\varepsilon_0 h c^3} \left| \int u_f^* (-e\boldsymbol{r}) u_i \, d\tau \right|^2$$

$$c_i^* c_f u_i^* u_f e^{i(E_i - E_f)t/\hbar} + c_i c_f^* u_i u_f^* e^{-i(E_i - E_f)t/\hbar}$$

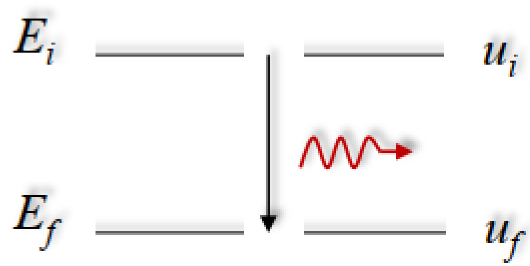
$\psi_f \rightarrow \psi_i$ $\quad\quad$ $\psi_i \rightarrow \psi_f$



受激辐射



吸收



自发辐射

量子电动力学才能解释

跃迁速率

$$\lambda_{fi}=\frac{\omega^3}{6\varepsilon_0 hc^3}\left|\langle \boldsymbol{p}\rangle\right|^2=\frac{\omega^3}{6\varepsilon_0 hc^3}\boxed{\left|\int u_f^*(-e\boldsymbol{r})u_i\,d\tau\right|^2}$$

$\psi_{nlm}=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$ $\quad Y_{lm}(\theta\varphi)=\Theta(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$

$\int_0^{2\pi}e^{-im_2\varphi}\,r\,e^{im_1\varphi}\neq 0$

$r_x=r\sin\theta\cos\varphi=r\sin\theta\,\frac{e^{i\varphi}+e^{-i\varphi}}{2}$ $\quad r_y=r\sin\theta\sin\varphi=r\sin\theta\,\frac{e^{i\varphi}-e^{-i\varphi}}{2}$

$r_z=r\cos\theta$

分别代入得到 $\int_0^{2\pi}(e^{i(m_1-m_2+1)\varphi}+e^{i(m_1-m_2-1)\varphi})d\varphi\neq 0 \Rightarrow m_1-m_2=\pm1$

$\Delta m=\pm1$

$\int_0^{2\pi}(e^{i(m_1-m_2+1)\varphi}-e^{i(m_1-m_2-1)\varphi})d\varphi\neq 0 \Rightarrow \Delta m=\pm1$

$\int_0^{2\pi}e^{i(m_1-m_2)\varphi}d\varphi\neq 0 \Rightarrow \Delta m=0.$

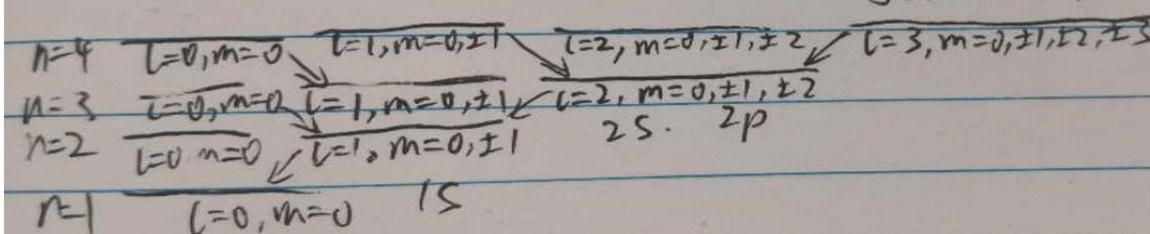
跃迁的选择定则. $\Delta m=\pm1$ 或 $\Delta m=0$. φ 波函数要求.

θ 波函数要求： $\Delta l=\pm1$.

电偶极~~矩~~跃迁选择定则： $\Delta l=\pm1$, $\Delta m=0,\pm1$ $\left\{\begin{matrix}可见\\紫外\end{matrix}\right.$

l 代表了波函数的宇称. $\Delta l=\pm1$ 说明跃迁发生于宇称相反的态.

r 为奇函数 所以 $u_f^* u_i$ 也是奇函数, 积分不为0.



单电子原子的光谱

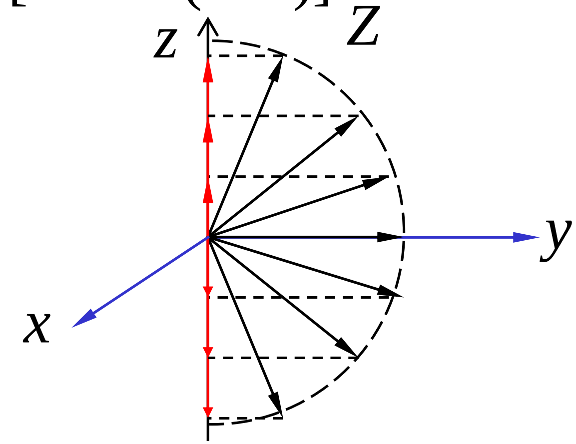
- 单电子原子
- 氢原子和类氢离子
- 核外只有1个电子，电子轨道运动的波函数可以求得，原子状态由量子数n、l、m_l描述
- 原子的能量由主量子数n决定；电子轨道运动角动量由量子数l决定；电子轨道角动量在z方向的分量有确定的数值，由量子数m_l决定

$$E_n = -\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{m_e c^2}{(\hbar c)^2}\frac{Z^2}{n^2}$$ n正整数 $$\overline{r_{nl}} = \frac{1}{2}[3n^2 - l(l+1)]\frac{a_1}{Z}$$

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

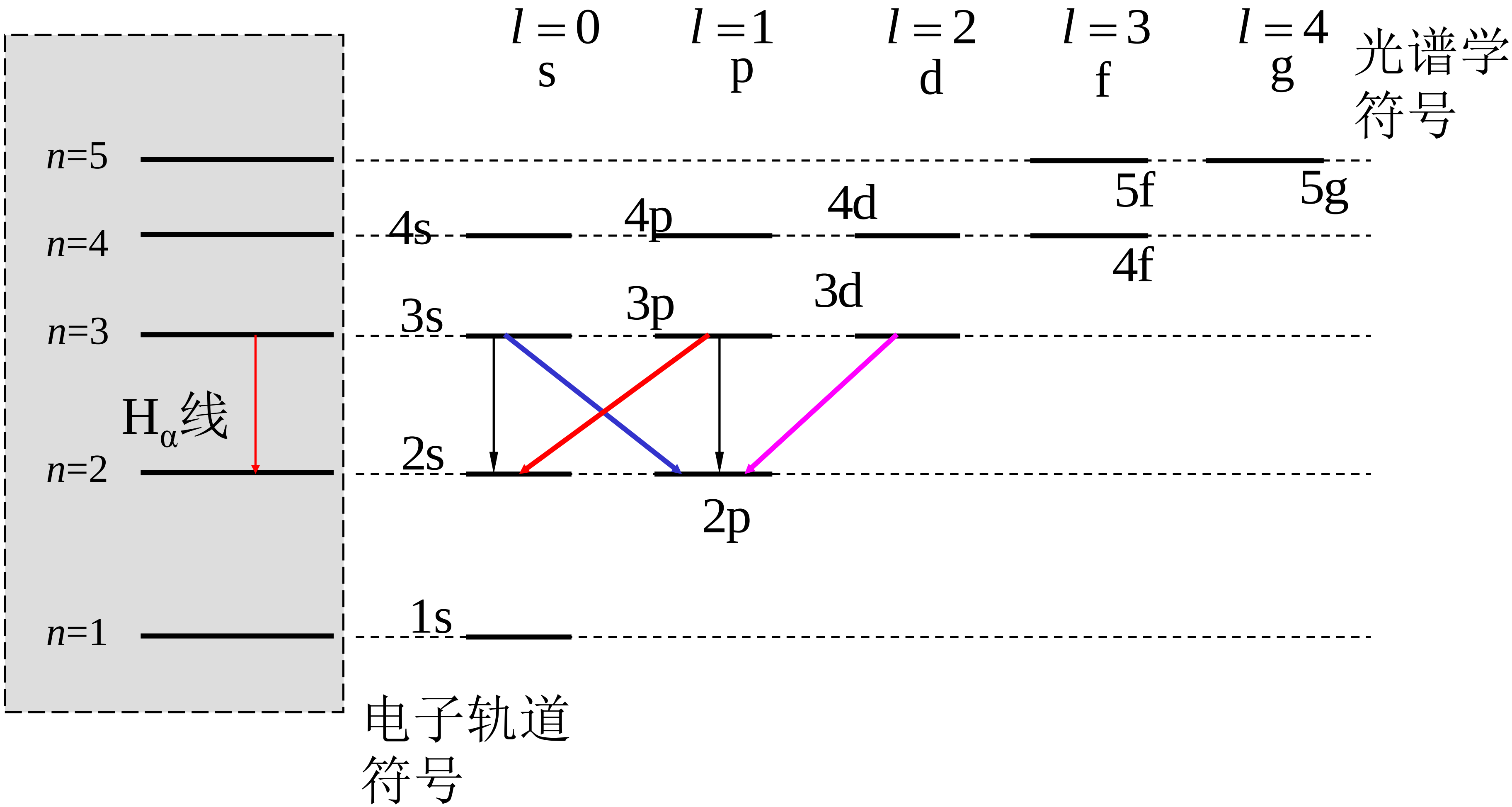
$$L = p_l = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$ $$l = 0,1,2\cdots n-1$$

$$L_z = p_z = m_l\hbar$$ $$m_l = -l,\cdots,0,\cdots,l$$



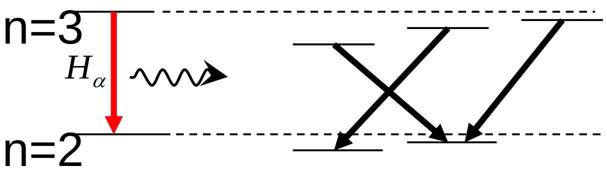
氢原子、类氢离子的能级和光谱

- 只与主量子数*n*有关

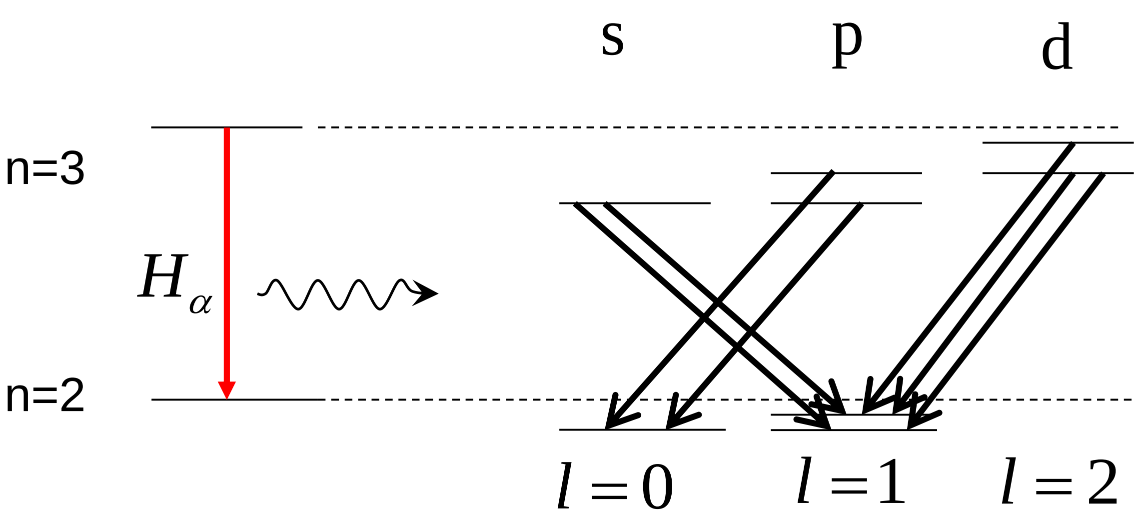


氢原子光谱的精细结构

实验发现H_α线包含多条谱线，但氢原子中没有原子实极化和轨道贯穿



原因？



氢原子H_α线的精细结构