

§ 14-4 氢原子光谱和玻尔的量子论

一、原子的核型结构模型及其与经典理论的矛盾

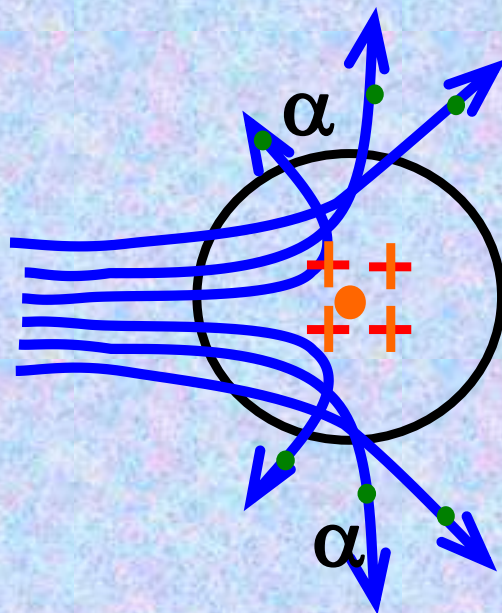
汤姆孙模型

卢瑟福的核型结构模型

经典物理学理论的两点结论：

- (1) 原子不断地向外辐射电磁波，随着电子运动轨道半径的不断减小，辐射的电磁波的频率将发生连续变化；
- (2) 原子的核型结构是不稳定结构，绕核旋转的电子最终将落到原子核上。

经典物理学理论的上述结论是与实际情况不符的。原子发光的光谱是线光谱，而不是经典物理学理论所预示的连续谱。



二、氢原子光谱的规律性

可见光范围内氢原子光谱的四条谱线

$$\lambda = 365.46 \frac{n^2}{n^2 - 2^2} \text{ nm}, \quad n = 3, 4, 5, 6, \dots$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

称为巴耳末系

波数

$$R = \frac{2^2}{B} = 1.0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \quad \text{为里德伯常数}$$

紫外区、红外区和远红外区的谱线的波数

莱曼系

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, \dots$$

帕邢系

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

布拉开系

$$\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 5, 6, \dots$$

普丰德系

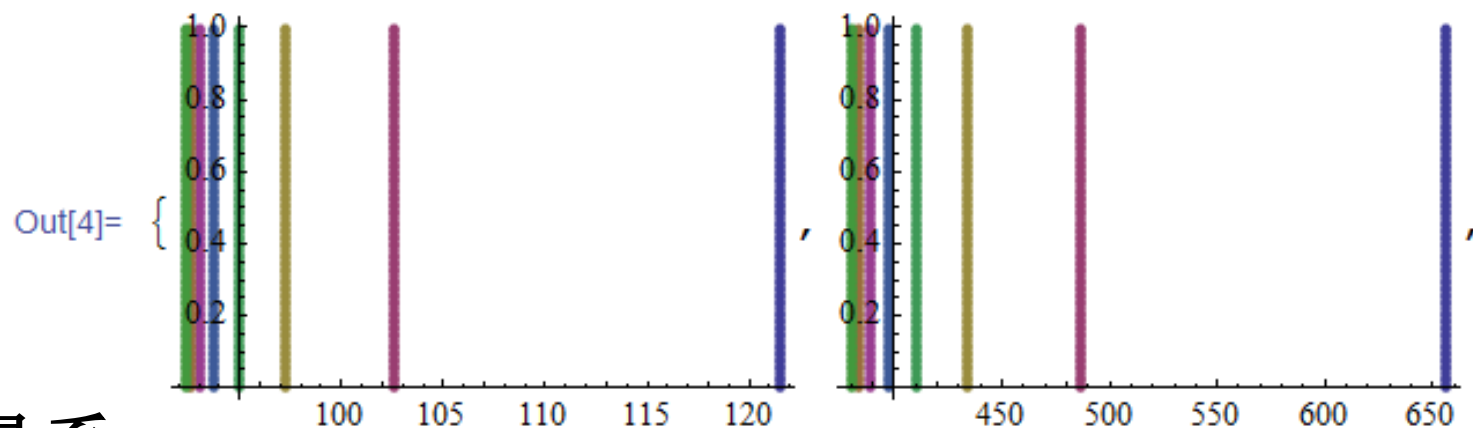
$$\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 6, 7, \dots$$

将上述五个公式综合为一个公式：

$$\tilde{\nu}_{kn} = R\left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad \text{也可以写为} \quad \tilde{\nu}_{kn} = T(k) - T(n)$$

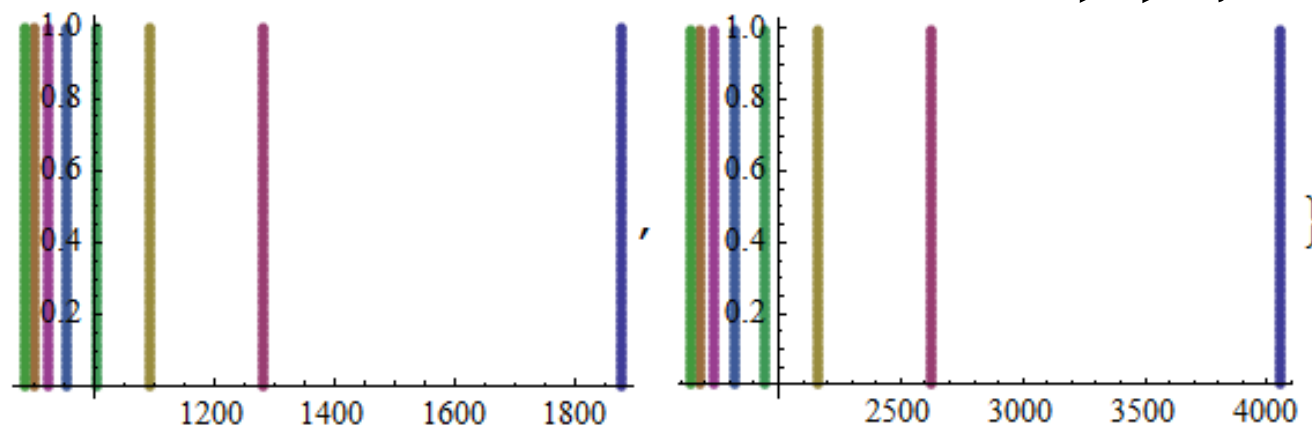
$$\text{其中} \quad T(k) = \frac{R}{k^2}, T(n) = \frac{R}{n^2} \quad \text{光谱项}$$

把对应于任意两个不同整数的光谱项合并起来组成它们的差，便得到氢原子光谱中一条谱线的波数，这个规律称为**组合原理**。



莱曼系

巴耳末系



帕邢系

布拉开系

§ 1.1 经典物理学的困难(续9)

氢原子光谱

谱系	k	n	区 域
Lyman	1	2, 3, 4,	远紫外
Balmer	2	3, 4, 5,	可见
Paschen	3	4, 5, 6,	红外
Brackett	4	5, 6, 7,	远红外
Pfund	5	6, 7, 8,	超远红外

人们自然会提出如下三个问题：

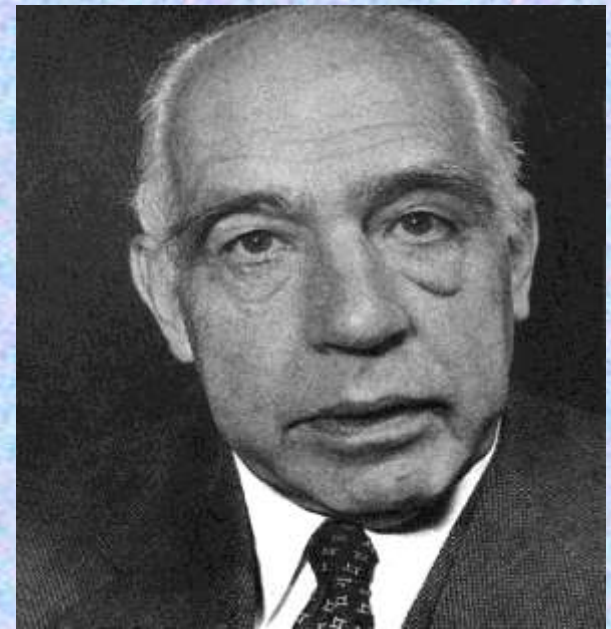
- 1. 原子线状光谱产生的机制是什么？
- 2. 怎样的发光机制才能认为原子的状态可以用包含整数值的量来描写？
- 3. 光谱线的频率为什么有这样简单的规律？

§ 1.3. 微粒的波粒二象性

前面已经看到，经典物理的另一类困难来自原子结构和原子谱线。由经典的力学和电磁理论得不到稳定结构的原子和离散的原子谱线

一. 原子结构的玻尔理论

1912年，时年27岁的丹麦物理学家玻尔（Bohr）来到卢瑟福（Rutherford）实验室对原子结构的谱线进行研究，为解释氢原子的辐射光谱，1913年提出原子结构的半经典理论，其假设有两点：



获得1922年诺贝尔物理学奖

三、玻尔的量子论

玻尔量子论的三个假设：

1 **定态假设**：原子处于一系列不连续的**稳定状态**。
具有一定的能量、不辐射电磁波。

2 **角动量量子化** $L = m_e v r = n \frac{h}{2\pi} \quad n = 1, 2, 3 \dots$

3 **跃迁假设** $h\nu = E_A - E_B$

对于氢原子，由库仑定律和牛顿第二定律，得

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2} = m_e \frac{v^2}{r_n} \quad m_e v r_n = n \frac{h}{2\pi} \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

轨道半径和运动速率为 $r_n = \frac{\epsilon_0 h^2 n^2}{\pi m_e e^2} \quad v_n = \frac{e^2}{2\epsilon_0 h n}$

玻尔半径 $a_0 = r_1 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{m_e e^2} = 5.29177249 \times 10^{-11} \text{m}$

氢原子系统的总能量

$$E_n = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

电子由 n 跃迁到 $k(<n)$ 时，发出光子的频率为

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

对应的波数为

$$\tilde{\nu}_{kn} = \frac{\nu_{kn}}{c} = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

式中

$$R = \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3 c}$$

代入数据，得 $R = 1.097373 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

此理论值与里德伯常量的实验值符合得很好。

尽管玻尔的量子理论在氢原子问题上取得了很大成功，但是由于这个理论是经典力学与量子化条件相结合的产物，必然存在自身无法克服的局限性。所以，它必定要被另一新的理论 – 量子力学所取代。

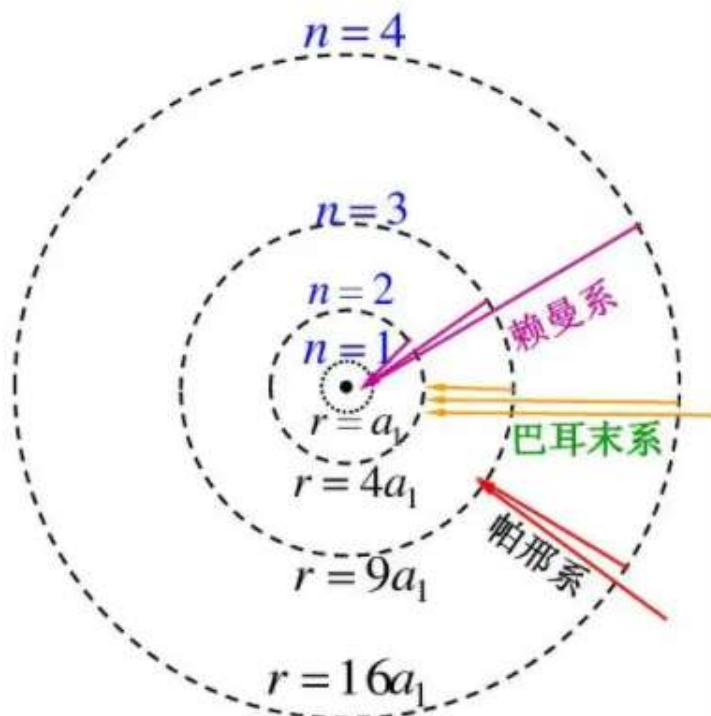


15-3 玻尔的氢原子理论

大学物理学
(第3版)

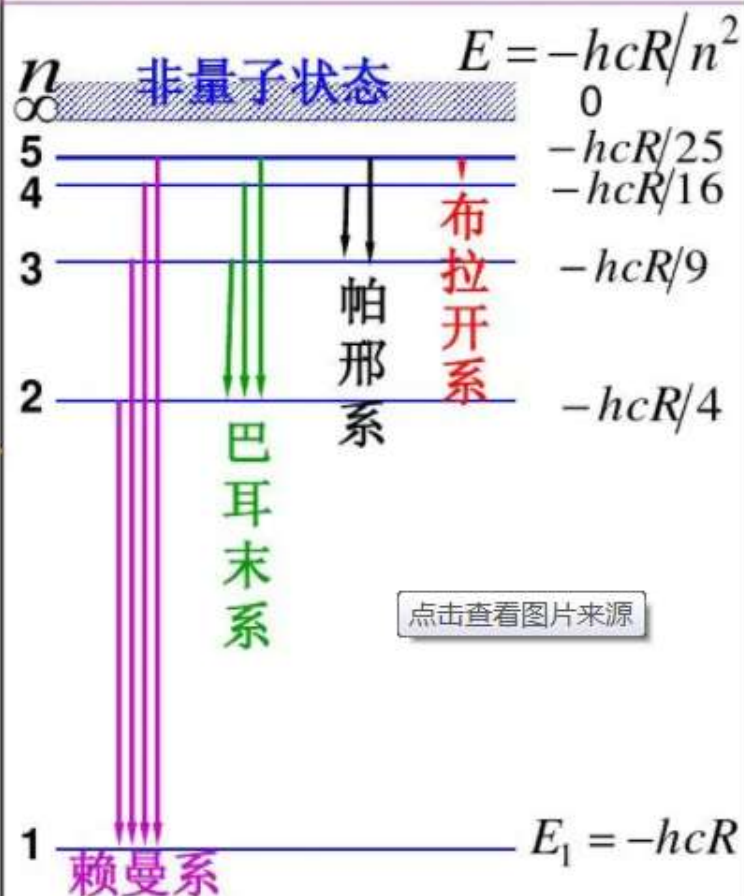
9

$$R = 1.097373 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$



氢原子的电子轨道

氢原子能级跃迁与光谱系



对玻尔理论的评价

成功地解释了原子的稳定性、大小及氢原子光谱的规律性。定态假设（定态具有稳定性和确定的能量值）依然保留在近代量子论中。为人们认识微观世界和建立量子理论打下了基础。

玻尔理论无法克服的困难

- (1) 只能解释氢原子及碱金属原子的光谱，而不能解释含有两个电子或两个电子以上价电子的原子的光谱。
- (2) 只能给出氢原子光谱线的频率，而不能计算谱线的强度及这种跃迁的几率，更不能指出哪些跃迁能观察到以及哪些跃迁观察不到。
- (3) 只能讨论束缚态而不能讨论散射态。

玻尔理论是经典与量子的混合物，它保留了经典的确定性轨道，另一方面又假定量子化条件来限制电子的运动。它不能解释稍微复杂的原子问题，并没有成为一个完整的量子理论体系，是半经典量子理论。正是这些困难，迎来了物理学的大革命。

玻尔理论无法克服的困难

- (1) 只能解释氢原子及碱金属原子的光谱，而不能解释含有两个电子或两个电子以上价电子的原子的光谱。
- (2) 只能给出氢原子光谱线的频率，而不能计算谱线的强度及这种跃迁的几率，更不能指出哪些跃迁能观察到以及哪些跃迁观察不到。

玻尔理论是经典与量子的混合物，它保留了经典的确定性轨道，另一方面又假定量子化条件来限制电子的运动。它不能解释稍微复杂的原子问题，并没有成为一个完整的量子理论体系，是半经典量子理论。正是这些困难，迎来了物理学的大革命。

二. 德布罗意假设——微粒的波粒二象性

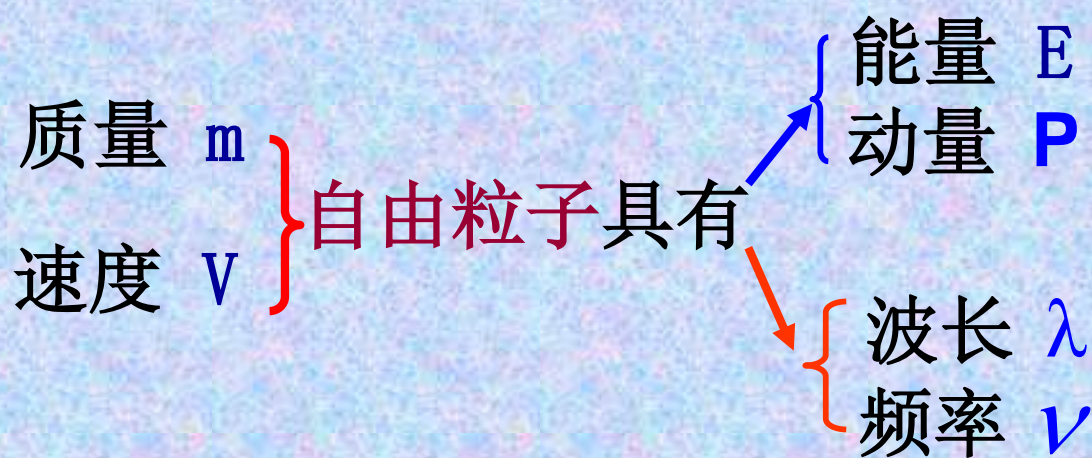
德布罗意假设 (de-Broglie assumption)

1924年，时为研究生的青年物理学家德布罗意在Einstein光量子理论的启发下，注意到经典理论在处理电子，原子等实物粒子方面所遇到的困难，是否会是经典理论走了另一个极端，即仅注意到粒子性一方面，而忽视了其波动性一方面。



§ 1-3 微粒的波粒二象性(续7)

于当年向巴黎大学理学院提交的博士论文中提出：在光学上，比起波动的研究来，过于忽略了粒子的一面；在物质理论上，是否发生了相反的错误，是不是我们把粒子的图象想得太多，而过于忽略了波的图象。指出一切物质粒子（原子、电子、质子等）都具有粒子性和波动性，在一定条件下，表现出粒子性，在另一些条件下体现出波动性。



德布罗意关系

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

$$P = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$$

§ 1.3 微粒的波粒二象性(续3)

微观粒子的状态用波函数描述

例如:自由粒子的能量 E 和动量 \vec{p} 为常量,与它相联系的波是 E 和 \vec{p} 都不变的平面单色波:

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) = A e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} = A e^{i \frac{1}{\hbar} (\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)}$$

称为
德布罗意波

讨论: 能量为 E 的自由粒子的德布罗意波的波长

$$E = \frac{p^2}{2\mu}$$
$$p = \frac{h}{\lambda}$$



$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\mu E}}$$

§ 1.3 微粒的波粒二象性(续9)

Ex.1 求经电势差为V伏特的电场加速后的电子的波长。

能量 $E = eV$

$$\therefore \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\mu eV}} = \frac{12.25}{\sqrt{V}} (\text{\AA})$$

$$e = 1.60210(2) \times 10^{19} \text{ 库仑}$$

$$m_e = 9.10908(13) \times 10^{-31} \text{ 千克}$$

$$h = 6.62559 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{S}$$

$$\text{若 } V=150 \text{ 伏,} \quad \lambda = 1 \overset{0}{\text{\AA}} = 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ 纳米}$$

$$\text{若 } V=100000 \text{ 伏,} \quad \lambda = 4 \times 10^{-3} \text{ 纳米}$$

$$(1 \text{ 纳米} = 10^{-9} \text{ m})$$

§ 1.3 微粒的波粒二象性(续10)

电子波长比可见光的波长 ($\lambda \sim 10^{-7}\text{m}$) 小5个数量级, 比原子的半径 (0.1 – 0.2纳米) 还小得多。

Ex.2 求飞行的子弹 $m=10^{-2}\text{kg}$, 速度 $V=5.0\times 10^2\text{m/s}$ 对应的德布罗意波长

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

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{h}{mv} = 1.3 \times 10^{-25} \text{ nm}$$

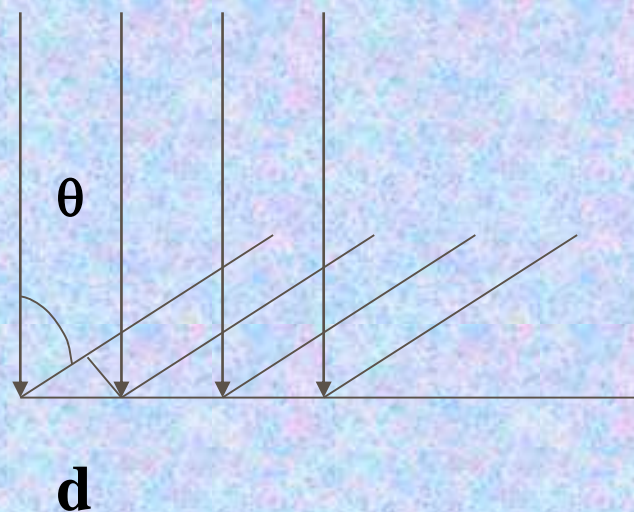
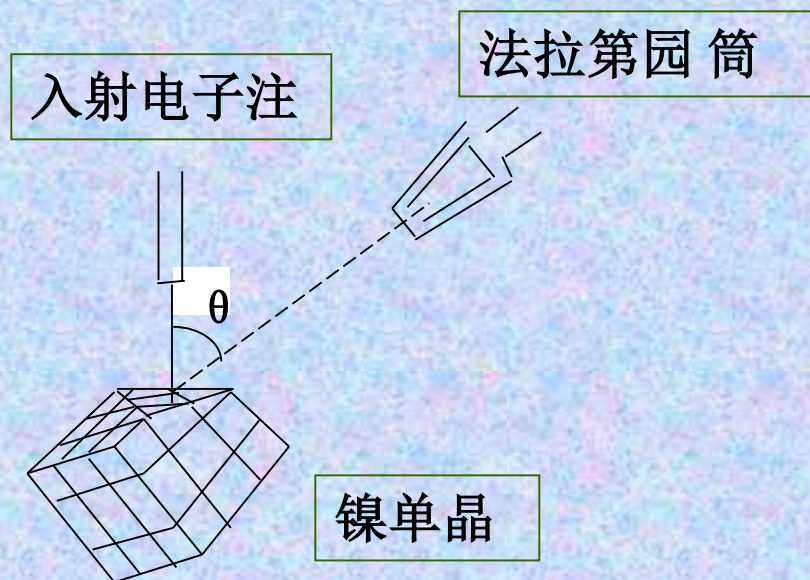
波长太小, 在宏观上测不到!

三. 理论在现代科技上的应用举例

1931德国柏林大学鲁斯卡（E.Ruska）博士发明了世界上第一台透射式电子显微镜，一开始只能放大几百倍。到1933年很快提高到一万倍以上，分辨率达 10^{-5} mm（人眼的分辨率0.2mm，光学分辨率为 10^{-4} mm）。目前，电子显微镜放大倍数已达到百万倍以上，分辨率小于0.1纳米，通过电子显微镜，人们可看到病毒和细菌内部以及原子结构内部，使化学、生物工程，遗传工程和材料工程等得以深入发展。

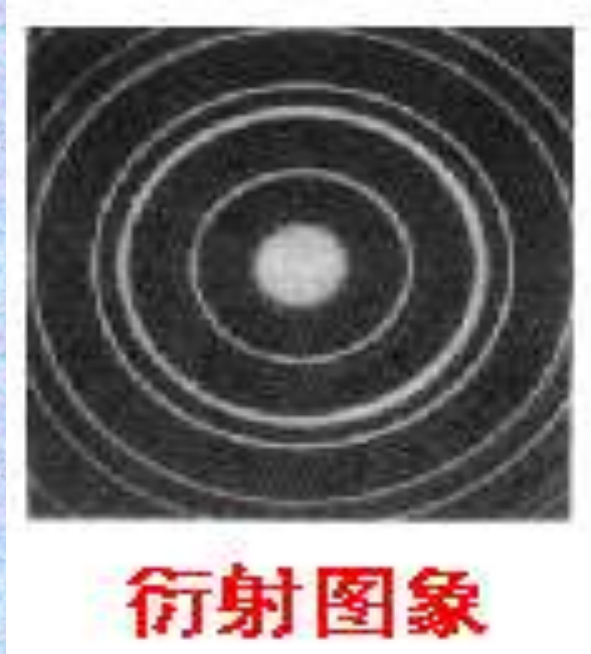
四. 德布罗意假设的实验验证

de Broglie 波1924年提出后, 1927-1928年由戴维逊(Davisson) 和革末(Germer) 以及汤姆逊(G. P. Thomson) 的电子衍射实验所证实。



§ 1.3 微粒的波粒二象性(续14)

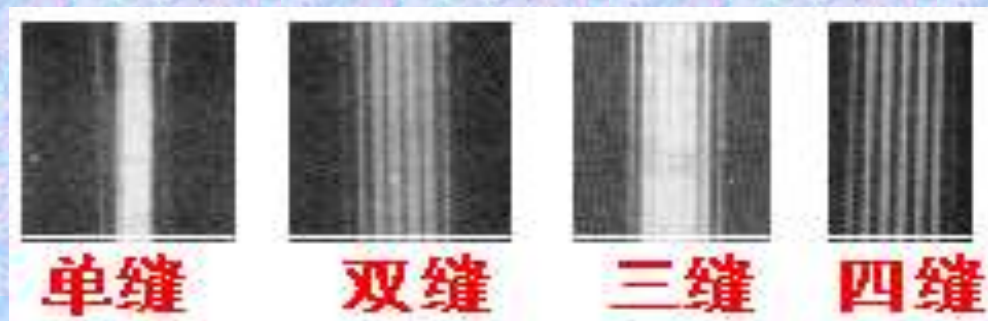
电子不仅在反射时有衍射现象，汤姆逊实验证明了电子在穿过金属片后也象X 射线一样产生衍射现象。



(汤姆逊1927)

戴维逊和汤姆逊因验证电子的波动性分享1937年的物理学诺贝尔奖金.

电子狭缝衍射图



波函数与薛定谔方程

The wave function and Schrödinger
Equation

§ 2.1 波函数的统计解释

1. 微观粒子状态的描述

微观粒子因具有波粒二象性，其运动状态的描述必有别于经典力学对粒子运动状态的描述，即微观粒子的运动状态不能用坐标、速度、加速度等物理量来描述。这就要求在描述微观粒子的运动时，要有创新的概念和思想来统一波和粒子这样两个在经典物理中截然不同的物理图像。

德布罗意指出：微观粒子的运动状态可用一个复函数 $\Psi(\vec{r}, t)$ 来描述，函数 $\Psi(\vec{r}, t)$ — 称为波函数。

★ 描述自由粒子的波是具有确定能量和动量的平面波

§ 2.1 波函数的统计解释 (续1)

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) = Ae^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)}$$

de Broglie 波

★如果粒子处于随时间和位置变化的力场 $U(\vec{r}, t)$ 中运动，他的动量和能量不再是常量（或不同时为常量）粒子的状态就不能用平面波描写，而必须用较复杂的波描写，一般记为： $\Psi(\vec{r}, t)$

- 三个问题？

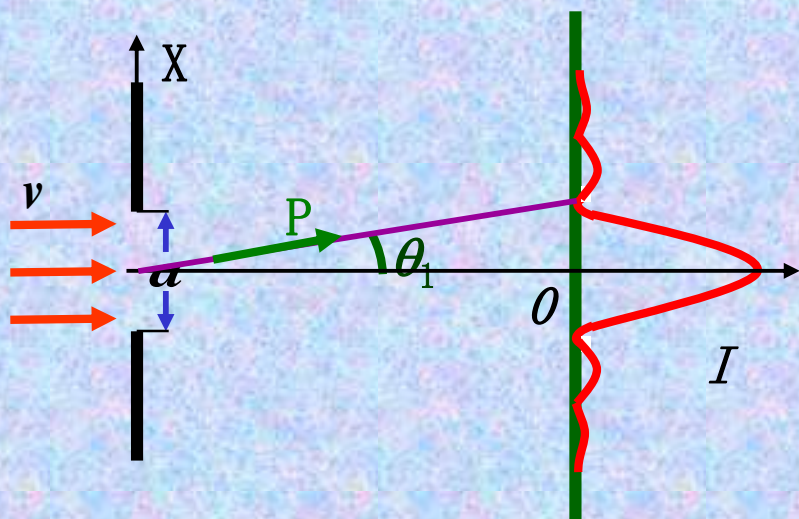
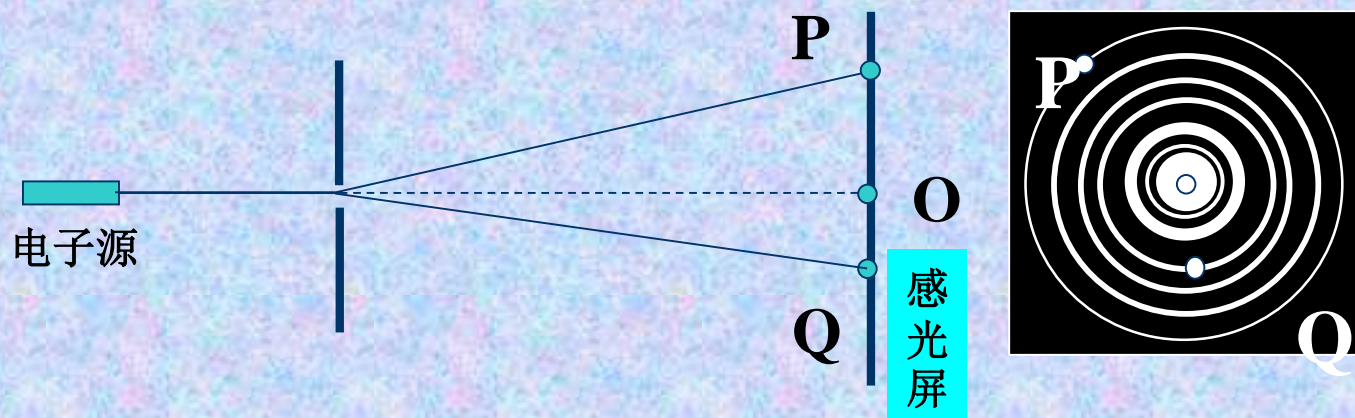
- (1) ψ 是怎样描述粒子的状态呢？
- (2) ψ 如何体现波粒二象性的？
- (3) ψ 描写的是什么样的波呢？

描写粒子状态的波函数，它通常是一个复函数。

§ 2.1 波函数的统计解释 (续2)

2. 波函数的统计解释

电子小孔衍射实验



电子单缝衍射实验

§ 2.1 波函数的统计解释 (续3)

▲ 两种错误的看法

(1) 波由粒子组成

如水波，声波，由物质的分子密度疏密变化而形成的一种分布。

这种看法是与实验矛盾的，它不能解释长时间单个电子衍射实验。

电子一个一个的通过小孔，但只要时间足够长，底片上仍可呈现出衍射花纹。这说明电子的波动性并不是许多电子在空间聚集在一起时才有的现象，单个电子就具有波动性。

事实上，正是由于单个电子具有波动性，才能理解氢原子（只含一个电子！）中电子运动的稳定性以及能量量子化这样一些量子现象。

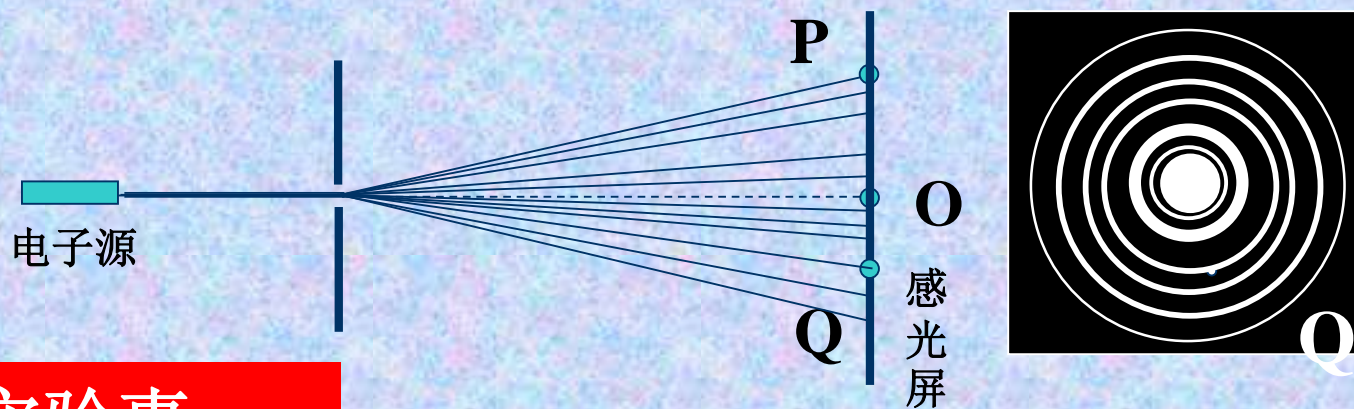
§ 2.1 波函数的统计解释 (续6)

经典概念中波意味着

- 1. 实在的物理量的空间分布作周期性的变化;
- 2. 干涉、衍射现象, 即相干叠加性。

▲ 玻恩的解释:

我们再看一下电子的衍射实验



衍射实验事

实: (1) 入射电子流强度小, 开始显示电子的微粒性, 长时间亦显示衍射图样;

§ 2.1 波函数的统计解释 (续7)

(2) 入射电子流强度大, 很快显示衍射图样.

波 动 观 点	粒 子 观 点
明纹处: 电子波强 $ \Psi(x, y, z, t) ^2$ 大	电子出现的概率大
暗纹处: 电子波强 $ \Psi(x, y, z, t) ^2$ 小	电子出现的概率小

可见, 波函数模的平方 $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ 与粒子 t 时刻在 \vec{r} 处附近出现的概率成正比。

1926年, 玻恩 (M. Born) 首先提出了波函数的统计解释:

波函数在空间中某一点的强度 (波函数模的平方) 与粒子在该点出现的概率成比例。

§ 2.1 波函数的统计解释 (续9)

必须注意

(1) “微观粒子的运动状态用波函数描述，描写粒子的波是几率波”，这是量子力学的一个基本假设（基本原理）。

知道了描述微观粒子状态的波函数，就可知道粒子在空间各点处出现的几率，以后的讨论进一步知道，波函数给出体系的一切性质，因此说波函数描写体系的量子状态（简称状态或态）

(2) 波函数一般用复函数表示。

(3) 波函数一般满足连续性、有限性、单值性。

§ 2.3 薛定谔方程

本节研究量子力学的动力学问题，建立量子力学的动力学方程——**Schrödinger**方程

1. 微观粒子运动方程应具有的特点

(1) 含有波函数对时间的一阶导数 $\frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t}$

(2) 方程必为线性的

(3) 质量为 μ 的非相对性粒子(即低速运动的粒子), 其总能为

$$E = \frac{\bar{p}^2}{2\mu} + U(\vec{r}, t)$$

§ 2.3 薛定谔方程 (续1)

2. 自由粒子的运动方程

$$\psi_{\vec{P}}(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{P}, \vec{r} - Et)}$$

$$\frac{\partial \psi_{\vec{P}}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \psi_{\vec{P}} \quad \longrightarrow \quad E \psi_{\vec{P}} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{\vec{P}} \quad (1)$$

$$\nabla^2 \psi_{\vec{P}} = -\frac{1}{\hbar^2} \vec{P}^2 \psi_{\vec{P}} \quad \longrightarrow \quad \vec{P}^2 \psi_{\vec{P}} = -\hbar^2 \nabla^2 \psi_{\vec{P}} \quad (2)$$

$$\text{又} \quad E = \frac{\vec{P}^2}{2\mu} \quad \longrightarrow \quad E \psi_{\vec{P}} = \frac{\vec{P}^2}{2m} \psi_{\vec{P}} \quad (3)$$

将 (1) 和 (2) 式代入 (3) 式, 得

$$i\hbar \frac{\partial \psi_P(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_{\vec{P}}(\vec{r}, t) \quad (4)$$

§ 2.3 薛定谔方程（续2）

满足运动方程应具有的三个特点，此即为自由粒子的基本运动方程——自由粒子的Schrödinger方程。

讨论

通过引出自由粒子波动方程的过程可以看出，如果将能量关系式 $E = p^2/2\mu$ 写成如下方程形式：

$$(E - \frac{p^2}{2m})\psi = 0$$

称为能量算符

再做算符替换：

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

(5)

$$\vec{p} \rightarrow -i\hbar \nabla$$

称为动量算符

即得自由粒子的Schrödinger方程（4）。

§ 2.3 薛定谔方程 (续3)

3. 势场中运动粒子的Schrödinger方程

设势场 $U(\vec{r}, t)$ 中运动粒子的状态波函数为 $\psi(\vec{r}, t)$

用能量关系式 $E = \frac{\vec{P}^2}{2m} + U(\vec{r}, t)$ 乘以波函数 $\psi(\vec{r}, t)$

$$E\psi(\vec{r}, t) = \frac{\vec{P}^2}{2m}\psi(\vec{r}, t) + U(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t)$$

按 (5) 式, 将能量 E 和动量 \vec{P} 分别用能量算符 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ 和动量算符 $(-i\hbar \nabla)$ 替代, 即得Schrödinger方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}, t) \right] \psi(\vec{r}, t) \quad (6)$$

粒子的哈密顿函数 $H = \frac{\vec{P}^2}{2m} + U(\vec{r}, t)$

3.3 电子在库仑场中的运动

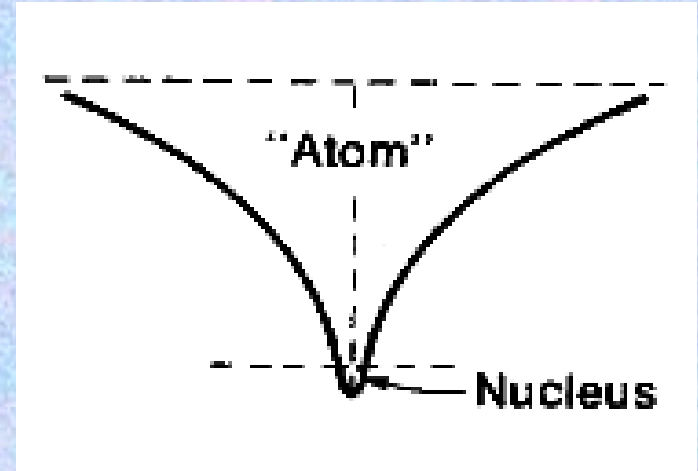
1. 有心力场下的 Schrodinger 方程

中心力场中运动粒子的势能

$$U(\vec{r}) = U(r)$$

Hamiltonian operator

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



\hat{H} 的本征值方程 (定态Schrödinger方程)

拉普拉斯算子 $\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right] \psi = E\psi(\vec{r})$

在球坐标系中

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \psi + U(r)\psi = E\psi \quad (1)$$

动（续10）

3. 电子的能量本征值与波函数

能量本征值

$$E_n = -\frac{mz^2e_s^4}{2n^2\hbar^2}$$

库仑场中运动电子处在束缚态时波函数

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

主量子数

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

角量子数

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

磁量子数

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

下面列出了前几个波函数表达式 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$

动 (续11)

$$\psi_{100}(r, \theta, \varphi) = R_{10}(r)y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{zr}{1a_0}}$$

$$\psi_{200}(r, \theta, \varphi) = R_{20}(r)y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{zr}{a_0} \right) e^{-\frac{zr}{2a_0}}$$

$$\psi_{210}(r, \theta, \varphi) = R_{21}(r)Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \left(\frac{z}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{zr}{a_0\sqrt{3}} e^{-\frac{zr}{2a_0}} \cos \theta$$

$$\psi_{211}(r, \theta, \varphi) = R_{21}(r)Y_{11}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \left(\frac{z}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{zr}{a_0\sqrt{3}} e^{-\frac{zr}{2a_0}} \sin \theta e^{i\varphi}$$

$$\psi_{21-1}(r, \theta, \varphi) = R_{21}(r)Y_{1-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \left(\frac{z}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{zr}{a_0\sqrt{3}} e^{-\frac{zr}{2a_0}} \sin \theta e^{-i\varphi}$$

```
ClearAll["Global`*"];
```

$$es = \left(\frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0} \right)^{1/2}; \quad a_0 = \frac{h^2}{4 \pi^2 m es^2};$$

$$Ha[\psi] := \left(\frac{-\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2}{2 m r^2} \right) \left(D[r^2 D[\psi, \{r, 1\}], \{r, 1\}] + \frac{1}{\sin[\theta]} D[\sin[\theta] D[\psi, \{\theta, 1\}], \{\theta, 1\}] + \frac{1}{\sin[\theta]^2} D[\psi, \{\phi, 2\}] \right) + \left(\frac{-es^2}{r} \right) \psi$$

$$\psi_{100} = \text{EnergyI} = \text{Simplify}\left[\frac{Ha[\psi_{100}]}{\psi_{100}}\right]$$

$$\psi_{200} = -\frac{e^4 m}{8 h^2 \epsilon_0^2}$$

$$\psi_{210} = \text{Energy200} = \text{Simplify}\left[\frac{Ha[\psi_{200}]}{\psi_{200}}\right]$$

$$\psi_{211} = -\frac{e^4 m}{32 h^2 \epsilon_0^2}$$

$$\text{Energy210} = \text{Simplify}\left[\frac{Ha[\psi_{210}]}{\psi_{210}}\right]$$

$$-\frac{e^4 m}{32 h^2 \epsilon_0^2}$$

$$\text{Energy211} = \text{Simplify}\left[\frac{Ha[\psi_{211}]}{\psi_{211}}\right]$$

$$-\frac{e^4 m}{32 h^2 \epsilon_0^2}$$

动 (续12)

讨 论:

(1) $\{\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)\}$ 是 \hat{H} 、 \hat{L}^2 \hat{L}_z 的共同本征函数系

$$\hat{H}\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = E_n \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \quad E_n = -\frac{\mu z^2 e_s^4}{2n^2 \hbar^2}$$

可见, $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ 是电子三个算符 \hat{H} 、 \hat{L}^2 、 \hat{L}_z 的共同本征函数系, 当量子数 (n, l, m) 给定时, 就确定了一个状态, 力学量 H, L^2, L_z 可同时测定。当粒子处在任一状态时, 它可用 $\{\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)\}$ 构成的函数系展开, 因此, $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z$ 构成一组力学量完全集。

(2) 电子的第 n 个能级 E_n 是 n^2 度简并的

Ex.

$n = 2$ 时, E_2 是4度简并的, 对应的波函数有

$$\psi_{200}, \psi_{211}, \psi_{210}, \psi_{21-1}$$

库仑场中电子的能级 E_n 只与 n 有关, 与 (l, m) 无关, 对 l, m 简并, 这是库仑场所特有的。

3.4 氢原子

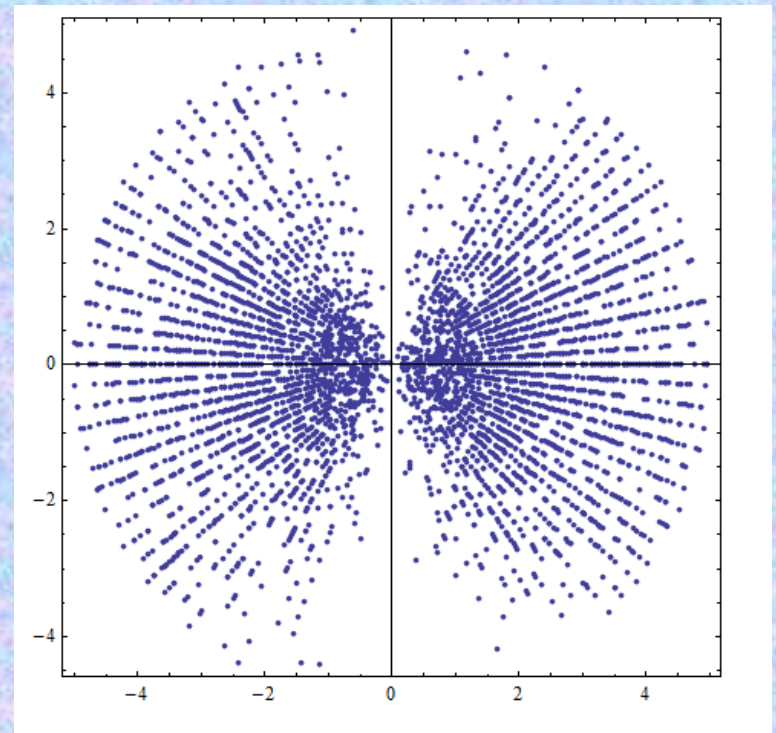
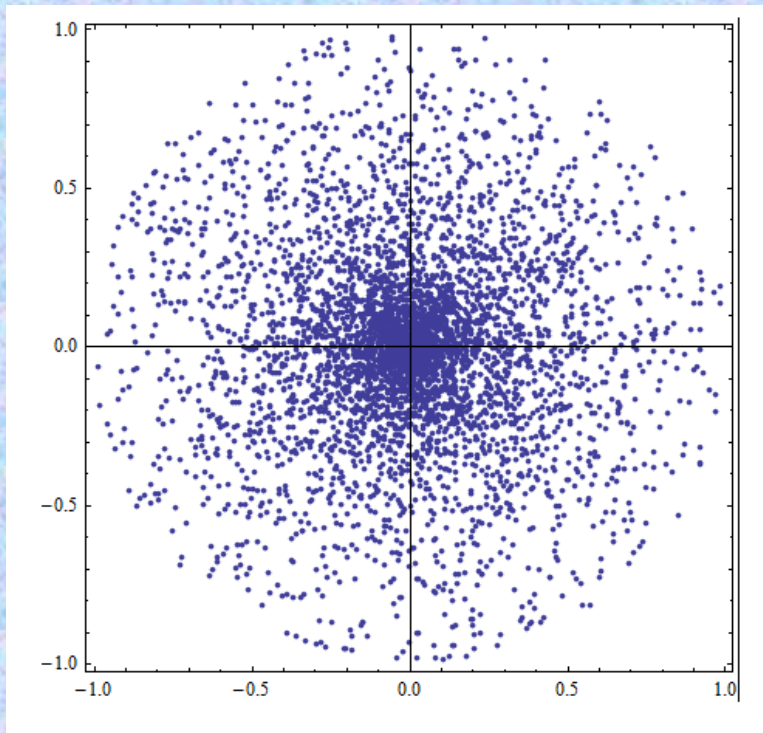
量子力学发展史上最突出的成就之一是对氢原子光谱和化学元素周期律给予了满意的解释。氢原子是最简单的原子，其Schrodinger方程可以严格求解，氢原子理论也是了解复杂原子及分子结构的基础。

2. 氢原子核外电子的概率分布

根据波函数的统计解释，利用氢原子的波函数，可求出处于 ψ_{nlm} 状态中氢原子的电子在核外各处的概率分布。

电子处在点 (r, θ, φ) 附近的体积元 $d\tau$ 中的概率

$$\begin{aligned} W_{nlm}(r, \theta, \varphi) &= |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 d\tau \\ &= R_{nl}^*(r) Y_{lm}^*(\theta, \varphi) R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \end{aligned}$$



$$\psi_{100}(r, \theta, \varphi) = R_{10}(r) y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{zr}{1a_0}}$$

$$\psi_{210}(r, \theta, \varphi) = R_{21}(r) Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \left(\frac{z}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{zr}{a_0 \sqrt{3}} e^{-\frac{zr}{2a_0}} \cos \theta$$