第二十二章 氢原子及原子结构初步

§ 22.1 玻尔氢原子理论(1913年)

玻尔的三个假设：1. 定态假设。2. 频率假设。3. 轨道角动量量子化假设。

氢原子的轨道半径，能级以及对光谱的解释：

$$\boxed{r_n = n^2 \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = n^2 \times (0.529 \times 10^{-10} m), \quad n = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots}$$

$$\boxed{E_n = -\frac{1}{n^2}\frac{m e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = \frac{1}{n^2} \times (-13.6\ eV), \quad n = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots}$$

$$\frac{1}{\lambda_{if}} = \frac{m e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right).$$

例1. 用动能为13.06eV的电子和处于基态的氢原子碰撞，氢原子中的电子能否电离？如果不能，则被碰撞到激发态的H原子回到基态的过程中可能发出几种频率的光？

解：$13.06\ eV < 13.6\ eV$，　$\therefore$不能电离。

碰撞后H原子具有的最大能量为

$$-13.6 + 13.06 = -0.54\ eV.$$

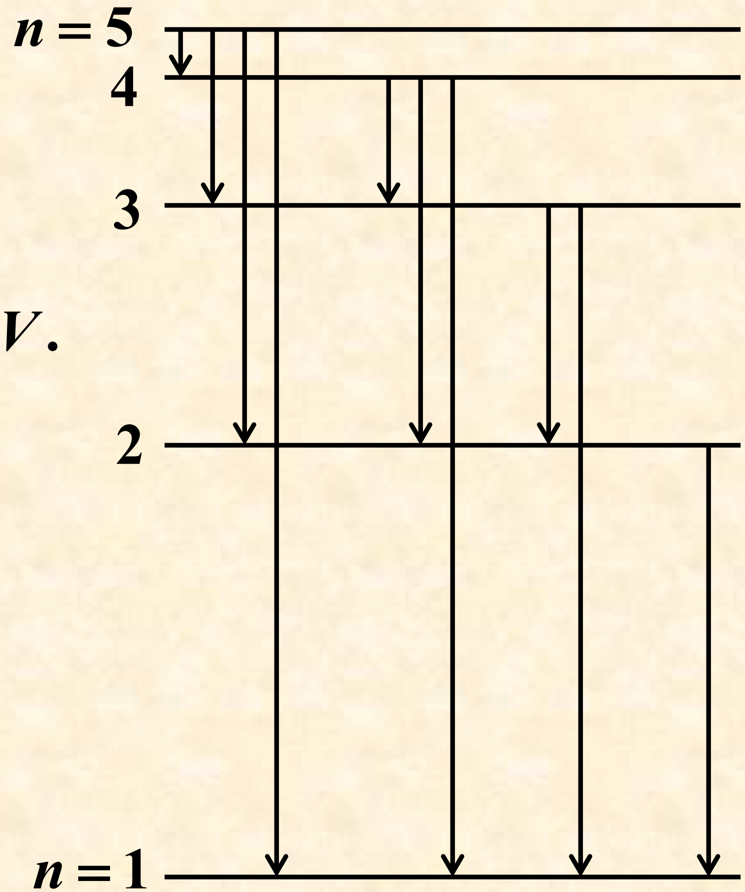
$$E_1 = -13.6\ eV,\ E_2 = -13.6/2^2 = -3.4\ eV.$$

$$E_3 = -1.51\ eV,\ E_4 = -0.85\ eV.$$

$$E_5 = -0.54\ eV,\ E_6 = -0.38\ eV.$$

所以，电子最高可被激发到第四激发态(n=5)上。当然，激发到n=2，3，4的状态也是可能的。

可发出十种频率的光。



注：电子碰撞激发和光照激发不同，后者的能量必须“严格”($能级本身有测不准原理所导致的\Delta E$) 等于两个能级之差。

例2. (习题22.14) Li^{++}的电离能是多少？

解: 这是关于类氢离子(名词出现在课本223页)的问题。某些原子的最外支壳层被电离得只剩下一个电子，如果其内层电子和原子核结合牢固、可看成一个带正电的整体，那么可粗糙地用玻尔理论来处理。类氢离子概念只适用于原子序数z较低的元素。

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{ze\times e}{4\pi\varepsilon_0 r^2}=m\dfrac{\mathrm{v}^2}{r} \\ rm\mathrm{v}=n\hbar \end{array}\right\}\Rightarrow \ldots\Rightarrow E_n=-z^2\frac{1}{n^2}\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2h^2}\boxed{=-\frac{13.6z^2}{n^2}\ eV.}$$

$$(n=1,\ 2,\ 3,\ \ldots)$$

$\therefore$电离能$=13.6\times 3^2=122.4\ eV.$

例3(课本例22.1). 求氢原子从量子数为n的能级跃迁到n-1能级的辐射频率，并说明当n很大时与经典理论一致。

本题之目的是简单提及玻尔提出的对应原理：量子数很大时，量子理论与经典理论的结论一致。

§22.2 弗兰克—赫兹实验(课后阅读，不考)

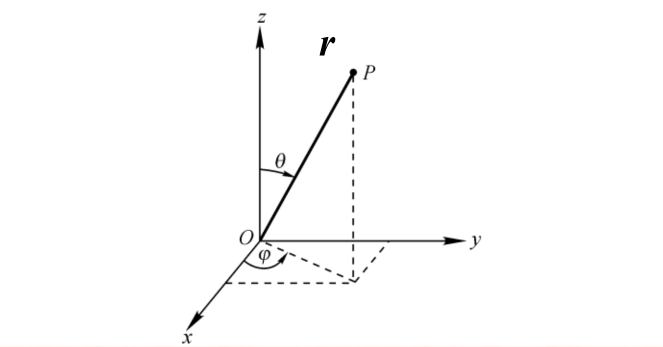
§ 22.3 量子力学对氢原子的描述(并介绍其它原子的少量结论)

一、氢原子的定态薛定谔方程

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

氢原子具有球对称，因此采用球坐标，

$$x=r\sin\theta\cos\phi,$$
$$y=r\sin\theta\sin\phi,$$
$$z=r\cos\theta,$$



球坐标系中的定态薛定谔方程：

$$[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}]\psi(r,\theta,\phi)$$

$$+\frac{2m}{\hbar^2}(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r})\psi(r,\theta,\phi)=0.$$

氢原子的定态波函数可以分离变量，即

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

将$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ 代入薛定谔方程，可得到分别关于r，θ, ϕ的三个独立方程：

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

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right)+\left[l(l+1)-\frac{m_l^2}{\sin^2\theta}\right]\Theta(\theta)=0,$$ （经度方程）

$$\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2}+m_l^2\Phi(\phi)=0.$$ （纬度方程）

l, m_l是分立的量子数，它们分别叫做角量子数和磁量子数，详细含义见下文p.　。在接下去求解径向方程的过程中还会再出现新的分立量子数。

原子中的电子处于束缚态，波函数的单值、有限、连续、平方可积性质→一些边界条件或周期性条件→分立的量子数的出现。

二、薛定谔方程的解(求解过程不要求)

1. 波函数

在解径向方程的过程中出现另一个量子数n ($n = 1, 2, 3, \ldots$)，因此R与n, l两个量子数有关；根据经度方程，Θ与l, m_l两个量子数有关；根据纬度方程，Φ与量子数m_l有关。一个具体的波函数由(nlm_l)三个量子数决定。

$$\psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)\,\Theta_{lm_l}(\theta)\,\Phi_{m_l}(\phi).$$

n 叫主量子数，l 叫角量子数, m_l 叫磁量子数。

n，l，m_l 之间的组合须遵从下列关系： l必须小于n，m_l的绝对值必须小于或等于l，即

$$l = 0, 1, 2, \ldots n-1;$$
$$m_l = 0, \pm1, \pm 2, \ldots \pm l\,。$$

一个波函数也叫一个轨道、一个状态或一个量子态。

我们把n相同的所有波函数叫做一个主壳层，共包含$\boxed{\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2}$个波函数。($nl$)相同的所有波函数叫做一个支壳层，包含$2l+1$个波函数。

$$
n\text{主壳层}\begin{cases}
l=0\text{ 的支壳层，}m_l=0. \\
l=1\text{的支壳层}\begin{cases} m_l=-1\text{轨道} \\ m_l=0\text{ 轨道} \\ m_l=1\text{轨道} \end{cases} \\
l=2\text{ 的支壳层}\begin{cases} m_l=-2\text{轨道} \\ m_l=-1\text{轨道} \\ m_l=0\text{ 轨道} \\ m_l=1\text{轨道} \\ m_l=2\text{轨道} \end{cases} \\
\cdots \\
\cdots \\
l=n-1\text{的支壳层}\begin{cases} \cdots \\ \cdots \\ \cdots \end{cases}
\end{cases}
$$

部分波函数的具体形式见下表(课本$p230$，表22.1)。a_0为玻尔半径0.529 Å。

表 22.1　氢原子的几个归一化波函数

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

l应是下标。

考试要求：1s 电子, 即1,0,0 电子的R_{10} 、Θ_{00} 、Φ_0 需熟记。

$$\psi_{100}(r,\theta,\phi)=R_{10}(r)\,\Theta_{00}(\theta)\,\Phi_0(\phi)$$

$$\boxed{=\frac{2}{\sqrt{a_0^3}}e^{-r/a_0}\times\frac{1}{\sqrt{2}}\times\frac{1}{\sqrt{2\pi}}.}$$

2. 能量(能级)—径向方程的解

$$\boxed{\text{能级}E_n=-\frac{1}{n^2}\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2h^2},\quad n=1,\ 2,\ 3,\ \ldots}$$

只由主量子数决定，与玻尔理论结果相同(本课件的例1、例2仍然有效)。

根据径向方程，能量还应与l有关。确实，除氢原子外所有原子的能级都由nl两个量子数决定，$E=E_{nl}$.

同学们在高中就知道除H原子外的其它原子的2s和2p能量不同，是不同的能级；这就是“能级由(nl)两个量子数决定”的体现。

能级标记nl：	10,	20, 21,	30, 31, 32,	40, 41, 42, 43, …
所对应的惯常标记:	1s,	2s, 2p,	3s, 3p, 3d,	4s, 4p, 4d, 4f, …

在惯常标记中角量子数$l=0$，1，2，3，… n-1 分别用小写字母s, p, d, f, g, h, i, k, … 标记(注意：没有字母j)。

氢原子的能级与角量子数l无关是因为它太对称了。

一个E_{nl}包含$2l+1$个不同m_l的波函数，这些波函数往往不相同，见表22.1最后两行。多个不同波函数的能量相等的现象叫简并。所有原子的所有能级对于m_l是简并的。

简并只针对能量而言。简并的两个或多个状态的其它物理量，比如角动量，往往不同。

3. 电子空间位置的概率分布 电子云

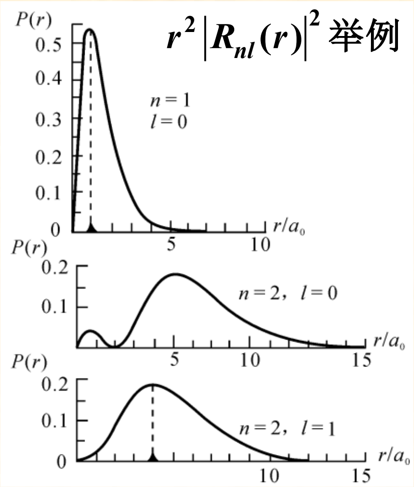
$\left|\psi(r,\theta,\phi)\right|^2 dV = \left|R_{nl}(r)\,\Theta_{lm_l}(\theta)\,\Phi_{m_l}(\phi)\right|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$为电子在球坐标体积元$dV$中出现的概率。(波恩对波函数的统计解释)

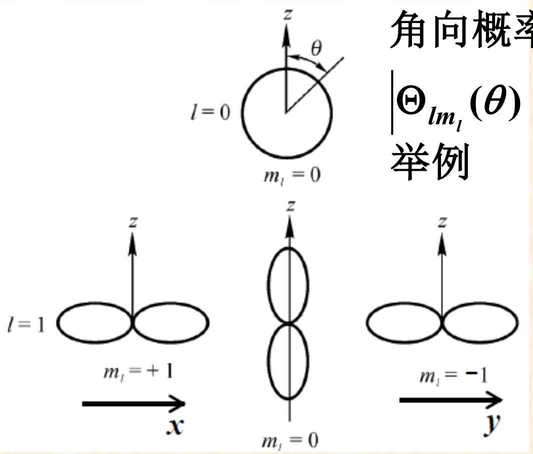
球坐标系的体积元$dV = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \neq dr d\theta d\phi$。根据概率密度是对$dV$而言还是对$dr d\theta d\phi$而言有不同的定义方法，本课件只介绍课本中的定义(阅读科学文献时可能会遇到不同的定义)。

电子的概率密度：$\left|\psi(r,\theta,\phi)\right|^2 = \left|R_{nl}(r)\,\Theta_{lm_l}(\theta)\,\Phi_{m_l}(\phi)\right|^2.$

径向概率密度($P(r)$)：$r^2\left|R_{nl}(r)\right|^2.$

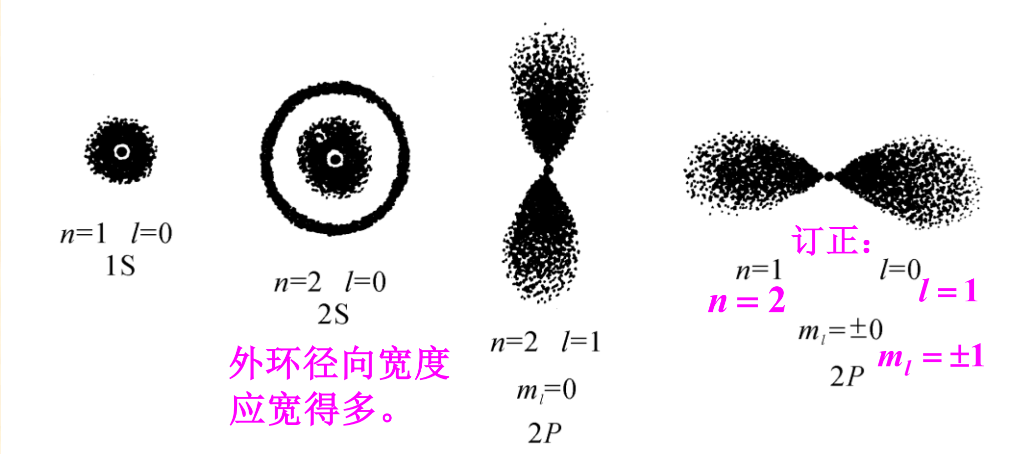
角向概率密度：$\left|\Theta_{lm_l}(\theta)\,\Phi_{m_l}(\phi)\right|^2.$





电子云：

$$r^2|\psi(r,\theta,\phi)|^2=r^2|R_{nl}(r)|^2|\Theta_{lm_l}(\theta)\,\Phi_{m_l}(\phi)|^2$$ 的散点图形表示。



电子云$r^2|R_{nl}(r)\,\Theta_{lm_l}(\theta)\,\Phi_{m_l}(\phi)|^2$举例。中心小圆点代表原子核。

例4. H原子$2s$ 能级只有一个态，波函数为

$$\Psi_{nlm_l}=\Psi_{200}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(\frac{1}{a_0})^{3/2}(2-\frac{r}{a_0})e^{-r/2a_0}，其中 a_0=\frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2}。$$

试求： (1) 该状态的主量子数，角量子数和磁量子数；

（2）$r=a_0$处的概率密度大小(答案用a_0表示)；

（3）$r=a_0$处的径向概率密度大小(答案用a_0表示)；

(4) 角向概率密度。

解：(1) $n=2,\ l=0,\ m_l=0.$

(2) $概率密度=\left|\Psi_{200}(r=a_0)\right|^2=\dfrac{e^{-1}}{32\pi a_0^{\ 3}}.$

(3) $径向概率密度=r^2\left|R(r)\right|^2$

$$=r^2\times\left|\frac{1}{2\sqrt{2}}(\frac{1}{a_0})^{3/2}(2-\frac{r}{a_0})e^{-r/2a_0}\right|^2_{(r=a_0)}=\frac{e^{-1}}{8a_0}.$$

(4) 角向概率密度 $\left|\Theta_{lm_l}(\theta)\ \Phi_{m_l}(\phi)\right|^2=\left|\Theta_{00}(\theta)\ \Phi_0(\phi)\right|^2$

$$=\left|\frac{1}{\sqrt{2}}\times\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\right|^2=\frac{1}{4\pi}。$$

例5. 氢原子2p态的径向波函数为 $R_{21}(r)=\frac{r}{\sqrt{24a_0^5}}e^{-r/2a_0}$.

(1) 求径向概率密度的表达式;

(2) 求径向概率密度最大的位置(即电子出现概率最大的半径)。

解:(1) $P(r)=r^2\left|R_{21}(r)\right|^2=r^2\times(\frac{r}{\sqrt{24a_0^5}}e^{-r/2a_0})^2=\frac{r^4}{24a_0^5}e^{-r/a_0}$.

(2) $\frac{dP(r)}{dr}=0 \Rightarrow r=4a_0$(极大值位置)或0(极小值位置).

取$r=4a_0$.

关于氢原子能级的例题见玻尔理论部分的例1和例2.

4. 轨道角动量及其分量 角量子数l 磁量子数m_l

薛定谔方程最基本的功能是解出能量和波函数。得到能量和波函数后可根据相关的公式计算其它某些物理量，比如角动量。

氢原子的角动量计算结果：电子处在角量子数为l的支壳层时，轨道运动的角动量大小为

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

与主量子数n无关。

玻尔理论中$L=n\hbar$（错），

$L_{基态}=\hbar$（错），

在考试和作业中使用量子力学结果。

因为角动量的大小由量子数l决定，所以l被称为角动量量子数，简称为角量子数。

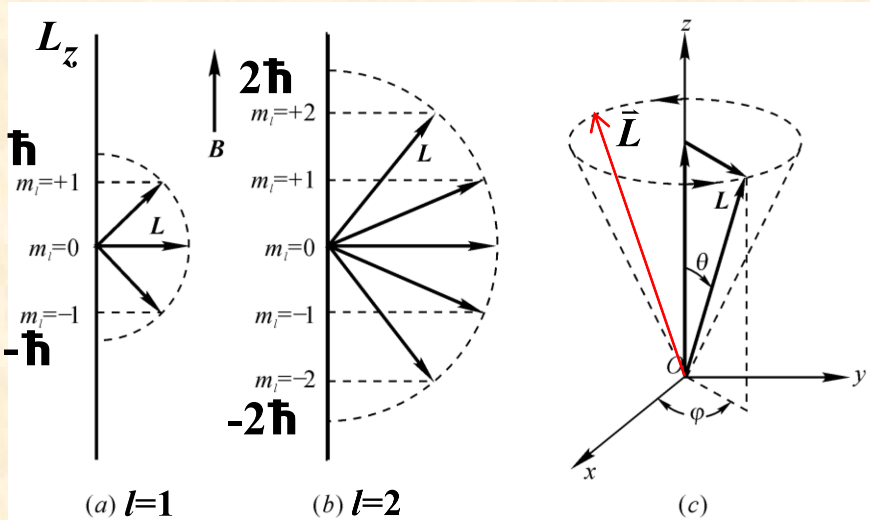
角动量的大小与磁量子数m_l也无关，但角动量的方向与m_l有一定的关系。

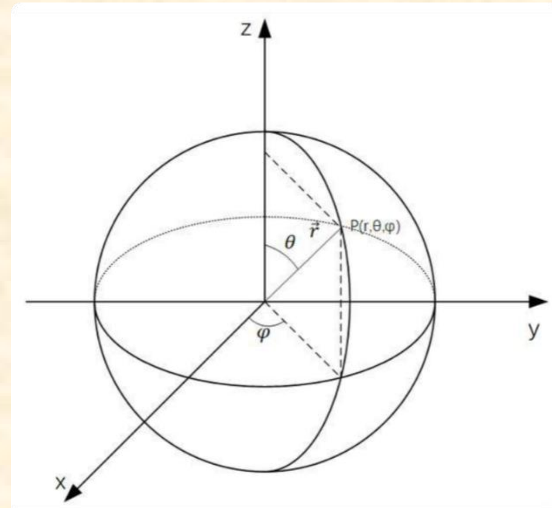
量子力学解出，角动量$\vec{L}$在z轴上的分量为

$$\boxed{L_z=m_l\hbar.}\quad (m_l=0, \pm 1, \pm 2, \ldots \pm l，\text{磁量子数})$$

注：球坐标系有对应的z、x、y轴。

$L_z = \left|\bar{L}\right|\cos\theta$ （θ为$\bar{L}$与z轴夹角），L_z取值的量子化也就是θ的量子化，即$\bar{L}$的空间取向受到一定程度的限制，这叫空间量子化，如下左图所示。





L在xy平面上的投影$L\sin\theta$（图c)对于不同的m_l或θ是一系列分立的数值，即$\sqrt{L_x^{\ 2}+L_y^{\ 2}}$ 是一些分立的、确定的数值。但是，薛定谔方程解不出L_x和L_y各自的数值。所以，即使对某个m_l或θ，$\bar{L}$的方向也不是完全确定的，见图中红线箭头(可能在圆锥面上的任意位置)。

L_x和L_y的不确定是由不确定性关系所决定的。

作圆周运动的粒子$\Delta L_z \Delta\varphi \geq \dfrac{\hbar}{2}$．（习题21.14）

对于某个L_z，$\Delta L_z = 0$，$\Delta\varphi \to \infty$，φ 完全不确定，所以L_x 和L_y不确定。

z轴的方向可任意选取，无论取为哪个方向，$L_z = m_l \hbar$ 都成立，即L_z是分立的。当然，如果在某个x-y-z坐标系中电子的L_z是某个确定的取值，比如$2\hbar$，在另一个x-y-z坐标系中L_z一般不会是$2\hbar$，而是变成另外的数值。

三、外场中的原子能级与m_l有关—塞曼(Zeeman)效应

原子处在外磁场中时，薛定谔方程的势能多了一项$-\vec{\mu}\cdot\vec{B}$(见第8个课件p.12的课后阅读内容)，这部分能量ΔE与m_l有关(磁量子数这个名称的来源)，能级对m_l的简并被解除。这叫Zeeman效应。

电子绕核旋转具有磁矩，$\vec{\mu} = -\dfrac{e}{2m}\vec{L}$. (第9个课件$p$.11或课本13.2节)

$\because \vec{L}$、L_z是量子化的，$\therefore \vec{\mu}$、μ_z也是量子化的。

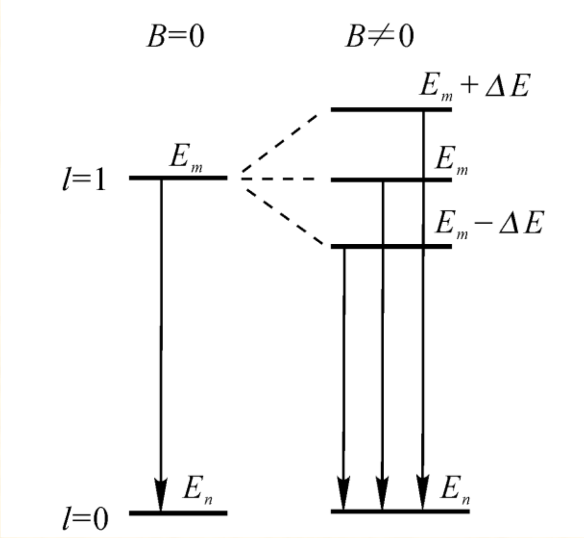
$$|\mu| = \frac{e}{2m}\sqrt{l(l+1)}\hbar,\ l = 0,1,2,\ldots,n-1.$$

$$\mu_z = \frac{e}{2m}\cdot m_l\hbar,\ \ m_l = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \ldots,\ \pm l.$$

将z轴正向取为$\vec{B}$ 的方向，

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

$$\boxed{\Delta E = \frac{e}{2m} m_l \hbar B, \quad m_l = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \ldots,\ \pm l.}$$



塞曼效应

ΔE有多个可能的取值，原先的能级nl劈裂成$2l+1$个能级，对m_l的简并被解除。在右上图中一个l=1的能级劈裂成三个能级。电子处于这三个能级的概率都不为零。在原子光谱实验中，不加磁场时的一条谱线变成三条，这就是先在实验中(塞曼，1896年)观察到的塞曼效应。

用经典理论能够勉强解释塞曼效应，塞曼的实验发现+洛伦兹的理论解释分享了1902年诺贝尔物理奖，但其完美解释(本页和上页内容)需要量子力学。

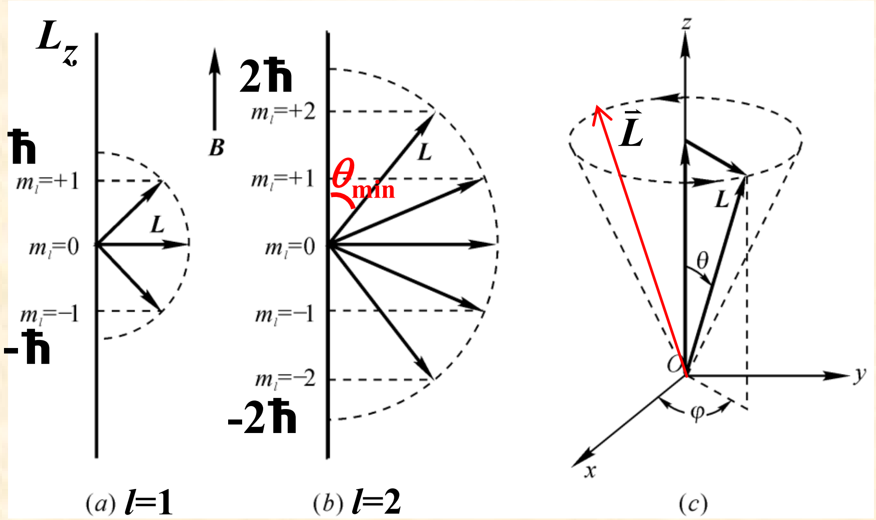
原子在外电场中时，能级对m_l的简并也被解除，这叫*Stark*效应(1913年发现，1919年诺奖，迟了，m_l不叫电量子数)，本课程不作介绍。

例6. H原子3d电子的轨道角动量$L=$____________，在z方向的可能分量$L_z=$ __________________________，轨道角动量与z轴方向的最小夹角为__________。

解： d电子l=2. $L=\sqrt{l(l+1)}\hbar=\sqrt{2\times(2+1)}\hbar=\sqrt{6}\hbar.$

$$L_z = m_l\hbar = -2\hbar,\ -\hbar,\ 0,\ \hbar,\ 2\hbar,$$

$$L_z = L\cos\theta. \qquad \cos\theta_{\min} = \frac{+2\hbar}{\sqrt{6}\hbar},\quad \theta_{\min} = 35.3^{\circ}.$$



作业

22.2，22.3，22.5，22.6,

22.7，22.9， 22.11.