第 22 章　氢原子及氢原子结构初步

一　玻尔氢原子理论

1. 波尔理论概述

· 原子存在着一系列具有确定能量的稳定状态（**定态**）

原子处于定态时，电子在稳定的圆形轨道上运动，其角动量 L 必为 $\hbar$ 的整数倍

$$\boxed{L=mvr=n\hbar} \qquad n=1,2,3\cdots \text{（量子数）}$$

① **氢原子的轨道半径是量子化的**

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r^2}=m\frac{v^2}{r} \quad \to \quad r_n=n^2\frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \qquad n=1,2,3\cdots$$

其中 r_1 称为**玻尔半径** a_0，从而 $\boxed{r_n=n^2 a_0}$

② **氢原子的能量是量子化的**

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

其中 $n=1$ 称为**基态能级**，$E_1=-13.6\mathrm{eV}$，$\boxed{E_n=E_1/n^2}$

例 1　已知基态氢原子的能量为−13.6eV，当基态氢原子被 12.09eV 的光子激发后，其电子的轨道半径将增加到玻尔半径的__________倍.

解　激发后的氢原子能量 $E_n=-13.6\mathrm{eV}+12.09\mathrm{eV}=-1.51\mathrm{eV}$

由 $E_n=E_1/n^2$ 以及 $r_n=n^2a_0$，代入得 $r_n=\dfrac{E_1}{E_n}a_0=9a_0$，因此是 9 倍

2. 氢原子光谱

· 根据玻尔理论，氢原子从一个定态**跃迁**到另一个能量的定态时，会发射或吸收一个光子

→ 从高能级 n_i 跃迁到低能级 n_f 时，发射一个光子，其波长为

$$\boxed{\frac{hc}{\lambda}=E_i-E_f} \text{ 或 } \boxed{\frac{1}{\lambda}=R\left(\frac{1}{n_f^2}-\frac{1}{n_i^2}\right)} \quad \text{里德伯常数 } R=-\frac{E_1}{hc} \text{（考试会给）}$$

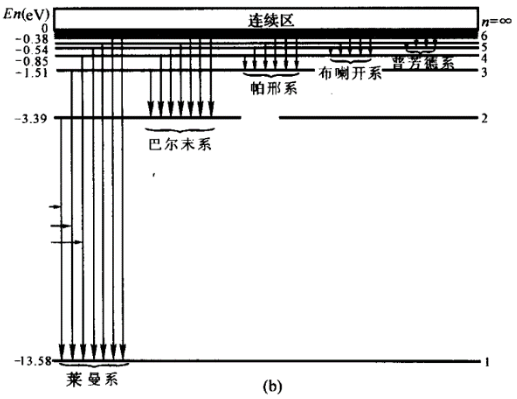
· 因此产生氢原子光谱

线系：各个高能级向同一低能级跃迁时辐射的谱线集合

向 $n=1$ 跃迁：莱曼系

向 $n=2$ 跃迁：巴尔末系

系限：由 $n=\infty$（$E=0$）向线系最低能级跃迁辐射的谱线，其波长（极限波长）是线系中最短的



(b)

· 若被激发到的最高能级为 n 级，则能够发射的谱线数

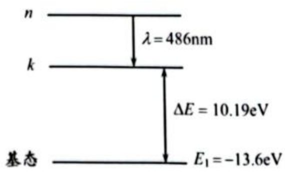
$$\underbrace{(n-1)+\cdots+0}_{n\text{项}}=\frac{n}{2}(n-1)$$

例 2 当氢原子从某初始状态跃迁到激发能（从基态到激发态所需能量）为 $\Delta E = 10.19\text{eV}$ 的状态时，发射出光子的波长是 $\lambda = 486\text{nm}$，试求：

（1）该初始状态的能量和主量子数；

（2）处于该初始状态的氢原子最多可以发射几个线系？共几条谱线？

（3）求巴尔末线系的系限对应的极限波长



解 （1）由题意，发射的光子能量为 $\dfrac{hc}{\lambda} = 2.56\text{eV}$，激发态能量

$$E_f = E_1 + \Delta E = -13.6 + 10.19 = -3.41\text{eV}$$

因此初始状态能量 $E_n = E_k + \dfrac{hc}{\lambda} = -3.41\text{eV} + 2.56\text{eV} = -0.85\text{eV}$

由 $E_n = \dfrac{E_1}{n^2} \rightarrow n = \sqrt{\dfrac{-13.6}{-0.85}} = 4$

（2）因为 $n = 4$，因此最多可以发射 $n-1 = 3$ 个线系，$\dfrac{n(n-1)}{2} = 6$ 条谱线

（3）巴尔末线系对应的 $k = 2$，系限指从 $n = \infty$ 跃迁至 $k = 2$

因此极限波长 λ 有 $\dfrac{1}{\lambda} = \dfrac{R}{k^2} \rightarrow \lambda = \dfrac{4}{R} = 364.6\text{nm}$

二 量子力学氢原子理论

通过求解薛定谔方程，发现只有某些参数取特定值时，方程才有满足要求的波函数解

1. 量子数

量子数	主量子数 n	角量子数 l	磁量子数 m_l
取值	$\boxed{1,\ 2,\ 3,\ \cdots}$	$\boxed{0,\ 1,\ 2,\ \cdots,\ n-1}$	$\boxed{0,\ \pm1,\ \pm2,\ \cdots,\ \pm l}$
量子化	电子能量	电子绕核旋转的角动量	轨道角动量在指定的 Z 轴的分量
	$\boxed{E_n = -\dfrac{1}{n^2}\left(\dfrac{me^4}{8\varepsilon_0 h^2}\right)}$	$\boxed{L = \sqrt{l(l+1)}\hbar}$	$\boxed{L_z = m_l \hbar}$

· 因此，一组量子数 n、l、m_l 确定了一个满足要求的波函数，氢原子中电子的波函数可以写为

$$\boxed{\psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi) = R_{n,l}(r)\Theta_{l,m_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)}$$

例 3 对于氢原子中 3d 态的电子，其轨道角动量与 z 轴方向的最小夹角为__________.

解 ① d 说明 $l = 2$（1，2，3，4 分别对应 s，p，d，f），因此 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{2\times3}\hbar = \sqrt{6}\hbar$

② 由 $l = 2$，m_l 的可能的取值为 0，±1，±2，因此 $L_z = 0, \pm\hbar, \pm2\hbar$

③ 要夹角最小，则 L_z 应最大，因此 $\theta = \arccos(L_z / L) = \arccos(2/\sqrt{6}) = 35.3°$

2. 电子自旋

① 自旋现象的发现

· 1921 年实验发现：一束处于 S 态的银原子射线在非均匀磁场中分裂为两束 → 只能用自旋解释

② **自旋磁量子数** m_s （取值：$+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$）

· 自旋角动量 S 在外磁场的分量 $S_z=m_s\hbar$ 是量子化的

例 4 $n=2$，$l=$_____，$m_l=1$，填空使这组量子数可以描述原子中电子的状态

解 根据量子数取值，l 应小于 $n=2$，且 $m_l=1$ 应不大于 l，因此 l 的取值只能为 1

3. **概率密度**

· $\left|\psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\varphi)\right|^2$ 代表电子出现在 (r,θ,φ) 处的概率密度

· **径向概率密度** $r^2\left|R_{n,l}(r)\right|^2$ 代表电子出现在 r 处的概率密度（注意要乘 r^2）

例 5 氢原子处在某状态时的波函数为 $\psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)=\psi_{211}(r,\theta,\varphi)=Cre^{-\frac{r}{2a_0}}\sin\theta e^{i\varphi}$，求

（1）该状态下氢原子的能量 E 与角动量 L；

（2）和此状态为同一个主量子数 n 的状态数；

（3）此状态中何处电子的径向概率密度最大？

解 （1）由题干，$n=2$，$l=1$，因此 $E=\frac{E_1}{2^2}=-3.4\text{eV}$，$L=\sqrt{l(l+1)}\hbar=\sqrt{2}\hbar$

（2）对于 n，l 的取值范围为 0 至 $n-1$ 共 n 个；对于每个 l，m_l 都有 $2l+1$ 个取值

因此可以取到的 (n,l,m_l) 的个数是

$$(2\times0+1)+(2\times1+1)+\cdots+(2\times(n-1)+1)=n^2$$

再考虑 m_s 有两个取值，两者相互独立，因此状态数一共为 $2n^2$ 个

代入 $n=2$，得状态数为 8（对于本题而言并不用求出一般情况，此处只是为了深入）

（3）径向概率密度 $f(r)=r^2\left|R_{n,l}(r)\right|^2=r^2\cdot r^2e^{-2\frac{r}{2a_0}}=r^4e^{-\frac{r}{a_0}}$

$f'(r)=4r^3e^{-\frac{r}{a_0}}-\frac{1}{a_0}r^4e^{-\frac{r}{a_0}}=\left(4-\frac{r}{a_0}\right)r^3e^{-\frac{r}{a_0}}\rightarrow$ 极大值点 $r=4a_0$，该处密度最大