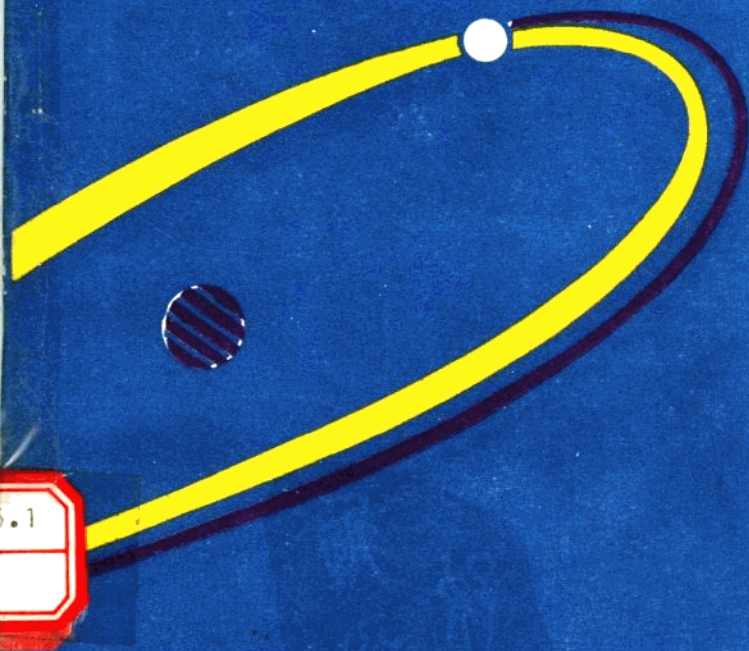


量子力学教学丛书 喀兴林 主编

量子力学中的氢原子

卓崇培 编著



福建科学技术出版社

前 言

量子力学这门学科自1925年诞生以来，至今已有60多年了。在这60多年中，它已从“原子的理论”发展成为微观现象的普遍理论，是一切近代物理学的理论基础。目前，量子力学是大学物理系的一门重要基础课，是所有学物理的人都必须认真学习的一门必修课，学习的份量在增加，内容也在提高。不仅如此，理科的化学、生物学等学科和工科的材料科学、激光和半导体等学科也都要学习这门课程。

然而，由于量子力学所反映微观世界中的许多概念和规律，不能像经典概念那样根据人们的生活经验去体会，使量子力学这门课程显得有些抽象难懂。加上量子力学所用的数学方法又与人们所熟悉的经典物理有较大的差别，使得这门课程变为既不容易教又不容易学。

我们经常听到不少担任量子力学课的年轻教师提出，希望能看到一些有助于他们提高教学水平、能解决他们备课和教学中问题的参考资料；也听到许多学习量子力学的大学生提出，希望能看到帮助他们理解概念、学好这门课程的参考读物。为此，全国高校量子力学研究会针对广大师生的要求，组织编写了这一套《量子力学教学丛书》。该丛书紧密配合大学的量子力学课程，把内容分为若干个单元，每一分册针对一个单元，对其中所涉及的概念和规律、重点、难点以及用到的数学技巧，作了较详细、全面和较深入的分析 and 讲解，有些地方也对有关的知识作一定的拓宽和加深，目的

是帮助读者更好地掌握量子力学中的概念和理论，以及教好和学好这门十分重要和有用的课程。

《丛书》的每一分册都是请有丰富教学经验并对本专题有深入研究的教授或副教授执笔。各书具有相当大的独立性，自成体系，与其他分册联系不多，这是为了使各位作者充分地写出自己的教学经验和特定风格，同时《丛书》的体例和格式等方面没有过分地追求一致，使每本书带有自己的特色。

我们希望这套《丛书》能够在一定程度上满足不同方面的读者需要，对读者的教学工作学习上有所帮助。同时也希望各位读者对这套《丛书》的内容和编排等各个方面，给予批评和指教。

全国高校量子力学研究会理事长

喀兴林

1990.4

引 言

氢原子问题在量子力学中所处的地位，与行星运动问题在经典力学中所处的地位一样，至为重要。它是量子力学中少数几个可以严格求解的问题之一，其每一细节均可加以计算，并与实验数据达到了惊人相符的地步；同时，本世纪物理学中的不少重要发现，又都是在分析氢原子能级的基础上作出的。从这个意义上说，对氢原子问题所作的全面分析，不但可以检验量子力学理论的正确与否，而且也是对整个量子物理学的一种检验。

本书对量子力学建立前、后的氢原子理论作了较为全面的综述，着重讨论非相对论量子力学理论中的氢原子问题。

目 录

第一章 经典理论和半经典理论中的氢原子	(1)
§ 1 关于原子性质的基本知识.....	(2)
§ 2 原子结构的经典模型.....	(4)
§ 3 氢原子的半经典理论 玻尔原子.....	(12)
§ 4 椭圆轨道 相对论效应 核运动的影响.....	(18)
§ 5 原子磁矩 空间量子化 正常塞曼效应.....	(26)
第二章 势场问题的量子力学描述	(36)
§ 1 平面转子薛定谔方程的解.....	(36)
§ 2 空间转子的薛定谔方程 解的试探.....	(40)
§ 3 缔合勒让德方程的一般解 能级的简并.....	(45)
§ 4 l 和 m 的物理意义 选择定则.....	(52)
§ 5 所得结果的分析 对应原理.....	(57)
第三章 氢原子结构的量子力学研究	(64)
§ 1 库仑场中电子的运动(球面坐标) 氢原子的基态 解.....	(64)
§ 2 径向方程的一般解 库仑简并.....	(70)
§ 3 库仑场中电子的运动(抛物坐标) 库仑单位制.....	(82)
§ 4 氢原子结构的基本图像.....	(88)
§ 5 库仑场问题中的选择定则 氢原子的发射光谱.....	(103)
§ 6 所得结果的半经典解释.....	(106)
第四章 氢原子问题的阶梯算符解法	(111)
§ 1 量子数 m 的阶梯算符 氢原子极角部分波函数的	

求法.....	(111)
§ 2 量子数 l 的阶梯算符 氢原子径向波函数的求法	
(I)	(121)
§ 8 量子数 n 的阶梯算符 氢原子径向波函数的求法	
(I)	(130)
第五章 外场中的氢原子 (非相对论情形)	(135)
§ 1 氢原子的线性斯塔克效应.....	(135)
§ 2 非相对论量子力学中的塞曼效应.....	(142)
第六章 相对论量子力学与氢原子.....	(146)
§ 1 克莱因-戈登方程 不计自旋时的氢原子.....	(146)
§ 2 电子自旋的存在 泡利方程.....	(151)
§ 3 狄拉克相对论性波动方程.....	(157)
§ 4 总角动量算符的本征值及本征函数.....	(163)
§ 5 狄拉克方程的近似形式.....	(171)
§ 6 类氢原子光谱的精细结构.....	(179)
§ 7 反常塞曼效应 帕邢-巴克效应.....	(187)
§ 8 核结构的影响 氢原子光谱的超精细结构.....	(194)
结束语.....	(202)

第一章 经典理论和半经典理论中的氢原子

直到19世纪，原子还只是化学家们研究的对象。那时，人们把原子看作是化学反应过程中不能再分割的、构成物质的最小微粒。19世纪末，电子的发现证实了原子是有复杂结构的体系之后，原子才成为物理学的研究对象。

在对氢原子的结构研究过程中，一系列的重要实验显示出，对于原子尺度的微观领域，是不能用经典理论来处理的。于是，才有原子核式模型的提出，以及玻尔理论的问世。玻尔理论经过后人的推广和发展，在处理氢原子结构方面取得了极大的成功。虽然这个理论并没有真正全面和正确地反映氢原子内电子运动的客观规律，但它毕竟给出了原子现象的简单而初步的轮廓，在原子物理学中曾发挥过承先启后的巨大作用。

今天，量子力学作为研究原子结构的理论基础，虽然取代了玻尔理论，但并没有否定玻尔理论的历史地位和价值。玻尔理论是量子力学赖以建立的基础之一，它的原子能级的概念也得到了量子力学的证实。由于量子力学理论比较抽象和复杂，而玻尔理论比较直观和简便，因此，人们在处理某些问题时，往往仍然愿意借用玻尔理论的结果，而不是将其完全抛弃。

§ 1 关于原子性质的基本知识

早在氢原子理论建立之前，在研究下列效应时，就已获得了可靠的实验资料。

一、电子的发现

1897年，J·汤姆逊 (Thomson) 发现阴极射线是由被称为电子的带负电的微粒流组成的，并且确认了电子是各种不同原子的共同的组成部分。他还通过实验巧妙地测定了电子的荷质比 (e/m)，后来，密立根 (Millikan) 又用著名的油滴实验测定了电子的电荷，从而也就测出了电子的质量。多年来，电子电荷 (绝对值) 及其质量的测量结果不断精确。1986年的国际推荐值为：

$$e = 1.60217733 \times 10^{-19} \text{ 库伦,}$$

$$m = 9.1093897 \times 10^{-31} \text{ 千克.}$$

二、 α 粒子散射

为了研究正电荷在原子内部是怎样分布的，盖革 (Geiger) 和马斯登 (Marsden) 根据卢瑟福 (Rutherford) 的建议，于1911年进行了一项著名的实验。他们让快速的 α 粒子 (即氦原子核) 流垂直地射向极薄的金箔，然后观察 α 粒子的偏转情况 (图1—1)。实验发现，有些 α 粒子以很大的偏转角被散射，极少数向后散射。因为 α 粒子的质量相当大 (约为电子质量的7300倍)，又是以极高的速度飞行的，显然，只有很强的力作用于 α 粒子，才能使它产生这样明显的偏转。如果金原子内的正电荷均匀分布在原子 (半径~

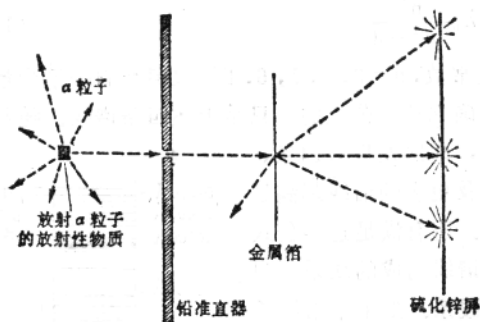


图1-1

10^{-10} 米的球体) 内, 计算表明, 由它们产生的作用力导致 α 粒子的偏转角最大不会超过 0.026° . 与此相反, 为了要产生较大的偏转角, 必须认为原子内的正电荷集中存在于一个极小的核心中; 例如, 当偏转角为 45° 时, 其线度不得超过 10^{-12} 厘米。

三、氢原子光谱

人们研究氢原子的线状光谱时, 曾在可见光区域内观察到四条单色的谱线: H_α , H_β , H_γ , H_δ (图1-2)。1885年, 瑞士的一位中学数学教师巴耳末 (Balmer) 发现这些谱线的波长可用一个简单的公式统一地加以表示:

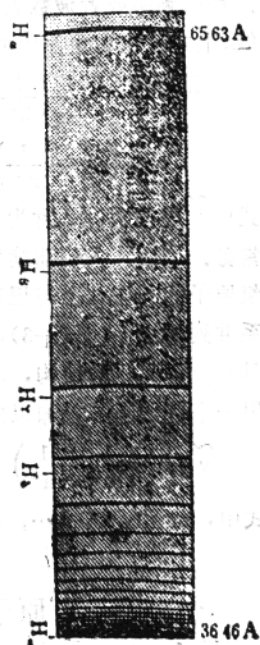


图1-2

$$\lambda = \lambda_0 \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad (1.1)$$

其中 λ_0 是常数, $n = 3, 4, 5, 6$, 即 n 取相继的一系列整数值。最初赖以确立这一公式的, 只是上述四条谱线。随着实验数据的积累, 渐次发现有14条、

35条、以及更多的谱线都满足这个公式。所有满足这个公式的氢原子谱线构成的线系, 叫做**巴耳末线系**。如果不用波长而是以频率或者波数表征光谱线, 上式可取为更简单的形式:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= \frac{1}{\lambda} = \frac{4}{\lambda_0} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \\ &= R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.2) \end{aligned}$$

式中 $\tilde{\nu}$ 是波数, R_H 称为**里德伯常数**。以后, 人们陆续发现了氢原子的其它几个与巴耳末线系并列的线系(图1—3), 它们具有完全类似的结构, 以致可用一个普遍的公式加以概括:

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.3)$$

式中, $m = 1, 2, 3 \dots$; $n = m + 1, m + 2, \dots$ 。

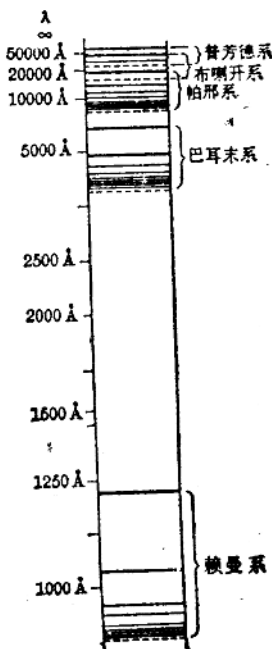


图1—3

§ 2 原子结构的经典模型

本节在经典理论的框架内, 依次介绍关于原子结构的两

类最有影响的经典模型：汤姆逊模型和卢瑟福模型。

一、原子结构的静态模型——汤姆逊原子

原子内部既然含有负电性的电子，而原子本身却是中性的，并且总是保持在稳定状态，因而其中必然还会有带正电性的成分存在。1902年，W·汤姆逊 (Thomson)，即开尔文 (Kelvin) 勋爵，提出了一个原子结构模型，认为原子是一个均匀的正电球体，半径约为 10^{-10} 米，在此球体中嵌进了适量的负电性的电子，恰好使整体呈电中性 (图1-4)。J·汤姆逊发展了这个思想。1904年，他在一篇题为《论原子的构造：关于沿一周等距分布的一些粒子的稳定性和振荡周期的研究》的论文中指出，电子并不是漫无规律地分布着，而必须是排列在一系列的壳层上以取得稳定性，而且在每一个壳层上只可能有一定数目的电子。他还计算了

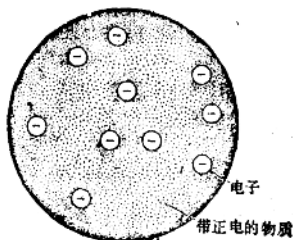


图1-4

这些电子相对于其平衡位置振动时的固有频率，并和原子光谱中谱线的频率作了比较；在外磁场的作用下，这些频率将有变化，据之可以解释正常塞曼效应。当然，这样的壳层结构也能以不完全的定量方式解释化学元素的周期表。

汤姆逊的原子模型完全是以满足经典理论的要求为依据而提出的。按照经典电动力学，作加速运动的电子应当产生电磁辐射。它在单位时间内所辐射的能量为

$$W = -\frac{\partial E}{\partial t} = \frac{2}{3} \frac{e^2 \omega^2}{c^3} \quad (1.4)$$

式中, e 为电子电荷, ω 为电子的加速度, c 为真空中的光速. $\frac{\partial E}{\partial t}$ 前面的负号表示由于辐射引起电子能量的减少. 因为原子处在基态时对外不辐射, 因此, 其中的电子应当是静止的. 对于氢原子, 因为正电荷 e 均匀布满以 R_0 为半径的球体 (图1—5), 球内的电荷密度为

$$\rho = \frac{3e}{4\pi R_0^3}$$

在与球心的距离 $r < R_0$ 处, 电场 $\vec{E}$ 沿半径方向, 其数值按高斯定理可求得为

$$E = \frac{e}{R_0^3} r \quad (1.5)$$

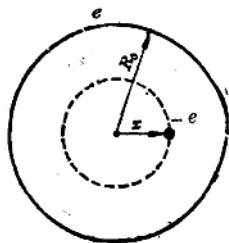


图1—5

可见, 基态氢原子中的电子应当处在球体的中心; 因为那里的电场等于零.

设电子的质量为 m_0 ①, 它在与球心的距离为 x 处, 应当受有向心的准弹性力的作用:

$$F = -eE = -\frac{e^2}{R_0^3} x = -m_0 \omega_0^2 x$$

在此力作用下, 电子运动的微分方程为:

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = 0 \quad (1.6)$$

其解具有如下形式:

$$x = A \cos(\omega_0 t + \varphi_0)$$

其中

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{e^2}{m_0 R_0^3}}$$

如将巴耳末系中所观察到的最低频率代入此式, 可以求得完

①今后在非相对论性理论中, 我们均以 m_0 表示电子的质量, 以与磁量子数 m 区别.

全合理的氢原子半径值 $R_0 \sim 10^{-8}$ 厘米。

汤姆逊原子完全符合洛伦兹 (Lorentz) 的经典电子论, 按照该理论, 原子应当是带电的谐振子 (正电荷背景的能量变化不考虑)。可是, 汤姆逊的模型无法解释原子线状光谱的规律, 特别是由(1.3)式所描写的氢原子谱线系的产生, 因为按照经典电子论, 汤姆逊原子除了辐射基频 ω_0 之外, 最多只能辐射它的谐频 (倍频)

$$\omega_n = n\omega_0, \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (1.7)$$

在这种情况下, 卢瑟福根据另一个也是不能用汤姆逊模型加以说明的现象—— α 粒子散射现象——成功地建立起核式原子模型之后, 汤姆逊关于原子结构的上述静态模型终于逐渐被人们摒弃。

二、原子结构的动态模型——卢瑟福原子

为了解释在 α 粒子散射实验中偶尔观察到的大角度偏转 (散射) 的现象, 就必须承认那些 α 粒子受到了很强的力的作用; 而这样的力对于汤姆逊原子来说, 完全是不可思议的。为此, 卢瑟福在1911年提出了一种新的原子结构模型。当年, 他在一篇题为《物质对 α 粒子和 β 粒子的散射与原子的结构》的论文中写道:

“稍加思考之后, 我意识到这种反向散射应当是单次碰撞的结果。我进行了计算并得出, 如果原子质量的主要部分不是集中在一个不大的核心上, 我们就不可能得到这么强的效应。就在这个时刻, 我产生了一个想法: 原子具有一个带电的小小的核。”

根据实验事实, 这个核的半径应当具有 10^{-12} 厘米的数量级; 原子中的电子则远在这个核外, 甚至远离到 10^{-8} 厘米处

(图1—6)。由于已知电子很小①，所以这样的核式原子内部相对来说一定有很大的空隙。如果认为 α 粒子与核之间的相互作用力遵从库仑定律，那么，随着两者之间距离的缩短，其间的斥力将按平方反比的规律而迅速地增大，足以把 α 粒子推开，使它偏离原来的入射方向；其后，斥力仍然要继续起作用来推开 α 粒子，而使 α 粒子沿一条曲线轨道运行。求这样一个 α 粒子在很重的、可以认作是相对静止的强大点电荷的库仑场中的运动轨道，实际上是一个类似于求解行星运动的经典力学问题，它早已为牛顿(Newton)所解决。经过比较严格的推算，可知所讨论的 α 粒子的轨道应是一条以核为焦点的双曲线。当然，卢瑟福当时进行计算的基础也只能是经典理论。

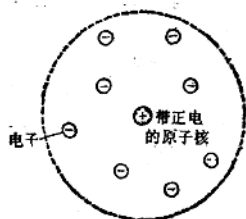


图1—6

设 α 粒子的质量为 m ，所带正电荷为 $2e$ 。最初，它沿着MN方向入射(图1—7)。核的质量很大，所带正电荷为 Ze 。显然， α 粒子与核之间的库仑斥力的大小为 $F = k \cdot Ze \cdot (2e)/r^2$ ；式中， k 是比例系数， r 表示在任一时刻 α 粒子对核的距离。如上所述， α 粒子将沿双曲线轨道运行； r 值随时间变化，先是由大变小，随后又由小变大。图1—7中，粗曲线MQ为 α 粒子的运行轨道，直线MN和PQ是它的两条渐近线。两条渐近线的交角 θ ，即

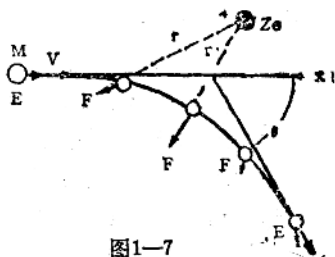


图1—7

①电子经典半径的国际推荐值(86年)为 $r \approx 2.81794092 \times 10^{-16}$ 米。

是所谓**散射角**，它表示了 α 粒子运动方向的偏转程度，其大小可从理论上推算出来。卢瑟福根据核式模型的设想，对 α 粒子的散射问题进行了多方面的计算。他把计算所得的一切结果与盖革和马斯登的各种数据相比较，符合的情况都很好。于是，卢瑟福的核式原子就在这种情况下初步建立起来。

值得指出的是：对于两个微观粒子的“碰撞”——散射问题，何以能根据经典理论推得与实验相符的正确结果呢？实际上，这是由于 α 粒子的**散射情形**恰好是粒子的动能足够大，而场力又变化得足够慢的情形，即恰好属于量子力学问题可按经典规律进行处理的极限情形。正因如此，人们才得以幸运地从这里开始逐步认识微观世界的奥秘。

卢瑟福原子是由很重的几乎聚集了全部原子质量的原子核和一些电子构成的：原子核的体积很小，处于原子的中心，它带有正电荷；那些电子则在离核相当远的距离上围绕着原子核运动，并以静电力作为向心力来维持它们与原子核之间的平衡。因此，就实质而言，卢瑟福的核式原子模型乃是一种动态的经典模型。下面即以此模型为基础，对氢原子作一番经典力学方面的分析。

为方便起见，假定电子绕核运动的轨道是圆形的（其实椭圆形轨道也是可能的），因为使电子作圆周运动的向心力 $F_c = m_e v^2 / r$ ，它是由电子与核之间的静电力 $F_e = e^2 / r^2$ 提供的（图

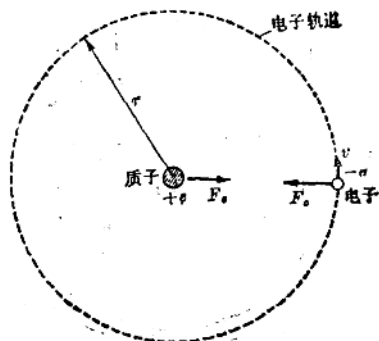


图1-8

1—8)，故电子作轨道运动的稳定条件应为： $F_c = F_e$ ，即

$$m_0 \frac{v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad (1.8)$$

由此可得电子的运动速率 v 与其轨道半径 r 之间的关系式为

$$v = \sqrt{\frac{e^2}{m_0 r}} \quad (1.9)$$

氢原子中电子的动能为

$$T = \frac{1}{2} m_0 v^2 = \frac{e^2}{2r}$$

氢原子的电势能为

$$U = -\frac{e^2}{r}$$

其总能量为

$$E = T + U = \frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r} \quad (1.10)$$

此式右端的负号表明原子的总能量取负值。由此式还可看出：当电子在半径较大的轨道上运行时，氢原子的总能量较高，反之，则总能量较低。

上述分析是牛顿运动定律与库仑静电定律的直接运用，与实验上观察到的原子的稳定性是相符合的。但是经典电磁理论却又告诉我们，加速运动着的电荷是要以电磁波的形式辐射能量的。因此，当原子核外围的电子作曲线运动时，由于原子不断地向外辐射能量，其总能量不断地减少，电子将很快地沿螺旋形轨道降落到原子核上（图1—9），即卢瑟福原子不可能是稳定的（根据粗略的估算，电子从它的特定轨道落到原子

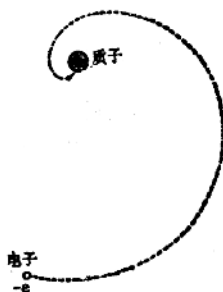


图1—9

核上所需的时间不会超过 10^{-9} 秒），它很快就会坍缩，直至崩溃。实际上，原子并没有发生坍缩，否则物质世界将不堪设想。

此外，在原子坍缩的过程中，随着电子轨道半径 r 的逐渐变小，由圆周运动的条件 $m_e V^2/r = e^2/r^2$ 可知，电子作圆周运动的角频率应逐渐变大。因此，根据经典电磁理论，在电子绕核转动的过程中，不仅辐射的过程应当连绵不断，而且所发光的频率（或能谱）也应是连续变化的；换句话说，卢瑟福原子不应当产生线状光谱。这又是有悖于事实的。

卢瑟福原子类似于天文学中的行星系模型。例如在太阳系中，质量大的太阳位于核心，九大行星分别在不同轨道上绕太阳运转。这样的模型，从动力学方面来看是稳定的；但是，由于原子核和电子又都是带电的粒子，因此，还要考虑它们从电磁学方面来看是否稳定。问题是：经典电磁理论不允许卢瑟福原子存在 1 毫微秒以上，并认为原子的辐射应当具有连续谱；而观察结果却表明原子不曾坍缩，辐射是以线状谱的形式完成的。实验事实固然不容抹煞，但回顾以往又能看出，无论什么时候作出的实验检验，全都表明经典电磁理论的预言总是可信的。于是，矛盾的焦点集中表现在能否建立一个在动力学和电磁学两方面均属稳定的原子模型，或者说，能否建立一个与经典电磁理论相符合的带电粒子的行星系。一时间，许多物理学家包括卢瑟福本人都在对此积极探索。但是，鉴于其它一些无法用经典物理学解释的表面上矛盾的现象，如光电效应与电子衍射等，是在引用了崭新的量子概念之后才得到解释的，他们之中有些人开始意识到，在宏观世界里适用的物理定律，在原子尺度的微观世界里已不再适用，必须另寻出路。

1913年，N·玻尔(Bohr)——一位在卢瑟福身边工作的