

上 篇

近代物理

第 1 章

原子结构

1.1 引言

原子的概念起源于古希腊时代，但人们对原子结构的真正认识是从 19 世纪末和 20 世纪初伴随着近代物理的诞生而开始的。1897 年汤姆孙(Thomson)从实验上发现了电子，1911 年卢瑟福(Rutherford)通过实验确立了原子的核式模型，1913 年玻尔(Bohr)提出了氢原子的量子理论，这些研究成果标志着原子物理的诞生。对物质微观结构的理解需要突破经典物理框架的全新理论，1924 年德布罗意(de Broglie)提出了物质具有波粒二象性的假设，很快在随后的 1925 年到 1930 年间量子力学的理论被建立起来了，对这一理论的发展做过重要贡献的物理学家有薛定谔(Schrödinger)、海森堡(Heisenberg)、狄拉克(Dirac)、玻恩(Born)、泡利(Pauli)等。量子理论的发展又反过来进一步加深了我们对原子层次微观世界的认识，使原子结构的理论更趋完善。作为描述物质微观结构的基本理论，量子力学导致了人们思维方式的深刻变革，和相对论一样是物理科学中具有划时代意义的革命。

在用量子力学成功地解释了原子结构之后，对物质结构的认识又进一步向两个方向继续深化。其一是转向研究比原子体系更大的分子乃至固体的性质，其二是描述比原子更小的原子核以及基本粒子的结构。在原子物理发展过程中建立起来的许多重要概念和物理图象在上述领域得到了广泛应用。从 50 年代开始，核物理、基本粒子物理以及固体物理等领域取得了一系列令人瞩目的重要成果，这使我们对于物质世界有了更加深刻的理解，另一方面像激光和计算机等技术的出现改变了我们的生活方式。70 年代以后，高分辨率的激光器及性能良好的计算机使得原子物理的研究又进入了一个新时期。

原子物理的基本任务是探索原子的结构，了解原子之间以及原子与电磁场之间相互作用的机理。这些研究不但对我们深入认识物质的微观结构很重要，还为其他众多学科的发展提供了必要的理论基础。原子结构及原子间相互作用的理论是分子物理、化学、凝聚态物理以及生物物理的基础，激光的出现就是原子与电磁场相互作用的研究结果，而目前正在迅猛发展的材料科学、通信技术、光电子技术等都是原子物理作为基础的。在表 1.1.1 中我们可以看到与原子物理有关的基础学科、应用科学和技术的一些例子。

原子的概念并非是一种假设，目前人们不但能观测到实实在在的原子，还能在某些特定条件下人为地操纵和控制它们。图 1.1.1 就是利用扫描隧道电镜(STM)的探针在铜的表面上逐个将 48 个铁原子摆成的直径为 142.6Å 的圆环，而与此原子环同样引人注目的是环中，由表面电子形成的驻波^①。量子力学告诉我们微观粒子具有波动性，而一个受束缚的微观粒子的能量是量子化的，即能量只能取一些分立的特定值，如同一条两端固

取自 Science, 1993, 262: 219

定的弦上的稳定振荡是驻波一样（波长是弦长的整数或半整数倍），我们从图上看到的正是微观粒子这种波动性的一个生动演示，这里所展示的是表面电子在铁原子的“围栏”中形成的驻波。

表 1.1.1 原子物理与其他学科的关系

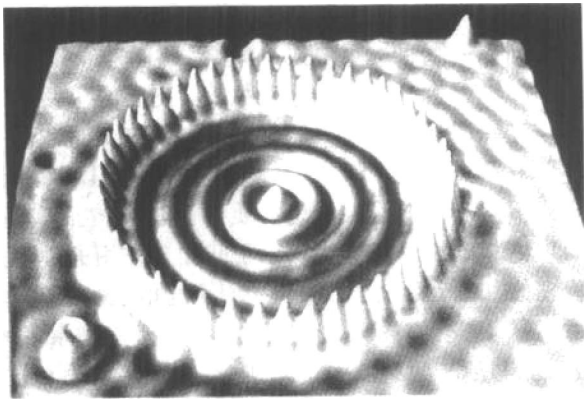
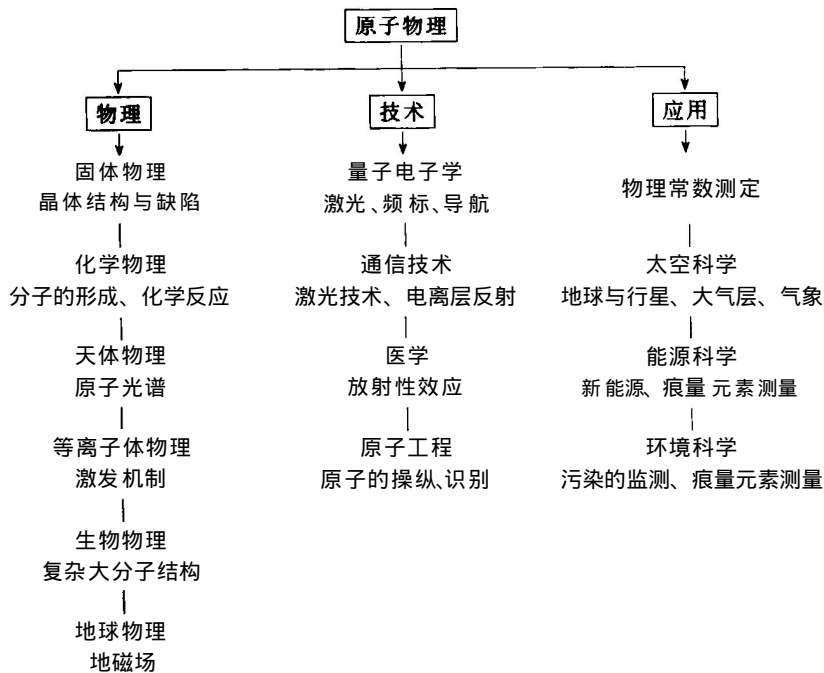


图 1.1.1 由 48 个铁原子在铜表面上构造的原子环

原子的大小基本上是由原子核至核外电子之间的距离决定的，原子的质量几乎全部集中在核上（质子的质量是电子质量的 1836.15 倍）。最轻的氢原子质量为 $1.67 \times 10^{-24} \text{g}$ 直径为 $0.5 \times 10^{-8} \text{cm}$ 。对一个体系究竟什么时候需要用量子力学的语言来描述呢？我们知道光速 c 可以作为是否对系统运用相对论描述的一个标志，只有当粒子的运动速度与光速相比不可忽略时，我们需要采用相对论的方法。在微观体系中，也有这样一

个与光速类似的自然常数，这就是普朗克常数 h ，它具有角动量的量纲，

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

这是普朗克 (Planck) 在黑体辐射的研究中提出光量子假设时引进的常数。根据德布罗意假设，与一个运动着的微观粒子 (动量为 p) 相联系的是波长为

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

的物质波。由于普朗克常数如此之小，从经典角度看，它几乎为零，所以为了能观察到诸如衍射等波动的性质，粒子必须具有非常小的动量，使得相应的波长可以和实验上可观测的特征尺度相比。例如，电子的质量是如此之小，它的德布罗意波长和原子的尺度相当，所以研究原子的内部结构时，我们需要运用量子力学的语言。相反，在我们的日常生活中，任何宏观物体的巨大质量使得我们不可能观察其波的特性。

本章的中心任务是从量子力学的基本概念出发，探讨原子的结构与性质，为在原子层次上理解物质的性质打下基础。为便于读者理解，我们尽可能不采用量子力学的数学表述，只在必要的地方引用量子力学的结果，大部分讨论借助于经典或半经典的语言。我们首先详细讨论最简单的氢原子，给出量子力学对氢原子的描述。然后，我们考察碱金属原子的结构，在很多情况下碱金属原子可作为单电子原子处理，只不过这个电子是在一个非库仑的中心势场中运动。在引入原子的磁矩、角动量的空间量子化和自旋的概念之后，我们讨论单电子原子的精细结构和超精细结构。在此基础上，我们定性地讨论多电子原子的结构，从全同粒子体系的对称性和泡利不相容原理入手，阐述原子体系的一般结构，详细讨论氢原子的能级特点，解释元素周期系的性质。最后我们讨论 X 射线的机理。

1.2 氢原子的玻尔模型

最简单的原子体系是氢原子 H 以及类氢离子，如一价氦离子 He^+ 、二价锂离子 Li^{2+} 等，这样的系统由一个电荷为 Ze 的原子核和一个电子构成，两者以库仑力相互作用。和卢瑟福一样，玻尔认为电子遵循经典力学规律围绕核在圆轨道上运动。由于核与电子质量上差别很大，所以可以暂时认为原子核的质量是无限大的，并且在空间有固定的位置，如图 1.2.1 所示。根据经典力学，电子作圆轨道运动的条件是

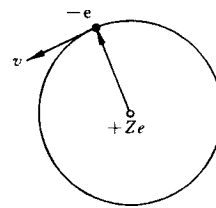


图 1.2.1 氢原子中电子的运动轨道

$$\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (1.2.1)$$

这里 m 是电子的质量， v 是电子的速度， r 是轨道半径。方程的左边是作用于电子的库仑力，右边是电子质量和向心加速度的乘积。然而，这样一个模型在解释原子的吸收和发射光谱时却遇到了根本性的困难。在经典力学中，任意半径 (对应于任意的能量) 的轨道都是允许的，而且，电子在这样的轨道上受向心力的作用作加速运动。经典电磁学告诉我们，作加速运动的电荷会辐射电磁波，从而电子会因不断失去能量而螺旋式地坍缩到原子核上，此过程中能量是连续变化的，电磁辐射也会连续地覆盖一定的频率范围。但我们实际观察到的并非如此，原子都非常稳定。正因为如此，我们才有周围这样一个丰富多彩的

物质世界。此外原子的吸收和发射的光谱不是像彩虹一样的连续谱，而是像“条形码”一样的线状光谱。

为避免理论上的困难，解释观测到的实验结果，玻尔大胆假设在经典力学所允许的无穷多的状态中，只有那些电子的轨道角动量 l 满足量子化条件

$$l = mvr = n\hbar \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.2.2)$$

的轨道才是原子体系的稳定状态，这里 $\hbar$ 是普朗克常数 h 除以 2π 。将上式带入方程 (1.2.1)，即可得相应的电子轨道半径及运动速度为

$$r_n = \frac{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2 n^2}{Ze^2 m} \quad (1.2.3)$$

$$v_n = \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)\hbar n} \quad (1.2.4)$$

由此可推算电子的动能和势能，并进一步得到电子“量子化”的总能量

$$E_n = -\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{n^2} \quad (1.2.5)$$

玻尔进一步假设电子在这些量子化轨道上运动时原子处于稳定状态，不辐射任何电磁波，

只有当电子从能量为 E_n 的轨道“量子跃迁”到能量为 $E_{n'}$ 的轨道时才吸收或发出光辐射。对于发光过程，为满足能量守恒定律，电磁波的能量应等于两轨道间的能量差，亦即发射光的频率为

$$\nu = \frac{E_n - E_{n'}}{h} \quad n > n' \quad (1.2.6)$$

玻尔的假设完全背离了当时已经建立起来的物理学，无法被他同时代的人所接受。在玻尔的图象中，引入了量子化条件从而对电子运动所允许的状态有了限制，世界的坍塌被简单地回避了，而且他的模型成功地解释了氢原子及其他一些类氢离子的光谱。图 1.2.2 是玻尔模型的示意图，图中标出了 5 个跃迁系列。

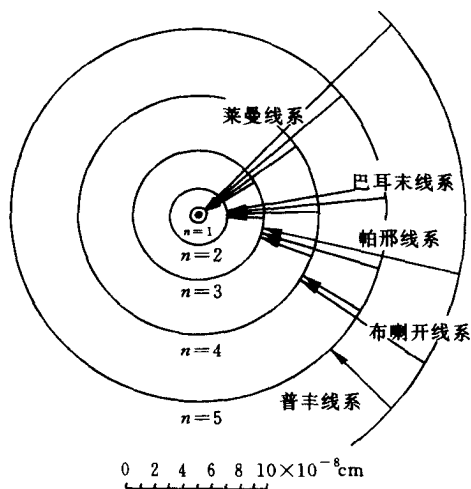


图 1.2.2 玻尔原子模型示意

式 (1.2.5) 告诉我们束缚态的能量是负的，这是因为我们把能量的零点定在电子和原子核相距无穷远处。原子的最低能量状态 ($n=1$) 称为原子的基态，即原子通常所处的状态，而其他状态均为激发态。处于基态的原子可以吸收外界能量（通过碰撞或吸收光）而跃迁到较高的激发态上。正像所有物理体系都趋向于能量较低的状态一样，原子可以通过发光给出多余的能量，逐步跃迁到较低的激发态上，直至最后回到基态，这个过程给出原子的发射光谱。若给处于基态的电子以足够的能量，使其逃逸至无穷远处，那么我们就说原子被电离了，电离能 I_p 的大小等于基态能量的绝对值，由式 (1.2.5) 可得 $I_p =$

$$\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2, \text{ 氢原子的电离能为 } 13.6\text{eV}.$$

玻尔模型成功地预言了原子是有一定大小的，并给出了原子大小的数量级。从式

(1.2.3) 我们可以看到电子运动的轨道半径与 n^2 成正比。氢原子 ($Z=1$) 基态的轨道半径为 $r_1 = 5.3 \times 10^{-11} \text{ m} = 0.53 \text{ \AA}$ 称为玻尔半径 a_0 ，代表了处于基态的氢原子的大小，而同时也大致说明了任何原子体系半径的数量级约为 $1 \text{ \AA}$

根据玻尔模型，我们还可以得出单电子原子的基态的轨道速度 v_1 与光速之比为

$$\frac{v_1}{c} = \alpha Z \quad (1.2.7)$$

这里

$$\alpha = \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)\hbar c} \quad (1.2.8)$$

叫精细结构常数，数值约为 $1/137$ ，其意义在讨论原子精细结构时再论述。可以看到对 Z 不是很大的原子，电子的运动速度远远小于光速，我们用非相对论量子力学就可以很好地描述原子的状态。而对较重的原子，电子的运动速度可以与光速相比，这时电子运动的相对论效应必须予以考虑。

玻尔原子的电子态及跃迁如图 1.2.3 所示。光谱学中习惯用波数 $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$ 来表示跃迁光的能量，由式 (1.2.5) 和式 (1.2.6) 可得，在能级 E_n 和能级 $E_{n'}$ 之间的跃迁光的能量为

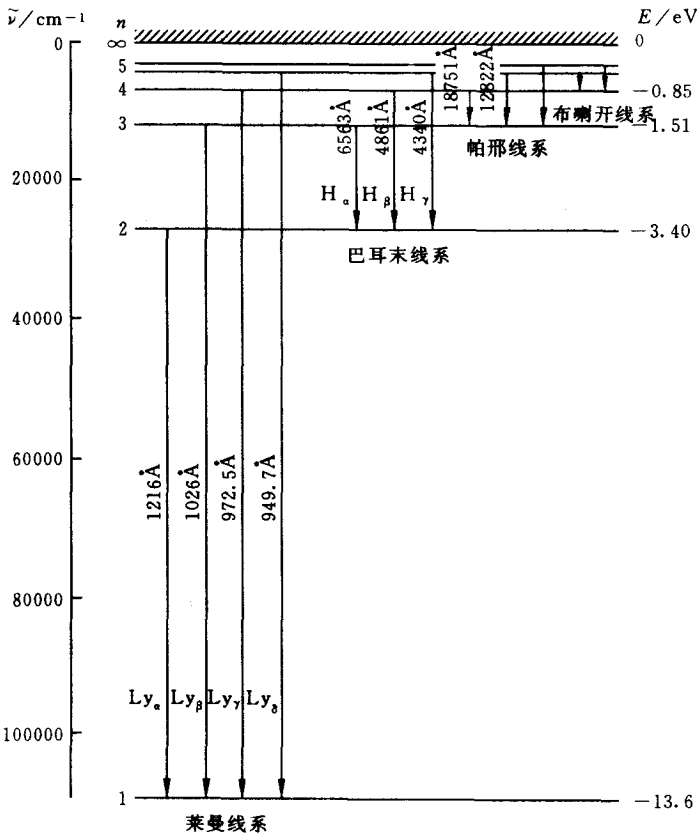


图 1.2.3 氢原子的能级结构及莱曼、巴耳末、帕邢和布喇开线系

$$\tilde{\nu} = R_{\infty} Z^2 \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n > n' \quad (1.2.9)$$

这里

$$R_{\infty} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m}{4\pi\hbar^3 c} \quad (1.2.10)$$

实际上,早在 1889 年,里德伯(Rydberg)在归纳总结关于氢光谱的实验数据和前人提出的经验公式的基础上,就提出了描述氢原子光谱普遍规律的公式:

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n' = 1, 2, 3, \dots; n = n' + 1, n' + 2, n' + 3, \dots \quad (1.2.11)$$

式中 R 叫里德伯常数 其数值为 $R=109\,677.581\text{cm}^{-1}$, 比较式 (1.2.9) 和式 (1.2.11) 并注意到对氢原子 $Z=1$ 可知两者是完全一致的 R_{∞} 就是在核质量近似为无穷大时里德伯常数的理论值, 由式 (1.2.10) 可得

$$R_{\infty} = 109\,737.318\text{cm}^{-1}$$

它和实验值符合得不错, 这表明玻尔理论取得了很大的成功。

在常温下, 所有氢原子都占据基态, 我们可以观测从基态到更高的激发态的吸收光谱, 这些在远紫外光区的吸收线构成了所谓莱曼吸收线。位于可见光和近紫外光区的是巴耳末线系 由 $n>2$ 的态与 $n=2$ 态间的跃迁谱线构成。吸收线最初是通过观测恒星的发射光谱中含有暗线而发现的。这些线称为夫琅禾费线, 是由恒星周围的大气层中的原子吸收恒星发出的光造成的。以太阳为例, 从太阳内部发出的白光(各种频率的连续光)会被太阳表面的原子吸收。例如, 处于基态的氢原子给出莱曼吸收线系, 而在第一激发态上的氢原子给出巴耳末吸收线系等。我们在地面探测到的太阳发射光谱就会在这些相应的波长处出现暗线。这些暗线的存在首先告诉我们太阳表面有氢原子。此外, 我们还能根据吸收线的强度来估算太阳的表面温度。宇宙中孤立氢原子的含量很高, 所以氢原子的研究显得很重要。描述巴耳末线系光谱规律的经验公式是由瑞士数学和物理学家巴耳末(Balmer)于 1885 年导出的, 是迈向原子结构的理论描述的重要一步。

在上述讨论中, 我们假设原子核的质量是无限大的, 这对最轻的氢原子都是不错的假定。然而, 精密的光谱实验能够显示原子核质量是有限的。这时电子与核绕它们的质心运动 如图 1.2.4(a)所示。用经典力学我们不难证明这样一种两体运动可以简化为一个质量为

$$\mu = \frac{mM}{m+M} \quad (1.2.12)$$

的粒子在一个固定的核的势场中的运动, 如图 1.2.4(b) 所示。描述电子的运动方程与以前的相同, 只不过是将电子的质量 m 换成 μ 而已, 这里 μ 称为约化质量, 比电子的真实质量要小。只要把 m 换成 μ , 前述所有公式均继续成立, 如跃迁光的波数为

$$\tilde{\nu} = R_M Z^2 \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n > n' \quad (1.2.13)$$

其中常数

$$R_M \equiv \frac{M}{m+M} R_{\infty} \equiv \frac{\mu}{m} R_{\infty} \quad (1.2.14)$$

是有限核质量的里德伯常数。随着 $M/m \rightarrow \infty$, 我们有 $R_M \rightarrow R_\infty$ 。对于氢原子, 由式 (1.2.14) 我们有 $R_H = 109\,677.584\text{cm}^{-1}$ 。在用了有限核质量修正后, 玻尔模型给出的光谱数据和实验值相比, 精确度约为 10^{-5} 。

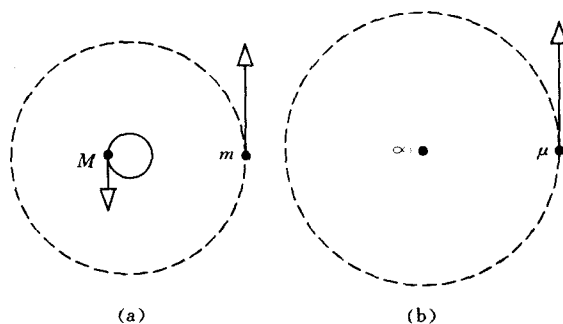


图 1.2.4 氢原子中质子和电子的运动及其等价模型
(a) 实际氢原子; (b) 等价的模型

应该指出, 尽管玻尔模型成功地预言了氢原子的能级, 是迈向量子力学的重要跳板, 但他的理论毕竟是经典力学与量子概念的“凑合物”存在逻辑上的矛盾。此外, 该理论不能给出原子跃迁的强度等。不仅如此, 在进一步推广描述多电子原子体系时, 玻尔模型遇到了极大的困难。对原子的描述需要运用量子力学。

例 1.2.1 氢原子与氘原子。普通的氢包含大约 1/6000 的氘 D (即重氢, 原子核由一个质子和一个中子组成), 这对光谱会有什么样的影响呢?

我们知道若不考虑核的有限质量, 则氢和氘有相同的光谱。对于氢原子 H,

$$R_H = \frac{R_\infty}{1 + m/M_H} = \frac{109\,737.318\text{cm}^{-1}}{1 + 1/1836} = 109\,677.584\text{cm}^{-1}$$

而对于氘原子 D,

$$R_D = \frac{R_\infty}{1 + m/M_D} = \frac{109\,737.318\text{cm}^{-1}}{1 + 1/(2 \times 1836)} = 109\,707.419\text{cm}^{-1}$$

所以 R_D 稍稍大于 R_H , 由此氘原子的谱线相对于氢原子的谱线稍稍向短波长的方向移动。

事实上, 氘首先是 1932 年尤里 (Urey) 在观察到上述谱线位移时发现的。现在我们可以实验室的氢放电管中, 增加氢的这个同位素的含量来增加氘的谱线强度, 我们可以很容易地看到成对出现的氢谱线。

1.3 氢原子的量子力学描述

在经典力学中, 粒子的运动状态是用它的坐标与速度来表征的, 我们用牛顿第二定律来描述粒子运动状态变化的规律。与经典体系不同, 微观粒子的运动具有波动的特征, 其状态用量子力学的波函数来描述, 而薛定谔方程则刻画了波函数的变化规律。对于原子体系中电子的运动, 由于作用于电子上的势能与时间无关, 所以体系有定态解, 即与时间

无关的解。定态薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (1.3.1)$$

上式中 m 为电子的质量, $-\hbar^2 \nabla^2 / 2m$ 是电子动能 $p^2 / 2m$ 的量子力学表示, $V(\mathbf{r})$ 为电子运动的势场, 很显然方程左边方括号表示的是电子的能量, 与方程右边对应。求解体系的量子力学状态就化为求解上述微分方程, 得到体系的能量 E 及波函数 $\Psi(\mathbf{r})$ 。

1.3.1 中心场中的运动

若势能仅与坐标矢量 $\mathbf{r}$ 的大小有关, 而与其空间取向无关, 即 $V(\mathbf{r}) \equiv V(r)$ 则该势场为中心场。库仑场是最常见的中心场之一。在处理多电子原子时, 也常用中心场近似, 所以我们在此讨论中心场的一般性质。经典力学告诉我们, 在中心场中运动的粒子, 除了其能量守恒外, 角动量也是守恒量。为方便起见, 我们采用如图 1.3.1 所示的球坐标, 方程 (1.3.1) 在球坐标下有如下的形式:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi(\mathbf{r})}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi(\mathbf{r})}{\partial \theta} \right) \right. \\ & \left. + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{r})}{\partial \varphi^2} \right] - [E - V(r)] \psi(\mathbf{r}) = 0 \end{aligned} \quad (1.3.2)$$

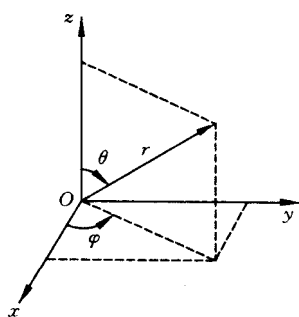


图 1.3.1 球坐标定义

我们再把波函数分离为径向和角向变量, 即有

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{P(r)}{r} \Theta(\theta) \Phi(\varphi) \quad (1.3.3)$$

带入方程 (1.3.2), 经推导可知径向与角向波函数分别满足下列方程 (详细步骤可参看有关的量子力学书籍):

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m_l^2 \Phi \quad (1.3.4)$$

$$-\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m_l^2 \Theta}{\sin^2 \theta} = l(l+1) \Theta \quad (1.3.5)$$

$$\frac{d^2 P}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - V(r) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P = 0 \quad (1.3.6)$$

其中 m_l, l 和 E 均为常数, 其物理意义我们下面会讲到。我们要对体系进行量子力学描述首先就是要求解上述常微分方程。

满足这些方程的解有很多, 但真正有物理意义的解要符合量子力学对波函数的要求, 即波函数在空间各处要连续、单值、有限, 因为粒子在任何地方出现的概率必须是一个有限的确定值, 且不能有突变。这就对方程中的常数 m_l, l 与 E 有了限制, 结果是它们只能取特定值, 即这些常量是量子化的。

从方程 (1.3.4) 和 (1.3.5) 可以看出, 所有的中心势场都具有相同的角向波函数, 因为它们与 $V(r)$ 无关, 所不同的只是径向方程, 这恰好反映了中心势的普遍规律。角向波函数与体系的角动量相联系, 方程 (1.3.5) 是角动量平方 L^2 的本征方程, 而 (1.3.4) 则是角动量 z 分量 L_z 的本征方程。量子力学证明, l 是电子的轨道角动量量子数, 可取包括零在内的正整数, 它与轨道角动量 L 有如下的关系:

$$|\mathbf{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (1.3.7)$$

量子数 m_l 表示角动量在选定的 z 轴上的投影 (即 L_z) 的可取值, 允许的取值范围是绝对值不大于 l 的所有整数 即

$$L_z = m_l \hbar \quad m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l \quad (1.3.8)$$

可见对于给定的 l, m_l 可取 $\sum_{-l}^l m_l = 2l+1$ 个不同的值。不同的 m_l 对应于角动量在空间的不同取向, 反映了角动量的空间量子化。我们将在 1.5 节中进一步讨论角动量空间量子化的概念及其实验验证。

径向方程 (1.3.6) 实际上是在有效势

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \quad (1.3.9)$$

中求解一维运动问题, 上式中的第二项是离心势。对于给定的角动量 l 体系束缚态的能量只能取一系列的分立值, 这些态可用一个叫做主量子数的正整数 n 来标记 对于最低的能级, n 取 $l+1$ 然后依次增加 1。径向方程与量子数 m_l 无关, 故体系的能量只与主量子数 n 和角动量量子数 l 有关 记为 E_{nl} 。综上所述, 我们可以用三个量子数来确定电子的空间运动状态, 这些量子数由下面的条件给出:

$$\left. \begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, \dots, n-1 \\ m_l &= -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l \end{aligned} \right\} \quad (1.3.10)$$

体系的能量与 m_l 无关是中心场的性质所决定的。对于中心场, 空间的所有方向都是等价的, 换句话说, 无论角动量 $\mathbf{L}$ 在空间取什么方向, 体系的能量都相同, 它不因 m_l 的不同而改变, 我们把这种情况称为能量对于量子数 m_l 是简并的, 简并度 $g = \sum_{-l}^l m_l = 2l+1$ 所以中心场中运动的粒子, 能级 E_{nl} 总是 $2l+1$ 度简并的。只有在外界的作用 (如外加磁场) 下, 空间有了特殊方向 n 和 l 相同但 m_l 不同的态才具有不同的能量, 这时我们说外场消除了简并。正是由于这一原因, 通常把 m_l 叫做磁量子数。

在光谱学中, 不同的角动量态用相应的符号来标记, 见表 1.3.1。例如 我们称 $n=1, l=0$ 的态为 $1s$ 态 $n=2, l=1$ 的态为 $2p$ 态等等。量子数 n 和 l 规定了电子的组态。

表 1.3.1 角量子数的光谱符号

l	0	1	2	3	4	5	6	...
符号	s	p	d	f	g	h	i	...

1.3.2 氢原子结构

对于氢原子或类氢离子, 电子在原子核的库仑场中运动, 即 $V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ (对于氢原子, $Z=1$), 氢原子径向运动的有效势如图 1.3.2 所示。库仑势是特殊的中心势, 库仑场中的径向方程 (1.3.6) 有解析解, 且能量只能取如下分立值:

$$E_n = -\frac{mZ^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} \quad (1.3.11)$$

这一结果和式 (1.2.5) 相同, 这表明由量子力学得到了和玻尔模型相同的能量。利用里德伯常数 R 的理论公式 (1.2.10) 可将式 (1.3.11) 改写为简明的形式:

$$E_n = -\frac{RhcZ^2}{n^2} \quad (1.3.12)$$

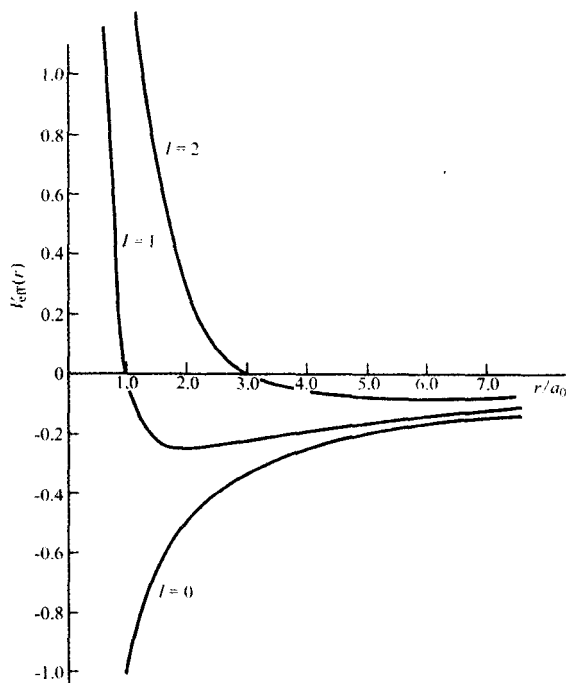


图 1.3.2 氢原子的有效势

由式 (1.3.11) 我们再次看到总能量与磁量子数无关, 这是意料中的。而氢原子的能量与角动量量子数 l 也无关, 却是意料之外的, 故称之为偶然简并, 这是库仑场特有的性质。由此, 氢原子有比一般中心场更高的能级简并度:

$$g = \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m_l=-l}^l m_l = \sum_{l=0}^{n-1} 2l+1 = n^2$$

下面我们再讨论波函数的性质, 从中得到更多有关氢原子的结构信息。电子的空间状态需要 3 个量子数来描述 (见式 (1.3.10)) 这是和电子的 3 个空间自由度相联系的。当氢原子处于状态 E_n 时, 其概率密率为

$$\psi_{nlm_l}^* \psi_{nlm_l} = \frac{P_{nl}^*}{r} \Theta_{lm_l}^* \Phi_{m_l}^* \frac{P_{nl}}{r} \Theta_{lm_l} \Phi_{m_l} \quad (1.3.13)$$

这是三个变量的函数, 为能直观地用二维图表示出来, 我们讨论径向概率分布。电子出现在半径为 r 厚度为 dr 的球壳中的概率可通过将式 (1.3.13) 对角度积分后得到, 即

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |\psi_{nlm_l}|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = |P_{nl}(r)|^2 dr \quad (1.3.14)$$

图 1.3.3 给出氢原子 $n \leq 4$ 的态的电子径向波函数的概率分布。由图可见, 随着主量子数 n 的增大, 电子概率分布越来越集中于远离原子核的区域, 当 $n \rightarrow \infty$ 时, 这一分布趋于无穷

远，对应于原子电离。

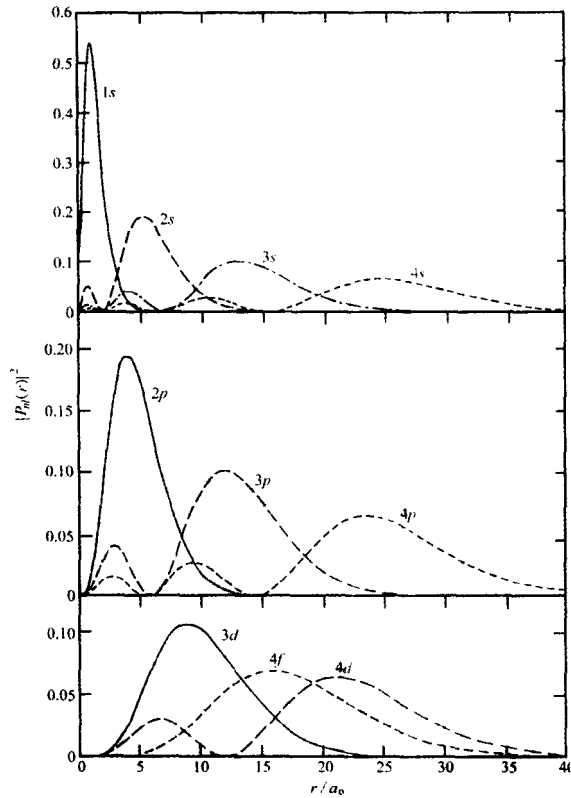


图 1.3.3 氢原子最低的几个量子态的径向概率分布 $|P_{nl}(r)|^2$

从图上我们还可以看到，电子在靠近核处的概率随 l 的增大而减小（试比较 $3s, 3p, 3d$ 态的径向函数）。实际上，由氢原子的径向波函数可知

$$\left| \frac{P_{nl}}{r} \right|^2 \propto r^{2l} \quad r \rightarrow 0 \quad (1.3.15)$$

只有 $l=0$ 的电子在核处有概率分布，而 $l>0$ 的电子在 $r=0$ 处的概率为零。这可以定性地用图 1.3.2 中的有效势来解释。对于 $l>0$ 的电子，离心势在靠近核处形成一势垒，电子在核附近出现的概率大大减小。

现在我们来讨论波函数的概率密度随角度的关系。显然，由于 $\Phi_{m_l}^*(\varphi)\Phi_{m_l}(\varphi) = e^{-im_l\varphi}e^{im_l\varphi} = 1$ ，概率密度与角度 φ 无关，波函数的概率密度完全由径向概率密度和角向概率密度 $\Theta_{lm_l}^*(\theta)\Theta_{lm_l}(\theta)$ 的乘积确定。角向概率密度可以很方便地用二维极坐标 (θ 为极角， $\Theta_{lm_l}^*(\theta)\Theta_{lm_l}(\theta)$ 是从原点到曲线的径向

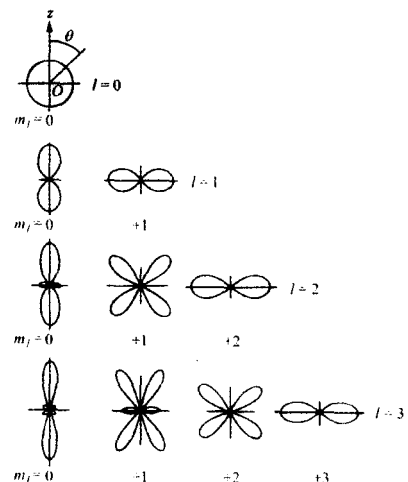


图 1.3.4 氢原子的 s, p, d, f 电子的角向概率分布 $|\Theta_{lm_l}(\theta)|^2$

长度表示。图 1.3.4 是最低几个角动量态的角向概率分布。每个图对 z 轴是旋转对称的，且只画出了 $m_l \geq 0$ 的情形。电子波函数的概率密度可看成是在径向概率密度（图 1.3.3）的基础上，在角向加以如图 1.3.4 所示的调制。氢原子中，电子分布的立体图象如图 1.3.5 所示，图中颜色深的地方表示电子在该处的出现的概率密度大，直线代表 z 轴。对于给定的 n 和 l ，把各种不同 m_l 的概率密度合并在一起，我们就得到球对称的概率密度分布。

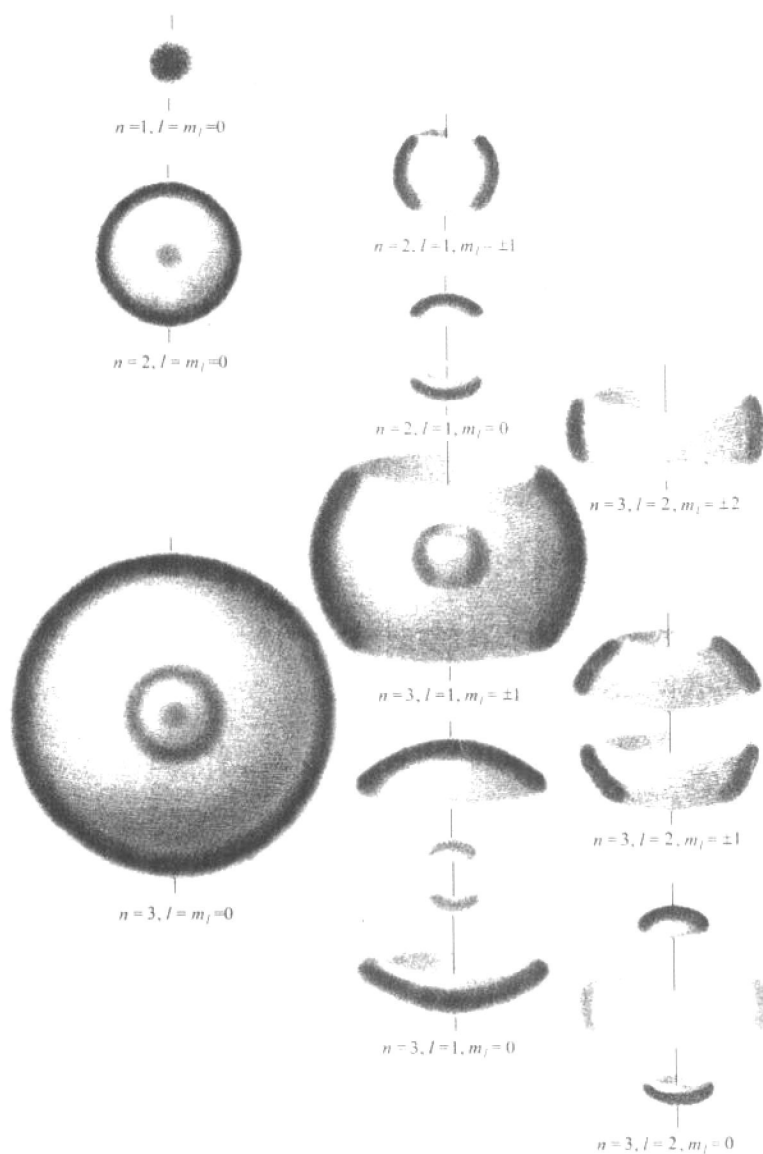


图 1.3.5 氢原子中电子分布的三维图象^①

例 1.3.1 用波函数计算一个物理可测量——电子径向坐标的平均值。

在量子力学中，电子径向坐标的平均值可由如下的径向积分定义：

$$\bar{r}_{nl} = \int_0^\infty P_{nl}^*(r) r P_{nl}(r) dr \quad (1.3.16)$$

r_{nl} 可作为原子大小的一个量度。对于氢原子，径向波函数有解析表达式，通过直接积分可以证明

$$\bar{r}_{nl} = a_0 n^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\} \quad (1.3.17)$$

近似地正比于 n^2 可见随着主量子数 n 的增加，原子半径迅速增大。

1.3.3 氢原子光谱

氢原子被激发至较高的能态上时，它会很快通过一系列的自发辐射跃迁退激到较低的能级，直至最终回到基态上。在这一过程中放出一个或多个光子，所有这些分立的辐射谱线构成了原子的线状光谱。下面我们讨论原子发光的机理以及跃迁的选择定则。

当原子处于一个确定的量子态上时，其波函数的概率分布不随时间而变化。然而，若原子处于从一个量子态向另一个量子态跃迁的过程中，它的波函数是这两个状态的波函数的混合，其概率分布随时间振荡，且振荡频率恰为两个量子态的能级之差，即 $\nu = (E_2 - E_1)/h$ 。

原子中电荷分布的最简单的振荡方式是电偶极矩的振荡，电偶极矩是由于电子电荷的中心相对于核电荷中心的偏离造成的。在经典物理中，一个不随时间变化的电荷分布不会辐射电磁波，而一个振荡的电偶极子会辐射电磁波，辐射波的频率与其振荡频率相同。原子可以有两种发光方式：受激辐射与自发辐射。受激辐射是原子在外加电磁场的作用下，有了诱导电偶极矩，电偶极矩的振荡即辐射电磁波。原子也可以在没有外场的情况下辐射电磁波，即自发辐射。对自发辐射过程的严格处理要用到量子电动力学，根据量子电动力学，电磁场能量是量子化的，就像谐振子一样。根据不确定关系，谐振子有零点能。所以即使没有外加场，电磁场也总是存在的，并会引起原子自发地辐射。可以这样说，自发辐射时原子周围的场处于基态，而受激辐射时原子周围的场处于激发态。所以受激辐射的跃迁率与场强成正比，对于较强的场，跃迁率可以非常大，这在激光的产生过程中很重要。相反，自发辐射的跃迁率与场强无关，只与原子的波函数的性质有关。

根据原子的波函数和电偶极矩，我们可以从理论上计算原子的自发辐射率。对于氢原子，严格的理论计算给出第一激发态到基态的跃迁率约为 10^8 s^{-1} 这就是说在 10^{-8} s 里原子发生辐射跃迁的概率为 1，即第一激发态的寿命是 10^{-8} s ，结果与实验测量的结果符合得相当好。这也是一般原子自发辐射的典型寿命。

实验和量子力学理论都说明并不是任意一对能级之间都能发生辐射跃迁，可能的跃迁只出现在满足条件

$$\Delta l = \pm 1 \quad (1.3.18)$$

的一对能级之间。也就是说，只有那些 l 量子数相差 1 的能级之间的跃迁才是允许的。

式(1.3.18)称为电偶极跃迁选择定则。例如：莱曼线系就是满足上述条件的 $np \rightarrow 1s$

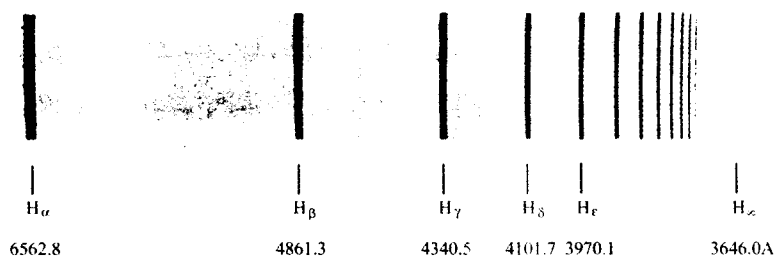


图 1.3.6 在可见光和近紫外光区的巴耳末线系谱图

($n > 1$) 的跃迁形成的。再如：巴耳末线系（见图 1.3.6 也参见图 1.2.3）的第一条谱线 H_α 来自 $n=3$ 与 $n=2$ 能级间的跃迁，根据选择定则，对这条谱线有贡献的跃迁有 $3s \rightarrow 2p, 3p \rightarrow 2s, 3d \rightarrow 2p$ ，而 $3s \rightarrow 2s, 3p \rightarrow 2p, 3d \rightarrow 2s$ 是禁戒跃迁（氢原子能级对 l 是简并的）。

值得一提的是跃迁选择定则来源于波函数的对称性，而与波函数的具体形状无关。式 (1.3.18) 所述的电偶极跃迁选择定则是宇称守恒的要求，这一问题将在 3.7 节中详细讨论。跃迁率是单位时间内在某能级上的一个原子跃迁到其他能级的概率。测量跃迁率可以通过单位时间内测到一个相应的光子的概率来决定，而这又是和谱线的强度成正比的。薛定谔的量子理论和玻尔的旧量子理论的一个显著差别在于前者可以计算原子的跃迁概率，所有的选择定则都可以从跃迁概率的计算中得到，而后者则无能为力。

1.3.4 里德伯态与经典原子

当原子中一个价电子被激发至主量子数很大的态上时，我们称该体系处于里德伯态。我们在表 1.3.2 中列出了氢原子 $n=1$ （基态）任意的 n 和 $n=100$ （里德伯态）的一些特征量。从表中我们可以看出里德伯态具有下面的特点：① 原子平均半径很大， $n=100$ 的态达到微米量级，可以和细菌的大小相比，且几何截面是基态的一亿倍。② 原子处于里德伯态时，原子核对电子的束缚非常弱，例如，我们只需约 10^{-3} eV 的能量即可电离原子。正因为原子里德伯态是弱束缚体系，它极易受外界干扰，微弱的电磁场就足以影响体系的性质，甚至热运动都可以改变体系的状态。随着主量子数的增大，能级密度迅速增大，所以我们需要高分辨率激光来选择性地激发里德伯态。④ 里德伯态的寿命较长，对给定的角动量量子数 l 随着 n 的增加寿命呈 n^3 的方式延长。

表 1.3.2 氢原子不同能态的几个特征量的比较

物理量	$n=1$	任意 n	$n=100$
半径/m	$a_0 \approx 5.3 \times 10^{-11}$	$\approx n^2 a_0$	5.3×10^{-7}
几何截面/ m^2	$\pi a_0^2 \approx 8.8 \times 10^{-21}$	$\approx n^4 \pi a_0^2$	8.8×10^{-13}
束缚能/eV	$I_P \approx 13.6$	I_P/n^2	1.36×10^{-3}
能级间隔/eV		$\approx 2I_P/n^3$ (n 较大)	2.7×10^{-5}
速度/(m/s)	$v_0 = ca \approx 2.2 \times 10^6$	$\approx v_0/n$	2.2×10^4
周期/s	$T_0 = 1.5 \times 10^{-16}$	$\approx n^3 T_0$	1.5×10^{-15}

里德伯态近二十年来引起人们的广泛兴趣，由于高分辨率、高选择性的激光器的出现

使人们研究这样的原子态成为可能。实际研究更多地集中在氢原子以外的多电子原子上。然而，对于足够大的主量子数，任何原子体系都可看成一个离子实（或称原子实）加上一个高激发的电子。这个电子大部分时间远离离子实，特别是如果这个电子具有较大的角动量，则它基本上不会进入离子实，而在一个库仑场中运动，这样体系就如同一个氢原子。只有当高激发的电子运动到离子实附近，或是穿透离子实时，才与核及内壳层电子发生复杂的相互作用，导致一系列氢原子所没有的复杂而又有趣的现象。研究里德伯态，不但有基础研究的价值，还对天体物理、等离子体物理及激光物理很有用。

里德伯态还是量子力学通往经典力学的桥梁。前面我们运用量子力学讨论了原子的结构，我们看到微观体系与经典力学的预言有多么不同。但是量子力学也指出，当一个体系处于量子数很大的态上时，它在很多方面就如同一个经典系统。原子处于高激发态时，体系的能级密度增加很快。用短脉冲激光可同时激发许多量子态，而这些量子态的相干叠加即可形成所谓量子力学波包（一种概率分布在空间很小范围内的量子态）。近年来已经成功地利用激光激发了原子中电子的量子力学波包，并证实波包的运动如同一个经典粒子在开普勒轨道上围绕原子核运动，这与我们从经典力学出发描述一个电子在库仑场中运动相类似。寻找量子与经典的对应已经成为原子分子物理的研究热点之一。

1.4 碱金属原子

作为多电子原子体系，碱金属原子是除了氢原子以外的简单体系。在化学元素周期表中，碱金属元素是紧随惰性元素后的单价元素，在这些原子中，除了一个弱束缚的价电子外，其余电子位于闭合壳层内，且紧密地束缚于原子核，它们和原子核一起构成球对称的原子实。碱金属原子的模型如图 1.4.1 所示，此模型是一个紧束缚的原子实加上一个束缚很弱的价电子，图 1.4.2 是价电子有效势能的示意图。当这个价电子远离原子实时，由于内层电子将原子核的电荷完全屏蔽，原子实如同只带一个正电荷的点电荷，势能在无穷远处趋于 $-e^2/4\pi\epsilon_0 r$ 。只有当该电子运动到原子实附近时，它才能觉察到原子实具有

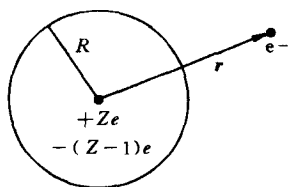


图 1.4.1 碱金属原子的简化模型

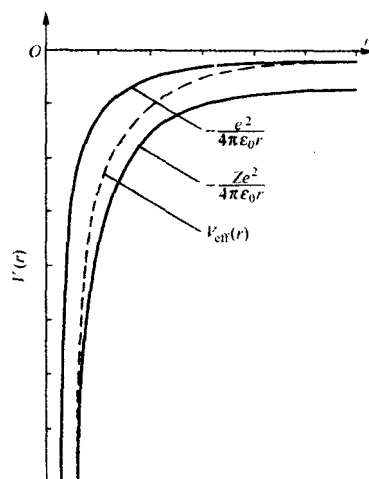


图 1.4.2 碱金属原子的有效势