# 第二节 原子结构的量子理论

一、氢原子的量子力学处理方法

二、电子的自旋

三、原子壳层结构

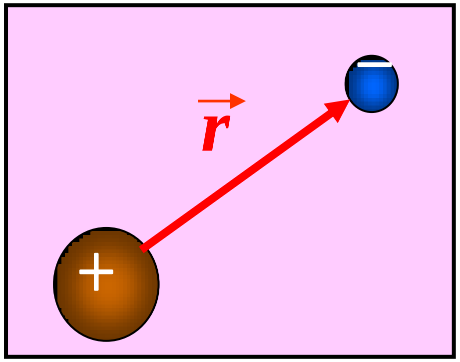
# 一、氢原子的量子力学处理方法

求解问题的思路与“一维无限深势阱”相同

## 1.氢原子中电子的定态薛定谔方程及其求解

在氢原子中，原子核质量$m_p$/核外电子质量$m_e$=1836，核与电子的距离$r$远大于核的线度，因此：原子核为静止的点电荷。

电子在核的库仑场中运动



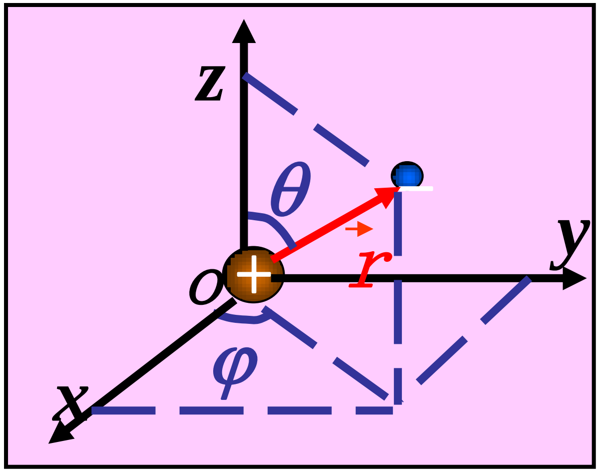
电子的势函数： $U=-\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r}$ （球对称分布）

设电子质量为m，满足方程：

$$\nabla^2\psi+\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi=0$$

$$\therefore\nabla^2\psi+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r}\right)\psi=0$$

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\varphi \\ y = r\sin\theta\sin\varphi \\ z = r\cos\theta \end{cases}$$




$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\psi = 0$$

分离变量法：设$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi)$

方程的求解过程不要求，只讨论一些重要的结果。

## 2.电子的概率分布 电子云

为了使波函数满足归一化条件和标准条件，自然引入三个量子数：$n,l,m_l$ 。波函数为：

$$\psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\varphi)=R_{n,l}(r)\cdot\underbrace{\Theta_{l,m_l}(\theta)\cdot\Phi_{m_l}(\varphi)}_{\text{角谐函数}}$$

主量子数 $n=1,2,3,\ldots$

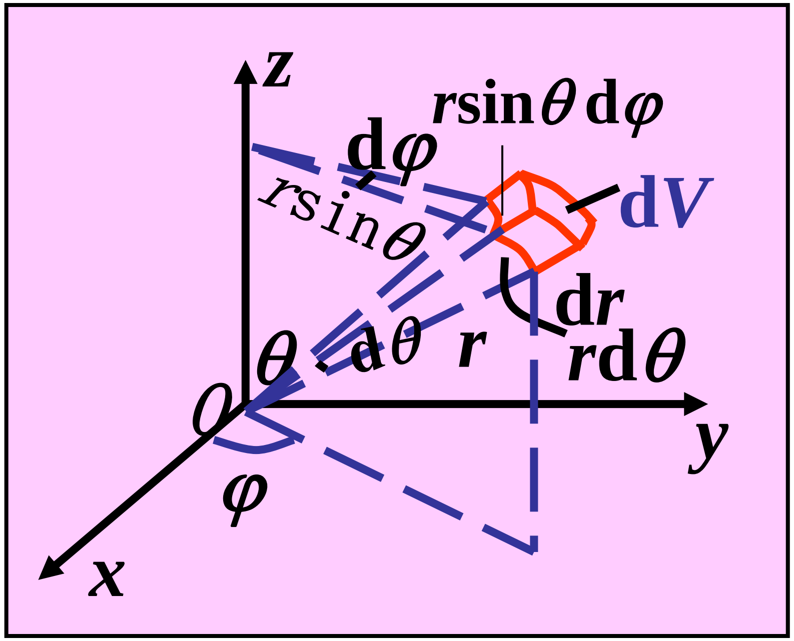
角量子数 $l=0,1,2,\ldots n-1$ 可取 $n$ 个值

磁量子数 $m_l=0,\pm1,\pm2,\ldots\pm l$ 可取 $2l+1$ 个值

概率密度：

$$|\psi|^2 = |R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi)|^2$$

$$= |R(r)|^2 |\Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi)|^2$$




体积元：

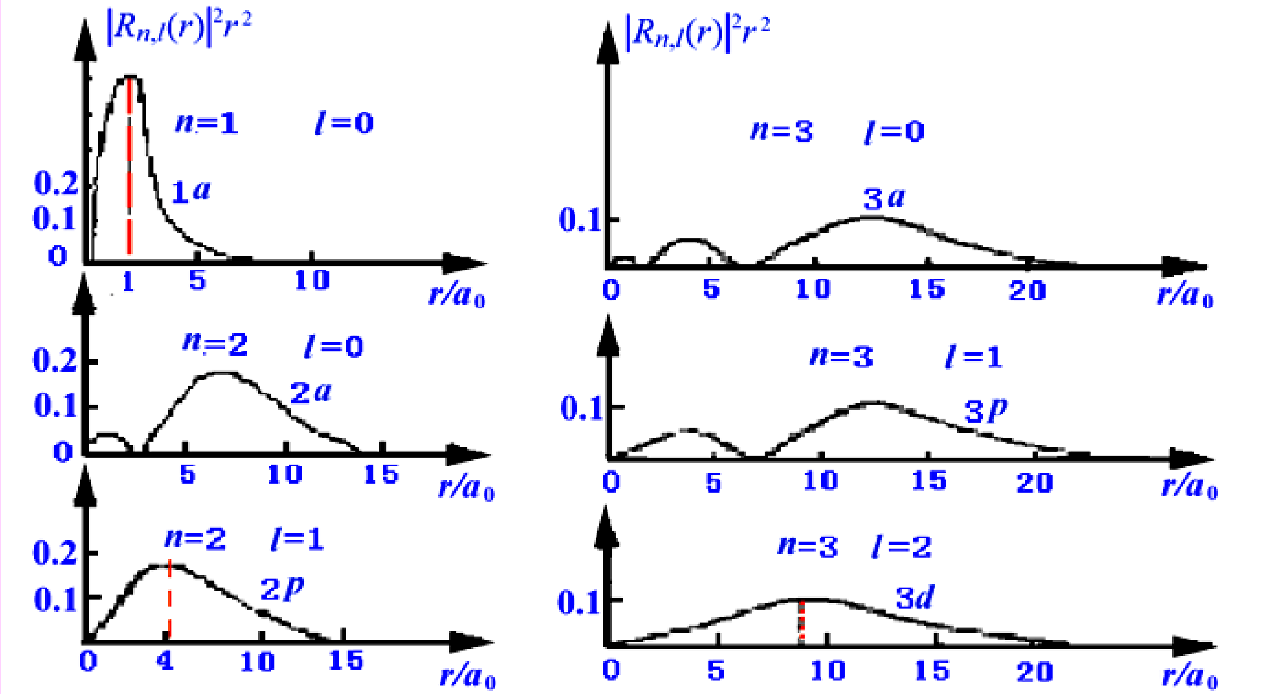
$$\mathrm{d}V = dxdydz = r^2\sin\theta\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi$$

电子在体积元dV中出现的概率

$$|\psi|^2\cdot\mathrm{d}V = \underbrace{|R|^2 r^2\,\mathrm{d}r}_{\text{径向概率}}\;\underbrace{|\Theta\cdot\Phi|^2 \underbrace{\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi}_{\text{立体角 } \mathrm{d}\Omega}}_{\text{角向概率}}$$

$|R|^2 r^2$：径向概率密度； $|\Theta\cdot\Phi|^2$ ：角向概率密度

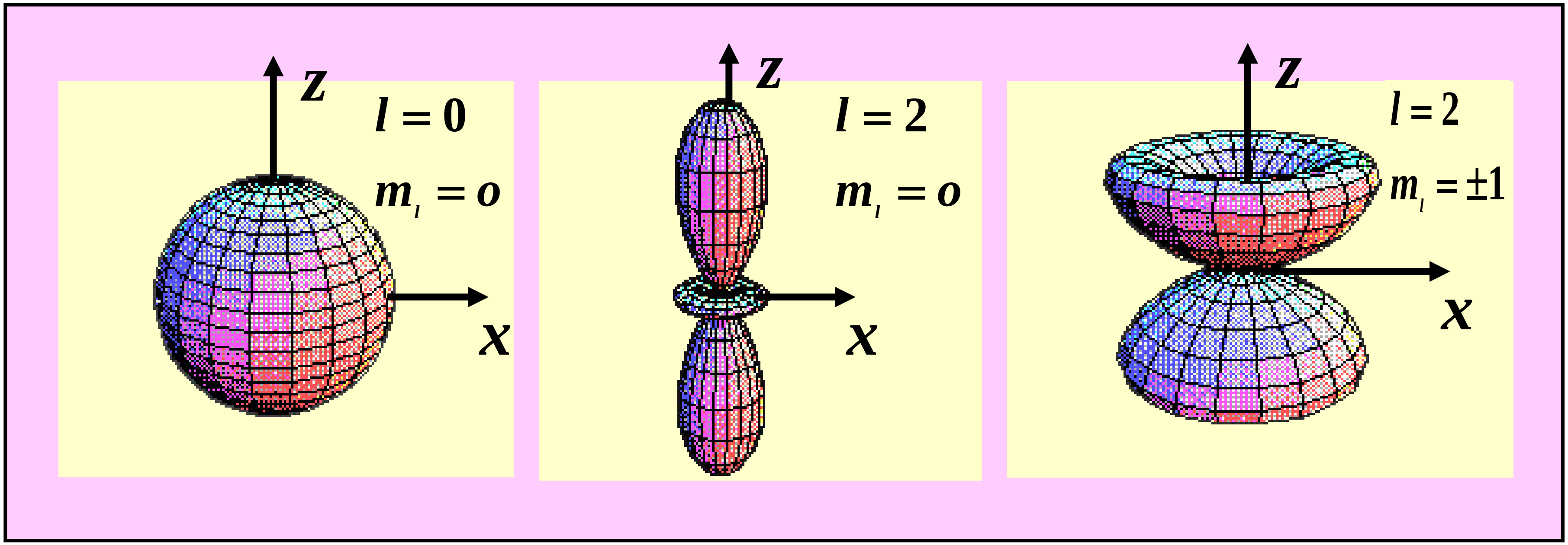
## (1)径向概率分布



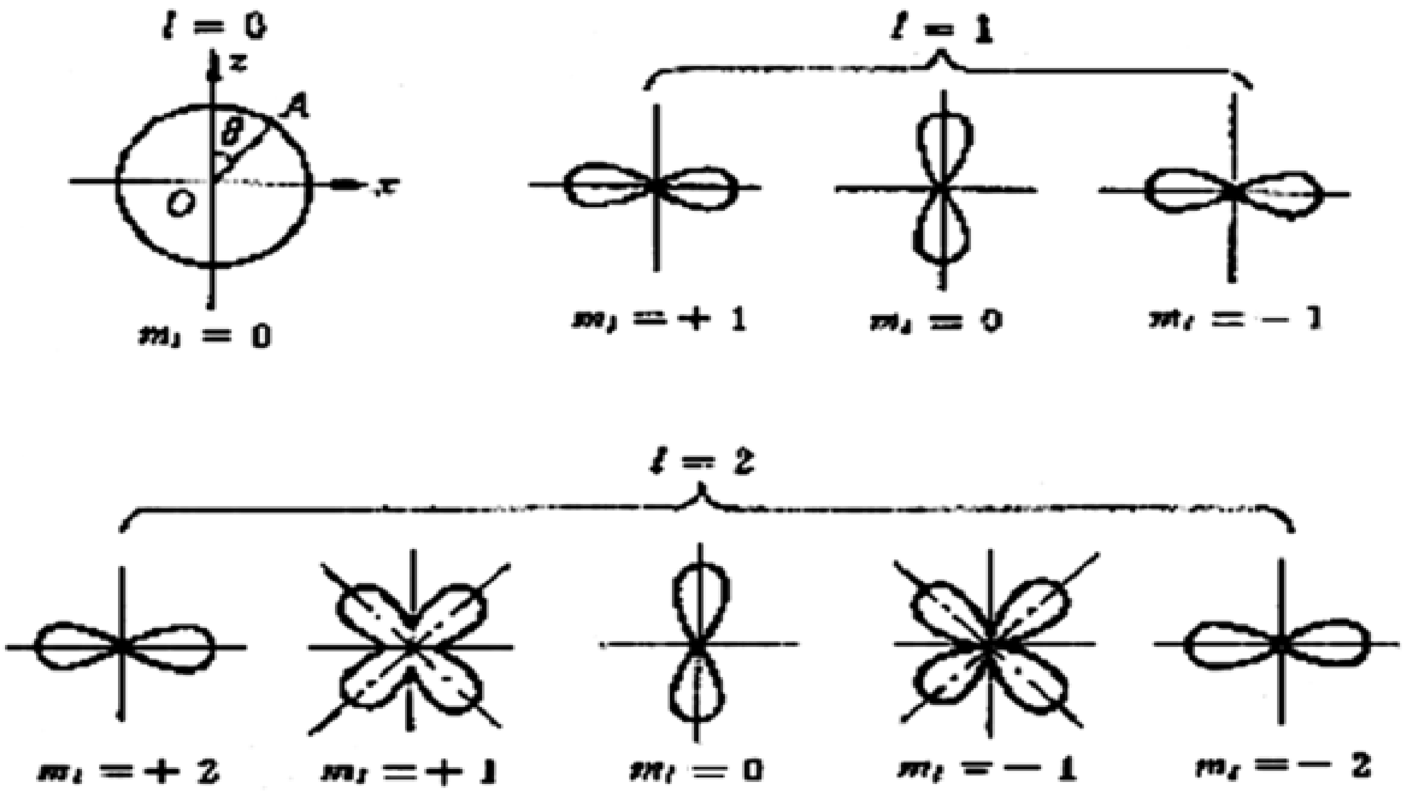

核外电子径向概率分布图

电子在离核r不同处，出现的概率不等，某些极大值与玻尔轨道半径 $r=n^2a_0$ 处对应，说明玻尔理论只是量子结果不完全的近似。

(2)角向概率分布:

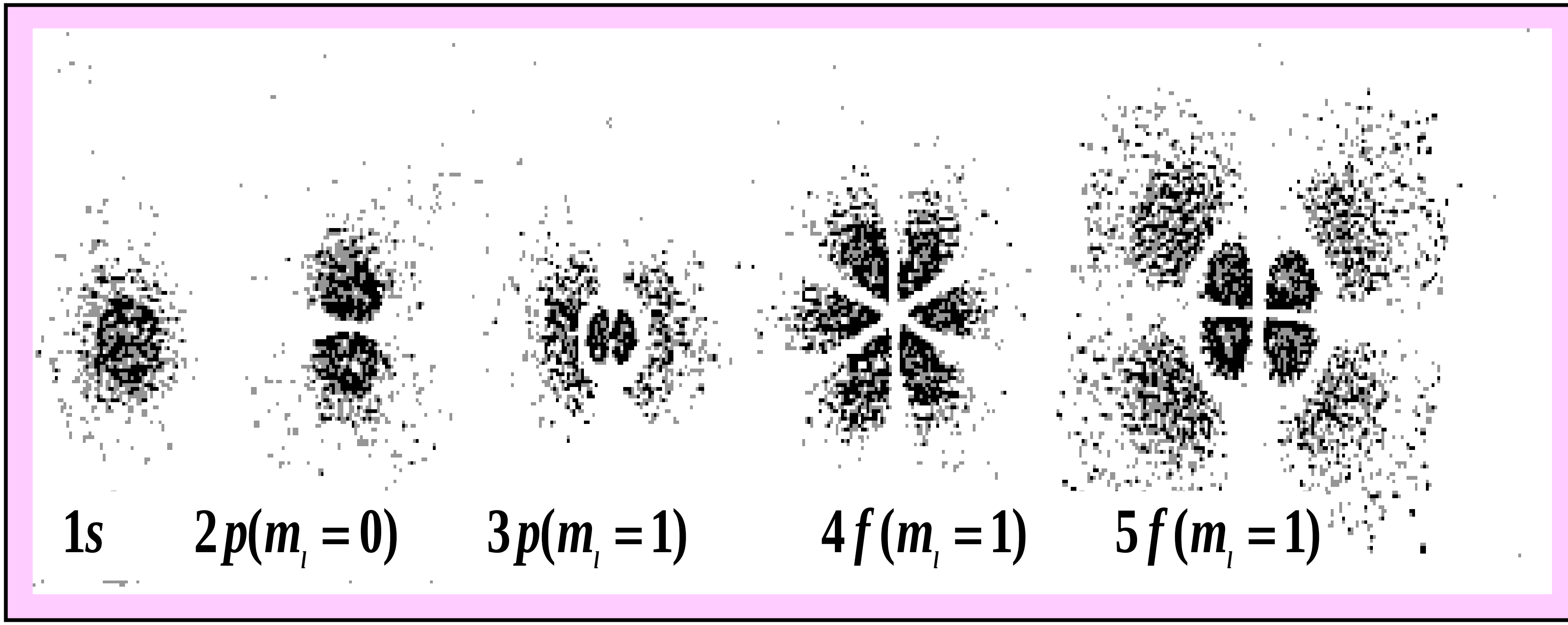



电子在某方向上单位立体角内出现的概率对z轴旋转对称分布。



核外电子的角向概率分布

**结论：** 电子在核外不是按一定的轨道运动的，量子力学不能断言电子一定出现在核外某确切位置，而只给出电子在核外各处出现的概率，其形象描述——“电子云”




——每瞬间氢原子核外电子照片的叠加

电子云中：

雾点密度大的区域，电子出现概率大。

雾点密度小的区域，电子出现概率小。

雾点密度为零的区域，电子出现概率为零。

## 3.量子数的物理意义

### (1)主量子数*n*表征能量量子化

$E>0$:能量可连续取值 ——氢原子电离,电子为自由电子

$$E<0:\quad E=-\frac{1}{n^2}\left(\frac{me^4}{32\pi^2\varepsilon_o^2\hbar^2}\right)=\frac{E_1}{n^2}\quad (n=1,2,3,\ldots)$$

$$E_1=-13.6\,\mathrm{eV}$$

能量量子化

主量子数*n*决定氢原子系统的能量。

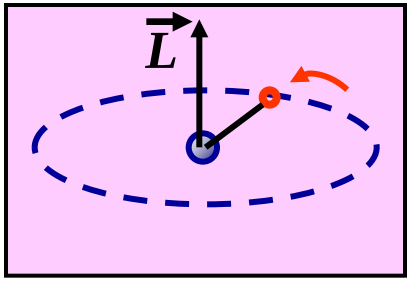
$E_n$与玻尔理论关于能级的公式相同，说明玻尔理论关于能级的结论是正确的。

如果考虑相对论效应：

$E=E(n,\ell)$，能量按 $n'=n+0.7\ell$ 大小排列。

## (2) 角量子数$l$表征角动量量子化

电子云绕核分布，角向概率密度旋转对称，类比为玻尔理论中电子“轨道”运动，其“轨道”角动量：




$$L=\sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (l=0,1,2,\ldots n-1)$$

即 $L=0,\sqrt{2}\hbar,\sqrt{6}\hbar,\ldots\sqrt{(n-1)n}\hbar$

角动量量子化

角量子数$l$决定角动量，$n$决定角动量的最大取值和角动量的取值个数（$n$个）。

玻尔理论中电子运动的轨道角动量$L=n\hbar$并不正确，只是$n,\ell$均取很大的值时两种轨道角动量才近似相等。

由于$E=E(n,l)$，角量子数$l$对氢原子系统能量有影响。

若$n$=1, $l$=0 ⟶ 1$s$态（1$s$能级)

若$n$=2, $l$=0 ⟶ 2$s$态（2$s$能级)

……

原子内电子能级的名称

| $n$ \ $l$ | 0 $s$ | 1 $p$ | 2 $d$ | 3 $f$ | 4 $g$ | 5 $h$ | 6 $i$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1(K) | 1$s$ | | | | | | |
| 2(L) | 2$s$ | 2$p$ | | | | | |
| 3(M) | 3$s$ | 3$p$ | 3$d$ | | | | |
| 4(N) | 4$s$ | 4$p$ | 4$d$ | 4$f$ | | | |
| 5(O) | 5$s$ | 5$p$ | 5$d$ | 5$f$ | 5$g$ | | |
| 6(P) | 6$s$ | 6$p$ | 6$d$ | 6$f$ | 6$g$ | 6$h$ | |
| 7(Q) | 7$s$ | 7$p$ | 7$d$ | 7$f$ | 7$g$ | 7$h$ | 7$i$ |

能量大小次序：按$n' = n + 0.7l$大小排列

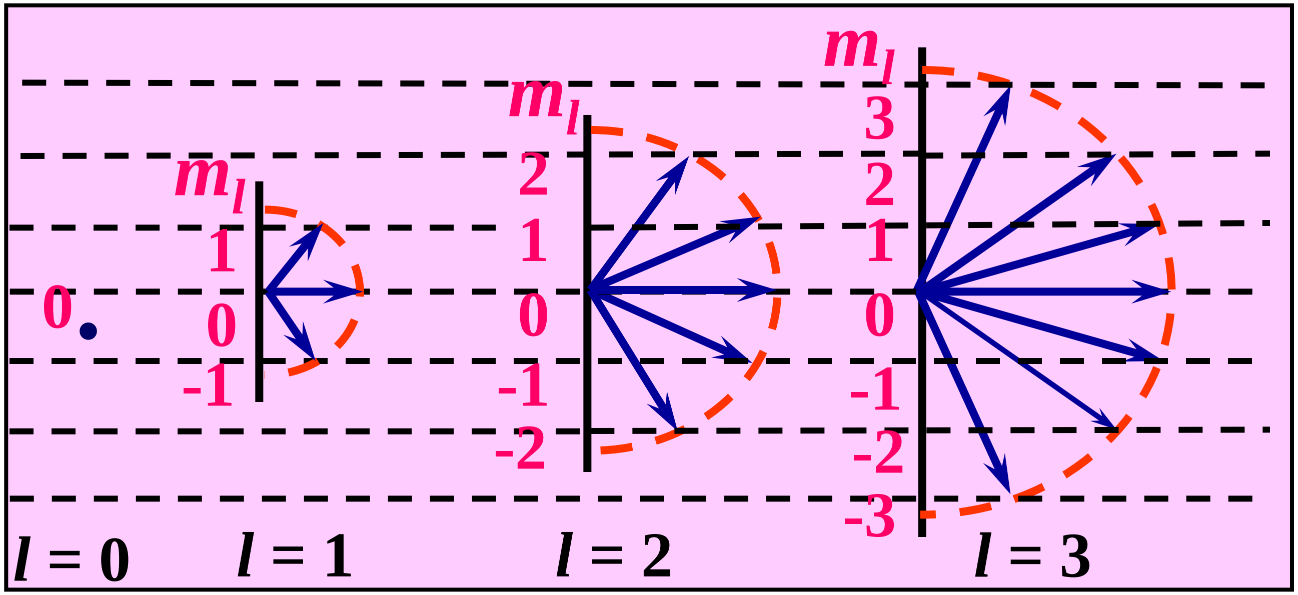
1$s$,2$s$,2$p$,3$s$,3$p$,4$s$,3$d$,4$p$,5$s$,4$d$ ……

## (3)磁量子数$m_l$表征空间量子化

空间量子化：电子轨道角动量$\vec{L}$在空间取向只能沿一些不连续的特殊方向。

$\vec{L}$在z方向分量：$L_z = m_l \hbar \quad (m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \pm l)$ → 空间量子化

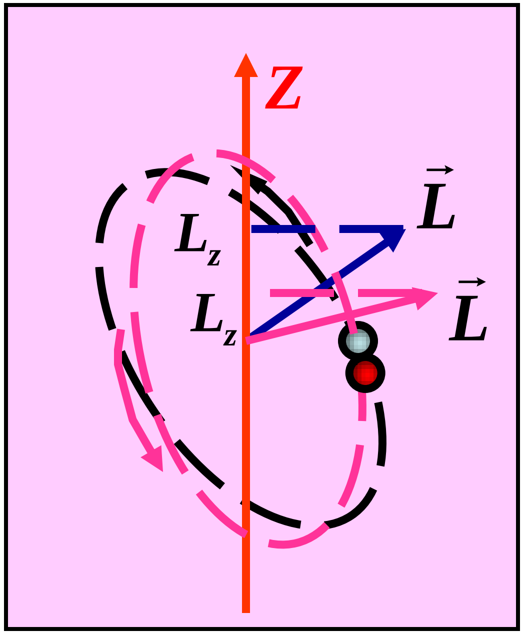
磁量子数$m_l$决定$L_z$, $l$决定$L_z$的最大取值和$\vec{L}$在空间的可能取向数（2$l$+1)。

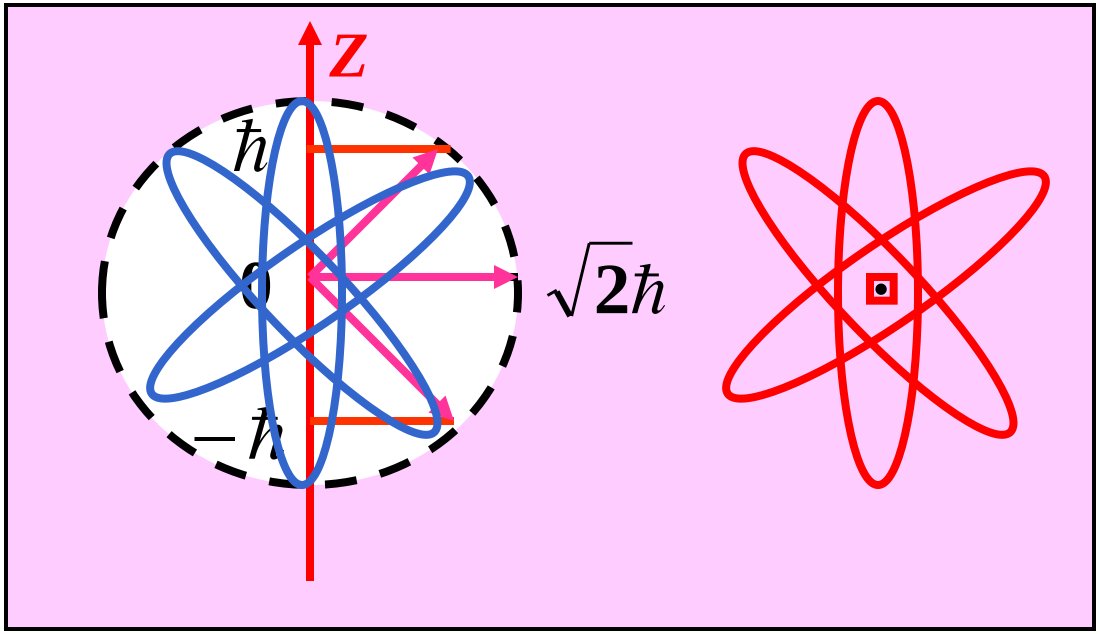


例：电子处于$np$态，求$L$，$L_z$，并画出$\vec{L}$

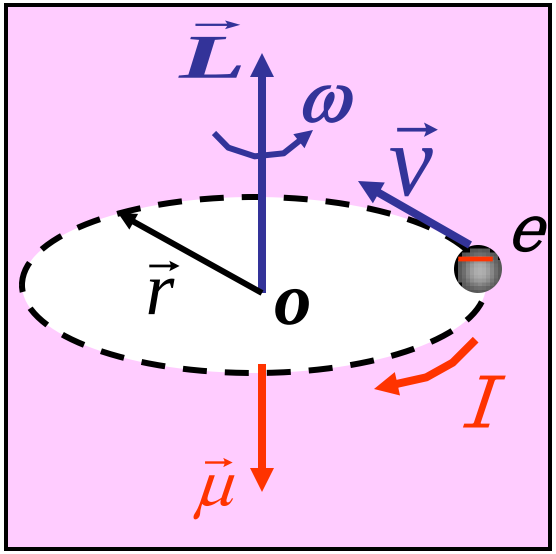
解：$n \geq 2 \quad l = 1 \quad m_l = 0, \ \pm 1$

$$L = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar = \sqrt{2}\,\hbar \qquad L_z = m_l \hbar = 0, \pm\hbar$$



在量子力学中，电子云磁矩大小：




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

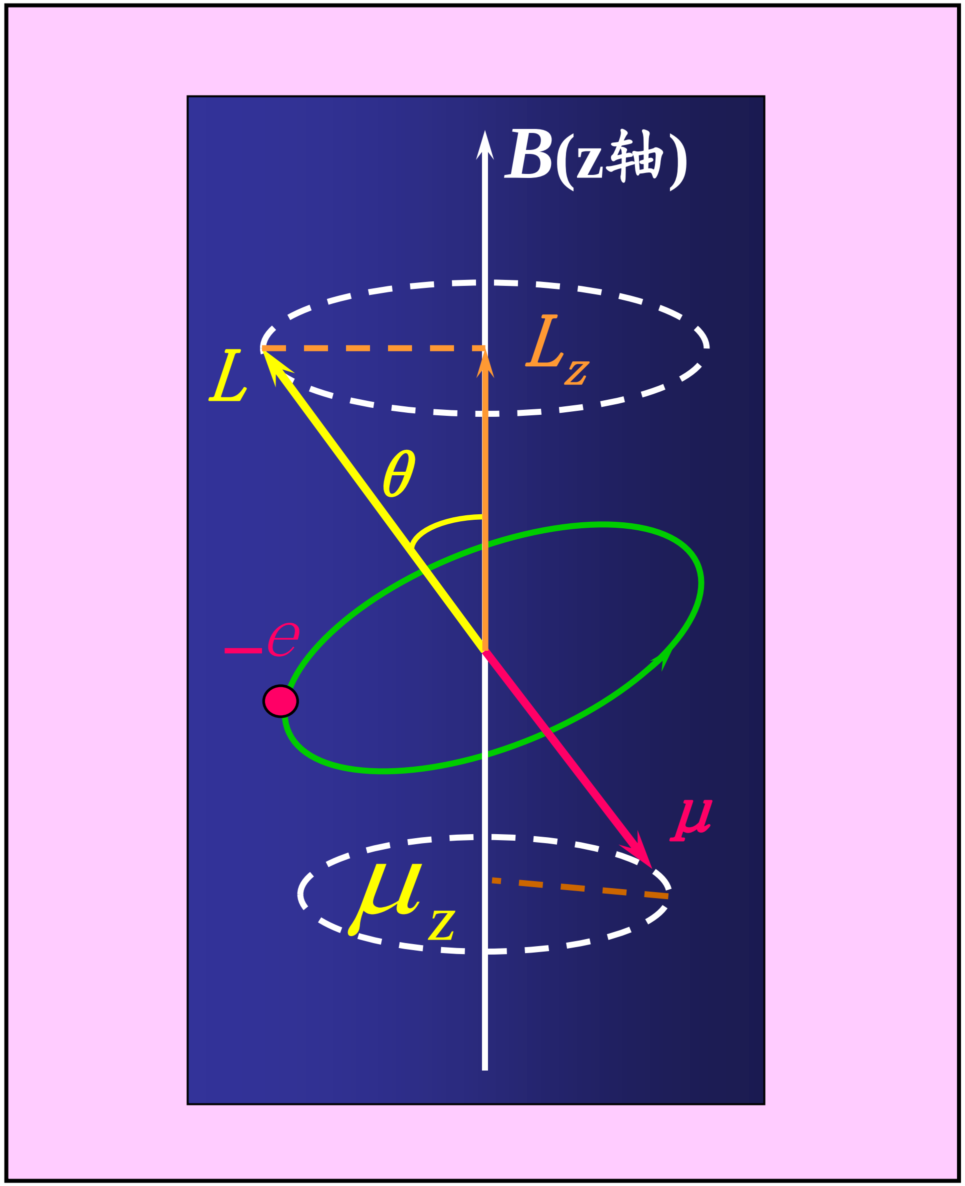
令 $\mu_B = \dfrac{e}{2m}\hbar$ —— 玻尔磁子

则：$\boxed{\mu = \sqrt{l(l+1)}\ \mu_B}$ $(l = 0,1,2,..n-1)$

……磁矩大小量子化

$\mu$ 在z轴的投影：$\mu_z = \dfrac{e}{2m}L_z = \dfrac{e}{2m}\underbrace{m_l}_{\text{“轨道”磁量子数}}\hbar \quad (m_l = 0,\pm1\cdots\pm l)$

$\boxed{\mu_z = m_l\mu_B}$ $(m_l = 0,\pm1\cdots\pm l)$ ……空间量子化


B(z轴)
L
Lz
θ
−e
μ
μz

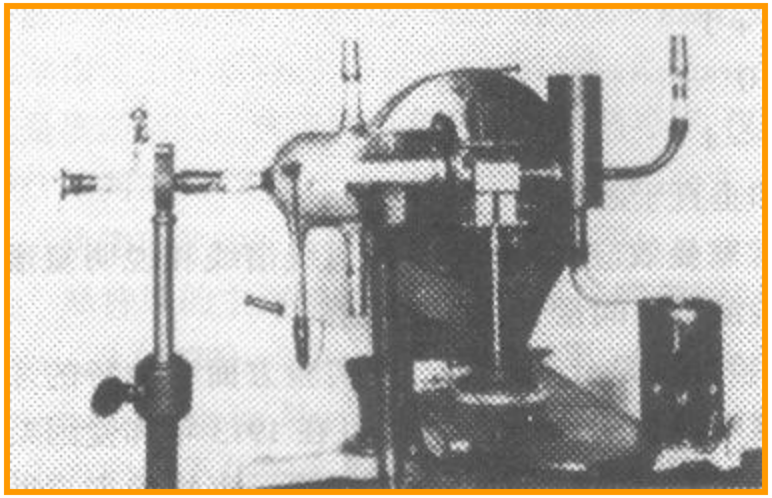
## 二、电子的自旋

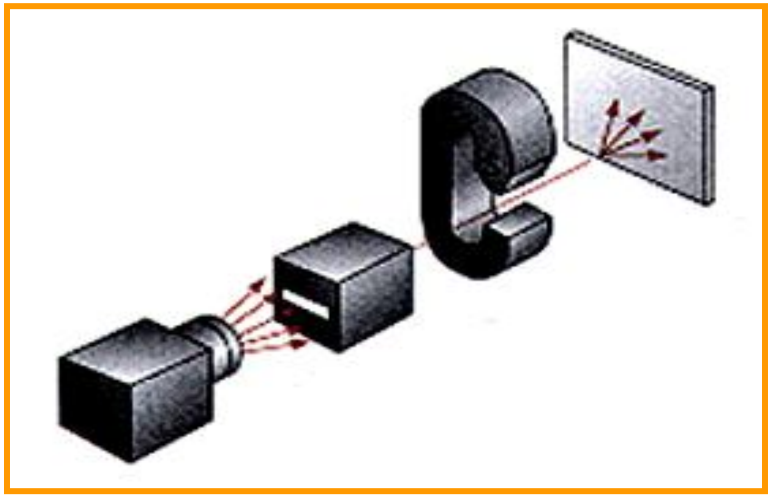
### 1.史特恩-盖拉赫（德国.1888—1969）实验（1921年）


**目的：**研究角动量空间量子化

**实验装置：**

原子射线在非均匀磁场中偏转

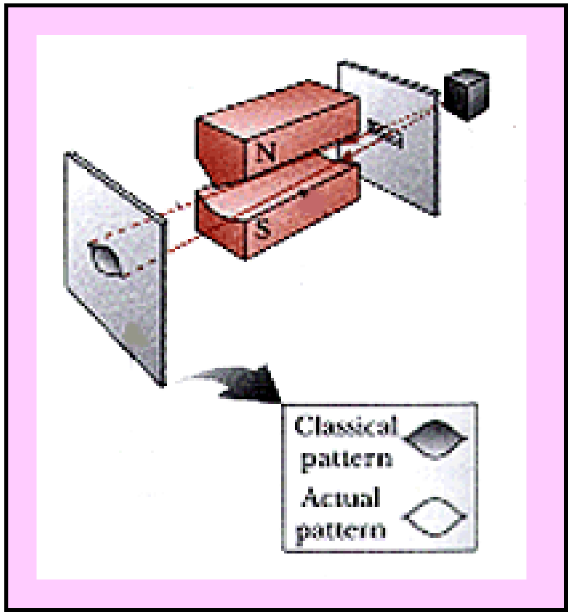


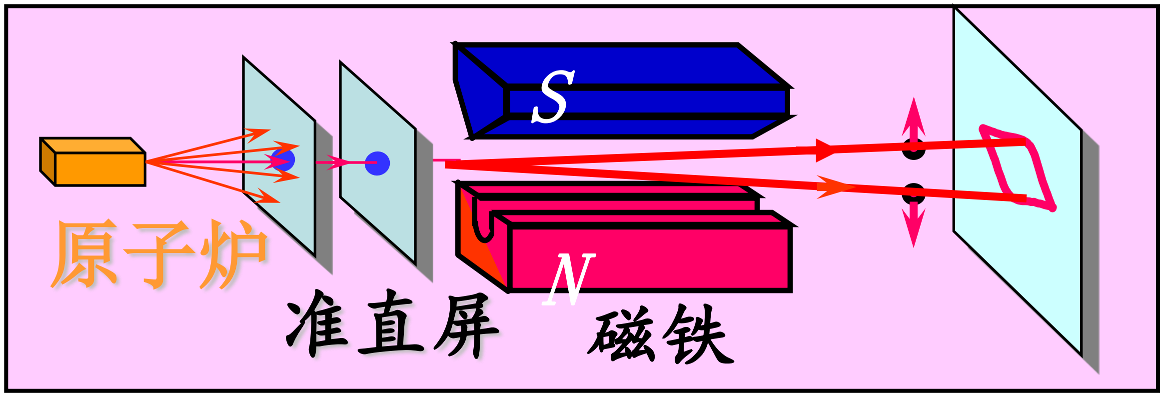


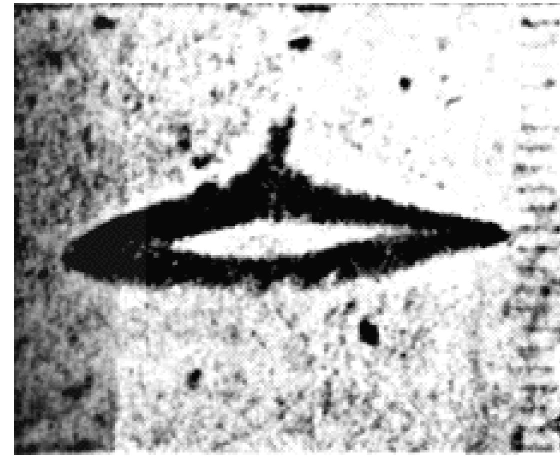
实验结果预测一：无空间量子化，屏上得连成一片原子沉积。

实验结果预测二：存在空间量子化：屏上得$2l+1$条（奇数条）分离原子沉积。

实验结果：





**实验结果：**屏上有分离的条状原子沉积，因此存在空间量子化。但它与预测二部分吻合。

**无法解释的问题：**

(1)用解薛定谔方程所得的结果无法解释原子束在磁场中的分裂。

(2)用解薛定谔方程所得的结果无法解释光谱线具有精细结构。

## 2.电子自旋

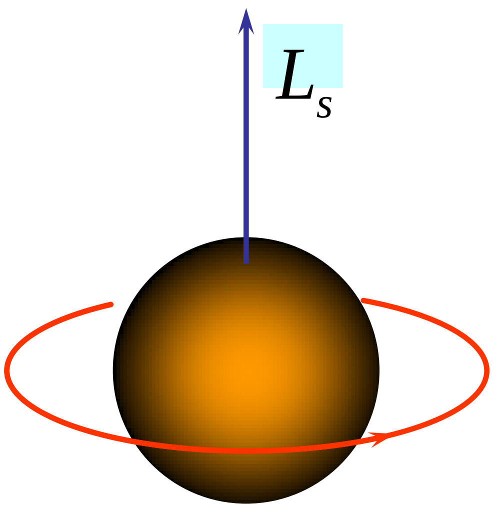
假设:电子除了轨道运动以外，还具有自旋运动，且:

$L_s=\sqrt{s(s+1)}\hbar$　其中:$s$为自旋量子数

$L_s$在z方向的分量：$L_{sz}=m_s\hbar$

其中：$m_s$为自旋磁量子数，且

$|m_s|\leq s$，相差1,可取$2s+1$个值




……空间量子化

由史特恩-盖拉赫实验

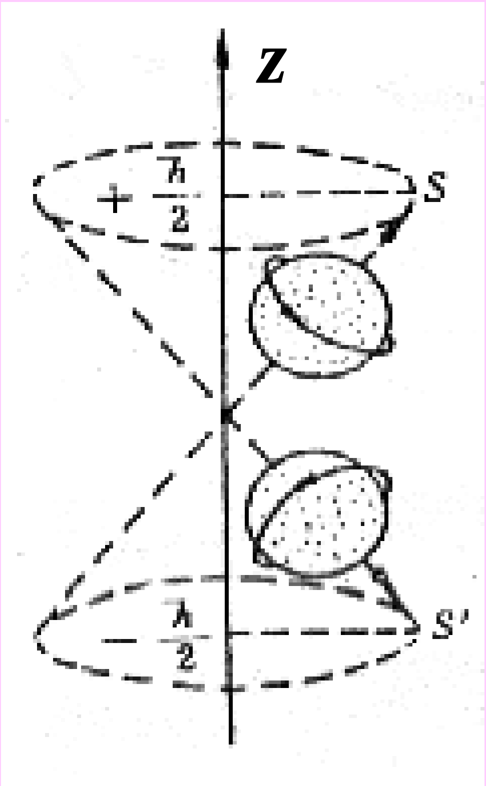
$2s+1=2$　　$s=\frac{1}{2}$　　$m_s=\pm\frac{1}{2}$

自旋角动量:

$$L_s=\sqrt{s(s+1)}\hbar=\frac{\sqrt{3}}{2}\hbar\longrightarrow$$ 只有一个值

$$\because m_s=\pm\frac{1}{2}\quad\therefore L_{sz}=m_s\hbar=\pm\frac{1}{2}\hbar$$

……有两个值，即有两个取向



## 三、原子壳层结构

### 1. 决定原子中电子状态的四个量子数

| 名称 | 符号 | 取　值 | 物 理 意 义 | 对应的经典模型 |
|---|---|---|---|---|
| 主量子数 | $n$ | $1,2\cdots$ | 决定电子能量的主要部分 | |
| 角量子数 | $l$ | $0,1,\ldots.n\text{-}1$<br>可取$n$个值 | 决定电子“轨道”角动量<br>$\lvert\vec{L}\rvert=\sqrt{l(l+1)}\hbar$<br>对电子能量有影响 | “轨道”运动 |
| 磁量子数 | $m_l$ | $0,\pm1,\cdots\pm l$<br>可取$2l+1$个值 | 决定“轨道”角动量在外场中的取向 $L_z=m_l\hbar$ | |
| 自旋磁量子数 | $m_s$ | $\pm\frac{1}{2}$ | 决定电子“自旋”角动量在外场中的取向 $L_{sz}=m_s\hbar$ | “自旋”运动 |

## 2. 电子分布遵循的两个基本原理

### (1) 泡利不相容原理

**原理内容：** 一个原子中不可能有两个或两个以上的电子具有完全相同的四个量子数。

同一壳层(能级) 中 $n$ 相同，最多 $\sum_{0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$ 个电子

同一支壳层(子能级) 中 $l$ 相同,最多 $2(2l+1)$ 个电子

### (2) 能量最小原理

**原理内容：** 正常情况下，原子中电子趋向于占有最低能级，原子系统能量最小时最稳定。

**能级由底到高**( 能量按 $n' = n + 0.7l$ 由小到大排列 )**的顺序：**

$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d\ldots\ldots$

练习：

1.下列重要实验由什么理论解释或证明了什么？

| | |
|---|---|
| 黑体辐射实验： | 普朗克能量子假说 |
| 光电效应实验： | 爱因斯坦光子论 |
| 康普顿效应： | 光子论检验 |
| 夫兰克—赫兹实验： | 证明能级存在 |
| 戴维孙—革末实验： | 证明电子的波动性 |
| 斯特恩—盖拉赫实验： | 证明电子自旋 |

2.$n = 3$时可能出现的轨道角动量为 $\underline{0, \sqrt{2}\hbar, \sqrt{6}\hbar}$，该壳层最多容纳 $\underline{18}$ 个电子。

3.$d$分壳层电子轨道角动量的可能值为 $\underline{\sqrt{6}\hbar,}$ 角动量在外场方向投影的可能值为 $\underline{0, \pm\hbar, \pm 2\hbar,}$ 该分壳层最多容纳 $\underline{10}$ 个电子。

4. 下列各组量子数中，哪一组可以描述原子中电子的状态？

(A) $n=2, l=2, m_l=0, m_s=1/2;$

(B) $n=3, l=1, m_l=-1, m_s=-1/2;$ 

(C) $n=1, l=2, m_l=1, m_s=1/2;$

(D) $n=1, l=0, m_l=1, m_s=-1/2;$