

第二十二章

氢原子及

原子结构初步

§ 22.1 玻尔氢原子理论

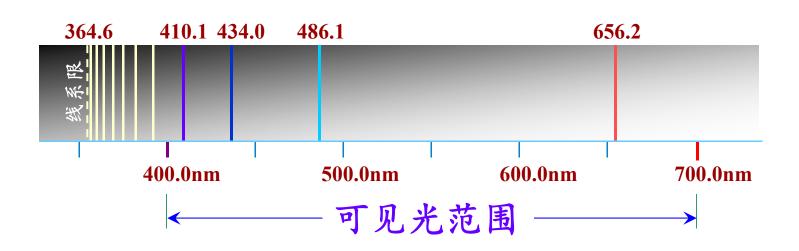
原子模型

- 1、汤姆孙模型 → "面包葡萄干"模型 (正负电荷混合)
- 2、卢瑟福的原子核模型→(带正电的原子核与核外电子绕原子核转动)

一、氢原子光谱的实验视律

光谱学是研究物质结构和组成成分的技术学科之一.处于聚集状态的物质,如灯泡中的灯丝或者高压下的气体加热到白炽后,其辐射为连续谱.与此相反,低压蒸气或气体中的原子或分子相隔甚远,相互作用很弱,它们的发射谱是线状谱.

光谱线实际上是光谱仪入射孔的像,只是由于波长不同,经过棱镜或光栅后折射到了屏上不同的位置.下图是一个典型的氢原子谱.在短波端,谱线挤在一起形成了线系极限.



谱线有没有规律?

1. 巴耳末公式

1885年,瑞士中学教师巴耳末发现了适合 氢原子光谱一个线系的经验公式:

波数
$$\widetilde{v} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$
 $n = 3,4,5,\cdots$

 $R_{\rm H}$ =1.0973931571×10 7 m $^{-1}$ 称为里德伯常量,以瑞典数学家和物理学家里德伯的名字命名.

巴耳末系在可见光和近紫外波段,在巴耳末线系极限处即 $n\to\infty$,即巴耳末系的极限(最短)波长

$$\lambda_{2\min} = 364.5 \text{ nm}$$

巴耳末系的最长波长, n=2+1=3,

$$\lambda_{2\text{max}} = 656.2 \text{ nm}$$



后来陆续发现了其它氢原子光谱线,里德伯总结了一个简单的关系,称推广的巴耳末公式:

$$\widetilde{v} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$\begin{cases} k=1, 2, 3, ... \\ n=k+1, k+2, ... \end{cases}$$

- (1) 巴耳末系是其中的特例 (k=2).
- (2) 第一线 (α 线) 对应于n=k+1, 第二线 (即 β 线) 对应于n=k+2,

• • • • •

继里德伯发现之后, 莱曼在紫外波段发现了一个线系 (k=1), 帕邢 (k=3)在红外波段发现了另外一个线系. 表22-1列出了氢原子光谱的一系列线系. 特别强的线是莱曼系的 α 线, λ =121.6nm,它是迄今所知太阳所发射的最强的线,在空气中会被完全吸收.

表22-1 氢原子线系

线系	发现年份	k	n	谱线波段
莱曼Lylnan	1904	1	2,3,4,	紫外(吸收)
巴耳末Balmer	1885	2	3,4,5	可见光
帕邢Pashen	1908	3	4,5,6	红外
布拉开Brackett	1922	4	5,6,7	红外
普丰德Pthed	1924	5	6,7,8	红外
汉弗莱HUmPhreyS	1953	6	7,8,9	红外
汉森 Hansen	1973	7	8,9,10	红外

 $n\to\infty$ 对应各线系的极限 (最短) 波长 n=k+1对应各线系的最长波长

3. 其它原子的光谱线

可将推广的巴耳末公式到其它原子表示为:

$$\widetilde{v} = \frac{1}{\lambda} = T(k) - T(n)$$

T(k)和T(n)称为光谱项

原子光谱中的任何一条谱线都可用<mark>两光谱项</mark> 的差来表示

氢原子光谱项为:

$$T(k) = \frac{R_H}{k^2} \qquad T(n) = \frac{R_H}{n^2}$$

4、经典物理的困难

1911年,卢瑟福建立了原子的行星模型,但此模型在解释氢光谱规律时遇到了不可调和的矛盾.

经典理论:一个加速运动的电子会以下列功率:

$$-\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{2e^2}{3c^3} \left| \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} \right|^2$$

- (1) 发射连续谱
- (2) 辐射能量的同时电子会依螺旋轨道落向原子核,最后导致原子崩溃. 其寿命不到10-8s,即原子不可能是一个稳定系统.

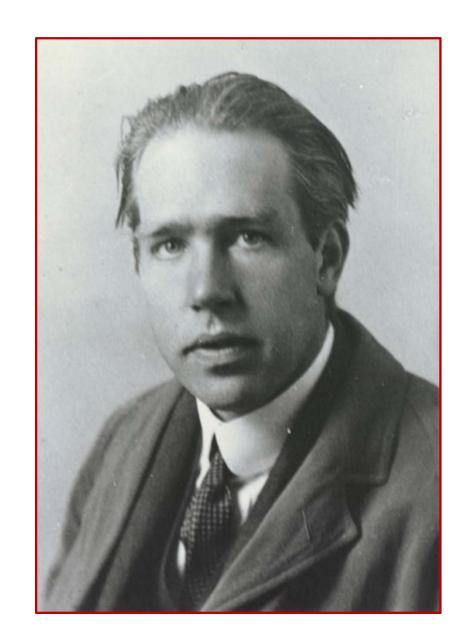
实际: 但原子是稳定的, 证明经典物理不能解释 氢光谱规律

二. 玻尔的氢原子理论

玻尔(Bohr,Niels) 1885~1962

化学和物理学家

出生丹麦的哥本哈根,是量子力学的奠基人之一, 因提出原子结构理论而获得1922年度诺贝尔奖.



1. 玻尔理论的基本假设

1913年,丹麦物理学家玻尔 (Niels Bohr, 1885~1962) 在卢瑟福模型的基础上,引入普朗克和爱因斯坦的量子概念,提出一个氢原子模型. 其主要思想如下:

(1) 定态假设: 电子围绕原子核作圆周运动时,只能处于一些分立的稳定状态,即某些分立的轨道→定态. 在这些定态,电子有着固定的能量而不辐射.

电子的能量是不连续的 → 能级

$$E = E(n)$$
; $n = 1,2,3,...$

(2) 频率假设: 只有在电子从一个高能量 (定态) 状态 "跳"到一个低能量状态时, 才可发生辐射. 辐射频率满足:

$$h v_{nk} = E_n - E_k$$

(3) 角动量量子化假设: 电子轨道运动是稳定的,并且 不辐射能量 →稳态,这种稳态要求电子 的角动量满足玻尔—索未菲量子化条件

$$L = mvr = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar; \quad n=1,2,3,...$$

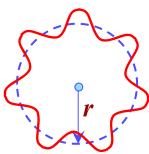
11年后,德布罗意对玻尔的轨道定态理论作出了更为满意的物理解释:

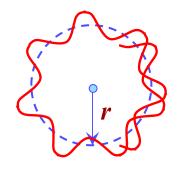
电子绕核运动时,只有在德布罗意波伴随电子 在轨道上形成驻波的情况下,才具有稳定的状态. 此时, 圆周长度是驻波波长的整数倍:

$$2\pi r = n\lambda$$
; $n=1,2,3,...$

徳布罗意
关系式:
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

以上两式联立 $2\pi r = n - \frac{h}{m}$ m7





德布罗意波形成驻波 即可得玻尔—索未菲量子化条件.

$$L = mvr = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar; \quad n=1,2,3,...$$

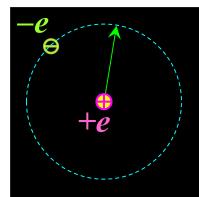
2. 电子轨道和定态能级

(1) 电子轨道半径的量子化

电子在稳定轨道绕核运动时,库仑力提供向心力:

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r} \qquad \boxed{1}$$

玻尔-索未菲量子化条件:



$$mvr = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar; \quad n=1,2,3,...$$
 2

联立12可得运动轨道半径:

$$r_n = n^2 \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = n^2 \frac{4\pi \varepsilon_0 \hbar^2}{m e^2}$$

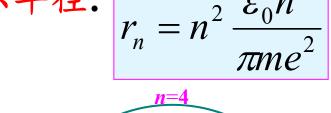
$$n=1,2,3,...$$

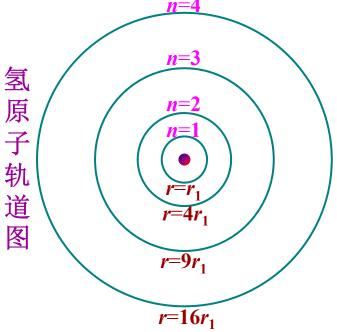
(a) 随着n的增加, 电子离原子核的距离越大

n=1(称为基态) 时的 r_1 为玻尔半径:

$$r_1 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m}$$

- (b) 基态时电子离原子核 的距离最近
- (c) n>1称为激发态 $r_n=0.529\times 10^{-10}n^2$ m
- (2) 原子能量的量子化





原子能量为电子动能与势能之和:

$$E_n = \frac{1}{2}mv^2 + (-e)\frac{e}{4\pi\varepsilon_0 r_n}$$

电子在原子 核电场中的 电势能

$$E_n = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{r_n}$$

$$E_n = -\frac{1}{8\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{r_n}$$

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{r_n^2} = m \frac{v^2}{r_n} \qquad \boxed{1}$$

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{r_n} = mv^2$$

$$r_n = n^2 \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = n^2 \frac{4\pi \varepsilon_0 \hbar^2}{m e^2}; \quad n = 1,2,3,...$$

$$n=1,2,3,...$$
 2

将102式代入上式,得:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \left(\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \right) = -\frac{1}{n^2} \left(\frac{me^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2} \right) \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

(a) 随着n的增加, 原子的能量越大 n=1的能量称为基态能级:

$$E_1 = -\left(\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\right) = -13.6 \text{ eV}$$

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

(b) 基态时原子的能量最低 →基态时原子最稳定

- 0.54 - 0.85 - 1.51 - 3.4
- (c) *n*>1的激发态 各轨道半径和能级与基态的关系:

$$\begin{bmatrix} r_n = 0.529 \times 10^{-10} n^2 \text{ m} \\ E_n = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV} \\ n = 1, 2, 3, \dots \end{bmatrix}$$

(3) 电离能

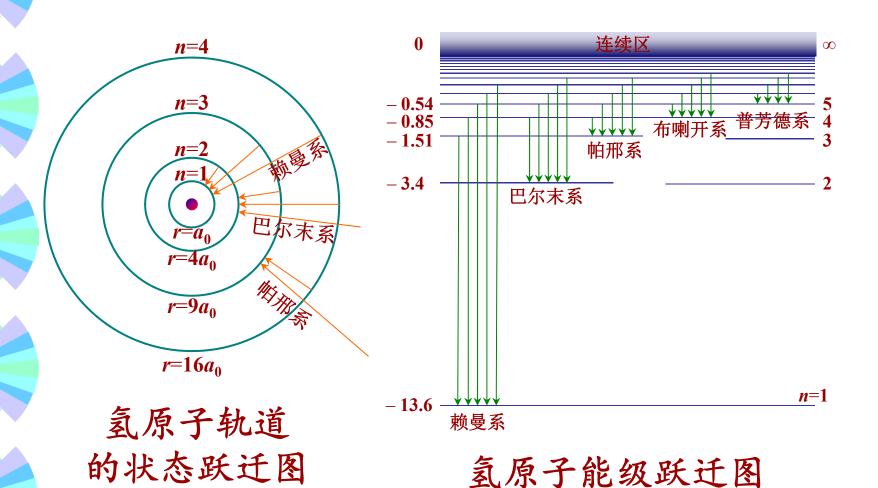
当n→∞时 E_n →0,此时电子脱离原子核的束缚,使原子电离所需能量称为电离能.

(a) 氢原子的任意一个态都有电离能

$$E_{n} = \frac{1}{n^2} \left(\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \right) = \frac{13.6}{n^2} \text{ eV}$$
 $n=1,2,3,...$

(b) 基态氢原子的电离能为 13.6 eV → 氢原子所有电离能的最大值.

(4) 氢原子轨道与能级示意图



3. 氢原子光谱的解释

按玻尔的频率假设,原子从较高能态n跃迁到 较低能态k时,发射光子的频率:

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

$$v_{nk} = \frac{E_n - E_k}{h} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

波数为:
$$\widetilde{V}_{nk} = \frac{1}{\lambda_{nk}} = \frac{v_{nk}}{c} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

里德伯常数的理论值为:

$$R_{H^{\pm}} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = 1.097373 \times 10^7 (\text{m}^{-1})$$

$$R_H = 1.0973931571 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

4. 玻尔理论的意义和缺陷

- (1) 玻尔理论在解释氢光谱时取得了巨大的成功. 理论和实验的一致性
- (2) 提出了角动量量子化的概念
- (3) 玻尔理论为建立更完善的原子结构提供了线索
- (4) 它也有缺陷

玻尔理论无法解释多电子原子光谱 对谱线宽度、强度、偏振等问题也无法处理.

玻尔理论是氢原子的一种半经典解决方法, 氢原子问题严格解决须用量子力学的方法 例: 计算氢原子中的电子从量子数n的状态跃迁到量子数k=n-1的状态时所发射的谱线的频率. 试证明当n很大时, 这个频率等于电子在量子数n的圆轨道上的绕转频率.

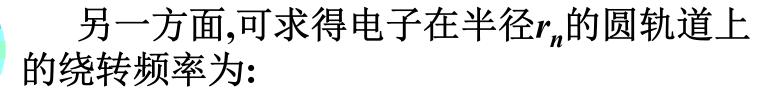
解: 量子数n的状态电子的能量 $E_n = -\frac{1}{n^2} \left(\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \right)$

按玻尔的跃迁频率公式 $h\nu_{nk}=E_n-E_k$

$$v_{n,n-1} = \frac{E_n - E_{n-1}}{h} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3} \left[\frac{1}{(n-1)^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

当n很大时:

$$v_{n,n-1} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3} \frac{2n-1}{(n-1)^2 n^2} \approx \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3} \frac{2}{n^3} = \frac{me^4}{4\varepsilon_0^2 h^3 n^3}$$



$$v = \frac{v_n}{2\pi r_n} = \frac{mv_n r_n}{2\pi m r_n^2} = \frac{n\hbar}{2\pi m r_n^2} = \frac{nh}{4\pi^2 m r_n^2}$$

将由玻尔理论所得的 r_n

$$r_n = n^2 \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2}$$
 $n=1,2,3,...$

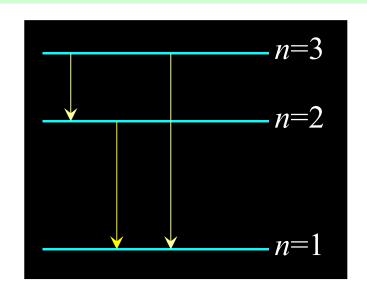
代入上式,可得:
$$v = \frac{nh}{4\pi^2 m} \left(\frac{\pi m e^2}{n^2 \varepsilon_0 h^2} \right)^2 = \frac{m e^4}{4\varepsilon_0^2 h^3 n^3}$$

在量子数很大的情况下,量子理论得到与经典理论一致的结果,这就是玻尔的对应原理.

例:用气体放电时高速电子撞击氢原子的方法,激发基态氢原子发光,若已知氢原子激发后共发射三条光谱线,试求高速电子的最小能量及三条谱线的波长.

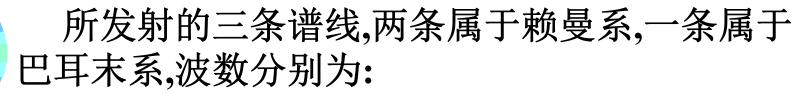
解:

由于氢原子激发后共发射三条谱线,氢原子发生的能级跃迁如图所示,可见氢原子被激发到n=3的能级.



高速电子的能量至少为:

$$E = E_3 - E_1 = \frac{-13.6}{3^2} - (-13.6) = 12.1 \text{ (eV)}$$



$$\widetilde{v}_1 = \frac{1}{\lambda_1} = R_H \left(1 - \frac{1}{3^2} \right) = 1.097 \times 10^7 \times \frac{8}{9} = 9.75 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$

$$\widetilde{v}_2 = \frac{1}{\lambda_2} = R_H \left(1 - \frac{1}{2^2} \right) = 1.097 \times 10^7 \times \frac{3}{4} = 8.23 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$

$$\widetilde{v}_3 = \frac{1}{\lambda_3} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 1.097 \times 10^7 \times \frac{5}{36} = 1.52 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$

波长分别为: $\lambda_1 = \frac{1}{\widetilde{\nu}_1} = 102.5 \, \text{nm}$

$$\lambda_2 = \frac{1}{\widetilde{v}_2} = 121.5 \,\text{nm}$$
 $\lambda_3 = \frac{1}{\widetilde{v}_3} = 656.3 \,\text{nm}$

思考题:共发射三条巴耳末系的光谱线?

例:已知氢原子光谱中某一谱线系的最短波长为91.2 nm,其中有一波长为102.5 nm,试求与此波长相应的始末态能级的能量.取里德伯常数 R_H =1.097×10 7 m $^{-1}$.

解:

氢原子从能级 E_i 跃迁到 E_f 时所发出的光子的频率为 ν ,波数为 $\widetilde{\nu}$

$$\widetilde{v} = \frac{1}{\lambda} = \frac{v}{c} = R_H \left(\frac{1}{k_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

由于所有原子光谱都属于某一谱线系,故所有谱线的 k_f 都相同,当 $n_i \to \infty$,将得到某一谱线系的最短波长,由上式可得:

$$\frac{1}{\lambda_m} = \frac{R_H}{k_f^2}$$



这一谱线属于赖曼系

故这时
$$\frac{1}{\lambda_{ni}} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$n_i = \sqrt{\frac{\lambda_{ni} R_H}{\lambda_{ni} R_H - 1}} = \sqrt{\frac{102.5 \times 10^{-9} \times 1.097 \times 10^7}{102.5 \times 10^{-9} \times 1.097 \times 10^7 - 1}} = 3$$

相应两个能级的能量分别是:

$$E_3 = -\frac{13.6\text{eV}}{3^2} = -1.51\,\text{eV}$$

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



§ 22.3 量子力学对氢原子的描述

氢原子核外电子运动 → 波动性(波粒二象性)

→ 波函数描述 → 满足定态薛定谔方程

氢原子的定态薛定谔方程

定态薛定谔方程

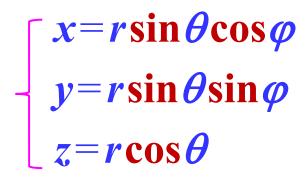
$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - E_p(r)] \psi(\vec{r}) = 0$$

设原子核静止, 电子
受库仑场作用的势能
$$E_p(r) = (-e) \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

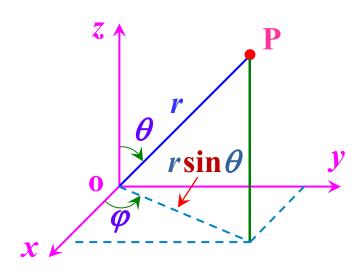
氢原子中电子的定态薛定谔方程

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 r} \right) \psi = 0$$

由于力场 $E_p(r)$ 的球对称性,采用球坐标 (r,θ,φ) 求解更为方便,坐标变换关系式为



经坐标变换后得 球坐标下氢原子中电子 的定态薛定谔方程



球坐标与直角坐标的关系

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

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

解方程碰到困难 → 利用势能的特点作简化



$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$$

代入球坐标方程,可得三个常微分方程:

$$\begin{bmatrix}
\frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2} + m_l^2 \Phi(\varphi) = 0 \\
\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left[\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right] + \left[l(l+1) - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta(\theta) = 0 \\
\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right] + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + E \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = 0$$

 m_l , l 是分离变量时引入的常数. 由波函数 需满足的条件即可求得定态波函数.

二、量子化条件和量子数

1. 能量量子化和主量子数n

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

在求解径向R(r)方程时,要得到满足标准条件 的解,能量E必须满足:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}$$
 $n = 1,2,3,...$ $E_n = \frac{E_1}{n^2}$

$$E_n = \frac{E_1}{n^2}$$

- (1)其中 $E_1 = -13.6$ eV, n称为主量子数, 这表明
 - (a) 原子的能量是量子化的;
 - (b) 与玻尔所得氢原子能级公式一致;
 - (c) 求解方程自然结果, 而玻尔则是人为假设.
- (2) R(r)与n和l有关 $\rightarrow R_{nl}(r)$.

2. 轨道角动量量子化和角量子数1

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

在求解角向波函数 $\Theta(\theta)$ 和径向波函数R(r)方程时,可以得到,当原子处于第n个能级时,电子绕核旋转的轨道角动量L必须满足:

$$L = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$
 $l = 0,1,2,...,(n-1)$

- (1) 1 称为角量子数(或副量子数).
- (2) 当n给定时, l 可取n个值: 0, 1, 2, ..., (n-1).
- (3) $\Theta(\theta)$ 和l和 m_l 有关 $\rightarrow \Theta_{lm_l}(\theta)$
- (4) *l*=0, 1, 2, 3, 4,…等的各种量子状态可以用 s, p, d, f, g,…(以后按字母顺序) 表示 *l*常和*n*一起用. 如1s表示 *n*=1, *l*=0的量子态, 2p表示 *n*=2, *l*=1的量子态

下表给出更多的状态表示方法.

n	1	2	3	4
l	0	0, 1	0, 1, 2	0, 1, 2, 3
符号	1s	2s, 2p	3s, 3p, 3d	4s, 4p, 4d, 4f

n=1, l=0,即1s态对应的是波尔的最小圆轨道

$$n=2$$
 $\begin{cases} l=1,2p$ 态 第二圆轨道 $l=0,2s$ 态 波尔-索末非理论中的椭圆轨道

$$n=3$$
 $\begin{cases} l=2,3d & \text{是第三圆轨道} \\ l=1 & \text{和0},3p,3s & \text{是椭圆轨道} \end{cases}$

(5) 量子力学得到的角动量与玻尔的轨道角动量 不完全一致,

实验证明,量子力学得到的角动量更为准确.

3. 轨道角动量空间量子化和磁量子数m,

求解 $\Phi(\varphi)$ 方程 {边界条件 $\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} + m_l^2\Phi(\varphi) = 0$ 为 $\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi)$ }和

角向波函数 $\Theta(\theta)$ 时,发现轨道角动量L的空间取向 也是量子化的,在指定的运轴方向的分量具有特定值,

即:

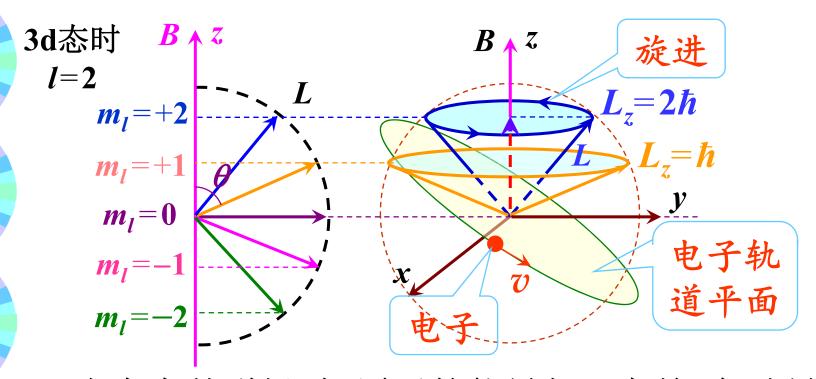
$$L_z = m_l \frac{h}{2\pi} = m_l \hbar \qquad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

- (1) m_l 称为磁量子数. $\mathcal{O}(\varphi)$ 与 m_l 有关 $\rightarrow \mathcal{O}_{m_l}(\varphi)$.
- (2) 对给定的l值,m有2l+1个取值,表明L可以 有21+1个取向,这种现象称为空间量子化.

如3d态时,l=2; m_1 可取0, ± 1 和 ± 2 , 即 L_2 有五种 可能值, 也即轨道角动量、电子轨道平面在空间 有五种取向.

角动量的大小由1决定,空间取向由m,决定



- (3) 当存在外磁场时,原子的能量与m,有关,角动量 L要绕外磁场方向<mark>旋进, m_l </mark>又表征角动量L在 磁场方向上的分量, 所以称为磁量子数.
- (4) 角动量L与 $\cos \theta = \frac{L_z}{L} = \frac{m_l \hbar}{\sqrt{l(l+1)}\hbar} = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}$

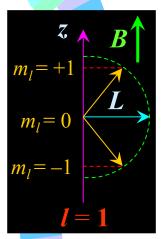
给定l值,m,有2l+1个取值,故 $\cos\theta$ 也有2l+1个取值 34

4. 塞曼效应 — 轨道角动量空间量子化实验证明

电子绕核运动具有轨道角动量L和 电子磁矩 μ_{e} ,可以求得,轨道磁矩为:

$$\vec{\mu}_e = -\frac{e}{2m}\vec{L}$$

由轨道角动量的空间量子化可知磁矩在磁场方向 的投影也是量子化的. 即 m_i 不能任意取值, 只能取 (21+1)个分立值. 原子磁矩与磁场的磁相互作用能:

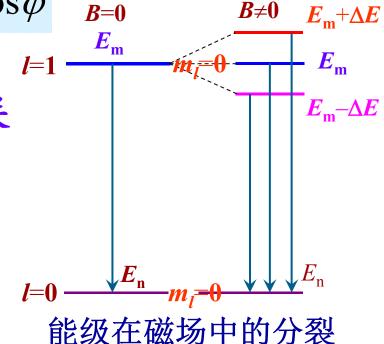


 $\Delta E = -\vec{\mu} \bullet \vec{B} = -\mu_{\rho} B \cos \varphi$

相互作用能:

- (1) 与µ。的取向有关
- (2)叠加在能级上

例如l=1有 $m_l=0,\pm 1$, 使氢原子的第一激发态 分裂成三个能级.原来的一 条谱线分为三条:



5. 氢原子的定态波函数

每一个定态 ψ_{nlm_l} 都由n、l、 m_l 决定

$$\psi_{nlm_l} = R_{nl}(r) \Theta_{lm_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\varphi)$$

n	1	m_l	Ψ_{nlm_l}	$R_{nl}(r)$	$\Theta_{lm_l}(\theta)$	$\Phi_{m_l}(\varphi)$
1	0	0	Ψ_{100}	$\frac{2}{\sqrt{a_0^3}}e^{-r/a_0}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
2	0	0	Ψ_{200}	$\frac{1}{\sqrt{(2a_0)^3}} (2 - \frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
2	1	0	Ψ_{210}	$\frac{1}{\sqrt{(2a_0)^3}} \frac{r}{\sqrt{3}a_0} e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
2	1	±1	Ψ_{211} Ψ_{21-1}	$\frac{1}{\sqrt{(2a_0)^3}} \frac{r}{\sqrt{3}a_0} e^{-r/2a_0}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\pm i\varphi}$

三、概率分布和电子云

电子出现在原子核周围的概率密度

$$|\psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)|^2 = |R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)|^2$$

电子在空间体元dV内出现的概率

$$|\psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)|^2 dV$$

$$= |R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)|^2 r^2 \sin\theta \, dr d\theta \, d\varphi$$

$$= \left| (|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr) \right| \cdot \left| (|\Theta_{lm_l}(\theta)|^2 \sin \theta d\theta) \cdot (|\Phi_{m_l}(\varphi)|^2 d\varphi) \right|$$

径向概率

角向概率

可以证明
$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left| \Theta_{lm_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\varphi) \right|^2 \sin \theta \, d\theta \, d\varphi = 1$$

1. 径向概率密度

(1) 定义 $P_{nl}(r) = |R_{nl}(r)|^2 r^2$

在距原子核r处,厚度为dr 的薄球壳内电子出现的概率

$$|R_{nl}(r)|^2 r^2 \mathrm{d}r$$

(2) 径向概率分布 $\rightarrow P(r)$ 与r的关系

1s态:
$$n=1$$
, $l=0$

$$R_{10}(r) = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

$$R_{10}(r) = |R_{10}(r)|^2 r^2$$

$$R_{10}(r) = |R_{10}(r)|^2 r^2$$

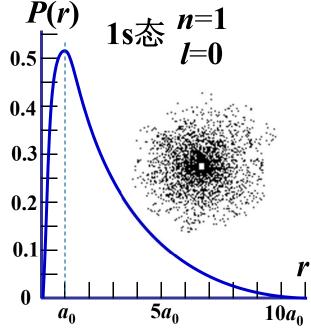
$$R_{10}(r) = |R_{10}(r)|^2 r^2$$

$$R_{10}(r) = |R_{10}(r)|^2 r^2$$

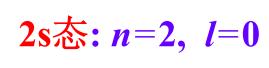
$$P_{10}(r) = |R_{10}(r)|^2 r^2$$

$$= \left(\frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-r/a_0}\right)^2 r^2 = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0} \begin{bmatrix} 0.2 \\ 0.1 \end{bmatrix}$$

$$\frac{\mathrm{d}P_{10}(r)}{\mathrm{d}r}\Big|_{r=r_m} = 0 \qquad r_m = a_0$$



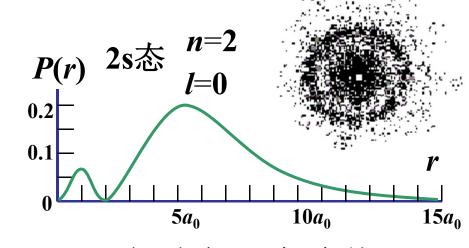
峰值恰好位于玻尔 第一轨道半径 a_0 处38



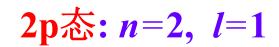
2sx:
$$n=2$$
, $l=0$ $R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{(2a_0)^3}} (2 - \frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0}$

$$P_{20}(r) = |R_{20}(r)|^2 r^2 = \left[\frac{1}{\sqrt{(2a_0)^3}} (2 - \frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0}\right]^2 r^2$$

$$= \frac{1}{(2a_0)^3} (2 - \frac{r}{a_0})^2 r^2 e^{-r/a_0}$$



2s态时有两个峰值



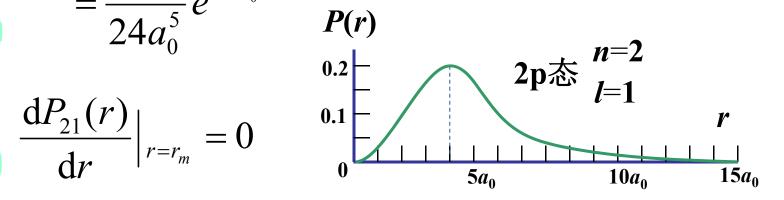
2px:
$$n=2$$
, $l=1$
$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{(2a_0)^3}} \frac{r}{\sqrt{3}a_0} e^{-r/2a_0}$$

$$P_{21}(r) = |R_{21}(r)|^2 r^2 = \left[\frac{1}{\sqrt{(2a_0)^3}} \frac{r}{\sqrt{3a_0}} e^{-r/2a_0}\right]^2 r^2$$

$$=\frac{r^4}{24a_0^5}e^{-r/a_0}$$

$$\frac{\mathrm{d}P_{21}(r)}{\mathrm{d}r}\Big|_{r=r_m}=0$$

$$r_m = 4a_0$$



峰值位于第二轨道4ao处

电子运动并非在固定轨道上,而是形成一定的概率分布

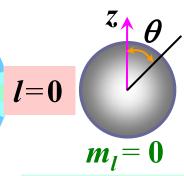
2. 角向概率分布

从方程中解得角向概率分布与 φ 无关,只与 θ 有关,因此角向概率分布对于云轴旋转对称.

$$|\psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)|^2 dV$$

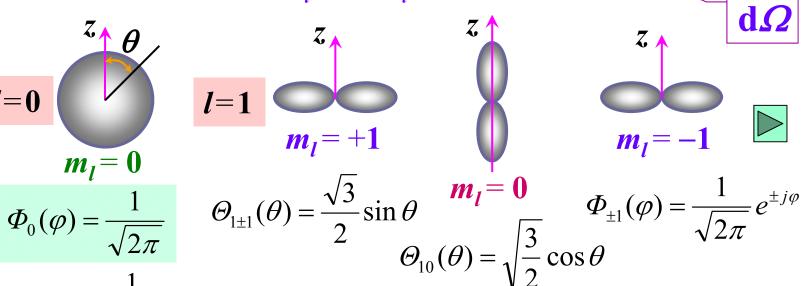
$$= (|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr) \cdot \left| (|\Theta_{lm_l}(\theta)|^2 \sin \theta d\theta) \cdot (|\Phi_{m_l}(\varphi)|^2 d\varphi) \right|$$

角向概率:
$$|\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)|^2 |\sin\theta d\theta d\varphi|_{\kappa}$$

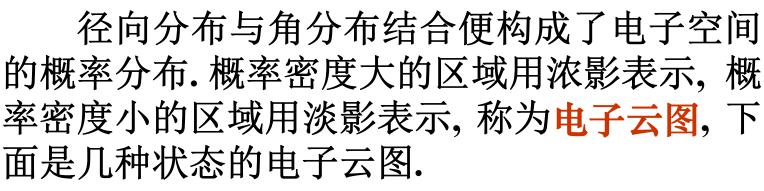


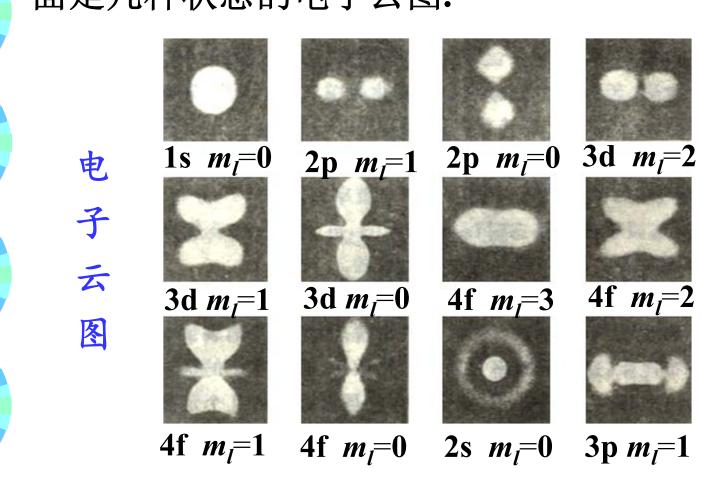
$$\Phi_0(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$\Theta_{00}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2}}$$



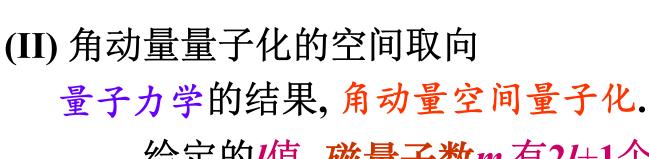
 $\Theta_{00}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2}}$ 氢原子的几种角向概率分布







- (1) 能量量子化结果是相同的
- (2) 角动量量子化的结果大不相同
 - (I) 角动量量子化的大小
 - (a)量子力学的结果 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ 玻尔理论 $L = n\hbar$
 - (b)量子力学的结果→当主量子数n 给定时, l 可取n 个不连续的数值,角动量可取n个值 玻尔理论→对于一个n,角动量只能取一个值, 且角动量量子数也等于n,即角动量 量子数与能量的主量子数是相同的.
 - (c)量子力学的结果,角动量最小值为0. 玻尔理论,其角动量最小值为 $h=h/2\pi$.



给定的l值,磁量子数 m_l 有2l+1个取值,表明L可以有2l+1个取向.

角动量的大小由1决定,空间取向由m,决定

玻尔理论: 没有表明角动量的空间量子化

(III) 实验证明, 量子力学结果正确

正常塞曼效应



例. 氢原子2s态的波函数为:

$$\Psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$$

试求: $r=a_0$ 处的径向概率密度大小.

2s态:
$$n=2$$
, $l=0$, $m_l=0$

$$\Theta_{00}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \Phi_0(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

解: 2s态: n=2, l=0, $m_l=0$ $\psi_{200}(r,\theta,\varphi)=R_{20}(r)\Theta_{00}(\theta)\Phi_0(\varphi)$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left| \Theta_{00}(\theta) \Phi_0(\varphi) \right|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \right)^2 \sin \theta d\theta d\varphi$$

$$= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta d\phi = \frac{1}{4\pi} \cdot 4\pi = 1$$



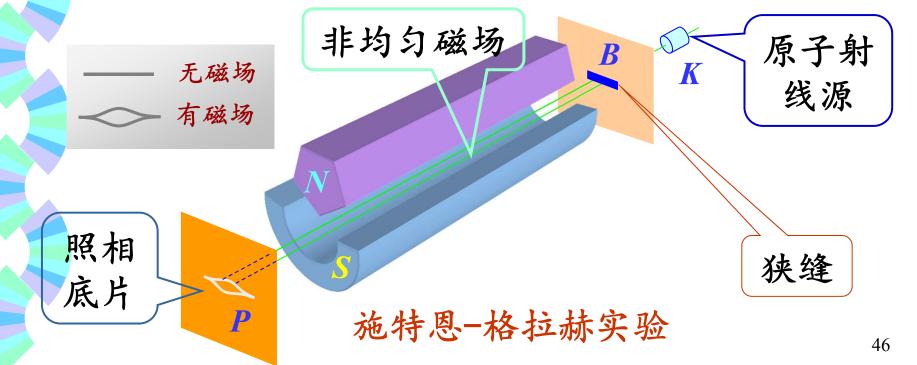
$$R_{20}(r) = \frac{\Psi_{200}(r,\theta,\varphi)}{\Theta_{00}(\theta)\Phi_{0}(\varphi)} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$$

$$P_{20}(r) = r^2 |R_{20}(r)|^2$$
 $P_{20}(a_0) = a_0^2 |R_{20}(a_0)|^2 = \frac{1}{8a_0} e^{-1}$

§ 22.4 电子的自旋

1. 电子自旋现象的发现

1921年,德国物理学家施特恩(O.Stern)和格拉赫(W.Gerlach)为验证电子轨道角动量的空间量子化进行实验.他们将s态的银原子通过非均匀的磁场,发现原子射线束分裂成了两条,这是无法解释的.



实验结果解释的困难

- (1) 原子在非均匀磁场中受到磁场作用力后会改变方向(质心移动).
- (2) 但作用力与原子轨道磁矩μ的方向有关,磁矩μ的方向与角动量的空间取向有关,角动量的空间取向有之l+1个取值.因此按照空间量子化理论,当l一定时,原子受不同大小的力作用发生偏转,在照相底片上的痕迹应有奇数条.
- (3) 实验中只观察到两条, 更况且他们实验中用的是s态银原子, l=0, $m_l=0$, 其轨道磁矩为零,原子不受力, 应该不分裂.

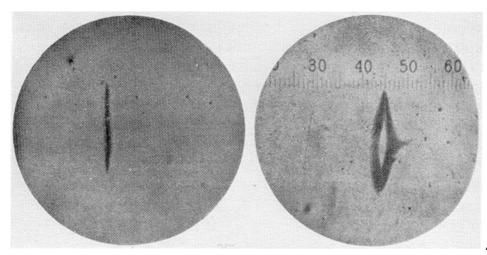
结论: 说明除了轨道角动量和磁矩以外,应该还存在其它形式的角动量和磁矩.



电子具有自旋角动量 电子具有自旋磁矩

施特恩正在观测

银原子束通过 非均匀磁场后, 分裂成两束



2. 自旋角动量的大小

1925年, 莱登大学的研究生荷兰学生乌论贝克和古兹密特提出了电子自旋的假设.

电子还存在自旋运动,具有自旋角动量S

$$S = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$

电子自旋角动量是量子化的

s 为自旋量子数,从实验知道 s 只有唯一的一个值 s=1/2.

电子自旋角动量的大小是唯一的



$$S = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$$

3. 自旋角动量空间量子化和自旋磁量子数m。

电子自旋角动量在空间的取向同样是 量子化的,在外磁场方向上的分量为

$$S_z = m_s \frac{h}{2\pi} = m_s \hbar$$

m。称为自旋磁量子数,其 取值只有两个值 $m_s=\pm 1/2$

自旋角动量在 自灰用列重在 z轴方向上的分量 $S_z = \pm \frac{1}{2}\hbar$

$$S_z = \pm \frac{1}{2}\hbar$$

 $+h/4\pi$ 的空间量子化 $-h/4\pi$



- ①自旋角动量的大小只有一个值
- ②自旋角动量的空间取向也是量子化的, 只有两个值





例: 在下列各组量子数的空格上, 填上适当的数值, 以描述原子中电子的状态:

(1)
$$n = 2, l = 1, m_l = -1, m_s = -\frac{1}{2};$$

(2)
$$n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2};$$

(3)
$$n = 2, l = 1, m_l = 0, m_s = \pm 1/2$$
.

解:

当 *n* 确 定 后, 其余三个量子数 可取:

$$l=0, 1, 2, ..., (n-1)$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, ..., \pm l$$

$$m_s = \pm 1/2$$

例:根据量子力学理论, 氢原子中电子的角动量

为:
$$L=\sqrt{l(l+1)}\hbar$$
 , 当量子数 $n=3$ 时, 电子

角动量的可能取值为: $L=0,\sqrt{2h},\sqrt{6h}$.

解:

电子的轨道角动量定义

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

n=3, l可取: 0、1、2, 得

$$L=0,\sqrt{2}\hbar,\sqrt{6}\hbar$$



§ 22.5 原子的电子壳层结构

一. 原子中描述电子状态的四个量子数

将氢原子的结构特点推广到其它原子,原子中 电子的状态应由四个量子数确定:

1. 主量子数n:

n = 1, 2, 3,主量子数n 可以大体上决定 原子中电子的能量.

2. 角量子数 1:

l = 0,1,2,...,(n-1).角量子数可以决定 电子轨道角动量.一般,处于同一主量子数n而 不同副量子数1的状态中的电子,其能量稍有 不同(只有氢原子中是相同的)。

$$L = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$
 $l=0, 1, 2, ..., (n-1)$

$$l=0, 1, 2, ..., (n-1)$$



 $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, ..., \pm l.$ 磁量子数可以 决定轨道角动量在外磁场方向上的分量,

$$L_z = m_l \frac{h}{2\pi} = m_l \hbar$$
 $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, ..., \pm l$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, ..., \pm l$$

4. 自旋磁量子数 m_{c} :

 $m_s = \pm 1/2$. 自旋磁量子数决定电子自旋 角动量在外磁场方向上的分量

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$

$$s = \frac{1}{2}$$

$$S = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$$

$$S_z = m_s \frac{h}{2\pi} = m_s \hbar \qquad m_s = \pm \frac{1}{2}$$

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

$$S_z = \pm \frac{1}{2}\hbar$$

二. 多电子原子的结构特点

- 1、多电子原子中电子的能量不仅与主量子数 *n* 有关,而且与角量子数 *l*也有关,即使主量子数 *n* 相同而角量子数 *l* 不相同,其能量也不相同.
- 2、多电子原子中电子在核外是分层的壳层模型 主量子数*n*相同 → 电子处于同一壳层上

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, ...$$

K, L, M, N, Q, ...

角量子数Ⅰ相同 → 电子处于同一支壳层上

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, ...$$

s, p, d, f, g, ...

三. 多电子原子分布所遵循的原则

根据四个量子数对原子中电子运动状态的限制,可确定原子核外电子的分布情况.电子在原子中的分布遵从下列两个原理;

1. 泡利不相容原理 (1925):

泡利指出:在一个原子系统内,不可能有两个或两个以上的电子具有相同的状态,亦即不可能具有相同的四个量子数,这称为泡利不相容原理.

任意两个电子至少有一个量子数不一样



- (1). 当n(壳层)给定时
 - (a) *l* (支壳层)的可能值为 0 (s)、1 (p)、...、 *n*-1共*n*个;
 - (b) 当 l 给定时, m_l 的可能值为 -l, -l+1, ..., 0, ..., l-1, l 共 2l+1个,
 - (c)当n、l、 m_l 都确定后, m_s 可取1/2,-1/2,共有2种.

(2). 支壳层/上的电子数

m。的可能取值数

m,的可能取值数

$$Z_l = 2(2l+1)$$

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

s, p, d, f, g, ...

电子数 2, 6, 10, 14, 18, ...

在1s, 2p, 3d等各支壳层中,最多能容纳的电子数为2, 6, 10...,可表示为1s², 2p⁶, 3d¹⁰等.

(3). 壳层 n的电子数

壳层n由n个支壳层所组成,分别对应

$$l=0, 1, 2, ..., (n-1)$$

由泡利不相容原理, 壳层 n的电子数最多为:

$$Z_n = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = \frac{2+2(2n-1)}{2} \times n = 2n^2$$

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$$

电子数 2, 8, 18, 32, 50, ...

2. 能量最小原理

在正常情况下,原子中每个电子都趋向于占据能量最低的能级. 当原子中的电子处于可能的最低能级时,原子处于稳定状态.

	n	l	m_l	m _s	支壳层状态数	最多电子数
K层	1	0	0	1/2	2个1s状态	2
	1	0	0	-1/2	2(2l+1)=2	2
L层	2	0	0	1/2	2个2s状态	
	2	0	0	-1/2	2(2l+1)=2	
	2	1	0	1/2		
	2	1	0	-1/2		2+6 = 8
	2	1	-1	1/2	6个2p状态	
	2	1	-1	-1/2	2(2l+1)=6	
	2	1	1	1/2		
	2	1	1	-1/2		



牵拳摇桌!