2.4 原子波动理论the wave theory to atoms

单电子原子：自然界中最简单的束缚系统

质量为m_0的电子和质量为m_p的质子绕共同质心运动

↓ 简化系统

质量为∞的核固定不动，质量为折合质量m_r的电子绕核运动

$$m_r = \left(\frac{m_p}{m_p + m_0} \right) m_0$$

↓

单粒子运动系统

核中质子产生的电势为:

$$V(r)=\frac{e}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

电子在该电场中运动的束缚位函数potential energy【能量】为:

$$U(r)=(-e)V(r)=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

定态薛定谔方程:

$$\nabla^2\psi(r,\theta,\varphi)+\frac{2m_r}{\hbar^2}[E-U(r)]\psi(r,\theta,\varphi)=0$$

$$m_r=\left(\frac{m_p}{m_p+m_0}\right)m_0\approx m_0$$

先按实际物理系统确定物理量关系

再按实际物理系统特点确定物理量近似关系

$$\nabla^2\psi(r,\theta,\varphi)+\frac{2m_0}{\hbar^2}[E-U(r)]\psi(r,\theta,\varphi)=0$$

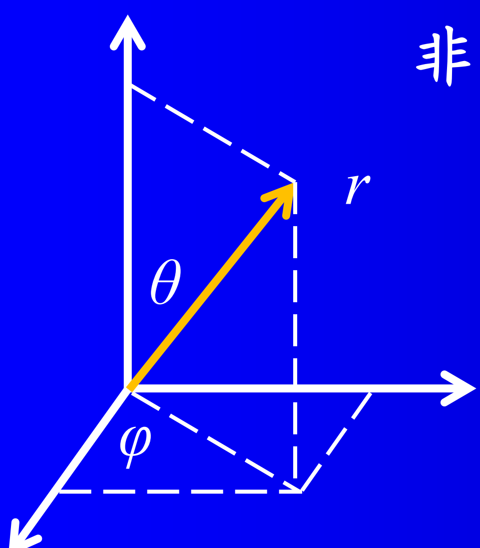
作用：看似多此一举，对需进一步精确考虑，如考虑变化率、差分量时，就必不可少

球坐标形式的定态薛定谔方程:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{2m_0}{\hbar^2}[E-U(r)]\psi=0$$

利用分离变量法求解: $\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)H(\theta)\Phi(\varphi)$

$$\underbrace{\sin^2\theta\left[\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+r^2\frac{2m_0}{\hbar^2}(E-U)\right]+\frac{\sin\theta}{H}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}\theta}\right)}_{\text{非}\varphi\text{的函数}}=-\underbrace{\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varphi^2}}_{\text{仅为}\varphi\text{的函数}}$$



等于常数m^2

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varphi^2}=-m^2\Phi$$

$$\sin^2\theta\left[\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+r^2\frac{2m_0}{\hbar^2}(E-U)\right]+\frac{\sin\theta}{H}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}\theta}\right)=-m^2$$

$$\underbrace{\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+r^2\frac{2m_0}{\hbar^2}(E-U)}_{\text{仅为}r\text{的函数}}=\underbrace{\frac{m^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{H\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}\theta}\right)}_{\text{仅为}\theta\text{的函数}}$$

等于常数$l(l+1)$

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{2m_0}{\hbar^2}(E-U)R=l(l+1)R$$

$$-\frac{1}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}\theta}\right)+\frac{m^2}{\sin^2\theta}H=l(l+1)H$$

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}=-m^2\Phi$$

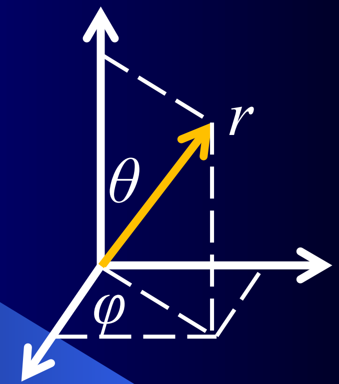
解:

$$\Phi(\varphi)=\exp(jm\varphi)$$

单值性:

$$\Phi(0)=\Phi(2\pi)$$

$$m=0, \pm1, \pm2, \pm3, \ldots\ldots$$



$$-\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{dH}{d\theta}\right)+\frac{m^2}{\sin^2\theta}H=l(l+1)H$$

有解条件:

$$l=|m|, |m|+1, |m|+2, |m|+3, \ldots\ldots$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2m_0}{\hbar^2}(E-U)R=l(l+1)R$$

有解条件:

$$E=E_n=-m_0e^4/[(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2]=-13.6/n^2 \quad (\text{eV})$$

$$n=l+1, l+2, l+3, l+4, \ldots\ldots$$

$\boldsymbol{m}$

↓

$\boldsymbol{l}$

↓

$\boldsymbol{n}$

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots\ldots$

$l = |m|, |m|+1, |m|+2, |m|+3, \ldots\ldots$

$n = l+1, l+2, l+3, l+4, \ldots\ldots$

量子数:

$m \rightarrow l \rightarrow n$

主量子数：$n = 1, 2, 3, 4, \ldots\ldots$确定粒子总能量：$E_n = -13.6/n^2$ (eV)

孤立粒子能量不连续

电子壳层：第一电子壳层（K壳层)、L、M、N、……壳层

轨道角动量量子数：$l = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots\ldots, (n-1)$

电子支壳层：s、p、d、f、……支壳层

磁量子数：$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \ldots\ldots, \pm l$

$m \leftarrow l \leftarrow n$

几个量子数的意义

能量量子化

$$E_n = -E_1 / n^2 \qquad E_1 = -m_0 e^4 / [(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2]$$

n = 1, 2, 3…，称为主量子数。

角动量量子化

电子绕核运动，其“轨道”角动量是量子化的:

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

l **= 0, 1, 2, 3, … (*n*-1**），称为角量子数。量子力学中通常用***s,p,d,f,g***来表示这些状态。

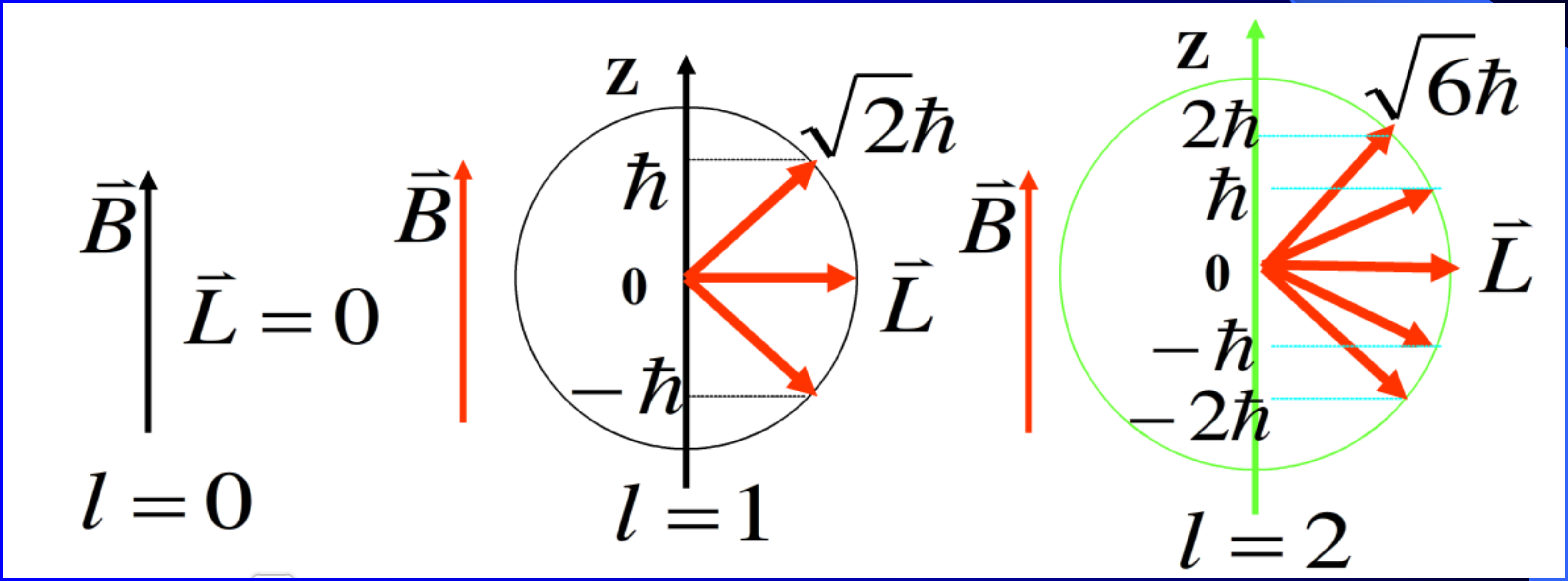
对同一个***n*** ,角动量有***n***个不同的值, 但能量相同（简并）。

角动量的空间量子化

角动量在空间的取向不是任意的，以外磁场为Z方向，则角动量在Z轴上的投影为

$$L_Z = m\hbar$$

$m = 0, \pm 1, \ \ldots\ldots \ \pm l$ 称为**磁量子数**



对同一个n，l和m有不同的取值，但能量相同（简并）。

电子自旋角动量取向量子化

电子自旋角动量的大小： $S=\sqrt{s(s+1)}\hbar$

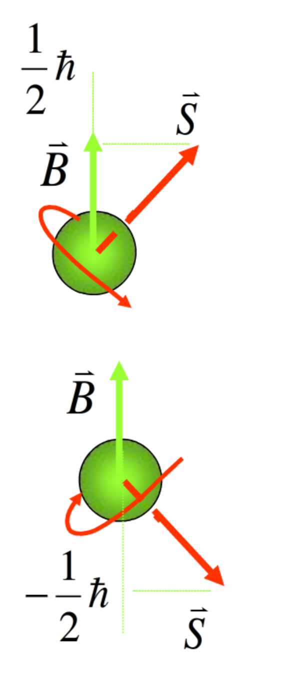
s称为自旋量子数，取值仅有一个值：1/2，因此 $S=\sqrt{3}/2\hbar$

电子的自旋角动量在空间的取向是量子化的，S在外磁场方向的投影为：

$$S_Z=m_s\hbar$$

m_s称为自旋磁量子数，取值只能为正负二分之一

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



电子自旋概念是1925年由荷兰两位年纪小于25岁的大学生乌伦贝克和古兹密特根据施特恩—格拉赫实验的结果提出的。

- 自旋（spin）是电子的固有属性，与电子的空间运动无关，不同于经典概念的自转，没有相对应的经典量。

- 不但电子存在自旋，中子、质子等所有微观粒子都存在自旋。自旋和静质量、电荷等物理量一样，是描述微观粒子固有属性的物理量。

- 玻色子：自旋为整数，如光子、π介子等

- 费米子：自旋为半整数，如电子、中子、质子、中微子等

能级简并:

同一主量子数$\boldsymbol{n}$，粒子总能量E_n确定，但由于轨道角动量量子数$\boldsymbol{l}$和磁量子数$\boldsymbol{m}$可以不同，粒子的波函数也不一样

s支壳层s^2：$(l, m) = (0, 0)$，能级“不简并”（不考虑自旋）× 2

p支壳层p^6：(1, 0)、(1, 1)、(1, -1)，能级3度简并 × 2

d支壳层d^{10}：(2, 0)、(2, 1)、(2, -1)、(2, 2)、(2, -2)，能级5度简并 × 2

f支壳层f^{14}：(3, 0)、(3, ±1)、(3, ± 2)、(3, ±3)，能级7度简并 × 2

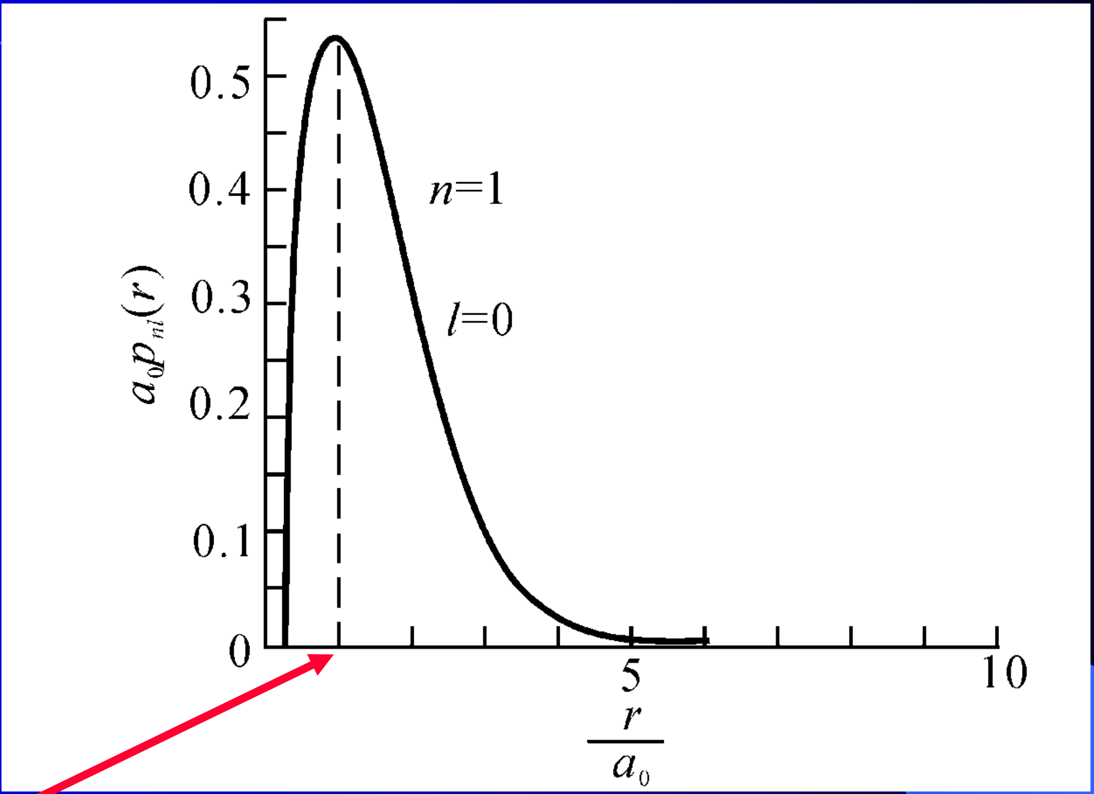
泡利不相容原理：处于同一量子态中的电子不能多于一

自旋（角动量）量子数：$m_s = \pm 1/2$

K壳层s支壳层: 1个波函数、

2种自旋，最多2个电子

支壳层最多容纳电子数：$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 4f^{14}\ldots\ldots$

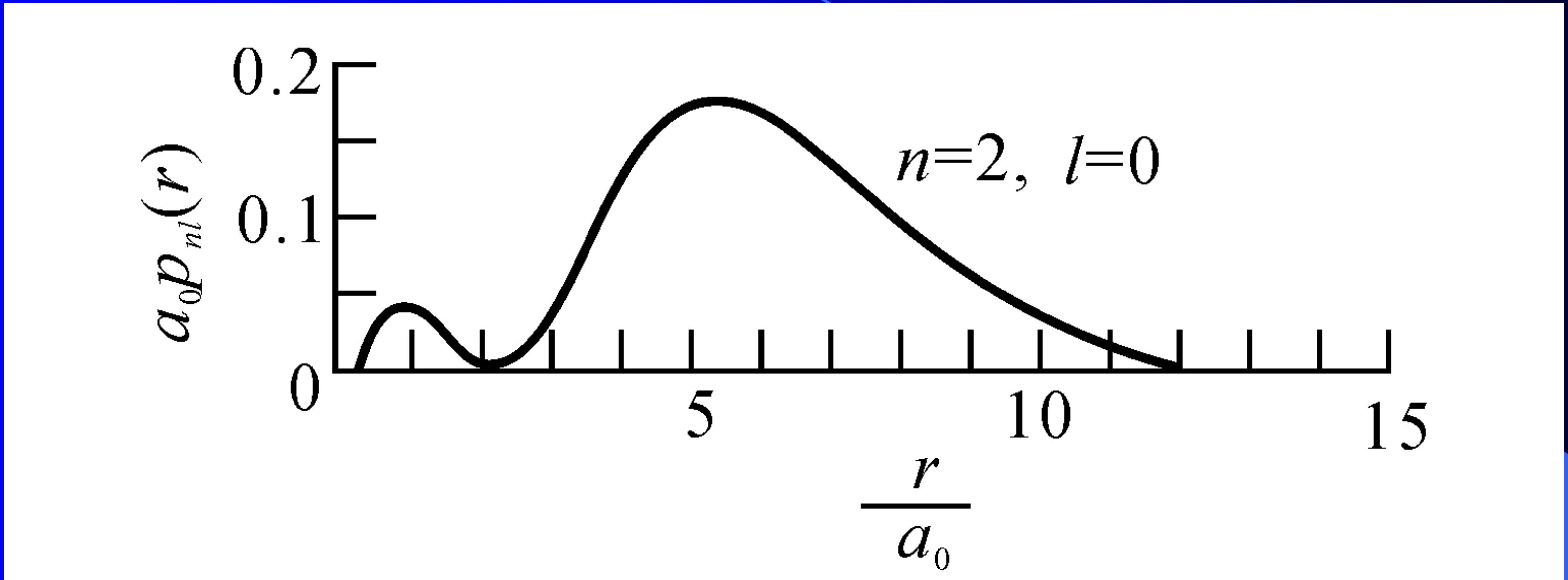


1s电子（$n = 1$，$l = 0$，$m = 0$）的径向几率密度

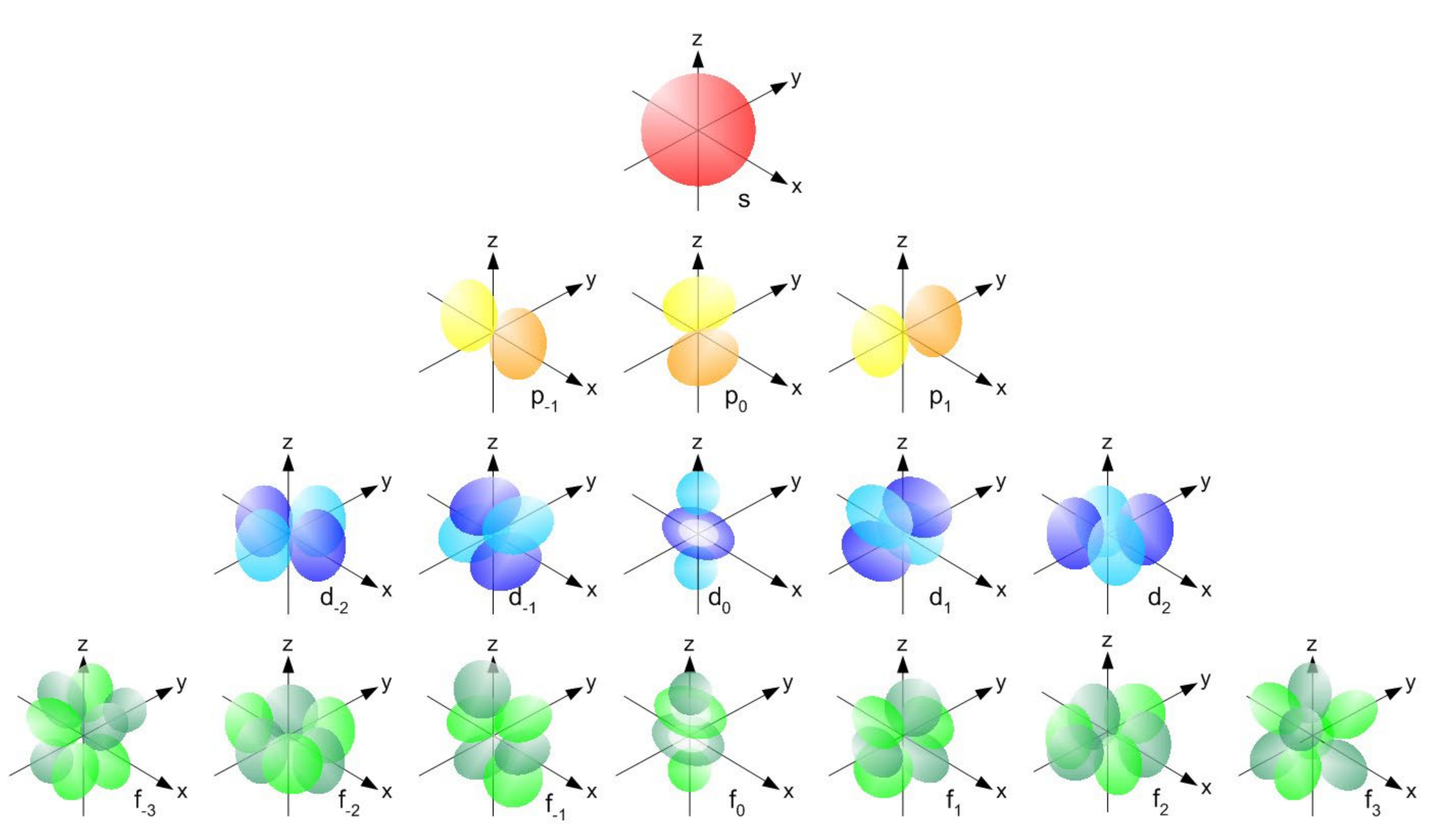
radial probability density function

$a_0 = 0.529 \times 10^{-10}$ m，为最可几半径

与玻尔理论获得的氢原子半径一致



2s电子（$n=2$，$l=0$，$m=0$）的
径向几率密度



s
p-1
p0
p1
d-2
d-1
d0
d1
d2
f-3
f-2
f-1
f0
f1
f2
f3