§ 15.7 氢原子的量子力学描述

氢原子是最简单的原子，其系统的势能函数为：$V=-\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\Psi=0$$

球坐标的定态薛定谔方程

$$\boxed{\begin{aligned}&\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Psi}{\partial\theta}\right)\\&\quad+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2}+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\Psi=0\end{aligned}}$$

上面的方程求解过程很复杂，我们只讨论有关的结论。在求解过程中可以很自然的得到氢原子的一些量子化特性。

1. 能量量子化

能量

$$E_n = -\frac{1}{n^2}\left(\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\right) = \frac{E_1}{n^2}$$

主量子数 $n = 1，2，3，……$

2. 角动量量子化

电子绕核转动的角动量 $\vec{L}$ 的大小

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

副量子数（角量子数） $l = 0，1，2，……, n\text{-}1$

此结论与玻尔理论不同，实验证明量子理论的结果是正确的。

3. 角动量空间量子化

电子绕核运动的角动量 $\vec{L}$ 的方向在空间的取向不能是连续的，而只能取一些特定的方向，或者说 $\vec{L}$ 在外磁场方向的投影必须满足量子化条件。

角动量 $\vec{L}$ 在外磁场方向Z 的投影

$$\boxed{L_z = m_l \hbar}$$

磁量子数 $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots\ldots, \pm l$

电子云 （电子在核外各个位置出现形成电子云）

电子云密度（电子在各位置出现的概率）

概率密度 $|\Psi(r,\theta,\phi)|^2$

$$r_1 = 0.529\times 10^{-10}\ m$$

$$r_2 = 4r_1 \qquad r_3 = 9r_1 \qquad \cdots\cdots$$

电子在这些地方出现的概率最大

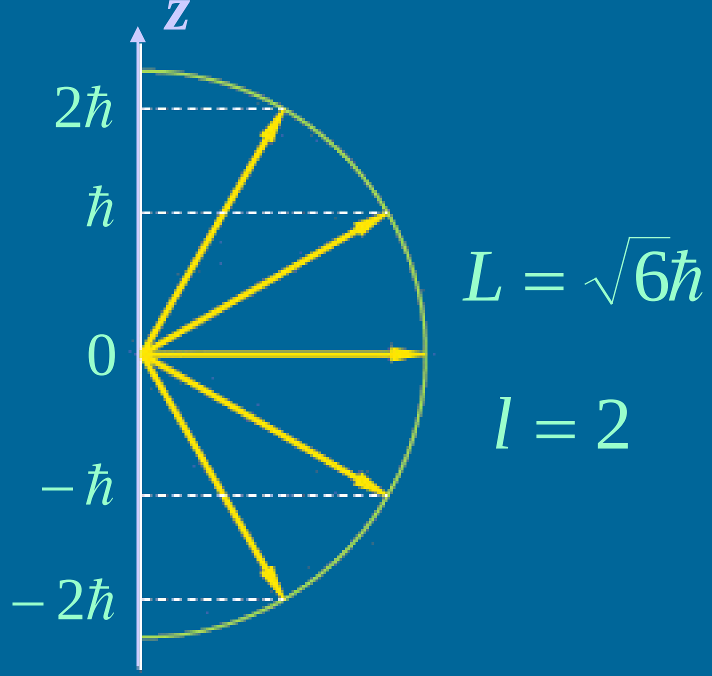
玻尔氢原子理论中，电子的轨道位置

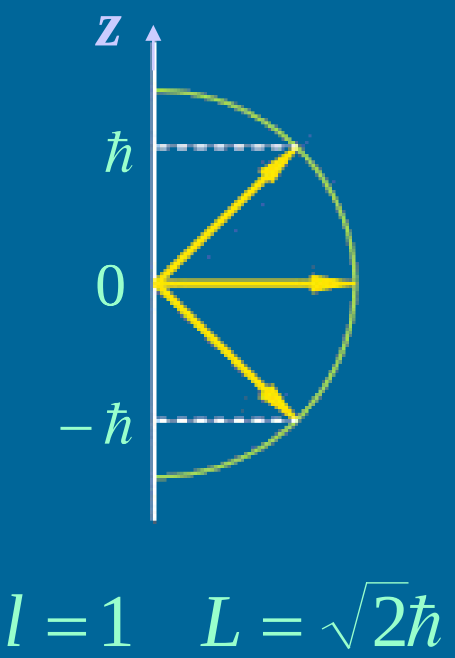
例 $l = 2$ 电子角动量的大小及空间取向？

$\vec{L}$ 的大小 $L = \sqrt{2(2+1)}\hbar = \sqrt{6}\hbar$

磁量子数 $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$

$\vec{L}$ 在 Z 方向的投影 $L_z = 2\hbar, \ \hbar, \ 0, -\hbar, -2\hbar$

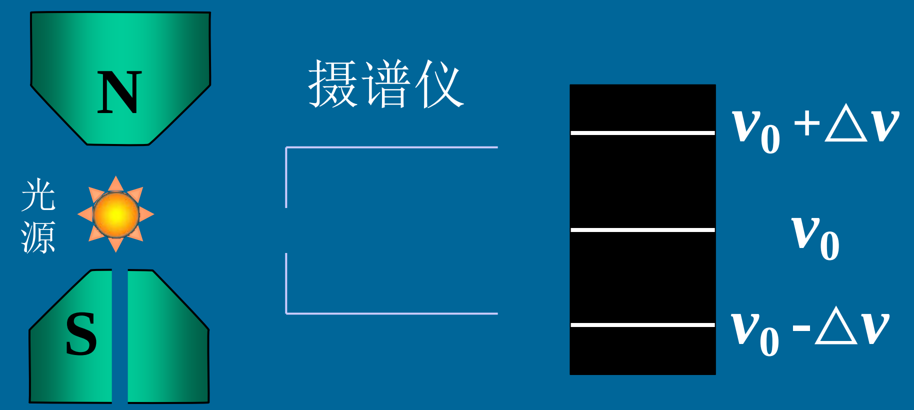




4. 塞曼效应

(1) 实验现象

光源处于磁场中时，一条谱线会分裂成若干条谱线

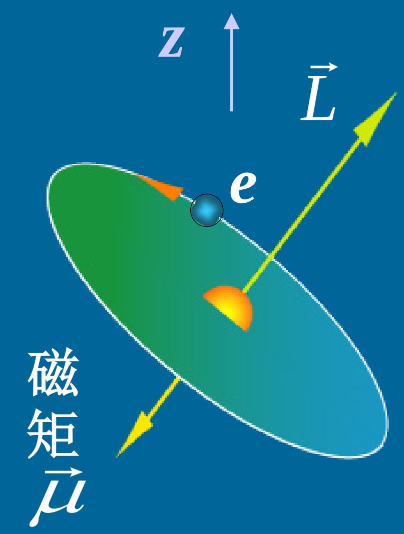


(2) 解释

- 磁场作用下的原子附加能量

磁矩和角动量的关系

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



z 轴（外磁场方向）投影

$$\mu_z = -\frac{e}{2m_e}L_z = -\frac{e}{2m_e}(m_l\hbar) = -m_l\mu_B$$

μ_B — 玻尔磁子

由于磁场作用, 原子附加能量为

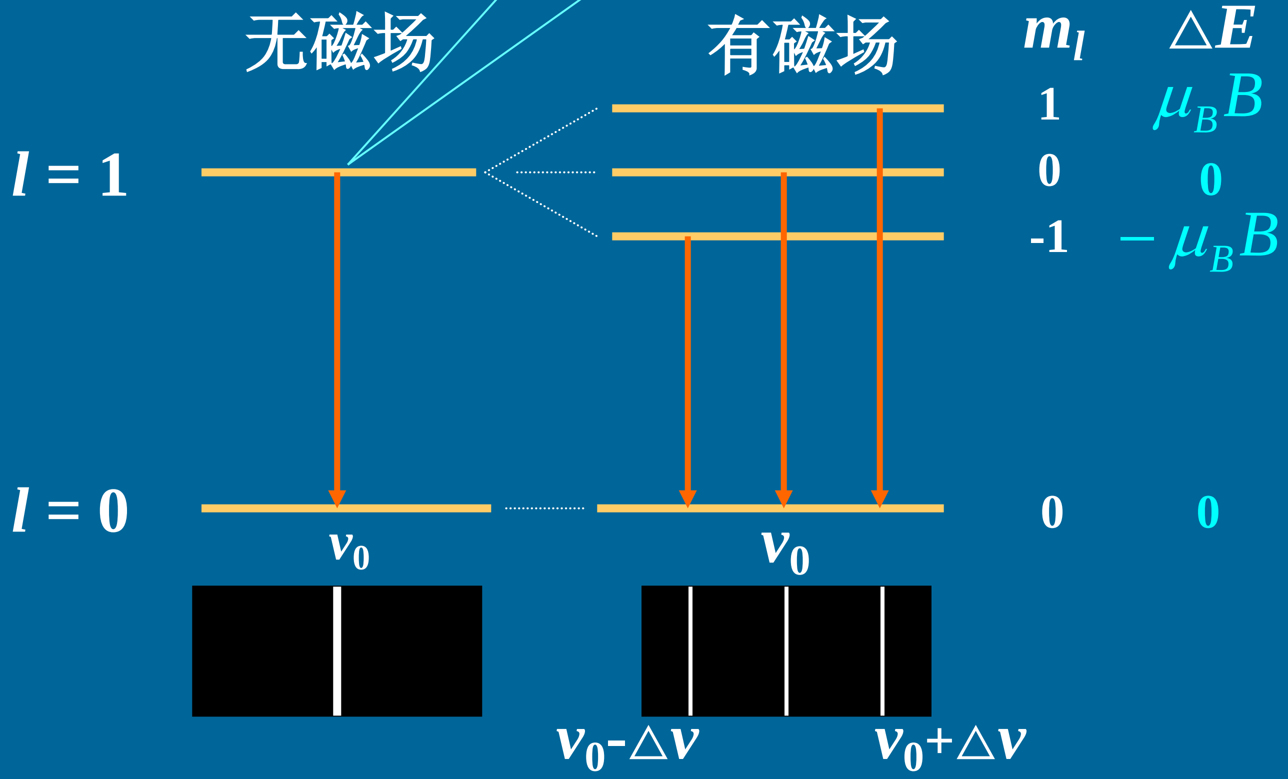
$$\mu_z = -m_l \mu_B$$

$$\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B = m_l \mu_B B$$

其中 $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l$

- 能级分裂

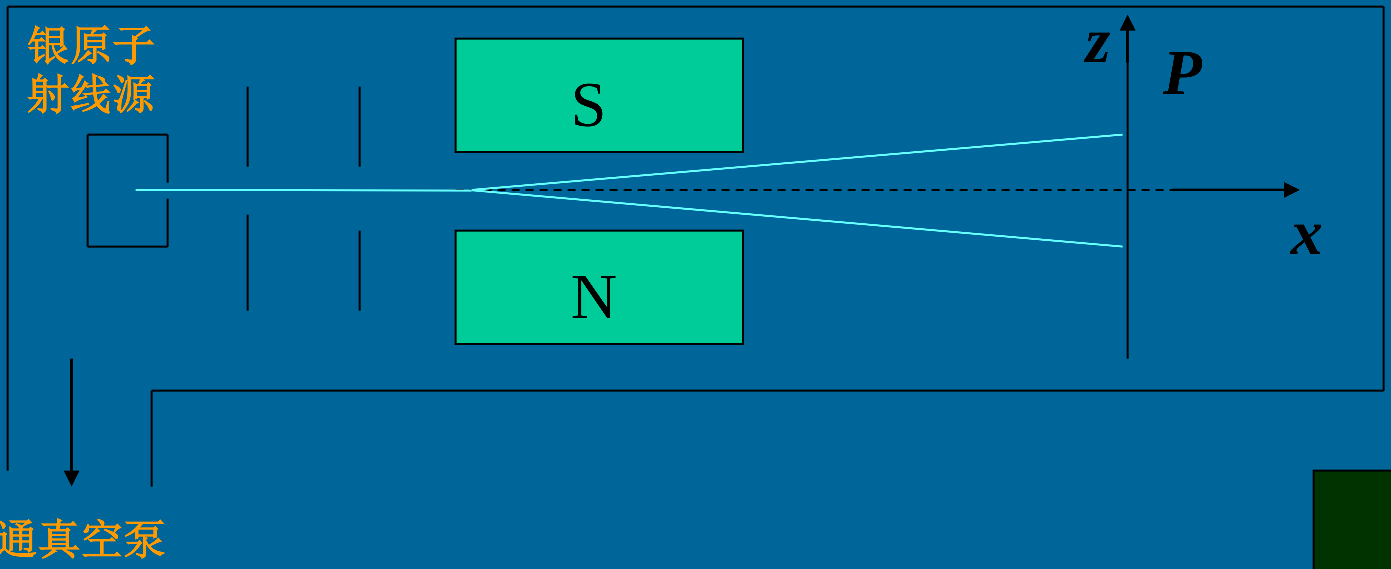
能 级 简 并



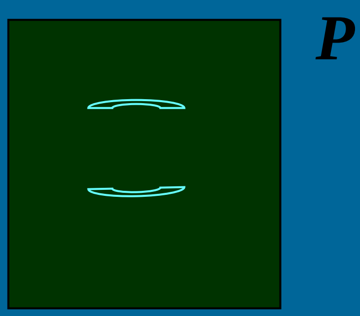
§15.7 电子自旋　四个量子数

一. 斯特恩—革拉赫实验

1922年，斯特恩—革拉赫在德国汉堡大学所作的实验，其装置如下：



实验发现：不加磁场，正对狭缝有一条银原子沉积
加外磁场，出现上下两条银原子沉积



为了说明上述实验结果，1925年荷兰学者乌伦贝克和古兹密特提出了电子自旋假说：电子除了轨道运动外，还存在自旋运动。

二. 电子自旋

- 电子自旋角动量大小

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

s —自旋量子数

- S 在外磁场方向的投影

$$\boxed{S_Z = m_s \hbar}$$

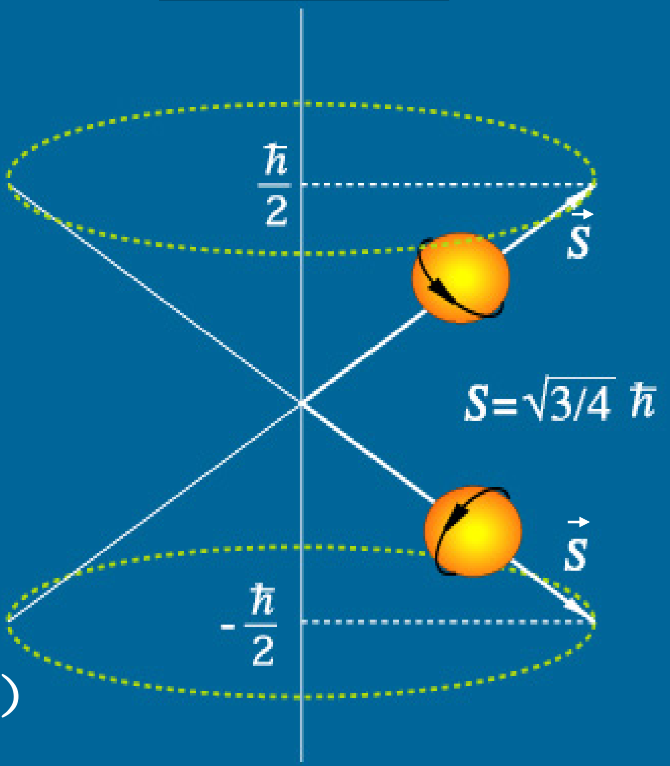
自旋磁量子数 m_s 取值个数为

$2s+1 = 2$（由实验结果知 m_s 只有两个值）

则 $s = 1/2$, $\boxed{m_s = \pm 1/2}$

$$\boxed{S = \sqrt{\tfrac{1}{2}(\tfrac{1}{2}+1)}\hbar = \sqrt{\tfrac{3}{4}}\ \hbar} \qquad \boxed{S_Z = \pm\tfrac{1}{2}\hbar}$$

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



电子自旋角动量在外磁场中的取向

三. 四个量子数（原子中电子的运动状态由下列四个量子数来确定）

1.主量子数 n (1 , 2 , 3, ……)

大体上决定了电子能量

2. 副量子数 l (0， 1， 2， ……. , n -1)

决定电子的轨道角动量大小，对能量也有稍许影响。

3. 磁量子数 m_l (0， ±1， ± 2， ……. , ± l)

决定电子轨道角动量空间取向

4.自旋磁量子数 m_s (1/2 , -1/2)

决定电子自旋角动量空间取向

§ 15.8　原子的电子壳层结构

原子是由原子核和核外电子组成的系统，系统的状态用电子状态分布来描述。（除氢原子或类氢离子以外，其它元素的原子核外都有两个或两个以上的电子，各核外电子状态仍由四个量子数决定。）

1916年，物理学家柯塞尔提出了一个原子的形象化模型，认为核外电子按壳层分布：

1. 主量子数**n** 相同的电子，组成一个壳层，**n** 越大，壳层的半径越大，能级越高。各壳层分别用大写字母表示。

$$\begin{array}{cccccc} n= & 1 & 2 & 3 & 4 & \cdots \\ & K & L & M & N & \cdots \end{array}$$

2. 同一个**n** 分成 **l** 个分壳层：

$$\begin{array}{ccccccc} l= & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & \cdots n-1 \\ & s & p & d & f & g & \cdots \end{array}$$

一般来说，**n** 越小，能级越低。同一**n**，**l** 越小，能级越低。

核外电子的壳层分布遵守下面两条原理：

一. 泡利不相容原理（1925年）

在一个原子中，不能有两个或两个以上的电子处在完全相同的量子态，即它们不能具有一组完全相同的量子数（n，l，m_l，m_s）。

n	1	2				3								
l	0	0	1			0	1			2				
m_l	0	0	-1	0	1	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2
m_s														
Z	2	8				18								

n 给定，l 取值： 0、1、2、……n-1 共 n个

n 、l 给定，m_l 取值： 0、±1、±2、……±l 共$2l$+1个

n、l、m_l 给定，m_s 取值：±1/2

- 主量子数为n 的壳层，最多可能有电子的个数为：

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

n=1，壳上最多容纳电子态(电子数)$2n^2$=2个

n=2，壳上最多容纳电子态(电子数)$2n^2$=8个

- 角量子数为l 的分壳层，最多可能有电子的个数为： $2(2l+1)$

l=0 的分壳层上最多有2个电子

l=1 的分壳层上最多有6个电子

例 分析n=2的壳层，最多可容纳的电子数及所处量子态。

$$l=0 \quad m_l=0 \quad m_s=\pm\frac{1}{2}$$

$$l=1 \quad m_l=\begin{cases} 0 & m_s=\pm\frac{1}{2} \\ +1 & m_s=\pm\frac{1}{2} \\ -1 & m_s=\pm\frac{1}{2} \end{cases}$$

$$\begin{cases} (2,0,0,\frac{1}{2}) & (2,0,0,-\frac{1}{2}) \\ (2,1,0,\frac{1}{2}) & (2,1,0,-\frac{1}{2}) \\ (2,1,1,\frac{1}{2}) & (2,1,1,-\frac{1}{2}) \\ (2,1,-1,\frac{1}{2}) & (2,1,-1,-\frac{1}{2}) \end{cases}$$

例：基态***H*** 原子，核外只有一个电子，其量子态为：

(1, 0, 0, 1/2) 或 **(1, 0, 0, -1/2)**

二. 能量最小原理

- 原子处于正常状态时，每个电子都趋向占据可能的最低能级

主量子数 ***n*** $\xrightarrow{\text{决定}}$ 能级高低 $\xleftarrow{\text{影响}}$ 角量子数 ***l***

● 当原子中电子的能量最小时，整个原子的能量最低，原子处于稳定状态。

由能量最小原理，能级最低的壳层首先被电子填满，其余电子依次向未被占据的能级较低的壳层填充，直到核外电子都占据了能量最低的能级。

一般情况下，离核越近的壳层能级越低，首先被填充，但由于副量子数l 与能级稍有关系，所以有时n 较小的壳层未填满，下一个壳层就开始有电子填入了。

● 对原子外层电子能级高低可以用 $(n+0.7l)$ 值大小来比较，值越大，能级越高。

如：钾^{19}K，对$3d$ 能级$n=3$，$l=2$ ，所以$n+0.7l=4.4$ ，对$4s$ 能级，$n=4$，$l=0$ ，所以$n+0.7l=4$ ，所以$3d$分层中的能级比$4s$能级稍高，故先填$4s$ ，后填$3d$

		$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$	$4s$
1 氢	H	1						
2 氦	He	2						
3 锂	Li	2	1					
4 铍	Be	2	2					
5 硼	B	2	2	1				
6 碳	C	2	2	2				
10 氖	Ne	2	2	6				
13 铝	Al	2	2	6	2	1		
14 硅	Si	2	2	6	2	2		
18 氩	Ar	2	2	6	2	6		
19 钾	K	2	2	6	2	6		1
20 钙	Ca	2	2	6	2	6		2
21 钪	Sc	2	2	6	2	6	1	2

$$D = n + 0.7\, l$$

4*s* 能级低于 3*d* 能级

部分原子的电子排列

例 基态钾原子的电子组态$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

总结

1. 氢原子的量子力学描述

1） 能量量子化 $E_n = -\frac{1}{n^2}\left(\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\right) = \frac{E_1}{n^2}$

主量子数 $n = 1，2，3，\ldots\ldots$

2） 角动量量子化 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$

副量子数（角量子数） $l = 0，1，2，\ldots\ldots, n\text{-}1$

3） 角动量空间量子化 $L_z = m_l\hbar$

磁量子数 $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots\ldots, \pm l$

2. 电子自旋

- 电子自旋角动量大小 $S = \sqrt{s(s+1)}\,\hbar$

  自旋量子数 $s = 1/2$

- S 在外磁场方向的投影 $S_Z = m_s\hbar$

  自旋磁量子数 $m_s = \pm 1/2$

3. 四个量子数（n，l，m_l，m_s）

四个量子数决定了电子的运动状态。

4. 原子的电子壳层结构 ——核外电子按壳层分布

1）泡利不相容原理

- 主量子数为n 的壳层，最多可能有电子的个数为：$2n^2$
- 角量子数为l 的分壳层，最多可能有电子的个数为：$2(2l+1)$

2）能量最小原理

一般情况下，离核越近的壳层能级越低，首先被填充，但由于副量子数l 与能级稍有关系，所以有时n 较小的壳层未填满，下一个壳层就开始有电子填入了。

- 对原子外层电子能级高低可以用 $(n+0.7l)$ 值大小来比较，值越大，能级越高。