

第28章

原子中的电子

✓ 氢原子光谱的实验规律

氢原子的可见光光谱：



6562.8Å
红

4861.3Å
蓝

4340.5Å
紫

1853年瑞典人埃格斯特朗 (A.J. Ångström)
测得氢可见光光谱的红线， \AA 由此得来。

到1885年，观测到的氢原子光谱线已有14条。

用薛定谔方程求解氢原子中电子的能级和本征波函数，是量子力学创立初期最令人信服的成就。

量子力学关于氢原子的理论经受了实践的检验
---氢原子光谱

氢原子中电子处于中心力场作用下，

轨道角动量是守恒量

轨道角动量在任意态下的平均值
以及可测值的概率分布不随时间改变。

我们从求解“角动量”的本征值问题讲起！

目 录

§ 28.1 角动量本征值问题

§ 28.2 氢原子的量子力学处理 ▶

§ 28.3 电子自旋与自旋轨道耦合

§ 28.4 微观粒子的不可分辨性 泡利不相容原理

§ 28.5 各种原子核外电子的排布

* § 28.6 激光简介

§ 28.1 角动量本征值问题

一、角动量算符

$$\hat{\vec{L}} = \vec{r} \times \hat{\vec{p}} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ \hat{p}_x & \hat{p}_y & \hat{p}_z \end{vmatrix} = \vec{i}\hat{L}_x + \vec{j}\hat{L}_y + \vec{k}\hat{L}_z$$

$$\hat{L}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\hat{L}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

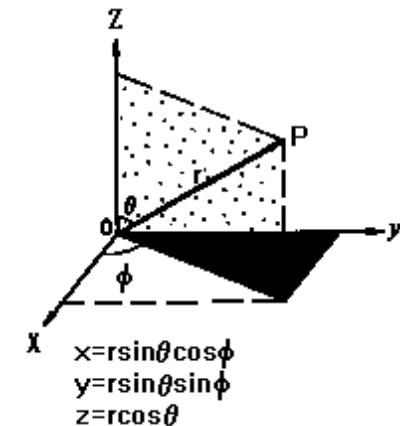
$$\hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

更方便的是转入球坐标 (r, θ, φ)

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta,$$

$$\begin{cases} \hat{L}_x = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + ctg \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - ctg \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{cases}$$

只与 φ 有关



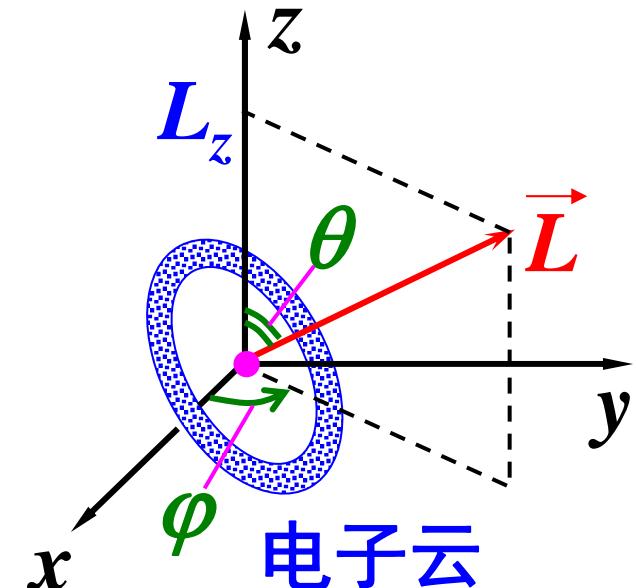
$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

与 r 无关

◆ 转动状态的描述

$\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 描述转动状态

(1) 角动量平方算符
——代表角动量大小



$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

(2) 角动量在 z 轴投影 —— 代表角动量取向

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

二、 \hat{L}_z 的本征值问题

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\hat{L}_z \Phi = L_z \Phi$$

$$-i\hbar \frac{d}{d\varphi} \Phi(\varphi) = L_z \Phi(\varphi) \quad \frac{d\Phi(\varphi)}{d\varphi} = \frac{i}{\hbar} L_z \Phi$$

通解 $\Phi(\varphi) = A e^{\frac{i}{\hbar} L_z \varphi}$

下面用波函数所满足的条件，定特解。

$\Phi(\varphi)$ 应该单值

$$e^{\frac{i}{\hbar}L_z\varphi} = e^{\frac{i}{\hbar}L_z(\varphi+2\pi)} = e^{\frac{i}{\hbar}L_z\varphi} \cdot e^{\frac{i}{\hbar}L_z \cdot 2\pi}$$

$$e^{\frac{i}{\hbar}L_z \cdot 2\pi} = 1 \rightarrow \frac{2\pi L_z}{\hbar} = m \cdot 2\pi$$

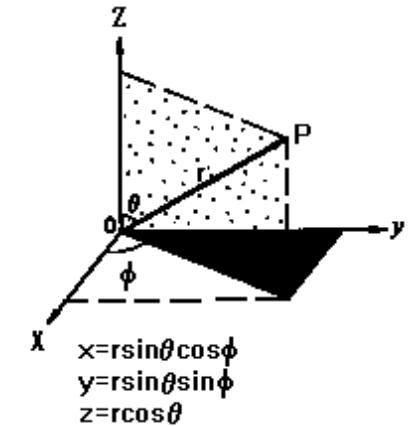
本征值: $L_z = m\hbar$ $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

归一化因子

本征波函数:

$$\Phi(\varphi) = A e^{im\varphi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

$$\int_0^{2\pi} |\Phi|^2 d\varphi = 1$$



本征值: $L_z = m\hbar$ $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

本征波函数: $\Phi(\varphi) = A e^{im\varphi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$

角动量在z轴投影——代表角动量取向

角动量的空间取向是量子化的 空间量子化

m 称为磁量子数

电子轨道磁矩

$$\mu_z = -\mu_B m$$

μ_B 玻尔磁子

问题: 哪个是z轴? 探测空间某方向的角动量, 可能¹⁰值?

问题：探测空间某方向的角动量，可能值？

同时另外两个方向的角动量？

不确定关系： $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$ $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$

存在不确定关系的一对物理量互称共轭物理量。

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

L_z 对应的共轭量是空间变量 φ ， $\Delta L_z \cdot \Delta \varphi \geq \frac{\hbar}{2}$

问题：探测空间某方向的角动量，可能值？同时另外两个方向的角动量？

$$L_z = m\hbar$$

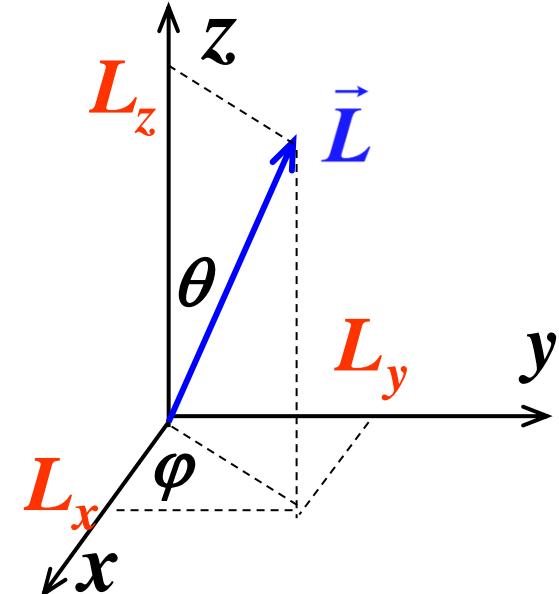
对确定的 m 值， L_z 是确定的，

L_x 和 L_y 就完全不确定了。

$$\Delta L_z \cdot \Delta \varphi \geq \frac{\hbar}{2}$$

L_z 确定 $\rightarrow \Delta L_z = 0 \rightarrow \Delta \varphi = \infty$

$\rightarrow \varphi$ 完全不确定 $\rightarrow L_x$ 和 L_y 完全不确定。



$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

二、 \hat{L}^2 的本征值问题

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

设 $Y(\theta, \varphi)$ 是 \hat{L}^2 的本征函数，则 \hat{L}^2 的本征方程为

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = L^2 Y(\theta, \varphi)$$

$\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 描述转动状态

根据量子力学理论，

$\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 有共同本征函数系

设 $Y(\theta, \varphi)$ 是 $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 的共同本征函数，

设 $Y(\theta, \varphi)$ 是 $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 的共同本征函数,

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = L^2 Y(\theta, \varphi)$$

$$\hat{L}_z Y = L_z Y$$

$$\hat{L}_z \Phi = L_z \Phi$$

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$L_z = m\hbar$$

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi) = \Theta\Phi$$

$Y(\theta, \varphi)$ 自然是 \hat{L}_z 本征波函数

$$\underline{\hat{L}_z Y} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} (\Theta\Phi) = \Theta \left(-i\hbar \frac{d\Phi}{d\varphi} \right) = \Theta m\hbar\Phi = \underline{(m\hbar)Y}$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

$Y(\theta, \varphi) = \Theta \Phi$ 代入本征方程 $\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = L^2 Y(\theta, \varphi)$

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right] \Phi - \left[\frac{\hbar^2}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} \right] \Theta = L^2 \Theta \Phi$$

Φ 是 \hat{L}_z 本征波函数

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

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

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right] \Phi - \left[\frac{\hbar^2}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} \right] \Theta = L^2 \Theta \Phi$$

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

代入此方程，整理

可得到 Θ 的方程

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} (\sin \theta \frac{d}{d\theta} \Theta) + \left(\frac{L^2}{\hbar^2} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} (\sin \theta \frac{d}{d\theta} \Theta) + \left(\frac{L^2}{\hbar^2} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0$$

解此方程得到

\hat{L}^2 的本征值谱: $L^2 = l(l+1)\hbar^2,$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad l: \text{角量子数(轨道量子数)}$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l \quad m: \text{磁量子数}$$

$$\Theta(\theta) = B P_l^m(\cos \theta)$$

$P_l^m(\cos \theta)$ 称为连带的勒让德函数

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = L^2 Y(\theta, \varphi)$$

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta \Phi$$

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

$$\Theta(\theta) = BP_l^m(\cos \theta)$$

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = C_{l,m} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad \text{—— 球谐函数}$$

其中 $C_{l,m}$ 是归一化常数, $C_{l,m} = \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \cdot \frac{2l+1}{4\pi}}$

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 是 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 的共同本征波函数。

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 是 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 的共同本征波函数

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \varphi)$$
$$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots; m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

\hat{L}^2 的本征值谱: $L^2 = l(l+1)\hbar^2,$

\hat{L}_z 的本征值谱: $L_z = m\hbar$

角动量大小及空间取向都是量子化的!

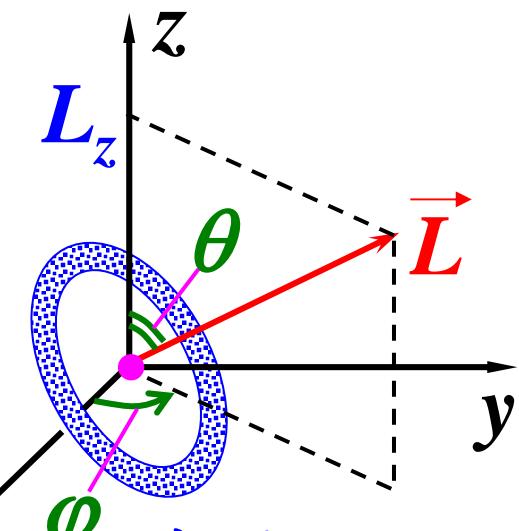
(1) 角动量平方——代表角动量大小

(2) 角动量在z轴投影——代表角动量取向

$$\hat{L}^2 \text{ 的本征值谱: } L^2 = l(l+1)\hbar^2,$$

$$\hat{L}_z \text{ 的本征值谱: } L_z = m\hbar$$

$\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 可以描述电子的转动状态



量子数 $\{l, m\}$ 可以完全确定电子的转动态

◆ 简并-简并态-简并度

对应与力学量 \hat{F} 某一本征值，有多个独立本征波函数(本征态)，则该力学量是简并的，同一本征值的各状态称简并态。独立本征波函数的个数，即简并度。

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad L_z = m\hbar$$

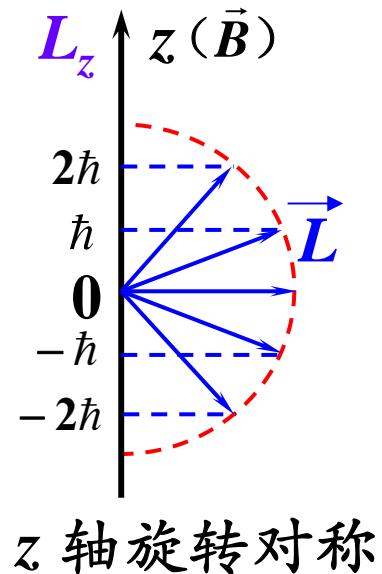
$$l = 0, 1, 2, \dots; m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

\hat{L}^2 本征值的简并度是 $(2l+1)$

例如： $l = 2$, $m = 0, \pm 1, \pm 2$

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

$$L_z = 0, \pm \hbar, \pm 2\hbar$$



$L = \sqrt{6} \hbar$ 有五种可能的取向(状态)

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = C_{l,m} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

$L = \sqrt{6} \hbar$ 是五重简并的

◆ 球谐函数的具体形式

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = C_{l,m} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

当 $l=0,1,2$ 时的球谐函数：

$$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{15\pi}} (3\cos^2 \theta - 1)$$

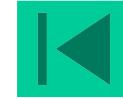
$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$Y_{2\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$$

$$l = 0, 1, 2, \dots; m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$



§ 28.2 氢原子的量子力学处理

一、氢原子光谱的实验规律

氢原子的可见光光谱：



6562.8Å
红

4861.3Å
蓝

4340.5Å
紫

1853年瑞典人埃格斯特朗 (A.J.Ångstrom)
测得氢可见光光谱的红线， \AA 由此得来。
到1885年，观测到的氢原子光谱线已有14条。

二、氢原子的量子力学处理

1. 氢原子的能级和本征波函数

$$\vec{v}_r = \vec{v}'_2 - \vec{v}'_1 \quad E'_k = \frac{1}{2} (m_1 v'_1{}^2 + m_2 v'_2{}^2) = \frac{1}{2} \mu v_r^2$$

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \mu \quad \text{— 约化质量(reduced mass)}$$

$$E_k = E'_k + E_{kC} \quad \text{— 克尼希定理}$$

研究H原子的结构问题，**根本**：核外电子相对核的相对运动问题，两体问题→单体问题。**关心H原子的内能**。所以，选原子核(静止)的参考系，氢原子的能量E:

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \mu \approx m_e$$

$$E = E'_k + U(r) = \frac{1}{2} \mu v_r^2 + U(r)$$

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{电子和质子(原子核)间的库仑力作用势能}$$

能量本征方程为

$$\hat{H} \psi = E \psi$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(r) \quad U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

直角坐标系中：

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

μ :近似电子的质量

拉普拉斯算符

球坐标系中：

更方便的是转入球坐标系

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

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(r)$$

$$\therefore \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2}{r^2 \hbar^2} \right] + U(r)$$

∇^2

$$\hat{H} \psi = E\psi$$

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

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2}{r^2 \hbar^2} \right] + U(r)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \right) \Psi + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} \Psi = E\Psi$$

根据量子力学算符的对易关系 可知

$\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 有共同本征函数系

$\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 构成了一组力学量完全集，
描述H原子系统的状态。

设 ψ 是 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 的共同本征函数，

$$\hat{L}^2 \Psi = L^2 \Psi$$

$$\hat{L}_z \Psi = L_z \Psi$$

$$\hat{H} \psi = E \psi$$

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = L^2 Y(\theta, \varphi)$$

$$\hat{L}_z Y = L_z Y$$

$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = C_{l,m} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}$ — 球谐函数

$$\Psi = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Ψ 自然是 $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 本征波函数

课后：自己证明

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} \Psi = E \Psi$$

$$\Psi = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

代入，整理，得方程：

$$\hat{L}^2 \Psi = [l(l+1)\hbar^2] \Psi$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \textcircled{l(l+1)} \right) R(r) = 0$$

— 径向方程，可解出能量本征值 E_n 和 $R_{nl}(r)$ 。

解方程得氢原子的能级和本征波函数

能级：

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \approx -\frac{13.6}{n^2} (\text{eV})$$

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

与实验结果
完全符合！

本征波函数：

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \underline{Y_{lm}(\theta, \varphi)}$$

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

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

球谐函数

n — 主量子数 l — 角量子数 m — 磁量子数₃₁

当 $n = 1, 2, 3$ 时的 R_{nl} :

$$R_{10} = \frac{2}{a^{3/2}} e^{-\frac{r}{a}}$$

$$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}a^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-\frac{r}{2a}}$$

$$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}}$$

$$R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3}a^{3/2}} \left(1 - \frac{2r}{3a} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a}\right)^2\right) e^{-\frac{r}{3a}}$$

$$R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6}a^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{6a}\right) e^{-\frac{r}{3a}}$$

$$R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}a^{3/2}} \left(\frac{r}{a}\right)^2 e^{-\frac{r}{3a}}$$

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \approx 0.05 \text{ nm}$$

称为 **玻尔半径**

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

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$



1) $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 共同本征态波函数

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi_{nlm} &= E_n \Psi_{nlm} \\ \hat{L}^2\Psi_{nlm} &= l(l+1)\hbar^2 \Psi_{nlm} \\ \hat{L}_z\Psi_{nlm} &= m\hbar\Psi_{nlm}\end{aligned}$$

2) 能级简并度

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

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

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

$$m = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$$

$$E_n \approx -\frac{13.6}{n^2} (\text{eV})$$

对于给定能级 E_n (即给定主量子数 n)

有 $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$ 个波函数(状态)

E_n 的简并度: n^2 E_n 有 n^2 个简并态

未考虑电子自旋

一条能级对应于电子的 n^2 个状态

每个状态用量子数 n, l, m 描述

能量只和主量子数有关 (对氢原子)

(未考虑电子自旋)

氢原子能级说明

能 级：

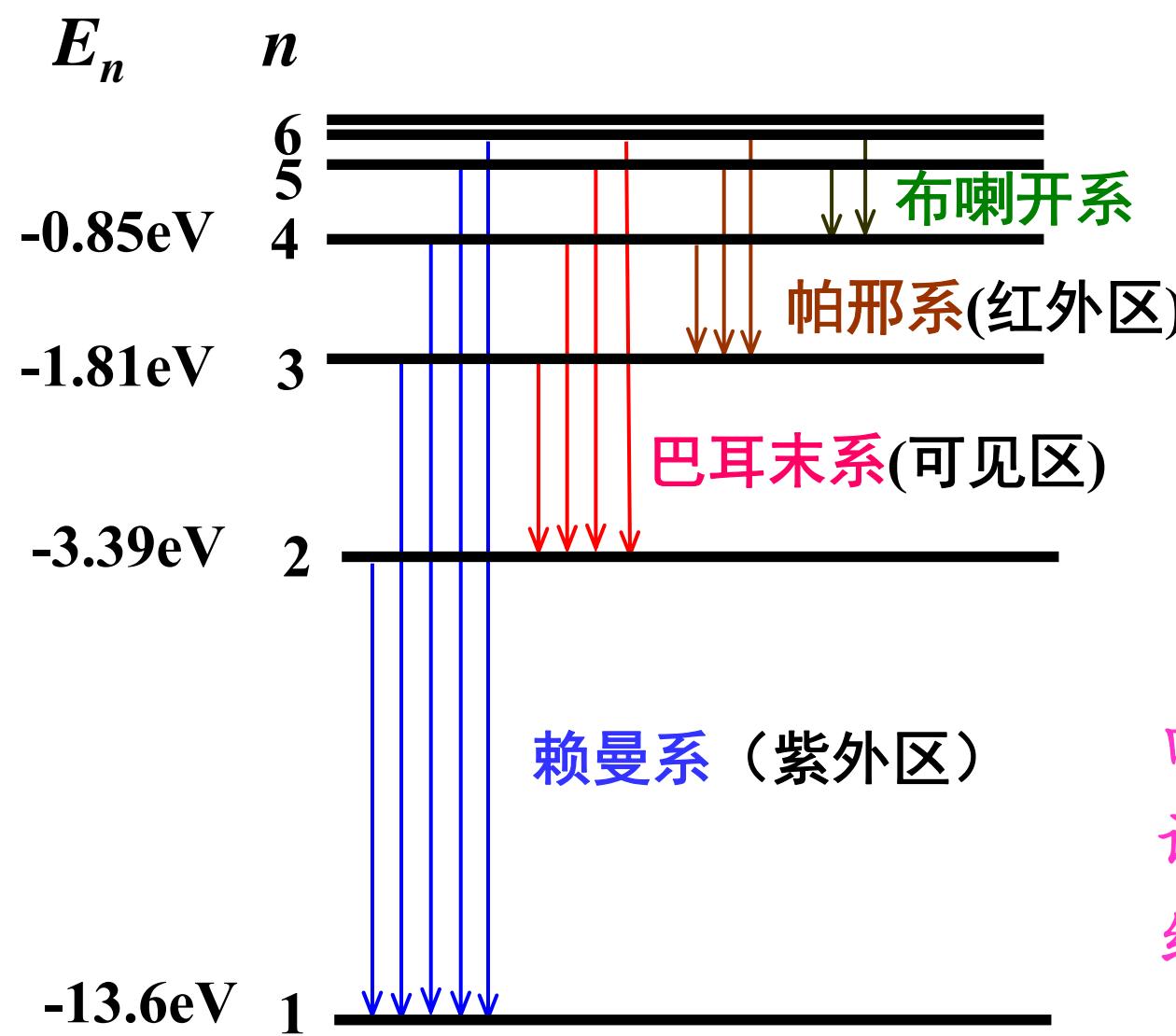
$$E_n \approx -\frac{13.6}{n^2} \text{ (eV)} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(r) \quad U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

只考虑了库仑相互作用（最主要）。考虑到电子的自旋与轨道的磁相互作用(L-S耦合)，以及相对论效应，能量还与 l 等因素有关，基本上每个能级都要分裂成几个差距很小的能级(能级简并解除)，称为能级的精细结构。

本课程：氢原子只考虑库仑相互作用。

3) 氢原子能级和能级跃迁图:



$$E_n \approx -\frac{13.6}{n^2} (\text{eV})$$
$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h}$$

由能级算出的光谱线频率和实验结果完全一致。

用薛定谔方程求解氢原子中电子的能级和本征波函数，是量子力学创立初期最令人信服的成就。

量子力学关于氢原子的理论经受了实践的检验
--- 氢原子光谱

4) 量子数小结

能量、角动量大小
及其取向：量子化

(1) 主量子数

$n = 1, 2, 3, \dots$ 决定能量

$$E_n \approx -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV}$$

(2) 轨道角量子数

$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$, 决定角动量的大小

\vec{L} 的大小

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

(3) 轨道磁量子数

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$, 决定 $\hat{\vec{L}}$ 的空间取向；

\vec{L} 的z分量

$$L_z = m\hbar$$

二、氢原子的量子力学处理

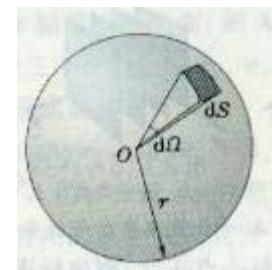
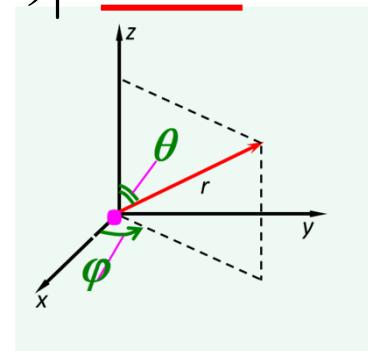
1. 氢原子的能级和本征波函数

2. 电子的概率分布

2. 电子空间位置的概率分布 电子在 (n, l, m) 态下
电子出现在 (r, θ, φ) 处， dV 内的概率

$$|\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 dV = \underbrace{|R_{nl}(r)|^2}_{\text{径向波函数}} |\underbrace{Y_{lm}(\theta, \varphi)}_{\text{角波函数}}|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$$

$$dV = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi = r^2 dr d\Omega$$



$d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ 小锥体(O-dS)所张的立体角

$$|\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 dV = \underbrace{[|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr]}_{\text{径向概率密度}} \underbrace{[|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega]}_{\text{角概率密度}}$$

归一化条件

$$\int |\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 dV = \iint_{r, \Omega} |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 r^2 dr d\Omega = 1$$

电子出现在体积元 dV 中的概率为：

$$|\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 dV = \underbrace{[|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr]}_{\text{red line}} \underbrace{[|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega]}_{\text{red line}}$$

归一化条件

$$\int |\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 dV = \iint_{r, \Omega} |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 r^2 dr d\Omega = 1$$

$$\int |\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 dV = \left(\int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \right) \left(\int_0^{4\pi} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \right) = 1$$

$$\int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1$$

$$\int_0^{4\pi} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = 1$$

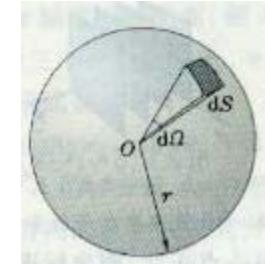
电子出现在体积元 dV 中的概率：

$$|\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 dV = \underbrace{[|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr]}_{\text{径向概率}} \underbrace{[|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega]}_{\text{角向概率}}$$

电子出现在径向 r 处， dr 内的概率：

$$W_{nl}(r)dr = \left(\int_0^{4\pi} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \right) (|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr) = |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr$$

$$\int_0^{4\pi} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = 1$$



电子在径向 r 处的概率密度：

$$W_{nl}(r) = |R_{nl}(r)|^2 r^2$$

电子沿径向的概率密度分布

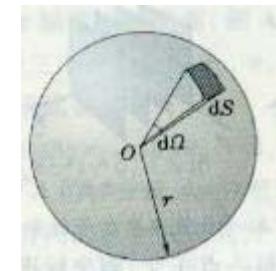
电子出现在体积元 dV 中的概率：

$$|\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 dV = \underbrace{[|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr]}_{\text{电子出现在 } (r) \text{ 处的体积元}} \underbrace{[|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega]}_{\text{电子出现在 } (\theta, \varphi) \text{ 方向处，立体角 } d\Omega \text{ 内的概率}}$$

电子出现在 (θ, φ) 方向处，立体角 $d\Omega$ 内的概率

$$W_{lm}(\theta, \varphi) d\Omega = \left(\int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \right) (|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega) = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega$$

$$\int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1$$



电子出现在 (θ, φ) 方向处的概率密度：

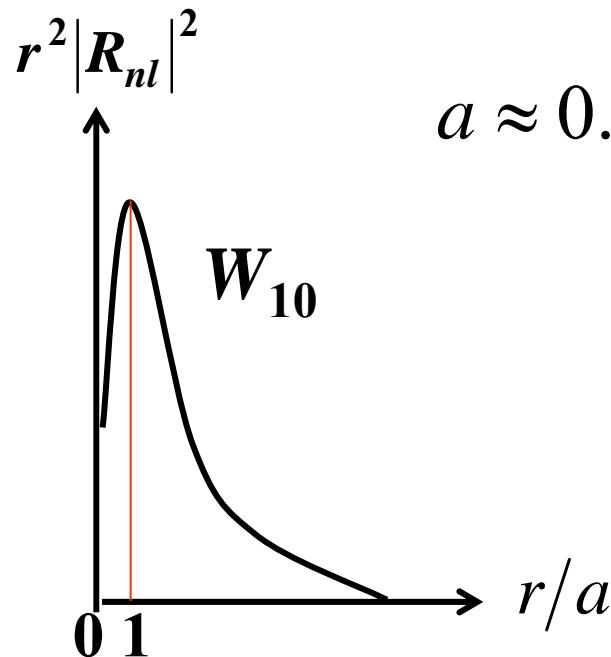
电子的角向概率密度分布

$$W_{lm}(\theta, \varphi) = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$$

结果1 电子的径向概率密度分布

基态： $n = 1, l = 0$

$$W_{nl}(r) = |R_{nl}(r)|^2 r^2$$



$a \approx 0.05 \text{ nm}$ —玻尔半径

电子出现在 $r = a$ 的单
位厚度球壳层内的概
率最大

没有确定的轨道！

激发态：

$$n = 2, l = 0, 1$$

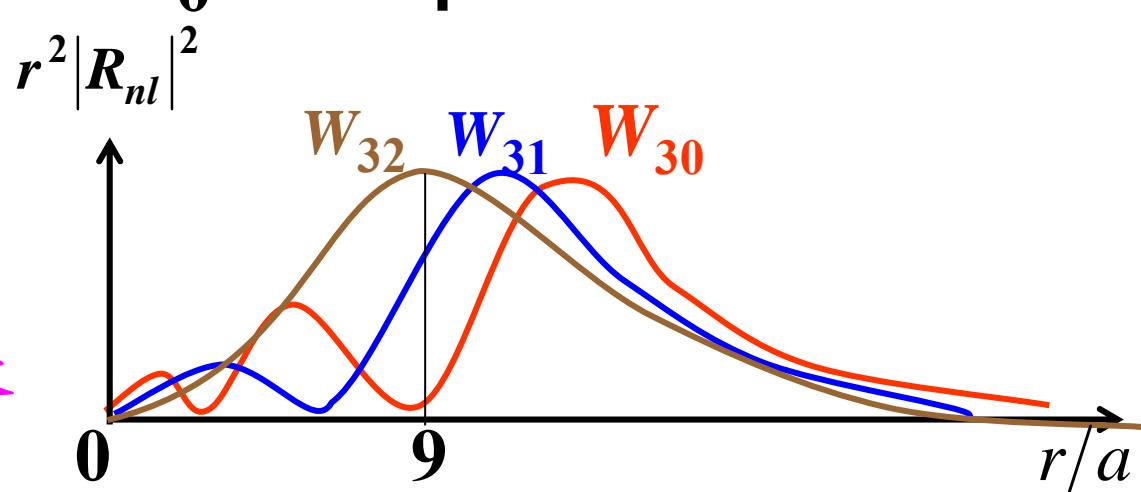
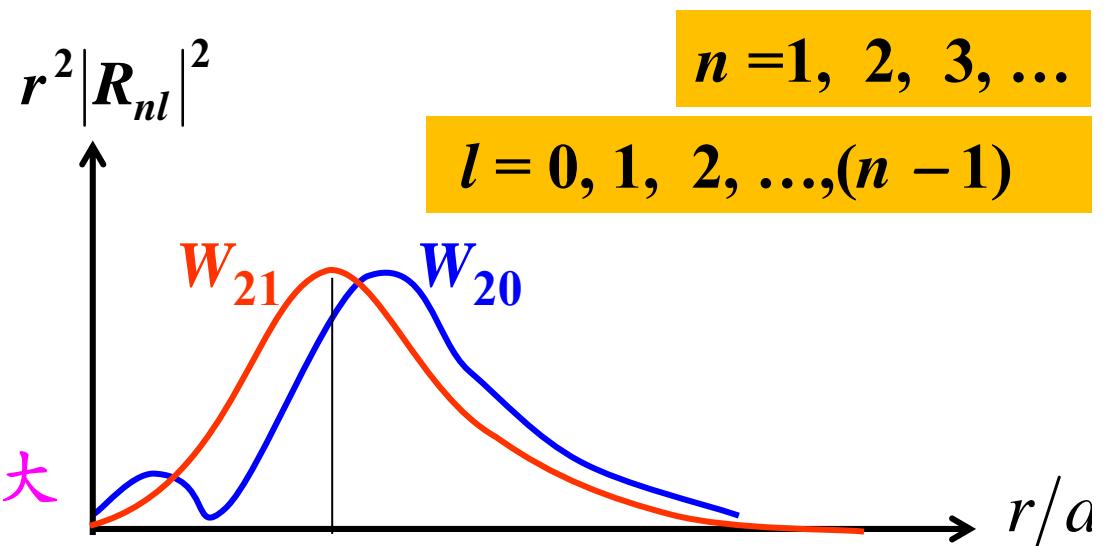
对 $l = 1$ 的电子

$$r = r_2 = 4a = 2^2 a \text{ 概率最大}$$

$$n = 3, l = 0, 1, 2$$

对 $l = 2$ 的电子

$$r = r_3 = 3^2 a \text{ 概率最大}$$



径向概率密度曲线的规律：节点数(不包括 $r=0, \infty$)= $n-l-1$

节点数=0的情况($l=n-1$)称为“圆轨道”，径向概率密度峰值

处称为“轨道半径 r_n ”。有关系 $r_n = n^2 r_1 = n^2 a$

结果2 电子的角向概率分布

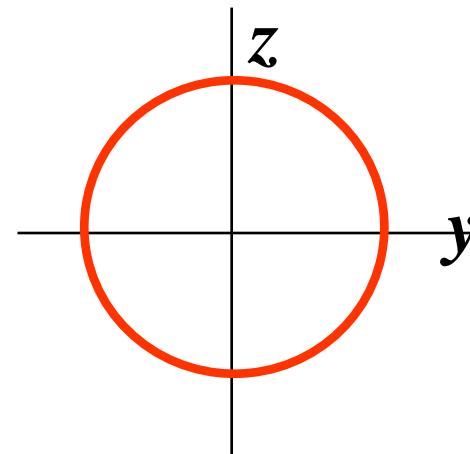
电子出现在 (θ, φ) 方向处的概率密度

$$W_{lm}(\theta, \varphi) = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$$

$$l = 0 \quad m = 0$$

$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$|Y_{00}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{1}{4\pi}$$



各向同性
球对称

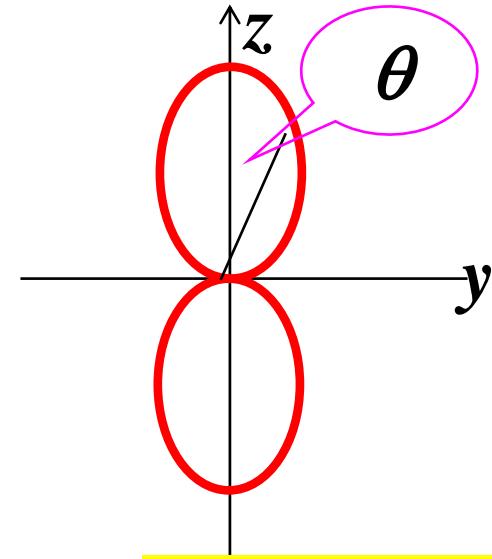
$$l = 1 \quad m = -1, 0, +1$$

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

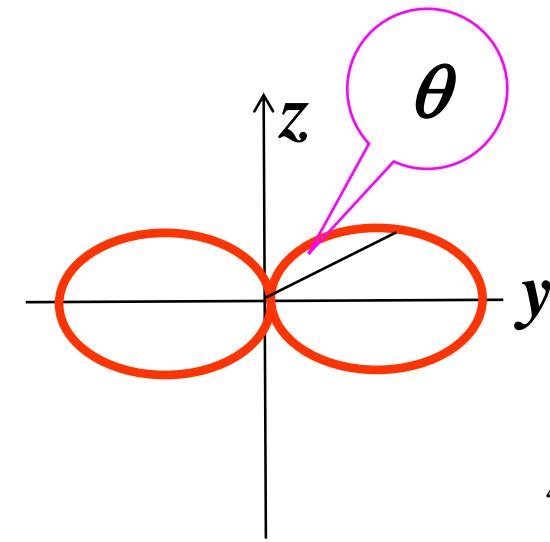
$$|Y_{10}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta$$

$$Y_{1\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \cdot e^{\pm i\varphi}$$

$$|Y_{1\pm 1}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta$$

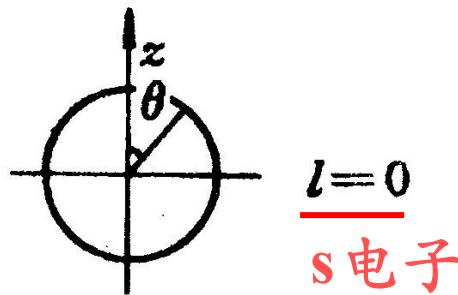


$$W_{lm}(\theta, \varphi) = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$$



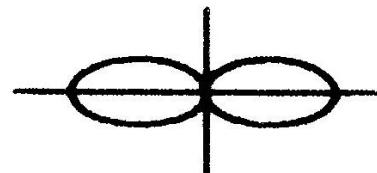
$$l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$$

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

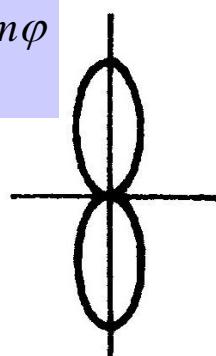


$$|Y_{00}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{1}{4\pi}$$

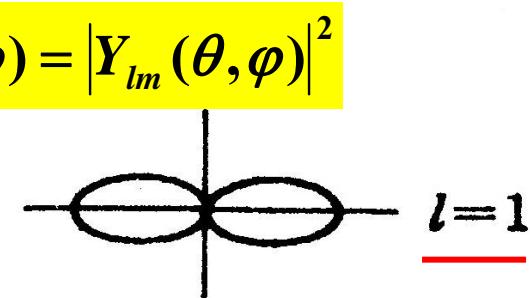
$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = C_{l,m} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}$$



$$m_l = -1$$

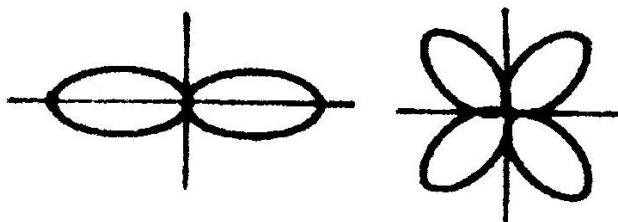


$$m_l = 0$$



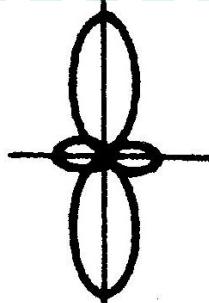
$$m_l = 1$$

p 电子

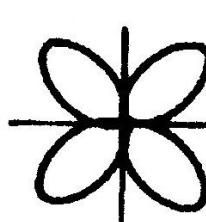


$$m_l = -2$$

$$m_l = -1$$



$$m_l = 0$$



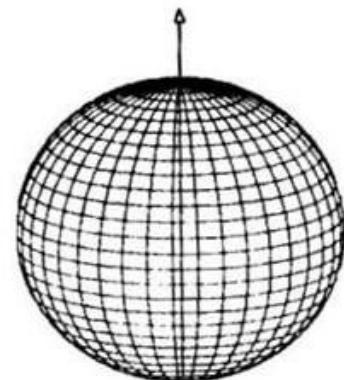
$$m_l = 1$$

$$m_l = 2$$

d 电子

电子概率密度角分布 $W_{lm}(\theta, \varphi)$

电子概率密度角分布 $W_{lm}(\theta, \phi)$

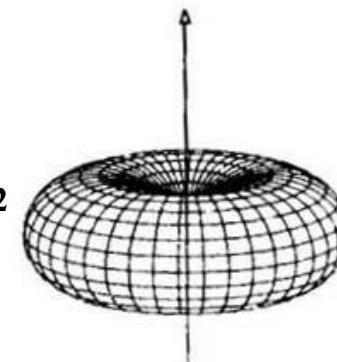


$$|Y_{00}|^2$$

$$W_{lm}(\theta, \varphi) = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$$



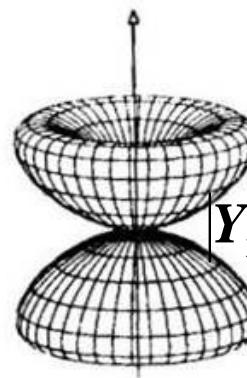
$$|Y_{10}|^2$$



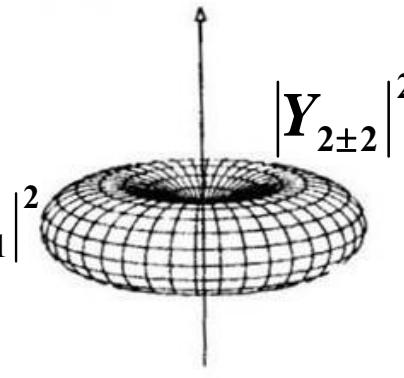
$$|Y_{1\pm 1}|^2$$



$$|Y_{20}|^2$$



$$|Y_{2\pm 1}|^2$$



$$|Y_{2\pm 2}|^2$$

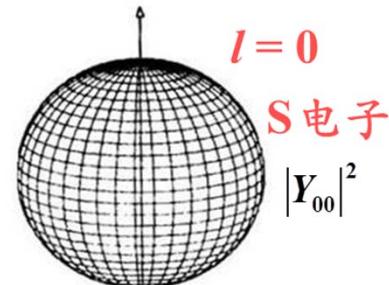
电子出现在 (r, θ, φ) 处的概率密度

$$r^2 |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$$

总结

电子出现在体积元 dV 中的概率: $|\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 dV = r^2 |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 dr d\Omega$

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad dV = r^2 dr d\Omega$$



(θ, φ) 方向处的概率密度

$$W_{lm}(\theta, \varphi) = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$$

