

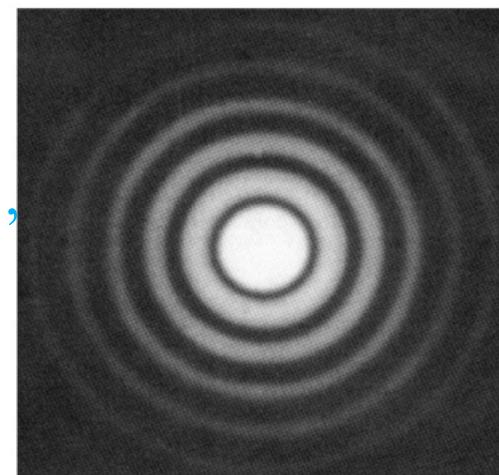
6.3 氢原子结构的量子力学模型

一 波粒二象性

1 光的波粒二象性 (在经过2个世纪的争论后得到确认)

光的微粒说：牛顿提出，认为光是一股粒子流。黑体辐射、光电效应、原子光谱等反映光的粒子性。

光的波动说：惠更斯提出，光是机械振动在“以太”这种特殊介质中的传播。19世纪以来，随着实验技术水平的提高，光的干涉、衍射和偏振等实验现象表明，光具有波动性，并且光是横波。光不是机械波，而是电磁波。



金属箔的X射线衍射

光的波粒二象性：光同时具有波动性和粒子性。

1905年3月，爱因斯坦提出：对于时间的平均值，光表现为波动；对于时间的瞬间值，光表现为粒子性。

一般来说，与光的传播有关的现象，如干涉和衍射，表现出光的波性；而涉及光与实物相互作用有关的现象，如发射、吸收、光电效应等表现出光的粒子性。这种双重性称为光的波粒二象性。

根据Einstein相对论的质能关系式，可得光子动量(p)与波长(λ)的关系：

$$E = mc^2 = h\nu$$

$$p = mc = h\nu/c = h/\lambda$$

上述关系式表明，光的粒子性和波动性是紧密相联的。

3 德布罗意波 (微观粒子的波粒二象性)

1924年，法国的Louis de Broglie在光的波粒二象性的启发下，在他的博士学位论文研究中大胆提出**电子、原子等实物微观粒子也具有波粒二象性**。并提出著名的de Broglie关系式，预言了电子的波长：

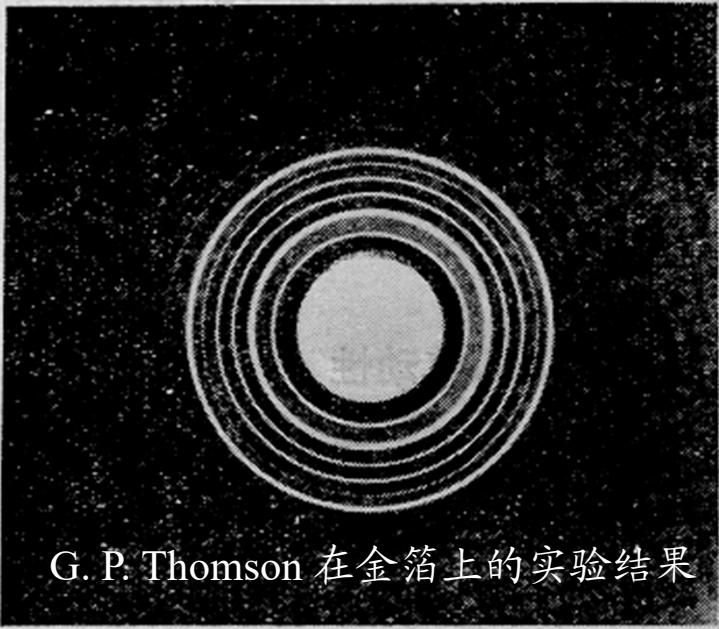
$$p = mv = h/\lambda$$

$$\lambda = h/mv$$



1929年诺贝尔物理学奖

1927年，C.J. Davisson的电子束在镍单晶上反射实验和G.P. Thomson电子衍射实验，可以清楚地观察到电子的衍射图样，与此计算得到的电子射线波长与de Broglie预期的波长完全一致。证实电子具有波动性。



G. P. Thomson 在金箔上的实验结果



Clinton Joseph Davisson



George Paget Thomson

有趣的是，J. J. Thomson靠证明电子的粒子性获得诺贝尔奖(1906)，而其子G. P. Thomson靠证明电子的波性获得了诺贝尔奖(1937)。

1937年诺贝尔物理学奖

例6.1 已知电子质量 $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$, 其速度为 $1 \times 10^6 \text{ m/s}$, 计算电子波长。

解: $\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{mv}$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-34}}{9.11 \times 10^{-31} \times 1 \times 10^6} = 0.728 \times 10^{-9} \text{ m} = 728 \text{ pm}$$

$1\text{m}=1\times 10^3\text{mm}=1\times 10^6\mu\text{m}=1\times 10^9\text{nm}=1\times 10^{10}\text{\AA}=1\times 10^{12}\text{pm}$

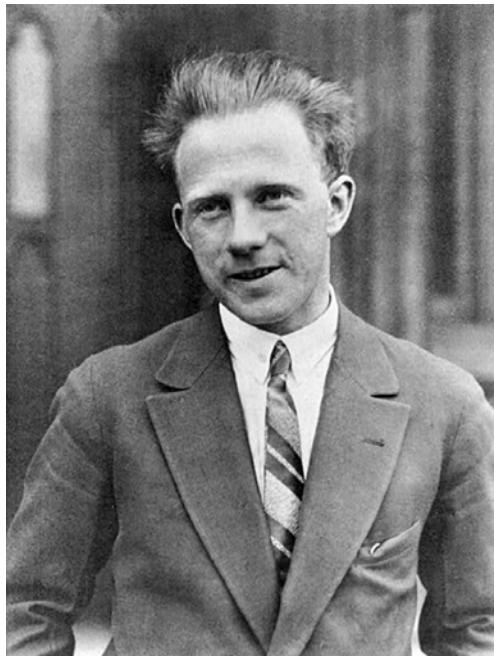
以 $15.6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度运动的乒乓球($m = 2.5\text{g}$):

波长为: $1.7 \times 10^{-23} \text{ nm}$

宏观物体也具有波动性,
只是难以察觉, 主要表现
为粒子性, 服从经典力学的运动规律。

4 海森堡测不准原理

1927年玻尔的学生Heisenberg提出微观粒子测不准关系式



Werner Heisenberg, 1901–1976, 德国著名物理学家，量子力学的创立人。1927年发表测不准理论

1932年诺贝尔物理学奖

测不准原理：不可能同时准确测定具有波粒二象性的微粒在某一瞬间的位置和动量(或速度)。

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

Δx 为微观粒子位置测不准量，

$$\Delta x \geq \frac{h}{4\pi m \Delta v}$$

Δp 为微观粒子动量测不准量。

例6.2 质量为 10g 的子弹，速度为 $3 \times 10^4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ，若速度测不准量为其速度的 0.01% ，则其位置的不准确值为多少？

$$\text{解: } \Delta x \geq \frac{h}{\Delta P} = \frac{h}{4\pi m \Delta v} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{4 \times 3.14 \times 10 \times 10^{-3} \times 3 \times 10^4 \times 0.01\%} = 1.75 \times 10^{-33} \text{ m}$$

对相同速度的电子，位置的不准确值为：

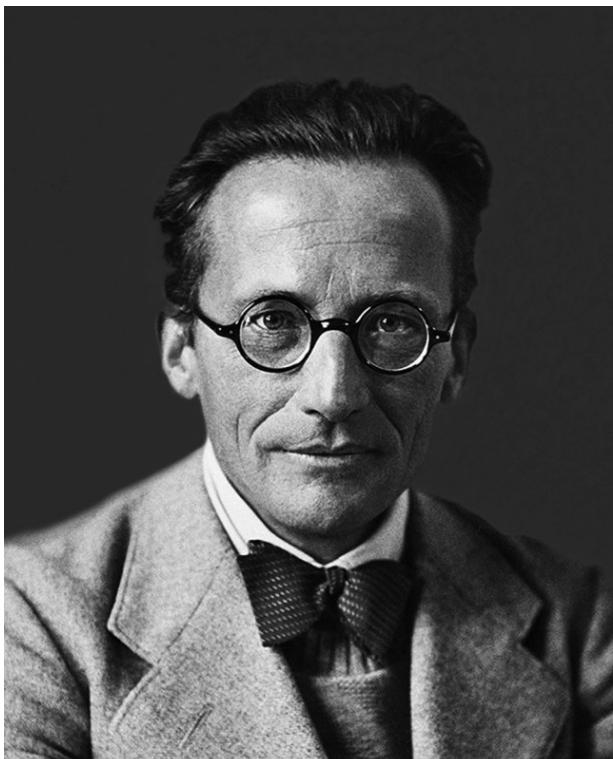
$$\Delta X \geq \frac{h}{4\pi m \Delta v} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{4 \times 3.14 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 3 \times 10^4 \times 10^{-4}} = 1.93 \times 10^{-5} \text{ m}$$

原子半径为 10^{-10} m 数量级。

- 测不准原理只适用于微观物体。宏观物体的测不准关系限制可以完全忽略。
- 测不准原理反映了微观粒子的波粒二象性，说明微观粒子不能用经典力学来描述。
- 测不准原理不是测定的误差。

二 波函数和薛定谔方程

波函数 (Ψ)：用空间坐标(x,y,z)描述波的数学表达式。微观粒子的运动和粒子在空间某范围内出现的几率密切相关。波函数又称原子轨道。



1926年，Schrödinger方程：

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi$$

Ψ : 波函数 E : 总能量

V : 势能 m : 电子质量

h : Planck常数

x, y, z : 空间直角坐标

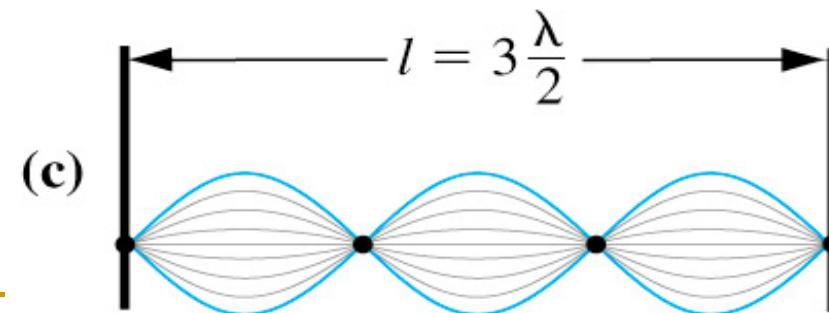
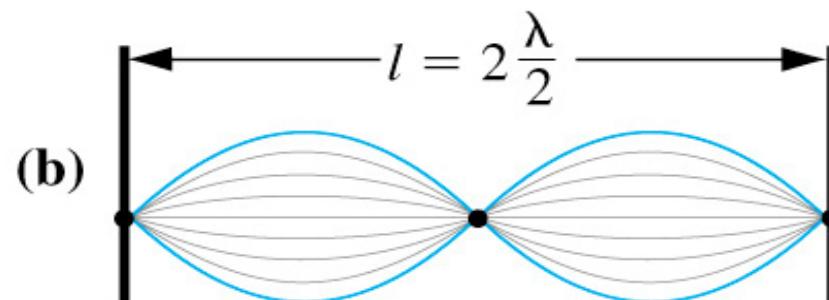
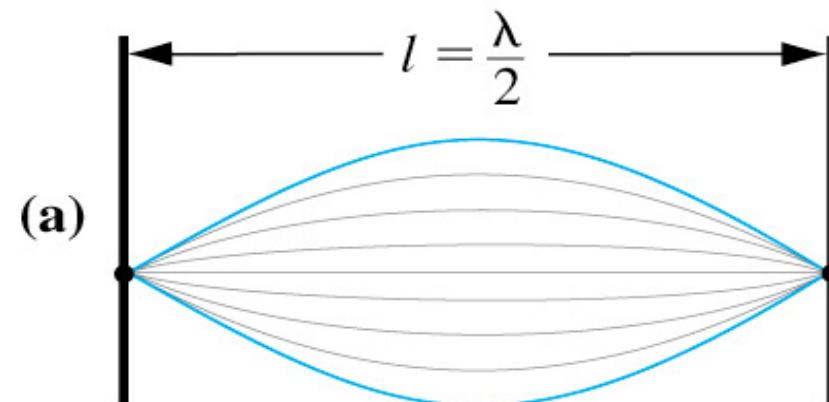
**1933年诺贝尔物理学奖
with Paul Dirac**

由于原子中电子的运动局限在一定范围内，它作为一种波动很像两端被固定的琴弦的振动。

琴弦振动是一种驻波(见右图)，其波长只能采取一系列特定的数值，即其波长一半的整数倍须等于琴弦两端的距离(d)：

$$n (\lambda/2) = d$$

其中 $n = 1, 2, 3, \dots$

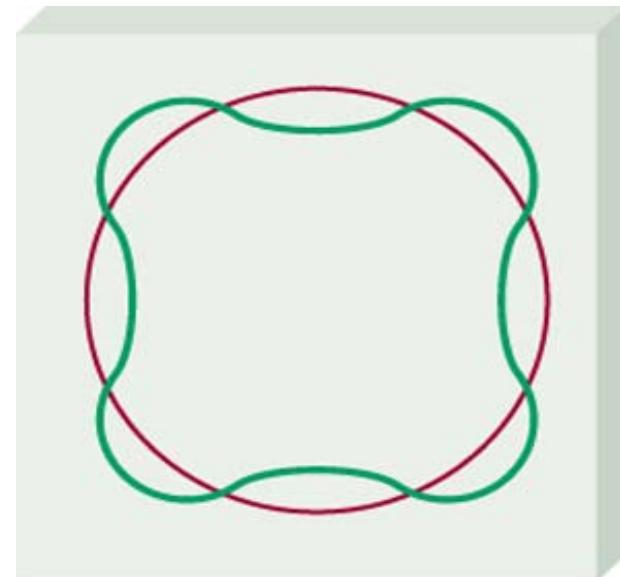


根据de Broglie物质波的概念，束缚在原子核周围的电子行为像“驻波”。

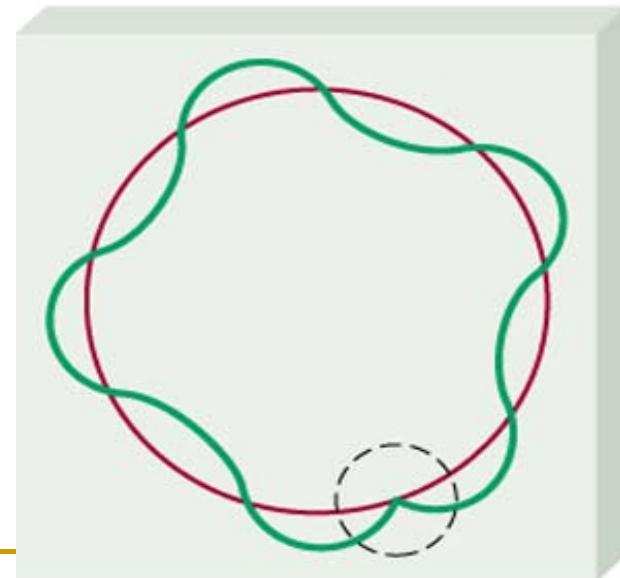
如右图(a)所示，该驻波的长度须恰好等于电子轨道的周长，否则就会因自相消而使波的振幅衰减为零，最后使驻波消失(b)。即电子许容轨道的周长($2\pi r$)与波长(λ)之间有：

$$2\pi r = n\lambda$$

其中， r 为轨道半径， λ 为电子波长， $n = 1, 2, 3, \dots$ 。由于 n 取整数，因此 r 只能取某些特定值。



(a)



(b)

三 四个量子数

从波函数角度看，其波函数 ψ 为一些特定数值所规定。这些特征数值称为量子数，包括主量子数 n 、角量子数 l 和磁量子数 m 。

1 主量子数 (n)：描述原子中电子出现几率最大区域离核的远近， n 是决定电子能量高低的主要因素，也称电子层数。

$$E = -\frac{B}{n^2}$$

n 越大，表示电子离核的平均距离越远，能级越高。

n 取值	1	2	3	4	5	...	正整数
符号	K	L	M	N	O		

2 角量子数 (l): 确定原子轨道的形状，在多电子原子中，和主量子数一起决定电子能量，也称**电子亚层**。

取值: $l = 0、1、2 \dots \dots n-1$ (共 n 个)

l 取值	0	1	2	3	...	$n-1$
符号	s	p	d	f		
形状	球形	哑铃形	花瓣形			

n	电子层	l	亚层 (轨道符号)
1	K	0	$1s$
2	L	0	$2s$
		1	$2p$
3	M	0	$3s$
		1	$3p$
		2	$3d$
4	N	0	$4s$
		1	$4p$
		2	$4d$
		3	$4f$

3 磁量子数(m)：决定原子轨道在空间的伸展方向，与能量无关。

取值： $m = 0、\pm 1、\pm 2 \dots \pm l$ (共 $2l + 1$ 个)

l	亚层	m	空间运动状态数 (原子轨道)
0	s	0	1
1	p	0, +1, -1	3
2	d	0, +1, -1, +2, -2	5
3	f	0, +1, -1, +2, -2, +3, -3	7

每一组 n 、 l 、 m 确定一个原子轨道

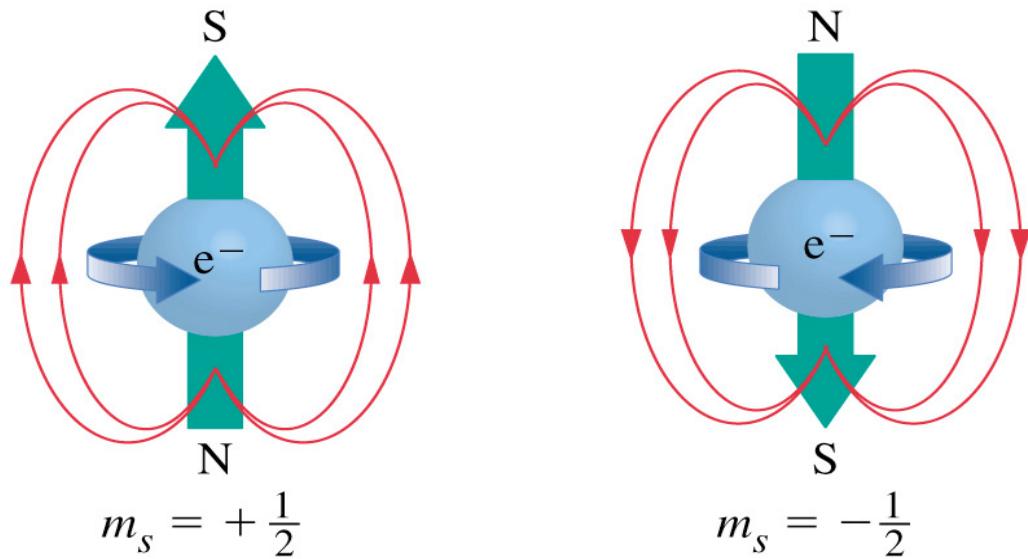
如 (2, 0, 0): 2s

n 、 l 相同而 m 不同的轨道，能量相等，称为简并轨道。

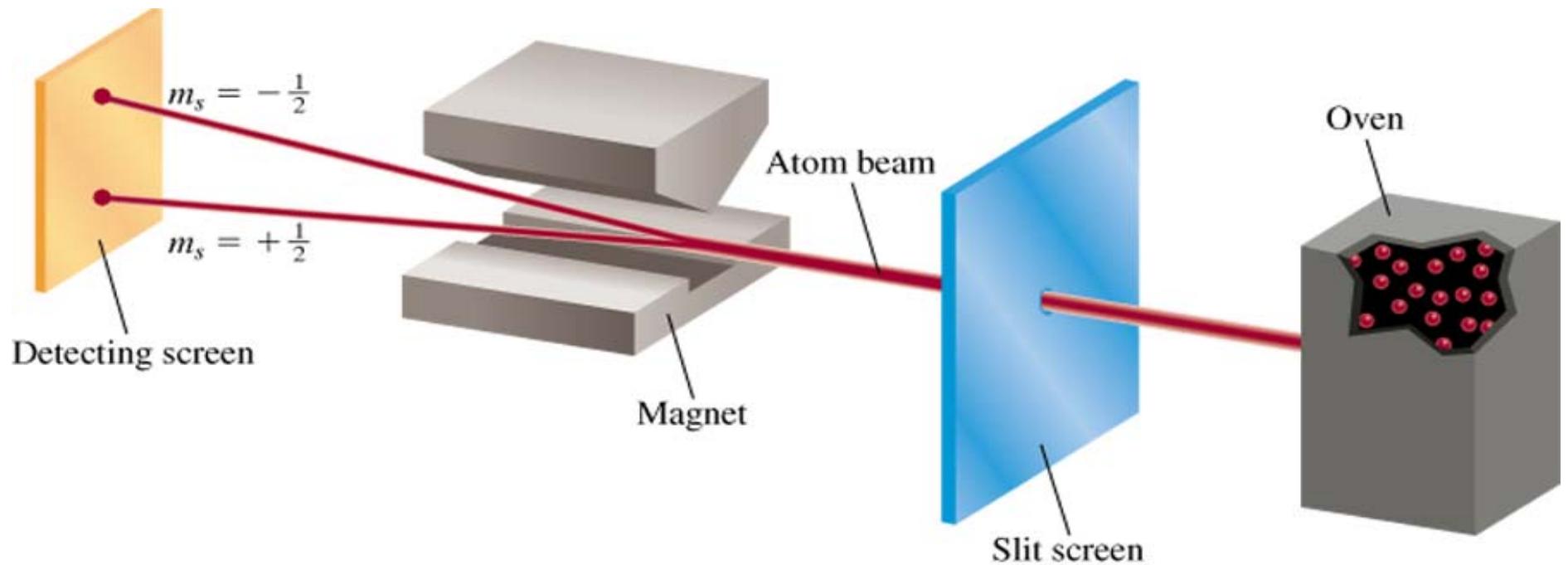
4 自旋量子数(m_s): 处于同一原子轨道中的电子运动状态稍有不同，以自旋表示。

应用高分辨率光谱仪观察氢原子光谱时，人们发现，氢原子在无外磁场时，电子由2p能级跃迁到1s能级时得到的不是1条谱线，而是靠得很近的2条谱线。

1925年，人们为解释此现象沿用旧量子论中习惯名词提出电子有自旋运动的假设，引出了第四个量子数，称为自旋量子数。



$m_s = \pm \frac{1}{2}$, 表示自旋方向。



每一组 n 、 l 、 m 、 m_s 确定一个电子的运动状态

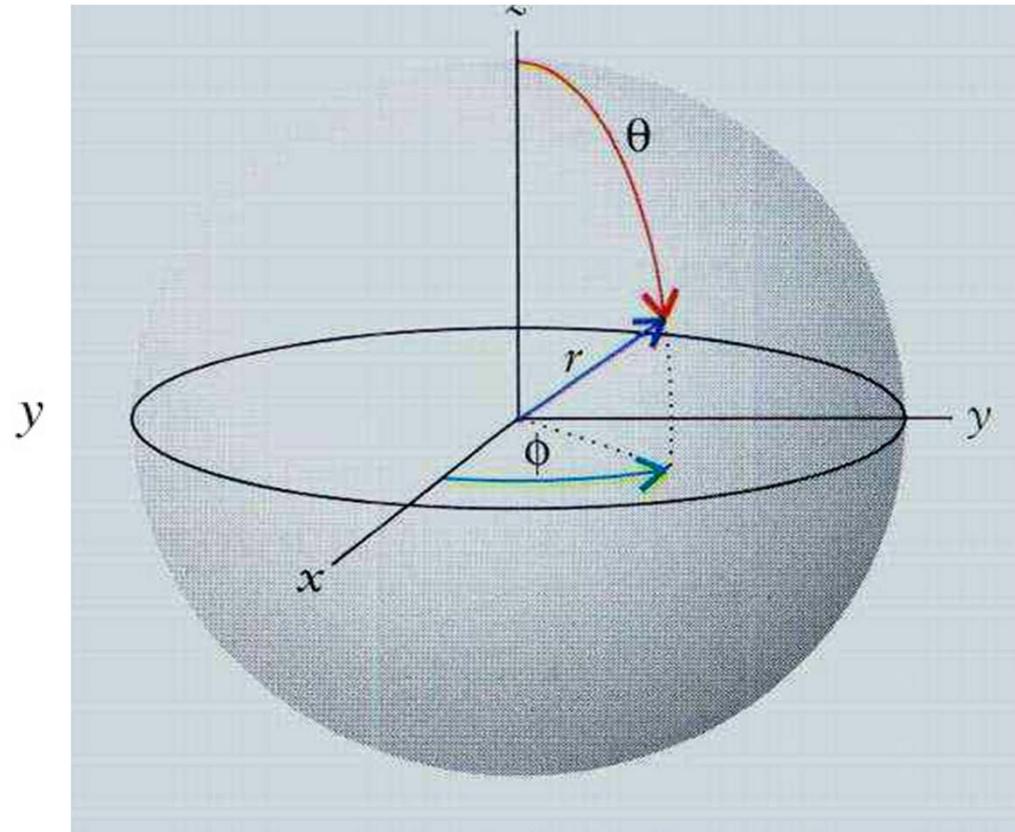
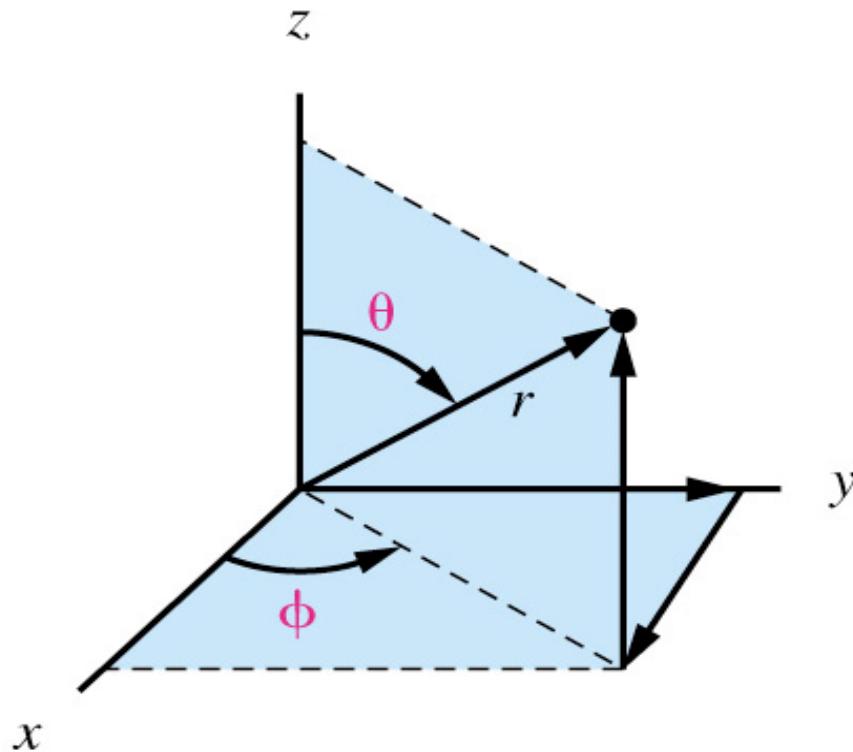
每个原子轨道可以容纳2个自旋相反的电子

n	l	m	原子轨道	每层轨道数	电子层	每层电子数
1	0	0	1s	1	K	2
2	0	0	2s	4	L	8
	1	0, ± 1	2p			
3	0	0	3s	9	M	18
	1	0, ± 1	3p			
	2	0, $\pm 1, \pm 2$	3d			
4	0	0	4s	16	N	32
	1	0, ± 1	4p			
	2	0, $\pm 1, \pm 2$	4d			
	3	0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3$	4f			

每层电子总数: $2n^2$

四 原子轨道的角度分布图

直角坐标(x, y, z)与球坐标(r, θ, φ)的转换



Spherical polar coordinates

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2$$

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

球坐标

$$\psi(x, y, z) \xrightarrow{\text{球坐标}} \psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$$

径向分布部分，仅与 r 有关，与空间取向无关

与 n, l 有关

与能量有关

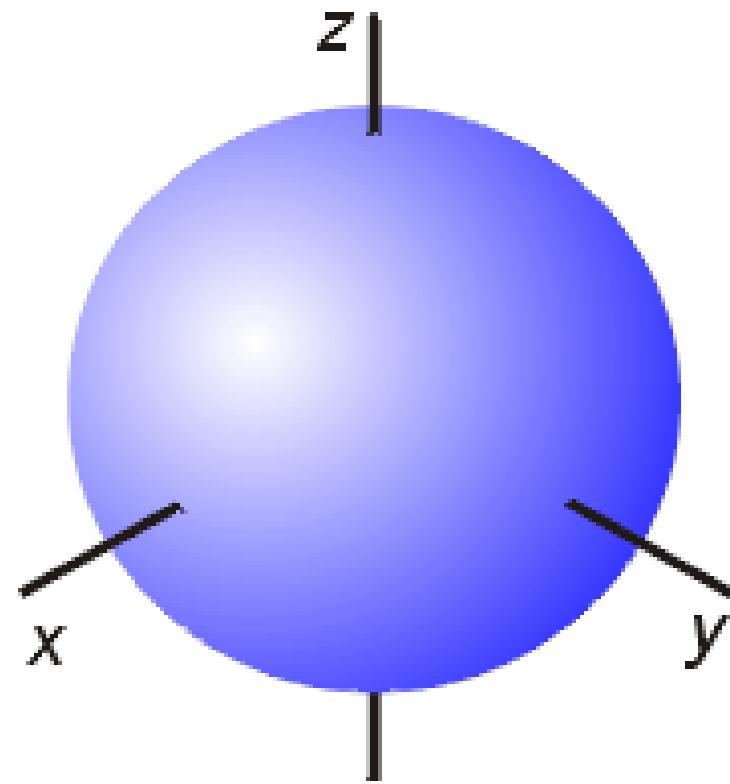
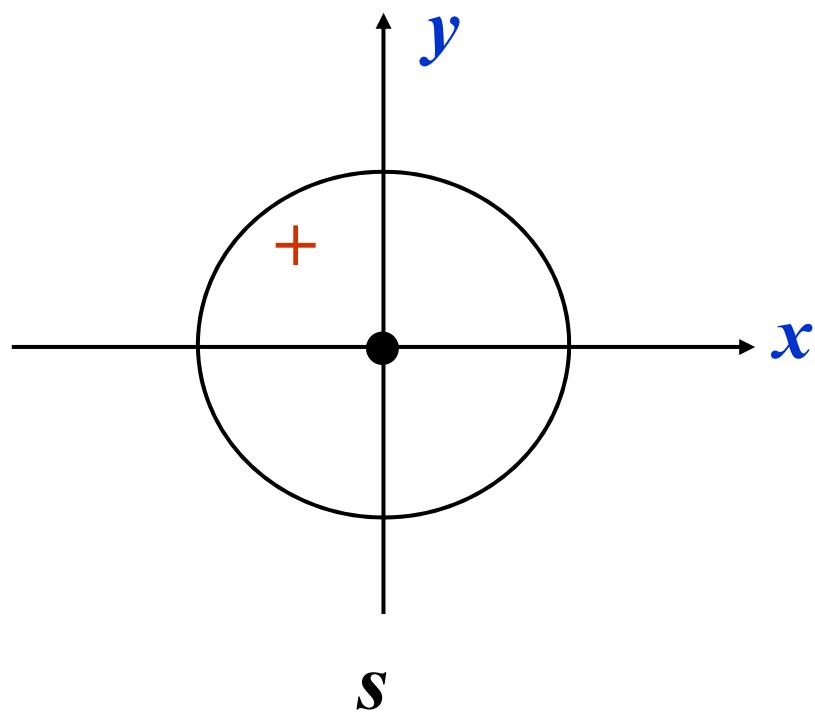
角度分布部分，仅与 θ, ϕ 有关，与 r 无关

与 l, m 有关

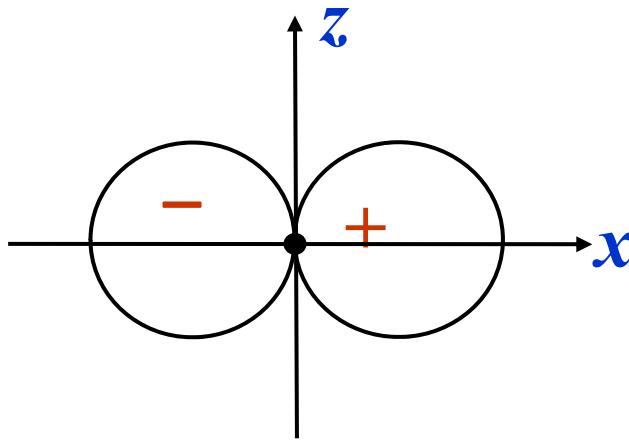
与原子轨道形状有关

以 $Y(\theta, \phi)$ 对 θ, ϕ 作图，可得原子轨道的角度分布图

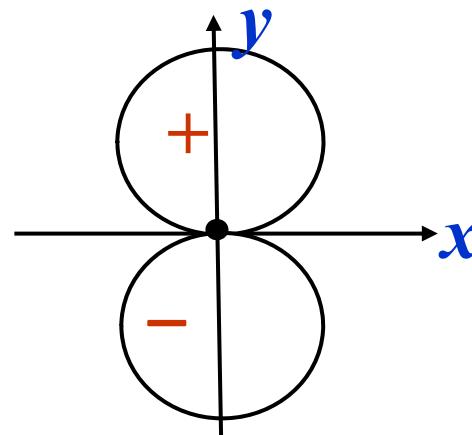
s轨道：



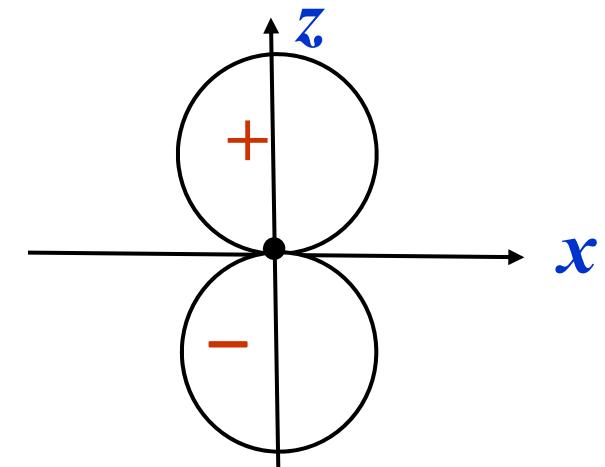
p轨道:



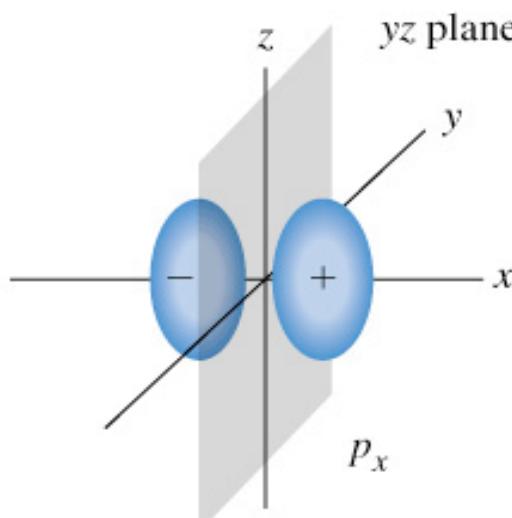
p_x



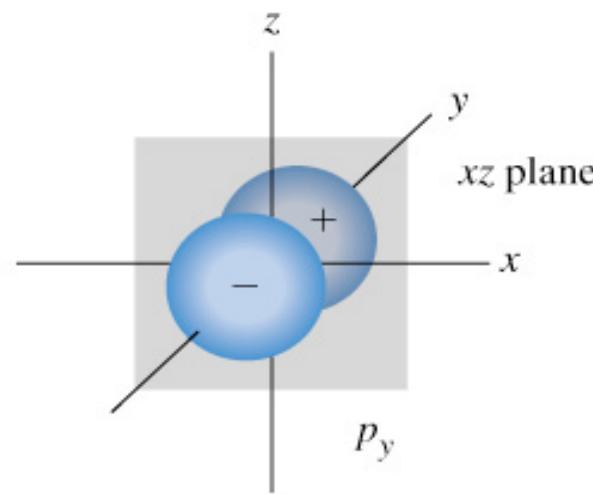
p_y



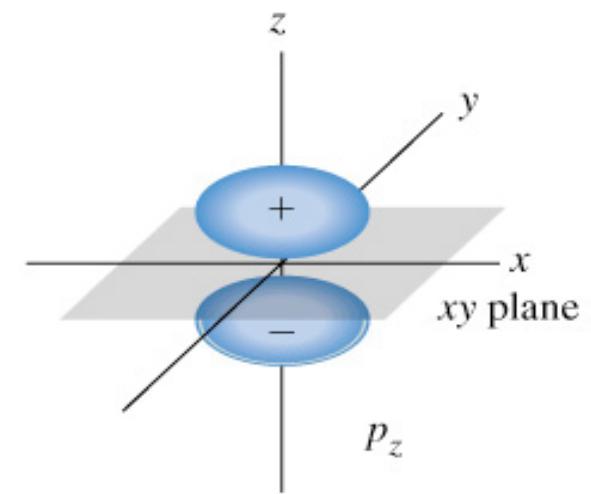
p_z



p_x

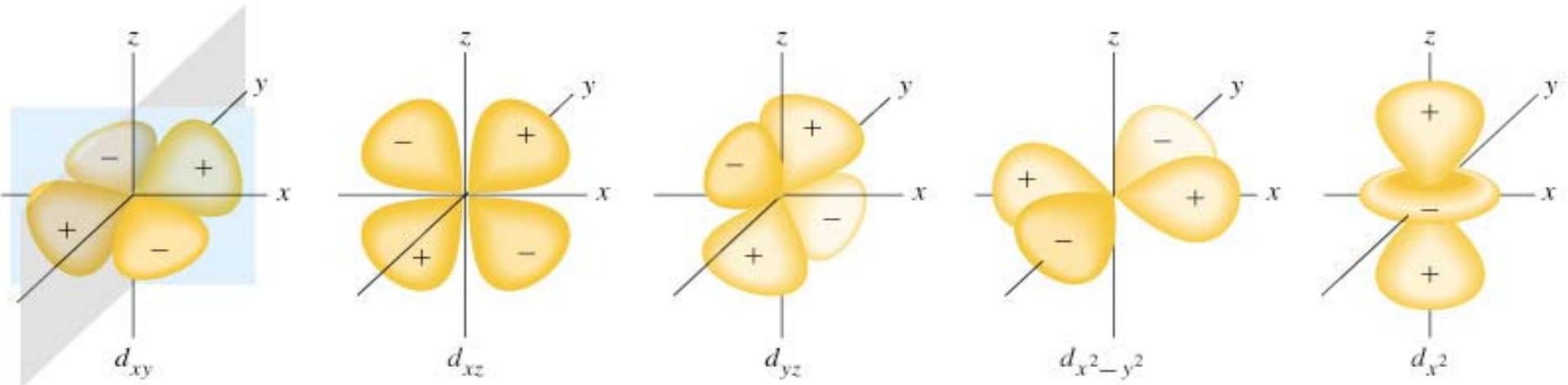
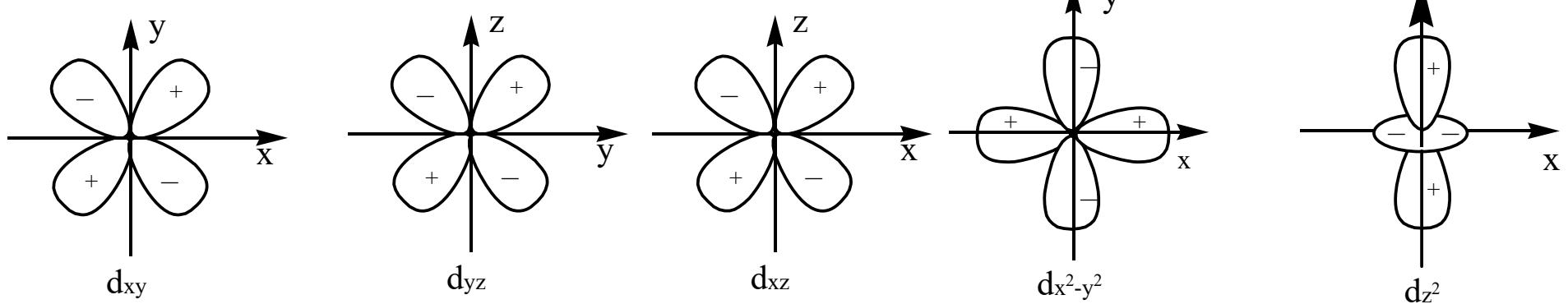


p_y

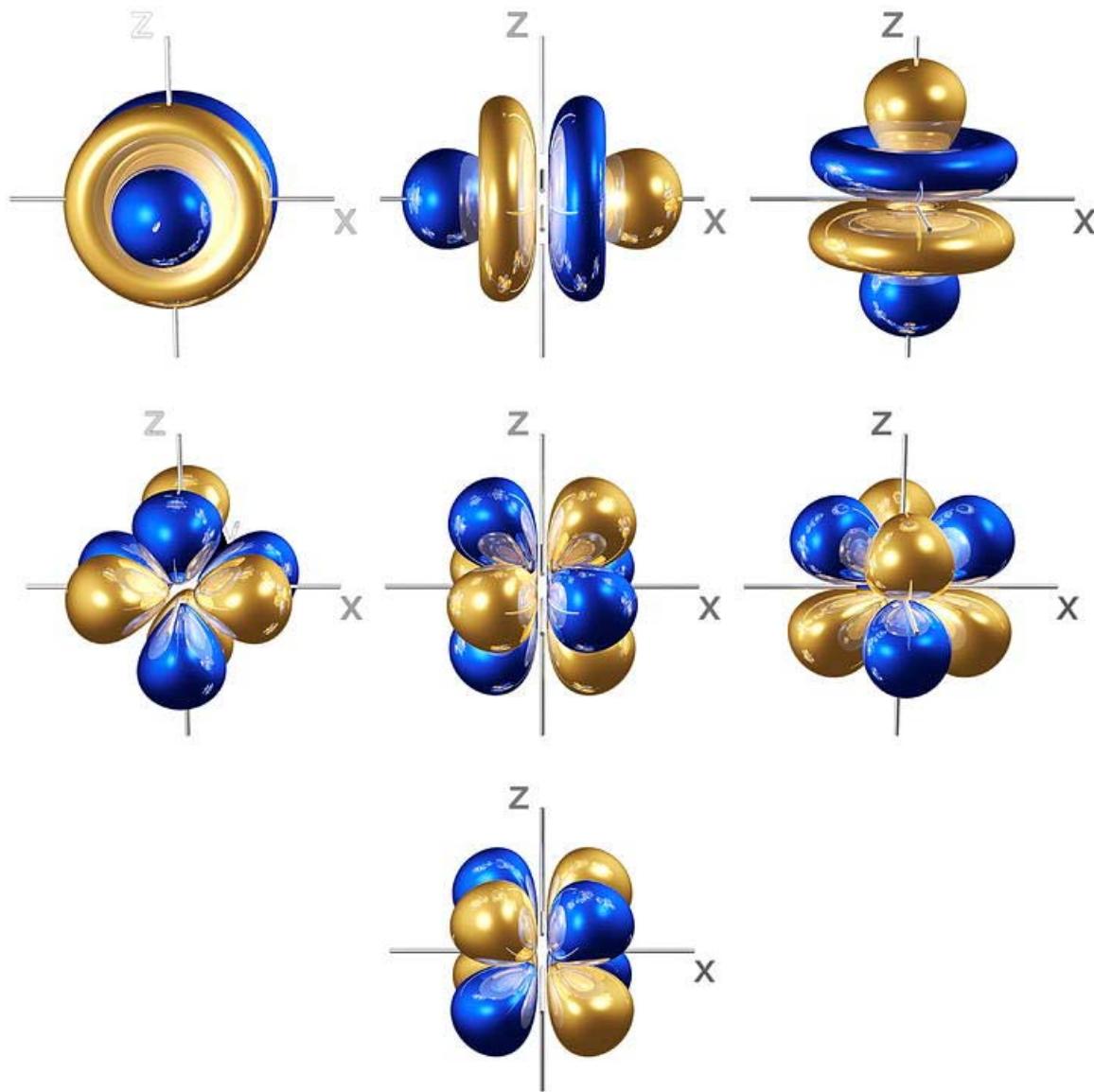


p_z

d 轨道:



f 轨道:

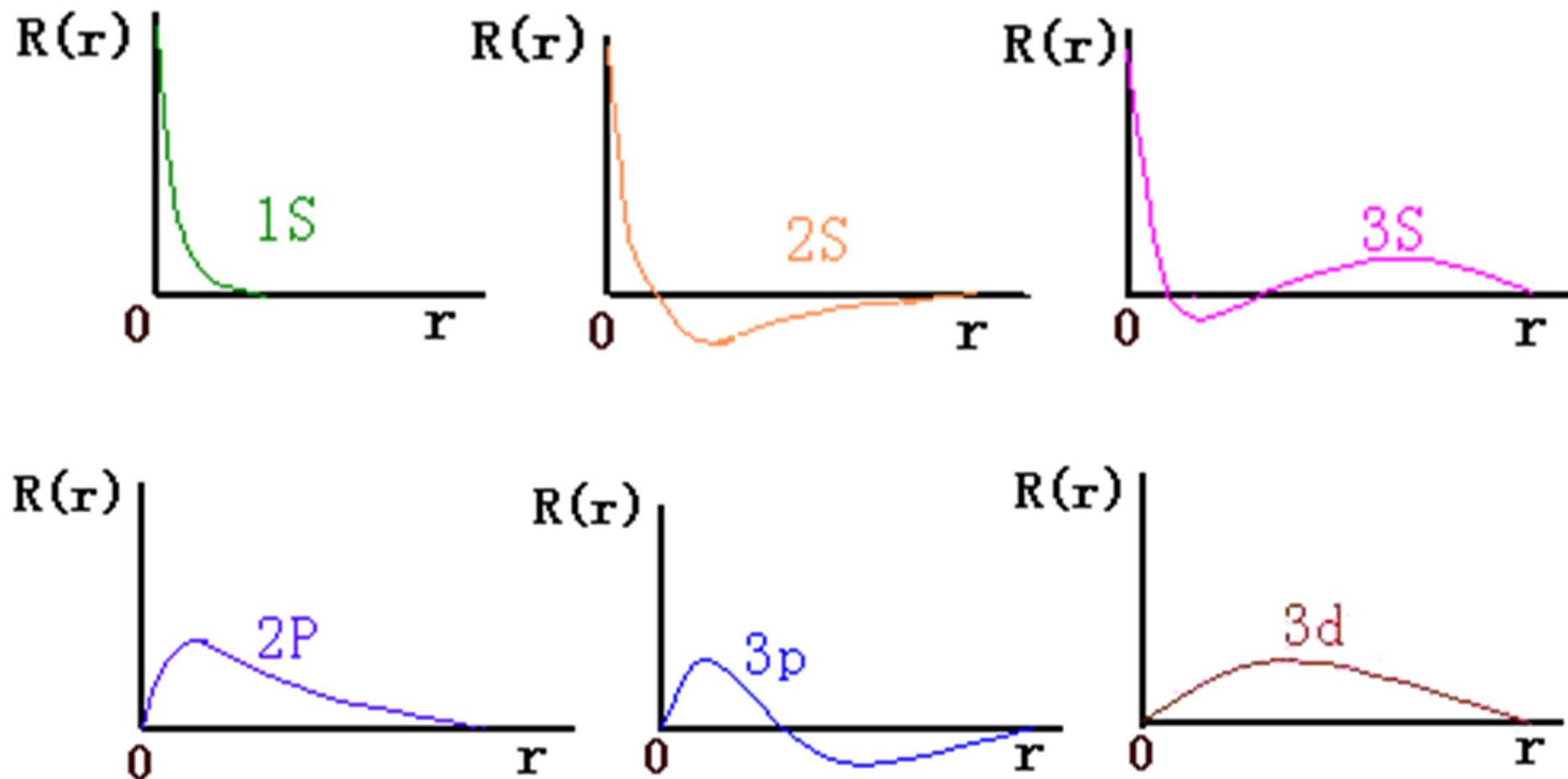


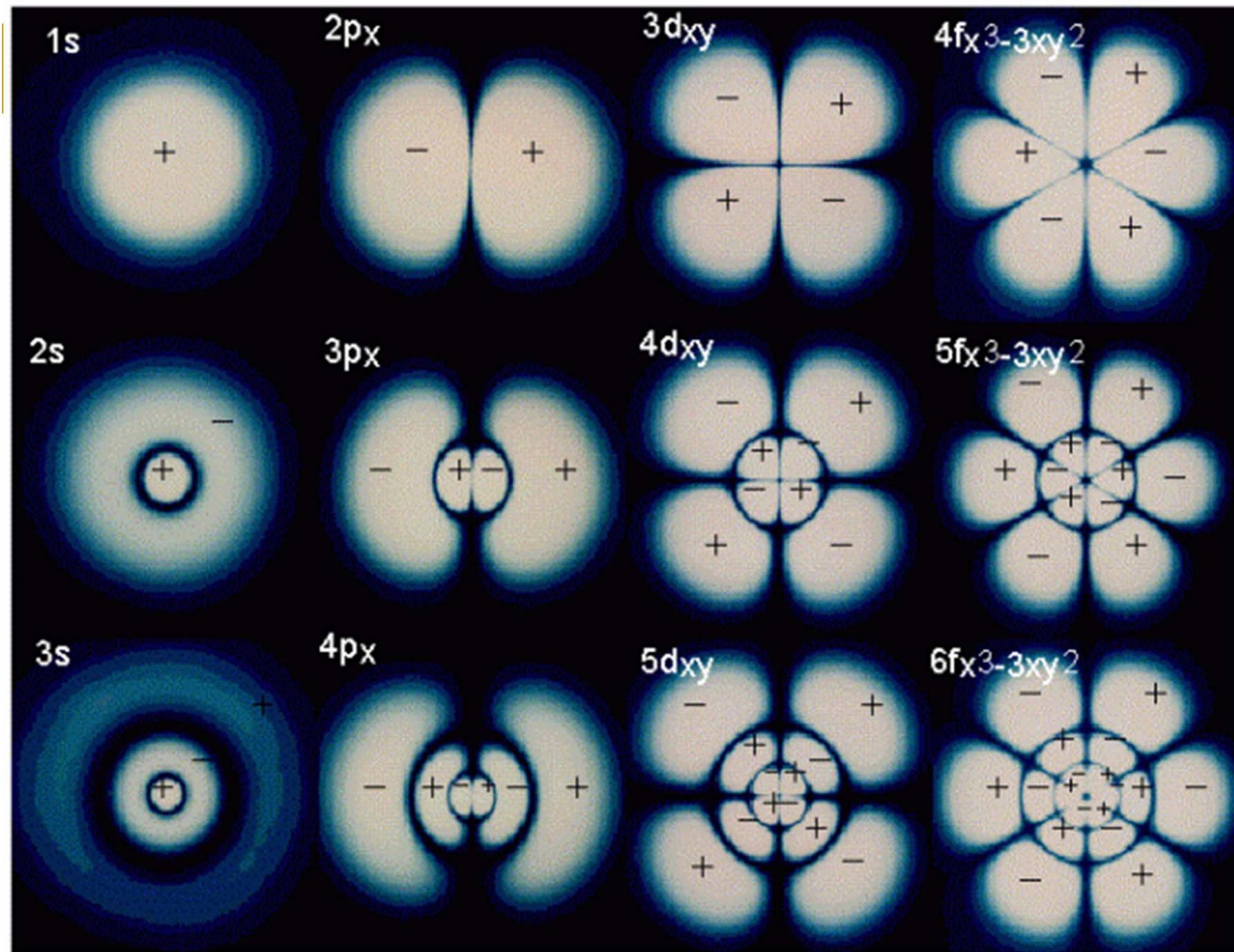
总结：

- s :球形, p : 双球形, d :花瓣形
- 原子轨道有“ $+$, $-$ ”号。(表明 ψ 解的正负值, 而非带正, 负电)
- 角度分布图与 n 无关。(只要 l, m 相同, 形状相同, 但大小不同)

原子轨道的径向分布图

以 $R(r)$ 对 r 作图，可得原子轨道的径向分布图





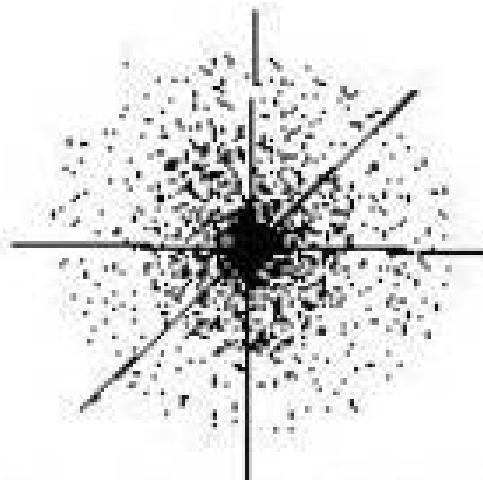
五 电子云

几率密度和电子云

几率密度：波函数本身不能观察，但其平方 ψ^2 反映电子在空间某位置上单位体积空间内出现几率的大小。

$$\psi^2 \propto \rho$$

电子云：以黑点的疏密形象化表示电子在核外几率密度分布的图形。**是几率密度的具体图像。**



氢原子基态电子云图

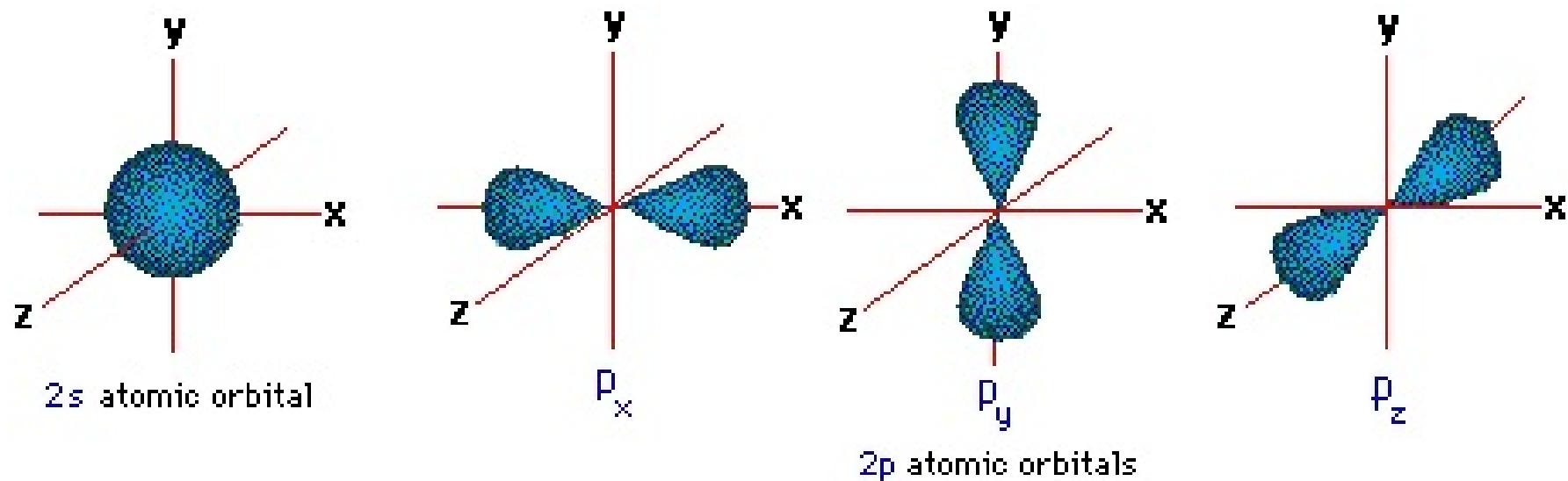
电子云图上的一个小黑点，
不代表一个电子，而是表示
在该点电子出现的几率大小

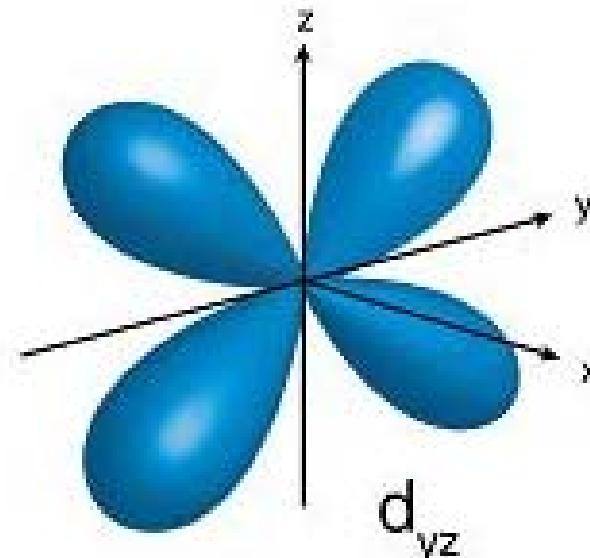
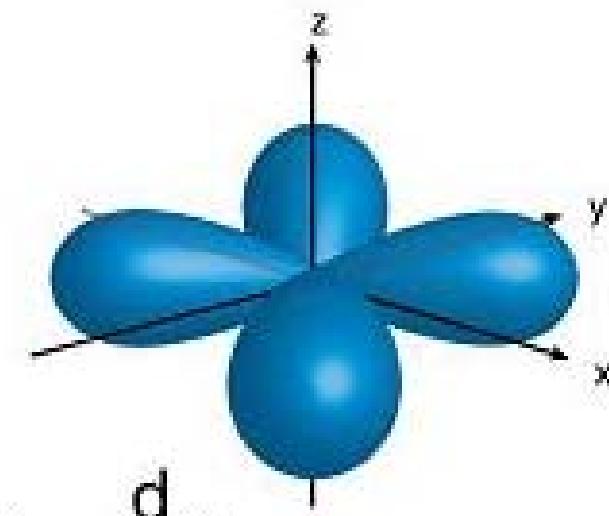
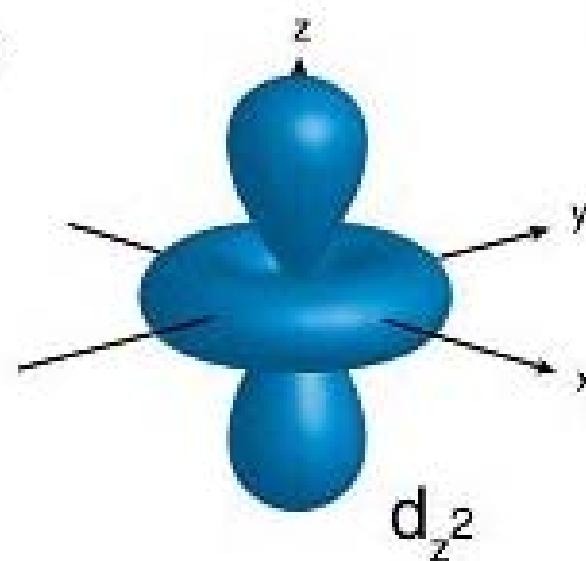
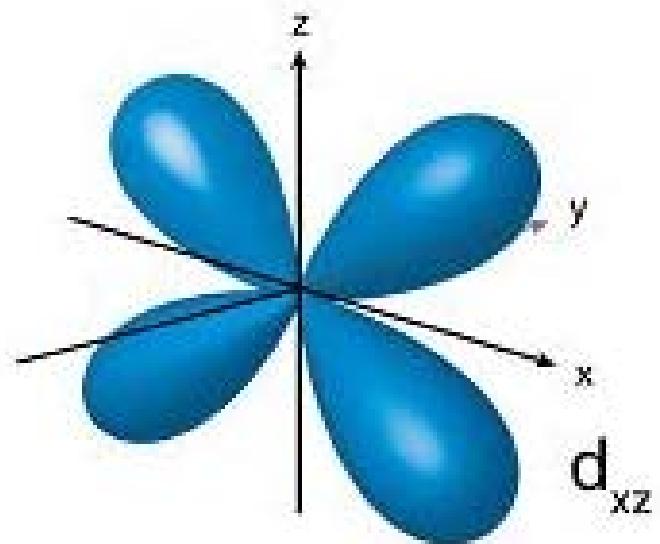
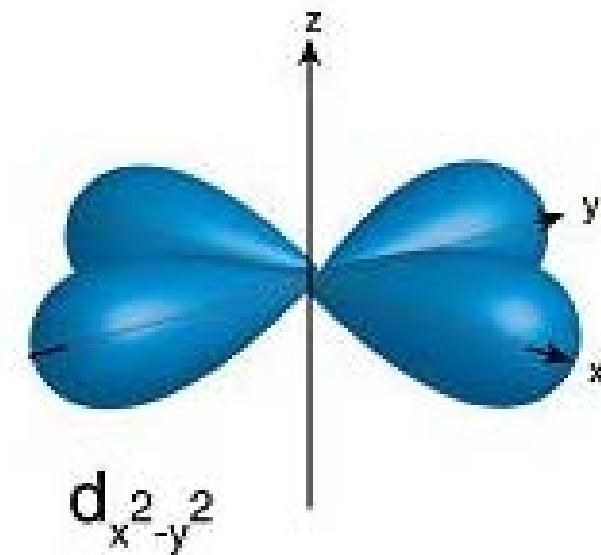
六 电子云的角度分布图和径向分布图

ψ^2 也可以分解为径向部分和角度部分

$$\psi^2(r, \theta, \phi) = R^2(r) \cdot Y^2(\theta, \phi)$$

以 $Y^2(\theta, \phi)$ 对 θ, ϕ 作图，可得电子云的角度分布图



 d_{yz}  d_{xy}  d_{z^2}  d_{xz}  $d_{x^2-y^2}$