



一 氢原子的薛定谔方程

氢原子中电子的势能函数

$$E_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

定态薛定谔方程为

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi = 0$$



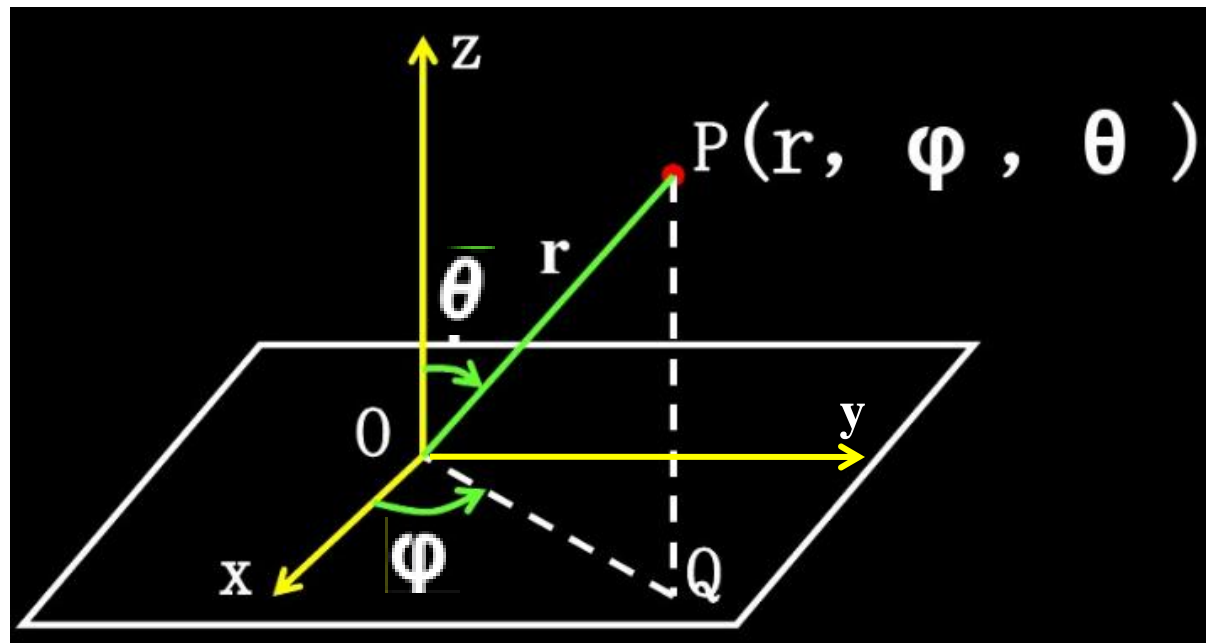
15-9 氢原子的量子理论简介

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0$$

$$x = r \sin \theta \cos \varphi,$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi,$$

$$z = r \cos \theta$$





转化为球坐标

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \\ & + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \end{aligned}$$

分离变量法求解, 设

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



得

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m_l^2 \Phi = 0 \\ \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = l(l+1) \\ \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 m r^2}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = l(l+1) \end{array} \right.$$



二 量子化条件和量子数

求解上述方程时可得以下一些量子数及量子化特性

1 能量量子化和主量子数

$$E_n = \frac{1}{n^2} E_1 \quad n = 1, 2, 3, \dots \text{为主量子数}$$

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



2 角动量量子化和角量子数

电子绕核运动时的角动量为：

$$L = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$$

$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$ 为角量子数

例如， $n=2$ 时， $l=0$ ， L 相应的

$$L=0 \quad L=\sqrt{2} \frac{h}{2\pi}$$



3 角动量空间量子化和磁量子数

当氢原子置于外磁场中，角动量 L 在空间取向只能取一些**特定的方向**， L 在外磁场方向的投影必须满足量子化条件

$$L_z = m_l \frac{h}{2\pi}$$

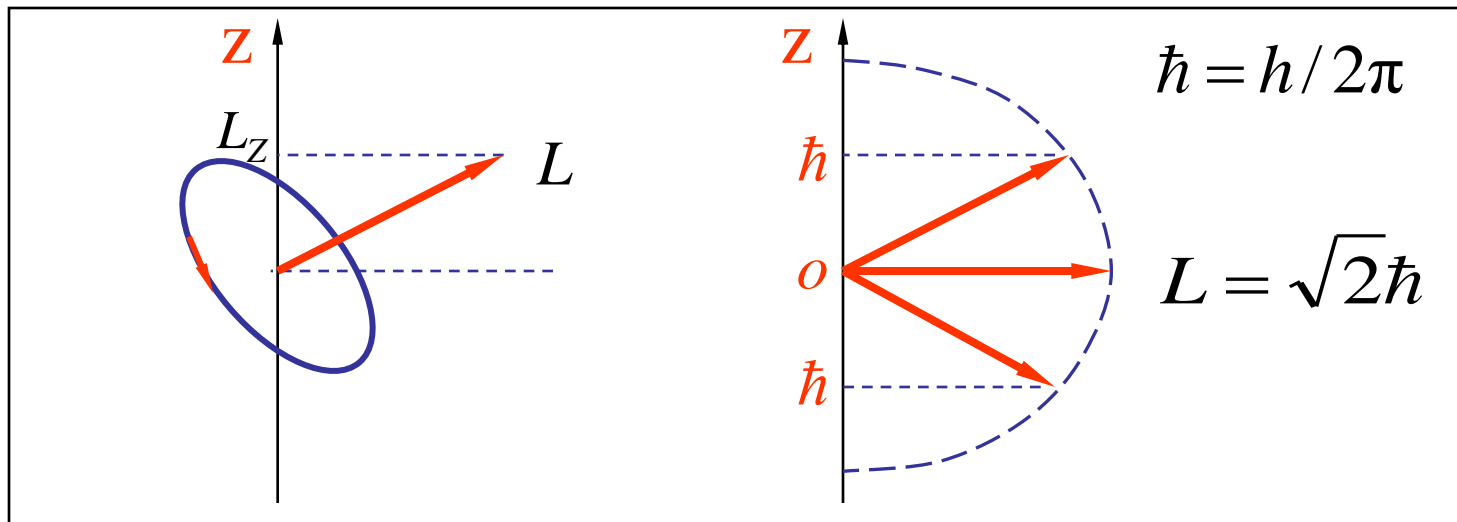
$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \pm l \quad \text{磁量子数}$$



例如, $l=1$ 时,

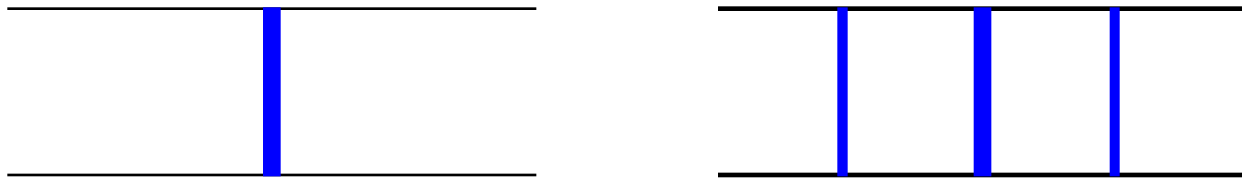
$$L = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} = \sqrt{2} \frac{h}{2\pi}$$

磁量子数 $m_l=0, \pm 1$, 相应的 $L_z = 0, \frac{h}{2\pi}, -\frac{h}{2\pi}$





空间量子化是在外磁场中谱线发生正常塞曼效应的原因



钙原子光谱线分裂的正常塞曼效应



4 电子的自旋和自旋磁量子数

自旋角动量 $S = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi}$

式中自旋量子数 $s = \frac{1}{2}$ ，即 $S = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{h}{2\pi}$

自旋角动量在外磁场方向上只有两个分量：

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

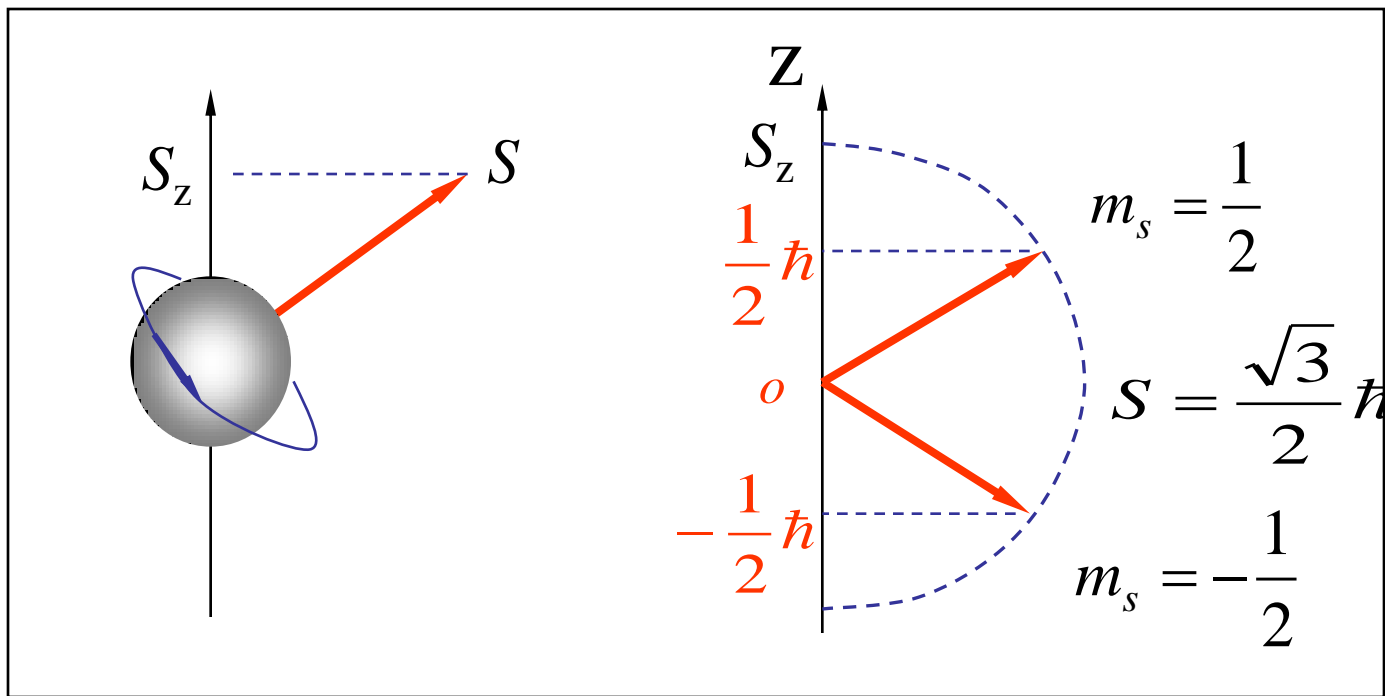
$$m_s = \pm \frac{1}{2} \quad m_s \text{ 称为自旋磁量子数}$$



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

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

电子的自旋角动量和自旋磁量子数





5 小结

原子中的电子的运动状态可由四个量子数 (n, l, m_l, m_s) 来表示。

- ◆ 主量子数 n 决定电子的能量
- ◆ 角量子数 l 决定电子的轨道角动量
- ◆ 磁量子数 m_l 决定轨道角动量的方向
- ◆ 自旋量子数 m_s 决定自旋角动量的方向



三 基态径向波函数和电子分布概率

1 氢原子的基态能量

处于基态时 $n = 1$ $l = 0$

径向波函数方程

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 m r^2}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = 0$$

解为 $R = C e^{-r/r_1}$



其中 $r_1^2 = -h^2 / (8\pi^2 m E)$

将解代入方程 $\left(\frac{8\pi^2 m e^2}{4\pi\epsilon_0 h^2} - \frac{2}{r_1} \right) r = 0$

得 $r_1 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 0.0529 \text{ nm}$

$$E = -\frac{h^2}{8\pi^2 m r_1^2} = -13.6 \text{ eV}$$



2 基态径向波函数

$$R = Ce^{-r/r_1}$$

电子出现在体积元 dV 的概率为：

$$|\Psi|^2 dV = |R|^2 |\Theta|^2 |\Phi|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

令沿径矢的概率密度为 p ，则电子出现在距核 $r \rightarrow r+dr$ 的概率为

$$pdr = |R|^2 r^2 dr \int_0^\pi |\Theta|^2 \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} |\Phi|^2 d\varphi$$



由归一化条件 $pdr = |R|^2 r^2 dr$

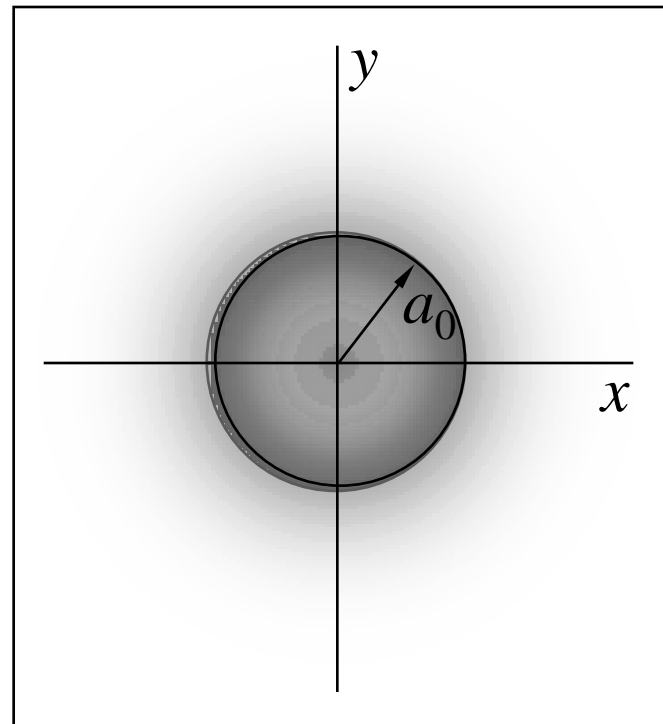
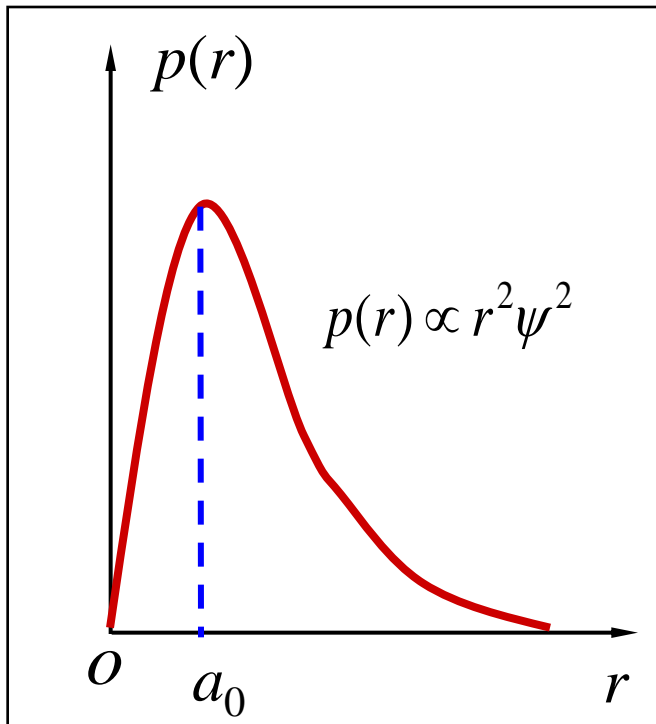
$$\int_0^\infty pdr = \int_0^\infty |R|^2 r^2 dr = 1 \quad \because R = Ce^{-r/r_1}$$

$$\int_0^\infty C^2 e^{-2r/r_1} r^2 dr = 1 \quad \text{得} \quad C = \left(\frac{4}{r_1^3} \right)^{1/2}$$

基态径向波函数为 $R(r) = \left(\frac{4}{r_1^3} \right)^{1/2} e^{-r/r_1}$



3 电子的分布概率





选择进入下一节：

- 15-0 教学基本要求
- 15-1 黑体辐射 普朗克能量量子假设
- 15-2 光电效应 光的波粒二象性
- 15-3 康普顿效应
- 15-4 氢原子的玻尔理论
- *15-5 弗兰克-赫兹实验



- 15-6 德布罗意波 实物粒子的二象性
- 15-7 不确定关系
- 15-8 量子力学简介
- 15-9 氢原子的量子理论简介
- *15-10 多电子原子中的电子分布