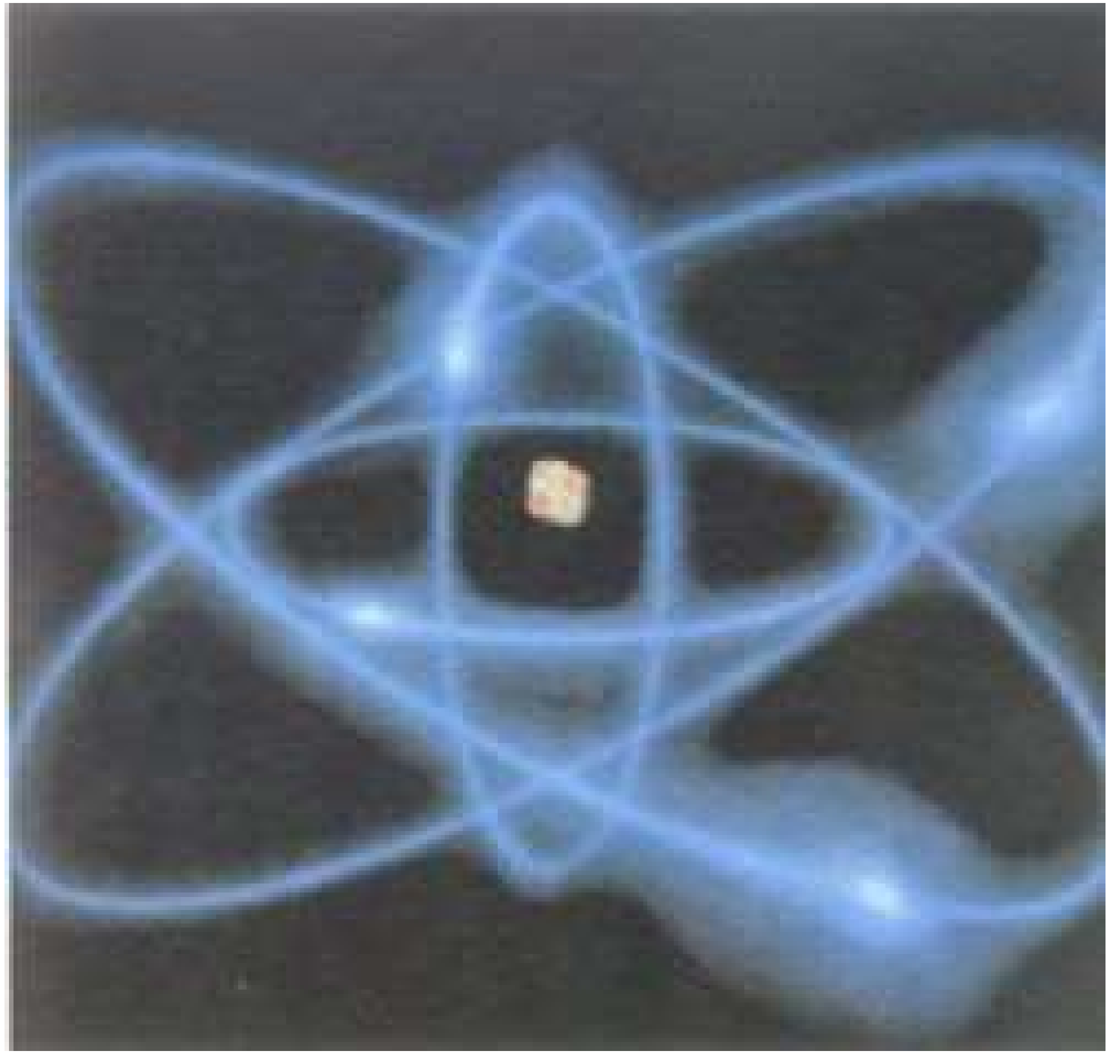
§19.4 氢原子的量子理论



本讲基本要求

掌握原子的四个量子数和壳层结构

19.4.1氢原子的定态薛定谔方程及其求解概略

势能函数 $V=-\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$

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

球坐标的定态薛定谔方程 $\Psi=\Psi(r,\theta,\varphi)$

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

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

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

$$z = r\cos\theta$$

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

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m_l^2\Phi = 0$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}) + (\lambda - \frac{m_l^2}{\sin^2\theta})\Theta = 0$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}(r^2\frac{dR}{dr}) + \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}) - \frac{\lambda}{r^2}\right]R = 0$$

19.4.2 氢原子问题的量子力学结论

- **结论:**

1. 能量量子化

$$E_n = -\frac{1}{n^2}\left(\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\right) = \frac{E_1}{n^2} \qquad E_1 = -13.6eV$$

$\boldsymbol{n = 1}$ **，2，3，⋯（主量子数）**

19.4.2 氢原子的量子化特性

2. 角动量量子化

电子绕核转动的角动量 $\vec{L}$ **的大小** $L=\sqrt{l(l+1)}\hbar$

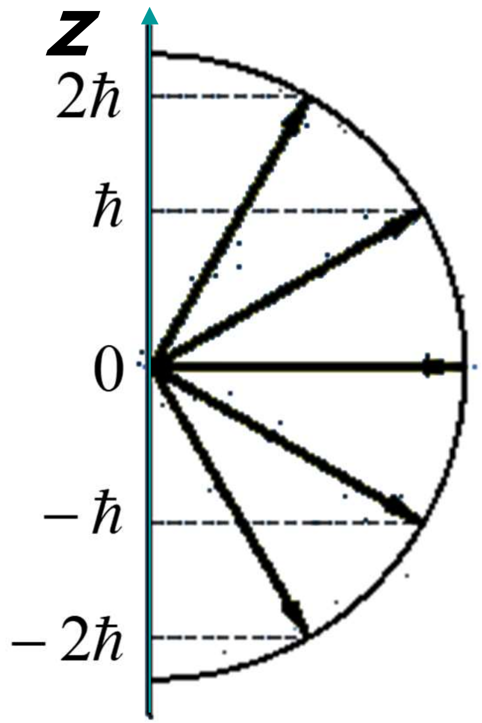
$l=0$，1，2，……，n-1　**[角量子数(副量子数)]**

3. 角动量空间量子化

角动量 $\vec{L}$ **的在外磁场方向** Z **的投影**

$$L_z=m_l\hbar$$

$m_l=0, \pm1, \pm2, \ldots\ldots, \pm l$ **(磁量子数)**

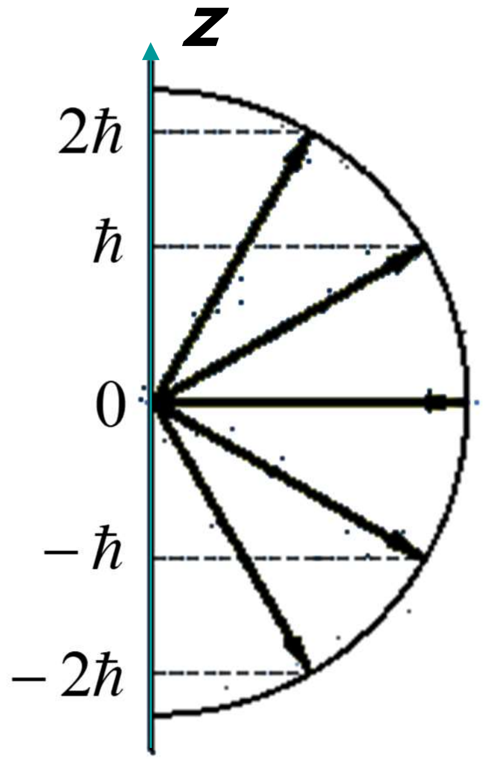


例 求 $l = 2$ 电子角动量的大小及空间取向？

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

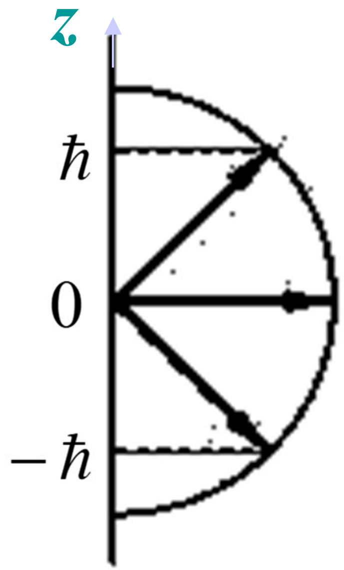
磁量子数 $m_l = 0, \pm1, \pm2$

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

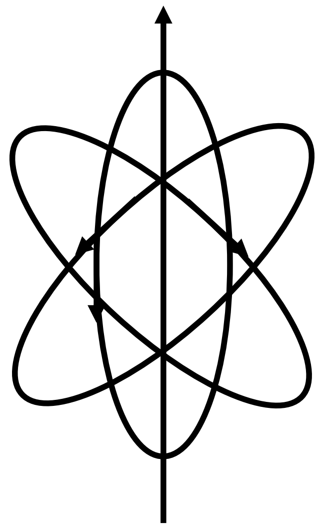


$l=2 \qquad L=\sqrt{6}\hbar$

若: $l=1$,则



$L=\sqrt{2}\hbar$

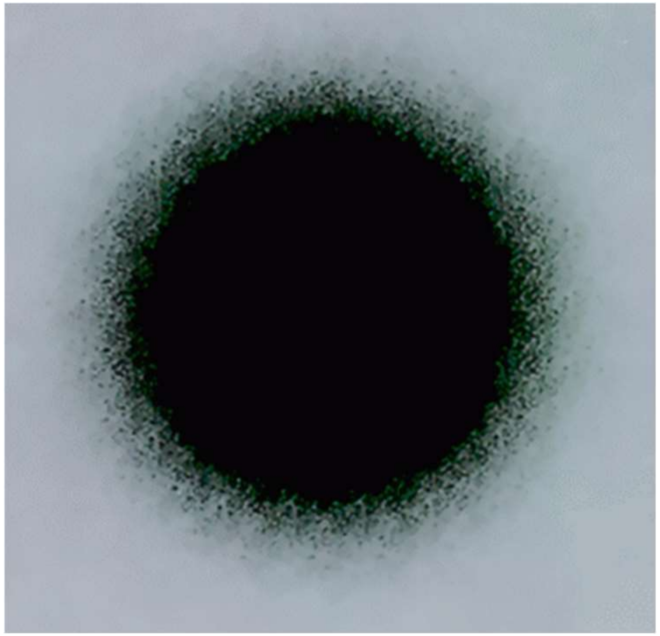


$L_z = \hbar,\ 0, -\hbar$

19.4.2 氢原子的量子化特性

电子云密度⟺ 概率密度$|\Psi|^2$

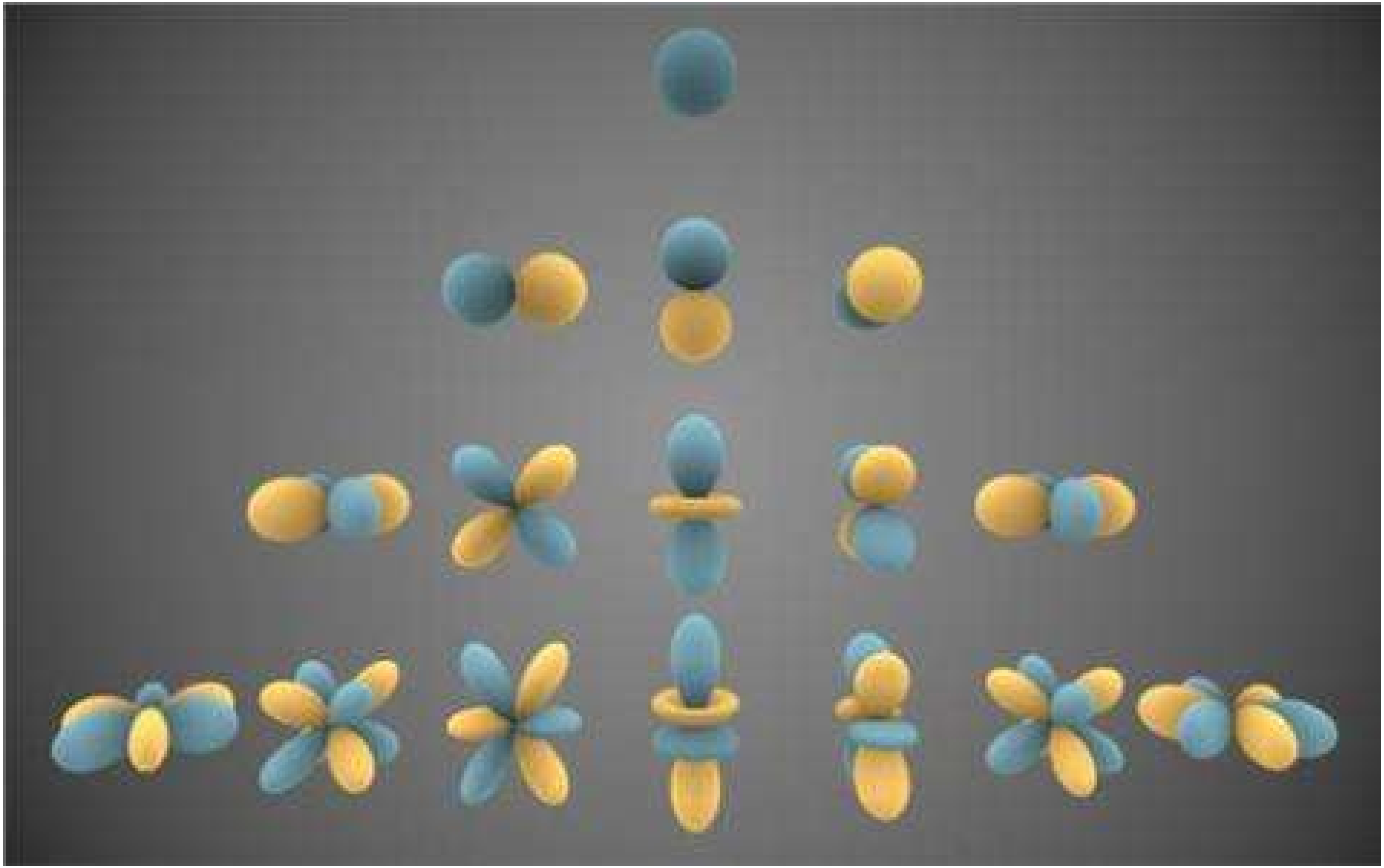
电子云



$$r_1 = 0.529\times10^{-10}\ m$$

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

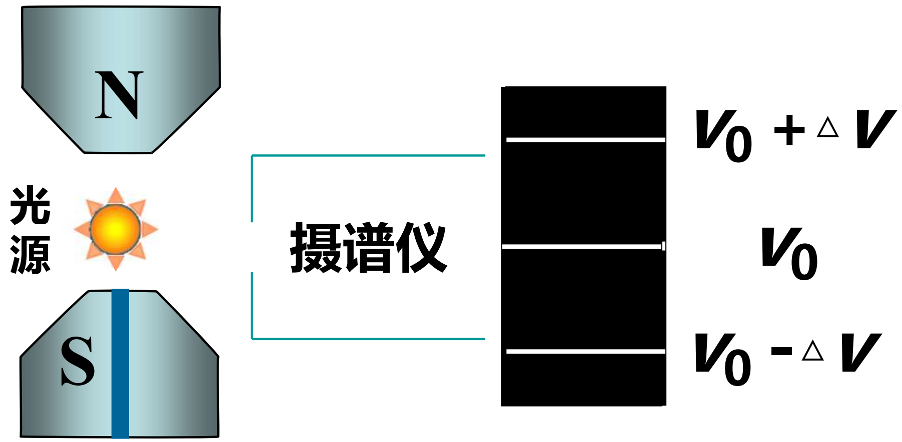
玻尔氢原子理论中，电子的轨道位置处电子出现的概率最大



19.3.1 塞曼效应

(1) 实验现象

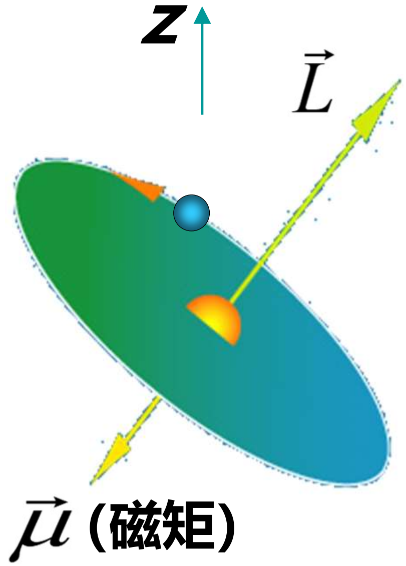
光源处于磁场中时，一条谱线会分裂成若干条谱线



(2) 解释

磁场作用下的原子附加能量

磁矩和角动量的关系



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

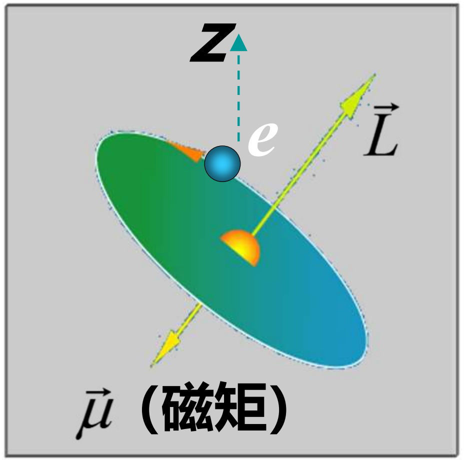
在 z 轴（外磁场方向）投影

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

$$\mu_B=\frac{e\hbar}{2m_e}$$ (玻尔磁子)

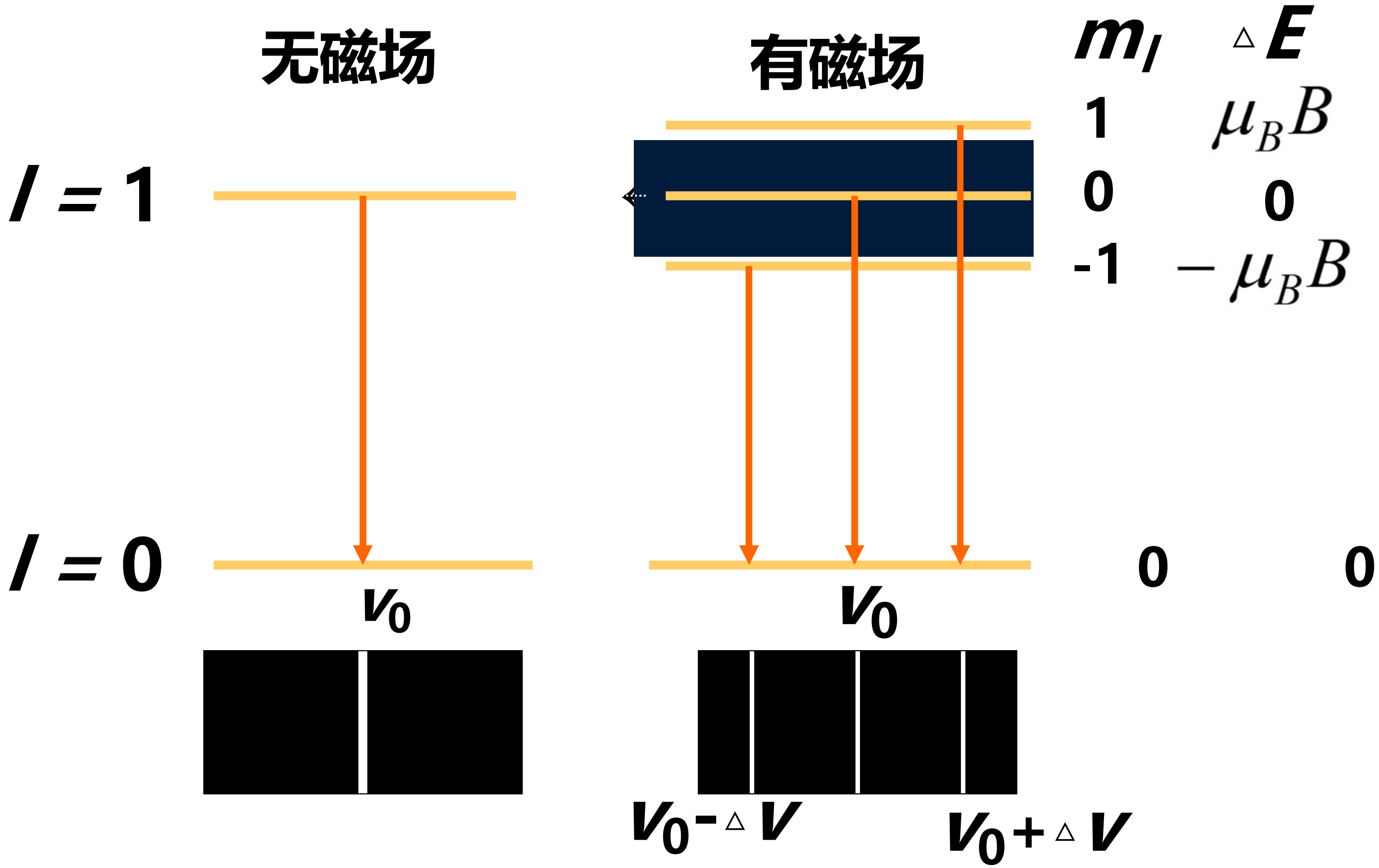
由于磁场作用, 原子附加能量为

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



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

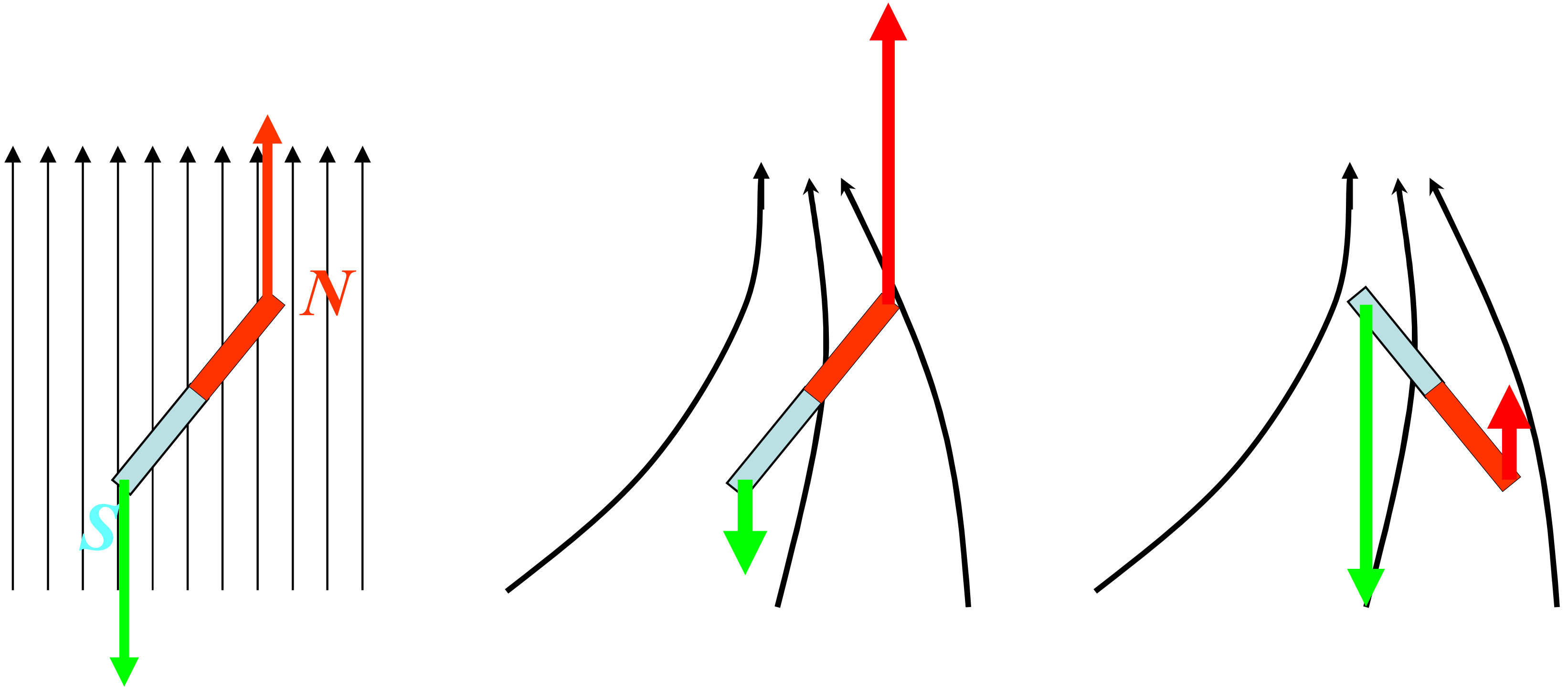
能级分裂



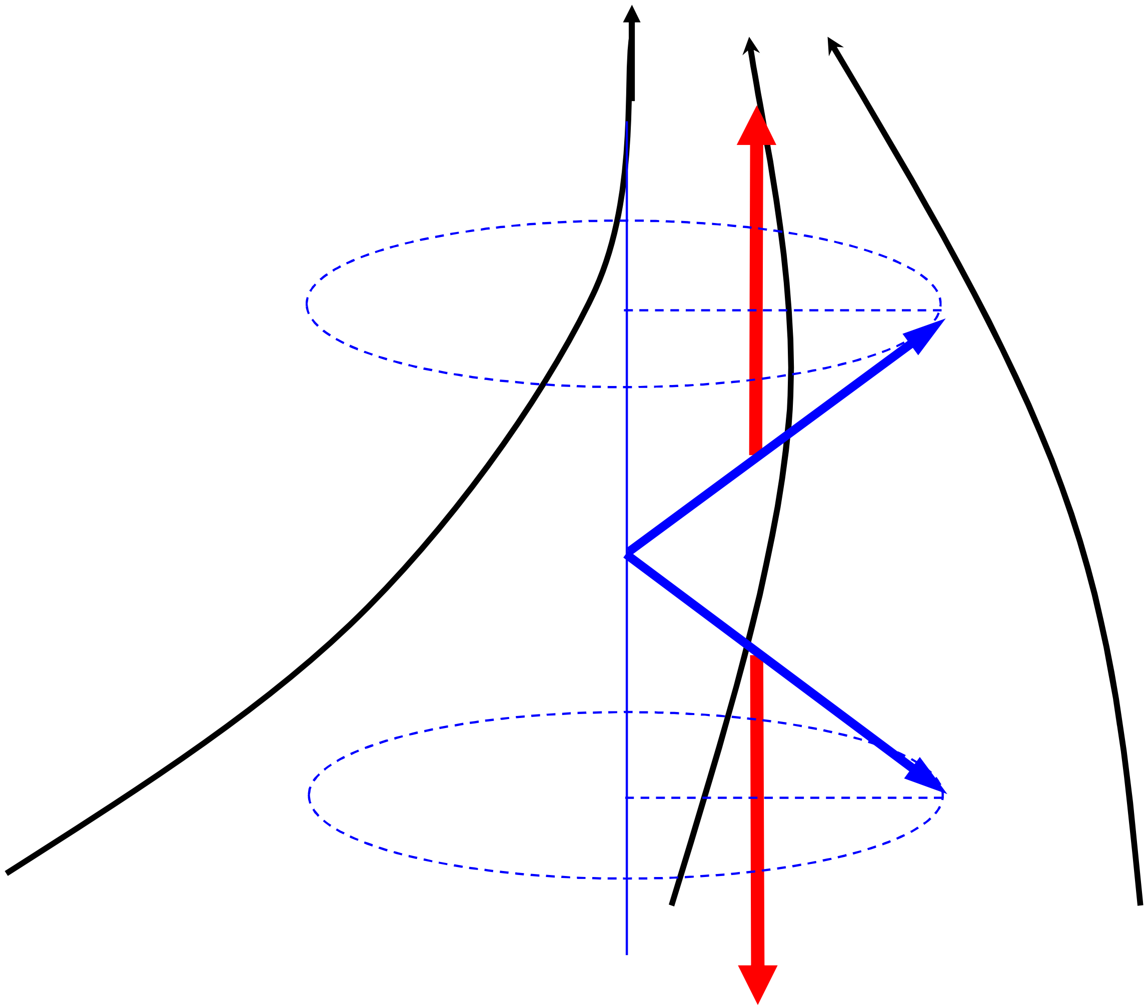
§19.5　电子的自旋　四个量子数

主要内容：

1. **斯特恩—革拉赫实验**
2. **电子的自旋**
3. **四个量子数**

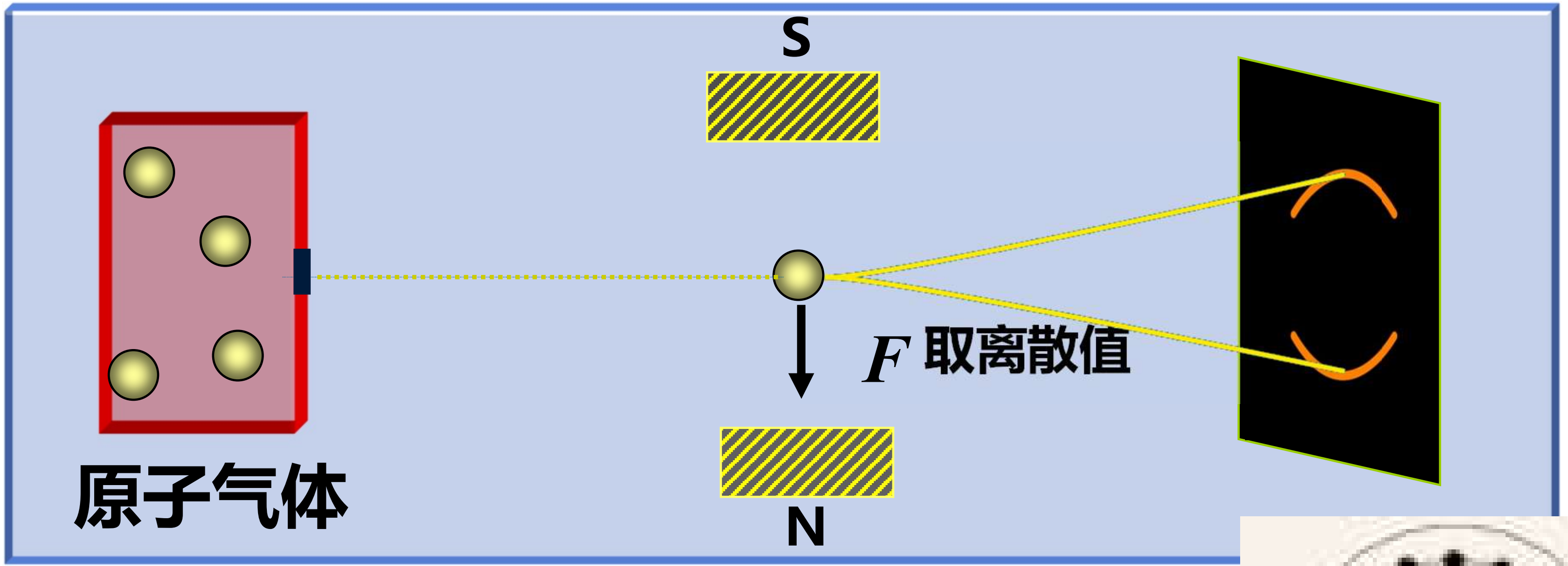

N
S

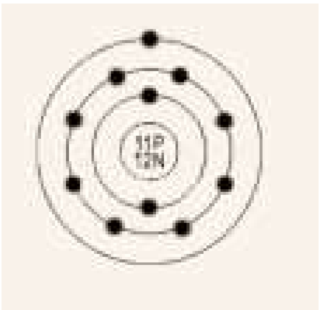
电子绕核运动的轨道磁矩和角动量的关系

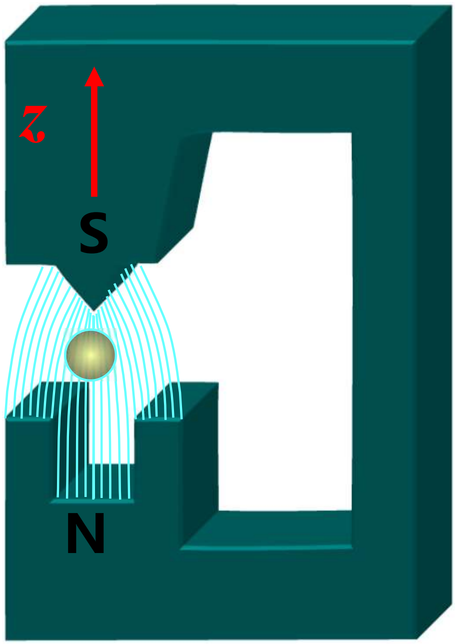


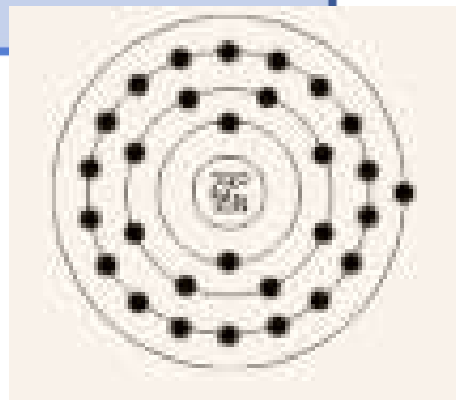
$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e}\vec{L}$$

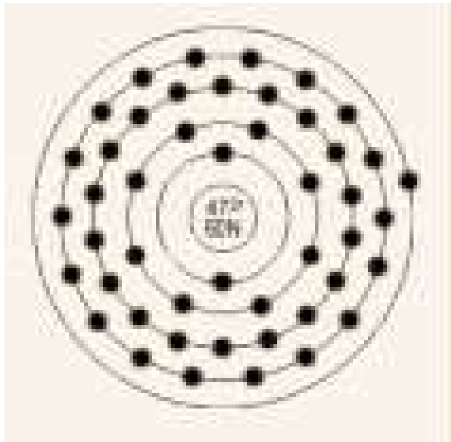
19.5.1 斯特恩—革拉赫实验

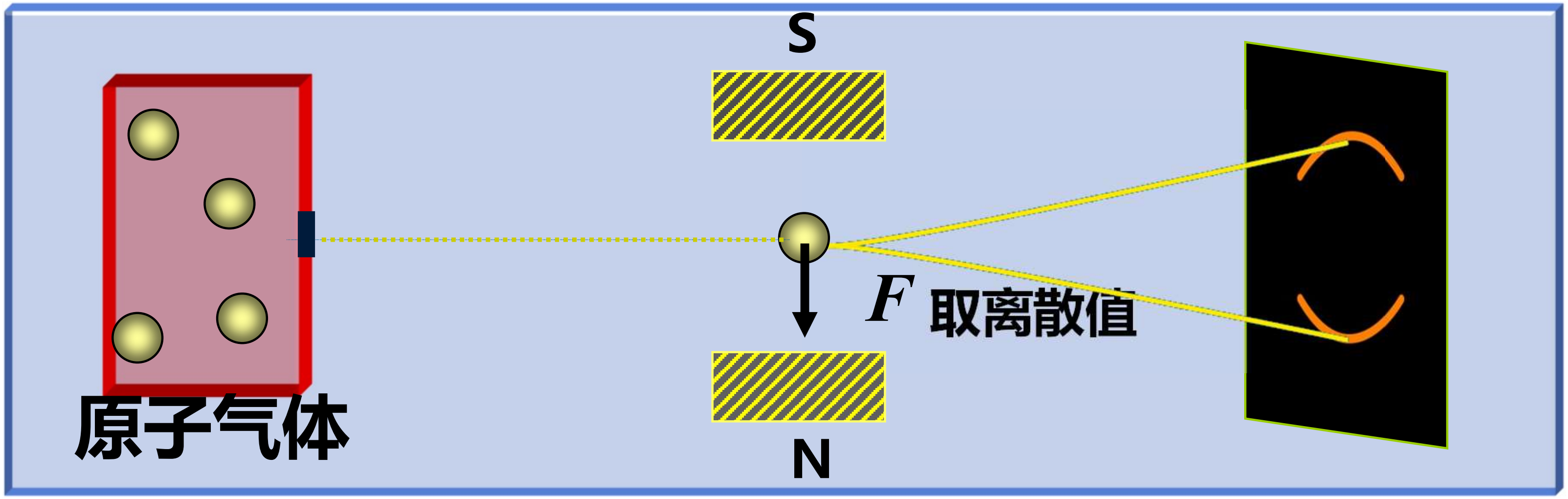












- 原子具有磁矩且空间量子化
- Ag原子和氢原子结果相同
- 基态氢原子具有磁矩且只有两种取向
- 实验观察到的磁矩 μ_z是由价电子自旋产生的，且 μ_z 取 2 个值。

19.5.2 电子自旋

- **电子自旋角动量大小**

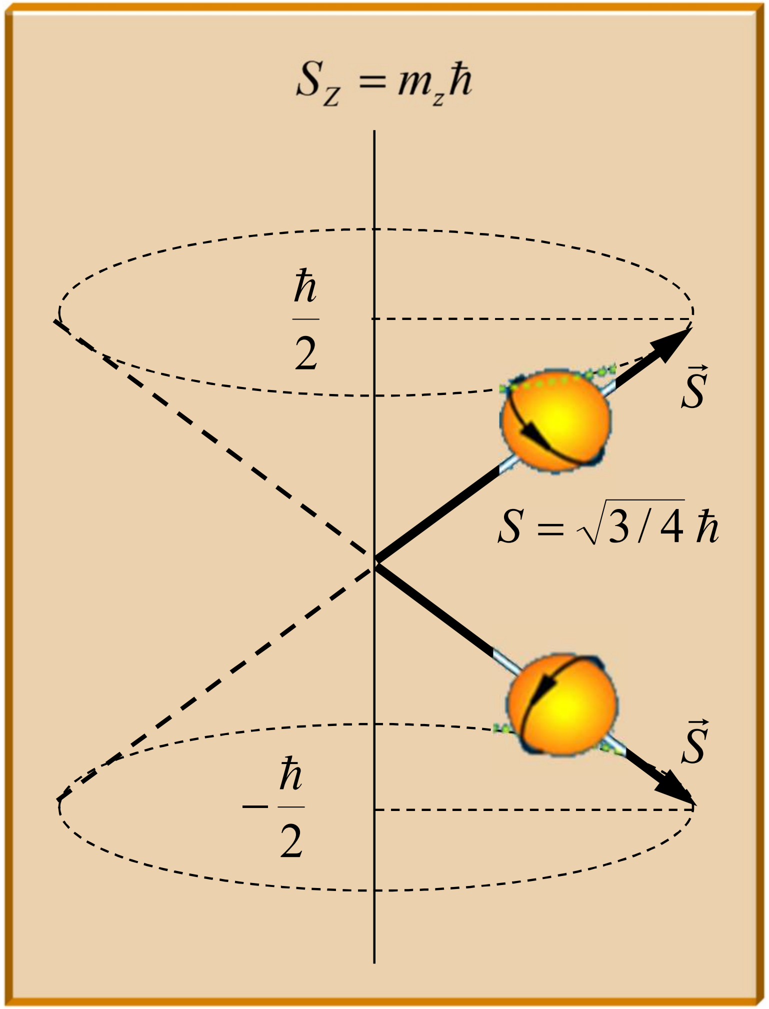
$$S=\sqrt{s(s+1)}\,\hbar$$

s **—自旋量子数** $s=1/2$

- ***S*** **在外磁场方向的投影**

$$S_Z=m_s\hbar$$

$$m_s=\pm 1/2$$



电子自旋角动量在外磁场中的取向

19.5.3 四个量子数 (表征电子的运动状态)

(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)

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

$n = 1、2、3、4、5、6$

$K、L、M、N、O、P$

$l = 0、1、2、3、4、5$

$s、p、d、f、g、h$

表示电子方法:

若n=3，l=1的电子----------3p电子

n=4，l=3的电子-------------4f电子

§19.6　原子的电子壳层结构

1.泡利不相容原理 (1925年)

在一个原子中, 任意两个电子的（n，l，m_l，m_s）不能相同。

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	$\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$													
Z	2	8				18								

$$Z_n = 2n^2$$

2. 能量最小原理

原子处于正常状态时，在不违背Paoli不相容原理的前提下，每个电子都趋向占据可能的最低能级

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

$$n + 0.7l$$

		1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	3*d*	4*s*
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

小结

四个量子数 （表征电子的运动状态）

(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)

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