

## • Bohr 氢原子模型

1. 光谱经验公式:  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), n_2 > n_1$

Rydberg 常数:  $R = 1.09677576 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

2. Bohr 假设:  $M = mv r = n\hbar$  所有推导建立在 2 个假设上

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (\text{电磁力提供向心力})$$

势能为负

$$\Rightarrow E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad r = \frac{n^2 \hbar^2 \epsilon_0}{e^2 \pi M} = n^2 a_0$$

Drawback: 电子做圆周运动必然放出电磁波, 不能稳定存在

## 2.1 单电子原子 Schrödinger 方程及其解

### 1. 单电子原子 Schrödinger 方程

(1) 直角坐标表达式:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 M} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

① 扰含质量  $M$ : 原子核也在运动, 类弹簧振子。若核静止可用  $m_e$  代替

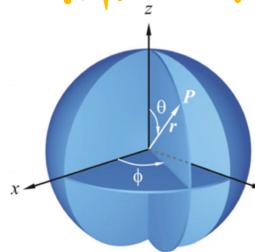
$$M = \frac{m_e M_N}{m_e + m_N}$$

② 势能: 以无穷远处为零点, 电子越近核势能越低。

Tips: 考虑使用变数分离法, 但势能中  $r$  项并非常数,  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ , 无法分离, 故改变坐标。

(2) 球极坐标表达式:

直角  $\equiv$  球极:



$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi & 0 \leq r \leq \infty \\ y = r \sin \theta \sin \phi & 0 \leq \theta \leq \pi \\ z = r \cos \theta & 0 \leq \phi \leq 2\pi \end{cases} \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\text{由 } \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \left( \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial \theta}{\partial x} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial \phi}{\partial x} \left( \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

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

$$d\tau = r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi$$

∴ Schrödinger 方程为：

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \psi(r, \theta, \phi)$$

$$-\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi)$$

Tips：直角坐标 transed to 球极后，可开始变量分离。

## 2. 变数分离法：

令  $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ ，再于方程两侧同乘  $\frac{r^2 \sin^2 \theta}{R \Theta \Phi}$ ，则：

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta (E - V)$$

由变数分离法，可得：  $\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = \beta$

→ 仍需二次变量分离， $V$  from here

$$-\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta (E - V) = \beta$$

如此取值时， $\psi$  才自洽，满足所有条件

令  $\beta = -m^2$ ，可解得：

$$(1) \text{ 重方程: } \frac{d^2 \Psi}{d\phi^2} = -m^2 \Psi$$

$$(2) \text{ \Theta 方程: } -\frac{1}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m^2 \Theta}{r^2 \sin^2 \theta} = l(l+1) \Theta$$

$$\sin\theta d\theta \cdots d\theta, \sin\theta = \sin\theta$$

(3) R方程:  $\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) R = l(l+1) \frac{R}{r^2}$

Tips: 通过二次变量分离, 将 Schrödinger 方程拆分成 3 个可解单变量方程, 可开始解方程。

### 3. 重方程的解:

(1) 复函数解: 解重方程, 得到 2 个复函数形式解

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cos m\phi + \frac{i}{\sqrt{2\pi}} \sin m\phi$$

$$\Phi_{-m} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im\phi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cos m\phi - \frac{i}{\sqrt{2\pi}} \sin m\phi$$

Tips: 复函数不便作图, 无法具现电子云分布  $\rightarrow$  考虑实函数

(2) 实函数解: 由叠加态原理, 解的线性组合仍为解, 则

$$\Psi_{\pm m}^{\cos} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_m + \Phi_{-m}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos m\phi$$

$$\Psi_{\pm m}^{\sin} = \frac{1}{i\sqrt{2}} (\Phi_m - \Phi_{-m}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin m\phi$$

表 2.1.1  $\Psi$  方程的解

$m$	复函数解	实函数解
0	$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
1	$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp[i\phi]$	$\begin{cases} \Phi_{\pm 1}^{\cos} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos \phi \\ \Phi_{\pm 1}^{\sin} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin \phi \end{cases}$
-1	$\Phi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp[-i\phi]$	
2	$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp[i2\phi]$	$\begin{cases} \Phi_{\pm 2}^{\cos} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos 2\phi \\ \Phi_{\pm 2}^{\sin} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin 2\phi \end{cases}$
-2	$\Phi_{-2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp[-i2\phi]$	

(3) 量子析: ① 复函数与实函数并非一一对应。一个复函数对应一个  $m (+m/-m)$  一组实函数对应一对  $m (+m & -m)$

② 当  $R(r)\Theta(\theta)$  不变时, 无论任一复函数或实函数与其组成的  $\Psi$ , 对  $H$  的本征值都相同。(能级只与主量子数  $n$  有关)

③ 复函数是  $\hat{H}_z$  的本征态，本征值为对应的  $m$ ；

实函数不是  $\hat{H}_z$  的本征态，测量得到结果 50% 为  $m$ , 50% 为  $-m$ .

## 4. 单电子原子的波函数

表 2.1.2 氢原子和类氢离子的波函数\*

$n$	$l$	$m$	$\psi$
1	0	0	$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma}$
2	0	0	$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2-\sigma) e^{-\frac{\sigma}{2}}$
2	1	0	$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\frac{\sigma}{2}} \cos\theta$
2	1	$\pm 1$	$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\frac{\sigma}{2}} \sin\theta \cos\phi$
			$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\frac{\sigma}{2}} \sin\theta \sin\phi$

(1) 原子轨道：一组  $n, l, m$  决定一个波函数  $\psi_{nlm}$ , which 代表单电子原子体系的一种状态, also named 原子轨道函数.

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

① 径向函数： $R_{nl}(r)$ , 对应径向部分有贡献 (电子云大小)

② 球谐函数： $Y_{lm}(\theta, \phi)$ , 对应角度部分有贡献 (电子云形状)

△.  ~~$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} r^l \psi \rightarrow m$  决定  $Y$  涉及  $\Psi$ , 有实、复两种函数形式, 通常说的原子轨道(如  $n$  决定  $l$  决定  $m$  决定  $Y$ ) 指实函数形式, 因其有具体图像.~~

a. 亚层由  $l$  决定, 故同一亚层所有轨道能量相同

b. 下标由  $m$  决定,  $|m|$  相同的两个轨道共同对应一组  $m$  ( $+m$  及  $-m$ )

(2) Unsöld 定理: 在一亚层上各轨道电子云的加和为球形分布

$$\sum_{m=-l}^l |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi} \text{ 常数, 故 } \Psi \text{ 只与 } R(r) \text{ 有关. like s 轨道.}$$

(3)归一化条件:  $\int_0^{2\pi} \Psi^* \Psi d\phi = 1$

$$\int_0^\pi \Theta^* \Theta \sin\theta d\theta = 1$$

$$\int_0^\infty R^* R r^2 dr = 1$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \Psi^* \Psi r^2 \sin\theta d\phi d\theta dr = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \Psi^* \Psi dV = 1$$

## 2.2 量子数的物理意义

### 1. 主量子数n:

(1) 能级E只由n决定:

解R方程时, 得

$$E_n = -\frac{Me^4}{8\pi^2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} = -13.595 \frac{1}{n^2} \text{ eV}$$

Only for 氢原子

① 能量是量子化的.

② 能量为负 cause 势能为负.

③ n 相同, m, l 不同的轨道简并, 一个能级应有  $n^2$  个简并轨道, 互相线性独立.  
(只针对类氢原子体系)

⇒ 多电子体系中, 电子之间存在相互作用, 能量不只与主量子数有关, 故各亚层的能量都不同.

### (2) 零点能:

Tips: 每一个能级都为负值, 但零点能只能为正

① 位力定理: 对势能服从  $r^n$  规律的体系, 有

$$\langle E_k \rangle = \frac{n}{2} \langle V \rangle$$

② 氢原子 sys 零点能:  $\langle E_k \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle$

$$E_{1s} = -13.6 \text{ eV} = \langle E_k \rangle + \langle V \rangle = -\langle E_k \rangle$$

$$\langle E_k \rangle = 13.6 \text{ eV}$$

∴ 零点能不为0, 即动能不为0 ⇒ 不确定性.

△. 氢原子电离能:

$$\Delta E_{\infty} = E_{\infty} - E_1$$

$$= 0 - (-13.6 \text{ eV}) = 13.6 \text{ eV}$$

### 2. 角量子数l

取值 for 使  $\psi$  自洽 by 数学推导

(1) 角动量M大小由l决定:  $\hat{M}^2 \psi = l(l+1) \hbar^2 \psi \quad l \in [0, n-1]$

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

△. ① 电子并非绕核圆周运动, 而是不可测的微观运动. 何来角动量? → 理解为一个全新的, 恰巧计算及量纲都相同的物理量

②  $\psi$  是  $M^2$  的本征态, 但不是  $M$  的。因此  $M$  有确定值, 但观测不到  
(类  $\Psi$  及  $\Psi^2$ )

(2) 磁矩  $M$ : 原子只要有角动量, 就存在磁矩。

$$M = \frac{e}{2m_e} \vec{L} \cdot \vec{\hat{M}} = \frac{e\hbar}{2m_e} \sqrt{l(l+1)} = \beta_e \sqrt{l(l+1)}$$

① 磁矩旋比:  $-\frac{e}{2m_e}$     ② Bohr 磁子:  $\beta_e$ , 磁矩自然单位,  $9.274 \times 10^{-20} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$

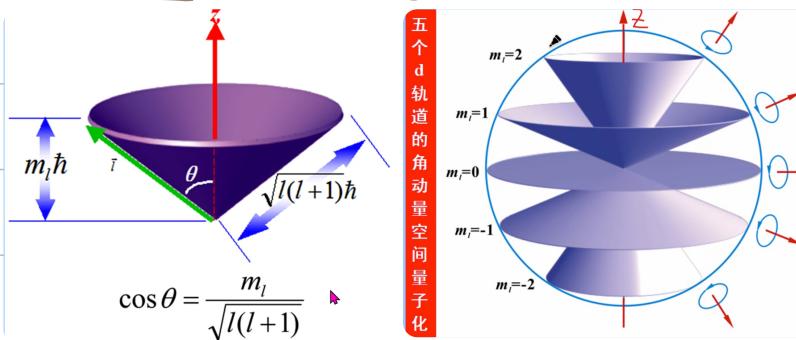
3. 磁量子数  $m$ :

(1) 角动量  $M$  方向由  $m$  决定:  $\hat{M}_z \psi = m\hbar \psi \quad m \in [-l, l]$

(by 决定  $M$  在  $z$  方向上投影 decide direction)

$$\hat{M}_z = m\hbar$$

△.  $z$  方向即外加磁场方向, 若无外磁场,  $z$  方向无法确定, 为任意的,  $m$  取何值都无法区分, 量子态失去意义。



△.  $M_x, M_y, M_z$  无法同时确定, 但  $M^2$  和  $M_z$  可以, 故最后确定的角动量为一锥面。

(2) 磁矩:  $M_z = -m\beta_e$  证实 by Zeeman 效应。

4. 自旋量子数  $s$  & 自旋磁量子数  $m_s$

(1) 自旋量子数  $s$ : 电子存在自旋运动, 自旋角动量  $M_s$  大小由  $s$  决定。

$$|M_s| = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad s = \frac{1}{2}$$

(2) 自旋磁量子数  $m_s$ : 自旋角动量  $M_s$  方向由  $m_s$  决定

$$M_{sz} = m_s\hbar \quad m_s = \pm \frac{1}{2}$$

$$(3) \text{自旋磁矩 } M_s: M_s = -g_e \sqrt{s(s+1)} \beta e$$

$$M_{s\bar{s}} = -g_e m_s \beta e$$

△ 自旋因子:  $g_e, 2.00232$ .

5. 总量子数  $j$  及总磁量子数  $m_j$ :

(1) 总量子数  $j$ : 电子轨道与自旋角动量矢量加和后的总角动量  $M_j$ , 大小由  $j$  决定.  $|M_j| = \sqrt{j(j+1)} \hbar$   $j = l+s, l+s-1, \dots, |l-s|$

(2) 总磁量子数  $m_j$ : 总角动量  $M_j$  方向由  $m_j$  决定.

$$M_{j\bar{j}} = m_j \hbar \quad m_j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots, \pm j$$

## 2.3 波函数和电子云的图形

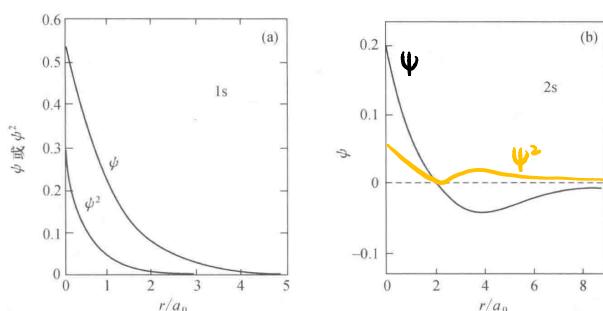
1. 径向部分图形:

(1)  $\Psi$ -r 图和  $\Psi^2$ -r 图:

① 意义: 任意给定角度方向上, 波函数  $\Psi$  和电子出现概率密度随  $r$  的变化

(通常只用于描述  $s$  轨, 球对称,  $\Psi$  与  $\theta, \phi$  无关)

② 图像:



③ 特点: 形状只与  $n$  有关, 共有  $n-1$  个球节点.

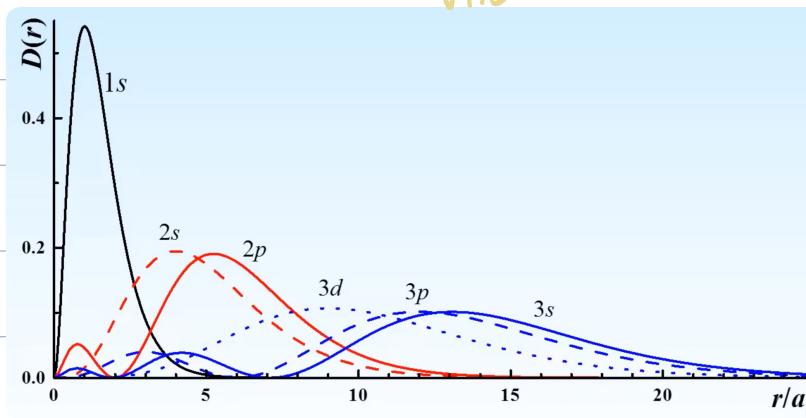
(2) 径向分布图:

① 定义: 将  $\Psi$  在  $\theta, \phi$  中的全部变化范围积分后, 得到的随  $r$  的变化

$$\begin{aligned} D(r) dr &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (R \Theta \Psi)^2 r^2 \sin \theta d\phi d\theta dr \\ &= r^2 R^2 dr \end{aligned}$$

对于  $s$  态,  $\Theta(\theta) \Psi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$   $\therefore D(r) = r^2 R^2 = 4\pi r^2 \Psi_s^2$

## ② 图像：

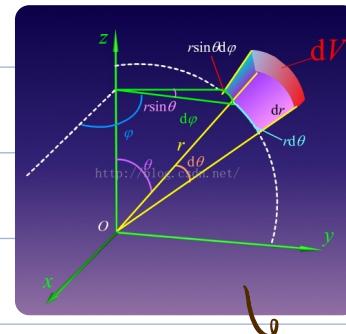
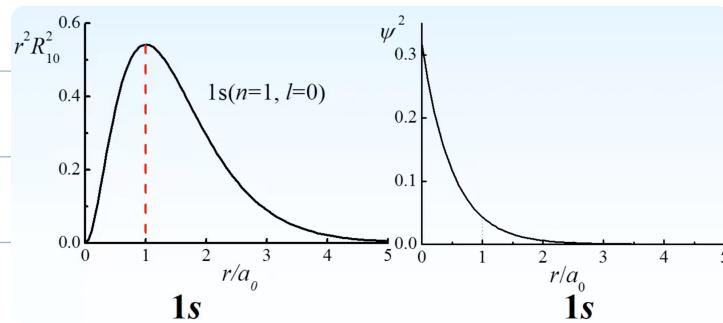


⑤ 特点：a. 球节数： $n-l-1$

b. 极大值数： $n-l$

c. 最可能半径：最大值所对应的 $r$

Tips:



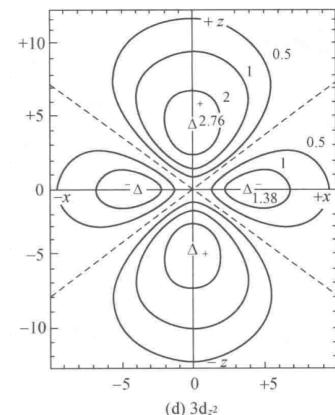
从物理意义， $\psi^2$ -r图 means 在某一角度上的单位微体积元 $dV$ 中找到电子的概率。D-r图 means 在厚度为 $dr$ 的球壳夹层中找到电子的概率。

在D-r图中， $D = 4\pi r^2 \psi^2$ 。近核处，虽然 $\psi^2$ 极大，但 $r \rightarrow 0$ , 体积 $\rightarrow 0$ 。  
之后 $4\pi r^2 dr$ 虽↑，但 $\psi^2 \downarrow$ ，故先↑后↓。

## 2. 空间分布图

Tips:  $\psi = f(x, y, z)$ ，四个变量  $\Rightarrow 4D$ ，一般很难表示。

(1) 原子轨道等值线图：沿某坐标轴取截面画 $\psi$ 等值线

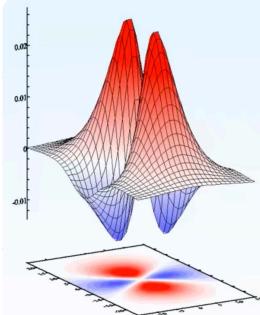


Tips:  $4D \rightarrow 2D$

① 等同于沿某轴方向的投影，降1D

② 纵轴不表示函数值，与横轴一同确定坐标，  
函数值由等值线表示，降1D。

(2) 网格立体图：沿某坐标轴取截面；(3) 电子云图：沿某坐标轴取截面，黑点密度表示值。

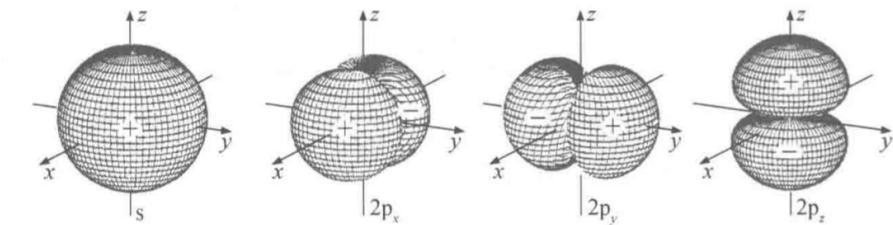


平面的弯曲程度表 $\Psi$ 值

Tips:  $4D \rightarrow 3D$ ,  
少3个坐标轴

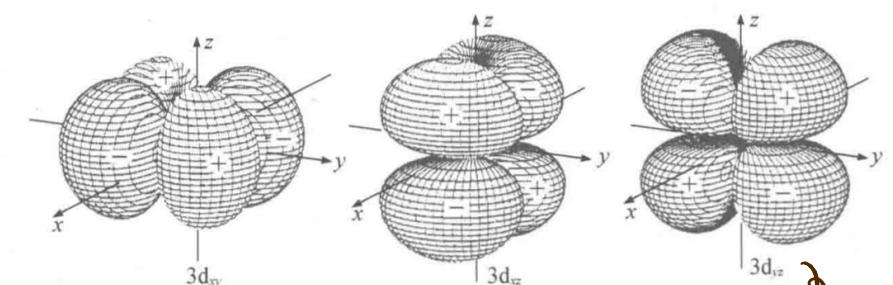
密度表 $\Psi$ 值。

(4) 原子轨道轮廓图：选定某合适的 $n$ 层，画其在空间分布的坐标与轮廓

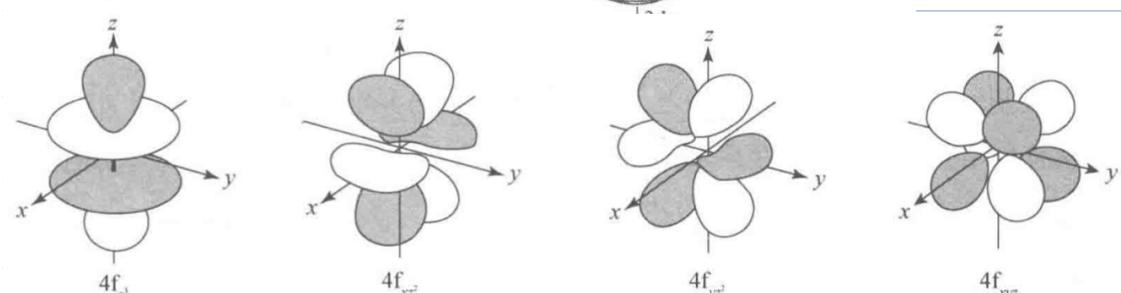
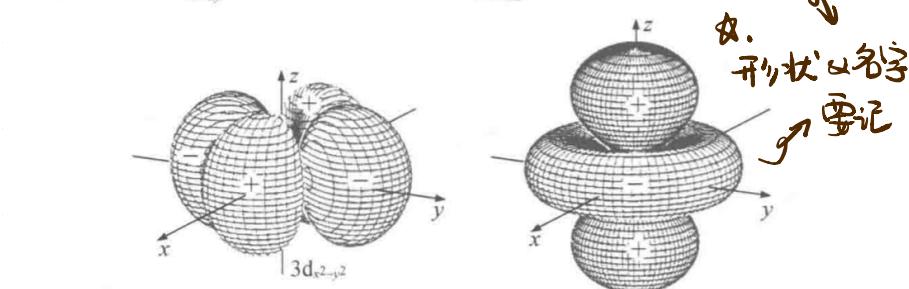


(只能定性反映 $\Psi$ 空间分布情况，无法定量反映 $\Psi$ 大小)

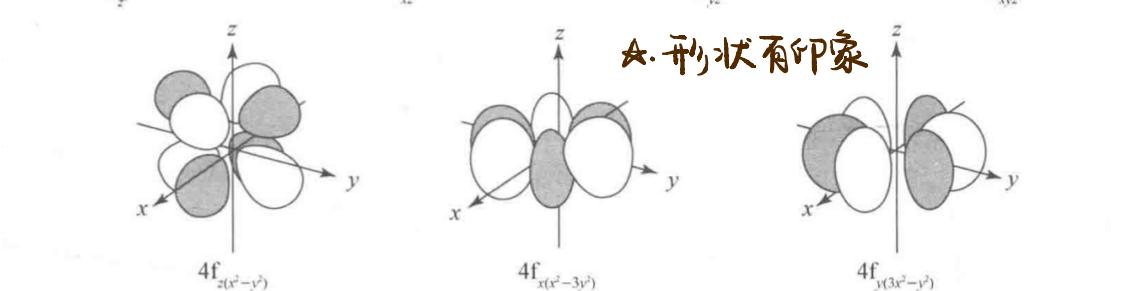
Tips:  $4D \rightarrow 3D$ , 固定 $3\Psi$ .



\* 形状及名字  
要记



\* 形状有印象



## 2.4 多电子原子的结构

