第三章 单电子原子

氢原子的量子力学解

量子数的物理解释

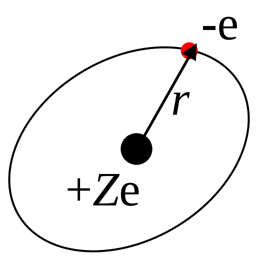
原子磁矩

电子自旋

自旋-轨道之间相互作用

3.1 氢原子的量子力学解

一、中心势场的S方程



库仑势 $V(r)=-\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$ 与t无关，定态

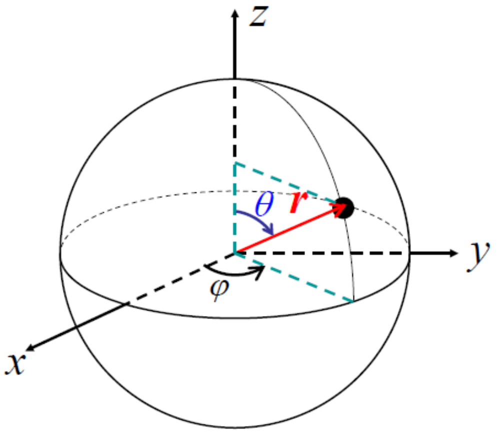
$$\hat{H}\Psi=E\Psi \qquad \hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad \nabla^2\Psi+\frac{2m_e}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\Psi=0$$

球坐标系下

$$\begin{cases} x=r\sin\theta\cos\varphi \\ y=r\sin\theta\sin\varphi \\ z=r\cos\theta \end{cases}$$

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

$$\nabla^2_{r,\theta,\varphi}\Psi(r,\theta,\varphi)+\frac{2m_e}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\Psi(r,\theta,\varphi)=0$$



分离变量

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

$$\frac{\sin^2\theta}{R}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial R}{\partial r})+\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta})+\frac{2m_e r^2}{\hbar^2}\sin^2\theta[E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}]=-\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}\equiv m_l^2$$

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}+m_l^2\Phi=0 \qquad (1)$$

$$\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial R}{\partial r})+\frac{2m_e r^2}{\hbar^2}[E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}]=\frac{m_l^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\Theta\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta})\equiv l(l+1)$$

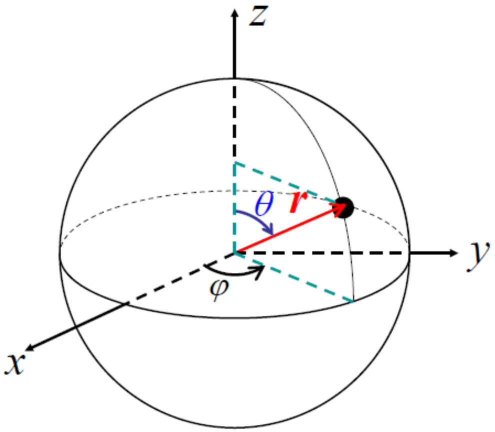
$$\theta\neq 0,\pi$$

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

$$\frac{d}{dr}(r^2\frac{dR}{dr})+\frac{2m_e r^2}{\hbar^2}[E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}]R=l(l+1)R \qquad (3)$$

二、方程的解

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



1. 方程（1）的解

$$\Phi(\varphi)=Ae^{im_l\varphi}$$

具有 2π周期

波函数是单值的

$$\Phi(\varphi+2\pi)=\Phi(\varphi)$$

$$Ae^{im_l\varphi}=Ae^{im_l(\varphi+2\pi)}=Ae^{im_l\varphi}e^{i2\pi m_l}$$

$$e^{i2\pi m_l}=1$$

$$\Phi(\varphi)=Ae^{im_l\varphi}$$

$$\boxed{m_l=0,\pm1,\pm2,\cdots}$$

归一化

$$\int_0^{2\pi}|Ae^{im_l\varphi}|^2\,\mathrm{d}\varphi=\int_0^{2\pi}A^2\mathrm{d}\varphi=2\pi A^2=1$$

$$A=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$\Phi_{m_l}(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im_l\varphi}\qquad m_l=0,\pm1,\pm2,\cdots$$

2. 方程（2）的解

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

当$l\ge|m_l|$时，

方程的解 $\Theta_{lm_l}(\theta)=BP_l^{m_l}(\cos\theta)$

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

$m_l=0,\pm1,\pm2,...\pm l$

其中

$$P_l^{m_l}(u)=\frac{1}{2^l l!}(1-u^2)^{\frac{m_l}{2}}\frac{\mathrm{d}^{l+m_l}}{\mathrm{d}u^{l+m_l}}(u^2-1)^l$$ 缔合Legendre函数

球谐函数 $Y_{lm_l}(\theta,\varphi)=\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)$

$$=N_{lm_l}P_l^{m_l}(\cos\theta)\mathrm{e}^{im_l\varphi}$$

$N_{lm_l}=\sqrt{(l-|m_l|)!(2l+1)/4\pi(l+|m_l|)!}$ 归一化因子

对于每一个l，$m_l=-l,-l+1,\cdots,-1,0,1,\cdots l-1,l$

几个球谐函数

$$Y_{lm_l}(\theta,\varphi)=N_{lm_l}P_l^{m_l}(\cos\theta)\mathrm{e}^{im_l\varphi}$$

l	m_l	Θ_{lm_l}	Φ_{m_l}	$Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$
0	0	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2\pi}$	$1/\sqrt{4\pi}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta$	$1/\sqrt{2\pi}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$
1	±1	$\sqrt{\frac{3}{4}}\sin\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\pm i\varphi}$	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{8}}(3\cos^2\theta-1)$	$1/\sqrt{2\pi}$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1)$
2	±1	$\sqrt{\frac{15}{4}}\sin\theta\cos\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\pm i\varphi}$	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\mathrm{e}^{\pm i\varphi}$
2	±2	$\sqrt{\frac{15}{16}}\sin^2\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\pm 2i\varphi}$	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\mathrm{e}^{\pm 2i\varphi}$

球谐函数是L²的本征波函数

$$Y_{lm_l}(\theta,\varphi)=\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)$$

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

$$-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]Y_{lm_l}=l(l+1)\hbar^2Y_{lm_l}$$

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

$Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$是$\hat{L}^2$的本征函数　本征值为$l(l+1)\hbar^2$

3. 方程（3）的解

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r})+\frac{2m_\mathrm{e}r^2}{\hbar^2}(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r})R-l(l+1)R=0$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r})+[\frac{2m_\mathrm{e}}{\hbar^2}(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r})-\frac{l(l+1)}{r^2}]R=0$$

参量代换 $R(r)=\frac{\chi(r)}{r}$ $\quad \rho=\frac{2\sqrt{2m_\mathrm{e}|E|}}{\hbar}r$ $\quad n=\frac{\sqrt{2m_\mathrm{e}}}{2\hbar\sqrt{|E|}}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}$

$$E>0,\text{有}\frac{\mathrm{d}^2\chi(\rho)}{\mathrm{d}\rho^2}+\{\frac{n}{\rho}+\frac{1}{4}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\}\chi(\rho)=0$$

非束缚解

该方程总有解，能量E可以取任意正值，非量子化

$$E<0,\text{有}\frac{\mathrm{d}^2\chi(\rho)}{\mathrm{d}\rho^2}+\{\frac{n}{\rho}-\frac{1}{4}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\}\chi(\rho)=0$$

束缚解

$$\frac{d^2\chi(\rho)}{d\rho^2}+\{\frac{n}{\rho}-\frac{1}{4}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\}\chi(\rho)=0$$

只有$n=1,2,3\cdots$　且对于每一个$n, l=0,1,2\cdots n-1$

有解　$R_{nl}(\rho)=C_{nl}\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}}L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$　缔合Laguerre多项式

$$\rho=\rho_n=\frac{2m_e e^2}{n4\pi\varepsilon_0\hbar^2}r=\frac{2r}{na_0}$$

$$a_0=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

Bohr半径

$$C_{nl}=-\{(\frac{2}{na_0})^3\frac{[n-(l+1)]!}{2n[(n+l)!]^3}\}^{\frac{1}{2}}$$

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)=\sum_{k=0}^{n-l-1}(-1)^{k+1}\frac{[(n+l)!]^2\rho^k}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!}$$

径向解形式　$R_{nl}=C_{nl}\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}}L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$

$n=1,2,3\cdots$

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

几个径向波函数R_{nl}

$$R_{10}=2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\mathrm{e}^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$R_{20}=\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)\mathrm{e}^{-\frac{r}{2a_0}}$$

$$R_{21}=\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{r}{a_0}\right)\mathrm{e}^{-\frac{r}{2a_0}}$$

$$R_{30}=\frac{2}{81\sqrt{3}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left[27-18\frac{r}{a_0}+2\left(\frac{r}{a_0}\right)^2\right]\mathrm{e}^{-\frac{r}{3a_0}}$$

$$R_{31}=\frac{4}{27\sqrt{6}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left[6\frac{r}{a_0}-\left(\frac{r}{a_0}\right)^2\right]\mathrm{e}^{-\frac{r}{3a_0}}$$

$$R_{32}=\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{r}{a_0}\right)^2\mathrm{e}^{-\frac{r}{3a_0}}$$

氢原子束缚态能量本征态：

$$\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)$$
$$=R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$$

$n=1,2,3\cdots$

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

$m_l=0,\pm1,\pm2,...\pm l$

对于每一个$n, l=0,1,2\cdots n-1$

且对于每一个$l, m_l=0,\pm1,\pm2\cdots\pm l$

n，l，m_l是量子数，为本征态的标志 **量子态**

含时S方程解形式：

$$\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi,t)=\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)e^{-iE_nt/\hbar}$$

能量本征值：

$E < 0$时

$$n = \frac{\sqrt{2m_e}}{2\hbar\sqrt{|E|}} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \qquad n = 1, 2, 3\cdots$$

$$E_n = -\frac{1}{n^2}\frac{m_e e^4}{2\hbar^2}\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 = \frac{1}{n^2}E_1$$

只与n有关

与玻尔理论结果一致

三、简并度的讨论 $\hat{H}\Psi_{nlm_l} = E_n\Psi_{nlm_l}$ $n = 1, 2, 3\cdots$

$$E_n = -\frac{1}{n^2}\frac{m_e e^4}{2\hbar^2}\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2$$

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

$$\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)$$

$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, ... \pm l$

一个能级 E_n 对应多个量子态 ψ_{nlm_l}！ 能级简并！

对于某一个$n, l = 0, 1, 2\cdots n-1$ n个取值

对于每一个$l, m_l = -l, -l+1, \cdots -1, 0, 1, \cdots l-1, l$ $2l+1$个

同一能级 E_n 对应的量子态 ψ_{nlm_l}的个数：

$$f_n = \sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2$$

简并度

同一能级E_n，可以有n^2个不同的波函数，

即n^2个不同的运动状态。

$n=1 \quad l=0 \quad m_l=0 \quad 1s$

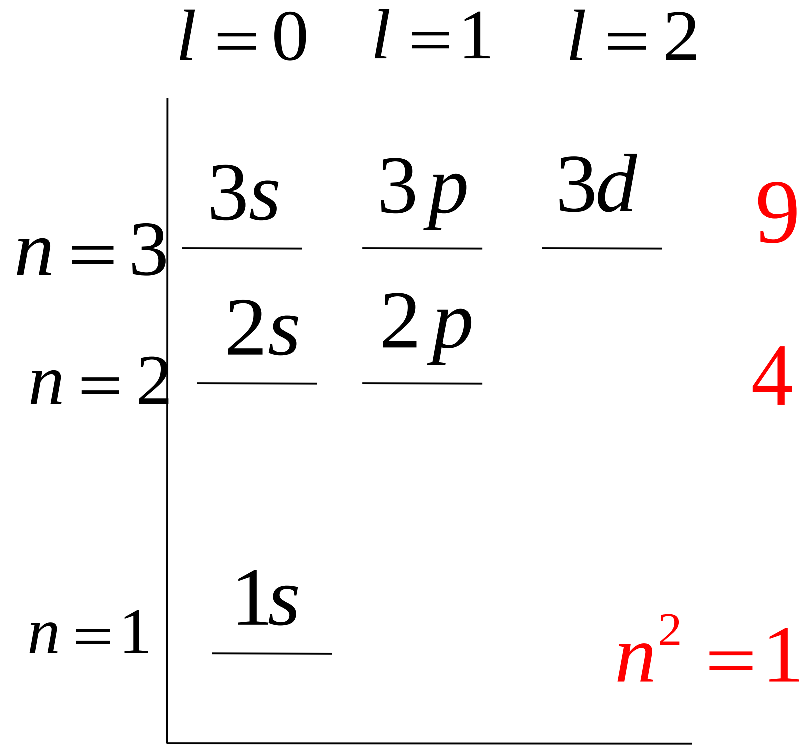
$n=2 \quad l=0 \quad m_l=0 \quad 2s$

$\qquad\;\; l=1 \quad m_l=0,\pm1 \quad 2p(2p_x,2p_y,2p_z)$

$n=3 \quad l=0 \quad m_l=0 \quad 3s$

$\qquad\;\; l=1 \quad m_l=0,\pm1 \quad 3p$

$\qquad\;\; l=2 \quad m_l=0,\pm1,\pm2 \quad 3d$



如此高的能级简并度

与高对称的势场密切关联！

电子态和原子态的表示：

习惯上用小写字母 s, p, d, f, g, h, i, … 表示 $l=0,1,2,3,$ … 的电子态或处于这些态上的电子，字母前数字表示主量子数，如2p 表示 n=2, $l=1$ 的电子。

用大写字母S，P，D，F…表示 $l=0,1,2,3,$…的能级或原子态。（后面会讨论）

四、几率密度

$$\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)$$

$$\left|\Psi_{nlm_l}\right|^2=\psi^*_{nlm_l}\Psi_{nlm_l}=R^*_{nl}(r)R_{nl}(r)Y^*_{lm_l}(\theta,\varphi)Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$$

归一化 $$\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\left|\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)\right|^2 r^2\sin\theta drd\theta d\varphi$$

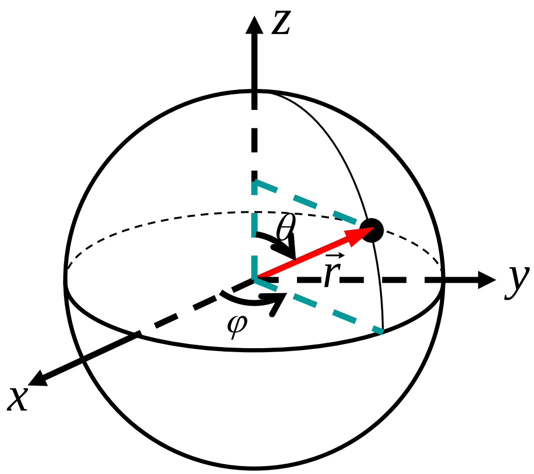
$$=\int_0^\infty\int_0^{4\pi}\left|R_{nl}(r)\right|^2\left|Y_{lm_l}(\theta,\varphi)\right|^2 r^2drd\Omega=1$$

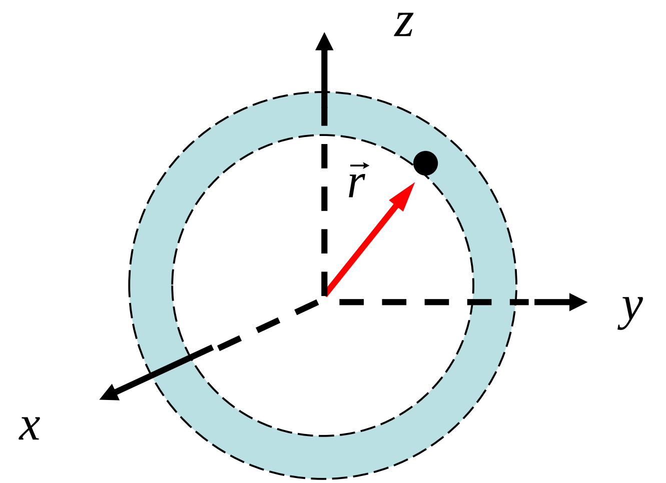
$$\int_0^\infty R^*_{nl}R_{nl}r^2\mathrm{d}r=1$$ 径向总可以找到电子

$$\int_0^\pi\int_0^{2\pi}Y^*_{lm_l}Y_{lm_l}\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi=\int_0^{4\pi}Y^*_{lm_l}Y_{lm_l}d\Omega=1$$

$$\int_0^{2\pi}\Phi^*(\varphi)\Phi(\varphi)d\varphi=1$$

1）空间几率分布





几率密度

$$\Psi^*_{nlm_l}\Psi_{nlm_l}\mathrm{d}V=\Psi^*_{nlm_l}\Psi_{nlm_l}r^2\sin\theta\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi$$

体积元

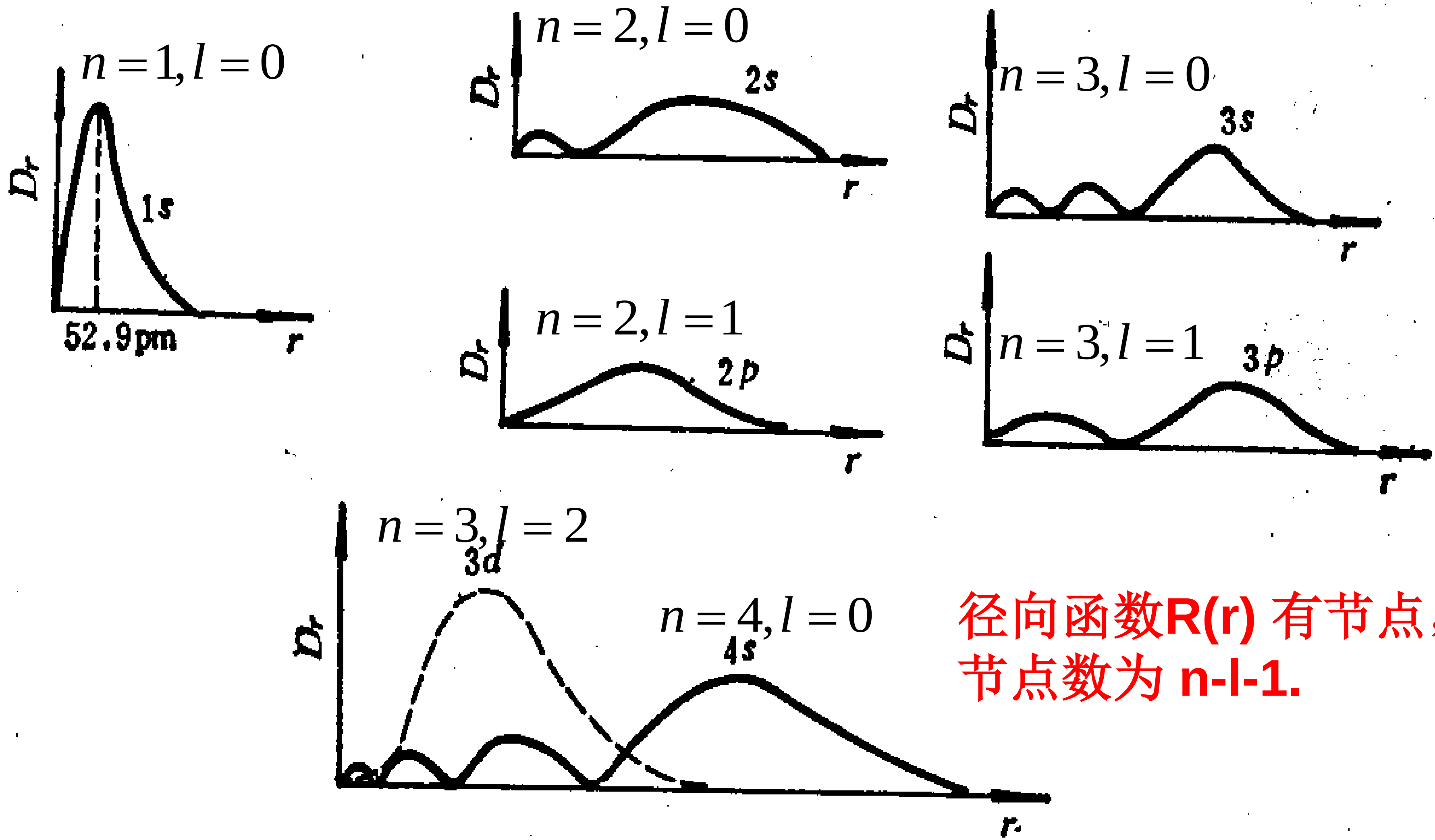
在（r,θ,φ）→（$r+dr,\theta+d\theta,\varphi+d\varphi$）体积内发现电子的几率

2）径向几率分布

径向几率密度

$$[\int_0^\pi \Psi^*_{nlm_l}\Psi_{nlm_l}\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi]r^2\mathrm{d}r \quad =R^*_{nl}R_{nl}r^2\mathrm{d}r \quad =\chi^*_{nl}\chi_{nl}\mathrm{d}r$$

在$r\sim r+\mathrm{d}r$球壳（壳层）内发现电子的几率



径向函数R(r) 有节点，节点数为 n-l-1.

图 6-14 氢原子的径向分布图 $r^2|R_{nl}|^2$

l=n-1,只有一个峰；l=0，靠近r=0附近有小峰。

电子有一定概率靠近原子核

核外电子到原子核的平均距离

$$\bar{r} = \int \psi_{nlm_l}^{*} r \psi_{nlm_l} \mathrm{dV} = \int_0^{\infty} |rR_{nl}|^2 \, r\mathrm{d}r \quad = \int_0^{\infty} \chi_{nl}^{*} \chi_{nl} r\mathrm{d}r$$

例：求H原子处于基态时，电子离核的最可几半径和平均半径（期望值）。

$$|\chi_{10}|^2 = R_{10}^2 r^2 = \frac{4}{a_0^3} r^2 \mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}}$$

$$\frac{d|\chi_{10}|^2}{dr} = 0 \Longrightarrow r = a_0$$

Bohr半径,对应于几率密度最大处

$$\bar{r} = \int_0^{\infty} R_{10}^{*} r R_{10} r^2 \mathrm{d}r \int_0^{\infty} \chi_{10}^{*} r \chi_{10} \mathrm{d}r = \frac{3}{2} a_0$$

$$\frac{d|\chi_{n,n-1}|^2}{dr} = 0 \Rightarrow$$ r对应于*Bohr*理论中的原子轨道半径。

利用公式 $$< r^k > = \int_o^\infty R_{n\ell}^2 r^k r^2 dr$$

可得 $$\boxed{< r > = \frac{a_o}{2Z}\left[3n^2 - l(l+1)\right]}$$

$$< r^2 > = (\frac{a_o}{Z})^2 \frac{n^2}{2}\left[5n^2 + l - 3l(l+1)\right]$$

$$< \frac{1}{r} > = \frac{Z}{n^2 a_o}$$

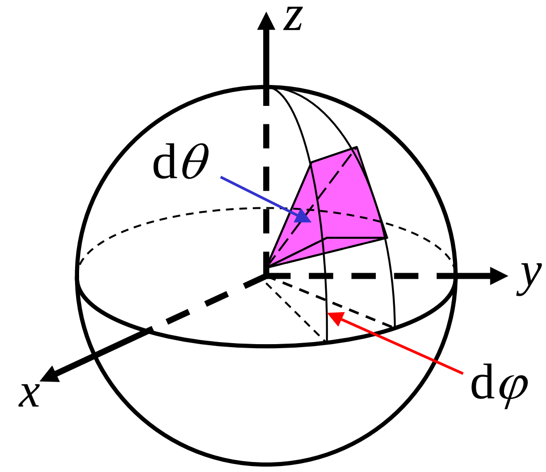
$$\boxed{< \frac{1}{r^2} > = \frac{2Z^2}{a_o^2 n^3 (2l+1)}}$$

3）角向几率分布

$$\int_0^{\infty} R_{nl}^* R_{nl} r^2 \mathrm{d}r = 1$$

$$[\int_0^{\infty} \Psi_{nlm_l}^* \Psi_{nlm_l} r^2 \mathrm{d}r] \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi$$

$$= Y_{lm_l}^* Y_{lm_l} \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi$$



在空间角（θ,φ）$\rightarrow$（$\theta + d\theta, \varphi + d\varphi$）内发现电子的几率

角向几率密度： $\left|Y_{lm_l}(\theta,\varphi)\right|^2 = \left|\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)\right|^2 = \left|\Theta_{lm_l}(\theta)\right|^2$

在空间角（$\varphi \rightarrow \varphi + d\varphi$）内发现电子的几率

$$\int_0^{\pi} \left|Y_{lm_l}(\theta,\varphi)\right|^2 \sin\theta d\theta d\varphi$$

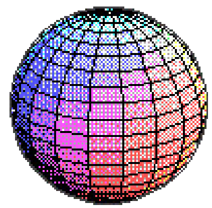
在空间角（$\theta, \rightarrow \theta + d\theta$）内发现电子的几率

$$\int_0^{2\pi} \left|Y_{lm_l}(\theta,\varphi)\right|^2 \sin\theta d\theta d\varphi$$

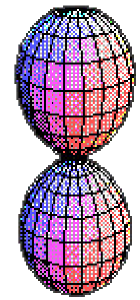
$$Y_{lm_l}(\theta,\varphi) \longrightarrow |Y_{lm_l}(\theta,\varphi)|^2$$

曲面上各点到原点的距离表示该点所对应的空间方位角处电子的角向几率密度

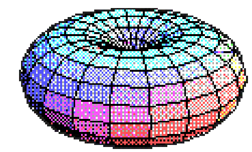
$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \longrightarrow$$



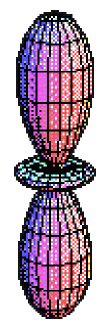
$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta \longrightarrow$$



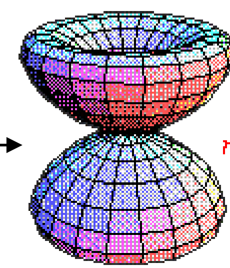
$$Y_{1\pm1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi} \longrightarrow$$



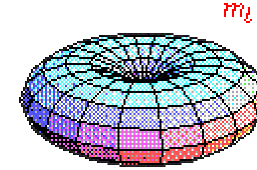
$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1) \longrightarrow$$



$$Y_{2\pm1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\varphi} \longrightarrow$$



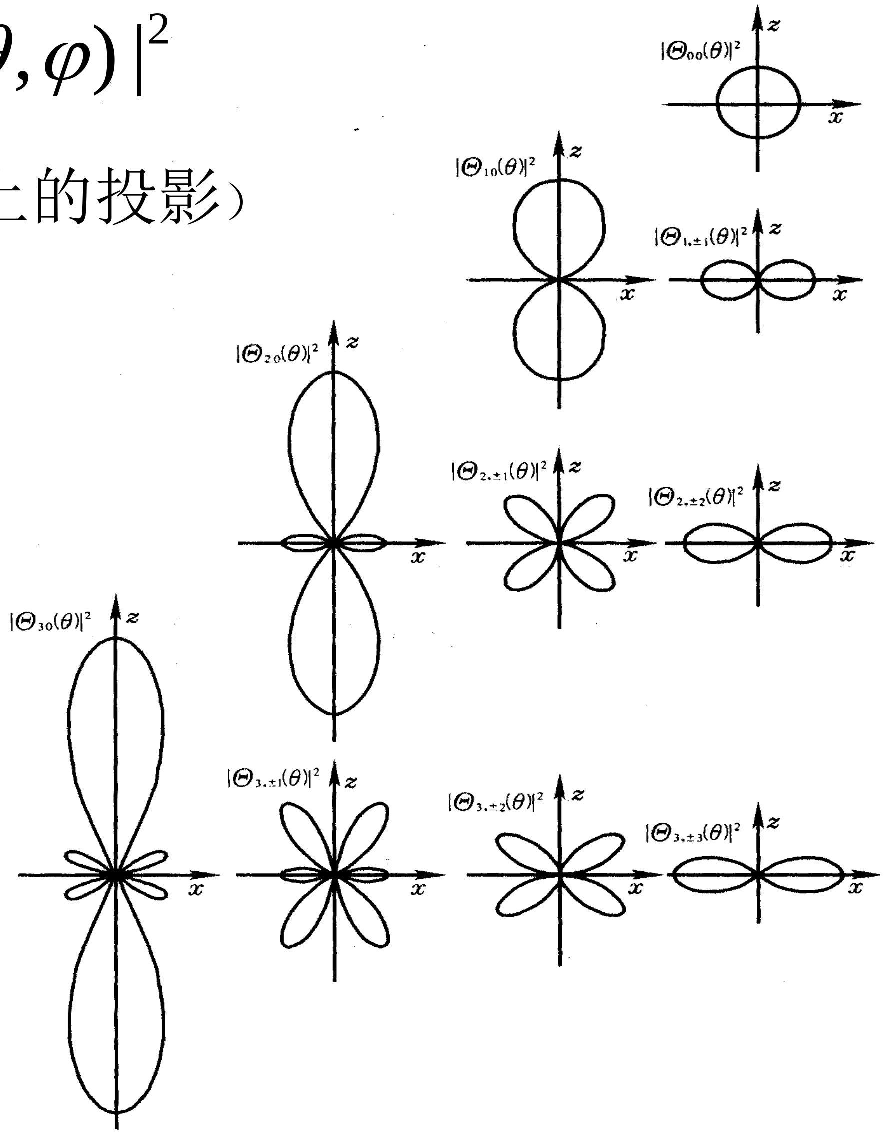
$$Y_{2\pm2} = \sqrt{\frac{5}{32\pi}}\sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi} \longrightarrow$$



球谐函数的图形表示

$$|Y_{lm_l}(\theta,\varphi)|^2$$

（平面上的投影）



l=0,s电子

l=1,p电子

l=2,d电子

l=3,f电子

曲线上各点到原点的距离表示该点处电子的角向几率密度

对同一个 l，发现电子的总几率密度是球对称的。

例如，对于l=1

$$\left|Y_{11}(\theta,\varphi)\right|^2+\left|Y_{10}(\theta,\varphi)\right|^2+\left|Y_{1-1}(\theta,\varphi)\right|^2$$

$$=\frac{3}{8\pi}\sin^2\theta+\frac{3}{4\pi}\cos^2\theta+\frac{3}{8\pi}\sin^2\theta=\frac{3}{4\pi}$$

电子云图像

单电子原子中电子的波函数

$$\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)$$

按照几率密度

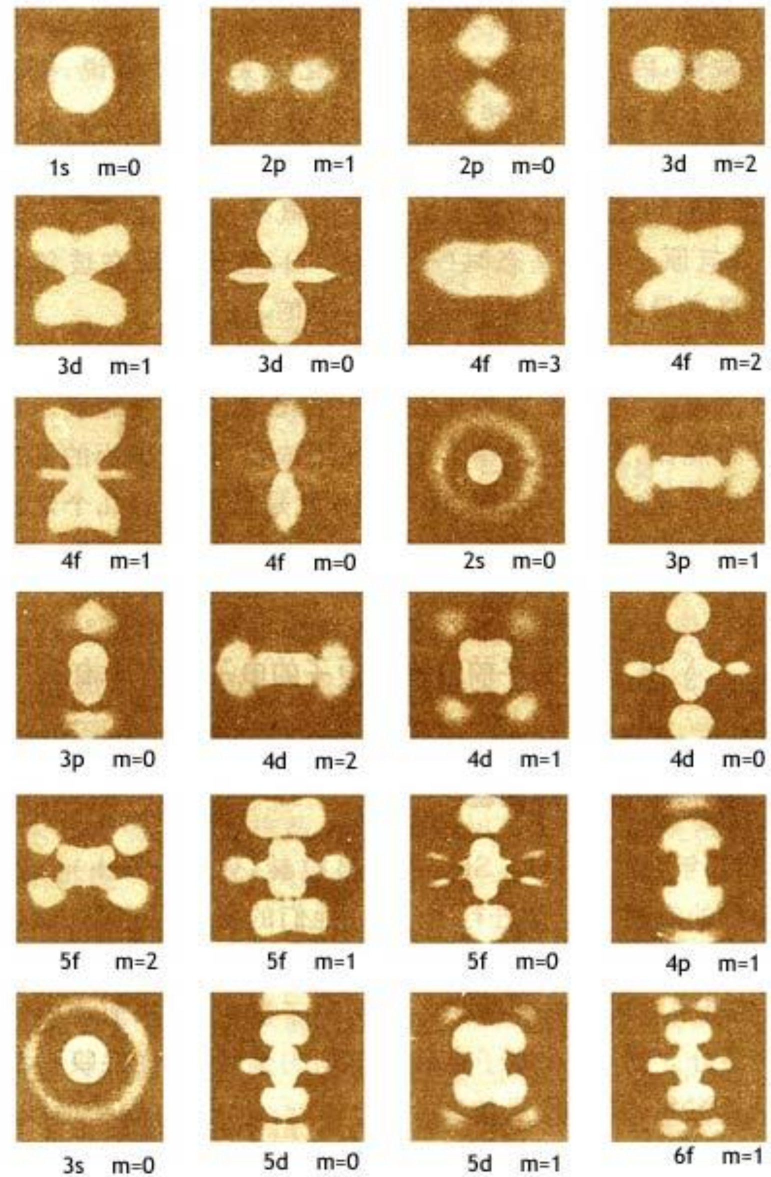
$$|\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)|^2=|R_{nl}(r)|^2|\Theta_{lm_l}(\theta)|^2$$

画出的图像，就是所谓“电子云”

反映电子在空间出现的几率分布。

（径向与角向波函数的乘积）

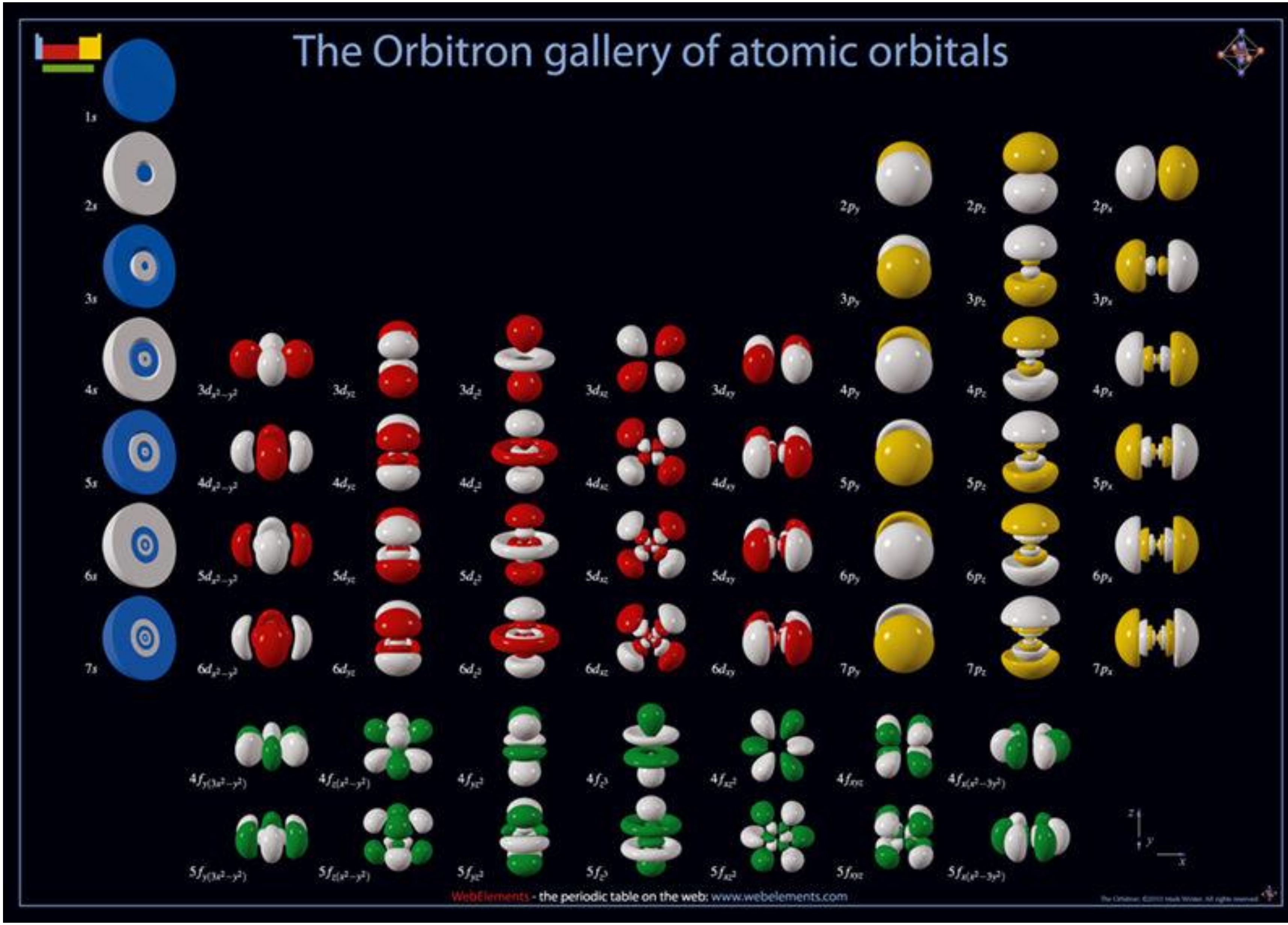
含义：表示核外电子可能出现的区域。



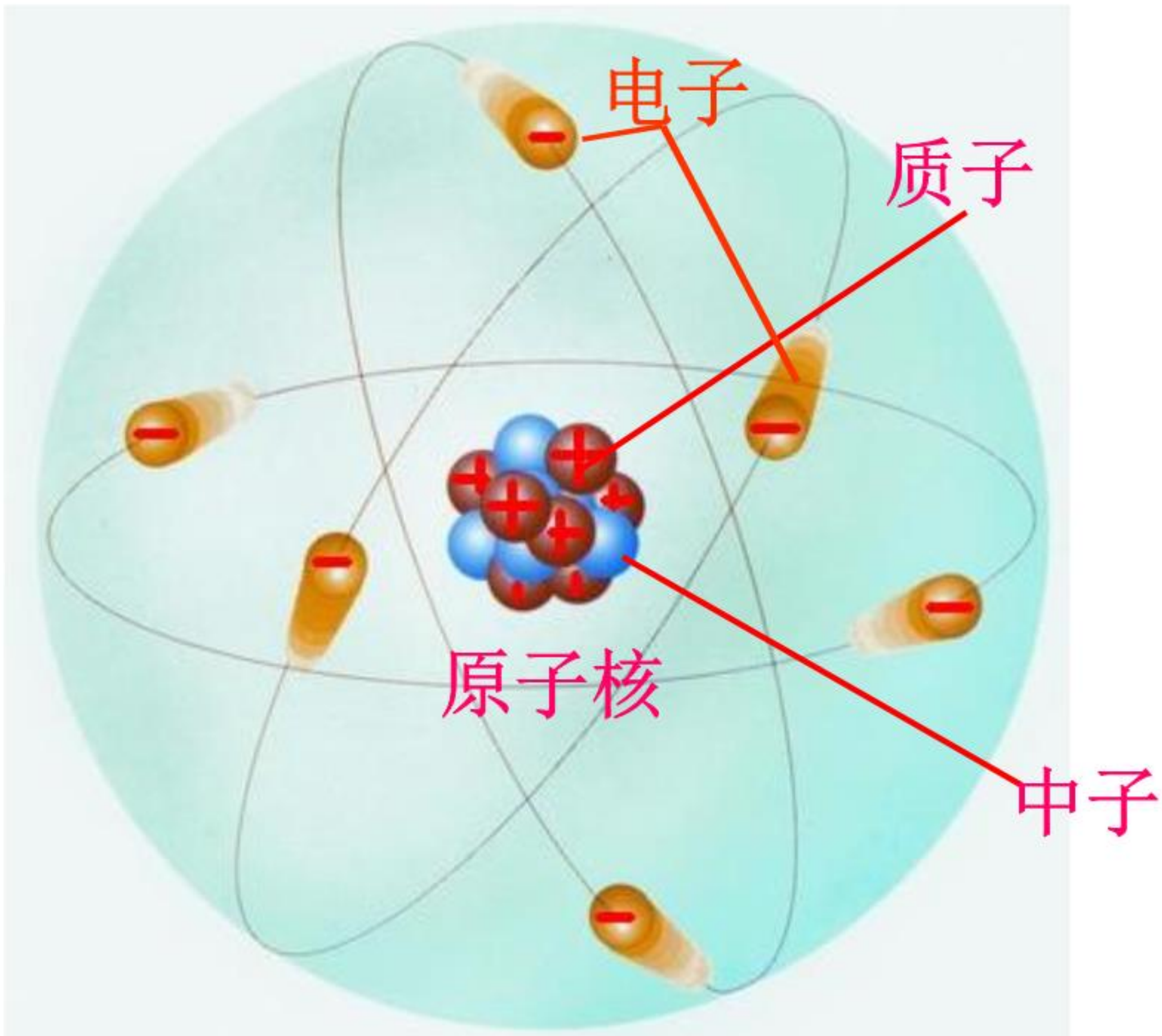
$$m\rightarrow m_l$$

电子云特点：l=0,球对称；

l≠0,m=0,集中在z轴附近，m=l，集中在xy平面附近


The Orbitron gallery of atomic orbitals
1s
2s
3s
4s
5s
6s
7s
2p_y 2p_z 2p_x
3p_y 3p_z 3p_x
4p_y 4p_z 4p_x
5p_y 5p_z 5p_x
6p_y 6p_z 6p_x
7p_y 7p_z 7p_x
3d_{x²−y²} 3d_{yz} 3d_{z²} 3d_{xz} 3d_{xy}
4d_{x²−y²} 4d_{yz} 4d_{z²} 4d_{xz} 4d_{xy}
5d_{x²−y²} 5d_{yz} 5d_{z²} 5d_{xz} 5d_{xy}
6d_{x²−y²} 6d_{yz} 6d_{z²} 6d_{xz} 6d_{xy}
4f_{y(3x²−y²)} 4f_{z(x²−y²)} 4f_{yz²} 4f_{z³} 4f_{xz²} 4f_{xyz} 4f_{x(x²−3y²)}
5f_{y(3x²−y²)} 5f_{z(x²−y²)} 5f_{yz²} 5f_{z³} 5f_{xz²} 5f_{xyz} 5f_{x(x²−3y²)}
z
y
x
WebElements - the periodic table on the web: www.webelements.com

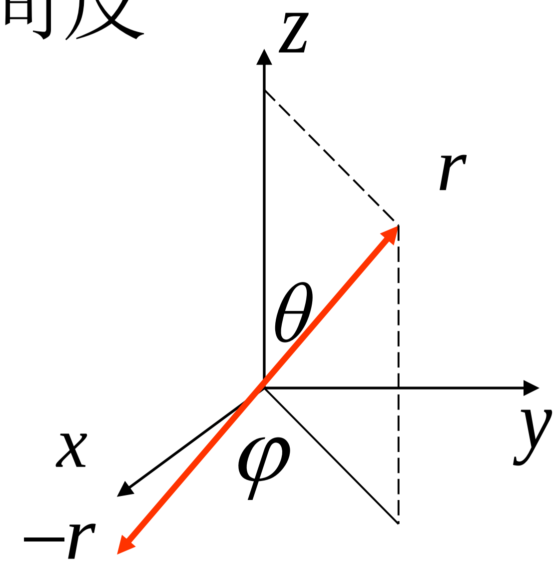
原子结构模型



波函数的宇称

$$\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$$

宇称是描述微观粒子波函数空间反演对称性的一个物理量。



$\varphi(-\vec{r})=\varphi(\vec{r})$, 偶宇称

$\varphi(-\vec{r})=-\varphi(\vec{r})$，奇宇称

宇称算符 $\hat{P}$ 　　$\hat{P}\varphi(\vec{r})=\varphi(-\vec{r})$

$\hat{P}^2\varphi(\vec{r})=\varphi(\vec{r})$ 　　$\hat{P}$的本征值为± 1.

氢原子波函数空间反演 $(r,\theta,\varphi)\rightarrow(r,\pi-\theta,\pi+\varphi)$

$$Y_{lm_l}(\pi-\theta,\pi+\varphi)=(-1)^l Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$$

l为奇数，空间反对称，奇宇称

l为偶数，空间对称，偶宇称

3.2 量子数的物理解释

一、主量子数n

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 h^2}\frac{Z^2}{n^2} \qquad n = 1, 2, 3\cdots$$

$$\hat{H}\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi) = E_n \Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)$$

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

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, ... \pm l$$

1. 能量只能取分立的值

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

能量量子化

2. 能级简并

简并度为n^2

一个E_n，可有n^2个不同的波函数,

二、 轨道角动量量子数 l

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

$$\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$$

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

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

$$\hat{L}^2 \Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2 \Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)$$

轨道角动量L^2的本征值为$l(l+1)\hbar^2$　　角动量量子化

轨道角动量的大小$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$，由量子数l 决定，不是$l\hbar$！

与Bohr理论不同，Bohr量子化条件为$L=n\hbar$

三、磁量子数m_l

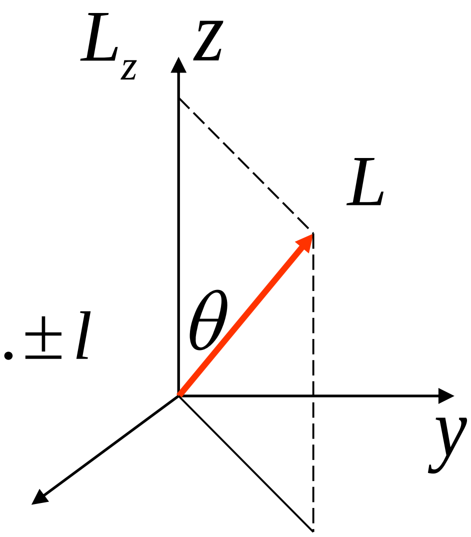
$$\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)$$

$$\hat{L}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$$ Lz为L在z方向的投影

$$\Phi_m(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$$ $$\hat{L}_z\Phi_{m_l}=m_l\hbar\Phi_{m_l}$$

Φ_{m_l}是$\hat{L}_z$的本征函数　本征值 $L_z=m_l\hbar$

$m_l=0,\pm1,\pm2,\ldots\pm l$



$$\hat{L}_zY_{lm_l}(\theta,\varphi)=m_l\hbar Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$$

$$\hat{L}_z\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)=m_l\hbar\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)$$

对于每一个l,m_l有$2l+1$个取值

说明对于每一个角动量l,其空间可能取向有$2l+1$个，

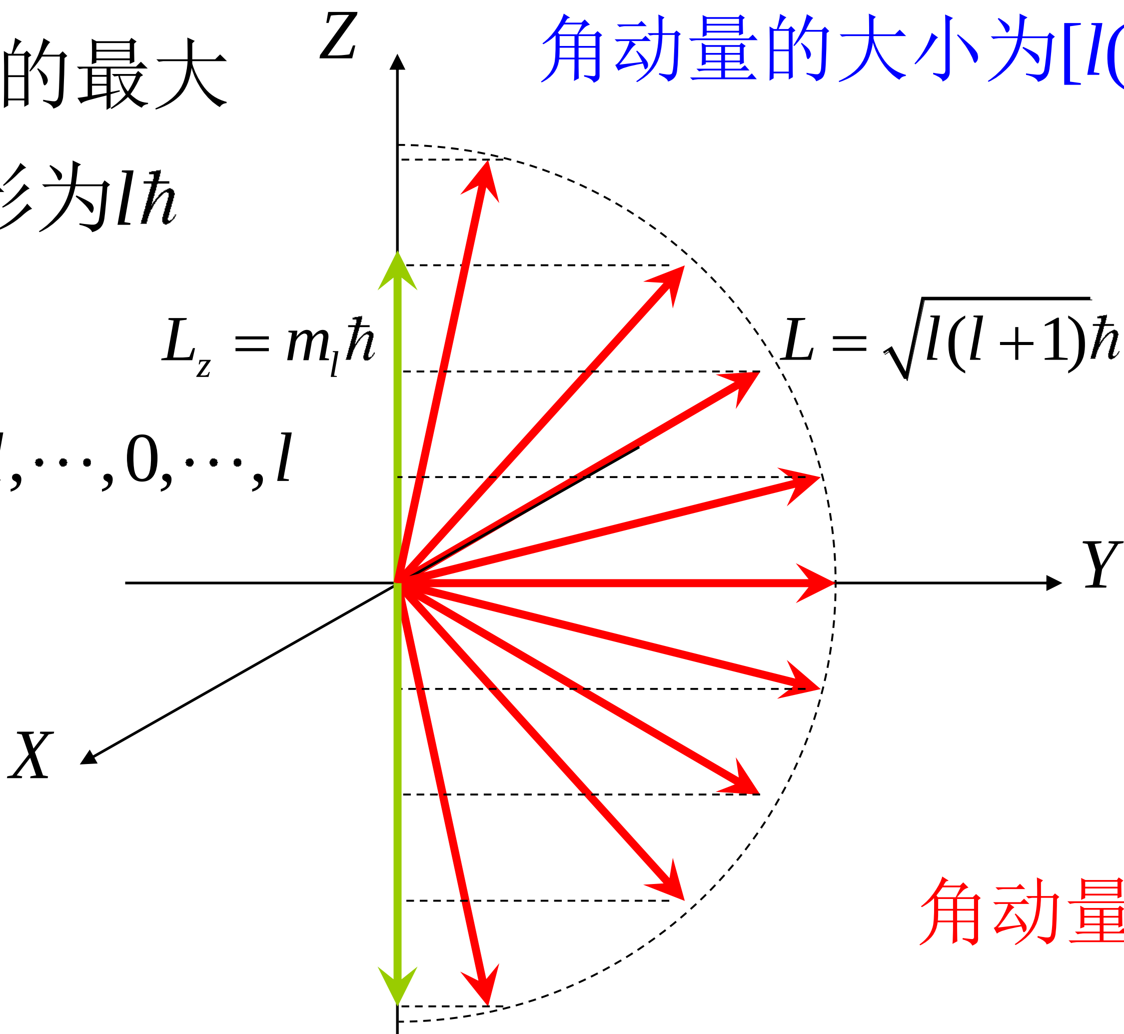
其在z轴的最大投影为$l\hbar$

磁量子数：空间特定方向Z轴可能是由外磁场引起的。

简并在外加磁场时解除。

对于量子数为l的本征态
角动量的大小为$[l(l+1)]^{1/2}\hbar$

z轴的最大投影为$l\hbar$

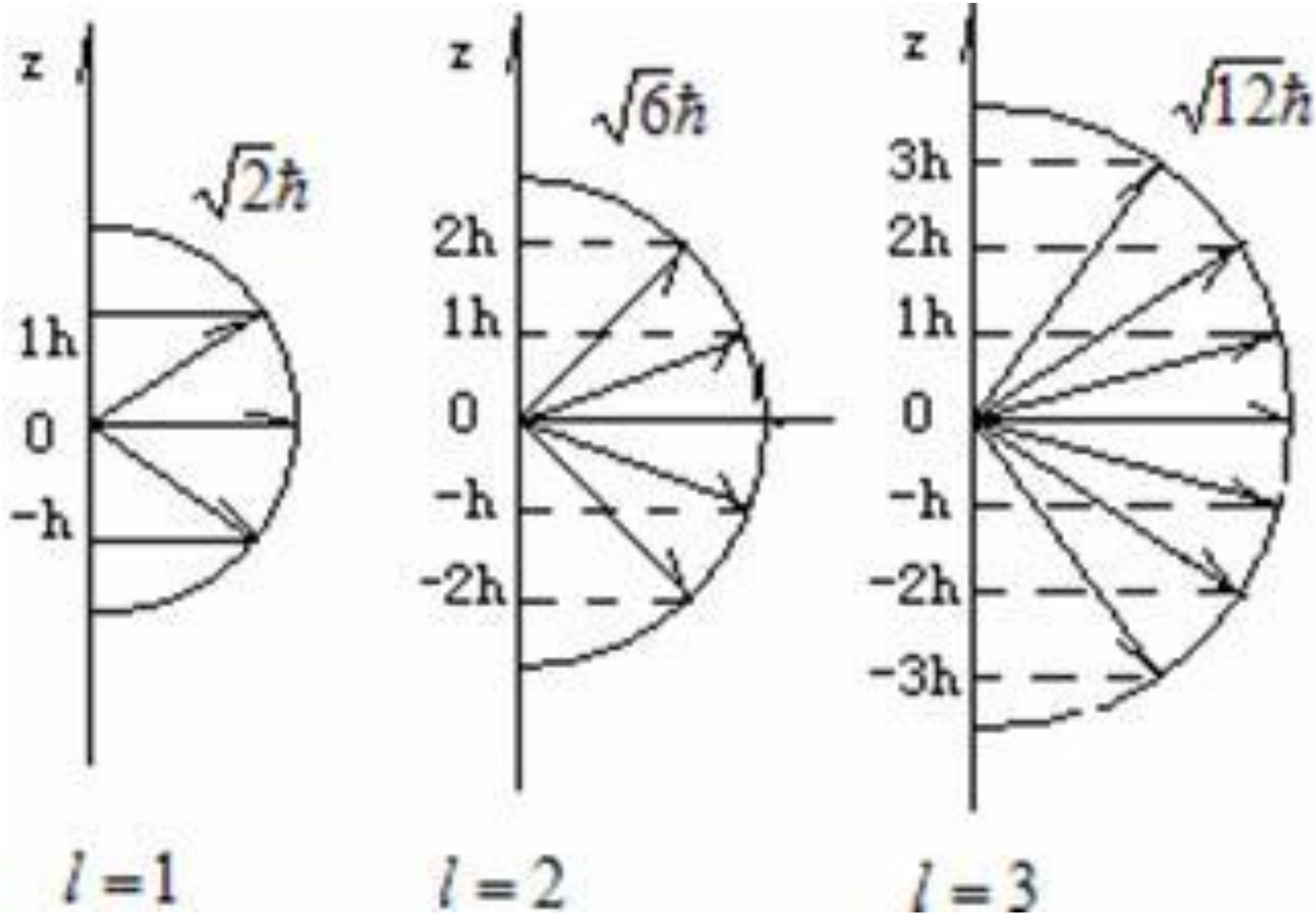


$m = -l, \cdots, 0, \cdots, l$

角动量空间取向量子化！

共有$(2l+1)$个不同的空间取向

由于$\sqrt{l(l+1)} \neq m_l$（0除外） 所以轨道角动量不能沿Z方向



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

$\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z$具有共同的本征波函数$\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)$

$$\hat{H}\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi) = E_n\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)$$

$$E_n = -\frac{1}{n^2}\frac{m_e e^4}{2\hbar^2}\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2$$

$$\hat{L}^2\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)$$

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

$$l = 0, 1, 2, 3\ldots, n-1$$

$$m_l = 0, \pm1, \pm2, \ldots \pm l$$

$$\hat{L}_z\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi) = m_l\hbar\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)$$

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0, [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0, [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$$

在波函数$\Psi_{nlm_l}(r,\theta,\varphi)$状态下，不仅$H$有确定的值，$L^2$和$L_z$都有确定的值。

称L^2和L_z为守恒量

描述原子状态的量子数

- 用一组量子数描述原子的状态——量子态

n，l，m_l 或者记成（n，l，m_l）

量子数的含义

原子的能量由量子数n决定

n确定的条件下， $l=0,1,2,\cdots n-1$

不同的l，不同的轨道角动量，即不同的轨道

n和l都确定的条件下，

$m_l=-l,-(l-1),-(l-2),\cdots,0,\cdots,l-2,l-1,l$

同一个轨道角动量有不同的空间取向，共$2l+1$个

3.3 原子中电子轨道运动的磁矩和斯特恩-格拉赫(Stern-Gerlach)实验

发现光谱的精细结构！

$H_\alpha \to 7$条谱线

钠的黄色D线是双线！

前面的理论仅仅考虑了原子中最主要的相互作用——原子核与电子的库仑相互作用。

⇓

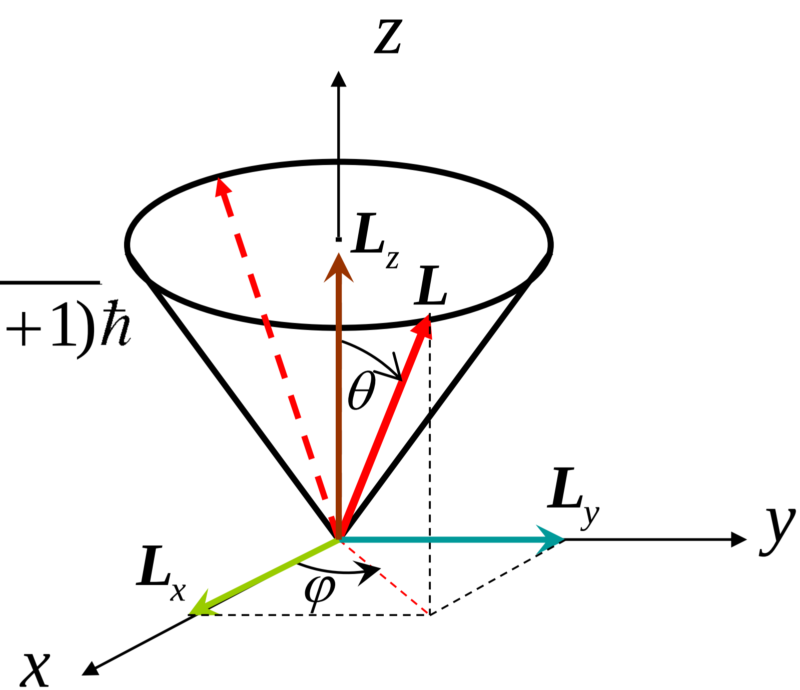
需要考虑其他的相互作用！

⇓

电子绕核运动，应存在磁相互作用。

一、预备知识——轨道角动量的矢量模型

$$\begin{cases} \hat{L}^2 Y_{lm_l}(\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm_l}(\theta,\varphi) \\ \hat{L}_z Y_{lm_l}(\theta,\varphi) = m_l \hbar Y_{lm_l}(\theta,\varphi) \end{cases}$$



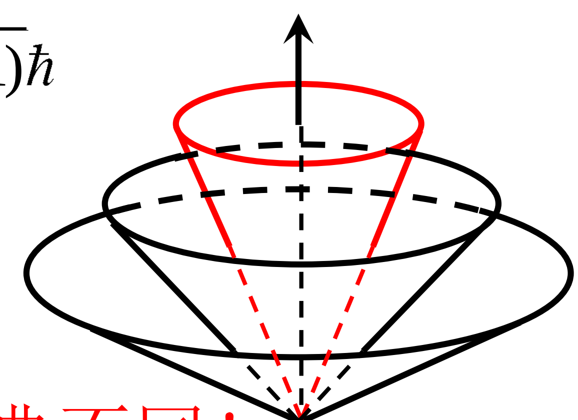
轨道角动量大小为$\sqrt{l(l+1)}\hbar$, $|\hat{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$

在z方向的投影为$m_l\hbar$, $L_z = m_l\hbar$

$(\hat{L}, \hat{L}_z)$间夹角为θ

且$\langle \boldsymbol{L}_x \rangle = \langle \boldsymbol{L}_y \rangle = 0$

满足这样的$\boldsymbol{L}$是锥面，母线长$|\hat{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$



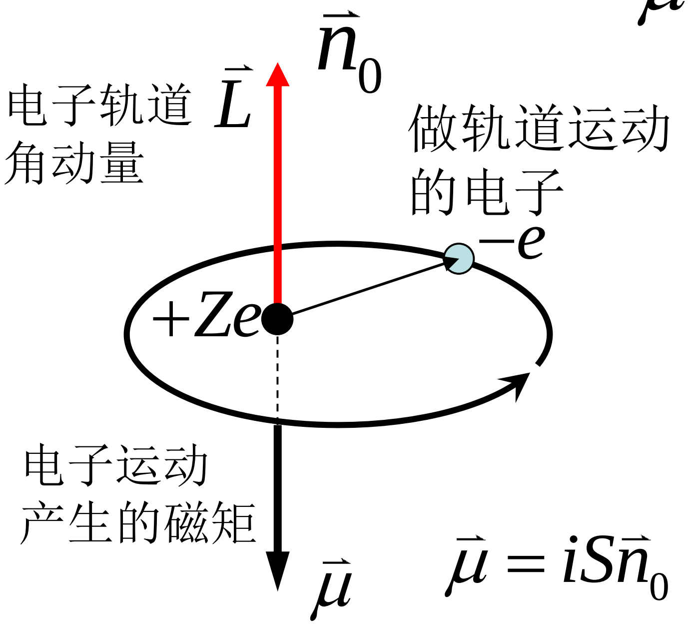
$\boldsymbol{L}$没有确定的方向，与z夹角为θ

$$\cos\theta = L_z / |\mathbf{L}| = m_l / \sqrt{l(l+1)}$$

共有2l+1个不同的空间取向.　与经典不同！

二、电子的轨道磁矩

1. 经典表示



$$\vec{\mu} = iS\vec{n}_0$$

i:电流大小

S:电流所围面积

$\vec{n}_0$:该面积法线方向的单位矢量（右手定则）

电子绕核旋转，若频率为 ν ，轨道半径为r,则

$$i = \frac{-e}{T} = -e\nu$$

$$\vec{\mu} = iS\vec{n}_0 = -e\nu\pi r^2\vec{n}_0 = -\frac{e\upsilon}{2\pi r}\pi r^2\vec{n}_0$$

$$= -\frac{e}{2m_e}m_e\upsilon r\vec{n}_0 = -\frac{e}{2m_e}\vec{L} \qquad (\nu = \omega/2\pi = \frac{\upsilon}{2\pi r})$$

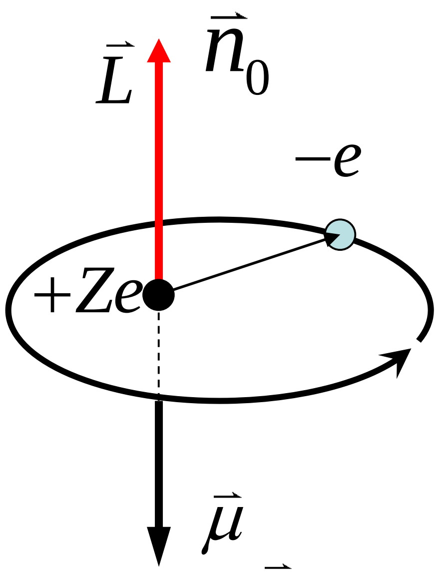
$$= -\frac{e}{2m_e}g_l\vec{L} = -\gamma g_l\vec{L}$$

$g_l = 1$,轨道g因子

$\gamma = \frac{e}{2m_e}$,旋磁比

电子磁矩方向与其角动量方向相反！

2. 量子表示 （可由电子的电流密度，有量子理论严格给出）



磁矩的量子表达式与经典表示相同

$$\vec{\mu} = -\gamma g_l \vec{L}$$

本质区别：式中L的大小取量子力学形式

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

$$\vec{\mu}_l = -\gamma g_l \vec{L},\ \mu_l = -\sqrt{l(l+1)}\hbar g_l \gamma = -\sqrt{l(l+1)}\frac{e\hbar}{2m_e} g_l = -\sqrt{l(l+1)}\mu_B g_l$$

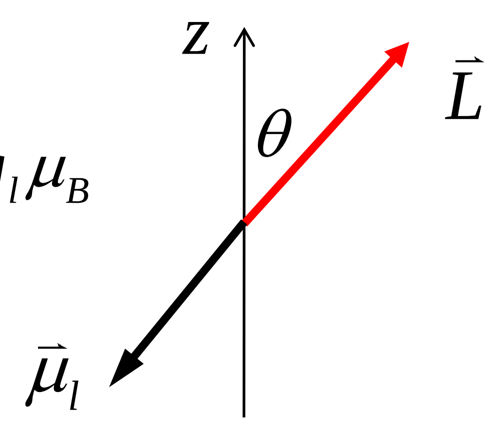
$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 0.5788\times 10^{-4} eVT^{-1},\text{玻尔磁子}$$

磁矩在z方向的投影：

$$\mu_{l,z} = \mu_l \cos\theta = \mu_l \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}$$

$$= -\gamma m_l \hbar g_l = -m_l \mu_B g_l$$

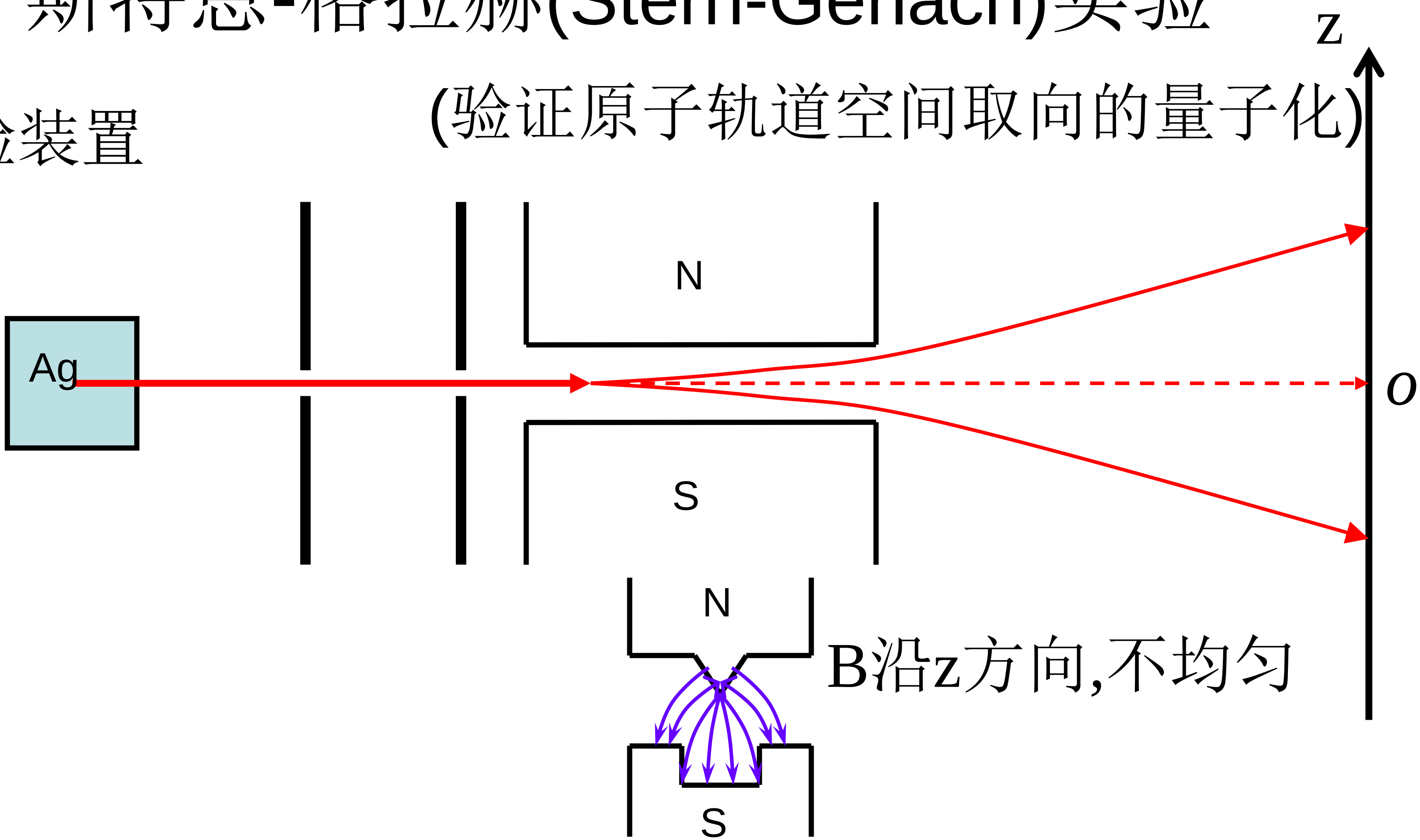
$$\begin{cases} \mu_l = -\sqrt{l(l+1)} g_l \mu_B \\ \mu_{l,z} = -m_l g_l \mu_B \end{cases}$$



三、 斯特恩-格拉赫(Stern-Gerlach)实验

(验证原子轨道空间取向的量子化)

1.实验装置



B沿z方向,不均匀

2.实验分析

a) 不加磁场B,不分裂,为一束

b) 加磁场B,

原子固有轨道磁矩，在不均匀外磁场中受力和力矩作用

受力 $\vec{F} = \nabla(\vec{\mu}\bullet\vec{B})$ 沿B方向平动

受力矩 $\vec{\tau} = \vec{\mu}\times\vec{B}$ 磁矩绕B进动

Larmor 频率

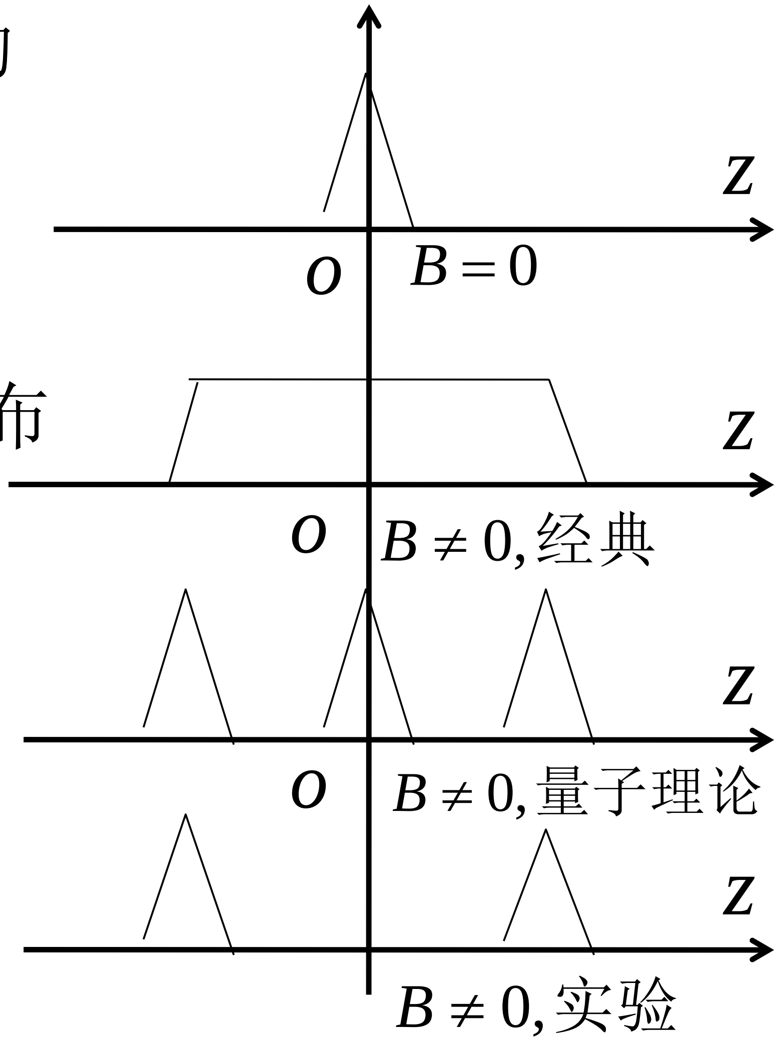
Z方向受力：$F_z = \mu_z \dfrac{dB}{dz}$

经典预言：角动量随机，为连续分布

量子理论：$\begin{cases} \vec{\mu}_l = -\sqrt{l(l+1)}\mu_B = -\dfrac{\mu_B}{\hbar}\vec{L} \\ \mu_z = -m_l\mu_B = -\dfrac{\mu_B}{\hbar}L_z \end{cases}$

m_l有$2l+1$种取值，分裂为$2l+1$个

奇数个分裂



3.实验现象

a) 不加磁场,接收到一束原子源;

b) 加磁场,接收到两束原子源。

4.实验结论

a) 证实了原子的轨道角动量空间取向量子化是正确的;

b) 实验所观察到的偶数分裂与量子理论预言的奇数分裂不一致！为什么？

对原子的描述仍不完善！