一 氢原子的薛定谔方程

氢原子中电子的势能函数

$$E_{\mathrm{p}} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

定态薛定谔方程为

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi = 0$$

转化为球坐标

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r})+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\frac{\partial\psi}{\partial\theta})+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}$$

$$+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r})\psi=0$$

分离变量法求解, 设

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

得

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varphi^2}+m_l^2\Phi=0 \\ \dfrac{m_l^2}{\sin^2\theta}-\dfrac{1}{\Theta\sin\theta}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}(\sin\theta\dfrac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta})=l(l+1) \\ \dfrac{1}{R}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(r^2\dfrac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r})+\dfrac{8\pi^2mr^2}{h^2}(E+\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r})=l(l+1) \end{cases}$$

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

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

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

2 角动量量子化和角量子数

电子绕核运动时的角动量为：

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

$l=0,1,2,3,\cdots,(n-1)$ 为角量子数

例如，$n=2$时，$l=0$，1相应的

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

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

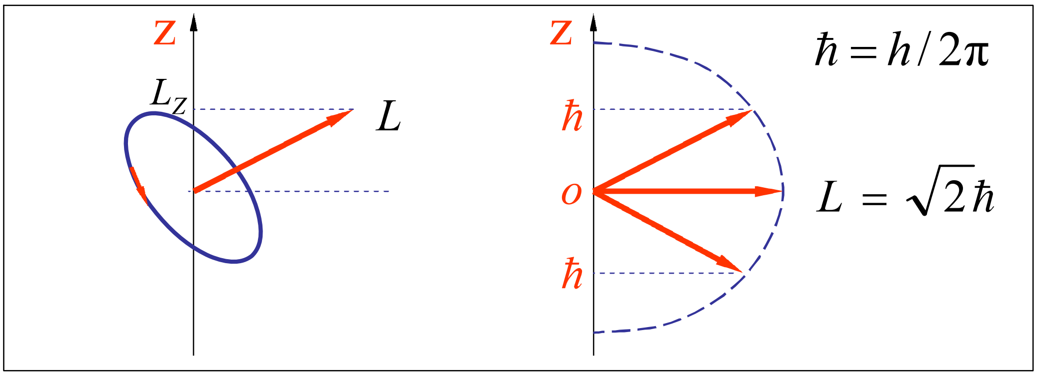
$$L_z = m_l \frac{h}{2\pi}$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \pm l$$ 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 $m_l=0,\ \pm1$，相应的 $L_z=0,\frac{h}{2\pi},-\frac{h}{2\pi}$



4 电子的自旋和自旋磁量子数

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

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

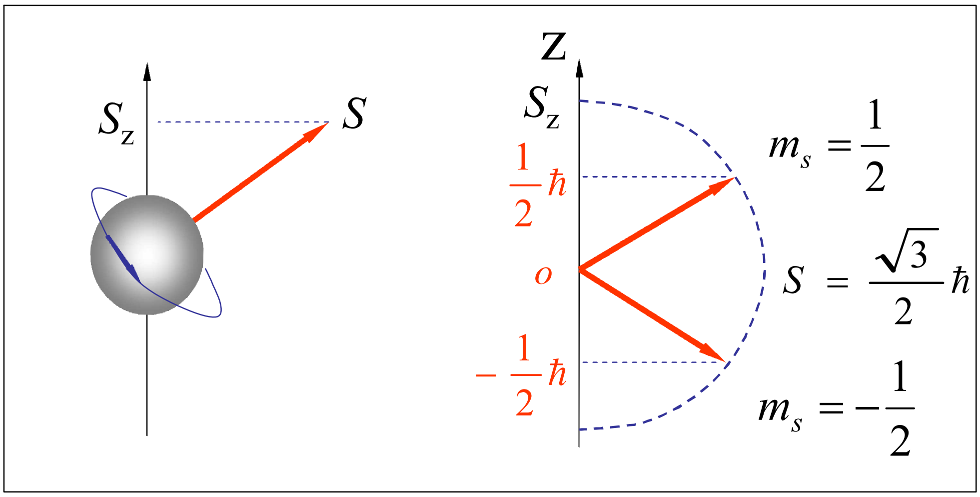
自旋角动量在外磁场方向上只有两个分量:

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

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

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

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 $n=1 \quad l=0$

径向波函数方程

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r})+\frac{8\pi^2 mr^2}{h^2}(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r})=0$$

解为 $R=C\mathrm{e}^{-r/r_1}$

其中 $r_1^2 = -h^2/(8\pi^2 mE)$

将解代入方程 $\left(\dfrac{8\pi^2 me^2}{4\pi\varepsilon_0 h^2} - \dfrac{2}{r_1}\right) r = 0$

得 $r_1 = \dfrac{\varepsilon_0 h^2}{\pi me^2} = 0.052\,9\ \mathrm{nm}$

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

2 基态径向波函数

$$R = C\mathrm{e}^{-r/r_1}$$

电子出现在体积元dV的概率为：

$$|\Psi|^2 \mathrm{d}V = |R|^2 |\Theta|^2 |\Phi|^2 r^2 \sin\theta \mathrm{d}r \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi$$

令沿径矢的概率密度为 p，则电子出现在距核$r \to r+\mathrm{d}r$的概率为

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

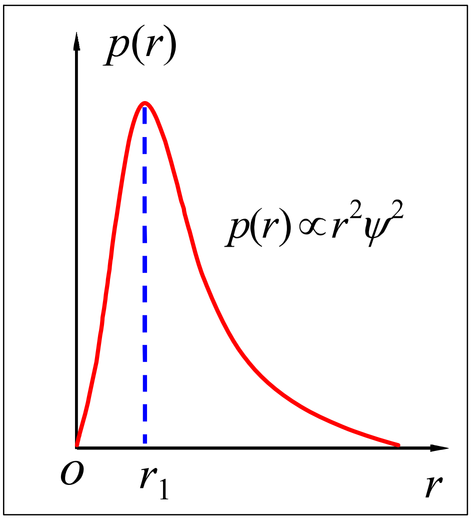
由归一化条件 $p\mathrm{d}r = |R|^2 r^2 \mathrm{d}r$

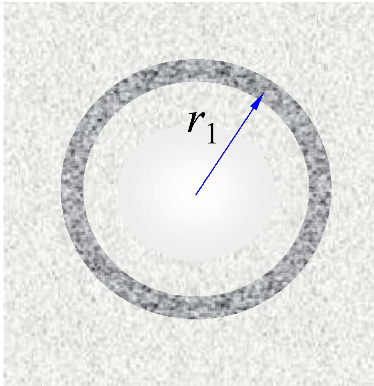
$$\int_0^\infty p\mathrm{d}r = \int_0^\infty |R|^2 r^2 \mathrm{d}r = 1 \qquad \because R = C\mathrm{e}^{-r/r_1}$$

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

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

3　电子的分布概率





电子云

选择进入下一节：

END