《原子物理学》

氢原子与类氢离子/周期表

讲授：徐仁新

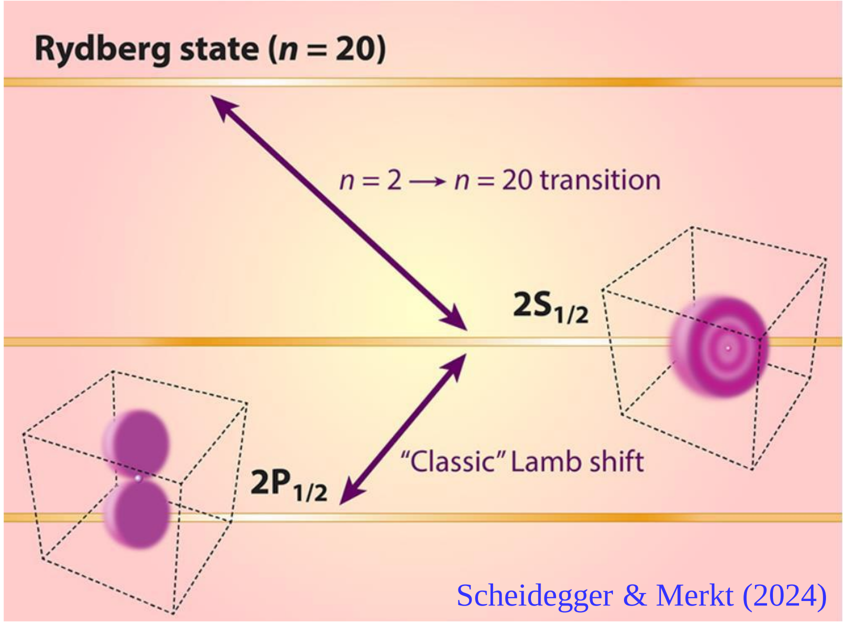
北京大学物理学院天文学系

最简单的原子：

氢原子/

类氢离子 $l \sim \hbar c/(\alpha \cdot mc^2) \sim 1/(\alpha m)$

测量氢原子高激发态能级跃迁度量质子大小



- 如何描述氢原子的量子态？
- 一般原子中的电子又是如何分布（排布）的？

一定程度上忽略电子之间的电磁作用

1，刻画氢原子的量子数

Bohr原子模型：

$$E_n = -\underline{13.6\text{eV}}\frac{\mu}{m}\frac{Z^2}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

Rydberg常数

•电子处于具有这些特定能量的**轨道**上运动

•真的存在这些轨道吗？

Bohr模型：n

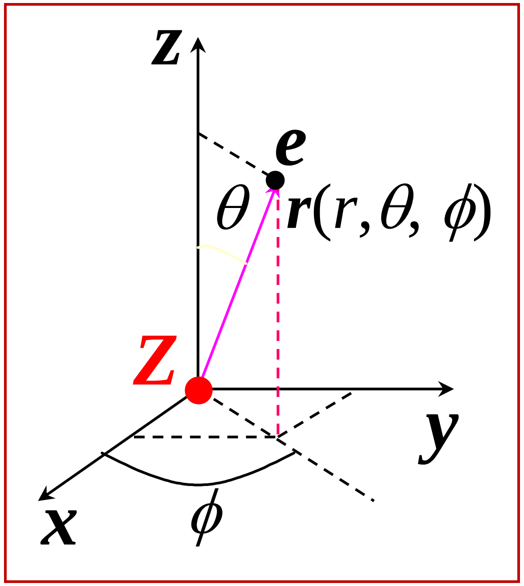
量子力学：$n, l, m, (s/m_s)$

氢原子问题的量子力学解！

1，刻画氢原子的量子数

量子力学求解氢原子问题

•Coulomb场中定态Schroedinger方程（外部波函数，忽略自旋）：



$$\hat{H}\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r}),\quad \hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{Ze^2}{r}$$

在球坐标系中：

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

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

于是得：

$$\boxed{\hat{H}=\underbrace{\frac{\hat{p}_r^2}{2m}}_{\text{径向动能}}+\underbrace{\frac{\hat{l}^2}{2mr^2}}_{\text{角向动能}}-\underbrace{\frac{Ze^2}{r}}_{\text{势能}}}$$

其中定义 $\hat{p}_r^2\equiv-\frac{\hbar^2}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)$

$$\left.\begin{array}{l}[\hat{H},\hat{l}^2]=0\\ [\hat{H},\hat{l}_z]=0\end{array}\right\}\Rightarrow \boxed{\begin{array}{c}\hat{H}、\hat{l}^2、\hat{l}_z\\ \text{具有共同本征态}\end{array}}$$

1，刻画氢原子的量子数

- 用**分离变量法**解Schroedinger方程

令：$\psi(\mathbf{r}) = R(r) \times \Theta(\theta) \times \Phi(\phi)$，带入求解…

- 求解结果：**本征波函数**（态）

Laguerre 多项式

角向：$\Theta(\theta)\Phi(\phi) = Y_l^m(\theta,\phi) \rightarrow |lm>$

径向：$R_{nl}(r) = N_{nl}\exp\left(-\frac{Z}{na_B}r\right)\left(\frac{2Z}{na_B}r\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Z}{na_B}r\right)$

其中归一化系数：$N_{nl} = -\left\{\left(\frac{2Z}{na_B}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right\}^{1/2}$

$$\boxed{a_B = \frac{\hbar^2}{me^2}}$$

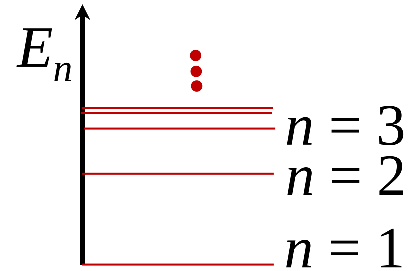
利用Heisenberg关系也可估计

$l \sim 1/(\alpha m)$

- 求解结果：能量**本征值**

$$\boxed{E_n = -R_H \frac{Z^2}{n^2}}$$

与Bohr模型一致！



1，刻画氢原子的量子数

• 为保证波函数的物理意义，量子数{n, l, m}必须按如下方式取值

主量子数：$n = 1, 2, 3, \ldots$ （≠Bohr）

角量子数：$l = 0, 1, 2, 3, \ldots, n-1$ （“圆周运动”）

磁量子数：$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots, \pm l$

经典两体M-m力学：

平方反比律力 $E = -\dfrac{GMm}{2a}$

半长轴a与角动量无关！

• 若干量子态具有同样的能量称为**简并**(**退化**)；态数目称为**简并度**

能量E_n态的**简并度**：

$$\boxed{\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = \frac{1+[2(n-1)+1]}{2} \times n = n^2}$$

考虑自旋：$2n^2$

• $\psi(\mathbf{r})$即H、l^2、l_z的**共同本征态**

$$\psi(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

记 ⇓

$$|nlm>$$

$$\begin{cases} \hat{H}\,|nlm> = E_n\,|nlm> \\ \hat{l}^2\,|nlm> = \hbar^2 l(l+1)\,|nlm> \\ \hat{l}_z\,|nlm> = \hbar m\,|nlm> \end{cases}$$

2，波函数的性质

电子于外部空间中的几率密度

- 几率密度$\rho(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})^* \psi(\mathbf{r}) = R(r)^* R(r) \times \Theta(\theta)^* \Theta(\theta) \times \Phi(\phi)^* \Phi(\phi)$

$$\underbrace{R(r)^* R(r)}_{\text{径向}} \times \underbrace{\Theta(\theta)^* \Theta(\theta) \times \Phi(\phi)^* \Phi(\phi)}_{\text{角向}}$$

即：$\rho(\mathbf{r})$为径向几率密度与角向几率密度之积！

注意到：$\Theta(\theta)\Phi(\phi) = \mathrm{Y}_l^m(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\mathrm{P}_l^m(\cos\theta)e^{im\phi} = \Theta(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi}$

故有 $\rho(\mathbf{r}) = R(r)^* R(r) \times \Theta(\theta)^* \Theta(\theta)$；即几率分布具有轴对称性。

- 依角量子数l给波函数命名：

$$\boldsymbol{l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12\ldots}$$

“小名” s p d f g h i ~~j~~ k l m n o ~~p~~ q

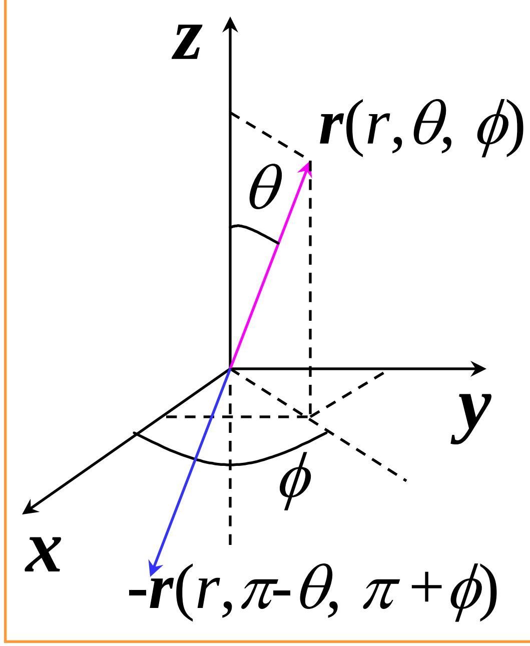
2，波函数的性质

“宇称”的概念与角向波函数

- 宇称操作$\hat{P}$

$$\boxed{\hat{P}\psi(\vec{r}) = \psi(-\vec{r})}$$

即 $\hat{P}\psi(r,\theta,\phi) = \psi(r,\pi-\theta,\pi+\phi)$



> 可见：波函数的宇称性质只与角向波函数相关，与径向波函数无关。

因 $\hat{P}[\hat{P}\psi(\vec{r})] = \psi(\vec{r})$，故存在两种可能性：

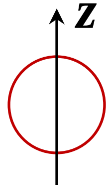
$$\begin{cases} \hat{P}\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r}) & P = 1\text{：称 } \psi(\mathbf{r})\text{具有正宇称} \\ \hat{P}\psi(\vec{r}) = -\psi(\vec{r}) & P = \text{-}1\text{：称 } \psi(\mathbf{r})\text{具有负宇称} \end{cases}$$

2，波函数的性质

- 角向波函数**举例**

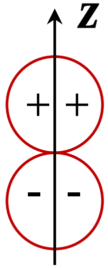
> 在球对称势场中运动电子的状态（波函数）为何非球对称？
> 角动量z方向投影！ m量子数
> （与经典力学对比）

s态：$\Theta_{00}=2^{1/2}/2$

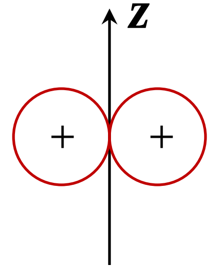


$P=+1$

p态：$\Theta_{10}=(6^{1/2}/2)\cos\theta$　　$\Theta_{1\pm1}=(2^{1/2}/2)\sin\theta$

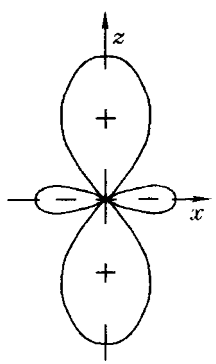


$P=-1$



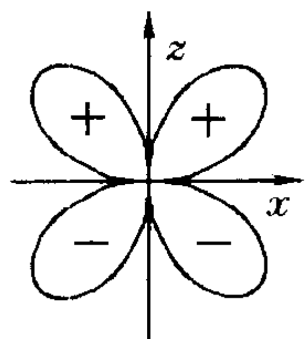
$P=-1$　$e^{im(\pi+\phi)}=e^{im\pi}e^{im\phi}=-e^{i\phi}$

d态：$\Theta_{20}=(10^{1/2}/4)(3\cos^2\theta-1)$



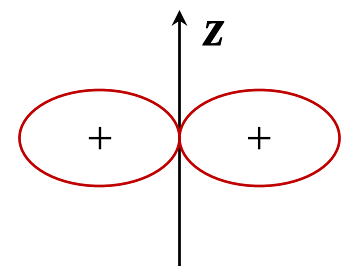
$P=+1$

$\Theta_{2\pm1}=(15^{1/2}/2)\sin\theta\cos\theta$



$P=+1$

$\Theta_{2\pm2}=(15^{1/2}/4)\sin^2\theta$



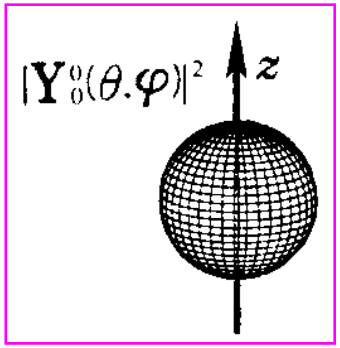
$P=+1$

- 一般性**结论**：$|nlm>$的宇称为$(-1)^l$；因$Y_l^m(\pi-\theta,\pi+\phi)=(-1)^l Y_l^m(\theta,\phi)$

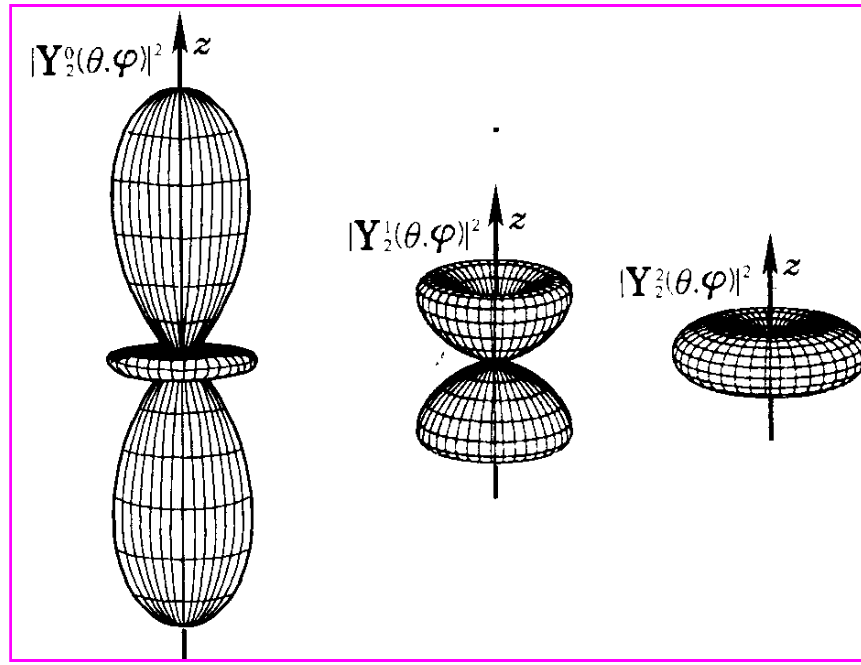
2，波函数的性质

- 电子**角向分布**几率：$|Y_l^m(\theta, \phi)|^2$

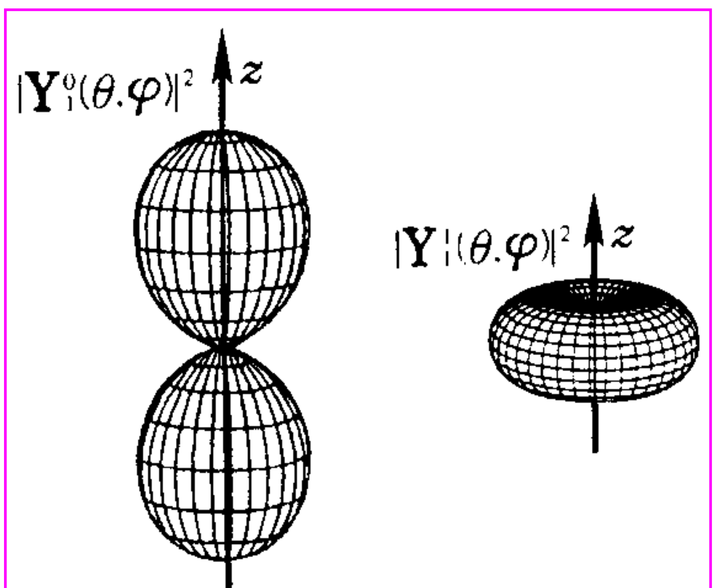
s电子



d电子



p电子



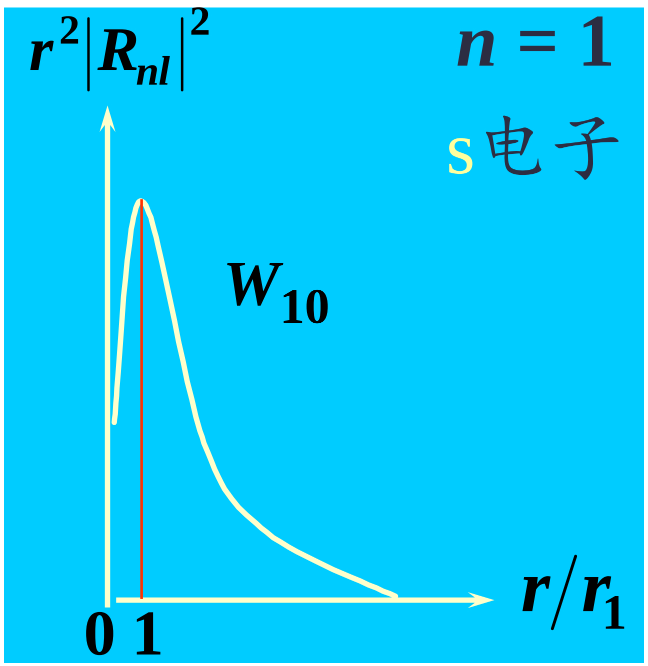
2，波函数的性质

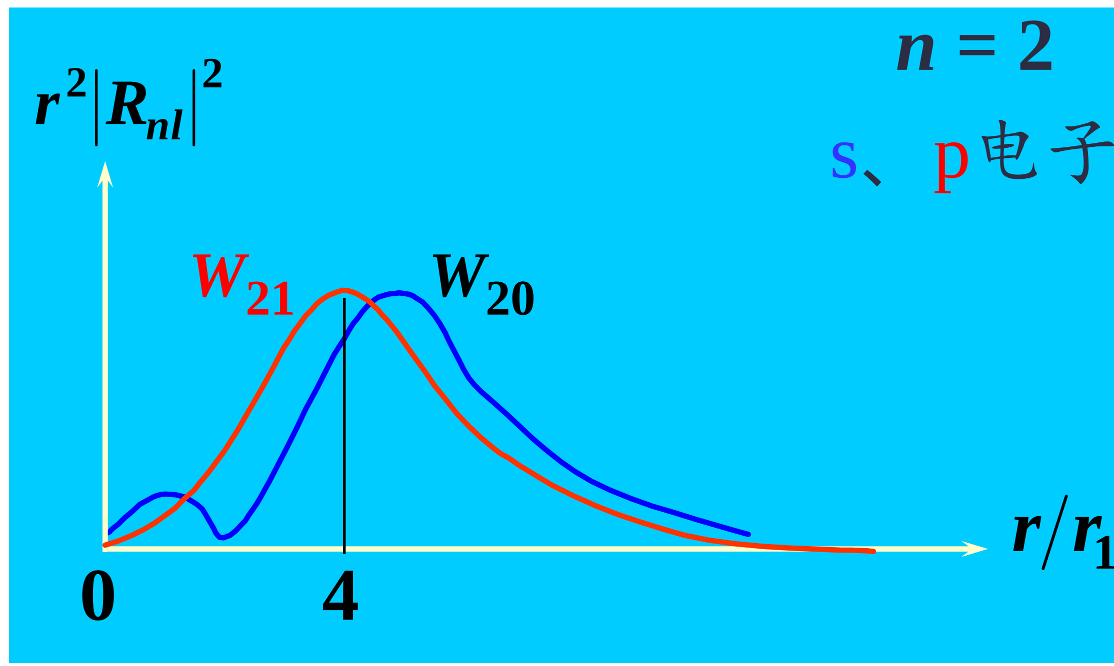
径向波函数

便于能量计算

- 电子的径向概率分布：(r - r+dr; 异于空间一点的概率密度)

$$\rho(r)\mathrm{d}r=\left\{\int_0^{4\pi}\left|Y_l^m(\theta,\phi)\right|^2\mathrm{d}\Omega\right\}\overset{W_{nl}}{\boxed{\left|R_{nl}(r)\right|^2 r^2}}\mathrm{d}r$$





注：r_1为Bohr半径（即横坐标以a_B为单位）

2，波函数的性质

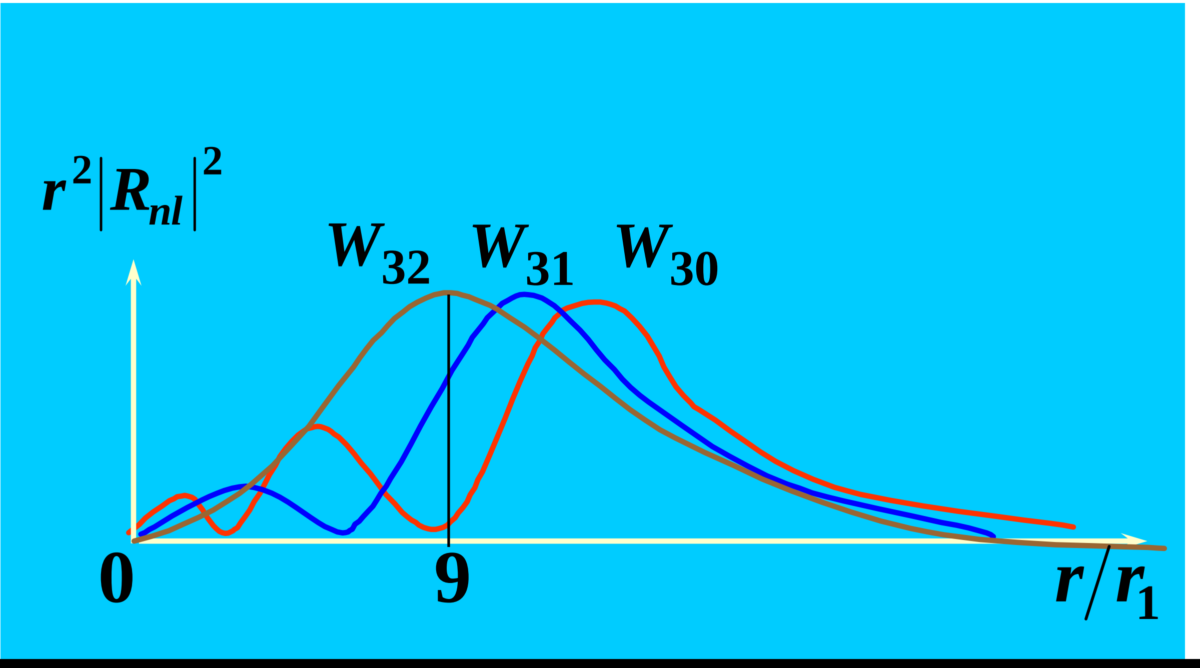
径向波函数

- 电子的径向概率分布：(r - r+dr)

$$\rho(r)\mathrm{d}r=\left\{\int_0^{4\pi}\left|\mathrm{Y}_l^m(\theta,\phi)\right|^2\mathrm{d}\Omega\right\}\underbrace{\boxed{\left|R_{nl}(r)\right|^2 r^2}}_{W_{nl}}\mathrm{d}r$$

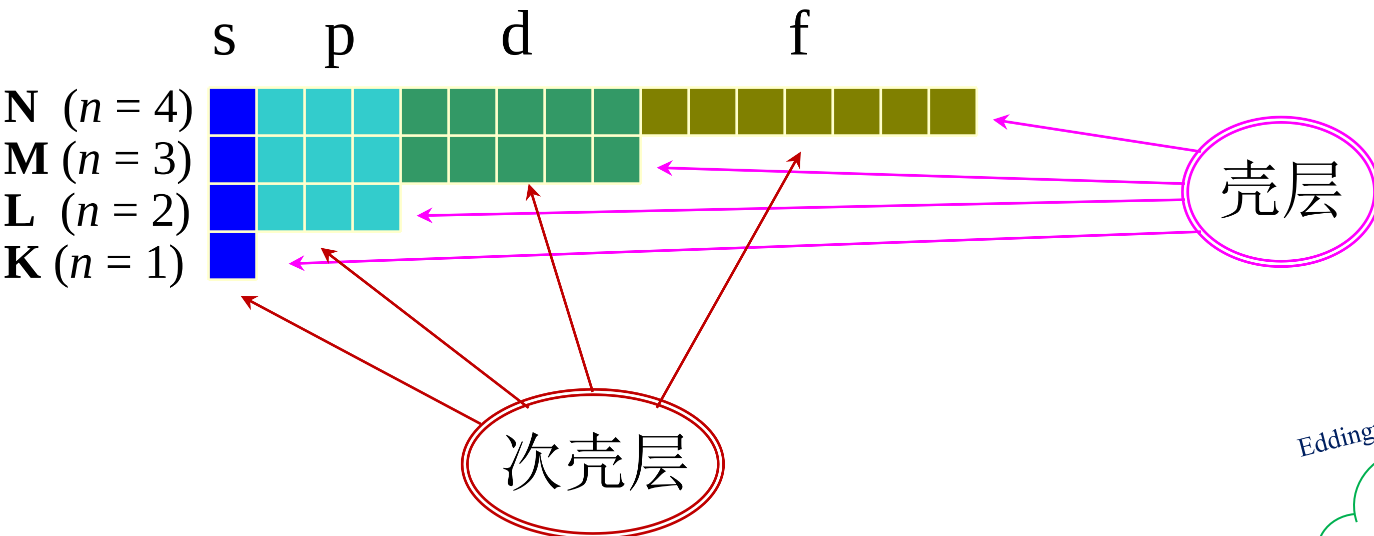
$n = 3$

s、p、d电子



3，电子排布与周期表

忽略电子间电磁作用的原子中电子排布



$$E_n = -R_{\mathrm{H}} \frac{Z^2}{n^2}$$

电子排布**原则**：

1，Pauli原理1925

2，能量最低原理

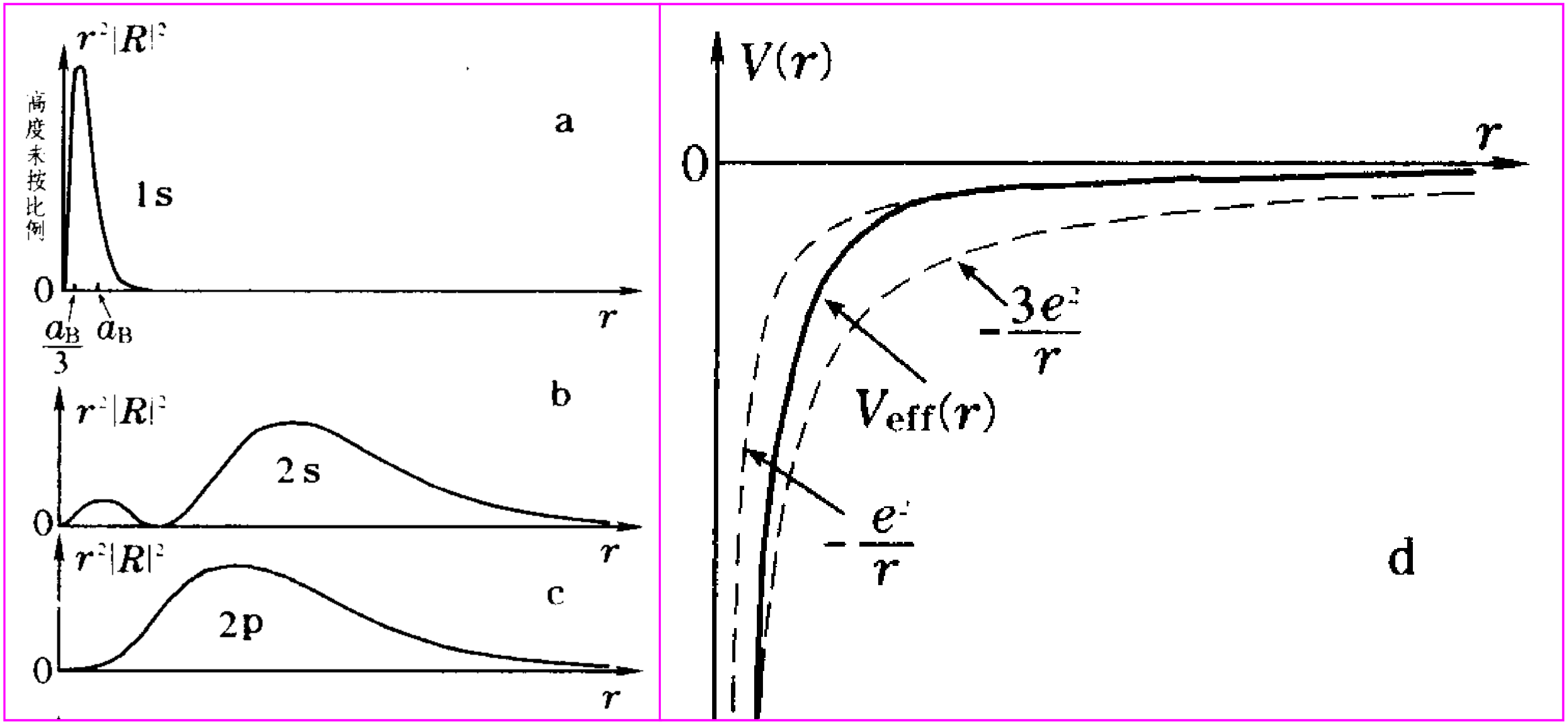
Eddington (1924): 白矮星如何因冷却而膨胀？

Pauli statistics? (P. Jordan)
Fermi-Dirac statistics (1926)
为何不谈质子星？

3，电子排布与周期表

原子实屏蔽效应与*l*简并消除：能量的次壳层依赖

- 以Li(Z = 3)原子为例



3，电子排布与周期表

电子排布的经验规则：电子组态

1s					
2s	2p				
3s	3p	3d			
4s	4p	4d	4f		
5s	5p	5d	5f	5g	
6s	6p	6d	6f	6g	6h

注：这只是经验规则，实际排布电子组态可能违背之。

例：${}_{18}$Ar原子电子组态

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

${}_{19}$K原子电子组态

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

$= [Ar]4s^1$

${}_{21}$Sc电子组态：$[Ar]3d^1 4s^2$

例外：${}_{24}$Cr原子电子组态?

${}_{23}$V: $[Ar]3d^3 4s^2$

${}_{24}$Cr: $[Ar]3d^5 4s^1$ 为什么？

${}_{25}$Mn: $[Ar]3d^5 4s^2$

3，电子排布与周期表

元素**周期表**

	IA			碱金属		碱土金属		过渡元素										0
1	H	IIA		主族金属		非金属		稀有气体					IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub						

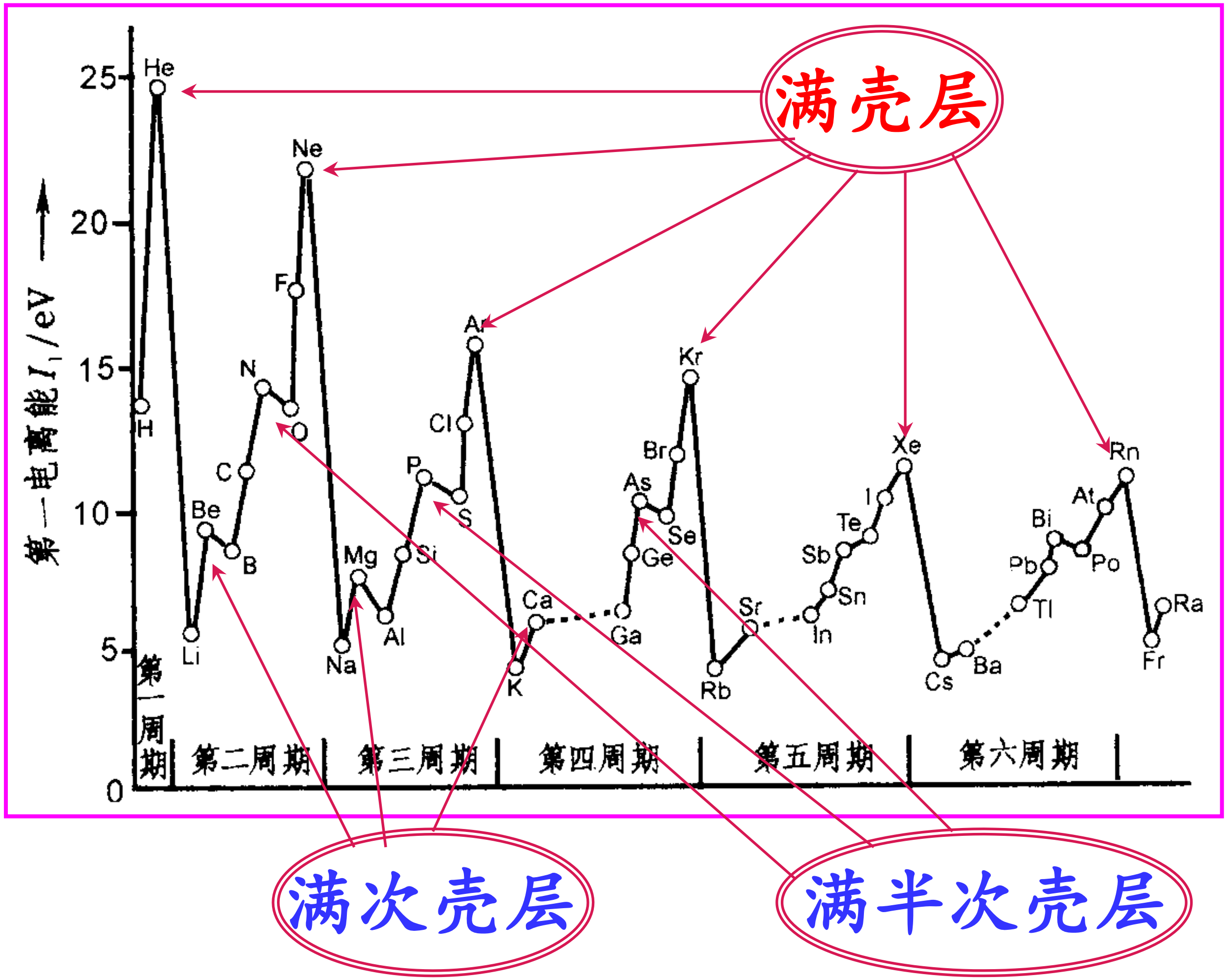
镧系	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
锕系	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

非金属性：气体

金属性

3，电子排布与周期表

第一电离能的周期性变化



总　结

1，刻画氢原子的量子数

2，波函数的性质

3，电子排布与周期表

作　业

1, 根据氢原子波函数的表达式证明：处于1s 和2p 态的氢原子中,电子被发现的最大概率分别处在$r = a_{\mathrm{B}}$ 和$4a_{\mathrm{B}}$ 的球壳上。

2, 计算氢原子基态库仑势能 $V(r) = -e^2/r$ 的平均值。