

大学物理(下)

华中科技大学

张智

zzhang@hust.edu.cn

第六篇 量子物理

(Quantum Physics)

- 不确定关系

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad \Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$$

- 薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \right] \psi(\vec{r}, t)$$

式中符号: $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ $V(\vec{r}, t) \rightarrow V(\vec{r})$

$$\psi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}) f(t)$$

- 定态薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \phi(\vec{r}) = E \phi(\vec{r})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \phi(x) = E \phi(x)$$

$$i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t} = E f(t)$$

$$\rightarrow \begin{cases} f(t) = C e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \\ \psi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \end{cases}$$

例. $a=1\text{\AA}$ 的一维无限深势阱，以电子从 $n=2$ 态跃迁到 $n=1$ 态时发射的波长为多少？

解：

$$\left. \begin{aligned} E_n &= n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (n=1, 2) \\ hv &= \frac{hc}{\lambda} = E_2 - E_1 \end{aligned} \right\}$$

$$\Rightarrow \frac{hc}{\lambda} = \frac{h^2}{8m_e a^2} (2^2 - 1^2) = \frac{3h^2}{8m_e a^2}$$

$$\lambda = \frac{8m_e a^2 c}{3h} = 109 \text{\AA}$$

例. 质量为 m 的粒子在阱宽为 a 的一维无限深方势阱内，定态波函数为

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

求：(1) 粒子处于基态时， $0 \sim a/3$ 范围内找到粒子的概率。

(2) 粒子处于 $n=2$ 态时， $0 \sim a/3$ 范围内找到粒子的概率。

解：(1) 粒子处于基态 $\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)$

$$W = \int_0^{a/3} |\psi_1(x)|^2 dx = \int_0^{a/3} \frac{2}{a} \sin^2\left(\frac{\pi}{a}x\right) dx = 0.196$$

(2) 粒子处于 $n=2$ 态

$$\psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{2\pi}{a}x\right)$$

$$W = \int_0^{a/3} |\psi_2(x)|^2 dx = \int_0^{a/3} \frac{2}{a} \sin^2\left(\frac{2\pi}{a}x\right) dx = 0.402$$

例. 粒子在一维无限深方势阱中运动, 其波函数为

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{1}{a}} \cos\left(\frac{3\pi}{2a}x\right) \quad (-a \leq x \leq a)$$

- 求 (1) 粒子在 $x=5a/6$ 处出现的概率密度是多少?
(2) 在 $0 \sim a/4$ 区间发现该粒子的概率是多少?
(3) 粒子出现在何处的概率密度最大?

解: (1) $\rho(x) = |\psi(x)|^2 = \frac{1}{a} \cos^2\left(\frac{3\pi}{2a}x\right)$

$$\rho\left(\frac{5a}{6}\right) = \left|\psi\left(\frac{5a}{6}\right)\right|^2 = \left|\sqrt{\frac{1}{a}} \cos^2\left(\frac{3\pi}{2a} \cdot \frac{5a}{6}\right)\right|^2 = \frac{1}{2a}$$

(2) 在 $0 \sim a/4$ 区间

$$W = \int_0^{\frac{a}{4}} \frac{1}{a} \cos^2\left(\frac{3\pi}{2a}x\right) dx \approx 0.29$$

(3) 令 $\frac{d\rho(x)}{dx} = 0$ 解得 $x = 0, \pm \frac{2a}{3}$

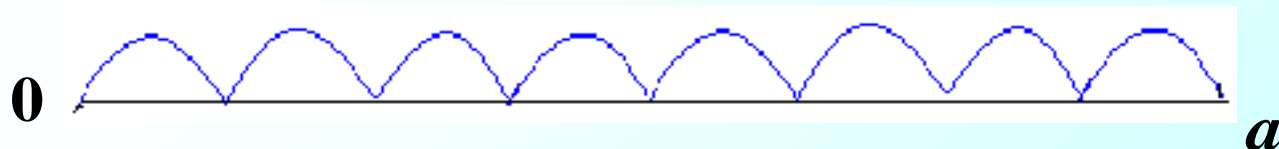
小结

1⁰ 粒子被限制在势阱中，它的状态称为**束缚态**。
从物理意义上理解**束缚定态方程**的解，是一些**驻波**，这些驻波形象地表示出，处在某个能量状态的粒子在 $0 < x < a$ 范围内哪些地方出现粒子的**概率**最大、最小。

2⁰ 束缚定态能级的高低，由驻波的半波数来定，半波数越多，对应粒子的能级越高。

3⁰ 第 n 个能级，波函数在总区间内有 $n+1$ 个节点，节点处出现粒子的概率为零。

例： $n=8$



4⁰ 当 $n \rightarrow \infty$ ，粒子在各处出现的概率相同。

——**量子化消失** ($\Delta E_n \ll E_n$ 能级连成一片)

2. 一维势垒 隧道效应

(1) 梯形势场: $V(x) = \begin{cases} V_0 & x \geq 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}$

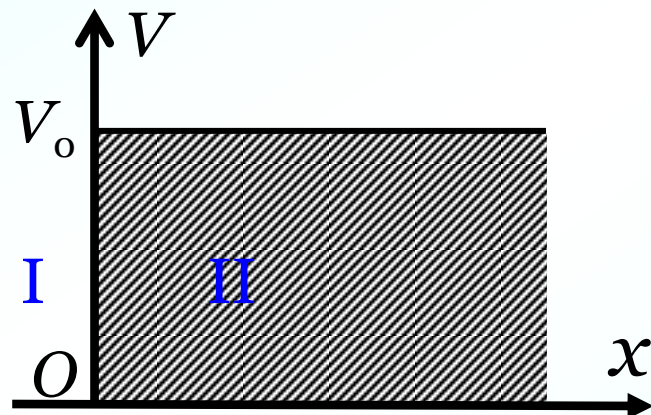
薛定谔方程:

$$x < 0, \quad \frac{d^2 \psi_1(x)}{dx^2} + k_1^2 \psi_1(x) = 0$$

$$x \geq 0, \quad \frac{d^2 \psi_2(x)}{dx^2} + k_2^2 \psi_2(x) = 0$$

$$k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$k_2^2 = \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}$$



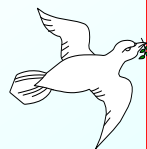
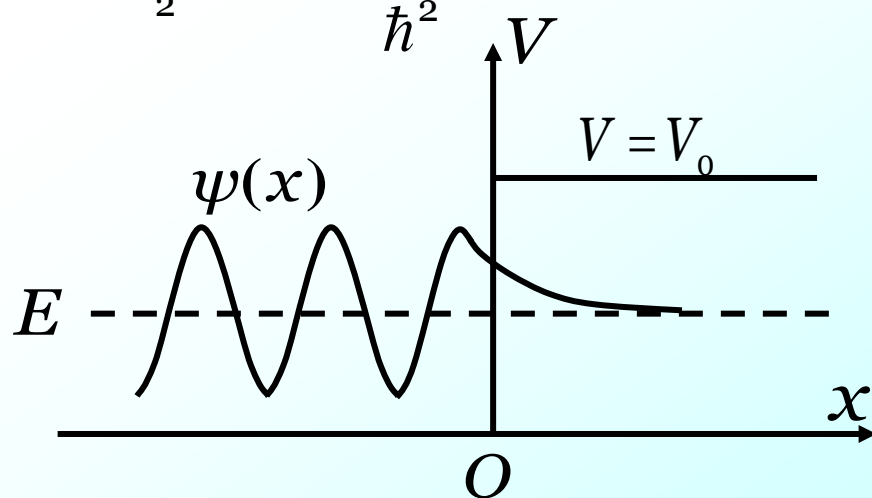
解为:

$$\psi_1(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x}$$

($E > V = 0$, 振动解)

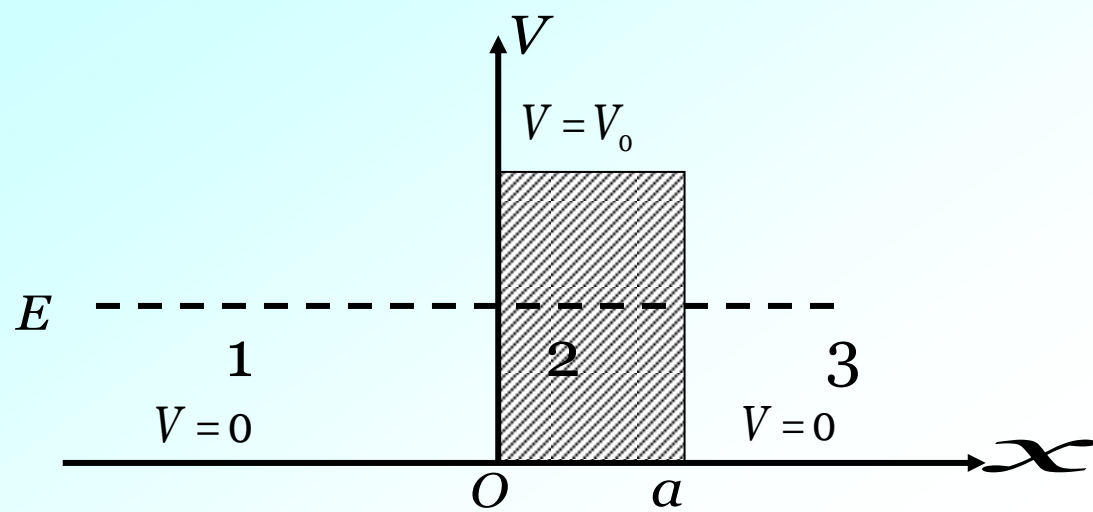
$$\psi_2(x) = Ce^{-k_2x}$$

($E < V = V_0$, 衰减解)



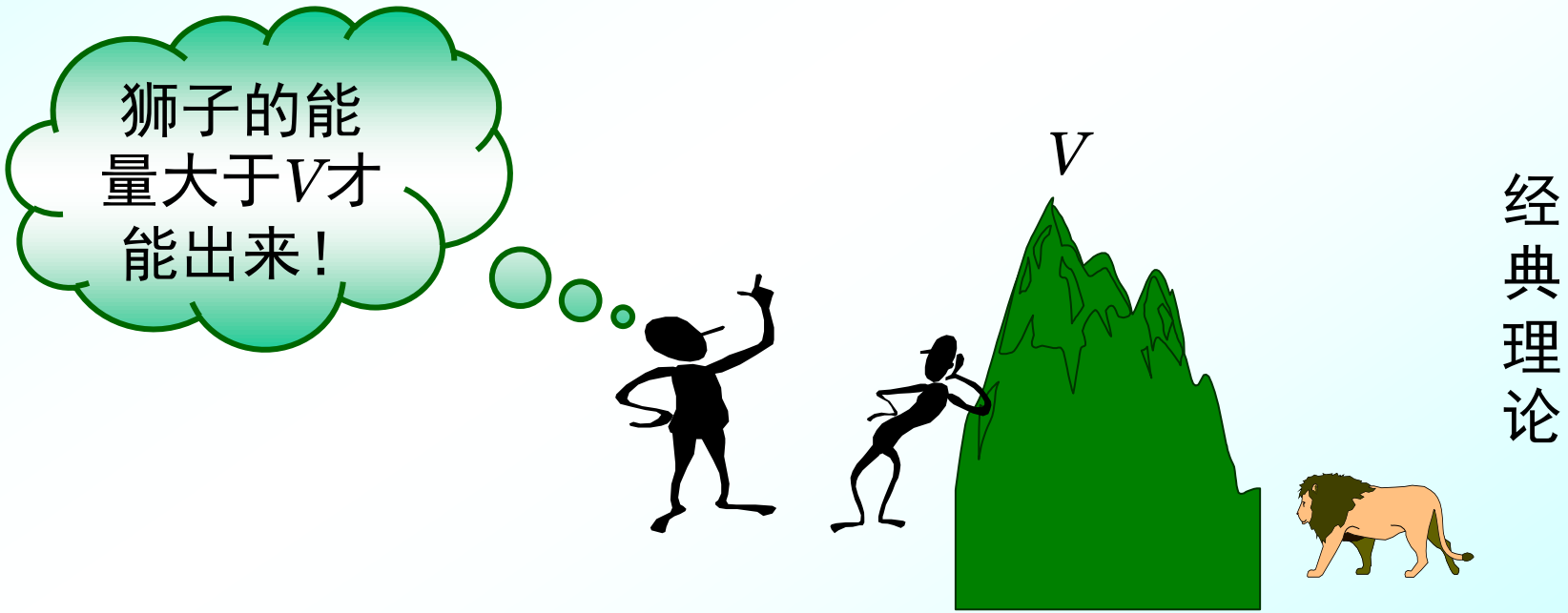
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \right) \Psi(x) = E \psi(x)$$

(2) 一维势垒(隧道效应)



经典理论

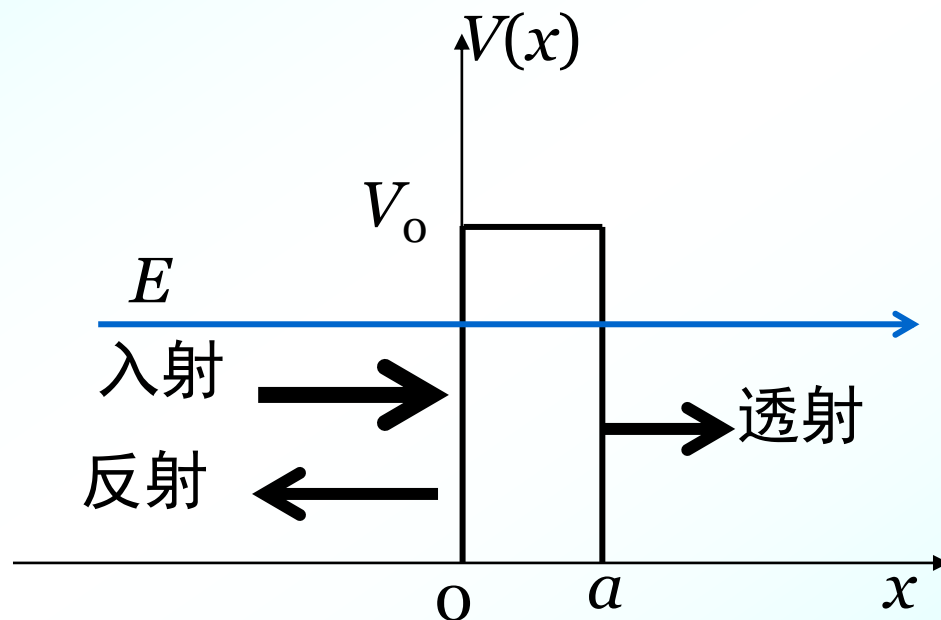
- 1. $E > V_0$ 的粒子，能越过势垒。
- 2. $E < V_0$ 的粒子，不能越过势垒。



如下形式的势场常称为**势垒**：

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & 0 \leq x \leq a \\ 0 & x < 0 \text{ 或 } x > a \end{cases}$$

设有**能量为 E** 的粒子在此势场中运动



经典力学观点：

当 $E > V_0$ 时，粒子才能越过势垒到达 $x > a$ 的区域。

解薛定谔方程确定粒子的运动情况

定态薛定谔方程为：

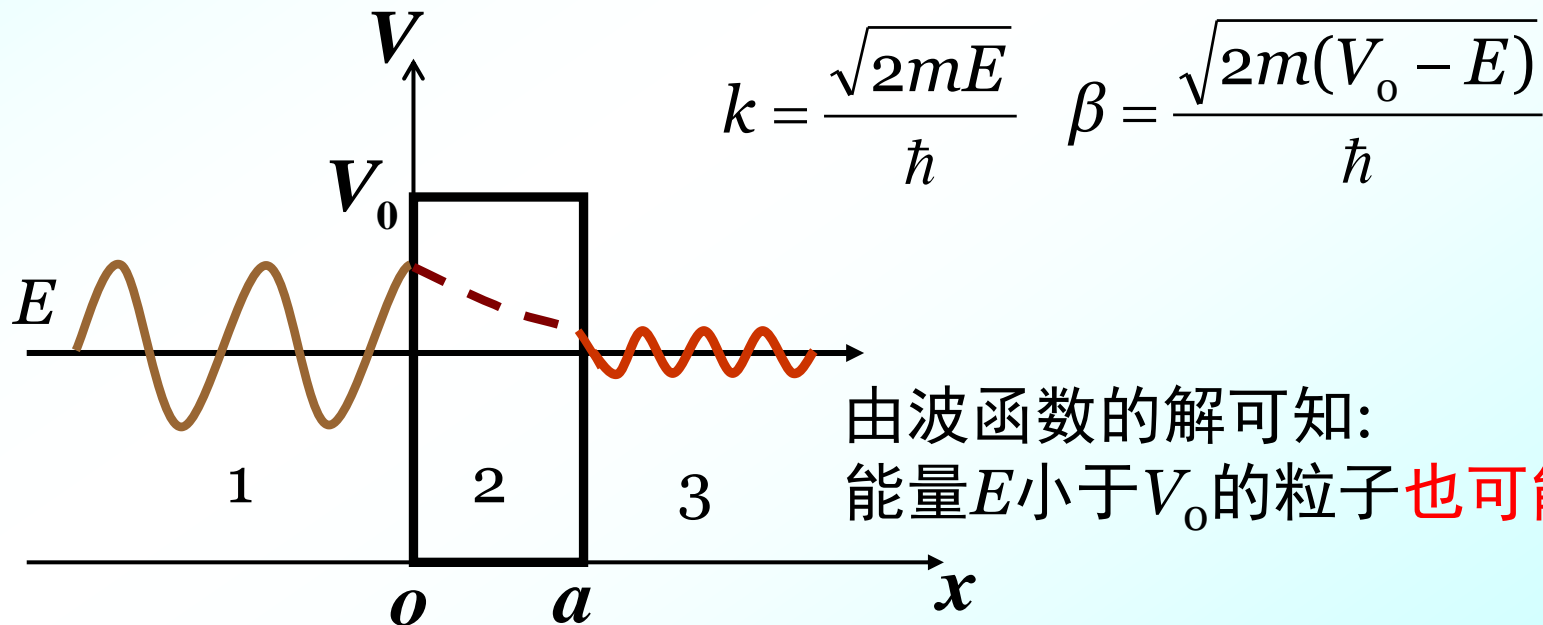
$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi(x) = 0$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi(x) = 0$$

方程的解为：

$$\left\{ \begin{array}{ll} \psi_1(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & x < 0 \\ \psi_2(x) = Ce^{-\beta x} & 0 < x < a \\ \psi_3(x) = A'e^{ikx} + B'e^{-ikx} & x > a \end{array} \right.$$



由波函数的解可知：
能量 E 小于 V_0 的粒子也可能透过势垒！

透射率：粒子穿过势垒的几率

$$T \approx e^{-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}}$$

粒子容易穿透**薄的势垒**，**质量小的粒子**穿透势垒的几率大。

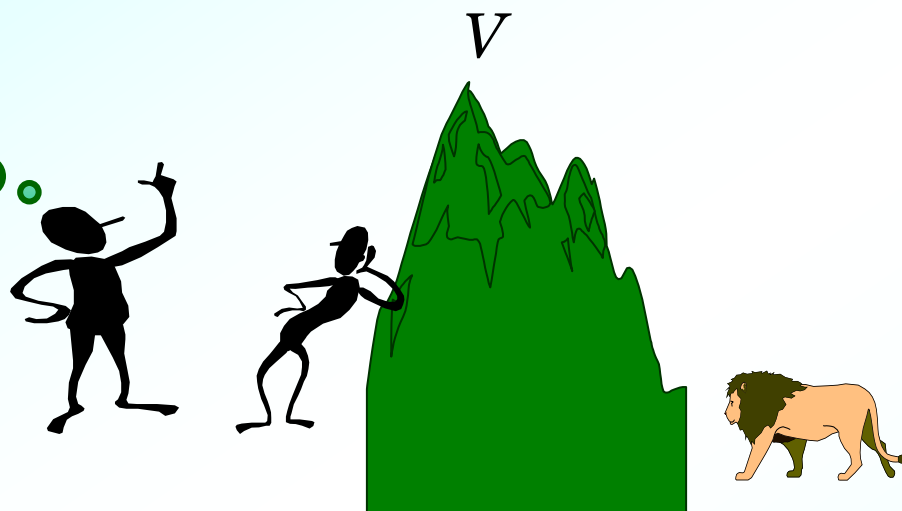
经典理论 { 1. $E > V_0$ 的粒子能越过势垒
2. $E < V_0$ 的粒子不能越过势垒

量子理论 { 1. $E > V_0$ 的粒子，也存在被弹回**1区**的概率
—— **反射波**
2. $E < V_0$ 的粒子，也可能越过势垒由**1区**到达**3区**
—— **隧道效应**

经典理论

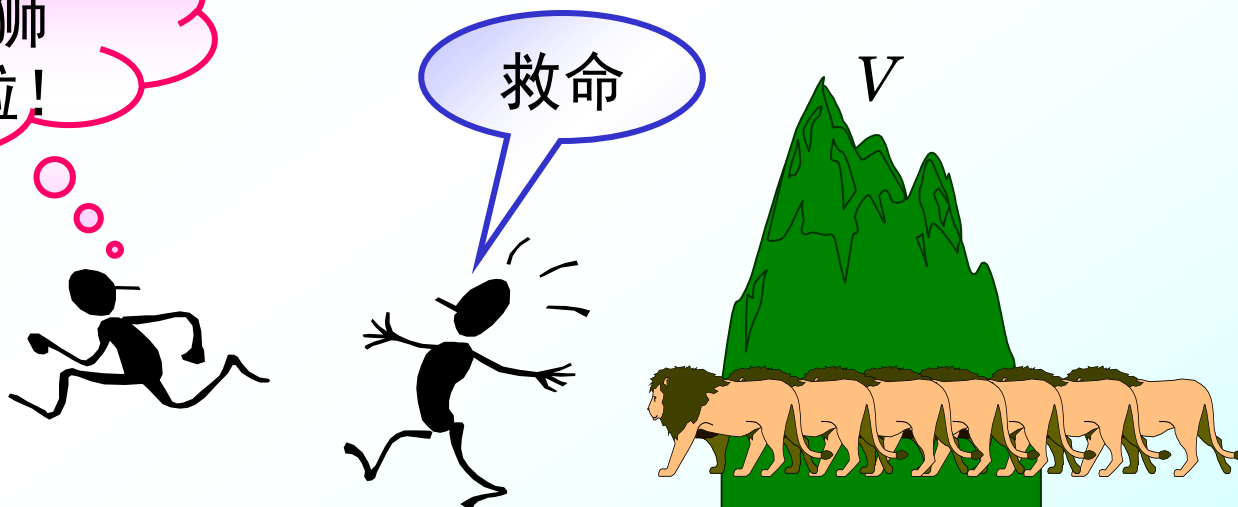
量子理论

狮子的能量大于 V 才能出来!



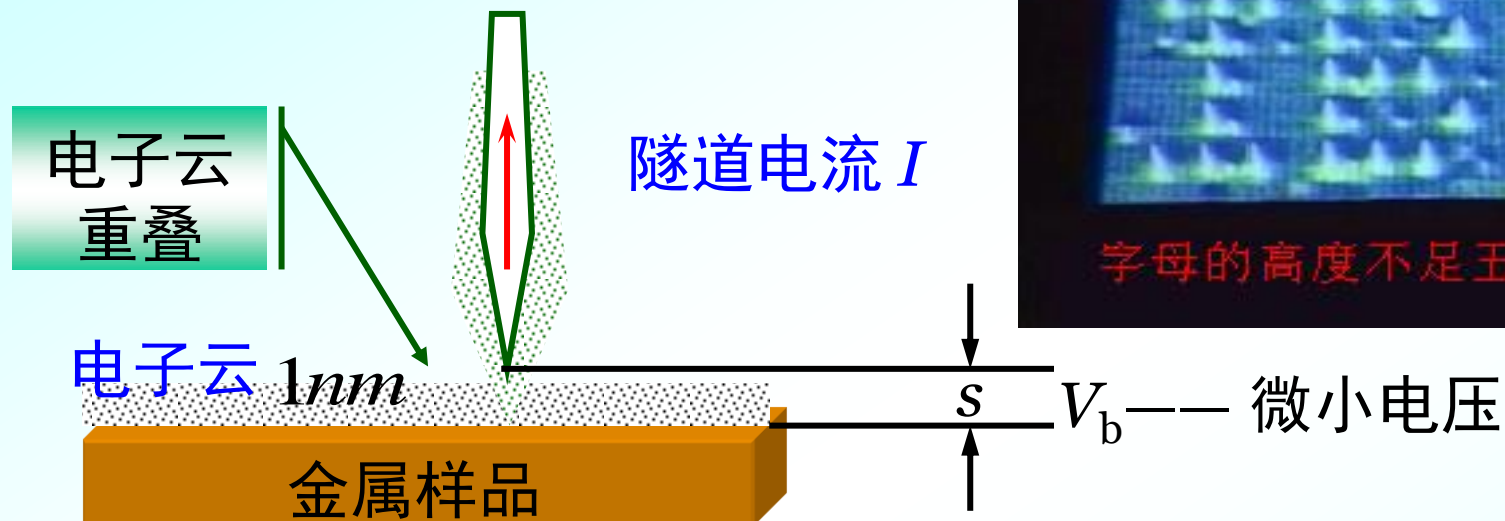
不好，狮子出来啦!

救命



3. 扫描隧穿显微镜 (STM)

1982年由宾尼希及罗里尔发明了扫描隧穿显微镜。

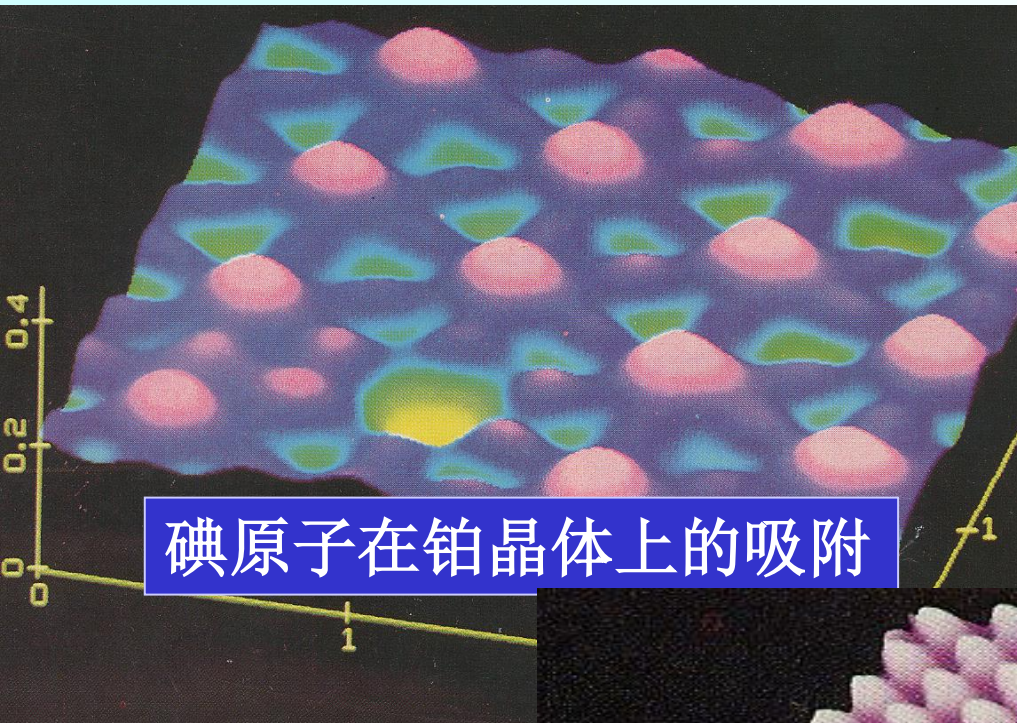


1. 测样品表面：控制 s ，使 I 保持恒定；
2. 分辨样品表面离散的原子，分辨能力强；
3. 移动原子（1990年用35个Xe原子在Ni表面拼缀出 **IBM**）。

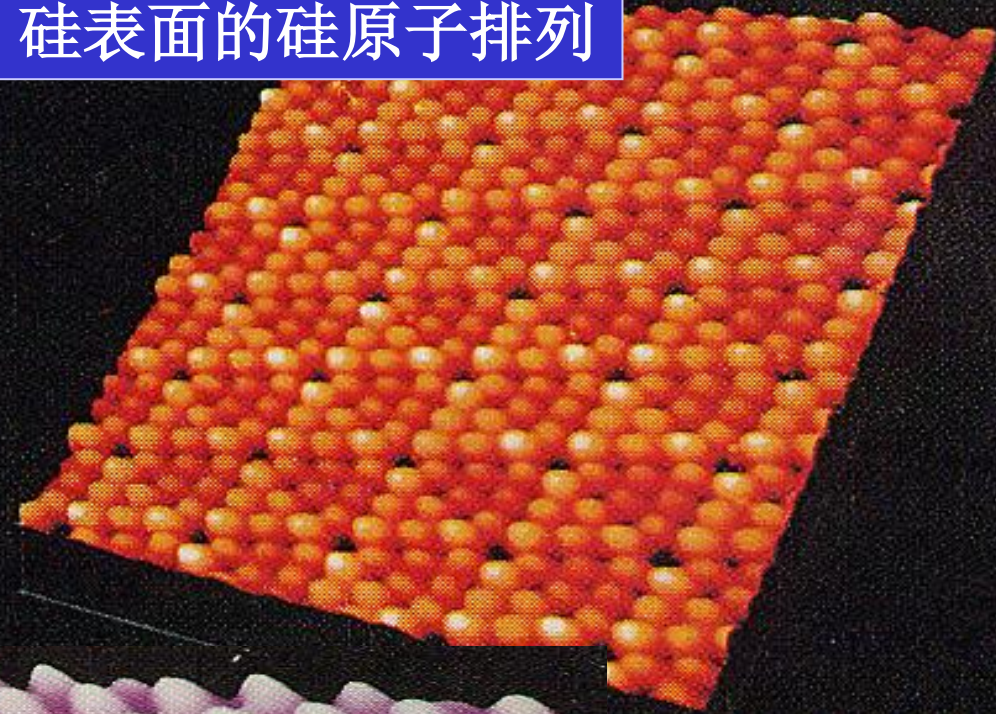
图象放大： 10^8 倍

分辨本领： $10^{-10}m$

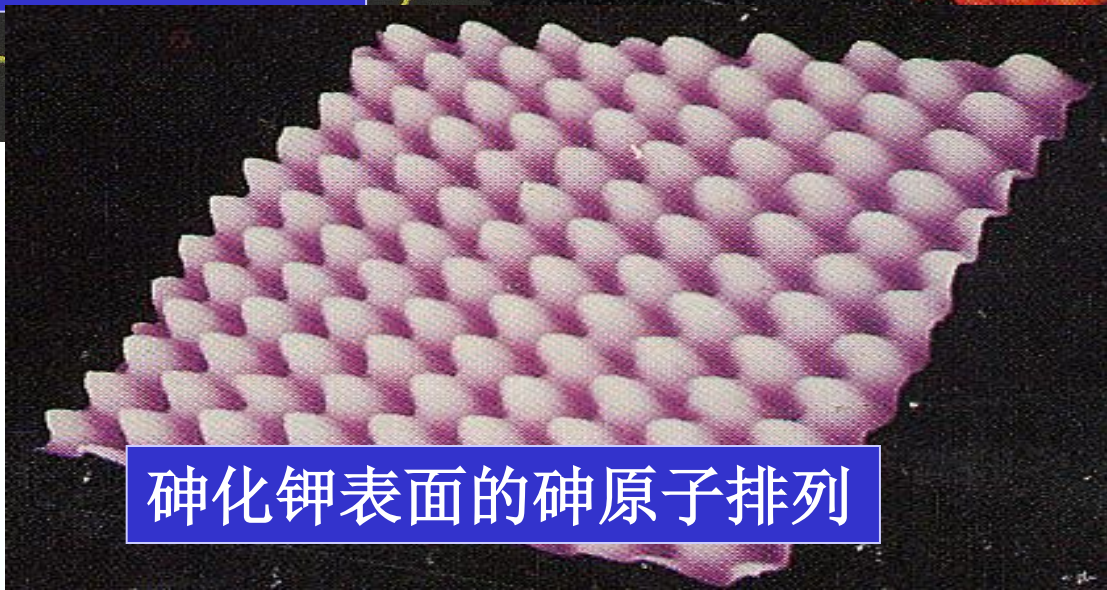
观看原子



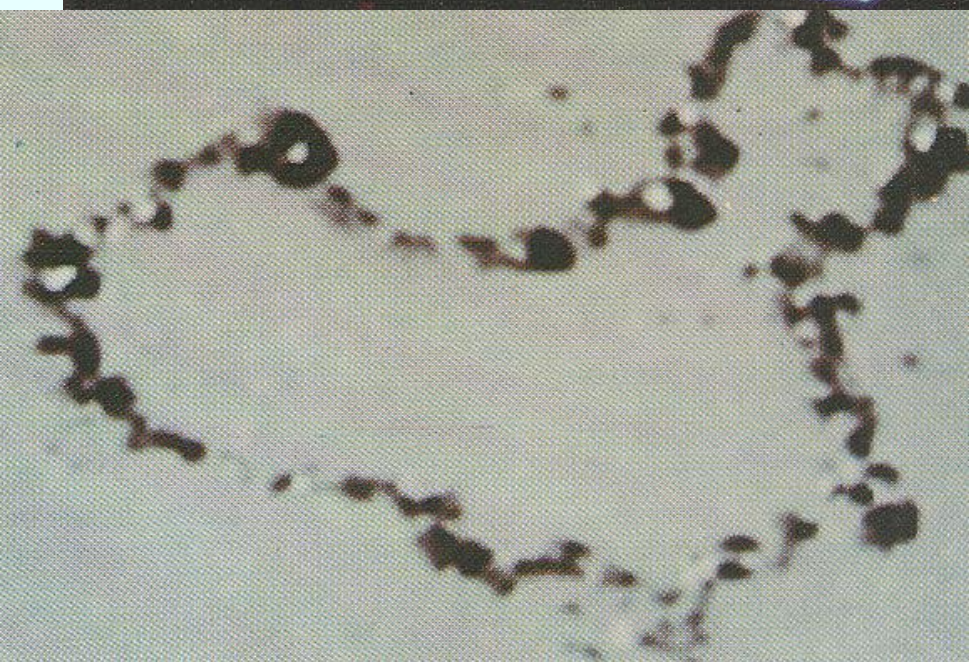
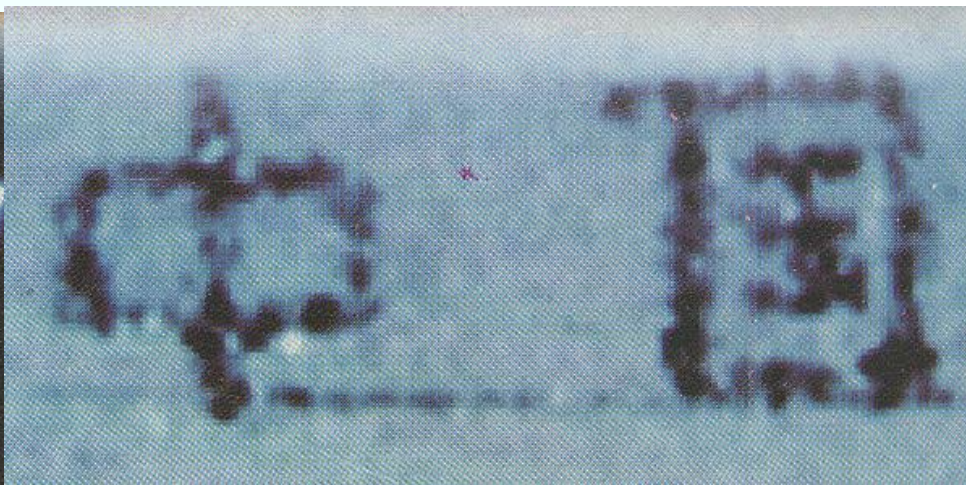
硅表面的硅原子排列



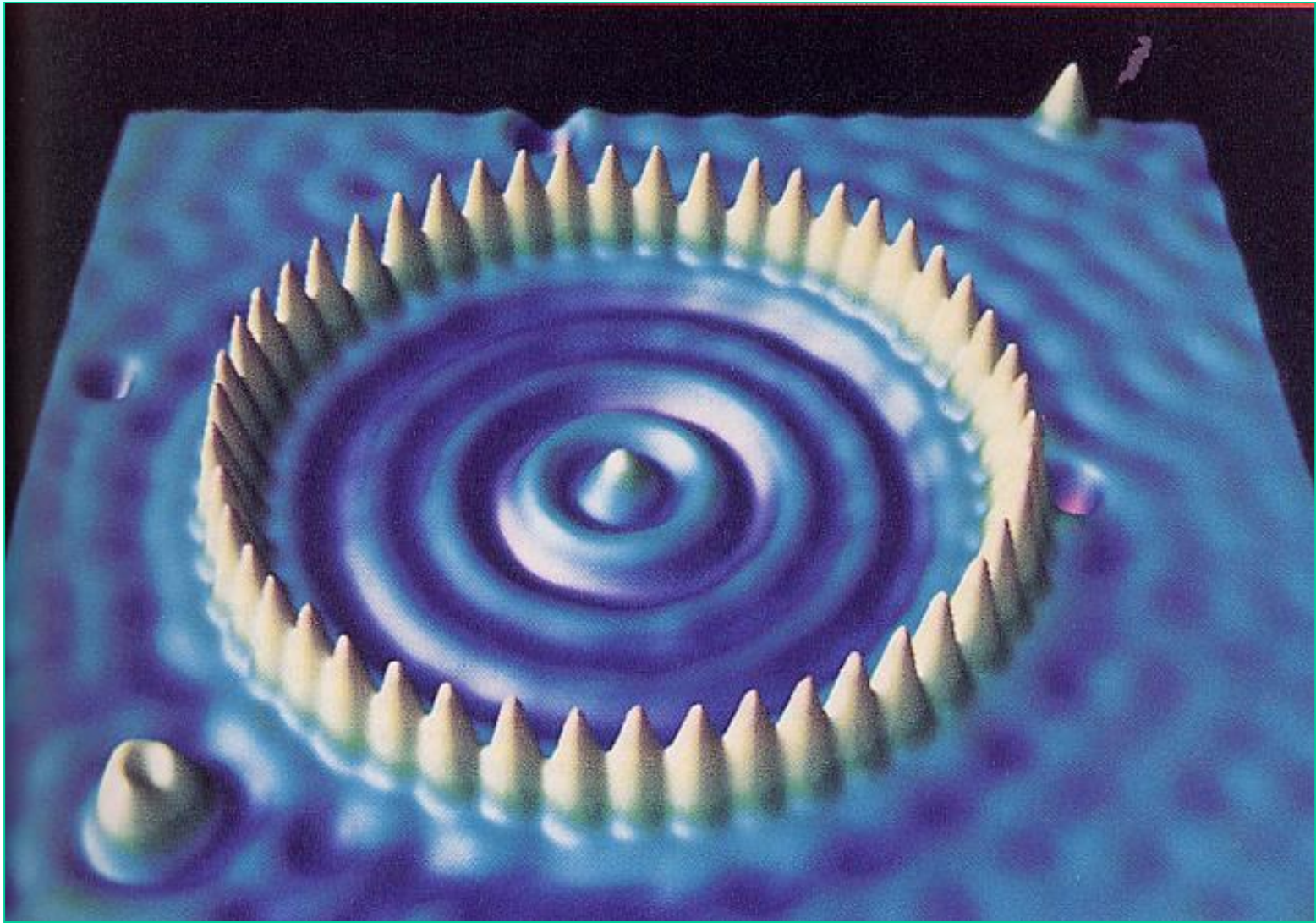
砷化钾表面的砷原子排列



移动原子



量子阱



48个Fe原子形成“量子围栏” 围栏中的电子形成驻波。

第7节 用量子力学处理氢原子问题

1. 氢原子的薛定谔方程

氢原子核外电子在核电荷的势场中运动，

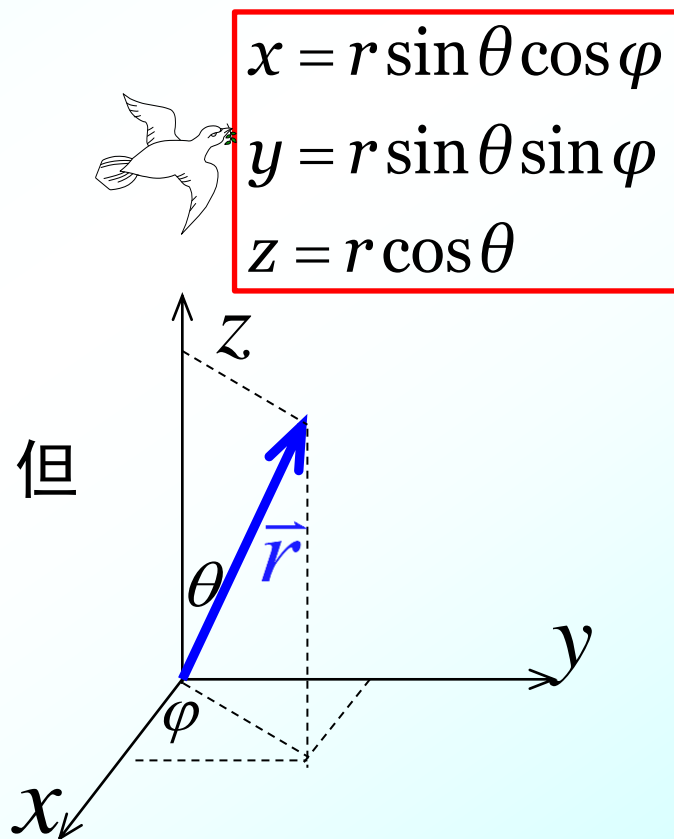
设 $V_\infty = 0$ ，则 r 处：
$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

V 是 r 的函数，不随时间变化，是定态问题，但不是一维的。所以定态薛定谔方程：

$$\nabla^2 \psi(r) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi(r) = 0$$

用球坐标表示：

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0$$



由电子的波函数: $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$

将方程分离变量得:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R = \lambda R \\ \sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \lambda \Theta \sin^2 \theta = m^2 \Theta \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi(\varphi) = m\hbar \Phi(\varphi) \end{array} \right.$$

解微分方程,可得电子的波函数,并在求解方程过程中可自然地得到氢原子的量子化条件, 电子的能量、角动量大小及其分量。

2. 能量和角动量



$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

(1) 能量量子化:

$$E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

n : 主量子数, 给出氢原子的能量。

量子力学与玻尔理论结果一致!

(2) 电子轨道角动量大小的量子化:

微观粒子具有动量, 此动量对坐标原点(核)就有角动量


$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$



$$L = n\hbar$$

l : 角量子数, 给出电子轨道角动量的大小。

量子力学与玻尔理论结果有所不同!



$$\left\{ \begin{array}{l} E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad n=1,2,3,\dots \\ L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad l=0,1,2,\dots, n-1 \end{array} \right.$$

玻尔理论中角动量量子化： $L = n\hbar \quad n=1,2,3,\dots$

玻尔理论与量子理论在此问题上的异同：

相同处： 电子运动的能量、角动量是量子化的

不同之处：

玻尔理论	量子理论
$L = mvr$ 对应着轨道	$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ 无轨道可言
L 的取值与 E_n 的取值 都由主量子数 n 决定	L 的取值与 E_n 的取值分别 由角量子数 l 和主量子数 n 决定
n 取值不限 $n=1 \rightarrow \infty$	n 一定时 $l=0 \rightarrow n-1$

(3) 角动量空间取向的量子化

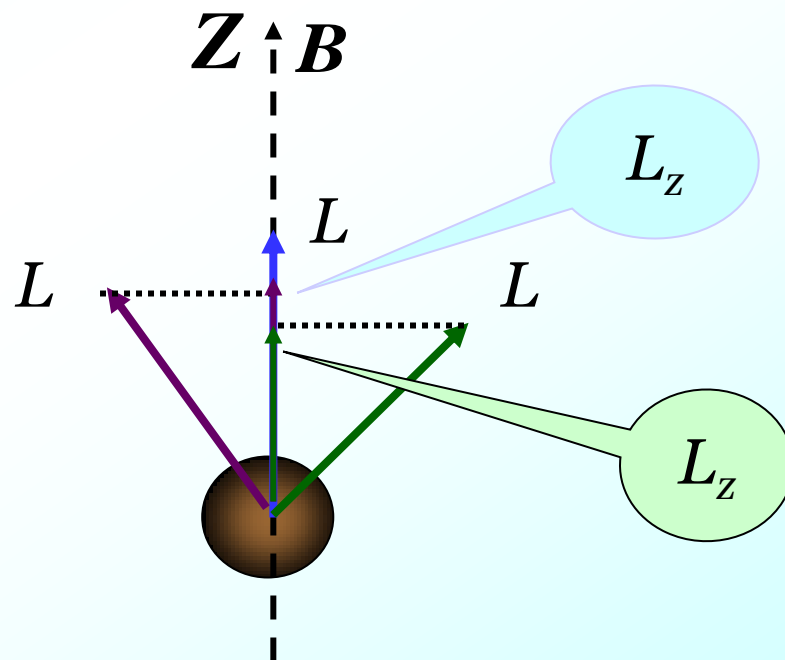
玻尔和量子理论都认为：氢原子中电子轨道角动量 L 空间的取向不是任意的, 只能取一些特定的方向。

----角动量空间量子化

这个特征是以角动量在空间某一特定方向(例如**外磁场方向**) Z 轴上的投影来表示的。

$$L_z = m_l \hbar \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

m_l : 轨道磁量子数, 给出电子轨道角动量的方向, 有 $2l+1$ 个取值。





$$L_z = m_l \hbar \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

对于一个确定的 l , m_l 有 $2l+1$ 个值

例如: $l=2$ 的电子

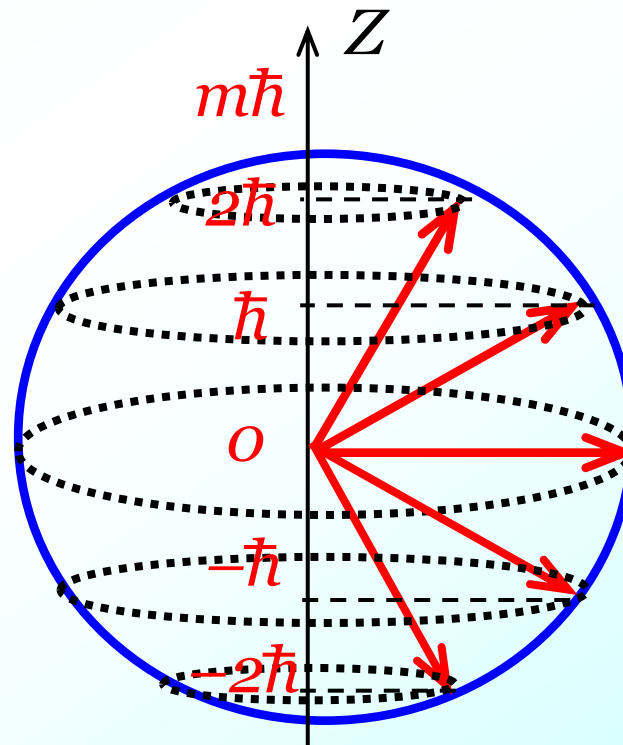
角动量为:

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{6}\hbar$$

被允许取向:

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

有5个取向 $2\hbar, \hbar, 0, -\hbar, -2\hbar$



例. 当 $n=3$ 时, l 可取 0, 1, 2, 三个值, 电子角动量空间量子化情形有:

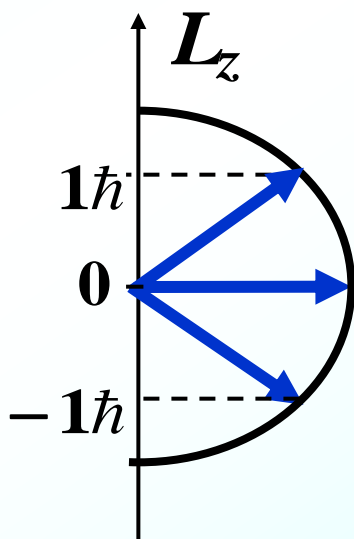
当: $n=3, l=0$

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar = 0$$

当: $n=3, l=1$

则:
$$\begin{cases} L = \sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{2}\hbar \\ L_z = m_l\hbar \\ m_l = 0, \pm 1 \end{cases}$$

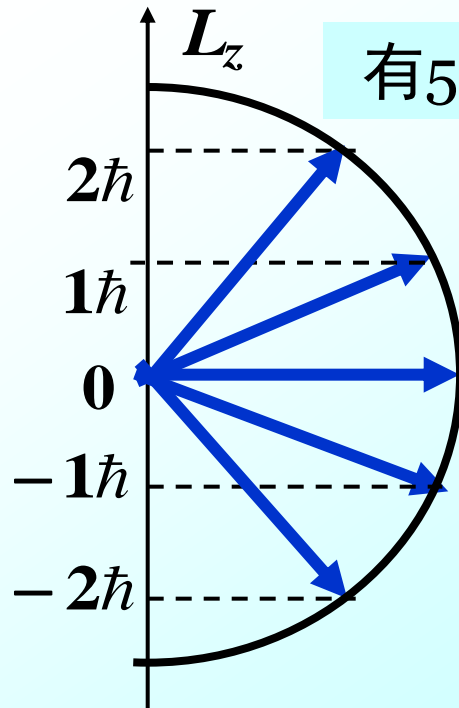
有3个取向



当: $n=3, l=2$

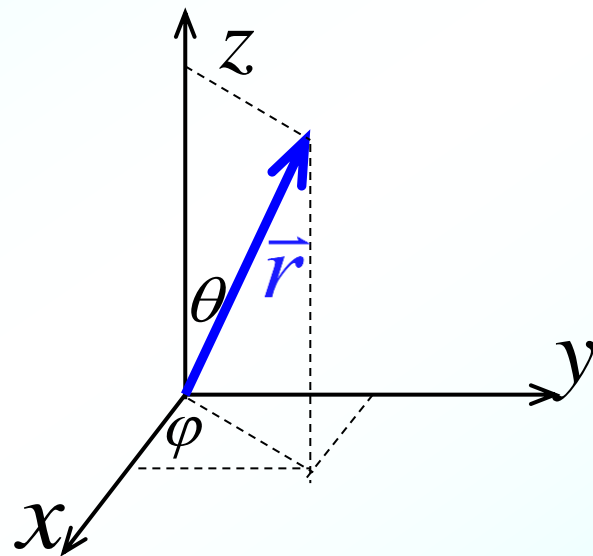
则:
$$\begin{cases} L = \sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{6}\hbar \\ L_z = m_l\hbar \\ m_l = 0, \pm 1, \pm 2 \end{cases}$$

有5个取向



3. 氢原子中电子的位置分布概率

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R = \lambda R \\ \sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \lambda \Theta \sin^2 \theta = m^2 \Theta \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi(\varphi) = m\hbar \Phi(\varphi) \end{array} \right.$$



其波函数:

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\varphi)$$

$$= R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$$

一组量子数 n, l, m , 能确定一组能量、动量、角动量及波函数。

径向波函数

角向波函数

$$\rho = |\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)|^2 = |R_{n,l}(r)|^2 \cdot |Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)|^2 \quad dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

电子出现在核的周围小体积元 dV 中概率:

$$dP = |\psi|^2 dV = |r R_{n,l}|^2 dr \cdot |Y_{l,m_l}|^2 \sin \theta d\theta d\varphi$$

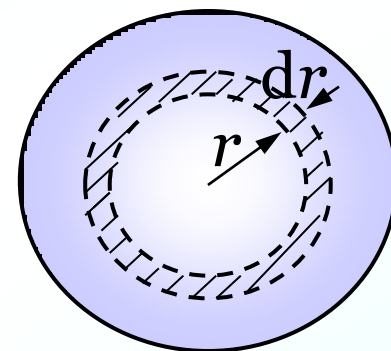
$$dP = |rR_{n,l}|^2 dr \cdot |Y_{l,m_l}|^2 \sin\theta d\theta d\varphi$$

(1) 电子径向概率分布

径向概率密度

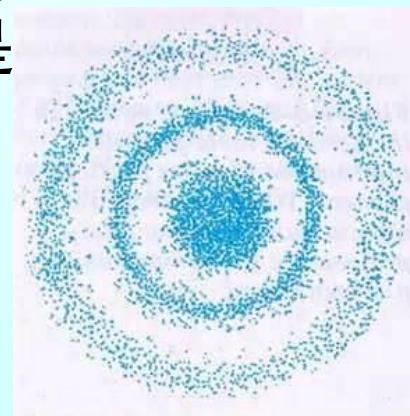
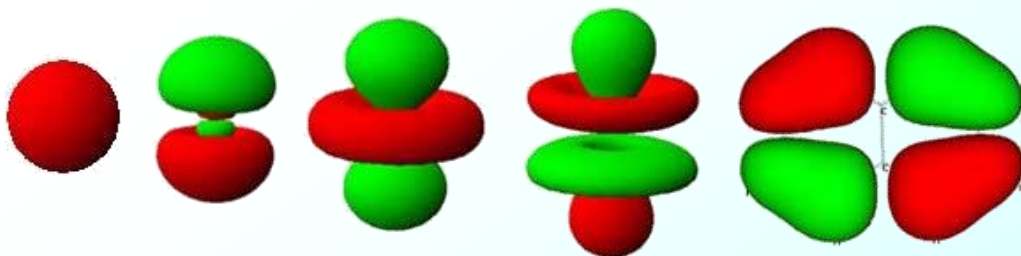
$$W_{n,l} = r^2 |R_{n,l}(r)|^2 dr$$

电子出现在半径为 r ，厚度为 dr 的球壳空间内的概率。



注意

量子力学中虽没有轨道的概念，但有电子的空间概率分布的概念。可以证明，玻尔理论中所谓的轨道半径 $r = n^2 r_1 (r_1 = 0.53\text{\AA})$ ，在量子理论中是电子出现概率最大的位置。



例. 证明: 氢原子 $2p$ 和 $3d$ 态**径向几率密度**的最大值分别位于距核 $4a_0$ 和 $9a_0$ 处。 $2p$ 和 $3d$ 态波函数径向部分分别为:

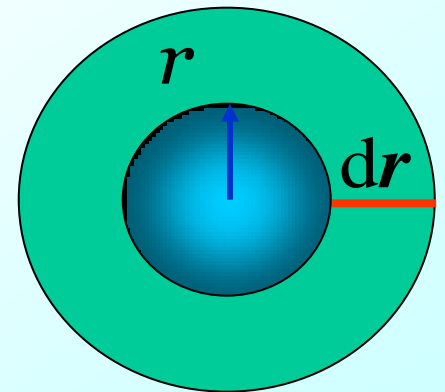
$$\left\{ \begin{array}{l} R_{2p}(r) = \left(\frac{1}{2a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0 \sqrt{3}} e^{-\frac{r}{2a_0}} \\ R_{3d}(r) = \left(\frac{2}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{81\sqrt{15}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^2 e^{-\frac{r}{3a_0}} \end{array} \right. \quad \text{式中 } a_0 \text{ 为玻尔半径。}$$

解: 在半径为 $r \rightarrow r+dr$ 的
球壳空间内 $2p$ 电子出现的几率为:



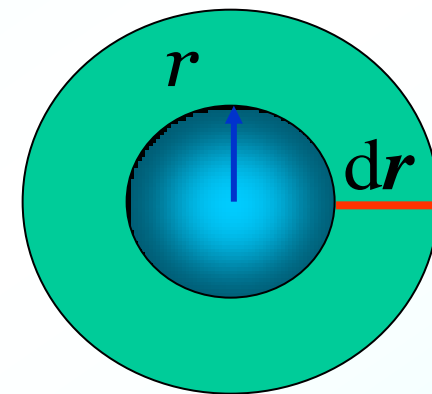
$$dW = |\psi|^2 dV$$

$$\begin{aligned} dW_{2p}(r) &= 4\pi r^2 \cdot |R_{2p}(r)|^2 \\ &= \frac{\pi r^4}{6a_0^5} e^{-\frac{r}{a_0}} \end{aligned}$$



$$dW_{2p}(r) = \frac{\pi r^4}{6a_0^5} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

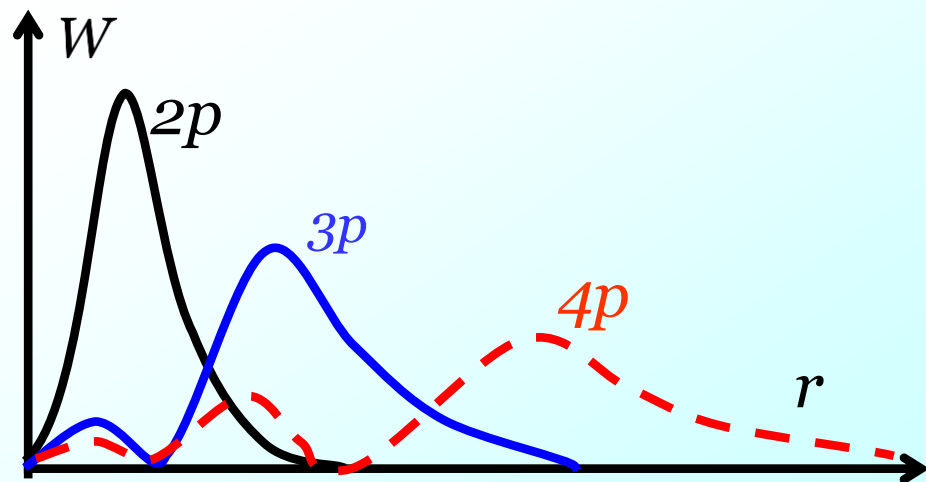
$$\Rightarrow \frac{dW_{2p}(r)}{dr} = \frac{4\pi r^3}{6a_0^5} e^{-\frac{r}{a_0}} - \frac{r}{a_0} \frac{\pi r^4}{6a_0^5} e^{-\frac{r}{a_0}}$$



令 $\frac{dW_{2p}(r)}{dr} = 0$ 解出 $r = 4a_0$

$$\therefore \left. \frac{d^2W_{2p}(r)}{dr^2} \right|_{r=4a_0} < 0$$

故 $r=4a_0$ 处为一几率密度极大值。



同理可证 $r=9a_0$ 处为另一几率密度极大值。

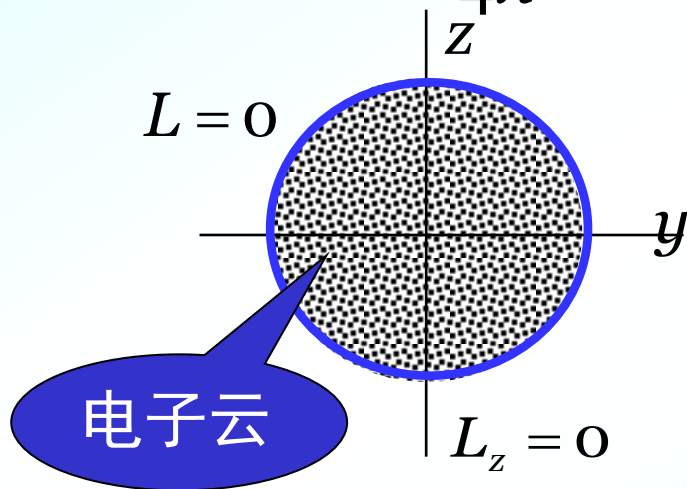
(2) 电子角向概率分布 角向概率密度

$$W_{l,m_l}(\theta, \varphi) = \boxed{|Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)|^2} \sin \theta d\theta d\varphi$$

电子在 (θ, φ) 方向 $d\theta d\varphi$ 立体角 $d\Omega$ 内, r 取任意值时的概率。

例: $l=0, m=0$,
s态的电子

$$|Y_{0,0}|^2 = \frac{1}{4\pi}$$



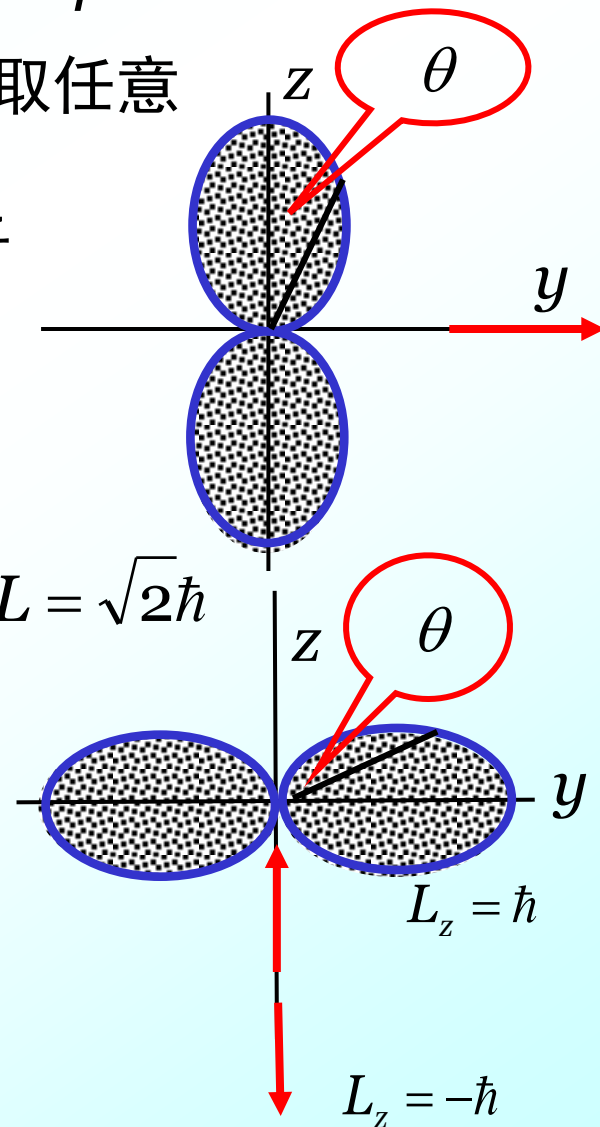
例: $l=1, p$ 态的电子
 $m=0$

$$|Y_{1,0}|^2 = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta$$

$$L = \sqrt{2}\hbar$$

$$m = \pm 1$$

$$|Y_{1,1}|^2 = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta$$



注意

根据上面的结果，原子中电子的稳定状态用一组量子数来描述。

1) 主量子数： n

氢原子能量状态取决于 n

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

角量子数： l

角动量的量子化由 l 决定

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

磁量子数： m —— (轨道量子数，也写作 m_l)

决定角动量空间量子化

$$L_z = m \hbar$$

2) 特别注意各量子数的取值范围：

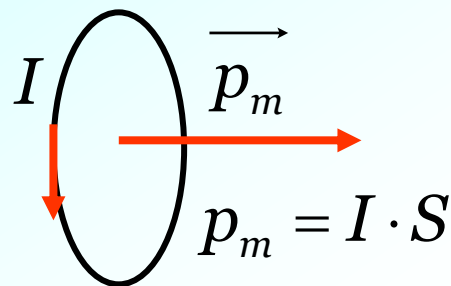
$$\left\{ \begin{array}{ll} n = 1, 2, 3, \dots & \\ l = 0, 1, 2, \dots, n-1 & \text{可取 } n \text{ 个值} \\ m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l & \text{可取 } 2l+1 \text{ 个值} \end{array} \right.$$

其中，角量子数不同的电子分别称为：

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$$
$$s, p, d, f, g, h$$

1.斯特恩—盖拉赫实验 (1921年)

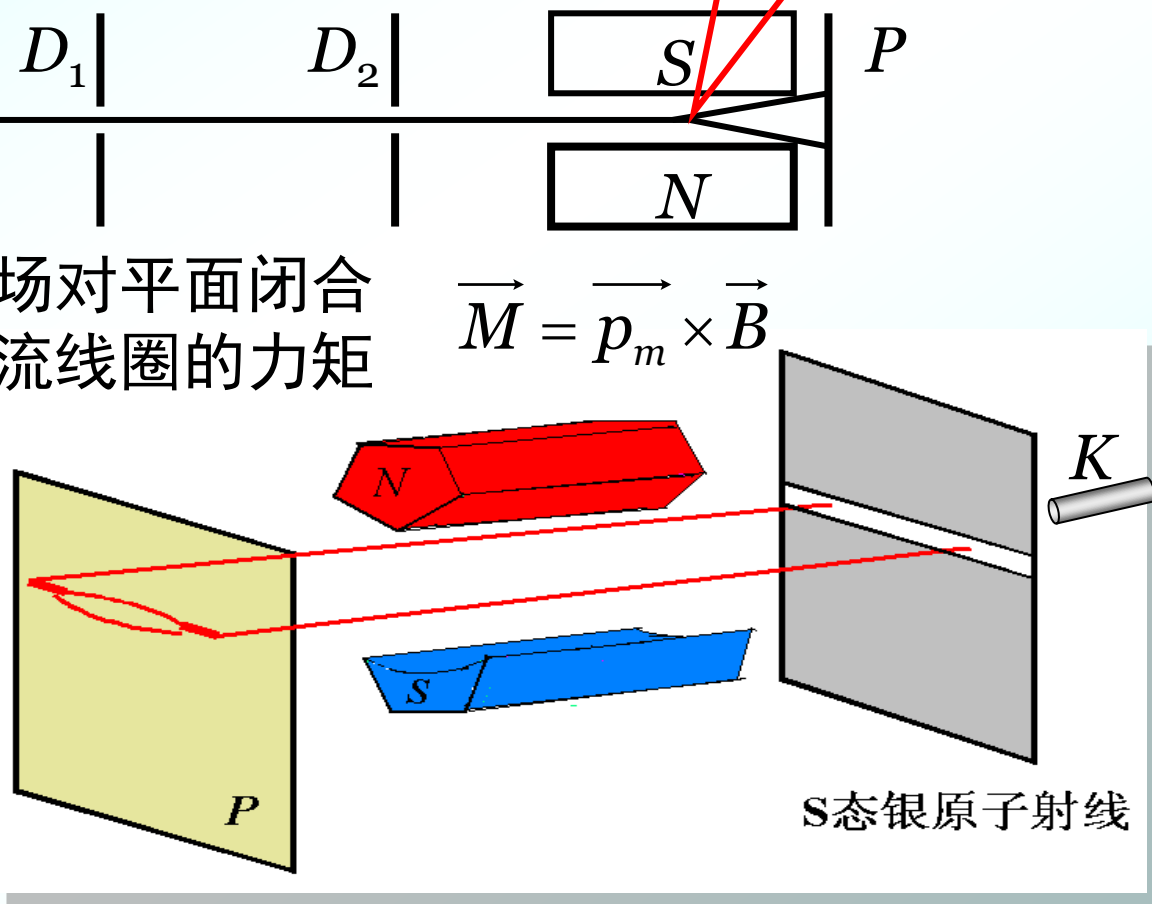
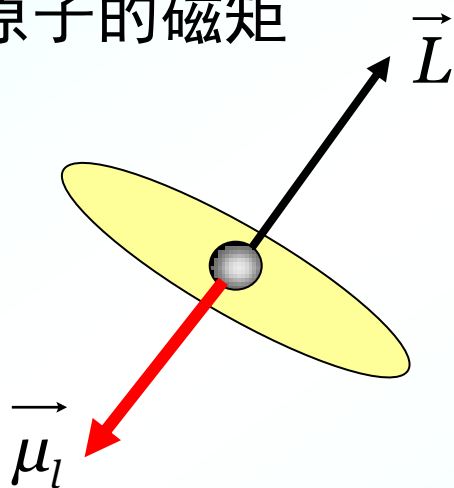
非均匀磁场



磁场对平面闭合载流线圈的力矩

$$\overrightarrow{M} = \overrightarrow{p_m} \times \overrightarrow{B}$$

原子的磁矩



S态银原子射线

可以证明 $\vec{\mu} = -\frac{e}{2m} \vec{L}$

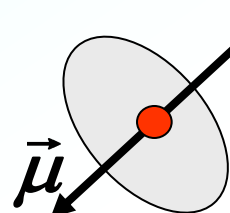
分析:

在没有外场作用时，原子射线将集结在与缝平行的直线上。

在非均匀的外磁场中

◆ 若原子轨道磁矩 $\vec{\mu}$ (或角动量 \vec{L}) 没有空间量子化:

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_l &= I \cdot \vec{S} \\ &= -\frac{e}{2m} \vec{L}\end{aligned}$$



可任意取向

\vec{L} 在底片上原子的沉积应连成一片。

◆ 若磁矩是空间量子化的 (即角动量 \vec{L} 空间量子化)

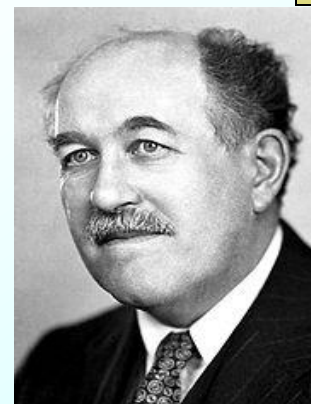
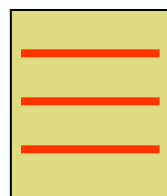
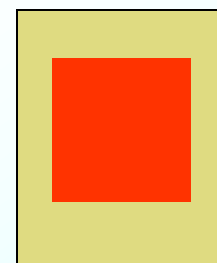
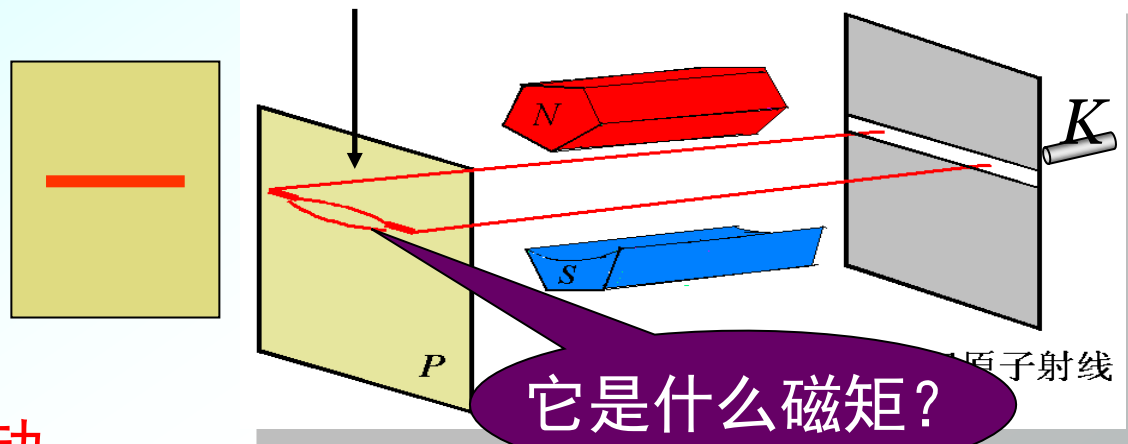
在底片上应是条状的原子沉积线

注: 实验用的是 s ($l=0$) 态的银原子

$$l=0 \quad L = \sqrt{l(l+1)}\hbar = 0 \quad \mu_l = \frac{e}{2m} L = 0$$

应只有一条原子沉积线

但是有两条线!!



Otto Stern
1943
Nobel Price

2.电子自旋

1925年，乌伦贝克、古兹米特(荷兰学者)提出‘电子自旋’的假设。

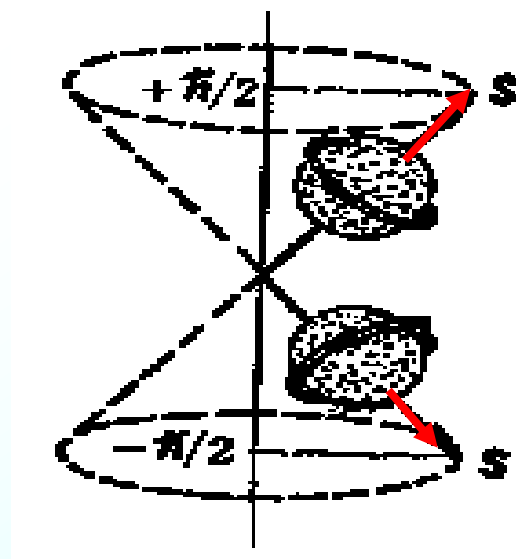
(1) 电子除绕原子核旋转外，还绕自身的轴旋转—**自旋**
因此具有自旋角动量和自旋磁矩 ($\vec{L}_s, \vec{\mu}_s$)

(2) 每个电子的自旋角动量为 L_s

$$L_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar, \quad s = \frac{1}{2} \text{ — 自旋量子数}$$

其在空间取向是量子化的，并在空间某方向的投影**只能取两个值**：

$$L_{sz} = m_s \hbar, \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \text{ — 自旋磁量子数}$$



通过类比可得到上面的结果：

轨道角动量 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ $L_z = m\hbar$ m 可取 $2l+1$ 个值

自旋角动量 $L_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar$ $L_{sz} = m_s \hbar$ m_s 可取 $2s+1$ 个值

小结

原子中电子的状态应由四个量子数来决定

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

n ——主量子数

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

l ——角量子数

$$L_z = m_l \hbar$$

m_l ——“轨道”磁量子数

$$L_{sz} = m_s \hbar$$

m_s ——自旋磁量子数

每一组量子数 (n, l, m_l, m_s)

将决定电子的一个状态

并可得到电子的波函数

电子自旋波函数

$$\psi_{n,l,m_l,m_s}(r,\theta,\varphi) = R_{n,l}(r)\Theta_{l,m_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)\chi_{m_s}$$

或：

$$\psi_{n,l,m_l,m_s}(r,\theta,\varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta,\varphi)\chi_{m_s}$$

第9节 原子的电子壳层结构

- 在多电子的原子中电子的**运动状态**如何，**分布规律**如何？
- 四个量子数对电子运动状态的限制

1. 泡利不相容原理

- 在原子系统内**不可能**有**两个或两个以上**的电子具有**相同**的状态。

- 电子不可能有完全相同的四个量子数。

- ◆ 同一能级上**最多允许**的电子数？

即： n 给定时, 四个量子数的**组合数目**是多少？



Wolfgang Pauli
1945 Nobel Price

◆ 同一能级上最多允许的电子数？

n 确定

$$\begin{array}{llll} l=0 \Rightarrow m_l = 0 & \text{1个值} & m_s = \pm \frac{1}{2} & n=1 \text{的电子,最多 2个} \\ l=1 \Rightarrow m_l = \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases} & \text{3个值} & m_s = \pm \frac{1}{2} & n=2 \text{的电子,最多 8个} \\ l=2 \Rightarrow m_l = \begin{cases} 2 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \\ -2 \end{cases} & \text{5个值} & m_s = \pm \frac{1}{2} & n=3 \text{的电子,最多 18个} \\ \vdots & & & \dots \\ l=n-1 \Rightarrow m_l = & (2l+1) \text{个值} & m_s = \pm \frac{1}{2} & n=n \text{的电子,最多 ? 个} \end{array}$$

原子中 n 相同的电子数目最多为：

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

2. 原子的壳层结构

◆ **柯塞耳**指出：绕核运动的电子，组成许多壳层，主量子数 n 相同的电子属同一**主壳层**。

$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$
K L M N O P

◆ 同主壳层内， l 不同，分成不同的**次壳层**。

$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5$
s p d f g h

N_n	N			
32	$4s^2$	$4p^6$	$4d^{10}$	$4f^{14}$
18	$3s^2$	$3p^6$	$3d^{10}$	M
8	$2s^2$	$2p^6$	L	
2	$1s^2$	K		

$n = 4 \left\{ \begin{array}{l} l = 0 \\ l = 1 \\ l = 2 \\ l = 3 \end{array} \right. \begin{array}{l} 4s^2 \\ 4p^6 \\ 4d^{10} \\ 4f^{14} \end{array}$
 $n = 3 \left\{ \begin{array}{l} l = 0 \\ l = 1 \\ l = 2 \end{array} \right. \begin{array}{l} 3s^2 \\ 3p^6 \\ 3d^{10} \end{array}$
 $n = 2 \left\{ \begin{array}{l} l = 0 \\ l = 1 \end{array} \right. \begin{array}{l} 2s^2 \\ 2p^6 \end{array}$
 $n = 1 \quad l = 0 \quad 1s^2$

电子组态

3. 能量最小原理

原子系统处于正常状态时，每个电子趋向占有最低的能级。

- (1) 主量子数 n 越低, 离核越近的壳层首先被电子填满。
- (2) 能级也与角量子数 l 有关有时, n 较小的壳层未充满, n 较大的壳层上却可能有电子填入。

■ 能级的高低由 $n + 0.7l$ 决定。（我国科学家徐光宪总结得出）

例：4s和 3d 状态

$$\left\{ \begin{array}{l} 4s \Rightarrow n + 0.7l = 4 + 0.7 \times 0 = 4 \\ 3d \Rightarrow n + 0.7l = 3 + 0.7 \times 2 = 4.4 \end{array} \right.$$

\therefore 电子先进入 4s 态