



## 第十五章 量子物理

### 15-9 氢原子的量子理论简介

知识点:

三条量子化条件及其对应的三个量子数

## 二、量子化条件和量子数 (以下重点)

(量子力学中的氢原子问题的严格解)

### 1、能量量子化和主量子数

$$E_n = \frac{E_1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad n: \text{主量子数}$$

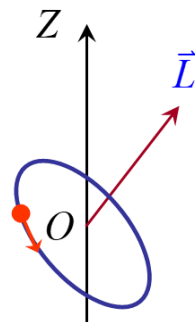
$$E_1 = -13.6\text{eV}$$

### 2、角动量量子化和角量子数

电子绕核运动的(轨道)角动量大小可能值:

$$L = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} = \sqrt{l(l+1)} \hbar, \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$$

$l$ : (轨道)角(副)量子数

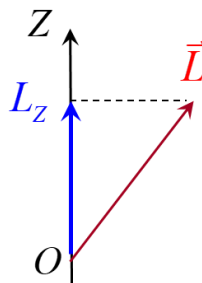


### 3、角动量空间量子化和磁量子数

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

(表征轨道角动量的空间取向)

$m_l$ : (轨道)磁量子数,



共有  $(2l+1)$  个可能取值



## 第十五章 量子物理

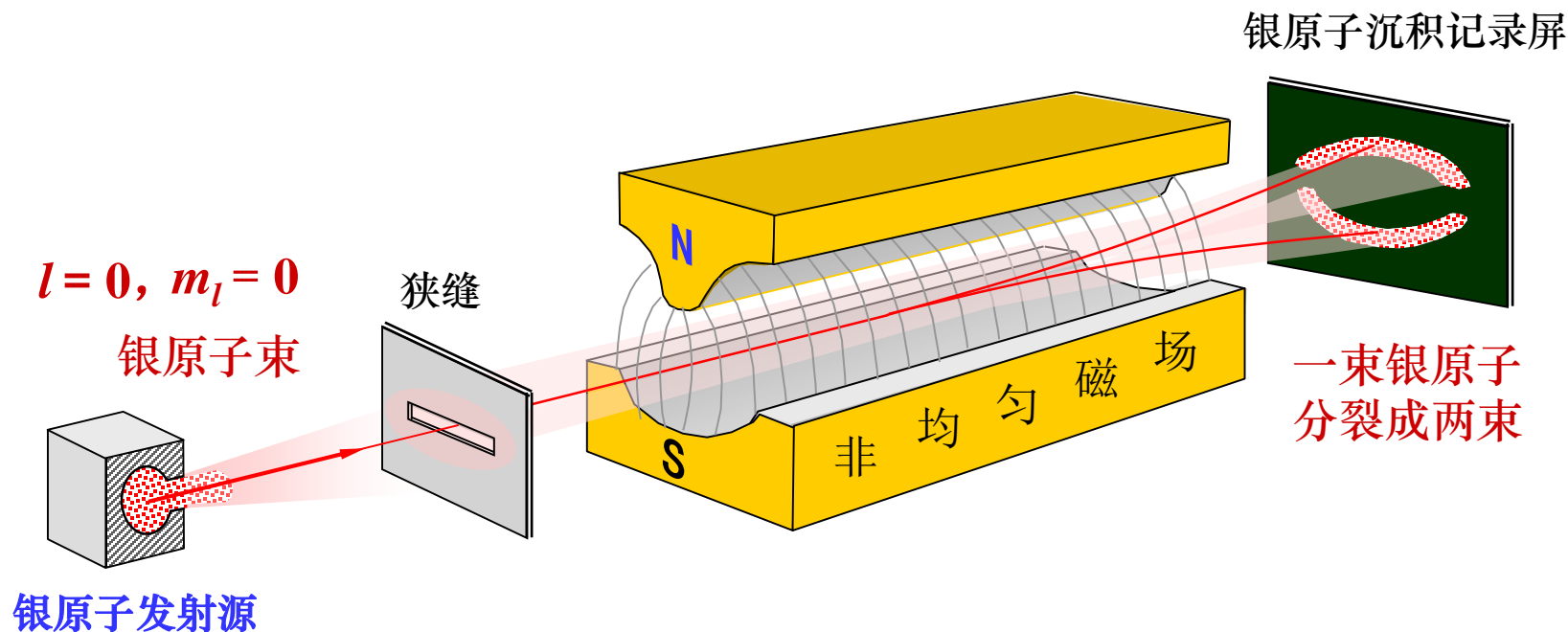
### 15-10 多电子原子中的电子分布

知识点:

电子的自旋、原子的壳层结构

# 一、斯特恩 - 盖拉赫实验 (O.Stern — W.Gerlach, 1921年)

1921年，施特恩和盖拉赫为验证电子角动量空间量子化而进行的实验，发现一些处于S态 ( $l=0$ ) 的原子射线束，在非均匀磁场中一束分为两束。

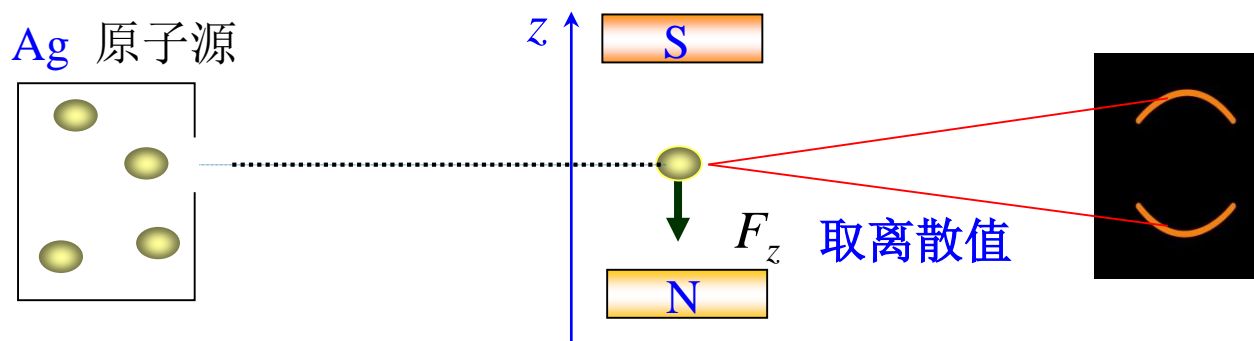


( $l=0$ ) 银原子无论有无磁场应该都只有一条！

**实验结果：** 不加磁场时底板上呈现一条正对狭缝的原子沉积；  
加磁场时底板上呈现上下对称分布的两条原子沉积。



## 二、斯特恩 - 盖拉赫实验 (O.Stern — W.Gerlach, 1921年)



按照经典电磁学理论，磁矩  $\mu_z$  在磁场中受力：
$$F_z = \mu_z \frac{dB}{dz}$$

磁矩和角动量在  $z$  轴（外磁场方向）投影  $\mu_z$  和  $L_z$  关系：

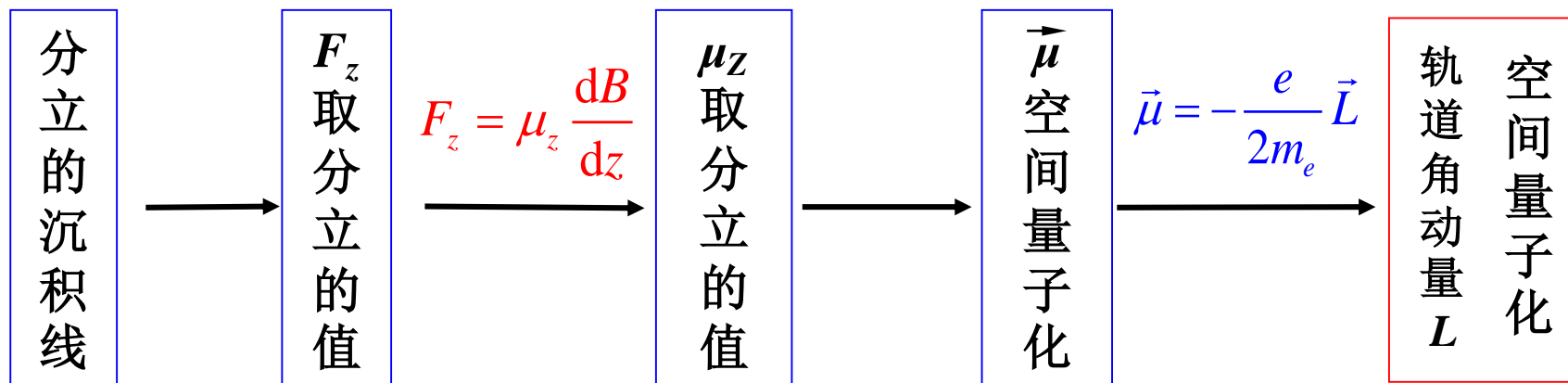
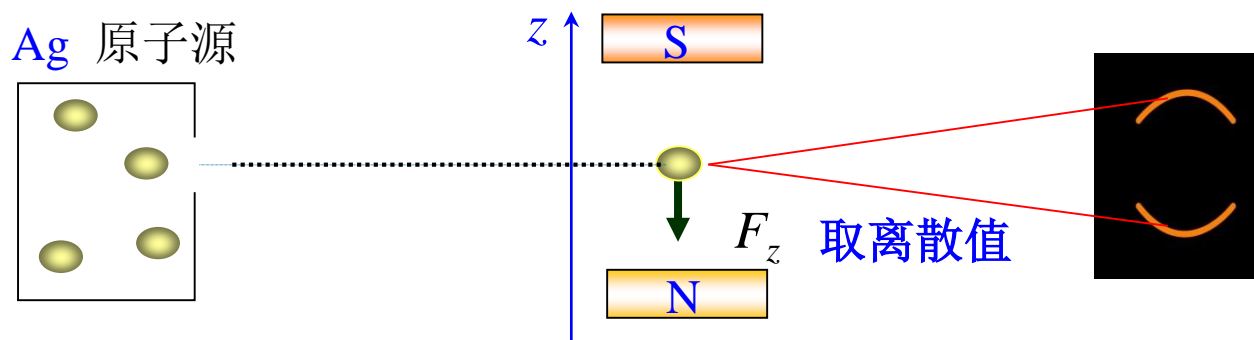
$$\mu_z = -\frac{e}{2m_e} L_z = -\frac{e}{2m_e} (m_l \hbar) = -m_l \mu_B,$$

$F_z$  取离散值，

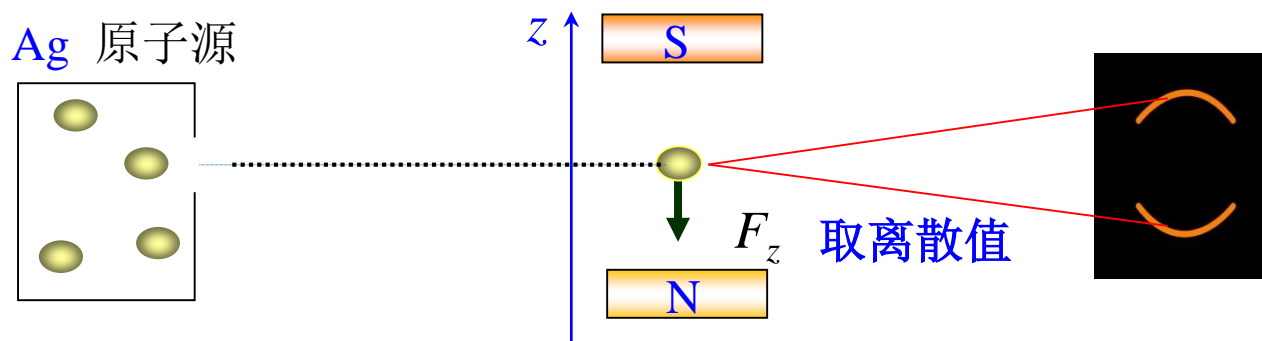
$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

共有  $(2l+1)$  可能取值

## 二、斯特恩 - 盖拉赫实验 (O.Stern — W.Gerlach, 1921年)



## 二、斯特恩 - 盖拉赫实验 (O.Stern — W.Gerlach, 1921年)



1) 证明了空间量子化的存在，原子沉积层不是连续一片，而是分开的沉积线，说明电子角动量空间量子化的存在。

2) 提出了新的矛盾

处于基态的银原子作实验时，由于  $l=0$ ，故  $m_l=0$ ，原子束不应有分裂，应有 1 条沉积线，实验结果却有两条沉积线。

改用处于基态氢原子束做实验，同样发现原子束分裂成两束。

说明原子仍具有其他磁矩！这种磁矩显然不是轨道磁矩，它是什么？

### 三、电子的自旋 Spin of Electron

1925年, **G.E.Uhlenbeck** 和 **S.A.Goudsmit** 提出:

不能把电子看成一个简单的点电荷, 电子除有绕核转动的轨道角动量(和轨道磁矩)之外, 还有一个与绕核转动无关的、固有(内禀)的自旋角动量(和自旋磁矩)。

电子还应具有自旋角动量 Spin Angular Momentum

自旋角动量与轨道角动量相似, 也是量子化的, 类比有:

$$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar$$

$s$ : 自旋角量子数

$$S_z = m_s \hbar$$

$$m_s = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm s$$

自旋磁量子数:  $m_s$   $(2s+1)$  个取值

实验:  $m_s$  只能取两个值:  $2s+1=2$ ,

$$s = \frac{1}{2},$$

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$



## 电子自旋角动量的大小

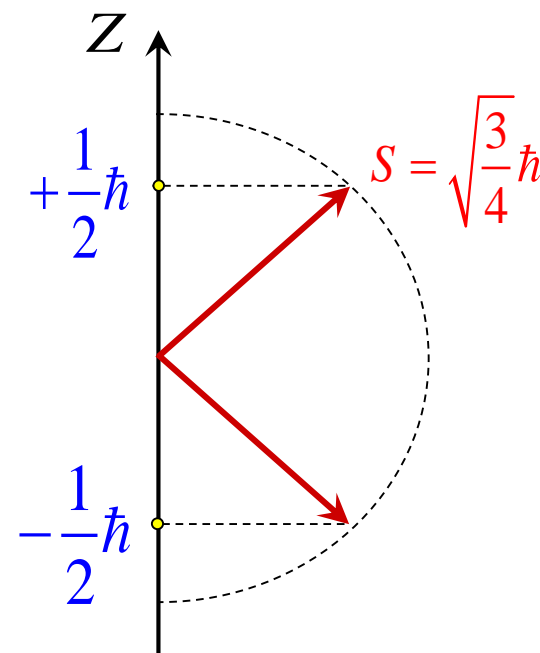
$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar, \quad s = \frac{1}{2}$$

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{\frac{3}{4}}\hbar$$

## 电子自旋角动量在 $z$ 轴(磁场)的分量

$$S_z = m_s \hbar, \quad m_s = \pm \frac{1}{2}$$

$$S_z = \pm \frac{1}{2}\hbar$$



“**自旋**”不是宏观物体的“**自转**”，只能说电子自旋是电子的一种内部运动。**电子自旋**是电子的**固有性质**，任何经典机械运动图像都不可能确切描述这种特性。

## 四、原子的电子壳层结构 Electron Shell Structure in Atom

### 1、电子状态由四个量子数 ( $n$ 、 $l$ 、 $m_l$ 、 $m_s$ ) 决定

1) 主量子数  $n$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$

大体上决定原子中的电子的能量

2) 轨道角量子数  $l$ ,  $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$

决定电子的轨道角动量, 对能量也有影响

3) 轨道磁量子数  $m_l$ ,  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

决定轨道角动量在外磁场方向上的分量

4) 自旋磁量子数  $m_s$ ,  $m_s = \pm 1/2$

决定电子自旋角动量在外磁场方向上的分量

## 四、原子的电子壳层结构 Electron Shell Structure in Atom

### 2、原子的壳层结构 (1916, W. Kossel)

在多电子原子中，电子的能量不仅与主量子数  $n$  有关，也与角量子数  $l$  有关，按照主量子数  $n$  和角量子数  $l$  的不同取值，把电子的可能状态分成若干壳层和支壳层。

主量子数  $n$  相同的电子属于同一壳层

壳层:  $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$

用:  $K, L, M, N, O, P, \dots$  表示

同一壳层中( $n$  相同),  $l$  相同的电子组成同一分壳层

分(支、次)壳层:  $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$

用:  $s, p, d, f, \dots$  表示

用  $n, l$  标记电子分布——原子组态，若有  $x$  个电子处于  $nl$  态，记  $nl^x$

## 四、原子的电子壳层结构 Electron Shell Structure in Atom

### 3、原子的壳层结构中电子的填充原则

#### 1) 泡利不相容原理 Pauli Exclusion Principle

一个多电子原子系统中，不可能有两个或两个以上的电子具有相同的状态，即不能有两个或两个以上的电子具有相同的  $(n, l, m_l, m_s)$



(1) 主量子数为  $n$  的壳层中最多能容纳电子数  $Z_n$  为:

$$n$$

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

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

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

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

(2) 角量子数为  $l$  的支壳层中最多能容纳电子数为:

$$2(2l+1)$$

## 四、原子的电子壳层结构 Electron Shell Structure in Atom

### 3、原子的壳层结构中电子的填充原则

#### 1) 泡利不相容原理 Pauli Exclusion Principle

各壳层最多可容纳的电子数

$n \backslash l$	0	1	2	3	4	5	6	$Z_n$
	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	
1 <i>K</i>	2							2
2 <i>L</i>	2	6						8
3 <i>M</i>	2	6	10					18
4 <i>N</i>	2	6	10	14				32
5 <i>O</i>	2	6	10	14	18			50
6 <i>P</i>	2	6	10	14	18	22		72
7 <i>Q</i>	2	6	10	14	18	22	26	98

## 四、原子的电子壳层结构 Electron Shell Structure in Atom

### 2) 能量最小原理

基态原子中电子先填满能量小的壳层。

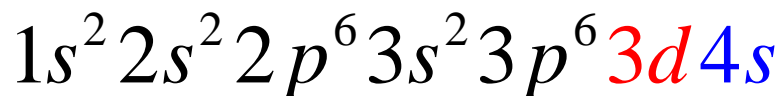
原子处于未激发的正常状态时，在不违背泡利不相容原理的条件下，每个电子都趋向占据可能的最低能级，使原子系统的总能量尽可能的低。

**特殊情况：**  $n$  小的壳层尚未填满，却在  $n$  大的壳层中有电子填入。



■ 例如：基态钾原子K电子组态(electron configuration)

K原子序数：19





## 四、原子的电子壳层结构 Electron Shell Structure in Atom

### 2) 能量最小原理

基态原子中电子先填满能量小的壳层。

原子处于未激发的正常状态时，在不违背泡利不相容原理的条件下，每个电子都趋向占据可能的最低能级，使原子系统的总能量尽可能的低。

**特殊情况：**  $n$  小的壳层尚未填满，却在  $n$  大的壳层中有电子填入。



我国科学家徐光宪提出一个经验公式：

$$(n + 0.7l)$$

对原子外层的电子，能级高低由  $(n + 0.7l)$  的大小来确定，其值越大，能级越高。



徐光宪

## 四、原子的电子壳层结构 Electron Shell Structure in Atom

### 2) 能量最小原理

基态原子中电子先填满能量小的壳层。

原子处于未激发的正常状态时，在不违背泡利不相容原理的条件下，每个电子都趋向占据可能的最低能级，使原子系统的总能量尽可能的低。

**特殊情况：**  $n$  小的壳层尚未填满，却在  $n$  大的壳层中有电子填入。

我国科学家徐光宪提出一个经验公式：( $n + 0.7l$ )

外层的电子能级高低由 ( $n + 0.7l$ ) 的大小来确定



徐光宪

例如：比较4s和3d的能级

$$4s: (4+0.7 \times 0)=4, \quad (4+0.7 \times 0) = 4 < (3+0.7 \times 2) = 4.4$$

$$3d: (3+0.7 \times 2)=4.4, \quad \text{所以, } E_{4s} < E_{3d}$$

## 四、原子的电子壳层结构 Electron Shell Structure in Atom

### 2) 能量最小原理

基态原子中电子先填满能量小的壳层。

原子处于未激发的正常状态时，在不违背泡利不相容原理的条件下，每个电子都趋向占据可能的最低能级，使原子系统的总能量尽可能的低。

**特殊情况：**  $n$  小的壳层尚未填满，却在  $n$  大的壳层中有电子填入。

我国理论科学家徐光宪提出一个经验公式：( $n + 0.7l$ )

外层的电子能级高低由 ( $n + 0.7l$ ) 的大小来确定



徐光宪

例如：比较4s和3d的能级

■ 基态K电子组态， K原子序数：19

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

**例 29:** 原子内电子的量子态由 $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$ 四个量子数来表征

当 $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ 一定时, 不同的量子态数目为 2

当 $n$ ,  $l$ 一定时, 不同的量子态数目为  $2(2l+1)$

当 $n$ 一定时, 不同的量子态数目为  $2n^2$

在主量子数为 $n$ 、自旋磁量子数 $m_s=+1/2$ 的量子态中,  
能够填充的最多电子数为  $n^2$