



23.4 氢原子的量子态

电子质量 m , 电量 $-e$, 与核距离为 r

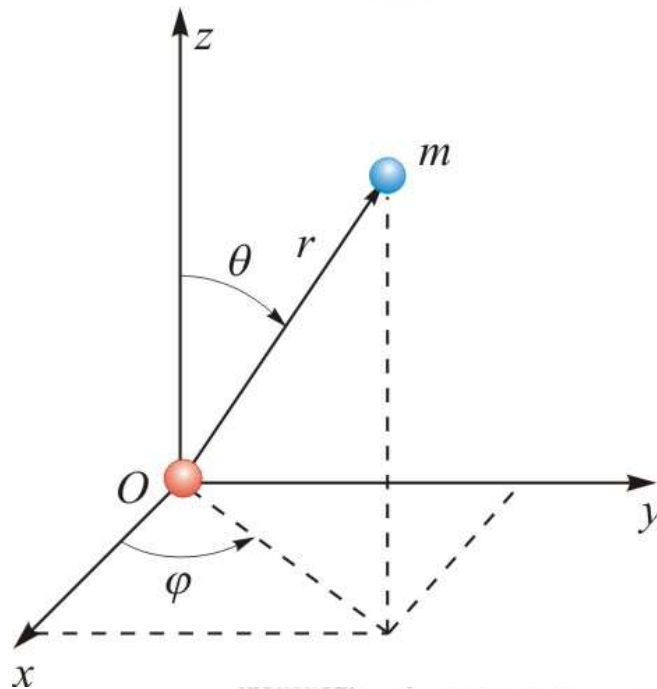
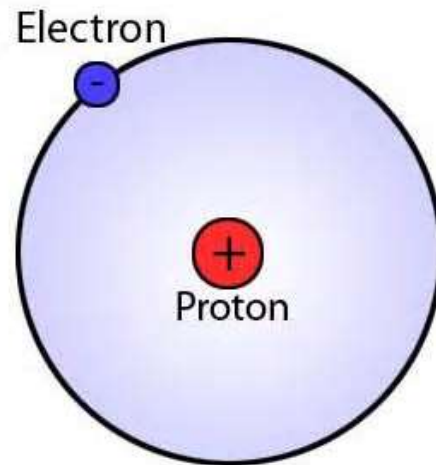
势能
$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

三维定态薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi = E\psi$$

球坐标

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



球坐标下的薛定谔方程

作变换 $\psi(x, y, z) \rightarrow \psi(r, \theta, \varphi)$ 有

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

分离变量法, 令 $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m_l^2 \Phi &= 0 \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + [l(l+1) - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta}] \Theta &= 0 \\ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R &= 0 \end{aligned} \right\} \psi(r, \theta, \varphi)$$



量子数

一维定态问题 $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$ 一维无限深势阱

三维定态问题 $\psi(r, \theta, \varphi) = \psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)$ 氢原子

量子数	名称	取值	物理意义
n	主量子数	1,2,3,...	能量是量子化 $E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = -\frac{13.6eV}{n^2}$
l	轨道量子数	0,1,2,...,n-1	“轨道”角动量是量子化 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$
m_l	磁量子数	0, ± 1 , ± 2 , ..., $\pm l$	角动量的空间取向是量子化 $L_z = m_l \hbar,$

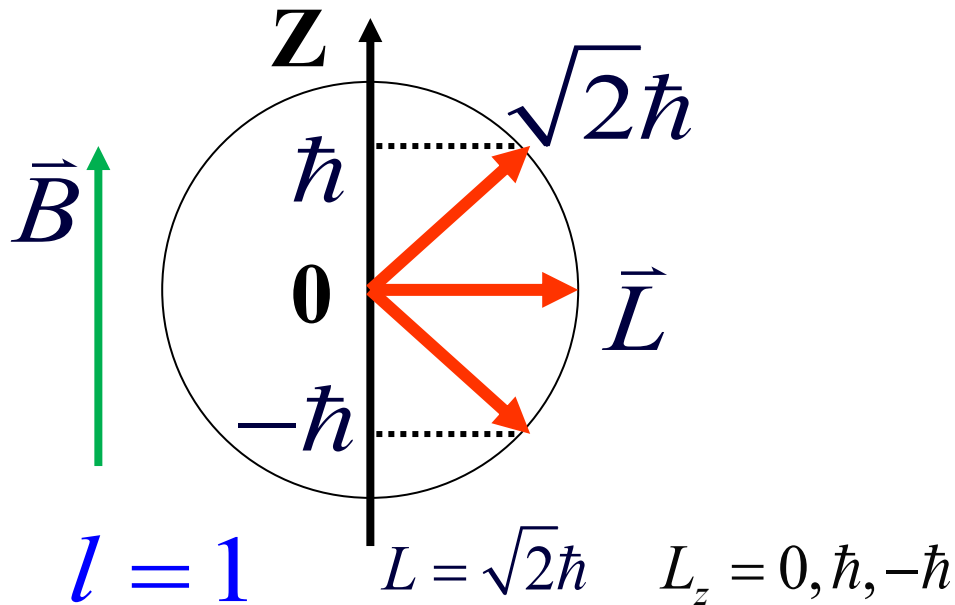


角动量的量子化

角动量 L 在 Z 轴的投影 L_z 只有 $2l + 1$

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

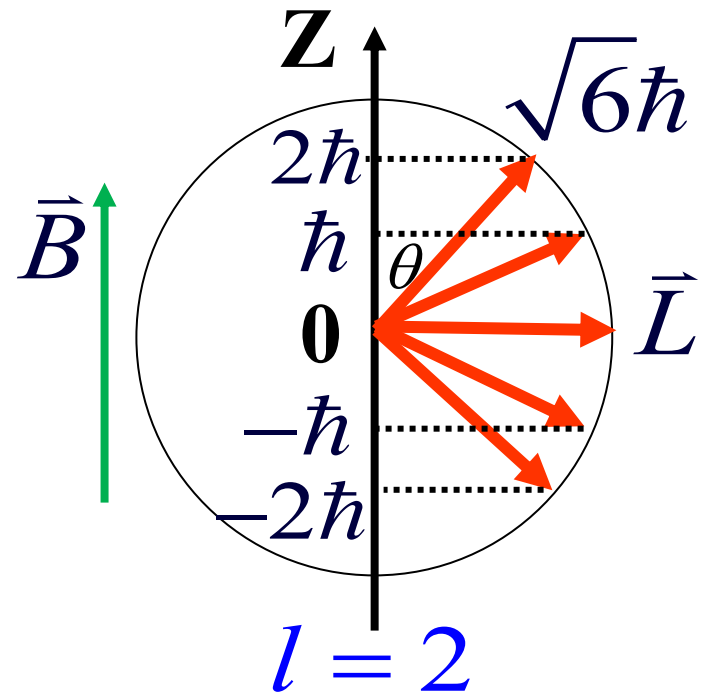
$$L_z = m_l \hbar, \quad m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$$



每个角动量与 Z 轴的夹角

$$\cos \theta = \frac{L_z}{L} = \frac{m_l \hbar}{\sqrt{l(l+1)}\hbar} = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}$$

$$\theta = \arccos \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}$$



角动量的空间取向是量子化的

例3

假设氢原子处于 $l=3$ 状态，求轨道角动量 L 及其与 z 轴方向的夹角 θ 和投影值 L_z 。

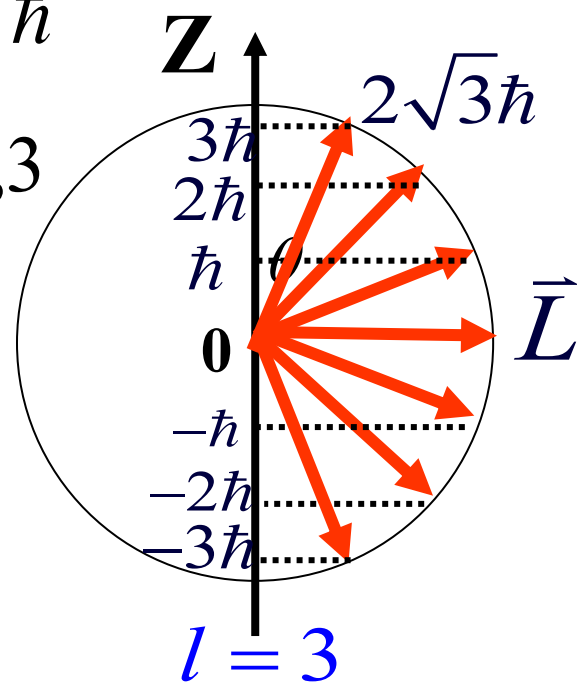
解： $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{3(3+1)}\hbar = 2\sqrt{3}\hbar$

$$L_z = m_l \hbar \quad m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$$

$$L_z = -3\hbar, -2\hbar, -\hbar, 0, \hbar, 2\hbar, 3\hbar$$

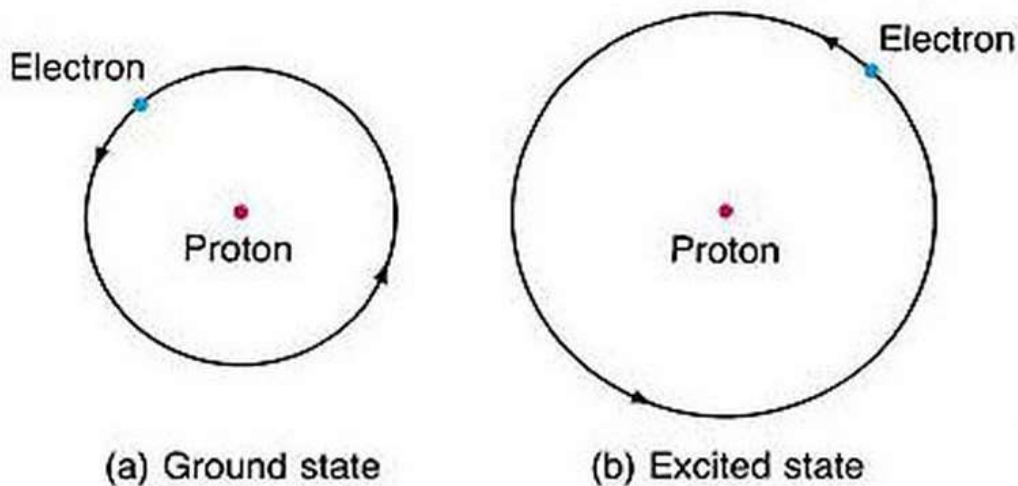
$$\cos \theta = \frac{L_z}{L} = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}} = \frac{m_l}{2\sqrt{3}}$$

$$\theta = 30.0^\circ, 54.8^\circ, 72.3^\circ, 90.0^\circ, 107^\circ, 125^\circ, 150^\circ$$



量子数的思考

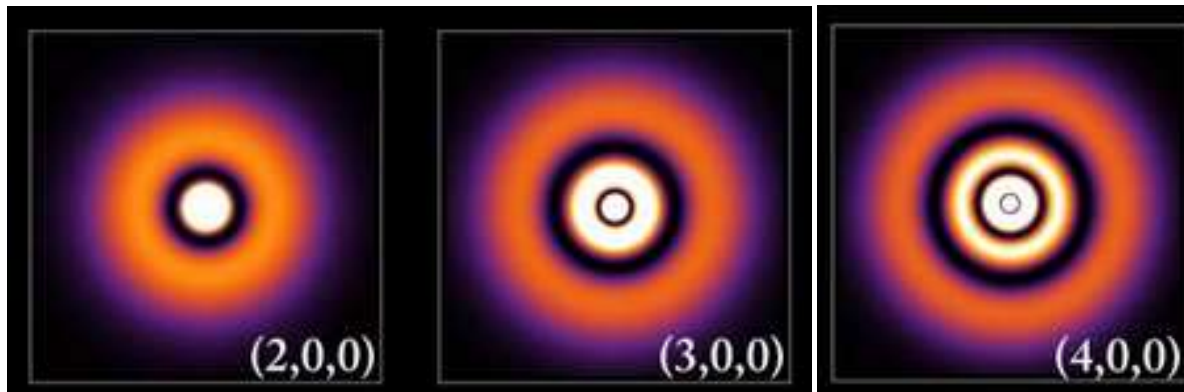
波尔理论



思考:

氢原子的势场是球对称的，为什么电子轨道只能在平面上？

□ 当 $l=0$, $m_l=0$ 时，电子分布呈球对称，角动量为零



n 越大，电子向外分布的概率越大，能级越高。

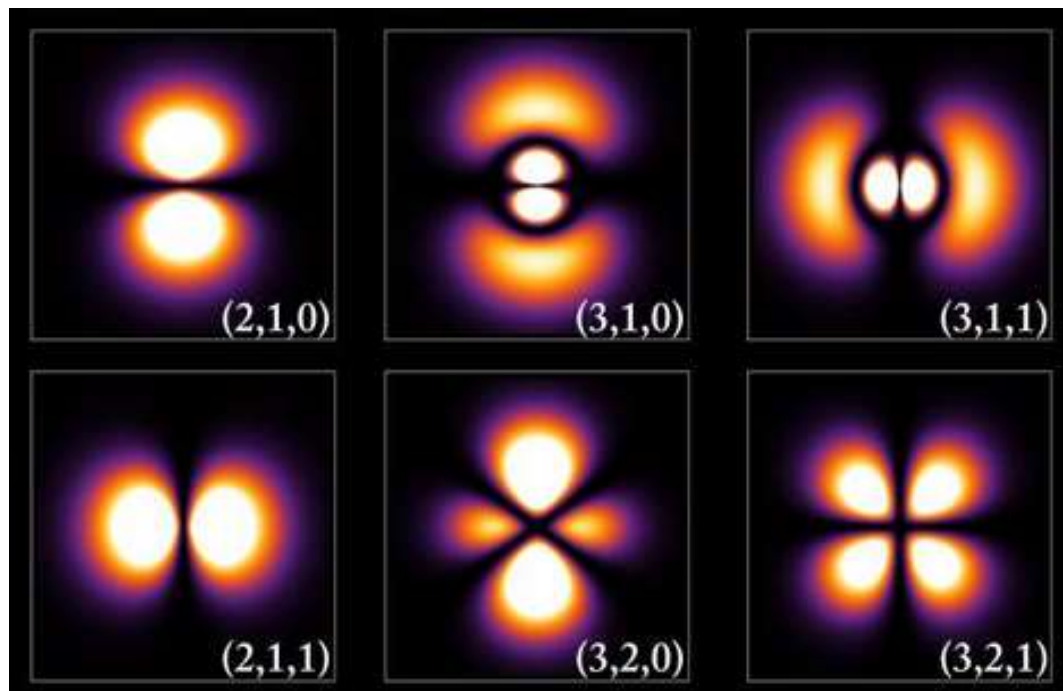
(n, l, m_l)



华南理工大学
South China University of Technology

能级简并

□ 当 $l \neq 0$ 时，电子分布不再呈球对称，角动量不为零。



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

(n, l, m_l)

$(2, 1, -1) + (2, 1, 0) + (2, 1, 1)$ 呈球对称，在没有外磁场下，无法区分这三个定态，它们对应同样的能级——能级简并。

塞曼效应

原子的光谱线在**外磁场**中出现**分裂**的现象。

电子环电流: $I = Q/t = ev/2\pi r$

轨道磁矩: $\mu = IS = \frac{ev}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{evr}{2}$

电子的角动量: $L = mvr$

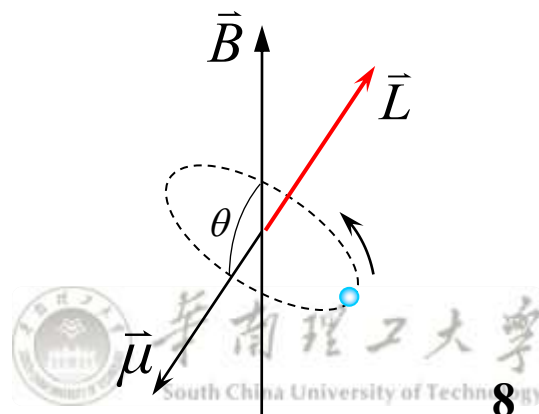
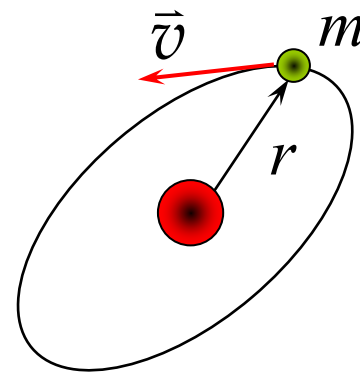
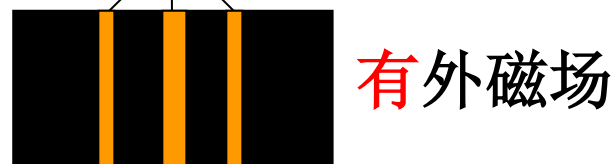
轨道磁矩矢量式: $\bar{\mu} = -\frac{e}{2m} \bar{L}$

$$\mu_z = -\frac{e}{2m} L_z$$

$$= -\frac{e}{2m} m_l \hbar$$

电子磁矩与磁场的**相互作用能**:

$$U = -\bar{\mu} \cdot \bar{B} = -\mu_z B = m_l \frac{e\hbar}{2m} B$$



电子磁矩与磁场的相互作用能: $U_{m_l} = m_l \frac{e\hbar}{2m} B$

磁场中氢原子能量: $E_{nm_l} = E_n + U_{m_l}$

$$= -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} + m_l \frac{e\hbar}{2m} B$$

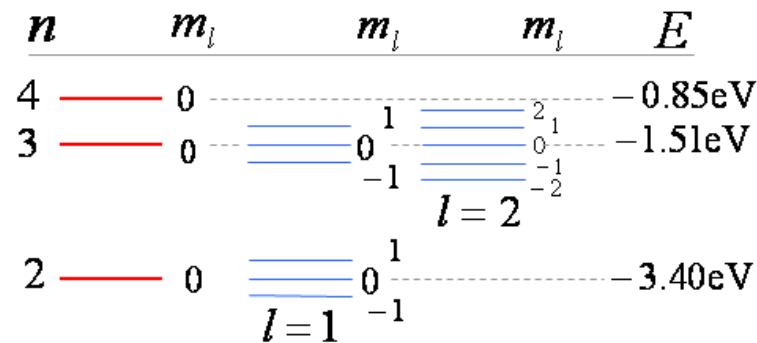
在外磁场作用下，原来的一个能级将分裂成 $2l + 1$ 个能级。

辐射光谱频率:

$$\nu = \frac{E_{n'm'_l} - E_{nm_l}}{h} = \frac{E_{n'} - E_n}{h} + \frac{U_{m'_l} - U_{m_l}}{h}$$

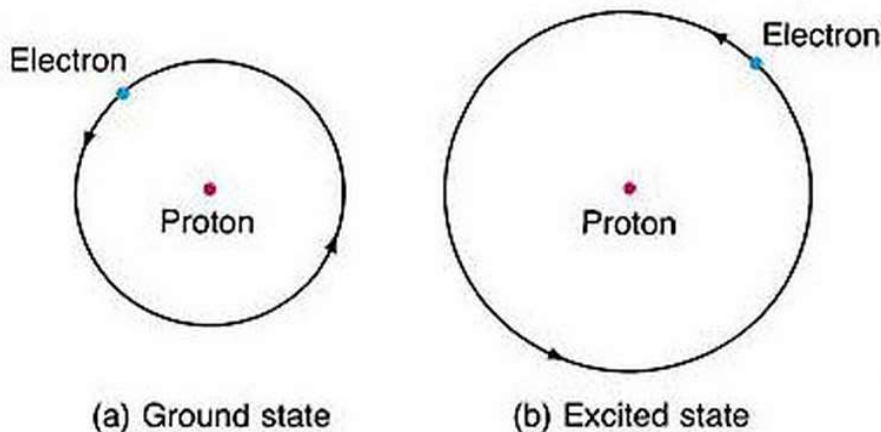
$$= \nu_0 + \Delta m_l \frac{eB}{4\pi m}$$

选择定则: $\Delta m_l = 0, \pm 1$



量子数再思考

波尔理论



思考：

氢原子**细窄**电子轨道模型对应是怎样的量子数？

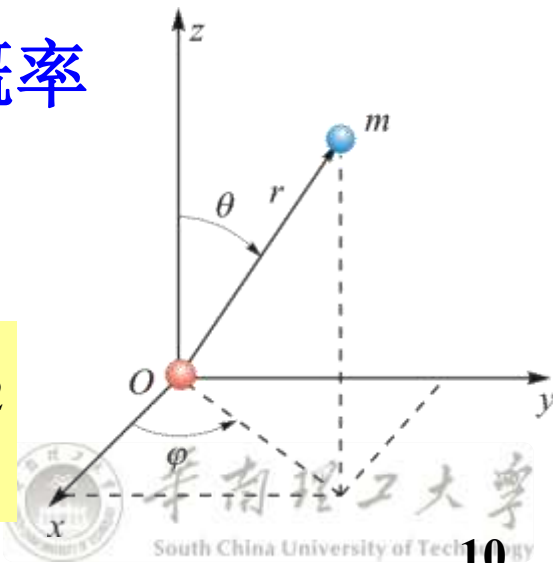
细窄电子轨道 \Rightarrow 角动量最大 \Rightarrow l 最大 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$

□ 电子处于半径为 $r \sim r + dr$ 的球壳内的概率

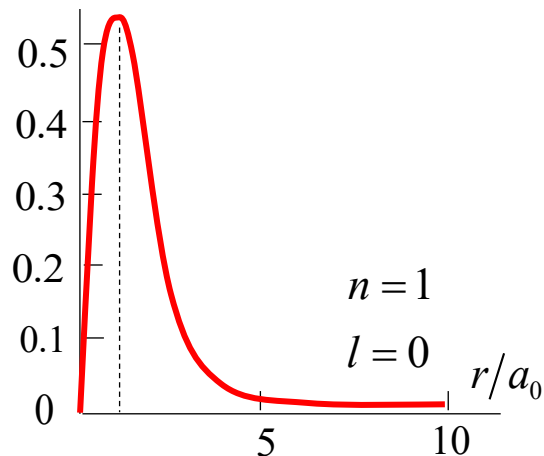
$$dW(r, \theta, \varphi) = |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 dV = |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr$$

径向概率密度：

$$P_{n,l}(r) = \frac{dW}{dr} = |R_{n,l}(r)|^2 r^2$$



径向概率分布

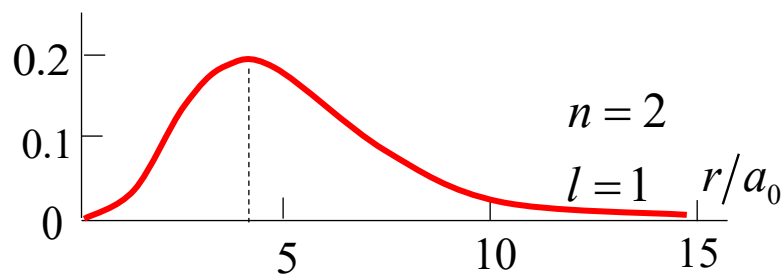


径向概率密度

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

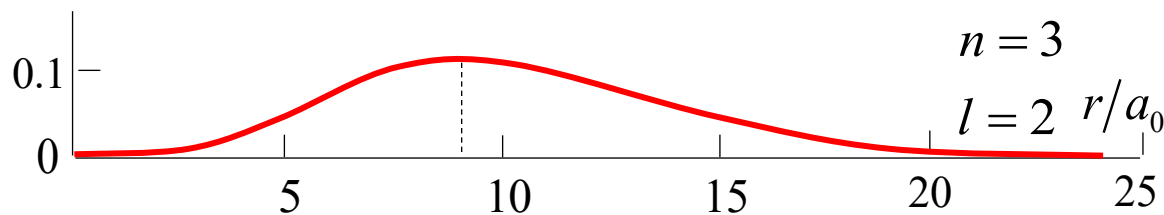
$$a_0 = \frac{h^2 \varepsilon_0}{\pi m e^2} = 5.29 \times 10^{-11} \text{ m} \quad \text{玻尔半径}$$

$$R_{10}(r) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-\frac{1}{a_0}r} \quad \text{峰值位置: } r = a_0$$



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

$$\text{峰值位置: } r = 4a_0$$



$$\text{峰值位置: } r = 9a_0$$

结论：电子在玻尔轨道上出现的概率最大。

玻尔的氢原子轨道半径：

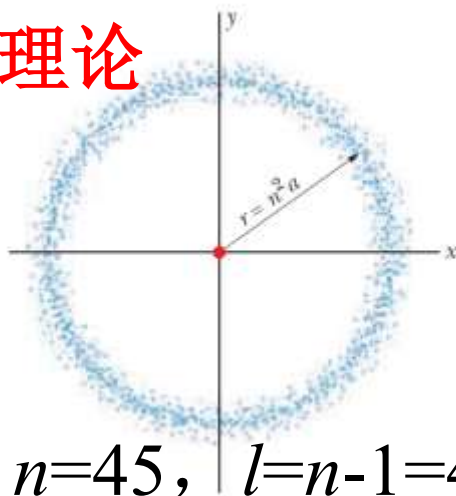
$$r = n^2 a_0$$



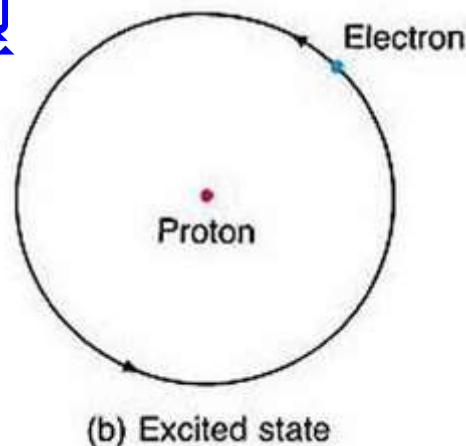
华南理工大学
South China University of Technology

回归经典

量子理论



经典模型



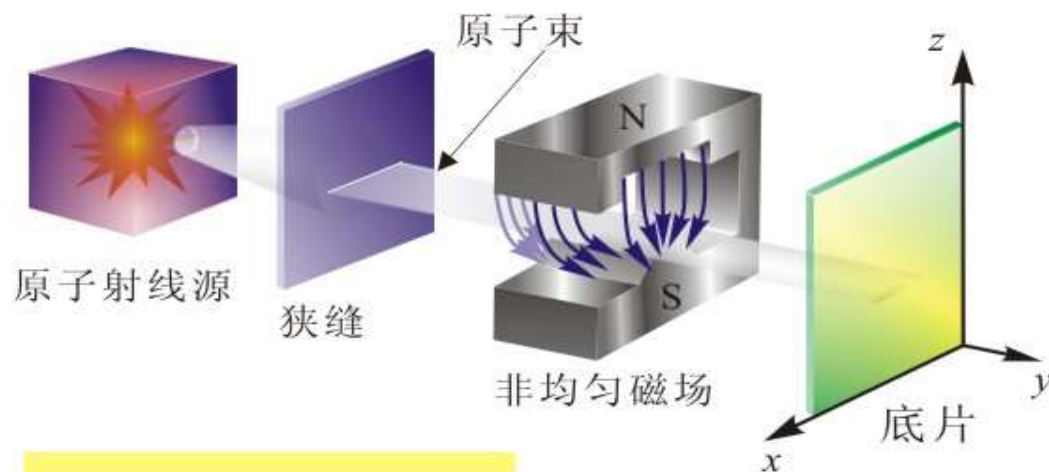
结论： 波尔理论不同定态 n 的电子轨道实际上是量子态 $(n, l=n-1)$ 概率密度最大的地方。当 n 很大， l 取 $n-1$ 时， $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \approx n\hbar$ ，角动量回到波尔模型。

- 为什么波尔理论能得到正确的能级？ 能级简并
- 为什么波尔理论对多电子原子不成立？ 电子耦合



未完的故事

思考：三个量子数(n, l, m_l) 就可以完整地描述电子的状态吗？



$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B$$

$$F_z = -\frac{dU}{dz} = \mu_z \cdot \frac{\partial B}{\partial z}$$



斯特恩-盖拉赫实验

$$\mu_z = -\frac{e}{2m} L_z = -\frac{e}{2m} m_l \hbar$$

2l+1个

现象：基态银原子束经过非均匀磁场后分裂成两束，在底片上留下**两条**感光条纹。



电子的自旋

1927年费浦斯-泰勒实验:

基态的氢原子 ($l = 0$) 现象: 氢原子束分裂为**两束**

猜测:

- 电子有除了轨道磁矩之外的一种未知磁矩。
- 该磁矩在外磁场方向只有**两种**取向。

1925年, 乌伦贝克和哥德斯密特提出**电子自旋**
假设: 电子除了具有轨道角动量外还具有**内禀**角动量。这是由于电子绕自身轴旋转所引起的, 故称为**自旋角动量**, 简称**自旋**。



电子的自旋

自旋量子数

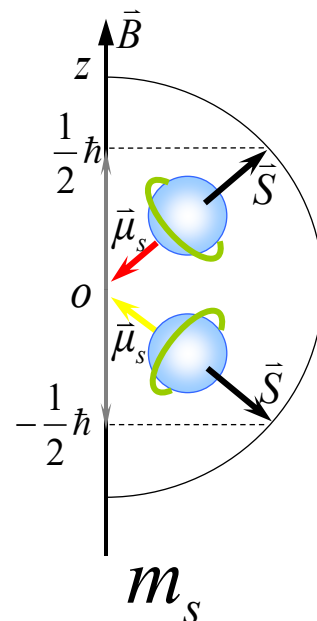
$$s = \frac{1}{2}$$

电子自旋角动量

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$$

自旋角动量在外
磁场方的分量

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



自旋磁量子数

自旋磁矩: $\bar{\mu}_s = -\frac{e}{m} \bar{S}$ $\mu_{s,z} = \pm \frac{e\hbar}{2m}$

$$m_s = \pm 1/2$$

原子在z方向（磁场
方向）所受到的力:

$$F_z = \bar{\mu}_s \cdot \frac{\partial \bar{B}}{\partial z} = \mu_{sz} \cdot \frac{\partial B}{\partial z} = \pm \frac{e\hbar}{2m} \frac{\partial B}{\partial z}$$



四个量子数



电子的运动状态由4个量子数决定

□主量子数 n ($n = 1, 2, 3, \dots$) 用于确定原子中电子能量的主要部分;

□轨道量子数 l ($l = 0, 1, 2, \dots, n-1$), 用于确定电子的轨道角动量;

□轨道磁量子数 m_l ($m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$), 用于确定轨道角动量的空间取向。

□自旋磁量子数 m_s ($m_s = \pm 1/2$), 用于确定自旋角动量的空间取向。



多电子原子的壳层结构模型

主壳层 具有相同**主量子数 n** 的电子构成一个壳层

n	1	2	3	4	5	6	7
	K	L	M	N	O	P	Q

次壳层

l	0	1	2	3	4	5	6
	s	p	d	f	g	h	i



□ 泡利不相容原理

在一个原子中**不可能有两个或两个以上**的电子处于相同的状态，即不可能具有相同的四个量子数。



给定的主量子数(主壳层) n

轨道量子数 l 取值: $0, 1, 2, \dots, n-1$, 共 n 个;

磁量子数 m_l 取值: $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, 共 $2l + 1$ 个;

自旋磁量子数 m_s 取值: $1/2, -1/2$, 共 2 个。

最多容纳电子数:
$$Z_n = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$$

$$n = 1 \quad l = 0 \quad m_l = 0 \quad m_s = 1/2, -1/2$$

K壳层——s次壳层: 两个电子 $1s^2$ $(1, 0, 0, \frac{1}{2})$ 和 $(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$

$$n = 2, \quad l = 0 \rightarrow m_l = 0 \quad m_s = 1/2, -1/2 \quad 2s^2$$

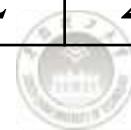
$$l = 1 \rightarrow m_l = -1, 0, 1, \quad m_s = 1/2, -1/2 \quad 2p^6$$

L壳层 ($n=2$) 共有八个电子。



➤ 原子壳层和次壳层上最多可能容纳的电子数

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



元素周期表

元素周期表

族 周期		IA 1	元 素 周 期 表																0 18	电子层	0 族 电子数	
1		1 H 氢 1s 1.008	IIA 2		原子序数 — 92 U — 元素符号, 红色 元素名称 — 铀 — 指放射性元素 注 * 的是 人造元素 外围电子层排布, 括号 指可能的电子层排布 相对原子质量 (加括号的数据 为该放射性元素半衰期最 长同位素的质量数)										III A 13	IV A 14	V A 15	VIA 16	VII A 17	2 He 氦 1s 4.003	K	2
2		3 Li 锂 2s 6.941	4 Be 铍 2s 9.012											5 B 硼 2s ² 2p 10.81	6 C 碳 2s ² 2p 12.01	7 N 氮 2s ² 2p 14.01	8 O 氧 2s ² 2p 16.00	9 F 氟 2s ² 2p 19.00	10 Ne 氖 2s ² 2p 20.18	L K	8 2	
3		11 Na 钠 3s 22.99	12 Mg 镁 3s 24.31	III B 3	IV B 4	V B 5	VIB 6	VII B 7	VIII 8 9 10		IB 11	II B 12	13 Al 铝 3s ² 3p 26.98	14 Si 硅 3s ² 3p 28.09	15 P 磷 3s ² 3p 30.97	16 S 硫 3s ² 3p 32.06	17 Cl 氯 3s ² 3p 35.45	18 Ar 氩 3s ² 3p 39.95	M L K	8 8 2		
4		19 K 钾 4s 39.10	20 Ca 钙 4s 40.08	21 Sc 钪 3d ¹ 4s 44.96	22 Ti 钛 3d ² 4s 47.87	23 V 钒 3d ³ 4s 50.94	24 Cr 铬 3d ⁵ 4s 52.00	25 Mn 锰 3d ⁵ 4s 54.94	26 Fe 铁 3d ⁶ 4s 55.85	27 Co 钴 3d ⁷ 4s 58.93	28 Ni 镍 3d ⁸ 4s 58.69	29 Cu 铜 3d ¹⁰ 4s 63.55	30 Zn 锌 3d ¹⁰ 4s 65.41	31 Ga 镓 4s ² 4p 69.72	32 Ge 锗 4s ² 4p 72.64	33 As 砷 4s ² 4p 74.92	34 Se 硒 4s ² 4p 78.96	35 Br 溴 4s ² 4p 79.90	36 Kr 氪 4s ² 4p 83.80	N M L K	8 18 8 2	
5		37 Rb 铷 5s 85.47	38 Sr 锶 5s 87.62	39 Y 钇 4d ¹ 5s 88.91	40 Zr 锆 4d ² 5s 91.22	41 Nb 铌 4d ⁴ 5s 92.91	42 Mo 钼 4d ⁵ 5s 95.94	43 Tc 锝 4d ⁵ 5s (98)	44 Ru 钌 4d ⁷ 5s 101.1	45 Rh 铑 4d ⁸ 5s 102.9	46 Pd 钯 4d ¹⁰ 106.4	47 Ag 银 4d ¹⁰ 5s 107.9	48 Cd 镉 4d ¹⁰ 5s 112.4	49 In 铟 5s ² 5p 114.8	50 Sn 锡 5s ² 5p 118.7	51 Sb 锑 5s ² 5p 121.8	52 Te 碲 5s ² 5p 127.6	53 I 碘 5s ² 5p 126.9	54 Xe 氙 5s ² 5p 131.3	O N M L K	8 18 18 8 2	
6		55 Cs 铯 6s 132.9	56 Ba 钡 6s 137.3	57~71 La~Lu 镧系	72 Hf 铪 5d ² 6s 178.5	73 Ta 钽 5d ³ 6s 180.9	74 W 钨 5d ⁴ 6s 183.8	75 Re 铼 5d ⁵ 6s 186.2	76 Os 锇 5d ⁶ 6s 190.2	77 Ir 铱 5d ⁷ 6s 192.2	78 Pt 铂 5d ⁹ 6s 195.1	79 Au 金 5d ¹⁰ 6s 197.0	80 Hg 汞 5d ¹⁰ 6s 200.6	81 Tl 铊 6s ² 6p 204.4	82 Pb 铅 6s ² 6p 207.2	83 Bi 铋 6s ² 6p 209.0	84 Po 钋 6s ² 6p (209)	85 At 砹 6s ² 6p (210)	86 Rn 氡 6s ² 6p (222)	P O N M L K	8 18 32 18 8 2	
7		87 Fr 钫 7s (223)	88 Ra 镭 7s (226)	89~103 Ac~Lr 锕系	104 Rf 𨭈 (6d ² 7s) (261)	105 Db 𨭉 (6d ³ 7s) (262)	106 Sg 𨭊 (266)	107 Bh 𨭋 (264)	108 Hs 𨭌 (277)	109 Mt 𨭍 (268)	110 Uun 𨭎 (281)	111 Uuu 𨭏 (272)	112 Uub 𨭐 (285)								

原子序数 — 92 U — 元素符号，红色指放射性元素

元素名称注*的是人造元素

铀

5f⁶6d¹7s²

238.0

外围电子层排布，括号指可能的电子层排布

相对原子质量（加括号的数字为该放射性元素半衰期最长同位素的质量数）

非金属

金属

过渡元素

注：相对原子质量录自2001年国际原子量表，并全部取4位有效数字。

王金龙制作

外层电子的排布

17 Cl 氯 $3s^2 3p^5$ 35.45	18 Ar 氩 $3s^2 3p^6$ 39.95
------------------------------------	------------------------------------



19 K 钾 $4s^1$ 39.10	20 Ca 钙 $4s^2$ 40.08	21 Sc 钪 $3d^1 4s^2$ 44.96	22 Ti 钛 $3d^2 4s^2$ 47.87
------------------------------	-------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

$3s^2 3p^5$ $3s^2 3p^6$

$4s^1$ $4s^2$ $3d^1 4s^2$ $3d^2 4s^2$

思考：

为什么电子先占据 $4s$ 态，再占据 $3d$ 态？



能量最小原理

在原子处于正常状态下，每个电子趋于占据最低的能级。

- 能级：**
- 当 l 一定时，主量子数 n 越大，能级越高。
 - 当 n 一定时，轨道量子数 l 越大，能级越高。

能级判断法则：

$(n + 0.7l)$ 值较大者相应的能级较高。

例：4s态 $(n + 0.7l) = 4$

3d态 $(n + 0.7l) = 3 + 0.7 \times 2 = 4.4$

- **结论：** 电子首先占据 4s 态，再占据 3d 态。





本章作业

新教材 268页	4	6	7	8	14	16	22
旧教材 290页	1	4	7	8	259页 25-21	13	23

注意

- 请同学们自觉完成，不用交。
- 熟悉考试大纲，完成往届考题。

