第28章 原子中的电子

提 纲

§1 氢原子

§2 电子的自旋与自旋轨道耦合

§3 微观粒子的不可分辨性和泡利不相容原理

§4 各种原子核外电子的组态

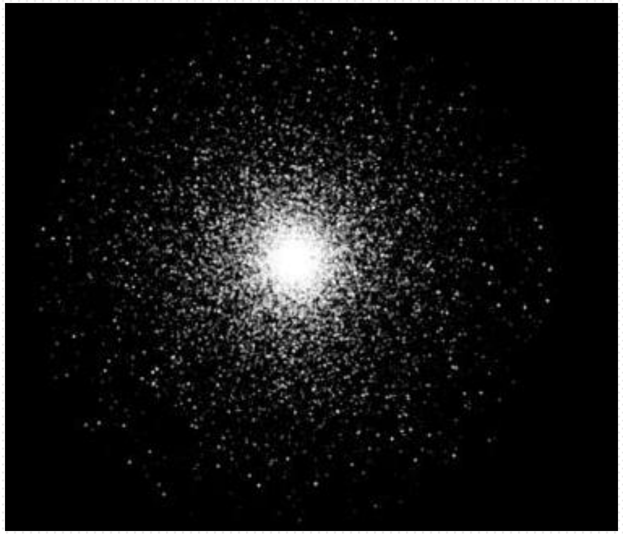
§5 X射线

§1 氢 原 子

氢原子是最简单的原子，核外只有一个电子绕核运动。

量子力学对氢原子问题有完满的论述， 但是数学运算仍十分复杂。

量子力学能够给出原子系统中电子状态的描述并且自然地得出量子化的结果。



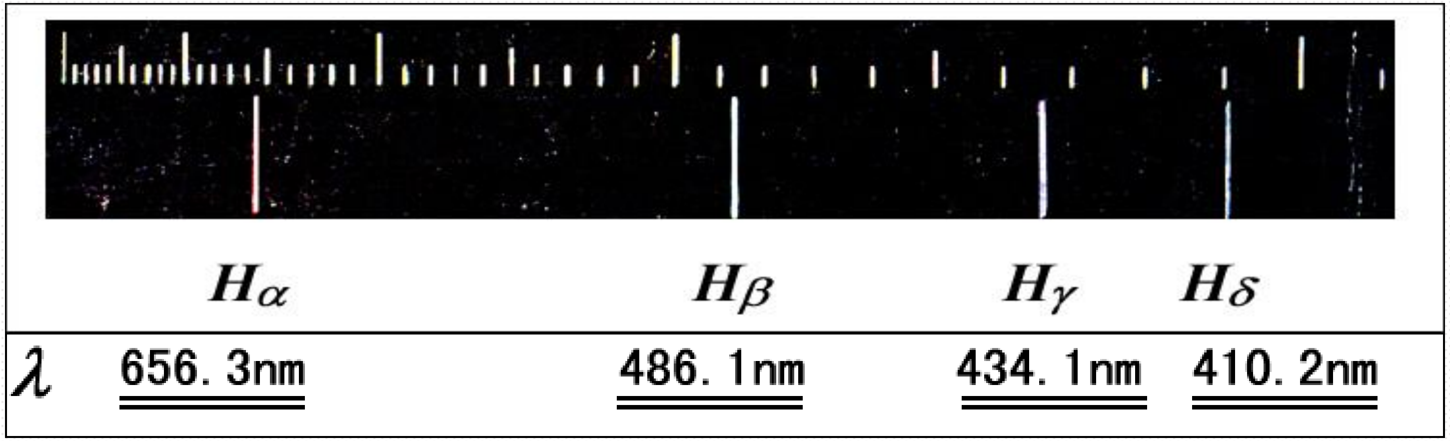
氢原子电子云

通过对氢原子量子特性的讨论，能使我们对原子世界有一个较为清晰的图象

一、氢原子的波尔模型

1、氢原子光谱

1885 年瑞士数学家巴耳末发现氢原子光谱**可见光部分**的规律



巴尔末公式

$$\frac{1}{\lambda}=R\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right)\quad n=3,4,5,\ldots$$

R里德伯常量 $R=1.097\times10^{7}\,m^{-1}$

氢原子光谱的其他线系

紫外区

莱曼线系 $$\frac{1}{\lambda}=R\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{n^2}\right)$$ $n = 2,3,4,\cdots$

红外区

帕邢系 $$\frac{1}{\lambda}=R\left(\frac{1}{3^2}-\frac{1}{n^2}\right)$$ $n = 4,5,6,\cdots$

布喇开系 $$\frac{1}{\lambda}=R\left(\frac{1}{4^2}-\frac{1}{n^2}\right)$$ $n = 5,6,7,\cdots$

普丰特系 $$\frac{1}{\lambda}=R\left(\frac{1}{5^2}-\frac{1}{n^2}\right)$$ $n = 6,7,8,\cdots$

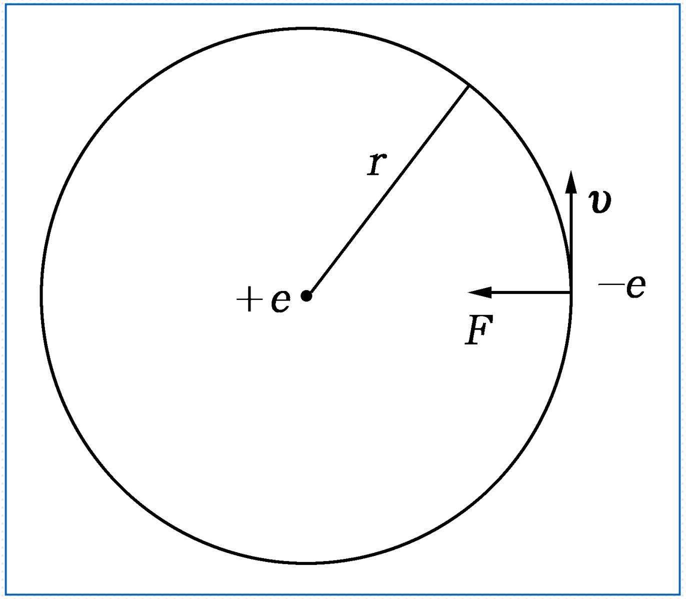
2、波尔模型

玻尔的基本假设　(1)经典轨道

电子受库仑力 $\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_o}\dfrac{Ze^2}{r^2}$

$$\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}=m_e\frac{v^2}{r}$$

圆周运动的向心力 $m_e\dfrac{v^2}{r}$



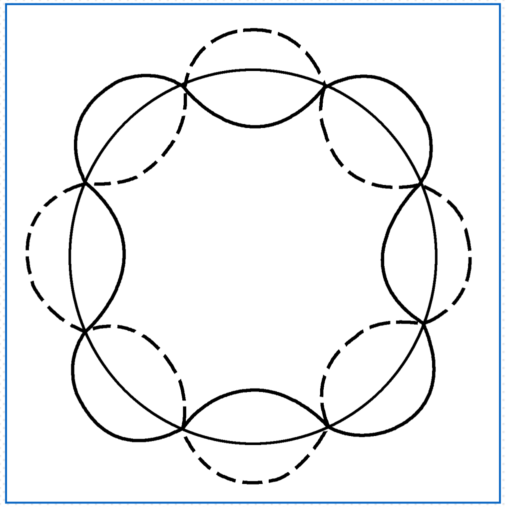
氢原子中电子经典轨道

电子能量 $E=E_k+E_P=\dfrac{1}{2}m_ev^2-\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{Ze^2}{r}$

$$=-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{2r}$$

无穷远处为库仑势零点

玻尔的基本假设 (2)角动量量子化条件



$$m_e vr = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

经典轨道 $\boxed{\dfrac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = m_e\dfrac{v^2}{r}}$ $r_n = \dfrac{4\pi\varepsilon_0 n^2\hbar^2}{Zm_e e^2}$ $n=1,2,\ldots$

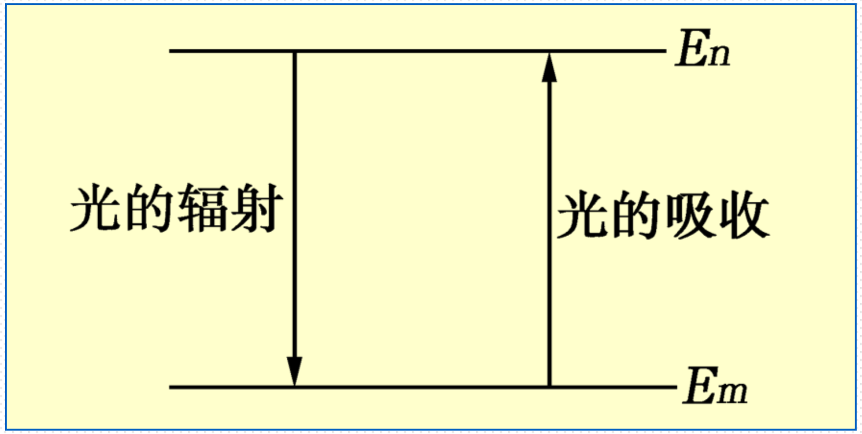
波尔半径 $r_0 = 0.529\,\mathring{A}$

电子能量 $E = -\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{Ze^2}{2r}$ **能量量子化** $E_n = -\dfrac{m_e Z^2 e^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2 n^2\hbar^2}$ $n=1,2,\ldots$

基态能量 $E_1 = -13.6\text{eV}$

玻尔的基本假设 (3)频率条件

$$h\nu = E_n - E_m$$



巴尔末系 $\dfrac{1}{\lambda} = R(\dfrac{1}{2^2} - \dfrac{1}{n^2}) \quad n = 3, 4, 5, \ldots$

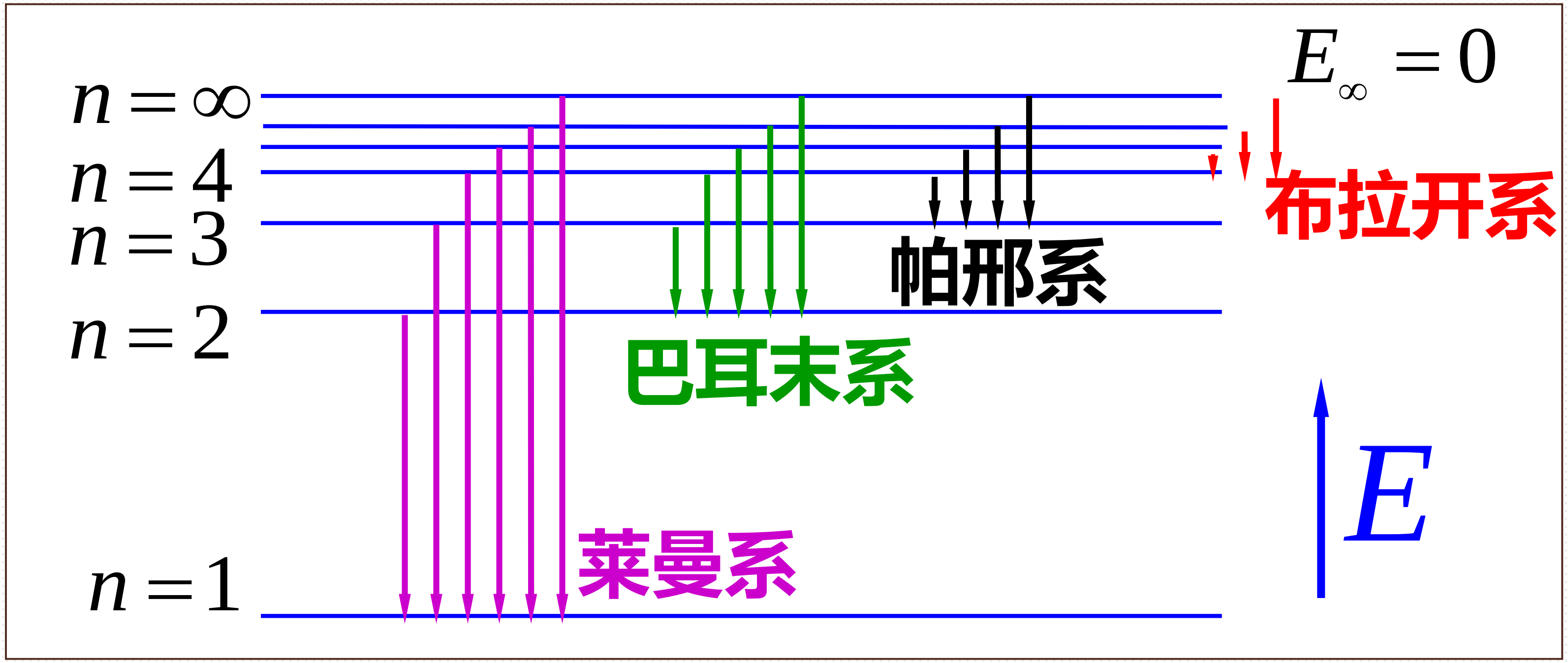
$$h\frac{c}{\lambda} = E_n - E_2 = \frac{m_e Z^2 e^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2 \hbar^2}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

$$R = \frac{2\pi^2 m_e Z^2 e^4}{(4\pi 4_0)^2 h^3 c}$$

$$R_{H理论} = 1.0973346 \times 10^7\, m^{-1}$$

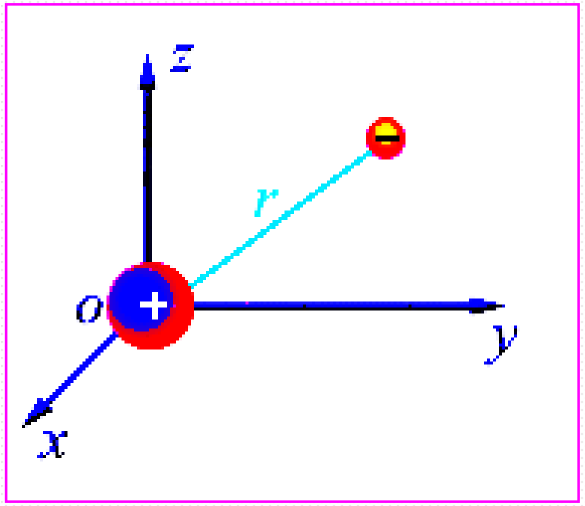
$$R_{H实验} = 1.0970165 \times 10^7\, m^{-1}$$

氢原子能级跃迁与光谱



二、氢原子的定态薛定谔方程

设氢原子中电子的质量为m，电荷为$-e$，它与原子核之间的距离为r。



取原子核为原点O，则电子的势能为

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

球对称

定态薛定谔方程为 $$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

在球坐标系下 $$\nabla^2\psi = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right]-\frac{e^2\psi}{4\pi\varepsilon_0 r}=E\psi$$

分离变量 $\Psi(\vec{r})=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$

第一项 $$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)\right]=\frac{\Theta(\theta)\Phi(\varphi)}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)\right]$$

第二项 $$\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)\right]=\frac{R(r)\Phi(\varphi)}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta(\theta)\right]$$

第三项 $$\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}=\frac{R(r)\Theta(\theta)}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{\Theta(\theta)\Phi(\varphi)}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)\right]+\frac{R(r)\Phi(\varphi)}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta(\theta)\right]+\frac{R(r)\Theta(\theta)}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}\right\}-\frac{e^2\psi}{4\pi\varepsilon_0 r}=E\psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{\Theta(\theta)\Phi(\varphi)}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)\right]+\frac{R(r)\Phi(\varphi)}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta(\theta)\right]+\frac{R(r)\Theta(\theta)}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}\right\}-\frac{e^2\psi}{4\pi\varepsilon_0 r}=E\psi$$

同时除以 $\Psi=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{1}{r^2R(r)}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)\right]+\frac{1}{r^2\sin\theta\,\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta(\theta)\right]+\frac{1}{r^2\sin^2\theta\Phi(\varphi)}\frac{\partial^2\Phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}\right\}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}=E$$

移项 $$-\frac{1}{\sin\theta\,\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta(\theta)\right]-\frac{1}{\sin^2\theta\Phi(\varphi)}\frac{\partial^2\Phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}=\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)+\frac{1}{R(r)}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)\right]$$

等式右边 $$\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)+\frac{1}{R(r)}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)\right]=l(l+1)=\lambda$$ **同时乘以** $\frac{1}{r^2}R(r)$

$$\boxed{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)\right]+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2m}\right)R(r)=0}$$

$$-\frac{1}{\sin\theta\,\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta(\theta)]-\frac{1}{\sin^2\theta\Phi(\varphi)}\frac{\partial^2\Phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}=\frac{2mr^2}{\hbar^2}(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r})+\frac{1}{R(r)}\frac{\partial}{\partial r}[r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)]$$

等式左边 $$-\frac{1}{\sin\theta\,\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta(\theta)]-\frac{1}{\sin^2\theta\Phi(\varphi)}\frac{\partial^2\Phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}=\lambda$$ **同时乘以$\sin^2\theta$**

$$\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta(\theta)]+\lambda\sin^2\theta=-\frac{1}{\Phi(\varphi)}\frac{\partial^2\Phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}=m_l^2$$

右侧 $$\boxed{\frac{\partial^2\Phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}+m_l^2\Phi(\varphi)=0}$$

左侧 $$\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta(\theta)]+\lambda\sin^2\theta=m_l^2$$ **同时乘以** $\frac{\Theta(\theta)}{\sin^2\theta}$

$$\boxed{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta(\theta)]+[l(l+1)-\frac{m_l^2}{\sin^2\theta}]\Theta(\theta)=0}$$

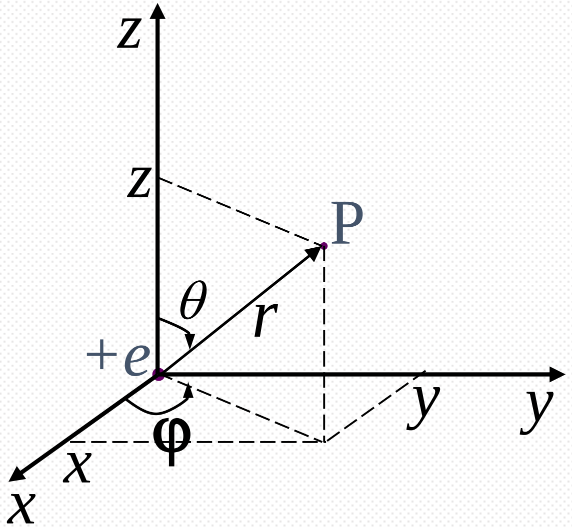
要使方程在$\sin(n\pi)$有有限解
l必须取整数，且$|m_l|\le l$

分离变量 $\Psi(\vec{r}) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m_l^{\ 2}\Phi = 0 \qquad (1)$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}) + [l(l+1) - \frac{m_l^{\ 2}}{\sin^2\theta}]\Theta = 0 \qquad (2)$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}(r^2\frac{dR}{dr}) + \frac{2m}{\hbar^2}[E + \frac{e^2}{4\pi\pi_0 r} - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}]R = 0 \qquad (3)$$



其中： E、l、m_l **是引入的待定常数**

以上3个微分方程，除方程(1)外，求解都比较复杂，

在此，只讲思路和结果

方程（1）的解为: $\Phi(\varphi) = Ae^{im_l}$　　$m_l = 0, \pm1, \pm2 \cdots\cdots$

方程（2）的解为: $\Theta(\theta) = (1 - \cos^2\theta)^{|m_l|/2} \dfrac{d^{|m_l|}}{d\cos\theta^{|m_l|}} P_l(\cos\theta)$

$P_l(\cos\theta)$ **勒让德多项式**

$$Y(\theta,\varphi) = N_{lm}(1-\cos^2\theta)^{|m_l|/2} \frac{d^{|m_l|}}{d\cos\theta^{|m_l|}} P_l(\cos\theta)e^{im\varphi}$$ ——**为角度部分的波函数**

由标准化条件决定：l=0,1,2, •••••

同时限定给定一 l, m_l**只能取：**$m_l = 0, \pm1, \pm2 \cdots\cdots \pm l$

方程（3）的解为：$R_{nl}=N_{nl}e^{-\frac{r}{na_0}}\left(\frac{2r}{na_0}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$ ——称为**径向波函数**

其中：N_{nl}为归一化常数，$a_0=\frac{\hbar^2}{me^2}$ 为一常数

L_{n+l}^{2l+1} 为缔合勒盖尔多项式。

同时规定了 l 的取值范围，即对于某一确定n，l 可能取n个值：$l=0,1,2,\ldots n-1$

氢原子的波函数：$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$

n 主量子数　l 轨道量子数　m_l 轨道磁量子数

三、量子力学对氢原子的应用结果 （氢原子的定态）

➤ 氢原子波函数： $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$

$$n=1,2,3,\cdots \qquad l=0,1,2,\cdots,n-1 \qquad m_l=0,\pm1,\pm2\cdots\cdots\pm l$$

1、氢原子的能量量子化和主量子数n

求解氢原子波函数的径向方程(关于r)，根据波函数满足单值、有限和连续的条件，可得氢原子的能量是量子化的，并求得能量E_n的本征值为：

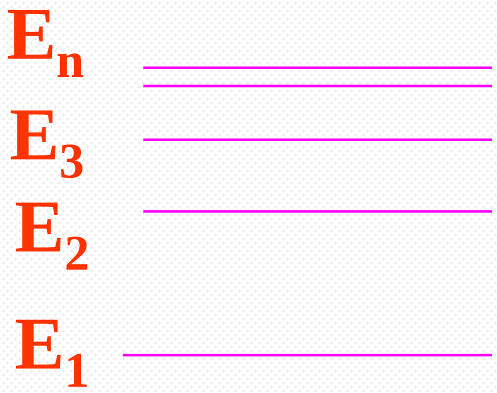
$$E_n=-\frac{me^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2}\frac{1}{n^2} \qquad n=1,2,3,\cdots$$

——主量子数

$$E_n = -\frac{me^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}\frac{1}{n^2} \qquad n = 1,2,3,\cdots$$ ——主量子数

n = 1 **基态** $E_1 = -\frac{m_e e^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2} = -13.6eV$ ---基态能

n > 1 **激发态** $E_2, E_3, \ldots = \frac{E_1}{n^2} = \frac{-13.6eV}{n^2}$ ---激发态能

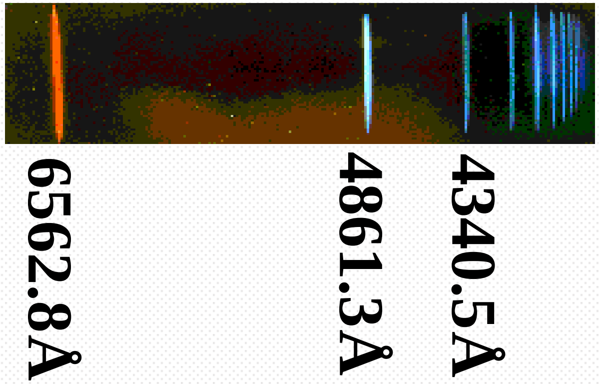


波尔模型 $E_n = -\frac{e^4}{2(4\pi\varepsilon_0)a_0}\frac{1}{n^2} \qquad n = 1,2,3,\cdots$

波尔半径 $a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529\,\mathring{A}$

由解薛定谔方程得到的能量公式与波尔理论的结果相同，氢原子的能量只能取分立值，即能量是量子化的。

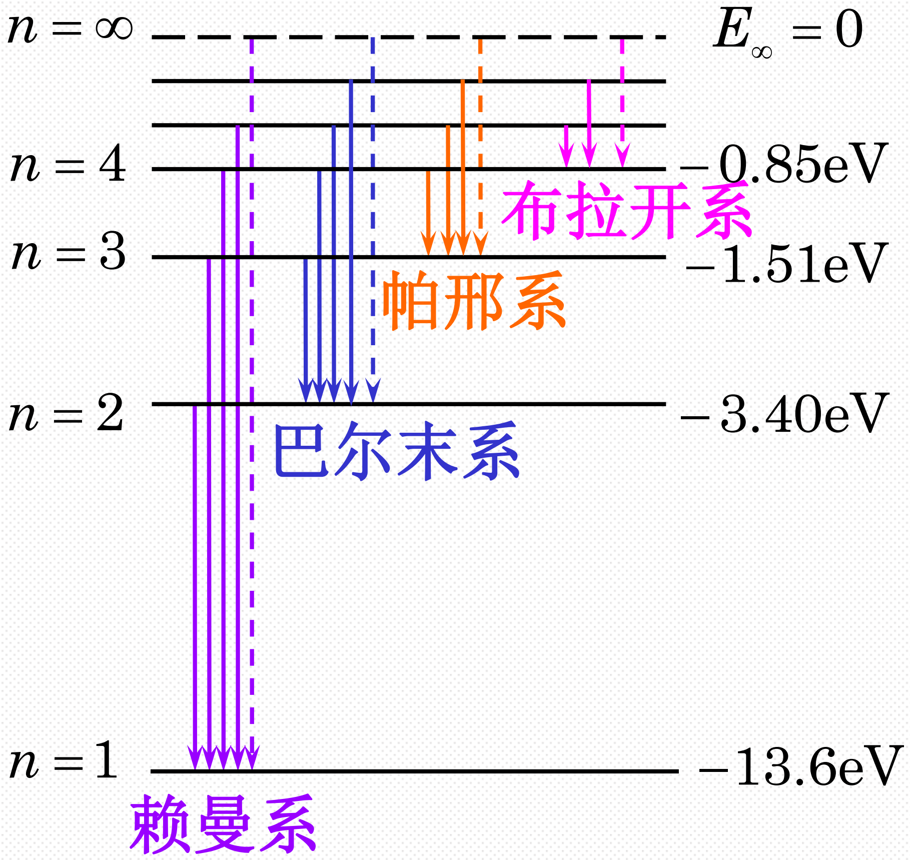
氢原子能级和能级跃迁图——氢原子光谱



——巴尔末系($n_1=2$)

$E_1 = 13.6\text{eV}$ ---基态能

$E_n = -\dfrac{13.6eV}{n^2}$ ---激发态



玻尔频率条件： $h\nu = E_2 - E_1 \quad E_2 > E_1$

$\mathbf{n \to \infty,\ E = 0}$ $\quad E > 0,$ ---电离态

电离能：氢原子电离所需的最小能量

$$E_{电离能} = |E_1| = 13.6\text{eV}$$

2、轨道角动量量子化和角量子数

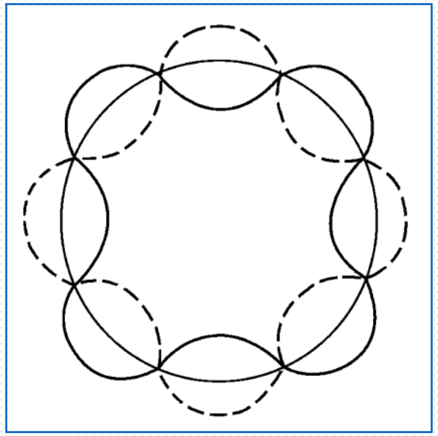
求解氢原子波函数的经度方程(关于θ)，可得氢原子中电子

角动量量子化 $$L=\sqrt{l(l+1)}\frac{h}{2\pi}=\sqrt{l(l+1)}\hbar \qquad l=0,1,2,\cdots,n-1$$

其中l叫做轨道角动量量子数或角量子数。

波尔理论的$L=nh/2\pi$，最小值为$h/2\pi$；

而量子力学得出角动量的最小值为0。



实验证明，量子力学的结论是正确的

角量子数要受到主量子数的限制：

处于能级E_n的原子，其角动量共有n种可能的取值

即 $l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$ ；

通常用主量子数和代表角量子数的字母一起来表示原子的状态。

1s表示原子的基态：n=1, l=0，

2p表示原子处于第一激发态：n=2,l=1，

l=0　s，l=1　p

l=2　d，l=3　f

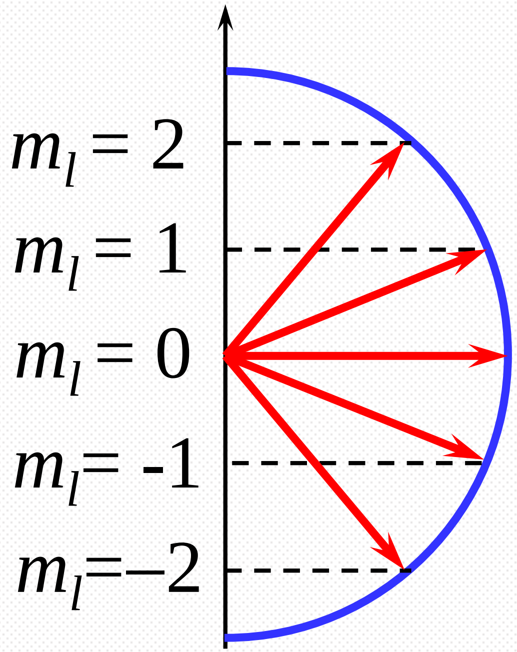
氢原子内电子的状态

		$l=0$ s	$l=1$ p	$l=2$ d	$l=3$ f	$l=4$ g	$l=5$ h
K	$n=1$	$1s$					
L	$n=2$	$2s$	$2p$				
M	$n=3$	$3s$	$3p$	$3d$			
N	$n=4$	$4s$	$4p$	$4d$	$4f$		
O	$n=5$	$5s$	$5p$	$5d$	$5f$	$5g$	
P	$n=6$	$6s$	$6p$	$6d$	$6f$	$6g$	$6h$

3、轨道角动量空间量子化和磁量子数

求解氢原子波函数的纬度方程(关于ϕ)，可得氢原子中电子的角动量在某特定方向的分量是量子化的

$$L_z = m_l \frac{h}{2\pi} \qquad m_l = 0, \pm1, \pm2, \cdots \pm l$$



m_l叫做轨道角动量磁量子数，简称磁量子数。
角动量的这种取向特性叫做空间量子化。

说明：对于一定大小的角动量，$m_l = 0, \pm1, \pm2, \ldots \pm l$，
共有$2l+1$种可能的取值。

对每一个m_l，角动量L与Z轴的夹角θ应满足

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

能级简并

$$E_n = -\frac{me^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}\frac{1}{n^2} \qquad n = 1,2,3,\cdots$$ ——主量子数

氢原子的能量只与主量子数*n*有关

氢原子在处于相同的能级，可能存在多种量子态

氢原子的能级简并度

主量子数*n*

$l=0$	$m_l=0$	$N_1=1$
$l=1$	$m_l=0,\pm1$	$N_2=3$
$l=2$	$m_l=0,\pm1,\pm2$	$N_3=5$
…	…	…
$l=n-1$	$m_l=0,\pm1,\pm2\ \ldots\pm(n-1)$	$N_{n-1}=2(n-1)+1$

$N=n^2$

例1 试确定出当角量子数 l=2 时，
1、电子的角动量大小；2、角动量沿空间某方向的可能取值；
3、画出空间量子化的示意图。

解

（1）求电子的角动量大小；
$$L=\sqrt{l(l+1)}\hbar=\sqrt{2(2+1)}\hbar=\sqrt{6}\hbar$$

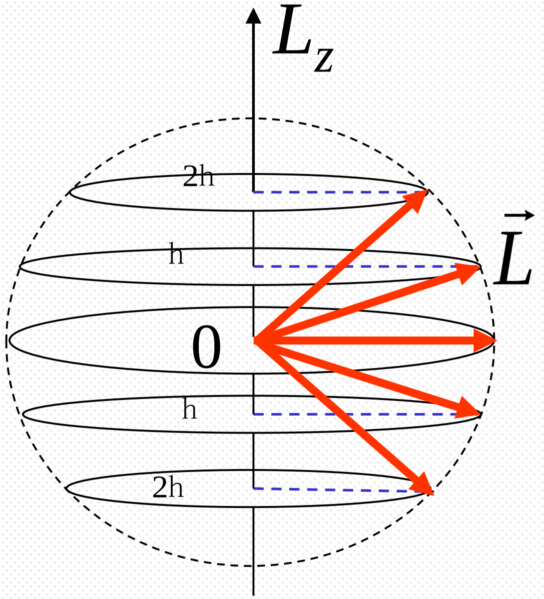
（2）求角动量沿空间某方向的可能取值；

$$\boxed{L_Z=m_l\hbar} \qquad m_l=0,\pm1,\pm2,\ldots,\pm l$$

$$m_l=0,\pm1,\pm2$$

$$\therefore L_Z=m_l\hbar=0,\pm\hbar,\pm2\hbar$$

共有五种可能取值



（3）电子轨道角动量 L 空间量子化示意图

三、氢原子中电子的概率分布

➤ **氢原子波函数：** $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$

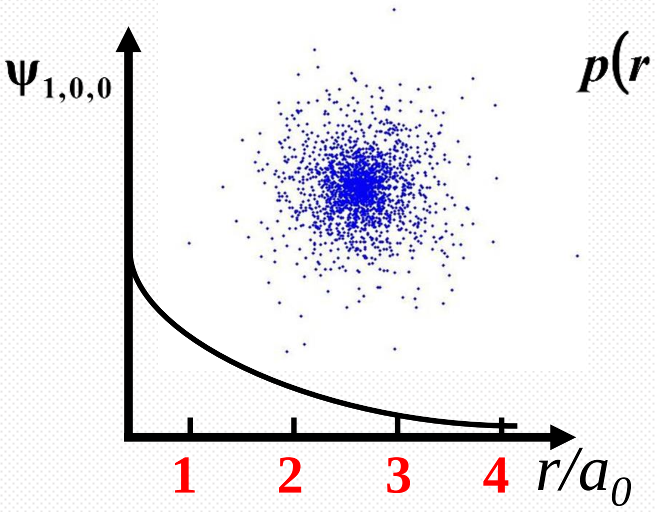
对于基态 $n=1$，$l=0$，$m_l=0$ **其波函数为** $\psi_{1,0,0}=\dfrac{1}{\sqrt{\pi a_0^{3/2}}}e^{-r/a_0}$

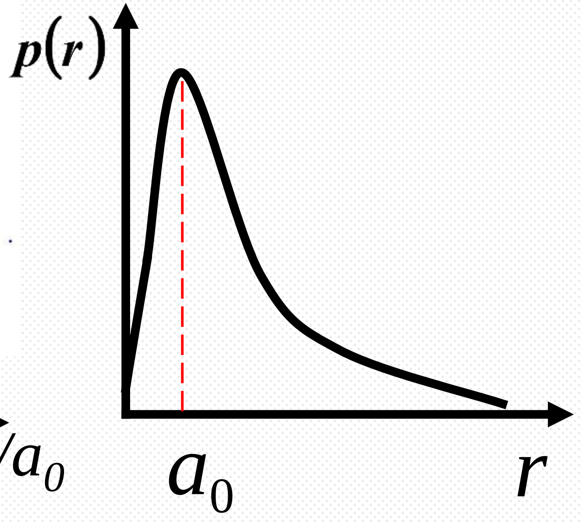
概率密度分布 $\left|\psi_{1,0,0}\right|^2=\dfrac{1}{\pi a_0^3}e^{-2r/a_0}$

径向概率密度

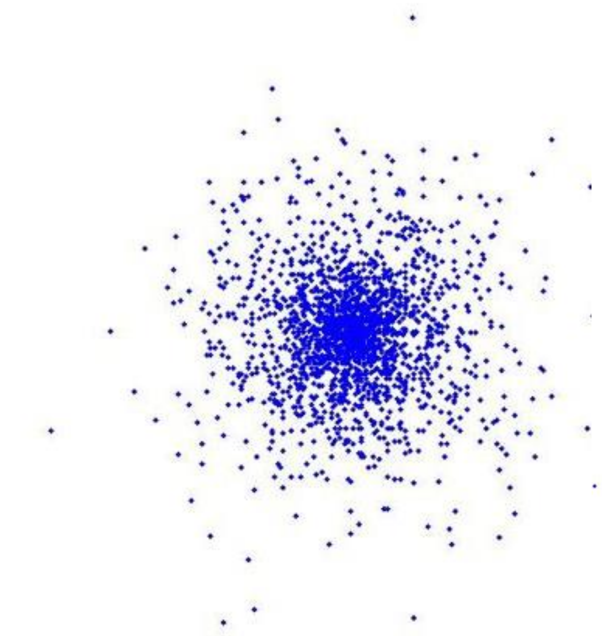
在半径 r 到 $r+dr$ 的球壳内找到电子的概率

$$P_{1,0,0}(r)=\left|\psi_{1,0,0}(r)\right|^2 4\pi r^2=\frac{4}{a_0^3}r^2e^{-2r/a_0}$$

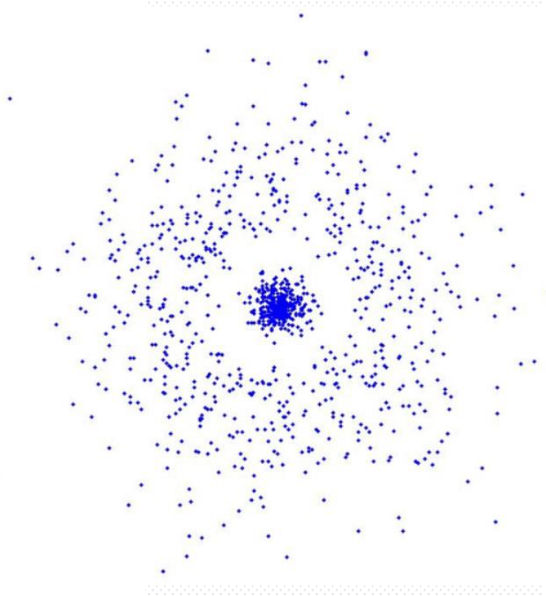




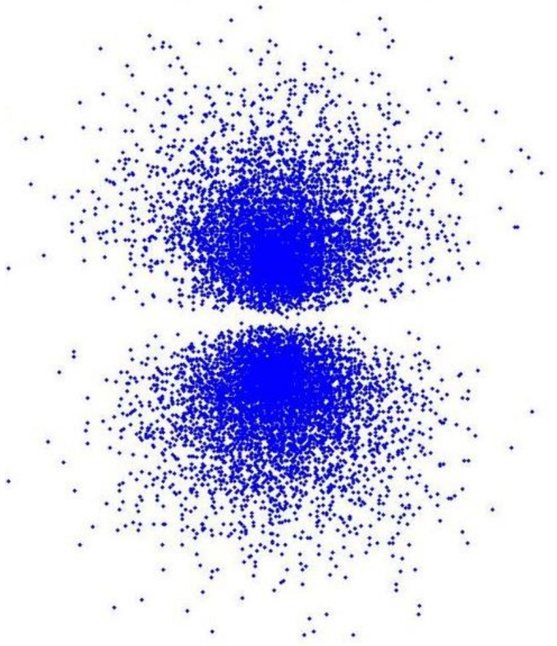
在量子力学中电子并无严格的轨道概念而只能给出位置分布概率



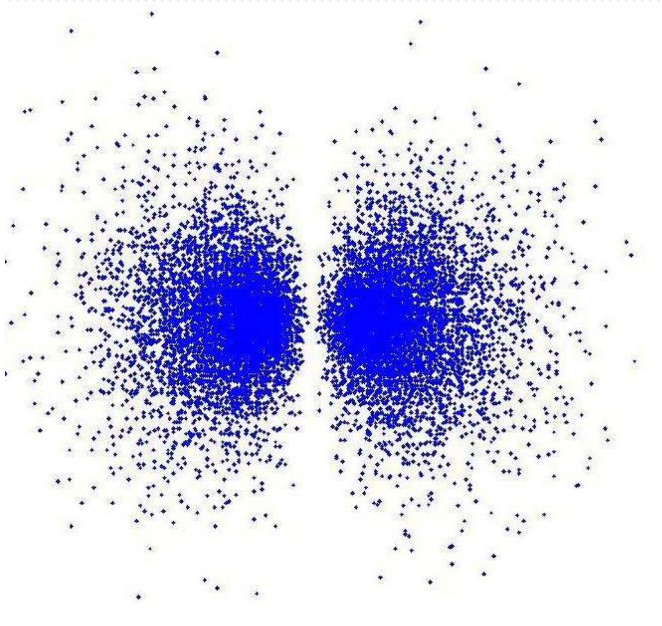
$\psi_{1,0,0}$



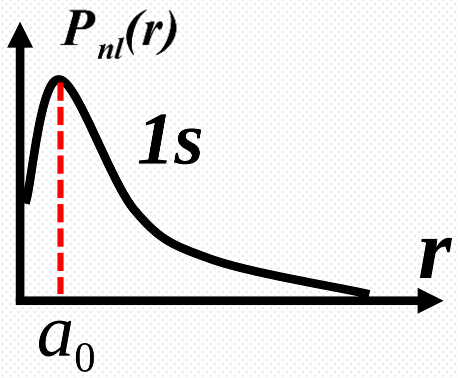
$\psi_{2,0,0}$

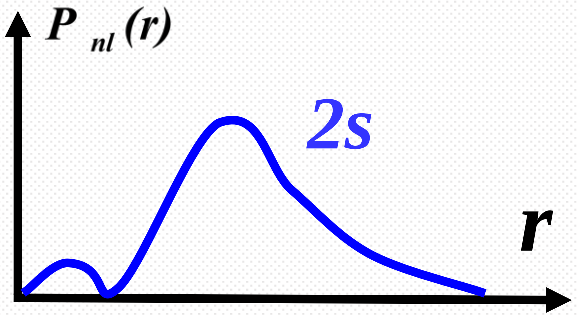


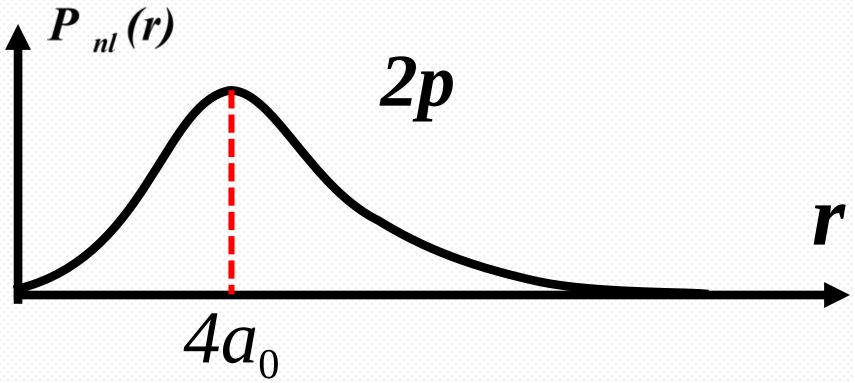
$\psi_{2,1,0}$



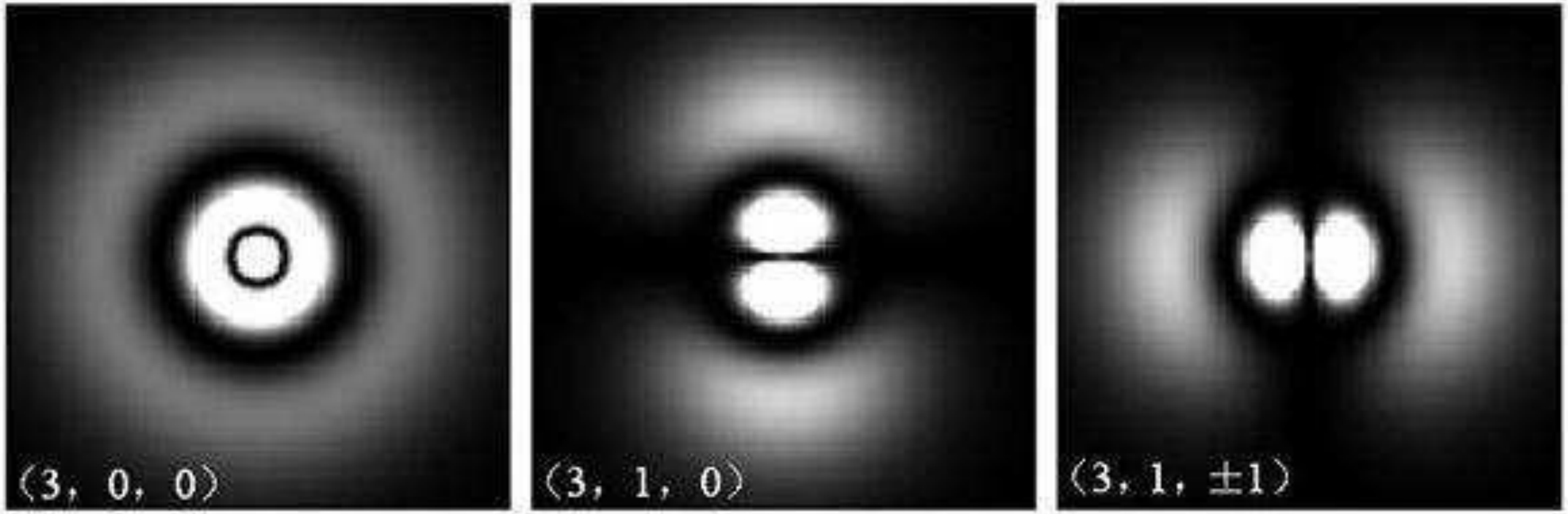
$\psi_{2,1,\pm1}$

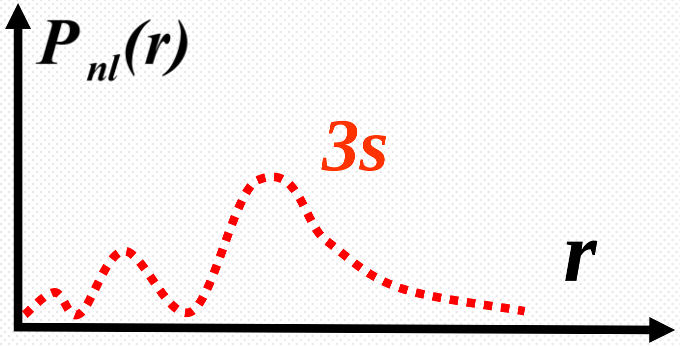


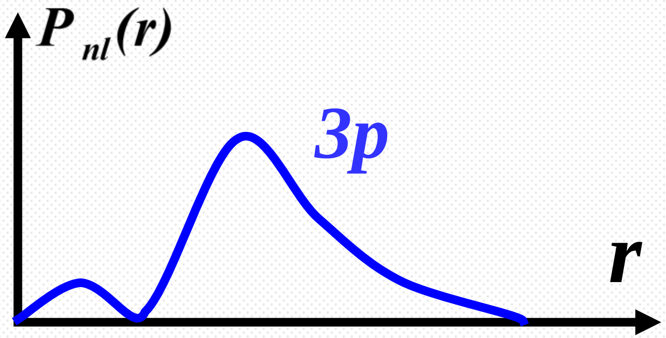




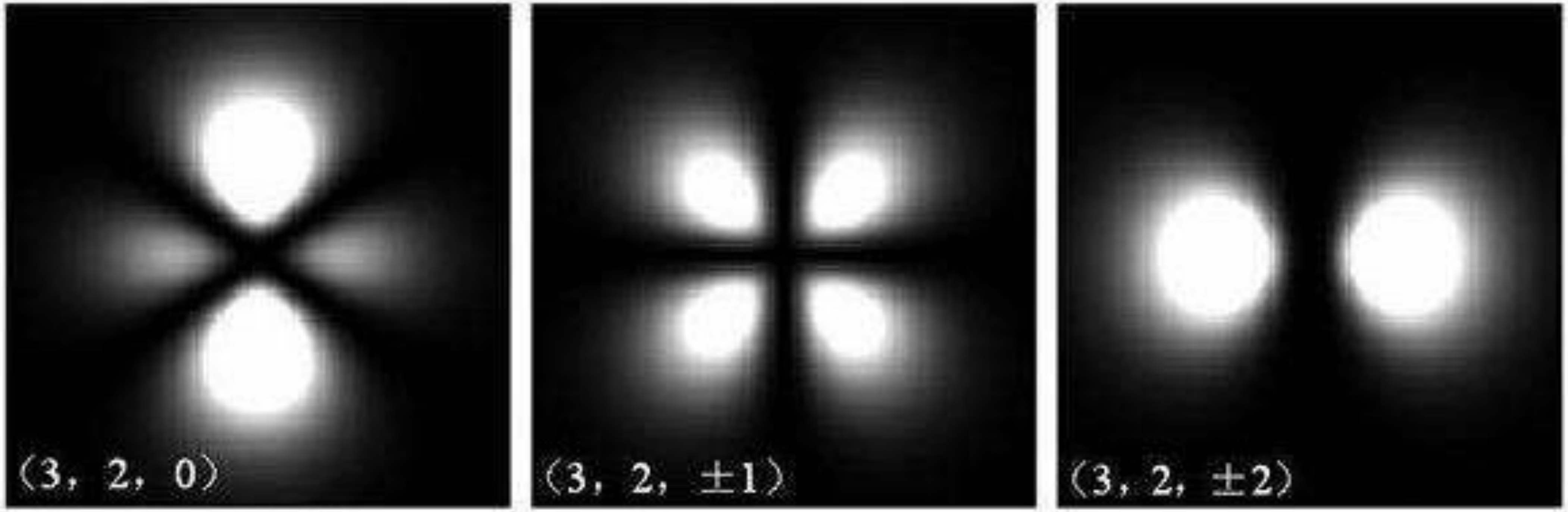
n=3 电子云在平行于Z轴平面内的切面图

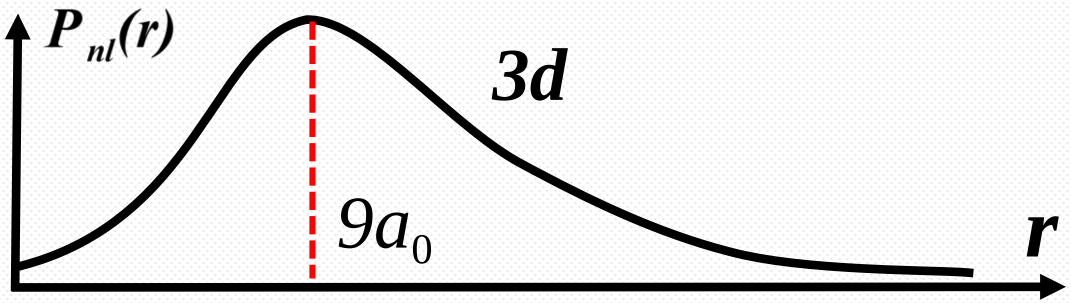






n=3 电子云在平行于Z轴平面内的切面图





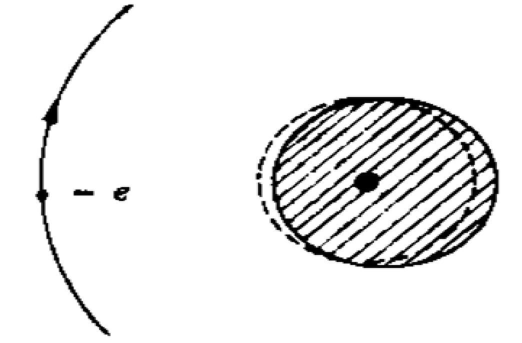
§2 电子的自旋与自旋轨道耦合

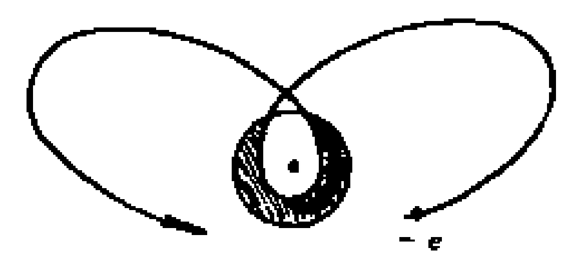
一、碱金属光谱与精细结构

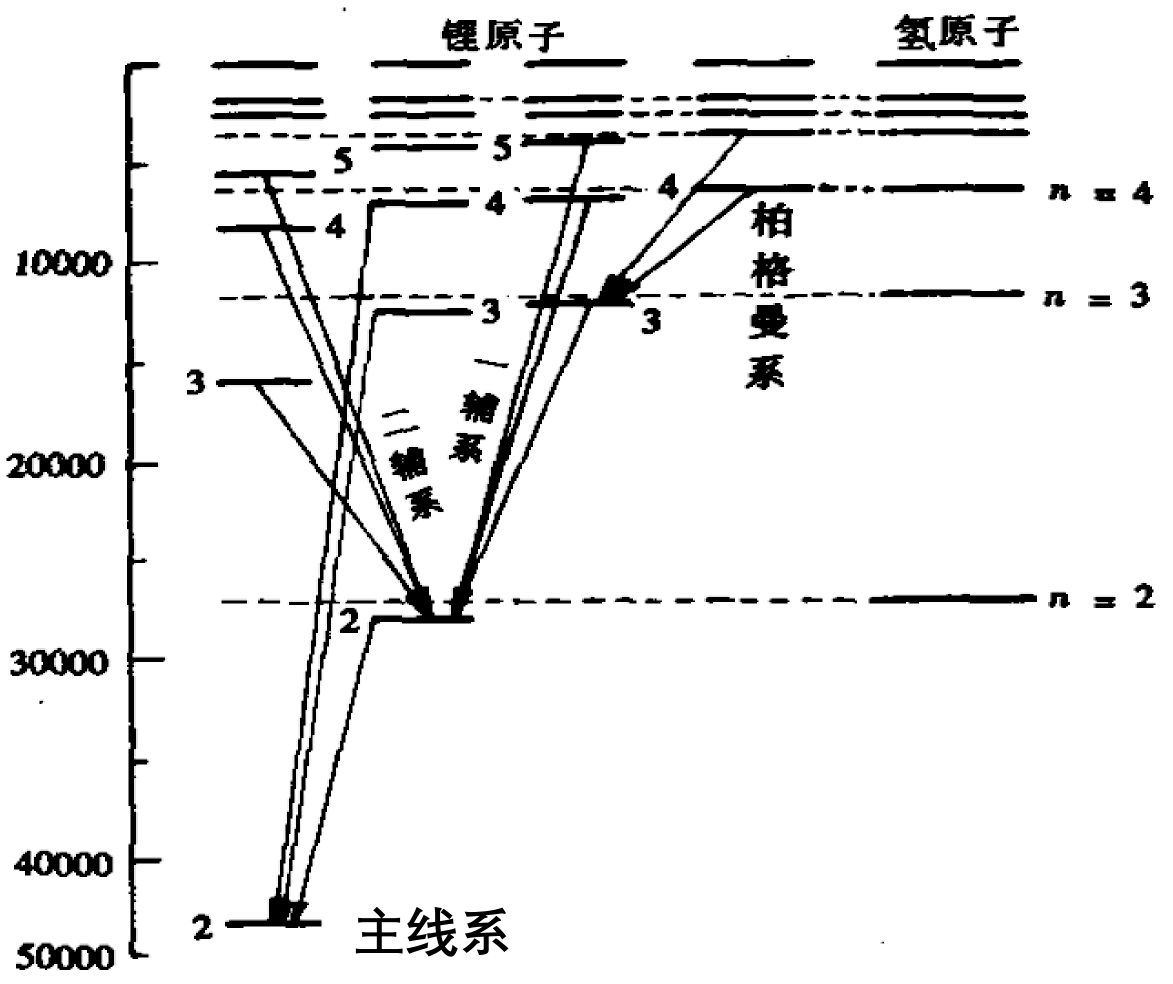
1、碱金属光谱

能级降低的原因

①原子实的极化　　②轨道的贯穿

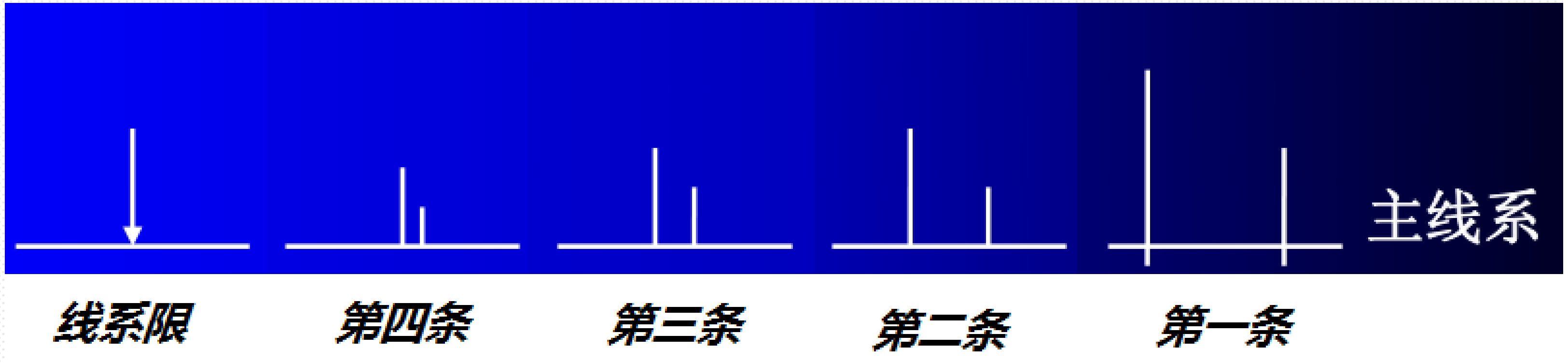


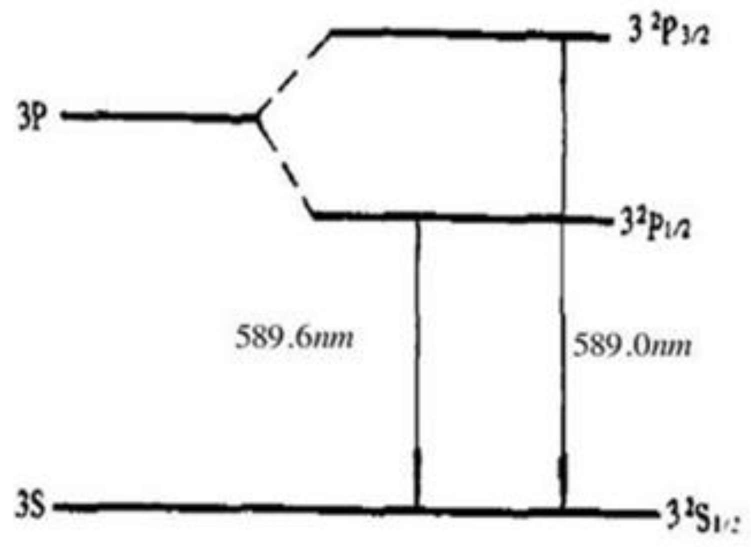




跃迁选择定则①：$\Delta l=\pm 1$

2、碱金属光谱的精细结构





钠双线的成因

钠黄光——主线系第一条

5890Å 5893Å

Na 的发射光谱

S为单线

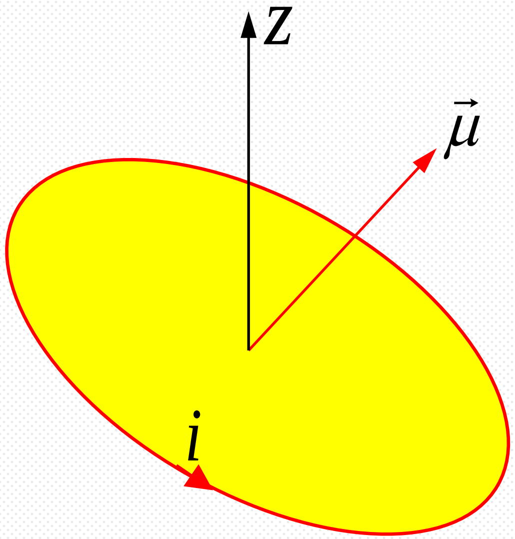
P，D，F等为双线

二、斯特恩－盖拉赫实验

1、角动量和磁矩的关系

磁矩 $$\vec{\mu} = -i \cdot \pi r^2 \cdot \vec{e}_L = \frac{-v}{2\pi r} \cdot e \cdot \pi r^2 \cdot \vec{e}_L = \frac{-e}{2m_e} \cdot m_e v r \cdot \vec{e}_L = \frac{-e}{2m_e} \vec{L}$$

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

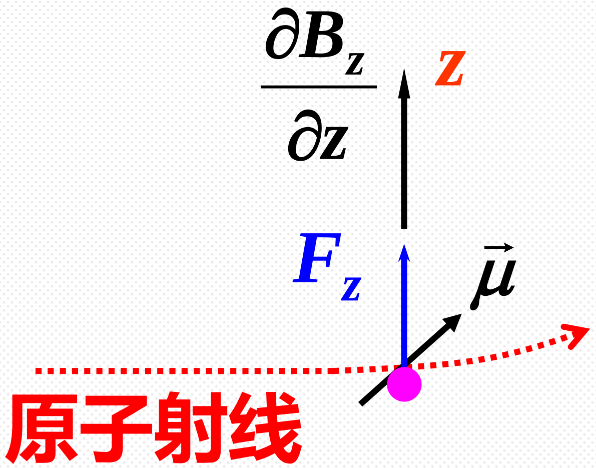


令 $\mu_B = \dfrac{e\hbar}{2m_e} = 9.27 \times 10^{-24}$ J/T —— 玻尔磁子

$$\boxed{\mu_z = -\mu_B m_l\,,\quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2 \cdots}$$

—— 电子轨道磁矩的取向是量子化的

磁矩在磁场中受力



磁矩在磁场中的能量 $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$

$$F_z = -\frac{\partial E}{\partial z} = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} = -m_l \mu_B \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

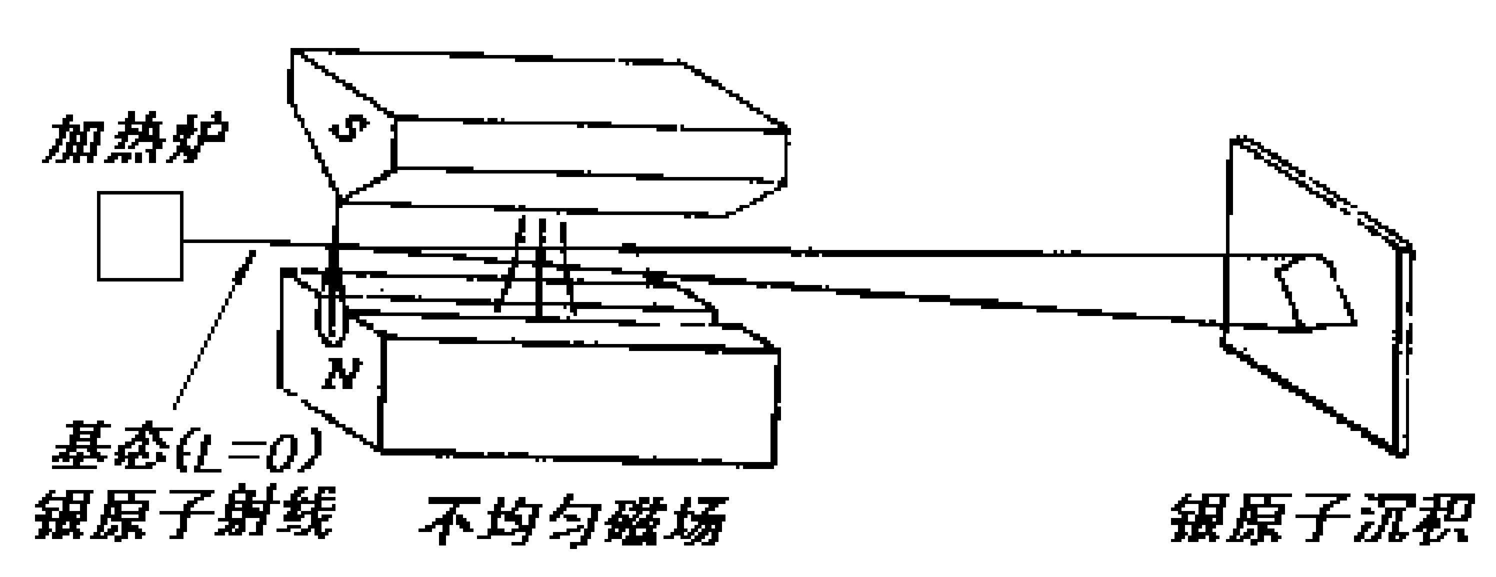
受力 F_z 也是分立的。

非均匀磁场中： 磁场方向沿Z轴，随Z的变化为 $\frac{\partial B}{\partial z}$

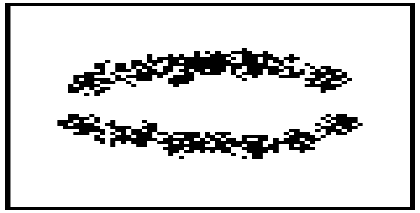
合力 $F_z = \mu \frac{\partial B}{\partial z} \cos\theta = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z} = -m_l \mu_B \frac{\partial B_z}{\partial z}$

2、斯特恩 - 盖拉赫实验

1922年为验证角动量空间量子化而进行此实验。



不加磁场
匀强磁场



加了磁场

$$F_z = -m_l \mu_B \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

□实验结果：原子射线分为2束

施特恩 — 盖拉赫实验的意义

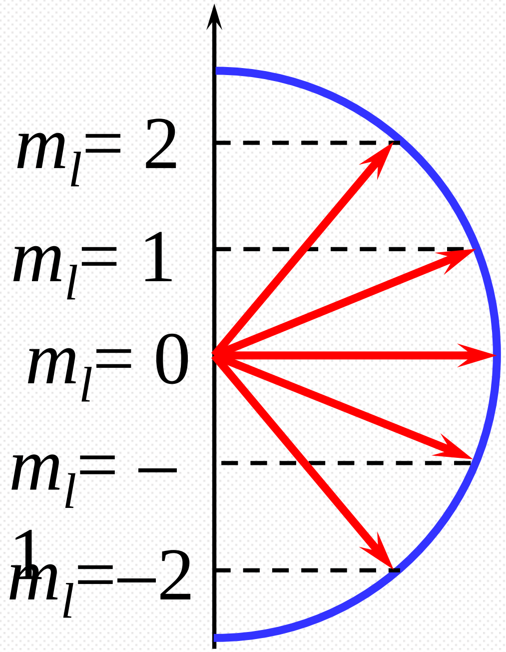
(1) 证明了空间量子化的存在

原子沉积层不是连续一片，而是分开的线，说明角动量空间量子化的存在。

(2)发现了新的矛盾

$$L_z = m_l \frac{h}{2\pi} \qquad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm l$$

共$2l+1$个空间取向，但实验结果是偶数



(3)提供了原子的“态分离”技术，至今仍适用。

三、电子自旋

1925年乌伦贝克和古兹米特根据施 — 盖实验的事实，

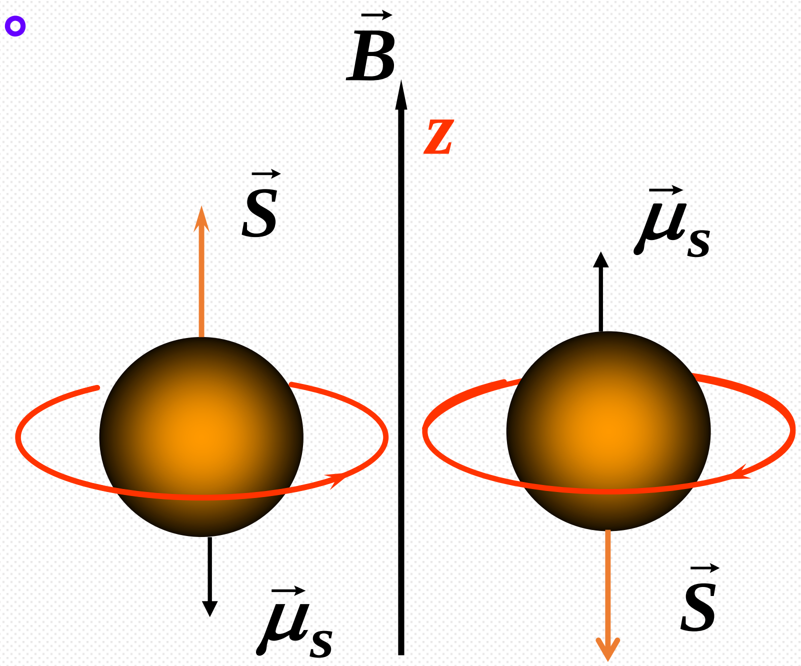
提出了大胆的假设：电子不是质点，有固有的自旋角动量 $\vec{S}$

和相应的自旋磁矩 $\vec{\mu}_S$ 。

电子带负电，磁矩的方向和自旋的方向应相反。

相对于外磁场方向（z），

$\vec{S}$ 有朝上和朝下两种取向。



类比轨道角动量的量子化，可给出自旋角动量的量子化：

轨道角动量 $L=\sqrt{l(l+1)}\hbar$ ， $l=0, 1, 2\ldots(n-1)$

$L_z=m_l\ \hbar$ $m_l = 0, \pm1, \pm2, \cdots, \pm l$

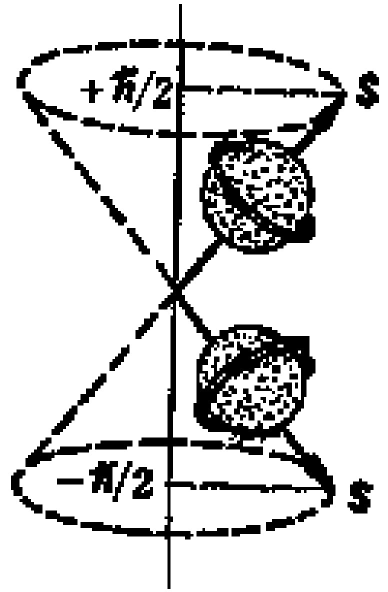
自旋角动量也应有 $S=\sqrt{s(s+1)}\hbar$ ， **s — 自旋量子数，**

$S_z=m_s\ \hbar$ **m_S — 自旋磁量子数**

施特恩 — 盖拉赫实验表明 $2s+1=2 \rightarrow s=\frac{1}{2}$ $\rightarrow m_S=+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$

自旋角动量 $S=\sqrt{s(s+1)}\,\hbar=\frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$

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



自旋磁矩： $\mu_{sz}=-2\mu_B m_s \quad m_S=\pm\frac{1}{2}$

$$\boxed{\mu_{s,z}=\mp\mu_B}$$

电子自旋是一种“内禀”运动，不是小球自转。

这一经典图象受到了泡利的责难。

若把电子视为$r = 10^{-16}$ m的小球，按 $S \sim \hbar$ 估

算出的电子表面速度 $> c$！

面对按经典图象理解所给出的“荒谬”结果，

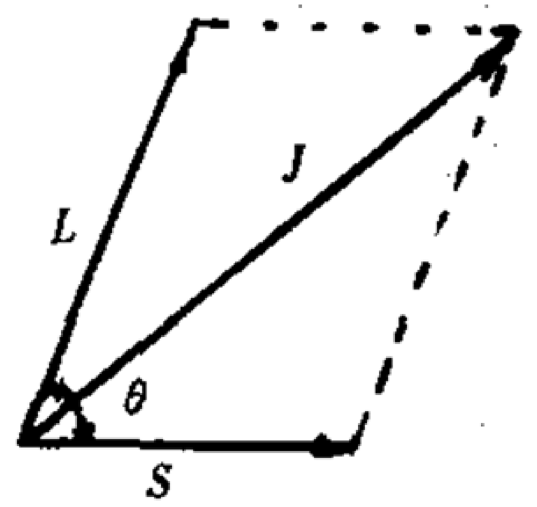
乌、古二人(当时不到25岁)曾想撤回自旋的论文，

但他们的导师埃伦菲斯特(P.Ehrenfest)鼓励道：

“You are both young enough to allow yourselves some foolishness!”

四、碱金属双线的解释

自旋—轨道相互作用



电子的运动=轨道运动+自旋运动

轨道角动量： $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \qquad l = 0,1,2\cdots n-1$

自旋角动量： $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar \qquad s = \frac{1}{2}$

总角动量： $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \qquad J = \sqrt{j(j+1)}\hbar \qquad j = l+s, l+s-1, \quad \ldots \quad |l-s|$

当$l > s$时，共$2s+1$个值　　当$l < s$时，共$2l+1$个值　　L-S耦合

总角动量： $\vec{J}=\vec{L}+\vec{S}$ $J=\sqrt{j(j+1)}\hbar$ $j=l+s,\ l+s-1,\ \dots\ |l-s|$

由于 $S=\dfrac{1}{2}$

当 $l=0$ 时， $j=l+s=s=\dfrac{1}{2}$ $nS_{1/2}$

当 $l=1$ 时，

$j=l+s=1+\dfrac{1}{2}=\dfrac{3}{2}$ $nP_{3/2}$

$j=l-s=1-\dfrac{1}{2}=\dfrac{1}{2}$ $nP_{1/2}$

当 $l=2$ 时，

$j=l+s=2+\dfrac{1}{2}=\dfrac{5}{2}$ $nD_{5/2}$

$j=l-s=2-\dfrac{1}{2}=\dfrac{3}{2}$ $nD_{3/2}$

氢原子

- 氢原子波函数： $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$

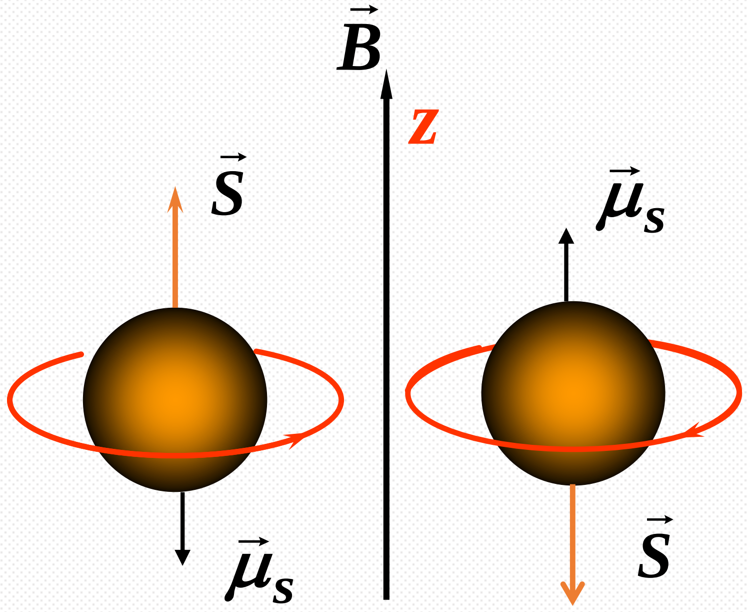
$$n = 1,2,3,\cdots \qquad l = 0,1,2,\cdots,n-1 \qquad m_l = 0,\pm1,\pm2\cdots\cdots\pm l$$

能量量子化 $E_n = -\dfrac{me^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}\dfrac{1}{n^2}$ $n = 1,2,3,\cdots$ 主量子数

轨道角动量量子化 $L = \sqrt{l(l+1)}\dfrac{h}{2\pi} = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ $l = 0,1,2,\cdots,n-1$ 角量子数

轨道角动量空间量子化 $L_z = m_l\dfrac{h}{2\pi}$ $m_l = 0,\pm1,\pm2,\cdots\pm l$ 磁量子数

碱金属光谱&电子自旋



自旋角动量　$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$　　s — 自旋量子数

$S_z = m_s \hbar$　　m_s — 自旋磁量子数

施特恩 — 盖拉赫实验表明

$$2s + 1 = 2 \rightarrow s = \frac{1}{2} \qquad \rightarrow m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

总角动量：　$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$　　$J = \sqrt{j(j+1)}\hbar$　　$j = l + s,\ l + s - 1,\ \ldots\ |l - s|$

原子的总能量：$E_{n,l,s} = E_{n,l} + E_{l,s}$

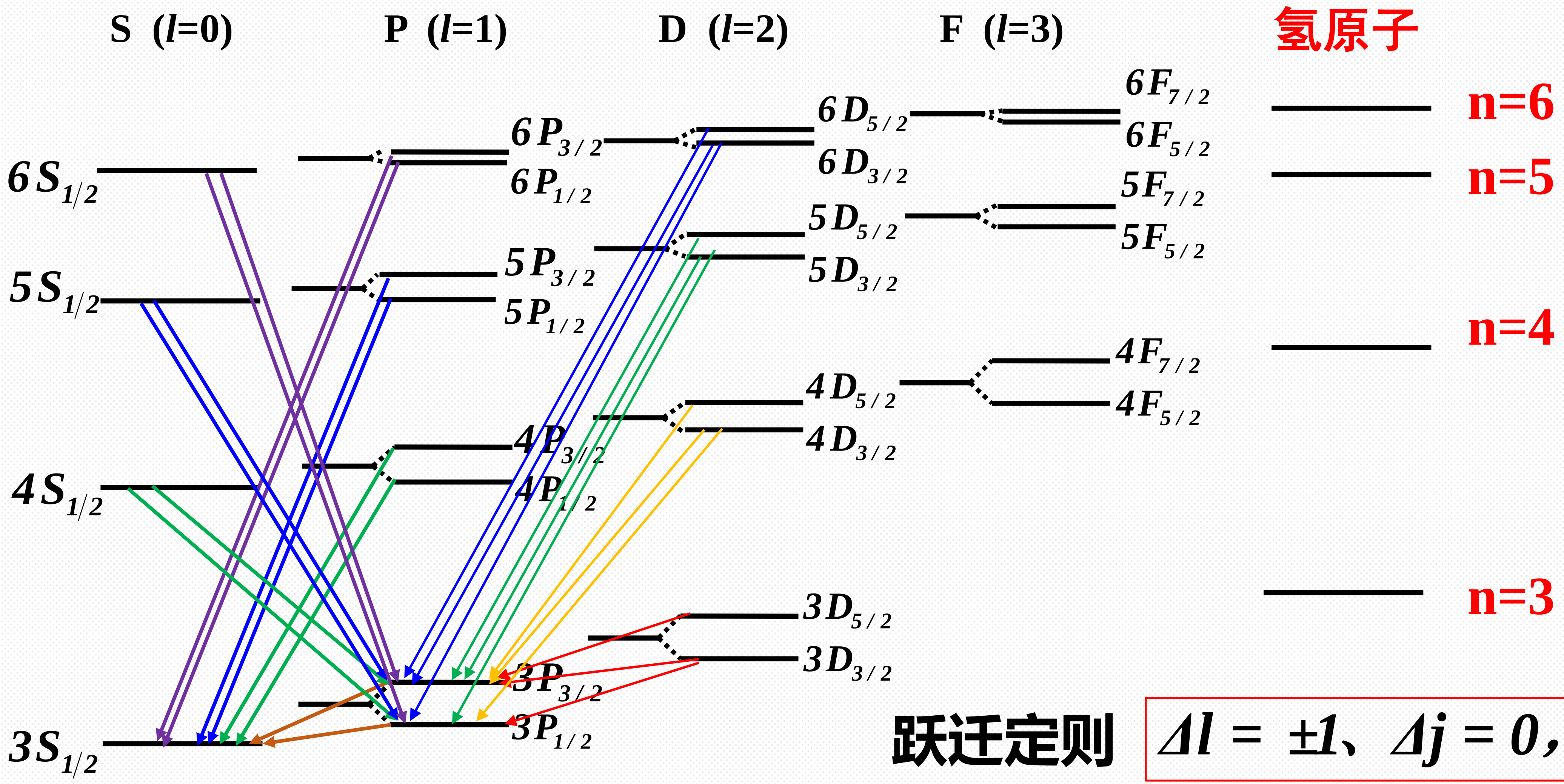
$$E_{n,l} = -hc\frac{R}{(n-\Delta_l)^2} \quad E_{l,s} = \frac{Rhc\alpha^2 Z^{*4}}{n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \frac{j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)}{2} \quad j = l+s, j-s$$

原子的能级分裂成了两个能级（l=0除外）

自旋向上的能级较高，自旋向下的能级较低

单电子辐射跃迁的选择定则 $\boxed{1、\Delta l = \pm 1}$ $\boxed{2、\Delta j = 0, \pm 1}$

钠原子能级图



跃迁定则 $\boxed{\Delta l = \pm 1、\Delta j = 0, \pm 1}$

§3 微观粒子的不可分辨性和泡利不相容原理

一、微观粒子的全同性

- 同种微观粒子的质量、自旋、电荷等固有性质都是全同的，不能区分
- 在经典理论中可按运动轨道来区分同种粒子
- 而在量子理论中微观粒子的运动状态是用波函数描写的，它们没有确定的轨道，因此不可区分，称做不可分辨性，或全同性

二、宇称

全同粒子系统必须考虑这种不可分辨性

以两个粒子组成的系统为例：设粒子1、2均可分别处在状态A或B

相应波函数分别为：$\psi_A(1)$、$\psi_A(2)$、$\psi_B(1)$、$\psi_B(2)$

设它们组成的系统的波函数为$\psi(1,2)$

由于粒子不可分辨，应有： $|\psi(1,2)|^2 = |\psi(2,1)|^2$ **即** $\psi(1,2) = \pm\psi(2,1)$

$\psi(1,2) = \psi(2,1)$ —— **波函数对称** **偶宇称**

$\psi(1,2) = -\psi(2,1)$ —— **波函数反对称** **奇宇称**

$\psi(1,2)=\psi(2,1)$ —— **波函数对称** **偶宇称**

$\psi(1,2)=\ \ \psi(2,1)$ —— **波函数反对称** **奇宇称**

体系的波函数可以有以下两种形式：

$$\psi_{\mathrm{I}}=\psi_A(1)\psi_B(2) \quad \text{和} \quad \psi_{\mathrm{II}}=\psi_A(2)\psi_B(1)$$

这两种形式出现的概率应是等价的，即体系有一半可能处在ψ_{I}态，有一半可能处在ψ_{II}态。因而，体系总波函数应是ψ_{I}和ψ_{II}的线性叠加：

$$\psi(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_A(1)\psi_B(2)+\psi_A(2)\psi_B(1)\right] \qquad \text{（对称）}$$

$$\psi(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_A(1)\psi_B(2)-\psi_A(2)\psi_B(1)\right] \qquad \text{（反对称）}$$

三、费米子和玻色子、泡利不相容原理

全同粒子按自旋划分，可分为两类

1.费米子（Fermion） 费米子是自旋 s 为半整数的粒子

例如： e , p, n , μ , τ , ν , ^3He 等自旋 s =1/2 Ω 粒子自旋 s = 3/2

2.玻色子（Boson） 玻色子是自旋 s 为 0 或 整数 的粒子

例如： π ，K , ^{4}He —— s = 0， 光子 —— s = 1。

3、泡利不相容原理

费米子的波函数是反对称的： $\psi(1,2) = -\psi(2,1)$

即： $\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_A(2)\psi_B(1)]$

当量子态 $A=B$ **时**，$\psi(1,2) = 0$

不能有两个全同的费米子处于同一的单粒子态

—— **泡利不相容原理**

泡利（W. Pauli，1900-1958）

瑞士籍奥地利物理学家。他21岁获得博士学位，并由导师索末菲推荐为《数学科学百科全书》写了关于相对论的长篇综述文章，受到爱因斯坦的高度赞许。25岁那年，他提出了后来以泡利命名的“不相容原理”，从而把早期量子论发展到极高的地步。这给当时许多正在探索原子内电子分布问题的物理学家提供了一把金钥匙，并进而得以阐明元素的周期律。他45岁时，因发现“泡利不相容原理”，而获得诺贝尔物理学奖金。至今，这个原理仍是量子力学的量子统计等微观领域的重要基础之一。

4、波色-爱因斯坦凝聚

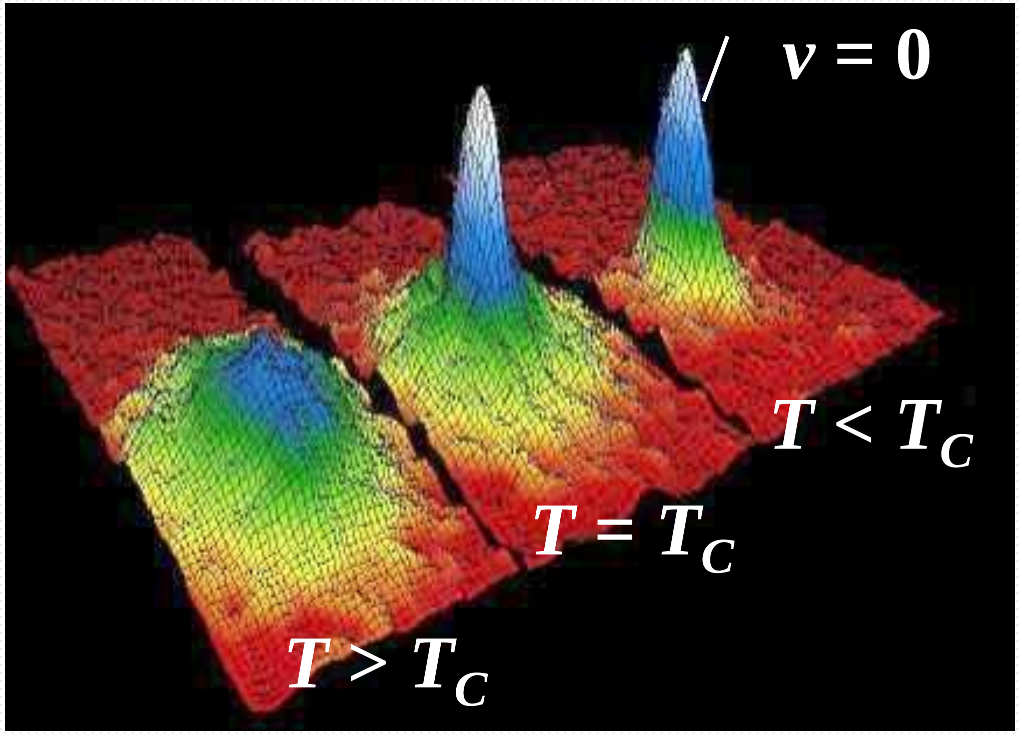
玻色子的波函数是对称的： $\psi(1,2)=\psi(2,1)$

即： $\psi(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_A(1)\psi_B(2)+\psi_A(2)\psi_B(1)]$

$A=B$ **时，** $\psi\neq 0$

这表明：

一个单粒子态可容纳多个玻色子，不受泡利不相容原理的制约。



原子速度分布逐渐达到玻色—爱因斯坦凝聚

1995年实现了超冷原子的玻色—爱因斯坦凝聚，
达到了宏观数量的原子处于同一量子态(2001，Nob)

BEC实现了原子的相干，可做成原子干涉仪和量子频标等。

§4 各种原子核外电子的组态

对 于 氢 原 子

主量子数n $n=0,1,2,\ldots$ **决定原子中电子的能量；**

角量子数l $l=0,1,2,\ldots,n-1$， **决定电子绕核运动的角动量的大小；**

磁量子数m_l $m_l=0,\pm 1,\pm 2,\ldots,\pm l$，
决定电子绕核运动的角动量在外磁场中的取向；

自旋量子数m_s $m_s=\pm 1/2$，
决定电子自旋角动量在外磁场中的取向。

一、在多电子原子中电子状态如何描述

在多电子原子中，电子是如何排布的？

在含有多个电子的原子中, 每个电子在受到核和其他电子的作用。

原子态仍可用四个量子数 n, l, m_l, m_s 来表示

多电子原子的能量E与n,l 两个量子数有关，但主要取决于n的大小

二、原子的壳层结构

1. 主壳层：主量子数相同的电子分布在同一壳层(主壳层)上。

n	1	2	3	4	5	…
主壳层	K	L	M	N	O	…

2.次壳层：主量子数相同而轨道量子数不同的电子分布在同一主壳层的不同次壳层上。

l	0	1	2	3	4	…	n-1
分壳层	s	p	d	f	g	…	

三、电子的分布准则及规律

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。

——电子不可能有相同的四个量子数

2. 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。

主量子数*n*越低, 离核越近的壳层先被电子填满。

能级也与轨道量子数*l*有关, 有时*n* 较小的壳层未满，*n* 较大的壳层上却有电子填入。

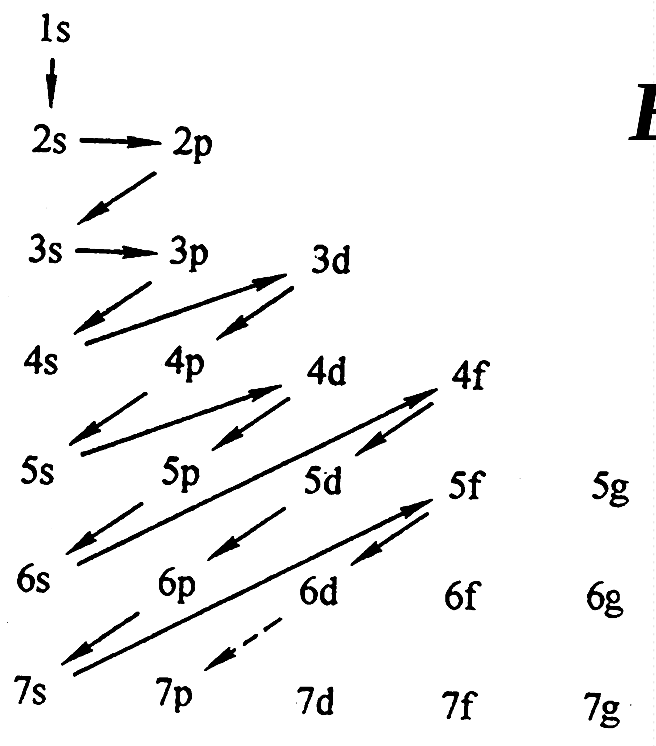
能级的高低由（ $n+0.7l$ ）的值决定

例 ：4*s* 和 3*d* 状态

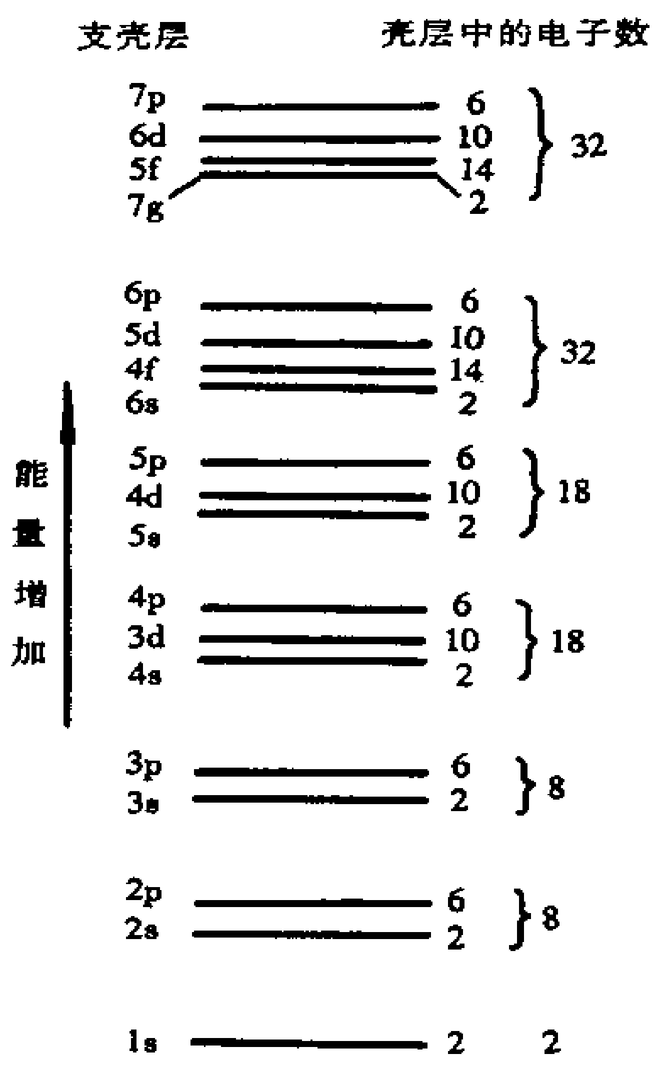
$$\begin{cases} 4s \Rightarrow (n+0\cdot 7l) = (4+0\cdot 7\times 0) = 4 \\ 3d \Rightarrow (3+0\cdot 7\times 2) = 4\cdot 4 \end{cases}$$

∴ 电子先进入 4*s* 态

电子组态的能量--壳层的次序



$$E_{n,l}\ \text{“}\underline{\propto}\text{”}\ n+0.7l$$



原子实的贯穿和原子实极化对能级的影响

3. 各壳层中可容纳的最多电子数

n一定时 $l = 1, 2, \cdots; n\text{-}1$, 共$n$个可能的取值

l 一定时 $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm l$ 共$2l+1$个可能的取值

n，l，m_l都给定时 $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 只有两个可能的取值

主量子数n的壳层中最多可容纳的电子数： $Z_n = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$

元素周期表

原子序数：92；元素符号，红色指放射性元素：U；元素名称注*的是人造元素：铀；外围电子层排布，括号指可能的电子层排布：$5f^36d^17s^2$；相对原子质量：238.0

非金属　金属　过渡元素

周期＼族	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	VIII	VIII	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0	电子层	0族电子数
1	1 H 氢 $1s^1$ 1.008																	2 He 氦 $1s^2$ 4.003	K	2
2	3 Li 锂 $2s^1$ 6.941	4 Be 铍 $2s^2$ 9.012											5 B 硼 $2s^22p^1$ 10.81	6 C 碳 $2s^22p^2$ 12.01	7 N 氮 $2s^22p^3$ 14.01	8 O 氧 $2s^22p^4$ 16.00	9 F 氟 $2s^22p^5$ 19.00	10 Ne 氖 $2s^22p^6$ 20.18	L K	8 2
3	11 Na 钠 $3s^1$ 22.99	12 Mg 镁 $3s^2$ 24.31											13 Al 铝 $3s^23p$ 26.98	14 Si 硅 $3s^23p^2$ 28.09	15 P 磷 $3s^23p^3$ 30.97	16 S 硫 $3s^23p^4$ 32.07	17 Cl 氯 $3s^23p^5$ 35.45	18 Ar 氩 $3s^23p^6$ 39.95	M L K	8 8 2
4	19 K 钾 $4s^1$ 39.10	20 Ca 钙 $4s^2$ 40.08	21 Sc 钪 $3d^14s^2$ 44.96	22 Ti 钛 $3d^24s^2$ 47.87	23 V 钒 $3d^34s^2$ 50.94	24 Cr 铬 $3d^54s^1$ 52.00	25 Mn 锰 $3d^54s^2$ 54.94	26 Fe 铁 $3d^64s^2$ 55.85	27 Co 钴 $3d^74s^2$ 58.93	28 Ni 镍 $3d^84s^2$ 58.69	29 Cu 铜 $3d^{10}4s^1$ 63.55	30 Zn 锌 $3d^{10}4s^2$ 65.39	31 Ga 镓 $4s^24p^1$ 69.72	32 Ge 锗 $4s^24p^2$ 72.61	33 As 砷 $4s^24p^3$ 74.92	34 Se 硒 $4s^24p^4$ 78.96	35 Br 溴 $4s^24p^5$ 79.90	36 Kr 氪 $4s^24p^6$ 83.80	N M L K	8 18 8 2
5	37 Rb 铷 $5s^1$ 85.47	38 Sr 锶 $5s^2$ 87.62	39 Y 钇 $4d^15s^2$ 88.91	40 Zr 锆 $4d^25s^2$ 91.22	41 Nb 铌 $4d\ 5s^1$ 92.91	42 Mo 钼 $4d^55s^1$ 95.94	43 Tc 锝 $4d^55s^2$ [99]	44 Ru 钌 $4d^75s^1$ 101.1	45 Rh 铑 $4d^85s^1$ 102.9	46 Pd 钯 $4d^{10}$ 106.4	47 Ag 银 $4d^{10}5s^1$ 107.9	48 Cd 镉 $4d^{10}5s^2$ 112.4	49 In 铟 $5s^25p^1$ 114.8	50 Sn 锡 $5s^25p^2$ 118.7	51 Sb 锑 $5s^25p^3$ 121.8	52 Te 碲 $5s^25p^4$ 127.6	53 I 碘 $5s^25p^5$ 126.9	54 Xe 氙 $5s^25p^6$ 131.3	O N M L K	8 18 18 8 2
6	55 Cs 铯 $6s^1$ 132.9	56 Ba 钡 $6s^2$ 137.3	57–71 La–Lu 镧系	72 Hf 铪 $5d^26s^2$ 178.5	73 Ta 钽 $5d^36s^2$ 180.9	74 W 钨 $5d^46s^2$ 183.8	75 Re 铼 $5d^56s^2$ 186.2	76 Os 锇 $5d^66s^2$ 190.2	77 Ir 铱 $5d^76s^2$ 192.2	78 Pt 铂 $5d^96s^1$ 195.1	79 Au 金 $5d^{10}6s^1$ 197.0	80 Hg 汞 $5d^{10}6s^2$ 200.6	81 Tl 铊 $6s^26p^1$ 204.4	82 Pb 铅 $6s^26p^2$ 207.2	83 Bi 铋 $6s^26p^3$ 209.0	84 Po 钋 $6s^26p^4$ [209]	85 At 砹 $6s^26p^5$ [210]	86 Rn 氡 $6s^26p^6$ [222]	P O N M L K	8 18 32 18 8 2
7	87 Fr 钫 $7s^1$ [223]	88 Ra 镭 $7s^2$ 226.0	89–103 Ac–Lr 锕系	104 Rf 𬬻* $(6d^27s^2)$ [261]	105 Ha 𬭊* $(6d^37s^2)$ [262]	106 * $(6d^47s^2)$ [263]	107 * $(6d^57s^2)$ [262]	108 * $(6d^67s^2)$ [265]	109 * $(6d^77s^2)$ [266]											

镧系	57 La 镧 $5d^16s^2$ 138.9	58 Ce 铈 $4f^15d^16s^2$ 140.1	59 Pr 镨 $4f^36s^2$ 140.9	60 Nd 钕 $4f^46s^2$ 144.2	61 Pm 钷 $4f^56s^2$ [147]	62 Sm 钐 $4f^66s^2$ 150.4	63 Eu 铕 $4f^76s^2$ 152.0	64 Gd 钆 $4f^75d^16s^2$ 157.3	65 Tb 铽 $4f^96s^2$ 158.9	66 Dy 镝 $4f^{10}6s^2$ 162.5	67 Ho 钬 $4f^{11}6s^2$ 164.9	68 Er 铒 $4f^{12}6s^2$ 167.3	69 Tm 铥 $4f^{13}6s^2$ 168.9	70 Yb 镱 $4f^{14}6s^2$ 173.0	71 Lu 镥 $4f^{14}5d^16s^2$ 175.0
锕系	89 Ac 锕 $6d^17s^2$ 227.0	90 Th 钍 $6d^27s^2$ 232.0	91 Pa 镤 $5f^26d^17s^2$ 231.0	92 U 铀 $5f^36d^17s^2$ 238.0	93 Np 镎 $5f^46d^17s^2$ 237.0	94 Pu 钚 $5f^67s^2$ [244]	95 Am 镅* $5f^77s^2$ [243]	96 Cm 锔* $5f^76d^17s^2$ [247]	97 Bk 锫* $5f^97s^2$ [247]	98 Cf 锎* $5f^{10}7s^2$ [251]	99 Es 锿* $5f^{11}7s^2$ [252]	100 Fm 镄* $5f^{12}7s^2$ [257]	101 Md 钔* $(5f^{13}7s^2)$ [258]	102 No 锘* $(5f^{14}7s^2)$ [259]	103 Lr 铹* $(5f^{14}6d^17s^2)$ [260]

注：

1. 相对原子质量录自1995年国际原子量表，并全部取4位有效数字。
2. 相对原子质量加括号的为放射性元素的半衰期最长的同位素的质量数。

原子在基态时的电子组态

氦He $1s^2$

锂Li $1s^2 2s^1$

氖Ne $1s^2 2s^2 2P^6$

钠Na $1s^2 2s^2 2P^6 3S^1$

氯Cl $1s^2 2s^2 2P^6 3S^2 3P^5$

钾Ka $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

钪Sc $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$

铬Cr $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$

铜Cu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$

银Ag $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4d^{10} 5s^1$