

## 上节课主要内容

康普顿散射

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos\phi) = \lambda_c (1 - \cos\phi)$$

$$\lambda_c = 0.024 \text{ \AA}$$

德布罗意假设:  $\varepsilon = h\nu, \quad \vec{p} = \frac{h}{\lambda} \vec{n}$

## 上节课主要内容

波函数  $\Psi(\vec{r}, t)$  当测量用  $\Psi$  描写的状态下的电子位置时, 它在一点  $(x, y, z)$  附近的  $dV$  体积元中被发现的概率与  $\Psi^* \Psi dV$  成正比

$\Psi\Psi^* = |\Psi|^2$  为概率密度

波函数的标准条件: 单值、有限、连续, 还应该归一化

归一化的情况下:  $\int_0^\infty \Psi\Psi^* dV = 1$

实物粒子的不确定性关系

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar/2$$

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$$

## 第27章 薛定谔方程

§ 27.1 薛定谔得出的  
波动方程

§ 27.3 势垒穿透

§ 27.2 无限深方势阱  
中的粒子

§ 27.4 谐振子

### § 27.1 薛定谔方程的建立

#### 一、含时薛定谔方程

自由粒子波函数: 自由粒子波相当于单色平面波

平面波函数:  $\Psi(x, t) = A \cos(2\pi\nu t - 2\pi \frac{x}{\lambda})$  或

$$\Psi(x, t) = A \exp \left[ -i(2\pi\nu t - 2\pi \frac{x}{\lambda}) \right]$$

对德布罗意波:  $E = h\nu, \quad p = \frac{h}{\lambda}$

$$\Psi(x, t) = A \exp \left[ -i \left( 2\pi \frac{E}{h} t - 2\pi \frac{p}{h} x \right) \right]$$

$$\because \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad \Psi(x, t) = A \exp \left[ -i \left( \frac{E}{\hbar} t - \frac{p_x}{\hbar} x \right) \right]$$

$$p = p_x$$

$$\Psi(x, t) = A \exp \left[ -i \left( \frac{E}{\hbar} t - \frac{p_x}{\hbar} x \right) \right] \quad i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$$

三维自由粒子满足方程

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right)$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \text{自由粒子的薛定谔方程} \quad i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi$$

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{1}{\hbar^2} p_x^2 \Psi \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} = -\frac{1}{\hbar^2} p_y^2 \Psi \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = -\frac{1}{\hbar^2} p_z^2 \Psi \end{cases} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi = \frac{p^2}{2m} \Psi = E_k \Psi$$

动能算符

补充: 1、算符: 用一个符号代表一种运算过程。这个符号称为算符

2、对于算符  $\hat{F}$ , 若存在函数  $\Phi$ , 满足:

$$\hat{F}\Phi = F\Phi \quad \text{其中 } F \text{ 为常数}$$

则:  $\hat{F}\Phi = F\Phi$  称为算符  $\hat{F}$  的本征方程

$\Phi$  称为算符  $\hat{F}$  的本征函数

$F$  称为算符  $\hat{F}$  的本征值

能量算符, 动量算符和坐标算符

$$\hat{E} \equiv i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad \hat{p}_x \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad \hat{x} \equiv x$$

自由粒子  
只有动能  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, y, z, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(x, y, z, t)$

推广到有势场  $U(\vec{r}, t)$  中的粒子, 薛定谔方程为

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

一维含时薛定谔方程: 哈密顿算符  $\hat{H}$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x, t) \right] \Psi(x, t)$$

## 二、定态薛定谔方程

若  $\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$  即  $U(x, t)$  与时间无关, 称为定态  
能量取确定值的状态

此时薛定谔方程可分离变量, 称为定态薛定谔方程。

设  $\Psi(x, t) = \psi(x) f(t)$  或  $\Psi(x, t) = \phi(x) f(t)$

一维定态薛定谔方程:  $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$

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

三维  
定态:  $-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U\psi = E\psi$

解薛定谔方程, 得到  $\Psi$ , 则粒子运动状态可知。

## 定态薛定谔方程在不同坐标系下的表示

直角坐标系:

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

球坐标系:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] + U\psi$$

$= E\psi$

说明: 1) 薛定谔方程的解满足叠加原理;  
2) 作为有物理意义的波函数, 这些解必须是单值的、有限的和连续的。

## § 27.2 无限深方势阱中的粒子

一维无限深势阱中的粒子

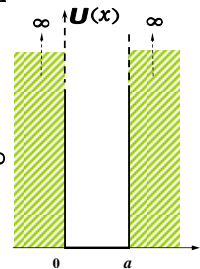
实际模型抽象: 金属中的自由电子

一、势函数

$$0 < x < a \quad U(x) = 0$$

$$x \leq 0 \text{ 或 } x \geq a \quad U(x) = \infty$$

势能不显含时间, 可以分段,  
用定态薛定谔方程求解



## 二、定态薛定谔方程

❖ 阱外:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \infty \right] \Phi(x) = E\Phi(x) \Rightarrow \Phi(x) = 0$$

❖ 阱内:  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Phi}{dx^2} = E\Phi$

$$\frac{d^2 \Phi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \Phi = 0 \Rightarrow \Phi''(x) + k^2 \Phi(x) = 0$$

$$\Rightarrow \Phi(x) = A \sin(kx + \phi) \quad A \text{ 和 } \phi \text{ 是待定常数}$$

$$\Rightarrow \Phi(x) = A \sin(kx + \phi)$$

由波函数的连续性:

$$\Phi(0) = \Phi(a) = 0$$

$$\Phi(0) = 0 \Rightarrow A \sin(\phi) = 0$$

$$\Rightarrow \phi = m\pi \quad \dots \textcircled{1}$$

$$\Phi(a) = 0 \Rightarrow A \sin(ka + \phi) = 0$$

$$\Rightarrow ka + \phi = n\pi \quad \dots \textcircled{2}$$

$$\text{由 } \textcircled{1} \quad \Phi = A \sin[kx + (\pi)]$$

$$n, m = 0, \pm 1, \dots$$

由②:  $\Phi = A \sin[kx + (\pi)] \quad ka + \varphi = n\pi$   
 $\Rightarrow ka = n\pi \Rightarrow k = \frac{n\pi}{a} (n=0,1,2,\dots)$

而:  $k^2 = \frac{2mE_n}{\hbar^2}$  无限深势阱,  $E_n$  为动能  
 动能  $\neq 0$  (测不准关系)

$k = \frac{n\pi}{a}$   
 $n = 1, 2, \dots$

由  $\int_0^a A^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x + (\pi)\right) dx = 1$   $A = \sqrt{\frac{2}{a}}$

$\Phi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin[kx + (\pi)] \quad k = \frac{n\pi}{a} \quad n = 1, 2, \dots$

波函数表达式:  $\Psi_i(x, t) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t}$

讨论

(1) 粒子能量不能取连续值——**能量量子化**

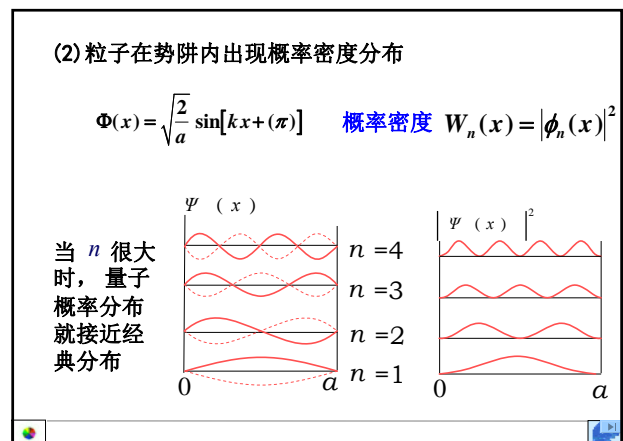
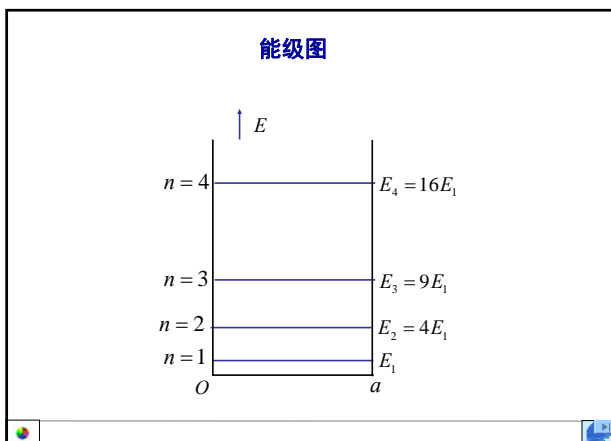
由  $k^2 = \frac{2mE_n}{\hbar^2}$  得  $E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$

➤ 能量取分立值 (能级) 能量量子化

➤ 最低能量 (零点能)  $E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} > 0$   
 —不确定原理

➤ 动量取分立值  $p_n = \pm \sqrt{2mE_n} = \pm n \frac{\pi \hbar}{a}$

$\Rightarrow \lambda_n = h / p_n = 2a / n \Rightarrow a = n \cdot \frac{\lambda}{2}$  **驻波解**



**[例1]** 一维无限深势阱中的粒子, 处于波函数为:  $(0 < x < a)$   
 $\Phi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi}{a} x$  的状态. 求粒子出现在  $0 \sim a/2$  区域的几率

解:  $P = \int_0^{a/2} |\Psi|^2 dx = \int_0^{a/2} \frac{2}{a} \sin^2\left(\frac{2\pi}{a}x\right) dx = \frac{1}{2}$

**[例2]** 粒子在一维无限深势阱中运动, 其波函数

$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (0 < x < a)$

若粒子处于  $n=1$  的状态, 问其在  $x: 0 \rightarrow \frac{a}{4}$  区间内出现的几率是多少?

解:  $n=1, \Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a}$  几率密度:  $|\Psi(x)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{\pi x}{a}$

在  $x=0 \rightarrow \frac{a}{4}$  出现的几率:  $\int_0^{a/4} |\Psi(x)|^2 dx = \int_0^{a/4} \frac{2}{a} \sin^2 \frac{\pi x}{a} dx = 9.1\%$

**[例3]** 已知粒子在一维无限深势阱中运动, 其波函数为:

$\Psi(x) = A \cos \frac{3\pi x}{2a} \quad (-a \leq x \leq a)$

则粒子在  $x=5a/6$  处 (A)  $1/(2a)$ . (B)  $1/a$ .  
 出现的几率密度为: (C)  $1/\sqrt{2a}$ . (D)  $1/\sqrt{a}$ .

解: 将波函数归一化:  $\int_{-a}^a \Psi(x) \cdot \Psi^*(x) dx = 1$

$\int_{-a}^a A^2 \cos^2 \frac{3\pi x}{2a} dx = 1 \quad A = \frac{1}{\sqrt{a}}$

几率密度  $|\psi(x)|^2 = \frac{1}{a} \cos^2 \frac{3\pi x}{2a}$

$x = \frac{5a}{6} \Rightarrow |\psi(x)|^2 = \frac{1}{2a} \quad \therefore \text{选(A)}$

**[例4]** 已知  $\Psi(x,t) = \begin{cases} 0 & (x \leq 0, x \geq a) \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi}{a} x \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} Et} & (0 \leq x \leq a) \end{cases}$

求几率密度分布及何处找到粒子的可能性最大?

解:  $|\Psi|^2 = \begin{cases} 0 & (x \leq 0, x \geq a) \\ \frac{2}{a} \sin^2 \frac{\pi}{a} x & (0 \leq x \leq a) \end{cases}$

$\frac{d}{dx}(\Psi\Psi^*) = 0 \Rightarrow \sin \frac{2\pi}{a} x = 0 \Rightarrow \frac{2\pi}{a} x = m\pi$

由题意:  $m=1 \quad x = \frac{a}{2}$

在  $x = \frac{a}{2}$  处找到粒子的几率最大

### 上节课主要内容

1. 薛定谔方程:  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}, t) \right] \Psi(\vec{r}, t)$

一维定态:  $\Psi_E(x,t) = \Phi_E(x) T_E(t) = C \Phi_E(x) e^{-\frac{i}{\hbar} Et}$

$\hat{H}\Phi(x) = E\Phi(x) \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x)$

2. 一维无限深势阱中的粒子 ( $0 < x < a$ )

$\Phi(x) = \sqrt{2/a} \sin[kx + (\pi)] \quad k = \frac{n\pi}{a} \quad n=1, 2, \dots$

$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2, \quad n=1, 2, 3, \dots$

$W_n(x) = |\phi_n(x)|^2$

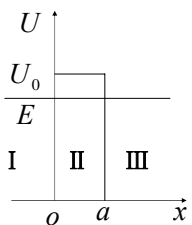
### § 27.3 势垒穿透

势函数

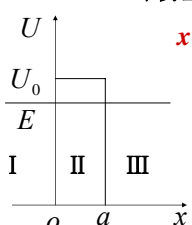
$U(x) = \begin{cases} 0 & x < 0, x > a \\ U_0 & 0 \leq x \leq a \end{cases}$

薛定谔方程:

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



### 一维势垒 隧道效应



$x < 0 \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Phi_1}{dx^2} = E\Phi_1$

$\Phi_1''(x) + \frac{2mE}{\hbar^2} \Phi_1(x) = 0 \quad \text{①}$

$0 \leq x \leq a \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Phi_2}{dx^2} + U_0 \Phi_2 = E\Phi_2$

$\Phi_2''(x) + \frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2} \Phi_2(x) = 0 \quad \text{②}$

$x > a \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Phi_3}{dx^2} = E\Phi_3 \quad \text{③}$

$x < 0 \quad \Phi_1''(x) + \frac{2mE}{\hbar^2} \Phi_1(x) = 0 \quad \text{①}$

方程①的通解:

$\Phi_1(x) = Ae^{-ikx} + Be^{ikx} \quad k = \sqrt{2mE}/\hbar$

$\Psi_1(x,t) = \Phi_1(x) e^{-\frac{i}{\hbar} Et}$

$= A \exp\left[-i\left(\frac{E}{\hbar}t + kx\right)\right] + B \exp\left[-i\left(\frac{E}{\hbar}t - kx\right)\right]$

两部分分别代表沿  $x$  轴负正方向传播的平面波

此两部分同时存在, 与  $E > U_0$  还是  $E < U_0$  无关

研究  $\Phi_2$ :

$0 < x < a \quad \Phi_2''(x) + \frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2} \Phi_2(x) = 0 \quad \text{②}$

$\Phi_2''(x) + k'^2 \Phi_2(x) = 0 \quad k' = \sqrt{\frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2}}$

$\Phi_2 = Ce^{ik'x} + De^{-ik'x}$

1) 当  $E > U_0$ :  $k'$  为实数  $\Phi_2 = Ce^{ik'x} + De^{-ik'x}$

两部分分别代表沿  $x$  轴正负方向传播的平面波

$\Phi_2 = Ce^{ik'x} + De^{-ik'x}$ 
 $k' = \sqrt{\frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2}}$

2) 当  $E < U_0$ :  $k'$  为虚数

$\Phi_2' = C'e^{-|k'|x} + D'e^{|k'|x}$

第二项随  $x$  增加很快增加, 不合理

$\therefore D' = 0$

$\Phi_2' = C'e^{-|k'|x}$

(衰减解)

$x > a \quad \Phi_3(x) = A'e^{-ikx} + B'e^{ikx} = B'e^{ikx}$

与经典观点的冲突:

1) 当  $E > U_0$  时, 经典粒子可以完全越过势垒到达  $x > 0$  的区域, 而量子力学结果, 粒子在边界处, 不光有越过边界的正传波, 亦有反射波

2) 当  $E < U_0$  时, 量子力学结论: 粒子可进入高于自身能量的区域;

如果这一高能区域是有限的, 则粒子就有可能穿过势垒而到势垒的另一侧, 这一量子现象叫**势垒贯穿或隧道效应**

隧道效应已被许多实验所证实, 并在半导体器件、超导器件、物质表面探测等现代科技领域中有着重要的应用

贯穿势垒的概率定义为在  $x = a$  处透射波的强度与入射波的强度之比:

$T = \frac{|\psi_3(a)|^2}{A^2} \approx e^{-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}}$ 
 设  $A$  为入射波振幅

贯穿概率与势垒的宽度与高度有关。

扫描隧道显微镜

48个Fe原子形成“量子围栏”, 围栏中的电子形成驻波。

### § 27.4 谐振子

模型: 固体中的原子在其位置附近的热运动

1. 势函数  $U(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$   $m$ —振子质量  
 $\omega$ —固有频率  
 $x$ —位移

2. 定态薛定谔方程

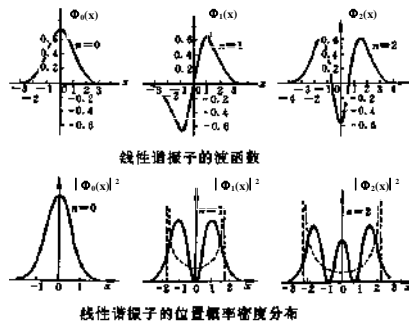
$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \right) \Phi(x) = E\Phi(x)$$

### 3. 能量本征值

$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega = (n + \frac{1}{2})h\nu \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$

- 能量量子化
- 能量间隔  $h\nu$  (等间距)
- 最低能量 (零点能)  $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega > 0$  (测不准原理)

#### 4. 函数和概率密度



#### 5. 与经典谐振子的比较

##### (1) 基态位置概率分布

- 量子:  $x=0$ 处概率最大
- 经典:  $x=0$ 处概率最小

(2)  $n \rightarrow \infty$   $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega = (n + \frac{1}{2})\hbar\nu$   
 $\Delta E = \hbar\omega < E_n$

- 能量量子化  $\rightarrow$  能量取连续值

[例5] 一质量为  $m=1\text{g}$  的小球悬挂在一个小轻弹簧下面做振幅为  $A=1\text{mm}$  的谐振动。弹簧的倔强系数为  $k=0.1\text{N/m}$ 。按量子理论计算, 此弹簧振子的能级间隔多大? 和它现有的振动能量对应的量子数  $n$  为多少?

解: 振子的圆频率  $\omega = \sqrt{k/m} = \sqrt{0.1/10^{-3}} = 10\text{s}^{-1}$

能级间隔  $\Delta E = \hbar\omega = 1.05 \times 10^{-34} \times 10 = 1.05 \times 10^{-33}\text{J}$

振子现有能量  $E = \frac{1}{2}kA^2 = \frac{1}{2} \times 0.1 \times (10^{-3})^2 = 5 \times 10^{-8}\text{J}$

$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \Rightarrow n = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}$

$\Rightarrow n = \frac{E}{\Delta E} - \frac{1}{2} = \frac{5 \times 10^{-8}}{1.05 \times 10^{-33}} - \frac{1}{2} = 4.7 \times 10^{25}$

用量子概念: 宏观谐振子是处于能量非常高的状态,  $\Delta E$  可以忽略, 能量连续  $\rightarrow$  经典力学

## 第28章 原子中的电子

### § 28.1 氢原子

### § 28.2 电子的自旋与自旋轨道耦合

### § 28.3 微观粒子的不可分辨性和泡利不相容原理

### § 28.4 各种原子核外电子的组态

### § 28.5 X射线

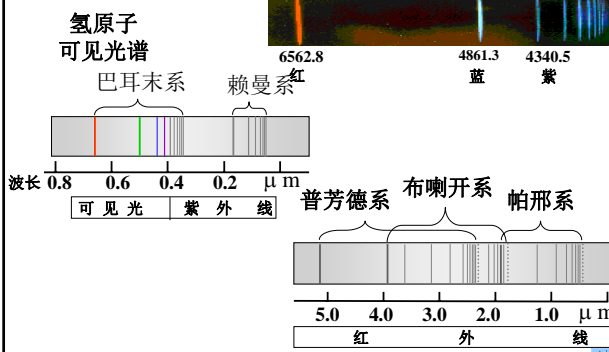
### § 28.6 激光

### § 28.7 分子结构

### § 28.8 分子的转动和振动能级

## § 28.0 氢原子光谱 玻尔的氢原子理论

### 一、氢原子光谱的规律性



1885年巴耳末得到氢原子可见光谱线波长的经验公式:

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad (B=3645.6\text{\AA}) \quad n=3, 4, \dots$$

1920年伍德把可见的氢原子光谱线的波长归纳成:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad R = 1.096776 \times 10^7 \text{m}^{-1} \quad \text{里得伯常数}$$

上述公式又可写为:  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$

在巴耳末之后又发现一些在可见光之外的氢原子光谱线，这些谱线的波数可表示为：

赖曼系  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$

巴耳末系  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$

帕邢系  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$

布喇开系  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)$

所有的光谱线波数可表示为：

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$k=1,2,3,\dots$

$n=k+1, k+2, \dots$

## 经典理论解释原子光谱规律的困难

1911年卢瑟福根据 $\alpha$ 粒子散射实验提出了原子有核模型。原子的质量几乎集中于带正电的原子核，而核的半径只占整个原子半径的万分之一至十万分之一；带负电的电子散布在核的外围。卢瑟福的原子有核模型成功地解释了 $\alpha$ 粒子散射实验。

然而，将经典电磁理论用于卢瑟福的原子模型却无法解释原子光谱的实验规律。

### 经典理论认为

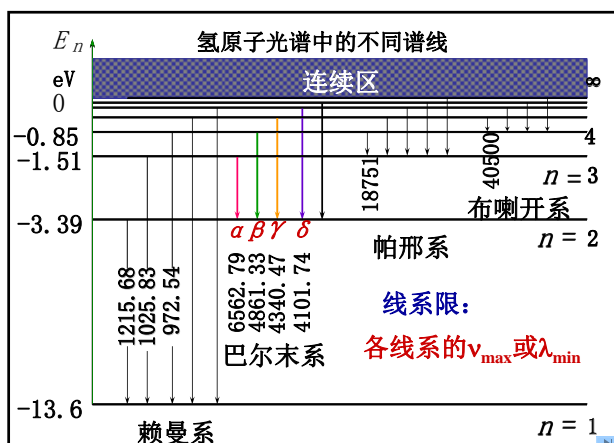
- 绕核运动的电子不断辐射电磁波，轨道半径随能耗而连续变小，其光谱应是连续变化的带状光谱。
- 绕核运动的电子因轨道变小必迅速落入原子核。因此，原子及其光谱应是不稳定的。
- 无法理解

### 原子光谱实验规律

非连续的线状光谱

光谱状态稳定

谱线分布有规律可循



## 二、玻尔的氢原子理论

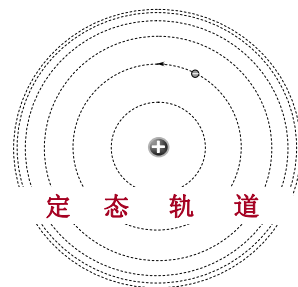
### 1. 三个假设

#### ● 定态假设

原子中的电子只能在一些半径不连续的轨道上作圆周运动。

在这些轨道上运动的电子不辐射（或吸收）能量而处于稳定状态，称为定态。

相应的轨道称为定态轨道



## 玻尔的氢原子理论的两个假设

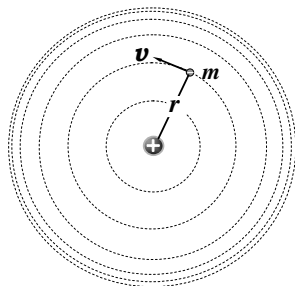
### ● 量子化条件假设

在定态轨道上运动的电子，其角动量只能取  $h/(2\pi)$  的整数倍，即

$$L = r \cdot mv = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

称为角动量量子化条件

$n = 1, 2, 3, \dots$  为量子数



## 玻尔的氢原子理论的两个假设

### ● 频率条件假设

电子从某一定态向另一一定态跃迁时将发射（或吸收）光子。

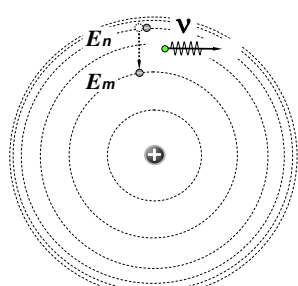
若初态和终态的能量分别为  $E_n$  和  $E_m$

且：  $E_n > E_m$

则发射光子的频率

$$\nu = (E_n - E_m)/h$$

称为玻尔的频率条件



## 2. 氢原子轨道半径和能量的计算

由牛顿定律:  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$

由角动量子化假设:  $L = mvr = n\hbar$

从上两式中消去 $v$ , 得到第 $n$ 个轨道的半径:

$$r_n = n^2 \left( \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m e^2} \right) = n^2 r_1 \quad \text{轨道量子化}$$

以 $n=1$ 代入上式得到氢原子最小轨道半径 $r_1$

$$a_0 = r_1 = \left( \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m e^2} \right) = 0.529 \text{ \AA} \quad (\text{称为玻尔半径})$$

氢原子系统的能量等于这一带电系统的静电势能和电子的动能之和:

$$E_n = \frac{1}{2} m v_n^2 + \left( -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} \right)$$

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \left( \frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \right)$$

$n=1 \quad E_1 = -13.6 \text{ eV} \quad \text{氢原子基态能量}$

$$E_n = \frac{1}{n^2} E_1$$

氢原子能量量子化

$$r_n = n^2 r_1$$

轨道半径量子化

## 3. 玻尔氢原子理论值和实验值的比较

由玻尔的频率假设:  $\nu_{kn} = \frac{1}{h} (E_n - E_k)$

将玻尔的能级公式代入得到:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \left( \frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \right) \quad \nu_{kn} = \frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^3} \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

和里德伯公式比较:  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$

$$R = \frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^3 c} = 1.097373 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

里德伯常数的实验值为:  $R_{\text{实验}} = 1.096776 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

比较两个 $R$ 值可见玻尔理论和实验符合得相当好

## 三、玻尔理论的缺陷

- 把电子看作是一经典粒子, 推导中应用了牛顿定律使用了轨道的概念, 所以玻尔理论不是彻底的量子论
- 角动量子化以及电子在稳定轨道上运动时不辐射电磁波的假设是十分生硬的
- 无法解释光谱线的精细结构
- 不能预言光谱线的强度

例2、根据玻尔的氢原子理论, 基态氢原子中电子绕核运动的速度为  $2.2 \times 10^6 \text{ m/s}$ 。

解:  $\because \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} = m_0 \frac{v^2}{a_0}$

$$\therefore v = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0 m_0}} = 2.2 \times 10^6 \text{ m/s}$$

例3、根据玻尔的理论, 氢原子在  $n=5$  轨道上的动量矩与在第一激发态的轨道动量矩之比为多少?

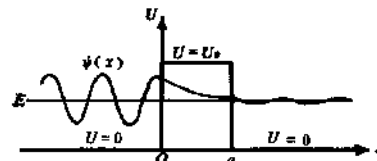
解:  $\because L = n \cdot \hbar \quad \therefore \frac{L_5}{L_2} = \frac{5\hbar}{2\hbar} = \frac{5}{2}$

## 上节课主要内容

1) 当 $E > U_0$ 时, 经典粒子可以完全越过势垒到达 $x > 0$ 的区域, 而量子力学结果, 粒子在边界处, 不光有越过边界的正传波, 亦有反射波

2) 当 $E < U_0$ 时, 量子力学结论: 粒子可进入高于自身能量的区域;

如果这一高能区域是有限的, 则粒子就有可能穿过势垒而到势垒的另一侧, 这一量子现象叫**势垒贯穿**或**隧道效应**





## 上节课主要内容

一维谐振子：能量本征值  $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$

氢原子光谱系：

$$k=1, n=2,3,4,\dots \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad \text{赖曼系 (紫外区)}$$

$$k=2, n=3,4,5,\dots \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad \text{巴耳末系 (可见区)}$$

线系限  $\frac{1}{\lambda_{\min}} = R\left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{\infty^2}\right)$

里德伯公式：  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad k=1,2,3,\dots, n=k+1, k+2,\dots$

玻尔氢原子理论

1、三个假设：定态假设  
频率假设  $h\nu_{kn} = |E_n - E_k|$   
角动量子化假设  $L = n\hbar$

2、轨道半径量子化  $r_n = n^2 r_1 \quad r_1 = 0.53 \text{ \AA}$

3、能量量子化  $E_n = \frac{1}{n^2} E_1 \quad E_1 = -13.6 \text{ eV}$

## § 28.1 氢原子

氢原子光谱线

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

一、氢原子的薛定谔方程

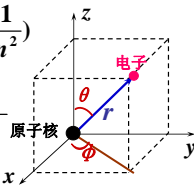
氢原子带电系统的势能为

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} \right) + U\Psi = E\Psi$$

分离变量：  $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$

得到分别只含  $R(r)$ 、 $\Theta(\theta)$ 、 $\Phi(\phi)$  的三个常微分方程



## 二、量子化条件和量子数

1、能量本征值  $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$

要  $R(r)$  有解， $E$  必须满足下式

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{n^2} \quad n=1,2,3,\dots$$

$n$  称为主量子数

➤ 能量是量子化的

➤ 当  $n \rightarrow \infty$  时， $E_n \rightarrow$  连续值

基态能量  $n=1$

$$E_1 = -\frac{me^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2} = -13.6 \text{ (eV)}$$

激发态能量  $E_n = \frac{1}{n^2} E_1$

## 2、氢原子光谱

➤ 频率条件 电子从  $E_i$  跃迁到  $E_f$  ( $E_i > E_f$ ) 时，  
发射光子  $h\nu = E_i - E_f$

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h} \quad E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{n^2}$$

相应的波数：

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = -\frac{me^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2 hc} \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = R \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$R = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

➤ 光谱

赖曼系 (紫外区)  $\tilde{\nu} = R \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), n = 2, 3, 4, \dots$

巴耳末系 (可见区)  $\tilde{\nu} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), n = 3, 4, 5, \dots$

3、角动量子化  $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$

要  $\Theta(\theta)$  函数有解，角动量必须满足：

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

\* 角动量只能取由  $l$  决定的一系列分立值，即角动量也是量子化的

$l$  称为副量子数、角量子数、或轨道量子数

4、角动量空间取向量子化

要  $\Phi(\phi)$  有解，角动量在空间任意方向的分量满足：

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

$m_l$  的取值决定电子角动量  $L$  在外磁场方向上的投影  $L_z$

角动量沿空间取向量子化

$m_l$  称为磁量子数

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)
$n=1$	1s					
$n=2$	2s	2p				
$n=3$	3s	3p	3d			
$n=4$	4s	4p	4d	4f		
$n=5$	5s	5p	5d	5f	5g	
$n=6$	6s	6p	6d	6f	6g	6h

对于确定的轨道量子数 $l$ ,  $m_l$ 可取 $(2l+1)$ 个值

设 $l=2$   $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$

$$L^2 = 2(2+1)\hbar^2 = 6\hbar^2$$

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

$$L_z = m_l \hbar$$

$\therefore \bar{L}$ 沿 $z$ 轴分量只能取

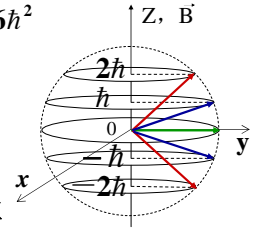
$$0, \pm \hbar, \pm 2\hbar$$

$\bar{L}$ 沿 $x$ 轴、 $y$ 轴分量可取任意值  
(完全不确定)

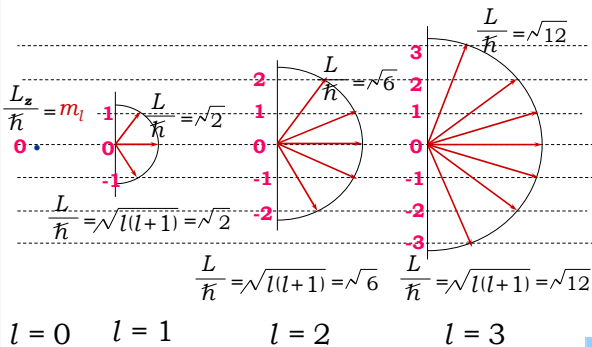
即:  $\bar{L}$ 是不确定的, 亦是不可 能测定的。

量子力学中能确定的量为:  $L_z, L^2$

空间取向量子化



空间量子化示意图



### 三、氢原子中电子的概率分布 电子云

氢原子定态的波函数为:

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

对于由 $n, l, m_l$ 决定的定态, 电子出现的几率密度为:

$$|\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi)|^2$$

其中

$|R_{n,l}(r)|^2$  给出不同  $r$  处的几率密度

$|\Theta_{l,m_l}(\theta)|^2$  给出不同  $\theta$  处的几率密度

$|\Phi_{m_l}(\phi)|^2$  给出不同  $\phi$  处的几率密度

径向概率密度 $P(r)$

—— 在半径为 $r$ 和 $r+dr$ 的两球面间的体积内电子出现的概率为 $P(r)dr$

例、已知氢原子的基态波函数为:  $\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$

求此时电子处于多大半径的球面处的概率最大

解: 电子处于 $r$ 附近、 $dr$ 内的概率为

$$P_{100} dr = |\Psi_{100}|^2 4\pi r^2 dr = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} 4\pi r^2 dr$$

粒子出现在 $r$ 附近、单位 $dr$ 中的几率:

$$P_{100} = \frac{1}{\pi a_0^3} 4\pi r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

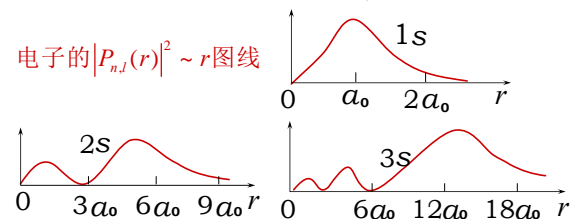
$$\frac{dP_{100}}{dr} = \frac{4}{a_0^3} \left[ 2r + r^2 \left( -\frac{2}{a_0} \right) \right] e^{-\frac{2r}{a_0}} \stackrel{!}{=} 0$$

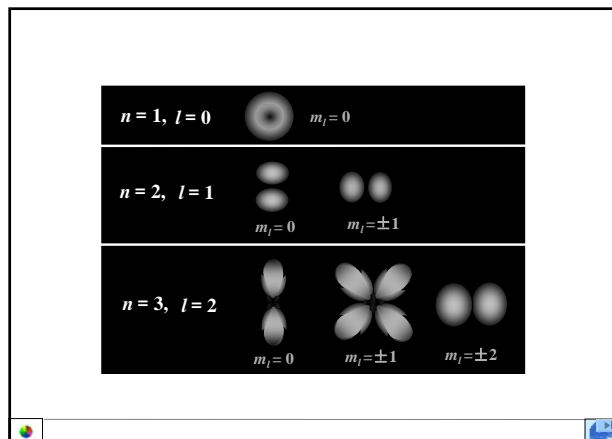
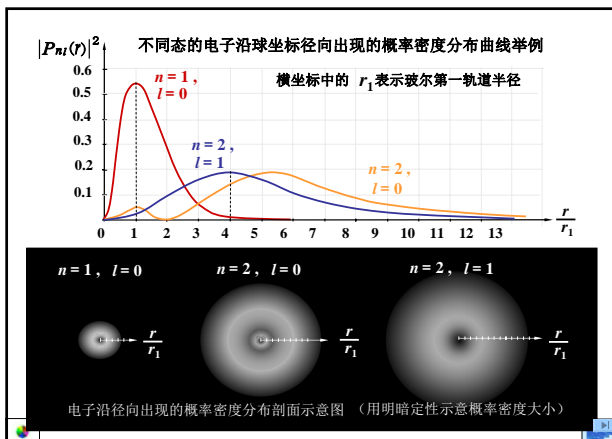
$$P_{100} = \frac{1}{\pi a_0^3} 4\pi r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} \quad \frac{dP_{100}}{dr} = \frac{4}{a_0^3} \left[ 2r + r^2 \left( -\frac{2}{a_0} \right) \right] e^{-\frac{2r}{a_0}} \stackrel{!}{=} 0$$

(1)  $r=0$   $P_{100} = 0$  极小值

(2)  $2 - \frac{2r}{a_0} = 0$   $r = a_0$   $P_{100} = \frac{1}{a_0} 4e^{-2}$  --- 极大值

电子的 $|P_{n,l}(r)|^2 \sim r$ 图线





## § 28.2 电子的自旋与自旋轨道耦合

### 一、磁场与电子磁矩的作用

#### 1. 磁矩在磁场中的附加磁能

由经典电磁学：若某通电线圈磁矩为  $\vec{\mu}$

放在外磁场中，与外磁场夹角  $\theta$

磁矩在磁场力作用下转动，磁场力做功

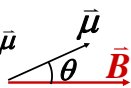
磁场力作的功等于磁矩磁势能增量的负值

若取初始位置  $\theta_1 = \frac{\pi}{2}$ ，且此时能量为零

则线圈在磁场中任意位置时的磁势能：

$$W_m = -\mu B \cos \theta = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

磁矩在磁场中附加磁能



类比电荷在电场中受力：

$$\vec{f}_e = q\vec{E} = q(-\nabla U) \quad \text{若 } E = E_z \quad \frac{dU}{dz} = -q \frac{dU}{dz} \vec{k} = -\frac{dW_e}{dz} \vec{k}$$

#### 2. 原子通过不均匀磁场(沿z方向)所受的力

$$F_z = -\frac{dW_m}{dz} = -\frac{d(-\vec{\mu} \cdot \vec{B})}{dz} = \frac{d(\mu_z B)}{dz} = \mu_z \frac{dB}{dz} = -\frac{e}{2m} L_z \frac{dB}{dz}$$

#### 3. 电子轨道磁矩与轨道角动量的关系：

$$\text{电子轨道磁矩: } \mu_m = iS = e \frac{\omega}{2\pi} \cdot \pi r^2 = \frac{1}{2} e \omega r^2$$

电子轨道角动量：

$$L = J\omega = mr^2 \cdot \omega = \frac{2m}{e} \cdot \frac{1}{2} e \omega r^2 = \frac{2m}{e} \mu_m$$

$$\text{考虑方向: } \vec{\mu}_m = -\frac{e}{2m} \vec{L} \quad \mu_z = -\frac{e}{2m} L_z$$

$$F_z = -\frac{e}{2m} L_z \frac{dB}{dz}$$

若原子中的电子只有轨道运动：

$$\text{由量子力学: } L_z = m_l \hbar$$

对于基态原子：  $n=1 \quad l=0 \quad m_l=0$

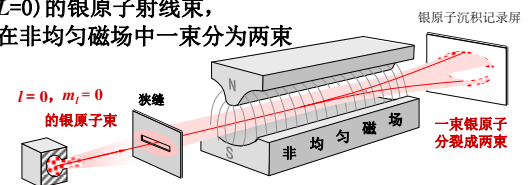
原子进入沿z轴变化的磁场时，不受力，原子束运动方向不变

对于激发态原子：  $m_l=0 \pm 1 \pm 2 \dots$  (奇数个)

原子进入沿z轴变化的磁场时，受力，原子束将分成奇数束

## 二、施特恩—格拉赫实验

1921年，施特恩和格拉赫发现一些处于S态 ( $l=0$ , 即  $L=0$ ) 的银原子射线束，在非均匀磁场中一束分为两束



银原子发射源

而由电磁学理论，有磁矩的电流在非均匀磁场中会受力偏折，而受力大小和方向取决于电流磁矩。

$$F_z = -\frac{e}{2m} L_z \frac{dB}{dz}$$

### 三、电子的自旋

1925年, 乌伦贝克 (G.E.Uhlenbeck) 和高德斯密特 (S.A.Goudsmit) 提出电子自旋假说。把电子绕自身轴线的转动称为自旋。由自旋产生的磁矩称为**自旋磁矩**, 由自旋产生的角动量为  $S$ , 其方向与磁矩方向相反。

1、电子自旋 (类比电子的轨道角动量)

$$\left\{ \begin{array}{l} L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \\ m_l = -l, \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, l \\ L_z = m_l \hbar \end{array} \right. \quad \text{对于电子: } s = \frac{1}{2}$$

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

$$s \text{ 称自旋量子数} \quad \text{光子: } s = 1$$

考虑实验

2、自旋角动量的z轴方向的分量取值

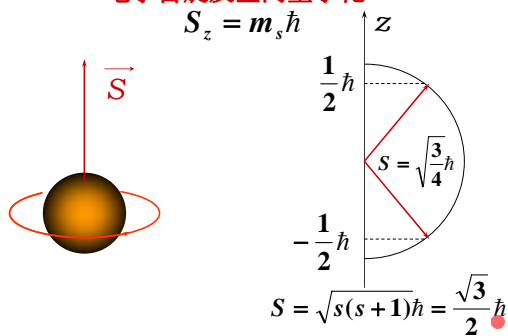
$$S_z = m_s \hbar \quad m_s \text{ 称为自旋磁量子数}$$

$$m_s = -s, -s+1, -s+2, -s+3, \dots, s$$

$$\text{对于电子: } m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

$$\text{基态银原子: } F_z = -\frac{e}{2m} L_z \frac{dB}{dz} = -\frac{e}{2m} S_z \frac{dB}{dz} \quad \text{分裂成两束}$$

### 电子自旋及空间量子化



### 氢原子核外电子的状态

1、主量子数 决定电子在原子中的能量

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{n^2}$$

2、副量子数 决定电子绕核运动的角动量

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

3、磁量子数 决定电子绕核运动角动量的空间取向

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

4、自旋磁量子数 决定电子自旋角动量的空间取向

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

### 四、多电子原子的核外电子状态

多电子原子核外电子的运动状态仍用四个量子数 ( $n, l, m_l, m_s$ ) 描写

1. 主量子数  $n = 1, 2, 3, \dots$

电子的能量  $E_{n,l}$  主要由  $n$  决定, 一般情况下  $n$  较高的状态, 能量也较高

2. 副量子数  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

决定电子绕核运动的角动量  $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$  亦影响电子能量

原子序数  $\leq 56$  的多电子原子的能级高低可用经验公式

$$\Delta = n + 0.7l \quad \Delta \text{ 大的能级高}$$

### 多电子原子的核外电子状态

3. 磁量子数

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

决定电子绕核运动角动量的空间取向

$$L_z = m_l \hbar$$

4. 自旋磁量子数

$$m_s = \pm 1/2$$

决定电子自旋角动量的空间取向

$$S_z = m_s \hbar$$

## 五、自旋与轨道角动量的耦合

电子运动：轨道运动+自旋运动

电子总角动量： $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  **自旋轨道耦合**

量子力学可知： $J = \sqrt{j(j+1)}\hbar$   $j = |l \pm s|$

即： $\vec{J}$  是量子化的

例： $l=0$   $j=1/2$   $\vec{L}=0$   $S = \sqrt{\frac{3}{4}}\hbar$   $J = \sqrt{\frac{3}{4}}\hbar$   
 $l=1$   $j=1/2, 3/2$

$L = \sqrt{2}\hbar$   $S = \sqrt{\frac{3}{4}}\hbar$   $J = \sqrt{\frac{3}{4}}\hbar, \sqrt{\frac{15}{4}}\hbar$

$l=1$ 的两个可能状态常记作： $nP_{1/2}$ ,  $nP_{3/2}$

原子处于这两种状态时的能量是不同的

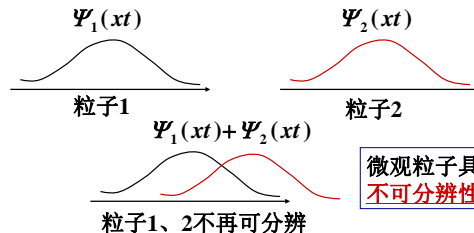
—原子光谱精细结构的来源

## § 28.3~28.4 泡利不相容原理、原子的壳层结构

### 一、费米子、玻色子

经典粒子任意时刻均有自己的位置、动量、运动轨迹等，故均可分辨

两全同微观粒子：其状态用波函数描述



设：两全同粒子 $q$ 、 $q'$ 在一维坐标下运动

某状态下，粒子 $q$ 在 $x$ 坐标、 $q'$ 在 $x'$ 坐标

波函数： $\Psi(xx't)$

粒子出现在空间各点的几率密度  $|\Psi(xx't)|^2$

将两粒子位置互换，波函数： $\Psi(x'xt)$

粒子出现在空间各点的几率密度  $|\Psi(x'xt)|^2$

由于粒子为全同粒子，粒子位置互换对整个空间的粒子分布几率密度无影响

$$\therefore |\Psi(xx't)|^2 = |\Psi(x'xt)|^2$$

故波函数必满足以下条件之一：

$$(1) \Psi(xx't) = \Psi(x'xt)$$

$$(2) \Psi(xx't) = -\Psi(x'xt)$$

$$(1) \Psi(xx't) = \Psi(x'xt) \quad (2) \Psi(xx't) = -\Psi(x'xt)$$

满足条件（1）的微观粒子称**玻色子**，其波函数为粒子的**对称函数**。如光子、基态氢原子、 $\alpha$ 粒子等。其自旋量子数为**0或1的整数倍**。

满足条件（2）的微观粒子称**费米子**，其波函数为粒子的**反对称函数**。如电子、质子、中子等粒子。其自旋量子数为**1/2或1/2的奇数倍**。

## 二、电子在原子中的分布遵从原理

### (1) 泡利不相容原理

同一系统中，不能有两个或两个以上的**电子**具有完全相同的量子态

因此，同一个原子中的两个电子，其四个量子数 ( $n$   $l$   $m_l$   $m_s$ ) 不能完全相同

例如：处于基态的氢原子内的两个电子的量子态可由和\_\_\_\_\_两组量子数表征

$$(1, 0, 0, 1/2) \quad (1, 0, 0, -1/2)$$

## 原子的壳层结构

### (2) 能量最小原理

原子处于正常状态时，每个电子都趋向占据可能的最小能级

三、原子的壳层结构：电子在原子中按能量的分布

$n$  相同称为一个壳层； $l$  相同称为一个支壳层

符号：	<b>n</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
壳层	<b>K</b>	<b>L</b>	<b>M</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>P</b>	
$l$		0	1	2	3	...	
支壳层		s	p	d	f	...	

### 原子的壳层结构

(1) 同一支壳层最多可容纳电子数

∴ 对应同一个  $l$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm l \quad \text{共 } 2l+1 \text{ 个}$$

再考虑自旋，同一支壳层最多可容纳电子数：

$$2(2l+1)$$

(2) 同一壳层最多可容纳电子数

对应同一个  $n$   $l = 0, 1, 2 \dots n-1$

$$\text{最多可容纳电子数} = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = \frac{2+2(2n-1)}{2} \times n = 2n^2$$

### 原子中各壳层和支壳层上最多可容纳的电子数

$n \backslash l$	0 s	1 p	2 d	3 f	4 g	5 h	6 i	$Z_n = 2n^2$
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

【例1】K原子，核外19个电子的排布：

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

∴ 对3d态  $0.7l + n = 0.7 \times 2 + 3 = 4.4$   
 而4s态  $0.7l + n = 0.7 \times 0 + 4 = 4 < 4.4$

【例2】锂( $Z=3$ )原子中含有3个电子，电子的量子态可用四个量子数  $(n, l, m_l, m_s)$  来描述。若其中一个电子的量子态为  $(1, 0, 0, \frac{1}{2})$ ，则其余两个电子的量子态分别为—和—。

解：基态应分布两个电子，其量子数  $(n, l, m_l, m_s)$  为  $\left(1, 0, 0, \frac{1}{2}\right)$   $\left(1, 0, 0, -\frac{1}{2}\right)$   
 第一激发态应分布一个电子  $\left(2, 0, 0, \frac{1}{2}\right)$  或  $\left(2, 0, 0, -\frac{1}{2}\right)$

2520  
Z1