



蘇州大學

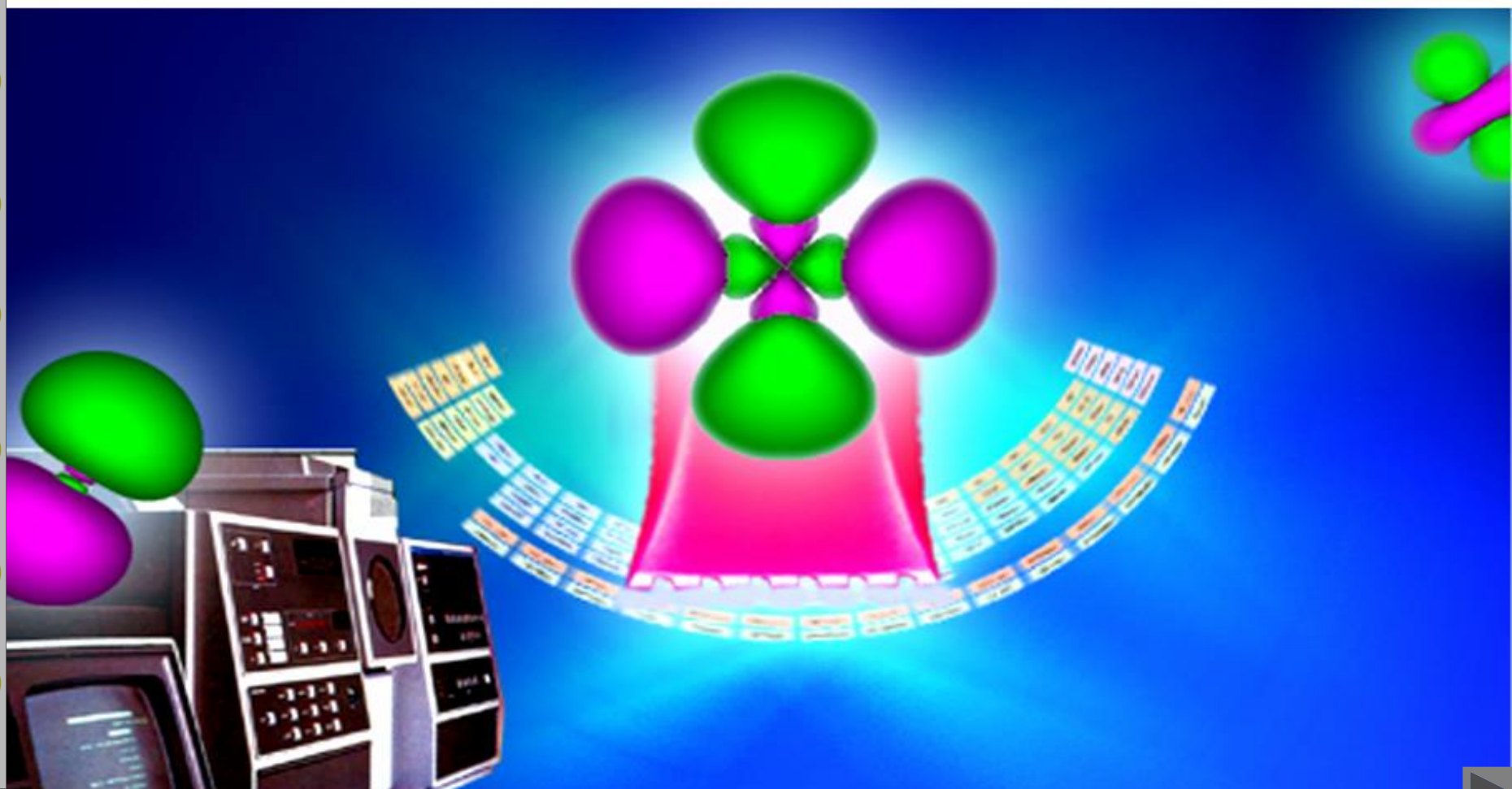
SOOCHOW UNIVERSITY

《结构化学》 第二章

樊建芬

第二章 原子结构与原子光谱

Chapter 2 Atomic Structure and Spectra



§ 2.1 单电子原子的薛定谔方程

2.1.1 单电子原子的定态薛定谔方程

2.1.2 变量分离

2.1.3 单电子原子薛定谔方程的一般解

§ 2.2 量子数与波函数

2.2.1 量子数 n 、 l 、 m 的物理意义

2.2.2 波函数的物理意义

2.2.3 波函数和电子云的图形表示

§ 2.3 多电子原子结构与原子轨道

2.3.1 多电子原子的薛定谔方程与单电子近似

2.3.2 中心势场模型

§ 2.4 电子自旋与保里原理

2.4.1 电子自旋的假设

2.4.2 保里原理

§ 2.5 原子的状态与原子光谱

2.5.1 基态原子的电子组态

2.5.2 原子的量子数与原子光谱项

2.5.3 原子光谱项的确定

2.5.4 洪特规则与基谱项的确定

2.5.5 原子光谱

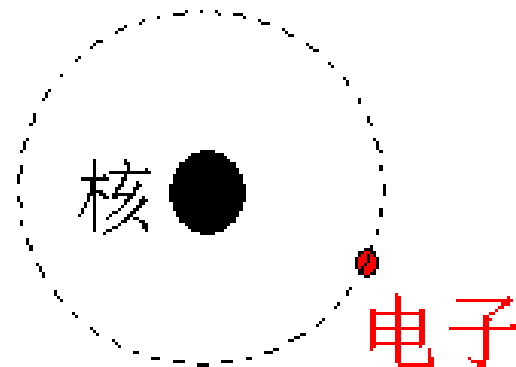


§ 2.1 单电子原子的薛定谔方程

单电子体系：氢原子与类氢离子

(如H、He⁺、Li²⁺、Be³⁺等)

1个核、1个电子，但核电荷数不同



近似处理：

(1) Born-Oppenheimer近似(核固定近似)。

假定核骨架不动，来研究电子的运动。

核: 10³ m/s

^

电子: 10⁶ m/s

(2) 非相对论近似，

$$m = m_0$$

根据相对论，运动质量

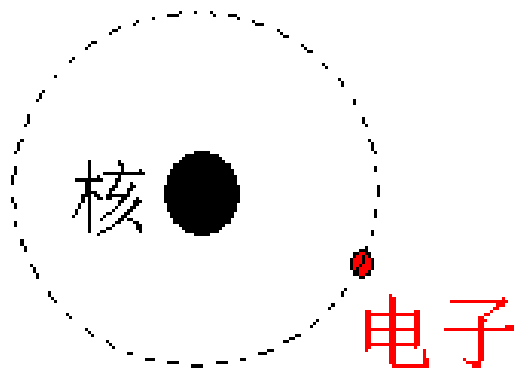
$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

近似

$$m > m_0$$



2.1.1 单电子原子的定态薛定谔方程



原子核：坐标原点

电子(x,y,z)

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi = E\Psi$$

动能算符

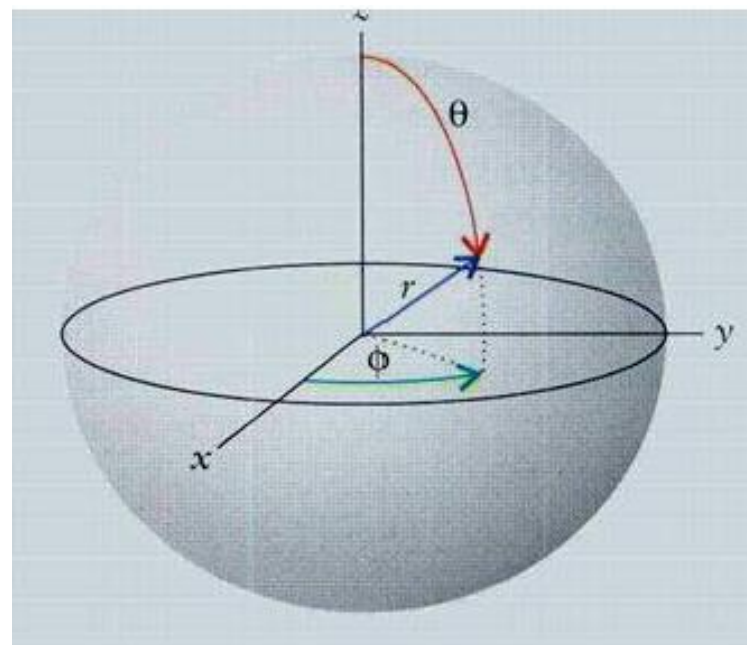
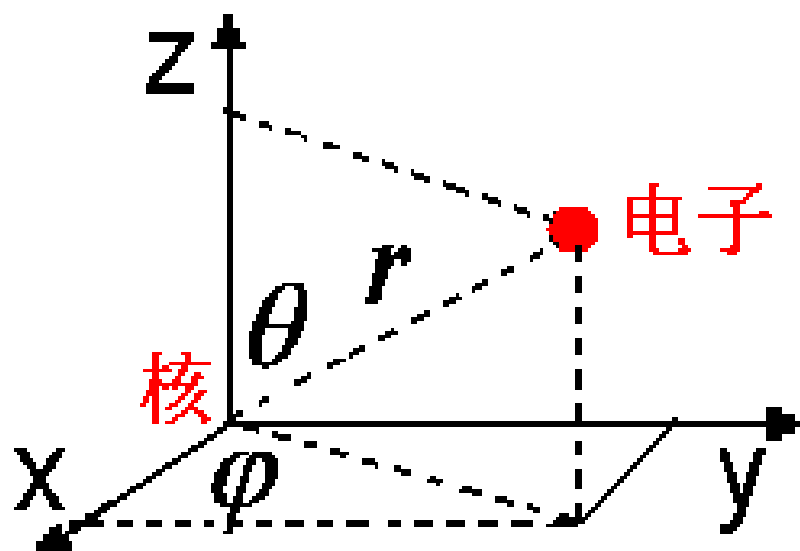
势能算符

直角坐标系中不能直接求解。





球极坐标系：



$$r : [0, \infty]$$

$$\theta : [0, \pi]$$

$$\varphi : [0, 2\pi]$$

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$



球极坐标系中，氢与类氢离子的薛定谔方程：

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

↓ 变量分离

$R(r)$, $\Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\varphi)$ 方程

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$$



2.1.2 变量分离法

$$f(x, y, z) = 0$$

三个独立方程的解
为 $f(x, y, z) = 0$ 的解

$$f_1(x) = f_2(y, z) = k_1$$

$$f_3(y) = f_4(z) = k_2$$

$$f_1(x) = k_1$$

$$f_3(y) = k_2$$

$$f_4(z) = k_2$$

引入了几个常数



例: $6x^4 + z^5 \sin 2z + 5x^2 y^3 = 0$

$$z^5 \sin 2z = -5x^2 y^3 - 6x^4 = k_1$$

$$y^3 = \frac{6x^4 + k_1}{-5x^2} = k_2$$

$$z^5 \sin 2z = k_1$$

$$y^3 = k_2$$

$$6x^4 + k_1 = -5k_2 x^2$$

变量
分离



2.1.3 单电子原子薛定谔方程的一般解

球极坐标系中薛定谔方程

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

变量分离

$R(r)$, $\Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\varphi)$ 方程

引入几个常数

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$$



1. $\Phi(\varphi)$ 方程的解

m : 变量分离时引入

$$\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} + m^2\Phi(\varphi) = 0 \quad \text{二阶微分方程}$$

通解为:

$$\Phi_{|m|}(\varphi) = Ae^{i|m|\varphi}$$

复波函数

A, m ?

$$\Phi_{-|m|}(\varphi) = Ae^{-i|m|\varphi}$$

尤拉公式

$$e^{i|m|\theta} = \cos|m|\theta + i \sin|m|\theta$$

(1) $\Phi(\varphi)$ 归一性

$$\int_0^{2\pi} \Phi^*(\varphi) \Phi(\varphi) d\varphi = 1 \longrightarrow A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

(2) 边界条件

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$$

坐标

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

代入
通解

特解

参见P41表2.1

$$\Phi_{|m|} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i|m|\varphi}$$

$$\Phi_{-|m|} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i|m|\varphi}$$



2. $\Theta(\theta)$ 方程的解

k : 变量分离时引入

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta + k \Theta = 0$$

$$k = l(l+1), \\ l \geq |m| \text{ 整数}$$

← 联属勒让德方程
收敛

$$\Theta_{l,m}(\theta) = \left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos \theta)$$

P42表2.2

P42 (2-24)





$\Theta_{l,m}(\theta)$

幂次方为 l 的三角函数

实波函数

7. $R(r)$ 方程的解

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right] + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = 0$$

$$E = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV})$$

$n \geq l+1$ 的整数

收敛

联属拉盖尔方程





$$R_{n,l}(r) = - \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n [(n+l)!]^3} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l \underline{L_{n+1}^{2l+1}(\rho)}$$

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0}$$

拉盖尔函数
(P43页2-27)

$R_{n,l}(r)$

P43表2. 3

指数函数

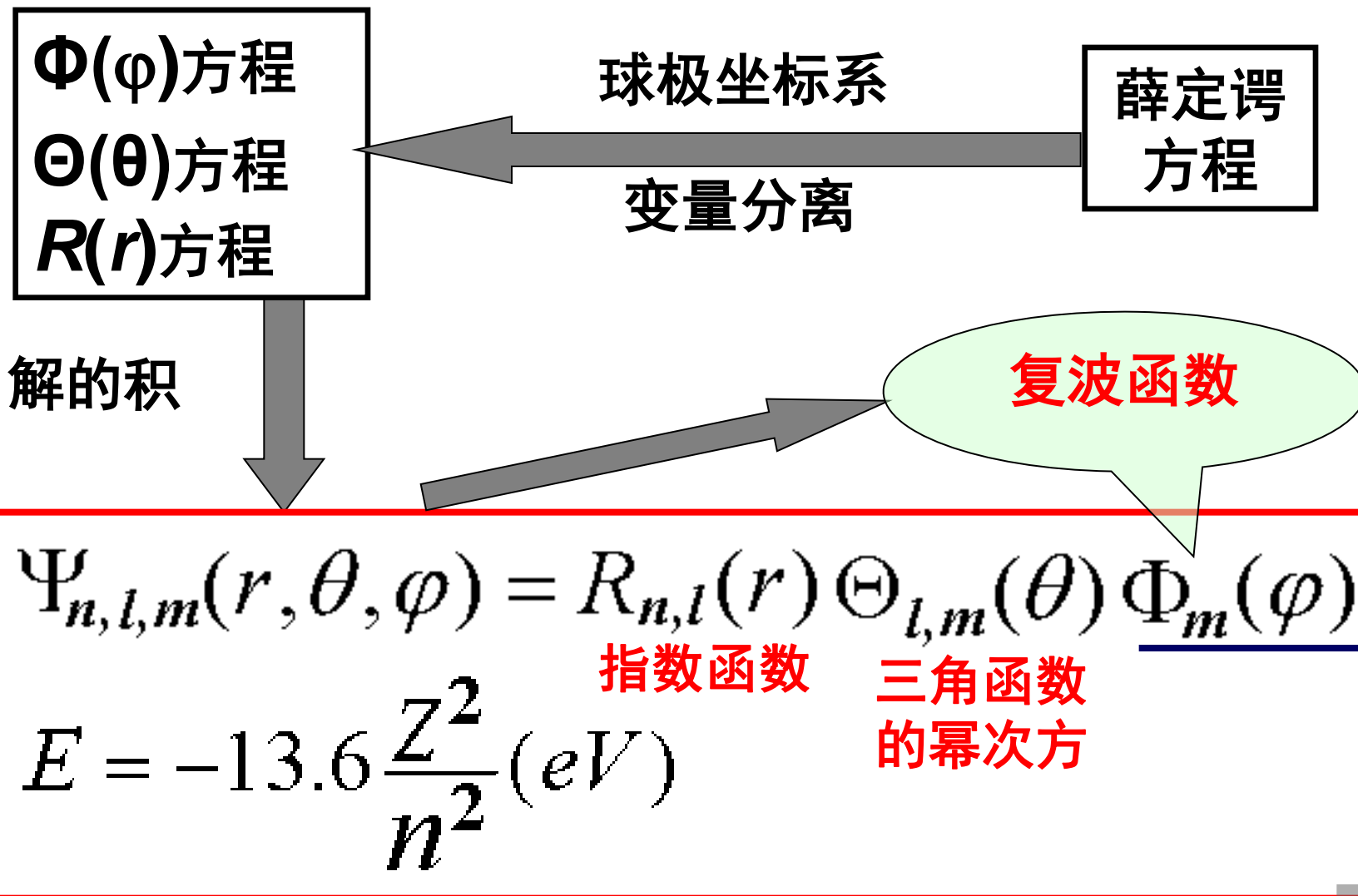
实波函数

指数部分 $e^{-\frac{Zr}{na_0}}$



小结:


H原子和类氢离子体系





§ 2.2 量子数与波函数

2.2.1 量子数 n 、 l 、 m 的物理意义

(1) n — 主量子数  $E = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} (eV)$ 单电子体系

决定

电子所在壳层, $n = 1, 2, 3, 4 \dots$

K L M N ...

电子离核无穷远处, 能量为零。
能级为负值, 体现了核对电子的吸引作用。

例1: H原子1s电子, $E = -13.6 \frac{1^2}{1^2} (eV) = -13.6 (eV)$

例2: Li^{2+} 离子, 2p电子 $E = -13.6 \frac{3^2}{2^2} (eV) = -30.6 (eV)$

$E_{2s} = E_{2p}$

对于 Li 原子体系, $E_{2s} \neq E_{2p}$



(2) l — 角量子数 \longrightarrow 轨道形状

$l = 0,$ $1,$ $2,$ $\dots, n-1$
 球形(s) 哑铃形(p) 花瓣形(d)

R方程

决定

大小

轨道角动量 $|\vec{M}_l| = \sqrt{l(l+1)} \hbar$

量子化特征

轨道磁矩 $|\vec{\mu}_l| = \sqrt{l(l+1)} \mu_B$

$\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$ 玻尔磁子



(3) m — 磁量子数 \longrightarrow 电子所在的轨道

方程

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm l$$

($2l+1$ 个可能的取值)

P_{+1}	P_0	P_{-1}
----------	-------	----------

m	1	0	-1
-----	---	---	----

决定

方向

轨道角动量
在 z 轴的分量

$$M_{l_z} = m\hbar$$

量子化特征

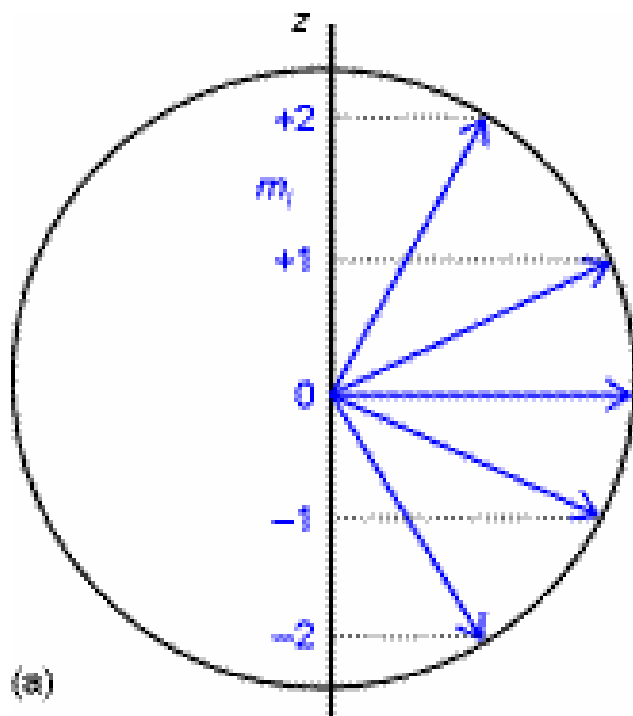
轨道磁矩
在 z 轴的分量

$$\mu_{l_z} = -m\mu_B$$

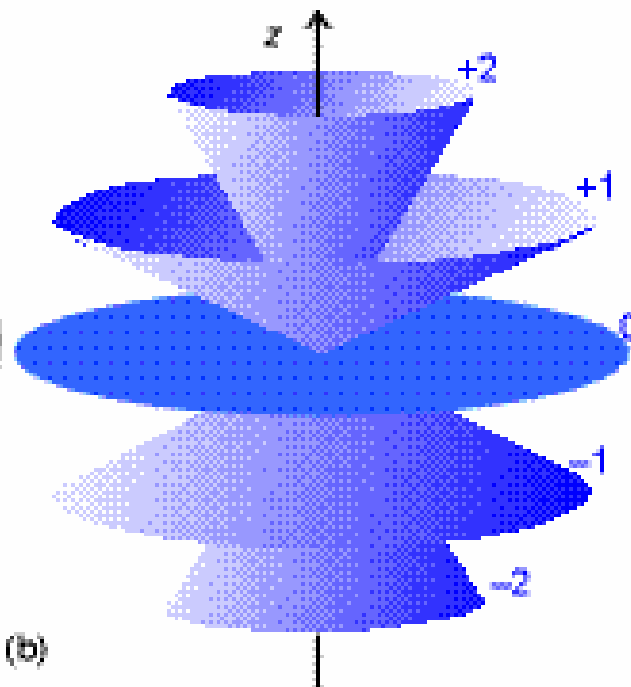
角动量大小及其方向（z轴上的分量）是量子化的。

$$|\vec{M}_l| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

$$M_{l_z} = m\hbar$$



(a)



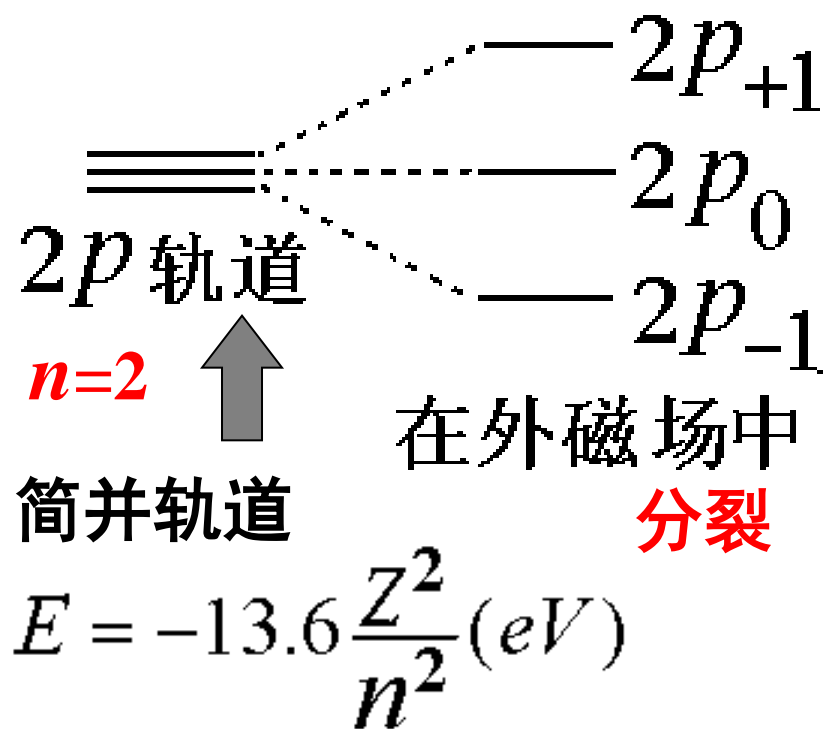
(b)

角动量方向量子化图示



磁量子数 m 除了与轨道角动量的空间量子化有关外，还有轨道在磁场中的能级相关。

单电子体系中3个 $2p$ 轨道能量相同。但它们在磁场中，能级不同，称此现象为 **塞曼效应**。



五个 $3d$ 轨道在
磁场中如何分裂？



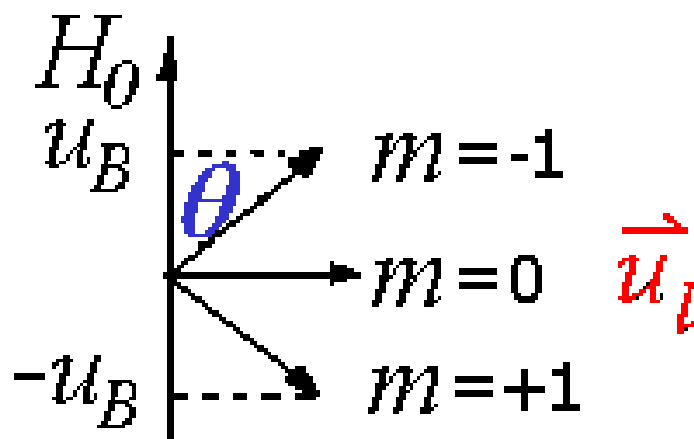
轨道磁矩 \vec{u}_l 作用能 \longleftrightarrow 外磁场 H_0 ，沿 z 轴

电磁理论: $E = -\vec{H}_0 \cdot \vec{u}_l = -|\vec{H}_0| |\vec{u}_l| \cos \theta$

$m = -1$, E 负值, 能量 ↓

$m = +1$, E 正值, 能量 ↑

$m = 0$, E 零, 能量 不变



$$u_{lz} = -m u_B$$



2.2.2 波函数的物理意义

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

轨道波函数

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

n, l, m

径向波函数

n, l

角度波函数

球谐函数 l, m

1. 单电子体系 n 壳层轨道简并度 $= n^2$

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

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

例: $n=2$ 时, $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$

$$E_n = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV})$$

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

$$\frac{[1 + (2n-1)]n}{2}$$



2. 实波函数和复波函数

$$\underline{\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)} = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \underline{\Phi_m(\varphi)}$$

$$P_{+1} \quad P_0 \quad P_{-1}$$

复波函数

态迭加原理

$$P_x \quad P_y \quad P_z$$

实波函数

$$P_{+1} \sim \sin \theta \underline{e^{i\varphi}}$$

$$P_{-1} \sim \sin \theta \underline{e^{-i\varphi}}$$

$$P_0 \sim \cos \theta$$



$$P_x \sim \sin \theta \cos \varphi$$

$$P_y \sim \sin \theta \sin \varphi$$

$$P_z \sim \cos \theta$$



态迭加原理:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_{+1} + p_{-1}) \sim \sin\theta \cos\varphi \sim p_x$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}}(p_{+1} - p_{-1}) \sim \sin\theta \sin\varphi \sim p_y$$

$$p_0 \sim \cos\theta \sim p_z$$

实轨道

复轨道

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_{+1} + p_{-1}) = p_x$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}}(p_{+1} - p_{-1}) = p_y$$

$$p_0 = p_z$$



d复轨道与其实轨道间的关系:

$$d_0 \sim d_{z^2}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{+1} + d_{-1}) \sim d_{xz}$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}}(d_{+1} - d_{-1}) \sim d_{yz}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{+2} + d_{-2}) \sim d_{x^2-y^2}$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}}(d_{+2} - d_{-2}) \sim d_{xy}$$



例：试说明 Li^{2+} 的 $2p_x$ 和 $3p_1$ 轨道是算符 $\hat{H}, \hat{M}_l^2, \hat{M}_{lz}$ 中哪个的本征函数？给出本征值，并说明结果所隐含的物理意义。（注： $\frac{1}{\sqrt{2}}(p_{+1} + p_{-1}) = p_x$ ）

答：(1) $2p_x$ 和 $3p_1$ 都是 \hat{H} 的本征函数，本征值分别为 -30.6 eV 和 -13.6 eV。



(3)

物理意义： Li^{2+} 单电子体系，电子处于 $2p_x$ 或 $3p_1$ 轨道时，能量均有确定值。

(2) $2p_x$ 和 $3p_1$ 都是 \hat{M}_l^2 的本征函数，本征值均为 $2\hbar^2$

物理意义： Li^{2+} 单电子体系，电子处于 $2p_x$ 或 $3p_1$ 轨道，轨道角动量大小均有确定值。



(3) $3p_1$ 是的 \hat{M}_{Iz} 本征函数，本征值为 \hbar 。

物理意义： Li^{2+} 单电子体系，电子处于 $3p_1$ 轨道，轨道角动量在 z 轴上的分量有确定值。

(4) $2p_x$ 不是 \hat{M}_{Iz} 的本征函数。轨道角动量在 z 轴上的分量没有确定值，可能值为 \hbar 和 $-\hbar$ 。平均值为 0。

目录



2.2.3 波函数和电子云的图形表示

电子所处的空间运动状态

n, l, m 共同描述一个轨道

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

$|\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)|^2$ 电子在空间某处单位体积内出现的几率

几率密度 \leftarrow 电子云

1. 氢原子基态的各种图示

(1) 电子云 $|\Psi|^2$



球形

$$\Psi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

只与 r 相关
指数函数

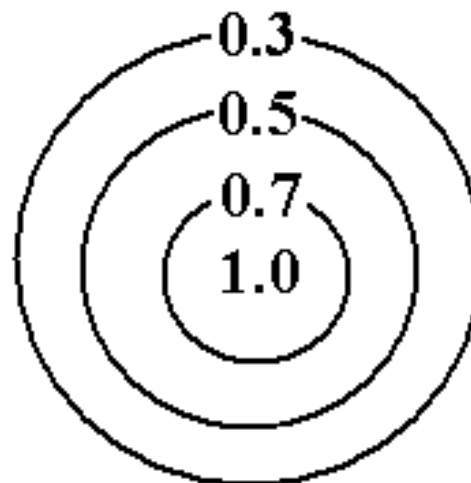
核附近, H的1s电子几率密度最大

稀密程度 \longleftrightarrow 几率密度 $|\Psi|^2$



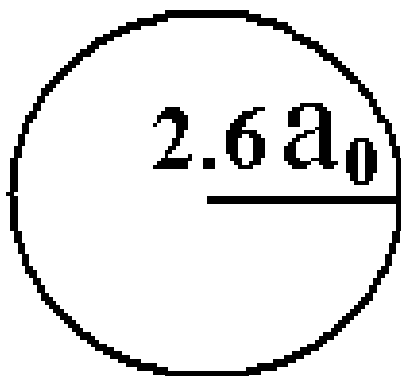
(2) 等密度面

几率密度相等
的点连成球面



(3) 电子云界面图

界面内电子出现几率为90%



H的1s电子,
该界面半径为 $2.6 a_0$



$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$$

$$|\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)|^2$$

都是 r, θ, φ 的函数,
需要四维坐标。

困难

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

径向波函数

角度波函数

轨道图像

径向分布图

随 r 的变化

角度分布图

随 θ, φ 的变化

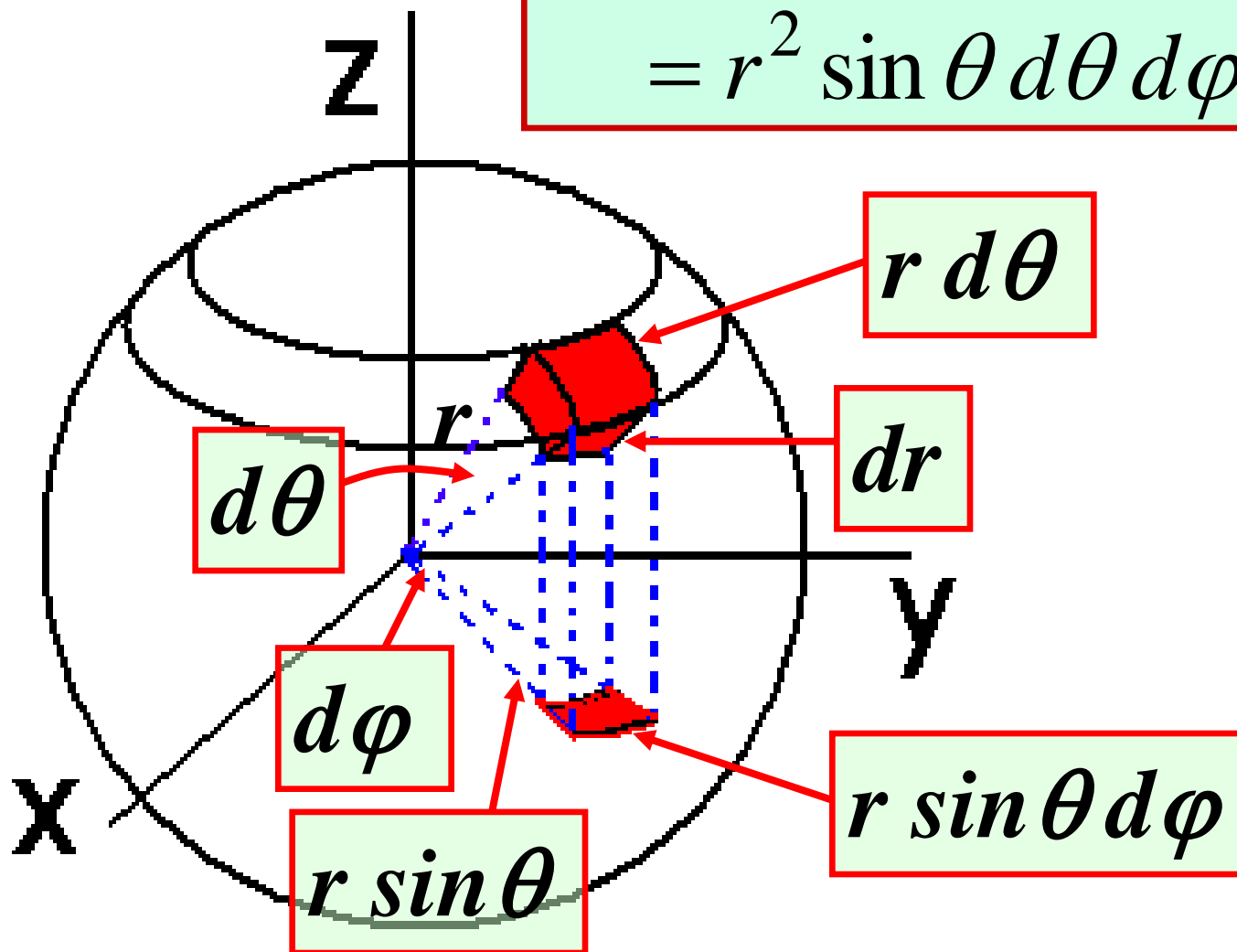
空间分布图

综合



空间小体积元

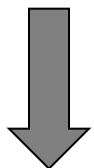
$$d\tau = dr \cdot r d\theta \cdot r \sin \theta d\varphi$$
$$= r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr$$





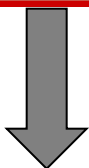
2 径向分布图

径向分布函数

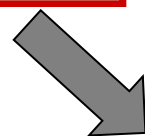


$$D(r) = R^2(r) \cdot r^2$$

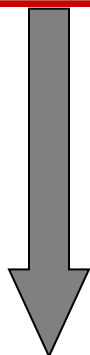
$R(r)$ 径向波函数



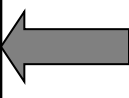
径向几率密度



与体积相关



几率



? 空间内出现电子的几率



波函数归一化

$$1 = \int_{\tau} |\Psi|^2 d\tau$$

$$\Psi = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi) \quad \downarrow \quad d\tau = r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr$$

$$1 = \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} [R(r)]^2 [Y(\theta, \varphi)]^2 r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr$$

$$\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} Y^2(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = 1$$

$$\int_{r=0}^{\infty} \underline{R^2(r) r^2} dr = 1 \quad \longrightarrow \quad \int_{r=0}^{\infty} D(r) dr = 1$$



$$\int_{r=0}^{\infty} D(r) dr = 1$$

径向分布函数的物理意义：

半径 r 处
单位厚度球壳层内

出现电子
的几率

该体积随 r 不同而变化

几率=几率密度*体积

(1) 离核越远，该体积越大，但几率密度越小

(2) 离核越近，该体积越小，但几率密度越大

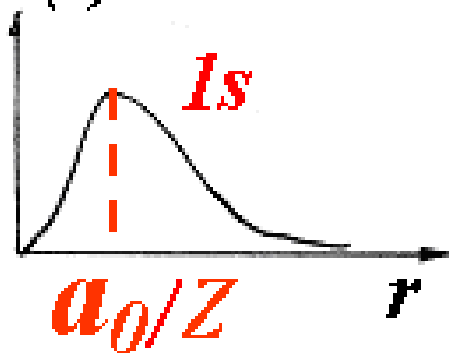
$D(r)$ 都不大

≈ 0



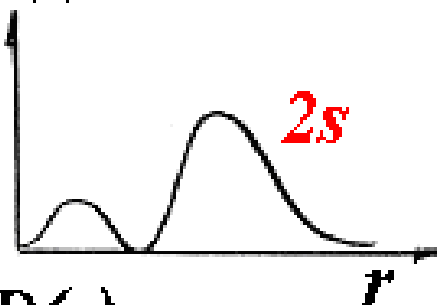
径向分布图:

$D(r)$ 节面数=0

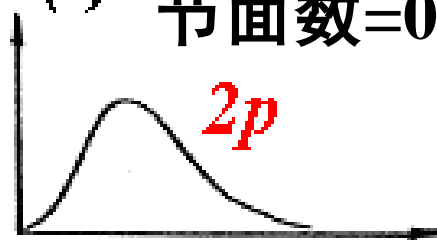


最可几位置

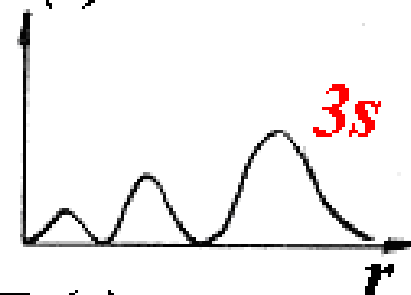
$D(r)$ 节面数=1



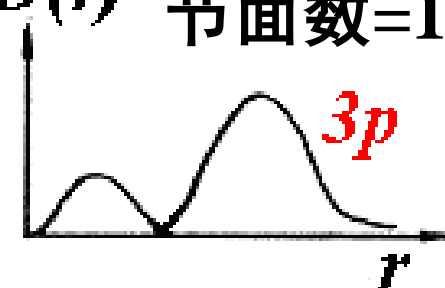
$D(r)$ 节面数=0



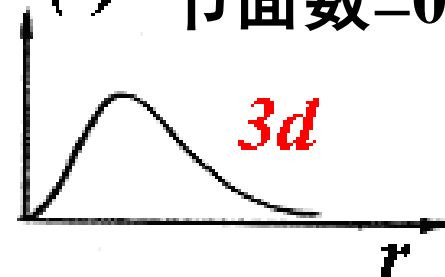
$D(r)$ 节面数=2



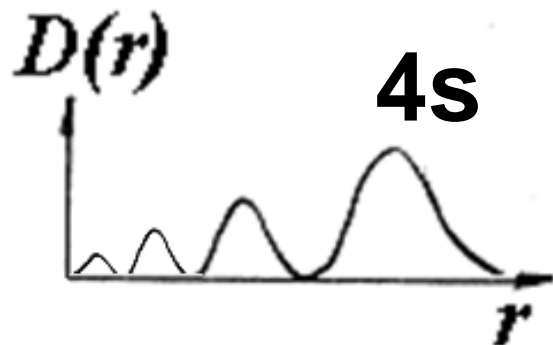
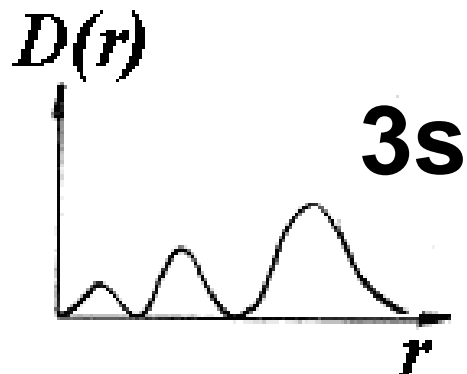
$D(r)$ 节面数=1



$D(r)$ 节面数=0



节面数为 $n-l-1$

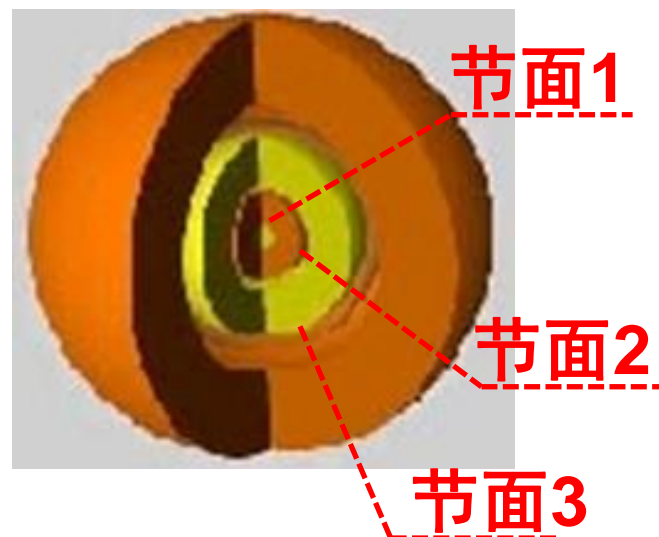
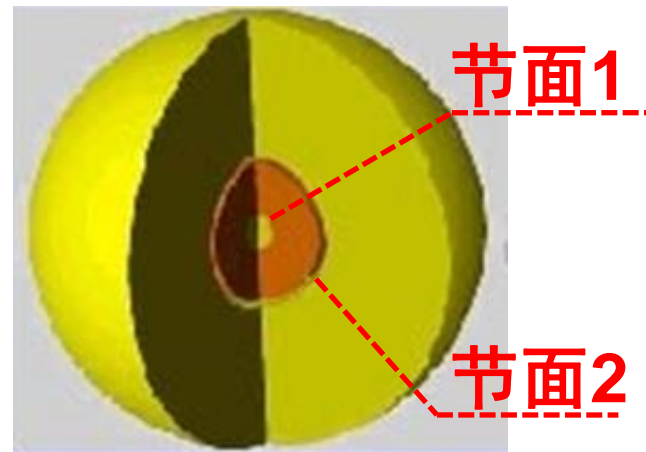


1s ?

2s ?

实心的
元宵

豆沙馅的
元宵





Notes:

(1) 在核附近及无穷远处, $D(r)$ 均 $\rightarrow 0$

(2) 节面数为 $n-l-1$

(3) n 相同的轨道, $l \downarrow$, 第一个峰离核越近, 钻得越深

钻穿效应

(4) H原子及
类H离子
基态, $1s^1$

电子在 a_0/Z 处几率最大;

电子在核附近处几率密度最大

2次



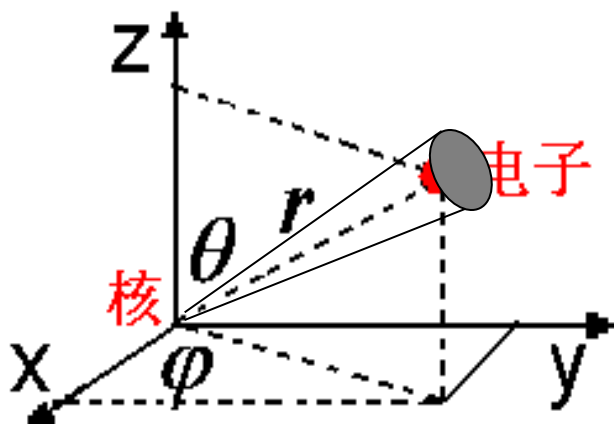
3. 角度分布图

角度分布函数 $Y^2(\theta, \varphi)$

归一化

$$\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} Y^2(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = 1$$

坐标



$$d\omega = \sin \theta d\theta d\varphi$$

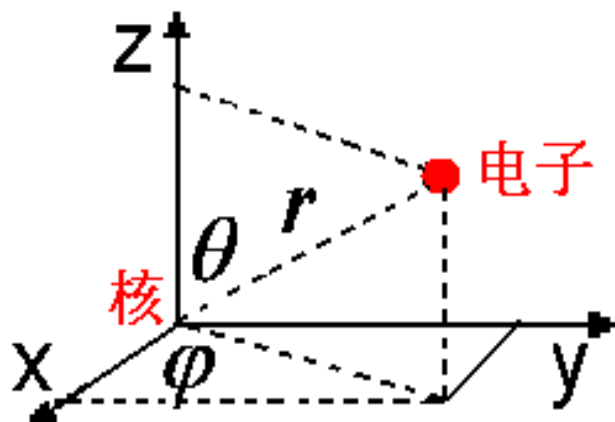
(θ, φ) 方向上的单位立体角

物理意义：单位立体角内出现电子的几率



角度分布函数描绘的是轨道的形状

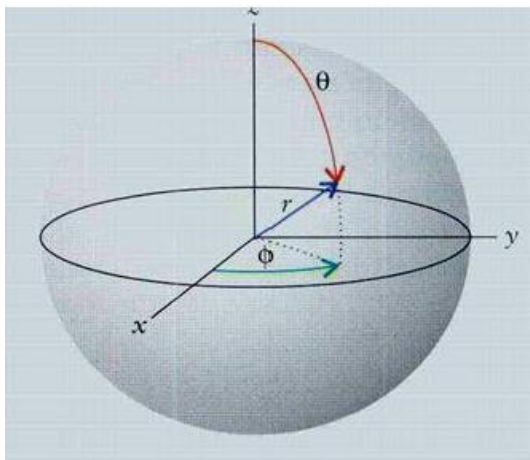
绘制角度分布图，通常选取特殊的平面。



xy平面 ($\theta=90^\circ$)

xz平面 ($\varphi=0$ 或 180°)

yz平面 ($\varphi=90$ 或 270°)





例如：2p_x轨道

$$\Psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{z}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0} r \sin \theta \cos \varphi$$

其角度分布函数 $Y^2(\theta, \varphi) = \sin^2 \theta \cos^2 \varphi$

选取 **xy平面**， $\theta = 90^\circ$ ，则

$$Y^2(\theta, \varphi) = \cos^2 \varphi$$

坐标





第一象限

$\varphi(^{\circ})$	0	15	30	45	60	75	90
Y^2	1.0	0.93	0.75	0.50	0.25	0.07	0.0

第二象限

$\varphi(^{\circ})$	90	105	120	135	150	165	180
Y^2	0.0	0.07	0.25	0.50	0.75	0.93	1.0

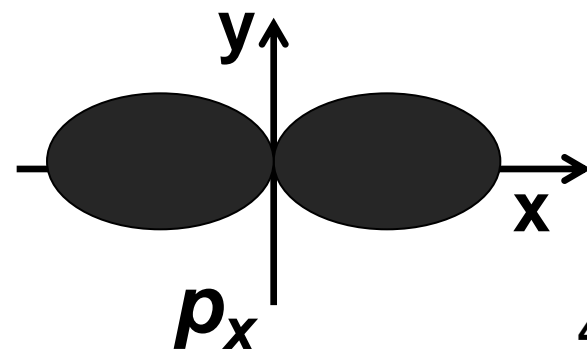
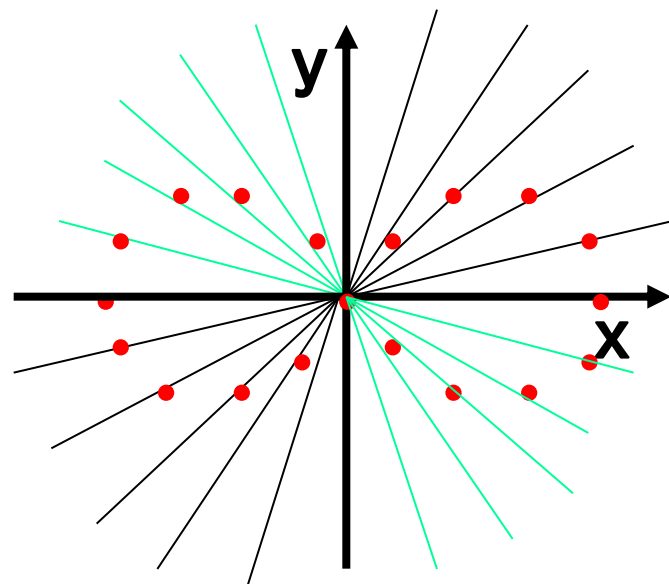
第三象限

$\varphi(^{\circ})$	180	195	210	225	240	255	270
Y^2	1.0	0.93	0.75	0.50	0.25	0.07	0.0

第四象限

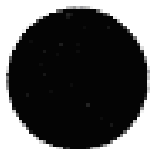
$\varphi(^{\circ})$	270	285	300	315	330	345	360
Y^2	0.0	0.07	0.25	0.50	0.75	0.93	1.0

$$Y^2(\theta, \varphi) = \cos^2 \varphi$$



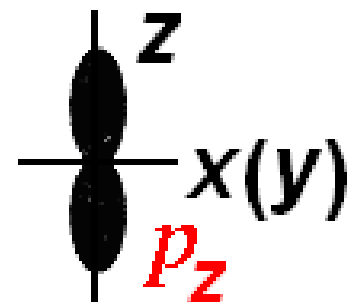
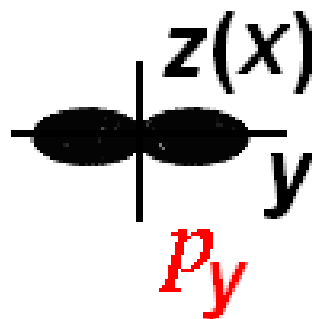
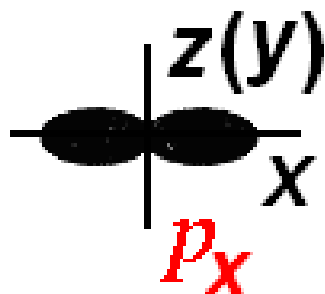


角度分布图

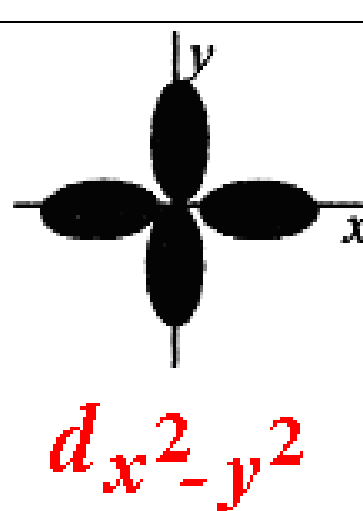
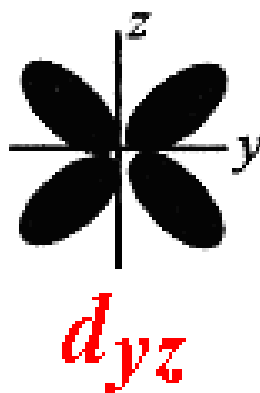
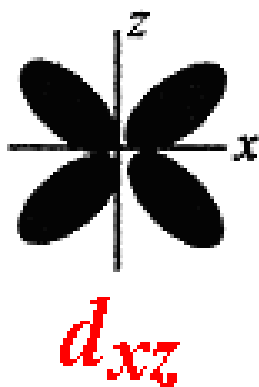
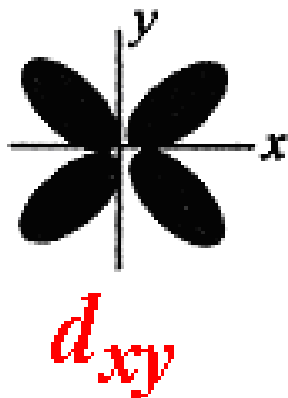


s 轨道

$l=0$



p 轨道: $l=1$

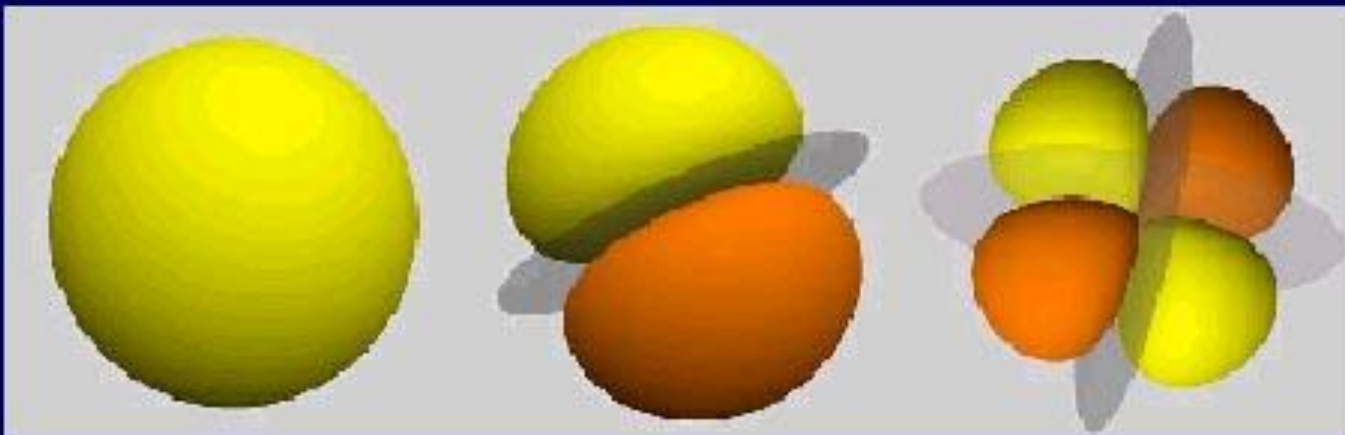


d 轨道: $l=2$





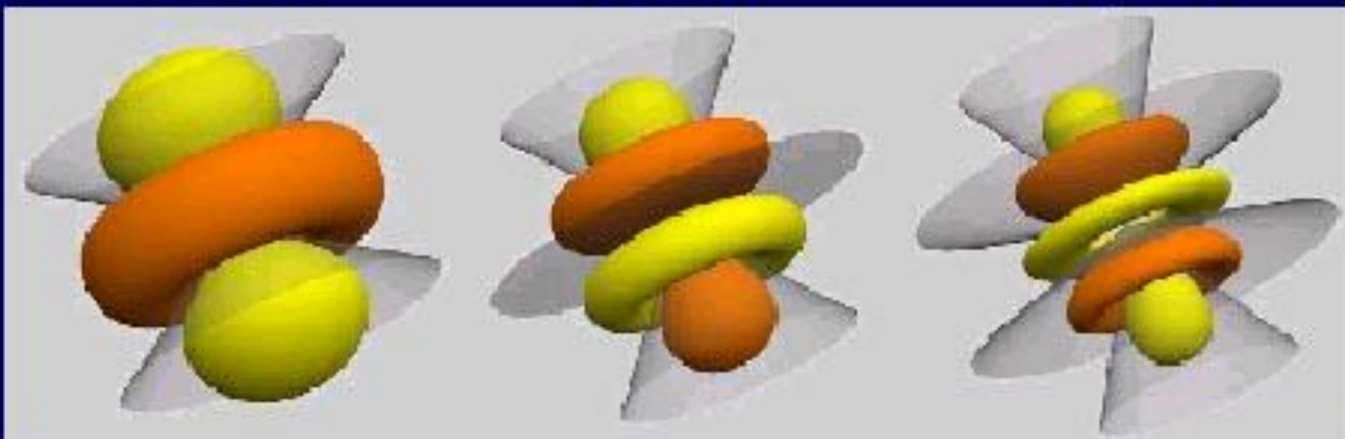
各类轨道的角度分布图的节面数为 l 。



$s (l=0)$

$p (l=1)$

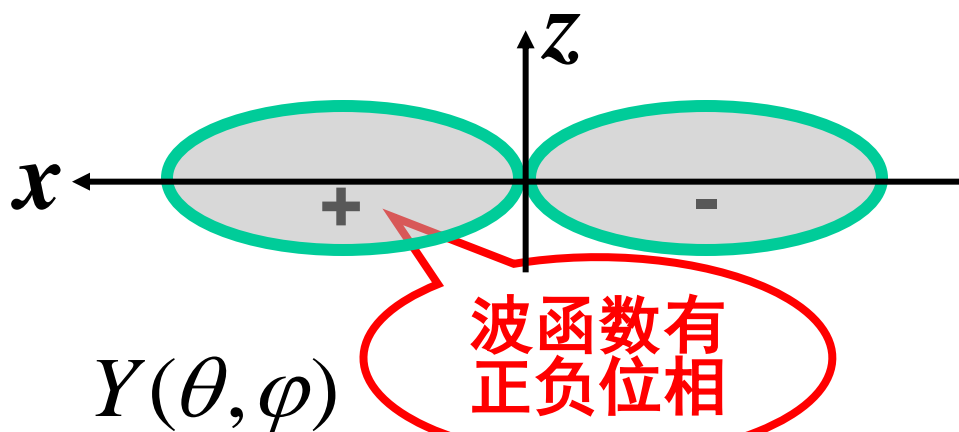
$d_{xy} (l=2)$



$d_{z^2} (l=2)$

$f (l=3)$

$g (l=4)$



p_x 轨道
角度分布图

$$Y^2(\theta, \varphi)$$

无正负位相之分

试想一下如果标出正负的话，上述轨道如何？

4. 空间分布图

径向分布图
角度分布图

综合

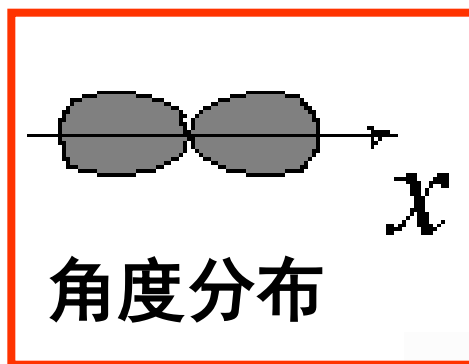
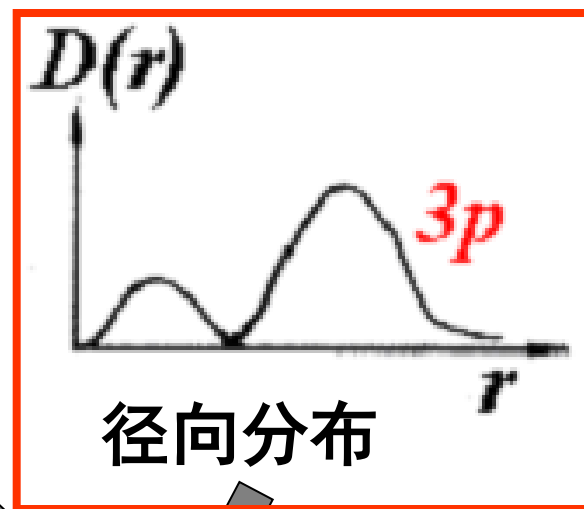
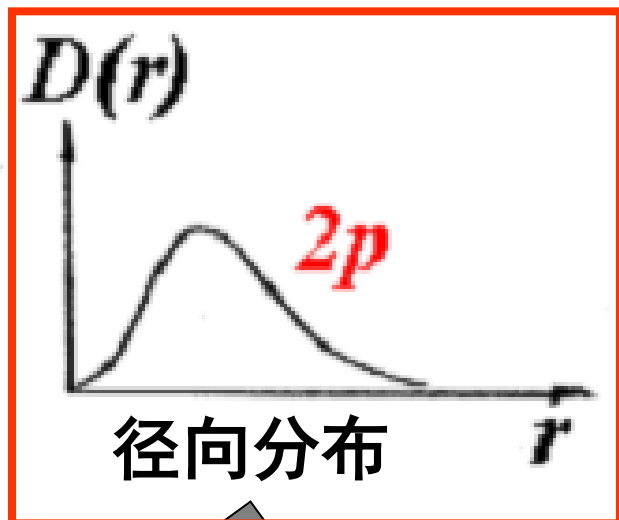
空间分布图

节面数： $n-l$



例1: $2p$ 轨道

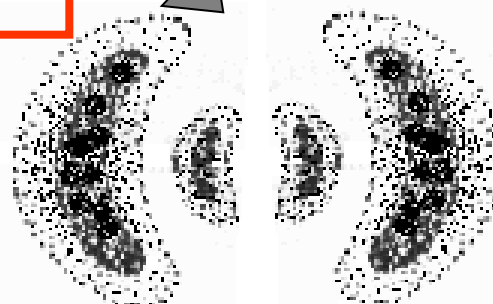
例2: $3p$ 轨道



$2p$



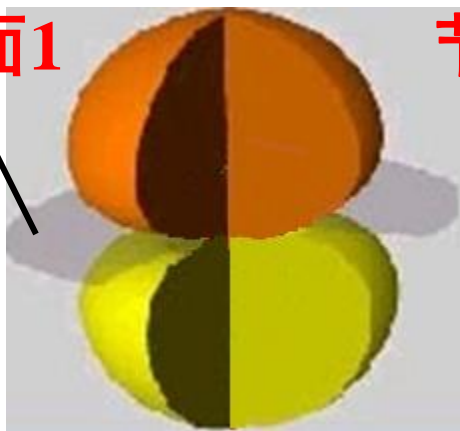
空间分布图



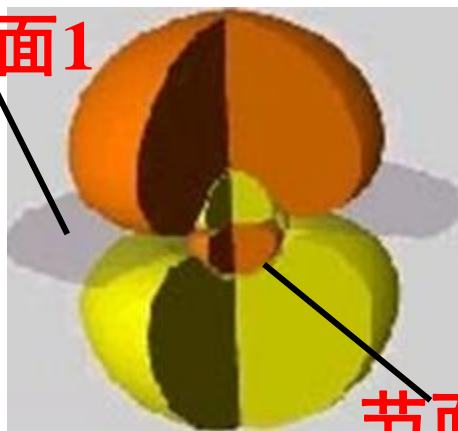
空间分布图



节面1

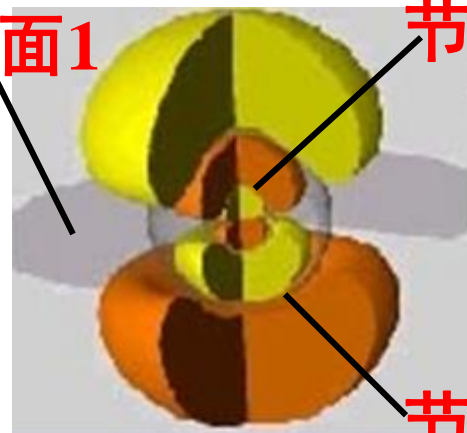


节面1



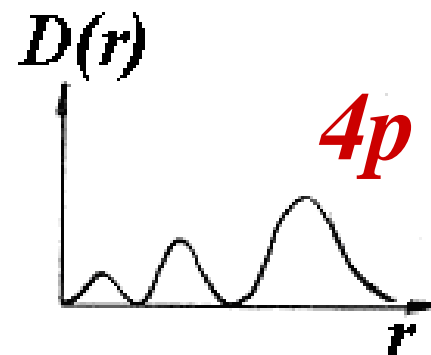
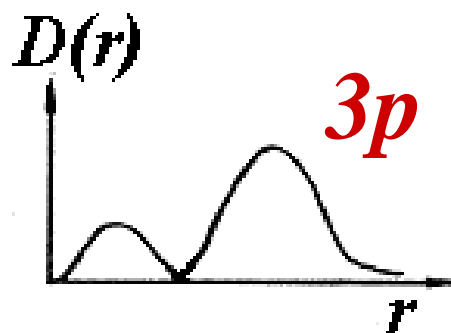
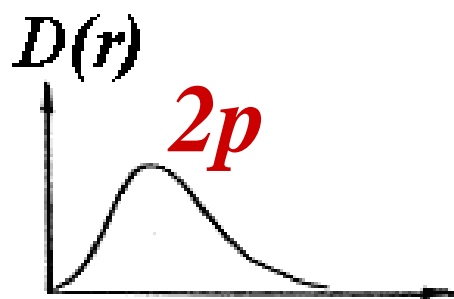
节面2

节面1



节面2

节面3



节面数 $n-1$: 1

2

3

节面形状: 1个平面

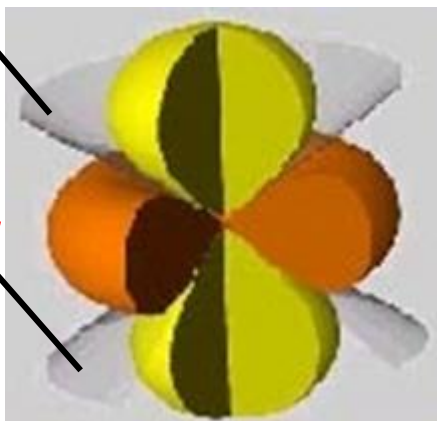
1个平面
1个球面

1个平面
2个球面



节面1

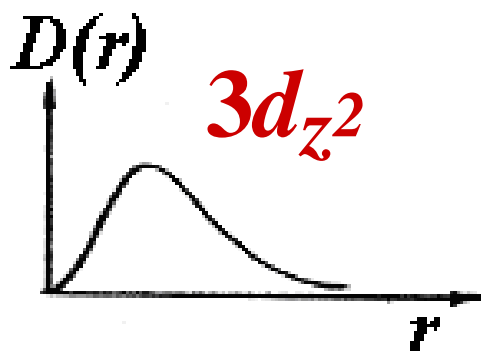
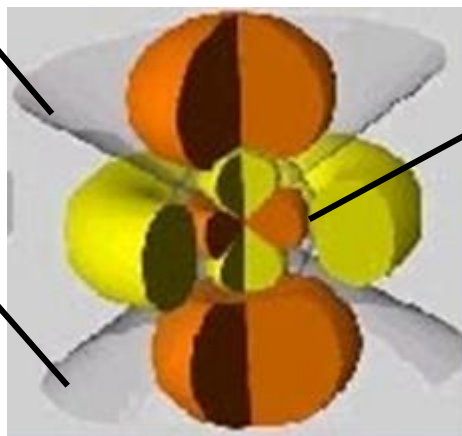
节面2



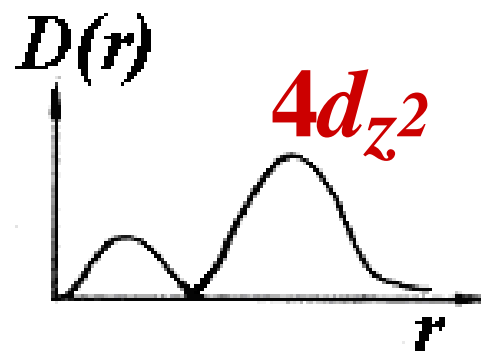
节面1

节面2

节面3



节面数 $n-1$: 2



3

想象一下 $5d_{z^2}$ 轨道图像？



§ 2.3 多电子原子结构与原子轨道

电子间相互作用能

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad \text{或} \quad \sum_i \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

2.3.1 多电子原子的薛定谔方程与单电子近似

n 个电子，薛定谔方程：

$$\left[\sum_i^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) - \sum_i^n \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \Psi = E \Psi$$

动能算符

核—电子

电子—电子



原子单位制 (A. U.) :

1原子单位长度= $a_0=0.529\text{\AA}$

$m_e=1$

1原子单位质量= $m_e=9.1*10^{-31}\text{ Kg}$

$e=1$

1原子单位电量= $e=1.6*10^{-19}\text{ C}$

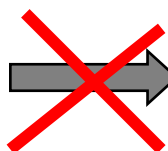
$\hbar=1$ (P6: 1-17)

1原子单位能量= 27.2116 eV

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

$$\left[\sum_i^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) - \sum_i^n \frac{Z}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi = E \Psi$$

原子单位制下, n 个电子的薛定谔方程



各个电子的方程 $\longrightarrow r, \theta, \varphi$ 变量分离



独立电子运动模型

单电子近似

$$u(\vec{r}_i)$$

i 电子在核和其它电子构成的场中独立运动

多电子原子中
 i 电子的方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + u(\vec{r}_i) \right] \psi_i = E_i \psi_i$$

中心势场模型

自洽场法



2.3.2 中心势场模型

$$u(\vec{r}_i) \approx u(r_i)$$

球对称场

多电子原子中 **i** 电子的schrödinger方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \underline{u(r_i)} \right] \psi_i = E_i \psi_i$$

比较

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

差别

类氢离子中的单电子



结论:

(1) 两者的 $\Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\varphi)$ 方程相同.

$Y(\theta, \varphi)$ 相同 \longrightarrow

原子轨道形状相同

类氢离子

多电子原子

例: Li^{2+} 和 Li 的 $2p_x$ 轨道形状相同。

(2) 两者的 $R(r)$ 方程不同

能量公式
不同

类氢离子

多电子原子

$$E_n = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV})$$

$$E_{n.l}$$

例: Li^{2+}

$2s, 2p$ 轨道能量 \longrightarrow 相同

Li

$2s, 2p$ 轨道能量 \longrightarrow 不同



***i*电子的schrödinger方程:**

$$U_i(r_i) = \frac{\sigma_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$$

屏蔽模型

σ_i 屏蔽常数

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + U(r_i) \right] \psi_i = E_i \psi_i$$

有效核电荷数

$$Z^* = Z - \sigma_i$$

Slater公式

$$E_n = -13.6 \frac{(Z - \sigma_i)^2}{n^{*2}} \\ = -13.6 \frac{Z^{*2}}{n^{*2}}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{(Z - \sigma_i) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \psi = E \psi$$

多电子原子

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

类氢离子

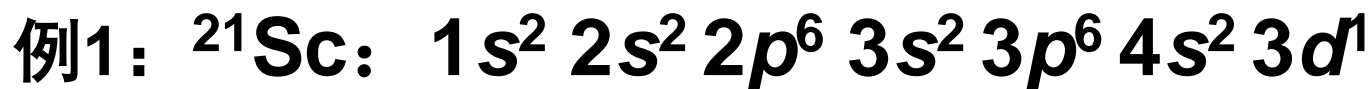


σ_i 屏蔽常数: 原子中其它电子对 i 电子的屏蔽作用的总和, 与 i 电子所在的轨道的 n 、 l 值有关。

多电子体系 $E_{n,l}$ ← 能级序经验公式:

原子: $n+0.7l$ 离子: $n+0.4l$

类氢离子体系 $E_n = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} (ev)$



$$\left. \begin{array}{l} 3d: \quad n+0.7l=3+0.7*2=4.4 \\ 4s: \quad n+0.7l=4+0.7*0=4.0 \end{array} \right\} E_{4s} < E_{3d} \text{ (原子)}$$



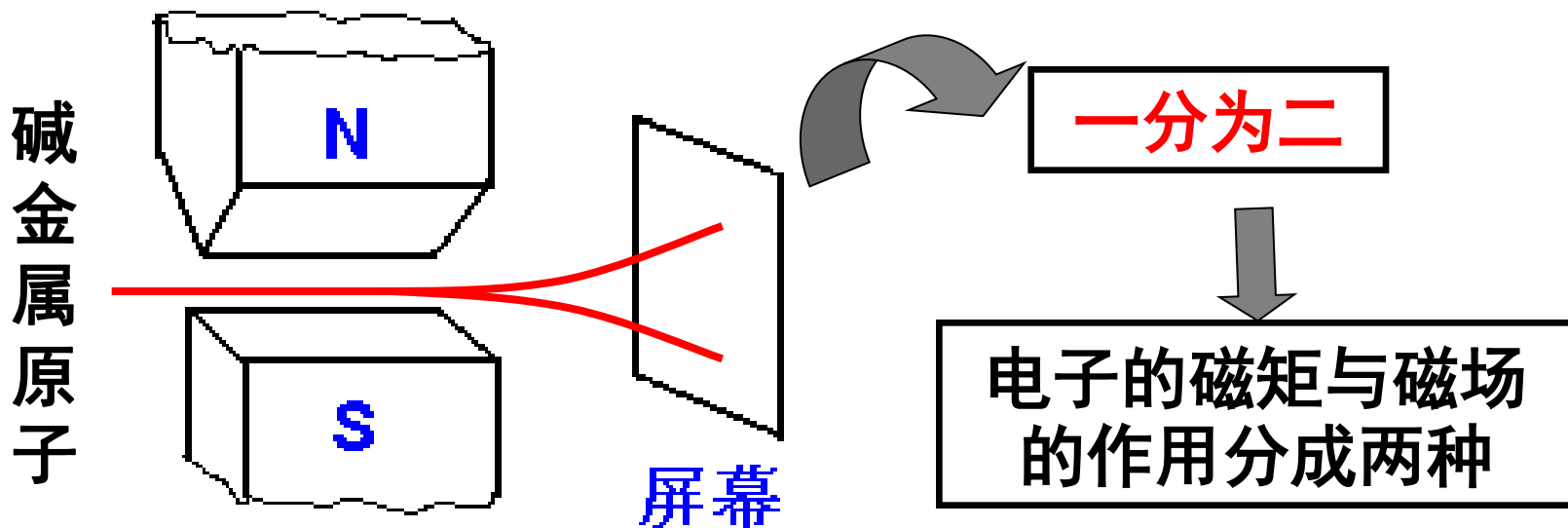
$$\left. \begin{array}{l} 3d: \quad n+0.4l=3+0.4*2=3.8 \\ 4s: \quad n+0.4l=4+0.4*0=4.0 \end{array} \right\} E_{4s} > E_{3d} \text{ (离子)}$$



§ 2.4 电子自旋与保里原理

2.4.1 电子自旋的假设

1921年，斯特恩—盖拉赫实验



碱金属原子 ns^1 , $l = 0$

$$|\vec{u}_l| = \sqrt{l(l+1)} u_B$$

轨道磁矩=0



一种新的磁矩？

1925年，乌仑贝克和哥希宝特提出电子自旋假设。

自旋磁矩

$$|\vec{U}_s| = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B$$

自旋量子数

$S=1/2$ (电子)

朗德因子

自旋运动 {
 自旋量子数 $S=1/2$
 自旋磁量子数 $m_s = \pm 1/2$
 电子自旋状态 {
 $\alpha \uparrow, m_s=1/2$
 $\beta \downarrow, m_s=-1/2$

电子 {
 轨道运动 n, l, m
 自旋运动 m_s

例： $2p_z$



$n=2, l=1, m=0, m_s=1/2$

轨道

自旋



轨道运动 ← 比较 → 自旋运动

$$|\vec{M}_l| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

$$M_{l_z} = m\hbar$$

$$|\vec{u}_l| = \sqrt{l(l+1)}u_B$$

$$|\vec{M}_s| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$

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

$$|\vec{u}_s| = 2\sqrt{s(s+1)}u_B$$

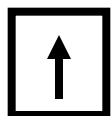
电子 同时 → $\begin{cases} \text{轨道运动 } \Psi_{n,l,m} \\ \text{自旋运动 } \eta(m_s) \end{cases} \rightarrow \alpha \text{ 或 } \beta$

完全波函数
(轨—旋)

$$\Psi_{n,l,m,m_s}$$

$$\Psi_{n,l,m} \cdot \eta(m_s)$$

例: $2p_z$



$$\psi_{2,1,0} \cdot \alpha$$

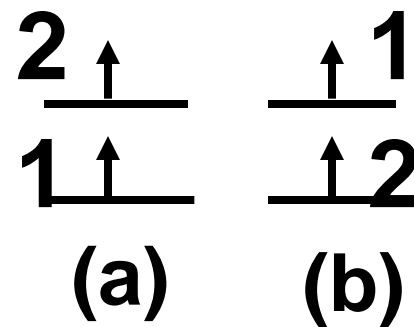


2.4.2 保里原理

全同粒子：质量、电荷、自旋属性相同。

例：电子

两个电子轨道运动及自旋运动状态的完全交换。



状态相同

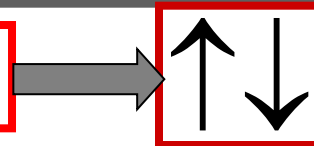
几率密度规律

$$|\psi(1, 2)|^2 = |\psi(2, 1)|^2 \left\{ \begin{array}{l} \psi(1, 2) = \psi(2, 1) \\ \text{对称波函数} \\ \psi(1, 2) = -\psi(2, 1) \\ \text{反对称波函数} \end{array} \right.$$

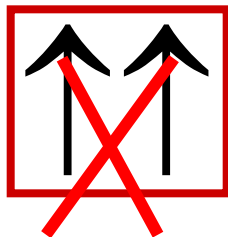


电子体系

保里不相容原理



假如



不允许

两个电子轨道—自旋完全相同

$$\psi(1, 2) = \psi(2, 1)$$

对称波函数



电子体系的完全波函数必须呈反对称

全部电子

轨道—自旋

如双电子体系: $\Psi(1, 2)$

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, q_1, x_2, y_2, z_2, q_2)$$



反对称的体系完全波函数 ← Slater行列式

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad n \times n \text{阶}$$

n —电子数目

$\phi_i(j)$ —单电子完全波函数, 如: $\phi_{2s}(1) \cdot \alpha(1)$

i : 波函数编号;

j : 电子编号.

同一行电子编号相同
同一列轨—旋相同



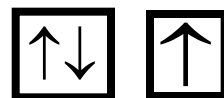
例1: He原子



$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

隐含：电子是同科电子，任一电子均可标作1或2号电子。

例2: Li原子



$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix}$$



§ 2.5 原子的状态与原子光谱

2.5.1 基态原子的电子组态

原子核外电子排布的原则：

①能量最低原理： 原子 $n+0.7l$ 离子 $n+0.4l$

②保里不相容原理；

③洪特规则： 分占不同的轨道， 自旋平行
充满、半充满的状态。

例： ^{47}Ag $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$
 $4p^6$ ~~$5s^2 4d^9$~~ $5s^1 4d^{10}$

目录

AO	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p
$n+0.7l$	4.7	5.4	6.1	5.0	5.7	6.4	6.0	6.7



2.5.2 原子的量子数与原子光谱项

多个电子 { 轨道运动 $\vec{M}_{l_1}, \vec{M}_{l_2}, \dots$
自旋运动 $\vec{M}_{s_1}, \vec{M}_{s_2}, \dots$ } 相互作用

双电子体系:

电子1

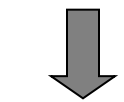
\vec{M}_{l_1}

\vec{M}_{s_1}

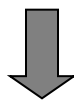
电子2

\vec{M}_{l_2}

\vec{M}_{s_2}



\vec{M}_L



\vec{M}_S

+

L-S耦合



\vec{M}_J


实为磁矩间的相互作用（电子的磁矩与角动量同存。）



1. L-S耦合规律

$$|\vec{M}_L| = \sqrt{L(L+1)} \hbar$$

$$|\vec{M}_S| = \sqrt{S(S+1)} \hbar$$


$$|\vec{M}_J| = \sqrt{J(J+1)} \hbar$$

L—总轨道角动量量子数

$$L = |l_1 + l_2|, |l_1 + l_2 - 1|, \dots, |l_1 - l_2| \text{ (间隔为1, 可能值)}$$

S—总自旋角动量量子数

$$S = |s_1 + s_2|, |s_1 + s_2 - 1|, \dots, |s_1 - s_2| \text{ (间隔为1, 可能值)}$$

J—总角动量量子数

$$J = S + L, S + L - 1, \dots, |S - L| \text{ (间隔为1)}$$



电子:

1) 轨道运动 $|\vec{M}_l| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$

l —角量子数, 也称电子轨道角动量量子数

$$M_{l_z} = m\hbar \quad m = -l, \dots, +l$$

m —磁量子数, 也称电子轨道角动量磁量子数

2) 自旋运动 $|\vec{M}_s| = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad s=1/2$

s —自旋量子数, 也称电子自旋角动量量子数

$$M_{s_z} = m_s\hbar \quad m_s = -1/2, +1/2$$

m_s —自旋磁量子数, 也称电子自旋角动量磁量子数



原子: $|\vec{M}_L| = \sqrt{L(L+1)} \hbar$

$$M_{Lz} = M_L \hbar$$

$$M_L = -L, \dots, +L$$

$$|\vec{M}_S| = \sqrt{S(S+1)} \hbar$$

$$M_{Sz} = M_S \hbar$$

$$M_S = -S, \dots, +S$$

$$|\vec{M}_J| = \sqrt{J(J+1)} \hbar$$

$$M_{Jz} = M_J \hbar$$

$$M_J = -J, \dots, +J$$

L—总轨道角动量量子数

M_L—总轨道角动量**磁**量子数

S—总自旋角动量量子数

M_S—总自旋角动量**磁**量子数

J—总角动量量子数

M_J—总角动量**磁**量子数

原子量子数



电子: n, l, m, m_s

状态 Ψ_{n,l,m,m_s}

原子量子数: L 、 M_L 、 S 、 M_S 、 J 、 M_J

原子状态?

2. 原子谱项

$2S+1L$ 谱项

$2S+1L_J$ 光谱支项

$2S+1$ — 谱项的多重度

L	— 0	1	2	3	4	5 ...
	S	P	D	F	G	H...

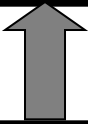


例: ns^1np^1 组态

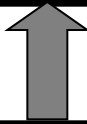
$$\text{由 } s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2} \longrightarrow S = 1, 0$$

$$l_1 = 0, l_2 = 1 \longrightarrow L = 1$$

S	L	J	谱项	光谱支项
1	1	2, 1, 0	3p	$^3p_2 \quad ^3p_1 \quad ^3p_0$
0	1	1	1p	1p_1



电子相互作用



轨—旋相互作用



2.5.3 原子光谱项的确定

①只考虑开壳层上的电子

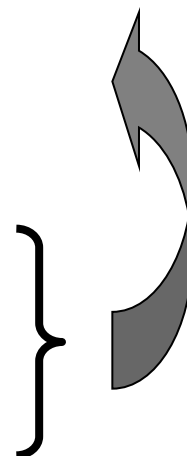
例：C原子 $1s^2 2s^2 2p^2 \longrightarrow 2p^2$

② p^n 和 p^{6-n} ， d^n 和 d^{10-n} 谱项相同

但光谱支项能级序不同.

例：O原子 $1s^2 2s^2 2p^4$

C原子 $1s^2 2s^2 2p^2$





(1)非同科电子——直接套用公式

例1: $np^1 (n+1)p^1$ $s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2} \rightarrow S=1, 0$
 $l_1 = 1, l_2 = 1 \rightarrow L=2, 1, 0$

S	L	J	谱项	光谱支项		
1	2	3, 2, 1	3D	3D_3	3D_2	3D_1
1	1	2, 1, 0	3P	3P_2	3P_1	3P_0
1	0	1	3S	3S_1		
0	2	2	1D	1D_2		
0	1	1	1P	1P_1		
0	0	0	1S	1S_0		



(2) 同科电子—表格法

保里原理

n, l 相同

m, m_s 至少有一个不能相同

例1: $2p^2$ 组态

	电子1				
m_1	1	0	-1		
	<hr/>				
	2	1	0	1	电子2
	1	0	-1	0	
	0	-1	-2	-1	
				m_2	

M_L



M_L 形成三个序列:

(1) $M_L=2,1,0,-1,-2$ $L=2, S=0$

(2) $M_L=1,0,-1,$ $L=1, S=1$

(3) $M_L=0$ $L=0, S=0$

1D
 3P
 1S



同科电子 $2p^2$

自旋受限

谱项减少

$^1D, ^3P, ^1S$



$^3D, ^3P, ^3S, ^1D, ^1P, ^1S$



$np^1 (n+1)p^1$

非同科电子

图



例2: $3d^2$ 组态

电子 1

m_1	2	1	0	-1	-2	
	4	3	2	1	0	2
	3	2	1	0	-1	1
	2	1	0	-1	-2	0
	1	0	-1	-2	-3	-1
	0	-1	-2	-3	-4	-2
						m_2

电子 2

M_L

M_L 形成五个序列



(1) $M_L=4,3,2,1,0,-1,-2,-3,-4$, $L=4$, $S=0$, 1G

(2) $M_L=3,2,1,0,-1,-2,-3$, $L=3$, $S=1$, 3F

(3) $M_L=2,1,0,-1,-2$, $L=2$, $S=0$, 1D

(4) $M_L=1,0,-1$, $L=1$, $S=1$, 3P

(5) $M_L=0$, $L=0$, $S=0$, 1S

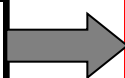
$3d^2$ 组态谱项



2.5.4 洪特规则与基谱项的确定

- 洪特规则
- (1) $(2S+1)^\uparrow$, E^\downarrow
 - (2) S 一定时, L^\uparrow , E^\downarrow
 - (3) S, L 一定时
 - 半充满前 (如 d^4 , p^2), J^\downarrow , E^\downarrow
 - 半充满后 (如 d^6 , p^4), J^\uparrow , E^\downarrow

能量最低的谱项



基谱

例: ns^1np^1 , 光谱支项能级序为:

$$\boxed{{}^3p_0} < {}^3p_1 < {}^3p_2 < {}^1p_1$$



图解法快速推求光谱基项

尽可能分占不同轨道，
且自旋平行

电子尽可能填在
 m 大的轨道

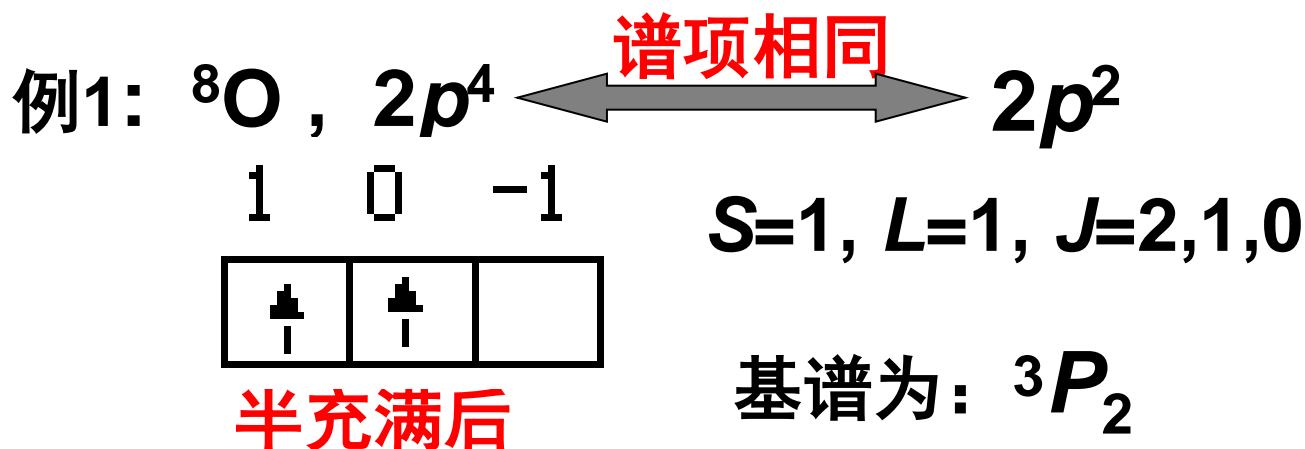
S^{\uparrow}

,

L^{\uparrow}

洪特规则

能量
最低





例2: ^{77}Ir $6s^2 5d^7$

谱项同 $5d^3$

2	1	0	-1	-2
↑	↑	↑		

$$S = \frac{3}{2}, L = 3$$

$$J = \frac{9}{2}, \frac{7}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$$

半充满后

基谱为: $^4F_{9/2}$

例4: ^{24}Cr , $4s^1 3d^5$

m 0 2 1 0 -1 -2

↑	↑	↑	↑	↑	↑
---	---	---	---	---	---

$$S=3, L=0, J=3$$

基谱 7S_3



2.5.5 原子光谱

跃迁定则: $\Delta S=0$; $\Delta L=\pm 1$; $\Delta J=0, \pm 1$



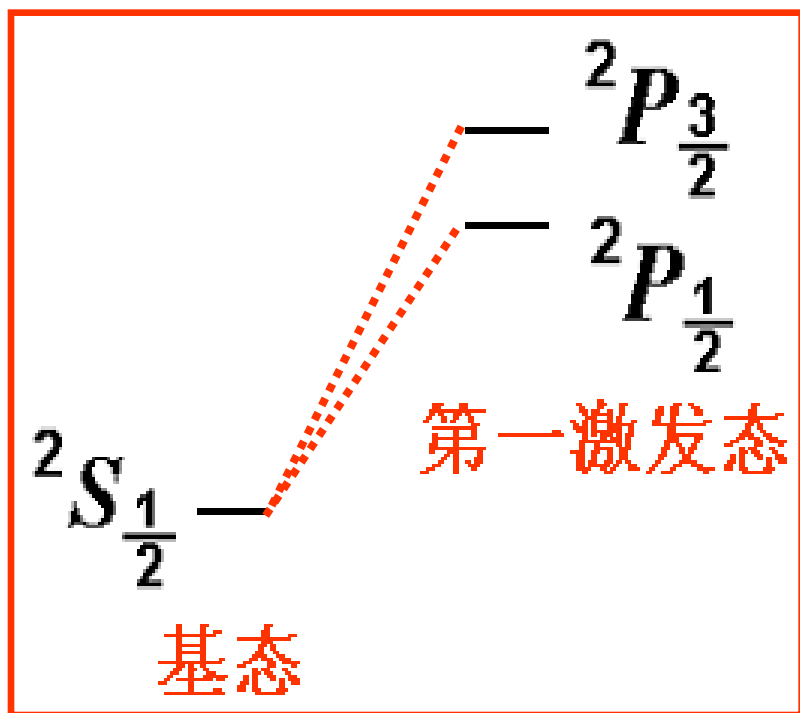
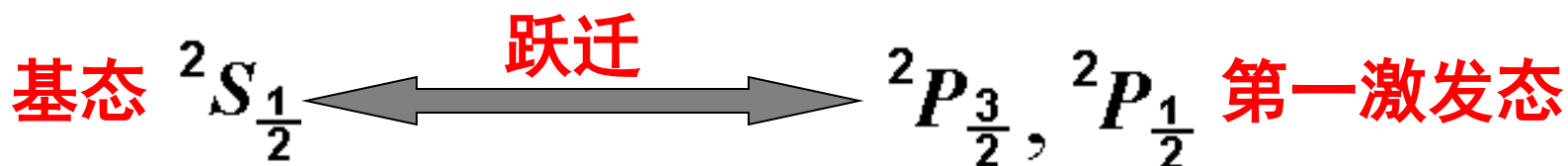
例: 钠原子吸收光谱具有双线特征: 589.593和588.996 nm。

^{11}Na , 基态: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$,

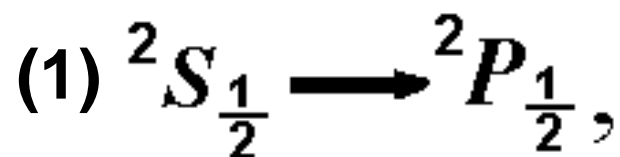
$$S = \frac{1}{2}, L = 0, J = \frac{1}{2}, \quad \text{光谱支项为 } {}^2S_{\frac{1}{2}}$$

第一激发态: $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$,

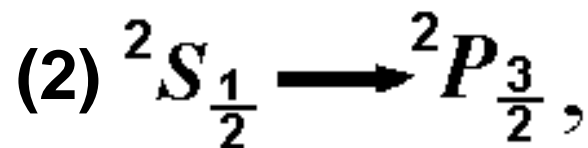
$$S = \frac{1}{2}, L = 1, J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \quad \text{光谱支项为: } {}^2P_{\frac{3}{2}}, {}^2P_{\frac{1}{2}}$$



$$\Delta E = h \frac{c}{\lambda}$$



$\Delta S=0, \Delta L=1, \Delta J=0,$
589.593 nm



$\Delta S=0, \Delta L=1, \Delta J=1,$
588.996 nm



原子谱项的几点补充：

$2S+1L$ 谱项

$2S+1L_J$ 光谱支项

(1) $2S+1$ 称为谱项多重度。

这个概念除了用于谱项外，也用于组态。

例如，某2电子的组态电子排布为： $\uparrow \uparrow$

则该组态的多重度为3



(2)由谱项或者光谱支项，计算原子的轨道角动量、
自旋角动量及总角动量的大小及其在z轴的分量。

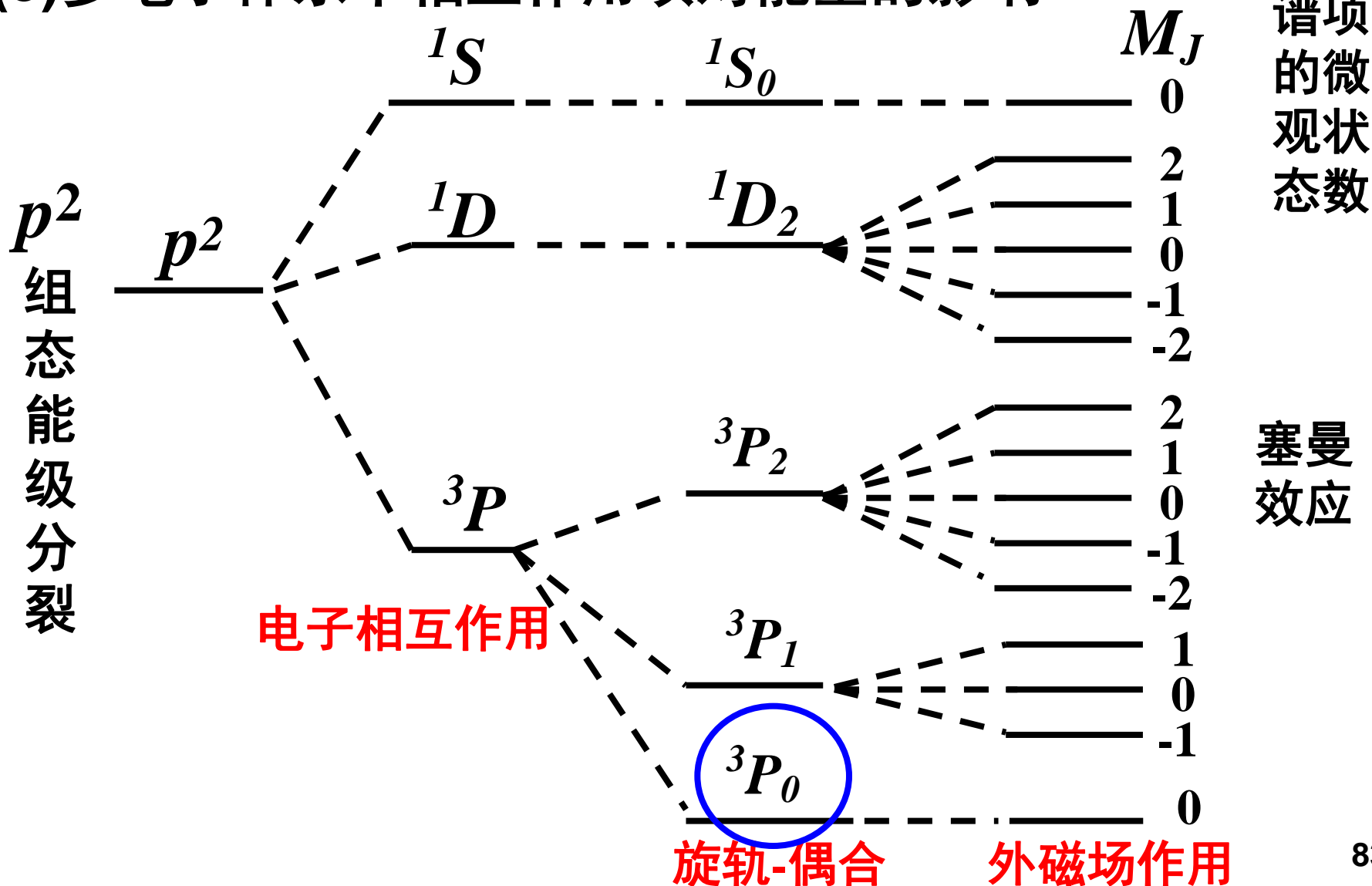
$$|\vec{M}_L| = \sqrt{L(L+1)} \hbar \quad M_{Lz} = M_L \hbar,$$
$$M_L = L, L-1, \dots, -L$$

$$|\vec{M}_S| = \sqrt{S(S+1)} \hbar \quad M_{Sz} = M_S \hbar,$$
$$M_S = S, S-1, \dots, -S$$

$$|\vec{M}_J| = \sqrt{J(J+1)} \hbar \quad M_{Jz} = M_J \hbar,$$
$$M_J = J, J-1, \dots, -J$$



(3)多电子体系中相互作用项对能量的影响





(4)谱项推求是否正确，可根据“谱项的微观状态数是否等于组态的微观状态数”来判断。

谱项的微观状态数=2J+1

组态的微观状态数：电子排布可能的方式。

例如：2p²组态



六个自旋轨道，总共可能的电子排布方式为 $C_6^2 = 15$

2p²组态的光谱支项为¹D₂, ³P₂, ³P₁, ³P₀, ¹S₀

谱项的微观状态数=5+5+3+1+1=15