



蘇州大學

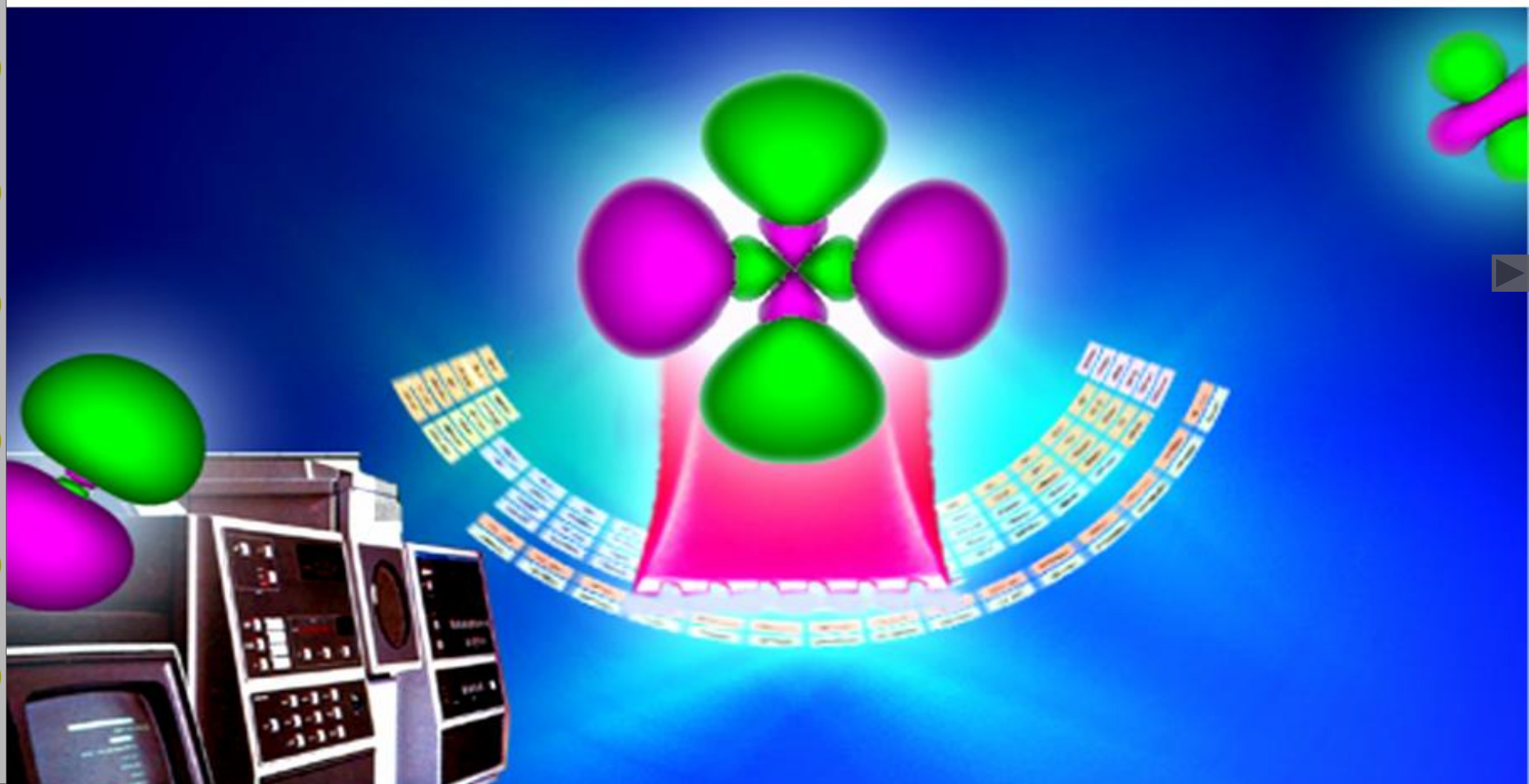
SOOCHOW UNIVERSITY

《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 ■

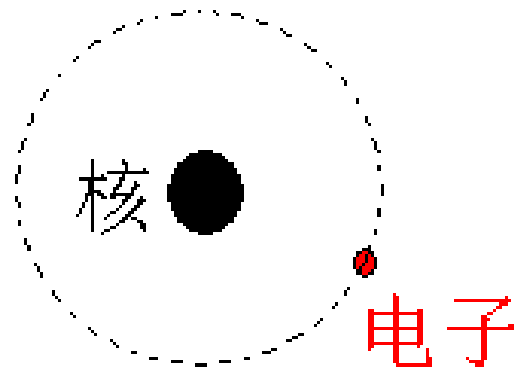


§ 2.1 单电子原子的薛定谔方程

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。

(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

$$m > m_0$$

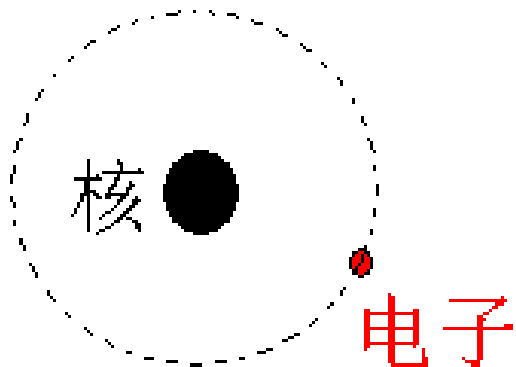
核: 10^3 m/s

^

电子: 10^6 m/s



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)

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

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

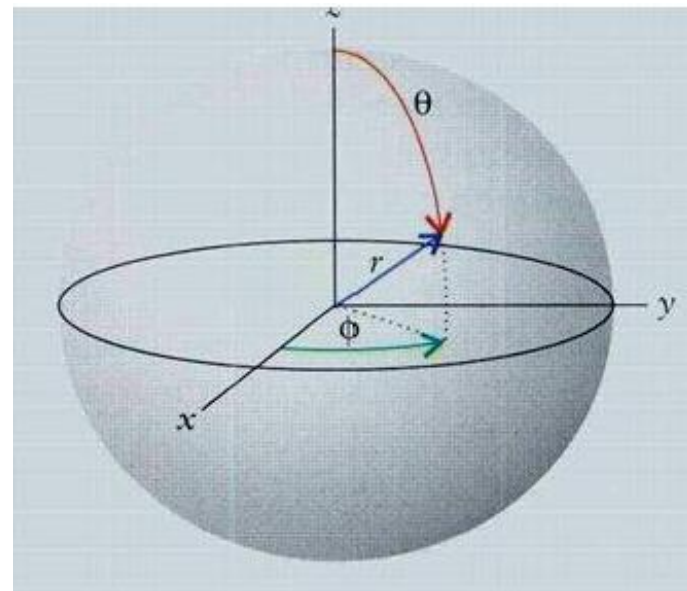
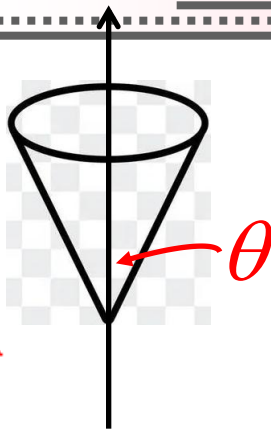
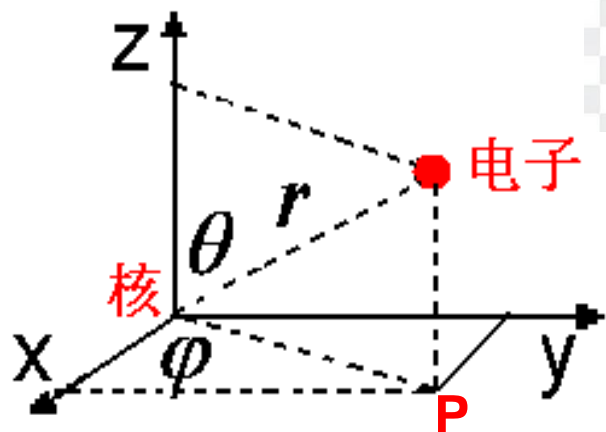
动能算符

势能算符

直角坐标系中不能直接求解。



球极坐标系：



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

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

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

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

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

$$z = r \cos \theta$$

后

► Φ

► Ψ

► Y^2

► p_x



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

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

三个独立方程的解的积
为 $f(x, y, z) = 0$ 的解

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

x、y、z是
彼此独立的变量

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

$$f_1(x) = k_1$$

$$f_3(y) = k_2$$

$$f_4(z) = k_2$$

分离3个变量，引入了2个常数



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

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

x, y, z 是彼此独立的变量

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

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

$$y^3 = k_2$$

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

变量
分离

分离3个变量
引入2个参数



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2个常数

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



1. $\Phi(\varphi)$ 方程的解

m : 变量分离时引入的常数

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

通解为:

A, m ?

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

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

复波函数

尤拉公式 $e^{\pm i|m|\theta} = \cos|m|\theta \pm i \sin|m|\theta$



(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

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

周期性边界条件

坐标

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

特解

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

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

代入
通解

参见P34表2.1



P34

表 2.1 $\Phi_m(\varphi)$ 与 $\Phi_{|m|}(\varphi)$

m 值	复函数解
0	$\Phi_0(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
1 -1	$\left. \begin{aligned} \Phi_1(\varphi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\varphi} \\ \Phi_{-1}(\varphi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\varphi} \end{aligned} \right\}$
2 -2	$\left. \begin{aligned} \Phi_2(\varphi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i2\varphi} \\ \Phi_{-2}(\varphi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i2\varphi} \end{aligned} \right\}$

常数

复函数

复函数

波函数里面没有 φ 变量
如 $2p_z$ 轨道、 $3d_{z^2}$ 轨道

$$z = r \cos \theta$$

由薛定谔方程得到的 Φ 方程的直接解是复波函数
(除了 $m=0$ 的情况)



2. $\Theta(\theta)$ 方程的解

m, k : 变量分离时引入的两个常数

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

$$k = l(l+1),$$

$$l \geq |m| \text{ 整数}$$

联属勒让德方程
收敛

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

P34 (2-24)

P34表2.2

关联勒让德函数



P34

表 2.2 $\Theta_{l|m|}(\theta)$

l	m	$\Theta_{l m }(\theta)$
0	0	$\Theta_{0,0}(\theta) = 1/\sqrt{2}$
1	0	$\Theta_{1,0}(\theta) = (\sqrt{6}/2)\cos\theta$
	± 1	$\Theta_{1,1}(\theta) = (\sqrt{3}/2)\sin\theta$
2	0	$\Theta_{2,0}(\theta) = (\sqrt{10}/4)(3\cos^2\theta - 1)$
	± 1	$\Theta_{2,1}(\theta) = (\sqrt{15}/2)\sin\theta\cos\theta$
	± 2	$\Theta_{2,2}(\theta) = (\sqrt{15}/4)\sin^2\theta$

$l=0$

$l=1$

$l=2$

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

幂次方为 l 的三角函数

实波函数



3. $R(r)$ 方程的解

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

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

$n \geq l+1$ 的整数

收敛

联属拉盖尔方程

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

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

拉盖尔函数
(P35页2-28)

P35表2.3

指数函数

实波函数

指数部分 $e^{-\frac{Zr}{na_0}}$

后

l

结论



P35

SOOCHOW UNIVERSITY

表 2.3 $R_{nl}(r)$

n	l	$R_{nl}(r)$
1	0	$R_{1,0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	$R_{2,0}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$
	1	$R_{2,1}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$
3	0	$R_{3,0}(r) = \frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(27 - 18 \frac{Zr}{a_0} + 2 \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}$
	1	$R_{3,1}(r) = \frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(6 \frac{Zr}{a_0} - \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}$
	2	$R_{3,2}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Z^2 r^2}{a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}$

$n=1$

$n=2$

$n=3$

$$e^{-\frac{Zr}{na_0}}$$

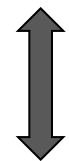


$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

求解类氢离子体系的薛定谔方程，得到的直接解是复波函数

由波函数的形式，可推知具体的轨道，例如：

$$\Psi = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin\theta e^{i\varphi}$$

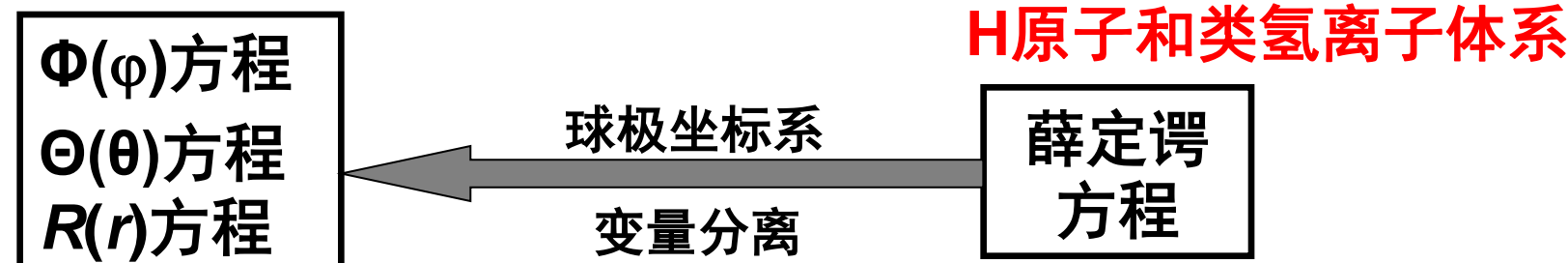


Ψ_{211} 或 $\Psi_{2p_{+1}}$

$n=2, l=1, m=1$



小结:



解的积

复波函数

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

指数函数 三角函数的幂次方

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

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

后

目录



§ 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 $\xrightarrow{\text{决定}}$ $E = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} (eV)$ 单电子体系

电子所在壳层, $n = 1, 2, 3 \dots$
K L M...

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 $E = -13.6 \frac{3^2}{2^2} (eV) = -30.6 (eV)$

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

注: 对于 Li 原子体系, $E_{2s} \neq E_{2p}$



由 $E = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} (eV)$ 可以解释氢原子线状光谱特征

$$\bar{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{E_{n_2} - E_{n_1}}{hc} = -\frac{13.6}{hc} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

n_1, n_2 只能取自然数

维里定理： 对于势能为 r^k 形式的体系，
平均势能与平均动能的关系为：

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2} k \langle V \rangle$$

对于氢原子体系，势能为 $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

$$r^{-1}, k = -1$$

即 $k=-1$ ，则平均势能与平均动能的关系为：

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle$$

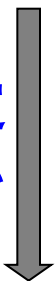
由此推得基态：**零点能**

$$\langle T \rangle = \underline{13.6 eV}; \quad \langle V \rangle = -27.2 eV; \quad \text{总能量 } E = -13.6 eV$$



(2) l —角量子数 \rightarrow 轨道形状

决定
大小





$$l = 0,$$

$$1,$$

$$2,$$

$$..., n-1$$

球形(s) ●, 哑铃形(p) , 花瓣形(d) 

R方程

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

量子化特征

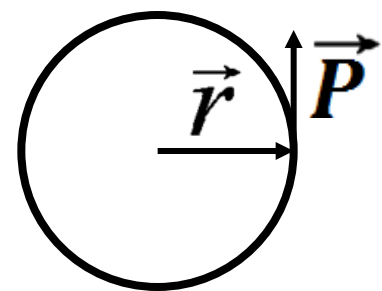
轨道磁矩大小 $|\vec{u}_l| = \sqrt{l(l+1)}u_B$



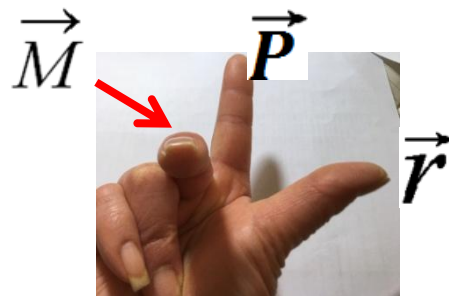
$$u_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$$

玻尔磁子

电子作绕核轨道运动,
轨道角动量和轨道磁矩相辅相成,
两者均为矢量。



$$\vec{M} = \vec{r} \times \vec{p}$$





(3) m — 磁量子数 \longrightarrow 电子所在的轨道

Θ方程

决定方向

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

($2l+1$ 个可能的取值)

	$2p_{+1}$	$2p_0$	$2p_{-1}$
m	+1	0	-1

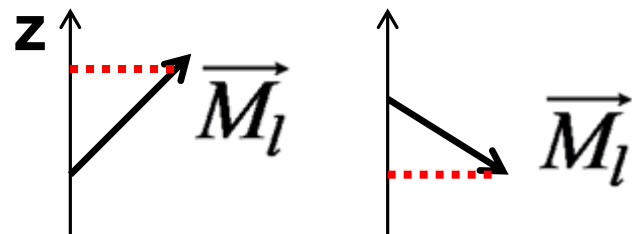
轨道角动量
在 z 轴的分量

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

量子化特征

轨道磁矩
在 z 轴的分量

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



出现负号是因为
电子带负电荷

\vec{M}_l 和 \vec{u}_l 方向相反

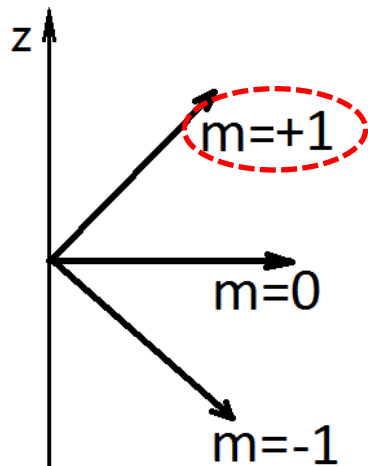


以2p轨道上的电子为例：

	$2p_{+1}$	$2p_0$	$2p_{-1}$
m	+1	0	-1

$$|\vec{M}_l| = \sqrt{l(l+1)} \hbar = \sqrt{2} \hbar$$

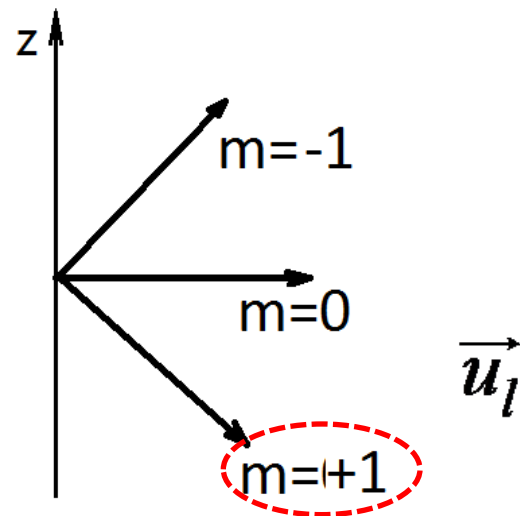
$$M_{lz} = m\hbar$$



\vec{M}_l

$$|\vec{u}_l| = \sqrt{l(l+1)} u_B = \sqrt{2} u_B$$

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

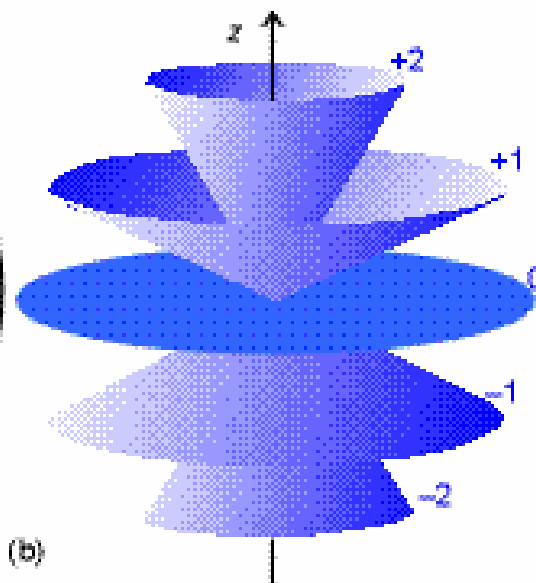
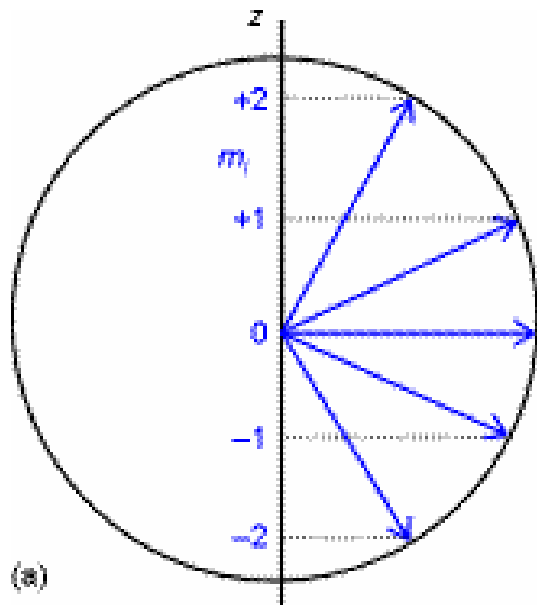


\vec{u}_l

角动量大小及其方向（z轴上的分量）是量子化的。

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

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



\vec{M}_l 与 z 轴的夹角 θ ,

$$\text{满足 } \cos \theta = \frac{M_{l_z}}{|\vec{M}_l|}$$

θ 不可能为零。

$\theta < 90^\circ$ 指轨道顺着磁场；

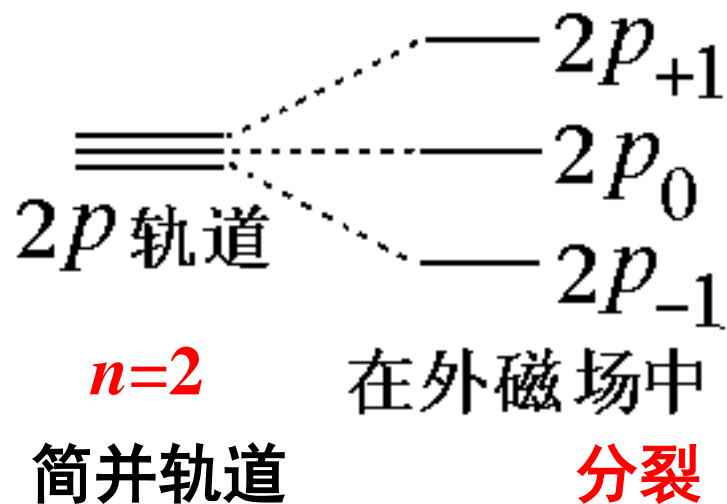
$\theta > 90^\circ$ 指轨道逆着磁场。

角动量方向量子化图示

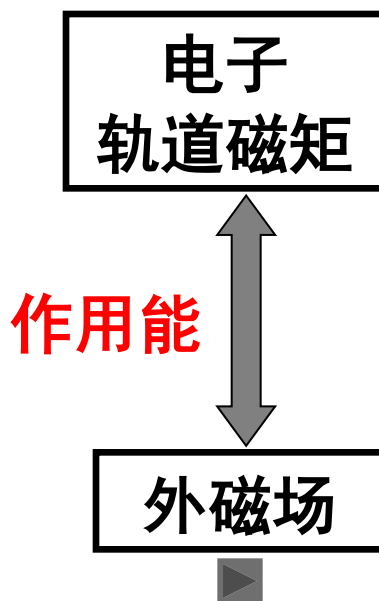


磁量子数 m 除了与轨道角动量的空间量子化有关外，还有轨道在磁场中的能级相关。

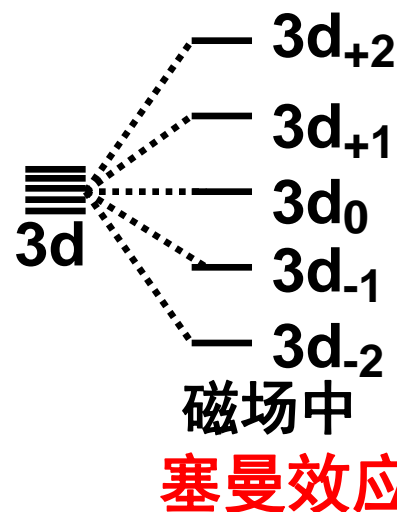
单电子体系中3个 $2p$ 轨道能量相同。但它们在磁场中，能级不同，称此现象为 **塞曼效应**。



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



五个 $3d$ 轨道在磁场中如何分裂？





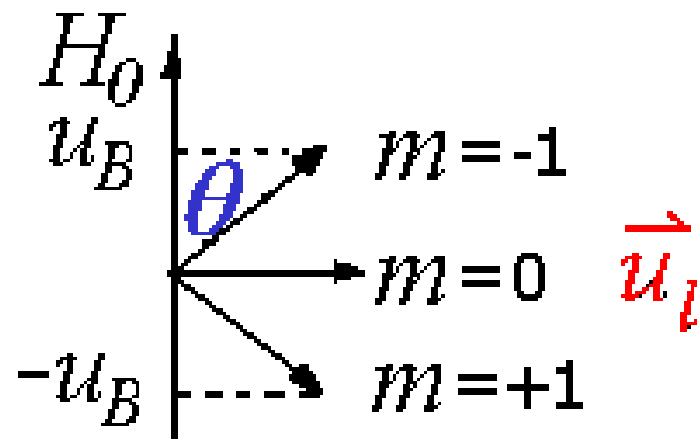
轨道磁矩 $\vec{\mu}_l$ $\xleftrightarrow{\text{作用能}}$ 外磁场 H_0 ，沿 z 轴

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

$m = -1$, E 负值, 能量↓

$m = +1$, E 正值, 能量↑

$m = 0$, E 零, 能量不变



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



2.2.2 波函数的物理意义

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

轨道波函数

n, l, m

$$= \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{径向波函数}} \underbrace{Y_{l,m}(\theta, \varphi)}_{\text{角度波函数}}$$

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 $= n^2$

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

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

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

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

例: $n=2$ 时, $2s$, $2p_{+1}$, $2p_0$, $2p_{-1}$

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



2. 实波函数和复波函数

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

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



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

P_x	P_y	P_z
-------	-------	-------

$$\begin{array}{lcl}
 p_{+1} \sim \sin \theta \underline{e^{i\varphi}} & \xrightarrow{\text{X}} & p_x \sim \sin \theta \cos \varphi \\
 p_{-1} \sim \sin \theta \underline{e^{-i\varphi}} & \xrightarrow{\text{X}} & p_y \sim \sin \theta \sin \varphi \\
 p_0 \sim \cos \theta & \longrightarrow & p_z \sim \cos \theta
 \end{array}$$

坐标

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{+1} + p_{-1}) &= p_x \\
 \frac{1}{i\sqrt{2}}(p_{+1} - p_{-1}) &= p_y \\
 p_0 &= p_z
 \end{aligned}$$

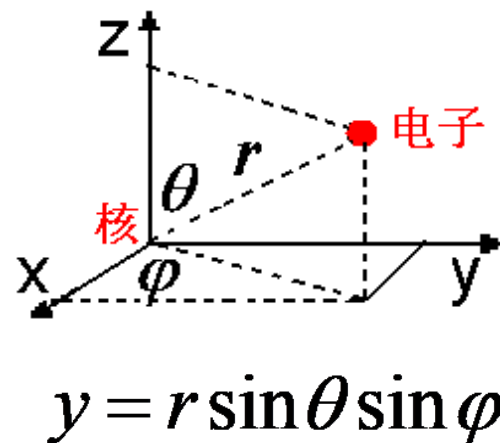


证明:

$$(1) \quad p_{+1} \sim \sin \theta e^{i\varphi} \quad p_{-1} \sim \sin \theta e^{-i\varphi} \quad p_y \sim \sin \theta \sin \varphi$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{i\sqrt{2}}(p_{+1} - p_{-1}) &= \frac{1}{i\sqrt{2}}(\sin \theta e^{i\varphi} - \sin \theta e^{-i\varphi}) \\ &= \frac{1}{i\sqrt{2}}[\sin \theta(\cos \varphi + i \sin \varphi) - \sin \theta(\cos \varphi - i \sin \varphi)] \\ &= \frac{1}{i\sqrt{2}}(\underline{2i \sin \theta \sin \varphi}) \sim p_y \end{aligned}$$

故: $\frac{1}{i\sqrt{2}}(p_{+1} - p_{-1}) \sim p_y$





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

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

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

$$p_0 = p_z$$

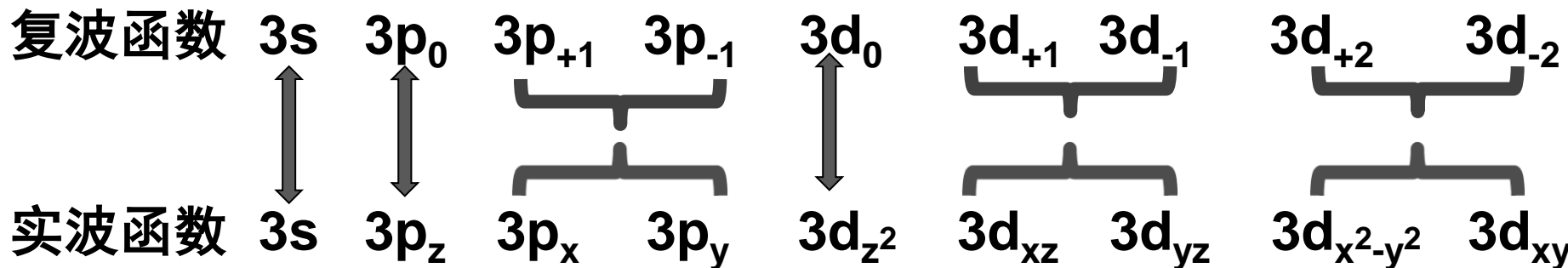


d复轨道与其实轨道间的关系:

仅在 $m=0$ 时, 复波函数与实波函数是一致的;

在 $m \neq 0$ 时, 是一组复波函数对应于一组实波函数。

以 $n=3$ 为例,



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

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

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

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

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

氢原子与类氢离子的实波函数

1s	$N_1 e^{-Zr/a_0}$	
2s	$N_2 \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$	
2p _z		$\begin{cases} r \cos \theta \\ r \sin \theta \cos \varphi \\ r \sin \theta \sin \varphi \end{cases}$
2p _x	$N_2 \left(\frac{Z}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$	
2p _y		
3s	$N_3 \left[27 - 18 \left(\frac{Zr}{a_0}\right) + 2 \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right] e^{-Zr/3a_0}$	
3p _z		$\begin{cases} r \cos \theta \\ r \sin \theta \cos \varphi \\ r \sin \theta \sin \varphi \end{cases}$
3p _x	$N_3 \sqrt{6} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \left(\frac{Z}{a_0}\right) e^{-Zr/3a_0}$	
3p _y		
3d _{3z²-r²}		$\begin{cases} \frac{1}{\sqrt{3}} r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) \\ r^2 \sin^2 \theta \cos 2\varphi \\ r^2 \sin^2 \theta \sin 2\varphi \end{cases}$
3d _{xz}	$N_3 \sqrt{\frac{3}{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0}$	
3d _{yz}		
3d _{x²-y²}		$r^2 \sin^2 \theta \cos 2\varphi$
3d _{xy}		$r^2 \sin^2 \theta \sin 2\varphi$

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

$d_{x^2-y^2} \leftrightarrow e^{2i\varphi} + e^{-2i\varphi}$
 $\sin^2 \theta \cos 2\varphi = \sin^2 \theta (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi)$
 $= \sin^2 \theta \cos^2 \varphi - \sin^2 \theta \sin^2 \varphi$
 $\uparrow \quad \quad \quad \uparrow$
 $x^2 \quad \quad \quad y^2$

$d_{xy} \leftrightarrow e^{2i\varphi} - e^{-2i\varphi}$
 $\sin^2 \theta \sin 2\varphi = 2 \sin \theta \cos \varphi \cdot \sin \theta \sin \varphi$



对于任意给定的波函数，都能确定具体的轨道：

- 1) 看 $R(r)$ 函数中 $e^{-\frac{Zr}{na_0}}$ ，确定 n
 - 2) 看 $\Theta(\theta)$ 函数中，三角函数总的幂次，得出 l
 - 3) 看 $\Phi(\varphi)$ 函数，
 - ◆ 复函数 $\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$ ，得出 m
- } $\Psi_{n,l,m}$

- ◆ 实函数，如 $\cos 2\varphi$ ，利用倍角公式 $\cos 2\varphi = (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi)$ 得出轨道 $d_{x^2-y^2}$

进一步由 $\cos 2\varphi \Leftrightarrow (e^{i2\varphi} + e^{-i2\varphi})/\sqrt{2}$

得出 $m=-2$ 或 $=2$ ，各占 50%



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。

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。

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

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。

$$|\vec{M}_l|^2 = l(l+1)\hbar^2$$

(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}_{l_z} 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。

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

(4) $2p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{+1} + 2p_{-1})$ ， m 的可能值为 +1 和 -1

$2p_x$ 不是 \hat{M}_{l_z} 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。



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

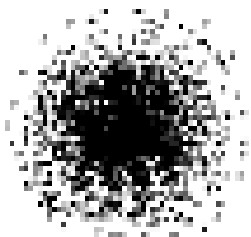
$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

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

几率密度 \longleftrightarrow 电子云

1. 氢原子基态的各种图示

(1) 电子云 $|\Psi|^2$



球形

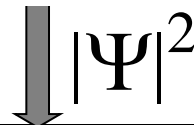
稀密程度



几率密度 $|\Psi|^2$

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

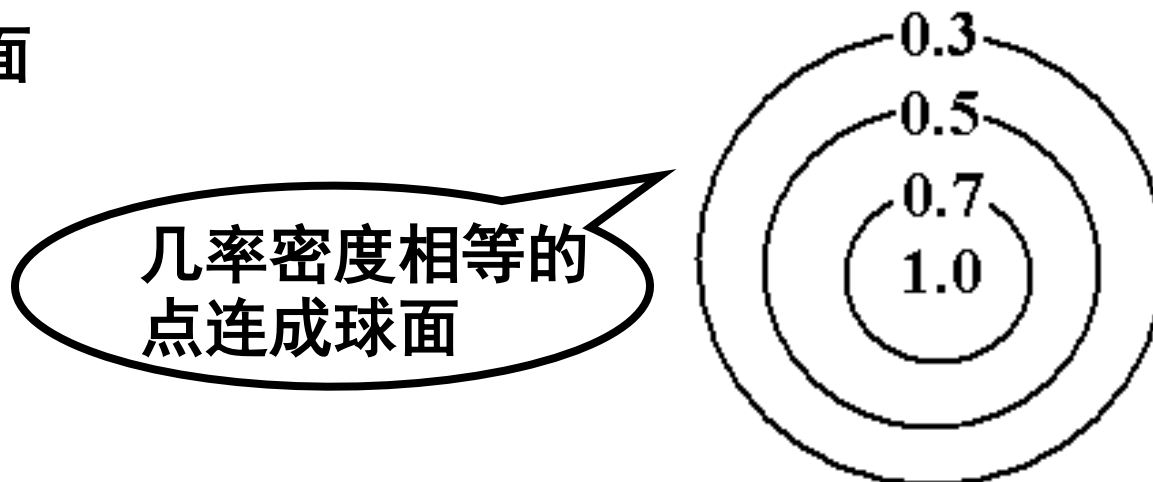
只与 r 相关
指数函数



核附近, H的1s电子几率密度最大

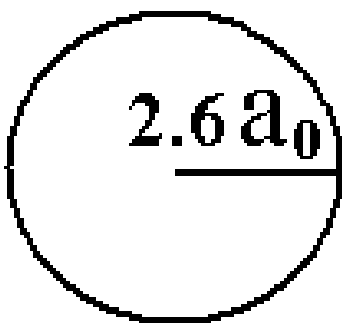


(2)等密度面



(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

轨道电子云图像

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

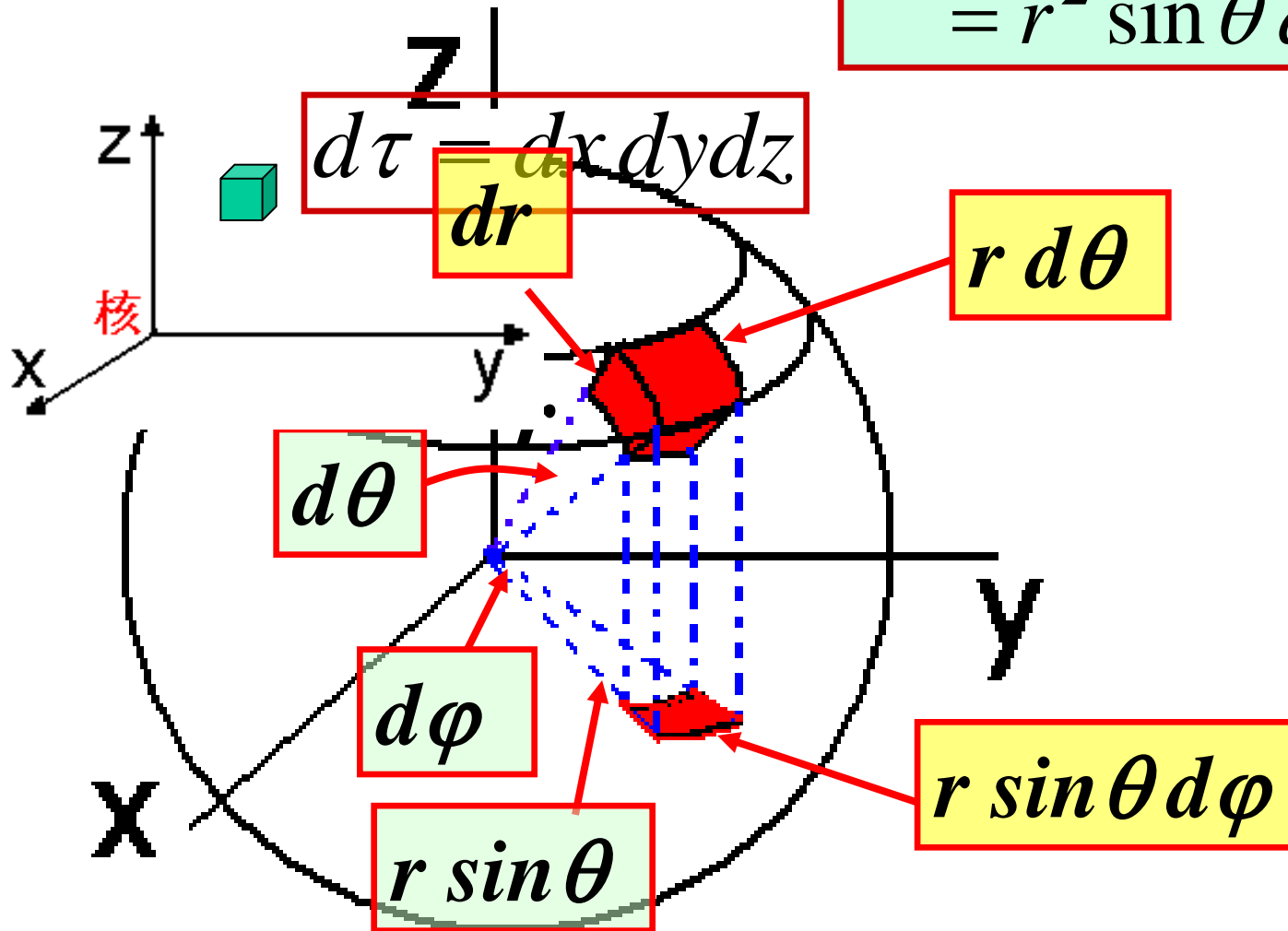
综合



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

$R(r)$ 径向波函数

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

与体积相关

径向几率密度

几率

?空间内出现电子的几率



波函数归一化

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

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

$$1 = \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \underbrace{[R(r)]^2}_{\text{red}} \underbrace{[Y(\theta, \phi)]^2}_{\text{blue}} \underbrace{r^2}_{\text{red}} \underbrace{\sin\theta d\theta d\phi dr}_{\text{blue}}$$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \int_0^{\pi} \Theta^2(\theta) \sin\theta d\theta = 1 \\ \int_0^{2\pi} \Phi^2(\phi) d\phi = 1 \end{array} \right.$$

$$\int_{r=0}^{\infty} \underbrace{R^2(r)}_{\text{red}} r^2 dr = 1$$

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



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

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

对于类氢离子基态， $1s^1$ ：

(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

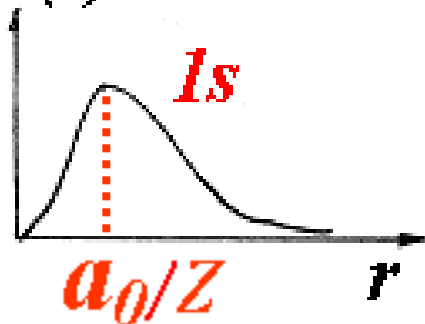
$D(r)$ 都不大

≈ 0



径向分布图:

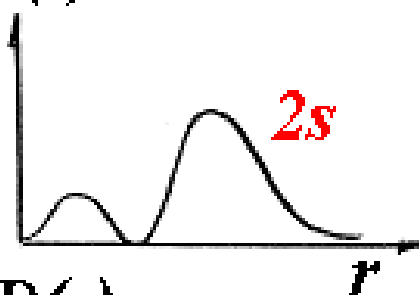
$D(r)$ 节面数=0



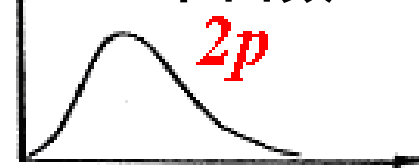
最可几位置

节面数为 $n-l-1$

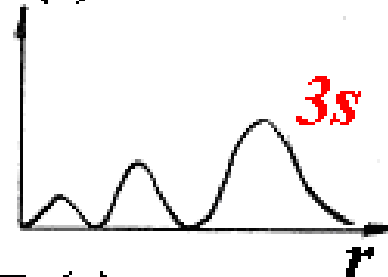
$D(r)$ 节面数=1



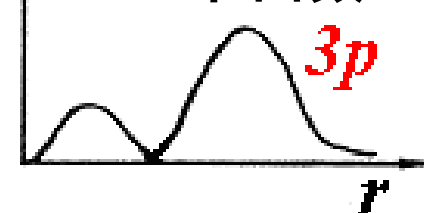
$D(r)$ 节面数=0



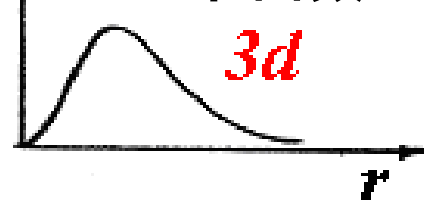
$D(r)$ 节面数=2



$D(r)$ 节面数=1



$D(r)$ 节面数=0



后1
2次

后2

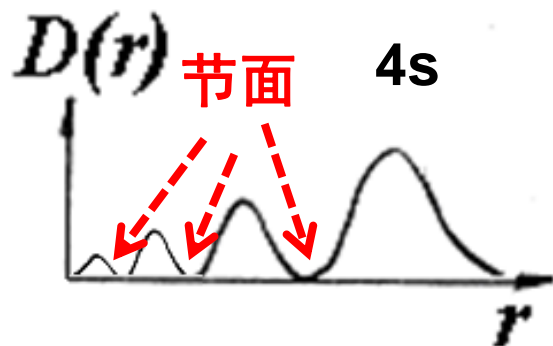
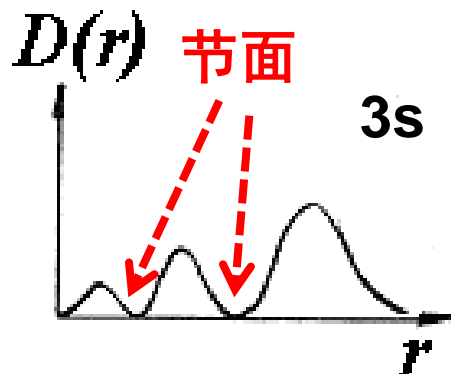


苏州大学

SOOCHOW UNIVERSITY

《结构化学》 第二章

樊建芬

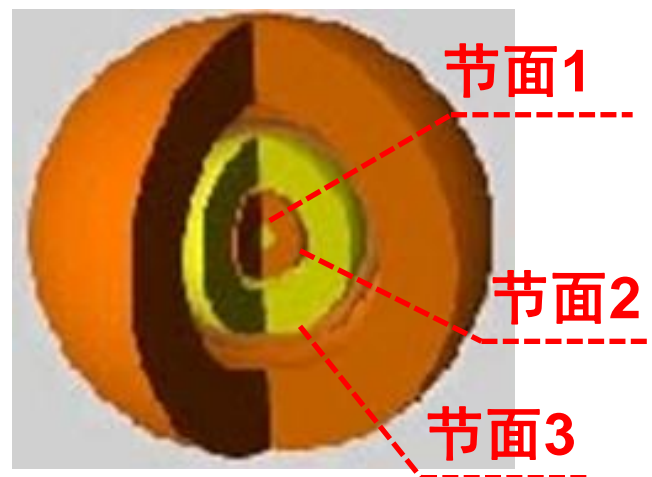
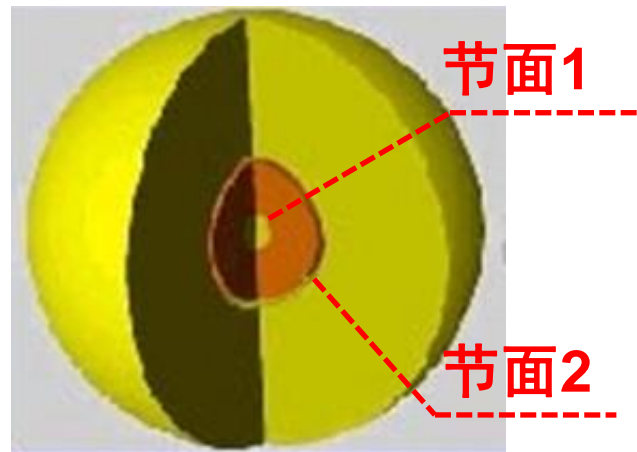


1s ?

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

界面半径: $2.6a_0$

平均离核距离 $1.5 a_0$

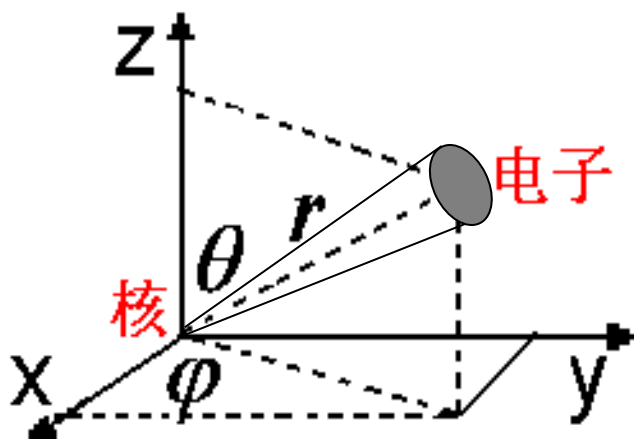


3. 角度分布图

角度分布函数 $Y^2(\theta, \phi)$ 物理意义：
单位立体角内出现电子的几率

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

归一化

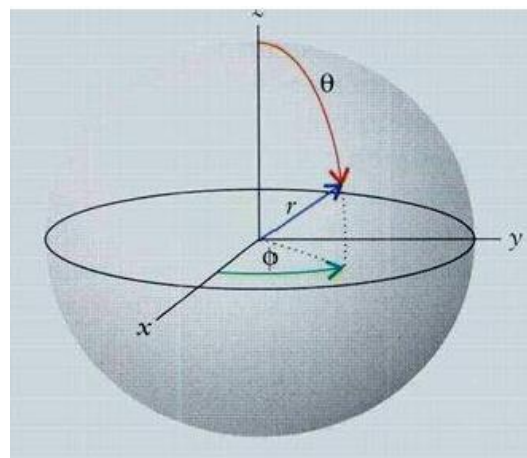
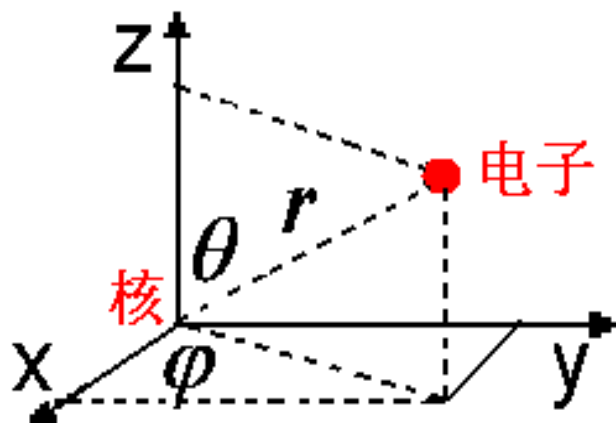


$$d\omega = \sin \theta d\theta d\phi$$

(θ, ϕ) 方向上的单位立体角



角度分布函数 $Y^2(\theta, \varphi)$ 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°)



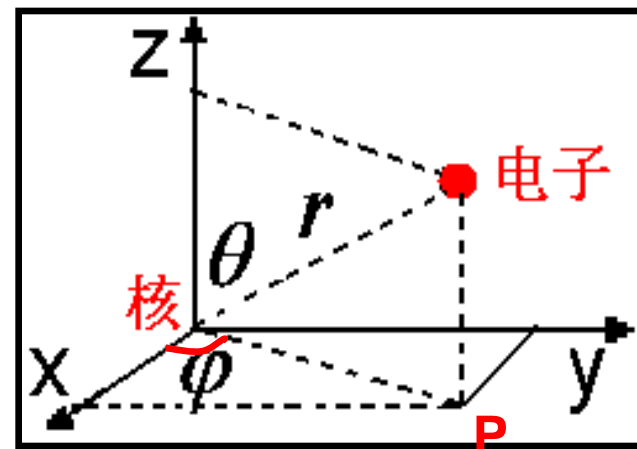
例如： $2p_x$ 轨道

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

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

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





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

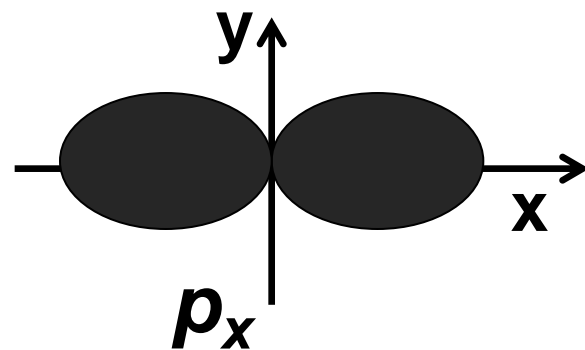
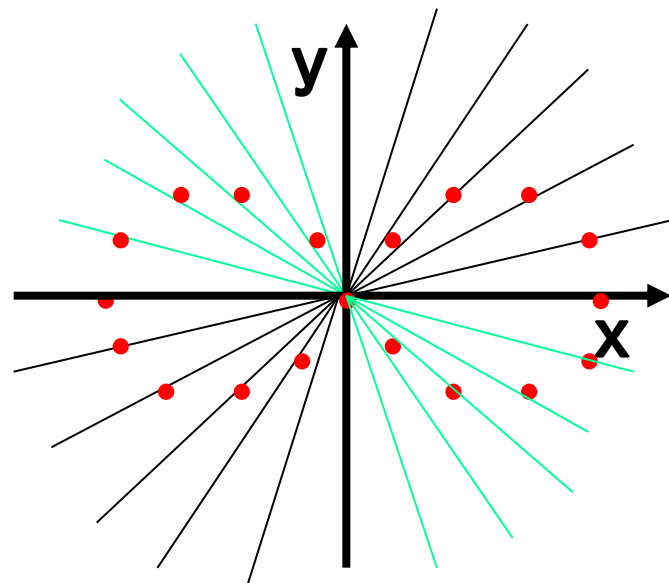
第三象限

$\varphi(^{\circ})$	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

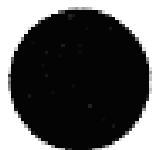
$\varphi(^{\circ})$	270	285	300	315	330	345	360
Y^2	0.0	0.07	0.25	0.50	0.75	0.93	1.0

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





角度分布图

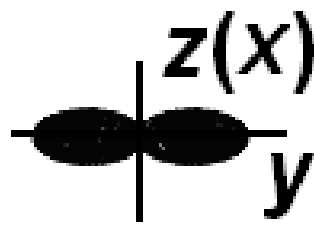


s 轨道

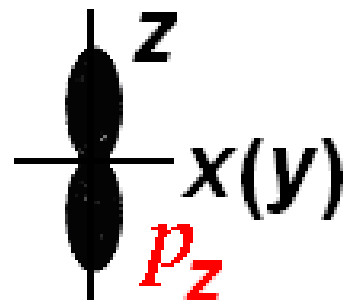
$l=0$



p_x

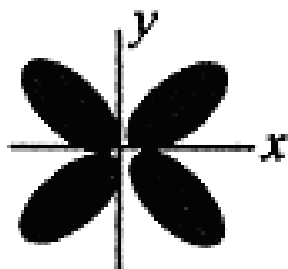


p_y

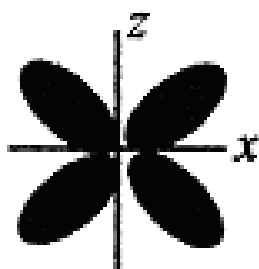


p_z

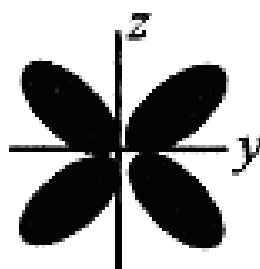
p 轨道: $l=1$



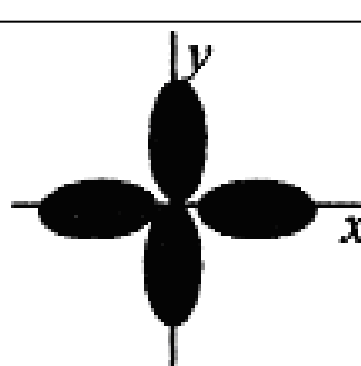
d_{xy}



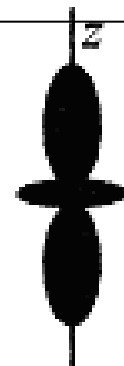
d_{xz}



d_{yz}



$d_{x^2-y^2}$



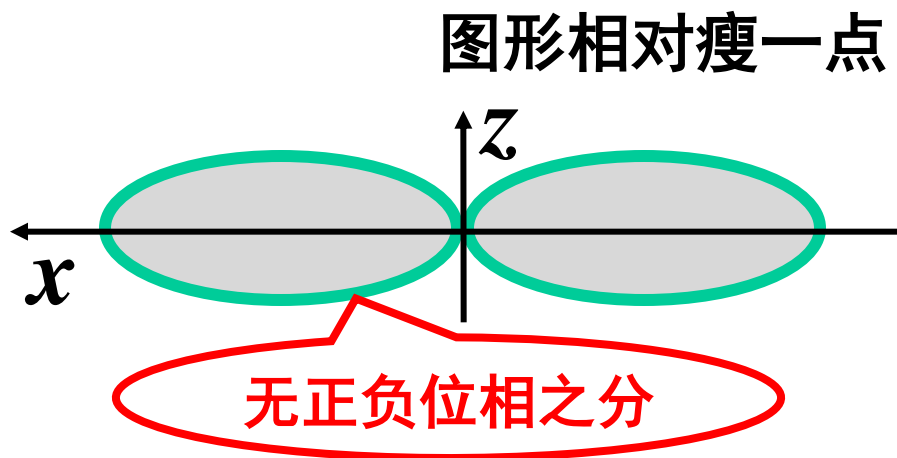
d_{z^2}

d 轨道: $l=2$



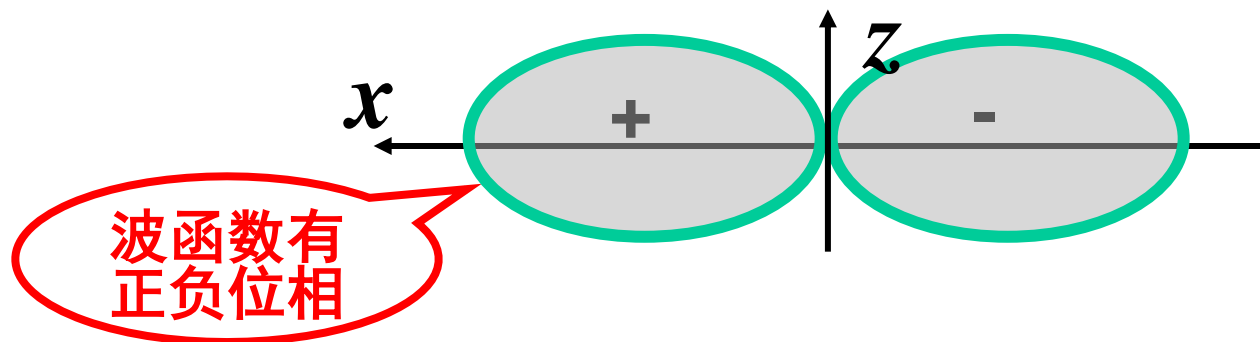
p_x 轨道角度分布图

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



p_x 轨道角度波函数图像

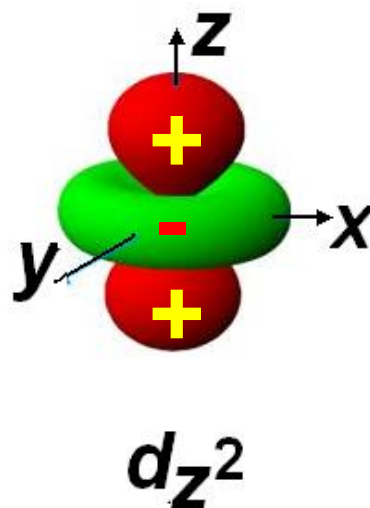
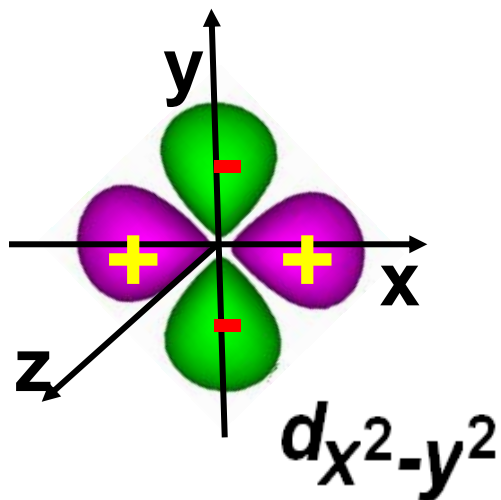
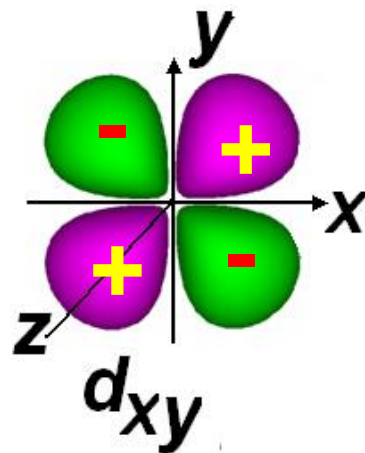
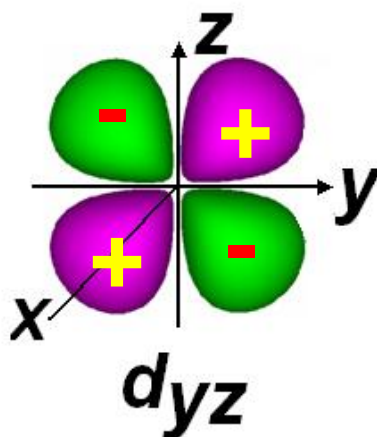
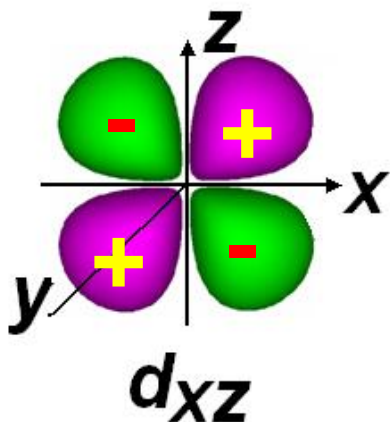
$$Y(\theta, \varphi)$$



试想一下如果标出正负的话，上述轨道如何？



5个d轨道的**角度波函数**示意图如下：

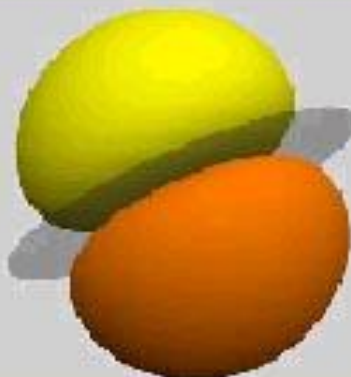




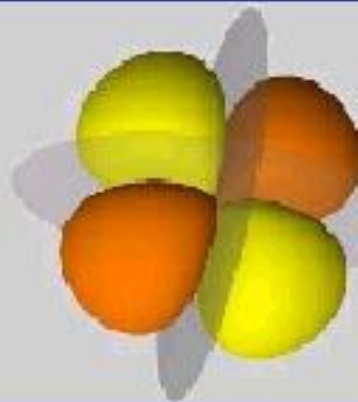
各类轨道的角度分布图的节面数为 l 。



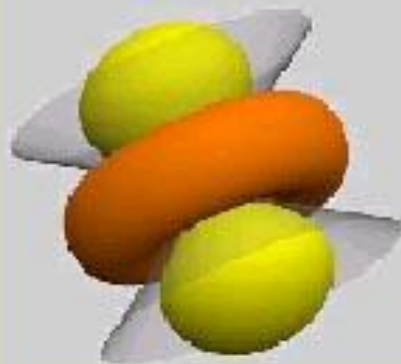
s ($l=0$)



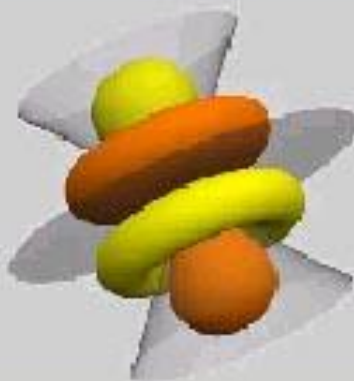
p ($l=1$)



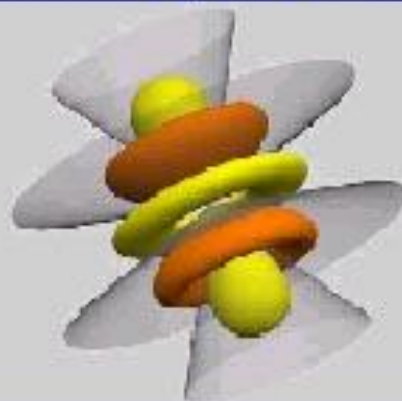
d_{xy} ($l=2$)



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



f ($l=3$)



g ($l=4$)

灰色阴影的面为节面：
平面、锥面



4. 空间分布图

反应电子云图像随径向坐标 r 的变化，
球形节面数为 $n-l-1$

径向分布图
角度分布图

综合

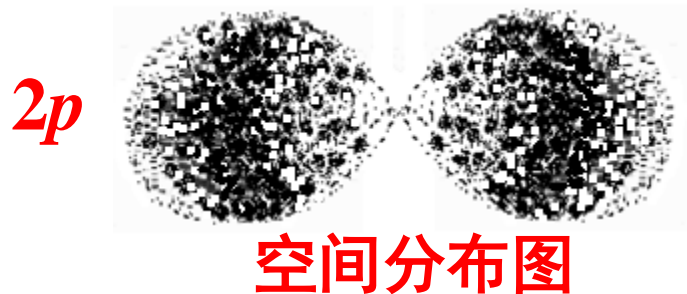
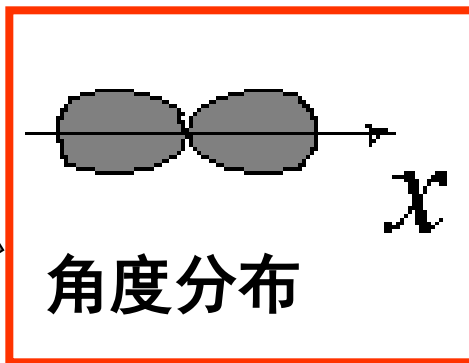
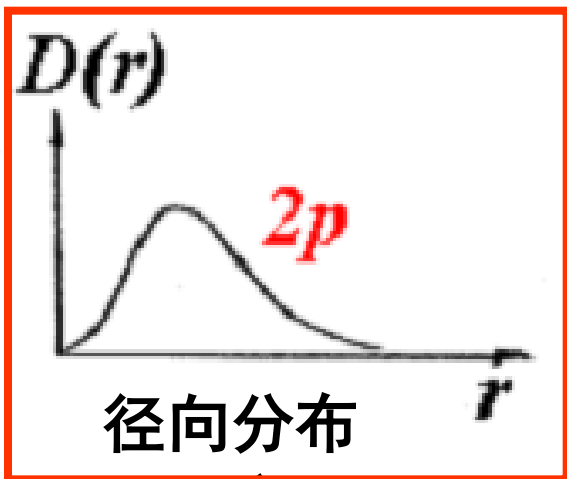
空间分布图
节面数： $n-1$

体现轨道的形状，
平面型或锥面型节面数为 l 。

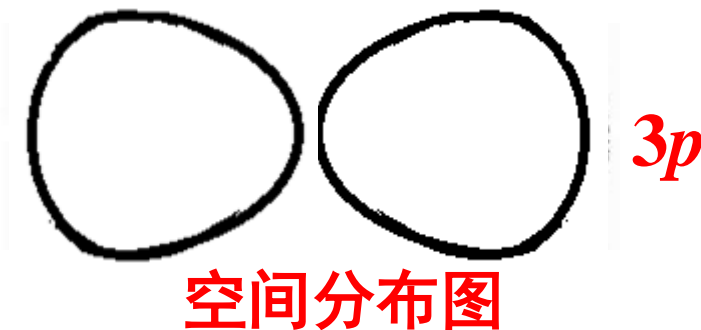
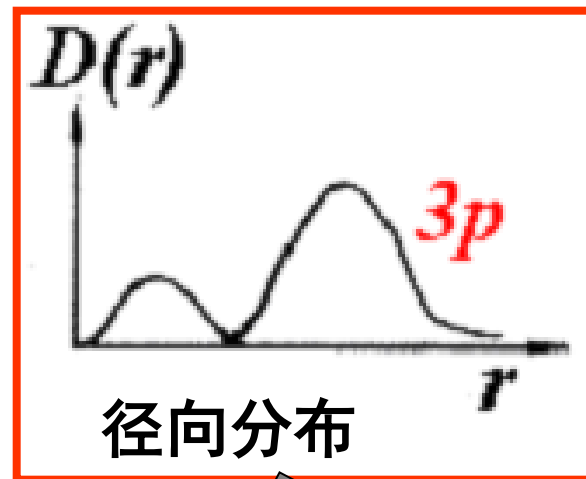
所有的S轨道都是球形，
p轨道都是哑铃型...



例1: $2p_x$ 轨道



例2: $3p_x$ 轨道

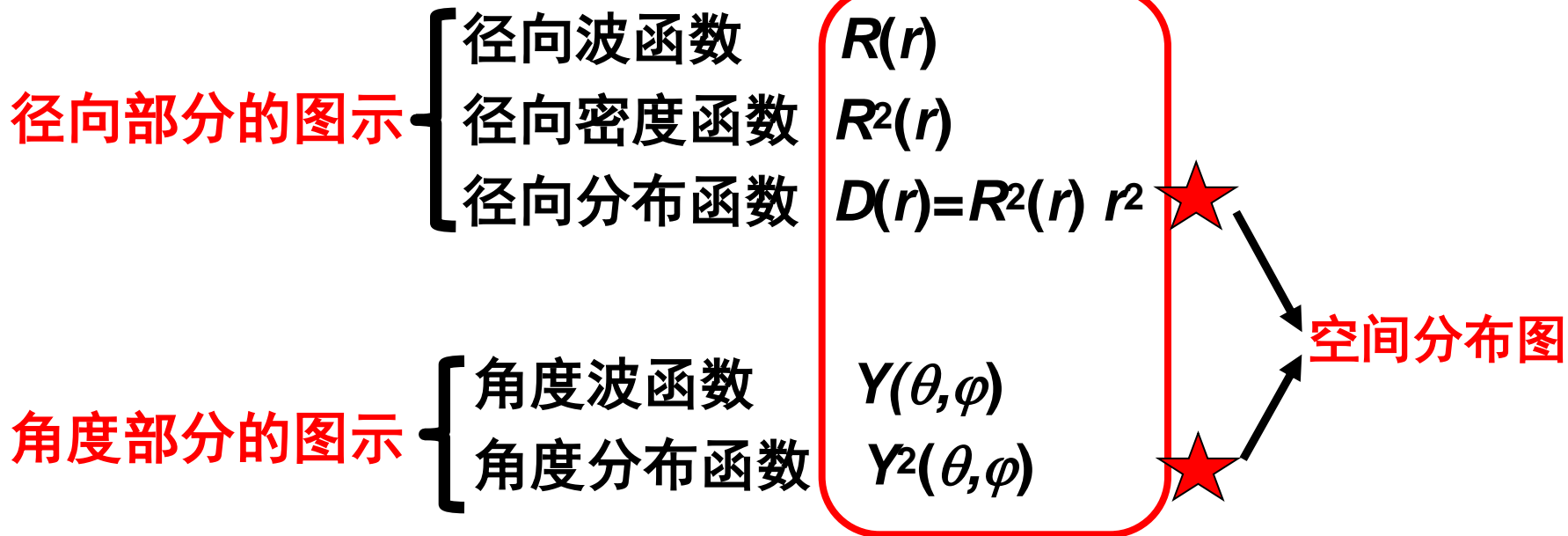




请参阅：

微课7 原子轨道波函数图像

微课8 原子轨道电子云图像

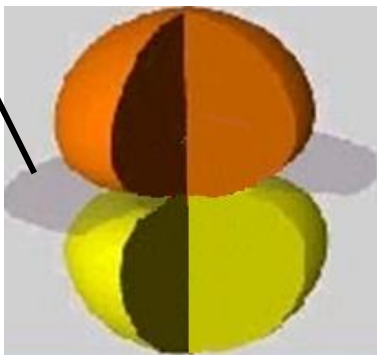


轨道图像： $\Psi(r, \theta, \varphi)$

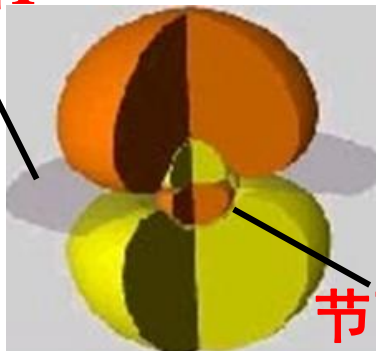


p轨道图像

节面1

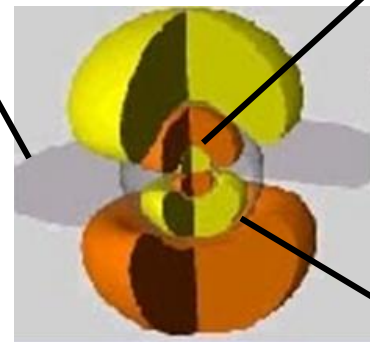


节面1



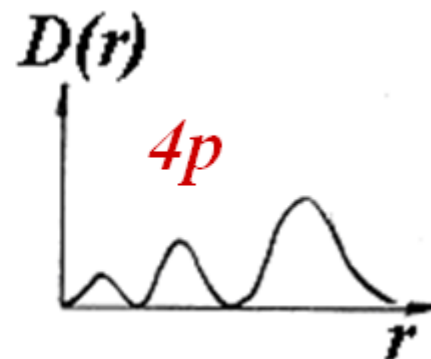
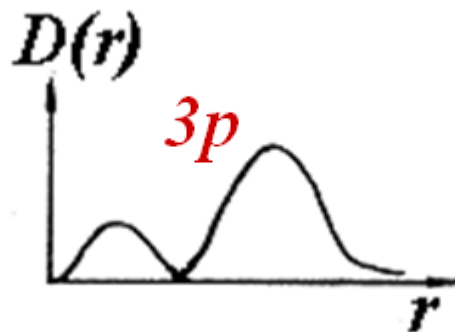
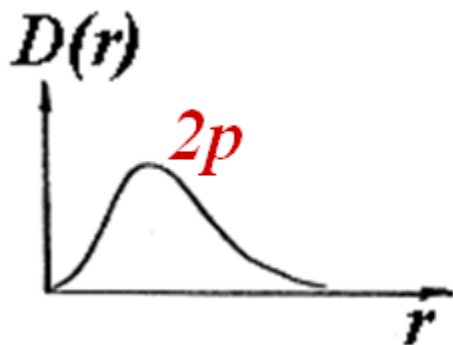
节面2

节面1



节面2

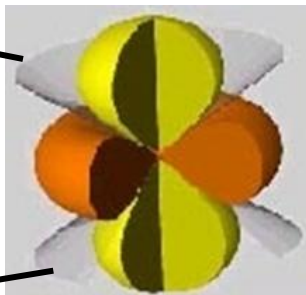
节面3





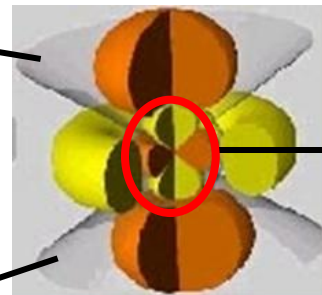
d_{z^2} 轨道图像

锥形节面1



锥形节面2

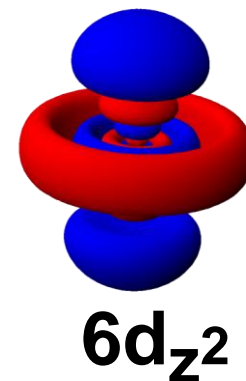
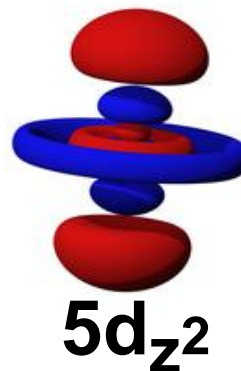
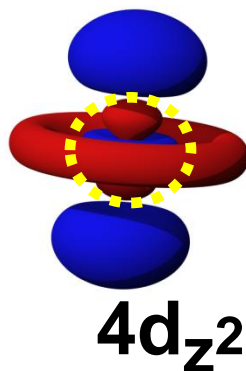
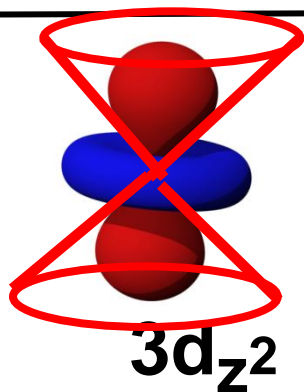
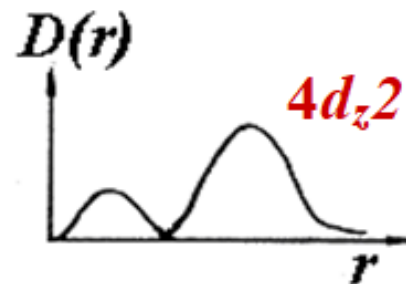
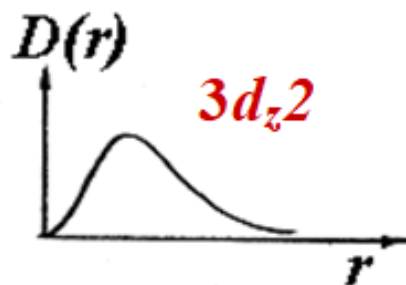
锥形节面1



球形节面3

锥形节面2

封面



目录



§ 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= $m_e=9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$

$$e=1$$

1原子单位电量= $e=1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$

$$\hbar=1 \quad (\text{P5: 1-17})$$

1原子单位能量= 27.2116 eV

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$$

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

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

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

有 $3n$ 个
坐标变量



独立电子运动模型

单电子近似

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

其它电子对 i 电子的作用平均化处理

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

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

其它电子对*i*电子构成的势场呈现球对称

多电子原子中 *i* 电子的schrödinger方程:

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

2) $R(r)$ 方程不同

比较

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

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

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 $E_n = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV})$ 单电子原子
多电子原子 $E_{n,l}$

例: Li^{2+}

$2s, 2p$ 轨道能量 \longrightarrow 相同

Li

$2s, 2p$ 轨道能量 \longrightarrow 不同



中心力场下

i 电子的schrödinger方程:

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

中心力场下
屏蔽模型

σ_i 屏蔽常数

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

Slater公式

有效核电荷数

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

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{(Z - \sigma_i) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \psi = E \psi \quad \text{多电子原子中 } i \text{ 电子}$$

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



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。

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{多电子体系 } E_{n,l} \leftarrow \begin{array}{l} \text{能级序经验公式:} \\ \text{原子: } n+0.7l \quad \text{离子: } n+0.4l \end{array} \\ \text{类氢离子体系 } E_n = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} (\text{ev}) \end{array} \right.$$

例1: ^{21}Sc : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$

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

例2: $^{19}\text{Sc}^{2+}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$

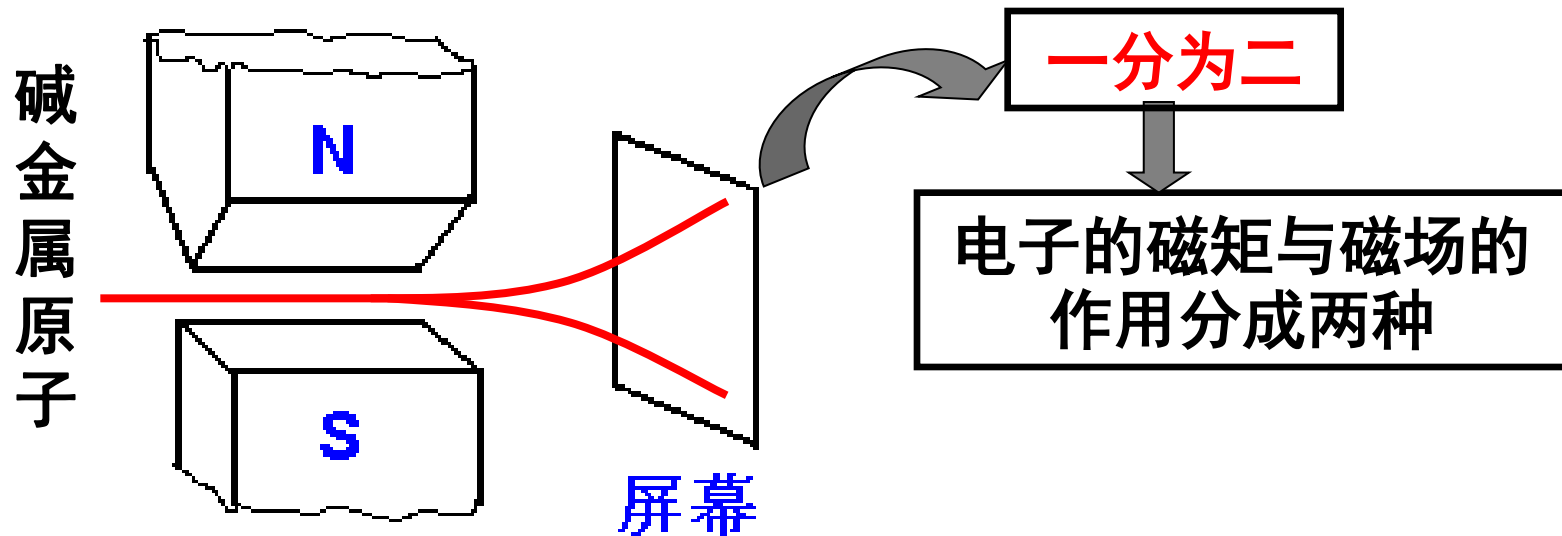
$$\left. \begin{array}{l} 3d: n+0.4l = 3+0.4*2=3.8 \\ 4s: n+0.4l = 4+0.4*0=4.0 \end{array} \right\} E_{4s} > E_{3d} \text{ (离子)}$$



§ 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，乌伦贝克和哥希宝特提出电子自旋假设。

自旋磁矩

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

郎德因子

电子的自旋量子数
 $S=1/2$

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 { $\alpha \uparrow, m_s=1/2$
 $\beta \downarrow, m_s=-1/2$

m_s 跟方向有关，
跟磁场塞曼效应有关

电子 { 轨道运动 n, l, m
 自旋运动 m_s

例： $2p_z$ $\boxed{\uparrow}$ $n=2, l=1, m=0$, $m_s=1/2$
 轨道 自旋



轨道运动

比较

自旋运动

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

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

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

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

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

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

电子 $\xrightarrow{\text{同时}}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{轨道运动 } \Psi_{n,l,m} \\ \text{自旋运动 } \eta(m_s) \end{array} \right. \rightarrow \alpha \text{ 或 } \beta$

单电子完全波函数

(轨—旋)

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

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

例：2p_z



$$\Psi_{2p_z} \cdot \alpha$$

或

$$\Psi_{210} \cdot \alpha$$

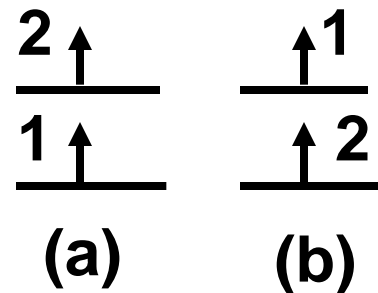


2.4.2 保里原理

全同粒子：质量、电荷、自旋属性相同。

例：**电子是全同粒子中的一类**

两个电子轨道运动及自旋运动状态的完全交换。



状态相同

微观粒子

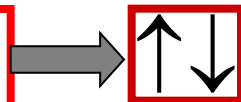
几率密度规律

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



电子体系

保里不相容原理



假如



两个电子轨道—自旋完全相同

不允许

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

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: $\Psi(1, 2)$

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

注：单电子完全波函数谈不上反对称性

例：2p_z



$$\Psi_{2p_z} \cdot \alpha$$



反对称的体系完全波函数 ← Slater行列式

归一化系数

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

n —电子数目

$n \times n$ 阶

行列式的元素
(单电子波函数)

同一行电子编号相同
同一列完全波函数相同

j : 电子编号

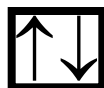
$\phi_i(j)$ — 单电子完全波函数, 如: $\phi_{2s}(1) \cdot \alpha(1)$

i : 完全波函数编号



例1: He原子

$1s^2$

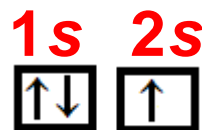


$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

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

$1s^2 2s^1$



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



§ 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： $\left\{ \begin{array}{l} \text{分占不同的轨道，自旋平行} \\ \text{充满、半充满的状态。} \end{array} \right.$

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

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}

$\vec{M}_L + \vec{M}_S \xrightarrow{\text{L-S耦合}} \vec{M}_J$

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 (左上角)

L — 0 1 2 3 4 5 ...

S P D F G $H...$ (大写符号)

J : 光谱之项的右下角




例: ns^1np^1 组态


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

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

S	L	J	谱项	光谱支项
1	1	2, 1, 0	3P	$^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$
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	$1s^2 2s^2 2p^4$	} 	半充满后
C原子	$1s^2 2s^2 2p^2$		半充满前



(1)非同科电子的谱项——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

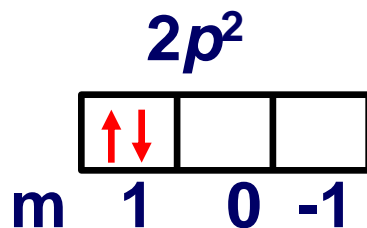


(2) 同科电子组态的谱项 ——画图法

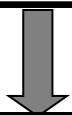


n, l 相同

例：组态 nd^3 、 np^2



同科电子的自旋状态
相互可能有影响



因此不能直接套用公式，
而要另辟途径——图解法

ns^1np^1 组态



2种方式 6种方式

非同科电子自旋状态
相互没有影响



直接套用公式



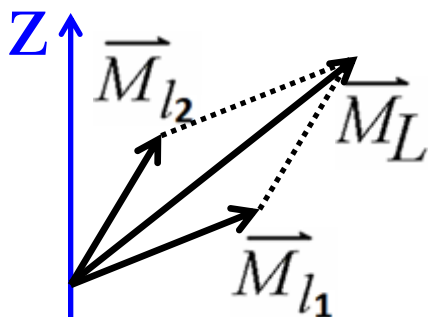
例1：图解法推求 p^2 组态的谱项

$$\vec{M}_{l_1} + \vec{M}_{l_2} \rightarrow \vec{M}_L$$

$$M_{l_{z1}} + M_{l_{z2}} = M_{LZ}$$

$$m_1\hbar + m_2\hbar = M_L\hbar$$

$$m_1 + m_2 = M_L$$



电子1			
m_1	1	0	-1
	2	1	0
	1	0	-1
	0	-1	-2
			1
			0
			-1
			2
			m_2

M_L

电子1

电子2

左旋系

M_L

自旋受限
谱项减少

M_L 形成了三个序列：

① $M_L=2,1,0,-1,-2$, 则 $L=2, S=0$,

② $M_L=1,0,-1$, 则 $L=1, S=1$,

③ $M_L=0$, 则 $L=0, S=0$,

同科电子

$2p^2$

谱项为 1D

谱项为 3P

谱项为 1S

非同科电子

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

$^3D, ^1D,$

$^3P, ^1P,$

$^3S, ^1S$



例2: $3d^2$ 组态的谱项推求

$$m_1 + m_2 = M_L$$

M_L

M_L 形成五个序列

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

(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 (基谱项)

能量最低的光谱支项

基谱支项

例: ns^1np^1 , 光谱支项能级序为:

基谱支项 $^3P_0 < ^3P_1 < ^3P_2 < ^1P_1$



苏州大学

SOOCHOW UNIVERSITY

《结构化学》

$$m_1 + m_2 + \dots = M_L$$

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

图解法快速推求基谱及基谱支项

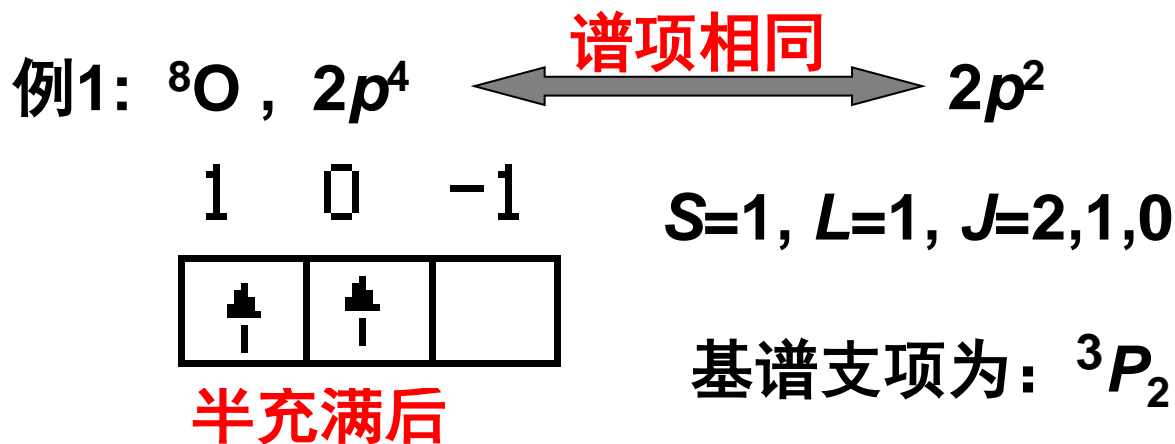
尽可能分占不同轨道，
且自旋平行

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
↑	↑	↑		

半充满后

基谱支项为: $^4F_{9/2}$

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

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

例4: ^{24}Cr , $4s^1 3d^5$

m	0	2	1	0	-1	-2
↑	↑	↑	↑	↑	↑	

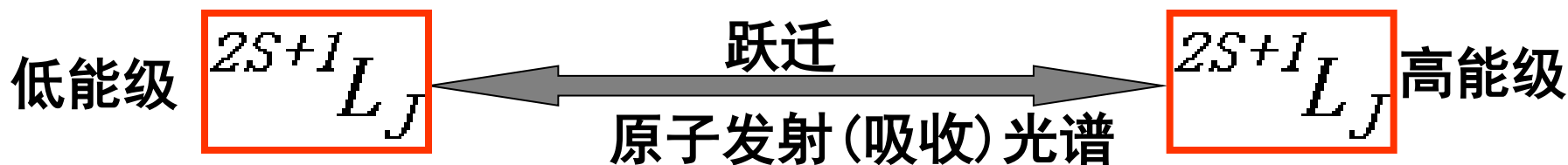
$$S = 3, L = 0, J = 3$$

基谱支项 7S_3



2.5.5 原子光谱

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



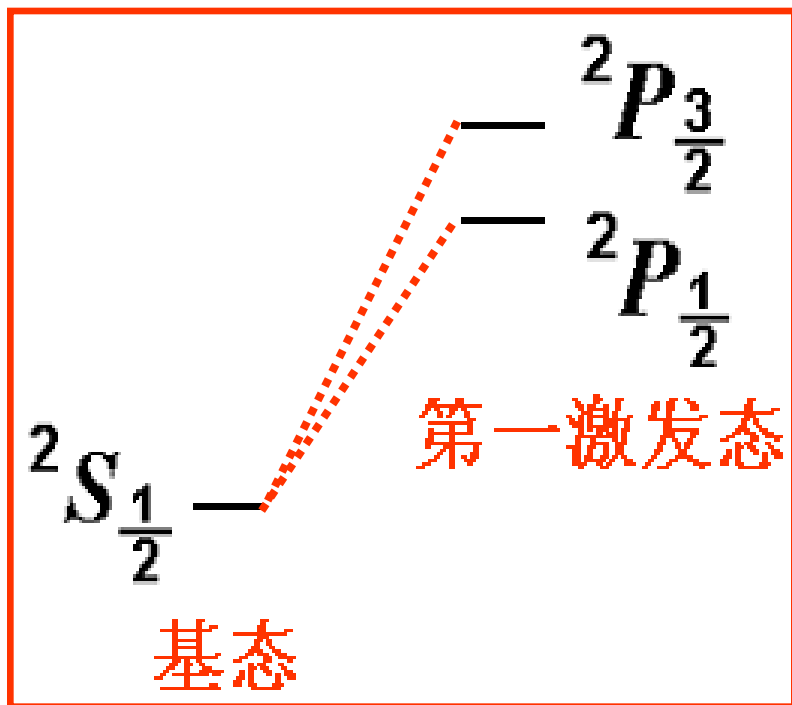
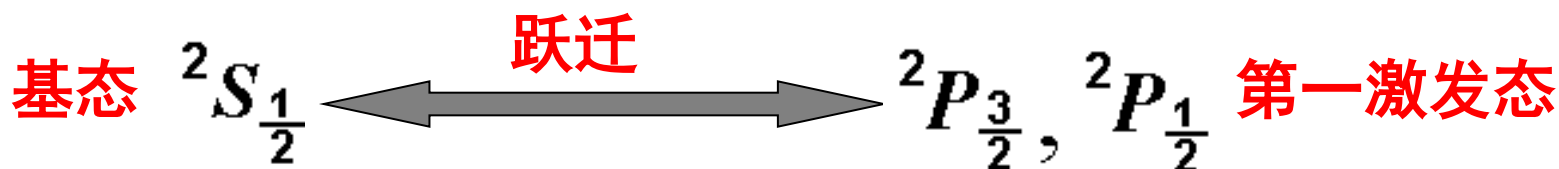
例: 钠原子吸收光谱具有双线特征: 589.593和588.996 nm。

^{11}Na , 基态: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$,

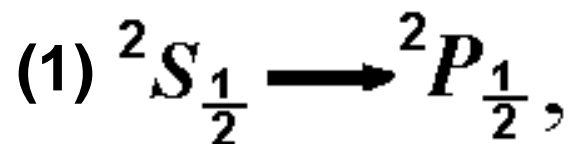
$$S=\frac{1}{2}, L=0, J=\frac{1}{2}, \quad \text{光谱支项为 } {}^2S_{\frac{1}{2}}$$

第一激发态: $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$,

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

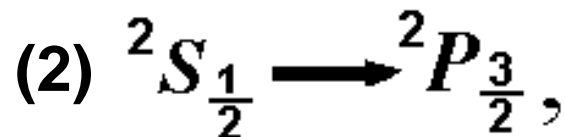


$$\Delta E = h \frac{c}{\lambda}$$



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

589.593 nm



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

588.996 nm



原子谱项的几点补充：

$$2S+1 L \quad \text{谱项}$$

$$2S+1 L_J \quad \text{光谱支项}$$

(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，某两电子的组态电子排布为： $\uparrow \uparrow$ $S=1$
 则该组态的多重度为3 $2S+1=3$



(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。

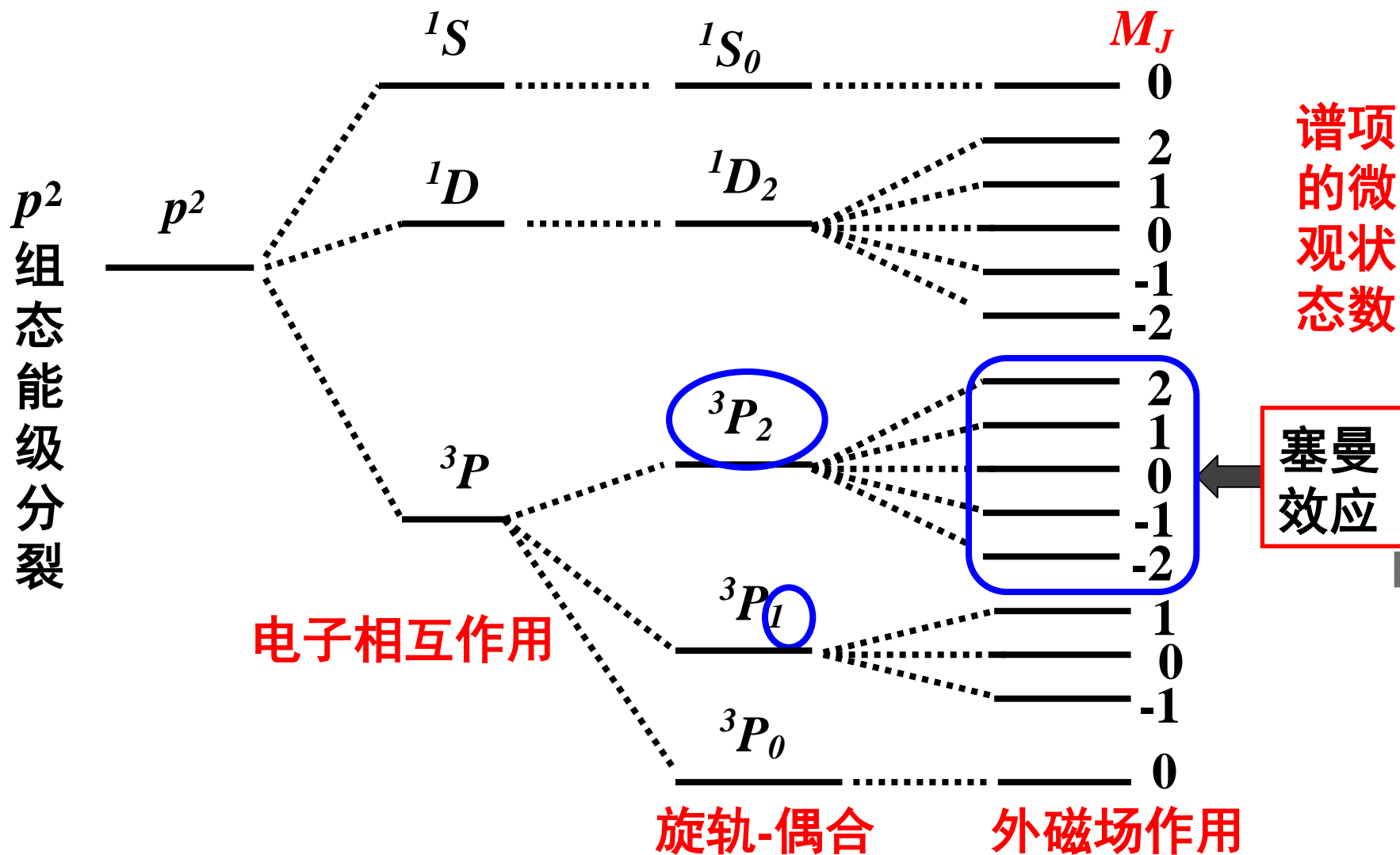
$$|\vec{M}_L| = \sqrt{L(L+1)} \hbar \quad M_{Lz} = M_L \hbar,$$
$$M_L = L, L-1, \dots, -L$$

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

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



(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 ^{2s+1}L 的微观状态数 $= (2S+1)(2L+1)$

$$M_L = -L, \cdots, +L \quad \text{共 } 2L+1$$

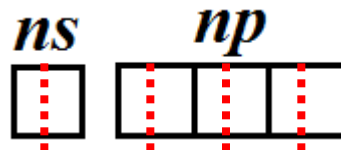
$$M_S = -S, \cdots, +S \quad \text{共 } 2S+1$$

光谱支项 $^{2s+1}L_J$ 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1: ns^1np^1 组态



可能的电子排布方式 (组态的微观状态数 = $C_2^1 C_6^1 = 12$)

光谱支项 3P_2 、 3P_1 、 3P_0 和 1P_1 的微观状态数 = $5+3+1+3=12$

例2: $2p^2$ 组态



组态的微观状态数 = $C_6^2 = 15$

谱项 1D 、 3P 和 1S 的微观状态数 = $1*5+3*3+1*1=15$



(5) 双电子组态
谱项 (光谱支项)

{ 非同科电子 \longleftrightarrow 直接套用公式
同科电子 \longleftrightarrow 图解法

能量最低的谱项 (光谱之项)



基谱 (基谱支项)
的推求

{ 快速图解法
从全部谱项 (光谱支项)
中选取能量最低者



蘇州大學

SOOCHOW UNIVERSITY

《结构化学》 第二章

樊建芬

Thank you for your attention!

養天地正氣
法古今完人

楊永清題

