

***参考：**如何用分离变量法求解氢原子的薛定谔方程？

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

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 (\sin \theta)^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + K^2 \psi = 0$$

令 $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$ 代入上式

$$\frac{Y}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{R}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{R}{r^2 (\sin \theta)^2} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + K^2 RY = 0$$

同乘 r^2/RY , 并且移项

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + K^2 r^2 = - \frac{1}{Y \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{Y (\sin \theta)^2} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = l(l+1)$$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + K^2 r^2 = - \frac{1}{Y \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{Y (\sin \theta)^2} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = l(l+1)$$

分别得

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

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (3)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + l(l+1)Y = 0$$

令 $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ 代入上式

$$\frac{\Phi}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{\Theta}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + l(l+1)\Theta\Phi = 0$$

同乘 $\sin^2 \theta / \Theta\Phi$

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + l(l+1) \sin^2 \theta = - \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = m_l^2$$

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + l(l+1) \sin^2 \theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = m_l^2$$

分别得

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

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

前面已经得到

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (3)$$

*参考：解方程的简要过程

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m_l^2\Phi = 0 \quad (1) \qquad \Phi = Ae^{im_l\phi}$$

$$\hat{L}_z\Phi = (-i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi})Ae^{im_l\phi} = (m_l\hbar)Ae^{im_l\phi} = (m_l\hbar)\Phi$$

$$L_z = m_l\hbar$$

由自然周期条件 $\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$

$$Ae^{im_l\phi} = Ae^{im_l(\phi+2\pi)}$$

$$Ae^{im_l\phi} = Ae^{im_l\phi} \cdot e^{im_l 2\pi} \longrightarrow e^{im_l 2\pi} = 1$$

$$\text{即 } \cos(m_l 2\pi) + i \sin(m_l 2\pi) = 1$$

$$\cos(m_l 2\pi) = 1 \quad \text{和} \quad \sin(m_l 2\pi) = 0$$

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

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

对方程 (1)求解，而又使 $\Phi(\phi)$ 能满足标准化条件，就自然得出 m_l 只能取 $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ 等整数值。

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

把一定的 m_l 值代入方程 (2)求解，又使 $\Theta (\theta)$ 能满足标准化条件，就得出 l 只能取 $0, 1, 2, 3 \dots$ 等正整数值。

对于一定的 m_l ，必定有 $l \geq |m_l|$ 。

对于一定的 l ， $|m_l|$ 的最大值只能取到 l ，即

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

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (3)$$

把一定的 l 值代入方程 (3) 对 $R(r)$ 求解，分为两种情况：

(a) $E > 0$ ，电子已不再受氢核的束缚， E 可取连续值。

氢原子处于电离状态。自由电子。

(b) $E < 0$ ，求解方程 (3)，并使 $R(r)$ 满足标准化条件，求得 E 必等于

$$E_n = \frac{-me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = \frac{-me^4}{8\epsilon_0^2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

式中 n 称为主量子数，且只能取 $n \geq l+1$ 的正整数，

对于一定的 n ， l 只能取 $0, 1, 2 \dots (n-1)$ 共 n 个整数值。

$R_{n,l}(r)$	$Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$
$R_{1,0} = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$	$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
$R_{2,0} = \frac{1}{(2a_0)^{3/2}} (2 - \frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0}$	$Y_{1,1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}$
$R_{2,1} = \frac{1}{(2a_0)^{3/2}} \frac{r}{a_0 \sqrt{3}} e^{-r/2a_0}$	$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
$R_{3,0}(r) = \frac{1}{(3a_0)^{3/2}} [2 - \frac{4r}{3a_0} + \frac{4}{27} (\frac{r}{a_0})^2] e^{-r/3a_0}$	$Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi}$

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

$$\text{例 } \psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} e^{-r/a_0} \quad \left| \psi_{1,0,0} \right|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0}$$

二 量子化条件和量子数

求解上述方程时可得到以下一些量子数及量子化特性

1 能量量子化和主量子数

$$E_n = \frac{1}{n^2} E_1 \quad n=1, 2, 3, \dots \text{为主量子数}$$

$$E_1 = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = -13.6 \text{ (eV)}$$

2 角动量量子化和角量子数

电子绕核运动时的角动量为：

$$L = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$$

为角量子数

3 角动量空间量子化和磁量子数

当氢原子置于外磁场中，角动量 L 在空间取向只能取一些**特定的方向**， L 在外磁场方向的投影必须满足量子化条件

$$L_z = m_l \frac{h}{2\pi}$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l \quad \text{磁量子数}$$

例如， $l = 1$ 时，

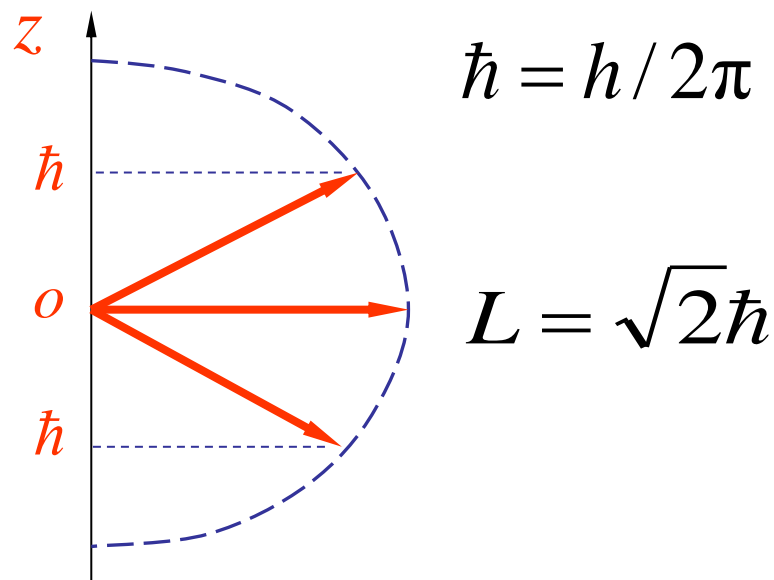
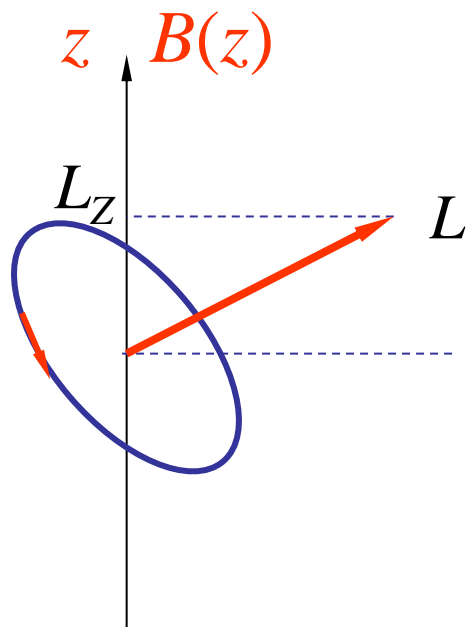
$$L = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} = \sqrt{2} \frac{h}{2\pi}$$

磁量子数 $m_l = 0, \pm 1$ ，相应的 $L_z = 0, \frac{h}{2\pi}, -\frac{h}{2\pi}$

例如, $l = 1$ 时,

$$L = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} = \sqrt{2} \frac{h}{2\pi}$$

磁量子数 $m_l = 0, \pm 1$, 相应的 $L_z = 0, \frac{h}{2\pi}, -\frac{h}{2\pi}$



$$L = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$$

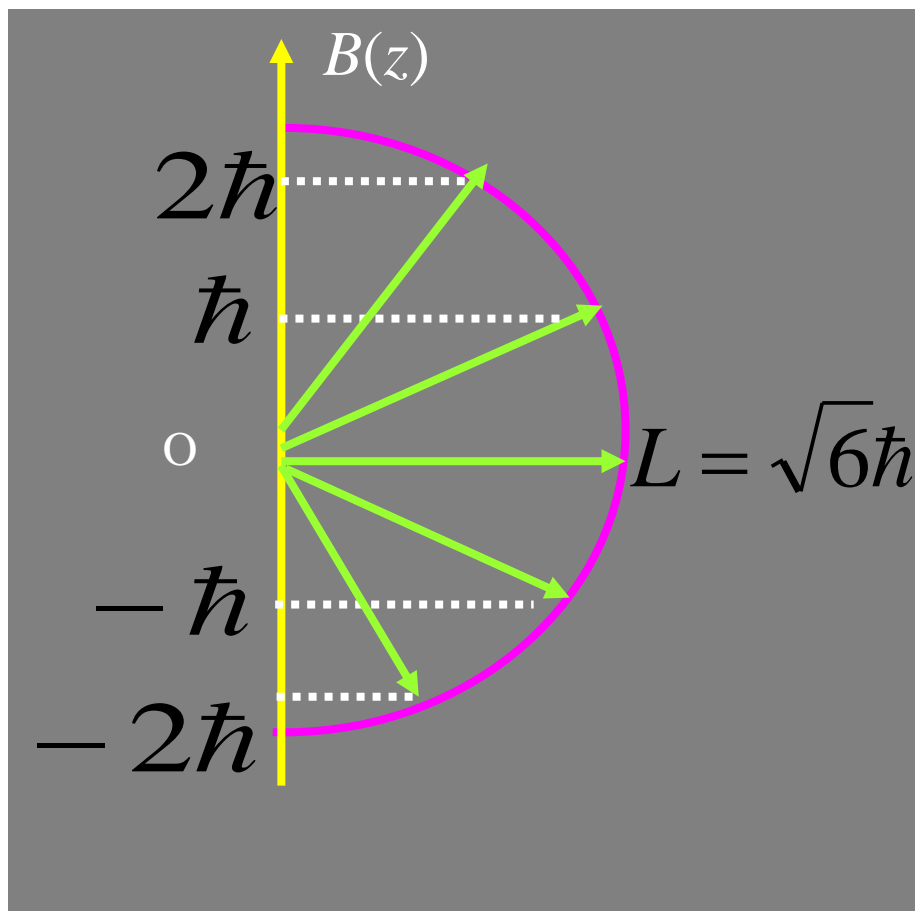
$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$
为角量子数

$$L_z = m_l \frac{h}{2\pi}$$

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

磁量子数

$$l = 2$$



能级简并: 一个能级对应一个以上状态(波函数).

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

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

能级简并产生的原因:

- 电子所处的势能具有球对称;
- 库仑力具有比一般有心力场更高的对称性.

总之，**稳定氢原子中电子的状态用一组量子数 n, l, m_l 来描述**

按光谱习惯, 把 $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$

各态记作 $s, p, d, f, g, h, i, \dots$

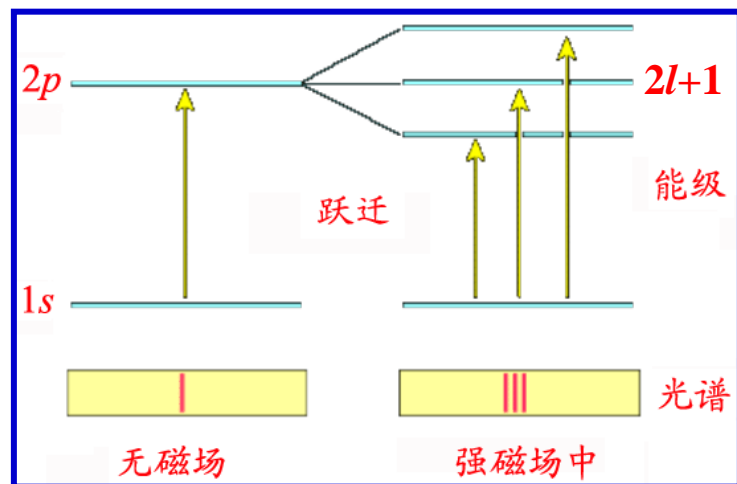
氢原子内电子的状态

	$l=0$ 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

4 电子的自旋

1. 电子自旋提出的实验基础

(1) 塞曼 (Zeeman) 效应和反常塞曼效应



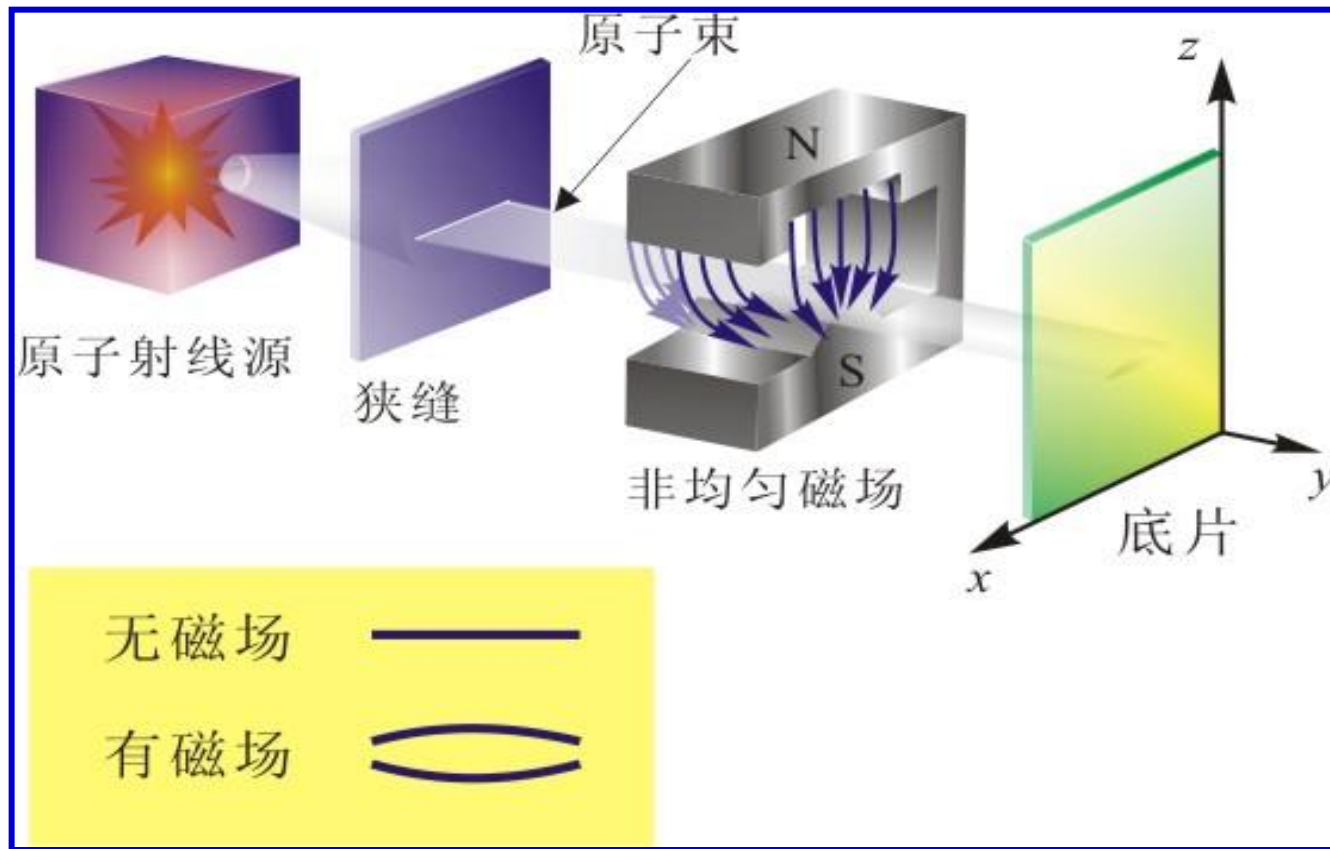
Zeeman效应

1896年，塞曼发现，当把钠灯置于足够强的磁场中，钠的D谱线会分裂成三条的谱线，这种由外加磁场而引起的原子能级的移动称为塞曼效应。对应洛伦兹的解释，如果发光物质的光谱线在外磁场中分裂为三条，就称为正常塞曼效应，否则就称为反常塞曼效应。



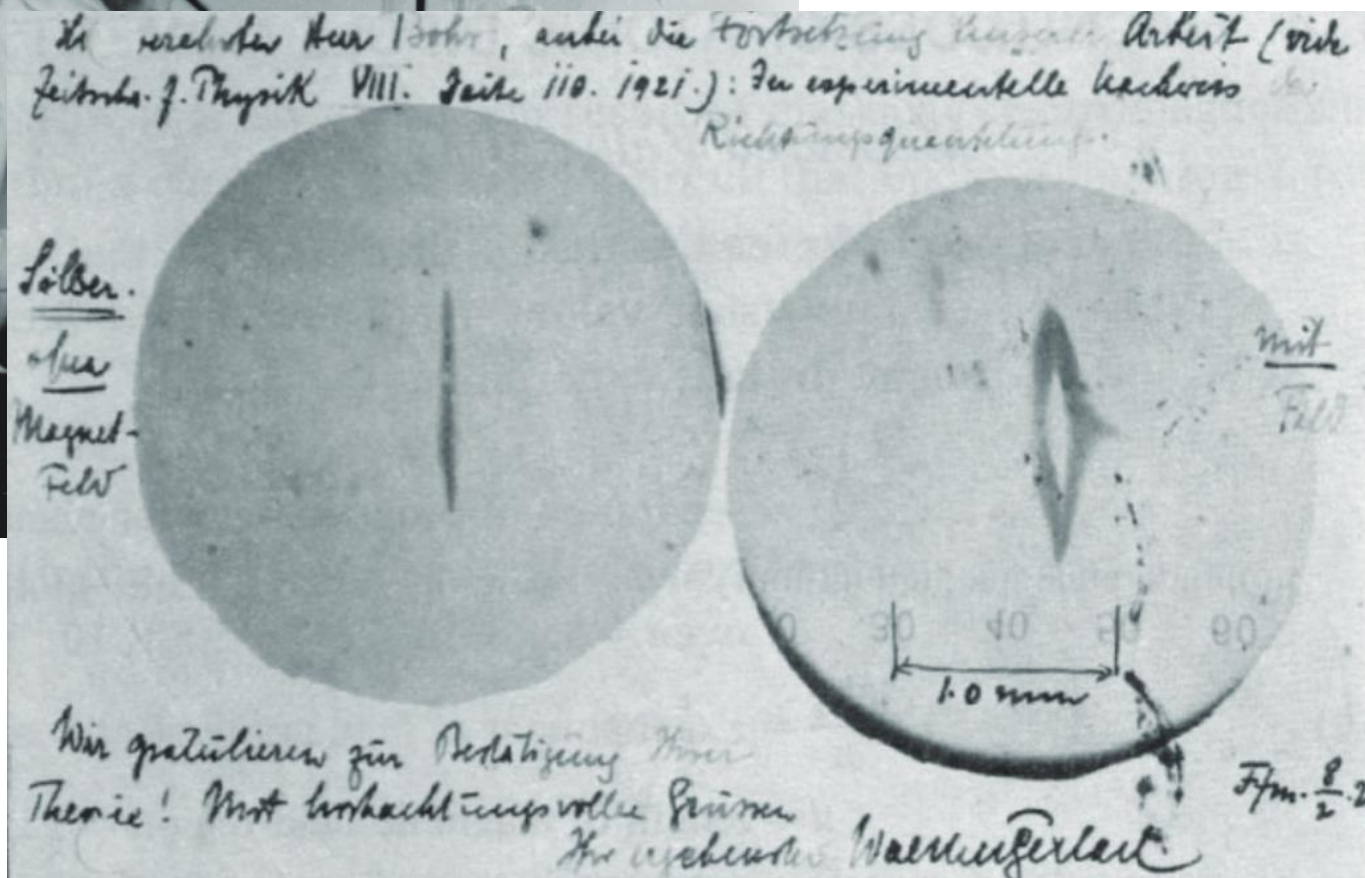
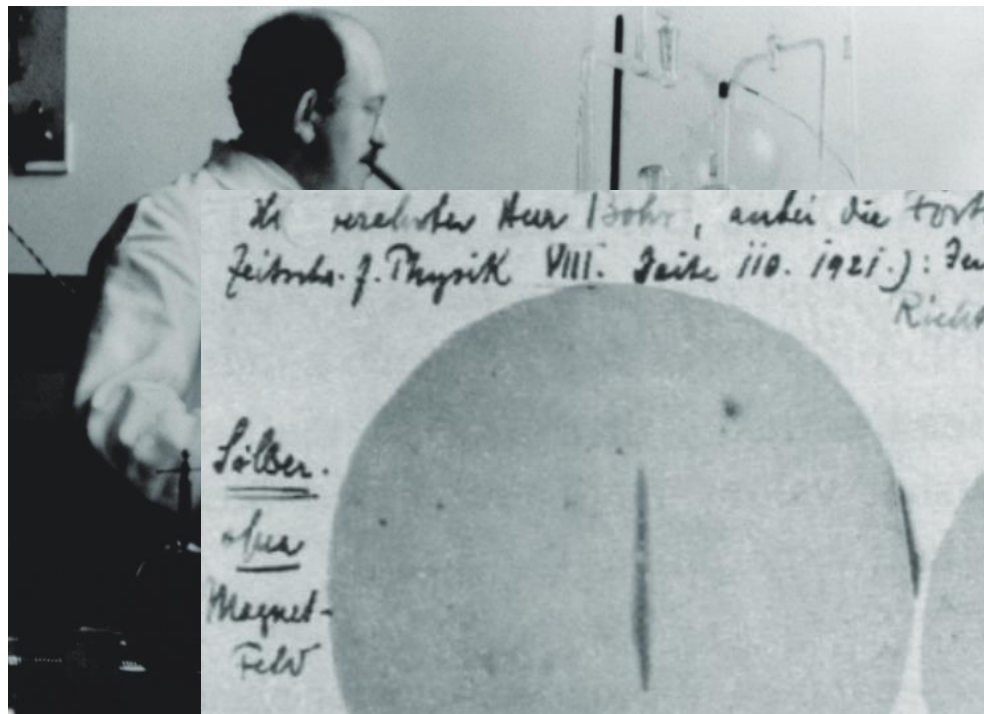
Pieter Zeeman,
1865-1943，荷兰物理学家，1902年与洛伦兹一起获得诺贝尔物理学奖。

2. 施特恩—格拉赫 (Stern-Gerlach) 实验 (1922)

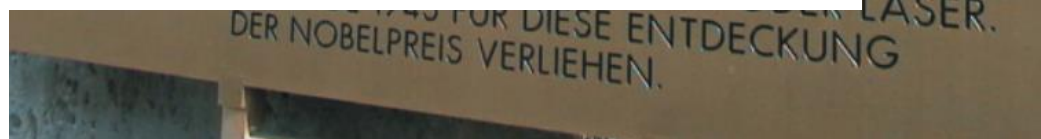


实验结果：一束原子射线通过不均匀磁场分裂成两束。

s态的银原子经过狭缝和不均匀磁场后, 分裂成上下对称的两束, 用电子的轨道角动量及其磁矩的空间量子化不能解释该现象。



1922年2月8日，格拉赫寄给玻尔的明信片，右图下方有格拉赫的签名及日期。右图中有格拉赫标记的1 mm 宽度。



3. 电子的自旋和自旋磁量子数

- 电子自旋角动量S的大小 $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{\frac{3}{4}}\hbar$

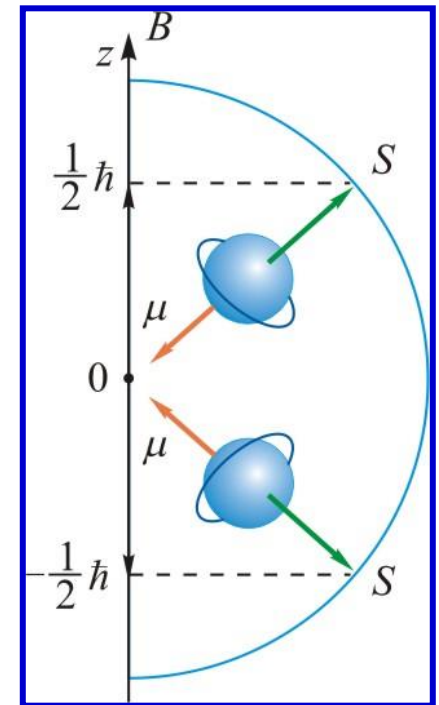
自旋量子数(Spin quantum number) $s = \frac{1}{2}$

- 每个电子具有自旋角动量S, 它在空间的任何方向的投影只可能有两种取值.

$$S_z = m_s \hbar$$

自旋磁量子数(Spin magnetic quantum number)

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



- 每个电子具有自旋磁矩 μ_s ,
它和自旋角动量 S 的关系:
- $$\mu_s = \frac{-e}{m} S$$

μ_s 在空间中任意方向的投影: $\mu_{s_z} = \pm \frac{e\hbar}{2m} = \pm \mu_B$

玻尔磁子 $\mu_B = 0.927 \times 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$.

自旋角动量和轨道角动量的区别

- 自旋角动量的大小 $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{\frac{3}{4}}\hbar, \quad s = \frac{1}{2}$
- 轨道角动量的大小 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad l \text{ 为正整数}$
- 自旋磁矩与自旋角动量之比为 $\frac{-e}{m}$
- 轨道磁矩与轨道角动量之比为 $\frac{-e}{2m}$

➤ Stern-Gerlach实验的解释

考虑质量为 M ，处于s态的银原子以速度 v 经过狭缝后进入 z 方向的磁场，则通过距离 d 所经历的时间 $t = d/v$ 。

磁矩与磁场的作用能： $E = -\mu \cdot \mathbf{B}$

作用力：
$$f = -\frac{\partial E}{\partial z} = \frac{\partial \mu \cdot \mathbf{B}}{\partial z} = \mu_{s_z} \frac{\partial B}{\partial z} = \pm \mu_B \frac{\partial B}{\partial z}$$

加速度：
$$a = \frac{f}{M} = \pm \frac{\mu_B}{M} \frac{\partial B}{\partial z} \quad \longrightarrow \quad \text{银原子分裂为两束}$$

则原子偏离中心的距离 D

$$D = \frac{1}{2} a t^2 = \pm \frac{\mu_B}{2M} \frac{\partial B}{\partial z} \left(\frac{d}{v} \right)^2$$

*参考：电子轨道磁矩

经典地看：一个绕原子核运动的电子，相当于一个环形电流，其轨道磁矩为：

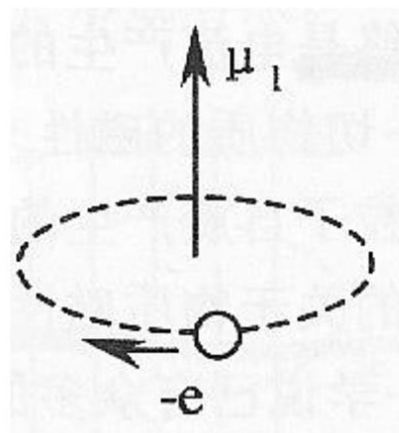
$$\mu_l = i \cdot A = \frac{e}{T} A \quad A \text{ 是环形轨道面积,}$$

电子具有质量 m ，其轨道运动同时具有角动量 p_l ，
在圆形轨道近似下 $p_l = m\omega r^2$, $\mu_l = \frac{1}{2}e\omega r^2$

计入方向

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m} \vec{p}_l = -\gamma_l \vec{p}_l$$

$$\gamma_l = \frac{e}{2m} \quad \text{称作轨道旋磁比}$$



*参考：电子自旋磁矩——狄拉克方程

非相对论薛定谔波动方程：

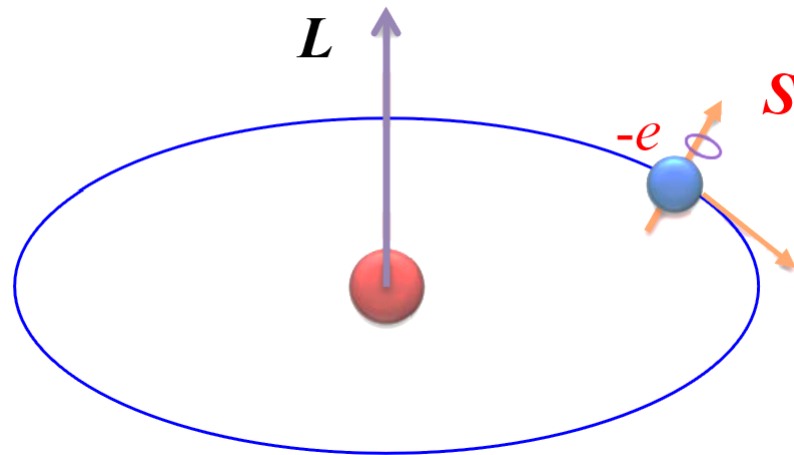
电子在原子核库仑场中的轨道运动

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right) u = Eu$$

相对论的狄拉克波动方程：

电子在原子核库仑场中的轨道运动
+ 电子的自旋运动

$$\left[\hat{H}_0 + \hat{H}_T + \hat{H}_{ls} + \hat{H}_V \right] u = Eu$$



在非相对论近似下，狄拉克方程近似为

$$\left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(r) - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} - \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{dV}{dr} \cdot \frac{d}{dr} \right] \psi = E\psi$$

$$\left[\hat{H}_0 + \hat{H}_m + \hat{H}_{ls} + \hat{H}_d \right] \psi = E\psi$$

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

\hat{H}_m 是相对论动能修正项,

\hat{H}_{ls} 是自旋轨道相互作用项,

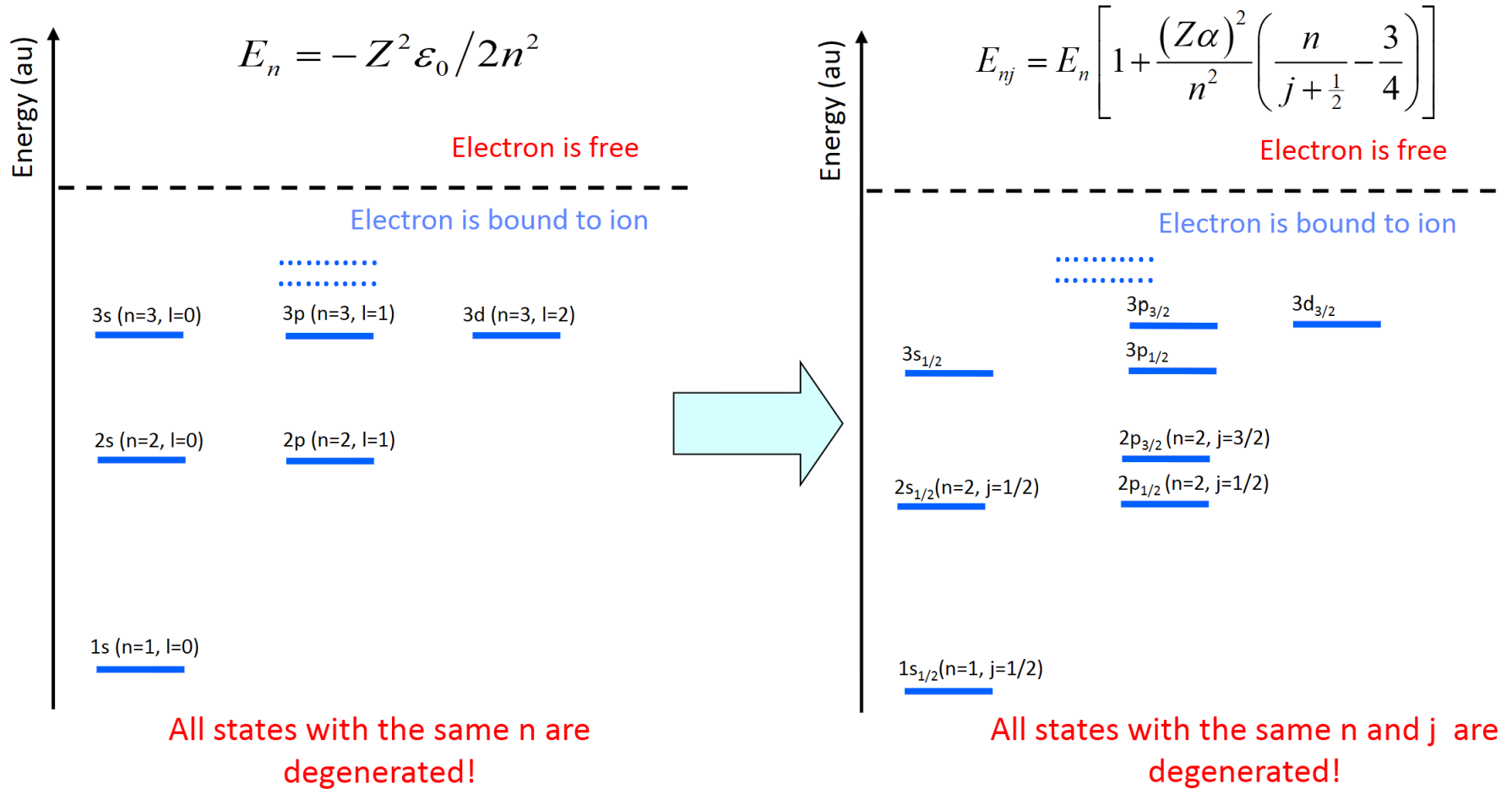
\hat{H}_d 是势能修正项, 又称达尔文项。

由狄拉克方程可自然解得, 电子为具有1/2自旋且自旋磁矩为 $\mu_s = \frac{-e}{m} S$ 的粒子。

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_m + \hat{H}_{ls} + \hat{H}_d$$

$$\psi_{nlm_l}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \longrightarrow \psi_{nlm_l m_s}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \chi_{sm_s}(\sigma) \longrightarrow \psi_{nlsjm_j}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) \sum_{m_l, m_s} \langle lsm_l m_s | jm_j \rangle Y_{lm_l}(\theta, \phi) \chi_{sm_s}(\sigma)$$



小结:

原子中的电子的运动状态可由四个量子数 (n, l, m_l, m_s) 来表示.

- 主量子数 n 决定电子的能量
- 角量子数 l 决定电子的轨道角动量
- 磁量子数 m_l 决定轨道角动量的方向
- 自旋磁量子数 m_s 决定自旋角动量的方向

要全面描述原子中电子的状态，必须用四个量子数。

1. 主量子数 n :

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

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

n 可以大体上决定原子中电子的能量。

2. 角量子数（副量子数或轨道量子数） l :

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1) \quad \text{共 } n \text{ 个值}$$

决定电子绕核运动的角动量大小 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$.

同时也决定电子稍许的附加能量大小。 $n+0.7 l$

3. 磁量子数 m_l :

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l, \quad \text{共 } (2l+1) \text{ 个值。}$$

m_l 决定电子绕核运动角动量在外磁场方向上的分量

$$L_z = m_l \hbar$$

4. 自旋磁量子数 m_s :

$$m_s = \pm \frac{1}{2}, \quad \text{共有两个值。}$$

m_s 决定电子自旋角动量在外磁场方向上的分量

$$S_z = m_s \hbar$$

电子以四个量子数为标志的可能状态数分布如下：

- ① n, l, m_l 相同，但 m_s 不同的可能状态有两个。
- ② n, l 相同，但 m_l, m_s 不同的可能状态有 $2(2l+1)$ 个，组成一个次壳层。
- ③ n 相同，但 l, m_l, m_s 不同的状态有

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2 \quad \text{个，组成一个壳层。}$$

三 基态径向波函数和电子分布概率

1 氢原子的基态能量

处于基态时 $n = 1$ $l = 0$

径向波函数方程

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 m r^2}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = 0$$

解为 $R = Ce^{-r/r_1}$ 其中 $r_1^2 = -h^2 / (8\pi^2 m E)$

将解代入方程 $\left(\frac{8\pi^2 m e^2}{4\pi\epsilon_0 h^2} - \frac{2}{r_1} \right) r = 0$

$$\text{得 } r_1 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 0.0529 \text{ nm} \quad E = -\frac{h^2}{8\pi^2 m r_1^2} = -13.6 \text{ eV}$$

2 基态径向波函数

$$R = Ce^{-r/r_1}$$

电子出现在体积元 dV 的概率为：

$$|\Psi|^2 dV = |R|^2 |\Theta|^2 |\Phi|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

令沿径矢的概率密度为 p ，则电子出现在距核 $r \rightarrow r+dr$ 的概率为

$$pdr = |R|^2 r^2 dr \int_0^\pi |\Theta|^2 \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} |\Phi|^2 d\varphi$$

由归一化条件

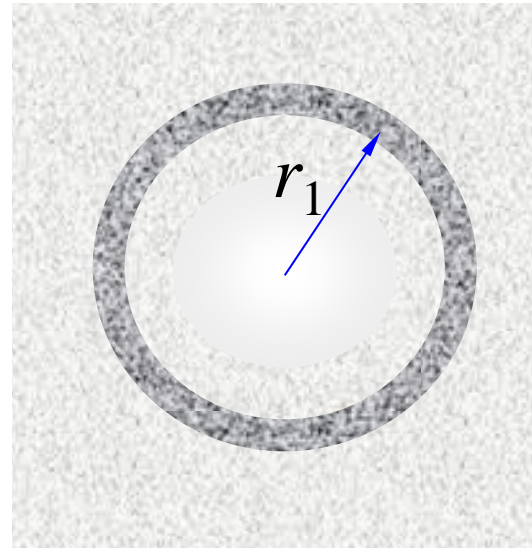
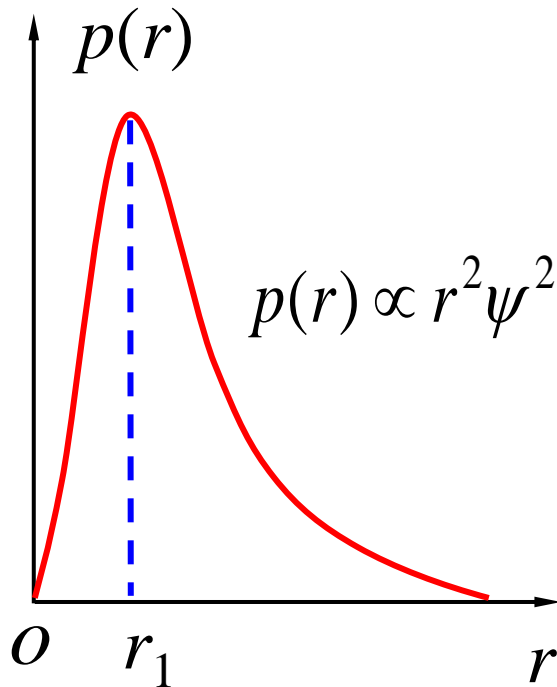
$$= |R|^2 r^2 dr$$

$$\int_0^\infty pdr = \int_0^\infty |R|^2 r^2 dr = 1 \quad \because R = Ce^{-r/r_1}$$

$$\int_0^\infty C^2 e^{-2r/r_1} r^2 dr = 1 \quad \text{得} \quad C = \left(\frac{4}{r_1^3} \right)^{1/2} \quad \therefore R(r) = \left(\frac{4}{r_1^3} \right)^{1/2} e^{-r/r_1}$$

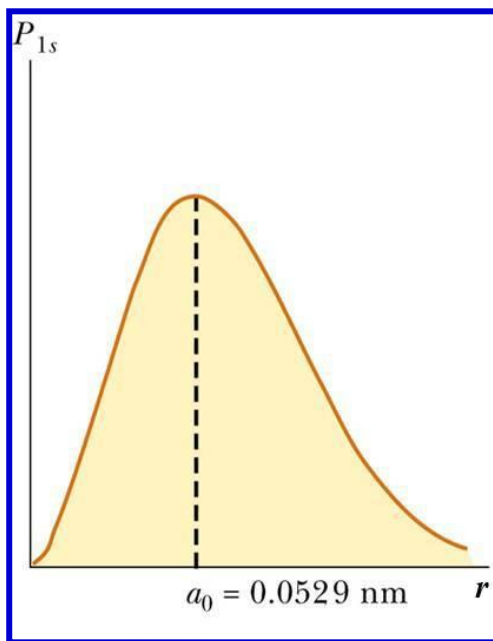
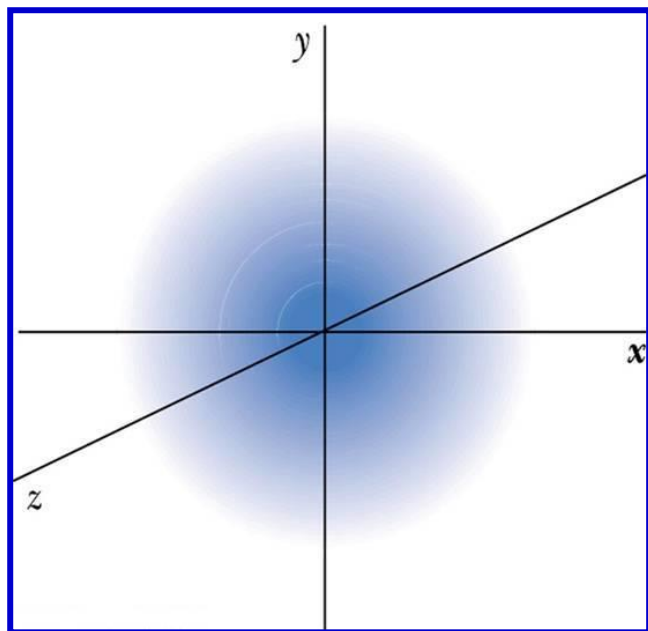
3 电子的分布概率

基态径向波函数 $R(r) = \left(\frac{4}{r_1^3}\right)^{1/2} e^{-r/r_1}$



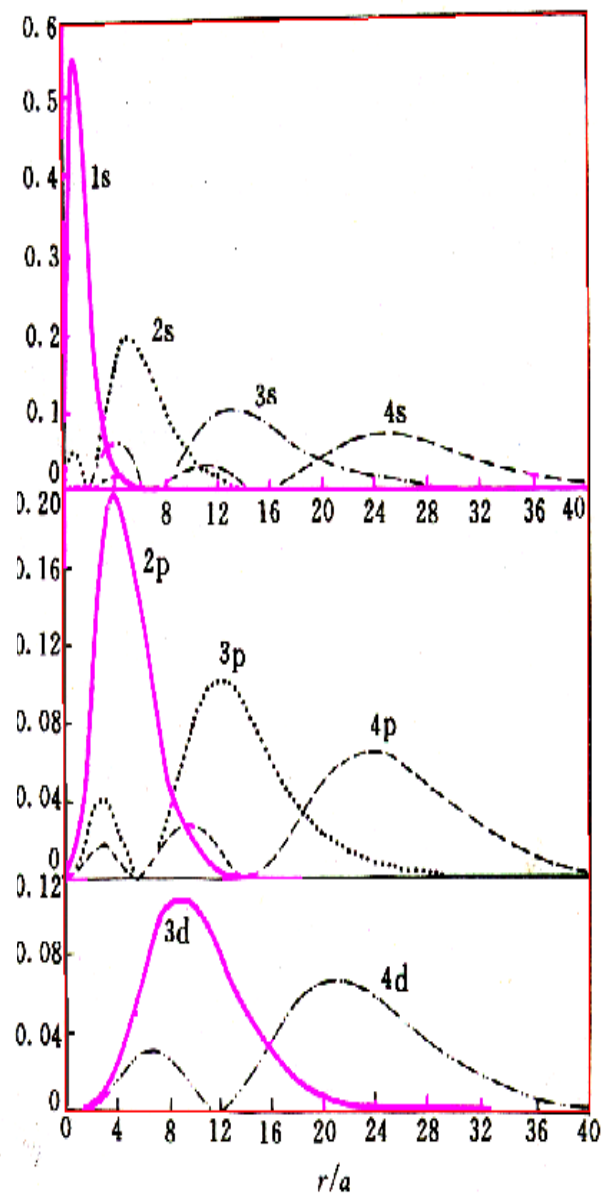
电子云

最概然半径(Most propable radius):
概率取极大值的位置.

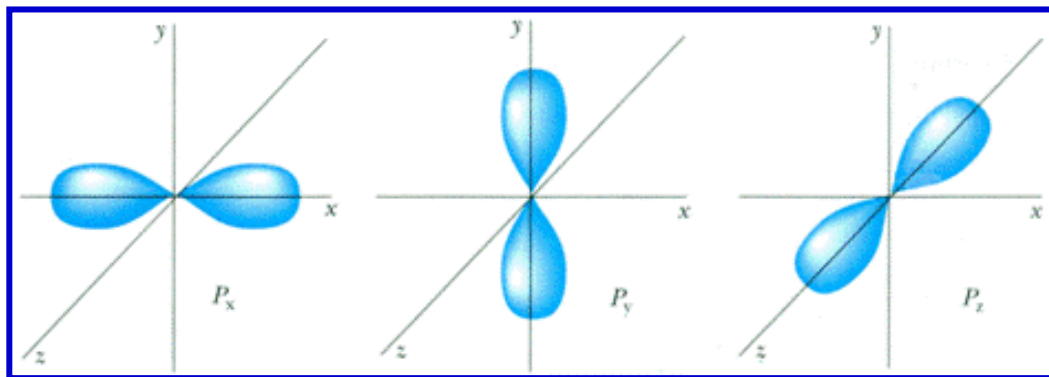


氢原子基态(1s)的最概然半径为
 $a_0 = 0.0529 \text{ nm}$.

电子径向概率分布

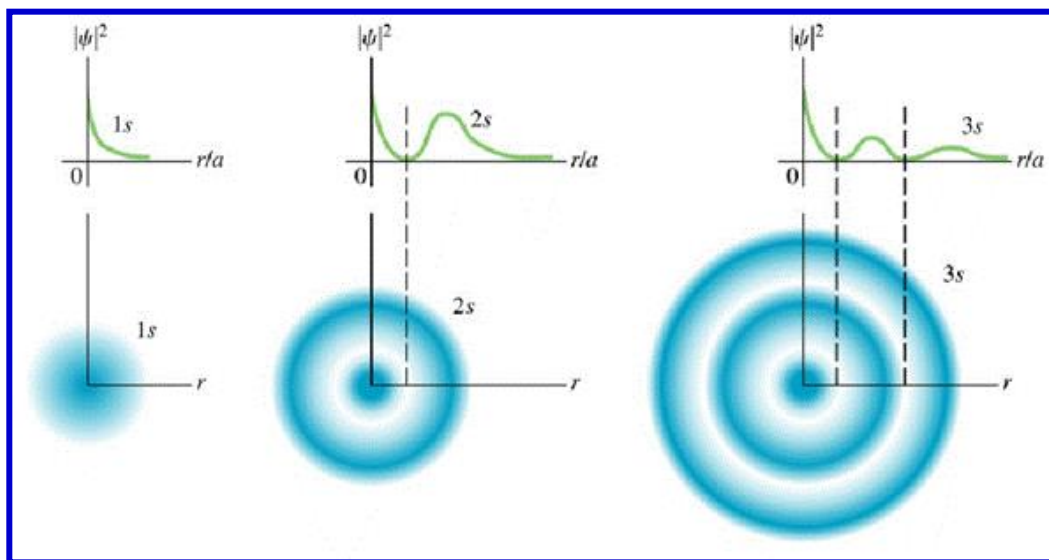


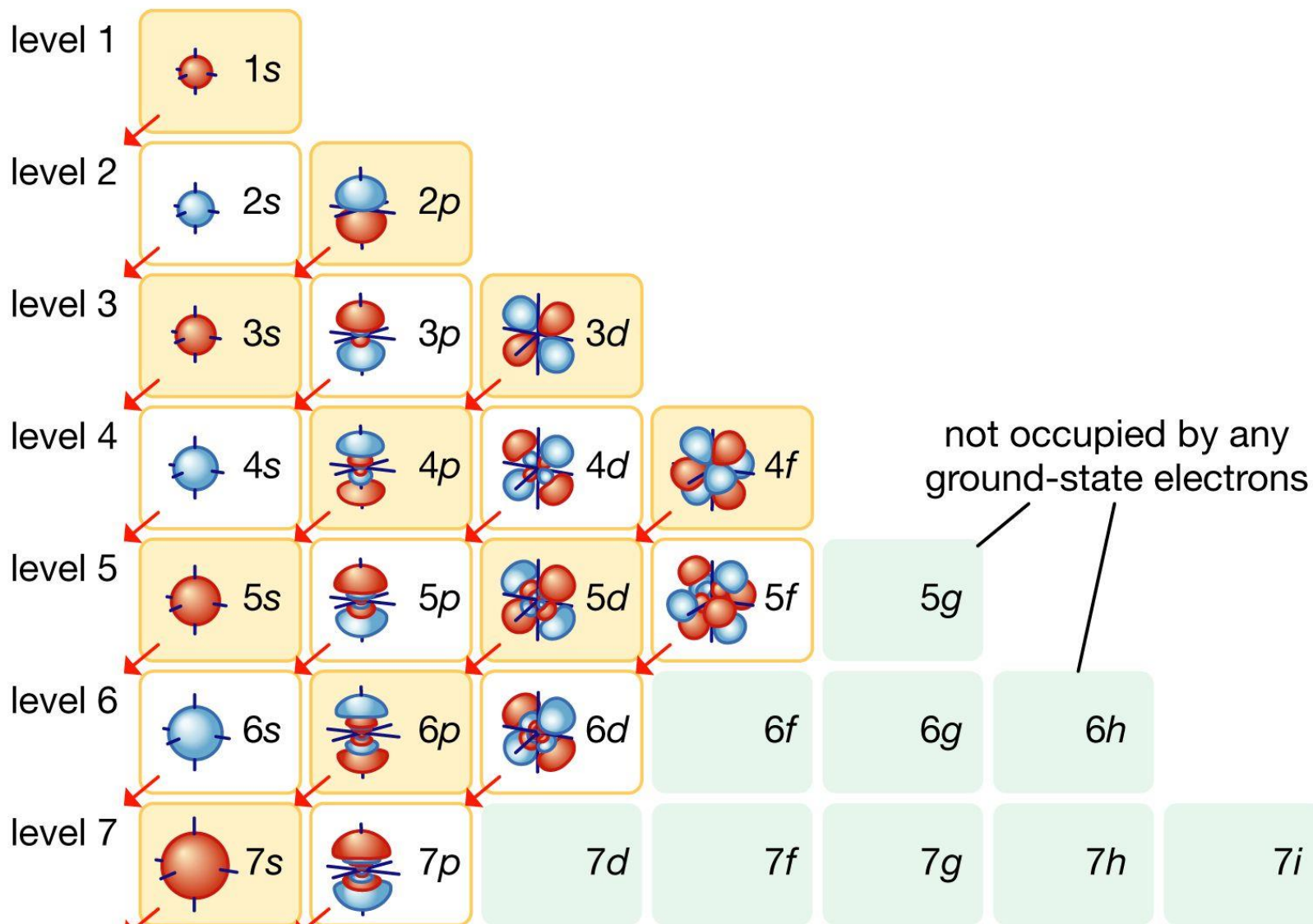
➤ 概率的角分布



p 电子的几率角分布

➤ 氢原子的电子云





§ 10 泡利不相容原理

1. 描述原子中电子状态的四个量子数

电子运动由四个量子数决定

- 主量子数 n : $n = 1, 2, 3, \dots$
- 轨道角量子数 l : $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$
- 轨道磁量子数 m_l : $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$
- 自旋磁量子数 m_s : $m_s = \pm 1/2$



W. Pauli
1900-1958

2. 泡利不相容原理(Pauli exclusion principle)

在同一原子中,不可能有两个或两个以上的电子处在完全相同的量子态,即不可能具有完全相同的四个量子数(n, l, m_l, m_s).

把原子中具有相同主量子数 n 的电子称为同一壳层电子.

主量子数 $n = 1, 2, 3, 4, 5 \dots$

壳层 $K, L, M, N, O \dots$

最大电子数 $2, 8, 18, 32, 50 \dots (2n^2)$

在每一壳中具有相同量子数 l 的电子组成支壳层.

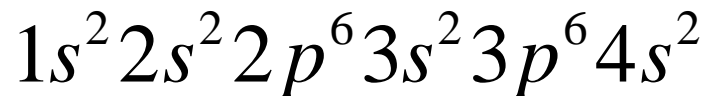
$l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$

$s, p, d, f, g \dots$

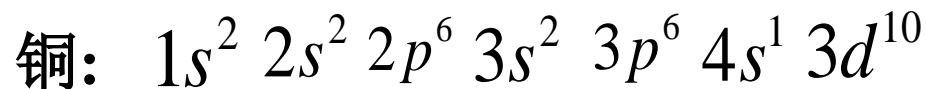
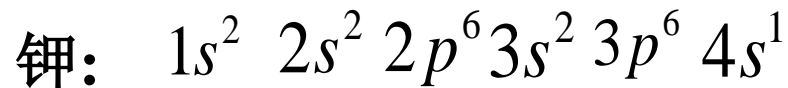
最大电子数 $2, 6, 10, 14, \dots 2(2l+1)$

➤ 电子组态 (Electron configuration)

如Ca的电子排布



- 在电子数目 Z 不太大时, 电子总是在**泡利不相容原理**限制下, 由**低能级** $n=1$ 的 k 壳层开始填起, 一个壳层填完以后再填另一个
- 在电子数目较多时, 电子间相互作用不能忽略, 电子能级与 n, l 有关, 能级交叉 按**能量最低原理**填充 ($n + 0.7l$)



➤ Hund规则

在同一亚层中排布的电子, 总是尽先占据不同的轨道, 且自旋方向相同.

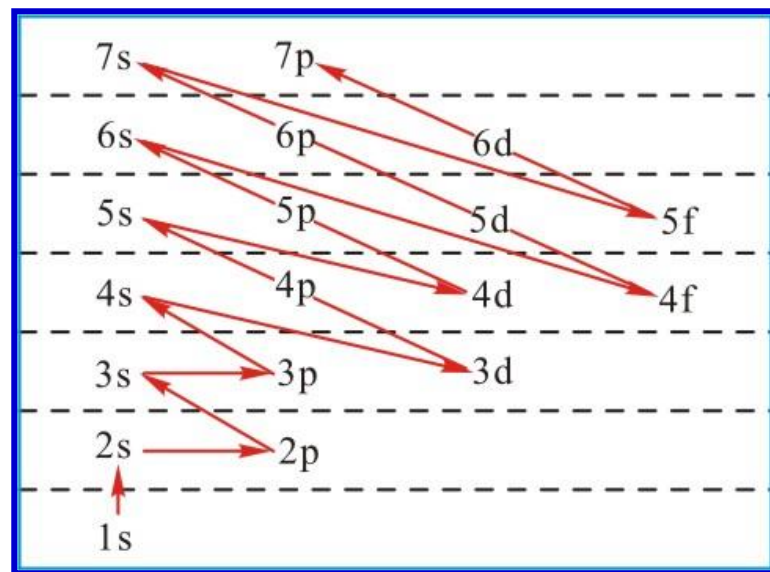
半满的开壳层 p^3 、 d^5 、 f^7 的电子组态能量最低, 最稳定.

➤ 外层电子的能级顺序

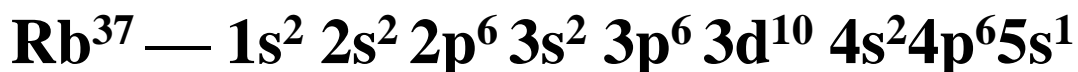
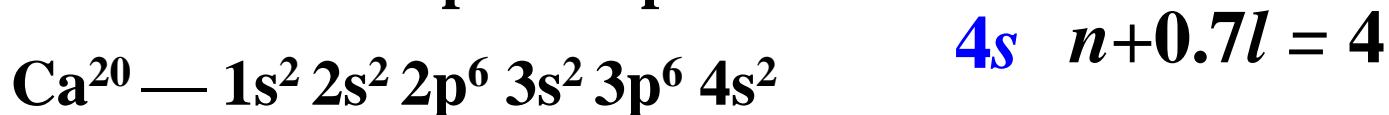
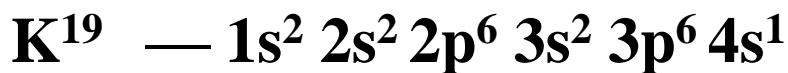
$E_n \Rightarrow E_{nl}$ 对外层电子, n 确定时,
 l 越小, 能量越低

1956年, 徐光宪: 能级交错

原子中外层电子能级的高低以 $(n+0.7l)$ 的值来确定, 电子优先占据 $(n+0.7l)$ 值小的状态。



电子填充次序



元素周期表

$l = 0 (s)$

n

1

2

3

4

5

6

7

族	1																18										电子层	18族 电子数																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
	I A																0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
周期	元素周期表																l = 1 (p)										K										L										M										N										O										P										Q										R										S										T										U										V										W										X										Y										Z										AA										BB										CC										DD										EE										FF										GG										HH										II										JJ										KK										LL										MM										NN										OO										PP										QQ										RR										SS										TT										UU										VV										WW										XX										YY										ZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF										GGG										HHH										III										JJJ										KKK										LLL										MMM										NNN										OOO										PPP										QQQ										RRR										SSS										TTT										UUU										VVV										WWW										XXX										YYY										ZZZ										AAA										BBB										CCC										DDD										EEE										FFF									

元素周期表

原子序数 19 钾 K 39.098 4s¹ 外层电子构型

同位素的质量数 (加底线的是天然丰度最大的同位素, 红色指放射性同位素)

元素符号 (红色指放射性元素)

元素名称 (标*的为人工元素)

相对原子质量(加括号的是放射性元素最长寿命同位素的质量数)

金属 稀有气体 非金属 过渡元素

注:

1. 相对原子质量引自国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)相对原子质量表(2013), 调节至五位有效数字, 末尾数的准确度加注在其后括号内。

2. 稳定元素列有其自然界存在的同位素的质量数; 放射性元素、人造元素同位素质量数的选列参考自有关文献。

$l = 2 (d)$

$l = 1 (p)$

$l = 3 (f)$

镧系	57 La 镧 138.91 5d ¹ 6s ²	58 Ce 铈 140.12 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	59 Pr 镨 140.91 4f ³ 6s ²	60 Nd 钕 144.24 4f ⁴ 6s ²	61 Pm 钷 (145) 4f ⁵ 6s ²	62 Sm 钐 150.36(2) 4f ⁶ 6s ²	63 Eu 铕 151.96 4f ⁷ 6s ²	64 Gd 钆 157.25(3) 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	65 Tb 铽 158.93 4f ⁹ 6s ²	66 Dy 镝 162.50 4f ¹⁰ 6s ²	67 Ho 铥 164.93 4f ¹¹ 6s ²	68 Er 铒 167.26 4f ¹² 6s ²	69 Tm 铥 168.93 4f ¹³ 6s ²	70 Yb 镱 173.05 4f ¹⁴ 6s ²	71 Lu 镥 174.97 5d ¹ 6s ²
锕系	89 Ac 锕 (227) 6d ¹ 7s ²	90 Th 钍 232.04 6d ² 7s ²	91 Pa 镤 231.04 5f ² 6d ¹ 7s ²	92 U 铀 238.03 5f ³ 6d ¹ 7s ²	93 Np 镎 (237) 5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	94 Pu 钚 (244) 5f ⁶ 7s ²	95 Am 镅 (243) 5f ⁷ 7s ²	96 Cm 锔 (247) 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	97 Bk 锫 (247) 5f ⁹ 7s ²	98 Cf 锿 (251) 5f ¹⁰ 7s ²	99 Es 镅 (252) 5f ¹¹ 7s ²	100 Fm 镆 (257) 5f ¹² 7s ²	101 Md 镎 (258) 5f ¹³ 7s ²	102 No 钆 (259) 5f ¹⁴ 7s ²	103 Lr 铹 (262) 6d ¹ 7s ²

例4-1: 原子内的量子态由 n, l, m_l , 及 m_s 四个量子数表征。

当 n, l, m_l 一定时，不同的量子态数目为 2 ；

当 n, l , 一定时，不同的量子态数目为 $2(2l+1)$ ；

当 n 一定时，不同的量子态数目为 $\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$ 。

例 4-2: 多电子原子中, 电子的排列遵循泡利不相容原理和 能量最小 原理。

例 4-3: 在氢原子的 L 壳层中, 电子可能具有的量子数 (n, l, m_l, m_s) 是

$$\begin{array}{ll} (A) \quad (1, 0, 0, -\frac{1}{2}); & (B) \quad (2, 1, -1, \frac{1}{2}); \\ (C) \quad (2, 0, 1, -\frac{1}{2}); & (D) \quad (3, 1, -1, \frac{1}{2}). \end{array}$$

答案: L 壳层 $n=2$, (B)

例 4-4: 氩原子 ($z=18$) 原子基态的电子组态是

$$\begin{array}{ll} (A) \quad 1s^2 2s^8 3p^8; & (B) \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3d^8; \\ (C) \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6; & (D) \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^2. \end{array}$$

答案: (C)

例5: 下列各量子数中，哪一组可以描述原子中电子的状态？

(A). $n = 2, l = 2, m_l = 0, m_s = 1/2$

(B). $n = 3, l = 1, m_l = -1, m_s = -1/2$

(C). $n = 1, l = 2, m_l = 1, m_s = 1/2$

(D). $n = 1, l = 0, m_l = 1, m_s = -1/2$

(B)

例6: 锂 ($Z=3$) 原子中含有三个电子, 电子的量子态可用 (n, l, m_l, m_s) 四个量子数来描述, 若已知其中一个的量子态为 $(1, 0, 0, 1/2)$, 则其余两个电子的量子态分别为 $(1, 0, 0, -1/2)$ 和 $(2, 0, 0, \pm 1/2)$ 。

第一个电子在 s 支壳层, 故第二个电子应填满 s 层, 量子数为 $(1, 0, 0, -1/2)$ 。

第三个电子在 $n=2$ 的 s 支壳层, 即取 $l=0$, 因此有 $m_l=0$, $m_s=\pm 1/2$. 故第三个电子的量子数为 $(2, 0, 0, 1/2)$ 或 $(2, 0, 0, -1/2)$ 。

例 7: 一价金属钠原子，核外共有11个电子，当钠原子处于基态时，根据泡利不相容原理，其价电子可能取的量子态数为

(A) 11 (B) 14 (C) 16 (D) 18

答案： 钠原子的价电子处在 $n=3$ 的主壳层上，故可能的量子态数为 $2n^2=18$ ，(D)