

*参考：如何用分离变量法求解氢原子的薛定谔方程？

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

$$+ \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \right) \psi = 0 \quad \text{令} \quad K^2 = \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \right)$$

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

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

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

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 $\sin^2 \theta / \Theta\Phi$

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

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

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

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

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

$$L_z = m_l \hbar$$

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

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

$$A e^{im_l \phi} = A e^{im_l \phi} \cdot e^{im_l 2\pi} \rightarrow e^{im_l 2\pi} = 1$$

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

$\cos(m_l 2\pi) = 1$ 和 $\sin(m_l 2\pi) = 0$

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

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

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…… 等正整数值。

对于一定的 m_l , 必定有 $|m_l| \leq l$.

对于一定的 l , $|m_l|$ 的最大值只能取到 l , 即

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

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (3)$$

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

$$E_n = \frac{-me^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = \frac{-me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

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。

$$R_{n,l}(r)$$

$$Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$$

$$R_{1,0} = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$$

$$R_{2,0} = \frac{1}{(2a_0)^{3/2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$$

$$R_{2,1} = \frac{1}{(2a_0)^{3/2}} \frac{r}{a_0\sqrt{3}} e^{-r/2a_0}$$

$$R_{3,0}(r) = \frac{1}{(3a_0)^{3/2}} \left[2 - \frac{4r}{3a_0} + \frac{4}{27} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2\right] e^{-r/3a_0}$$

$$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{1,1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}$$

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi}$$

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

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

$$|\psi_{1,0,0}|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0}$$

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:

$$L = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$$

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，

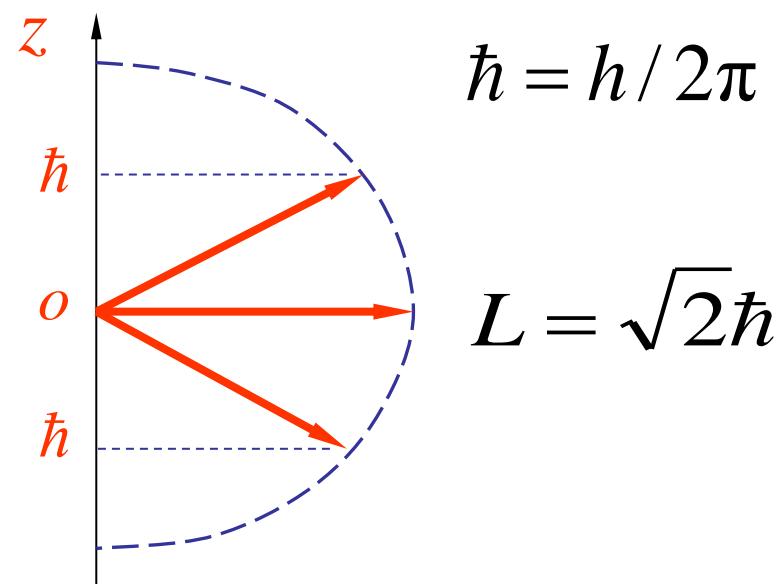
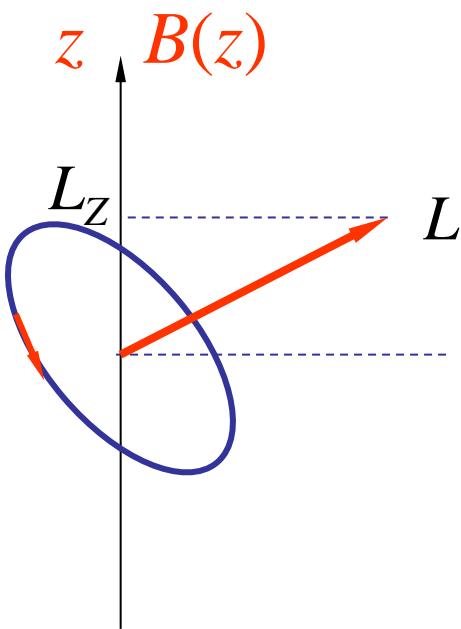
$$L = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} = \sqrt{2} \frac{h}{2\pi}$$

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 $L_z = 0, \frac{h}{2\pi}, -\frac{h}{2\pi}$



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

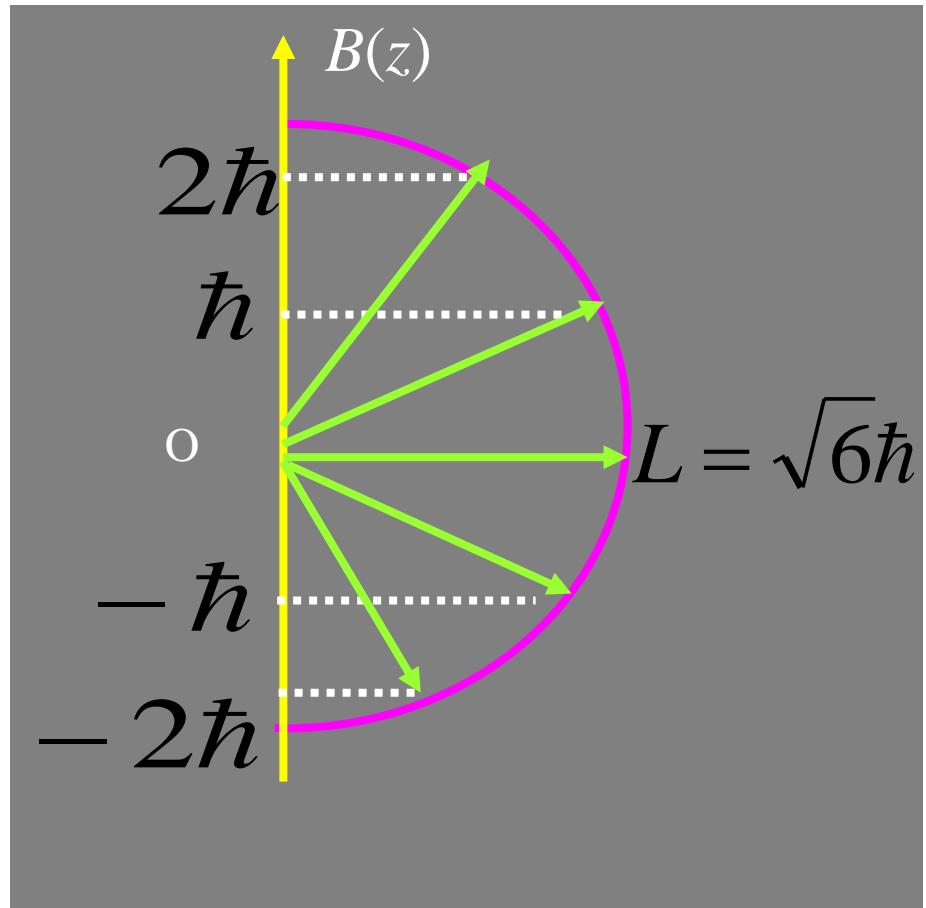
$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$
为角量子数

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

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

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

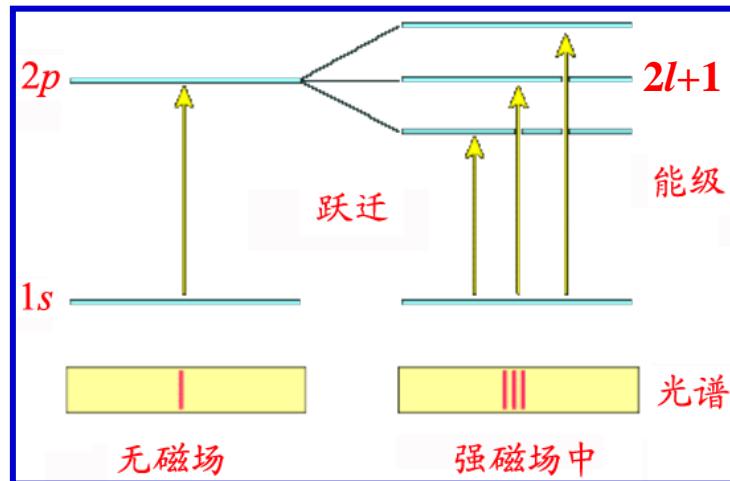
氢原子内电子的状态

| | $l=0$ 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



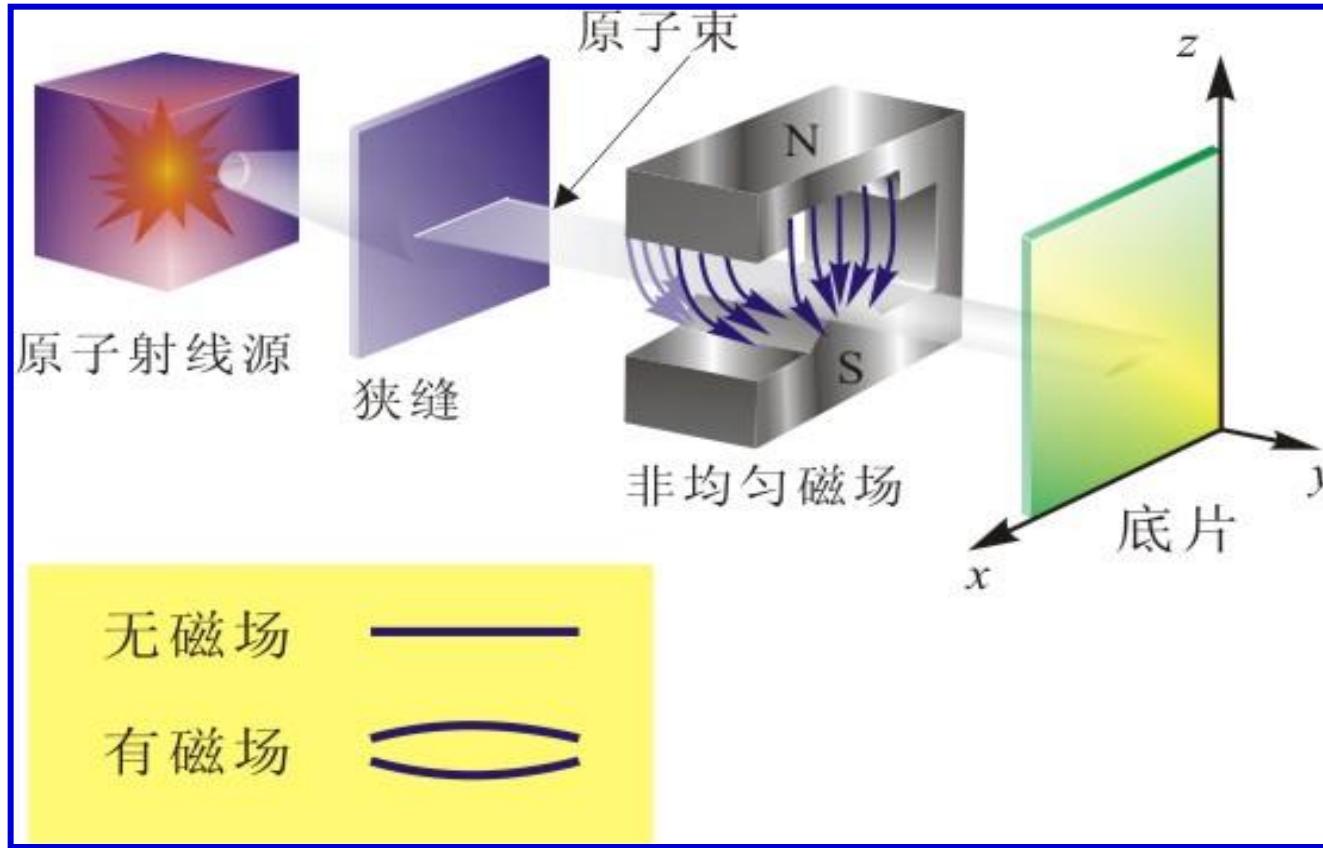
Zeeman效应



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。

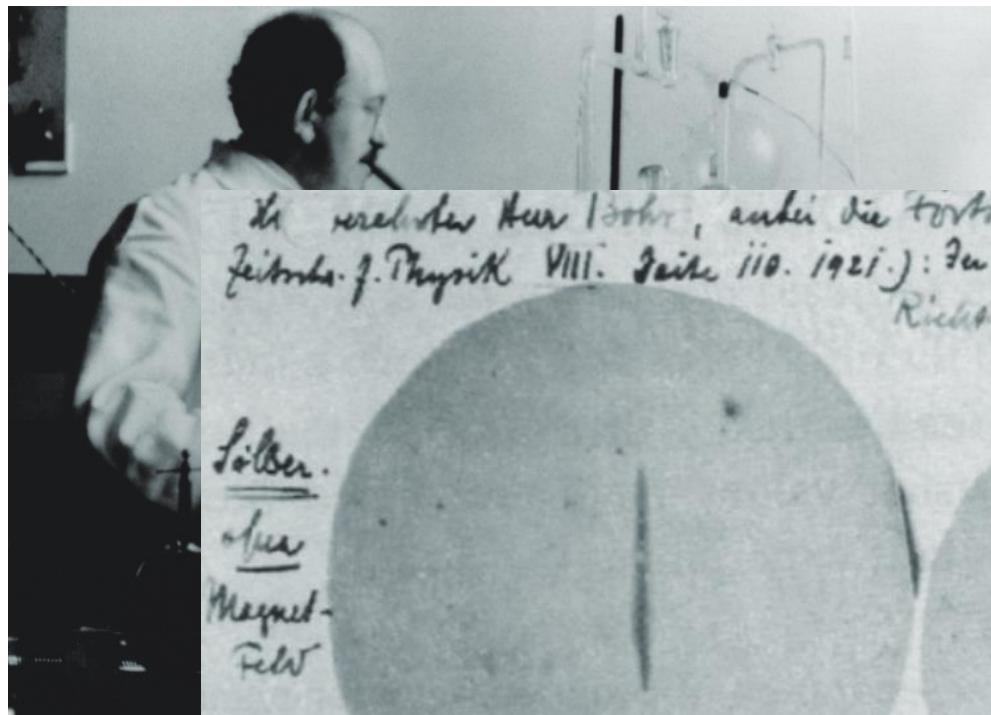
1896年，塞曼发现，当把钠灯置于足够强的磁场中，钠的D谱线会分裂成三条的谱线，这种由外加磁场而引起的原子能级的移动称为塞曼效应。对应洛伦兹的解释，如果发光物质的光谱线在外磁场中分裂为三条，就称为正常塞曼效应，否则就称为反常塞曼效应。

2. 施特恩—格拉赫 (Stern-Gerlach) 实验 (1922)



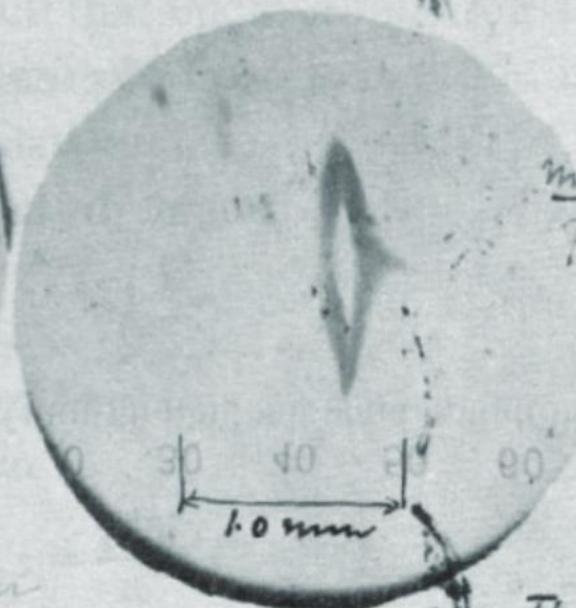
实验结果：一束原子射线通过不均匀磁场分裂成两束。

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。



Es verbleibt nur Ihnen, auch die Fortsetzung unserer Arbeit (siehe
Zeitschr. f. Physik VIII. Seite 110. 1921.): Ein experimentelle Nachweis
Richtungswahlung.

Solber.
ohne
Magnet-
Feld



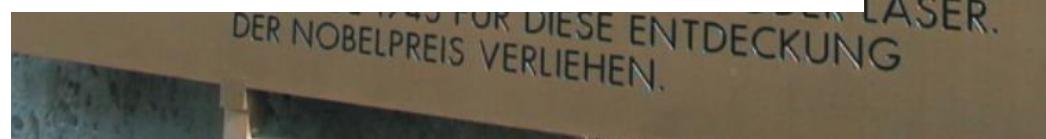
Wir gratulieren zur Bekräftigung Ihrer
Theorie! Mit herzhaftem Interesse
Ihr erhabener Wohlgefallen.

Fm. 8.2.



S
RUNG
CHT.
HTIGE
JHDTS.,
LASER.

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 $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{\frac{3}{4}}\hbar$

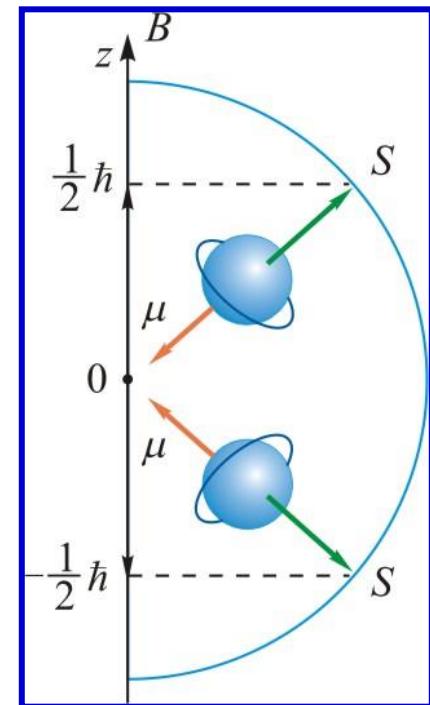
自旋量子数(Spin quantum number) $s = \frac{1}{2}$

- 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 $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{\frac{3}{4}}\hbar, s = \frac{1}{2}$
- 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: $a = \frac{f}{M} = \pm \frac{\mu_B}{M} \frac{\partial B}{\partial z}$  银原子分裂为两束

则原子偏离中心的距离 D

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

*参考：电子轨道磁矩

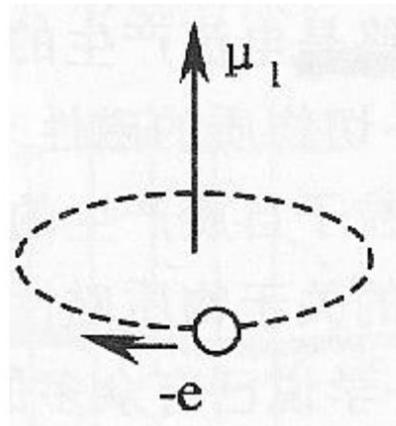
经典地看：一个绕原子核运动的电子，相当于一个环形电流，其轨道磁矩为：

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

电子具有质量 m , 其轨道运动同时具有角动量 \mathbf{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：

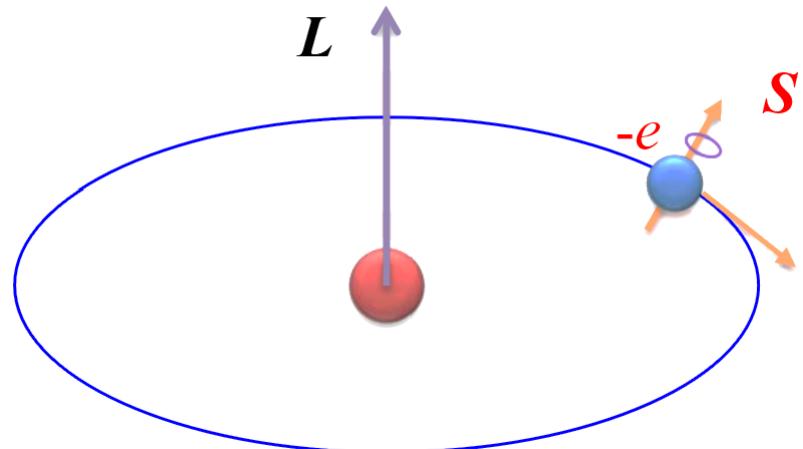
电子在原子核库仑场中的轨道运动

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

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

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



在非相对论近似下，狄拉克方程近似为

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

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

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

\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，

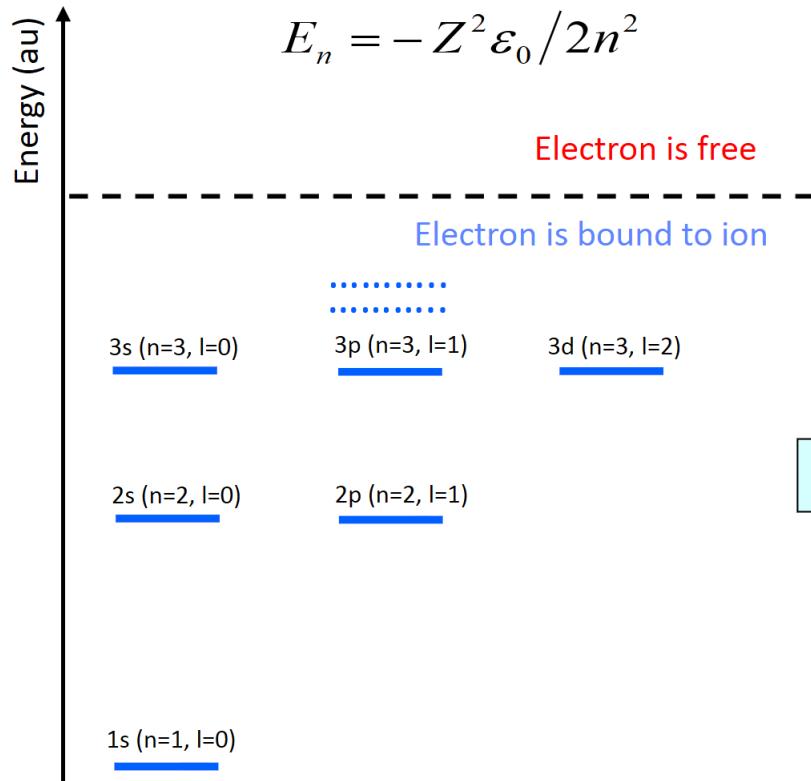
\hat{H}_d 是势能修正项，又称达尔文项。

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。

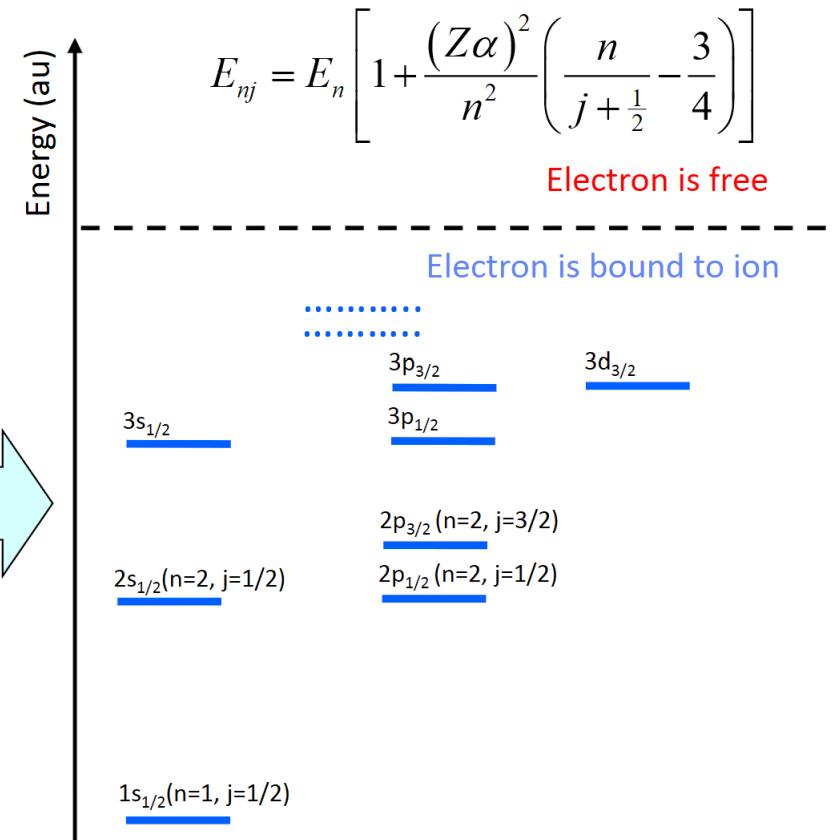
$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r)$$

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

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



All states with the same n are degenerated!



All states with the same n and j are degenerated!

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 :

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

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

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。 $n+0.7l$

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

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

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 $n = 1 \quad l = 0$

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

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

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

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

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

由归一化条件

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

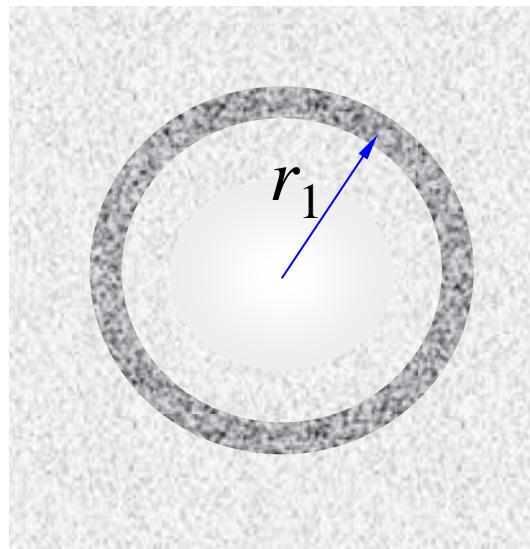
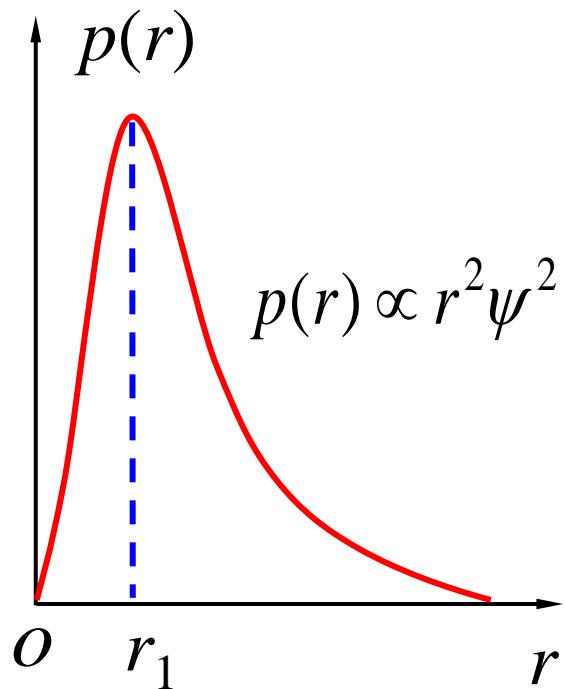
$$\int_0^\infty p dr = \int_0^\infty |R|^2 r^2 dr = 1 \quad \therefore R = Ce^{-r/r_1}$$

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

3 电子的分布概率

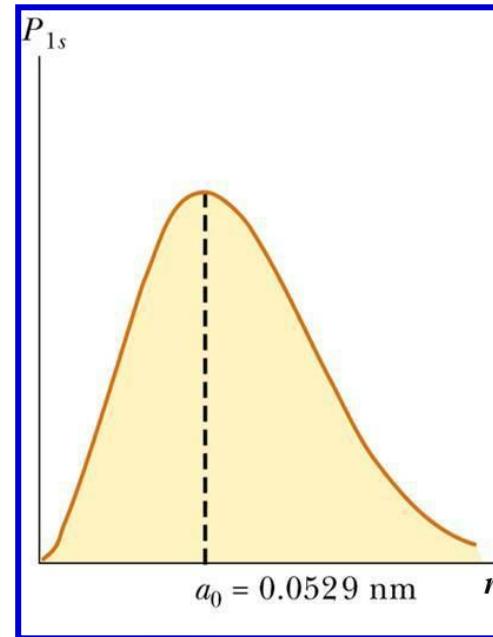
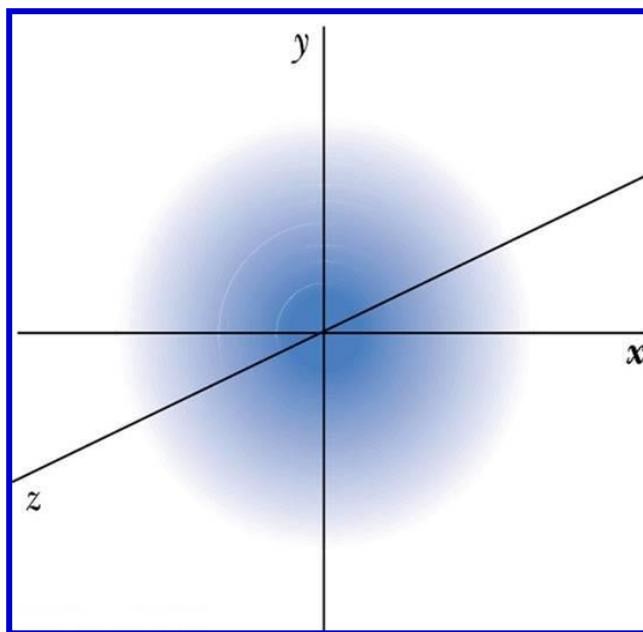
基态径向波函数

$$R(r) = \left(\frac{4}{r_1^3} \right)^{1/2} e^{-r/r_1}$$



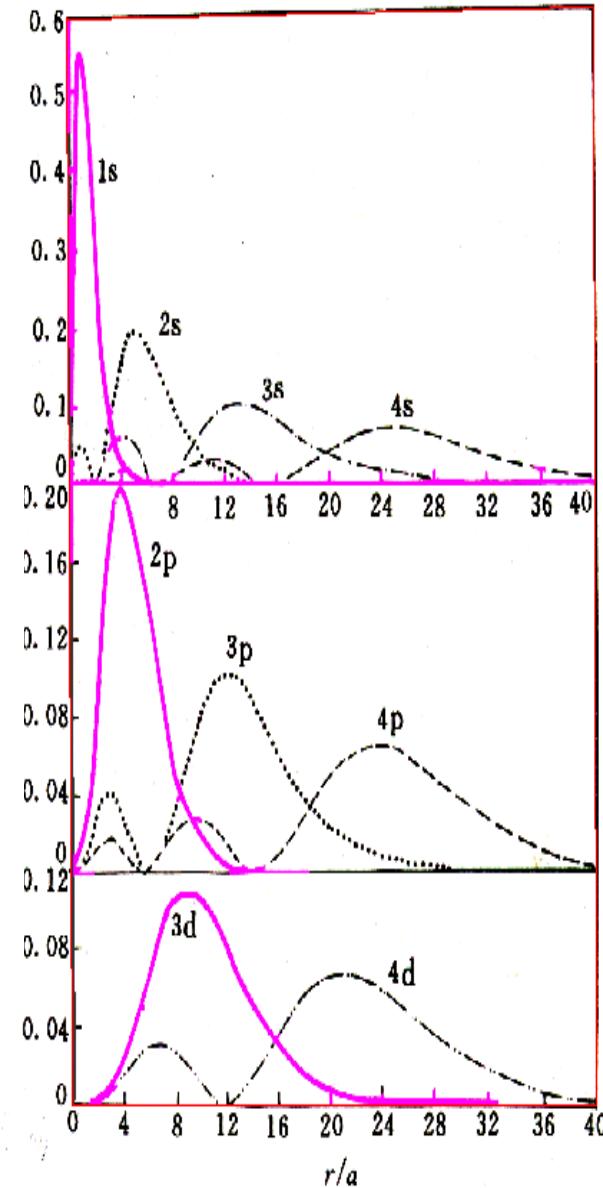
电子云

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

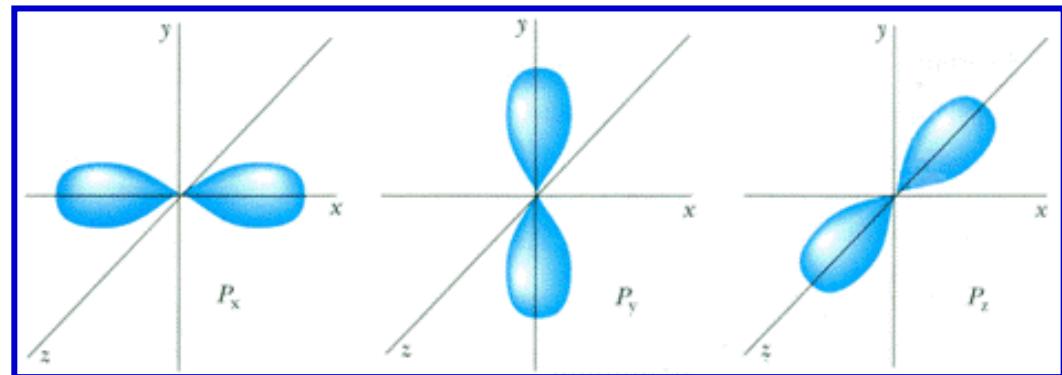


氢原子基态(1s)的最概然半径为
 $a_0 = 0.0529 \text{ nm}.$

电子径向概率分布

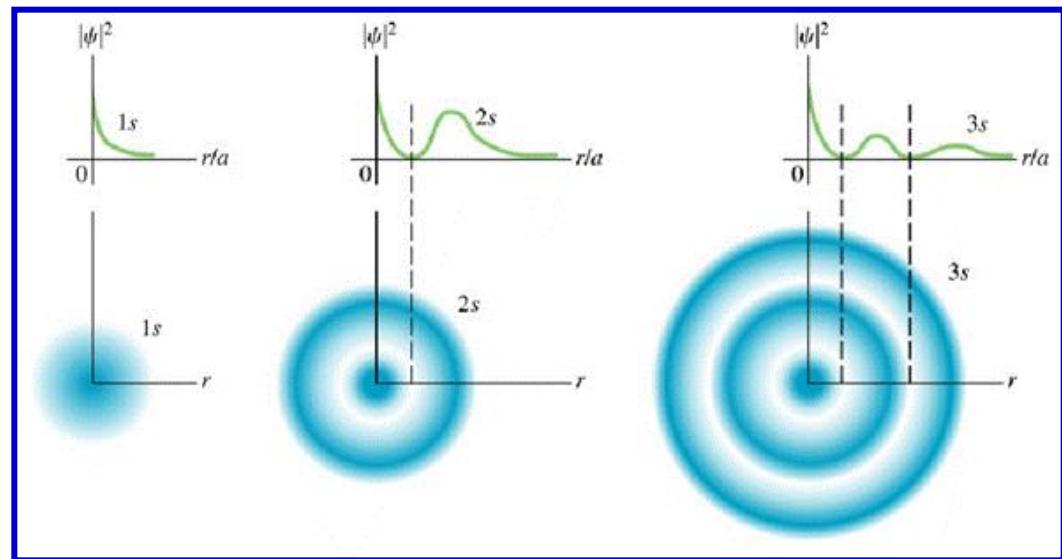


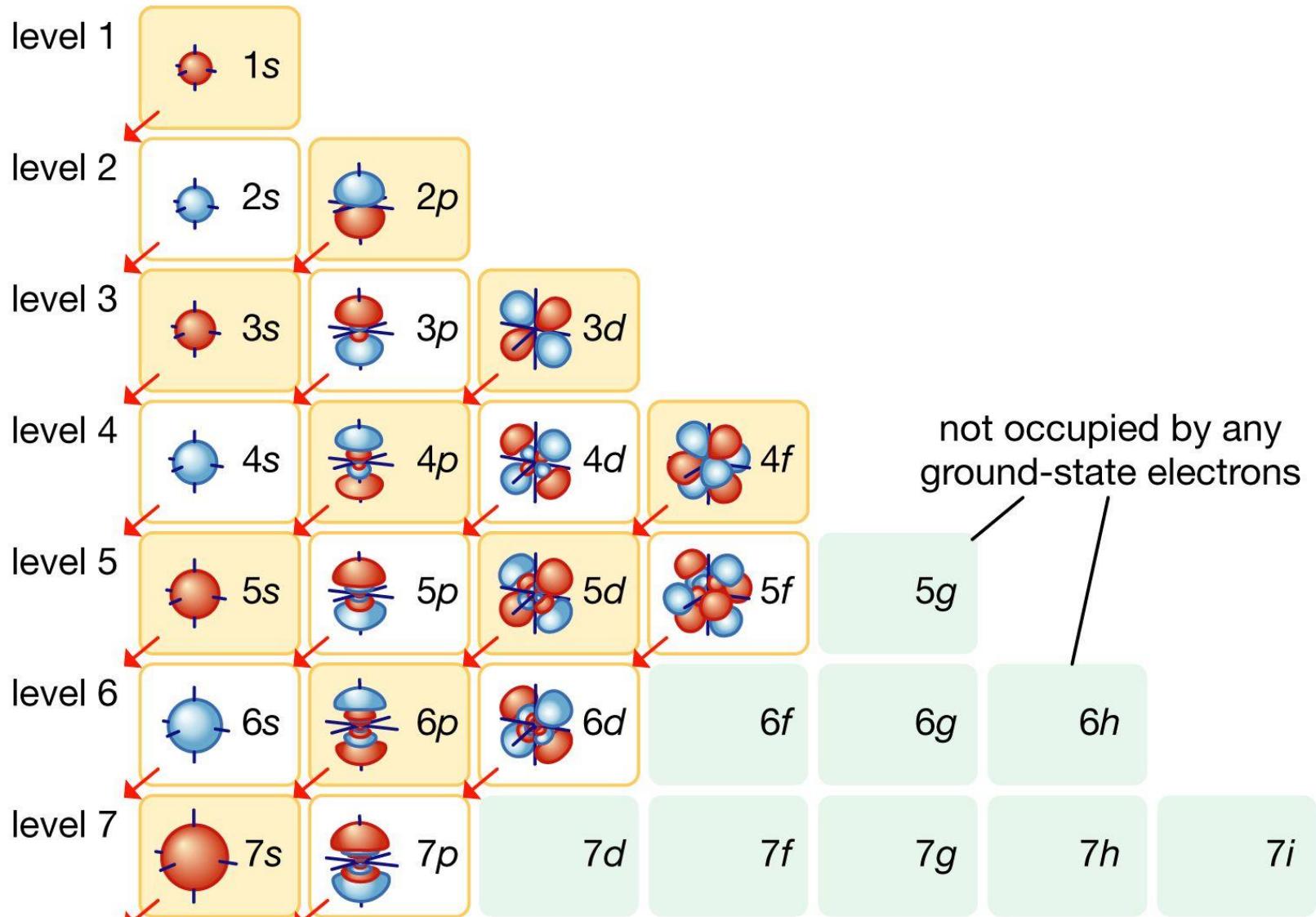
➤ 概率的角分布



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 ...

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

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

- 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 $(n + 0.7l)$

钾: $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^6 \ 4s^1$

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

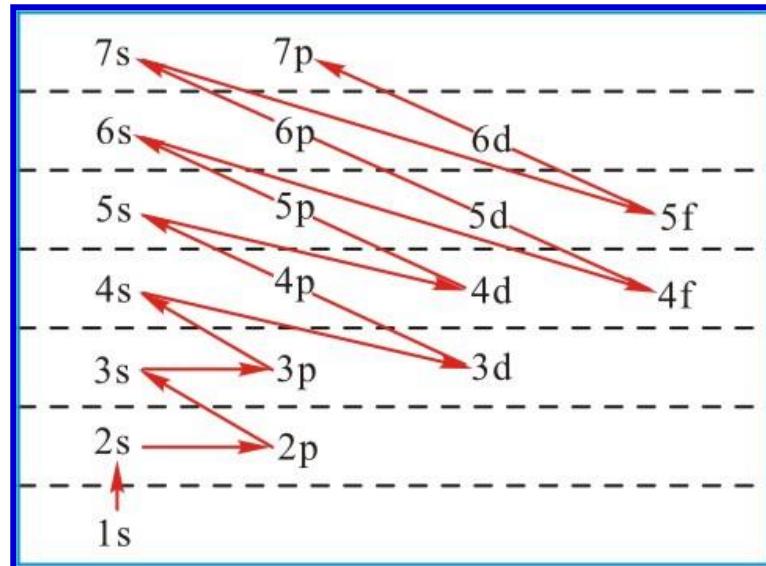
- **Hund规则**
在同一亚层中排布的电子, 总是尽先占据不同的轨道,且自旋方向相同.
半满的开壳层 p^3 、 d^5 、 f^7 的电子组态能量最低, 最稳定.

➤ 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 周期 | 族 | | 1 |
|---------|-------------------|----------------------|--|
| | I A | II A | |
| 1 | H 氢 1.008 | Be 铍 9.0122 | 1 H $\frac{1}{2}$ 1s ¹ |
| 2 | Li 锂 6.94 | Be 铍 9.0122 | 3 Li $\frac{6}{2}$ 2s ¹ |
| 3 | Na 钠 22.990 | Mg 镁 24.305 | 11 Na $\frac{23}{3}$ 3s ¹ |
| 4 | K 钾 39.098 | Ca 钙 40.078(4) | 19 K $\frac{39}{41}$ 4s ¹ |
| 5 | Rb 铷 85.468 | Sr 锶 87.62 | 20 Ca $\frac{40}{43}$ 4s ² |
| 6 | Cs 铯 132.91 | Ba 钡 137.33 | 37 Rb $\frac{85}{87}$ 5s ¹ |
| 7 | Fr 钫 (223) | Ra 镭 (226) | 87 Fr $\frac{212}{223}$ 7s ¹ |

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)
原子序数
元素符号
(红色指放射性元素)
元素名称
(标*的为人造元素)
外层电子构型
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)

元素周期表

- 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), 删节至五位有效数字, 末尾数的准确度加注在其后括号内。
 2. 稳定元素列有其在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文献。

$$l = 2 (d)$$

元素周期表

| | | | | | |
|-----------------|-------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| III A | IV A | V A | VI A | VII A | He 氦 4.0026 |
| 5 硼 10.81 | 6 碳 12.011 | 7 氮 14.007 | 8 氧 15.999 | 9 氟 18.998 | 2 He 氦 4.0026 |
| 13 Al 27 | 14 Si 28 | 15 P 31 | 16 S 32 | 17 Cl 35 | 18 Ar 36 |
| 铝 26.982 | 硅 28.085 | 磷 30.974 | 硫 32.06 | 氯 35.45 | 氩 39.948 |
| 13 Ga 71 | 33 Ge 73 | 34 As 75 | 35 Se 77 | 36 Br 81 | 37 Kr 82 |
| 镓 69.723 | 锗 72.630(2) | 镓 72.922 | 硒 79.904 | 溴 83.798(2) | 氖 83.798(2) |
| 31 Zn 67 | 32 Ge 71 | 33 As 75 | 34 Se 77 | 35 Br 81 | 36 Kr 82 |
| 锌 63.546(3) | 锗 63.546(3) | 砷 64.84p ³ | 硒 64.84p ³ | 溴 64.84p ³ | 氖 64.84p ³ |
| 29 Cu 63 | 30 Zn 67 | 31 Ga 69 | 32 Ge 72 | 33 As 73 | 34 Se 77 |
| 铜 63.546(3) | 锌 63.546(3) | 镓 66.70 | 锗 66.70 | 砷 67.76 | 硒 67.80 |
| 28 Ni 61 | 29 Cu 63 | 28 Ge 71 | 29 As 73 | 30 Se 77 | 31 Br 81 |
| 镍 58.693 | 铜 58.693 | 锗 58.974 | 砷 59.948 | 溴 60.82 | 氖 60.82 |
| 27 Co 59 | 28 Ni 61 | 27 Co 59 | 28 Ge 71 | 29 As 73 | 30 Se 77 |
| 钴 58.933 | 镍 58.693 | 钴 58.933 | 锗 58.974 | 砷 59.948 | 溴 60.82 |
| 26 Fe 58 | 25 Mn 55 | 26 Fe 58 | 27 Ge 71 | 28 As 73 | 29 Se 77 |
| 铁 55.845(2) | 锰 54.938 | 铁 55.845(2) | 锗 58.974 | 砷 59.948 | 溴 60.82 |
| 25 Cr 57 | 24 V 50 | 25 Cr 57 | 26 Ge 71 | 27 As 73 | 28 Se 77 |
| 铬 54.938 | 钒 50.942 | 铬 54.938 | 锗 58.974 | 砷 59.948 | 溴 60.82 |
| 22 Ti 48 | 23 V 50 | 22 Ti 48 | 23 Ge 71 | 24 As 73 | 25 Se 77 |
| 钛 51.996 | 钒 51.996 | 钛 51.996 | 锗 58.974 | 砷 59.948 | 溴 60.82 |
| 21 Sc 45 | 22 Ti 48 | 21 Sc 45 | 22 Ge 71 | 23 As 73 | 24 Se 77 |
| 钪 51.996 | 钛 51.996 | 钪 51.996 | 锗 58.974 | 砷 59.948 | 溴 60.82 |
| 20 Ca 43 | 21 Sc 45 | 20 Ca 43 | 21 Ge 71 | 22 As 73 | 23 Se 77 |
| 钙 44.956 | 钪 44.956 | 钙 44.956 | 锗 58.974 | 砷 59.948 | 溴 60.82 |
| 19 K 41 | 20 Ca 43 | 19 K 41 | 20 Ge 71 | 21 As 73 | 22 Se 77 |
| 钾 39.098 | 钙 40.078(4) | 钾 39.098 | 锗 58.974 | 砷 59.948 | 溴 60.82 |
| 11 Na 23 | 12 Mg 24 | 11 Na 23 | 12 Ge 71 | 13 As 73 | 14 Se 77 |
| 钠 22.990 | 镁 24.305 | 钠 22.990 | 锗 58.974 | 砷 59.948 | 溴 60.82 |
| 3 Na 23 | 4 Mg 24 | 3 Na 23 | 4 Ge 71 | 5 As 73 | 6 Se 77 |
| 3 Mg 24 | 4 Mg 24 | 3 Mg 24 | 4 Ge 71 | 5 As 73 | 6 Se 77 |
| 1 H 1.008 | 2 Be 9.0122 | 1 H 1.008 | 2 Ge 71 | 3 As 73 | 4 Se 77 |

$$l = 3(f)$$

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 镧系 | 57 La 138 | 58 Ce 138 | 59 Pr 140 | 60 Nd 144 | 61 Pm 145 | 62 Sm 148 | 63 Eu 151 | 64 Gd 152 | 65 Tb 159 | 66 Dy 161 | 67 Ho 165 | 68 Er 162 | 69 Tm 169 | 70 Yb 170 | 71 Lu 175 |
| 镧系 | 57 La 138 | 58 Ce 140 | 59 Pr 145 | 60 Nd 144 | 61 Pm 147 | 62 Sm 148 | 63 Eu 152 | 64 Gd 154 | 65 Tb 159 | 66 Dy 161 | 67 Ho 165 | 68 Er 162 | 69 Tm 169 | 70 Yb 170 | 71 Lu 176 |
| 镧系 | 57 La 138.91 | 58 Ce 140.91 | 59 Pr 144.24 | 60 Nd 144.24 | 61 Pm 145 | 62 Sm 148 | 63 Eu 151 | 64 Gd 154 | 65 Tb 159 | 66 Dy 161 | 67 Ho 165 | 68 Er 162 | 69 Tm 169 | 70 Yb 170 | 71 Lu 176 |
| 镧系 | 89 Ac 227 | 90 Th 230 | 91 Pa 231 | 92 U 235 | 93 Np 236 | 94 Pu 238 | 95 Am 241 | 96 Cm 243 | 97 Bk 247 | 98 Cf 250 | 99 Es 252 | 100 Fm 253 | 101 Md 260 | 102 No 255 | 103 Lr 262 |
| 镧系 | 89 Ac (227) | 90 Th (232) | 91 Pa (231) | 92 U (235) | 93 Np (237) | 94 Pu (244) | 95 Am (243) | 96 Cm (247) | 97 Bk (247) | 98 Cf (251) | 99 Es (252) | 100 Fm (252) | 101 Md (259) | 102 No (259) | 103 Lr (262) |
| 镧系 | 89 Ac (227) | 90 Th (232) | 91 Pa (231) | 92 U (235) | 93 Np (237) | 94 Pu (244) | 95 Am (243) | 96 Cm (247) | 97 Bk (247) | 98 Cf (251) | 99 Es (252) | 100 Fm (252) | 101 Md (259) | 102 No (259) | 103 Lr (262) |

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

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| (A) $(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$; | (B) $(2, 1, -1, \frac{1}{2})$; |
| (C) $(2, 0, 1, -\frac{1}{2})$; | (D) $(3, 1, -1, \frac{1}{2})$. |

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

- | | |
|----------------------------------|---------------------------------------|
| (A) $1s^2 2s^8 3p^8$; | (B) $1s^2 2s^2 2p^6 3d^8$; |
| (C) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$; | (D) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^2$. |

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)