

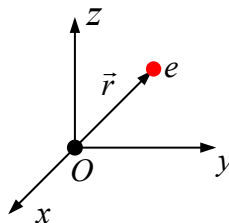
第5节 氢原子量子力学处理结果 原子的壳层结构

设氢原子核静止，电子的势能函数： $V(\vec{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ ，不显含 t

哈密顿算符： $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

$$\nabla^2\psi(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi(\vec{r}) = 0$$



1、电子（原子）的能量是量子化的

$$E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \text{主量子数}$$

$$n = 1, \quad 2, \quad 3, \quad 4, \quad 5, \dots$$

电子层 K, L, M, N, O, ...

2、电子的角动量是量子化的（绕核转动）

$$L = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar, \quad n \text{ 一定}, \quad l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

共 n 个可能的取值， l ：副量子数

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

亚层 s, p, d, f, g, ...

$$\text{角动量 } L = 0, \quad \sqrt{2}\hbar, \quad \sqrt{6}\hbar, \quad \sqrt{12}\hbar, \quad \sqrt{20}\hbar, \dots$$

主量子数为 n 的电子层有 n 个亚层

如：K 电子层， $n = 1$, 1s

L 电子层， $n = 2$, 2s, 2p

M 电子层， $n = 3$, 3s, 3p, 3d

3、空间量子化：角动量在空间中的取向是量子化的

θ 是量子化的， L_z 是量子化的

$$L_z = m_l \hbar, \quad l \text{ 一定},$$

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

共有 $2l+1$ 个可能的取值

m_l ：磁量子数

l 一定， $\vec{L}$ 有 $2l+1$ 个可能的取向

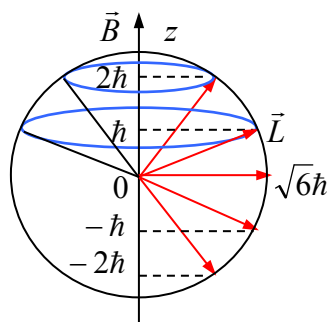
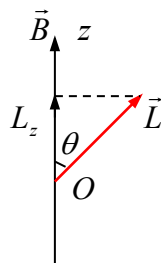
$$l = 2, \quad L = \sqrt{6}\hbar$$

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

$$L_z = 0, \pm\hbar, \pm 2\hbar$$

m_l 决定 $\vec{L}$ 在空间的取向

和 L_z



n 、 l 、 m_l 一定, 定态波函数 $\psi_{n,l,m_l}(\vec{r})$: 轨道波函数
副量子数为 l 的亚层有多少个轨道?

$$2l+1$$

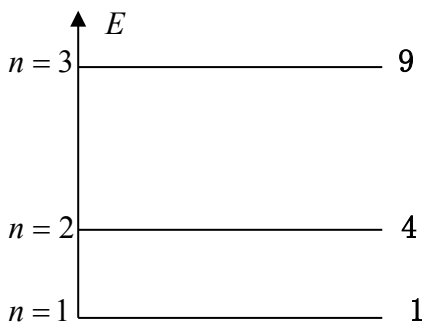
$s: 1, p: 3, d: 5$

主量子数为 n 的电子层有多少个轨道?

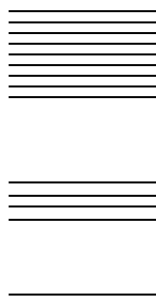
$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

如:

K 电子层,	$n=1$,	$1s$	1
L 电子层,	$n=2$,	$2s, 2p$	4
M 电子层,	$n=3$,	$3s, 3p, 3d$	9



氢原子能级图



外磁场中

能级简并, 能级分裂 (去简并)

1896 年, 塞曼效应

$$L = mVr, \quad i = \frac{\omega}{2\pi} e$$

$$\mu = i\pi r^2 = \frac{\omega}{2\pi} e\pi r^2 = \frac{1}{2} eVr$$

$$= \frac{e}{2m} mVr = \frac{e}{2m} L,$$

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m} \vec{L}$$

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

$$\mu_z = -\frac{e}{2m} L_z$$

$$= -\frac{e}{2m} m_l \hbar = -\frac{e\hbar}{2m} m_l$$

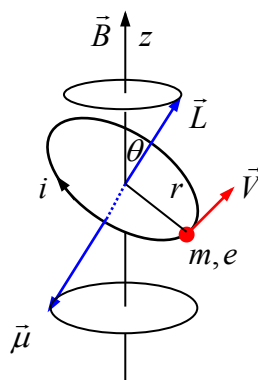
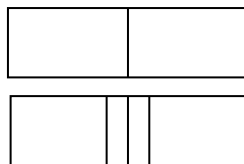
$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9.27 \times 10^{-24} J/T: \text{玻尔磁子}$$

$$\mu_z = -m_l \mu_B, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

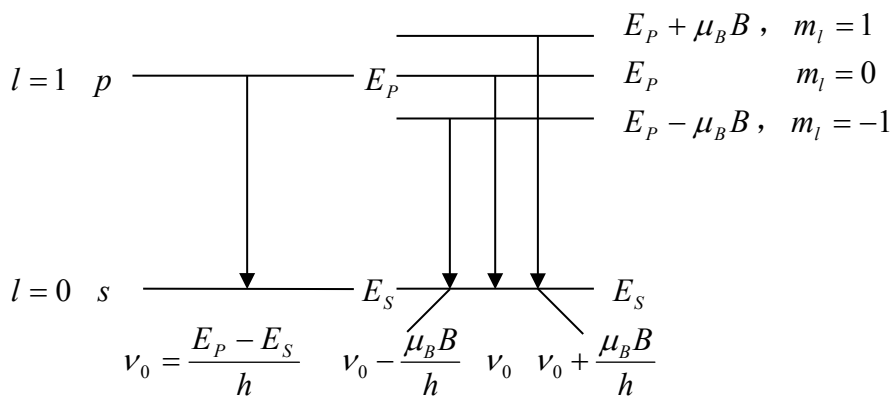
在外磁场中的附加能量

$$\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B = m_l \mu_B B,$$

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

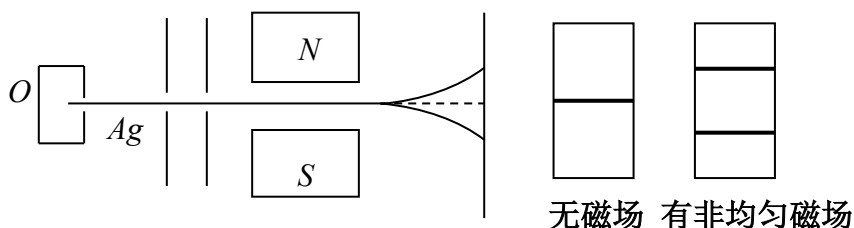


$2l+1$ 个能级



第6节 电子自旋 四个量子数

一、斯特恩-盖拉赫实验



二、电子自旋 (乌伦贝克与哥德斯密特)

自旋角动量 $\vec{S}$, 自旋磁矩 $\vec{\mu}_s$

$\vec{S}$ 及 $\vec{\mu}_s$ 在空间中有 2 个可能的取向

轨道角动量 $\vec{L}$

$$L = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar$$

l : 副量子数

$$L_z = m_l \hbar$$

m_l : 磁量子数

l 一定

m_l 有 $2l+1$ 个取值

自旋角动量 $\vec{S}$

$$S = \sqrt{s(s+1)} \cdot \hbar$$

s : 自旋量子数

$$S_z = m_s \hbar$$

m_s : 自旋磁量子数

s 一定

m_s 有 $2s+1$ 个取值

$$2s+1=2$$

$$\text{电子的自旋量子数 } s = \frac{1}{2}$$

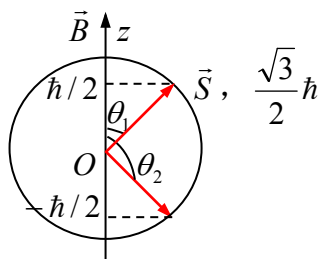
$$\text{自旋角动量大小 } S = \sqrt{s(s+1)} \cdot \hbar = \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)} \cdot \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

$$\text{自旋磁量子数 } m_s = \pm \frac{1}{2}$$

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

$$\theta_1 = 54.7^\circ$$

$$\theta__2 = 125.3^\circ$$



三、四个量子数

1、主量子数 $n = 1, 2, 3 \dots$

2、副量子数 $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ ， n 一定，有 n 个可能的取值

3、磁量子数 $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ， l 一定，有 $2l+1$ 个可能的取值

$$\text{自旋量子数 } s = \frac{1}{2}$$

4、自旋磁量子数 $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ，有 2 个可能的取值

无外磁场时，单电子原子（氢原子）能量 $E = E_n$

多电子原子能量 $E = E_{n,l}$

有外磁场时，能量 $E = E_{n,l,m_l,m_s}$

轨道波函数 $\psi_{n,l,m_l}(\vec{r})$

自旋波函数 ψ_{m_s}

量子态 $\psi_{n,l,m_l,m_s} = \psi_{n,l,m_l}(\vec{r}) \psi_{m_s}$

n 决定能量的主要部分和电子层

l 决定能量的次要部分、亚层及角动量大小 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$

m_l 决定 $\vec{L}$ 的取向及 L_z ， $L_z = m_l\hbar$

m_s 决定 $\vec{S}$ 的取向及 S_z ， $S_z = m_s\hbar$

四、核外电子排布规律

1、泡利不相容原理

一个原子内部不能有两个或两个以上的电子同处于一个量子态或同一个原子中任意两个电子不能有完全相同的四个量子数

一个轨道（ n 、 l 、 m_l 一定）上

最多可充填两个电子且自旋相反， $m_s = \frac{1}{2}$ ， $m_s = -\frac{1}{2}$

副量子数为 l 的亚层最多可充填 $2(2l+1)$ 个电子

主量子数为 n 的电子层最多可充填 $2n^2$ 个电子

2、能量最低原理

电子优先充填能量较低的量子态

$n + 0.7l$ 规则

$1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 、 $3s$ 、 $3p$ 、 $4s$ 、 $3d$ 、 $4p$ 、 $5s$ 、
 $4d$ 、 $5p$ 、 $6s$ 、 $4f$ 、 $5d$ 、 $6p$ 、 $7s \dots$

Na ： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ （电子层结构式或电子组态）

$4s$ ， $n + 0.7l = 4$

$3d$ ， $n + 0.7l = 4.4$

$E_{4s} < E_{3d}$ ：能级交错现象