

Hydrogen atom

- 1 氢原子的量子力学处理
- 2 电子自旋 四个量子数
- 3 原子的中电子壳层结构

一、氢原子的薛定谔方程

氢原子核外电子在核电荷的势场中运动，

$$\text{设 } U_{\infty}=0, \text{ 则 } r \text{ 处: } U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

U 是 r 的函数，不随时间变化，是定态问题(不是一维)。

代入一般的定态薛定谔方程：
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

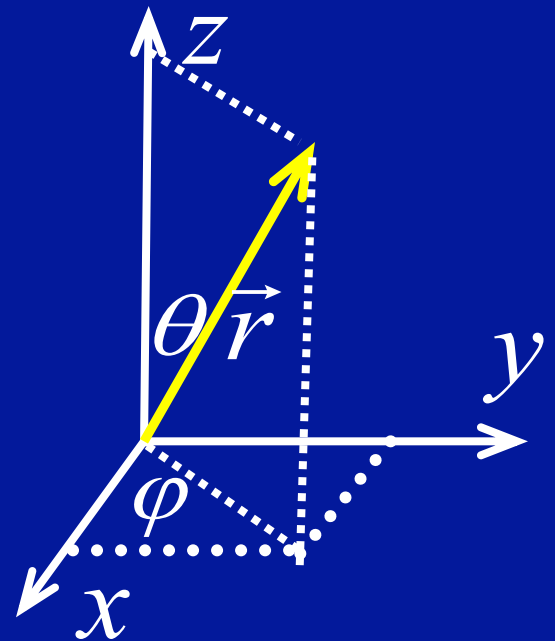
$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

波函数具有球对称性。可以改用

球坐标 (r, θ, φ) 表示

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

$$z = r \cos \theta$$





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

其波函数 ψ 是 $r \theta \varphi$ 的函数: $\psi(r, \theta, \varphi)$ 。

可以用分离变量法将它化为常微分方程来解。

设其解为: $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m_l^2 \Phi = 0$$



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

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

求解这三个方程可得

$$R_{nl}(r) \quad \Theta_{lm_l}(\theta) \quad \Phi_{m_l}(\varphi)$$

$$\Rightarrow \psi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot \Theta_{lm_l}(\theta) \Phi_{lm_l}(\varphi)$$

由波函数的标准条件可得出能量量子化、角动量量子化和角动量空间量子化。

主量子数： $n = 1, 2, 3, \dots$

角（动量）量子数： $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$

磁量子数： $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

二、氢原子的定态

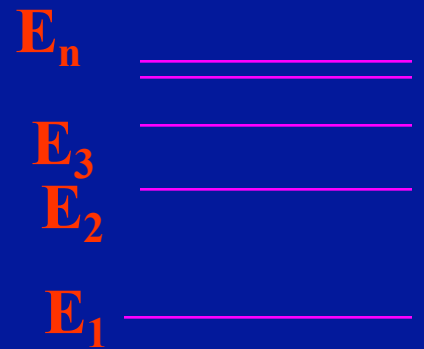
能量量子化

根据波函数满足单值、有限和连续的条件，可得氢原子的能量是量子化的

$$E_n = -\frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -13.6 \frac{1}{n^2} \text{ (eV)} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

由解薛定谔方程得到的能量公式与波尔理论的结果相同，氢原子的能量只能取分立值，即能量是量子化的。称 n 为主量子数

$n = 1$ 的能级称为基态能级， $n > 1$ 的能级称为激发态能级



$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m_e}$$

角动量量子化与角量子数

求解氢原子波函数的经度方程，可得氢原子中电子的角动量是量子化的

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

其中 l 叫做副量子数或角量子数。

角量子数要受到主量子数的限制：处于能级 E_n 的原子，其角动量共有 n 种可能的取值，即 $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ ；

通常用主量子数和代表角量子数的字母 (s, p, d, f, \dots) 一起来表示电子的状态。

例如 $n = 3, l = 0, 1, 2$: $3s, 3p, 3d$

$l = 0$	1	2	3	4
s	p	d	e	f

在无外场时，氢原子内电子的状态有：

$n \backslash l$	0	1	2	3	4	5...
	s	p	d	f	g	$h \dots$
1	1s					
2	2s	2p				
3	3s	3p	3d			
4	4s	4p	4d	4f		
5	5s	5p	5d	5f	5g	
6	6s	6p	6d	6f	6g	6h
...						

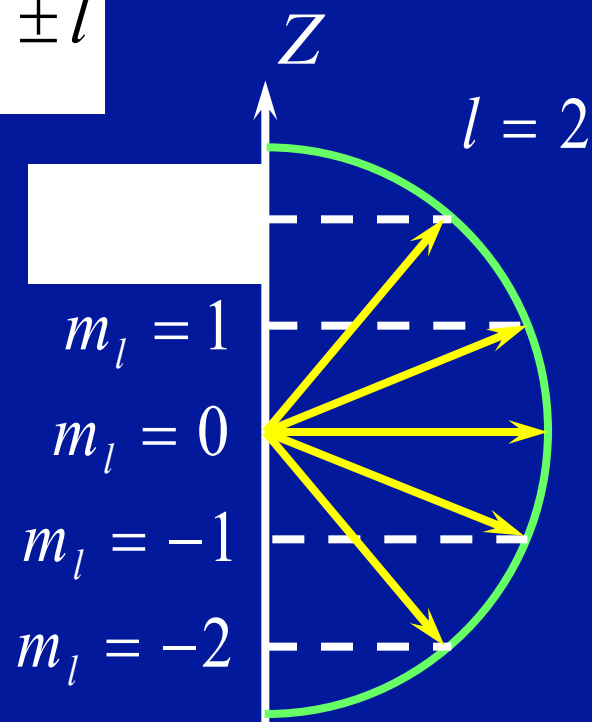
空间量子化与磁量子数

求解氢原子波函数的纬度方程，可得氢原子中电子的角动量在某特定方向（**通常是指外磁场的方向**）的分量是量子化的

$$L_z = m_l \frac{h}{2\pi} \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

m_l 叫做**磁量子数**。角动量的这种取向特性叫做**空间量子化**。

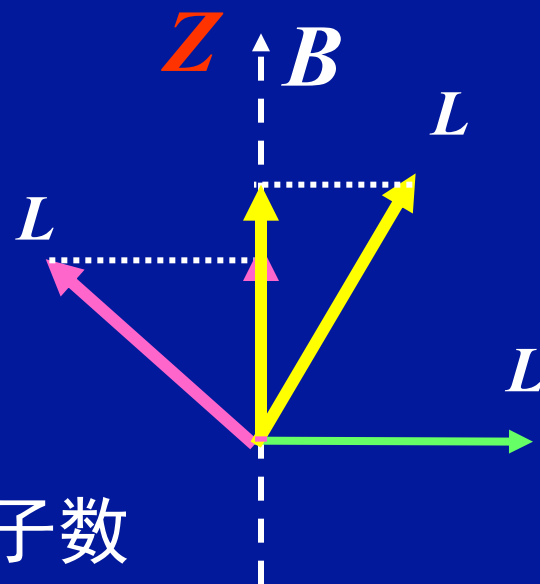
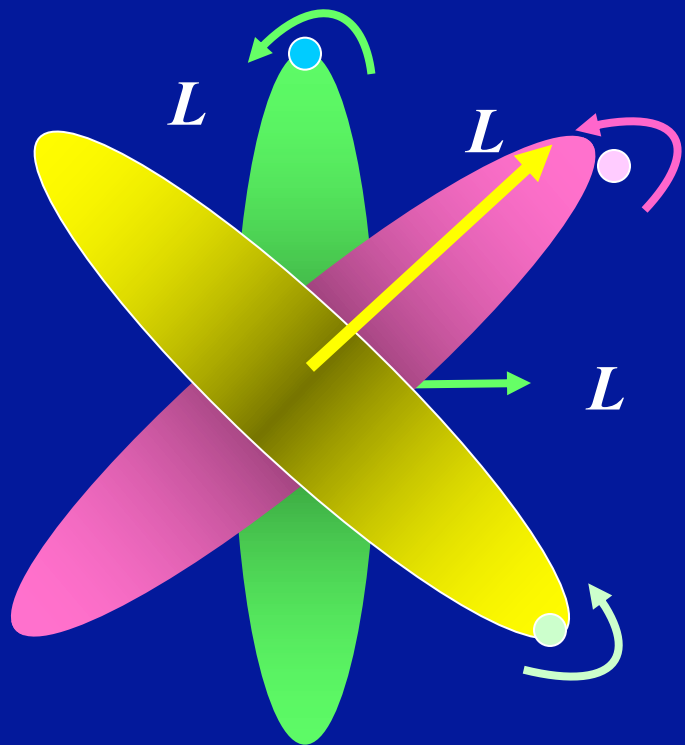
对于一定大小的角动量， $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ，共有 $2l+1$ 种可能的取值。



(3) 角动量的空间量子化（轨道平面取向的量子化）

量子理论都认为：氢原子中角动量 L 在空间的取向不是任意的，只能取一些特定的方向（空间量子化）。

这个特征以角动量在空间某一特定方向（如外磁场方向） Z 轴上的投影来表示。



轨道磁量子数

$$L_z = m_l \hbar \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$$

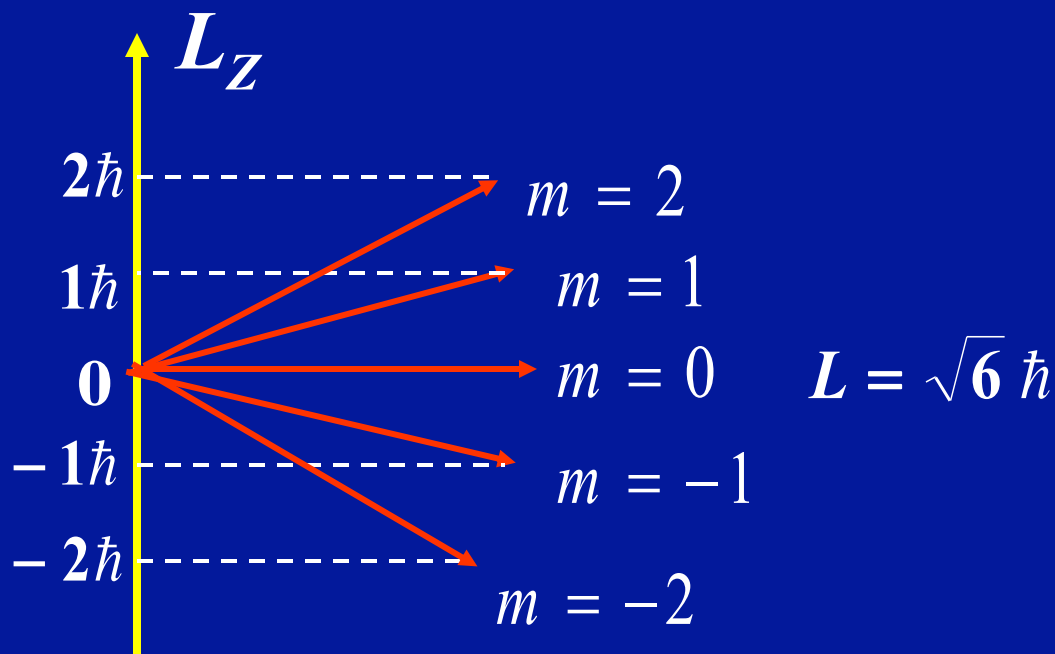
对确定的 l, m 有 $2l+1$ 个值。

例题 画出 $n = 4, l = 2$ 时电子轨道运动空间量子化情形。

解： $n = 4$, l 可取 0, 1, 2, 3 四个值,

$l = 2$, 则: $L = \sqrt{2(2+1)} \hbar = \sqrt{6} \hbar$

$$L_z = m_l \hbar \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2$$



塞曼效应 (证明电子角动量存在空间量子化)

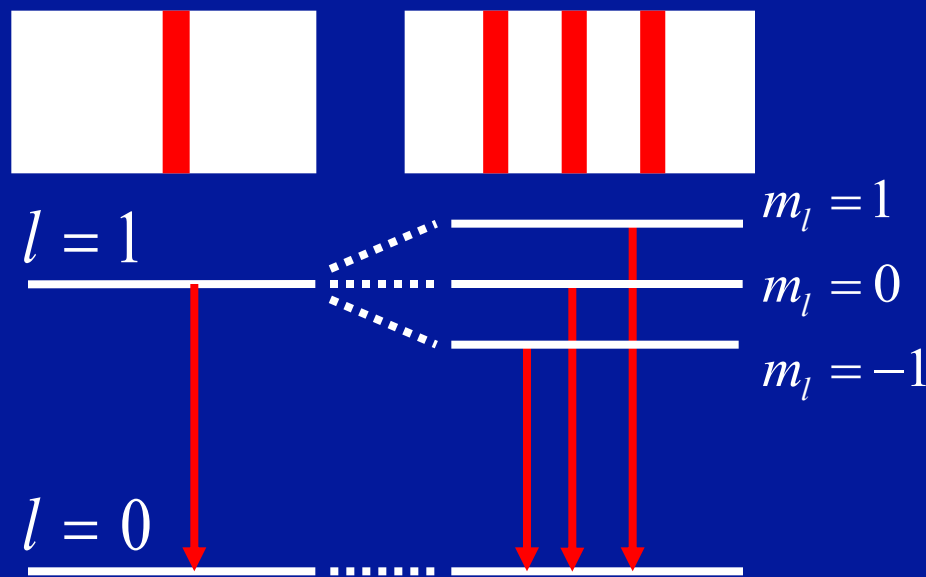
正常塞曼效应：1896年，塞曼发现在强磁场中原子光谱中的每条谱线都分裂为三条。

当原子从第一激发态跃迁到基态：

当处于外磁场中：

电子不仅有角动量 L ，还有磁矩 $\mu = -(e/2m)L$

角动量具有空间量子化，
→磁矩也是空间量子化的。



磁矩在外磁场中的不同取向将产生不同的附加能量，使能级分裂成 $2l+1$ 个分能级，光谱线也随之发生分裂。

在外磁场中，对于 $l=1$ 的能级，共有三个量子态： $m_l=0, \pm 1$ ，从这三个量子态分别跃迁到能级 $l=0$ 时，就产生了三条谱线。

例 将氢原子置于磁感强度为B 的外磁场中，试计算磁相互作用能（磁矩在外磁场中的不同取向而产生的不同的附加能量）。

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

磁矩为 μ 的磁偶极子与外磁场的磁相互作用能：

$$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\left(-\frac{e}{2m}\right)\vec{L} \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m}L_z B$$

空间量子化： $L_z = m_l \hbar$ $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

→ $W = \frac{e}{2m}L_z B = \frac{e}{2m}m_l \hbar B = m_l \left(\frac{e\hbar}{2m}\right) B$ 玻尔磁子

m_l 可取 $2l+1$ 个值，对应有 $2l+1$ 个不同的磁相互作用能。

曾谨言：《量子力学》第四版

较低的几条能级的径向波函数(见表 6.2)是

$$n = 1(\text{基态}), R_{10} = \frac{2}{a^{3/2}} \exp(-r/a)$$

$$n = 2, \quad R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}a^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) \exp(-r/2a)$$

$$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}a^{3/2}} \frac{r}{a} \exp(-r/2a) \quad (6.4.34)$$

$$n = 3, \quad R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3}a^{3/2}} \left[1 - \frac{2r}{3a} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a}\right)^2\right] \exp(-r/3a)$$

$$R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6}a^{3/2}} \frac{r}{a} \left(1 - \frac{r}{6a}\right) \exp(-r/3a)$$

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2m_e} = \frac{\hbar}{m_e c \alpha}, \quad \alpha = \frac{1}{137} : \text{fine-structure constant}$$

Bohr radius: $\sim 0.5\text{\AA}$

This is a **table of orthonormalized spherical harmonics** that employ the Condon-Shortley phase up to degree $\ell = 10$. Some of these formulas are expressed in terms of the Cartesian expansion of the spherical harmonics into polynomials in x , y , z , and r . For purposes of this table, it is useful to express the usual **spherical to Cartesian** transformations that relate these Cartesian components to θ and φ as

$$\begin{cases} \cos(\theta) & = z/r \\ e^{\pm i\varphi} \cdot \sin(\theta) & = (x \pm iy)/r \end{cases}$$

Complex spherical harmonics [\[edit\]](#)

For $\ell = 0, \dots, 5$, see.^[1]

$\ell = 0$ [\[edit\]](#)

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi}}$$

$\ell = 1$ [\[edit\]](#)

$$\begin{aligned} Y_1^{-1}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot e^{-i\varphi} \cdot \sin \theta &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot \frac{(x - iy)}{r} \\ Y_1^0(\theta, \varphi) &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot \cos \theta &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot \frac{z}{r} \\ Y_1^1(\theta, \varphi) &= -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot e^{i\varphi} \cdot \sin \theta &= -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot \frac{(x + iy)}{r} \end{aligned}$$

$l = 2$ [\[edit\]](#)

$$\begin{aligned} Y_2^{-2}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot e^{-2i\varphi} \cdot \sin^2 \theta &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot \frac{(x - iy)^2}{r^2} \\ Y_2^{-1}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot e^{-i\varphi} \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot \frac{(x - iy) \cdot z}{r^2} \\ Y_2^0(\theta, \varphi) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot \frac{(3z^2 - r^2)}{r^2} \\ Y_2^1(\theta, \varphi) &= -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot e^{i\varphi} \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta &= -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot \frac{(x + iy) \cdot z}{r^2} \\ Y_2^2(\theta, \varphi) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot e^{2i\varphi} \cdot \sin^2 \theta &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot \frac{(x + iy)^2}{r^2} \end{aligned}$$

$l = 3$ [\[edit\]](#)

$$\begin{aligned} Y_3^{-3}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \cdot e^{-3i\varphi} \cdot \sin^3 \theta &= \frac{1}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \cdot \frac{(x - iy)^3}{r^3} \\ Y_3^{-2}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \cdot e^{-2i\varphi} \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos \theta &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \cdot \frac{(x - iy)^2 \cdot z}{r^3} \\ Y_3^{-1}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} \cdot e^{-i\varphi} \cdot \sin \theta \cdot (5 \cos^2 \theta - 1) &= \frac{1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} \cdot \frac{(x - iy) \cdot (5z^2 - r^2)}{r^3} \\ Y_3^0(\theta, \varphi) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} \cdot (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} \cdot \frac{(5z^3 - 3zr^2)}{r^3} \\ Y_3^1(\theta, \varphi) &= -\frac{1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} \cdot e^{i\varphi} \cdot \sin \theta \cdot (5 \cos^2 \theta - 1) &= -\frac{1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} \cdot \frac{(x + iy) \cdot (5z^2 - r^2)}{r^3} \\ Y_3^2(\theta, \varphi) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \cdot e^{2i\varphi} \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos \theta &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \cdot \frac{(x + iy)^2 \cdot z}{r^3} \\ Y_3^3(\theta, \varphi) &= -\frac{1}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \cdot e^{3i\varphi} \cdot \sin^3 \theta &= -\frac{1}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \cdot \frac{(x + iy)^3}{r^3} \end{aligned}$$

$\ell = 4$ [edit]

$$Y_4^{-4}(\theta, \varphi) = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \cdot e^{-4i\varphi} \cdot \sin^4 \theta = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \cdot \frac{(x - iy)^4}{r^4}$$

$$Y_4^{-3}(\theta, \varphi) = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \cdot e^{-3i\varphi} \cdot \sin^3 \theta \cdot \cos \theta = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \cdot \frac{(x - iy)^3 z}{r^4}$$

$$Y_4^{-2}(\theta, \varphi) = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} \cdot e^{-2i\varphi} \cdot \sin^2 \theta \cdot (7 \cos^2 \theta - 1) = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} \cdot \frac{(x - iy)^2 \cdot (7z^2 - r^2)}{r^4}$$

$$Y_4^{-1}(\theta, \varphi) = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot e^{-i\varphi} \cdot \sin \theta \cdot (7 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot \frac{(x - iy) \cdot (7z^3 - 3zr^2)}{r^4}$$

$$Y_4^0(\theta, \varphi) = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \cdot (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \cdot \frac{(35z^4 - 30z^2 r^2 + 3r^4)}{r^4}$$

$$Y_4^1(\theta, \varphi) = \frac{-3}{8} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot e^{i\varphi} \cdot \sin \theta \cdot (7 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) = \frac{-3}{8} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot \frac{(x + iy) \cdot (7z^3 - 3zr^2)}{r^4}$$

$$Y_4^2(\theta, \varphi) = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} \cdot e^{2i\varphi} \cdot \sin^2 \theta \cdot (7 \cos^2 \theta - 1) = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} \cdot \frac{(x + iy)^2 \cdot (7z^2 - r^2)}{r^4}$$

$$Y_4^3(\theta, \varphi) = \frac{-3}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \cdot e^{3i\varphi} \cdot \sin^3 \theta \cdot \cos \theta = \frac{-3}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \cdot \frac{(x + iy)^3 z}{r^4}$$

$$Y_4^4(\theta, \varphi) = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \cdot e^{4i\varphi} \cdot \sin^4 \theta = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \cdot \frac{(x + iy)^4}{r^4}$$

Wave Functions of 2p Orbitals of Hydrogen Atom

Wave Function of Electron in Excited State

- We already saw that the wave function for an electron in the 1s and 2s quantum states of the hydrogen atom produces a spherical electron cloud.
- Suppose that the electron now transitions to the quantum state given by the quantum numbers $n=2$ and $\ell=1$.
- We can solve Schrödinger's equation to determine the wave function that describes this electron.

$$1) \Psi_{210} = \frac{z}{\sqrt{32\pi r_0^5}} e^{-r/2r_0} \quad (n=2, \ell=0, m_\ell=0)$$

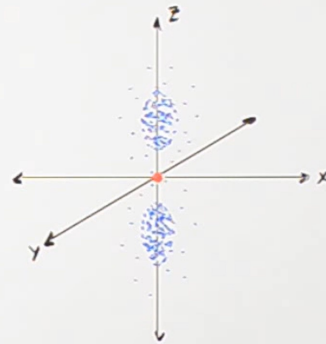
$$2) \Psi_{211} = \frac{x+iy}{\sqrt{64\pi r_0^5}} e^{-r/2r_0} \quad (n=2, \ell=0, m_\ell=+1)$$

$$3) \Psi_{21-1} = \frac{x-iy}{\sqrt{64\pi r_0^5}} e^{-r/2r_0} \quad (n=2, \ell=0, m_\ell=-1)$$

- We see that the electron can be described using either one of these three wave functions, where each wave function produces an orbital with its own shape and orientation in space.

Probability Density of Ψ_{210}

$$|\Psi_{210}|^2 = \frac{z^2}{32\pi r_0^5} e^{-r/r_0}$$



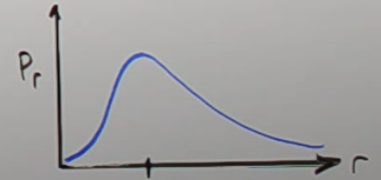
- The probability density tells us the probability of finding an electron some distance r from the center.

- We can see that the dense regions lie along the z -axis. These represent a high probability of finding the electron within these sections.

- In the absence of any external field, the three wave functions produce electron clouds (orbitals) that are equal in energy. This means that the electron is equally likely to be found in either one of the three orbitals. Thus we can think of the electron as spending one-third of its time in each orbital.

$$|\Psi_{210}|^2 + |\Psi_{211}|^2 + |\Psi_{21-1}|^2$$

$$(x^2 + y^2 + z^2 = r^2)$$



三、氢原子中电子的概率分布

- 知道氢原子电子的波函数，就可以知道电子在氢原子内各处出现的概率。

$$\begin{aligned}\text{定态波函数 } \psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) &= R_{nl}(r) \cdot \Theta_{lm_l}(\theta) \Phi_{lm_l}(\varphi) \\ &= R_{nl}(r) \cdot Y_{lm_l}(\theta, \varphi)\end{aligned}$$

在空间某点 (r, θ, φ) 处体积元 dV 之内的电子出现概率：

$$\left| \psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) \right|^2 dV$$

球坐标中 $dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$

$$\longrightarrow \left| R_{nl}(r) \right|^2 \left| Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \right|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

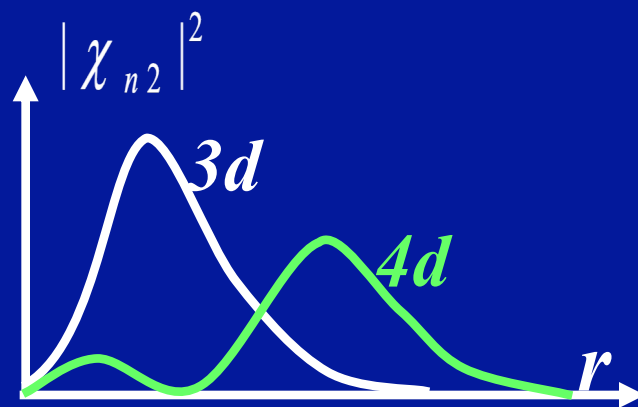
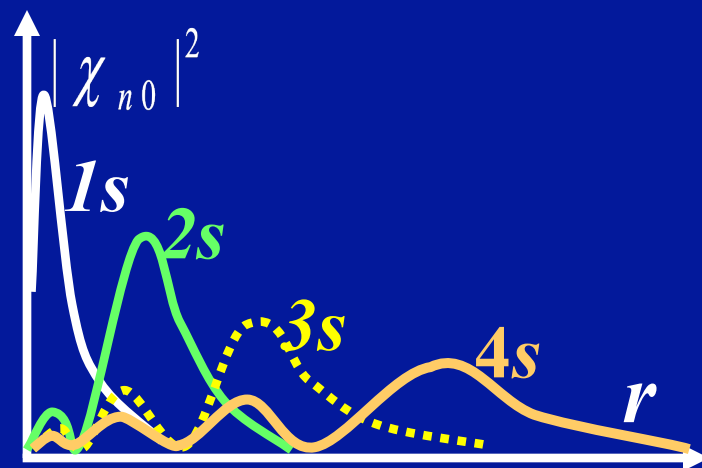
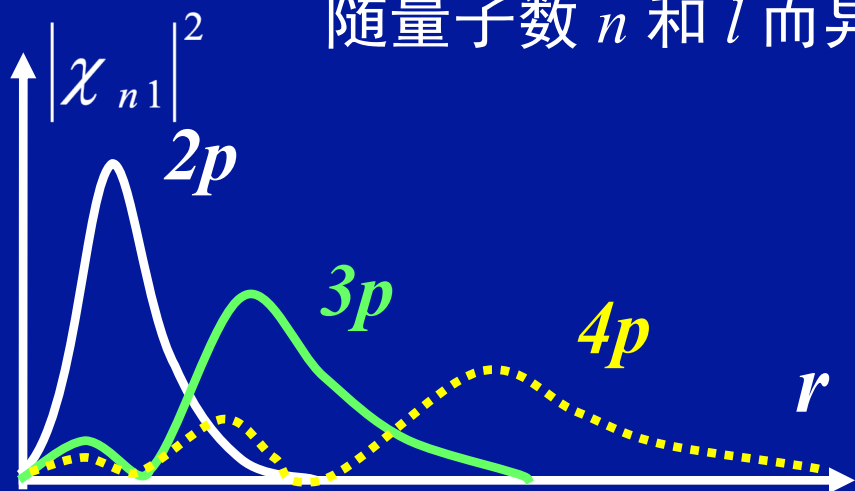
电子的径向概率分布

在半径 r 到 $r + dr$ 的球壳内找到电子的概率

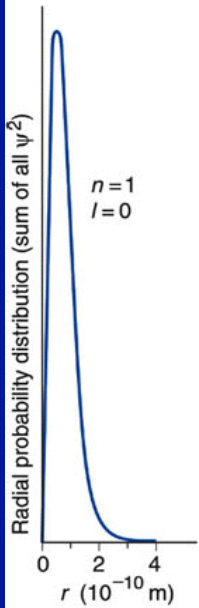
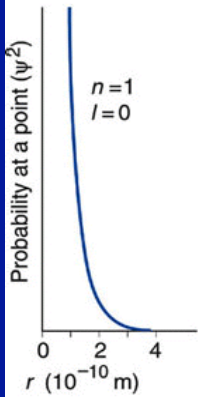
$$p_{nl} dr = |R_{nl}|^2 r^2 dr \int_0^\pi |\Theta_{lm_l}|^2 \sin \theta d\theta \cdot \int_0^{2\pi} |\Phi_{mm}|^2 d\varphi$$
$$= |R_{nl}|^2 r^2 dr = \chi_{nl}^2(r) dr$$

径向概率密度

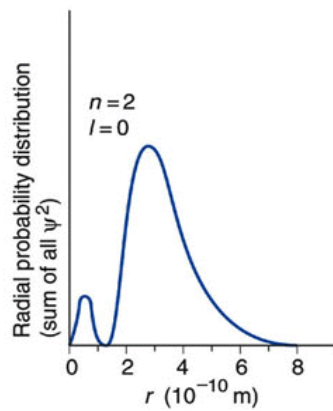
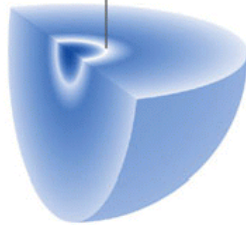
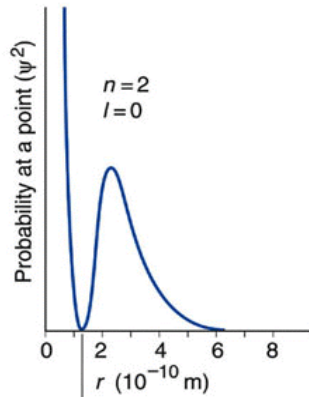
核外电子随 r 的分布概率
随量子数 n 和 l 而异



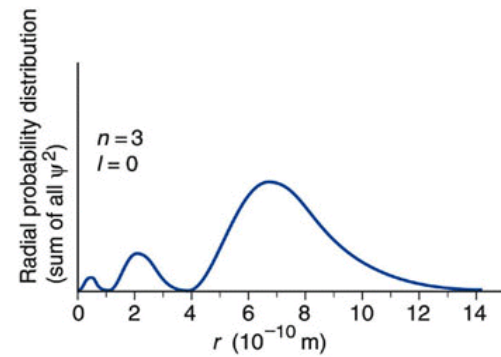
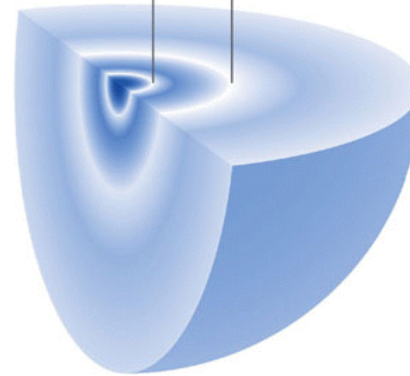
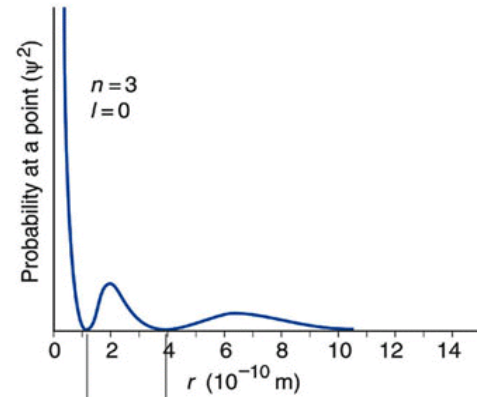
$$dV = r^2 dr d\Omega = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$$



A 1s orbital

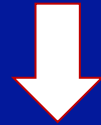


B 2s orbital



C 3s orbital

$$|R_{nl}|^2$$



$$|\chi_{nl}|^2 =$$

$$|R_{nl}|^2 r^2$$

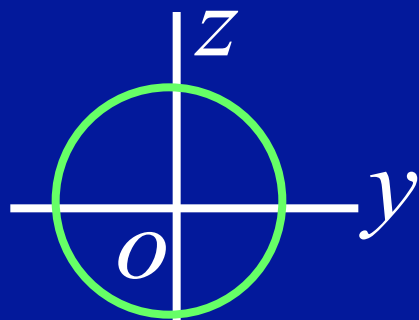
电子的角概率分布

在 (θ, φ) 附近的立体角 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ 内找到电子的概率

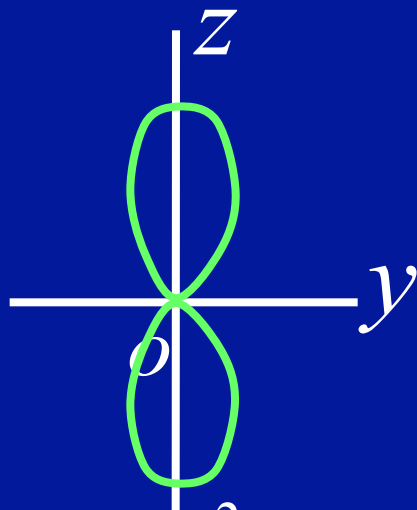
$$\int_0^\infty |R_{nl}|^2 r^2 dr \cdot |Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \propto |P_{lm_l}(\cos\theta)|^2 d\Omega$$

与 φ 的变化无关。即对于Z轴具有对称性。

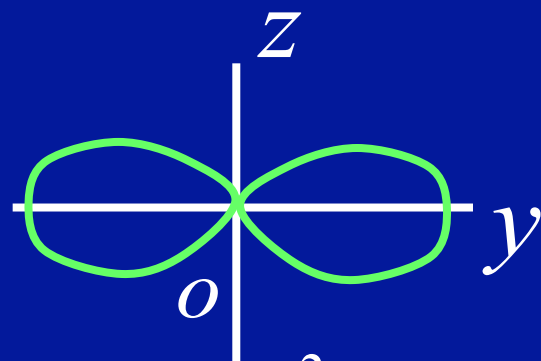
因此可用平面上的曲线来描绘概率随 θ 的变化。



$$|Y_{0,0}|^2 = \frac{1}{4\pi}$$

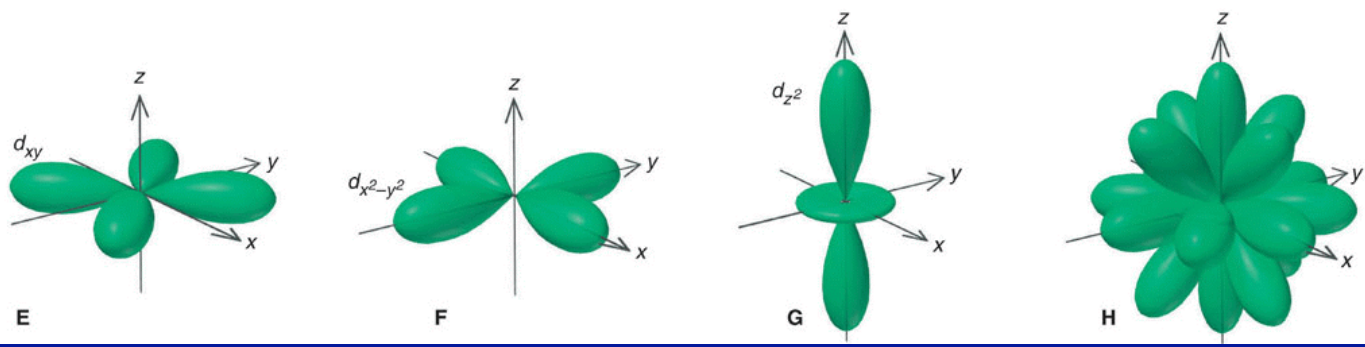
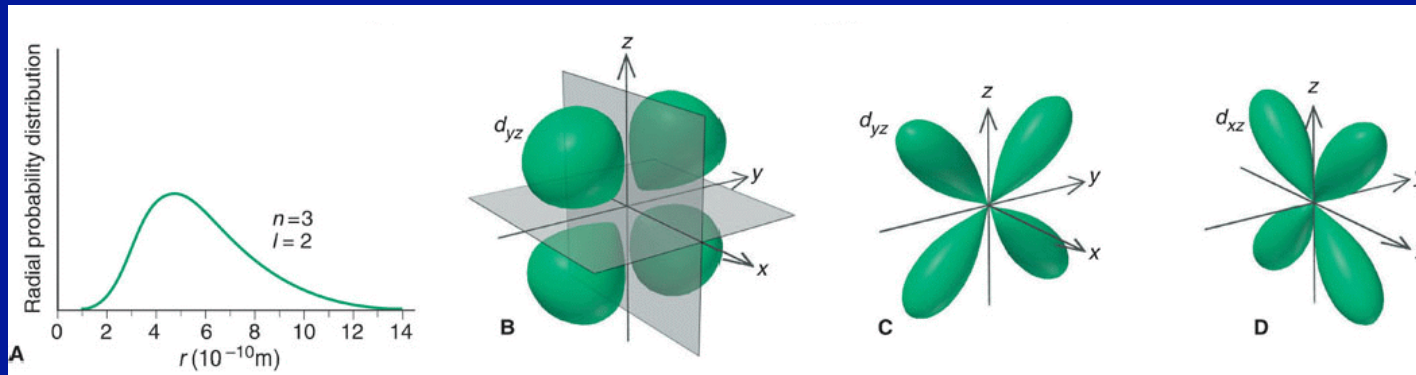
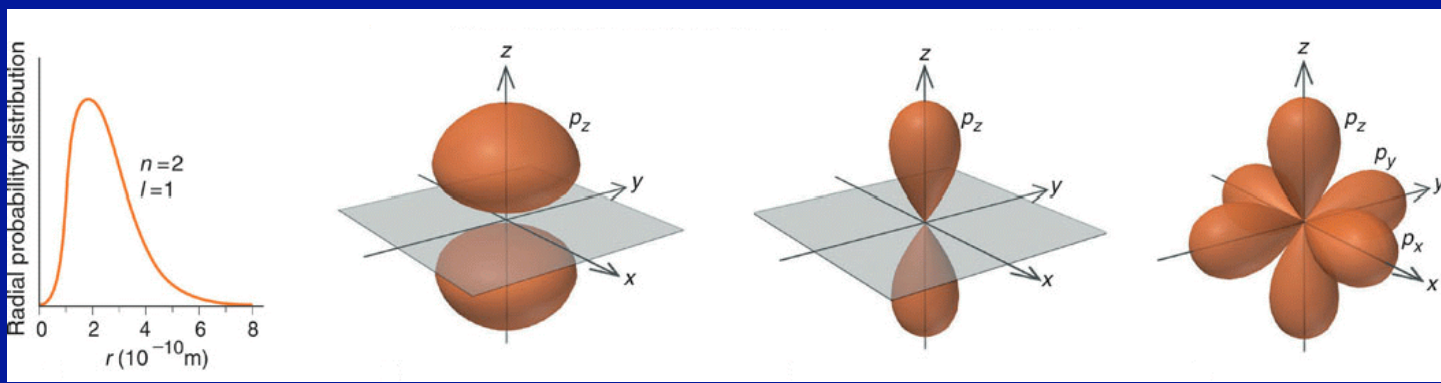


$$|Y_{1,0}|^2 = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta$$



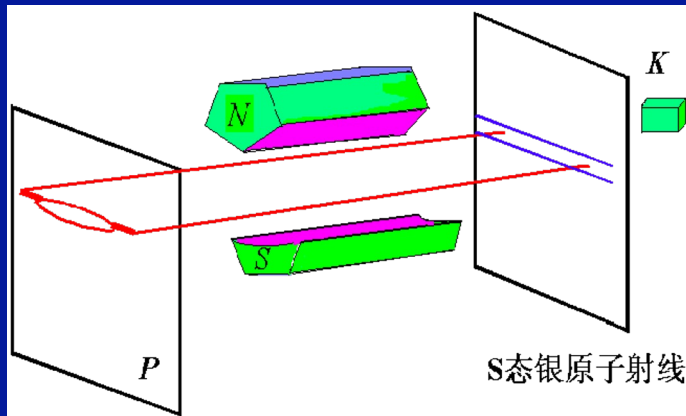
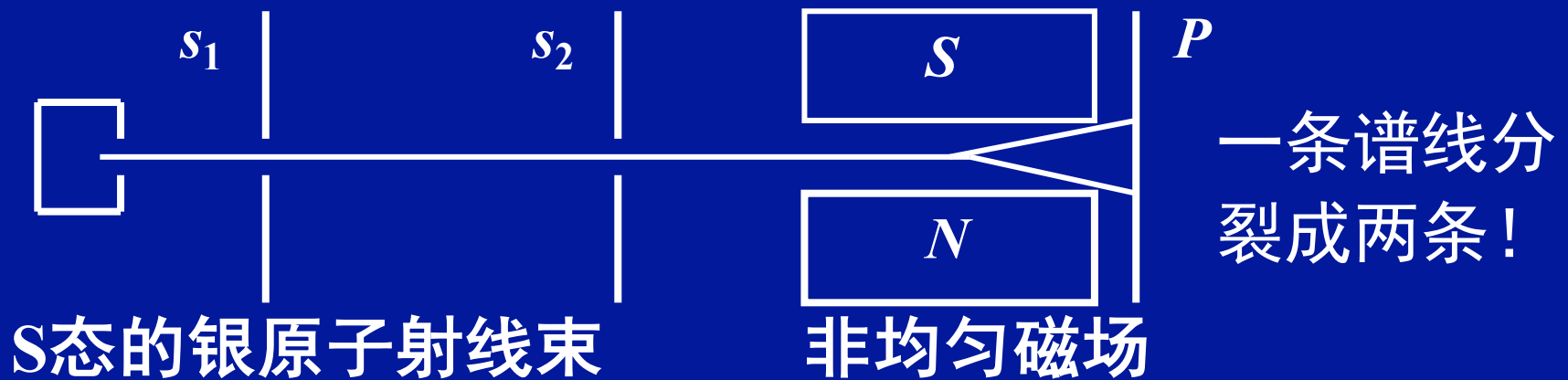
$$|Y_{1,\pm 1}|^2 = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta$$

只要给出一组量子数 n 、 l 、 m ，即可以求出对应的几率。我们常常将这个几率分布形象化的叫做“几率云”，有时也将电子电荷在原子内的几率分布 $e|\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)|^2$ 叫做“电子云”。



23-2 电子自旋 四个量子数

1. 斯特恩—革拉赫 (Stern-Gerlach) 实验(1922年):



$$l_z = 2, 1, 0, -1, -2$$

$$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$$

电子绕核运动产生磁矩 $\vec{\mu} = -\frac{e}{2m} \vec{L}$

磁矩为 μ 的磁偶极子与外磁场的磁相互作用能：

$$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\left(-\frac{e}{2m}\right) \vec{L} \cdot \vec{B}$$

处于 s 态 ($l=0$) 的银原子 $L = \sqrt{l(l+1)} \hbar = 0$

→ $W = 0$

用电子绕核运动的磁矩与外磁场的相互作用
不能解释谱线分裂！

错误与正确交织
失望与希望并存

1925：自旋理论； 1927：重新解释

1925年，乌伦贝克和古德斯密特提出“电子自旋”的假设：电子除绕原子核转动有轨道角动量以外，还绕自身的轴旋转有自旋角动量和自旋磁矩 \vec{S} , $\vec{\mu}_s$ 。

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

类似于轨道角动量，自旋角动量也应是量子化的：

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

s ：自旋量子数

$$S_z = m_s \hbar$$

m_s ：自旋磁量子数

原子束分裂为上下两束 $\rightarrow m_s$ 应该取正负对称的两个值
量子化， m_s 取值必须相差为1。 $\rightarrow m_s = \pm 1/2$

m_s 取值个数为 $2s+1=2 \rightarrow s = 1/2$

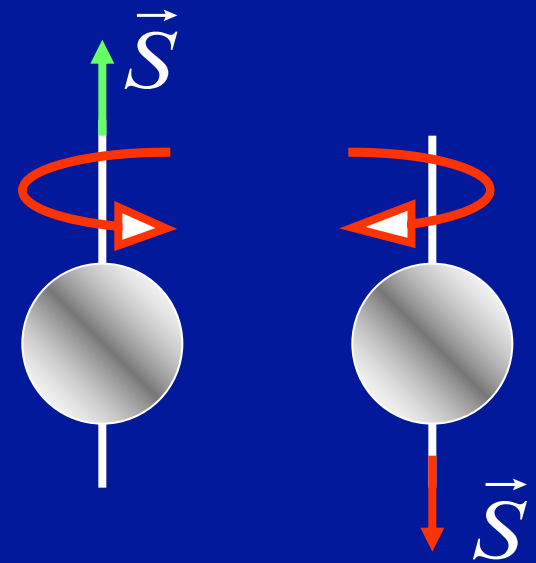
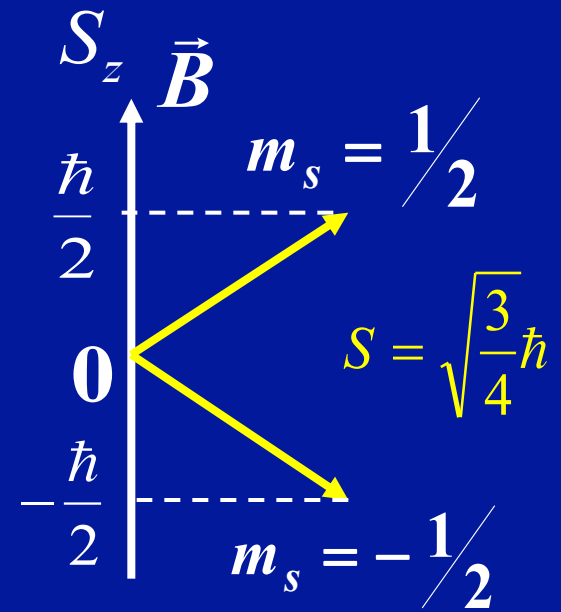
$$s = \frac{1}{2} \Rightarrow S = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \sqrt{\frac{3}{4}} \hbar$$

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

电子自旋有两个方向，自旋角动量有两个方向，自旋运动相应的磁矩有两个方向。在磁场中与磁感强度的相互作用有两个不同的方向，因而可以解释斯特恩—革拉赫实验现象、碱金属的精细结构和反常塞曼效应。

不仅电子，一切微观粒子都具有各自特有的自旋。

微观粒子的自旋的真实图像以及产生自旋角动量的内在原因尚待继续研究。



总结：原子中电子的状态应由四个量子数来决定

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

n : 主量子数

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

l : 角量子数

$$L_z = m_l \hbar \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

m_l : 磁量子数

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

m_s : 自旋磁量子数

每一组量子数 (n, l, m_l, m_s) 将决定电子的一个状态

23-3 原子的中电子壳层结构

原子中电子的状态由四个量子数 n, l, m_l, m_s 来确定。
电子的分布规律如何？

一、原子的电子壳层模型

二、电子的分布原则

- 泡利不相容原理
- 能量最小原理

一、原子的电子壳层模型 (1916, 柯塞尔)

- 主量子数 n 相同的电子组成一个壳层， n 越大的壳层，离原子核的平均距离越远。在同一壳层中，又按角量子数 l 不同分为若干个支壳层。
- 主量子数为 n 的壳层包含了 n 个支壳层。
- 能量与 n, l 的关系：主量子数 n 越大，相应的壳层的能量越高；同一壳层中，角量子数 l 越大，相应支壳层的能量越高。

主量子数 n	1	2	3	4	5	6	7	...
壳层符号	K	L	M	N	O	P	Q	...
角量子数 l	0	1	2	3	4	5	6	...
支壳层符号	s	p	d	f	g	h	i	...

对于确定的 n 和 l ，用 nl 表示，如 $1s, 2s, 2p, \dots$ ；

当一个原子的每个电子组态 n 和 l 均被指定后，则称该原子具有一定的电子组态。

例如：Cu: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$
(上标表示该组态中的电子数)

•泡利不相容原理

问题：原子中的电子可以分布在不同的壳层上，每一主壳层和支壳层上能容纳多少电子呢？

1925年，泡利提出：在一个原子中，不可能有两个或两个以上的电子具有完全相同的量子态，即原子中的任何两个电子不可能有完全相同的一组量子数 (n, l, m_l, m_s) 。

根据泡利不相容原理，可以计算出每个壳层可容纳的电子数。



泡利 (W. Pauli, 1900-1958)

瑞士籍奥地利物理学家

每一壳层上容纳的电子数：

- 对于某一主壳层 n ，角量子数可取 $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ ，共 n 种可能值。
- 对于每一支壳层（对应量子数 n, l ），它们的磁量子数 $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ，共有 $(2l+1)$ 种可能值；对于每一个 m_l 值又有两种 m_s 值。所以在同一支壳层上可容纳的电子数为 $2(2l+1)$ 。
- 所以，在主壳层 n 上可容纳的电子数为

$$N_n = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2 \left[\frac{1+(n-1)}{2} \cdot n \right] = 2n^2$$

例题：试确定基态氦原子中电子的量子数。

解：氦原子有两个电子，这两个电子处于 $1s$ 态，即 $n=1, l=0$ ，因而 $m_l=0$ 。根据泡利不相容原理，这两个电子的量子数不能完全相同，所以它们的自旋量子数分别为 $1/2$ 和 $-1/2$ 。因此基态氦原子中两个电子的四个量子数分别为 $(1, 0, 0, 1/2)$ 和 $(1, 0, 0, -1/2)$ 。

小 结

- 氢原子的量子理论简介
 - 氢原子的定态薛定谔方程
 - 三个量子数
 - 氢原子在基态时的径向波函数和电子的分布概率
- 多电子原子中的电子分布
 - 电子自旋 自旋磁量子数
 - 四个量子数
 - 多电子原子中的电子分布

'Schrödinger cat' (1935)

$$\frac{1}{\sqrt{2}}|\text{cat up}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|\text{cat down}\rangle$$