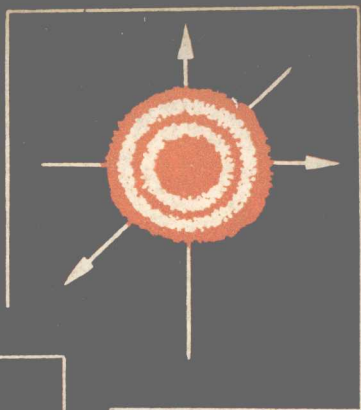
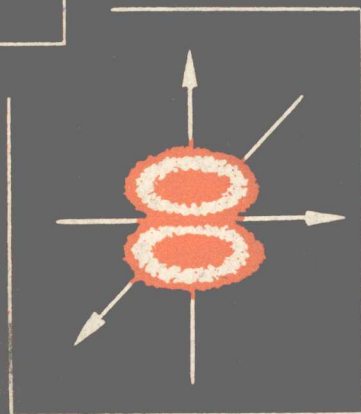




原子结构

浙江大学普通化学教研组 编



人民教育出版社

高等学校教学参考书

原子结构

浙江大学普通化学教研组 编

人民教育出版社

高等学校教学参考书

原子结构

浙江大学普通化学教研组 编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

黄冈报印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 5 字数118,000

1982年5月第1版 1983年8月第1次印刷

印数 00,001—10,500

书号13012·0765 定价0.53元

编写说明

本书是配合我教研组编《普通化学》(1981年修订版)一书中原子结构部分而编写的教学参考书。

全书共分八个专题,按原教材的先后顺序编排。本书根据教学中的重点和难点,着重讨论了氢原子内电子的波函数和电子云以及多电子原子内电子的能级、屏蔽效应和钻穿效应等概念,并作了必要的数学推导和运算。书中还补充介绍了玻尔-索末菲理论、四个量子数、波粒二象性、测不准关系、松紧效应、原子半径的不同数值和电负性的不同标度等内容,有的是原教材所没有的,有的比原教材作了某些充实和提高。总之,本书和一般原子结构专著不同,内容的取舍和增删尽量从《普通化学》或《无机化学》的教学实际出发;尽量配合教材内容,使学习原教材感到不满足的读者能在较短时间内获得比原教材更多的知识,同时也有助于加深对教材内容的理解。每节后面还附有一些主要参考资料,以备读者需要进一步查阅有关问题时作参考。

以上只是编者的一些想法,但由于编者水平有限,难免力不从心。书中如有错误或不妥之处,敬希读者批评指正!

书稿完成后曾经李博达、刘湘兰审阅。

本书由清华大学周昕、王致勇和人民教育出版社蒋栋成同志审稿,审稿后编者又根据审稿的意见作了进一步的修改。

本书第 I 至第 IV 节由李明馨、第 V 至第 VIII 节由陈克编写。

浙江大学普通化学教研组

1981年7月

目 录

编写说明

I. 旧量子论和四个量子数	1
II. 波粒二象性	15
III. 氢原子内电子的波函数	28
IV. 氢原子的电子云	65
V. 多电子原子的能级	82
VI. 屏蔽效应和钻穿效应	100
VII. 原子半径	124
VIII. 元素电负性	138
附录	153
一、能量的换算因子	153
二、元素的电离能	153
三、元素的电子亲合能	154

I 旧量子论和四个量子数

一、氢原子光谱和玻尔理论

原子光谱中各线的频率有一定的规律性，其中最简单的是氢原子光谱。1885年巴尔麦(J. J. Balmer)发现氢原子在可见光区域的光谱线的波长 λ 或频率 ν 可用下列公式表示：

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \tilde{R} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (\text{I-1})$$

式中 $\tilde{\nu}$ 叫做波数，即波长 λ 的倒数， c 为光速， n 为大于2的正整数， $\tilde{R}$ 是一常数，叫做里德伯(Rydberg)常数，其值为109677.58厘米⁻¹。

1906年赖曼(T. Lyman)在紫外区域找到一组氢原子的光谱线，1908年帕邢(F. Paschen)、1922年布喇开(P. M. S. Brackett)、1925年奋特(A. H. Pfund)等人相继又在红外区域找到了几组光谱线。这一系列的光谱线组可用下列的一般公式来表示：

$$\tilde{\nu} = \tilde{R} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (\text{I-2})$$

式中 n_1 和 n_2 都是正整数，且 $n_2 > n_1$ 。当 $n_1 = 1$ 时表示赖曼线系； $n_1 = 2, 3, 4, 5$ 时，分别表示巴尔麦线系、帕邢线系、布喇开线系、奋特线系。

为了解释氢原子光谱的实验事实，1913年玻尔(N. Bohr)综合普朗克(M. Planck)的量子论(1900年)、爱因斯坦(A. Einstein)的光子学说(1905年)和卢瑟福(L. E. Rutherford)的原子模型(1911年)，提出了关于原子结构的假设。

普朗克的量子论是为了解释黑体辐射定律而提出来的。黑体

的辐射是由于构成黑体内壁的固体中带有电荷的微粒在它的晶格位置上进行振动而产生的。这种振动可以近似地当作一种简谐运动来处理，作简谐运动的微粒叫做简谐振子。普朗克认为简谐振子的能量 ε 只能采取某一最小的能量单位 ε_0 的整倍数，他把 ε_0 叫做“能量子”，并假定它和振子的频率 ν 成正比，即

$$\varepsilon_0 \propto \nu \quad \text{或} \quad \varepsilon_0 = h\nu \quad (\text{I-3})$$

$$\varepsilon = n\varepsilon_0 = nh\nu \quad (\text{I-4})$$

式中 h 是一比例常数，叫做普朗克常数，其值为 6.626×10^{-34} 焦·秒 (J·s) 或 6.626×10^{-27} 尔格·秒 (erg·s)； n 为任意的正整数，即 0、1、2、3…等等直到无穷大。振子所含的能量是整数的能量子，辐射或吸收的能量亦是整数的能量子。普朗克的量子论能很好地解释黑体辐射的能量随波长分布的规律。

爱因斯坦的光子学说是为了解释光电效应而提出来的。爱因斯坦认为光的辐射能有一最小单位，他把此单位叫做“光子”（现在称为光子），并假定光子的能量 E 等于普朗克常数 h 和光子辐射的频率 ν 的乘积，即

$$E = h\nu \quad (\text{I-5})$$

应当指出：式(I-3)和式(I-5)中的 ν 虽都是频率，但意义有所不同，式(I-3)中的 ν 是振子振动的频率，而式(I-5)中的 ν 是光子辐射的频率。

卢瑟福的含核原子模型是现代关于原子结构理论的起点。他认为在原子内电子绕着原子核转，正如行星绕着太阳转一样。但按照经典的电磁理论，这样绕转着的电子会不断地以电磁波的形式辐射出能量。由此将产生下列后果：由于不断辐射能量，将使电子沿着一定螺旋线逐渐靠近原子核，最后会落到原子核上，引起整个原子的毁灭；而且由于电子绕转速度发生连续性的变化，原子辐射的电磁波的波长将连续地变短，频率将连续地变大，最后当电子

落到原子核上时, 辐射电磁波的现象也就终止。然而实际上原子并未毁灭, 原子光谱也不是连续的, 所以卢瑟福的假说不能解释氢的线状光谱的产生。

玻尔理论的基本假设为

(1) 电子在原子内并非沿着任意的轨道绕转, 而是沿着具有一定半径 r 或一定能量 E 的圆形轨道绕转。在一定轨道上绕转的电子被称为处在一定的“稳定状态”(即不随时间而改变, 简称定态)。电子处在定态的原子并不辐射能量。原子内电子可以有許多定态, 其中能量最低的叫做基态, 其余的叫做激发态。

(2) 原子内电子可由某一定态跃迁到另一定态, 在此过程中放出或吸收辐射能, 其频率 ν 由下式决定。

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (\text{I-6})$$

式中 $E_2 > E_1$, 若 E_2 为始态的能量则放出辐射能, 若 E_2 为终态的能量则吸收辐射能。

(3) 对于原子内电子的各种可能存在的定态有一限制, 即电子的轨道运动的角动量 p_ϕ 必须等于 $\frac{h}{2\pi}$ 的整倍数, 或者说 $p_\phi \times 2\pi$ 必须等于 h 的整倍数 ($p_\phi \times 2\pi$ 是角动量 $\times$ 角移, 角移一周为 2π)。

$$p_\phi = \frac{nh}{2\pi}, \quad n=1, 2, 3\cdots \quad (\text{I-7})$$

式 (I-7) 就是玻尔的量子化条件, n 叫做量子数(以后称为主量子数)。

根据以上假设, 玻尔计算了氢原子内电子在各种定态时的轨道半径和能量等。现简单说明于下:

在氢原子内带有电荷 $-e$ 的电子在半径为 r 的圆形轨道上绕着带有电荷 $+e$ 的原子核而转动。这时有两种力产生, 一种是正负电荷间的库仑引力 $\left(-\frac{e^2}{r^2}\right)$, 另一种是电子作圆周运动的离心力

$\left(\frac{mv^2}{r}\right)$, 此处 m 为电子的质量, v 为电子运动的速度。在定态时这两种方向相反的力在数值上必须相等, 即

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad (\text{I-8})$$

电子绕核作等速 v 的圆周运动时, 其动量为 mv , 与圆心(核)的距离为半径 r , 其角动量(又称动量矩) p_ϕ 为 $mv \times r$ 。根据式(I-7), 则

$$p_\phi = mvr = \frac{n\hbar}{2\pi}, \quad n=1, 2, 3\cdots \quad (\text{I-9})$$

将式(I-9)平方, 代入式(I-8), 消去 v^2 , 可得

$$r = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m e^2} \cdot n^2, \quad n=1, 2, 3\cdots \quad (\text{I-10})$$

当 $n=1$ 时, 得到氢原子的最小轨道半径 r_1 如下:

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m e^2} = \frac{(6.626 \times 10^{-27})^2}{4\pi^2 (9.109 \times 10^{-31}) (4.803 \times 10^{-10})^2} \\ &= 0.529 \times 10^{-8} (\text{cm}) = a_0 \end{aligned}$$

这一半径通常叫做玻尔半径, 并用 a_0 表示之。代入式(I-10), 得

$$r = n^2 a_0, \quad n=1, 2, 3\cdots \quad (\text{I-11})$$

将式(I-10)代入式(I-9), 可得

$$v = \frac{2\pi e^2}{\hbar \cdot n}, \quad n=1, 2, 3\cdots \quad (\text{I-12})$$

当 $n=1$ 时, 得到氢原子内电子在半径 a_0 处作圆周运动的速度 v_1 如下:

$$\begin{aligned} v_1 &= \frac{2\pi e^2}{\hbar} = \frac{2\pi (4.803 \times 10^{-10})^2}{6.626 \times 10^{-27}} = 2.19 \times 10^8 (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}) \\ &= \frac{c}{137} \end{aligned}$$

式中 c 为光速, 其值为 2.99792×10^8 米·秒⁻¹。

氢原子内电子的能量 E 等于势能 $\left(-\frac{e^2}{r}\right)$ 和动能 $\left(\frac{1}{2}mv^2\right)$ 的总和, 即

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{r} \quad (\text{I-13})$$

由式 (I-8) 知 $mv^2 = \frac{e^2}{r}$, 代入式 (I-13), 可得

$$E = -\frac{e^2}{2r} \quad (\text{I-14})$$

将式 (I-14) 代入式 (I-10), 得

$$\begin{aligned} E &= -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2 n^2} = -\frac{2\pi^2 (9.109 \times 10^{-28}) (4.803 \times 10^{-10})^4}{(6.626 \times 10^{-27})^2 \cdot n^2} \\ &= -\frac{2.18 \times 10^{-11}}{n^2} (\text{erg}) = -\frac{13.6}{n^2} (\text{eV}) \end{aligned} \quad (\text{I-15})$$

当 $n=1$ 时, 可得氢原子内电子的最低能级 E_1 为 -13.6 电子伏特。

从式 (I-11) 及式 (I-15) 可以看出, n 数值越大, 氢原子内电子的轨道半径 r 越大, 电子的能级也越大。从而引进了电子分层和能级的概念。

当氢原子内电子在定态 n_1 和 $n_2 (n_2 > n_1)$ 之间跃迁时, 放出或吸收的光的频率由式 (I-6) 决定。

$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

所以

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_{n_2} - E_{n_1}}{hc} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (\text{I-16})$$

式 (I-16) 与氢原子光谱的经验式 (I-2) 相当, 而 $\frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c}$ 则与 $\tilde{R}$ 相当。实际计算可得 $\frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c}$ 的数值为 109737 厘米^{-1} , 与实验值 $\tilde{R} (109677.58 \text{ 厘米}^{-1})$ 基本上是符合的。

在式(I-16)的推导中还包含一种微小的误差,即假定原子核不动,而电子围绕着核转动。实际上应设想电子是围绕着整个体系的质心或者说核与电子所联系的质心而转动的,好象一根棒应围绕着棒的质心而转动。原子核的质量远比电子的为大,当然它们的质心是很靠近原子核的,但决非完全一致。校正的方法可用电子围绕质心转动的真实半径来代替电子与核的距离半径,也可用所谓体系的约化质量或折合质量(reduced mass) μ 来代替式(I-16)中的电子的质量 m ①。

$$E = -\frac{2\pi^2\mu e^4}{h^2 n^2} \quad (\text{I-17})$$

$$\tilde{\nu} = \frac{2\pi^2\mu e^4}{h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (\text{I-18})$$

$$\mu = \frac{mM}{m+M} = m \left(1 + \frac{m}{M} \right)^{-1} \approx m \left(1 - \frac{m}{M} \right) \quad (\text{I-19})$$

式中 m 和 M 分别表示电子和原子核的质量。从而可求得

$$\begin{aligned} \frac{2\pi^2\mu e^4}{h^3 c} &\approx 109737 \left(1 - \frac{m}{M} \right) \approx 109737 \left(1 - \frac{1}{1836} \right) \\ &= 109737 - 60 = 109677 (\text{cm}^{-1}) \quad \textcircled{2} \end{aligned}$$

这一计算值与实验值 $\tilde{R}$ 非常符合。

玻尔理论不但可以解释氢原子光谱,而且还可以解释类氢离子的光谱,类氢离子是指核正电荷为 Ze , 核外也只有一个电子的体系,例如 $\text{He}^+(Z=2)$ 、 $\text{Li}^{2+}(Z=3)$ 、 $\text{Be}^{3+}(Z=4)$ 等。对类氢离子来说,式(I-8)应写为

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2} \quad (\text{I-20})$$

① 可参考金松寿,量子化学应用简程,科学技术出版社,23~25页(1956)。

② 书刊中常用的里德伯常数有两种符号: $\tilde{R} = \frac{2\pi^2\mu e^4}{h^3 c} = 109677 \text{ cm}^{-1}$; $R_\infty = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c} = 109737 \text{ cm}^{-1}$ 。 R_∞ 表示对一个质量为无穷大的原子核所得到的 $\tilde{R}$ 值。

按类似的推导, 可得类氢离子的能量 E 和轨道的半径 r 的公式如下:

$$E = -\frac{2\pi^2\mu Z^2 e^4}{h^2 \cdot n^2} = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ (eV)} \quad (\text{I-21})$$

$$r = a_0 \cdot \frac{n^2}{Z} \quad (\text{I-22})$$

从式(I-21)可以导出类氢离子的光谱线的一般公式:

$$\tilde{\nu} = \frac{2\pi^2\mu Z^2 e^4}{h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (\text{I-23})$$

二、玻尔理论的发展

1. 索末菲的量子化条件和角量子数

玻尔理论虽然能成功地解释氢原子以及一些类氢离子如式(I-2)及式(I-23)所示的光谱线系规则。但对多电子原子来说, 原子光谱的线条要复杂得多。例如, 钠原子的光谱中, 从(主)量子数 $n=4$ 跃迁到 $n=3$ 时所得到的谱线实际上不是1条而是好多条。这些线条又组成了一系列的线条, 叫做锐(Sharp)系、主(Principal)系、漫(Diffuse)系、基(Fundamental)系……, 分别用 S 系、 P 系、 D 系、 F 系……表示。显然, 对于这些现象, 不能用玻尔理论来予以解释。1915年索末菲(A. Sommerfeld)发展了玻尔理论, 认为电子绕原子核而转, 不但可以遵循圆形轨道, 也可以遵循椭圆形轨道, 犹如行星绕太阳运动一样。圆形轨道不过是椭圆形轨道的一种特例; 当椭圆的两轴长相等时就呈圆形。电子作椭圆形轨道运动时, 原子核处于椭圆的焦点, 同时电子与原子核之间的距离亦随时间而变化。这样, 电子除有角速度 $\frac{d\phi}{dt}$ 及角动量 p_ϕ 外, 还有径向速度 $\frac{dr}{dt}$ 及径向动量 p_r 。

参照玻尔的假定, 电子只能沿着具有一定的量子化条件(定

态)的椭圆形轨道转动。这个量子化条件又是怎样的呢?电子沿着圆形轨道转动时,半径 r 不变,只有角度 ϕ 改变。玻尔假定其量子化条件为 $p_\phi = \frac{n\hbar}{2\pi}$ 。索末菲假定了一个更为普遍的量子化条件:

$$\oint p_i dq_i = n_i \hbar, \quad n_i = 1, 2, 3 \dots \quad (\text{I-24})$$

式中 q_i 叫做广义坐标, p_i 叫做对应于 q_i 的广义动量。若 q_i 为角坐标,则 p_i 为角动量;若 q_i 为线坐标(例如径向坐标),则 p_i 为线动量(例如径向动量)。

对应于电子沿圆形轨道转动的角动量 p_ϕ , 按照式(I-24)可得到玻尔的角动量的量子化条件。

$$\oint p_\phi d\phi = \int_0^{2\pi} p_\phi d\phi = 2\pi p_\phi = n\hbar$$

$$p_\phi = \frac{n\hbar}{2\pi}, \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

对应于电子的椭圆形轨道运动,按照式(I-24),则可得到角动量和径向动量这两个量子化条件。

$$\oint p_\phi d\phi = k\hbar \quad k = 1, 2, 3 \dots \quad (\text{I-25})$$

$$\oint p_r dr = n_r \hbar, \quad n_r = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (\text{I-26})$$

上两式中, k 、 n_r 分别叫做角量子数和径量子数, 它们的总和叫做主量子数 n , 即

$$n = k + n_r$$

根据数学推导,可以得到椭圆形轨道的长半轴 a 与短半轴 b 之比等于主量子数与角量子数之比。

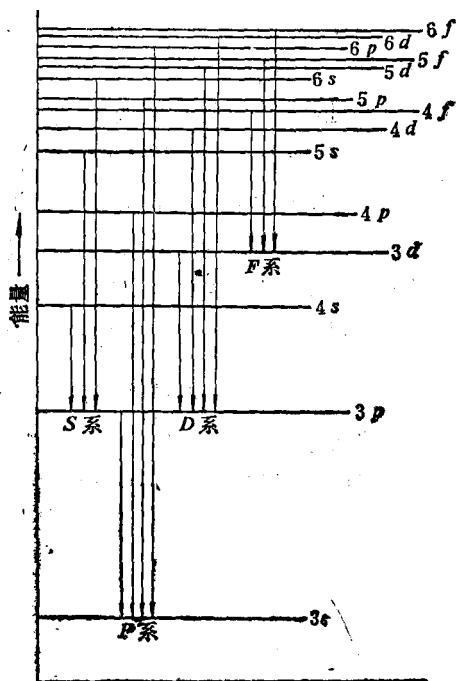
$$\frac{a}{b} = \frac{n_r + k}{k} = \frac{n}{k} \quad (\text{I-27})$$

由此可知电子的椭圆形轨道不是任意的, 其长短轴之比必须符合

上述量子化条件。而 k 的数值只能小于或等于 n 的数值，不能大于 n 的数值。也就是说，主量子数 n 相同的各个轨道，其长轴相等，短轴可以不相等，短轴的半径随 k 值的增大而增大。当 $n=k$ 时，则 $a=b$ ，椭圆长短轴相等，就是圆形轨道了。

推导结果还表明：对于氢原子及类氢离子等的椭圆形轨道的能量只与主量子数 n 有关，而与角量子数 k 无关，其计算公式仍旧和圆形轨道的能量公式 (I-21) 相同。

对于多电子原子，进行有关光谱线频率及电子的轨道能量的定量计算要困难得多。但定性地探讨表明：在多电子原子中，椭圆形轨道的能量除决定于主量子数 n 外，还与角量子数 k 有关。对具有同一主量子数的轨道来说， k 值越大，则能量也越大，从而引进了电子亚层和进一步区分能级的概念。



前面已经指出， k 的数值只能小于或等于 n 的数值，则 k 数值可能的总数将等于 n 。角量子数 k 除用 1、2、3、4... 等数值表示外，通常依据光谱线系 S、P、D、F... 的符号，依次用 s、p、d、f... 表示 (用大写字母表示光谱态，小写字母表示各个电子的有关轨道)，彼此的联系可参见

图 I-1。但在这里必须提出：根据玻尔-索末菲理论所导出的角量子数 k 值和后面第 III 节中按量子力学所导出的角量子数 l 值并不等同。

2. 方向量子化和磁量子数

1896 年塞曼 (P. Zeeman) 通过实验表明有些谱线在没有磁场时只呈现出 1 条，而在强磁场中则可以分裂为几条。这表明具有一定的量子数 n 值和 k 值的电子在磁场中能呈现出有几种微小差别的能级，而需用另一量子数来描述。椭圆形轨道理论是假定各种轨道都处在同一平面 (例如 xy 平面) 上的，因而仅用两个坐标 x, y 或 r, θ 来表示，并引出了两个量子数。很自然地，根据塞曼的实验，可以认为电子的轨道并不都在同一平面上，而是可在空间沿不同的方向运动。在空间的轨道可用直角坐标 x, y, z 或球面坐标 r, θ, ϕ 来表示 (参见第 III 节中图 III-3)。在空间轨道上电子有三个动量。按量子论，它们的数值都是量子化的，均符合 $\oint p_i dq_i = n_i h$ 的条件。根据数学推导，可以得到除了有与椭圆形轨道相似的两个量子数 k 和 n_r (或 k 和 $n, n = k + n_r$) 以外，还有一个和轨道平面与磁场方向间的角度有关的量子数 m ，如下式所示：

$$p_z = p_\phi \cos \theta = \frac{mh}{2\pi} \quad (\text{I-28})$$

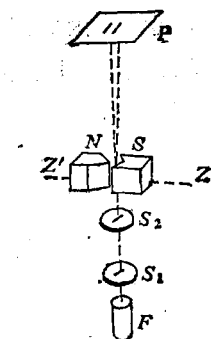
式中 θ 为轨道平面 (用角动量 p_ϕ 表示) 与磁场方向 (用角动量 p_z 表示) 间的夹角， p_z 是 p_ϕ 在 z 轴的分量。由于

$$p_\phi = \frac{kh}{2\pi}, \quad k = 1, 2, 3 \dots$$

所以

$$\cos \theta = \frac{p_z}{p_\phi} = \frac{m}{k}$$

$$|m| \leq k, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$$



F - 原子源 P - 屏
 S_1, S_2 - 直狭缝的隔板
 N, S - 产生不均匀磁场电磁铁的磁极

(a) 施登-盖拉赫实验



(b) 锂原子束在磁场中分裂的痕迹

图 I-2 施登-盖拉赫实验

1921年施登(O. Stern)和盖拉赫(W. Gerlach)用原子射线束在一不均匀的磁场内发生偏转并分成不连续的几个部分的实验现象证实了方向量子化的存在(参见图 I-2a)。原子本身具有磁矩,它在磁场内的作用就象一小磁铁。如果外加磁场是一均匀磁场,则原子这一小磁铁仍按原方向前进,不受磁场的影响,因为作用于北极的力和作用于南极的力大致相等而只是方向相反,这样,原子这一小磁铁的轴可能会以磁场方向为准作周期性摆动或旋转运动,但其质心则不会受到磁场作用力的影响。如果外加磁场是不均匀的,则作用于原子这一小磁铁北极上的力就和作用于其南极上的力不相等,原子除了受到一力偶作用以外,它的质心也将受到不均匀磁场作用力的影响而使原子运动的途径发生偏转。原子射线束偏转的结果不是只变得宽一些,而是分成不连续的几部分,并且所得各部分的间隔程度与依据量子化条件推算的结果大致符合。

当时认为原子光谱线在磁场中的分裂是由于电子在空间绕核

的轨道上转动时产生的磁矩与磁场作用而引起的，因此把决定空间轨道方向的量子数 m 叫做磁量子数，以便与主量子数 n 及角量子数 k 有所区别。后来知道这种现象还与电子的自旋有关。

3. 光谱线的精细结构和自旋量子数

随着摄谱技术的发展，进一步观察到原来被看作最简单的氢光谱线(例如 H_α 等)是由两条紧邻的单线组成的复线。

复线的结构也发生于锂、钠、钾等原子的光谱中。例如，钠的黄色 D 线可分裂为 $5889.95 \text{ \AA}$ 和 $5895.92 \text{ \AA}$ 的两重线($\text{Na } D$ 双线)。事实上前面所述施登和盖拉赫的实验中碱金属原子射线束在不均匀磁场中也是分成两部分的(参见图 I-2b)。

为了解释这些现象，1925 年乌仑贝克(G. E. Uhlenbeck)和高斯米特(S. Goudsmit)认为原子中的电子除绕核转动外，电子本身亦有着自旋运动。原子的磁矩不仅可由电子绕核的轨道运动而产生，亦可由电子本身的自旋运动而产生。由自旋而产生的磁矩与电子在轨道上绕转而产生的磁矩间的相互作用引起能级的差异。沿顺时针方向自旋的价电子的钠原子与沿逆时针方向自旋的价电子的钠原子在磁矩上当有所不同。

与磁量子数 m 决定角动量(p_ϕ)沿磁场方向的分量 $p_\phi = \frac{m\hbar}{2\pi}$ 相应，自旋量子数 m_s 决定自旋角动量(p_s)沿磁场方向的分量 p_{sz} ，其量子化条件为

$$p_{sz} = \frac{m_s \hbar}{2\pi} \quad (\text{I-29})$$

然而根据实验，已知

$$p_{sz} = \pm \frac{\hbar}{4\pi}$$

所以自旋量子数 $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ，应为半整数，而非整数，这与 n 、 k 、 m ：