

《原子物理复习要点》

第一章

1. 氢原子原子光谱

波数 $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ 里德伯常数 R_H

$$\tilde{\nu} = T_m - T_n, \text{光谱项 } T_n = R_H/n^2 \quad m = 1, 2, 3, \dots; n = m + 1, m + 2, \dots$$

$$\nu = c/\lambda = c\tilde{\nu}.$$

2. 玻尔氢原子理论

(1) 玻尔假设 (3 点)

(2) 氢原子模型

$$r_n = a_0 n^2, n = 1, 2, 3, \dots \text{ 玻尔半径 } a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0.53 \text{ \AA},$$

$$v_n = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c n} = \frac{\alpha c}{n},$$

$$\text{精细结构常数 } \alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

$$\text{定态能量 } E_n = -\frac{1}{2n^2} m_e \alpha^2 c^2, n = 1, 2, 3, \dots$$

$$E_n = \frac{1}{n^2} E_1, n = 1, 2, 3, \dots E_1 = -\frac{1}{2} m_e \alpha^2 c^2 \approx -13.6 \text{ eV}.$$

连续能量区: 自由电子动能 $m_e v^2 / 2 > 0$

(3) 氢原子的光谱 $h\nu = hc\tilde{\nu} = E_n - E_m,$

$$T_n = -\frac{E_n}{hc}, E_n = -hcT_n = -\frac{hcR_H}{n^2}. \quad T_n = \frac{R_\infty}{n^2}$$

$$n = 1, E_1 = -hcT_1 = -hcR_H = -13.6 \text{ eV}. hcR_H = 13.6 \text{ eV}.$$

$$ch = 3 \times 10^8 \times 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.m} = 1242 \text{ eV.nm}$$

(4)类氢离子

$$\text{约化质量 } \mu = \frac{m_e M}{M + m_e}$$

$$M \text{有限, } E_n = -\frac{\mu e^4 Z^2}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}, n = 1, 2, 3, \dots$$

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} \times \frac{n^2}{Z}, n = 1, 2, 3, \dots$$

$$R_M = \frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3 c \cdot 4\pi}$$

$$R_\infty = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3 c \cdot 4\pi}$$

$$R_M = \frac{\mu}{m_e} R_\infty = \frac{M}{m_e + M} R_\infty = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M}}$$

$$\text{类氢离子光谱 } E_n = -\frac{\mu e^4 Z^2}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}$$

(5)里德伯原子

3.夫兰克-赫兹实验

图 1.5.2 证明了原子能级的存在。

第二章

1 波粒二象性

$$(1) \text{德布罗意假设 } E = h\nu = \hbar\omega, p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k.$$

$$\text{在非相对论情形下, } \lambda \approx \frac{h}{\sqrt{2m_0 E_k}} = \frac{h}{m_0 v}.$$

(2)戴维孙和革末实验

2. 波函数的统计解释 海森伯不确定原理

$$(1) \text{自由粒子波函数 } \Psi(\vec{r}, t) = \Psi_0 \exp\left[\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)\right],$$

$$(2) |\Psi(\vec{r})|^2 : \mathbf{r} \text{ 处发现粒子的概率密度, } \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(\vec{r})|^2 dx dy dz = 1.$$

(3) $\Psi(\vec{r})$: 不代表实在的物理量的波动.

(4) 波函数满足条件: 单值、有限、连续.

海森伯不确定原理

$$(1) [\hat{p}, \hat{q}] \neq 0, \Rightarrow \Delta p \Delta q \geq \hbar/2. \Delta p = \sqrt{p^2 - \bar{p}^2}. \Delta p = p - \bar{p}.$$

$$\Delta p_x \Delta x \geq \hbar/2, \Delta p_y \Delta y \geq \hbar/2, \Delta p_z \Delta z \geq \hbar/2.$$

$$(2) \Delta E \Delta t \geq \hbar/2 \Gamma \approx \hbar/\tau.$$

3. 薛定谔方程

$$(1) \text{条件} \bullet \lambda = h/p, \nu = E/h, \bullet v \ll c, \bullet E = p^2/2m + V.$$

(2) 建立

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \vec{p} \rightarrow -i\hbar \vec{\nabla}, \vec{p}^2 \rightarrow -\hbar^2 \vec{\nabla}^2, \vec{\nabla}^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} + V(\vec{r}, t) \right) \Psi(\vec{r}, t).$$

(3) 定态薛定谔方程

$$V = V(\vec{r}), \Psi(\vec{r}, t) = u(\vec{r}) f(t).$$

$$\Psi(\vec{r}, t) = \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right) u(\vec{r}), \quad \left[-\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] u(\vec{r}) = E u(\vec{r}).$$

E 为粒子总能量, 不随时间改变. $\omega = E/\hbar$.

几率密度只与位置坐标有关而与时间无关.

4. 力学量的平均值, 算符表示和本征值

$$\hat{\vec{r}} = \vec{r}, \hat{x} = x, \hat{y} = y, \hat{z} = z.$$

$$\hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla} = -i\hbar \left(\hat{i} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial}{\partial z} \right).$$

$$\text{哈密顿算符} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} + V(\vec{r}, t)$$

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(\vec{r}, t) \hat{A} \Psi(\vec{r}, t) d\vec{r}.$$

①本征方程 $\hat{A}\psi = A\psi$.

即力学量算符 \hat{A} 作用在波函数 ψ 上等于一个常数乘以波函数 ψ 本身.

波函数 ψ 称为算符 \hat{A} 本征函数.

②本征值

●本征方程中 A 称为算符 \hat{A} 本征值.

●假设：力学量 A 的测量值就是算符 \hat{A} 本征值.

●因为在力学量本征态 ψ 下，测量值就是算符 \hat{A} 本征值，那么，力学量 A 就完全确定，即 $\Delta A = 0$. 因此，力学量的平均值（期待值）就是本征值.

●若两个力学量具有共同本征函数，那么，这两个力学量的对易，一定可以同时具有确定值.

$$\because \hat{A}\psi = A\psi, \hat{B}\psi = B\psi,$$

$$\therefore \hat{A}\hat{B}\psi = \hat{A}B\psi = AB\psi, \hat{B}\hat{A}\psi = \hat{B}A\psi = AB\psi,$$

5. 定态薛定谔方程的几个简例

(1) 阶跃势

$$\bullet V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ V_0, & x > 0. \end{cases} \quad E < V_0,$$

$X=0$ 波函数及其一阶导数连续,

$$\begin{aligned} \bullet \ x > 0 \text{ 区域, } |\psi_2(x, t)|^2 &= \left| u_1(x) \exp \frac{iEt}{\hbar} \right|^2 = |u_1(x)|^2 \\ &= |D|^2 e^{-2k_2x} \neq 0, \end{aligned}$$

$$\text{透入距离 } \Delta x \approx \frac{1}{k_2} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_0 - E)}}$$

$$(2) \text{ 势垒 } V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ V_0, & 0 < x < a \\ 0, & x > a \end{cases}$$

隧道效应: $V_0 > E$, $x < 0$ 几率密度不为 0. 图 2.5.4

透射系数 $V_0 \gg E$, 或 a 较大, 即 $k_2 a \gg 1$,

$$T \approx \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} \exp\left(-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}\right) = \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2k_2 a}.$$

扫描隧道显微镜

- 探针直径约或小于 nm.
- 探针和样品的间隙对应一个势垒, 间距为势垒宽度 a .
- 隧道电流

(3) 一维无限深势阱

$$V(x) = \begin{cases} 0, & |x| < \frac{a}{2} \\ \infty, & |x| > \frac{a}{2} \end{cases}$$

$$u(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos k_n x, n = 1, 3, 5, \dots \quad k_n = n \frac{\pi}{a}, n = 1, 2, 3, \dots$$

$$u(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin k_n x, n = 2, 4, 6, \dots$$

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2}, n = 1, 2, 3, \quad \text{图 2.5.6}$$

基态的能量与概率分布。

(4)一维谐振子阱 $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$. $|x| \rightarrow \infty$ 处, $\Psi(x) \rightarrow 0$.

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\alpha^2 x^2/2} H_n(\alpha x), \quad \alpha = \sqrt{m\omega/\hbar},$$

$H_n(\alpha x)$ 为厄密多项式

$$E = E_n = (n + 1/2)\hbar\omega, n = 0, 1, 2, \dots,$$

图 2.5.7-8 $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}(x), \langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle V(x) \rangle, H \neq T + V(x)$.

基态的能量与概率分布。

第 3 章

1 氢原子的定态薛定谔方程及其解

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 u(r, \theta, \varphi) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} u(r, \theta, \varphi) = E u(r, \theta, \varphi).$$

$$u_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m_l}(\theta) \Phi(\varphi),$$

$$\frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} + m_l^2 \Phi(\varphi) = 0, \quad \Phi(0) = \Phi(2\pi), \quad \Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l \varphi}.$$

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

缔和勒让德多项式 $\Theta(\theta) = P_l^m(\cos \theta), |m_l| \leq l,$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) R = l(l+1)R,$$

$E < 0$ 条件下有解:

$$R_{n,l}(r) = C_{n,l} \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right) \left(\frac{2r}{na_0}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$$

式中 $L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$ 是缔合拉盖尔多项式.

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

$$0 \leq l \leq n - 1, l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$$

$$-1 \leq m_l \leq l, m_l = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$$

2. 概率密度

(1) 角分布

$$P(\varphi)d\varphi = \Phi_{m_l}^* \Phi_{m_l} d\varphi = \frac{1}{2\pi} d\varphi, \text{ 关于 } z \text{ 轴旋转是对称的.}$$

$$P(\theta)d\theta = \Theta_{l,m_l}^* \Theta_{l,m_l} \sin\theta d\theta$$

● s 态呈球对称.

● 随着 $|m_l|$ 增大, 概率密度从集中于 z 轴方向分布逐渐过渡到 z 轴垂直方向分布.

● 可以证明, 对于给定 l , 不同 m_l 的概率密度之和呈球对称.

(2) 径向分布 $P(r)dr = R_{n,l}^* R_{n,l} r^2 dr$.

说明:

● $l = n - 1$ 单峰, 称为“圆轨道”:

最可几半径 r_n : $P_{n,n-1}(r)$ 极大值所在的位置为 $r_n = n^2 a$, $n = 1, 2, 3, \dots$,

● $l < n - 1$, 多峰, 在靠近原点附近电子出现的概率不大.

● n 一定, l 越小, 电子出现在靠近原点 (原子核) 附近的概率逐渐增大. 因此, 对于

$l=0$ 情形，原点（原子核）附近的概率并不太小。

3. 原子波函数的宇称

$$\hat{P}\varphi(\vec{r}) = \varphi(-\vec{r}), \hat{P}^2\varphi(\vec{r}) = \hat{P}\varphi(-\vec{r}) = \varphi(\vec{r}),$$

$$\hat{P}\varphi(\vec{r}) = \eta\varphi(\vec{r}), \hat{P}^2\varphi(\vec{r}) = \eta\hat{P}\varphi(\vec{r}) = \eta^2\varphi(\vec{r}),$$

$\eta = 1$ ，称波函数具有偶宇称； $\eta = -1$ ，波函数具有奇宇称。

$$\text{球谐函数 } Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) = \Theta_{l,m_l}(\theta) \Phi(\varphi),$$

$$Y_{l,m_l}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l Y_{l,m_l}(\theta, \varphi),$$

故 l 为偶数，球谐函数具有偶宇称； l 为奇数，球谐函数具有奇宇称。

4. 量子数的物理解释

(1) 主量子数 n $E_n = -\alpha^2 \left(\frac{mc^2 Z^2}{2n^2} \right)$, n^2 重简并。

(2) 轨道角动量及其量子数

$$\hat{l}^2 Y(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y(\theta, \varphi). \quad \hat{l}^2 u(r, \theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) u(r, \theta, \varphi).$$

轨道角动量的大小为 $|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$.

(3) 轨道磁量子数

$$\hat{l}_z \Phi_{m_l}(\varphi) = \hbar m_l \Phi_{m_l}(\varphi), \quad \hat{l}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad \Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l \varphi},$$

$$l_z = \hbar m_l, m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l.$$

(4) 轨道角动量模型

$u_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)$ 中 l^2 , l_z 具有确定值. l_x , l_y 不具有确定值.

$$\langle l_x \rangle = \langle l_y \rangle = 0.$$

$$\cos \theta = \frac{l_z}{|\vec{l}|} = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}, \quad \theta \text{ 只能取 } 2l+1 \text{ 个值.}$$

5. 跃迁概率和选择定则

(1) 原子处于定态时几率密度 $|\Psi|^2$ 不随时间改变, 所以原子的电荷密度为 $e|\Psi|^2$ 也不随时间改变, 故不发射电磁辐射.

$$\begin{aligned} (2) \text{混合态的几率密度 } \Psi^* \Psi &= (C_i^* \Psi_i^* + C_f^* \Psi_f^*) (C_i \Psi_i + C_f \Psi_f) \\ &= C_i^* C_i u_i^* u_i + C_f^* C_f u_f^* u_f \\ &\quad + C_i^* C_f u_i^* u_f e^{i\nu t} + C_f^* C_i u_f^* u_i e^{-i\nu t}. \end{aligned}$$

以频率 $\nu = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}$ 随时间振荡, 混合态的电荷密度也以频率 ν 随时间振荡, 故发射电磁辐射.

(3) 原子跃迁率 λ_{if}

$$N_{if} = \frac{16\pi^3 \nu^3}{3\epsilon_0 c^3 h} |\bar{p}_{if}|^2,$$

$\bar{p}_{if} = -e \int u_i^* \vec{r} u_f dv$ 称为原子非定态电偶极矩.

$$dN_{if} = \lambda_{if} N_i dt = -dN_i. \quad N_i(t) = N_i(0) e^{-\lambda_{if} t}.$$

平均寿命 $\tau = \frac{1}{\lambda_{if}}. \quad \tau \approx \hbar / \Gamma = \hbar / \hbar \Delta\omega = 1 / \Delta\omega.$

(4) 电偶极辐射的选择定则

$$l' - l = \pm 1, \Delta l = \pm 1, \quad m_{li} - m_{lf} = 0, \pm 1, \Delta m_l = 0, \pm 1$$

6. 电子自旋

(1) 轨道磁矩 $\vec{\mu}_l = -\gamma \vec{l}.$

旋磁比 $\gamma \equiv \frac{e}{2m_e}, \quad g_l \equiv 1 \quad \vec{\mu}_l = -\frac{g_l e}{2m_e} \vec{l}, \quad |\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)} \hbar.$

$$\mu_l = g_l \frac{e\hbar}{2m_e} \sqrt{l(l+1)}. \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}. \quad \vec{\mu}_l = -g_l \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{l}.$$

$$\mu_z = -g_l \frac{\mu_B}{\hbar} l_z = -g_l \frac{\mu_B}{\hbar} m_l \hbar = -m_l g_l \mu_B, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l,$$

$$\frac{d\vec{\mu}_l}{dt} = \vec{\omega} \times \vec{\mu}_l. \quad \vec{\omega} \equiv \gamma \vec{B}.$$

(2) 塞曼效应

$$\Delta E = -\bar{\mu}_l \cdot \bar{B} = -\mu_z B = m_l g_l \mu_B B$$

$$h(\nu' - \nu) = (m_l - m_{l'}) \mu_B B = \Delta m_l \mu_B B, \quad \Delta m_l = 0, \pm 1,$$

分裂谱线的偏振性

(3) 史特恩-盖拉赫实验

$$\frac{F_z}{\mu_B} \frac{dB}{dz} = -mg \approx \pm 1,$$

● 经典理论以及轨道磁矩 ($l=0$) 都无法解释。

● 原子内层电子的角动量和磁矩都相互抵消。

(4) 电子自旋

$$\bar{s}^2 = s(s+1)\hbar^2, \quad s = 1/2, \quad |\bar{s}| = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar.$$

$$s_z = m_s \hbar, \quad m_s = \pm 1/2$$

$$\bar{\mu}_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \bar{s},$$

$$\mu_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} |\bar{s}| = -2 \frac{\mu_B}{\hbar} \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar = -\sqrt{3} \mu_B,$$

$$g_s = 2 \quad \mu_{sz} = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} s_z = -2 \frac{\mu_B}{\hbar} \left(\pm \frac{\hbar}{2}\right) = \mp \mu_B = \mp \frac{e\hbar}{2m}.$$

史特恩-盖拉赫实验 $\frac{F_z}{\mu_B} \frac{dB}{dz} = \frac{F_z}{\mu_B} \frac{dB}{dz} = -m_s g_s \approx \pm 1.$

7. 自旋与轨道相互作用

$$(1) \bar{B}_{\text{内}} = \frac{1}{2} \frac{Ze}{m_e c^2 4\pi\epsilon_0 r^3} \bar{l},$$

$$\Delta E = W = -\bar{\mu}_s \cdot \bar{B}_{\text{内}} = -\left(-\frac{e}{m} \bar{s}\right) \cdot \left(\frac{Ze}{2mc^2 4\pi\epsilon_0 r^3} \bar{l}\right) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 2m^2 c^2 r^3} \bar{s} \cdot \bar{l}$$

两层, $l=0$ 能级不分裂.

(2)总角动量和原子磁矩

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}, \vec{j}^2 = \vec{l}^2 + \vec{s}^2 + 2\vec{s} \cdot \vec{l}.$$

$$\vec{j}^2 = j(j+1)\hbar^2, j = l+s, l+s-1, \dots, |l-s|,$$

$$s = 1/2, j = l+1/2, |l-1/2|.$$

$$j_z = m_j \hbar, m_j = j, j-1, \dots, -j,$$

●电子的轨道角动量和自旋角动量绕 \vec{j} 进动.

● l_z 和 s_z 不守恒.

●电子的轨道角动量和自旋角动量的大小不变.

●总角动量的大小及其z分量 j_z 不变.

原子状态

$$(n, l, m_l) \quad (n, l, m_l, m_s) \quad (n, l, j, m_j) \quad 2s+1l_j$$

$$\text{原子磁矩} \quad \vec{\mu} = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s = -\frac{\mu_B}{\hbar} (g_l \vec{l} + g_s \vec{s}).$$

$$\text{有效磁矩} \quad \mu_j = g\mu_B \sqrt{j(j+1)},$$

$$\text{朗德 } g \text{ 因子} \quad g = \left[1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \right] = \left[1 + \frac{\vec{j}^2 - \vec{l}^2 + \vec{s}^2}{2\vec{j}^2} \right]$$

$$\vec{\mu}_j = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{j}. \quad \mu_{jz} = g \frac{\mu_B}{\hbar} j_z = g m_j \mu_B, m_j = j, j-1, \dots, -j.$$

8.单电子原子能级的精细结构

$$(1) E_{n,j} = E_n + \Delta E = E_n - \frac{E_n Z^2 \alpha^2}{n} \left[\frac{3}{4n} - \frac{1}{j+1/2} \right]$$

$$= E_n \left[1 - \frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j+1/2} \right) \right].$$

(2) $j = n - 1/2, \dots, 3/2, 1/2$.

E_n 分裂成 n 个不同的能级 $E_{n,j}$

• $E_{n,j}$ 与 l 无关, 即同一 j 值所对应的两个不同 l 值 $l = j \pm 1/2$ 对应的能量相同, 故氢原子能量对 l 的简并仍未完全消除.

• $l = 0$, 单层能级; $l \neq 0$, 双层能级.

• n 一定, l 越大, 则 ΔE 减小.

l 一定, n 越大, 则 ΔE 减小.

• $\Delta E \propto E_n \alpha^2$.

• 电偶极选择定则 $\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1$.

第 4 章

1. 氦原子的能级

① 两套能级: 单层 (仲氦), 三层 (正氦). 这两套能级之间没有相互跃迁.

② 产生一个电子处于 $1s$ 态, 另一个电子处于激发态, $2s, 2p, 3s, 3p, 3d$ 等态形成.

③ 基态能量设为 $E=0$, 即 $1s1s$ 电子组态 (与氢原子能级不同).

④ 存在着几个亚稳态 $2^1S_0, 2^3S_1$,

⑤ 氦原子的基态 1^1S_0 电离能 24.58eV

⑥ 在三层结构中没有 1^3S_0

⑦ 同一电子组态, 三重态的能级总是低于单态中相应的能级.

⑧氦原子基态能量估算 $(1s1s)E_g = E'_g + \Delta E = -108.8 + 34 = -74.8eV$.

氦原子电离能为 $|-74.8eV - (-54.4)eV| = 20.4eV$.

⑨氦原子激发态能量 $(1snl, n>1)$

$$V(r_1, r_2, r_{12}) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}, Z = 2$$

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1s}} - \frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{nl}}, Z = 2, 1 \leq Z^* < 2.$$

nl 越大, 屏蔽就越完全. 当 n 很大时, nl 电子远离原子核, 被完全屏蔽, 相当于 $Z^* = 1$.

- n 越大, 氦原子能级与氢原子能级越来越接近;
- 能级对 l 的简并消失
- 同一电子组态中三重态的能量比单态要低, 且差别相当大.

2. 全同粒子和泡利不相容原理

(1) 全同粒子是不可区分的, $|\psi(q_1, q_2)|^2 = |\psi(q_2, q_1)|^2$.

$\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1)$, 波函数满足交换对称性.

$\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_2, q_1)$, 波函数满足交换反对称性.

$$\psi_S(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) + \psi_\alpha(q_2)\psi_\beta(q_1)]$$

$$\psi_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) - \psi_\alpha(q_2)\psi_\beta(q_1)]$$

(2) 泡利不相容原理

- 在多电子原子中, 任何两个电子都不可能存在相同的量子态.

任何两个电子不可能有完全相同的四个量子数 n, l, m_l, m_s .

电子系统波函数一定是交换反对称的。

●费米子 ($\hbar/2, 3\hbar/2, \dots$) 系统的波函数一定是交换反对称的。

它们遵守费米-狄拉克统计。

玻色子 ($\hbar, 2\hbar, \dots$) 系统的波函数一定是交换对称的。它们遵守

玻色-爱因斯坦统计。

(3)交换效应

$$\psi_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) - \psi_\alpha(q_2)\psi_\beta(q_1)]$$

$$= u_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_S = u_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_A,$$

$$u_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2) + u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)]$$

$$u_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2) - u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)]$$

$$\chi_{00} = 1/\sqrt{2} [\sigma_+(1)\sigma_-(2) - \sigma_-(1)\sigma_+(2)] \quad \chi_{11} = \sigma_+(1)\sigma_+(2),$$

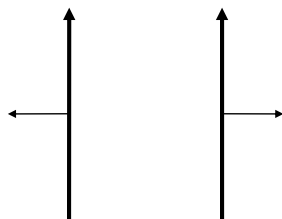
$$\chi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma_+(1)\sigma_-(2) + \sigma_-(1)\sigma_+(2)] \quad \chi_{1-1} = \sigma_-(1)\sigma_-(2).$$

.交换效应

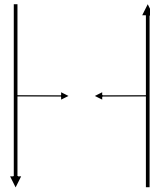
当两个电子**很靠近时**, $\vec{r}_1 \approx \vec{r}_2$

对应三重态 ($\uparrow\uparrow, S=1$), $u_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \approx 0$,

\Rightarrow 电子好像相互“排斥”。



对应单态($\uparrow\downarrow, S=0$),
 $u_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sqrt{2}\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) \neq 0$
 \Rightarrow 电子好像相互“吸引”.



总之,电子的空间分布与电子间自旋的相对取向有关,这种特性完全是由全同粒子的交换对称性引起的,因此称为交换效应.

单态与三重态能量之差原因。

3.多电子原子的电子组态

(1)哈密顿量 $H = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2,$

中心力场中势能 $V(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + S(r_i)$

零级近似的哈密顿量 (球对称)

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + S(r_i) \right)$$

剩余库仑相互作用能量 (非球对称)

$$\hat{H}_1 = \sum_{i>j, j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{i=1}^N S(r_i),$$

电子的轨道与自旋相互作用能量 $\hat{H}_2 = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i.$

\hat{H}_1 与 \hat{H}_2 都只与价电子有关.

$$\hat{H}_0 u^{(0)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N) = \left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + V(r_i) \right) \right] u^{(0)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N)$$

$$\text{式中 } V(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + S(r_i).$$

$$u^{(0)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N) = \prod_i u_i(\bar{r}_i), \quad \left[-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + V(r_i) \right] u_i(\bar{r}_i) = E_i u_i(\bar{r}_i)$$

$$E^{(0)} = \sum_{i=1}^N E_{n_i l_i} \cdot \quad n_i = 1, 2, 3, \dots$$

$$l_i = 0, 1, 2, \dots, n_i - 1$$

$$m_{li} = -l_i, -(l_i - 1), -(l_i - 2), \dots, (l_i - 1), l_i$$

原子的电子组态: (n_i, l_i)

(2)原子的壳层结构和元素周期表

$$\blacktriangle N_l = 2(2l + 1), \quad N_n = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2n^2.$$

▲电子壳层的能级次序(定性):

外层电子: n, l 增大, 能量增大, n 值较大时, 能级交错.

图 27.3 半满能量较低.

内层电子的能量次序仍就是 n, l 越大, 能级越高.

▲元素周期表:

●每个周期都是以 **s** 支壳层开始, 而以填满 **p** 支壳层结束.

●同一族元素有相似的电子结构(化学、物理性质相似).

p^6 满壳层, 惰性气体. p^5 卤族元素.

s^1 碱金属. s^2 碱土金属.

●过渡元素和稀土元素都有 **未满的内壳层**.

过渡元素原子电离首先失去 **s** 电子, 它们的

离子具有未满足的内壳层，因而具有顺磁性（在[自旋磁矩](#)和轨道磁矩。在外[磁场](#)作用下，原来取向杂乱的[磁矩](#)将定向，[磁化率](#)为正值）。稀土元素价电子状态都是 6s(和 5d)，化学性质相似。

每个 p 支壳层和下 s 支壳层的能量差特别大。

▲ 满支壳层电子状态：闭合的支壳层的角动量为零；故闭合的主壳层的角动量为零。因此，原子的角动量就是未闭合壳层的角动量。

4. SL 耦合

(1) 剩余库仑相互作用产生总轨道角动量

$$\bar{L}^2 = L(L+1)\hbar^2, L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$

不同 L 态能级的分裂。

$$L_z = M_L \hbar, M_L = L, L-1, \dots, -L.$$

剩余库仑相互作用产生总自旋角动量

$$\bar{S}^2 = S(S+1)\hbar^2, S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|.$$

$$S_z = M_S \hbar, M_S = S, S-1, \dots, -S.$$

不同 S 态的能级分裂（交换效应）。

能级 $(2L+1)(2S+1)$ 重简并。

(2) LS 耦合

$$\bar{J} = \bar{L} + \bar{S} \quad \bar{J}^2 = J(J+1)\hbar^2, J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|.$$

$$J_z = M_J \hbar, M_J = J, J-1, \dots, -J,$$

轨道-自旋相互作用

$$\Delta E = \frac{1}{2} \xi(L, S) (\bar{J}^2 - \bar{L}^2 - \bar{S}^2)$$

$$= \frac{1}{2} \xi(L, S) (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)) \hbar^2.$$

$L \geq S$, $2S+1$ 个能级; $L \leq S$, $2L+1$ 个能级。

在同一多重态中,相邻能级的间隔为 $E_{J+1} - E_J = \hbar^2 \xi(L, S) (J+1)$.

(3) 原子态符号 $^{2S+1}L_J$

等效电子组成的原子态

等效电子的 m_l 和 m_s 不能相同, $L+S = \text{偶数}$.

(4) 原子基态的量子数

洪德定则 (3 点)

另外,满壳层 $L=0, S=0, J=0$, ν 个电子的 L_ν, S_ν, J_ν 与 $N_l - \nu$ 个电子的 $L_{N_l - \nu}, S_{N_l - \nu}, J_{N_l - \nu}$ 大小相等,符号相反.

5. 多电子原子的光谱

(1) 选择定则

辐射跃迁 (电偶极跃迁) 只允许在宇称相反的态之间发生.

$$\Delta \sum_i l_i = \pm 1.$$

若原子跃迁时大多数情形是只有一个电子的状态发生改变,

于是 $\Delta l_i = \pm 1, \Delta l_{j \neq i} = 0$.

LS 耦合

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0, \pm 1$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 (J = 0 \rightarrow J = 0 \text{ 除外})$$

$$M_J = 0, \pm 1.$$

对于单电子激发, $\Delta L \neq 0$.

(2)碱金属原子的光谱

原子实的静电势场 $V(r) \neq 1/r$, 且能级与 l 有关.

选择定则 $\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1.$

谱线

主线系: ${}^2P_{3/2,1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$

锐线系: ${}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2,1/2}$

漫线系: ${}^2D_{5/2,3/2} \rightarrow {}^2P_{3/2,1/2}$

基线系: ${}^2F_{7/2,5/2} \rightarrow {}^2D_{5/2,3/2}$

能级

- s 能级是单层, p 、 d 、 f 能级是双层的.
- 对于 l 相同的能级, 其分裂的能级间隔随 n 的增大而减小;
- n 相同的能级, 其分裂的能级间隔随 l 的增大而减小.

说明: 打虚线兰框的公式只要求理解物理意义, 不要求记。