

原子物理B提纲

于俊骛

2023年7月5日

摘要

2023春 授课老师：唐建顺 上课时间：9-16周1(3,4,5),4(6,7)

1 卢瑟福模型

α 粒子散射 反射角度大于 90° 的概率：

$$\text{汤姆森模型: } \frac{1}{10^{2000}}$$

$$\text{卢瑟福模型: } \frac{1}{8000}$$

原子核附近的受力 设原子半径为 R ，质子数为 Z

$$\text{汤姆森模型: } F_c = \begin{cases} \frac{2Ze^2r}{4\pi\epsilon_0R^3}, & r \leq R \\ \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0r^2}, & r > R \end{cases}$$

$$\text{卢瑟福模型: } F_c = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0r^2}$$

库仑散射公式 设 b 为路径与平行于它的过原子核直线的距离， θ 为散射角

$$\cot \frac{\theta}{2} = \frac{2\pi\epsilon_0}{Ze^2} mv_0^2 b = \frac{2b}{\alpha}$$

这是一个“点到点”的公式，其中

$$\alpha = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\frac{1}{2}mv_0^2} = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{E_\alpha}$$

称为库仑因子。

大量 α 粒子散射 大量 α 粒子进行散射时，一个较窄的平行粒子束，在散射后形成一个立体角

$$d\Omega = \frac{dS}{r^2} = \frac{2\pi r^2 \sin\theta d\theta}{r^2} = 2\pi \sin\theta d\theta$$

形成的圆环面积

$$d\sigma = 2\pi b db$$

微分散射截面公式

$$d\sigma = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{Ze^2}{mv_0^2}\right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

这是一个“面到点”的公式，即只考虑单个原子核。 $d\sigma$ 称为有效散射截面或微分截面。但由于粒子数目有限，所以 θ 很小时该公式的近似失效。

卢瑟福散射公式 设金属箔厚度为 t ，单位体积原子数为 N ， n 个 α 粒子散射到金属箔上， dn 个粒子散射到 θ 方向的 $d\Omega$ 立体角内：

$$\frac{dn}{d\Omega} \sin^4 \frac{\theta}{2} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 Nnt \left(\frac{Ze^2}{mv_0^2}\right)^2 = \text{Const}$$

这是一个“面到面”的公式，即考虑整个金属箔的原子核，符合实验结果。

α 粒子散射的性质 根据卢瑟福公式，

1. 粒子源和散射物相同时： $\frac{dn}{d\Omega} \propto \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$
2. 散射角相同时： $\frac{dn}{d\Omega} \propto t$
3. 散射物和散射角相同时： $\frac{dn}{d\Omega} \propto E^{-2}$
4. 粒子源、散射角和散射物相同时： $\frac{dn}{d\Omega} \propto Z^2$

原子核半径估计

$$r_m = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{mv_0^2} \left(1 + \frac{1}{\sin \frac{\theta}{2}}\right)$$

这里估计出的是 α 粒子撞击的半径，即为原子核半径的一个上界。

确定靶原子质量

$$E = \left(\frac{m \cos\theta + \sqrt{M^2 - m^2 \sin^2\theta}}{M + m}\right)^2 E_0$$

2 玻尔模型

2.1 原子光谱

光谱 光强按频率或波长的分布。用函数表示为

$$I = I(\lambda) \text{ 或 } I = I(\nu)$$

光谱分类

- 连续光谱：固体热辐射
- 线光谱：原子发光
- 带光谱：分子发光

对应关系 对于原子，吸收光谱和发射光谱亮线互补。

巴尔末经验公式 根据实验，氢原子光谱近似服从

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad (1)$$

其中

$$B = 3645.6 \text{ \AA}$$

里德堡公式 令 n 和 $n - m$ 为整数

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = T(m) - T(n)$$

它是巴尔末公式的一般化，称 $T(m)$ 和 $T(n)$ 称为光谱项。其中里德堡常数

$$R_H = 1.0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

2.2 玻尔的假设

内容 玻尔模型中有以下三条假设：

1. 定态假设：电子只能在一系列分立的轨道上绕核运动，且不辐射电磁波，能量稳定
2. 跃迁假设：原子在不同定态之间跃迁，吸收或发射能量
3. 角动量量子化假设：电子定态轨道角动量满足量子化条件

定态假设 原子轨道和能级分立:

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}, \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

跃迁假设 根据

$$\begin{aligned} h\nu &= E_n - E_m \\ \tilde{\nu} &= \frac{\nu}{c} = \frac{E_m - E_n}{hc} \\ T_n &= -\frac{E_n}{hc} \end{aligned}$$

带入 E_n 表达式, 可进一步得到类似里德堡公式的等式

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 hc} \left(\frac{1}{r_m} - \frac{1}{r_n} \right)$$

角动量量子化假设 该假设来自于电子的波动性:

$$m_e r_n \nu_n = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

玻尔半径 根据玻尔假设, 氢原子电子轨道的半径为

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0.53 \text{ \AA}$$

另定义精细结构常数

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} = \frac{1}{137}$$

它与原子精细光谱的亮线的最近距离有关, 涉及量子力学。

此时第 n 个轨道半径与电子速度

$$\begin{aligned} r_n &= n^2 a_0 \\ v_n &= \frac{\alpha c}{n} \end{aligned}$$

氢原子定态能量 $n = 1$ 时称为基态, 能量最低; $n \geq 2$ 时称为激发态

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = -\frac{1}{2n^2} m_e \alpha^2 c^2$$

特别地

$$E_1 = -13.6 \text{ eV}$$

称为氢原子的电离能或结合能, 取决于是吸收还是释放能量。

氢原子的连续谱 非量子化轨道电子（自由电子）向量子化轨道跃迁时产生

$$h\nu = E - E_m = \frac{1}{2}m_e v_e^2 + \frac{hcR_H}{m^2}$$

里德堡常数的理论值 由公式

$$\tilde{\nu} = \frac{E_n - E_m}{hc} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

得到

$$R_H = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c}$$

它比实验值大，这是因为理论推导时假设原子核质量是无穷大，没有使用质心系和约化质量。因此，这里得到的理论值与原子核质量有关。

2.3 类氢离子

毕克林系 氢离子的谱线满足毕克林系得里德堡公式

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{k^2} \right), \quad k = \frac{5}{2}, 3, \frac{7}{2}, 4 \dots$$

玻尔类氢离子理论 核电荷由 e 变为 Ze

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} m_e Z^2 \alpha^2 c^2$$

对于氢离子，偶数项与巴尔末系一一对应，总谱线数加倍，里德堡常数略大。

谱线位置蓝移 随着核子数增大，里德堡常数会增大，导致光谱线蓝移

氢原子定态能量 $n = 1$ 时称为基态，能量最低； $n \geq 2$ 时称为激发态

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

弗兰克-赫兹实验 用加速电子碰撞原子，使之激发，测量电子所损失的能量，即是原子获得的能量。结果表明：电压每增加4.9V（汞的第一电离能），测得电流会瞬间变小一段。证明了原子吸收能量的分立性。

3 量子力学初步

3.1 黑体辐射

热辐射 分子的热运动使物体辐射电磁波。具有如下性质：

1. 温度上升，发射的能量增加，电磁波的短波成分增多
2. 热辐射能量来自物体的热运动
3. 在任何温度下（不是绝对零度）辐射连续光谱

基尔霍夫定律 设单色发射本领和单色吸收本领分别为 $r(\lambda, T)$ 和 $\alpha(\lambda, T)$ ，则

$$\frac{r(\lambda, T)}{\alpha(\lambda, T)} = f(\lambda, T)$$

其中 $f(\lambda, T)$ 是只与波长和温度有关的常数

黑体 在任何温度下全部吸收任何波长而无反射的物体，即吸收本领

$$\alpha_0 = 1$$

由基尔霍夫定律，也有

$$r_0(\lambda, T) = f(\lambda, T)$$

黑体辐射是热辐射的一个特例。

黑体辐射的性质 温度上升时

1. 峰值波长变短
2. 同一波长光的发射本领增强

斯特藩-玻尔兹曼定律 总辐射本领与绝对温度的关系为

$$R = \sigma T^4, \quad \sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$$

维恩位移定律

$$\lambda T = b, \quad b = 0.288 \text{cm} \cdot \text{K}$$

维恩公式 根据分子热运动得到公式

$$r_0(\lambda, T) = \frac{ac^2}{\lambda^5} e^{-\frac{\beta c}{\lambda}}$$

它只在短波附近比较吻合。

瑞利-金斯公式 根据能量均分原理得到公式

$$r_0(\nu, T) = \frac{2\pi}{c^2} \nu^2 kT$$

它只在长波附近比较吻合。

普朗克量子化假设 能量只能分立取值

$$E_n = n\epsilon_0 = nh\nu$$

其中 h 称为普朗克常量。

普朗克公式

$$r_0(\nu, T) = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

它在短波和长波部分分别近似于维恩公式和瑞利-金斯公式。

爱因斯坦光量子假设 频率为 ν 的光束由光子组成，每一光子的能量为 $h\nu$ ，它仍保持着频率和波长的概念

光电效应 爱因斯坦对光电效应的解释为

- 截止电压：需要克服原子电离能

$$eU_0 = \frac{1}{2}mV_0^2 = h\nu - A$$

- 红限频率： $\nu_0 = \frac{A}{h}$ ，当 $\nu_0 < \frac{A}{h}$ 时，不发生光电效应
- 饱和电流：入射光强导致光子流密度大，饱和电流 $I_m = ne$
- 弛豫时间：光子能量非连续分布，吸收是一种非连续的跃迁过程

康普顿效应 设入射光波长为 λ_0

1. 散射光中除了波长 λ_0 光, 还存在波长为 λ 的光, 且恒有 $\lambda > \lambda_0$
2. 散射波长改变量 $\Delta\lambda$ 随散射角 θ 增大而增大, 与散射物质和 λ_0 无关
3. 散射光中 λ_0 的谱线强度随 θ 增加而减弱, 随原子量增加而增强, 而 λ 的谱线相反

该结果反映了光子和自由电子的碰撞。

3.2 波函数

3.2.1 薛定谔方程

德布罗意波

$$E = h\nu \quad \lambda = \frac{h}{p}$$

波粒二象性导致量子化 束缚粒子的能量是量子化的, 否则粒子的概率波会相干相消导致粒子不存在。

波函数的归一化条件 由于粒子在空间各处出现的概率之和为1, 故它需要满足以下归一化条件

$$\int_V |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3 \vec{r} = 1$$

实际上波函数差一个常数倍视为相等, 可以表示相对概率。

波函数的叠加 类似光的干涉, 有

$$P = |\tilde{A}|^2 = |\tilde{A}_1 + \tilde{A}_2|^2 = P_1 + P_2 + \sqrt{P_1 P_2} \cos \phi$$

薛定谔方程 未经严格的理论推导, 却是非相对论量子力学的最基本方程。

自由粒子的波函数

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)}$$

自由粒子的薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m^2} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t)$$

势场中的薛定谔方程

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

定态薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m^2} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t)$$

3.2.2 物理均值

力学量的均值 位置均值

$$\langle r \rangle = \int r |\psi(r)|^2 dr = \int \psi^*(r) r \psi(r) dr = \int \psi^*(r) (\hat{r} \psi(r)) dr$$

势能均值

$$\langle V \rangle = \int V |\psi(r)|^2 dr = \int \psi^*(r) V \psi(r) dr = \int \psi^*(r) (\hat{V} \psi(r)) dr$$

动量均值的计算 对于位置空间和动量空间这两个不同的物理空间，它们具有傅里叶变换的关系

$$\begin{aligned} \psi(r) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int \phi(p) e^{\frac{ipr}{\hbar}} d^3p \\ \phi(p) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int \psi(r) e^{-\frac{ipr}{\hbar}} d^3r \end{aligned}$$

它们分别是坐标波函数在动量表象下的展开，以及动量波函数在坐标表象下的展开。由此可算得动量均值

$$\bar{p} = \int \psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x}\right) \psi$$

坐标表象下的力学量算符 坐标表象下

- 动量算符: $\hat{p} = -i\hbar \nabla$

- 动能算符: $\hat{E}_k = \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m^2} \nabla^2$
- 坐标算符: $\hat{r} = \vec{r}$
- 势能算符: $\hat{V} = V(\vec{r})$
- 能量 (哈密顿) 算符: $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m^2} \nabla^2 + V(\vec{r})$
- 角动量算符: $\hat{L} = \hat{r} \times (-i\hbar \nabla)$

一般物理量均值的计算 若 A 在坐标表象下的算符为 \hat{A} , 则其均值为

$$\int \psi^* \hat{A} \psi \, d\vec{r}$$

哈密顿方程 哈密顿算符的本征方程为

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

其中 $\psi(\vec{r})$ 为哈密顿算符的本征函数, E 为其本征方程。

3.2.3 应用

无限深势阱 势函数为

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

中间区域波函数为

$$\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx$$

其中

$$k = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

而后一区域波函数为

$$\psi(x) = CE^{\lambda x} + De^{-\lambda x}$$

由波函数的有限性, 知 $\psi(x) = 0$, 即粒子不可能进入该区域。

综上可得到边值条件

$$\psi\left(-\frac{a}{2}\right) = \psi\left(\frac{a}{2}\right) = 0$$

以及A和B的非零解条件

$$\begin{vmatrix} \cos k\frac{a}{2} & -\sin k\frac{a}{2} \\ \sin k\frac{a}{2} & \cos k\frac{a}{2} \end{vmatrix} = 0$$

最后由归一性求出系数，得

$$\psi(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \cos \frac{n\pi x}{a}, & n \text{ 为奇数 (偶宇称)} \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}, & n \text{ 为偶数 (奇宇称)} \end{cases}$$

以上解出的具有物理意义的结果就是量子化的结果。

可得到以下结论：

1. 势阱内粒子的能量是量子化的
2. $n = 0$ 时 $\psi(x) = 0$ ，波函数不存在，最低能量（零点能）大于0
3. $\Delta x \leq a$ ，从而由不确定性原理有 $\Delta p \geq \frac{\hbar}{2a}$

阶跃势 势函数为

$$V(x) = \begin{cases} 0, & |x| > 0 \\ V_0, & |x| < 0 \end{cases}$$

解得波函数为

$$\psi_1(x) = A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x}$$

$$\psi_2(x) = A_2 e^{k_2 x} + B_2 e^{-k_2 x}$$

其中

$$k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad k_2^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}$$

结合波函数的有限性和光滑性，有

$$A_2 = 0$$

$$\psi_1(0) = \psi_2(0)$$

$$\psi_1'(0) = \psi_2'(0)$$

最后结合归一化条件，可得到所有系数的值。

阶跃势具有如下性质：

1. 左侧是驻波
2. 右侧的概率密度为 $\psi_2^*(x)\psi_2(x) = B_2^*B_2e^{-2k_2x}$, 呈指数衰减
3. 粒子只出现在与原点很近的区域

$$\Delta x = \frac{1}{k_2} = \frac{\hbar}{2m(V_0 - E)}$$

方势垒 势函数为

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < x_1 \text{ 或 } x > x_2 \\ V_0, & x_1 < x < x_2 \\ \infty, & x < 0 \end{cases}$$

解得波函数为

$$\psi_1(x) = A_1e^{ik_1x} + B_1e^{-ik_1x}$$

$$\psi_2(x) = A_2e^{k_2x} + B_2e^{-k_2x}$$

$$\psi_3(x) = A_3e^{ik_1x}$$

$$\psi_4(x) = 0$$

边界条件为

$$\psi_1(0) = 0$$

$$\psi_1(x_1) = \psi_2(x_1)$$

$$\psi_2(x_2) = \psi_3(x_2)$$

$$\psi_1'(x_1) = \psi_2'(x_1)$$

$$\psi_2'(x_2) = \psi_3'(x_2)$$

由此解出方程可知, 粒子会从 $0 < x < x_1$ 区域穿过势垒, 进入 $x > x_2$ 区域, 该现象称为**势垒贯穿**或**隧道效应**。该情形下的**穿透率**为

$$T = e^{-\frac{2(x_2-x_1)\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}}$$

一维矩形势垒 势函数为

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

解得波函数为

$$\psi(x) = \begin{cases} A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x}, & x < 0 \\ A_2 e^{k_2 x} + B_2 e^{-k_2 x}, & 0 < x < a \\ A_3 e^{ik_1 x} + B_3 e^{-ik_1 x}, & x > a \end{cases}$$

此时可算得穿透率 $T \propto e^{-2k_2 a}$ 。

一维简谐振子 势函数为

$$V(x) = \frac{1}{2} k x^2$$

记

$$\xi = \alpha x, \quad \frac{mk}{\hbar^2 \alpha^4} = 1$$

$$\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega} = \frac{2mE}{\hbar^2 \alpha^2}, \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

则方程在 $\lambda = 2n + 1$ 时有解

$$\psi_n(\xi) = H_n(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$$

其中 $H_n(\xi)$ 称为 Hermite 多项式, n 为奇数时为奇函数、奇宇称; n 为偶数时为偶函数、偶宇称。

3.3 不确定性原理

定义 不对易的两个力学量 (如坐标和动量) 不能同时有确定的值。

位置确定的粒子 对应一个无限窄的波包, 是含有各种波长成分的单色波的叠加, 其动量是完全不确定的。

单色波 波长时确定的, 是一个在空间上无限长的波列, 动量完全确定, 位置完全不确定。自由粒子也有该性质。

波包 粒子在空间可能出现的区域 (位置的不确定范围) 为 $\Delta x = L$, 而单色波的叠加满足 $L = \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda}$, 动量的不确定范围是 $\Delta p = \Delta(\frac{h}{\lambda}) = \frac{h\Delta\lambda}{\lambda^2}$, 从而 $\Delta x \Delta p = \hbar$ 。

单缝衍射 衍射后粒子的分布范围为 $\Delta\theta = \frac{\lambda}{a}$ ，其位置的不确定度为 $\Delta x = a$ ，动量不确定度为 $\Delta p_x = p_z \Delta\theta = \frac{h}{\lambda} \frac{\lambda}{a} = \frac{h}{a}$ ，从而 $\Delta x \Delta p = h$ 。

能级的自然宽度 记 ΔE 为粒子在某一状态能量的不确定度， Δt 为粒子处于这一状态的时间，即该状态的寿命。则

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

即粒子在某一状态的能量与粒子在该状态的寿命是无法同时确定的。

4 单电子原子

4.1 单电子原子的波函数

原子实 除价电子外的电子与原子核构成的一个较稳定的结构

例子 常见单电子原子有

1. 氢原子
2. 类氢离子（如 Li^{2+} ）
3. 碱金属原子（核外只有一个价电子）

库仑势 单电子原子的势能较简单，为

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

波函数的球坐标表示 单电子原子的波函数满足方程

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

由原子的球对称性，可分离变量法，设

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$$

代入方程，注意到变量可以分离到方程两边，得到

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) &= \lambda \\ -\frac{1}{Y} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right) &= \lambda \end{aligned}$$

进一步, 令

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

同理得到

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta = \nu$$

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

解出

$$\Phi(\varphi) = A e^{\pm i\sqrt{\nu}\varphi}$$

由周期性 (连续性) 知 $\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi)$, 解得

$$\Phi(\varphi) = A e^{im\varphi}$$

再由归一性知

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

结合 $\sqrt{\nu} = m$, 进一步知当且仅当 $\lambda = l(l+1)$ 时, 关于 Θ 的方程有解

$$\Theta_{lm}(\theta) = B P_l^m(\cos \theta)$$

其中 l 为大于 $|m|$ 的整数, 且 P_l^m 为 Legendre 多项式。

最后解 R 时, 进行变量代换

$$R(r) = \frac{\chi(r)}{r} \quad \rho = \frac{2\sqrt{2m_e|E|}}{\hbar} r \quad n = \frac{\sqrt{2m_e}}{2\hbar\sqrt{|E|}} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}$$

知有解当且仅当 n 为正整数。且 $n \geq l+1$, 此时解为

$$R_{nl}(\rho) = C_{nl} \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n-l}^{2l+1}(\rho)$$

其中 $L_{n-l}^{2l+1}(\rho)$ 为缔合拉盖尔多项式。

最终得到

$$\psi_{nlm} R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

4.2 三个量子数

量子数 根据上述解, 通过正整数 n , 非负整数 l 和整数 m 可以描述单电子原子的本征态。它们满足以下关系

1. $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$
2. 对于固定 $l \geq 0$, 有 $-l \leq m \leq l$
3. 对于固定的 n , 有 $0 \leq l \leq n - 1$

几率密度 电子的被发现的几率分布为

- $\Phi\Phi^*$ 代表几率随 φ 的分布
- $\Theta^2 \sin \theta$ 代表几率随 θ 的分布
- $r^2 R^2$ 代表几率随 r 的分布

事实上 $\Phi\Phi^*$ 为常数, 在不同的 φ 处发现电子的几率是相同的, 几率的角分布关于 z 轴对称。同一 l 各状态相加得一个与 θ 无关的常数, 有球对称性。

电子到原子核距离 核外电子到原子核的平均距离为

$$\bar{r} = \int \psi_{nlm}^* r \psi_{nlm} d^3r = \frac{n^2 a_0}{Z} \left(1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{l(l+2)}{n^2}\right)\right)$$

原子波函数的宇称 经过空间反演 $(r, \theta, \varphi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \pi + \varphi)$, 得到

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

l 为奇数是为奇宇称, l 为偶数时为偶宇称。

主量子数 主量子数 n 表示单电子原子的能级。 $E < 0$ 时, 能量的本征值只能由 n 决定:

$$n = -\alpha^2 \frac{m_e c^2 Z^2}{2E}$$

给定 n , 原子的总能量就确定了。

能量的简并 根据

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{Z^2}{n^2}$$

不同的状态可以具有相同的能量, 可将它们简并, 对于固定的 n , 简并度为

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

记对于一个 n , 可以有 n^2 个不同的波函数, 即 n^2 个不同的运动状态。

角量子数 对于角动量算符 $\hat{L} = \hat{r} \times (-i\hbar\nabla)$, 由波函数知 Y_{lm} 和 ψ_{nlm} 是 \hat{L} 的本征函数, 对应本征值为 $L^2 = l(l+1)\hbar^2$ 。角动量为

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

l 称为轨道角动量量子数。

磁量子数 对于 z 轴方向上的角动量算符以及波函数满足:

$$\begin{aligned} \hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} & \Phi_m(\varphi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \\ \hat{L}_z \Phi_m &= m\hbar \Phi_m = L_z \Phi_m \end{aligned}$$

波函数知 $\Phi_m(\varphi)$, $Y(\theta, \varphi)$ 和 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 都是其本征函数, 本征值为 $\hat{L}_z = m\hbar$ 。对于给定 l , $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$ 。

角动量的矢量模型

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 Y_{lm} &= l(l+1)\hbar^2 Y_{lm} = L^2 Y_{lm} \\ \hat{L}_z \Phi_m &= m\hbar \Phi_m = L_z \Phi_m \end{aligned}$$

波函数 Φ_{nlm} 是 L^2 和 L_z 的本征函数。原子处在能量本征态下, 它的角动量大小和在 Z 轴的分量都有确定值。

角动量的三个分量不可能同时有确定的值, 无法用确定方向的矢量来表示角动量。波函数不是 \vec{L}_x, \vec{L}_y 的本征函数, L_x, L_y 没有确定的数值, 且平均值为 0。 \vec{L} 落在圆锥面上任何方位的几率都相同, φ 可以取任意值。

对于具有相同 l 量子数的角动量, 它在 z 轴的分量有 $2l+1$ 个不同 m 。特别地, 由于 $\sqrt{l(l+1)} \neq m$, 轨道角动量不能沿 z 方向。

5 电子的性质

5.1 跃迁

定态原子不发射电磁波 定态时原子的电荷密度 (几率密度) 不随时间变化, 一个稳定的电荷分布体系是不会发射电磁波的。

叠加态 叠加态定义为

$$\psi = C_i \psi_i(r, \theta, \varphi, t) + C_f \psi_f(r, \theta, \varphi, t)$$

其中

$$\psi_i = u_i e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \quad \psi_f = u_f e^{-\frac{iE_{n'} t}{\hbar}}$$

当 $C_i = 1, C_f = 0$ 时 $\psi = \psi_i$ ，相当于原子处于初态；当 $C_i = 0, C_f = 1$ 时 $\psi = \psi_f$ ，相当于原子处于末态。叠加态（波函数）的几率密度 $\psi\psi^*$ 中会出现震荡项。

跃迁率 处在某能级上的原子在单位时间跃迁到另一个能级的几率。叠加态原子的电荷分布随时间振荡相当于电偶极振荡。振荡电偶极子的辐射功率为

$$P = \int |\vec{S}| R^2 d\Omega = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|\ddot{\vec{p}}|^2}{3c^3} = \frac{\omega^4}{4\pi\epsilon_0} \frac{|p_0|^2}{3c^3}$$

由量子化得到

$$\alpha_{nn'} = \frac{P}{\hbar\omega} = \frac{\omega^3}{4\pi\epsilon_0\hbar} \frac{|p_0|^2}{3c^3}$$

其中

$$p = e \langle r \rangle = e \int \psi^* r \psi dV$$

$$p_{if} = e \int u_i^* r u_f dV$$

平均寿命 初始态原子的数目减少到 $\frac{1}{e}$ 所需时间，即

$$\tau = \frac{\hbar}{\Delta E} = \frac{1}{\Delta\omega}$$

跃迁的选择定则 只有当初态和末态的量子数满足

$$\Delta m = m - m' = 0, \pm 1$$

$$\Delta l = l - l' = \pm 1$$

才能保证电偶极矩的振幅不为零，此时可以跃迁。

波函数的宇称 宇称算符对坐标原点反演:

$$P\varphi(r) = \varphi(-r) \quad P^2\varphi(r) = \varphi(r)$$

P 的本征值为 ± 1 , $+1$ 的波函数是空间对称的, 具有偶宇称; -1 的波函数是空间反对称的, 具有奇宇称。

空间反演相当于坐标变换

$$(r, \theta, \varphi) \longrightarrow (r, \pi - \theta, \pi + \varphi)$$

ψ 的空间对称性(宇称)取决于 l 的奇偶性。

角量子数的选择定则: $\Delta l = \pm 1$ 。注意到

$$p_{if} e \int u_i^* r u_f dV$$

其中 r 为奇函数。从而只有初末态的宇称必相反, 否则对 θ 积分为0。

磁量子数的选择定则: $\Delta m = 0, \pm 1$ 。这是因为 p_{if} 中对 φ 部分的积分为

$$\int_0^{2\pi} e^{-im_f\varphi} r e^{im_i\varphi} d\varphi$$

可拆分成

$$\begin{aligned} & \int_0^{2\pi} e^{i(m_i - m_f + 1)\varphi} + e^{i(m_i - m_f - 1)\varphi} d\varphi \\ & \int_0^{2\pi} e^{i(m_i - m_f + 1)\varphi} - e^{i(m_i - m_f - 1)\varphi} d\varphi \\ & \int_0^{2\pi} e^{i(m_i - m_f)\varphi} d\varphi \end{aligned}$$

得到 Δm 只能是 $0, \pm 1$ 。按光谱学习惯,

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots \iff s, p, d, f, g, \dots$$

5.2 轨道磁矩

电子作轨道运动时, 相当于一个有电流流着的闭合电路, 具有磁矩

$$\mu_i = iA$$

其中 $i = \frac{e}{\tau}$ ，而 $A = \frac{L}{2m_e} \tau$ 为回路面积。

由于电子带负电，它的轨道磁距与轨道角动量方向相反：

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

其中轨道 g 因子 $g_l = 1$ 。上面结果以原子磁矩的最小单元，即波尔磁子 μ_B 表示为

$$\vec{\mu}_l = -g_l \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L}$$

特别地，

$$\mu_z = -\mu_l \cos \theta = -\mu_l \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}} = -g_l m_l \mu_B$$

磁距总是和角动量联系在一起的。

5.3 塞曼效应

当光源放在外磁场中，其原子所发出的光谱线发生分裂（能量的改变），原来的一条谱线分裂为多条，且均为偏振光（角动量改变）。

解释：磁场中能级的分裂：原来的两个能级 E_1, E_2 ，加上外磁场后，每一个能级都出现分裂。磁矩与外磁场作用产生的附加能量为

$$\Delta E = -\mu_l \cdot \vec{B} = \frac{g_l \mu_B}{\hbar} \vec{L} \cdot \vec{B}$$

根据磁量子数的选择定则，可知

$$h\Delta\nu = 0, \pm\mu_B B$$

从而出现3条谱线（左旋、不变、右旋），此时称为正常塞曼效应。若谱线数不为3，则称为反常塞曼效应。

5.4 电子自旋

斯特恩-盖拉赫实验 该实验证明了原子的角动量的取向是空间量子化的；还发现原子中电子除了可以有轨道角动量还可能具有其它的角动量，且该角动量是电子固有的，此即电子自旋。

电子自旋假设 根据实验结果，电子的自旋具有如下性质：

1. 自旋角动量： $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar, s = \frac{1}{2}$
2. 自旋角动量的 z 分量： $S_z = m_s\hbar, m_s = \pm\frac{1}{2}$
3. 自旋磁矩： $\mu_s = -\frac{g_s\mu_B}{\hbar}\vec{S}, \frac{F_z}{\mu_B\frac{dB}{dz}} = -mg = \pm 1 \implies g_s = 2$
4. 自旋磁矩的 z 分量： $\mu_z = -g_s m_s \mu_B$

其中 s 为电子的自旋量子数， m_s 为自旋磁量子数， g_s 为电子的自旋 g 因子。这里也说明 g 不一定恒为1，所以式中需要乘上 g 。

自旋的本质 自旋的磁矩位于轨道运动的磁场中，两者间有相互作用：自旋-轨道相互作用。轨道角动量不再守恒，自旋角动量也不守恒。自旋不是机械运动（否则超光速），而是电子的一种自禀属性。

5.5 电子的自旋与轨道运动的相互作用

附加自旋能量 具有自旋磁矩的电子处在由于轨道运动而产生的磁场中附加自旋的能量为

$$\Delta E = -\mu_s B \cos \theta$$

电子自旋感受的磁场 根据BSL定律，相对于电子静止的坐标系中观察到的磁场为

$$\vec{B} = \frac{1}{m_e c^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{r^3} \vec{L}$$

其中

$$\frac{1}{r^3} = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l + \frac{1}{2})(l + 1)}$$

另一方面，相对于原子核静止的实验室坐标系中的磁感应强度为

$$\vec{B} = \frac{1}{2} \frac{1}{m_e c^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{r^3} \vec{L}$$

电子因其轨道运动而感受到一与轨道角动量成正比的磁场，且 \vec{B} 与 \vec{L} 同向。

自旋-轨道耦合能 具有自旋磁矩的电子,在内磁场中具有势能,使电子有一附加能量

$$\Delta E_{ls} = -\mu_s \cdot \vec{B} = \frac{g_s \mu_B}{\hbar} \vec{S} \cdot \frac{1}{2} \frac{1}{m_e c^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{r^3} \vec{L} = 4\pi\epsilon_0 \frac{Ze^2}{2m_e^2 c^2 r^3} \vec{S} \cdot \vec{L}$$

电子的自旋量子数 $s = \frac{1}{2}$, 单电子 S 只能有两个取向。 $\vec{S} \cdot \vec{L}$, 可以有两个值, 对应能级分裂为两层结构。对于轨道角动量量子数 $l = 0$ 的原子态 $\Delta E = 0$, 能级不分裂。

总角动量 若不考虑自旋-轨道相互作用, 则电子的轨道角动量和自旋角动量大小分别为

$$\begin{aligned} L^2 &= l(l+1)\hbar^2 & L_z &= m_l \hbar, m_l = 0, \dots, \pm l \\ S^2 &= s(s+1)\hbar^2 & S_z &= m_s \hbar^2, s = \frac{1}{2}, m_s = \pm \frac{1}{2} \end{aligned}$$

力矩对量子数的影响 自旋磁矩在内磁场中受到力矩 Γ 的作用

$$\Gamma = \vec{\mu}_S \times \vec{B} = \zeta(r) \vec{S} \times \vec{L}$$

这不是一个进动方程, 因为两个矢量都在变化。其中 $\zeta(r)$ 是一个关于 r 的函数, 而

$$\vec{B} = \frac{1}{2} \frac{1}{m_e c^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{r^3} \vec{L} \quad \vec{\mu}_S = -\frac{e}{m_e} \vec{S}$$

注意到, 令 $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$, 则有

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = 0$$

它在不受外力矩的情形下, 是一个守恒量。此时 \vec{S} 和 \vec{L} 绕 \vec{J} 矢量以角速度 ω 进动, 只改变方向, 不改变大小。同时, L_z 和 S_z 不再确定, 从而 m_l 和 m_s 不再是好量子数。

可以定义

$$J = \sqrt{j(j+1)}\hbar, j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$$

特别地, 单电子的 $s = \frac{1}{2}$, 只能有 $j = l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}$ 。进一步, $J_z = m_j \hbar$, 其中 m_j 为总角动量磁量子数, 取值为 $j, \dots, -j$ 。

多重态结构的原子态的符号表示 若不考虑耦合，则原子态可表示为 $n^{2s+1}X_j$

原子的总磁矩 原子总磁矩是轨道磁矩、自旋磁矩、原子核磁矩的叠加。最后一项太小，往往不考虑。前两项分别为

$$\mu_l = -g_l \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \quad \mu_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}$$

其中

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

但其中 $g_l \neq g_s$ ，无法合并。

单电子原子的有效总磁矩 对于弱磁场中的原子，

$$\vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s = \vec{\mu} = \vec{\mu}_\perp + \vec{\mu}_\parallel$$

于是可用 $\vec{\mu}_j = \vec{\mu}_\perp$ 代替原子的总磁矩。

为了使

$$\vec{\mu}_j = -g_j \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J}$$

可以引入Landé因子 g 。计算可得

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}$$

6 单电子原子的能级精细结构

6.1 狄拉克方程

塞曼效应中的附加能量 磁矩与外磁场作用产生的附加能量为

$$\Delta E = -\mu_j \cdot \vec{B} = g_j \frac{\mu_b}{\hbar} \vec{J} \cdot \vec{B}$$

若磁场方向沿 z 轴, 则

$$\Delta E_{m_j} = m_j g_j \mu_B B$$

非相对论近似下的狄拉克方程 通过微扰法, 狄拉克方程课近似表示为

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}_{ls} + \hat{H}_m + \hat{H}_V)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

其中

$$\begin{aligned}\hat{H}_0 &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\vec{r}) \\ \hat{H}_{ls} &= -\frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(\vec{r})}{dr} \vec{S} \cdot \vec{L} \\ \hat{H}_m &= -\frac{\hat{P}^4}{8m_e^3 c^2} \\ \hat{H}_V &= -\frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \nabla^2 V(\vec{r})\end{aligned}$$

进而可计算能量

$$\Delta E = \Delta E_m + \Delta E_{ls} + \Delta E_V = E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right)$$

虽然三个修正项分别都与 l 有关, 但总的修正仅与 n, j 有关。具有相同 j 不同 l 的能级是简并的。

同时可以得到以下性质:

1. 只要知道各个量子数, 就确定了原子的状态, 就可以计算出自旋——轨道相互作用能
2. 量子数越大, 能级分裂越小
3. $l = 0$ 时, $\Delta E_{ls} = 0$; $l \neq 0$ 时, $\Delta E_V = 0$

6.2 氢原子光谱的精细结构

单电子跃迁的选择定则

$$\Delta l = l - l' = \pm 1 \quad \Delta j = j - j' = 0, \pm 1$$

赖曼系的跃迁 根据

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

得到, $n = 1 \implies l = 0, j = \frac{1}{2}$, 只有单层的 S 能级。进一步由 $\Delta l = \pm 1$, 知只能从 P 能级跃迁到这个能级, 即

$$n^2 P_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} \longrightarrow 1^2 S_{\frac{1}{2}}$$

由 np 到 $n's$ 跃迁产生的谱线都是双线结构, 双线间隔对应 P 能级双层间隔。

巴尔末系的跃迁 根据

$$d\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

只能是较高能级跃迁到 $n = 2$ 能级。 $n = 2$ 时有一个 S 能级, 一个双层的 P 能级。两邻近 l 值的能级具有相同的 j , 是简并的。能够跃迁到这些能级的高能级只能是 S, P, DD 三种。

$$\Delta l = \pm 1 \implies \begin{cases} D_{\frac{5}{2}, \frac{3}{2}}, & D \longrightarrow 2P \\ P_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}}, & S \longrightarrow 2P \\ S_{\frac{1}{2}}, & P \longrightarrow 2S \end{cases}$$

进一步, 根据 $\Delta j = 0, \pm 1$, 可得七条谱线

$$\begin{array}{lll} 3D_{\frac{3}{2}} \longrightarrow 2P_{\frac{3}{2}} & 3D_{\frac{5}{2}} \longrightarrow 2P_{\frac{3}{2}} & 3D_{\frac{3}{2}} \longrightarrow 2P_{\frac{1}{2}} \\ 3S_{\frac{1}{2}} \longrightarrow 2P_{\frac{1}{2}} & 3S_{\frac{1}{2}} \longrightarrow 2P_{\frac{3}{2}} & \\ 3P_{\frac{3}{2}} \longrightarrow 2S_{\frac{1}{2}} & 3P_{\frac{1}{2}} \longrightarrow 2S_{\frac{1}{2}} & \end{array}$$

其中 $3S_{\frac{1}{2}} \longrightarrow 2P_{\frac{1}{2}}$ 和 $3P_{\frac{1}{2}} \longrightarrow 2S_{\frac{1}{2}}$ 可以简并; $3D_{\frac{3}{2}} \longrightarrow 2P_{\frac{1}{2}}$ 和 $3P_{\frac{3}{2}} \longrightarrow 2S_{\frac{1}{2}}$ 可以简并, 最终一共五条谱线。这五个成分间隔很小, 早年只能分辨为两条。

兰姆移动 实验表明, n, j 相同、 l 不同的能级并不完全重合。

6.3 原子核

原子核的自旋 原子核自旋角动量的大小是

$$I = \sqrt{i(i+1)}\hbar$$

其中 i 为整数或半整数。它在 z 方向上的投影为

$$I_z = m_i\hbar$$

其中 $m_i = i, i-1, \dots, -i+1, -i$ 为磁量子数。

实验结果表明, 若原子质量数为偶数, 其核自旋量子数 i 为整数; 若原子质子数和质量数均为偶数, 则其核自旋为零; 若原子质量数为奇数, 则其核自旋量子数 i 为半整数。

原子核的磁矩 核的磁矩为

$$\mu_l = g_l \frac{e}{2m_p} I = g_l \frac{\mu_N I}{\hbar}$$

其中 g_l 为核的 g 因子, m_p 是质子的质量,

由于 I 在空间给定 z 方向的投影 m_i 有 $2i+1$ 个值, 所以磁矩在给定方向的投影也有 $2i+1$ 个值

$$\mu_{Iz} = g_l \frac{e\hbar}{2m_p} m_i$$

原子体系的总角动量 设电子运动产生的磁场为 B_e 则核磁矩在磁场中的取向势能引起的附加能量为

$$\Delta E = -\mu_l \cdot B_e$$

B_e 与总角动量 J 成正比, 故

$$\Delta E = -AI \cdot J$$

其中 A 称为超精细结构常数。

于是原子体系的总角动量为

$$F = I + J$$

总角动量量子数取值为 $f = |i-j|, |i-j|+1, \dots, i+j-1, i+j$ 。此时超精细结构能级间的跃迁需附加一个对总角量子数 F 的约束, 即 $\Delta F = 0, \pm 1$ 。

7 多电子原子

7.1 氦原子的光谱与能级

氦原子 氦原子有两个价电子，是最简单的多电子原子。

光谱特征 比较复杂，每一个线系都有两套。

能级特征 根据光谱知氦原子的能级有以下特点：

1. 两套能级。一套能级是单层的，而另一套有三层结构
2. 基态和第一激发态间的能量差很大，且氦的电离能在所有元素中最大
3. 三重态的能级总是低于相应的单态的能级
4. $n = 1$ 的原子态不存在三重态
5. 第一激发态 2^1S_0 和 2^3S_1 是亚稳态，这两个能级的寿命很长

氦原子的能量

$$E_{n'} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2a_0} \frac{Z^2}{n'^2}$$

其中单个电子的能量为 -54.4eV 。

由于电子的相互作用，氦原子的基态能量为 34.0eV ，电离能为 20.4eV

球对称中心力场近似 为了更精确地求解氦原子的Halmiton方程，假设

- 认为原子中的电子是以核为中心呈球对称分布的
- 每一个电子所受到的其余电子的排斥作用，可以用这些电子所形成的球对称平均场代替对该电子的作用
- 每一个电子所受到的总作用，就等效于原子核的中心势场以及其余 $N-1$ 个电子的球对称平均势场对该电子的作用之和

电子组态 每个电子所处的状态可以用四个量子数 (n, l, m_l, m_s) 描述。原子中各个电子的状态量子数 n, l 合起来就称作电子组态。如氦原子的激发态时的电子组态为 $1s n l$ 。

价电子间相互作用 价电子的轨道运动和自旋运动会产生以下相互作用：

1. 两个电子自旋运动之间的相互作用
2. 两个电子轨道运动之间的相互作用
3. 同一个自旋-轨道运动之间的相互作用
4. 一个电子的自旋运动和另一个电子的轨道运动之间的相互作用

以上作用通过量子数表示为：

$$G_1(s_1, s_2) \quad G_2(l_1, l_2) \quad G_3(l_1, s_1) \quad G_4(l_2, s_2) \quad G_5(l_1, s_2) \quad G_6(l_2, s_1)$$

两电子间的自旋-轨道作用很弱，可以忽略。对于其余的相互作用，可以分不同的情况，采用耦合的方法进行处理。

LS耦合 $G_1(s_1, s_2), G_2(l_1, l_2) \gg G_3(l_1, s_1), G_4(l_2, s_2)$ 时

- 两个电子间的自旋作用较强，两个电子间的轨道作用也较强
- 两个电子的自旋运动要合成为一个总的自旋运动
- 两个电子的轨道运动也要合成为一个总的轨道运动
- 总的自旋角动量与总的轨道角动量再合成为一个总的角动量

此时

$$\begin{aligned} \mathbf{S} &= \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 & S &= s_1 + s_2, \dots, |s_1 - s_2| \\ \mathbf{L} &= \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 & L &= l_1 + l_2, \dots, |l_1 - l_2| \end{aligned}$$

最后，**L**和**S**耦合得到原子的总角动量

$$\mathbf{J} = \sqrt{J(J+1)}\hbar, \quad J = L + S, \dots, |L - S|$$

耦合后所形成的原子态为 $n^{2s+1}L_J$ 。左上角为1时代表单重态，左上角为3时代表三重态。单重态的能量一般高于三重态的能量。

7.2 泡利原理与洪特规则

洪特规则 从同一电子组态所形成的能级中：

- L 相同的能级， S 大的能级位置较低
- S 相同的能级， L 大的能级位置较低

对于相同 L 和 S 的能级， J 不同，能级位置也不同：

- 如果 J 大的能级位置较高，称作正常次序
- 如果 J 大的能级位置较低，称作倒转次序

洪特附加规则 对于同一支壳层的同科电子，如果电子数不足或等于满支壳层电子数的一半，总角动量子数 J 越小能级越低，称为**正常次序**；如果电子数超过满支壳层电子数的一半，总角动量子数 J 越大能级越低，称为**倒转次序**。

朗德间隔定则 在多重态中，一对相邻的能级之间的间隔与有关的两个 J 之中较大的那个值成正比。

在LS耦合下，自旋-轨道相互作用所引起的附加能量为

$$U_{so} = \xi(L, S) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} \xi(L, S) (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)$$

所引起的能级移动为

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

相邻能级间隔

$$\Delta E_{J+1} - \Delta E_J = \frac{1}{2} \xi(L, S) ((J+2)(J+1) - J(J+1)) = \xi(L, S) (J+1)$$

全同粒子 内禀属性（质量、电荷、大小、自旋）完全相同的粒子称为全同粒子。

全同性原理 将任何两个电子相互交换，则原子系统的状态不发生任何变化。

全同粒子的交换对称性 两全同粒子组成的体系，其坐标记为 p_1, p_2 ，波函数记为 $\psi(p_1, p_2)$ 。则由全同性原理，波函数必交换对称或交换反对称，即

$$\psi(q_1, q_2) = \pm\psi(q_2, q_1)$$

全同粒子系统的交换对称性和粒子自旋有一一对应的关系。**费米子**是自旋量子数为半整数的粒子，具有交换反对称性，如电子($s = \frac{1}{2}\hbar$)；**玻色子**是自旋量子数为整数的粒子，具有交换对称性，如光子($s = \hbar$)。

对于任何两个独立全同粒子（不考虑相互作用），可分离变量解得波函数 $\psi_a(q_1)$ 和 $\psi_b(q_2)$ ，它们的乘积不一定满足交换（反）对称性，但是线性组合

$$\begin{aligned}\psi_S(q_1, q_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a(q_1)\psi_b(q_2) + \psi_b(q_2)\psi_a(q_1)) \\ \psi_A(q_1, q_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a(q_1)\psi_b(q_2) - \psi_b(q_2)\psi_a(q_1))\end{aligned}$$

分别满足交换对称性和交换反对称性。

两电子体系的自旋波函数 可以用相互独立的波函数描述电子的空间分布状态和自旋状态

$$\psi(q_1, q_2) = u(q_1, q_2)\chi(1, 2)$$

其中前一项为空间波函数，后一项为自旋波函数。两电子体系可能的自旋波函数组合为

$$\begin{array}{cccc}\sigma_+(1)\sigma_+(2) & \sigma_-(1)\sigma_-(2) & \sigma_+(1)\sigma_-(2) & \sigma_-(1)\sigma_+(2) \\ & & \sigma_+(2)\sigma_-(1) & \sigma_-(2)\sigma_+(1)\end{array}$$

其中 σ_+ 表示自旋向上， σ_- 表示自旋向下。前两项为交换对称性的波函数。对上述自旋波函数进行组合，得到交换反对称的自旋波函数（单重态）

$$\chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_+(1)\sigma_-(2) - \sigma_-(1)\sigma_+(2))$$

和交换对称自选波函数（三重态）

$$\begin{aligned}\chi_{11} &= \sigma_+(1)\sigma_+(2) \\ \chi_{10} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_+(1)\sigma_-(2) + \sigma_-(1)\sigma_+(2)) \\ \chi_{1-1} &= \sigma_-(1)\sigma_-(2)\end{aligned}$$

泡利不相容原理 该原理具有多种表述形式：

1. 多原子电子中，不能有两个电子处于同样的状态，即任何两个电子都不可能处于相同的量子态
2. 原子中任意两个电子不可能有完全相同的四个量子数（全同电子的 $s = \frac{1}{2}$ ，所以是4个量子数）
3. 多电子系统的波函数一定反对称

它是适用于费米子系统的普遍规则。

原子可能的状态 原子的状态由所有价电子的状态（量子数）决定，状态的数目为

1. 每一个价电子，描述其状态的量子数有 n, l, m_l, m_s ，共4个量子数
2. 对一个 n ， l 可取 n 个值
3. 对一个 l ， m_l 可取 $2l + 1$ 个值
4. 每一个电子的自旋方向 m_s 可以取2个值

等效电子 n, l 相同的电子称为等效电子或同科电子，等效电子形成原子态时，必须考虑泡利不相容原理，即等效电子的量子数 m_l, m_s 不能完全相同，比非等效电子形成的原子态少得多。

等效电子原子态的简单规则 两个等效电子，可能形成的原子态为 $L + S$ 为偶数的状态。

7.3 价电子的耦合

jj耦合 $G_3(l_1, s_1), G_4(l_2, s_2) \gg G_1(s_1, s_2), G_2(l_1, l_2)$ 时

- 每一个电子的自旋—轨道作用较强
- 每一个电子的自旋角动量与轨道角动量合成为各自电子的总角动量
- 两个电子的总角动量合成原子的总角动量

7.4 原子的壳层结构

元素周期律的本质 元素性质的周期性主要来源于原子中电子组态的周期，而电子组态的周期性与特定壳层上可容纳的电子数有关。

量子数的含义 四个量子数对运动状态有着不同的描述：

1. 主量子数 n ：电子距核远近、轨道大小
2. 轨道角动量子数 l ：轨道形状
3. 轨道取向量子数（磁量子数） m_l ：轨道的空间取向
4. 自旋取向量子数 m_s ：电子自旋取向

壳层 主量子数 n 相同的电子属于同一壳层，它们到核的距离相差不大。 $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ ，对应的壳层为 K, L, M, N, O, P, \dots 。

次壳层 角动量 l 相同的电子构成次壳层，每一壳层中至多 $2l + 1$ 个轨道，每一轨道上可以有2个自旋方向相反的电子。 $l = 1, 2, 3, 4, \dots$ 时，对应的次壳层为 s, p, d, f, \dots 。

可容纳的最大电子数 对于给定 n ，总的状态数为

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

每层最多容纳的电子数分别为2, 8, 8, 18, 18, 32, \dots 。

能级交错 Z^* 为原子核的有效电荷。同一壳层的电子可以粗略地认为 Z^* 相近；考虑到电荷屏蔽效应，随 n 的增大 Z^* 减小并趋于1；同一壳层的电子，能量随 l 增大而增大(因为 Z^* 减小)； n 较大时， l 小的支壳层的能级会和 $n - 1$ 壳层中的 l 大的支壳层发生能级交错。即

$$E_n = -\frac{1}{2}\alpha^2 m_e c^2 \frac{Z^{*2}}{n^2}$$

电子壳层的填充 根据经验规律，支壳层能量随 $n + l$ 的增大而增大；当 $n + l$ 相同时， n 较大的能级较高。得到排序

$$1s \ 2s2p \ 3s3p \ 4s3d4p \ 5s4d5p \ 6s4f5d6p \ 7s5f6d \dots$$

满支壳层电子组态 每个闭合支壳层的角动量为零，一个闭合主壳层的角动量也必然为零。在考虑原子的角动量时，只要考虑未闭合支壳层中电子（价电子）的角动量即可。

外磁场中原子能级的分裂 多电子原子的有效总磁矩Landè因子的表达式为

$$\mu_J = -g_J \frac{e}{2m} \vec{J}$$

LS耦合的Landè因子 $\vec{L} + \vec{S} = \vec{J}$ 形式上与单电子原子一样，有

$$g_{LS} = 1 + \frac{\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2}{2\mathbf{J}^2}$$

其中

$$\mathbf{J}^2 = \hbar^2 J(J+1) \quad \mathbf{L}^2 = \hbar^2 L(L+1) \quad \mathbf{S}^2 = \hbar^2 S(S+1)$$

特别地， $\mathbf{S} = 0, \mathbf{J} = \mathbf{L}$ 时， $g_{LS} = 1$ ； $\mathbf{L} = 0, \mathbf{J} = \mathbf{S}$ 时， $g_{LS} = 2$ 。

在外磁场中，总角动量的空间取向是量子化的；或者说总角动量在磁场方向的分量是量子化的，即

$$\Delta E = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B} = g \frac{e}{2m} \vec{J} \cdot \vec{B} = g \frac{eB}{2m} J_z = M_J g \frac{e\hbar}{2m} = M_J g \mu_B B$$

其中 $J_z = M_J \hbar$ 是总角动量在磁场方向的分量， $M_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J$ 。

顺磁共振 具有磁矩的原子在外磁场中出现能级分裂

$$\Delta E = M g \mu_B B$$

但能级的裂距

$$g \mu_B B \propto \mu_B B$$

较小。其能级差与电磁波相匹配

$$h\nu = g \mu_B B$$

从而电磁波能量被吸收时会出现共振，称为“电磁顺磁共振（EPR）”或“电子自旋共振”。通过该现象，采用固定微波频率，改变磁场强度的方式，可以测量原子的 g 因子。

辐射跃迁的选择定则 对单电子原子

$$\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1$$

即外磁场下 $\Delta M_j = 0, \pm 1$ 。

对多电子原子, LS耦合时

$$\Delta S = 0 \quad \Delta L = 0, \pm 1 \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta M_J = 0, \pm 1$$

jj耦合时

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta M_J = 0, \pm 1$$