

Salute to 柳艳 and 刘国良

目录

第一章 原子的基本状况	5
1.1 原子的质量	5
1.2 原子的大小	7
1.3 电子的发现	7
1.4 原子中正电荷的分布	7
1.5 原子的核式结构	8
1.5.1 卢瑟福 α 粒子散射实验	8
1.5.2 原子核半径的估算	11
第二章 原子的能级和辐射	11
2.1 原子光谱的实验规律	12
2.2 氢原子的光谱	12
2.3 玻尔的氢原子理论	13
1.经典理论的困难	13
2.量子化	13
3.氢原子的能级和光谱	14
2.4 类氢离子的光谱	15
1.类氢离子光谱的具体例子	15
2.里德伯常数的变化	16
2.5 弗兰克-赫兹实验	17
1.激发电势的测定	18
1.1.第一激发电势	18
1.2.较高的激发电势	19
2.电离电势的测定	20
2.6 量子化通则	20
1.椭圆轨道理论	20
2.圆轨道理论来源	21
2.7 电子的椭圆轨道与氢原子能量的相对论效应	21
3.椭圆轨道方程和能量的计算	21

4.非相对论情形时, 同一 n 值下 n 个轨道能量的 n 重简并	22
5.考虑相对论效应后, 轨道不再闭合, 轨道能量不再简并	23
(1).电子轨道的进动	23
(2).同一 n , 不同轨道的不同能量	25
2.8 原子空间取向的量子化与史特恩-盖拉赫实验	26
1.电子轨道运动的磁矩 μ	26
2.轨道取向量子化理论	29
3.史特恩-盖拉赫实验	29
第三章 量子力学初步	31
3.1 物质的二象性	31
3.2 测不准原理	33
1.粒子的位置与动量无法同时被精确测量	33
2.测不准关系还存在于能量与时间之间	34
3.3 波函数及其物理意义	34
1.波函数	35
2.波函数要具有物理意义, 必须满足以下四个条件	36
3.4 薛定谔(波动)方程的建立	37
1.算符	37
2.薛定谔方程	38
(1).自由粒子的薛定谔方程	38
(2).非自由粒子的薛定谔方程	38
(3).定态的薛定谔方程	39
(4).本征方程	40
3.5 量子力学问题的几个简例	40
1.无限高势壁之间的一维运动	40
2.线性谐振子	41
3.(有限深/高)势垒(贯穿)	42
3.6 量子力学对氢原子的描述	45
1.氢原子波函数	45
2.能量和角动量	46
3.电子被发现的几率的分布	50
第四章 碱金属原子和电子自旋	52
4.1 碱金属原子的光谱	53
4.2 原子实极化和轨道贯穿	56
1.量子数亏损的两个原因	56

(1).轨道的贯穿	56
(2).原子实极化	57
4.3 碱金属原子的精细结构	58
4.4 精细结构的理论解释与电子自旋	60
1.电子自旋	60
2.旋轨相互作用	61
3.碱金属的原子态符号	63
4.辐射跃迁选择定则	64
4.5 氢原子光谱的精细结构	65
第五章 多电子原子	67
5.1 氦与周期表中第二主族元素的光谱和能级	67
5.2 具有两个价电子的原子态	68
1.电子态(nl) \rightarrow 电子组态($n_1l_1n_2l_2$)	68
2.一种电子组态构成不同的原子态	69
(1).LS 耦合	69
(2).jj 耦合	72
(3).LS 耦合与 jj 耦合是两个极端	74
5.3 泡利原理与同科电子	74
5.4 复杂原子光谱的一般规律	75
1.光谱和能级的位移律	75
2.多重性的交替律	76
3.三个价电子的原子态推导	76
4.多价电子原子, 能级的正常次序与倒转次序的问题	76
5.5 普适的辐射跃迁选择定则	77
5.6 原子的激发和辐射跃迁的一个实例——氦氖激光器	78
第六章 磁场中的原子	79
6.1 原子的磁矩	79
1.单电子原子的总磁矩	79
2.具有 2 个及以上电子的原子的总磁矩	80
6.2 外磁场对原子的作用	80
1.拉莫尔旋进	81
2.原子受磁场作用的附加能量	81
6.3 史特恩-盖拉赫实验的结果	82

6.4 顺磁共振	82
6.5 塞曼效应	83
1.塞曼效应的观察	83
2.塞曼效应的理论解释	83
(1).能级分裂	83
(2).举例	84
3.塞曼谱线的偏振情况	85
第七章 原子的壳层结构	86
7.1 元素性质的周期性变化	86
1.整体规律	86
2.具体规律	87
7.2 原子的电子壳层结构	87
7.3 原子基态的电子组态	88
7.4 原子基态的原子态的确定	89
1.引入 Introduction	89
2.确定原子基态的原子态的简易方法	89
(1).首先, 根据泡利原理, 以及能量最低原理的补充	90
(2).考虑洪特规则	90
第十章 原子核	91
10.1 原子核的基本性质	91
10.2 原子核的放射性衰变	93
1.放射性衰变及其规律	93
2.放射系	94
3. α 衰变	94
4. β 衰变	95
5. γ 衰变	96
10.4 核力	96
1.液滴模型	97
2.壳层模型	98
3.集体模型	98
10.5 核反应	98

第一章： α 粒子散射较难，但不考。

第二章：非常重要，玻尔的氢原子理论。

第三章：相当于量子理论导论。

第四章：电子自旋、碱金属原子。【单电子】

第五章：多电子体系。

第六章：磁场中的原子。

第七章：元素周期律。【将前五章的内容总结成第七章】

第十章：原子核的有关知识。【核反应】

$$h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$\hbar=1.055 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$\text{电子静质量 } m_e = 9.110 \times 10^{-31} \text{ kg} = \frac{0.511 \text{ MeV}}{c^2}$$

$$a_1 = 0.53 \text{ 埃}$$

第一章 原子的基本状况

原子物理：研究原子的结构与性质，或者说物质的微观结构。

经典物理：宏观物质、低速运动的理论体系。

粒子→原子核→原子→分子→|气液固|→天体→宇宙。前四个∈微观，后两个∈宇观，中间那个∈宏观。

1.1 原子的质量

相对原子质量=原子量，符号为 A_r (r : relative 相对的)，单位为 1，定义为 $A_r := \frac{M_A}{M_{C/12}}$ ；相对分子质量，符号为 M_r ，单位为 1，定义为 $M_r := \sum A_r$ 。

原子质量，符号为 A ，单位为 u 。而 u 的单位为 kg (或者 g ，常用 kg ，反正是质量单位就行)，所以 A_r 的单位也是质量单位 kg 。总的来说， $A = A_r \cdot u = \frac{M_A}{M_C/12} u$ 。而对 u (的数值) 定义如下：

一方面， C_{12} (C 的同位素 $^{12}_6C$) 的质量 (不论是以 kg 为单位还是以 g 为单位) 定义为 12.000 个原子质量单位 u ，即 $M_{C_{12}} := 12u$ ，那么 $1u := \frac{M_{C_{12}}}{12} = 1.66055 \times 10^{-27} kg = 1.66055 \times 10^{-24} g$ 。

而另一方面，通过阿伏加德罗常数来“凑整”，即调整 n_A 的大小，使得 n_A 个 C_{12} 的质量，在以 g 为单位时，其数值部分是个整数 12：即 $n_A M_{C_{12}} = 12g$ 。并定义此时的“ n_A 个”为 $1mol \cdot N_A$ ，即 $1mol \cdot N_A \cdot M_{C_{12}} = n_A M_{C_{12}} = 12g$ ，这样就得到了 $N_A := \frac{n_A}{mol} = \frac{12g}{M_{C_{12}}} / mol$ 。——而同样根据 $1mol \cdot N_A \cdot M_{C_{12}} = n_A M_{C_{12}} = 12g$ ，可推出 $M_{C_{12}} = 12 \frac{g}{n_A} = 12 \frac{g}{1mol \cdot N_A} = 12 \frac{g/mol}{N_A}$ 。

两方面/两个该颜色的方程联立，得到 $N_A = \frac{g/mol}{u} = \frac{1}{1000} \frac{kg/mol}{u}$ ，这就得到了 N_A 和 u 的转换关系 $N_A u = 1g/mol = 10^{-3} kg/mol$ ；看上去是倒数关系，实则因 u 的惯用单位为 kg ，而 N_A 的单位为 (个)/mol，且 $1mol \cdot N_A \cdot M_{C_{12}} = 12 \times 10^{-3} kg$ ，因此它们之间还有 1000 倍的差距。【你可以通过单个 Na 原子的质量 $A = A_r u = 23u$ ，和 $A = M/N_A = 23g/mol \div N_A \times \frac{1kg}{1000g} = 23.0 \times 1.66 \times 10^{-24} g$ 可见一斑，公式 $A = M/N_A$ 出自下下一段】

在书写某个原子的原子质量的时候经常不写任何单位，这时候默认将原子质量单位 u 作为默认的单位——说这句话的人一定是不严谨的人。 A 原子的质量本该写作 $A = \frac{M_A}{M_C/12} u$ ，但有些人就写为单位为 1 的相对原子质量了 $A_r = \frac{M_A}{M_C/12}$ 。【实例： H 的 $A: 1.078252u$ ， He 的 $A_r: 4.0026036$ ，可见 H 、 He 原子的原子量(是数)并不是整数，其后面的小数部分，在核物理中很有意义。】

摩尔质量，符号为 M ，单位为 g/mol ，定义为 $M := M_r \cdot g/mol = (\sum A_r) \cdot (N_A u) = \sum A \cdot N_A$ ，其中 $\sum A$ 为分子质量(它不像原子质量那样有统一的一个字母 A 表示，因为 M 已经被定义为摩尔质量了，没法再用 M 了；另一个原因是，分子质量没有什么意义)。它就是通过取相对分子(原子)质量 M_r 、 A_r 的值得到的，不要认为是通过两个宏观量相除 $\frac{m}{n}$ 得到的，因为连 n 、 mol 都是被定义出来的：

物质的量，符号为 n ，单位为 mol ，定义为 $n := \frac{m}{M} = \frac{m}{\sum A \cdot N_A} = \frac{N}{N_A}$ ，其中 $N = \frac{m}{\sum A}$ 为物质所含的总分子数；或定义为 $n := \frac{m}{M} = \frac{m}{M_r \cdot g} \cdot mol$ ，是国际 7 大基本物理量之一。其中用到了另外的一个基本物理量：

物质的质量，符号为 m ，单位为 kg 。

1.2 原子的大小

1.单位体积原子数 $N = \frac{\rho}{M_A} = \frac{\text{kg/m}^3}{\text{kg}/(\text{个})} = (\text{个})/\text{m}^3$, 而 N 又 $= \frac{1\text{m}^3}{(\frac{4}{3}\pi r^3)} (\text{个})/\text{m}^3$, 因此可从 $\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{M_A}{\rho N}$ 中求出原子半径 $r = \left(\frac{3M_A}{4\pi\rho N}\right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{3A}{4\pi N_A\rho}\right)^{\frac{1}{3}}$ 。

2.对于气体原子, 还可以用平均自由程 $\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}nd^2N} = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi r^2 N}$, 将其中的原子数密度 N (也有的以小写 n 表示)替换为 $\frac{\rho}{M_A}$, 便可得到气体原子半径 r 与其平均自由程 $\bar{\lambda}$ 的关系。

3.范德瓦耳斯方程(理想气体状态方程的改进版)。

元素周期表中, 各原子半径基本在 $1.1 \times 10^{-10}\text{m} \sim 2.0 \times 10^{-10}\text{m}$ 之间。

1.3 电子的发现

①.汤姆逊.阴极射线管.发现电子.测出荷质比.

Step01.仅添加上下向电场。下板为正, 电子从左到右经过电场, 向下偏转。

Step02.电场大小方向不变, 在电场区域添加里外向磁场。磁场穿出纸面, 根据安培定律 $d\mathbf{F}_{12} = I_2 \cdot d\mathbf{L}_2 \times d\mathbf{B}_{12}$, 安培力方向与电场力方向相反, 调整磁场 B , 使得 $Eq = qvB$, 使得荧光屏上的亮斑回到屏幕中央。并可求得 $v = E/B$ 。

Step03.撤去电场, 仅存磁场。圆形轨迹半径足够大, 可观测和测量到, 利用 $m \frac{v^2}{r} = qvB$, 得荷质比 $\frac{q}{m} = \frac{v}{rB} = \frac{E}{rB^2}$ (E 、 B 、 r 均已知)。

②.密立根油滴实验.电量传输以 e 的整数倍进行.测出 e 值.

e : $1.6 \times 10^{-19}\text{C}$, 得到 e 值后, 再根据汤姆孙给出的比荷(荷质比), 得到电子质量 $m = 9.1 \times 10^{-31}\text{kg}$ 。这和一个原子量 $1u = \frac{M_{C12}}{12} = 1.66055 \times 10^{-27}\text{kg}$ 相比, 差了大约 10^{-3} 、 10^{-4} 。原子量的 1.66 和电子电量的 1.6 两者相像, 但无法直接相互比较。

1.4 原子中正电荷的分布

电子的发现.电子带负电.原子呈中性.必有正电部分.

汤姆孙发现电子后，提出原子的葡萄干模型：该模型认为，正电荷均匀分布在原子球体中，带负电的电子也均匀散布在原子中，且这些电子分布在对称的位置上(以保证体系受力平衡)。原子发光是由于电子在其平衡位置做简谐振动。

然而 1903 年，勒纳德在金属膜上做电子散射实验，发现电子易穿过原子，这动摇了汤姆孙模型。

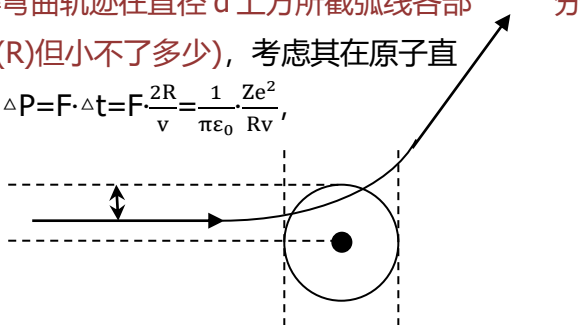
之后，汤姆孙的学生卢瑟福，用 α 粒子大角度散射实验否定了葡萄干模型。 α 粒子：放射性物质(发生 α 衰变)发射出来的粒子，即 He^{2+} 离子，相对原子质量为 4！；散射：一个粒子受到另一个粒子作用，改变原来的运动方向的现象。【就像康普顿效应中光子被(电子所)散射一样，其实电子的运动状态也改变了，但其运动方向谈不上被改变(正如 0 向量的方向是任意的)，因此说电子被反冲，光子被散射。不过这里被散射的是 α 粒子，而不是 x 射线；而且康普顿效应是 1923 年提出的，其采用的研究方法正是这里的 α 粒子大角度散射实验所创始的，怎么能说父亲长得像儿子呢= =】

1.5 原子的核式结构

1.5.1 卢瑟福 α 粒子散射实验

实验有三大关键现象：1.大多数的 α 粒子散射角很小。2.约 $\frac{1}{8000}$ 的 α 粒子散射角 $>90^\circ$ 。3.极个别 α 粒子的散射角 $=180^\circ$ 。

——我们试着验证一下葡萄干模型能否解释该实验现象： $F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{2e \cdot Ze}{r^2} (r > R)$ ； $F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{2Ze^2}{r^2} \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{2Ze^2}{R^3} \cdot r (r < R)$ ，可见 r 从 0 开始增大时， $F(r)$ 先增大，后减小，在 $r=R$ 处取得最大值 $=\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{2Ze^2}{R^2}$ 。我们就让 α 粒子沿着原子球切线方向射去(事实上初始直线轨迹不是与球相切而是相交，以使得弯曲轨迹在直径 d 上方所截弧线各部分都较贴近圆弧，以期平均受力虽小于 $F(R)$ 但小不了多少)，考虑其在原子直径上方这段受作用力相对最大的路程， $\Delta P = F \cdot \Delta t = F \cdot \frac{2R}{v} = \frac{1}{\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{Rv}$ ，得到散射角的正切值 $\tan\theta = \Delta P/P$
 $= \frac{Ze^2}{\pi\epsilon_0 Rv} / mv = \frac{Ze^2}{\pi\epsilon_0 mRv^2} \sim 10^{-4}$ 左右。
 最大散射角 θ 都 $<<90^\circ$ ，可见：

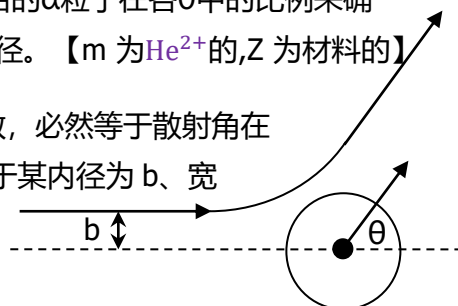


要解释这样的实验现象，只能抛弃葡萄干模型，取而代之以原子序数为 Z 的原子核处于原子中心，核带正电， V 小 m 大。由于电子质量小，对 He^{2+} 离子散射作用小，因此主要是 Ze 核(们)对 $2e$ 核(们)的散射。

假设：1.忽略电子的作用。2. α 粒子、原子核，均看成点电荷，服从库伦定律。3.大角散射是一次散射的结果(可以先认为是两次及以上的可能性不大，靠近一个原子后必定不靠近同一平面的其他原子，且只与某一层中某个原子“近距离接触”，之后大角度无障碍飞出；而至于大角是多大角度，之后再介绍)。4.原子核不动(因此实验时要用重原子，薄膜采用重金属，才能让原子核相对来说更静止，得比 He^{2+} 重很多)。

同号相斥的两个核，一核不动，另一核(He^{2+})的数学轨迹是双曲线的一支。一个原子核对一个 α 粒子的散射，满足库伦散射公式： $b = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{2Ze^2}{mv^2} \cdot \cot \frac{\theta}{2}$ 。其中， b (瞄准距离)与 θ (散射角)一一对应，且 $b \searrow$ 对应 $\theta \nearrow$ ，因此可用散射后的 α 粒子在各 θ 中的比例来确定粒子数在 b 上的分布情况，并以此来估算原子核的直径。【 m 为 He^{2+} 的， Z 为材料的】

由于 b 与 θ 一一对应，则穿过圆面 $\sigma = \pi b^2$ 的粒子总数，必然等于散射角在 $\pi \sim \theta$ 内的锥形空间立体角内射出的粒子总数。同样，对于某内径为 b 、宽 $|db|$ 的圆环 $d\sigma = 2\pi b|db|$ ，穿过它的粒子们，均会以散射角 $\theta \sim \theta + d\theta$ 所确定的立体角内射出，其中 $b-\theta$ 关系已由库伦散射公式确定，而 db 与 θ 、 $d\theta$ 的关系，对散射公式两边求导得到；将上述



两者代入圆环面得： $d\sigma = 2\pi \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{2Ze^2}{mv^2} \cdot \cot \frac{\theta}{2} \times \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{mv^2} \cdot \csc^2 \frac{\theta}{2} \times d\theta = \frac{1}{4\pi\epsilon_0^2} \cdot \left(\frac{Ze^2}{mv^2}\right)^2 \cdot \frac{\cos \frac{\theta}{2}}{\sin^3 \frac{\theta}{2}} \times d\theta$ ，这便是(靶)原子的散射截面 $d\sigma$ 与 θ 、 $d\theta$ 的关系， $d\sigma$ 也叫一个原子的有效截面。(当然你也可以理解成，一个原子核的有效截面，这将帮助你在下一段中的理解)

那么整个薄膜的有效截面为： $d\Sigma = NAt \cdot d\sigma$ ，其中 t 为薄膜厚度， A 为膜面积， N 为原子数密度；则 At 为体积， NAt 为靶原子总个数， $NAt \cdot d\sigma$ 为同一空间立体角范围 $\theta \sim \theta + d\theta$ 内所有散射 α 粒子，之前所穿过的一个个尺寸相同的圆环面积的总和。假设撞击薄膜的 α 粒子在薄膜上的面密度处处相等，且每个原子(核)的 $d\sigma$ 在//薄膜表面 A 的方向没有重叠部分(这是容易理解的，因为我们之前假设了原子核比原子在体积上小很多，并且之后的结论也将得到原子核半径比原子半径小了4个数量级，那么即使原子球相互相切，原子核与原子核之间的距离，相对于原子核来说也十分巨大，因此原子核们即使分布在不同膜层上，它们朝着 A 的投影，也将是不重合的点阵)。那么 $\frac{dn}{n} = \frac{d\Sigma}{A} = Nt \cdot d\sigma$ ，其中 dn 为 $d\Sigma$ 所对应的空间立体角 $\theta \sim \theta + d\theta$ 内接收到的 α 粒子总个数， n 为空间立体角 $0 \sim 180^\circ$ ，即各个方向收集到的 α 粒子总数，同样与 A 一一对应。

也就是说，我们可以使用二维面积比 $\frac{d\Sigma}{A}$ ，来代表数量比 $\frac{dn}{n}$ ，即粒子散射到 $\theta \sim \theta + d\theta$ 区间上的比例 or 几率了。在实验的时候，我们并不是尝试着收集锥形空间立体角范围 $d\Omega = \theta \sim \theta + d\theta$ 内的所有粒子 dn ，而是该锥形空间夹层与某个过主轴的截面相交的二维扇形区域 $d\Omega' = \theta \sim \theta + d\theta$ 内的这部分粒子 dn' ($d\Omega'$ 并不是立体角，而是平面角 $d\theta$)，不过由于数学上，它们的对应比例应该相等，即实验所测的二维扇形区间内的粒子比例 $\frac{dn'}{d\Omega'}$ ，等于实际散射的三维锥形夹层区间内的粒子比例 $\frac{dn}{d\Omega}$ ，因此 $\frac{dn'}{d\Omega'} = \frac{dn}{d\Omega}$ 。

又因为 $\frac{dn}{n} = \frac{d\Sigma}{A} = Nt \cdot d\sigma$, 得到 $dn = Nnt \cdot d\sigma$; 而球坐标系下的二维 $d\Omega = \frac{(R \cdot \sin\varphi \cdot d\theta) \cdot (R \cdot d\varphi)}{R^2}$
 $= \sin\varphi \cdot d\theta \cdot d\varphi$, 一维 $d\Omega = \int d\Omega = \int_0^{2\pi} d\theta \int_{\varphi}^{\varphi+d\varphi} \sin\varphi \cdot d\varphi = 2\pi \cdot \sin\varphi \cdot d\varphi = 4\pi \cdot \sin\frac{\varphi}{2} \cos\frac{\varphi}{2} \cdot d\varphi$, 现用 θ 来代替 φ , 表明将数学上的 z 轴向锥形空间转向至 x 轴向。将以上二者代入 $\frac{dn'}{d\Omega'} = \frac{dn}{d\Omega} = \frac{Nnt \cdot d\sigma}{4\pi \cdot \sin\frac{\theta}{2} \cos\frac{\theta}{2} \cdot d\theta} = \frac{Nnt \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0^2} \cdot (\frac{Ze^2}{mv^2})^2 \cdot \frac{\cos\frac{\theta}{2}}{\sin^3\frac{\theta}{2}} \times d\theta}{4\pi \cdot \sin\frac{\theta}{2} \cos\frac{\theta}{2} \cdot d\theta} = Nnt \cdot \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot (\frac{Ze^2}{mv^2})^2 \cdot \frac{1}{\sin^4\frac{\theta}{2}}$

1. 同一个α粒子源(v 、 m 不变), 同一个散射物(即薄膜)(N 、 n 、 t 、 Z 不变), 两个观测量之积 $\frac{dn'}{d\Omega'} \times \sin^4\frac{\theta}{2}$ 应该是个常数。

2. 同一个α粒子源(v 、 m), 同种散射物(N 、 n 、 Z), 同一散射角 $\theta(\Omega')$, $\frac{dn'}{d\Omega'}$ 正比于 t 。

3. 同一个散射物(N 、 n 、 t 、 Z), 同一散射角 $\theta(\Omega')$, $\frac{dn'}{d\Omega'} \times v^4$ 是个常数。(可使用各 v 的相对值)

4. 同一个α粒子源(v 、 m), 同一散射角 $\theta(\Omega')$, 同一(N 、 n 、 t)值, 不同种散射物应该满足: $\frac{dn'}{d\Omega'}$ 正比于 Z^2 。

卢瑟福α粒子散射实验结果, 要想与以上四点符合得很好, 需要注意的是:

(1). $d\Sigma = NAt \cdot d\sigma$ 仅对薄靶有效, 否则会因 t 过厚导致各原子(核)的有效截面重叠部分所占比例增大。

(2). “大角散射是一次散射的结果”, 仅对 $\theta > 45^\circ$ 才有效。最终散射角 $\theta < 45^\circ$ 的散射, 许多是多次散射的结果。

意义:

(1). 很多实验开始以散射为手段来观测。

(2). 材料分析(测量被轰击薄膜的性质)。

例题: 钋 po 放射的一种α粒子的速度为 $1.597 \times 10^7 \text{m/s}$, 正面垂直入射于厚度为 10^{-7}m 、密度为 $1.932 \times 10^4 \text{kg/m}^3$ 的金箔。试着求所有散射在 $\theta > 90^\circ$ 的α粒子占全部入射粒子的百分比。已知金原子量为 197, 金原子序数为 79。

解: 该题无需积分, 积分效果与如下做一样, 因为相当于微分后又积回来了; 由于 b 与 θ 一一对应, 则穿过各圆面 $\sigma = \pi b^2$ 的粒子总数, 必然等于散射角在 $180^\circ \sim \theta$ 内锥形空间内出射的粒子总数。

因此取 $\theta=90^\circ$ ，算得 $b=8.99 \times 10^9 \cdot \frac{2.79 \cdot (1.6 \times 10^{-19})^2}{m_\alpha \cdot (1.597 \times 10^7)^2} \cdot \cot 45^\circ$ ，其中
 $m_\alpha = M_\alpha \cdot \frac{1}{N_A} = 4 \text{g/mol} \cdot \frac{1}{6.02 \times 10^{23} \text{个/mol}} = 6.64 \times 10^{-24} \text{g/个} = 6.64 \times 10^{-27} \text{kg/个}$ ，代入可得
 $b = 2.14 \times 10^{-14} \text{m}$ 。

而像 $\frac{dn}{n} = \frac{d\Sigma}{A} = \frac{NAt \cdot d\sigma}{A} = Nt \cdot d\sigma$ 地， $180^\circ \sim 90^\circ$ 内的 α 粒子所占比例 $\frac{n'}{n} = \frac{\Sigma'}{A} = Nt \cdot \sigma = Nt \cdot (\pi b^2)$ ，
 其中 $N(\text{个/m}^3) = \frac{\rho}{m_{\text{Au}}} \left(\frac{\text{kg/m}^3}{\text{kg/个}} \right) = \frac{\rho}{M_{\text{Au}} \cdot \frac{1}{N_A}} = \frac{1.932 \times 10^4}{197 \cdot \frac{1}{6.02 \times 10^{23} \times 10^{-3}}}$ ，则 $\frac{n'}{n} = Nt \cdot (\pi b^2) =$
 $\frac{1.932 \times 10^4}{197 \cdot \frac{1}{6.02 \times 10^{23} \times 10^{-3}}} \cdot 10^{-7} \cdot \pi (2.14 \times 10^{-14})^2 = 8.5 \times 10^{-6}$ 。

我们之前介绍过，约 $\frac{1}{8000} = 1.25 \times 10^{-4}$ 的 α 粒子散射角 $>90^\circ$ ，这里差了大约一个数量级多一点，可能是因为靶面材料不同，导致原子量 M 、原子序数(核电荷数) Z 不同，进而使得 $>90^\circ$ 的粒子变少了，大多粒子都穿过去了。

1.5.2 原子核半径的估算

各条双曲线的距离原子核的最小距离 r_m ，中的最小距离，即为最接近原子核半径的估值。

利用能量守恒： $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mv'^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{r_m}$ (斥力，势能为正)；角动量守恒：
 $mvb = mv'r_m$ ；库伦散射公式： $b = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{mv^2} \cot \frac{\theta}{2}$ ，三者便可解出 $r_m = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{mv^2} \left(1 + \frac{1}{\sin \frac{\theta}{2}} \right)$ ，
 同样， r_m 与 θ 也一一对应(在 $\theta \in 0 \sim \pi$ 的范围内)；因此 r_m 与 b 也一一对应：
 $r_m = b \cdot \frac{1 + \frac{1}{\sin \frac{\theta}{2}}}{\cot \frac{\theta}{2}} = b \cdot \left(\tan \frac{\theta}{2} + \frac{1}{\cos \frac{\theta}{2}} \right) = b \cdot \left(\tan \frac{\theta}{2} + \sec \frac{\theta}{2} \right)$ 。当 θ 取 180° 时，分母 $\sin \frac{\theta}{2}$ 最大， r_m 最小
 $= \frac{1}{\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{mv^2}$ ，此时得到原子半径的最佳估值 $\frac{1}{\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{mv^2}$ ，算出来大概在 $10^{-14} \text{m} \sim 10^{-15} \text{m}$ 范围内，比原子的半径(10^{-10}m)小了 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 。

第二章 原子的能级和辐射

卢瑟福模型却没有解决原子的稳定性问题；即只肯定了原子核的存在，但核外电子的情况并不清晰。

光谱是研究原子结构的一种手段，一般的研究步骤为：观察光谱、总结规律、理论解释。

2.1 原子光谱的实验规律

1. **光谱**：电磁辐射的**波长成分**和**强度分布**的记录，是研究原子结构(主要是电子)的重要途径。

2. **光谱仪**：通过棱镜 or 光栅分光。

3. **光谱的分类**：

一种标准：连续光谱、线状光谱(原子光谱)、带状光谱(分子光谱)(介于前两个之间)。【书中常用的是线状光谱，每一个谱线对应着固定的电磁波频率。】

另一种标准：物体发光直接产生的光谱叫做发射光谱；光源照射材料，材料所发出的光形成的光谱叫吸收光谱。

太阳光谱是带状光谱，同时也是发射光谱。

2.2 氢原子的光谱

(1).1885 年，巴尔末公式：**谱线波长** $\lambda = B \cdot \frac{n^2}{n^2 - 4}$ ， $n=3,4,\dots$ 。其中 $B=3645.6 \text{ \AA}$ 。可见**巴尔末线系**(\in **可见光区**)有无穷多条谱线。一般用 H_α 标识**第一条谱线**。

单位长度内的波长个数($\frac{1\text{m}}{5\text{m}/\uparrow}$)：**波数** $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{4}{B} \cdot (\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}) = R_H \cdot (\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2})$ ，这样写的好处：使得公式变为了两项，其中 $R_H = \frac{4}{B} = 1.0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ，叫**里德堡常数**。

当**线系**中 $n \rightarrow \infty$ 时，得到的波数叫**线系限波数**，对应波数的 max 和波长的 min；比如**帕邢系**的**线系限波数** $= \frac{1}{9} R_H$ 。

(2).巴尔末系、莱曼系、帕邢系、布莱开系、普丰特系，都是**氢原子**的各种**线系**。

其中**莱曼线系**的 $\tilde{\nu} = R_H \cdot (\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2})$ ， $n=2,3,\dots$ 。属于**紫外区**。后三个属于**红外区**，**帕邢系**的 $\tilde{\nu} = R_H \cdot (\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2})$ ， $n=4,5,\dots$ ；**布莱开系**的 $\tilde{\nu} = R_H \cdot (\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2})$ ， $n=5,6,\dots$ ；**普丰特系**的 $\tilde{\nu} = R_H \cdot (\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2})$ ， $n=6,7,\dots$ 。

(3).里德堡公式： $\tilde{\nu} = R_H \cdot (\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2})$ ， $m=1,2,3,4,5$ ， $n=m+1, m+2,\dots$ 。

(4).光谱项: $T(n) = \frac{R_H}{n^2}$, 这就有点能级的意味了。【当然, 之后我们会进一步细化为 $T(n) = \frac{R \cdot Z^2}{n^2}$, 并且能级与之有关, 满足 $E(n) = -hc \cdot T(n)$ 】

(5).合并原则: $\tilde{\nu} = T(n_1) - T(n_2)$ 。【因此**线系限波数**可以记为 $\tilde{\nu}_\infty = T(n_1) - T(\infty) = T(n_1) = \frac{R_H}{n_1^2}$ (或 $\frac{R \cdot Z^2}{n_1^2}$), 其中 $\tilde{\nu}_\infty$ 的下角标是指 $n_2 \rightarrow \infty$ 】

2.3 玻尔的氢原子理论

1.经典理论的困难

1).电子绕核作圆周运动。

2).电子与核之间的作用遵循库仑定律和牛顿运动定律。

3).原子核不动, 考虑核的运动, 电子质量使用**折合质量** $\mu = \frac{Mm}{M+m}$ 。(以后将解释)

4).库伦力是电子圆周运动的向心力的唯一提供者: $m \frac{v^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ 。

根据能量守恒, $E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ (**引力, 势能为负**), 将 $mv^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ 代入, 即有 $E = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r}$ 。于是 E 与半径 r 有关, r 越大, $E(r)$ 越高。

电子绕核运动向外辐射的频率应为: $f = \frac{v}{2\pi r} = \frac{1}{2\pi r} \cdot \sqrt{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m r}}$, 因此 r 越小, $f(r)$ 越大。那么电子绕核做变速运动, 连续辐射能量, $E \searrow r \searrow f \nearrow$, 不仅**最终 r 会减小到电子与核相碰**, 而且**电子发射的光谱也应该是连续的**。这两者都不是实验所见到的。

2.量子化

(1).**定态假设**: 原子中存在一系列**不连续的稳定状态**, 简称定态。这些定态各与一定的能量相对应。在这些定态下, 电子虽作加速运动, 但不向外辐射能量。(定态假设是比较划时代的)

(2).**频率条件**: 原子从一个能量为 E_i 的定态, 跃迁到 E_j 的定态时, 会发射/吸收一个光子, 光子频率满足 $h\nu = E_i - E_j$ 。

(3).**角动量子化**: $mv \cdot r = n \cdot \hbar = n \cdot \frac{h}{2\pi}$ 。

(4).只有**库伦力**的参与(万有引力相比起来太小)。

3. 氢原子的能级和光谱

既然 $mv \cdot r = n \cdot \frac{h}{2\pi}$ 中可看出 r 只与变量 n 有关(v 为常数), 这样就提出了两个问题: 1. 哪些半径 $r(n)$ 的轨道是可存在的。2. 这些 $r(n)$ 的轨道所对应的能量 $E(n)$ 是多少。

根据实验所得的 H 原子的光谱经验公式: $\tilde{\nu} = R_H \cdot (\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2})$, 将其变为能量形式(这一步波尔借鉴的东西 $\frac{hc}{\lambda}$ 是当时已出现的?): $hc \cdot \tilde{\nu} = hc \cdot R_H (\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}) = E_n - E_m$, 注意为什么这么写而对应地不写为 $E_m - E_n$, 这是因为从之前所得的 $E(r) = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r}$ 可见, E 是负值, 所以为了得到 $E_n = -\frac{hc \cdot R_H}{n^2}$ 这个恒为负的结果, 得如上假设。——因此, 对于氢原子, $E_n = -\frac{hc \cdot R_H}{n^2}$, $n=1, 2, 3, \dots$ (n 在之后也称为主量子数, 约束的是能量部分, 对 H 而言, n 从 1 开始取), 其中 $hc \cdot R_H = 13.6\text{eV}$, $1\text{eV} = 1.6 \times 10^{-19}\text{C} \cdot 1\text{V} = 1.6 \times 10^{-19}\text{J}$, 其中 $1.6 \times 10^{-19}\text{C}$ 为一个电子的电量; 可见 $E(n) \propto \frac{1}{n^2}$ 。【从中可见, $E(n) = -hc \cdot T(n)$ 】

我们可用两种方法得到 $r(n)$: 一种方法是利用刚刚得到的 $E(n) = -\frac{Z^2 \cdot hc \cdot R}{n^2}$ (氢原子光谱所得, 对于氢原子, $Z=1$, $R=R_H$) 以及之前所得的 $E(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{2r}$ (对于氢原子, $Z=1$), 来联立得到第一个表达式: $r(n) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{n^2 e^2}{2Zhc \cdot R} \propto n^2$; 另一种方法是利用这一节新假设的角动量量子化条件: $mv \cdot r = n \cdot \frac{h}{2\pi}$, 以及在之前为了得到 $E(r)$ 就曾使用过的库仑力提供向心力公式: $m \frac{v^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ (对于氢原子, $Z=1$), 联立得出这第二个表达式: $r(n) = \frac{4\pi\epsilon_0}{4\pi^2} \cdot \frac{n^2 h^2}{m \cdot Ze^2} \propto n^2$ 。

现将两个方向得到的式子 $r(n) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{n^2 e^2}{2Zhc \cdot R} \propto n^2$ 与 $r(n) = \frac{4\pi\epsilon_0}{4\pi^2} \cdot \frac{n^2 h^2}{m \cdot Ze^2} \propto n^2$ 再联立, 便可得到 R 的理论值: $R = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c}$ 。如果将 $r(n) = \frac{4\pi\epsilon_0}{4\pi^2} \cdot \frac{n^2 h^2}{m \cdot Ze^2}$ 中的除 n 、 Z 之外的常数 $\frac{4\pi\epsilon_0}{4\pi^2} \cdot \frac{h^2}{m \cdot e^2} = 0.53 \text{ 埃} = 0.053\text{nm}$ 【之所以使用后者而不是用前一个 $r(n)$, 是因为前一个中的常数部分有 R , 它是个实验值; 只有后一个表达式中常数部分全为已知的理论值】记为 a_1 的话, 则 $r(n) = a_1 \cdot \frac{n^2}{Z}$ (Z 的 >1 的取值是对于类氢离子而言的), 当 Z 取 1 时, 为氢原子的情况, a_1 被称为氢原子的玻尔第一轨道半径(第一玻尔轨道半径); 同时, R 也可被写为 $R = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{2hc \cdot a_1}$ 。 R 的理论值与实际值 $R_H = 1.09677576 \times 10^7$ 只有细微差别, 但这不是实验误差, 不同的原因藏在之后的解释中(R 含有 a_1 , a_1 含有 m , 因此 R 和 a_1 均因含有 m 而需要修正)。【对于二次电离后的 Li^{2+} , 其第一玻尔轨道半径 $= a_1 \cdot \frac{1^2}{3}$ 】

同样我们也可以通过对比 $E(n) = -\frac{Z^2 \cdot hc \cdot R}{n^2}$ 以及经典理论+掺杂不含 R 的二型 $r(n)$ 所得的 $E(n) = E(r(n)) = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r(n)} = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 \cdot \frac{4\pi\epsilon_0}{4\pi^2} \cdot \frac{n^2 h^2}{m \cdot Ze^2}} = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \cdot n^2 h^2}$, 来得到 R 的理论值。两个方法的相似之处: 1. 都得用 $mv \cdot r = n \cdot \frac{h}{2\pi}$ 和 $m \frac{v^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ 得到二型 $r(n)$; 2. 前者: 经典理论下的 $E(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{2r}$ 加一型 $E(n) = -\frac{Z^2 \cdot hc \cdot R}{n^2}$ 得到一型 $r(n)$, 再与二型 $r(n)$ 联立; 3. 后

者：经典理论下的 $E(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{2r}$ 加二型 $r(n)$ 得到二型 $E(n)$ ，再与一型 $E(n) = -\frac{Z^2 \cdot hc \cdot R}{n^2}$ 联立。

综上，对于氢原子来说 $E_n = -\frac{hc \cdot R_H}{n^2}$ (或者这里也该像 r 一样对应地用全理论值表达式： $E_n = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \cdot n^2 h^2}$)、 $r_n = a_1 \cdot n^2$ 。我们可以用氢原子的电子轨道图，来描述 $r \propto n^2$ ；用氢原子的能级图，来描述 $E \propto \frac{1}{n^2}$ ： n 从 1 到 $+\infty$ ，对应的每一条横线从下往上，代表一个个能级。横线之间的距离代表能级的间隔，即对应轨道的能量差值，而相邻能级的间隔随着 n 的增加而渐减，趋近于零。【注：轨道和能级的描述对象均是电子(因为公式中 E 、 r 都是电子的)；而“基态”的描述对象才为原子】【但若在我们之后将二型 E 、 r 中的(a_1 中的) m, r 、一型 E 、 r 中的 R 中的(a_1 中的) m, r 修正后，则能级、能量的描述对象便是原子了，但轨道仍然称为电子的轨道，且电子的轨道半径不变】

值得注意的是，轨道图中画的那些轨道是可能的轨道，能级图中的能级是可能的能级；即氢原子中，一个电子在一个时刻只能处于一个能级。电子从一个轨道跳到另一个轨道，称为跃迁。轨道图和能级图中，均以箭头来表示跃迁发生的两个轨道/能级，以及跃迁的方向。当原子处于最低能量状态时，或者说电子处于最低能级时，此时的原子称为基态原子；当氢原子的电子处于 $n=2$ 的能级时，此时氢原子处于第一激发态。

上到下的跃迁(能级高到低)也属于原子的自发辐射过程，莱曼系的谱线来源于所有 >1 的 n 向 1 跃迁的结果，巴尔末系的谱线则来自于所有 >2 的 n 向 2 跃迁。电子从所处的某个具体的 n 值，跃迁到 $n=+\infty$ 的过程，称为电离。基态电离能 $= E_\infty - E_n = -E_1 = -(-13.6\text{eV}) = 13.6\text{eV}$ 。

2.4 类氢离子的光谱

1. 类氢离子光谱的具体例子

类氢离子：只有一个核外电子，但核带有 $Z>1$ 的正电荷。比如 He^+ 、 Li^{2+} 、 Be^{3+} 。

毕克林系： He^+ 对应的线系。

①. 每隔一条谱线与巴尔末系“差不多”重合，但其另一些谱线位于巴尔末系的两相邻线之间。【毕克林系与巴尔末系的位置上“差不多”的线，也稍有波长差别】

②. $\tilde{\nu} = R_{\text{He}} \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n'^2}\right)$, $n' = 2.5, 3, 3.5, 4 \dots = R_{\text{He}} \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(\frac{n'}{2})^2}\right)$, $n' = 5, 6, 7, 8 \dots$
 $= R_{\text{He}} \cdot 2^2 \cdot \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n'^2}\right)$, $n' = 5, 6, 7, 8 \dots$ 。我们试着比较一下：毕克林系的 $\frac{1}{4} - \frac{4}{25}$ 稍 $<$ 巴尔末系

的位置 $\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} = \frac{1}{4} - \frac{1}{36}$, 且之后会提到因 $M_{\text{He}} > M_{\text{H}}(\frac{1}{1+\frac{m}{M}})$ 而导致的 $R_{\text{He}} > R_{\text{H}}$, 两个乘积因子一个缩小一个放大, 倍数不同, 因而对应谱线不重合, 然而同时又使得谱线不重合程度减弱, 即描述为了“差不多重合”。【之后所提到的R的理论值=当前的理论值 $\cdot (\frac{1}{1+\frac{m}{M}})$ < 当前的理论值, 是在 $m \rightarrow \mu$ 后, 纵向比较某特定R值(比如 R_{He}), 自身的理论值修正情况 ($\times \frac{1}{1+\frac{m}{M}}$); 而这里是在横向比较某两个R值的大小, 即它们的修正系数的相互比较 ($\times \frac{1}{1+\frac{m}{M_{\text{He}}}} > \times \frac{1}{1+\frac{m}{M_{\text{H}}}}$); 修正后的各元素的R的新理论值, 即为实验所得的正确R值】

类似地, Li^{2+} : $\tilde{v} = R_{\text{Li}} \cdot 3^2 \cdot (\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2})$; Be^{3+} : $\tilde{v} = R_{\text{Be}} \cdot 4^2 \cdot (\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2})$ 。可见:
 $\tilde{v} = R \cdot Z^2 \cdot (\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2})$, 其中 $m=4,5,6,7$, $n=m+1, m+2, \dots$ 。——但其中 $R_{\text{He}} \neq R_{\text{Li}} \neq R_{\text{Be}}$, 互有差别。R 值之所以改变, 是因为在推导玻尔氢原子理论时, 假定了原子核不动, 但其运动不可忽略(虽 m 大), 实际上应该是电子与原子核绕着体系的质心运动。

另外, 仍然可以将 $\tilde{v} = R \cdot Z^2 \cdot (\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2})$ 变成能量形式, 并从中可以看出:
 $E(n) = -\frac{Z^2 \cdot hc \cdot R}{n^2}$, 这便是之前我们所引用的这个家伙的来源。

2.里德伯常数的变化

①.约化质量:

一对等大反向的库仑力, 为原子核、电子的向心力提供者: $M \frac{v^2}{R} = m \frac{v^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 L^2}$, 可得到 $MW^2R = mw^2r$ 。而 $W=w$, 因此 $MR=mr$ 。这与杠杆原理 $Mg \cdot R \cdot \cos\theta = mg \cdot r \cdot \cos\theta$ 所得的结果一致, 但是是两个不同的模型。

我们假设 $R+r=L$, 利用 $MR=mr$, 则 $\frac{m}{M}r+r=L$, 得 $r = \frac{M}{M+m}L$; 同理得 $R = \frac{m}{M+m}L$ 。那么现在这么操作: $MW^2R = mw^2r = \frac{1}{2}MW^2R + \frac{1}{2}mw^2r = \frac{1}{2}(Mw^2 \frac{m}{m+M}L + mw^2 \frac{M}{M+m}L) = \frac{1}{2}(w^2 + w^2) \frac{Mm}{M+m}L = \frac{Mm}{M+m}w^2L = \mu w^2L = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 L^2}$ 。其中 $\mu = \frac{Mm}{M+m}$ 为折合(约化)质量。

由于体系角动量(甚至其分量)也遵循如下量子化原则: $MVR + mvr = n \cdot \frac{h}{2\pi}$ 。因此
 $MwR^2 + mwr^2 = Mw(\frac{m}{M+m}L)^2 + mw(\frac{M}{M+m}L)^2 = \mu(\frac{m}{m+M} + \frac{M}{M+m})wL^2 = \mu wL^2 = n \cdot \frac{h}{2\pi}$ 。——这两个等式: $\mu w^2L = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 L^2}$ 、 $\mu wL^2 = n \cdot \frac{h}{2\pi}$ 与之前用来联立得到除了 n 之外, 全是已知的理论值的二型 $r(n) = \frac{4\pi\epsilon_0}{\pi^2} \cdot \frac{n^2 h^2}{m \cdot Ze^2}$ 的第二种 $r(n)$ 求法的那两个公式: $m \frac{v^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ 、 $mv \cdot r = n \cdot \frac{h}{2\pi}$, 方程左边只差了一个倍数关系: $m \rightarrow \mu$, 扩大了 $\frac{M}{M+m}$ 倍(且 $r \rightarrow L$), 因此在 $\mu w^2L = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 L^2}$ 、 $\mu wL^2 = n \cdot \frac{h}{2\pi}$ 所联立解得的 $L(n)$ 中, 方程右边的分母得扩大 $\frac{M}{M+m}(\frac{1}{1+\frac{m}{M}})$ 倍, 即变成 $L(n) = \frac{4\pi\epsilon_0}{\pi^2} \cdot \frac{n^2 h^2}{m \cdot \frac{M}{M+m} Ze^2}$, 实际上就是将式中的 m 替换为了 μ 。

同样，像这里的二型 $L(n) = \frac{4\pi\epsilon_0}{4\pi^2} \cdot \frac{n^2 h^2}{\mu \cdot Ze^2}$ 一样，这里的二型 $E(n) = -\frac{2\pi^2 \mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \cdot n^2 h^2}$ 。那么在用这里的二型 $L(n)$ + 之前的一型 $r(n) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{n^2 e^2}{2Zhc \cdot R}$ [一型 $r(n)$ 中没有 m ，这里的一型 $L(n)$ 可以沿用它] 联立后，会得到修正后的 R 的新的理论值： $R = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{2\pi^2 \mu e^4}{h^3 c}$ ；或者使用这里的二型 $E(n)$ + 之前的一型 $E(n) = -\frac{Z^2 \cdot hc \cdot R}{n^2}$ 联立，也能得到它。——可见新 R 也随着旧 $m \rightarrow$ 新 μ ，相当于在旧 R 的基础上，乘以了 $\frac{M}{M+m} \left(\frac{1}{1+\frac{m}{M}} \right)$ 。——之前我们所得到的旧理论值 $R = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c}$ ，相当于是 R_∞ ，比 R_H 的实验值大；若我们将该理论值 R 乘以 $\left(\frac{1}{1+\frac{m}{M_H}} \right)$ ，则结果将和 R_H 的实验值符合得非常好；若将该理论值 $R_\infty \times \left(\frac{1}{1+\frac{m}{M_{He}}} \right)$ ，则结果将与 R_{He} 的实验值符合。可见引入了这一修正后，解释了不同元素的 M 不同所引起的 R 不同，且各 R 的理论值也变得与实验值一样了。【电子的轨道半径 $r(n) = L(n) \times \frac{r}{L} = L(n) \times \frac{r}{r+R} = L(n) \times \frac{M}{M+m} = \frac{4\pi\epsilon_0}{4\pi^2} \cdot \frac{n^2 h^2}{m \cdot \frac{M}{M+m} \cdot Ze^2} \times \frac{M}{M+m} = \frac{4\pi\epsilon_0}{4\pi^2} \cdot \frac{n^2 h^2}{m \cdot Ze^2}$ ，仍然是旧电子轨道半径】

里德伯常数随着原子核质量 M 变化曾被用来证实氢的同位素——氘的存在(类似 He^+ ，但 He^+ 的 $Z=2$ 、 $A=4$ ，而氘的 $Z=1$ 、 $A=2$)。起初有人从原子质量测定实验中，估计有质量为 2 单位的重氢存在。但算出来即使存在，其含量也很低。所以一时难以肯定。1932 年，尤雷把三升液氢蒸发到不足 1 立方厘米，提高了剩余液氢中重氢的含量；然后将其装入放电管，记录其光谱。发现莱曼系的头谱线都是双线。他测定了波长的差别，并以假定的重氢核质量算出对应的 R ，计算出了双线波长的差，结果与实验值符合。这样就肯定了氘的存在。

例题：已知一对正负电子绕其共同质心转动，会暂时形成类似于氢原子结构的“电子偶素”。试计算“电子偶素”从第一激发态向基态跃迁发射光谱的波长为多少？

解：利用 $\tilde{\nu} = R \cdot Z^2 \cdot \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = \left(R_\infty \cdot \frac{m}{m+m} \right) \cdot 1^2 \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{3R_\infty}{8}$ ，可得 $\lambda = \frac{8}{3R_\infty}$ 。

2.5 弗兰克-赫兹实验

光谱的研究，预言了能级的存在，以及其所可能存在的位置。首先则需实验验证能级是否真实存在。

1. 激发电势的测定

1.1. 第一激发电势

Frank 和赫兹最初进行的实验仪器：在玻璃容器中充以要测量的气体(最初研究的是汞汽；把空气抽出，维持适当温度，可得气压合适的汞汽)，together with 热阴极 K(低电势；发热以发射电子)、栅电极 G(平面金属网，用以加载高电势的同时，允许电子通过)、接收极板 A(加载低电势，并接收电子)，三者从左往右依次排列并与外部线路相连。【K、G 相距较远，电子被加速的同时，也与汞原子碰撞，但碰撞不一定传递能量；G、A 相距很近，视为无能量传递事件发生】

电子从 K 发出，被 KG 间电场加速。过程中，如果电子能量增加到与汞原子基态和第一激发态之间的能级差(约 4.9eV)相仿，电子将随时随地把能量传给汞原子，电子能量 \searrow ，但由于仍处于 KG 正向电场中，将再被加速，拥有一定能量后又通过碰撞传递能量给汞原子；如此反复，直到到了栅极 G 处，此时电子的能量将处于约(0, 4.9eV)的区间内，穿过 G 后，被 GA 间的 0.5V 反向电场减速。——对于那些在 G 网前一点点的地方传递给汞原子约 4.9eV 能量的电子，其剩余能量若 $<0.5\text{eV}$ ，则接下来将到不了 A 极。若 KG 间的可变正向加速电压被调节来恰好使得这样的电子很多，则 A 极所连的电流表显示的电流强度将显著 \searrow 。

因此随着横坐标 V_{KG} 从 0 开始地一点点加压，A 极接收到的电流(纵坐标)增大，到 $V_{KG}=4.1\text{V}$ 时，第一次达到极大值；之后电流突然下降，不久又上升，当 $V_{KG}=4.1\text{V}+4.9\text{V}$ 时，第二次达到极大值；当 $V_{KG}=4.1\text{V}+4.9\text{V}+4.9\text{V}$ 时，第三次达到极大值，以此类推。由于仪器上的接触电势存在，伏特计上的读数减了一些，整个图像可以被看作连同几个极值点 $V_{KG}=4.9\text{V}+4.9\text{V}+4.9\text{V}+\dots-0.8\text{V}$ ，整个地向左挪了 0.8V。

这里的 4.9V 被称为汞的第一激发电势：如果一个电子在一定电势差下被加速完成($qU=qE\cdot d$ ，走完这段 d)，与原子碰撞后恰能使原子的电子从最低能级激发到最近的较高能级，那么电子加速所跨过的电势差称为对应原子的第一激发电势。【几种元素的第一激发电势：汞，4.9eV；钠，2.12eV；钾，1.63eV；氮，2.1eV】

关于为什么要将相邻极大值点定义为第一激发电势，而不是相邻极小值点或者它们之中的任意一点呢，我是这么想的：电子数密度 $>>$ 汞原子数密度($\therefore V_{KG}-I$ 图中 I 在之后没有降至 0 的时刻)，在电子动能较 4.9eV 低得多，但 $>$ 反向电压 0.5eV 时，随着电压的增大，仍然没有电子给汞原子能量(n 不减小，保持不变)，电子们越过反向电压区域无脱单地奔向 A 极，单位时间内通过单位截面的电子数 $[v\cdot n=\text{m/s}\cdot\text{个}/\text{m}^3=\text{个}/(\text{m}^2\cdot\text{s})]$ 因其中的 v 随电压的增大而上升，乘以 A 极板总的横截面积 S ，应有

$n \cdot v \cdot S = n' \cdot v' \cdot S'$ (其中 n' 、 v' 、 S' 均为导线中的对应物理量), 而电流的微观表达式: $I = e \cdot n' \cdot v' \cdot S'$, 可知 A 极接收电流增大; 当电子动能到了 4.9eV 之下一点点时, 一部分电子开始给予汞原子能量并到不了 A, 且这部分的比例开始增大 (即能到达 A 极的电子数密度 n 开始减小), 但剩余的主力军仍然像原来一样穿过了 G 到达了 A 极, 且其速度 v 仍在增大。——于是 $v \uparrow n \downarrow$, 而刚开始 n 的 \downarrow 趋势很小, v 的增速 \uparrow 因加速电压的增速的不变而仍保持 \sqrt{U} 的增速, A 极电流仍在增大, 但随着 $n \downarrow$ 得更多, 而 v 的增速又没变, 且其增速 \sqrt{U} 比线性增长还慢, 接下来 I 的增大将减缓, 对应着曲线上升趋势变缓; 在 n 的减速降至 $\sqrt{\frac{1}{U}}$ 时, $v \cdot n$ 出入持平, 达到极大值点; 在 n 的减速快于线性时, $v \cdot n$ 就已经开始 shrink \searrow ——可见, 我们要的是 n 开始 down 的确切 V_{KG} 值, 而不是 $v \cdot n$ 所代表的 A 极板的接收电流开始 shrink 的对应 V_{KG} 值, 然而我们手中只有 $V_{KG}-I$ 曲线, 因此要在 $V_{KG}-I$ 中取最接近 n 开始下降的 V_{KG} 值——可见当 $v \cdot n$ 开始 \downarrow 时, n 一定在此之前就已经开始 \downarrow 了, 因此我们采用 $V_{KG}-v \cdot n$ 的极值点, 即 $V_{KG}-I$ 极值点来近似认为 $n(V_{KG})$ 的极值点, 或者说开始下降的点。

如果汞原子从这个激发态又跃迁到基态, 则应当有 4.9eV 的能量放出, 这时应该有光的发射, 波长可以计算出来: $h\nu = 4.9\text{eV}$, $\frac{hc}{\lambda} = 4.9 \times 1.6 \times 10^{-19}\text{J}$, 于是 $\lambda = 2500$ 埃。实验中测得的波长为 2537 埃, 与算得的符合。

1.2. 较高的激发电势

Frank 和赫兹改进后的实验仪器能测得较高的激发电势: 与原有不同之处, 只是在靠近阴极处加了个栅极 G' , KG' 的距离与 GA 的距离相当, 都很靠近 (近得 $<$ 电子在汞汽中的平均自由程), 碰撞区域不在其内。且 G' 、 G 等电位, 使得 $G'G$ 之间的电场强度为 0, 加速区域只存在 KG' 中。——新的仪器把加速和碰撞分在两个区域进行。

图中显示有许多个电流下降点, 它们出现在 V_{KG} 分别为 4.68、4.9、5.29、5.78、6.73eV 处。其中 4.9eV 即为之前所测得的第一激发电势。其他测得的激发电势中, 只有 6.73eV 有相应的光谱线被观察到, 波长为 1849 埃, 其余相当于原子被激发到一些状态, 从那里很难发生自发跃迁而发出辐射, 所以光谱中没有出现相应的谱线, 这些状态称为亚稳态。

以上叙述的实验已经可以看到, 原子被激发到不同的状态时, 吸收一定数值的能量, 这些数值是不连续的。足见原子的内部能量是量子化的, 即确实证实了原子能级的存在。

2. 电离电势的测定

电离：给予原子足够大的能量，使得原子中的电子离去。

电离能： $E_{\infty} - E_n$ ；**基态电离能**： $E_{\infty} - E_1$ 。

电离电势：将电子在电场中加速，如使它与原子碰撞刚刚足以使原子电离，则加速时跨过的电势差，称为对应原子的电离电势。【赫兹曾搭设过另一种仪器来测量各种原子的电离电势；电离电势也可以从光谱的实验数据推算，即电离电势 $=\frac{\text{电离能}}{\text{电子电量}} = \frac{E_{\infty} - E_n}{e}$ 。】

第一电离电势：把中性原子中的一个电子电离出去需要的电压。【各种元素具有一定的电离电势，这一事实也说明了，从原子的基态到电离状态的能量差别，对于各原子来说，是一定的；这也是原子内部能量量子化的一个反映】

2.6 量子化通则

索末菲理论：对玻尔氢原子理论的拓展，数学上进行了向广义的改进。电子绕原子核在平面上作椭圆运动，是二自由度的，可用极坐标 r 、 ϕ (与自然坐标系是有区别的!) 表示，对应的动量为**角动量** p_{ϕ} 以及**径向动量** p_r 。

1. 椭圆轨道理论

$\oint p_i \cdot dq_i = n_i \cdot h$ ，其中 i 代表某维度方向，比如 x 、 y 、 z 、 θ 、 ϕ 、 r 、 z 、 θ 、 r ； q_i 表示广义坐标，实质上就是 i ，不过一般只表示径向位移 r 、角位移 ϕ ； p_i 代表广义动量，即对应维度方向 i 下的动量，或者说与 q_i 、 dq_i 相对应的动量：即**线动量** p 或 **角动量** p_{ϕ} 。【注：**线动量** p 就是**动量** p ，**切向动量** p_s (理论力学会将称呼规范为**横向**) 与**径向动量** p_r 均为 p 在同一个**极坐标系**下的两个分量，它们相互垂直，且 p_s 、 p_r 与 p ，三者中只有其中的两者能满足上述量子化条件 (我不太相信在 p_r 和 p_s 均量子化时， p 也量子化，除非 3,4,5、5,12,13 和 0,6,6 等这些特殊情况，0,6,6 即为之后我们给出的圆周运动时 $p_s = p$ 的情形；如果不是 p_s 与 p_{ϕ} 含义相同，根据 $p_s = p$ 的圆周运动实例，以及再之后的 p_{ψ} 与 p_{ϕ} ，两个斜边与直角边均量子化的实例，我更愿相信与角动量量子化情况一致，动量也是直角边与斜边二者满足量子化的；然而事与愿违：这里两个直角边 p_s 、 p_r 是量子化的，但斜边 p 却不一定)；

角动量 p_ϕ 也是矢量，也有方向，其在磁场方向的分量 p_ψ 与其自身 p_ϕ 也均满足量子化条件(但因此在 $\perp\psi(\perp\mathbf{B})$ 方向便不满足量子化条件了)； p_s 与 p_ϕ 本质上是同一个意思，若 p_ϕ 量子化了则 p_s 也是量子化的，反之亦然。因为 $p_s \cdot ds = mv_s \cdot (r \cdot d\phi)$ 在单位和数值上均与 $p_\phi \cdot d\phi = mv_s r \cdot d\phi$ 相同，积分则也相同】

2.圆轨道理论来源

之前的圆轨道模型，便可以用这个理论，从两个方向上得到角动量量子化条件：比如从角动量方向： $\oint p_\phi \cdot d\phi = n_\phi \cdot h$ ，其中有心力场下电子角动量 p_ϕ 不变，于是 $p_\phi \cdot \oint d\phi = n_\phi \cdot h$ ，便得到了 $mvr \cdot 2\pi = n_\phi \cdot h$ ，即 $mv \cdot r = n_\phi \cdot \hbar$ 。这里 n_ϕ 的就是之前所介绍的主量子数 n 。——而从沿着圆周的动量上看： $\oint p_s \cdot ds = n_s \cdot h$ ，圆轨道的切向速度 v_s 等于速度 v ，且保持不变，因此 $p_s = mv_s = mv = p$ 保持不变，因此也可以提出来： $p_s \cdot \oint ds = n_s \cdot h$ ，即有 $mv \cdot 2\pi r = n_s \cdot h$ ，其中 s 方向表示 $\perp r$ 方向，即//切线方向，在物理意义上与 ϕ 方向相同，因此 $n_s = n_\phi = n$ 。(其他方法：大学物理和光学主要是以驻波条件+圆轨道来推导的；其利用了波粒二象性，将电子这个实物粒子看成了波；之后在3.1一节会介绍波粒二象性)

不过我们在这里可以反过来用 $\oint p_r \cdot dr = n_r \cdot h$ 和 $\oint p_\phi \cdot d\phi = n_\phi \cdot h$ 推导一下轨道为椭圆时的驻波条件： $\oint [p_r \cdot dr + p_\phi \cdot d\phi] = (n_r + n_\phi)h = n \cdot h$ ，其中 $p_r = mv_r = m\dot{r}$ ， $p_\phi = mv_s r = mr^2 \dot{\phi}$ ，代入即有 $\oint [m\dot{r} \cdot dr + mr^2 \dot{\phi} \cdot d\phi] = \oint [m\dot{r}^2 \cdot dt + mr^2 \dot{\phi}^2 \cdot dt] = \oint [mv_r^2 + mv_s^2] \cdot dt = \oint mv^2 \cdot dt = \oint mv \cdot ds = \oint \frac{h}{\lambda} \cdot ds = n \cdot h$ ，得到 $\oint ds = n \cdot \lambda$ ，即椭圆周长 $C = n \cdot \lambda$ 【其中 $mv = \frac{h}{\lambda} = \text{常量}$ ， $\lambda = \text{常量}$ 】。——大物中是从后往前推导的，且用的是圆轨道，来得到角动量量子化条件 $\oint p_\phi \cdot d\phi = n_\phi \cdot h$ 。

2.7 电子的椭圆轨道与氢原子能量的相对论效应

3.椭圆轨道方程和能量的计算

注： $\dot{\phi} = \frac{d\phi}{dt} = \omega$ ，是电子的角速度； $r\dot{\phi} = r \frac{d\phi}{dt} = r\omega$ ，为速度 v 在 $\perp r$ 方向的分量 v_s ； $\dot{r} = \frac{dr}{dt} = v_r$ ，为 v 在径向 r 方向上的分量。则利用极坐标系的两个方向上的动量守恒：

(1). $\oint p_\phi \cdot d\phi = n_\phi \cdot h$ ($\oint p_s \cdot ds = n_s \cdot h$)。同样，仍在有心力场下， $p_\phi = mv_s r = mr^2 \dot{\phi}$ 是常值，可提出，得到 $p_\phi = n_\phi \cdot \hbar$ ，即 $mr^2 \dot{\phi} = n_\phi \cdot \hbar$ 。(n_ϕ ：角量子数)——突然意识到， h 的单位是角动量的单位！

(2). $\oint \mathbf{p}_r \cdot d\mathbf{r} = n_r \cdot h$, 不过 $\mathbf{p}_r = m\mathbf{v}_r = m\dot{r}$ 没法提出来了: $\oint m\dot{r} \cdot d\mathbf{r} = n_r \cdot h$ 。【可能可以变换为 $\oint m\dot{r}^2 \cdot dt = \int_0^T m\mathbf{v}_r^2 \cdot dt = n_r \cdot h$ 】(n_r : 径量子数)

$$(3). E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{1}{2}m(\mathbf{v}_s^2 + \mathbf{v}_r^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{1}{2}m(r^2\dot{\phi}^2 + \dot{r}^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

利用(1).(3).两点, 即可得出椭圆轨道方程【说实话, 我猜①.机械能守恒(其中的势能部分相当于体现了平方反比律)②.相互作用力上的平方反比律(more detailed)③.角动量守恒, 使用三者中的任意两者, 即可得到轨迹方程】, 再利用(2).即可得到椭圆长短半轴的比 $\frac{b}{a} = \frac{n_\phi}{n_r + n_\phi}$, 令 $n = n_r + n_\phi$, 则短半轴: 长半轴 $\frac{b}{a} = \frac{n_\phi}{n}$ 。【这里估计长短半轴的数学表达式的得到, 来自于(1).(2).两个动量量子化方程, 再加上平方反比加速度所创造的曲率圆半径 = $\frac{mv^2}{a}$ 】

其中, 长半轴 $a = (n_r + n_\phi)^2 \frac{4\pi\epsilon_0}{4\pi^2} \cdot \frac{h^2}{m \cdot Ze^2} = \frac{4\pi\epsilon_0}{4\pi^2} \cdot \frac{n^2 h^2}{m \cdot Ze^2} = a_1 \cdot \frac{n^2}{Z}$, 结果与之前圆轨道时的二型 $r(n)$ 完全一致[这也是为什么当时要用 a 来表示 H 原子的玻尔第一轨道半径]。短半轴 $b = \frac{n_\phi}{n} \cdot a = a_1 \cdot \frac{n \cdot n_\phi}{Z}$ 。 a, b 和其中的 a_1 也因含有 m 而可以进一步修正; 不过若仅做 m 的修正, 则得到的应是当电子运行到椭圆的四个顶点时, 分别到原子核的距离。再乘以距离折算后, 应该得到电子的椭圆轨道的 a, b 仍然保持上述的值 $a_1 \cdot \frac{n^2}{Z}$ 、 $a_1 \cdot \frac{n \cdot n_\phi}{Z}$ 。

n 称为主量子数 $= n_r + n_\phi$, 它不能 $= 0$, 因为 $n_\phi \neq 0$ ——若 $n_\phi = 0$, 则没有角运动, 就不是轨道运动[可将其代入(1).中查看]。但 n_r 可以 $= 0$, 即可以没有径向运动(比如圆轨道)[可将其代入(2).中查看]。所以 n 从 1 开始取, 且 n_ϕ 也 ≥ 1 。因此当 $n=1$ 时, n_r 被迫只能取 0, 此时只能是圆轨道。

对于 $n=2$, $n_\phi=2, 1$ 时, n_r 分别可取 0, 1; 对于 $n=3$, $n_\phi=3, 2, 1$ 时, 对应的 $n_r=0, 1, 2$, 对应的短半轴 $b = a_1 \cdot \frac{9}{Z}, a_1 \cdot \frac{6}{Z}, a_1 \cdot \frac{3}{Z}$, 长半轴 a 保持不变均 $= a_1 \cdot \frac{9}{Z}$ 。因此, n 个主量子数则对应 n 条可能的轨道。

4.非相对论情形时，同一 n 值下 n 个轨道能量的 n 重简并

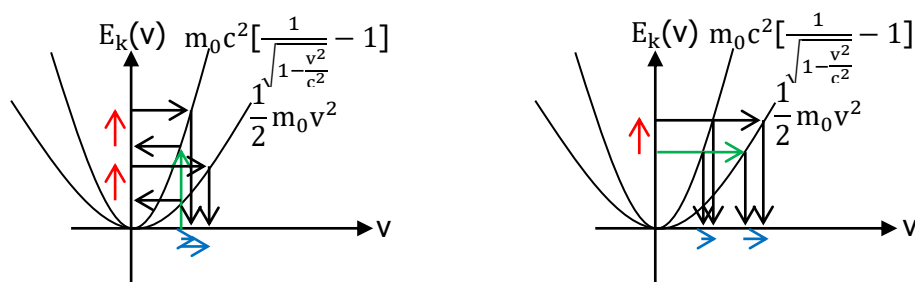
该理论下算得的 E 值与之前的二型 $E(n) = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \cdot n^2 h^2}$ 完全相同[可能也是利用 $E = \frac{1}{2}m(r^2\dot{\phi}^2 + \dot{r}^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$, 加上这里的“二型 $r(n)$ ”得到的, 只不过这里的 r 由俩 $a(n)$ 、 $b(n)$ 组成- -], 即电子的能量与玻尔的圆形轨道理论所得完全相同。当然, $E(n)$ 也因含有 m 而可以进一步修正成原子的能量。——由于二型 $E(n)$ 中不含 n_ϕ , 这说明对于相同的 n 值, 各 n 条轨道所对应的 n 个运动状态的能量, 是简并的(这 n 条轨道对应的能量因此便不该称为能级了; 因为它们并不分立和互异; 何况能级只因主量子数 n 的异而异)。

5.考虑相对论效应后, 轨道不再闭合, 轨道能量不再简并

(1).电子轨道的进动

如果考虑电子绕核运动的速度较大的话, 根据狭义相对论, 质量 $m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$, 动能 $= m_0 c^2 [\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1]$, 若经历相同的一段径向距离, 转化相同数值的势能为动能, 那么这部分动能若以 $m_0 c^2 [\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1]$ 表示, 则解算出的 v 值, 会比相同数值下的 $\frac{1}{2} m_0 v^2$ 所得的 v 更小。——即对于 $m_0 c^2 [\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1] = \frac{1}{2} m_0 v_2^2$, 真实情况下的 v_1 要比 v_2 更小: 我们可以将左式泰勒展开, 得到 $m_0 c^2 [(1 + \frac{v^2}{2c^2} + \frac{3v^4}{8c^4} + \frac{5v^6}{16c^6} + \dots) - 1] = (\frac{1}{2} + \frac{3v^2}{8c^2} + \frac{5v^4}{16c^4} + \dots) m_0 v^2$, 于是由于对于相同 v 值, $(\frac{1}{2} + \frac{3v^2}{8c^2} + \frac{5v^4}{16c^4} + \dots) m_0 v^2 > \frac{1}{2} m_0 v^2$, 则要使得不同 v 值下的 $(\frac{1}{2} + \frac{3v_1^2}{8c^2} + \frac{5v_1^4}{16c^4} + \dots) m_0 v_1^2 = \frac{1}{2} m_0 v_2^2$, 则只能有 $v_1 < v_2$ 。

【这里实际上应该用动能的增量的相等, 而不是动能表达式的相等, 来列方程: 相同的初、末动能, $(\frac{1}{2} + \frac{3v_1^2}{8c^2} + \frac{5v_1^4}{16c^4} + \dots) m_0 v_1^2 = \frac{1}{2} m_0 v_2^2$ plus $(\frac{1}{2} + \frac{3v_1'^2}{8c^2} + \frac{5v_1'^4}{16c^4} + \dots) m_0 v_1'^2 = \frac{1}{2} m_0 v_2'^2$, 但在也有 $v_1 < v_2$ 、 $v_1' < v_2'$ 的结论下, 我们尚不知是否一定满足(我当然愿意这个强结论被满足, 这样就不用介绍之后的弱结论了) $|v_1' - v_1| < |v_2' - v_2|$; 但若用初速度的相等(而不是相同的初动能), 加上相同的动能增量(即势能减少量), 可到 $\Delta(\frac{1}{2} v^2 + \frac{3v^4}{8c^2} + \frac{5v^6}{16c^4} + \dots) m_0 = \Delta(\frac{1}{2} m_0 v^2)$, 即 $(v + \frac{3v^3}{2c^2} + \frac{15v^5}{8c^4} + \dots) m_0 \cdot dv_1 = m_0 v \cdot dv_2$, 由于 $(v + \frac{3v^3}{2c^2} + \frac{15v^5}{8c^4} + \dots) m_0 > m_0 v$, 因此要想等式成立, 必须有 $|dv_1| < |dv_2|$ 。即 $|v_1' - v_1| < |v_2' - v_2|$ 。——这个图景还可以用函数图像来表示: 后一个初始条件对应下图中左边的图: 同一个横坐标 x 下, 两个函数 $y(x)$ 在 y 方向变化相同的 Δy , 所对应的 Δx 的比较, 即 $\frac{dx}{dy} \big|_{x=x_0} = \frac{1}{y'(x_0)}$; 这可转化为, 同 x 下, 变化相同 Δx 所对应的 Δy 的比较, 即对应斜率 $\frac{dy}{dx} \big|_{x=x_0} = y'(x_0)$ 的比较。只不过大小关系相反; ——右图对应前一个初始条件: 两个函数 $x(y)$ 在同一个纵坐标 y 下, 两个函数变化相同的 Δy , 其所对应的 Δx 的比较, 即 $\frac{dx}{dy} \big|_{y=y_0} = x'(y_0)$; 它同样可以通过 $\frac{dy}{dx} \big|_{y=y_0} = \frac{1}{x'(y_0)}$ 的大小关系取反来得到, 但我们不如就使用 $x'(y_0)$ 。——根据 $x'(y_0) = \frac{dx}{dy} \big|_{y=y_0} = (\frac{dy}{dx} \big|_{x=x(y_0)})^{-1} = (y'(x(y_0)))^{-1}$, 同一个 y_0 但不同的两个函数 $x(y)$, 则代入 $(y'(?))^{-1}$ 的横坐标值 $x(y_0)$ 不同; 经典理论的 $x(y_0)$ 更大, 但 x 越大, 经典理论的 $y'(x)$ 虽也越大, 但 $y''(x)$ 即增速没有相对论的大; 因此即使同一 y_0 下, 相对论的横坐标 $x(y_0)$ 更小, 其斜率 $y'(x(y_0))$ 也不一定比经典理论的小, 则 $x'(y_0) = (y'(x(y_0)))^{-1}$ 便不一定比经典理论的大, 即 $|v_1' - v_1|$ 不一定 $> |v_2' - v_2|$: 这似乎符合我们的期望: 若恒有相对论的 $y'(x(y_0))$ 更大, 则其 $x'(y_0)$ 更小, 则其 $|v_1' - v_1|$ 更小。



说实话我们可以直接尝试着得到 $x'(y_0)$, 进而直接比较: 设 $m_0 c^2 [\frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} - 1] = E_k$,

得到 $(\frac{E_k}{m_0 c^2} + 1) = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$, 于是 $\frac{1}{(\frac{E_k}{m_0 c^2} + 1)^2} = 1 - \frac{v^2}{c^2}$, 进而 $v^2 = c^2 (1 - \frac{1}{(\frac{E_k}{m_0 c^2} + 1)^2})$, 于是

$2vv' = c^2 \cdot 2 \cdot \frac{\frac{1}{m_0 c^2}}{(\frac{E_k}{m_0 c^2} + 1)^3} = \frac{1}{m_0} \cdot \frac{1}{(\frac{E_k}{m_0 c^2} + 1)^3}$, 因此 $v' = \frac{1}{m_0} \cdot \frac{1}{(\frac{E_k}{m_0 c^2} + 1)^3} \cdot \frac{1}{2c \sqrt{1 - \frac{1}{(\frac{E_k}{m_0 c^2} + 1)^2}}} = \frac{1}{2m_0 c}$.

$\frac{1}{(\frac{E_k}{m_0 c^2} + 1)^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{1}{(\frac{E_k}{m_0 c^2} + 1)^2}}}$. 这里的 v' 即 $v'(E_k)$, 即为 $x'(y_0)$; 对于 $\frac{1}{2} m_0 v^2 = E_k$, 可得 $v^2 = \frac{2E_k}{m_0}$,

进而 $2vv' = \frac{2}{m_0}$, 于是 $v' = \frac{1}{m_0 v} = \frac{1}{m_0 \sqrt{\frac{2E_k}{m_0}}} = \frac{1}{\sqrt{2m_0 E_k}}$. ——用前者除以后者, 可得 $\frac{1}{\sqrt{2m_0 c}}$.

$\frac{1}{(\frac{E_k}{m_0 c^2} + 1)^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{E_k}{(\frac{E_k}{m_0 c^2} + 2) \frac{E_k}{m_0 c^2}}}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{(\frac{E_k}{m_0 c^2} + 1)^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{E_k}{(\frac{E_k}{m_0 c^2} + 2) \frac{E_k}{m_0 c^2}}}} < \frac{1}{2} < 1$. 因此可以得到出, 该强结论成立.

立. 即不论是初动能相等, 还是初速度相等, 在数值相同的势能转换为动能(动能改变量相同)后, 相对论情况下的速度改变量的绝对值 $|v'_1 - v_1| < \text{经典}|v'_2 - v_2|$.

因此, 对于采用经典理论($\frac{1}{2} m_0 v^2$)所得的原椭圆轨道, 任取其上一点, 赋予电子在该点处曾有的动能或者速度, 电子将遵循类似楞次定律的规律: 即在同一个近核点(虽然绝对不是同一个点, 这里理解为先后的径向方向距离相同, 以保证 $|\Delta E_k|$ 相同), 速度增量没那么大, 速度比非进动椭圆轨道上的较大值要小; 在同一个远核点, 速度没减小之前那么多, 速度比之前较小的非相对论值要大。

不仅是近核点和远核点, 除了同样的初始重生点之外, 相对论型新轨道的其余点相对于初始重生点的速度大小改变量 Δv 均比旧椭圆轨道同径向距离 r 处的点的 Δv 更小。这导致椭圆不仅其尺寸(a、b)增大了, 还在绕着核这个“焦点”旋转——并且我估计椭圆长轴和短轴及其整体的旋转方向, 将与电子绕着原子核作进动的类椭圆轨道运动的扫行方向相反; 理由在于电子在近核点附近(同 r 处)速度比以前更大了, 并且因此电子的近核点更远了。电子在近核点处, 椭圆轨道裂开, 变成双曲线, 飞出后由于引力的捕获, 电子径向速度反向, 轨道又愈合为椭圆。电子绕核扫向与椭圆作进动的旋转方向的关系, 类似于你用一笔画画五角星时, 笔尖的顺时针绕向(比如先后画角的两个边时, 后画的边相对于先画的边, 可看作朝着顺时针转动了 $180^\circ - \frac{360^\circ}{5} \times 2 = 36^\circ$)将对对应着五角星的角在绘画过程中, (以角度 $\frac{360^\circ}{5} = 72^\circ$)整个整个地逆时针出现。——与这个东西类似的一个镜面反复 reflection 问题, 我在 book2 中已经在数学上阐述过了。

【这相当于宏观图景下的：火星救援中阿瑞斯 3 号利用引力弹弓效应，在近地点处利用地球重力并大角度弹射，划出局部的近似双曲线凹部，然后近似径向(\hat{r} 方向，即近似 θ 不变地)地飞快远离地球；由于近地点势能转化为动能较多(虽然可能没旧理论下的多，因为近地点更远了)、近地点速度本身更大、去往相同 r 处的势能所需用动能来转化的量更少(近地点更远了)，因此远地点也更远了，能飞到更远处了；之后才对应着径向速度变为 0，然后沿着近似椭圆轨道的回归。再次引力弹弓，如此重复——每一次引力弹弓弹射，电子都会“刹不住车”地使得椭圆短半轴比经典的更胖、更长、且同向于扫行方向偏移和开裂，开裂方向(滑出近核点势阱)相对于双曲线的接近近核点那半部分的绕向在 $<180^\circ$ 方向上的相反方向，即为椭圆旋转方向，而从远核点回来后，形成的长半轴所在的更饱满的椭圆轨迹，便更进一步强调和再次指出了之前所滑出引力井的方向。】

该类进动还有个非常有趣的特征：红色小标题中所言的“轨道不闭合”，有两个意义上的不闭合：第一，椭圆轨道不再固定，转而变为一个个花瓣式的类椭圆轨道的无缝衔接，这些轨道只在近核点裂开，对其他轨道开放接口，长半轴及其他大部分保持椭圆状貌；第二，椭圆轨道的进动，相邻两个类椭圆轨迹的旋转角，不一定能整除 360° ，甚至该旋转角以度为单位时与 360 没有最小公倍数(比如旋转角为 $\sqrt{3}\text{rad}$)，这将意味着每一个远核点均跳转无法回到最初的远核点，也就无法回到任何一个曾经去过的远核点，这样意义上的电子轨道才是真正不闭合的——该花有无数个花瓣，每个花瓣不重合只交叠。

(2).同一 n ，不同轨道的不同能量

墨索菲将能量守恒 $E = \frac{1}{2}m_0(\dot{r}^2 + r^2\dot{\phi}^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ 中的 $\frac{1}{2}m_0(\dot{r}^2 + r^2\dot{\phi}^2)$ 修改为 $m_0c^2[\frac{1}{\sqrt{1-\frac{(r^2\dot{\phi}^2 + \dot{r}^2)}{c^2}}} - 1]$ ，且引入约化质量 $\mu = \frac{Mm_0}{M+m_0}$ 变为 $\mu c^2[\frac{1}{\sqrt{1-\frac{(r^2\dot{\phi}^2 + \dot{r}^2)}{c^2}}} - 1]$ ，再加上相当于二型 $r(n)$ 的 a, b 的表达式，即可得到(二型)氢原子能量 $= \mu c^2[\frac{1}{\sqrt{1+\frac{\alpha^2 Z^2}{(n_r + \sqrt{n_\phi^2 - \alpha^2 Z^2})^2}}} - 1]$ 。

这里 $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} = 7.29720 \times 10^{-3} \approx \frac{1}{137}$ ，无量纲，历史上被称为精细结构常数，表示电子在第一玻尔轨道上的运动速度 $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar}$ 和真空中光速 c 的比值。该 $E(n_r, n_\phi)$ 可展成级数 $E(n_r, n_\phi) = -hc \cdot [\frac{R \cdot Z^2}{n^2} + \frac{R \cdot Z^4 \alpha^2}{n^4} (\frac{n}{n_\phi} - \frac{3}{4}) + \dots] \approx -hc \cdot [\frac{R \cdot Z^2}{n^2} + \frac{R \cdot Z^4 \alpha^2}{n^4} (\frac{n}{n_\phi} - \frac{3}{4})]$ ，可将 $\frac{n}{n_\phi}$ 换成 $\frac{a}{b}$ 带入已忽略了 α 的高次项($\alpha^4, \alpha^6 \dots$; α 太小了，可以这么做)的结果中去。同一个 n 下，各轨道的 a 是不变的，当 n_ϕ 或者说 b 增大时，对应轨道能量变高； b 越小， E 越低，这说明椭圆越扁长，能量越低；圆轨道能量最高。【其中第二项称为能量的相对论效应项】

【相对论情形下，椭圆越椭，原子体系能量越低，这让我有点不放心之前做出的推断了：在之前相对论情形的第一个预言中，椭圆轨道变成不闭合时，我预言近核点更远、速度更大，从而导致轨道旋转方向与电子相反；现在看来我们不能假设初动能或初速度一致，这样的话相对论情形下的机械能之和要等于甚至大于经典情形；因此相对论情形在相同势能位置上的初动能一定小于非相对论情形的初动能(当然速度也就必得更小)，之后则可能导致近核点更近、速度更小，以至于轨道旋转方向与电子绕核扫行方向相同(这对应着椭圆轨道撕裂时，并非大角度弹射，而是小角度甚至负角度被拉扯着抛铅球般地抛出)】

之前体系中的光谱项 $T(n) = \frac{R \cdot Z^2}{n^2}$ ，满足 $E(n) = -hc \cdot T(n)$ ，那么这里的光谱项 $T(n, n_\phi) = -\frac{E(n, n_\phi)}{hc} = \frac{R \cdot Z^2}{n^2} + \frac{R \cdot Z^4 \alpha}{n^4} \left(\frac{n}{n_\phi} - \frac{3}{4} \right) + \dots \approx \frac{R \cdot Z^2}{n^2} + \frac{R \cdot Z^4 \alpha}{n^4} \left(\frac{n}{n_\phi} - \frac{3}{4} \right)$ 。

可见，光谱项和能级的第一项即为波尔理论的结果，第二项是相对论效应项，对于同一 n ，不同 n_ϕ 所对应的椭圆轨道上的电子(or 拥有不同轨道的原子)，具有不同的光谱项和能量。

2.8 原子空间取向的量子化与史特恩-盖拉赫实验

我们已经先后讨论了，电子线动量朝 r 和 $\perp r$ 方向的投影(的环积分) $[\oint p_r \cdot dr = n_r \cdot h, \oint p_s \cdot ds = n_s \cdot h]$ 、电子(原子)的角动量 $[mv \cdot r = n \cdot \hbar, \mu \omega L^2 = n \cdot \frac{h}{2\pi}, \oint p_\phi \cdot d\phi = n_\phi \cdot h]$ ，电子轨道的大小、形状[二型 $r(n)$ 、 $a(n)$ 、 $b(n, n_\phi)$]，以及原子内部的能量的量子化[二型 $E(n)$ 、 $E(n, n_\phi)$]，均是量子化的。——本节来介绍介绍角动量 p_ϕ 在磁场方向的分量 p_ψ 也满足量子化条件： $\oint p_\psi \cdot d\psi = n_\psi \cdot h$ ，导致原子的角动量的取向(α)也是量子化的。多年来的文献将其称为(原子的)空间量子化。

1. 电子轨道运动的磁矩 μ

电子绕核的椭圆运动，相当于一个相反方向的环形电流，那么将产生磁矩 $\mu = i \cdot A$ 。而磁矩在磁场中又要与磁感应强度矢量相互作用，使得产生磁矩的电流环受到力矩，类似于电磁学中的“载流线圈在均匀磁场中所受力矩”：利用 $M = \oint r \times (i \cdot dL \times B)$ 安培力，可以得到 $M = m \times B$ ，其中的 m 即为磁矩 $i \cdot S$ ，即这里的 $\mu = i \cdot A$ 。——其中 $i = \frac{dq}{dt} = \frac{-e}{T} = -\frac{e}{T}$ ， $A = \int_0^{2\pi} \frac{1}{2} \cdot r(r \cdot d\phi) = \int_0^T \frac{1}{2} \cdot r^2(\omega \cdot dt) = \int_0^T \frac{1}{2} \cdot v_s r \cdot dt = \int_0^T \frac{1}{2} \cdot \frac{p_\phi}{m} \cdot dt = \frac{p_\phi}{2m}$ 。 T (对一个个小三角形面积的求和)，由于左式中负号的存在，那么其中的 e 表示符号为正的电子电量；而又因右式为正($0 \sim 2\pi$ 的积分限的积分结果为正，对应正的 p_ϕ)，因此 $M = \mu \times B$ 中的 μ 中的 A 方向得以右手定则使用于电子绕向所得，以使得 $i \cdot A$ 即 M 的方

向同向于四指为**电流 i 绕向**时的大拇指方向；而由于 \mathbf{p}_ϕ 是电子的角动量，因此 \mathbf{p}_ϕ 同向于四指为**电子 e 绕向**时的大拇指方向，于是 \mathbf{p}_ϕ 同向于这样设定下的 \mathbf{A} ，那么若设这样的 \mathbf{A} 的单位法向量为 \mathbf{n} ，则 $\mathbf{p}_\phi = \mathbf{p}_\phi \cdot \mathbf{n} = n_\phi \cdot \hbar \mathbf{n}$ 。

【我们还可设 $i = \frac{dq}{dt} = \frac{e}{T}$ ，此时若 e 自带正负号，则 \mathbf{A} 的方向在定义上不变，仍为对应粒子的；但若此时的 e 恒正，则 \mathbf{A} 中需为对粒子正负信息处理后的结果，此时 \mathbf{A} 永远是等效电流的——也就是说，要么 i、 \mathbf{A} 中均含有带电粒子的信息(若 i 为带电粒子有符号的电量、则 \mathbf{A} 为带电粒子的轨道绕向)；要么 i、 \mathbf{A} 均不包含带电粒子的信息，都是电流(电量恒正)和电流绕向】

【关于如何得到 $\mathbf{M} = \mathbf{m} \times \mathbf{B}$ 的： $\mathbf{M} = \oint \mathbf{r} \times (\mathbf{I} \cdot d\mathbf{L} \times \mathbf{B}) = \mathbf{I} \cdot \oint \mathbf{r} \times (d\mathbf{L} \times \mathbf{B})$ ，其中类比 $\mathbf{w} \times \mathbf{r} = \mathbf{v}_s$ (切向速度)，两边乘以 dt，得到 $d\theta \times \mathbf{r} = d\mathbf{L}$ ，代入其中，得 $\mathbf{M} = \mathbf{I} \cdot$

$\oint \mathbf{r} \times ((d\theta \times \mathbf{r}) \times \mathbf{B}) = \mathbf{I} \cdot \oint \mathbf{r} \times [(d\theta \cdot \mathbf{B})\mathbf{r} - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{B})d\theta] = \mathbf{I} \cdot \oint -(\mathbf{r} \cdot \mathbf{B})(\mathbf{r} \times d\theta) = \mathbf{I} \cdot$

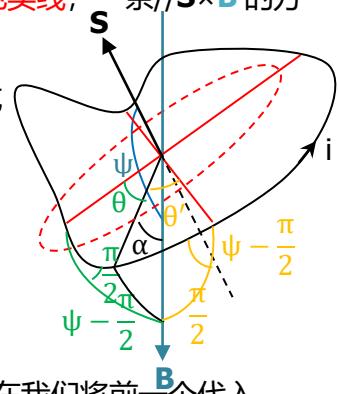
$\oint (\mathbf{r} \cdot \mathbf{B})(d\theta \times \mathbf{r}) = \mathbf{I} \cdot \oint (\mathbf{r} \cdot \mathbf{B} \cdot \cos\alpha)(d\theta \times \mathbf{r})$ ，在图中，**两条红色实线**，一条// $\mathbf{S} \times \mathbf{B}$ 的方向，另一条的方向// $(\mathbf{S} \times \mathbf{B}) \times \mathbf{S}$ 。根据球面三角学， $\cos\alpha = \cos$

$\theta \cdot \cos(\psi - \frac{\pi}{2}) + \sin\theta \cdot \sin(\psi - \frac{\pi}{2}) \cdot \cos\frac{\pi}{2}$ ，即有 $\cos\alpha = \cos\theta \cdot \sin\psi$ ；或者同样地， $\cos\alpha = \cos\theta' \cdot \cos\frac{\pi}{2} + \sin\theta' \cdot \sin\frac{\pi}{2} \cdot \cos(\psi - \frac{\pi}{2})$ ，也可得到

$\cos\alpha = \sin\theta' \cdot \sin\psi$ ，其中 $\theta + \theta' = \frac{\pi}{2}$ ，且 θ 、 θ' 在环流所在平面上的

正方向相反(θ 以 i 的绕向为正、 θ' 与之相反)、起边不同

(θ 以 $(\mathbf{S} \times \mathbf{B}) \times \mathbf{S}$ 的**红线**为起边， θ' 以 $\mathbf{S} \times \mathbf{B}$ 的**红线**为起边)】



【因此 $\cos\alpha = \cos\theta \cdot \sin\psi$ 与 $\cos\alpha = \sin\theta' \cdot \sin\psi$ 含义相同；现在我们将前一个代入

$\mathbf{M} = \mathbf{I} \cdot \oint (\mathbf{r} \cdot \mathbf{B} \cdot \cos\alpha)(d\theta \times \mathbf{r})$ ，得到 $\mathbf{M} = \mathbf{I} \cdot \oint (\mathbf{r} \cdot \mathbf{B} \cdot \cos\theta \cdot \sin\psi)(d\theta \times \mathbf{r}) = \mathbf{I} \cdot \mathbf{B} \cdot \sin\psi \cdot$

$\oint (\mathbf{r} \cdot \cos\theta)(d\theta \times \mathbf{r}) = \mathbf{I} \cdot \mathbf{B} \cdot \sin\psi \cdot \oint \mathbf{r} \times d\mathbf{L}$ ；而根据我们的结论 $\mathbf{M} = \mathbf{m} \times \mathbf{B} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \times \mathbf{B} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \cdot$

$\mathbf{B} \cdot \sin\psi \cdot \frac{\mathbf{S} \times \mathbf{B}}{\sin\psi} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{B} \cdot \sin\psi \cdot \frac{(\mathbf{S} \cdot \mathbf{S} \times \mathbf{B})}{\sin\psi} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{B} \cdot \sin\psi \cdot \frac{\mathbf{S} \times \mathbf{B}}{\sin\psi}$ ，两式相对比，可得到 $\oint \mathbf{r} \times d\mathbf{L} = \frac{\mathbf{S} \times \mathbf{B}}{\sin\psi}$ ，

其中 $\hat{\mathbf{S}}$ 、 $\hat{\mathbf{B}}$ 分别为 \mathbf{S} 、 \mathbf{B} 方向的单位矢量。——这个结论我暂时没想出应该怎么证明，就先留给读者们了；读者可以先用矩形线圈和圆形线圈，加上其相对于 \mathbf{B} 的特殊方位角，来看看 $\oint \mathbf{r} \times d\mathbf{L} = \mathbf{S} \times \hat{\mathbf{B}}$ 对于它们成不成立；这里的 ψ 与之后的 $\alpha(\mathbf{p}_\phi$ 与的 \mathbf{B} 夹角)含义相同，因此这里的 α 最好用其他字母代替。这里的 θ 也应写作 ϕ 的，那就用 θ 来代替 α 吧】

【注意：既然有 $d\theta \times \mathbf{r} = d\mathbf{L}$ ，那么 $d\theta \cdot \mathbf{B} \neq 0$ ，而是 $d\theta \cdot \mathbf{B} = d\theta \cdot \mathbf{B} \cdot \cos\psi$ 。不过由于 $\mathbf{r} \times \mathbf{r} = \mathbf{0}$ ，则前一项仍为 0；但不应有 $d\mathbf{L} = d\theta \times \mathbf{r}$ ，因为此时 $\mathbf{v}_s \cdot dt$ 所算出来的是 $d\mathbf{L}_s$ ，因此其实上面的 $d\mathbf{L}$ 都只是 $d\mathbf{L}_s$ ；现在我们重新整理思路：一开始不如直接 $\mathbf{M} = \mathbf{I} \cdot$

$\oint \mathbf{r} \times (d\mathbf{L} \times \mathbf{B}) = \mathbf{I} \cdot \oint [(\mathbf{r} \cdot \mathbf{B})d\mathbf{L} - (\mathbf{r} \cdot d\mathbf{L})\mathbf{B}]$ ，其中 $\mathbf{r} \cdot \mathbf{B} = \mathbf{r} \cdot \mathbf{B} \cdot \cos\alpha = \mathbf{r} \cdot \mathbf{B} \cdot \cos\theta \cdot \sin\psi$ ，

因此该项 $\mathbf{I} \cdot \oint (\mathbf{r} \cdot \mathbf{B})d\mathbf{L}$ 的值仍为 $\mathbf{I} \cdot \mathbf{B} \cdot \sin\psi \cdot \oint \mathbf{r} \times d\mathbf{L}$ (但该 $d\mathbf{L}$ 不再是之前表示 $d\mathbf{L}_s$ 的 $d\mathbf{L}$ 了)；

而后者 $\mathbf{r} \cdot d\mathbf{L} = \mathbf{r} \cdot d\mathbf{r} = r \cdot dr = d(\frac{r^2}{2})$ ，于是后项 = $\oint [-(\mathbf{r} \cdot d\mathbf{L})\mathbf{B}] = -\mathbf{B} \oint d(\frac{r^2}{2}) = -\mathbf{B} \frac{r^2(\theta)}{2} \Big|_{m+0}^{m+2\pi}$

= 0。——因此结果仍然归结为：为何 $\oint \mathbf{r} \times d\mathbf{L} = \frac{\mathbf{S} \times \mathbf{B}}{\sin\psi}$ ？】

【我们考虑一下该环积分在 $\frac{\mathbf{S} \times \mathbf{B}}{\sin\psi}$ 方向上的大小: $\frac{\mathbf{S} \times \mathbf{B}}{\sin\psi} \cdot \oint \mathbf{x} \cdot d\mathbf{L} = \frac{\mathbf{S} \times \mathbf{B}}{\sin\psi} \cdot \frac{\mathbf{S} \times \mathbf{B}}{\sin\psi}$, 并且将 $d\mathbf{L}$ 拆分为 $d\mathbf{L}_s$ 和 $d\mathbf{L}_r$, 即有 $\frac{1}{\sin\psi} \oint \mathbf{x} \cdot (d\mathbf{L}_s + d\mathbf{L}_r) \cdot (\hat{\mathbf{S}} \times \mathbf{B}) = S$ 。——一方面, 对于 $d\mathbf{L}_s$ 的积分, 即有 $\frac{1}{\sin\psi} \oint \mathbf{x} \cdot d\mathbf{L}_s \cdot (\hat{\mathbf{S}} \times \mathbf{B}) = \frac{1}{\sin\psi} \oint \mathbf{x} \cdot \mathbf{B} \cdot (d\mathbf{L}_s \times \hat{\mathbf{S}}) = \frac{1}{\sin\psi} \mathbf{B} \cdot \oint \mathbf{x} \cdot ((d\boldsymbol{\theta} \times \mathbf{r}) \times \hat{\mathbf{S}}) = \frac{1}{\sin\psi} \mathbf{B} \cdot \oint \mathbf{x} \cdot ((d\boldsymbol{\theta} \cdot \hat{\mathbf{S}})\mathbf{r} - (\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{S}})d\boldsymbol{\theta}) = \frac{1}{\sin\psi} \mathbf{B} \cdot \oint \mathbf{x} \cdot (d\boldsymbol{\theta} \cdot \hat{\mathbf{S}})\mathbf{r} = \frac{1}{\sin\psi} \mathbf{B} \cdot \oint \mathbf{x} \cdot d\boldsymbol{\theta} \cdot \mathbf{r} = \frac{1}{\sin\psi} \oint \mathbf{x} \cdot d\boldsymbol{\theta} \cdot \mathbf{r} \cdot \cos\alpha = \frac{1}{\sin\psi} \oint \mathbf{x} \cdot d\boldsymbol{\theta} \cdot \mathbf{r} \cdot \cos\theta \cdot \sin\psi = \oint r^2 \cdot \cos^2\theta \cdot d\theta = \oint r^2 \cdot \frac{\cos 2\theta + 1}{2} \cdot d\theta = \frac{1}{2} \oint r^2 d\theta + \frac{1}{2} \oint r^2 \cos 2\theta \cdot d\theta = S + \frac{1}{4} \oint r^2 \cdot d\sin 2\theta = S + \frac{1}{4} [r^2 \sin 2\theta]_{m+0}^{m+2\pi} - \oint \sin 2\theta \cdot 2rdr = S - \oint \sin\theta \cos\theta \cdot rdr$ 。等下我们将看到, 这多出的一项就是对 $d\mathbf{L}_r$ 的积分:

——而对于 $d\mathbf{L}_r$ 的积分, 有: $\frac{1}{\sin\psi} \oint \mathbf{x} \cdot d\mathbf{L}_r \cdot (\hat{\mathbf{S}} \times \mathbf{B}) = \oint \mathbf{x} \cdot d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}} \cdot \frac{\mathbf{S} \times \mathbf{B}}{\sin\psi} = \oint \mathbf{x} \cdot d\mathbf{r} \cdot \sin\theta = \oint r \cos\theta \cdot d\mathbf{r} \cdot \sin\theta$, 哈哈, 这就是 $d\mathbf{L}_s$ 的积分中的负号项! 两者相抵消, 得到 $\frac{1}{\sin\psi} \oint \mathbf{x} \cdot (d\mathbf{L}_s + d\mathbf{L}_r) \cdot (\hat{\mathbf{S}} \times \mathbf{B}) = S$, 即证明了 $\oint \mathbf{x} \cdot d\mathbf{L}$ 在 $\hat{\mathbf{S}} \times \mathbf{B}$ 的方向上的投影就是 S ; 接下来要么证明 $\oint \mathbf{x} \cdot d\mathbf{L}$ 在 $(\mathbf{S} \times \mathbf{B}) \times \mathbf{S}$ 的方向上的投影 = 0, 要么证明 S 是 $\oint \mathbf{x} \cdot d\mathbf{L}$ 在 \mathbf{L} 所在平面上的最大值。我们可用同样的方法证明 $\oint \mathbf{x} \cdot (d\mathbf{L}_s + d\mathbf{L}_r) \cdot (\mathbf{S} \times \mathbf{B}) \times \mathbf{S} = 0$: $\oint \mathbf{x} \cdot (\mathbf{S} \times \mathbf{B}) \cdot [\mathbf{S} \times d\mathbf{L}] = \oint \mathbf{x} \cdot (\mathbf{S} \times \mathbf{B}) \cdot [\mathbf{S} \times d\mathbf{L}]$, 这个不好, 更好的是 $\oint \mathbf{x} \cdot \mathbf{S} \cdot [d\mathbf{L} \times (\mathbf{S} \times \mathbf{B})] = \oint \mathbf{x} \cdot \mathbf{S} \cdot [(d\mathbf{L} \cdot \mathbf{B})\mathbf{S} - (d\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})\mathbf{B}] = \oint \mathbf{x} \cdot (d\mathbf{L} \cdot \mathbf{B}) \cdot \mathbf{S}^2 \sim \oint \mathbf{x} \cdot d\mathbf{L} \cdot \mathbf{B}$, 即只需证明 $\oint \mathbf{x} \cdot d\mathbf{L}$ 在 \mathbf{B} 方向上的投影为 0。为此我们求 $\frac{1}{\sin\psi} \oint \mathbf{x} \cdot d\mathbf{L} \cdot \mathbf{B}$ 。

一方面 $\frac{1}{\sin\psi} \oint \mathbf{x} \cdot d\mathbf{L}_s \cdot \mathbf{B} = \frac{1}{\sin\psi} \oint \mathbf{x} \cdot (d\boldsymbol{\theta} \times \mathbf{r}) \cdot \mathbf{B} = \frac{1}{\sin\psi} \oint \mathbf{x} \cdot \mathbf{r} \cdot (\mathbf{B} \times d\boldsymbol{\theta}) = -\frac{1}{\sin\psi} \oint \mathbf{x} \cdot \mathbf{r} \cdot (\hat{\mathbf{S}} \times \mathbf{B})d\theta = -\oint \mathbf{x} \cdot \mathbf{r} \cdot \sin\theta \cdot d\theta = -\oint r^2 \cos\theta \cdot \sin\theta \cdot d\theta = -\frac{1}{4} \oint r^2 \cdot d\cos 2\theta = -\frac{1}{4} \oint \cos 2\theta \cdot 2rdr = -\frac{1}{2} \oint \cos 2\theta \cdot rdr = -\frac{1}{2} \oint (2\cos^2\theta - 1) \cdot rdr = -\oint \cos^2\theta \cdot rdr + \frac{1}{2} \oint rdr = -\oint \cos^2\theta \cdot rdr + \oint d(\frac{r^2}{4}) = -\oint \cos^2\theta \cdot rdr$; 另一方面 $\frac{1}{\sin\psi} \oint \mathbf{x} \cdot d\mathbf{L}_r \cdot \mathbf{B} = \frac{1}{\sin\psi} \oint \mathbf{x} \cdot d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{B} = \frac{1}{\sin\psi} \oint \mathbf{x} \cdot d\mathbf{r} \cdot \cos\theta \cdot \sin\psi = \oint \mathbf{x} \cdot d\mathbf{r} \cdot \cos^2\theta$; 得证。但以上只是验证性证明, 如各位读者需要推导性证明, 请参见电动力学 P72。】

不过现在我们仅关心 i 、 μ 的大小, 不关心他们分别的正负和方向, 因此 μ 的大小 $\mu = |\mathbf{i}| \cdot \mathbf{A} = \frac{e}{T} \cdot (\frac{\mathbf{p}_\phi}{2m} \cdot T) = \frac{1}{2} \cdot \frac{e}{m} \cdot \mathbf{p}_\phi$, 其中 $\mathbf{p}_\phi = n_\phi \cdot \hbar$, 它 \times “电子比荷的一半” 这个系数, 就变为了 μ , 可见 μ 也是量子化的。——我们继续将 $\mathbf{p}_\phi = n_\phi \cdot \hbar$ 代入 $\mu = \frac{e}{2m} \cdot \mathbf{p}_\phi$ 中, 即可得到: $\mu = \frac{e}{2m} \cdot n_\phi \cdot \hbar = n_\phi \cdot \frac{e\hbar}{2m} = n_\phi \cdot \frac{eh}{4\pi m} = n_\phi \cdot \mu_B$, 其中 $\mu_B = \frac{eh}{4\pi m}$, 称为玻尔磁子。它是磁矩的基本单位, 值为 $9.2740 \times 10^{-23} \text{A} \cdot \text{m}^2$, 有时候给的是 μ_B 的 μ_r 部分, 少了个 μ_0 , 注意单位 ($\mu_B = \mu_r \cdot \mu_0$)。

我们在求出了 μ 的大小 μ 后, 将方向加载到其上: $\boldsymbol{\mu} = i \cdot \mathbf{A} = (-\frac{e}{T}) \cdot (\frac{\mathbf{p}_\phi}{2m} \cdot T) \cdot \mathbf{n} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{n} = -n_\phi \cdot \mu_B \cdot \mathbf{n}$, 其中 \mathbf{n} 、 \mathbf{A} 均以右手定则作用于电子绕向的大拇指指向; 而另一方面, $\boldsymbol{\mu} = (-\frac{e}{T}) \cdot (\frac{\mathbf{p}_\phi}{2m} \cdot T) \cdot \mathbf{n} = -\frac{e}{2m} \cdot \mathbf{p}_\phi \cdot \mathbf{n} = -\frac{e}{2m} \mathbf{p}_\phi$, 可见 $\boldsymbol{\mu}$ 的方向反向于 \mathbf{p}_ϕ 。此式也可将 $\mathbf{p}_\phi = n_\phi \cdot \hbar$ 代入 $\boldsymbol{\mu} = -n_\phi \cdot \mu_B \cdot \mathbf{n}$ 以写作 $\boldsymbol{\mu} = -\frac{\mathbf{p}_\phi}{\hbar} \cdot \mu_B \cdot \mathbf{n} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \mathbf{p}_\phi$ 。【不过前五章我们常用的是 $\boldsymbol{\mu} = -\frac{e}{2m} \mathbf{p}_\phi$; 第六章才用这个】

2.轨道取向量子化理论

在 \mathbf{B} 存在的时候, 现在再来察看 $\mathbf{M} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} = -\frac{e}{2m} \cdot \mathbf{p}_\phi \cdot \vec{\phi} \times \mathbf{B}$, 可见椭圆轨道会以 $-\vec{\phi} \times \mathbf{B} = \mathbf{B} \times \vec{\phi}$ 所在的轴逆时针旋转, 直到电子轨道平面与 \mathbf{B} 垂直, 且 $\vec{\phi}$ 与 \mathbf{B} 成 180° , 即电子绕向与 \mathbf{B} 成左手螺旋; 如果没有阻力矩的话, 这将是来回振动的模式, $\vec{\phi}$ 会以 $-\mathbf{B}$ 为平衡位置。【其中 $\vec{\phi}$ 与电子绕向成右手螺旋; 以上转动过程是连续的?——答案是否定的, 下面将介绍平面的取向量子化】

电子在库仑场中的平面椭圆运动对应满足两个量子条件; 而如果原子再处于(附加)磁场中, 电子一边绕核作平面类椭圆运动, 而该椭圆轨迹平面同时又绕着 $\mathbf{B} \times \vec{\phi}$ 缓慢转动进动, 电子的实际轨道是个空间曲线。于是该三维运动就得满足三个量子条件。

(1). 在 $\oint \mathbf{p}_r \cdot d\mathbf{r} = n_r \cdot h$ 、 $\oint \mathbf{p}_\phi \cdot d\phi = n_\phi \cdot h$ 之外多出来的第三个量子条件便是: $\oint \mathbf{p}_\psi \cdot d\psi = n_\psi \cdot h$ 。其中 $\vec{\psi}$ 方向即为 \mathbf{B} 的方向, ψ 本身处于 $\perp \vec{\psi}$ ($\perp \mathbf{B}$) 的平面上, 跟 ϕ 一样表示平面内的角度。——根据电子运动的哈密顿函数 $H = \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_r^2 + \frac{1}{r^2} \mathbf{p}_\phi^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \mathbf{p}_\psi^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$, 由于其不含 ψ , 因此由正则方程 $\frac{d\mathbf{p}_\psi}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \psi} = 0$, 可知 $\mathbf{p}_\psi = \text{const.}$ 。因此可以将 $\oint \mathbf{p}_\psi \cdot d\psi = n_\psi \cdot h$ 中的 \mathbf{p}_ψ 像之前对待 \mathbf{p}_ϕ 一样提出来, 得到 $\mathbf{p}_\psi = n_\psi \cdot \tilde{h}$ 。

由于 \mathbf{p}_ψ 是 \mathbf{p}_ϕ 在磁场 \mathbf{B} 方向的分量, 因此 $\cos\alpha = \frac{\mathbf{p}_\psi}{\mathbf{p}_\phi} = \frac{n_\psi}{n_\phi}$ 。由于 $\cos\alpha \in [-1, 1]$, 因此 n_ψ 只能取 $n_\phi, n_\phi - 1, \dots, 0, \dots, -n_\phi + 1, -n_\phi$ 。对于一个确定的 n_ϕ ($n_\phi \geq 1$), n_ψ 有 $2n_\phi + 1$ 个取值, 则轨道也只能有对应的这几个方向。

轨道方向的量子化, 可以看作轨道角动量在磁场方向的分量的量子化(原子在电场中的取向也是量子化的)。只有场的存在, 才有这种量子化。

(2). 根据 $\boldsymbol{\mu} = n_\phi \cdot \boldsymbol{\mu}_B$, 可得 $\mu_z = \boldsymbol{\mu} \cdot \cos\alpha = n_\phi \cdot \boldsymbol{\mu}_B \cdot \cos\alpha = n_\phi \cdot \boldsymbol{\mu}_B \cdot \frac{n_\psi}{n_\phi} = n_\psi \cdot \boldsymbol{\mu}_B$ 。(注 α 是 \mathbf{p}_ϕ 、 \mathbf{p}_ψ 之间夹角, 即 \mathbf{p}_ϕ 、 \mathbf{B} 之间夹角; 而 μ_z 也应像 $\boldsymbol{\mu}$ 一样与 \mathbf{p}_ψ 即 \mathbf{B} 反向, 则 α 也应是 μ_z 、 $\boldsymbol{\mu}$ 的夹角; 其中 n_ψ 可为负)再加载上方向, $\mu_z \cdot \mathbf{k} = n_\psi \cdot \boldsymbol{\mu}_B \cdot \mathbf{k} = -\frac{\mathbf{p}_\psi}{\hbar} \cdot \boldsymbol{\mu}_B \cdot \mathbf{k} = -\frac{\boldsymbol{\mu}_B}{\hbar} \cdot \mathbf{p}_\psi$, 即有 $\mu_z = -\frac{\boldsymbol{\mu}_B}{\hbar} \cdot \mathbf{p}_\psi$ 。【其中, μ_z 可不能写作 $\boldsymbol{\mu}_B$, 因为 \mathbf{B} 已经代表玻尔的了而不是磁场; 并且 μ_z 也可写作 μ_ψ 、 \mathbf{k} 可写作 $\vec{\psi}$ 、 μ_z 也可写作 μ_ψ ; 以致于之前的 $\boldsymbol{\mu}$ 可写作 $\boldsymbol{\mu}_\phi$ 、 \mathbf{n} 可写作 $\vec{\phi}$ 、 $\boldsymbol{\mu}$ 可写作 $\boldsymbol{\mu}_\phi$, 但这样并不常用, 且 $\boldsymbol{\mu}$ 已经是总的了】

3.史特恩—盖拉赫实验

当时被测量的是银。电炉 O 内使 Ag 蒸发, 银原子先后通过狭缝 S_1 和 S_2 (之间为真空) 后, 形成细束。经过一上一下 (而不是一里一外) 的截面分别为凹形和三角形永磁铁

(一组不对称的磁极)所创造的不均匀磁场区域(分布着不均匀的磁力线, 但磁铁本身应该是一个圆锥和一个顶部抠了个小圆柱的大圆柱, 因此磁力线、磁场也应是绕轴线旋转对称的), Ag 原子向着磁场梯度为正的方向偏转(其原因并不是电子在 \perp 磁场 B 方向偏转), 撞在相片 P 上。

当时在显像后的相片上看见两条黑斑, 表示 Ag 原子在经过不均匀磁场时, 已分为两束。设 B 的方向为 z , 下面我们来介绍介绍其中的受力情况: 磁矩在磁场中的势能 $E = -\mu \cdot B$, 则 $f_z = -\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{\partial(-\mu \cdot B)}{\partial z} = \frac{\partial(\mu \cdot B)}{\partial z} = \frac{\partial(\mu \cdot B \cdot \cos\beta)}{\partial z} = \mu \cdot \frac{\partial B}{\partial z} \cdot \cos\beta = \mu_z \cdot \frac{\partial B}{\partial z}$ 【 $\frac{\partial \mu}{\partial z}$ 在 z 方向变化很小, 看作常值】。当 $\beta > 90^\circ$ 时, f_z 与 B 方向相反。而 $S = \frac{1}{2}at^2 = \frac{1}{2} \frac{f_z}{m} \left(\frac{L}{v}\right)^2 = \frac{\mu_z \frac{\partial B}{\partial z}}{2m} \left(\frac{L}{v}\right)^2 = \frac{1}{2m} \frac{\partial B}{\partial z} \left(\frac{L}{v}\right)^2 \mu_z$ 。【 $f_z = -\frac{\partial E}{\partial z}$ 相当于在电磁学中电势梯度一节中的: $E = -\frac{dU}{dL}$ ($E = -\nabla \cdot U$) 两边同时 $\times q$ 】

【 $E = -\mu \cdot B$ 是 $M = \mu \times B$ 的兄弟, 我们也给出推导: 电流导线(非环状, 条状, 可不直)在磁场中受到力的作用, 发生位移 dr , 则安培力所做的功 $A = \int (I \cdot dL \times B) \cdot dr = I \cdot \int (dr \times dL) \cdot B = I \cdot \int dS \cdot B = I \cdot (\int dS) \cdot B = I \cdot S \cdot B = \mu \cdot B$, 而 $E = -A = -\mu \cdot B$ ——注意: $\int dS \cdot B = (\int dS) \cdot B$ 相当于点积的分配律 $\sum S_i \cdot B = B \cdot \sum S_i$, 其中 dS 为小平行四边形矢量, $(\int dS)$ 为对扫过的条形窄带的各个以小平行四边形面积为模的对应面元矢量进行矢量相加后所得的矢量; 电场力所做的功 $A = \text{电势能增量的负值} -E$; ——另外, 若电流导线呈环状, 甚至是不共面的环, 该结论也成立: 只不过相当于将其中的一重积分符号换为环积分, 扫过的条形窄带变为了扫过的环形窄带, $(\oint dS)$ 所对应的大面元矢量 S 仍然是指扫过的环状面元的各部分小面元矢量和, 而不是指环状电流本身(而不是其的移动和做功)产生的磁矩 μ 所对应的那个固有 S 】

【法二: 感生电动势 $E = -\frac{d\Phi}{dt}$ 中 $\Phi = B \cdot S$, 而 $E = q \cdot E = q \cdot -\frac{d(B \cdot S)}{dt} = -\frac{dq}{dt} \cdot S \cdot B = -\mu \cdot B$, 这个推导可能没多少物理含义, 纯粹为了推导。相比而言上一个和下一个就有意思了。法二和法三同时也可被看作是从单位上论证了 $\mu \cdot B$ 的单位为焦耳。】

【法三: $\int F \cdot dr = \int F \cdot v_s \cdot dt = \int F \cdot (w \times r) \cdot dt = \int w \cdot (r \times F) \cdot dt = \int M \cdot w \cdot dt = \int M \cdot d\theta$, 这是一个非常有趣的结论: $\int F \cdot dr = \int M \cdot d\theta$, 但在推导过程中可知, 这只适用于有固定轴且绕轴转动的刚体或者(环形)电流。——若想描述刚体, 我们可以继续如下操作: $\int F \cdot dr = \int M \cdot d\theta = \int J \cdot \beta \cdot d\theta = \int J \cdot \frac{dw}{dt} \cdot d\theta = \int J \cdot dw \cdot \frac{d\theta}{dt} = \int J \cdot dw \cdot w$, 若其中的 $d\theta$ 即 w 在方位上与 dw 一致, 且假设转动惯量 J 为常量(当然其实在之前 $M = J \cdot \beta$ 时, 已经默认它了), 则 $\int J \cdot dw \cdot w = \int J \cdot w \cdot dw = \frac{1}{2} \cdot J \cdot w^2$ ——若想描述(环形)电流, 则 $\int F \cdot dr = \int M \cdot d\theta = \int (\mu \times B) \cdot d\theta$, 其中的 $\mu \times B$ 与 $d\theta$ 共轴(都在转动轴上)但不一定共向(这取决于 $\mu \times B$ 是阻力矩还是动力矩), 因此, $\int (\mu \times B) \cdot d\theta = \int |\mu \times B| \cdot d\theta = \int \mu \cdot B \cdot \sin\theta \cdot d\theta = -\mu \cdot B \cdot \cos\theta \Big|_{\theta_0}^{\theta} = \mu \cdot B \cdot \cos\theta \Big|_{\theta}^{\theta_0}$, 比如若取 $\theta_0 = 0, \theta = \pi$, 则 $\mu \cdot B \cdot \cos\theta \Big|_{\theta}^{\theta_0} = 2 \cdot \mu \cdot B$, 然而这却对应着 $\theta < \mu, B >$ 从 π 转动到 0 ; 若在数学上取 $\theta_0 = \pi, \theta = 0$, 则物理上却对

应着 $\theta < \mu, B >$ 取 $\theta_0 = 0, \theta = \pi$, 做功为 $-2 \cdot \mu \cdot B$ ——其中的 μ 是针对电流所产生的, 而不是电子绕向+右手定则】

相片上显示出两条黑斑, 表示有 2 个 S, 而 S 中除了 μ_z 外其他都是常数; 这说明有两个不同 μ_z 值的银原子, 也就是说有两个 β 值, 即说明了银原子在磁场中有且只有两个取向; 这就有力地证明了原子在磁场中的取向是量子化的。

实际上, 相片中的两条黑斑是略有宽度的, 不是很细的线条; 这并不是因为 β 在一定范围内是连续变化的, 而是由于银原子从炉子中发出, 具有一定的速度分布, 式中的 v 不是单值。所以 S 有小范围的连续变化。

当然, 该实验还能通过量取两黑斑的间距 $=2S$ 的大小, 推算得出 μ_z 的实验值; 再把 β 设想为 0° or 180° , (在并不改变数量级上与实际情况的一致下), 便可求得 μ 的实验值, 以用来跟玻尔磁子的理论值对比。结果确实与理论值有相同的数量级, 但仍需要进一步讨论。——另外, 银原子只有 2 条黑线, 对应 2 个轨道取向, 而不是 $2n_\phi + 1$ 这样的奇数值, 这也需要进一步讨论(比如 n_ϕ 或许可以取 $\frac{1}{2}$ 等; 之后将引进自旋量子数)。

第三章 量子力学初步

3.1 物质的二象性

在干涉、衍射、偏振这些现象上, 光显示出波动性; 在黑体辐射、光电效应这些涉及能量的问题上, 光又显示出微粒性。

根据 $E = mc^2$, 再加上 $E = h\nu$, 便可得到 $p = mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$ 。于是我们便有光子的粒子性表达式: $E = h\nu$ 、 $E = \hbar\omega$; $p = \frac{h}{\lambda}$ 、 $p = \hbar k$ 。($k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{u}$)——于是德布罗意假设实物粒子应该也有相同的表达式, 来反映其波动性: $v = \frac{E}{p}$; $\lambda = \frac{h}{p}$ 。

戴维孙-革末实验: 一对斜射向晶面的电子, 轨迹互相平行、波面(两电子的连线)上路径。两个电子分别先后在晶面浅、深相邻两面反射, 掠射角(电子束与晶面的夹角)均为 θ , 因此之后仍平行出射。不过此时两电子不再在同一波面上了, 光程差 $\delta = 2d \cdot \sin \theta$ 将决定相位差 $\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta$, 进而实现稳定相位差两电子束的干涉。

干涉条纹中，亮条纹对应 $\delta=2d \cdot \sin\theta=n\lambda$ ，电子波长 $\lambda=\frac{h}{p}=\frac{h}{mv}=\frac{h}{m\sqrt{\frac{2eV}{m}}}=\frac{h}{\sqrt{2meV}}=\frac{12.25^\circ}{\sqrt{V}}$ ；

将其代入便有： $2d \cdot \sin\theta=n\frac{12.25^\circ}{\sqrt{V}}$ ，于是便可得到干涉加强(相长)时的 $\sqrt{V}=n\frac{12.25^\circ}{2d \cdot \sin\theta}$ 。此时

从电子的波动性上讲，电子束强度 $I=4A_1^2 \cos^2(\frac{\varphi_2-\varphi_1}{2})$ 最大；对应地，从电子的粒子性上讲，接收器上单位时间内接收到的电子数 N 最多。

实验也验证了该结论：以单位时间内接收到的电子数 N 为纵坐标，以 \sqrt{V} 为横坐标，固定在 θ_0 方向上接收电子(d 也是固定的)，所得的 $N/\Delta t-\sqrt{V}$ 图像，在 n 较大(或者说横坐标 \sqrt{V} 较大，这里 n 并不要求是整数)时所对应的曲线峰值的横坐标，与靠近该峰值的 n 的相邻整数 n' 所算出的理论上的 \sqrt{V} 很接近。【 V 越大，电子波长 λ 越短， $2d \cdot \sin\theta$ 的光程差内能包含更多个完整的 λ ，即 n 越大】——也就是说，在 \sqrt{V} 很大时，在每一个 $\sqrt{V}=\text{一个常数的整数倍处(或者附近)}$ ，曲线确实显示出接收器收到的电子数量相对更多。

但只有在 n 较大时， $\sqrt{V}=n\frac{12.25^\circ}{2d \cdot \sin\theta}$ 这个理论上的极值点横坐标值，才与实验很符合；

n 较小时，实验峰值的横坐标值与理论预言值差别明显。——这是因为，式中的 θ 本该是，晶体内部，射线与晶面成角；但我们实际观察和代入的，却是射线与晶体外表面的成角。——即使外表面与晶面平行，射线进入晶体时，在晶体表面有折射，测得的值不是 θ 的真值；并且，折射率 $n=\frac{\sin i_1}{\sin i_2}=\frac{v_1}{v_2}$ [其中 i_1 为入射角、 v_1 为晶体外表面的电子的入射(相)速度]，或者继续有 $\frac{v_1}{v_2}=\frac{\lambda_1 \cdot v}{\lambda_2 \cdot v}=\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ [其中 $v \neq \frac{h}{E}$ ，因为 v_1, v_2 不同，将导致 E_1, E_2 不同(动能表达式)，进而 u_1, u_2 而不能约掉($v=\frac{h}{E}$)；并且，物质波是概率波，并不满足经典波的 $v=\lambda u$ ，因此若 $\frac{v_1}{v_2}=\frac{\lambda_1 \cdot v}{\lambda_2 \cdot v}$ 中的 λ 为物质波波长，则 v 必不能为物质波频率——所以最好的解释是另起炉灶： $n=\frac{v_1}{v_2}=\frac{m \cdot v_1}{m \cdot v_2}=\frac{p_1}{p_2}=\frac{h/p_2}{h/p_1}=\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$ (物质波和非物质波的 v 之比与 λ 之比的关系完全相反！这或许也说明了两种 λ 在含义上的不同)]，由于 v, λ 均随加速电压 V 变化，因此折射率也随着 V 变化；当 V 变化导致 v_1 变化后，从实物粒子被晶体外表面阻挡的角度上说， v_2 也会变化，但我们不知道屏障对 v_2 的削减/弱程度，不知道 v_2 具体怎么变化，但至少 $n=\frac{v_1}{v_2}$ 因此不会保持不变；于是在 i_1 相同的情况下， $n=\frac{\sin i_1}{\sin i_2}$ 中的 i_2 也就该变化，那么电子束对内部晶面的掠射角 $\theta=\frac{\pi}{2}-i_2$ ，也就会最终因加速电压 V 的变化而变化(即使电子束相对于晶体外表面的夹角 θ_0 一定)。

如果推导公式时，把折射考虑进去，就可以做到理论值与实验值很一致。不过上述结果已经足够证实电子的波动性了。(但为什么物质波的波长 λ ，与经典波的 λ ，在波的干涉中的光程差的体现上，是如此相似？要是 v 也再对应着旧意义上的频率的话，那不应出现的 $v=\lambda u$ 岂不是会不可避免地发生？)

3.2 测不准原理

1.粒子的位置与动量无法同时被精确测量

这个限制来源于物质的二象性：设缝宽为 Δq ，电子作为微粒，通过窄缝的哪点不确定，不确定范围为 Δq ；电子又具有波动性，经过窄缝时，波会发生衍射，即每粒电子速度方向可能偏离原方向，这样相当于在 $\perp p$ (即 $\parallel \Delta q$)方向产生了动量 Δp 。【总动量不应凭空增加， Δp 应由原 p 方向的动量匀出所得，总动量在原 p 方向的分量在过缝后该比 p 小，总动量 p 应保持不变，因此 $\frac{\Delta p}{p} = \sin\alpha$ 而非 $\tan\alpha$ ；不过由于 Δp 太小(则 α 太小)，可认为总动量在原 p 方向的分量仍是 p 、总动量变为了 $\sqrt{p^2 + (\Delta p)^2}$ 也没问题，因为 $\frac{\Delta p}{p} = \sin\alpha \approx \tan\alpha$ 】

根据光学 2.3 夫琅禾费单缝衍射：①.中央主极大光强最大，次极大光强远小于主极大，即使第一级次极大都不到中央主极大的 5%；②.单缝衍射最小值的位置： $\sin\theta_k = k \cdot \frac{\lambda}{b}$ ，且 $k \neq 0$ 。【这已是精确解；相比于使用“中央亮条纹的半角宽度= $\{k=\pm 1\}$ 的最小值对透镜中心的张角 $\} \cdot \frac{1}{2} = \frac{\lambda}{b}$ ”而言，不如直接用 $\sin\alpha$ ，而不需再 $\approx \alpha$ 了】

类比光的单缝衍射的中央主极大光强 $I \propto A^2$ 占 95%以上，电子的单缝衍射的中央主极大强度 I 应正比于 ψ^2 ，即波函数(模)的平方，即该区域的概率密度占 95%以上。——因此我们认为 Δp 存在一个置信区间上端点/上限(对应置信概率 95%)，对应的偏转角 α 也存在一个最大值 $\alpha_0 = \theta_1 \approx \frac{\lambda}{b}$ ，以至于 $\frac{\Delta p}{p} = \sin\alpha \leq \frac{\lambda}{b}$ ，又因 $\lambda = \frac{h}{p}$ ，因此 $\Delta p \leq \frac{h}{b}$ ，而缝宽 b 即 Δq (也不知道是谁弄的跟一对绕口令一样)，所以有 $\Delta p \cdot \Delta q \leq h$ 。【大一时用双缝干涉 $\delta = d \cdot \frac{y}{r_0} \rightarrow \frac{y}{r_0} = \frac{\lambda}{d} = \frac{\lambda}{d}$ 推导的虽在结果上给出了同样的，但给的是“=”，且原理不对】

不过奇怪的是，答案是 $\Delta p \cdot \Delta q \geq h$ ，即使这似乎对应着仅仅约 5%的置信概率= =。当然了， $\Delta p \cdot \Delta q \geq h$ 也是不正确的， $\Delta p \cdot \Delta q$ 仍有可能 $< h$ ——严谨且正确的关系式为 $\Delta p \cdot \Delta q \geq \frac{\hbar}{2}$ ，其在限制上更宽松(因此其成立的可能性也就越大= =)。这是海森堡严密推得的。【人的动量波动 Δp 很大， $>> \hbar$ 数量级，因此人的 Δq 很小，即对于位置来说，“看不出来不确定”；关于波尔氢原子理论无法解释的，当核外电子处在不同能级 $E(n)$ 所对应的不同轨道 $r(n)$ 之间时，其的运动状态是如何的：或许可通过这里的 $\Delta p_s \cdot \Delta r \geq \frac{\hbar}{2}$ 来得到(其中 p_s 方向 $\parallel s$ ，或者说 $\parallel \Delta s$ ，即 $\perp r$ 径向；但 Δp_s 的方向 $\perp s$ ，即 $\parallel r$ ，或 $\parallel \Delta r$)——这或许与接下来要提到的能级宽度相仿，也有“轨道宽度”，轨道也不是条在任何分辨率下都无限细的封闭曲线】

2.测不准关系还存在于能量与时间之间

这个推导过程的意义不仅在于得到它，过程中还会揭示一些有趣的相关关系：

$E=mc^2=[p^2c^2+E_0^2]^{\frac{1}{2}}$ ，于是 $dE=\frac{1}{2}[p^2c^2+E_0^2]^{-\frac{1}{2}}\cdot 2c^2p\cdot dp=E^{-1}\cdot c^2p\cdot dp=m^{-1}p\cdot dp$
 $=v\cdot dp$ ，因此 $\Delta E=v\cdot\Delta p$ 。

两边乘以 Δt ，得到 $\Delta E\cdot\Delta t=\Delta p\cdot v\cdot\Delta t=\Delta p\cdot\Delta q\geq\frac{\hbar}{2}$ 。能量与时间的不确定关系，就存在于上一章的原子能级情况中。实际能级都不是单一值，而是有一定的宽度 ΔE 。在同类大量原子中，停留在相同能级上的电子，有的停留时间长，有的停留时间短，在统计意义上有个平均寿命 Δt 。而同类大量原子的不同能级的电子平均停留时间 Δt 是不同的。平均寿命长的能级，对应的能量波动范围(能级宽度) ΔE 窄，这样的能级就比较稳定。

【能级宽度可由实验测出，从而可推知能级的平均寿命；这个原理适用于核外电子的能级、原子核状态、基本粒子等】

除了以上两式，还有角动量与角位移之间的测不准关系： $\Delta p_\phi\cdot\Delta\phi\geq\frac{\hbar}{2}$ 。【估计这可能与 $\Delta p_s\cdot\Delta r\geq\frac{\hbar}{2}$ 有关； Δp_ϕ 可能是指 p 在 $\perp\phi$ 方向上的分量，在 ϕ 方向的变化量，对应 $\Delta\phi$ 为 ϕ 在 ϕ 方向的变化量；抑或是 p 在 ϕ 方向上的分量，在 $\perp\phi$ 方向的变化量，对应 $\Delta\phi$ 为 ϕ 在 $\perp\phi$ 方向的变化量】

若将 $\Delta p\cdot\Delta q\geq\frac{\hbar}{2}$ 拆写成三维情形： $\Delta p_x\cdot\Delta x\geq\frac{\hbar}{2}$ 等，则总的有 5 个测不准关系。

【 Δp_x 应该是指 p 在 $\perp x$ 方向上的分量，在 x 方向的变化量- -；不过若理解为 $\Delta(p_x)$ ，则指 p 在 x 方向上的分量，在 $\perp x$ 方向的变化量- -；当然，最可能的应该是 $(\Delta p)_x$ ，即 p 的变化量在 x 方向上的分量； Δp_ϕ 也该这样理解： $(\Delta p)_\phi$ 】**【测不准关系，而不是不确定原理，因为这种不确定关系是确定了的；当然，测不准也并非只是测量技术的问题】**

由于测不准原理来自于物质的二象性，因此它是物质的客观规律，而不是测量技术和主观能力问题。——由于对微粒已不能像经典力学那样同时知道它的位置和动量的精确值，因此对于位置而言，取而代之的更恰当的描述是说它处于某一空间范围内的几率，及其分布；当然，或许动量也在动量空间中以 4π 的球面角中的几率分布为存在形式。

3.3 波函数及其物理意义

(1).曾有人设想，**波是基本的**，**粒子只是许多波组合起来的一个波包**。波包的速度即为粒子的速度，波包的活动表现出粒子的性质。

但①.波包是由不同频率的波组成的, 根据**光学 6.5*色散的经典理论**一节, 同种介质对不同波长的入射光有不同的折射率, 即不同频率的光波在介质中的传播速度不同: **折射率** $n = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} + \dots$, **色散** $\frac{dn}{d\lambda} = -\frac{2b}{\lambda^3}$ 近似地与 λ^3 成反比。——这样的波包在媒介中会逐渐扩展而消灭, 然而粒子并不会在介质中扩展而消灭(实验可以观察的电子为支撑)

②.波在两介质分界面上可分为反射和折射两部分(分振幅-), 然而粒子(如电子)是不可分的。

(2).另一个设想是, **粒子是基本的, 波只是大量粒子分布密度的变化。**

但: 电子束射过双缝, 后面的相片显像后会显出干涉条纹。如若将电子束的强度减弱, 而提高相片(双缝)受照射时间, 仍会出现干涉条纹。——若电子是粒子, 通过窄缝 1 时, 不会通过窄缝 2; 而进一步如果电子束很弱, 在有电子通过窄缝 1 的同时, 也许没有其他电子过窄缝 2。——可见波动现象并非以很多粒子同时存在为前提, 而似乎是波动性为各个粒子所具有的性质。

1.波函数

弹性物质中的波动是物质的位移构成的, 电磁波是电场与磁场的交替变化。实物粒子的德布罗意波也可以像它们一样用公式表示出来, 用 ψ 表示, 称为波函数。

类比于光子, 光的强弱在正比于(单位体积 or 单位时间内的)光子数 N 的同时, 也正比于光波的电场 or 磁场强度的平方; 而在某处的光子数 N , 正比于在该处发现光子的几率。——因此实物粒子的**出现几率** \propto **粒子数** $N \propto$ **强度** \propto 德布罗意波的**波函数 ψ 的平方**。【更广义地是**波函数 ψ 的模的平方**, 实数的模就是它自身; 但一个令人困惑的问题会因此出现。】

现考虑一个自由粒子的波, 自由粒子不受力, 动量不变, 波长 $\lambda = \frac{h}{p}$ 也就不变, 因此是平面单色波: $\psi = \psi_0 \cdot \cos 2\pi(u t - \frac{r_n}{\lambda}) = \psi_0 \cdot \cos 2\pi(\frac{E}{h} \cdot t - \frac{r \cdot \cos \theta}{\frac{h}{p}}) = \psi_0 \cdot \cos \frac{2\pi}{h}(E \cdot t - \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) = \psi_0 \cdot \cos \frac{1}{h}(E \cdot t - \mathbf{p} \cdot \mathbf{r})$, 由于将其写成复数后, 不希望**复振幅**的指数中出现负号, 因此常将其写作: $\psi = \psi_0 \cdot \cos \frac{1}{h}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - E \cdot t)$, 其中 r_n 为原点到波(阵)面的垂直距离, 且 $r_n // \mathbf{v} // \mathbf{p}$ 。

【注: 平面波是指波面为平面的波】

现将其改写为复数形式: $\psi = \psi_0 \cdot e^{\frac{i}{h}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - E \cdot t)} = \psi_0 \cdot e^{\frac{i}{h}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})} \cdot e^{-\frac{i}{h}(E \cdot t)}$, 其中的 $\psi_0 \cdot e^{\frac{i}{h}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})} = \psi_0 \cdot e^{\frac{i}{h}(p_x \cdot x + p_y \cdot y + p_z \cdot z)}$ 相当于是**复振幅**。【a.准确地说不应写成等号, 而仅仅是一种对应关系: $\psi = \text{Re}[\psi_0 \cdot e^{\frac{i}{h}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - E \cdot t)}]$; b.不过如果 ψ 在意义上从实变函数变成复变函数, 且 ψ_0 仍是实数的话, 等式还是成立的; c.另外, $\psi_0 \cdot e^{\frac{i}{h}(E \cdot t - \mathbf{p} \cdot \mathbf{r})}$ 与 $\psi_0 \cdot e^{\frac{i}{h}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - E \cdot t)}$ 只在虚部上有差别】

波恩提出了德布罗意波的统计意义：t时刻、(x,y,z)处单位体积 $d\tau = dx dy dz$ 内发现粒子的几率与 $|\psi|^2$ 成正比，比例系数为 c^2 。——即一个粒子在某(x,y,z)单位体积($d\tau$)内出现的几率($d\omega$)： $\frac{d\omega}{d\tau} = c^2 \cdot |\psi|^2 = c^2 \cdot \psi \psi^*$ ，其中 $\psi = \psi(\mathbf{r}, t) = \psi(x, y, z, t)$ 。【波恩用 $|\psi|^2 = \psi \psi^*$ 来代表几率，受了“光子的几率密度 \propto 光强 \propto 光波的电场 or 磁场强度的平方”的影响，而后一个正比关系又是来源于 $E_0^2 \propto$ 电磁波的强度 $I = \text{平均能流密度} \bar{S} = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} S \cdot dt = \frac{1}{\lambda} \int_z^{z+\lambda} S \cdot dz = \frac{1}{2} E_0 H_0 = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\mu}}{\sqrt{\epsilon}} H_0^2 = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\epsilon}}{\sqrt{\mu}} E_0^2$ ——因此他需要对复变函数 ψ 求模的平方，来得到其实部的幅值(最大值)的平方，即原实变余弦函数 ψ 的振幅的平方 E_0^2 ；于是模的平方所求得的 E_0^2 具有平均意义： $\bar{S} = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} S \cdot dt = \frac{1}{\lambda} \int_z^{z+\lambda} S \cdot dz$ ，虽然它的单位与 S 相同 $= \frac{J}{m^2 \cdot s}$ ，但它是时间平均 or 空间平均意义上的，以至于失去了 $S = E_0 H_0 \cos^2(\omega_1 t - k_1 z)$ 本身对时间和空间的特异性，变成了一个关于 t 和 z 的常几率密度 $\frac{1}{2} \frac{\sqrt{\epsilon}}{\sqrt{\mu}} E_0^2$ ——平面波只是个特例，其 $|\psi|^2 = \psi_0^2$ ；其他波函数的模的平方 $|\psi(x, y, z, t)|^2$ 多是含时空的：另外，不像单独的一列波，光学中多光束干涉中，其总复振幅的模的平方也是含空间(含 ϕ)的。】

【平面波的对应该粒子在各处出现的概率密度=常数 ψ_0^2 ，这已经够奇怪了，另一方面正因如此还使得平面波无法在全空间内归一化；然而这并没有阻止波恩继续采用 $|\psi|^2$ 来代表几率密度：**a.**调整 ψ_0 可能使得它在有限的一维区间内(而不是全平面等)归一化(比如之后要提到的无限高一维势壁间的一维运动)；**b.**单独看一个平面波确实没什么意义，但几个平面波的叠加态就相当于“群速” and “波包”而能描述粒子分布了，这与多光束干涉的总复振幅的模的平方含空间不谋而合；因此这些能展成不同波矢的平面波的叠加/积分(傅立叶积分)的可归一的波函数们，所对应的 $E_0^2 \propto \bar{S} = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\epsilon}}{\sqrt{\mu}} E_0^2$ ，就会像单个波的 $S = E_0 H_0 \cos^2(\omega_1 t - k_1 z)$ 一样，含时空，而不显得那么奇怪了 **c.**不采用 S 而采用 \bar{S} ，与光学方面的例子相适应，有前车之鉴，而非凭空捏造；而平面波并非因采用的是 \bar{S} 而非 S 而使得其几率密度为常数，两个事件并非是因果关系，而是平行互不相关的；并不是 \bar{S} 的错才酿成此祸的，何况此祸不足以否定 \bar{S} 为其他模型做的贡献 - -】

2.波函数要具有物理意义，必须满足以下四个条件

- 几率不会在某处发生突变 \Leftrightarrow 函数必须处处连续。
- 在任何处，只能有一个几率 \Leftrightarrow 函数处处单值。
- 几率不能无限大 \Leftrightarrow 函数必须有限(有界)。

d.粒子必定要在空间中的某一点出现 \Leftrightarrow 粒子在空间各点出现的几率总和=1，即 ψ 对全空间的积分 $\iiint |\psi(x, y, z, t)|^2 \cdot d\tau = 1$ 。若该积分值不为1，但为某有限值，则可调整 ψ_0 来使得这一积分值=1，这一过程称为波函数的归一化；并且因此波函数 $\psi' = c \cdot \psi$ 与 ψ 描述的是粒子的同一状态， c 所扮演的角色与 ψ_0 相同。

3.4 薛定谔(波动)方程的建立

在经典力学中，牛顿第二定律扮演了重要的角色： $\frac{dp}{dt}=m\frac{d^2r}{dt^2}$ ，它描述了物体动量 p 与位置 r 之间所满足的函数关系。现在我们知道了 3.2 测不准原理，所以得摒弃这个同时包含了两个测量精度互相限制的元素 p, r 的公式。

取而代之的，是 E 和 p ，以及薛定谔方程在量子力学中所扮演的重要角色：

1.算符

首先，在经典力学下有 $E_k = \frac{1}{2}m_0 \cdot v^2 = \frac{p^2}{2m_0}$ ，对于自由粒子，不考虑粒子势能 V ，于是有 $E = E_k = \frac{p^2}{2m_0}$ ；巧了，我们在 $\psi = \psi_0 \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - E \cdot t)}$ 中就有 p, E ！——现在我们尝试着利用波函数导出 p^2 和 E 的表达式，代入 $E = \frac{p^2}{2m_0}$ 中，建立恒等式：

根据 $\psi = \psi_0 \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - E \cdot t)} = \psi_0 \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(E \cdot t)} = \psi_0 \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(p_x \cdot x + p_y \cdot y + p_z \cdot z)} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(E \cdot t)}$ ，则有(注： p_x 与 x 无关，是个与 x, y, z, t 都无关的常量) $\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} p_x \cdot \psi$ ，这还不够，才出来了一个 p_x ，我们需要两个： $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{1}{\hbar^2} p_x^2 \cdot \psi$ 。——在这个过程中， $p_x \cdot \psi = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x}$ ， $p_x^2 \cdot \psi = -\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$ ，因此我们可以引入算符的概念： $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ 、 $\hat{p}_x^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ ；其使用规则为： $\hat{p}_x(\cdot)$ 表示使用动量算符对 “ \cdot ” 进行操作【括号可以不写， $\hat{p}_x(?)$ 相当于一个函数 $f(?)$ ，对?进行某种映射 or 操作】，且一方面有 $\hat{p}_x(\psi) = p_x \cdot \psi$ ，另一方面有 $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}(\psi) = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x}$ 。——连起来便有 $p_x \cdot \psi = \hat{p}_x(\psi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}(\psi) = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x}$ 。【嘿嘿，一个非常绕口令的趣味等式， $\hat{p}_x^2 = (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x})^2 = -\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x}(\frac{\partial}{\partial x}) = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} = \hat{p}_x^2$ ，这不是巧合；之后我们将看到 $\hat{L}_x^2 = \hat{L}_x \cdot \hat{L}_x$ 、 $\hat{L}^2 = \hat{L} \cdot \hat{L}$ ；这或许来源于：算符本身来源于求导，而求导本身是线性运算，因此呵呵哒】

打住，现回过头来，可以类似地得到 $\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = -\frac{1}{\hbar^2} p_y^2 \cdot \psi$ 、 $\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{1}{\hbar^2} p_z^2 \cdot \psi$ ，于是我们便有 $\nabla^2(\psi) = (\nabla \cdot \nabla)(\psi) = (\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2})(\psi) = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{1}{\hbar^2} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \psi = -\frac{1}{\hbar^2} p^2 \psi$ 。于是我们可以类似地通过 $p^2 \psi = -\hbar^2 \nabla^2(\psi)$ ，得到总动量算符表示式： $\hat{p}^2 = -\hbar^2 \nabla^2$ 。

再回过头来看看 E 怎么弄出来： $\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \cdot \psi$ ，于是 $E \cdot \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$ 。因此能量算符为： $\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ 。【当然，能量的平方算符为 $\hat{E}^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2}$ ，对应 $\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -\frac{1}{\hbar^2} E^2 \cdot \psi$ 以及 $E^2 \cdot \psi = -\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}$ ，可见其与 $\hat{p}^2 = -\hbar^2 \nabla^2$ 很像；不过暂时还用不到它。】

2.薛定谔方程

(1).自由粒子的薛定谔方程

根据自由粒子的 E 、 p 所满足的经典情况下的关系： $E = \frac{p^2}{2m_0}$ ，方程两边同时乘以 ψ ： $E\psi = \frac{p^2\psi}{2m_0}$ ；或者先将其变为算符形式 $\hat{E} = \frac{\hat{p}^2}{2m_0}$ ，再两边对 ψ 进行映射： $\hat{E}(\psi) = \frac{\hat{p}^2(\psi)}{2m_0}$ ：——
都可以得到 $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{-\hbar^2 \nabla^2 \psi}{2m_0}$ ，因此我们有自由粒子的薛定谔方程： $-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$ 。

(2).非自由粒子的薛定谔方程

同样的道理，对于非自由粒子，经典情况下有： $E = E_k + V = \frac{p^2}{2m_0} + V$ ，因此
 $\frac{p^2\psi}{2m_0} + V\psi = E\psi$ ，推得非自由粒子的薛定谔方程： $-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi + V\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$ 。【对于相对论情形： $E = [p^2 c^2 + E_0^2]^{\frac{1}{2}}$ ，但我觉得不该使用它以及其所对应的 $E \cdot \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$ 和 $p^2 \psi = -\hbar^2 \nabla^2 \psi$ ；因为相对论情形下， E 、 p 是近乎等地位的： $E^2 = p^2 c^2 + E_0^2$ ，都是二次方；因此我们得对波函数的时间部分求二阶偏导，即使用 $\hat{E}^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2}$ 。——于是便有： $-\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -\hbar^2 \nabla^2 \psi + E_0^2 \psi$ ，进而有： $\nabla^2 \psi - \frac{E_0^2}{\hbar^2} \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}$ 。】【但这里或许出了点问题： E 在这里不应该表示“粒子的总能量”，而是“粒子的机械能”，即“粒子的动能+势能”——因此 $E = [p^2 c^2 + E_0^2]^{\frac{1}{2}} - E_0 + V$ ，那么我们将用的仍是 \hat{E} 和 \hat{p}^2 ： $[(p^2 \psi) \cdot \psi \cdot c^2 + E_0^2 \psi^2]^{\frac{1}{2}} + (V - E_0)\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$ ，得到 $[-\hbar^2 \nabla^2 \psi \cdot c^2 \psi + E_0^2 \psi^2]^{\frac{1}{2}} + (V - E_0)\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$ 】【注：最好将 $p^2 \psi^2$ 拆分为 $(p^2 \psi) \cdot \psi$ 而不是 $(p\psi)^2$ ，否则用的是 \hat{E} 和 \hat{p} ，然而我们没有 \hat{p} ，只有 \hat{p}_x 、 \hat{p}_y 、 \hat{p}_z 】

将 $E = \frac{p^2}{2m_0} + V$ 中相关量替换为算符，可发现 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ 与 $-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + \hat{V}$ 完全相当，都表示能量算符 \hat{E} ；在经典力学中，能量 E 以动量和坐标来表示的式子 $\frac{p^2}{2m_0} + V$ 称为哈密顿函数 H ，所以在量子力学中把 $-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + \hat{V}$ 称作哈密顿算符，并记作 \hat{H} (与 \hat{E} 等价)。——该算符运算于 $u(\mathbf{r})$ ，则有 $\hat{H}u = Eu$ (其中 $\hat{V}u = Vu = V(\mathbf{r}) \cdot u(\mathbf{r})$ ， V 的算符 \hat{V} 相当于是它本身；但这里的 E 并不是能量算符 \hat{E} ，它只是个与 t 无关的能量常值)，此即为之后要介绍的定态的薛定谔方程。

一般而言，自由粒子主要与 \mathbf{r} 有关，与 t 关系不大，即 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 不是含时的： $\psi(\mathbf{r})$ 。但非自由粒子的波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 却多是含时的，接下来介绍的氢原子中的电子即是这样，但我们能把其中的含 t 部分分离出来。

(3). 定态的薛定谔方程

玻尔理论曾提到能量 E 不随时间变化的状态称为定态, 即 $E(t) = \text{关于 } t \text{ 的 const.}$; 而对于氢原子中的电子, 它有势能 V , 是非自由粒子, 满足 $\frac{p^2}{2m_0} + V = E$, 而 E 与 t 无关; 设电子的 p 本身与 t 无关(平面波的 p 还与坐标无关, 但氢原子中的电子可就不一定了), 那么其 V 也与 t 无关, 那么对应的非自由粒子的薛定谔方程 $-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi + V\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$ 的解 $\psi(x, y, z, t)$ 便可表示为关于坐标的函数和关于时间的函数的乘积: $\psi(x, y, z, t) = \psi(xyz, t) = u(xyz) \cdot f(t)$ 。【这一点你也可以通过 $\psi = \psi_0 \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - E \cdot t)}$ 来察看: 若令 V 与 t 无关, 则 p 与 t 无关, 则 $\psi = \psi_0 \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - E \cdot t)} = \psi_0 \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}E \cdot t}$, 其中复振幅 $\psi_0 \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})}$ 部分只与坐标有关 (\mathbf{p} 、 \mathbf{r} 均与坐标有关), $e^{-\frac{i}{\hbar}E \cdot t}$ 部分只与时间有关 ($e^{-\frac{i}{\hbar}E \cdot t}$ 可提到外面作为系数, 因 E 与 t 无关)——若 \mathbf{p} 与 t 有关的话, 则 $\psi_0 \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - E \cdot t)}$ 无论如何也分不成两项分别只与坐标和时间有关的函数之积: 因为指数部分 $\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - E \cdot t$ 中, 只有减号前的 \mathbf{r} 和减号后的 E 才与 t 无关, 其他的 \mathbf{p} 、 t 都与 t 有关, 分立减号左右, 并且还提不出来】

于是将 $\psi = u \cdot f$ 代入 $-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi + V\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$, 便可得到 $f \cdot (-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 u + Vu) = u \cdot i\hbar \frac{df}{dt}$, 移项将坐标函数和时间函数分在等号两侧: $\frac{1}{u} \cdot (-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 u + Vu) = \frac{i\hbar}{f} \frac{df}{dt}$ 。——一个只与时间有关的函数, 恒等于一个只与坐标有关的函数? 那么等式左右两边必须都等于同一个与坐标和时间都无关的常数 M 。

那么对于等式右边 $\frac{i\hbar}{f} \frac{df}{dt} = M$, 类似于 $\frac{df}{f} = -\frac{i}{\hbar} M \cdot dt$, 解得 $f = k(xyz) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} M \cdot t}$ 。将其代入 $\psi = u \cdot f$, 将 $k(xyz)$ 合并到 $u(xyz)$ 中去, 可得 $\psi = u(xyz) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} M \cdot t}$; 对比 $\psi = \psi_0 \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}E \cdot t}$, 其中的 $\psi_0 \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})}$ 就是 $u(xyz)$, 而 M 就是能量 E 。——因此定态的波函数的时间部分已经被确定下来了, 且在形式上满足 $\psi = u(xyz) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E \cdot t}$ 。——进一步地, 根据 $|z_1 \cdot z_2| = |z_1| \cdot |z_2|$, 可得到 $|\psi| = |u(xyz) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E \cdot t}| = |u(xyz)| \cdot |e^{-\frac{i}{\hbar} E \cdot t}| = |u(xyz)|$, 因此 $|\psi|^2 = |u|^2$, 即粒子的几率密度 $\psi\psi^* = uu^*$, 也与时间无关(因此对于定态问题, 以后我们直接用 uu^* 表示几率密度了)。

对于等式左边 $\frac{1}{u} \cdot (-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 u + Vu) = M = E$, 我们有 $-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 u + Vu = Eu$ 。该方程连同其中的 u 、 V 、 E , 均不含时间 t , 这便是定态的薛定谔方程。你也可以将其写作 $\hat{H}u = Eu$ 。——在它处理具体问题时, 一般步骤是: 把问题中的 $V(xyz)$ 代入方程, 求解 u ; 在 u 的表达式中, E 以及引入的其他系数们, 都是待定的, 于是根据波函数想要具有物理意义的三大条件, 限制 E 的取值为某些分立值(这些数值是体系在各定态时所具有的能量), 以及确定下来一些其他系数; 再根据第四个归一化条件(只需用 uu^* 的积分而不需用 $\psi\psi^*$), 确定剩余的系数值。——所得的 u 是坐标的函数 $u(\mathbf{r})$, $uu^* = \psi\psi^*$ 表示定态时粒子的出现几率在坐标上的分布。

(4).本征方程

$\hat{H}u=Eu$ 这类与时间无关的薛定谔方程，称为本征值方程。由此求出来的 $u(\mathbf{r})$ 称为能量算符 \hat{H} (或 \hat{E}) 的本征函数。与每一个 u 对应的 E 值，称为能量算符的本征值 (按理说顺序上是每一个 E 值对应一个本征函数 u)。

解 $\hat{H}u=Eu$ 时会引用到波函数的条件。为了得到符合条件的本征函数，解方程的过程中会发现 E 只能取某些值，这些 E 值就是这个方程的本征函数所对应的 (所从属的) 本征值。进而解得的 u 就是能量算符的本征函数。

对于其他力学量，如动量、角动量，也可以用力学量的对应算符 Ω 运算于一个待解的波函数 u_ω ，列出本征值方程 $\Omega u_\omega = \omega u_\omega$ ，解之，求得本征函数 u_ω 和本征值 ω 。

3.5 量子力学问题的几个简例

1.无限高势壁之间的一维运动

一个粒子在两个势壁之间运动。势壁位于 $x=0$ 和 $x=d$ 处。势壁之间的区域记为 II 区，势能 $V=0$ 。势壁之外的区域，即 $x>d$ (III 区) 和 $x<0$ (I 区)，势能 $V=+\infty$ 。

一个具有有限能量的粒子，按照经典力学，只能在 II 区运动，且其能量可以取任何有限值。量子力学怎么看待这个问题呢：

假定 E 与 t 无关，且题设中 V 只与 x 有关，即 V 只是坐标的函数 $V(\mathbf{r})$ ，因此 $\psi=u \cdot f$ ，且非自由粒子的薛定谔方程会进化到定态的薛定谔方程 $\hat{H}u=Eu$ ，即 $-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 u + Vu = Eu$ 。该方程在一维情况下的形式为 $-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2 u}{dx^2} + Vu = Eu$ 。在 II 区中，方程变为 $\frac{d^2 u}{dx^2} = -\frac{2m_0 E}{\hbar^2} u$ 。

设其中 $k = \sqrt{\frac{2m_0 E}{\hbar^2}}$ ，则 $\frac{d^2 u}{dx^2} = -k^2 u$ ，该二阶常系数线性微分方程的解为 $u_{II} = A \cos(k \cdot x) + B \sin(k \cdot x)$ ；在 I 区域， $\frac{d^2 u}{dx^2} = \frac{2m_0}{\hbar^2} (V - E) u = \lambda^2 u$ ，因 $V = +\infty$ ，所以 $\lambda = \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2} (V - E)} = +\infty$ 。令 $u = e^{\alpha \cdot x}$ ，则 $\frac{d^2 u}{dx^2} = \alpha^2 u$ ，对比可得 $\alpha = \pm \lambda = \pm \infty$ 。此时 $u_I = A_I e^{+\lambda \cdot x} + B_I e^{-\lambda \cdot x}$ ，由于 $x < 0$ ， $x \neq 0$ ，因此 $u_I = A_I e^{-\infty} + B_I e^{+\infty}$ 。而波函数应是有限的，因此 u_I 的 $B_I = 0$ ，则 $u_I = A_I e^{-\infty} = 0$ 。同理，在 III 区域， $u_{III} = A_{III} e^{+\lambda \cdot x} + B_{III} e^{-\lambda \cdot x} = A_{III} e^{+\infty} + B_{III} e^{-\infty} = B_{III} e^{-\infty} = 0$ 。

由于波函数应是连续的, 那么 $u_{II}(0)=u_I(0^-)=0$ 、 $u_{II}(d)=u_{III}(d^+)=0$ 。前者代入 u_{II} 可得 $A=0$ 。后者和 $A=0$ 一同代入 u_{II} , 可得 $B\sin(k \cdot d)=0$ 。于是 $kd=n\pi$, 则 $k=\frac{n\pi}{d}(n=0,1,2,\dots)$ 。又 $k=\sqrt{\frac{2m_0E}{\hbar^2}}$, 因此 $\sqrt{\frac{2m_0E}{\hbar^2}}=\frac{n\pi}{d}$, 得到 $E_n=\frac{(n\pi\hbar)^2}{2m_0d^2}(n=1,2,\dots)$, 该 E_n 就是这个问题中能量算符的本征值, 可见粒子在 II 区具有的能量是量子化的, 且 n 从 1 开始取了: 因为 $V=0$, 而若 E 也 $=0$, 则 $E_k=0$, 即粒子不动了; 所以这里考虑粒子能够运动的状态, 从 $n=1$ 开始取。——能级的间隔取决于 m_0 和 d , 只有当粒子的质量 m_0 和两势壁间的距离 d 与 \hbar 有相仿的数量级时, 能量的量子化才显示出来; 若 m_0 是宏观物体的质量, 或者 d 是宏观距离, 则能级间隔就非常小, 能量就似乎是连续的。

现要推出对应于本征值的本征函数, 则把 $k=\frac{n\pi}{d}$ 和 $A=0$ 代入 u_{II} , 可得 $u_{II}=B\sin(\frac{n\pi}{d} \cdot x)$; 由于 $\psi\psi^*$ 得归一化, 且 $\psi\psi^*=uu^*$, 则 $uu^*=u^2$ ($\because u$ 为实变函数)得归一化, 因此 $\int_{-\infty}^{+\infty} u^2 \cdot dx = \int_0^d u_{II}^2 \cdot dx = \int_0^d B^2 \sin^2(\frac{n\pi}{d} \cdot x) \cdot dx = \int_0^d B^2 \frac{1-\cos(\frac{2n\pi}{d} \cdot x)}{2} \cdot dx = \int_0^d \frac{B^2}{2} dx - \int_0^d \frac{B^2}{2} \cos(\frac{2n\pi}{d} \cdot x) \cdot dx = \frac{d}{2} B^2 - \int_0^d \frac{d}{2} B^2 \cos(2n\pi \frac{x}{d}) \cdot d(\frac{x}{d})$, 其中后半部分 $= \int_0^1 \frac{d}{2} B^2 \cos(2n\pi \cdot x) \cdot dx = \int_0^{\frac{2\pi}{4\pi}} \frac{d}{2} B^2 \cos(n \cdot x) \cdot dx = 0$, 因此 $\frac{d}{2} B^2 = 1$, 得到 $B = \sqrt{\frac{2}{d}}$ 。于是 $u_{II}(x) = \sqrt{\frac{2}{d}} \sin(\frac{n\pi}{d} \cdot x)$, $n=1,2,\dots$ 。该 $u_{II}(x)$ 就是这个问题(中能量算符)的本征函数。

n 取奇数值或偶数值时, $u_{II}(x)$ 相对于 $x=\frac{d}{2}$ 具有不同的对称性: 我们取 $d-x$ 代入 x , 可以得到 $\sqrt{\frac{2}{d}} \sin(n\pi - \frac{n\pi}{d} \cdot x) = \sqrt{\frac{2}{d}} [\sin(n\pi) \cos(\frac{n\pi}{d} \cdot x) - \cos(n\pi) \sin(\frac{n\pi}{d} \cdot x)] = \sqrt{\frac{2}{d}} [-(-1)^n \cdot \sin(\frac{n\pi}{d} \cdot x)] = (-1)^{n+1} \sqrt{\frac{2}{d}} \sin(\frac{n\pi}{d} \cdot x)$ 。——当 n 为奇数 $1,3,\dots$ 时, $u_{II}(d-x)=u_{II}(x)$, 此时函数关于直线 $x=\frac{d}{2}$ (轴)对称, 物理学上称这样的空间对称性为偶性, 简称宇称是偶性的; 当 n 取偶数值 $2,4,\dots$ 时, $u_{II}(d-x)=-u_{II}(x)$, 此时函数关于点 $(\frac{d}{2},0)$ (中心)对称, 这样的空间对称性为奇性, 简称宇称是奇性的。——宇称不仅是函数的性质, 在物理学中也是函数所代表的物理状态的性质(所以物理才为此特意造了个词“宇称”不是么- -)。

但是, $uu^*=u^2$ 以及 $u_{II}u_{II}^*=u_{II}^2$, 均是偶性的; 也就是说该题的波函数 ψ 虽然在空间上关于 $x=\frac{d}{2}$ 的偶性和奇性与 n 的取值有关, 但粒子随空间分布的概率密度 $|\psi|^2$ 却总是关于 $x=\frac{d}{2}$ 成偶性的, 与 n 的取值无关。

2.线性谐振子

类比“电势能增量的负值=对应路径下, 电场力所做的功”: 设 $V_0=0$, 可知简谐运动的势能(增量; 相对于平衡位置) $V_x = V_x - V_0 = V_{0x} = -\int_0^x (-kx) dx = \int_0^x (kx) dx = \frac{1}{2} kx^2$ 。因此 $\hat{H}u = Eu$ 中的 V 从之前例 1. 中的 II 区域的 0, 变为了这里的 $\frac{1}{2} kx^2$ 。由于仍是一维情况:

于是 $-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 u = Eu$ 。令 $\xi = ax$ ，于是 $x = \frac{\xi}{a}$ ，代入即有 $-\frac{\hbar^2 a^2}{2m_0} \frac{d^2 u}{d\xi^2} + \frac{1}{2} k \frac{\xi^2}{a^4} u = Eu$ 。
 于是 $\frac{d^2 u}{d\xi^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2 a^2} \cdot (E - \frac{1}{2} k \frac{\xi^2}{a^4}) u = 0$ ，即 $\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (\frac{2m_0 E}{\hbar^2 a^2} - \frac{m_0 k}{\hbar^2 a^4} \xi^2) u = 0$ 。由于总可以调整 $\xi = ax$ 中的 a (比如让 a 满足 $a^4 = \frac{m_0 k}{\hbar^2}$) 而使得括号内第二项的常数部分，即 ξ^2 的系数 $\frac{m_0 k}{\hbar^2 a^4} = 1$ ；且因此 $\lambda = \frac{2m_0 E}{\hbar^2 a^2} = \frac{2m_0 E}{\hbar^2 \sqrt{\frac{m_0 k}{\hbar^2}}} = \frac{2E}{\hbar} \sqrt{\frac{m_0}{k}} = \frac{2E}{\hbar \omega} = \frac{2E}{\hbar \nu}$ (注： $m_0 \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx$ 将得到角频率 $\omega = \sqrt{\frac{k}{m_0}}$ ，振动频率 $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$)；于是方程化简为了 $\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (\lambda - \xi^2) u = 0$ 。

在解算 u 的过程中，为了使得波函数有限 (ψ 要有限，则 u 也得有限)，必须使得 $\lambda = 2n+1$ ，我们趁此机会察看察看 E_n 的情况： $\lambda = \frac{2E}{\hbar \nu} = 2n+1$ ，得到 $E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \nu$ 。这便是能量算符 \hat{H} 的本征值。——当 $n=0$ 时， $E_n = \frac{1}{2} \hbar \nu$ ，可见简谐振子的最低能级的能量不是 0，还具有能量，还在动！按照量子力学，没有静止的简谐振子；另外，两邻近能级差 $\Delta E = \hbar \nu$ ，这和普朗克提出的能量子假说如出一辙，可看作该假说的理论依据。【相比于例 1. 中的 $E_n = \frac{(n\pi\hbar)^2}{2m_0 d^2}$ ，可见这里的 $E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \nu$ 与位置 x 以及其取值区间长度无关，单纯是 n 的函数；而例 1. 中的 E_n 与 x 虽无关，但与区间长度 d 有关】

算得的合乎条件的函数 $u(\xi) = H_n(\xi) \cdot e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$ ，这便是满足波函数条件的本征函数；其中 $H_n(\xi)$ 厄米 (Hermite) 多项式，其值 (表达式) 为： $H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \cdot \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n} = (-1)^n e^{\xi^2} \cdot (e^{-\xi^2})^{(n)}$ ，比如我们可以试一下 $n=0$ 的情形： $H_0(\xi) = e^{\xi^2} \cdot e^{-\xi^2} = 1$ ；同样， $H_1(\xi) = -e^{\xi^2} \cdot (-2\xi \cdot e^{-\xi^2}) = 2\xi$ ； $H_2(\xi) = e^{\xi^2} \cdot (-2\xi \cdot e^{-\xi^2})' = e^{\xi^2} \cdot (-2 + 4\xi^2) \cdot e^{-\xi^2} = -2(1 - 2\xi^2)$ 。——我们将 $H_0(\xi), H_1(\xi), H_2(\xi)$ 的系数 1、2、-2 分别记为 A_0, A_1, A_2 ，因为 $u(\xi)$ 本身还未归一化，与其之后再添乘系数，不如现在就提前将系数变为待定的。

简谐振子的能级图，也就是说简谐振子不同 n 所对应的本征值 E_n 所对应的本征函数 $u_n(\xi)$ 的图像们。每个图中的横线段端点对应 $E = V = \frac{1}{2} kx^2$ ，即 $\lambda = \xi^2$ ， $2n+1 = \xi^2 = (ax)^2 = \frac{\sqrt{m_0 k}}{\hbar} x^2$ 所对应的 x 值。由于 $E = E_k + V$ ，所以 $E \geq V$ ，横线段所表示的区间便对应 $\lambda \geq \xi^2$ ，即 $2n+1 \geq \frac{\sqrt{m_0 k}}{\hbar} x^2$ 这段 x 范围，并且对应图中在横线区间的那部分 $u_n(\xi)$ 函数曲线——当 n 为偶数 0, 2, 4... 时，函数的宇称是偶性的， n 为奇数 1, 3, 5... 时，函数的宇称是奇性的。这与例 1. 中的波函数 (或着说本征函数 u) 的宇称情况不同，之前是 n 为偶时宇称为奇。但其实它们又是相同的：因为二者都是第一个能级图为偶，之后都是偶奇偶奇...，不同之处只是因为前者是从 $n=1$ 算起，作为第一个能级图的，而后的第一个能级图是从 $n=0$ 算起的。——另外的一点相同之处：它们的几率密度，即 uu^* 都是偶性的。

3.(有限深/高)势垒(贯穿)

I 区 $x < 0$ ， $V_1 = 0$ ， $E_1 = E > 0$ ；II 区 $0 \leq x \leq x_0$ ， $V_2 > E$ ， $E_2 = E$ ；III 区 $x > x_0$ ， $V_3 = 0$ ， $E_3 = E$ 。【三个区间内的 E 都是粒子的能量 E ，这在前两个例子中已经见识过了：例 1.

中的两旁无限高且半无限长的势垒，所对应的 $\hat{H}u=Eu$ 中的 E 也均是 II 区域中的 E ，这代表着整个区域都是同一个带有能量 E 的粒子，or 同一群带有能量 E 的粒子所占据；例 2. 的线性谐振子中的 E 也与区域无关，不论 x 取何值。Mathmatically,我觉得这么做在数学上能方便联立求解：两个区域的波函数夹杂有同一个参数，它们在边界处又得连续而函数值相等 and 一阶导相等，相异参数更少，共享参数更多，限制条件更紧密】——我们来看看 I 区的粒子是否可能穿过 II 区到达 III 区域。我们只需要证明 III 区域的波函数不是 0，那么其模的平方不是 0，就达到目的了。

用到的也是一维的定态薛定谔方程： $-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2u}{dx^2} = (E - V)u$ ，得到 $\frac{d^2u}{dx^2} = \frac{2m_0(V-E)}{\hbar^2}u$ ；在 I 区域， $V=0$ ，同样设 $k_1 = \frac{\sqrt{2m_0E}}{\hbar}$ ，得到 $\frac{d^2u}{dx^2} = -k_1^2u$ 。设 $u=e^{\alpha \cdot x}$ ，对比可得 $\alpha^2 = -k_1^2$ ， $\alpha = \pm ik_1$ ，于是 $u_1 = A_1 e^{ik_1 \cdot x} + B_1 e^{-ik_1 \cdot x}$ ；对于 II 区域， $V>E$ ，因此设 $k_2 = \frac{\sqrt{2m_0(V-E)}}{\hbar}$ ，于是 $\frac{d^2u}{dx^2} = k_2^2u$ 。设 $u=e^{\beta \cdot x}$ ，可得到 $\alpha = \pm k_2$ ，于是 $u_2 = A_2 e^{k_2 \cdot x} + B_2 e^{-k_2 \cdot x}$ ；对于 III 区域， $V=0$ ，与 I 区的微分方程相同，因此解也类似： $u_3 = A_3 e^{+ik_3 \cdot x} + B_3 e^{-ik_3 \cdot x}$ 。

u_1 、 u_2 中的第一项(e 的正指数次方项)均代表从左向右运动的粒子，第二项分别代表经边界 $x=0$ 和 $x=x_0$ 反射后，从右往左运动的粒子。——这样设定看似很有物理意义(正指数表示主力军，负指数表示反射较少)，但又似乎毫无数学根据(x 取负怎么办?)，对此我们可以 have a look at 之前的例子中的函数和物理情景是否有类似的对应关系：在例 1. 中， $u_{II}(0)=u_I(0^-)=0$ 使得 $A=0$ ，使得 u_{II} 中的 $A\cos(k \cdot x)$ 项没有了，但该项是 $Ce^{i(k \cdot x + \varphi)} + De^{-i(k \cdot x + \varphi)} = (C + D)\cos(k \cdot x + \varphi) + i(C - D)\sin(k \cdot x + \varphi)$ 实数部分的合成并分解后的一部分，并不能说明什么[或许这恰好说明了去除的 $A\cos(k \cdot x)$ 和剩余的 $B\sin(k \cdot x)$ 对应着向左向右的粒子几率流密度是相同的]；而 $u_1 = A_1 e^{-\infty} + B_1 e^{+\infty}$ 因波函数应是有限的而失去了 $B_1 e^{+\infty}$ 项，这意味着左半无限宽的无限高势垒，如果有非反射部分(即 I 区中朝着 $x=0$ 壁方向)，即“将要透射但还在 I 区的部分，即入射部分”，则粒子流应是无限大的，所以我们令 $B_1=0$ 限制了它；而 $u_1 = A_1 e^{-\infty}=0$ 中所揭示的反射(即 I 区粒子碰到 $x=0$ 壁后反射回 I 区的)粒子流，几乎为 0，也就是说没有阻碍，全透射入 II 区了；但透射部分不能有值，否则值为无限大，所以在 I 区域中，想要入射 II 区域的部分和反射回 I 的部分(入射和反射部分)均=0。——同理，也可以这么解释 u_{III} 中的各项，以对应 III 区的实际物理情况。因为 I、III 区的情景应是对称的。

看样子解释是能解释的通的，并且 e 的正指数次方项(不考虑 x 的正负)对应的是朝向两区域边界的(而不是一味地指向右)，而 e 的负指数次方项对应的是从边界反射回原区域且方向背离边界的(而不是一味地指向左边)；但说实话，我觉得这种解释仍然不能让人信服，理由有二：1. 入射项和反射项所对应的波函数或其模的平方(如 u_1 中的 $e^{ik_1 \cdot x}$ 和 $e^{-ik_1 \cdot x}$ ，它们的模方都是 1，几率密度相等，或者可以通过 B 和 A 来调整 $A_1 e^{ik_1 \cdot x}$ 和 $B_1 e^{-ik_1 \cdot x}$ 几率密度比；而 u_2 的 $e^{k_2 \cdot x}$ 和 $e^{-k_2 \cdot x}$ 的模方，就是它们自身的平方了，就不同了)，由于与 x 有关，且表达式 $f(x)$ 不同，而不一定在空间上对称(比如诸如“ x

从 0 到 d 的 $e^{ik_1 \cdot x}$ 状况，应与 x 从 d 到 0 所对应的 $e^{-ik_1 \cdot x}$ 状况相同”类似的；当然了，这里的不对称是可以理解的)；而实际的物理情况下，同一区域内，入射的几率密度和反射的几率密度或许是对称的(比如例 1.)；2. 同样因与 x 有关且表达式不同，那么如果针对同样的物理情景，建立不同的坐标系，那同样描述入射粒子的几率密度的入射项(如 u_1 中的 $A_1 e^{ik_1 \cdot x}$)，在数学表达式上将变得不同，并且因此算出的几率流密度或许就将不同。——为何不像承认波函数本身没有物理意义一样，直接承认这里的数学表达不该分立以取之，并人为地赋予名字和意义呢。【或许爱因斯坦就是这么抛弃量子论的：即使量子论对于贴近事实很不错，但人们解释不通而强加解释，即使他像我这样发现一个又一个人造的矛盾，客观推动了量子论的发展，主观上也不想接受它】

这里引入这个概念的目的在于，想不通过数学手段就认定 u_3 中没有 $B_3 e^{-ik_3 \cdot x}$ 这个反射项，因为 III 区域右侧没有势壁了。【但为什么不将 $x=x_0$ 列为 III 区的势壁呢(正如例 1. 一样)？或许因为这个场景是不对称的：粒子是从 I 区过来的；但实际上的数学条件中，I 区和 III 区的 V、E、区间性质(半无限长)，都是完全相同的；——或许 e 的负指数次方项仍代表反射，但 e 的正指数次方项会根据实际情况代表入射势壁 or 同一区域的透射势壁了：比如这里的 III 区域的 u_3 中的 $A_3 e^{+ik_3 \cdot x}$ ，就代表透射而不是入射。】

【而且说实话，物理学家似乎也没法通过数学手段来限制 $B_3=0$ ，因为 I 区左端和 III 区右端都没有边界条件来限制方程，且就其他方面而言，I 区和 III 区也近乎完全类似，只有人为地区分谁是入射波所在区，谁是透射波所在区，而这恰好是物理学家所擅长的】

回到正轨， u_1, u_2, u_3 在各自的区间上均已单值、连续、有限，现需要让它们在两个势壁处也连续，这包括了函数和函数一阶导的连续。因此有 $u_1(0^-)=u_2(0)$ 、 $u_2(x_0)=u_3(x_0^+)$ 以及 $\frac{du_1}{dx}|_{x=0^-}=\frac{du_2}{dx}|_{x=0}$ 、 $\frac{du_2}{dx}|_{x=x_0}=\frac{du_3}{dx}|_{x=x_0^+}$ 。演算便可得到 A_3 和 B_1 的表达式。根据经典力学，I 区粒子不可能进入 II 区，更不可能透过 II 区进入 III 区。因为在 II 区中 $V>E$ ，动能要成为负值，在经典力学中不可能；但量子力学中，从 II、III 区波函数不等于 0 来看，粒子可以通过 II 区进入 III 区。

量子力学中用 **几率流密度** $\mathbf{J} = \frac{i\hbar}{2m_0} \left| u \nabla(u^*) - u^* \nabla u \right|$ 来表示粒子流量，其中的系数 $\frac{i\hbar}{2m_0}$ 可能和 $-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi + V\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$ 有关： $\frac{i\hbar}{2m_0} \nabla^2 \psi - \frac{i}{\hbar} V\psi = \frac{\partial \psi}{\partial t}$ ，只是数学上凑了那么一凑： $\frac{i\hbar}{2m_0} \nabla^2 \psi = \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} V\psi$ 。——对于一维问题，简化为 $\mathbf{J} = \frac{i\hbar}{2m_0} \left| \frac{du}{dx} - \frac{d(u^*)}{dx} \right|$ ，可以分别计算出入射波 $A_1 e^{ik_1 \cdot x}$ 、反射波 $B_1 e^{-ik_1 \cdot x}$ 、透射波 $A_3 e^{+ik_3 \cdot x}$ 的几率流密度： $\mathbf{J} = \frac{\hbar k_1}{m_0} |A_1|^2$ 、 $\mathbf{J}_R = \frac{\hbar k_1}{m_0} |B_1|^2$ 、 $\mathbf{J}_D = \frac{\hbar k_3}{m_0} |A_3|^2$ ，其中 $k_1=k_3=\frac{\sqrt{2m_0 E}}{\hbar}$ ，记为 k。透射系数 $D = \frac{\mathbf{J}_D}{\mathbf{J}} = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} = D_0 e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m_0(V-E)}(x_0-0)}$ ，可见势垒宽度越大，或势垒高度越大，透过几率均越小。【虽然我并不太接受这一段和之前以及其所代表的观念，但还是硬着头皮写了下来 = =】

3.6 量子力学对氢原子的描述

关于氢原子的处理，时间精力有限，这里只非常简略地介绍一些步骤和结论：

1. 氢原子波函数

我们仍假设原子核不动，在坐标原点上，电子对它做相对运动。

根据 $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ ，与时间 t 无关；又玻尔假设了能量 E 不随时间 t 变化，于是采用定态的薛定谔方程 $-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2 u + Vu = Eu$ ，来得到波函数的 u 部分。于是我们有：

$$\nabla^2 u + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) u = 0。$$

有心力场中的运动，采用球坐标比较方便，电子的坐标 r, θ, ϕ 。其中正如玻尔的氢原子理论中 ϕ 表示轨道平面的角量一样，这里的 ϕ 也表示 xOy 平面的角量。 θ 为与 z 轴的夹角，与玻尔理论中的与 z 轴夹角的 ψ 不同，那里的 z 向是磁场方向，而这里的 z 只是个空间坐标系的 z 轴。数学中却常用 θ 表示 xOy 平面的，而用 ϕ 表示 r 与 z 轴的夹角。

①. 将 $\nabla^2 u + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) u = 0$ 中的 “ $\nabla^2 u$ ” 用球坐标表示： $\nabla^2 u = \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2 \tan \theta} \cdot \frac{\partial u}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial \phi^2} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial u}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial \phi^2}$ 。
 ——发现该(类)微分方程的解 u ，可分别表达为三个函数的乘积： $u = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ 。

【正如若 V 与 t 无关，那么 $-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2 \psi + V\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$ 的解 $\psi(x, y, z, t)$ 便可表示为关于坐标的函数和关于时间的函数的乘积一样】

②. 将 $u = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ 代入 $\nabla^2 u + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) u = 0$ ，两边除以 u ，并将方程左侧变得只与 r 有关，而与 θ 和 ϕ 有关的东西全都挪到方程右边。——两侧要相等，则只能等于一个常数(之前设的是 M ，最终发现 $M = E$)，暂时称它为 λ 。于是便分出了两个式子，左侧含 $R(r), r$ 的式子建立起来的方程记为 A. 号方程，它可写为 $f(r) = 0$ 的形式， $f(r)$ 中含有 $R(r), r, E, \lambda$ ；右侧含 $\Theta(\theta), \theta, \Phi(\phi), \phi$ 的式子对应的方程记为 B. 号方程，它可写为 $g(\theta) = h(\phi)$ 的形式， $g(\theta)$ 中含有 $\Theta(\theta), \theta, \lambda$ ， $h(\phi)$ 中只含有 $\Phi(\phi), \phi$ 。

③. B. 号方程两侧也应同时等于一个常数，暂时称之为 v ；这也分出了两个方程，含 $\Theta(\theta), \theta, \lambda$ 的左侧所对应的方程记为 b. 号方程，它也可像 $f(r) = 0$ 一样，写为 $G(\theta) = 0$ 的形式， $G(\theta)$ 中含有 $\Theta(\theta), \theta, \lambda, v$ ；含 $\Phi(\phi), \phi$ 的右侧所对应的方程记为 c. 号方程，它也可写为 $H(\phi) = 0$ 的形式， $H(\phi)$ 中含有 $\Phi(\phi), \phi, v$ 。

④.A.b.c.方程分别是R、 Θ 、 Φ 的微分方程，可分别解出。解的顺序却是 c.→b.→A.。首先解 c.时，其解的形式为 $\Phi=A\cdot e^{\pm i\sqrt{v}\phi}$ ，由于对 Φ 要求单值，即空间上来看应该满足：绕 z 轴旋转一周的同一断面的 ψ 、 u 、 Φ 应该相同，即 $\Phi(\phi)=\Phi(\phi+2k\pi)$ ， $\phi+2k\pi$ 后对应的波函数值应该不变，因此 \sqrt{v} 应该是个整数 m ： $\Phi=A\cdot e^{\pm im\phi}$ 。

⑤.于是 b.号方程 $G(\theta)=0$ 中含 λ, v 的 $G(\theta)$ 变为了含 λ, m 的 $G(\theta)$ ，该二阶微分方程应有两个线性无关的解。但推算过程中可发现，若 λ 不取特殊值，则两个解 θ 都将在 $\theta=n\pi$ 时(沿着 z 轴的两极 polar 方向上)等于无穷大($\theta=\infty$)；但当 $\lambda=l(l+1)$ ， $l=0,1,2,\dots$ ，且 $|m|\leq l$ ，其中的一个解就有限了： $\Theta=B\cdot P_l^m(\cos\theta)$ ， $l=0,1,2,\dots$ ， $m=0,\pm 1,\dots,\pm l$ 。其中 $P_l^m(\omega)$ 为连带的勒让德(legendre:legendoor!!)函数。【此时的 m 相当于之前的 $\pm m$ ，因此，我们之前的 $\Phi=A\cdot e^{\pm im\phi}$ ，也可写作新 m 含义下的 $\Phi=A\cdot e^{im\phi}$ 了】

⑥.现在来解 A.f(r)=0，由于 $\lambda=l(l+1)$ ，其中只含 λ 的 $f(r)$ 变成只含 l 的了，此时合乎波函数的条件的解为 $R=C\cdot \rho^l \cdot e^{-\frac{\rho}{2}} \cdot L_{n-l}^{2l+1}(\rho)$ ，其中 $\rho=\frac{2Zr}{na_1}$ (a_1 为氢原子的玻尔第一轨道半径)， $L_{n-l}^{2l+1}(\rho)$ 为连带的拉盖尔(Laguerre)多项式，它的具体形式取决于 n 和 l 。在推算 R 的过程中，可知中的 n 必须等于正整数 $1,2,\dots$ ，且对每个 n ，可以有 n 个 l ： $0,1,2,\dots,n-1$ 。

于是我们给出了 $R(r), \Theta(\theta), \Phi(\phi)$ 三个符合波函数要求的函数。通过归一化步骤分别把 A,B,C 算出后，三个函数以及 $u=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ 就全部算出了。这是氢原子各定态的本征函数。 n, l, m 三个量子数是原子态的标志。下面还要讨论它们的物理意义。

2. 能量和角动量

能量：在推算R的过程中， $f(r)$ 中的 E 必须取某些值，R才有限。在 $E<0$ 的范围内，算得 E 只能等于 $-\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \cdot n^2 h^2}$ ， $n=1,2,\dots$ 。这与玻尔理论完全一致，但这里得出的能量的量子化更自然一些。在 $E>0$ 范围内， E 取任何值都能使 R 有限，所以正值的能量是连续分布的。当然，由于二型 $E(n)$ 相同，一型 $E(n)$ 便也可以采用经典的表示形式： $-\frac{Z^2 \cdot hc \cdot R}{n^2}$ 。【这是非相对论效应下的；而之后会看到，量子理论中，氢原子能量的相对论效应部分，并不与经典理论的相对论效应完全一致，其中的 n_ϕ 会被替换为 $l+\frac{1}{2}$ (其余部分基本一致，所以差别也不大)。】

角动量：按照经典力学，电子做轨道运动的角动量 $\mathbf{L}=\mathbf{r}\times\mathbf{p}=\begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}=\begin{vmatrix} y & z \\ p_y & p_z \end{vmatrix}\mathbf{i}+\begin{vmatrix} z & x \\ p_z & p_x \end{vmatrix}\mathbf{j}+\begin{vmatrix} x & y \\ p_x & p_y \end{vmatrix}\mathbf{k}=\mathbf{L}_x+\mathbf{L}_y+\mathbf{L}_z$ ；可见 $\widehat{L}_x=\begin{vmatrix} y & z \\ \widehat{p}_y & \widehat{p}_z \end{vmatrix}=\begin{vmatrix} y & z \\ -i\hbar\frac{\partial}{\partial y} & -i\hbar\frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix}=-i\hbar\left[\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial}{\partial z}\right]$ ，同理 $\widehat{L}_y=-i\hbar\left[\frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial}{\partial x}\right]$ 、 $\widehat{L}_z=-i\hbar\left[\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial}{\partial y}\right]$ 。【注：之前的顺序是 r, θ, ϕ ，这

分别对应我们的解方程顺序 $c \rightarrow b \rightarrow A$ ，以及解的常系数引入顺序 $C \leftarrow B \leftarrow A$ ；而下文中的顺序采用数学上喜欢的 r, ϕ, θ ，分别代表 3 维量相关、2 维量相关、1(3)维量相关；但 ϕ, θ 仍是延续原子物理的用法，而有悖于数学上所偏爱的格式】

由于 $x(r, \phi, \theta) = (r \cdot \sin \theta) \cos \phi$ ； $y(r, \phi, \theta) = (r \cdot \sin \theta) \sin \phi$ ； $z(r, \theta) = r \cdot \cos \theta$ ，且 $r(x, y, z) = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ ； $\phi(x, y) = \text{atan} \frac{y}{x}$ ； $\theta(z) = \text{acos} \frac{z}{r}$ [本来该写作纯粹地用 x, y, z 表示而不参含任何同类坐标的： $\theta(x, y, z) = \text{acos} \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$]。——现在我们来察看察看 r, ϕ, θ 分别关于 x, y, z 的偏导数，且将其完全用同类/自己的坐标量 r, ϕ, θ 表示的情况：对于 $r(x, y, z)$ ： $\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} = \frac{(r \cdot \sin \theta) \cos \phi}{r} = \sin \theta \cdot \cos \phi$ ； $\frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r} = \frac{(r \cdot \sin \theta) \sin \phi}{r} = \sin \theta \cdot \sin \phi$ ； $\frac{\partial r}{\partial z} = \frac{z}{r} = \frac{r \cdot \cos \theta}{r} = \cos \theta$ 。对于 $\phi(x, y)$ ： $\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{-\frac{y}{x^2}}{1 + (\frac{y}{x})^2} = \frac{-y}{x^2 + y^2} = \frac{-(r \cdot \sin \theta) \sin \phi}{(r \cdot \sin \theta)^2} = -\frac{\sin \phi}{r \cdot \sin \theta}$ ； $\frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\frac{1}{x}}{1 + (\frac{y}{x})^2} = \frac{x}{x^2 + y^2} = \frac{(r \cdot \sin \theta) \cos \phi}{(r \cdot \sin \theta)^2} = \frac{\cos \phi}{r \cdot \sin \theta}$ 。对于 $\theta(x, y, z)$ ： $\frac{\partial \theta}{\partial x} = -\frac{\frac{z}{r^2} \frac{\partial r}{\partial x}}{\sqrt{1 - (\frac{z}{r})^2}} = \frac{\frac{z}{r^2} \cdot \frac{x}{r}}{\sqrt{r^2 - z^2}} = \frac{\frac{\partial r}{\partial x} \cdot \sin \theta \cdot \cos \phi}{\sqrt{x^2 + y^2}} = \frac{\cos \theta \cdot \sin \theta \cdot \cos \phi}{r \cdot \sin \theta}$
 $= \frac{\cos \theta \cdot \cos \phi}{r}$ ； $\frac{\partial \theta}{\partial y} = -\frac{\frac{z}{r^2} \frac{\partial r}{\partial y}}{\sqrt{1 - (\frac{z}{r})^2}} = \frac{\frac{z}{r^2} \cdot \frac{y}{r}}{\sqrt{r^2 - z^2}} = \frac{\frac{\partial r}{\partial y} \cdot \sin \theta \cdot \sin \phi}{\sqrt{x^2 + y^2}} = \frac{\cos \theta \cdot \sin \theta \cdot \sin \phi}{r \cdot \sin \theta} = \frac{\cos \theta \cdot \sin \phi}{r}$ ； $\frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{\frac{r - z \frac{\partial r}{\partial z}}{r^2}}{\sqrt{1 - (\frac{z}{r})^2}} = \frac{-1 + \frac{z}{r} \cdot \frac{z}{r}}{\sqrt{r^2 - z^2}} = \frac{-1 + \cos^2 \theta}{r \cdot \sin \theta} = -\frac{\sin^2 \theta}{r}$ 。【我们还可以求 r, ϕ, θ 分别对 x, y, z 的，用 r, ϕ, θ 表示的，二阶偏导 $\frac{\partial^2 r}{\partial x^2}$ 等】

现将 $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ 分别全用 r, ϕ, θ 表示，并且注意 $\phi(x, y)$ 没有 z ， $\frac{\partial \phi}{\partial z} = 0$ ：

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= -i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial y} \frac{y}{r} - \frac{\partial}{\partial z} \frac{z}{r} \right] = -i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial \phi} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial \theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial \phi} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial \theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial z} \right] = \\ &= -i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial r} \cdot \sin \theta \cdot \sin \phi + \frac{\partial}{\partial \phi} \cdot \frac{\cos \phi}{r \cdot \sin \theta} + \frac{\partial}{\partial \theta} \cdot \frac{\cos \theta \cdot \sin \phi}{r} - \frac{\partial}{\partial r} \cdot \cos \theta + \frac{\partial}{\partial \phi} \cdot 0 + \frac{\partial}{\partial \theta} \cdot -\frac{\sin \theta}{r} \right] = \\ &= -i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial r} \cdot (r \cdot \cos \theta) \sin \theta \sin \phi + \frac{\partial}{\partial \phi} \cdot \frac{\cos \phi \cdot \cos \theta}{\sin \theta} + \frac{\partial}{\partial \theta} \cdot \cos^2 \theta \cdot \sin \phi - \frac{\partial}{\partial r} \cdot (r \cdot \sin \theta \cos \theta) \sin \phi + \frac{\partial}{\partial \theta} \cdot -\sin^2 \theta \sin \phi \right] \\ &= -i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial \phi} \cdot \frac{\cos \phi \cdot \cos \theta}{\sin \theta} + \frac{\partial}{\partial \theta} \cdot \cos^2 \theta \cdot \sin \phi - \frac{\partial}{\partial \theta} \cdot -\sin^2 \theta \sin \phi \right] = -i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial \phi} \cdot \frac{\cos \phi \cdot \cos \theta}{\sin \theta} - 1 \right] = \\ &= i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial \phi} \cdot \sin \phi - \cot \theta \cdot \cos \phi \right] = i\hbar \left(\sin \phi \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cdot \cos \phi \cdot \frac{\partial}{\partial \phi} \right); \text{ 同样的道理，可得} \end{aligned}$$

$\hat{L}_y = i\hbar (-\cos \phi \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cdot \sin \phi \cdot \frac{\partial}{\partial \phi})$ ， $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ 。【若要推导之前的三维 “ $\nabla^2 u$ ” 用球

坐标表示，就相当于这里继续进行下去：比如 $\frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\partial(\frac{\partial}{\partial y})}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial(\frac{\partial}{\partial y})}{\partial \phi} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial y} + \frac{\partial(\frac{\partial}{\partial y})}{\partial \theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{\partial(\frac{\partial}{\partial y})}{\partial r} \cdot$

$\sin \theta \cdot \sin \phi + \frac{\partial(\frac{\partial}{\partial y})}{\partial \phi} \cdot \frac{\cos \phi}{r \cdot \sin \theta} + \frac{\partial(\frac{\partial}{\partial y})}{\partial \theta} \cdot \frac{\cos \theta \cdot \sin \phi}{r}$ ，然后把 $\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial r} \cdot \sin \theta \cdot \sin \phi + \frac{\partial}{\partial \phi} \cdot \frac{\cos \phi}{r \cdot \sin \theta} + \frac{\partial}{\partial \theta} \cdot \frac{\cos \theta \cdot \sin \phi}{r}$ 带进去。算起来还是挺复杂的，差不多要算 9 or more 次求导；不过好像有

$\frac{\partial^2}{\partial y^2} = \left(\frac{\partial}{\partial r} \right)^2 = \left(\frac{\partial}{\partial r} \cdot \sin \theta \cdot \sin \phi + \frac{\partial}{\partial \phi} \cdot \frac{\cos \phi}{r \cdot \sin \theta} + \frac{\partial}{\partial \theta} \cdot \frac{\cos \theta \cdot \sin \phi}{r} \right)^2$ ，这样或许更简单些】

现将三个算符归并为总角动量的平方算符： $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ ，其中举例说明一下如 \hat{L}_x^2 、 \hat{L}_y^2 的得来： $\hat{L}_x^2 = -\hbar^2 [\sin \phi \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \phi \cdot \frac{\partial}{\partial \theta}) + \cot \theta \cdot \cos \phi \cdot \frac{\partial}{\partial \phi} (\cot \theta \cdot \cos \phi \cdot$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \phi}) + \sin \phi \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} (\cot \theta \cdot \cos \phi \cdot \frac{\partial}{\partial \phi}) + \cot \theta \cdot \cos \phi \cdot \frac{\partial}{\partial \phi} (\sin \phi \cdot \frac{\partial}{\partial \theta})] = -\hbar^2 [\sin^2 \phi \cdot \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot^2 \phi \cdot \\ & \cos \phi \cdot \frac{\partial}{\partial \phi} (\cos \phi \cdot \frac{\partial}{\partial \phi}) + \sin \phi \cdot \cos \phi \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} (\cot \theta \cdot \frac{\partial}{\partial \phi}) + \cot \theta \cdot \cos \phi \cdot \frac{\partial}{\partial \phi} (\sin \phi \cdot \frac{\partial}{\partial \theta})] = \\ & -\hbar^2 [\sin^2 \phi \cdot \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot^2 \phi \cdot \cos \phi \cdot (-\sin \phi \cdot \frac{\partial}{\partial \phi} + \cos \phi \cdot \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}) + \sin \phi \cdot \cos \phi \cdot (-\csc^2 \theta \cdot \frac{\partial}{\partial \phi} + \\ & \cot \theta \cdot \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi}) + \cot \theta \cdot \cos \phi \cdot (\cos \phi \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} + \sin \phi \cdot \frac{\partial^2}{\partial \phi \partial \theta})] = \dots \end{aligned}$$

【可不能这么想：其中 \hat{L}_x^2 与 \hat{L}_y^2 中关于 $\frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi}$ 的交叉项，在相加后会抵消掉； $\sin \phi \cdot \frac{\partial}{\partial \theta}$ 与 $-\cos \phi \cdot \frac{\partial}{\partial \theta}$ 项分别平方后相加 $=\frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$ ； $\cot \theta \cdot \cos \phi \cdot \frac{\partial}{\partial \phi}$ 与 $\cot \theta \cdot \sin \phi \cdot \frac{\partial}{\partial \phi}$ 项分别平方后相加 $=\cot^2 \theta \cdot \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$ ，该者与 \hat{L}_z^2 中的 $\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$ 相加，得到 $\frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$ ；于是总的相加后 $\hat{L}^2 = -\hbar^2 [\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}]$ ——其实如果你想这么想的话，那么 $\frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi}$ 该写为 $\frac{\partial}{\partial \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \phi}$ 、 $\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$ 也该写为 $\frac{\partial}{\partial \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta}$ 和 $\frac{\partial}{\partial \phi} \cdot \frac{\partial}{\partial \phi}$ ，它们作用于函数后应该为两个一阶偏导之积，而不是二阶偏导数；因此这个“半经典半量子”的平方项展开过程一定是错的，并且可预见地，“全经典”的过程也该是不正确的】

$$\begin{aligned} & \text{得到 } \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 = -\hbar^2 [\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot^2 \theta \cdot \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}]。 \text{其中 } \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} = \frac{1}{\sin \theta} \cdot \\ & \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \cdot \frac{\partial}{\partial \theta})， \text{而 } \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \cot^2 \theta \cdot \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} = \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \text{【这俩方程左边是不是有点对称？！】}， \\ & \text{因此 } \hat{L}^2 = -\hbar^2 [\frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \cdot \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}]。 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{前面的 } g(\theta) = h(\phi) \text{ 式： } \frac{\sin \theta}{\theta} \cdot \frac{d}{d\theta} (\sin \theta \cdot \frac{d\theta}{d\theta}) + \lambda \sin^2 \theta = -\frac{1}{\phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2}， \text{将其中 } g(\theta) \text{ 中的 } \lambda \text{ 部} \\ & \text{分移到右边， } h(\phi) \text{ 部分移到左边，且两边同时除以 } -\sin^2 \theta： -[\frac{1}{\theta \cdot \sin \theta} \cdot \frac{d}{d\theta} (\sin \theta \cdot \frac{d\theta}{d\theta}) + \\ & \frac{1}{\phi \cdot \sin^2 \theta} \cdot \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2}] = \lambda； \text{两边同时乘以 } \hbar^2 \theta \Phi = \hbar^2 Y， \text{得到 } -\hbar^2 [\frac{\Phi}{\sin \theta} \cdot \frac{d}{d\theta} (\sin \theta \cdot \frac{d\theta}{d\theta}) + \frac{\theta}{\sin^2 \theta} \cdot \\ & \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2}] = \lambda \hbar^2 Y， \text{该式可写为 } -\hbar^2 [\frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{d}{d\theta} (\sin \theta \cdot \frac{dY}{d\theta}) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{d^2 Y}{d\phi^2}] = \lambda \hbar^2 Y。 \end{aligned}$$

可看出此式即 $\hat{L}^2 Y = \lambda \hbar^2 Y$ ，因此 $L^2 = \lambda \hbar^2$ 【就像 $\hat{H}u = Eu$ 所解出来的 E 是 \hat{H} 即 \hat{E} 的本征值一样； $\hat{L}^2 Y = \lambda \hbar^2 Y$ 方程右侧部分，公有的 Y 前面的 $\lambda \hbar^2$ 也应是 \hat{L}^2 的本征值 L^2 ；并且 $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ 是 \hat{L}^2 的本征函数】。而 $\lambda = l(l+1)$ ，因此 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ ，于是这便是总角动量算符 \hat{L} 的本征值。

我们再用 $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ 对 $\Phi = A \cdot e^{im\phi}$ 进行运算：便有： $\hat{L}_z \Phi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} (A \cdot e^{im\phi}) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} (A \cdot e^{im\phi}) = m\hbar A \cdot e^{im\phi} = m\hbar \Phi$ 。因此针对 $\hat{L}_z \Phi = m\hbar \Phi$ ，同样有 $m\hbar$ 应是 \hat{L}_z 的本征值 L_z ，于是 $L_z = m\hbar$ 。【在之前， $p_\psi = n_\psi \cdot \hbar$ 是 p_ϕ 在磁场 \mathbf{B} 方向的分量，因此 $\cos \alpha = \frac{p_\psi}{p_\phi} = \frac{n_\psi \cdot \hbar}{n_\phi \cdot \hbar} = \frac{n_\psi}{n_\phi}$ ， n_ψ 有 $2n_\phi + 1$ 个取值，则轨道也只能有对应的这几个方向】而到了现在，总角动量和 z 轴向的角动量分别用 L 、 L_z （而非 p_ϕ 、 p_ψ ）表示了，并且类似地也有：对于每一个 l ， $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$ 共有 $2l+1$ 个值，对应总角动量 L 的 $2l+1$ 个取向，因此 l 叫做（轨道）角（动量）量子数。——但是不同之处便来了： L 在 z 轴的最大分量 $L_z = \pm \hbar < \sqrt{l(l+1)}\hbar = L$ ，而 $p_\psi \leq p_\phi$ 却可以 $= p_\phi$ ；另外， l 可以取 0 ，而 p_ϕ 却不能 $= 0$ （否则没有角运动）， $l=0$ 对应 $p_\phi=1$ ； l 的取值仍是 n 个： $0, 1, 2, \dots, n-1$ ，因为它相对于

$p_\phi(1,2\dots n)$ 来说, 最小值和最大值均减了 1; 因此量子理论所得到的 L 取向与经典理论下的轨道取向不完全一致。

【这里的 m 我们之后将写作 m_l , 表示 l 所对应的磁量子数, 即轨道磁量子数 or 轨道取向量子数; 还有其他量所对应的磁量子数(比如不一定是轨道 l 的, 可能是自旋 s 的), 这时 m 的下角标便是该量的符号——而之所以 m 表示与磁场有关: 虽然在求解过程中看不出来 m 与磁场的关系, 但其实仔细看还是有的——求解之初, 所选取的坐标系的 z 轴就是磁场方向; 并且我们的 $L_z = m\hbar$ 就与 $p_\psi = n_\psi \cdot \hbar$ 相对应, 正如 n_ψ 是 p_ψ 的量子数, 所以 m 是 L_z 的量子数, 即总角动量 L 在磁场方向的分量所对应的量子数。——所以 m 统称为磁量子数喃】

【我们所解出的氢原子波函数, 是用初始推导所建立的坐标系来描绘的, 这三个坐标量的值, 只有放在那个坐标系下才有对应的物理意义; 而我们在建立这个坐标系时, z 轴应该是随意选取的, 而不一定选取在磁场 B 的方向。但我们解出来的 R, θ, ϕ 的表达式不同, 且波函数具有对 z 轴的轴对称性? ——其实, 表达式不同纯粹是因为三个坐标量自己的特异性特征导致的, 是数学方面的原因, 并不是磁场所赋予的; 而波函数确实对 z 轴具有轴对称性, 但其实波函数本身不仅是轴对称的, 还是球对称的, 所以 z 轴并不那么特殊。—— $\psi\psi^*$ 中的 $\phi\phi^*$ 与极角 ϕ 无关(是个常数), 确实暗示了 ψ 的轴对称性; 但不要忘了 θ^2 也与方向角 θ 无关: 同一 l 下, $2l+1$ 个 m 的 $\theta^2(\theta)$ 之和是个常数, 与 θ 无关; 而 RR^* 本身只与 r 有关。】

【所以, 在 n, l 层面下, 即在 R 中的 n, l 、 θ 中的 l 确定后(不再往下细分至 θ 中的 m 、和 ϕ 中的 m), 我们所考虑的这对 n, l 所对应的 $\psi\psi^*$ 也将只与 r 有关, 即电子在空间各处的几率分布是球对称的。——当然, 这个几率是同一 l 下, 各 m 所对应的电子云, 叠加出来的空间均匀分布; 如果往下细看每个 m 的电子云, 不同 m 的 $\theta^2(\theta)$ 在同一 θ 锥面上的值不同(除了 $|m|$ 相同的 m 的 θ^2 函数表达式一样之外), 且某一 m 的 θ^2 也因可写成 $\theta^2(\theta)$ 而与 θ 有关。——这暗示着只有细分到了 m 层面, 景观才终于变得像是: 单独某个电子所能处在的某一具象的“轨道”。且不同的 m_l 对应着不同的电子轨道, 因为其电子云分布 $\theta^2(\theta)$ 不同。但 $|m_l|$ 相同的 m_l 的 θ^2 一样, 又暗示着同一 l 下, 除了 $m_l=0$ 之外, 其余 m_l 的电子云总有与其对称的存在(即值为 $-m_l$ 的 m_l 的电子云), 共 l 对、 $2l$ 个对称分布[形状相同、但位置不同, 且关于 z 轴旋转对称 or 镜像对称(以保证它俩 θ^2 相同、保持总的 $\phi\phi^*$ 继续与 ϕ 无关)]的电子云(一般是旋转对称, 而且是旋转 90° 或 45° 对称)。】

【那么我们可以想象: 同一 l 下, $2l+1$ 个 m_l 有 $2l$ 个所对应的电子云都关于 z 轴对称, 那么剩下的那个 m_l 的电子云(即 $=0$ 的那个 m_l), 也应该自己和自己关于 z 轴对称, 也就是说, 它自身应关于 z 轴旋转对称。——那么这个 $m_l=0$, 却又重新暗示了 z 轴相对于 x, y 轴的特异性: 其余轨道都成对地关于 z 轴对称分布, 只有各个 l 下的 $m_l=0$ 们的轨道, 全都躺在 z 轴上。—— z 轴有什么天生的、异于 x, y 轴的福利能吸引它们来

(3J)躺下呢(仍是磁场 B?)? 我们来具体地看看: $l=0$, 对应之后所说的 s 轨道, 它只有 1 个 m_l , 且 $m_l=0$, 对应轨道球对称, 我们就不说了; $l=1$, 对应之后所说的 p 轨道, 它有 3 个 m_l , 其中的 $m_l=0$ 的轨道中轴线虽在 z 轴上, 但其他两个 $m_l=\pm 1$ 的轨道的中轴线分别在 x、y 轴上, 因此它也没有显示出 z 轴的特异性; 但是到了 $l=2$, 对应之后所说的 d 轨道, 它有 5 个 m_l 对应的独立电子云, 其中的 $m_l=0$ 对应的轨道就与其它 4 个完全不同了——

它必须与其它 4 个的形状都不同, 才能保证这 5 个 m_l 的 θ^2 与 θ 无关, 你动脑子想想是不是? ! 其余 4 个中, $m_l=\pm 2$ 的两个像之前 $l=1$ 的 $m_l=\pm 1$ 的那两个一样, 处于 xoy 平面, 但每个都是十字形四瓣而不是共线的两瓣, 其中一个的两瓣在 x 上、两瓣 y 轴上, 另一个由它关于 z 轴旋转 45° 得到, 而这里 $m_l=\pm 1$ 的两个, 形状也是两个十字形四瓣, 只不过一个在 yoz 平面、一个在 zox 平面, 且八瓣都处于 45° 方向而不是 x 或 y 或 z 轴上。——所以从另一个角度你也可以将其分类为 3+1+1, 即 $m_l=\pm 2$ 中那个 45° 方向的, 与 $m_l=\pm 1$ 的两个, 凑成 3 个在 xoy、yoz、zox 平面的 45° 的十字形四瓣; $m_l=\pm 2$ 中另一个四瓣, 作为像之前的 $m_l=\pm 1$ 的那两个两瓣, 四个瓣都处于 x、y 轴上; 剩下的 $m_l=0$, 只有两瓣, 且在 z 轴上(当然它在 xoy 面还有一个扁平小行星环状电子云)。】

在之前, 我们将 $p_\phi = n_\phi \cdot \hbar$ 代入 $\mu = \frac{e}{2m} \cdot p_\phi$ 中, 得到的是: $\mu = \frac{e}{2m} \cdot n_\phi \cdot \hbar$
 $= n_\phi \cdot \frac{e\hbar}{2m} = n_\phi \cdot \frac{e\hbar}{4\pi m} = n_\phi \cdot \mu_B$, 其中 $\mu_B = \frac{e\hbar}{4\pi m}$ 为玻尔磁子。而现在, 角动量用 L 取代了 p_ϕ , 因此我们现在需要将 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ 代入 $\mu = \frac{1}{2} \cdot \frac{e}{m} \cdot L$, 得到 n_ϕ 被替换为 $\sqrt{l(l+1)}$ 的
 $\mu = \sqrt{l(l+1)} \cdot \mu_B$ 。

同样, $\mu_z = n_\psi \cdot \mu_B$ 中的 p_ψ, n_ψ , 也应被替换为 L_z, m , 而因 $L_z = m\hbar$ 而变成 $\mu_z = m \cdot \mu_B$; 不过此时它俩没方向可言了: 因为没有轨道了都。——但我们仍给出诸如
 $\mu = -\frac{p_\phi}{\hbar} \cdot \mu_B \cdot \mathbf{n} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \mathbf{p}_\phi$ 、 $\mu_z = -\frac{p_\psi}{\hbar} \cdot \mu_B \cdot \mathbf{k} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \mathbf{p}_\psi$, 的表达式: $\mu = -\frac{L}{\hbar} \cdot \mu_B \cdot \mathbf{n} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \mathbf{L}$ 、
 $\mu_z = -\frac{L_z}{\hbar} \cdot \mu_B \cdot \mathbf{k} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \mathbf{L}_z$ 。也就是说, 虽然没有了轨道的概念, 但若有 L 和 μ , 则它俩之间仍应满足反向, 只不过单论 L 或 μ 没有意义(或者每时每刻反向 =)。【注: 我们常用的是 $\mu = -\frac{e}{2m} \mathbf{p}_\phi$, 而不是 $\mu = -\frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \mathbf{p}_\phi$; 因此常用 $\mu = -\frac{e}{2m} \mathbf{L}$ 、 $\mu_z = -\frac{e}{2m} \mathbf{L}_z$; 当然, 第六章我们会喜欢上 $\mu = -\frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \mathbf{L}$ 、 $\mu_z = -\frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \mathbf{L}_z$ 】

3.电子被发现的几率的分布

单位体积内发现电子的几率为: $\psi\psi^* = uu^* = RR^* \cdot \Theta\Theta^* \cdot \Phi\Phi^* = R^2 \cdot \Theta^2 \cdot \Phi\Phi^*$; 在全空间中发现电子是必然的, 因此 $\int \psi\psi^* \cdot d\tau = \int R^2 \cdot \Theta^2 \cdot \Phi\Phi^* \cdot (r\sin\theta d\phi \cdot r d\theta \cdot dr)$
 $= \int_0^\infty R^2 r^2 \cdot dr \int_0^\pi \Theta^2 \sin\theta \cdot d\theta \int_0^{2\pi} \Phi\Phi^* \cdot d\phi = 1$ 。不仅如此, 该式中三个积分应分别=1, 因为在全部 r 或全部 θ 或全部 ϕ 范围内, 发现电子均是必然的。【 $R^2 r^2 \cdot dr$ 表示在 $r \sim r+d$

r 间发现电子的几率(θ, ϕ 取全部范围); 同理, $\theta^2 \sin \theta \cdot d\theta$ 表示在 $\theta \sim \theta + d\theta$ 间发现电子的几率(r, ϕ 取全部范围); $\Phi \Phi^* \cdot d\phi$ 表示在 $\phi \sim \phi + d\phi$ 间发现电子的几率(r, θ 取全部范围)】

将 $\Phi = A \cdot e^{im\phi}$ 、 $\Theta = B \cdot P_l^m(\cos \theta)$ 、 $R = C \cdot \rho^l \cdot e^{-\frac{\rho}{2}} \cdot L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ 分别代入三个积分=1 中, 就可求出 $A = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}$ 、 B 、 C 了, 且函数因此归一化了。——①. 由于 $\Phi \Phi^* = A^2 = \frac{1}{2\pi}$, 与 ϕ 无关, 因此在不同 ϕ 角上, 单位角度 $d\phi$ 内发现电子的几率是相同的; ②. $\Theta^2 = [B \cdot P_l^m(\cos \theta)]^2$ 与 m, l 有关, 因此各 m, l 下的 $\Theta^2(\theta)$ 在包含了 z 轴的平面上的同一条过原点的射线方向上(同 θ 同 ϕ), 以及在空间上以原点为顶点的同一个锥面的延伸方向上(同 θ 而 ϕ 取全值, 这是因为①. 告诉我们几率是绕 z 轴旋转对称分布的), 的值不尽相同。即也就是说, 在某一 θ 方向上, 同一 l 下不同 m 所对应的 $\Theta^2(\theta)$ 的分布情况不尽相同【但同 l 下, 绝对值相同的 m 所对应的 $\Theta^2(\theta)$ 相等】; 但同一 l 下, $2l+1$ 个 m 所对应的 $\Theta^2(\theta)$ 之和是个常数, 与 θ 无关【但各个 l 的 $\Theta^2(\theta)$ 之和这一常数因 l 而异】——这说明同一 l 下, 在不同 θ 对应的锥面上, 各个 m (也就代表了不同且独立的电子云形状和取向)所对应的立体电子云图(只考虑其形状而不管大小, 因为还未涉及 r), 在这些 θ 方向的 $\frac{\text{几率密度(即 } \Theta^2 \sin \theta)}{\sin \theta}$ 之和是相同的(等于一个与 θ 无关的常数)——因此同 l 下的所有立体电子云图叠加起来的总电子云图, 即几率密度 $\Theta^2 \sin \theta$, 其在 θ 方向上分布, 应与 $\sin \theta$ 随着 θ 的分布情况相同。——因此因几率密度与 θ 有关而导致几率 or 几率密度不是球形对称的了? ?

——哈哈, 其实拜 θ 向几率密度随 θ 变化所赐, 空间几率密度才能有幸与 θ 无关: 注意我的措辞, 空间几率密度是球对称的, 但 θ 向几率密度不是: θ 向几率 = θ 向几率密度 * $d\theta$; 而空间几率密度 * $d\theta$ 对应的球内体积 = θ 向 $d\theta$ 内空间几率; 若在一个球面内(而不是正方体内等)度量, 则 θ 向 $d\theta$ 内空间几率 = θ 向几率, 那么空间几率密度

$$= \frac{\theta \text{ 向几率密度} \cdot d\theta}{d\theta \text{ 对应的球内体积}} = \frac{\theta \text{ 向几率密度}}{d\theta \text{ 对应的球内体积} / d\theta} = \frac{\theta \text{ 向几率密度}}{\frac{1}{3} r \cdot d\theta \text{ 对应的球上面积} / d\theta} = \frac{\theta \text{ 向几率密度}}{\frac{1}{3} r_0 \cdot [(2\pi r_0 \cdot \sin \theta) \cdot (r_0 \cdot d\theta)] / d\theta} =$$

$$\frac{\theta \text{ 向几率密度}}{\frac{1}{3} r_0 \cdot [(2\pi r_0 \cdot \sin \theta) \cdot (r_0)]} = \frac{\theta^2 \sin \theta}{\frac{2}{3} \pi \cdot r_0^3 \cdot \sin \theta} = \frac{\theta^2}{\frac{2}{3} \pi \cdot r_0^3}。$$

这里的空间几率密度是平均意义上的, r_0 为把角量转化为空间量所设的球面的半径; 我们只需要其结果中没有 $\sin \theta$ 就够了: 这意味着虽然 θ 向几率密度不是球对称的, 但由于 $\frac{d\theta \text{ 对应的球内体积}}{d\theta}$ 即球面内固定 $d\theta$ 间隔的锥形空间, 对 θ 的变化率 = $2\pi r_0^2 \cdot \sin \theta$, 也满足正比于 $\sin \theta$ 关系, 二者相除 $\frac{\theta \text{ 向几率密度}}{d\theta \text{ 对应的球内体积} / d\theta}$, $\sin \theta$ 约掉, 便得到了只与 θ^2 成正比、与 θ 无关的空间几率密度。所以我们说的球对称, 指的是空间几率密度, 因此就总几率密度(同 l 的各 m 之和)而言, 目前已经证明其与 θ 、 ϕ 无关了(总几率密度关于 z 轴旋转对称、关于 x - 0 - y 面上任意一条过原点的直线旋转对称)。

③. $R^2 = [C \cdot \rho^l \cdot e^{-\frac{\rho}{2}} \cdot L_{n+l}^{2l+1}(\rho)]^2$, 与 n, l 有关, 我们将 $R^2 r^2 \cdot dr$ 变得更有意义一点: $R^2 r^2 \cdot dr = \frac{R^2 4\pi r^2 \cdot dr}{4\pi}$, 其中分子 $R^2 4\pi r^2 \cdot dr$ 为半径为 r 、厚度为 dr 的球层中发现电子的几率(或因还没归一化而说成是相对几率), 于是 $R^2 r^2 \cdot dr$ 本身也有意义了: 单位立体角的

锥形空间中，径向 r 处、厚度为 dr 的层内发现电子的(相对)几率。【突然发现，我们在调整 R ，即调整 C ，使得 $\int_0^\infty R^2 r^2 \cdot dr = 1$ ，的过程中，即也就赋予了 $R^2 r^2 \cdot dr$ 如上意义；并且 C 中应该含有 $\sqrt{4\pi}$ 这个因子，即使 C 可能并不完全 $=\sqrt{4\pi}$ ；并且对于上一段也应有类似的想法可试一试： $\theta^2 \sin\theta \cdot d\theta = \text{空间几率密度} \cdot \frac{2}{3} \pi \cdot r_0^3 \cdot \sin\theta \cdot d\theta = \frac{2}{3} \pi \cdot (\text{空间几率密度} \cdot r_0^3) \cdot \sin\theta \cdot d\theta$ ，于是 B 里可能含有 $\sqrt{\frac{2}{3}} \pi$ ？】

若以不同 R 处发现电子的几率 $R^2 4\pi r^2$ 为纵坐标， $\frac{r}{a_1}$ 为横坐标，则： $n=1, l=0$ ，这对应着玻尔理论中的 $n=1, n_\phi=1$ ，且电子的椭圆轨道的 a, b 分别为 $a_1 \cdot \frac{n^2}{Z}$ 、 $a_1 \cdot \frac{n \cdot n_\phi}{Z}$ ；而量子理论中， $R^2 4\pi r^2$ 在 $r=a_1$ 处取得最大值，但在其他 r 值处也有分布；—— $n=2, l=0$ ， r 由小到大有两个一小一大的几率峰值出现； $n=2, l=1$ ，对应着玻尔理论中的 $n=2, n_\phi=2$ 的圆轨道，且对应的 $R^2 4\pi r^2$ 在 $r=4a_1$ 处取得最大值；—— $n=3, l=0$ ， r 由小到大有三个由低到高的几率峰值出现； $n=3, l=1$ ， r 由小到大有两个由低到高的几率峰值出现； $n=3, l=2$ ，有一个几率峰值出现：出现位置与经典仍对应 $r=9a_1$ ，对应玻尔理论中的 $n=3, n_\phi=3$ 的圆轨道。

【注：经典理论中， n_ϕ 越大，轨道越圆(考虑了相对论效应后还有进动)；而量子理论中，同一 l 下各 m 电子云叠加后的总电子云，都是球形的(甚至是考虑了相对论效应之后也是？)；并且之后会提到，对于能量而言， l, n_ϕ 越大时，经典和量子的考虑了相对论效应的能量，均会下降。所以这里也是 $n=1, l=0$ 对应 $n=1, n_\phi=1$ 、 $n=2, l=1$ 对应 $n=2, n_\phi=2$ 、 $n=3, l=2$ 对应 $n=3, n_\phi=3$ ，即都是能量最低的经典和量子才是直观上类似的。】

量子力学的结论是：在玻尔理论中正圆轨道那些 r 处发现电子的几率只是最大，其他地点也有发现电子的几率。这便是经典与量子的**两点区别&一点联系**。

4.我们在解算氢原子波函数后，发现电子的分布情况取决于波函数，而波函数又由其势能决定(方程中其他参数都一样)，但其他原子的势能还包括诸如电子和电子之间的，因此氢原子的波函数是比较简单的。

第四章 碱金属原子和电子自旋

前三章我们主要研究了核外为单个电子的情形，包含氢原子和类氢离子(类似氢原子的离子，而不是类似氢离子的粒子，即核外只剩一个电子的离子)。现在我们尝试着推广到核外有多个电子(而不是价电子有多个；我们的进展还没那么快)的情形。

由于碱金属满足核外电子不止一个，但核外只有一个价电子(价电子像氢原子的那个核外电子一样，是自由的、电离能较低的，因此容易观察到其跃迁产生的光谱)的条件，现象容易观察，理论比较简单，所以我们在从核外单电子推广到核外多个电子时，首先从碱金属开始。

4.1 碱金属原子的光谱

在第二章的开头(2.2)，里德堡提出了一个对氢原子的光谱适用的公式，以解释氢原子的 5 个线系： $\tilde{\nu} = R_H \cdot (\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2})$ ， $m=1,2,3,4,5$ ， $n=m+1, m+2, \dots$ ；但在第二章之后的类氢离子的光谱(2.4)一节，我们额外引入了 Z^2 和约化质量 μ ，讨论了里德伯常数 R 的变化，得到了适用于类氢离子(光谱)的公式 $\tilde{\nu} = R \cdot Z^2 \cdot (\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2})$ 。

而这一章，也先是里德伯研究出，碱金属原子的各条光谱线的波数，也可表示为两光谱项之差，即沿用合并原则： $\tilde{\nu} = T(n_1) - T(n_2)$ 。我们现写作 $\tilde{\nu}_n = T(m) - T(n^*) = \tilde{\nu}_\infty - \frac{R}{n^{*2}}$ ，其中的 n^* 不再是整数了，我们称之为有效量子数。这便与氢原子和类氢离子的状况不同了。

【不过其实也有相通之处：2.6 引入了索末菲理论之后，我们在 2.7 中发现考虑相对论效应后，氢原子同一 n 值下 n 个轨道的能量不再 n 重简并；这虽然是经典理论下的预言，但也在一定程度上昭示着“能量将不仅只与 n 有关”的事实：同一个 n ， a 是不变的， n_ϕ 或短半轴 b 减小时，椭圆越扁长， E 越低。——若将其与量子理论中考虑了相对论效应后的氢原子能量对应起来的话(之后会给出公式)，角动量 p_ϕ 的量子数从 n_ϕ 改为 l ， n_ϕ 越小， l 越小， m 的可取数量 $2l+1$ 便越少，同一 l 下的电子云数目便越少，越接近 $l=0$ 所对应的单个球形电子云，这对应着相对论效应引入的附加能量越低(使得氢原子总能量下降)。——这很奇怪， n_ϕ 越小，经典理论的椭圆轨道越扁长，能量越低；然而 l 越小(n_ϕ 与 l 是相对应的)，量子理论的各 m 所对应的电子云叠加，形状越像球形(其实对于所有的 l ，各 m 电子云之和都是球形的)，能量越低。】

【能量越低光谱项越高，——这意味着 l 越小，同一 n 值的光谱项数值越大——而若 $T(n^*)$ [比理论中的整数 n 所对应的 $T(n)$] 更大了，且是因此(相对论效应)而变大的，——则意味着 l 越小，相对论效应引入的附加能量越低，总能量下降，光谱项增大， $T(n^*) = \frac{R}{n^{*2}}$ 中 n^* 越小，会变得朝着小于 n 的方向变小(在 $< n$ 的基础上更小)。】

嘿嘿，好巧，实验测定的(绝大多数) n^* 确实 $< n$ ，并且 n^* 的大小、“ n^* 比 n 小多少”确实与 l 有关(n^* 居然与 l 有关？ n 可与 l 无关呀！可见 n^* 本身的属性，就参杂了 n 以及 l ，并且主要影响因子是 n ， l 是次要影响因子)，但其中的主要原因并不来源于量子理论下能量的相对论效应部分(上一段括号内容只是为了做一做铺垫)，我们将在下一节解释。

于是, 我们记 n^* 为 $n^*=n-\Delta n$, 但这么看来, n^* 又似乎只与 n 有关, 因此我们将 Δn 记为 Δ_l , 这样一来, $n^*=n-\Delta_l$ 便只是 n, l 的函数了: $n^*(n, l)$; 其中的 $\Delta n=\Delta_l=n-n^*>0$, 称为**量子数亏损**。【以后将知道, 相对论效应与原子实极化 and 轨道贯穿, 均会引起量子数亏损, 且亏损程度随着 l 的增大, 变化方向是相同的, 即亏损程度均减少: l 越大, 相对论效应将引起 n^* 更大(即 Δn 更小), 对应的光谱项越小, 能量越高; 对于原子实极化 and 轨道贯穿, l 越大, Z^* 越小, n^* 越大, 其所引起的能量也越高。】

按理说量子数亏损 Δ_l 有可能被写作 $\Delta_{n,l}$, 即有可能与 n 也有关。但对 Li、Na 的光谱项值的实验测定【实验测定了各谱线的波数 $\tilde{\nu}$ (包括各个 n, l 下的 $T(n^*)=\frac{R}{n^{*2}}$ 向对应此 l 的 $l=l\pm 1$ 的 $\tilde{\nu}_\infty$ 跃迁的 $\tilde{\nu}_n$)后, 统计分析出共有**四大线系**所对应的**四个线系限** $\tilde{\nu}_\infty$, 用各个线系的 $\tilde{\nu}_\infty$ 减去该线系下的各谱线的波数 $\tilde{\nu}_n$ (同一线系下的 $\tilde{\nu}_n$ 对应的 $\frac{R}{n^{*2}}$ 中的 l 已经固定, $\tilde{\nu}_\infty$ 也成为了一个该线系特有的常数, 所以此时才将其写作 $\tilde{\nu}_n$, 表示它只与 n 有关), 所得的光谱项 $T(n^*)=\frac{R}{n^{*2}}$, 取倒数 $\times R$ 后开根号, 得到的 n^* 再被 n 所减去的结果 $n-n^*$, 对于该线系的各 $\tilde{\nu}_n$ 、 $T(n^*)$, 以及它们所对应的不同 n 值而言, 值相同(这也是为什么要这么区分和定义四个线系: 使得每个线系的 Δ_l 相同; 并且使得不同线系的 Δ_l 不同)。】, 发现它只与 l 有关: 同一线系[的各 $T(n^*)$]对应同一 l , 而同一线系(同一 l)下的 Δ_l 与 n 无关。

因此, 四个线系的 $\tilde{\nu}_n=\tilde{\nu}_\infty-\frac{R}{n^{*2}}$, 可以被进一步细化地写。其一, 碱金属原子的光谱项 $\frac{R}{n^{*2}}=\frac{R}{(n-\Delta_l)^2}$, 【其中的 Δ_l 对于 $l=0, 1, 2, 3$ 分别写作 $\Delta_s, \Delta_p, \Delta_d, \Delta_f$, 而不是简单地将 $0, 1, 2, 3$ 代入 Δ_l 的 l 中, 其中的 s, p, d, f 是光谱学上的记号(研究光谱的前段时期可没有量子力学的降临, 因此当时用的不是 l), 源于对其原子光谱特征谱线外观的描述, 分为**锐系光谱**(sharp)、**主系光谱**(principal)、**漫系光谱**(diffuse)、**基系光谱**(fundamental), 至于更高能级的轨道则是接在 f 后面简单地依字母顺序命名(g, h, i, \dots)】, 对于某一线系而言, 其中的 l 固定了, 而 n 可变; 不同线系的 $\frac{R}{(n-\Delta_l)^2}$ 中的 l 不同。

其二, 由于线系限 $\tilde{\nu}_\infty$ 作为一项光谱项, 它最终也是来自于某一能级, 所以 $\tilde{\nu}_\infty$ 也应写作 $\frac{R}{(n_0-\Delta_{(l\pm 1)})^2}$ 的形式, 只不过对于某一线系而言, 其中的 $n_0, l\pm 1$ 均固定了; 不同线系的 $\frac{R}{(n_0-\Delta_{(l\pm 1)})^2}$ 中的 $n, l\pm 1$ 均可能各自独立地相同; 其三, $\tilde{\nu}_n$ 由于 $=\frac{R}{(n_0-\Delta_{(l\pm 1)})^2}-\frac{R}{(n-\Delta_l)^2}$ 还与 l 有关, 因此它应被写为 $\tilde{\nu}_{n,l}$ 。因此, 总的来说, 碱金属原子的各谱线的波数可表示为 $\tilde{\nu}_{n,l}=\frac{R}{(n_0-\Delta_{(l\pm 1)})^2}-\frac{R}{(n-\Delta_l)^2}$; 但其中的 $\tilde{\nu}_{n,l}$ 我们常简写为 $\tilde{\nu}_l$, 并且其角标 l 是什么(比如是 d), 第二个光谱项 $\frac{R}{(n-\Delta_l)^2}$ 中的 Δ_l 中的 l 就是什么(则也是 d)。

碱金属原子的四个谱线系分别叫做**主线系**($\tilde{\nu}_l=\tilde{\nu}_p$, 主线系的第一条称为**共振线**)、**第二辅线系**($\tilde{\nu}_l=\tilde{\nu}_p$, **锐线系**)、**第一辅线系**($\tilde{\nu}_l=\tilde{\nu}_d$, **漫线系**)、**柏格曼线系**($\tilde{\nu}_l=\tilde{\nu}_d$, **基**

线系)。【电子从基态跃迁到能量最低的激发态(称为第一激发态), 为共振跃迁, 所产生的谱线称为共振吸收线(简称共振线)】

锂的四个线系总结为: ①. 主线系: $\tilde{\nu}_p = \frac{R}{(2-\Delta_s)^2} - \frac{R}{(n-\Delta_p)^2}$, $n=2,3,\dots$ 【其中 $n_0=2$, l_0 对应 s, 表示从高能级跃迁到 Li 的 2s 能级, 这是 Li 的价电子的基态能级, 不能更低; 而后一光谱项 np 能级中, p 对应 $l=1$, 则 n 至少得从 2 开始取(因为 l 的取值范围为 $0 \sim n-1$); 而从能量的角度 $2s < 2p$, 所以就从 2 开始取】; ②. 第二辅线系: $\tilde{\nu}_s = \frac{R}{(2-\Delta_p)^2} - \frac{R}{(n-\Delta_s)^2}$, $n=3,4,\dots$ 【根据 $2s < 2p < 3s$, Li 的价电子第二低的能级是 2p; 从能量的角度 $2s < 2p < 3s$, $3s$ 才 $> 2p$, 所以 n 从 3 开始取】; ③. 第三辅线系: $\tilde{\nu}_d = \frac{R}{(2-\Delta_p)^2} - \frac{R}{(n-\Delta_d)^2}$, $n=3,4,\dots$ 【第二低的能级 2p 还可以允许 d 轨道的电子跃迁入; d 对应 $l=2$, 则 n 至少得从 3 开始取; 而从能量的角度 $2p < 3s < 3p < 4s < 3d$, 所以 n 从 3 开始取】; ④. 伯格曼线系: $\tilde{\nu}_f = \frac{R}{(3-\Delta_d)^2} - \frac{R}{(n-\Delta_f)^2}$, $n=4,5,\dots$ 【3d 是 Li 第三低的能级; f 对应 $l=3$, 则 n 至少得从 4 开始取; 而从能量的角度 $3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f$, 所以 n 从 4 开始取】。——波数, 或者说波数的变化量 $\tilde{\nu}_l$, 反映的是能级的变化; 由于能级不仅与 n 有关, 还与 l 有关, n 相同时能量对 l 的简并消除, 因此谱线比氢原子复杂(至于为什么氢原子的 $n^*=n$, 或者说 $\Delta_l=0$, 之后才能解释)。

当然我们也可以用光谱项来描绘锂的四个线系的波数公式: $\tilde{\nu}_p = T_{2s} - T_{np}$, $n=2,3,\dots$; $\tilde{\nu}_s = T_{2p} - T_{ns}$, $n=3,4,\dots$; $\tilde{\nu}_d = T_{2p} - T_{nd}$, $n=3,4,\dots$; $\tilde{\nu}_f = T_{3d} - T_{nf}$, $n=4,5,\dots$; 而对于 Na 而言, 其价电子的所处能级由低到高排序为 $3s < 3p < 4s < 3d$ (从碱金属价电子最低能级所在的 s 能级开始排, 中间得经历 p 之后, 一直排到经历了 p 之后的第一个 d 出现为止; 不能是诸如 $4s < 3d$ 、 $5s < 4d$ 就截止了; 然后取第一个 s (如 3s)、第一个 p (如 3p)、p 出现后的第一个 d (如 3d)), 因此钠的四个线系的波数公式: $\tilde{\nu}_p = T_{3s} - T_{np}$, $n=3,4,\dots$; $\tilde{\nu}_s = T_{3p} - T_{ns}$, $n=4,5,\dots$; $\tilde{\nu}_d = T_{3p} - T_{nd}$, $n=3,4,\dots$; $\tilde{\nu}_f = T_{3d} - T_{nf}$, $n=4,5,\dots$ 。【注意 n 的取值, 从锂的 2,3,3,4 → 钠的 3,4,3,4; 前两个数变了, 后两个没变; 变的原因是 $2s \rightarrow 3s$ 、 $2p \rightarrow 3p$ 后, 原有的 2p、3s 能量已经不再能盖住 (be above) 它俩; 不变的原因是 $2p \rightarrow 3p$ 、 $3d \rightarrow 3d$ 后, 原有的 3d、4f 能量仍能盖住它俩】

由于光谱项 $\frac{R}{(n-\Delta_l)^2}$ 是 n, l 的函数, 则对应能级的能量 E 也是 n, l 的函数, 且满足 $E_{n,l} = -hcT_{n,l} = -\frac{hcR}{(n-\Delta_l)^2}$ (虽然我们在之前已经暗示了量子理论的能量相对论效应部分与 l 有关; 但这里却指的是, 量子理论的能量主体部分, 与 l 有关, 尽管 l 对其影响不像 n 那么大; 而且我们上文中也暗示了主要能量与 l 有关这一说了。), 因此, 我们可根据光谱项的值, 得到对应能级的值, 并以此画出锂、钠的能级图: n 仍以向上为正方向(一般列在右侧, 以与左侧向上为正的能级轴区分开来; 若不考虑能量, 或者为了对比方便, 我们也喜欢将氢原子的对应 n 值的能级画在左列用以比较, 且标记上对应 n 值; 光谱项/波数的轴和对应 n 的值列在右侧, 向下为正方向, 向上减少), l 以向

右为正方向。由于 $l \leq n-1$ ，因此对于每个 l ， $n \geq l+1$ ，这跟 $y \geq x+1$ 没两样，于是整个能级图像个左上部分的三角区域被填满的一个二维的正方形表，表中有值的单元格，所在填充的区域(边界)可被表述为： $y \geq x+1$ 、 $x \geq 0$ 、 $1 \leq y \leq y_{\max}$ 【这对应着： $n \geq l+1$ 、 $l \geq 0$ 、 $1 \leq n \leq n_{\max}$ ， n_{\max} 是指你所想考虑到的最大主量子数】。

并且我们时常将氢原子的各个 n 所对应的每个 n 重简并的能级，也对应地将 n 从小到大对应能级从下到上地，画在左边；用以对比各个 n, l 的能级 $E_{n,l} = -\frac{hcR}{(n-\Delta_l)^2}$ 相对于同 n 下，氢原子能级的 $E_n = -\frac{hcR}{n^2}$ 的下移程度。——并且正如可用两条线之间的能级差， $\times(-hc)$ 后来表示氢原子的各 $\tilde{\nu}_n$ (包含了氢原子的五大线系： $n_0=1,2,3,4,5$) 一样，我们在这里也可用两条线之间的能级差(这里的两条线的两个 l 却不能是任意的)， $\times(-hc)$ 以表示碱金属原子的各 $\tilde{\nu}_{n,l}$ (包含了碱金属元素的四个线系： $n_0=2,3,3,4$ 、 $3,4,3,4$)。【也用箭头来表示两个能级间的跃迁】

4.2 原子实极化和轨道贯穿

为什么碱金属相对于氢原子出现了量子数亏损？我们得首先回答这个问题的原因，才能清楚亏损程度如何。

内层电子与原子核结合的较紧密，而价电子却较松。可把内层电子和原子核看作一个整体，称为原子实。其带电量为 $+ze + [-(z-1)]e = +e$ ，与氢原子核相同。

1.量子数亏损的两个原因

(1).轨道的贯穿

量子的：当 n 较小时，同一 n 下的各 l ($l \leq n-1$) 的电子云之间进行比较：对于某一固定 l 下的，一个个 m_l 所对应的一个个电子云，像花瓣一样，各花瓣尖端处于原点附近，这对应着在原点附近空间，即原子实所在体积范围内，有几率密度，即有轨道贯穿现象。但由于是尖端，这样的外表面形状所包围体积相对于花瓣圆端而言，体积并不大；而花瓣内空间各处概率密度相同，体积 \times 概率密度 = 概率，因而原点附近内各花瓣尖端区域，所占原子实球形区域总体积比例，随着 l 的增大，会减小—— l 越大，虽然 m_l 取值更多，对应的电子云更多，但同一 l 的各方向 m_l 的概率密度之和不变，然而每个 m_l 所对应的电子云，花瓣从原先的 2 瓣变到 4 瓣，尖端更少，圆端更多，代表着电子处在原子实球内区域几率更小，处在球外几率更大，轨道贯穿程度减弱。——你也可以比较固定 n 下的 $\leq n-1$ 的各 l 所对应的 $R^2 4\pi r^2$ ，来考察某 n 下不同 l 值的电子径向分布几率：

发现 l 越小时, 有更靠近原点的小山包隆起, 数量也更多(虽然面积不大, 但 r 小、数量多、隆起集中, 比面积这单一因素影响更主要; 特别是 r 小和集中), 轨道贯穿程度增强; 而 l 大时, 极值点变少, 山峰隆起数量变少, 更倾向于与索末菲的圆轨道的概率分布相近, 电子多在原子实外围区间的最后一个极值点附近区间分布, 此时 r 小的地方电子出现几率更小, 轨道贯穿程度减弱。

经典的: 同样你也可以用索末菲的椭圆轨道理论来解释: n_ϕ 越小时, 短半轴 $b = \frac{n_\phi}{n} a = a_1 \cdot \frac{n \cdot n_\phi}{Z}$ 越短, 椭圆越长扁, 近处更近, 贯穿深度更深、贯穿路径先变长后减短, 总的来说贯穿程度更严重; n_ϕ 越大时, 椭圆越圆, 贯穿程度减弱甚至消失。——这与“ l 大”对应“轨道贯穿程度减弱”相适应。

解释: 当电子处在原子实外边的轨道时, 原子实对它的**有效电荷数** $Z^*=1$ (这里的有效, 指的是原子实所等效出的一个原子核的核电荷数 Z^* , 该 Z^* 只针对所有价电子而言, 而不是针对所有核外电子的核电荷数 Z ; 事实上, 可将 Z^* 写作 $Z^*=Z-\sigma$); 当电子穿入原子实那部分轨道时, 瞬时或平均的空间位置越靠近核、穿入原子实且靠近原子核的地段更多, 越有 $Z^*>1$; 而具有平均属性的 Z^* 若更大, 则价电子的平均受力更大 ($k \frac{Z^* e^2}{r^2}$ 更大)。

我们利用 $Z^*>1$ 而非平均受力更大来解释能量的降低: 我们先将氢原子的 $E_n = -\frac{hcR}{n^2}$, 写成(类氢离子处引入的)完整的形式: $E_n = -Z^2 \frac{hcR}{n^2}$, 其中 $Z=1$; 现在我们将碱金属的价电子的(or 原子的)能级写作 $E_{n,l} = -Z^{*2} \frac{hcR}{n^2}$, 若 $Z^*>1$, 则 $E_{n,l} = -\frac{hcR}{(n/Z^*)^2}$ 中 $n/Z^* < n$, 这便是量子数亏损 $n - \Delta_l < n$ 的等价表示形式。

(2).原子实极化

当价电子靠近原子核时(它即使不穿入原子核; 穿入的情况我们已经考虑了), 原子实极化, 形成电偶极子, 原子实正负电中心分离, 原子实的负电荷们整体远离电子, 原子实中的原子核靠近电子, 负电中心到正电中心的连线方向, 即电偶极矩方向, 指向价电子的极径方向, 产生的轴线上的场强 $\frac{|\sum_i p_i|}{4\pi\epsilon_0} \frac{3\cos\theta \hat{r} - \mathbf{k}}{r^3} = \frac{|\sum_i p_i|}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\mathbf{k}}{r^3}$ 方向便同向于极径(设为 \mathbf{k} 向), 电子 q 为负值, 于是受力 $\mathbf{F}=q\mathbf{E}$, 反向于 \mathbf{E} , 指向球心, 为吸引力。——值得注意的是, 无论 n_ϕ, l 是小还是大, 即无论轨道是圆还是椭, 且无论之后所说的轨道是整体近核还是远离核(即 n 小还是大), 极化现象均存在, 只是程度不同。

因此同一 n 下, **经典理论**下, n_ϕ 越小, 椭圆越椭, 近时更近, 极化和平均极化更严重, 受的附加吸引力平均下来也更大; 而**量子理论**下, 同一 n 下, l 越小, 电子云图显示电子更集中地出现在 r 相对更小的地方, 因此平均极化更严重, 受到的附加吸引力平均更大。

解释：于是，附加吸引力的增加，等效于有效电荷数 Z^* 的增大，这同样导致了 $E_{n,l} = -\frac{hcR}{(n/Z^*)^2}$ 中量子数 n 的进一步亏损。

总结：由于轨道贯穿与原子实极化， n 相同时， l 越大，有效电荷数 Z^* 越小(双重因素)，越接近 $Z=1$ ， $E_{n,l} = -\frac{hcR}{(n/Z^*)^2}$ 越接近氢原子的对应能级 $E_n = -\frac{hcR}{n^2}$ 【且与此同时，同一 n 下，各 l 的能级间隔(固定 Δl 后，任意选定两个 l ，对应的 $E_{n,l}$ 之差的绝对值)也因此随 l 的增加 ↗ 而减小 ↘】。

当 n 越大时，各 l 下的电子云图们的 $R^2 4\pi r^2$ 总体上均在更远的 r 处取到最大值(相对于 n 较小的那些 l 们的电子云图们——你也可以固定 l ，来比较 $n \geq l+1$ 的各 n 所对应的 $R^2 4\pi r^2$ ，来考察单独某 l 下不同 n 值的电子径向几率分布情况)，因此此时价电子远离原子实运动，轨道贯穿现象与原子实极化现象较弱，一切状况与氢原子类似，能级基本上与 H 原子的能级重合。【也可理解为现在的原子实半径相对于轨道半径太小，就相当于 H 原子的原子核了】

并且，对于同一 l ， n 越大时碱金属的 $E_{n,l}$ 越贴近氢原子的 E_n 。【固定 Δn ，任选两个 Δn 所对应的 $\Delta E_{n,l}$ 就不用说了，因为氢原子本身的 ΔE_n 就满足此规律】

4.3 碱金属原子的精细结构

若用分辨本领够高的仪器进行观察碱金属原子的光谱，可发现之前的光谱 $\tilde{\nu}_{n,l}$ 图(不同于能级 $E_{n,l}$ 图，之后会知道，原能级图中的每条线均只由两条分线构成)，中的每一条(光)谱线，都是由 2 条或 3 条构成的：主线系($np \rightarrow 2s$ 或 $3s$)和第二辅线系($ns \rightarrow 2p$ 或 $3p$)的每一条谱线都是由两条靠得非常近的分线构成；第一辅线系($nd \rightarrow 2p$ 或 $3p$)和伯格曼系($nf \rightarrow 3d$)的每一条谱线都是由三条靠得非常近的分线构成。——这称为光谱线的精细结构。【比如 Na 的黄色谱线，即 Na 的主线系的第一条线($3p \rightarrow 3s$)，是由波长为 5890 埃和 5896 埃的两线组成的】

精细结构示意图：考察碱金属原子 4 个谱线系的前四条线(比如主线系的 $3s \leftarrow 3p$ 、 $3s \leftarrow 4p$ 、 $3s \leftarrow 5p$ 、 $3s \leftarrow 6p$)的精细结构。a. 成对的两条竖直线，表示原来某线系某一谱线(比如 $3s \leftarrow 4p$)的两条分线；b. 竖直线的高低，代表谱线的强度；c. 间隔表示谱线的波数差即 $\Delta \tilde{\nu}_{n,l}$ (俩分线的 n, l 均相同，因为都是同一条线的分线)。——每一行代表一个线系，一共 4 行，4 个线系；每一行中，从右往左， n 增大，对应两条分线(所对应的原单谱线)的波数 $\tilde{\nu}_{n,l}$ 逐渐增加；同一列(n 不一定相同)，第二辅线系各对分线($2p \leftarrow 3s$ 或 $3p \leftarrow 4s$)的间隔 $\Delta \tilde{\nu}_{n,l}$ 与第一辅线系的两外侧分线($2p \leftarrow 3d$ 或 $3p \leftarrow 3d$)的间隔相同，也与主线系的第一对分线($2s \leftarrow 2p$ 或 $3s \leftarrow 3p$)间隔相同；且一、二辅线系的最外侧的俩分线的线系限重合。

一. **主线系**的一对对分线, 随着波数 $\tilde{\nu}_{n,l}$ 的增加, 即随着 $2s$ 或 $3s \leftarrow np$ 中的 n 的增加, 波数差 $\Delta\tilde{\nu}_{n,l}$ 却在减小, 两条分线相互靠近, 以至于在四条线之外, 随着波数 $\tilde{\nu}_{n,l}$ 和 n 的无止尽增加, 最后 $\Delta\tilde{\nu}_{n,l}=0$, 俩分线重合为主线系的线系限 $\tilde{\nu}_{n,l}$ 。【可能的解释: 各 n 下的 p 能级都是双层的, s 能级是单层的, 以此才能出来两条分线, 即 2 个 $\tilde{\nu}_{n,l}$; 而分线又要随 n 的 \nearrow 相互靠近, 因此 n 越大, 要求作为**起始跃迁能级**的 p , 分裂的两层能级间隔变小。】

二. **第二辅线系**的一对对分线, 随着 $2p$ 或 $3p \leftarrow ns$ 中的 n 的增加, 波数 $\tilde{\nu}_{n,l}$ 在增加, 波数差 $\Delta\tilde{\nu}_{n,l}$ 却不变; 甚至一直到 $\tilde{\nu}_{n,l}$ 增大到该线系的原线系限位置, 即 $n \rightarrow \infty$ 时, $\tilde{\nu}_{n,l}$ 所分裂的俩分线的 $\Delta\tilde{\nu}_{n,l}$ 仍保持那样的间距。【可能的解释: 仍然, 各 np 能级为双层, 各 ns 能级为单层。不论 $p \rightarrow s$ 还是这里的 $s \rightarrow p$, 都会分出两条分线(2 个 $\tilde{\nu}_{n,l}$); 由于现在 p 的俩分线作为**线系限的位置/终末跃迁能级**, 而 $2p$ 或 $3p$ 的俩分线间隔不随 n 改变, 使得分线间隔($\Delta\tilde{\nu}_{n,l}$)确实随 n 的 \nearrow 保持不变。】

三. **第一辅线系**的一组组三条分线中, 靠边的两条, 其间隔 $\Delta\tilde{\nu}_{n,l}$ 均与**第二辅线系**的一对对分线的间隔 $\Delta\tilde{\nu}_{n,l}$ 一样, 不随着 n 改变, 且与之宽度相等。但随着 $2p$ 或 $3p \leftarrow nd$ 中 n 的增加, 每组的中间那条分线, 与 $\tilde{\nu}_{n,l}$ 最小的那条分线, 间隔越来越小, 以至于最终并入该分线的线系限中。【可能的解释: nd 能级/ d 能级也必须至少是双层能级, 这样才可能出现 3 条; 然而 nd 的 2 层 $\rightarrow 2p$ 或 $3p$ 的两层, 应该排列组合出 4 条分线 $\tilde{\nu}_{n,l}$, 但事实上却只有 3 条, 这说明其中有一层到另一层的跃迁不被物理定律所允许。——**我们猜想**是 d 中最高能量的那一层能级向 p 中最低能级的那一层的跃迁所对应的 $\tilde{\nu}_{n,l}$ 没有出现, 因为它们能级间隔最大, 要普适的话, 只能是它俩之间不被允许, 否则其他线系的一对对分线可能会被规则又重新限制为一条条。——**随着 n 的增大**, d 的两层能级向 p 的上层能级跃迁的两条谱线, 因 nd 的两能级的靠近而 $\Delta\tilde{\nu}_{n,l} \rightarrow 0$, 一起并入同一个线系限; 而 d 的下层能级跃迁到 p 的两层能级的两条谱线, 因 $2p$ 或 $3p$ 的两能级的不动而 $\Delta\tilde{\nu}_{n,l}$ 保持恒定】

【一般地, 某对分线的线系限, 就是指分裂出这对分线的原单线的线系限; 但若俩分线的 $\Delta\tilde{\nu}_{n,l}$ 是恒定而不随 n 改变的, 则此时俩分线均有各自的线系限, 且均与原对应单线的线系限 $\tilde{\nu}_{\infty,l}$ 不同】

总结: 1. s 能级, 单层; p, d, f 为双层能级。2. n 越大, p, d, f 的两个能级间隔越小。

4.4 精细结构的理论解释与电子自旋

1. 电子自旋

1925 年，一位荷兰科学家提出：电子具有固有的自旋角动量(本身即具有，与外界无关)。【类比轨道角动量：当电子绕原子核转动时才有】

特点：(1).与轨道运动状态无关。(2).单个电子的自旋量子数 $s = \frac{1}{2}$ 。(类比轨道角量子数 $l = 0, 1, \dots, n-1$) (3).自旋角动量 p_s 量子化： $p_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar$ 。(类比轨道角动量子化 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ 或 $p_\phi = n_\phi \cdot \hbar$) (4).自旋磁量子数 $m_s = \pm s = \pm \frac{1}{2}$ 。(类比轨道磁量子数 $m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$ 或 $n_\psi = 0, \pm 1, \dots, \pm n_\phi$ ；其实这里的 m_s 应写为 $-s, -s+1, \dots, s-1, s$) (5).自旋角动量 p_s 在外场方向的投影： $p_{sz} = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar$ 。[类比轨道角动量 $L_z = m_l \hbar$ 或 $p_\psi = n_\psi \cdot \hbar$ (p_ψ 也可类似地写作 p_{l_z})，自旋角动量 p_s 相对外场的取向只有 $2s+1=2$ 种，正如 L 在外场的取向有 $2l+1$ 种]

正如之前电子轨道运动的磁矩与轨道角动量之间的关系： $\mu = \frac{e}{2m} \cdot p_\phi$ ，或者说 $\mu_l = \frac{e}{2m} \cdot L$ 一样；电子自旋运动的磁矩与自旋角动量之间的关系稍差了个 $\frac{1}{2}$ ： $\mu_s = \frac{e}{m} \cdot p_s$ 。

【电子的轨道运动和自旋运动的旋磁比不同： $\frac{\mu_s}{p_s} = 2 \frac{\mu_l}{p_l}$ ；注： p_ϕ 、 L 、 p_l 均表示角动量，接下来我们喜欢用的是 p_l 】

①.电子具有的总角动量 $p_j = p_l + p_s$ 。其中 p_j 也应对应一个量子数 j ，称为总量子数【单电子的 j, l, s 都用小写表示】。它像各种磁量子数 (m_s, m_l) 所满足的 $-s, -s+1, \dots, s-1, s$ 和 $-l, -l+1, \dots, l-1, l$ 一样，应该满足 $j = l - s, l - s + 1, \dots, l + s$ ，或者说 $j = l + m_s = l \pm s$ 。但是与磁量子数不同的是，它是量子数，因而必须 > 0 ，于是 $j = |l - s|, |l - s| + 1, \dots, l + s$ 【这样它将有 $2s+1$ 或 $2l+1$ 个值：当 $l > s$ 时，相当于在 $l \pm s$ 之间间隔 1 插值；当 $l < s$ 时，相当于在 $s \pm l$ 之间间隔 1 插值；那么这么来看的话， $l > s$ 时，对应 $l + m_s$ ； $l < s$ 时，对应 $s + m_l$ ，这非常和谐地体现了总角动量由旋轨角动量合成而来的道理；但是多数时候是 $l > s$ 的】，即 $j = \min\{|l + m_s|\} \sim \max\{|l + m_s|\}$ ，中间取值为前一个取值 +1： $\min\{|l + m_s|\} + 1 \dots$ 以此类推。

这样一来， s 能级便只能是单层能级了：因为 s 对应 $l=0$ ，此时总量子数 $j = l \pm s = \pm \frac{1}{2}$ ，但它不能取 $-\frac{1}{2}$ ，那么此时只有一个值 $\frac{1}{2}$ 的 j ，也对应着只有一个总角动量 p_j 。

【你也可以不从“量子数不能为负值”的角度来考虑： $l=0$ 时， $|l - s| = l + s = \frac{1}{2}$ ，因此二者之间没有可插的值】②.而总角动量的大小也应满足 $p_j = \sqrt{j(j+1)}\hbar$ 。于是 s 能级的电子的总角动量大小只能是 $\sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$ 。—— p, d, f 等其他能级对应的 $l \geq 1$ ，因此

$j = l \pm \frac{1}{2}$ 可以有两个(正)值, 也就可以有两个能级。【为什么总角动量的(方向和大小)可取个数=某一 n, l 对应的能级 $E_{n,l}$ 分裂出的层数呢? 之后将揭示。不过你知道现在多了一个量子数 s 来描绘电子, 对应着 p_s 有 “ m_s 的可取数量” 个取向, 即有俩取向; 但电子总角动量 p_j 却只有 1 或 2 种取向, 受 s 影响的 j 便为我们带来了更多可能的 p_j , 同一 n, l 下也就分裂出了更细的能级; 之前现当于没有 s 和 p_s , $p_j = p_l$, 于是能级 E 只与 n, l 有关: $E_{n,l}$ 】

③. 我们将 $p_j = p_l + p_s$ 两边取模或平方, 即有 $p_j^2 = p_l^2 + p_s^2 + 2p_l \cdot p_s$, 即 $p_j^2 = p_l^2 + p_s^2 + 2p_l p_s \cos\theta$ 。其中的 $p_j = \sqrt{j(j+1)}\hbar$ 、 $p_l = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ 、 $p_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar$ 已经可以确定, 因此可以确定 p_l 和 p_s 之间的夹角 θ : $\cos\langle p_l, p_s \rangle = \frac{p_j^2 - p_l^2 - p_s^2}{2p_l p_s}$ 。【这就相当于三边 SSS 确定的三角形已经可解了; 同样的道理, 你也可以解其他两个角: p_l, p_j 的、 p_j, p_s 的】

④. 求出 $\theta = \langle p_l, p_s \rangle$ 后, 由于 μ_l, μ_s 与 p_l, p_s 共线反向 ($\mu_l = -\frac{e}{2m} \cdot p_l$ 、 $\mu_s = -\frac{e}{m} \cdot p_s$), 因此 $\langle \mu_l, \mu_s \rangle$ 也是这个值, 我们又可以通过 $\mu_l = \frac{e}{2m} \cdot p_l$ 、 $\mu_s = \frac{e}{m} \cdot p_s$ 确定的 μ_l, μ_s 大小, 因而我们便可利用 SAS 确定 μ_j, μ_l, μ_s 这个三角形, 以及求出总磁矩的方向和大小 $\mu_j = \mu_l + \mu_s$, 可见由于 μ_l, μ_s 与 p_l, p_s 的模不成同样的比例的缘故(即旋磁比不同), μ_j 的方向并不与 p_j 一致。【 μ_j 的大小和方向只能这么来算, 它不像 p_j 一样, 大小可以直接通过 $\sqrt{j(j+1)}\hbar$ 得到: μ_j 虽然其右下角有个 j , 但它并不与 j 直接相关, 而是间接的; 不过二者的方向均得被动地通过俩分量进行平行四边形矢量合成得到】

总结: 现在只需要给定我们一个 l 值, 我们便可通过 s 或者说 m_s 计算 j ; 再通过三个量子数得到 $p_j = \sqrt{j(j+1)}\hbar$ 、 $p_l = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ 、 $p_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar$; 进而得到 $\cos\langle p_l, p_s \rangle = \frac{p_j^2 - p_l^2 - p_s^2}{2p_l p_s}$ 等等东西。【对于 $\frac{p_j^2 - p_l^2 - p_s^2}{2p_l p_s} = \frac{\hbar^2 j(j+1) - \hbar^2 l(l+1) - \hbar^2 s(s+1)}{2\hbar^2 l \sqrt{s(s+1)}} = \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l \sqrt{s(s+1)}}$, 我们进行如下讨论: 当 $j = l + \frac{1}{2}$ 时, $\frac{j^2 - l^2 - s^2}{2} = \frac{(l+\frac{1}{2})(l+\frac{3}{2}) - l(l+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)}{2} = \frac{\frac{3}{4} + 2l - \frac{3}{4}}{2} = \frac{l}{2}$; 当 $j = l - \frac{1}{2} > 0$ 时, $\frac{j^2 - l^2 - s^2}{2} = \frac{(l-\frac{1}{2})(l+\frac{1}{2}) - l(l+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)}{2} = \frac{-\frac{1}{4} - l - \frac{3}{4}}{2} = -\frac{l+1}{2}$ 】

2. 旋轨相互作用

根据之前的运算, 单个电子的总量子数 $j = l \pm s = l \pm \frac{1}{2}$ 只有两种取值, 则总角动量 p_j 取向只有一种或两种(取值也是)。

电子自旋运动与电子轨道运动相互作用: 一方面: 电子自旋产生 $B(B_s)$, 这体现在电子固有的自旋磁矩 $\mu_s = \frac{e}{m} \cdot p_s = \frac{e}{m} \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$ 上; 另一方面: 电子的轨道运动也产生 $B(B_l)$, 这可看作携带 Z^* 的原子实, 绕着电子反向转动产生的, 它被视为作用在自旋磁矩 μ_s 上。

于是这不就产生了附加能量 $\Delta E_{ls} = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}_l$ ，其中根据毕奥萨伐尔定律，

$$\mathbf{B} = \int_{V'} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{J(\mathbf{r}') dV' \times \mathbf{r}}{r^3} = \int_{V'} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\rho(\mathbf{r}') \cdot \mathbf{v} dV' \times \mathbf{r}}{r^3} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Z^* e \cdot \mathbf{v} \times \mathbf{r}}{r^3} = \frac{\mu_0 \epsilon_0}{4\pi} \frac{Z^* e \cdot \mathbf{m} \mathbf{v} \times \mathbf{r}}{m r^3} = \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Z^* e \cdot \mathbf{p}_l}{m c^2 r^3}$$
，将 \mathbf{B} 的表达式和 $\boldsymbol{\mu}_s = -\frac{e}{m} \cdot \mathbf{p}_s$ 代入 $\Delta E = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B} = \frac{e}{m} \cdot \mathbf{p}_s \cdot \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Z^* e \cdot \mathbf{p}_l}{m c^2 r^3} = \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Z^* e^2}{m^2 c^2} \frac{1}{r^3} \mathbf{p}_s \cdot \mathbf{p}_l$ 。将 $\mathbf{p}_s = \frac{p_j^2 - p_l^2 - p_s^2}{2} = \frac{\hbar^2}{2} \frac{j^{*2} - l^{*2} - s^{*2}}{2}$ 代入，即有 $\Delta E = \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Z^* e^2}{m^2 c^2} \frac{1}{r^3} \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{j^{*2} - l^{*2} - s^{*2}}{2}$ 。托马斯按照相对论处理的结果为上式的 $\frac{1}{2}$ ；而 $\frac{1}{r^3}$ 依照量子力学的计算，其平均值为 $\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)} = \frac{Z^3}{a_1^3 n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)}$ ，于是 $\Delta E_{ls} = \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Z^* e^2}{2 m^2 c^2} \overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)} \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{j^{*2} - l^{*2} - s^{*2}}{2} = \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Z^* e^2}{2 m^2 c^2} \frac{1}{a_1^3 n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \frac{Z^3}{4\pi^2} \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{j^{*2} - l^{*2} - s^{*2}}{2}$
 $= \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Z^4 e^2}{2 m^2 c^2} \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{1}{a_1^3 n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \frac{j^{*2} - l^{*2} - s^{*2}}{2}$ ，用精细结构常数 $\alpha = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \cdot \hbar c}$ 和里德伯常数
 $R = \frac{1}{(4\pi \epsilon_0)^2} \cdot \frac{2\pi^2 m e^4}{\hbar^3 c}$ 表示，则 $\frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Z^4 e^2}{2 m^2 c^2} \frac{1}{a_1^3} \frac{\hbar^2}{4\pi^2} = R \hbar c \alpha^2 Z^4$ ，于是原式变为了 $\Delta E_{ls} = \frac{R \hbar c \alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \frac{j^{*2} - l^{*2} - s^{*2}}{2}$ 。相应的光谱项的改变量为 $\Delta T_{ls} = -\frac{\Delta E_{ls}}{\hbar c} = -\frac{R \alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \frac{j^{*2} - l^{*2} - s^{*2}}{2}$ 。

我们记 $\frac{R \alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)} = a$ ，于是 $\Delta T_{ls} = -a \frac{j^{*2} - l^{*2} - s^{*2}}{2}$ ，根据之前的讨论，当 $j = l + \frac{1}{2}$ 时(包含 $l=0$)， $\frac{j^{*2} - l^{*2} - s^{*2}}{2} = \frac{l}{2}$ ；当 $j = l - \frac{1}{2} > 0$ 时， $\frac{j^{*2} - l^{*2} - s^{*2}}{2} = -\frac{l+1}{2}$ ；于是， $m_s = +\frac{1}{2}$ 对应 $\Delta T_{ls} = \Delta T_{l+\frac{1}{2}} = -a \frac{l}{2}$ (l 可=0)、 $m_s = -\frac{1}{2}$ 对应 $\Delta T_{ls} = \Delta T_{l-\frac{1}{2}} = a \frac{l+1}{2}$ ($l \neq 0$)。【关于两个 ΔT_{ls} 与两个 m_s 的对应关系，是我猜的；但这也是有依据的：之前说过， $j = l \pm s = l + m_s$ ，因此当 $j = l + \frac{1}{2}$ 时，应对应着 $m_s = +\frac{1}{2}$ 。】

可见：当 $l=0$ 时，原 n, l 能级 $E_{n,l}$ 只分裂出一条能级 $E_{n,l,m_s} = E_{n,l+\frac{1}{2}}$ ，且该能级 $E_{n,l+\frac{1}{2}}$ 对应的 $T_{n,l+\frac{1}{2}}$ 的相对于原 $T_{n,l}$ 的 $\Delta T_{ls} = 0$ ，意味着分裂出来的这条能级与原能级 $E_{n,l}$ 重合，而对于 $m_s = -\frac{1}{2}$ 的电子， $E_{n,l-\frac{1}{2}}$ 没有附加能量、 $T_{n,l-\frac{1}{2}}$ 没有从 $T_{n,l}$ 分裂出来，因此当然也有 $\Delta T_{ls} = 0$ ；——在能级图中， $\Delta E_{ls} = -\hbar c \Delta T_{ls} = \hbar c a \frac{j^{*2} - l^{*2} - s^{*2}}{2}$ ，当 $j = l + \frac{1}{2}$ 时(包含 $l=0$)， $\Delta E_{ls} = \hbar c \cdot a \frac{l}{2}$ ；当 $j = l - \frac{1}{2} > 0$ 时， $\Delta E_{ls} = -\hbar c \cdot a \frac{l+1}{2}$ 。这意味着，根据 $E_{n,l,m_s} = E_{n,l} + \Delta E_{ls}$ ，有 $E_{n,l+\frac{1}{2}} = E_{n,l} + \hbar c \cdot a \frac{l}{2}$ ， $E_{n,l-\frac{1}{2}} = E_{n,l} - \hbar c \cdot a \frac{l+1}{2}$ 。也就是说，分裂出来的更低的那条能级 $E_{n,l-\frac{1}{2}}$ ，与 $E_{n,l}$ 的间隔，会比更高的那条能级 $E_{n,l+\frac{1}{2}}$ 与它的间隔，大 $\hbar c \frac{l}{2}$ 。

两分线的裂距间隙(注：能级是 $E_{n,l+\frac{1}{2}}$ 更高，但波数是 $T_{n,l-\frac{1}{2}}$ 更大) $= T_{n,l-\frac{1}{2}} - T_{n,l+\frac{1}{2}} = (T_{n,l-\frac{1}{2}} - T_{n,l}) - (T_{n,l+\frac{1}{2}} - T_{n,l}) = \Delta T_{l-\frac{1}{2}} - \Delta T_{l+\frac{1}{2}} = a \frac{l+1}{2} - (-a \frac{l}{2}) = a(l + \frac{1}{2})$ ，将 $a = \frac{R \alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)}$ 代入，即有 $T_{n,l-\frac{1}{2}} - T_{n,l+\frac{1}{2}} = \frac{R \alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \cdot (l + \frac{1}{2}) = \frac{R \alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+1)}$ 。可见，两分线的间隙与 n, l 都有关， n 或 l 越大，间隙均减小。【能量间距 $= |-\hbar c \frac{R \alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+1)}| = \hbar c \frac{R \alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+1)}$ ，间隙也随 n 或 l 的变大而减小。】

总结：至此，我们的能级图从之前简单的氢原子和类氢原子能级 E_n 图，变为了碱金属原子考虑了原子实极化和轨道贯穿的能级 $E_{n,l}$ 图，再变为了碱金属原子考虑了精细

结构后的能级 E_{n,l,m_s} 图(似乎 l, m_s 相同的、 m_l 不同的各个电子能量是简并的= =! 简称 m_l 简并! 也就是那些同 l 下的花瓣中, 自旋方向相同的电子能量相同= =!)。

从 E_n 图 $\rightarrow E_{n,l}$ 图, 由于 E 对 l 不简并, 因而能级图经历了“拓宽”, 变成了一个二维的表, 多了一个 l 维度; 并且由于原子实极化现象和轨道贯穿现象, 整体而言, 同 n 的 $E_{n,l}$ 低于 E_n ; 但由于, n 变大的原子实极化减弱, 以及 l 变大时轨道贯穿现象减弱, 各个 $E_{n,l}$ 会随着 n, l 的增加而缓步上升, 贴近氢原子的 E_n 。

从 $E_{n,l}$ 图 $\rightarrow E_{n,l,m_s}$ 图, 除了 $l=0$ 之外, 每个原 $E_{n,l}$ 能级, 都分出两个子能级, 一个能级在 $E_{n,l}$ 原有的位置之上: $E_{n,l,+\frac{1}{2}} = E_{n,l} + hc \cdot a \cdot \frac{l}{2}$; 另一个能级在 $E_{n,l}$ 原来的位置之下:

$$E_{n,l,-\frac{1}{2}} = E_{n,l} - hc \cdot a \cdot \frac{l+1}{2}, \text{ 且下得更多, 多了 } hc \frac{l}{2}.$$

总而言之, 量子数亏损影响能级的高低(虽然看上去也从 E_n 分裂为了 $E_{n,l}$, 但这仅是因“氢原子 \rightarrow 多电子原子”所引起的, 即仅仅是由“原子核 \rightarrow 原子实”引起的), 旋轨相互作用使得能级分裂(对氢原子和其他原子也存在)。

3. 碱金属的原子态符号

电子态符号: 当一个电子的两个量子数为 n, l 时, 其电子态符号为 ns, np, nd, \dots 。

原子态符号: 原子实的轨道角动量 p_l 、自旋角动量 p_s 、总角动量 $p_j = p_l + p_s$, 均为0。那么价电子(不一定只有一个)的各个角动量=整个原子的各个角动量。——然而碱金属原子只有一个价电子, 那么该价电子的各个量子数(对于单电子而言: n, l, m_l, s, m_s), 也就可以用来描述整个原子。

我们先直接给出普适的原子态符号: $n^{\boxed{2S+1}L_J}$, 其中不论价电子是单电子还是多电子, L 均依照“ $L=0, 1, 2, \dots$ 对应大写的 $S, P, D, F, G, J, I, J, K$ ”的规则填写; 当价电子为单电子时, $S=s=\frac{1}{2}$, 左上角 $2S+1=2s+1=2$, 它 $(2S+1)$ 表示重数。即使 S 态只有单层能级, 但它也属于双重体系, 因而也沿用 $^2S(^2S_{\frac{1}{2}})$ 的符号; 当价电子为单电子时, $J=j=l \pm s$ 。【前面的 n 可以省略, 打框框的必须写全, 算完后把值给带进去。】

写出一个(完整的)原子态符号, 便可确定四个量子数 n, S, L, J ; 反过来也可通过量子数 n, S, L, J 来写出对应的原子态符号。【而若得到了量子数 n, S, L, J , 我们便确定了原子的状态和所处能级; 若进一步给出的是碱金属的原子态符号, 那么我们便可确定价电子的 n, s, l, j , 而通过 j 和 s , 我们又能确定 m_s (通过察看 $j=l \pm s$ 中的正负号), 进而得到 n, l, m_s , 还差一个 m_l 我们便可知道关于该价电子的一切了: 能级、轨道、自旋等等】

4.辐射跃迁选择定则

碱金属原子光谱中，四个线系的存在，和精细结构的存在，说明发出或吸收辐射的跃迁，只能在下列条件下发生： $\Delta l = \pm 1$ ， $\Delta j = 0$ 或 ± 1 。【注： l, j 这里用小写，意味着该规则适用于单一价电子的原子，之后将有更完善的、用大写的 L, J 表示的规则；且 $\Delta L, \Delta J$ 中的 Δ 是指末减初，即跃迁后所在能级的对应量子数的减去跃迁前能级的该量子数； $\Delta l \neq 0$ 说明不能在同一 l 内部各能级之间跃迁，它 $= \pm 1$ 说明只能在相邻 l 的各能级间跃迁】

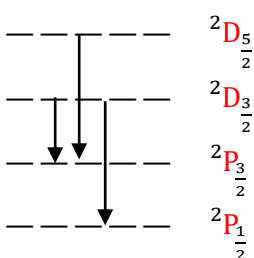
比如：主线系 $2s$ 或 $3s \leftarrow np$ ，其中 p 对应 $l=1$ ，则 $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ ， $2s+1=2$ ，因此电子态 np 对应的原子态为 $n \ ^2P_{\frac{1}{2}}$ 、 $n \ ^2P_{\frac{3}{2}}$ ，但我们常常不写 n 。于是各(任意 n) np 向 $2s$ 或

$3s$ (甚至 $4s$)的跃迁，均可表示为 $\begin{matrix} ^2P_{\frac{1}{2}} \\ ^2P_{\frac{3}{2}} \end{matrix} \rightarrow ^2S_{\frac{1}{2}}$ 。其中的 $\Delta l = -1$ ， $\Delta j = 0, -1$ 。

第二辅线系 $2p$ 或 $3p \leftarrow ns$ 对应 $\begin{matrix} ^2P_{\frac{1}{2}} \\ ^2S_{\frac{1}{2}} \end{matrix} \rightarrow ^2P_{\frac{3}{2}}$ ，其中 $\Delta l = +1$ ， $\Delta j = 0, +1$ 。

第一辅线系 $2p$ 或 $3p \leftarrow nd$ 对应 $\begin{matrix} ^2D_{\frac{3}{2}} \\ ^2D_{\frac{5}{2}} \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} ^2P_{\frac{1}{2}} \\ ^2P_{\frac{3}{2}} \end{matrix}$ ，其中 $\Delta l = -1$ ， $\Delta j = 0, -1$ 。

伯格曼线系 $3d \leftarrow nf$ 对应 $\begin{matrix} ^2F_{\frac{5}{2}} \\ ^2F_{\frac{7}{2}} \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} ^2D_{\frac{3}{2}} \\ ^2D_{\frac{5}{2}} \end{matrix}$ ，其中 $\Delta l = -1$ ， $\Delta j = 0, -1$ 。

能级图的另一种画法：，这样画的话，细节更丰富：根据

$E_{n, l+\frac{1}{2}} = E_{n, l} + hc \cdot a \frac{l}{2}$ 以及 $E_{n, l-\frac{1}{2}} = E_{n, l} - hc \cdot a \frac{l+1}{2}$ ，我们可发现①.同一 n, l 下的 $^2P_{\frac{3}{2}}$ 比 $^2P_{\frac{1}{2}}$ 更高；而另一对同一 n, l 下的 $^2D_{\frac{5}{2}}$ 比 $^2D_{\frac{3}{2}}$ 能量高。②.由于是从 $2p$ 或 $3p \leftarrow nd$ ，首先 n 大的一对能级的主能量 E_n 更大；其次， n 大 l 大的一对能级的原子实极化和轨道贯穿效应减弱， Z^* 更小(接近于 1)，量子数亏损没那么多，能级 $E_{n, l}$ 更高，更接近氢原子能级 E_n 。——所以一对 $^2D_{\frac{5}{2}}, ^2D_{\frac{3}{2}}$ 比两分线 $^2P_{\frac{3}{2}}, ^2P_{\frac{1}{2}}$ 能量更高，画在上面(即使是 $3p \leftarrow 3d$)。③.随 n 或 l 的变大，能量间距 $= hc \frac{R\alpha^2 Z^{*4}}{n^3 l(l+1)}$ 减小，若考虑的是 $2p \leftarrow nd$ ，则 $n > 2$ 以至于上面的 $^2D_{\frac{5}{2}}, ^2D_{\frac{3}{2}}$ 的间隔比 $^2P_{\frac{3}{2}}, ^2P_{\frac{1}{2}}$ 小，且随着 n 的增大继续减小；但若考虑的是 $3p \leftarrow$

nd, 且 $n=3$ 的情况, 则 $^2D_{5/2}, ^2D_{3/2}$ 与 $^2P_{3/2}, ^2P_{1/2}$ 的 n 相同, 因而主能量差不多, 但 $^2D_{5/2}, ^2D_{3/2}$ 的 l 大, 因而其 $E_{n,l}$ 更高, 整体画在它们上面; 且因 l 大而能量间距更小, 但小不了多少: 因为能量间距反比于 n^3 和 l^2 , 这俩对的 n 相同的话, 间距差距就不明显了。
④. $\Delta j \neq 2$, 所以这里的**第一辅线系**才是 3 线结构。

此图的能级和跃迁情况, 相当于 E_{n,l,m_s} 能级图以及跃迁箭头中的一部分。

4.5 氢原子光谱的精细结构

1. 氢原子没有原子实, 就一个原子核, 其没有**原子实极化**和**轨道贯穿现象**, 因此 $Z^*=1$, 没有**量子数亏损** $\frac{n}{Z^*}$, $E_{n,l} = -Z^{*2} \frac{hcR}{n^2} = -\frac{hcR}{n^2} = E_n$, 也就是说它的能级对于每个 n 下的 n 个 l , 是 n 重简并的。——也就是说, 其主量子数所控制的**主能量** E_n , 的下一级能量项, 跳过了**量子数亏损**的这一项 $E_{n,l} - E_n$ ($\because E_n = E_{n,l}$), 直接到了下面的**第三级能量项**。

2. 但是**旋轨相互作用** $\Delta E_{ls} = hc a \frac{j^{*2} - l^{*2} - s^{*2}}{2} = \frac{Rhc\alpha^2 Z^{*4}}{n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \frac{j^{*2} - l^{*2} - s^{*2}}{2}$ 仍然存在。不过这里需要指出, 在之前就应指出其中的 Z^* 在**实验测得的值**, 并不是更早之前的 $E_{n,l} = -Z^{*2} \frac{hcR}{n^2}$ 中的有效电荷数 Z^* , 我们将其用 $Z^{*'}$ 表示, 于是对于**氢原子**以及**碱金属原子**: $\Delta E_{ls} = \frac{Rhc\alpha^2 Z^{*4}}{n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \frac{j^{*2} - l^{*2} - s^{*2}}{2}$ 。【对**氢原子**而言, 也有 $Z^{*'}=1$; 因此**氢原子的精细结构**没有碱金属的好观察: ΔE_{ls} 可是正比于 Z^{*4} , 碱金属的 $Z^{*'}>1$ 一点点, 就能看到 ΔE_{ls} 引起的效应】

3. 第二章中, 索末菲推得考虑了**相对论效应**后的氢原子能量 $E(n, n_\phi) \approx -hc \cdot [\frac{R \cdot Z^2}{n^2} + \frac{R \cdot Z^4 \alpha^2}{n^4} (\frac{n}{n_\phi} - \frac{3}{4})]$, 其相对于**主能量** E_n 的**附加能量/能量增量**, 即**相对论效应项**, 为 $\Delta E_r = -hc \cdot \frac{R \cdot Z^4 \alpha^2}{n^3} (\frac{1}{n_\phi} - \frac{3}{4n})$, 对于碱金属原子来说其中的 Z 应写作 $Z^{*'}$, 也与**实验挂钩**。之后, 海森堡和约丹按**量子力学**推得 $\Delta E_r = -\frac{Rhc \cdot \alpha^2 Z^{*4}}{n^3} (\frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n})$ 。氢原子之前正是因它而不再 n 重简并。

可见 ΔE_r 也与 l 有关, 它同 $E_{n,l}$ 一样都是 n, l 的函数; 那么按理说我们在讨论碱金属原子的**量子数亏损** $E_{n,l}$ (而不是**精细结构**=**旋轨相互作用** ΔE_{ls}) 的时候, 应该提到它(我们确实是**以它为引子启头的**)——从 ΔE_{ls} 和 ΔE_r 的表达式中可看出, 它们有相同的因子 $\frac{Rhc \cdot \alpha^2 Z^{*4}}{n^3}$, 可见**碱金属原子的相对论效应** ΔE_r 大小与其**精细结构效应** ΔE_{ls} 差不多, 因此不在**量子数亏损**(即**轨道贯穿**和**原子实极化**) $E_{n,l}$ 处介绍它。【但又为什么不在**精细结构** ΔE_{ls} 处介绍它? 或许是因为它含有 l 而不含有 m_s 或 s , 因而只能带来 $E_{n,l}$ 连带着它的两个 E_{n,l,m_s} 的整体上下平移, 而不是着眼于如何将 $E_{n,l}$ 区分为两个 E_{n,l,m_s} 】

同样由于氢原子的相对论效应 ΔE_r 大小与其旋轨相互作用 ΔE_{ls} 差不多，所以在考虑 H 原子的总能量时，得考虑其相对论效应 ΔE_r 。

因此 $E = E_n + \Delta E_r + \Delta E_{ls} = -\frac{RhcZ^2}{n^2} + \frac{Rhc \cdot \alpha^2 Z^4}{n^3} \left[\frac{1}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \frac{j^{*2} - l^{*2} - s^{*2}}{2} - \left(\frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right]$ 。根据之前出现过两次的：当 $j = l + \frac{1}{2}$ 时(包含 $l=0$)， $\frac{j^{*2} - l^{*2} - s^{*2}}{2} = \frac{l}{2}$ ；当 $j = l - \frac{1}{2} > 0$ 时， $\frac{j^{*2} - l^{*2} - s^{*2}}{2} = -\frac{l+1}{2}$ 。得到当 $j = l + \frac{1}{2}$ 时(包含 $l=0$)， $\frac{1}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \frac{l}{2} - \left(\frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) = \frac{1-2(l+1)}{2(l+\frac{1}{2})(l+1)} + \frac{3}{4n} = \frac{1-2(l+1)}{2(l+\frac{1}{2})(l+1)} + \frac{3}{4n} = -\left[\frac{2l+1}{2(l+\frac{1}{2})(l+1)} - \frac{3}{4n} \right] = -\left[\frac{1}{l+1} - \frac{3}{4n} \right]$ ，因此此时 $E = -\frac{RhcZ^2}{n^2} - \frac{Rhc \cdot \alpha^2 Z^4}{n^3} \left[\frac{1}{l+1} - \frac{3}{4n} \right]$ 。【我们将 $j = l + \frac{1}{2}$ 代入，可得 $E = -\frac{RhcZ^2}{n^2} - \frac{Rhc \cdot \alpha^2 Z^4}{n^3} \left[\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right]$ 】。

当 $j = l - \frac{1}{2} > 0$ 时， $\frac{1}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \left(-\frac{l+1}{2} \right) - \left(\frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) = -\frac{1}{l(l+\frac{1}{2})^2} - \frac{1}{l+\frac{1}{2}} + \frac{3}{4n} = -\frac{2l+1}{l(l+\frac{1}{2})^2} + \frac{3}{4n} = -\frac{1}{l} + \frac{3}{4n} = -\left[\frac{1}{l} - \frac{3}{4n} \right]$ ，此时 $E = -\frac{RhcZ^2}{n^2} - \frac{Rhc \cdot \alpha^2 Z^4}{n^3} \left[\frac{1}{l} - \frac{3}{4n} \right]$ 【我们将 $j = l - \frac{1}{2}$ 代入，可得 $E = -\frac{RhcZ^2}{n^2} - \frac{Rhc \cdot \alpha^2 Z^4}{n^3} \left[\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right]$ 】。对于同一个 l 的两个不同的 j 值，所对应的能量也不同，因此能级 $E_{n,l}$ 也是双层的【但对于 $l=0$ ，它只有一个 j 值，因此各 $n^2 S_{\frac{1}{2}}$ 也是单层的】。

但对于不同但相邻(比如 l 和 $l+1$) 的两个 l ，它们有共同的一个 $j = (l+1) - \frac{1}{2} = l + \frac{1}{2}$ ，它们的能量却相等： $E = -\frac{RhcZ^2}{n^2} - \frac{Rhc \cdot \alpha^2 Z^4}{n^3} \left[\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right]$ ，因此 $E_{n,j}$ 是单层的，这叫简并(但是要注意，对于同一 j 的 l ，只有两个取值 $l = j \pm \frac{1}{2}$ ，这是因为每个 j 都来源于： $j = l \pm \frac{1}{2}$)，会出现同一 n 下，相邻 l 的三个原子态对应两个能级的情况。

同一 n 和 l 下的两个 E_{n,l,m_s} 之差，即 $E_{l+\frac{1}{2}} - E_{l-\frac{1}{2}} = -\frac{Rhc \cdot \alpha^2 Z^4}{n^3} \left[\frac{1}{l+1} - \frac{3}{4n} \right] + \frac{Rhc \cdot \alpha^2 Z^4}{n^3} \left[\frac{1}{l} - \frac{3}{4n} \right] = \frac{Rhc \cdot \alpha^2 Z^4}{n^3} \left[\frac{1}{l} - \frac{1}{l+1} \right] > 0$ ，说明仍然是 $m_s = +\frac{1}{2}$ 的能级更高，且能级间隙是 n, l 的函数，随着 n 或 l 的增加而减小。

巴尔末线系的第一条的精细结构，即 $2s, 2p \leftarrow 3s, 3p, 3d$ ，注意绘画时的能级间隙的比例关系，仍随着 n 和 l 的增加而减小；且可利用 $\Delta l = \pm 1$ ， $\Delta j = 0$ 或 ± 1 ，推算出一共有(第一辅线系) $2p \leftarrow 3d$ (3 条)、(不是主线系) $2s \leftarrow 3p$ (3 条)、(第二辅线系) $2p \leftarrow 3s$ (2 条)，共 7 条谱线。——当然，其下还有莱曼系的第一条的精细结构：(主线系) $1s \leftarrow 2p$ (2 条)。

有意思的是，辐射跃迁选择定则 $\Delta l = \pm 1$ ，还允许 $n=2$ 内部跃迁： $2^2 P_{\frac{3}{2}} \rightarrow 2^2 S_{\frac{1}{2}}$ ，但这不属于巴尔末线系【碱金属的精细结构能级们也可 n 内跃迁】。

第五章 多电子原子

前一章我们研究了**只有一个价电子**的原子的光谱和能级情况。得知了其双层能级结构。现在我们开始研究两个价电子的原子，并对三个及以上价电子的原子概括地说一说。

5.1 氦与周期表中第二主族元素的光谱和能级

两个价电子的元素，如 He, Be, Mg 等，它们的能级都分成两套，一套是单层的(单重的)，另一套具有三层结构(三重的；精细结构)。

He 的光谱：如同碱金属的光谱，也形成谱线系。但有两套独立的谱线系：俩主线系、俩第一辅线系、俩第二辅线系等，其中主 1、一辅 1、二辅 1 等形成一套谱线系，主 2、一辅 2、二辅 2 等形成另一套谱线系，前者是**单线的(就像不考虑精细结构的碱金属原子的那套谱线系一样，因此对应的能级图也相仿)**，后者是非常复杂的。

分析光谱得，He 有两套能级，一套是单层的，另一套是三层的，两套能级之间不互相跃迁，它们各自内部的跃迁产生了两套光谱(那一套单层能级当然产生单线光谱)。并且要注意，He 和 Mg 的能级图，其中的所有激发态(非基态)，都是一个电子留在最低态(1s 或 3s)，另一个电子被激发所形成的。

能级图：仍以**纵坐标向上为能量增加**的方向，不过不再标识出氢原子的 n 所对应的能级，但是要在**每一能级所对应的细线旁**，标注出该**能级的主量子数 n 值**(这个 n 值是指第二个电子，即激发态电子，的主量子数；第一个电子总处在基态)；**横坐标从左至右**不再由值为 0,1,2... 的 l 来标注，取而代之的是从左到右**先排单层能级**($2S+1=1$ ， \therefore 原子态符号左上角全为 1) **图**的各个原子态符号 $^1S_0, ^1P_1, ^1D_2, ^1F_3$ (由于 $S=0$, $L=0,1,2,\dots$, 因此对应的 $J=0,1,2,\dots$)；再排**三层能级**($2S+1=3$) **图**的原子态符号 $^3S_1, ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$, ($S=1, L=0,1,2,\dots$, 因此对应的 $J=1,(2,1,0),(3,2,1),\dots$)。【这其实也是相当于在从小到大排 L ，只不过更细了：每个 L 下还分了 J ：这就相当于将之前以为 l 横坐标的精细结构 E_{n,l,m_s} 能级图中的每一 n,l 分裂出来的双层能级不再竖着列，而是横着排了：横坐标更细化为了包含 m_s 的原子态符号了；并且现在每一个能级，其横纵坐标($n, ^{2S+1}L_J$)，直接就相当于确定了对应原子组态的(n, S, L, J)，或者说(n, L, m_s)了】

He 能级图中，同一 n 下 $^3P_2 \rightarrow ^3P_1 \rightarrow ^3P_0$ 越来越高(J 大的能级低，之后会提，这叫反常次序)；然而在 Mg 能级图中， $^3P_2 \rightarrow ^3P_1 \rightarrow ^3P_0$ 越来越低(J 小的能级低，之后会提，这叫正常次序)；此外，这里的 3S_1 就像碱金属的 2S_0 一样，虽然是三重态，但右下角仍然只取 1——且虽然右下角是 1，但仍属于三重态。

He 的第一激发态 2^3S_1 由其左上角显示得知它是三重态，属于第二套能级，不可能自发地跃迁到属于第一套能级的基态 1^1S_0 ；并且之前的辐射跃迁定则，也不允许 $\Delta l=0$ 的情况存在——但是要注意，这里应应用的辐射跃迁定则其实是之后要讲的 $\Delta L=0, \pm 1$ ，其中的 $\Delta L=0$ 只能在两个电子同时处于激发态，其中的一个才能这么跃迁。然而这里所说的能级 $^3S_1, ^1S_0$ 等，都是由一个电子留在基态 $1s$ ，另一个电子被激发所(耦合)形成的。因此不满足之后的辐射跃迁定则。—— \therefore He 原子被激发到第一激发态 2^3S_1 之后，会在那里停留较长的一段时间。这样的状态称为亚稳态，在其基态之上的 2^1S_0 也是个亚稳态($\because \Delta L=0$ 的条件不满足；且跃迁前后的两种状态的电子组态的宇称没有改变？)。【同一电子组态下，即那个激发态电子的 n 相同的情况下，三层(重)能级能量要比单层(重)能级低，故 $2^3S_1 < 2^1S_0$ 】

Mg 的三重态与单一态之间也一般没有跃迁，但有个例外： $3^3P_1 \rightarrow 3^1S_0$ 。

5.2 具有两个价电子的原子态

同样因为：原子实的轨道角动量 p_L 、自旋角动量 p_S 、总角动量 $p_J = p_L + p_S$ 、总磁矩 μ_J ，均为 0。那么两个价电子的各个角动量=整个原子的各个角动量。——也就是说，这两个价电子的各个量子数($n_1, l_1, s_1; n_2, l_2, s_2$)，也就可以用来描述整个原子。

1. 电子态(nl)→电子组态(n₁l₁n₂l₂)

He 的基态： $1s1s$ ；He 的第一激发态： $1s2s$ ；Mg 的基态： $3s3s$ ；Mg 的第一激发态： $3s3p$ (表示一个电子处在 $3s$ 基态，另一个电子处在 $3p$ 激发态)。—— $1s2s$ 与 $1s1s$ ，能量差别很大，因为有一个电子的主量子数 n 变了，导致主能量改变； $3s3p$ 相比于 $3s3s$ ，只有一个 l 增加了，也会由于原子实极化和轨道贯穿程度减弱，而引起第二项能量提高。

连能级图中最高能级，都是一个价电子被电离，另一个价电子处在最低态的能级(因为两个电子都被激发需要更大的能量)，因此 He 和 Mg 的能级图中每一能级上注明的数码，都表示第二个电子的主量子数，其第一个电子恒处于基态(对应的 n 也是基态的 n)。

2. 一种电子组态构成不同的原子态

两个电子之间的相互作用，可以旋轨($s_1 l_2$)、旋旋($s_1 s_2$)、轨旋($l_1 s_2$)、轨轨($l_1 l_2$)。再加上两个电子自己的旋轨相互作用($s_1 l_1$)、($s_2 l_2$)，一共 6 种；当然这也可以通过 $(4-1)+(3-1)+(2-1)=6$ 得来。我们可以将其记为同种作用相异电子 $G_1(s_1 s_2)$ 、 $G_2(l_1 l_2)$ 、同一个电子内部作用(同种电子相异作用) $G_3(s_1 l_1)$ 、 $G_4(s_2 l_2)$ 、双异 $G_5(l_1 s_2)$ 、 $G_6(s_1 l_2)$ 。

一般而言，双异 G_5, G_6 是很弱的。两种极端情况中，一种是 G_1, G_2 比较强(LS 耦合)，另一种是 G_3, G_4 比较强(jj 耦合)。

(1).LS 耦合

若两电子自旋之间的相互作用 G_1 很强，轨道运动之间的作用 G_2 也很强，则它们会先进行 $s_1 s_2$ 耦合(s_1 所对应的自旋角动量 p_{s_1} 与 s_2 对应的 p_{s_2} ，合成出一个由总磁量子数 S 控制的自旋总角动量 $p_s = p_{s_1} + p_{s_2}$ ； p_{s_1} 与 p_{s_2} 分别绕着 p_s 做旋进)，和 $l_1 l_2$ 耦合($p_{l_1} + p_{l_2} = p_L$ ， p_L 是由总角量子数 L 控制的轨道总角动量； p_{l_1} 与 p_{l_2} 也分别绕着 p_L 做旋进)，再进行 LS 耦合($p_s + p_L = p_J$ ， p_J 为总量子数 J 对应的总角动量； p_s 与 p_L 再分别绕着 p_J 做旋进；不论哪种耦合方式， J 均可视为代表了原子态，且 p_J 即为原子的总角动量)。——由于最后一步是 LS 耦合，所以称为 LS 耦合(否则前面有两个小的耦合，你用哪个来代表/称呼这整个过程都较为片面)。

①. 其中，由于单电子的 $s_1 = s_2 = s$ ，所以 p_{s_1} 与 p_{s_2} 均 $= \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$ ；而 S 就像之前的单个电子的旋轨总角动量 j 一样，由 s_1 、 s_2 合成而来，具体合成方法一样： $S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$ 【这相当于： $s_1 > s_2$ 时，对应 $s_1 + m_{s_2}$ ； $s_1 < s_2$ 时，对应 $s_2 + m_{s_1}$ ，这样它将有 $2s_2 + 1$ 或 $2s_1 + 1$ 个值】，也就是 $S = 1$ 或 0 ，那么对应的自旋总角动量大小 $p_s = \sqrt{S(S+1)}\hbar = \sqrt{2}\hbar$ 或 0 。【知道了 SSS 三边长的我们又能计算 $p_s = p_{s_1} + p_{s_2}$ 三角形的三个角度细节了】

②. 同样地， $p_{l_1} = \sqrt{l_1(l_1+1)}\hbar$ 、 $p_{l_2} = \sqrt{l_2(l_2+1)}\hbar$ ， $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$ 【 $l_1 > l_2$ 时，对应 $l_1 + m_{l_2}$ ； $l_1 < l_2$ 时，对应 $l_2 + m_{l_1}$ ，这样它将有 $2l_2 + 1$ 或 $2l_1 + 1$ 个值】，且 $p_L = \sqrt{L(L+1)}\hbar$ ，你同样可以像 $p_j = p_l + p_s$ 一样计算 $p_{l_1} + p_{l_2} = p_L$ 三角形中的诸如 $p_{l_1} \cdot p_{l_2}$ 。

③. $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$ ，对应的 $p_J = \sqrt{J(J+1)}\hbar$ 【 $L > S$ 时，对应 $L + m_S$ ； $L < S$ 时，对应 $S + m_L$ ，这样它将有 $2S + 1$ 或 $2L + 1$ 个值】，且 $p_J = p_s + p_L$ 。——对于两个价电子的原子， $S = 0, 1$ ，因此当 $S = 0$ 时，由于 $L \geq S$ ，则 $J = L + S \sim |L - S| = L$ ，这与 $2S + 1 = 1$ 相对应，也就是说， J 的可取值的多少，一般 = 重数 $2S + 1$ (在 $L > S$ 的情况下)。

这里 $J=L$ ，说明同一 L 下，只分裂出了一个能级，这也就自然而然对应单一态了。【所以我们看到的单重能级图的横坐标原子态们中， J 都= L 】

而对于 $S=1$ ， $J=L+S \sim |L-S|=L+1, L, L-1$ ，于是(在 $L>S$ 的情况下)， J 的可取值的多少=重数 $2S+1=3$ ，这对应着同一 L 下分裂出了三个能级(这相当于之前在同一 L 下，有两个 $j=l \pm s$ 值，则对应着分裂出了两个能级一样)，也就是三重态。

例 1: 以 pd 电子 LS 耦合为例：先列这么一个 9 宫格表：

p	$l_1 = 1$	$s_1 = \frac{1}{2}$
d	$l_2 = 2$	$s_2 = \frac{1}{2}$
	$L = 3, 2, 1$	$S = 0, 1$

再列这么一个表：

$L \backslash S$	0	1
1	1P_1	$^3P_{210}$
2	1D_2	$^3D_{321}$
3	1F_3	$^3F_{432}$

，一共 12 个原子态。【注意：这里只说了 pd 电

子，没有说确切的电子组态 $n_1p n_2d$ ，即没有说明其中的 n_1, n_2 ，则我们用这个电子组态组合出的原子态，也不必写对应的 n_1, n_2 ；否则这些原子态的前面都应加上 n_1, n_2 (可以不写，但你自己得清楚)；不过由于 He、mg 能级图中，各个原子态，均是由只有一个电子处于激发态、另一个电子处于基态的两个电子的电子组态组合出来的，因此标注的时候一般也可只在前面写上 n_2 (那个处于激发态的电子的主量子数)。

例 2: 以 ps 电子 LS 耦合为例：先列这么一个 9 宫格表：

s	$l_1 = 0$	$s_1 = \frac{1}{2}$
p	$l_2 = 1$	$s_2 = \frac{1}{2}$
	$L = 1$	$S = 0, 1$

列这么一个表：

$L \backslash S$	0	1
1	1P_1	$^3P_{210}$

，一共 4 个原子态。

例 3: 以 ss 电子 LS 耦合为例：先列这么一个 9 宫格表：

s	$l_1 = 0$	$s_1 = \frac{1}{2}$
s	$l_2 = 0$	$s_2 = \frac{1}{2}$
	$L = 0$	$S = 0, 1$

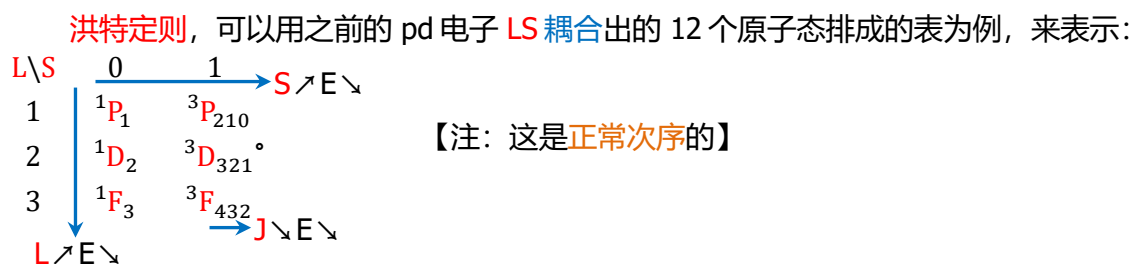
列这么一个表：

$L \backslash S$	0	1
0	1S_0	3S_1

，一共 2 个原子态。【以后会看到，如果这里的 ss 电子是指诸如 $1s1s$ 、 $2s2s$ 等 n 相同的两个电子，即 n, l 相同的同科电子，那么它们的电子组态，不会构成 3S_1 这个原子态】

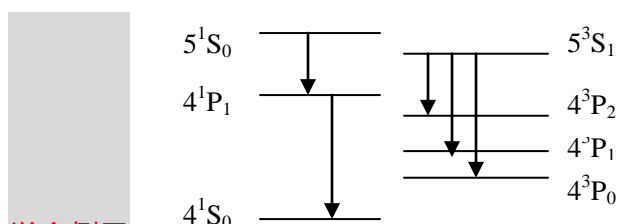
****LS 耦合的两个(关于能级次序的重要定则)****:

一.洪特定则：同一电子组态 ($n_1l_1n_2l_2$ 四个量子数确定) 所组合出来的/构成的原子态们，所对应的能级们：(1).重数($2S+1$)越高(也就是 S 值越大的)，能量越低。【所有/任意三重态，都比所有/任意一重态低】(2).相同 S 值(的原子态对应)的能级中， L 值越大，能级越低。(3).相同 S 值(重数)，相同 L 值，正常次序时(\leq 半满)， J 越小能级越低；反常/倒转次序时($>$ 半满)， J 越大能级越低【即主要取决于 G_3 、 G_4 的具体情况】。



洪特定则只能管辖同一电子组态的不同原子态之间的能级高低，那么不同电子组态之间的能量如何比较呢？——这一点其实在 5.2 一开头就介绍了：如果两个电子组态之间 $(n_1 l_1 n_2 l_2, n_1 l_1 n_3 l_2)$ ，4 个量子数中只有一个有差别：则若 $n_3 > n_2$ ，则后一个 $n_1 l_1 n_3 l_2$ 耦合出的每一个原子态，其能量均高于 $n_1 l_1 n_2 l_2$ 的任意一个原子态的能量；同样的道理，若 $(n_1 l_1 n_2 l_2, n_1 l_1 n_2 l_3)$ 中 $l_3 > l_2$ ，则 $n_1 l_1 n_2 l_3$ 的各个原子态的能量，均高于相应的甚至任何的 $n_1 l_1 n_2 l_2$ 组合出的原子态们。

也就是说，主能量部分+量子数亏损部分，这里与前面是无异的。——所以我们可以先通过 n, l 简单判断出最低能量的电子组态，再用洪特定则来找基态。



举个例子：

；最外层有俩电子的 Zn(Z=30)，

其基态的价电子组态为 $4s4s$ ，它们是一对同科电子，其对应的原子态按照之后的知识，直接求得其对应的基态原子态为 4^1S_0 ；我们计算了它的第一(二?)激发态 $4s4p$ ，第二(三?)激发态 $4s5s$ ，所对应的原子态分别为： $4^1P_1, 4^3P_{2,1,0}$ 以及 $5^1S_0, 5^3S_1$ ，此时洪特规则只能预言：同一组态下， S 大的能级低，以及 $4s4p$ 中 $4p$ 单电子，<半满，正序， J 小的能级低，于是 $4^1P_1 > 4^3P_2 > 4^3P_1 > 4^3P_0$ ，以及 $5^1S_0 > 5^3S_1$ 。

剩下还需要判断 $4^1S_0 \longleftrightarrow 4^1P_1, 4^3P_{2,1,0} \longleftrightarrow 5^1S_0, 5^3S_1$ 三者之间的能级顺序，此时就是洪特规则管辖范围外的了：我们使用其所对应的电子组态 $4s4s \longleftrightarrow 4s4p \longleftrightarrow 4s5s$ ：根据原子实极化和轨道贯穿，同一 n 下， l 越大能量越高，于是 $4s4s$ 电子组态所对应的所有原子态全都 $< 4s4p$ 的所有原子态，即 $4^1S_0 < 4^1P_1, 4^3P_{2,1,0}$ ；当 l 相同时， n 越高能级越高，因此 $4s4p < 4s5s$ ，于是 $4^1P_1, 4^3P_{2,1,0} < 5^1S_0, 5^3S_1$ 。

此时我们便把所有能级的相对高低顺序全都解出来了。剩下的，我们来使用 5.5

将介绍的普适的辐射跃迁选择定则

$$\begin{cases} \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0, \pm 1 \\ \Delta J = 0, \pm 1 (0 \rightarrow 0 \text{ 除外}) \end{cases}, \text{ 考虑这三个电子组态所}$$

对应的原子态，所对应的能级之间，所能发生的跃迁：由于 $\Delta S = 0$ ，1 重能级们只能在各 1 重能级之间跃迁，同理各三重能级们也只有在他们这个圈子里跃迁；由于 $J=0$

→ $J=0$ 除外, 因此 $5^1S_0 \rightarrow 4^1S_0$ 的跃迁不被允许(并且还因后一个原因而禁止→); 由于 $\Delta L = 0$ 只发生在两个电子组态中两个电子都是激发态, 所对应的两组原子态之间的跃迁, 则由于 $4^3P_{2,1,0}$ 们所对应的电子组态是 $4s4p$, 若三者两两之间能够跃迁, 则终态和末态所对应的电子组态均是 $4s4p$, 然而这两个 $4s4p$ 中都含有一个基态电子 $4s$, 因而也被禁止。

二.朗德间隔定则: 在多重能级结构中(如三重能级), 相邻的相邻两能级的间隔, 与这两个间隔中, J 值较大的那个能级的 J 值成正比。【就像之前考虑旋轨相互作用, 进行精细结构的能级间隙的理论推算一样, 朗德间隔定则也是考虑相互作用后, 理论推算得来的】

三.综合以上两个规则, 正常次序时:
$$\begin{array}{c} \overline{2} \overline{1}^1P_1 \\ \overline{3} \overline{1}^1D_2 \\ \overline{1} \overline{1}^1F_3 \end{array} > \begin{array}{c} \overline{2} \overline{3}^3P_2 \\ \overline{1} \overline{3}^3P_1 \\ \overline{3} \overline{3}^3P_0 \end{array} > \begin{array}{c} \overline{3} \overline{3}^3D_3 \\ \overline{2} \overline{3}^3D_2 \\ \overline{3} \overline{3}^3D_1 \end{array} > \begin{array}{c} \overline{4} \overline{3}^3F_4 \\ \overline{3} \overline{3}^3F_3 \\ \overline{3} \overline{3}^3F_2 \end{array} .$$

【注: 这可看作是 Mg 的 pd 电子 LS 耦合(精细)能级图, 因为基态 Mg 的 $3p3d$ 中的 $3p$ 有 2 个电子, 是小于半满(3)的, 所以 P 能级正常次序; 而 d, f 是空的, 也 < 半满, 所以也正常次序; 而如果是 He 的能级图, 则因基态 He 的 $1s$ 全满, 所以其 ps 电子 LS 耦合出的原子态 $^3P_{210}$ 能级次序倒转, 且甚至不符合朗德间隔定则(这是因为此时 G_5 与 p 电子的 G_4 相仿, 不能忽略 G_5)】

现在我们就可了解到, $1s2s$ 形成了 1S_1 态和 3S_1 态($1s1s$ 无法形成 3S_1); $1s2p$ 形成了 1P_1 和 $^3P_{210}$ 等。且同一组态($1s2s$)的 $^3S_1 < (^1S_1, 1s2p \text{ 的 } ^3P_{210} < ^1P_1)$ 。

(2).jj 耦合

若两电子各自的旋轨相互作用 G_3, G_4 都很强, 则它们会先进行我们熟悉的 $s_1 l_1$ 耦合(s_1 所对应的自旋角动量 p_{s_1} 与 l_1 对应的轨道角动量 p_{l_1} , 合成出一个由总量子数 j_1 控制的总角动量 $p_{j_1} = p_{l_1} + p_{s_1}$; p_{l_1} 与 p_{s_1} 分别绕着 p_{j_1} 做旋进), 和 $s_2 l_2$ 耦合($p_{j_2} = p_{l_2} + p_{s_2}$, p_{j_2} 是由总量子数 j_2 控制的总角动量; p_{l_2} 与 p_{s_2} 也分别绕着 p_{j_2} 做旋进), 再进行 $j_1 j_2$ 耦合($p_{j_1} + p_{j_2} = p_j$, p_j 为总量子数 J 对应的总角动量; p_{j_1} 与 p_{j_2} 再分别绕着 p_j 做旋进; J 仍代表着原子态, 且 p_j 仍为原子的总角动量)。——由于最后一步是 $j_1 j_2$ 耦合, 所以称为 jj 耦合。

①.其中, 由于单电子的 $s_1 = s_2 = s$, 所以 p_{s_1} 与 p_{s_2} 仍均 $= \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$, 且 $p_{l_1} = \sqrt{l_1(l_1+1)}\hbar$; 之前已经知道, j_1 由 s_1, l_1 合成的步骤: $j_1 = l_1 + s_1, l_1 + s_1 - 1, \dots, |l_1 - s_1|$ 【 $l_1 > s_1$ 时, 对应 $l_1 + m_{s_1}$; $l_1 < s_1$ 时, 对应 $s_1 + m_{l_1}$, 这样它将有 $2s_1 + 1$ 或 $2l_1 + 1$ 个值】, 一般地($l_1 > s_1$ 时), $j_1 = l_1 \pm \frac{1}{2}$, 那么对应的总角动量大小

$p_{j_1} = \sqrt{j_1(j_1 + 1)}\hbar$ 。【知道了 SSS 三边长的我们又能计算 $p_{j_1} = p_{l_1} + p_{s_1}$ 三角形的三个角度细节了】

②. 同样地, $p_{s_2} = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$, $p_{l_2} = \sqrt{l_2(l_2 + 1)}\hbar$, $j_2 = l_2 + s_2, l_2 + s_2 - 1, \dots, |l_2 - s_2|$
 【 $l_2 > s_2$ 时, 对应 $l_2 + m_{s_2}$; $l_2 < s_2$ 时, 对应 $s_2 + m_{l_2}$, 这样它将有 $2s_2 + 1$ 或 $2l_2 + 1$ 个值】
 一般地 ($l_2 > s_2$ 时), $j_2 = l_2 \pm \frac{1}{2}$, 且 $p_{j_2} = \sqrt{j_2(j_2 + 1)}\hbar$, 你同样可以计算 $p_{j_2} = p_{l_2} + p_{s_2}$ 三角形中的诸如 $p_{l_2} \cdot p_{s_2}$ 。【并且此时可以使用: 当 $j_2 = l_2 + \frac{1}{2}$ 时, $\frac{j_2^2 - l_2^2 - s_2^2}{2} = \frac{l_2}{2}$; 当 $j_2 = l_2 - \frac{1}{2} > 0$ 时, $\frac{j_2^2 - l_2^2 - s_2^2}{2} = -\frac{l_2 + 1}{2}$ 】

③. $J = j_2 + j_1, j_2 + j_1 - 1, \dots, |j_2 - j_1|$, 对应的 $p_J = \sqrt{J(J + 1)}\hbar$ 【 $j_2 > j_1$ 时, 对应 $j_2 + m_{j_1}$; $j_2 < j_1$ 时, 对应 $j_1 + m_{j_2}$, 这样它将有 $2j_1 + 1$ 或 $2j_2 + 1$ 个值】, 且 $p_J = p_{j_1} + p_{j_2}$ 。——对于有两个价电子的原子, 若 $l_1 > s_1$ 、 $l_2 > s_2$, 则 $j_1 = l_1 \pm \frac{1}{2}$ 、 $j_2 = l_2 \pm \frac{1}{2}$, 则要分别算 4 种 $J = j_2 + j_1 \sim |j_2 - j_1|$ 。jj 耦合形成的原子态没有特别的符号, 可标记为 $(j_1, j_2)_J$ 。

例 1: 仍以 pd 电子 jj 耦合为例: 先列一个两行的表:

p	$l_1 = 1$	$s_1 = \frac{1}{2}$	$j_1 = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$
d	$l_2 = 2$	$s_2 = \frac{1}{2}$	$j_2 = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$

再列这么一个表:

$j_1 \backslash j_2$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$
$\frac{5}{2}$	$(\frac{5}{2}, \frac{3}{2})_{4,3,2,1}$	$(\frac{5}{2}, \frac{1}{2})_{3,2}$
$\frac{3}{2}$	$(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})_{3,2,1,0}$	$(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})_{2,1}$

一共也是 12 个原子态。

例 2: 以 ps 电子 jj 耦合为例: 先列这么一个 8 格表:

s	$l_1 = 0$	$s_1 = \frac{1}{2}$	$j_1 = \frac{1}{2}$
p	$l_2 = 1$	$s_2 = \frac{1}{2}$	$j_2 = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$

再列这么一个表:

$j_1 \backslash j_2$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$
$\frac{1}{2}$	$(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})_{2,1}$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})_{1,0}$

一共也是 4 个原子态。

例 3: 以 ss 电子 jj 耦合为例: 先列这么一个两行表:

s	$l_1 = 0$	$s_1 = \frac{1}{2}$	$j_1 = \frac{1}{2}$
s	$l_2 = 0$	$s_2 = \frac{1}{2}$	$j_2 = \frac{1}{2}$

再列这么一个表:

$j_1 \backslash j_2$	$\frac{1}{2}$
$\frac{1}{2}$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})_{1,0}$

一共也是 2 个原子态。

可见, 同一个电子组态, 通过 LS 耦合和 jj 耦合, 组合出来的原子态数目是相同的;

并且还可以观察

L \ S	0	1	$j_1 \backslash j_2$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$
1	1P_1	$^3P_{210}$	$\frac{5}{2}$	$(\frac{5}{2}, \frac{3}{2})_{4,3,2,1}$	$(\frac{5}{2}, \frac{1}{2})_{3,2}$
2	1D_2	$^3D_{321}$	$\frac{3}{2}$	$(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})_{3,2,1,0}$	$(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})_{2,1}$
3	1F_3	$^3F_{432}$			

各自的 12 个 J 中, 值相同的 J, 其数目也是一样的。

****jj 耦合的能级次序不好判断****:

对于 ps 电子 **jj 耦合** 而言, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})_0 < (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})_1 < (\frac{3}{2}, \frac{1}{2})_2 < (\frac{3}{2}, \frac{1}{2})_1$, 且像 $\begin{matrix} L \backslash S & 0 & 1 \\ 1 & {}^1P_1 & {}^3P_{210} \end{matrix}$ 中三重能级 ${}^3P_{210}$ 们凑在一堆、 1P_1 与 ${}^3P_{210}$ 的间隔, 比 ${}^3P_{210}$ 中三条线的间隔大一样, $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})_{2,1}$ 、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})_{1,0}$ 之间的间隔, 比各自的两层能级(相对而言靠得更近)之间的间隔大。

(3).LS 耦合与 jj 耦合是两个极端

C 族元素在基态时, 最外层有 2 个 p 电子, 其余电子构成完整的壳层。C、Si、Ge、Sn、Pb 在基态时的价电子组态分别为: 2p2p、3p3p、4p4p、5p5p、6p6p。——若将这些元素在基态时的一个 p 电子, 激发到(只)高一级的 s 轨道上去, 此时价电子的组态为: 2p3s、3p4s、4p5s、5p6s、6p7s。

这些组态对应的原子态既有可能是 **LS 耦合** 的, 又有可能是 **jj 耦合** 的。只能根据实验的观察来分析: 如果是 **LS 耦合**, 将会有一重能级 1P_1 与相互靠得近的三重能级 ${}^3P_{210}$ 隔开, 且三重能级 ${}^3P_{210}$ 符合朗德间隔定则; 然而若是 **jj 耦合** 的, 则应是两对能级 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})_{1,0}$ 、 $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})_{2,1}$ 彼此隔得较远, 而每对各自的两层能级靠得较近。

实验图谱得到, C→Si→Ge→Sn→Pb, 是个从 **LS 耦合** 向 **jj 耦合** 过渡的规律: Si 的四个能级中, 下面三条为一组, 与最上面的一条分开, 且间隔比例关系, 也很接近 C 的四个能级, 从而偏向 **LS 耦合** 型; 而 Sn 的四个能级, 却一对一对在一起, 且两对之间分得很开, 分布状况很像 Pb 的四个能级, 从而认为 Sn 的耦合方式中 **jj 耦合** 所占比重大一些。——Ge 介于二者之间, 无法截然划分。所以 **jj 耦合** 一般出现在核电荷数 Z 大的、质量大的原子中。

5.3 泡利原理与同科电子

氦的基态电子组态为 1s1s, 按照 **LS 耦合**, 它应可构成 1S_1 , 3S_1 两个原子态。但实验从来没观察到其中的 3S_1 态。Mg 也是, 其 3s3s **LS 耦合** 不出 3S_1 。——泡利在 1925 年总结出一个原理: 不能有两个电子处在同一状态。

标志单个电子的量子态的量子数有五个: n, l, s, m_l, m_s 。前三个分别为主、(轨道)角、自旋量子数; 后两个为轨道和自旋取向量子数(磁量子数)。不能有两个电子处在同一状态也就是说, n, l, s, m_l, m_s 不能完全相同; 但由于每个电子的 s 都 $=\frac{1}{2}$, 所以实质上标志着每个电子状态的, 只有 n, l, m_l, m_s 四个量子数, 对应的四者不能完全相同。

He 的基态中, 两个 1s1s 电子的 n, l 相同, 由于 $l=0$, $m_l=0$; 因此根据泡利原理, 它们的 m_s 必须不同, 一个为 $+\frac{1}{2}$, 另一个必须为 $-\frac{1}{2}$, 即两个电子的自旋必须相反【∴即

使 $p_{s_z} = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar \neq \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar = p_s$, 即 p_{s_1}, p_{s_2} 不完全靠在磁场 \mathbf{B} 的方向上, 它们的角动量也可看作共线反向的(斜着共线的), 所以说自旋相反(并不简单是因为 $m_s = \pm \frac{1}{2}$)。——即使没有外场, 它们也必须是相反的。

这样的话, 由于 $S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$ 相当于: $s_1 \geq s_2$ 时, 对应 $s_1 + m_{s_2}$; $s_1 < s_2$ 时, 对应 $s_2 + m_{s_1}$ 。——那么若我们设 $m_{s_1} = +\frac{1}{2} = s_1$, 则由于 $s_1 \geq s_2 = +\frac{1}{2}$, 对应着 $S = s_1 + m_{s_2} = m_{s_1} + m_{s_2} = 0$; 若我们设 $m_{s_1} = -\frac{1}{2}$, 则 $m_{s_2} = +\frac{1}{2} = s_2$, 于是 $s_1 \leq s_2$ 时, $S = s_2 + m_{s_1} = m_{s_2} + m_{s_1} = 0$ 。可见 He 的 $1s1s$ 、Mg 的 $3s3s$ 的电子组态, 都不能组合出 LS 耦合的 3S_1 原子态。

另外, 凡是自旋为半整数的粒子(费米子), 它们在原子内的分布, 都受泡利原理的限制, 并遵从费米统计定律; 并且正是由于泡利原理, 所有核外电子才不是都处于基态(我们可以先用 n, l 判断出最低电子组态, 再用洪特定则来找基态)!

*同科电子: 诸如 $1s1s$ 、 $2s2s$ 、 $2p2p$ 、 $3s3s$ 、 $3p3p$ 、 $4s4s$ 、 $3d3d$ 等电子组态, 进行耦合时, 不论 LS 耦合还是 jj 耦合, 都要比非同科电子比如 $1s2s$ 、 $3s4s$ 耦合(我们不关心其具体的 n 值, 只要两个 n_1, n_2 互异即可)出的原子态数目, 少很多。

这是因为, 由于一对同科电子如 $3p3p$, 每个电子的 n, l 都分别等于另一个电子的 n, l , 那么由于剩下的两个量子数 m_l, m_s 不能再分别相等, 所以在组合任何一个原子态时, 必须保证 m_l, m_s 中, 至少有一个, 二个电子的该项属性是不等的【也就是说, 要么两个都互异, 要么一个等一个互异, 这样在组合 $S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$ 和 $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$ 时, 引入的限制会很多, 导致可能的原子态数目最终会少很多】。

5.4 复杂原子光谱的一般规律

含 3 个及 3 个以上价电子的原子的光谱, 以及能级, 比以前的还要复杂。

1. 光谱和能级的位移律

原子序数为 Z 的中性原子的光谱和能级, 与原子序数为 $Z+1$ 的原子一次电离的光谱和能级相似。比如 H 与 He^+ (H 与 Li^{2+} 相似程度下降), He 与 Li^+ 。——这是因为两种体系, 均有相同的电子数, 以及价电子组态。

因此, 对于含三个价电子的中性原子, 我们可以先将其一个电子给电离掉, 剩下部分的能级应该与含两个价电子的中性原子相似。而后者我们是可以用 LS 耦合出其价

电子的(电子组态所对应的)原子态的。然后我们再将电离掉的电子给放到其原来的位置上去, 这对应着我们再对原来 2 个价电子的原子态与第三个价电子, 进行 LS 耦合。

【此时的 LS 耦合可以看作是 Ls 耦合: 其中的 L 为 2 个价电子的原子态的 L, 我们记为 L_p , 该原子态的 S 我们也记为 S_p ; 其中的 s 即为第三个价电子的 s_3 , 对应的 l 写作 l_3 】

同样的道理, jj 耦合现在也变为了 Jj 耦合, 其中的 J 为等效二电子体系的总 J, 也记为 J_p ; 其中的 j 就是新加的第三个电子的 j_3 。

2. 多重性的交替律

碱金属: $2 \rightarrow \text{He/Mg}$: 1, $3 \rightarrow 3$ 个价电子: 2, 4...。这样的交替律, 是因为: 每加一个(具有自旋量子数 s_3 的)价电子, 新 $S = \text{旧 } S \pm s_3 = \text{旧 } S \pm \frac{1}{2} = \text{旧 } S \pm \frac{1}{2}$, 则重数 $2S+1$ 会 ± 1 , 那么比如 1, 3 就会分为 0, 2, 2, 4, 即 2, 4, 这就从 2 个价电子的重数, 得到了 3 个价电子的重数。——4 个价电子的能级重数便可继续推知: 2, 4 \rightarrow 1, 3, 3, 5 即 1, 3, 5。

3. 三个价电子的原子态推导

假设先后两个耦合过程均是 LS 耦合: 以 $1s2s2p$ 为例, 先让 $1s2s$ LS 耦合成我们熟悉的结果: $\begin{matrix} L \backslash S & 0 & 1 \\ 0 & {}^1S_0 & {}^3S_1 \end{matrix}$, 再让 $2^1S_0, 2^3S_1$ 中能量最低的那个原子态(我们之前所求的两个电子耦合, 也是一个电子处于基态, 一个处于激发态), 即重数高的 2^3S_1

态, 与 $2p$ 电子进行 LS 耦合: $2p \quad \begin{matrix} L_p = 0 & S_p = 1 \\ l_3 = 1 & s_3 = \frac{1}{2} \\ L = 1 & S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \end{matrix}$ 。

得到 $\begin{matrix} L \backslash S & \frac{1}{2} & \frac{3}{2} \\ 1 & {}^2P_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} & {}^4P_{\frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}} \end{matrix}$, 其中的 ${}^4P_{\frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}}$ 虽是 4 重态, 但因泡利原理(同科电子问题)而只能取 3 个。

4. 多价电子原子, 能级的正常次序与倒转次序的问题

洪特定则以及朗德间隔定则, 对多价电子原子仍然适用; 而能级的正常次序与倒转次序的问题: 原子内部的电子构成主壳层、支壳层, 每一个支壳层由同科电子构成: 同科 s 电子最多只能有 2 个, 同科 p 电子最多 6 个, 同科 d 电子最多 10 个。——支壳

层满额的半数以上的电子构成的能级，一般具有**倒转次序**；少于半满的一般具有**正常次序**。

5.5 普适的辐射跃迁选择定则

原子中电子的空间分布的性质，可分为偶性和奇性，这称为“宇称”。可从原子在某一状态的(所有电子组成的)**电子组态**判断原子的**宇称**：若 $\sum l_i = \text{偶数}$ ，则原子(的状态)是偶性的；若 $\sum l_i = \text{奇数}$ ，则原子是奇性的。

跃迁只发生在不同宇称的状态间：要么偶性到奇性，要么奇性到偶性，即 $\sum l_i = \text{偶数} \longleftrightarrow \sum l_i = \text{奇数}$ 。多电子原子也符合，并且**每次跃迁不论有几个电子变动，都符合此规律**(其实多个电子的变动也是由单独一个个电子变动来的=)。

这是一条关于**电子组态**变动的定则，不同状态之间能否跃迁，**首先考虑这一条**！然后再按照**耦合类型**有如下定则：

LS 耦合：
$$\begin{cases} \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0, \pm 1 \\ \Delta J = 0, \pm 1 (0 \rightarrow 0 \text{ 除外}) \end{cases}, \text{ 相比碱金属光谱精细结构处提出的}$$
$$\begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta j = 0, \pm 1 \end{cases}, \text{ 只多了 } \Delta S = 0, \Delta L = 0, J \text{ 不能 } 0 \rightarrow 0 \text{ (每个量子数多一个修正)。①. 其中, } \Delta S = 0 \text{ 意味着要么在三重能级内部跃迁, 要么在 } 1 \text{ 重内部跃迁, 不能跨层/重数。}$$

②. $\Delta L = 0$ 只在**两个电子组态**的**两个电子**均处于**激发态**时才出现，不能像之前 2 个价电子时的情况一样，两个相互跃迁的电子组态，每一个电子组态的两个电子，一个在基态，另一个在激发态。——但是要注意此时虽有 $\Delta L = 0$ ，但必须满足 $\sum l_i = \text{偶数} \longleftrightarrow \sum l_i = \text{奇数}$ ，以至于必须有 $\Delta \sum l_i \neq 0$ ，甚至不能有 $\Delta \sum l_i \neq 0, 2, 4, 6, \dots$ 。

在之前，由于碱金属原子的价电子是**单电子**，其各个原子态的 $S = s = \frac{1}{2}$ ，原子态到原子态的跃迁， $\Delta S = \Delta s = 0$ ；而其 $\Delta l = \pm 1$ 满足 $\Delta L = 0, \pm 1$ 以及**奇偶性的改变**；之前有 $\Delta J = \Delta j = 0$ 的情况，但j不存在 $0 \rightarrow 0$ 的情况(当时全是分数)。所以那里就直接这么提出了。

Jj 耦合：
$$\begin{cases} \Delta J_p = 0 \\ \Delta j = 0, \pm 1 \\ \Delta J = 0, \pm 1 (0 \rightarrow 0 \text{ 除外}) \end{cases} \text{ 或 } \begin{cases} \Delta j = 0 \\ \Delta J_p = 0, \pm 1 \\ \Delta J = 0, \pm 1 (0 \rightarrow 0 \text{ 除外}) \end{cases}. \text{ 其中, 前者的 } \Delta J_p \text{ 相当于 } \Delta S, \Delta j \text{ 相当于 } \Delta L \text{ 【} \Delta J_p \text{ 是指, 两个 } 3 \text{ 个电子的电子组态, 每个电子组态中, 前两个电子耦合出的 } J_p, \text{ 的差值】; 二者的 } \Delta J \text{ 与之前的一致。}$$

5.6 原子的激发和辐射跃迁的一个实例——氦氖激光器

亚稳态：不能独自**自发**过渡到任何一个更低能级的状态。

使**亚稳态**→**基态**的方法：(1).**激发**后再让其**自发**回到基态(2).通过(原子间的)**碰撞**，让其损失能量，**无辐射**地回到基态。

用**气体放电**的方式，通过**电子对原子的碰撞**，使得 He 原子激发到 $1s2s$ 的两个亚稳态 $1s2s\ ^1S_0$ 和 $1s2s\ ^3S_1$ 上去。被激发的氦原子在这两个能级上会停留较长时间，不会经辐射跃迁回到基态。这些氦原子与氖原子发生碰撞，将能量传递给后者，使它被激发到两个高度恰好与 He 的两个亚稳态接近的能级上。造就了氖原子的这两个能级的原子数超过了下面的能级的原子数，从而可以产生辐射。

氖原子**基态**的**电子组态**是 $1s^22s^22p^6$ ，组成原子态 1S_0 ，基态以上的激发态是由一个 **2p 电子** 受**激发**形成的(比如激发到 $3s, 3p, 4s, 3d, 5s$)，原壳层中留下 **5 个 2p 电子**：这样，氖原子便有下列**几个较低的激发态**： $1s^22s^22p^53s$ 、 $1s^22s^22p^53p$ 、 $1s^22s^22p^54s$ 、 $1s^22s^22p^55s$ 等。其中三个激发态电子处于 $3s, 4s, 5s$ 的三个态是同类型的：都相当于 **p^5s 耦合**，它可看作 5 个 p 电子先耦合后，再与一个 s 电子耦合；其中 5 个 p 电子是同科电子，耦合结果为 2P_7 ，它的 $L_p=1, S_p=\frac{1}{2}$ ，与一个 p 电子的 $l=1, s=\frac{1}{2}$ 无异。——那么 **p^5s 耦合** 等效于 **ps 耦合**：
$$\begin{array}{c|c} L \backslash S & 0 & 1 \\ \hline 1 & ^1P_1 & ^3P_{210} \end{array}$$
。【 **p^5p 耦合**也等效于 **pp 耦合**，因此之前氖的**基态**的**电子组态** $1s^22s^22p^6$ 组成原子态 $^1S_0, ^1D_2, ^3P_2$ ，按照**洪特定则**， 1S_0 为其中的能量最低态(涉及到一对同科电子 pp 的 **LS 耦合**)】

也就是说氖的 $2p^53s$ 、 $2p^54s$ 、 $2p^55s$ **电子组态**均对应 $^1P_1, ^3P_{210}$ 这四个原子态，且均是 $^1P_1 > ^3P_{210}$ (由于 p^5 超过了半满，**J** 大的能级低，于是 $^3P_0 > ^3P_1 > ^3P_2$)。其中 $2p^55s$ 的**四个原子态**(特别是其中的 1P_1)与 He 的 $1s2s\ ^1S_0$ 接近；而 $2p^54s$ 比 $5s$ 能级低一些，它的**四个原子态**中最高的 1P_1 ，与 He 的 $1s2s\ ^3S_1$ 接近。

氖的另一个电子组态 $2s^22p^53p$ ，正如其基态的 $2s^22p^6$ 一样，也是 **p^5p 耦合**，等效于 **pp 耦合**。于是合成了 $^1S_0, ^1P_1, ^1D_2, ^1S_3, ^3P_{0,1,2}, ^3D_{1,2,3}$ 10 种**由高到低**的原子态。

氖原子受 He 的两个亚稳态能量的激发，处于 $2p^54s$ 、 $2p^55s$ 两组态的原子，数目很多。超过了处于在它俩之下的 $2p^53p$ 组态的原子数，形成了原子数反转。就有很多原子向下跃迁发出强辐射。【 $2p^53s$ 还在 $2p^53p$ 之下，没有能级跳跃到它的原子态上】

光是由 Ne 原子激发的，He 原子只起着传递能量的作用。它通过碰撞把能量传递给 Ne 原子后，自己无辐射地回到了基态，然后又被补充的能源给激发到亚稳态。

第六章 磁场中的原子

6.1 原子的磁矩

在第二章和第四章，我们得到过 $\mu_l = -\frac{e}{2m} \cdot \mathbf{p}_l$ 以及 $\mu_s = -\frac{e}{m} \cdot \mathbf{p}_s$ 。现在我们将 $p_l = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ 、 $p_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar$ 分别代入，可得 $\mu_l = \frac{e}{2m} \hbar \cdot \sqrt{l(l+1)}$ ，以及 $\mu_s = \frac{e}{m} \hbar \cdot \sqrt{s(s+1)}$ 。其中 $\frac{e}{2m} \hbar = \frac{he}{4\pi m} = \mu_B$ ，为玻尔磁子。于是 $\mu_l = \sqrt{l(l+1)}\mu_B$ 、 $\mu_s = 2\sqrt{s(s+1)}\mu_B = \sqrt{3}\mu_B$ 。

在第四章处，在旋轨相互作用处讨论过电子的磁矩 μ_l, μ_s 。其实原子核也有轨道角动量和自旋角动量，那么就对应地也有轨道磁矩和自旋磁矩，它们也遵循类似的 $\mu_l = -\frac{e}{2M} \cdot \mathbf{p}_l$ 、 $\mu_s = -\frac{e}{M} \cdot \mathbf{p}_s$ 。但是由于分母中的质量 M 是原子核的质量，是电子质量的1836倍，所以原子核的磁矩比电子的磁矩小3个数量级。因此之前和现在，计算原子总磁矩时，可暂不考虑。

1.单电子原子的总磁矩

之前在引入自旋量子数 s 时，也一并引入了电子具有的总角动量 $\mathbf{p}_j = \mathbf{p}_l + \mathbf{p}_s$ ，其物理图景是 \mathbf{p}_l 与 \mathbf{p}_s 绕 \mathbf{p}_j 旋进/旋转/进动。那么 $\mu_l = -\frac{e}{2m} \cdot \mathbf{p}_l$ 、 $\mu_s = -\frac{e}{m} \cdot \mathbf{p}_s$ 也一并绕着 $-\mathbf{p}_j$ 旋进；则 $\mu = \mu_l + \mu_s$ 也绕着 $-\mathbf{p}_j$ 旋进；则 μ 在 $\perp -\mathbf{p}_j$ 方向上转了一圈抵消掉了，总的来说 μ 只表现出来 μ 沿着 $-\mathbf{p}_j$ 方向的分量 $\mu_j = (\mu \cdot \hat{\mathbf{p}}_j) \hat{\mathbf{p}}_j = [(\mu_l + \mu_s) \cdot \hat{\mathbf{p}}_j] \hat{\mathbf{p}}_j$ ，即 μ_l, μ_s 在 $-\hat{\mathbf{p}}_j$ 方向的分量之和。【注：之前写的 $\mu_j = \mu_l + \mu_s$ 认为了 μ_j 是总磁矩，但现在总磁矩的符号改为了 μ ； μ_j 只是 μ 在 $-\hat{\mathbf{p}}_j$ 方向的分量】

也就是说， $\mu_j = (\mu_l + \mu_s) \cdot \hat{\mathbf{p}}_j = (\frac{e}{2m} \cdot \mathbf{p}_l + \frac{e}{m} \cdot \mathbf{p}_s) \cdot \hat{\mathbf{p}}_j = \frac{e}{2m} \cdot p_l (\hat{\mathbf{p}}_l \cdot \hat{\mathbf{p}}_j) + \frac{e}{m} p_s (\hat{\mathbf{p}}_s \cdot \hat{\mathbf{p}}_j)$ ，其中，由于 $\mathbf{p}_j = \mathbf{p}_l + \mathbf{p}_s$ ，得到 $\mathbf{p}_s = \mathbf{p}_j - \mathbf{p}_l$ 以及 $\mathbf{p}_l = \mathbf{p}_j - \mathbf{p}_s$ ，平方得 $\hat{\mathbf{p}}_l \cdot \hat{\mathbf{p}}_j = \frac{p_j^2 + p_l^2 - p_s^2}{2p_l p_j}$ ，以及 $\hat{\mathbf{p}}_s \cdot \hat{\mathbf{p}}_j = \frac{p_j^2 + p_s^2 - p_l^2}{2p_s p_j}$ 。代入即有 $\mu_j = \frac{e}{2m} \cdot p_l \frac{p_j^2 + p_l^2 - p_s^2}{2p_l p_j} + \frac{e}{m} p_s \frac{p_j^2 + p_s^2 - p_l^2}{2p_s p_j} = \frac{e}{2m} \cdot \frac{p_j^2 + p_l^2 - p_s^2}{2p_j} + \frac{e}{m} \cdot \frac{p_j^2 + p_s^2 - p_l^2}{2p_j} = \frac{e}{2m} \cdot \frac{p_j^2 + p_l^2 - p_s^2 + 2(p_j^2 + p_s^2 - p_l^2)}{2p_j} = \frac{e}{2m} \cdot \frac{3p_j^2 + p_s^2 - p_l^2}{2p_j} = \frac{e}{2m} p_j \cdot \frac{2p_j^2 + p_j^2 - p_l^2 + p_s^2}{2p_j^2} = \frac{e}{2m} p_j \cdot [1 + \frac{p_j^2 - p_l^2 + p_s^2}{2p_j^2}]$ ，我们现在记 $1 + \frac{p_j^2 - p_l^2 + p_s^2}{2p_j^2} = 1 + \frac{j^2 - l^2 + s^2}{2j^2}$ 为 g ，即朗德 g 因子。

于是原式变为了 $\mu_j = g \frac{e}{2m} p_j = g \mu_B j^*$ 。【矢量式为 $\mu = -g \frac{e}{2m} \mathbf{p}_j$ 】

2. 具有 2 个及以上电子的原子的总磁矩

对两个或两个以上电子的原子，可以证明磁矩的公式在形式上仍然如此：

$\mu_J = g \frac{e}{2m} p_J = g \mu_B J^*$ 【矢量式为 $\mu_J = -g \frac{e}{2m} p_J$ 】，这里的 p_J 仍是原子的总角动量(仍然由价电子所创造；与原子实即内层电子无关)，但其中的 g 因耦合类型的不同而异：

(1). **LS 耦合**： $g = 1 + \frac{J^{*2} - L^{*2} + S^{*2}}{2J^{*2}}$ 。【若 $S=0$ ，则 $J=L + S \sim |L - S| = L \pm S = L$ ，导致 $g = 1 + \frac{S^{*2}}{2J^{*2}} = 1 + \frac{0}{2J^{*2}} = 1$ ，这个结论之后会用到；另外，只要有原子态符号，就可直接代入计算出 g 】

比如 $^2P_{1/2}$ ， $g = 1 + \frac{J^{*2} - L^{*2} + S^{*2}}{2J^{*2}} = \frac{2}{3}$ ，于是 $\mu_J = g \mu_B J^{*2} = \frac{2}{3} \mu_B \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)} = \frac{\sqrt{3}}{3} \mu_B$ 。

(2). **Jj 耦合**： $g = g_i \frac{J^{*2} - J_p^{*2} + j_i^{*2}}{2J^{*2}} + g_p \frac{J^{*2} - j_i^{*2} + J_p^{*2}}{2J^{*2}}$ 。其中 J_p, g_p 是属于前 $n-1$ 个电子耦合后的数值。

6.2 外磁场对原子的作用

外磁场对原子的作用，表现在两个方向：a. μ 和 μ_j 有什么行为；b. 能级有什么变化。

之前在旋轨相互作用处，我们只使用了 $E = -\mu \cdot B$ 和 $M = \mu \times B$ 这对兄弟中的 $E = -\mu \cdot B$ ，这是不应该的，我们接下来会对之进行补充说明【而且它俩是有联系的，后者所导致的运动会引起前者这个附加能量的出现；而前者在电动力学中求方向导数又能推导出后者】。现在让我们看看 $M = \mu \times B$ 在这里的使用：

由于原子有总磁矩 μ ，在磁场中会受到 $M = \mu \times B$ 的作用，使得总磁矩 μ 绕着磁场 B 的方向旋进；那么 μ_j 也会绕着 B 旋进；且总角动量 p_J 也会绕着 B 旋进。——同样的道理，旋轨相互作用时，轨道产生的 B ，也会对电子自旋产生的 μ_s 产生力(矩)的作用，以至于使得 p_s 绕着 B 所对应的 μ_l 所对应的 p_l 旋进；但又可认为是自旋产生的 B 对轨道运动产生的 p_l 施加了力矩，使得 p_l 绕着 p_s 旋进——这两者都有影响，且大小比例关系不同，所以由于角动量守恒，事实上是 p_s 与 p_l 共同绕着 p_J 旋进。——同样的道理也可以解释之后的 p_s, p_L 或者说 p_{j_1}, p_{j_2} 绕着 p_J 做旋进。

1.拉莫尔旋进

$\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} = \mathbf{M} = \frac{d\mathbf{L}}{dt} = \frac{d\mathbf{p}_J}{dt}$, 于是将 $\boldsymbol{\mu}_J = -g \frac{e}{2m} \mathbf{p}_J$ 带入其中, 得到 $-g \frac{e}{2m} \mathbf{p}_J \times \mathbf{B} = \frac{d\mathbf{p}_J}{dt}$, 即有

$$-g \frac{e}{2m} \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ p_{Jx} & p_{Jy} & p_{Jz} \\ 0 & 0 & B \end{vmatrix} = \frac{d(p_{Jx}\mathbf{i} + p_{Jy}\mathbf{j} + p_{Jz}\mathbf{k})}{dt}, \text{ 得到 } -g \frac{e}{2m} \begin{pmatrix} p_{Jy}B \\ -p_{Jx}B \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{dp_{Jx}}{dt} \\ \frac{dp_{Jy}}{dt} \\ \frac{dp_{Jz}}{dt} \end{pmatrix}. \text{ 于是得到三个}$$

式子: $\frac{dp_{Jx}}{dt} = -g \frac{e}{2m} p_{Jy} B$; $\frac{dp_{Jy}}{dt} = g \frac{e}{2m} p_{Jx} B$; $\frac{dp_{Jz}}{dt} = 0$. 其中第三个式子表示 p_{Jz} 是个常数, 这意味着 \mathbf{p}_J 在 z 方向, 即 \mathbf{B} 方向的分量保持不变。

我们将第一个式子代入第二个式子, 得到 $\frac{d^2 p_{Jx}}{dt^2} = -g^2 \frac{e^2}{4m^2} p_{Jx} B^2$; 将第二个代入第一个, 得到 $\frac{d^2 p_{Jy}}{dt^2} = -g^2 \frac{e^2}{4m^2} p_{Jy} B^2$; 二者形式相同, 设 $\gamma = g \frac{e}{2m}$ [其中 $\frac{e}{2m}$ 为(轨道)旋磁比 $\frac{\mu_l}{p_l}$], 得到 $\frac{d^2 p_{Jx}}{dt^2} + \gamma^2 B^2 p_{Jx} = 0$, $\frac{d^2 p_{Jy}}{dt^2} + \gamma^2 B^2 p_{Jy} = 0$, 其中 $\gamma^2 B^2 > 0$, 解是个三角函数。由于 p_{Jz} 是个常数, p_J 也是个常数, 因此 $\sqrt{p_{Jx}^2 + p_{Jy}^2}$ 也是个常数; 那么取特定形式有:
 $p_{Jx} = A \cos(\omega t + \phi)$, $p_{Jy} = A \sin(\omega t + \phi)$, 其中 $\omega = \gamma B$. 可见旋进频率 ω 受外磁场的大小 B 控制。【有阻尼时, 磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 最终会靠到外磁场 \mathbf{B} 上去】

2.原子受磁场作用的附加能量

现在我们像旋轨相互作用处, 也开始利用 $\mathbf{E} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ 。

附加能量 $\Delta E = -\boldsymbol{\mu}_J \cdot \mathbf{B} = g \frac{e}{2m} \mathbf{p}_J \cdot \mathbf{B} = g \frac{e}{2m} p_{Jz} B$, 其中正如 $p_{Lz} = m_l \hbar$ ($m_l = -l \sim l$)、 $p_{S_z} = m_s \hbar$ ($m_s = -s \sim s$) 一样, 也有 $p_{Jz} = M_J \hbar$ ($M_J = -J \sim J$, 其中插入整数, 也有 $2J+1$ 个取值)。代入即可得到 $\Delta E = M_J g \mu_B B$ 。【注: 由于 J 不一定是整数, 因此 $2J+1$ 不一定是奇数——这就是施特恩盖拉赫实验的结果 2 条能级的解释。】

可见(某一原子态对应的)能级会因此分裂为 $2J+1$ 个能级: $E(E_J) = E_0 + \Delta E = E_0 + M_J g \mu_B B$, 相邻能级差 $= E_J - E_{J-1} = g \mu_B B$ 。——可见 B 越大, 能级差越大。

同样, 给出一个原子态, 便可确定其中的 g , 以及其中的 M_J , 以至于确定该原子态原能级 E_0 所分裂出的 $2J+1$ 个间隔为 $g \mu_B B$ 的 E_J 【画能级在磁场中的分裂图的时候, 左边的横线左侧写上原子态, 上面写上“无磁场”; 右边分裂的等间距的 $2J+1$ 条能级, 上面写上“有磁场”, 并在每条右边写上对应的 M 和 Mg 】。——比如 ${}^2P_{3/2}$ 分裂出来的 4 层的间隔都是 $\frac{3}{4} \mu_B B$; ${}^2D_{5/2}$ 分裂出来的 4 层的间隔都是 $\frac{6}{5} \mu_B B$ 。

附加光谱项 $\Delta T = -\frac{\Delta E}{hc} = -\frac{M_J g \mu_B B}{hc} = -M_J g \frac{\mu_B B}{hc} = -M_J g \frac{eB}{4\pi mc} = -M_J g L$, 其中 L 称作洛伦兹单位。且 $T_J = T_0 + \Delta T = T_0 - M_J g L$ 。

只有 B 较弱时, 上述讨论才正确。若 B 比原子比旋轨相互作用强, 则可能破坏旋轨相互作用。则 p_L, p_S 不会先合成 p_J , p_J 再绕着 B 转。而是 p_L, p_S 自行独立地绕着 B 转。附加能量由 $\Delta E = -\mu_J \cdot B = -(\mu_L + \mu_S) \cdot B$ 来确定, 较为复杂。

分裂后的磁能级之间的跃迁, 的选择定则: 多加一条 $\Delta M = 0, \pm 1$ 。【塞曼效应就要满足他】

6.3 史特恩-盖拉赫实验的结果

在第二章我们已叙述过它, 那里说是证实了原子的空间量子化的存在。但那里只说到轨道角动量 p_L 和轨道运动的磁矩 μ_L 。然而实验涉及到的应是原子的总磁矩 μ_J , 对应着原子的总角动量 p_J 。

根据 $E = -\mu \cdot B$, 则 $f_z = -\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{\partial(-\mu \cdot B)}{\partial z} = \frac{\partial(\mu \cdot B)}{\partial z} = \frac{\partial(\mu \cdot B \cos \beta)}{\partial z} = \mu \cdot \frac{\partial B}{\partial z} \cdot \cos \beta = \mu_z \cdot \frac{\partial B}{\partial z}$ 【 μ_z 在 z 方向变化很小, 看作常值】。而 $S = \frac{1}{2} \alpha^2 = \frac{1}{2} \frac{f_z}{\frac{\partial B}{\partial z}} = \frac{\mu_z \frac{\partial B}{\partial z}}{\frac{\partial B}{\partial z}} = \frac{1}{2} \frac{\partial B}{\partial z} \left(\frac{L}{v}\right)^2 \mu_z$ 。其中的 μ_z 应是 μ_{J_z} , 即 μ_J 在磁场方向的分量。根据附加能量 $\Delta E = -\mu_J \cdot B = g \frac{e}{2m} p_J \cdot B = g \frac{e}{2m} p_{J_z} B$, 可得到 $-\mu_{J_z} B = g \frac{e}{2m} p_{J_z} B$, 于是 $\mu_{J_z} = -g \frac{e}{2m} p_{J_z} = -g \frac{e}{2m} M_J \hbar = -M_J g \mu_B$ 。于是 $S = -\frac{1}{2} \frac{\partial B}{\partial z} \left(\frac{L}{v}\right)^2 M_J g \mu_B$ 。

正如之前只有 μ_z 是变量一样, 这里只有 $M_J g$ 是变量; 可见, 有几个 $(2J+1)M$ 值, 相片上就该有几个 $(2J+1)$ 黑条, μ_J 就有几个 $(2J+1)$ 取向。所以还可以通过黑条的数目, 知道 J 值。而知道了 J 值后, 就相当于知道了各个 M_J 值, 以至于通过测量各 S 就知道了各个 M_J 对应的 g 值——所以我们还可以通过这个实验得到一个还不了解的原子态的 J 值和 g 值。

银原子的基态是 $^2S_{1/2}$, $J = L \pm S = 0 \pm \frac{1}{2}$, $J = \frac{1}{2}$, $2J+1=2$, 所以出现了两条。

6.4 顺磁共振

总磁矩 $\mu = -g \frac{e}{2m} p_J = 0$ 的原子和分子都表现抗磁性($\mu = -g \frac{e}{2m} p_J = -g \mu_B \sqrt{J(J+1)} = 0$, $J=0$); 总磁矩 $\neq 0$ 的原子或分子, 都表现顺磁性。若将顺磁性原子, 即具有磁矩的原子, 置于 B_0 中, 能级分裂为 $2J+1$ 个, 若在原子所在的稳定 B_0 区域, 又叠加一个 $\perp B_0$ 的交变磁场, 其频率满足 $h\nu = g \mu_B B = \text{相邻磁能级差} = E_J - E_{J-1}$ 的话, 则原子将在两相邻磁能

级之间跃迁, 发出光子, 其频率 $\nu = g \times 0.88 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} (\text{Hz})$, 波长 $\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3.4}{g} \text{ cm}$, 波长比较长, 在cm数量级上。

6.5 塞曼效应

1.塞曼效应的观察

将光源(待测光谱的原子)放在足够强的磁场中, ①.每一条谱线(由某一原子态跃迁到某一原子态产生的)都会分裂成多条; ②.各谱线分裂的条数有些不同有些相同; ③.分裂的谱线是偏振的(线/圆偏振)。

两个能级之间的跃迁, 若满足 $g_2 = g_1 = 1$, 则对应正常塞曼效应: ①.单线系的每一条谱线, 在 $\perp B$ 方向观察, 分为三条, 间隔相等。②.中间一条(π)线频率不变(与原谱线等高), 左右两条(σ)线频率改变, 且波数改变量 $\Delta \tilde{\nu} = L$, 即一个洛伦兹单位; ③.分裂的谱线是线偏振的, 且 π 线的电矢量振动方向//磁场; 两条 σ 线的电矢量振动方向 $\perp B$ 。

2.塞曼效应的理论解释

(1).能级分裂

任何一条谱线是由某个原子态(所对应的能级 E_1)到某个原子态(所对应的能级 E_2)跃迁产生的, 然而这两个原子态所对应的 E_1, E_2 , 在磁场中会因 $E_j = E_0 + \Delta E = E_0 + M_j g \mu_B B$, 而分别分裂为 $2J_1 + 1$ 个能级 $E_{j_1} = E_1 + M_{j_1} g_1 \mu_B B$, 以及 $2J_2 + 1$ 个能级 $E_{j_2} = E_2 + M_{j_2} g_2 \mu_B B$ 。那么分裂出来的谱线应该是由这些分得更细的磁能级之间的跃迁所产生的。

我们来用 ΔE 之差算算其 ΔT 之差, 即 $\Delta \tilde{\nu}$: 设从 E_{j_2} 能级跃迁到 E_{j_1} , 则原 $\tilde{\nu} = \frac{E_2 - E_1}{hc} = T_1 - T_2$, 现 $\tilde{\nu}' = \frac{E_{j_2} - E_{j_1}}{hc} = T_{j_1} - T_{j_2} = (T_1 - M_{j_1} g_1 L) - (T_2 - M_{j_2} g_2 L) = (T_1 - T_2) + M_{j_2} g_2 L - M_{j_1} g_1 L = \tilde{\nu} + (M_{j_2} g_2 - M_{j_1} g_1) L$, 得到 $\Delta \tilde{\nu} = \tilde{\nu}' - \tilde{\nu} = (M_{j_2} g_2 - M_{j_1} g_1) L$ 。这里的 $\Delta \tilde{\nu}$, 就是我们在光谱中所看到的各分裂的谱线相对于对应原子态的波数 $\tilde{\nu}$ 的波数改变量。

其中的 M_{j_2} 、 M_{j_1} 满足以下塞曼跃迁的选择定则: $\Delta M = 0, \pm 1$, 其中

$$\begin{cases} \Delta M = 0 (\Delta J = 0 \text{ 时, } M_{j_2} = 0 \rightarrow M_{j_1} = 0 \text{ 除外}), \text{ 产生 } \pi \text{ 线} \\ \Delta M = \pm 1, \text{ 产生 } \sigma \text{ 线(用偏振来命名的)} \end{cases}.$$

若 $g_2 = g_1 = 1$, 不仅 $\Delta \tilde{\nu} = (M_{J_2} - M_{J_1})L$, 由于 $\Delta M = M_{J_2} - M_{J_1} = 0, \pm 1$, 所以 $\Delta \tilde{\nu} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} L$, 此乃**正常塞曼效应**, 它只能由 $g_2 = g_1 = 1$ 所创造; 根据之前 “若 $S=0$, 则 $J=L \pm S=L$, 导致 $g=1 + \frac{S^2}{2J^2} = 1 + \frac{0}{2J^2} = 1$ ”, 如果 $g_2 = g_1 = 1$ 是由 $S=0$ 导致的, 则其中的 $J_2 = L_2, J_1 = L_1$, 于是 $M_{J_2} = -L_2 \sim L_2, M_{J_1} = -L_1 \sim L_1$ 。进一步地:

若设 $L_1 = L_2 = 1$, 则 $M_{J_2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$, $M_{J_1} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$, 于是根据 $\Delta M = 0, \pm 1$, 以及 “ $\Delta J = 0$ 时, $M_{J_2} = 0 \rightarrow M_{J_1} = 0$ 除外”, 就会有 $2+3+2-1=6$ 种 $M_{J_2} - M_{J_1}$ 的组合方式, 组合出 $\Delta M = 0, \pm 1$, 其中的 -1 是因为此时 $\Delta J = \Delta L = 0, \therefore 0 \rightarrow 0$ 除外。

(2).举例

①.Cd 的 6438 埃谱线的塞曼效应:

这条谱线是 $^1D_2 \rightarrow ^1P_1$ 跃迁的结果, 俩能级的 $S=0$, 于是 $g_2 = g_1 = 1$ 。现在我们列表计算【设 1D_2 对应 g_2 以及 $M_2(M_{J_2})$ 的简写)——以后谁到谁的跃迁, **起始跃迁者** 均对

应**2号**】:

M_2	2	1	0	-1	-2
M_1		1	0	-1	
$M_2 g_2$	2	1	0	-1	-2
$M_1 g_1$		σ^-	1	0	-1
$M_2 g_2 - M_1 g_1$	-1	-1	-1	0	0
$\Delta \tilde{\nu}$	(-1		0		+1)

其中绿色部分的 ΔM 用于察看红色部分对应数字, 所对应的是 π 线还是 σ 线。

1°. 我们的 $M_2 g_2 - M_1 g_1$ 一行, 采用的写法是 “中心对称” 式, 即 $M_2 g_2$ 右端的 (0, -1, -2), 分别减去 $M_1 g_1 = (1, 0, -1)$, 得到的 (0-1, -1-0, -2-(-1)) = (-1, -1, -1) 写在左端; 你也可以采取 “相对位置不变” 式: $M_2 g_2$ 右端的 (0, -1, -2) 减去后 $M_1 g_1 = (1, 0, -1)$, 仍写在右端, 且最右端的 -1 对应的是 -2-(-1), 以此类推(等下我们就可以试一下)。**2°.** 既然 $^1D_2 \rightarrow ^1P_1$ 它俩之间能够跃迁, 说明它们已经满足 $\Delta M = 0, \pm 1$ 之前的**普适的辐射跃迁定则**了。**3°.** 九种跃迁, 但只有**三种能量差值**, 所以只出现了**三条分支谱线**, 每条包含**三种跃迁**。

我们也可用**能级在磁场中的分裂图**来表示 $^1D_2 \rightarrow ^1P_1$ 的塞曼效应, 只需要将 1D_2 的**磁能级图**, 画在 1P_1 的**磁能级图**之上 ($^1D_2 > ^1P_1$), 并画出对应的 9 条 $M_2 \rightarrow M_1$ 的跃迁箭头即可。【当然, 原 $^1D_2, ^1P_1$ 能级的高低两条线、 “无磁场”, “有磁场” 的文字标识, 两列 M、Mg 值的标识, 还是要有的。】

②.Na5890 埃和 5896 埃谱线的塞曼效应:

这两条谱线是 $^2P_{\frac{3}{2}} \rightarrow ^2S_{\frac{1}{2}}$ 跃迁的结果。 $^2P_{\frac{3}{2}}$, $^2P_{\frac{1}{2}}$, $^2S_{\frac{1}{2}}$ 的g因子分别为 $\frac{2}{3}, \frac{4}{3}, 2$ 。那么:

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{ccccc}
 M_2 & & \frac{3}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\
 M_1 & & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \\
 M_2 g_2 & 2 & \frac{2}{3} & -\frac{2}{3} & -2 \\
 M_1 g_1 & & \frac{1}{3} & -\frac{1}{3} & \\
 M_2 g_2 - M_1 g_1 & \sigma^+ \sigma^+ & \frac{5}{3} & \pi \frac{1}{3} & \sigma^- \sigma^- \\
 & 1 & -\frac{1}{3} & \frac{1}{3} & -\frac{5}{3} - 1 \\
 \Delta \tilde{\nu} & (-\frac{5}{3}, -1, -\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 1, \frac{5}{3}) L
 \end{array}
 \end{array}
 \quad ; \text{ 同样}$$

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{ccccc}
 M_2 & & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \\
 M_1 & & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \\
 M_2 g_2 & \frac{1}{3} & -\frac{1}{3} & & \\
 M_1 g_1 & \sigma^+ 1 & \pi & \pi - 1 & \sigma^- \\
 M_2 g_2 - M_1 g_1 & \frac{4}{3} - \frac{2}{3} & \frac{2}{3} - \frac{4}{3} & & \\
 \Delta \tilde{\nu} & (-\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{4}{3}, -\frac{4}{3}) L
 \end{array}
 \end{array}$$

1°. 在这个例子中, 我们的 $M_2 g_2 - M_1 g_1$ 一行, 均采用的是“相对位置不变”式。2°. 几种跃迁就有几种能量差值对应几条分支谱线, 每条只包含一种跃迁; 3°. $\Delta \tilde{\nu}$ 并不在竖直方向——对应 $M_2 g_2 - M_1 g_1$, 而是将 $\Delta \tilde{\nu}$ 从小到大排列了——这样我们可以一眼看出最小间距均为 $\frac{2}{3}L$, 即 $\min\{M_2 g_2 - M_1 g_1\}L = \frac{2}{3}L$ 。

我们也可用能级在磁场中的分裂图来表示 $^2P_{\frac{3}{2}} \rightarrow ^2S_{\frac{1}{2}}$ 的塞曼效应, 只需要将 $^2P_{\frac{3}{2}}$ 的磁能级图, 画在 $^2S_{\frac{1}{2}}$ 的磁能级图之上; 且将 $^2P_{\frac{3}{2}}$ 的画在 $^2P_{\frac{1}{2}}$ 之上(这是因为 Na 的 $3p < \text{半满}$, 于是正常次序, 因此 J 大的能级高), 并画出对应的 4+6 条两个 $M_2 \rightarrow M_1$ 的跃迁箭头即可。【当然, 原 $^2P_{\frac{3}{2}}$, $^2P_{\frac{1}{2}}$, $^2S_{\frac{1}{2}}$ 能级的高低三条线、“无磁场”, “有磁场”的文字标识, 两列 M、Mg 值的标识, 还是要有的。】

3. 塞曼谱线的偏振情况

原子和发出的光子, 整个体系在发出光子前后, 角动量之和是守恒的。原子在发生某一原子态的磁能级到另一原子态的磁能级的跃迁之前, 在磁场 B 方向的角动量为 $p_{J_z} = M_J \hbar$, 当 $\Delta M = M_{J_2} - M_{J_1} = 1$ 时, 原子从 J_2 对应的原子态跃迁到 J_1 对应的原子态, 原子在磁场 B 方向的角动量减少 \hbar (因为 ΔM 是初减末 > 0 , 那么末减初 < 0 , 对应着末 $<$ 初), 光子必在磁场 B 方向具有 \hbar 的角动量, 那么此时若逆着磁场 B 方向看过去, 则看到光子在逆时针画圈, 即右旋椭圆偏振, 记为 σ^+ ; 若 \perp B 方向看去, 则看到的是线偏振。

【按理说如果光子 \perp B 运动的话, 是看不到线偏振的; 确实如此, 但其实光的角动量虽为 B 方向, 其运动方向却四面八方, 因此当一个椭圆偏振朝着 \perp 振动平面的方向有

速度分量的话(朝着 \perp 椭圆面方向匀速运动), 你在 $\perp \mathbf{B}$ 方向上能看到它的电矢量划出的径迹, 类似你侧面看到的弹簧】

若 $\Delta M = -1$, 则原子在磁场 \mathbf{B} 方向的角动量增加 \hbar , 光子的角动量 \hbar 沿着 $-\mathbf{B}$ 方向, 于是若逆着磁场 \mathbf{B} 方向看过去, 则看到光子在顺时针画圈, 即左旋椭圆偏振, 记为 σ^- ; 若 $\perp \mathbf{B}$ 方向看去, 则看到的是线偏振。

当 $\Delta M = 0$ 时, 虽原子在磁场方向的分量不变 $p_{J_z} = M_J \hbar$, 但由于光子具有固有角动量 \hbar , 那么原子的总角动量 \mathbf{p}_J 在光子角动量的反方向的投影, 也必须改变 \hbar 。然而 p_{J_z} 是没变的, 这意味着 $p_{J_{\perp z}} = \pm \hbar$, 那么所发射的光子的角动量也应 \perp 磁场 \mathbf{B} , 于是若 $\perp \mathbf{B}$ 方向看去, 则看到的应是线偏振或椭圆/圆偏振, 实验中只观察到了线偏振, 记为 π ; 若逆着磁场 \mathbf{B} 方向看过去, 则看不到。【因为现在光子的运动/速度虽然也朝着四面八方, 但它的电矢量不再是椭圆偏振而是线偏振了, 在空间中划出的径迹不再是弹簧, 而是二维的正余弦函数图像, 且所在平面与 \mathbf{B} 平行】

综上所述: 沿着磁场方向观察时, 看不到 π 这个线偏振, 只看到的 σ^\pm 这两个左右旋椭圆偏振; 而沿着 \perp 磁场方向观察时, 会看到三条线偏振。

若外磁场很强, 则一切反常塞曼效应都趋于正常塞曼效应, 这称为帕邢-???效应。

第七章 原子的壳层结构

7.1 元素性质的周期性变化

1.整体规律

- 原子序数=核外电子数=质子数=核电荷数
- 七个周期: 每个周期含 2、8、8、18、18、32、17(20)种元素。
- 有过渡族和稀土元素。
- 竖/纵的称为列 or 族(8 主族 8 副族), 横的叫周期。

5.每个周期，从金属到惰性气体；周期表左下金属→右上非金属。

1.具体规律

a.同一族的元素有相似的物理性质、相似的化学性质、相仿的光谱结构。

b.元素的电离能呈周期性变化：以电离能为纵坐标，原子序数为横坐标，则每一周期总体趋势为：从左往右电离能逐渐升高，到了 He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn 达到最高。【同一周期，左到右，价电子 \nearrow ，非金属性 \nearrow 】

c.元素的原子体积、体胀系数(单位温度的 $\frac{dV}{V}$)、压缩系数呈周期性变化：以这三个属性为纵坐标，原子序数为横坐标，则每一周期总体趋势为：从左往右这三个属性逐渐降低，以周期开始元素 Li、Na、K、Rb、Cs、Fr 为最高。

7.2 原子的电子壳层结构

设电子处在很强磁场 \mathbf{B} 中，电子间的耦合以及每个电子自身的旋轨相互作用，即每个电子所参与的各种旋轨耦合/相互作用【即 $G_1(s_1s_2)$ 、 $G_2(l_1l_2)$ 、 $G_3(s_1l_1)$ 、 $G_5(l_1s_2)$ 、 $G_6(s_1l_2)$ 这五个含有 1 号原子的 s_1 或 l_1 的】全都被破坏。——这样，每个电子的轨道运动 \mathbf{p}_l 及其自旋取向 \mathbf{p}_s ，各自均分别对外磁场 \mathbf{B} 量子化(即 \mathbf{p}_{l_z} 、 \mathbf{p}_{s_z} 的量子化)，此时描述单个电子的状态，以及电子组态，便可使用每个电子的四个量子数 n, l, m_l, m_s 。

一个 n 对应一个主壳层(所有 n 相同的电子的集合)，不同 n 对应 K, L, M, N, O, P(起源于 X 射线谱)；同一 n 所对应的主壳层下，一个 l 对应一个支壳层(所有 n, l 相同的电子的集合)，不同 l 对应 s, p, d, f, g, h。——下面我们利用泡利不相容原理的推论，推导每一个支壳层和每一个主壳层所能容纳的电子数：

(1). n, l, m_l, m_s 完全相同的电子只有一个。(2). 最多两个电子的 n, l, m_l 完全相同($m_s = \pm 1$)。(3). 最多 $2(2l+1)$ 个电子的 n, l 完全相同($m_l = -l \sim l, m_s = \pm 1$)。(4). 最多 $\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$ 个电子的 n 相同。

其实磁场 \mathbf{B} 的有无和强弱，并不影响结论。现在我们考虑磁场有，但不强的情况：此时电子间的耦合仍被破坏【即 $G_1(s_1s_2)$ 、 $G_2(l_1l_2)$ 、 $G_5(l_1s_2)$ 、 $G_6(s_1l_2)$ 这四个 1 号原子所参与的耦合被解脱】，只留下了电子自身的旋轨相互作用 $G_3(s_1l_1)$ ，那么此时描述电子态的不再是那四个量子数 n, l, m_l, m_s ，而换做了 n, l, m_j, j 。

(1). n, l, m_l, j 完全相同的电子只有一个。(2).最多两个电子的 n, l, m_l 完全相同($j=l \pm s$)。(3).最多 $2(2l+1)$ 个电子的 n, l 完全相同($m_l = -j \sim j, j=l \pm s$)。(4).最多 $\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$ 个电子的 n 相同。

即使没有磁场 B , 每个电子的原子态将代替四个量子数, 也不影响结论。

7.3 原子基态的电子组态

电子的排布符合泡利不相容原理, 和能量最低原理(在不违背泡利不相容原理的前提下, 外层电子排布总趋于使得整个原子具有最小能量)。

根据能量最低原理, 当电子逐个增加时, 每个增加的电子尽可能添补在最低能量的状态, 以使得添补后的原子也在最低能量状态。

(1).能量的主要部分: $E_n = -\frac{RhcZ^2}{n^2}$, 导致对于同一 l , 总有 n 越大 E_n 越大;

(2).原子实极化和轨道贯穿: $E_{n,l} = -\frac{Rhc}{(n/Z^*)^2}$, 导致对于同一 n , 总有 $E(ns) < E(np) < E(nd)$ 。——当被比较的两个 $E_{n,l}$ 的 n 均 ≤ 3 时, n, l 均不同的两个 $E_{n,l}$ 之间的比较, 遵从 n 大的 $E_{n,l}$ 大。

(3).当 $n > 3$ 时, n 大的 $E_{n,l}$ 并不一定大, 出现了“能级交错”; 此时, n, l 均不同的两个 $E_{n,l}$ 之间的高低比较, 由经验公式 $n+0.7l$ 决定: $n+0.7l$ 大的那个 $E_{n,l}$ 能级更高。

(4).接下来我们更细化地看看当 n, l 相同时, 各 m_l, m_s 下的 E_{n,l,m_l,m_s} 怎么排:

能量最低原理的补充: ①.同一支壳层中(n, l 相同), 各个电子优先保证他们的 m_l 尽可能互不相同, 同时, 尽可能地优先保证它们的 m_s 值全同号[即自旋(角动量)相互平行且同向]。②.同一支壳层中(n, l 相同), 电子数半满、全满、全空时, 能量最低(其中“全空”可不提, 因为这层全空则上层全满了)。

(5).
$$\begin{array}{c} 5g \ 6f \ 7d \ 8p \ 9s \\ 5f \ 6d \ 7p \ 8s \\ 4f \ 5d \ 6p \ 7s \\ 4d \ 5p \ 6s \\ 3d \ 4p \ 5s \\ 3p \ 4s \\ 2p \ 3s \\ 2s \\ 1s \end{array}$$
 这个图的玄机就不言而喻了哈。【写电子组态的时候,

n 相同的放在一起, 即使有些 n 小的 n, l 能级能量更高: 比如 $3d > 4s$, 若 $3d$ 有电子, 则 $3d$ 放在 $4s$ 前面】

7.4 原子基态的原子态的确定

1.引入 Introduction

(1).我们先回顾一下两个价电子之间的 **LS 耦合**: 先 $G_1(s_1s_2), G_2(l_1l_2)$: $S=s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$, 等价于: $s_1 > s_2$ 时, $S=s_1 + m_{s_2}$; $s_1 < s_2$ 时, $S=s_2 + m_{s_1}$ 。——这家伙的物理含义其实非常明显: 还记得 p_{s_z} 这个家伙么? $p_{s_z}=m_s\hbar$, 含义上是指 p_s 在 **B** 方向的投影的量子化; ——同样的道理 p_{s_2} 在 p_{s_1} 方向上也是量子化的(因为 p_{s_1} 对应的磁矩 μ_{s_1} 暗示着一号价电子的自旋产生的磁场 **B** 与其角动量共线), 那么也有 $p_{s_{2z}}=m_{s_2}\hbar$, 其中的 z 方向是指一号价电子自旋产生的磁场方向。于是 $p_{s_1} + p_{s_{2z}}=s_1\hbar + m_{s_2}\hbar=(s_1 + m_{s_2})\hbar$ 【不过按理说应该是 $p_{s_1}=\sqrt{s_1(s_1+1)}\hbar$? ! 可能这里破例得这么想】。其中的 $s_1 + m_{s_2}$ 应该就是这么来的, 它要求 $p_{s_1} > p_{s_2}$, 即 $s_1 > s_2$, 才能让 p_{s_2} 朝 p_{s_1} 投影, 才能使得 $p_{s_1} + p_{s_{2z}}$ 是个正值。——当 $s_1 < s_2$ 时, $p_{s_1} < p_{s_2}$, 得让 p_{s_1} 朝 p_{s_2} 投影, 对应 $p_S=p_{s_2} + p_{s_{1z}}=(s_2 + m_{s_1})\hbar=S\hbar$ 【不过因 $p_S=\sqrt{S(S+1)}\hbar$, 不能写成 $p_S=p_{s_2} + p_{s_{1z}}$, 否则 $\sqrt{S(S+1)}\hbar=S\hbar$, 所以说这里的 p_{s_1} 连同 p_S , 都不是通常意义的 $\sqrt{s_1(s_1+1)}\hbar$ 和 $\sqrt{S(S+1)}\hbar$, 或者我们得将 p_{s_1} 理解为 $p_{s_{1z}}=m_{s_1}\hbar$ 且其中的 m_{s_1} 取最大的正值的情况; 同理 p_S , 所以我们将其分别记为 $p'_{s_1}=\max\{m_{s_1}\}\hbar$, 以及 $p'_S=S\hbar$ 】, 对应的量子数也变成了 $S=s_2 + m_{s_1}$ 。

同样的道理, $L=l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$, 等价于: $l_1 > l_2$ 时, $L=l_1 + m_{l_2}$; $l_1 < l_2$ 时, $L=l_2 + m_{l_1}$ 。——它也侧面反映了 $p'_L=p'_{l_1} + p_{l_{2z}}=(l_1 + m_{l_2})\hbar=L\hbar$ 和 $p'_L=p'_{l_2} + p_{l_{1z}}=(l_2 + m_{l_1})\hbar=L\hbar$ 。

当然, $J=L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$, 等价于: $L > S$ 时, $J=L + m_S$; $L < S$ 时, $J=S + m_L$ 。也有可以类似地进行理解。

(2).同样, **jj 耦合**, 以及其所涵盖的单一价电子的**旋轨相互作用**: $j=|l - s|, |l - s| + 1, \dots, l + s$, 等价于: $l > s$ 时, $j=l + m_s$; $l < s$ 时, $j=s + m_l$, 以及之后的**Jj 耦合**、**Ls 耦合**, 均可以像这么理解。

2.确定原子基态的原子态的简易方法

比如 Si, 其基态电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, 我们说了, 体现原子磁矩的只有 $3p^2$ 这两个价电子 $3p 3p$, 因而原子基态的原子态也由它俩决定。【但比如铁($Z=26$), 基态电子组态 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$, 我们考虑的不是其价电子 $4s 4s$ 了, 而是按照

能级顺序填充的 $3d^6$ 这6个电子：因为满壳层的电子的 $\sum m_s$ 和 $\sum m_l$ 都为0，意味着对原子总磁矩没有贡献，因此 $4s^2$ 也不例外，它如同前面的 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ 一样。】

(1). 首先，根据泡利原理，以及能量最低原理的补充

在填满了前面的 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ 后，两个同科电子 $3p 3p$ 在一个一个地放入 $3p$ 这个支壳层时，优先占据不同的 m_l ，同时自旋方向相同，即 m_s 相同： $\uparrow \uparrow \mid$ ，此时我们记第一个被填充的格子的 m_l 为+1，若是从左到右填充的，则三个格子的 m_l 分别为+1, 0, -1——这与我们之前所说的 $p'_{s_1} = \max\{m_{s_1}\} \hbar$ 所对应的 $p'_{l_1} = \max\{m_{l_1}\} \hbar$ ，着异曲同工之妙：其中的 $\max\{m_{l_1}\}$ 暗示了 p_{l_2} 朝着 p_{l_1} 投影时， p_{l_1} 应首先处于 $m_{l_1} = \max\{m_{l_1}\}$ 的状态（：那个时候的两个价电子的LS耦合中，其中一个价电子即是处于基态的！跟这里的一号价电子相同，所以那里也应是 $m_{l_1} = \max\{m_{l_1}\}$ ）；——同样的道理，这里也是同一个原子中的两个价电子进行LS耦合，但不同的是，这两个价电子均处于基态！因此这里的S值，不再是一个取值范围，因为补充的能量最低原理规定了第二个原子的 m_{s_2} 与第一个原子的 m_{s_1} 同号，于是 $S = s_1 + m_{s_2}$ 中的 m_{s_2} 只取与 m_{s_1} 相同的 $+\frac{1}{2}$ ，并且此时我们喜欢将其写作 $S = m_{s_1} + m_{s_2}$ ，其中的 m_{s_1} 表示的是 $\max\{m_{s_1}\}$ ，而 m_{s_2} 尽量与 m_{s_1} 即 $\max\{m_{s_1}\}$ 同号。那么对于Si的这个例子，我们记为 $S = \sum m_s = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ 。

同样的道理， $L = l_1 + m_{l_2}$ 中的 m_{l_2} 也不再是个取值范围，因为基态的原子能量最低，符合补充的能量最低原理，第二个价电子填充时必须按着规定来，而不是像之前的一个处于基态，另一个电子处于激发态那样的两个价电子的LS耦合；于是，第二个原子的 m_l 得与第一个原子的 $m_l = \max\{m_{l_1}\} = +1$ 不同，并且按照 $1 \rightarrow 0 \rightarrow -1$ 的填充规律，它的 $m_l = 0$ 。于是也有 $L = \sum m_l = 1 + 0 = 1$ 。

此时的J也遵循 $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$ ，于是 $J = 2, 1, 0$ 。于是这两个基态电子 $3p 3p$ ，组合出来了 ${}^3P_{2,1,0}$ 。【或许之前的同科电子的原子态，就该这么来算，以至于可以通过两种方法，对比知道少了哪些原子态】。

(2). 考虑洪特规则

我们既已组合出来了同科电子 $3p 3p$ 所能组合出来的 ${}^3P_{2,1,0}$ 三种原子态，那么其中的那个能级最低的便是我们所要要的基态原子态：由于价电子 $3p^2$ 所处的 $3p$ 支壳层是半满的，因此正序：J越大，能级越高——所以 3P_0 能级最低，它即为基态原子态。

【当价电子所处支壳层等于半满时，此时 $L = \sum m_l = 0$ ， $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| = S$ ，即此时J值唯一，那就好说了：根本就不需用洪特规则了】

另外，如果支壳层满电子，即没有价电子，则 $S = \sum m_s = 0$, $L = \sum m_l = 0$, $J = 0$ ，它们的基态原子的原子态全都是 1S_0 。这些东西便解释了我们第五章 He 和 Mg 的能级图中的一些基态的原子态符号的得来。

例 2：求 $z=7$ 的元素的基态原子态：

首先写出基态电子组态： $1s^2 2s^2 2p^3$ 。只着眼于 $2p^3$ ，算得 $S = \sum m_s = \frac{3}{2}$, $L = \sum m_l = 0$ ，于是 $J = \frac{3}{2}$ 。 $2p^3$ 半满，直接得到 $^4S_{\frac{3}{2}}$ 。

例 3：求 $z=6$ 的元素的基态原子态：

首先写出基态电子组态： $1s^2 2s^2 2p^2$ 。只着眼于 $2p^2$ ，算得 $S = \sum m_s = 1$, $L = \sum m_l = 1$ ，于是 $J = 2, 1, 0$ 。得到 $^3P_{2,1,0}$ ， $2p^2$ 小于半满，正序，取 $J=0$ 对应的 3P_0 。

例 4：求 $z=17$ 的元素的基态原子态：

首先写出基态电子组态： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ 。只着眼于 $3p^5$ ，算得 $S = \sum m_s = \frac{1}{2}$, $L = \sum m_l = 1$ ，于是 $J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ 。得到 $^2P_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}}$ ， $3p^5$ 大于半满，倒序，取 $J = \frac{3}{2}$ 对应的 $^2P_{\frac{3}{2}}$ 。

第十章 原子核

10.1 原子核的基本性质

1. **原子核的电荷：**带正电，电量是 e 的整数倍，值为 Ze 。

2. **原子核的质量：** $M_s = M_A - Z \cdot m_e$ ，即原子总质量 M_A 减去核外电子的总质量 $Z \cdot m_e$ ；其中的原子质量 M_A ，一般是指中性原子的总质量。

各元素的同位素，统称为核素。核素的质量，以原子量 u 为单位时，其数值部分所接近的整数，称为各核素的质量数 A 。(原子)核物理(学)中，以 $^A_Z X^N$ 标记核素， A, Z, N 分别表示核子数(即质量数)、质子数(即核电荷数)、中子数。

3. **原子核的成分：**原子核由核子，即质子和中子组成。由于质子和中子的质量，以 u 为单位的数值部分，均 \approx 整数 1，因此 $A = N + Z$ ，其中 $N = A - Z$ 为核内中子数。

质量(A)相同的(Z)不同核素(N 也就不同), 叫**同量(A)异位(Z)素**, 如 $^{40}_{18}\text{Ar}^{12}$ 和 $^{40}_{20}\text{Ca}^{20}$; 质子数(Z)相同中子数(N)不同的核素(A 也就不同), 叫**同位(Z)素**。

在以 Z 为纵轴, N 为横轴的**核素图**中, 稳定的核素集中分布在 $Z=N$ 附近。

4. **原子核的大小**: 原子核半径 $R=r_0A^{\frac{1}{3}}$, 而 $r_0\sim 10^{-15}\text{m}$, 所以 $R\sim 10^{-15}\text{m}$ 。

5. **原子核的角动量**: 其**总角动量** $p_I=\sqrt{I(I+1)}\hbar$, I 为原子核的**自旋量子数**, 为整数或半整数。原子核的**自旋磁量子数** $M_I=0, \pm 1, \dots, \pm I$ 。 $p_I=M_I\hbar$ ——与核外电子一样, p_I 在任何方向可观察到的最大分量为 $I\hbar$ 【这里的 $\max\{M_I\}$ 或许就解释了之前的 $\max\{m_l\}$ 】。

为什么原子核的总角动量, 以及总角动量在外场方向的投影, 却均只用其自旋量子数来表示呢? ——原子核的总角动量本身是由构成这个原子核的质子和中子, 的**轨道角动量**和它们的**自旋角动量**的**矢量和**。(质子带电, 轨道运动产生磁场, 中子的轨道运动不产生磁场; 所以是质子的轨道运动, 以及质子和中子各自的自旋, 合成的 p_I) 但按照习惯, 原子核的**总角动量**称为原子核的**自旋角动量**, 因而它的总角动量的表达式中的量子数的称呼和符号, 都与自旋有关。【虽然称呼上 I, M_I 很像 S, m_S , 但实质上在物理性质上, 它们更像原总角动量量子数 J, m_J 】

A 为奇数的原子核, I 为半整数(此时的原子核是费米子); A 为偶数的原子核, 其 I 为整数(此时的原子核是波色子)。

6. **原子核的磁矩**: 原子核中的质子是带电的, 其运动会产生磁场。因而原子核具有磁矩。之后才能知道, 中子也对原子核的磁矩有贡献(中子, 质子二者的自旋?)。

正如之前的 $\mu_J = g \frac{e}{2m} p_J = g \mu_B J^{*2}$, 这里也有 $\mu_I = g \frac{e}{2M} p_I = g \frac{e\hbar}{2M} I^{*2} = g \beta I^{*2}$ 。正如**玻尔磁子** $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ 一样, 这里有**核磁子** $\beta = \frac{e\hbar}{2M}$ 。——但是原子核 g 因子无法用公式计算, 只能实验测得, 且有正有负。【M 很大, 所以 β 相对于 μ_B 小 3 个数量级, 所以 μ_I 比 μ_J 小很多】

7. **原子核的电四极矩**。

8. **原子核的统计性**。

9. **原子核的宇称**。

10. **原子核的结合能**:

$^9_4\text{Be}^5$ 的质量 M_{Be} 是 9.0121858, 设其原子核质量为 M'_S , 则 $M'_S + 4 \cdot m_e = M_{\text{Be}} = 9.0121858(\text{u})$ 。现将 4 个 $^1_1\text{H}^0$ 的质量加上 5 个中子的质量, 这同样为 4 个电子、9 个核子的体系, 会发现 $4M_H + 5 \cdot m_n = 9.0746278(\text{u})$ 。

4个电子9个核子相加，合成了 ${}^9_4\text{Be}^5$ 后，其质量 M_{Be} 却亏损了0.06244。这亏损一定只来源于9个核子结合成原子核，过程中的质量亏损。这种原子核结成时， $1+1<2$ 所放出的能量 $\Delta E=\Delta m\cdot c^2$ （末态是合成的原子核），称为原子核的结合能。 $\frac{\Delta E}{A}$ 即这里的 $\frac{\Delta E}{9}$ ，即为结合成的原子核，其每个核子的平均结合能。

按照这种计算方式，可将每种原子核中，核子的平均结合能 $\frac{\Delta E}{A}$ 算出来。以 $\frac{\Delta E}{A}$ 为纵轴， A 为横轴，可看出：(1).中等质量数 $A=40\sim 120$ 的原子核，其核子的平均结合能较大；轻核、重核的 $\frac{\Delta E}{A}$ 都较小。——这预示着轻核聚变、重核聚变均能放出巨大能量。(2). $A=30$ 以上的原子，其 $\frac{\Delta E}{A}$ 随 A 的增加变化不大，此时 ΔE 与 A 差不多成正比。——这显示了核力的饱和性。(3). $A=30$ 以下的原子，其 $\frac{\Delta E}{A}$ 随 A 周期性变化，极大值点落在 $A=4k(k=0,1,2,3,\dots,7)$ 的原子上。——这意味着这样的原子核，结构比较稳定。

10.2 原子核的放射性衰变

1.放射性衰变及其规律

(1). α 射线是氦核 ${}^4_2\text{He}^2$ ，原子核放射出一条 α 射线后，它的 A, Z, N 分别减少4, 2, 2，成为另一个原子核。【电离作用最大，贯穿本领最小】

(2). β 射线是电子 $-e$ ，放射负 β 射线的原子核，放射出一个电子后，其电荷增加1个单位， A 变化很小；所以变成另一个 Z 增加1的原子核。【电离作用较小，贯穿本领较大】

(3). γ 射线是光子，光子不带电，无静止质量； \therefore 它的放出不改变原子(核)的 A 和 Z 。【电离作用最小，贯穿本领最大】

(4).衰变定律：

放射性衰变中， $\frac{dN}{dt}=-\lambda N$ ，其中 dN 为末数目减初数目，为负值，因此加个负号与右边一同 >0 ；解出原有粒子浓度按指数衰减： $N=N_0 e^{-\lambda t}$ 。——放射性强度 $=\frac{dN}{dt}=-\lambda N=-\lambda N_0 e^{-\lambda t}$ ； $I=|\frac{dN}{dt}|=\lambda N_0 e^{-\lambda t}=I_0 e^{-\lambda t}$ 。

半衰期 T ：设 λ 的值使得 T 时刻 $\frac{N}{N_0}=\frac{1}{2}$ ，则 $e^{-\lambda T}=\frac{1}{2}$ ，此时 $\lambda T=\ln 2$ ；可将 $\lambda>0$ 用半衰期 T 表示： $\lambda=\frac{\ln 2}{T}$ ，即有 $N=N_0 e^{-\frac{\ln 2}{T}t}$ 。

平均寿命 τ : 在时刻 t 附近 dt 时间内衰变了粒子数 $-dN$ 们, 它们的寿命都是 t , 所以寿命是 t 的粒子所占比例为 $\frac{-dN}{N_0}$, 它是时间 t 的函数。因此 $\tau = \frac{1}{N_0} \int_0^{+\infty} t(-dN) = \frac{1}{N_0} \int_0^{+\infty} t \lambda N \cdot dt = \lambda \int_0^{+\infty} t e^{-\lambda t} \cdot dt = \lambda \frac{1}{\lambda^2} = \frac{1}{\lambda}$ 。

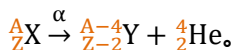
只需知道 λ, T, τ 中的一个, 即可推出另外两个。

测定半衰期的方法: 对 $\frac{-dN}{dt} = \lambda N$ 两边取(自然)对数, 得到 $\ln(\frac{-dN}{dt}) = \ln(\lambda N) = \ln(\lambda N_0) - \lambda t$ 。这是一条直线, 斜率为 $-\lambda$ 。

2.放射系

一代一代地衰变, 直到稳定元素为止。

3. α 衰变



(1).过程:

①.原子核放射出来的 α 粒子, 有一定初动能, 经过物质, 能量逐渐损失。可通过测量其射程测出其初能量, 该射程与物质密度有关。②. α 粒子能使得气体电离。

③.施加 \perp 其路径的磁场 \mathbf{B} , 也可算出其动能: 根据 $m \frac{v^2}{r} (-\mathbf{e}_r) = \text{Id} \mathbf{L}_\phi \times \mathbf{B}_z = -e \mathbf{v}_\phi \times \mathbf{B}_z = -e \cdot v_\phi \mathbf{B}_z \mathbf{e}_r$, 于是 $m \frac{v^2}{r} = e v_\phi B_z$, 于是 $mv = eBr$, 因此 $E = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{(eBr)^2}{2m}$ 。

(2).衰变能:

原子核放射 α 粒子时, 原子核向 \mathbf{p}_α 相反方向反冲, 二者动量相等: $m_\alpha v = MV$ 。但是这两个动量所对应的动能, 不能是凭空得来的, 它们来源于原子核的内能。因此原子核分给两个粒子的动能之和, 称为衰变能 E_d 。

$E_d = \frac{1}{2} MV^2 + \frac{1}{2} m_\alpha v^2 = \frac{(MV)^2}{2M} + \frac{(m_\alpha v)^2}{2m} = \frac{(m_\alpha v)^2}{2} \left[\frac{1}{M} + \frac{1}{m_\alpha} \right] = E_\alpha m_\alpha \left[\frac{1}{M} + \frac{1}{m_\alpha} \right] = E_\alpha \left[1 + \frac{m_\alpha}{M} \right]$ 。
通过测得 $E_\alpha = \frac{(eBr)^2}{2m}$, 就可算出衰变能。实验测得的 E_α 和 α 射线, 只有几种, 因此 E_d 也只有几种, 由此可知原子核内部能量也是量子化的。

4.β衰变

$${}^A_ZX \xrightarrow{\beta^\pm} {}^A_{Z\mp 1}Y + \beta^\pm. \quad \text{【右边可加上中微子们】}$$

(1).过程:

一种β衰变是原子核放出负电子, 变为原子序数+1 的核; 另一种是放出正电子, Z-1; 还有一种是原子核俘获一个核外(紧靠着原子核的)K 层电子, 变为原子序数为 Z-1 的核(这与β⁺衰变有点像, 可能是因为放出的正电子没放得出去, 被 K 层俘获了, 然后 K 层留下一个空穴, 待添/填补)。

原子核中不存在电子, β衰变时, 认为衰变发出的电子是临时产生的。n→p 放出一个负电子; p→n 放出一个正电子; K 俘获时, p+β⁻→n。

①.β⁻衰变: $n \xrightarrow{\beta^-} p + \beta^- + \bar{\nu}_e$ 。【其中β⁺为正电子, p为质子, $\bar{\nu}_e$ 为电子型中微子的反粒子】

②.β⁺衰变: $p \xrightarrow{\beta^+} n + \beta^+ + \nu_e$ 。

③.K 俘获: $p + \beta^- \xrightarrow{K} n + \nu_e$ 。【可见能发生β⁺衰变的, 也能发生 K 俘获】

(2).衰变能:

E_β 也能由加磁场的方法确定; 但此时的计算公式不应应用 $\frac{1}{2}mv^2$, 而应将 $p=eBr$ 代入 $E=\sqrt{c^2p^2 + E_0^2} - E_0^2$ 。

①.β⁻衰变的衰变能 $\Delta E = [M_Z - M_{Z+1}]c^2$, 衰变前原子的总能量为 M_Zc^2 , 放出了一个β⁻, 原子序数 Z+1, 为了稳定它还会捕获一个核外电子。所以失去了一个负电子, 又得到了一个负电子, 前后俩电子质量相同, 只剩下核的能量变化。——衰变条件为 $M_Z > M_{Z+1}$ 。

但这个衰变能 ΔE [包含了 E_β 、 E_M 、 E_ν], 只是能谱 [只包含 E_β] 中的最大值, 这是因为有个小家伙叫中微子, 三个粒子动量矢量和=0, 但出射角度、动量分配、能量分配便可有各种情况: 1°. 中微子不动, 电子和剩核动量相等反向, 电子质量小, 因此此时电子分得能量最多, E_β 差不多为全部的衰变能 ΔE 。2°. 电子不动, 中微子和剩核在相反方向射出, 此时 $E_\beta=0$ 。

②.β⁺衰变的衰变能 $\Delta E = [M_Z - M_{Z-1} - 2m_0]c^2$, 衰变前原子的总能量为 M_Zc^2 , 放出了一个β⁺, 原子序数 Z-1, 为了稳定它还会再丢一个核外电子β⁻。所以失去了共 2 个电子(正负电子互为反物质, 质量相等), 原来原子核的能量, 需要将能量分给衰变

后，所得的所有粒子质量的基础上，分出衰变能用于创造动量三角形。因此衰变条件为 $M_Z > M_{Z-1} + 2m_0$ 。

③.K俘获的衰变能 $\Delta E = [M_Z - M_{Z-1} - \frac{\epsilon_K}{c^2}]c^2$ ，衰变前原子的总能量为 $M_Z c^2$ ，从 K 层吸收一个 β^- ，原子序数 $Z-1$ ，为了稳定外层电子 β^- 会来补 K 层的一个空位，从高能级向低能级跃迁，放出能量 ϵ_K (可以以 x 射线的形式放出)。因此衰变条件为 $M_Z > M_{Z-1} + \frac{\epsilon_K}{c^2}$ 。

若是 L 层的电子来补这个 K 层的空位，则可能 L 电子跃迁放出的能量又将 L 层另一个电子电离了。此时，K 层空位所创造出来的 ϵ_K ，来源于第一个 L 层电子向 K 层的跃迁，这样就留下了一个 L 层空位，且 ϵ_K 体现为/被用于：a. 激发第二个 L 层电子，分给其动能 E_e ，b. 第二个电子又留下第二个 L 层空位，外层电子又要来补，跃迁产生能量 ϵ_L 。c. 外层电子来补第一个 L 层空位，跃迁产生能量 ϵ_L 。

于是 $\epsilon_K = 2\epsilon_L + E_e$ ，得到欧歇电子动能 $E_e = \epsilon_K - 2\epsilon_L$ 。

5.γ衰变

10.4 核力

- 1.核力是比电磁力更强的相互作用。【强大约 100 倍。】
- 2.核力是一种短程力。【可通过势能曲线看出： $<0.5\text{fm}$ ，势能为正，强排斥； $>0.5\text{fm}$ ，势能为负，先强吸引，后弱吸引。】
- 3.核力是一种具有饱和性的交换力。【一个核子只与周围几个核子发生作用，而不是与核内其它(A-1)核子都发生作用。通过交换 π 介子发生作用。】
- 4.核力与核子的电荷状态无关。【核内 p 与 n 之间，p 与 p，n 与 n 之间，都具有相同的核力，不同类型核子之间的核力 $F_{pn} = F_{nn} = F_{pp}$ 是相同的，与核子的电荷状态无关，称为核力的电荷无关性。】
- 5.核力具有非中心力成分。【a. 主要是中心力；b. 非中心力包括：自旋轨道耦合力，以及张量力。】

1.液滴模型

(1).原子核的平均结合能 ΔE 近似与 A 成正比,说明核力具有饱和性,即一个核子只与周围几个核子相互作用——这与液体中一个分子只与附近分子作用一样。

(2).原子核体积与 A 成正比,即体积与质量成正比,即密度不变——这也正如液滴的密度是常数。

于是引入 $M = M_0 + \sum_{i=1}^5 \Delta_i M$, 其中 M 为末态, 相当于结合后的原子核, 若包含电子的话, 即为中性原子质量; M_0 为初态, 相当于(电子)质子中子质量的简单相加。根据我们之前的经验, $M < M_0$, 因此 $\sum_{i=1}^5 \Delta_i M = M - M_0$ 为负, 并且其中的主能量部分 $\Delta_1 M < 0$ (可理解为引力势能是负值; 或者说以化学的观点, 体系放出能量, 体系未能 M 减初能 $M_0 < 0$)。结合能本身是负值, 其大小 $= -\sum_{i=1}^5 \Delta_i M$ 。【注: 这里的质量也有能量的含义。】

a. **体积能**: $\Delta_1 M$, 它来源于核体积与 A 成正比, 导致了核子间作用力数量和大小随体积而增加, 结成原子核后能量越低, 放出的结合能越高。是体积与 A 的正比关系, 带动了结合能与 A 的正比关系, 所以是结合能的主要部分。

b. **表面能**: $\Delta_2 M$, 表面上的核子只同表面内的邻近核子作用, 表面外无核子。作用力(特别是吸引力)数量减少, 作用力减少, 因此结合能会减弱。它是个正值, 且因正比于 $4\pi R^2$ (R 为原子核半径)而正比于 $V^{\frac{2}{3}}$, 所以正比于 $A^{\frac{2}{3}}$ 。

c. **库伦能**: $\Delta_3 M$, 质子的库伦斥力, 使得结合能减少, 斥力势能为正, 正比于 $\frac{1}{R}$, 因此该项正比于 $V^{-\frac{1}{3}}$, 即 $A^{-\frac{1}{3}}$ 。

d. **对称能**: $\Delta_4 M$, 对原子核偏离 $Z=N=\frac{A}{2}$ 的修正, 偏离程度越大, 原子核越不稳定, 结合成原子核后的能量越高, 能放出的结合能越低。

e. **奇偶能**。

2.壳层模型

3.集体模型

10.5 核反应

- 1.第一个人工核反应(1919 年; 卢瑟福): ${}^{14}_7\text{N} + {}^4_2\text{He} = {}^{17}_8\text{N} + {}^1_1\text{n}$ 。
- 2.第一个在加速器上实现的核反应: ${}^7_3\text{Li} + {}^1_1\text{H} = {}^4_2\text{He} + {}^4_2\text{He}$ 。
- 3.第一个人工放射性核素的反应(居里夫人): ${}^{27}_{13}\text{Al} + {}^4_2\text{He} = {}^{30}_{15}\text{P} + {}^1_0\text{n}$ 。
- 4.导致中子发现的核反应: ${}^9_4\text{Be} + {}^4_2\text{He} = {}^{12}_6\text{C} + {}^1_0\text{n}$ 。
- 5.核裂变: ${}^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0\text{n} = {}^{236}_{92}\text{U} \rightarrow \text{X} + \text{Y} + 2.5 {}^1_0\text{n} \xrightarrow{\beta^-} \dots$ 。