

# 原子物理学学习题及解析

贾梓杏 and 李佳威

2025



# 目录

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>卢瑟福模型</b>	<b>3</b>
2.1	卢瑟福散射 . . . . .	3
2.1.1	题目 . . . . .	3
2.1.2	总结: . . . . .	3
2.1.3	解析 . . . . .	6
<b>3</b>	<b>玻尔模型</b>	<b>7</b>
3.1	玻尔模型基本结论 . . . . .	7
3.1.1	题目: . . . . .	7
3.1.2	解析 . . . . .	7
<b>4</b>	<b>量子力学基础</b>	<b>11</b>
4.1	德布罗意关系与不确定性原理 . . . . .	11
4.1.1	题目 . . . . .	11
4.2	薛定谔方程 . . . . .	12
4.2.1	题目 . . . . .	12
4.2.2	解析 . . . . .	12
<b>5</b>	<b>原子的精细结构: 电子自旋</b>	<b>16</b>
5.1	施特恩-盖拉赫实验 . . . . .	16
5.1.1	题目 . . . . .	16
5.1.2	解析 . . . . .	16
5.2	塞曼效应 . . . . .	17
5.2.1	题目 . . . . .	17
5.2.2	解析 . . . . .	18
<b>6</b>	<b>多电子原子: 泡利原理</b>	<b>26</b>
6.1	题目 . . . . .	26
6.2	解析 . . . . .	26

# 1 Introduction

本习题解析为中山大学物理与天文学院本科二年级课程《原子物理学》对应的习题解析。题目主要来自于(各个班级的)课程作业和精心选择了一些(我和佳威哥)觉得比较有代表性的题目。考虑到原子物理这门课程不同于之前写过的数学物理方法等比较注重推导的课程,故本解析重点在于结论的应用以及易错点的辨析。

在此处表示对于本学期教授这门课程的 Igor Ivanov 和尧江明老师的由衷感谢!因为该课程的几位老师教学风格和进度差异较大,故该习题解析仅有对应教材前五章的内容。

## 2 卢瑟福模型

### 2.1 卢瑟福散射

#### 2.1.1 题目

##### Q 2.1.1: 瞄准距离

- (1) 动能为 5.00 MeV 的  $\alpha$  粒子被金核以  $90^\circ$  散射时,它的瞄准距离(碰撞参数)为多大?
- (2) 如果金箔厚 1.0 m, 则入射  $\alpha$  粒子束以大于  $90^\circ$  散射(称为背散射)的粒子数是全部入射粒子的百分之几? 金的摩尔质量为  $M = 198\text{g/mol}$ , 密度为  $\rho = 18.88\text{g/cm}^3$

##### Q 2.1.2:

微分散射截面的考察 1: 散射概率类

动能为 1.0 MeV 的窄质子束垂直地射在质量厚度为  $1.5\text{mg/cm}^2$  的金箔上,计数器记录以  $60^\circ$  角散射的质子。计数器圆形输入孔的面积为  $1.5\text{cm}^2$ , 离金箔散射区的距离为 10 cm, 输入孔对着且垂直于射到它上面的质子。试问: 散射到计数器输入孔的质子数与入射到金箔的质子数之比是多少? (质量厚度定义为  $\rho_m = \rho t$ , 其中  $\rho$  为质量密度,  $t$  为靶厚。)

#### 2.1.2 总结:

首先梳理一下第一章的 N 大考点:

- 库伦散射公式: 主要参数为瞄准距离  $b$ , 偏转角  $\theta$ , 动能  $E_k$ , 入射粒子与靶核的质子数

$Z_1, Z_2$ , 以及必背结论  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1.44 fm \cdot MeV$ :

$$b = \frac{a}{2} \cot\left(\frac{\theta}{2}\right), a = \frac{e^2 Z_1 Z_2}{4\pi\epsilon_0 E_k} \quad (2.1.1)$$

具体物理含义如图1所示:

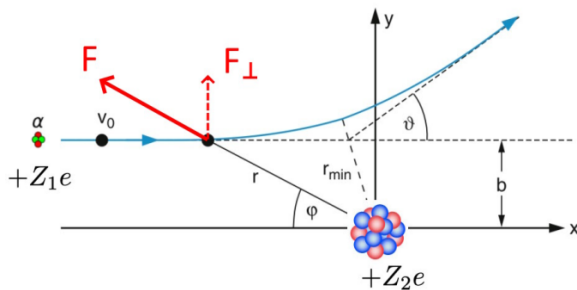


图 1

- **微分散射截面**: 主要参数有偏转角  $\theta$ , 动能  $E_k$ , 入射粒子与靶核的质子数  $Z_1, Z_2$ :

$$\sigma_c(\theta) = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2}{4E_k}\right)^2 \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} = \frac{a^2}{16 \sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (2.1.2)$$

其代表对于单位面积内每个靶核, 单位入射粒子、单位立体角内散射的粒子数。如果这句话不是那么容易理解的话, 那么我们逆向思维一波: 如果我们要用这个公式求打在距离被入射的靶箔一定**角度**和**距离**的探测器上的粒子数时, 那么除了公式中的信息之外, 还需要什么信息? ——将这句话的定义再读一遍后, 我们会发现, 答案很显然: 总靶核数量  $X$ , 入射粒子数量  $N$ , 以及立体角  $d\Omega$  的信息。

确定这个思路后, 几乎所有相关问题都能迎刃而解了。譬如, 对于图2(a) 中经过  $b + db$  小圆环的例子, 就可以通过 (2.2.5) 算得

$$dp(\theta) = \frac{d\Omega \cdot a^2}{A \cdot 16 \sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} Ant, \text{ 箔面积 } A, \text{ 单位体积内靶核数 } n, \text{ 箔厚度 } t \quad (2.1.3)$$

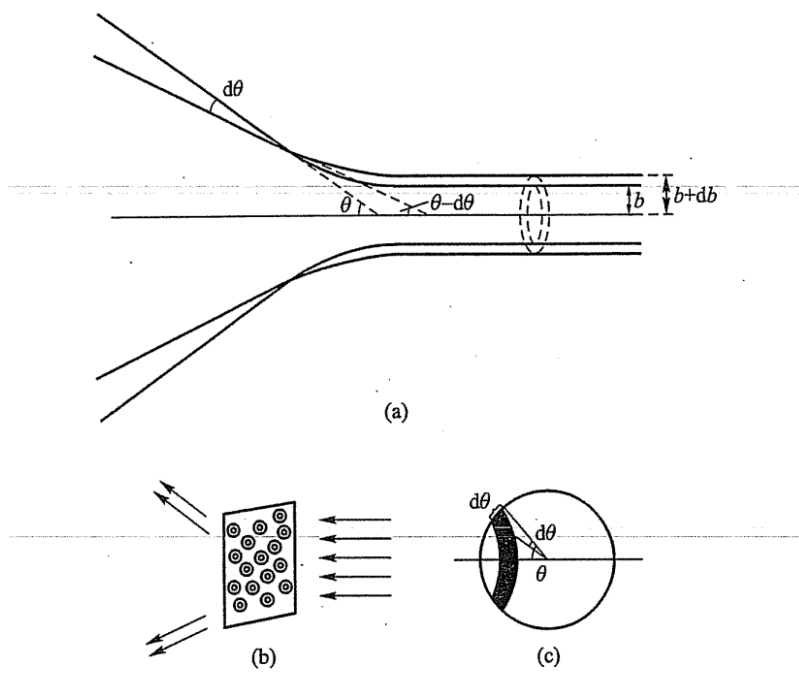


图 3.4 散射概率计算图示

图 2

### 2.1.3 解析

**Q 2.1.1:** (1) 第一问显然是没什么含金量的，我们直接套用式2.1.1的结论即可。不过值得注意的是， $\alpha$  粒子实质上是被剥夺了电子的氦原子，也就是说，它的  $Z_1 = 2$ ，切莫习惯性地代入质子的 1。本题答案为：

$$b = 22.8 \text{ fm} \quad (2.1.4)$$

(2) 第二问主要是通过散射概率公式2.1.3: 该方法最为直观，毕竟  $dp(\theta)$  意味着击中**单位面积小圆环的概率**，将  $\theta$  从  $[\frac{\pi}{2}, \pi]$  积分即可。而考虑到式2.1.3中除了数密度  $n$  以外的信息我们都有了，而数密度的量纲是  $[\frac{1}{V}]^3$ ，我们需要稍微思考一下如何通过已知条件构造出  $n$ ：

$$n = \frac{N_A \rho}{M} \quad (2.1.5)$$

最后代入积分式，可得结果  $9.4 \times 10^{-3}\%$

**Q 2.1.1:** 对于该题目，我们重点还是在于理解本节几个公式的物理含义。题目固定了**角度、半径、接收屏面积**，这就意味着我们不能够套用  $dp(\theta)$  的库伦散射公式2.1.1，因为它针对的是打到圆环上并且以圆环的形式散射出去的情况。

在这种情况下，微分散射截面式2.1.2终于派上用场了：它的物理含义本身就是“**单位面积内每个靶核，单位入射粒子、单位立体角内散射的粒子数**”。考虑到题目给定了  $\rho_m$ ，也就意味着（单位面积内）靶核数量确定；给定了计数器面积和到金箔的距离，也就意味着立体角确定。

首先我们还是先模仿上一道题，找到  $\rho_m$  和  $nt$  之间的关系：

$$n = \frac{N_A \rho}{M}, nt = \frac{N_A \rho}{M} t = \frac{N_A}{M} \rho_m \quad (2.1.6)$$

至此，我们可以写出最终的公式设比值为  $k$ ，然后我们可以写出最后的计算式：

$$k = \sigma_c(\theta) \frac{N_A}{M} \rho_m \frac{S}{R^2} = \frac{a^2}{16 \sin^4(\frac{\theta}{2})} \frac{N_A}{M} \rho_m \frac{S}{R^2} = 8.9 \times 10^{-6} \quad (2.1.7)$$

思考：假如出现入射非垂直的情况，比如板倾斜，公式应该怎么变？

### 3 玻尔模型

#### 3.1 玻尔模型基本结论

##### 3.1.1 题目:

###### Q 3.1.1: 康普顿散射

X 射线光子的波长为  $\lambda nm$ ，入射到一个靶材上，观察到康普顿散射光子的散射角为  $90.0^\circ$ 。

- (a) 散射光子的波长是多少?
- (b) 入射光子的动量是多少? 散射光子的动量是多少?
- (c) 散射电子的动能是多少?
- (d) 散射电子的动量 (大小和方向) 是多少?

###### Q 3.1.2: 类氢原子

锂原子可以被视为类氢原子，具有有效核电荷  $Ze$  和一个绕有效核旋转的  $2s$  电子。应用我们在构建氢的玻尔模型中使用的方法来解决以下问题:

- (a) 证明  $2s$  电子轨道的半径由下式给出:

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0}{m} \frac{\hbar^2}{Ze^2} n^2 \quad (3.1.1)$$

其中  $n = 1, 2, 3, \dots$ 。所有符号代表与氢玻尔模型公式相同的物理常数。

- (b) 证明  $2s$  电子轨道的能量级由下式给出:

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{32(\pi\epsilon_0\hbar)^2} \frac{1}{n^2} \quad (3.1.2)$$

所有符号代表与氢玻尔模型公式相同的物理常数。

- (c) 如果锂  $2s$  轨道电子的有效核电荷为  $1.26e$ ，那么锂原子  $2s$  电子的基态能量、第一激发态能量和电离能分别是多少? (要求结果以电子伏特 (eV) 为单位)

##### 3.1.2 解析

###### Q 3.1.1:

我们不妨先复习一下康普顿散射的基本图景:

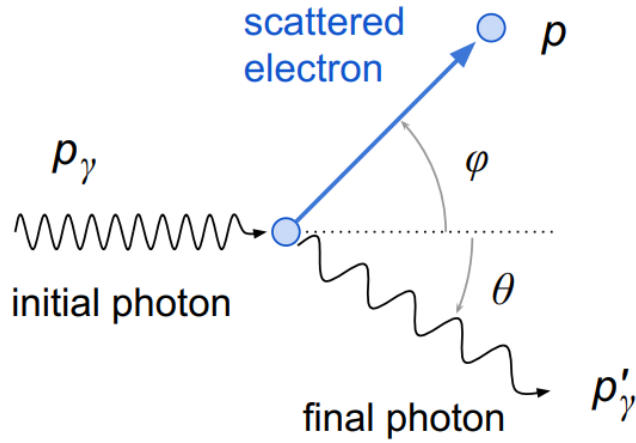


图 3: 康普顿散射基本模型

推出康普顿散射主要依赖**能量守恒**与**动量守恒**:

$$\begin{cases} (p_\gamma - p'_\gamma)c + mc^2 = \sqrt{m^2c^4 + p^2c^2} \\ p_\gamma^2 + p_{\gamma'}^2 - 2p_\gamma p_{\gamma'} \cos \theta = p^2 \end{cases} \Rightarrow \Delta\lambda = \lambda_c(1 - \cos \theta) \quad (3.1.3)$$

能量守恒式不必过多解释, 而动量守恒式其实是一个余弦定理 (大家可以仔细看看图3)。式中,  $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$  (注意是末-初), 而  $\lambda_c = \frac{h}{mc}$ 。

下面我们来具体回答题目:

(a) 题目要求我们求散射光子的波长, 并且给出了散射光子的散射角, 那么我们直接代入式3.1.3的结论即可:

$$\lambda' = \lambda + \lambda_c(1 - 0) \quad (3.1.4)$$

(b) 在已知波长的情况下, 我们可以根据德布罗意波长公式求得动量:

$$p_\gamma = \frac{h}{\lambda}, p'_\gamma = \frac{h}{\lambda'} \quad (3.1.5)$$

(c) 求电子的动能也非常简单, 我们仍然回归到3.1.3, 记住电子获得的动能实际上应该是光子损失的能量:

$$\Delta E_k = hc\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'}\right) = hc\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda + \Delta\lambda}\right) \quad (3.1.6)$$

将  $m_e$  代入, 即可算得答案。



(d) 若已经求得动能，则求得动量大小只需要除以  $c$ 。那么现在的问题在于如何求得角  $\varphi$ 。我们当然可以再去列水平或是垂直方向的动量守恒式然后消元——但更聪明的办法是观察  $p_\gamma, p'_\gamma, p$  三者构成的矢量三角形，然后使用余弦定理。我们完全可以仿照式3.1.3中的动量守恒式写一个变量为  $\cos \varphi$  的式子：

$$p_\gamma^2 + p^2 - 2p_\gamma p \cos \varphi = p_{\gamma'}^2 \quad (3.1.7)$$

### Q 3.1.2:

解析该例题的主要目的是帮助读者回顾玻尔模型最重要的两个结论 (3.1.1) 和 (3.1.2) 式是如何推出的。主要有三点：

#### 1. 经典轨道 + 定态条件：

这是最简单和最直观的一个条件：库仑力提供向心力：

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze \cdot e}{r^2} = m_e \frac{v^2}{r} \quad (3.1.8)$$

计算电子的总能量，势能 + 动能，注意无穷远处势能为 0：

$$E = T + V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze \cdot e}{r} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze \cdot e}{r} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze \cdot e}{r} \quad (3.1.9)$$

#### 2. 频率条件：

我们得记得，目标式中是有  $\hbar$  出现，单靠上式的经典条件肯定弄不出。于是玻尔引入了量子化，表征两个能级间的能量差：

$$h\nu = E_{n'} - E_n \quad (3.1.10)$$

这时就要回顾最早有量子概念提出前就有量子化感觉的公式子（虽然是猜出来了的）——里德伯方程：

$$\sigma \equiv \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (3.1.11)$$

当然，上式仅仅是针对氢原子的。不过好在玻尔理论对于类氢原子的描述相当简单——只需要在出现  $e^2$  时同时乘以一个  $Z$  即可：

$$\sigma' \equiv \left( \frac{1}{\lambda} \right)' = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) Z^2 \quad (3.1.12)$$

主要原因是因为  $R$  中含有  $e^4$ （这一点我们很快就会知道了）。仔细观察 (4.1.5) 和 (4.1.7)

式，再结合经典的能量表达式  $h\nu = E = h\frac{c}{\lambda}$ ，我们可以得到：

$$E_n = -hc\frac{R_H}{n^2}Z^2 \quad (3.1.13)$$

联立 (4.1.4) 与 (4.1.8) 式，得到：

$$r_n = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2R_H hc} n^2 \quad (3.1.14)$$

### 3. 角动量子化：

(3.1.8) 式与 (3.1.1) 式已经非常接近了，唯一的差距在于  $R_H$  我们还没有求出。这时**角动量量子化**就派上了用场。

让我们先把式 (6-11) 改写为

$$\nu = \sigma c = Rc \frac{n'^2 - n^2}{n'^2 n^2} = Rc \frac{(n' + n)(n' - n)}{n'^2 n^2} \quad (3.1.15)$$

当  $n$  很大时，考虑两个相邻  $n$  之间的跃迁 ( $n' - n = 1$ )，频率

$$\nu \approx Rc \frac{2n}{n^4} = \frac{2Rc}{n^3} \quad (3.1.16)$$

根据对应原理的准则，它应与经典关系式 (7-2) 一致，即

$$\frac{2Rc}{n^3} = \frac{e}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0 m_e r^3}} \quad (3.1.17)$$

现在，里德伯常量不再是经验常量了，它已经由若干基本常量 ( $e, m_e, h, c$ ) 组合而成，可以精确地算出了。

把式 (4.1.9) 式（当然，没有  $Z^2$  的版本）代入式 (4.1.12)，我们得到了里德伯常量的表达式：

$$R = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \cdot 2\hbar^3 c} \quad (3.1.18)$$

我们将里德伯常量反向代回 (4.1.9)，于是，我们得到了电子轨道半径：

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \cdot n^2 \quad (3.1.19)$$

同样的道理，我们得到电子在这个体系中的能量表达式：

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (3.1.20)$$

根据式3.1.12的结论，上式中存在  $e^4$ ，那么我们也就只需要给该式乘以  $Z^2$  即可另外，根据经典理论，电子的角动量应该为

$$L = m_e v r = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.1.21)$$

更简洁的表达方法： $E_n, R, r_n$  都是我们必须记住的量，但是其公式未免冗杂，但是如果我们引入附录中的**组合常数表示方法**，即式??，不仅可以大大简化式子，更是可以大幅简化运算：

$$E_n = -\frac{1}{2}(m_e c^2) \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \right)^2 \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{1}{2}(m_e c^2) (\alpha)^2 \cdot \frac{1}{n^2} \quad (3.1.22)$$

## 4 量子力学基础

### 4.1 德布罗意关系与不确定性原理

#### 4.1.1 题目

**Q 4.1.1：** 德布罗意关系 + 相对论情况：

**Q 4.1.2：**

若一个电子的动能等于它的静止能量，试求：

- (1) 该电子的速度为多大？
- (2) 其相应的德布罗意波长是多少？

**Q 4.1.3：** 不确定性原理的多种考察形式：

- (a) 原子的激发态发射波长为 600 nm 的光谱线，测得波长的精度为  $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-7}$ ，试问该原子态的寿命为多长？
- (b) 一个电子被禁闭在线度为 10 fm 的区域中，这正是原子核线度的数量级，试计算它的最小动能。

## 4.2 薛定谔方程

### 4.2.1 题目

#### Q 4.2.1:

若一个体系由一个质子和一个电子组成，设它的归一化空间波函数为  $\psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2)$ ，其中足标 1,2 分别代表质子和电子，试写出：

1. 在同一时刻发现质子处于  $(1, 0, 0)$ ，而电子处于  $(0, 1, 1)$  处的概率密度；
2. 发现两质子都处于半径为 1、中心在坐标原点的球内的概率大小。

#### Q 4.2.2: 平均值计算

对于在一维无限深势阱中运动的粒子，计算在任意本征态  $\psi_n$  中的平均值  $\langle x \rangle$  及  $\langle (x - \bar{x})^2 \rangle$ ，并证明：当  $n \rightarrow \infty$  时，上述结果与经典结果相一致。

#### Q 4.2.3:

设氢原子处在波函数为  $\psi(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$  的基态， $a_0$  为玻尔第一半径，试求势能  $U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  的平均值。

### 4.2.2 解析

#### Q 4.1.1

德布罗意关系其实就两个公式：

$$\begin{cases} \lambda = \frac{h}{p} \\ E = h\nu \end{cases} \quad (4.2.1)$$

显然，如果我们希望从式 4.2.1 中建立  $\lambda, E$  的关系，只能通过  $p$

$$p = \sqrt{2m_e E} \quad (4.2.2)$$

电子的德布罗意波长为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e c^2 E}} = \frac{1.24 \text{ nm} \cdot \text{keV}}{\sqrt{2 \times 0.511 \text{ MeV} \cdot E}} \quad (4.2.3)$$

对能量分别为 10 eV、100 eV、1000 eV 的电子，对应的德布罗意波长分别为

$$\lambda_1 = \frac{1.24 \text{ nm} \cdot \text{keV}}{\sqrt{2 \times 0.511 \text{ MeV} \cdot 10 \text{ eV}}} = \frac{1.226 \text{ nm}}{\sqrt{10}} = 0.39 \text{ nm}, \quad (4.2.4)$$

$$\lambda_2 = \frac{1.24 \text{ nm} \cdot \text{keV}}{\sqrt{2 \times 0.511 \text{ MeV} \cdot 100 \text{ eV}}} = \frac{1.226 \text{ nm}}{\sqrt{100}} = 0.123 \text{ nm}, \quad (4.2.5)$$

$$\lambda_3 = \frac{1.24 \text{ nm} \cdot \text{keV}}{\sqrt{2 \times 0.511 \text{ MeV} \cdot 1000 \text{ eV}}} = \frac{1.226 \text{ nm}}{\sqrt{1000}} = 0.039 \text{ nm}. \quad (4.2.6)$$

#### Q 4.1.2

(1) 根据爱因斯坦质能方程，电子的总能量为：

$$E = mc^2 = E_k + m_0 c^2 \quad (4.2.7)$$

其中， $E_k$  为动能， $m_0$  为电子静止质量。当动能等于静止能量时：

$$E_k = m_0 c^2 \quad (4.2.8)$$

则总能量为：

$$mc^2 = 2m_0 c^2 \Rightarrow m = 2m_0 \quad (4.2.9)$$

又因相对论质量公式为：

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (4.2.10)$$

联立可得：

$$2m_0 = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (4.2.11)$$

两边平方并整理得：

$$4 = \frac{1}{1 - \frac{v^2}{c^2}} \Rightarrow 1 - \frac{v^2}{c^2} = \frac{1}{4} \quad (4.2.12)$$

解得电子速度：

$$v = \frac{\sqrt{3}}{2} c \quad (4.2.13)$$

(2) 德布罗意波长公式为:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (4.2.14)$$

其中动量  $p = mv$ , 代入  $m = 2m_0$  和  $v = \frac{\sqrt{3}}{2}c$  得:

$$p = 2m_0 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}c = m_0\sqrt{3}c \quad (4.2.15)$$

则波长为:

$$\lambda = \frac{h}{m_0\sqrt{3}c} = \frac{hc}{\sqrt{3}m_0c^2} \quad (4.2.16)$$

代入常数  $hc = 1.24 \text{ nm} \cdot \text{keV}$ ,  $m_0c^2 = 0.511 \text{ MeV} = 511 \text{ keV}$ :

$$\lambda = \frac{1.24, \text{ nm} \cdot \text{keV}}{\sqrt{3} \times 511, \text{ keV}} \approx 1.40 \times 10^{-3}, \text{ nm} \quad (4.2.17)$$

### Q 4.1.3

电子位置的不确定关系为:

$$\Delta r = 10, \text{ fm} \quad (4.2.18)$$

由海森伯不确定关系:

$$\Delta p \Delta r \geq \frac{\hbar}{2} \quad (4.2.19)$$

可得动量不确定量的最小值为:

$$\Delta p \geq \frac{\hbar}{2\Delta r} = \frac{\hbar c}{2\Delta r c} \quad (4.2.20)$$

代入常数  $\hbar c = 197 \text{ fm} \cdot \text{MeV}$ , 得:

$$\Delta p \geq \frac{197, \text{ fm} \cdot \text{MeV}}{2 \times 10, \text{ fm} \times c} = \frac{9.85, \text{ MeV}}{c} \quad (4.2.21)$$

取动量最小值  $p_{\min} = \frac{9.85 \text{ MeV}}{c}$ 。若用经典公式  $p = mv$ , 则速度为:

$$v = \frac{p}{m_e} = \frac{9.85, \text{ MeV}}{m_e c} = \frac{9.85, \text{ MeV} \times c}{m_e c^2} = \frac{9.85, \text{ MeV} \times c}{0.511, \text{ MeV}} \gg c \quad (4.2.22)$$

因此需用相对论能量动量关系：

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} \approx pc = 9.85, \text{ MeV} \quad (4.2.23)$$

则电子的最小动能为：

$$E_k = E - E_0 = E - m_0 c^2 \approx E = 9.85, \text{ MeV} \quad (4.2.24)$$

本题的有价值之处实际上在于，我们可以根据  $v = \frac{p}{m_e}$  来快速检验是否存在超光速的情况以换用相对论情形。

### Q 4.2.1

概率密度为  $\psi^* \psi = |\psi|^2$ 。

1. 质子处于  $(1, 0, 0)$  处，电子处于  $(0, 1, 1)$  处的波函数为  $\psi(1, 0, 0; 0, 1, 1)$ ，则概率密度为

$$|\psi(1, 0, 0; 0, 1, 1)|^2.$$

2. 发现电子处于  $(0, 0, 0)$ ，而不管质子在何处的波函数为  $\psi(x_1, y_1, z_1; 0, 0, 0)$ ，则概率密度为

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} |\psi(x_1, y_1, z_1; 0, 0, 0)|^2 dx_1 dy_1 dz_1.$$

3. 发现两粒子都处于半径为 1、中心在坐标原点的球内的概率为

$$P = \int_0^1 r_1^2 dr_1 \int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^1 r_2^2 dr_2 \int_0^\pi \sin \theta_2 d\theta_2 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 |\psi(r_1, \theta_1, \varphi_1; r_2, \theta_2, \varphi_2)|^2.$$

### Q 4.2.2 对于 $\bar{x}$ ：

$$\bar{x} = \langle \varphi^* | x | \varphi \rangle = \frac{2}{a} \int_0^a x \sin^2 \left( \frac{n\pi x}{a} \right) dx \quad (4.2.25)$$

$$= \frac{2}{a} \cdot \frac{a^2}{(n\pi)^2} \int_0^{n\pi} \left[ \frac{1}{2}t - \frac{1}{2}t(1 - 2\sin^2 t) \right] dt \quad (4.2.26)$$

$$= \frac{2a}{(n\pi)^2} \int_0^{n\pi} \left[ -\frac{1}{2}t \cos 2t + \frac{1}{2}t \right] dt \quad (4.2.27)$$

$$= \frac{2a}{(n\pi)^2} \left[ 0 - 0 + \int_0^{n\pi} \frac{1}{2}t dt \right] \quad (4.2.28)$$

$$= \frac{2a}{(n\pi)^2} \left[ \frac{a^2}{4} \right] \quad (4.2.29)$$

$$= \frac{a}{2}. \quad (4.2.30)$$

对于  $\overline{(x - \bar{x})^2}$  :

$$\overline{(x - \bar{x})^2} = \langle \varphi^* | (x - \bar{x})^2 | \varphi \rangle = \langle \varphi^* | x^2 - 2x\bar{x} + \bar{x}^2 | \varphi \rangle \quad (4.2.31)$$

显然后两项为  $2 \times \frac{a}{2} \times \frac{a}{2} + (\frac{a}{2})^2$ , 我们要求解的是:  $\langle \varphi^* | x^2 | \varphi \rangle$

## 5 原子的精细结构：电子自旋

### 5.1 施特恩-盖拉赫实验

#### 5.1.1 题目

**Q 5.1.1:** 在施特恩-盖拉赫实验中, 不均匀横向磁场梯度为  $\frac{\partial B}{\partial z} = 5.0T/cm$ , 磁 dz 极的纵向范围 d=10cm, 磁极中心到屏的距离 D=30cm, 使用的原子束是处于基态  $^4F_{\frac{3}{2}}$  的钷原子, 原子的动能  $E_k = 50 \text{ MeV}$ . 试求屏上线束边缘成分之间的距离.

#### 5.1.2 解析

**Q5.1.1:** 利用实验公式

$$z = -m_J g_J \frac{\partial B}{\partial z} \frac{dD}{3kT} \quad (5.1.1)$$



利用能均分定理我们知道，原子动能可以表示为  $E_k = \frac{3}{2}kT$ ，同时注意到原子态展示出  $J = \frac{3}{2}$   $S = \frac{3}{2}$   $L = 3$  也就是说  $m_J = \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}, \Delta m_{Jmax} = 3$ .

利用朗德因子表达式即：

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = \frac{2}{5} \quad (5.1.2)$$

所谓线束的边缘成分之间的距离，也就是当  $m_J$  分别取到  $\pm\frac{3}{2}$  时的线束之间的距离。带入表达式中，可得  $\Delta z = 0.01m$

## 5.2 塞曼效应

### 5.2.1 题目

#### Q 5.2.1:

试用经典方法推出塞曼效应。

#### Q 5.2.2: 正常 or 反常 Zeeman-Effect?

锌原子的光谱中的一条谱线 ( $^3S_1 \rightarrow ^3P_0$ ) 在  $B = 1.00\text{ T}$  的磁场中发生塞曼分裂，试问：从垂直于磁场方向观察，原谱线分裂为几条？相邻两谱线的波数差等于多少？是否属正常塞曼效应？并请画出相应的能级跃迁图。

#### Q 5.2.3: 试计算在 $B = 2.5\text{ T}$ 的磁场中，钠原子的 D 双线所引起的塞曼分裂

Q 5.2.4: 钾原子的价电子从第一激发态向基态跃迁时，产生两条精细结构谱线，其波长分别为  $766.4\text{ nm}$  和  $769.9\text{ nm}$ 。现将该原子置于磁场  $B$  中（设为弱场），使与此两精细结构谱线有关的能级进一步分裂。

- (1) 试计算能级分裂的大小，并绘出分裂后的能级图。
- (2) 如欲使分裂后的最高能级与最低能级间的差距  $\Delta E_2$  等于原能级差  $\Delta E_1$  的 1.5 倍，所加磁场  $B$  应为多大？

**Q 5.2.5:** 假如原子所处的外磁场  $B$  大于该原子的内磁场, 那么, 原子的  $L \cdot S$  耦合将解脱, 总轨道角动量  $L$  和总自旋角动量  $S$  将分别独立地绕  $B$  旋转。

- (1) 写出此时原子总磁矩  $\mu$  的表示式;
- (2) 写出原子在此磁场  $B$  中的取向能  $\Delta E$  的表示式;
- (3) 如置于  $B$  磁场中的原子是钠, 试计算其第一激发态和基态的能级分裂, 绘出分裂后的能级图, 并标出选择定则 ( $\Delta m_s = 0, \Delta m_l = 0, \pm 1$ ) 所允许的跃迁。

**Q 5.2.6:** 钠原子  $3s-3p$  跃迁的两个精细结构成分的波长分别为  $589.6\text{nm}$  和  $589.0\text{nm}$ 。多大的磁通密度会产生与精细结构相当的塞曼分裂?

提示: 洛伦兹单位 ( $L$ ) 定义为

$$\nu_L = \frac{\mu_B B}{h} = \frac{e}{4\pi m_e} B(\text{T}) = 14B(\text{T}) \text{ GHz} \quad (5.2.1)$$

玻尔磁子为

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 0.5788 \times 10^{-4} \text{ eV/T} \quad (5.2.2)$$

普朗克常数满足

$$hc = 1.24 \text{ nm} \cdot \text{keV} \quad (5.2.3)$$

## 5.2.2 解析

### Q:5.2.1

(注: 此处必须要强调的是, 这里的经典方法实际是不引入自旋的量子方法, 并非是 Lorentz 用电动力学去解释那种方法, 对于后者感兴趣的同学可以搜索相关文献)

假定无自旋存在那么, 此时原有的能级会改变:

$$\Delta E = -\mu \cdot B = m_L g_L \mu_B B \quad (5.2.4)$$

在此状态下, 能级跃迁下, 会释放光子能量为:

$$h\nu' = E_2' - E_1' = h\nu + (m_2 - m_1)g_L \mu_B B \quad (5.2.5)$$

考虑电偶极跃迁，此时  $\Delta m = 0, \pm 1$   $g_L = 1$ ，此时对应会出现三条谱线，分别频率为

$$\nu' = \nu_0 + \begin{pmatrix} \frac{e}{4\pi m_e} B \\ 0 \\ -\frac{e}{4\pi m_e} B \end{pmatrix} \quad (5.2.6)$$

### Q:5.2.2

对于锌原子  $^3S_1 \rightarrow ^3P_0$  跃迁，考虑到光源在磁场中的塞曼效应，

$$h\nu' = h\nu + (m_2 g_2 - m_1 g_1) \mu_B B, \quad (5.2.7)$$

以  $\Delta\tilde{\nu} = \Delta\frac{1}{\lambda}$  表示波数差：

$$\Delta\tilde{\nu} = (m_2 g_2 - m_1 g_1) L. \quad (5.2.8)$$

其中

$$L = \frac{\mu_B B}{hc} = \frac{eB}{4\pi m_e c} = \frac{1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 1 \text{ T}}{4\pi \times 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 3.0 \times 10^8 \text{ m/s}} = 46.7 \text{ m}^{-1} \quad (5.2.9)$$

对原子态  $^3S_1$ ，其量子数分别为

$$2S + 1 = 3, S = 1; L = 0; J = 1, m_J = 0, \pm 1 \quad (5.2.10)$$

接下来我们需要计算朗德因子  $g_j$ 。但是在此处存在一个 Trick：对于  $L = 0$  的情况，我们不能直接套用朗德因子的公式，因为在推导过程中用到了关于  $\cos(\vec{l}, \vec{j})$  的余弦定理，这样会导致分母为 0 ( $|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)}$ )。那么  $g_j$  应该如何计算呢？回归定义，当轨道角动量不存在时， $g_j = g_s = 2$ ，则朗德因子  $g = 2$ ，故有  $m_2 g = 0, \pm 2$ 。

对原子态  $^3P_0$ ，其量子数分别为

$$2S + 1 = 3, S = 1; L = 1; J = 0, m_J = 0 \quad (5.2.11)$$

则有  $m_1 g = 0$ 。分析到此处，我们首先回答**是否为正常塞曼效应**的问题：在正常塞曼效应的推导中，我们实际上是用到了  $g_j = g_l = 1$ ，也就是不考虑电子自旋。但显然在本地中并非如此，故为反常塞曼效应。

利用格罗春图4，可得：

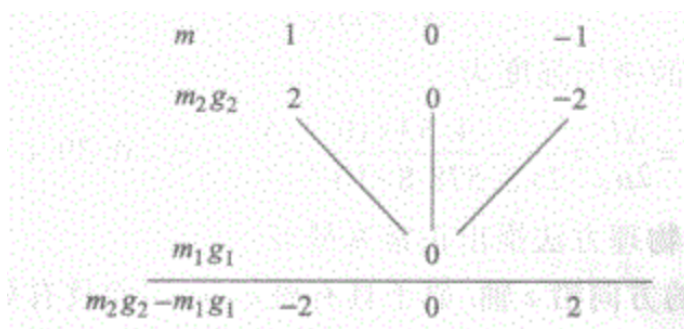


图 4

根据跃迁选择规则  $\Delta m_J = 0, \pm 1$ , 有

$$\Delta \tilde{\nu} = (-2, 0, 2)L \quad (5.2.12)$$

在垂直于磁场方向观察, 该谱线在外加磁场中分裂为三条, 一条为  $\pi$  线 ( $\Delta m = 0$ ), 两条为  $\sigma$  线 ( $\Delta m = \pm 1$ )。相邻两谱线波数差为

$$\Delta \tilde{\nu} = 2L = 2 \times 46.7 \text{ m}^{-1} = 93.4 \text{ m}^{-1} \quad (5.2.13)$$

可以绘制出能级图5:

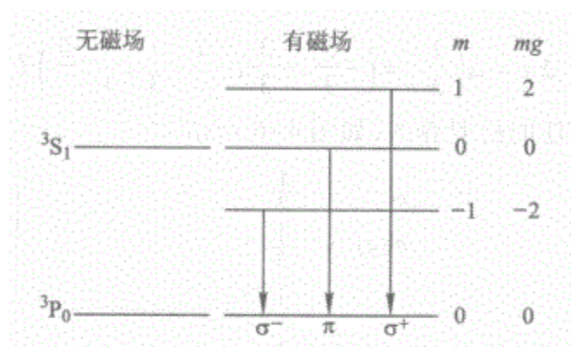


图 5

### Q:5.2.3

钠原子的 D 双线所对应的跃迁为

$$^2P_{3/2} \rightarrow ^2S_{1/2}, \quad ^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2} \quad (5.2.14)$$

原子态  $^2P_{3/2}$ 、 $^2P_{1/2}$ 、 $^2S_{1/2}$  对应的量子数如下表所示：

	$L$	$S$	$J$	$m$	$g$	$mg$
$^2S_{1/2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	2	$\pm 1$
$^2P_{1/2}$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	$\pm\frac{1}{3}$
$^2P_{3/2}$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}$	$\frac{4}{3}$	$\pm\frac{2}{3}, \pm 2$

表 1: 原子态的量子数

根据光源在磁场中的塞曼效应，

$$h\nu' = h\nu + (m_2g_2 - m_1g_1)\mu_B B, \quad \Delta\tilde{\nu} = (m_2g_2 - m_1g_1)L \quad (5.2.15)$$

在外磁场中  $^2P_{3/2}$  分裂为四个塞曼能级，间距为  $\frac{4}{3}\mu_B B$ ； $^2P_{1/2}$  分裂为两个塞曼能级，间距为  $\frac{2}{3}\mu_B B$ ； $^2S_{1/2}$  分裂为两个塞曼能级，间距为  $2\mu_B B$ 。

我们首先绘制  $^2P_{3/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$  的格罗春图6：

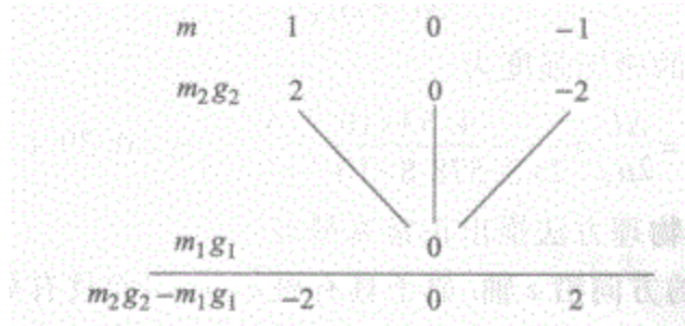


图 6

再绘制出  $^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$  的格罗春图6：

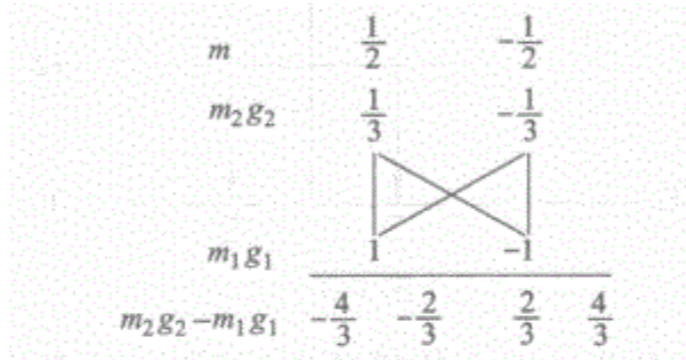


图 7

#### Q:5.2.4

钾原子基态电子组态为  $4s$ ；原子态为  $^4S_{1/2}$ 。

第一激发态为  $4p$ ，对应的原子组态为  $^4P_{3/2}$ 、 $^4P_{1/2}$ ；第一激发态向基态跃迁为

$$^4P_{3/2} \rightarrow ^4S_{1/2}, \quad ^4P_{1/2} \rightarrow ^4S_{1/2}. \quad (5.2.16)$$

对原子态  $^4P_{3/2}$ ，其对应的角动量量子数为

$$s = \frac{1}{2}; l = 1; j = \frac{3}{2}, m_j = \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}. \quad (5.2.17)$$

朗德  $g$  因子为

$$g_j = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} = \frac{3}{2} + \frac{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) - 1(1+1)}{2 \times \frac{3}{2}(\frac{3}{2}+1)} = \frac{4}{3} \quad (5.2.18)$$

则有

$$m_j g_j = \pm\frac{6}{3}, \pm\frac{2}{3} \quad (5.2.19)$$

对原子态  $^4P_{1/2}$ ，其对应的角动量量子数为

$$s = \frac{1}{2}; l = 1; j = \frac{1}{2}, m_j = \pm\frac{1}{2} \quad (5.2.20)$$

朗德  $g$  因子为

$$g_j = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} = \frac{3}{2} + \frac{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) - 1(1+1)}{2 \times \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)} = \frac{2}{3} \quad (5.2.21)$$

则有

$$m_j g_j = \pm \frac{1}{3} \quad (5.2.22)$$

对原子态  $^4S_{1/2}$ ，其对应的角动量量子数为

$$s = \frac{1}{2}; l = 0; j = \frac{1}{2}, m_j = \pm \frac{1}{2} \quad (5.2.23)$$

朗德  $g$  因子为  $g = 2$ ，则有  $m_j g_j = \pm 1$ 。

在磁场中，引起的附加能量为

$$E = -\mu_j \cdot B = -\mu_B B = g_j m_j \mu_B B \quad (5.2.24)$$

对应的能级图如图8:

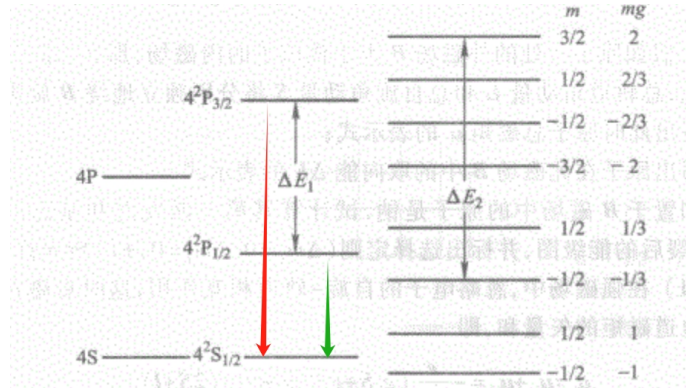


图 8

图8中的红色箭头代表了 766.4nm 的跃迁，而绿色箭头则代表了 769.9nm 的跃迁。注意图中的  $\Delta E_2$  的构成部分可不止  $(m_2 g_2 - m_1 g_1) \mu_B B \equiv \Delta E'_2$ ，真正的  $\Delta E_2 = \Delta E'_2 + \Delta E_1$ ，即  $\Delta E'_2$  其实只是外加磁场导致能级分裂造成的“额外磁能”。

(2) 题目要求我们根据  $\Delta E_1, \Delta E_2$  的关系去计算  $B$ 。分析一下，根据图8，我们事实上可以直接求得  $\Delta E_1$  的数值；而根据能量与磁场和磁矩之间的关系，我们也可以将  $\Delta E_2$  表示  $B$  的函数。最后，利用  $\Delta E_2 = 1.5 \Delta E_1$  即可求得  $B$ 。

我们首先求解  $\Delta E_1$ :

$$\Delta E_1 = h \Delta \nu = hc \left( \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right) \approx 7.342 \times 10^{-3} \text{ eV} \quad (5.2.25)$$

根据图8，我们可以得到  $\Delta E'_2 = (2 + \frac{1}{3}) = \frac{7}{3}\mu_B B$ ，联立可得：

$$\frac{7}{3}\mu_B B = 0.5 \times 7.342 \times 10^{-3} \text{eV} \Rightarrow B \approx 27.2 \text{T} \quad (5.2.26)$$

### Q 5.2.5:

(1) 在强磁场中，忽略电子的自旋-轨道相互作用，这时总磁矩等于自旋磁矩与轨道磁矩的矢量和 (相当于两者都被外磁场强行掰至外磁场方向)，即

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_s + \boldsymbol{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e}(g_s \mathbf{S} + g_L \mathbf{L}) = -\frac{e}{2m_e}(2\mathbf{S} + \mathbf{L}) \quad (5.2.27)$$

在此处不建议将  $\mathbf{S}, \mathbf{L}$  写作  $\sqrt{i(i+1)}\hbar$  的形式，因为题目要求的是总磁矩，显示应该是一个矢量表达式。

(2) 原子在磁场  $B$  中的取向能  $\Delta E$  的表达式为

$$\Delta E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -(\boldsymbol{\mu}_l + \boldsymbol{\mu}_s) \cdot \mathbf{B} = (m_l + 2m_s)\mu_B B \quad (5.2.28)$$

(3) 钠原子的基态为  $3S$ ，第一激发态为  $3P$ ，第一激发态向基态跃迁为  $3P \rightarrow 3S$ 。

对  $3P$  态，其量子数为

$$l = 1, \quad m_l = 0, \pm 1; \quad s = \frac{1}{2}, \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (5.2.29)$$

则有

$$m_l + 2m_s = 0, \pm 1, \pm 2 \quad (5.2.30)$$

在此处，关于  $m_l$  的取值，部分同学可能会困惑：既然是外加了强磁场，那么是不是磁矩会被“强行”扭转至与外磁场平行的方向呢？也就是说，不会有  $m_l = 0$  的那一项？在此磁场中钠的第一激发态  $3P$  分裂为 5 条，其取向能为

$$\Delta E = (0, \pm 1, \pm 2)\mu_B B \quad (5.2.31)$$

对  $3S$  态，其量子数为

$$l = 0, \quad m_l = 0; \quad s = \frac{1}{2}, \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (5.2.32)$$

则有

$$m_l + 2m_s = \pm 1 \quad (5.2.33)$$



在此磁场中钠的基态  $3S$  分裂为 2 条，其取向能为

$$\Delta E = (\pm 1)\mu_B B \quad (5.2.34)$$

根据选择定则

$$\Delta m_i = 0, \quad \Delta m_s = 0, \pm 1 \quad (5.2.35)$$

它们之间可发生 6 条跃迁，由于较高的各能级的间距相等，只能产生三个能量差值， $\Delta E = (1, 0, -1)\mu_B B$ ，因此只能观察到三条谱线，其中一条与不加磁场时相同，这时塞曼效应被帕邢-巴克效应所代替。

该题乍一看有些令人摸不着头脑，但是我们应该抓住关键：

- 3s-3p 跃迁的两个精细结构成分：在不考虑原子的精细结构，也就是电子的自旋的情况下，3p 能级到 3s 能级的跃迁应该仅有一条谱线。之所以会出现两条波长非常接近的谱线，是因为 3p 分裂成了  $3^2P_{3/2}$  和  $3^2P_{1/2}$ 。
- 与精细结构相当的塞曼分裂：在外加磁场的情况下，显然  $3^2P_{3/2}$  和  $3^2P_{1/2}$  还会进一步分裂，故最终的目标是进行一个数量级的估算：

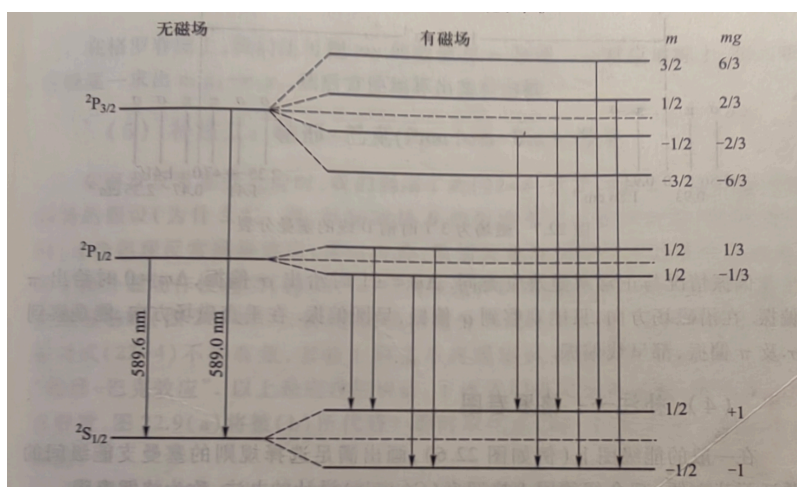


图 9: 3s-3p 钠原子能级示意图

以  $3^2P_{3/2}$  为例，其发生塞曼分裂后的最高能级和最低能级的能级差为  $\Delta E = (2 - (-2))\mu_B B = 4\mu_B B$ 。如图9所示，我们最终希望的是，估算需要多大量级的磁场，才能让  $\Delta E$  与  $3^2P_{3/2}$  和  $3^2P_{1/2}$  之间能量差相同。

也就是说，我们最后可以列出式子：

$$\Delta E = 4\mu_B B = hc\left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right) \Rightarrow B \approx 10^4 T \quad (5.2.36)$$

## 6 多电子原子：泡利原理

### 6.1 题目

**Q 6.1.1:** 假设两个等效的 d 电子具有很强的自旋 - 轨道作用，从而导致 j-j 耦合，试求它们总角动量的可能值。当它们发生 L-S 耦合，则它们的总角动量的可能值又如何？在两种情况下，可能的状态数目及相同 J 值出现的次数是否相同？

**Q 6.1.2:** 依 L-S 耦合法则，下列电子组态可形成哪些原子态？其中哪个态能量最低？  
(1)  $np^4$ ；(2)  $np^5$ ；(3)  $nd(n'd)$

**Q 6.1.3:** 试证明，一个支壳层全部填满的原子必定具有  $^1S_0$  的基态。

**Q 6.1.4:** 依照 L-S 耦合法则， $(nd)^2$  组态可形成哪几种原子态？能量最低的是哪个态？并依此确定钛原子的基态

### 6.2 解析

**Q 6.1.1** 对两个等效的 d 电子，若发生 L-S 耦合，则有：

$$s_1 = s_2 = \frac{1}{2}, \quad S = 0, 1; \quad l_1 = l_2 = 2, \quad L = 0, 1, 2, 3, 4$$

根据偶数定则（即对于 2 个同科电子，由于泡利原理的限制，只有  $L + S$  为偶数的原子态才可能存在）：

- 当  $S = 0$  时， $L = 0, 2, 4$ ，对应的原子态为  $^1S_0, ^1D_2, ^1G_4$
- 当  $S = 1$  时， $L = 1, 3$ ，对应的原子态为  $^3P_{2,1,0}, ^3F_{4,3,2}$

若发生 j-j 耦合，则有：

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

根据泡利原理，同一状态  $(n, l, j, m_j)$  的电子只有 1 个，则：

- $j_1, j_2$  分别为  $\frac{3}{2}, \frac{5}{2}$  时， $J = |j_1 + j_2|, \dots, |j_1 - j_2|$ ，不受泡利不相容原理的限制，故形成的原子态为  $(\frac{3}{2}, \frac{5}{2})_{4,3,2,1}$

	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$
$\frac{3}{2}$	—			
$\frac{1}{2}$	2	—		
$-\frac{1}{2}$	1	0	—	
$-\frac{3}{2}$	0	-1	-2	—

表 2:  $j_1 = j_2 = \frac{3}{2}$

- $j_1, j_2$  为  $\frac{3}{2}$  时， $J$  的可能值为 0, 2，形成的原子态为  $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})_{2,0}$ 。此处是一个非常令人费解的点：在 2 中分明出现了 1，为什么在此处  $J$  的可能值还只能为 0, 2？我们可以仔细思考该表格的物理含义：

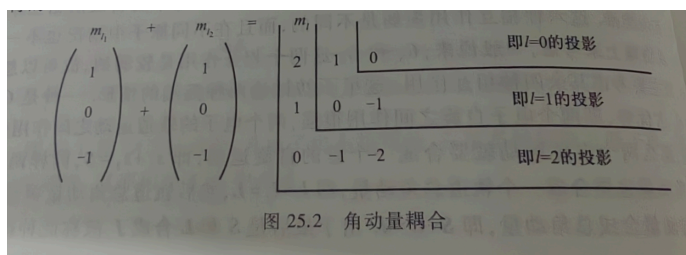


图 25.2 角动量耦合

图 10

参考教材关于该方法的解释，每一个“L”字型的行列实际上对应了角动量的投影。而在该题的情景下，因为泡利不相容原理，部分角动量被“压缩”了。那么到底是哪些角动量被压缩了呢？根据总的量子态数为六，而每个角动量  $\mathbf{J}$  对应的量子态数为  $2\mathbf{J} + 1$ ，我们能够计算出， $\mathbf{J} = 0, 1$ 。

	$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{5}{2}$
$\frac{5}{2}$	—					
$\frac{3}{2}$	4	—				
$\frac{1}{2}$	3	2	—			
$-\frac{1}{2}$	2	1	0	—		
$-\frac{3}{2}$	1	0	-1	-2	—	
$-\frac{5}{2}$	0	-1	-2	-3	-4	—

表 3:  $j_1, j_2 = \frac{5}{2}$

- $j_1, j_2$  为  $\frac{5}{2}$  时,  $J$  的可能值为 0, 2, 4, 形成的原子态为  $(\frac{5}{2}, \frac{5}{2})_{4,2,0}$ 。分析方法与  $j_1 = j_2 = \frac{3}{2}$  类似。

在两种情况下, 可能状态的数目都为 9 个, 其中  $J = 4$  出现 2 次,  $J = 3$  出现 1 次,  $J = 2$  出现 3 次,  $J = 1$  出现 1 次,  $J = 0$  出现 2 次, 相同  $J$  值出现的次数相同。

#### Q 6.1.2

**注意: 等效仅等效原子态, 而不等效能级排列情况!**

(1)  $np^4$  与  $np^2$  具有相同的原子态。对  $np^2$ ,  $l_1 = l_2 = 1$ ,  $L = 2, 1, 0$ ;  $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$ ,  $S = 0, 1$ 。根据偶数定则:

- 当  $S = 0$  时,  $L = 0, 2$ , 对应原子态为  $^1S_0, ^1D_2$
- 当  $S = 1$  时,  $L = 1$ , 对应原子态为  $^3P_{2,1,0}$

利用洪特定则,  $np^4$  电子数超过半满,  $J$  反常序, 能量最低的原子态为  $^3P_2$ 。

(2)  $np^5$  与  $np^1$  具有相同的原子态。对  $np^1$ ,  $l = 1$ ,  $s = \frac{1}{2}$ , 对应原子态为  $^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}$ 。利用洪特定则,  $np^5$  电子数超过半满,  $J$  反常序, 能量最低的原子态为  $^2P_{3/2}$ 。

(3) 对  $nd(n'd)^2$ ,  $l_1 = l_2 = 2$ ,  $L = 4, 3, 2, 1, 0$ ;  $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$ ,  $S = 0, 1$ , 形成的原子态有:

$$^1S_0, ^1P_1, ^1D_2, ^1F_3, ^1G_5, ^3S_1, ^3P_{2,1,0}, ^3D_{3,2,1}, ^3F_{4,3,2}, ^3G_{5,4,3}$$

利用洪特定则, 能量最低的原子态为  $^3G_3$ 。

#### Q 6.1.3

对于支壳层全部填满的情况，所有电子的  $l$  相同，根据泡利原理，每个电子的轨道磁量子数  $m_l$  分别为  $-l, -l+1, \dots, l-1, l$ ，故  $m_L = \sum m_l = 0$ ，对应  $L = 0$ 。自旋磁量子数  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  各占一半，故  $m_S = 0$ ，对应  $S = 0$ 。因此，总角动量  $J = L + S = 0$ ，即形成  $^1S_0$  态。

#### Q 6.1.4

对  $(nd)^2$ ， $l_1 = l_2 = 2$ ， $L = 4, 3, 2, 1, 0$ ； $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$ ， $S = 0, 1$ 。根据偶数定则：

- 当  $S = 0$  时， $L = 0, 2, 4$ ，对应原子态为  $^1S_0$ ， $^1D_2$ ， $^1G_4$
- 当  $S = 1$  时， $L = 1, 3$ ，对应原子态为  $^3P_{2,1,0}$ ， $^3F_{4,3,2}$

利用洪特定则， $nd$  电子数未达到半满， $J$  正常序，能量最低的原子态为  $^3F_2$ 。钛原子的原子序数为 22，价电子组态为  $3d^2$ ，故基态为  $^3F_2$ 。

希望大家能有所受益，也欢迎分享和提出改进意见！

