

目录

第一章 玻尔原子模型	1
1.1 原子的核式结构	1
1.1.1 电子的发现	1
1.1.2 α 粒子散射实验 (1908 年获奖)	1
1.1.3 卢瑟福核式模型 (1911)	2
1.2 原子光谱	2
1.2.1 光谱	2
1.2.2 氢原子光谱和光谱项	2
1.3 玻尔氢原子理论	3
1.3.1 原子行星模型的困难	3
1.3.2 玻尔假设 (1913)	3
1.3.3 玻尔氢原子模型	4
1.4 类氢原子	5
1.4.1 原子核质量的影响	5
1.4.2 类氢离子光谱	6
1.4.3 里德伯原子	6
1.5 弗兰克-赫兹实验 (1914, 1925 年获诺贝尔奖)	6
1.6 玻尔理论的普遍意义与存在的问题	8
第二章 量子力学初步介绍	9
2.1 波粒二象性	9
2.1.1 光的二象性	9
2.1.2 实物粒子的波动性	9
2.2 物质波的统计解释和海森伯不确定原理	10
2.2.1 波函数的统计解释	10
2.2.2 海森伯不确定原理	11
2.3 薛定谔方程	11
2.3.1 薛定谔方程的建立	11
2.3.2 定态薛定谔方程	12
2.4 力学量的平均值, 算符表示和本征值	12
2.4.1 力学量的平均值	12
2.4.2 力学量 A 的算符表示	13
2.4.3 力学量的本征值	13
2.5 定态薛定谔方程的几个简例	14

2.5.1	阶跃势、势垒和隧道效应	14
2.5.2	一维无限深势阱	15
2.5.3	一维谐振子阱	16
第三章	单电子原子	18
3.1	氢原子的定态薛定谔方程	18
3.1.1	中心力场薛定谔方程及其解	18
3.1.2	概率密度	20
3.1.3	原子波函数的宇称	21
3.2	量子数的物理解释	21
3.2.1	主量子数 n	21
3.2.2	轨道角动量及其量子数	21
3.2.3	磁量子数	22
3.2.4	轨道角动量模型	22
3.3	跃迁概率和选择定则	22
3.3.1	原子处于定态时不发射电磁辐射	22
3.3.2	原子跃迁和混合态	23
3.3.3	跃迁率平均寿命	23
3.4	电子自旋	24
3.4.1	轨道磁矩	24
3.4.2	塞曼效应 (1896)	25
3.4.3	斯特恩-盖拉赫实验 (1921)	26
3.4.4	电子自旋	27
3.5	自旋与轨道相互作用	28
3.5.1	自旋-轨道耦合能	28
3.5.2	总角动量和原子磁矩	29
3.6	单电子原子能级的精细结构	30
3.6.1	精细结构	30
第四章	氦原子和多电子原子	33
4.1	氦原子的能级	33
4.1.1	氦原子的光谱和能级	33
4.1.2	氦原子的能级的简单讨论	33
4.2	全同粒子和泡利不相容原理	34
4.2.1	全同粒子与波函数的交换对称性	34
4.2.2	泡利不相容原理	35
4.2.3	交换效应	35
4.3	多电子原子的电子组态	36
4.4	原子的壳层结构和元素周期表 (1869)	38
4.4.1	原子中电子的壳层结构	38
4.4.2	电子壳层的填充	39
4.4.3	满壳层电子状态	40
4.5	多电子原子的原子态和能级	40

4.5.1	LS 耦合	41
4.6	多电子原子的光谱	45
4.6.1	选择定则 (1927)	45
4.6.2	碱金属原子的光谱	45
4.6.3	碱土金属原子的光谱	46

第一章 玻尔原子模型

1.1 原子的核式结构

1.1.1 电子的发现

1. 阴极射线（汤姆孙）：来自于气体放电区，是高速运动的带负电粒子流
 - (a) 气体放电管
 - (b) 阴极射线（汤姆孙）：来自于气体放电区，是高速运动的带负电粒子流
2. 核质比（1897 汤姆孙，1906 获诺贝尔物理学奖）（高中内容公式推导）
3. 1899 汤姆孙利用云雾室测定：
 - (a) 电子电量 $e = 1.6 \times 10^{-19} C$
 - (b) $\frac{e}{m} = 1.758 \times 10^{11} C/kg$
 - (c) $m_e \approx \frac{1}{1836}$ 氢原子质量
4. 汤姆孙原子模型
 - (a) 原子中正电荷分布在原子空间，即在一个半径为 $R \approx 10^{-10} m$ 的区域；电子则均匀嵌在布满正电荷的球内
 - (b) 当原子处于最低的能量状态时，电子处于平衡位置上。当原子被激发时，电子偏离平衡位置，作简谐振动，并且辐射电磁波，频率等于简谐振动频率。但是只发射一种电磁波，而实验测得的原子辐射谱线是非单一的

1.1.2 α 粒子散射实验（1908 年获奖）

1. 实验装置： α 粒子：高速运动的带两个正电荷的氦离子
2. 实验结果
 - (a) 绝大多数 α 粒子经铂箔散射后，只有很小角度的偏转，偏转角小于 2°
 - (b) 有大约 $\frac{1}{8000}$ 的 α 粒子，散射角大于 90°
3. 实验结果分析
 - (a) 汤姆逊原子模型：
$$F_c = \frac{2Ze^2r}{4\pi\epsilon_0 R^3}$$
 - (b) 解释：粒子在球面处受到的作用力最大，只能发生小角度散射，而且多次小角度散射也不可能引起大角度散射

1.1.3 卢瑟福核式模型 (1911)

1. 原子中的电荷集中在原子中心很小的区域：原子核，原子的几乎全部质量也集中在这一区域，电子分布在原子核外
2. α 粒子进入原子时，基本上总在原子核外， $|F_c| = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$
3. 当 r 很小时，正电荷对 α 粒子的作用力可以很大，因而可能发生大角度散射。

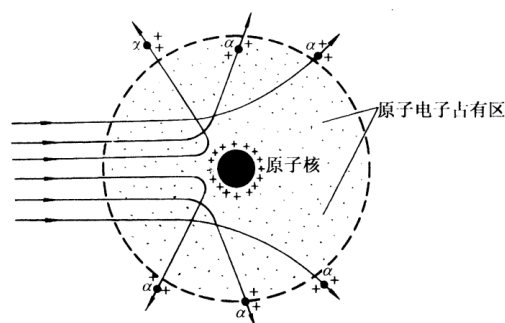


图 1.1: “行星”模型

1.2 原子光谱

1.2.1 光谱

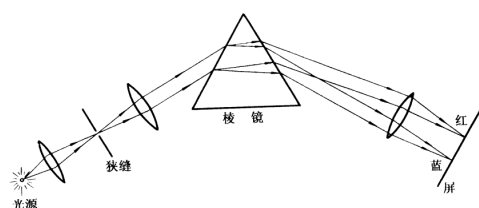


图 1.2: 棱镜光谱仪

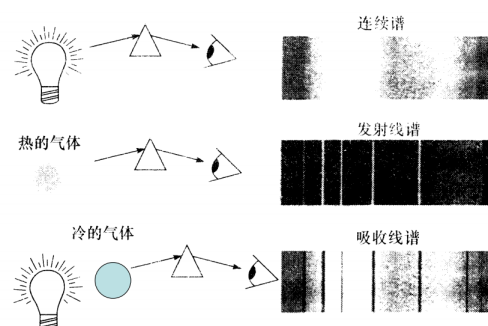


图 1.3: 测得的光谱

1.2.2 氢原子光谱和光谱项

1. 巴耳末线系 (1885)

(a) $\lambda_n = B \frac{n^2}{n^2 - 4}, n = 3, 4, 5 \dots$

(b) 其中 $B = 346.56 \text{ nm}$

(c) 波数 $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$

单位长度波列中所包含波长的数目

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

(d) 式中 $R_H = \frac{4}{B} = 1.0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 称为里德伯常数

(e) 当 $n = 3$, 波长最长, 即 H_α 线

(f) 当 $n \rightarrow \infty$ 时, 波长最短, 该波长称为线系限

2. 光谱线系

(a) 赖曼系 (紫外区)

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

(b) 巴耳末系 (可见光区)

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

(c) 帕邢系 (近红外区)

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), n = 4, 5, 6, \dots$$

(d) 布拉开系 (红外区)

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right), n = 5, 6, 7, \dots$$

(e) 普丰德系 (远红外区)

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right), n = 6, 7, 8, \dots$$

(f) 表达式

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

$$\tilde{\nu} = T_m - T_n, T_n = \frac{R_H}{n^2}, \text{ 称为光谱项}$$

(g) 谱线频率 $\nu = \frac{c}{\lambda} = c\tilde{\nu}$

1.3 玻尔氢原子理论

1.3.1 原子行星模型的困难

1. 原子塌缩

(a) 总能量 $E = -\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$ (b) 上式表明, r 越小, 则能量越小

(c) 电子绕核旋转, 发射电磁波 (即原子发光), 电子能量将逐渐减小, 半径减小, 最终落到原子核上, 整个原子塌缩成只有原子核那样大小。但实验表明, 原子大小是稳定的

(d) 经典理论认为, 原子发光频率等于原子中电子运动的频率 $f = \frac{v}{2\pi r}$,
$$f = \frac{e}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{m_e r^3}},$$

随着电子能量将逐渐减小, 半径减小, 因此频率也将不断增大, 且是连续变化的。但实验原子光谱是一系列分立的线光谱, 不是连续谱

1.3.2 玻尔假设 (1913)

1. 原子存在一系列具有确定能量的稳定状态, 称为定态, E_1, E_2, \dots, E_n

2. 当原子从一个定态跃迁到另一个定态时, 原子的能量状态发生改变, 这时原子发射或吸收电磁辐射, 其频率为:

$$\nu = \frac{|E_n - E_m|}{h}, \text{ 其中 } E_n, E_m \text{ 分别为跃迁前后原子的能量}$$

3. 角动量子化

$$mrv = n\hbar, n = 1, 2, 3, \dots$$

1.3.3 玻尔氢原子模型

1. 氢原子的大小

$$(a) v_n = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \frac{Z}{n}, n = 1, 2, 3, \dots$$

$$(b) r_n = \frac{n\hbar}{m_e v_n} = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \times \frac{n^2}{Z}, n = 1, 2, 3, \dots$$

$$(c) Z = 1, a_0 \equiv \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0.53\text{\AA}. \text{ 玻尔半径}$$

$$(d) r_n = a_0 n^2, n = 1, 2, 3, \dots$$

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

$$(f) \text{ 其中 } \alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}, \text{ 称为精细结构常数}$$

2. 氢原子的定态能量

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

$$(a) r \rightarrow \infty, \text{ 势能为 } 0$$

$$(b) E_1 = -\frac{1}{2} m_e \alpha^2 c^2 \approx -13.6\text{eV}$$

$$(c) \text{ 激发态能级 } E_n = \frac{1}{n^2} E_1, n = 1, 2, 3, \dots$$

$$(d) \text{ 能级非等间隔}$$

$$(e) \text{ 电离能 } 13.6\text{eV}, \text{ 也称为结合能}$$

$$(f) \text{ 自由电子动能大于 } 0, \text{ 位于连续能量区}$$

3. 氢原子的光谱

$$(a) \text{ 里德伯常数理论值 } R_\infty$$

i. 考虑氢原子核式模型中原子核不动, 故将里德伯常数理论值写成 R_∞ , 以区别实验值 R_H

$$\text{ii. } R_\infty = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3 c} = 1.0973731534(13) \times 10^7 \text{m}^{-1}$$

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

iv. 两者非常接近, 有力说明了玻尔假设的正确性

$$(b) \text{ 发射光谱}$$

i. 退激发过程: 电子从高能级跃迁到低能级

ii. 巴耳末线系: 氢原子从 $n > 2$ 激发态向 $n = 2$ 激发态跃迁产生

iii. 赖曼 ($n=1$), 帕邢 ($n=3$), 布拉开 ($n=4$), 普丰德 ($n=5$)

iv. 能级间跃迁

$$\text{A. 光谱项 } T_n = \frac{R_H}{n^2}$$

$$\text{B. 能级与光谱项关系 } T_n = -\frac{E_n}{hc}, E_n = -\frac{hcR_H}{n^2}$$

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

(c) 吸收光谱

- i. 原子中的电子从低能级 E_m 跃迁到高能级 E_n , 吸收光子能量为: $h\nu = hc\tilde{\nu} = E_n - E_m$
- ii. 吸收光谱 (暗线) 与发射光谱 (明线) 的频率相同
- iii. 低温下, 原子从 $m = 1$ 基态跃迁到 $n > 1$ 状态, 产生莱曼线系吸收谱
- iv. 高温下, 原子从 $m = 2$ 激发态跃迁到 $n > 2$ 状态, 产生线系吸收谱

(d) 连续谱

- i. 自由电子 \rightarrow 束缚电子跃迁
- ii. 发出光子能量为 $h\nu = \frac{1}{2}m_e v^2 - E_m$
- iii. 由于自由电子速度 v 是连续变化的, 因此波数也是连续变化的, 连续谱出现在线系限之上
- iv. 逆过程: 处于基态的电子吸收的能量大于 13.6eV , 就称为自由电子。若电子吸收的能量是电磁场能量, 这就是光电效应

(e) 受激吸收, 自发辐射, 受激辐射

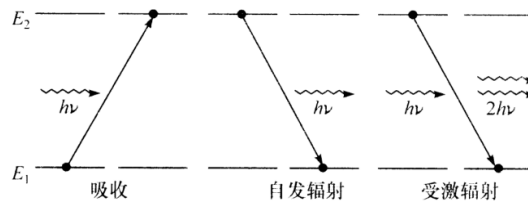


图 1.4: 受激吸收, 自发辐射, 受激辐射

1.4 类氢原子

1.4.1 原子核质量的影响

1. 分析

- (a) 由于原子核质量远远大于电子质量, 即当原子核质量视为无穷大时, 可以假设原子核静止, 于是电子绕作圆周运动
- (b) 由于原子核质量并不是无穷大, 所以原子核与电子在库仑力作用下共同运动
- (c) 氢原子的运动可分解成两部分: 原子核与电子的质心运动、原子核与电子相对质心的运动

2. 能量 E

- (a) 约化质量 $\mu = \frac{m_e M}{M + m_e}$
- (b) $E_n = -\frac{\mu e^4 Z^2}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}, n = 1, 2, 3, \dots$

$$(c) \quad r_n = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \times \frac{n^2}{Z}$$

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

$$(e) \quad R_M = \frac{\mu}{m_e} R_\infty = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M}}$$

1.4.2 类氢离子光谱

1. 类氢离子：原子核外只有一个电子，而核电荷数 $Z > 1$ 的体系，如 He^+, Li^{++}

2. 毕克林线系 (1897)

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{k^2} \right), k = 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5 \dots$$

3. 氦离子 $Z = 2$

$$(a) \quad \text{能级 } E_n = -\frac{\mu e^4 Z^2}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2} = \frac{4E_{Hn}}{1 + \frac{m_e}{M}}$$

$$(b) \quad \text{波数 } \tilde{\nu} = \frac{E_n - E_m}{hc} = 4 \frac{E_{Hn} - E_{Hm}}{\left(1 + \frac{m_e}{M}\right) hc}$$

$$(c) \quad \text{利用 } E_n = -\frac{hcR_\infty}{n^2}, \text{ 波数可表示为 } \tilde{\nu} = \frac{4R_\infty}{1 + \frac{m_e}{M}} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$(d) \quad \text{令 } R_{He} \equiv R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M}}, \quad \tilde{\nu} = 4R_{He} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$(e) \quad \text{取 } m = 4, \text{ 得 } \tilde{\nu} = R_{He} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{k^2} \right), k = \frac{n}{2} = \frac{5}{2}, \frac{6}{2}, \frac{7}{2}, \dots$$

(f) 结果与毕克林线系几乎完全一致 (k 与 n 不同，氦离子与氢原子的里德伯常数不同)

(g) $R_{He} \approx 1.097224 \times 10^7 m^{-1}$ ，与实验值几乎完全符合

1.4.3 里德伯原子

1. 激发电子的轨道远离其它电子，半径 $r_n = a_0 n^2$ 很大，实验室 $n: 10 \sim 290$ ，天体 $n: 350$ ，原子处于高激发态

2. 寿命非常长 $ms \sim s$ ，而一般低激发态寿命为 $10^{-8}s$

3. 原子核和所有的内电子组成一个电荷为 $+e$ 的“原子实”

4. 在相对弱的电场下可以被很强的极化

1.5 弗兰克-赫兹实验 (1914, 1925 年获诺贝尔奖)

1. 利用电子与原子碰撞，证明原子的能级存在

2. 装置和结果

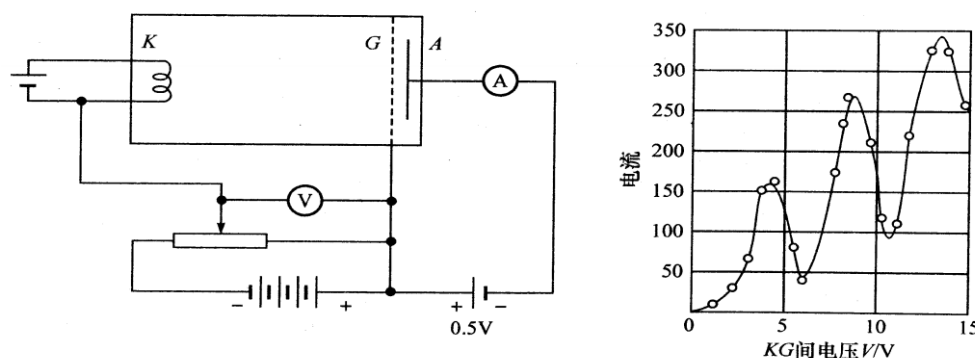


图 1.5: 装置简图和曲线

3. 分析

(a) 电子与原子碰撞后能量

- i. 原子：碰撞后所获动能非常小，可忽略不计
- ii. 电子：
 - A. 弹性碰撞：碰撞后电子动能不变，只是改变运动方向
 - B. 非弹性碰撞：碰撞后电子失去的动能转化为原子内部的能量，使原子激发或电离。若原子的能量是分立的，碰撞后原子从基态跃迁激发态，电子失去的动能也是分立的

(b) 碰撞与伏安关系 $I(V_{GK})$

- i. 在阴极和栅极之间，电子加速；在栅极和阳极之间，电子减速
- ii. 电子与汞原子碰撞后
 - A. 弹性碰撞：电子动能没有损失，可以通过栅极，达到阳极，形成电流
 - B. 非弹性碰撞：电子动能损失，不能通过栅极，达到阳极，对电流 I 无贡献
- iii. $V_G < V_1$ 情况
 - A. $eV_1 = 4.9\text{eV}$
 - B. 电子动能小于 $eV_1 = 4.9\text{eV}$ 只能发生弹性碰撞，汞原子没有被激发，电子动能没有损失。电子有足够动能，可以通过栅极，达到阳极，形成电流 I
 - C. 随着 V_G 增加，电子动能增加，达到阳极电子数目增多，电流按 $V^{\frac{3}{2}}$ 规律增加
- iv. $V_{1min} > V_G > V_1$ 情况
 - A. V_{1min} 对应电流达到第一极小值时 V_{GK}
 - B. 电子动能大于 $eV_1 = 4.9\text{eV}$ ，若发生非弹性碰撞，汞原子被激发，电子动能损失 $\Delta E_k = E_k - 4.9\text{eV}$ 。电子通过栅极后，没有足够能量达到阳极
 - C. 仍有部分电子没有发生非弹性碰撞，故可以达到阳极，故电流不为 0
 - D. V_{GK} 间电压越大，电子动能越大，发生非弹性碰撞电子数越多，故电流 I 下降
 - E. $V_{GK} : 0 \rightarrow 4.9\text{eV} \rightarrow V_{1min}$ ，电流曲线形成一个峰

- v. $V_{2max} > V_G > V_{1min}$ 情况
- A. $V_{2max} = 2 \times 4.9eV$: 对应电流达到第二极大值时 V_{GK}
 - B. 部分电子经过第一次非弹性碰撞后, 剩余的动能足够大, 到达阳极
 - C. V_{GK} 间电压越大, 电子剩余动能越大, 达到阳极电子数目增多, 电流再次增加
 - D. $V_{GK} = 2 \times 4.9eV$, 电子发生第二次非弹性碰撞, 汞原子被激发
- vi. $V_{GK} > 2 \times 4.9eV$ 情况
- A. 电子经过第二次非弹性碰撞, 电子剩余动能太小, 不能达到阳极
 - B. 但仍有部分电子没有发生非弹性碰撞, 故可以达到阳极, 故电流不为 0
 - C. V_{GK} 间电压越大, 电子动能越大, 发生二次非弹性碰撞电子数越多, 电流下降
 - D. $V_{GK} : V_{1min} \rightarrow 2 \times 4.9eV \rightarrow V_{2min}$, 电流曲线形成第二个峰
 - E.
- vii. 同理第三、四.....个峰对应第三、四.....汞原子被激发到第一激发态
- (c) 总之, 弗兰克-赫兹实验证明了原子能级的存在

1.6 玻尔理论的普遍意义与存在的问题

1. 正确方面 (对各种原子都成立)

- (a) 原子存在定态
- (b) 原子能量是量子化的
- (c) 原子角动量是量子化的
- (d) 对应原理: 当量子数 n 很大时, 经典与量子理论的预言一致

2. 存在的问题

- (a) 半经典理论: 量子假设 + 经典理论, 缺乏逻辑的统一性
- (b) 不能解释光谱线的强度、极化和选择定则
- (c) 无法解释其它复杂原子光谱

第二章 量子力学初步介绍

2.1 波粒二象性

2.1.1 光的二象性

1. 实验基础

- (a) 黑体辐射
- (b) 光电效应
- (c) 康普顿散射

2. 光子

2.1.2 实物粒子的波动性

1. 德布罗意假设 (1923)

- (a) 假设：实物粒子具有波动性，满足

$$E = h\nu = \hbar\omega, p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$$

- (b) 意义

- i. 统一实物粒子与光子这两种物质形态——都具有波粒二象性
- ii. 对玻尔量子化条件 $L = n\hbar$ 作出解释
 - A. 氢原子作稳定圆周运动的电子与驻波相对应（即氢原子具有能量确定状态），并且满足 $2\pi r = n\lambda$
 - B. 相应角动量为 $L = pr = \frac{h}{\lambda} \frac{n\lambda}{2\pi} = n\hbar, n = 1, 2, 3, \dots$

- (c) 实物粒子波长

- i. 设粒子能量为 E ，动量为 p ，静质量为 m_0
- ii. 在非相对论情形下： $\lambda \approx \frac{h}{\sqrt{2m_0 E_k}} = \frac{h}{m_0 v}$

2. 实验基础

- (a) 戴维孙和革末 (1926)
- (b) 汤姆孙多晶的金属铂薄箔电子衍射
- (c) 电子双缝干涉
 - i. 1961 年首次实验成功

- ii. 1989 年单电子双缝干涉成功
- (d) 中子、氦原子、氢分子、以及大分子碳 -60、碳-70 的波动性都得到证实, 都满足

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

2.2 物质波的统计解释和海森伯不确定原理

2.2.1 波函数的统计解释

1. 波粒二象性的本质

- (a) 粒子性: 质量, 电量; 位置, 速度 (轨道)
- (b) 波动性: 相干叠加性 (干涉衍射); 实在物理量的波动 (波长、周期)

2. 波粒二象性分析

- (a) 电子本身就是一个波包 (但是电子衍射实验没有测到“电子的一部分”)
- (b) 波动性是由于由大量电子分布于空间而形成的疏密波 (但是单个电子就具有波动性)

3. 自由粒子波函数

- (a) 德布罗意波为平面波
- (b) 波函数
 - i. $\Psi(\vec{r}, t) = \Psi_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)$
 - ii. $\Psi(\vec{r}, t) = \Psi_0 \exp(i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t))$
 - iii. $\Psi(\vec{r}, t) = \Psi_0 \exp\left(\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)\right)$
 - iv. 式中 Ψ_0 为波幅

4. 波函数的统计解释

- (a) 双缝实验再分析
 - i. 光双缝干涉: 强度, 光子数密度, 光子的数目, 概率
 - ii. 电子双缝干涉: 强度, 电子的数目, 概率
- (b) M.Born 的统计解释 (1926)
 - i. 空间 \vec{r} 处找到粒子的几率密度: $|\Psi(\vec{r})|^2$, 即几率波强度
 - ii. 空间 \vec{r} 处 $dx dy dz$ 体积元中找到粒子的几率:

$$|\Psi(\vec{r})|^2 dx dy dz$$
 - iii. 波函数归一化条件: 在没有粒子产生和湮灭情况下: $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(\vec{r})|^2 dx dy dz = 1$
 - iv. 微观粒子的波动性反映了微观粒子运动的一种统计规律性, 称为概率波
 - v. 几率波幅 $\Psi(\vec{r})$
 - A. 不代表实在的物理量的波动
 - B. $\Psi(\vec{r})$ 与 $C\Psi(\vec{r})$ 所描述的相对概率分布是完全相同的
在这一点上, 概率波与经典波有本质区别
 - C. 该诠释已经被无数实验观测所证实
 - D. 波函数满足条件单值、有限、连续

2.2.2 海森伯不确定原理

1. 力学量 p 、 q

- (a) 力学量 p 、 q 算符: \hat{p} 、 \hat{q} 代表对波函数的一种运算
- (b) 坐标算符: $\hat{r} = \vec{r}$, $\hat{x} = x$, $\hat{y} = y$, $\hat{z} = z$
- (c) 动量算符 $\hat{P} = -i\hbar\vec{\nabla} = -i\hbar\left(\vec{i}\frac{\partial}{\partial x} + \vec{j}\frac{\partial}{\partial y} + \vec{k}\frac{\partial}{\partial z}\right)$
- (d) p 和 q 对易: $\hat{p}\hat{q}\Psi - \hat{q}\hat{p}\Psi = 0$
- (e) p 和 q 不对易: $\hat{p}\hat{q}\Psi - \hat{q}\hat{p}\Psi \neq 0$
- (f) x 与 \hat{p}_x 不对易, y 与 \hat{p}_x 对易

2. 海森伯不确定关系

- (a) 若两个力学量 p 和 q 不对易, 则力学量 p 与 q 不能同时具有确定的值。设力学量 p 与 q 的不确定值或均方根误差为 Δp 和 Δq , 则它们必须满足 $\Delta p \Delta q \geq \frac{\hbar}{2}$
 - * 不确定值 $\Delta p = p - \bar{p}$
 - * 均方根误差为 $\Delta p = \sqrt{p^2 - \bar{p}^2}$
- (b) 不确定关系的存在根源于微观粒子的波动性
- (c) 不确定关系式可由量子力学严格推导出
- (d) 位置和动量的不确定关系:
 - i. $\Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$, $\Delta p_y \Delta y \geq \frac{\hbar}{2}$, $\Delta p_z \Delta z \geq \frac{\hbar}{2}$
 - ii. 坐标的不确定性越小, 则动量的不确定性越大, 反之亦然
 - iii. 在两个相互垂直的方向上, 动量和坐标之间不存在任何制约关系
- (e) 能量和时间的不确定关系:
 - i. $\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$
 - ii. Δt 可视为原子处于某一状态 (能级 E) 的平均时间, 即寿命 $\Delta t = \tau$, 该状态的能级不确定范围, 即能级宽度为 $\Delta E = \Gamma$, 由此可得 $\Gamma \approx \frac{\hbar}{\tau}$

2.3 薛定谔方程

2.3.1 薛定谔方程的建立

1. 必须满足的条件

- (a) $\lambda = \frac{h}{p}$, $\nu = \frac{E}{h}$
- (b) 对于非相对论运动, 微观粒子系统中粒子数守恒
- (c) $E = \frac{p^2}{2m} + V$

2. 自由粒子 ($V = 0$) 波函数满足的方程

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

(b) 以上方程可按以下方法产生：首先根据 $E = \frac{p^2}{2m}$ ，将波函数 $\Psi(\vec{r}, t)$ 右乘上式两侧，

$$\text{可得 } E\Psi(\vec{r}, t) = \frac{p^2}{2m}\Psi(\vec{r}, t)$$

然后作如下替换：

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \vec{p} \rightarrow -i\hbar \vec{\nabla}, \vec{p}^2 \rightarrow -\hbar^2 \vec{\nabla}^2$$

带入可得上式

$$(c) \text{ 势场 } V(\vec{r}, t) \text{ 中运动粒子: } E = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}, t) \rightarrow E\Psi(\vec{r}, t) = \left(\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}, t) \right) \Psi(\vec{r}, t)$$

$$\text{作替代 } E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \vec{p} \rightarrow -i\hbar \vec{\nabla}, \vec{p}^2 \rightarrow -\hbar^2 \vec{\nabla}^2$$

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

- i. 该方程描述一个质量为 m 的粒子在势场 $V(\vec{r}, t)$ 中波函数随时间变化的因果关系。一旦初始状态 $V(\vec{r}, 0)$ 给定，以后任何时刻 t 的状态 $V(\vec{r}, t)$ 原则上也就完全确定
- ii. 该方程仅仅是假设，其正确性由实验检验
- iii. 波函数是复数，不具有物理意义，而波函数绝对值平方表示粒子在空间出现的几率密度

2.3.2 定态薛定谔方程

1. 势能 $V = V(\vec{r})$
2. 分离薛定谔方程，令 $\Psi(\vec{r}, t) = u(\vec{r})f(t)$
3. 薛定谔方程的解为 $\Psi(\vec{r}, t) = \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right)u(\vec{r})$
4. 上式中 $u(\vec{r})$ 包含 $f(0)$ ，并且满足定态薛定谔方程 $\left(-\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} + V(\vec{r})\right)u(\vec{r}) = Eu(\vec{r})$
5. 一维情况下： $\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right)u(x) = Eu(x)$
6. 常数 E 为粒子总能量
7. 定态特征
 - (a) 定态的粒子的总能量 E 不随时间改变
 - (b) 与定态相应的物质波频率为 $\omega = \frac{E}{\hbar}$
 - (c) 几率密度： $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = |\exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right)u(\vec{r})|^2 = |u(\vec{r})|^2$
只与位置坐标有关而与时间无关

2.4 力学量的平均值，算符表示和本征值

2.4.1 力学量的平均值

$$1. \text{ 位置矢量: } \langle \vec{r} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \vec{r} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dx dy dz = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\vec{r}, t) \vec{r} \Psi(\vec{r}, t) dx dy dz$$

2. 势能: $\langle V(\vec{r}) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} V(\vec{r}) |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dx dy dz = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\vec{r}, t) V(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t) dx dy dz$
3. 动量: 粒子出现在 \vec{r} 处的几率密度不是粒子具有动量的几率密度
 - (a) 位置越确定, 动量就越不确定
 - (b) 粒子动量与波长有关, 而波长与位置无关, 故粒子动量与位置无关
4. 动量平均值: $\langle \vec{p} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\vec{r}, t) (-i\hbar \vec{\nabla}) \Psi(\vec{r}, t) dx dy dz$
 引入动量算符 $\hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla} = -i\hbar \left(\hat{i} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial}{\partial z} \right)$
 $\langle \vec{p} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\vec{r}, t) \hat{\vec{p}} \Psi(\vec{r}, t) d\vec{r}$
5. 动能: $\langle T \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\vec{r}, t) \frac{\hat{p}^2}{2m} \Psi(\vec{r}, t) d\vec{r} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\vec{r}, t) \left(-\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} \right) \Psi(\vec{r}, t) d\vec{r}$
6. 总能量: $\langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\vec{r}, t) \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) d\vec{r}$, 其中 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} + V(\vec{r}, t)$, 称为哈密顿算符
7. 任意力学量 A 的平均值
 $\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\vec{r}, t) \hat{A} \Psi(\vec{r}, t) d\vec{r}$, \hat{A} 是力学量 A 的算符

2.4.2 力学量 A 的算符表示

1. 位矢 $\hat{\vec{r}} = \vec{r}$
2. 势能 $\hat{V}(\vec{r}) = V(\vec{r})$
3. 动量 $\hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla} = -i\hbar \left(\hat{i} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial}{\partial z} \right)$
4. 动能 $\hat{T} = -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m}$
5. 能量, 哈密顿算符 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} + V(\vec{r}, t)$
6. 角动量 $\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}$

2.4.3 力学量的本征值

1. 定态薛定谔方程可写成 $\hat{H}u(\vec{r}) = Eu(\vec{r})$, 该方程称为 \hat{H} 的本征方程, $u(\vec{r})$ 为 \hat{H} 的本征函数, E 为 \hat{H} 的本征值
2. 本征问题
 - (a) 本征方程 $\hat{A}\Psi = A\Psi$, 波函数 Ψ 称为算符 \hat{A} 的本征函数
 - (b) 本征值
 - i. 本征方程中 A 称为算符 \hat{A} 的本征值
 - ii. 假设: 力学量 A 的测量值就是算符 \hat{A} 的本征值
 - iii. 力学量的平均值 (期待值) 就是本征值
 - iv. 若两个力学量具有共同的本征函数, 那么, 这两个力学量对易, 一定可以同时具有确定值

2.5 定态薛定谔方程的几个简例

2.5.1 阶跃势、势垒和隧道效应

1. 阶跃势

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

(b) 势场在 $x = 0$ 处突变

(c) 在 $x < 0$, 粒子自由运动, 在 $x > 0$, 若粒子能量 $E < V_0$ 按照经典理论, 粒子不存在

(d) 一维定态薛定谔方程的解

$$i. k_1 \equiv \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}, k_2 \equiv \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}, (E < V_0)$$

$$ii. \begin{cases} u_1(x) = \frac{D}{2} \left(1 + i \frac{k_2}{k_1} \right) e^{ik_1 x} + \frac{D}{2} \left(1 - i \frac{k_2}{k_1} \right) e^{-ik_1 x} & x < 0 \\ u_2(x) = D e^{-k_2 x} & x > 0 \end{cases}$$

iii. D 的系数由波函数归一化条件确定

iv. 讨论

A. $x < 0$ 区域, $e^{ik_1 x}$ 表示向右传播的波 (入射波), $e^{-ik_1 x}$ 表示向左传播的波 (反射波), 两者的振幅的绝对值相等, 这两列波叠加后形成驻波

B. $x > 0$ 区域, 即使粒子总能量小于势能, 也有出现的几率, 这是粒子波动性的表现。 $\Delta x \approx \frac{1}{k_2} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_0 - E)}}$ 称为透入距离

2. 势垒

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

(b) 经典结果: 当粒子从左边向右边运动时, 因为 $V_0 > E$, 粒子被反弹回来, 不能进入 $x > 0$ 区域

(c) 定态薛定谔方程通解

$$i. \begin{cases} u_1(x) = A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x} & x < 0 \\ u_2(x) = A_2 e^{k_2 x} + B_2 e^{-k_2 x} & 0 < x < a \\ u_3(x) = A_3 e^{ik_1 x} & x > a \end{cases}$$

$$ii. \text{ 其中 } k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, k_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

iii. 系数由 $x = 0, x = a, \Psi, \Psi'$ 归一化条件确定

(d) 几率密度 $E < V_0, x > 0$ 区域几率密度不为 0 (隧道效应)

(e) 透射系数

$$i. T = \frac{\text{透射几率流密度}}{\text{入射几率流密度}} = \frac{|A_3|^2 V_3}{|A_1|^2 V_1}$$

- ii. $\because k_1 = k_3, \therefore V_1 = V_3$, 故 $T = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2}$
 iii. 当 $V_0 \gg E$, 或 a 较大, 即 $k_2 a \gg 1$, 可得

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

- iv. 透射系数 T 与势垒宽度 a , $V_0 - E$ 和粒子质量 m 有关
 v. 电子 $T \approx 0.51$, 质子 $T \approx 2.5 \times 10^{-38}$

(f) 扫描隧道显微镜 STM (1981)

- i. 探针直径小于 nm
 ii. 探针和样品的间隙对应一个势垒, 间距为势垒宽度 a
 iii. 在探针和样品间加一个小电压, 当 a 为 nm 或更小时, 会出现隧道电流, 其强度与探针和样品表面原子的电子态密度, a 以及所加电压有关
 iv. 横向分辨率为 $0.1nm$, 纵向分辨率为 $0.001nm$

2.5.2 一维无限深势阱

$$1. V(x) = \begin{cases} 0 & |x| < \frac{a}{2} \\ \infty & |x| > \frac{a}{2} \end{cases}$$

2. 经典结果: $|x| < \frac{a}{2}$ 内, 粒子动量大小不变。在 $|x| = \frac{a}{2}$ 处粒子的运动方向要突然改变, 粒子可以具有任意大于零的有限能量。粒子不能进入 $|x| > \frac{a}{2}$ 的区域
 3. 定态薛定谔方程

$$(a) \begin{cases} u(x) = 0 & |x| > \frac{a}{2} \\ u(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos k_n x, n = 1, 3, 5, \dots & |x| < \frac{a}{2} \\ u(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin k_n x, n = 2, 4, 6, \dots & |x| < \frac{a}{2} \end{cases}$$

$$(b) k_n = n\frac{\pi}{a}, n = 1, 2, 3, \dots, k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \lambda = \frac{\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar}$$

4. 几率密度分布

- (a) 在 $|x| < \frac{a}{2}$ 区域内, 粒子的几率密度分布是振荡的, 不均匀的
 (b) 当 $n \rightarrow \infty$, 几率密度振荡非常密集, 各处几率密度趋于相同 (经典结果)

5. 平均值 $\langle x \rangle = 0$

$$6. \text{能量 } E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2}, n = 1, 2, 3, \dots$$

- (a) 能量量子化, 能级分布是不均匀的
 (b) 当 n 很大时, 能级可视为是连续的
 (c) 最低能量即零点能不为 0, 这与经典粒子不同, 这是微观粒子波动性的表现。“静止的波”是没有意义的。
 (d) 利用动量计算的能量与上面能量公式的计算结果数量级一样

2.5.3 一维谐振子阱

1. $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$

2. 波函数

(a) 能量本征方程: $\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right) \Psi(x) = E\Psi(x)$

(b) 条件: 谐振子只存在束缚态, 即在 $|x| \rightarrow \infty$ 处, $\Psi(x) \rightarrow 0$

(c) $\frac{d^2}{d\xi^2} \Psi + (\lambda - \xi^2) \Psi = 0$

其中 $\xi = \alpha x, \alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}, \lambda = \frac{E}{\frac{1}{2}\hbar\omega}$

(d) 方程 $\xi \rightarrow \pm\infty$ 渐近解: $\xi \rightarrow \pm\infty$ 时, $\Psi \sim e^{\pm\frac{\xi^2}{2}}$, 但 $e^{\frac{\xi^2}{2}}$ 不满足束缚态条件, 弃之

(e) 能量本征方程解

i. 将 $\Psi = e^{-\frac{\xi^2}{2}} u(\xi)$ 带入能量本征方程, 求出 $u(\xi)$ 满足的厄密方程

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} - 2\xi \frac{du}{d\xi} + (\lambda - 1)u = 0$$

ii. 一般情况下, 解是一个无穷级数, $u(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \xi^n$, c_n 的递推关系

$$c_{n+2} = \frac{2n - (\lambda - 1)}{(n+2)(n+1)} c_n, n = 0, 1, 2, \dots$$

iii. 当 $|\xi| \rightarrow \infty$ 时, 无穷级数解的渐进行为是 $u(\xi) \sim e^{\xi^2}$, 代入厄密方程所得出的 Ψ 不能满足束缚态条件。因此, 为保证束缚态条件, 必须要求 $u(\xi)$ 中断为一个多项式

iv. 可以证明, 只要方程中的参数满足如下条件

$\lambda - 1 = 2n, n = 0, 1, 2, \dots$ 时, 才有一个多项式解, 记为 $H_n(\xi)$ (厄密多项式)

$$H_n(\xi) = \frac{(-1)^n}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\xi^2} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n}$$

v. 正交归一的谐振子能量本征函数 (实) 为

$$\Psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}} H_n(\alpha x)$$

(f) 谐振子能量本征值: 由 $\lambda = \frac{E}{\frac{1}{2}\hbar\omega}$ 和 $\lambda - 1 = 2n$ 可得

$$E = E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, n = 0, 1, 2, \dots$$

(g) 讨论

i. 谐振子的能级是均匀分布的, 这是由 $V(x) \propto x^2$ 所决定的。相邻的两能级的间隔为能级 $\hbar\omega$, 只和谐振子的固有频率有关

ii. 最低的三条能级上的谐振子波函数如下:

$$A. \Psi_0(x) = \frac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{\frac{1}{4}}} e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}}$$

$$\text{B. } \Psi_1(x) = \frac{\sqrt{2\alpha}}{\pi^{\frac{1}{4}}} \alpha x e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}}$$

$$\text{C. } \Psi_0(x) = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}}} \sqrt{\frac{\alpha}{2}} (2\alpha^2 x^2 - 1) e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}}$$

iii. 基态最低能量 (零点能) $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$ 不为零, 这是粒子波动性的表现 (也可以用不确定关系确定)

iv. 位置概率分布:

A. 基态: 在 $x = 0$ 处, 经典几率最小, 量子几率最大

B. 当 $n \rightarrow \infty$, 几率密度振荡非常密集, 各处几率密度趋于相同 (经典结果)

C. $E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ 对于某一点或某一区域粒子不成立, 因为动能和势能不能同时确定, 只有

$$\langle E \rangle = \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right\rangle$$

第三章 单电子原子

3.1 氢原子的定态薛定谔方程

3.1.1 中心力场薛定谔方程及其解

1. 分离定态薛定谔方程

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

(b) 氢原子定态薛定谔方程 $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 u(r, \theta, \varphi) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} u(r, \theta, \varphi) = E u(r, \theta, \varphi)$

(c) 设 $u(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ ($u_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)\Theta_{l,m_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)$), 带入方程

(d) ... 这 3 个变量互相独立, 只有令方程两边等于同一个常数时, 方程才成立。令这常数为 m_l^2

(e) 整理可得

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} + m_l^2 \Phi(\varphi) = 0 \\ \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) = \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta(\theta) \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) \end{cases}$$

(f) ... 只有令方程两边等于同一个常数时, 方程才成立。为了满足波函数有限的要求, 可令该函数为 $l(l+1)$

(g) 整理可得

$$\begin{cases} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) R(r) = l(l+1)R(r) \\ -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) + \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} \Theta(\theta) = l(l+1)\Theta(\theta) \end{cases}$$

2. 方程的解

(a) $\frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} + m_l^2 \Phi(\varphi) = 0$

解为 $\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l \varphi}, m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

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

解为缔和勒让德多项式 $\Theta(\theta) = P_l^m(\cos \theta), |m_l| \leq l$, 要求 $l = 0, 1, 2, \dots$, 即 $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

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

i. $\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left(\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0$

- ii. 令 $R(r) = \frac{\chi(r)}{r}$
- iii. $\chi'' + \left(\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \chi = 0$
- iv. 当 $r \rightarrow \infty$, 若 $E > 0$, 令 $k^2 \equiv \frac{2m}{\hbar^2} E$

方程的一般解为 $R(r) = \frac{1}{r} (c_1 e^{ikr} + c_2 e^{-ikr})$

说明:

$R(r)e^{-i\omega t} = \frac{1}{r} (c_1 e^{i(kr-\omega t)} + c_2 e^{-i(kr+\omega t)})$, $\frac{1}{r} e^{i(kr-\omega t)}$ 表示向外传播的球面波, $\frac{1}{r} e^{-i(kr+\omega t)}$ 表示向内传播的球面波。对应于双曲线轨道。 $E > 0$, 相应于非束缚态, 粒子的能量可以具有连续值

- v. 当 $r \rightarrow \infty$, 若 $E < 0$, 令 $k^2 \equiv \frac{2m}{\hbar^2} |E|$

方程的一般解为 $R(r) = \frac{1}{r} (c_1 e^{kr} + c_2 e^{-kr})$

因为 R 应该有限, 所以 $c_1 = 0$, 这样 $R = \frac{c}{r} e^{-kr}$, $|R|^2 = \frac{c}{r^2} e^{-2kr}$

表明, 随着 r 增加, 发现电子的几率呈指数下降, 即电子是局限在一点的空间范围内的, 对应椭圆轨道

- vi. $E < 0$, 公式整理得:

$$\frac{d^2 \chi}{d \left(\sqrt{\frac{8m|E|}{\hbar^2}} r \right)^2} + \left(-\frac{1}{4} + \sqrt{\frac{m}{2|E|}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \frac{1}{\sqrt{\frac{8m|E|}{\hbar^2}} r} - \frac{l(l+1)}{\left(\sqrt{\frac{8m|E|}{\hbar^2}} r \right)^2} \right) \chi = 0$$

令:

$$\rho = \sqrt{\frac{8m|E|}{\hbar^2}} r, n = \left(\frac{m}{2|E|} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar}$$

可得:

$$\frac{d^2 \chi(\rho)}{d\rho^2} + \left(\frac{n}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \chi(\rho) = 0$$

可设 $\chi(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}} f(\rho)$

在 $E < 0$ 的情况下, 只有 n 取整数并且满足 $n \geq l+1$ 情况下, 以上 $\chi(\rho)$ 满足方程有解

径向波函数可表示成

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

其中 $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} = 0.53 \text{ \AA}$, $L_{n-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$ 是缔合拉盖尔多项式

$$\rho \rightarrow \infty, R(r) \rightarrow \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right)$$

$$\rho \rightarrow 0, R(r) \rightarrow \left(\frac{2r}{na_0}\right)^l$$

- vii. 最低的几条能级的径向波函数 (书上表格)

(d) 总结

- i. $u_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\varphi)$
- ii. $n = 1, 2, 3, 4, \dots$
- $0 \leq l \leq n-1, l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$
- $-l \leq m_l \leq l, m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$

3.1.2 概率密度

1. 概率密度

(a) $d\tau$ 体积元内发现电子的概率:

$$\begin{aligned} & \psi^* \psi d\tau \\ &= (R_{n,l}^* R_{n,l} r^2 dr) (\Theta_{l,m_l}^* \Theta_{l,m_l} \sin \theta d\theta) (\Phi_{m_l}^* \Phi_{m_l} d\varphi) \\ &= P(r) dr P(\theta) d\theta P(\varphi) d\varphi \end{aligned}$$

2. 角分布

(a) 在 $(\varphi, \varphi + d\varphi)$ 区间发现电子的概率:

$$P(\varphi) d\varphi = \Phi_{m_l}^* \Phi_{m_l} d\varphi = \frac{1}{2\pi} d\varphi, P(\varphi) = \frac{1}{2\pi}$$

不同 φ 处发现电子的概率都相同, 即对绕 z 轴旋转是对称的

(b) 在 $(\theta, \theta + d\theta)$ 区间发现电子的概率:

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

(c) 球谐函数: $Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi)$, $|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{1}{2\pi} |\Theta_{lm}(\theta)|^2$

(d) 说明

i. s 态呈球对称

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

iii. 可以证明, 对于给定 l , 不同 m_l 的概率密度之和呈球对称

3. 径向分布

(a) 在 $(r, r + dr)$ 球壳内发现电子的概率: $P(r) dr = R_{n,l}^* R_{n,l} r^2 dr$

(b) 说明

i. $l = n - 1$ 单峰, 称为“圆轨道”: 最可几半径 r_n : $P_{n,n-1}(r)$ 极大值所在的位置为 $r_n = n^2 a_0, n = 1, 2, 3, \dots$

ii. $l < n - 1$, 多峰, 在靠近原点附近电子出现的概率不大

iii. n 一定, l 越小, 电子出现在靠近原点 (原子核) 附近的概率逐渐增大。因此, 对于 $l = 0$ 情形, 原点 (原子核) 附近的概率并不太小

$$(c) \langle r^k \rangle = \int_0^\infty r^k R_{n,l}^* R_{n,l} r^2 dr$$

i. 对于类氢离子 $\langle r \rangle_{nl} = \frac{1}{2} (3n^2 - l(l+1)) \frac{a_0}{Z}$

ii. 上式表明: 若 n 一定, l 越大, $\langle r \rangle_{nl}$ 越小。

iii. $\langle r \rangle_{10} = 1.5 a_0$

iv. a_0 是对应最大电子径向几率的半径, 即最概然半径 ($a_n = n^2 a_0$)

v. $\langle r^2 \rangle = \frac{1}{2} (5n^2 + l - 3l(l+1)) n^2 \left(\frac{a_0}{Z} \right)^2$

vi. $\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{Z}{n^2 a_0}$, 与 l 无关

vii. $\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{2}{(2l+1)n^3} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^2$

3.1.3 原子波函数的宇称

1. 波函数的宇称：波函数空间反演的对称性

2. 宇称算符 \hat{P}

(a) 对原点反演： $\hat{P}\varphi(\vec{r}) = \varphi(-\vec{r})$, $\hat{P}^2\varphi(\vec{r}) = \hat{P}\varphi(-\vec{r}) = \varphi(\vec{r})$, 可见 \hat{P}^2 的本征值为 1

(b) $\hat{P}\varphi(\vec{r}) = \eta\varphi(\vec{r})$, $\hat{P}^2\varphi(\vec{r}) = \eta\hat{P}\varphi(\vec{r}) = \eta^2\varphi(\vec{r})$, 可见 \hat{P} 的本征值为 $\eta = \pm 1$

(c) 当 $\eta = 1$, 称波函数具有偶宇称；当 $\eta = -1$, 称波函数具有奇宇称

3. 相乘的波函数宇称等于每个波函数宇称的乘积

(a) 若 $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$, 那么 $\theta \rightarrow \pi - \theta$, $\varphi \rightarrow \pi + \varphi$

(b) 令 $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) = \Theta_{l,m_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)$, 称为球谐函数, 满足 $Y_{l,m_l}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$, 故 l 为偶数, 球谐函数具有偶宇称； l 为奇数, 球谐函数具有奇宇称。

3.2 量子数的物理解释

3.2.1 主量子数 n

$$1. \because n = \left(\frac{m}{2|E_n|} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}$$

$$\therefore E_n = -\alpha^2 \left(\frac{mc^2 Z^2}{2n^2} \right)$$

(a) 在 $E < 0$ 情形下, 单电子原子的能量是量子化的, 即能量取分立值, 由主量子数 n 决定

(b) 最低能量亦即零点能 $E_1 = -13.6\text{eV} \neq 0$, 说明原子中的电子仍然运动, 因此不会落到原子核上

(c) 因为一个 n 对应多个 l 和 m_l 值, 这表明一个能量值对应几个不同的波函数, 也即不同的状态可以具有相同的能量, 这称为氢原子的能量对量子数 l 和 m_l 简并。原因在于氢原子的势能是球对称的。而多电子原子的势能是非球对称的, 因此, 能量对量子数 l 和 m_l 不简并。

(d) 对于同一个 n 值所对应的状态数为 $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$, 称能级 E_n 是 n^2 重简并

(e) 能级图: ...

$l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ 分别称为 s 态, p 态, d 态, f 态

氢原子能级图中, 在 n 一定情形下, s 态, p 态, d 态, f 态.....能级相同 (简并)

3.2.2 轨道角动量及其量子数

1. 轨道角动量算符 $\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p}$

2. 轨道角动量平方算符的本征方程、本征函数以及本征值

$$\text{推得 } \hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y(\theta, \varphi)$$

上式表明, \hat{L}^2 本征函数是球谐函数。

再推得 $\hat{l}^2 u(r, \theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1)u(r, \theta, \varphi)$

上式表明:

- (a) 定态波函数也是 \hat{l}^2 本征函数
- (b) \hat{l}^2 的本征值为 $l(l+1)\hbar^2$
- (c) 轨道角动量的大小为 $|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$, l 称为轨道角动量量子数
- (d) 上述结果与波尔理论 $l = n\hbar$ 不同。实验证明量子理论结果正确

3.2.3 磁量子数

推得 $\hat{l}_z \Phi_{m_l}(\varphi) = \hbar m_l \Phi_{m_l}(\varphi)$, 所以 $l_z = \hbar m_l, m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。

m_l 称为轨道磁量子数

3.2.4 轨道角动量模型

1. 对轨道角动量分析

- (a) \hat{l}_z 与 \hat{l}^2
 - i. $\hat{l}_z u_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = \hbar m_l u_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)$
 - ii. 另外, $\hat{l}^2 u(r, \theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1)u(r, \theta, \varphi)$
 - iii. 这表明在定态下, \hat{l}_z 与 \hat{l}^2 具有共同的本征函数 $u_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)$, 因此 \vec{l}_z 与 \vec{l}^2 具有确定值
- (b) l_x 与 l_y
 - i. 在 $u_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)$ 定态下, l_x 与 l_y 不具有确定值
 - ii. 可以证明 $\langle l_x \rangle = \langle l_y \rangle = 0$
- (c) 轨道角动量大小不变, z 轴方向分量不变, 而 x, y 轴方向分量改变。因此可以说轨道角动量没有确定的方向。而经典力学的结果是 x, y, z 轴方向分量都不改变

2. 轨道角动量模型

- (a) 角动量 \vec{l} 随机地位于以 z 轴为主轴的圆锥面上
- (b) \vec{l} 与 z 轴的夹角为 $\cos \theta = \frac{l_z}{|\vec{l}|} = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}$

3. 空间量子化

- (a) $l_z = \hbar m_l, m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$
- (b) θ 只能取 $2l+1$ 个值, 即轨道角动量在空间只有 $2l+1$ 个取向, 而不是取任意方向, 这种情形称为轨道角动量在空间量子化
- (c) 轨道角动量不能与 z 轴平行或反平行 ($\theta \neq 0, \pi$)

3.3 跃迁概率和选择定则

3.3.1 原子处于定态时不发射电磁辐射

因为定态时原子的几率密度 $|\Psi|^2$ 不随时间改变, 所以原子的电荷密度 $e|\Psi|^2$ 也不随时间改变, 故不发射电磁辐射。

3.3.2 原子跃迁和混合态

1. 混合态

- (a) 根据非定态薛定谔方程 $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi$,
知波函数 $\Psi = C_i \Psi_i(r, \theta, \varphi, t) + C_f \Psi_f(r, \theta, \varphi, t)$ 也是方程的解
- (b) 混合态的机率密度以频率 ν 随时间震荡, 混合态的电荷密度也以频率 ν 随时间震荡, 故发射电磁辐射

2. 原子跃迁

- (a) 外加辐射场, 辐射或吸收光子
- (b) $h\nu = E_f - E_i$

3.3.3 跃迁率平均寿命

1. 跃迁率

- (a) 跃迁率 λ_{if}
单位时间内, 原子从某个能级 $E_i \rightarrow E_f$ 跃迁到另一个能级的概率。
- (b) 经典理论: 一个原子可视为电偶极子, 辐射功率为: $P = \frac{4\pi^3 \nu^4}{3\epsilon_0 c^3} |\vec{p}_0|^2$ (其中 ν 为偶极子振荡频率, $\vec{p}_0 = e\vec{r}$ 为电偶极矩)
- (c) 量子理论
- $\lambda_{if} = \frac{P}{h\nu} = \frac{4\pi^3 \nu^3}{3\epsilon_0 c^3 h} |\vec{p}_0|^2$
 - 其中 $\langle \vec{p}_0 \rangle = \langle e\vec{r} \rangle = -e \int \Psi^* \vec{r} \Psi d\nu$, $\Psi = C_i \Psi_i(r, \theta, \varphi, t) + C_f$
 - 估算可得 $\lambda_{if} = \frac{16\pi^3 \nu^3}{3\epsilon_0 c^3 h} |\vec{p}_{if}|^2$
 - 其中 $\vec{p}_{if} = -e \int u_i^* \vec{r} u_f d\nu$ 称为原子非定态电偶极矩

2. 平均寿命

- (a) 能级 E_i 上原子数为 $N_i(t)$
在 dt 时间内从初态跃迁到终态的原子数: $dN_{if} = \lambda_{if} N_i dt = -dN_i$
- (b) 积分可得 $N_i(t) = N_i(0) e^{-\lambda_{if} t}$
- (c) 平均寿命 $\tau = \frac{1}{\lambda_{if}}$
- (d) 根据不确定关系, $\tau \approx \frac{1}{\Delta\omega}$, $\Delta\omega$ 为谱线的自然宽度
- (e) 激发态寿命 $\tau \approx 10^{-8} s$

3. 电偶极辐射的选择定则

- (a) 原子产生辐射的条件是: $\lambda_{if} \neq 0$, 即 $|\vec{p}_{if}| \neq 0$
- (b) 氢原子选择定则
 $\vec{p}_{if} = -e \int u_i^* \vec{r} u_f = -e \int u_{nlm_l}^* \vec{r} u_{n'm'm'_l}$
可以证明:

- i. 只要 n, n' 为整数, 对 r 积分就不为 0
- ii. 只要 $l' - l = \pm 1, \Delta l = \pm 1$, 对 θ 积分就不为 0
- iii. 只要 $m_{li} - m_{lf} = 0, \pm 1, \Delta m_l = 0, \pm 1$, 对 φ 积分就不为 0
- (c) 不满足选择定则的跃迁称为禁戒跃迁
- (d) 磁偶极跃迁和点四偶极跃迁率是电偶极跃迁率的 10^{-3} 或更小

3.4 电子自旋

3.4.1 轨道磁矩

1. 磁矩

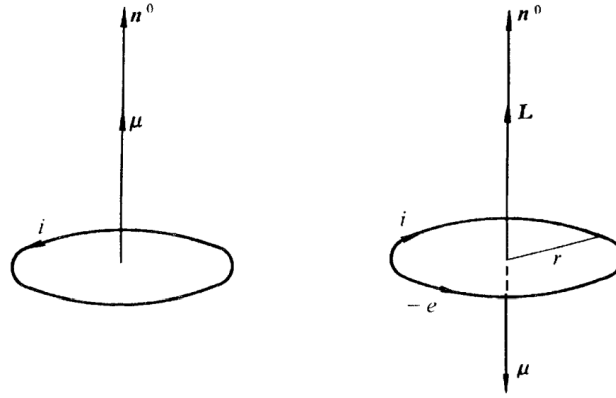


图 3.1: 磁矩

- (a) 磁矩经典表达式: $\vec{\mu} = iS\vec{n}^0$
 - i. i 是电流大小, S 是电流所围面积, \vec{n}^0 是垂直于该面积的单位矢量
 - ii. $\vec{\mu}$ 方向由电流方向, 根据右手螺旋定则确定
- (b) 电子轨道磁矩 $\vec{\mu}_l$
 - i. 电子轨道磁矩 $\vec{\mu}_l = \oint \frac{1}{2} \vec{r} \times d\vec{s}$
 - ii. 令 $\gamma \equiv \frac{e}{2m_e}$ 称为旋磁比, 有 $\vec{\mu} = -\gamma \vec{l}$
 - iii. 负号表示轨道磁矩 $\vec{\mu}_l$ 与轨道角动量 \vec{l} 方向相反, 这是由于电子运动方向与电流方向相反
 - iv. 令 $g_l \equiv 1$, 称为轨道 g 因子, 故轨道磁矩 $\vec{\mu}_l$ 又可以表示为 $\vec{\mu}_l = -\frac{g_l e}{2m_e} \vec{l}, |\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$
 - v. 轨道磁矩 $\vec{\mu}_l$ 的大小 $\mu_l = g_l \frac{e\hbar}{2m_e} \sqrt{l(l+1)}$
 - vi. 令 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 0.927 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$, 称为玻尔磁子, 是原子磁矩的单位
 - vii. 轨道磁矩又可以表示为 $\vec{\mu}_l = -g_l \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{l}$
 - viii. z 方向分量为 $\mu_z = -g_l \frac{\mu_B}{\hbar} l_z = -g_l \frac{\mu_B}{\hbar} m_l \hbar = -m_l g_l \mu_B, m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

ix. 最大值为 $\mu_z = l\mu_B$

2. 原子轨道磁矩在均匀外磁场中进动

(a) 磁矩在均匀外磁场中不受力，但是受到一个力矩 $\vec{\tau}$ 的作用

$$(b) \vec{\tau} = \vec{\mu}_l \times \vec{B}$$

(c) 令 $\vec{\omega} \equiv \gamma \vec{B}$ ，称为拉莫尔进动角速度

$$(d) \text{ 则有 } \frac{d\vec{\mu}_l}{dt} = \vec{\omega} \times \vec{\mu}_l$$

(e) 该式表明：在均匀外磁场 \vec{B} 中，一个高速旋转磁矩并不向 \vec{B} 方向靠拢，而是以一定的角速度 $\vec{\omega}$ 绕 \vec{B} 作进动， $\vec{\omega}$ 的方向与 \vec{B} 的方向一致

(f) 对 $\vec{\omega}$ 的理解：取与 \vec{B} 垂直， $\vec{\mu}_l$ 进动平面上的一小块扇面， $\vec{\mu}_l$ 离 \vec{B} 得垂直距离即是扇面半径 $\mu_l \sin \theta$ ，显然 $d\mu_l = \mu_l \sin \theta d\varphi$ ，于是 $\frac{d\mu_l}{dt} = \mu_l \sin \theta \frac{d\varphi}{dt} = \mu_l \sin \theta \omega$ ，或者， $\frac{d\vec{\mu}_l}{dt} = \vec{\omega} \times \vec{\mu}_l$

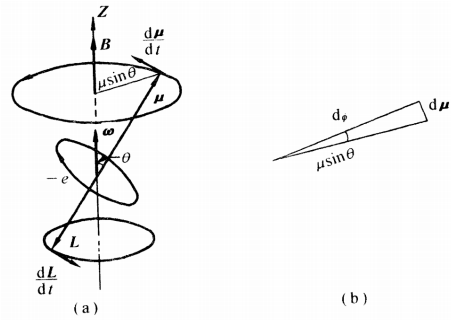


图 3.2: 磁矩绕磁场进动示意图

3.4.2 塞曼效应 (1896)

1. 现象：在外磁场中的光源，其原子所发射的光谱线分裂成几条支谱线，而且分裂后的各条谱线是偏振的

2. 能级分裂

设磁场的方向为 z 轴，具有轨道磁矩 $\vec{\mu}_l$ 的原子在外磁场中的势能为

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

3. 上式表明：对应不同量子数 m_l 状态，原子势能不同。这样，一个具有角动量 l 的原子态，若在没有外磁场时能量为 E_l ，那么在外磁场时能量为 $E'_l = E_l + m_l g_l \mu_B B$ 。因为 m_l 共有 $2l + 1$ 个取值，所以能级 E_l 在磁场中分裂出 $2l + 1$ 个子能级。共有 $2l + 1$ 个子能级

4. 谱线分裂

$$(a) \text{ 无外磁场时，原子发射的谱线频率 } \nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

(b) 有磁场时的谱线与原谱线的频率之差

$$h(\nu' - \nu) = (m_l - m_r) \mu_B B = \Delta m_l \mu_B B$$

(c) 其中 $\Delta m_l = 0, \pm 1$ ，所以原谱线分离为 3 条，频率分别为：

$$\nu' = \nu + \frac{\mu_B B}{h}, \nu' = \nu, \nu' = \nu - \frac{\mu_B B}{h}$$

- (d) 这三条谱线的频率差相同, 与 B 成正比, 称为正常塞曼效应
- (e) 分裂谱线的偏振性
 - i. 在垂直于磁场的方向上进行观察, 中间一条谱线的偏振平行于磁场, 另两条的偏振垂直于磁场
 - ii. 若沿磁场方向观察, 则只观察到两条频率改变的谱线, 且它们都是圆偏振的。 σ^- 右旋偏振, 光传播方向与光的角动量方向相反; σ^+ 左旋偏振, 光传播方向与光的角动量方向相同
- (f) 反常塞曼效应: 原谱线分离不只是 3 条

3.4.3 史特恩-盖拉赫实验 (1921)

1. 装置及现象 (ppt)

- (a) 屏上在垂直于束流方向形成两条斑纹, 它们对称地分布在原束线位置的两侧, 但原束线位置处并没有斑纹

2. 原理

(a) 运动分析

- i. 平移力 $F_z = -m_l g \mu_B \frac{dB}{dz}$
- ii. 式中负号表示当 m_l 为负值时, μ_z 与磁场同方向, 平移力沿着磁场增加方向
- iii. 原子束以水平 (x 方向) 速度 v 进入磁场区, 而在垂直方向 (z 方向) 受力 F_z 的作用, 好比平抛运动。
- iv. 原子束在磁场区外将作直线运动
- v. 说明
 - A. 由于实验中 z_2 仅取两个值, 这说明 β 取两个值, 即原子轨道磁矩 $\vec{\mu}_l$ (也即原子轨道角动量 \vec{l}) 在空间中取两个方向, 这就证明原子轨道角动量 \vec{l} 在空间取向是量子化的。而经典力学的观点认为原子轨道角动量的空间取向是随机分布的, 所以在屏上应该观察到一连续分布的斑痕
 - B. 由于 m_l 取值为 $2l + 1$ 个, 因此应该有奇数条斑痕, 而实验却出现偶数条
 - C. 1927 年, 用基态氢原子 ($l = 0$) 作该实验, 同样出现 2 条, 并且通过测量原子束经磁场后的偏移位移得到

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

因此, 我们对原子的描述仍是不完全的, 电子还存在固有角动量

- D. 实验表明, 对单价原子即最外层只有一个电子的原子 (银原子和氢原子), 在磁场中受到的平移力都相同, 这说明所有原子内层电子的角动量和磁矩都相互抵消了, 实验测量的只是最外层电子的效应
- E. 氢原子基态的磁矩为一个玻尔磁子, 这只能是电子本身磁矩的贡献

3.4.4 电子自旋

1. 实验基础:

(a) 光谱精细结构

i. 一条谱线包含两条或几条波长非常接近的谱线

A. 碱金属: 钠原子 $\lambda = 589.3nm$, 双线间隔约为 $\Delta\tilde{\nu} = 17cm^{-1}$, 相应的能级分离为 $2.1 \times 10^{-3}eV$

B. 氢原子: 巴耳末系中每个谱线对应的双线间隔约为 $0.36cm^{-1}$, 相应的能级分离为 $4.5 \times 10^{-5}eV$

ii. 分析: 索末菲根据 $E = \frac{m_0c^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$ 对玻尔模型的能级公式进行了修正, 很好地解释了氢原子精细结构。但是, 在碱金属原子中, 价电子的运动速度比氢原子中的电子的速度满, 因此相应的能级修正较小, 谱线的分裂应较小, 这与实验结果不符

(b) 史特恩-盖拉赫实验

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

2. 电子自旋

(a) 假设 (1925 年由乌伦贝克和古兹米特提出):

电子不是点电荷, 它除了轨道角动量以外, 还有自旋运动, 它具有固有的自旋角动量 \vec{s}

$$\begin{aligned} \vec{s}^2 &= s(s+1)\hbar^2, s = \frac{1}{2} \\ |\vec{s}| &= \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar \\ s_z &= m_s\hbar, m_s = \pm\frac{1}{2} \end{aligned}$$

(b) 说明:

- 认为任何电子都有相同的自旋角动量, 而且它们在 z 方向的分量只取两个数值, 这是经典物理无法接受的
- 若把电子看作一个带有 $-e$ 的小球, 半径为 $10^{-14}cm$, 他像陀螺一样绕自身轴旋转, 那么在表面上的切向线速度将大大超过光速
- 电子自旋完全不能用经典物理来描述, 是微观粒子的量子属性。电子自旋是一种相对论效应, 可由狄拉克提出的相对论波动方程自然得出

3. 自旋磁矩

(a) 假设

i. 基于轨道磁矩 $\vec{\mu}_l$ 表示 $\vec{\mu}_l = -g_l \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{l}$

ii. 与自旋角动量 \vec{s} 相对应的磁矩表示为

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{s}, \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}, \vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{s}$$

$$\mu_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} |\vec{s}| = -\sqrt{3}\mu_B$$

式中 $g_s = 2$ 称为自旋 g 因子

$$\mu_{sz} = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} s_z = \dots = \mp \mu_B = \mp \frac{e\hbar}{2m}$$

相对论波动方程也可以自然得出以上结果

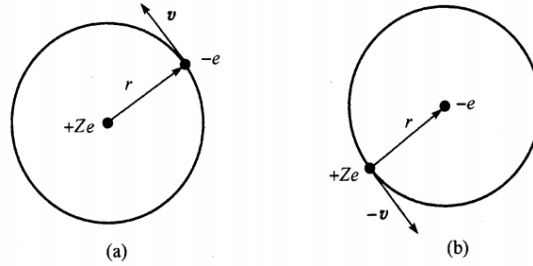
- (b) 对史特恩-盖拉赫实验的解释：基态银原子以及氢原子，由于 $l = 0$ ，即轨道角动量不存在，但是电子存在自旋，故有 $\frac{F_z}{\mu_B \frac{dB}{dz}} = -m_s g_s \approx \pm 1$

3.5 自旋与轨道相互作用

3.5.1 自旋-轨道耦合能

1. 原子内磁场

- (a) 原子内部由于带电粒子运动所产生的磁场
- (b) 置于内磁场中的电子，其自旋磁矩与内磁场发生相互作用，称为自旋与轨道相互作用（内磁场与电子轨道角动量直接相关）。这种相互作用与库仑作用相比较弱，使能级细微变化
- (c) 磁感应强度 \vec{B}



- i. 电子相对于原子核的位矢为 \vec{r} ，并以速度 \vec{v} 绕静止的原子核运动
- ii. 原子核 $+Ze$ 的位矢为 $-\vec{r}$ 并以速度 $-\vec{v}$ 绕静止的电子运动，相应电流密度为 $\vec{j} = -Ze\vec{v}$ ，因此在电子所在处产生磁场为

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

式中 $\mu_0\epsilon_0 = \frac{1}{c^2}$ ，轨道角动量为 $\vec{l} = \vec{r} \times m_e \vec{v}$

- iii. 相对于原子核静止的实验室坐标系 $\vec{B} = \frac{1}{2} \frac{Ze}{m_e c^2 4\pi\epsilon_0 r^3} \vec{l}$

上式表示原子内磁场的磁感应强度与轨道角动量 \vec{l} 成正比的磁场，且 \vec{B} 和 \vec{l} 同向。两个坐标系看起来是对称的，其实不然，在它们之间有一个相对时间差

2. 自旋-轨道耦合能

- (a) 原子内磁场中，由于电子自旋磁矩存在，电子具有势能

$$\Delta E = W = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 2m^2 c^2 r^3} \vec{s} \cdot \vec{l}$$

- (b) 因为 $s = \frac{1}{2}$, \vec{s} 在空间只能有两个取向, $\vec{s} \cdot \vec{l}$ 有两个值, 对应能级分裂成双层结构。但是 $l = 0$ 的原子态 $\Delta E = 0$, 能级不分裂

3.5.2 总角动量和原子磁矩

1. 总角动量

- (a) 产生: 自旋-轨道相互作用, 即电子自旋磁矩 $\vec{\mu}_s$ 在原子内磁场作用下受到一个力矩作用, 同样, 轨道磁矩 $\vec{\mu}_l$ 也受到自旋磁矩磁场的作用, 这种相互作用使得 \vec{l} 和 \vec{s} 彼此相关, 故 \vec{l} 和 \vec{s} 都不再是守恒量

- (b) 总角动量表达式

i. $\vec{j} \equiv \vec{l} + \vec{s}$

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

- ii. 自旋-轨道相互作用是原子内部的作用力, 在原子没有外力矩作用下, 总角动量守恒

iii. $\vec{j}^2 = j(j+1)\hbar^2$

$$j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|, \quad j \text{ 称为总角动量量子数。}$$

$$s = \frac{1}{2}, j = l + \frac{1}{2}, |l - \frac{1}{2}|$$

- iv. $j_z = m_j \hbar, m_j = j, j-1, \dots, -j, \quad m_j \text{ 称为总角动量磁量子数}$

- (c) 模型

- i. 电子的轨道角动量和自旋角动量绕 \vec{j} 进动

- ii. l_z 和 s_z 不守恒

- iii. 电子的轨道角动量和自旋角动量的大小不变

- iv. 总角动量的大小及其 z 分量 j_z 不变

- (d) 原子状态表示

- i. 没有考虑自旋, 可用量子数 (n, l, m_l) (好量子数) 描述原子状态。 E_n, \vec{l}^2, l_z 都有确定值

- ii. 考虑自旋, 但不计自旋-轨道相互作用可用量子数 (n, l, m_l, m_s) (好量子数) 描述原子状态。 $E_n, \vec{l}^2, l_z, \vec{s}^2, s_z$ 都有确定值

- iii. 考虑自旋-轨道相互作用, 可用量子数 (n, l, j, m_j) (好量子数) 描述原子状态。 $E_n, |\vec{l}|, |\vec{s}|, |\vec{j}|, j_z$ 都有确定值

- iv. 多重态

在没有外磁场的情况下, 原子的能量与 m_j 无关, 即对量子数 m_j 简并。因此具有相同的 n, l, j 而不同 m_j 的状态为简并态, 也称原子的多重态, 符号为 $^{2s+1}l_j, l = 0, 1, 2, 3$ 对应 S, P, D, F 态。 $2s+1$ 代表能级结构的多重数, 如 $s = \frac{1}{2}, 2s+1 = 2$, 即表示能级有双重结构。对于氢原子基态 $^2S_{\frac{1}{2}}$, 激发态 $^2P_{\frac{1}{2}}, ^2P_{\frac{3}{2}}, ^2D_{\frac{3}{2}}, ^2D_{\frac{5}{2}}, \dots (j = l + \frac{1}{2}, |l - \frac{1}{2}|)$

2. 原子磁矩

- (a) 原子总磁矩 = 电子的轨道磁矩 + 电子的自旋磁矩 + 原子核磁矩

- (b) 其中原子核磁矩 $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_N}$, 由于核磁矩比电子磁矩小三个数量级, 可略
单电子原子总磁矩为 $\vec{\mu} = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s = -\frac{\mu_B}{\hbar} (g_l \vec{l} + g_s \vec{s})$
- (c) 模型: 总磁矩绕总角动量 \vec{j} 方向进动, 其中总磁矩在垂直 \vec{j} 方向的分量绕 \vec{j} 进动而不断改变方向, 只要进动的角速度足够大, 在一个短的时间内对时间平均为零, 而在 \vec{j} 方向的分量具有确定值
- (d) 有效磁矩
- $\mu_j = \mu_l \cos(\vec{l}, \vec{j}) + \mu_s \cos(\vec{s}, \vec{j}) = g\mu_B \sqrt{j(j+1)}$
 - 即 $\mu_j = g\mu_B \sqrt{j(j+1)}$
式中 $g = \left(1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}\right) = 1 + \frac{j^2 - l^2 + s^2}{2j^2}$, 称为朗德 g 因子
 - $\vec{\mu}_j = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{j}$
 - $\mu_{jz} = g \frac{\mu_B}{\hbar} j_z = g m_j \mu_B, m_j = j, j-1, \dots, -j$

3.6 单电子原子能级的精细结构

3.6.1 精细结构

1. 动能的相对论修正

$$\Delta E' = -\frac{p^4}{8m_e^3 c^2} = -\frac{1}{2m_e c^2} \left(E_n^2 + 2E_n \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^2} \right)$$

- (a) E_n 是非相对论薛定谔方程的能量本征值, 即 $\hat{H}u = E_n u$
- (b) $V(r)$ 是电子在原子核静电场中势能
- (c) 由于在 (n, l, m_l) 态下 r 无确定值, 故 $V(r)$ 也没有确定值, 因此计算 $\Delta E'$ 时, 应取 r 的平均值 $\langle r \rangle$
- (d) $\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{Z}{n^2 a_0}$
- (e) $\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{2}{(2l+1)n^3} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^2$
- (f) $E_n = -\frac{Z^2 e^2 \alpha m_e c}{4\pi\epsilon_0 2n^2 \hbar}$ (a_0 是玻尔半径)
- (g) $\Delta E' = -\frac{E_n Z^2 \alpha^2}{n^2} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{l + \frac{1}{2}} \right)$
- (h) 上式表明, 能量与量子数 n, l 有关, 故能级对 l 的简并消除, 并且 $\frac{\Delta E'}{E_n}$ 是一个微小的修正

2. 自旋与轨道相互作用能量

- (a) 考虑自旋-轨道相互作用后引起的能量修正

$$\Delta E_n'' = -E_n \alpha^2 \frac{Z^2}{n} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l + \frac{1}{2})(l+1)}, l \neq 0$$

(b) 总之 $s = \frac{1}{2}, j = l \pm \frac{1}{2}, l \neq 0$

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

3. $l = 0$ 情况

(a) $\Delta E''' = \frac{\pi \hbar^2 Z e}{4\pi \epsilon_0 2m_e^2 c^2} |\psi(0)|^2 = -\frac{\alpha^2 Z^2}{n} E_n, l = 0$
 $\Delta E''' = 0, l \neq 0$

(b) $l = 0$ 态相对论总修正为
 $\Delta E = \Delta E' + \Delta E''' = -\frac{E_n Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j + \frac{1}{2}} \right), j = \frac{1}{2}, l = 0$

4. 总之, 氢原子能级为 ($l = 0, 2, \dots, n-1$)

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

(a) 能量不但与主量子数 n 有关, 还与总量子数 j 有关

$$j = n - \frac{1}{2}, \dots, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$$

(b) 对于同一 n 值共有 n 个不同的 j 值。这样, 原来 $2n^2$ 重简并的非相对论能级 E_n 分裂成 n 个不同的能级 $E_{n,j}$

(c) $E_{n,j}$ 与 l 无关, 即同一个 j 值所对应的两个不同 l 值 $l = j \pm \frac{1}{2}$ 对应的能量相同, 故氢原子能量对 l 的简并仍未完全消除

(d) $l = 0$, 单层能级; $l \neq 0$, 双层能级

(e) n 一定, l 越大, 则 ΔE 减小

(f) l 一定, n 越大, 则 ΔE 减小

(g) $\Delta E \propto E_n \alpha^2$

(h) 电偶极选择定则 $\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1$

(i) 氢原子精细结构之间跃迁

i. $np \rightarrow n's: {}^2P_{\frac{1}{2}} \rightarrow {}^2S_{\frac{1}{2}}, {}^2P_{\frac{3}{2}} \rightarrow {}^2S_{\frac{1}{2}}$

ii. $ns \rightarrow n'p: {}^2S_{\frac{1}{2}} \rightarrow {}^2P_{\frac{1}{2}}, {}^2S_{\frac{1}{2}} \rightarrow {}^2P_{\frac{3}{2}}$

iii. $nd \rightarrow n'p: {}^2D_{\frac{3}{2}} \rightarrow {}^2P_{\frac{1}{2}}, {}^2D_{\frac{3}{2}} \rightarrow {}^2P_{\frac{3}{2}}, {}^2D_{\frac{5}{2}} \rightarrow {}^2P_{\frac{3}{2}}$

(j) * 精细结构常数:

两电子相距一个康普顿波长 $\lambda_c = \frac{\hbar}{m_e c}$ 时, 它们之间的静电相互作用能与电子静能量之比为 $\alpha \ll 1$

(k) 氢原子基态

i. 能量 $E_1 = -\frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2$

ii. 玻尔半径 $a_0 = \frac{\hbar}{\alpha m_e c} = \frac{\lambda_c}{\alpha}$

iii. 基态速度 $v_1 = \alpha c$

iv. 轨道-自旋相互作用 $j = \frac{1}{2}, l = 0$

$$\Delta E_n = \frac{hcR\alpha^2}{4}$$
$$\frac{\Delta E_n}{mc^2} = \frac{\alpha^4}{8} \propto \alpha^4 \approx 3 \times 10^{-9}$$

第四章 氦原子和多电子原子

4.1 氦原子的能级

4.1.1 氦原子的光谱和能级

1. 光谱：两套光谱，一套全是单线；另一套有复杂结构
2. 能级
 - (a) 两套能级：单层（仲氦），三层（正氦），这两套能级之间没有相互跃迁
 - (b) 产生：一个电子处于 $1s$ 态，另一个电子处于激发态， $2s, 2p, 3s, 3p, 3d$ 等态形成
 - (c) 基态能量设为 $E = 0$ ，即 $1s1s$ 电子组态（与氢原子能级不同）
 - (d) 存在着几个亚稳态，如 2^1S_0 和 2^3S_1 ，原子停留时间较长，为 $19.5ms$ ，经辐射跃迁到基态的概率极小
 - (e) 氦原子的基态 1^1S_0 ，即 $(1s)^2$ 组态（两电子自旋取向相反）和第一激发态 2^3S_1 $1s2s$ 组态（两电子自旋取向相同）之间能量相差很大（相对氢原子而言），有 $19.77eV$ ；电离能也是所有元素中最大的，有 $24.58eV$ ，对应 $(1s)^2 \rightarrow 1s\infty$ 跃迁
 - (f) 在三层结构中没有 1^3S_0 ，即 $(1s)^2$ （两电子自旋取向相同）能级
 - (g) 同一电子组态，三重态的能级总是低于单态中相应的能级
3. 氦原子基态能量（ $1s1s$ ）：氦原子的主要能量为两个电子的动能和库仑相互作用势能。相应哈密顿算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}, Z = 2$$

轨道-自旋之间的磁相互作用能量约为 $10^{-5}eV$

4.1.2 氦原子的能级的简单讨论

1. 氦原子基态能量 $E_g = E'_g + \Delta E = -108.8 + 34 eV = -74.8eV$
2. 氦原子电离能为 $|-74.8eV - (-54.4eV)| = 20.4eV$ ，与实验值 $24.58eV$ 比较接近
3. 氦原子激发态能量

(a) 激发态电子组态 ($1snl, n > 1$)

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

- (c) 对于 nl 电子而言, $1s$ 态电子起着屏蔽的作用, 因此 nl 电子等效受到一个核电荷 Z^* 的经典作用, 于是

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

- (d) nl 越大, 屏蔽就越完全。当 n 很大时, nl 电子原理原子核, 被完全屏蔽, 相当于 $Z^* = 1$

- (e) 说明

- i. $E = 0$, 即 $1s$ 电子和无穷远动能为 0 电子所组成系统能量
- ii. n 越大, 氦原子能级与氢原子能级越来越接近
- iii. 能级对 l 的简并消失, 例如 $n = 2, 1s2p$ 组态比 $1s2s$ 组态的能量平均约大 $9 \times 10^5 m^{-1}$, 这是因为 n 相同而 l 不同的电子出现在空间各处的概率不同, 原子核被屏蔽的程度也就不同
- iv. 同一电子组态中三重态的能量比单态要低, 且差别相当大, 如 $1s2s$ 组态中两者的能量差约为 $6.4 \times 10^5 m^{-1}$

4.2 全同粒子和泡利不相容原理

4.2.1 全同粒子与波函数的交换对称性

1. 全同粒子

- (a) 内禀属性 (如电量, 质量, 自旋以及磁矩等与外界条件无关) 完全相同的粒子
- (b) 经典物理中全同粒子可以通过轨道 (确定的位置和速度) 来区分
- (c) 量子物理中全同粒子的位置和速度不能同时确定, 轨道已不具有任何物理意义。因此不可能用轨道加以区分。特别是当两个全同粒子靠近时, 两个粒子的波函数发生重叠, 根本不可能分辨, 故微观世界中全同粒子是不可区分的

2. 波函数的交换对称性

- (a) 由于微观世界中全同粒子的不可分辨性, 所以系统中任何两个粒子的交换并不会改变系统的物理状态
- (b) 对于两粒子系统, 波函数的交换对称性意味着两粒子交换前后的量子态不变, 即系统波函数不变, 概率密度不变, 亦即 $|\psi(q_1, q_2)|^2 = |\psi(q_2, q_1)|^2$ 。因此, $\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1)$, 即波函数满足交换对称性或 $\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_2, q_1)$, 即波函数满足交换反对称性
- (c) 设 $\psi_\alpha(q_1)$ 和 $\psi_\beta(q_1)$ 表示粒子 1 处于 α 状态, β 状态的波函数, $\psi_\alpha(q_2)$ 和 $\psi_\beta(q_2)$ 表示粒子 2 处于 α 状态, β 状态的波函数, 那么系统的波函数 $\psi_I = \psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2)$ 和 $\psi_{II} = \psi_\alpha(q_2)\psi_\beta(q_1)$ 都是系统薛定谔方程的解, 但是并不一定满足对称性的要求。但是 ψ_I 和 ψ_{II} 的线性组合

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

其中 $\frac{1}{\sqrt{2}}$ 是归一化常数, 显然:

$$\psi_S(q_1, q_2) = \psi_S(q_2, q_1)$$

$$\psi_A(q_1, q_2) = -\psi_A(q_2, q_1)$$

4.2.2 泡利不相容原理

(1925 年提出, 1945 年获奖)

1. 在多电子原子中, 任何两个电子都不可能存在相同的量子态
2. 任何两个电子不可能有完全相同的四个量子数 n, l, j, m_j 或 n, l, m_l, m_s
($m_j = m_l + m_s, |m_j| \leq j$)
3. 当两个电子处于完全相同量子状态, 即 $\psi_k(q_1) = \psi_k(q_2), k = \alpha, \beta$

$$\psi_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) - \psi_\alpha(q_2)\psi_\beta(q_1)) = 0$$

4. 该式表明反对称波函数满足泡利不相容原理, 因此, 多电子系统波函数一定是反对称的
5. (1940) 凡是自旋量子数为半整数, (自旋为 $\frac{\hbar}{2}, \frac{3\hbar}{2}, \dots$) 的粒子组成的全同粒子系统 (如电子或质子等) 的波函数一定是交换反对称的。它们遵守费米-狄拉克统计, 相应粒子称作费米子
6. 凡是自旋量子数为整数, (自旋为 $\hbar, 2\hbar, \dots$) 的粒子组成的全同粒子系统 (如光子等) 的波函数一定是交换对称的。它们遵守玻色-爱因斯坦统计, 相应粒子称作玻色子

4.2.3 交换效应

1. 两个电子系统波函数为

$$\psi_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) - \psi_\alpha(q_2)\psi_\beta(q_1)) = u_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_S = u_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_A$$

2. 其中 u_A 为反对称空间波函数, χ_S 为对称自旋波函数; u_S 为对称空间波函数, χ_A 为反对称自旋波函数

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

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

4. 两个电子系统自旋波函数

(a) 自旋朝上 $\left(m_s = +\frac{1}{2}\right)$, 自旋波函数用 σ_+ 表示

(b) 自旋朝下 $\left(m_s = -\frac{1}{2}\right)$, 自旋波函数用 σ_- 表示

(c) 用 σ_+ 和 σ_- 可以系统反对称自旋波函数

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

以及对称自旋波函数

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

- i. 在 χ_{00} 态中, 两个电子自旋相反, 体系的总自旋量为零 $S = 0, M_s = 0$, 单态
- ii. 在 $\chi_{11}, \chi_{10}, \chi_{1-1}$ 所表示的状态中, 两个电子自旋基本平行, 总自旋量子数为 $S = 1, M_s = 1, 0, -1$, 这三个态构成三重态

5. 交换效应

- (a) 当两个电子很靠近时, $\vec{r}_1 \approx \vec{r}_2$
- (b) 对应三重态 ($\uparrow\uparrow, S = 1$), $u_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \approx 0$, 电子好像相互“排斥”
- (c) 对应单态 ($\uparrow\downarrow, S = 0$), $u_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sqrt{2}\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) \neq 0$, 电子好像相互“吸引”
- (d) 总之, 电子的空间分布与电子间自旋的相对取向有关, 这种特性完全是由全同粒子的交换对称性引起的, 因此称为交换效应

6. 氦原子能级讨论

- (a) $S = 0, 2S + 1 = 1$, 单态; $S = 1, 2S + 1 = 3, M_s = 1, 0, -1$ 三种状态, 称为三重态
- (b) 基态: 基态两个电子只能反平行, 即只存在单态 1S_0
- (c) 单态与三重态能量
 - i. 若不考虑电子间相互作用 (零级近似), 氦原子处在单态或三重态时, 尽管电子的空间分布有所不同, 但是它们的能量是相同的
 - ii. 考虑电子间的相互作用 (正值), 氦原子能级上移
 - iii. 氦原子处在三重态时, 两电子的自旋取向相同, 交换效应使两个电子相互“排斥”, $r_{12} \uparrow \rightarrow \frac{e^2}{r_{12}} \downarrow \rightarrow$ 能级上升减小
 - iv. 氦原子处在单态时, 两电子的自旋取向相反, 交换效应使两个电子相互“吸引”, $r_{12} \downarrow \rightarrow \frac{e^2}{r_{12}} \uparrow \rightarrow$ 能级上升较大
 - v. 总之, 三重态能量比单态能量低。并且随着 n, l 的增大, 被激发的 nl 电子与 $1s$ 电子波函数交叠的程度减小, 交换效应对能级的影响也就减小, 所以单态和三重态的能量差将逐渐减小

4.3 多电子原子的电子组态

1. 多电子原子能量: 核电荷为 Ze , 核外 N 个电子

(a) 哈密顿量

$$\begin{aligned}H &= T + V \\ &= \sum_i \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} \right) - \sum_i \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i>j} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) + V_{Sl} + V_{Ss} + V_{ll} + \dots\end{aligned}$$

- (b) 忽略原子内磁相互作用能量 (远远小于原子内静电相互作用能量), 哈密顿量为

$$H = T + V = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} \right) - \sum_i \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i>j} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right)$$

其中 $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}| = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$

故 $\sum_{i>j} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$ 项原子核不具有球对称性

- (c) 令 $S(r_i)$ 表示 $N-1$ 个电子在 \vec{r}_i 处形成的球对称平均场, 哈密顿量可以表示为

$$H = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$$

其中

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

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

每个电子在中心力场 $-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + S(r_i)$ 中运动。 \hat{H}_0 作为零级近似的哈密顿量, 只与 r_i 有关, 是球对称的, 称作中心力场近似下哈密顿量。 \hat{H}_1 为库仑排斥势能相中出去球对称平均部分后所剩下的部分能量, 故称为剩余库仑相互作用能量

- (d) 采取中心力场近似要比直接以电子与原子核的库仑相互作用 (忽略电子间库仑排斥作用) 作为零级近似要好

2. 中心力场近似下多电子原子

- (a) 薛定谔方程为

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

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

利用分离变量法, 设 $u^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_i u_i(\vec{r}_i)$,

$u_i(\vec{r}_i)$ 由单电子的薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + V(r_i) \right] u_i(\vec{r}_i) = E_i u_i(\vec{r}_i) \text{ 确定}$$

- i. 该方程与氢原子的薛定谔方程很相似, 式中 $V(r_i)$ 为一般形式的中心力场势 (不一定是库仑势)

- ii. E_i 为每个电子在 $u_i(\vec{r}_i)$ 态下能量本征值, 于是 $\sum_{i=1}^N E_i = E^{(0)}$

- iii. 由于 $V(r_i)$ 具有球对称性, 可以证明 $u_i(\vec{r}_i)$ 是径向函数与球谐函数的乘积, 由量子数 n_i, l_i, m_{li} 确定, 并且

$$n_i = 1, 2, 3, \dots$$

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

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

- iv. 能量本征值 E_i 对 m_{li} 仍是简并, 但是对 l_i 的简并消除。这是由于 n_i 相同、 l_i 不同的电子, 它们在空间出现的概率不同, 因此在它们看来原子核被屏蔽的程度不同, 它们感受的有效电荷不同, 从而具有不同的能量, 因此 $E^{(0)} = \sum_{i=1}^N E_{n_i l_i}$

3. 原子的电子组态: (n_i, l_i)

氢原子基态的电子组态为 $1s^2 \Leftrightarrow 1s1s$

4.4 原子的壳层结构和元素周期表 (1869)

1. 电离能:

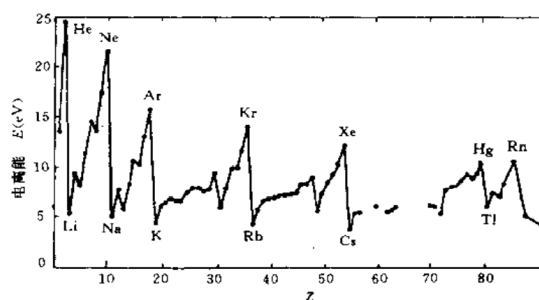


图 4.1: 元素电离能的周期性变化

2. 最大值: 惰性气体原子 $Z = 2, 10, 18, 36, \dots$

氦、氖、氩、氪、氙……

3. 最小值: 碱金属原子, 锂、钠、钾、铷、铯……

4.4.1 原子中电子的壳层结构

1. 电子状态:

在中心力场近似下, 原子的能量由原子的电子组态确定。每个电子的波函数可用 n_i, l_i, m_{li}, m_{si} 四个量子数描述

2. 壳层结构

(a) 形成: 电子的径向概率是有一定分布的 (非均匀的), 对不同的 n 或 l 其概率的极大值出现在不同的 r 处

(b) 主壳层: 具有相同 n 值的电子构成
 $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ 对应 K, L, M, N, O, P, \dots

(c) 支壳层: 主壳层内, 具有相同 l 值的电子构成
 $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$ 对应 s, p, d, f, \dots, \dots

(d) 各壳层可容纳的最大电子数

支壳层: $N_l = 2(2l + 1)$

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

但是, 元素周期表中各周期的元素数位 2, 8, 8, 18, 18, 32, ……与 N_n 不完全相同。这是因为电子填入各壳层的次序并不简单地由 n 来决定, 电子填入各壳层的次序要遵循最低能量的原则

(e) 电子壳层的能级次序 (定性)

- i. $E_n \approx -\frac{\alpha^2 m_e c^2 Z^{*2}}{2n^2}$
- ii. 同一主壳层电子 Z^* 近似相同, 随着 n 增大, 内层电子的屏蔽使得 Z^* 减小并趋于 1; 能量增大, 并且 n 较小时增大较快, n 较大时增大较慢
- iii. 同一主壳层内不同支壳层内电子 l 越大则能量越大 (l 小电子靠近原子核的概率较大, 内层电子的屏蔽较小, Z^* 较大)
- iv. 当 n 值较大时, l 较小的支壳层内电子能量会比 $n-1$ 壳层中 l 大的支壳层内电子能量还低, 产生能级交错情况
如 $4s$ 与 $3d$ 能量接近, 这是因为 $4s$ 电子出现在原子核附近的概率较大, 因而能量较低。同理 $5s$ 和 $4d$, $4f$ 和 $5d$, $5f$ 和 $6d$ 态能量接近

4.4.2 电子壳层的填充

1. 外层电子的能量次序 (经验)

(a)

nl	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s
n+l	1	2	3	3	4	4	5	5	5

nl	4d	5p	6s	4f	5d	6p	7s	5f	6d	7p
n+l	6	6	6	7	7	7	7	8	8	9

- (b) $n+l$ 相同情况下, l 不相同, n 小能量低
- (c) 半满能量较低
- (d) 个别元素例外
- (e) 内层电子的能量次序仍就是 n, l 越大, 能级越高

2. 元素的电子组态

- (a) 第 1 周期 (主壳层 K) 元素 ($Z = 1 \sim 2$) .
- (b) 第 2, 3 周期 (主壳层 L, M) 元素 ($Z = 3 \sim 10, 11 \sim 18$) 中, 原子核和满内壳层电子构成“原子实”
- (c) 第 4 周期元素 ($Z = 19 \sim 36$) 中原子开始发生能级交错
- (d) 例如: 钾电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$ 第 19 个电子没有填到 $3d$ 支壳层, 这是因为 $4s$ 电子出现在原子核附近的概率较大, 因而能量较低。同理钙 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ $Z = 21 \sim 30$ 称为第一组过渡元素 ($3d$ 和 $4s$ 态能量非常接近)
- (e) 第 5 周期元素 ($Z = 37 \sim 54$) 中原子 $Z = 39 \sim 48$ 称为第二组过渡元素 ($4d$ 和 $5s$ 态能量非常接近)
- (f) 第 6 周期元素 ($Z = 55 \sim 86$) 中原子稀土元素或镧系元素 ($Z = 57 \sim 71$), 第三组过渡元素 ($72 \sim 80$) ($4f$ 和 $5d$ 态能量非常接近)
- (g) 第 7 周期元素 ($Z = 87 \sim 104$) 中原子 ($Z = 89 \sim 103$) 锕系元素。自然元素到铀 $Z = 92$ 为止, 比铀重的元素都是人工合成的 ($Z = 93 \sim 112$)

3. 化学元素周期表

- (a) 每个周期都是以 s 支壳层开始, 而以填满 p 支壳层结束

- (b) 同一族元素有相似的电子结构（化学、物理性质相似）
 p^6 满壳层，惰性气体。 p^5 卤族元素
 s^1 碱金属。 s^2 碱土金属
- (c) 过渡元素和稀土元素都有未充满的内壳层。过渡元素原子电离首先失去 s 电子，它们的离子具有未充满的内壳层，因而具有顺磁性（在自旋磁矩和轨道磁矩。在外磁场作用下，原来取向杂乱的磁矩将定向，磁化率为正值）。稀土元素价电子状态都是 $6s$ （和 $5d$ ），化学性质相似
- (d) 每个 p 支壳层和下 s 支壳层的能量差特别大。

4.4.3 满支壳层电子状态

$$M_L = \sum m_l = 0 \rightarrow L = 0; M_S = \sum m_s = 0, \rightarrow S = 0$$

故闭合的支壳层的角动量为零；故闭合的主壳层的角动量为零。因此，原子的角动量就是未闭合壳层的角动量

例如碱金属原子的角动量就是未闭合最外 s 壳层的电子角动量决定的，基态 $L = 0; S = \frac{1}{2}, J = \frac{1}{2}, {}^2S_{\frac{1}{2}}$

4.5 多电子原子的原子态和能级

$$1. H = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

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

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

$$\hat{H}_2 = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

(a) N 为核外电子总数

(b) \hat{H}_0 中势能 $V(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + S(r_i)$ 为中心力场近似下能量，具有球对称性。其中 $S(r_i)$ 是第 i 个电子与其它电子之间的库仑排斥势能的径向部分（径向排斥势能），因此由径向力产生。

$\vec{F}_{21} = \vec{F}_{21} + \vec{F}_{21}'', \vec{F}_{12} = \vec{F}_{12} + \vec{F}_{12}'', \vec{F}_{12} = -\vec{F}_{21}$ 径向排斥 $\rightarrow S(r_i)$ 非径向排斥：产生力矩，为剩余库仑相互作用。

(c) \hat{H}_1 为剩余库仑相互作用能量，不具有球对称性，因此由非径向力产生。由于满壳层电荷分布是球对称的，而球对称分布的电荷所产生的场一定是中心场，具有球对称性。因此， \hat{H}_1 只能来自于未充满壳层中电子（价电子之间（非径向的）排斥相互作用）

(d) \hat{H}_2 对于满壳层中电子的累加结果为零（ \vec{l}_i 相同而自旋相反的电子 $\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i, \vec{l}_i \parallel \vec{B}_{i\text{内}}$ 项恰好抵消），只能与未充满壳层中电子的自旋-轨道相互作用有关。总之，与 \hat{H}_1 与 \hat{H}_2 都只与价电子有关。

(e) 对于轻原子， \hat{H}_1 与 \hat{H}_2 的数量级分别为 1eV 和 10^{-3}eV 。主要考虑 \hat{H}_1 ，而 \hat{H}_2 作为进一步修正。对于重原子，由于 $\hat{H}_2 \propto Z^4$ ，主要考虑 \hat{H}_2 而 \hat{H}_1 作为进一步修正。

4.5.1 LS 耦合

1. 剩余库仑相互作用引起的能级分裂

(a) 对轨道角动量的影响

i. 总轨道角动量形成

A. 电子 2 对电子 1 所施加的力矩

$\vec{M}_{21} = \vec{F}_{21} \times \vec{r}_1 = r_1 F'_{21}$, 改变电子 1 的轨道角动量 \vec{l}_1 (径向的 \vec{F}'_{21} 不能产生力矩)。同时, 电子 2 受到电子 1 施加的力矩 $\vec{M}_{12} = \vec{F}_{12} \times \vec{r}_2 = r_2 F'_{12}$ 其轨道角动量 \vec{l}_2 发生改变 (径向的 \vec{F}'_{12} 不能产生力矩)。总之, 两电子间非径向的库仑排斥作用, 亦即剩余库仑相互作用产生力矩, 使得 \vec{l}_1 与 \vec{l}_2 耦合, 从而形成总轨道角动量 $\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2$

B. 作为一级近似, 电子间非径向的库仑斥力所引起的力矩不改变各电子轨道角动量的大小, 只是使轨道角动量 \vec{l}_i 绕总轨道角动量 \vec{L} 进动。 \vec{l}_{zi} 不再守恒, 量子数不是好量子数

ii. \vec{L}, \vec{L}_z

A. 由于电子间的相互作用力矩 ($\vec{M}_{21}, \vec{M}_{12}$) 是内力矩, 故电子系统的总力矩为零 (即 $\vec{M} = \vec{M}_{21} + \vec{M}_{12} = 0$), 因此 \vec{L} 和 \vec{L}_z 守恒

B. $\vec{L}^2 = L(L+1)\hbar^2$

C. $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$

D. L 称为总轨道角动量量子数

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

F. M_L 称为总轨道磁量子数

iii. 不同 L 态能级的分裂

A. 若 \vec{l}_1 与 \vec{l}_2 的相对取向不同 (即 L 值不同), 那么电子云的相对分布也不同, 它们之间的库仑排斥作用也就不同, 即不同 L 值状态下, 电子间库仑排斥作用是不相同的, 因此能级产生分裂。

B. 更明确地说, 由于 \vec{l}_1 与 \vec{l}_2 的耦合 (产生 \vec{L} 归源于电子间非径向排斥作用, 即剩余库仑相互作用。这样, 不同 L 值状态的能量 \leftrightarrow 不同的剩余库仑相互作用。因此, 剩余库仑相互作用使得原子能级因 L 值不同而产生分裂

(b) 对自旋角动量的影响

i. 同理, 剩余库仑相互作用导致各电子自旋角动量的耦合, 形成总自旋角动量 $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$ 角动量 \vec{s}_i 绕总自旋角动量 \vec{S} 进动。 \vec{s}_{zi} 不再守恒, 量子数 m_{si} 不是好量子数

ii. \vec{S} 和 \vec{S}_z 守恒

A. $\vec{S}^2 = S(S+1)\hbar^2$

B. $S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$

C. S 称为总自旋角动量量子数

D. 总自旋角动量的 z 分量 $S_z = M_S \hbar, M_S = S, S-1, \dots, -S$

E. M_S 称为总自旋磁量子数

iii. 不同 S 态能级的分裂 (交换效应)

- A. 多电子原子中电子间的库仑相互作用与 S 值有关
- B. 例如氦原子处在三重态 $S = 1$ 时, 两电子的自旋取向相同, 交换效应使两个电子相互“排斥”, 于是 $r_{12} \rightarrow \frac{e^2}{r_{12}} \downarrow \rightarrow$ 能级上升较小; 氦原子处在单态 $S = 0$ 时, 两电子的自旋取向相反, 交换效应使两个电子相互“吸引”, 于是 $r_{12} \downarrow \rightarrow \frac{e^2}{r_{12}} \rightarrow$ 能级上升较大
- C. 总之, 剩余库仑相互作用导致。原子能量按不同 L 与 S 分裂成不同能级, 但是在没有外磁场情况下, 原子能量与 M_L 和 M_S 无关, 故能级仍有 $(2L+1)(2S+1)$ 重简并
- D. 计入剩余库仑相互作用后, 中心力场近似下具有 V 个价电子的原子状态由如下一组量子数决定
- $$(n_1, l_1), (n_2, l_2), \dots, (n_v, l_v), L, S, M_L, M_S$$

(c) LS 耦合

i. 总角动量形成

总轨道角动量 \vec{L} 和总自旋角动量 \vec{S} 在轨道-自旋相互作用下绕总角动量 $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ 进动。在 LS 近似下, \vec{L} 和 \vec{S} 的大小不变, 量子数 L 和 S 仍是好量子数, 但是 M_L 和 M_S 失去意义

ii. \vec{J} 与 J_z 是守恒量

- A. $\vec{J}^2 = J(J+1)\hbar^2$
- B. 其中 J 是总角动量量子数, 要求 $J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$
- C. 若 $L \geq S$, J 有 $2S+1$ 个值
- D. 若 $L \leq S$, J 有 $2L+1$ 个值
- E. $J_z = M_J \hbar, M_J = J, J-1, \dots, -J$
- F. M_J 为总角动量磁量子数

iii. 描述两个价电子原子的状态量子数 $(n_1, l_1), (n_2, l_2), L, S, J, M_J$

iv. 原子态符号 $^{2S+1}L_J$

v. 轨道-自旋相互作用

- A. 轨道-自旋相互作用为 $H'_2 = \xi(L, S)\vec{L} \cdot \vec{S}$
- B. 相应附加能量为

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

- C. 若 $L \geq S$, 能级分裂成 $2S+1$ 个能级
- D. 若 $L \leq S$, 能级分裂成 $2L+1$ 个能级
- E. 多重态 $\xi(L, S)$ 相同, 其值可正可负
- F. 例如 $4p4d$ 电子的组态原子态符号为 $^1P_1, ^1D_2, ^1F_3, ^3P_{0,1,2}, ^3D_{1,2,3}, ^3F_{2,3,4}$
- G. 在同一多重态中, 相邻能级的间隔为 $E_{J+1} - E_J = \hbar^2 \xi(L, S)(J+1)$
- H. 即在一多重态精细结构中, 相邻能级的间隔与它们中较大的 J 成正比 (朗德间隔定则)

2. 等效电子组成的原子态

(a) 等效电子 (同科电子): n 和 l 量子数都相同的电子

(b) 原子态: 等效电子的 m_l 和 m_s 不能相同

i. 两个等效电子组态为 $nsns$,

$$m_{l1} = m_{l2} = 0 \rightarrow M_L = 0 \rightarrow L = 0$$

$$m_{s1} = \frac{1}{2}, m_{s2} = -\frac{1}{2} \rightarrow M_S = 0 \rightarrow S = 0, J = 0, {}^1S_0$$

ii. 两个等效电子组态为 $npnp$

因为两个电子空间波函数的交换对称性为 $(-1)^L$, 自旋波函数的交换对称性为 $(-1)^{S+1}$, 而电子系统波函数具有交换反对称性, 所以要求 $L + S = \text{偶数}$

3. 原子基态的量子数

(a) 洪德定则

i. 对于给定的电子组态, 原子基态必定具有泡利不相容原理所允许的最大 S 值

ii. 对 S 值确定的状态, 在泡利不相容原理允许下, 原子基态的 L 量子数取最大值。 $L_z = \sum m_l \hbar = m_L \hbar$, 具有最大值。 $L = |m_L|$ 所以对一个给定 S 的多重态, L 值越大能量越低

iii. 最后考虑自旋-轨道耦合, 对价电子数 $\nu < (2l + 1)$ 即小于半满壳层的电子数的多重态, J 量子数越小的状态能量越低。这称为“正常”次序。对价电子数 $\nu > (2l + 1)$, 即大于半满壳层的电子数的多重态, J 量子数越大的状态能量越低。这称为“反常”次序

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

v. $N_l = 2(2l + 1)$

p^2 组成的原子态为 ${}^1D_2, {}^1S_0, {}^3P_{0,1,2}$

p^4 原子基态为 3P_2 (反常)

vi. $Z = 14$ 原子基态为 3P_0

$$Z = 1, 1s, S = \frac{1}{2}, L = 0, J = 0, {}^2S_{\frac{1}{2}}$$

$$Z = 2, 1s^2, S = 0, L = 0, J = 0, {}^1S_0$$

$$Z = 3, 1s^2 2s, S = \frac{1}{2}, L = 0, J = \frac{1}{2}, {}^2S_{\frac{1}{2}}$$

$$Z = 4, 1s^2 2s^2, S = 0, L = 0, J = 0, {}^1S_0$$

$$Z = 5, 1s^2 2s^2 2p^1, S = \frac{1}{2}, L = 1, {}^2P_{\frac{1}{2}}$$

$$Z = 6, 1s^2 2s^2 2p^2, S = 1, L = 1, {}^3P_0$$

$$Z = 7, 1s^2 2s^2 2p^3, S = \frac{3}{2}, L = 0, {}^4S_{\frac{3}{2}}$$

$$Z = 8, 1s^2 2s^2 2p^4, S = 1, L = 1, {}^3P_2$$

$$Z = 9, 1s^2 2s^2 2p^5, S = \frac{1}{2}, L = 1, {}^2P_{\frac{3}{2}}$$

$$Z = 10, 1s^2 2s^2 2p^6, S = 0, L = 0, {}^1S_0$$

$$Z = 17, 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5, S = \frac{1}{2}, L = 1, {}^2P_{\frac{3}{2}}$$

4. 外磁场中原子能级的分裂

(a) 多电子原子的磁矩

i. 在 LS 耦合情况下, 总磁矩 μ_J 是由轨道角动量磁矩和自旋磁矩组成, 即 $\mu_J = \mu_L + \mu_S$

ii. 有意义的或可观测的只是 μ_J 在 J 方向的分量 $|(\mu_J)_J| = g_J \sqrt{J(J+1)}\mu_B$ 其中朗德因子 $g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$

iii. 在给定的 z 方向 (如外场) 上磁矩的分量为 $(\mu_J)_{Jz} = M_J g_J \mu_B, M_J = J, J-1, \dots, -J$ 其中 M_J 为总磁量子数, 以下 $(\mu_J)_{Jz} = \mu_J$

(b) 电子顺磁共振 (EPR)

i. 顺磁: 原子磁矩不为零的原子, 在外磁场中它们的磁矩有向磁场方向取向的趋势

ii. 电子顺磁共振

A. 电子自旋在外磁场 z 方向分量的可能取值为

$$(\mu_s)_z = -g_s \mu_B \frac{s_z}{\hbar} = \pm \frac{1}{2} g_s \mu_B, \left(s_z = m_{s_z} \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar \right)$$

在外磁场 \vec{B}_0 中, 这两个不同取向的能级的势能差 $\Delta E = g_s \mu_B B_0$

B. 在垂直于 \vec{B}_0 方向加一个以频率 ω 的正弦变化的磁场 \vec{B}_1 ($\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B} \rightarrow s_z$ 改变)

当频率 ω 满足 $\omega = \frac{\Delta E}{\hbar} = \frac{g_s \mu_B B_0}{\hbar}$, 或 $\nu = 2.8026 \times 10^{10} B_0 \text{Hz} \cdot T^{-1}$ 时, 就会在两个能级间感应跃迁, 即磁偶极跃迁 $\Delta m_s = \pm 1$. 跃迁前后自旋方向相反, 跃迁过程吸收或辐射电磁波

C. 对于自由的顺磁原子, 上述电子自旋磁矩改为原子的总角动量磁矩

iii. 电子顺磁共振仪

(c) 反常塞满效应

i. 现象: 谱线在磁场中分裂不只 3 条, 例如钠的 $D1, {}^2P_{\frac{1}{2}} \rightarrow {}^2S_{\frac{1}{2}}$ 分裂成 4 条谱线, $D2$ 线 ${}^2P_{\frac{3}{2}} \rightarrow {}^2S_{\frac{1}{2}}$ 分裂成 6 条谱线, 间隔也不尽相同

ii. 条件: 弱磁场, 指外磁场产生能级分裂比精细结构 (自旋-轨道耦合产生能量) 小, 且与原子大小有关. 例如, 外磁场 $\vec{B}_0 = 30 \text{kG}$, 能级的塞满分裂约为 1cm^{-1} (与 Z 无关), 而钠原子双线的间距是 17.2cm^{-1} , 锂原子双线的间距是 0.3cm^{-1} , 所以该外磁场对钠原子是弱磁场

iii. 原子磁矩在外磁场中势能为

$$E_{M_J} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -(\mu_J)_{Jz} B_0 = M_J g_J \mu_B B_0$$

iv. 势能差为 $\Delta E = \Delta(M_J g_J) \mu_B B_0, \Delta M_J = 0, \pm 1$

(d) 帕邢-巴克效应

i. 现象: 当外磁场是强磁场时, 轨道角动量 L 和自旋角动量 S 分别绕外磁场进动, $L-S$ 耦合很弱可忽略不计, 不能形成总角动量, 精细结构消失

ii. 原子磁矩 $\vec{\mu}_L$ 和 $\vec{\mu}_S$ 在外磁场中势能

轨道角动量 L 和自旋角动量 S 在外磁场方向的分量是量子化的, 相应的势能为 $V_{m_S, m_L} = (M_L + 2M_S) \mu_B B_0$

势能差为 $\Delta E = (\Delta M_L + 2\Delta M_S) \mu_B B_0$

iii. 选择定则是 $\Delta M_L = 0, \pm 1, \Delta M_S = 0$ 与正常塞满效应一样, 都是 3 条

iv. 强磁场: $\Delta M_L = 0, \pm 1, \Delta M_S = 0$

4.6 多电子原子的光谱

4.6.1 选择定则 (1927)

1. 辐射跃迁 (电偶极跃迁) 只允许在宇称相反的态之间发生
2. 宇称
 - (a) 定态的宇称守恒
 - (b) 在中心力场近似下, 一个电子组态的宇称为 $(-1)^{\sum l_i}$, 其中 l_i 是各电子的轨道角动量量子数
3. 电偶极跃迁选择定则
 - (a) $\Delta \sum_i l_i = \pm 1$
 - (b) 若原子跃迁时大多数情形是只有一个电子的状态发生改变, 于是 $\Delta l_i = \pm 1, \Delta l_{j \neq i} = 0$
 - (c) 选择定则与原子间相互作用有关
4. LS 耦合
 - (a) $\Delta S = 0$
 $\Delta L = 0, \pm 1$
 $\Delta J = 0, \pm 1 (J = 0 \rightarrow J = 0 \text{ 除外})$
 $M_J = 0, \pm 1$
 - (b) 对于单电子激发, $\Delta L \neq 0$
 - (c) 对于个别大原子, 选择定则 $\Delta S = 0$ 可能被违背。但是关于 J 的选择定则, 不论 jj 耦合还是 LS 耦合都必须遵守

4.6.2 碱金属原子的光谱

1. 模型: 碱金属原子 = 原子实 (球对称) + 一个价电子
2. 原子态
 - (a) 基态 $ns, Li, Na, K, \dots n = 2, 3, 4, \dots {}^2S_{\frac{1}{2}}$
 - (b) 激发态
 $n's, n'p, n'd, \dots (n' \geq n),$
 ${}^2S_{\frac{1}{2}}, {}^2P_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}}, {}^2D_{\frac{5}{2}, \frac{3}{2}}$
3. 能量:
 原子实的静电势场 $V(r) \neq \frac{1}{r}$, 且与 l 有关。当 n' 较大时, 它的能级和氢原子能级很相似
4. 选择定则 $\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1$
5. 谱线
 - (a) 主线系: ${}^2P_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} \rightarrow {}^2S_{\frac{1}{2}}$

- (b) 锐线系: ${}^2S_{\frac{1}{2}} \rightarrow {}^2P_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}}$
 (c) 漫线系: ${}^2D_{\frac{5}{2}, \frac{3}{2}} \rightarrow {}^2P_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}}$
 (d) 基线系: ${}^2F_{\frac{7}{2}, \frac{5}{2}} \rightarrow {}^2D_{\frac{5}{2}, \frac{3}{2}}$

6. 能级

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

4.6.3 碱土金属原子的光谱

1. 两个价电子, 两套光谱, 两套能级 (单层、三层)
2. 三重态最低态是 3P 而不是 3S
3. 各电子的轨道-自旋相互作用比电子间的剩余库仑相互作用要弱得多, 所以 LS 耦合是
很好的近似
4. 单态 $S = 0$, 能级单层; 三重态 $S = 1$, 能级三层, $\Delta S = 0$, 单态与三重态之间无跃迁 (大 Z 原子不再有效)。例如汞 $Z = 80$, 基态 $5d^{10}6s^2, {}^1S_0$ 最低的两个激发组态是 $6s6p, {}^1P_1, {}^3S_{0,1,2}$ 和 $6s7s, {}^1S_0, {}^3S_1$ 。违反 $\Delta S = 0$ 跃迁产生光谱波长为 $253.65nm$