

第28章 原子中的电子

第28章 原子中的电子

28.0 角动量本征值

角动量算符

转动状态的描述

本征值求解

L_z 本征值

L^2 本征值

简并-简并态-简并度

球谐函数的具体形式

28.1 氢原子

电子波函数

能级跃迁

电子的概率分布

28.2 电子自旋与自旋轨道耦合

斯特恩—盖拉赫 (Stern-Gerlach) 实验

电子自旋

氢原子的描述和简并

碱金属原子光谱的双线

碱金属能级 $E_{n,l}$

电子的自旋轨道耦合

碱金属光谱的精细结构

28.3 微观粒子的不可分辨性 泡利不相容原理

微观粒子的全同性

费米子和玻色子

交换对称或反对称波函数的构成

泡利不相容原理

玻色—爱因斯坦凝聚 (BEC Bose-Einstein Condensation)

28.5 各种原子核外电子的排布

原子中电子的四个量子数

电子的壳层分布

28.0 角动量本征值

角动量算符

$$\hat{\vec{L}} = \vec{r} \times \hat{\vec{p}} \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ \hat{p}_x & \hat{p}_y & \hat{p}_z \end{vmatrix} = \vec{i}\hat{L}_x + \vec{j}\hat{L}_y + \vec{k}\hat{L}_z$$

当引入球坐标后

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi, y = r \sin \theta \sin \varphi, z = r \cos \theta \\ \begin{cases} \hat{L}_x = i\hbar(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}) \\ \hat{L}_y = -i\hbar(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}) \\ \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} (\text{只与 } \varphi \text{ 有关!}) \end{cases} \\ \hat{L}^2 &= -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad \text{与 } r \text{ 无关!} \end{aligned}$$

转动状态的描述

$$\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$$

(1) 角动量平方算符——角动量大小

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

(2) 角动量在z轴投影——角动量取向

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

本征值求解

L_z 本征值

$$\begin{aligned}\hat{L}_z \Phi &= L_z \Phi \\ -i\hbar \frac{d}{d\varphi} \Phi(\varphi) &= L_z \Phi(\varphi) \\ \frac{d\Phi(\varphi)}{d\varphi} &= \frac{i}{\hbar} L_z \Phi\end{aligned}$$

通解:

$$\Phi(\varphi) = A e^{\frac{i}{\hbar} L_z \varphi}$$

单值性:

$$\begin{aligned}e^{\frac{i}{\hbar} L_z \varphi} &= e^{\frac{i}{\hbar} L_z (\varphi + 2\pi)} \\ e^{\frac{i}{\hbar} L_z \cdot 2\pi} &= 1 \\ L_z &= m\hbar \quad m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots\end{aligned}$$

归一化:

$$\Phi(\varphi) = A e^{im\varphi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

$L_z = m\hbar$ 取值是量子化的, 则角动量的空间取向是量子化的。

m: 磁量子数

电子轨道磁矩:

$$\mu_z = -\mu_B m$$

μ_B : 玻尔磁子

共轭物理量: 存在不确定关系的一对物理量

$$\begin{aligned}\Delta x \cdot \Delta p_x &\geq \frac{\hbar}{2} & \hat{p}_x &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}\end{aligned}$$

则 L_z 对应的共轭量是 φ 。

如果能够确定 L_z , 则此时 L_y, L_x 都完全不确定。

L^2 本征值

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

设 $Y(\theta, \varphi)$ 是 \hat{L}^2 的本征函数, 则 \hat{L}^2 的本征方程为

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = L^2 Y(\theta, \varphi)$$

根据量子力学理论, $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 有共同本征函数系

有共同本征函数系是因为它们是可交换的算符, 并且都是厄密的——smgg

线性代数版本是: 可交换的厄米矩阵有共同的本征矢量 (特征向量) 集

——smgg

可交换的算符 \hat{F}, \hat{G} 应满足 $[\hat{F}, \hat{G}] \equiv \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = 0$

——smgg

设 $Y(\theta, \varphi)$ 是 \hat{L}^2, \hat{L}_z 的共同本征函数, 且 \hat{L}_z 的本征函数已知。

则

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

代入本征方程, 整理得到关于 Θ 的方程

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \Theta \right) + \left(\frac{L^2}{\hbar^2} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0$$

解方程得到 \hat{L}^2 的本征值谱:

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2$$

角量子数: $l = 0, 1, 2, 3, \dots$

磁量子数: $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

得到

$$\Theta(\theta) = BP_l^m(\cos \theta)$$

$P_l^m(\cos \theta)$ 称为连带的勒让德函数

\hat{L}^2 和 \hat{L}_z 的共同本征波函数:

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = C_{l,m} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \text{——球谐函数}$$

(已给)

$$\text{归一化常数: } C_{l,m} = \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \cdot \frac{2l+1}{4\pi}}$$

简并-简并态-简并度

对应于力学量 \hat{F} 某一本征值, 有多个独立本征波函数 (本征态), 则该力学量是**简并的**。

同一本征值的各状态称为**简并态**。

独立本征波函数的个数, 称为**简并度**

例如 \hat{L}^2 本征值的简并度是 $(2l+1)$

球谐函数的具体形式

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = C_{l,m} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

当 $l=0,1,2$ 时的球谐函数:

$$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{15\pi}} (3\cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$Y_{2\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$$

$$l = 0, 1, 2, \dots; m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$



23

28.1 氢原子

1. 氢原子的能级和本征波函数

$$\vec{v}_r = \vec{v}_2' - \vec{v}_1' \quad E_k' = \frac{1}{2} (m_1 v_1'^2 + m_2 v_2'^2) = \frac{1}{2} \mu v_r^2$$

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \mu \quad \text{— 约化质量(reduced mass)}$$

$$E_k = E_k' + E_{kC} \quad \text{— 克尼希定理}$$

研究H原子的结构问题, **根本**: 核外电子相对核的相对运动问题, 两体问题→单体问题。关心H原子的内能。所以, 选原子核(静止)的参考系, 氢原子的能量 E :

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \mu \approx m_e$$

$$E = E_k' + U(r) = \frac{1}{2} \mu v_r^2 + U(r)$$

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{电子和质子(原子核)间的库仑力作用势能}$$

电子波函数

能量本征方程:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(r) \quad U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

其中 $\mu \approx m_e$

在球坐标系中:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2}{r^2 \hbar^2} \right] + U(r)$$

即:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} \Psi = E \Psi \quad (\text{a})$$

同时, 根据量子力学算符的对易关系, 可知 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 有共同本征函数系, 组成了一组力学量完全集。(?)

设 ψ 是它们的共同本征函数。

$$\Psi = R(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

代入上式(a):

$$\left(\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - l(l+1) \right) R(r) = 0$$

得到一个只跟 r 相关的方程。

解得**氢原子能级**

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \approx -\frac{13.6}{n^2} (\text{eV}) \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

玻尔半径:

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

则上式写作

$$E_n = -\frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_0) a_0} \frac{1}{n^2}$$

本征波函数:

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (\text{已给})$$

主量子数: $n = 1, 2, 3, \dots$

轨道量子数 (角量子数): $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

轨道磁量子数: $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$

当 $n=1,2,3$ 时的 R_{nl} :

$$R_{10} = \frac{2}{a^{3/2}} e^{-\frac{r}{a}} \quad R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3}a^{3/2}} \left(1 - \frac{2r}{3a} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right) e^{-\frac{r}{3a}}$$

$$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}a^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a} \right) e^{-\frac{r}{2a}} \quad R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6}a^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{6a} \right) e^{-\frac{r}{3a}}$$

$$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \quad R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}a^{3/2}} \left(\frac{r}{a} \right)^2 e^{-\frac{r}{3a}}$$

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \approx 0.05\text{nm}$$

称为玻尔半径

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

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

32

能级简并度:

当不考虑电子自旋时, 对于给定的主量子数 n , 有 n^2 个波函数, 即 E_n 的简并度: n^2

能量只与主量子数有关 (对氢原子) (未考虑电子自旋)

氢原子能级说明

能级:

$$E_n \approx -\frac{13.6}{n^2} (\text{eV}) \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(r) \quad U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

只考虑了库仑相互作用 (最主要)。考虑到电子的自旋与轨道的磁相互作用 (L-S 耦合), 以及相对论效应, 能量还与 l 等因素有关, 基本上每个能级都要分裂成几个差距很小的能级 (能级简并解除), 称为能级的精细结构。

本课程: 氢原子只考虑库仑相互作用。

36

能级跃迁

赖曼系 (紫外区): $n \rightarrow 1$

巴耳末系 (可见区): $n \rightarrow 2$

帕邢系 (红外区): $n \rightarrow 3$

电子的概率分布

电子出现在 (r, θ, φ) 处, dV 内的概率:

$$|\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)|^2 dV = |R_{n,l}(r)|^2 |Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

而小锥体 $(O - dS)$ 所张的立体角:

$$d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$$

则上式可以写作

$$|\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)|^2 dV = [|R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr][|Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega]$$

由归一化条件:

$$\int |\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)|^2 dV = \iint_{r,\Omega} [|R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr][|Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega] = 1$$
$$\int_0^\infty |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr = 1 \quad \int_0^{4\pi} |Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = 1$$

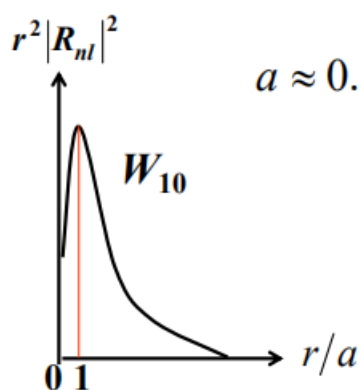
1. 电子的径向概率密度分布

$$W_{n,l}(r) = |R_{n,l}(r)|^2 r^2$$

结果1 电子的径向概率密度分布

基态: $n=1, l=0$

$$W_{nl}(r) = |R_{nl}(r)|^2 r^2$$



$a \approx 0.05 \text{ nm}$ —玻尔半径

电子出现在 $r=a$ 的
单位厚度球壳层内的概
率最大

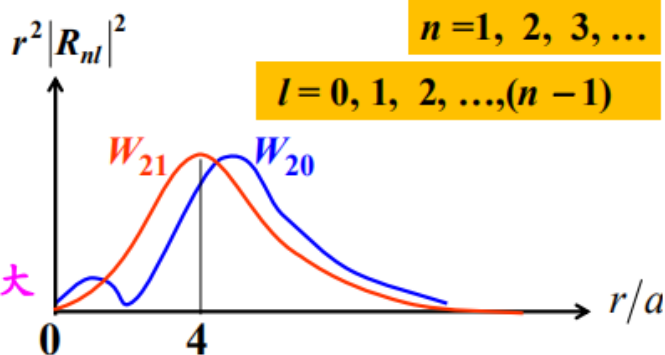
没有确定的轨道!

激发态:

$n=2, l=0, 1$

对 $l=1$ 的电子

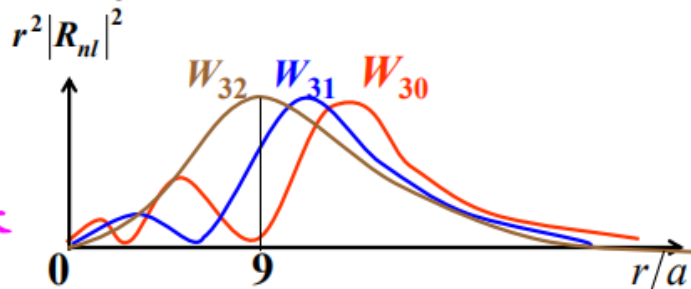
$r=r_2=4a=2^2 a$ 概率最大



$n=3, l=0, 1, 2$

对 $l=2$ 的电子

$r=r_3=9a=3^2 a$ 概率最大



径向概率密度曲线的规律: 节点数(不包括 $r=0, \infty$)= $n-l-1$

节点数=0的情况($l=n-1$)称为“圆轨道”, 径向概率密度峰值

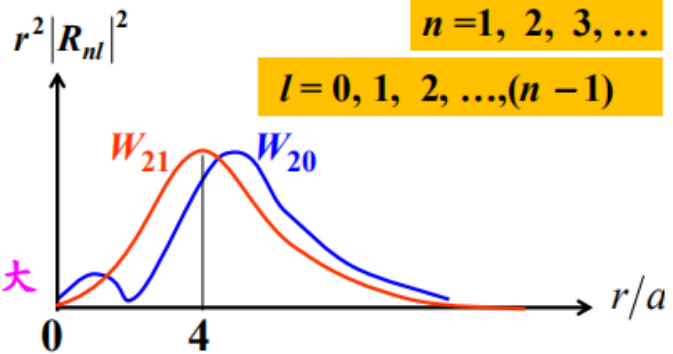
处称为“轨道半径 r_n ”。有关系 $r_n=n^2 r_1=n^2 a$

激发态:

$$n = 2, l = 0, 1$$

对 $l = 1$ 的电子

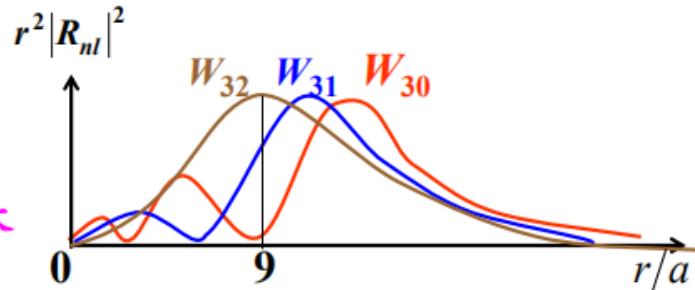
$$r = r_2 = 4a = 2^2 a \quad \text{概率最大}$$



$$n = 3, l = 0, 1, 2$$

对 $l = 2$ 的电子

$$r = r_3 = 9a = 3^2 a \quad \text{概率最大}$$



径向概率密度曲线的规律: **节点数**(不包括 $r=0, \infty$) $= n - l - 1$

节点数=0的情况($l=n-1$)称为“**圆轨道**”,径向概率密度**峰值**

处称为“**轨道半径** r_n ”。有关系 $r_n = n^2 r_1 = n^2 a$

46

2. 电子的角向概率分布

$$W_{l,m}(\theta, \varphi) = |Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2$$

结果2 电子的角向概率分布

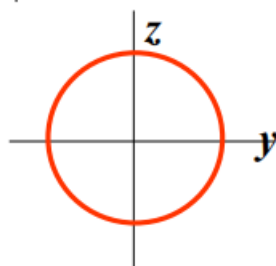
电子出现在 (θ, φ) 方向处的概率密度

$$W_{lm}(\theta, \varphi) = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$$

$$l=0 \quad m=0$$

$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$|Y_{00}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{1}{4\pi}$$



各向同性

球对称

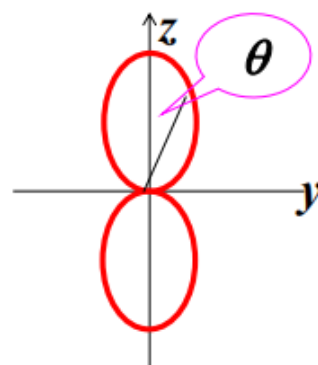
$$l=1 \quad m=-1, 0, +1$$

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

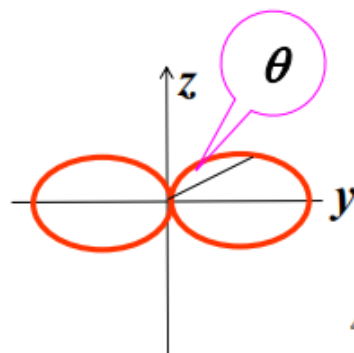
$$|Y_{10}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta$$

$$Y_{1\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \cdot e^{\pm i\varphi}$$

$$|Y_{1\pm 1}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta$$



$$W_{lm}(\theta, \varphi) = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$$



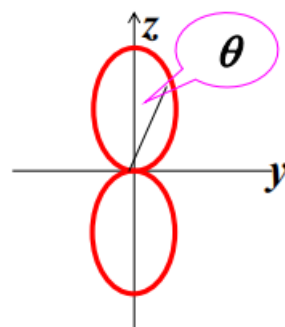
$$l = 1 \quad m = -1, 0, +1$$

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

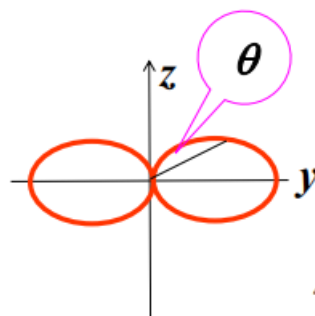
$$|Y_{10}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta$$

$$Y_{1\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \cdot e^{\pm i\varphi}$$

$$|Y_{1\pm 1}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta$$



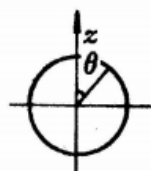
$$W_{lm}(\theta, \varphi) = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$$



48

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

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

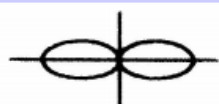


$l=0$
s 电子

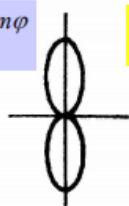
$$|Y_{00}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{1}{4\pi}$$

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = C_{l,m} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

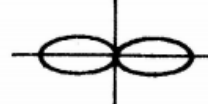
$$W_{lm}(\theta, \varphi) = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$$



$m_l = -1$

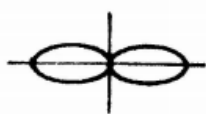


$m_l = 0$

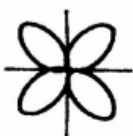


$m_l = 1$

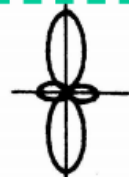
$l=1$
p 电子



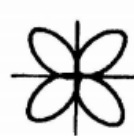
$m_l = -2$



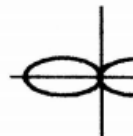
$m_l = -1$



$m_l = 0$



$m_l = 1$

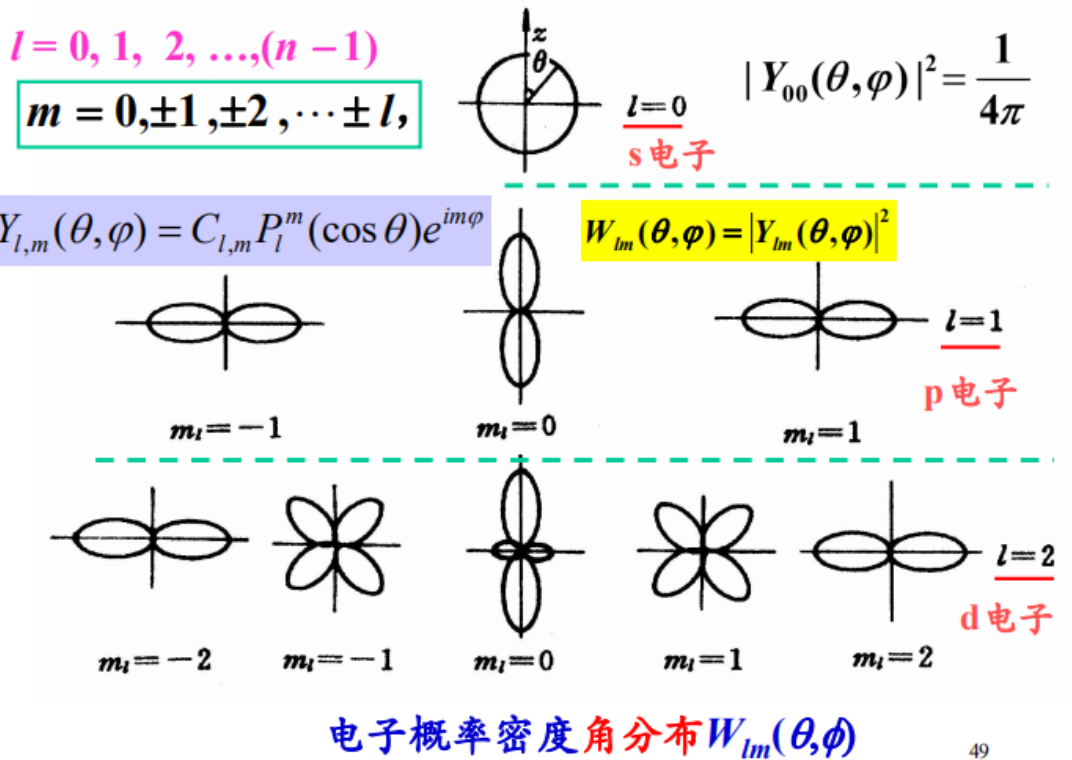


$m_l = 2$

$l=2$
d 电子

电子概率密度角分布 $W_{lm}(\theta, \varphi)$

49



49

28.2 电子自旋与自旋轨道耦合

斯特恩—盖拉赫 (Stern-Gerlach) 实验

电子轨道磁矩:

$$\mu_z = -m\mu_B$$

μ_B : 玻尔磁子

磁矩在磁场中受力:

势能:

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B$$

$$\vec{F} = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z} \vec{k}$$

斯特恩-盖拉赫实验

对于处于基态 $n = 0, l = 0, m = 0$ 的银原子, 银原子束不应该分裂

现象: 当银原子束通过非均匀的磁场时, 分裂成了两束。

实验意义:

1. 证明了角动量空间量子化的存在
2. 发现了新的矛盾: $L = 0$ 时, 应该有一条沉积线, 但是实验结果却有两条。
3. 提供了原子的“态分离”技术。

电子自旋

乌伦贝克 (G.E.Uhlenbeck) 和古兹米特 (S.Goudsmit) 提出了大胆的假设: 电子不是质点, 有固有的自旋角动量 \vec{S} 和相应的自旋磁矩 $\vec{\mu}_S$

1. 电子不是一个质点, 存在一种内禀的运动——自旋, 相应地有自旋角动量和自旋磁矩
2. 电子自旋角动量的大小类似于轨道角动量 \vec{L} , 为 $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$, s : 自旋量子数

3. 电子自旋角动量在空间的取向也是量子化的。在空间任意方向的投影只能取两个值。

实验验证：

$$s = \frac{1}{2}, S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$
$$L_z = m_S \hbar \quad \mu_z = -\mu_B m_S$$
$$m_S = \pm \frac{1}{2}$$
$$\mu_{s,z} = \mp \mu_B = -2m_S \mu_B$$

电子自旋磁矩在任意方向的投影分量等于一个玻尔磁子

电子轨道与自旋角动量的性质 量子化

轨道角动量

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$$

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

轨道角量子数

$$L_z = m_l \hbar$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

轨道磁量子数

自旋角动量

$$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar$$

$$s = \frac{1}{2} \quad \text{自旋量子数}$$

$$S_z = m_S \hbar$$

$$m_S = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

自旋磁量子数

氢原子的描述和简并

电子的状态应用 (n, l, m_l, m_s) 四个量子数来描述。

对于每个能级 E_n ，有 $2n^2$ 个简并态。

碱金属原子光谱的双线

碱金属原子（单价原子，类氢原子）的价电子以内的电子与原子核形成了一个带点 $+e$ 的原子实。这种结构类似于氢原子，故它们的光谱也类似。

但与氢原子不同，碱金属原子除了与 n 有关，还与 l 等有关，所以光谱与氢也有差别。

碱金属能级 $E_{n,l}$

轨道角动量影响碱金属能级：

- 轨道贯穿

对于 l 小的轨道，电子进入原子实，使电子感受到了更多的正电荷作用，因此能量降低。

- 原子实极化

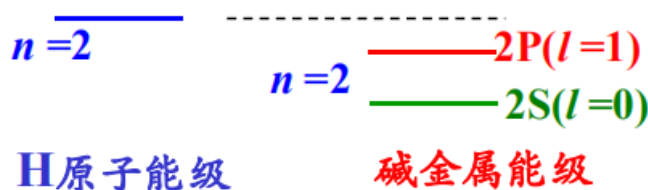
价电子对原子实中负电荷的排斥，使原子实负电荷的重心向远离电子方向移动，造成了原子实的极化。

负电荷重心偏移，价电子感受到原子核的吸引作用增强，附加了一部分负的电势能。

碱金属能级公式：

$$E_{n,l} = \frac{-13.6\text{eV}}{(n - \Delta_{nl})^2}$$

量子数亏损： Δ_{nl}



电子的自旋轨道耦合

电子绕核运动时，既有轨道角动量 \vec{L} ，又有自旋角动量 \vec{S} ，这时电子状态与总角动量 \vec{J} 有关。

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

这一角动量合成，称为自旋轨道耦合。

$$J = \sqrt{j(j+1)}\hbar$$

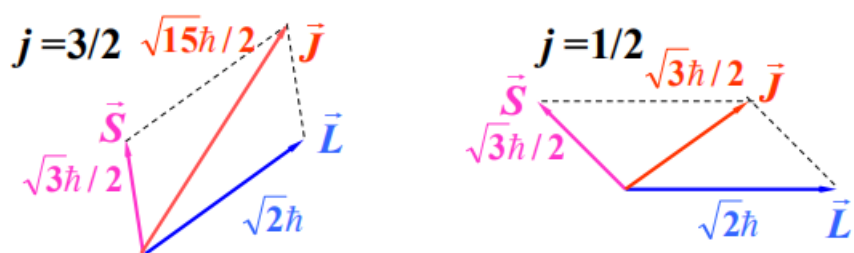
总角动量子数： j

$$l=0, \vec{J} = \vec{S}, j=s=\frac{1}{2}$$

$$l \neq 0, j=l+s=l+\frac{1}{2} \text{ (称 } \vec{L}, \vec{S} \text{ 平行) 或 } j=l-s=l-\frac{1}{2} \text{ (称 } \vec{L}, \vec{S} \text{ 反平行)}$$

例如 $l=1$ 时， $L=\sqrt{1(1+1)}\hbar=\sqrt{2}\hbar$ ，而 $S=\sqrt{3}\hbar/2$ ，
 $j=l \pm s = 1 \pm 1/2 = 3/2, 1/2$ ， $J=\sqrt{15}\hbar/2, \sqrt{3}\hbar/2$ 。

矢量耦合模型图为：



考虑到自旋轨道耦合，电子的状态可表示为：

轨道角动量角量子数 l 的代号： $l=0,1,2,3,4\dots$ 对应 $S,P,D,F\dots$

主量子数 n 总角动量角量子数 j

如： $\left. \begin{matrix} n=3 \\ l=1 \\ j=3/2 \end{matrix} \right\} \text{--- } 3P_{3/2}$

自旋轨道耦合能：

$$H_{LS} = \xi(r)\vec{L} \cdot \vec{S}, \quad \xi(r) > 0$$

$$H = H_0 + H_{LS}$$

如果取电子为参考系，电子会感受到原子实围绕它运动而产生的磁场，设其磁感应强度为 \vec{B} ，

则自旋轨道耦合能:

$$U_s = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$$

碱金属光谱的精细结构

$$E_{n,l,s} = E_{n,l} + H_{LS} = E_{n,l} + \xi \vec{L} \cdot \vec{S}$$

如此, 一个与量子数 n, l 对应的能级就分裂成了两个能级。相应于该能级跃迁的一条谱线就分裂成了两条谱线。但是这个能量差很小, 所以两条谱线波长非常接近。这样的光谱线组合也称为光谱的精细结构。

28.3 微观粒子的不可分辨性 泡利不相容原理

微观粒子的全同性

1. **全同粒子**: 内禀性质(静质量、电荷、自旋等)完全相同的一类微观粒子。

例: 多电子原子中的电子, 固体中的“公用”电子, 原子核中的核子等

2. **全同粒子不可区别性原理**:

在经典力学中, 即使两个粒子全同, 他们也有各自的轨道, 因此是可区别的。

但在量子理论中, 微观粒子的运动状态是用波函数描述的。当两个波函数在空间中发生重叠的时候, 我们无法区分哪个是第一个粒子, 哪个是第二个粒子。

不可分辨性原理: 当一个全同粒子体系中各粒子的波函数有重叠的时候, 这些全同粒子是不可区分的。

3. **全同性原理假定(微观粒子全同性原理公设)**

全同粒子体系中任意两个全同粒子的交换, 都不改变体系的物理状态(量子态)。

即: 该体系的任何可观测量(力学量), 对于体系中任意两个粒子的交换都是不变的, 即具有交换对称性。

4. **全同性假设对波函数的要求**

任意交换两个全同粒子, 体系的波函数**或者不变, 或者只改变一个符号**。

全同性要求波函数具有**交换对称性或者交换反对称性**。

费米子和玻色子

全同粒子按自旋划分:

1. 费米子(Fermion)

费米子是自旋 s 为**半整数**的粒子。

费米子波函数具有**交换反对称性**

2. 玻色子(Boson)

玻色子是自旋 s 为**0或整数**的粒子。

玻色子波函数具有**交换对称性**

交换对称或反对称波函数的构成

设粒子1、2均有2个能量本征态A或B, 相应本征波函数为 $\Phi_A(x)$ 、 $\Phi_B(x)$

这两个全同粒子组成无耦合系统。

如何由单粒子态构造2粒子(无耦合)系统的本征波函数?

本征波函数需要满足：

1. 满足能量本征方程

$$\hat{H}\psi = E\psi$$
$$\hat{H} = \hat{h}(x_1) + \hat{h}(x_2) \quad E = E_1 + E_2$$

两个单粒子波函数的直乘 $\psi = \Phi_A \cdot \Phi_B$ 满足能量本征方程。（证明略）

2. 交换对称或反对称

若两个粒子处于相同状态，两个单粒子波函数直乘满足交换对称。

若两个粒子处于不同状态，两个单粒子波函数直乘不满足交换对称。

构造新的表示法：

$$\psi_{AB}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_A(x_1)\Phi_B(x_2) + \Phi_B(x_1)\Phi_A(x_2)] \quad (1)$$

$$\psi'_{AB}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_A(x_1)\Phi_B(x_2) - \Phi_B(x_1)\Phi_A(x_2)] \quad (2)$$

式(1)具有**交换对称性**

式(2)具有**交换反对称性**

则两粒子组成的无耦合系统：可能状态

- 玻色子：3种

$$\psi_A(x_1, x_2) = \Phi_A(x_1)\Phi_A(x_2)$$
$$\psi_B(x_1, x_2) = \Phi_B(x_1)\Phi_B(x_2)$$
$$\psi_{AB}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_A(x_1)\Phi_B(x_2) + \Phi_B(x_1)\Phi_A(x_2)]$$

- 费米子：只有一种

$$\psi'_{AB}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_A(x_1)\Phi_B(x_2) - \Phi_B(x_1)\Phi_A(x_2)]$$

泡利不相容原理

根据费米子的波函数反对称：

$$\psi'_{AB}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_A(x_1)\Phi_B(x_2) - \Phi_B(x_1)\Phi_A(x_2)]$$

当两个量子态相等时，即两个全同粒子处于相同的量子态时 $\psi'_{AB} \equiv 0$

即不可能有两个或更多的费米子处于完全相同的量子状态中。

玻色—爱因斯坦凝聚 (BEC Bose-Einstein Condensation)

- 玻色子不受泡利不相容原理的影响
- 大量玻色子可以处于同一个能量最低的状态
- 玻色子在温度较高时，基态能级上几乎没有粒子
- 当温度降低到某一温度 T_c 时，基态能级开始有较多粒子，系统的某些物理性质发生跃变
- 当温度降到 T_c 以下时，宏观数量的玻色子开始逐渐占据基态能级。
- T_c ：凝聚温度或临界温度

28.5 各种原子核外电子的排布

原子中电子的四个量子数

1. 主量子数 $n = 1, 2, 3, \dots$

决定能量的主要因素

2. 轨道角量子数 $l = 0, 1, 2 \dots (n - 1)$

对能量有一定影响， l 越小，能量越低

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

3. 轨道磁量子数 $m_l = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm l$

引起磁场中能级的分裂，决定 \vec{L} 的空间取向

$$L_z = m_l \hbar$$

4. 自旋磁量子数 $m_s = \pm \frac{1}{2}$

产生精细结构

$$S_z = m_s \hbar$$

四个量子数小结

名称	取值	物理意义
主量子数	$n = 1, 2, \dots$	电子能量的主体
角量子数	$l = 0, 1, 2, \dots n-1$ $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$	对确定的能级：角动量的可能取值，对总能量有一定影响
磁量子数	$m_l = 0, \pm 1, \dots \pm l$ $L_z = m_l \hbar$	“轨道”角动量的取向在磁场中能级分裂
自旋磁量子数	$m_s = \pm \frac{1}{2}$ $S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$	谱线精细结构

电子的壳层分布

电子是费米子——遵循泡利不相容原理、能量最低原理。

- 同一个 n 组成一个(主)壳层，对应于 $n = 1, 2, 3 \dots$ 的各壳层分别记作 K, L, M, N, O, P
- 同一个 l 组成一个次壳层，对应于 $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ 的各次壳层分别记作 s, p, d, f, g, h, \dots
- 一个次壳层内电子可有 $(2l + 1) \times 2$ 种量子态
- 主量子数为 n 的壳层内可容纳电子 $2n^2$ 个

H原子激发态:

$$n = 2, l = 0, 1$$

对 $l = 1$ 的电子

$$r = r_2 = 4a = 2^2 a$$

概率最大

$$r^2 |R_{nl}|^2$$



同一个 n 组成一个壳层

$n = 2$ (L壳层)

借助H原子结果来说明

相同 l 构成一个次壳层

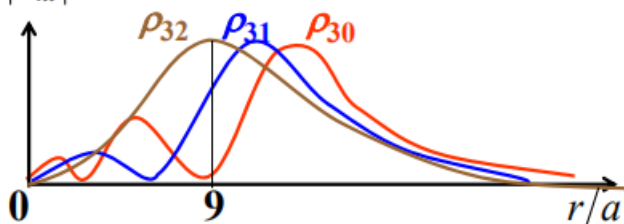
$$n = 3, l = 0, 1, 2$$

对 $l = 2$ 的电子

$$r = r_3 = 3^2 a$$

概率最大

$$r^2 |R_{nl}|^2$$

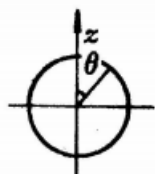


n 越大, 电子离核越远。

62

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

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l,$$



借助H原子结果来说明

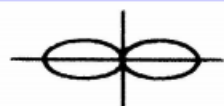
$$l=0$$

s电子

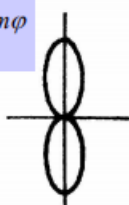
$$|Y_{00}(\theta, \phi)|^2 = \frac{1}{4\pi}$$

相同 l 构成一个次壳层

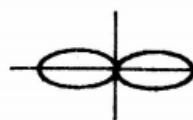
$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = C_{l,m} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}$$



$$m_l = -1$$



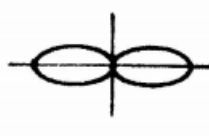
$$m_l = 0$$



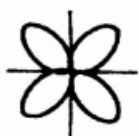
$$m_l = 1$$

$$l=1$$

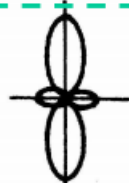
p电子



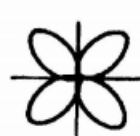
$$m_l = -2$$



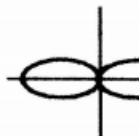
$$m_l = -1$$



$$m_l = 0$$



$$m_l = 1$$



$$m_l = 2$$

$$l=2$$

d电子

电子概率密度角分布 $W_{lm}(\theta, \phi)$

63

能量最低原理

电子优先占据最低能态

通常情况下, n 大的状态能量比较大, 但由于 l 的影响, 可能出现相反情况 (例如 $4s$ 与 $3d$)