《原子物理复习要点》

第一章

1. 氢原子原子光谱

波数 $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ 里德伯常数 R_H

$\tilde{\nu} = T_m - T_n$, 光谱项 $T_n = R_H / n^2$ $m = 1,2,3\cdots; n = m+1, m+2, \cdots$

$\nu = c/\lambda = c\tilde{\nu}$.

2.玻尔氢原子理论

(1)玻尔假设（3 点）

(2)氢原子模型

$r_n = a_0 n^2, n = 1,2,3,\cdots$ 玻尔半径 $\boxed{a_0 \equiv \dfrac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0.53\overset{0}{A},}$

$$\boxed{v_n = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c}\frac{c}{n} = \frac{\alpha c}{n},}$$

精细结构常数 $\boxed{\alpha = \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c} \approx \dfrac{1}{137}}$

定态能量 $E_n = -\dfrac{1}{2n^2} m_e\alpha^2 c^2, n = 1,2,3,\cdots$

$$E_n = \frac{1}{n^2}E_1, n = 1,2,3,\cdots\ E_1 = -\frac{1}{2}m_e\alpha^2 c^2 \approx -13.6eV.$$

连续能量区：自由电子动能 $m_e v^2/2 > 0$

(3)氢原子的光谱 $h\nu = hc\tilde{\nu} = E_n - E_m$,

$$T_n = -\frac{E_n}{hc}, E_n = -hcT_n = -\frac{hcR_H}{n^2}.\quad T_n = \frac{R_\infty}{n^2}$$

$$n = 1, E_1 = -hcT_1 = -hcR_H = -13.6eV. hcR_H = 13.6eV.$$

$$ch = 3\times10^8 \times 6.63\times10^{-34} J.m = 1242eV.nm$$

(4)类氢离子

约化质量 $\mu = \dfrac{m_e M}{(M + m_e)}$

M有限，$\boxed{E_n = -\dfrac{\mu e^4 Z^2}{2(4\pi\varepsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}, n = 1,2,3,\cdots}$

$$\boxed{r_n = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} \times \frac{n^2}{Z}, n = 1,2,3,\cdots}$$

$$\boxed{R_M = \frac{\mu e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 \hbar^3 c \cdot 4\pi}.} \qquad \boxed{R_\infty = \frac{m_e e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 \hbar^3 c \cdot 4\pi}.}$$

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

类氢离子光谱 $\boxed{E_n = -\dfrac{\mu e^4 Z^2}{2(4\pi\varepsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}}$

(5)里德伯原子

3.夫兰克-赫兹实验

图 1.5.2 证明了原子能级的存在。

第二章

1 波粒二象性

(1)德布罗意假设 $E = h\nu = \hbar\omega, p = \dfrac{h}{\lambda} = \hbar k.$

在非相对论情形下，$\lambda \approx \dfrac{h}{\sqrt{2m_0 E_k}} = \dfrac{h}{m_0 v}.$

(2)戴维孙和革末实验

2. 波函数的统计解释 海森伯不确定原理

(1)自由粒子波函数 $\Psi(\vec{r},t) = \Psi_0 \exp\left[\dfrac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et)\right],$

(2) $|\Psi(\vec{r})|^2$：r 处发现粒子的概率密度，$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(\vec{r})|^2 dxdydz = 1.$

⑶ $\Psi(\vec{r})$: 不代表实在的物理量的波动.

⑷波函数满足条件：单值、有限、连续.

海森伯不确定原理

$(1)[\hat{p},\hat{q}]\neq 0, \Rightarrow \Delta p\Delta q \geq \hbar/2 . \Delta p=\sqrt{p^2-\bar{p}^2}$. $\Delta p = p-\bar{p}$.

$\Delta p_x\Delta x \geq \hbar/2 , \Delta p_y \Delta y \geq \hbar/2 , \Delta p_z \Delta z \geq \hbar/2$.

$(2)\Delta E\Delta t \geq h/2\Gamma \approx \hbar/\tau$.

3．薛定谔方程

⑴条件 $\bullet\lambda = h/p, \nu = E/h, \bullet v << c$, $\bullet E = p^2/2m+V$.

⑵建立

$$E \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t}, \vec{p}\to -i\hbar\vec{\nabla}, \vec{p}^2 \to -\hbar^2\vec{\nabla}^2, \quad \vec{\nabla}^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

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

⑶定态薛定谔方程

$V = V(\vec{r})$, $\Psi(\vec{r},t)=u(\vec{r})f(t)$.

$$\Psi(\vec{r},t)=exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right)u(\vec{r}), \qquad \left[-\frac{\hbar^2\vec{\nabla}^2}{2m}+V(\vec{r})\right]u(\vec{r})=Eu(\vec{r}).$$

E 为粒子总能量，不随时间改变. $\omega = E/\hbar$.

几率密度只与位置坐标有关而与时间无关.

4.力学量的平均值,算符表示和本征值

$\hat{\vec{r}}=\vec{r}, \hat{x}=x, \hat{y}=y, \hat{z}=z$.

$$\hat{\vec{p}}=-i\hbar\vec{\nabla}=-i\hbar\left(\vec{i}\frac{\partial}{\partial x}+\vec{j}\frac{\partial}{\partial y}+\vec{k}\frac{\partial}{\partial z}\right).$$

哈密顿算符 $\hat{H}=-\dfrac{\hbar^2\vec{\nabla}^2}{2m}+V(\vec{r},t)$

$$\langle A\rangle=\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi^*(\vec{r},t)\hat{A}\,\Psi(\vec{r},t)d\vec{r}.$$

①本征方程 $\hat{A}\psi=A\psi.$

即力学量算符 $\hat{A}$ 作用在波函数ψ 上等于一个常数乘以波函数ψ 本身.

波函数 ψ 称为算符$\hat{A}$ 本征函数.

②本征值

●本征方程中A称为算符 $\hat{A}$ 本征值.

●假设：力学量A的测量值就是算符 $\hat{A}$ 本征值.

●因为在力学量本征态 Ψ下, 测量值就是算符 $\hat{A}$本征值，那么,力学量A就完全确定，即$\Delta A=0$.因此，力学量的平均值（期待值）就是本征值.

●若两个力学量具有共同本征函数, 那么,这两个力学量的对易,一定可以同时具有确定值.

$\because \hat{A}\psi=A\psi,\ \hat{B}\psi=B\psi,$

$\therefore \hat{A}\hat{B}\psi=\hat{A}B\psi=AB\psi,\hat{B}\hat{A}\psi=A\hat{B}\psi=AB\psi,$

5.定态薛定谔方程的几个简例

(1)阶跃势

$\bullet V(x)=\begin{cases}0, x<0\\ V_0, x>0.\end{cases}\quad E<V_0,$

X=0 波函数及其一阶导数连续，

● $x>0$ 区域 ，$\left|\psi_2(x,t)\right|^2=\left|u_1(x)\exp\frac{iEt}{\hbar}\right|^2=\left|u_1(x)\right|^2$

$$=\left|D\right|^2 e^{-2k_2 x}\neq 0,$$

透入距离 $\Delta x\approx\frac{1}{k_2}=\frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_0-E)}}$

⑵势垒 $V(x)=\begin{cases}0, & x<0\\ V_0, & 0<x<a\\ 0, & x>a\end{cases}$

隧道效应：$V_0>E$，**x<0 几率密度不为 0. 图 2.5.4**

透射系数 $V_0>>E$， **或 a 较大,即** $k_2a>>1$,

$$T\approx\frac{16E(V_0-E)}{V_0^2}\exp\left(-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(V_0-E)}\right)=\frac{16E(V_0-E)}{V_0^2}e^{-2k_2a}.$$

扫描隧道显微镜

●探针直径约或小于**nm.**

●探针和样品的间隙对应一个势垒，间距为势垒宽度 **a**。

●隧道电流

⑶一维无限深势阱

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

$u(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\cos k_n x, n=1,3,5,\cdots.$ $\quad k_n=n\frac{\pi}{a}, n=1,2,3,\cdots.$

$u(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin k_n x, n=2,4,6\cdots.$

$E=\frac{\hbar^2\pi^2n^2}{2ma^2}, n=1,2,3,$ **图 2.5.6**

基态的能量与概率分布。

⑷一维谐振子阱 $V(x)=\frac{1}{2}m\omega^2x^2.\ |x|\to\infty$处,$\Psi(x)\to 0.$

$\psi_n(x)=\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}e^{-\alpha^2x^2/2}H_n(\alpha x).$ $\alpha=\sqrt{m\omega/\hbar},$

$H_n(\alpha x)$ 为厄密多项式

$E=E_n=(n+1/2)\hbar\omega, n=0,1,2,\cdots,$

图 2.5.7-8 $\hat{H}=\hat{T}+\hat{V}(x),\langle H\rangle=\langle T\rangle+\langle V(x)\rangle, H\neq T+V(x).$

基态的能量与概率分布。

第 3 章

1 氢原子的定态薛定谔方程及其解

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2u(r,\theta,\varphi)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}u(r,\theta,\varphi)=Eu(r,\theta,\varphi).$$

$$u_{n,l,m_l}(r,\theta,\varphi)=R_{n,l}(r)\Theta_{l,m_l}(\theta)_{m_l}\Phi(\varphi),$$

$$\frac{\partial^2\Phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}+m_l^2\Phi(\varphi)=0,\quad \Phi(0)=\Phi(2\pi),\quad \Phi(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im_l\varphi}.$$

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

缔和勒让德多项式 $\Theta(\theta)=P_l^m(\cos\theta),|m_l|\le l,$

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+E\right)R=l(l+1)R,$$

$E<0$条件下有解:

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

式中 $L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$ 是缔合拉盖尔多项式.

$n=1,2,3,4,\cdots$

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

$-1\le m_l\le l, m_l=-l,-l+1,\cdots,l-1,1$

2.概率密度

(1)角分布

$P(\varphi)d\varphi=\Phi_{m_l}^{*}\Phi_{m_l}d\varphi=\frac{1}{2\pi}d\varphi$, 关于 z 轴旋转是对称的.

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

●s态呈球对称.

●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.

●可以证明,对于给定 l,不同 m_l的概率密度之和呈球对称.

(2)径向分布 $P(r)dr=R_{n,l}^{*}R_{n,l}r^2dr$.

说明:

$\boxed{\bullet\, l=n-1}$ 单峰,称为“圆轨道”:

最可几半径 r_n : $P_{nn-1}(r)$ 极大值所在的位置

为 $\boxed{r_n=n^2a,\quad n=1,2,3,\cdots,}$

●$l<n-1$, 多峰,在靠近原点附近电子出现的概率不大。

●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。

3.原子波函数的宇称

$$\hat{P}\varphi(\vec{r}) = \varphi(-\vec{r}), \hat{P}^2\varphi(\vec{r}) = \hat{P}\varphi(-\vec{r}) = \varphi(\vec{r}),$$

$$\hat{P}\varphi(\vec{r}) = \eta\varphi(\vec{r}), \hat{P}^2\varphi(\vec{r}) = \eta\hat{P}\varphi(\vec{r}) = \eta^2\varphi(\vec{r}),$$

$\eta = 1$，**称波函数具有偶宇称；**$\eta = -1$，　**波函数具有奇宇称.**

球谐函数 $Y_{l,m_l}(\theta,\varphi) = \Theta_{l,m_l}(\theta)_{m_l}\Phi(\varphi)$,

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

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.

4.量子数的物理解释

⑴主量子数 n $E_n = -\alpha^2\left(\dfrac{mc^2 Z^2}{2n^2}\right)$, n^2　**重简并.**

⑵轨道角动量及其量子数

$$\hat{l}^2 Y(\theta,\phi) = \hbar^2 l(l+1)Y(\theta,\phi).\quad \hat{l}^2 u(r,\theta,\phi) = \hbar^2 l(l+1)u(r,\theta,\phi).$$

轨道角动量的大小为 $|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar.$

⑶轨道磁量子数

$$\hat{l}_z\Phi_{m_l}(\varphi) = \hbar m_l\Phi_{m_l}(\varphi),\ \hat{l}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi},\quad \Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im_l\varphi},$$

$$l_z = \hbar m_l, m_l = 0,\pm1,\pm2,\cdots\pm l.$$

⑷轨道角动量模型

$u_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi)$**中** $\vec{l}^{\,2}$，l_z **具有确定值.** l_x，l_y **不具有确定值.**

$$\langle l_x\rangle = \langle l_y\rangle = 0.$$

$\cos\theta = \dfrac{l_z}{|\vec{l}|} = \dfrac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}$，θ **只能取 2l+1 个值.**

5.跃迁概率和选择定则

⑴原子处于定态时几率密度 $|\Psi|^2$ 不随时间 改变，所以原子的电荷密度为 $e|\Psi|^2$ 也不随时间改变，故不发射电磁辐射.

⑵混合态的几率密度 $\Psi^*\Psi=\left(C_i^*\Psi_i^*+C_f^*\Psi_f^*\right)\left(C_i\Psi_i+C_f\Psi_f\right)$

$$=C_i^*C_iu_i^*u_i+C_f^*C_fu_f^*u_f$$

$$+C_i^*C_fu_i^*u_fe^{i\nu t}+C_f^*C_iu_f^*u_ie^{-i\nu t}.$$

以频率$\nu=\dfrac{E_n-E_{n'}}{\hbar}$ 随时间振荡，混合态的电荷密度也以频率 ν 随时间振荡，故发射电磁辐射.

⑶原子跃迁率 λ_{if} $\boxed{N_{if}=\dfrac{16\pi^3\nu^3}{3\varepsilon_0c^3h}\left|\vec{p}_{if}\right|^2,}$

$\boxed{\vec{p}_{if}=-e\int u_i^*\vec{r}u_fdv}$ 称为原子非定态电偶极矩.

$dN_{if}=\lambda_{if}N_idt=-dN_i$. $\quad N_i(t)=N_i(0)e^{-\lambda_{if}t}$.

平均寿命 $\tau=\dfrac{1}{\lambda_{if}}$. $\quad \tau\approx\hbar/\Gamma=\hbar/\hbar\Delta\omega=1/\Delta\omega$.

⑷电偶极辐射的选择定则

$$l'-l=\pm1,\Delta l=\pm1,\ m_{li}-m_{lf}=0,\pm1,\Delta m_l=0,\pm1$$

6.电子自旋

⑴轨道磁矩 $\vec{\mu}_l=-\gamma\vec{l}$.

旋磁比 $\gamma\equiv\dfrac{e}{2m_e}$ $,g_l\equiv1$ $\quad \vec{\mu}_l=-\dfrac{g_le}{2m_e}\vec{l},\left|\vec{l}\right|=\sqrt{l(l+1)}\hbar$.

$\mu_l=g_l\dfrac{e\hbar}{2m_e}\sqrt{l(l+1)}$. $\quad \mu_B=\dfrac{e\hbar}{2m_e}$. $\quad \vec{\mu}_l=-g_l\dfrac{\mu_B}{\hbar}\vec{l}$.

$$\mu_z=-g_l\frac{\mu_B}{\hbar}l_z=-g_l\frac{\mu_B}{\hbar}m_l\hbar=-m_lg_l\mu_B,m_l=0,\pm1,\pm2,\cdots\pm l,$$

$\dfrac{d\vec{\mu}_l}{dt}=\vec{\omega}\times\vec{\mu}_l$. $\quad \vec{\omega}\equiv\gamma\vec{B}$.

(2)塞曼效应

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

$$h(\nu'-\nu)=(m_l-m_{l'})\mu_B B=\Delta m_l \mu_B B,\quad \Delta m_l=0,\pm 1,$$

分裂谱线的偏振性

(3)史特恩-盖拉赫实验

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

●经典理论以及轨道磁矩（l=0）都无法解释。

●原子内层电子的角动量和磁矩都相互抵消。

(4)电子自旋

$$\vec{s}^2=s(s+1)\hbar^2,s=1/2,|\vec{s}|=\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}\hbar=\frac{\sqrt{3}}{2}\hbar.$$

$$s_z=m_s\hbar,m_s=\pm 1/2$$

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

$$\mu_s=-g_s\frac{\mu_B}{\hbar}|\vec{s}|=-2\frac{\mu_B}{\hbar}\frac{\sqrt{3}}{2}\hbar=-\sqrt{3}\mu_B,$$

$$g_s=2\qquad \mu_{sz}=-g_s\frac{\mu_B}{\hbar}s_z=-2\frac{\mu_B}{\hbar}\left(\pm\frac{\hbar}{2}\right)=\mp\mu_B=\mp\frac{e\hbar}{2m}.$$

史特恩-盖拉赫实验 $\dfrac{F_z}{\mu_B \frac{dB}{dz}}=\dfrac{F_z}{\mu_B \frac{dB}{dz}}=-m_s g_s\approx\pm 1.$

7. 自旋与轨道相互作用

(1) $\vec{B}_{内}=\dfrac{1}{2}\dfrac{Ze}{m_e c^2 4\pi\varepsilon_0 r^3}\vec{l},$

$$\Delta E=W=-\vec{\mu}_s\cdot\vec{B}_{内}=-\left(-\frac{e}{m}\vec{s}\right)\cdot\left(\frac{Ze}{2mc^2 4\pi\varepsilon_0 r^3}\vec{l}\right)=\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 2m^2c^2r^3}\vec{s}\cdot\vec{l}$$

两层，=0 能级不分裂.

⑵总角动量和原子磁矩

• $\vec{j} \equiv \vec{l} + \vec{s}, \vec{j}^2 = \vec{l}^2 + \vec{s}^2 + 2\vec{s} \cdot \vec{l}$.

$\vec{j}^2 = j(j+1)\hbar^2, j = l+s, l+s-1, \cdots |l-s|$,

$s = 1/2, j = l + 1/2, |l - 1/2|$.

$j_z = m_j \hbar, m_j = j, j-1, \cdots, -j$,

●电子的轨道角动量和自旋角动量绕 $\vec{j}$ 进动.

• l_z 和 s_z 不守恒.

●电子的轨道角动量和自旋角动量的大小不变.

●总角动量的大小及其z分量 j_z 不变.

原子状态

(n,l,m_l) (n,l,m_l,m_s) (n,l,j,m_j) ${}^{2s+1}l_j$

原子磁矩 $\vec{\mu} = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s = -\frac{\mu_B}{\hbar}(g_l \vec{l} + g_s \vec{s})$.

有效磁矩 $\mu_j = g\mu_B \sqrt{j(j+1)}$,

朗德 g 因子 $g = \left[1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}\right] = \left[1 + \frac{\vec{j}^2 - \vec{l}^2 + \vec{s}^2}{2\vec{j}^2}\right]$

$\vec{\mu}_j = -g\frac{\mu_B}{\hbar}\vec{j}$. $\mu_{jz} = g\frac{\mu_B}{\hbar} j_z = g m_j \mu_B, m_j = j, j-1, \cdots - j$.

8.单电子原子能级的精细结构

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

$= E_n\left[1 - \frac{Z^2\alpha^2}{n^2}\left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j+1/2}\right)\right]$.

⑵ $j = n-1/2, \cdots 3/2, 1/2$.

E_n 分裂成 n 个不同的能级 $E_{n,j}$

- $E_{n,j}$与l无关，即同一j值所对应的两个不同l值 $l = j \pm 1/2$ 对应的能量相同,故氢原子能量对l的简并仍未完全消除.
- $l = 0$，单层能级；$l \neq 0$， 双层能级.
- n一定,l越大,则ΔE减小.

  l一定, n越大,则 ΔE 减小.
- $\Delta E \propto E_n \alpha^2$.
- 电偶极选择定则 $\boxed{\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1.}$

第 4 章

1.氦原子的能级

① 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.

②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.

③基态能量设为 E=0 ,即 1s1s 电子组态 (与氢原子能级不同) .

④存在着几个亚稳态 2^1S_0 2^3S_1,

⑤氦原子的基态 1^1S_0 电离能 24.58eV

⑥在三层结构中没有1^3S_0

⑦同一电子组态,三重态的能级总是低于单态中相应的能级.

⑧氦原子基态能量估算（1s1s）$E_g = E'_g + \Delta E = -108.8 + 34 = -74.8eV$.

氦原子电离能为 $\left|-74.8eV - (-54.4)eV\right| = 20.4eV$.

⑨氦原子激发态能量（1snl，n>1）

$$V(r_1, r_2, r_{12}) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}, Z = 2$$

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{1s}} - \frac{Z^* e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{nl}}, Z = 2, 1 \le Z^* < 2.$$

nl 越大, 屏蔽就越完全.当 n 很大时, nl 电子远离原子核,被完全屏蔽,相当于 $Z^* = 1$.

●n 越大,氦原子能级与氢原子能级越来越接近;

●能级对 l 的简并消失

●同一电子组态中三重态的能量比单态要低,且差别相当大.

2.全同粒子和泡利不相容原理

⑴全同粒子是不可区分的,$\left|\psi(q_1, q_2)\right|^2 = \left|\psi(q_2, q_1)\right|^2$.

$\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1)$, 波函数满足交换对称性.

$\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_2, q_1)$, 波函数满足交换反对称性.

$$\psi_S(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) + \psi_\alpha(q_2)\psi_\beta(q_1)\right]$$

$$\psi_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) - \psi_\alpha(q_2)\psi_\beta(q_1)\right]$$

⑵泡利不相容原理

●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.

任何两个电子不可能有完全相同的四个量子数 n, l, m_l, m_s.

电子系统波函数一定是交换反对称的.

●费米子 $(\hbar/2, 3\hbar/2, \cdots)$ 系统的波函数一定是交换反对称的. 它们遵守费米-狄拉克统计.

玻色子 $(\hbar, 2\hbar, \cdots)$ 系统的波函数一定是交换对称的. 它们遵守玻色-爱因斯坦统计.

(3)交换效应

$$\psi_A(q_1,q_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2)-\psi_\alpha(q_2)\psi_\beta(q_1)\right]$$

$$=u_A(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\chi_S=u_S(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\chi_A,$$

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

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

$$\chi_{00}=1/\sqrt{2}\left[\sigma_+(1)\sigma_-(2)-\sigma_-(1)\sigma_+(2)\right] \qquad \chi_{11}=\sigma_+(1)\sigma_+(2),$$

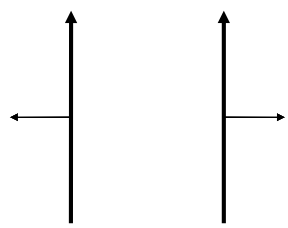
$$\chi_{10}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\sigma_+(1)\sigma_-(2)+\sigma_-(1)\sigma_+(2)\right] \qquad \chi_{1-1}=\sigma_-(1)\sigma_-(2).$$

.交换效应

当两个电子很靠近时, $\vec{r}_1\approx\vec{r}_2$

对应三重态 $(\uparrow\uparrow,\ S=1), u_A(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\approx 0,$

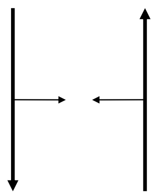
$\Rightarrow$ 电子好像相互“排斥”.



对应单态$\left(\uparrow\downarrow, S=0\right)$,

$u_S\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2\right)=\sqrt{2}\psi_a\left(\vec{r}_1\right)\psi_b\left(\vec{r}_2\right)\neq 0$

$\Rightarrow$电子好像相互“吸引”.



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.

单态与三重态能量之差原因。

3.多电子原子的电子组态

(1)哈密顿量 $H=\hat{H}_0+\hat{H}_1+\hat{H}_2$,

中心力场中势能 $V\left(r_i\right)=-\dfrac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}+S\left(r_i\right)$

零级近似的哈密顿量（球对称）

$$\hat{H}_0=\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2\nabla_i^2}{2m_e}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}+S\left(r_i\right)\right)$$

剩余库仑相互作用能量（非球对称）

$$\hat{H}_1=\sum_{i>j,j=1}^{N}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}-\sum_{i=1}^{N}S\left(r_i\right),$$

电子的轨道与自旋相互作用能量$\hat{H}_2=\sum_{i=1}^{N}\xi\left(r_i\right)\vec{l}_i\cdot\vec{s}_i$.

$\hat{H}_1$ 与 $\hat{H}_2$ 都只与价电子有关.

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

式中$V(r_i)=-\dfrac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}+S(r_i)$.

$$u^{(0)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\cdots\vec{r}_N)=\prod_i u_i(\vec{r}_i),\qquad \left[-\frac{\hbar^2\nabla_i^2}{2m_e}+V(r_i)\right]u_i(\vec{r}_i)=E_i u_i(\vec{r}_i)$$

$$E^{(0)}=\sum_{i=1}^{N}E_{n_i l_i}.\quad n_i=1,2,3,\cdots$$

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

$$m_{li}=-l_i,-(l_i-1),-(l_i-2),\cdots,(l_i-1),l_i$$

原子的电子组态：(n_i,l_i)

⑵原子的壳层结构和元素周期表

▲ $N_l=2(2l+1),\quad N_n=\sum_{l=0}^{n-1}2(2l+1)=2n^2.$

▲电子壳层的能级次序(定性):

外层电子：n，l 增大，能量增大， n 值较大时, 能级交错.

图 27.3 半满能量较低.

内层电子的能量次序仍就是 n,l 越大,能级越高.

▲元素周期表:

●每个周期都是以s支壳层开始,而以填满p支壳层结束.

●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.

●过渡元素和稀土元素都有未满的内壳层.

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.

每个 p 支壳层和下 s 支壳层的能量差特别大.

▲ 满支壳层电子状态：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.

4. SL 耦合

⑴剩余库仑相互作用产生总轨道角动量

$$\vec{L}^2 = L(L+1)\hbar^2, L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \cdots, |l_1 - l_2|$$

不同 L 态能级的分裂。

$$L_z = M_L\hbar, M_L = L, L-1, \cdots, -L.$$

剩余库仑相互作用产生总自旋角动量

$$\vec{S}^2 = S(S+1)\hbar^2, S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \cdots, |s_1 - s_2|.$$

$$S_z = M_S\hbar, M_S = S, S-1, \cdots, -S.$$

不同 S 态的能级分裂（交换效应）。

能级 $(2L+1)(2S+1)$ 重简并.

⑵LS 耦合

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad \vec{J}^2 = J(J+1)\hbar^2, \quad J = L+S, L+S-1, \cdots, |L-S|.$$

$$J_z = M_J\hbar, M_J = J, J-1, \cdots - J,$$

轨道-自旋相互作用

$$\Delta E=\frac{1}{2}\xi(L,S)\left(\vec{J}^2-\vec{L}^2-\vec{S}^2\right)$$

$$=\frac{1}{2}\xi(L,S)\left(J(J+1)-L(L+1)-S(S+1)\right)\hbar^2.$$

$L\geq S$，$2S+1$ 个能级； $L\leq S$， $2L+1$ 个能级。

在同一多重态中,相邻能级的间隔为 $E_{J+1}-E_J=\hbar^2\xi(L,S)(J+1)$.

⑶原子态符号 $^{2S+1}L_J$

等效电子组成的原子态

等效电子的 m_l 和 m_s 不能相同，$L+S=$偶数.

⑷原子基态的量子数

洪德定则（3 点）

另外,满壳层 L=0,S=0,J=0,v 个电子的 L_v,S_v,J_v与 N_l-v 个电子的 $L_{N_l-v},S_{N_l-v},J_{N_l-v}$大小相等,符号相反.

5.多电子原子的光谱

⑴选择定则

辐射跃迁（电偶极跃迁）只允许在宇称相反的态之间发生.

$$\Delta\sum_i l_i=\pm 1.$$

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 $\Delta l_i=\pm 1,\Delta l_{j\neq i}=o$.

LS 耦合

$$\Delta S=0$$
$$\Delta L=0,\pm 1$$
$$\Delta J=0,\pm 1\left(J=0\rightarrow J=0\text{除外}\right)$$
$$M_J=0,\pm 1.$$

对于单电子激发，$\Delta L\neq 0$.

(2)碱金属原子的光谱

原子实的静电势场 $V(r)\neq 1/r$，且能级与 l 有关.

选择定则 $\boxed{\Delta l=\pm 1,\Delta j=0,\pm 1.}$

谱线

主线系： ${}^2P_{3/2,1/2}\to{}^2S_{1/2}$

锐线系： ${}^2S_{1/2}\to{}^2P_{3/2,1/2}$

漫线系：${}^2D_{5/2,3/2}\to{}^2P_{3/2,1/2}$

基线系： ${}^2F_{7/2,15/2}\to{}^2D_{5/2,3/2}$

能级

●s 能级是单层，p、d、f 能级是双层的.

●对于 l 相同的能级,其分裂的能级间隔随 n 的增大而减小；

●n 相同的能级,其分裂的能级间隔随 l 的增大而减小.

说明：打虚线兰框的公式只要求理解物理意义，不要求记。