



中国科学技术大学

University of Science and Technology of China

原子物理伴我行

程嘉杰 整理

USTC, 96 JinZhai Road, Hefei,
Anhui, P.R.China, 230026
中国安徽省合肥市金寨路 96 号
中国科学技术大学

文件网址: home.ustc.edu.cn/~jiajie
编写日期: 2022 年 4 月 8 日

CONTENTS

第一章 物质的原子性 第 2 页

1.1 节	原子论的发展	2
1.1.1	原子论的历史和内涵	2
1.1.2	原子论的实验证实	3
1.2 节	电子	3
1.2.1	电子的发现	3
1.2.2	测量元电荷 e	3
1.3 节	α 粒子散射实验	4
1.3.1	散射角的估计	4
1.3.2	Coulomb 散射实验	4
1.3.3	Rutherford 散射实验	4
1.4 节	能量量子化和光的波粒二象性	5
1.4.1	黑体辐射与 Planck 的量子假说	5
1.4.2	光电效应	6
1.4.3	X 射线与 Compton 效应	6
1.5 节	氢原子模型及其延伸	6
1.5.1	Bohr 氢原子模型	6
1.5.2	氢原子理论的检验	7
1.6 节	氢原子理论的检验	8
1.7 节	特殊的氢原子体系	8

第二章 量子力学初步 第 9 页

2.1 节	实物粒子的波动性	9
2.1.1	德布罗意的物质波假设	9
2.1.2	电子晶体衍射实验	9

2.1.3	狭缝干涉实验	9
2.1.4	波粒二象性	9
2.2 节	波函数的统计解释	9
2.2.1	不确定关系	9
2.2.2	态叠加原理	10
2.3 节	Schrödinger 方程	10
2.3.1	概率流守恒	10
2.3.2	定态 Schrödinger 方程	11
2.4 节	一维定态问题	11
2.4.1	无限深方势阱	11
2.4.2	方势垒散射	12
2.4.3	隧穿效应	12
2.5 节	力学量的平均值、算符表示	12
2.6 节	单电子 (H) 原子方程	13
2.7 节	电偶极跃迁/选择定则	15
2.8 节	碱金属的量子数亏损	15

第三章 电子自旋和原子能级的精细结构 第 15 页

3.1 节	轨道磁矩、Stern-Gerlach 实验	15
3.2 节	轨道自旋相互作用	16
3.2.1	角动量的叠加	17
3.3 节	自旋-轨道相互作用修正	18
3.3.1	电子自旋-轨道耦合修正	18
3.3.2	相对论动能、势能修正	18
3.3.3	Lamb 移位	19
3.3.4	超精细结构	19

3.4 节	碱金属原子的能级与光谱	20
3.4.1	轨道贯穿效应	20
3.4.2	碱金属光谱	20
3.5 节	外场中的原子	21
3.5.1	Zeeman 效应	21
3.5.2	反常 Zeeman 效应	21

第四章 多电子原子的能级和光谱 第 23 页

4.1 节	He 原子的光谱与能级	23
4.2 节	Pauli 不相容原理和交换效应	23
4.2.1	全同性原理	23
4.2.2	波函数交换对称	23
4.2.3	Pauli 不相容原理	24
4.2.4	自旋波函数	24
4.2.5	交换效应	25
4.3 节	多电子原子—中心力场近似与电子组态	26
4.3.1	电子组态	26
4.3.2	元素周期律	27
4.3.3	电子组态能级的简并度	29
4.4 节	电子组态能级的修正	29
4.4.1	L-S 耦合	30
4.4.2	$j-j$ 耦合	32
4.4.3	Hund 定则和原子基态	34
4.4.4	外磁场多重能级分裂	35
4.4.5	电偶极跃迁的选择定则	35
4.5 节	原子的内层能级和特征 X 射线	36
4.5.1	X 射线的连续谱	36
4.5.2	Auger 电子能谱	37

5.1 节	分子结构、光谱概述	37
5.2 节	分子的化学键	38
5.2.1	共价键	38
5.2.2	离子键	40
5.2.3	双原子分子光谱	41
5.3 节	Raman 散射	50
5.3.1	Raman 散射实验现象	50
5.3.2	振动拉曼的转动结构	51

前言

本资料主要是原子物理学陈向军老师课程的听课笔记，兼有公式题型梳理和概念理解

第 0 章 原子物理的实验基础

原子物理是一门实验的科学，我们将梳理重要实验和理论，从物理学史角度理解该课程：

原子物理学史

时间	名称	科学家	条件	实验现象/原理解释
1803	原子论	Dalton		原子、元素、化合物
1811	摩尔	Avogadro		同温同压同体积相同分子数
1833	电解定律	Faraday		1mol 单价粒子含有的电量
1852	斯托克斯线	Stokes		频率大于入射光频率的谱线
1869	元素周期律	Mendeleev		总结元素物理化学性质
1885	氢光谱规律	Balmer		可见光
1887	H α 双线结构	Michelson et al.		高分辨干涉光谱仪
1889	里德伯公式	Rydberg		改写巴尔末公式为波数形式
1895	X 射线发现	Röntgen		阴极射线发现
1896	放射性	Becquerel		
1896	塞曼效应	Zeeman		光源在磁场中谱线三分裂
1897	阴极射线电荷	J.J.Thomson		与氢原子电荷大小相等
1900	辐射不连续	Planck		导出黑体辐射量子公式
1904	葡萄干布丁	J.J.Thomson		电子镶嵌在原子球内
1905	推广量子假说	Einstein		能量子—光子的推出
1908	同步辐射理论	Schott		研究电子圆周运动的辐射问题
1909	α 粒子散射	Rutherford	金箔	绝大多数小角度，1/8000 大角度
1911	油滴实验	Millikan		两个过程的平衡
1912	X 射线衍射	Friedrich et al.		说明 X 射线的波长
1913	卢瑟福散射	Geiger et al.		验证卢瑟福核式模型前三个结论
1913	氢原子理论	Bohr		核式模型；辐射量子论；原子光谱
1913	斯塔克效应	Stark	强场	巴尔末谱线系在强电场中发生分裂
1913	X 射线的特征谱	Mosley		
1914	激发电势测量	Franck et al.		说明原子存在分立能级
1915	X 射线短波限测 h	Duane et al.		
1916	化学键	Lewis		元素趋于惰性气体的电子组态
1921	原子磁矩测量	Stern et al.		原子束在非均匀磁场
1923	粒子波动性	de Broglie		

1925	波函数波动方程	Schrödinger		定态，低能
1925	电子自旋假设	Uhlenbeck et al.		
1925	泡利不相容原理	Pauli		多原子分子两个电子状态不能相同
1925	洪特规则	Hund		确定 LS 耦合的电子组态能量次序
1925	拉波特规则	Laporte		电偶极辐射只在宇称相反的态间
1925	俄歇效应	Auger		外层电子填充位使得内层电离
1926	波函数解释	Born		概率密度是波函数平方
1926	给出洛伦兹变换	Thomas		自旋轨道耦合系数
1927	电子晶体衍射	Davisson et al.	镍晶	选取德布罗意波长和晶格常数相当
1927	电子衍射	G.P.Thomson	金箔	
1927	氢原子束实验	Phipps et al.		分成两条谱线，存在自旋磁矩
1928	拉曼散射	Raman		光子波长改变的弹性散射
1929	氢氦分子衍射			波动性不易观察
1932	重氢发现	Urey		精密光谱仪
1932	正电子发现	Anderson		首先由狄拉克预言，赵忠尧实验
1932	电负性	Pauling		Li 为 1，F 为 4，描述吸引电子能力
1933	电子显微镜	Ruska		电子枪发射电子替代光源
1947	μ 子 X 射线	张文裕	云室	利用云室观察宇宙线
1947	测量能级差	Lamb et al.		说明两个能级不再简并
1947	电子反常磁矩	Kusch et al.		Rabi 发展的原子束磁共振技术
1959	超精细结构测量	Ramsey		分离振荡场实验方法
1961	电子狭缝干涉	Jönsson		
1963	光子干涉	Mandel et al.		独立激光源的光子干涉
1976	电子双棱镜干涉			电子波动是概率波
1981	扫描隧道显微镜	Binnig et al.		利用势垒的隧道效应
1983	光速的规定	国际计量会议		光速成为无误差的常数

第一章 物质的原子性

第 1 节 原子论的发展

1 原子论的历史和内涵

Avogadro 常数

$$N_A = 6.02214199(47) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

原子质量

$$M = \frac{A}{N_A}, M_H = \frac{A}{N_A} = \frac{1.008 \text{ g}}{6.02 \times 10^{23}} \sim 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

原子数密度

$$N = \frac{\rho}{A} N_A$$

$$\text{单个原子平均占有的空间体积 } V_A = \frac{1}{N} = \frac{A}{\rho N_A}$$

例如, 球形密堆积

$$V_A = (2R)(\sqrt{3}R)(\sqrt{8/3}R) = 4\sqrt{2}R^3$$

$$\text{原子大小} \sim 10^{-10} \text{ m} = \text{\AA} (\text{\AA} \text{ngstr\AA} \text{m}, \text{埃})$$

2 原子论的实验证实

第2节 电子

1 电子的发现

Faraday 电解定律

$$F = 96484.6 \text{ C} = 1 \text{ 法拉第}$$

$$e = \frac{F}{N_A}$$

电子在电场中的偏转: 经过偏转板, 粒子获得垂直速度: $v_{\perp} = at = \frac{qE}{m} \frac{l}{v_{\parallel}} = \frac{qlB}{m}$

$$\text{所以 } \frac{h}{L} = \frac{v_{\perp}}{v_{\parallel}} = \frac{qlB}{m} \frac{E}{B} = \frac{qlB^2}{mE} \Rightarrow \frac{q}{m} = \frac{hE}{lLB^2} = \frac{hV}{dlLB^2}$$

Brown 运动

$$\langle x^2 \rangle = \frac{RT}{3\pi\eta a N_A} \Delta t$$

2 测量元电荷 e

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \rho g = 6\pi\eta r v_g + \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_0 g$$

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_0 g + e_k \frac{V}{l} = 6\pi\eta r v_e + \frac{4}{3}\pi r^3 \rho g$$

$$\Rightarrow e_k = \frac{l}{V} \left[6\pi\eta v_e + \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0) g \right] = \frac{6\pi\eta r l}{V} (v_e + v_g)$$

电子的经典半径 (Lorentz 半径):

$$m_e c^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_c} \Rightarrow r_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{m_e c^2} = 1.44 \text{ eV} \cdot \text{nm} \frac{1}{0.511 \text{ MeV}} \\ \sim 2.818 \times 10^{-15} \text{ m}$$

复合常数 4

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1.44 \text{ eV} \cdot \text{nm}$$

第3节 α 粒子散射实验

1 散射角的估计

单次散射:

$$\Delta p = F_{\max} \Delta t = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{R^2} \cdot \frac{R}{v}$$

得到的偏转角

$$\theta_1 \sim \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{\Delta p}{m_\alpha v} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{\sqrt{2E/m_\alpha} R} \frac{1}{\sqrt{2m_\alpha E}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{RE}$$

$$\text{对于铂原子, } Z = 78, \text{ 有 } \theta_1 \sim \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{RE}$$

$$= 1.44\text{eV} \cdot \text{nm} \cdot \frac{78}{10^{-10} \text{m} \times 5 \times 10^6 \text{eV}} = 2.2 \times 10^{-4} \text{rad}$$

$$\theta_1 \sim 0.01^\circ$$

多次散射, 散射角是随机的, 服从 Gauss 分布

$$f(\theta)d\theta = \frac{1}{\sqrt{2\pi\theta^2}} \exp\left(-\frac{\theta^2}{\theta^2}\right) d\theta$$

于是得到卢瑟福原子模型 (核式模型): 原子中带正电部分不是均匀分布在原子内, 而是集中在原子中心很小的区域内, 被称为原子核, 电子围绕在原子核外。

2 Coulomb 散射实验

$$dv_y = \frac{F_y}{m} dt = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{r^2} \sin\varphi \frac{1}{m} dt$$

$$L = mv_0 b = mr^2 \frac{d\varphi}{dt} \Rightarrow \frac{1}{r^2} = \frac{1}{v_0 b} \frac{d\varphi}{dt}$$

库仑散射公式

$$\cot \frac{\theta}{2} = \frac{2b}{D} = 4\pi\epsilon_0 \frac{bE}{Ze^2}$$

其中库仑散射因子:

$$D = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{2Ze^2}{\frac{1}{2}mv_0^2} \right) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{E} \Rightarrow b = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 E} \cot \frac{\theta}{2}$$

实验上测量的是: 对应一定数目 n 的入射 α 粒子, 散射到角度 θ 方向上, 探测器所张的立体角 $d\Omega$ 内的粒子数 dn 。散射的概率 $\frac{dn}{nd\Omega}$

3 Rutherford 散射实验

$$d\sigma = 2\pi b|db| = \frac{\pi D^2}{4} \frac{\cos(\theta/2)}{\sin^3(\theta/2)} d\theta$$

$$d\Omega = \frac{S}{r^2} = \frac{2\pi r \sin\theta \cdot r d\theta}{r^2} = 2\pi \sin\theta d\theta = 4\pi \sin\frac{\theta}{2} \cos\frac{\theta}{2} d\theta$$

$$\text{Rutherford 微分散射截面: } \frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{zZe^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\frac{\theta}{2})} = \frac{D^2}{16 \sin^4(\frac{\theta}{2})} \quad (1.1)$$

散射到 θ 角方向上单位立体角内的概率

$$\frac{dn}{nd\Omega} = Nt \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\rho N_A}{A} t \frac{d\sigma}{d\Omega} = Nt \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{zZe^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}$$

可以由原子核大小进行验证

$$v_m = \frac{v_0}{r_m} b = \frac{v_0}{r_m} \frac{D}{2} \cot \frac{\theta}{2}$$

$$m = \frac{D}{2} \left(1 + \csc \frac{\theta}{2} \right) = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{2Ze^2}{2E} \left(1 + \csc \frac{\theta}{2} \right)$$

当 θ 很小时, E 和 E_0 差别不大;

$$E = \left(\frac{m \cos \theta_L + \sqrt{M^2 - m^2 \sin^2 \theta_L}}{m + M} \right) E_0$$

注: 某个角度范围的粒子数

$$\int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{dn}{n} = \int_{\theta_1}^{\theta_2} Nt \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{zZe^2}{4E} \right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \theta/2} = Nt \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{zZe^2}{4E} \right)^2 \cdot \frac{-4\pi}{\sin^2 \theta/2} \Big|_{\theta_1}^{\theta_2}$$

当 $\theta > 90^\circ$ (背散射), E 和 E_0 差别较大。极限情况: $\theta \rightarrow 180^\circ$

$$E \rightarrow \frac{M-m}{M+m} E_0 \sim \left(1 - \frac{2m}{M} \right) E_0$$

困难: 原子核稳定性和电磁辐射

第 4 节 能量量子化和光的波粒二象性

1 黑体辐射与 Planck 的量子假说

Stefan-Boltzmann 公式

$$R = \sigma T^4$$

$$\sigma = 5.6703 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$$

Wien 位移定律

$$\lambda_m T = \text{常数} = 2.898 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$$

Planck 公式

$$u(\lambda) = n(\lambda) \bar{E} = 8\pi\lambda^{-4} \frac{hc\lambda^{-1}}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1} = \frac{8\pi hc\lambda^{-5}}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1}$$

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

2 光电效应

Einstein 光电效应方程

$$h\nu - \phi = \frac{1}{2}mv_0^2 = eV_0$$

1916 年, Einstein 进一步提出: 光量子同时具有动量

$$\begin{cases} E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, & E = \hbar\omega \\ p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}, & \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \end{cases}$$

复合常数 1

$$hc = 1240\text{eV} \cdot \text{nm}, \quad \hbar c = 197\text{eV} \cdot \text{nm}$$

3 X 射线与 Compton 效应

X 射线管发射轫致辐射 (bremsstrahlung, 刹车辐射)

$$h\nu = T - T' \quad h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}} = T = eU$$

Compton 效应: 能量守恒

$$h\nu_0 + m_0c^2 = h\nu_s + \sqrt{p^2c^2 + m_0^2c^4}$$

动量守恒 $\frac{h}{\lambda_0} = \frac{h}{\lambda_s} \cos \varphi + mv \cos \theta, \quad \frac{h}{\lambda_s} \sin \varphi = mv \sin \theta$ 根据能量守恒得到波长改变量

$$\lambda_s - \lambda_0 = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \varphi)$$

电子的 Compton 波长

$$\lambda_C = \frac{h}{m_0c} \sim 0.00243 \text{ nm}$$

第 5 节 氢原子模型及其延伸

1 Bohr 氢原子模型

Ritz 公式 Rydberg-Ritz combination principle

$$\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right] = T(m) - T(n), \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}, \quad T(m) = \frac{R_H}{m^2} \text{ 称为光谱项}$$

Bohr 频率规则

$$\nu = |E_m - E_n| / h$$

角动量量子化 (H 原子)

$$L = L_n = n\hbar = n \frac{h}{2\pi}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

在极限条件下，彼此趋于一致，即量子规律转化为经典规律，这叫做**对应原理**

Bohr 半径

$$\left[\begin{array}{l} L = m_e v r = n \hbar \\ \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \end{array} \right] \Rightarrow \boxed{r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} n^2 = n^2 a_0}$$

复合常数 2

$$m_e c^2 = 0.511 \text{ MeV} = 511 \text{ keV}$$

精细结构常数 (复合常数 3)

$$\boxed{\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137} \approx \frac{1.44}{197}}$$

H 原子的能级的能量 $E_n = -\frac{1}{2} m_e \alpha^2 c^2 \frac{1}{n^2}$ 里德伯常数的理论公式: $R_\infty = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_e e^4}{4\pi \hbar^3 c}$

考虑核的有限质量后里德伯公式变为

$$\boxed{\frac{1}{\lambda} = Z^2 R_M \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = \frac{Z^2 R_\infty}{1 + \frac{m_e}{M}} \times \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)}$$

巴尔末线系 ($m = 2$)

$$\tilde{\nu} = R_\infty \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right], \quad n = 3, 4, 5,$$

莱曼系 ($m = 1$)

$$\tilde{\nu} = R_\infty \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right] \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

帕邢系 ($m = 3$)

$$\tilde{\nu} = R_\infty \left[\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right] \quad n = 4, 5, 6$$

布喇开系 ($m = 4$)

$$\tilde{\nu} = R_\infty \left[\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right] \quad n = 5, 6, 7, \dots$$

普丰特系 ($m = 5$)

$$\tilde{\nu} = R_\infty \left[\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right] \quad n = 6, 7, 8, \dots$$

2 氢原子理论的检验

1. 类氢离子光谱 (如 Pickering 线系)

$$\text{光谱波数: } \boxed{\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = Z^2 R_\infty \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)}$$

$$E_n = -\frac{1}{2} \mu c^2 \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2} \approx -\frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2 \frac{Z^2}{n^2}$$

$$r_n = \frac{\hbar c n^2}{Z \mu c^2 \alpha} = \left(\frac{m_e}{Z \mu} \right) n^2 a_0$$

相应的里德堡常数

$$\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu e^4}{4\pi \hbar^3 c} = \boxed{R_M = \frac{1}{1 + m_e/M} R_\infty}$$

2. Frank-Hertz 实验

第 6 节 氢原子理论的检验

约化质量：有电子和原子核内质子共同拥有

$$\mu = \frac{m_e M}{M + m_e} \quad (1.2)$$

可以得到

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{1}{2} \mu c^2 \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2} \\ r_n &= \frac{\hbar c n^2}{Z \mu c^2 \alpha} = \left(\frac{m_e}{Z \mu} \right) n^2 a_0 \end{aligned} \quad (1.3)$$

第 7 节 特殊的氢原子体系

1. Rydberg 原子：(1) 尺度很大

$$r_n = n^2 a_0$$

(2) 容易电离 电离能

$$\text{I.P.} = -E_n = 13.6 \text{eV}/n^2$$

(3) 很小的相邻能级间隔 $n+1$ 与 n 的能级级隔

$$\Delta E = -\frac{13.6 \text{eV}}{(n+1)^2} + \frac{13.6 \text{eV}}{n^2} \sim \frac{27.2 \text{eV}}{n^3}$$

(4) 寿命很长近似与 $n^{4.5}$ 成正比

2. 奇特原子 (1) 原子半径

$$r_n = \frac{\hbar c n^2}{Z \mu c^2 \alpha} = \left(\frac{m_e}{Z \mu} \right) n^2 a_0$$

(2) 原子能量 (n 能级, 原子核 Z 个质子的电离能, $\mu = \frac{M m_e}{M + m_e}$)

$$E_n = -\frac{1}{2} \mu c^2 \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2}$$

第一第二激发能

$$\begin{aligned} E_1 &= -\frac{1}{2} \mu c^2 \alpha^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{1^2} \right) \\ E_2 &= -\frac{1}{2} \mu c^2 \alpha^2 \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{1^2} \right) \end{aligned}$$

第二章 量子力学初步

第1节 实物粒子的波动性

1 德布罗意的物质波假设

实物粒子的波动性:

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

h 是一个普适的常数, 称为普朗克常数。 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

相对论情况下根据

$$E^2 = (T + m_0 c^2)^2 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2$$

$$\lambda = \frac{hc}{\sqrt{(T + m_0 c^2)^2 - m_0^2 c^4}} = \frac{hc}{\sqrt{2m_0 c^2 T} \sqrt{1 + T/2m_0 c^2}}$$

非相对论:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_0 v} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 T}}$$

2 电子晶体衍射实验

相干加强条件

$$d \sin \theta = n \lambda, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\lambda = d \sin \theta = 0.215 \text{ nm} \cdot \sin 50^\circ \sim 0.165 \text{ nm}$$

电子能量 $T = 54 \text{ eV}$, 相应的波长为

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e T}} = \frac{hc}{\sqrt{2m_e c^2 T}} = \frac{1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{\sqrt{2 \times 0.511 \text{ MeV} \times 54 \text{ eV}}} \sim 0.167 \text{ nm}$$

3 狭缝干涉实验

遮上缝 2, 电子穿过缝 1: 电子在屏上的行为用函数 $\phi_1(x)$ 来表示, 其分布概率 $P_1 = |\phi_1|^2$ 遮上缝 1, 电子穿过缝 2: 电子在屏上的行为用函数 $\phi_2(x)$ 来表示, 其分布概率 $P_2 = |\phi_2|^2$ 双缝打开: 其分布概率 $P_{12} = |\phi_1 + \phi_2|^2$, 故干涉图像应该是 $P = P_1 + P_2$

4 波粒二象性

第2节 波函数的统计解释

1 不确定关系

$$\begin{cases} \Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \\ \Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \end{cases}$$

能级宽度和平均寿命: $\Gamma\tau \geq \hbar$, $\Gamma = hc\Delta\tilde{\nu} = hc\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$

利用不确定关系估算 H 原子基态的能量。

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

氢原子具有稳定状态的条件是 E 取极小值, 即 $\frac{dE}{dp} = \frac{p}{m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} = 0$

$$p_{\min} = \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \quad r_{\min} = \frac{\hbar}{p_{\min}} = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2m} = a_0 \quad E_{\min} = -\frac{e^4m}{(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} = -13.6\text{eV}$$

2 态叠加原理

$\psi(\mathbf{r}, t)$ 是概率幅, $P_{12} = |\psi_1 + \psi_2|^2$

单个电子在 x 点的概率分布: $|\psi(x)|^2$

在空间 \mathbf{r} 处 $d\tau$ 体积元内粒子出现的概率 $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau$

第 3 节 Schrödinger 方程

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} = \psi_0 \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - Et)\right\}$$

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

可以得到 Schrödinger 方程: $i\hbar\psi_t = E\psi$, 一般而言, 在含有外场 $V(\vec{r}, t)$ 情况下,

$$i\hbar\psi_t = E\psi = \left(\frac{p^2}{2m} + V\right)\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi$$

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}, t)\right]\psi = E\psi$$

1 概率流守恒

设粒子的波函数为: $\psi(\mathbf{r}, t)$, 则粒子在空间 \mathbf{r} 处的概率密度为

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \psi^*(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t)$$

对时间求导

$$\begin{aligned} \frac{\partial\rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= \frac{\partial\psi^*}{\partial t}\psi + \psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t} \\ \frac{\partial\psi^*}{\partial t} &= -\frac{1}{i\hbar}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}, t)\right]\psi^* \\ \frac{\partial\rho}{\partial t} &= -\nabla\cdot\left[\frac{\hbar}{2mi}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*)\right] \end{aligned}$$

$$\text{记 } j(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)$$

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0$$

注: 波函数的条件

(1) 平方可积: $\int_V \rho d\tau = \int_V \psi^* \psi d\tau = 1$ (2) 有限、单值、连续 (3) 可以叠加

2 定态 Schrödinger 方程

在外场不随时间变化情况下, 时间部分 $f(t)$ 的函数满足微分方程

$$\frac{df(t)}{dt} = \frac{E}{i\hbar} f(t)$$

解为 $f(t) = C \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right)$ 空间部分满足

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})\right) u(\mathbf{r}) = E u(\mathbf{r})$$

$$\text{总波函数 } \psi(\mathbf{r}, t) = u(\mathbf{r}) f(t) = u(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right)$$

注: 定态的条件

(1) 体系的能量 $E = T + V$ 不随时间变化;

(2) 粒子的概率分布不随时间变化。

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \left| u(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right) \right|^2 = |u(\mathbf{r})|^2$$

第 4 节 一维定态问题

1 无限深方势阱

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq a \\ \infty, & x < 0, \text{ or } x > a \end{cases}$$

得到

$$u(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, & 0 \leq x \leq a \\ 0, & x < 0, \text{ or } x > a \end{cases} \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

根据连续关系可以得到 $A=B$, 相应的波函数为

$$u(x) = \begin{cases} A \sin \frac{n\pi}{a} x, & 0 \leq x \leq a \\ 0, & x < 0, \text{ or } x > a \end{cases}$$

能量量子化: $E = E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$, 归一化条件得到: $A = \sqrt{\frac{2}{a}}$

粒子在一维无限深势阱中的概率(密度)分布

$$|u(x)|^2 = \begin{cases} \frac{2}{a} \sin^2 \frac{n\pi}{a} x, & 0 \leq x \leq a \\ 0, & x < 0, \text{ or } x > a \end{cases} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

驻波解:

$$a = n \frac{\lambda}{2} = n \frac{h}{2p} \Rightarrow p = \frac{h}{2a} n \Rightarrow E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2$$

2 方势垒散射

设一个质量为 m , 能量为 E 的自由粒子从 $-\infty$ 沿 $+x$ 方向入射一个高度为 V_0 , 宽度为 a 的一维方势垒:

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

区域 1/3: $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dx^2} = Eu$

区域 2:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 \right) u = Eu, k_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

$$u(x) = A_2 e^{k_2 x} + B_2 e^{-k_2 x}$$

注: 方势垒散射系数

入射波 $u_I(x) = A_1 e^{ik_1 x}$ 入射的概率流密度 $j_I = \frac{\hbar k_1}{m} |A_1|^2 = |A_1|^2 v_1$

反射波 $u_R(x) = B_1 e^{-ik_1 x}$ 反射的概率流密度 $j_R = \frac{\hbar k_1}{m} |B_1|^2$

透射波 $u_T(x) = A_3 e^{ik_1 x}$ 透射的概率流密度 $j_T = \frac{\hbar k_1}{m} |A_3|^2$

反射系数: $R = \left| \frac{j_R}{j_I} \right| = \left| \frac{B_1}{A_1} \right|^2$ 透射系数: $T = \left| \frac{j_T}{j_I} \right| = \left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2$ 概率守恒: $T + R = 1$

根据连续性: $T = \left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2 = \frac{4k_1^2 k_2^2}{(k_1^2 + k_2^2) \sinh^2(k_2 a) + 4k_1^2 k_2^2} \approx \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}}$

3 隧穿效应

第 5 节 力学量的平均值、算符表示

$$\langle V(\mathbf{r}, t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} V(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}, t) d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(\mathbf{r}, t) V(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) d\tau$$

(1) 位矢 $\mathbf{r} \leftrightarrow \mathbf{r}$ (2) 势能 $V(\mathbf{r}) \leftrightarrow V(\mathbf{r})$ (3) 动量 $\mathbf{p} \leftrightarrow \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$ (4) 动能 $T \leftrightarrow \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ (5) 总能量 $E \leftrightarrow \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$ (6) 角动量 $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \leftrightarrow \hat{\mathbf{L}} = \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}$

第 6 节 单电子 (H) 原子方程

$$u(\mathbf{r}) = u(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$$

中心力场的 Schrödinger 方程:

$$\begin{cases} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E - V(r)) - \frac{\lambda}{r^2} \right] R = 0 & \text{径向方程} \\ -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = \lambda Y & \text{角向方程} \end{cases}$$

角向解:

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

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$P_l^m(x) = \frac{1}{2^l l!} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l \quad 0 < x < 1$$

径向解:

$$R(r) = R_{nl}(r) = N_{nl} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

连带拉盖尔多项式

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{v=0}^{n-l-1} (-1)^{v+1} \frac{[(n+l)!]^2 \rho^v}{(n-l-1-v)!(2l+1+v)!v!}$$

归一化

$$\int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1$$

归一化系数

$$N_{n,l} = - \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2}$$

小体积元电子概率

$$\begin{aligned} \rho_{nlm}(r, \theta, \varphi) d\tau &= |u_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ &= R_{nl}^2(r) r^2 dr |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \end{aligned}$$

角向分布函数

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

径向分布函数

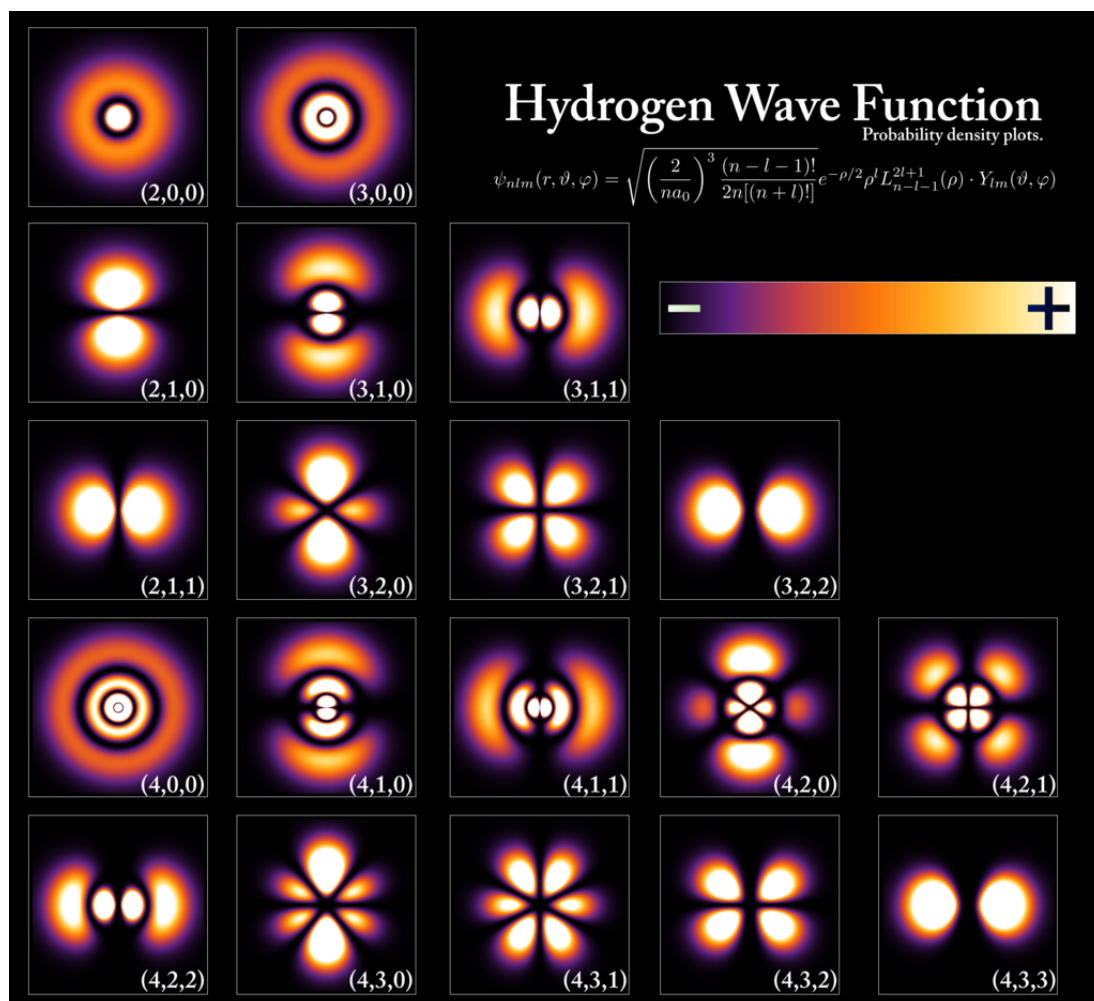
$$W_{nl}(r) = R_{nl}^2(r) r^2$$

注: 常见结论

只有 $l = 0$ 的 s 态, 径向波函数在 $r = 0$ 处不为零。

最可几半径

$$\frac{dW_{n,n-1}(r)}{dr} = 0 \quad \Rightarrow \quad r_m = n^2 a_0$$



平均半径

$$\begin{aligned} \langle r \rangle_{nlm} &= \int u_{nlm}^*(\mathbf{r}) r u_{nlm}(\mathbf{r}) d\tau \\ &= \int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^3 dr \\ &= \frac{n^2 a_0}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\} \end{aligned}$$

氢原子处在 $1s$ 态时, 电子平均半径为 $3a_0/2$, 最可几为 a_0

其它常用的平均值

$$\begin{aligned}\langle r^2 \rangle_{nlm} &= \frac{n^4 a_0^2}{Z^2} \left\{ 1 + \frac{3}{2} \left[1 - \frac{l(l+1) - 1/3}{n^2} \right] \right\} \\ \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nlm} &= \frac{Z}{a_0 n^2} \\ \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nlm} &= \frac{Z^2}{a_0^2 n^3 (l + 1/2)} \\ \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nlm} &= \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l (l + 1/2) (l + 1)}\end{aligned}$$

量子数

能级数: $n = 1, 2, 3, \dots$

角量子数: $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$

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

第 7 节 电偶极跃迁/选择定则

要求: $\Delta n = n' - n = \text{任意值}$ (对 r 的积分不为零)
 $\Delta l = l' - l = \pm 1$ (对 θ 的积分不为零)
 $\Delta m = m' - m = 0, \pm 1$ (对 φ 的积分不为零)

Einstein 辐射唯象理论...

能量和时间的测不准关系: $\Gamma \tau = \hbar \gamma$ 称为能级宽度。

第 8 节 碱金属的量子数亏损

$$E_{nl} = -\frac{1}{2} \mu \alpha^2 c^2 \frac{Z_{nl}^{*2}}{n^2} = -\frac{1}{2} \mu \alpha^2 c^2 \frac{1}{n^{*2}}$$

其中 $n^* = n/Z_{nl}^*$ 由于 $Z_{nl}^* > 1$, 所以 $n^* < n$, 令 $n^* = n - \Delta_{nl}$ Δ_{nl} 称为量子数亏损

$$E_{nl} = -\frac{1}{2} \mu \alpha^2 c^2 \frac{1}{(n - \Delta_{nl})^2} = -\frac{Rhc}{(n - \Delta_{nl})^2}$$

第三章 电子自旋和原子能级的精细结构

第 1 节 轨道磁矩、Stern-Gerlach 实验

小电流环可以看作一个磁偶极子, 磁偶极矩

$$\begin{aligned}\mu_l &= IS\mathbf{n} = \frac{ev}{2\pi r} \pi r^2 \frac{-\mathbf{r} \times \mathbf{v}}{rv} = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{r} \times m_e \mathbf{v} \\ &= -\frac{e}{2m_e} \mathbf{L}\end{aligned}$$

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad l = 0, 1, \dots, n-1$$

$$L_z = m_l \hbar \quad m_l = -l, -(l-1), \dots, (l-1), l$$

相应的轨道磁矩的大小

$$\mu_l = \frac{e}{2m_e} \sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{l(l+1)}\mu_B$$

轨道磁矩在 z 方向的分量

$$\mu_{lz} = -\frac{e}{2m_e} m_l \hbar = -m_l \mu_B$$

注: 基本参数

Bohr 磁子 (轨道磁矩的最小单元, 也是 1s 能级的磁矩):

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \approx 9.274 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \approx 5.788 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{T}^{-1}$$

旋磁比 (轨道回磁比):

$$\frac{|\mu_{lz}|}{|L_z|} = \frac{e}{2m_e}$$

磁矩受到的力矩: $\tau = \mu \times B$ 力矩的作用将引起角动量的变化

$$\tau = \frac{d\mathbf{L}}{dt} = \mu \times \mathbf{B}$$

磁矩 μ 在磁场 B 中具有势能 (取向势)

$$U = -\mu \cdot \mathbf{B} = -(\mu_x B_x + \mu_y B_y + \mu_z B_z)$$

磁矩在磁场中所受到的力

$$\mathbf{F} = -\nabla U = -\left(\mathbf{i} \frac{\partial U}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial U}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial U}{\partial z}\right)$$

第 2 节 轨道自旋相互作用

Uhlenbeck&Goudsmit 提出自旋并由 Stern-Gerlach 验证

$$\mathbf{S}^2 = s(s+1)\hbar^2$$

$$S_z = m_s \hbar$$

电子的自旋回磁比的大小

$$\frac{|\mu_{sz}|}{|S_z|} = \frac{\mu_B}{\frac{1}{2}\hbar} = \frac{e}{m_e}$$

1. 电子的自旋磁矩

$$\mu_s = -\frac{e}{m_e} \mathbf{S} = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{S}$$

$$\mu_{sz} = -\frac{e}{m_e} S_z = -g_s m_s \mu_B$$

其中 $g_s = 2$, 称作电子的自旋 Landé(A. Landé) g 因子, 它可以表示为:

$$g_s = \frac{|\mu_{sz}/\mu_B|}{|S_z/\hbar|} \text{ 也称为电子自旋回磁比。}$$

2. 电子的轨道磁矩

$$\mu_l = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{L} = -g_l \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L}$$

$$\mu_{lz} = -\frac{e}{2m_e} L_z = -g_l m_l \mu_B$$

$$g_l = \frac{|\mu_z/\mu_B|}{|L_z/\hbar|}$$

g_l 称作轨道 g 因子, $g_l = 1$ 。

注: 精细结构的提出

电子的轨道运动会在原子内部产生一个内磁场, 引入自旋后, 电子具有的内禀自旋磁矩与原子内磁场的磁相互作用会引起能量改变, 产生能级分裂。这种作用较弱, 由它引起的能级和光谱的移动和分裂称作精细结构。

自旋-轨道相互作用能 (可以由 $U = -\mu_s \cdot B_e$ 以及 Lorentz 变换推导)

$$U = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} = \xi(r) \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$$

(1) 对于 $l = 0$ 的态, 自旋-轨道耦合能等于零, 能级不分裂。

(2) 对于 $l \neq 0$ 的态, S 相对与 L 有两个取向 $S \cdot L$ 有两个取值

3. “好量子数”: 用量子数 n 、 l 、 m_l 、 $s = 1/2$ 、 m_s 描述电子的状态, 称这些量子数为“好量子数”, 在考虑自旋-轨道耦合后, L^2 和 S^2 仍是守恒量 l 和 s 还是好量子数 L_z 和 S_z 不是守恒量 m_l 和 m_s 不是好量子数 J^2 , J_z 是守恒量 j 和 m_j 是好量子数。

1 角动量的叠加

由于

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = \mu_s \times \mathbf{B}_e = \zeta(r) \mathbf{L} \times \mathbf{S}, \quad \frac{d\mathbf{L}}{dt} = \zeta(r) \mathbf{S} \times \mathbf{L}$$

引入电子的总角动量 $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ \mathbf{J} 满足角动量量子化关系

$$J^2 = j(j+1)\hbar^2$$

$$J_z = m_j \hbar$$

如果 \mathbf{J}_1 和 \mathbf{J}_2 彼此独立, 没有耦合用量子数 (j_1, m_1, j_2, m_2) 来描述体系的状态。当 j_1 和 j_2 给定后, m_1 和 m_2 分别有 $(2j_1 + 1)$ 和 $(2j_2 + 1)$ 个不同的取值, 因此共有 $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ 个不同的状态。

如果 \mathbf{J}_1 和 \mathbf{J}_2 之间有耦合用量子数 (j_1, j_2, j, m) 来描述体系的状态当 j_1 和 j_2 给定后, 有 $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ 个不同的状态有 $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ 组不同的 (j, m)

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, j_1 - j_2 + 1, j_{\min} = |j_1 - j_2|$$

共有 $2 \min(j_1, j_2) + 1$ 个取值, $\min(j_1, j_2)$ 表示 j_1 和 j_2 中小的一个。

所以按照角动量相加法则, 对于给定的量子数 l 和 s

$$j = l + s, \quad l + s - 1, \dots, |l - s|$$

第3节 自旋-轨道相互作用修正

1 电子自旋-轨道耦合修正

Schrödinger 理论

$$E_n = -\frac{1}{2}m_e\alpha^2c^2\frac{Z^2}{n^2}$$

能量修正 $\Delta E_{ls} = U = \frac{1}{2}\frac{1}{m_e^2c^2}\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0r^3}\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}$ 当 $l=0$ 时, $\Delta E_{ls}=0$ 当 $l\neq 0$ 时,

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

$$\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}$$

$$\mathbf{S}\cdot\mathbf{L} = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) = \frac{\hbar^2}{2}[j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)]$$

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

$$\Delta E_{ls} = -E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \frac{n[j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)]}{2l(l+\frac{1}{2})(l+1)}$$

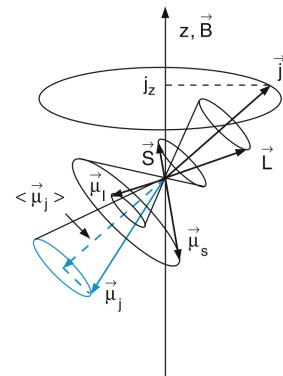
由于 $s=1/2$, 在 $l\neq 0$ 时,

$$j = \left(l + \frac{1}{2}\right), \left|l - \frac{1}{2}\right| = l \pm \frac{1}{2}$$

带入上式, 得

$$\Delta E_{ls} = \begin{cases} -E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \frac{n}{2(l+\frac{1}{2})(l+1)}, & j = l + \frac{1}{2} \\ +E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \frac{n}{2l(l+\frac{1}{2})}, & j = l - \frac{1}{2} \end{cases}$$

$$E = E_n + \Delta E_{ls}$$



注: 多重态

通常把具有相同 l, s 量子数的状态称为原子的多重态, 考虑了自旋-轨道耦合后, 能级将按照 j 的不同取值而分裂。

多重态符号:

$$n^{2s+1}X_j \quad \begin{array}{l} l = 0, 1, 2, 3, \dots \\ X \rightarrow S, P, D, F, \dots \end{array}$$

$2s+1$ 代表状态的多重数, 它实际上表示电子自旋的可能状态数目。

2 相对论动能、势能修正

$$\Delta E_T = -E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{l+\frac{1}{2}} \right) = -\frac{1}{2}m_e c^2 \frac{\alpha^4 Z^4}{n^4} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{l+\frac{1}{2}} \right)$$

当 $l = 0$ 时, $\Delta E_V = -E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n}$, 当 $l \neq 0$ 时, $\Delta E_V = 0$, H_V 称为 Darwin 项
 氢原子 (类氢离子) 精细结构总的能量修正公式为

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

氢原子或类氢离子的狄拉克方程在非相对论近似下:

$$[\hat{H}_0 + \hat{H}_T + \hat{H}_{ls} + \hat{H}_V] u = E u$$

注: 电偶极跃迁的选择定则

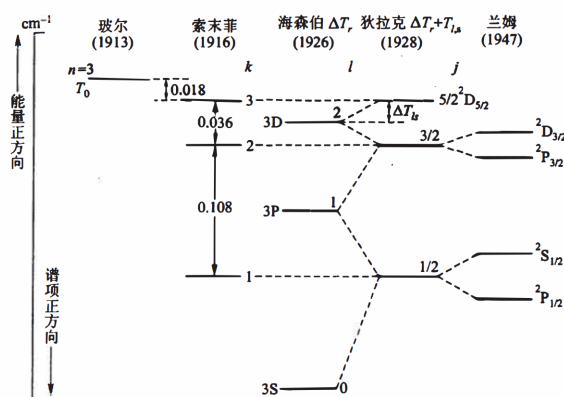
$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta j = 0, \pm 1$$

原因: 守恒定律、电子跃迁矩阵元不为 0

3 Lamb 移位

真空极化 (HvPL), 自能修正, 反常磁矩



4 超精细结构

原子核并不是一个质点, 是由核子 (质子和中子) 组成的。

(1) 原子核具有自旋角动量和相应的自旋磁矩: 满足量子化关系式

$$I^2 = I(I+1)\hbar^2$$

I 是核自旋角动量量子数。

(2) 原子核有限大小对电子运动的影响电四极矩在核外电子电荷分布存在电场梯度的情况下会有相互作用而产生附加能量。

注: 以下情况不存在电四极矩相互作用:

自旋量子数 $I = 0$ 或 $1/2$ 的原子核, 电四极矩等于零;

氢原子的原子核是质子, 自旋量子数为 $1/2$

电子总角动量 $J = 0$ 和 $1/2$ 的原子, 其核外电子在原子核处产生的电场梯度为零。

碱金属原子铯 (^{133}Cs) 的核自旋为 $7/2$, 而铯原子的基态是 $^2S_{1/2}$ 态, 电子总角动量 $J = 1/2$

核磁矩 $\mu_I = g_I \mu_N \mathbf{I} / \hbar$, $\Delta E = A \mathbf{I} \cdot \mathbf{J}$ 称为超精细相互作用常数引入原子体系的总角动量

$$\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}$$

$$\mathbf{F}^2 = F(F+1)\hbar^2$$

$$F_z = m_F \hbar$$

F 是总角动量量子数,

$$F = (I+J), (I+J-1) \cdots, |I-J|$$

$$M_F = -F, -F+1, \cdots, F-1, F$$

$$\mathbf{I} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2} [\mathbf{F}^2 - \mathbf{J}^2 - \mathbf{I}^2] = \frac{\hbar^2}{2} [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)]$$

得到超精细相互作用引起的附加能量为

$$\Delta E = \frac{a}{2} [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)]$$

对超精细跃迁频率的高精度测量, 使人们可以将其作为时间标准。用氢(铯)原子基态超精细跃迁的频率作为时间标准称为氢(铯)原子钟。

第4节 碱金属原子的能级与光谱

1 轨道贯穿效应

有效核电荷数

$$Z_{ns}^* > Z_{np}^* > Z_{nd}^* > \cdots$$

$$E_{nl} = -\frac{1}{2} \mu \alpha^2 c^2 \frac{Z_{nl}^{*2}}{n^2} = -\frac{1}{2} \mu \alpha^2 c^2 \frac{1}{n^{*2}}$$

其中 $n^* = n/Z_{nl}^*$ 由于 $Z_{nl} > 1$, 所以 $n^* < n$, 令 $n^* = n - \Delta_{nl}$ Δ_{nl} 称为量子数亏损

$$E_{nl} = -\frac{1}{2} \mu \alpha^2 c^2 \frac{1}{(n - \Delta_{nl})^2} = -\frac{Rhc}{(n - \Delta_{nl})^2}$$

2 碱金属光谱

以 Na 为例,

碱金属光谱为主线系 (The principal series) $np \rightarrow 3s$, 第一辅线系 (The first subordinate series) $np \rightarrow 3p$, 第二辅线系 (The second subordinate series) $ns \rightarrow 3p$, 伯格曼线系 (The Bergmann series) $nf \rightarrow 3d$

第 5 节 外场中的原子

1 Zeeman 效应

把光源放在磁场中, 光源发出的每一条谱线都会分裂成三条偏振的谱线, 这种现象称为塞曼效应。

2 反常 Zeeman 效应

实验发现, 光谱分裂的数目不一定是 3 条, 例如: 在弱的外磁场中垂直于磁场方向观测钠原子的黄色光谱线发现, 589.6 nm 的 D_1 线分裂为 4 条, 而 589.0 nm 的 D_2 线则分裂为 6 条, 需要考虑电子自旋的量子力学。

原子中: 电子具有轨道磁矩 μ_l 和自旋磁矩 μ_s , 原子核具有自旋磁矩 μ_I 。

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar} (g_l \mathbf{L} + g_s \mathbf{S}) = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S})$$

原子磁矩在外磁场 \mathbf{B} 中具有取向势能

$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = \frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B}$$

(1) 弱磁场 $B \ll B_e$

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2} (J^2 + S^2 - L^2)$$

$$\boldsymbol{\mu}_J = \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{J}}{J^2} \mathbf{J} = -\mu_B \frac{(\mathbf{J} + \mathbf{S}) \cdot \mathbf{J}}{J^2} \mathbf{J} = -\frac{\mu_B}{h} \frac{J^2 + \mathbf{S} \cdot \mathbf{J}}{J^2} \mathbf{J} = -\frac{\mu_B}{h} \left(1 + \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}}{J^2} \right) \mathbf{J} = -\frac{\mu_B}{h} g \mathbf{J}$$

由此得到

$$\mu_j = -\frac{\mu_B}{\hbar} \left(1 + \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2} \right) \mathbf{J}$$

代入 $J^2 = j(j+1)\hbar^2$, $L^2 = l(l+1)\hbar^2$, $S^2 = s(s+1)\hbar^2$ 得

$$\mu_j = -\frac{\mu_B}{\hbar} \left[1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \right] \mathbf{J}$$

$$\boxed{\mu_j = -g_j \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{J}} \quad \text{称为原子的有效磁矩。}$$

Landé-g 因子定义:

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

外磁场的取向势能:

$$\Delta E = U = -\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{B} = -\mu_z B = m_j g_j \mu_B B$$

$$E = E_n + \Delta E_T + \Delta E_V + \Delta E_{ls} + (-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B})$$

其中, $m_j = \pm j, \pm(j-1), \dots$

在外磁场中, 原子能级在精细结构能级的基础上, 进一步按照 m_j 的取值分裂为 $(2j+1)$ 条等间隔的能级, 称为能级的磁分裂/Zeeman 分裂。

性质 3.5.1: 频率变化

在无外磁场时, 精细结构谱线的频率 ν_0 满足

$$\nu_0 = (E_2 - E_1) / h$$

加上外磁场后, 两个能级产生磁分裂

$$E'_2 = E_2 + m_2 g_2 \mu_B B$$

$$E'_1 = E_1 + m_1 g_1 \mu_B B$$

光谱线的频率变为

$$\begin{aligned} \nu &= (E'_2 - E'_1) / h \\ &= (E_2 - E_1) / h + \frac{\mu_B B}{h} (m_2 g_2 - m_1 g_1) \\ &= \nu_0 + \frac{\mu_B B}{h} (m_2 g_2 - m_1 g_1) \end{aligned}$$

用波数表示

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \tilde{\nu}_0 + (m_2 g_2 - m_1 g_1) \mathcal{L}$$

其中 $\mathcal{L} = \frac{\mu_B B}{hc} = \frac{eB}{4\pi m_e c}$ 称为**洛伦兹单位**。 $B = 1 \text{ T}$ 时, $\mathcal{L} = 0.466 \text{ cm}^{-1}$
如 Na 原子的 4 条 D_1 和 6 条 D_2 线

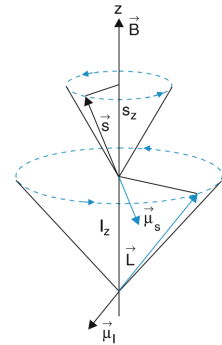
- (2) 强磁场 (Paschen-Back 效应): $B \gg B_e$, 忽略自旋-轨道耦合
6 个允许跃迁两两简并, 得到 3 条谱线。

$$\Delta m_s = 0, \quad \Delta m_l = 0, \pm 1$$

$$\tilde{\nu}' = \tilde{\nu}_0 + \frac{\mu_B B}{hc} \Delta m_l = \begin{cases} \tilde{\nu}_0 + \mathcal{L}, & \Delta m_l = +1 \\ \tilde{\nu}_0, & \Delta m_l = 0 \\ \tilde{\nu}_0 - \mathcal{L}, & \Delta m_l = -1 \end{cases}$$

再进一步考虑自旋-轨道耦合

$l \neq 0$ 时, $\Delta E_{ls} = \xi_{nl} m_l m_s$ $l = 0$ 时, $\Delta E_{ls} = 0$ ξ_{nl} 是自旋-轨道耦合系数



- (3) Zeeman 谱线的偏振特性: 取磁场方向为 z 方向

$$\Delta m = m_1 - m_2 = -1$$

原子发射一个光子后, 在磁场方向的角动量减小 \hbar 按角动量守恒, 发射的光子必定在磁场方向具有 \hbar 的角动量。对应 $x-y$ 平面内的电偶极振荡, 称为 σ 偏振态。

纵向观测: 观测到左旋的圆偏振光光子的角动量方向和光的传播方向一致, 具有正螺旋性, 即 σ^+ 偏振
横向观测: 观测到电矢量垂直于磁场及光传播方向的线偏振光。

$$\Delta m = m_1 - m_2 = +1$$

纵向: σ - 偏振。负螺旋,

$$\Delta m = 0$$

纵向无偏振, 横向为线偏振光

- (4) 原子束磁共振: 原子的磁矩不为零。在固体样品中磁矩不为零的原子会顺着外磁场方向排列, 表现出顺磁性, 通常将磁矩不为零的原子称为顺磁性原子。因此, 这种磁共振又称**电子顺磁共振**(Electron Paramagnetic Resonance, 简称 EPR)。

第四章 多电子原子的能级和光谱

第 1 节 He 原子的光谱与能级

- (1) 有两套能级。一套能级是单重结构 (谱线是单线结构的被称为仲氦), 另一套能级是三重结构 (有复杂结构的被称为正氦)。
- (2) 三重态的能级比相应的单重态的能级低
- (3) $n = 1$ 的原子态不存在三重态
- (4) 激发态 2^3S_1 和 2^1S_0 的寿命都很长, 称为亚稳态
- (5) 氦的基态和第一激发态之间有很大的能量差, 差值为 19.819eV。氦的电离能也是所有元素中最大的, 为 24.587eV。

第 2 节 Pauli 不相容原理和交换效应

1 全同性原理

考察由两个全同粒子组成的体系 (如氦原子中的两个电子):

全同粒子组成的体系中, 交换任意两个粒子不会引起体系物理状态的变化。

2 波函数交换对称

两个粒子分别记为粒子 1 和粒子 2。体系的状态波函数为 $\psi(q_1, q_2)$ q_1, q_2 分别是两个粒子的全部坐标 (包括空间坐标与自旋状态)。

引入交换算符 P_{12} , 定义如下

$$P_{12}\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1)$$

按照全同性原理, 交换两个粒子不改变体系的物理状态

$$P_{12}\psi(q_1, q_2) = \lambda\psi(q_1, q_2) \quad (\text{算符 } P_{12} \text{ 的本征方程})$$

$$\Rightarrow \lambda = \pm 1 \text{ 分别对应对称和反对称状态}$$

► 玻色子 (自旋为 0 或整数的粒子) 满足: $P_{12}\psi(q_1, q_2) = \psi(q_1, q_2)$

► 费米子(自旋为半整数的粒子) 满足: $P_{12}\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_1, q_2)$

两个全同费米子组成的系统(如氦原子中的两个电子), 其波函数 $\psi(q_1, q_2)$ 满足 Schrödinger 方程

$$\hat{H}\psi(q_1, q_2) = E\psi(q_1, q_2)$$

忽略粒子间的相互作用

$$\hat{H} = \hat{H}_0(q_1) + \hat{H}_0(q_2)$$

波函数可以分离变量

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

分解为两个粒子各自的 Schrödinger 方程

$$\begin{cases} \hat{H}_0(q_1)\psi(q_1) = E_1\psi(q_1) \\ \hat{H}_0(q_2)\psi(q_2) = E_2\psi(q_2) \end{cases}$$

► 粒子 1 处在状态 α , 粒子 2 处于状态 β $\psi = \psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2)$ 由此, 重新构造新的波函数 ($1/\sqrt{2}$ 是归一化因子)

$$\psi_S(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) + \psi_\beta(q_1)\psi_\alpha(q_2)] \quad \text{交换对称}$$

$$\psi_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) - \psi_\beta(q_1)\psi_\alpha(q_2)] \quad \text{交换反对称}$$

3 Pauli 不相容原理

Pauli 引入新的双取值的量子数 m_s 形成四量子数判断: (n, l, m_l, m_s) , Pauli 提出了著名的 Pauli 不相容原理

在多电子原子中, 不能有任何两个电子处于完全相同的状态 \leftrightarrow 原子中不能有任何两个电子具有完全相同的四个量子数。

注

费米子体系的波函数一定是交换反对称性的。

4 自旋波函数

总波函数 = 空间波函数 X 自旋波函数

$$\psi(q_1, q_2) = u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2)$$

单个电子的自旋状态: $s = 1/2, m_s = \pm 1/2$ 分别代表自旋朝上或者朝下

引入总自旋角动量 S

$$S^2 = S(S+1)\hbar^2$$

$$S_z = M_S\hbar$$

总自旋角动量 S 是两个电子的自旋 s_1 和 s_2 的矢量和

$$S = S_1 + S_2$$

$$S = 0 \text{ 时 } M_S = 0$$

$$S = 1 \text{ 时 } M_S = -1, 0, +1$$

两电子体系的总自旋波函数:

$$\chi(s_1, s_2) = \sigma(1)\sigma(2)$$

两个电子自旋的状态可能有下面四种组合

$$\chi_1 = \sigma_+(1)\sigma_+(2), \quad \chi_2 = \sigma_+(1)\sigma_-(2)$$

$$\chi_3 = \sigma_-(1)\sigma_+(2), \quad \chi_4 = \sigma_-(1)\sigma_-(2)$$

定理 4.2.1: 两个体系自旋波函数

$$\text{交换对称三重态 } S = 1: \quad \chi_S = \begin{cases} \sigma_+(1)\sigma_+(2), M_s = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma_+(1)\sigma_-(2) + \sigma_-(1)\sigma_+(2)], M_s = 0 \\ \sigma_-(1)\sigma_-(2), M_s = -1 \end{cases}$$

$$\text{交换反对称单重态 } S = 0: \quad \chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma_+(1)\sigma_-(2) - \sigma_-(1)\sigma_+(2)], M_s = 0,$$

5 交换效应

空间波函数满足 Schrödinger 方程

$$\hat{H}u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = Eu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

Hamilton 量

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad \text{类氦离子}$$

$$\hat{h}_i u(\mathbf{r}_i) = E_i u(\mathbf{r}_i)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad i = 1, 2 \text{ 化为单电子问题}$$

设相应的波函数 $u_{n_i l_i m_i}(\mathbf{r}_i)$ 本征能量为 $E_{n_i} = -\frac{1}{2}mc^2\alpha^2 \frac{Z^2}{n_i^2}$

总之: 空间波函数必须是交换对称或反对称的, 则合适的空间波函数为:

$$u_{S,A}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_{n_1 l_1 m_{l1}}(\mathbf{r}_1) u_{n_2 l_2 m_{l2}}(\mathbf{r}_2) \pm u_{n_2 l_2 m_{l2}}(\mathbf{r}_1) u_{n_1 l_1 m_{l1}}(\mathbf{r}_2)]$$

► He 激发态能级: $1snl$

计算库仑斥力势能的平均值

$$\Delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle$$

$$\Delta E = K \pm J$$

$$K = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{|u_{n_1 l_1 m_{l1}}(\mathbf{r}_1)|^2 |u_{n_2 l_2 m_{l2}}(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$J = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{u_{n_1 l_1 m_{l1}}^*(\mathbf{r}_1) u_{n_2 l_2 m_{l2}}(\mathbf{r}_1) u_{n_2 l_2 m_{l2}}^*(\mathbf{r}_2) u_{n_1 l_1 m_{l1}}(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

两个电子自旋平行的三重态比自旋反平行的单重态能量低2J

►K 称为库仑能

令 $\rho_1(\mathbf{r}_1) = -e |u_{m_l m_l}(\mathbf{r}_1)|^2$ 表示处在状态 $n_1 l_1 m_{l1}$ 的电子1的电荷密度 $\rho_2(\mathbf{r}_2) = -e |u_{n_2 l_2 m_{l2}}(\mathbf{r}_2)|^2$ 表示处在状态 $n_2 l_2 m_{l2}$ 的电子2的电荷密度 K 的表达式可以改写为

$$K = \iint \frac{\rho_1(\mathbf{r}_1) \rho_2(\mathbf{r}_2)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

►J 称为交换能

(1) 平行的三重态: $u_A^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_{n_1 l_2 m_{l1}}(\mathbf{r}_1) u_{n_2 l_2 m_{l2}}(\mathbf{r}_2) - u_{n_2 l_2 m_{l2}}(\mathbf{r}_1) u_{n_1 l_1 m_{l1}}(\mathbf{r}_2)]$ 考虑两个电子靠近的情形, 即在 $r_1 \approx r_2$ 的区域, 有

$$u_S^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \approx 0$$

(2) 反平行的单重态: $u_A^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_{n_1 l_2 m_{l1}}(\mathbf{r}_1) u_{n_2 l_2 m_{l2}}(\mathbf{r}_2) + u_{n_2 l_2 m_{l2}}(\mathbf{r}_1) u_{n_1 l_1 m_{l1}}(\mathbf{r}_2)]$

考虑两个电子靠近的情形, 即在 $r_1 \approx r_2$ 的区域, 有

$$u_S^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \approx \sqrt{2} u_{n_1 l_1 m_{l1}}(\mathbf{r}_1) u_{n_2 l_2 m_{l2}}(\mathbf{r}_2)$$

自旋“平行”相互排斥; 自旋“反平行”相互吸引。

第3节 多电子原子—中心力场近似与电子组态

1 电子组态

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + S(r_i) \right) + \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{i=1}^N S(r_i) \quad (\text{后两项为剩余静电势 } \hat{H}_1)$$

通常 $\hat{H}_0 \gg \hat{H}_1$ 即**中心力场近似**!

Schrödinger 方程为

$$\hat{H}_0 u^{(0)}(r_1, r_2, \dots, r_N) = E^{(0)} u^{(0)}(r_1, r_2, \dots, r_N)$$

分离变量

$$u^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N u(\mathbf{r}_i)$$

分解为 N 个单电子的 Schrödinger 方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V(r_i) \right) u(\mathbf{r}_i) = E_i u(\mathbf{r}_i), \quad i = 1, 2, 3, \dots, N$$

$$\text{本征函数 } u(\mathbf{r}_i) = R_{n_i l_i}(r_i) Y_{l_i m_{l_i}}(\theta, \phi)$$

得到单电子的总波函数

$$\psi(q_i) = \psi(r_i, s_i) = R_{n_i l_i}(r_i) Y_{l_i m_{l_i}}(\theta, \phi) \sigma_{m_{s_i}}$$

引入Slater 行列式

$$\Psi_c(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_a(q_1) & \psi_b(q_1) & \cdots & \psi_c(q_1) \\ \psi_a(q_2) & \psi_b(q_2) & \cdots & \psi_c(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_a(q_N) & \psi_b(q_N) & \cdots & \psi_c(q_N) \end{vmatrix}$$

对于其中一个电子而言, 其它 $(N-1)$ 个电子的平均场对原子核有一定的屏蔽作用, 该电子将感受到一个有效的核电荷数 Z^* 。不同的状态, 径向概率分布不同, 感受到的有效核电荷数也不同, 即 Z 与该电子的状态量子数 n, l 有关。

$$\text{单电子能量} \quad E_{nl} = -\frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 \frac{Z_{nl}^{*2}}{n^2}, \quad 1 < Z_{nl}^* < Z$$

体系总能量

$$E^{(0)} = \sum_{i=1}^N E_{n_i l_i}$$

由电子组态决定: $n_1 l_1, n_2 l_2, \dots, n_N l_N$

2 元素周期律

1869 由 Mendeleev 给出的元素周期律, 最早从量子理论解释: 单电子轨道半径 (Bohr 图像)

$$r_{nl} = a_0 \frac{n^2}{Z_{nl}^{*2}}$$

1. 壳层: 处在相同主量子数 n 状态的电子: 轨道半径相近, 能量相近, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ 分别称为: K, L, M, N, O, P, Q 壳层。
2. 支壳层: 处在相同 nl 状态的电子: 轨道半径相同, 能量相同, $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ 分别称为: s, p, d, f, g, h, ...

根据Pauli 不相容原理: 在多电子原子中, 不能有任何两个电子处于完全相同的状态; 或任何两个电子具有完全相同的四个量子数。(n, l, m_l, m_s)

3. 支壳层可以容纳的最大电子数 (或具有相同 n, l 量子数的最大电子数)

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

支壳层: s, p, d, f, g, h 容纳的最大电子数: 2, 6, 10, 14, 18, 22

4. 壳层可以容纳的最大电子数 (或具有相同 n 量子数的最大电子数) $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

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

Madelung 规则:

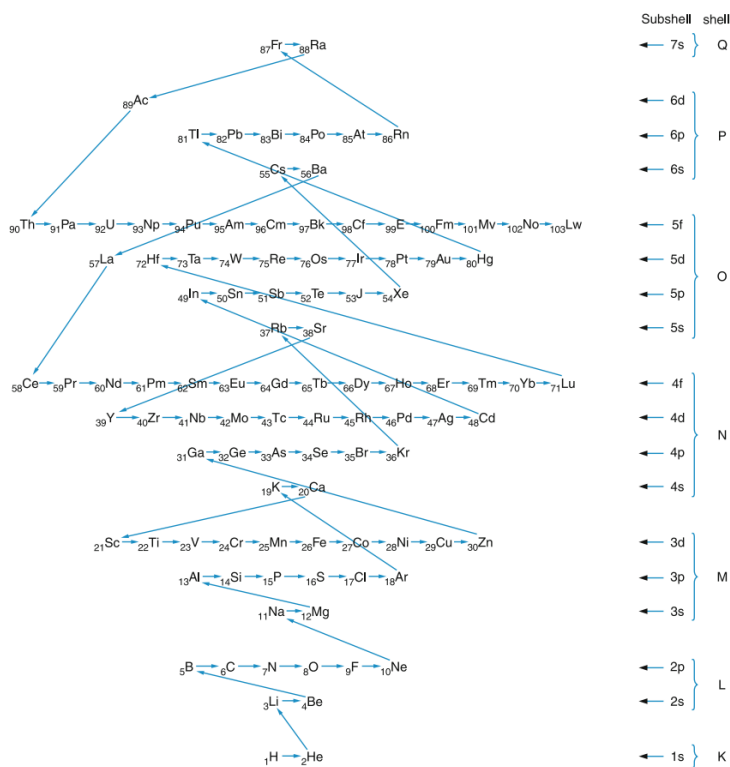
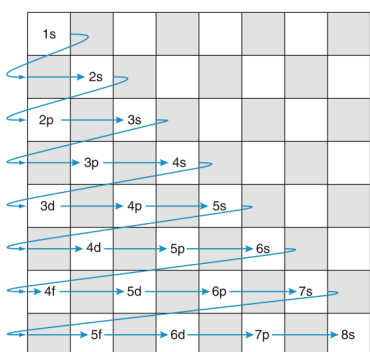
对于单电子能量

$$E_{nl} = -\frac{1}{2}m_e c^2 \alpha^2 \frac{Z_{nl}^{*2}}{n^2}, 1 < Z_{nl}^* < Z$$

(1) n 越大, 能量越高;

(2) n 相同, l 越大, 轨道贯穿越弱, 能量越高;

(3) 当 n 较大时, 随 n 增大能量升高变缓, 有可能出现 n 壳层 l 小的支壳层, 比 $(n-1)$ 壳层 l 大的支壳层能量还要低, 发生相邻壳层的支壳层能级交错的现象。



注: 决定基态核外电子排布的规则

1. Pauli 不相容原理: 决定壳层容纳最大电子数;
2. 能量最低原则: 按照壳层能量高低排列, 使得原子能量最低。

3 电子组态能级的简并度

- (1) 非等效电子组态: 设有 v 个电子的电子组态, 如果这 v 个电子的 $n_i, l_i (i = 1, 2, \dots, v)$ 均不相同, 则该电子组态可能的状态数, 即简并度为

$$G = \prod_{i=1}^v 2(2l_i + 1)$$

例如, 氦原子的一个电子激发到 $3d$, 电子组态为 $1s3d$, $G = 2 \times (2 \times 0 + 1) \times 2 \times (2 \times 2 + 1) = 20$

- (2) 等效电子组态: 设 v 个电子是等效电子, 电子组态是 $(nl)^v$, 则该电子组态可能的状态数, 即简并度为

$$G = \frac{[2(2l+1)]!}{v![2(2l+1)-v]!}$$

例如, 氦原子激发态电子组态 $1s2s$, $G = 2 \times (2 \times 0 + 1) \times 2 \times (2 \times 0 + 1) = 4$

- (3) 对于满支壳层的电子组态 ($v = 2(2l+1)$), $G = 1$ 有

$$M_L = \sum m_l = 0, \quad M_S = \sum m_s = 0$$

从而 $L = S = 0$

第 4 节 电子组态能级的修正

中心力场的近似: 仅考虑电子在核库仑场的引力势能 \hat{H}_0 、电子-电子静电势能 \hat{H}_1 (满支壳层球对称下为 0), 下面对自旋-轨道作用项 \hat{H}_2 进行修正

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

由于 $\sum_{m_l=-1}^{+l} Y_{lm_j}^*(\theta, \phi) Y_{lm_j}(\theta, \phi) = \frac{2l+1}{4\pi}$ 满支壳层电子组态的电荷分布是球对称的。只要计及最外未
满支壳层上的价电子即可; 且 \hat{H}_1 大致与 Z 成比

$$\hat{H}_2 = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i, \quad \xi(r_i) = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r_i} \frac{dV(r_i)}{dr_i}$$

只要计及最外未满足壳层上的价电子即可。这两项修正的重要性要看它们的相对大小。如果两项的大小相似, 称为**中间耦合**, 量子力学上处理比较困难。通常讨论两种极端的情形, 对于基态原子和轻原子的低激发态, 通常剩余静电势远大于自旋-轨道相互作用, 这称为**LS 耦合/Russell-Saunders 耦合** ($\hat{H}_1 > \hat{H}_2$)。另一种极端的情形通常发生在重原子或高激发态, 此时自旋-轨道相互作用远大于剩余静电势, 这称为**jj 耦合** ($\hat{H}_1 < \hat{H}_2$)。

1 L-S 耦合

v 个价电子组态: $n_1l_1, n_2l_2, \dots, n_vl_v$ 总轨道角动量满足

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

$$L_z = M_L\hbar \quad M_L = L, L-1, \dots, -L$$

其中, L 是总轨道角动量量子数, M_L 是相应的磁量子数。

好量子数: $n_1l_1, n_2l_2, \dots, n_vl_v, L, M_L$

注: 库仑能的作用、交换电子组态对应

1、库仑能使电子组态能级按的 L 不同产生分裂。

各电子的不同概率分布造成电子之间不同的库仑能。 L 大的能量低

2、自旋“平行”, 库仑斥力势修正小, 能级低。自旋“反平行”, 库仑斥力势修正大, 能级高。

总自旋状态用总自旋角动量描述

$$\mathbf{S} = \sum_{i=1}^v \mathbf{s}_i$$

总自旋角动量满足

$$S^2 = S(S+1)\hbar^2$$

$$S_z = M_S\hbar$$

$$M_S = S, S-1, \dots, -S$$

S 是总自旋角动量量子数, M_S 是相应的磁量子数。 S 和 M_S 是好量子数。

交换能使电子组态能级按的 S 不同产生分裂。

注: 交换能作用

S 大能量低

进一步考虑自旋-轨道相互作用的修正

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

L 和 S 不再是守恒量, M_L 和 M_S 不再是好量子数。引入总角动量

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

J 满足角动量量子化关系

$$J^2 = J(J+1)\hbar^2$$

$$J_z = M_J\hbar$$

其中, J 是总轨道角动量量子数。

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$$

M_J 是相应的磁量子数

$$M_J = J, J-1, \dots, -J$$

J 和 M_J 是好量子数。

考虑两项修正后, 有 v 个价电子的原子的状态用下列量子数描述

$$\{n_1 l_1, n_2 l_2, \dots, n_v l_v\}, LSJM_J$$

在原子光谱学中, 用

$$2S+1L_J$$

表示多重态能级的**精细结构成分**, 或称子项。显然, 精细结构能级对于量子数 M_J 仍是 $2J+1$ 重简并的。

性质 4.4.1: Landé 间隔定则

在 LS 耦合下, 自旋-轨道相互作用项可以写作

$$\hat{H}_2 = \xi(L, S) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

$\xi(L, S)$ 是与电子组态和 L, S 量子数有关的一个常数。根据: $\vec{L} + \vec{S} = \vec{J} \Rightarrow \vec{L}^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} + \vec{S}^2 = \vec{J}^2$

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2)$$

精细结构修正:

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

同一多重态相邻能级的间隔为

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

注: 两种多重态

$\xi(L, S) > 0$: 同一多重态的能级中, J 越小, 能量越低, 这称为正常次序的多重态。

$\xi(L, S) < 0$: J 越大, 能量越低, 这称为倒转次序的多重态。

解答: 电子组态的谱项

1. 非等效: 如 C 原子第一激发态 $2p3p$ 状态数目 (组态能级简并度): $G(2p3p) = 36$

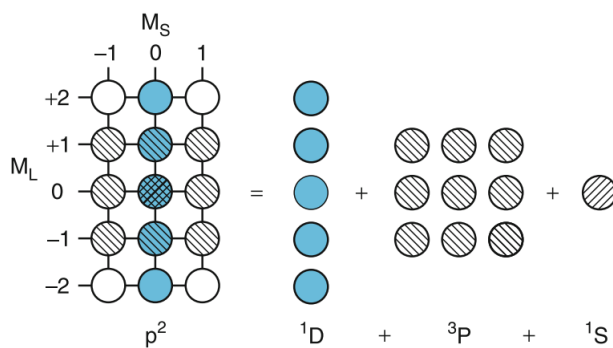
在 LS 耦合下 ($L = 0, 1, 2, S = 0, J = 2, 1, 0$; $L = 0, 1, 2, S = 1, J = 3, 2, 1/2, 1, 0/1$)

分属多重态:

$$^3D_{1,2,3}, ^3P_{0,1,2}, ^3S_1, ^1D_2, ^1P_1 \text{ 和 } ^1S_0$$

2. 等效: 如 C 原子基态 $2p^2$ 受 Pauli 原理限制(可以用 Slater 图解法), 状态数目 (组态能级简并度):

$$G(2p^2) = C_6^2 = 15$$



等效电子组态 $(nl)^2$ 简单法则

$$L + S = \text{偶数}$$

例 4.4.1: 等效电子组态偶数判别法

等效电子组态 nd^2

$$l_1 = l_2 = 2, \quad s_1 = s_2 = 1/2$$

$$L = 0, 1, 2, 3, 4, \quad S = 0, 1$$

根据 $L + S = \text{偶数}$

$$S = 0; \quad L = 0, 2, 4$$

原子多重态: $1G_4, 1D_2, 1S_0$,

$$S = 1; \quad L = 1, 3$$

原子多重态: $3P_{2,1,0}, 3F_{4,3,2}$

注: 重要性质

互补电子组态 $(nl)^v$ 和 $(nl)^{Y-v}$ 具有相同的原子态谱项。

2 $j-j$ 耦合

$$\hat{H}_2 = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \text{ 大致与 } Z^4 \text{ 成正比}$$

单电子轨道角动量 l 和自旋角动量 s 不再是守恒量, 但总角动量 $j = l + s$ 是守恒量。

$$j^2 = j(j+1)\hbar^2$$

$$j_z = m_j \hbar \quad m_j = j, j-1, \dots, -j$$

其中, j 是总轨道角动量量子数, m_j 是相应的磁量子数。

$$s = \frac{1}{2} \Rightarrow j = l \pm \frac{1}{2}$$

单电子的状态: 好量子数 (n, l, j, m_j) 来描述单电子的自旋-轨道修正能:

$$\Delta E_{njj} = \frac{\hbar^2}{2} \xi(n, l) [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

在 jj 耦合下, 有 v 个价电子的原子的状态用下列量子数描述

$$(n_1 l_1 j_1 m_{j1}) (n_2 l_2 j_2 m_{j2}) \dots (n_v l_v j_v m_{jv})$$

进一步考虑剩余静电势的修正

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

单电子的 j 不再是守恒量, m_j 不再是好量子数。引入总角动量

$$\mathbf{J} = \sum_{i=1}^v \mathbf{j}_i$$

多重态能级的简并进一步撤除, 能级按照 J 的不同产生分裂。

相应的精细结构子项表示为:

$$(j_1, j_2, \dots, j_v)_J$$

例 4.4.2: $nsn'p$ 电子组态能级在 jj 耦合下的劈裂

对于 n 电子,

$$l_1 = 0, \quad s_1 = 1/2, \quad j_1 = 1/2$$

对于 $n'p$ 电子,

$$l_2 = 1, \quad s_2 = 1/2, \quad j_2 = 3/2, 1/2$$

分裂为 2 个多重态能级

$$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right)$$

对于多重态 $(1/2, 3/2)$

$$j_1 = 1/2, \quad j_2 = 3/2 \rightarrow J = 2, 1$$

对于多重态 $(1/2, 1/2)$ 分成

$$j_1 = 1/2, \quad j_2 = 1/2 \rightarrow J = 1, 0$$

一共分成 4 个能级:

$$(1/2, 1/2)_0, (1/2, 1/2)_1 \text{ 和 } (1/2, 3/2)_1, (1/2, 3/2)_2$$

► 结论: 同一族元素, 随 Z 增大, 低激发态能级结构从 LS 耦合类型过渡到 jj 耦合类型。相同原子的能级系列中, 随激发电子 n 增大, 能级趋向于 jj 耦合。这是因为当两个电子中的一个电子趋向高激发态时, 两个电子之间的静电相互作用迅速减小, 静电非中心力也迅速减小。

3 Hund 定则和原子基态

性质 4.4.2: Hund 定则

- (A) 对一给定的电子组态,能量最低的原子态必定具有 Pauli 原理所允许的最大 S 值。
- (B) S 值相同的状态中, L 值最大的态的能量最低。
- (C) 对于等效电子组态 $(nl)^v$
- $\xi(L, S) > 0$ 正常次序:
当 $v < (2l + 1)$ 时, 即不到半满支壳层的情形, 多重态中 J 值最小的状态能量最低。
 - $\xi(L, S) < 0$ 倒转次序:
当 $v > (2l + 1)$ 时, 即超过半满支壳层的情形, 多重态中 J 值最大的状态能量最低。

例 4.4.3: Hund 定则判断原子态

- (1) 满支壳层的电子组态: $L = S = 0$ 基态只能是 1S_0
惰性气体元素原子的基态电子组态是 np^6 , 基态只能是 1S_0
- (2) 恰好半满支壳层的电子组态, 例如: 氮原子的基态电子组态是 $1s^2 2s^2 2p^3$
法则一: S 最大的能量最低
三个电子自旋平行 $(M_S)_{\max} = 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2 \Rightarrow S = 3/2$
法则二: L 最大的能量最低 $\Rightarrow L = 0$
- (3) 小于半满支壳层的电子组态, 例如: 碳原子的基态电子组态是 $1s^2 2s^2 2p^2$
法则一: S 最大的能量最低
两个电子自旋平行 $(M_S)_{\max} = 1/2 + 1/2 = 1 \Rightarrow S = 1$ 法则二: L 最大的能量最低
依照 Pauli 原理, 两个电子的 m_l 不能再相等:
$$(M_L)_{\max} = 1 + 0 = 1 \Rightarrow L = 1$$

法则三: 正常次序, J 值最小的状态能量最低
- (4) 大于半满支壳层的电子组态, 例如: 氧原子的基态电子组态是 $1s^2 2s^2 2p^4$ 是 $2p^2$ 的互补组态
$$S = 1, L = 1 \Rightarrow J = 0, 1, 2$$

法则三: 倒转次序, J 值最大的状态能量最低

4 外磁场多重能级分裂

电子组态能级在考虑剩余静电势和自旋-轨道耦合能修正后, 简并部分撤除, 能级按 J 量子数分裂。仍然对磁量子数 M_J 是简并的

- 弱磁场的时候, 原子磁矩与外磁场的作用弱, 不会破坏 LS 耦合或 jj 耦合
原子总有效磁矩与磁场的作用, 取向势能为

$$U = -\mu_J \cdot B$$

多电子原子的总有效磁矩

$$\mu_J = -g_J \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{J}$$

g_J 是多电子原子的 Landé 因子, 对于 LS 耦合:

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

外磁场引起的能量变化为 (塞曼分裂)

$$\Delta E = M_J g_J \mu_B B$$

5 电偶极跃迁的选择定则

- Laporte 定则: 跃迁只允许在宇称相反的态之间发生。

在中心力场下, 单电子的波函数为

$$u_{nlm_l}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi)$$

空间反演 $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ 在球坐标下, 这种反演变换为:

$$\begin{cases} r \rightarrow r \\ \theta \rightarrow \pi - \theta \\ \phi \rightarrow \pi + \phi \end{cases}$$

径向函数不变, 而角向的球谐函数有

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

注: 宇称

单电子状态的宇称为 $(-1)^l$

- 1、若 l 为偶数, 则波函数在反演变换下不变, 称该状态具有偶宇称。
- 2、若 l 为奇数, 则波函数在反演变换下变号, 称该状态具有奇宇称。

对于多电子原子, 在中心力场近似下, 原子的状态由电子组态描述, 宇称为:

$$(-1)^{\sum l_i}$$

在电偶极辐射中, 光子带走的角动量为 \hbar , 要求电偶极跃迁的选择定则是

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

$L-S$ 耦合:

$$\begin{cases} \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0, \pm 1 \\ \Delta J = 0, \pm 1 \quad (J = 0 \rightarrow J = 0 \text{ 除外}) \\ \Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (\text{当 } \Delta J = 0 \text{ 时, } M_J = 0 \rightarrow M_J = 0 \text{ 除外}) \end{cases}$$

$j-j$ 耦合

$$\begin{cases} \Delta j = 0, \pm 1 & (\text{跃迁电子}) \\ \Delta J = 0, \pm 1 & (J = 0 \rightarrow J = 0 \text{ 除外}) \\ \Delta M_J = 0, \pm 1 & (\text{当 } \Delta J = 0 \text{ 时, } M_J = 0 \rightarrow M_J = 0 \text{ 除外}) \end{cases}$$

例 4.4.4: 单电子跃迁举例

- He 单电子激发态: $1sns : {}^1S/{}^3S$
- Na 单电子激发态: $1s^2 2s^2 2p^6 nl, \quad nd : n^2 D_{3/2, 5/2}$

第 5 节 原子的内层能级和特征 X 射线

1895 年, Röntgen 发现了 X 射线

1912 年, Laue 认为规则晶体内部原子间距与 X 射线波长数量级相同, 可作三维光栅, 做晶体衍射实验。

1912, Bragg 的 X 射线分光仪得到相干加强条件 $2d \sin \theta = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3 \dots$

1 X 射线的连续谱

► 通过 X 射线发射谱, 测量轫致辐射 (bremsstrahlung, 刹车辐射)

$$h\nu = T - T' \quad h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}} = T = eU$$

注: X 射线特征谱

当加速电压大于一定值时, 在连续谱上出现了分立的线谱:

- (1) 其波长与加速电压无关, 只与靶材料有关, 因此称为特征谱。
- (2) 不同的靶材料, 除了波长不同外, X 射线的特征谱具有相似的结构。

1913 年, Moseley 系统地测量了从铝到金总共 38 种元素的特征谱。发现特征谱中 K 线系、 L 线系、(M 线系、 N 线系...)

► Moseley 经验公式:

K_α 线

$$\tilde{\nu}_K = R(Z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$

L_α 线

$$\tilde{\nu}_L = R(Z-7.4)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right)$$

2 Auger 电子能谱

Auger 效应 (受激发后外层电子一个填空位, 一个电离)

K 壳层出现一个空位后, 一个 L 壳层 s 支壳层上的电能量传递给 L 壳层 p 支壳层上的一个电子 ($2p$ 电子) 并使之电离, 这一过程称为 $KL_1L_{II,II}$ -Auger 跃迁。

Auger 电子的动能

$$E_A = E_K - E_{L_I} - E_{L_{II,II}}$$

K 壳层的荧光产额

$$\omega_K = \frac{KX \text{ 光子数}}{\text{有 } K \text{ 层空位的原子数}}$$

第五章 分子结构和分子光谱

第 1 节 分子结构、光谱概述

1、**分子平衡构型**: 原子核在分子中的相对位置基本固定

中性 H_2 分子的平衡核间距为 0.074 nm, 中性 O_2 分子的平衡核间距为 0.121 nm。

2、当原子结合形成分子时, 内壳层电子几乎不受影响, 仍然局域在每个原子上。而外价壳层的电子则分布在分子中, 价电子的电荷分布提供了分子形成的相互作用力, 这在化学上称为**化学键**。

3、价电子的能量估算

设 R_0 是分子中原子核之间的平均距离

不确定关系 $p_e \sim \hbar/R_0$

$$E_e = p_e^2/2m_e \sim \hbar^2/2m_e R_0^2$$

取 $R_0 = 0.1 \text{ nm}$, 则 $E_e \sim 1 - 10 \text{ eV}$

► 价电子低激发态能级间隔与孤立原子是同一数量级, 电偶极跃迁产生的光谱在紫外和可见光区。

4、核运动

在平衡构型下整体的平动和转动 + 原子核在平衡位置附近的振动。

平动可以通过引入质心系分离出来, 所以只要考虑原子核的振动与转动。

5、核振动的能量估计

设电子通过作用力 F 束缚于分子, 则原子核受到大小相等方向相反的力。设这个力是简谐力, 力常数为 k 。

电子运动的频率为 $\nu_e = (k/m_e)^{1/2} / 2\pi$

核振动的频率为 $\nu_N = (k/M)^{1/2} / 2\pi$, M 是原子核的质量

电子运动与核振动能量之比为 $h\nu_e/h\nu_N \sim (M/m_e)^{1/2}$

$$\left. \begin{array}{l} E_v \sim (m_e/M)^{1/2} E_e \\ m_e/M \sim 10^{-3} - 10^{-5} \end{array} \right\} E_v \sim 10^{-2} E_e \sim 10^{-2} \sim 10^{-1} \text{eV}$$

6、一些模型:

• 纯转动光谱

只在转动能级间跃迁而没有电子能级和振动能级的跃迁, 所产生的光谱在远红外和微波区域, 波长为毫米或厘米的数量级。

• 纯振动光谱或振转光谱

如果分子在振动能级间跃迁而没有电子能级的跃迁, 所产生的光谱在近红外区域, 波长为几微米数量级。

• 分子光谱带系

如果分子在电子能级之间发生跃迁, 所产生的光谱一般在可见和紫外区域。电子能级的跃迁必然伴随转动和振动能级的跃迁, 分子光谱形成光谱带系。

第2节 分子的化学键

1 共价键

1916 年 Lewis 指出在形成化学键的时候, 元素原子趋于获得类似惰性原子的电子组态。

共价键——原子通过共用价电子获得惰性原子的电子组态

例如——Cl 原子: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ Cl_2 分子——: $\ddot{\text{Cl}} : \ddot{\text{Cl}} :$

注: Born-Oppenheimer 近似:

电子的运动与核运动由于能量相差很大可以分开处理。假设两个质子的间距 R 保持不变。

H_2^+ 分子离子 体系的 Hamilton 量为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

考虑两个极端的情形:

(1) 电子在质子 a 附近运动, 即 $r_a \ll r_b, r_a \ll R$,

$$\hat{H} \approx -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a}$$

H 原子 a 的 Schrödinger 方程, 基态波函数: $u_{1s}(r_a) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_a}{a_0}}$

(2) 电子在质子 b 附近运动, 即 $r_b \ll r_a, r_b \ll R$,

$$\hat{H} \approx -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b}$$

H 原子 b 的 Schrödinger 方程, 基态波函数: $u_{1s}(r_b) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_b}{a_0}}$

►根据LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) 近似: 分子轨道表示为原子轨道的线性组合。

$$\psi = c_a u_{1s}(r_a) + c_b u_{1s}(r_b)$$

量子力学的变分方法, 得到

$$\begin{aligned} \psi_g &= \frac{1}{\sqrt{2+2S}} [u_{1s}(r_a) + u_{1s}(r_b)] & E_g &= \frac{\alpha+\beta}{1+S} \\ \psi_u &= \frac{1}{\sqrt{2-2S}} [u_{1s}(r_a) - u_{1s}(r_b)] & E_u &= \frac{\alpha-\beta}{1-S} \end{aligned}$$

其中角标 g (gerade) 和 u (ungerade) 表示 ψ 关于两个质子连线中点的空间反演对称性, 即宇称, 相应的分子轨道称为偶轨道和奇轨道。以及, 库仑积分

$$\alpha = \int u_{1s}(r_a) \hat{H} u_{1s}(r_a) d\tau = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \int \frac{e^2 |u_{1s}(r_a)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} d\tau$$

交换积分

$$\beta = \int u_{1s}(r_a) \hat{H} u_{1s}(r_b) d\tau$$

重叠积分

$$S = \int u_{1s}(r_a) u_{1s}(r_b) d\tau \quad \text{表示原子轨道的重叠程度}(0 < S < 1)$$

$$\begin{aligned} E_g(E_s) &= \frac{\alpha + \beta}{1 + S} = E_g(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} E_{1s} \\ E_u(E_a) &= \frac{\alpha - \beta}{1 - S} = E_u(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} E_{1s} \end{aligned}$$

成键轨道 ψ_g : 在 $R_0 = 0.132 \text{ nm}$ 处有一个极小, $E_g(R_0) = -15.37 \text{ eV}$ 。

反键轨道 ψ_u : 势能曲线则随 R 的增大一直单调下降

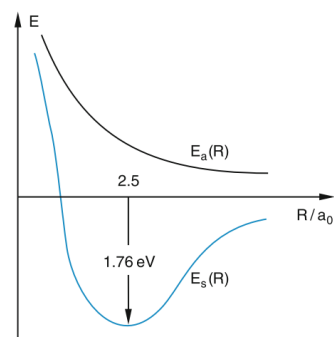
成键的关键: 交换积分 $\beta = \int u_{1s}(r_a) \hat{H} u_{1s}(r_b) d\tau < 0$

精确值: $R_0 = 0.106 \text{ nm}$

此时:

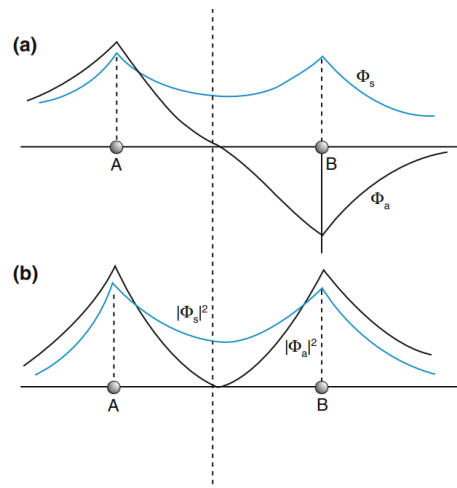
$$E_g = E_{1s} - 2.79 \text{ eV}, \quad \alpha = 0.97 E_{1s} \sim E_{1s}$$

$$\text{令 } S = 0 \quad E_g = E_{1s} + \beta, \quad E_u = E_{1s} - \beta$$



令 $S = 0$

$$\begin{aligned}\psi_g &= \frac{1}{\sqrt{2}} [u_{1s}(r_a) + u_{1s}(r_b)] \\ \psi_u &= \frac{1}{\sqrt{2}} [u_{1s}(r_a) - u_{1s}(r_b)] \\ |\psi_{g,u}|^2 &\neq \frac{1}{2} [|u_{1s}(r_a)|^2 + |u_{1s}(r_b)|^2] \\ |\psi_g|^2 &= \frac{1}{2} [|u_{1s}(r_a)|^2 + |u_{1s}(r_b)|^2 + 2u_{1s}(r_a)u_{1s}(r_b)] \\ |\psi_u|^2 &= \frac{1}{2} [|u_{1s}(r_a)|^2 + |u_{1s}(r_b)|^2 - 2u_{1s}(r_a)u_{1s}(r_b)]\end{aligned}$$



2 离子键

离子键——原子通过转移电子获得惰性原子的电子组态

Na 原子: $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ 很低的电离能 (5.14eV), 很容易失去 $3s$ 价电子而获得惰性原子的电子组态。

Cl 原子: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ 很高的电子亲和势 (3.62eV), 很容易得到电子而获得惰性原子的电子组态。

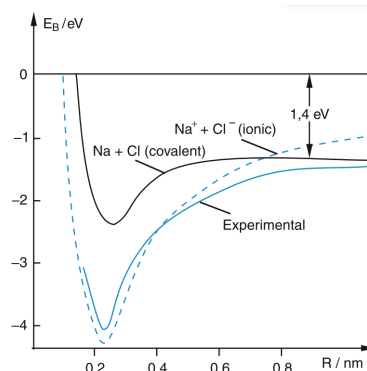
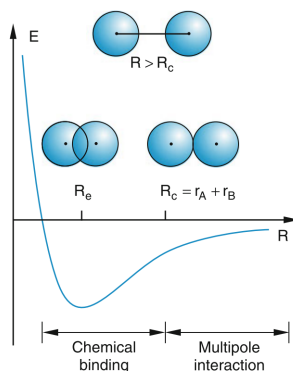
► 电子亲和势: 基态的中性原子俘获一个电子成为一价负离子而释放出的能量, 亲和势越大表示原子获得电子的倾向越强。

注: Pauling 电负性 (1-4/Li-F)

电负性差别很大的原子形成分子时, 通常通过交换电子而以离子键结合;

电负性差别小或相同 (例如同核双原子分子) 的原子则通常通过共用电子而以共价键结合。

Na 原子和 Cl 原子通过离子键形成 NaCl 分子时, 能量降低了 4.26eV, 我们称这一能量为 NaCl 分子离子键的键能, 显然该能量也是中性 Na 原子和 Cl 原子形成 NaCl 分子时的结合能, 或是 NaCl 分子解离成中性 Na 原子和 Cl 原子时的解离能。



3 双原子分子光谱

在 Born-Oppenheimer 近似下, 将电子运动与核运动分开处理; 在处理电子运动时, 我们可以设两个原子核的间距 R 保持不变。

设双原子分子由 N 个电子和两个核电荷数分别为 Z_a 和 Z_b 的原子核组成, 体系的 Hamilton 量为

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2M_b} \nabla_b^2 \right) + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ai}} - \frac{Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{bi}} \right) + \sum_{i<j=1}^N \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) + \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Schrödinger 方程 $\hat{H}\Psi = E\Psi$

(1) 双原子分子电子运动的 Schrödinger 方程:

$$\left[\hat{H}_e + V_{NN} \right] \Psi_e = U \Psi_e$$

式中

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ai}} - \frac{Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{bi}} \right) + \sum_{i<j=1}^N \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right)$$

是电子运动的 Hamilton 量 $V_{NN} = Z_a Z_b e^2 / 4\pi\epsilon_0 R$ 是核库仑斥力势能

从方程两边减去该项, 得电子运动的方程 $\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e$ 其中 $E_e = U - V_{NN}$, $E_e(R) \Rightarrow U(R)$

由于电子运动速度远大于核运动的速度, 当核运动到某个位置时, 电子总能快速调整到满足电子运动方程的新状态, 所以电子能量 U 随核坐标的变化关系相当于核运动的势能。

(2) 核运动的方程为

$$\hat{H}_N \Phi_N = E \Phi_N$$

式中

$$\hat{H}_N = \left(-\frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2M_b} \nabla_b^2 \right) + U(R)$$

E 是分子的总能量, Φ_N 是核运动波函数

$$E = E_e + E_v + E_r$$

考虑理想刚性转子的转动惯量为

$$\left. \begin{aligned} I &= m_a r_a^2 + m_b r_b^2 \\ m_a r_a &= m_b r_b \\ R_0 &= r_a + r_b \end{aligned} \right\} \begin{aligned} I &= \mu R_0^2 \\ \mu &= \frac{m_a m_b}{m_a + m_b} \end{aligned}$$

转子的转动能为

$$E_r = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{L^2}{2I}, \quad \text{其中 } L = I\omega = \mu R_0^2 \omega \text{ 是转动的角动量}$$

等效粒子的 Schrödinger 方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 \psi_r = E_r \psi_r$$

采用球极坐标且 $R = R_0$ 对 R 的微商为零则 Schrödinger 方程可化为

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \psi_r = \lambda \psi_r$$

其中 $\lambda = 2IE_r$

$$\hat{L}^2 \psi_r = \lambda \psi_r$$

本征函数就是球谐函数 $Y_{J,M_J}(\theta, \phi)$; 本征值即角动量平方的大小

$$\lambda = L^2 = J(J+1)\hbar^2, \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

刚性转子的转动能

$$E_r = E_J = L^2/2I = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

$J = 0, 1, 2, \dots$ 称为转动量子数。

► 相邻两个转动能级之间的间隔为

$$\begin{aligned} \Delta E_J &= E_J - E_{J-1} \\ &= \frac{\hbar^2}{2I} [J(J+1) - (J-1)J] = \frac{\hbar^2}{I} J \end{aligned}$$

能级间隔与转动量子数成正比, 量子数越大, 能级间隔越大。

(a) 纯转动光谱: 电偶极跃迁的选择定则

$$\Delta J = \pm 1$$

转动只能在相邻的能级之间跃迁, 相应谱线的波数为

$$\tilde{\nu}_J = \frac{E_J - E_{J-1}}{hc} = 2BJ$$

式中转动常数

$$B = \frac{\hbar}{4\pi I c} = \frac{\hbar}{4\pi \mu R_0^2 c}$$

如图: 纯转动吸收光谱 $J = 1 \leftarrow J = 0$ 波数为 $2B$ $J = 2 \leftarrow J = 1$ 波数为 $4B$

注: 纯转动光谱的特点

(1) 谱线间隔大致相等

$$2B = 2\hbar/4\pi\mu R_0^2 c = 41.08 (\text{cm}^{-1}) \Rightarrow R_0 \sim 0.091 \text{ nm}$$

(2) 谱线强度分布

热平衡时, 处在不同转动能级的分子数目 (布居数) 服从玻耳兹曼分布,

$$N_i \propto \exp(-E_i/k_B T)$$

转动能级的间隔

$$\Delta E = 2Bhc \sim 41.08 \text{ cm}^{-1} \times 1240 \text{ eV} \cdot \text{nm} \\ \sim 5.1 \times 10^{-3} \text{ eV}$$

常温 $T = 300 \text{ K}$ 下, 分子的热运动能量 $\sim k_B T \sim 2.5 \times 10^{-2} \text{ eV}$

(3) 离心畸变修正

用抛物线来近似势能曲线原子核之间近似受到一个弹性力

$$f = -k(R - R_0)$$

有

$$\mu\omega^2 R = k(R - R_0) \\ R - R_0 = \frac{\mu\omega^2 R}{k} = \frac{L^2}{\mu k R^3} \approx \frac{L^2}{\mu k R_0^3}$$

非刚性转子的总能量除了转动能外还加上弹性势能

$$E_J = \frac{L^2}{2\mu R^2} + \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 \\ R - R_0 \approx \frac{L^2}{\mu k R_0^3} \\ E_J \approx \frac{L^2}{2\mu R_0^2} \left(1 + \frac{L^2}{\mu k R_0^4}\right)^{-2} + \frac{1}{2}k \left(\frac{L^2}{\mu k R_0^3}\right)^2$$

由于 $R \approx R_0$, 所以 $L^2/\mu k R_0^4 \ll 1$

$$E_J \approx \frac{L^2}{2\mu R_0^2} - \frac{L^4}{2\mu^2 k R_0^6}$$

代入 $L^2 = J(J+1)\hbar^2$ 得 $E_J = hc[BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2]$

$$B = \frac{\hbar^2}{4\pi\mu R_0^2 c} \text{ 即转动常数} \quad D = \frac{\hbar^3}{4\pi k \mu^2 R_0^6 c}$$

第一项就是刚性转子的结果, 第二项是非刚性修正。 $J \leftarrow J-1$ 吸收谱线的波数为

$$\tilde{\nu}_J = \frac{E_J - E_{J-1}}{hc} = 2BJ - 4DJ^3$$

相邻谱线的间隔为

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_J - \tilde{\nu}_{J-1} = 2B - 4D(3J^2 - 3J + 1)$$

- (b) 振动能级: 在偏离平衡位置不太大的情况下, 可以用抛物线来近似表示双原子分子的势能曲线, 所以原子核之间的力近似为弹性力, 相应的弹性势能为

$$V(R) = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 = \frac{1}{2}kx^2$$

$x = R - R_0$ 是相对位移经典图像谐振子的振动频率

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

谐振子的 Schrödinger 方程为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right) \psi_\nu = E_\nu \psi_\nu$$

一维定态问题, 求解该方程, 得

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu_0$$

注: 振动能级

(1) 能级是等间距的: 间距为 $h\nu_0$; (2) 存在振动零点能: $h\nu_0/2$

(c) 振转光谱: 在谐振子模型下, 振动的电偶极跃迁选择定则为

$$\Delta v = \pm 1$$

相应谱线的波数为

$$\tilde{\nu} = \frac{E_v - E_{v-1}}{hc} = \frac{\nu_0}{c} = \tilde{\nu}_0$$

非谐性修正: 考虑高次修正

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 + \beta x^3$$

量子力学的计算给出

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) a - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 b, \quad v = 0, 1, 2$$

其中 $a = h\nu_0$, $b = \eta h\nu_0$, 非谐性常数 $\eta \ll 1$. 对于 HCl 分子, $\eta = 0.017$ 。

性质 5.2.1: 振转光谱的谱带结构

偶极跃迁选择定则

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

吸收谱波数 (跃迁主要是 $v' \leftarrow v = 0$)

$$\tilde{\nu}(v' \leftarrow 0) = \frac{E_{v'} - E_0}{hc} = v' \tilde{\nu}_0 - v'(v' + 1) \eta \tilde{\nu}_0$$

$1 \leftarrow 0$ 谱带 $\tilde{\nu}(1 \leftarrow 0) = \tilde{\nu}_0 - 2\eta \tilde{\nu}_0$ 基频带

$2 \leftarrow 0$ 谱带 $\tilde{\nu}(2 \leftarrow 0) = 2\tilde{\nu}_0 - 6\eta \tilde{\nu}_0$ 第一泛频带

$3 \leftarrow 0$ 谱带 $\tilde{\nu}(3 \leftarrow 0) = 3\tilde{\nu}_0 - 12\eta \tilde{\nu}_0$ 第二泛频带

例 5.2.1

已知 H^{35}Cl 分子近红外吸收光谱的基频带位置在 2886.19 cm^{-1} , 第一泛频带的位置在 5668.53 cm^{-1} , 试求 H^{35}Cl 分子的力常数 k 。

$$\begin{cases} \tilde{\nu}_0 - 2\eta\tilde{\nu}_0 = 2886.19 \\ 2\tilde{\nu}_0 - 6\eta\tilde{\nu}_0 = 5668.53 \end{cases}$$

解得, $\eta = 0.0174\tilde{\nu}_0 = 2990.06\text{ cm}^{-1}$

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow k = 4\pi^2 \mu c^2 \tilde{\nu}_0^2$$

$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) = 1 \times 35 / (1 + 35) = 35/36$$

得, $k = 516.2\text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$

性质 5.2.2: 振转光谱的分支

考查 $(v', J') \leftarrow (v, J)$ 的跃迁, 不考虑离心畸变, 则谱线的波数为

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= \frac{1}{hc} [(E_{v'} + E_{J'}) - (E_v + E_J)] \\ &= \frac{1}{hc} [(E_{v'} - E_v) + (E_{J'} - E_J)] \\ &= \tilde{\nu}(v' \leftarrow v) + B'J'(J' + 1) - BJ(J + 1) \end{aligned}$$

较高的振动能级有较大的核间距离, 因此 B' 比 B 略小。但通常同一电子态的低振动态 B' 和 B 相差甚小, 可近似认为

$$B' \approx B$$

1、 R 支 $\Delta J = +1$ 即 $J' = J + 1$ 系列谱线的波数为

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= \tilde{\nu}(v' \leftarrow v) \\ &\quad + B'(J + 1)(J + 2) - BJ(J + 1) \\ &= \tilde{\nu}(v' \leftarrow v) + 2B' + (3B' - B)J + (B' - B)J^2 \end{aligned}$$

$$B' \approx B$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}(v' \leftarrow v) + 2B(J + 1)$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

2、 P 支 $\Delta J = -1$ 即 $J' = J - 1$ 系列谱线的波数为

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= \tilde{\nu}(v' \leftarrow v) + B'(J - 1)J - BJ(J + 1) \\ &= \tilde{\nu}(v' \leftarrow v) - (B' + B)J + (B' - B)J^2 \end{aligned}$$

$$B' \approx B$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}(v' \leftarrow v) - 2BJ$$

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

(d) 电子结构：分子体系的电子总波函数是 Slater 行列式：

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\chi_1(1) & \psi_1(2)\chi_1(2) & \cdots & \psi_1(N)\chi_1(N) \\ \psi_2(1)\chi_2(1) & \psi_2(2)\chi_2(2) & \cdots & \psi_2(N)\chi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(1)\chi_N(1) & \psi_N(2)\chi_N(2) & \cdots & \psi_N(N)\chi_N(N) \end{vmatrix}$$

其中 χ_i 为电子自旋波函数, $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ 是归一化因子。

进一步采用 LCAO 近似, 将分子轨道表示为原子轨道的线性组合

$$\psi = c_a u_a + c_b u_b$$

注: 电子结构特点

对于同核双原子分子, 有 $c_a = \pm c_b$

对于异核双原子分子, 通常 $c_a^2 \neq c_b^2$

设原子轨道的能量分别为 E_a 和 E_b , 且 $E_a < E_b$

成键轨道能量 $E_1 \simeq E_a - h$ 反键轨道能量 $E_2 \simeq E_b + h$ 其中

$$h = \frac{1}{2} \left[\sqrt{(E_a - E_b)^2 + 4\beta^2} - |E_a - E_b| \right]$$

$\beta = \int u(r_a) \hat{H}_e u(r_b) d\tau$ 是交换积分

► h 值大, 形成有效的分子轨道。(形成共价键的条件)

L^2 的另外一套本征函数—实形式的球谐函数

$$Y_{l,\cos}(\theta, \phi) = N \Theta_{l|m|}(\theta) \cos |m|\phi$$

$$Y_{l,\sin}(\theta, \phi) = N \Theta_{l|m|}(\theta) \sin |m|\phi$$

归一化常数

$$N = \begin{cases} \pi^{-1/2}, & m \neq 0 \\ (2\pi)^{-1/2}, & m = 0 \end{cases}$$

$m = 0$ 时, $Y_{l,\cos} = Y_{l,0}$

$$m \neq 0 \text{ 时, } Y_{l,\cos} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{l|m|} + Y_{l|m|}^*)$$

$$Y_{l,\sin} = -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{l|m|} - Y_{l|m|}^*)$$

性质 5.2.3: 共价键成键条件

(1) 能量相近

$$h = \frac{1}{2} \left[\sqrt{(E_a - E_b)^2 + 4\beta^2} - |E_a - E_b| \right]$$

如果 $E \ll E_b$ 则 $h \rightarrow 0$

例如: 在 HF 分子中, H 的 $1s$ 轨道 (轨道能量为: -13.6eV) 主要和 F 原子中能量相近的 $2p$ 轨道 (轨道能量约为 -18.6eV) 形成分子轨道。

- (2) 最大重叠: $-\beta \approx -E_{1s}S$ 两个原子轨道重叠越大, β 越大, 成键越强。(如 π 键)
 (3) 对称性匹配: $p-s$ 成键采取头碰头, 而非肩并肩

在双原子分子中, 电子所受轴对称场 (对称轴为键轴, 取为 z 方向) 作用, 中心力场近似不成立, 电子的轨道角动量不再是守恒量, 轨道角动量量子数 l 不是好量子数作用在电子上的力矩在对称轴方向上的投影为零, 角动量在对称轴上的分量是守恒量。

$$l_z = m_l \hbar, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

引入量子数 $\lambda = |m_l|$

- σ 轨道: $m_l = \lambda = 0$ 是非简并的
 ► π, δ, φ 轨道: $m_l = \pm \lambda$ 是二重简并

性质 5.2.4: 同核双原子分子轨道

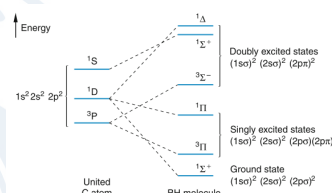
$$1s - 1s, \quad 2s - 2s, \quad 2p_z - 2p_z$$

$$\lambda = |m_l| = 0$$

形成: 成键的 σ_g 轨道 + 反键的 σ_u 轨道

$$2p_x - 2p_x, \quad 2p_y - 2p_y, \quad \lambda = |m_l| = |\pm 1| = 1$$

形成: 成键的 π_u 轨道反键的 π_g 轨道



按照分子轨道的成键原则, 可能的组合有:

$$1s - 1s, 2s - 2s, 2p_z - 2p_z, 2p_x - 2p_x, 2p_y - 2p_y, 2s - 2p_z$$

例如:

$$\begin{aligned} \text{H}_2^+ & (\sigma_g 1s)^1 \\ \text{H}_2 & (\sigma_g 1s)^2 \\ \text{C}_2 & (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 \\ \text{N}_2 & (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2 \end{aligned}$$

► 在单电子近似 (轨道近似) 下, 分子电子态用电子组态来描述。在考虑角动量耦合后, 与多电子原子类似, 我们要用总角动量量子数描述电子的状态, 对于由轻原子组成的分子, 运用 Russell-Saunders 耦合。单电子的轨道角动量在键轴上的投影是守恒量

$$\lambda = |m_l|$$

分子电子的总轨道角动量的轴向分量为

$$M_L \hbar (M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots),$$

它是单电子轨道角动量轴向分量的简单代数和,

$$M_L = \sum m_l$$

引入量子数 Λ ,

$$\Lambda = |M_L|$$

对应分子不同 Λ 值的电子态, 常用下列光谱学符号来表示

Λ 值: $0, 1, 2, 3, \dots$

电子态: $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$

对于同核双原子分子, 其电子态还可以具有确定的宇称, 我们同样用下标 g 和 u 表示分子电子态的奇偶, 如 Σ_g 、 Σ_u 、 Π_g 、 Π_u 等。

例 5.2.2: 常见电子组态的分子多重态

(1) H_2^+ 的基态电子组态: $(\sigma_g 1s)^1$, $A = \lambda = 0$, $S = 1/2$; 多重态是 $^2\Sigma$

(2) H_2 的基态电子组态: $(\sigma_g 1s)^2$ 闭壳层组态

$$\lambda_1 = m_{l1} = 0, \lambda_2 = m_{l2} = 0, \text{ 所以 } M_L = 0 + 0, \Lambda = 0;$$

由于泡利原理的限制, 两个电子的自旋取向只能相反, 即 $S = 0$, 相应的谱项是 $^1\Sigma^o$ 。

(3) B_2^+ 离子的基态价电子组态: $(\pi_u 2p)^1$ $\Lambda = \lambda = 1$, $S = 1/2$; 多重态是 $^2\Pi$

(4) C_2 分子的价壳层电子组态: $(\pi_u 2p)^4$ 闭壳层组态同样有 $\Lambda = S = 0$, 分子的电子态是单重态 1Σ 态。

(5) B_2 分子的基态价电子组态: $(\pi_u 2p)^2$ 等效电子组态 $m_{l1} = m_{l2} = \pm 1 \Rightarrow M_L = 0, \pm 2$

$$s_1 = s_2 = 1/2 \Rightarrow M_S = 0, \pm 1$$

进一步考虑自旋-轨道相互作用, 分子多重态能级会进一步分裂。 $\Lambda \neq 0$ 的态, 电子的轨道运动会产生一个沿键轴方向的磁场, 使电子总自旋角动量 S 绕键轴进动, S 在键轴上的投影分量为 $M_S \hbar$ 在分子中, 通常用 Σ 表示量子数 M_S (注意不要跟 $\Lambda = 0$ 的分子态符号 Σ) :

$$\Sigma = S, S - 1, \dots, -S + 1, -S$$

$\Lambda = 0$ 的 Σ 态, 电子总轨道角动量在键轴方向的投影为零, 不产生轴向磁场, 所以 S 在键轴上的投影没有意义, 量子数 Σ 没有定义。

电子总的轨道角动量和总自旋角动量的轴向分量相加, 得到电子总角动量的轴向分量, 为 $\Lambda + \Sigma$ 的取值为: $(\Lambda + \Sigma)\hbar$

$$\Lambda + S, \Lambda + S - 1, \dots, \Lambda - S + 1, \Lambda - S$$

对于双原子分子 $\Lambda \neq 0$ 的态, 自旋-轨道相互作用能的大小近似正比于 $\Lambda\Sigma$, Σ 有 $2S + 1$ 个取值, 所以自旋-轨道相互作用的结果使分子多重态能级进一步分裂为 $2S + 1$ 条, 在光谱学中, 用

$$^{2S+1}\Lambda_{\Lambda+\Sigma}$$

表示多重态的精细结构子项。

例如, 三重态 $^3\Delta$ 的 $\Lambda = 2$, $S = 1$, 对应的 $\Sigma = 0, \pm 1$, $\Lambda + \Sigma = 1, 2, 3$, 能级分裂为 $^3\Delta_1$ 、 $^3\Delta_2$ 和 $^3\Delta_3$ 三个子能级。显然, 在没有外磁场的情况下, 由于 $M_L = \pm\Lambda$, 所以 $^{2S+1}\Lambda_{\Lambda+\Sigma}$ 仍是双重简并的。

对于 $\Lambda = 0$ 的 Σ 态, 自旋-轨道相互作用能近似为零, 能级不分裂, 这与原子的 S 态情况类似。 $\Lambda + \Sigma$ 的绝对值称为量子数 Ω :

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|$$

► Ω 称为总角动量量子数。

两个电子态之间的跃迁吸收或辐射的光子的波数为

$$\begin{aligned}\tilde{\nu} &= \frac{1}{hc} [(E'_e - E_e) + (E_{\nu'} - E_{\nu}) + (E_{J'} - E_J)] \\ &= \tilde{\nu}_e + \frac{1}{hc} [(E_{\nu'} - E_{\nu}) + (E_{J'} - E_J)]\end{aligned}$$

两个电子能级差对应的波数:

$$\begin{aligned}\tilde{\nu} &= \tilde{\nu}_e + \frac{1}{hc} (E_{\nu'} - E_{\nu}) \\ &= \tilde{\nu}_e + \left(\nu' + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu}'_0 - \left(\nu' + \frac{1}{2}\right)^2 \eta' \tilde{\nu}'_0 \\ &\quad - \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu}_0 + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \eta \tilde{\nu}_0\end{aligned}$$

► 各种振转光谱:

1. 发射光谱: 谱带序 $\Delta\nu = \text{常数}$

(0, 0) 序包括: (0, 0) 带, (1, 1) 带和 (2, 2) 带等 (1, 0) 序包括: (1, 0) 带, (2, 1) 带和 (3, 2) 带等

2. 吸收光谱: 谱线的波数

$$\tilde{\nu} (\nu' \leftarrow 0) = \tilde{\nu}_e + \left(\nu' + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu}'_0 - \left(\nu' + \frac{1}{2}\right)^2 \eta' \tilde{\nu}'_0 - \frac{1}{2} \tilde{\nu}_0 + \frac{1}{4} \eta \tilde{\nu}_0$$

3. 荧光光谱:

Stokes 定则: 荧光光谱的波长大于或至少等于原来入射光的波长。

反 Stokes 辐射: 伴随的荧光光谱不符合 Stokes 定则。

电子振动光谱的转动结构谱线波数

$$\begin{aligned}\tilde{\nu} &= \tilde{\nu}_{e\nu} + \frac{1}{hc} (E_{J'} - E_J) \\ \tilde{\nu}_{e\nu} &= \frac{\Delta E_e}{hc} + \frac{\Delta E_{\nu}}{hc}\end{aligned}$$

表示电子振动光谱的波数将转动能量的公式代入

$$\tilde{\nu} = \nu_{e\nu} + B' J' (J' + 1) - B J (J + 1)$$

两个电子态的势能曲线不相同, 平衡距离

性质 5.2.5

1、R 支: $\Delta J = +1$, 即 $J' = J + 1$

$$\begin{aligned}\tilde{\nu} &= \tilde{\nu}_{e\nu} + B'(J+1)(J+2) - BJ(J+1) \\ &= \nu_{e\nu} + 2B' + (3B' - B)J + (B' - B)J^2 \\ J &= 0, 1, 2, \dots\end{aligned}$$

2、P 支: $\Delta J = -1$, 即 $J' = J - 1$

$$\begin{aligned}\tilde{\nu} &= \tilde{\nu}_{e\nu} - (B' + B)J + (B' - B)J^2 \\ J &= 1, 2, 3,\end{aligned}$$

3、Q 支: $\Delta J = 0$, 即 $J' = J$

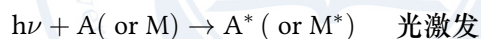
$$\tilde{\nu} = \nu_{e\nu} + (B' - B)J + (B' - B)J^2$$

$J = 1, 2, 3, \dots$ ($J' = 0$ 到 $J = 0$ 禁戒)

电子振动转动光谱有一个例外, 假如上、下能级均为 1Σ 态, 选择定则为 $\Delta J = \pm 1$, 只有 R 支和 P 支, 没有 Q 支。

第 3 节 Raman 散射

光吸收



光散射

$$\lambda_s - \lambda_0 = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \theta)$$

Rayleigh 散射

$$I = I_0 \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4 R^2} (1 + \cos^2 \theta).$$

1 Raman 散射实验现象

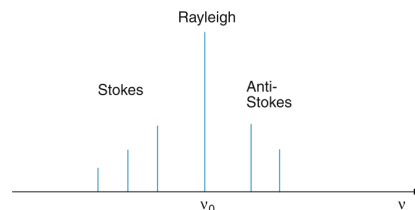
入射光为单色光, 波数为 $\tilde{\nu}_i$

散射光 ($\Delta\tilde{\nu}$ 称为拉曼位移):

- 瑞利散射线 $\tilde{\nu}_i$
- 斯托克斯线 (又称为红伴线) $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i - \Delta\tilde{\nu}$
- 反斯托克斯线 (又称为紫伴线) $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i + \Delta\tilde{\nu}$

▶ 选择定则: 第一步 $\Delta J = \pm 1$; 第二步 $\Delta J = \pm 1$ $\Delta J = 0, \pm 2$

$\Delta J = 0$ 对应的就是中心最强的瑞利散射线 $\Delta J = +2$ 斯托克斯线 $J + 2 \leftarrow J$



Raman 位移

$$\Delta \tilde{\nu}_J = BJ(J+1) - B(J+2)(J+3) = -4B \left(\frac{3}{2} + J \right)$$

 $J = 0, 1, 2, \dots$ 反斯托克斯线 $J+2 \rightarrow J$

Raman 位移

$$\Delta \tilde{\nu}_J = B(J+2)(J+3) - BJ(J+1) = 4B \left(\frac{3}{2} + J \right)$$

 $J = 0, 1, 2, \dots$

2 振动拉曼的转动结构

选择定则: $\Delta J = 0, \pm 2$ 上能级减下能级 $\Delta J = -2, -1, 0, +1, +2$ 对应着 O 支 P 支 Q 支 R 支 S 支S 支: $\Delta J = +2$, 即 $J+2 \leftarrow J$

$$\tilde{\nu}_S = \tilde{\nu}_i - [\tilde{\nu}_0 + B'(J+2)(J+3) - BJ(J+1)]$$

$$= \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_0 - 6B' - (5B' - B)J - (B' - B)J^2 \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

O 支: $\Delta J = -2$, 即 $J-2 \leftarrow J$

$$\tilde{\nu}_O = \tilde{\nu}_i - [\tilde{\nu}_0 + B'(J-2)(J-1) - BJ(J+1)]$$

$$= \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_0 - 2B' + (3B' + B)J - (B' - B)J^2$$

$$J = 2, 3, 4, \dots$$

Q 支: $\Delta J = 0$, 即 $J \leftarrow J$

$$\tilde{\nu}_Q = \tilde{\nu}_i - [\tilde{\nu}_0 + B'J(J+1) - BJ(J+1)]$$

$$= \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_0 - (B' - B)J - (B' - B)J^2$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

优点:

(1) 拉曼和红外光谱是两种互补的实验手段分子的固有电偶极矩、红外光谱、分子的诱导出电偶极矩、拉曼光谱

(2) 拉曼光谱光源有较大的选择性我们可以在紫外或可见区域观察分子的振动和转动光谱, 这比红外或远红外光谱技术更为方便。

缺点: 拉曼散射光的强度非常弱, 通常只有入射光强度的 10^{-7} , 探测和分析都非常困难的。

复习题

1. 在 S-T 实验中, 原态的氢从温度为 400 K 的炉中射出, 在屏上接收到两条氢束线, 其间距为 3.6 cm. 若把氢原子换成氯原子, 其他条件不受, 那么在屏上可以接收到几条束线? 其相邻两束的间距是多少?

解: 在磁场中, 原子总有效磁矩在磁场中其有取向势能

$$U = -\mu_l \cdot B$$

原子磁矩可以表示为 LS 耦合时, Landé 因子 g , 表示为

$$\mu_J = -g_J \frac{\mu_B}{h} J$$

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

在梯度磁场中受力

$$F_z = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} = -g_J M_J \mu_B \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

于是束线条数取决于 g, M_J , 偏移量为:

$$\Delta z = \frac{1}{2} a t^2 = \frac{1}{2} \frac{\Delta(mg)}{M} \mu_B \frac{\partial B_z}{\partial z} \left(\frac{d}{v} \right)^2$$

2. 高能电子与某原子碰撞使其 K 壳层出现一个空穴, 其它壳层的电子回填 K 壳层空穴时发射的 X 射线光谱线为:

A. 单线; B. 双线; C. 一, 三重线; D. 二, 四重线。利用了 K_α 线从 $1^2S_{1/2}$ 出射, 以上的能级都是两两成对的

3. 按 L-S 耦合形成的某原子态的一个多重态有 4 个能级, 相邻三对能级的间隔比例为 7 : 5 : 3, 则原子态符号为

根据 Landé 间隔定则

$$(J+3) : (J+2) : (J+1) = 7 : 5 : 3 \Rightarrow J = 1/2$$

\Rightarrow 四个能级各自总角动量 $1/2, 3/2, 5/2, 7/2$

$$J = L + S \Leftrightarrow \begin{cases} L + S = 7/2 \\ |L - S| = 1/2 \end{cases}$$

$$\text{若 } L > S, \text{ 则 } \begin{cases} L + S = 7/2 \\ L - S = 1/2 \end{cases} \Rightarrow L = 2, S = 3/2$$

$$\text{若 } L < S, \text{ 则 } \begin{cases} L + S = 7/2 \\ S - L = 1/2 \end{cases} \Rightarrow L = 3/2, S = 2$$

前三章测试题

1. 在弗兰克-赫兹实验中观测到 Hg 原子发出的波长为 184.9 nm 的光谱线, 若不考虑反冲, 使 Hg 原子发出该谱线的电子动能应当为 A. 4.86eV B. 4.9eV C. 5.78eV D. 6.73eV

$$E = \frac{hc}{\lambda} \approx 6.7\text{eV}$$

2. 盖革和马斯登使能量为 5MeV 的 α 粒子束垂直射至厚度为 1 微米的金箔 ($Z = 79$), 已知金箔的数密度为 $5.9 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, 他们测得散射角大于 90° 的概率为: A. 10^{-2} B. 10^{-4} C. 10^{-6} D. 10^{-10}

根据

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{zZe^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} = \frac{D^2}{16 \sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

以及单位立体角概率:

$$\frac{dn}{nd\Omega} = Nt \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\rho N_A}{A} t \frac{d\sigma}{d\Omega} = Nt \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{zZe^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}$$

$$\int_{90^\circ}^{180^\circ} \frac{dn}{n} = \int_{90^\circ}^{180^\circ} Nt \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{zZe^2}{4E} \right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \theta/2} = Nt \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{zZe^2}{4E} \right)^2 \cdot \frac{4\pi}{\sin^2 \theta/2} \Big|_{180^\circ}^{90^\circ}$$

计算时取纳米做单位得到:

$$10^{-21} \times 5.9 \times 10^{22} \times 10^3 \times \left(\frac{1.44}{5 \times 10^6} \right)^2 \times \left(\frac{2 \times 79}{4} \right)^2 \times 4\pi(2-1) \approx 9.59 \times 10^{-5}$$

3、为了证实德布罗意假设,戴维孙-革末于 1927 年在铂单晶上做了电子衍射实验,从而证实了: A. 电子的波动性和粒子性; B. 电子的波动性; C. 电子的粒子性; D. 所有粒子都具有波粒二象性。

注意: 衍射和波动相关; 其次, 戴维孙-革末发现在 50° 角衍射集电流最大

4、基态原子在波导腔中,当微波发生器频率调到 1.40×10^{10} Hz 时,发生了顺磁共振。此时 B 的大小为: A. 0.02 T B. 0.500 T C. 5.00 T D. 1.40 T

$$E = h\nu = g_j \Delta m_j \mu_B B, g_j = 2 \implies B = 0.5T$$

5、当测量了了兰姆移位的测量结果之后,人们才弄清了氢原子下列能级顺序应为: A. $2^2P_{3/2} > 2^2P_{1/2} > 2^2S_{1/2}$ B. $2^2S_{1/2} > 2^2P_{3/2} > 2^2P_{1/2}$ C. $2^2P_{3/2} > 2^2S_{1/2} > 2^2P_{1/2}$ D. $2^2P_{1/2} > 2^2P_{3/2} > 2^2S_{1/2}$

兰姆移位是 $S_{1/2}$ 不再简并,比 $P_{1/2}$ 高

6、在外磁场 B 中的原子,若将 B 视为强磁场,其物理含义是: A. μ_L 和 μ_s 首先耦合成 μ 再与 B 耦合; B. μ_L 和 μ_s 分别同 B 耦合; C. 由于 B 强,首先使一个价电子电离,然后再按 $L-S$ 耦合; D. 由于 B 强,使最后的附加能量总为正值。

7、关于微观粒子的波函数 $\psi(r, t)$ 描述错误的是 A. $|\psi(r, t)|$ 表示 t 时刻在空间 r 处单位体积内粒子出现的概率 B. $\Psi(r, t)$ 必须满足可归一,单值,有限,连续等条件 C. $\Psi(r, t)$ 不同于经典波,不能直接用于描述粒子的轨迹 D. $\psi(r, t)$ 具有物理意义,但不对应于实际的物理量

注: 此处必须要有模平方

8、碱金属原子的漫线系的第一条精细结构光谱线 $2D_{3/2} \rightarrow 2P_{3/2}$ 在磁场中发生塞曼效应而光谱线分裂,沿磁场方向拍摄到的光谱线条数为: A. 3 条 B. 9 条 C. 4 条 D. 6 条

σ 偏振在 XOY 平面内,而 π 偏振沿着 z 轴,纵向观测观测不到,故需求 σ 光的种类(从数的角度是 6 种),但是从量的角度,需要考虑是否会出现倍数关系

1. 在使用金箔做 α 粒子散射的实验中,相同时间内散射到散射 120° 和 90° 的粒子数之比为 4 : 9.

注意: 是某个角度方向还是含有探测器的面积,如果是某一角度单位面积则是 2 : 3

2. 波长为 2000\AA 的光照在铝表面上. 已知铝的脱出功为 4.2eV , 则光电效应的遏止电压为 2V .

$$\frac{1240}{200} - 4.2 = 2$$

3. 不考虑精细结构, 用能量为 12.5eV 的电子束激发室温下的氢原子, 氢原子可能发出**3**条光谱线; 若将电子束换成能量为 12.5eV 的光子束, 则氢原子可能发出**0**条光谱线。

根据光子束不会被共振吸收, 这是因为光子只能吸收两个间隔能级差

4. 1H, 2H, 3He⁺, 4He⁺ 等单电子原子和离子 (标明的数字是它们的质量数) 的 H_α 线的波长依次为。这些波长由小到大按如下顺序排列: $\lambda_4, \lambda_3, \lambda_2, \lambda_1 \dots$

$$\lambda(H_\alpha) = \frac{hc}{\frac{1}{2}\mu c^2 \alpha^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right)}$$

$$\mu = \frac{m_e M}{m_e + M} = \frac{m_e}{1 + \frac{m_e}{M}}$$

约化质量大, 波长小

5. 已知 Li 原子 ($Z = 3$) 2s 电子的电离能为 5.39eV, 则对于 2s 电子, 原子实的有效核电荷数 $Z_{2s}^* = 1.26$; 可以预期, 对于 2p 电子, 原子实的有效核电荷数 $Z_{2p}^* < Z_{2s}^* (>, \text{或} =)$ 。

$$E_n = -\frac{1}{2}\mu\alpha^2 c^2 \frac{z^{*2}}{n^2}, z^{*2} = \frac{2^2 \times 5.39}{13.6} = 1.58$$

根据径向分布函数:

$$Z_{ns}^* > Z_{np}^* > Z_{nd}^* > \dots$$

6. 已知电子的质量为 9.11×10^{-31} kg, 则处于 $T = 300$ K 的热平衡条件下的电子 (平均动能为 kT) 的德布罗意波长为 $\lambda = 7.6$ nm。

$$kT = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{\lambda}\right)^2$$

7. 碱金属原子铯 (^{133}Cs), 其基态的原子态是 $2S_{1/2}$, 其核自旋为 $7/2$ 。基态的两个超精细能级 $F = 4$ 和 $F = 3$ 的间隔约为 9192MHz

8. 亚稳态的寿命为 s , 激发态的寿命为 $10^{-9}s$, 这两个能级的自然线宽相差 10^8

$$\Gamma\tau \geq \hbar$$

1: 氢原子中电子的波函数为 $\psi_{211} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{r}{a_1}\right) e^{-\frac{r}{2a_1}} \sin\theta e^{i\varphi}$, 其中 a_1 为第一玻尔半径。

(1) 计算电子沿径向分布的几率密度; (2) 求出电子沿径向出现几率极大的壳层的半径;

(3) 这一状态的电子, 轨道角动量是多少? 该角动量在 z 方向的分量是多少?

解: (1) 沿径向分布的几率密度为 (相当于出现在一个球壳的概率)

$$R_{21}^2 r^2 = r^2 \iint |\psi_{211}|^2 \sin\theta d\theta d\varphi = \frac{1}{64\pi} \left(\frac{1}{a_1}\right)^3 \left(\frac{r}{a_1}\right)^2 e^{-\frac{r}{a_1}} r^2 \int_0^\pi \sin^3\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$= \frac{2\pi}{64\pi} \left(\frac{1}{a_1}\right)^3 \left(\frac{r}{a_1}\right)^2 e^{-\frac{r}{a_1}} r^2 \int_0^\pi \sin^3\theta d\theta = \frac{1}{32} \cdot \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{1}{a_1}\right)^3 \left(\frac{r}{a_1}\right)^2 r^2 e^{-\frac{r}{a_1}} = \frac{1}{48} \left(\frac{1}{a_1}\right)^5 r^4 e^{-\frac{r}{a_1}}$$

$$\frac{d(R_{21}^2 r^2)}{dr} = \frac{1}{48} \left(\frac{1}{a_1}\right)^5 \frac{d(r^4 e^{-\frac{r}{a_1}})}{dr} = \frac{1}{48} \left(\frac{1}{a_1}\right)^5 \left(4r^3 e^{-\frac{r}{a_1}} - \frac{1}{a_1} r^4 e^{-\frac{r}{a_1}}\right) = \frac{1}{48} \left(\frac{1}{a_1}\right)^5 \left(\frac{4}{r} - \frac{1}{a_1}\right) r^4 e^{-\frac{r}{a_1}}$$

$r = 0, r = 4a_1$ 导数为零, 取极大值的条件为 $r = 4a_1$ 。

(3) $(n, l, m) = (2, 1, 1)$ 轨道角动量 $p_l = \sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{2}\hbar$ 轨道角动量在 z 方向的分量 $p_z = +1\hbar$

四、计算题 2. 已知 He^+ 离子处于 $n = 3$ 的状态, 分别画出不考虑精细结构与考虑精细结构有关的能级图。计算并在图中标出不考虑精细结构能级的位置与考虑精细结构后各子能级相对它的波数差。解:

(1) 不考虑精细结构 $Z = 2, n = 3$

$$E = -\frac{RhcZ^2}{n^2} = -\frac{13.60 \times 2^2}{3^2} \text{eV} = -6.04 \text{eV} (2 \text{分})$$

(2) 考虑精细结构

$$\therefore E = -\frac{RhcZ^2}{n^2} - \frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{n^3} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right)$$

各精细结构子能级与不考虑精细结构的能级间的谱项差 (即波数差) 为:

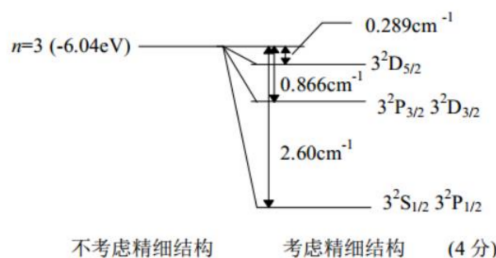
$$\therefore \Delta T = \frac{R\alpha^2 Z^2}{n^3} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right)$$

$n = 3, \quad l = 0, 1, 2 \quad \therefore$ 可能取值为 $1/2, 3/2, 5/2$ (3 分)

$$j = 1/2, \quad \Delta T_1 = \frac{1.097 \times 10^5 \times 2^4}{137.0^2 \times 3^3} \times \left(\frac{1}{1/2 + 1/2} - \frac{3}{4 \times 3} \right) \text{cm}^{-1} \approx 2.60 \text{cm}^{-1}$$

$$j = 3/2, \quad \Delta T_2 = \frac{1.097 \times 10^5 \times 2^4}{137.0^2 \times 3^3} \times \left(\frac{1}{3/2 + 1/2} - \frac{3}{4 \times 3} \right) \text{cm}^{-1} \approx 0.866 \text{cm}^{-1}$$

$$j = 5/2, \quad \Delta T_3 = \frac{1.097 \times 10^5 \times 2^4}{137.0^2 \times 3^3} \times \left(\frac{1}{5/2 + 1/2} - \frac{3}{4 \times 3} \right) \text{cm}^{-1} \approx 0.289 \text{cm}^{-1}$$



3. 铯原子波数为 1173.6mm^{-1} 的谱线, 对应着跃迁 $6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$ 。试问在弱磁场中, 此谱线最多能分裂成多少条谱线? 各谱线与原谱线的波数差为多少 (以洛伦兹因子 \mathcal{L} 为单位)? 其中哪些是 π 线, 哪些是 σ 线? 解:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

$6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$

$$^2P_{3/2} \quad L_2 = 1 \quad S_2 = 1/2 \quad J_2 = 3/2 \quad \therefore g_2 = \frac{4}{3} (2 \text{分})$$

$$M_2 = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \quad M_2 g_2 = \pm \frac{2}{3}, \pm 2$$

$$^2S_{1/2} \quad L_1 = 0 \quad S_1 = 1/2 \quad J_1 = 1/2 \quad \therefore g_1 = 2 (2 \text{分})$$

$$M_1 = \pm \frac{1}{2}; \quad M_1 g_1 = \pm 1$$

此谱线最多可分裂成六条谱线。(2分) 各谱线与原谱线波数差为

$$\Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right) = \left(\pm\frac{1}{3}, \pm 1, \pm\frac{5}{3}\right) \mathcal{L} \quad (6 \text{ 分})$$

其中,

$$\left(\frac{1}{\lambda}\right) = \left(\pm\frac{1}{3}\right) \mathcal{L} \text{ 为 } \pi \text{ 线, 共有 2 条。} (1 \text{ 分}) \quad 4\left(\frac{1}{\lambda}\right) = \left(\pm 1, \pm\frac{5}{3}\right) \mathcal{L} \text{ 为 } \sigma \text{ 线, 共有 4 条。} (2 \text{ 分})$$

第四章小测

1. 在 $L-S$ 耦合下, 两个等价 p 电子能形成的原子态是: A. $^1D, ^3D$ B. $^1P, ^1D, ^3P, ^3D$ C. $^1D, ^3P, ^1S$ D. $^1D, ^3D, ^1P, ^3P, ^1S, ^3S$

解析: $np^2: L+S$ 为偶数, $L=0, 1, 2 \quad S=0, 1$

2. 某原子处于多重性为 5, J 的简并度为 7 的状态时, 其轨道角动量的最大值为 (以为单位): A. $\sqrt{6}$ B. $\sqrt{12}$ C. $\sqrt{20}$ D. $\sqrt{30}$

解析: $S=2, J=3 \Rightarrow L_{\max}=5$

3. 假如电子的自旋不是 $1/2$ 而是 $3/2$, 那么周期表中第一个惰性气体的原子序数将是: A. 2 B. 4 C. 6 D. 8

解析: $s=3/2, m_s=3/2, 1/2, -1/2, -3/2$, 需要四个轨道容纳不同自旋的电子

4. 伦琴连续光谱有一个短波限 λ_{\min} , 它与 A. 阳极靶材料有关; B. 阳极靶材料和入射电子能量有关; C. 阳极靶材料无关与入射电子能量有关; D. 阳极靶材料和入射电子能量无关。

解析: $\lambda_{\min} = \frac{hc}{eU}$

5. 利用 Mosley 定律, 试求波长为 0.1935 nm 的 K_{α} 线是属于哪种元素所产生的? A. Al ($Z=13$) B. Fe ($Z=26$) C. Ni ($Z=28$) D. Zn ($Z=30$)

解析: Moseley 经验公式: $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R(Z-1)^2(1 - \frac{1}{2^2})$, $Z = 1 + \sqrt{\frac{4}{3\lambda R}} = 26$

6. 由 $L-S$ 耦合得到的原子多重能级的间隔大小之比服从 (Landé 间隔) 定则。按此定则, 对于正常次序的 $4P$ 态的几个能级间隔之比 (由下而上) 为 (3:5)。解析: $^4P_{5/2, 3/2, 1/2}$

7. 设铀原子 ($Z=92$) 最外层的两个电子分别被激发到 $4p$ 和 $4d$ 轨道, 由此构成的原子态 ($L-S$ 耦合) 直接向 $4s4p^3P_{2,1,0}$ 态跃迁可产生 (0) 条谱线, $4s4p$ 向钙的基态跃迁可产生 (1) 条谱线。

解析: Laporte 定则: $\Delta \sum l_i = \pm 1$ 钙基态 $4s^2 \quad ^1S_0$

8. 根据原子结构理论和洪德定则可知, 钠原子 ($Z=11$)、一次电离的钠离子 (Na^+) 和二次电离的钠离子 (Na^{++}) 基态时的原子态分别为 ($^2S_{1/2}$)、(1S_0 满壳层的原子态) 和 ($^2P_{3/2}$)。

解析: $\text{Na}: [\text{Ne}]3s^1 \quad \text{Na}^+: [\text{Ne}] \quad \text{Na}^{++}: 2p^5$

9. 某原子基态时其电子填满了 K, L 壳层和 $3s$ 支壳层, 并在 $3p$ 支壳层上填了 3 个电子, 则其原子序数 $Z=(15)$, 基态的原子态为 ($^4S_{3/2}$) 这种原子束在斯特恩-盖拉赫实验中将分裂成 (4) 束, 在均匀磁场 B 中将分裂成 (4) 个子能级, 各相邻子能级的间隔 $\Delta E = (2)\mu_B B$ (μ_B 为玻尔磁子)。

解析: $[\text{Ne}]3s^2 3p^3$; Hund 规则; $g_J = 2$

10. 某二价原子的两个价电子分别处于 $2p$ 态和 $3d$ 态, 按 $j-j$ 耦合可构成的原子态有解析: $l_1=1, l_2=2 \quad s_1=s_2=\frac{1}{2} \Rightarrow j_1=\frac{1}{2}, \frac{3}{2} \quad j_2=\frac{3}{2}, \frac{5}{2}$

$$\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right)_{1,2}, \left(\frac{1}{2}, \frac{5}{2}\right)_{2,3}, \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_{0,1,2,3}, \left(\frac{3}{2}, \frac{5}{2}\right)_{1,2,3,4}$$