

## 氢原子

### 玻尔模型

#### 1.定态条件

氢原子中的一个电子绕原子核作圆周运动，电子只能处于一些分立的轨道上，它只能在这些轨道上绕核转动，且不产生辐射。

#### 2.频率条件

当电子从一个定态轨道跃迁到另一个定态轨道时，会以电磁波的形式放出（或吸收）能量 $h\nu$ ，其值由能级差决定：

$$h\nu = E_{n'} - E_n$$

#### 3.角动量量子化

$$L = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

#### 4.对应原理

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

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

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

$$v_n = \frac{\alpha c}{n}$$

精细结构常数：

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

折合质量、约化质量

$$m_\mu = \frac{m_A m_e}{m_A + m_e}$$

## 类氢离子

原子核外只有一个电子的离子。

## 里德伯原子

原子中一个电子被激发到高量子态 ( $n$ 很大) 的高激发原子。

$n$ 很大时, 辐射寿命近似 $\propto n^{4.5}$

## 玻尔理论的成功

- a) 提出的量子态得到验证;
- b) 成功解释了氢光谱, 算出了里德伯常量;
- c) 解释并预告了 $He$ 离子;
- d) 能够很好地说明特征 X 射线光谱;
- e) 解释了元素的周期性。

## 玻尔理论的困难

- a) 无法解释加速电子在定态时为什么不发射电磁辐射;
- b) 无法解释定态跃迁过程;
- c) 无法解释 $He$ 原子光谱。

## 碱金属原子

锂( $Li$ )、钠( $Na$ )、钾( $K$ )、铷( $Rb$ )、铯( $Cs$ )、钫( $Fr$ )

原子实+结合松散的价电子;

基态价电子处在 $ns$ 态, 对于锂( $Li$ )、钠( $Na$ )、钾( $K$ )、铷( $Rb$ )、铯( $Cs$ )、钫( $Fr$ ),  $n$ 分别对应2,3,4,5,6,7;

轨道贯穿效应;

有效核电荷;

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

价电子激发到不同 $l$ 量子数的轨道看到的有效核电荷 $Z^*$ 不同,  $Z^* > 1$ ;

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

碱金属价电子的能级关于量子数 $l$ 的简并撤除，能级不仅与主量子数 $n$ 有关，也与轨道量子数 $l$ 有关；

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

$$n^* = \frac{n}{Z_{nl}^*}$$

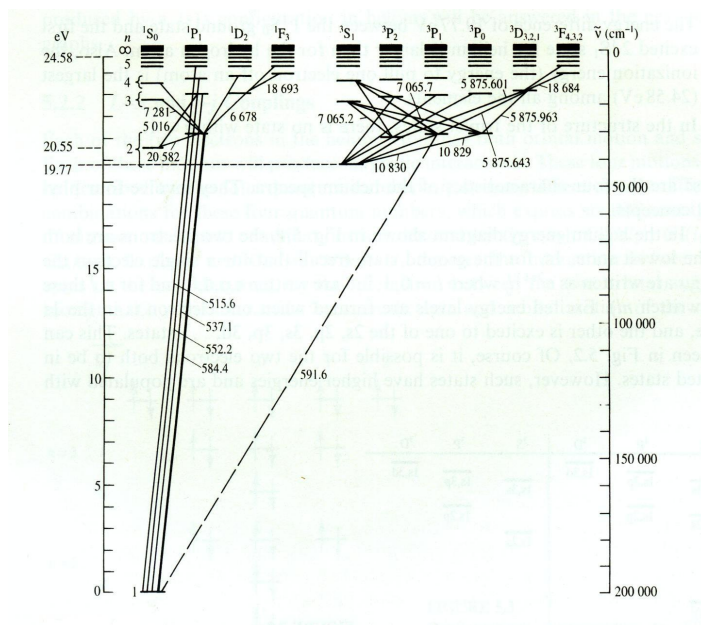
由于 $Z^* > 1$ ,  $n^* < n$

令 $n^* = n - \Delta_{nl}$

量子数亏损： $\Delta_{nl}$

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

## 氦原子



a) 两套光谱相互没有跃迁； $\rightarrow S = 1$  和  $S = 0$ ,  $\Delta S = 0$ ;

b) 存在亚稳态，比如 $2^1S_0$ 和 $2^3S_1$ ； $\rightarrow J = 0 \rightarrow J' = 0$  除外,  $\Delta S = 0$ ，不能通过辐射跃迁回到基态，但可以通过碰撞等非辐射方式把能量传递给其它原子，也可以从其它原子获得能量跃迁到更高的非亚稳态，再通过辐射回到基态；

c)  $He$ 的基态电离能很大， $24.58\text{ eV}$ ； $\rightarrow$ 闭壳层，每一个电子都受到

两个质子的吸引，相比氢原子，其电子只收到一个质子吸引；处于 1s 轨道，离原子核近，受到的吸引力大；

d) 不存在  $^3S_0$  态； $\rightarrow$  泡利不相容原理，不能有两个以及两个以上的电子具有相同的量子数  $(n, l, m_l, m_s)$

亚稳态

不能独自自发地过渡到任何一个更低能级的状态