

原子物理 习题课讲义

罗钰涵

目 录

第 1 章	原子的经典性质与玻尔模型	1
1.1	几个实验	1
1.2	玻尔模型	1
第 2 章	量子力学初步	3
2.1	波粒二象性	3
2.2	不确定关系	3
2.3	量子力学的基本假设	3
2.4	不同势能下薛定谔方程的解	4
第 3 章	单电子原子的能级和光谱	5
3.1	斯特恩-盖拉赫实验	5
3.2	角动量的耦合(角动量的加法)	5
3.3	氢原子的精细结构	5
3.4	碱金属原子的能级与光谱	6
3.5	外磁场中的原子光谱	6
第 4 章	多电子原子的能级和光谱	8
4.1	全同粒子	8
4.2	电子组态	8
4.3	原子态	9
4.4	外层电子跃迁导致的原子光谱	10
4.5	内层电子跃迁导致的原子光谱——X 射线	10
第 5 章	分子的能级和光谱	12
5.1	化学键	12
5.2	双原子分子的能级和光谱	12
5.3	拉曼散射	13

原子的经典性质与玻尔模型

1.1 几个实验

1.1.1 汤姆孙实验

测量荷质比.

1.1.2 密立根油滴实验

电荷的取值不连续.

1.1.3 卢瑟福 α 粒子散射实验

微分散射截面(一种方便记忆的形式)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{a^2}{16} \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \quad (1.1.1)$$

其中 $a = zZe^2/(4\pi\epsilon_0 E)$.

1.1.4 弗兰克-赫兹实验

原子存在分立能级.

1.2 玻尔模型

1.2.1 基本结论

假设:定态假设、辐射条件、角动量量子化.

简单的推导:由角动量量子化条件和牛顿第二定律可以得到

$$mvr = n\hbar \quad (1.2.1)$$

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} \quad (1.2.2)$$

在1.2.2式左右分别乘 r^2 得到

$$m_e v^2 r = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (1.2.3)$$

用1.2.3除以1.2.1得到

$$v = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{n\hbar} \quad (1.2.4)$$

能级:

$$E_n = -\frac{1}{2}m_e v^2 = -\frac{m_e Z^2 e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2} \quad (1.2.5)$$

轨道半径:

$$r_n = \frac{n\hbar}{m_e v} = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{m_e Z e^2} \quad (1.2.6)$$

1.2.2 里德伯态、奇特原子

若考虑核质量,则将 m_e 替换为约化质量 $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$.

1.2.3 类氢原子光谱

H 原子:赖曼系、巴尔末系、帕邢系、布拉开系.

He 原子:皮克林系($n = 2$).

系限的概念.

量子力学初步

2.1 波粒二象性

2.1.1 德布罗意波

德布罗意关系

$$E = h\nu, p = \frac{h}{\lambda} \quad (2.1.1)$$

2.1.2 晶体衍射实验

检验粒子的波动性.

在晶格点阵上反射光相干加强的条件为

$$d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1.2)$$

θ 为入射光和反射界面法线的夹角.

2.2 不确定关系

动量-位置的不确定关系

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.2.1)$$

能级宽度-寿命的不确定关系

$$\Gamma \cdot \tau \sim \hbar \quad (2.2.2)$$

2.3 量子力学的基本假设

1. 粒子的状态由波函数 $\psi(x)$ 描述(可以叠加,具有归一性、单值性、连续性).

2. 物理量应当用算符来描述(期望值的写法).
3. 波函数的概率解释(注意区分 $\psi(x)$, $|\psi(x)|^2$, $|\psi(x)|^2 d\tau$, 参考第二章作业答案).
4. 波函数的演化满足薛定谔方程.

2.4 不同势能下薛定谔方程的解

2.4.1 无限深方势阱

$$\psi_n = \frac{2}{a} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right), n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.4.1)$$

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2 \quad (2.4.2)$$

2.4.2 方势垒与隧穿效应

2.4.3 氢原子

主量子数: $n = 1, 2, 3, \dots$, 波函数中有一项 $e^{-\frac{r}{na_0}}$.

角量子数: $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$, 且角动量 $L^2 = l(l+1)\hbar^2$.

磁量子数: $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$, 且 $L_z = m\hbar$, 波函数中有一项 $e^{im\varphi}$.

最可几半径、平均半径.

单电子原子的能级和光谱

3.1 斯特恩-盖拉赫实验

角动量 J 对应的磁矩

$$\boldsymbol{\mu}_J = -g_J \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{J} \quad (3.1.1)$$

其中 g_J 为朗德因子, μ_B 为玻尔磁子. 轨道角动量 \mathbf{L} 的朗德因子 $g_L = 1$, 自旋角动量 \mathbf{S} 的朗德因子 $g_S = 2$.

斯特恩-盖拉赫实验的计算(教材第 106 页): 注意 $\frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{3}{2}k_B T$ (按照能均分定理应该为 $\frac{1}{2}k_B T$)

3.2 角动量的耦合(角动量的加法)

若角动量 \mathbf{J}_1 与 \mathbf{J}_2 存在耦合, 需要使用总角动量 $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$. \mathbf{J} 的角量子数 $j = j_1 + j_2, \dots, |j_1 - j_2|$.

$$\mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{J}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{J}_1^2 - \mathbf{J}_2^2) = \frac{1}{2}(j(j+1) - j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1))\hbar^2 \quad (3.2.1)$$

3.3 氢原子的精细结构

1. 动能的相对论修正: 氢原子能级下降.
 2. 势能的相对论修正: $l = 0$ 能级上升.
 3. 自旋-轨道相互作用修正: $l \neq 0$ 能级劈裂.
- 总修正:

$$\Delta E = -E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j + 1/2} \right) \quad (3.3.1)$$

选择定则:

$$\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1 \quad (3.3.2)$$

3.4 碱金属原子的能级与光谱

轨道贯穿效应,量子数亏损:

$$E_{nl} = -\frac{1}{2}\mu\alpha^2c^2\frac{Z_{nl}^{*2}}{n^2} = -\frac{1}{2}\mu\alpha^2c^2\frac{1}{(n - \Delta_{nl})^2} \quad (3.4.1)$$

主线系,锐线系,漫线系,基线系.

3.5 外磁场中的原子光谱

3.5.1 弱磁场:“耦合后劈裂”

此时的朗德因子:

$$g_j = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (3.5.1)$$

外磁场会打破 j 的简并,按照 m_j 分裂成 $(2j+1)$ 条谱线. 外磁场带来的修正项:

$$U = (m_j g_j) \mu_B B \quad (3.5.2)$$

能级间跃迁满足选择定则

$$\Delta m = 0, \pm 1 \quad (3.5.3)$$

波数的修正

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + (m_2 g_2 - m_1 g_1) \mathcal{L} \quad (3.5.4)$$

其中 $\mathcal{L} = \frac{\mu_B B}{hc}$ 为洛伦兹单位.

3.5.2 强磁场:“劈裂后耦合”

外磁场带来的修正项:

$$U = (m_l g_l + m_s g_s) \mu_B B = (m_l + 2m_s) \mu_B B \quad (3.5.5)$$

能级间跃迁满足选择定则

$$\Delta m_s = 0, \Delta m_l = 0, \pm 1 \quad (3.5.6)$$

自旋轨道耦合的修正项.

3.5.3 谱线的偏振特性

1. $\Delta m = -1$: 纵向观测为左旋圆偏振光 σ^+ ; 横向观测为线偏振光 π .
2. $\Delta m = 0$: 纵向观测不到; 横向观测为线偏振光 π .
3. $\Delta m = +1$: 纵向观测为右旋圆偏振光 σ^- ; 横向观测为线偏振光 π .

3.5.4 磁共振现象

拉莫频率

$$\nu = g_j \mu_B B / h \quad (3.5.7)$$

多电子原子的能级和光谱

4.1 全同粒子

费米子:自旋为 \hbar 半整数倍,需满足泡利不相容原理,体系波函数反交换对称.

玻色子:自旋为 \hbar 整数倍.

交换效应导致单重态和三重态之间能级劈裂.

4.2 电子组态

4.2.1 中心力场近似

中心力场近似使得可以独立地处理每个电子,原子的总状态取决于每个电子的状态,原子的总能量取决于每个电子的能量之和.

4.2.2 电子排布的顺序

基本原理:泡利不相容原理,能量最低原理.

马德隆规则:按照 $n + l$ 增大的顺序填充,当 $n + l$ 值相同时,按照 n 增大的顺序依次填充.

非等效电子的简并度

$$G = \prod_{i=1}^v 2(2l_i + 1) \quad (4.2.1)$$

等效电子的简并度

$$G = C_{2(2l+1)}^v \quad (4.2.2)$$

4.3 原子态

注意区分“原子态”和“电子组态”两个名词.

核外有 n 个电子, 每个电子的轨道角动量 l_i , 自旋角动量 s_i .

4.3.1 LS 耦合

先计算所有电子的总轨道角动量 $L = \sum l_i$ 和所有电子的总自旋角动量 $S = \sum s_i$, 再计算所有电子的总角动量 $J = L + S$. 满壳层的 $L = S = 0$, 不需要考虑.

简化计算的方法:

1. 多个非等效电子: 逐个计算即可.
2. 两个等效电子: 在两个非等效电子的原子态基础上, 只保留 $L + S = \text{偶数}$ 的项 (Slater 图可以用但是没有必要).
3. 多个等效电子: Slater 图.
4. 互补组态.

朗德间隔定则: 相邻能级的间隔与较大的 J 成正比.

4.3.2 jj 耦合

先计算每个电子的总角动量 $j_i = l_i + s_i$, 再计算所有电子的总角动量 $J = \sum j_i$.

4.3.3 原子基态的确定

洪特定则:

1. 对一给定电子组态, 能量最低的原子态必定具有 Pauli 原理所允许的最大 S 值.
2. 在 S 值相同的状态中, L 值最大的态能量最低.
3. 对等效电子组态, 若不到半满壳层, 多重态中 J 值最小的状态能量最低; 若超过半满壳层, 多重态中 J 值最大的状态能量最低.

4.3.4 外磁场中的原子

此时的朗德因子(对比式3.5.1):

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (4.3.1)$$

外磁场会打破 J 的简并, 按照 m_J 分裂成 $(2J+1)$ 条谱线 ($g_J = 0$ 时不分裂). 外磁场带来的修正项:

$$U = (M_J g_J) \mu_B B \quad (4.3.2)$$

4.4 外层电子跃迁导致的原子光谱

拉波特定则

$$\Delta \sum l_i = \pm 1 \quad (4.4.1)$$

LS 耦合

$$\begin{aligned} \Delta S &= 0 \\ \Delta L &= 0, \pm 1 \\ \Delta J &= 0, \pm 1 (J = 0 \rightarrow J = 0 \text{ 除外}) \\ \Delta M_J &= 0, \pm 1 (\Delta J = 0 \text{ 时}, M_J = 0 \rightarrow M_J = 0 \text{ 除外}) \end{aligned} \quad (4.4.2)$$

jj 耦合

$$\begin{aligned} \Delta j &= 0, \pm 1 (\text{跃迁电子}) \\ \Delta J &= 0, \pm 1 (J = 0 \rightarrow J = 0 \text{ 除外}) \\ \Delta M_J &= 0, \pm 1 (\Delta J = 0 \text{ 时}, M_J = 0 \rightarrow M_J = 0 \text{ 除外}) \end{aligned} \quad (4.4.3)$$

4.5 内层电子跃迁导致的原子光谱——X 射线

4.5.1 连续谱

与靶材料无关、截止波长.

4.5.2 特征谱

莫塞莱定律:

K_α 线:

$$\tilde{\nu}_K = R(Z - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) \quad (4.5.1)$$

L_α 线:

$$\tilde{\nu}_L = R(Z - 7.4)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) \quad (4.5.2)$$

选择定则:

$$\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1 \quad (4.5.3)$$

原子内壳层出现空位的两种方法: 辐射 X 射线、俄歇效应.

分子的能级和光谱

5.1 化学键

5.1.1 离子键

电子亲和势、键能(结合能、解离能).
泡利斥力、库伦引力、键长.

5.1.2 共价键

5.2 双原子分子的能级和光谱

波恩-奥本海默近似: 将分子总能量分为电子能量 E_e 、分子振动能量 E_v 、分子转动能量 E_r .

分子光谱在分子能级之间跃迁产生:

1. 转动能级跃迁: 波长为厘米、毫米, 远红外、微波波段;
2. 振动能级跃迁: 波长为微米, 近红外波段, 伴随转动能级跃迁;
3. 电子能级跃迁: 可见光、紫外波段, 伴随转动能级跃迁和振动能级跃迁.

5.2.1 转动能级和转动光谱

转动能级:

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), J = 0, 1, 2, \dots \quad (5.2.1)$$

选择定则:

$$\Delta J = \pm 1 \quad (5.2.2)$$

波数:

$$\tilde{\nu}_J = 2BJ \quad (5.2.3)$$

其中转动常数 $B = \frac{\hbar}{4\pi Ic}$.

5.2.2 振动能级和振动光谱

振动能级：

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0, v = 0, 1, 2, \dots \quad (5.2.4)$$

选择定则：

$$\Delta v = \pm 1 \quad (5.2.5)$$

波数：

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu_0}{c} \quad (5.2.6)$$

其中力常数 $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$.

振动光谱的精细结构是由转动能级跃迁导致——振转光谱.

R 支 $\Delta J = +1$, P 支 $\Delta J = -1$. 在同一支中间隔为 $2B$, 两支之间间隔 $4B$. 谱带头.

5.3 拉曼散射

选择定则：

$$\Delta J = 0, \pm 2 \quad (5.3.1)$$

注： $\Delta J = -2, -1, 0, +1, +2$ 分别对应 O, P, Q, R, S 支.

间隔 $4B$, 斯托克斯线的第一条与反斯托克斯线的第一条间隔 $12B$.