

# 原子模型

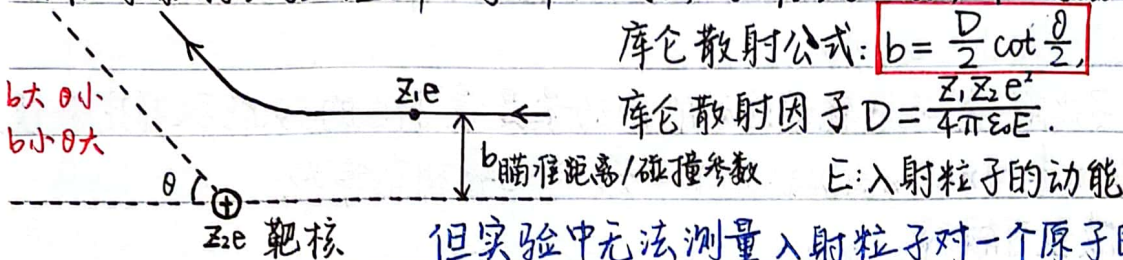
汤姆孙实验迟至19世纪末才做出: 难在高真空的获得.

密立根油滴实验: 电荷是量子化的, 任何电荷只能是  $e$  的整数倍.

汤姆孙模型(葡萄干布丁模型, 西瓜模型): 原子为电中性球体, 正电荷均匀分布在其中, 电子分布于其中一系列环上, 可在平衡位置做简谐振动.

→ 可解释原子的电中性、稳定性、辐射性.

$\alpha$  粒子散射实验(盖革-马斯顿实验):  $\theta > 90^\circ$ ,  $\theta \sim 180^\circ$ ,  $P = \frac{1}{8000}$ .



$\alpha$  粒子入射一个靶原子:  $d\sigma = \frac{D^2}{16\sin^4 \frac{\theta}{2}} d\Omega$  (入射  $\alpha$  粒子被散射到  $\theta$  方向  $d\Omega$  立体角概率)

$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{D^2}{16\sin^4 \frac{\theta}{2}}$  (散射到  $\theta$  方向单位立体角内的概率) 卢瑟福散射公式

原子的微分散射截面  $d\sigma$  单位: 靶恩 ( $1b = 10^{-24} \text{cm}^2$ ) 圆环面积  $\rightsquigarrow$  "概率"

多原子散射: 铂金箔, 面积为  $A$ , 厚度为  $t$ , 单位体积原子数为  $n$ .

总微分截面为  $nAt d\sigma$

一个  $\alpha$  粒子打在薄箔上, 被散射到  $\theta - d\theta$  (即  $d\Omega$  方向) 范围内的概率为

$$dP(\theta) = \frac{D^2 n t}{16 \sin^4 \frac{\theta}{2}} d\Omega$$

设入射粒子数为  $N$ , 则散射粒子数  $dN = \frac{N n t}{16} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \left( \frac{2Z^2}{E} \right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$

$N dP(\theta)$   $\frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$

查德威克用卢瑟福公式第一次直接通过实验测出原子的核电荷数  $Z$ .

估算原子核半径:  $r_m \sim D$  (核半径  $< D$ )

$\theta \rightarrow 0$  时不考虑核外电子屏蔽效应的卢瑟福公式不再正确. 因为小角对应于大的瞄准距离  $b$ , 此时入射粒子距核较远, 核外电子作用可忽略的假定不再成立.

不足: 无法描述原子稳定性(带电粒子作加速运动, 要不断向外辐射能量, 而越靠近核电子能量越低, 电子会在极短时间内从原子尺度塌缩到原子核), 无法解释氢原子光谱(分立的线状光谱).

光谱是光强按频率或波长的分布, 即  $I = I(\lambda)$  或  $I = I(\nu)$ .

巴尔末公式: 波数  $\frac{1}{\lambda} = \frac{R_H}{4} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ ,  $R_H = \frac{4}{3} = 1.0967758 \times 10^7 \text{m}^{-1}$  里德伯常数



$T(m) - T(n)$ ,  $T(m)$ ,  $T(n)$  称为光谱项

里德伯方程:  $\tilde{\nu} = R_H \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ ,  $m=1, 2, 3, \dots$ ;  $n = \overset{\text{共振线}}{m+1, m+2, m+3, \dots}$   $n \rightarrow \infty$ : 线系限  
 $m=1$  莱曼系,  $m=2$  巴尔末系,  $m=3$  帕邢系,  $m=4$  布拉开系,  $m=5$  普丰德系  
紫外                  可见光                  近红外                  红外                  远红外

玻尔的氢原子理论:

① 定态条件(分立轨道假设): 核外电子只能处于一系列分立的轨道上, 绕核转动, 电子在固定的轨道上运动时, 不辐射电磁波, 即原子处于一系列的定态。

② 频率条件: 电子可以在不同的轨道(能级)之间跃迁, 并以电磁波的形式辐射或吸收能量。

③ 角动量量子化假设: 电子轨道运动的角动量是量子化的, 只能取特定数值。

$$P_{\phi} = m_e v r_n = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar, n=1, 2, 3, \dots \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \text{ 约化普朗克常数}$$

玻尔氢原子模型可解释:  $Z=1$

① 氢原子大小:  $r_n = a_0 \frac{n^2}{Z}$ ,  $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0.53 \text{ \AA}$  第一玻尔半径(氢原子第一轨道半径)  
速度  $v_n = \frac{c\alpha}{n}$ ,  $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$  精细结构常数

② 氢原子能级:  $E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \cdot \frac{1}{2} m_e \alpha^2 c^2$ ,  $Z=1$  时  $E_1 = -13.6 \text{ eV}$  (基态)  $E_2 = \frac{1}{4} E_1$  (第一激发态),  $E_3 = \frac{1}{9} E_1$  (第二激发态).  $\Delta E = E_{m+1} - E_n = \frac{1}{2} m_e \alpha^2 c^2 \frac{2n+1}{n^2(n+1)^2}$ ,  $n \rightarrow \infty \rightarrow 0$  (趋于连续谱)

电离能 =  $E_{\infty} - E_1 = 13.6 \text{ eV}$ , 结合能 =  $E_n - E_{\infty} = E_n$ .

③ 氢原子光谱:  $E_n = -\frac{1}{2} \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}$ ,  $hc\tilde{\nu} = \frac{1}{2} \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_m} - \frac{1}{r_n} \right)$  与里德伯方程形式相同。

$\Rightarrow$  里德伯常数  $R_{\infty} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c}$  (与实验值误差约百分之五) 此推导是在假设核静止不动的前提下得到的, 但核并非静止, 应采用质心坐标系, 用折合质量  $\mu = \frac{M m_e}{M + m_e}$  ( $M$ : 核质量,  $m_e$ : 电子质量) 代替  $m_e \Rightarrow R_A = R_{\infty} \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M}}$ .

④ 氢原子连续光谱: 巴尔末线系之外还有一个连续光谱区, 这是由非量子化轨道的电子跃迁产生的.  $E_n = -\frac{h c R}{n^2} \Rightarrow$  向量子化轨道跃迁时,  $h\nu = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{h c R}{n^2}$ .

类氢离子: 原子核外只有一个电子的离子. (在原有公式中出现  $e^2$  时乘以  $Z$ )

$e^2 \rightarrow Z e^2$ ,  $R_H \rightarrow Z^2 R_H$ ,  $E_n \rightarrow Z^2 E_n^H$ ,  $r_n \rightarrow \frac{r_n^H}{Z}$ .  $\tilde{\nu} = Z^2 R_H \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ ,  $M = \text{He}^+, \text{Li}^{2+}, \dots$

毕克林线系(很像氢原子巴尔末系):  $\text{He}^+$  的谱线:  $\tilde{\nu} = R_{\text{He}} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ ,  $n=2, 5, 3, 3, 5, \dots$

谱线位置蓝移由里德伯常数的变化产生:  $R_A = R_{\infty} \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M_A}}$ ,  $M_A \uparrow$ ,  $R_A \uparrow$ ,  $\tilde{\nu} \uparrow$  (蓝移)

里德伯原子: 原子中的一个电子被激发到高量子态( $n$ 很大)的高激发原子态(半径大, 寿命较长), 类似高激发态的氢原子。

尤雷在氢光谱中发现了极其相似的光谱线, 假定存在同位素,  $M_H/M_D = \frac{1}{2}$ ,  
 $\lambda_D: \lambda_H = R_H: R_D = \frac{1 + \frac{m_e}{M_D}}{1 + \frac{m_e}{M_H}} = 1 - \frac{m_e}{2M_H + m_e} \Rightarrow \lambda_H - \lambda_D = \lambda_H \cdot \frac{m_e}{2M_H + m_e}$  与实验一致.

## 弗兰克-赫兹实验

加速电子  $\rightarrow$  原子  $\left\{ \begin{array}{l} \text{吸收能量, 产生跃迁, 非弹性碰撞} \\ \text{不能激发, 不吸能量, 弹性碰撞} \end{array} \right.$

实验现象(汞蒸气): 当电子的加速电压增加, 电流增加, 电压为4.9V时, 出现一个峰, 随后周期变化, 电流峰值间隔为4.9V. 4.9V为Hg的第一激发电势

FH实验装置为何只测得第一激发电势? 加速区和碰撞区没有分开, 电子的动能一旦被加速至4.9eV, 就与汞原子碰撞而失去能量, 无法使汞原子受激到更高的能态.

改进后的实验装置可以使电子获得更大的动能, 当电子的动能足够大时, 原子由于吸收能量, 可以使其中的电子被电离掉. 相应的加速电压被称作电离电势, 使中性原子电离为1价正离子的加速电压称为第一电离电势.



# 量子力学初步

光子能量  $E = h\nu$ , 光子动量  $p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$ , 其中波矢  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ .  $E = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4}$

德布罗意关系:  $\nu = \frac{E}{h}$ ,  $\lambda = \frac{h}{p}$ . 相对论情况下  $E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - (\frac{v}{c})^2}}$ ,  $p = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - (\frac{v}{c})^2}}$ ,  $m_0$ : 静质量

电子波动性实验验证——<sup>①</sup>戴维孙-革末实验 (电子从晶体表面反射呈现波动的衍射特征)  $d \sin \theta = j \lambda$ ,  $\lambda = \frac{h}{p}$ , 取  $j=1 \Rightarrow \sin \theta = \frac{\lambda}{d}$ .

<sup>②</sup>汤姆孙实验: 电子通过晶体薄膜的透射现象.

德布罗意怎么把原子中的定态与驻波联系起来, 得到角动量量子化条件?

电子可以在其轨道上稳定存在, 而不湮灭或消失, 则必须以驻波形式存在 (否则, 会由于波的相干叠加而消失)  $\Rightarrow$  轨道周长是电子波长的整数倍.

$$2\pi r = n\lambda = n \cdot \frac{h}{p} = \frac{nh}{mv} \Rightarrow mvr = \frac{nh}{2\pi}. \text{ (波尔模型的第三个假设)}$$

电子枪双缝干涉: 电子自相干, 具有波动性. 本质: 一个电子几个量子态的叠加.

几率波的强度或振幅反映粒子在时刻  $t$ 、空间点  $P$  出现或被发现的几率或几率幅.

波函数

- 单值、连续、有界的复函数, 或平方可积  $\psi(\vec{r}, t)$  几率幅,  $|\psi(\vec{r}, t)|^2$  几率密度
- 电子  $t$  时刻出现在空间  $\vec{r}$  附近,  $d\tau$  体积元内的几率 =  $|\psi(\vec{r}, t)|^2 \Delta x \Delta y \Delta z$
- 归一化条件: 粒子不能湮灭, 全空间找到粒子的几率为 1.
- 常数因子不确定性:  $\psi(\vec{r})$  与  $C\psi(\vec{r})$  描述的相对概率分布是完全相同的.

态叠加原理解释干涉实验:  $\psi = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2 \Rightarrow |\psi|^2 = |C_1 \psi_1|^2 + |C_2 \psi_2|^2 + C_1^* \psi_1^* C_2 \psi_2 + C_1 \psi_1 + C_2^* \psi_2^*$

含义: 若  $\psi_1$  和  $\psi_2$  是粒子的一种可能状态, 则  $\psi = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2$  也是粒子的一种可能状态, 粒子既处于 1 态, 也处于 2 态, 几率分别为  $|C_1|^2$  和  $|C_2|^2$ .

空间位置与相应动量的不确定关系:  $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$ ,  $\Delta y \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2}$ ,  $\Delta z \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2}$ .

能量与时间的不确定关系:  $\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$ . 不确定性关系是由微观粒子的波动性引起的.  $\Delta E$ : 粒子在某一状态时能量的不确定度,  $\Delta t$ : 粒子处于该状态的寿命.

寿命  $\neq +\infty \Rightarrow \Delta E \neq 0$ , 原子激发态能级总是有一定分布宽度的, 辐射跃迁发出的光波不能是严格的单色波, 谱线有自然宽度.

应用: 估算氢原子基态能量.  $E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ , 其中  $r \approx \Delta r$ ,  $p \approx \Delta p$ . 由不确定性关系,  $\Delta p \Delta r \approx \hbar$ , 因此  $r \approx \frac{\hbar}{p} \Rightarrow E \approx \frac{p^2}{2m} - \frac{pe^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar}$ ,  $\frac{dE}{dp} = 0 \Rightarrow p = \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \Rightarrow E_{\min} = -\frac{m}{2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \right)^2$ .

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \right] \psi(\vec{r}, t) \quad \text{Schrödinger 方程的一般形式}$$

无势场时为自由粒子的 Schrödinger 方程

经典:  $E = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}, t)$ , 作变换  $E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ ,  $p \rightarrow -i\hbar \nabla$ , 并作用到波函数上.



$$\langle A \rangle = \frac{(\psi, \hat{A}\psi)}{(\psi, \psi)} = \frac{\int \psi^* \hat{A} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

定态-Schrödinger 方程: 若势场  $V(\vec{r})$  不显含时间  $t$ , 方程的解:  $\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$   
 $\frac{1}{\psi(\vec{r})} [-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})] \psi(\vec{r}) = E$ . 定态-薛定谔方程:  $[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$ .

$|\psi(\vec{r}, t)|^2 = |\psi(\vec{r})|^2$ , 定态时粒子在空间的几率密度分布不随时间改变.

有了算符之后, 粒子在三维空间的任何一个力学量  $A$  的平均值可表示为

$\bar{A} = \int \psi^*(\vec{r}) \hat{A} \psi(\vec{r}) d\tau$ . ① 位置所对应的算符就是  $\vec{r}$  本身, 这表示以  $\vec{r}$  相乘的运算.

② 只与坐标有关的势能  $V(\vec{r})$ , 其算符就是  $V(\vec{r})$ . ③ 动量算符:  $\hat{p} = -i\hbar \nabla$ . ④ 动能

算符:  $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$  ( $E_k = \frac{p^2}{2m}$ ). ⑤ 能量算符: 哈密顿量  $H = T + V$ , 它相应的算符

$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})$ . ⑥ 角动量算符:  $\hat{L} = \vec{r} \times \hat{p}$ .  $\Rightarrow$  定态 S 方程:  $\hat{H} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$

若一个本征值对应于  $n$  个本征函数, 则称这一本征函数是  $n$  度简并的.

若两算符对易, 则它们可以有共同的本征函数, 且这两个算符代表的力学量在它们的共同本征函数所描写的状态中, 可同时有确定值; 若两算符不对易, 如

$\hat{x}$  和  $\hat{p}_x$ , 则没有共同的本征函数, 不能同时有确定值, 而要满足  $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$ .

一维无限深势阱 (PPT 155) 最小能量 (零点能)  $E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} > 0$ , 用不确定性关系估算

零点能:  $\Delta x \approx a$ ,  $\Delta p \approx \frac{\hbar}{\Delta x} \approx \frac{\hbar}{a}$ ,  $E \approx \frac{p^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{2ma^2} > 0$ . 微观运动永远是运动的, 这是其波动性导致的.

一维方势垒 (PPT 163) 透射系数、反射系数

$\rightarrow$  隧道效应: 粒子穿越比其能量高的势垒的几率不为零. STM

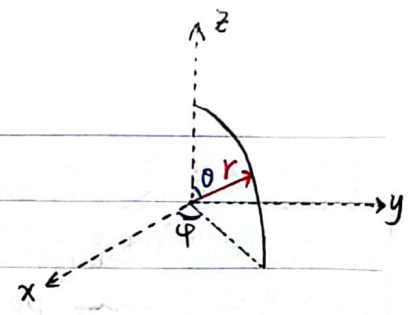
一维谐振子势阱 (PPT 175)  $E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega = (n + \frac{1}{2}) \hbar \nu$ . 能级等间隔 零点能  $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \nu$ , 没有静止的简谐振子. (也是不确定性原理的必然结果)



# 单电子原子

氢原子中心势场的S方程:  $\nabla^2 \psi + \frac{2me}{\hbar^2} (E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}) \psi = 0$

球谐函数是角动量平方算符  $\hat{L}^2$  的本征波函数,



$\psi_{lm_l}(\theta, \varphi) = N_{lm_l} P_l^{m_l}(\cos \theta) e^{im_l \varphi}$  本征值为  $l(l+1)\hbar^2$   
 归一化因子

$E > 0$ , 能量  $E$  可以取任意正值, 非量子化 (非束缚解);  $E < 0$ , 束缚解.

氢原子束缚态能量本征态:  $\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$

对于每一个  $n$ ,  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ ; 对于每一个  $l$ ,  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ .

含时S方程解形式:  $\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi, t) = \psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) e^{-iEt/\hbar}$

能量本征值  $E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{2\hbar^2} (\frac{1}{4\pi\epsilon_0})^2 = \frac{1}{n^2} E_1$ , 只与  $n$  有关, 与 Bohr 理论一致.

例: 已知氢原子的状态波函数为  $u_{nlm_l} = \frac{1}{81\sqrt{6}\pi a_0^{3/2}} (\frac{r}{a_0})^2 e^{-\frac{r}{3a_0}} (3\cos^2\theta - 1)$

$n$  在径向波函数 (PPT 190)  $R$  的  $e$  指数的分母上, 分母为  $na_0$ , 因此  $n=3$ .

根据三角函数的幂次判断  $l=2$  (PPT 186).

$m_l$  在球谐函数 (PPT 186) 的  $e$  指数上以  $im_l\varphi$  形式出现, 因此  $m_l=0$ .

同一能级  $E_n$  简并度 =  $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$ , 有  $n^2$  个不同的波函数, 即  $n^2$  种不同的运动状态.

如此高的能级简并度与高对称的势场密切相关.

用小写字母  $s, p, d, f, g, h, i, \dots$  表示  $l=0, 1, 2, 3, \dots$  的电子态或处于这些态上的电子.

用大写字母  $S, P, D, F, \dots$  表示  $l=0, 1, 2, 3, \dots$  的能级或原子态.

1 几率密度归一化:  $\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin\theta d\varphi d\theta dr = 1$ . 应用: 求  $\langle r^k \rangle$

空间几率密度:  $\psi_{nlm_l}^* \psi_{nlm_l} r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$ , 径向几率密度:  $R_{nl}^* R_{nl} r^2 dr$ .

氢原子的径向概率分布函数 (杨福家 P125): 径向函数有  $n-l-1$  个节点;  $l=n-1$  时

只有一个峰;  $l=0$  时靠近  $r=0$  附近有小峰 (电子有一定概率靠近原子核)

最可几/最概然半径 (电子分布概率极大值点); 期望值  $\leftrightarrow$  平均值  $\leftrightarrow$  测量值.

氢原子基态时电子在玻尔半径处概率最大.

$\langle r \rangle = \frac{a_0}{2} [3n^2 - l(l+1)]$ ;  $\langle r^2 \rangle = (\frac{a_0}{2})^2 \frac{n^2}{2} [5n^2 + l - 3l(l+1)]$ ;  $\langle \frac{1}{r} \rangle = \frac{Z}{n^2 a_0}$ ;  $\langle \frac{1}{r^2} \rangle = \frac{Z^2}{a_0^3 n^3 (2l+1)}$ .

$\Rightarrow r$  的平均值与  $n, l$  有关, 固定  $n, l$  越大  $\langle r \rangle$  越小.

玻尔理论和量子理论中原子轨道半径比较 (PPT 201):  $\langle r \rangle$  与  $r_n$  的差值在  $n$  固定时随  $l$  的增大而减小. (杨福家 P125)



角向几率密度:  $|Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi$ .

(PPT203) 曲面上各点到原点的距离表示该点所对应的空间方位角处电子的角向几率密度.  $\rightsquigarrow$  (PPT204) 平面投影

电子角向几率密度  $|Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2$  与  $\varphi$  无关, 关于  $z$  轴旋转对称.

对一固定的  $l \neq 0$ , 各  $m_l$  态总几率密度球对称, 如对于  $l=1$ :

$$|Y_{1,0}(\theta, \varphi)|^2 + |Y_{1,1}(\theta, \varphi)|^2 + |Y_{1,-1}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{3}{8\pi} \sin^2\theta + \frac{3}{4\pi} \cos^2\theta + \frac{3}{8\pi} \sin^2\theta = \frac{3}{4\pi}.$$

单电子原子的波函数  $\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$  按几率密度画出的  $|\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)|^2$  图称为

电子云图. 特点: ①  $l=0$ , 球对称. ②  $l \neq 0, m_l=0$ , 集  $= |R_{nl}(r)|^2 \cdot |\Theta_{l,0}(\theta)|^2$

集中在  $z$  轴附近,  $m_l=l$ , 集中在  $xy$  平面附近 (PPT206).

波函数的宇称 (PPT210): 氢原子波函数空间反演  $(r, \theta, \varphi) \rightarrow (r, \pi-\theta, \pi+\varphi)$ .

$Y_{lm_l}(\pi-\theta, \pi+\varphi) = (-1)^l Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ ,  $l$  为奇数, 空间反对称, 奇宇称;  $l$  为偶数, 空间对称, 偶宇称.

① 主量子数  $n$ . ② 轨道角动量量子数 / 角量子数  $l$ : 轨道角动量大小  $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ ,

与 Bohr 量子化条件  $L = n\hbar$  不同. ③ 磁量子数  $m_l$ :  $L_z$  为  $L$  在  $z$  方向投影,  $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$ ,

$\Theta_{m_l}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi}$  是  $\hat{L}_z$  的本征函数, 本征值为  $m_l\hbar$ . 对于每一个  $l$ ,  $m_l$  有  $2l+1$  个取值,

说明对于每一个角动量  $l$ , 其空间取向有  $2l+1$  种, 在  $z$  轴最大投影为  $l\hbar$ . (名称由来: 空间特定方向  $z$  轴可能是由外磁场引起的, 简并在外加磁场时解除) 当  $l \neq 0$

时, 由于  $\sqrt{l(l+1)} \neq m_l$ , 轨道角动量不能沿  $z$  方向.  $\cos\theta = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}$ .

$\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z$  具有共同的本征波函数  $\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$  (本征值依次为  $E_n, l(l+1)\hbar^2,$

$m_l\hbar$ ),  $[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0, [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0, [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$ . 在波函数  $\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$  状态下, 不仅  $H$  有确定的值,  $L^2$  和  $L_z$  都有确定的值, 称  $L^2$  和  $L_z$  为守恒量 (与  $\hat{H}$  对易) [PPT217]

施特恩-格拉赫实验发现光谱的精细结构, (前面的理论仅考虑了原子核与

电子的库仑相互作用, 还应考虑电子绕核运动的磁相互作用).

电子绕核旋转的轨道磁矩  $\vec{\mu} = -\gamma g_L \vec{L}$ ,  $g_L = 1$  (轨道  $g$  因子),  $\gamma = \frac{e}{2me}$  (旋磁比)

电子磁矩方向与其角动量方向相反.  $\rightarrow$  量子表示: 仍同上, 但  $|\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ ,

$\vec{\mu} = -\gamma g_L \vec{L}$ ,  $\mu_L = -\sqrt{l(l+1)}\hbar g_L \gamma = -\sqrt{l(l+1)} \frac{eh}{2me} = -\sqrt{l(l+1)} \mu_B g_L$ .  $\mu_B = \frac{eh}{2me} = 0.5788 \times 10^{-4} \text{eV} \cdot \text{T}^{-1}$

磁矩在  $z$  方向投影  $\mu_{L,z} = \mu_L \cos\theta = \mu_L \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}} = -\sqrt{l(l+1)} \mu_B g_L \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}} = -m_l \mu_B g_L$ .

负号仅表示磁矩与相应的角动量反向



+证实电子自旋假设正确.

施特恩-格拉赫实验 (PPT 222) 验证原子轨道空间取向的量子化.

实验现象: ①不加磁场, 接收到一束原子源. ②加磁场, 接收到两束原子源. (非奇数?)

启示: 要  $2l+1$  为偶数, 只有角动量为半整数.

统一表示磁矩与角动量以及它在  $z$  方向投影的关系:

$$\begin{cases} \mu_j = -\sqrt{j(j+1)} g_j \mu_B & \text{只考虑轨道角动量时, } j=l, g_l=1; \\ \mu_{jz} = -m_j g_j \mu_B & \text{只考虑自旋角动量时, } j=s, g_s=2. \end{cases}$$

$g$  称为朗德  $g$  因子  $(m_j = j, j-1, j-2, \dots, -j+1, -j)$

$$\vec{\mu}_j = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_j \vec{J}, \quad \mu_{jz} = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_j J_z$$

$$\Rightarrow g = \frac{\text{测量到的 } \mu_z, \text{ 以 } \mu_B \text{ 为单位}}{\text{角动量在 } z \text{ 方向的投影, 以 } \hbar \text{ 为单位}}$$

电子磁矩同角动量的关系 (杨福家 P141).

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \quad |\vec{J}| = \sqrt{j(j+1)} \hbar, \quad j = l+s, l+s-1, \dots, |l-s|. \quad \text{单电子体系 } (s=\frac{1}{2}): j = l+\frac{1}{2}, |l-\frac{1}{2}|.$$

$z$  方向投影  $J_z = m_j \hbar, m_j = j, j-1, j-2, \dots, -j. (2j+1 \text{ 个})$  画图见 PPT 232.

单电子原子的朗德  $g$  因子  $g_j = g_l \frac{J^2 + L^2 - S^2}{2J^2} + g_s \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2}$ , 其中  $J^2 = j(j+1)\hbar^2, L^2 = l(l+1)\hbar^2,$

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2. \quad g_j = \frac{3}{2} + \frac{S^2 - L^2}{2J^2}$$

隐含假定: ①只考虑单个电子 ②自旋  $s$  和轨道  $l$  耦合成  $j$  (外界磁场较弱)

施特恩-格拉赫实验的解释 (氩原子在非均匀磁场中的偶分裂现象):  $Ag$  原子受力为磁场和总有效磁矩之间的作用:  $F_z = \mu_{jz} \frac{\partial B}{\partial z} = -m_j g_j \mu_B \frac{\partial B}{\partial z}$ , 对  $Ag$  或  $H$ , 基态

$l=0, s=\frac{1}{2} \Rightarrow j=\frac{1}{2}, m_j = \pm \frac{1}{2}$ , 分裂为偶数条线.

原子态的符号表示:  $(n, l, s, j) \rightarrow {}^{2S+1}L_j$  或  $n {}^{2S+1}L_j$  单电子体系 (如  $H, Li, Na, K, Cu,$

$47Ag, 79Au$  等) 的基态原子态为  ${}^2S_{\frac{1}{2}}$ .  $\rightarrow$  自旋双重态  $g$  因子  $g_j=2$ .

例:  $p$  电子原子态:  ${}^2P_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}}$ ,  $g$  因子  $g_j = \frac{4}{3}, \frac{2}{3}$ .

计算  $d$  电子体系  $L, S$

电偶极跃迁选择定则:

①不考虑自旋:  $\Delta l = \pm 1, \Delta m_l = 0, \pm 1.$

②考虑自旋:  $\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1, \Delta m_j = 0, \pm 1. (或 \Delta m = 0, \pm 1)$

塞曼效应 (光谱在弱磁场中分裂为多条) 杨福家 P157, 图见 PPT 246

原子态左

每一能级在外加磁场下都分裂:  $E_2 = E_0 + m_2 g_2 \mu_B B, E_1 = E_0 + m_1 g_1 \mu_B B$ , 其差值  $\uparrow$

$$h\nu' = E_2 - E_1 = (E_2 - E_1) + (m_2 g_2 - m_1 g_1) \mu_B B = h\nu + (m_2 g_2 - m_1 g_1) \mu_B B \quad \text{当体系的自旋为 } 0 \text{ 时,}$$

$$S=0, g_2 = g_1 = 1, \text{ 则 } h\nu' = h\nu + (m_2 - m_1) \mu_B B = h\nu + \Delta m \mu_B B \quad \Delta m = 0, \pm 1.$$

一条谱线在外磁场作用下分为三, 间隔相等 (为  $\mu_B B$ ), 称为正常塞曼效应.

$$h\nu' = h\nu + \begin{pmatrix} \mu_B B \\ 0 \\ -\mu_B B \end{pmatrix} \quad \text{Bohr's } \mu_B B$$



## 塞曼谱线的偏振特性 (杨福家 P160)

'D<sub>2</sub> → 'P<sub>1</sub> 在磁场中的跃迁 (PPT 248, 注意此时  $\Delta l = -1, \Delta j = -1$  已满足)

描述谱线变化时常用波数  $\tilde{\nu}$ , 利用  $\nu = \frac{c}{\lambda} = c\tilde{\nu}$  知  $\Delta\tilde{\nu} = \frac{\Delta\nu}{c}$ .  $L = \frac{\mu_B B}{hc}$  Lorentz 单位  
(正常塞曼效应下谱线间隔差)

## 氢原子光谱的精细结构

① 库仑作用产生的能量  $E_n$

② 动能相对论效应产生的能量  $\Delta E_T$  使能级下移.

③ 势能相对论效应产生的能量  $\Delta E_V$  ( $l=0$  时电子有较大概率出现在原子核附近, 库仑势很大).

④ 自旋-轨道相互作用产生的能量  $\Delta E_{LS}$  ( $l \neq 0, j = l + \frac{1}{2}$  上移,  $j = l - \frac{1}{2}$  下移)

总能量公式  $\rightarrow E = E_n + \Delta E_T + \Delta E_V + \Delta E_{LS} = -\frac{RhcZ^2}{n^2} - \frac{RhcZ^2}{n^2} \cdot \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left( \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right)$ . 与  $n, j$  相关  
( $n, j$  相同但不同  
时能级简并)

巴尔末线系第一谱线 ( $\alpha$  线) 的能级跃迁图 (PPT 261 ~ 262). 共 5 种谱线 (7-2)

兰姆移位:  $2^2S_{\frac{1}{2}}$  比  $2^2P_{\frac{1}{2}}$  高  $0.033 \text{ cm}^{-1}$   $\leftarrow$  进一步考虑原子和辐射场之间的相互作用

氢原子能级简并度 (PPT 264 ~ 265): 看表达式中出现到哪一级, 再下一级全简并

① 只考虑电子与核的静电相互作用:  $2n^2$  (考虑自旋!)

② 考虑相对论效应  $\Delta E_T$  和  $\Delta E_V$ :  $2(2l+1)$

③ 若还考虑自旋-轨道相互作用:  $2j+1$ .



# 多电子原子

氢原子的光谱与能级 (杨福家 P192~194, PPT 270~282).

所有电子都有相同的质量、电荷、大小以及自旋, 这是电子的内禀属性, 内禀属性完全相同的粒子, 称作全同粒子. 电子是全同粒子, 是不可分辨的, 但它们的状态可以不同 (描述它们的量子数不同). 如果将两个电子相互交换, 则原子的状态不发生任何变化, 这种特性称作交换对称性. (广义, 包含以下两种)

$\psi(r_1, r_2) = \psi(r_2, r_1)$ , 交换对称, 玻色子;  $\psi(r_1, r_2) = -\psi(r_2, r_1)$ , 交换反对称, 费米子  
自旋量子数为整数的粒子, 具有交换对称性 (如  $\pi$  介子, 光子 ( $s=1\hbar$ ), ...)

自旋量子数为半整数的粒子, 具有交换反对称性 (如电子 ( $s=1/2\hbar$ ), 质子, 中子, ...)  
具有交换反对称性的全同粒子, 处于相同状态的几率为 0.

两个具有交换反对称性的全同粒子, 不能处于相同状态!

泡利不相容原理: 两个电子不可能具有完全相同的四个量子数  $n, l, m_l, m_s$ .

$\Leftrightarrow$  多电子体系中, 任何两个电子都不可能处于相同的量子态.

对氢原子中的两个电子, 忽略旋-轨耦合, 总波函数 = 空间波函数  $\times$  自旋波函数

$\psi(r_1, r_2) = u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi(\vec{s}_1, \vec{s}_2)$

交换反对称  $\left\{ \begin{array}{l} \text{交换对称} - \text{交换反对称} \\ \text{交换反对称} - \text{交换对称} \end{array} \right.$

① S	$M_S$	$\chi$	
0	0	$\chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma_+(1)\sigma_-(2) - \sigma_-(1)\sigma_+(2)]$	— 交换反对称, 自旋反平行
1	1	$\chi_{11} = \sigma_+(1)\sigma_+(2)$	} 交换对称, 自旋平行 $\left( \begin{array}{l} \hat{S}^2 \chi = S(S+1)\hbar^2 \chi \\ \hat{S}_z \chi = m_s \hbar \chi \end{array} \right)$
1	0	$\chi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma_+(1)\sigma_-(2) + \sigma_-(1)\sigma_+(2)]$	
1	-1	$\chi_{1,-1} = \sigma_-(1)\sigma_-(2)$	

②  $u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} [u_\alpha(\vec{r}_1)u_\beta(\vec{r}_2) + u_\alpha(\vec{r}_2)u_\beta(\vec{r}_1)] = u_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) & \text{对称} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [u_\alpha(\vec{r}_1)u_\beta(\vec{r}_2) - u_\alpha(\vec{r}_2)u_\beta(\vec{r}_1)] = u_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) & \text{反对称} \end{cases}$

交换效应  $\xrightarrow{\text{①+②}}$   $\psi(r_1, r_2) = \begin{cases} u_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{00}(\vec{s}_1, \vec{s}_2) \\ u_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \times \begin{cases} \chi_{11}(\vec{s}_1, \vec{s}_2) \\ \chi_{10}(\vec{s}_1, \vec{s}_2) \\ \chi_{1,-1}(\vec{s}_1, \vec{s}_2) \end{cases} \end{cases}$  电子波函数具有交换反对称性

结论: 对于多电子体系, 全同粒子的交换对称性导致自旋反平行的两电子彼此“吸引”, 自旋平行的两电子彼此“排斥”.



两电子体系  $E = E_1 + E_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$ . 单重态  $\uparrow\downarrow$  彼此吸引,  $\frac{e^2}{r_{12}}$  大,  $E$  大; 三重态  $\uparrow\uparrow$ , 彼此排斥,  $\frac{e^2}{r_{12}}$  小,  $E$  小.  $\Rightarrow$  三重态能级  $<$  相应的单重态能级.

原子中具有特定  $n, l$  值的电子组合叫 **电子组态**:  $1s2s, 1s2p, 2s2p, 3p4d, 2p2p(2p^2)$ .  
 $n, l$  相同的电子叫等效电子/同科电子,  $n, l$  不相同的电子叫不等效电子/非同科电子.

氦原子中两个电子各有其轨道运动和自旋运动, 代表这四种运动的量子数可以写成  $l_1, s_1, l_2, s_2$ .  $\Rightarrow C_4^2 = 6$  种相互作用:  $G_1(l_1, s_1), G_2(l_1, l_2), G_3(l_1, s_2), G_4(l_2, s_2), G_5(l_1, s_2), G_6(l_2, s_1)$ ,  $G_5$  和  $G_6$  一般较弱. ①  $G_1$  和  $G_2$  占优  $\Rightarrow L-S$  耦合 ②  $G_3$  和  $G_4$  占优  $\Rightarrow j-j$  耦合.

两个角动量耦合的一般法则  $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$ ,  $|\vec{J}_1| = \sqrt{j_1(j_1+1)}\hbar$ ,  $|\vec{J}_2| = \sqrt{j_2(j_2+1)}\hbar$ ,  $|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$ ,  
 $J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|$ .  $J$  的取值个数:  $2\min\{j_1, j_2\} + 1$ .  $z$  轴投影量子数  $M_J = J, J-1, \dots, -J$ .

$L-S$  耦合下原子态的符号 (PPT 306). 多重性由  $2S+1$  决定.

$\triangleright$  旋-轨相互作用导致能级移动  $\Delta E_{LS} = \frac{\hbar^2}{2} \xi(L, S) [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$ .

• 固定  $L$  和  $S$ ,  $J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$  (共  $2\min\{L, S\} + 1$  个值)

•  $(L, S)$  相同的状态为同一多重态, 同一多重态中相邻能级间隔与它们中大的  $J$  成正比 (**朗德间隔定则**), 仅适用于  $L-S$  耦合.  $\rightarrow$  例见 PPT 309 ( $L$  由  $l$  耦合得到, 不能非整数)

$L-S$  耦合的跃迁选择定则:

$\Delta S = 0$ (不改变电子自旋取向)	<div style="color: red; font-weight: bold;">能级有精细结构</div> <div style="color: red; font-weight: bold;">跃迁选择定则</div> <div style="color: red; font-weight: bold;">↓</div> <div style="color: red; font-weight: bold;">光谱有精细结构</div>
$\Delta L = 0, \pm 1$ (单电子体系仍要求 $\Delta L \neq 0$ )	
$\Delta J = 0, \pm 1$ (但要排除 $J=0 \rightarrow J'=0$ 的情形)	
$\Delta M_J = 0, \pm 1$	

$\triangleright j-j$  耦合旋轨相互作用能量修正:  $\Delta E_{jj} = \sum_i \Delta E_i$ ,  $\Delta E_i = \frac{\hbar^2}{2} \xi(l_i, s_i) [j_i(j_i+1) - l_i(l_i+1) - s_i(s_i+1)]$ .  
 耦合后所形成的原子态  $(j_1, j_2, j_3, \dots, j_n)_J$ .

$j-j$  耦合的跃迁选择定则:

$\Delta j = 0, \pm 1$
$\Delta J = 0, \pm 1$ (但要排除 $J=0 \rightarrow J'=0$ 的情形)
$\Delta M_J = 0, \pm 1$

原子的基态和轻元素的低激发态通常符合  $L-S$  耦合,  $j-j$  耦合一般出现在重元素的原子或某些高激发态中. (PPT 318)







## 基态原子态 ≠ 基态原子电子组态

相同的电子组态可以得到不同的原子态。

对多电子体系，只找基态原子态，按洪特定则：

① 在次壳层内，S大能级低，各个电子自旋平行时，能量低。  $M_S = \sum m_{s,i}$

② L大能级低，各个电子尽量取最大的  $m_l$ ，能量低。  $M_L = \sum m_{l,i}$

③ 次壳层的电子数小于半满时，J小能量低（正常次序）；大于半满时，J大能量低（倒转次序）。

闭合壳层原子的基态原子态为  $^1S_0$ 。（PPT351）电子组态形成原子态只要考虑价电子耦合。

例： $19K: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 \Rightarrow$  等同于  $4s^1 \Rightarrow ^2S_{1/2}$ 。（碱金属元素皆如此）

$23V: [Ar] 4s^2 3d^3$  自旋平行： $M_S = \frac{3}{2} \Rightarrow S = \frac{3}{2}$ 。泡利不相容原理：

$m_l$	2	1	0	-1	-2
	↑	↑	↑		

$M_L = 2 + 1 + 0 = 3 \Rightarrow L = 3 \Rightarrow ^4F_{\frac{7}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}}$  洪特定则：小于半满，J小  $\Rightarrow$  基态原子态  $^4F_{3/2}$ 。

基态谱项 = 基态原子态 例：给出氧原子基态谱项。O:  $1s^2 2s^2 2p^4 \Rightarrow 2p^4 = ^3p^2 \Rightarrow ^3S_1, ^3P_{2,1,0}, ^1D_2$ 。

S大能级低  $\Rightarrow ^3P_{2,1,0} \Rightarrow$  大于半满，J大能量低  $\Rightarrow ^3P_2$ 。

· 光谱和能级的位移律：电中性Z原子和Z+1原子的+1价离子光谱和能级相似。

原因：有相同的电子数及电子组态，所以相同的原子态。

· 多重性的交替律：按元素周期表的次序交替出现奇偶多重态。

19K	20Ca	21Sc	22Ti
二重	-重	二重	-重
	三重	四重	三重
			五重

$S = \frac{1}{2}$     $S = 0, 1$     $S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$     $S = 0, 1, 2$

与  $s = \frac{1}{2}$  耦合      与  $s = \frac{1}{2}$  耦合

X射线一般采用高速电子轰击靶的方法产生。X射线是电磁波。

X射线谱由两部分构成：①连续谱，波长连续变化，最小波长只与外加电压有关。

②线状谱/特征谱/标识谱：波长分立，峰所对应的波长位置完全决定于靶材料。

连续谱产生机制：轫致辐射/刹车辐射：高速电子与原子碰撞，突然减速而将其动能全部或部分转化为辐射（X射线），强度反比于入射带电粒子质量的平方。



连续谱存在一个最小波长(短波限),随管压的升高而变短,与原子序数无关.

解释:入射电子在电场中得到的动能全部转化成辐射能:  $1\text{eV} = h\nu \Rightarrow$  短波限

$$\lambda_0 = \frac{c}{\nu_0} = \frac{hc}{h\nu_0} = \frac{hc}{eV} = \frac{12.4}{V(\text{kV})} \text{ \AA}$$

由于减速是一个过程,所以同时产生较长的连续谱.

X射线光子波长不同于电子的德布罗意波长.

标识谱发射机理:电子在内壳层间的跃迁.

① K线系:  $n=1$ 壳层的一个电子被电离,产生一个空位,同时原子被激发到电离态的高能级,然后一个外壳层电子跃迁填补此空位,多余的能量以X射线光子辐射.

$n=1$ 共有2个电子,产生一个空位时,对于外壳层电子的有效核电荷数为  $Z-1$ .

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

② L线系:  $n=2$ 壳层的一个电子被电离. 对于  $L_{\beta 1}$ 系,有效核电荷数为  $Z-7.4$ .

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

内层电子跃迁的选择定则:

$$\text{单电子跃迁} \begin{cases} \Delta L = \pm 1 \\ \Delta J = 0, \pm 1 \end{cases}$$

俄歇效应:电子跃迁补空时,不发射X射线光子,而是使另一个外层电子电离,无辐射. 被电离出的电子称为俄歇电子. 由于只有表面处的俄歇电子才能从材料中射出,所以该效应被用作材料表面成分的研究.