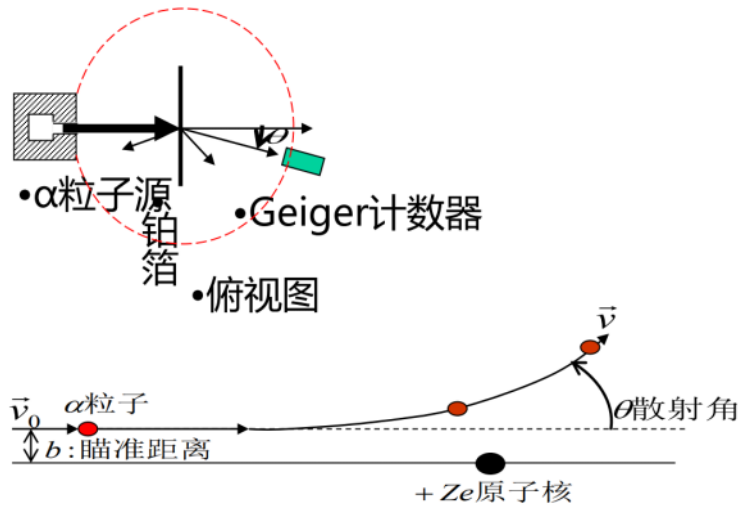


# Chapter 1.1

如何推导要考，如何从单个推导到大量的散射

## 3：α粒子散射实验



$$b = \frac{D}{2} \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2}$$

需要把课后关于卢瑟福散射公式的题目都会就可以了  
这个公式给出了原子的结构

## 6：Rutherford散射公式应用： 原子核大小的估算与物质结构材料分析

是因为可以推倒Z不同的Z决定了不同的材料

# Chapter 1.2

氢原子是最简单的原子 所以我们要用光学的方法来测氢原子的光谱

## 8：氢原子光谱 各种谱线系的组合法则

$$\tilde{\nu} = R_H \left[ \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right] \quad \bullet \text{其中} \quad \begin{aligned} m &= 1, 2, 3, \dots \\ n &= m + 1, m + 2, m + 3, \dots \end{aligned}$$

对于其中的每一个m，n=m+1, m+2, .....可以构成一个谱线系

上述方法称为“组合法则”，即每一条光谱线的波数可以表示为两个与整数有关的谱项之差。

$$\tilde{\nu} = T(m) - T(n) \quad T(m) = \frac{R_H}{m^2} \quad T(n) = \frac{R_H}{n^2}$$

•T(m)、T(n)称为谱项

整数在光谱中出现，说明蕴含了一些问题。蕴含了一些我们不知道的物理规律。从连续过渡到离散。

普朗克的光量子结构的概念，爱因斯坦用光子的概念解释了光电效应，有知道卢瑟福的原子正确的模型，他们的工作都是诱因给数学天才波尔氢原子理论的提出奠定了基础。

①定态假设：原子的能量状态是分立的，处于一定能量状态的原子是稳定的，电子只在某些特定的轨道上运动，每一个轨道对应一个定态 $E_n$ 。即使电子在这些轨道上做加速运动，也不向外辐射能量。

②角动量量子化假设：电子处于上述定态时，角动量是量子化的。

$$L = m_e r v = n \hbar$$

③频率条件：电子并不永远处于一个轨道上，当它吸收或放出能量时，会在不同轨道间发生跃迁，跃迁前后的能量差满足频率法则： $\nu = |E_n - E_m| / h$

从而得到波尔模型

## 10：玻尔模型

氢原子能级的推导：玻尔半径的定义

(类) 氢原子的定态能量：量子化的玻尔能级，与氢原子光谱实验结果的对照。

原子核质量对里德伯常数的影响

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

连续谱的概念：当速度为 $v_0$ 的自由电子被 $H^+$ 捕获并进入第 $m$ 轨道时

$$\Delta E = \frac{1}{2} m_e v_0^2 - E_m = h \nu \quad \tilde{\nu} = \frac{m_e v_0^2}{2hc} - \frac{R_H}{m^2}$$

因为 $E_m$ 是一定的，而 $v_0$ 是任意的，所以可以产生连续的 $\lambda$ 值，对应连续的光谱，这就是各系限外出现连续谱的原因。

主义考虑质心的问题。多出来的能量变成了光子，发出的光谱是连续的。

第一次证明了原子内部的能级是分离的 (光学的方法)

另一个方法：

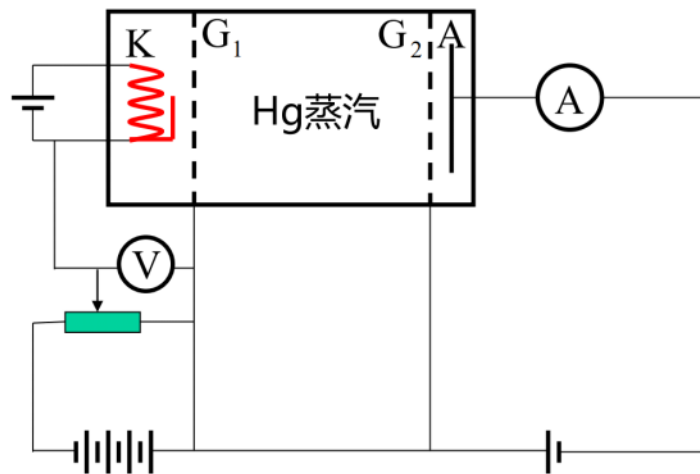
## 11：弗兰克-赫兹实验

1914年弗兰克和赫兹用一定能量的电子去轰击原子，把原子从低能级激发到高能级，测量电子所损失的能量，即是原子所吸收的能量。

弗兰克-赫兹实验的结果表明：原子被激发到不同状态时，吸收一定数值的

到向比较，测量电子所损失的能量，即定尔丁所吸收的能量。

夫兰克-赫兹实验的结果表明，原子被激发到不同状态时，吸收一定数值的能量，这些数值是不连续的。即原子体系的内部能量是量子化的，原子能级确实存在。



事实上就是一个“吃能量”的过程，这是从碰撞的角度证明能量是分立的（电磁学的方法）。

也有相关的题目分布！

## Chapter 2

### 第二章量子力学初步

1、黑体辐射相关知识，导致普朗克提出能量子的概念

2、光电效应

(1) 电磁辐射由以光速 $c$ 运动的局限于空间某一小范围的光量子（光子）组成，每一个光量子的能量 $E$ 与辐射频率 $\nu$ 的关系为 $E = h\nu$ （其中 $h$ 是普朗克常数）。(2) 光量子具有“整体性”，一个光子只能整个地被电子吸收或放出。

$$E = h\nu \quad p = \frac{h}{\lambda}$$

3、康普顿效应  $\Delta\lambda = \lambda_c(1 - \cos\theta)$

- Compton散射（1921年）
- 散射光中，一部分波长不变，是相干散射；另一部分波长变长，是非相干散射
- 在不同的角度上，非相干散射的波长改变不同
- 在同一角度上，不同的元素非相干散射所占的比例不同
- 上述实验现象称作康普顿效应

光学上最重要的：波动学说

量子力学：“research”重新发现，短波的时候波长短，频率高，能量很强，光的粒子性很强，波动性不成主导。

$E = h\nu$ ：光子的能量

光电效应证明了光的粒子性

另一个角度

x射线，看波长的变换

发生碰撞，能量变化，从而波长的变化如上（前提：x射线是一种光，从而验证x射线是一个光子的假设）

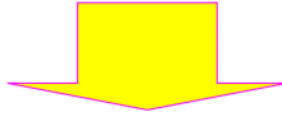
这个也要考：！

## 相对论的动量与能量的关系【原子物理学P<sub>41, 109</sub>】

$$m = m_0 / \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \quad \rightarrow \quad m^2 c^4 = m^2 v^2 c^2 + m_0^2 c^4$$

$$\text{动量} \quad \vec{p} = m\vec{v} \quad p^2 = m^2 v^2$$

$$\text{静能} \quad E_0 = m_0 c^2$$



$$E^2 = m^2 c^4 = p^2 c^2 + E_0^2$$

物质都有波动性然后典型的代表：电子

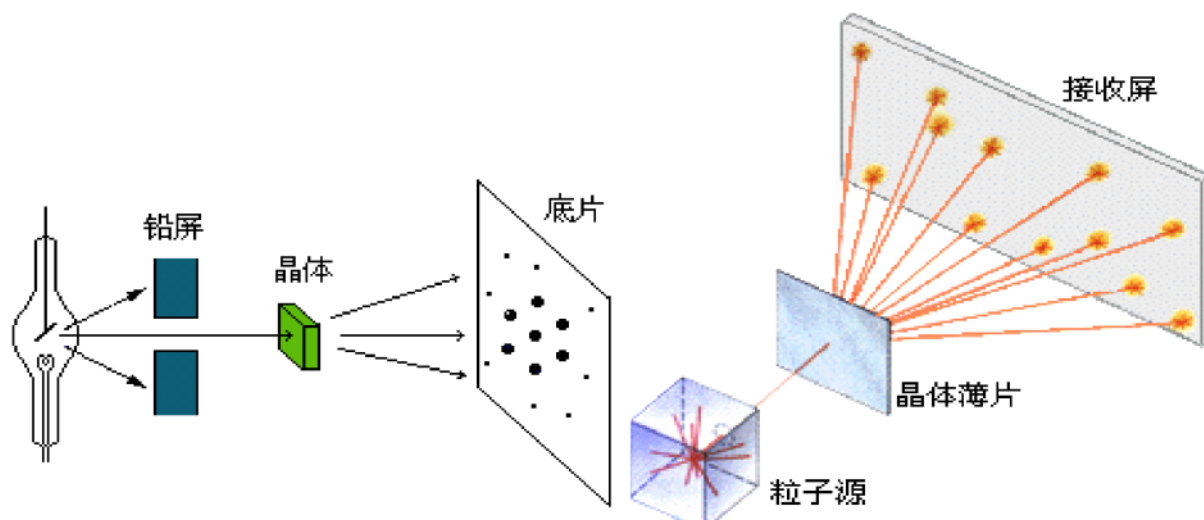
光是波动的实验：干涉实验，衍射实验，杨氏双缝实验

从而我们希望证明电子也有波动性，进行下述实验

光栅：晶体（因为晶体的波长小，发生衍射需要波长小）

## 4、电子的衍射

- Davison - Germer实验 ( 1927 )  
——电子从晶体表面的散射，呈现波动的衍射特征
- Thomson实验 ( 1927 )  
——电子透过晶体薄膜的透射现象



## 5、实物粒子的波动性

- De Broglie将Einstein的光量子概念推广，提出了物质波的概念(1924年)
- 所有的波都具有粒子性；所有的粒子都具有波动性； $\lambda = h/p = h/mv$
- 不能将物质的运动和波的传播分开。
- 轨道角动量的量子化
- 电子可以在其轨道上稳定地存在，而不湮灭或消失，则必须以驻波的形式存在
- 否则，会由于波的相干叠加而消失

波粒二象性是量子力学的基础

$p$ :描述动量,  $\lambda$ : 描述波从而有了关系。

电子可以表现成一种驻波, 故可以稳定存在。

所有物质都有波粒二象性, 只是强弱不同, 在此基础上有了海森堡的不确定性原理:

## 5、海森堡不确定原理

- 经典粒子：可以同时有确定的位置、速度、动量、能量.....
- 经典波：在空间扩展，没有确定的位置
- 波粒二象性：不可能同时具有确定的位置和动量。

几个典型的例子：自由粒子，波包，光的时间相干性（波包的时间相干性）；单缝衍射

不确定关系的严格表述  $\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$      $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$

不确定关系的物理含义：

### ①物质不可能同时具有确定的空间位置和动量

- 位置完全确定的粒子，对应于一个无限窄的波包
- 无限窄的波包是含有各种波长成分的单色波的叠加，其动量是完全不确定的

几个经典例子怎么用来表达不确定性关系？简答题必考

- 动量完全确定的粒子，对应于动量完全确定，即波长完全确定的单色波
- 而该单色波在空间的波列无限长，等效为粒子，该粒子在空间位置是完全不确定的
- 一般的粒子，对应于普通的波包  
是有限长的非单色波列  
同时有动量的不确定度，以及空间位置的不确定度
- $\Delta E$ ：粒子在某一状态能量的不确定度
- $\Delta t$ ：在这一时间内，粒子的能量不为零，粒子处于这一状态的时间，即该状态的寿命
- 粒子在某一状态能量与粒子在该状态的寿命是无法同时确定的
- 跃迁是没有中间过程的
- 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可能是严格的单色波

不确定关系是波粒二象性的必然结果

以上要看看


## 6、薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi$$

自由粒子的含时薛定谔方程

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

势场中运动粒子的薛定谔波动方程


$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial f(t)}{\partial t} = \frac{E}{i\hbar} f(t) \Rightarrow f(t) = f(0) \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) \\ \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] u(\vec{r}) = Eu(\vec{r}) \quad \text{定态薛定谔方程} \end{array} \right.$$

不同的结果仅仅取决于V:一种环境

这一节中几个例子的唯一区别就是V不一样

## 7、力学量的算符

## 8、定态薛定谔方程解的几个简例

- 求解定态Schrödinger方程问题，就是求解势能不随时间改变条件下的Schrödinger方程，也就是求解Hamilton方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(x)}{dx^2} + V(x)u(x) = Eu(x)$$

有限深势阱

势垒贯穿 ( 隧道效应 )

一维无限深方势阱

一维谐振子势

这些例子与经典有很大区别，

**隧道效应**：导致了扫描隧道显微镜的出现 (可以测到一些光子 反过来也证明了量子力学的正确性)

生活中很多半导体的东西都有相关应用，**这些例子不重要**

# Chapter 3

薛定谔方程可以直接推导氢原子光谱的这一套东西，所以得到了认可，来自于公理：波粒二象性

第一个应用：解单电子原子（此时的相互作用只有原子和一个电子的相互作用，所以好写 $\psi$ ）

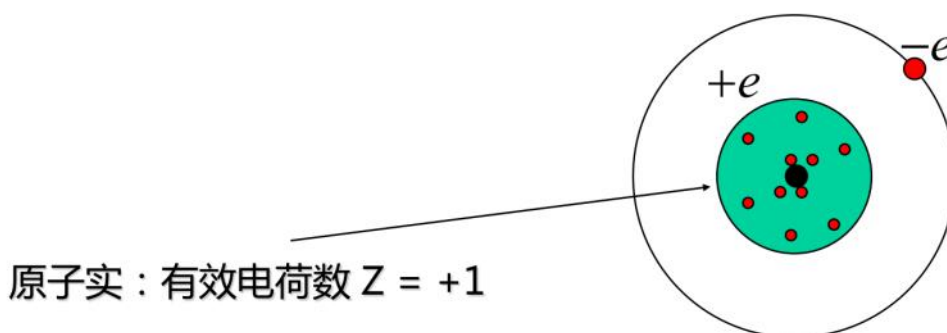
## 第三章 单电子原子

### 1、什么是单电子原子

氢原子和类氢离子：核外只有一个电子

碱金属原子： ${}^3\text{Li}$ ， ${}^{11}\text{Na}$ ， ${}^{19}\text{K}$ ， ${}^{37}\text{Rb}$ ，核外只有一个价电子；其它核外电子的状态相对稳定，与原子核组成一个较稳定的结构——原子实。原子实的有效电荷为  $Ze = +e$

碱金属原子的能级和光谱结构与氢原子类似



1、氢原子是最简单的单电子原子，

2、如果有很多原子但是都在内壳层，而外壳层只有一个，电子和原子核成一个整体：原子实，也看做单电子原子

3、类氢离子（自己看一下），原子核外面最外层只有一个价电子

于是很好写势能项：

### 2、氢原子的波函数

$$\nabla^2 \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0 \quad \Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

$$\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)$$

$n, l, m_l$  是量子数，为本征态的标志

$n$  为正整数  $= 1, 2, 3, \dots$ ,

且对于每一个  $n$ ,  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

对于每一个  $l$ ,  $m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$

量子数不同的波函数互相是线性独立的



波函数物理意义：模的平方表示粒子处于这种状态的概率

目前还没有考虑电子自旋。

### 3、概率密度

$$\Psi^* \Psi = R_{nl}^* R_{nl} \Theta_{lm_l}^* \Theta_{lm_l} \Phi_{m_l}^* \Phi_{m_l}$$

$R^2$ 代表几率随 $r$ 的分布

$\Theta^2$ 代表几率随 $\theta$ 的分布

$\Phi\Phi^*$ 代表几率随 $\varphi$ 的分布

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi}$$

#### 4、量子数的物理解释

主量子数  $n \rightarrow$  单电子原子的能级

轨道角动量及量子数  $l$

$Y_{lm_l}, \Psi_{nlm_l}$  是  $\hat{L}^2$  的本征函数

本征值:  $L^2 = l(l+1)\hbar^2$

角动量:  $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

磁量子数  $m \quad \hat{L}_z \Phi_{m_l} = m_l \hbar \Phi_{m_l} = L_z \Phi_{m_l}$

$\Phi_{m_l}(\varphi), Y(\theta, \varphi)$  和  $\Psi(r, \theta, \varphi)$  都是  $\hat{L}_z$  的本征函数

对于给定的  $l$  量子数,  $m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$

#### 5、角动量的矢量模型

原子处在能量本征态下, 它的角动量大小和在Z轴的分量都有确定值

在球对称势场中运动的电子, 其轨道角动量矢量是守恒的, 但其轨道角动量是没有确定的方向

$\vec{L}$  没有确定的方向

在量子力学中角动量守恒

$\Rightarrow$  角动量的平方  $L^2$  具有确定的值

角动量在Z轴上的投影  $L_z$  有确定值

角动量的矢量模型

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar, \quad L_z = m_l \hbar$$

$$\cos \theta = m_l / \sqrt{l(l+1)}$$

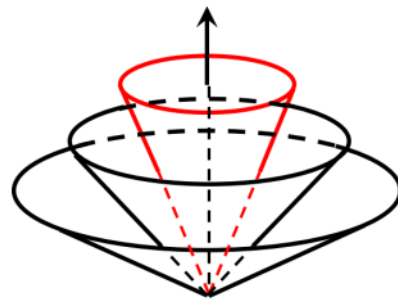
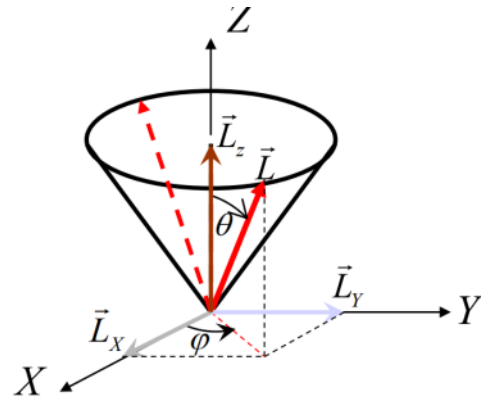
$L_x$ 、 $L_y$ 没有确定的数值

$L_x$ 、 $L_y$ 的平均值为零

$\vec{L}$ 随机位于圆锥面上任何方位的几率都相同

$\varphi$ 可取任意值

对于具有相同 $l$ 量子数的角动量，它在 $Z$ 轴的分量有 $2l+1$ 个不同 $m_l$



一个比较重要的问题就是这个角动量守恒的问题：

(量子力学中) 大小保持不变，但是方向设特别的对应于 $L_x, L_y$

$n, m_l, l, \theta$ 之间的关系要知道，必考！

问题之前我们知道能量的量子化，现在考虑的是方向的量子化（即角动量的量子化：由实验??证明 要知道）

## 6、跃迁概率和选择定则

一、原子处在定态时不发射电磁波

二、原子跃迁和混合态

三、跃迁率、平均寿命与谱线宽度

四、跃迁的选择定则

可以证明 → 只有当处态和末态的量子数满足：

$$\Delta m = m - m' = 0, \pm 1$$

$$\Delta l = l - l' = \pm 1$$

选择定则：电偶极矩的振幅不为零 → 容许跃迁

不满足选择定则 → 禁戒跃迁

一个状态和另一个状态之间能不能互换呢？见上述关系。这个公式不背

原子波函数空间反演的对称性 → 波函数的宇称

轨道角动量量子数的选择定则： $\Delta l = \pm 1$

体系的角动量守恒，将原子和发射（或吸收）的光子看作一个体系，因光子的角动量为 $1\hbar$ ，所以跃迁前后原子的角动量的改变量必定是 $\pm 1\hbar \Rightarrow \Delta l = \pm 1$

## 7、轨道磁矩与电子自旋

轨道磁矩：原子中电子具有轨道角动量，就有相应的磁矩

原子的总磁矩：轨道磁矩 + 自旋磁矩 + 原子核磁矩

由于电子带负电，它的轨道磁矩与轨道角动量方向相反

轨道磁矩大小 
$$\mu_l = g_l \frac{e\hbar}{2m_e} \sqrt{l(l+1)}$$

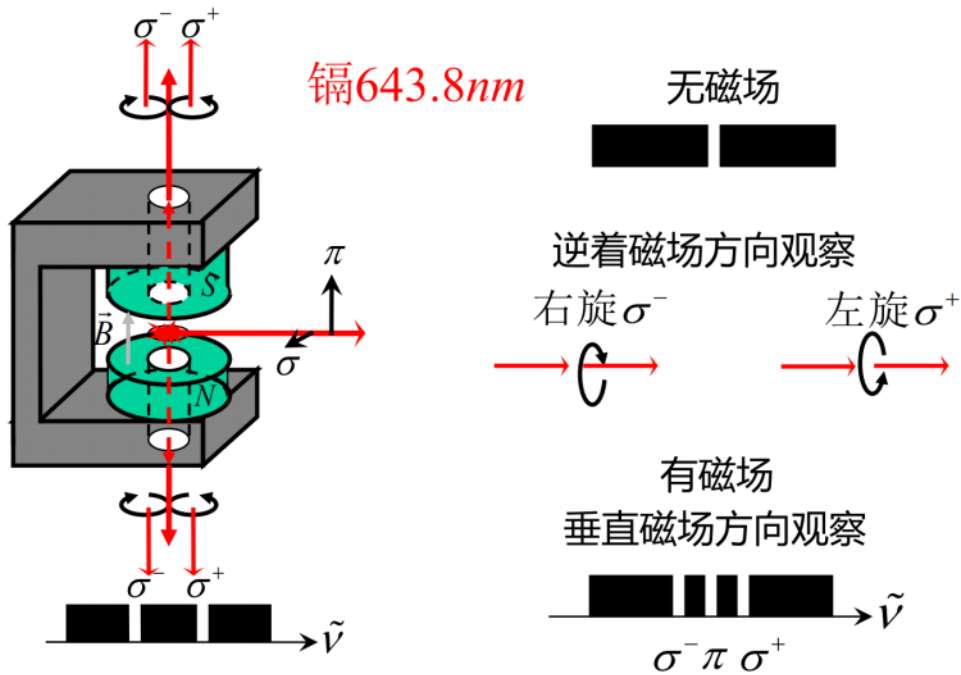
$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 0.927 \times 10^{-23} \text{ J/T} = 0.5788 \times 10^{-4} \text{ eV/T}$$

$$\vec{\mu}_l = -g_l \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{l}$$

关系：有轨道角动量，就有磁矩，就会受力  
 $g_l(l)$ 对于电子的时候是1，  
我们给出了磁矩。

## 8、Zeeman效应

塞曼效应：当光源放在外磁场中，其原子所发出的光谱线发生分裂，原来的一条谱线分裂为多条，且均为偏振光



原子磁矩在外磁场中的势能  $V = \Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$

磁场方向为  $z$  轴  $\Delta E_{m_l} = -\left(\frac{\mu_B}{\hbar}\right) g_l \vec{l} \cdot \vec{B} = m_l g_l \mu_B B$

具有不同  $m_l$  量子数的态的势能不同，若它的能量在没有外磁场时为  $E_l$  一个具有角动量  $l$  的原子态，在外磁场中它的能量就可能处在  $(2l+1)$  个子能级中的某一个上，它的能量值

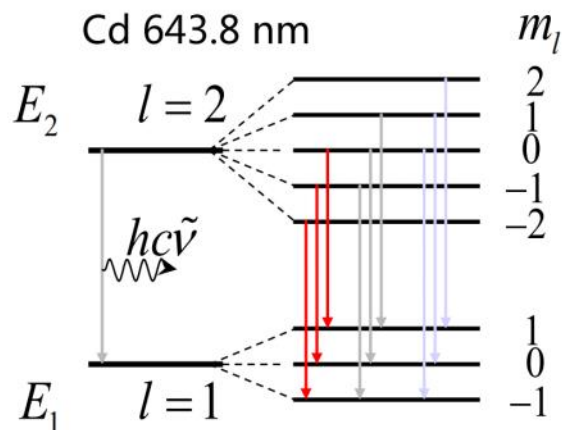
$$E_{m_l} = E_l + \Delta E_{m_l} = E_l + m_l g_l \mu_B B$$

磁场中能级的分裂：原来的两个能级  $E_1$ 、 $E_2$ ，加上外磁场后，每一个能级都出现分裂

不同的  $m_l$ ，代表不同的轨道角动量的方向，而磁场方向  $B$  是确定的，所以不同的  $m_l$  因此和磁场的作用力不同，作用能量改变量不同。

$$E_1 \rightarrow E_1 + \Delta E_{m_l} = E_1 + m_l g_l \mu_B B$$

$$E_2 \rightarrow E_2 + \Delta E_{m_l'} = E_2 + m_l' g_l' \mu_B B$$



$$h(\nu' - \nu) = \Delta m \mu_B B$$

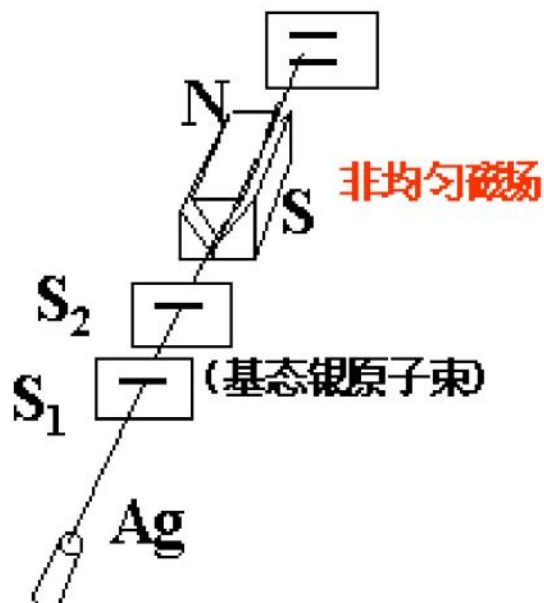
选择定则:  $\Delta m = 0, \pm 1$

$$h\Delta\nu = 0, \mu_B B$$

Zeeman效应要看, 能级数目多了, 发出的光的选择多了。也要满足选择定则。

### 9、Stern-Gerlach实验 (1921年)

证明原子的角动量的取向是空间量子化的



实验思路:

有磁矩的原子在外磁场中, 受到力

$$\vec{F} = \nabla(\vec{\mu} \cdot \vec{B})$$

$$S = \frac{1}{2} at^2 = \frac{1}{2} \frac{F_z}{m} \left( \frac{L}{v} \right)^2 = \frac{1}{2} \frac{dB}{dz} \left( \frac{L}{v} \right)^2 \mu \cos \theta = -\frac{1}{2} m_l g_l \mu_B \frac{dB}{dz}$$

上公式要会推导

## 10、电子自旋假设

➤ 自旋角动量  $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad s = 1/2$

➤ 自旋角动量的Z分量  $S_z = \pm \frac{1}{2}\hbar = m_s\hbar \quad m_s = \pm \frac{1}{2}$

➤ 自旋磁矩  $\mu_S = -\frac{g_s\mu_B}{\hbar}\vec{S} \quad g_s = 2$

➤ 自旋磁矩的Z分量  $\mu_Z = -g_s m_s \mu_B$

$s$  电子的自旋量子数； $m_s$  自旋磁量子数；  
 $g_s$  电子的自旋g因子

电子自旋是一种类别属性，不是真的在转，此时的 $g_s=2$

$\vec{L}$  和  $\vec{S}$  的大小仍保持不变，

总角动量  $\vec{J}$  的大小及其z分量 $m_j$ 仍有确定值

$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  守恒  $\vec{J}$ : 原子的总角动量

$J = \sqrt{j(j+1)}\hbar \quad j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$

$\because s = \frac{1}{2} \rightarrow j = l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}$

$J_z = m_j\hbar$ ;  $m_j$ 总角动量磁量子数,  $m_j = j, \dots, -j$

$j$ : 好量子数  $n, l, s$ : 仍是好量子数

$(n, l, j, m_j)$ : 描述原子状态的好量子数

为使磁矩与角动量间有统一的关系式

➤ 引入朗德因子  $g$

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} = -g_l \frac{e}{2m_e} \vec{L} = -g_l \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L}$$

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{S} = -g_s \frac{e}{2m_e} \vec{S} = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}$$

$g_l = 1$                        $g_s = 2$   
↙  $g$ 因子 ↘

➤ 总磁矩Landè因子的表达式

$$\vec{\mu}_j = -g_j \frac{e}{2m_e} \vec{J} = -g_j \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J}$$

单电子原子的Landè因子

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

有效磁矩

$$\begin{cases} \mu_j = g_j \sqrt{j(j+1)} \mu_B \\ \mu_{jz} = g m_j \mu_B \quad (m_j = j, j-1, \dots, -j) \end{cases}$$

上述一些公式会给，不用知道

14. 自旋—轨道相互作用（耦合能）对能级的影响

$$\Delta E_{LS} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = -\mu_s B \cos \theta$$

$$= -E_s \alpha^2 \frac{Z^2}{n} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l+1/2)(l+1)} \quad l \neq 0$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{4\pi^2 m_e e^2} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = \frac{\hbar}{\alpha m_e c} \quad \alpha = \frac{2\pi e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c}$$

$$R = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3 c} = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3 c \cdot 4\pi} = \frac{\alpha^2 m_e c}{\hbar}$$



14. 自旋—轨道相互作用 (耦合能) 对能级的影响

$$\Delta E_{LS} = -\vec{\mu}_S \cdot \vec{B} = -\mu_S B \cos \theta$$

$$= -E_n \alpha^2 \frac{Z^2}{n} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l+1/2)(l+1)} \quad l \neq 0$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{4\pi^2 m_e e^2} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = \frac{\hbar}{\alpha m_e c} \quad \alpha = \frac{2\pi e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c}$$

$$R = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3 c} = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3 c \cdot 4\pi} = \frac{\alpha^2 m_e c}{2\hbar}$$

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e e^4 Z^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 n^2 \hbar^2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{2n^2 a_0}$$

$$= -\frac{1}{2} m_e \left( \frac{\alpha Z}{n} \right)^2 = -\frac{\hbar c R}{n^2} Z^2$$

$j = l + \frac{1}{2}$	$\phi < \frac{\pi}{2}$	自旋向上	$\Delta E_{LS} = a_{nl} \frac{l}{2} > 0$	
$j = l - \frac{1}{2}$	$\phi > \frac{\pi}{2}$	自旋向下	$\Delta E_{LS} = -a_{nl} \frac{l+1}{2} < 0$	

修正!

15. Zeeman效应: 当光源放在外磁场中, 其原子所发出原来的一条谱线分裂为多条

磁矩与外磁场作用产生的附加能量

$$\Delta E = -\vec{\mu}_j \cdot \vec{B} = g_j \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J} \cdot \vec{B}$$

设磁场方向为Z轴方向:  $\Delta E_{m_j} = m_j g_j \mu_B B$

$m_j$  总角动量磁量子数,  $m_j = j, \dots, -j$

一个具有总角动量的原子态, 在外磁场中它的能量就可能处在  $(2j+1)$  子能级中的某一个上

16. Stern-Gerlach实验的解释

经过非均匀磁场后, Ag原子偏离原轨迹的位移为

$$S = \frac{1}{2M_{Ag}} \frac{dB}{dz} \left( \frac{L}{v} \right)^2 \mu_z$$

$$\mu_z = -g_j \frac{e}{2m} J_z = -g_j \frac{e}{2m} m_j \hbar = -g_j m_j \mu_B$$

Ag基态为  $^2S_{1/2}$

$$Ag^{47} \rightarrow 4d^{10} 5s \rightarrow \text{原子态 } 5s \rightarrow \begin{cases} l=0 \\ s=1/2 \end{cases} \rightarrow {}^{2s+1}X_j = {}^2S_{1/2}$$

$$j = \frac{1}{2} \quad m_j = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \quad \text{分为两束}$$

自己要自己去看一下

## 17、氢原子光谱的精细结构

1. 库仑静电作用产生的能量 (能级的主结构n)
2. 相对论效应产生的能量
3. 自旋—轨道相互作用产生的能量

单电子跃迁的选择定则

$$\Delta l = l - l' = \pm 1$$

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

## 18、兰姆移位

这个选择定则要背! (已经考虑自旋)

概念: 简并度, 要背! 自己看书

必考!

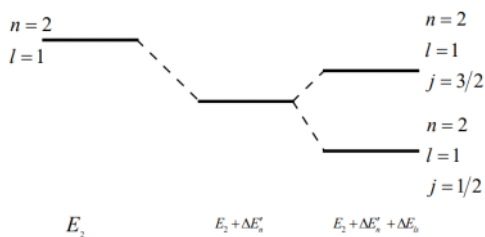
$$E_{nls} = E_n + \Delta E'_n + \Delta E_{LS} = -\frac{RhcZ^2}{n^2} - \frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{n^2} \left[ \frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right]$$

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

虽然三个修正项分别与 $l$ 有关, 但总的修正 $\Delta E_{nj}$ 或能量仅与 $n, j$ 有关, 与 $l$ 无关; 两邻近 $l$ 值而具有相同的能级是简并的

$n=3 \rightarrow l=2, 1, 0 \rightarrow j=5/2, 3/2, 1/2 \Rightarrow$  分裂成三条能级  
 $n=2 \rightarrow l=1, 0 \rightarrow j=3/2, 1/2 \Rightarrow$  分裂成两条能级

对氢原子精细结构的计算实质上是狄拉克的相对论量子力学理论的近似, 很好地说明了氢原子光谱的精细结构

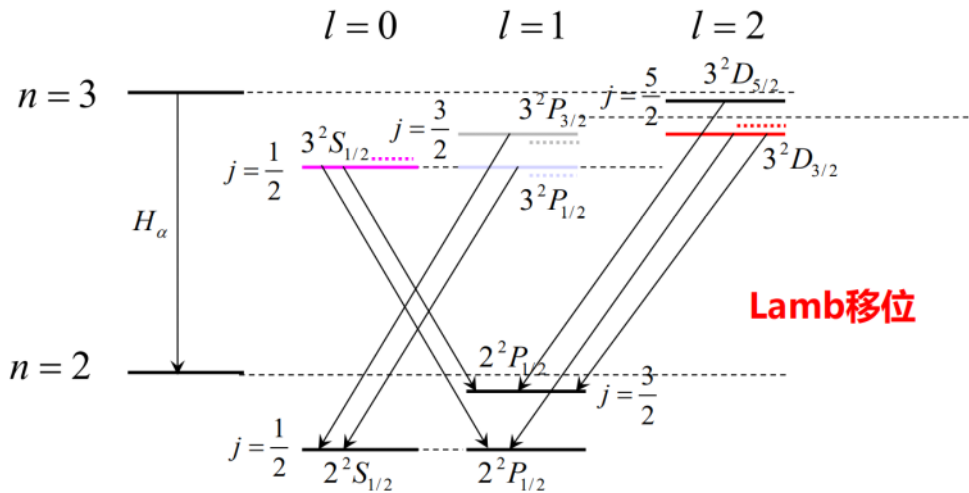


氢原子2p态能级的分裂

看看都看看

# 兰姆移位

实验表明： $n, j$ 相同,  $l$ 不同的能级并不完全重合  $\rightarrow$  兰姆移动



1947年Lamb, Retherford用射频波谱学方法测得:

$2S_{1/2}$  确比  $2P_{1/2}$  高  $1058\text{MHz}$  即  $0.033\text{cm}^{-1}$   $\rightarrow$  兰姆移位

几乎不考虑兰姆移位, 了解即可

recall:

- 1、单电子
- 2、轨道角动量的概念方向的量子化
- 3、电子自旋, 和轨道角动量相互作用

## Chapter 4

### 第四章、多电子原子

#### 1、氦原子的光谱与能级

1、两套能级。一套能级是单层的, 而另一套有三层结构。与这两套能级相对应的原子多重态称作单态和三重态。在实验观测的光谱中未发现存在三重态和单态之间的跃迁, 这说明在两套能级间没有跃迁, 只是由每套能级各自的跃迁产生了相应的两套光谱线系。

2、基态和第一激发态之间的能量差很大, 约为  $19.8\text{eV}$ , 而且氦的电离能是所有元素中最大的, 其值为  $24.58\text{eV}$

3、三重态的能级总是低于相应的单态的能级。例如  $2^1S_0$  比  $2^3S_1$  高  $0.80\text{eV}$

4、 $n=1$  的原子态不存在三重态

5、第一激发态  $2^1S_0$  和  $2^3S_1$  都是亚稳态

#### 2、多电子原子的电子组态

原子中各个电子所处状态的  $(n_i, l_i)$  合起来称为该原子的电子组态

电子组态的标记:

$n_i \leftrightarrow$  用数字表示  $l_i \leftrightarrow$  用  $s, p, d, \dots$  表示

具有相同  $(n_i, l_i)$  的电子数目在  $l_i$  的右上角用数字表示

氦原子的基态时的电子组态:  $1s^2$

#### 最重要的东西: 泡利不相容原理

#### 3、Pauli不相容原理

全同粒子

1、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, 电子是不可分辨的, 除非它们的状态不同, 或描述它们的量子数不同。

2、如果将任何两个电子相互交换, 则原子(系统)的状态不发生任何变化,  $\wedge$

内禀属性完全相同的粒子，称作全同粒子。电子是全同粒子，电子是个不可分辨的，除非它们的状态不同，或描述它们的量子数不同。

2、如果将任何两个电子相互交换，则原子（系统）的状态不发生变化，这种特性被称作交换对称性。

如果波函数都用实函数表示

$$\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1) \quad \text{交换对称性波函数}$$

$$\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_2, q_1) \quad \text{交换反对称性波函数}$$



Pauli原理：也就是说原子中任意两个电子都不可能具有完全相同的四个量子数；也可表达为多电子系统的波函数一定是反对称的。

自旋量子数为半整数的粒子， $1/2, 3/2, \dots$ 具有交换反对称性

自旋量子数为整数的粒子， $1, 2, 3, \dots$ 具有交换对称性

电子( $s=1/2\hbar$ )具有交换反对称性；费米子

光子( $s=1\hbar$ )具有交换对称性；玻色子

### 3、元素周期律

一、量子数的含义及电子运动状态的描述

二、核外电子的壳层结构

**怎么描述泡利不相容原理，选择性必考！**

**交换对称性和交换反对称性的概念，必考！**

**什么是壳层什么是支壳层，必考！**

**Q:多电子原子的原子组态呢？**

**LS耦合，JJ耦合**

## 4、多电子原子的原子态和能级

LS耦合 一种组态中的两个电子由于相互作用可以形成不同的原子态

若  $G_1(s_1, s_2), G_2(l_1, l_2) \gg G_3(l_1, s_1), G_4(l_2, s_2)$

- 两个电子间的自旋作用较强，两个电子间的轨道作用也较强
- 则两个电子的自旋运动要合成为一个总的自旋运动
- 则两个电子的轨道运动也要合成为一个总的轨道运动

这种耦合称为 LS耦合

总的轨道角动量  $\vec{L}$

$$\vec{L} = \sqrt{L(L+1)}\hbar$$

$$L = \underbrace{L_1 + L_2}, L_1 + L_2 - 1, \dots, \underbrace{|L_1 - L_2|}$$

$$L_z = M_L \hbar$$

$$M_L = L, L-1, \dots, -(L-1), -L$$

总的自旋角动量  $\vec{S}$

$$\vec{S} = \sqrt{S(S+1)}\hbar$$

$$S = \underbrace{s_1 + s_2}, s_1 + s_2 - 1, \dots, \underbrace{|s_1 - s_2|}$$

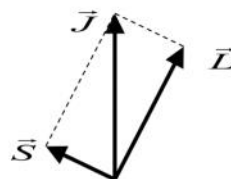
$$S = 1 \text{ 或 } 0$$

$$S_z = M_S \hbar$$

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

引入更弱的自旋-轨道相互作用，总的自旋角动量与总的轨道角动量再合成为一个总的角动量

$\vec{L}, \vec{S}$  绕耦合而成的总角动量  $\vec{J}$  进动,  $\vec{J}$  守恒



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

总角动量值:  $\vec{J} = \sqrt{J(J+1)}\hbar$

总角动量量子数:  $J = \underbrace{L + S}, L + S - 1, \dots, \underbrace{|L - S|}$

$$J_z = M_J \hbar$$

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

上述运算法则还是要会的

$M_{\{J\}}$ : 表示总角动量的方向, 是取分离的值, 是量子化的

$J_{\{z\}} = M_{\{J\}} \hbar$ .

Hund定则：只适用于LS耦合

同一电子组态所形成的能级中

- (1) 重数最高的，亦即S值最大的能级位置最低；
- (2) 重数相同即具有相同S值的能级中，那具有最大L值的的能级位置最低

对于相同L而有不同J的诸能级的次序，有两种情况：

- (a) 价电子数  $\nu < (2l+1)$ , J大的能级位置较高，称作正常次序
- (b) 价电子数  $\nu > (2l+1)$ , J大的能级位置较低，称作倒转次序

要考虑半满，什么是半满？要掌握！

## 5、同科电子的原子态

- $n, l$  相同的电子称作同科电子，或等效电子
- 同科电子形成原子态时，必须考虑Pauli原理的限制
- 同科电子的量子数  $m_l, m_s$  不能全部相同
- 比非同科电子所形成的原子态要少得多

两个同科电子，可能形成的原子态为L+S=偶数的状态

同科电子的例子要背，必考！看之前的PPT

能级的上下次序如何←Hund定则

典型的LS耦合下，一个给定的等效电子组态可能形成的各种原子态中，能量最低的原子态的L和S值，可由Hund定则来确定：

1、对一给定的组态，能量最低的原子态必定具有泡利不相容原理所允许的最大S值。（重数最高的亦即S值最大的能级位置最低）

2、对S值相同的状态，具有最大L值的态能量最低

3、在电子组态为  $(nl)^\nu$  的情形下，  
当价电子数  $\nu < (2l+1)$  时，J值最小的态的能量最低；  
当价电子数  $\nu > (2l+1)$  时，J值最大的态的能量最低；

支壳层的电子数小于半满时，J最小的能量最低——正常次序  
支壳层的电子数大于半满时，J最大的能量最低——倒转次序

能量最低状态怎么搞，必考！

## 7、辐射跃迁的选择定则

电偶极辐射跃迁产生的条件: 宇称条件：奇 $\leftrightarrow$ 偶

单电子跃迁的选择定则  $\Delta l = \pm 1; \Delta j = 0, \pm 1$

多电子跃迁的选择定则

$$LS \text{ 耦合 } \left\{ \begin{array}{l} \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0, \pm 1 \\ \Delta J = 0, \pm 1 (J = 0 \rightarrow J = 0 \text{ 除外}) \\ \Delta M_J = 0, \pm 1 \end{array} \right.$$

$$jj \text{ 耦合 } \left\{ \begin{array}{l} \Delta j = 0, \pm 1 \\ \Delta J = 0, \pm 1 (J = 0 \rightarrow J = 0 \text{ 除外}) \\ \Delta M_J = 0, \pm 1 \end{array} \right.$$

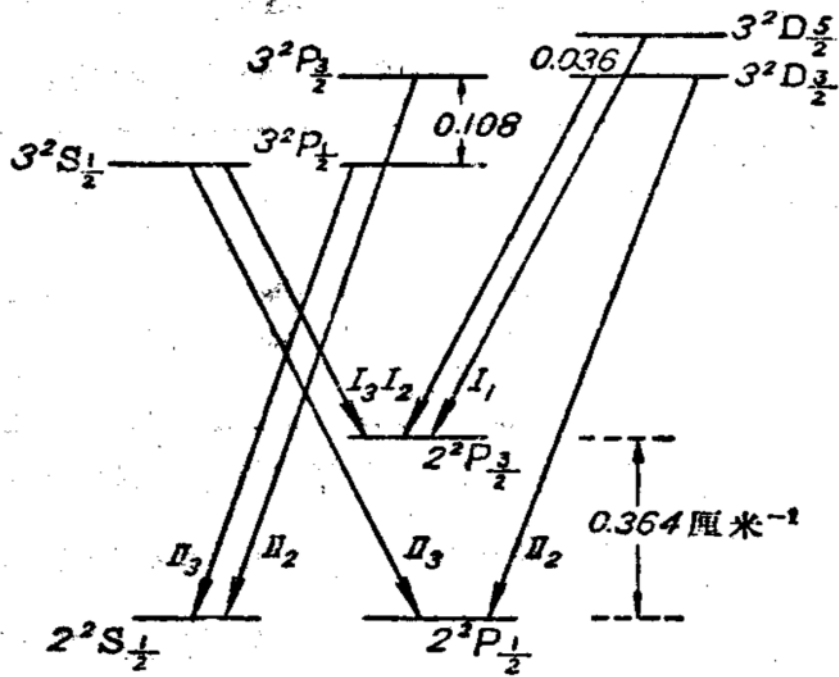
## 8、X射线相关知识

必须背!!! 这个不会给

X射线的相关知识要会，选择题，概念题必考！

认知辐射，必须要把课后题做了，PPT讲的概念要会！

## 8、X射线相关知识



巴耳末线系第一谱线的能级跃迁图

这个跃迁，考试：画出辐射跃迁，必考！

总结：课后题都要会，上课讲的看一看，知道一些基本的概念其实就可以了。