

原子物理

July 6, 2022

1 原子模型和单电子原子

1.1 电子的质量: $m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{kg}$

1.2 电子的电量: $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{C}$

1.3 密立根油滴实验测油滴电量:

1: 先不在电容器上加电压, 当油滴所受的重力和空气相对它的浮力相平衡时, 油滴的下降速度 v_g 就不再增加, 且满足以下关系:

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g = 6\pi\eta r v_g \quad (1)$$

由此可以得到油滴的半径:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta v_g}{2(\rho - \rho_0)g}} \quad (2)$$

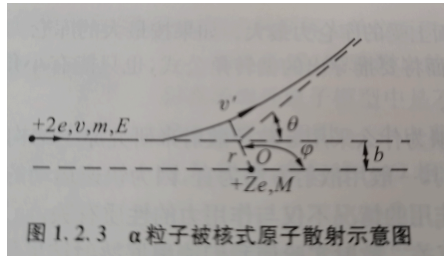
2: 设电容器两极板之间的距离为 l , 若在电容器上下极板间加正向电压 V , 那么如果油滴带有负电荷 e_k , 力的平衡条件变为

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

测出油滴的上升速度 v_e , 就可以算得

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

1.4 库伦散射偏转角公式: $\cot \frac{\theta}{2} = \frac{2b}{a}$ 其中 $a = \frac{zZe^2}{4\pi\epsilon_0 E}$



由散射偏转角公式可见: θ 与 b 有对应关系, b 大, θ 就小。凡通过以 b 为内半径, 以 $b+db$ 为外半径的那个环形面积 dS 的 α 粒子, 必定散射到角度在 θ 到 $\theta - d\theta$ 之间的一个空心圆锥体内。

$$\text{由 } \cot \frac{\theta}{2} = \frac{2b}{a} \implies db = -\frac{a}{4} \frac{1}{\sin^2 \frac{\theta}{2}} d\theta$$

$$\text{则有 } d\sigma = 2\pi b \cdot db = \frac{\pi a^2}{4} \frac{\cos \frac{\theta}{2}}{\sin^3 \frac{\theta}{2}} d\theta$$

$$\text{又立体角 } d\Omega = \frac{dS}{r^2} = \frac{2\pi r \sin \theta}{r^2} r d\theta = 2\pi \sin \theta d\theta$$

$$\text{得 } d\sigma = \frac{a^2}{16} \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} d\Omega$$

最后得到卢瑟福散射公式:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{zZe^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \quad (5)$$

1.4.1 在散射角为 θ 的条件下, 粒子到原子核的最近距离为: $r = \frac{a}{2}(1 + \csc \frac{\theta}{2})$

1.5 里德柏公式: $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = R(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2})$ 其中 R 为里德柏常熟 $= 1.097 \times 10^7 m^{-1}$

1.6 波尔模型:

1.6.1 定态假设: 经典轨道 + 定态条件 (假设电子在这些轨道上运动时不向外辐射能量)

1.6.2 辐射条件: 定态跃迁 $h\nu = E_m - E_n$

1.6.3 角动量量子化: $L = n\hbar$

1.7 一些常用的常数: $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1.44 eV \cdot nm$

$$\hbar c = 197 eV \cdot nm$$

$$m_e c^2 = 0.511 MeV$$

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

1.8 氢原子半径: $r_n = n^2 a_0 = n^2 \frac{\hbar c}{m_e c^2 \alpha}$ $a_0 = 0.53 \times 10^{-10} m$

$$\text{氢原子速度: } v_n = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e r_n}}$$

$$\text{氢原子频率: } f_n = \frac{v_n}{2\pi r_n}$$

1.9 注: $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$

1.10 氢原子谱系公式

$$\text{赖曼系: } \tilde{\nu} = R(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}) \quad n = 2, 3, \dots$$

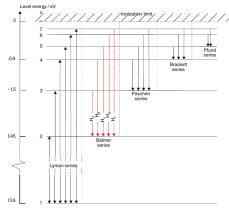
$$\text{巴尔末系: } \tilde{\nu} = R(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}) \quad n = 3, 4, \dots$$

$$\text{帕邢系: } \tilde{\nu} = R(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}) \quad n = 4, 5, \dots$$

1.11 跃迁与原子光谱

对氢原子来说, 电离能 = 基态能量 = $-13.6 eV$

氢原子的连续谱: 当电子的总能为正时, 能量将不是量子化的, 可以从 0 到任意正数



1.12 类氢离子光谱

定义 Z = 原子核内含的质子数

例: $Z(\text{He}^+) = 2$ $Z(\text{Li}^{2+}) = 3$ $Z(\text{Be}^{3+}) = 4$

1.13 类氢离子的能量, 半径和辐射波长公式

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

$$r_n = \frac{\hbar c n^2}{Z m_e c^2 \alpha} = \frac{r_H}{Z}$$

$$\bar{\nu} = Z^2 R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = Z^2 \bar{\nu}_H$$

1.14 原子核质量的影响:

$$\text{里德柏常数的修正: } R_A = R_\infty \left(\frac{1}{1 + m_e/M} \right)$$

1.15 特殊的氢原子体系

1.15.1 里德柏态: 原子或分子中电子被激发到高量子态

里德柏态的特征: 1. 尺度很大 $r_n = n^2 a_0$

2. 电离能很小 $I_n = \frac{I_H}{n^2}$

3. 寿命很长, 受外来电场, 磁场影响较大

1.15.2 奇特原子：不同于电子的其他带负电粒子与普通原子核形成的原子

奇特原子的特征：1. 形成过程：高能带负电粒子进入物质后被捕获，慢化后离原子核很近，最后因为衰变或者被原子核俘获而消失

2. 原子半径小： $r_n = \frac{n^2}{Z} \frac{m_e}{\mu} a_0$ 其中 μ 为折合质量 $\mu = \frac{mM}{m+M}$

3. 能量较大： $E_n = -\frac{Z^2 \mu}{n^2 m_e} I_H$

4. 不稳定，寿命很短

2 量子力学初步

2.1 波粒二象性

2.1.1 光子的参量

1. 速度：

光子在真空中的速度 $v_{\text{真空}} = c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$

光子在介质中的相速度： $v = \frac{c}{n}$ ，式中， n 为介质的折射率。

2. 能量

光子的能量 E 由普朗克公式给出： $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \approx \frac{1240}{\lambda}$

h 是普朗克常数， λ 的单位是 nm ， E 的单位是 ev 。

3. 动量与角动量

光子的动量为 $p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$

对光子来说， $E = pc$

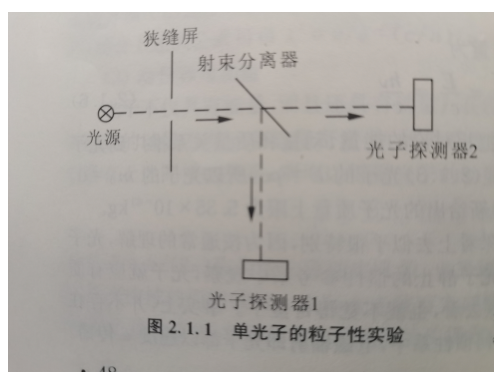
4. 质量

由相对论可知，光子的相对论质量为 $m = \frac{E}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2}$

光子的静质量为 0

2.1.2 单光子的粒子性

1. 光子探测器：对 $h\nu$ 反应，对 $\frac{1}{2}h\nu$ 不反应



2. 如果有一光源向四面八方发射光，根据经典理论，测得的能量密度反比于 r^2 ，只要 r 足够远，光电倍增管测量到的能量要多小就多小，但实际上有下限 $h\nu$ 。

2.1.3 单光子的波动性

显示光的波动性的最典型实验是单缝干涉和双缝衍射

2.1.4 德布罗意波

由相对论的包括粒子静质量的总能量，动能和动量的公式

$$E^2 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2$$

$$E = T + m_0 c^2$$

最后得到粒子的波长 λ 与能量 E 的关系：

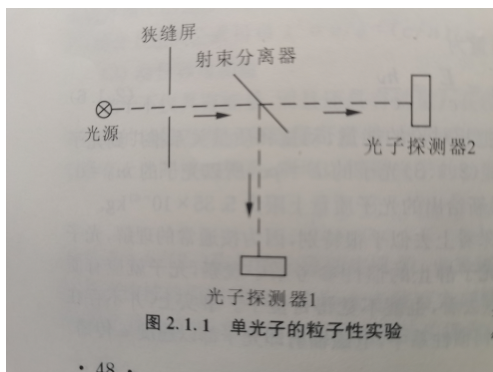
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{hc}{\sqrt{E^2 - m^2 c^4}} = \frac{hc}{\sqrt{2mc^2 T} \sqrt{1 + T/(2mc^2)}}$$

在 $v \ll c$ 非相对论粒子的情况下， $T = \frac{mv^2}{2}$ ，则上述公式变为：

$$\lambda = \frac{h}{p} \approx \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mT}}$$

显然，粒子的动量越大，或者能量越大，或者质量越大，与之相联系的波的波长就越小，这种与实物粒子相对应的波称为德布罗意波

2.2 电子的晶体衍射实验



出现反射光相干加强的条件是两平行光的光程差为 λ 的整数倍, 即:

$$d \sin \theta = n\lambda$$

电子的德布罗意波长:

$$\lambda \approx \frac{h}{\sqrt{2m_e T}} = \frac{hc}{\sqrt{2m_e c^2 T}} = \frac{hc}{\sqrt{2m_e c^2 eV}} = \frac{1.227}{\sqrt{V}}$$

其中, V 的单位是 v , λ 的单位是 nm

2.3 单电子的波动性

演示电子波动性的最典型的实验是通过狭缝的干涉衍射实验

2.4 不确定关系

2.4.1 位置和动量的不确定关系

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta y \cdot \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta z \cdot \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2}$$

2.4.2 单狭缝电子衍射实验中的不确定关系

电子在 x 方向上的位置不确定度: $\Delta x \approx d$

电子经过狭缝后, 主要打在 $k=1$ 之间的主极大: $\sin \theta = \frac{\lambda}{d}$

电子 x 方向的动量 p_x 在 $0 \sim p \sin \theta$ 之间:

$$\Delta p = p \sin \theta = p \frac{\lambda}{d} = p \frac{1}{d} \frac{h}{p} = \frac{h}{d}$$

则有: $\Delta p_x \Delta x = h$

$$\Delta p_y \Delta y = h$$

$$\Delta p_z \Delta z = h$$

$$\Delta p \Delta r = h$$

2.4.3 不确定关系的应用:

电子在质子静电场中的非相对论总能量是动能和库仑质能之和, 由于电子被束缚在线度为半径 r 的范围内, 用 r 代替位置的不确定性 Δr , p 代替动量的不确定性 Δp , 那么不确定关系为: $rp \approx \hbar$, 则总能量 E 的表达式为:

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

氢原子具有稳定状态的条件是 E 最小, 即 E 对 p 的微分为 0, 由此我们得到处于稳定状态的氢原子的电子的动量为:

$$p_1 = \frac{e^2 m_e}{4\pi\epsilon_0 \hbar}$$

2.4.4 能量和时间的不确定关系

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

原子所处的激发态能量的范围为: Γ

原子处在激发态的时间的平均值为: τ

不确定关系给出了这个能级宽度与寿命的关系是: $\Gamma \cdot \tau = \hbar$

2.5 波函数及其物理意义

经典波：弦振动，电磁波

实物粒子的德布罗意波：不受外力作用时，实物粒子的动能和动量保持不变： $E = h\nu = \hbar\omega$ $\vec{p} = \hbar\vec{k}$

自由粒子的德布罗意波的波长 λ 和频率 ν 也是不变的，这是一个平面单色波，用粒子参数进行表示：

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r} - E\cdot t)}$$

2.5.1 波函数的统计解释和物理要求：

1. 电子本身看作是波包结构：电子的大小即波包的大小。电子的速度即为波包的群速度

2. 大量电子空间分布形成疏密波

粒子的概率统计解释：描述微观粒子的波函数模的平方 $\|\psi(\vec{r}, t)\|^2$ 与 t 时刻在空间 r 处单位体积内找到的粒子数目成正比。

对单个粒子而言， $\|\psi(\vec{r}, t)\|^2$ 代表 t 时刻在空间 r 处单位体积内发现粒子的概率，即概率密度 $\omega(\vec{r}, t)$

因此，在空间 $d\tau$ 体积内发现一个粒子的概率 $d\omega$ 就等于概率密度乘以空间体积，即：

$$d\omega(\vec{r}) = \omega(\vec{r})d\tau = \|\psi(\vec{r}, t)\|^2 d\tau = \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d\tau$$

$$\text{归一化条件：} \int_V d\omega(\vec{r}) = \int_V \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d\tau = 1$$

2.6 薛定谔方程

2.6.1 薛定谔方程的建立

已知自由粒子的波函数为： $\psi(\vec{r}, t) = \psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r} - E\cdot t)}$

将此平面波对坐标 x, y, z 求二阶偏导并引入拉普拉斯算符 ∇^2

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}, t) = -\frac{p^2}{\hbar^2} \psi(\vec{r}, t)$$

将平面波对时间求微分，得：

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = E \psi(\vec{r}, t)$$

在粒子的速度 $v \ll c$ 的非相对论低能情况下，能量即动能 E 与动量 p 之间存在关系 $E = p^2/2m$ ，最后得到：

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

下面对自由粒子的波动方程进行推广，使其能适用于有外力作用的情况，设粒子在力场中的势能为 $V(\vec{r}, t)$ 这时粒子能量为 $E = p^2/2m + V(\vec{r}, t)$ ，这样我们得到了一般的薛定谔方程：

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

2.6.2 薛定谔方程—概率流密度和概率守恒

已知粒子在 \vec{r} 处的空间概率密度为：

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

对时间求导，我们有

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} = \frac{\partial \psi^*(\vec{r}, t)}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) + \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \psi^*(\vec{r}, t)$$

由薛定谔方程知：

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

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

最后我们得到粒子概率密度随时间变化的方程：

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

粒子概率守恒：粒子在空间某处出现的概率的改变，是通过概率流的方式与空间其它处进行概率传递的

2.6.3 薛定谔方程——波函数的标准条件

1. 平方可积：在没有实物粒子湮灭和产生的情况下，粒子在空间各点出现概率的总和为 1

2. 有限，单值和连续：波函数应当在全空间内满足有限性，单值性和连续性。

3. 态叠加原理：如果 $\psi^1(\vec{r}, t), \psi^2(\vec{r}, t), \psi^3(\vec{r}, t), \psi^4(\vec{r}, t)$ 满足薛定谔方程，那么他们的线性组合也满足薛定谔方程

2.6.4 定态薛定谔方程

对原子情况，电子受到的原子核的库伦势能 $V(\vec{r})$ 仅是空间的坐标函数，与时间无关，体系属于定态，即体系的能量不随时间变化。解决这种情况，我们使用分离变量的方法 $\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})f(t)$ ，最后可以解出粒子的波函数为：

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \cdot e^{-\frac{iE}{\hbar}t}$$

定态：

1. 体系的总能量 $E=T+V$ 保持不变
2. 粒子的概率分布不随时间变化：

$$\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 = |\psi(\vec{r}) \cdot e^{-\frac{iE}{\hbar}t}|^2 = |\psi(\vec{r})|^2$$

于是得到定态薛定谔方程：

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

2.6.5 一维无限高方势阱和零点能

一维无限高方势阱是势能在势阱内为 0，在势阱外等于 ∞ 的情况，即：

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

势阱内的薛定谔方程可以写为：

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) = -k^2\psi(x) \quad 0 < x < a$$

由波函数必须是连续的条件，在边界上，即 $x=0$ 和 $x=a$ 处，波函数必须是 0，于是我们可以得到： $ka = n\pi, n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ 这里面没有 $n=0$ 的原因是在此条件下的到的波函数恒为 0，该解没有物理意义。

我们得到能量的通解为：

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}n^2, n = 1, 2, 3, 4$$

而能量为上式的归一化波函数为：

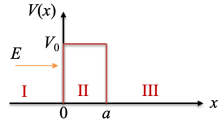
$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a}x, \quad n = 1, 2, 3, 4,$$

在无限高方势阱情况下， $n=1$ 的能量值为 $E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$ ，这个能量值具有特殊的意义，称为零点能，它是粒子被无限高方势阱束缚在 $0 < x < a$ 区域内所具有的最低总能量，即基态能量。

基态能量的出现说明粒子的动能不可能为 0，这和经典理论是违背的，这是由于粒子的波粒二象性。

2.6.6 一维方势垒和隧道效应

现在来讨论质量为 m ，能量为 E 的粒子沿 x 轴正方向与如图所示的厚度为 D ，高度为 V_B 的方势垒发生散射的情形。



方形势垒可以表示为

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{if } x \leq 0 \text{ (区域一)}, x \geq D \text{ (区域三)} \\ V_B, & \text{if } 0 < x < D \text{ (区域二)} \end{cases}$$

由定态薛定谔方程，我们得到三个区域的薛定谔方程分别为：

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \begin{cases} -k^2\psi, & \text{if } x \leq 0 \text{ (区域一)}, x \geq D \text{ (区域三)} \\ \lambda^2\psi, & \text{if } 0 < x < D \text{ (区域二)} \end{cases}$$

其中， $k^2 = 2mE/\hbar^2$, $\lambda^2 = 2m(V_B - E)/\hbar^2$. 用类似方势阱的方法进行求解，可得：

$$\psi(x) = \begin{cases} \psi_1 = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}, & \text{if } x \leq 0 \text{ (区域一)}, x \geq D \text{ (区域三)} \\ \psi_2 = A_2 e^{ikx} + B_2 e^{-ikx}, & \text{if } 0 < x < D \text{ (区域二)} \\ \psi_3 = A_3 e^{ikx}, & x \geq D \text{ (区域三)} \end{cases}$$

区域一中 $A_1 e^{ikx}$ 表示沿 x 轴方向传播的入射波， $B_1 e^{-ikx}$ 表示反射波

如图给出了计算势垒穿透的波动图像，原来在区域一的入射势垒的粒子有通过区域二进入区域三的可能性，按照经典力学的观点，这几乎是不可能的。但是在量子力学中，一部分粒子将穿透势垒到达区域三，称为**隧道效应**。

粒子从区域一经二到达三的穿透概率或贯穿系数 P 等于三区透射波与一区入射波强度之比，即 $|A_3|^2/|A_1|^2$ ，在 $\lambda D \gg 1$ ，即势垒比较高，比较厚的情况下，由量子力学算得：

$$P = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} \approx \frac{16E(V_B - E)}{V_B^2} e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V_B - E)}D}$$

2.7 力学量的算符，本征值和测量值

定态薛定谔方程可以看做一个算符作用在波函数 $\psi(r)$ 上，得到一个能量数值 E 乘以同一状态 $\psi(r)$ ，这种等式被称为**本征方程**。这里算符代表力学量对量子态进行运算，以便求解方程得到状态的力学量的数值和波函数。

因此，在势场 $V(r)$ 中运动的单粒子的总能量算符是：

2.7.1 哈密顿算符：

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)$$

由更一般的含时间的薛定谔方程得到哈密顿算符的另一种算符：

$$H = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$$

通常在力学量 A 的上方加符号“ \widehat{A} ”，表示相对应的算符，它的本征方程就是

$$\widehat{A}\psi(r) = A\psi(r)$$

2.7.2 位置矢量算符

$$\widehat{r} = \{\widehat{x}, \widehat{y}, \widehat{z}\}$$

2.7.3 动量矢量算符

$$\widehat{p} = \{\widehat{p}_x, \widehat{p}_y, \widehat{p}_z\} = \left\{-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}\right\} = -i\hbar\nabla$$

2.7.4 非相对论动能算符

$$\widehat{T} = \frac{\widehat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

2.7.5 势能算符

$$\widehat{V} = \widehat{V}(r)$$

2.7.6 角动量关系算符

$$\widehat{L} = \widehat{r} \times \widehat{p} = -i\hbar \widehat{r} \times \nabla$$

在球坐标中，角动量算符的三个分量分别为：

$$\begin{cases} \widehat{L}_x = y\widehat{p}_x - z\widehat{p}_y = i\hbar(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}) \\ \widehat{L}_y = z\widehat{p}_x - x\widehat{p}_z = i\hbar(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}) \\ \widehat{L}_z = x\widehat{p}_y - y\widehat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \end{cases}$$

2.7.7 角动量平方算符

$$\widehat{L}^2 = \widehat{L}_x^2 + \widehat{L}_y^2 + \widehat{L}_z^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$$

2.7.8 算符的对易

为了计算的方便，我们引入量子括号： $[\widehat{H}, \widehat{G}] = \widehat{H}\widehat{G} - \widehat{G}\widehat{H}$ ，这个大概类似于柏松括号

若 $[\widehat{H}, \widehat{G}] \neq 0$ ，则我们称这两个算符是不对易的。

若 $[\widehat{H}, \widehat{G}] = 0$ ，则我们称这两个算符是对易的。

如果两个算符是对易的，那么说明他们可以同时被确定，同理我们知道如果两个算符是不对易的，那他们不能被同时确定

如果一个算符和 \hat{H} 对易，那么它不随时间变化，是个守恒量

2.8 氢原子的量子力学解

2.9 Φ 和 Θ 方程式的解和角动量

$$\lambda = l(l+1) \quad l = 0, 1, 2, 3$$

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

方程式的解角向波函数用 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 来进行表示
此时写出几个简单情况下的角向波函数

$$l = 0: \quad Y_{00}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$l = 1: \quad Y_{10}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$l = 2: \quad Y_{20}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

角动量平方算符的本征值即角动量平方的大小为：

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

量子数 l 与电子运动的角动量直接相关，通常把 l 称为轨道角动量量子数，简称**角量子数**。轨道角动量的大小为：

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

角动量在 Z 方向分量的本征值为：

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

我们要指出在旧量子论中 $L = n\hbar$, n 最小值取 1. 对 $n = 1$ 的情况, 按波尔理论 $L = \hbar$, 而按量子力学 l 的最小值为 0, 即 $L=0$, 而且 L 的取值为 $\sqrt{l(l+1)}\hbar$

另外还有一点, 角动量在 Z 方向分量数值是 $m\hbar$, 最大值为 $l\hbar$, 而不等于角动量本身数值 $\sqrt{l(l+1)}\hbar$.

2.9.1 R 方程式的解和能量

径向波函数除与主量子数 n 有关外, 还与角量子数 l 有关, 常用 n, l 来表示处于这种波函数的能量状态或电子, $l=0,1,2,3,4,5,6$ 的电子用字母 s,p,d,f,g,h,i 表示, 能态则用大写正体英文字母 S,P,D, F,G,H,I 表示, 字母前的数字表示 n

可以求出几个 n, l 值小时的径向波函数表达式为:

$$\begin{aligned} n = 1 : \quad R_{10}(r) &= 2 \frac{Z}{a_0} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \\ n = 2 : \quad R_{20}(r) &= 2 \frac{Z}{2a_0} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \\ n = 3 : \quad R_{30}(r) &= 2 \frac{Z}{3a_0} \left[1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2}{3} \frac{Zr^2}{3a_0}\right] e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \end{aligned}$$

由此可见, 描述氢原子状态的波函数由三个量子数 n, l, m 决定, 只要选取相印的 $R_{nl}(r)$ 和 $Y_{lm}(\theta, \phi)$, 将他们相乘就得到氢原子的总波函数 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ 的具体表达式。

2.10 氢原子中电子的概率密度分布

2.10.1 角向分布函数

角向分布函数表示: 处在束缚态 $u_{nlm}(r, \theta, \phi)$ 的氢原子 (类氢离子), 在 (θ, ϕ) 方向单位立体角内电子出现的概率。

$$W_{lm}(\theta, \phi) = |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 = N_{lm}^2 |P_{lm}(\cos \theta)|^2$$

由此我们可以观察到, 角向分布函数与方位角 ϕ 没关系

2.10.2 径向分布函数

径向分布函数表示: 处在束缚态 $u_{nlm}(r, \theta, \phi)$ 的氢原子 (类氢离子), 在半径 r 处单位厚度球壳内电子出现的概率。

$$W_{nl} = R_{nl} \cdot r^2$$

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

2.10.4 最可几半径

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

2.10.5 一系列重要的平均值

$$\langle r \rangle_{nlm} = \frac{n^2 a_0}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\}$$

当氢原子处于 $1s$ 状态时, 电子的 $\langle r \rangle$ 为 $\frac{3}{2} a_0$

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

当氢原子处于 $1s$ 状态时, 电子的 $\langle r^2 \rangle$ 为 $3a_0^2$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nlm} = \frac{Z}{n^2 a_0}$$

当氢原子处于 $1s$ 状态时, 电子的 $\langle \frac{1}{r} \rangle$ 为 $\frac{1}{a_0}$

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

当氢原子处于 1s 状态时, 电子的 $\langle \frac{1}{r^2} \rangle$ 为 $\frac{2}{a_0^3}$

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

当氢原子处于 1s 状态时, 电子的 $\langle \frac{1}{r^3} \rangle$ 为 $\frac{2}{a_0^3}$

2.11 量子数的物理意义

2.11.1 主量子数 n 和氢原子能

氢原子能量是量子化的, 氢原子能量取决于量子数 n. 称为主量子数

$$n = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon\hbar} \left\{ \frac{m_e}{2E} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

这和波尔的理论成果相同

对于给定的量子数 n: $l = 0, 1, 2, 3 \dots n - 1$

对于角量子数 l $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots, \pm l$

2.11.2 轨道量子数 l 和轨道角动量的大小

量子数 l 描述电子做轨道运动角动量的大小, 称为轨道角动量子数, 简称轨道量子数或角量子数。

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad l = 0, 1, 2, 3 \dots, n - 1$$

角动量可以等于 0, 这和波尔的 $L = n\hbar$ 不同

2.11.3 磁量子数 m 和轨道角动量的 z 分量

量子数 m 描述电子轨道角动量 z 分量, 称为磁量子数。

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

2.11.4 角动量矢量 L

经典的角动量矢量：大小和方向可以取任意值

量子的角动量矢量：

大小量子化：

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$$

方向：

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

L_x, L_y 没有固定的取值，但他们有期望：

$$\langle L_x \rangle = \langle L_y \rangle = 0$$

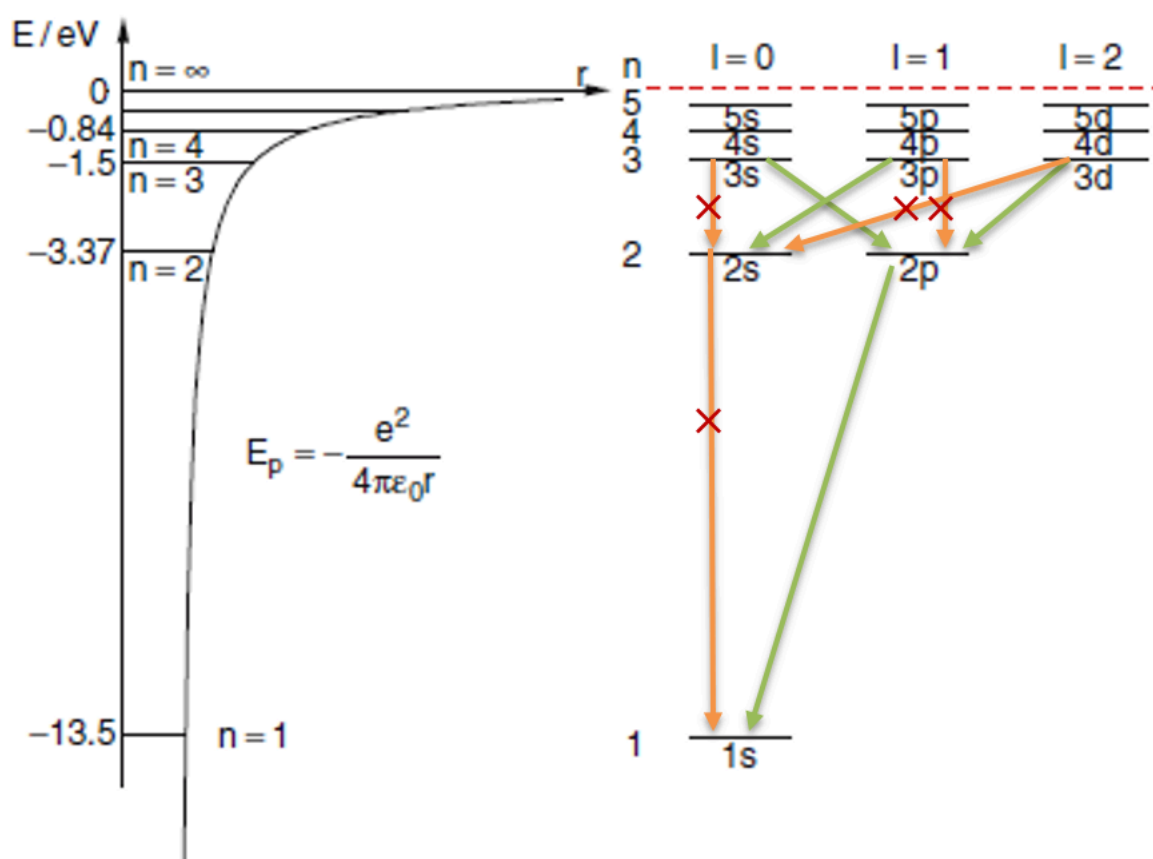
2.12 氢原子跃迁的选择定则

要求：

1. $\Delta n = n' - n = \text{任意值}$

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

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



3 电子自旋和原子能级的精细结构

3.1 原子的轨道磁矩和斯特恩——盖拉赫实验

3.1.1 原子的轨道磁矩

闭合轨道上的电子运动形成一个小电流环，小电流环可以看作一个磁偶极子，磁偶极矩为 $\mu_l = ISn = \frac{ev}{2\pi r} \pi r^2 \frac{-\vec{r} \times \vec{v}}{rv} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}$ 即：

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

对于氢原子，轨道角动量的大小 L 和在 z 方向的分量 L_z 分别为：

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$$

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

因而，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：

$$\mu_{lz} = -\frac{e}{2m_e}L_z = -m_l\mu_B \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

其中：

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

μ_B 是轨道磁矩的最小单元，称为**波尔磁子**

轨道磁矩在 z 方向的分量 μ_{lz} 和轨道角动量 z 分量 L_z 的比值是一个常数，称为电子的**轨道旋磁比**，用符号 γ_l 表示

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

3.1.2 磁矩和磁场的相互作用

磁矩 μ 在磁场 B 中具有势能，可以表示为：

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

由势能可以求出磁矩在磁场中所受到的力

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

式中, $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ 分别是 x, y, z 方向的单位矢量。它的直角坐标分量可写为:

$$\begin{aligned} F_x &= -\frac{\partial U}{\partial x} = \mu_x \frac{\partial B_x}{\partial x} + \mu_y \frac{\partial B_y}{\partial x} + \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial x} \\ F_y &= -\frac{\partial U}{\partial y} = \mu_x \frac{\partial B_x}{\partial y} + \mu_y \frac{\partial B_y}{\partial y} + \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial y} \\ F_z &= -\frac{\partial U}{\partial z} = \mu_x \frac{\partial B_x}{\partial z} + \mu_y \frac{\partial B_y}{\partial z} + \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \end{aligned}$$

磁矩受到的力矩:

$$\tau = \vec{\mu} \times \vec{B}$$

力矩的作用将引起角动量的变化

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

在均匀磁场中磁矩虽然不受静平移力的作用, 但仍要受到一个力矩的作用。

对于原子中的电子轨道磁矩, 我们有:

$$\tau = \frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\mu}_l \times \vec{B} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} \times \vec{B} = \vec{\omega} \times \vec{L}$$

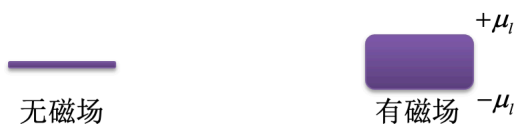
其中

$$\vec{\omega} = \frac{e}{2m_e} \vec{B} = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{B}$$

在均匀磁场中 **力矩垂直于角动量**, 不改变角动量的大小, 只改变角动量的方向。角动量 \vec{L} (从而轨道磁矩 μ_l) 绕磁场 \vec{B} 以恒定的角频率 ω 做拉莫尔进动

3.1.3 斯特恩-盖拉赫实验

经典结果: $\mu_{lz} \in [-\mu_l, +\mu_l]$



量子力学结果：

$$\text{空间取向量子化} \quad \mu_{lz} = -\frac{e}{2m_e} m_l \hbar = -m_l \mu_B$$

$$m_l = -l, -(l-1), \dots, (l-1), l$$



3.2 电子自旋和自旋——轨道相互作用

3.2.1 电子自旋

将电子看作一个带电的小球，原子中的电子除了围绕原子核的轨道运动之外，还有自旋运动，相应的自旋角动量为 \vec{S} ，与轨道角动量类似， \vec{S} 的平方值和 z 分量值分别有以下量子化关系

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

$$S_z = m_s \hbar$$

其中， s 是电子自旋角动量量子数，简称自旋量子数， m_s 是与自旋角动量

从氢原子的双分裂结果可以知道，自旋角动量的 z 分量只能取两个值，即 $2s+1=2$ ，由此得到电子自旋量子数 s 和磁量子数 m_s 分别为：

$$s = \frac{1}{2}, \quad m_s = \pm \frac{1}{2}$$

电子的自旋旋磁比的大小为：

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

电子的自旋磁矩 μ_s 和自旋角动量 S 以及他们的 z 分量之间存在以下关系:

$$\begin{aligned}\mu_s &= -\frac{e}{m_e}S = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar}S \\ \mu_{sz} &= -\frac{e}{m_e}S_z = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar}S_z\end{aligned}$$

其中, $g_s = 2$, 称做电子的自旋朗德 g 因子, 它可以表示为:

$$g_s = \frac{\|\mu_{sz}/\mu_B\|}{\|S_z/\hbar\|}$$

即以 μ_B 为单位的磁矩 z 分量与以 \hbar 为单位的角动量 z 分量的比值, 是一个无量纲的常数。

同理有 $g_l = 1$ 轨道磁矩也可以表示为:

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

3.2.2 自旋——轨道相互作用

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级分裂, 通常将这种相互作用称为**自旋——轨道相互作用**

在相对于电子静止的坐标系中, 相当于原子核位于 $-r$, 以速度 $-v$ 绕电子运动, 构成一个电流环, 电子就处在这个电流环产生的磁场内

$$B_e = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2 r^3} \vec{L}$$

则电子自旋磁矩 μ_s 在该磁场中具有取向势能

$$U = -\mu_s \cdot B_e$$

于是我们得到:

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

上式是在相对电子静止的坐标系中导出的，需要更换到实验室坐标系，1926年托马斯给出了相应的洛伦兹变换，变换的结果是上式乘一个 $\frac{1}{2}$ 即：

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

其中

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

表示自旋——轨道耦合作用能系数

对于 $l=0$ 的原子态，自旋——轨道耦合能等于 0，能级不分裂。

对于 $l \neq 0$ 的态，由于 $s = \frac{1}{2}$, \vec{S} 相对于 \vec{L} 有两个取向，平行于 \vec{L} 时， $\vec{S} \cdot \vec{L}$ 为正值，反平行于 \vec{L} 时，为负值，能级一分为二

3.2.3 总角动量

如果忽略自旋——轨道相互作用，则电子的自旋运动和轨道运动彼此独立，自旋角动量和轨道角动量的大小以及他们的 z 分量都不随时间改变，具有特定的取值。

但是，考虑自旋——轨道相互作用之后，电子的自旋磁矩在轨道运动产生的内磁场 B_e 中将受到一个力矩的作用，导致自旋角动量 S 随时间改变，不再是守恒量，有：

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{\mu}_s \times \vec{B}_e$$

即我们有：

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \zeta(r)\vec{L} \times \vec{S}$$

其中 $\zeta(r) = Ze^2/(4\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2 r^3)$ ，同时，轨道角动量受到一个相反的力矩，使得 \vec{L} 也不再是守恒量，其随时间的变化率为：

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \zeta(r)\vec{S} \times \vec{L}$$

引入电子的总角动量 \vec{J} , 即轨道角动量 \vec{L} 和自旋角动量 \vec{S} 的矢量和, 表示为

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

\vec{J} 的平方和 z 分量分别满足一般的角动量量子化关系

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

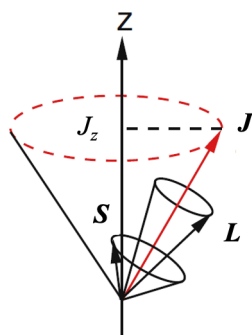
$$J_z = m_j \hbar$$

其中, j 是总角动量量子数, 描述其大小; m_j 是相应的磁量子数, 描述其 z 分量

$$\left. \begin{array}{l} \frac{d\vec{S}}{dt} = \zeta(r)\vec{L} \times \vec{S} \\ \vec{S} \times \vec{S} = 0 \end{array} \right\} \frac{d\vec{S}}{dt} = \zeta(r)(\vec{L} + \vec{S}) \times \vec{S} = \zeta(r)\vec{J} \times \vec{S}$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{d\vec{L}}{dt} = \zeta(r)\vec{S} \times \vec{L} \\ \vec{L} \times \vec{L} = 0 \end{array} \right\} \frac{d\vec{L}}{dt} = \zeta(r)(\vec{S} + \vec{L}) \times \vec{L} = \zeta(r)\vec{J} \times \vec{L}$$

\vec{L} 和 \vec{S} 受到的力矩都垂直于角动量矢量本身, 则 \vec{L} 和 \vec{S} 以相同的角速度 $\omega = \zeta(r)\vec{J}$ 围绕 \vec{J} 做拉莫尔进动, 大小不变, 方向不变



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

3.2.4 角动量相加法则和原子多重态

已知体系角动量 \vec{J}_1 和 \vec{J}_2 的量子数 j_1 和 j_2 , 总角动量量子数 j 的可能取值是什么?

对给定的 j_1 和 j_2 , 总角动量量子数的可能取值为:

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|$$

对给定的量子数 l 和 s 的单电子原子, 由此法则可以确定总角动量量子数 j 的可能取值为:

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

又 $s = \frac{1}{2}$, 所以:

$$j = l + \frac{1}{2}, |l - \frac{1}{2}|$$

3.3 氢原子能级的精细结构和超精细结构

3.3.1 自旋——轨道相互作用的修正

当 $l=0$ 时, 自旋——轨道相互作用的修正为 0

当 $l \neq 0$, j 有两个取值, $j = l \pm \frac{1}{2}$, 得到:

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

因此, 自旋——轨道相互作用使得氢原子 $l \neq 0$ 的能级产生分裂, 其中 $j = l + \frac{1}{2}$ 的能级上升, $j = l - \frac{1}{2}$ 的能级下降

3.3.2 电子动能的相对论修正

动能的相对论修正为:

$$\Delta E_T = T - T_0 = -\frac{1}{8} \frac{p^4}{m_e^3 c^2} = -\frac{T_0^2}{2m_e c^2}$$

在类氢离子的本征态下, 求其平均值, 我们得到:

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

动能的相对论修正造成氢原子 (类氢离子) 能级的**下降**

3.3.3 势能的相对论修正

$$\begin{aligned} l \neq 0 & \quad \Delta E_v = 0 \\ l = 0 & \quad \Delta E_v = -E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \end{aligned}$$

势能的相对论修正造成氢原子 (类氢离子) 能级的**上升**

3.3.4 类氢原子的总的相对论修正

(1) 自旋-轨道相互作用

$$\text{当 } l = 0 \text{ 时, } \quad \Delta E_{ls} = 0$$

$$\text{当 } l \neq 0 \text{ 时, } \quad \Delta E_{ls} = \begin{cases} -E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \frac{n}{2(l + \frac{1}{2})(l+1)}, & j = l + \frac{1}{2} \\ +E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \frac{n}{2l(l + \frac{1}{2})}, & j = l - \frac{1}{2} \end{cases}$$

(2) 动能的相对论修正

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

(3) 势能的相对论修正

$$\text{当 } l = 0 \text{ 时, } \quad \Delta E_V = -E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n}$$

$$\text{当 } l \neq 0 \text{ 时, } \quad \Delta E_V = 0$$

当 $l \neq 0$ 时，总修正

$$\begin{aligned}\Delta E &= \Delta E_{ls} + \Delta E_T + \Delta E_V = \Delta E_{ls} + \Delta E_T \\ &= -E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \frac{n[j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)]}{2l(l+\frac{1}{2})(l+1)} - E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{l+\frac{1}{2}} \right)\end{aligned}$$

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

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

当 $l = 0$ 时，总修正

$$\begin{aligned}\Delta E &= \Delta E_{ls} + \Delta E_T + \Delta E_V = \Delta E_T + \Delta E_V \\ &= -E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{0+\frac{1}{2}} \right) - E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n} = -E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{3}{4} - n \right)\end{aligned}$$

由于 $l = 0$, $s = 1/2$, 所以 $j = 1/2$,

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

最后我们得到。无论 l 是否为零，氢原子（类氢原子）精细结构总的能量修正公式为：

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

[例3.4] 计算氢原子 $n = 1, 2$ 能级的精细结构修正。

解: 对于 $n = 1$ 的能级, 只有 $1s$ 态, $l = 0$, $s = 1/2$, 所以 $j = 1/2$, 原子状态记为 $1^2S_{1/2}$

该能级的精细结构修正为

$$\begin{aligned}\Delta E_{1,1/2} &= -E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right) \\ &= -E_1 \frac{\alpha^2 1^2}{1^2} \left(\frac{3}{4} - \frac{1}{\frac{1}{2} + \frac{1}{2}} \right) \approx -1.81 \times 10^{-4} \text{ eV} \approx -1.46 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

对于 $n = 2$ 的能级,

对于 $2s$ 态, $l = 0$, $s = 1/2$, 所以 $j = 1/2$, 原子状态记为 $2^2S_{1/2}$

精细结构修正为

$$\begin{aligned}\Delta E_{2,1/2} &= -E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right) \\ &= -E_2 \frac{\alpha^2 1^2}{2^2} \left(\frac{3}{4} - \frac{2}{\frac{1}{2} + \frac{1}{2}} \right) \approx -5.66 \times 10^{-5} \text{ eV} \approx -0.456 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

3.3.5 氢原子光谱的精细结构

原子对应的跃迁要满足如下的选择定则:

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

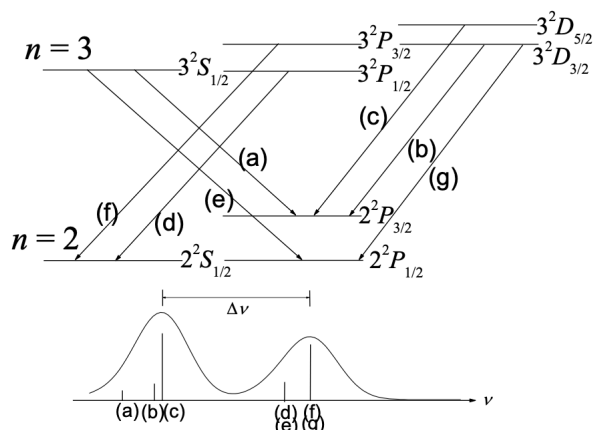
我们以氢原子光谱巴耳末系的 H_α 线为例讨论光谱的精细结构, 按照选择定则, H_α 线相应的精细结构跃迁如下图所示, 允许的跃迁有七个:

$$(a) 3^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{3/2}, (b) 3^2D_{3/2} \rightarrow 2^2P_{3/2},$$

$$(c) 3^2D_{5/2} \rightarrow 2^2P_{3/2}, (d) 3^2P_{1/2} \rightarrow 2^2S_{1/2},$$

$$(e) 3^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}, (f) 3^2P_{3/2} \rightarrow 2^2S_{1/2},$$

$$(g) 3^2D_{3/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}.$$



3.3.6 兰姆移位

兰姆移位指的是：对于氢原子的 $2s$ 和 $2p$ 能级，他们之间的能级并不吻合，而是存在一个能级差，其中 s 能级比 p 能级的高 0.035cm^{-1}

兰姆移位主要发生在 $j=1/2$ 时，当 $j>1/2$ 时兰姆移位不明显
发生兰姆移位的因素：

1. 真空极化：

氢原子的原子核（即质子）就使真空极化，吸引一部分负电荷靠近它，而将正电荷推离它。由于极化电荷的存在，质子的电场受到屏蔽。在一定距离处观察质子，它的有效电荷比原有值为小。距离愈小，有效电荷愈大。氢原子的 $2S_{1/2}$ 态电子距核较 $2P_{1/2}$ 态的电子为近，感受到的质子有效电荷较大，因此修正的能级位置相对要较低。

2. 自能修正：电子与自身产生的电磁场作用

真空中有虚光子，电子不断发射和吸收虚光子，产生电磁场，因而造成“零场强”的起伏，场强起伏的平均值虽然为零，但它的均方值不为零。这种场强起伏作用于原子中的电子上，使电子轨道发生随机的抖动而产生能级的微小变化。

3. 自旋磁矩：

Kusch实验： $|\mu_{sz}| \approx 1.00119 \pm 0.00005 \mu_B$

电子自旋g因子： $g_s = 2 \times (1.00119 \pm 0.00005)$

令： $g_s = 2(1+a)$

用 a 来表示 g 因子和2的差别，来表征**电子的反常磁矩**。

3.3.7 兰姆移位总结

氢原子的 $2S_{1/2}$ 态的Lamb移位

真空极化： ~ -27 MHz

自能修正： $\sim +1017$ MHz

反常磁矩： $\sim +68$ MHz

总计： ~ 1058 MHz

更精确的实验结果为： (1057.839 ± 0.012) MHz

3.4 氢原子能级的精细结构-超精细结构

3.4.1 原子核具有自旋角动量和相应的自旋磁矩

原子核的自旋会产生角动量 I ：其满足量子化关系：

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

其中 i 是核自旋角动量量子数。

自旋角动量为 I 的带正电荷的原子核具有相应的磁矩

$$\mu_l = \frac{g_l \mu_n I}{\hbar}$$

其中 $\mu_n = e\hbar/2M_p$, 称为核磁子。 M_p 为质子的质量, g_l 为原子核的 g 因子。

波尔磁子 $\mu_B = e\hbar/2m_e$, 显然有: $\mu_n/\mu_B = m_e/m_p = 1/1837$

核磁子大约是波尔磁子的 1/2000

3.4.2 原子核具有电四磁矩

3.4.3 原子核的自旋运动和电子运动相互作用

经过量子力学计算我们可以得到:

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

其中 F 为 I 和 J 的耦合, 即 F 从 $I+J$ 取到 $||I-J||$

对于氢原子或者类氢原子, 我们可以计算得到:

$$a = -2g_I \left(\frac{m_e}{M_p} \right) \frac{\alpha^2 Z}{n} E_n \frac{1}{j(j+1)(2l+1)}$$

对于氢原子的基态 $1^2S_{1/2}$

$$j = \frac{1}{2}, I = \frac{1}{2} \rightarrow F = 1, 0$$

基态能级分裂为两个超精细结构能级

能量修正分别为:

$$\Delta E = \begin{cases} +\frac{1}{4}a, & F=1 \\ -\frac{3}{4}a, & F=0 \end{cases}$$

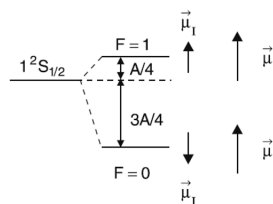
能级的间隔为 $\Delta E(F=1) - \Delta E(F=0) = a$

氢原子基态 ($n=1, l=0, j=1/2, Z=1$) 的系数 a 的表达式为

$$a = \frac{4}{3} g_I \left(\frac{m_e}{M_p} \right) m_e c^2 \alpha^4$$

质子的 g 因子

$$g_I = 5.58569477$$



3.5 碱金属原子的能级和光谱

3.5.1 碱金属原子的能级及量子数亏损

碱金属原子的能级与氢原子相似，价电子的状态同样可以用量子数 n, l, m 进行描述，基态为 ns 态

对于锂钠钾铷铯，基态的 n 分别等于 2, 3, 4, 5, 6, 7

原子实和氢原子的原子核不同，平均而言，价电子感受到的有效核电荷数不再是 1，而是一个大于 1 的值，设为 Z^* ，按照单电子的图像，可以将价电子的能量写为：

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

其中 μ 为电子和原子核的约化质量

由于有效核电荷数 Z^* 大于 1，能量应该比相同主量子数的氢原子能量低，我们把由此引起的能量降低称为轨道贯穿效应

主量子数 n 相同，轨道量子数 l 小的电子，出现在原子核附近的概率大，感受到的有效核电荷数也就越大，即：

$$Z^*ns > Z^*np > Z^*nd > \dots$$

则价电子的能量可表述为：

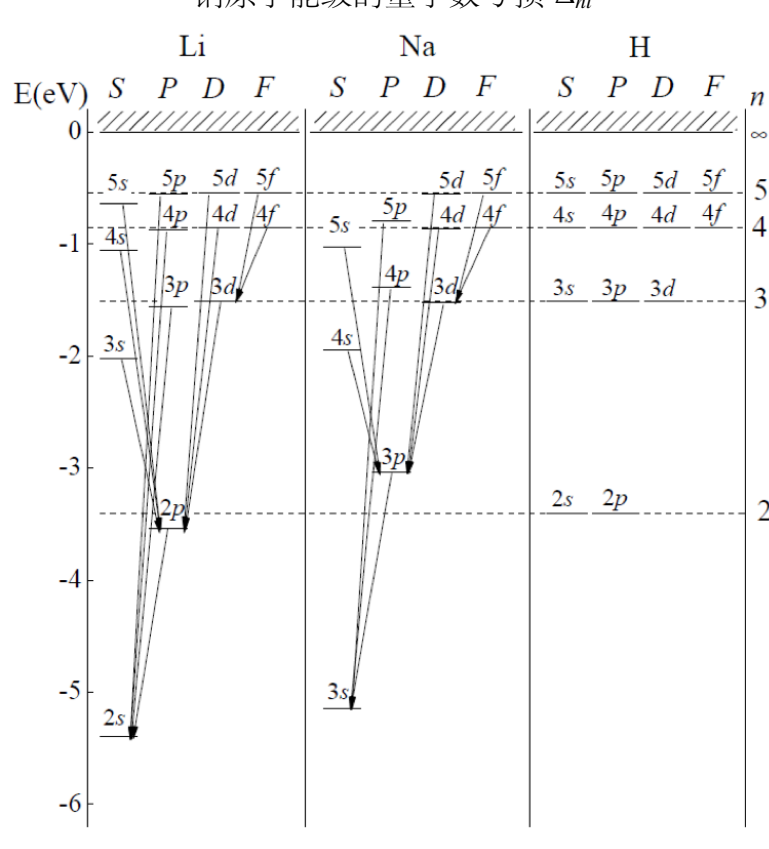
$$E_{nl} = -\frac{1}{2}\mu\alpha^2c^2\frac{Z_{nl}^{*2}}{n^2} = -\frac{1}{2}\mu\alpha^2c^2\frac{1}{n^{*2}}$$

其中， $n^* = n/Z_{nl}^*$ ，又 $Z_{nl}^* > 1$ ，所以 $n^* < n$ ，可以令 $n^* = n - \Delta_{nl}$ 则上式改写为：

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

l 大的价电子出现在原子核附近的概率小，贯穿弱，量子数亏损 Δ_{nl} 就小；反之， l 小的价电子出现在原子核附近的概率大，贯穿强，量子数亏损 Δ_{nl} 就大。

l	n	3	4	5	6	7	8
0		1.373	1.358	1.354	1.352	1.351	1.351
1		0.883	0.867	0.862	0.860	0.859	0.858
2		0.0110	0.0134	0.0145	0.0156	0.0161	0.0155
3		-	0.0019	0.0026	0.0029	0.0036	0.0043

钠原子能级的量子数亏损 Δ_{nl} 

锂原子和钠原子的能级图

3.5.2 关于 Δ_{nl} 的总结

1. 对于同一个原子, l 越大, Δ_{nl} 越小

2. 对于同一个原子, n 越大, Δ_{nl} 越小
3. 对于不同原子, 原子序数越大, Δ_{nl} 越大

3.6 碱金属原子的光谱

原子偶跃迁的选择定则为: $\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1$

3.6.1 主线系: $np \rightarrow 3s$

则谱线相应的波数为: $\tilde{\nu}_n = \frac{R}{(3-\Delta s)^2} - \frac{R}{(n-\Delta p)^2}, n=3,4,5 \dots$

3.6.2 漫线系 (第一辅线系): $nd \rightarrow 3p$

则谱线相应的波数为: $\tilde{\nu}_n = \frac{R}{(3-\Delta p)^2} - \frac{R}{(n-\Delta d)^2}, n=3,4,5 \dots$

3.6.3 锐线系 (第二辅线系): $ns \rightarrow 3p$

则谱线相应的波数为: $\tilde{\nu}_n = \frac{R}{(3-\Delta p)^2} - \frac{R}{(n-\Delta s)^2}, n=4,5,6 \dots$

3.6.4 基线系: $nf \rightarrow 3d$

则谱线相应的波数为: $\tilde{\nu}_n = \frac{R}{(3-\Delta d)^2} - \frac{R}{(n-\Delta f)^2}, n=4,5,6 \dots$

3.7 碱金属原子能级的精细结构

碱金属原子能级的精细结构分裂主要是自旋-轨道相互作用:

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

$$\Delta E_{ls} = \begin{cases} 0, & l=0 \\ \frac{\mu c^2 \alpha^4 Z_{fs}^{*4}}{2n^{*3}} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l + \frac{1}{2})(l+1)}, & l \neq 0 \end{cases}$$

对于 $l=0$ 的 S 态, 能级没有精细结构分裂; 对于 $l \neq 0$ 的态, 由于价电子的自旋量子数 $s = 1/2$, 其总角动量量子数 $j = l \pm 1/2$, 能量的修正值为:

$$\Delta E_{ls} = \begin{cases} \frac{\mu c^2 \alpha^4 Z_{fs}^{*4}}{2n^{*3}} \frac{1}{(l+1)(2l+1)} > 0, & j = l + \frac{1}{2} \\ -\frac{\mu c^2 \alpha^4 Z_{fs}^{*4}}{2n^{*3}} \frac{1}{l(2l+1)} < 0, & j = l - \frac{1}{2} \end{cases}$$

$j=l+1/2$ 的能级上移, $j=l-1/2$ 的能级下移, 能级间的裂距为:

$$\delta E_{ls} = \Delta E_{ls}(j=l+\frac{1}{2}) - \Delta E_{ls}(j=l-\frac{1}{2}) = \frac{\mu c^2 \alpha^4 Z_{fs}^{*4}}{2n^{*3}} \frac{1}{l(l+1)}$$

3.8 外场中原子

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

原子的总磁矩: $\mu = \mu_l + \mu_s + \mu_I \approx \mu_l + \mu_s$

$$\vec{\mu} = \mu_l + \mu_s = -\frac{\mu_B}{\hbar}(g_l \vec{L} + g_s \vec{S})$$

由于 $g_s = 2$ 和 $g_l = 1$, 原子的总磁矩也可以写为:

$$\vec{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{L} + 2\vec{S})$$

原子磁矩在外磁场 B 中具有取向势能:

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

外加磁场的强弱是相对内磁场而言的, 内磁场大小的数量级在 $0.1 \sim 100\text{T}$

3.8.1 弱磁场的情况

有 $\vec{j} = \vec{L} + \vec{S}$, 则 $\vec{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{J} + \vec{S})$

将 $\vec{\mu}$ 分解为两个分量, 一个平行于 \vec{J} 的分量, 记作 μ_j , 另一个垂直于 \vec{J} 的分量, 可以证明垂直分量的平均值为零。

经过一些复杂的计算, 我们最后得到:

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

其中

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

显然, 原子的有效磁矩 μ_j 是守恒量, 其大小和 z 分量分别为:

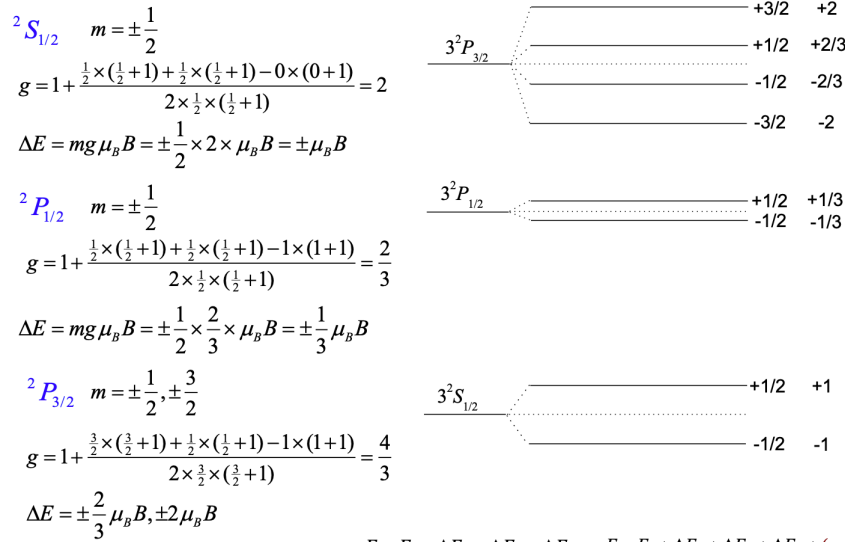
$$\mu_j = g_j \sqrt{j(j+1)} \mu_B$$

$$\mu_{jz} = -g_j m_j \mu_B \quad m_j = \pm j, \pm(j-1), \dots$$

则能级的间隔为:

$$\Delta E = g_l \mu_B B$$

以钠原子为例 (忽略下标j): 能级的塞曼分裂



$$E = E_n + \Delta E_T + \Delta E_V + \Delta E_{fs} \quad E = E_n + \Delta E_T + \Delta E_V + \Delta E_{fs} + (-\vec{\mu} \cdot \mathbf{B})$$

无外场的精细结构能级 有外场的能级塞曼分裂

在没有外磁场时, 精细结构谱线的频率 ν_0 满足: $\nu_0 = (E_2 - E_1)/h$,

加外磁场后两个能级会发生分裂，分裂后的能量为：

$$E'_2 = E_2 + m_2 g_2 \mu_B B, \quad E'_1 = E_1 + m_1 g_1 \mu_B B$$

光谱线的频率变为：

$$\nu = \nu_0 + \frac{\mu_B B}{h} (m_2 g_2 - m_1 g_1)$$

用波数表示为：

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + (m_2 g_2 - m_1 g_1) \mathfrak{A}$$

式中：

$$\mathfrak{A} = \frac{\mu_B B}{hc} = \frac{eB}{4\pi m_e c}$$

称为洛伦兹单位。当 $B=1\text{T}$ 时， $\mathfrak{A} = 0.466\text{cm}^{-1}$

3.8.2 强磁场的情况

当外磁场远大于原子内部磁场时（外磁场 $B > Z^4 T$ ），这是原子与外磁场的磁相互作用时主要的，先忽略自旋——轨道相互作用，则轨道角动量 L 和自旋角动量 S 都为守恒量

对于磁能级，产生光谱线的电偶极跃迁需要服从的磁量子数的选择定则：

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

在强磁场下，能量 E_2 和 E_1 会进行分裂，能量分别为：

$$E'_1 = E_1 + (m_{l1} + 2m_{s1})\mu_B B$$

$$E'_2 = E_2 + (m_{l2} + 2m_{s2})\mu_B B$$

以钠原子为例：能级的塞曼分裂

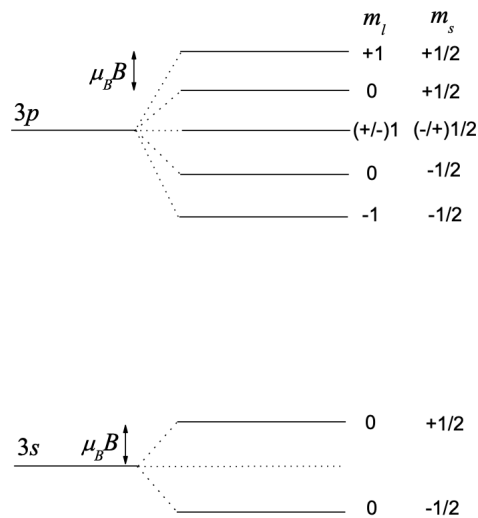
考察 3p和3s 能级

$$3s \quad m_l = 0, m_s = \pm \frac{1}{2}$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= (m_l + 2m_s)\mu_B B \\ &= (0 \pm 2 \times \frac{1}{2})\mu_B B = \pm \mu_B B \end{aligned}$$

$$3p \quad m_l = 0, \pm 1; m_s = \pm \frac{1}{2}$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= (m_l + 2m_s)\mu_B B \\ &= 0, \pm \mu_B B, \pm 2\mu_B B \end{aligned}$$



谱线的频率变为：

$$\nu = \frac{E'_2 - E'_1}{h} = \nu_0 + \frac{2\mu_B B}{h} \Delta m_s + \frac{\mu_B B}{h} \Delta m_l$$

当我用选择定则 $\Delta m_s = 0$, 则原式可以表示为：

$$\nu = \nu_0 + \frac{\mu_B B}{h} \Delta m_l$$

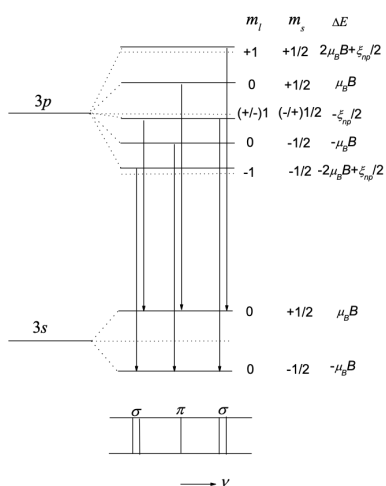
也可以用波数表示为：

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + \frac{\mu_B B}{hc} \Delta m_l = \begin{cases} \tilde{\nu}_0 + \mathcal{L} & \Delta m_l = +1 \\ \tilde{\nu}_0 & \Delta m_l = 0 \\ \tilde{\nu}_0 - \mathcal{L} & \Delta m_l = -1 \end{cases} \quad \leftarrow \text{选择定则 } \Delta m_l = 0, \pm 1$$

正常塞曼分裂

此时再考虑自旋轨道相互作用，这种修正对 $l=0$ 的 S 态为 0，量子力学的计算结果为：

$$\Delta E_{ls} = \xi_{nl} m_l m_s, \quad l \neq 0$$



3.8.3 塞曼谱线的偏振特性

$\Delta m = \pm 1$ 的跃迁对应 xy 平面内的电偶极振荡，称为 σ 偏振态

$\Delta m = 0$ 的跃迁对应 z 方向的电偶极振荡，称为 π 偏振

$\Delta m = -1$ 时，光子具有正螺旋性，即 σ^+ 偏振， $\Delta m = +1$ 时，光子具有负螺旋性，即 σ^- 偏振。

原子在磁场中能级产生磁分裂



在垂直于磁场方向加上一个频率为 ν 的电磁波

$$\nu = g_j \mu_B B / h \quad (\text{相邻磁能级的间隔})$$



强烈的共振吸收 (磁共振现象)

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)。

4 多电子原子的能级和光谱

4.1 氦原子的光谱与能级

4.1.1 有两套能级，一套能级时单重机构，另一套能级是三重结构的

4.1.2 三重态的能级比相应的单重态的能级低

4.1.3 $n=1$ 的原子态不存在三重态

4.2 泡利不相容原理和交换效应

4.2.1 全同性原理和波函数的交换对称性

微观粒子如电子，质子，中子，光子等具有静止质量，电荷，自旋，磁矩等固有属性，这些属性不受外界作用的影响，故称为粒子的内禀属性。

内禀属性都相同的微观粒子称为全同粒子

对于两个全同粒子，在波函数重叠的区域，本质上无法分辨它们。全同粒子的这种不可分辨性使得在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，这称为全同性原理。

4.2.2 泡利不相容原理

泡利认为在多电子原子中，不能有任何两个电子处于完全相同的状态。

为了解释实验现象，波尔引入了第四个量子数，即自旋量子数 m_s 。泡利不相容原理的另一种表述为：原子中不能有任何两个电子具有完全相同的四个量子数 (n, l, m_l, m_s) 。

泡利不相容原理的实质：费米子体系的波函数一定是交换反对称的

4.3 两个电子的自旋波函数

单个电子的自旋状态： $s = 1/2; m_s = \pm 1/2$

单电子的自旋波函数：自旋朝上的 $m_s = +1/2$ 的态： σ^+

自旋朝下的 $m_s = -1/2$ 的态： σ^-

引入总自旋角动量 \mathbf{S}

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

$$S_z = M_S \hbar$$

总自旋角动量 \mathbf{S} 是两个电子的自旋 \mathbf{s}_1 和 \mathbf{s}_2 的矢量和

$$\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$$

单电子的自旋量子数

$$s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$$

总自旋量子数 S 的取值为

$$S = 0, 1$$

$$S = 0 \text{ 时 } M_S = 0$$

$$S = 1 \text{ 时 } M_S = -1, 0, +1$$

两电子体系的总自旋波函数:

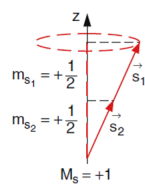
$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2}$$

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

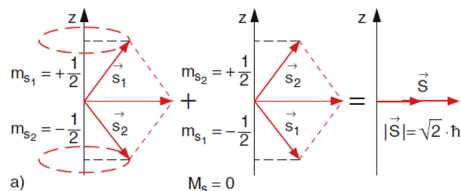
$$\text{交换反对称 } \chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma_+(1)\sigma_-(2) - \sigma_-(1)\sigma_+(2)], \quad M_S = 0 \quad S = 0$$

$S=1$ 三重态

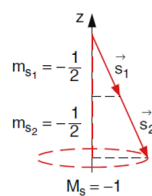
$$\sigma_+(1)\sigma_+(2)$$



$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma_+(1)\sigma_-(2) + \sigma_-(1)\sigma_+(2)]$$



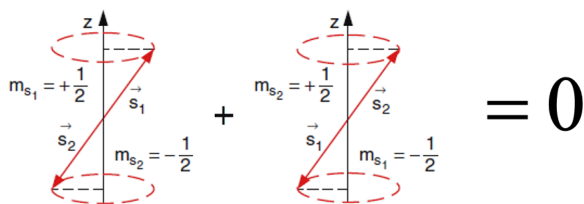
$$\sigma_-(1)\sigma_-(2)$$



两个电子的自旋取向看作是“平行”的

$S=0$ 单重态

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma_+(1)\sigma_-(2) - \sigma_-(1)\sigma_+(2)]$$



两个电子的自旋取向看作是“反平行”的

4.3.1 氦原子的波函数与交换效应

氦原子的总波函数可以写成空间以及自旋波函数的乘积，即：

$$\psi(q_1, q_2) = u(r_1, r_2)\chi(s_1, s_2) \quad (6)$$

其中 $u(r_1, r_2)$ 是两个电子的空间波函数， $\chi(s_1, s_2)$ 是两个电子的自旋波函数。泡利不相容原理说总波函数应该满足交换反对称性，则二者一个为对称另一个为反对称

体系总空间波函数 $u(r_1, r_2) = u_{n_1 l_1 m_1}(r_1)u_{n_2 l_2 m_2}(r_2)$ ，即体系的空间波函数取决于 n, l, m

1. **氦原子基态**：两个电子都处在能量最低的 1s 态，电子组态记为 $1s^2$ 。此时两个电子的三个量子数均相同，即 $n=1, l=0, m_l=0$ ，此时的空间波函数只能是交换对称的，则自旋波函数只能是交换反对称的，即氦原子基态只存在自旋反平行的单重态。

基态的能量未经修正为： $E_g = 4E_0 = -108.8\text{ev}$ ，未经修正的电离能 $I.P. = 54.4\text{ev}$ 而电子间库伦斥力修正 $\Delta E = \frac{5}{8}(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0})Z$ ，对于氦原子 $\Delta E = 34\text{ev}$

则修正后的基态能量为 $E_g = -74.8\text{ev}$ ，修正后的电离能为 $I.P. = 20.4\text{ev}$

2. **氦原子激发态**氦原子的激发态是指一个电子处在 1s 态，另一个电子处在 nl 态的单电子激发态，电子组态表示为 $1s nl$

忽略库伦斥力势能的氦原子空间波数为交换对称或交换反对称，体系的总能量为 $E_{1,snl} = -54.4\text{ev} - \frac{1}{2}m_e c^2 \alpha^2 \frac{22}{n^2}$ ，交换对称的能量和交换反对称的能量是简并的，称为交换简并。

现在考虑两个电子库伦斥力势能的修正，对于空间交换对称态好交换反对称态，其平均值为：

$$\Delta E_S = C + J \quad \Delta E_A = C - J \quad (7)$$

对于交换对称的空间波函数，自旋波函数一定是交换反对称的单重态，此时氦原子的能量为： $E_S = E_{n_1} + E_{n_2} + C + J$

而对于交换反对称的空间波函数，自旋波函数一定是交换对称的三重态，此时氦原子的能量为： $E_A = E_{n_1} + E_{n_2} + C - J$

考虑了两个电子之间的库伦斥力修正以后，能级按照单重态和三重态进行分裂，并且三重态的能级低于单重态的能级

交换能 J 造成了能级按照单重态和三重态进行分裂，这种效应称为交换效应

4.4 多电子原子的电子组态和壳层结构

4.4.1 多电子原子的中心力场近似和电子组态

单电子的能量与氢原子不完全相同，不仅与主量子数 n 有关，而且与轨道量子数 l 有关。这是因为，对其中一个电子而言，其他 $N-1$ 个电子的平均场对原子核有一定的屏蔽作用

则有效电荷核数 Z^* 和该电子的状态量子数 n, l 有关，记为 Z_{nl}^* ，且有 $1 < Z_{nl}^* < Z$ ，则单电子的能量可以表示为：

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

通常用小写字母 s, p, d, f, \dots 表示单个电子 $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ 的状态，用各电子状态量子数 n, l 合起来表示原子的电子组态。例如，氦原子基态的两个电子都处在 $1s$ 态，所以电子组态 $1s1s$ ，或 $1s^2$

4.4.2 原子的壳层结构和元素周期律

1. **原子的壳层结构**：通常把具有相同量子数 n, l 的电子称为同一支壳层，用小写字母 s, p, d, f, \dots 表示 $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ 的支壳层。在中心力场近似下单电子的状态由四个量子数 (n, l, m_l, m_s) 描述。

n, l 相同而 m_l, m_s 不同的可能状态数为 $2(2l+1)$ ，每一个支壳层可以容纳的最大电子数为：

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

具有相同量子数 n 的不同支壳层 (l 不同) 具有粗略相同的能量, 通常称其为属于同一壳层。通常用大写字母 K, L, M, N, O, P, ... 表示 $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ 的壳层。当 n 一定时, l 可以有 n 个取值, 因此每一个壳层可以容纳的最大电子数目为:

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

2. 基态原子的核外电子分布

决定基态原子的核外电子分布的原则有两条, 其一是泡利不相容原理, 它决定了各壳层, 支壳层可以容纳的最大电子数目; 其二是能量最低原则, 按照壳层能量的高低, 电子由低到高依次排布, 使得原子能量最低。

核外电子依次填充支壳层的次序可以用一个经验规律来描述: (1) 按照 $n+l$ 值增大的次序填充 (2) 当 $n+l$ 值相同时, 按照 n 增大的次序填充。

3. 元素周期律、

硼的核电荷数比铍增加了 1, 但 $2p$ 电子的轨道贯穿较弱, 有效核电荷数比铍小, 因而电离能比铍小。

到了氧原子, $2p$ 上多出一个电子, 它的 m_l 必定与原子的三个电子中的一个相同, 受泡利原理的限制, 它的自旋一定与原来的三个电子相反, 而自旋反平行的电子趋于靠近, 使能量增大, 因此电离能减少。

4.4.3 电子组态能级的简并度

1. 不同电子的电子组态

考察 ν 个电子的电子组态, 如果这 ν 个电子的 n, l 均不相同, 则该电子组态可能的状态数, 即组态能级的简并度为:

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

2. 等效电子

我们把处在同一壳层, 具有相同的 n, l 值的电子称为等效电子。如果 ν 个电子是等效电子, 电子组态是 $(nl)^\nu$

一般而言, 对于等效电子组态 $(nl)^\nu$, 可能的状态数, 即组态能级的简并度为组合数:

$$G = C_{2(2l+1)}^\nu$$

对于氦原子的激发态电子组态 $1s2s$, 简单计算得到 $G = 4$, 如果是氦原子的基态组态 $1s^2$, 则 $G = C_2^2 = 1$

4.5 多电子原子的原子态和能级

第一个重要的修正为剩余静电势修正, 它是电子-电子间的静电斥力势能去除球对称平均场后剩余的部分; 另一个比较重要的修正是自旋-轨道相互作用

4.5.1 LS 耦合

剩余静电势远大于自旋-轨道相互作用的情形称为罗素-桑德斯耦合, 即 LS 耦合

1. 剩余静电势引起的电子组态分裂

由于剩余静电势的存在, 每个价电子受到其他电子非中心力的作用, 从而也受到一个力矩的作用, 单个电子的轨道角动量不再守恒

各个电子轨道角动量耦合成的总轨道角动量 L 是守恒的。

$$L = \sum_{i=1}^{\nu} l_i$$

总轨道角动量的平方 L^2 及其 z 分量 L_z 的本征值分别为:

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

$$L_z = M_L \hbar \quad M_L = \pm L, \pm L - 1, \dots, 0$$

其中, L 是总轨道角动量量子数, M_L 是相应的磁量子数, L 和 M_L 是好量子数

同样，各个电子的自旋角动量耦合成的总自旋角动量 S 也是一个守恒量；

$$S = \sum_{s=1}^N s_i$$

总轨道角动量的平方 S^2 及其 z 分量 S_z 的本征值分别为：

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

$$S_z = M_S \hbar \quad M_S = \pm S, \pm S - 1, \dots, 0$$

给定 L, S 值的能级对 M_L 和 M_S 仍然是简并的，简并度为： $(2L+1)(2S+1)$ 。

在光谱学中将这简并的 $(2L+1)(2S+1)$ 个态的集合称为原子多重态，计作 $^{2S+1}L, 2S+1$ 称为谱项的多重数。用大写字母 S, P, D, F ，等表示 $L=0,1,2,\dots$ 的状态

2. 多重态能级的精细结构

由于自旋-轨道相互作用，内磁场的力矩使得 L 和 S 不再是守恒量， M_L 和 M_S 不再是好量子数，但由于外力矩为 0，原子的总角动量 J 是守恒量。

$$J = L + S$$

总轨道角动量的平方 J^2 及其 z 分量 J_z 的本征值分别为：

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

$$J_z = M_J \hbar$$

其中总轨道角动量子数 J 和相应的磁量子数 M_J 是好量子数：

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

$$M_J = \pm J, \pm J - 1 \dots 0$$

对于 ^{2S+1}L 原子，其分裂为 $2\min(L,S)+1$ 个精细能级结构
朗德间隔定则：

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之间的间隔为:

$$E_j - E_{j-1} = \hbar^2 \xi(L, S) J$$

4. 等效电子组态的原子多重态

对于只有两个等效电子的组态 $(nl)^2$, $L+S$ 必须为偶数。原因是: 泡利不相容原理要求多电子体系的波函数必须是交换反对称的。

对于满支壳层电子组态 $(nl)^{2(2l+1)}$, 对于满支壳层的等效电子组态 $(nl)^v$ 和 $(nl)^{2(2l+1)-v}$, 它们具有相同的原子态谱项。

例如, $2p^4$ 和 $2p^2$ 有相同的多重态 $^3P_{0,1,2}, ^1D_2, ^1S_0$

对于包含一组或若干组等效电子的电子组态, 先要确定每组等效电子的谱项, 总的谱项再由不同的谱项耦合得到。

4.5.2 jj 耦合

下面讨论另一种极端的情形, 即自旋-轨道相互作用远大于剩余静电势的情形。

首先忽略剩余静电势, 只考虑自旋-轨道相互作用, 这时原子的总角动量 $\vec{j} = \vec{m} + \vec{s}$ 是守恒量。用量子数 (n, l, j, m_j) 来描述这个电子的状态。

单电子的自旋-轨道相互作用能为:

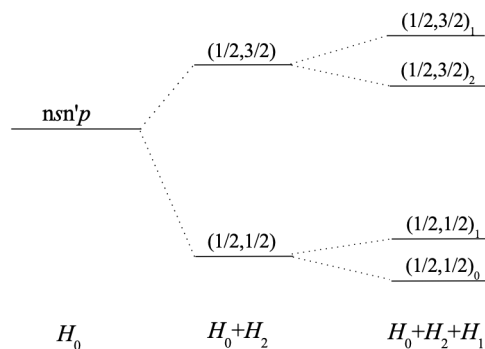
$$\Delta E_{n,l,j} = \frac{\hbar^2}{2} \xi(n, l) [j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}]$$

总的自旋-轨道相互作用引起的能量修正:

$$\Delta E = \sum_{i=1}^v \Delta E_{n_i, l_i, j_i}$$

显然, 电子组态能级的简并部分将部分撤除, 能级按照 j_i 的不同组合产生分裂, 其中最小的 j_i 的组合能级最低。对于 v 个电子的组态, 通常用 (j_1, j_2, \dots, j_v) 表示在 jj 耦合下的原子多重态。

在此基础上, 进一步考虑剩余静电势的作用。此时单电子的 j 不再是守恒量, 原子的总角动量 J 是守恒量, 能级按照总角动量 J 进一步分裂, 相应的原子态用 $(j_1, j_2, \dots, j_n)_j$ 来表示。



LS 耦合和 jj 耦合是两种极端的情况, 由此可见, 原子的基态和轻元素的低激发态通常采用 LS 耦合, 而 jj 耦合一般出现在重元素的原子或者某些高激发态中。

4.5.3 洪特定则与原子基态

1925 年, 洪特提出了一个经验法则, 用以确定在**典型的 LS 耦合**下, 给定电子组态的所有可能原子态的能量次序, 称为洪特定则:

1. 能量最低的原子态必定具有泡利原理所允许的最大 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 $(nl)^v$, 当 $v < 2l+1$, 即不到半满支壳层的情形, 一个多重态中 J 值最小的状态能量最低, 而在 $v > 2l+1$ 时, 一个多重态中 J 值最大的状态能量最低

4.5.4 外磁场中的多电子原子能级分裂

在外磁场中，原子磁矩的取向势能将引起原子能级的进一步分裂，对 M_j 的简并也会撤除

与单电子原子类似，多电子原子的总有效磁矩可以表示为：

$$\mu_j = g_j \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J}$$

其中 g_j 是朗德因子，如果原子能级是 LS 耦合，则有：

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

于是，外磁场引起的能量变化即塞曼分裂为：

$$\Delta E = M_j g_j \mu_B B$$

4.5.5 选择定则和多电子原子的光谱

拉波特定则：跃迁只允许在宇称相反的态之间发生

一般情况，原子光谱只涉及单电子的跃迁，即跃迁只涉及一个电子 n 和 l 的改变，则该选择定则可简化为：

$$\Delta l = \pm 1$$

除了普遍满足的拉波特定则之外，对 LS 耦合和 jj 耦合下的能级，还有其他的选择定则

*LS*耦合:

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

*jj*耦合

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta j = 0, \pm 1 \quad (\text{跃迁电子}) \\ \Delta J = 0, \pm 1 \quad (J = 0 \rightarrow J = 0 \text{ 除外}) \\ \Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (\text{当 } \Delta J = 0 \text{ 时, } M_J = 0 \rightarrow M_J = 0 \text{ 除外}) \end{array} \right.$$

4.6 原子的内层能级和特征 X 射线

4.6.1 X 射线发射谱

1. 连续谱: 轫致辐射。

当 X 射线管上所加的电压一定时, 连续谱存在一个最短波长 λ_{min} , 其数值和靶材料无关。事实上, 我们有:

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eU}$$

2. 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, 其波长与加速电压无关, 只与靶材料有关, 因此称为特征谱

对于 K_α 线, 莫塞莱给出的经验公式为:

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

对于 L_{α} 线, 莫塞莱给出的经验公式为:

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

对照类氢原子的光谱公式, $K_{\alpha}X$ 射线对应的是电子由 $n=2$ 态向 $n=1$ 态的跃迁, 但由于泡利原理, 只有在 $n=1$ 壳层出现空位时, 这种跃迁才能发生。由于 $n=1$ 壳层中剩余的一个电子的屏蔽, 跃迁电子感受的有效核电荷数是 $Z-1$, 所以在上式中, 用 $(Z-1)^2$ 代替了类氢原子光谱公式中的 Z^2 , 而 $L_{\alpha}X$ 射线则是当 $n=2$ 壳层出现空位时, $n=3$ 的电子向 $n=2$ 跃迁发出的, 此时的有效电荷只有 $Z-7.4$ 。

4.6.2 俄歇电子能谱和荧光产额

原子内壳层出现空位形成的电离态是激发态, 一种途径是通过辐射特征 X 射线, 也可以通过另外一种不辐射 X 射线的过程退激发: 外层电子填补空位释放的能量使另一个外层电子电离。

这一现象称为俄歇效应, 也称作内光电效应, 发射的电子称为俄歇电子。

5 分子结构和分子光谱

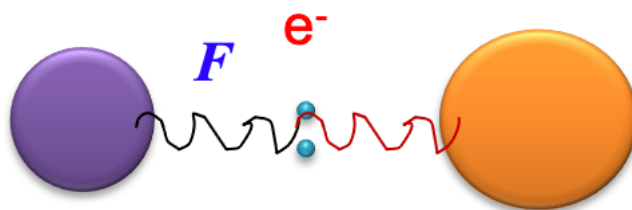
5.1 分子能级结构和光谱概述

5.1.1 价电子的能量估算

取 $r_0 = 0.1nm$, 可以得到价电子的能量范围为 $1 \sim 10eV$

5.1.2 核振动

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 。



核振动的能量大约为： $E_v = 10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ eV}$

5.1.3 核转动

核振动的能量大约为： $E_v = 10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ eV}$

5.1.4 分子光谱

1. 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。

2. 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，波长为几微米的数量级。

3. 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。

5.2 分子的化学键

组成分子或晶体的相邻原子之间有相互吸引作用，这种相互作用称为化学键。参与化学键的主要是原子的价电子。根据性质的不同，化学键主要有离子键、共价键和金属键。

5.2.1 共价键

原子通过共用价电子获得惰性原子的电子组态

我们介绍共价键时以最简单的 H_2^+ 分子离子为例来进行说明

在一般情况下, H_2^+ 基态电子波函数与两个氢原子的基态波函数均不相同, 可以用它们的线性组合来近似, 这个近似称为原子轨道的线性组合近似。

5.2.2 离子键

原子通过转移电子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。

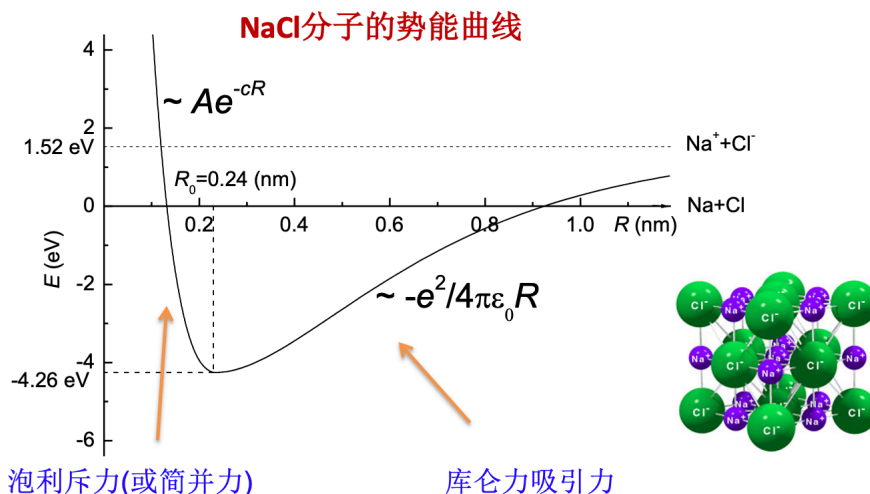


转移价电子

Na 电离能 5.14 eV, Cl 电子亲和势 3.62 eV。

$\text{Na} + \text{Cl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ 需要花费 $5.14 - 3.62 = 1.52$ eV 的能量。

当两个离子靠的很近时, 两个离子的电子波函数将会重叠, 产生很强的斥力, 这种斥力的本质不只是简单的电子之间静电库伦斥力, 还有源自泡利不相容的相互作用力, 这种斥力称为泡利斥力(简并力)



Na原子和Cl原子通过离子键形成NaCl分子时，能量降低了4.26 eV，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**。

分子轨道表示为原子轨道的线性组合

即LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)近似

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

量子力学的变分方法，得到

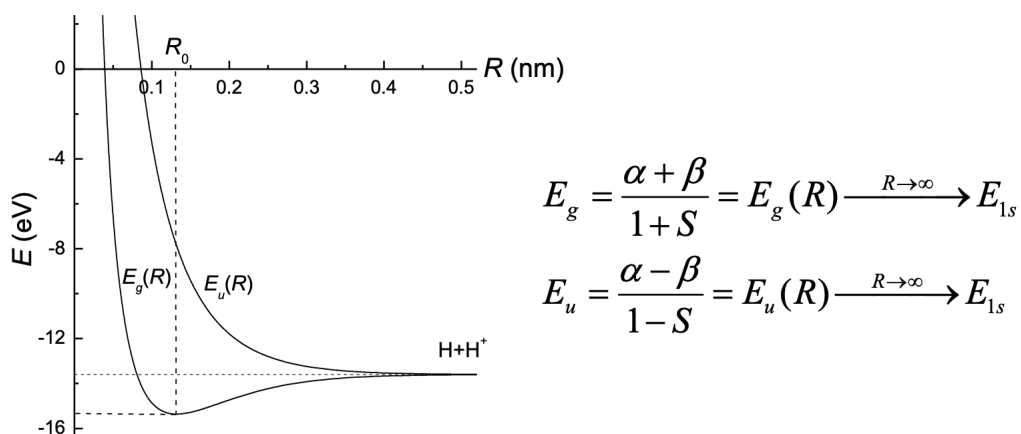
$$\begin{aligned} \psi_g &= \frac{1}{\sqrt{2+2S}} [u_{1s}(r_a) + u_{1s}(r_b)] & E_g &= \frac{\alpha + \beta}{1+S} \\ \psi_u &= \frac{1}{\sqrt{2-2S}} [u_{1s}(r_a) - u_{1s}(r_b)] & E_u &= \frac{\alpha - \beta}{1-S} \end{aligned}$$

上式中 α 主要与粒子间的库仑斥力有关，称为库伦积分， β 称为交换积分， S 称为重叠积分。

上式中下标 g 和 u 表示波函数 ψ 关于两个质子连线中点的空间反演对称性，即宇称，偶宇称用下标 g 表示；奇宇称用下标 u 表

示。

其中 ψ_g 是成键轨道， ψ_u 是反键轨道



成键轨道 ψ_g ：在 $R_0 = 0.132$ nm 处有一个极小， $E_g(R_0) = -15.37$ 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 $\beta = \int u_{1s}(r_a) \hat{H} u_{1s}(r_b) d\tau < 0$

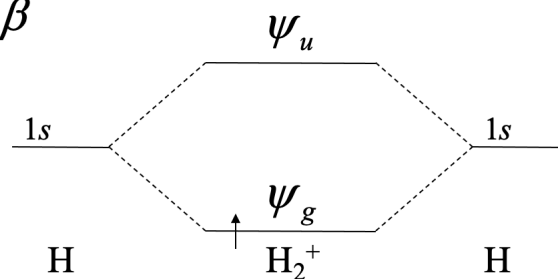
精确值： $R_0 = 0.106$ nm

此时： $E_g = E_{1s} - 2.79$ eV

$\alpha = 0.97 E_{1s} \approx E_{1s}$

令 $S = 0$ $E_g = E_{1s} + \beta$

$E_u = E_{1s} - \beta$



5.3 双原子分子的能级和光谱

5.3.1 波恩-奥本海默近似

在波恩-奥本海默近似下，考虑到核运动速度远小于电子的运动速度，将电子运动和核运动分开处理。

5.3.2 双原子分子的转动能级和转动光谱

设双原子分子中两个原子核的质量分别为 m_a, m_b , R_0 为平衡核间距，两个原子核到质心的距离分别为 r_a, r_b , 则刚性转子的转动惯量:

$$I = m_a r_a^2 + m_b r_b^2 = \mu R_0^2$$

其中 $\mu = m_a m_b / (m_a + m_b)$ 是两个原子核的折合质量。按照经典力学，转子的转动能 E_r 为:

$$E_r = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{L^2}{2I}$$

而角动量的本征值即角动量平方的大小为:

$$L^2 = \lambda \hbar^2 = J(J+1)\hbar^2 \quad J = 0, 1, 2, 3 \dots$$

于是有转动能:

$$E_r = E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, 3 \dots$$

J 称为转动量子数，可见分子转动能也是量子化的。相邻两个转动能级之间的间隔是:

$$\Delta E_j = E_j - E_{j-1} = \frac{\hbar^2}{2I} [J(J+1) - (J-1)J] = \frac{\hbar^2}{I} J$$

纯振动光谱只存在于极性分子中

纯转动的电偶极跃迁的选择定则是:

$$\Delta J = \pm 1, \Delta M_J = 0, \pm 1$$

可见转动只能在相邻的能级之间跃迁，相应谱线的波数为：

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

在上式中， $B = \frac{\hbar}{4\pi I c} = \frac{\hbar}{4\pi\mu R_0^2 c}$ 称为转动常数

例如， $J = 1 \leftarrow J = 0$ 谱线的波数为 $2B$ 。在分子光谱中，通常约定跃迁的写法，高能态写在前面，低能态写在后面，“ \leftarrow ”表示吸收，“ \rightarrow ”表示发射

HF分子远红外吸收光谱

跃迁 $J' \leftarrow J$	1 \leftarrow 0	2 \leftarrow 1	3 \leftarrow 2	4 \leftarrow 3	5 \leftarrow 4	6 \leftarrow 5	7 \leftarrow 6
谱线波数(cm^{-1})	41.08	82.19	123.15	164.00	204.62	244.93	285.01
谱线间隔(cm^{-1})		41.11	40.96	40.85	40.62	40.31	40.08

(1) 谱线间隔大致相等

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

获得分子平衡构型

(2) 谱线强度分布

室温下分子的热运动能量远大于转动能级的间隔，因此室温下有很多分子处于各个转动激发态，在有大量分子存在的热平衡系统中，初态为不同转动量子态的谱线均存在，最强的谱线也不是 $J = 1 \leftarrow J = 0$

5.3.3 离心畸变修正

远红外光谱数据显示，谱线间隔虽然大致相等，基本符合刚性转子模型，谱线间隔随量子数 J 的增大逐步缩小

如图所示，在 R_0 处有一个极小值，在偏离平衡位置不太大的情况下，势能曲线可以用抛物线来近似表示，原子核之间近似受到

一个弹性力的作用：

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

通过平衡时离心力与弹性力相等，我们得到转动能量的修正表达式：

$$E_J = hc[BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2]$$

在上式中， $B = \frac{\hbar}{4\pi\mu R_0^2 c}$ ，即转动常数； $D = \frac{\hbar^3}{4\pi k \mu^2 R_0^6 c}$

相邻谱线之间的间隔为：

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

5.3.4 双原子分子的振动能级和振动光谱

原子核之间的力近似为弹性力，相应的弹性势能为：

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

按照经典力学，谐振子的振动频率为：

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

于是得到振动本征能量的表达式：

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

v 称为振动量子数，则有简谐振动的能量也是量子化的，间距为 $h\nu_0$ ；同时存在振动零点能，为 $h\nu_0/2$

在谐振子模型下，振动的电偶极跃迁选择定则为 $\Delta v = \pm 1$

可见只有相邻的振动能级之间才可以发生电偶极跃迁，相应谱线的波数为：

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

5.3.5 振动的非谐性修正

考虑高次修正，势能的表达式：

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

量子力学的计算给出这种非简谐振动的能量为：

$$E_v = hv_0(v + \frac{1}{2}) - hv_0\eta(v + \frac{1}{2})^2, \quad v = 0, 1, 2, 3$$

上式中， η 称为非谐性常数，其值远小于 1。因此，振动能级不再是等间隔的，能级间隔随振动量子数 v 增大而逐渐减少。

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

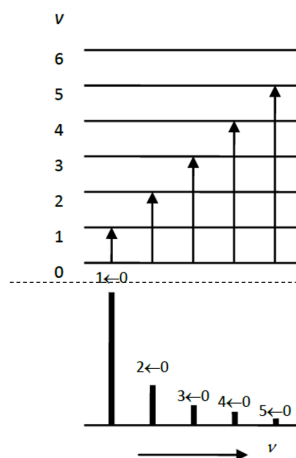
$$\tilde{\nu}(1 \leftarrow 0) = \tilde{\nu}_0 - 2\eta\tilde{\nu}_0 \quad \text{基频带}$$

2 \leftarrow 0谱带

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

3 \leftarrow 0谱带

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



双原子分子的振动能级和光谱带系

考察 $(v', j') \leftarrow (v, j)$ 的跃迁，不考虑离心畸变，则产生的谱线的波数为：

$$\hat{\nu} = \frac{1}{hc} [(E_{v'} + E_{j'}) - (E_v + E_j)] = \hat{\nu}(v' \leftarrow v) + B'J'(J' + 1) - BJ(J + 1)$$

同一电子态的低振动态 B' 和 B 相差甚小，可认为 $B' \approx B$ ，振动光谱的转动量子数的选择定则与纯转动光谱的相同，即 $\Delta J = \pm 1$

对应 $\Delta J = +1$ ，即 $J' = J + 1$ ，得到一系列谱线，其波数比 $\hat{\nu}$ 大，称为 R 支，其波数为：

$$\hat{\nu} = \hat{\nu} + 2B(J + 1)$$

对应 $\Delta J = -1$, 即 $J' = J - 1$, 得到一系列谱线, 其波数比 $\hat{\nu}$ 小, 称为 P 支, 其波数为:

$$\hat{\nu} = \hat{\nu} - 2BJ$$

由于 $\Delta J = 0$ 是禁戒的, 所以谱带的 $\hat{\nu}$ 处是空的, $\hat{\nu}$ 称为谱带的基线, 也称为”带心“或”带源“。

5.3.6 双原子分子的电子结构

利用 LCGO 近似, 将分子轨道表示为原子轨道的线性组合:

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

而对于异核的双原子分子, 则通常 $c_a^2 \neq c_b^2$, 原子轨道 u_a 和 u_b 的能量分别为 E_a 和 E_b , 并设 $E_a < E_b$, 则成键轨道和反键轨道的能量分别为:

$$E_1 \approx E_a - h, E_2 \approx E_b + h$$

共价键的条件:

1. 能量相近 2. 最大重叠 3. 对称性匹配

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。

引入量子数 $\lambda = |m_l|$

λ	0	1	2	3	4
电子态	σ	π	δ	ϕ	γ

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

