

原子物理

1. 氢原子波函数

势函数 $U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

定态薛定谔方程 $\nabla^2\psi + \frac{2mE}{\hbar^2}[E - U(r)]\psi = 0$

分离变量
$$\begin{cases} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2mE}{\hbar^2} (E - U) - \frac{\lambda}{r^2} \right] R = 0 \\ \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) \Theta = 0 \\ \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m^2\Phi = 0 \end{cases}$$

解为 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$ ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$; $l = 0, 1, 2, \dots$; $\lambda = l(l+1)$)

其中 $R_{nl}(r)$ 为 Laguerre Polynomial, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 为 Spherical Harmonics (球谐函数)

定义角动量算符 $\hat{L} = \vec{r} \times \vec{p}$, 可知 $\hat{L}^2 = -\hbar^2 \hat{L}^2$

$\therefore \hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \varphi)$

$\therefore L^2$ 的本征值 $L^2 = l(l+1)\hbar^2$,

L 的本征值 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$.

l 称为轨道量子数 (角量子数), L 为轨道角动量.

$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{lm}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \varphi)$

$\therefore L_z$ 的本征值 $L_z = m\hbar$

m 称为磁量子数, 表示 L 的 z 轴分量.

$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2 n^2}$, $n = 1, 2, 3, \dots$

这就是氢原子的能级公式, n 称为主量子数.

定态能级 E_n 的简并度为 n^2 .

电子的几率密度与 φ 无关, 关于 z 轴旋转对称.

2. 原子的精细结构.

正常塞曼效应: 原子光谱发生的正常的三分裂现象.

电子轨道磁矩的 Z 分量: $\mu_{lz} = -\frac{e\hbar m}{2m_e} = -m\mu_B$, $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$.

其中 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$, 称为玻尔磁子.

碱金属原子中电子能量与 n, l 相关, 记为 E_{nl} , 简并度为 $2l+1$.

电子轨道磁矩与外磁场的相互作用能 $E_m = -\vec{\mu}_l \cdot \vec{B} = \frac{eB\hbar}{2m_e} m$.

强磁场作用下能量的本征值

$$E_{nlm} = E_{nl} + E_m = E_{nl} + \frac{eB\hbar}{2m_e} m, \quad m=0, \pm 1, \dots, \pm l.$$

$$\text{能级间距 } E_{nlm} - E_{nl(m-1)} = \frac{eB\hbar}{2m_e} = \omega_L \hbar, \quad \omega_L = \frac{eB}{2m_e} \text{ 称为拉莫尔频率.}$$

光谱三分裂解释:

1° 从 $l=1$ 到 $l=0$. 无外磁场时, $E=E_{n1}$, 只有一条谱线.

有外磁场时, $E=E_{nlm}$, $l=0$ 对应 1 个能级, $l=1$ 对应 3 个能级, 故谱线三分裂.

2° 从 $l=2$ 到 $l=1$. 无外磁场时, 有一条谱线.

有外磁场时, 理论上有 $3 \times 5 = 15$ 种跃迁, 但实际跃迁满足选择定则.

选择定则: 跃迁方式遵从电偶极跃迁的选择定则, 即 $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = 0, \pm 1$.
 不符合选择定则的跃迁称为禁戒跃迁, 不可能发生.

于是实际的跃迁有 9 种方式, 能量差值有 3 种, 故谱线三分裂.

施特恩-格拉赫实验:

银原子射线进入强度很大且沿 B 方向不均匀的磁场, 板上沉积痕迹有两条.

$$\text{偏转距离 } \Delta z = \frac{1}{2} \frac{\mu_z}{M} \left(\frac{v}{v_y} \right)^2 \frac{dB}{dz} \propto \mu_z \quad (F_z = \mu_z \frac{dB}{dz})$$

结论: 除了轨道磁矩, 原子内还存在一种也是分立的磁矩存在.

电子自旋的假设: 每个电子都有自旋角动量 S , 它在空间任方向上的投影只能取两个值

$$S_z = \pm \frac{1}{2} \hbar.$$

电子自旋的旋磁比: $\gamma_s = \frac{\mu_{sz}}{S_z} = -\frac{e}{m_e} = -g_s \left(\frac{e}{2m_e} \right)$, g_s 为电子自旋朗德因子, 简称自旋 g 因子.

$$g_s = 2 \frac{\mu_{sz}}{\mu_B} = 2.0023193 \approx 2.$$

$S_z = m_s \hbar$, $m_s = \pm \frac{1}{2}$. m_s 称为自旋磁量子数.

自旋-轨道相互作用是碱金属原子能级分裂的原因。

轨道运动产生的磁场作用于自旋磁矩引起的附加能量 $E_{ls} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{ze^2}{2mc^2} \frac{1}{r^3} \vec{S} \cdot \vec{L} \propto \vec{S} \cdot \vec{L}$, 这种作用称为自旋-轨道耦合 (L-S 耦合)。

$\therefore \vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2} [j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)] \hbar^2$, j 是与总角动量对应的量子数, $j = l+s, l+s-1, \dots, |l-s|$. 即 $j = l+\frac{1}{2}, l-\frac{1}{2}, (l \neq 0)$.

\therefore LS 耦合的附加能量为 $E_{ls} = \frac{\alpha z^4 \hbar^2 m_e c^2}{2n^3} \left[\frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{l(2l+1)(l+1)} \right]$, 其中 α 为精细结构常量。

在没有外磁场作用时, 相同 n, l, j 所表示的能级是简并的, 称为原子的多重态。

原子多重态的表示: 大写字母 L 的左上角标以与 $2s+1$ 相应的数字代表能级的多重结构, 如 $s = \frac{1}{2}$, 则 $2s+1=2$, 表示该能级是双重结构;

大写字母的右下角标以与量子数 j 相应的数字。

(如钠原子的第一激发态用 $^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}$ 表示。)

氢原子和碱金属原子是单电子体系, 一个价电子所处的状态是整个原子所处的状态, 价电子的总磁矩是原子的总磁矩。

价电子总磁矩 $\vec{\mu} = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s$. \vec{L}, \vec{S} 绕 \vec{J} 旋进, 故 $\vec{\mu}_l, \vec{\mu}_s$ 绕 \vec{J} 旋进, $\vec{\mu}$ 的平均效果是 μ_j , 即 $\vec{\mu}$ 在 \vec{J} 向上的分量。称 μ_j 为原子的磁矩。

$\therefore \mu_{jl} = -\frac{e}{2m_e} L, \mu_{js} = -2\frac{e}{2m_e} S$, 由 $\vec{L} + \vec{S} = \vec{J}$ (总角动量)

$\therefore \mu_j = -g \frac{e}{2m_e} J$, 其中 g 因子为 $g = 1 + \frac{J^2 - L^2 + S^2}{2J^2} = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}$ (其中 $s(s+1) = \frac{3}{4}$)

反常塞曼效应: 原子在弱磁场作用下, 光谱线分裂数目不为 3 条的现象。

原子磁矩在外磁场作用下的附加能量 $\Delta E = -\vec{\mu}_j \cdot \vec{B} = g \frac{e}{2m_e} B J \cos\theta$

$J \cos\theta = m_j \hbar$, $m_j = j, j-1, \dots, -j$, m_j 可以称为总角动量磁量子数。

$\therefore \Delta E = m_j \cdot g \mu_B B$, $m_j = j, j-1, \dots, -j$, 即能级分裂为 $2j+1$ 个。

电偶极跃迁选择定则: $\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1, \Delta m_j = 0, \pm 1$.

由选择定则, 钠黄光的两条谱线, 一条分裂为 4 条, 一条分裂为 6 条。

3. 多电子原子.

分析多电子原子, 把其它电子与原子核的作用折合为一等效单电子势, 称为单电子近似法。

每个电子状态用 (n, l, m, m_s) 表示, 电子能量为 E_{nl} , 原子能级与 E_{nl} 相关。

表示原子态的, 单电子状态的组合称为原子的电子组态。(例如 $1s, 2s, 3p, 4f, \dots$)

如氢原子的电子组态有 $1s$, 氦原子可能的电子组态有 $1s2s, 1s2p, 1s3s, 1s3p$ 等

两个价电子的轨道运动和自旋都会产生磁场, 对其他运动产生影响。相互作用形式:

$$G_3 \begin{pmatrix} l_1 & \xrightarrow{G_2} & l_2 \\ & \xrightarrow{G_5} & \\ S_1 & \xrightarrow{G_6} & S_2 \\ & \xrightarrow{G_1} & \end{pmatrix} G_4$$

忽略双交叉情形 G_5, G_6 , 则两个电子有 G_1, G_2, G_3, G_4 四种相互作用形式。

LS耦合: 自旋总角动量 $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$, $S = \sqrt{S(S+1)} \hbar$, $S = S_1 \pm S_2$, ($S_1 = S_2 = \frac{1}{2}$)

$$\therefore S = 1, 0.$$

轨道总角动量 $\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$, $L = \sqrt{L(L+1)} \hbar$, $l = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$
 l 有 $2 \min(l_1, l_2) + 1$ 种可能。

原子总角动量 $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, $J = \sqrt{J(J+1)} \hbar$, $j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$.

j 有 $2s + 1$ 种取值 ($l > s$).

凡是有两个价电子的原子体系, 都有单-和三重两套原子态, 相应形成两套光谱。

如 $s=0, l=1$, 有单-态 1P_1 ; $s=1, l=2$, 有三重态 $^3D_{1,2,3}$.

JJ耦合: 电子1总角动量 $\vec{J}_1 = \vec{S}_1 + \vec{L}_1$, $J_1 = \sqrt{j_1(j_1+1)} \hbar$, $j_1 = l_1 + s_1, l_1 - s_1$

电子2总角动量 $\vec{J}_2 = \vec{S}_2 + \vec{L}_2$, $J_2 = \sqrt{j_2(j_2+1)} \hbar$, $j_2 = l_2 + s_2, l_2 - s_2$

原子总角动量 $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$, $J = \sqrt{j(j+1)} \hbar$, $j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|$

j 有 $2 \min(j_1, j_2) + 1$ 个值。

LS耦合适用场合: 大多数情况

JJ耦合适用场合: 局限在一些重的原子的能级上。

选择定则: LS耦合: $\Delta S = 0$, $\Delta L = 0, \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$ ($0 \rightarrow 0$ 跃迁除外)

JJ耦合: $\Delta j = 0, \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$ ($0 \rightarrow 0$ 跃迁除外)

泡利不相容原理: 原子中不可能有两个或以上的电子占据同一个状态, 即不可能有相同的一组量子数 (n, l, m, m_s)

能量最低原理：原子处于基态时，电子所占据的状态总是使原子能量为最低。

主量子数为 n 的壳层上所能容纳的电子数为 $Z_n = 2n^2$ 。

电子能级高低以 $n + 0.7l$ 来确定。

几种简单元素的电子组态：氢原子 $1s^1$ ，氦原子 $1s^2$ ，钾原子 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ ，其中左上角的角标表示处于该壳层中的电子数。

洪德定则：LS耦合下，电子组态形成的各能级高低次序满足

1° 同一电子组态形成的具有相同 l 值的能级中， S 最大的能级最低。

2° 同一电子组态形成的具有不同 l 值的能级中， l 最大的能级最低。

3° 电子组态为 $(nl)^j$ (j 为价电子数) 时， l 相同，不同的各能级，若 $l < 2l+1$ ，则 j 越大能级越低；若 $l > 2l+1$ ，则 j 越大能级越高。(倒转次序)
(正常次序)

(l 优于 S ， l, S 越大，能级越低)

$$\begin{cases} L = \sqrt{l(l+1)} \hbar \\ L_z = m \hbar \\ \mu_L = -\frac{e}{2me} L \end{cases}$$

$$\begin{cases} S = \sqrt{s(s+1)} \hbar & (s = \frac{1}{2}) \\ S_z = m_s \hbar & (m_s = \pm \frac{1}{2}) \\ \mu_S = -g_s \left(\frac{e}{2me}\right) S \\ \mu_{S_z} = \pm \mu_B \end{cases}$$

$$\begin{cases} J = \sqrt{j(j+1)} \hbar \\ J_z = m_j \hbar \\ \mu_j = -g \left(\frac{e}{2me}\right) J \\ (g = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}) \end{cases}$$

	B	E	注
单电子体系	$l-S$ 耦合	无	$E_{"ls"} = E_{"ls"}(l, s, j)$
	反常塞曼效应	弱	$E_{mj, g} = m_j g \mu_B$
	正常塞曼效应	强	$E_{mj} = m_j \mu_B$
多电子原子	LS 耦合	无	
	jj 耦合		

4. X射线

$$\text{X射线波长 } \lambda = \frac{hc}{E} = \frac{1240 \text{ eV}\cdot\text{nm}}{E}$$

$$\text{短波极限 } \lambda_0 \text{ 满足 } \frac{hc}{\lambda_0} = eU$$

自由电子在原子核的库仑场中减速时产生X射线的机制称为轫致辐射。轫致辐射是连续的，不反映靶材料的性质。

X射线谱系是叠加在轫致辐射的连续谱上的，称为靶元素的X射线标识谱。

由L, M, N...壳层电子跃迁下来填补K壳层而产生的X射线谱系称为K线系，分别记为 $K_\alpha, K_\beta, K_\gamma, \dots$ 谱线；类似的填补L壳层产生的谱线称为 $L_\alpha, L_\beta, L_\gamma, \dots$

莫塞莱定律： $\sqrt{\nu_k} \propto (Z-1)$ ， ν_k 为X射线标识谱的谱线频率， Z 为原子序数，其中的1为K层电子的屏蔽数， $Z-1$ 表示K层电子感受到的等效电荷。

$$\text{电子轨道能级 } E_n = \frac{(-13.6 \text{ eV})(Z-\sigma_n)^2}{n^2} \quad (\sigma_n: \text{屏蔽数}, \sigma_K=1)$$

5. 激光

$$\text{共振条件: } n\lambda = k\frac{\lambda}{2}, \quad k=1, 2, \dots, \quad n: \text{介质折射率}, \quad l: \text{谐振腔长度}, \quad \lambda: \text{激光波长}$$

$$\text{或 } \nu = k\frac{c}{2nl}$$