

第一章

汤姆逊模型：能够解释原子的电中、稳定、辐射性

被 α 散射实验推翻

卢瑟夫模型：记住 $D = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z}{E}$ $b = \frac{D}{2} \cot \frac{\theta}{2}$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{D^2}{16 \sin^4 \frac{\theta}{2}} \quad dN = N n E \frac{d\sigma}{d\Omega} N n t d\sigma$$

无法解释：分立光谱、黑体辐射、光电效应

玻尔 H 模型：记住 $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$ 玻尔半径 $m_e v_n r_n = n \hbar$ 分立角动量

$$\text{分离轨道 } r_n = a_0 \frac{n^2}{Z} \quad (\text{轨道半径}) \quad v_n = \frac{\alpha c Z}{n}, \quad r_n = \frac{n^2 \hbar}{m_e \alpha Z}$$

$$\text{精细结构常数 } \alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

$$\text{能级 } E_n = -\frac{1}{2} m_e v_n^2 = -\frac{m_e}{2} \frac{\alpha^2 c^2 Z^2}{n^2} = -\frac{1}{2} \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}$$

$$\text{基态 } E_1 = -\frac{1}{2} m_e \alpha^2 c^2 \approx -13.6 \text{ eV}$$

$$\text{跃迁 } h\nu = E_n - E_m, \quad \nu = c\tilde{\nu}$$

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$\text{Rydberg 常数 } R_\infty = \frac{2\pi^2 m_e \cdot e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3 c} \quad \text{修正后 } m_e \text{ 换为 } \mu = \frac{M m_e}{M + m_e} \text{ 即可.}$$

$$R_A = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M}}, \quad k = \frac{m_e}{M}$$

$$\text{类 H 原子: } e^2 \rightarrow Ze^2, \quad R_H \rightarrow Z^2 R_H, \quad E_n \rightarrow Z^2 E_n^H, \quad r_n \rightarrow \frac{r_n^H}{Z}$$

$$\tilde{\nu} = Z^2 R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

弗兰克·赫兹实验：证实原子体系内部能量是量子化的。

第二章

玻尔模型局限性：不能解释 H 光谱精细结构、谱线宽度和强度，不能解释其它原子。

(旧量子论)

光子：黑体、光电、康普顿散射。

$$\begin{cases} E = h\nu \\ p = h/\lambda \end{cases}$$

德布罗意物质波：

$$\begin{cases} \nu = E/h \\ \lambda = h/p \end{cases}$$

(ν 频率, v 速度)

相对论情况下

$$\begin{cases} E = m_0 c^2 / \sqrt{1 - (v/c)^2} \\ p = m_0 v / \sqrt{1 - (v/c)^2} \end{cases}$$

戴维逊·革末实验

→ 电子具有波动性。

Thomson 电子透射晶体薄膜实验

不确定性关系： $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2}\hbar$, $\Delta E \Delta t \geq \frac{1}{2}\hbar$

$\Delta E \rightarrow$ 光谱谱线宽度

定态薛定谔方程

$$i\hbar \partial_t \psi = \hat{H} \psi, \quad H = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right)$$

$$\hat{H} \psi = E \psi$$

解形式： $\psi(x, t) = f(x) e^{-\frac{iE}{\hbar} \cdot t}$

$$|\psi|^2 = |f|^2$$

内积 $(\phi, \psi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^* \psi d\tau$

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

$$[\hat{F}, \hat{G}] = \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}$$

一维无限深势阱：阱内 $\psi(x) = A \sin(kx)$, $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ 阱外 0。

由 $ka = n\pi \Rightarrow E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2$ 分立能级。

归一化 $A = \sqrt{\frac{2}{a}}$

一维方势垒

垒两侧： $\psi(x) = \begin{cases} e^{ik_1 x} + R e^{-ik_1 x} \\ S e^{ik_2 x} \end{cases}$

垒内 $\psi(x) = A e^{k_2 x} + B e^{-k_2 x}$

连续条件确定 A, B, R, S, 再归一化。

透射、反射系数： $|S|^2, |R|^2$

$E < V_0$ 时, $T \neq 0$, 隧道效应。

第三章

只考虑库仑势的S方程, 求解出的

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = [0, n-1]$$

$$m_l = \pm [0, l]$$

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$$

其中 $\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l \varphi}$ (与 m_l 有关) $\Theta(\theta)$ 与 l, m_l 有关 $R(r)$ 与 n, l 有关

~~$R(r) \Theta(\theta) = Y_{l, m_l}(\theta, \varphi)$~~ 球谐函数

$$\Theta_{l, m_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\varphi)$$

	l	m_l	$\Theta(\theta)$	
重要球谐函数:	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	2 0 $\sqrt{\frac{5}{8}} (3\cos^2\theta - 1)$
	1	0	$\sqrt{\frac{3}{2}} \cos\theta$	2 ± 1 $\sqrt{\frac{15}{4}} \sin\theta \cos\theta$
	1	± 1	$\sqrt{\frac{3}{4}} \sin\theta$	2 ± 2 $\sqrt{\frac{15}{16}} \sin^2\theta$ (找 l 和 m_l)

Y_{l, m_l} 是 $\hat{L}^2$ 本征函数, 本征值是 $l(l+1)\hbar^2$

重要 $R(r)$: $R_{nl} = C(a_0, r) \cdot e^{-\frac{r}{na_0}}$ (找 n)

同一能级 E_n 有 n^2 个不同量子态, Ψ_{nlm_l}

~~根据 $|\Psi|$ 最大值点~~

在 $r \sim r+dr$ 球壳内发现电子的几率为 $|X_{nl}|^2 dr$, $X_{nl} = r R_{nl}$

$|X_{nl}|^2$ 最大值点: 电子最可能的轨道半径 (H原子的 r_m 对应玻尔半径 a_0)

$$\langle X_{nl} \rangle = \int_0^\infty |X_{nl}|^2 r dr; \text{ 平均半径}$$

在 $(\theta, \varphi) \sim (\theta+d\theta, d\varphi)$ 发现电子几率: $|Y_{l, m_l}|^2 \sin\theta d\theta d\varphi$

电子云特征: $l=0$ 球对称, $l \neq 0, m=0$ 集中 z 轴 $m=l$ 集中 xy 平面

l 奇偶 $\rightarrow R_{nl}$ 奇偶宇称

n 决定能级 E_n , l 决定角动量 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ m_l 代表 L 的 z 分量 $L_z = m_l \hbar$

$$\text{电子磁矩 } \vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e} g_l \vec{L} = -\sqrt{l(l+1)} \mu_B g_l \quad \mu_{lz} = -m_l g_l \mu_B = -\frac{g_l \mu_B}{\hbar} L_z$$

$$\text{原子在不均匀磁场中受力 } F = \mu_z \frac{dB}{dz} \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

↓ 斯特林·格拉赫实验 偶数分裂 $\rightarrow$ 角动量为半整数

电子 $g_l=1, g_s=2$

电子自旋角动量 $|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$ z 分量 $S_z = m_s \hbar$

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

$$\vec{\mu}_s = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_s \vec{S} \quad \mu_{sz} = -m_s g_s \mu_B$$

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

$$J_z = m_j \hbar \quad m_j = j, \dots, -j$$

$$F_z = \mu_B \frac{dB_z}{dz} = -m_j g_j \mu_B \frac{dB_z}{dz}$$

单电子原子 $g_j = g_L \frac{J^2 + L^2 - S^2}{2J^2} + g_S \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2} = g_L \frac{j(j+1) + l(l+1) - s(s+1)}{2j(j+1)} + \dots$

原子态符号表示 (n, l, s, j) $n^{2s+1} L_j$ $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ 时
 $L = S, P, D, F, G, H, I$

塞曼效应

跃迁选择定则 $\begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m_l = 0 \text{ 或 } \pm 1 \end{cases} \quad (\Delta m_j = 0, \pm 1 \text{ 考虑自旋})$

能级分裂：考虑相对论效应 $\rightarrow$ 能级略微降低

考虑LS耦合：关键在于j $j = \frac{1}{2} + l$ 上升, $j = -\frac{1}{2} + l$ 下降

相同的j有相同能级

弱外场下进一步分裂： $U = m_j g_j \mu_B B$ ，按 m_j 分裂，等间距对称。

先计算 g_j ，再列举所有的 $m_j g_j$

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

价电子间角动量耦合： $j = j_1 + j_2, \dots, |j_1 - j_2|$ (自旋、轨道、总均如此)

总L与总S耦合： $U = \xi(L, S) \vec{L} \cdot \vec{S}$

$$\Delta E = \frac{1}{2} \hbar^2 \xi(L, S) (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))$$

$$E_{J+1} - E_J \propto (J+1)$$

($J=0 \rightarrow 0$ 不行)

跃迁规则： $\Delta S = 0 \quad \Delta L = 0, \pm 1 \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta M_J = 0, \pm 1$

jj耦合： $j = j_1 + j_2, \dots, |j_1 - j_2|$ $\Delta E_{jj} = \Delta E_1 + \Delta E_2$
 ($J=0 \rightarrow 0$ 不行)

跃迁规则： $\Delta j = 0, \pm 1 \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta M_J = 0, \pm 1$

状态数相同，为 $G = 2^V \prod_{i=1}^V (2l_i + 1)$ (V 为价电子个数)

泡利不相容： n, l, m_l, m_s 不能完全相同。 $(ns)^2$

$$L+S = \text{偶数} \quad (np)^2, (nd)^2$$

$$(nb)^V \text{ 与 } (nl)^{N-V} \text{ 原子态相同} \quad N = 2(2l+1)$$

洪特规则： S 大的， L 大的能级低。

$V \leq (2l+1)$ ， J 小的能级低 $V \geq (2l+1)$ J 大的能级低