



《原子物理学》（甲型）期中小结

崔宏滨

原子物理学期望建立关于原子结构与运动方式的物理模型，并基于这样的模型进行定量的数学运算，以解释与原子有关的实验现象，并阐释了量子力学的物理基础和基本概念。

一. 重要的原子物理实验

1. Rutherford 的 α 粒子散射实验：证实了原子的核式结构。
2. 光谱学实验，Frank—Hertz 实验：证实了原子内部分立能级的存在。
3. Stern—Gerlach 实验：证实了磁场中原子角动量空间取向的量子化。
4. 黑体辐射，光电效应，Compton 散射实验：证实了光的粒子性。
5. Davison—Germer 实验，薄膜电子衍射实验，电子干涉实验：证实了电子的波动性。
6. 顺磁共振，核磁共振实验，原子束分子束实验，Zeeman 效应实验：证实了原子的有效磁矩（朗德因子）以及在弱外磁场中原子精细结构能级的进一步分裂。
7. 帕邢-巴克效应：强磁场中，电子的自旋磁矩与轨道磁矩各自与外场相互作用，轨道角动量与自旋角动量不能合成为总角动量。

二. 原子的模型

1. 原子的核式结构模型

金属箔能够使 α 射线产生大角散射，说明入射的 α 粒子与原子之间有很强的库仑排斥力，证明原子中的正电荷集中在一个很小的范围内，即原子中的正电荷集中在原子核中。

库仑散射公式：散射角与瞄准距离的关系 $b = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_1 Z}{\frac{1}{2} M v_0^2} \cot \frac{\theta}{2} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_1 Z}{E} \cot \frac{\theta}{2}$

空心立体角与微分散射截面：
$$d\sigma = \frac{1}{16} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{z_1 Z}{E} \right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

散射粒子数与微分散射截面：
$$\frac{dn}{n} = N t d\sigma \quad (N: \text{原子数密度}; t: \text{箔厚})$$

卢瑟福散射公式：
$$\frac{dn}{n} = \frac{N t}{16} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{z_1 Z}{E} \right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

2. 玻尔模型

为了能够解释原子光谱的特点，玻尔提出了关于核外电子的三个基本假设。玻尔模型适用于氢原子和类型离子。

- (1) 定态条件（分立轨道）假设：核外电子只能在一系列分立的轨道上绕核运动，且电子在这样的轨道上运动时不向外辐射电磁波，使得原子处在一系列的定态。则

由于 $\frac{m_e v_n^2}{r_n} = \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2}$ ，据此可得原子的定态能量（能级） $E_n = -\frac{1}{2} \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}$ 。

(2) 电子在定态轨道上运动时,其角动量是量子化的,只能为 $m_e v_n r_n^2 = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$;

也可以说处于定态的原子,其角动量是量子化的。若电子与原子核均绕其质心运动,总的轨道角动量只能为 $n\hbar$ 。

(3) 电子能够在不同的定态轨道之间跃迁,或原子能够在不同的定态能级之间跃迁,跃迁过程中原子发射或吸收光子;光子的能量等于两定态能级之间的能量差,即

$$h\nu = hc\tilde{\nu} = E_{n_1} - E_{n_2}。$$

核外电子定态轨道半径 $r_n = a_1 \frac{n^2}{Z} = 0.053 \frac{n^2}{Z} \text{ nm}$, 原子的定态能级

$$E_n = -E_1 \left(\frac{Z}{n}\right)^2 = -13.6 \left(\frac{Z}{n}\right)^2 \text{ eV}, \text{ 核静止时的里德伯常量为 } R_\infty, R_A = R_\infty \frac{1}{1 + m_e / M}。$$

合里德伯公式 $\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right)$, 原子的能级可写作 $E_n = -\frac{hcR_A Z^2}{n^2}$, 光谱项为 $T_n = R_A \frac{Z^2}{n^2}$ 。

可推导出电子的轨道磁矩为 $\mu = n \frac{e\hbar}{2m_e} = n\mu_B$, 其中 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ 为玻尔磁子。

三. 碱金属原子

1. 原子实的极化与轨道贯穿;

2. 量子数修正: $T(n) = \frac{R_A}{(n - \Delta n_l)^2} = \frac{R_A}{n^{*2}}$;

3. 轨道角动量子数与轨道符号: $l=0$, 记作 s; $l=1$, 记作 p; $l=2$, 记作 d; $l=3$, 记作 f;

4. 碱金属原子的 4 个光谱线系: 主线系, $p \rightarrow s$; 锐线系(第二辅线系), $s \rightarrow p$; 漫线系(第一辅线系), $d \rightarrow p$; 基线系, $f \rightarrow d$ 。

四. 波粒二象性

1. 热辐射的实验定律: Wien 位移定律, 辐射曲线峰值波长 $\lambda_m T = b$; Stefan-Boltzmann

定律, 热辐射强度 $\Phi(T) = \sigma T^4$ 。

2. Compton 散射: 光子与静止自由电子之间的散射, $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos\theta)$ 。

3. 物质波(德布罗意波): $\lambda = \frac{h}{p}$ 。

4. 不确定关系: $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$, $\Delta y \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2}$, $\Delta z \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2}$; $\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$ 。

5. 态叠加原理

五. 氢原子(类氢离子)中核外电子的波函数

$$\begin{aligned}
 & l=0 \quad g=2 \\
 & l \neq 0 \quad j = l \pm \frac{1}{2} \quad l \text{ 可取 } 1, 2, \\
 & \Rightarrow g \in \left[\frac{2}{3}, \frac{4}{3} \right] \cup \{2\}
 \end{aligned}$$

若只考虑库仑相互作用,核外电子的本征态可用一组量子数 n, l, m_l 表示,波函数为 $\psi_{nlm_l}(R, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)$; 电子径向分布几率为 $r^2 R_{nl}^2(r) dr$; 其中 n 为主量子数; $Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)$ 为球谐函数,是中心力场中与电子角动量相关的本征函数, l 为轨道角动量量子数, $l = 0, 1, \dots, n-1$, 电子的轨道角动量为 $p_l = \sqrt{l(l+1)}\hbar$; m_l 为轨道角动量在空间取向的量子数, $m_l = -l, \dots, 0, \dots, l$, 电子轨道角动量在 z 方向的分量为 $p_{l,z} = m_l \hbar$ 。

四. 电子自旋

电子的自旋量子数 $s = \frac{1}{2}$, 自旋角动量为 $p_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar$, 自旋角动量在空间的取向是量子化的, 该角动量在 z 方向的分量为 $p_{s,z} = m_s \hbar$, $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 。

电子的自旋磁矩为 $\mu_s = -\frac{ep_s}{m_e}$, 自旋磁矩在 z 方向的分量为 $\mu_{s,z} = -2m_s \mu_B = \mp \mu_B$ 。

六. 单电子原子(氢和类氢离子)中自旋-轨道相互作用以及能级的精细结构

1. 是自旋磁矩与轨道磁场间的磁相互作用, $\Delta E_{LS} = -\mu_s \cdot B_l$ 。
2. 导致能级产生精细结构分裂, n, l 相同的简并能级分裂为双重态精细结构能级。
3. 轨道角动量 p_l 、自旋角动量 p_s 合成为电子的总角动量 p_j 。
4. 总角动量守恒, 量子数 $j = l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}$ $p_j = \sqrt{j(j+1)}\hbar$ 。
5. 精细结构常数: $\alpha = \frac{2\pi e^2}{4\pi\epsilon_0 hc} = \frac{1}{137.0359895}$, $E_n = -hcR_H \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{(\alpha c)^2 m_e}{2} \frac{Z^2}{n^2}$ 。
6. 单电子原子的精细结构能级: 用原子态符号表示为 $n^{2s+1}L_j$ 。

7. 单电子原子电偶极辐射跃迁的选择定则: $\begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta j = 0, \pm 1 \end{cases}$

8. 氢原子、类氢离子, 量子数 n, j 相同的原子态, 精细结构能级数值相同,

LS + relativity

$$E_{nlj} = -\frac{RhcZ^2}{n^2} - \frac{RhcZ^2}{n^2} \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right)$$

$R = \frac{m_e \cdot e^4}{8\epsilon_0^2 \cdot c \cdot h^3}$
 $R \propto m_e$

七. 原子与外磁场的作用

1. 原子的有效总磁矩与朗德因子: $\mu_s = -g_s \frac{e}{2m_e} p_s$, 自旋朗德因子 $g_s = 2$;

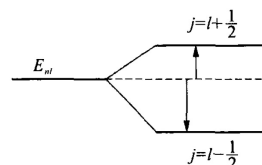


图 4.21 自旋-轨道相互作用的附加能量以及由此导致的能级分裂。

9. 如考虑氢原子的 LS 相互作用, 则当 $j=l+s$, 即自旋向上时, 分裂后的能级 (a))
 (a) 升高 (b) 降低 (c) 可能升也可能降 (d) 分裂后的上能级与分裂前的能级位置相等 δE

$$\mu_l = -g_l \frac{e}{2m_e} p_l, \text{ 轨道朗德因子 } g_l = 1。$$

2. 单电子原子的朗德因子: $\mu_j = -g_j \frac{e}{2m_e} p_j, g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}。$

3. 磁场中原子总角动量的空间量子化: $p_{j,z} = M_j \hbar, M_j = -j, -(j-1), \dots, j-1, j,$

共 $2j+1$ 个空间取向, 相应的磁矩 $\mu_{jz} = -g_j \frac{e}{2m_e} p_{jz} = -M_j g_j \frac{e\hbar}{2m_e} = -M_j g_j \mu_B。$

4. Stern-Gerlach 型磁场中, 原子受力 $F_z = \mu_{jz} \frac{dB_z}{dz} = M_j g \mu_B \frac{dB_z}{dz}$; 通过磁场后的横向

偏移 $z_j = \frac{M_j g \mu_B}{2m} \left(\frac{L}{v}\right)^2 \frac{dB}{dz}$; 相邻两束的横向间隔 $\Delta z = \frac{g \mu_B L^2}{2E_k} \frac{dB}{dz}$, E_k 为原子的动

能。对于 Ag 原子, 基态为 $5^2S_{1/2}$, $M_J = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, g = 2, z_{\pm 1/2} = \pm \frac{\mu_B}{m} \frac{dB_z}{dz} \left(\frac{L}{v}\right)^2。$

5. 致使原子的精细结构能级产生进一步的分裂: $\Delta E = -\mu_J \cdot B = M_J g \mu_B B。$

6. 分裂后相邻的能级的间隔 $\delta E = g \mu_B B。$

7. 顺磁共振: $h\nu = g \mu_B B。$

8. 塞曼效应: (1) 弱磁场中, 原子精细结构光谱线移动的波数

$$\Delta \tilde{\nu}' = (M_2 g_2 - M_1 g_1) \frac{\mu_B B}{hc} = (M_2 g_2 - M_1 g_1) \mathcal{L}, \text{ 其中 } \mathcal{L} = \frac{\mu_B B}{hc} \text{ 为 Lorentz 单位;}$$

(2) 跃迁的选择定则: $\Delta M = M_2 - M_1 = 0(\pi \text{线}), \pm 1(\sigma \text{线}),$ 若 $\Delta J = 0, \Delta M = 0$

的跃迁禁戒; (3) 垂直与磁场方向, 可观察到 σ 线和有 π 线, 均是线偏振光; 平行于磁场方向, 只能观察到 σ 线, 是圆偏振光。

9. 帕邢-巴克效应: (1) 强外磁场中, 原子与外磁场相互作用能级 $\Delta E = (m_l + 2m_s) \frac{e\hbar B}{2m_e}$;

(2) 跃迁选择定则, $\Delta m_l = 0, \pm 1, \Delta m_s = 0。$ 光谱线并非在精细结构基础上进一步分裂。

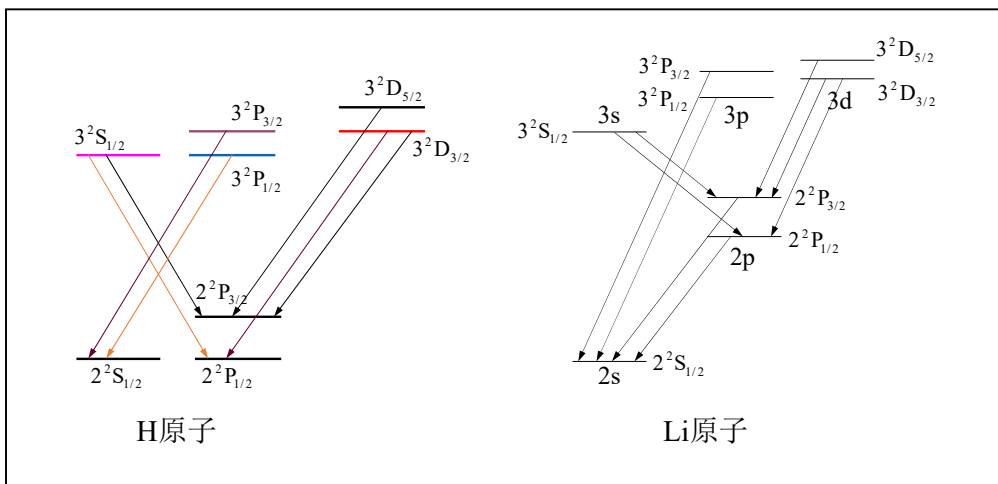
八. 精细结构能级与辐射跃迁的图示

标注形成每一精细结构能级的电子组态和原子态; 量子数 L 相同的能级画在同一列; 量子数 S 相同的多重态画在同一栏; 电偶极辐射跃迁只能发生在相邻的列之间。

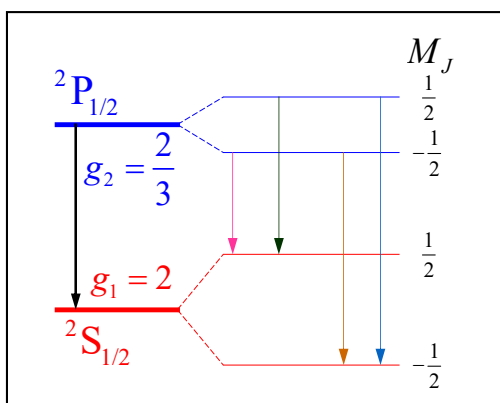
附图为 H 原子与 Li 原子的能级和跃迁图。

九. 塞曼效应的 Grotrian 图

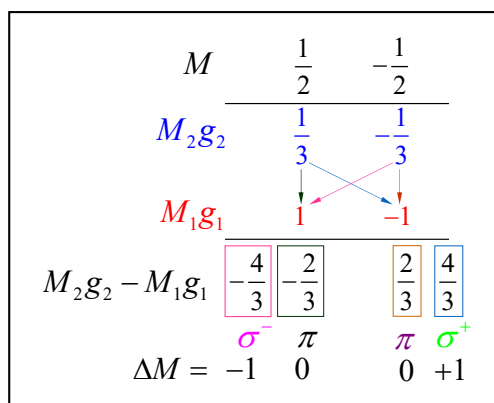
根据原子态计算出原子态的朗德 g 因子以及 M_J 的取值, 按选择定则表示塞曼跃迁, 并算出塞曼分裂后光谱线移动的波数。附图为 Na 原子 D_1 线的塞曼效应分析图示。



原子能级的精细结构与电偶极辐射跃迁



能级的塞曼分裂与塞曼跃迁



Grotrian 图

PERIODIC TABLE																			
Atomic Properties of the Elements																			
Group	1	2	III A										13	14	15	16	17	18	
IA	IIA	IIIB										IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA		
1	H	He											B	C	N	O	F	Ne	
2	Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
3	Na	Mg											Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	Lanthanides										Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Actinides										Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

2
8
8
18

¹Based upon ¹²C. (.) indicates the mass number of the longest-lived isotope. For the most precise values and uncertainties visit ciaaw.org and pml.nist.gov/data.

$$\text{解 (1) } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 \Rightarrow Z=15 \text{ P}$$

$$(2) 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} \Rightarrow Z=46 \text{ Pd}$$

$n=1,2,3$ 4s 4p 4d 满

5.28

$$2p^2: \begin{cases} l_1=1, l_2=1 \Rightarrow L=0,1,2 \text{ 又 } L+S=\text{偶数} \\ s_1=\frac{1}{2}, s_2=\frac{1}{2} \Rightarrow S=0,1 \end{cases} \begin{cases} L=0, S=0 & {}^1S_0 \text{ 基态 } {}^3P_0 \\ L=1, S=1 & {}^3P_{1,0} \\ L=2, S=0 & {}^1D_2 \end{cases}$$

本小结只涉及多电子原子、分子的能级与光谱部分，是下半学期的课程内容。

一. 重要的物理实验

1. 多电子原子的顺磁共振实验、原子束分子束实验、Zeeman 效应实验。
2. 分子的发射光谱、吸收光谱实验。
3. 分子的 Raman 散射实验。

$$16S: [Ne] 3s^2 3p^4, L=2,1,0, S=1,0, L+S=\text{偶数}$$

$$\Rightarrow {}^1D_2, {}^3P_{1,0}, {}^1S_0 \text{ 基态: } {}^3P_2$$

二. 物理模型

1. 多电子原子的球对称中心力场近似

$$26Fe: [Ar] 3d^6 4s^2, S_{\max}=2, L_{\max}=2, \text{基态 } {}^5D_4$$

这样的近似下，每个核外电子所受到的其他电子的作用力之和，可用一个通过原子中心的有心力代替，因而电子之间相互作用的库仑势能只与电子到核的距离有关，与电子的方位无关，且可认为电子是相互独立的。球谐函数依然是电子角动量算符 \hat{p}_l^2 、 \hat{p}_{l_z} 的本征函数，

每个电子的角动量与单电子的角动量具有相同的特征。

2. 角动量耦合

是处理多电子原子内部磁相互作用的近似方法，主要有 LS 耦合与 jj 耦合两种方式。

3. 核外电子的壳层

由于泡利原理，核外电子具有交换反对称性，不能处于相同的状态。量子数 n 相同的电子构成同一个壳层； n 、 l 分别相同的电子构成同一个次壳层。

4. 分子的模型

原子通过化学键结合成分子，成键的电子为分子中的原子所共有。成键电子的轨道状态、自旋状态决定了分子的电子态，从而形成一系列能级，这样的能级称作分子的电子能级。

在成键电子状态不变的情况下，构成分子的原子之间有库仑相互作用。一般情况下，原子间距离小于平衡距离，排斥力增大；距离大于平衡距离，吸引力增大。斥力与引力平衡，原子间处在平衡距离。在电子态不变的情况下，距离改变导致的能量的变化可用势能曲线描述，这样的势能曲线也被称作位势曲线或位形坐标。

分子还具有不同的振动态和转动态，相应的能量都是量子化的，从而具有不同的振动能级和转动能级。

5. 玻恩-奥本海默近似

分子的能量包括电子能级、振动能级、转动能级，总能量是这三部分能量之和，即

$$E = E_e + E_v + E_r。$$

三. 多电子原子的能级和光谱

1. LS 耦合：各个电子的自旋角动量耦合为总自旋角动量 \mathbf{P}_S ，对于两个电子，量子数

$$S = s_1 + s_2, s_1 - s_2, \text{ 即 } S = 1, 0; \text{ 各个电子的轨道角动量耦合为总轨道角动量 } \mathbf{P}_L,$$

对于两个电子，量子数 $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$ ；总自旋角动量与总轨道角

动量耦合为电子的总角动量 \mathbf{P}_J ，量子数 $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$ 。若电子数

7. 碳原子 ($Z=6$) 的一个最外层电子被激发到 $3s$ 态, 这时构成的原子态有

$1s^2 2s^2 2p^2 3s^1$, 它们向低能态跃迁时共可产生 8 条谱线, 其中单重线有 2 条, 多重线有 6 条。

大于 2, 可在先耦合两个, 之后继续耦合。

2. LS 耦合的原子态 (计入原子内部磁相互后形成的精细结构能级): $2S+1 L_J$, 左上角 $2S+1$ 为重态数目, 对于两个电子, 耦合为单重态 ($S=0$) 和三重态 ($S=1$)。

3. LS 耦合成的原子态电偶极辐射跃迁的选择定则:
$$\begin{cases} \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0, \pm 1 \\ \Delta J = 0, \pm 1 (0 \rightarrow 0 \text{ 除外}) \end{cases}$$

4. Jj 耦合: 每个电子的轨道角动量和角动量耦合为该电子的总角动量, $j_1 = l_1 + \frac{1}{2}, l_1 - \frac{1}{2}, j_2 = l_2 + \frac{1}{2}, l_2 - \frac{1}{2}$; 各个电子的总角动量再耦合为原子的总角动量, $J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|$ 。

5. 两个电子 jj 耦合的原子态表示: $(j_1, j_2)_J$

6. 洪德定则: 由同一电子组态按 LS 耦合形成的能级 (1) L 相同的能级, S 大的能级位置较低; (2) S 相同的能级中, L 大的能级位置较低; (3) 附加定则, 次壳层的电子数小于半满时, J 最小的能量最低 (正常次序), 次壳层的电子数大于半满时, J 最大的能量最低 (倒转次序)。

7. 朗德间隔定则: 在 LS 耦合形成的多重态 (同一个 S 、同一个 L 、不同 J) 中, 一对相邻的能级之间的间隔与有关两个 J 之中较大的那个值成正比。

8. 多电子原子: 光谱和能级的位移律; 多重性的交替律。

9. 泡利不相容原理: 不能有两个电子处于相同的状态, 或电子具有交换反对称性。

10. 等效电子 (同科电子) 的原子态: n, l 相同的电子称等效电子, 两个等效电子 LS 耦合所能形成的原子态 $L+S$ 为偶数。

11. 次壳层有 k 个电子与有 k 个空位, 原子态的形式相同。

12. 满壳层电子数 $2n^2$; 满支 (次) 壳层电子数 $2(l+1)$ 。

13. 根据电子组态推断原子的基态能级: (1) S 取最大; (2) L 取最大值; (3) 根据附加 Hund 定则判定能量最低的 J 值。

四. X 射线

1. 连续谱: 韧致辐射, 短波限波长 $\lambda_0 = 1.240 \times 10^3 \text{ nm} / U$ 。

2. 标识谱: 内壳层电子跃迁填补空位产生, $\tilde{\nu}(K_\alpha \text{ 线系}) = R(Z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)$ 。

3. 俄歇效应: 释放俄歇电子。

4. X 射线的吸收: 原子吸收系数 $\tau_a = CZ^4 \lambda^3$ 。吸收限 (吸收边), 与电离态能级匹配。

五. 原子的有效总磁矩

1. LS 耦合的 Landè 因子: 形式上与单电子一样, $g_{LS} = 1 + \frac{J^{*2} - L^{*2} + S^{*2}}{2J^{*2}}$

$S=0$, 只有轨道, $g=1$; $L=0$, 只有自旋, $g=2$; 若 $J=0$, 与外磁场无相互作用。

2. Jj 耦合的 Landè 因子: $g_{Jj} = g_p \frac{J^{*2} + J_p^{*2} - j^{*2}}{2J^{*2}} + g_j \frac{J^{*2} + j^{*2} - J_p^{*2}}{2J^{*2}}$

2

第 $p+1$ 个电子的磁矩可以按单电子求出, 记为 $\mu_j = -g_j \frac{e}{2m_e} p_j$ 。

参见图 6.2, μ_{j_p} 与 μ_j 合成所形成的有效总磁矩为

$$\mu_j = \left[(\mu_{j_p} + \mu_j) \cdot \frac{P_j}{P_j} \right] \frac{P_j}{P_j} = -g_{j1} \frac{e}{2m_e} \vec{P}_j$$

3. Zeeman 效应的选择定则: $\Delta M = M_2 - M_1 = 0, \pm 1 (\Delta J = 0 \text{ 时}, 0 \rightarrow 0 \text{ 除外})$

六. 分子的能级和光谱

1. 电子能级: 由分子中成键电子的波函数(电子态)决定, 同一个电子态的能级可用与原子间距离有关的势能曲线表示, 平衡距离的势能最低。不同的电子态能级用不同的势能曲线表示。

2. 双原子分子的振动能级: 简谐振动 $E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega = (v + \frac{1}{2})hf$, $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ 约化质量

量 $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, 回复力系数 $k = \frac{d^2 E(r)}{dr^2}$, 振动量子数 $v = 0, 1, 2, \dots$; 非简谐振动

$$E_v = (v + \frac{1}{2})a - (v + \frac{1}{2})^2 b, \quad a = \hbar\omega。$$

3. 纯振动光谱(谱带): (1) 简谐振动能级之间跃迁, 选择定则 $\Delta v = v_2 - v_1 = \pm 1$,

$\tilde{\nu}_0 = \frac{a}{hc}$; (2) 一般地, 是在非简谐振动能级间跃迁, 无选择定则限制; (3) 发射

$\tilde{\nu} = (v_2 - v_1)\tilde{\nu}_0 - (v_2 - v_1)(v_2 + v_1 + 1)x\tilde{\nu}_0$, $x = \frac{b}{a}$; (4) 吸收 ($v \leftarrow 0$),

$$\tilde{\nu} = v\tilde{\nu}_0(1-x) - v^2 x\tilde{\nu}_0 = C_1 v - C_2 v^2。$$

4. 双原子分子的转动能级: $E_r = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$, 转动惯量 $I = \mu r^2$, $J = 0, 1, 2, 3, \dots$

5. 纯转动光谱: 辐射跃迁的选择定则 $J_2 - J_1 = 1$; 发射谱 $\tilde{\nu}_r = \frac{h}{8\pi^2 I c} 2J_2 = 2BJ_2$,

$B = \frac{h}{8\pi^2 I c}$, 转动常量; 光谱线间隔 $\Delta\tilde{\nu}_r = 2B$ 。

6. 振动转动谱带: $\tilde{\nu} \approx \tilde{\nu}_v + B[J_2(J_2+1) - J_1(J_1+1)]$, $\tilde{\nu}_v = \frac{E_{v2} - E_{v1}}{hc}$, 振动基频。

(1) R 支, $\Delta J = +1, J_2 \rightarrow J_1 = J_2 - 1: \tilde{\nu} \approx \tilde{\nu}_v + 2BJ_2, J_2 = 1, 2, 3, \dots$

(2) P 支, $\Delta J = -1, J_2 \rightarrow J_1 = J_2 + 1: \tilde{\nu} \approx \tilde{\nu}_v - 2BJ_1, J_1 = 1, 2, 3, \dots$

7. 电子振动转动谱带: $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + B_2 J_2(J_2+1) - B_1 J_1(J_1+1)$

$\Delta J = \pm 1, 0 (0 \rightarrow 0 \times)$

(1) P 支, $J_2 = J_1 - 1: \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - (B_2 + B_1)J_1 + (B_2 - B_1)J_1^2, J_1 = 1, 2, 3, \dots$

(2) Q 支, $J_2 = J_1 (0 \rightarrow 0 \text{ 除外}), \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + (B_2 - B_1)J_1 + (B_2 - B_1)J_1^2, J_1 = 1, 2, 3, \dots$

(3) R 支, $J_2 = J_1 + 1, \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + (B_2 + B_1)J_2 + (B_2 - B_1)J_2^2, J_2 = 1, 2, 3, \dots$

七. 拉曼散射: 处于某一转动能级的分子, 吸收光子跃迁到虚能级, 再发射光子并从虚能级

2. 振动转动光谱带

这是不同振动能级上的转动能级间的跃迁, 跃迁前后, 分子的振动、转动状态都发生改变。由于能级差基本由振动能级间隔决定, 所以其光谱位于近红外波段,

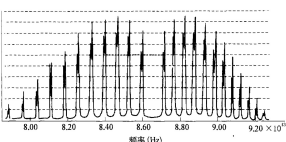
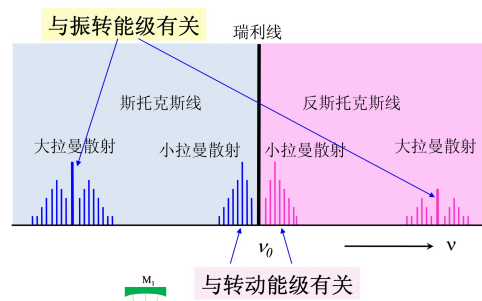


图 7.19 HCl 分子在近红外区的 1-0 谱带



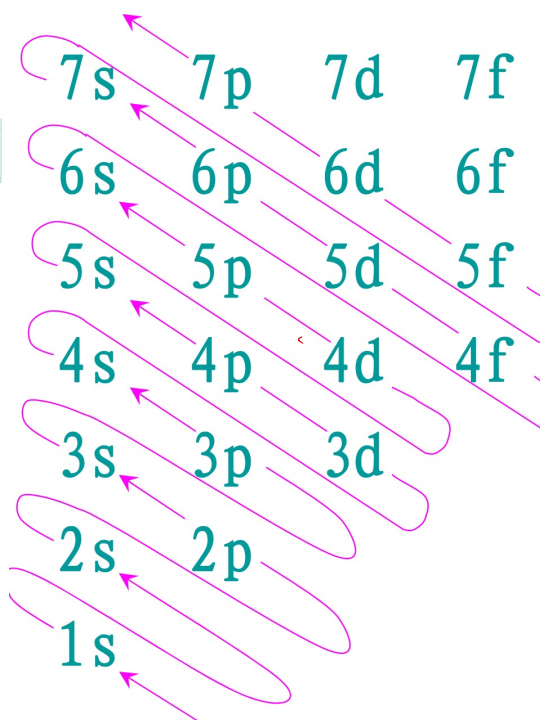
跃迁到某一转动能级。

- (1) 选择定则: $\Delta J_R = 0, \pm 2$
- (2) 散射光与入射光的波数差: $\tilde{\nu}_j - \tilde{\nu}_0 = \pm(\frac{3}{2} + J)p$, $p = 4B$
- (3) 分子振动转动跃迁的拉曼散射谱线: $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_v + B_2 J_2(J_2 + 1) - B_1 J_1(J_1 + 1)$, 分为 S 支, Q 支, O 支。

四、元素周期表

各壳层和支壳层可以容纳的电子数目

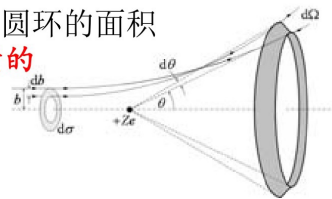
n	l s	p	d	f	总计	对应周期
	0	1	2	3		
K	2				2	一
L	2	6			8	二
M	2	6			8	三
N	2	6	10		18	四
O	2	6	10		18	五
P	2	6	10	14	32	六
Q	2	6	10	14	32	七



§ 1.2 原子的结构

$$d\sigma = \frac{1}{16} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{z_1 Z}{E} \right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \quad \text{Rutherford 散射公式}$$

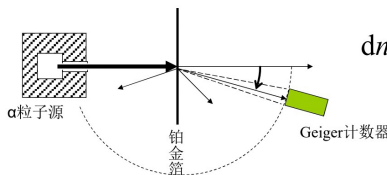
但是，公式中圆环的面积 $d\sigma$ 是无法测量的



$$dn = nNtd\sigma \quad d\sigma = \frac{1}{16} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{z_1 Z}{E} \right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

$$\frac{dn}{d\Omega} \sin^4 \frac{\theta}{2} = \frac{Nnt}{16} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{z_1 Z}{E} \right)^2 = \text{const.}$$

实验中，探测器对散射粒子所张的立体角是常数



$$dn' \sin^4 \frac{\theta}{2} = \text{Const.}$$

关于小角散射的问题

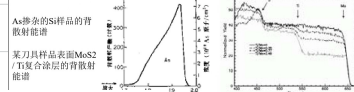
- 表中小角处的散射数值有较大的偏离
- 原因：小角散射对应于较大的瞄准距离 b ；此时入射的粒子距核较远，在粒子与核之间有电子，而电子所带的电荷对核的电场有屏蔽作用，即粒子所感受到的有效电场要小。
- Rutherford 散射公式中的核电荷数 Z 应当以有效核电荷数代替。



六. Rutherford公式的意义

- 提供了一种分析物质结构的方法：粒子散射，高能粒子轰击
- 提供了一种材料分析的手段

Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)



$$\left\{ \begin{aligned} \frac{1}{2} Mv_0^2 &= \frac{1}{2} Mv'^2 + \frac{z_1 Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r_m} \\ Mv_0 b &= Mv' r_m \end{aligned} \right. \quad r_m = \frac{1}{2} \frac{z_1 Z e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{E} \left[1 + \frac{1}{\sin \frac{\theta}{2}} \right]$$

表达式代入第一式，有

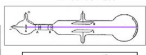
$$\frac{1}{2} Mv_0^2 = \frac{1}{2} Mv_0^2 \frac{b^2}{r_m^2} + \frac{z_1 Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r_m}$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_1 Z}{Mv_0^2} \cot \frac{\theta}{2}$$



Sir Joseph Thomson
1856-1940
1897年发现电子

Thomson的实验装置



测阴极射线荷质比

Thomson的实验结果

- 测出了阴极射线的荷质比： q/m_e
- 注意到 $(q/m_e) > 1000(q/m_H)$
- 阴极射线不是离子束，而是电子束。

1910年，Millikan油滴实验测出单个电子的电荷

$$e = 4.803242(14) \times 10^{-10} \text{esu} = 1.6021892(46) \times 10^{-19} \text{C}$$

由此，计算出电子的质量

$$\begin{aligned} m_p / m_e &= 1836.15152(70) \\ m_p &= 1.6726231(10) \times 10^{-24} \text{g} \\ m_e &= 9.109534(47) \times 10^{-28} \text{g} \end{aligned}$$



Robert Andrews Millikan
1868-1953
1910年测出了单个电子的电荷
1916年发表了光电效应实验结果

简单的估算证明，Thomson模型不成立

在散射过程中，电子的质量很小，对 α 粒子 (He^{2+}) 运动的影响可以忽略

只考虑原子中均匀分布的正电荷对 α 粒子的影响

$$\begin{aligned} \text{在原子外 } F &= \frac{1}{2} \frac{2Ze^2}{r^2} \\ \text{在原子内 } F_1 &= \frac{1}{2} \frac{2Ze^2 r}{R^3} \\ \Delta P_{\text{max}} &= \frac{F_{\text{max}} \Delta r}{v} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2ZR}{v} \\ P_0 &= Mv \quad \Delta P_{\text{max}} = \frac{\Delta P}{P_0} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \theta_{\text{max}} &= \frac{\Delta P_{\text{max}}}{P_0} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{R^2} \frac{2R}{Mv} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{R^2} \frac{2R}{v} \\ &= \frac{4\pi e^2 Z}{Mv^2} \frac{2Z}{R} = \frac{4\pi e^2 Z}{E_0} \frac{2Z}{R} \approx 3 \times 10^{-5} \frac{Z}{E_0} \\ &\text{对 Au, } Z=79, \text{ 测得 } E_0=5\text{MeV} \quad \theta_{\text{max}} < 10^{-3} \end{aligned}$$

若要产生大角度散射，必须经过多次碰撞，但其几率很小。
理论上， $\theta = \frac{\pi}{2}$ 的几率为 10^{-300} 而实验上却不小于 $1/8000$
Thomson模型是不正确的！

Rutherford散射公式中的假设与近似

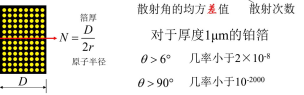
- 1. 假设每个原子都是裸核
- 2. 忽略电子对入射粒子的影响
- 3. 每个入射粒子只与一个原子核相互作用，只经历一次散射
- 4. 原子核之间的空隙较大
- 5. 假设箔中只有一层原子，或原子核前后互不遮蔽
- 6. 每个原子核的空间尺度很小



多次散射的计算

散射过程是一个随机过程，设散射角服从高斯分布，散射角在 $(\theta - \theta + d\theta)$ 之间的几率

$$f(\theta)d\theta = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{\theta^2}{2\sigma^2}} d\theta \quad \sigma^2 = N\sigma_0^2$$



四. Rutherford散射公式

1. 库仑散射公式

有心力作用，角动量守恒 $Mv_0 b = Mv' r_m \omega$

动量的改变沿 θ 方向 $2Mv_0 \cos \frac{\pi - \theta}{2} = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} F \cos \alpha d\alpha$

上两式两相乘，注意到角动量守恒，可移入积分号内

$$\begin{aligned} 2Mv_0 b \sin \frac{\theta}{2} &= \int_{-\pi/2}^{\pi/2} F r^2 \cos \alpha d\alpha \quad \omega = \frac{d\alpha}{dt} \quad \frac{d\alpha}{dr} = \frac{d\alpha}{dx} \frac{dx}{dr} \\ &= \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{z_1 Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \cos \alpha d\alpha \\ &= \frac{z_1 Z e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sin \frac{\pi - \theta}{2} + \sin \frac{\pi - \theta}{2} \right) = \frac{z_1 Z e^2}{4\pi\epsilon_0} 2 \cos \frac{\theta}{2} \\ \cos \frac{\theta}{2} &= \frac{4\pi\epsilon_0}{z_1 Z e^2} Mv_0 b \quad \text{库仑散射公式} \end{aligned}$$

z_1 : 入射粒子的电荷量 z_2 : 原子核电荷量

$$r_m = \frac{z_1 Z e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{Mv_0^2} \left(1 + \frac{1}{\sin \frac{\theta}{2}} \right)$$

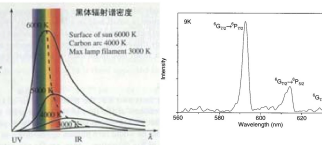
$$\theta \approx \pi \quad r_m \sim a \sim 10^{-14} \text{m} = 10 \text{fm} \quad \text{电荷分布半径}$$

光谱的分类

常用的组合常数

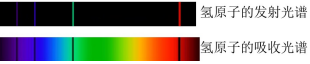
组合常数应用举例

根据物质的发光机制，可以将光谱分为热辐射谱、荧光（发光）光谱、等等。



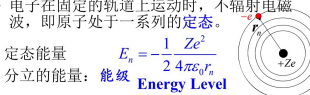
吸收光谱与发射光谱

- 原子受到激发后，会发光，光谱由其特性决定
- 原子也会吸收光，从而在透射光谱中出现一系列的暗线
- 吸收光谱与发射光谱是对应的



二. Bohr的氢原子模型 (1913年)

- 根据氢原子的光谱和量子思想，Bohr提出三个基本假设
- 1. 定态条件 (分立轨道假设)
- 2. 核外电子只能处于一系列分立的轨道上，绕核转动；
- 3. 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。



定态能量 $E_n = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}$

分立的能量：能级 Energy Level

二. Bohr的氢原子模型 (1913年)

- 根据氢原子的光谱和量子思想，Bohr提出三个基本假设
- 1. 定态条件 (分立轨道假设)
- 2. 核外电子只能处于一系列分立的轨道上，绕核转动；
- 3. 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。

定态能量 $E_n = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}$

分立的能量：能级 Energy Level

2. 频率条件

电子可以在不同的轨道之间跃迁，或者说原子可以在不同的能级之间跃迁，并以电磁波的形式辐射或吸收能量。

原子能级跃迁 $h\nu = \Delta E = E_n - E_m = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_m} - \frac{1}{r_n} \right)$

电子轨道跃迁

3. 电子轨道角动量量子化假设

电子轨道运动的角动量是量子化的，只能取一些特定的数值。

$$P_\theta = m_e v_n r_n = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

$$h = \frac{h}{2\pi}$$

可以由此导出诸如轨道半径、能量(能级)、Rydberg常数，等等

也可以说原子的角动量是量子化的

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

$$h = 6.62620 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \quad e = 1.602192 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12} \text{ A}\cdot\text{s/V}\cdot\text{m} \quad m_e = 9.109534 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$c = 2.997925 \times 10^8 \text{ m/s} \quad = 0.51100 \text{ MeV}/c^2$$

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1.440 \text{ fm}\cdot\text{MeV} = 2.307 \times 10^{-28} \text{ J}\cdot\text{m}$$

$$hc = 12.40 \text{ \AA}\cdot\text{keV} = 1.240 \text{ nm}\cdot\text{keV}$$

$$\hbar c = 197 \text{ fm}\cdot\text{MeV} = 3.164 \times 10^{-26} \text{ J}\cdot\text{m}$$

$$m_e c^2 = 0.511 \text{ MeV} = 8.199 \times 10^{-14} \text{ J}$$

心系 $\mu = \frac{Mm_e}{M+m_e}$ M : 核质量; m_e : 电子质量

$$R_A = \frac{4\pi^3 \mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} = \frac{4\pi^3 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} \frac{M}{M+m_e} = \frac{4\pi^3 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} \frac{1}{1+m_e/M}$$

$$M \gg m_e \quad R_\infty = \frac{4\pi^3 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} \quad R_A = R_\infty \frac{1}{1+m_e/M}$$

四. 氢原子的连续谱

• Balmer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而产生的。

当原子的能量较高时，体系的能量为正值，电子是非束缚态的。电子距核较远时，只有动能；靠近时，同时有动能和势能。

非束缚态的粒子，能量不是量子化的

向量子化轨道跃迁时 $h\nu = E - E_n = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{hcR}{n^2}$ 发出连续谱

§ 2.3 类氢离子的光谱

一. 类氢离子

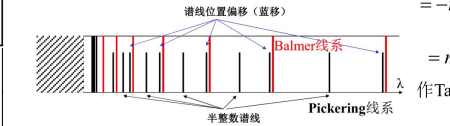
只有一个核外电子的离子

H He⁺ Li⁺⁺ Be⁺⁺⁺ 结构与氢原子类似

Hl HeII LiIII BeIV

二. Pickering线系

1897年，发现来自一个星体的谱线系与Balmer线系相似



后来被证实是正一价氦离子(HeII)的谱线

三. 解释 $E_n = -\frac{hcR_A}{n^2}$

$$\tilde{\nu} = \frac{E_n - E_m}{hc} = R_A \left(\frac{Z^2}{m^2} - \frac{Z^2}{n^2} \right) = R_A \left(\frac{1}{(mZ)^2} - \frac{1}{(nZ)^2} \right)$$

$$= R_A \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(n/2)^2} \right] \quad Z=2, m=4$$

$n=6, 7, 8, \dots \quad n/2=3, 3.5, 4, 4.5, \dots$ 半整数

$$E_n = -hcR \frac{Z^2}{n^2}$$

$$a_1 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^{-1} \frac{(\hbar c)^2}{m_e c^2} = 0.529166 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.53 \text{ \AA}$$

$$R = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} = \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{2\pi^2 m_e c^2}{(\hbar c)^3} = 2\pi^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e c^2}{(\hbar c)^3}$$

$$= 1.0973731 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

光的波长与光子能量的关系 $h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1.240 \text{ nm}\cdot\text{eV}}{\lambda}$

$$\epsilon = \frac{1240 \text{ nm}}{\lambda} \text{ eV} \quad \lambda = \frac{1240 \text{ eV}}{\epsilon} \text{ nm}$$

可见光，光子能量 $\epsilon = \frac{1240 \text{ nm}\cdot\text{eV}}{500 \text{ nm}} = 2.480 \text{ eV}$

四. 氘的发现 (Urey, 1932年)

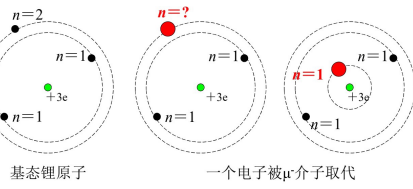
- 将4升液态氘在14K、53mmHg下蒸发，得到1毫升液态氘
- 在其中光谱中发现了极其相似的谱线
- H_α包含两条很接近的谱线 $\left\{ \begin{array}{l} 6562.79 \text{ \AA} \\ 6561.0 \text{ \AA} \end{array} \right. \Delta\lambda = 1.79 \text{ \AA}$
- 假定存在同位素 $M_{\text{H}}/M_{\text{D}} = 1/2 \quad \tilde{\nu}_\alpha = R_\alpha \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right)$

$$\frac{\lambda_{\text{H}}}{\lambda_{\text{D}}} = \frac{\tilde{\nu}_{\text{D}}}{\tilde{\nu}_{\text{H}}} = \frac{R_{\text{D}}}{R_{\text{H}}} = \frac{1+m_e/M_{\text{H}}}{1+m_e/M_{\text{D}}} = \frac{1+1/1836}{1+1/(2 \times 1836)} = 1.000273$$

$$\frac{6562.79}{6561.0} = 1.000273$$

与实验结果一致 证实了氘(D)的存在

- 2.25 假设一个μ⁻子取代锂原子中的一个电子而成为中性原子，求这样的原子的基态结合能、H_α线光子的能量。
- 解：由于不是全同粒子，不受Pauli原理限制



势能 $-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{4\pi^2 Z^2 e^4 m_\mu}{(4\pi\epsilon_0)^2 n^2 \hbar^2} = -\frac{4\pi^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2 c^2} \frac{Z^2 m_\mu c^2}{n^2}$

$$= -\frac{Z^2}{n^2} \alpha^2 m_\mu c^2 = -m_\mu c^2 \left(\frac{Z\alpha}{n} \right)^2 \quad \alpha = \frac{2\pi e^2}{4\pi\epsilon_0 hc}$$

$$E = T + V = (m_\mu - m_0)c^2 - m_\mu c^2 \left(\frac{Z\alpha}{n} \right)^2$$

$$= -m_0 c^2 + m_\mu c^2 \left[1 - \left(\frac{Z\alpha}{n} \right)^2 \right] = -m_0 c^2 + \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} \left[1 - \beta^2 \right]$$

$$= m_0 c^2 \left[\sqrt{1-\beta^2} - 1 \right] \quad \beta = \frac{v}{c} = \frac{Z\alpha}{n}$$

作Taylor展开 $E \approx -m_0 c^2 \left(\frac{Z\alpha}{n} \right)^2 \left[1 + \frac{1}{4} \left(\frac{Z\alpha}{n} \right)^2 \right]$

由于相对论效应，导致每一能级下移

- 对于LiIII、BeIV，类似地有

$$\tilde{\nu}_{\text{Li}^{3+}} = 3^2 R_{\text{Li}} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = R_{\text{Li}} \left[\frac{1}{(n_2/3)^2} - \frac{1}{(n_1/3)^2} \right]$$

$$\tilde{\nu}_{\text{Be}^{4+}} = 4^2 R_{\text{Be}} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = R_{\text{Be}} \left[\frac{1}{(n_2/4)^2} - \frac{1}{(n_1/4)^2} \right]$$

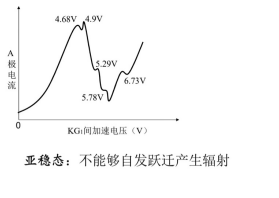
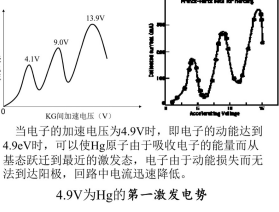
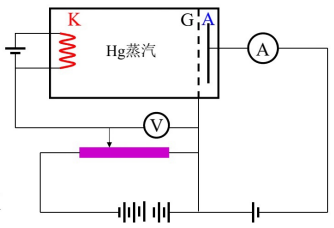
谱线位置蓝移 由Rydberg常数的变化产生

$$R_A = R_\infty \frac{1}{1+m_e/M_A}$$

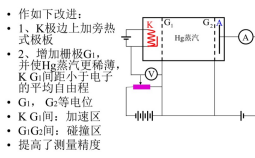
由于核质量增大，Rydberg常数增大，光谱线蓝移

二. Frank-Hertz实验

- 实验装置
- K:热阴极
- G:栅极
- A:接收极
- KG空间: 加速、碰撞
- GA空间: 反向电压, 动能足够大的电子通过, 到达A极
- 测量接收极电流与加速电压间的关系



三. 改进的Frank-Hertz实验装置



- 作如下改进:
- 1. K边缘上加旁热式极板
- 2. 增加栅极G₁, 并使Hg蒸汽更稀薄, K, G₁间小于电子的平均自由程
- 3. G₁, G₂等电位
- 4. K, G₁间: 加速区
- 5. G₁, G₂间: 碰撞区
- 6. 提高了测量精度

$$\oint m_e r^2 \dot{\phi} d\phi = n_\phi h \quad \text{角动量守恒}$$

$$\oint m_e r^2 \dot{\phi} d\phi = m_e r^2 \dot{\phi} \oint d\phi = p_\phi \cdot 2\pi = n_\phi h$$

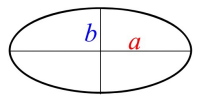
$$\oint m_e \dot{r} dr = n_r h$$

$$\frac{b}{a} = \frac{n_\phi}{n_\phi + n_r} = \frac{n_\phi}{n}$$

$$n = n_\phi + n_r \quad \text{主量子数}$$

$$a = n^2 \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{4\pi^2 m_e e^2 Z} = n^2 \frac{a_1}{Z}$$

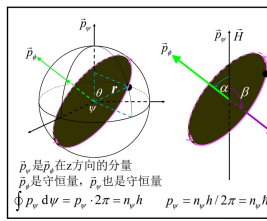
$$b = nn_\phi \frac{a_1}{Z}$$



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

三. 轨道取向的量子化

在三维坐标系中, 例如球坐标系中描述核外电子的运动, 量子化条件应该为

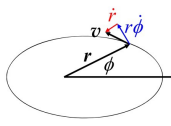
$$\begin{cases} \oint p_\phi dr = n_r h \\ \oint p_\theta d\theta = n_\theta h \\ \oint p_\phi d\phi = n_\phi h \end{cases}$$


电离电势

- 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(电离电势), 称为**第一电离电势**

二. 椭圆轨道

- 一般情况下, 在核的有心力场中, 电子的轨道是椭圆轨道。
- 采用极坐标系, 用 r 和 ϕ 描述电子的轨道运动



广义动量为 $p_r = m_e \dot{r}, \quad p_\phi = m_e r^2 \dot{\phi}$

能量 $E = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{1}{2} m_e (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

$$\oint m_e \dot{r} dr = n_r h \quad \oint m_e r^2 \dot{\phi} d\phi = n_\phi h \quad \text{量子化条件}$$

径量子数 角量子数

$$n = n_\phi + n_r, \quad n_\phi = 1, 2, 3, \dots, n$$

$$n_r = n - 1, n - 2, n - 3, \dots, 0$$

对于同一个 n , 共有 n 种角量子数和径量子数的组合, 即有 n 种运动状态
 同一个主量子数 n , 具有相同的能量

出现能量简并

- 简并: 一个体系中, 在相同的能量下, 具有不同的运动状态。
- 简并度: 同一能量状态下不同运动状态的数目

$$p_\phi = n_\phi \hbar, \quad p_\theta = p_\phi \cos \alpha, \quad n_\theta = n_\phi \cos \alpha$$

$$p_\nu = n_\nu \hbar, \quad n_\nu = -n_\phi, -n_\phi - 1, -n_\phi - 2, \dots, 0, 1, \dots, n_\phi - 1, n_\phi$$

n_ϕ 共有 $2n_\phi + 1$ 个取值
 α 角共有 $2n_\phi + 1$ 个取值

Sommerfeld理论的困难

- 对于原子的角动量和磁矩空间取向的问题, Sommerfeld的理论无法得到满意的解释
- 按照Sommerfeld的理论, 原子磁矩在空间的取向应当是奇数个, 其中有一个方向是水平的, 即 $\alpha=0$ 。
- 但是Ag原子的取向只有两个, 是偶数, 没有 $\alpha=0$ 的取向。
- 说明Sommerfeld的理论是不对的。

物体间的热交换

- 与外界隔绝的几个物体, 起初温度各不相同
- 假设相互间只能以热辐射的形式交换能量
- 每一个物体向外辐射能量, 也吸收其它物体辐射到其表面的能量
- 温度低的, 辐射小, 吸收大; 温度高的, 辐射大, 吸收小

- 经过一个过程后, 所有物体的温度相同, 达到热平衡
- 热平衡时, 每一个物体辐射的能量等于其吸收的能量
- 热平衡状态下, 吸收本领大, 辐射本领也大
- 基尔霍夫热辐射定律: 热平衡状态下物体的辐射本领与吸收本领成正比, 比值只与 ν 有关。

绝对黑体

$E(\nu, T) = f(\nu, T)$ 吸收大, 辐射也大。

$A(\nu, T)$

$f(\nu, T)$ 是普适函数, 与物质无关
 应当通过实验测量 $f(\nu, T)$
 必须同时测量 $E(\nu, T)$ 和 $A(\nu, T)$
 如果让 $A(\nu, T) = 1$ 则 $f(\nu, T) \equiv E(\nu, T)$
 $A(\nu, T) = 1$ 的物体, 称为绝对黑体

绝对黑体

- 一个开有小孔的空腔, 对射入其中的光几乎可以全部吸收
- 等效于绝对黑体
- 测量空腔开口处的辐射本领 $E(\nu, T)$
- 即可得到 $f(\nu, T) = E(\nu, T)$

黑体辐射的定律

- 1. Stefan-Boltzmann定律 (1879年、1884年)
- 2. Wien位移定律 (1893年)
- 3. Rayleigh-Jeans定律 (1900年、1905年)



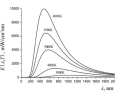
1. Stefan-Boltzmann定律

辐射的总能量，即曲线下
的面积与 T^4 成正比

$$\Phi(T) = \int_0^\infty E(\nu, T) d\nu = \sigma T^4$$

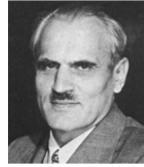
$$\sigma = 5.67032 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$$

Stefan-Boltzmann常数



3. 康普顿效应

- 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



Arthur Holly Compton
1892~1962
1921年在实验中证明了X射线的粒子性

$$\Delta\lambda = \lambda_C (1 - \cos\theta)$$

$$\lambda_C = \frac{h}{m_0 c} = \frac{hc}{m_0 c^2} =$$

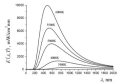
2. Wien位移定律

- 曲线的极大值满足

$$T\lambda_m = b$$

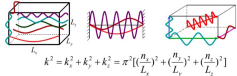
$$b = 2.8978 \times 10^{-3} \text{ mK}$$

$$T = b / \lambda_m \quad \text{可用于非接触式测量温度}$$



3. Rayleigh-Jeans定律 (1900年、1905年)

- 绝对黑体空腔内的光以驻波的形式存在
- 驻波的边界条件 $\sin(k_x L_x) = 0 \quad k_x = n_x \pi / L_x$
亦有 $k_y = n_y \pi / L_y \quad k_z = n_z \pi / L_z$



- 由于每一驻波可以有两个自由度

$$n_{\omega} = \frac{1}{3\pi^2 c^3} V = \frac{8\pi V^3}{3 c^3} \quad 0 \sim \omega \text{ 的驻波模式数}$$

- 单位体积内、频率在 $\nu \sim \nu + d\nu$ 的驻波数为

$$dn_{\nu} = 8\pi \frac{\nu^2}{c^3} d\nu \quad \text{即} \quad \rho d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu$$

而从小孔辐射出的驻波数为 $\Gamma = \frac{1}{4} c\rho$

每一个驻波的能量为 kT

辐射出的能量，即辐射本领为 $E(\nu, T) = \Gamma kT = \frac{2\pi^5}{15} \nu^2 kT$

$$\rho(\nu) d\nu = \rho(\lambda) d\lambda = \frac{\rho(\lambda) c}{\lambda^2} d\lambda$$

$$\text{以波长表示为} \quad E(\lambda, T) = \frac{2\pi^5 c}{15 \lambda^4} kT$$

3.1.3 粒子的波动性

- 一. de Broglie物质波
- 1924年，de Broglie将Einstein的光量子概念推广，提出了**物质波**的概念
- 所有的波都具有粒子性
- 所有的粒子都具有波动性
- $\lambda = h/p$
- $p = m\nu(1 - v^2/c^2)^{1/2}$
- 不能将物质的运动和波的传播分开



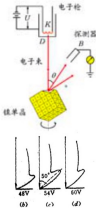
Prince Louis-victor de Broglie
1892-1987

二. 电子的波动性

- 1. Davison-Germer实验 (1927) 电子从晶体表面的反射，呈现波的衍射特征

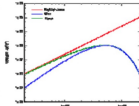


Clinton Joseph Davison
1881-1958
Lester Halbert Germer
1896-1971



紫外灾难与系统误差

- 短波段，瑞利-金斯公式严重偏离实验结果
- 看起来维恩的结果与实验偏差不大，但这是一种系统偏差，所拟合出的公式完全不同



3.1.2 光子量子假说

- 1. 普朗克对黑体辐射的解释
- 1900年提出，1918年获Nobel奖
- 空腔中的驻波是一系列的谐振子，只能取一些分立的能量，即 $\epsilon = \epsilon_0, 2\epsilon_0, 3\epsilon_0, \dots, n\epsilon_0, \dots$
- $\epsilon_0 = h\nu \quad h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$
- 则一个谐振子处于 $n\epsilon_0$ 能态 $E_n = n\epsilon_0$ 的几率为 e^{-kT}
- 一个谐振子的平均能量为 $\bar{\epsilon} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\epsilon_0 e^{-nkT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nkT}}$

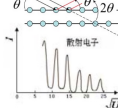
赫兹对光电效应的观察

- 一对电火花隙放在一个带有玻璃观察窗的暗盒中
- 放电时，两极间火花的长度变短了，将玻璃板移开之后，电极间的火花又变长了。用石英代替普通玻璃板后，火花的长度则没有缩短。
- 赫兹认为，紫外辐射会导致电荷在电火花隙间跳跃，即会导致电荷产生

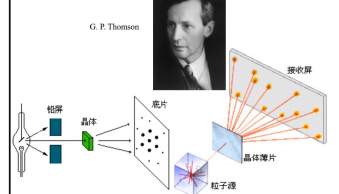


电子在晶体中的衍射

- 电子的de Broglie波长
- $eU = \frac{p^2}{2m} \quad \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mU}} \quad 2d \sin\theta = n\lambda$
- $\theta = \frac{180^\circ - \alpha}{2} = 65^\circ \quad 2d \sin\theta = \lambda$
- $\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d} = \frac{nh}{2d\sqrt{2mU}}$

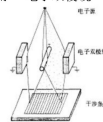


2. Thomson实验 (1927) —— 电子透过晶体薄膜的透射现象



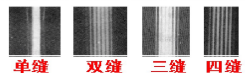
3. 电子的干涉

- 1950s, 德国Tübingen大学的Gottfried Mollenstedt等利用“电子双缝实验”首先观察到电子的干



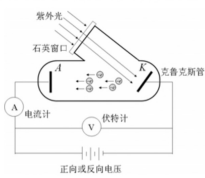
约恩逊 (Claus Jönsson) 实验 (1961年)

- 电子的单缝、双缝、三缝和四缝衍射实验



基本数据 $a = 0.3 \mu\text{m} \quad d = 1 \mu\text{m}$
 $U = 50 \text{ kV} \quad \lambda = 0.05 \text{ \AA}$

光电效应的实验研究装置



二. 爱因斯坦对光电效应的解释

- 1905年, 爱因斯坦用光子假设进行了解释
- (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 ϵ 与辐射频率 ν 的关系为 $\epsilon = h\nu$ (其中 h 是普朗克常数)
- (2) 光子具有“整体性”, 一个光子只能整个地被电子吸收或放出。



Albert Einstein
1879-1955
1905年用光子假设解释光电效应

波粒二象性是量子力学的基础

- 波粒二象性是建立在物理实验、特别是光学实验的基础之上的
- 从波粒二象性出发，可以自然得到物质的量子态
- 还可以进一步得到不确定关系、态叠加原理、Schrödinger方程，……
- 光学是经典物理学向近代物理学 (Modern Physics, 包括量子论和相对论) 过渡和发展的纽带和桥梁

二. 不确定关系的严格表述

• 空间位置与动量的不确定关系

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad \Delta y \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2} \quad \Delta z \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2}$$

• 能量与时间的不确定关系

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

- 2. 波包
- 是非单色波的叠加
- 在空间是有限长的波列 $L > \lambda^2 / \Delta \lambda$
- 将其视为粒子，该粒子在空间可能出现的区域，即位置的不确定范围 $\Delta x = L$
- 动量的不确定范围 $\Delta p = \Delta(h/\lambda) = h\Delta\lambda / \lambda^2$

$$\Delta x \Delta p > \frac{\lambda^2}{\Delta \lambda} \frac{h \Delta \lambda}{\lambda^2} = \hbar \quad \Delta x \Delta p > \hbar$$

五. 力学量的算符

- 对波函数做某一数学运算，即用某一**算符**作用于波函数，等效于用某一**力学量**乘以波函数

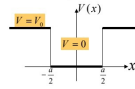
$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} = p_x \psi \quad -i\hbar \nabla \psi = \mathbf{p} \psi \quad i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = E \psi$$

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla \quad \hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right] \psi(x) = E \psi(x) \quad \hat{\mathbf{x}} = \mathbf{x}$$

$$\hat{E} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) = \hat{H} \quad \hat{V}(x) = V(x)$$

- 边界条件 $\psi_I(x) = A_I e^{ikx} + B_I e^{-ikx}$
- 1. 波函数是连续的
- 2. 波函数的一阶微商是连续的
- 归一化条件 (不是必需的)

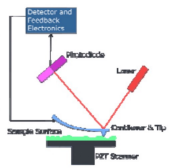


$$\psi_I(x) \Big|_{x=\frac{a}{2}} = \psi_{II}(x) \Big|_{x=\frac{a}{2}} \quad \psi_I(x) \Big|_{x=-\frac{a}{2}} = \psi_{III}(x) \Big|_{x=-\frac{a}{2}}$$

$$\frac{d\psi_I(x)}{dx} \Big|_{x=\frac{a}{2}} = \frac{d\psi_{II}(x)}{dx} \Big|_{x=\frac{a}{2}} \quad \frac{d\psi_I(x)}{dx} \Big|_{x=-\frac{a}{2}} = \frac{d\psi_{III}(x)}{dx} \Big|_{x=-\frac{a}{2}}$$

原子力显微镜

- 针尖原子与样品原子间的作用力与两者之间的距离有关
- 引力引起针尖的移动
- 探测针尖的移动，推知样品表面的原子分布

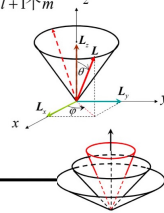


§ 3.6 量子数的物理含义

- 主量子数 n $E_n = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{Z^2}{n^2}$
- $n = 1, 2, 3, \dots$
- 对于每一个 $n, l = 0, 1, 2, \dots, n-1$
- 对于每一个 $l, m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$
- 对于一个 n , 简并为 $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n \frac{2n-1+1}{2} = n^2$
- 一个 n , 可以有 n^2 个不同的波函数, 即 n^2 个不同的运动状态

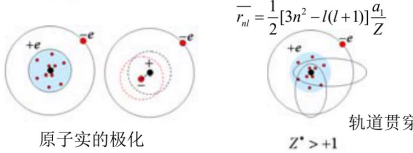
- 轨道角动量及其量子数 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$
- 对于每一个 l , 即对于每个角动量 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ 可以有 $2l+1$ 个不同的空间取向
- 由于 $\sqrt{l(l+1)} \neq m$ (0除外) 所以轨道角动量不能沿 Z 方向

- 轨道角动量的取向及其量子数 $L_z = m\hbar$
- 对于一个 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$, 有 $2l+1$ 个 m
- 由于波函数 Ψ_{nlm} 不是 L_x, L_y 的本征函数
- L_x, L_y 没有确定的数值
- L 没有确定的方向
- $\cos \theta = m / \sqrt{l(l+1)}$
- φ 可取任意值



原子实的极化与轨道贯穿

- 受到价电子的作用，原子实正负电荷中心分离，成为**电偶极子**，**原子实极化**，导致系统能量降低
- 价电子可以进入原子实内部，**轨道贯穿**，对价电子而言，有效电荷数增大，导致系统能量降低
- 价电子**轨道**不同，能量降低幅度也不同



有效电荷数与有效量子数

- 原子实的极化与轨道贯穿，总的效果相当于原子实的有效电荷数 $Z^* \neq 1$ $Z^* > 1$
- 实际的有效电荷数表示为 $Z^* = 1 + \Delta Z$
- 相应的光谱项为 $r(n) = \frac{Z^* R_A}{n^2} = \frac{R_A}{(n/Z^*)^2} = \frac{R_A}{n^{*2}}$
- 也可以用**有效量子数** $n^* = n - \Delta n$ 表示
- Δn 表示对量子数的修正值，也称作**量子数亏损**

碱金属原子的4个光谱线系

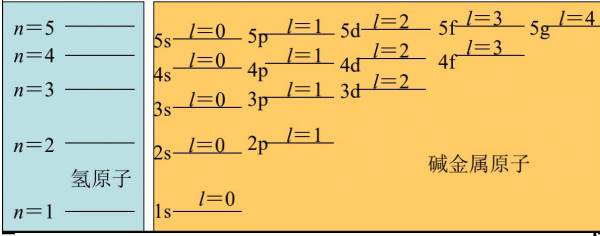
- 主线系 (**Principal series**) $\bar{\nu}_n = \frac{R_A}{(2-\Delta_s)^2} - \frac{R_A}{(n-\Delta_p)^2}$
- $np \rightarrow 2s$
- 锐线系 (**Sharp series**)，或第二辅线系 (second subordinate series) $\bar{\nu}_n = \frac{R_A}{(2-\Delta_p)^2} - \frac{R_A}{(n-\Delta_s)^2}$
- $ns \rightarrow 2p$
- 漫线系 (**Diffuse series**)，或第一辅线系 (first subordinate series) $\bar{\nu}_n = \frac{R_A}{(2-\Delta_p)^2} - \frac{R_A}{(n-\Delta_d)^2}$
- $nd \rightarrow 2p$
- 基线系 (**Fundamental series**)，或柏格曼线系 (Bergmann series) $\bar{\nu}_n = \frac{R_A}{(3-\Delta_d)^2} - \frac{R_A}{(n-\Delta_f)^2}$
- $nf \rightarrow 3d$



能量简并解除

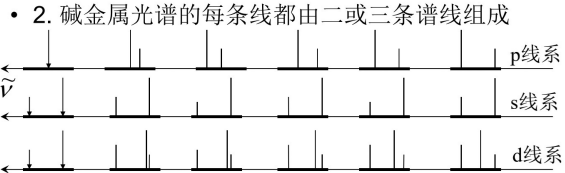
$$E_n = -\frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e c^2 Z^2}{(\hbar c)^2 n^2} \quad \bar{r}_{nl} = \frac{1}{2} [3n^2 - l(l+1)] \frac{a_1}{Z}$$

- 原子的能量与价电子到核的距离有关
- 原子的能量应当与量子数 n, l 有关



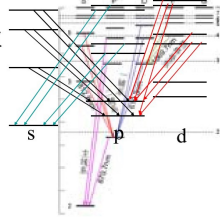
有关名词

- 线系限**
- $n \rightarrow \infty$ 时, 各线系的波数, 即各线系的最短波长
- 共振线** $np \rightarrow ns$ 跃迁的光谱线
- Li: $2p \rightarrow 2s$ 跃迁的光谱线;
- Na: $3p \rightarrow 3s$ 跃迁的光谱线

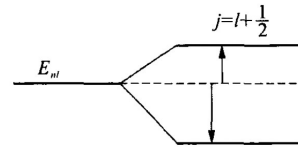
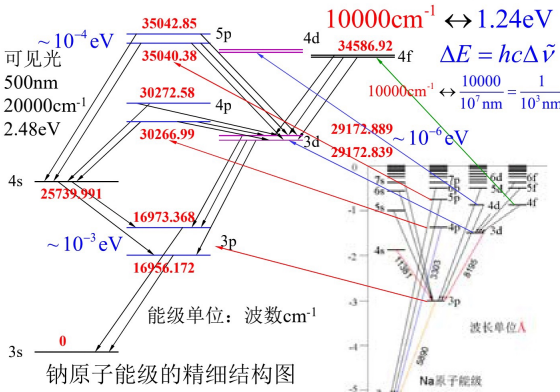


光谱由能级和跃迁决定, 说明能级的结构较复杂

- $ns \rightarrow 2p$: sharp 锐线系
- 由于是等间隔近似, 假设2p能级是双层的, 而ns能级是单层的
- $np \rightarrow 2s$: principal 主线系
- np能级是双层的, 2s能级是单层的
- $nd \rightarrow 2p$: diffuse 漫线系 (第一辅线系)
- nd能级是双层的, 2p能级是双层的



$$h\nu = hc\tilde{\nu} = 1.24 \times 10^3 \text{ nm} \cdot \text{eV} \quad \tilde{\nu} = 1.24 \times 10^4 \text{ eV} \cdot \text{cm} \tilde{\nu}$$



$$r = Ze \frac{\omega_N}{2\pi} d \times r = Ze \frac{v_N}{2\pi r} d \times r = \frac{Ze}{2\pi r} v_N d \times r = \frac{Ze}{2\pi r} v_N \times r d$$

$$B_1 = \frac{\mu_0}{4\pi} \oint \frac{Id \times r}{r^3} = \frac{\mu_0}{4\pi} \oint \frac{Zev_N \times r}{2\pi r^4} dl$$

$$= \frac{\mu_0}{4\pi} \oint \frac{Zer \times m_e v_e}{2\pi m_e r^4} dl = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Ze}{m_e} \oint \frac{p_l}{2\pi r^4} r d\theta$$

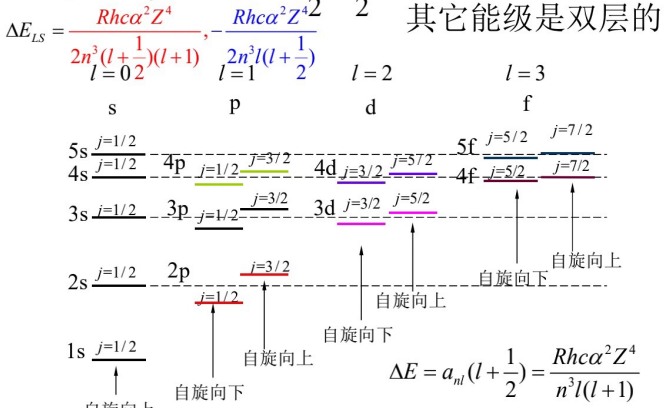
坐标系固连于电子轨道平面, 所以 p_l 守恒

$$= \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Zep_l}{m_e} \frac{1}{2\pi} \oint \frac{d\theta}{r^3} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Zep_l}{m_e} \langle \frac{1}{r^3} \rangle = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Zep_l}{m_e c^2} \langle \frac{1}{r^3} \rangle$$

$$\langle \frac{1}{r^3} \rangle = \frac{Z^3}{a^3 n^3 (l+1/2)(l+1)}$$

相互作用能

如果 $l=0, j=l \pm s = 0 \pm \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$ s能级只能是单层的
其它能级是双层的



$$\Delta E = a_{nl} \left(l + \frac{1}{2} \right) = \frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+1)}$$

无所谓上下

量子数越大, 能级分裂越小

轨道磁场结果的坐标系修正

- 上述结果是在相对于电子静止的坐标系中的磁感应强度表达式
- 对于相对于原子核静止的实验室坐标系来说, 需要进行修正
- 1927年, L. H. Thomas通过坐标变换, 得到的结果与上述结果相差1/2的因子, 即

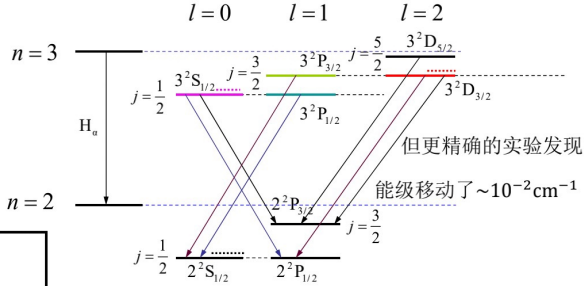
$$B_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Zep_l}{m_e c^2} \langle \frac{1}{r^3} \rangle \quad \text{修正为} \quad B_1 = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2m_e c^2} \langle \frac{1}{r^3} \rangle p_l$$

原子态的符号表示

Energy Level & Transfer

$$E_{nls} = E_n + \Delta E_R + \Delta E_{LS} = -\frac{RhcZ^2}{n^2} - \frac{RhcZ^2}{n^2} \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right)$$

H_α 线分裂为5条精细结构光谱线



• 原子态：原子所处的状态

- 不同的量子数，反映了不同的运动状态
- 由于自旋-轨道相互作用使得简并解除
- 不同的量子数也反映了不同的能量状态
- 一组量子数 (n, l, j, s) ：好量子数

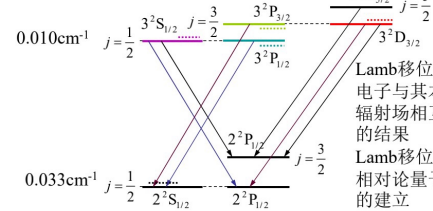
$$n^{2s+1} L_j \quad 2s+1=2$$

$$l=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$$

$$L = S, P, D, F, G, H, I, \dots$$

Lamb Shift 兰姆移位

• 1947年，兰姆和雷瑟福用射频波谱学的方法测得 $2^2S_{1/2}$ 比 $2^2P_{1/2}$ 高 0.033cm^{-1}



Lamb移位是由于电子与其本身的辐射场相互作用的结果
Lamb移位导致了相对论量子力学的建立

4.6 超精细结构

电子的磁矩 $\mu_e = -2 \frac{e}{2m} p_s = -2 \frac{e\hbar}{2m} p_s$ 电子的Bohr磁子 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$

• 原子核也有自旋角动量 $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} p_N$ 核磁矩 $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} p_N$

• 原子核也有相应的自旋磁矩 $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} p_N$ $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} p_N$

• 核磁矩与原子中电子的磁场相互作用，产生附加能量 $\Delta E_I = -\mu_N \cdot B_e = A p_i \cdot p_j$

• 相互作用的结果，原子的总角动量 p_j 还包含核的自旋角动量

核磁能 $\Delta E_I = A p_i \cdot p_j = \frac{A}{2} (F^2 - J^2 - I^2)$

$\Delta E_I = 10^{-3} - 10^0 \text{cm}^{-1}$

超精细结构光谱

2. 或 0 $\Delta E_I = \frac{A}{2} [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)]$

• 对于氢原子的 $1^2S_{1/2}$ 态 (基态), $j=1/2, F=1/2$

• $F=1, 0$

对应的能级间隔 $\Delta E_I = \begin{cases} \frac{A}{4}, F=1 \\ \frac{3A}{4}, F=0 \end{cases}$

• 测量结果

$\nu_H = 1.4204057517667(10)\text{GHz}$ 核的精细结构能级间隔

$\nu_C = 9.192631770\text{GHz}$ 验证对应核的自旋的空间取向改变

利用共振吸收制成氢原子钟，铯原子钟

2. 单电子原子的Landè因子

$$\mu_j = \left(\mu \frac{p_j}{p_j} \right) = (\mu_l \cdot p_j + \mu_s \cdot p_j) \frac{p_j}{p_j}$$

$$= (-g_l \frac{e}{2m_e} p_l \cdot p_j - g_s \frac{e}{2m_e} p_s \cdot p_j) \frac{p_j}{p_j} = -g_j \frac{e}{2m_e} p_j$$

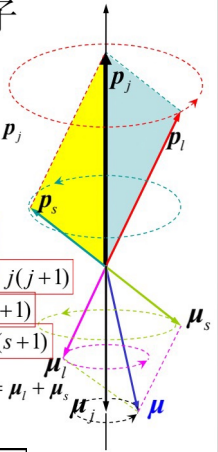
$$g_j = \frac{g_l p_l \cdot p_j + g_s p_s \cdot p_j}{p_j^2} \quad [g_l = 1] \quad [g_s = 2]$$

$$p_l \cdot p_j = \frac{p_l^2 + p_j^2 - p_s^2}{2} \quad p_s \cdot p_j = \frac{p_s^2 + p_j^2 - p_l^2}{2}$$

$$g_j = \frac{p_l^2 + p_j^2 - p_s^2}{2p_j^2} + \frac{p_s^2 + p_j^2 - p_l^2}{2p_j^2} = 1 + \frac{p_j^2 - p_l^2 + p_s^2}{2p_j^2} = 1 + \frac{j^2 - l^2 + s^2}{2j^2}$$

$$s^2 = s(s+1) \quad l^2 = l(l+1) \quad j^2 = j(j+1)$$

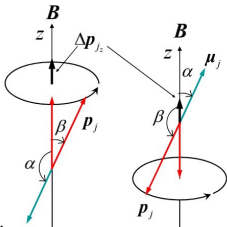
$$s = 1/2, j = l + 1/2, \text{ 或者 } j = l - 1/2$$



外磁场对原子的作用

- 由于Lamor进动，产生一个附加的角动量，使得原子在 B 方向的总角动量改变

- $\alpha > \frac{\pi}{2}, \Delta p_{jz} \nearrow$ 总角动量增大，原子能量增大
- $\alpha < \frac{\pi}{2}, \Delta p_{jz} \searrow$ 总角动量减小，原子能量减小



磁矩与外磁场作用产生的附加能量 $\Delta E = -\mu_j \cdot B$

Ag的核外电子为 $(\text{Kr})4d^{10}5s^1$

$l=0, s=1/2$, 基态为 $2^1S_{1/2}, j=1/2$

总角动量 p_j 的空间取向是量子化的

$$p_{jz} = m_j \hbar \quad m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j$$

$$j = \frac{1}{2}, m_j = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \quad \mu_j = -g_j \frac{e}{2m_e} p_j \quad \frac{dB}{dz}$$

$$F_z = \mu_j \cdot \frac{dB}{dz} = -g_j \frac{e}{2m_e} p_{jz} \frac{dB}{dz} = -m_j \frac{g_j e \hbar}{2m_e} \frac{dB}{dz}$$

$$p_j = \sqrt{j(j+1)} \hbar \quad m_j = \pm \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

银原子受到向上或向下的作用力，分为两束

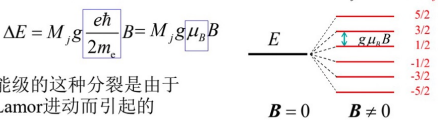
外磁场中原子能级的分裂

$$\Delta E = -\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{B} = g \frac{e}{2m_e} p_j \cdot \mathbf{B} = g \frac{eB}{2m_e} p_j$$

总角动量在磁场方向的分量

$$p_j = M_j \hbar \quad M_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j \quad \leftarrow \text{磁量子数}$$

• 在外磁场中，总角动量的空间取向是量子化的；或者说总角动量在磁场方向的分量是量子化的



能级的这种分裂是由于Lamor进动而引起的

顺磁共振

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

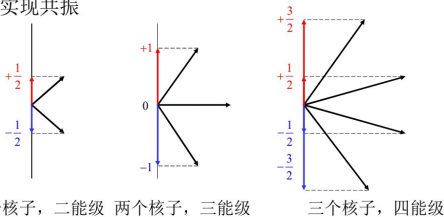
- 具有磁矩的原子在外磁场中出现能级分裂
- 但能级的裂距较小 能级裂距 = $g \mu_B B - \mu_B B$
- 能级差与射频电磁波相匹配 $h\nu = g \mu_B B$
- 电磁波能量被吸收，出现共振。称为“电子顺磁共振(EPR)”或“电子自旋共振(ESR)”

可以测量原子的g因子 **扫场法**
采用固定微波频率，**改变磁场强度**的方式测量
也可采用固定磁场强度，**改变微波频率**的方式测量 **扫频法**

核磁共振

(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

- 拉比首先测量并因此获得诺贝尔奖
- 吸收射频波使得原子核的自旋取向改变
- 实现共振

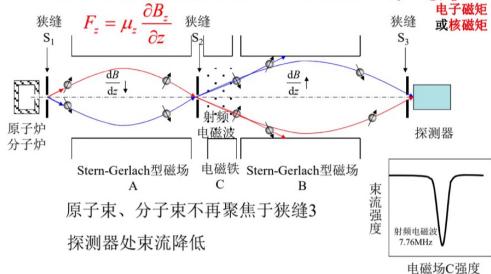


单个核子，二能级 两个核子，三能级

三个核子，四能级

原子分子束磁共振实验装置

原子吸收射频波实现跃迁，磁矩反转 $hf = g \mu_B B$



原子束、分子束不再聚焦于狭缝3

探测器处束流降低

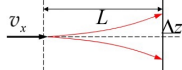
电磁场C强度

原子分子束磁共振实验

- Stern-Gerlach实验是最早的原子束、分子束实验
- 可根据原子(分子)束的横向位移测量原子的磁矩
- 1938年，拉比(Isidor Isaac Rabi, 1898~1988)将原子束(分子束)方法与磁共振原理结合起来，首先实现了原子分子束实验技术
- 可以实现g因子、超精细结构分裂、兰姆移位等物理量的高精度测量
- 利用原子束、分子束在非均匀磁场(Stern-Gerlach型磁场)中的受力偏转实现

$$F_z = -m_j g_j \frac{e\hbar}{2m_e} \frac{dB}{dz}$$

$$a_z = \frac{F_z}{M} = -\frac{m_j g_j \mu_B}{M} \frac{dB}{dz} \quad \Delta z = \frac{a_z t^2}{2} = \frac{m_j g_j \mu_B}{2M} \left(\frac{L}{v_x}\right)^2 \frac{dB}{dz}$$

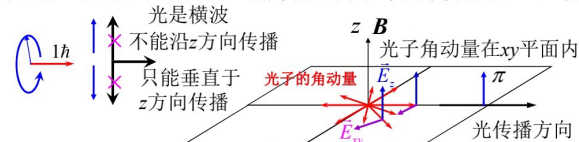


反常磁矩

- 乌伦贝克和古德斯密特引入电子自旋假设时，为了与已有的实验结果一致，认为自旋g_s因子为2，狄拉克从量子力学也导出了同样的数值，随后的实验也证实了自旋的朗德因子
- 1947年，美国物理学家库什(Polykarp Kusch, 1911~1993)通过精确的实验测量发现，电子自旋的朗德因子应当表示为 $g_s = 2(1+a)$, $a = 1.15 \times 10^{-3}$, 称作**反常磁矩**

$$\Delta M = M_2(\text{初}) - M_1(\text{末}) = 0$$

跃迁后，原子在磁场方向上的角动量不变，光子角动量垂直于z轴



在xy平面内的角动量都垂直于z轴
旋转的电矢量可分解为沿z方向的和xy平面内的
xy平面内的电矢量因相互叠加而消失

最后，仅仅剩下z方向的电矢量
由于光是横波，所以只能沿着与z轴垂直方向传播
这就是π成分；在z方向观察不到

4. 光谱线的偏振特性

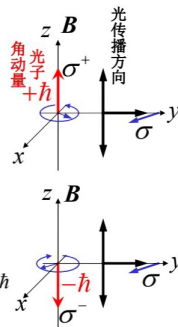
光子角动量量子数为1

$$\Delta M = M_2(\text{初}) - M_1(\text{末}) = +1$$

跃迁后，原子的角动量在z方向上减少了1ħ
跃迁所发出的光子的角动量在z方向上，1ħ
在逆着+z方向观察，为左旋圆偏光σ⁺

$$\Delta M = M_2 - M_1 = -1$$

跃迁后，原子的角动量在z方向上增加了1ħ
跃迁所发出的光子的角动量在z方向上，-1ħ
在逆着+z方向观察，为右旋圆偏光σ⁻

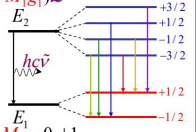


在xy平面观察，绕z轴旋转的电矢量为平面偏振光，σ成分

2. 光谱移动 $hc\Delta\nu' = (M_2g_2 - M_1g_1)\mu_B B$

$\Delta\nu' = (M_2g_2 - M_1g_1) \frac{\mu_B B}{hc} = (M_2g_2 - M_1g_1)\mathcal{L}$

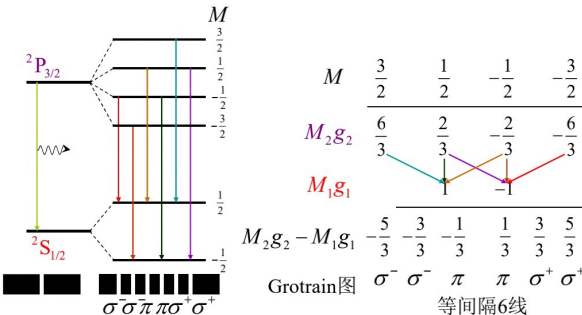
$\mathcal{L} = \frac{\mu_B B}{hc}$ Lorentz单位



3. 跃迁的选择定则 $\Delta M = M_2 - M_1 = 0, \pm 1$

初态 磁量子数 M_1 末态 磁量子数 M_2

$g_2 = 1 + \frac{(3/2)(3/2+1) - 1(1+1) + (1/2)(1/2+1)}{2(3/2)(3/2+1)} = 1 + \frac{1}{3} = \frac{4}{3}$



Na: 5896 Å $2P_{1/2} \rightarrow 2S_{1/2}$ $g = 1 + \frac{j^2 - l^2 + s^2}{2j^2}$

能级移动 $\Delta E = M_j g \mu_B B$

相邻能级裂距 $\delta E = g \mu_B B$

光谱线移动 $\Delta\nu' = (M_2g_2 - M_1g_1)\mathcal{L}$

不等间隔4线 $\Delta M = -1, 0, +1$

反常Zeeman效应 Grotrian图

强磁场中能级的分裂与辐射跃迁

电子角动量在外磁场方向 (z方向) 的分量

$p_{l,z} = m_l \hbar$ $p_{s,z} = m_s \hbar$ $g_l = 1$ $g_s = 2$

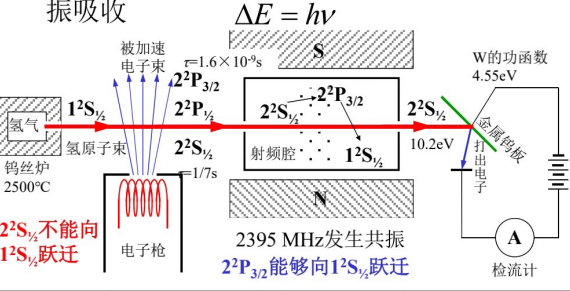
$\mu_{l,z} = -g_l \frac{ep_{l,z}}{2m_e} = -m_l \frac{e\hbar}{2m_e}$ $\mu_{s,z} = -g_s \frac{ep_{s,z}}{2m_e} = -2m_s \frac{e\hbar}{2m_e}$

在强外磁场中能级的移动 $\Delta E = (m_l + 2m_s) \frac{e\hbar B}{2m_e}$

辐射跃迁的选择定则 $\Delta m_l = 0, \pm 1$ $\Delta m_s = 0$

Lamb Shift的实验测量

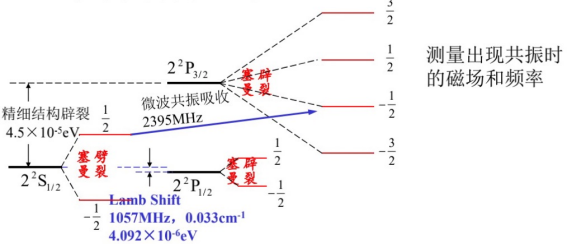
- 微波: $\nu: 300\text{MHz} \sim 300\text{GHz}$ ($\lambda: 1\text{m} \sim 1\text{mm}$)
- 射频波谱学方法: 原子在微波场中产生共振吸收



例如, 对于Na原子的D双线, 是由于电子从 $3p \rightarrow 3s$ 产生的, 在强外磁场中, 由于自旋轨道耦合解除, 已经不能形成 $2P_{1/2,3/2}$ 、 $2S_{1/2}$ 能级。3p、3s电子的轨道磁矩、自旋磁矩各自独立地与外磁场作用

Lamb共振吸收过程

- 磁场中原子的能级进一步分裂, 塞曼效应
- 仅仅调节微波频率不能实现共振
- 还要同时调节磁场



4.9 Stark效应

- 在足够强的电场中 ($E = 10^7\text{V/m}$), 氢原子的巴尔末谱线看起来都变宽了,
- 证明氢原子的每一条光谱线产生了分裂
- 而且这些光谱线都是偏振光
- 这一现象被称作斯塔克效应 (Stark effect)。

- 多数情况下, 原子中电荷的分布不是严格球对称的, 正负电荷的中心不重合, 因而形成电偶极矩
- 原子很小, 正负电荷中心之间的距离非常小, 这种电偶极子的效应并不显著
- 只有在很强的电场中, 电偶极子与外场的相互作用才比较明显

解：原子在外磁场中受力和力矩分别为：

$$F = \nabla(\mu \cdot B), \quad M = \mu \times B \quad (28)$$

① 所以对于横向均匀的外磁场，原子所受外力为 0，但由于原子存在磁矩，力矩垂直于磁矩方向，所以原子的磁矩将会绕着外磁场 B 作 Larmor 进动，原子质心的运动仍然为匀速直线运动。

② 对横向不均匀的外磁场，原子所受外力不为 0，因此原子除了 Larmor 进动，质心还要做加速运动。

3.24

解 (1) $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$, $\Delta x \sim \lambda$, $\Delta p \sim p$
 $\Rightarrow p \geq \frac{\hbar}{2\lambda}$, $pc \geq 9.86 \times 10^6 \text{ eV} \ll 0.511 \text{ MeV}$, 无须考虑相对论效应

$$E_k = \frac{p^2}{2m_e} \geq \frac{\hbar^2}{8m_e \lambda^2} = 0.952 \text{ eV} \quad | \quad 1.526 \times 10^{19} \text{ J}$$

(2) 同理 $p \geq \frac{\hbar}{2\lambda}$, $pc \geq \frac{\hbar c}{2\lambda} = 9.87 \times 10^6 \text{ eV} = 9.87 \text{ MeV} \gg 0.511 \text{ MeV}$, 必须考虑相对论效应。

$$\Rightarrow E_k = \frac{pc^2}{2m_e} \geq 95.2 \text{ MeV} \quad E_k = \sqrt{p^2 c^2 + m_e^2 c^4} - m_e c^2 \geq 93.7 \text{ MeV} \quad | \quad 1.501 \times 10^{12} \text{ J}$$

(3) $pc \geq \frac{\hbar c}{2\lambda} = 9.87 \text{ MeV} \ll 940 \text{ MeV}$, 无须考虑相对论效应

很多同学没有考虑相对论效应。

所以 $E_k = \frac{p^2}{2m} \geq \frac{\hbar^2}{8m\lambda^2} = 5.18 \times 10^6 \text{ eV} \quad | \quad 8.29 \times 10^{11} \text{ J}$

但实际上此时电子动能远远大于电子静质量 $m_e c^2 = 0.511 \text{ MeV}$ 。

(4) 静止能量 $E_0 = m_e c^2 = 8.99 \times 10^7 \text{ J}$

不确定关系: $p \geq \frac{\hbar}{2\lambda} \Rightarrow pc \geq \frac{\hbar c}{2\lambda} = 1.58 \times 10^{-20} \text{ J} \ll E_0$, 无须考虑相对论效应

相对论修正也是必要的。

$$E_k = \frac{p^2}{2m} \geq \frac{\hbar^2}{8m\lambda^2} = 1.39 \times 10^{-48} \text{ J} = 8.68 \times 10^{-30} \text{ eV}$$

4.22

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

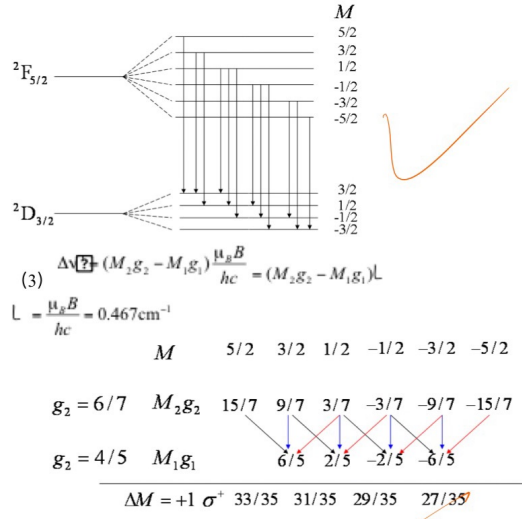
$$\delta E_{5s} = E_n \frac{Z^2 \mu^2}{n^2 (l+1/2)}, \quad E_n = -\frac{13.6}{n^2} \frac{\mu}{m_e} e^2, \quad \mu = \frac{208 \mu + 207 m_e}{208 \mu + 207 m_e} \approx 207 \frac{\mu}{\mu + m_e} \approx 207 m_e$$

$$\Rightarrow \delta E_{5s} = 1.57 \times 10^6 \text{ eV} (\approx 3796 \times 10^8 \text{ Hz} = 7.898 \times 10^{-11} \text{ m} = 1.266 \times 10^0 \text{ m}^2)$$

$^2F_{5/2}$ 能级 $g_2 = 1 + \frac{5/2 \times (5/2 + 1) - 3 \times 4 + 1/2 \times (1/2 + 1)}{2 \times 5/2 \times (5/2 + 1)} = \frac{6}{7}$

$^2D_{3/2}$ 能级 $g_1 = 1 + \frac{3/2 \times (3/2 + 1) - 2 \times 3 + 1/2 \times (1/2 + 1)}{2 \times 3/2 \times (3/2 + 1)} = \frac{4}{5}$

(2) $^2F_{5/2}$ 能级分裂为 6 个能级, $^2D_{3/2}$ 能级分裂为 4 个能级



(3) $\Delta E_{\text{Ze}} (M_2 g_2 - M_1 g_1) \frac{\mu_B B}{hc} = (M_2 g_2 - M_1 g_1) L$

$L = \frac{\mu_B B}{hc} = 0.467 \text{ cm}^{-1}$

M	5/2	3/2	1/2	-1/2	-3/2	-5/2
$g_2 = 6/7$	$M_2 g_2$	15/7	9/7	3/7	-3/7	-9/7
$g_1 = 4/5$	$M_1 g_1$		6/5	2/5	-2/5	-6/5
$\Delta M = +1$	σ^+	33/35	31/35	29/35	27/35	

$M_2 g_2 - M_1 g_1 \quad \Delta M = 0 \quad \pi \quad 3/35 \quad 1/35 \quad -1/35 \quad -3/35$

$\Delta M = -1 \quad \sigma^- \quad -27/35 \quad -29/35 \quad -31/35 \quad -33/35$

共分裂为 12 条, 移动的波数分别为

$\frac{33}{35}L, \frac{31}{35}L, \frac{29}{35}L, \frac{27}{35}L, \frac{3}{35}L, \frac{1}{35}L, -\frac{1}{35}L, -\frac{3}{35}L, -\frac{27}{35}L, -\frac{29}{35}L, -\frac{31}{35}L, -\frac{33}{35}L$

$= 0.440 \text{ cm}^{-1}, 0.414 \text{ cm}^{-1}, 0.387 \text{ cm}^{-1}, 0.360 \text{ cm}^{-1}, 0.040 \text{ cm}^{-1}, 0.013 \text{ cm}^{-1}, -0.013 \text{ cm}^{-1}, -0.040 \text{ cm}^{-1}, -0.360 \text{ cm}^{-1}, -0.387 \text{ cm}^{-1}, -0.414 \text{ cm}^{-1}, -0.440 \text{ cm}^{-1}$

(4) 在垂直于磁场方向上观察到 12 条, 平行于磁场方向上观察到 8 条。

1. 某原子基态时 $n=1, 2, 3$ 的壳层和 $4s$ 支壳层均已填满, $4p$ 支壳层上只填了一半, 则其原子序数 $Z=33$, 此时的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$, 基态的原子态是 $4S_{3/2}$ 。

7. 跃迁 $^1P_1 \rightarrow ^1S_0, ^2D_{3/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ 和 $^3F_4 \rightarrow ^3D_3$ 发出的光谱线, 在弱磁场时, 它们分别分裂为 3、12 和 21 条, 在强磁场时, 它们分别分裂为 3、3 和 3 条。

帕邢-巴克效应: (1) 强外磁场中, 原子与外磁场相互作用能级 $\Delta E = (m_l + 2m_s) \frac{e\hbar B}{2m_e}$;

(2) 跃迁选择定则, $\Delta m_l = 0, \pm 1, \Delta m_s = 0$ 。光谱线并非在精细结构基础上进一步分裂。

(25) 原子处在多重性为 5, J 的简并度为 7 的状态, 试确定轨道角动量的最大值, $2s+1=5, 2l+1=7, 4m_s=5, 4m_l=7$

A. $\sqrt{6}\hbar$; B. $\sqrt{12}\hbar$; C. $\sqrt{15}\hbar$; D. $\sqrt{30}\hbar$

$2s+1$ S P D F ... 价壳层, $S: m_s = M_s$ 仍简并, 简并度 $(2L+1)(2S+1)$; $2S+1$ 称为谱项的多重数

$L=0 \ 1 \ 2 \ 3 \dots$ 将 $(2L+1)(2S+1)$ 个态的集合称为原子的多重态/项, 简称(谱)项, 记为 ^{2S+1}L

§ 5.4 复杂原子的能级和光谱

- 一. 实验观察到的一般规律
- 1. **光谱和能级的位移律**
- 电中性Z原子与Z+1原子的正一价离子的光谱和能级相似
- 原因: 有相同的电子数及电子组态, 所以有相同的原子态
- 2. **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**

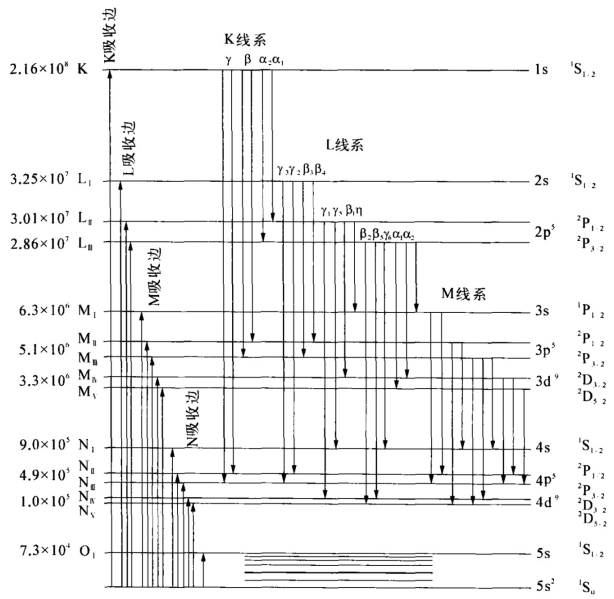


图 5.28 ^{48}Cd (电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$) 的各个电离态能级

nd^2

$M_L \backslash M_S$	4	3	2	1	0
1	$(2^+, 2^+)$	$(2^+, 1^+)$	$(1^+, 1^+)$ $(2^+, 0^+)$	$(1^+, 0^+)$ $(2^+, -1^+)$	$(2^+, -2^+)$ $(1^+, -1^+)$ $(0^+, 0^+)$
0	$(2^+, 2^-)$	$(2^+, 1^-)$ $(2^-, 1^+)$	$(1^+, 1^-)$ $(2^+, 0^-)$ $(2^-, 0^+)$	$(1^+, 0^-)$ $(1^-, 0^+)$ $(2^+, -1^-)$ $(2^-, -1^+)$	$(2^+, -2^-)$ $(2^-, -2^+)$ $(1^+, -1^-)$ $(1^-, -1^+)$ $(0^+, 0^-)$

$M_L \backslash M_S$	4	3	2	1	0	
1	1	1	2	2		$L = 4, S = 0 \quad ^1G_4$
0	1	2	3	4		
1	1	1	2	2		$L = 3, S = 1 \quad ^3F_{4,3,2}$
0	1	2	3	4		
1			1	1		$L = 2, S = 0 \quad ^1D_2$
0		1	2	3		
1			1	1		$L = 1, S = 1 \quad ^3P_{2,1,0}$
0			1	2		
1					1	$L = 0, S = 0 \quad ^1S_0$
0						