



《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. Davision—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： $\frac{dn}{n} = N t d\sigma$ (N : 原子数密度; t : 箔厚)

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

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氢离子。

- (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 $m_e v_n r_n^2 = n \frac{\hbar}{2\pi} = n\hbar$;

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

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

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, $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{\hbar}{m_e c} (1 - \cos\theta)$ 。

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

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

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 $\mu_s = -\frac{e p_s}{m_e}$ ，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， $\Delta E_{LS} = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}_l$ 。
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 \mathbf{p}_l 、自旋角动量 \mathbf{p}_s 合成为电子的总角动量 \mathbf{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，
 $L_S + \text{relativity}$

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

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

七. 原子与外磁场的作用

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

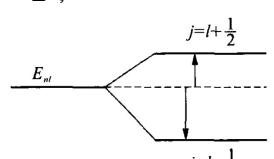


图 4.21 自旋-轨道相互作用的附加能量以及由此导致的能量分裂。

- 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 d

$$\boldsymbol{\mu}_l = -g_l \frac{e}{2m_e} \mathbf{p}_l, \text{ 轨道朗德因子 } g_l = 1.$$

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

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 $\boldsymbol{\mu}_{jz} = -g_j \frac{e}{2m_e} \mathbf{p}_{jz} = -M_j g_j \frac{e\hbar}{2m_e} = -M_j g_j \mu_B$ 。

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: $\Delta E = -\boldsymbol{\mu}_J \cdot \mathbf{B} = M_J g \mu_B B$ 。

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

$\Delta \tilde{\nu}' = (M_2 g_2 - M_1 g_1) \frac{\mu_B B}{hc} = (M_2 g_2 - M_1 g_1) \mathcal{L}$, 其中 $\mathcal{L} = \frac{\mu_B B}{hc}$ 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 $\Delta E = (\textcolor{red}{m}_l + \textcolor{blue}{2m}_s) \frac{e\hbar B}{2m_e}$;

(2) 跃迁选择定则, $\Delta \textcolor{red}{m}_l = 0, \pm 1$, $\Delta \textcolor{blue}{m}_s = 0$ 。光谱线并非在精细结构基础上进一步分裂。

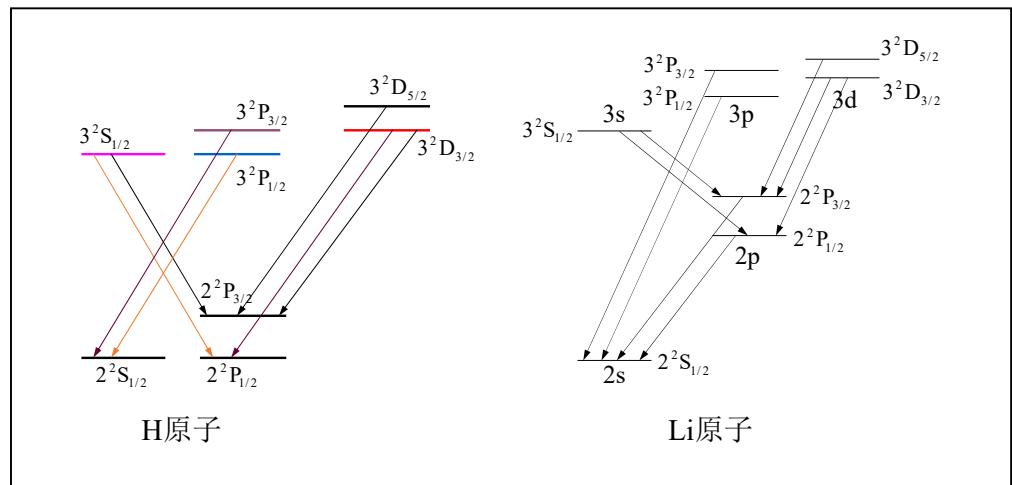
八. 精细结构能级与辐射跃迁的图示

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。

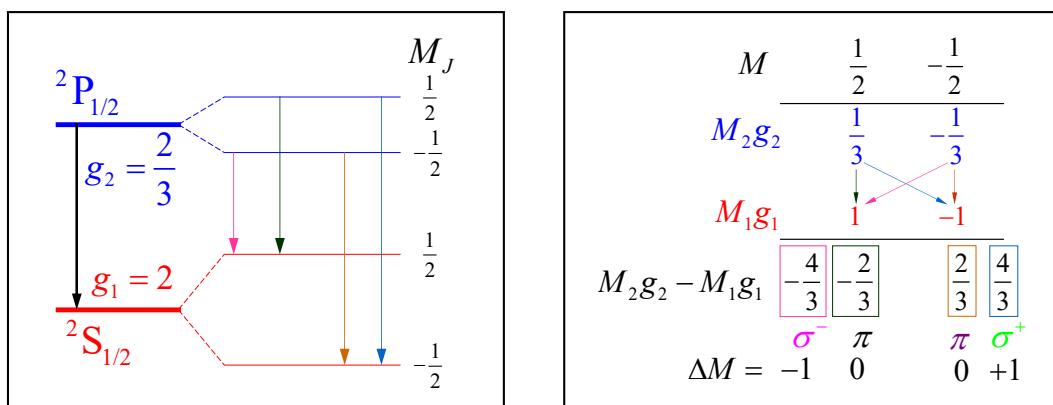
附图为 H 原子与 Li 原子的能级和跃迁图。

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 D₁ 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

Grotrain 图

| Periodic Table | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|--|---|---|--|---|---|--|---|--|---|--|---|---|---|--|--|---|---|---|--|--|--|--|--|---|---|
| Atomic Properties of the Elements | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Period | Group 1 IA | 1 H Hydrogen 1.008 1s ¹ 13.5984 | 2 IIA | 3 Li Lithium 6.94 1s ² s ¹ 5.3917 | 4 Be Beryllium 9.0122 1s ² s ² 9.3227 | FREQUENTLY USED FUNDAMENTAL PHYSICAL CONSTANTS ³ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 1 S _{1/2} | 1 s ¹ | 2 S _{1/2} | 1 s ² | 3 S _{1/2} | 1 s ² | 4 S _{1/2} | 1 s ² | 5 S _{1/2} | 1 s ² | 6 S _{1/2} | 1 s ² | 7 S _{1/2} | 1 s ² | 8 S _{1/2} | 1 s ² | 9 S _{1/2} | 1 s ² | 10 S _{1/2} | 1 s ² | | | | | | |
| | 1 | Hydrogen 1.008 1s ¹ 13.5984 | 2 | IIA | 3 | Li Lithium 6.94 1s ² s ¹ 5.3917 | 4 | Be Beryllium 9.0122 1s ² s ² 9.3227 | 5 | | 6 | | 7 | | 8 | | 9 | | 10 | | 11 | | | | | |
| | 11 Na Sodium 22.990 [Ne]3s ¹ 5.1391 | 12 Mg Magnesium 24.305 [Ne]3s ² 7.6462 | 13 Al Aluminum 26.982 [Ne]3s ² 3p ¹ 9.6585 | 14 Si Silicon 28.085 [Ne]3s ² 3p ² 15.1517 | 15 P Phosphorus 30.973 [Ne]3s ² 3p ³ 10.9600 | 16 S Sulfur 32.08 [Ne]3s ² 3p ⁴ 12.9767 | 17 Cl Chlorine 35.45 [Ne]3s ² 3p ⁵ 15.7598 | 18 Ar Argon 39.945 [Ne]3s ² 3p ⁶ 18.7986 | 19 K Potassium 39.098 [Ar]4s ¹ 4.3407 | 20 Ca Calcium 40.078 [Ar]4s ² 6.1132 | 21 Sc Scandium 44.954 [Ar]3d ¹ 6.6281 | 22 Ti Titanium 47.867 [Ar]3d ² 7.6462 | 23 V Vanadium 50.942 [Ar]3d ³ 7.6462 | 24 Cr Chromium 51.966 [Ar]3d ⁵ 6.7668 | 25 Mn Manganese 54.938 [Ar]3d ⁵ 7.6462 | 26 Fe Iron 55.845 [Ar]3d ⁶ 7.7025 | 27 Co Cobalt 58.933 [Ar]3d ⁷ 7.8810 | 28 Ni Nickel 59.863 [Ar]3d ⁸ 7.6399 | 29 Cu Copper 63.546 [Ar]3d ¹⁰ 7.7264 | 30 Zn Zinc 65.38 [Ar]3d ¹⁰ 9.3942 | 31 Ga Gallium 69.723 [Ar]3d ¹⁰ 5.9993 | 32 Ge Germanium 72.630 [Ar]3d ¹⁰ 7.8994 | 33 As Arsenic 78.971 [Ar]3d ¹⁰ 7.9786 | 34 Se Selenium 79.904 [Ar]3d ¹⁰ 11.7136 | 35 Br Bromine 83.798 [Ar]3d ¹⁰ 11.8138 | 36 Kr Krypton 83.798 [Ar]3d ¹⁰ 13.9996 |
| | 37 Rb Rubidium 85.468 [Kr]5s ¹ 4.1771 | 38 Sr Strontium 87.62 [Kr]5s ² 5.6949 | 39 Y Yttrium 88.906 [Kr]4d ⁵ s ² 6.2173 | 40 Zr Zirconium 91.224 [Kr]4d ⁵ s ² 6.6341 | 41 Nb Niobium 92.906 [Kr]4d ⁵ s ² 6.7589 | 42 Mo Molybdenum 95.95 [Kr]4d ⁵ s ² 7.0924 | 43 Tc Technetium 98.05 [Kr]4d ⁵ s ² 7.1194 | 44 Ru Ruthenium 101.07 [Kr]4d ⁵ s ² 7.3605 | 45 Rh Rhodium 106.42 [Kr]4d ⁵ s ² 7.4586 | 46 Pd Rhodium 107.91 [Kr]4d ⁵ s ² 8.3369 | 47 Ag Silver 108.42 [Kr]4d ⁵ s ² 7.5762 | 48 Cd Cadmium 110.42 [Kr]4d ⁵ s ² 7.5993 | 49 In Indium 114.82 [Kr]4d ⁵ s ² 11.71 | 50 Sn Tin 116.24 [Kr]4d ⁵ s ² 11.71 | 51 Ge Antimony 121.76 [Kr]4d ⁵ s ² 12.69 | 52 Se Tellurium 126.70 [Kr]4d ⁵ s ² 13.29 | 53 Br Iodine 131.29 [Kr]4d ⁵ s ² 12.98 | | | | | | | | | |
| | 55 Cs Cesium 132.91 [Kr]5s ¹ 3.8939 | 56 Ba Barium 137.33 [Kr]5s ² 5.2117 | 57 Hf Hafnium 178.49 [Xe]4f ¹³ 5d ¹ s ² 6.8251 | 58 Ta Tantalum 180.95 [Xe]4f ¹³ 5d ¹ s ² 7.5498 | 59 W Tungsten 183.84 [Xe]4f ¹³ 5d ² s ² 7.9640 | 60 Re Rhenium 186.21 [Xe]4f ¹³ 5d ² s ² 7.8353 | 61 Os Osmium 190.23 [Xe]4f ¹³ 5d ³ s ² 8.4362 | 62 Ir Iridium 192.27 [Xe]4f ¹³ 5d ³ s ² 8.9670 | 63 Pt Platinum 196.08 [Xe]4f ¹³ 5d ⁴ s ² 8.9508 | 64 Au Gold 196.99 [Xe]4f ¹³ 5d ⁵ s ² 9.2256 | 65 Hg Mercury 203.59 [Xe]4f ¹³ 5d ⁶ s ² 10.6375 | 66 Bi Thallium 204.38 [Xe]4f ¹³ 5d ⁷ s ² 10.7349 | 67 Pb Lead 208.98 [Xe]4f ¹³ 5d ⁸ s ² 10.1083 | 68 Po Bismuth 210.27 [Xe]4f ¹³ 5d ⁹ s ² 7.3955 | 69 At Astatine (210) [He]5p ⁵ 8.414 | 70 Rn Radon (222) [He]5p ⁶ 9.3715 | 71 Og Oganesson (294) | | | | | | | | | |
| | 72 Fe Iron 55.845 [Ar]3d ⁶ s ² 6.02 | 73 Ti Titanium 47.867 [Ar]3d ² 7.6462 | 74 Cr Chromium 54.938 [Ar]3d ⁵ 7.7025 | 75 Mn Manganese 55.845 [Ar]3d ⁶ 7.8810 | 76 Fe Iron 55.845 [Ar]3d ⁶ 7.8810 | 77 Os Osmium 190.23 [Xe]4f ¹³ 5d ³ s ² 8.4362 | 78 Pt Platinum 196.08 [Xe]4f ¹³ 5d ⁴ s ² 8.9670 | 79 Au Gold 196.99 [Xe]4f ¹³ 5d ⁵ s ² 9.2256 | 80 Hg Mercury 203.59 [Xe]4f ¹³ 5d ⁶ s ² 10.6375 | 81 Tl Thallium 204.38 [Xe]4f ¹³ 5d ⁷ s ² 10.7349 | 82 Pb Lead 208.98 [Xe]4f ¹³ 5d ⁸ s ² 10.1083 | 83 Bi Bismuth 210.27 [Xe]4f ¹³ 5d ⁹ s ² 7.3955 | 84 Po Polonium (209) [He]5p ⁴ 8.414 | 85 At Astatine (210) [He]5p ⁵ 9.3715 | 86 Rn Radon (222) [He]5p ⁶ 9.7485 | | | | | | | | | | | |
| | 87 Fr Francium (223) [Rn]7s ¹ 4.0727 | 88 Ra Radium (226) [Rn]7s ² 5.2784 | 89 Rf Rutherfordium (267) [Rn]5f ⁶ 6d ¹ 6.02 | 90 Ac Actinium (227) [Rn]5f ⁶ 6d ¹ 6.8 | 91 Th Thorium 232.04 [Rn]5f ⁶ 6d ¹ 6.3067 | 92 Pa Protactinium 231.04 [Rn]5f ⁶ 6d ¹ 5.89 | 93 U Uranium 238.03 [Rn]5f ⁶ 6d ² 6.1941 | 94 Neptunium (237) [Rn]5f ⁶ 6d ³ 6.2655 | 95 Plutonium (244) [Rn]5f ⁶ 6d ⁴ 5.9738 | 96 Americium (243) [Rn]5f ⁶ 6d ⁵ 5.9914 | 97 Curium (247) [Rn]5f ⁶ 6d ⁵ 6.1978 | 98 Bk Berkelium (247) [Rn]5f ⁶ 6d ⁵ 6.2817 | 99 Cf Californium (252) [Rn]5f ⁶ 6d ⁵ 6.3676 | 100 Es Einsteinium (257) [Rn]5f ⁶ 6d ⁵ 6.50 | 101 Fm Mendelevium (258) [Rn]5f ⁶ 6d ⁵ 6.56 | 102 Md Lawrencium (266) [Rn]5f ⁶ 6d ⁵ 6.66 | 103 Lr Oganesson (294) [Rn]5f ⁶ 6d ⁵ 4.96 | | | | | | | | | |
| | Atomic Number | Ground State | Lanthanides | Actinides | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 58 Ce Ceberium 140.12 [Xe]4f ¹³ 6s ² 5.5386 | 57 La Lanthanum 138.91 [Xe]4f ¹³ 6s ² 5.5386 | 58 Ce Ceberium 140.12 [Xe]4f ¹³ 6s ² 5.5386 | 59 Pr Praseodymium 141.02 [Xe]4f ³ 6s ² 5.4702 | 60 Nd Neodymium 144.23 [Xe]4f ⁴ 6s ² 5.5577 | 61 Pm Promethium (145) [Xe]4f ⁵ 6s ² 5.5637 | 62 Sm Samarium 151.98 [Xe]4f ⁶ 6s ² 5.6754 | 63 Eu Europium 159.90 [Xe]4f ⁷ 6s ² 5.6836 | 64 Gd Gadolinium 157.83 [Xe]4f ⁸ 6s ² 5.6874 | 65 Tb Terbium 162.50 [Xe]4f ⁹ 6s ² 5.6836 | 66 Dy Dysprosium 162.50 [Xe]4f ¹⁰ 6s ² 5.6931 | 67 Ho Holmium 164.93 [Xe]4f ¹¹ 6s ² 6.0215 | 68 Er Erbium 167.26 [Xe]4f ¹² 6s ² 6.1077 | 69 Tm Thulium 173.05 [Xe]4f ¹³ 6s ² 6.2542 | 70 Yb Ytterbium 174.97 [Xe]4f ¹⁴ 6s ² 5.2430 | 71 Lu Lucentium 174.97 [Xe]4f ¹⁵ 6s ² 5.2430 | 72 Hg Mossiovium (289) [Xe]5f ¹⁴ 7s ² 2.9240 | 73 Lv Livermorium (293) [Xe]5f ¹⁴ 7s ² 2.9240 | 74 Og Oganesson (294) [Xe]5f ¹⁴ 7s ² 2.9240 | | | | | | | | |
| Symbol | Name | Standard Atomic Weight (u) | Ground-state Configuration | Ionization Energy (eV) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| FREQUENTLY USED FUNDAMENTAL PHYSICAL CONSTANTS ³ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 second = 9.236 170 05 x 10 ⁻¹⁴ J Hz ⁻¹ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 period = 1.993 656 31 770 periods of radiation corresponding to the transition between the two hyperfine levels of the ground state of ¹³³ Cs | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| speed of light in vacuum c = 299 792 458 m s ⁻¹ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Planck constant h = 6.626 10^3 10 x 10 ⁻³⁴ J s | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| elementary charge e = 1.602 176 634 x 10 ⁻¹⁹ C | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Avogadro constant N _A = 6.022 140 76 x 10 ²³ mol ⁻¹ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Boltzmann constant k = 1.380 649 x 10 ⁻²³ J K ⁻¹ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| electron volt eV = 1.602 176 634 x 10 ⁻¹⁹ J | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| electron mass m _e = 9.109 383 70 x 10 ⁻³¹ kg | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| energy equivalent of mass m _p = 0.931 492 35 MeV | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| proton mass m _p = 1.672 924 x 10 ⁻²⁷ kg | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| energy equivalent of fine-structure constant α = 938 272 088 MeV | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Rydberg energy R _∞ /hc = 13.605 693 1230 eV | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Newtonian constant of gravitation G = 6.674 x 10 ⁻¹¹ m ³ kg ⁻¹ s ⁻² | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| % For the most accurate values of these and other constants, visit pmr.nist.gov/constants | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Physical Measurement Laboratory www.nist.gov/pml | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Standard Reference Data www.nist.gov/srd | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| National Institute of Standards and Technology U.S. Department of Commerce | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 18 VIIIa | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

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

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

$n=1,2,3$ 电子已填满

5.28

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

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

- 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。
- 分子的发射光谱、吸收光谱实验。
- 分子的 Raman 散射实验。

二. 物理模型

- 多电子原子的球对称中心力场近似

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}_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。

- 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。

- 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。

- 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。

- 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

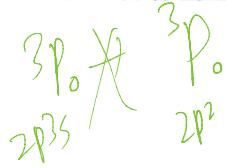
- LS 耦合：各个电子的自旋角动量耦合为总自旋角动量 \mathbf{P}_s ，对于两个电子，量子数

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

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

~~1P₁ 3P₂~~，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

$2S+1$ 为多重态数目，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的两个 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, $\tilde{\nu}(\text{K}_\alpha \text{ 线系}) = R(Z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)$ 。

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 Landé 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 Landé 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

$$\mu_J = \left[(\mu_{J_p} + \mu_j) \cdot \frac{P_J}{P_p} \right] \frac{P_J}{P_p} = -g_J \frac{e}{2m_e} \vec{P}_J$$

3. Zeeman 效应的选择定则: $\Delta M = M_2 - M_1 = 0, \pm 1$ ($\Delta J = 0$ 时, $0 \rightarrow 0$ 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 $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, 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 $\Delta v = v_2 - v_1 = \pm 1$,

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{a}{hc}; \quad (2) \text{一般地, 是在非简谐振动能级间跃迁, 无选择定则限制; (3) 发射} \\ \tilde{\nu} = (v_2 - v_1)\tilde{\nu}_0 - (v_2 - v_1)(v_2 + v_1 + 1)x\tilde{\nu}_0, \quad x = \frac{b}{a}; \quad (4) \text{吸收 } (v \leftarrow 0),$$

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

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 $\tilde{\nu}_r = \frac{\hbar}{8\pi^2 I c} 2J_2 = 2BJ_2$,

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

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: $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + B_2 J_2(J_2+1) - B_1 J_1(J_1+1)$

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

(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, $J_2 = J_1 (0 \rightarrow 0)$ 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,

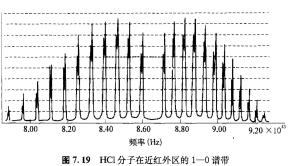
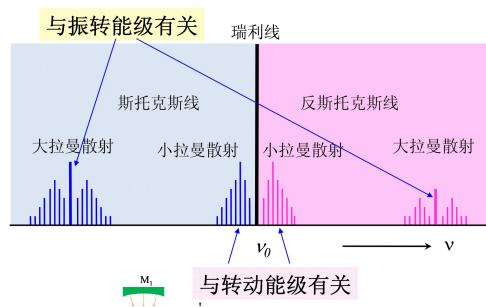


图 7.19 HCl 分子在近红外区的 1-0 谱带



跃迁到某一转动能级。

(1) 选择定则: $\Delta J_R = 0, \pm 2$

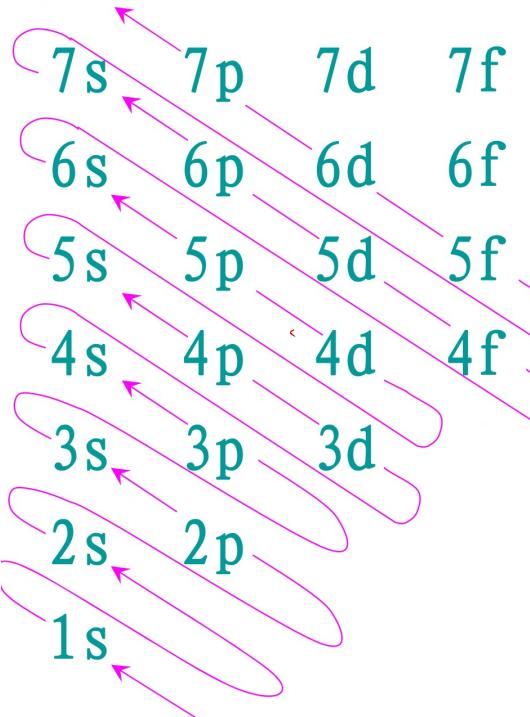
(2) 散射光与入射光的波数差: $\tilde{\nu}_J - \tilde{\nu}_0 = \pm \left(\frac{3}{2} + J\right)p$, $p = 4B$

(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 0 | p 1 | d 2 | f 3 | 总计 | 对应周期 |
|-----|-----|--------|--------|--------|--------|----|------|
| 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

一、电子的发现

- 1897年，剑桥大学，卡文迪许实验室，J.J.Thomson
- 发现真空放电管中阴极射线在电场、磁场中的偏转

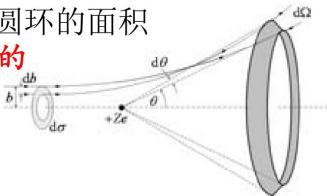


Sir Joseph Thomson
1856-1940
1897年发现电子

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

Rutherford散射公式

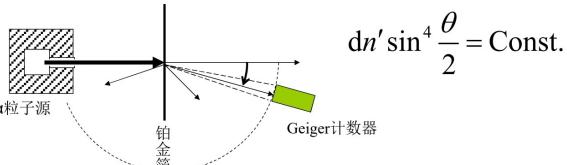
但是，公式中圆环的面积
 $d\sigma$ 是无法测量的



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

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

实验中，探测器对散射粒子所张的立体角是常数



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

- 1910年，Millikan油滴实验测出单个电子的电荷

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

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



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

- 由此，计算出电子的质量

$$m_p / m_e = 1836.15152(70)$$

$$m_p = 1.6726231(10) \times 10^{-24} \text{ g}$$

$$m_e = 9.10534(47) \times 10^{-31} \text{ g}$$

- 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(H^{+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

$$\text{在原子内 } F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{r^2}$$

$$\text{在原子外 } F_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{R^2}$$

$$\alpha\text{粒子动量改变 } \Delta P_{\max} = \frac{F_{\max}}{P_0} \Delta t_{\max}$$

$$\text{最大散射偏转角 } \theta_{\max} = \frac{\Delta P_{\max}}{P_0}$$

$$\theta_{\max} = \frac{\Delta P_{\max}}{P_0} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{R^2} \frac{1}{v} \frac{\Delta t_{\max}}{Mv} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{R^2} \frac{1}{v} \frac{1}{Mv}$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Z}{R} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Z}{R} \frac{\kappa + \lambda}{E_a}$$

$$\text{需要以MeV为单位}$$

$$\text{对Au, } Z=79, \text{ 测得 } E_a=5 \text{ MeV}$$

$$\theta_{\max} < 10^{-3}$$

若要产生大角度散射，必须经过多次碰撞，但其几率极小。

理论上， $\theta = \frac{\pi}{2}$ 的几率为 10^{-100} 而实验上却并不小于 $1/8000$

Thomson模型是不正确的！

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 $(-\theta + d\theta)$ 之间的几率

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

$\theta = N\bar{\theta}$
单次散射角
散射角的均方差
散射次数
对于厚度 $1 \mu\text{m}$ 的铂箔
 D
原子半径
 $N = \frac{\rho D}{2r}$
 ρ 箔厚
 r 原子半径

$r \times m v$ 四、Rutherford散射公式

1. 库伦散射公式

向速度 $v_x = \frac{dr}{dt}$ 横向速度 $v_y = r \frac{d\theta}{dt} = r \omega$

有心力作用，角动量守恒 $Mv_0 b = Mv_0 r \omega$

动量的改变 v_y 方向 $2Mv_0 \cos \frac{\pi - \theta}{2} = \int r^2 \cos \alpha d\alpha$

动量的改变 v_x 方向 $2Mv_0 / b \sin \frac{\theta}{2} = \int r^2 \cos \alpha d\alpha$

上式两端相加，注意到角动量 $Mv_0 b$ 是守恒量，可移入分子分母中

Rutherford散射公式中的假设与近似

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

对于厚度 $1 \mu\text{m}$ 的铂箔

D
 b
 r_m

$N = \frac{\rho D}{2r}$

ρ 箔厚
 r 原子半径

$$2Mv_0^2 b \sin \frac{\theta}{2} = \int_0^\theta r^2 \cos \alpha d\alpha$$

$$F = \frac{z_1 Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$= \frac{r^2 - \theta^2}{2} r^2 \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cos \alpha d\alpha$$

$$= \frac{r^2 - \theta^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sin \frac{\pi - \theta}{2} + \sin \frac{\pi + \theta}{2} \right) = \frac{r^2 - \theta^2}{4\pi\epsilon_0} 2 \cos \frac{\theta}{2}$$

$$\cot \frac{\theta}{2} = \frac{r^2 - \theta^2}{2Ze^2} Mv_0^2 b$$

$$\text{库伦散射公式}$$

$$z_1 \text{入射粒子的电荷量 } Z \text{ 原子核电荷量}$$

$$r_m = \frac{z_1 Ze^2}{4\pi\epsilon_0 M v_0^2} \frac{1}{\sin^2 \frac{\theta}{2}}$$

$$\theta \approx \pi$$

$$r_m \sim a \sim 10^{-14} \text{ m} = 10 \text{ fm}$$

电荷分布半径

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 M v_0^2} \frac{z_1 Z}{\cot \frac{\theta}{2}}$$

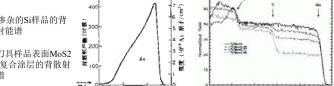
- 表中小角处的散射数值有较大的偏离

- 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)



$$\begin{cases} \frac{1}{2} Mv_0^2 = \frac{1}{2} Mv'^2 + \frac{z_1 Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_m} \\ Mv_0 b = Mv' r_m \end{cases} \quad r_m = \frac{1}{2} \frac{z_1 Ze^2}{4\pi\epsilon_0 E} \left(1 + \frac{1}{\sin \frac{\theta}{2}} \right)$$

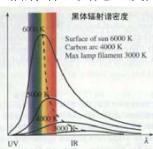
表达式代入第一式，有

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

$$\theta \approx \pi$$

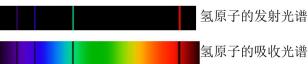
光谱的分类

- 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



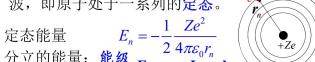
二. Bohr的氢原子模型 (1913年)

- 根据氢原子的光谱和量子思想，Bohr提出三个基本假设

$$\text{1. 定态条件 (分立轨道假设)} \quad \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2} = \frac{m_e v_n^2}{r_n}$$

核外电子只能处于一系列分立的轨道上，绕核转动；

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。



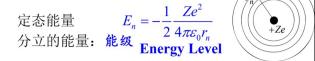
二. Bohr的氢原子模型 (1913年)

- 根据氢原子的光谱和量子思想，Bohr提出三个基本假设

$$\text{1. 定态条件 (分立轨道假设)} \quad \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2} = \frac{m_e v_n^2}{r_n}$$

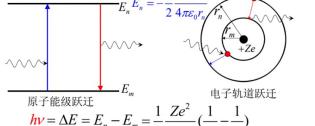
核外电子只能处于一系列分立的轨道上，绕核转动；

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。



• 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



• 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。

$$P_\phi = m_e v_n r_n = n \frac{\hbar}{2\pi} = nh \quad n=1, 2, 3, 4, \dots$$

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

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

常用的组合常数

$$\begin{aligned} h &= 6.62620 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} & e &= 1.602192 \times 10^{-19} \text{ C} \\ \epsilon_0 &= 8.8542 \times 10^{-12} \text{ A}\cdot\text{s}/\text{V}\cdot\text{m} & m_e &= 9.109534 \times 10^{-31} \text{ kg} \\ c &= 2.997925 \times 10^8 \text{ m/s} & &= 0.51100 \text{ MeV}/c^2 \\ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} &= 1.440 \text{ fm}\cdot\text{MeV} = 2.307 \times 10^{-28} \text{ J}\cdot\text{m} \\ hc &= 12.40 \text{ A}\cdot\text{keV} = 1.240 \text{ nm}\cdot\text{keV} \\ hc &= 197 \text{ fm}\cdot\text{MeV} = 3.164 \times 10^{-26} \text{ J}\cdot\text{m} \\ m_e c^2 &= 0.511 \text{ MeV} = 8.199 \times 10^{-14} \text{ J} \end{aligned}$$

组合常数应用举例

$$\begin{aligned} a_t &= \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{(\hbar c)^2}{m_e c^2} = 0.529166 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.53 \text{ Å} \\ R &= \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} = \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{2\pi^2 m_e c^2}{(\hbar c)^3} = 2\pi^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{m_e c^2}{(\hbar c)^3} \\ &= 1.0973731 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \\ \text{光的波长与光子能量的关系 } hv &= \frac{\hbar c}{\lambda} = \frac{1.240 \text{ nm}\cdot\text{keV}}{\lambda} \\ \varepsilon &= \frac{1240 \text{ nm eV}}{\lambda \text{ nm eV}} = \frac{1240 \text{ eV nm}}{\lambda \text{ eV}} = \frac{1240 \text{ nm eV}}{500 \text{ nm eV}} = 2.480 \text{ eV} \end{aligned}$$

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

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

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

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。

$$E = \frac{1}{2} m_e v_0^2 = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

向量子化轨道跃迁时

$$h\nu = E - E_n = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar c R}{n^2} \text{ 发出连续谱}$$

§ 2.3 类氢离子的光谱

一. 类氢离子

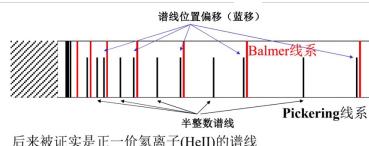
- 只有一个核外电子的离子

$$\begin{array}{ll} \text{H} & \text{He}^+ \quad \text{Li}^{++} \quad \text{Be}^{+++} \\ \text{HII} & \text{HeIII} \quad \text{LiIII} \quad \text{BeIV} \end{array} \quad \text{结构与氢原子类似}$$



二. Pickering线系

- 1897年，发现来自一个星体的谱线系与Balmer线系相似



三. 解释

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{\hbar c R_n}{n^2} Z^2 \\ \tilde{v} &= \frac{E_n - E_m}{\hbar c} = R_A \left[\frac{Z^2}{n^2} - \frac{Z^2}{m^2} \right] = R_A \left[\frac{1}{(m/n)^2} - \frac{1}{(n/Z)^2} \right] \\ &= R_A \left[\frac{1}{Z^2} - \frac{1}{(n/Z)^2} \right] \quad Z=2, m=4 \\ n=6, 7, 8, \dots & \quad n/2=3, 3.5, 4, 4.5, \dots \quad \text{半整数} \end{aligned}$$

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

组合常数应用举例

四. 氦的发现 (Urey, 1932年)

- 将4升液态氢在14K、53mmHg下蒸发，得到1毫升液态氦
- 在其中光谱中发现了极其相似的光谱线

$$H_a \text{ 包含两条很接近的谱线 } \frac{6562.79 \text{ Å}}{6561.00 \text{ Å}} \quad \Delta\lambda = 1.79 \text{ Å}$$

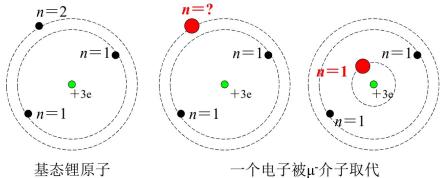
$$\begin{aligned} \text{• 假定存在同位素 } M_H / M_D = 1/2 & \quad \tilde{v}_a = R_A \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) \\ \frac{\lambda_H}{\lambda_D} = \frac{\tilde{v}_D}{\tilde{v}_H} = \frac{R_D}{R_H} = \frac{1+m_e/M_H}{1+m_e/M_D} = \frac{1+1/1836}{1+1/(2 \times 1836)} = 1.000273 \end{aligned}$$

$$\frac{6562.79}{6561.00} = 1.000273$$

与实验结果一致 证实了氦 (D) 的存在

- 2.25 假设一个μ介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_a线光子的能量。

• 解：由于不是全同粒子，不受Pauli原理限制



$$\begin{aligned} \text{势能 } -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} &= -\frac{4\pi^2 Z^2 e^4 m_e}{(4\pi\epsilon_0)^2 n^2 h^2} = -\frac{4\pi^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2 c^2} \frac{Z^2 m_e c^2}{n^2} \\ &= -\frac{Z^2}{n^2} \alpha^2 m_e c^2 = -m_e c^2 \left(\frac{Z\alpha}{n} \right)^2 = \frac{2\pi e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \alpha^2 \quad \alpha = \frac{Z\alpha}{n} \\ E = T + V &= (m_e - m_0)^2 - m_e c^2 \left(\frac{Z\alpha}{n} \right)^2 = -m_0 c^2 + \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} [1-\beta^2] \\ &= m_0 c^2 [1 - \frac{m_0 c^2}{m_e c^2} (1 - \frac{1}{n^2})] = m_0 c^2 [1 - \frac{m_0 c^2}{m_e c^2} (1 - \frac{1}{4})] = m_0 c^2 [1 - \frac{m_0 c^2}{m_e c^2} \frac{3}{4}] \end{aligned}$$

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

由于相对论效应，导致每一能级下移

- 对于LiIII、BeIV，类似地有

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

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

谱线位置蓝移 由Rydberg常数的变化产生

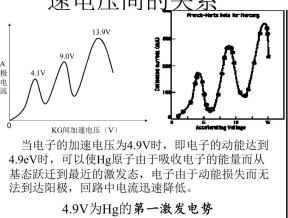
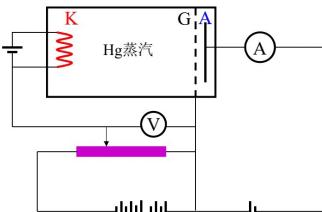
$$R_A = R_\infty \frac{1}{1 + m_e/M_A}$$

由于核质量增大，Rydberg常数增大，光谱线蓝移

二. Frank-Hertz实验

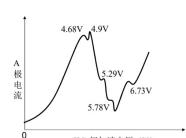
• 实验装置

- K: 热阴极
- G: 棚极
- 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



当电子的加速电压为4.9V时, 即电子的动能达到4.9eV时, 可以使Hg原子由于吸收电子的能量而从基态跃迁到最近的激发态。电子由于动能损失而无法到达阳极, 因而电路中电流迅速降低。

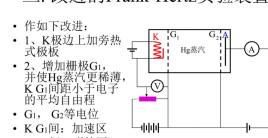
4.9V为Hg的第一激发电势



亚稳态: 不能够自发跃迁产生辐射

三. 改进的Frank-Hertz实验装置

- 作如下改进:
- 1. 在K极边上加旁热式栅极G₁
- 2. 增加棚极G₂, 且使Hg蒸汽更稀薄, KG间距小于电子的平均自由程
- G₁, G₂等电位
- K, G₁间: 加速区
- G₁, G₂间: 碰撞区
- 提高了测量精度

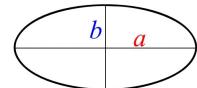


电离电势

- 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**

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

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



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

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

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

$$a = n^2 \frac{4\pi\varepsilon_0 h^2}{4\pi^2 m_e e^2 Z} = n^2 \frac{a_1}{Z}$$

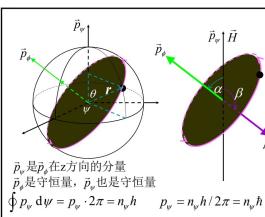
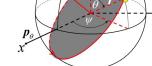
$$b = nn_\phi \frac{a_1}{Z}$$

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2}$$

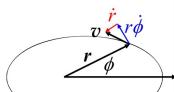
三. 轨道取向的量子化

- 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

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



- 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**



$$\begin{aligned} p_\phi &= n_\phi h & p_\theta &= p_\phi \cos\alpha & n_\theta &= n_\phi \cos\alpha \\ p_\theta &= n_\theta h & p_\theta &= p_\phi \cos\alpha & n_\theta &= n_\phi \cos\alpha \\ n_\theta &= -n_\phi, -n_\phi - 1, -n_\phi - 2, \dots, 0, 1, \dots, n_\phi - 1, n_\phi & n_\theta & \text{共} 2n_\phi + 1 \text{个取值} \\ n_\phi & \text{共} 2n_\phi + 1 \text{个取值} & \alpha & \text{共} 2n_\phi + 1 \text{个取值} \\ \alpha & \text{共} 2n_\phi + 1 \text{个取值} & & & & \end{aligned}$$

物体间的热交换

- 与外界隔绝的几个物体, 起初温度不相同
- 假设相距很近只能以热辐射的形式交換能量
- 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



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。



- 经过一个过程后, 所有物体的温度相同时, 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 T, v 有关。

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 $p_r = m_e \dot{r}$ $p_\phi = m_e r^2 \dot{\phi}$

$$\text{能量 } E = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = \frac{1}{2} m_e (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

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

$$n = n_\phi + n_r \quad n_\phi = 1, 2, 3, \dots, n_r = n-1, n-2, n-3, \dots, 0$$

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^2 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

$$\frac{E(v, T)}{A(v, T)} = f(v, T) \quad \text{吸收大, 辐射也大。}$$



$f(v, T)$ 是普通函数, 与物质无关

应当通过实验测量 $f(v, T)$

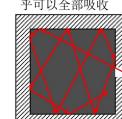
必须同时测量 $E(v, T)$ 和 $A(v, T)$

如果让 $A(v, T) = 1$ 则 $f(v, T) \equiv E(v, T)$

$A(v, T) = 1$ 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 $E(v, T)$

即可以得到

$$f(v, T) = E(v, T)$$

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)



2. Wien位移定律

曲线的极大值满足

$$T\lambda_m = b$$

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

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

由于每一驻波可以有两个自由度

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

单位体积内、频率在 $\nu \sim \nu + d\nu$ 的驻波数为

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

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

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

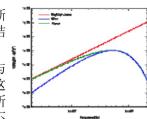
$$\rho(\nu)d\nu = \rho(\lambda)d\lambda = \frac{\rho(\lambda)c}{\lambda^2} d\lambda$$

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

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



赫兹对光电效应的观察

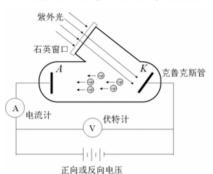
一对电火花隙放在一个带有玻璃观察窗的暗盒中



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, 即会导致电弧产生

光电效应的实验研究装置



1. Stefan-Boltzmann定律

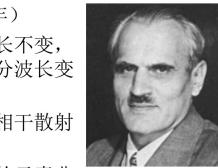
辐射的总能量, 即曲线下
的面积与 T^4 成正比

$$\Phi(T) = \int_0^{\infty} E(v, T) dv = \sigma T^4$$

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

Stefan-Boltzmann常数

3. 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

- 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

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

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

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 $\sin(k_z L_z) = 0 \quad k_z = n_z \pi / L_z$

亦有 $k_x = n_x \pi / L_x, k_y = n_y \pi / L_y$

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \pi^2 \left[\left(\frac{n_x}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{L_z} \right)^2 \right]$$

3.1.3 粒子的波动性

- 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
- $\lambda = h/p$
- $p = mv/(1-v^2/c^2)^{1/2}$
- 不能将物质的运动和波的传播分开。



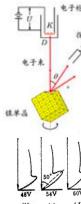
Prince Louis-victor de
Broglie
1892-1987

二. 电子的波动性

- 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



3.1.2 光量子假说

- 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 $E = E_0, 2E_0, 3E_0, \dots, nE_0, \dots$

$$E_0 = h\nu \quad h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

则一个谐振子处于能态 $E=nE_0$ 的几率为 $e^{-\frac{nE_0}{kT}}$

一个谐振子的平均能量为 $\bar{E} = \sum nE_0 e^{-\frac{nE_0}{kT}} / \sum n_e$

电子在晶体中的衍射

- 电子的de Broglie波长

$$eU = \frac{p^2}{2m} \quad \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meU}}$$

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

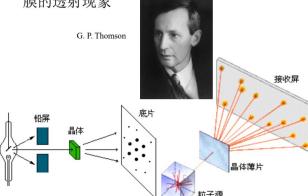
$$\theta = \frac{180^\circ - \alpha}{2} = 65^\circ \quad 2d \sin \theta = \lambda$$

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} = \frac{nh}{2d\sqrt{2meU}}$$

$$\text{衍射电子} \quad \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

$$\theta = \frac{n\lambda}{2d} = \frac{nh}{2d\sqrt{2meU}}$$

- Thomson实验 (1927) —— 电子透过晶体薄膜的透射现象



3. 电子的干涉

- 1905年, 爱因斯坦用光量子假设进行了解释

(1)

电磁辐射由以光速 c 运动的局域于空间小范围的光量子 (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) 光量子具有“整体性”, 一个光子只能整个地被电子吸收或放出。

二. 爱因斯坦对光电效应的解释

- 1905年, 爱因斯坦用光量子假设进行了解释

(1) 电磁辐射由以光速 c 运动的局域于空间小范围的光量子 (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) 光量子具有“整体性”, 一个光子只能整个地被电子吸收或放出。

约恩松 (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 $a = 0.3 \mu\text{m}$ $d = 1 \mu\text{m}$

$U = 50\text{ kV}$ $\lambda = 0.05 \text{ \AA}$

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

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

• 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 $\Delta p = (\Delta h / \lambda) = h \Delta \lambda / \lambda^2$

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

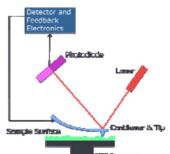
五. 力学量的算符

- 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

$$\begin{aligned} -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} &= p_x \psi \quad -i\hbar \nabla \psi = p \psi \quad i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = E \psi \\ \hat{p}_x &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad \hat{p} = -i\hbar \nabla \quad \hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \\ [-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x)]\psi(x) &= E\psi(x) \quad \hat{x} = x \\ \hat{E} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) = \hat{H} \quad \hat{V}(x) = V(x) \end{aligned}$$

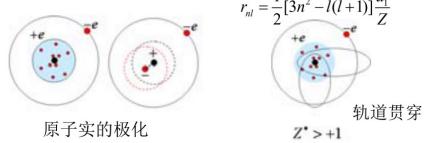
原子力显微镜

- 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



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 $Z^* = 1 + Z$
- 相应的光谱项为 $T(n) = \frac{Z^2 R_d}{n^2} = \frac{R_d}{(n/Z)^2} = \frac{R_d}{n^2}$
- 也可以用**有效量子数** $n^* = n \cdot A_n$ 表示
- Δn 表示对量子数的修正值，也称作**量子数亏损**

§ 3.6 量子数的物理含义

$$\bullet \text{主量子数 } n \quad E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}$$

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

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 ，简并度为

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

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

碱金属原子的4个光谱线系

• 主线系 (Principal series)

$$p \tilde{v}_n = \frac{R_A}{(2 - \Delta_s)^2} - \frac{R_A}{(n - \Delta_p)^2}$$

• 锐线系 (Sharp series)，或第二辅线系 (second subordinate series)

$$s \tilde{v}_n = \frac{R_A}{(2 - \Delta_p)^2} - \frac{R_A}{(n - \Delta_s)^2}$$

• 漫线系 (Diffuse series)，或第一辅线系 (first subordinate series)

$$d \tilde{v}_n = \frac{R_A}{(2 - \Delta_p)^2} - \frac{R_A}{(n - \Delta_d)^2}$$

• 基线系 (Fundamental series)，或柏格曼线系 (Bergmann series)

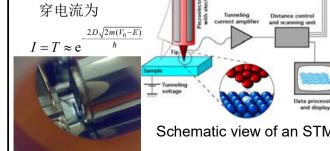
$$f \tilde{v}_n = \frac{R_A}{(3 - \Delta_d)^2} - \frac{R_A}{(n - \Delta_f)^2}$$



隧道效应的应用-STM

• 扫描隧道显微镜

• 隧道效应中，隧穿电流为



$$\bullet \text{轨道角动量及其量子数} \quad L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$$

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 $\sqrt{l(l+1)} \neq 0$ (除0外)

所以轨道角动量不能沿 Z 方向

$$\bullet \text{轨道角动量的取向及其量子数} \quad L_z = m \hbar$$

对于一个 $L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$ ，有 $2l+1$ 个 m

由于波函数 Ψ_{nlm} 不是

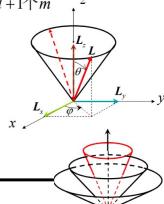
L_x, L_y 的本征函数

L_x, L_y 没有确定的数值

L 没有确定的方向

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

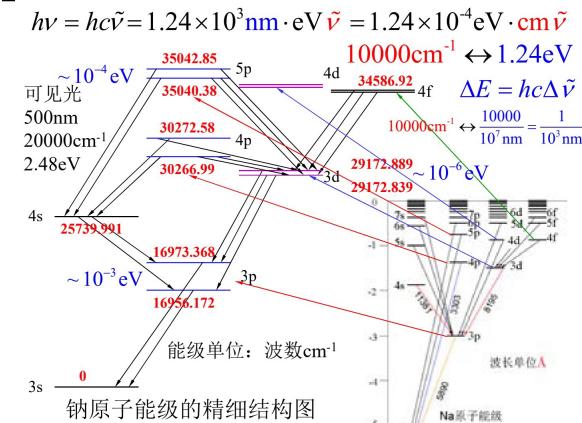
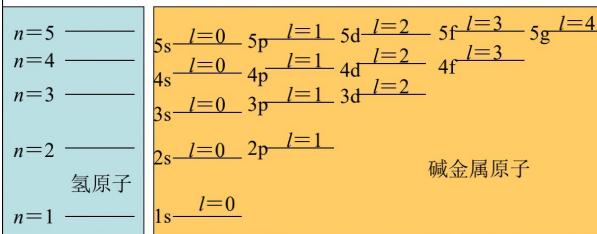
ϕ 可取任意值



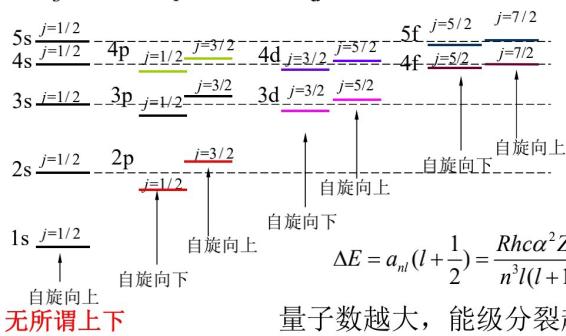
能量简并解除

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{m_e c^2 Z^2}{(hc)^2 n^2} \quad r_{nl} = \frac{1}{2} [3n^2 - l(l+1)] \frac{a_1}{Z}$$

- 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



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
 $\Delta E_{LS} = \frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{2n^3(l+\frac{1}{2})(l+1)} - \frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{2n^3l(l+\frac{1}{2})}$ 其它能级是双层的



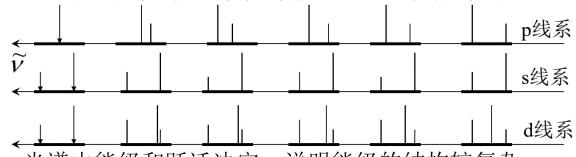
$$\Delta E = a_{nl}(l+\frac{1}{2}) = \frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+1)}$$

量子数越大，能级分裂越小
 无所谓上下

• 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

- 2. 碱金属光谱的每条线都由二或三条谱线组成



光谱由能级和跃迁决定，说明能级的结构较复杂

$ns \rightarrow 2p$: sharp 锐线条

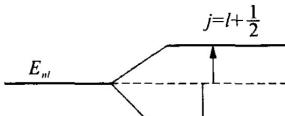
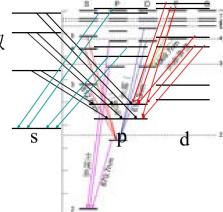
• 由于是等间隔双线，假设 $2p$ 能级是双层的，而 ns 能级是单层的

$np \rightarrow 2s$: principal 主线条

• np 能级是双层的， $2s$ 能级是单层的

$nd \rightarrow 2p$: diffuse 漫线条（第一辅线条）

• nd 能级是双层的， $2p$ 能级是双层的



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

$$dl = \frac{\mu_0}{4\pi} \oint \frac{IdI \times r}{r^3} dl = \frac{\mu_0}{4\pi} \oint \frac{Ze v_N \times r}{2\pi r^4} dl$$

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

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

$$< \frac{1}{r^3} > = \frac{Z^3}{\alpha^3 n^3 l(l+1) / (2\pi l(l+1))}$$

相互作用能

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中来说，需要进行修正
- 1927年，L. H. Thomas 通过坐标系变换，得到的结果与上述结果相差 $\frac{1}{2}$ 的因子，即

$$B_l = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Zep_l}{m_e c^2} < \frac{1}{r^3} > \text{ 修正为 } B_l = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2m_e c^2} < \frac{1}{r^3} > p_l$$

原子态的符号表示

Energy Level&Transfer

• 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

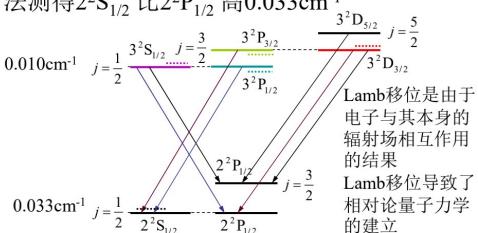
$$n^{2s+1} L_j \quad 2s+1=2$$

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

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

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。

$$\mu_l = -\frac{ep_l}{2m_e} \quad \mu_B = \frac{eh}{2m_e}$$

$$\frac{p_l}{\mu_l} = -\frac{\hbar}{\mu_B} \quad \text{轨道回磁比}$$

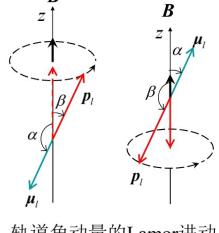
$$\mu_l = -\frac{\mu_B p_l}{\hbar}$$

$$B = \frac{e p_l}{2m_e}$$

$$\frac{dp_l}{dt} = \omega \times p_l = \mu_l \times B$$

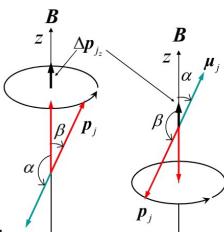
$$\frac{dp_l}{dt} = \omega \times p_l = \frac{eB}{2m_e} \times p_l$$

$$\omega = \frac{eB}{2m_e}$$



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 \mathbf{B} 方向的总角动量改变



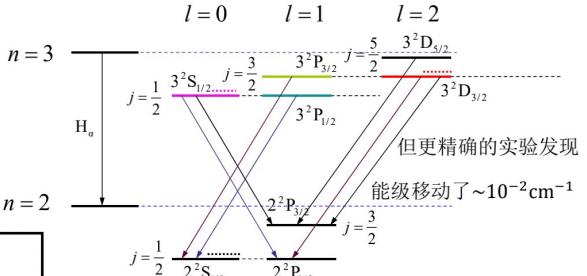
$$\alpha > \frac{\pi}{2}, \Delta p_{j_z} \nearrow \text{总角动量增大，原子能量增大}$$

$$\alpha < \frac{\pi}{2}, \Delta p_{j_z} \nearrow \text{总角动量减小，原子能量减小}$$

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

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

H_a线分裂为5条精细结构光谱线



但更精确的实验发现能级移动了 $\sim 10^{-2}\text{cm}^{-1}$

4.6 超精细结构

$$\mu_s = -2 \frac{e}{2m_e} p_s = -\frac{2}{\hbar} \frac{\mu_B}{p_s} p_s$$

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

• 原子核也有相应的核磁矩 $\mu_N = \frac{e\hbar}{2M_p}$

• 核磁矩与原子中电子的磁场相互作用，产生附加能量

$$\Delta E_I = -\mu_J \cdot \mathbf{B}_e = A p_J \cdot p_J$$

• 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

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

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

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

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

$$F=1, 0 \quad \text{对应的能级间隔 } \Delta E_I = \begin{cases} +\frac{a}{4}, F=1 \\ -\frac{3a}{4}, F=0 \end{cases}$$

• 测量结果

$$v_H = 1.420\ 405\ 751\ 766\ 7(10)\text{GHz}$$

利用~~共振吸收~~制成氢原子钟，铯原子钟

2. 单电子原子的Landé因子

$$\mu_J = (\mu_l + \frac{p_j}{p_j}) \frac{p_j}{p_j} = (\mu_l \cdot p_j + \mu_s \cdot p_j) \frac{p_j}{p_j^2}$$

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

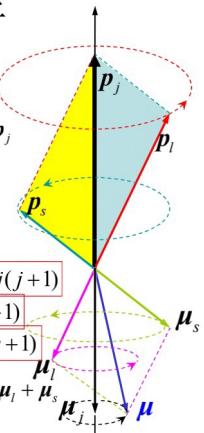
$$g_j = \frac{g_l p_l \cdot p_j + g_s p_s \cdot p_j}{p_j^2} \quad g_l = 1 \quad g_s = 2$$

$$p_l \cdot p_j = \frac{p_l^2 + p_j^2 - p_s^2}{2} \quad p_s \cdot p_j = \frac{p_s^2 + p_j^2 - p_l^2}{2} \quad j^{*2} = j(j+1)$$

$$g_j = \frac{p_l^2 + p_j^2 - p_s^2}{2p_j^2} + \frac{2p_s^2 + 2p_j^2 - 2p_l^2}{2p_j^2} \quad l^{*2} = l(l+1)$$

$$= 1 + \frac{p_j^2 - p_l^2 + p_s^2}{2p_j^2} = 1 + \frac{j^{*2} - l^{*2} + s^{*2}}{2j^{*2}} \quad s^{*2} = s(s+1)$$

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



Ag的核外电子为 $(\text{Kr})4d^{10}5s^1$

$$l=0, s=\frac{1}{2}, \text{基态为 } 2^1S_{1/2}, j=\frac{1}{2}$$

总角动量 p_J 的空间取向是量子化的

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

$$j = \frac{1}{2}, m_j = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \quad \mu_J = -g_s \frac{e}{2m_e} p_J \cdot m_j \hbar \frac{dB}{dz}$$

$$F_z = \mu_J \cdot \frac{dB}{dz} = -g_s \frac{e}{2m_e} p_J \cdot \frac{dB}{dz} = -m_j \frac{g_s e \hbar}{2m_e} \frac{dB}{dz}$$

$$p_{j_z} = \sqrt{j(j+1)} \hbar \quad m_j = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

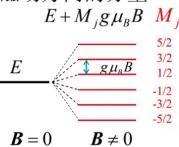
银原子受到向上或向下的作用力，分为两束

外磁场中原子能级的分裂

$$\Delta E = -\mu_J \cdot B = g \frac{e}{2m_e} \mathbf{p} \cdot \mathbf{B} = g \frac{eB}{2m_e} p_{j_z}$$

总角动量在磁场方向上的分量
 $p_{j_z} = M_J \hbar$ $M_J = -j, -j+1, \dots, j-1, j$ —— 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

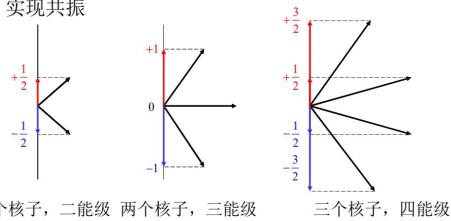


能级的这种分裂是由于
Larmor进动而引起的

核磁共振

(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

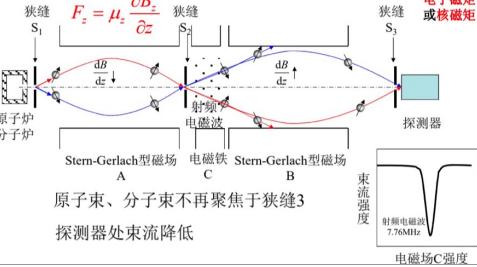
- 拉比首先测量并因此获得诺贝尔奖
- 吸收射频波使得原子核的自旋取向改变
- 实现共振



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

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

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

光是横波
不能沿z方向传播

只能垂直于
z方向传播

光子的角动量
 E_z 和 π
光传播方向

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

顺磁共振

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

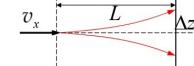
- 具有磁矩的原子在外磁场中出现能级分裂
 - 但能级的裂距较小 能级裂距 $= g\mu_B B \sim \mu_B B$
 - 能级差与射频电磁波相匹配 $h\nu = g\mu_B B$
 - 电磁波能量被吸收，出现共振。称为“电子顺磁共振（EPR）”或“电子自旋共振（ESR）” 可以测量原子的g因子 扫场法
- 采用固定微波频率，改变磁场强度的方式测量
也可采用固定磁场强度，改变微波频率的方式测量 扫频法

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 $g_s=2(1+\alpha)$, $\alpha=1.15 \times 10^{-3}$, 称作反常磁矩

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1h

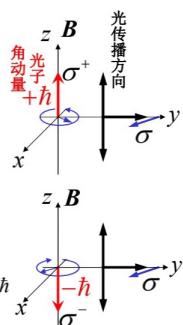
跃迁所发出的光子的角动量在z方向上，1h
在逆着+z方向观察，为左旋圆偏光 σ^+

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

跃迁后，原子的角动量在z方向上增加了1h

跃迁所发出的光子的角动量在z方向上，-1h
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



$$\bullet \text{光谱移动} \quad hc\Delta\tilde{\nu}' = (M_2g_2 - M_1g_1)\mu_B B$$

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

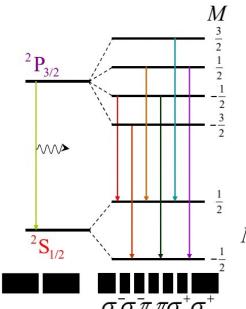
$$\mathcal{L} = \frac{\mu_B B}{hc}$$

Lorentz单位

$$\bullet \text{跃迁的选择定则} \quad \Delta M = M_2 - M_1 = 0, \pm 1$$

初态
磁量子数
末态
磁量子数

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

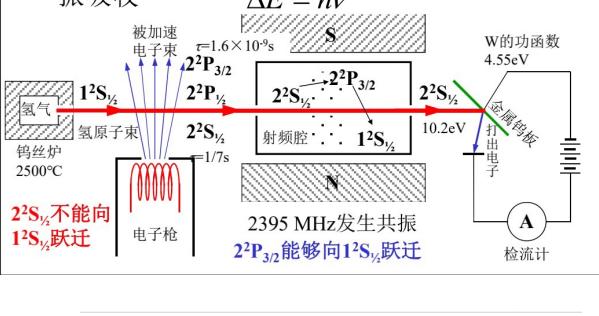


| M | $\frac{3}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | $-\frac{3}{2}$ |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| M_2g_2 | $\frac{6}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | $-\frac{2}{3}$ | $-\frac{6}{3}$ |
| M_1g_1 | | $-\frac{1}{3}$ | | |
| $M_2g_2 - M_1g_1$ | $-\frac{5}{3}$ | $-\frac{3}{3}$ | $-\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{3}$ |
| | $-\frac{5}{3}$ | $-\frac{3}{3}$ | $-\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{3}$ |

Grotrain图 等间隔6线

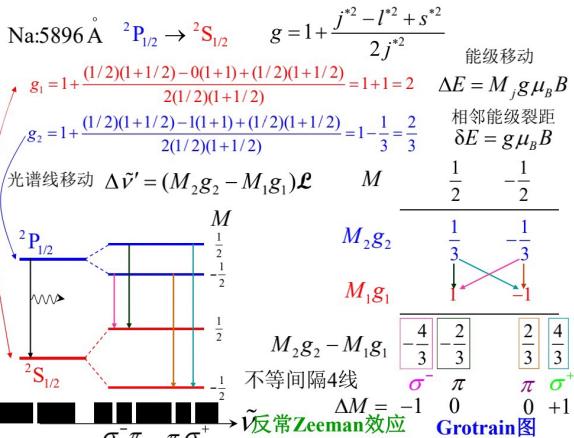
Lamb Shift的实验测量

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



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)。



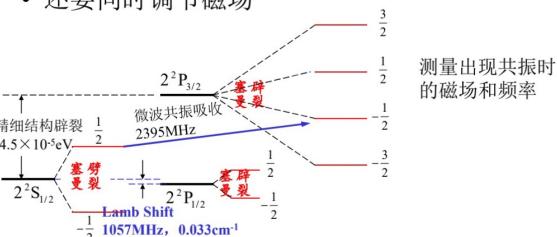
强磁场中能级的分裂与辐射跃迁

- 电子角动量在外磁场方向 (z 方向) 的分量 $p_{l,z} = m_l\hbar$, $p_{s,z} = m_s\hbar$, $g_l = 1$, $g_s = 2$, $\mu_{l,z} = -g_l \frac{e p_{l,z}}{2m_e} = m_l \frac{e\hbar}{2m_e}$, $\mu_{s,z} = -g_s \frac{e p_{s,z}}{2m_e} = 2m_s \frac{e\hbar}{2m_e}$
- 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 $\Delta m_l = 0, \pm 1$, $\Delta m_s = 0$

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

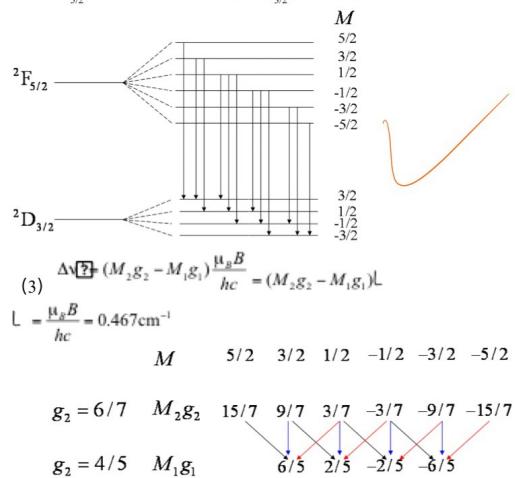


- 多数情况下, 原子中电荷的分布不是严格球对称的, 正负电荷的中心不重合, 因而形成电偶极矩
- 原子很小, 正负电荷中心之间的距离非常小, 这种电偶极子的效应并不显著
- 只有在很强的电场中, 电偶极子与外场的相互作用才比较明显

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

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

(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



$$(3) \Delta\sqrt{\frac{1}{2}}(M_2g_2 - M_1g_1) \frac{\mu_B B}{hc} = (M_2g_2 - M_1g_1)L$$

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

$$M \quad 5/2 \quad 3/2 \quad 1/2 \quad -1/2 \quad -3/2 \quad -5/2$$

$$\begin{array}{ccccccccc} g_2 = 6/7 & M_2g_2 & 15/7 & 9/7 & 3/7 & -3/7 & -9/7 & -15/7 \\ g_2 = 4/5 & M_1g_1 & 6/5 & 2/5 & -2/5 & -6/5 & & \end{array}$$

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

$$M_2g_2 - M_1g_1 \quad \Delta M = 0 \quad \pi \quad 3/35 \quad 1/35 \quad -1/35 \quad -3/35$$

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

共分裂为12条, 移动的波数分别为

$$\begin{array}{ccccccccc} \frac{33}{35}L & \frac{31}{35}L & \frac{29}{35}L & \frac{27}{35}L & \frac{3}{35}L & \frac{1}{35}L & -\frac{1}{35}L & -\frac{3}{35}L & -\frac{27}{35}L \\ -\frac{29}{35}L & -\frac{31}{35}L & -\frac{33}{35}L & & & & & & \end{array}$$

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

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

(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 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1 4p^3$, 基态的原子态是 $4S_1$ 。

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 $\Delta E = (\mathbf{m}_l + 2\mathbf{m}_s) \frac{e\hbar B}{2m_e}$,

(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 S , J 的简并度为 7 的状态, 试确定轨道角动量的最大值: $2J+1=7$ (7) $4m_J=5$ (5)

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

$2S+1$ S P D F ... 例如 L, S, M_L, M_S 仍简并, 简并度 $(2L+1)(2S+1)$; $2S+1$ 称为谱项的多重数
 $L=0, 1, 2, 3, \dots$ 将这 $(2L+1)(2S+1)$ 个态的集合称为原子的多重态/级, 简称(谱)项, 记为 ^{2S+1}L

2.10 解: 原子在外磁场中受力和力矩分别为:

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

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 \mathbf{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

$$\text{解: (1) } \Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \Delta x \sim L, \quad \Delta p \sim P$$

$$\Rightarrow P \geq \frac{\hbar}{2L}, \quad P_C \geq \frac{\hbar^2}{8meL^2} = 0.98 \text{ eV} \ll 0.511 \text{ MeV}, \text{ 无反康普顿效应}$$

$$\text{② 同理 } P \geq \frac{\hbar}{2L}, \quad P_C \geq \frac{\hbar^2}{2L} = 9.81 \times 10^6 \text{ eV} = 9.87 \text{ MeV} \gg 0.511 \text{ MeV}, \text{ 必须考虑相对论效应.}$$

$$\Rightarrow E_K = \frac{P^2}{2m} \geq \frac{\hbar^2}{8mL^2} = 5.18 \times 10^4 \text{ eV} / 8.29 \times 10^{15} \text{ J}$$

$$\text{③ } P_C \geq \frac{\hbar}{2L} \geq \frac{\hbar^2}{8m_eL^2} = 9.40 \text{ MeV} \ll 9.40 \text{ MeV}, \text{ 无反康普顿效应}$$

很多同学没有考虑相对论效应, 但实际上此时电子动能远大于静质量 $mc^2 = 0.51 \text{ MeV}$.

$$\text{④ 静止能量 } E_0 = mc^2 = 8.99 \times 10^7 \text{ J} \quad \text{不考虑关系 } P \geq \frac{\hbar}{2L} \Rightarrow P_C \geq \frac{\hbar^2}{2L} = 1.58 \times 10^{-20} \text{ J} \ll E_0, \text{ 无反康普顿效应}$$

$$\Rightarrow E_K = \frac{P^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{8mL^2} = 1.39 \times 10^{-48} \text{ J} = 8.68 \times 10^{-30} \text{ eV}$$

4.22

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

$$\delta E_{1s} = E_{1s} \frac{\pi^2 \hbar^2 n}{(l+1)}, \quad E_n = \frac{13.6}{n^2} \frac{1}{me} \text{ eV}, \quad \lambda = \frac{208U + 207me}{208U + 207me} \approx 207 \frac{ume}{u+me} \approx 207 me$$

$$\Rightarrow \delta E_{1s} = 1.57 \times 10^6 \text{ eV} = 3.79 \times 10^8 \text{ Hz} = 7.898 \times 10^8 \text{ m} = 1.266 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$$

5.34

$$\lambda_0 = \frac{hc}{eU} \Rightarrow eU = 2480 \text{ eV}$$

要观察到K线条标志谱线，高能电子需要使n=1壳层出现空位。

$$\text{所以 } E_K = hc \cdot \tilde{\lambda}_K = hc \cdot R(\infty)^2 \left(\frac{1}{1}\right) = 1959.2 \text{ eV}$$

由于 $eU > E_K$ ，所以可以观察到K谱线。

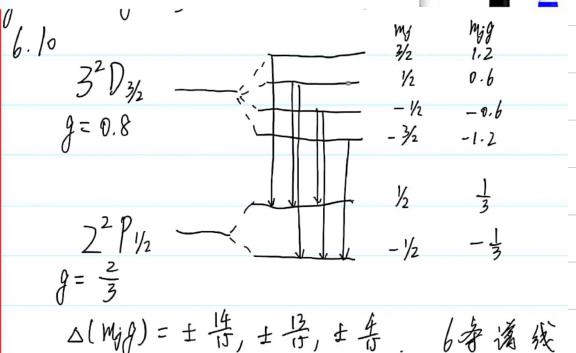
5.46

$$55.8 \text{ keV} \approx 59.1 - 3.3 \text{ keV}$$

33.7 keV $\approx 59.1 - 25.4 \text{ keV}$ ，因此 55.8 keV 和 33.7 keV 这两种电子分别是 Ag 中 L 和 K 壳层直接被电离。

21.6 keV $\approx (25.4 - 0.5) - 3.3 \text{ keV}$ 是 $K\alpha_X$ 光子产生的 L 壳层俄歇电子

18.8 keV $\approx (25.4 - 3.3) - 3.3 \text{ keV}$ 是 $K\beta_X$ 光子产生的 L 壳层俄歇电子



例2. $np^2 n'p$

(1) 等效电子 np^2 1S_0 1D_2 ${}^3P_{2,1,0}$

(2) 加上 $n'p$

$$[{}^1S_0]n'p \quad \begin{matrix} L=1 \\ S=1/2 \end{matrix} \quad {}^2P_{3/2,1/2}$$

$$[{}^1D_2]n'p \quad \begin{matrix} L=3,2,1 \\ S=1/2 \end{matrix} \quad {}^2P_{3/2,1/2} \quad {}^2D_{5/2,3/2} \quad {}^2F_{7/2,5/2}$$

$$[{}^3P_{2,1,0}]n'p \quad \begin{matrix} L=2,1,0 \\ S=3/2,1/2 \end{matrix} \quad {}^2S_{1/2} \quad {}^2P_{3/2,1/2} \quad {}^2D_{5/2,3/2} \quad {}^4S_{3/2}$$

共 10 项，21 能级

例3. 等效电子 np^3

$$s_1 = s_2 = s_3 = \frac{1}{2} \quad l_1 = l_2 = l_3 = 1$$

| M_s | 3 | 2 | 1 | 0 |
|---------------|------------|------------|--------------|--------------|
| $\frac{3}{2}$ | (1, 1, 1) | (1, 1, 0) | (1, 0, 0) | (1, 0*, -1*) |
| $\frac{1}{2}$ | (1, 1, -1) | (0, 0, 0) | (1, 0, 0) | (1, 0*, 0*) |
| $\frac{1}{2}$ | (1, 1, 0*) | (1, 0, 0*) | (1, 0*, -1*) | (1, 0*, 0*) |
| $\frac{1}{2}$ | (1, 1, 1*) | (1, 1, 0*) | (1, 1, -1*) | (1, 1, 0*) |

| M_L | 2 | 1 | 0 |
|---------------|---|---|---|
| $\frac{3}{2}$ | | | 1 |
| $\frac{1}{2}$ | 1 | 2 | 3 |
| $\frac{3}{2}$ | | | 0 |
| $\frac{1}{2}$ | 1 | 2 | 2 |
| $\frac{3}{2}$ | | | 0 |
| $\frac{1}{2}$ | 0 | 1 | 1 |
| $\frac{3}{2}$ | | | 0 |
| $\frac{1}{2}$ | 0 | 0 | 0 |

2. Frank-Hertz 实验：

在充有汞蒸气的管中，热阴极发射出的电子束的强度不是随加速电压的增加单调上升，而是在电压达标某些值时突然下降，说明此时汞原子吸收了电子的能量而被激发。由于汞原子每次只吸收一定量的能量，证明了其能量是量子化的。

| M_L | 2 | 1 | 0 |
|---------------|---|---|---|
| $\frac{3}{2}$ | | | 1 |
| $\frac{1}{2}$ | 1 | 2 | 3 |
| $\frac{3}{2}$ | | | 0 |
| $\frac{1}{2}$ | 1 | 2 | 2 |
| $\frac{3}{2}$ | | | 0 |
| $\frac{1}{2}$ | 0 | 1 | 1 |

$$L=0, S=\frac{3}{2} \quad {}^4S_{3/2}$$

$$L=2, S=\frac{1}{2} \quad {}^2D_{5/2,3/2}$$

$$L=1, S=\frac{1}{2} \quad {}^2P_{3/2,1/2}$$

三项，五能级

5.47

$$(1) E_K = \frac{hc}{\lambda_0} = 69.7 \text{ keV}$$

$$E_L = E_K - \frac{hc}{\lambda_{K\alpha}} = 10.6 \text{ keV}$$

$$E_M = E_K - \frac{hc}{\lambda_{K\beta}} = 2.27 \text{ keV}$$

$$E_N = E_K - \frac{hc}{\lambda_{K\gamma}} = 0.389 \text{ keV}$$

$$(2) E_{\min} = E_L = 10.6 \text{ keV}$$

$$\lambda = \frac{hc}{E_{\min}} = 0.117 \text{ nm}$$

§ 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

nd^2

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

| M_L | 4 | 3 | 2 | 1 | 0 |
|-------|---|---|---|---|---|
| M_S | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | | | | 1 | 1 |
| 0 | | | | 1 | 2 |
| 1 | | | | | 1 |
| 0 | | | | | 1 |

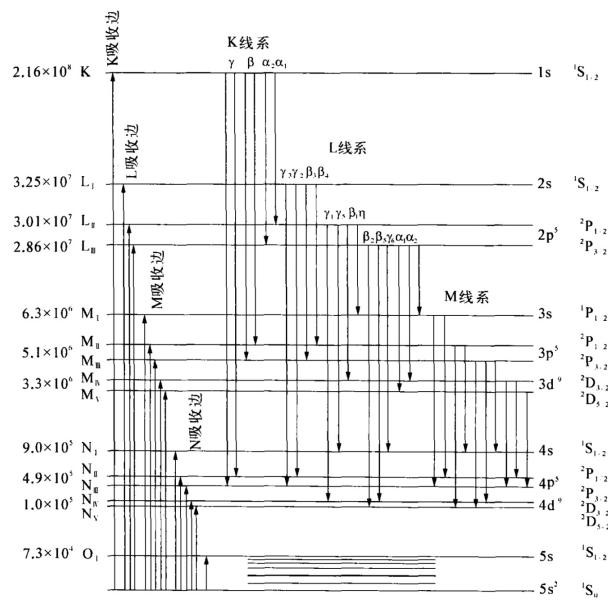


图 5.28 ^{48}Cd (电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$) 的各个电离态能级

$$L = 4, S = 0 \quad ^1\text{G}_4$$

$$L = 3, S = 1 \quad ^3\text{F}_{4,3,2}$$

$$L = 2, S = 0 \quad ^1\text{D}_2$$

$$L = 1, S = 1 \quad ^3\text{P}_{2,1,0}$$

$$L = 0, S = 0 \quad ^1\text{S}_0$$