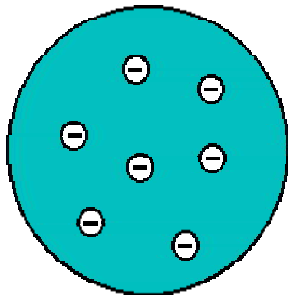


# 1、汤姆逊实验和汤姆逊原子模型：

**汤姆逊实验：**确认电子的存在，测出了电子荷质比的数值

**汤姆逊原子模型：**原子的带正电部分是一个原子那么大的、具有弹性的、冻胶状的球，正电荷均匀分布着，在这球内和球上，有带负电的电子嵌着。这些电子能在它们的平衡位置上做简谐振动。观察到的原子光谱的各种频率就相当于这些振动的频率。



## 2、几个概念和常数：

♣ **电荷是量子化的**： $e$  是任何客体所能携带的最小电荷量

♣ **原子的线度**： $r \sim 10^{-10} \text{m} = 0.1 \text{nm} = 1 \text{Å}$

♣ **重要常数**：

$$\frac{m_p}{m_e} = 1836$$

原子物理学最重要的无量纲常数之一

组合常数：

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1.44 \text{ fm} \cdot \text{MeV} = 14.4 \text{ Å} \cdot \text{eV}$$

♣ **电子伏 eV**：电子经 1 伏特电压加速后获得的能量

# 1、卢瑟福的原子核式模型

原子的中心有一个极小的原子核，它有正电和差不多全部原子的质量，所有电子都围绕它作某种分布。

## 2、库仑散射公式：

$$\operatorname{ctg} \frac{\theta}{2} = \frac{2b}{a}$$

$a$  为库仑散射因子， $b$  为瞄准距离，又称碰撞参数，相当于 $\alpha$ 粒子不受核作用时，离核的最小直线距离。

$$a = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 E} \quad E = \frac{1}{2} m_{\alpha} v^2 \quad \text{为 } \alpha \text{ 粒子的动能}$$

### 3、卢瑟福散射公式

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{a^2}{16 \sin^4 \frac{\theta}{2}}, \quad a \equiv \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 E}$$

$a$  为库仑散射因子,  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  称为微分散射截面

立体角  $d\Omega$ :  $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$ ,  $\theta$  为散射角



## 1、卢瑟福散射公式

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{dn}{nNtd\Omega} = \frac{a^2}{16\sin^4\frac{\theta}{2}}, \quad a \equiv \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 E}$$

$a$  为库仑散射因子,  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  称为微分散射截面

$n$  为打在薄膜上的 $\alpha$ 粒子数,  $dn$  为在立体角  $d\Omega$  方向测量到的粒子数。 $\theta$ 为散射角,  $t$  为薄膜厚度,  $N$  为单位体积中的原子数。

## 2、原子核的线度 $10^{-14} \sim 10^{-15} \text{m}$

$\alpha$  粒子能达到的距原子核的最小距离

$$r_m = \frac{a}{2} \left( 1 + \frac{1}{\sin\frac{\theta}{2}} \right)$$

### 3、黑体辐射的两个实验定律

能完全吸收照射到它上面的各种波长电磁波的物体，称为黑体。

#### (1) 斯特藩—玻耳兹曼定律

总辐出度  $M(T)$  与黑体温度的四次方成正比

$$M(T) = \sigma T^4 \quad \text{其中常量 } \sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$$

#### a) 单色辐出度 $M_\lambda(T)$

温度为  $T$  时, 单位时间内从物体单位表面发出的波长在  $\lambda$

附近单位波长间隔内的电磁波的能量。

#### b) 总辐出度 $M(T)$

$$M(T) = \int_0^{\infty} M_\lambda(T) d\lambda$$

## (2) 维恩位移定律

黑体辐射光谱中辐射最强的波长与黑体温度  $T$  之间满足反比关系

$$\lambda_m = \frac{b}{T}$$

其中常量  $b = 2.89 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$

## 4、普朗克量子假设和黑体辐射公式

电磁辐射的能量交换只能是能量元 $h\nu$ 的整数倍

即  $E = nh\nu$

$n=1, 2, 3, \dots$ , 称为量子数, 式中 $h$ 为一普适常数, 称为普朗克常数,  $h=6.6260693(11)\times 10^{-34}$  Js。

$$M_{\nu}(T) = \frac{2\pi h}{c^2} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

## 5、氢原子的光谱线系

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

里德堡方程 (广义的巴尔末公式)

$R_H = 1.0967758 \times 10^7 \text{m}^{-1}$ , 称为里德堡常数

$T(n)$ 称为光谱项。

赖曼系	$m=1, \quad n=2, 3, 4, 5, \dots$	紫外
-----	----------------------------------	----

巴尔末系	$m=2, \quad n=3, 4, 5, 6, \dots$	可见
------	----------------------------------	----

帕型系	$m=3, \quad n=4, 5, 6, 7, \dots$	红外
-----	----------------------------------	----

布喇开系	$m=4, \quad n=5, 6, 7, 8, \dots$	红外
------	----------------------------------	----

巴尔末系 **线系限的波数** (最大波数, 相应的波长最短)

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{R_H}{2^2}$$

## 6、玻尔的氢原子理论 (1913)

### 1) 核式模型加定态假设:

电子绕原子核作圆周运动时，只能处在一些分立的稳定轨道上（定态轨道），而且具有稳定的能量，不产生辐射。

### 2) 频率条件（辐射条件）:

当电子从一个定态轨道（用整数 $n$ 标记该定态，相应的能量为 $E_n$ ）跃迁到另一个定态轨道时（ $m$ ,  $E_m$ ）会以电磁辐射的形式放出（或吸收）能量：

$$h\nu = E_n - E_m \Rightarrow E_n = -\frac{hcR_H}{n^2} = -hcT(n)$$

# 一、玻尔的氢原子理论

角动量量子化:  $L = rm_e v = n \frac{h}{2\pi} \equiv n\hbar$

$$E_n = -\frac{R_H hc}{n^2}$$

能量和轨道半径都是量子化的

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} n^2 \equiv n^2 a_0$$

$n=1, 2, 3, 4 \dots$

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

基态（能量最低的状态）能量  $E_1 = -13.6\text{eV}$

## 二、希望掌握和运用的常数 (组合常数)

普朗克常数  $h=6.63\times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$

里德堡常数  $R=1.097\times 10^7\text{m}^{-1}$

玻尔半径  $a_0=0.53\text{\AA}$

$$R = R_{\infty} \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M}}$$

$$\hbar c = 1970\text{\AA} \cdot eV \quad m_e c^2 = 511 \times 10^3 eV$$

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

$\alpha$ 原子物理学最重要的无量纲常数之一



# 一、类氢离子的光谱

类氢离子：原子核外只有一个电子的离子

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} R h c = Z^2 E_H \quad \text{能量仅与量子数} n \text{有关}$$

$$\tilde{\nu} = R Z^2 \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = Z^2 \tilde{\nu}_H \quad \text{里德堡方程 (广义的巴尔末公式)}$$

$$r_n = \frac{n^2}{Z} a_0 \quad a_0 = 0.53 \text{Å}, \text{ 玻尔半径}$$

$$R = \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M_{\text{核}}}} R_{\infty}$$

## 二、夫兰克—赫兹实验

夫兰克—赫兹实验：证明了原子体系量子态的存在，并且实现了对原子的可控激发。

激发电势：外来电子在电场中加速后与原子碰撞，而使原子由基态激发到较高能态，则电子加速时电场所具有的电势差，就称为激发电势。

⇒ 激发到第一激发态——第一激发电势（相应的能量称为第一激发能），使原子电离——电离电势

### 三、特殊的氢原子体系

1、里德堡原子：原子中一个电子被激发到高量子态的高激发原子。

特点：♣ 电离能和能级间隔很小

♣ 寿命很长

♣ 原子很大。

2、粒子素：如果正常H原子的原子核被其它带正电的粒子代替，它们与电子也可形成一种类氢原子系统，称为粒子素。

电子偶素 ( $e^-e^+$ ) ,

$$R = \frac{1}{1 + \frac{m_e}{m_e}} R_\infty = \frac{1}{2} R_\infty$$

**3、奇特原子：**奇特原子是由不同于电子的其它带负电粒子（如 $\mu^-$ 子， $\pi^-$ 介子等）与普通原子核形成的原子。 $\mu^-$ 子形成的称为 $\mu$ 原子， $\pi^-$ 子形成的称为 $\pi$ 原子。

$$r_n = \frac{n^2}{Z} * \frac{m_e}{\mu} a_0 \qquad E_n = -\frac{Z^2 \alpha^2 \mu c^2}{2n^2}$$

$\mu = \frac{mM}{m+M}$  为折合质量，**m**和**M**分别为带负电粒子和原子核的质量。

特点：♣ 原子半径很小；

♣ 电离能以及跃迁过程中产生的光子能量很大；

♣ 不稳定，寿命很短。

## 希望掌握和运用的组合常数

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1.44 \text{ fm} \cdot \text{MeV} = 14.4 \text{ A}^\circ \cdot eV$$

$$\hbar c = 1970 \text{ A}^\circ \cdot eV$$

$$m_e c^2 = 511 \times 10^3 eV$$

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

## 一、德布罗意假说 (1924)

一个能量为 $E$ ，动量为 $p$ 的实物粒子，同时具有波动性，具体表现为与该粒子相联系的波，称为德布罗意波，它的波长和频率由下列公式确定：

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad \nu = \frac{E}{h} \quad \text{德布罗意关系式}$$

## 二、德布罗意波长的数量级

若电子被**V**伏特的电压所加速，则，

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} \approx \frac{12.25}{\sqrt{V}} \text{ \AA} \quad \text{V用伏特表示}$$

### 三、布拉格公式

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

布拉格公式，注意这里d是晶面间距， $\theta$ 为衍射

角，m为衍射级次。



## 一、两点说明

①对光子，可由  $E = h\nu$  推出  $\lambda = \frac{h}{p}$  （因为  $c = \lambda\nu$ ）

对一个有静止质量的实物粒子， $\lambda = \frac{h}{p}$  和  $\nu = \frac{E}{h}$  是两个独立的关系式

②宏观物体也有波粒二象性，但因其波长太短，无法观测到其波动性。

即德布罗意关系在宏观物体上体现不出来。

## 二、测不准关系的表述和含义

$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$  当粒子被局限在  $x$  方向一个有限范围  $\Delta x$  时，它

所相应的动量分量  $\Delta p_x$  必然有一个不确定的数值

范围，两者的乘积  $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$

$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$  若一粒子在能量状态  $E$  只能停留  $\Delta t$  时间，那么在这

段时间内粒子的能量状态并非完全确定，它有一个

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

测不准关系来源于波粒二象性。

## 1、波函数的物理意义（玻恩，1926）

$\psi\psi^*$  代表在单位体积中发现一个粒子的几率，因而称几率密度  
(量子力学的基本假设之一)

## 2、波函数的性质（标准化条件）

1) 波函数必须是连续的、单值的、有限的

$$2) \int \psi\psi^* d\tau = 1$$

德布罗意波是一种几率波。

量子物理的基本规律是统计规律，而经典物理的基本规律是决定论。

### 3、薛定谔方程（薛定谔，1926）

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

描述了一个质量为 **m** 的粒子在势场中的状态随时间的变化，反映了微观粒子的运动规律。

薛定谔方程本质上是一个假设。

## 4、定态薛定谔方程

能量不随时间变化的状态称为定态，在定态下

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

# 定态薛定谔方程的应用举例

## 1、一维无限深势阱：

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8md^2} \quad \text{其中 } E_1 = \frac{h^2}{8md^2} \text{ 称为零点能。}$$

零点能不为零是不确定原理必然导致的结果。

$$u = \sqrt{\frac{2}{d}} \sin \frac{n\pi}{d} x, \quad \text{驻波}, \quad d = n \cdot \frac{\lambda}{2}$$

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

## 2、隧道效应：

$E < V_0$ ，粒子将有一定的几率穿透势垒，称为隧道效应

穿透几率：
$$D = \frac{16(V_0 - E)E}{V_0^2} e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)} d}$$

发生隧道效应的几率与粒子的能量  $E$  和势垒厚度  $d$  有关。

应用：扫描隧道显微镜（STM）

## 一、简谐振子：

$$E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu, \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad n \text{ 整数, 能级等间隔。}$$

$$\text{零点能 } E_0 = \frac{1}{2}h\nu \quad \text{没有静止的简谐振子!}$$

$$u_n(y) = e^{-\frac{1}{2}y^2} H_n(y), \quad H_n(y) \text{ 为厄米特函数。}$$

$$H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} \quad \text{厄米特函数的微商形式-罗德里格公式}$$

选择定则：跃迁只能发生在相邻能级之间  $\Delta n = \pm 1$

$\Rightarrow$  只能测到一条谱线



## 二、算符

每一个力学量都可以用一个算符来代表

$$\hat{p} = -i\hbar\nabla \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})$$

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \Rightarrow \hat{L} = -i\hbar\vec{r} \times \nabla$$

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

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} \quad \nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}$$

## 一、本征值与本征方程

引入哈密顿算符后，定态薛定谔方程可以写为

$$\hat{H}u = Eu$$

这类方程称为本征方程

因为  $\hat{H}$  是能量算符，所以由此方程求出的  $u$  称为能量算符的本征函数，同每个本征函数对应的  $E$  值，称为能量算符的本征值。

若一个本征值对应的本征函数不是一个，而是  $n$  个，则称这一本征函数是  $n$  度简并的。

## 二、平均值的求法

力学量  $A$  在状态  $\psi$  中的平均值：

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau$$

### 三、氢原子的量子力学解

氢原子（类氢离子）的薛定谔方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 u + Vu = Eu, \quad V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

分离变量：  $u(r, \theta, \varphi) = R(r) \bullet Y(\theta, \varphi)$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = \lambda$$

$\Rightarrow$

$$-\frac{1}{Y} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right] = \lambda$$

$\lambda$ 为常数

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = \lambda \hbar^2 Y(\theta, \varphi)$$

进一步分离变量:

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \bullet \Phi(\varphi)$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -\nu \Phi$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left( \lambda - \frac{\nu}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0$$

$$\Phi_m(\varphi) = A e^{\pm i m \varphi}, \quad \nu = m^2$$

$$Y_{\ell m_l}(\theta, \varphi) \text{ 称为球谐函数, } \hat{L}^2 Y_{\ell m_l}(\theta, \varphi) = \ell(\ell+1) \hbar^2 Y_{\ell m_l}(\theta, \varphi)$$

$$L = \sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar, \quad \ell = 0, 1, 2, 3, \dots \text{ 轨道角动量量子数}$$

$$\hat{L}_z \Phi_{m_l}(\varphi) = m_l \hbar \Phi_{m_l}(\varphi)$$

$$\Rightarrow L_z = m_l \hbar, \quad m_l = \ell, \ell-1, \ell-2, \dots, 0, \dots, -\ell, \quad \text{磁量子数}$$

## 四、量子数

$n$  ----主量子数,  $E_n$  只与  $n$  有关

$l$  ----轨道角动量量子数 (角量子数),

$\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$ , 决定轨道角动量的大小  $L = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$

$m_\ell$  ----轨道方向量子数 (磁量子数)

$m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$ , 代表轨道取向  $L_z = m_\ell \hbar$

能量、角动量及角动量在  $z$  轴上的分量都是量子化的

## 五、能级的简并度

氢原子和类氢离子的能量仅由量子数  $n$  确定，但相应的波函数

$$u_{n\ell m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m_l}(\theta, \varphi)$$

由三个量子数  $n$ ， $\ell$ ， $m_l$  决定。即对应一个能级  $n$ ，有

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = (1 + 3 + 5 + \dots + (2n - 1)) = n^2$$

个状态，这  $n^2$  个状态具有完全相同的能量，能级简并度是  $n^2$

## 六、电子态和原子态的表示

习惯上用小写字母  $s, p, d, f, g, h, i, \dots$  表示  $\ell = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$  的电子态或处于这些态上的电子，字母前表示主量子数，如  $2p$  表示  $n=2, \ell=1$  的电子。用大写字母  $S, P, D, F, \dots$  表示  $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$  的能级或原子态。

## 一、波函数的宇称

$$u_{nlm_\ell}(r, \pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^\ell u_{nlm_\ell}(r, \theta, \varphi)$$

当  $\ell$  为偶数时为正，那时， $u_{nlm_\ell}$  称之为具有偶宇称；

当  $\ell$  为奇数时为负，那时  $u_{nlm_\ell}$  具有奇宇称。

⇒波函数的奇偶性仅由  $\ell$  的值决定。



## 二、几个有用的平均值

$$\langle r \rangle = \frac{a_0}{2Z} [3n^2 - \ell(\ell + 1)]$$

$$\langle \frac{1}{r} \rangle = \frac{Z}{n^2 a_0}$$

$$\langle \frac{1}{r^3} \rangle = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 \ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)}$$

### 三、碱金属原子光谱的实验规律

(以  $Li$  为例)

主线系	${}_p\tilde{\nu}_n = \frac{R}{(2-\Delta_s)^2} - \frac{R}{(n-\Delta_p)^2}$	$n=2, 3, 4\cdots$
第二辅线系 (锐线系)	${}_s\tilde{\nu}_n = \frac{R}{(2-\Delta_p)^2} - \frac{R}{(n-\Delta_s)^2}$	$n=3, 4, 5, \cdots$
第一辅线系 (漫线系)	${}_d\tilde{\nu}_n = \frac{R}{(2-\Delta_p)^2} - \frac{R}{(n-\Delta_d)^2}$	$n=3, 4, 5, \cdots$
柏格曼线系 (基线系)	${}_f\tilde{\nu}_n = \frac{R}{(3-\Delta_d)^2} - \frac{R}{(n-\Delta_f)^2}$	$n=4, 5, 6, \cdots$

光谱项变为  $T = \frac{R}{(n - \Delta_l)^2} = \frac{Z^{*2} R}{n^2}$   $Z^*$ 为有效核电荷数  $> 1$

$\Delta_l$  称为量子数亏损。随  $\ell$  增大,  $\Delta_l$  很快  $\rightarrow 0$ 。

能量与  $n$  和  $l$  的值有关。同一  $n$  值,  $l$  越小, 能级越低。

能量比氢原子相应的能级低

主线系  $nP \rightarrow 2S \quad n=2, 3, 4\ldots$

第二辅线系 (锐线系)  $nS \rightarrow 2P \quad n=3, 4, 5\ldots$

第一辅线系 (漫线系)  $nD \rightarrow 2P \quad n=3, 4, 5\ldots$

柏格曼线系 (基线系)  $nF \rightarrow 3D \quad n=4, 5, 6\ldots$

$\Rightarrow$  选择定则  $\Delta l = \pm 1$

## 四、电子自旋假设

电子不是点电荷，它除了轨道运动以外，还有自旋运动。

自旋角动量  $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$  ,  $s = \frac{1}{2}$  称为自旋角动量量子数

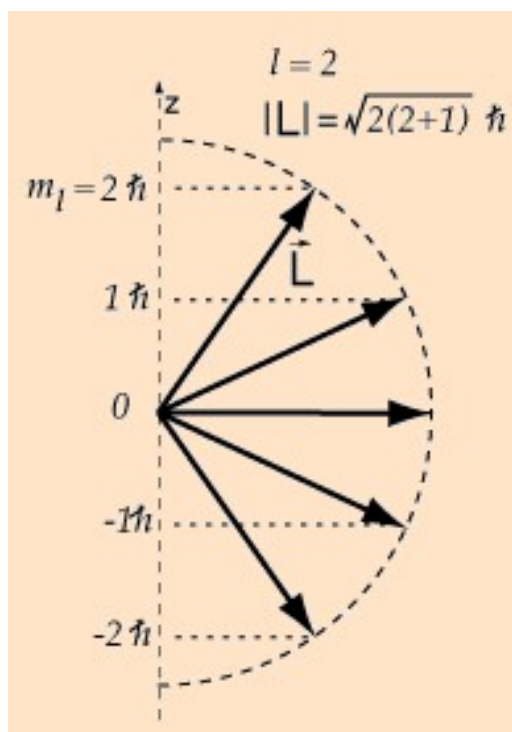
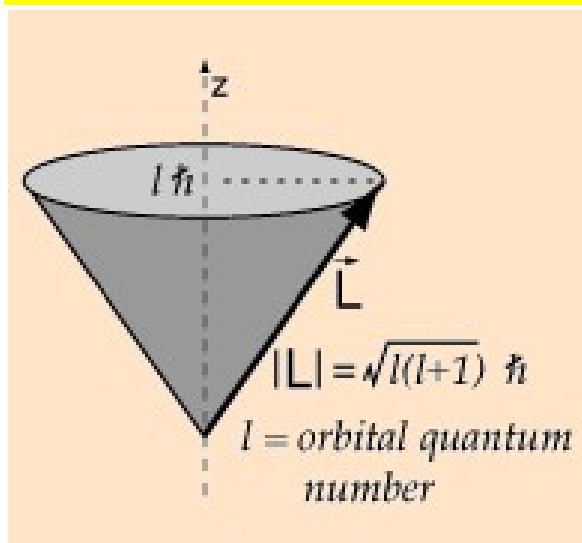
$S_z = m_s \hbar$  ,  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  , 称为磁自旋量子数

自旋磁矩  $\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{s}$  , 负号表示二者方向相反。

自旋是电子的固有属性之一，完全不能用任何经典物理的语言加以描述，只能用量子力学来描述。

相对论量子力学建立之后，电子自旋不再是假设，而是理论的产物。

# 一、原子的角动量的取向是量子化的



## 二、康普顿效应

X 射线与物质散射时，在被散射的 X 射线中，除了与入射 X 射线具有相同波长的成分外，还有波长增长的部分出现，增长的数量仅与散射角 $\theta$ 有关。

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

解释：光子与自由而静止的电子碰撞。

电子的康普顿波长  $\frac{h}{m_e c} = 0.02426 \text{ \AA}$

折合电子的康普顿波长  $\frac{\hbar}{m_e c}$

玻尔半径  $a_o = \frac{1}{\alpha} \frac{\hbar}{m_e c}$

### 三、自旋-轨道相互作用能为

$$\therefore \Delta E_{\ell s} = \frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot 2m_e^2 c^2} \times \frac{1}{r^3} \times \vec{S} \cdot \vec{L}$$

$\ell = 0$  时,  $L = 0 \Rightarrow \Delta E_{\ell s} = 0$  所以  $\ell = 0$  的 **S** 能级不分裂。

## 四、总角动量

$\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$  称为总角动量,  $J = \sqrt{j(j+1)}\hbar$ ,

$j$  称为总角动量量子数。

$l = 0$  时,  $j = s = \frac{1}{2}$

$l \neq 0$  时,  $j = l + \frac{1}{2}$ , or  $j = l - \frac{1}{2}$

$$\therefore \vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2}(\vec{J}^2 - \vec{S}^2 - \vec{L}^2) = \frac{1}{2}[j(j+1) - s(s+1) - \ell(\ell+1)]\hbar^2$$

也有两个值



## 一、碱金属原子双层能级的间隔

$$\langle \Delta E_{\ell s} \rangle = \frac{Rh c \alpha^2 Z^{*4}}{n^3 \ell(\ell+1)} \quad (\ell \neq 0)$$

- 1、旋-轨耦合使得能级一分为二；
- 2、 $j$  大的能级高，间隔正比于较大的  $j$  值；
- 3、类氢离子则代之以  $Z$ ，对氢原子只要令  $Z=1$  即可；
- 4、类氢离子的精细结构较氢原子的精细结构容易观察；
- 5、精细结构与  $n$  和  $\ell$  有关。

## 二、原子态的符号

$$n^{2s+1}L_j \text{ 即 } n^2L_j$$

例：Li 的主线系： $nP \rightarrow 2S$ ，即 
$$\begin{matrix} n^2P_{1/2} \\ n^2P_{3/2} \end{matrix} \rightarrow 2^2S_{1/2}$$

## 三、单电子辐射跃迁的选择定则

考虑能级的精细结构，允许跃迁的选择定则是

$$\begin{cases} \Delta\ell = \pm 1 & \text{宇称守恒} \\ \Delta j = 0, \pm 1 & \text{角动量守恒} \end{cases}$$

主量子数的改变不受限制。

### 三、氢原子（类氢离子）能级的精细结构

$$\begin{aligned} E_{nj} &= E_n + \Delta E_r + \Delta E_v + \Delta E_{ls} = E_n + \Delta E \\ &= -\frac{RhcZ^2}{n^2} - \frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{n^3} \left( \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \end{aligned}$$

这个结果可以用相对论量子力学直接算出。

## 一、氢原子能级的精细结构

$$\begin{aligned} E_{nlj} &= E_n + \Delta E_r + \Delta E_v + \Delta E_{ls} = E_n + \Delta E \\ &= -\frac{RhcZ^2}{n^2} - \frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{n^3} \left( \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \end{aligned}$$

- \* 这个结果可以用相对论量子力学直接算出。
- \*  $n$  相同时，两个不同的  $\ell$  而同一  $j$  的能级具有相同的能量，是简并的，如  $2^2P_{1/2}$  和  $2^2S_{1/2}$  能量相同（与碱金属原子不同）
- \*  $\frac{\Delta E}{E_n} \propto \alpha^2$ ;  $\Delta E \propto Z^4$ ;  $\Delta E \propto \frac{1}{n^3}$

## 二、H 原子（类氢离子）能级的简并度

a) 只考虑电子与核的静电相互作用

能量 
$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2} Z^2;$$

简并度 
$$\sum_{\ell=0}^{n-1} 2(2\ell+1) = 2n^2 \quad (\text{考虑自旋})$$

b) 若考虑相对论效应  $\Delta E_r$  和  $\Delta E_v$

能量

$$\begin{aligned} E_{nl} &= E_n + \Delta E_r + \Delta E_v \\ &= -\frac{RhcZ^2}{n^2} - \frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{n^3} \left( \frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \quad l \neq 0 \\ &= -\frac{RhcZ^2}{n^2} - \frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{n^3} \left( 1 - \frac{3}{4n} \right) \quad l = 0 \end{aligned}$$

简并度 
$$2(2\ell+1) \quad (\text{考虑自旋})$$

c) 若还考虑自旋-轨道相互作用（旋-轨耦合）

能量

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

简并度（ $2j+1$ ）

$\Rightarrow 2^2P_{1/2}, 2^2S_{1/2}$  能量相同

d) 若进一步考虑原子和辐射场之间的相互作用（量子电动力学）

$\Rightarrow 2^2P_{1/2}, 2^2S_{1/2}$  能级并不重合， $2^2S_{1/2}$  比  $2^2P_{1/2}$  高  $0.035 \text{ cm}^{-1}$

兰姆移位。狄拉克的相对论量子力学无法解释兰姆移位。兰姆移位直接促进了量子电动力学（QED）的发展。

# 一、氦原子能级的特点

## 1、有两套能级

单层（单态）→单线

三层（三重态）→复杂的结构

这两套能级之间一般没有互相跃迁的情况

## 2、三重态的能级总是低于相应的单态能级

## 3、 $n=1$ 的原子态不存在三重态

## 二、中心力场近似（独立粒子模型）

### ——多电子原子的理论处理方法

每一个电子是在核势场和其它电子的球对称平均场中独立无关的运动着。这种电子运动，其波函数的特性，与相应的 H 原子的波函数特性差别不大，因此仍可用四个量子数  $n, l, m_l, m_s$  来描述每一个电子的运动状态。

原子的能量  $E$  是单电子能量的总和

$$E = \sum_{i=1}^N E_{n_i l_i}$$



### 三、六种相互作用

**电子组态：** 氦原子有两个电子，这两个电子可以处在各种状态，  
合称电子组态

$G_1(s_1, s_2)$  ,  $G_2(l_1, l_2)$  ,  $G_3(l_1, s_1)$  ,  $G_4(l_2, s_2)$

$G_5(l_1, s_2)$  ,  $G_6(s_1, l_2)$

## 四、L-S 耦合和 j-j 耦合

1) L-S 耦合:  $\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2 \gg \mathbf{G}_3, \mathbf{G}_4$

$$\vec{s}_1 + \vec{s}_2 = \vec{S} \text{ 总自旋角动量, } \vec{S}^2 = S(S+1)\hbar^2,$$

$$S = s_1 + s_2 \text{ 或 } s_1 - s_2, \text{ 也就是 } S = 1, 0$$

$$M_S = S, S-1, \dots, -S$$

$$\vec{l}_1 + \vec{l}_2 = \vec{L} \text{ 总轨道角动量, } \vec{L}^2 = L(L+1)\hbar^2,$$

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$

$$M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L$$

$$\vec{L} + \vec{S} = \vec{J} \text{ 原子的总角动量, } \vec{J}^2 = J(J+1)\hbar^2,$$

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

$$M_J = J, J-1, J-2, \dots, -J$$

## 2)、j-j 耦合

此时， $\mathbf{G}_3, \mathbf{G}_4 \gg \mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2$

$$\vec{l}_1 + \vec{s}_1 = \vec{j}_1 \text{ 电子的总角动量}, \quad \vec{l}_2 + \vec{s}_2 = \vec{j}_2$$

$$\vec{j}_1 + \vec{j}_2 = \vec{J} \text{ 原子的总角动量}$$

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

$$J = j_1 + j_2, \quad j_1 + j_2 - 1, \quad \cdots, |j_1 - j_2|$$

$$M_J = J, J-1, J-2, \dots, -J$$

## 一、L-S 耦合下的原子态

对应于  $L=0, 1, 2, 3, \dots$  的项，我们分别用 **S, P, D, F, ...** 来表示。并在符号的左上方标出它的多重性，多重性由数值  $2S+1$  决定，右下角标出量子数 **J** 的值。

$$^{2S+1}L_J$$

例：**4p4d** 电子组态形成的原子态为

$$^1P_1 \quad ^1D_2 \quad ^1F_3 \quad \text{单重态}$$

$$^3P_{2,1,0} \quad ^3D_{3,2,1} \quad ^3F_{4,3,2} \quad \text{三重态}$$

## 洪特定则：

- a) 由同一电子组态形成的、具有相同  $L$  值的能级中，以  $S$  值最大（即重数最多）的能级为最低。
- b) 由同一电子组态形成的、具有相同  $S$  值的能级中，以  $L$  值最大的能级为最低。

推论：在给定电子组态时，自旋  $S$  有最大值，并在这个  $S_{\max}$  时， $L$  有最大可能值的原子态有最小的能量。

## 朗德间隔定则：

在一个多重精细结构中，两个相邻能级的间隔与它们中较大的  $J$  值成正比。

## 二、j-j 耦合

此时,  $G_3, G_4 \gg G_1, G_2$

$$\vec{l}_1 + \vec{s}_1 = \vec{j}_1 \text{ 电子的总角动量}, \quad \vec{l}_2 + \vec{s}_2 = \vec{j}_2$$

$$\vec{j}_1 + \vec{j}_2 = \vec{J} \text{ 原子的总角动量}$$

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

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

$$M_J = J, J-1, J-2, \dots, -J$$

j-j 耦合下原子态的符号为  $(j_1, j_2) J$

### 三、选择定则

首先要满足 **Laporte 定则**：电子的跃迁只能发生在不同宇称的状态间，即只能是偶性到奇性，或相反。判定跃迁能否发生只要看价电子的  $l$  值加起来是否满足即可。

对 L-S 耦合：

$$\begin{cases} \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0, \pm 1 \\ \Delta J = 0, \pm 1 (0 \rightarrow 0 \text{ 除外}) \end{cases}$$

## 一、泡利原理（泡利不相容原理）

在一个原子中，**不可能**有两个或两个以上的电子具有完全相同的四个量子数（ $n, l, m_l, m_s$ ），即**原子中的每一个状态只能容纳一个电子**。

**更普遍的表述：**在费米子组成的系统中，不能有两个或更多的费米子处于完全相同的状态，

**泡利原理的量子力学本质：**费米子系统的波函数必定是**交换反对称的**。



## 二、几个概念

- ♣ 费米子： 自旋量子数为半整数的微观粒子
- ♣ 玻色子： 自旋量子数为整数的微观粒子
- ♣ 同科电子或等效电子：  $n$  和  $l$  都相同的电子，如  $np^2$ ,  $nf^8$

## 三、两个同科电子形成的原子态

对两个同科电子而言，能够存在的原子态只有  $L+S=\text{偶数}$ 。

## 四、电子组态能级的简并度

◎ 若同科电子的数目为  $\nu$  个，则量子态数为：

$$G = C_Y^\nu = \frac{Y!}{\nu!(Y-\nu)!} \quad \text{其中 } Y = 2(2l+1)$$

◎  $\nu$  个非同科电子的量子态数：

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

## 五、洪特定则

◎ 若同科电子的数目为  $\nu$  个，则：

当  $\nu < (2l + 1)$ ，即小于半满时， $J$  值最小的状态其能量最低（正常次序）；

当  $\nu > (2l + 1)$ ，即大于半满时， $J$  值最大的状态其能量最低（倒转次序）。

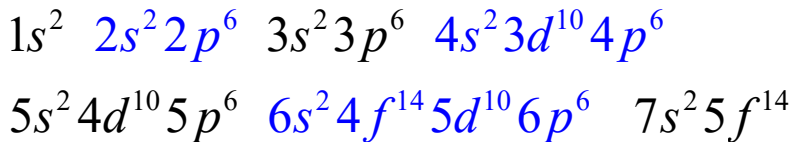
例：电子组态  $np^2$  形成的原子态

$^1S_0$ ， $^1D_2$ ， $^3P_{2,1,0}$       基态为  $^3P_0$

## 一、电子填入壳层的填充原则是：

外层电子的能量随它的量子数  $(n + 0.7l)$  的值增大而增加。

因此，电子填入壳层的填充原则是  $(n + 0.7l)$  小的先填。具体次序为：



每一新的周期，是从电子填充一个新的壳层开始。

元素的同期性反映了电子组态的周期性，而电子组态的周期性则体现了泡利原理和能量最小原理。

## 二、确定基态原子态

例：V， $Z=23$

基态的电子组态： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$

每一满壳层或满次壳层的总自旋角动量 $\vec{S}$ ，总轨道角动量 $\vec{L}$ 和总角动量 $\vec{J}$ 均为0，即S，L和J均为0。

⇒全满壳层的原子，原子态 $^1S_0$ （惰性元素）。

⇒ $(nl)^v$ 和 $(nl)^{Y-v}$ 称为互补的组态，具有相同的原子态。

2	1	0	-1	-2
↑	↑	↑		

$$M_{S_{\text{max}}} = \frac{3}{2} \Rightarrow S_{\text{max}} = \frac{3}{2}$$

$$M_{L_{\text{max}}} = 3 \Rightarrow L_{\text{max}} = 3$$

这是根据洪数定则的推论:

①基态具有最大的 S 值

②基态具有最大的 L 值

∴ 原子基态为  ${}^4F_{3/2}$  (少于半满, 正常次序)

# 一、X 射线的连续谱 — 轫致辐射 (刹车辐射)

当带电粒子与原子相碰撞，发生速度骤减时，由此伴随产生的辐射，称之为轫致辐射，又称为刹车辐射。

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV} = \frac{12.4}{V} \text{ \AA}, \quad V \text{ 的单位是千伏}$$

最短波长  $\lambda_{\min}$  只依赖于外加电压，与靶材无关

公式来源： 
$$\frac{hc}{\lambda_{\min}} = eV$$
 能量守恒。

电子的全部能量都转变成辐射能

测量  $h$  的一种方法。量子论的一个证据

## 二、X 射线的标识谱 — 电子内壳层的跃迁

产生标识谱的先决条件是：原子内层有未满足壳层，即内层有电子空位或空穴。高能电子和靶原子相互作用引起靶原子内层电子电离。

### 莫塞莱公式

$$\tilde{\nu} = R(Z-1)^2 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) \quad (\text{只适用于 } K_{\alpha} \text{ 线})$$

标识谱只与元素的原子序数  $Z$  有关，可以作为元素的“指纹”。



由于满壳层或满次壳层的  $S$ 、 $L$  和  $J$  都等于零，因此满壳层中缺一个电子的状态，与该壳层中只有一个电子的状态是相同的，所以产生  $x$  射线标识谱的能级都是二重的，选择定则也和第三章（氢和碱金属原子）完全一样。

$$\begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta j = 0, \pm 1 \end{cases}$$

凡终态在  $n=1$  壳层（ $K$  壳层）的  $x$  射线称为  $K$  线系，然后又以初态的不同，分为  $k_{\alpha}, k_{\beta} \cdots$ （ $K_{\alpha}$  线波长最长）；凡终态在  $n=2$  壳层（ $L$  壳层）的  $x$  射线，称为  $L$  线系，余类推。

## 一、俄歇 (Auger) 电子

假如在 K 层中有了一个空穴，当 L 层的一个电子跃迁到 K 层时，不发射 x 射线，而把能量传递给同一层中的另外一个电子（或其它层中的电子），这个电子就可以脱离原子，称为俄歇电子。

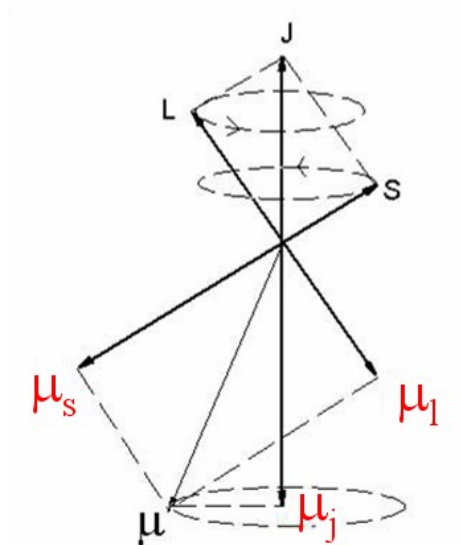
K 层的荧光产额  $w_K$

$$w_K = \frac{Kx \text{ 光子数}}{\text{有 K 层空位的原子数}}$$

它表示 K 层有了空位后产生 K x 射线的几率。 $1 - w_K$  就是产生俄歇电子的几率。轻元素发射俄歇电子的几率较大，重元素发射 x 射线的几率较大。

## 二、单电子原子的磁矩

电子轨道运动的磁矩  $\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}$



$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \xi(r) \vec{J} \times \vec{S}$$

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \xi(r) \vec{J} \times \vec{L}$$

力矩的方向与角动量的方向垂直， $\vec{L}$ 和 $\vec{S}$ 都绕 $\vec{J}$ 旋进

# 一、单电子原子的磁矩

电子轨道运动的磁矩  $\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}$

单电子原子的磁矩  $\vec{\mu}_j = -g \frac{e}{2m_e} \vec{J}$  , 此时  $J = \sqrt{j(j+1)}\hbar$

大小为  $\mu_j = g\mu_B \sqrt{j(j+1)}$

其中  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.27 \times 10^{-24} (J/T)$  玻尔磁子

$g = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}$  朗德因子

## 二、多电子原子的磁矩

$$\vec{\mu}_J = -g \frac{e}{2m_e} \vec{J}, \text{ 此时 } \vec{J}^2 = J(J+1)\hbar^2$$

大小为  $\mu_J = g\mu_B \sqrt{J(J+1)}$

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad \text{朗德因子}$$

$$S = 0 \Rightarrow g = 1$$

$$\Rightarrow L = 0 \Rightarrow g = 2$$

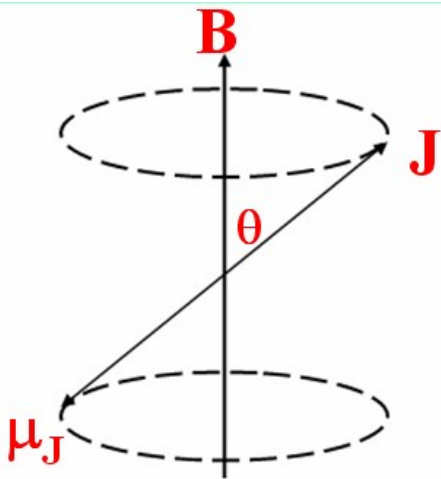
$$L = S \Rightarrow g = \frac{3}{2}$$

### 三、外磁场对原子的作用

#### (1) 外磁场对磁矩（角动量）的作用

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu}_J \times \vec{B} = -g \frac{e}{2m_e} \vec{J} \times \vec{B} = g \cdot \frac{e}{2m_e} \vec{B} \times \vec{J}$$

$\vec{J}$  绕  $\vec{B}$  作进动  $\Rightarrow \omega = g \frac{e}{2m_e} B$  拉莫尔角频率



## (2) 原子的附加能量

$$\begin{aligned}\Delta E &= -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B} = g \frac{e}{2m_e} \vec{J} \cdot \vec{B} = g \cdot \frac{e}{2m_e} M_J \hbar B \\ &= M_J g \mu_B B\end{aligned}$$

$M_J = J, J-1, \dots, -J$  ; 共  $(2J+1)$  个  $M_J$  值

无磁场时的一个能级，在磁场作用下，可分裂成  $(2J+1)$  层，其相邻能级间隔等于  $g\mu_B B$ 。当然， $g=0$  或  $J=0$  时，能级均不分裂。

## 四、史特恩—盖拉赫实验

非均匀磁场对原子的作用，可以用来测量原子的总角动量  $J$  和朗德  $g$  因子。

## 一、史特恩—盖拉赫实验

非均匀磁场对原子的作用，可以用来测量原子的总角动量  $\mathbf{J}$  和朗德  $g$  因子。

原理：具有磁矩  $\mu_J$  的原子在不均匀磁场中会受到一力

$$f = \mu_J \cdot \frac{d\vec{B}}{dz}$$

$$S = \frac{1}{2}at^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{f}{m}\right)\left(\frac{L}{v}\right)^2 = -\frac{1}{2m}\frac{dB}{dz}\left(\frac{L}{v}\right)^2 \cdot M_J g \mu_B$$

$$v = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad \text{最可几速率, } m \text{ 为原子质量}$$

物理意义：证明了空间量子化的事实。即在磁场或电场中，原子的角动量的取向是量子化的。



## 二、电子顺磁共振 (EPR)

磁矩不为零的原子称为顺磁性原子。

**原理：**在原子所在的稳定磁场区域迭加一个与稳定磁场垂直

(Why ?) 的交变磁场 (电磁波)，而它的频率又调整到使一个量子的能量等于原子在磁场中的二邻近能级差，即

$$h\nu = g\mu_B B$$

电磁场的能量将会被强烈吸收 (跃迁) 而发生共振。

可以测量顺磁性原子的朗德  $g$  因子。

### 三、塞曼效应

理论解释: 
$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda} = (M_2 g_2 - M_1 g_1) L$$

式中  $L = \frac{\mu_B B}{hc} = \frac{eB}{4\pi m_e c}$  称为洛伦兹单位

塞曼效应的选择定则:

$$\begin{cases} \Delta M = 0 & \text{产生 } \pi \text{ line} \\ \Delta M = \pm 1 & \text{产生 } \sigma \text{ line} \end{cases} \quad (\Delta M = M_{2J} - M_{1J})$$

正常塞曼效应:  $S = 0$  的单重态之间的跃迁。其特点是一分为三,  
谱线间隔  $\Delta\tilde{\nu} = L$ , 中间一条还在原位。

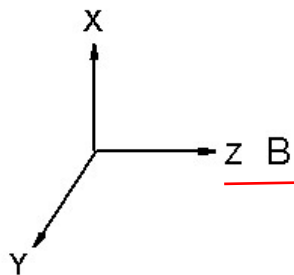
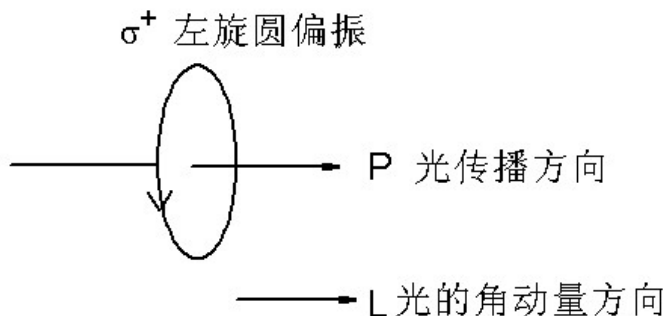
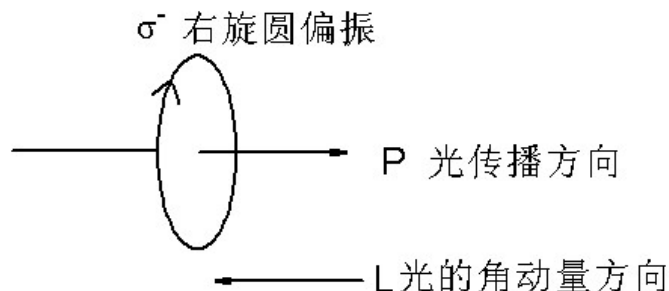
反常塞曼效应:  $S \neq 0$  的多重态之间的跃迁。

# 一、塞曼效应的偏振特性

♣ 在辐射过程中，原子和发出的光子作为整体，角动量是守恒的。

♣ 光子具有固有角动量  $\hbar$ ，光子的角动量方向和电矢量旋转方向组成右手螺旋定则

♣ 迎着光的传播方向观察，若  $\vec{E}$  顺时针旋转  $\Rightarrow$  右旋，反之左旋



## 二、帕型-巴克效应

当所加均匀磁场非常强，比原子内部磁场强得多的情况下，自

旋-轨道耦合被破坏， $\vec{L}$  和  $\vec{S}$  不再绕  $\vec{J}$  旋进，而是绕外磁场  $\vec{B}$  旋进。

原子的附加能量变为

$$\begin{aligned}\Delta E &= -\vec{\mu}_L \cdot \vec{B} - \vec{\mu}_S \cdot \vec{B} \\ &= (M_L + 2M_S)\mu_B B\end{aligned}$$

与  $M_L$  和  $M_S$  有关的选择定则是

$$\begin{cases} \Delta M_S = 0 \\ \Delta M_L = 0, \pm 1 \end{cases}$$

$$\therefore \Delta \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda} = (0, \pm 1)L$$

效果等同于正常塞曼效应，称为帕型 (F. Paschen) - 巴克 (E.

Back) 效应。指的是原子的光谱和能级在强磁场下行为。

## 一、斯达克效应

原子的能级和光谱在很强的静电场（如 $10^7 V/m$ ）中分裂或移位的现象。电偶极子在外电场中的附加能量

$$\Delta E = -\vec{p} \cdot \vec{E}$$

(1) 如果原子具有固有的电偶极矩，则附加能量与电场强度成正比，称为线性斯达克效应。

(2) 若由于外电场的作用，原子中的电荷分布发生微小变化而产生感生的电偶极矩。感生电偶极矩在外电场中的附加能量

$$\Delta E = -\vec{p} \cdot \vec{E} = -\gamma E^2$$

与电场强度的平方成正比，称为平方斯达克效应或二级斯达克效应。

## 二、化学键和键能

♣ 原子由于相互结合力而构成分子。原子间有不同类型的结合，这称为**化学键**。

♣ 分子在形成一对键时所放出的能量或拆散一对键时需要吸收的能量称为**键能**。键能的大小可在实验中测定，一般为几个电子伏。

♣ 化学键的本质是带电粒子之间的库仑相互作用。**参与化学键形成的主要是原子的价电子**，而内部满壳层上的电子几乎不起作用。

### 三、离子键和共价键（原子键）

♣ 通常把正负离子之间由库仑引力而化合的方式称为离子键。

由离子键形成的分子通常都是极性分子，有永久的电偶极矩。

♣ 一对自旋相反为两个核所共有的电子形成一个共价键。

同核双原子分子，基本上是纯共价键，分子没有永久的电偶极矩，是非极性分子。

但不同类原子组成的共价分子，就会有电偶极矩，是极性分子。

♣ 原子轨道的线性组合近似即 LCAO：氢分子离子中电子的轨道波函数可以近似地用中心位于两个质子上的两个  $1s$  轨道波函数的线性组合来描述。



## 四、两个概念

- ♣ **电子亲和势**：中性原子吸收一个电子所释放的能量。
- ♣ **电离度**：电偶极矩的测量值  $p_{\text{exp}}$  与理论值  $er_0$  之比，表示离子键所占的比率。

大部分为离子键的分子称为离子分子，而大部分为共价键的分子为共价分子。
- ♣ 对于同核双原子分子，基本上是纯共价键。对于异核的双原子分子，就不可能有纯共价键，因为两个核周围的电荷分布密度不同；也不可能有纯离子键，多少总有一些共价键成分。

## 五、电负性和化学键

- ♣ 电负性差别很大的原子形成分子时，通常通过交换电子而以离子键结合，而电负性差别很小或相同（例如同核双原子分子）的原子则通常通过共用电子而以共价键结合。
- ♣ 原子的电负性  $X$  可用它的电离能  $I$  和电子亲和能（势） $E$  之和的  $1/2$  来表示。

## 一、双原子分子的转动光谱

两个原子核绕它们的质心作整体的转动。其能量为

$$E_J = \frac{1}{2I} J(J+1)\hbar^2, \quad J=0, 1, 2, 3, \dots \text{转动量子数}$$

$$I = \mu r_0^2, \quad r_0 \text{ 为分子的平衡距离 (键长)}.$$

$$\text{相邻能级的间隔: } \Delta E_J = \frac{\hbar^2}{I} J, \quad \sim 10^{-3} - 10^{-5} \text{ eV}$$

如果分子有极性，则可观察到转动能级之间的跃迁。

由于选择定则： $\Delta J = \pm 1$  的限制，谱线的波数

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E_J}{hc} = 2BJ, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 Ic}, \quad \text{称为转动常数}.$$

转动光谱是等间隔的，间隔为  $2B$ ，进而可以得到分子键长。

转动光谱的谱线在远红外区，波长为 cm 或 mm 量级。

## 非刚性修正

考虑到实际上分子不是刚体，比较准确的转动能量应该如下式表示

$$E_J = hc \left\{ BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \right\} \quad D = \frac{\hbar^3}{4\pi k \mu^2 r_0^6 c}$$

所发谱线的波数为

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E_J}{hc} = 2BJ - 4DJ^3 \quad \text{谱线不再等间隔}$$

**D << B**，非刚性效应所引起的修正仅当 **J** 较大时才有考虑的必要。

## 二、双原子分子的纯振动光谱

振动能量

$$E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu_0, \quad n=0, 1, 2, \dots, \quad \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

如果分子有极性，则可观察到振动能级之间的跃迁。

选择定则：  $\Delta n = \pm 1$  决定了谱线只有一条，其波数为

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{\Delta E_v}{hc} = \frac{\nu_0}{c}。 \Rightarrow \text{力常数 } k$$

振动光谱的谱线在近红外区，波长一般在  $\mu m$  量级。

考虑非谐振动，振动能量的表达式为

$$E_v = \left(n + \frac{1}{2}\right)a - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 b \quad \text{其中 } a = h\nu_0, \quad b \ll a$$

选择定则也不限于  $\Delta n = \pm 1$ ，也可以发生  $\Delta n = \pm 2, \pm 3 \cdots$ ，只是跃迁几率较小。相应的波数

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0, 2\tilde{\nu}_0, 3\tilde{\nu}_0, \cdots, \quad \text{或 } \nu = \nu_0, 2\nu_0, 3\nu_0 \cdots$$

双原子分子的振动光谱由“基音”  $\nu_0$  和“泛音”  $2\nu_0, 3\nu_0, \cdots$  等光谱线组成。

### 三、 振动转动光谱带

振动能量和转动能量同时改变时所产生的光谱称为**振动转动光谱**。振动转动光谱实际上是由一组很密集的光谱线所组成的光谱带，谱线的波数是（**未考虑非谐贡献和非刚性修正**）

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + 2BJ \quad \text{称为 R 支}$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - 2BJ \quad \text{称为 P 支}$$

$$J=1, 2, 3, 4, 5\cdots$$

两组谱线以  $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0$  为中心对称地分布在两边， $\tilde{\nu}_0$  是谱带中的空位，

两组谱线的间隔均为  $2B$ ，但中间两条谱线的间隔为  $4B$ 。

## 喇曼光谱

当光照射到物质上时会发生非弹性散射，散射光中除有与激发光波长相同的弹性成分(瑞利散射)外，还有比激发光波长长的和短的成分，后一现象统称为喇曼效应。

一般把瑞利散射和喇曼散射合起来所形成的光谱称为喇曼光谱。

喇曼位移：瑞利线与喇曼线的波数差。

大喇曼位移（振动能级跃迁）

和小喇曼位移（转动能级跃迁，选择定则  $\Delta J=0, \pm 2$ ）

⇒ 第一条谱线的位移是  $6B$ ，之后每条谱线的间隔为  $4B$

同核双原子分子的振动和转动只能通过喇曼光谱研究。



## 一、原子核的组成

原子核是由质子和中子组成的；中子和质子可视为不同电荷态的两个粒子，合称为核子。质子和中子自旋量子数均为  $1/2$ ，是费米子。

原子核的表示： ${}^A_Z X_N$ ， $N$  为核内中子数， $Z$  为质子数， $A=Z+N$  为核内的核子数，又称质量数； $X$  代表与  $Z$  相联系的元素符号。

核素的分类：

- (1) 同位素      (2) 用量异位（荷）素
- (3) 同中子素    (4) 镜像核（质子数与中子数互换）。

## 二、原子核的大小和密度

原子核半径的经验公式

$$R = r_0 A^{1/3} \quad \text{A 为质量数} = Z + N$$

For the size of **mass** distribution,  $r_0 = 1.4 \text{ fm}$

For the size of **charge** distribution,  $r_0 = 1.2 \text{ fm}$

$$\rho = \frac{M_A}{V} = \frac{3}{4\pi r_0^3 N_0} = 2.3 \times 10^{17} \text{ kg} / \text{m}^3$$

原子核的密度近于常数，而且非常大。

### 三、核自旋

核自旋：原子核基态的总角动量  $\sqrt{I(I+1)}\hbar$

核磁矩为  $\vec{\mu}_I = g \cdot \frac{e}{2m_p} \vec{I}$

习惯上核磁矩用它在给定 Z 方向的投影的最大值来量度

$$\mu_I = g \cdot \frac{e}{2m_p} I \hbar = g \mu_N I \quad g \text{ 称为原子核 } g \text{ 因子}$$

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} \quad \text{称为核磁子}$$

核的自旋量子数 I 和磁矩  $\mu_I$  只能从实验上确定

## 四、关于核自旋的重要实验结果

(1) 质量数  $A$  为偶数的核的自旋量子数（也称为核自旋） $I$  为 0 或整数（玻色子）；质量数为奇数的核的  $I$  为半整数（费米子），偶偶核（ $N$ 、 $Z$  为偶数）的  $I$  值为 0。

(2) 质子的磁矩  $\mu_p = 2.79284739(6)\mu_N$ ，并不为  $\mu_N$ ；中子的磁矩  $\mu_n = -1.9130428(5)$ ，也不为 0。

⇒ 中子内部存在电荷分布。不是真正的基本粒子。

(3) 测得原子核的  $g$  因子有正有负，因此  $\mu_I$  也有正有负。

## 五、核磁共振

磁矩不为 0 的原子核在磁感应度为  $B$  的磁场中，能级也会分裂，

$$\text{附加能量 } \Delta E = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}$$

$$\Delta E = -Mg\mu_N B, \quad M = \pm I, \pm(I-1) \cdots$$

无磁场时一个能级，在磁场中分裂为  $(2I+1)$  个能级，能级间隔  $g\mu_N B$ 。核磁共振方法可以测量原子核的  $g$  因子。

$H$  的核磁共振最为显著