



# 原子物理A期末总结

**第一章** 原子的核式结构——卢瑟福模型

**第二章** 氢原子光谱与能级——玻尔模型

**第三章** 量子力学引论

**第四章** 单电子原子的光谱与能级——电子的角动量模型

**第六章** 磁场中的原子

**第五章** 多电子原子

**第七章** 分子的光谱与能级



# 第一章 原子的核式结构——卢瑟福模型

- 常用组合常数
- 卢瑟福散射公式

能量有多种表示方法，可以用频率单位 $Hz$ ，波长单位 $m$ ，波数单位 $m^{-1}$ ，温度单位 $K$ ：

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\lambda} = K_B T$$

例：

$$1eV = 2.418 \times 10^{14} Hz = 1240nm = 8.066 \times 10^5 m^{-1} = 11604.5K$$

- $hc = 1240nm \cdot eV, \hbar c = 197.3nm \cdot eV$
- $m_e c^2 = 0.511MeV$
- $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1.44nm \cdot eV$
- $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} = \frac{1}{137}$

# 卢瑟福散射公式



$$\begin{cases} b = \frac{a}{2} \cot \frac{\theta}{2} \\ \frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{2Zz_1}{4E}\right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \\ \frac{dn}{nd\Omega} = Nt \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{2Zz_1}{4E}\right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \end{cases}$$

利用关系： $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$ ， $N$  是原子数密度： $N = \frac{N_A \rho}{A}$

$$\begin{aligned} \frac{dn}{n} &= Nt \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{2Zz_1}{4E}\right)^2 \frac{2\pi \sin \theta d\theta}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \\ &= \frac{N_A \rho t}{A} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{2Zz_1}{4E}\right)^2 d\left(\frac{-4\pi}{\sin^2 \frac{\theta}{2}}\right) \end{aligned}$$

# 卢瑟福散射公式



问给定角方向的微分散射截面：

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{2Zz_1}{4E}\right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

问散射角在一定范围内的粒子数占有所有粒子数之比：

$$\frac{dn}{n} = \frac{N_A \rho t}{A} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{2Zz_1}{4E}\right)^2 d\left(\frac{-4\pi}{\sin^2 \frac{\theta}{2}}\right)$$

问给定面积、散射角和距离的窗口处，进入窗口的粒子数占有所有粒子数之比：

$$\Delta n = \frac{N_A \rho t}{A} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{2Zz_1}{4E}\right)^2 \frac{\Delta\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \quad \Delta\Omega = \frac{\Delta S}{R^2}$$

变式：

斜入射至金属箔：相当于增大了靶原子的数密度（如：1.7 题）。

金属箔中含有各种比例的金属：相应对各自比例的金属计算后作统计平均即可（如：1.9 题）。

# 卢瑟福散射公式



原子核大小的估算：

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



## 第二章 氢原子光谱与能级——玻尔模型

- 基本假设
- 氢原子的物理量
- 类氢原子的物理量
- 弗兰克-赫兹实验



- 定态条件（分立轨道假设）
- 频率条件（能量匹配假设）
- 角动量量子化假设

氢原子:

- 能量:  $E_n = -\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2\frac{m_e}{\hbar^2}\frac{1}{n^2} = -\frac{hcR_\infty}{n^2} = -hcT(n) = -\frac{1}{2}m_e\alpha^2c^2\frac{1}{n^2}$
- 半径:  $r_n = \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2}\frac{\hbar^2}{m_e}n^2$
- 速度:  $v_n = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}\frac{1}{n} = \frac{\alpha c}{n}$
- 里德堡常数:  $R_\infty = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2\frac{m_e}{4\pi\hbar^3c} = 1.097 \times 10^7 m^{-1}$

氢原子基态:

- 能量:  $E_{H_1} = -\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2\frac{m_e}{\hbar^2} = -13.6eV$
- 半径:  $r_{H_1} = \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2}\frac{\hbar^2}{m_e} = 0.529\text{\AA}$
- 速度:  $v_{H_1} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} = \alpha c = 2.188 \times 10^6 m/s$

考虑核电荷数，原子核质量修正：类氢原子：

- 能量： $E_n = \frac{Z^2}{n^2} \frac{\mu}{m_e} E_{H_1}$
- 半径： $r_n = \frac{n^2}{Z} \frac{m_e}{\mu} r_{H_1}$
- 速度： $v_n = Z v_{H_1}$
- 里德堡常数： $R_M = Z^2 \frac{\mu}{m_e} R_\infty$

类氢离子光谱：

$$\frac{1}{\lambda} = Z^2 \frac{\mu}{m_e} R_\infty \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

光谱项：

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

$Hg$  原子吸收电子的动能从基态跃迁到第一激发态, 4.9V为第一激发电势。

激发能: 从基态跃迁到某一激发态所吸收的能量

电离能: 从初态到自由态所吸收的能量

结合能: 从自由态到初态所释放的能量

2.13 当氢原子跃迁到激发能为 10.19 eV 的状态时, 发出一个波长为 485 nm 的光子, 计算初态的结合能.



## 第三章 量子力学引论

- 波粒二象性
- 不确定关系
- 单电子原子的波函数

证实光的粒子性：

黑体辐射；光电效应；康普顿散射

证实电子的波动性：

戴维孙-革末实验；薄膜电子衍射实验；电子干涉实验

- 波粒二象性:

$$E = h\nu, \lambda = \frac{h}{p}$$

- 不确定关系:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}, \Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

- $\lambda = \frac{h}{p}$  估计物质波波长 (注意是否需考虑相对论):  
非相对论 ( $T \ll m_0 c^2$ ):

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 T}}$$

相对论 ( $T \sim m_0 c^2$ ):

$$\lambda = \frac{hc}{\sqrt{2m_0 c^2 T} \sqrt{1 + T/2m_0 c^2}}$$

则完整的波函数为

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

其中  $n, l, m$  是量子数, 为本征态的标志.

电子空间分布:

$$\begin{aligned} \Psi_{nlm}^* \Psi_{nlm} dV &= R_{nl}(r) \Theta_{lm} \Phi_m^* R_{nl}(r) \Theta_{lm} \Phi_m dV \\ &= R_{nl}^2(r) \Theta_{lm}^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \end{aligned}$$

角度分布:

$$\frac{1}{2\pi} \Theta_{lm}^2 \sin \theta d\theta d\varphi$$

径向分布:

$$P(r) dr = r^2 R_{nl}^2(r) dr$$

轨道角动量:

$$\begin{aligned} L &= \sqrt{l(l+1)} \hbar, & l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ L_z &= m \hbar, & m &= -l, -l+1, \dots, l-1, l \end{aligned}$$



## 第四章 单电子原子的光谱与能级

- 碱金属原子的光谱与能级
- 自旋-轨道相互作用
- 原子态和跃迁定则
- 氢原子光谱的精细结构

碱金属原子的光谱与能级: 轨道贯穿和量子数亏损 $\Delta n$ , 有效量子数 $n^*$ 和有效电荷数 $Z^*$

$$E_n = -hcR_A \frac{Z^{*2}}{n^2} = -hcR_A \frac{1}{n^{*2}} = -hcR_A \frac{1}{(n - \Delta n)^2}$$

自旋-轨道相互作用:

$$(n, l, j, s), s = \frac{1}{2}, j = l \pm s$$

原子态的表示和跃迁定则:

$$n^{2s+1}L_j, (\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1)$$

氢原子光谱的精细结构:

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



## 第六章 磁场中的原子

- 角动量模型
- 朗德因子  $g$
- 外磁场中原子能级的分裂
- 施特恩-格拉赫实验
- 顺磁共振
- 塞曼效应

- 电子的轨道运动及其角动量

$$p_l = \sqrt{l(l+1)\hbar} \quad l=0,1,2,\dots,n-1 \quad \mu_l = -\frac{e}{2m_e} p_l \quad g_l = 1$$
$$p_{lz} = m_l \hbar \quad m_l = -l, \dots, 0, \dots, l$$

- 电子的自旋运动及其角动量

$$p_s = \sqrt{s(s+1)\hbar} \quad s = \frac{1}{2} \quad p_{sz} = m_s \hbar \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \quad g_s = 2$$
$$\mu_s = -\frac{e}{m_e} p_s$$

- 原子核的自旋及其角动量  $\mu_I = g_I \frac{e}{2M_p} p_I = g_I \frac{\mu_N p_I}{\hbar}$

- 原子的总角动量

$$p_j = \sqrt{j(j+1)\hbar} \quad p_{jz} = m_j \hbar \quad m_j = -j, \dots, 0, \dots, j \quad \mu_j = -g_j \frac{e}{2m_e} p_j$$

- 分子的定轴转动及其角动量

朗德因子:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

外磁场中原子能级的分裂:

$$\Delta E = M\mu_B g B, M = -J, -J+1, \dots, J-1, J$$

施特恩-格拉赫实验:

$$S = \frac{1}{2} \frac{F_z}{M_{Ag}} \left(\frac{L}{v}\right)^2 = \frac{1}{2M_{Ag}} \frac{dB}{dZ} \left(\frac{L}{v}\right)^2 \mu_z = \frac{1}{2M_{Ag}} \frac{dB}{dZ} \left(\frac{L}{v}\right)^2 M g \mu_B$$

顺磁共振:

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

# 塞曼效应

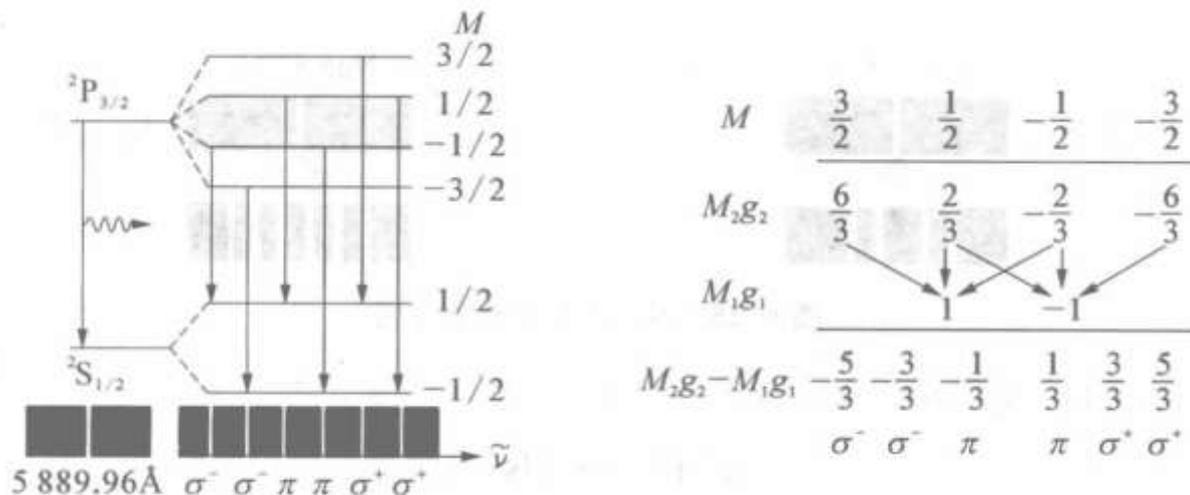


图 6.27 Na D<sub>2</sub> 线的塞曼效应

光谱移动:

$$\Delta\tilde{\lambda} = \frac{\mu_B B}{hc} (M_2g_2 - M_1g_1)$$

跃迁定则:

$$\Delta M = -1, 0, 1 (\sigma^-, \pi, \sigma^+)$$

$$\Delta J = 0, 0 \neq 0$$

垂直于磁场方向三种线都看得到，沿着磁场方向看不到 $\pi$ 线



## 第五章 多电子原子

- 两个价电子的耦合
- 多电子原子跃迁的选择定则
- 泡利不相容原理
- 基态原子的电子组态
- X射线
- 习题

# 两个价电子的耦合



LS耦合： $n^{2S+1}L$

$$\begin{aligned}L &= l_1 + l_2, \dots, |l_1 - l_2| \\ S &= s_1 + s_2, \dots, |s_1 - s_2| = 1, 0 \\ J &= L + S, \dots, |L - S|\end{aligned}$$

洪德规则：L相同，S大的能级低；S相同，L大的能级低。J大能级高叫正常次序，J大能级小叫倒转次序。

朗德间隔定则：相邻能级的间隔与较大的J成正比。

$jj$ 耦合：

$$\begin{cases} j_1 = l_1 + s, \text{ 以及 } l_1 - s = l_1 + 1/2, \text{ 以及 } l_1 - 1/2 \\ j_2 = l_2 + s, \text{ 以及 } l_2 - s = l_2 + 1/2, \text{ 以及 } l_2 - 1/2 \end{cases}$$
$$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|$$

## LS 耦合

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

$J=0$  时,原子的角动量为 0,而光子具有非零的角动量,由于无法满足角动量守恒,所以  $J'=0 \rightarrow J=0$  的跃迁不能发生.

### (2) $\Delta L = 0$ 条件下的允许跃迁和禁戒跃迁

将单电子的选择定则与  $LS$  耦合的选择定则进行对比,读者会发现对单电子原子要求  $\Delta l = \pm 1$ ,而对通过  $LS$  耦合的多电子原子,除了  $\Delta L = \pm 1$  之外, $\Delta L = 0$  也能发生.这当然是因为宇称由所有电子的  $\sum l_i$  决定, $L$  相同的状态,其  $\sum l_i$  可以相差 1,因而  $\Delta L = 0$  时,宇称的奇偶也会变化.

但是,在  $LS$  耦合的情形下,只有在满足  $\sum l_i = \pm 1$  的条件下, $\Delta L = 0$  的跃迁才能发生,而不是所有  $\Delta L = 0$  的跃迁都能发生.因为辐射跃迁本质还是电子的跃迁,跃迁前后,原子中的电子组态一定变化,而电子组态的改变,一定要满足  $\sum l_i = \pm 1$  的要求.

泡利原理：不能有两个电子处于相同的状态，即 $n, l$ 相同但 $m_l, m_s$ 不能完全相同。

简单判断方法： $L+S$ 为偶数时波函数才是反对称的。

## 1. 量子数的含义及电子运动状态的描述

- ① 主量子数  $n$ : 电子距核远近, 或者电子轨道大小.
- ② 轨道角动量量子数  $l$ : 轨道形状.
- ③ 轨道取向量子数(磁量子数)  $m_l$ : 轨道的空间取向.
- ④ 自旋取向量子数  $m_s$ : 电子自旋取向.

对于一个主量子数 $n$ ，最多有 $2n^2$ 个状态；对于一个轨道量子数 $l$ ，最多有 $2(2l + 1)$ 个状态。

# 基态原子的电子组态



基态原子中电子的填充顺序：

1s, 2s2p, 3s3p, 4s3d4p, 5s4d5p, 6s4f5d6p, 7s6d(只有 2 种)5f6d

洪德附加定则：次壳层中的电子数小于半满，J 越小能量越低，正常次序；电子数大于半满，J 越大能量越低，倒转次序。

求基态步骤：写出电子组态，根据最外层电子排布，求出L和S的最大值，再耦合求出J，最后根据洪德附加定则判断基态能级。

例 13  $_{45}\text{Rh}$  的基态。

解 电子组态为  $(\text{Kr}) 4d^8 5s$ ，对于价电子  $4d^8$ ，按照洪德定则：

$$M_S = \frac{1}{2} \times 5 + \left(-\frac{1}{2}\right) \times 3 = 1, \quad M_L = (2 + 1 + 0 - 1 - 2) + 2 + 1 + 0 = 3$$

再与  $5s$  耦合， $M_S = 1 + 1/2 = 3/2$ ， $M_L = 3 + 0 = 3$ 。

于是  $S = 3/2$ ， $L = 3$ ，可能的原子态为  $^4F_{9/2, 7/2, 5/2, 3/2}$ 。

能级为倒转次序，J 取最大值，于是基态为  $^4F_{9/2}$ 。

上述分析结果如图 5.21 所示。

	4d					5s
$m_l$	2	1	0	-1	-2	0
$m_s$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$

图 5.21 基态  $_{45}\text{Rh}$  的电子态

莫塞莱定律：各元素K线系波数与原子序数之间的关系

$K_\alpha$  线

$$\bar{\nu} = R(Z - 1)^2 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$

$L_\beta$  线

$$\bar{\nu} = R(Z - 7.4)^2 \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right)$$

标志谱的发射机制：K线系， $n=1$ 壳层的电子被电离产生空位，其他壳层的电子跃迁至该位置发射出X射线。

标识谱的选择定则：

$$\begin{cases} \Delta L = \pm 1 \\ \Delta J = 0, \pm 1 \end{cases}$$

X射线的吸收：吸收限，吸收X射线使原子电离

5.7 锌( $_{30}\text{Zn}$ )原子的最外壳层的电子有两个,基态时这两个电子的组态为  $4s^2$ ,如果其中一个电子被激发到较高能量的轨道:

(1)  $5s$ ;

(2)  $4p$ .

试求出在  $LS$  耦合的情况下,上述两种电子组态的原子态,画出相应的能级图,从(1)和(2)的情况所形成的激发态向低能级跃迁分别各有几种光谱辐射?

5.10 已知 He 原子的一个电子被激发到  $2p$  轨道,而另一个电子还在  $1s$  轨道,试作出能级跃迁图来说明可能出现哪些光谱线的跃迁.

5.18 基态 Be 原子中的电子组态是  $1s^2 2s^2$ ,若其中一个  $2s$  电子被激发到  $3p$  态,按照  $LS$  耦合可以形成哪些原子态? 画出相应的能级图,并指出可能的辐射跃迁. 如果上述电子被激发到  $2p$  态,结果又如何?

1、多电子原子的能级跃迁问题, 难点

写出初、末组态的能级(需要考虑泡利原理的限制)——**写出中途所有可能产生的组态的能级**——根据选择定则跃迁

2、求原子的基态

写出电子组态(**注意填充顺序**)——求出L和S的最大值——LS耦合得到J——洪德定则判断

5.38 硼原子的电离能是  $8.3 \text{ eV}$ , 它的  $1s$  电子的结合能是  $253.9 \text{ eV}$ . 若用电子轰击硼靶, 电子至少要有多大的动能才能产生  $KX$  射线.

5.42 测得钨的  $X$  射线  $K$  吸收限是  $0.1782 \text{ \AA}$ , 试求  $K$  壳层的电子能量  $E_k$ , 如果将钨原子的核外电子逐个电离, 只剩下一个电子与原子核构成类氢离子, 试求该离子的基态能量  $E_1$ . 说明为什么  $E_k$  和  $E_1$  不同.

3、 $X$ 射线的题目:

难度不大, 主要是概念问题, 对 $X$ 射线的产生过程、吸收限要有清楚的认识。



## 第七章 分子的光谱与能级

- 化学键
- 分子的光谱与能级
- 双原子分子的振动光谱
- 双原子分子的转动光谱
- 拉曼散射
- 习题

电离能：电离电势，原子失去一个电子所需要的能量

亲和能：原子获得一个电子所释放的能量

离子键的结合能或键能：两离子结合后的势能与自由态的势能之和

分子的结合能或解离能：吸收能量为正，释放能量为负

$$E = E^+ + E^- - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} + C \frac{e^{-ar}}{r}$$

# 分子的光谱与能级



电子能级 $E_e$ : 分子中各个原子外壳层电子的运动, 光谱处于紫外和可见光波段

振动能级 $E_v$ : 分子中各个原子核及其周围束缚电子的振动, 近红外波段, 微米量级

转动能级 $E_r$ : 分子整体绕质心的转动, 毫米或厘米数量级

$$E = E_e + E_v + E_r$$

$$\Delta E_e \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r$$

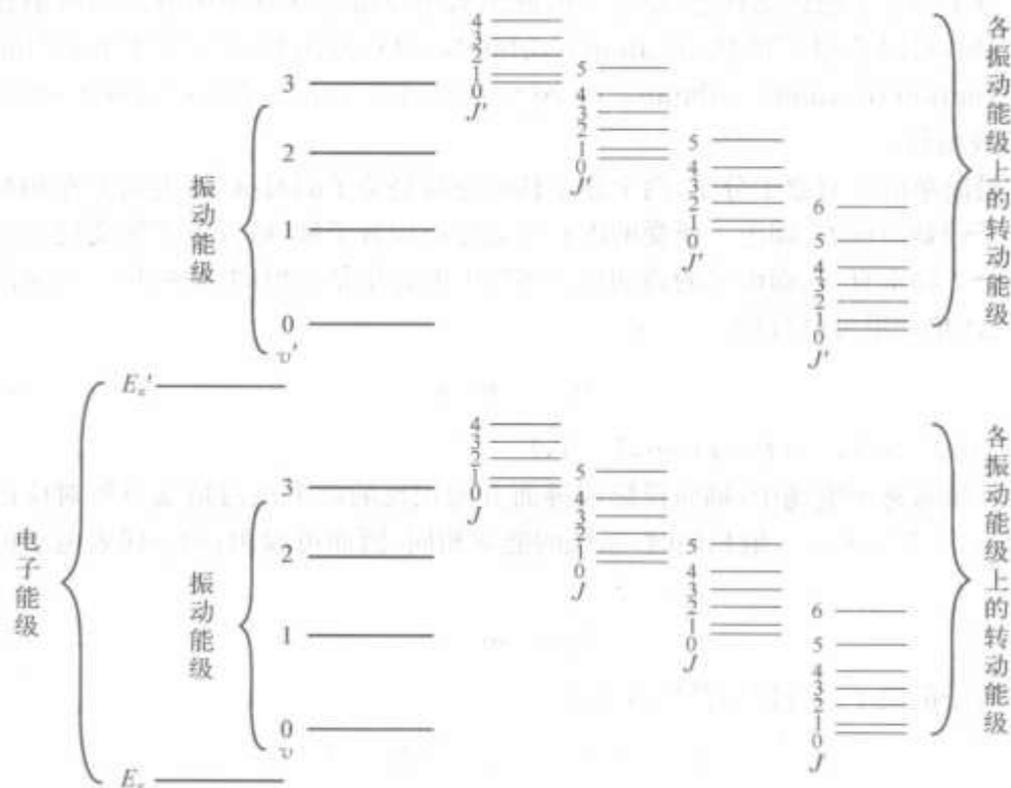


图 7.9 分子的能级构成

双原子分子的振动能级：

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)a - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 b$$

振动光谱：

$$\tilde{\nu} = (v_2 - v_1) \tilde{\nu}_0 - (v_2 - v_1)(v_2 + v_1 + 1)x \tilde{\nu}_0$$

近似下：

$$\tilde{\nu} = (v_2 - v_1) \tilde{\nu}_0 = \Delta v \tilde{\nu}_0 \quad \Delta v = 1, 2, 3, \dots$$

振动吸收谱：

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

# 双原子分子的转动光谱



转动能级:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1), J = 0, 1, 2, \dots$$
$$\Delta E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} 2J, I = \mu r^2$$

纯转动光谱:

$$\Delta J = \pm 1$$
$$\tilde{\nu} = \frac{h}{8\pi^2 I c} 2J_2 = 2BJ_2, \Delta\tilde{\nu} = 2B$$

振动转动光谱:

$$\tilde{\nu} \approx \tilde{\nu}_v + B[J_2(J_2 + 1) - J_1(J_1 + 1)], B_1 \approx B_2, \Delta J = \pm 1$$
$$J_2 = J_1 + 1, \tilde{\nu} \approx \tilde{\nu}_v + 2BJ_2, R$$
$$J_2 = J_1 - 1, \tilde{\nu} \approx \tilde{\nu}_v - 2BJ_1, P$$

电子谱带的振动转动:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + B_2 J_2(J_2 + 1) - B_1 J_1(J_1 + 1), \Delta J = \pm 1, 0 (0 \neq 0)$$
$$J_2 = J_1 - 1, \tilde{\nu} \approx \tilde{\nu}_0 - (B_2 + B_1)J_1 + (B_2 - B_1)J_1^2, P$$
$$J_2 = J_1, \tilde{\nu} \approx \tilde{\nu}_0 - (B_2 - B_1)J_1 + (B_2 - B_1)J_1^2, Q$$
$$J_2 = J_1 + 1, \tilde{\nu} \approx \tilde{\nu}_0 - (B_2 + B_1)J_2 + (B_2 - B_1)J_2^2, R$$

# 拉曼散射



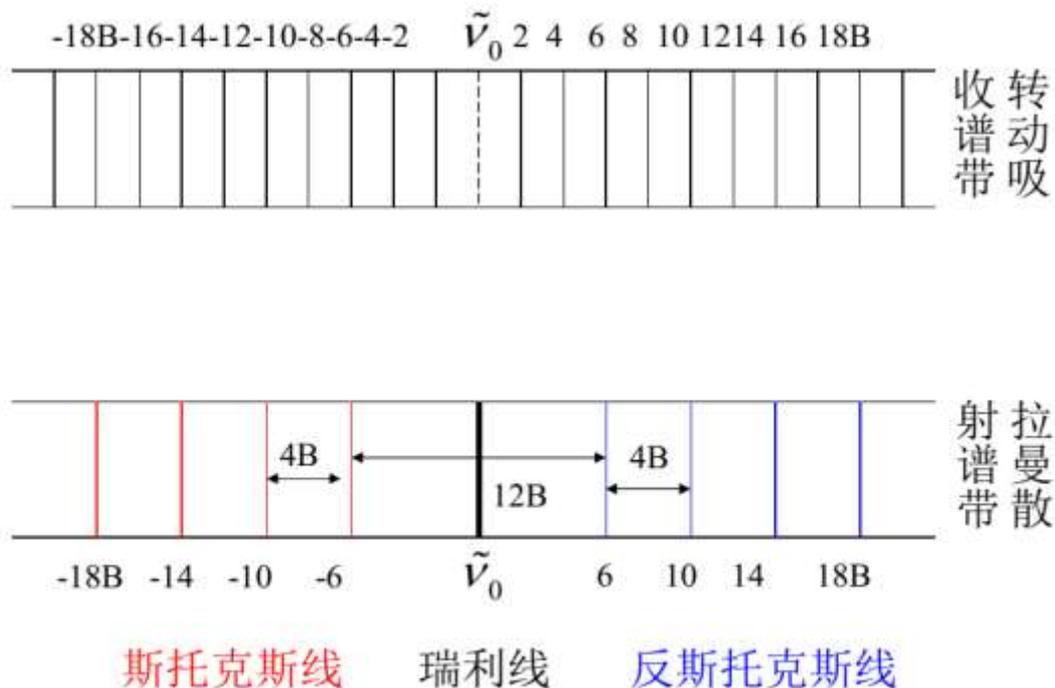
拉曼散射：入射光与分子作用产生波长变大或变小的散射光

斯托克斯线：散射光波长变大

反斯托克斯线：散射光波长变小

大拉曼位移谱线：发生在振动能级上的拉曼散射，斯托克斯线的强度远远大于反斯托克斯线。

小拉曼位移谱线：发生在转动能级上的拉曼散射，斯托克斯线的强度与反斯托克斯线接近。



跃迁的选择定则:  $\Delta J = 0, \pm 2$        $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + B_2 J_2 (J_2 + 1) - B_1 J_1 (J_1 + 1)$

$$\Delta J = J_2 - J_1 = 2, \quad \text{S 支}$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + 6B_2 + (5B_2 - B_1)J_1 + (B_2 - B_1)J_1^2$$

其中,  $J_1 = 0, 1, 2, \dots$

$$\Delta J = J_2 - J_1 = 0, \quad \text{Q 支}$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + (B_2 - B_1)J_1 + (B_2 - B_1)J_1^2$$

其中,  $J_1 = 0, 1, 2, \dots$

$$\Delta J = J_2 - J_1 = -2, \quad \text{O 支}$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + 2B_2 - (3B_2 + B_1)J_1 + (B_2 - B_1)J_1^2$$

其中,  $J_1 = 2, 3, 4, \dots$

对于振动能级 0、1 间的跃迁, 上述转动常数相差不大, 可以近似认为  $B_2 = B_1$ , 于是上述三支谱线为

$$\tilde{\nu}_S = \tilde{\nu}_0 + 2B(2J_1 + 3)$$

$$\tilde{\nu}_Q = \tilde{\nu}_0$$

$$\tilde{\nu}_O = \tilde{\nu}_0 - 2B(2J_1 - 1)$$

根据玻尔兹曼分布率,温度为  $T$  时,两能级上的分子数(即布居数)之比为

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} e^{-(E_i - E_0)/kT} \quad (7.38)$$

转动能级的简并度为  $2J+1$ ; 振动能级的简并度均为1。

1. 求转动惯量
2. 求拉曼散射中斯托克斯线和反斯托克斯线的波数
3. 求布居数

7.9 HCl 分子有一个近红外谱带,其相邻的几条谱线的波数分别是:  $2\,925.78\text{ cm}^{-1}$ ,  $2\,906.25\text{ cm}^{-1}$ ,  $2\,865.09\text{ cm}^{-1}$ ,  $2\,843.56\text{ cm}^{-1}$ ,  $2\,821.49\text{ cm}^{-1}$ , 试求这个谱带的基线波数和这种分子的转动惯量.

7.18 氧分子的键长为  $120.75\text{ pm}$ ,拉曼谱仪用的入射光波数为  $20\,623\text{ cm}^{-1}$ ,求在瑞利线附近的 2 条斯托克斯线和 3 条反斯托克斯线的波数.