

《原子物理学》（甲型）期末小结

崔宏滨

本小结只涉及多电子原子、分子的能级与光谱部分，是下半学期的课程内容。

一. 重要的物理实验

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

二. 物理模型

1. 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（斥力）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。则球谐函数依然是电子角动量算符 \hat{p}_l^2 、 \hat{p}_l_z 的本征函数，每个电子的角动量与单电子的角动量具有相同的特征。

2. 角动量耦合

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

3. 核外电子的壳层

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

4. 分子的模型

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

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

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

5. 玻恩-奥本海默近似

分子的能量包括电子能级、振动能级、转动能级，总能量是这三部分能量之和，即

$$E = E_e + E_v + E_r。$$

三. 多电子原子的能级和光谱

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

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

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

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

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

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

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

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

六. 分子的能级和光谱

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

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

量 $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, 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, 选择定则为 $\Delta v = v_2 - v_1 = \pm 1$;

(2) 一般地, 是在非简谐振动能级间跃迁, 无选择定则限制; (3) 发射

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

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

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

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

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

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

(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。