

第一章 原子模型初探

1.1 原子论及原子的一般特性

1.2 电子的发现和汤姆逊的原子模型

1.3 α 粒子散射实验和卢瑟福原子模型

1.4 玻尔原子模型

1.5 类氢原子体系

1.6 弗兰克-赫兹实验

第二章 量子力学初步

2.1 光的波粒二象性

2.2 实物粒子的波粒二象性

2.3 波函数和薛定谔方程

2.4 不确定关系

2.5-6 算符、势阱

2.7 氢原子的薛定谔方程解

2.8 量子数的物理解释

2.9 中心势近似

2.10 选择定则

第三章 原子的能级结构和光谱

3.1 电子自旋

3.2 泡利不相容原理

3.3 电子的壳层结构和元素周期表

3.4 自旋-轨道相互作用

3.5 单电子原子的能级结构和光谱

3.6 **LS**耦合和**jj**耦合

3.7 双电子原子的能级结构和光谱

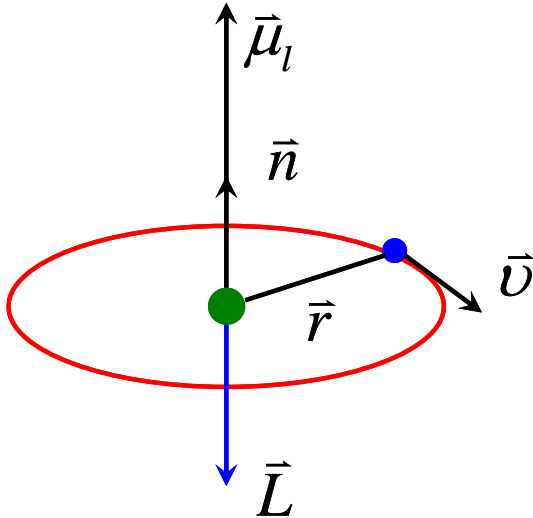
3.8 X射线和原子的内壳层能级

3.1 电子自旋

3.1.1 轨道磁矩

运动的电子会产生相应的磁场

从玻尔模型出发，根据经典电磁理论：



轨道角动量和轨道磁矩

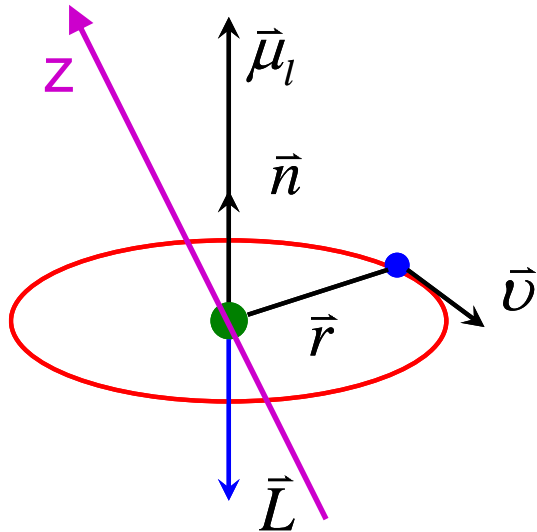
$$\text{电流: } I = \frac{e}{T} = \frac{e v}{2 \pi r}$$

$$\text{磁矩: } \bar{\mu} = I S \bar{n}$$

$$= \frac{e v}{2 \pi r} \pi r^2 \bar{n} = \frac{e}{2} v r \bar{n}$$

$$= \frac{e}{2 m_e} m_e \bar{v} \times \bar{r} = -\frac{e}{2 m_e} \bar{L}$$

量子理论给出的结果与玻尔模型给出的结果相同：



玻尔磁子：

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}$$

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e\hbar}{2m_e} \frac{\vec{L}}{\hbar} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L}$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 0.5788 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{T}^{-1}$$

$$\mu_{lz} = -\frac{\mu_B}{\hbar} L_z = -m_l \mu_B$$

轨道磁矩也是量子化的！

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

3.1.2 斯特恩—盖拉赫实验

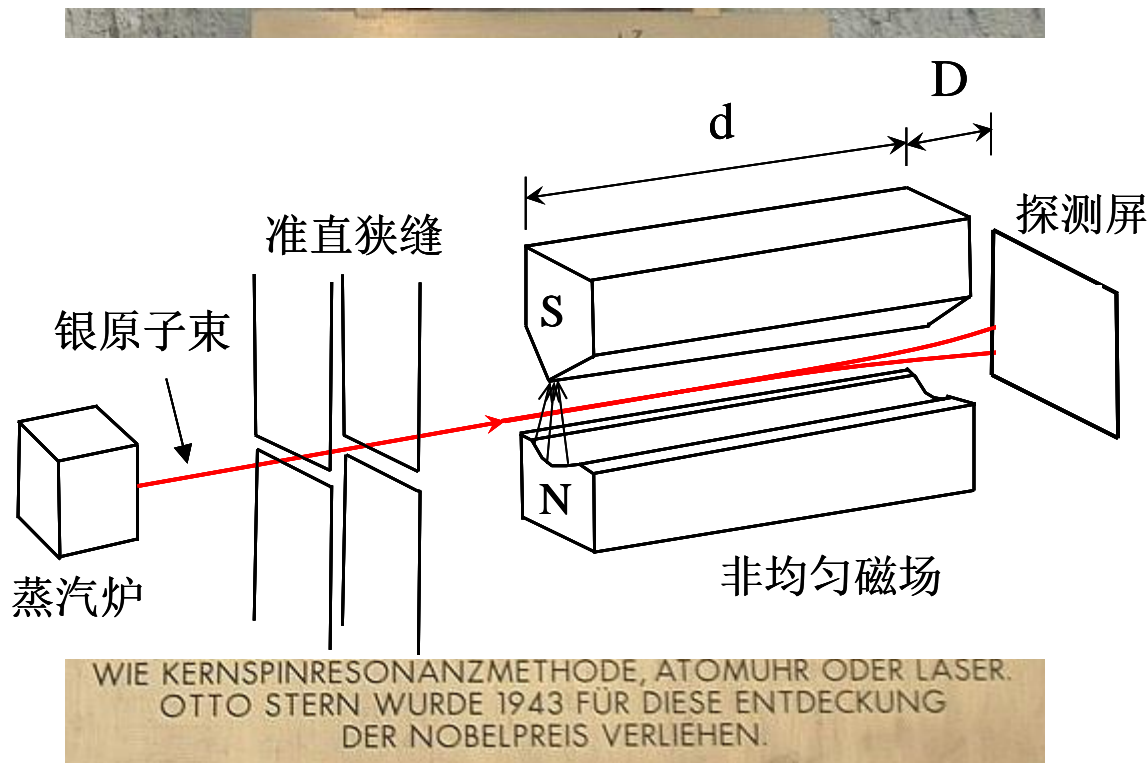
通过磁效应来验证轨道角动量的空间量子化

磁矩在外磁场中的势能:

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

磁矩磁场中的受力为:

$$\vec{F} = -\nabla U = -\left(\vec{e}_x \frac{\partial U}{\partial x} + \vec{e}_y \frac{\partial U}{\partial y} + \vec{e}_z \frac{\partial U}{\partial z} \right)$$



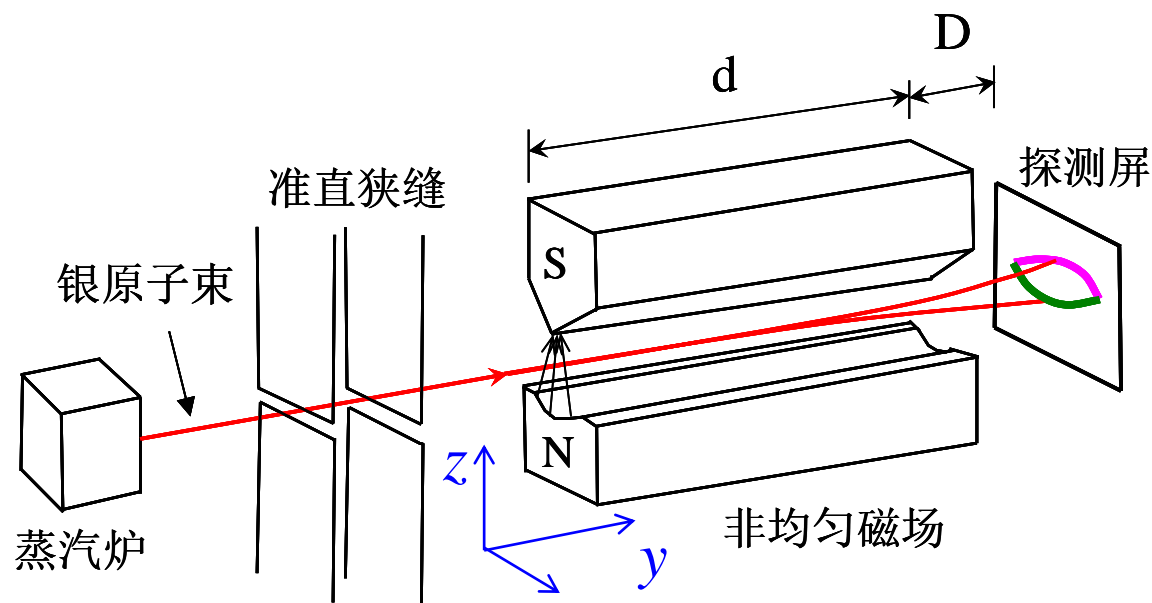
斯特恩（O. Stern，1888-1969），1943年诺贝尔物理学奖获得者

"for his contribution to the development of the molecular ray method and his discovery of the magnetic moment of the proton".

$$\vec{F} = -\nabla U = -\left(\vec{e}_x \frac{\partial U}{\partial x} + \vec{e}_y \frac{\partial U}{\partial y} + \vec{e}_z \frac{\partial U}{\partial z} \right)$$

只考虑z方向的磁场梯度不为零：

$$\frac{\partial B}{\partial z} \neq 0$$



经典电磁学：
一团阴影

量子理论：
 $2l+1$ 条斑纹

$$\vec{F} = -\nabla U = -\left(\vec{e}_x \frac{\partial U}{\partial x} + \vec{e}_y \frac{\partial U}{\partial y} + \vec{e}_z \frac{\partial U}{\partial z} \right)$$

$$F_z = -\frac{\partial U}{\partial z} = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

$l=1/2?$ $s=1/2$

$$m_s = \pm 1/2$$

$$\mu_z = \pm 1/2 \mu_B$$

例3.1.1 在斯特恩—盖拉赫实验中，处于基态的银原子束通过不均匀的横向磁场而被探测屏收集。已知磁场梯度 $\frac{dB}{dZ}=1000\text{T}\cdot\text{m}^{-1}$ ，磁极的纵向长度 $d=0.04\text{m}$ ，磁极端面到探测屏的长度 $D=0.1\text{m}$ (如图3.1.3所示)。如果原子炉的温度为 812K ，在接受屏上两束银原子分开的距离为 2mm ，试求原子磁矩在磁场方向上的投影 μ_z (忽略磁场的边缘效应)。已知银原子的原子量为 107.90a.m.u. 。

解：原子受力 $f = \mu_z \frac{dB}{dz}$

$$f = ma$$

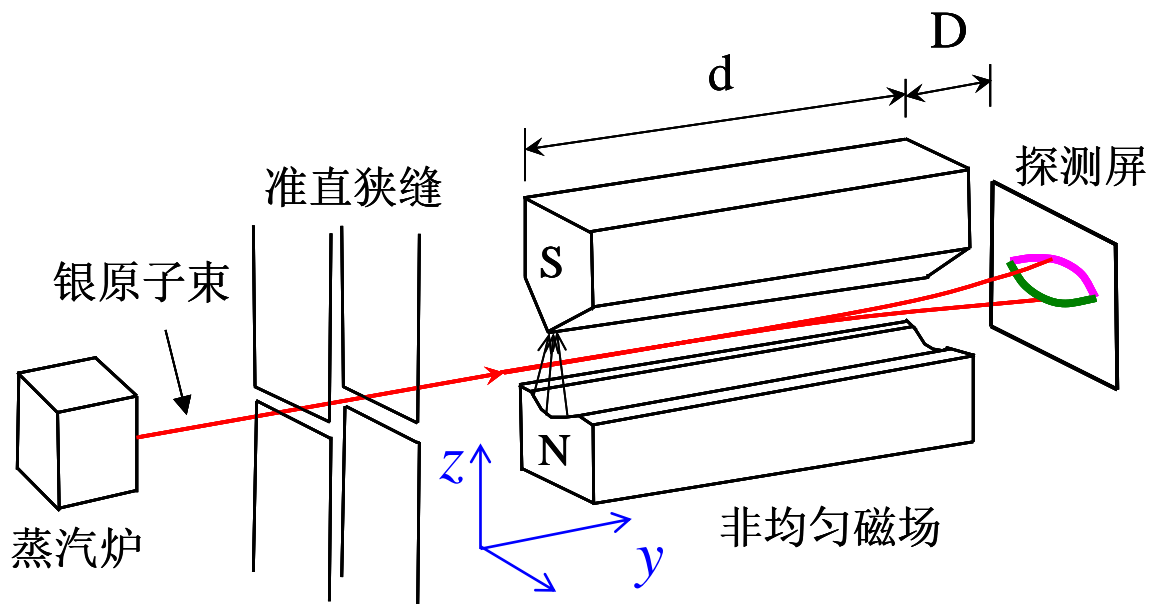
$$\mu_z = \frac{ma}{dB/dz}$$

$$d = vt_1$$

$$z_1 = \frac{1}{2}at^2 = \frac{1}{2}a\left(\frac{d}{v}\right)^2$$

$$D = vt_2$$

$$z_2 = v_1 t_2 = at_1 t_2 = a \frac{dD}{v^2}$$



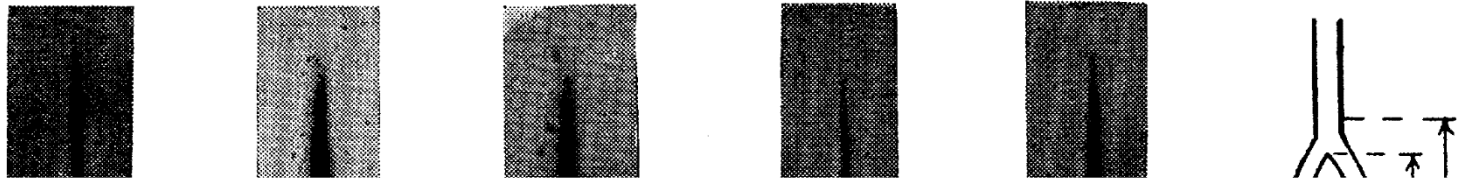
$$\Delta z = 2z_1 + 2z_2 = a\left(\frac{d}{v}\right)^2 + 2a\frac{dD}{v^2} = \frac{ad(d+2D)}{v^2}$$

$$a = \frac{\Delta z v^2}{d(d+2D)}$$

$$\begin{aligned}
 \mu_z &= \frac{\Delta z m v^2}{d(d+2D)\partial B/\partial z} \\
 &= \frac{4 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 812 \times 0.002}{0.04 \times (0.04 + 2 \times 0.10) \times 10^3} \\
 &= 9.3 \times 10^{-24} J \cdot T^{-1} = 0.5788 \times 10^{-4} eV \cdot T^{-1}
 \end{aligned}$$

银原子磁矩在z方向上的投影值为一个玻尔磁子!

氢原子(1s) 的斯特恩—盖拉赫实验



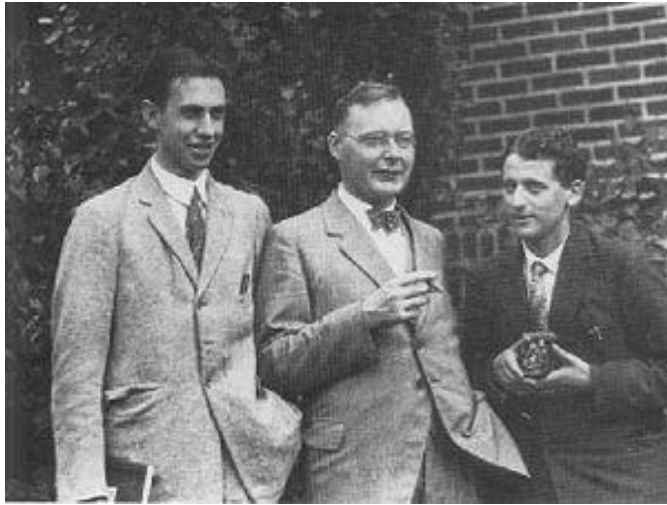
Calculation of the magnetic moment. The data for the calculation of M , the magnetic moment of the hydrogen atom, are as follows. l , the pole piece length, 3 cm; the distance from the middle of the slits (i.e. of the ray) to the knife edge, 0.29 mm, corresponding to the value $(\partial H/\partial s)_0 = 140,600$ gauss/cm; $s = 0.19$ mm; $(\partial H/\partial s)_l = 107,800$ gauss/cm; T the absolute temperature, 663°K. Upon substitution of these values into the equation given above, there results $M = 6050$ gauss-cm. This is 8 percent higher than 5600 gauss-cm, the magneton value calculated on the basis of Bohr's theory.

showing separation overshadowed by diffuse central ray.

IV, V. Images secured with atomic hydrogen from a hot filament. IV. Without field. V. With field, showing broadening secured with high velocity atoms.

VI. Diagrammatic sketch of II. $s = 0.19$ mm, $c = 2.2$ mm, $D = 0.9$ mm, $A = 0.08$ mm, $B = 0.30$ mm.

3.1.3 电子自旋



George Uhlenbeck
Hendrik Kramers
Samuel Goudsmit



Paul Ehrenfest

$$\vec{L}^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad L_z = m_l \hbar$$



$$\vec{S}^2 = s(s+1)\hbar^2 \quad s = 1/2$$

$$S_z = m_s \hbar \quad m_s = 1/2, -1/2$$

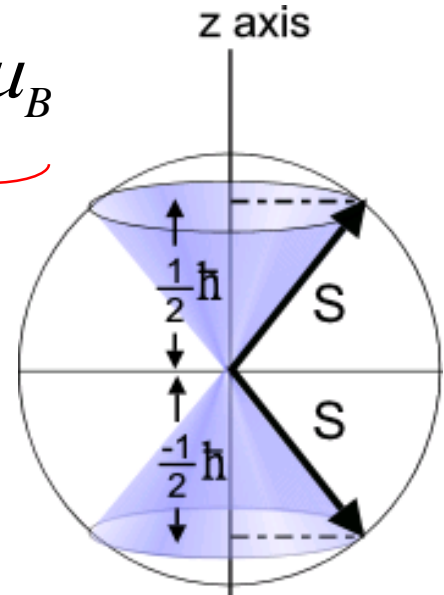
$$\vec{\mu}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \quad \mu_{l_z} = -m_l \mu_B$$



$$\vec{\mu}_s = -\frac{g_s \mu_B}{\hbar} \vec{S}$$

$$\mu_{sz} = -m_s g_s \mu_B$$

$$g_s = 2$$



电子自旋可以很好解释实验：

斯特恩-盖拉赫实验；碱金属光谱的精细结构；反常塞曼效应

招致了泡利的批评！

“This is a good idea. Your idea may be wrong, but since both of you are so young without any reputation, you would not loose anything by making a stupid mistake.”

P. Ehrenfest, upon receiving the paper by G. Uhlenbeck and S. Goudsmit, from “The story of spin”, S. Tomonaga

狄拉克方程： 相对论量子力学

$$g \equiv 2$$

g因子的实验测量：

$$g = 2(1 + a)$$



电子的反常磁矩！

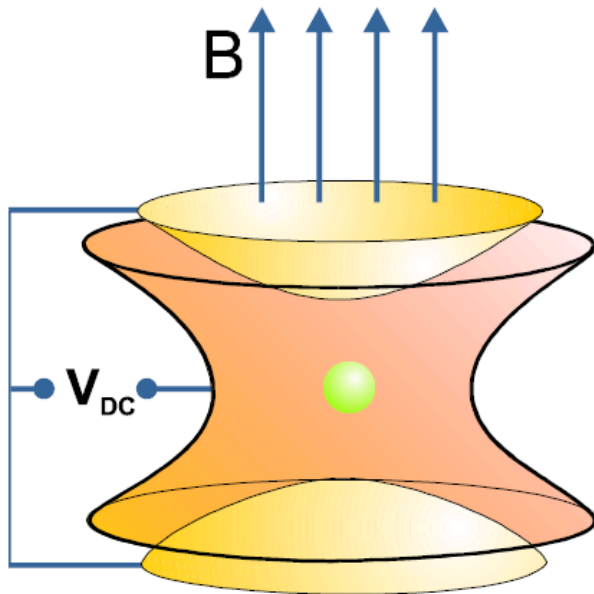
$$a^E = 1159652188(4) \times 10^{-12}$$

$$a^T = 1159652133(29) \times 10^{-12}$$

电子自旋是电子的内禀属性，就像其有质量、电荷
是相对论量子力学特有的，没有经典的运动相对应

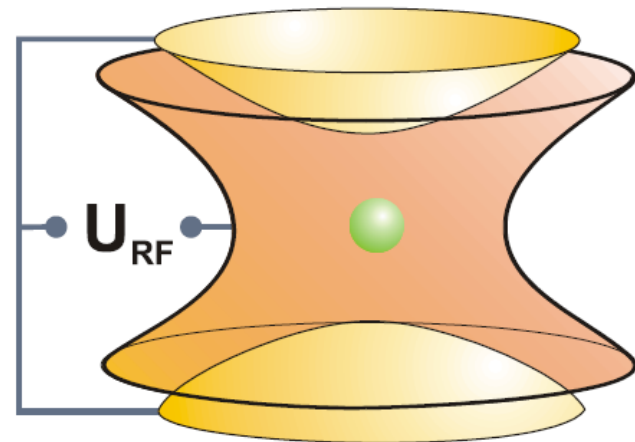
a: superposition of magnetic field in z-direction:

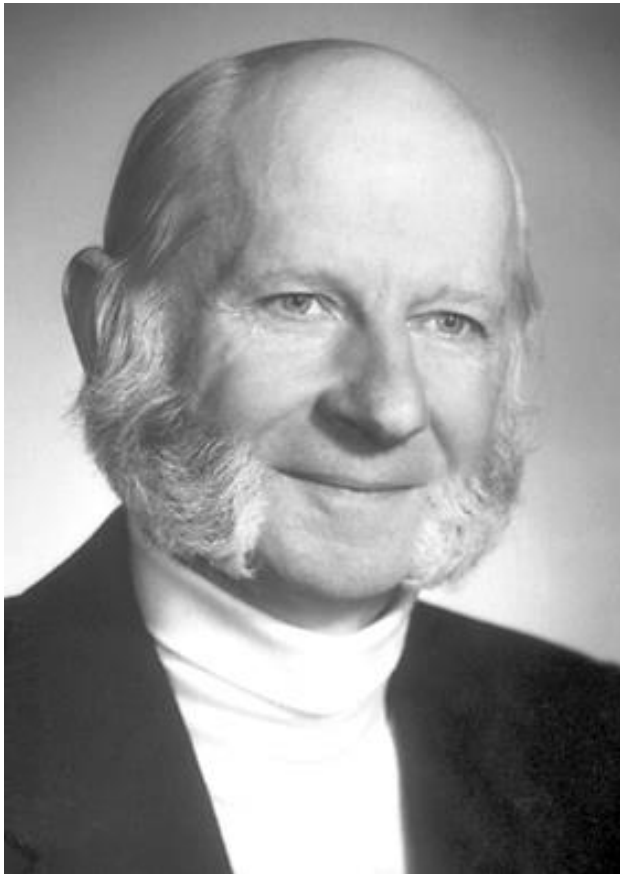
Penning trap



b: time varying voltage (RF) between ring electrode and endcaps:

Paul trap





德默尔特 (H. G. Dehmelt, 1922-)



保罗 (W. Paul 1913-1993)

1989年诺贝尔物理奖

New High-Precision Comparison of Electron and Positron g Factors

Robert S. Van Dyck, Jr., Paul B. Schwinberg, and Hans G. Dehmelt

Department of Physics, University of Washington, Seattle, Washington 98195

(Received 23 March 1987)

Single electrons and positrons have been alternately isolated in the same compensated Penning trap in order to form the geonium pseudoatom under nearly identical conditions. For each, the g -factor anomaly is obtained by measurement of both the spin-cyclotron difference frequency and the cyclotron frequency. A search for systematic effects uncovered a small (but common) residual shift due to the cyclotron excitation field. Extrapolation to zero power yields e^+ and e^- g factors with a smaller statistical error and a new particle-antiparticle comparison: $g(e^-)/g(e^+) = 1 + (0.5 \pm 2.1) \times 10^{-12}$.

PACS numbers: 14.60.Cd, 06.30.Lz, 12.20.Fv, 32.30.Bv

10^{-9} measurement of the anomaly ($g-2$) results into 10^{-12} accuracy for the g -factor

Best CPT test for leptons

One of the most accurately measured fundamental quantities

Most accurately calculated fundamental quantity

Most accurate determination of the fine structure constant



电子的量子数 n 、 l 、 m_l 、 m_s

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \chi_{s, m_s}$$

$$\chi_{1/2, 1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{1/2, -1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{与所处位置无关}$$



3.2 泡利不相容原理

描述电子状态的量子数： n 、 l 、 m_l 和 $m_s \rightarrow$ 电子的波函数

3.2.1 全同粒子

全同粒子：是指这样一类粒子，它们的内禀属性（例如静止质量、电荷、自旋、磁矩等不受外界作用影响的属性）完全相同

全同性原理：交换任意两个全同粒子不会改变体系的物理状态

氦原子的哈密顿量：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

以氦的 $1s2p_0$ （0代表 $m_l=0$ ）状态波函数为例：

$$\psi_I(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{2p_0}(\vec{r}_2)$$

$$\psi_I = \psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{2p_0}(\vec{r}_2)$$

$$= \left[\frac{2}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{2}{a_0} \right)^{3/2} e^{-2r_1/a_0} \right] \left[\frac{2}{\sqrt{4\pi}} \cos \theta_2 \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{2r_2}{a_0} \right) e^{-r_2/a_0} \right]$$

$$= C \cdot e^{-2r_1/a_0} \cdot \cos \theta_2 \cdot \left(\frac{2r_2}{a_0} \right) \cdot e^{-r_2/a_0}$$

忽略了电子-电子之间相互作用。

交换两个电子的状态：

$$\psi_{II}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{1s}(\vec{r}_2)\psi_{2p_0}(\vec{r}_1)$$

$$\psi_{II} = \psi_{1s}(\vec{r}_2)\psi_{2p_0}(\vec{r}_1)$$

$$= C \cdot e^{-2r_2/a_0} \cdot \cos \theta_1 \cdot \left(\frac{2r_1}{a_0} \right) \cdot e^{-r_1/a_0}$$

3.2.2 波函数的交换对称性

两个全同粒子组成系统的波函数： $\psi(q_1, q_2)$

交换操作：

$$\hat{p}_{12}\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1)$$

$$\hat{p}_{12}\psi(q_1, q_2) = \lambda\psi(q_1, q_2)$$

氦原子的哈密顿量：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

$$\hat{p}_{12}^2\psi(q_1, q_2) = \lambda\hat{p}_{12}\psi(q_1, q_2) = \lambda^2\psi(q_1, q_2)$$

$$\lambda^2 = 1 \quad \lambda = \pm 1 \quad (\text{本征值})$$

$$\hat{p}_{12}\psi(q_1, q_2) = +\psi(q_1, q_2) \quad \text{交换对称}$$

$$\hat{p}_{12}\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_1, q_2) \quad \text{交换反对称}$$

交换两个全同粒子，其波函数要么是交换对称的，要么是交换反对称的，这就是全同粒子的交换对称性

例3.2.1 以He原子两个电子处于1s和2p₀状态为例，写出满足交换对称性的波函数。

解： 不满足交换对称性的波函数： $\psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{2p_0}(\vec{r}_2)$
 $\psi_{1s}(\vec{r}_2)\psi_{2p_0}(\vec{r}_1)$

组合出满足交换对称性的波函数：

$$\psi_S^{He}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{2p_0}(\vec{r}_2) + \psi_{1s}(\vec{r}_2)\psi_{2p_0}(\vec{r}_1)]$$
$$\psi_A^{He}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{2p_0}(\vec{r}_2) - \psi_{1s}(\vec{r}_2)\psi_{2p_0}(\vec{r}_1)]$$

交换对称的波函数： $\hat{p}_{12}\psi_S^{He}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = +\psi_S^{He}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$

交换反对称的波函数： $\hat{p}_{12}\psi_A^{He}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\psi_A^{He}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$

3.2.3 泡利不相容原理



泡利不相容原理：

在多电子原子中，任何两个电子都不可能处于完全相同的状态

n 、 l 、 m_l 和 m_s 四个量子数不能完全一样！

一个波函数（或者说一个状态）只能容纳一个电子

Wolfgang Pauli
The Nobel Prize in Physics 1945
"for the discovery of the Exclusion Principle, also called the Pauli Principle".

例3.2.2 试分析氦原子基态中两个电子的状态。

解：

基态 \rightarrow 能量最低的状态

两个电子都处于**1s**状态

n 、 l 、和 m_l 相同，分别为**1、0和0**

第四个量子数 m_s 必定不同

两个电子的四个量子数分别为：

1、0、0、1/2和1、0、0、-1/2

只能有这一个状态

多电子系统的波函数必须满足交换反对称性的要求！

例3.2.3 试由两电子系统说明交换反对称性的波函数一定能满足泡利不相容原理。

解： 两电子系统的反对称波函数可以写为：

$$\psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) - \psi_\alpha(q_2)\psi_\beta(q_1)]$$

若状态相同，也即 $\alpha=\beta$ ，必有：

$$\psi_A(1,2) = 0$$

与全空间找到粒子的概率为1 的波函数的统计解释相矛盾！

费米子：自旋角动量为 $\hbar/2$ 奇数倍的粒子

波函数是交换反对称的

遵循的统计规律是费米-狄拉克统计

玻色子：自旋角动量为 \hbar 整数倍的粒子

波函数是交换对称的

遵循的统计规律是玻色-爱因斯坦统计

由奇数个费米子组成的复合粒子是费米子： D 、 ^3He 、 HD 等

由偶数个费米子组成的复合粒子是玻色子： H 、 H_2 、 ^4He 等

由玻色子组成的组成的复合粒子仍旧是玻色子

小知识：玻色—爱因斯坦凝聚：

- ✓ 玻色子的波函数是交换对称的，因此，多个玻色子可处于完全相同的状态。
- ✓ 对于玻色子，例如 ^{23}Na 原子，当温度足够低、原子的运动速度足够慢时，它们将集聚到能量最低的同一量子态。这时，所有的原子就像一个原子一样，具有完全相同的物理性质，这就是玻色—爱因斯坦凝聚。
- ✓ 理论上早在1925年就预言了玻色—爱因斯坦凝聚。
- ✓ 实验实现是1995年才由康奈尔（E. A. Cornell）、克特勒（W. Ketterle）和维曼（C. E. Wieman）完成的，他们也因此荣获2001年诺贝尔物理学奖。

Pioneers of trapping and cooling in ion and laser traps



Principle of Penning Traps

Frans Michel Penning



Storage and Cooling of Atoms

Nobel Prize 1997

S. Chu C. Cohen-Tannoudji W. D. Phillips



Storage and Cooling of Antiprotons

Nobel Prize 1984

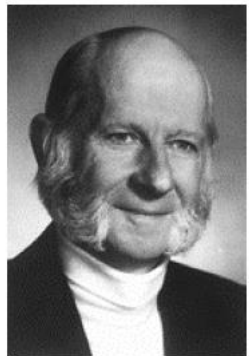
J. van der Meer
C. Rubbia



Bose-Einstein Condensation

Nobel Prize 2001

E. Cornell W. Ketterle C. Wieman



Storage and Cooling of Ions

Nobel Prize 1989

H. Dehmelt
W. Paul

3.2.4 交换效应

双电子满足交换对称性的波函数：

$$\psi_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) - \psi_\beta(q_1)\psi_\alpha(q_2)]$$

总波函数

空间坐标+自旋坐标

忽略磁相互作用：

$$\psi_A(q_1, q_2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi$$

总空间波函数

总自旋波函数

交换反对称的总空间波函数×交换对称的总自旋波函数

or

交换对称的总空间波函数×交换反对称的总自旋波函数

一、自旋波函数

耦合前的自旋波函数：

$$\sigma_+(1)\sigma_+(2) \quad \sigma_+(1)\sigma_-(2) \quad \sigma_-(1)\sigma_+(2) \quad \sigma_-(1)\sigma_-(2)$$

交换对称的自旋波函数：

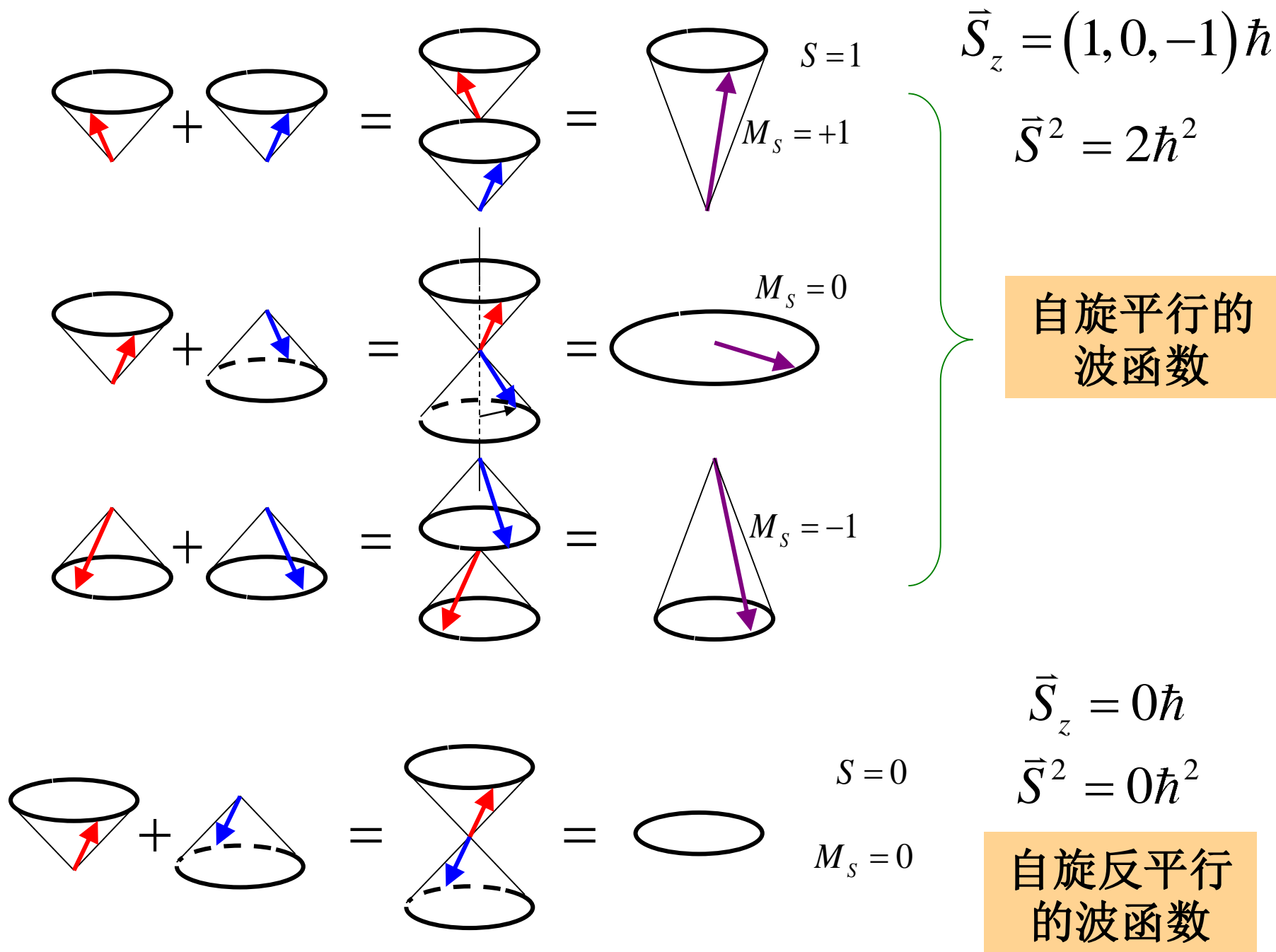
自旋平行的波函数

$$\chi_s = \begin{cases} \sigma_+(1)\sigma_+(2) = \chi_{11} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma_+(1)\sigma_-(2) + \sigma_-(1)\sigma_+(2)] = \chi_{10} \\ \sigma_-(1)\sigma_-(2) = \chi_{1-1} \end{cases}$$

交换反对称的自旋波函数：

自旋反平行的波函数

$$\chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma_+(1)\sigma_-(2) - \sigma_-(1)\sigma_+(2)] = \chi_{00}$$



二、交换效应：以两电子体系为例

交换对称的空间波函数：

$$\psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(\vec{r}_1)\psi_\beta(\vec{r}_2) + \psi_\alpha(\vec{r}_2)\psi_\beta(\vec{r}_1)]$$

交换反对称的空间波函数：

$$\psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(\vec{r}_1)\psi_\beta(\vec{r}_2) - \psi_\alpha(\vec{r}_2)\psi_\beta(\vec{r}_1)]$$

交换反对称的总波函数：

$$\psi(q_1, q_2) = \begin{cases} \psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{00} \\ \psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{11} \\ \psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{10} \\ \psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{1-1} \end{cases}$$

如果 $\vec{r}_1 \approx \vec{r}_2$ 有：

$$\psi_\alpha(\vec{r}_1) \approx \psi_\alpha(\vec{r}_2)$$

$$\psi_\beta(\vec{r}_1) \approx \psi_\beta(\vec{r}_2)$$

也即：

$$\psi_\alpha(\vec{r}_1)\psi_\beta(\vec{r}_2) \approx \psi_\alpha(\vec{r}_2)\psi_\beta(\vec{r}_1)$$

此时：

$$\psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \approx 0 \quad \psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \approx \sqrt{2}\psi_\alpha(\vec{r}_1)\psi_\beta(\vec{r}_2)$$

$$\psi(q_1, q_2) = \begin{cases} \psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{00} \\ \psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{11} \\ \psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{10} \\ \psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{1-1} \end{cases}$$

如果 $\vec{r}_1 \approx \vec{r}_2$ 有:

$$|\psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 \approx 0 < |\psi_\alpha(\vec{r}_1)\psi_\beta(\vec{r}_2)|^2$$

$$|\psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 = 2|\psi_\alpha(\vec{r}_1)\psi_\beta(\vec{r}_2)|^2 > |\psi_\alpha(\vec{r}_1)\psi_\beta(\vec{r}_2)|^2$$

考虑到电子间实际存在的库仑排斥:

$$E_{S=0} > E_{S=1} \longleftarrow \text{交换效应}$$

交换效应: 由于交换对称性引起的体系的能量变化

1. 一座图书馆，藏书1000万册，每册书500页，每页1000字。假设已经把该图书馆的所有藏书都缩小“印刷”在了一个硬币大小的纸上。试问，如果要阅读这些图书，应该用什么样的显微镜？并说明原因。
2. 试用不确定关系估算氢原子基态能量的数量级。
3. 为什么康普顿散射过程中会出现波长不变的成份？它是入射X光与什么散射的结果？试通过简单计算回答之。

3.3 电子的壳层结构和元素周期表



元素周期表

原子序数

元素名称注*的是人造元素

元素符号

相对原子质量注[]的为放射性元素半衰期最长的同位素的质量数

非金属

金属

1																	2				
1 H 氢 1.008																	2 He 氦 4.003				
3 Li 锂 6.941	4 Be 铍 9.012															5 B 硼 10.81	6 C 碳 12.01	7 N 氮 14.01	8 O 氧 16.00	9 F 氟 19.00	10 Ne 氖 20.18
11 Na 钠 20.99	12 Mg 镁 24.31															13 Al 铝 26.98	14 Si 硅 28.09	15 P 磷 30.97	16 S 硫 32.07	17 Cl 氯 35.45	18 Ar 氩 39.95
19 K 钾 39.10	20 Ca 钙 40.08	21 Sc 钪 44.96	22 Ti 钛 47.87	23 V 钒 50.94	24 Cr 铬 52.00	25 Mn 锰 54.94	26 Fe 铁 55.85	27 Co 钴 58.93	28 Ni 镍 58.69	29 Cu 铜 63.55	30 Zn 锌 65.39	31 Ga 镓 69.72	32 Ge 锗 72.61	33 As 砷 74.92	34 Se 硒 78.96	35 Br 溴 79.90	36 Kr 氪 83.80				
37 Rb 铷 85.47	38 Sr 锶 87.62	39 Y 钇 88.91	40 Zr 锆 91.22	41 Nb 铌 92.91	42 Mo 钼 95.94	43 Tc 锝 [99]	44 Ru 钌 101.1	45 Rh 铑 102.9	46 Pd 钯 106.4	47 Ag 银 107.9	48 Cd 镉 112.4	49 In 铟 114.8	50 Sn 锡 118.7	51 Sb 锑 121.8	52 Te 碲 127.6	53 I 碘 126.9	54 Xe 氙 131.3				
55 Cs 铯 132.9	56 Ba 钡 137.3	57-71 La-Lu 镧系	72 Hf 铪 178.5	73 Ta 钽 180.9	74 W 钨 183.8	75 Re 铼 186.2	76 Os 锇 190.2	77 Ir 铱 192.2	78 Pt 铂 195.1	79 Au 金 197.0	80 Hg 汞 200.6	81 Tl 铊 204.4	82 Pb 铅 207.2	83 Bi 铋 209.0	84 Po 钋 [209]	85 At 砹 [210]	86 Rn 氡 [222]				
87 Fr 钫 [223]	88 Ra 镭 226.0	89-103 Ac-Lr 锕系	104 Rf * [261]	105 Db * [262]																	

3.3.1 原子中的电子壳层结构

描述电子运动状态的量子数:

K, L, M, N, O, P, Q, ...

壳层

主量子数 n :

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$$

轨道角动量量子数 l : $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$

支壳层

s, p, d, f, g, h, i

磁量子数 m_l :

$$m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$$

$2l+1$ 个取值

自旋磁量子数 m_s :

$$m_s = \pm 1/2$$

2个取值

每个支壳层可以容纳的电子数:

$$2(2l + 1)$$

每个壳层可以容纳的电子数:

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

每一
周期
内的
原子
数目

表3.3.1 壳层和支壳层可以容纳的电子数目

$\begin{matrix} l \\ n \end{matrix}$	$\begin{matrix} s \\ 0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} p \\ 1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} d \\ 2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} f \\ 3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} g \\ 4 \end{matrix}$	$\begin{matrix} h \\ 5 \end{matrix}$	$\begin{matrix} i \\ 6 \end{matrix}$	总计
K	2							2
L	2	6						8
M	2	6	10					18
N	2	6	10	14				32
O	2	6	10	14	18			50
P	2	6	10	14	18	22		72
Q	2	6	10	14	18	22	26	98

2

8

8

18

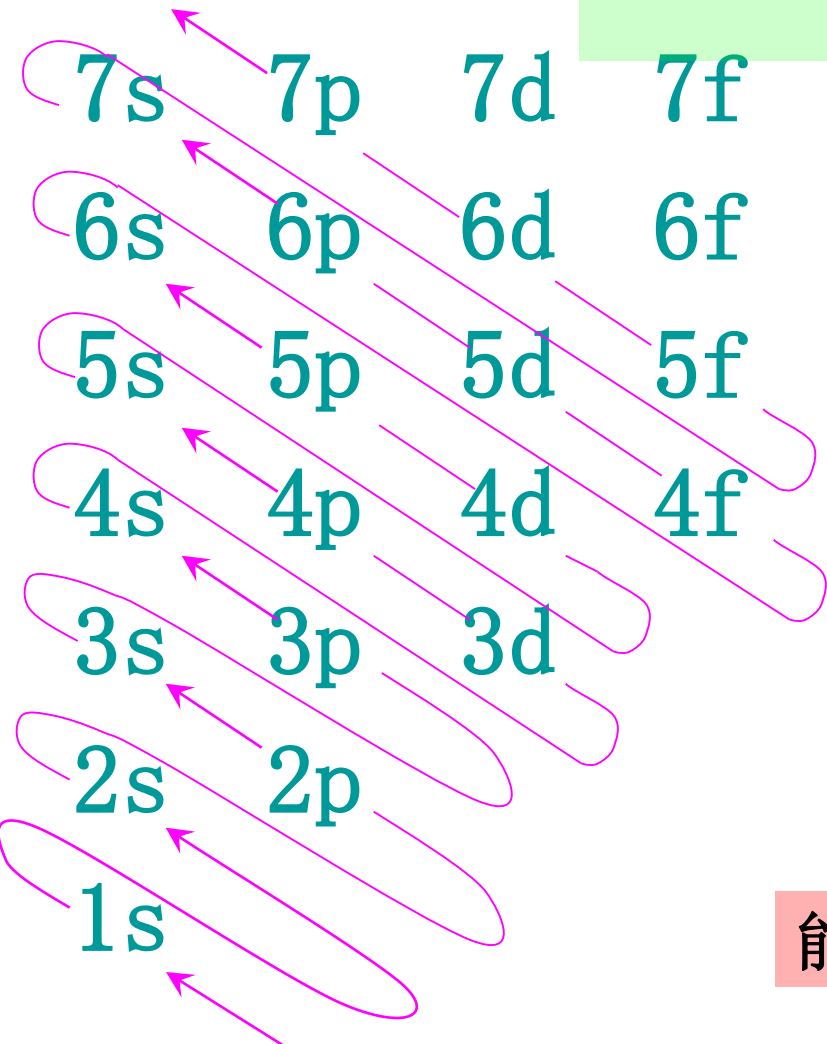
18

32

3.3.2 电子壳层和支壳层的能量次序

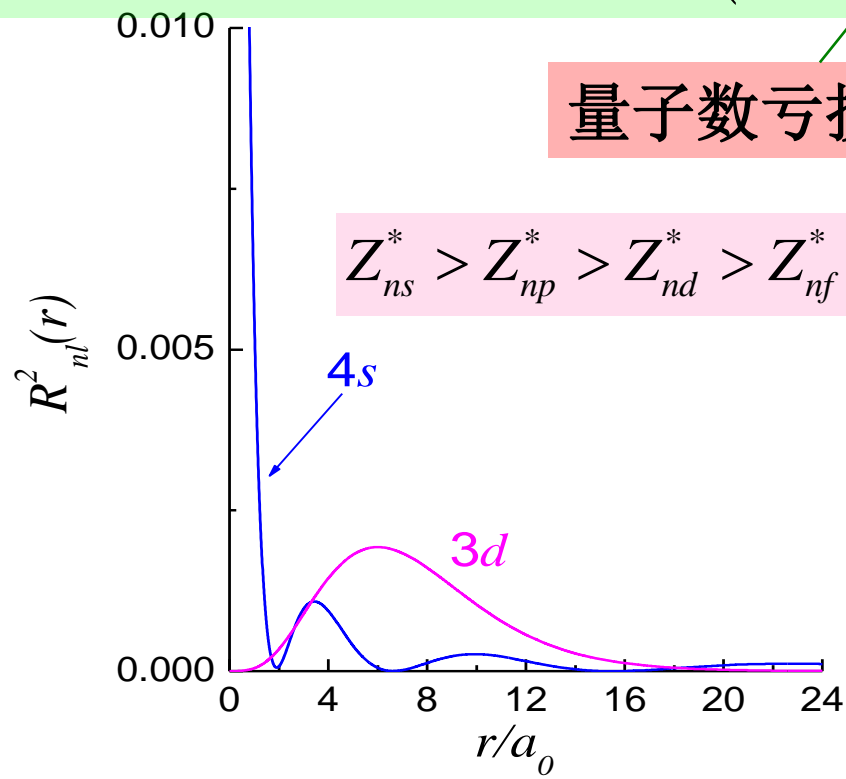
有效核电荷数

$$E_{n_i l_i} = -\frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 \frac{Z_{n_i l_i}^{*2}}{n_i^2} = -\frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 \frac{1}{\left(n_i - \Delta_{l_i}\right)^2}$$



量子数亏损

$$Z_{ns}^* > Z_{np}^* > Z_{nd}^* > Z_{nf}^* > \dots$$



能级交错:

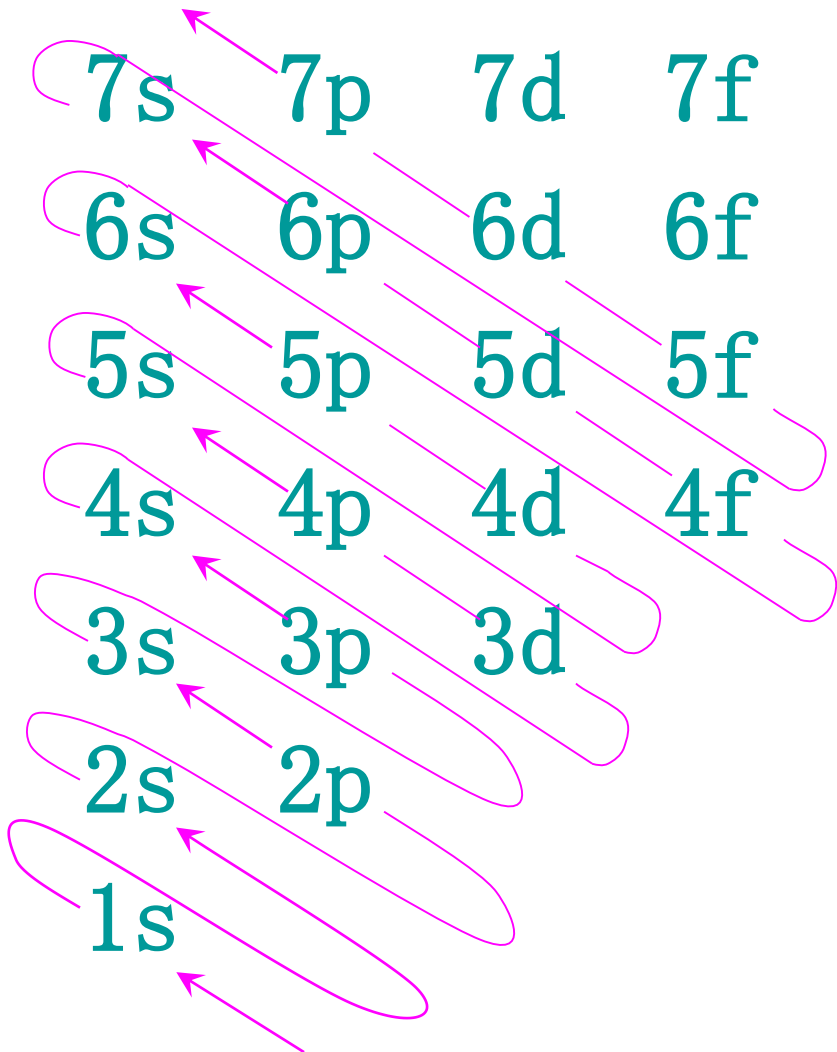
$$-\frac{Z_{n_i l_{\text{小}}}^{*2}}{n_i^2} < -\frac{Z_{n_i-1 l_{\text{大}}}^{*2}}{(n_i-1)^2}$$

壳层所能容纳的电子数

n	电子数
1	2
2	8
3	18
4	32
5	50
6	72
7	98

元素周期表的原子个数

周期	电子数
1	2
2	8
3	8
4	18
5	18
6	32
7	32



原子支壳层的能级次序

表3.3.2 计入能级交错影响后，各壳层和支壳层可以容纳的电子数目

<div><div><div>n</div><div>l</div></div></div> <div></div>	<div><div>s</div><div>0</div></div>	<div><div>p</div><div>1</div></div>	<div><div>d</div><div>2</div></div>	<div><div>f</div><div>3</div></div>	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

能级交错的规律只适用于外层电子的能级次序。对于内层电子，其能量高低次序仍由主量子数 n 决定， n 越小能量越低。

Kr原子，其基态的电子组态为 $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6$

能级交错要求： $E_{4s} < E_{3d}$

实验给出能量：

$$E_{4s} = -27.464\text{eV}$$

$$E_{3d} = -93.788\text{eV}$$

$$E_{4s} > E_{3d}$$

Sc原子，其4s电子的能量就比3d电子的能量低

$$E_{n_i l_i} = -\frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 \frac{Z_{n_i l_i}^{*2}}{n_i^2} = -\frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 \frac{1}{\left(n_i - \Delta_{l_i}\right)^2}$$

3.3.3 元素周期表

元素周期表

族 周期	I A																0																	
1	1 H 氢 1.008	II A																2 He 氦 4.003																
2	3 Li 锂 6.941	4 Be 铍 9.012																	5 B 硼 10.81	6 C 碳 12.01	7 N 氮 14.01	8 O 氧 16.00	9 F 氟 19.00	10 Ne 氖 20.18										
3	11 Na 钠 20.99	12 Mg 镁 24.31	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII				I B	II B	13 Al 铝 26.98	14 Si 硅 28.09	15 P 磷 30.97	16 S 硫 32.07	17 Cl 氯 35.45	18 Ar 氩 39.95															
4	19 K 钾 39.10	20 Ca 钙 40.08	21 Sc 钪 44.96	22 Ti 钛 47.87	23 V 钒 50.94	24 Cr 铬 52.00	25 Mn 锰 54.94	26 Fe 铁 55.85	27 Co 钴 58.93	28 Ni 镍 58.69	29 Cu 铜 63.55	30 Zn 锌 65.39	31 Ga 镓 69.72	32 Ge 锗 72.61	33 As 砷 74.92	34 Se 硒 78.96	35 Br 溴 79.90	36 Kr 氪 83.80																
5	37 Rb 铷 85.47	38 Sr 锶 87.62	39 Y 钇 88.91	40 Zr 锆 91.22	41 Nb 铌 92.91	42 Mo 钼 95.94	43 Tc 锝 [99]	44 Ru 钌 101.1	45 Rh 铑 102.9	46 Pd 钯 106.4	47 Ag 银 107.9	48 Cd 镉 112.4	49 In 铟 114.8	50 Sn 锡 118.7	51 Sb 锑 121.8	52 Te 碲 127.6	53 I 碘 126.9	54 Xe 氙 131.3																
6	55 Cs 铯 132.9	56 Ba 钡 137.3	57-71 La-Lu 镧系	72 Hf 铪 178.5	73 Ta 钽 180.9	74 W 钨 183.8	75 Re 铼 186.2	76 Os 锇 190.2	77 Ir 铱 192.2	78 Pt 铂 195.1	79 Au 金 197.0	80 Hg 汞 200.6	81 Tl 铊 204.4	82 Pb 铅 207.2	83 Bi 铋 209.0	84 Po 钋 [209]	85 At 砹 [210]	86 Rn 氡 [222]																
7	87 Fr 钫 [223]	88 Ra 镭 226.0	89-103 Ac-Lr 锕系	104 Rf * [261]	105 Db * [262]																													
		57 La 镧 138.9	58 Ce 铈 140.1	59 Pr 镨 140.9	60 Nd 钕 144.2	61 Pm 钷 [147]	62 Sm 钐 150.4	63 Eu 铕 152.0	64 Gd 钆 157.3	65 Tb 铽 158.9	66 Dy 镝 162.5	67 Ho 钬 164.9	68 Er 铒 167.3	69 Tm 铥 168.9	70 Yb 镱 173.0	71 Lu 镥 175.0																		
		89 Ac 锕 227.0	90 Th 钍 232.0	91 Pa 镤 231.0	92 U 铀 238.0	93 Np 镎 237.0	94 Pu 钚 [244]	95 Am 镅 [243]	96 Cm 锔 [247]	97 Bk 锫 [247]	98 Cf 锿 [251]	99 Es 镱 [252]	100 Fm 镆 [257]	101 Md 镎 [258]	102 No 镎 [259]	103 Lr 铹 [260]																		

原子序数 — 92 U — 元素符号

元素名称 — 铀

相对原子质量 — 238.0

注[*]的为放射性元素
半衰期最长的同位素的质量数

非金属

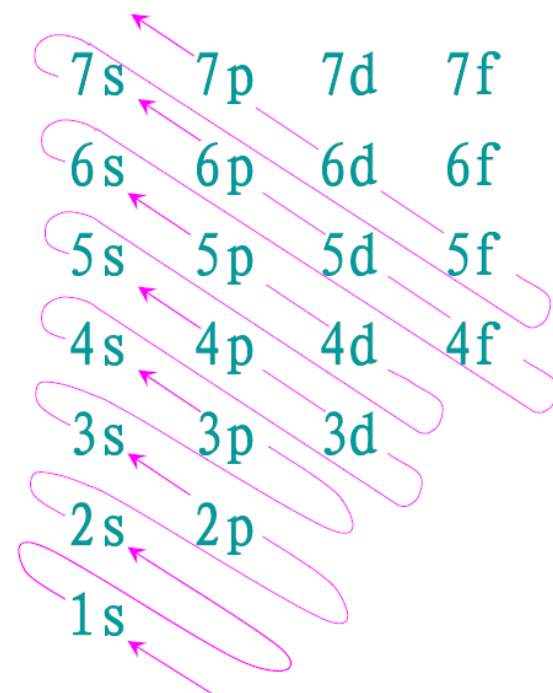
金属

- 第一周期 H: $1s^1$; He: $1s^2$
- 第二周期 Li: $[\text{He}]2s^1$; Be: $[\text{He}]2s^2$
- B~Ne的6种元素 $[\text{Be}]2p^{1\sim6}$
- 第三周期 Na、Mg: $[\text{Ne}]3s^{1\sim2}$
- Al~Ar的6种元素 $[\text{Ne}]3s^2 3p^{1\sim6}$
- 第四周期 K、Ca: $[\text{Ar}]4s^{1\sim2}$
- Sc~Zn: $[\text{Ar}]4s^2 3d^{1\sim10}$
- Ga~Kr: $[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^{1\sim6}$

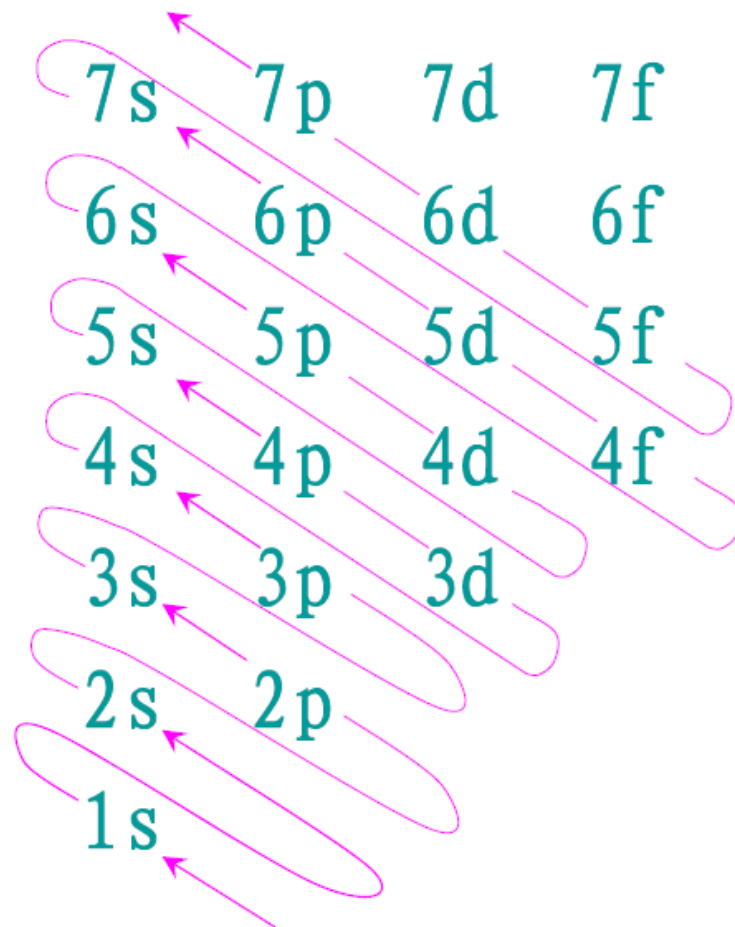
例外:

Cr (Z=24) : $[\text{Ar}]3d^5 4s$

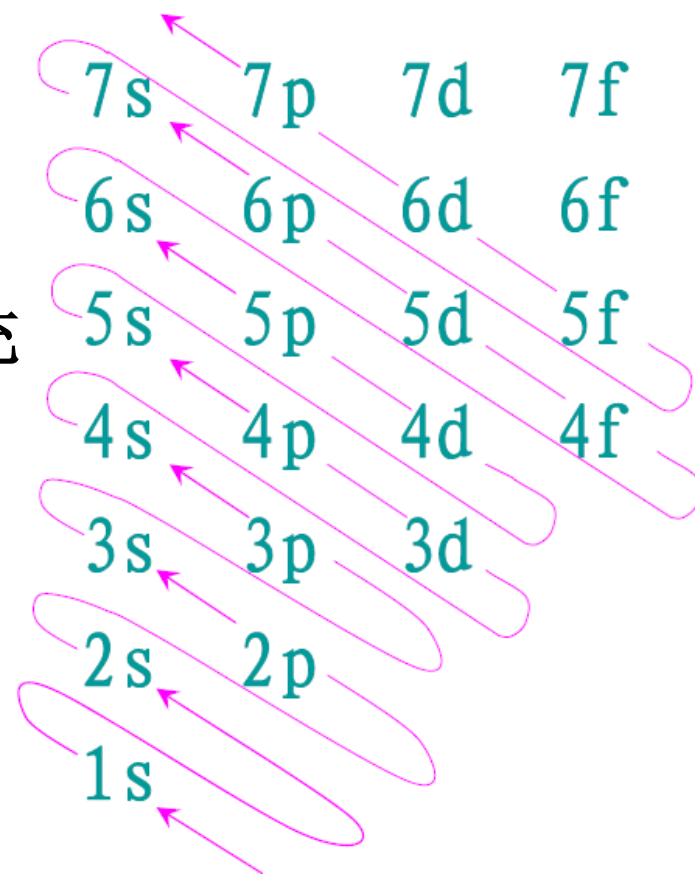
Cu (Z=29) : $[\text{Ar}]3d^{10} 4s$



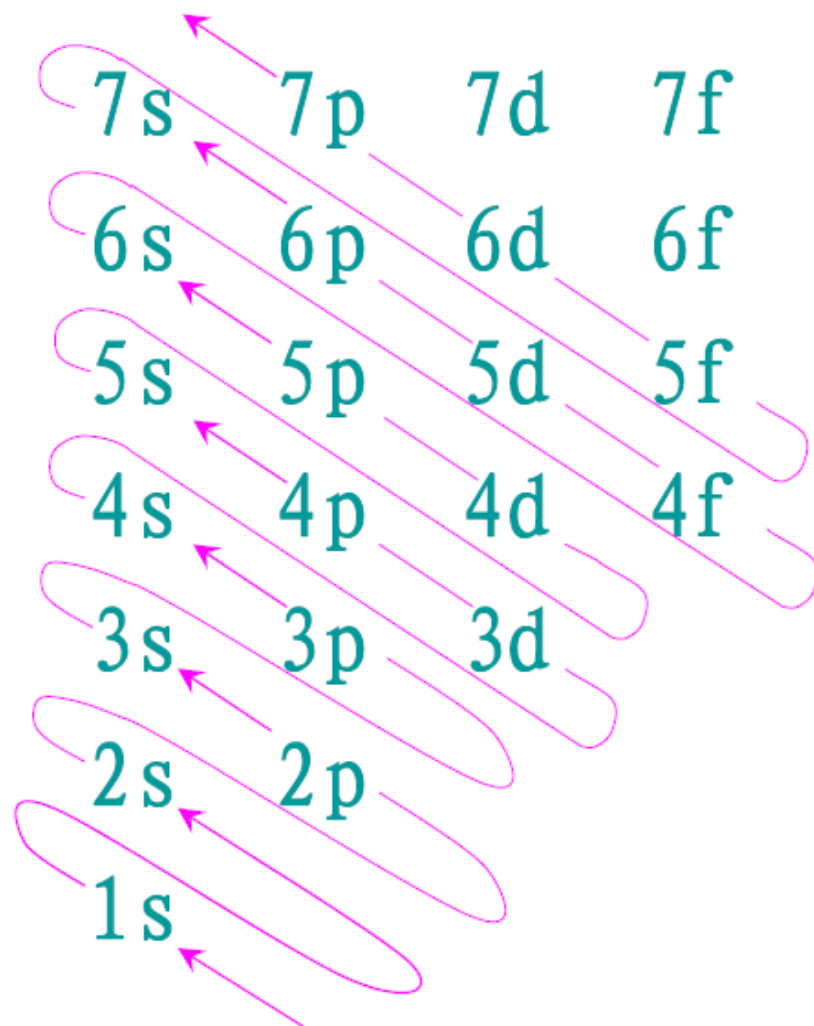
- 第五周期 从**Rb** ($Z=37$) 开始, **4d**、**4f**还是空的
- 但由于**5s**组态的能量较低, 所以电子开始填充**5s**支壳层
- 同第四周期相似, **5s**填满后, 填充**4d**, 然后是**5p**, 直至**Xe** ($Z=54$), **5p**支壳层填满。



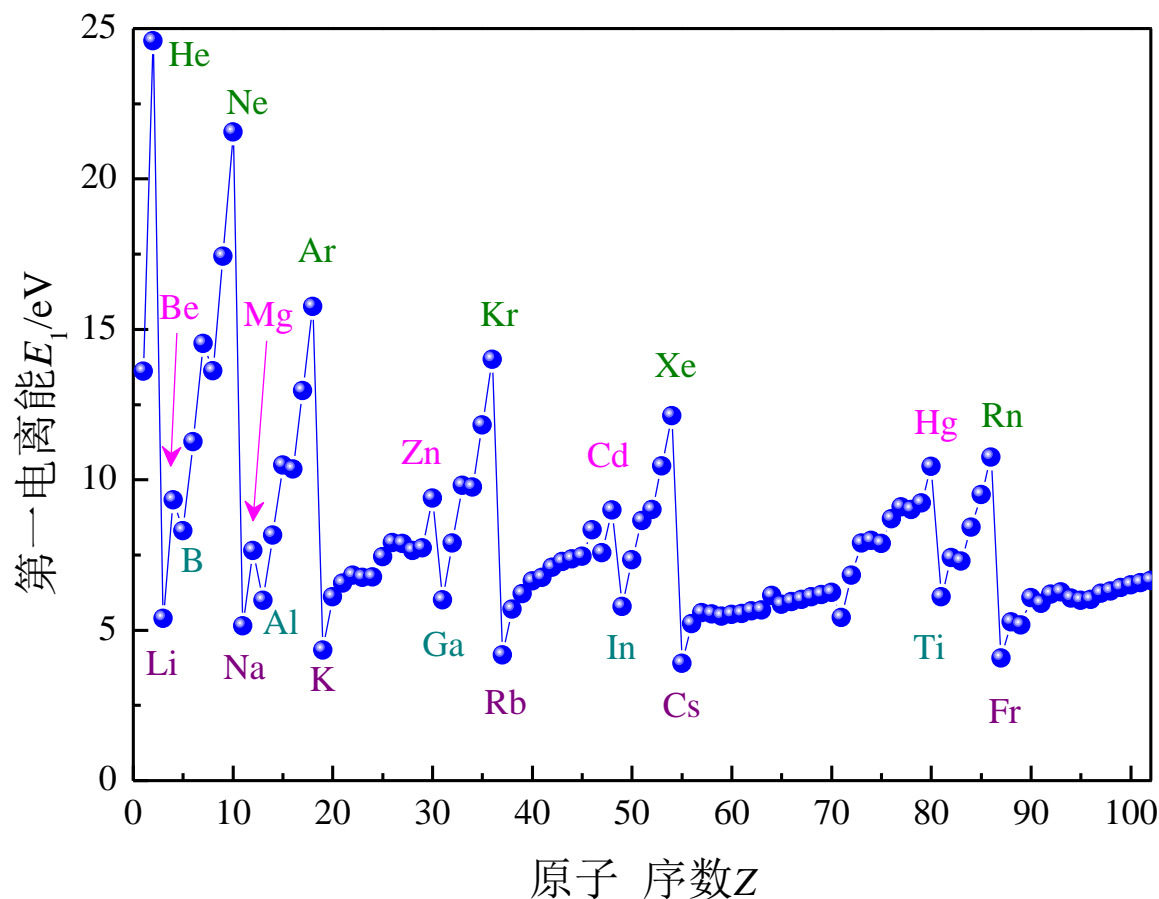
- 第六周期从Cs ($Z=55$) 开始, 电子首先填充6s支壳层, 至Ba ($Z=56$) , 6s支壳层填满
- 这时4f、5d还是空的, 而4f组态的能量比5d要低, 所以, 6s填满后, 开始填充4f
- La ($Z=57$) ~Yb ($Z=70$) , 电子填充4f支壳层
- 最后一个电子填在4f支壳层的元素称作镧系, 属于稀土金属。
- 在4f之后, 电子依次填充5d, 然后是6p, 直至Rn ($Z=86$) 。



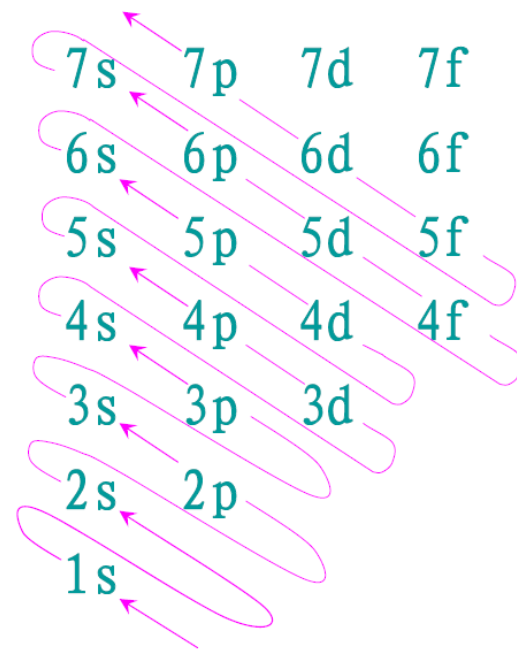
- 第七周期的情况与第六周期相似
- 从 $_{87}\text{Fr}$ 开始，电子首先填充7s，7s填满后，有两种元素（ $_{89}\text{Ac}$ 和 $_{90}\text{Th}$ ）先填充6d，然后从 $_{91}\text{Pa}$ 开始，主要填充5f（锕系）。
- 只有5种元素， $_{88}\text{Ra}\sim_{92}\text{U}$ 是天然存在的， $_{87}\text{Fr}$ 的半衰期只有14min，可以在核裂变过程中产生。
- 93号之后的元素都是人工制造的
- $_{93}\text{Np}\sim_{111}\text{Rg}$ 等19种元素已经获得正式命名
- 112号之后的元素只有符号，尚未正式命名，目前已制造出118号元素，符号为 $_{118}\text{Uuo}$ 。



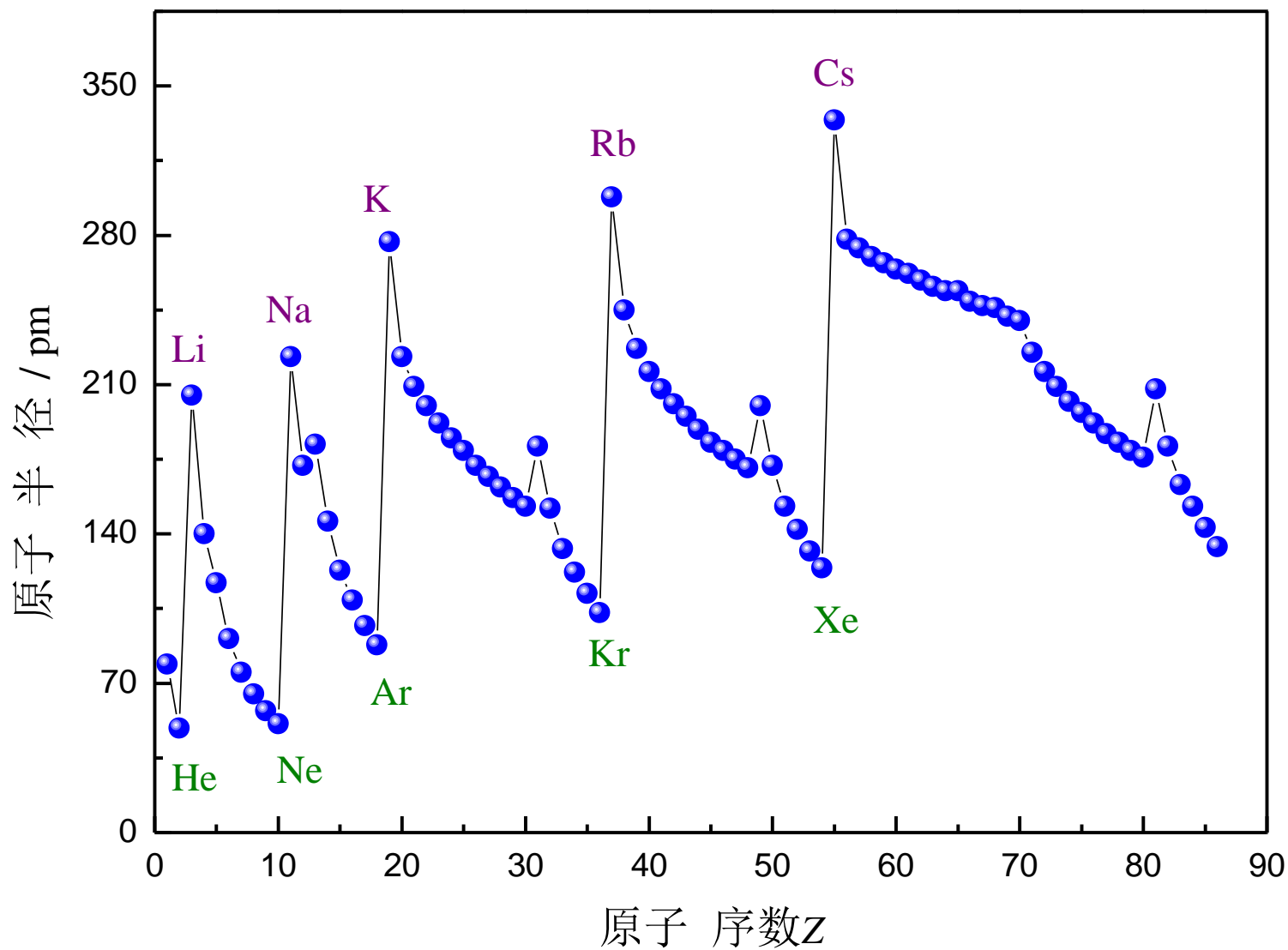
$$E_{n_i l_i} = -\frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 \frac{Z_{n_i l_i}^{*2}}{n_i^2} = -\frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 \frac{1}{(n_i - \Delta_{l_i})^2}$$



原子的电离能



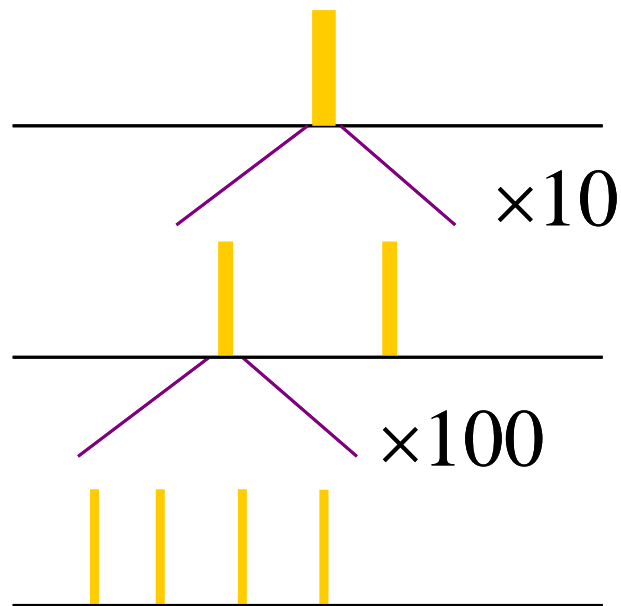
- 0族与IA族电离能差别特别大
- 每一族电离能随 Z 减小
- 每一周期电离能随 Z 增大
- IIA族局部极大
- V族局部极大
- Zn、Cd、Hg局部极大



原子的半径

3.4 自旋-轨道相互作用

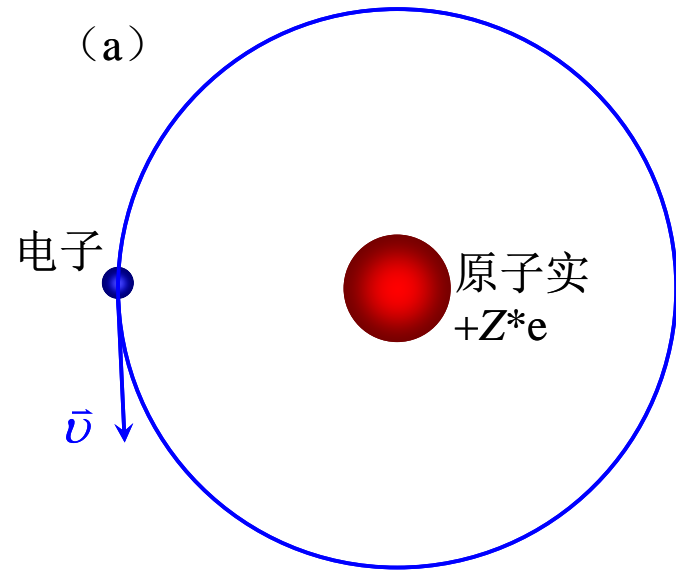
磁相互作用使原子能级结构发生的细小分裂或者移动，被称为原子的精细和超精细结构



钠黄线的精细和超精细结构

3.4.1 自旋-轨道相互作用

(a)



电子的轨道磁矩和自旋磁矩发生的磁相互作用

原子实运动在电子处产生的磁场:

$$\vec{B} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^* e \vec{v} \times \vec{r}}{c^2 r^3}$$

代入 $\vec{L} = \vec{r} \times m\vec{v}$

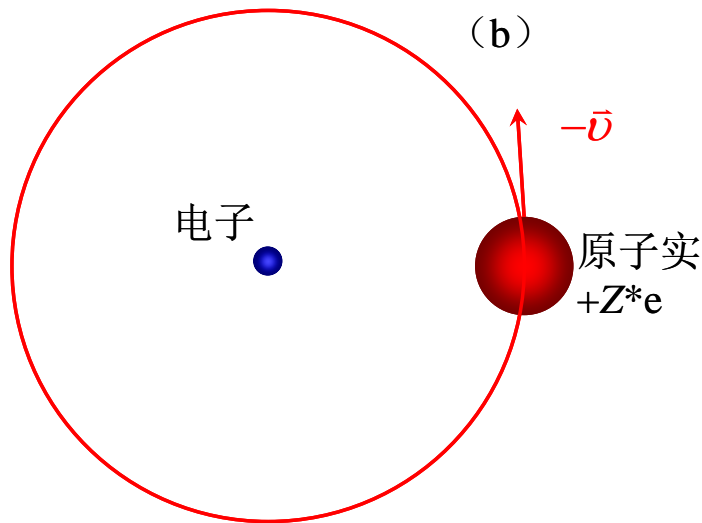
$$\vec{B} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^* e \vec{L}}{m_e c^2 r^3}$$

自旋磁矩在该磁场中的势能:

$$U' = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = \frac{g_s \mu_B e}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2 \hbar} \frac{1}{r^3} \vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} \vec{S} \cdot \vec{L}$$

原子实静止坐标系下电子的运动

(b)



电子静止坐标系下原子实的运动

回到原子实静止坐标系，考虑到相对论变换，有：

$$\vec{B} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^* e \vec{L}}{m_e c^2 r^3}$$

实际自旋轨道相互作用的能量：

$$U = \frac{1}{2} \frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} \vec{S} \cdot \vec{L}$$



自旋-轨道相互作用

例3.4.1 考虑自旋-轨道相互作用后，单电子原子的能级会有什么变化？

解：中心势近似中：

$$E = E_{n_i, l_i}$$

Li原子：

$1s^2 2s$ 、 $1s^2 2p$ 、 $1s^2 3s$ 、 $1s^2 3p$ 等每个电子组态在能级图上只有一根线

考虑自旋—轨道相互作用引进的能量：

$$U \propto \vec{S} \cdot \vec{L}$$

\vec{S} 有两个方向，会使 $l \neq 0$ 的能级发生分裂

$2p$ 和 $3d$ 的 l 不为零， $1s^2 2p$ 、 $1s^2 3d$ 等在能级图上会分裂为两根线

$1s^2 2s$ 和 $1s^2 3s$ 仍为能级图上原来的那一根线

例3.4.2 试分析自旋-轨道相互作用对 n 、 l 的依赖关系。

解：自旋-轨道耦合能量公式：

$$U = \frac{1}{2} \frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} \vec{S} \cdot \vec{L}$$

可见， U 反比于 r^3 ，而 r 与 n 、 l 有关
 n 相同时， l 越大， r 越大， U 越小
 l 相同时， n 越大， r 越大， U 越小

Na原子不同 n 、 l 时的能级分裂（以 cm^{-1} 为单位）

$n \backslash l$	0	1	2	3	4
3	0	17.19594	0.050	-	-
4	0	5.59	0.035	≈ 0	-
5	0	2.47	0.020	≈ 0	≈ 0

类似地 U 还正比于 Z^*

碱金属共振线的分裂（以 cm^{-1} 为单位）

原子	Li	Na	K	Rb	Cs
能级 $n_i l_i$	2p	3p	4p	5p	6p
能级分裂	0.34	17.2	57.7	237.6	554.1

例3.4.3 由例3.4.2中表2给出的碱金属共振线的分裂情况，估算这些电子感受到的原子内部磁场。

解：自旋-轨道耦合能量公式：

$$U = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_{\text{内}} = m_s g_s \mu_B B_{\text{内}}$$

由于 $m_s = \pm 1/2$ ，可知能级分裂值为：

$$\Delta E = \left[\frac{1}{2} - \left(-\frac{1}{2} \right) \right] g_s \mu_B B_{\text{内}} = 2 \mu_B B_{\text{内}}$$

$$B_{\text{内}} = \frac{\Delta E}{2 \mu_B}$$

碱金属原子最外层电子感受到的内磁场：

原子	Li	Na	K	Rb	Cs
能级分裂 (cm^{-1})	0.34	17.2	57.7	237.6	554.1
$B_{\text{内}}$ (T)	0.364	18.4	61.8	254	594

3.4.2 总角动量

若不考虑自旋-轨道相互作用，轨道角动量和自旋角动量都是守恒量

考虑自旋-轨道相互作用，自旋磁矩感受到的力矩为： $\vec{\tau} = \vec{\mu}_s \times \vec{B}$

经典力学：

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{\tau} = \vec{\mu}_s \times \vec{B} \qquad \frac{d\vec{S}}{dt} = -\frac{Z^*e^2}{8\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2 r^3} \vec{S} \times \vec{L}$$

令：

$$\xi(r) = \frac{Z^*e^2}{8\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2 r^3} \qquad \frac{d\vec{S}}{dt} = \xi(r) \vec{L} \times \vec{S}$$

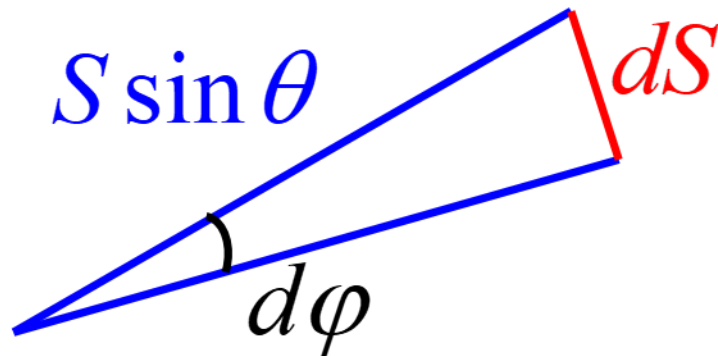
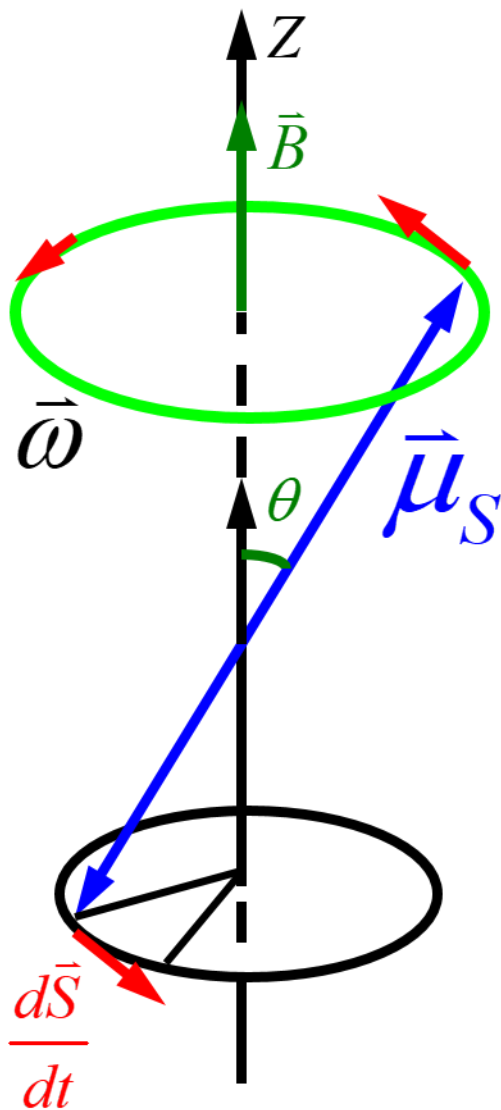
进动的角频率为：

$$\omega = \xi(r)L$$

同样轨道磁矩也受到一个反力矩：

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = -\vec{\tau} = \xi(r) \vec{S} \times \vec{L}$$

\vec{L} 和 \vec{S} 都不再具有确定的值，也即不是守恒量



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

$$dS = S \sin \theta d\varphi$$

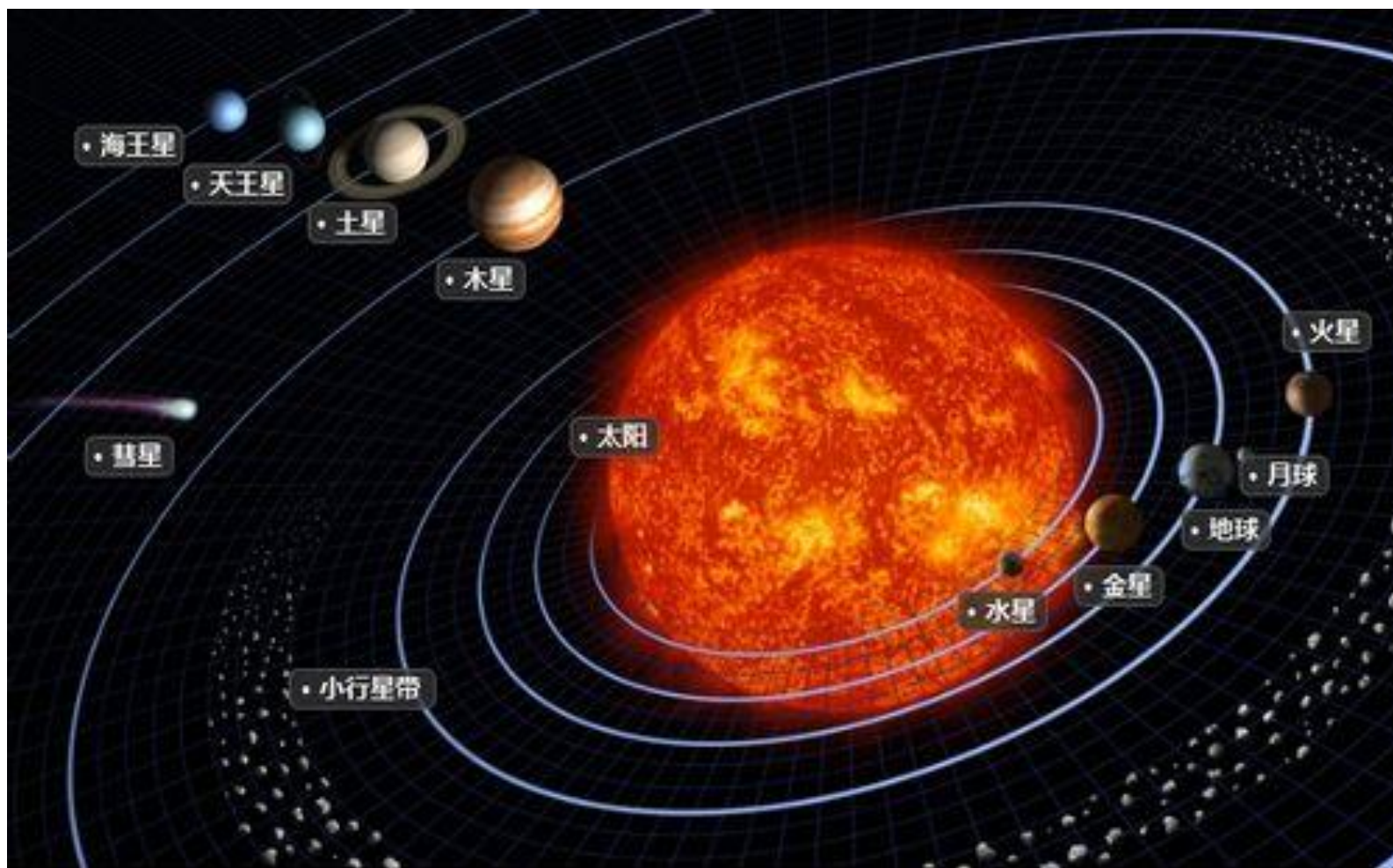
$$\frac{dS}{dt} = S \sin \theta \frac{d\varphi}{dt}$$

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{\omega} \times \vec{S}$$

$$\vec{\omega} = \xi(r) \vec{L}$$

磁矩绕**磁场**进动示意图

1、行星运动



托勒密眼中的世界！

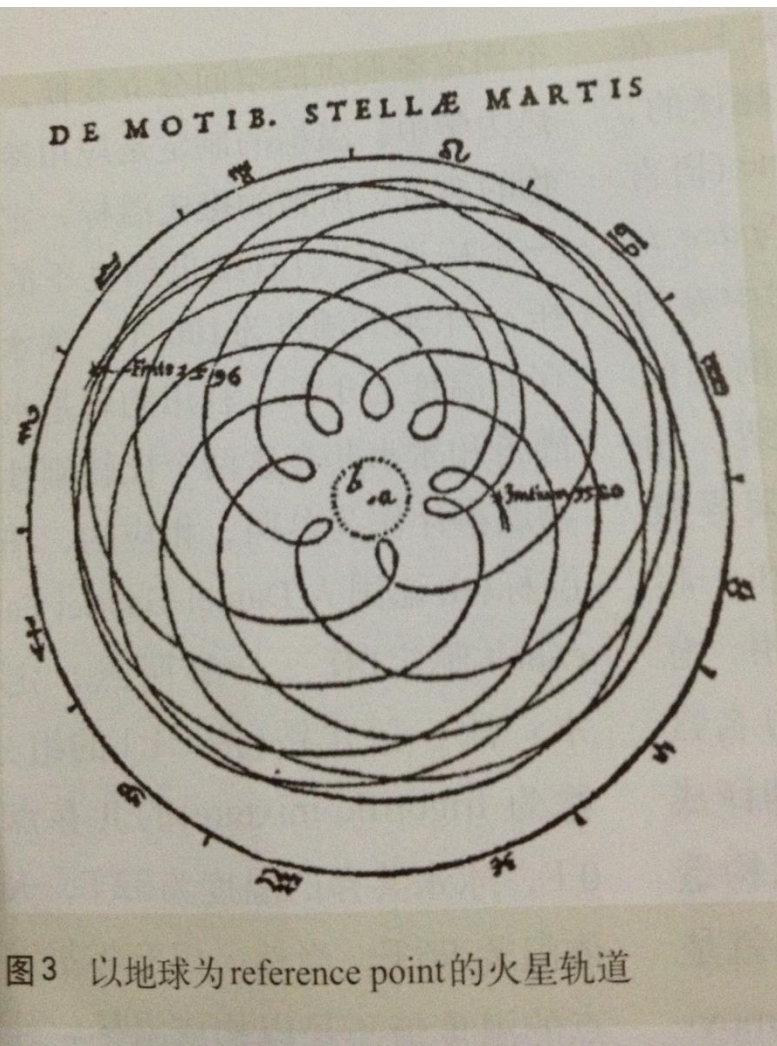
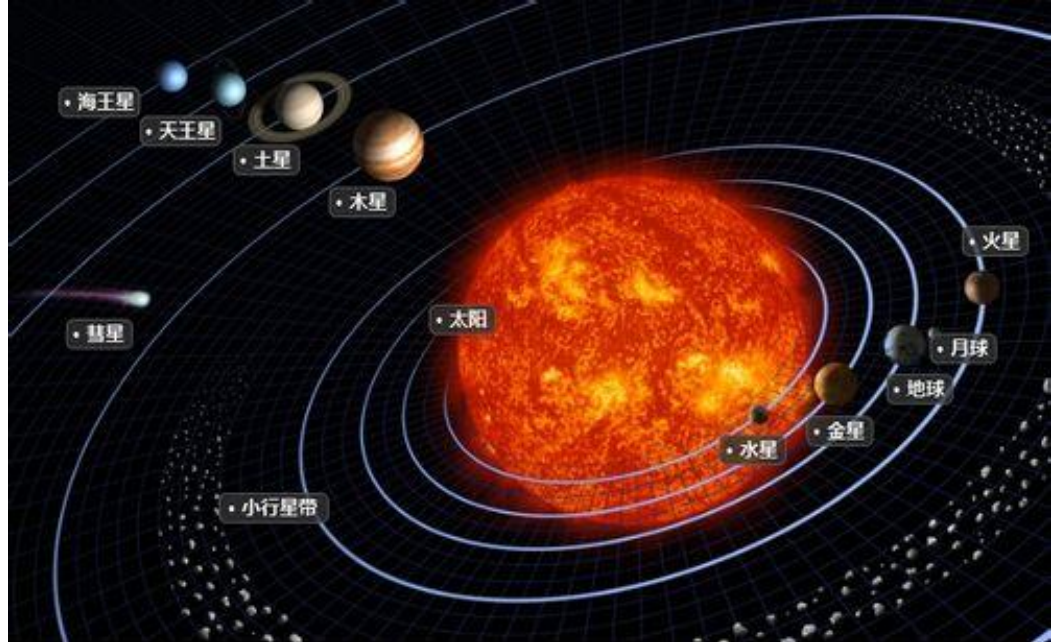


图3 以地球为reference point的火星轨道



开普勒眼中的世界！

参照系选择正确：简洁的物理！

曹则贤，物理学咬文嚼字之六十六：参照系？坐标系！物理，43,767）（2014）

引入一个新的角动量 \vec{J} :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

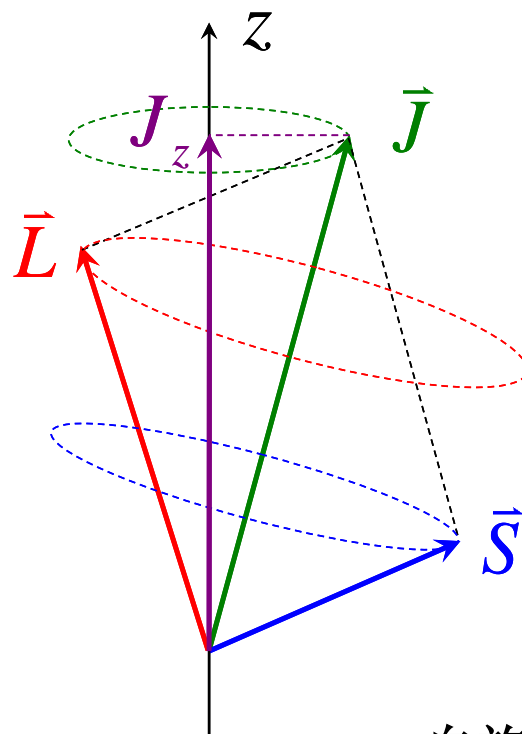
$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \frac{d\vec{L}}{dt} + \frac{d\vec{S}}{dt} = \xi(r)[\vec{L} \times \vec{S} + \vec{S} \times \vec{L}] = 0$$

\vec{J} 是一个守恒量，它是轨道角动量和自旋角动量的矢量和，称之为**原子的总角动量**

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

\vec{L}^2 和 \vec{S}^2 不变，还是守恒量
 L_z 和 S_z 不再是守恒量

\vec{J}^2 和 J_z 都是新的不变量



自旋-轨道耦合

原子的总角动量 \vec{J} 是量子化的, 设量子数为 j :

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

$$J_z = m_j \hbar$$

m_j 为总角动量的磁量子数, 有 $2j+1$ 个取值

$$m_j = j, j-1, \dots, -j+1, -j$$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$J_z = L_z + S_z = (m_l + m_s)\hbar$$

以H原子的2p为例

$$m_j = m_l + m_s$$

$$\left. \begin{array}{l} m_l = 1, 0, -1 \\ m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \end{array} \right\}$$

组合出:

$$\begin{array}{ccc} 3/2 & 1/2 & -1/2 \\ \hline 1/2 & -1/2 & -3/2 \end{array}$$

m_j 的值为6个, 可分为两组

$$m_{j_1} = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2} \longrightarrow j_1 = 3/2$$

$$m_{j_2} = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \longrightarrow j_2 = 1/2$$

推广到一般情况， j_1 和 j_2 量子数耦合出的总量子数为：

$$j = j_1 + j_2, \quad j_1 + j_2 - 1, \quad \dots \quad |j_1 - j_2|$$

具体对于自旋-轨道耦合：

$$j = l + s, \quad l + s - 1, \quad \dots \quad |l - s|$$

原子的守恒量变为 L^2 、 S^2 、 J^2 和 J_z ，无外磁场时，体系的能量对 m_j 简并，由 n 、 l 、 s 和 j 决定

引入**原子态符号**（也叫**谱项**）来表示原子的能量状态

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

当 $L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6\dots$ 时，用大写的 $S, P, D, F, G, H, I\dots$ 等表示

$2S+1$ 用数字写于 L 的左上角，它也称之**为多重态**

例3.4.5 对处于 nl 状态的单电子原子，总角动量量子数 J 小的能量低还是 J 大的能量低？

解：由 $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ 得： $\vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2} [J^2 - L^2 - S^2]$

自旋-轨道相互作用引入的势能为：

$$U = \frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot 2m_e^2 c^2} \cdot \frac{1}{r^3} \cdot \frac{[\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2]}{2}$$
$$= \frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot 4m_e^2 c^2} \cdot \frac{\hbar^2}{r^3} \cdot [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

j 小的能量低

新的跃迁选择定则：

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

3.5 单电子原子的能级结构和光谱

H、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Cu、Ag、Au

Na:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s$$

$$1s^2: M_S=0, M_L=0 \rightarrow J=0, M_J=0$$

$$2s^2: M_S=0, M_L=0 \rightarrow J=0, M_J=0$$

$$2p^6: M_S=0, M_L=0 \rightarrow J=0, M_J=0$$

Na的价壳层激发态能级结构:

3s

Na的基态:

$3^2S_{1/2}$

H: $1s$

Li: $1s^2 2s$

Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s$

K: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$

Rb: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s$

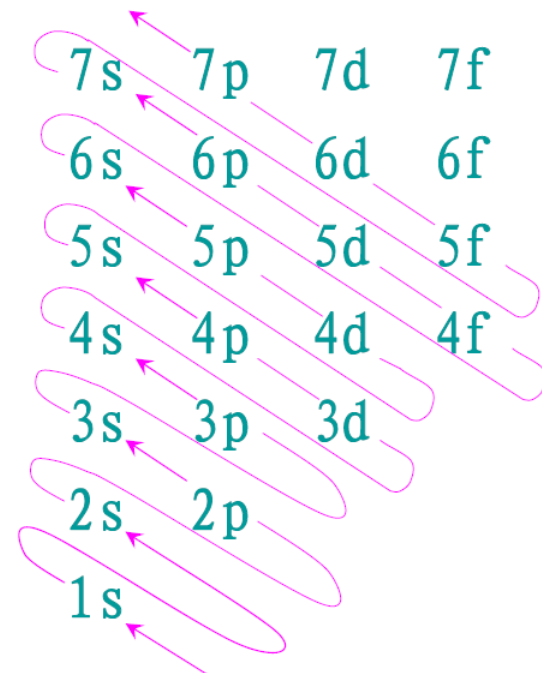
Cs: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s$

Fr: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 7s$

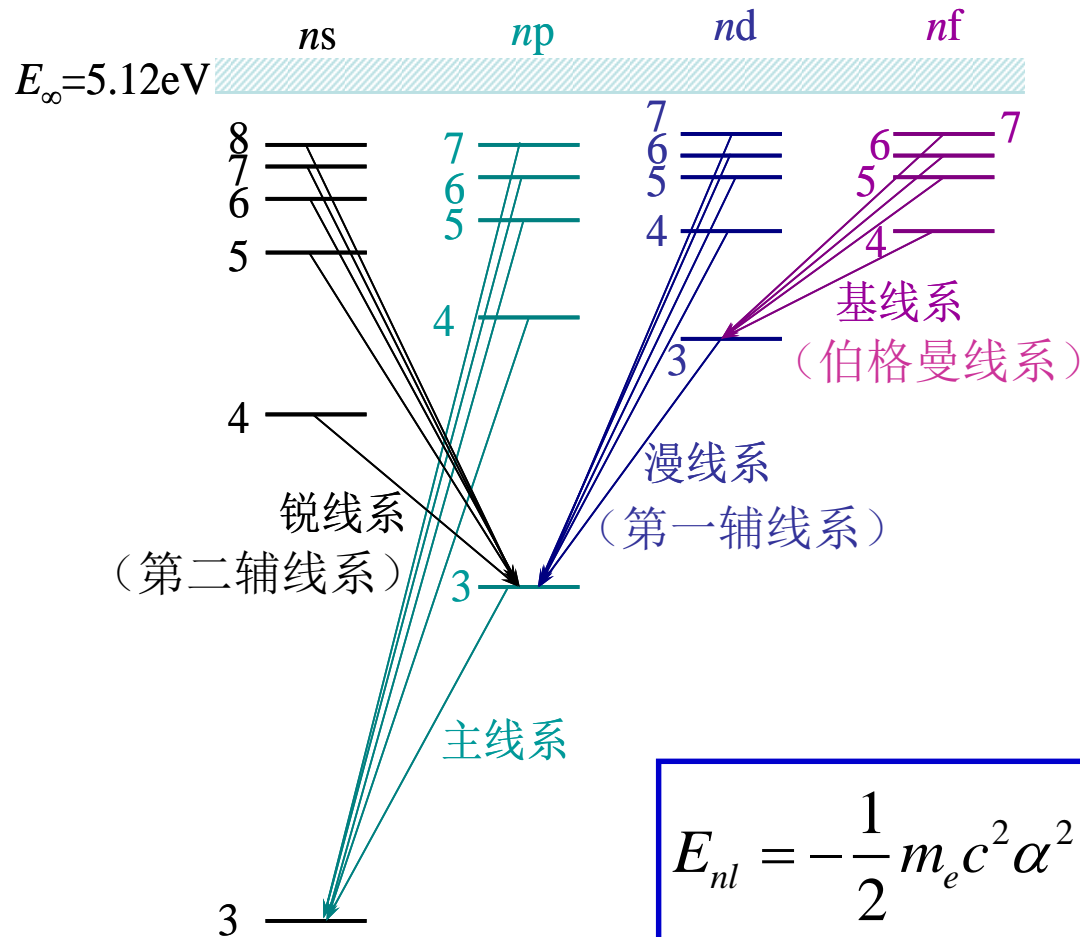
Cu: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s$

Ag: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s$

Au: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s$



3.5.1 碱金属的能级结构和光谱



✓ 碱金属原子的能量高低主要取决于其电子组态，也即其价电子的 n 和 l 的取值。 n 相同时， l 越大能量越高； l 相同时， n 越大能量越高。

✓ 由于存在轨道贯穿效应，碱金属原子的能量主要由 n 和 l 决定

$$E_{nl} = -\frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 \frac{Z_{nl}^{*2}}{n^2} = -\frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 \frac{1}{(n - \Delta_{nl})^2}$$

不考虑自旋-轨道相互作用时钠原子的能级图和跃迁

钠原子能级的量子数亏损 Δ_{nl}

$l \backslash n$	3	4	5	6	7	8
0	1.373	1.358	1.354	1.352	1.351	1.351
1	0.883	0.867	0.862	0.860	0.859	0.858
2	0.011	0.0134	0.0145	0.0156	0.0161	0.0155
3		0.0019	0.0026	0.0029	0.0036	0.0043

主线系: $\tilde{\nu}_n = \frac{R}{(3-\Delta_s)^2} - \frac{R}{(n-\Delta_p)^2}$ $n=3,4,5\ldots$

Principal Series

锐线系: $\tilde{\nu}_n = \frac{R}{(3-\Delta_p)^2} - \frac{R}{(n-\Delta_s)^2}$ $n=4,5,6\ldots$

Sharp Series

漫线系: $\tilde{\nu}_n = \frac{R}{(3-\Delta_p)^2} - \frac{R}{(n-\Delta_d)^2}$ $n=3,4,5\ldots$

Diffuse Series

基线系: $\tilde{\nu}_n = \frac{R}{(3-\Delta_d)^2} - \frac{R}{(n-\Delta_f)^2}$ $n=4,5,6\ldots$

Fundamental Series

波数/cm⁻¹

40000

30000

20000

10000

基线系

漫线系

主线系

锐线系

250

300

400

500

600

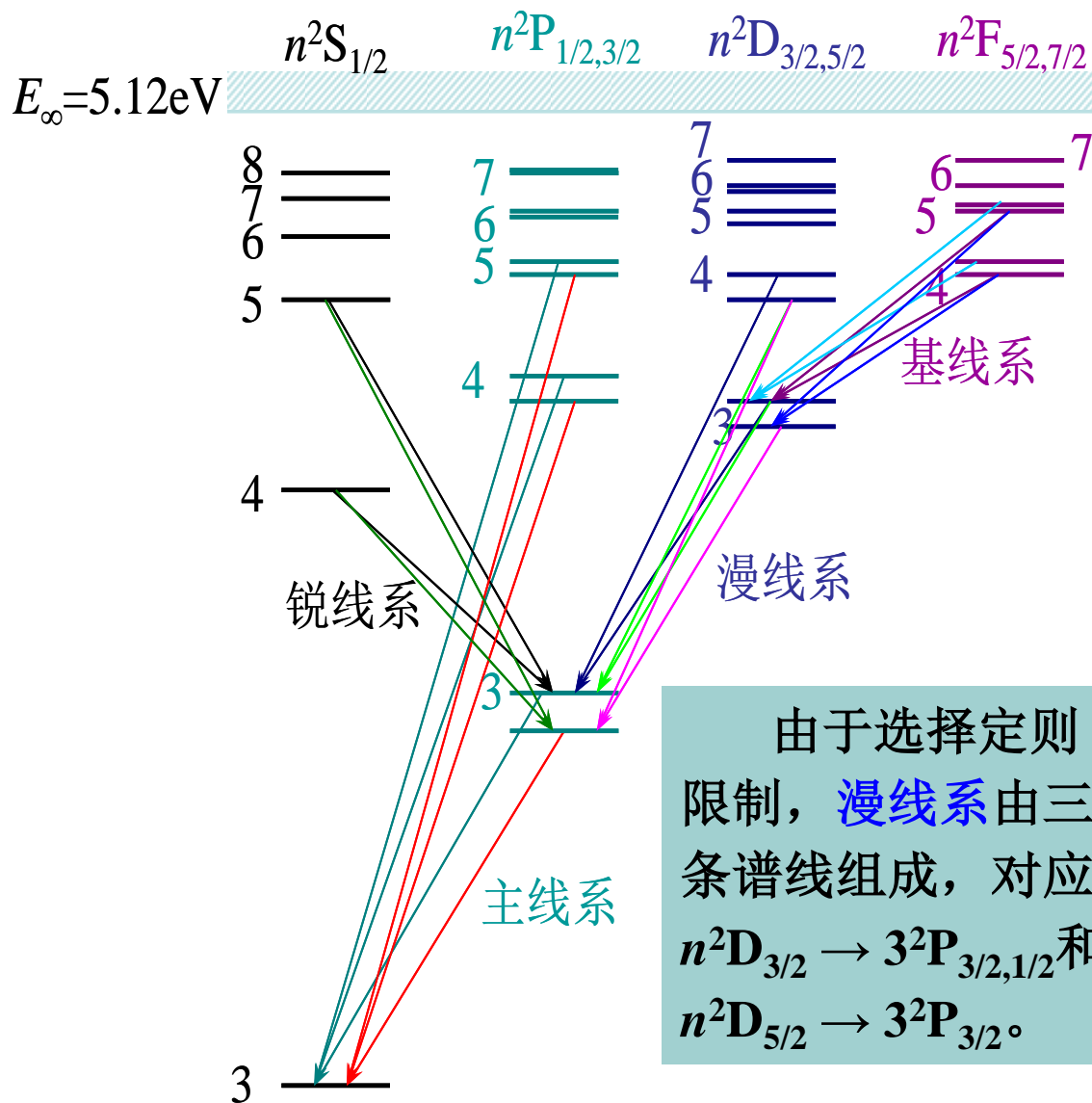
800

1000

2000

波长/nm

精细结构：自旋-轨道相互作用导致的能级分裂

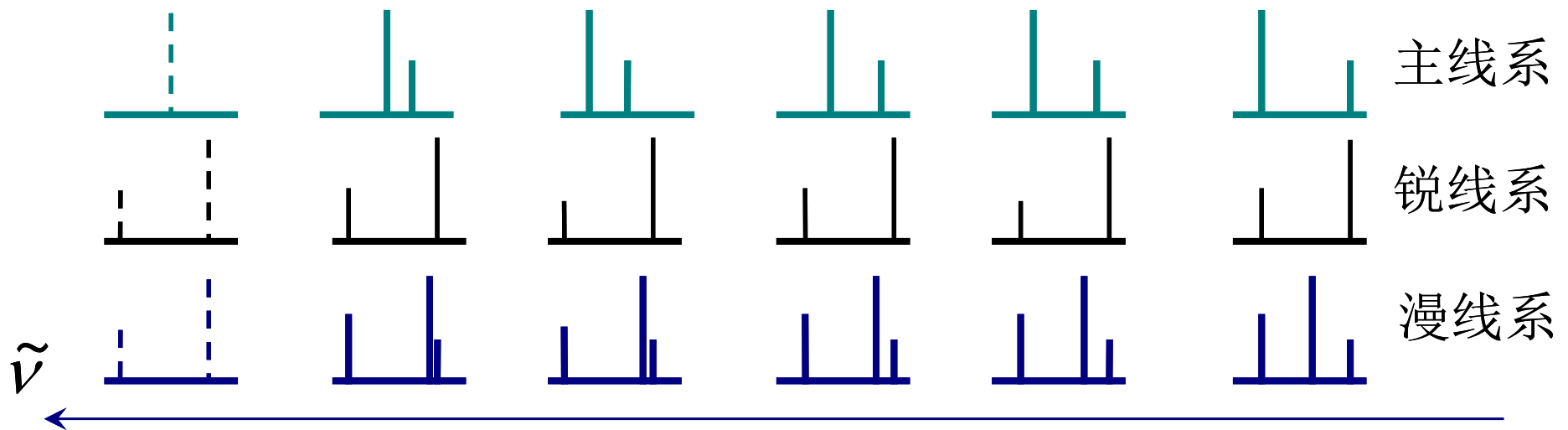


由于自旋-轨道相互作用的存在，除了 ns 以外，其余 np 、 nd 、 nf 能级都分裂为**2条**；

主线系的跃迁由双线组成，分别对应 $n^2P_{3/2,1/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ ，且这两条谱线间隔随 n 的增加而减小；**锐线系**也是由双线组成，对应 $n^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{3/2,1/2}$ 。但由于其高能级不分裂所以这两条双线的间隔由 $3^2P_{3/2,1/2}$ 的分裂值决定，是一常数。

由于选择定则限制，**漫线系**由三条谱线组成，对应 $n^2D_{3/2} \rightarrow 3^2P_{3/2,1/2}$ 和 $n^2D_{5/2} \rightarrow 3^2P_{3/2}$ 。

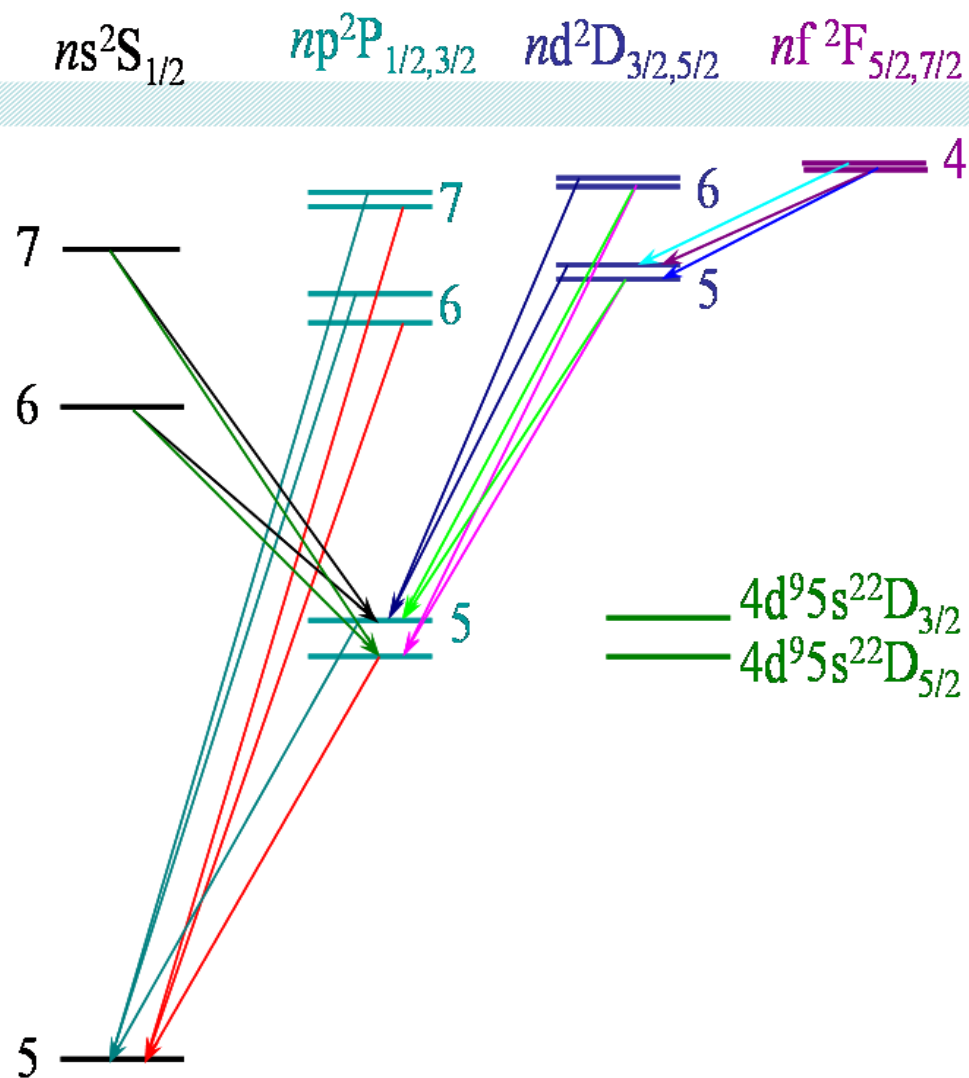
考虑自旋-轨道相互作用后钠原子的精细结构能级和跃迁



钠原子光谱的精细结构示意图，虚线代表相应的阈值。为了对比，这里光谱线的能量位置做了平移

3.5.2 IB族原子的能级

Ag: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s$



银原子的能级图及跃迁

✓ IB族原子Cu、Ag和Au的基态电子组态都为 $(n-1)d^{10}ns$, $n = 4、5$ 和 6 。其价电子的激发态能级结构与碱金属有类似之处

✓ 右图为Ag原子的能级结构，其价电子能量由低到高的排列次序为：5s、5p、6s、6p、5d、7s、7p、6d、4f、8s...。这里唯一的一个例外是在5p和6s之间有一个3d激发到5s形成的 $3d^9 5s^2$ 的电子组态。

3.5.3 氢原子能级的精细结构和精密光谱

一、氢原子能级的精细结构

除了自旋-轨道相互作用之外，对氢原子能级的精细结构还有影响的**相对论效应**包括**相对论质量效应**和**相对论势能项（达尔文项）**且三者的影响在同一数量级，必须全部考虑。

1. 相对论质量效应的修正

相对论条件下，氢原子电子的动能形式，并对电子动量作泰勒展开：

$$\begin{aligned} T &= \left(p^2 c^2 + m_e^2 c^4 \right)^{1/2} - m_e c^2 = m_e c^2 \left(1 + \frac{p^2}{m_e^2 c^2} \right)^{1/2} - m_e c^2 \\ &\approx m_e c^2 \left(1 + \frac{p^2}{2m_e^2 c^2} - \frac{p^4}{8m_e^4 c^4} + \cdots \right) - m_e c^2 \\ &= \frac{p^2}{2m_e} - \frac{p^4}{8m_e^3 c^2} + \cdots \end{aligned}$$

第一项为动能的非相对论形式 T_0 ，
第二项相对于第一项为小量

$$T - T_0 \approx -\frac{p^4}{8m_e^3c^2} = -\frac{1}{2m_e c^2} \left(\frac{p^2}{2m_e} \right)^2 = -\frac{1}{2m_e c^2} T_0^2 = -\frac{1}{2m_e c^2} [E_n - V(r)]^2$$

E_n 为零阶近似下求解薛定谔方程给出的能级， $V(r)$ 为势能

量子力学采用微扰理论来处理一阶小量。具体而言，在忽略一阶小量的情况下求解薛定谔方程，得出其零阶近似下的能量和波函数。然后用零阶近似的波函数计算一阶小量的平均值，把它与零阶近似下的能量合起来就是微扰理论求解的体系能量。

$$\begin{aligned} \Delta E'_n &= \left\langle -\frac{p^4}{8m_e^3c^2} \right\rangle = -\frac{1}{2m_e c^2} \left\langle [E_n - V(r)]^2 \right\rangle = -\frac{1}{2m_e c^2} \left\langle \left(E_n + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right)^2 \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left[E_n^2 + 2E_n \left\langle \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\rangle + \left\langle \frac{Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^2} \right\rangle \right] \\ &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left[E_n^2 + 2E_n \cdot \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle + \frac{Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle \right] \end{aligned}$$

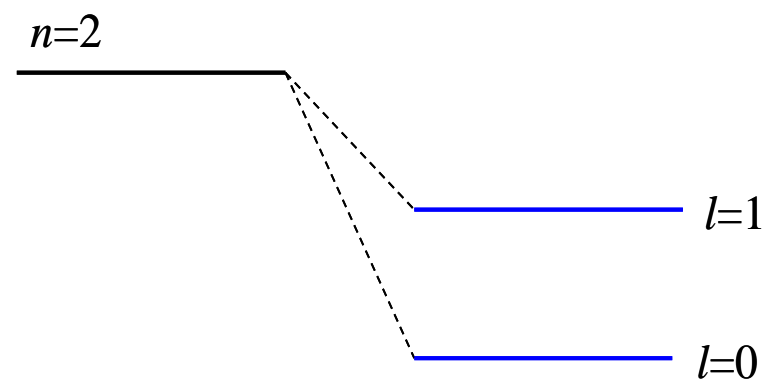
代入2.7节给出的结果

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{n} \frac{Z}{a_0} \quad \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{2}{n^3 (2l+1)} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^2$$

经化简可得：

海森堡1926年推出

$$\Delta E'_n = -\frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} E_n \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2} \right] * < 0$$



不考虑相对论
质量效应修正

考虑相对论质
量效应修正

无论 l 取任何值， $n/(l+1/2) > 3/4$ 因此，* 式中括号内的结果为负值。再考虑到 $E_n < 0$ ，则 $\Delta E'_n < 0$ ，也即相对论质量效应对能量的修正使得能级下移。右图给出了H原子 $n=2$ 的能级计入相对论质量效应后的能级移动情况。

2. 自旋-轨道相互作用的修正 ($l \neq 0$)

若 $l \neq 0$, 自旋-轨道相互作用引起的能量变化为:

$$\Delta E_n'' = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2m_e^2 c^2} \cdot \frac{1}{r^3} \vec{S} \cdot \vec{L}$$

由 $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ 可知,

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

$$\text{又 } \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)}$$

$$\Delta E_n'' = -\frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} E_n \cdot \frac{n [j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)]}{2l(l+1/2)(l+1)}$$

对 $l \neq 0$ 的情况，相对论质量效应的修正和自旋-轨道相互作用的修正都必须考虑进去，有：

$$\begin{aligned}\Delta E_n &= \Delta E'_n + \Delta E''_n \\ &= -\frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} E_n \cdot \left\{ \frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2} + \frac{n[j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)]}{2l(l+1/2)(l+1)} \right\}\end{aligned}$$

氢原子是单电子原子，对于 $l \neq 0$ ， j 的取值只有两个： $j = l \pm 1/2$ ，都有：

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

狄拉克1928年推出

3. 达尔文修正

对 $l = 0$ 的波函数，它在 $r=0$ 处不为零。而恰恰是在 $r=0$ 附近 $V(r) \ll m_e c^2$ 的条件不再满足，必须要做相对论效应的修正，而这一修正是相对论量子力学特有的，没有经典效应相对应，称之为达尔文修正项

$$\Delta E_n'' = \frac{\pi \hbar^2}{2 m_e^2 c^2} \cdot \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0} \cdot |\psi(0)|^2$$

代入 ns 电子在 $r=0$ 处波函数：

$$\Delta E_n'' = -\frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} n E_n$$

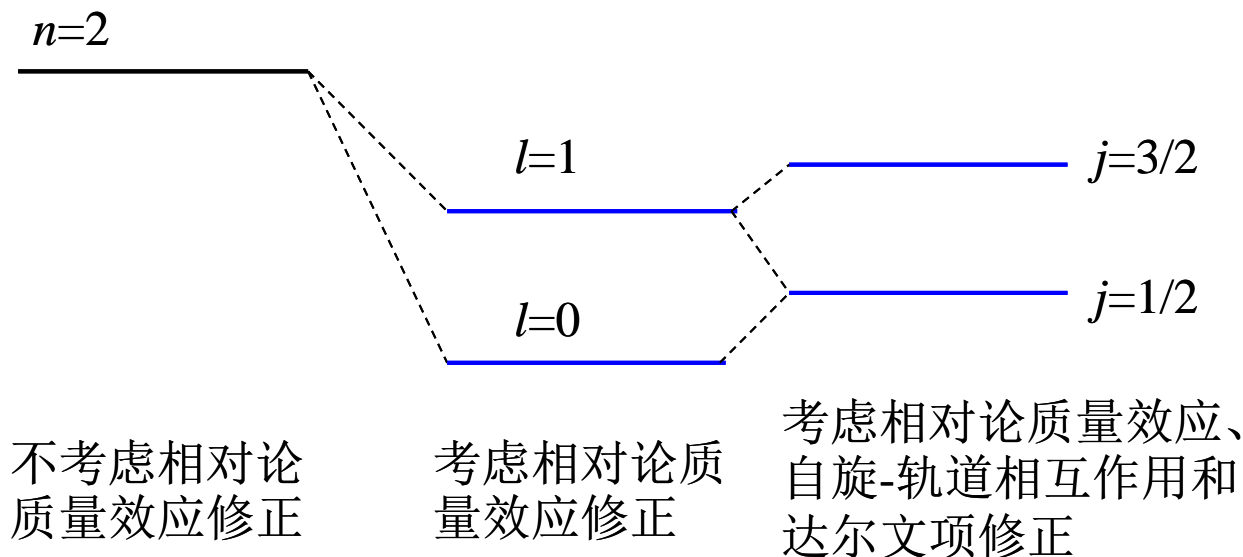
$l \neq 0$ 的电子波函数在 $r=0$ 处的值为零，所以其电子达尔文修正项为零。考虑到 $l = 0$ 电子的相对论质量效应修正和达尔文修正，有：

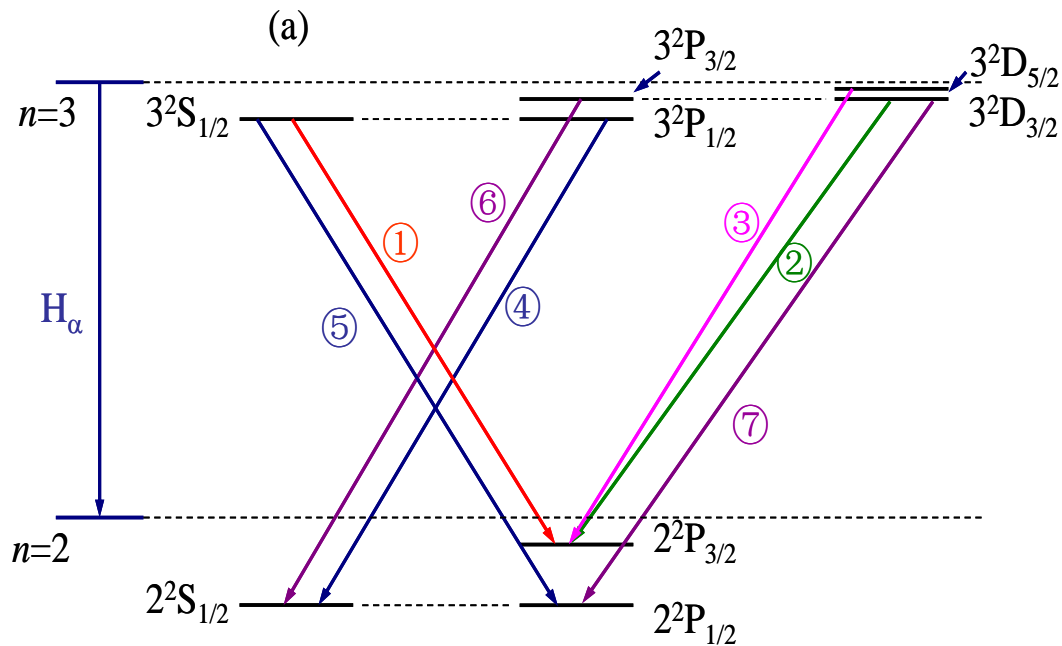
$$\Delta E_n = \Delta E_n' + \Delta E_n'' = -\frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} E_n \cdot \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right)$$

无论 $l=0$ 还是 $l \neq 0$ ，考虑到所有相对论效应后，氢原子的能量修正都相同，这样氢原子能级的精细结构为：

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

氢原子能级的精细结构对 l 部分简并，仅由量子数 n 和 j 决定。





① $3^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{3/2}$

② $3^2D_{3/2} \rightarrow 2^2P_{3/2}$

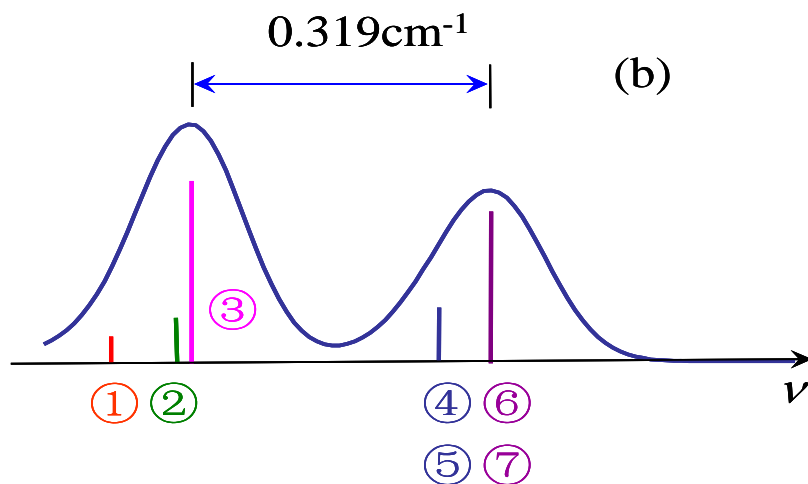
③ $3^2D_{5/2} \rightarrow 2^2P_{3/2}$

④ $3^2P_{1/2} \rightarrow 2^2S_{1/2}$

⑤ $3^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}$

⑥ $3^2P_{3/2} \rightarrow 2^2S_{1/2}$

⑦ $3^2D_{3/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}$



狄拉克相对论理论: 0.328 cm⁻¹

二、兰姆移位

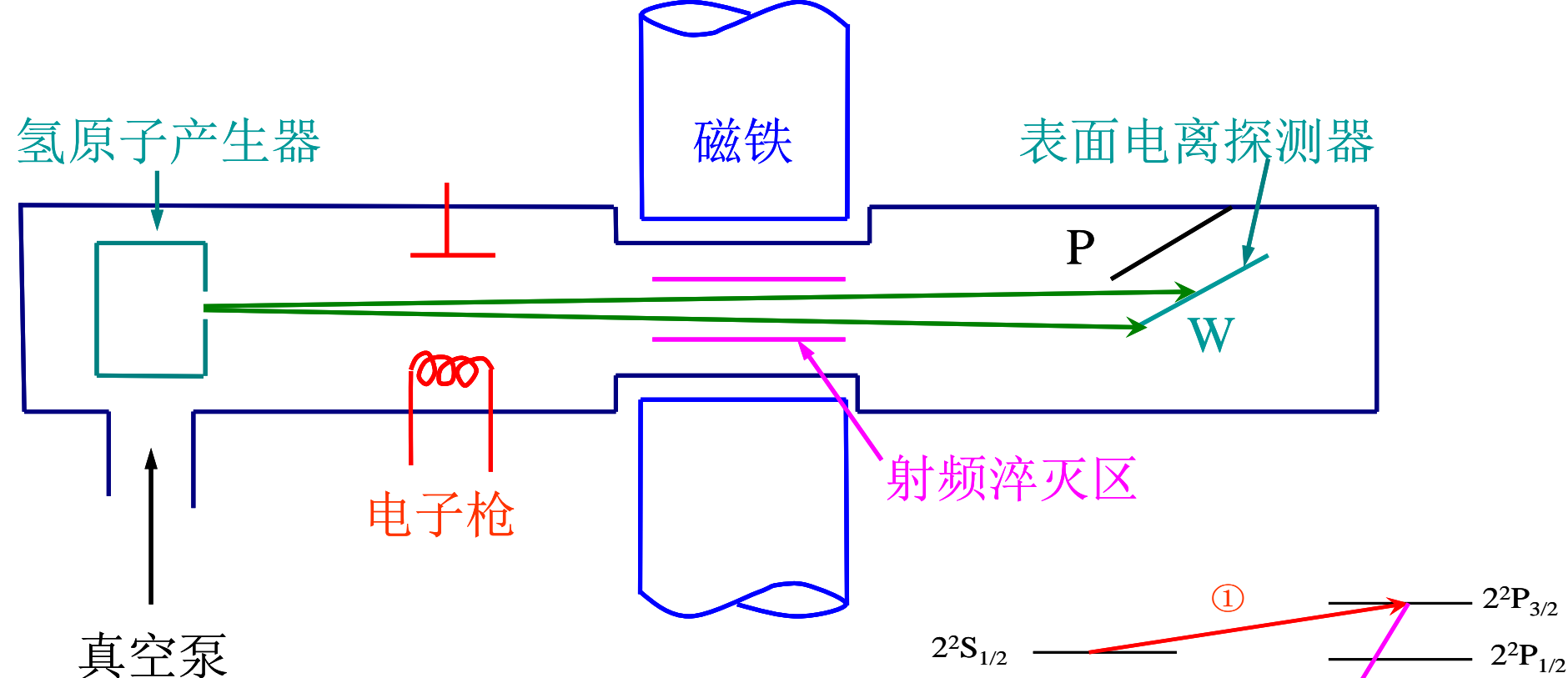
兰姆（W. E. Lamb）和雷瑟福（R. C. Retherford）于1947年测量了氢原子 $n=2$ 能级的精细结构。



兰姆（W. E. Lamb,
1913-2008）
1955年诺贝尔奖

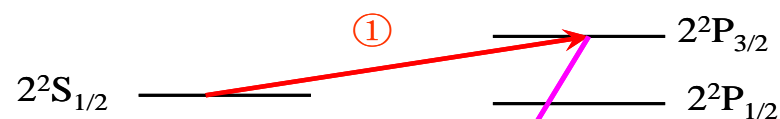
他们的实验分辨率非常高，确凿无疑地表明H原子的 $2^2S_{1/2}$ 和 $2^2P_{1/2}$ 能级并不简并，而是前者比后者高了约 0.035cm^{-1} 。 $2^2S_{1/2}$ 能级的这一移动被称为兰姆移位

兰姆移位（Lamb shift）：QED效应
真空极化：虚电子屏蔽核的库仑场
电子与电磁场的真空涨落之间相互作用

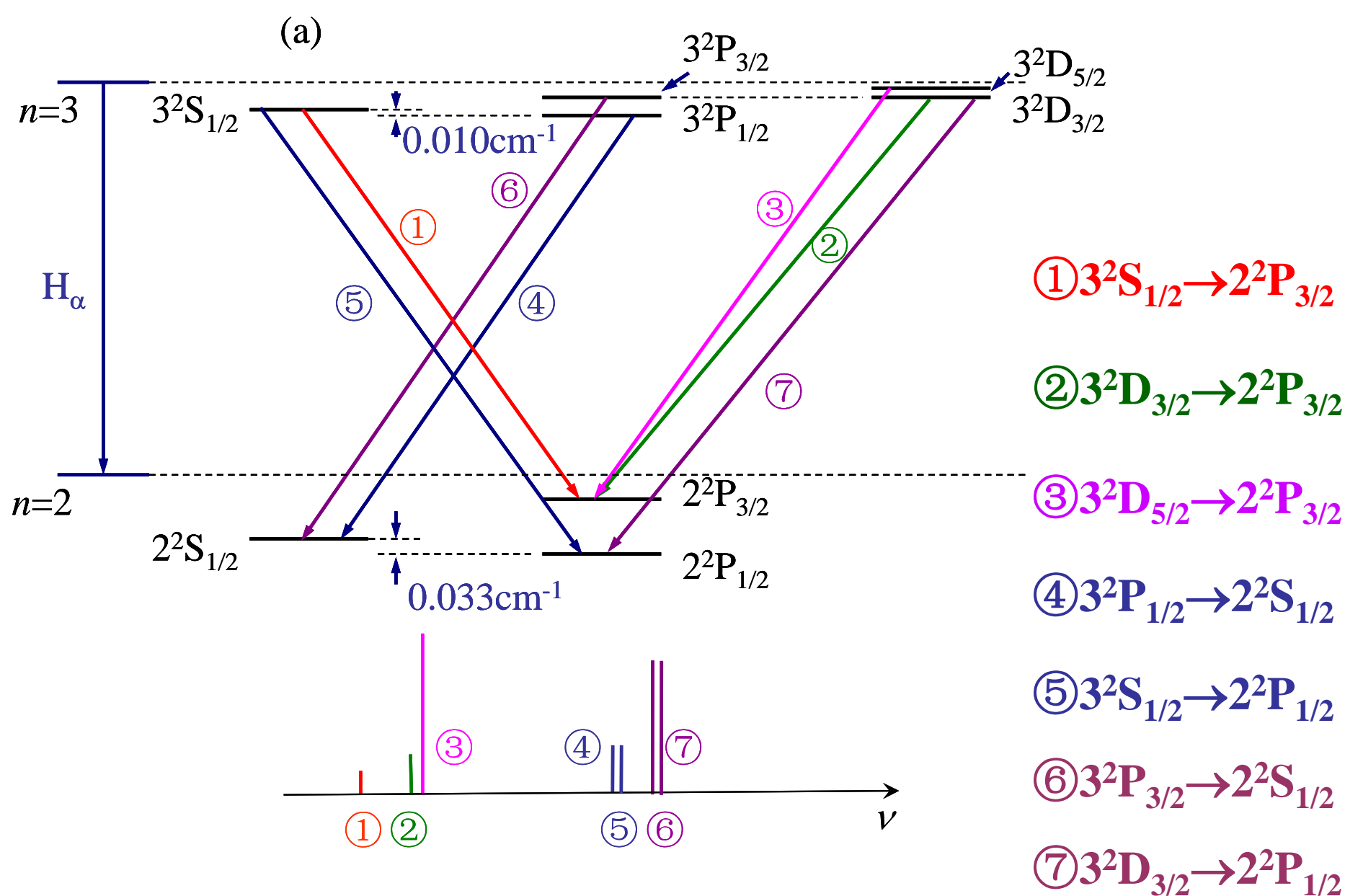


兰姆移位实验装置

$2^2S_{1/2}$ 能级比 $2^2P_{1/2}$ 上移了约1000MHz，这就是兰姆移位



兰姆实验涉及的跃迁过程



计入兰姆移位后的氢原子的能级图及跃迁

小知识：类氢离子的兰姆移位

- 兰姆移位 $\propto Z^4$
- 类氢重离子的兰姆移位远大于氢原子
- U^{91+} ，其兰姆移位比氢大 6.8×10^7 倍，达到 75eV
- 如果对重离子兰姆移位的绝对测量精度达到与氢相同的水平，则对量子电动力学的检验将达到一个全新的水平。这也是国际上重离子加速器上的重要研究课题，是重离子谱学的前沿之一。

Precise Determination of the $2s_{1/2}$ - $2p_{1/2}$ Splitting in Very Heavy Lithiumlike Ions Utilizing Dielectronic Recombination

C. Brandau,¹ C. Kozhuharov,² A. Müller,¹ W. Shi,¹ S. Schippers,¹ T. Bartsch,¹ S. Böhm,¹ C. Böhme,¹ A. Hoffknecht,¹ H. Knopp,¹ N. Grün,³ W. Scheid,³ T. Steih,³ F. Bosch,² B. Franzke,² P. H. Mokler,² F. Nolden,² M. Steck,² T. Stöhlker,² and Z. Stachura⁴

¹*Institut für Kernphysik, Justus-Liebig-Universität, D-35392 Giessen, Germany*

²*Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI), D-64291 Darmstadt, Germany*

³*Institut für Theoretische Physik, Justus-Liebig-Universität, D-35392 Giessen, Germany*

⁴*Instytut Fizyki Jądrowej, 31-342 Kraków, Poland*

(Received 19 December 2002; published 14 August 2003)

The $2s_{1/2}$ - $2p_{1/2}$ energy splittings ΔE_L of the lithiumlike ions $^{197}_{79}\text{Au}^{76+}$, $^{208}_{82}\text{Pb}^{79+}$, and $^{238}_{92}\text{U}^{89+}$ have been measured at the Experimental Storage Ring, utilizing low energy dielectronic recombination. The resonance energies in total 41 different $1s^2 2p_{1/2} n l_j$ ($n \geq 20$) autoionizing Rydberg states populated in the dielectronic capture process have been determined. The $2s_{1/2} \rightarrow 2p_{1/2}$ excitation energies have been obtained by extrapolation of these resonance energies to the associated series limits $n \rightarrow \infty$. The combined analysis of the experimental data for all three ions yields $\Delta E_L = 216.134(96)$ eV for Au^{76+} , 230.650(81) eV for Pb^{79+} , and 280.516(99) eV for U^{89+} .

DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.073202

PACS numbers: 34.80.Lx, 31.10.+z, 31.30.Jv

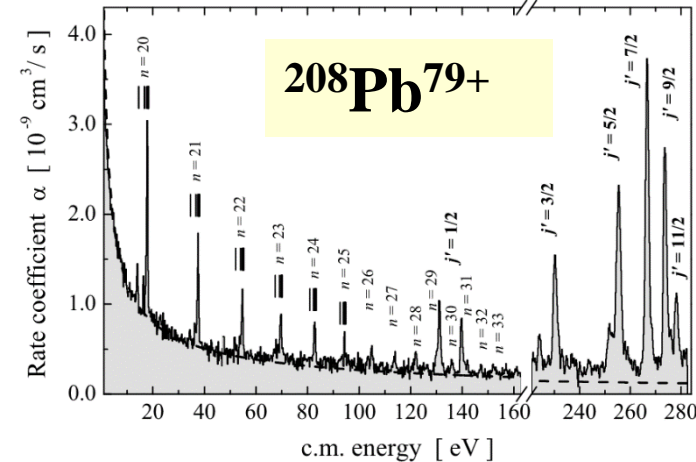


TABLE I. Comparison of experimental results of this work (first three rows) for the $2s_{1/2}$ - $2p_{1/2}$ transition energy in lithiumlike ions with the experimental value of Schweppe *et al.* [1] (fourth row) and with recent QED calculations [4,6]. Units are eV. The first experimental error denotes the statistical uncertainty, the second our model uncertainties, and the third the systematical errors (see text). Individual theoretical contributions are itemized in the table: finite nuclear size (fin. nucl.), nuclear recoil (nucl. rec.), one-, two-, three-photon exchange (1ph-ex, 2ph-ex, 3ph-ex respectively), self-energy and vacuum polarization (SE + VP), screening of self-energy and vacuum polarization (scr. SE + VP), and one-electron two-photon contributions (1e-2ph). The theoretical uncertainties arise from the individual errors listed in the table (first error), mainly from the nuclear size effect and three-photon exchange. For $^{238}_{92}\text{U}^{89+}$ the second error denotes uncertainties of the calculated 1e-2ph contributions. For $^{197}_{79}\text{Au}^{76+}$ and $^{208}_{82}\text{Pb}^{79+}$ calculations for 1e-2ph contributions are not available (n.a.) yet, hence the second error is an estimate for uncertainties due to the missing graphs. For details see [4,6].

Element	Experiment	Tot. theory	Fin. nucl.	Nucl. rec.	1ph-ex	2ph-ex	3ph-ex	SE + VP	scr. SE + VP	1e-2ph
$^{197}_{79}\text{Au}^{76+}$	216.134(29)(39)(28) ^a	216.17(13)(11) ^b	-7.68(12)	-0.05	257.29(1)	-9.44	0.10(5)	-24.95	0.90	n.a.
$^{208}_{82}\text{Pb}^{79+}$	230.650(30)(22)(29)	230.68(6)(13) ^b	-10.67(2)	-0.05	278.99	-10.18	0.11(6)	-28.47	0.96	n.a.
$^{238}_{92}\text{U}^{89+}$	280.516(34)(22)(43)	280.64(11)(21)	-33.35(7)	-0.07	368.83	-13.38	0.17(8)	-42.93	1.16	0.16(21)
$^{238}_{92}\text{U}^{89+}$	280.59(10) Ref. [1]									

^aPresent experimental result has been shifted by -16.67 meV to be compared with the calculated energy which does not include the hyperfine splitting of the $2s_{1/2}$ state.

^bValue does not include one-electron two-photon contributions.

3.5.4 超精细结构

所谓超精细结构，是指比精细结构小了三个数量级的能级移动或分裂，它源自原子核的自旋角动量 \vec{I} ，电四极矩 \bar{Q} 及同位素效应的影响，其数值只有 $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ m}^{-1}$ 。本小节中，我们只涉及原子核磁矩导致的超精细结构。

自旋轨道相互作用引起的能量变化：

$$U = \frac{1}{2} \frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} \vec{S} \cdot \vec{L}$$

原子核磁矩 $\vec{\mu}_I$ 和电子产生的磁场相耦合引起的能量变化为：

$$U = \vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_e = A \vec{I} \cdot \vec{J}$$

核自旋角动量和电子的总角动量会耦合出一个新的角动量：

$$\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$$

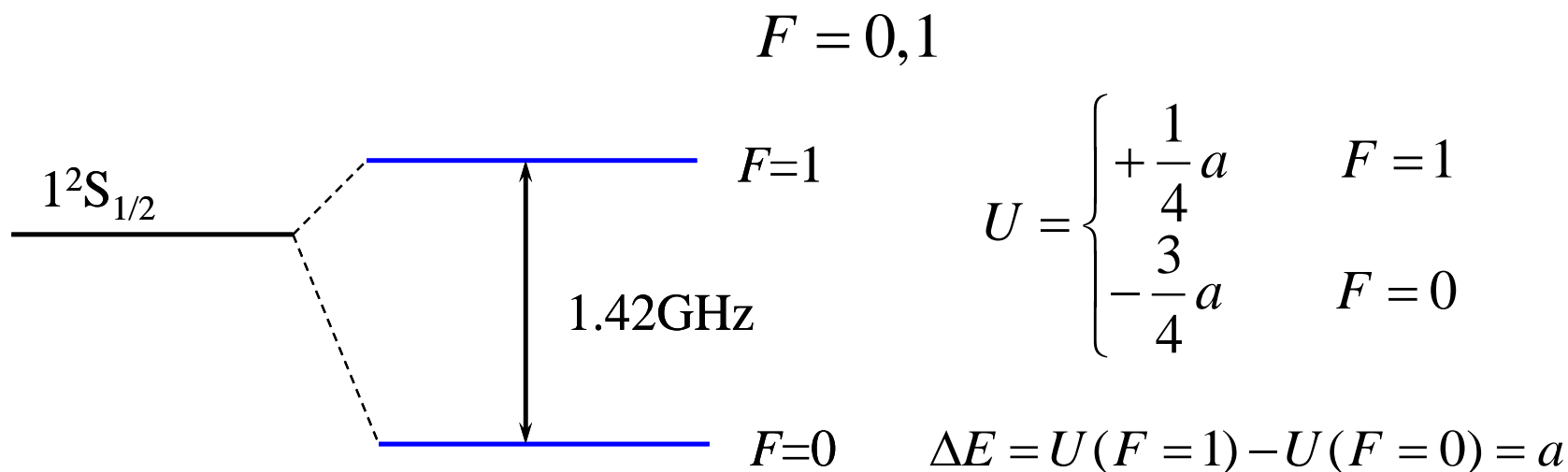
有：

$$\vec{I} \cdot \vec{J} = \frac{\hbar^2}{2} [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)]$$

代入上式，有：

$$U = \frac{a}{2} [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)]$$

氢原子， $I=1/2$ ， $J=1/2$ ：



$\nu = 1\,420\,405\,751.7667 \pm 0.009 \text{ Hz}$ ，相应的波长为 **21cm**

✓**21cm**线位于电磁波谱上的微波。这个波长的辐射在无线电天文学上有重要应用，因为无线电波可以穿过对可见光不透明的星际云等巨大星际介质区域。还有，在这个波段的电波可以轻易通过地球的大气层被观测到。

✓一般假定氢原子是规则分布在整个星系之中，在各个观测方向都可以发现到**21cm**线，唯一的不同在于每条线多普勒效应的大小。因此由射电天文望远镜观测到的**21cm**谱线，科学家可以计算出银河系每个旋臂的相对速度。

^{133}Cs 原子, $I=7/2$, $J=1/2$:

$$F = 3, 4$$

$$\nu = 9\,192\,631\,770 \text{ Hz}$$

^{87}Rb 原子, $I=3/2$, $J=1/2$:

$$F = 1, 2$$

$$\nu = 6\,834\,682\,613 \text{ Hz}$$

3.6 *LS*耦合和*jj*耦合

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i \xi_i(r_i) \hat{L}_i \cdot \hat{S}_i$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + u_i(r_i) \right] \quad \rightarrow \text{动能+中心势}$$

$$+ \left[\frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i u_i(r_i) \right] \quad \rightarrow \text{剩余静电势}$$

$$+ \sum_i \xi_i(r_i) \hat{L}_i \cdot \hat{S}_i \quad \rightarrow \text{自旋-轨道相互作用}$$

剩余静电势 \gg 自旋-轨道相互作用

原子基态和轻原子的低激发态

*LS*耦合

(罗素-桑德尔斯耦合)

剩余静电势 \ll 自旋-轨道相互作用

*jj*耦合

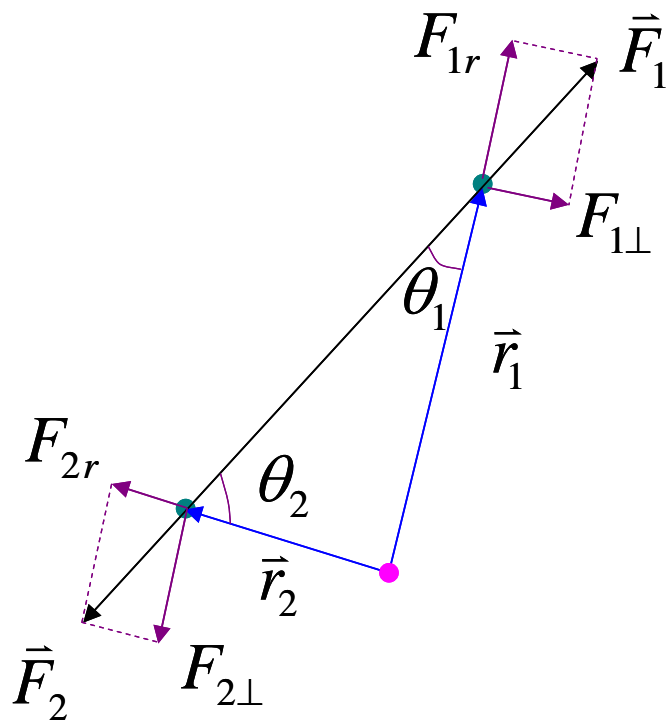
重原子的激发态

3.6.1 LS 耦合

一、剩余静电势及角动量的耦合

例3.6.1 图1所示为He原子中两个电子的受力情况，试证明其总的力矩为零。

证明：



中心力力矩为0

非中心力力矩：

$$|\vec{\tau}_1| = |\vec{r}_1 \times \vec{F}_1| = r_1 F_{\perp 1} = r_1 F_1 \sin \theta_1$$

$$|\vec{\tau}_2| = |\vec{r}_2 \times \vec{F}_2| = r_2 F_{2\perp} = r_2 F_2 \sin \theta_2$$

$$\frac{r_2}{\sin \theta_1} = \frac{r_1}{\sin \theta_2}$$

$$|\vec{\tau}_1| = |\vec{\tau}_2|$$

$$\vec{\tau}_1 + \vec{\tau}_2 = 0$$

非中心力会产生力矩，且总的力矩为零！

多电子原子的情形是类似的！

考虑到剩余静电势，在非中心力矩作用下：

m_{li} 和 m_{si} 不再是好量子数

l_i 和 s_i 仍为好量子数

轨道角动量在剩余静电势下的耦合：

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^{\nu} \vec{l}_i$$

总轨道角动量及其z分量的大小分别为：

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

$$L_z = M_L \hbar \quad M_L = L, L-1, \dots, -L$$

自旋角动量在剩余静电势下的耦合：

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^{\nu} \vec{S}_i$$

总自旋角动量及其z分量的大小分别为：

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

$$S_z = M_s \hbar \quad M_s = S, S-1, \dots, -S$$

如果忽略每个价电子非常弱的自旋-轨道相互作用。有：

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{\tau}_{\text{总}} = 0$$

在这种情况下，总轨道角动量和总自旋角动量是守恒量。

n_i 、 l_i 、 L 、 S 、 M_L 和 M_S 为好量子数！

考虑到自旋-轨道相互作用：

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$\vec{J}^2 = J(J+1)\hbar^2 \quad J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$$

$$J_z = M_J \hbar \quad M_J = J, J-1, \dots, -J$$

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = 0$$

总角动量为守恒量， J 和 M_J 好量子数

多电子组态的好量子数: n_i, l_i, L, S, J, M_J

非同科电子（非等效电子）：

对于 ν 个电子，如果其中任何两个电子的主量子数 n 和轨道角动量量子数 l 都不完全一样，我们称这 ν 个电子是非同科电子，或者叫非等效电子

$2p3d$ 、 $2p3p$ 、 $1s2s3p$

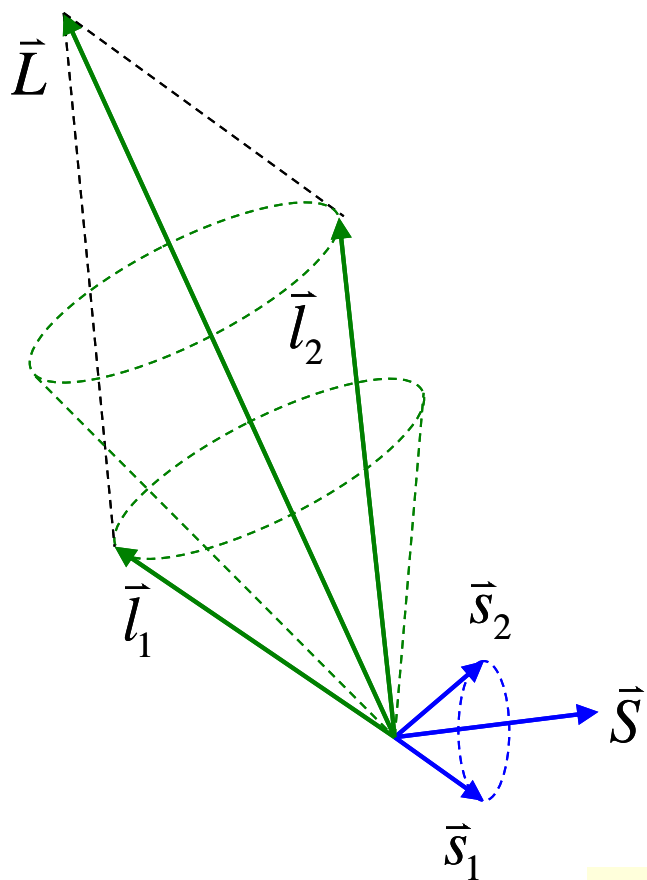
同科电子（等效电子）：

如果主量子数 n 和轨道角动量量子数 l 都相同的电子，被称为同科电子或者等效电子

$1s^2$ 、 $2p^3$ 、 $3d^{10}$

泡利不相容原理

二、（两个）非同科电子的 LS 耦合

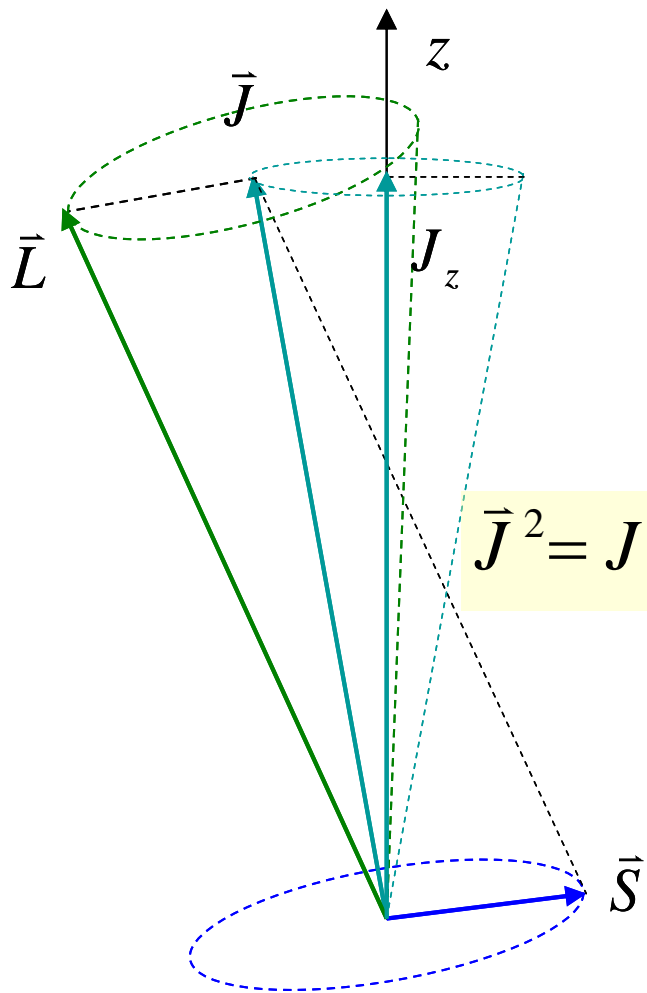


$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2$$

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

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$$

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$$



$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

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

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

$$J_z = M_J \hbar$$

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

多电子组态的好量子数: n_i, l_i, L, S, J, M_J

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

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

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

在多电子原子中，多重态的数目与能级的精细结构个数往往不同，具体情况取决于 L 和 S 的取值

● $L > S$ ，则精细结构能级的个数等于多重态数 $2S+1$ 。

● $L \leq S$ ，则精细结构能级的个数为 $2L+1$

例如 $L=0$ ，只有一个能级

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

例3.6.2 试说明2p3d电子的 LS 耦合过程，并给出相应的原子态符号

解：

$$\left. \begin{matrix} l_1 = 1 \\ l_2 = 2 \end{matrix} \right\} \Rightarrow L = 3, 2, 1$$

$$|\vec{L}| = (2\sqrt{3}, \sqrt{6}, \sqrt{2})\hbar$$

$$\left. \begin{matrix} s_1 = 1/2 \\ s_2 = 1/2 \end{matrix} \right\} \Rightarrow S = 1, 0$$

$$|\vec{S}| = (\sqrt{2}, 0)\hbar$$

S	0			1								
L	3	2	1	3	2			1				
J	3	2	1	4	3	2	3	2	1	2	1	0
能级数	1	1	1	3	3			3				
原子态符号	1F_3	1D_2	1P_1	3F_4	3F_3	3F_2	3D_3	3D_2	3D_1	3P_2	3P_1	3P_0
状态个数	7	5	3	9	7	5	7	5	3	5	3	1

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

例 如果 $2s2p3p$ 电子属于 LS 耦合，试写出耦合后的原子态符号。

解：首先把 $2s2p$ 进行耦合，可得母项为：

$$^1P_1 \text{ 和 } ^3P_{2,1,0}$$

把母项 $2s2p(^1P_1)$ 与 $3p$ 耦合，可得：

$$\left. \begin{array}{l} ^1P_1 : L_1 = 1, S_1 = 0 \\ 3p : l_3 = 1, s_3 = \frac{1}{2} \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} L = 2, 1, 0 \\ S = \frac{1}{2} \end{array} \right.$$

相应的子项为：

$$2s2p(^1P_1)3p : ^2S_{1/2}, ^2P_{1/2,3/2}, ^2D_{3/2,5/2}$$

把母项 $2s2p(^3P_{2,1,0})$ 与 $3p$ 耦合, 可得:

$$\left. \begin{array}{l} ^3P: L_1 = 1, S_1 = 1 \\ 3p: l_3 = 1, s_3 = \frac{1}{2} \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} L = 2, 1, 0 \\ S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \end{array} \right.$$

相应的子项为:

$$2s2p(^3P)3p: ^2S_{1/2}, ^2P_{1/2,3/2}, ^2D_{3/2,5/2}, ^4S_{3/2}, ^4P_{1/2,3/2,5/2}, ^4D_{1/2,3/2,5/2,7/2}$$

三、（两个）同科电子的 LS 耦合

泡利不相容原理：两个电子的四个量子数不能完全相同：

$$G = \frac{Y!}{\nu!(Y-\nu)!}$$

$$Y = 2(2l+1)$$

对于 $1s^2$ ，状态数目为1。而对于 $3d^3$ ，状态数目为120。

泡利不相容原理：两个电子总的波函数交换反对称。

两个电子的自旋波函数交换对称性取决于 $(-1)^{S+1}$

两个电子的空间波函数交换对称性取决于 $(-1)^L$

总的波函数交换对称性取决于 $(-1)^{L+S+1}$

$$L + S = \text{偶数}$$

例3.6.3 试给出 $2p^2$ 在 LS 耦合下的原子态符号。

解：不考虑泡利不相容原理，可能的原子态符号为：

S	0			1					
L	2	1	0	2			1	0	
J	2	1	0	3	2	1	2	1	0
能级数	1	1	1	3				3	1
原子态符号	1D_2	1P_1	1S_0	3D_3	3D_2	3D_1	3P_2	3P_1	3P_0
状态个数	5	3	1	7	5	3	5	3	1

$$G = \frac{6!}{2! \times 4!} = 15$$

例3.6.4 试证明所有的满支壳层的原子态符号都为 1S_0

解：对于任何满支壳层电子 $(nl)^{2(2l+1)}$ ，这 $2(2l+1)$ 个电子为同科电子，其可能存在的状态数为：

$$G = \frac{2(2l+1)!}{2(2l+1)!0!} = 1$$

也即只可能有一个状态，这一状态显然只能为 1S_0

$$M_L = \sum_{i=1}^{2(2l+1)} m_{l_i} = 0$$

$$M_S = \sum_{i=1}^{2(2l+1)} m_{s_i} = 0$$

$$L = S = J = 0$$

对于 $(nl)^{Y-\nu}$ 的同科电子，其可能的状态数为：

$$G = \frac{Y!}{(Y-\nu)! [Y-(Y-\nu)]!} = \frac{Y!}{(Y-\nu)! \nu!}$$

与 $(nl)^\nu$ 的同科电子其状态数是一样的。

例如 np^4 和 np^2 、 nd^3 和 nd^7 、 nf^5 和 nf^9 等

$(nl)^{Y-\nu}$ 与 $(nl)^\nu$ 耦合出的原子态是一样的。

np^2 : 1S_0 $^3P_{2,1,0}$ 1D_2

np^4 : 1S_0 $^3P_{2,1,0}$ 1D_2

* 多个同科电子的 LS 耦合

列表法给出泡利不相容原理所允许的 (M_L, M_S) 的状态数：

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} + \cdots m_{l_v}$$

$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2} + \cdots m_{s_v}$$

再用斯莱特图方法求解出具体的原子态符号。

以 np^3 为例：

$$G = \frac{Y!}{(Y-\nu)!\nu!} = \frac{6!}{3!3!} = 20$$

np^3 :

L 最大: 3

M_L : 3、2、1、0、-1、-2、-3

S 最大: 3/2

M_S : 3/2、1/2、-1/2、-3/2

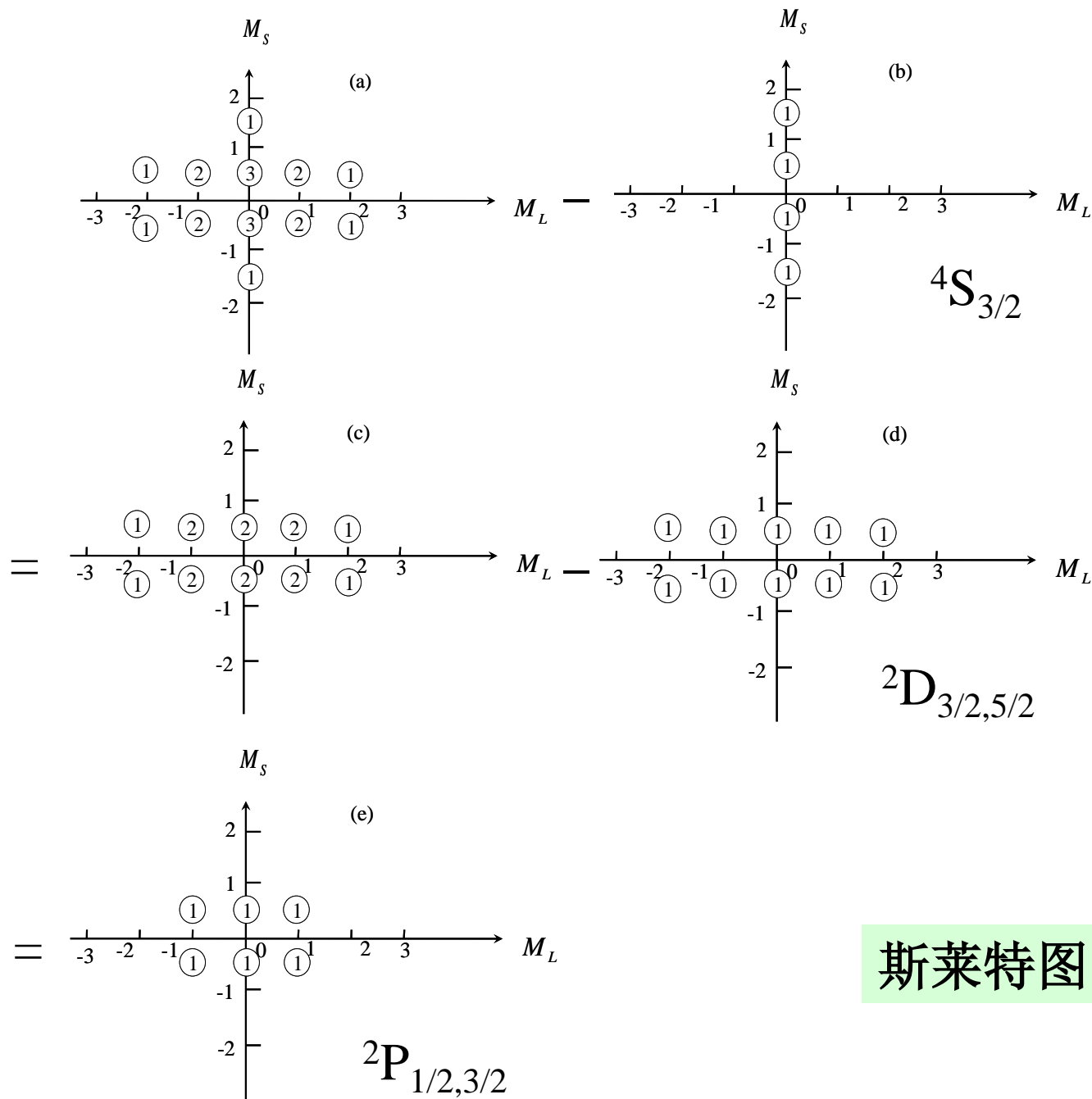
寻找满足泡利不相容原理允许的耦合前的 m_l 和 m_s 组合

把该组合个数列出来

用斯莱特图给出原子态符号

泡利不相容原理所允许的耦合前 np^3 的 m_l 和 m_s 组合及耦合后 (M_L,M_S) 的状态数

M_S	M_L	泡利不相容原理所允许的 m_l 和 m_s 组合	(M_L,M_S) 状态数目
3/2	3		0
3/2	2		0
3/2	1		0
3/2	0	(1 ⁺ 0 ⁺ -1 ⁺)	1
3/2	-1		0
3/2	-2		0
3/2	-3		0
1/2	3		0
1/2	2	(1 ⁺ 1 ⁻ 0 ⁺)	1
1/2	1	(0 ⁺ 0 ⁻ 1 ⁺) (-1 ⁺ 1 ⁻ 1 ⁺)	2
1/2	0	(0 ⁺ 1 ⁺ -1 ⁻) (0 ⁻ 1 ⁺ -1 ⁺) (0 ⁺ 1 ⁻ -1 ⁺)	3
1/2	-1	(0 ⁺ 0 ⁻ -1 ⁺) (-1 ⁺ -1 ⁻ 1 ⁺)	2
1/2	-2	(-1 ⁺ -1 ⁻ 0 ⁺)	1
1/2	-3		0



四、朗德间隔定则

对于典型的LS耦合，自旋-轨道相互作用的耦合能可写为：

$$U_{s0} = \xi(L, S) \vec{L} \cdot \vec{S}$$

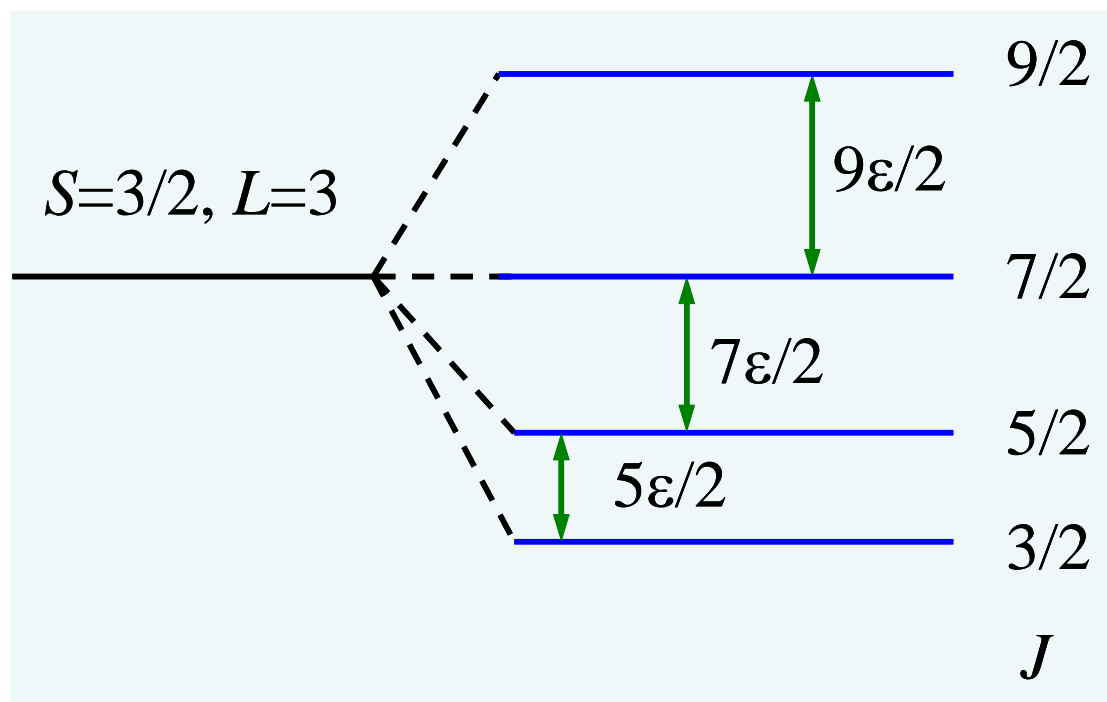
$$\vec{L} \cdot \vec{S} = (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) / 2 = [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \cdot \hbar^2 / 2$$

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2} \xi(L, S) [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

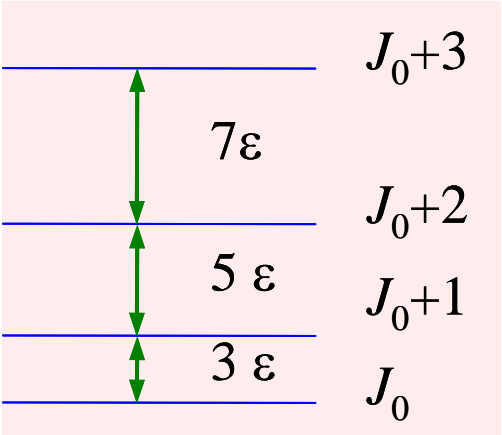
同一多重态（L、S相同）的不同精细能级，相邻的两个精细能级间隔为：

$$\begin{aligned} E_{J+1} - E_J &= \frac{\hbar^2}{2} \xi(L, S) [(J+1)(J+2) - J(J+1)] \\ &= \hbar^2 \xi(L, S) (J+1) \end{aligned}$$

两个精细能级之间的能量间隔与这两个能级中总角动量量子数 J 较大的那个成正比



例3.6.5 已知某原子态的一个多重态有四个能级，相邻三对能级的之间的间隔比例为7:5:3，如图1所示，试确定该原子态符号



解：

$$\frac{J_0 + 2}{J_0 + 1} = \frac{5}{3} \Rightarrow J_0 = \frac{1}{2}$$

$$\begin{cases} L + S = \frac{7}{2} \\ |L - S| = \frac{1}{2} \end{cases}$$

$$\begin{cases} L + S = \frac{7}{2} \\ L - S = \frac{1}{2} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} L = 2 \\ S = \frac{3}{2} \end{cases}$$

$$\begin{cases} L + S = \frac{7}{2} \\ S - L = \frac{1}{2} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} S = 2 \\ L = \frac{3}{2} \end{cases}$$

$$^4D_{7/2,5/2,3/2,1/2}$$

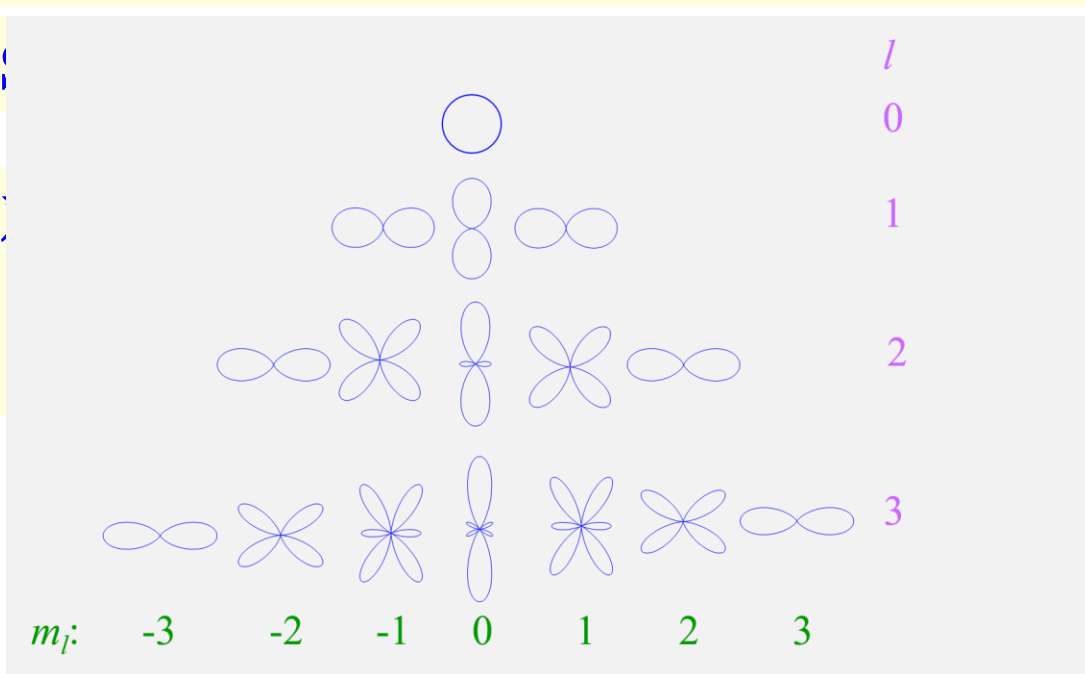
五、洪特定则

洪特定则是一条经验规律，它用于在给定电子组态的情况下，判定 LS 耦合情况下原子状态的**能量高低次序**，它在判定原子**基态**的能级高低次序时是极为有效的。

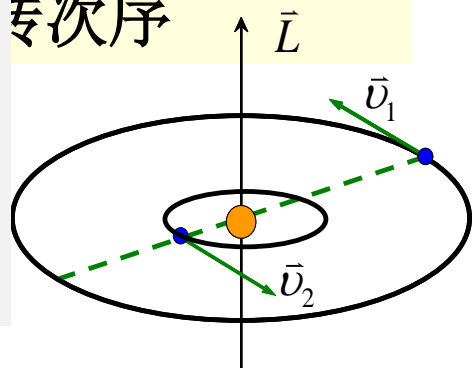
(1) 对一给定的电子组态，能量最低的原子态必定具有泡利不相容原理所允许的**最大S值**

(2) 在具有最大S值的原子态中，能量最低的原子态具有**最大L值**。

(3) 在具有最大S值和最大L值的原子态中，能量最低的原子态具有**最小J值**。

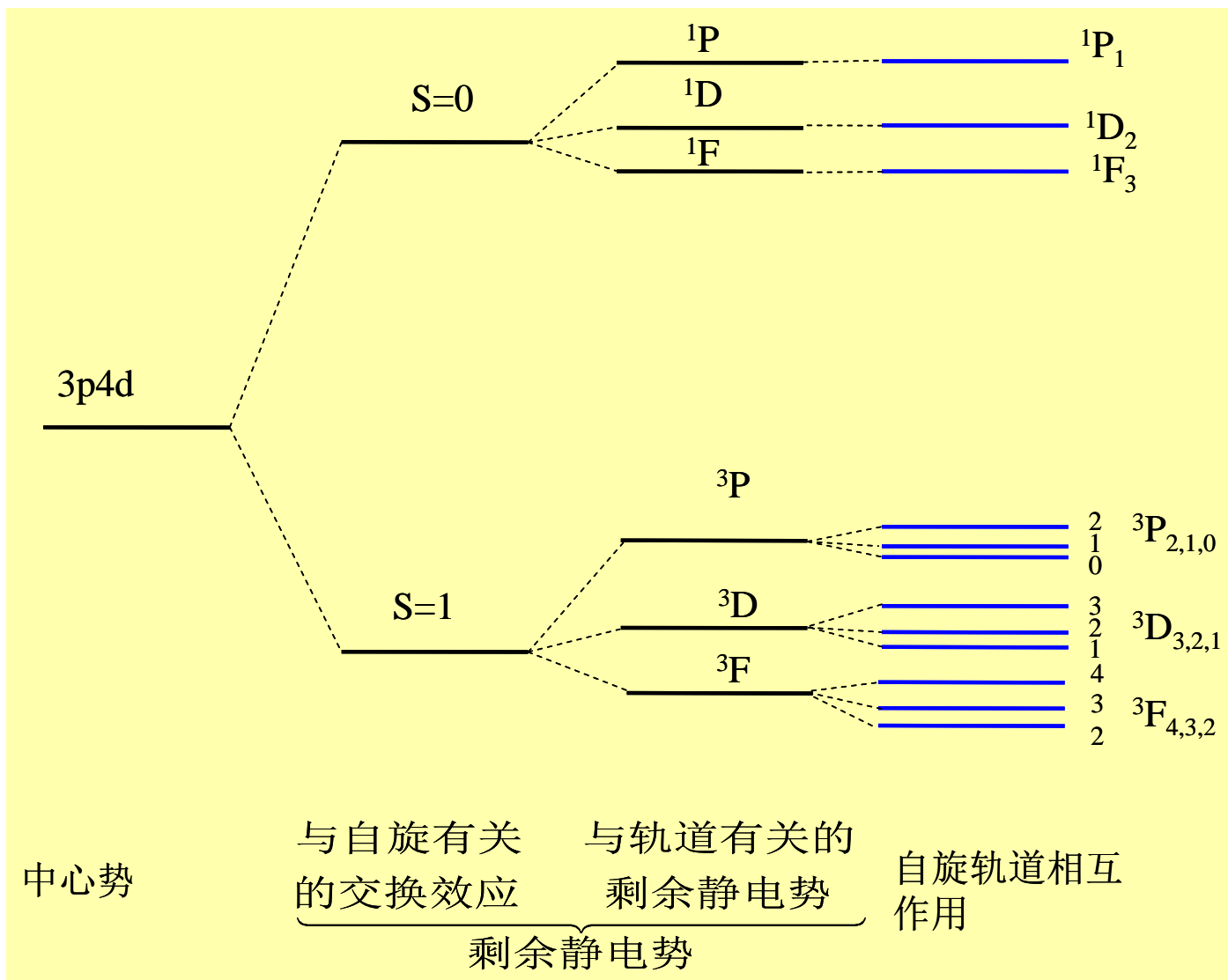


量子数



例3.6.6 试给出3p4d电子的能量分裂的情况，并指明每一步分裂是哪一种物理机制起作用。

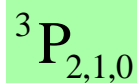
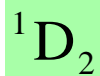
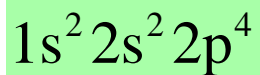
解：



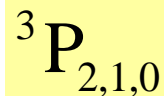
六、原子基态

在已知原子基态所处电子组态的情况下，判定原子基态的原子态符号主要是基于洪特定则和泡利不相容原理。

氧原子基态所对应的电子组态为：

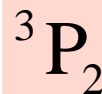


洪特定则(1): S最大的



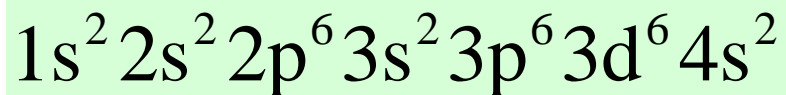
洪特定则(2): L最大的

洪特定则(3): 超过半满, J最大



例3.6.7 试确定Fe (Z=26) 原子基态的原子态符号。

解：电子组态



洪特定则(1): S最大的

$$S = M_{S_{\max}} = 2$$

(+ + + +)

洪特定则(2): L最大的

m_l 最大取值 (2,1,0,-1)

$$M_{L_{\max}} = 2$$

$$L_{\max} = 2$$



5D

洪特定则(3): 超过半满, J最大

5D_4



3.6.2 jj耦合

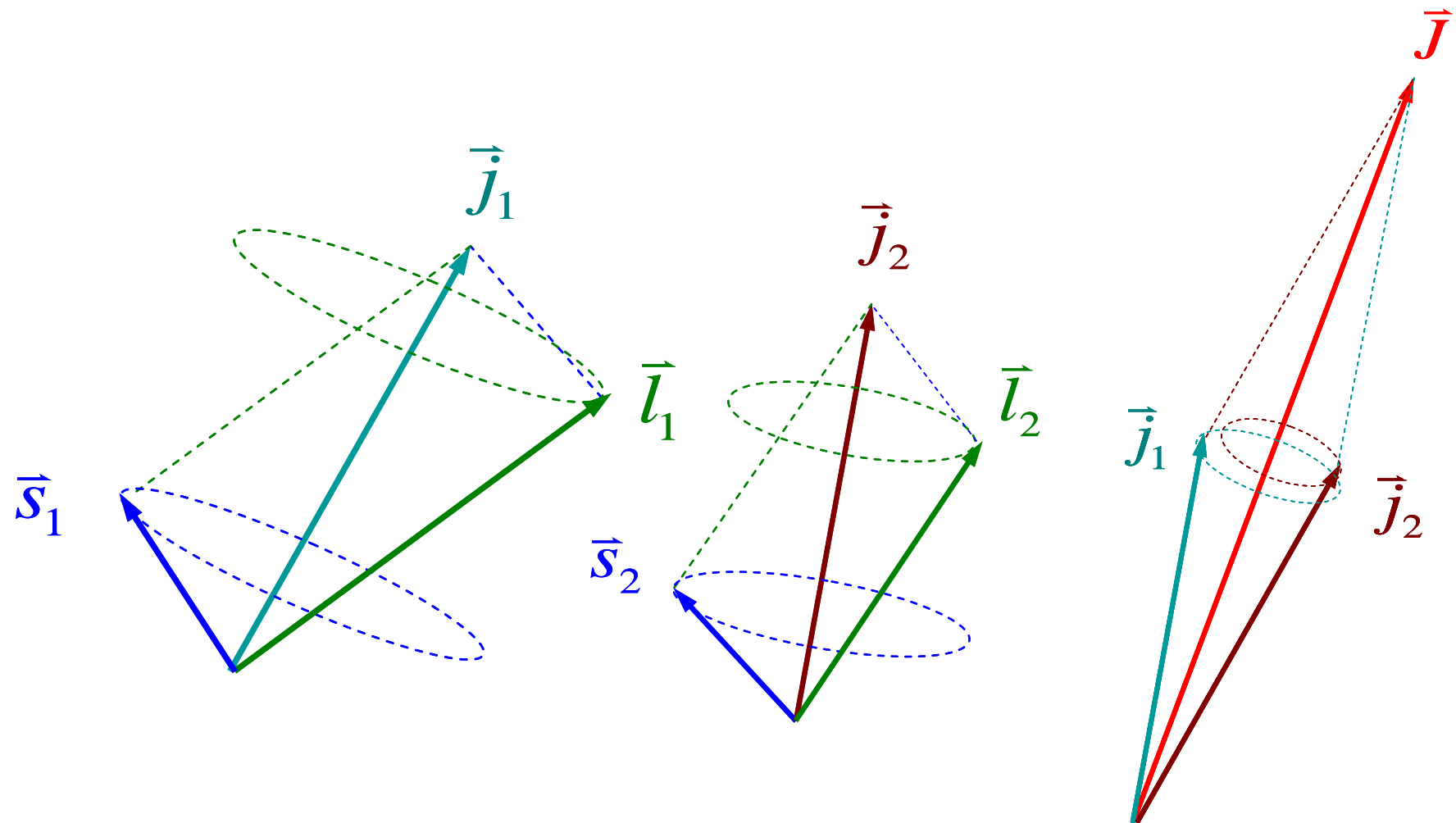
对于重元素的激发态，自旋-轨道相互作用远大于剩余静电势。

每个电子自身的自旋-轨道作用较强，使得其自旋角动量和轨道角动量先耦合出它的总角动量：

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$$

非常弱的剩余静电势再将每个电子的总角动量耦合成原子的总角动量

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$$



jj 耦合下的好量子数为 $j_1, j_2, \dots, j_v, J, J_z$

$$(j_1, j_2, \dots, j_v)_J$$

$$U = \sum_i \xi_i(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i = \sum_i \Delta E_i$$

$$\Delta E_i = \frac{\hbar^2}{2} \xi_{n_i l_i}(r_i) [j_i(j_i + 1) - l_i(l_i + 1) - s_i(s_i + 1)]$$

一组{j_i}最小的能级的能量最低

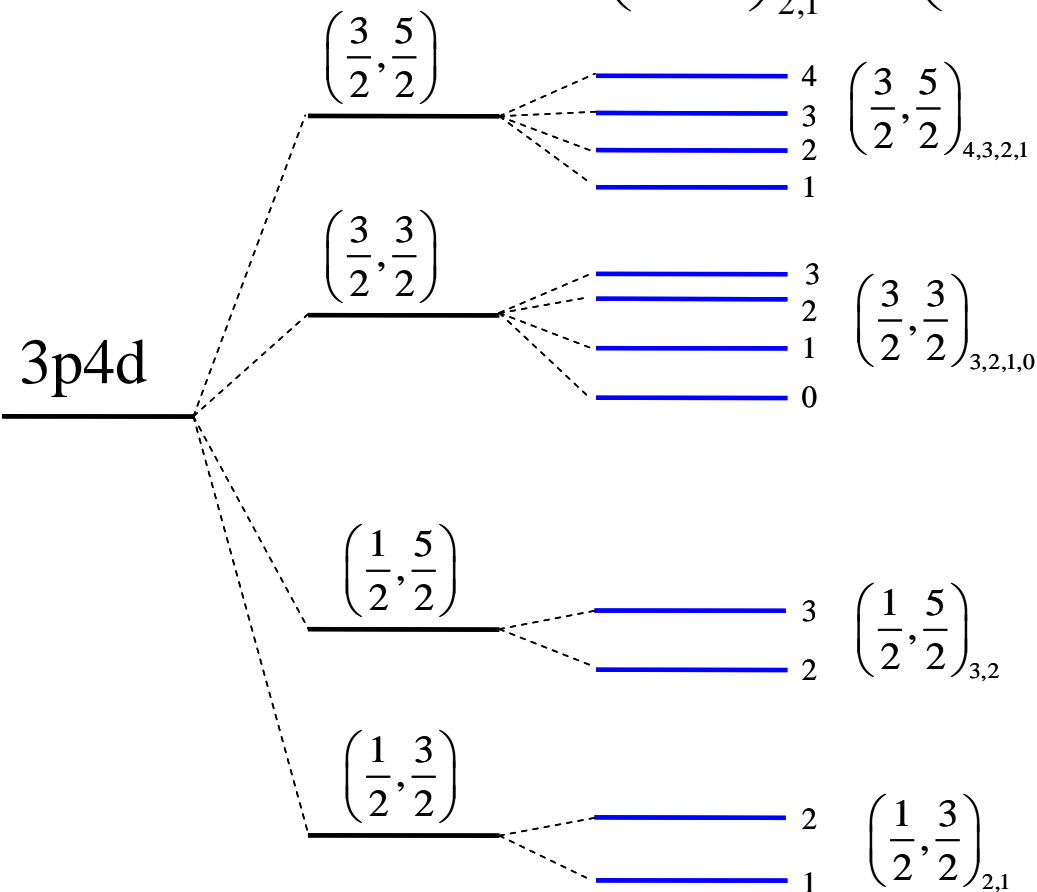
剩余静电势引起精细结构，一般J小的能量低

例3.6.7 试给出2p3d的jj耦合情况

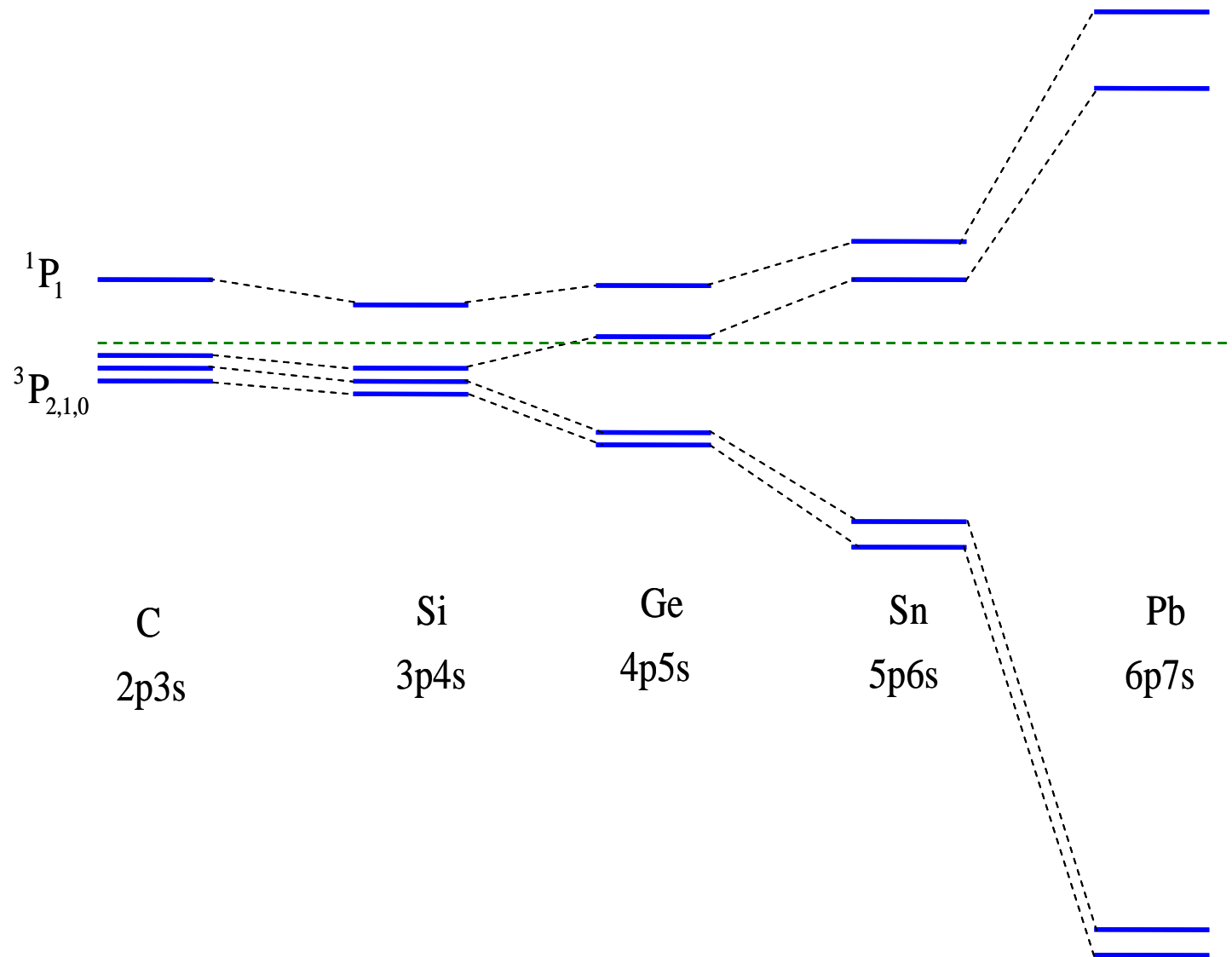
解： 对2p电子，自旋-轨道相互作用耦合给出： $j_1=1/2$ 和 $3/2$

对3d电子，自旋-轨道相互作用耦合给出： $j_2=3/2$ 和 $5/2$

jj耦合： $\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right)_{2,1}$ $\left(\frac{1}{2}, \frac{5}{2}\right)_{3,2}$ $\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_{3,2,1,0}$ $\left(\frac{3}{2}, \frac{5}{2}\right)_{4,3,2,1}$



为什么 $\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_{3,2,1,0}$ 比 $\left(\frac{1}{2}, \frac{5}{2}\right)_{3,2}$ 能量高？



3.6.3 选择定则

第一条选择定则：初末态的字称相反

$$\Delta(\sum_i l_i) = \pm 1 \quad \text{无论LS还是jj耦合都遵循}$$

LS耦合：

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta(\sum_i l_i) = \pm 1 \\ \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0 \text{ 除外}) \\ \Delta J = 0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0 \text{ 除外}) \end{array} \right.$$

jj耦合：

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta(\sum_i l_i) = \pm 1 \\ \Delta j = 0, \pm 1 \quad (\text{跃迁电子}) \\ \Delta J = 0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0 \text{ 除外}) \end{array} \right.$$

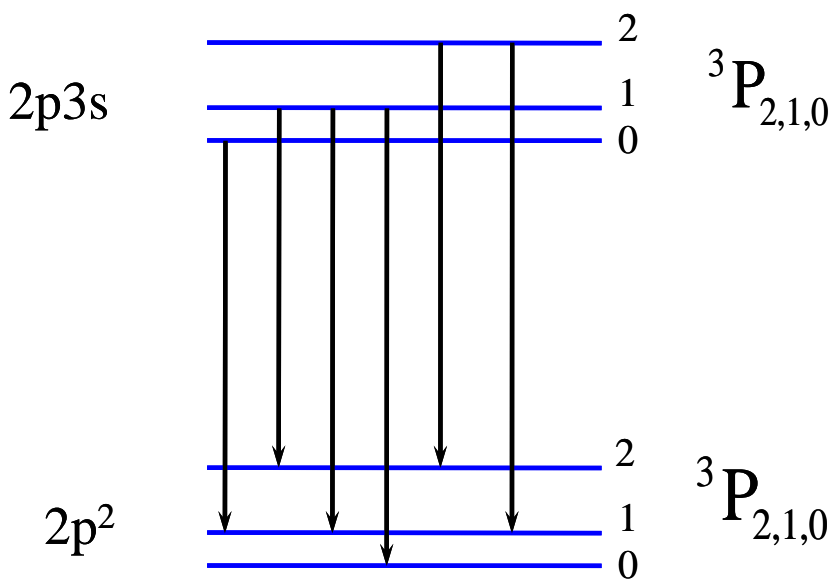
$\Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (\text{在} \Delta J = 0 \text{ 时}, 0 \leftrightarrow 0 \text{ 除外})$	$\Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (\text{在} \Delta J = 0 \text{ 时}, 0 \leftrightarrow 0 \text{ 除外})$
---	---

只有涉及与外场发生相互作用时才需考虑

例3.6.8 试画出碳原子 $2p3s(^3P_{2,1,0})$ 和 $2p^2(^3P_{2,1,0})$ 的能级图，并在能级图上画出它们之间可能的允许跃迁。

若 $2s3p \rightarrow 2s^2$, 分为
 $2s3p \text{ --- } \text{ --- } 2s3s$

解：



$\Delta(\sum_i l_i) = -1$ $2s2p \text{ --- } \text{ --- } 2s2s$
 讨论

$\Delta S = 0$

$\Delta L = 0$

$\Delta J = 0, \pm 1$

$0 \rightarrow 1$

$1 \rightarrow 0, 1, 2$

$2 \rightarrow 2, 1$

1. 试写出位置、动量、能量、角动量算符。
2. 写出氢分子的薛定谔方程。猜测一下，不考虑核运动的时候描述氢分子中电子状态的量子数需要几个？在不考虑电子运动的时候，描述氢分子中原子核运动状态的量子数需要几个，不考虑分子的整体平动。

3.7 双电子原子的能级结构和光谱

He: $1s^2$

Be: $1s^2 2s^2$

Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

Ca: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

Sr: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2$

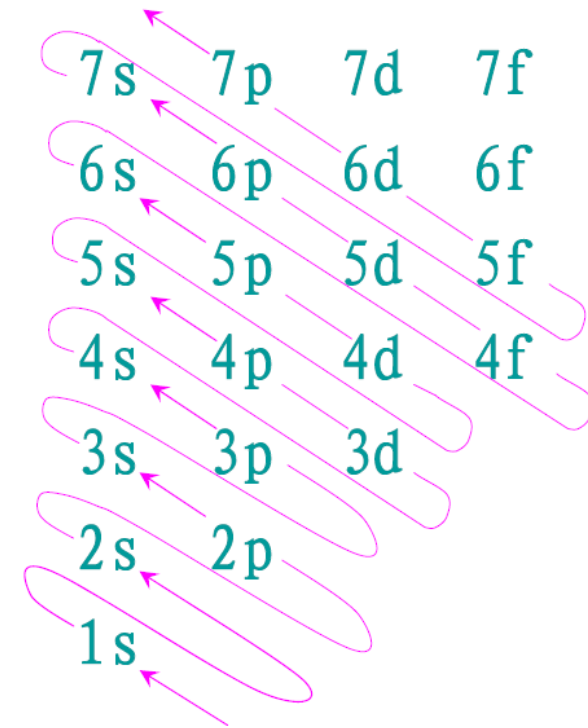
Ba: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$

Ra: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 7s^2$

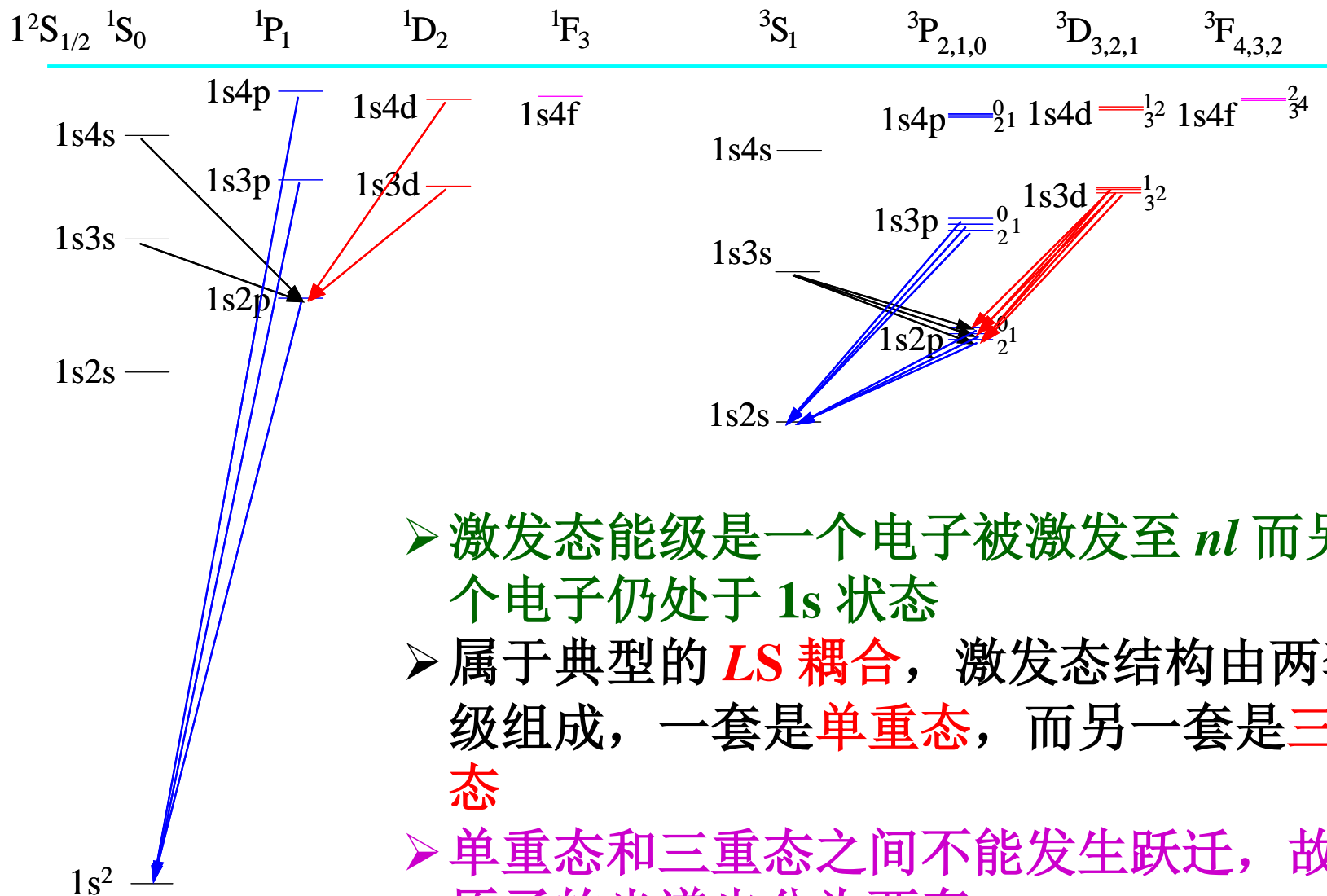
Zn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

Cd: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$

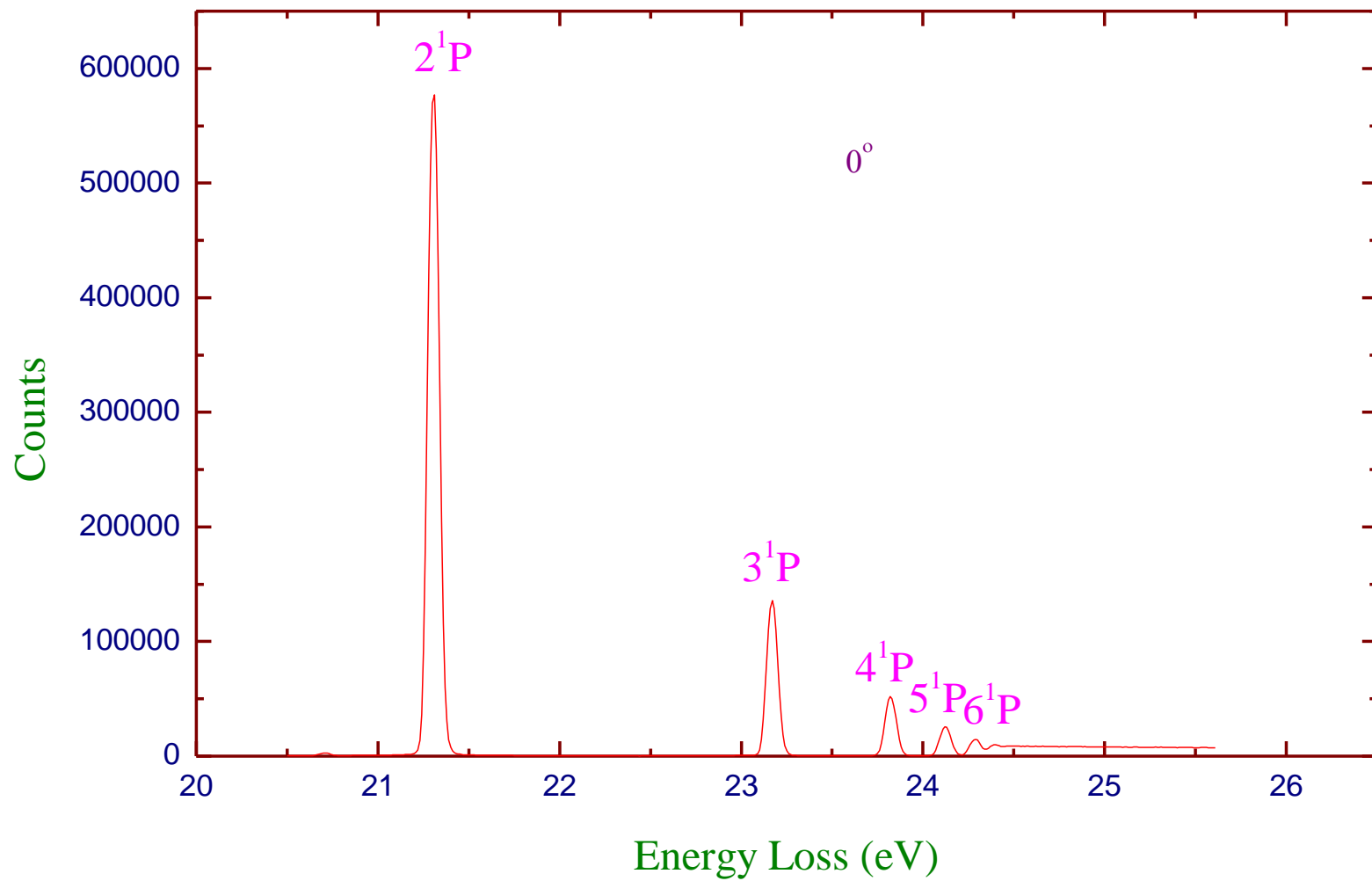
Hg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$



3.7.1 He原子的能级结构和光谱



- 激发态能级是一个电子被激发至 nl 而另一个电子仍处于 $1s$ 状态
- 属于典型的 **LS 耦合**，激发态结构由两套能级组成，一套是**单重态**，而另一套是**三重态**
- 单重态和三重态之间不能发生跃迁，故氦原子的光谱也分为两套



氢原子的光吸收能谱

He原子的特性:

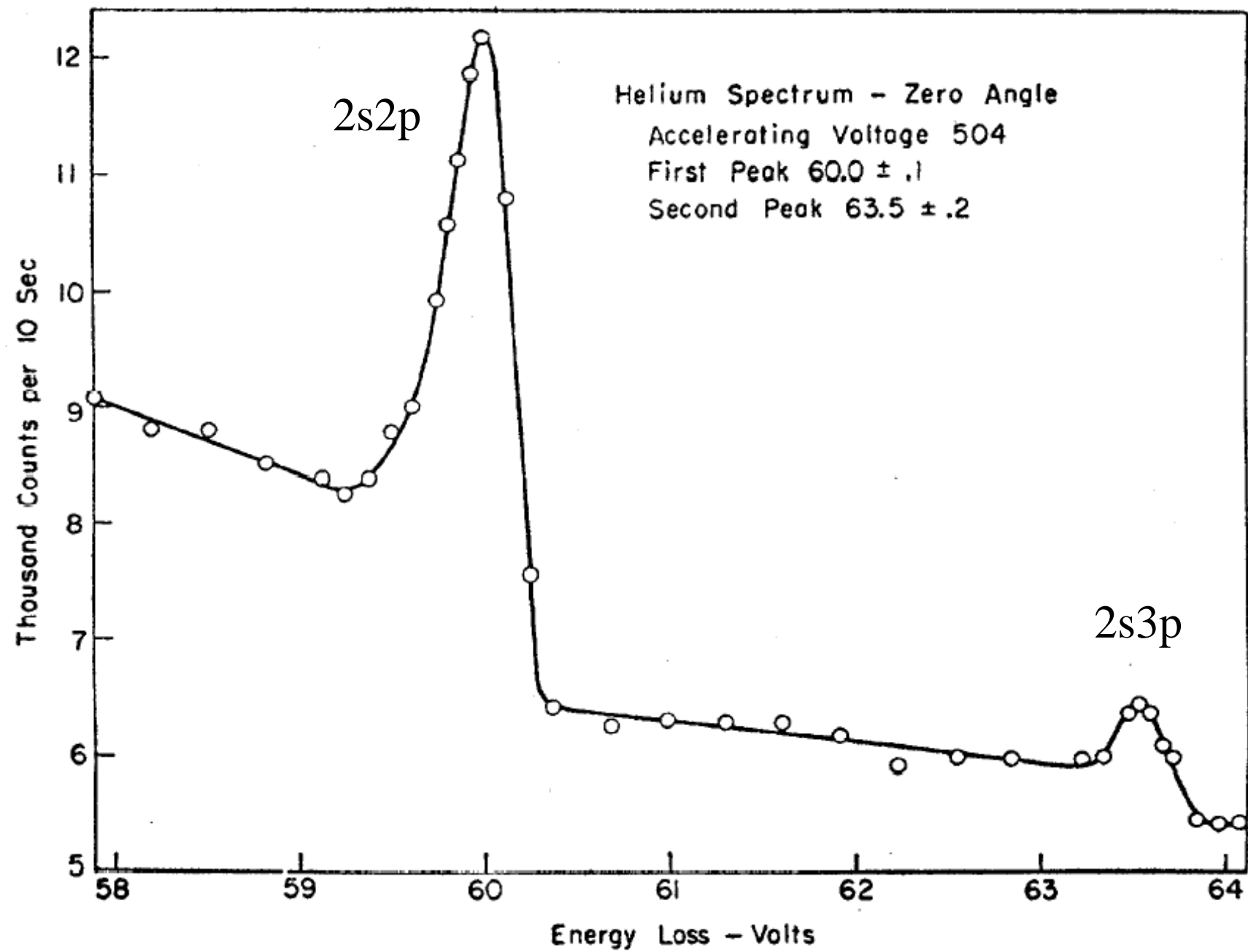
- 氦原子的电离能是所有中性原子中最大的，为 $24.587387512(25)\text{eV}$ 。
- 氦原子的第一激发能 2^3S_1 是所有中性原子中最高的，为 19.81961363388eV 。
- 氦原子的最低两个能级 2^3S_1 和 2^1S_0 都是亚稳态，其中 2^1S_0 的寿命为 19.5ms ，而 2^3S_1 的寿命是已知所有原子能级中最长的，达 $7870 \pm 510 \text{ s}$ 。

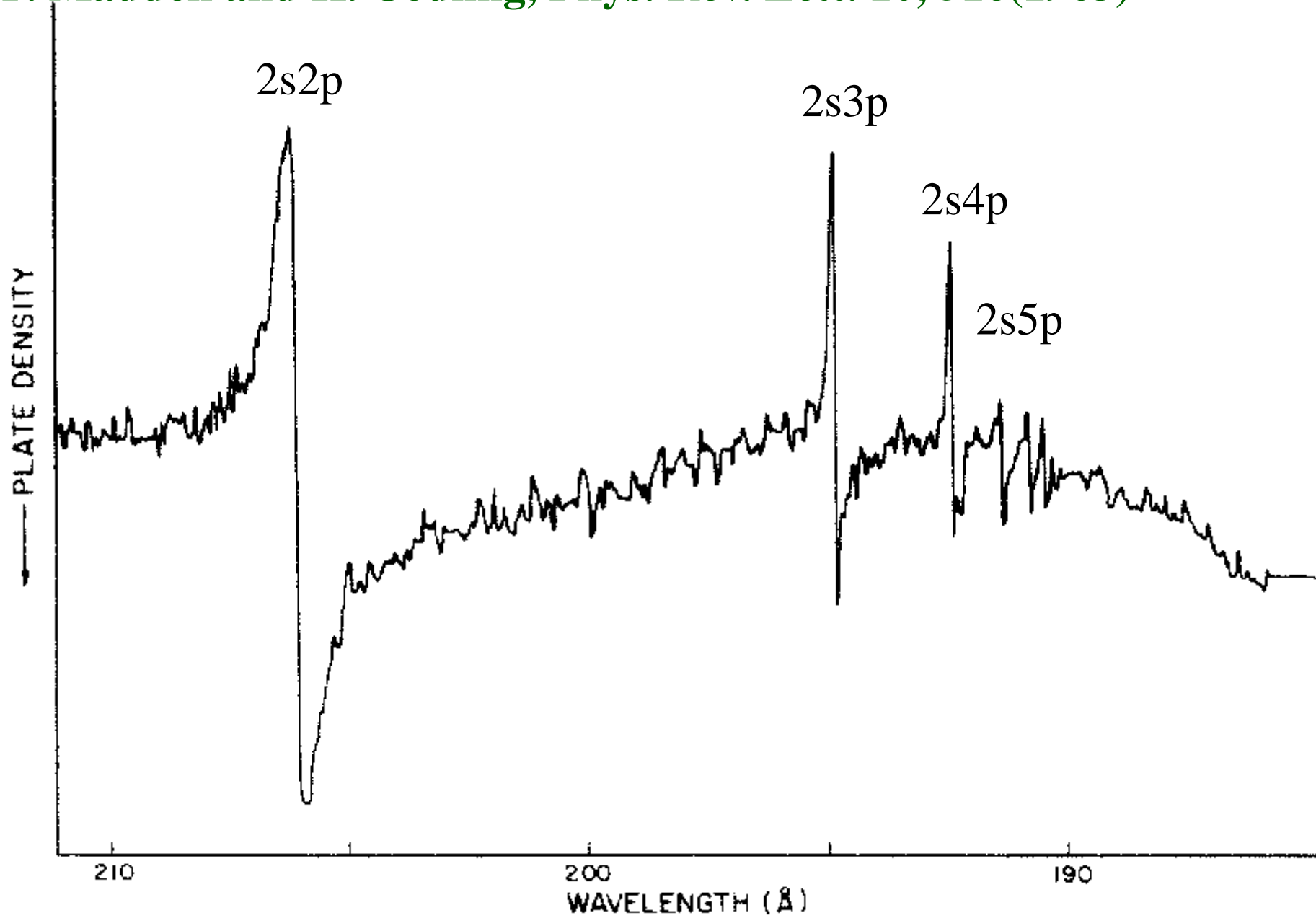
小知识:

- 氦原子足够简单，只有两个电子，理论能够给出足够精确的计算结果
- 氦原子又是三体系统，又不能够解析求解，所以理论上总是要采用近似的方法
- 高精度的实验结果和高精度的理论计算的相互校验，是推动理论模型和计算方法进步及实验技术不断精益求精的动力
- 氦原子仍旧是原子分子物理的研究热点，例如关于其能级间的跃迁速率、能级的精确位置、**1s**兰姆移位、双激发态的动力学参数等的研究

小知识：双激发态

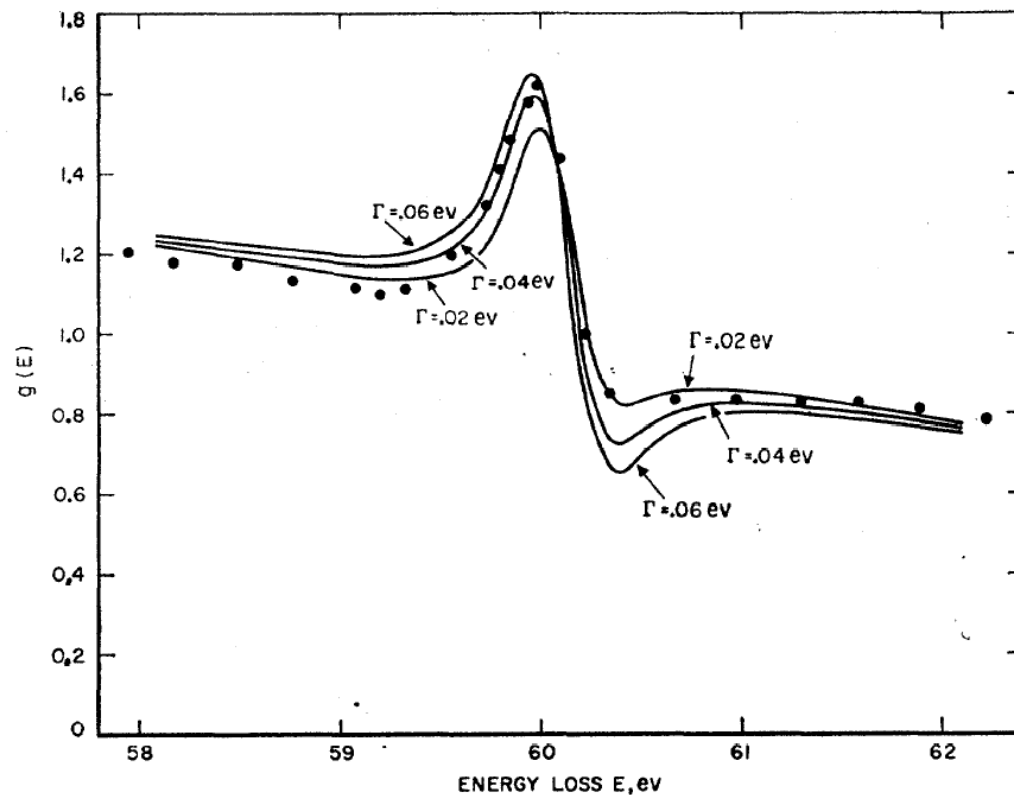
- 两个电子都处于激发态的状态，称为双电子激发态，例如He的两个电子被激发到 $2s2p$ 状态
- 双电子激发态具有一系列十分新奇的性质，例如其峰形都已经不是我们所熟知的高斯或者洛仑兹峰形，而是由U. Fano给出的Fano峰形
- He原子双电子激发态的研究和兴起与同步辐射和现代电子能谱实验技术的巨大进步息息相关



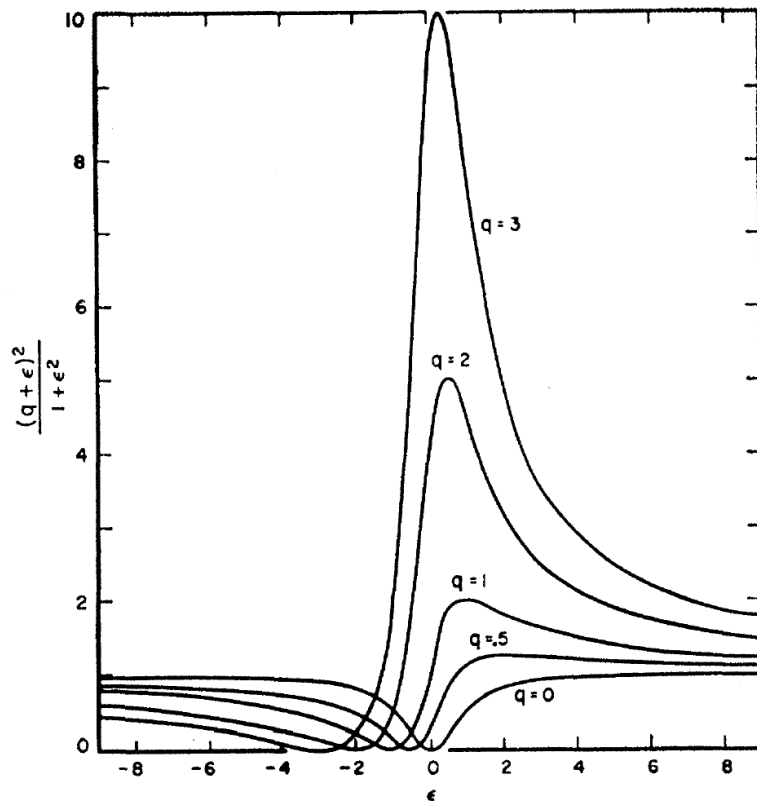


Fano theory (U. Fano, Phys. Rev. 124, 1866(1961); U. Fano and J. W. Cooper, Phys. Rev. 137, A1364(1965))

$$\sigma = \sigma_a \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} + \sigma_b$$



Autoionization states: a discrete states embeded in continuum.

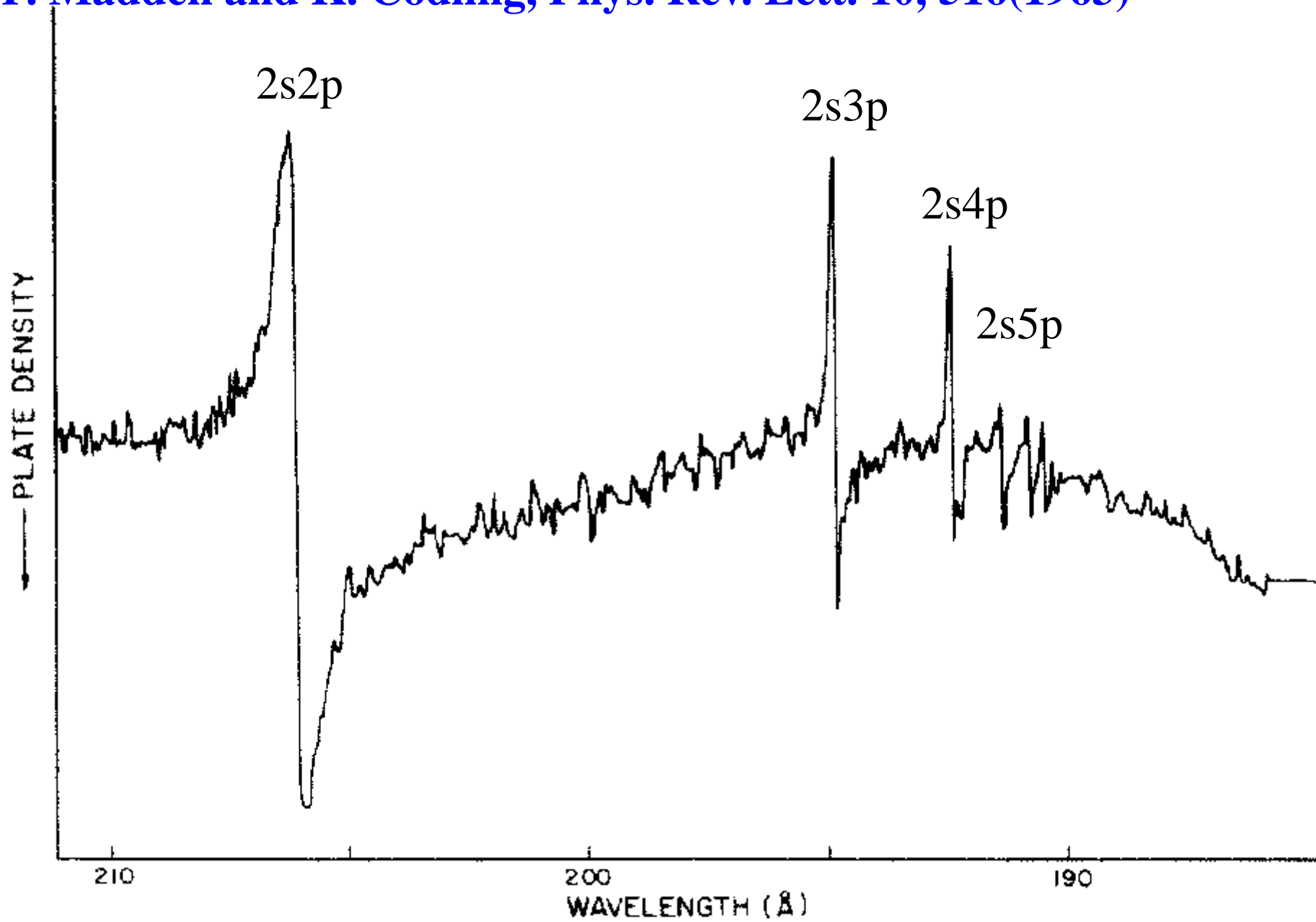


Fano formula:

$$\sigma = \sigma_a \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} + \sigma_b$$

The **exact** coincidence of the energies of different configurations makes the ordinary perturbation theory **inadequate**, so that **special** procedures are required for the treatment of autoionization and of related phenomena.

—U. Fano, Phys. Rev 123,1866(1961)



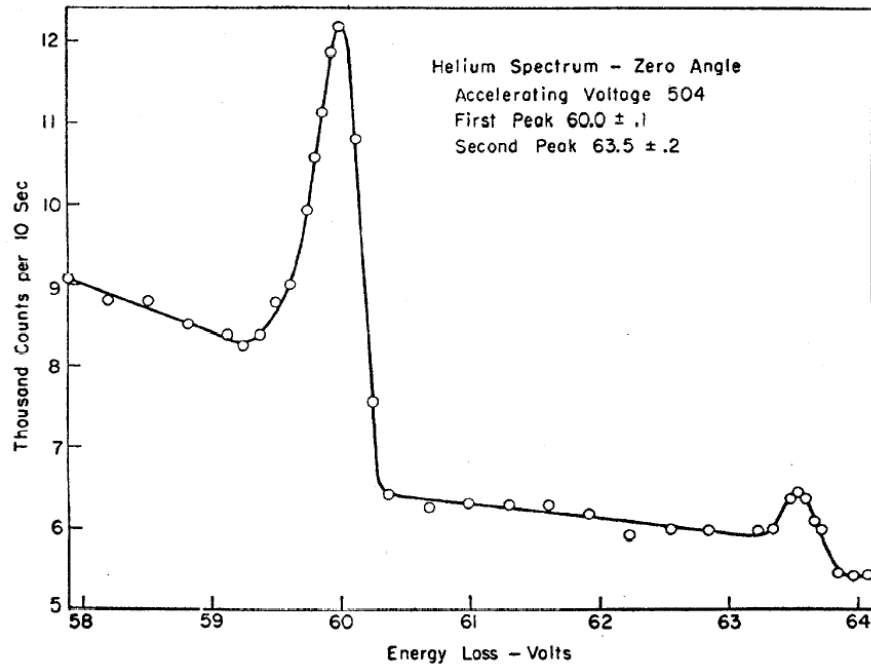
Hyperspherical coordinates

$${}_N (K, T)_n^{A \ 2S+1} L^p$$

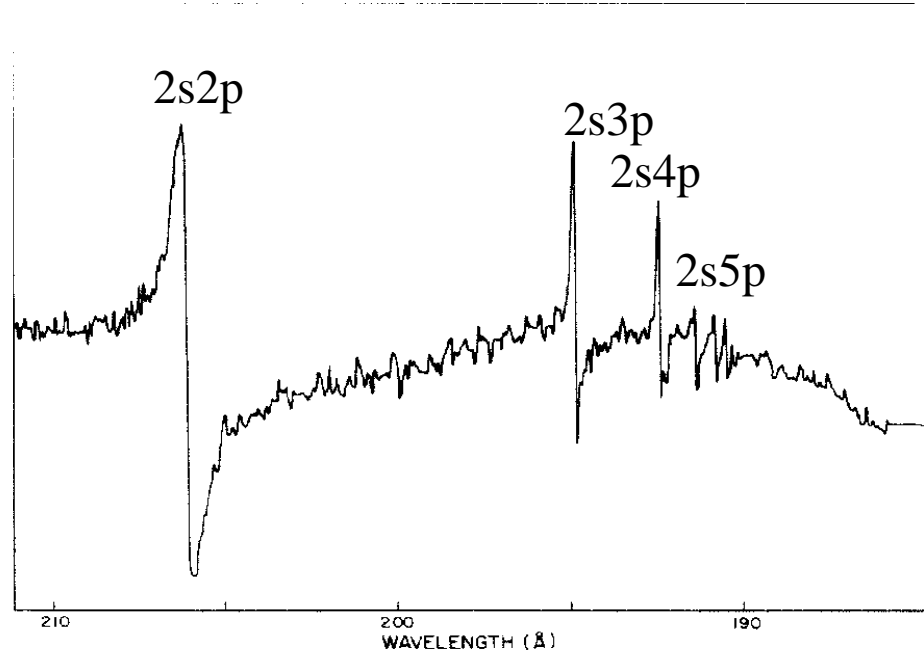
(K,T): Angular correlations

A=+,-,0:Radial correlations

氦原子自电离态的发现



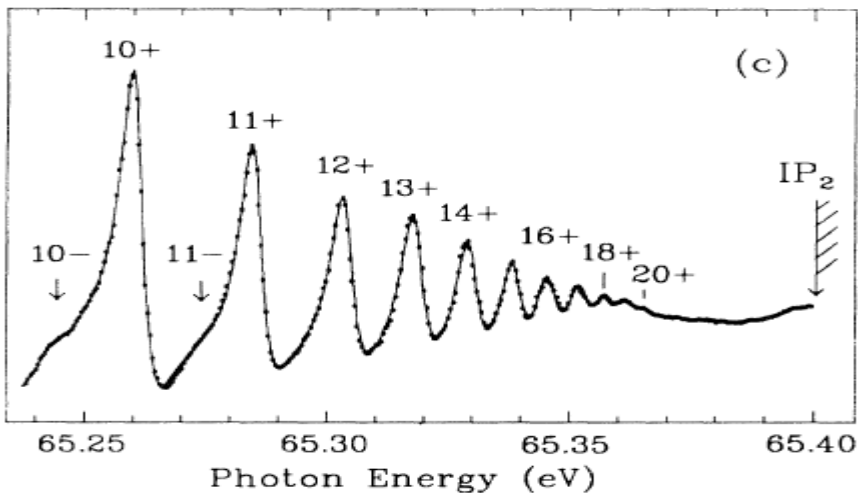
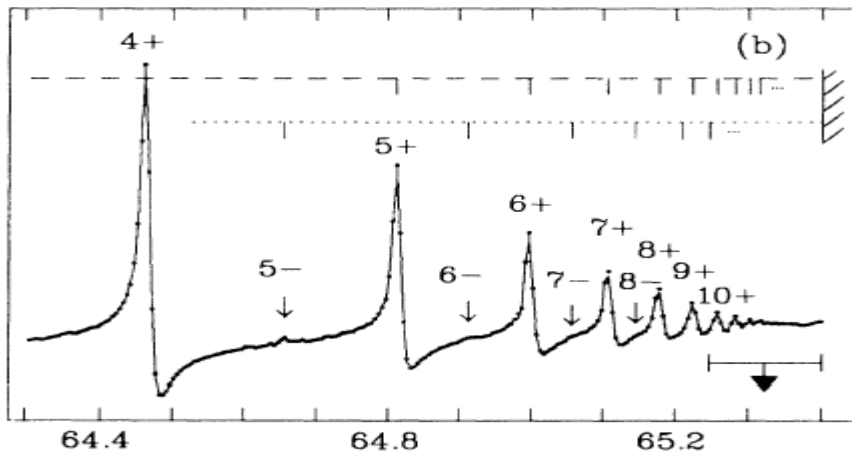
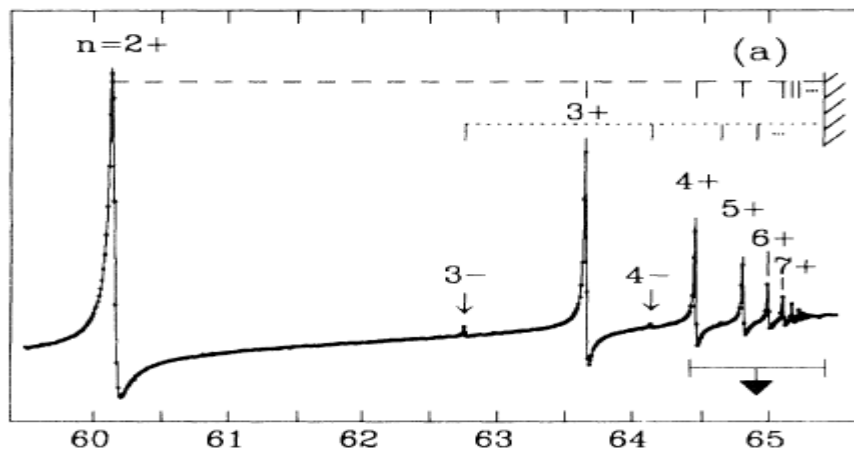
S.M.Silverman and E. N. Lassettre, J.Chem.Phys.40,1265(1963)



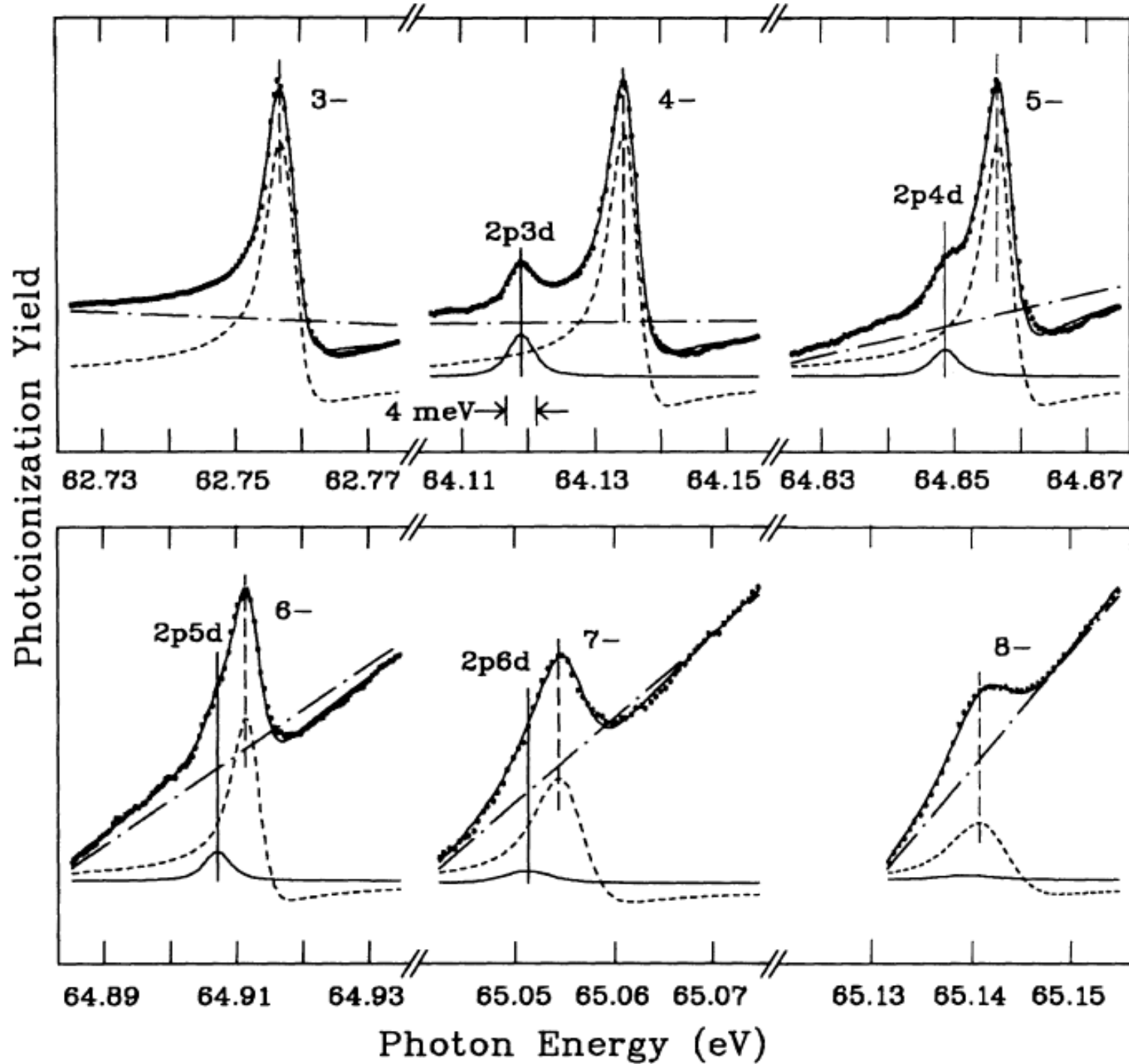
R. P. Madden and K. Codling, Phys. Rev. Lett. 10, 516(1963)

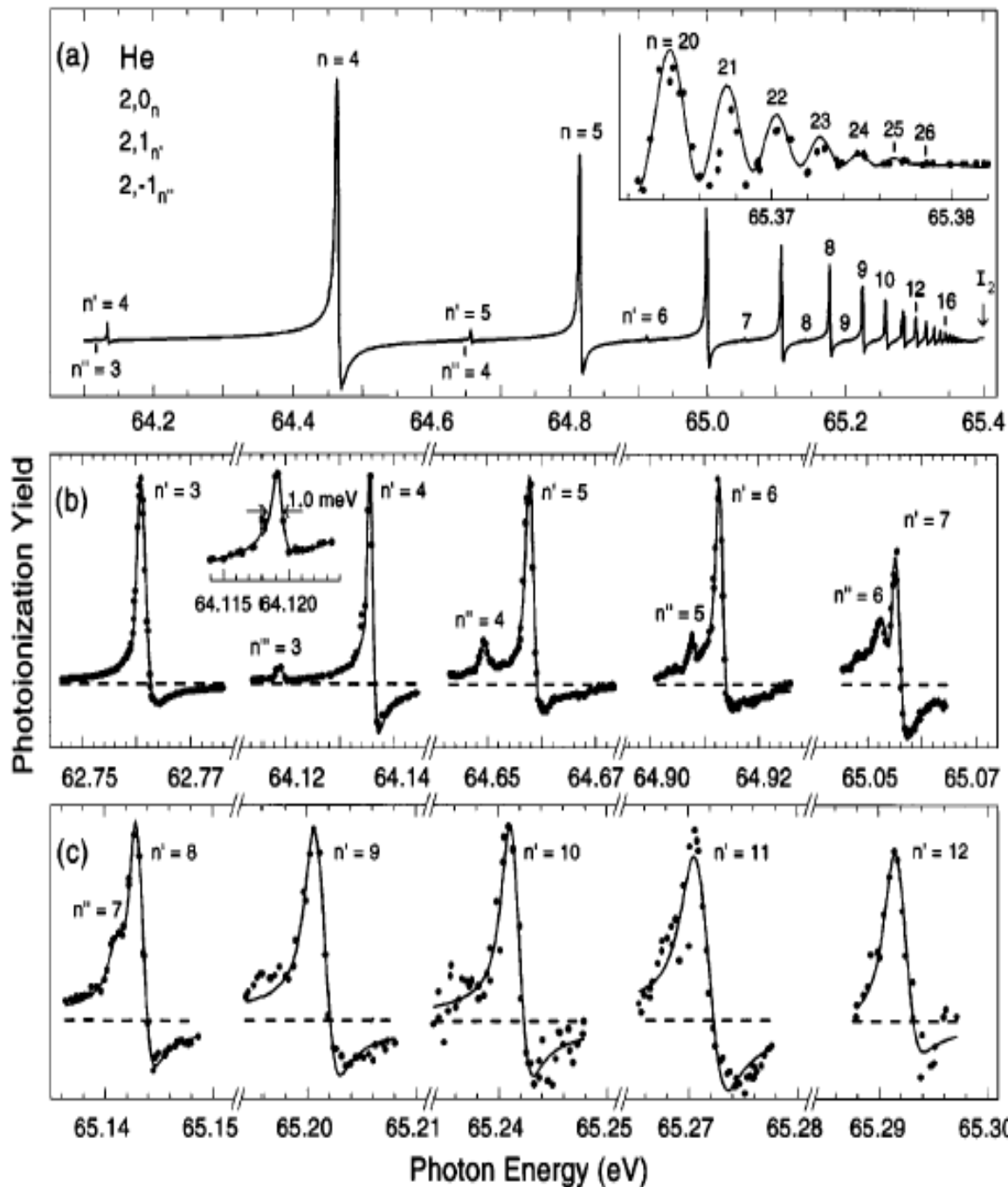
$$E / \Delta E > 10000$$

Photoionization Yield



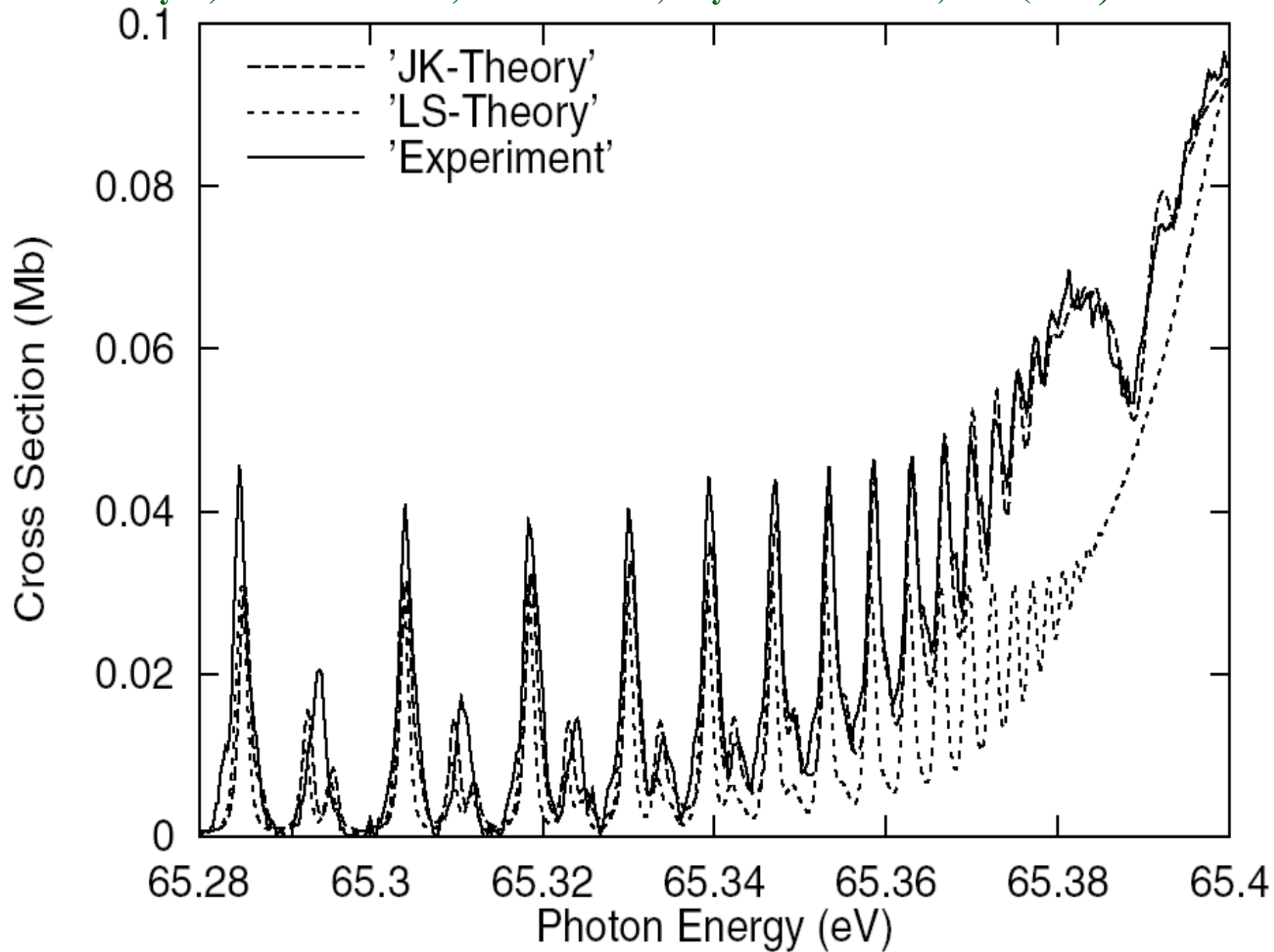
M. Domke, G. Remmers and G. Kaindl, Phys. Rev. Lett. 69, 1171 (1992)



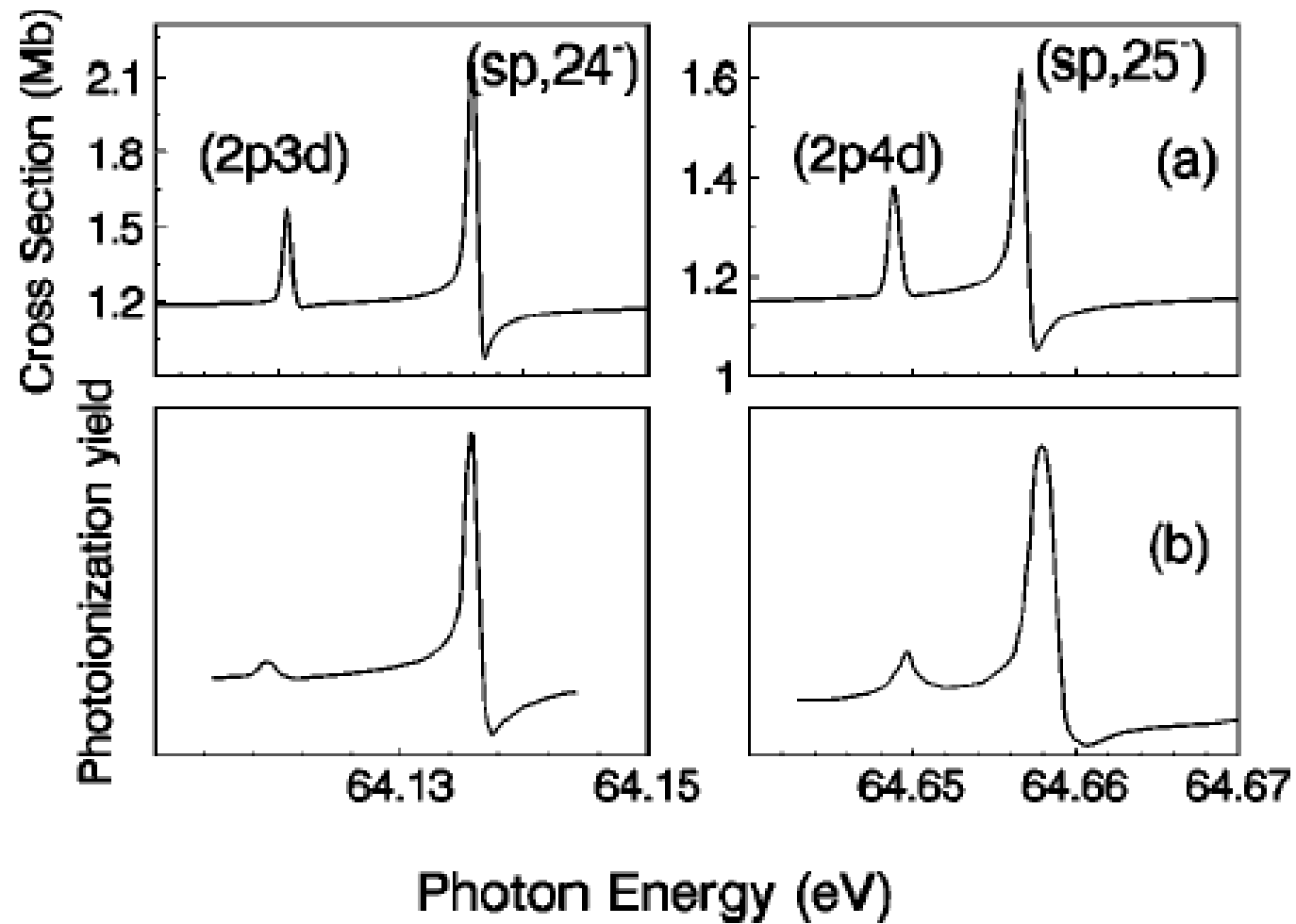


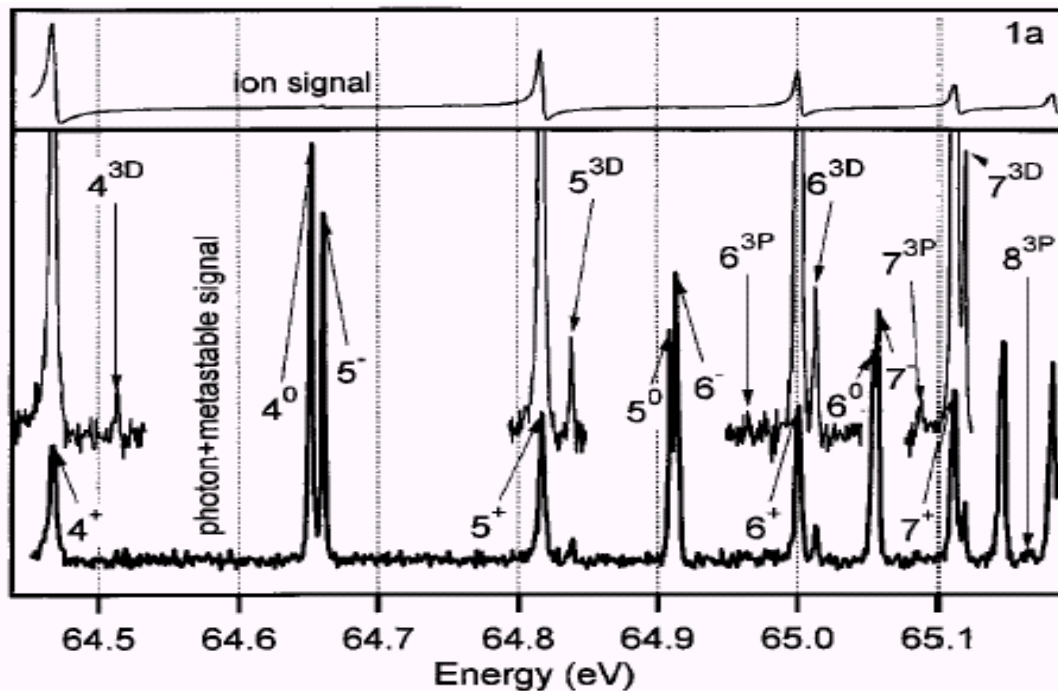
$$E / \Delta E = 64000$$

**K. Schulz, G. Kaindl,
M. Domke, et al, Phys.
Rev. Lett. 77, 3086
(1996)**

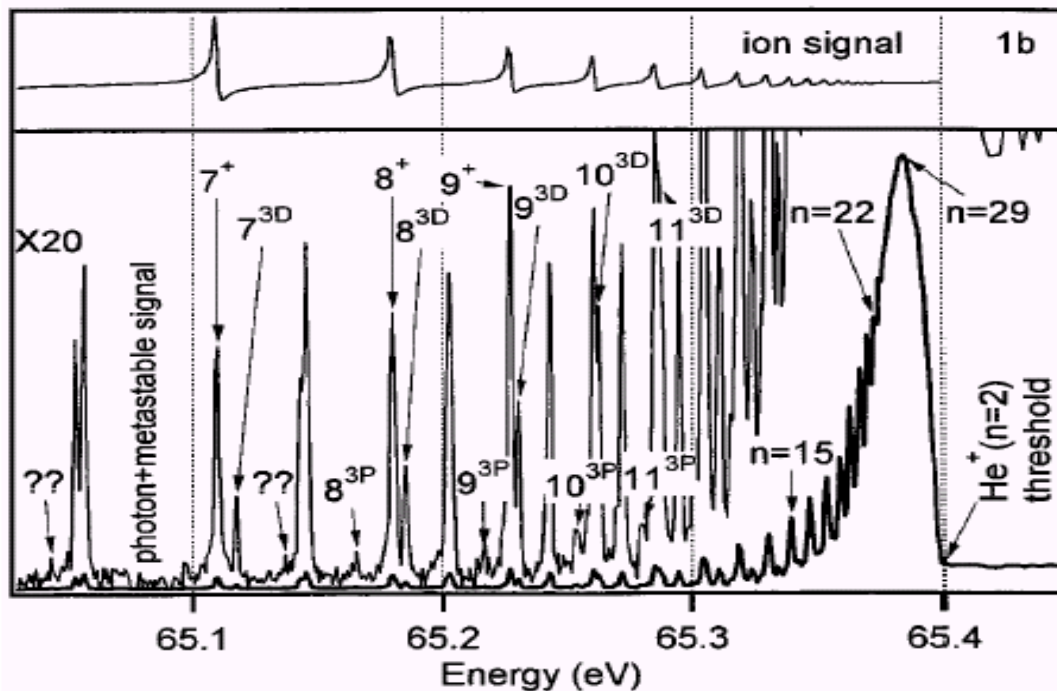


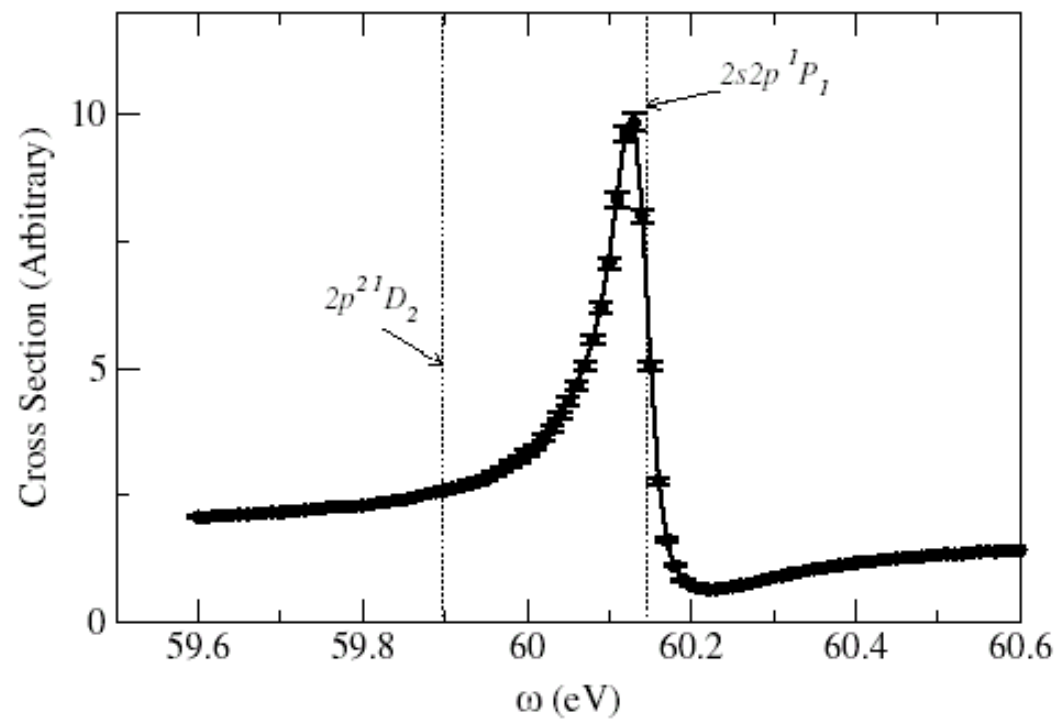
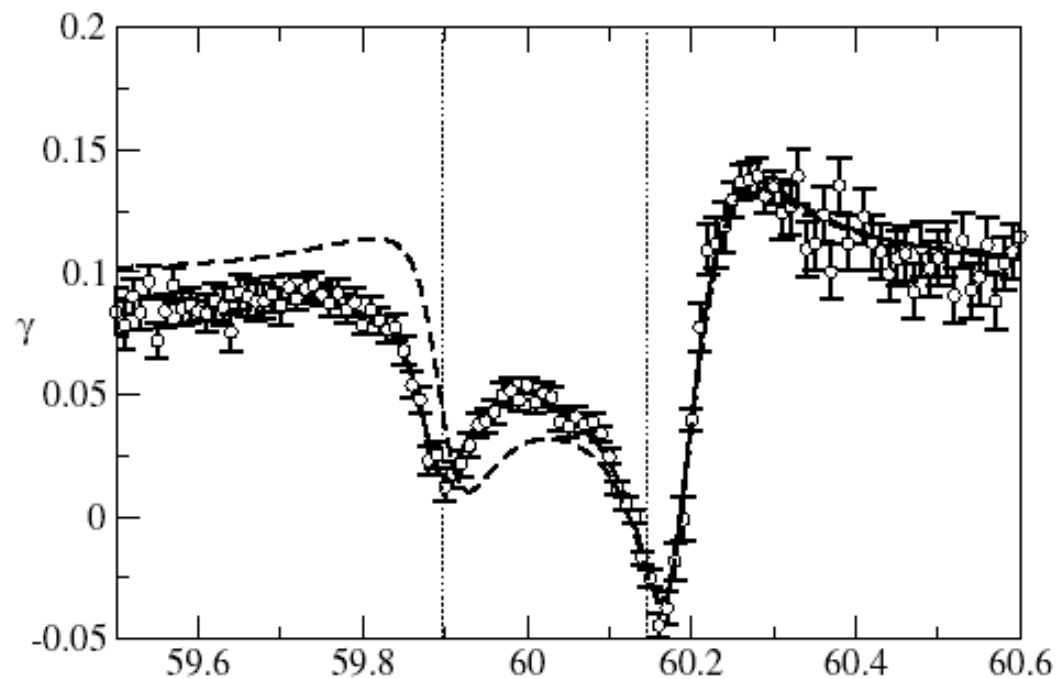
J. Yan, Y. Z. Qu, L. Voky and J. M. Li, Phys. Rev. A 57, 997(1998)



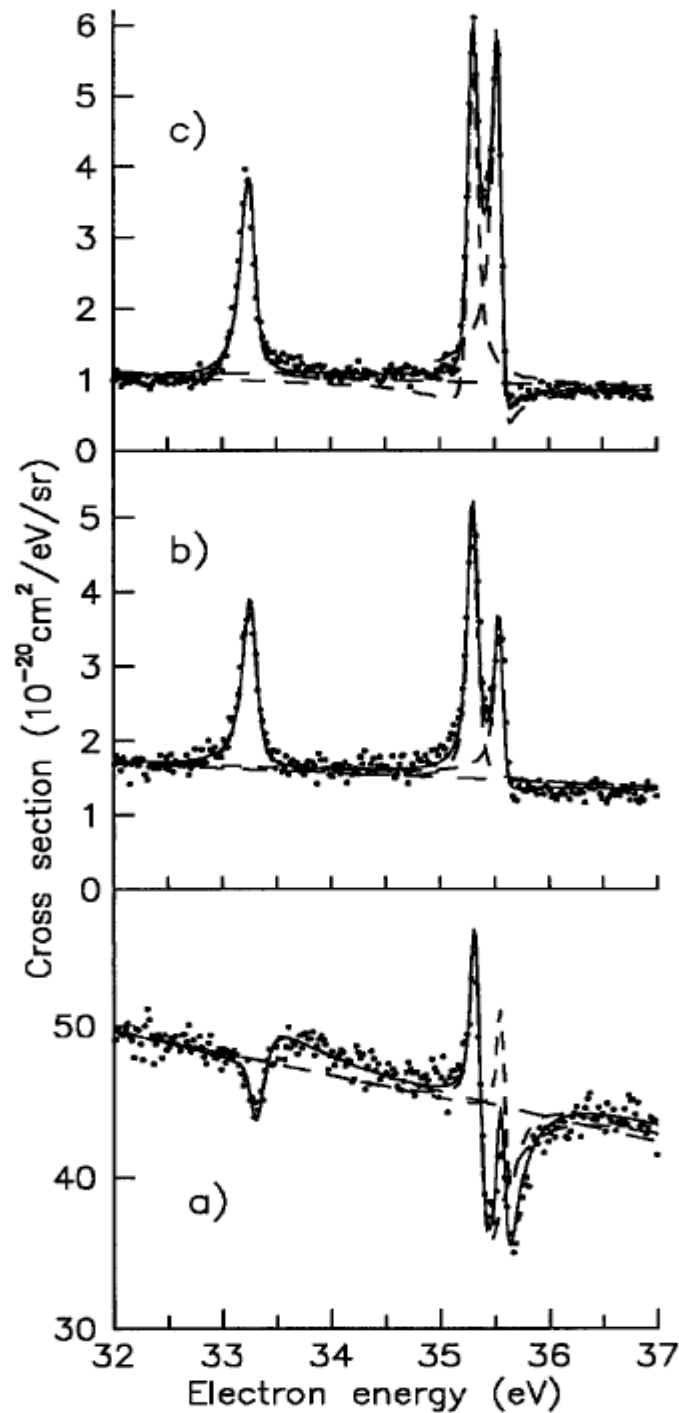


**F. Penent, P. Lablanquie,
R. I. Hall et al, Phys. Rev.
Lett. 86, 2758(2001)**





**B. Krassig, E. P. Kanter, S.
H. Southworth et al, Phys.
Rev. Lett. 88, 203002(2002)**

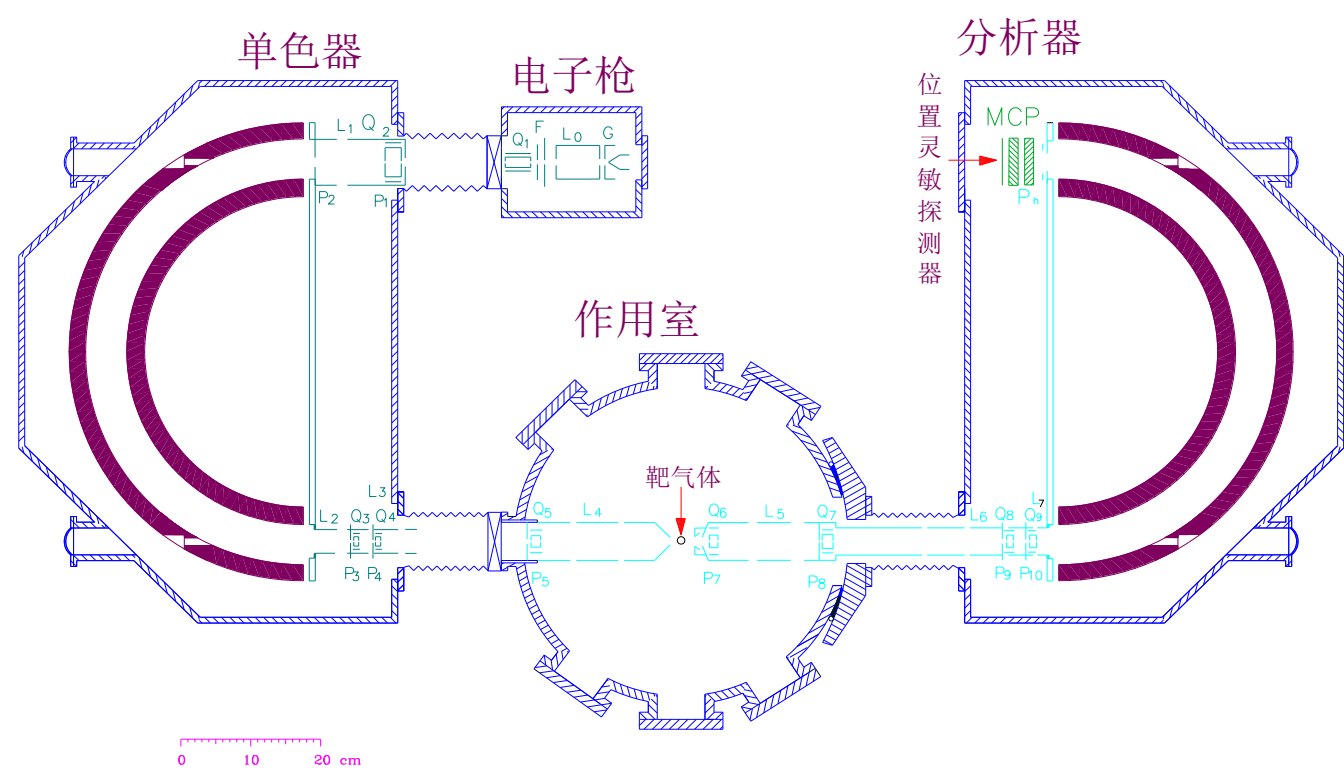


**Electron emission spectra
by 100 keV proton impact.**

Resolution 68 meV

**P. Moretto-Capelle, D.
Bordenave-Montesquieu,
A. Bordenave-Montesquieu
et al, Phys. Rev. Lett. 79,
5230(1997)**

电子能量损失谱仪



中国科学技术大学的电子能量损失谱仪结构示意图

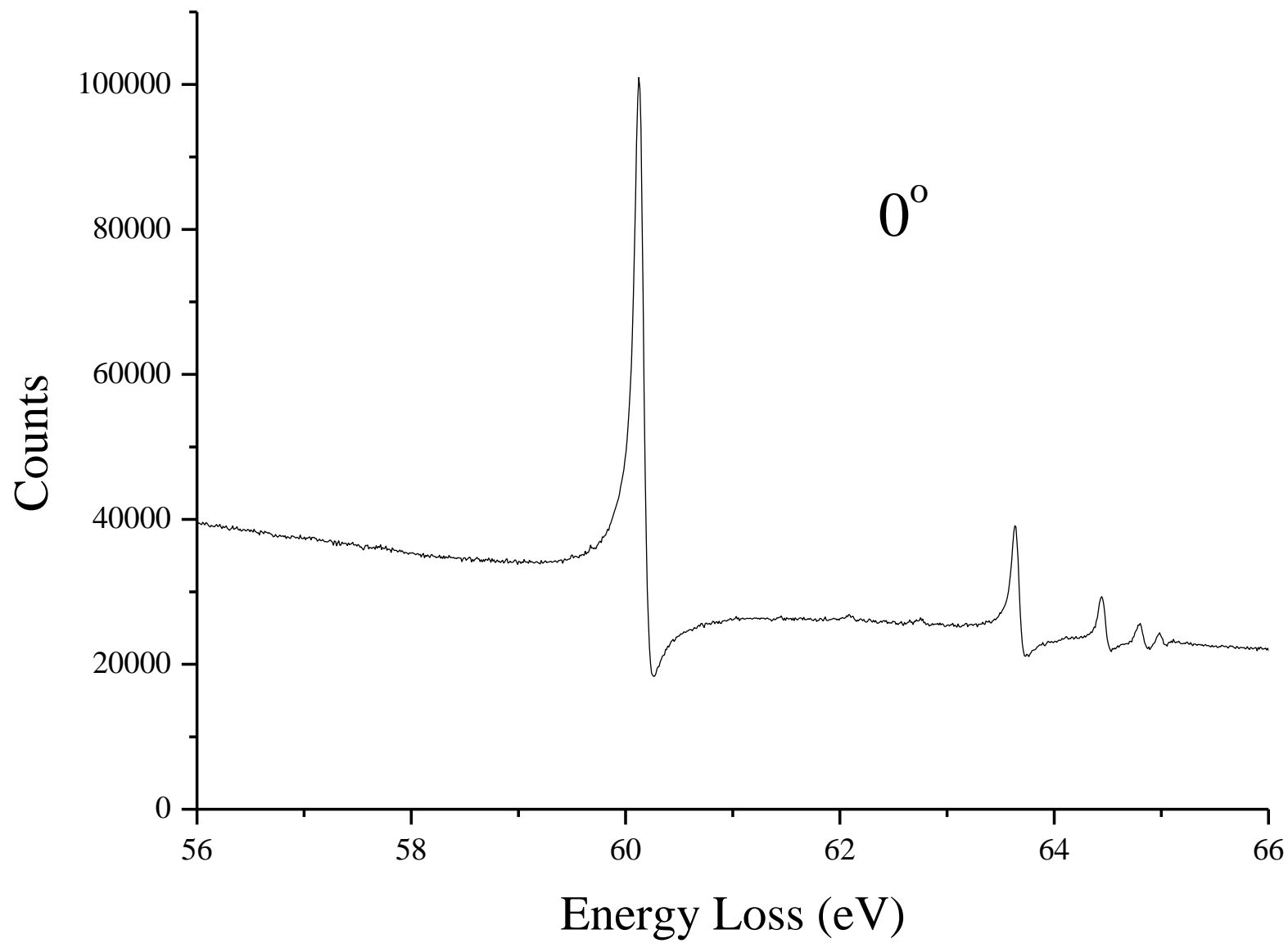
**X. J. Liu, L. F. Zhu, Z. S. Yuan et al, Phys. Rev. Lett. 91, 193203
(2003)**

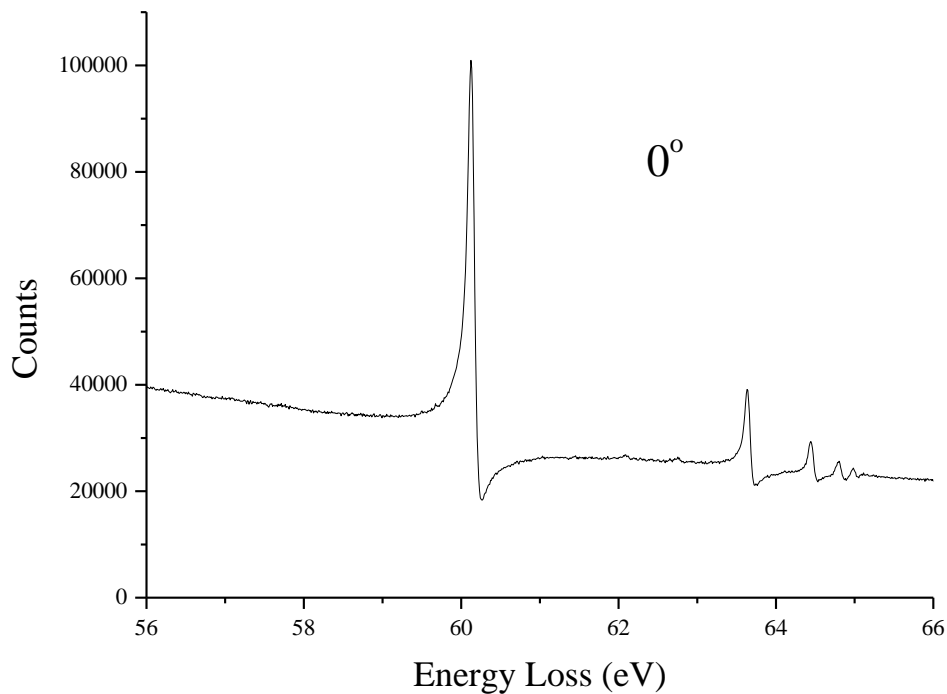
Incident electron energy: 2.5 keV

Energy resolution: 80 meV

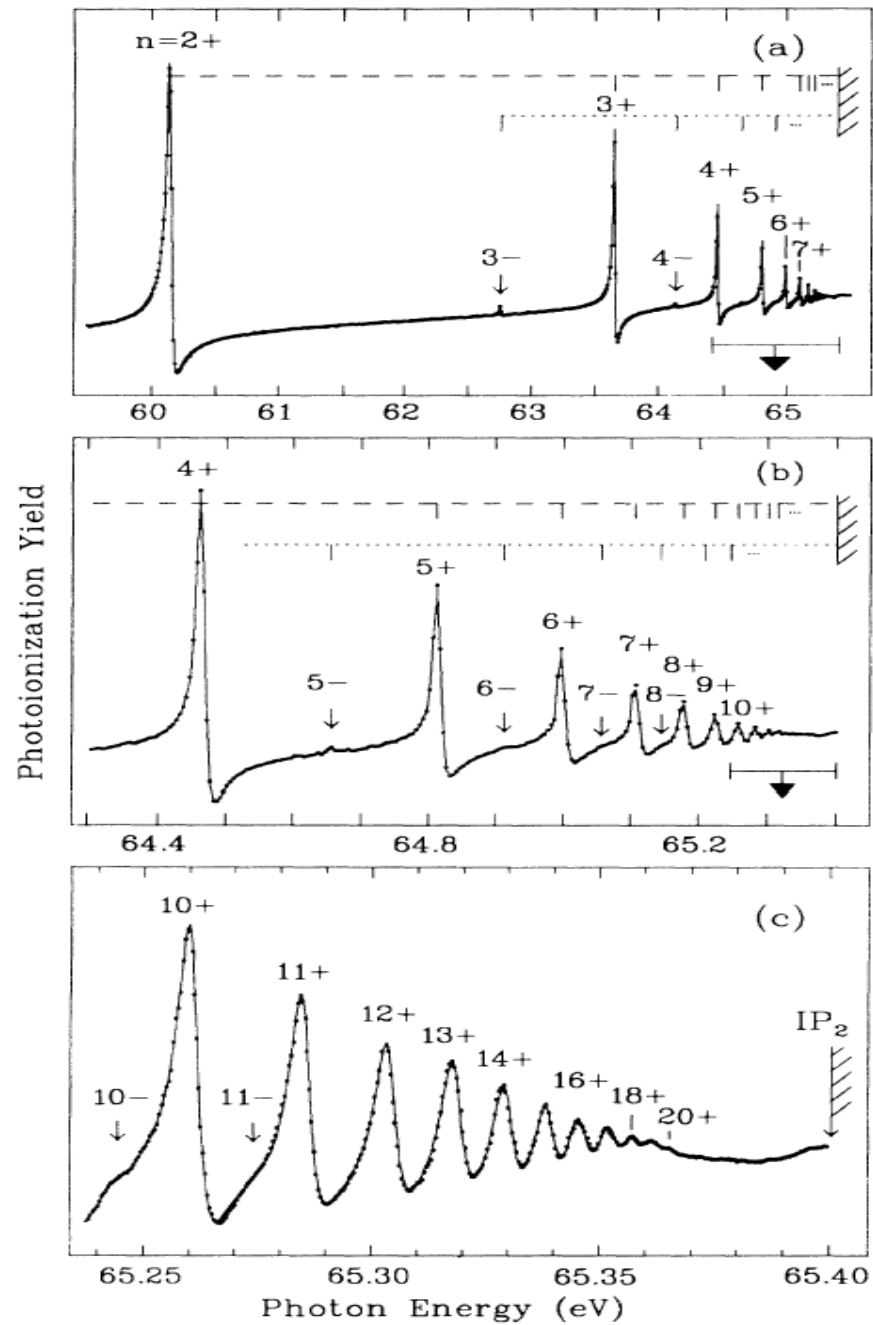
Angular Region: 0° -6°

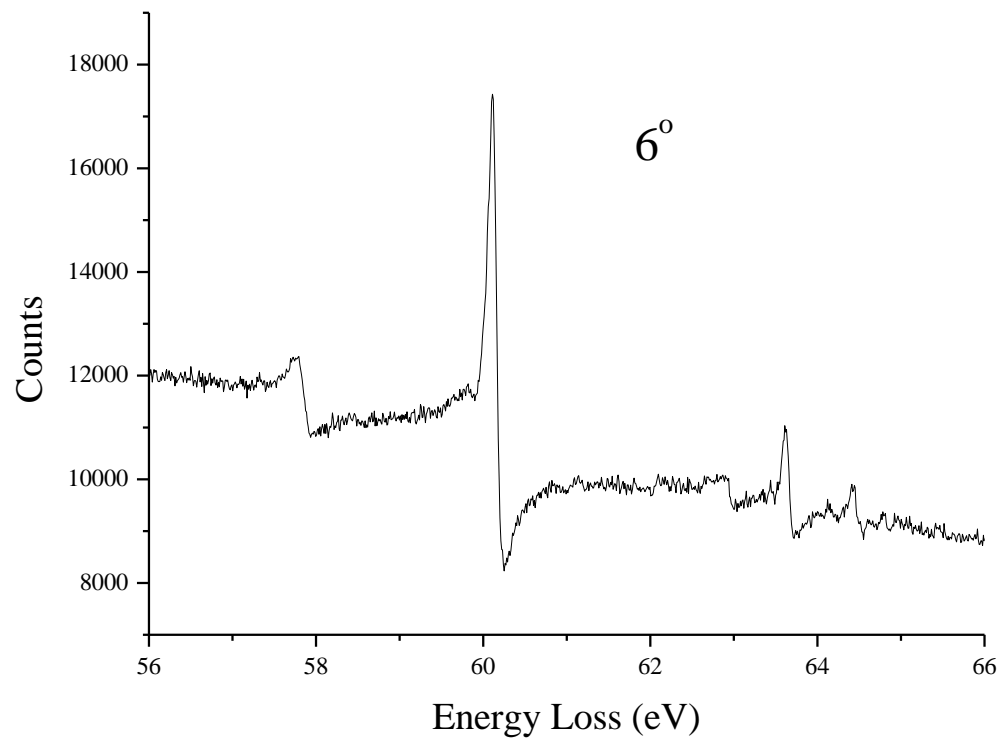
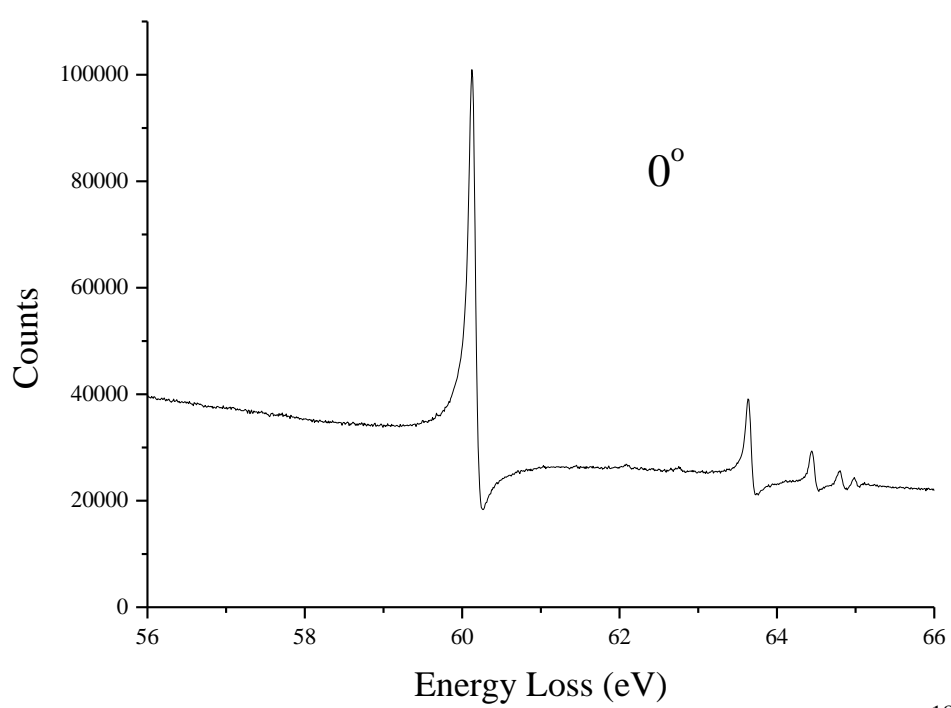
Energy Loss Region: 56-66 eV

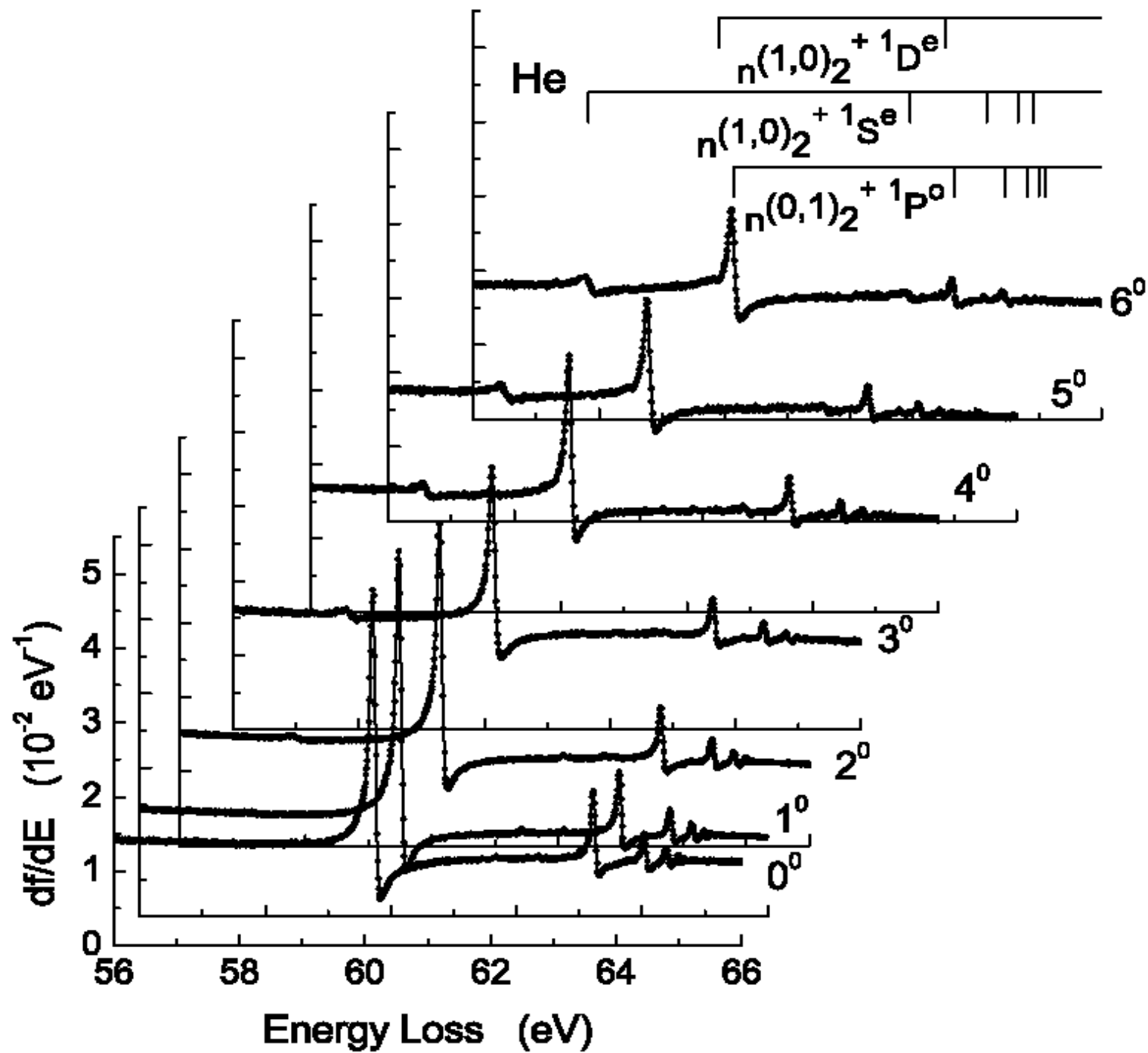




电子碰撞测量







$$\frac{df}{dE} = \sum_i f_{ai} \left(\frac{(q_i + \varepsilon_i)^2}{1 + \varepsilon_i^2} - 1 \right) + f_c(E)$$

f_{ai} : Relevant continuum involving interfere with the i th resonance

f_{cE} : Total continuum GOSD

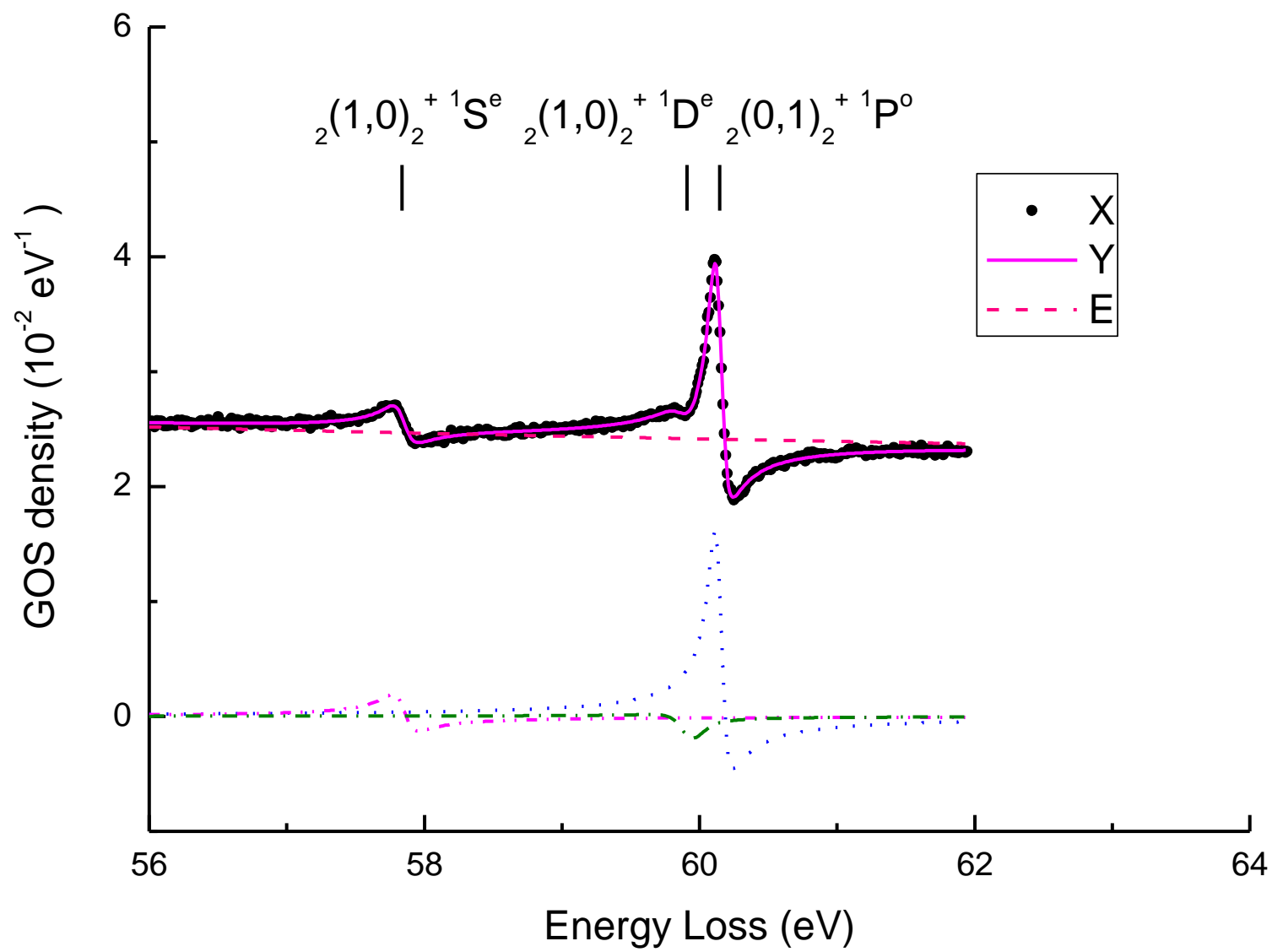
q_i : Profile index of the i th resonance

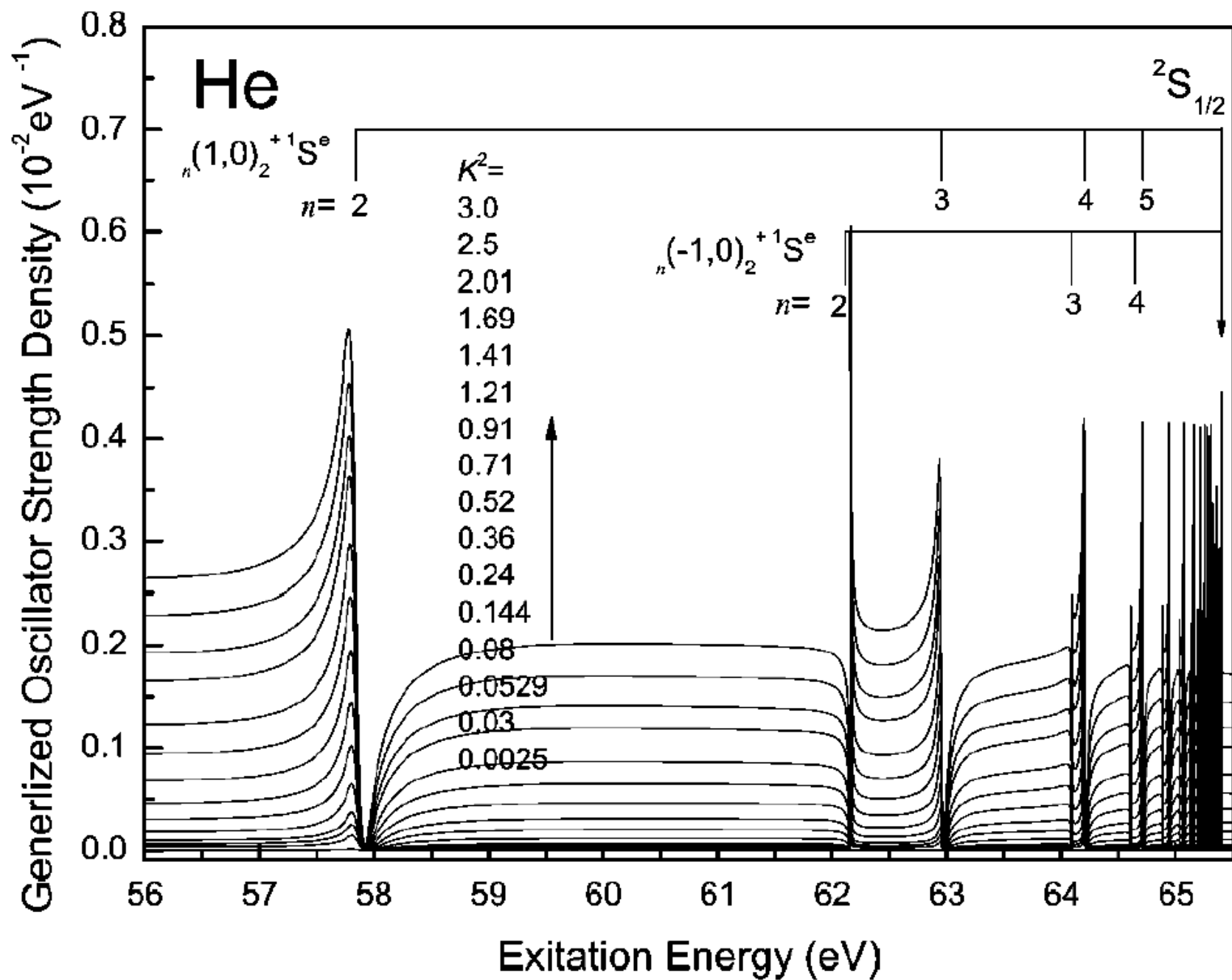
$\varepsilon_i = (E - E_{ri})/(\Gamma_i/2)$

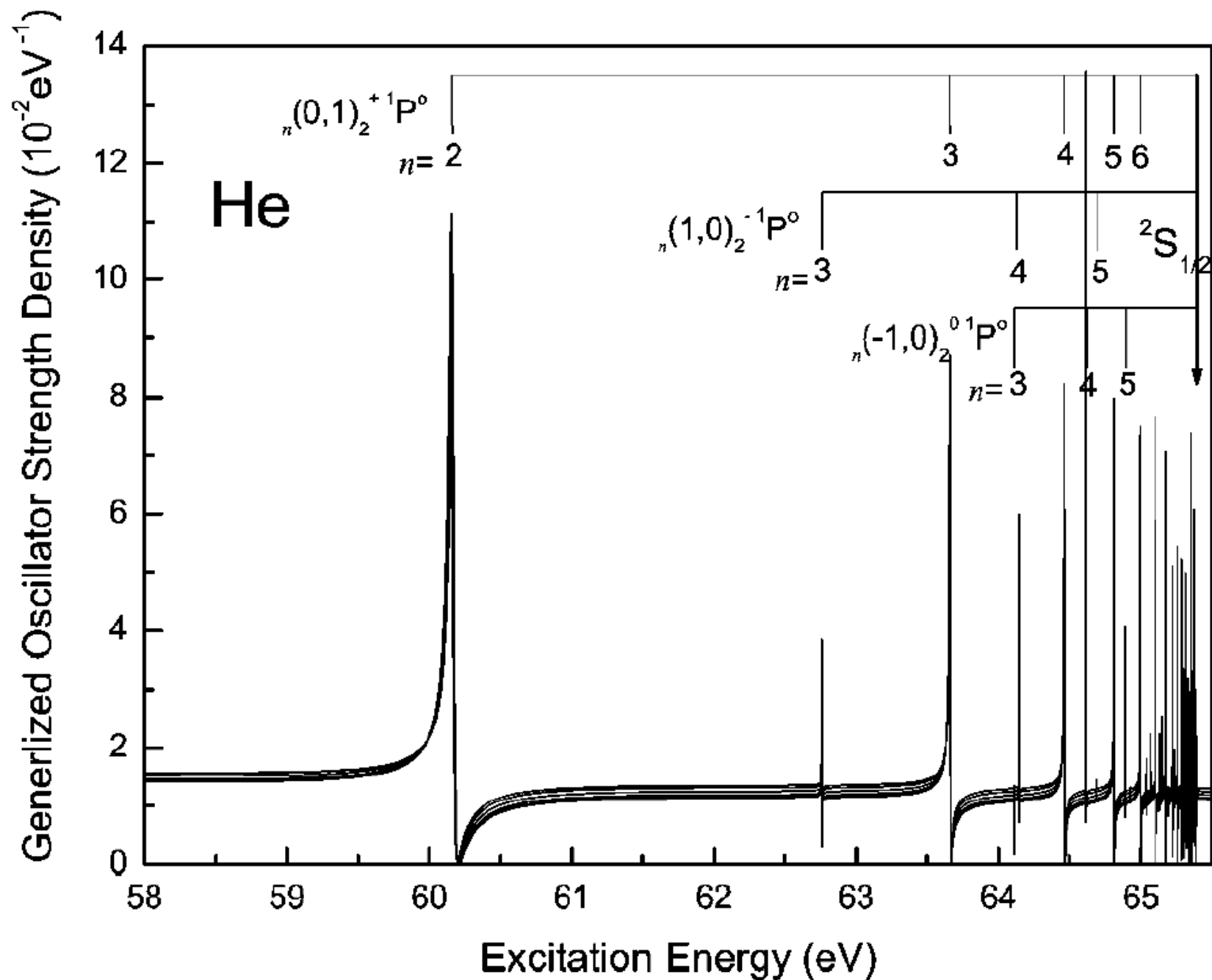
$$\rho_i^2 = \frac{f_{ai}(K, E)}{f_c(K, E)} \Big|_{E=E_{ri}}$$

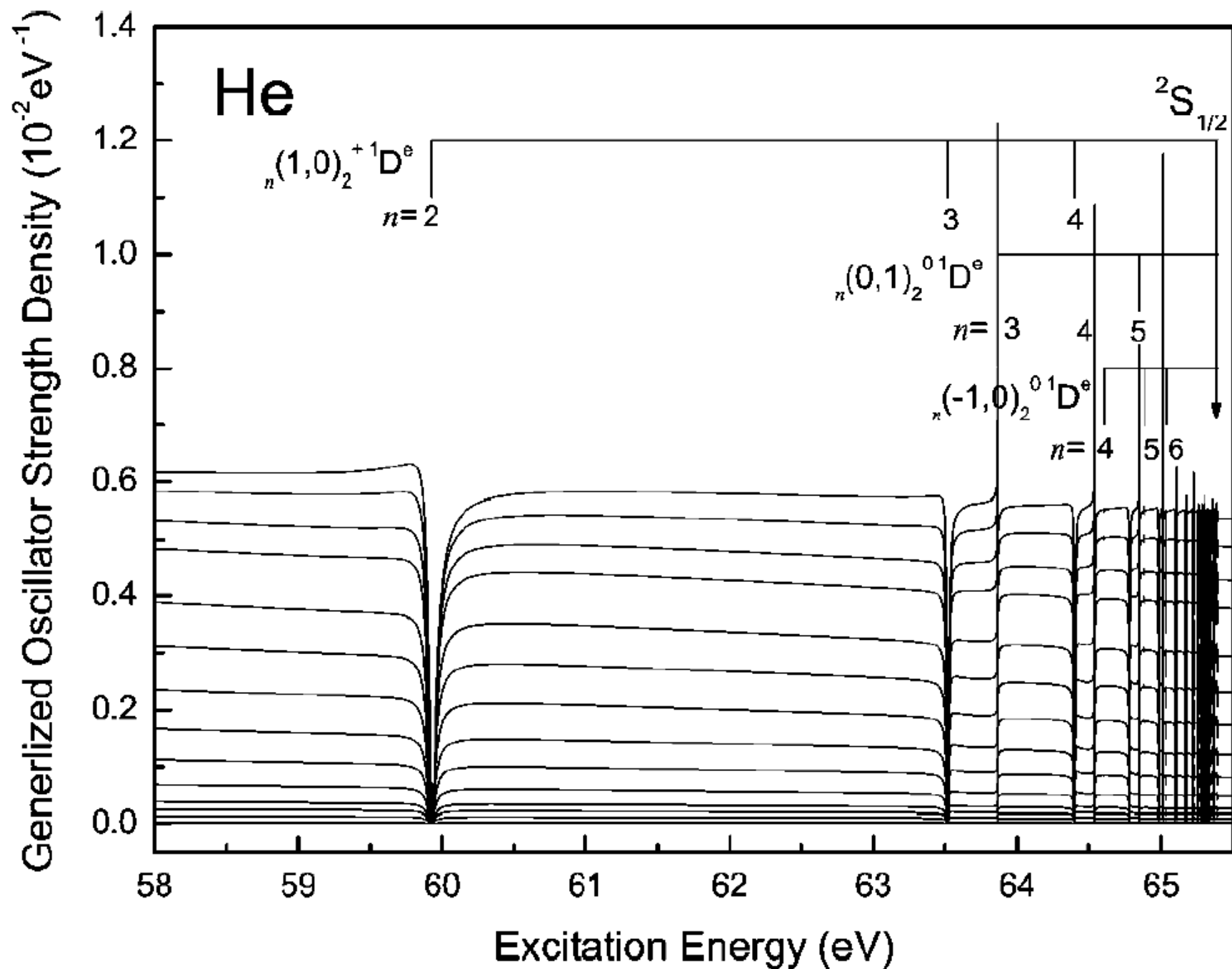
$$f_i = \frac{\pi\Gamma_i}{2} f_{ai} q_i^2 \Big|_{E=E_{ri}}$$

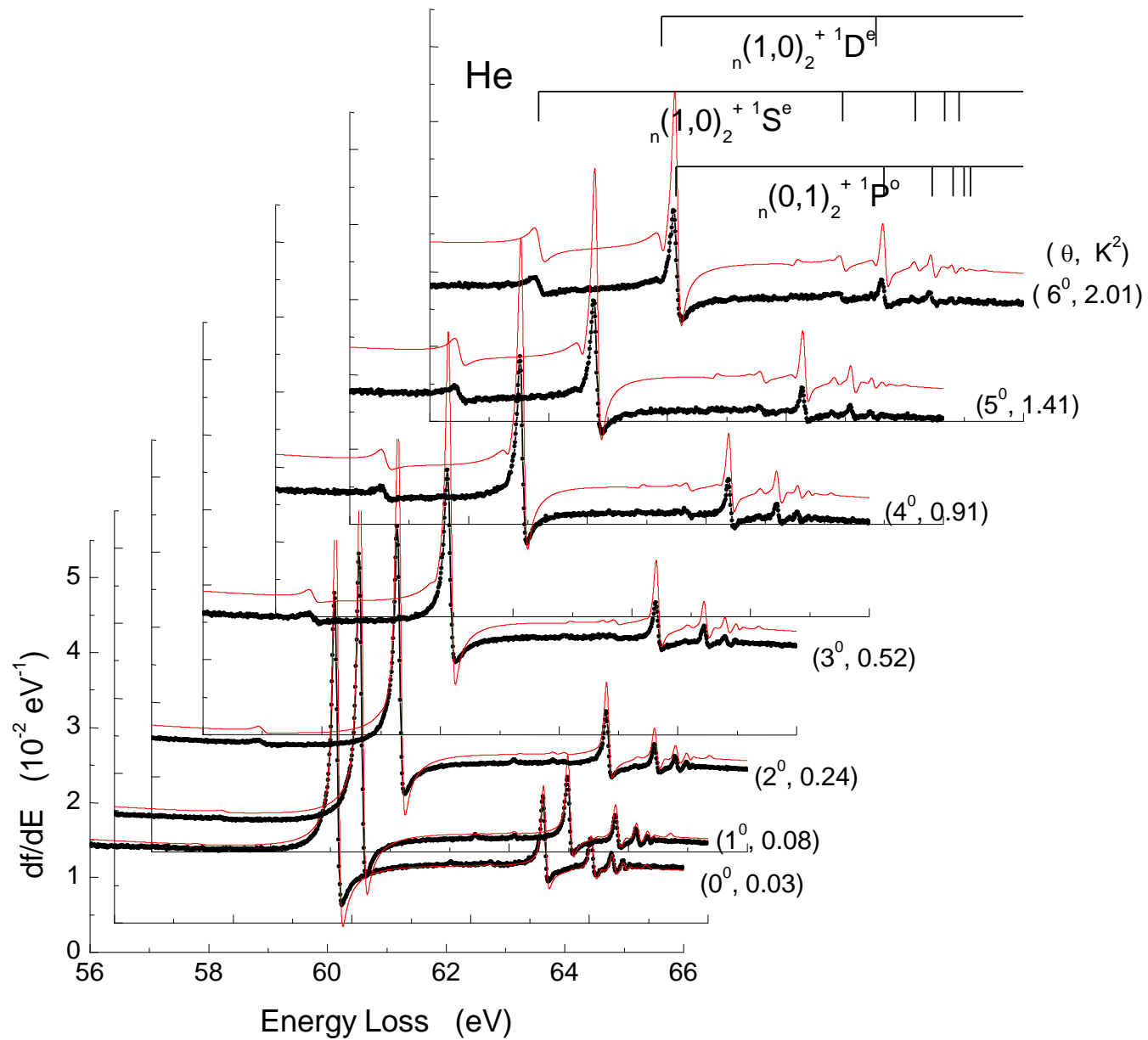
$$S_i = \frac{\pi\Gamma_i}{2} f_{ai} \Big|_{E=E_{ri}} (q_i^2 + 1)$$





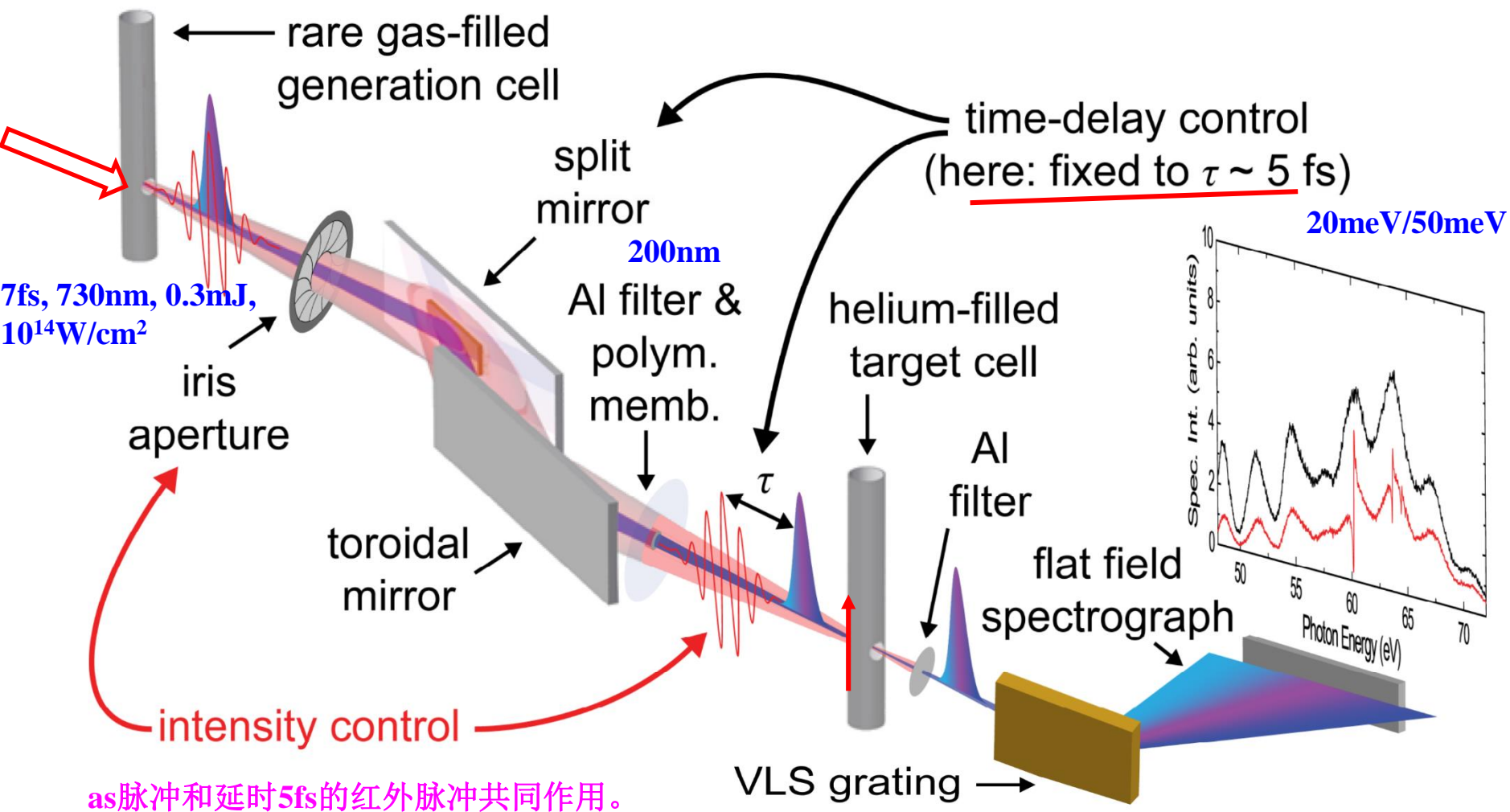






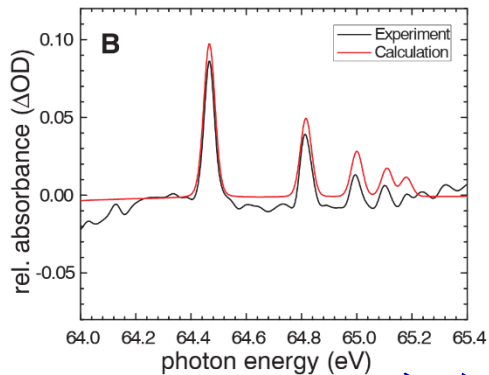
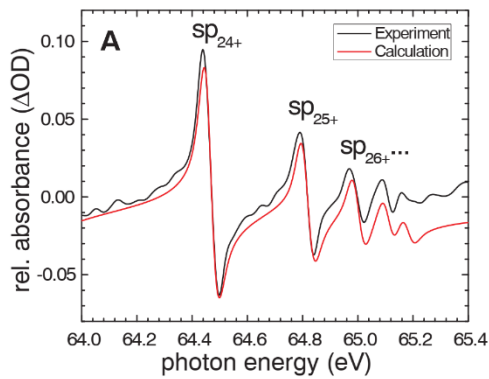
X. J. Liu, L. F. Zhu, Z. S. Yuan *et al*, Phys. Rev. Lett. 91, 193203(2003)

Z. S. Yuan, X.Y. Han, X. J. Liu, L. F. Zhu *et al*, Phys. Rev. A70, 062706(2004)

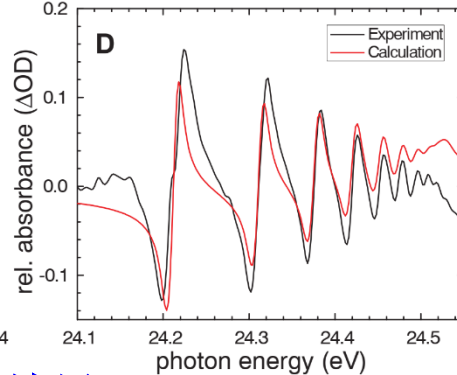
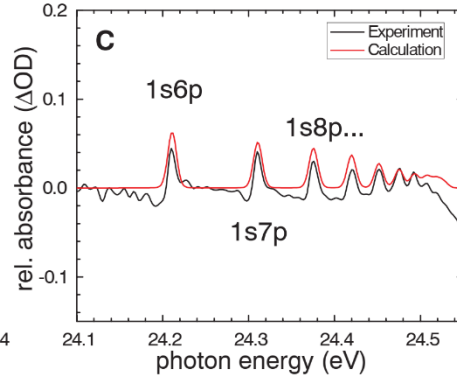


C. Ott et al., Lorentz Meets Fano in Spectral Line Shapes: A Universal Phase and Its Laser Control, **Science** 340, 716 (2013)

doubly-excited Helium

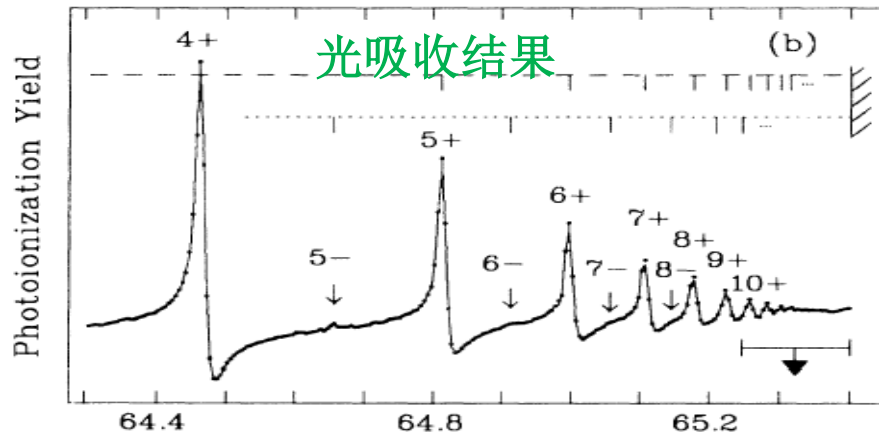


singly-excited Helium



实验结果

光吸收结果



能域的偶极矩:

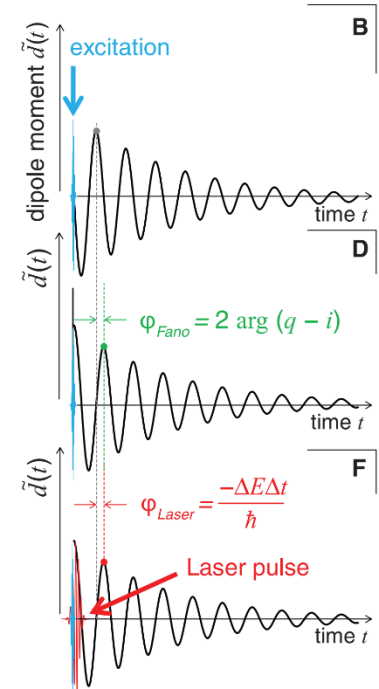
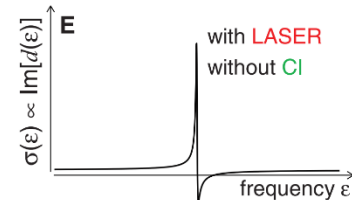
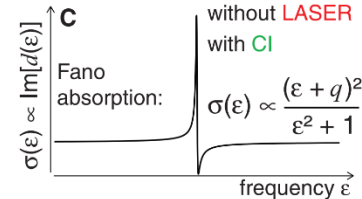
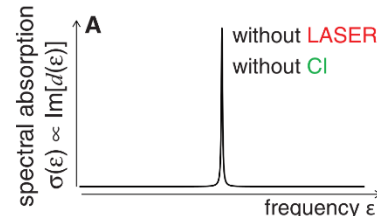
$$d(\varepsilon) \propto \lim_{\alpha \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\varepsilon + q(2 - q\varepsilon)}{1 + \varepsilon^2} - \frac{\alpha\varepsilon}{1 + (\alpha\varepsilon)^2} \right) + i \cdot \left(\frac{q^2 + 2q\varepsilon - 1}{1 + \varepsilon^2} + \frac{1}{1 + (\alpha\varepsilon)^2} \right) \right]$$

时域的偶极矩:

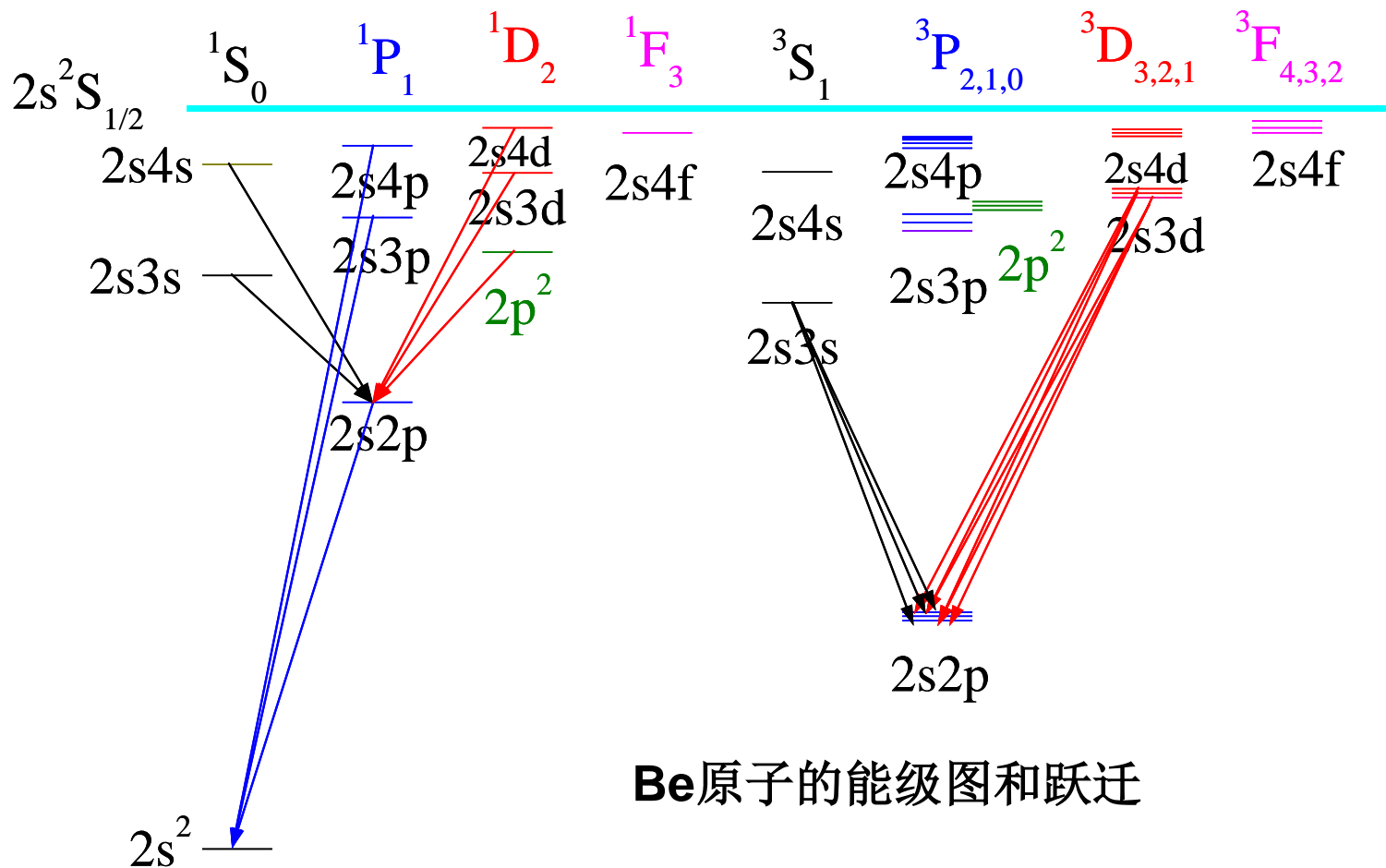
$$\tilde{d}^{(0)}(t) \propto \frac{i}{\hbar} |\mu_{ge}|^2 \exp\left(-\frac{\Gamma_L}{2} t\right) \exp\left(-i \frac{E_r + \Delta E}{\hbar} t\right) \theta(t)$$

物理解释

$$\Delta\varphi = -\int \frac{\Delta E(t')}{\hbar} dt'$$



3.7.2 IIA族原子的能级结构和光谱

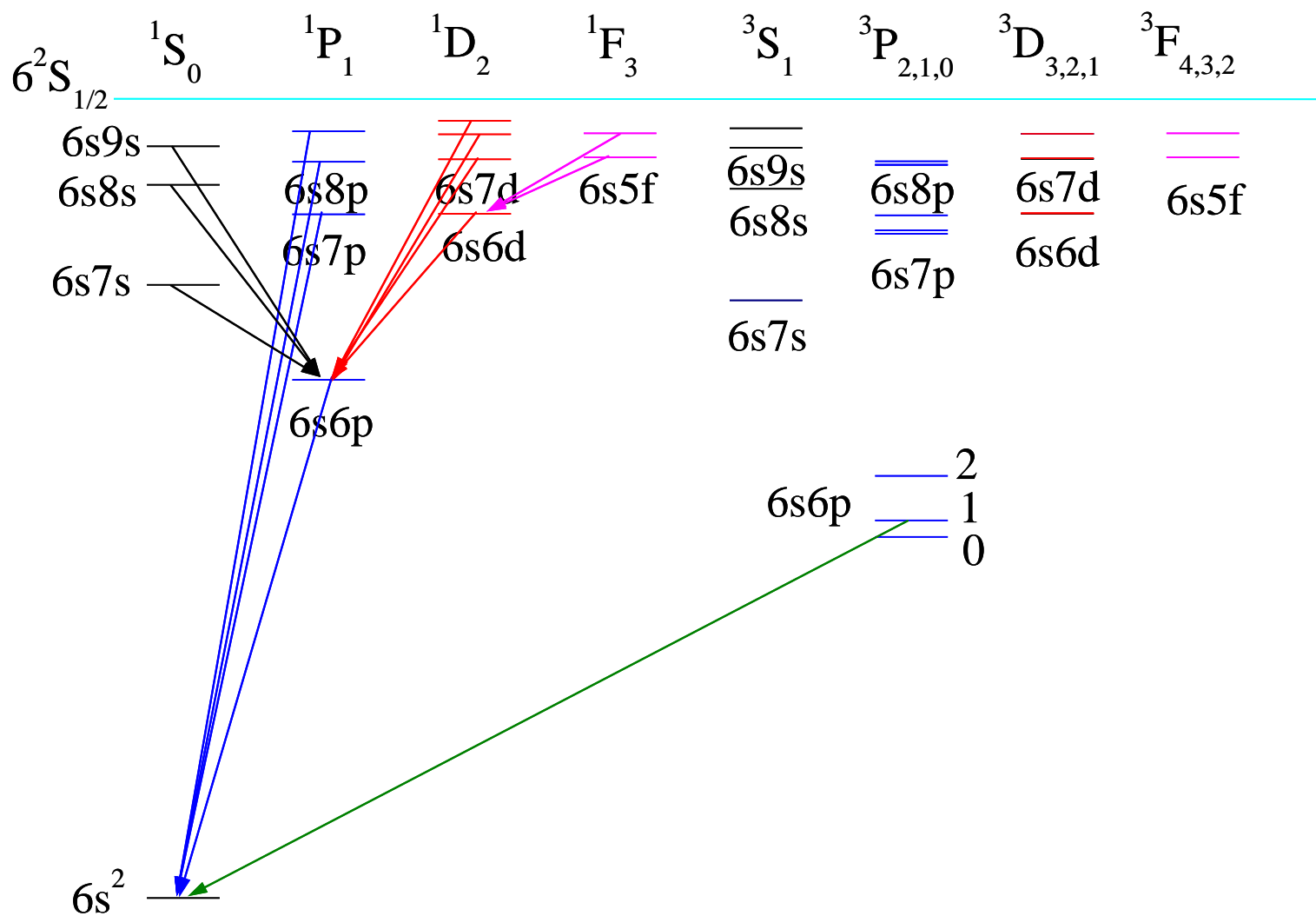


Be原子的能级图和跃迁

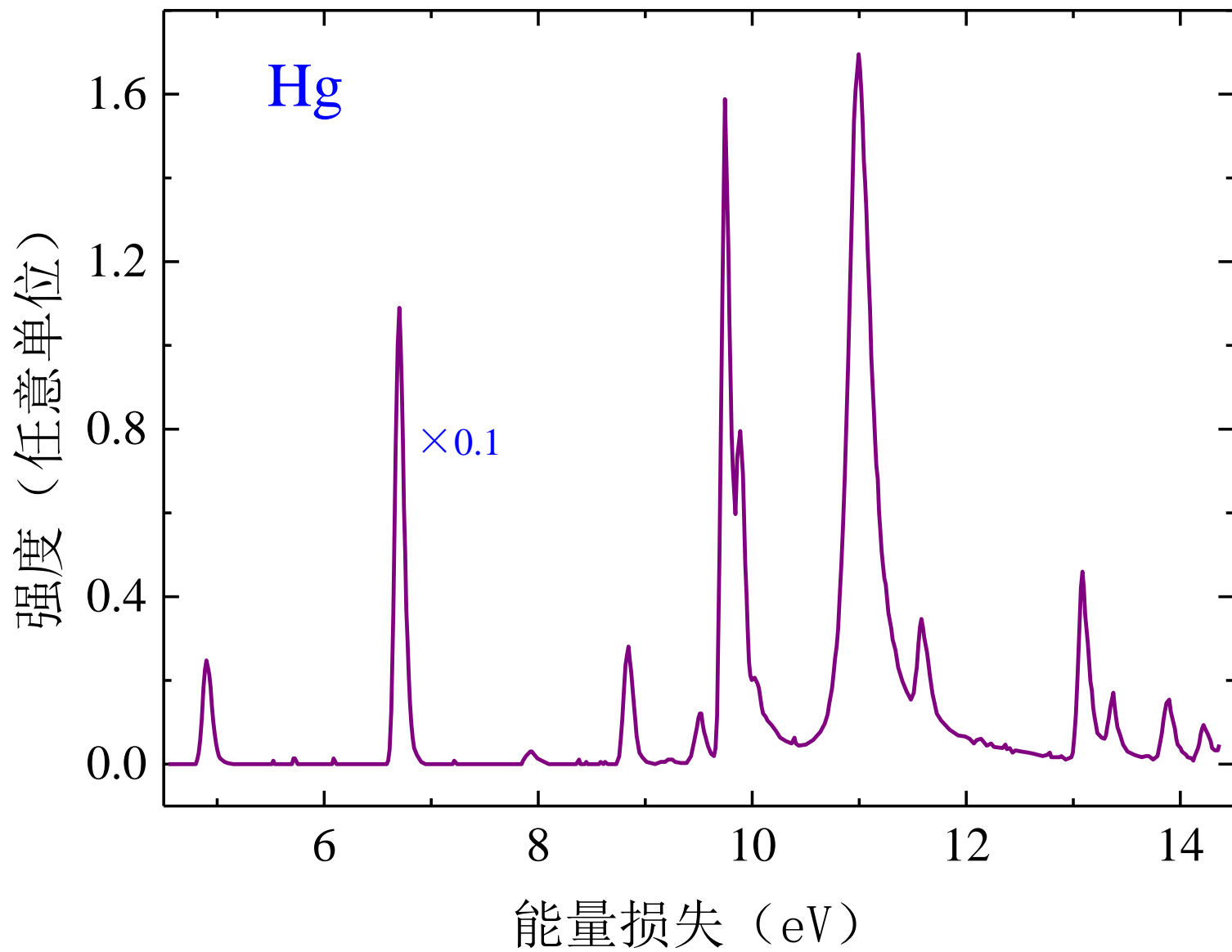
- ✓ IIA族原子包括Be、Mg、Ca、Sr、Ba和Ra
- ✓ 其基态电子组态具有 $(n-1)p^6ns^2$ ($n=2-7$) 的闭支壳层结构
- ✓ 内壳层电子激发形成的激发态结构与 ns 价电子形成的激发态结构不交叠

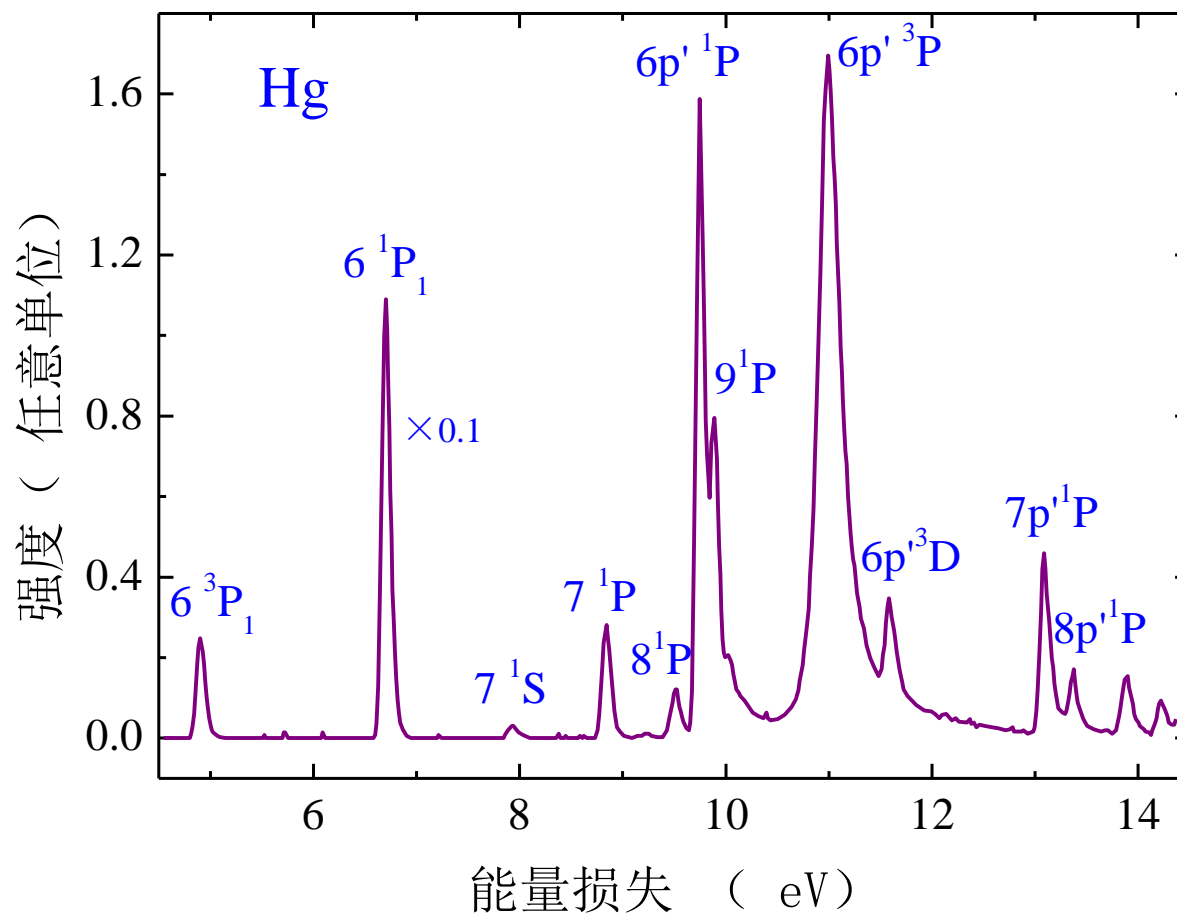
- IIA族原子的激发态结构是一个 ns 不动而另一个 ns 电子激发到 $n'l'$ 状态而形成的（原子实的 $L=S=J=0$ ，不用考虑）
- 与氦原子类似，都有单重态和三重态两套能级
- 与氦原子不同之处在于，有时两个 ns 电子同时激发形成的 $n'l'n''l''$ 双激发态能量也低于其电离阈，是其能级结构的组成部分. 如Be原子的能级次序: $2s2p(^3P_{0,1,2})$ 、 $2s2p(^1P_1)$ 、 $2s3s(^3S_1)$ 、 $2s3s(^3S_0)$ 、 $2p^2(^1D_2)$ 、 $2s3p(^3P_{0,1,2})\dots$

3.7.2 IIB族原子的能级结构和光谱



Hg原子的能级图和跃迁

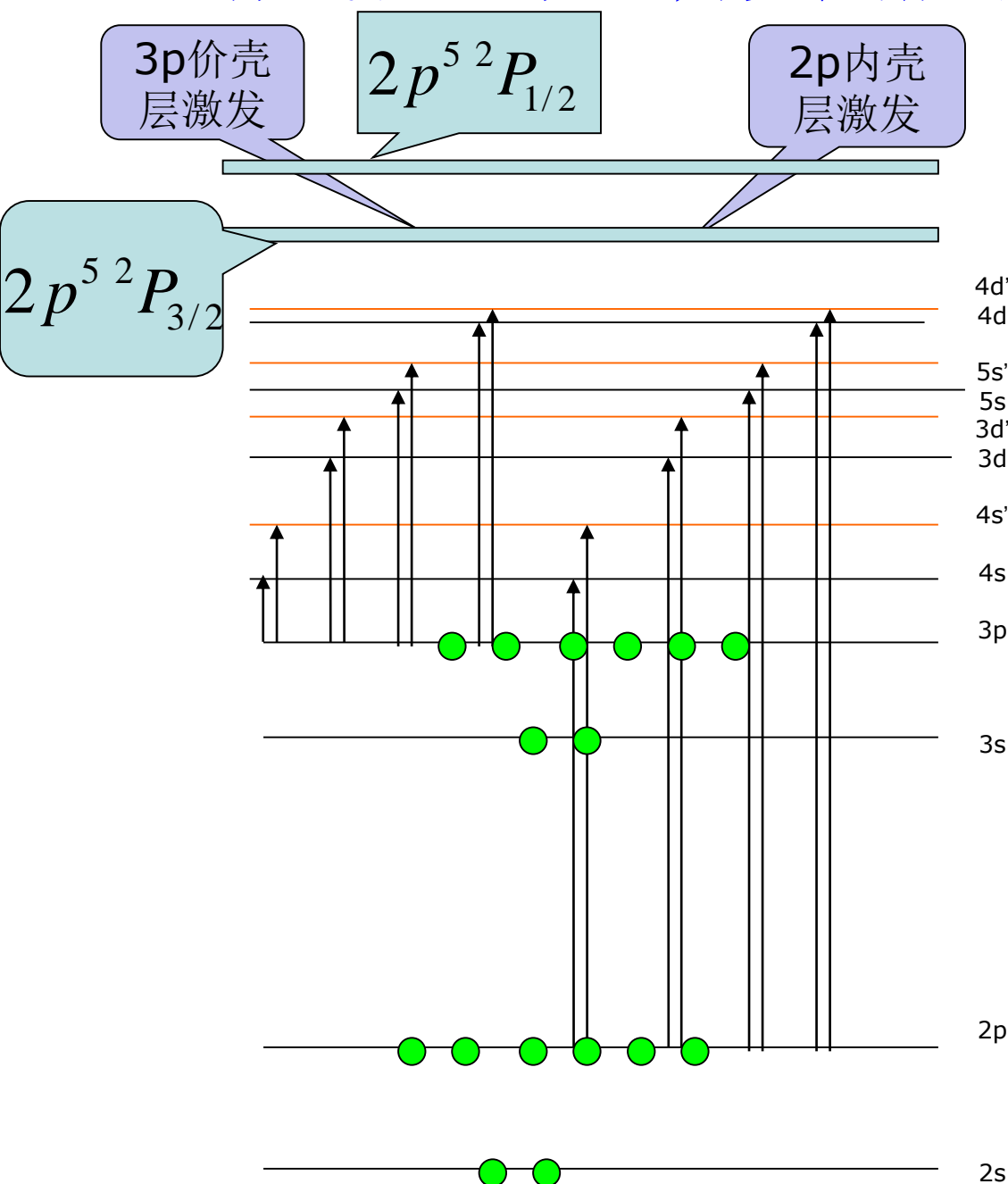




汞原子的电子能量损失谱

- IIB族原子包括Zn、Cd和Hg，它们的基态具有 $(n-1)d^{10}ns^2$ 的电子组态，相应的原子态符号为 1S_0
- IIB族原子的激发态是由一个电子处于 ns 状态不动而另一个电子被激发到 $n'l'$ 形成的
- Hg原子较重，其激发态能级仍接近 LS 耦合，但已不完全是 LS 耦合
- LS 耦合的选择定则，在Hg原子中并不严格遵循，例如会发生三重态与单重态之间的跃迁，如上图中给出的 $6s6p^3P_1 \rightarrow 6s^2^1S_0$ 的跃迁（绿线）
- $6s6p^3P_1$ 这一能级就是1.6节夫兰克-赫兹实验测得的汞原子的4.9eV的激发态

$$2p^{-1}(^2P_{3/2}, ^2P_{1/2})ns^1P_1$$

$$2p^{-1}(^2P_{3/2}, ^2P_{1/2})nd^1P_1$$


3.8.1 X射线的发现



伦琴 (W. C. Röntgen,
1845-1923)

X射线的性质:

- X射线具有强穿透性，甚至可以穿透较厚的铝板；
- X射线不带电，在电磁场下不发生偏转；
- X射线能使气体电离，能让照相底片感光。

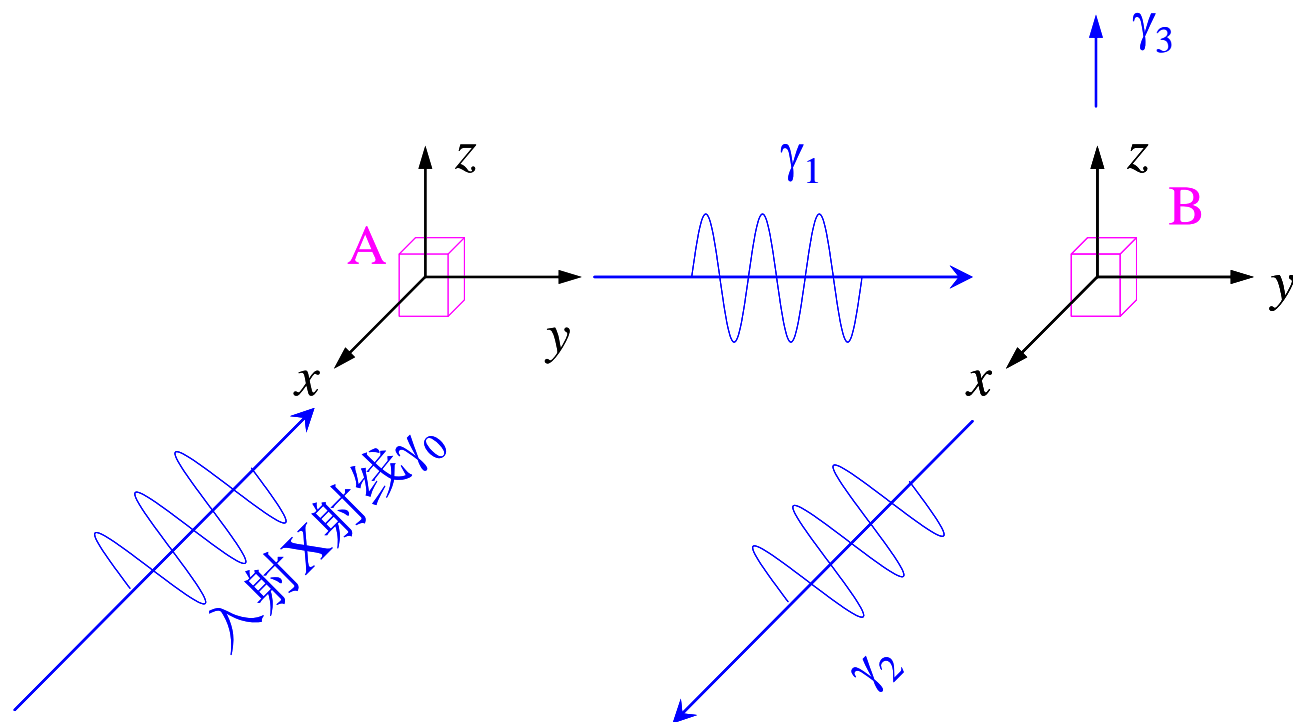


X光的偏振特性实验



巴克拉 (C. G. Barkla,
1877-1944)

巴克拉于1906年从实验上证实了X射线具有偏振特性。



劳厄晶体X-ray衍射实验

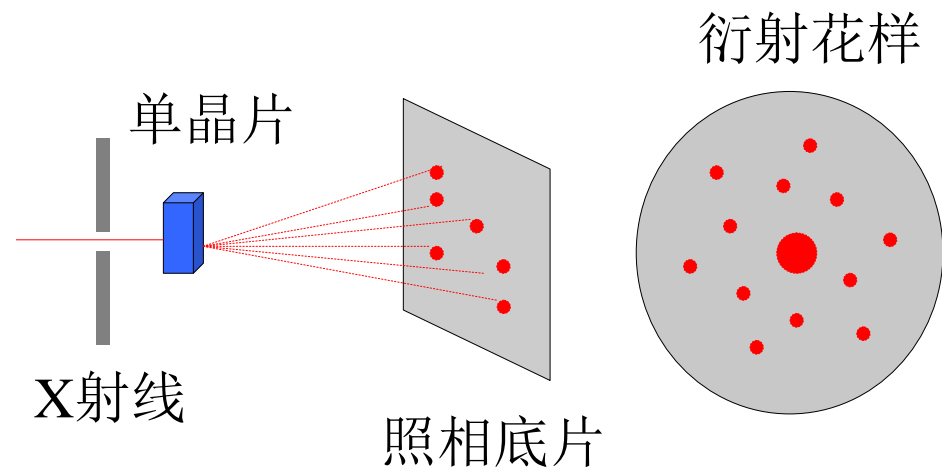


劳厄 (M. Von Laue,
1879-1960)

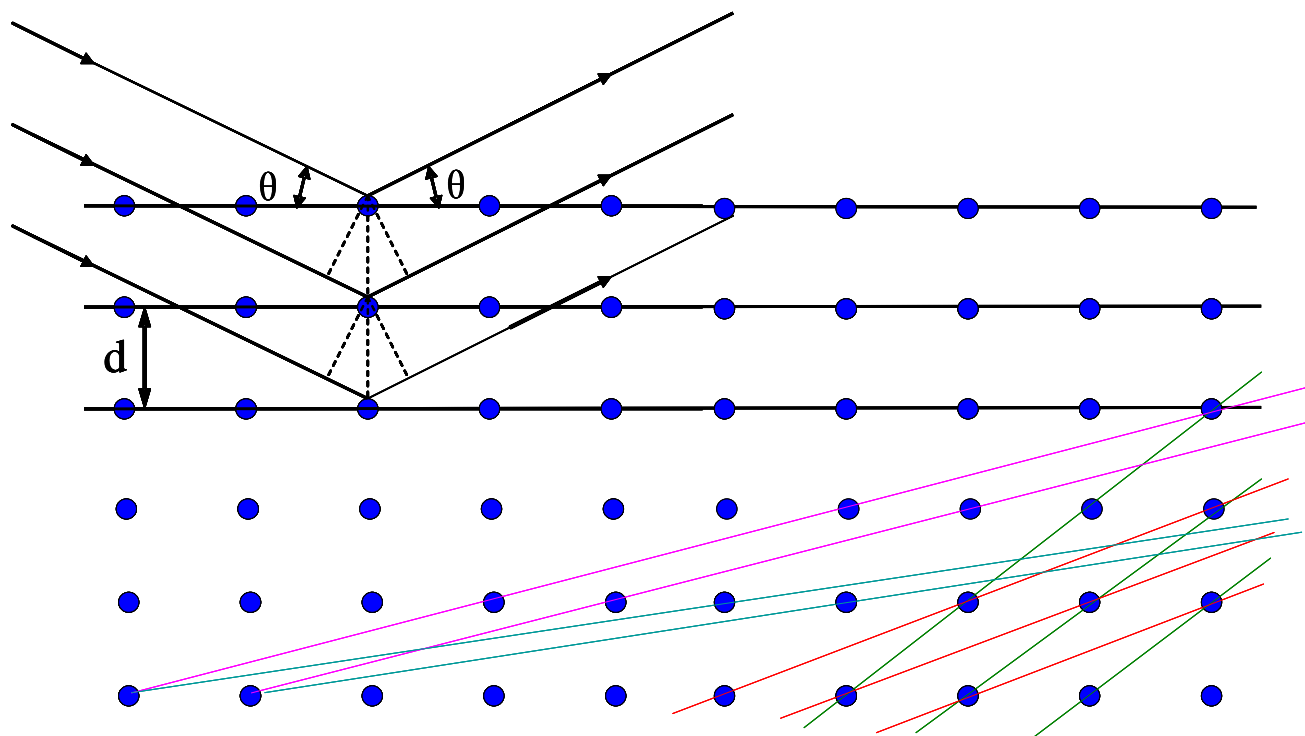
1912年，劳厄提出：X射线可能是波长很短的电磁波，并建议用晶体的X射线散射来证实它。

随后，弗里德里奇和克尼平完成了X射线的晶体衍射实验。

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

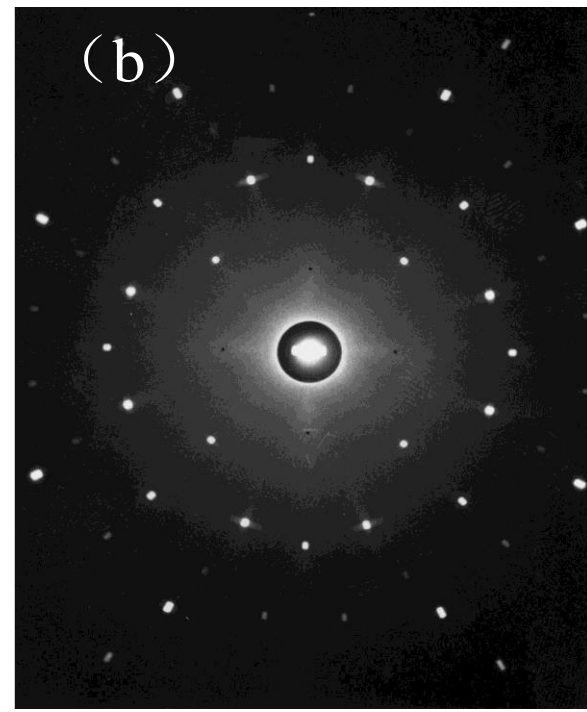


(a)

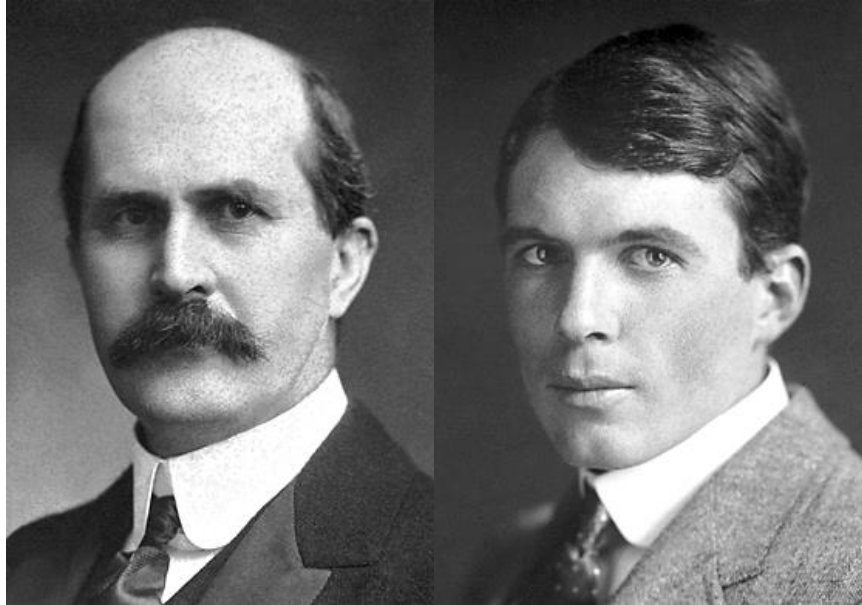


劳厄对X射线衍射实验的解释

(b)

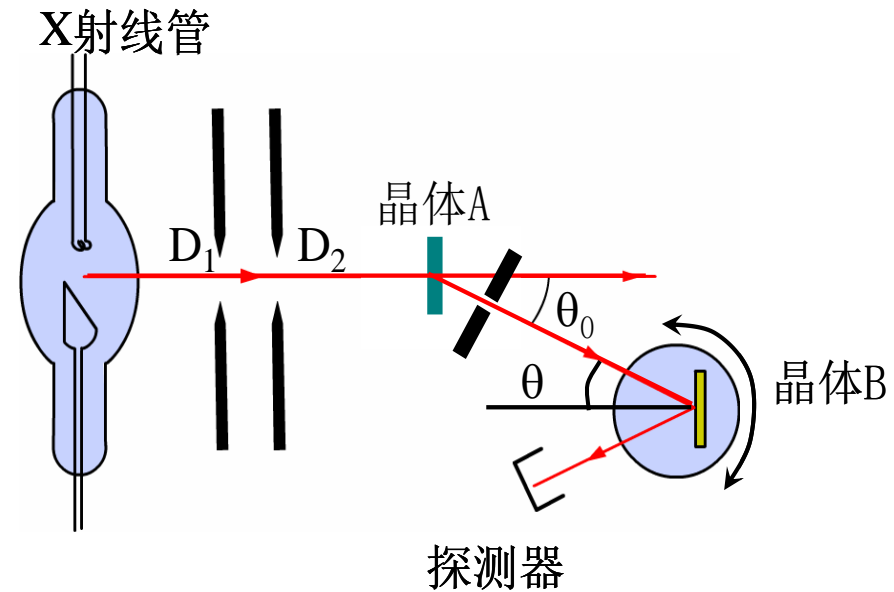


X射线衍射法测量晶体结构



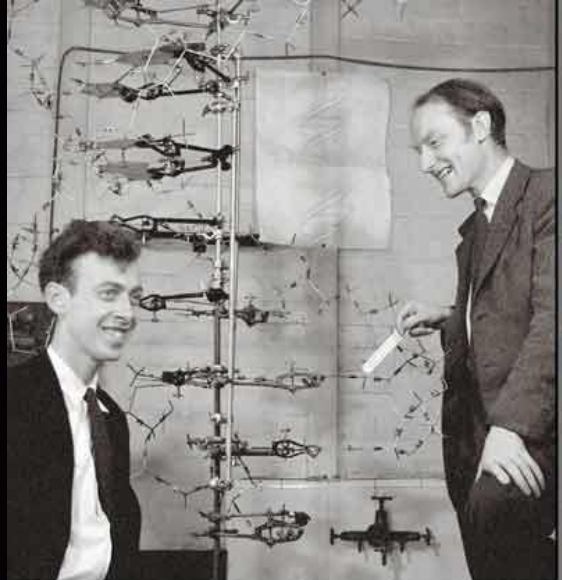
布喇格父子 (W. H. Bragg, 1862-1942和W. L. Bragg, 1890-1971)

英国的布喇格父子提出并实现了用X射线衍射法测量晶体的结构





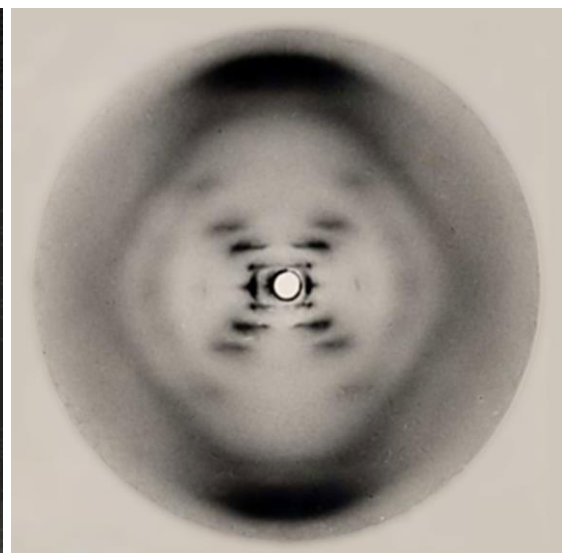
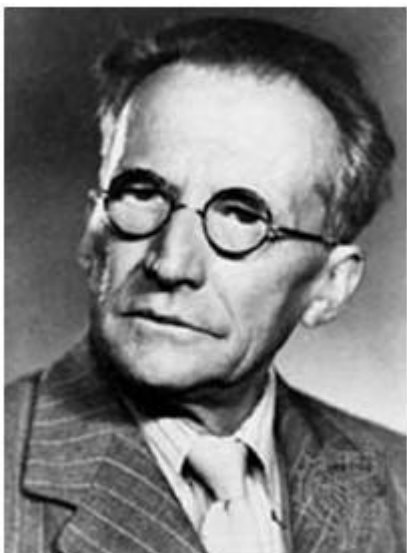
富兰克林



威尔金斯

沃森

克里克斯





安检X光机及其“看到”的行李中的违禁物品

诺贝尔获奖者	奖项	获奖年	获奖原因
伦琴	物理	1901	X射线的发现
劳厄	物理	1914	X射线的晶体衍射
布喇格父子	物理	1915	用X射线测定晶体结构
巴克拉	物理	1917	发现元素的特征X射线
赛格巴恩	物理	1924	X射线谱学领域的新发现
康普顿	物理	1927	在X射线散射实验中证实X射线的粒子性
德拜	化学	1936	用X射线衍射方法测定分子的结构
佩鲁茨和肯德鲁	化学	1962	用X射线衍射法解析血红蛋白和肌红蛋白的结构
克里克，沃森和威尔金斯	生理与医学	1962	在X射线衍射基础上提出DNA的双螺旋结构
霍奇金	化学	1964	用X射线晶体学确定青霉素等重要生化物质的结构
利普斯科姆	化学	1976	用X射线衍射法测定硼烷的结构
科马克和亨斯菲尔德	生理与医学	1979	发展了X射线断层扫描
赛格巴恩	物理	1981	高分辨的X射线电子能谱仪
豪普特曼和卡尔勒	化学	1985	发展了X射线晶体结构测定的直接方法
戴森霍费尔，胡贝尔和米歇尔	化学	1988	用X射线衍射测定光合作用中蛋白质复合体的三维空间结构

X射线与诺贝尔奖

X-ray and Nobel Prizes



W. C. Röntgen
1901-物理



M. V. Laue
1914-物理



S. W. H. Bragg,
W. L. Bragg, 1915-物理



C. G. Barkla
1917-物理



K. M. G. Siegbahn
1924-物理



C. T. R. Wilson,
A. H. Compton, 1927-物理



P. J. W. Debye
1936-化学



H. J. Muller
1946-生理学或医学



L. C. Pauling
1946-化学



F. H. C. Crick, J. D. Watson
1962-生理学或医学



D. C. Hodgkin
1964-化学



M. F. Perutz
J. C. Kendrew, 1962-化学



D. H. R. Barton,
O. Hassel, 1969-化学



W. N. Lipscomb
1976-化学



A. M. Cormack, G. N.
Hounsfield 1979-生理学或医学



K. M. Siegbahn
1981-物理



A. Klug
1982-化学



H. A. Hauptman,
J. Karle, 1985-化学



J. Deisenhofer, R. Huber,
H. Michel, 1988-化学



P. D. Boyer, J. E. Walker,
J. C. Skou, 1997-化学



P. Agre, R. MacKinnon
2003-化学



R. D. Kornberg
2006-化学



V. Ramakrishnan, A. E. Yonath,
T. A. Steitz, 2009-化学



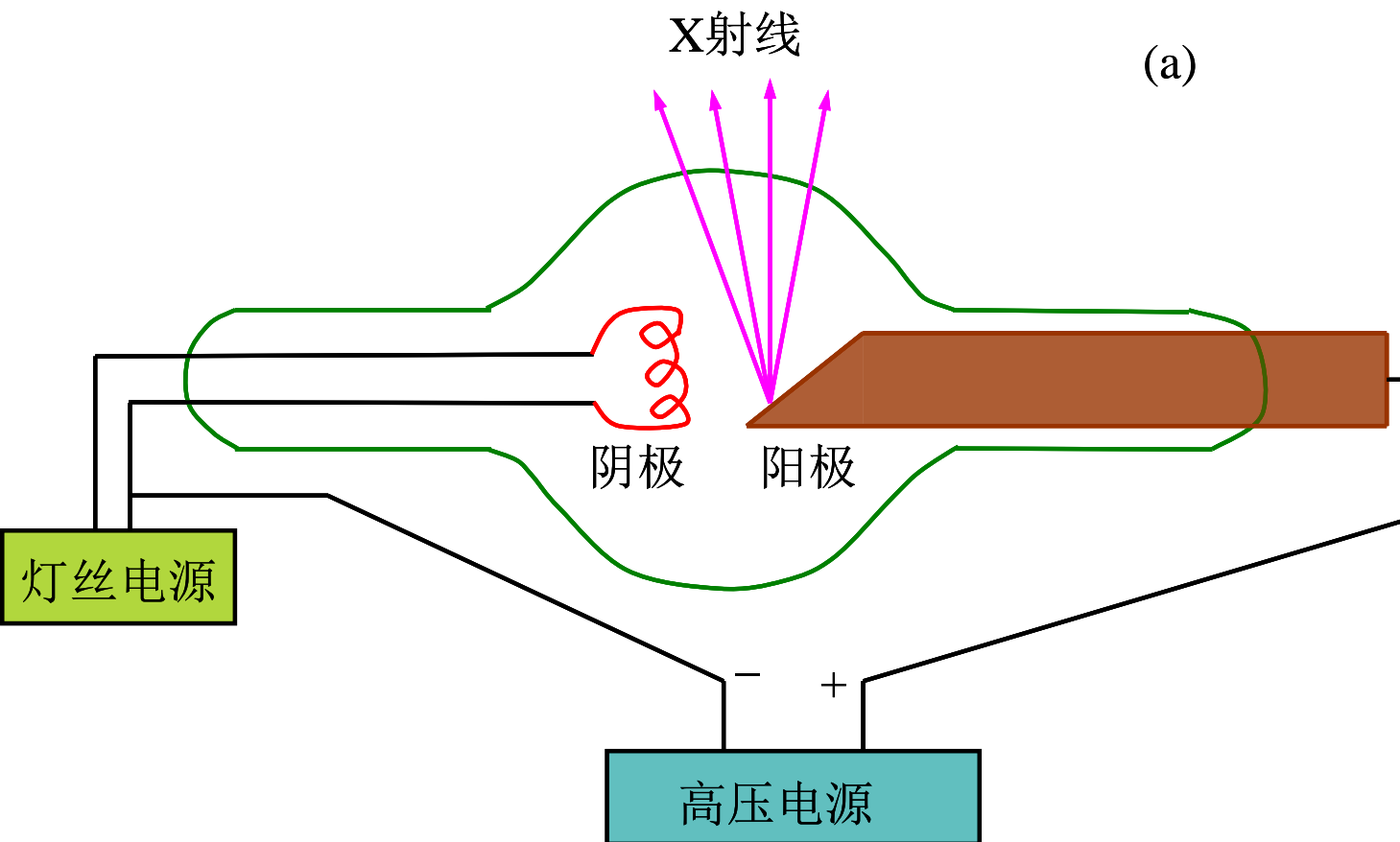
R. J. Lefkowitz
B. K. Kobilka, 2012-化学



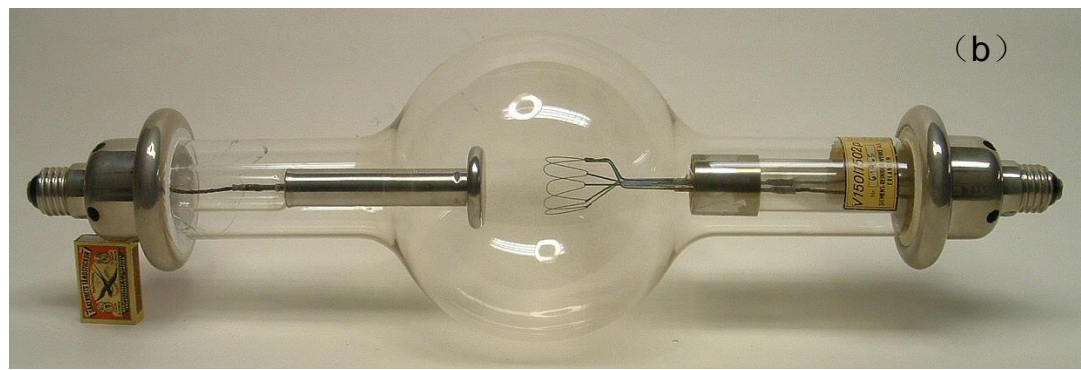
E. Charpentier,
J. A. Doudna, 2020-化学



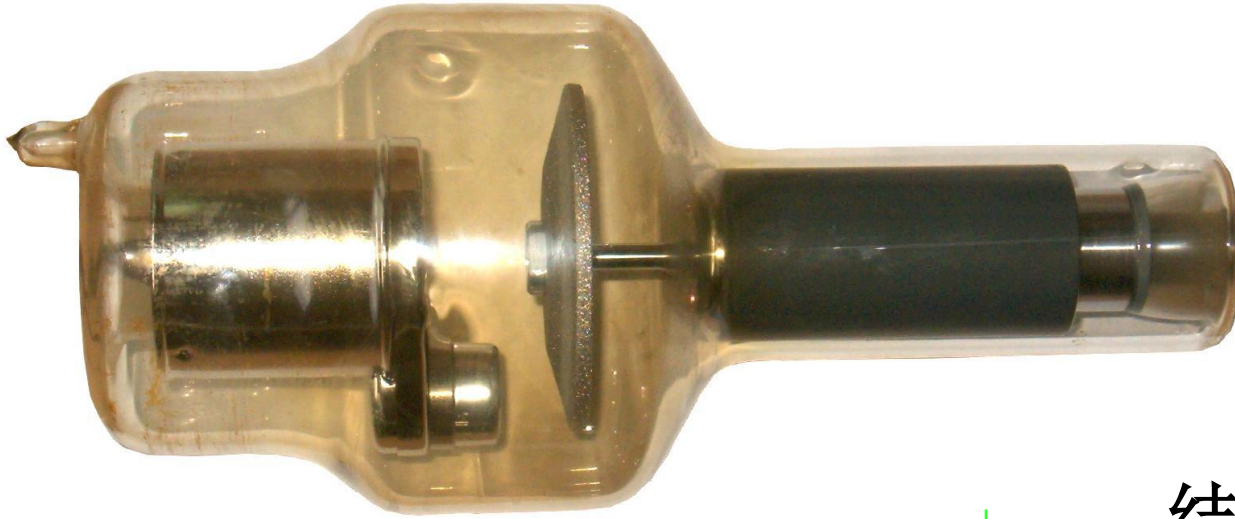
3.8.2 X射线管及原子的特征X射线



X射线管的装置原理图及早期的实物照片

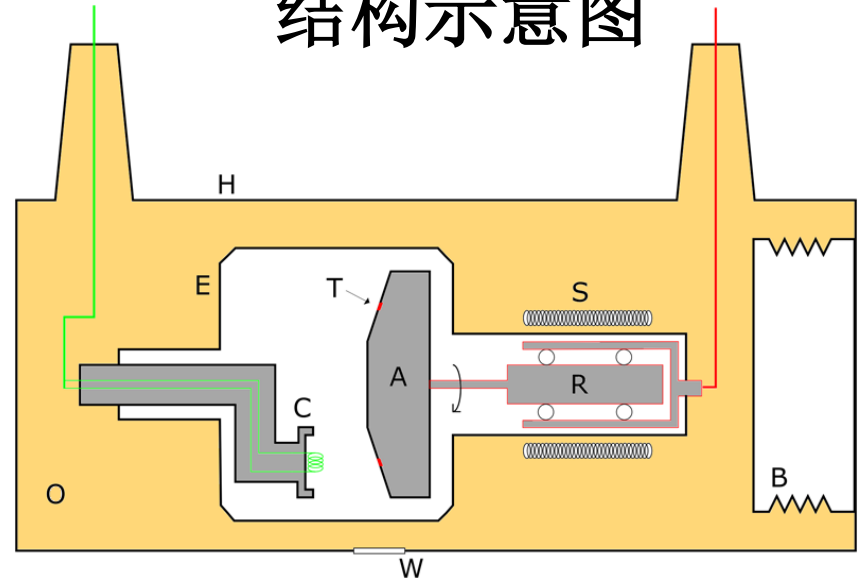


第二代X光源：转靶X射线管



转靶X射线管

结构示意图





Burning tube, only heater



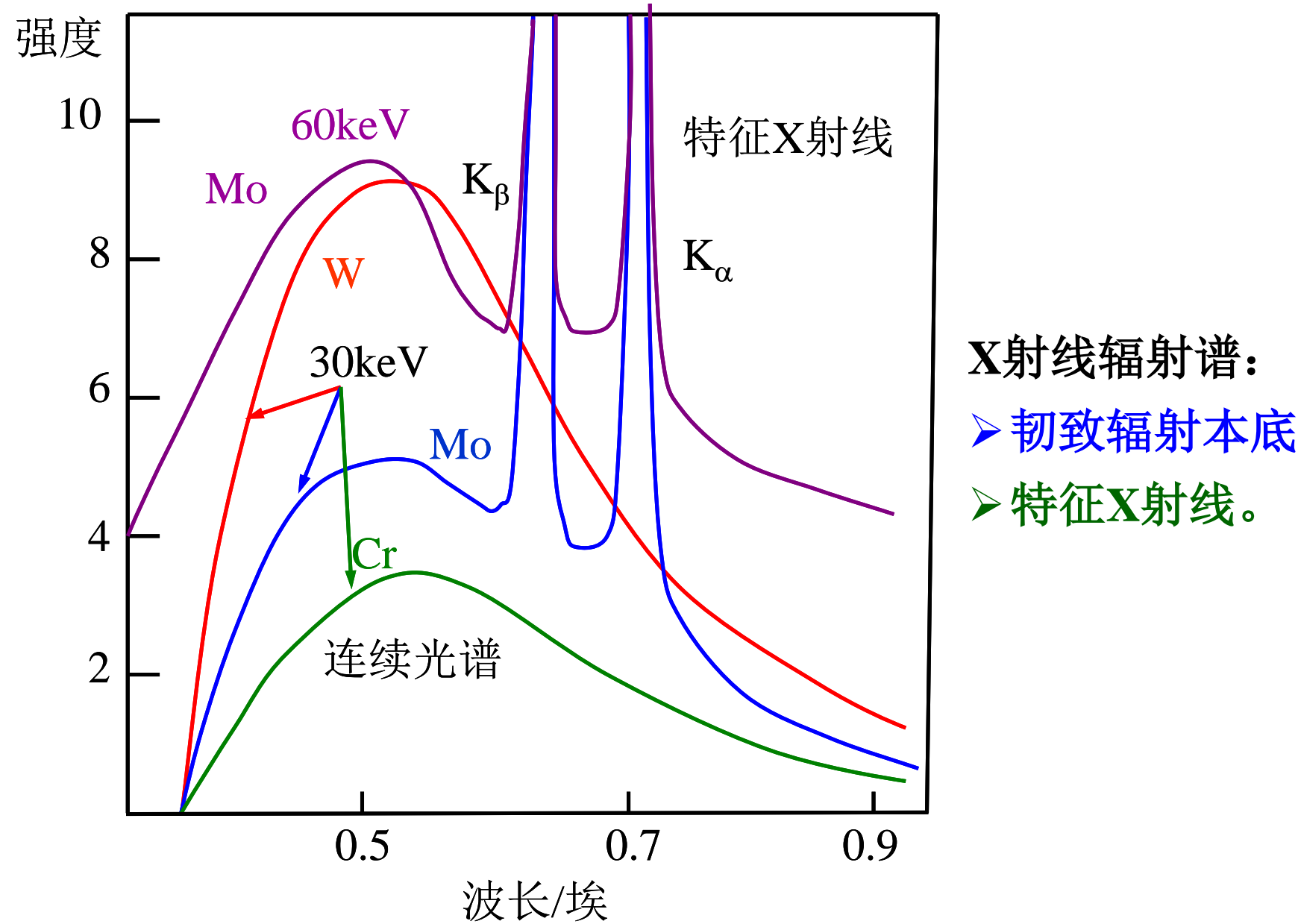
**More modern rotating Anode X-Ray tubes.
A Siemens and a Nago mid 20th century.**



Burn marks on the target.

医用X射线机





30keV和60keV电子束照射W、Mo和Cr靶发射的X射线谱

最大能量的光子：

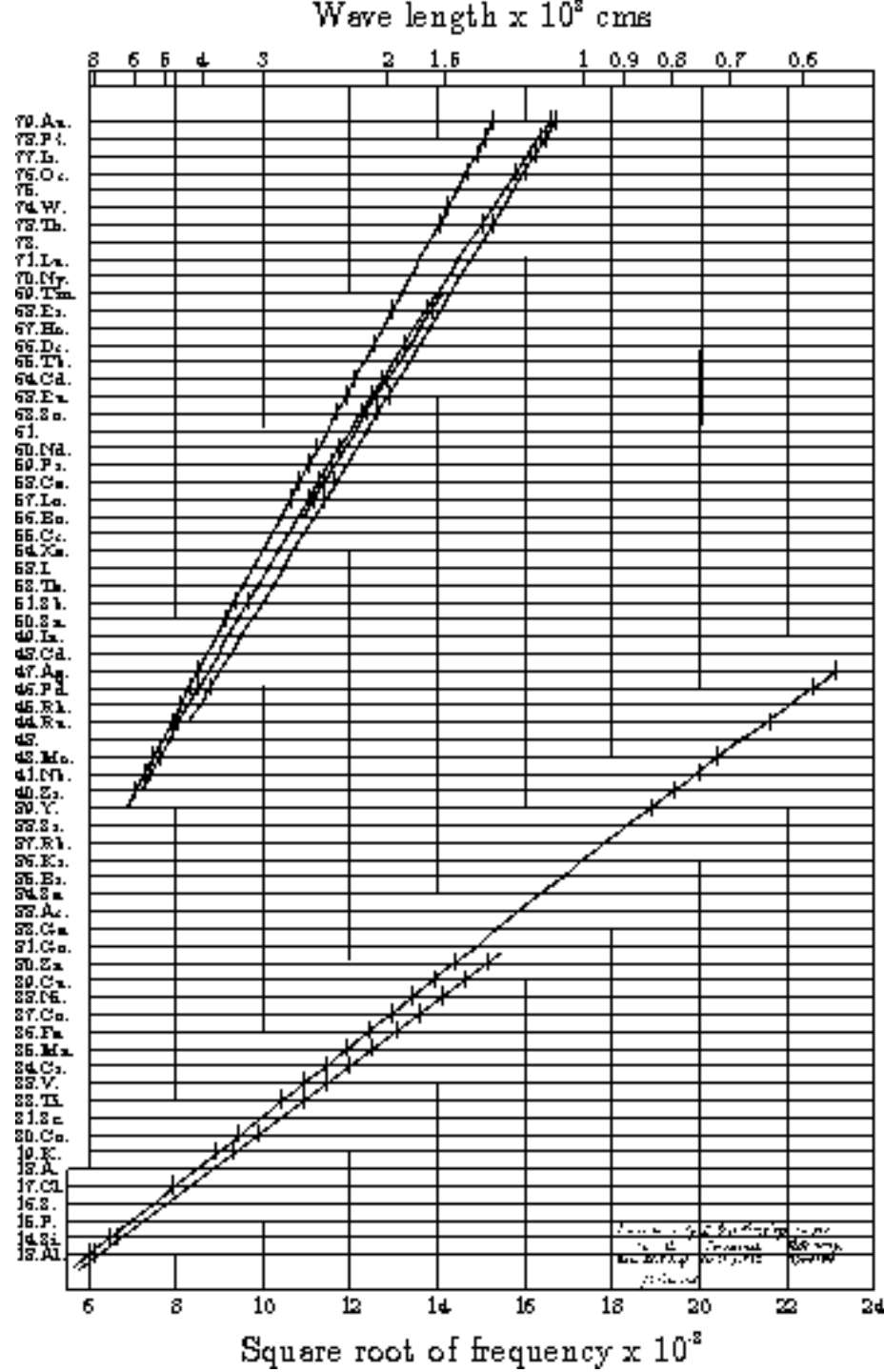
$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV}$$

λ_{\min} 被称为截止波长

莫塞莱把原子的特征X射线谱分为K线系、L线系、M线系、N线系等等，其中 K_{α} 线系所遵循的规律为：

$$\tilde{\nu}_K = R(Z-1)^2 \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right]$$

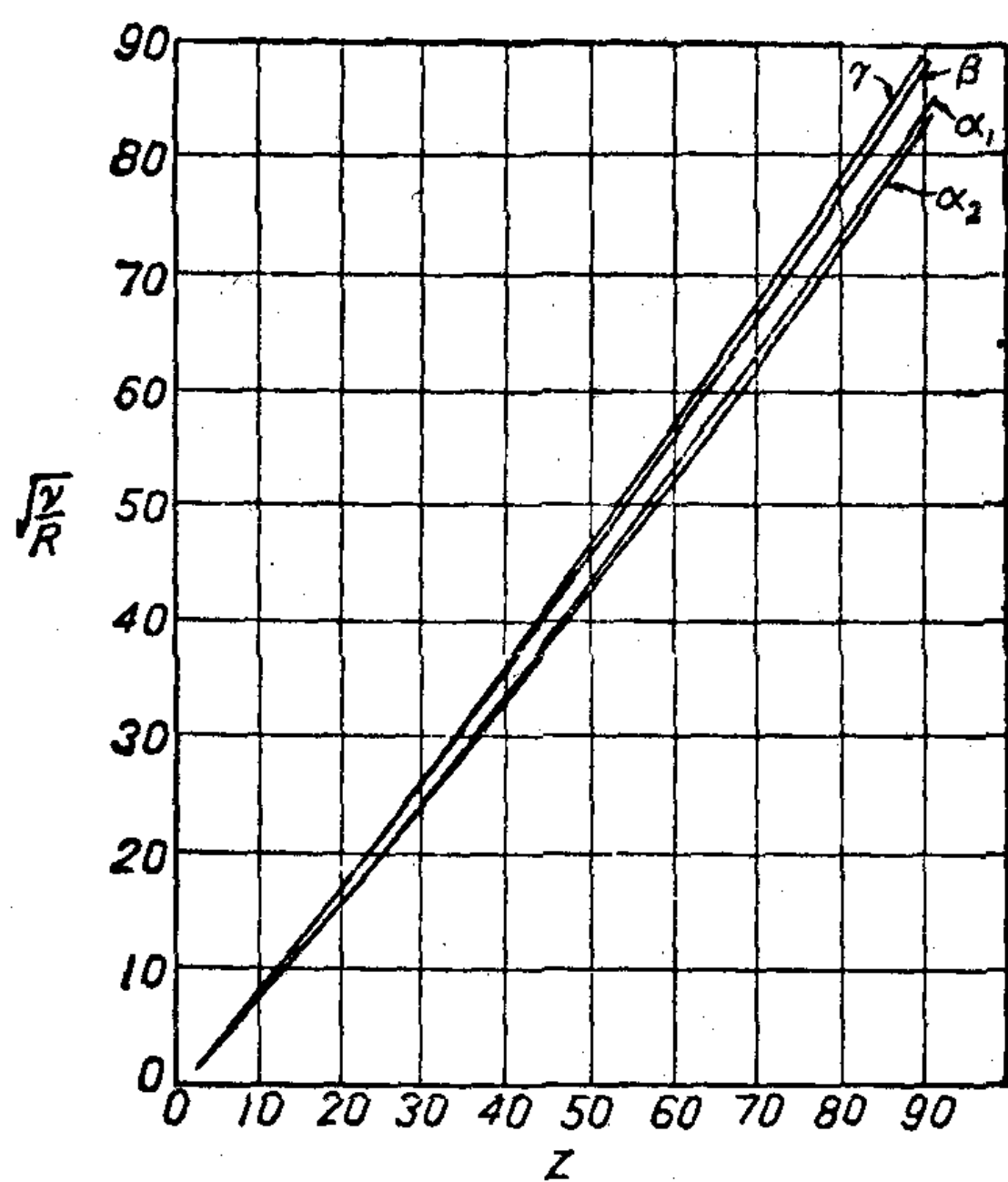
$n=2、3、4...$ 到 $n=1$ 的跃迁分别叫做 K_{α} 、 K_{β} 、 $K_{\gamma}...$ 线。



Wavelength $\times 10^9$ cm

莫塞莱绘制的
K线系图线

Square root of frequency $\times 10^8$



X射线 K 线系的莫塞莱图



H.G.J.Moseley, 1887-1915

除了K线系之外， L_{α} 线系的光谱规律可以表达为：

$$\tilde{\nu}_L = R(Z - 7.4)^2 \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right]$$

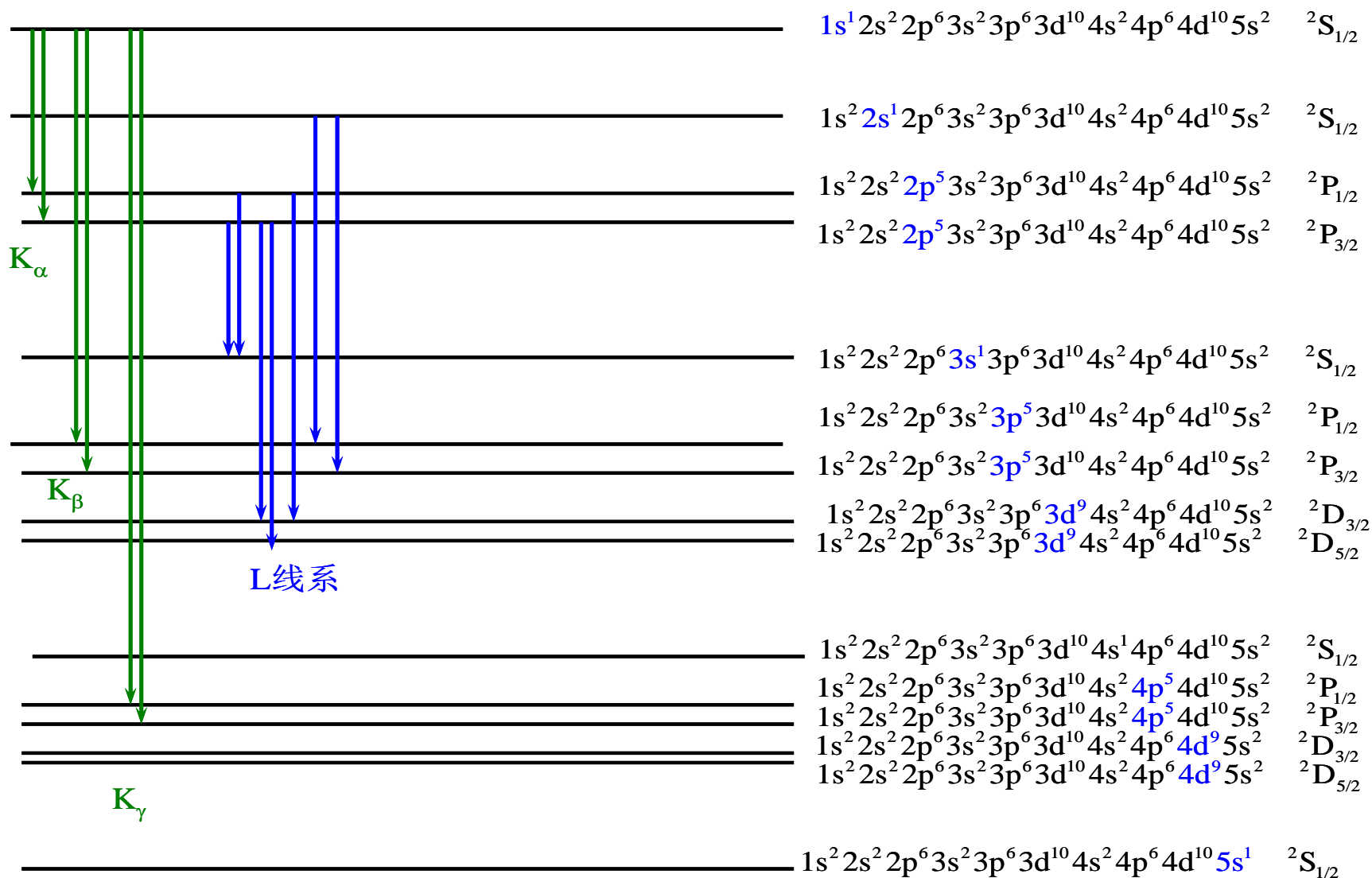
特征X射线的形成原因：

- 外壳层电子跃迁到内壳层空穴发出的电磁辐射
- 空穴由内壳层向外壳层转移时发出的电磁辐射

为何 K_{α} 、 L_{α} 线系两个公式中分别有 $(Z-1)^2$ 和 $(Z-7.4)^2$ 的因子？

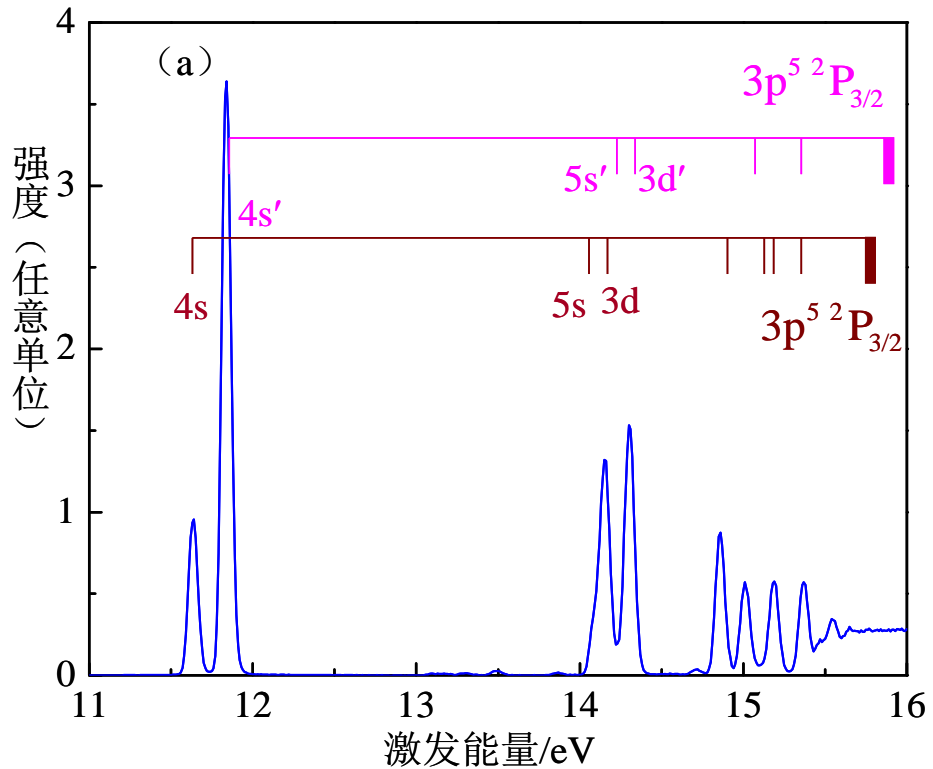
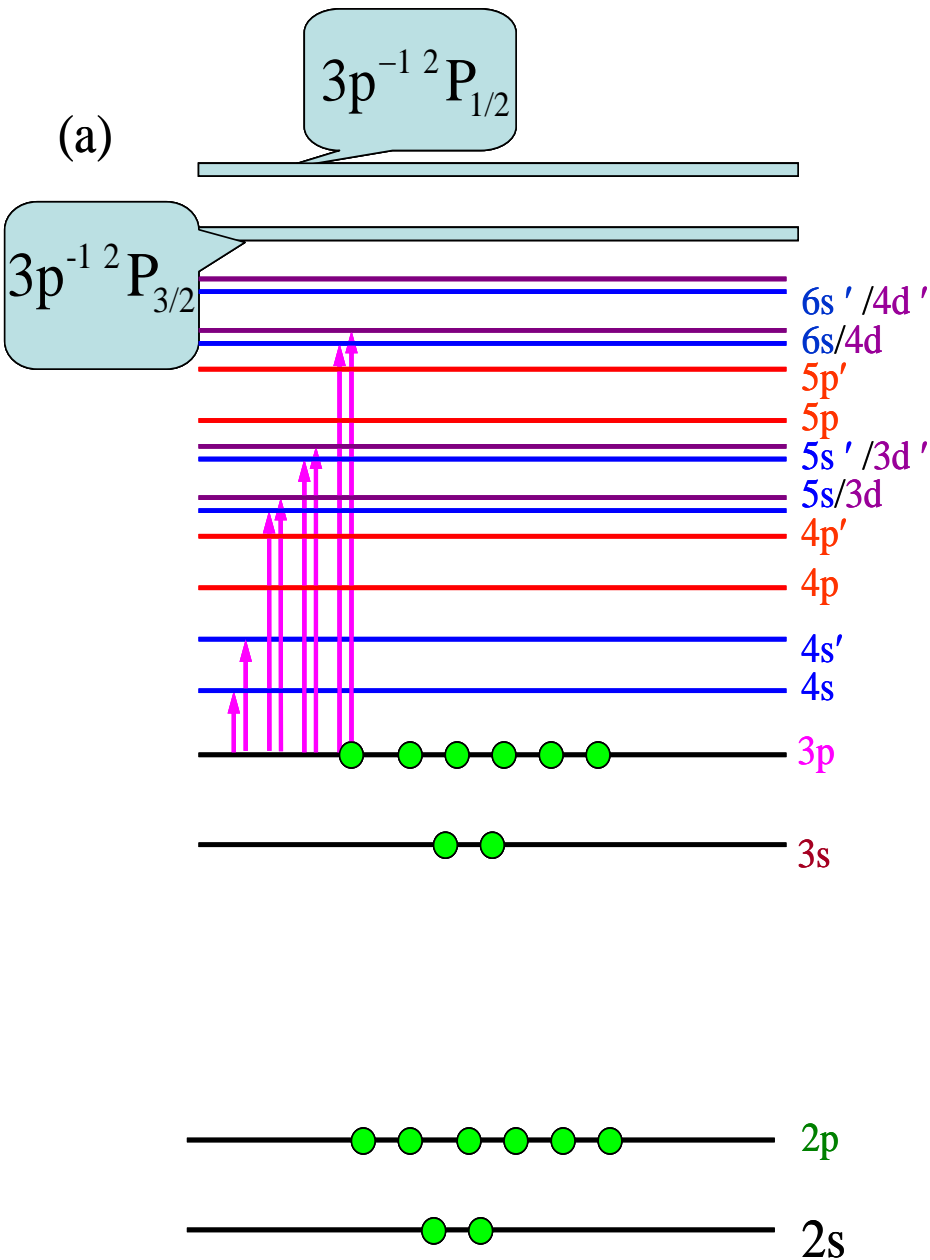
X射线发射所遵循的选择定则：

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

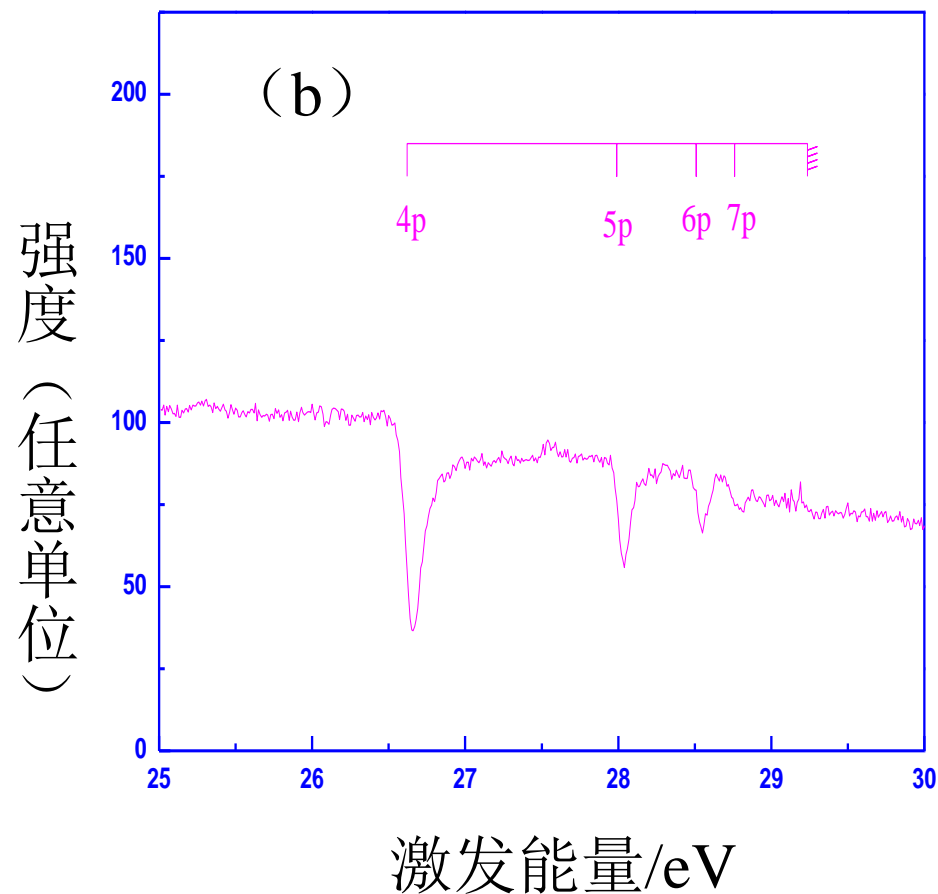
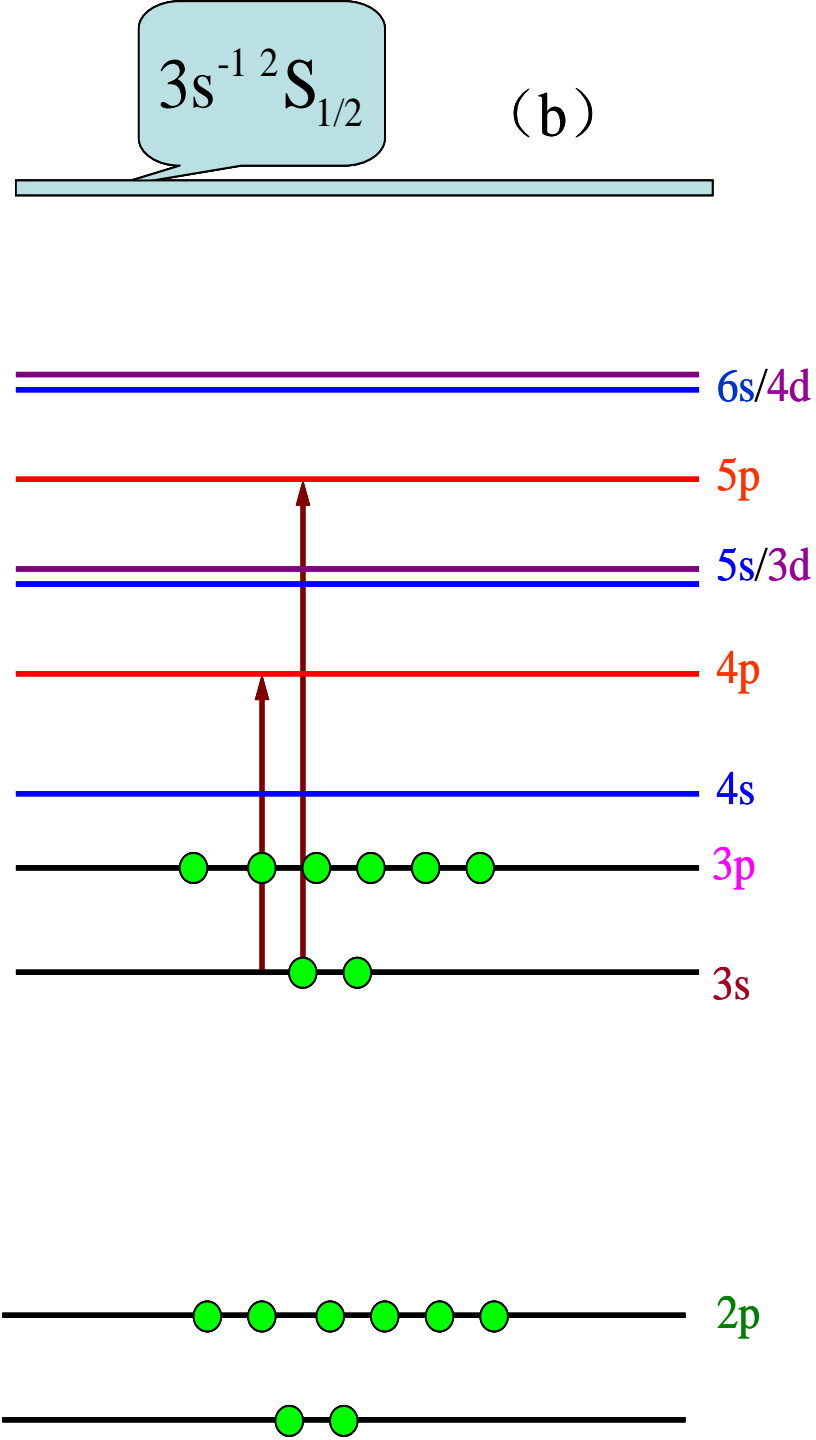


Cd原子的特征X射线发射所涉及的能级和跃迁

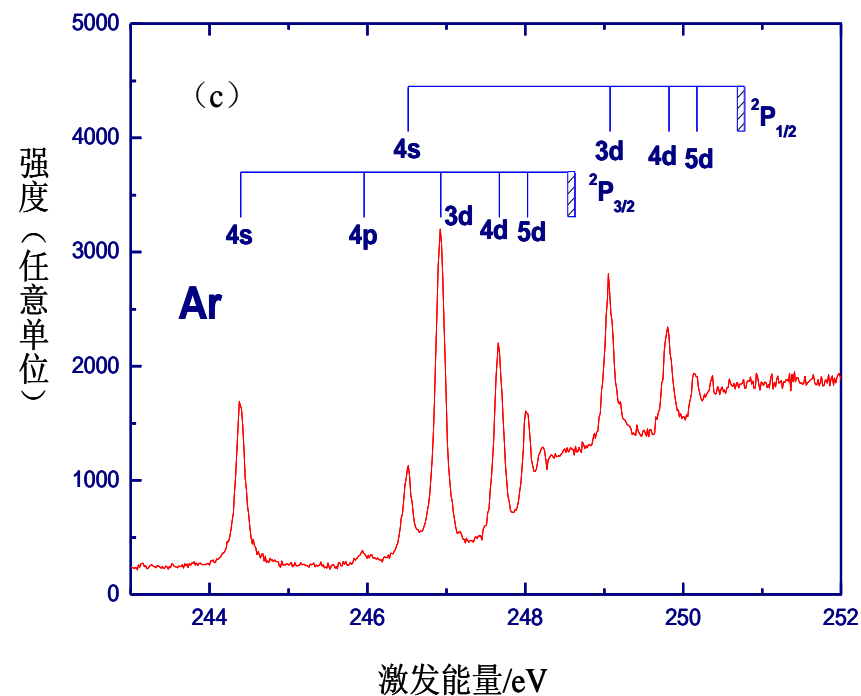
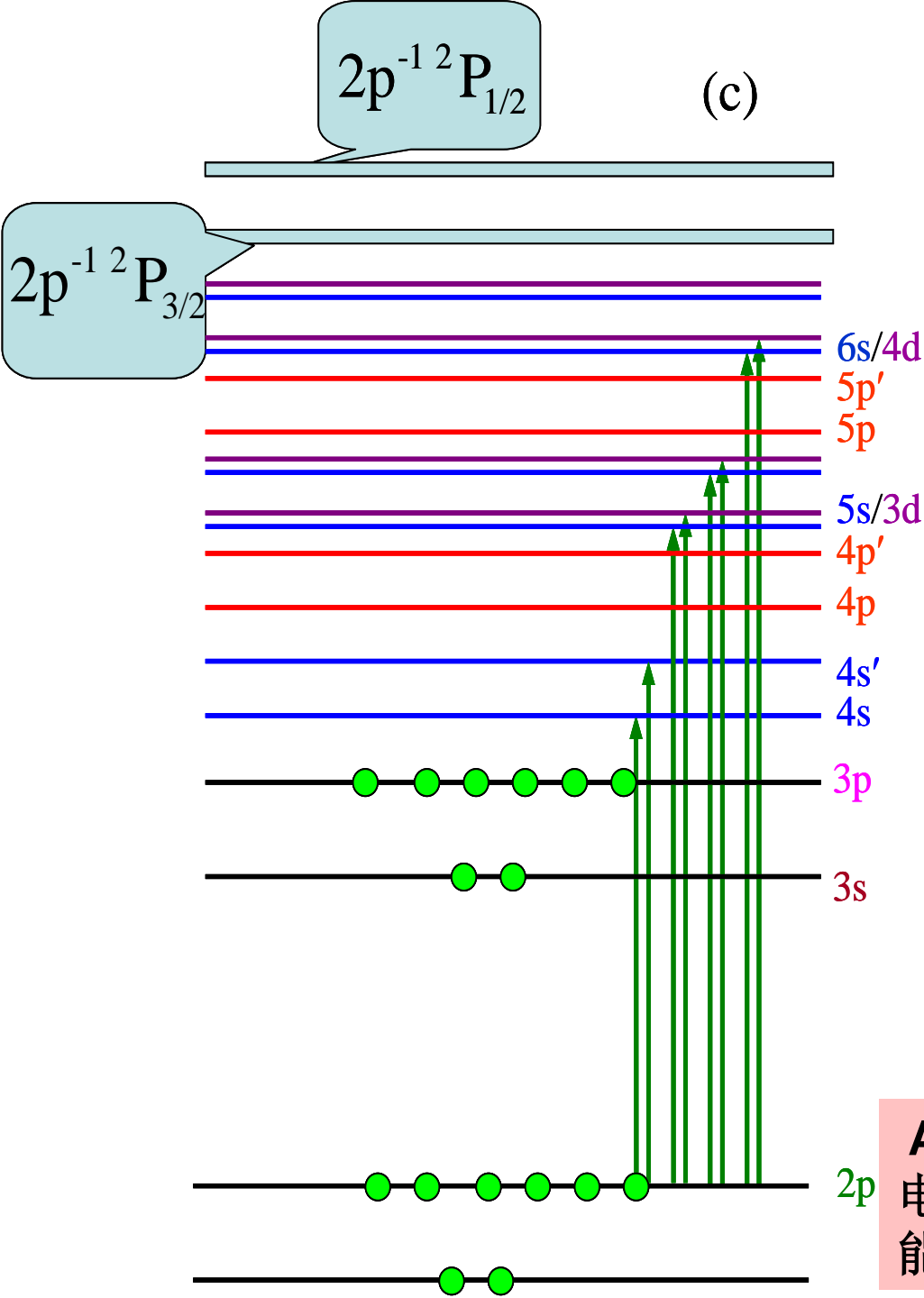
3.8.3 原子的内壳层激发态



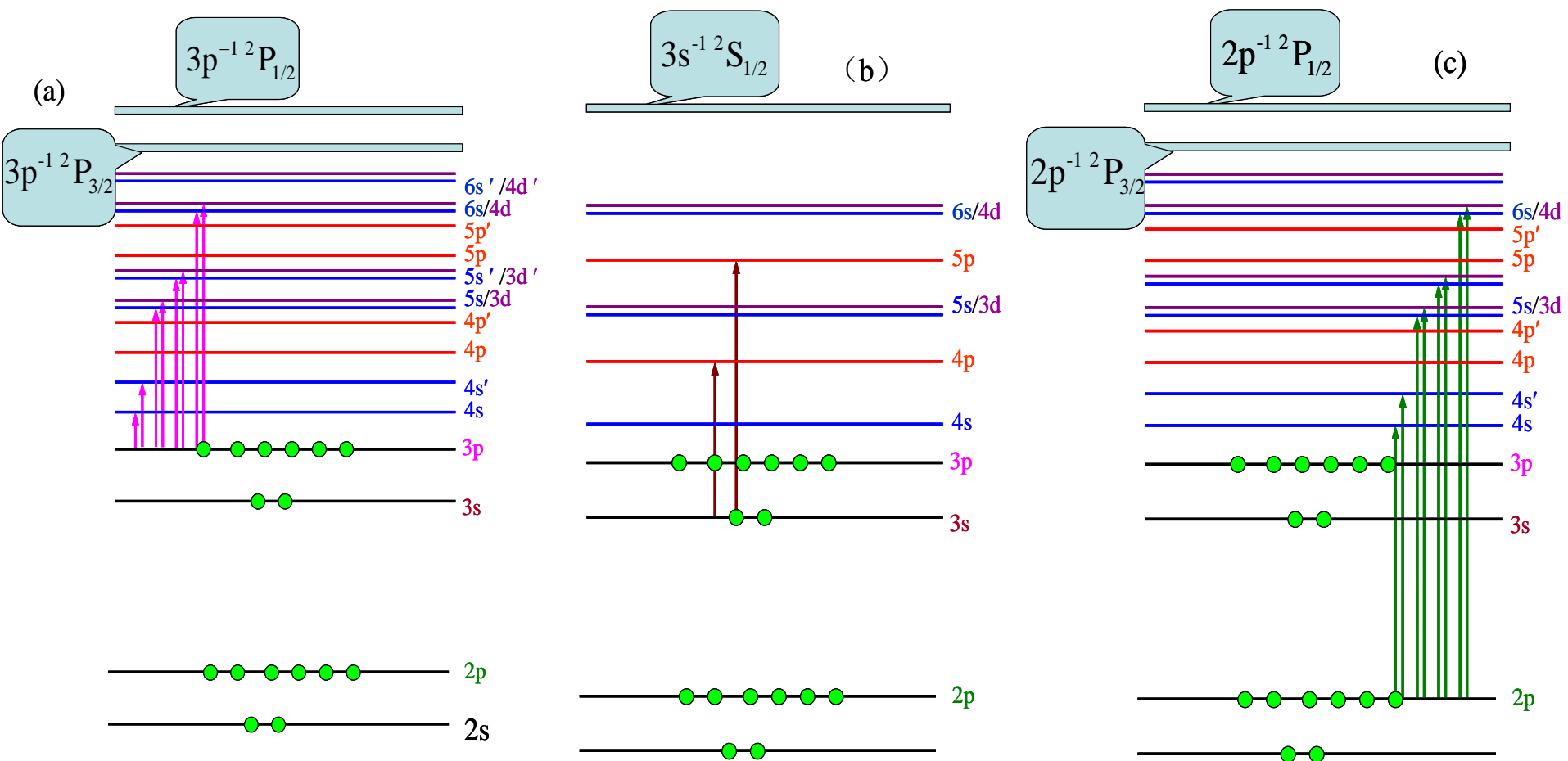
Ar原子的能级图及光谱，这里是**3p**电子激发的能级和光谱。**1s**电子由于能量过低而没有画入。



Ar原子的能级图及光谱，这里是3s电子激发的能级和光谱。1s电子由于能量过低而没有画入。



Ar原子的能级图及光谱，这里是2p电子激发的能级和光谱。1s电子由于能量过低而没有画入。



Ar原子的能级图及光谱，1s电子由于能量过低而没有画入

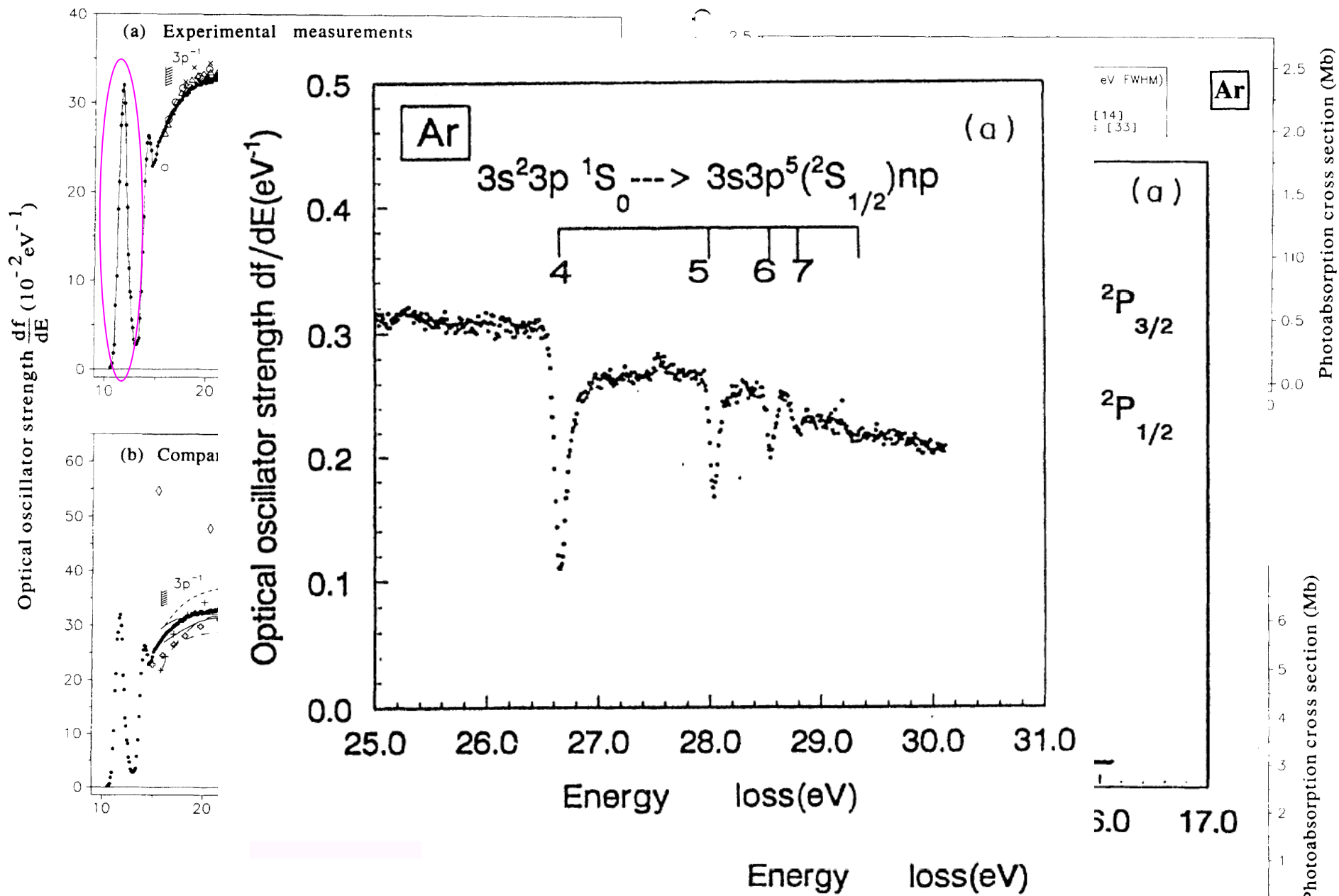
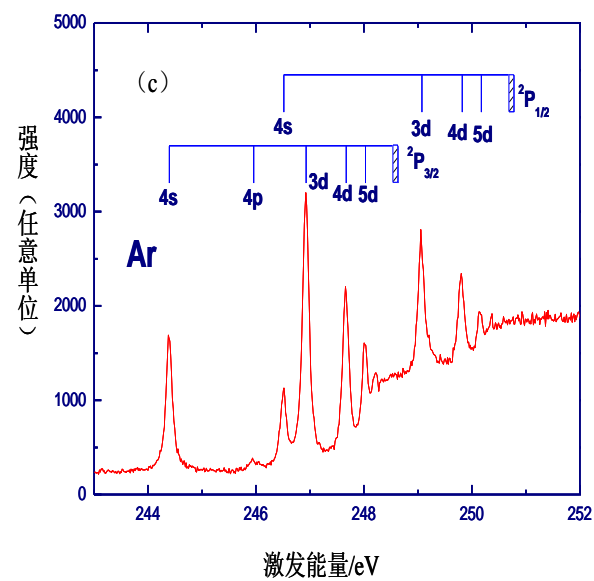
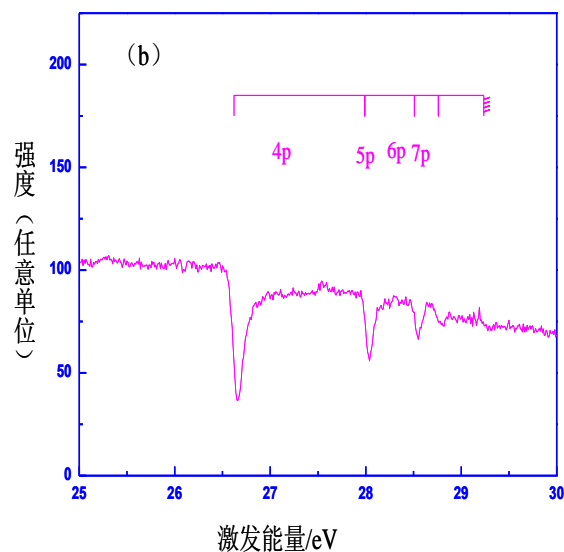
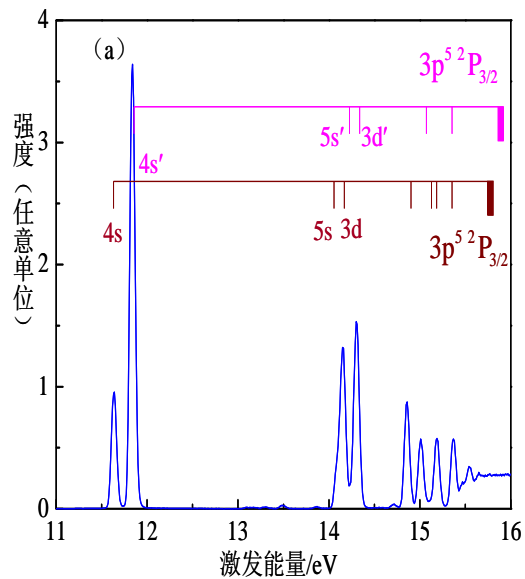


图 2.5.14 Ar 的 2p 电子激发谱
S.L. Wu *et al.*, Phys. Rev. A51 (1995)4494



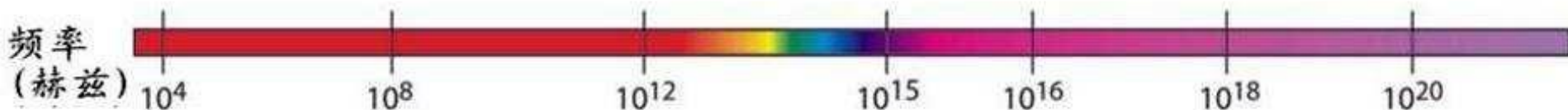
氩原子 (a) 3p、(b) 3s和 (c) 2p激发的光吸收谱

电磁波谱

电磁波谱



对应尺度物体

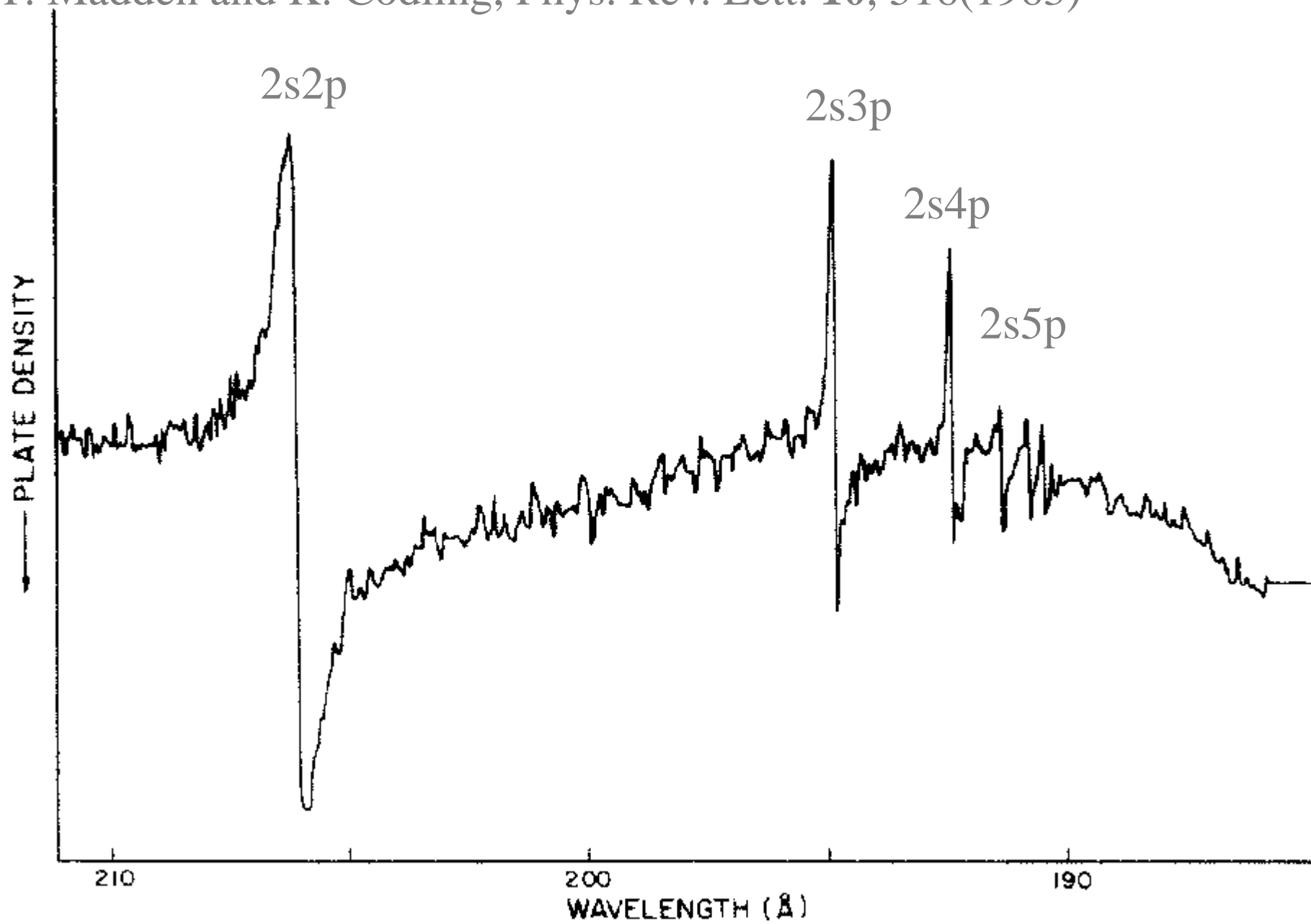


同步辐射

表2.1.2 三代同步辐射源主要性能指标的比较

	第一代	第二代	第三代
储存环工作方式	兼用	专用	专用
电子能量	$<1 \sim 3\text{GeV}$ ，由高能物理决定	1GeV 左右，产生紫外及软X射线 $1 \sim 3\text{GeV}$ ，产生硬X射线	低能 1GeV 左右 中能 $1 \sim 3.5\text{GeV}$ 高能 $6 \sim 8\text{GeV}$
电子束发散度 $/\text{nm}\cdot\text{mrad}$	几百	$40 \sim 150$	$5 \sim 20$
同步辐射亮度*	$10^{13} \sim 10^{14}$	$10^{15} \sim 10^{16}$	$10^{17} \sim 10^{20}$
发光元件	二极弯转磁铁	二极弯转磁铁为主，少量插入件 (扭摆器，波荡器)	波荡器为主
光的相干性	无	少数	部分空间相干
技术开发年代	20世纪60年代中	20世纪70年代末	20世纪90年代初

* $\text{ph}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{mrad}^{-2}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot(0.1\%BW)^{-1}$ ，BW为带宽



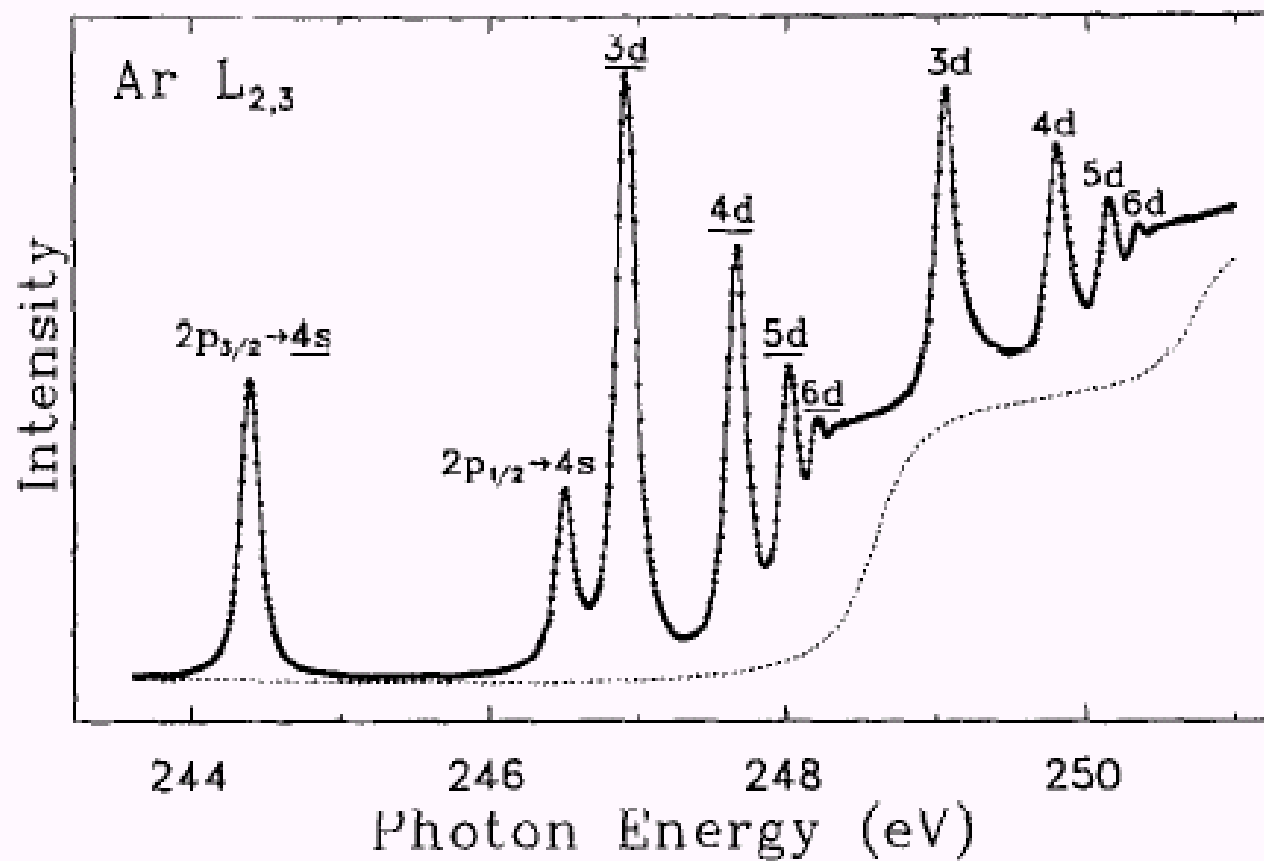


图2.5.14 Ar的2p电子激发谱

一、同步辐射源的构造

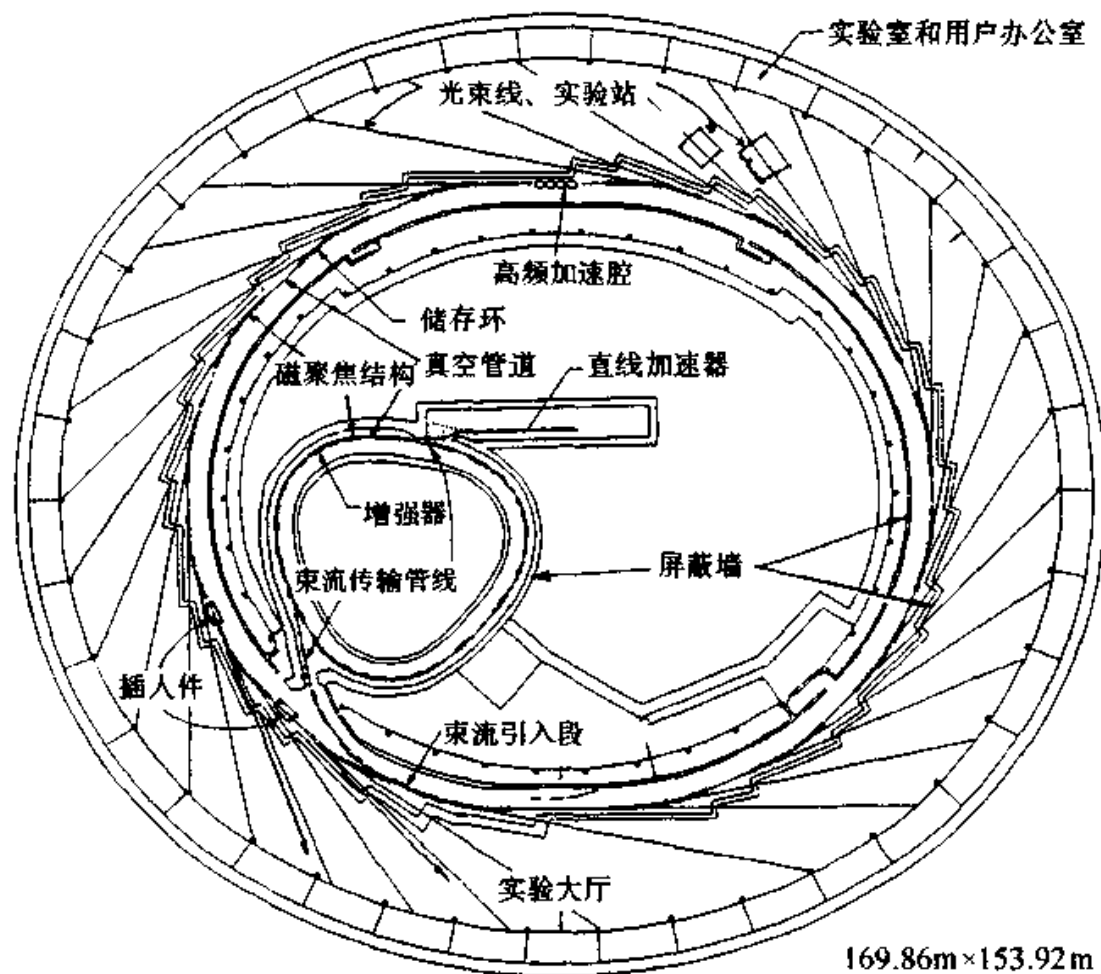
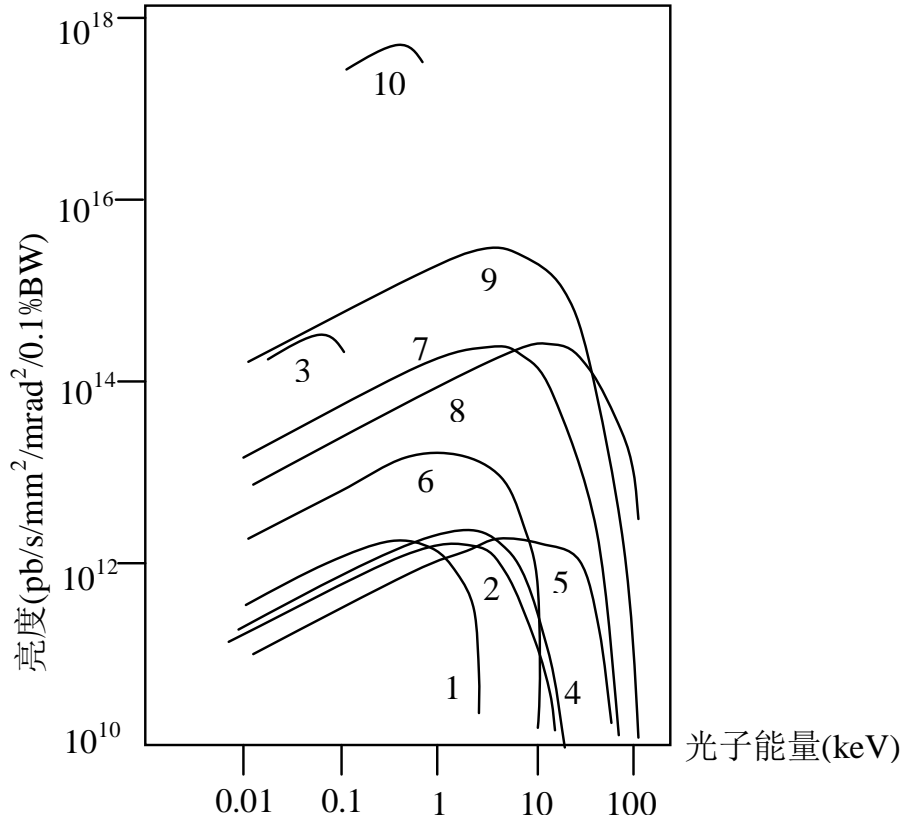


图1.1.13 同步辐射源的构造示意图

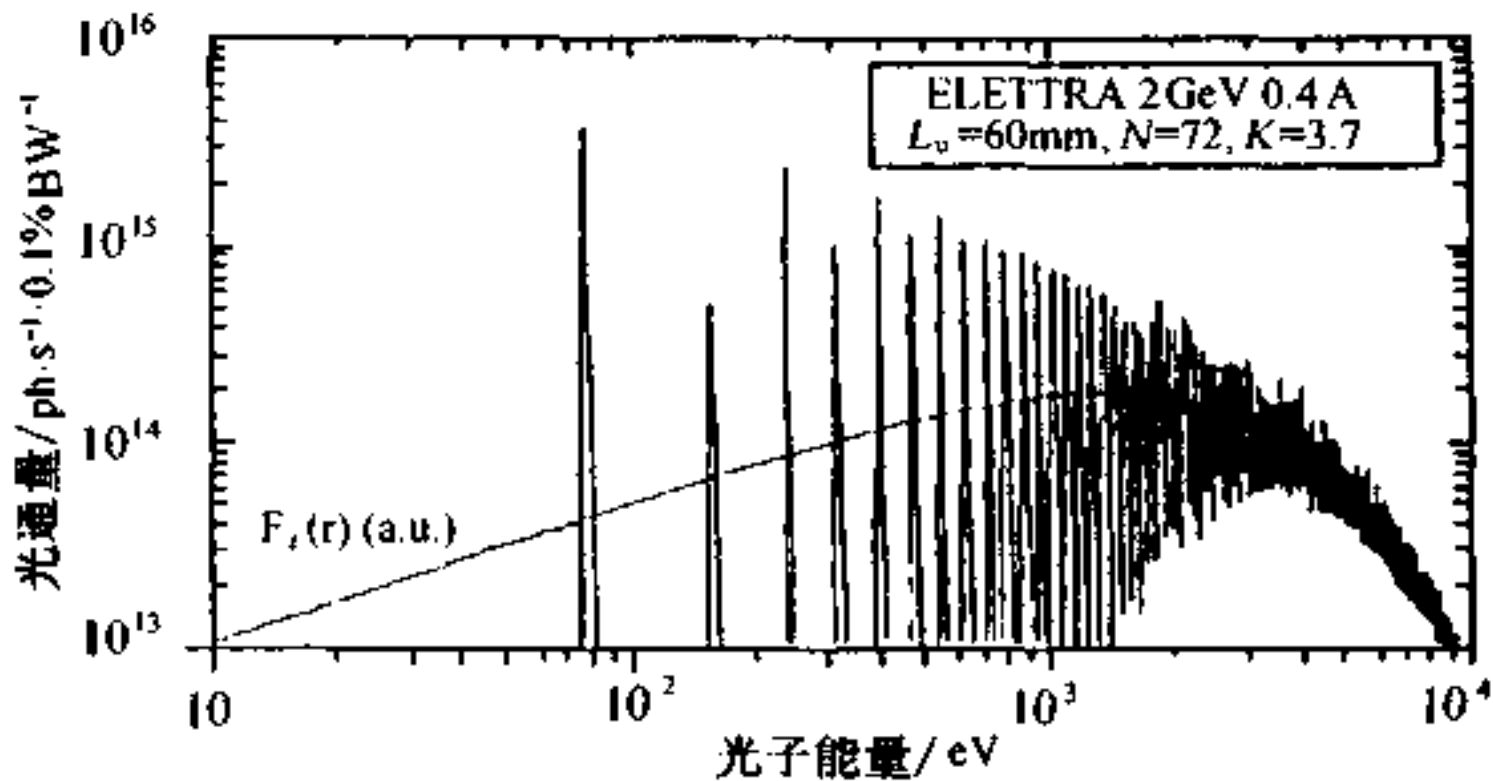
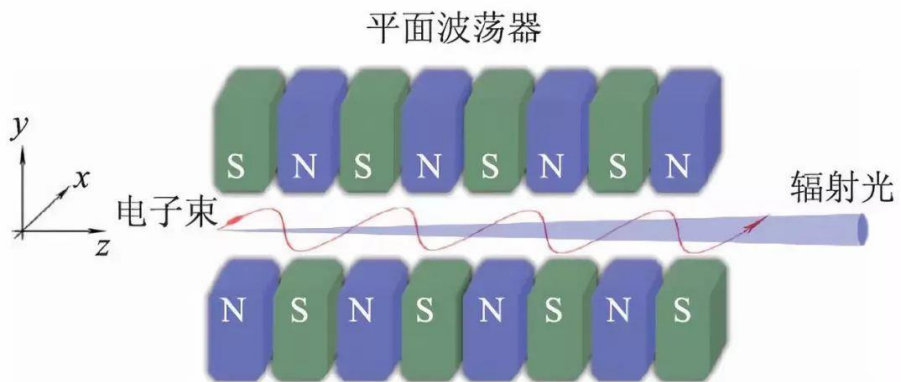
二、同步辐射的特点及物理参数

- 1、频谱宽
- 2、光强大（亮度高）



1,2,3.合肥同步辐射装置(弯铁,超导扭摆器和波荡器)
4,5.北京同步辐射装置(弯铁和超导扭摆器)
6.台湾新竹同步辐射装置(弯铁)
7,8,9,10.将要建设的上海同步辐射装置(弯铁,超导弯铁,扭摆器和波荡器)

图1.1.15 中国同步辐射光源的光谱亮度

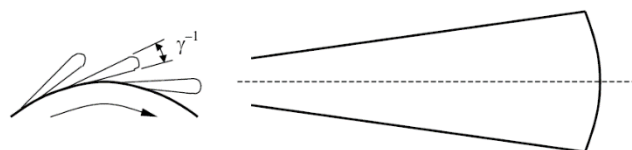


意大利**ELETTRA**的一个波荡器的光谱

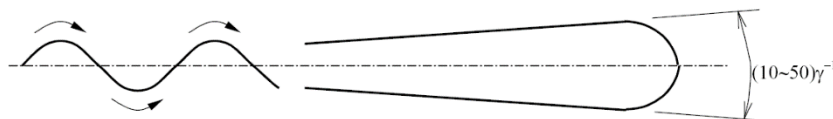
3、方向性好

$$\theta_{1/2} = \frac{1}{\gamma} = \frac{mc^2}{E}$$

合肥同步辐射光源的半张角为**0.511MeV/800MeV~0.6mrad**

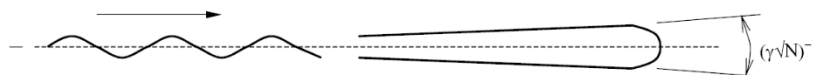


A, 弯转磁铁 (扇形辐射)



B, 扭摆器 (无序叠加)

$$\frac{dP}{d\Omega} \propto N$$



C, 波荡器 (有序相干)

$$\begin{aligned} \frac{dP}{d\Omega} &\propto N^2 & \Omega &\propto \frac{1}{N} \\ P &\propto N \end{aligned}$$

4、是线偏振光

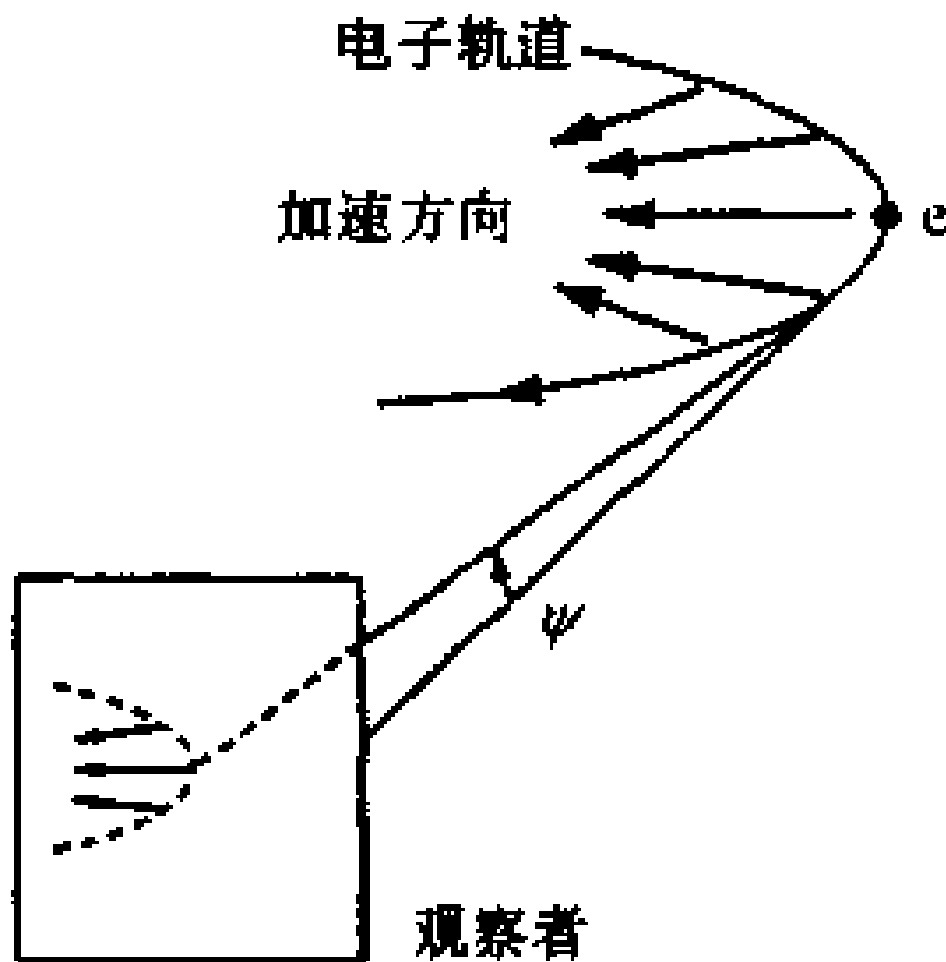


图1.1.17 电子作圆周运动时电矢量的指向

5、具有脉冲时间结构

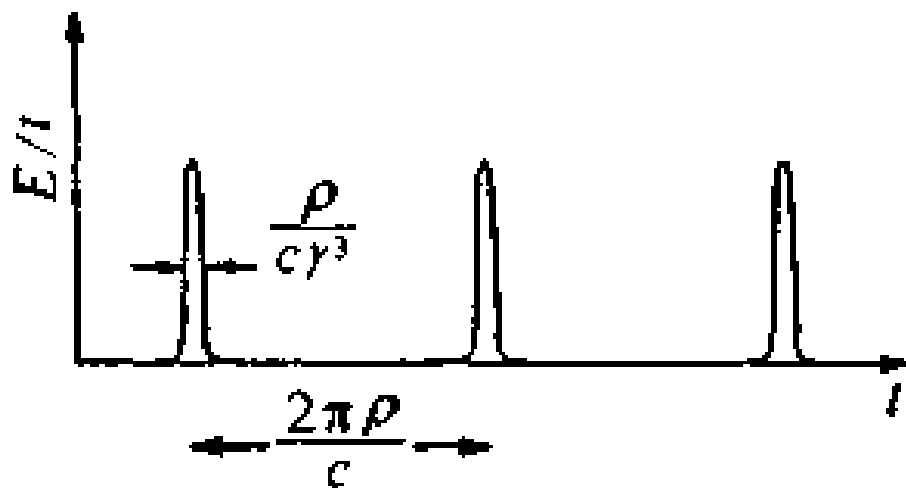
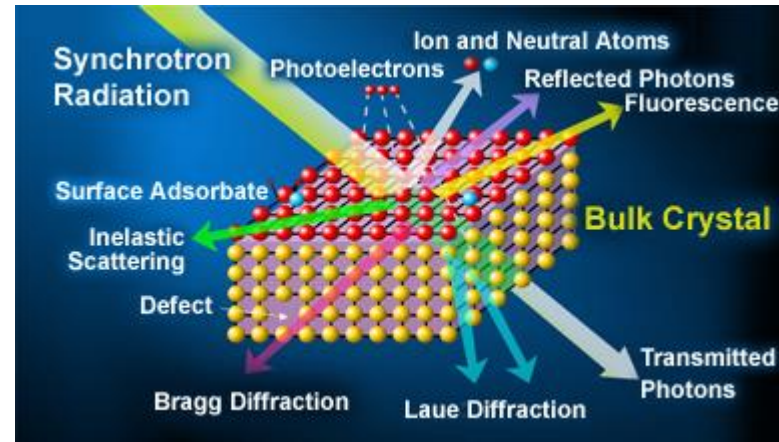
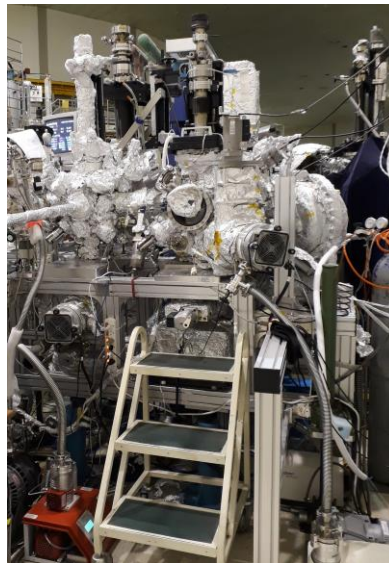
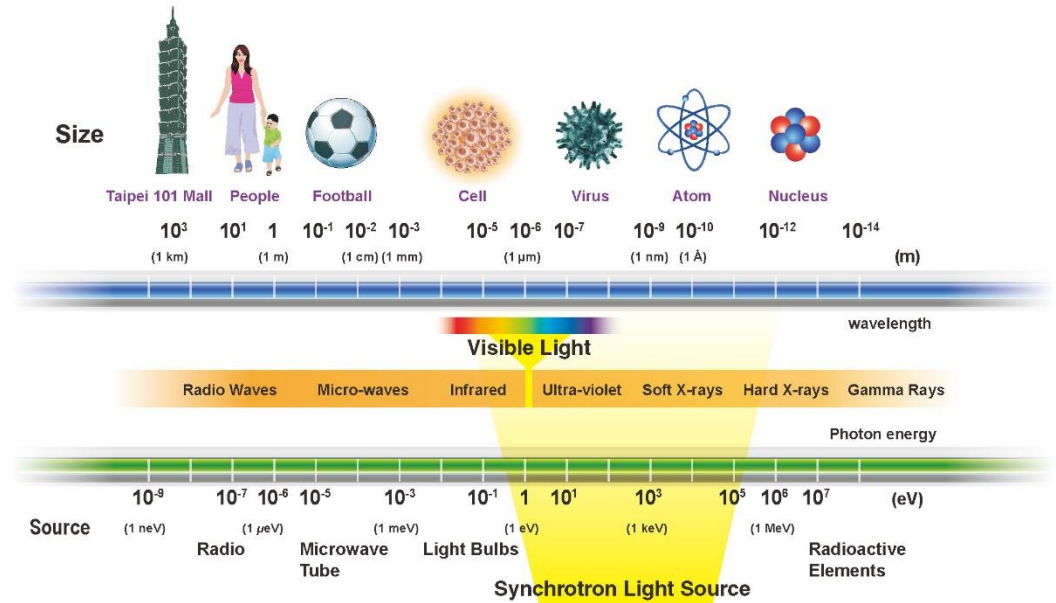
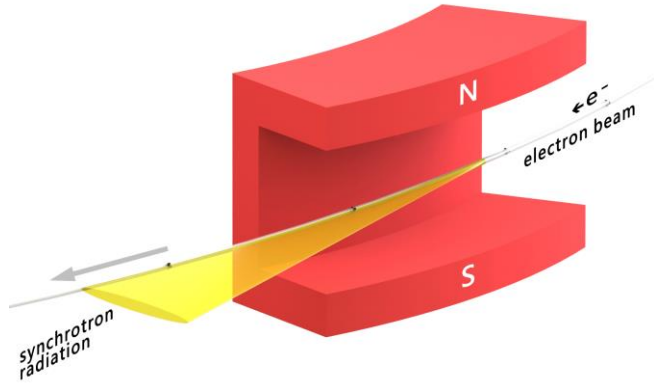


图1.1.18 同步辐射的时间结构

合肥同步辐射光脉冲宽约**60ps**，周期为**5ns**(一周分布**45**个束团)。如用单束团运行，周期可到**0.2μs**。因此，象激光方法一样，可作超快过程光谱学研究工作，如原子分子激发态寿命、分子反应动力学、生命过程等。

同步辐射



国际上同步辐射分布



ALS , America



APS , America



DEASY , Germany



ESRF , Europe



Spring-8 , Japan



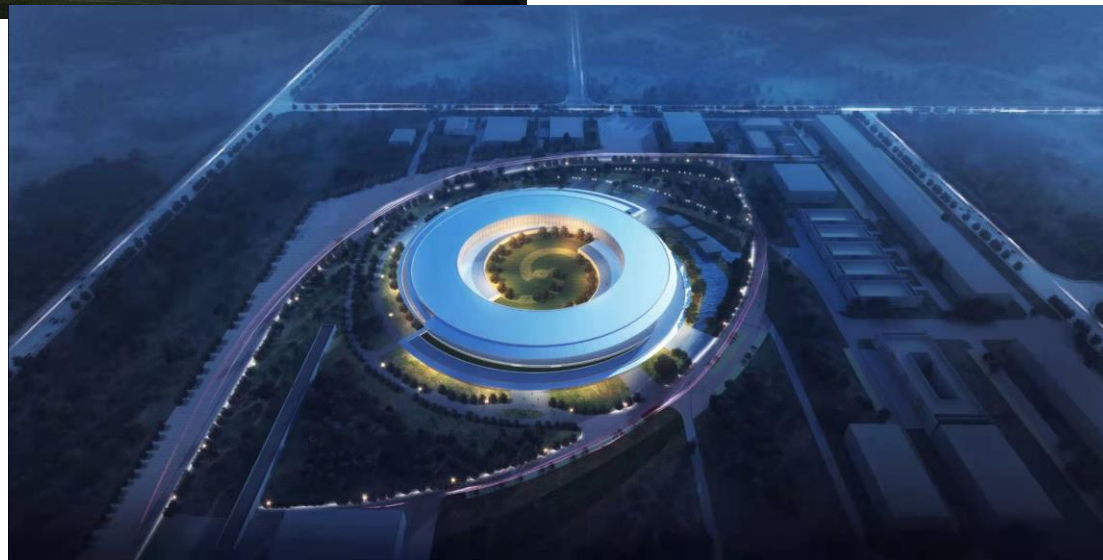
SSRF , China

国际上著名的
同步辐射
光源



合肥同步辐射国家实验室

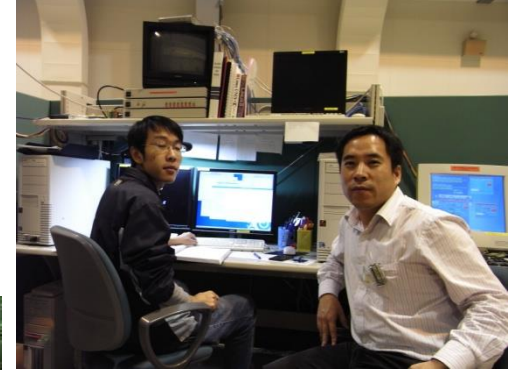
1#楼改造夜景效果图



合肥先进光源HALF

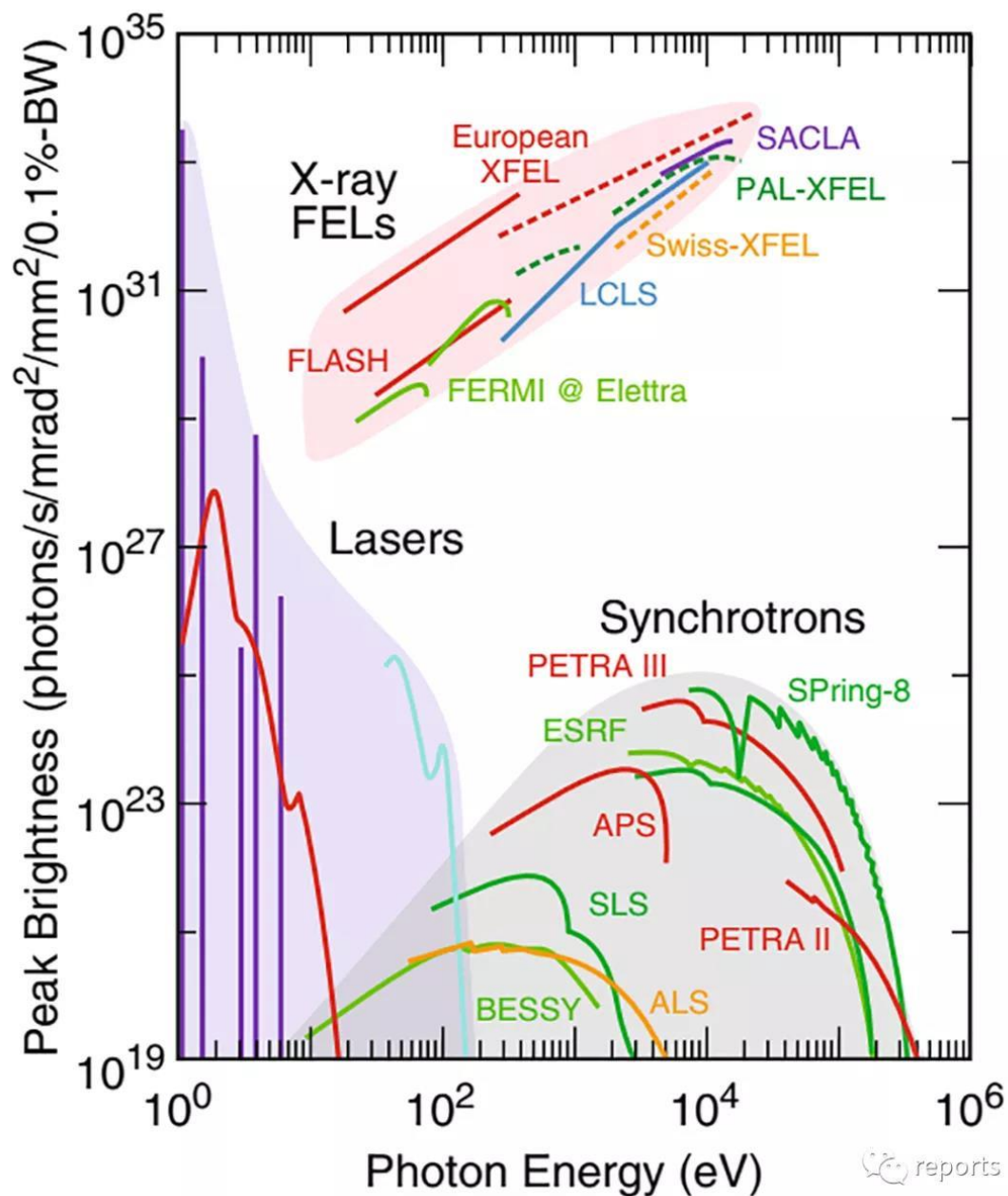
上海光源



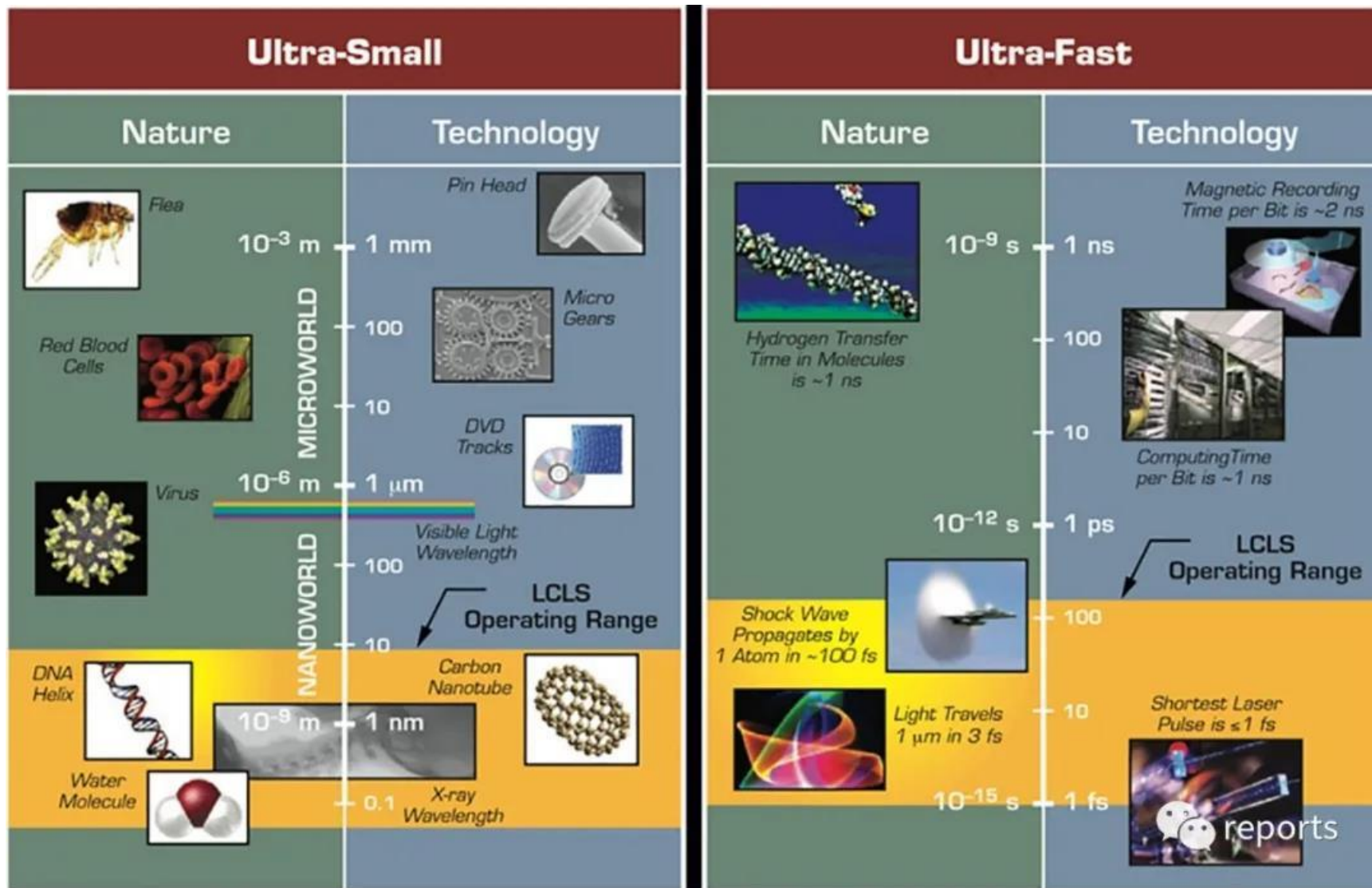




同步辐射特点：亮度高、能谱宽、完全偏振



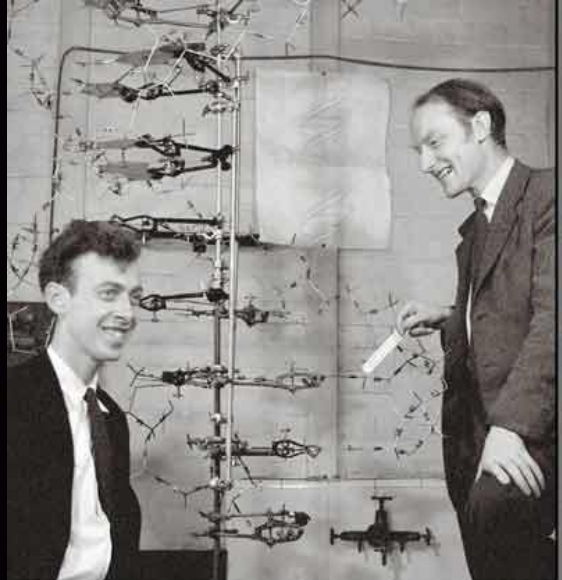
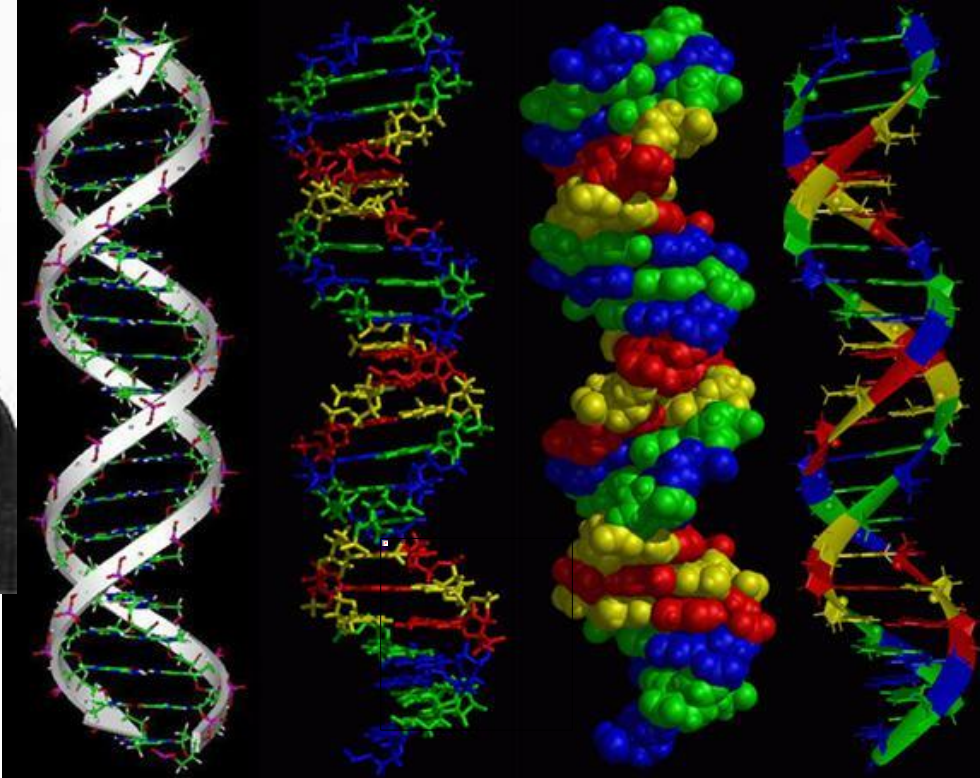
为什么需要同步辐射?



瑞利判据: $\theta_{\min} \approx 1.22 \frac{\lambda}{D}$



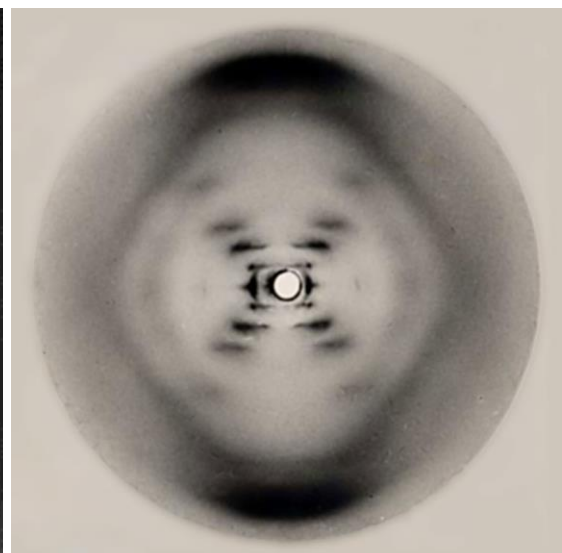
富兰克林



威尔金斯

沃森

克里克斯



同步辐射应用

➤ 物理学

原子分子物理、凝聚态物理、地球物理……

➤ 生物学

分子生物学、结构生物学、药物设计……

➤ 化学

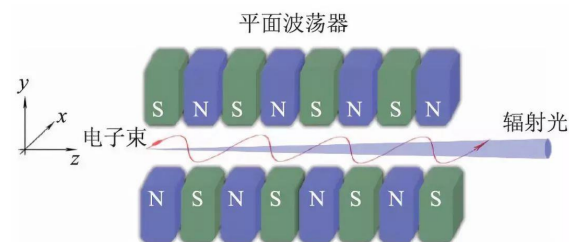
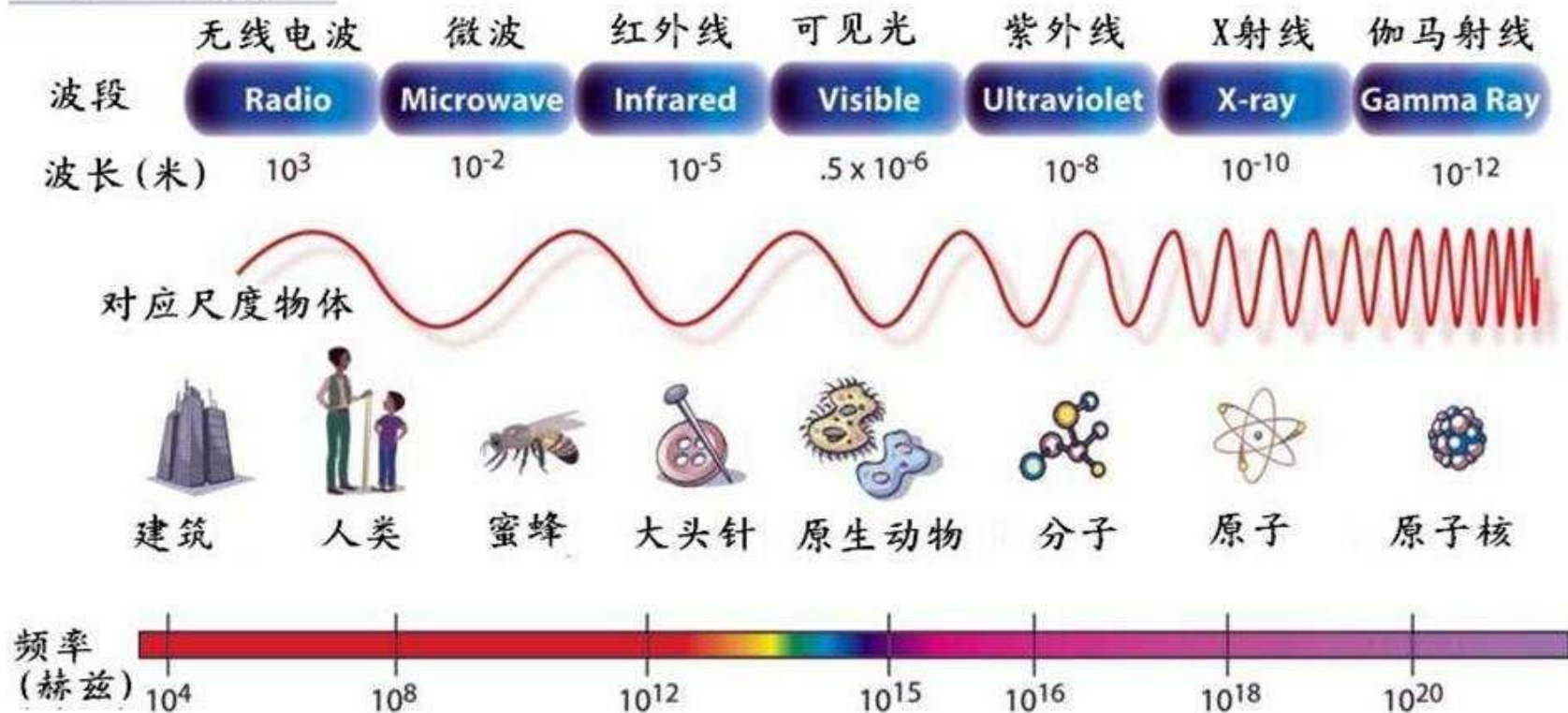
催化、物理化学、有机化学……

➤ 工业应用

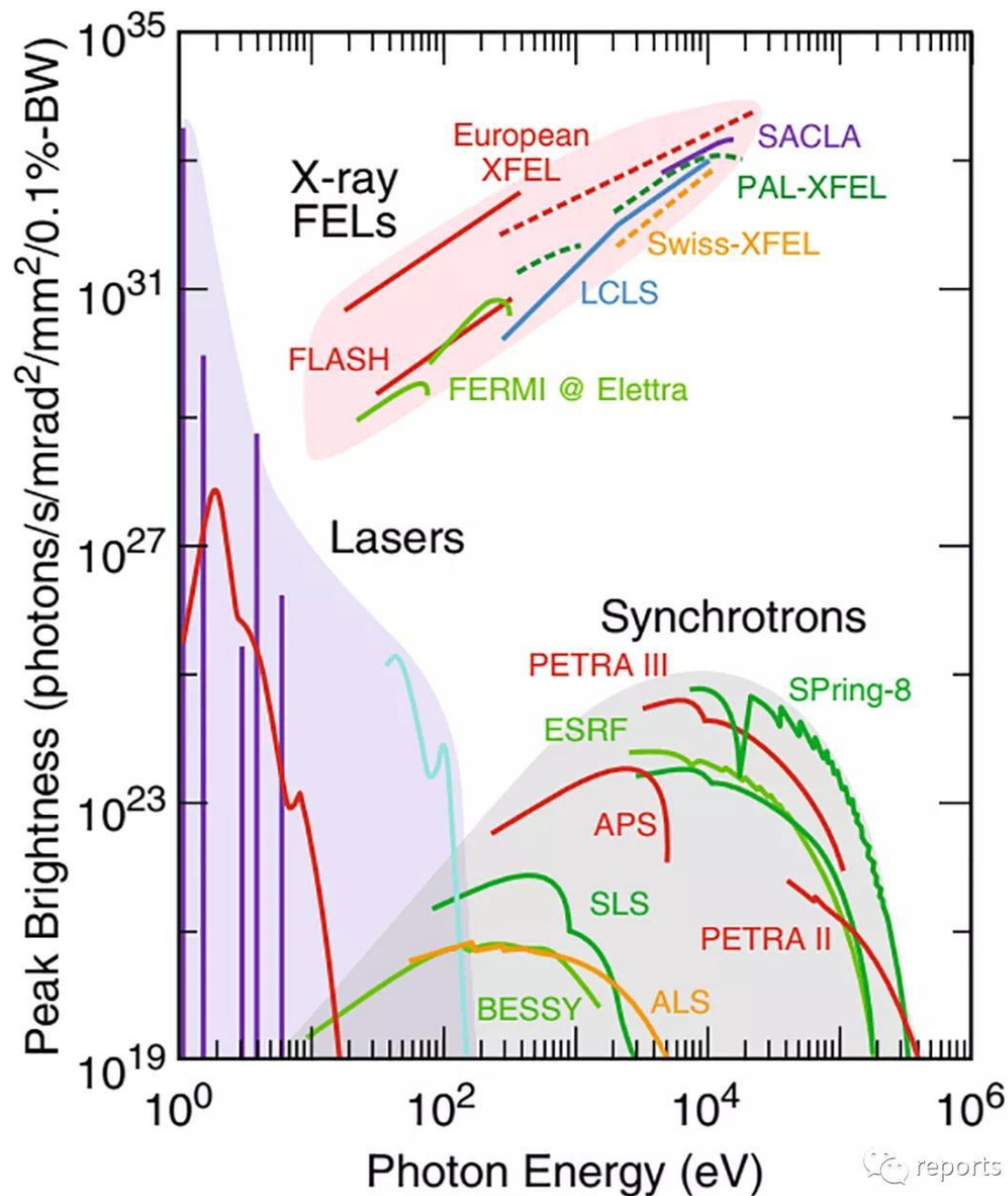
化工、光刻、碳纤维……

自由电子激光

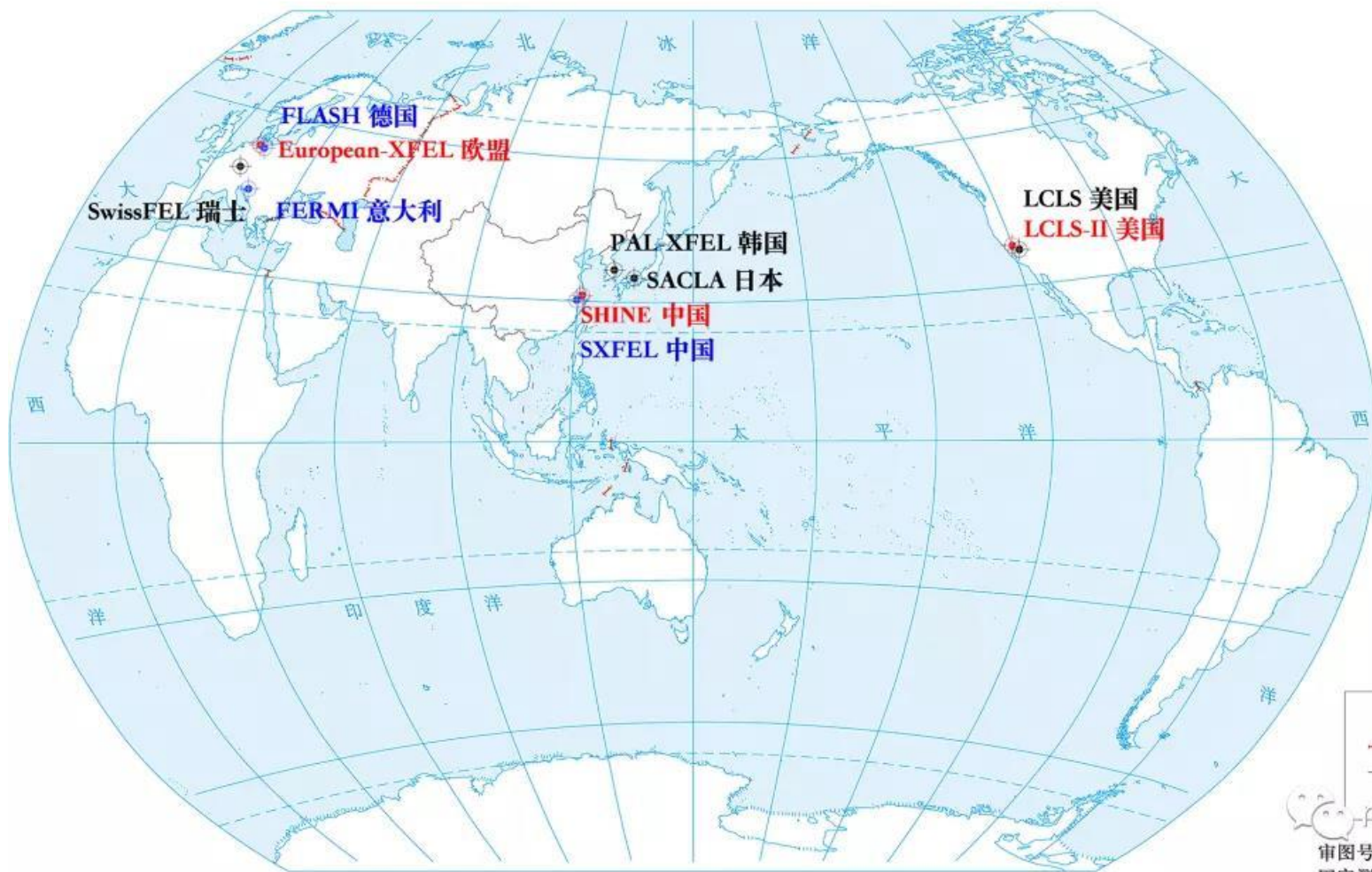
电磁波谱



自由电子激光：亮度更高、完全偏振、脉冲短



国际上的自由电子激光



审图号: GS(2016)2945号
国家测绘地理信息局 监制

国际上一些著名的自由电子激光



美国LCLS及LCLS-II
(全长约3 km)



德国FLASH(全长约315 m)及欧盟
European XFEL(全长约3.4 km)



日本SACLA(全长约750 m)



意大利FERMI(全长约350 m)

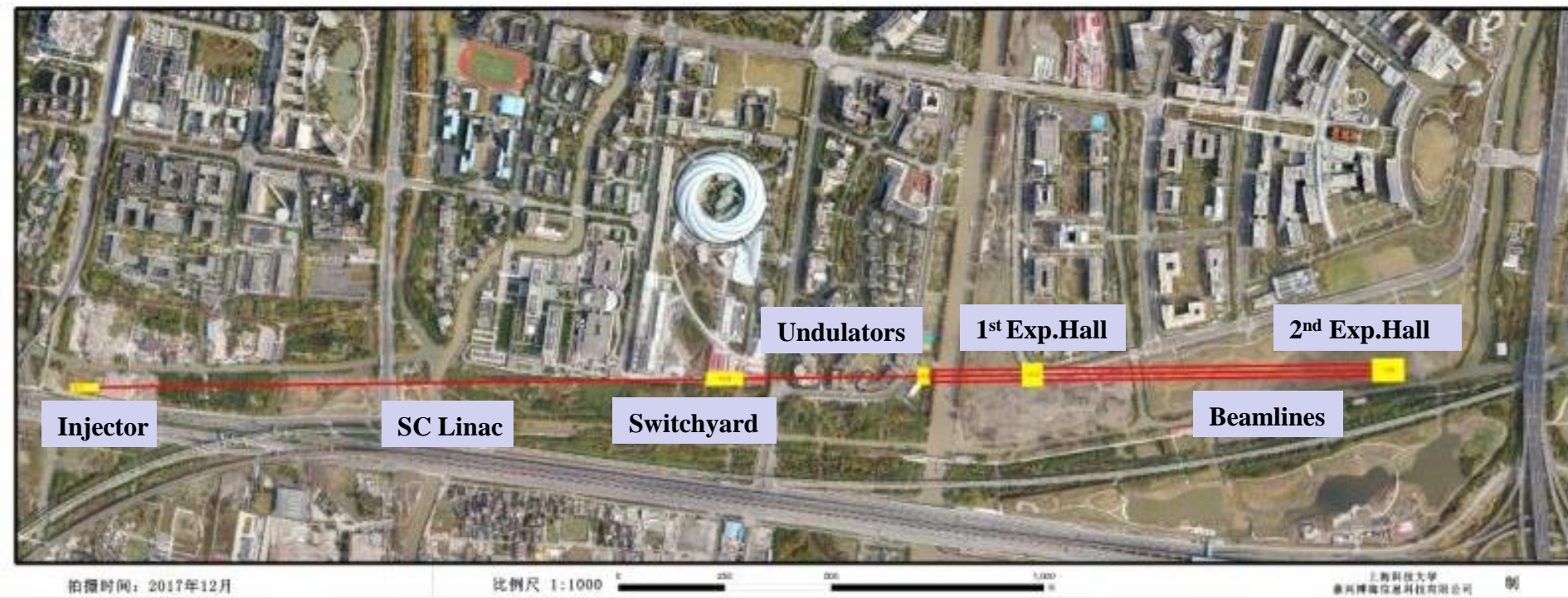


韩国PAL XFEL(全长约1.1 km)



瑞士SwissFEL(全长约715 m)

上海自由电子激光



拍摄时间：2017年12月

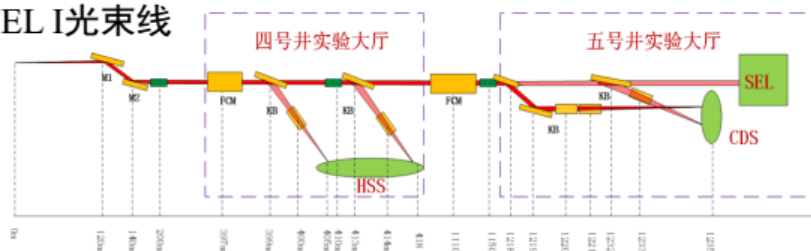
比例尺 1:1000

上海科技大学
康科博光电科技有限公司

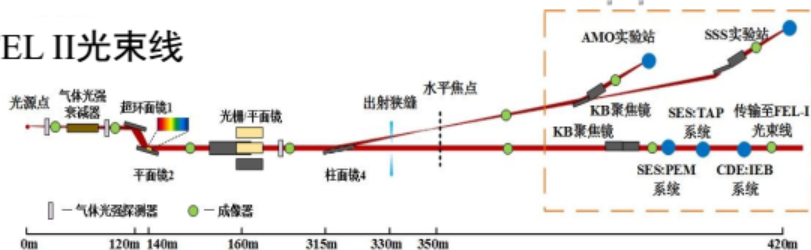
制

硬X射线自由电子激光装置实验站建设内容

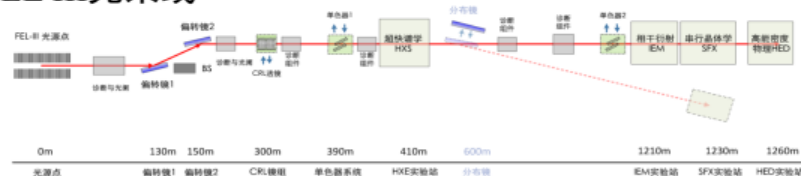
FEL I光束线



FEL II光束线

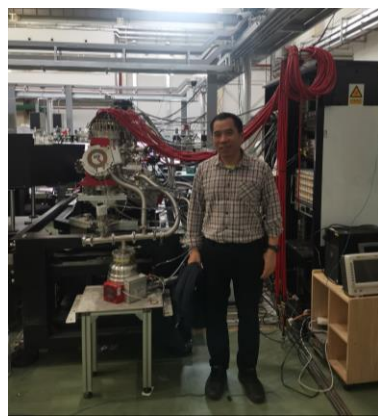


FEL III光束线



首批10个实验站

- 1、相干衍射实验站
- 2、原子分子反应成像实验站
- 3、单分子/单颗粒相干衍射实验站
- 4、物质电子结构实验站
- 5、软X射线高分辨共振散射实验站
- 6、极端光物理线站
- 7、串行晶体学实验站
- 8、硬X射线超快谱学实验站
- 9、硬X射线高分辨共振散射实验站
- 10、高能量密度科学实验站



SHINE

同步辐射主要实验方法

Synchrotron Radiation Experimental Methods

X射线荧光分析

微量元素分析
原子和分子结构

荧光(激发)

同步辐射光
波长-原子间距

X射线吸收

X射线吸收精细结构谱
X射线荧光吸收谱
X射线红外光谱

吸收

光电子(激发)

样品

透射光

散射/衍射

光电子谱学

材料的电子态
材料表面结构
化学反应,催化

X射线成像

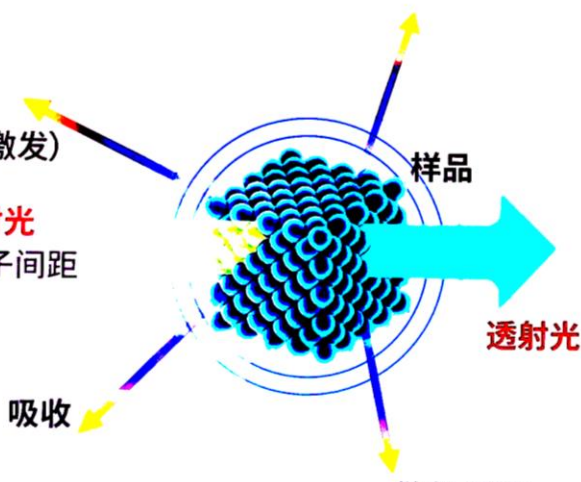
相衬成像
荧光/透射成像
三维成像

X射线衍射

材料晶体结构分析
高温高压下的形态分析

X射线散射

小角/广角散射:物质纳米结构分析
掠入射散射:物质界面纳米结构信息



自由电子激光应用

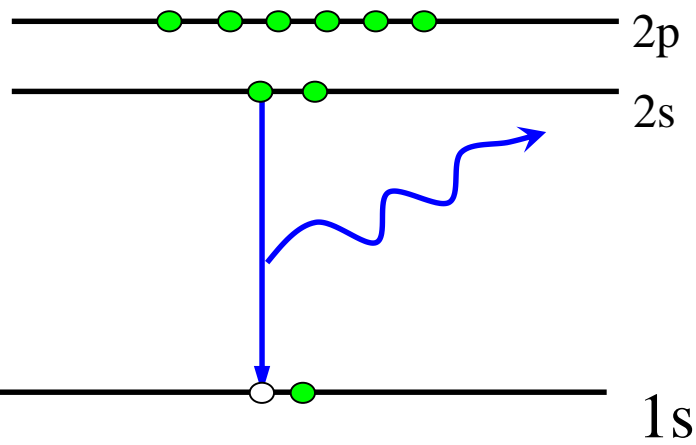
➤ 物理学

非线性现象、……

➤ 生物学

单脉冲成像、单分子成像、相干成像……

3.8.4 俄歇过程

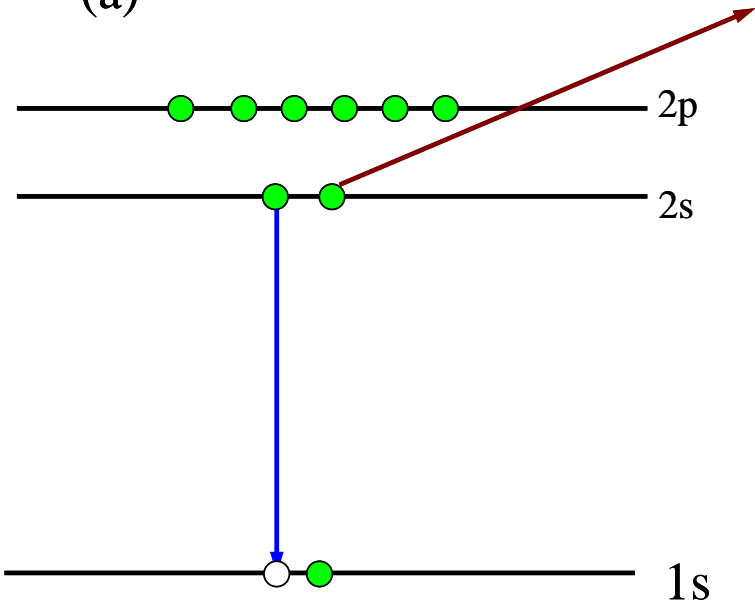


X射线发射

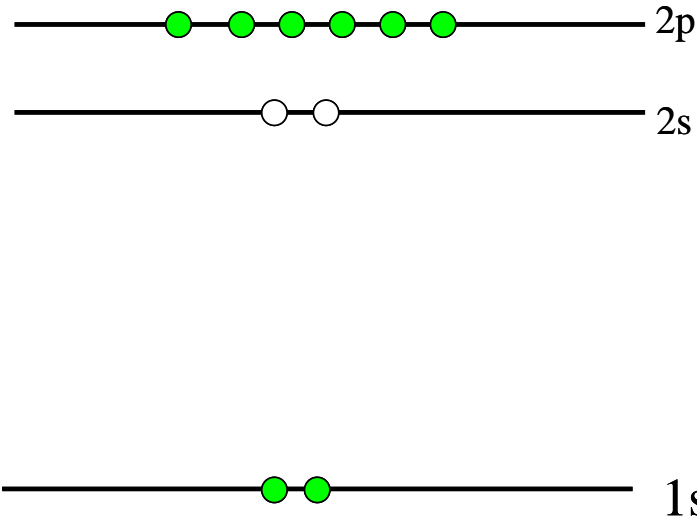
俄歇过程的标示:

- $KL_I L_I$
- $KL_I L_{II}$
- $KL_{II} L_{II}$
- $KL_{II} L_I$
- $1s2s2s$

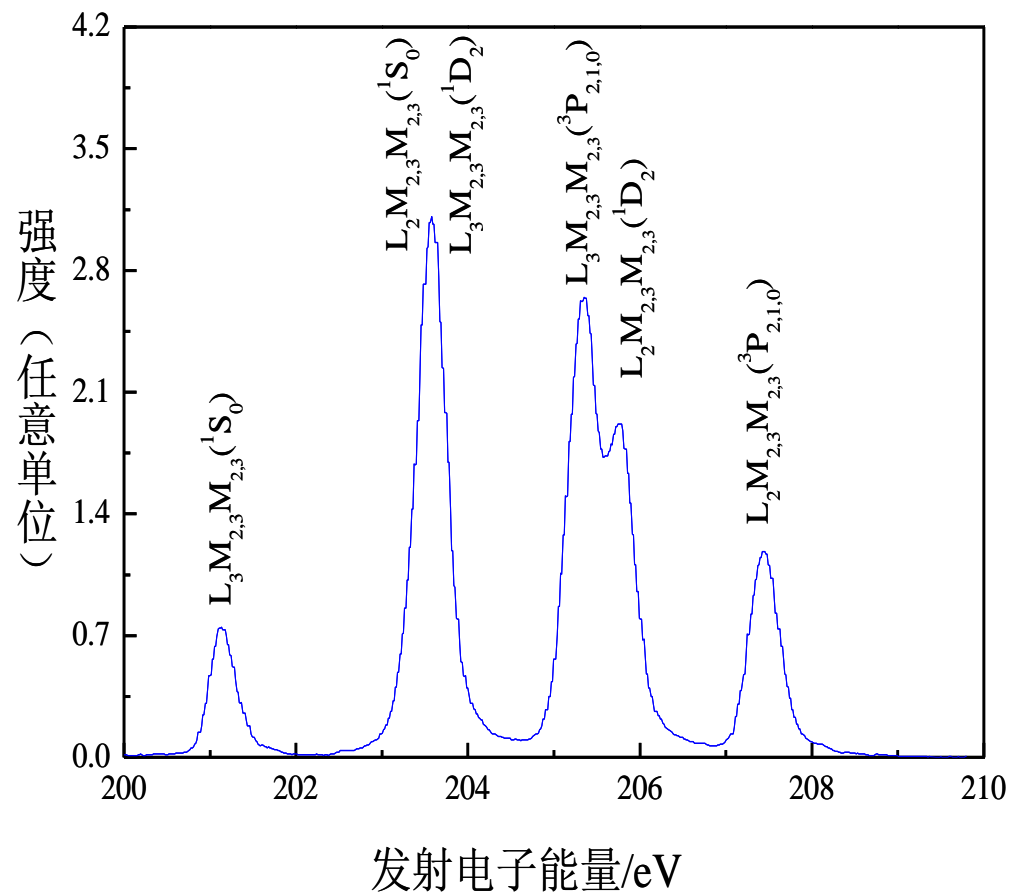
(a)



(b)



俄歇过程



俄歇过程的标示:

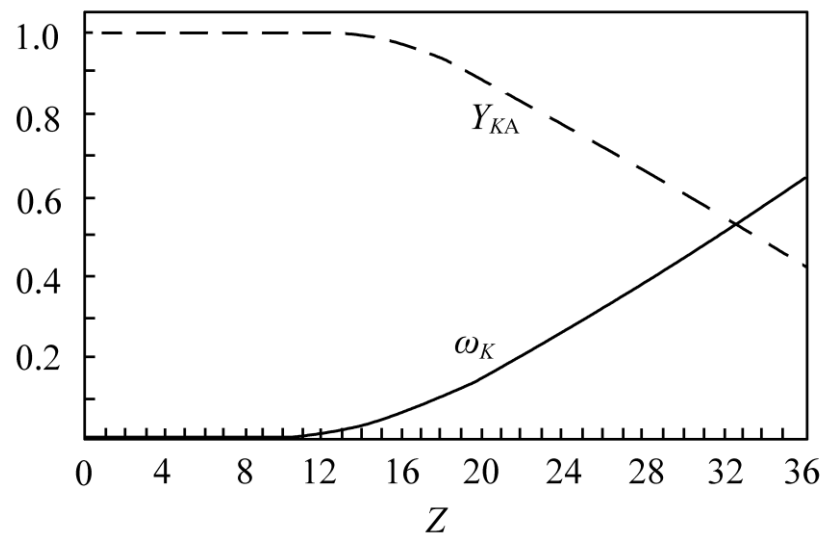
- $KL_I L_I$
- $1s2s2s$
- $KL_I L_{II}$
- $KL_{II} L_{II}$
- $KL_{II} L_I$

Ar原子的LMM俄歇谱

- 俄歇过程和X射线发射都是内壳层空穴退激发的方式
- 二者之间存在竞争
- 重原子的内壳层有空穴时，主要通过X射线退激发
- 轻原子的内壳层有空穴时，或者重原子中空穴在靠外的内壳层（例如Ar原子中空穴在3s支壳层），俄歇退激发的概率要远大于X射线发射的概率。

K壳层的荧光产额：

$$\omega_K = \frac{KX \text{光子数}}{\text{有} K \text{层空穴的原子数}}$$



$1-\omega_K$ 是产生俄歇电子的概率，以 Y_{KA} 表示。

对于K型跃迁， ω_K 的经验公式为：

$$\omega_K \approx (1 + b_K Z^{-4})^{-1}$$

- $b_K \approx 7.5 \times 10^5$
- 荧光产额随原子序数的增加而单调增大
- 在 $Z=33$ （As）附近，两种过程发生的概率相等
- 当 $Z < 33$ 时，俄歇发射占优势，因此轻元素用俄歇电子能谱分析有较高的灵敏度
- 对于K型跃迁，元素钾（ $Z=19$ ）以前的俄歇产额大于90%。
对于L型跃迁，元素锡（ $Z=50$ ）以前的俄歇产额大于90%。
- 对于原子序数低的原子，用KLL俄歇电子进行分析；对于中等原子序数的原子，用LMM系；对于高原子序数的原子，用MNN系。

第三章总结

一、轨道磁矩

$$\vec{\mu}_l = -g_l \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L}$$

$$g_l = 1$$

$$\vec{\mu}_{l_z} = -g_l \frac{\mu_B}{\hbar} L_z = -m_l g_l \mu_B$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 0.5788 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{T}^{-1}$$

二、自旋磁矩

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}$$

$$\mu_{sz} = -m_s g_s \mu_B$$

$$g_s = 2$$

三、全同粒子

全同粒子：是指这样一类粒子，它们的内禀属性（例如静止质量、电荷、自旋、磁矩等不受外界作用影响的属性）完全相同

全同性原理：交换任意两个全同粒子不会改变体系的物理状态

交换对称性：交换两个全同粒子，其波函数要么是交换对称的，要么是交换反对称的，这就是全同粒子的交换对称性

费米子：自旋角动量为 $\hbar/2$ 奇数倍的粒子

波函数是交换反对称的

$$\hat{p}_{12}\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_1, q_2)$$

遵循的统计规律是费米-狄拉克统计

玻色子：自旋角动量为 \hbar 整数倍的粒子

波函数是交换对称的

$$\hat{p}_{12}\psi(q_1, q_2) = +\psi(q_1, q_2)$$

遵循的统计规律是玻色-爱因斯坦统计

由奇数个费米子组成的复合粒子是费米子： D 、 ^3He 、 HD 等

由偶数个费米子组成的复合粒子是玻色子： H 、 H_2 、 ^4He 等

由玻色子组成的组成的复合粒子仍旧是玻色子

交换效应：由于交换对称性引起的体系的能量变化

交换效应： 由于交换对称性引起的体系的能量变化

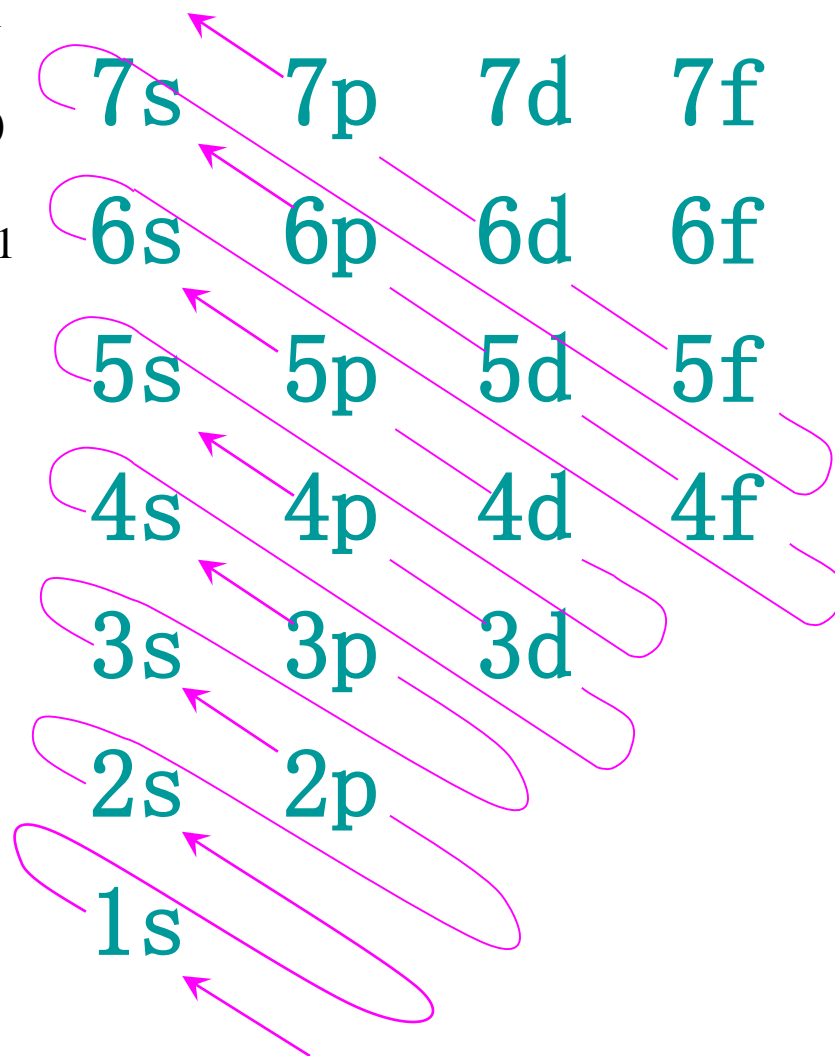
$$\psi(q_1, q_2) = \begin{cases} \psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{00} \\ \psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{11} \\ \psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{10} \\ \psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{1-1} \end{cases}$$

$$E_{S=0} > E_{S=1}$$

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



Ir (Z=77) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^7 6s^2$

五、自旋-轨道相互作用

原子的总角动量是量子化的,设量子数为 j :

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

$$J_z = m_j \hbar$$

$$j = l + s, \quad l + s - 1, \quad \dots, \quad |l - s|$$

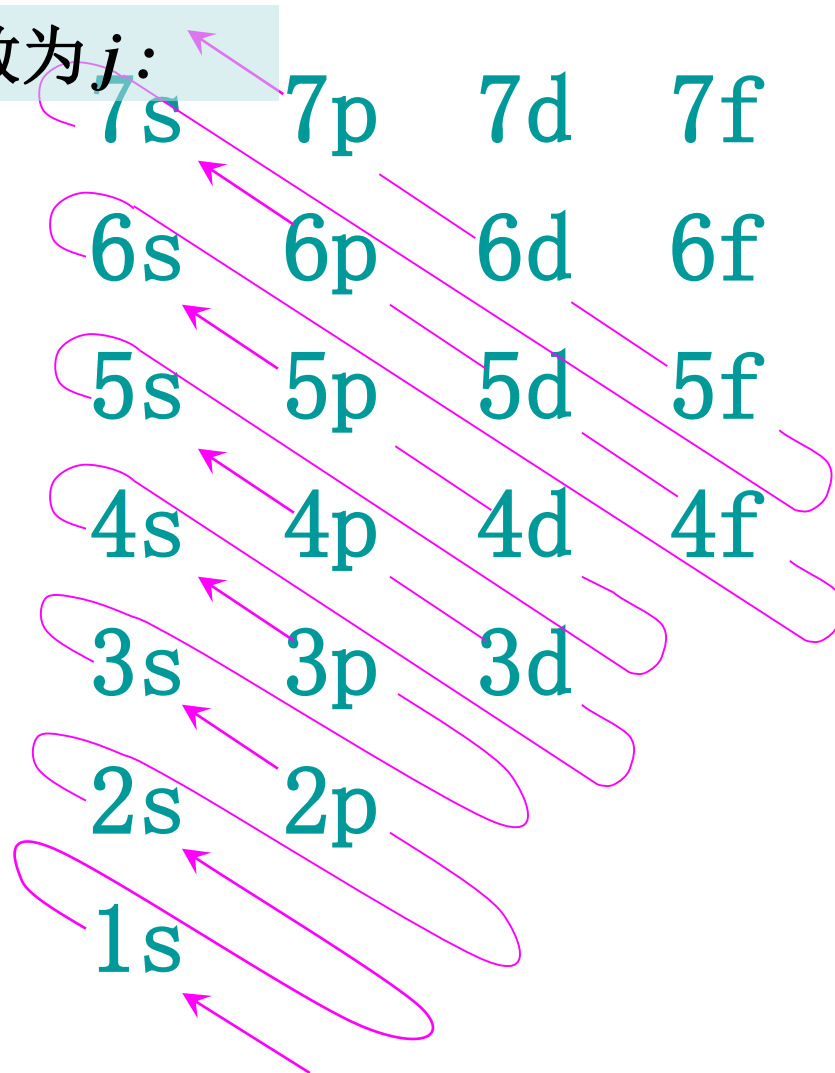
$$m_j = j, \quad j - 1, \quad \dots, \quad -j + 1, \quad -j$$

原子态符号 (谱项) :

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

选择定则:

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



例3.4.3 由例3.4.2中表2给出的碱金属共振线的分裂情况，估算这些电子感受到的原子内部磁场。

解：自旋-轨道耦合能量公式：

$$U = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_{\text{内}} = m_s g_s \mu_B B_{\text{内}}$$

由于 $m_s = \pm 1/2$ ，可知能级分裂值为：

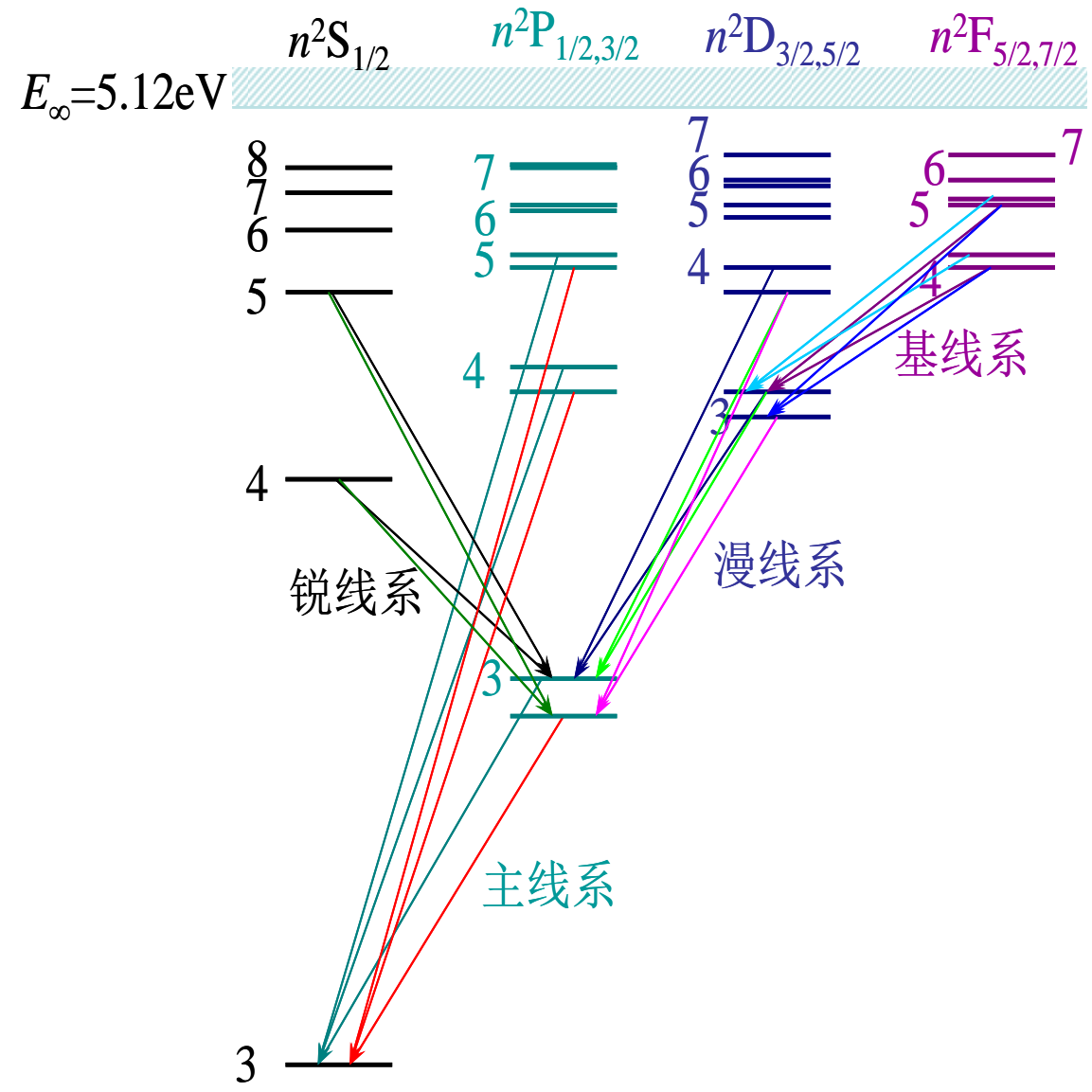
$$\Delta E = \left[\frac{1}{2} - \left(-\frac{1}{2} \right) \right] g_s \mu_B B_{\text{内}} = 2\mu_B B_{\text{内}}$$

$$B_{\text{内}} = \frac{\Delta E}{2\mu_B}$$

碱金属原子最外层电子感受到的内磁场：

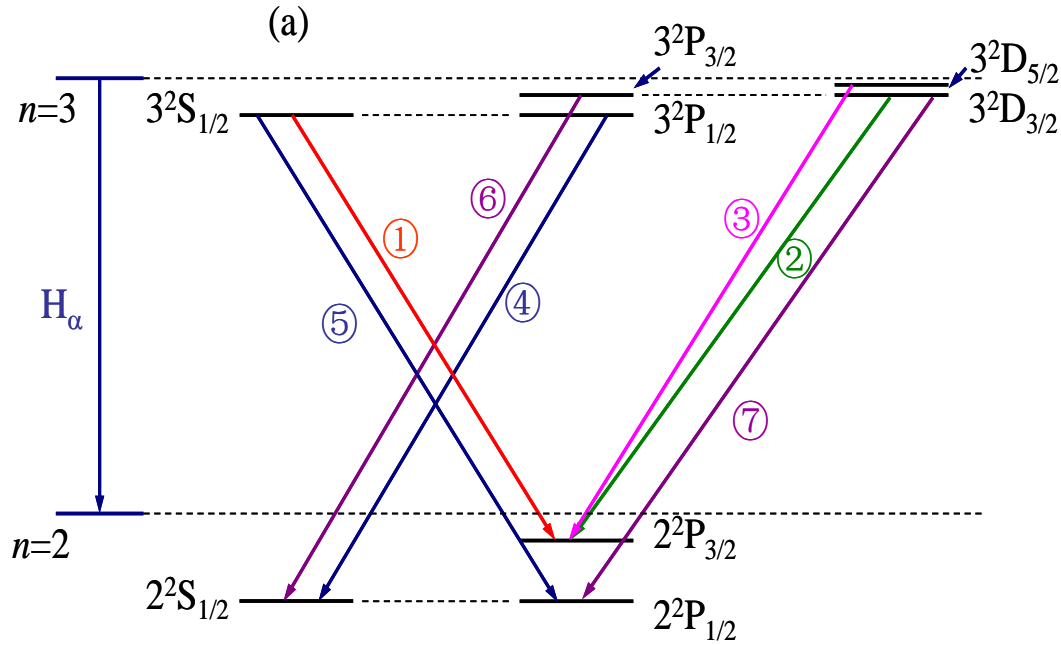
原子	Li	Na	K	Rb	Cs
能级分裂 (cm^{-1})	0.34	17.2	57.7	237.6	554.1
$B_{\text{内}}$ (T)	0.364	18.4	61.8	254	594

六、碱金属原子的能级结构



钠原子的能级图及跃迁

七、氢原子的能级结构：精细结构、兰姆移位、超精细结构



$$\textcircled{1} 3^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{3/2}$$

$$\textcircled{2} 3^2D_{3/2} \rightarrow 2^2P_{3/2}$$

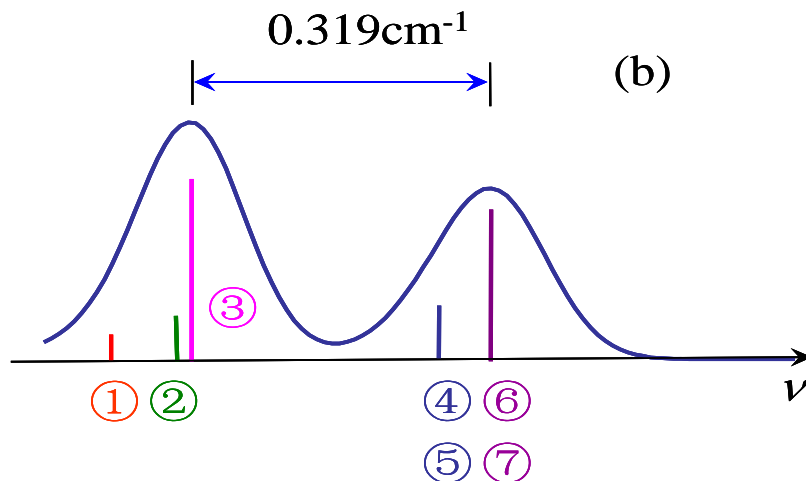
$$\textcircled{3} 3^2D_{5/2} \rightarrow 2^2P_{3/2}$$

$$\textcircled{4} 3^2P_{1/2} \rightarrow 2^2S_{1/2}$$

$$\textcircled{5} 3^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}$$

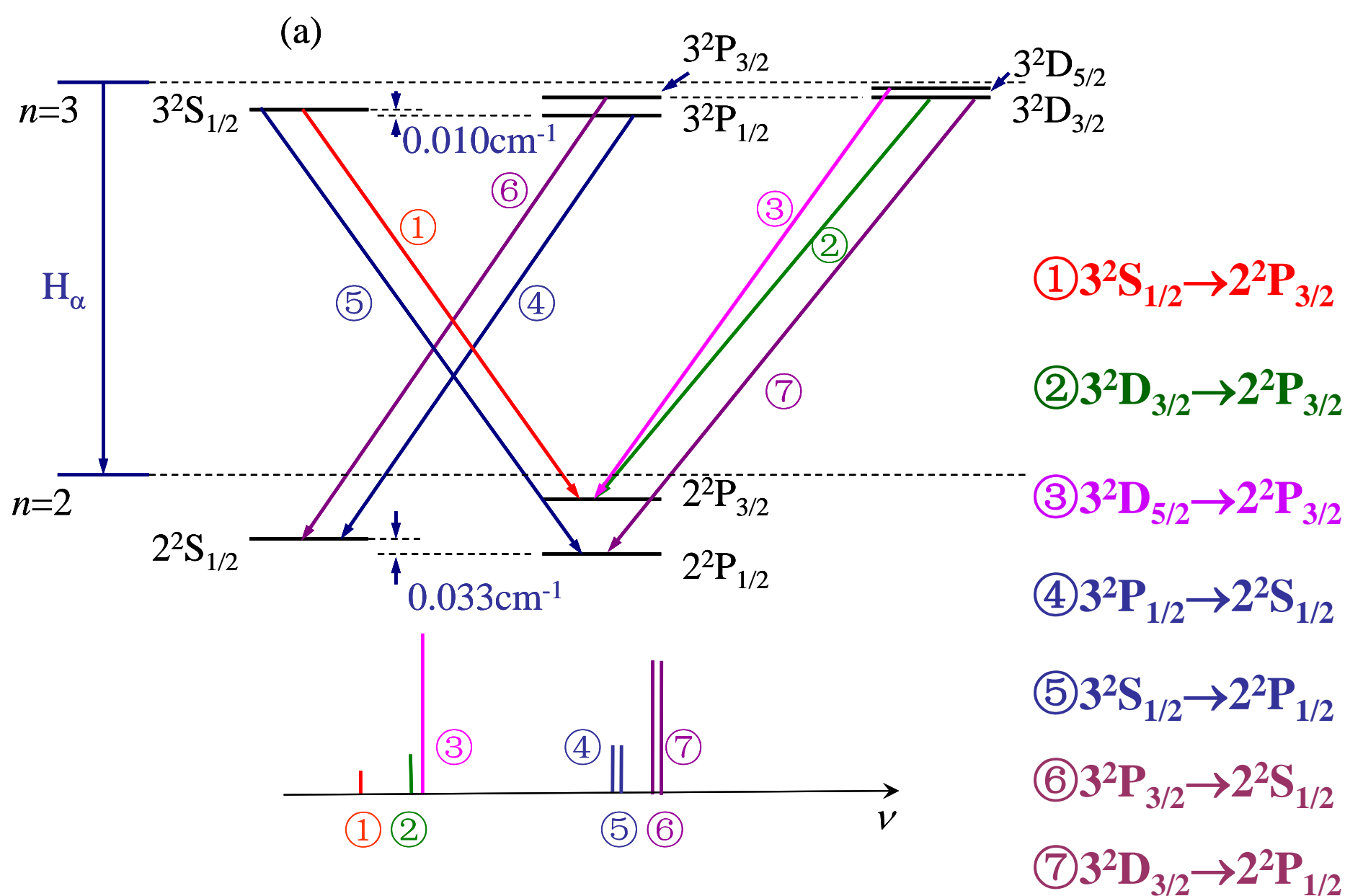
$$\textcircled{6} 3^2P_{3/2} \rightarrow 2^2S_{1/2}$$

$$\textcircled{7} 3^2D_{3/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}$$



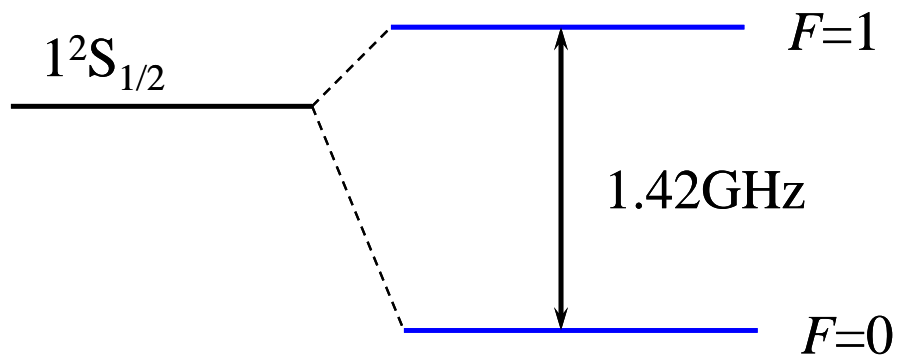
$$E_{nj} = E_n - \frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} E_n \cdot \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right)$$

狄拉克相对论理论: 0.328 cm^{-1}



计入兰姆移位后的氢原子的能级图及跃迁

超精细结构:



$$U = \vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_e = A \vec{I} \cdot \vec{J}$$

$$\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$$

氢原子基态的超精细结构

八、LS耦合

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^{\nu} \vec{l}_i$$

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

$$L_z = M_L \hbar \quad M_L = L, L-1, \dots, -L$$

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^{\nu} \vec{s}_i$$

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

$$S_z = M_S \hbar \quad M_S = S, S-1, \dots, -S$$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$\vec{J}^2 = J(J+1)\hbar^2 \quad J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$$

$$J_z = M_J \hbar \quad M_J = J, J-1, \dots, -J$$

非同科电子（非等效电子）：

$2p3d$ 、 $2p3p$ 、 $1s2s3p$

同科电子（等效电子）：

$1s^2$ 、 $2p^3$ 、 $3d^{10}$

泡利不相容原理

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

$2s2p$:

1P_1 和 $^3P_{2,1,0}$

两个同科电子：

$$L + S = \text{偶数}$$

$(nl)^{Y-\nu}$ 与 $(nl)^\nu$ 耦合出的原子态是一样的。

例如 np^4 和 np^2 、 nd^3 和 nd^7 、 nf^5 和 nf^9 等

np^2 : 1S_0 $^3P_{2,1,0}$ 1D_2

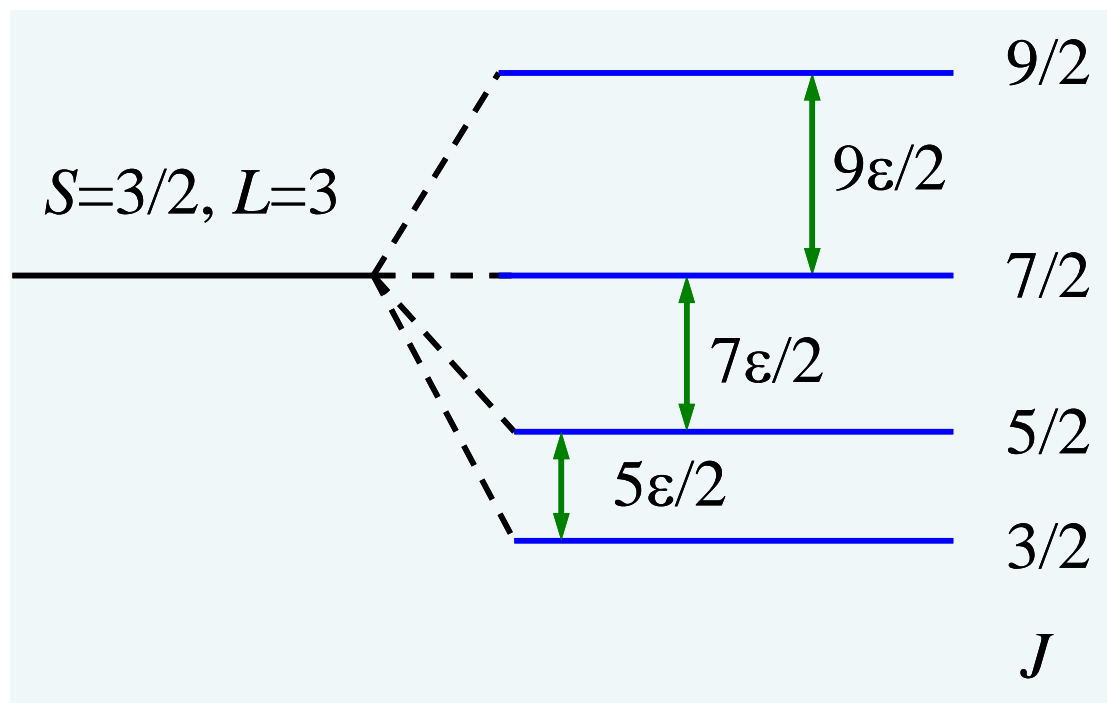
np^4 : 1S_0 $^3P_{2,1,0}$ 1D_2

(1)、朗德间隔定则

同一多重态（L、S相同）的不同精细能级，相邻的两个精细能级间隔为：

$$\begin{aligned} E_{J+1} - E_J &= \frac{\hbar^2}{2} \xi(L, S) [(J+1)(J+2) - J(J+1)] \\ &= \hbar^2 \xi(L, S) (J+1) \end{aligned}$$

两个精细能级之间的能量间隔与这两个能级中总角动量量子数 J 较大的那个成正比



(2)、洪特定则

(1) 对一给定的电子组态，能量最低的原子态必定具有泡利不相容原理所允许的最大S值

(2) S值相同的状态中，L值最大的原子态的能量最低。

(3) 对于同科电子 $(nl)^v$

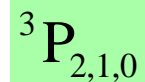
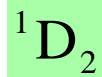
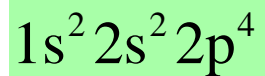
$v \leq 2l+1$ J值最小的能量最低

$v > 2l+1$ J值最大的能量最低 → 倒转次序

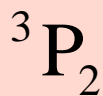
(3)、原子基态

基于洪特定则和泡利不相容原理

氧原子基态所对应的电子组态为：

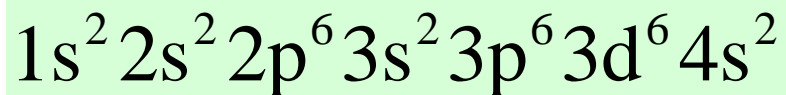


基态：



例3.6.7 试确定Fe (Z=26) 原子基态的原子态符号。

解：电子组态



洪特定则(1): S最大的

$$S = M_{S_{\max}} = 2$$

(+ + + +)

洪特定则(2): L最大的

m_l 最大取值 (2,1,0,-1)

$$M_{L_{\max}} = 2$$

$$L_{\max} = 2$$



5D

洪特定则(3): 超过半满, J最大

5D_4



九、jj耦合

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$$

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$$

$$(j_1, j_2, \cdots j_v)_J$$

2p3d:

$$\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right)_{2,1} \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{5}{2}\right)_{3,2} \quad \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_{3,2,1,0} \quad \left(\frac{3}{2}, \frac{5}{2}\right)_{4,3,2,1}$$

十、选择定则

第一条选择定则：初末态的字称相反

$$\Delta(\sum_i l_i) = \pm 1 \quad \text{无论LS还是jj耦合都遵循}$$

LS耦合：

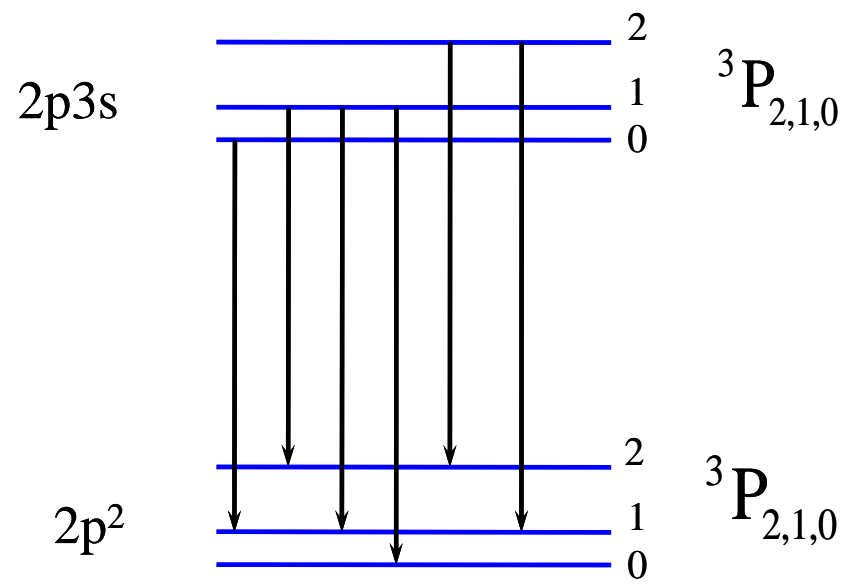
$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta(\sum_i l_i) = \pm 1 \\ \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0 \text{ 除外}) \\ \Delta J = 0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0 \text{ 除外}) \end{array} \right.$$

jj耦合：

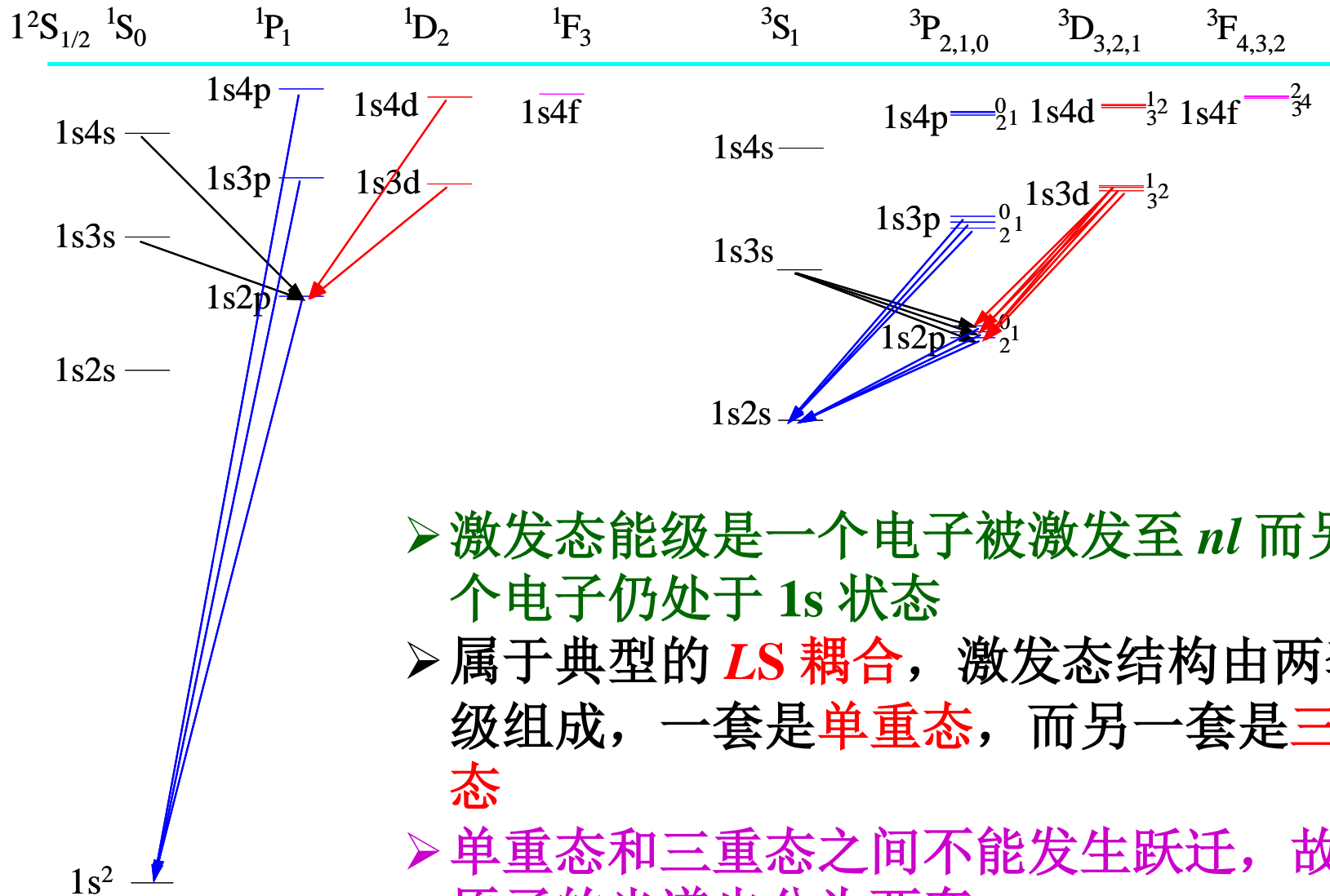
$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta(\sum_i l_i) = \pm 1 \\ \Delta j = 0, \pm 1 \quad (\text{跃迁电子}) \\ \Delta J = 0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0 \text{ 除外}) \end{array} \right.$$

$\Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (\text{在} \Delta J = 0 \text{ 时}, 0 \leftrightarrow 0 \text{ 除外})$	$\Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (\text{在} \Delta J = 0 \text{ 时}, 0 \leftrightarrow 0 \text{ 除外})$
---	---

只有涉及与外场发生相互作用时才需考虑



十一、双电子原子的能级结构和光谱



- 激发态能级是一个电子被激发至 nl 而另一个电子仍处于 $1s$ 状态
- 属于典型的 **LS 耦合**，激发态结构由两套能级组成，一套是**单重态**，而另一套是**三重态**
- 单重态和三重态之间不能发生跃迁，故氦原子的光谱也分为两套

十二、X射线

最大能量的光子：

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV}$$

λ_{\min} 被称为截止波长

K_α线系：

$$\tilde{\nu}_K = R(Z-1)^2 \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right]$$

$n=2、3、4\dots$ 到 $n=1$ 的跃迁分别叫做**K_α、K_β、K_γ...**线。

L_α线系:

$$\tilde{\nu}_L = R(Z - 7.4)^2 \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right]$$

X射线发射所遵循的选择定则:

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

第三章 原子的能级结构和光谱

3.1 电子自旋

3.2 泡利不相容原理

3.3 电子的壳层结构和元素周期表

3.4 自旋-轨道相互作用

3.5 单电子原子的能级结构和光谱

3.6 LS耦合和jj耦合

2.7 双电子原子的能级结构和光谱

2.8 X射线和原子的内壳层能级