

第一章 原子的基本状况.

1. 卢瑟福核式结构模型.

原子中心有一个很小的原子核, 它集中了全部的**正电荷**和**几乎所有的质量**, 所有电子都分布在它的周围.

2. $r_{\text{原子}} \sim 10^{10} \text{ m}$

$r_{\text{原子核}} \sim 10^{-5} \text{ m} - 10^{-14} \text{ m}$

3. α 粒子散射理论的4个假设.

- ①. 忽略电子的作用
- ②. 靶核不动
- ③. 仅库仑力作用
- ④. 只发生单次散射.

4. 库仑散射公式.

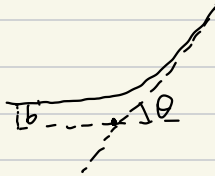
$$b = \frac{a}{2} \cot \frac{\theta}{2}$$

θ . 散射角

b . 瞄准距离.

$$a = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 E} \quad \text{库仑散射因子}$$

$b \downarrow \theta \uparrow$



5. 卢瑟福散射公式

$$d\sigma = \frac{a^2 d\Omega}{16 \sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

$d\sigma$ 微分散射截面

物理意义: 散射至 $d\Omega$ 内, 单个原子核截面大小.

$$= \frac{dn}{n N t}$$

n : 入射粒子数.

N : 单位体积内原子数

t : 薄层厚度

$$\frac{dn}{d\Omega} \sin^4 \frac{\theta}{2} = \frac{a^2}{16} n N t \quad \text{另一种形式.}$$

推论:

- ①. 相同粒子源和散射物. $\frac{dn}{d\Omega} \sin^4 \frac{\theta}{2} = \text{常数}$.
- ②. 同粒子源, 同材料散射物, 同散射角. $\frac{dn}{d\Omega} \propto t$.
- ③. 同散射角, 同散射物. $\frac{dn}{d\Omega} v^4 = \text{常数}$
- ④. 同粒子源, 同散射角, 同 Nt 值. $\frac{dn}{d\Omega} \propto Z^2$ 可用于测定 Z 值.

6. 原子核半径估算

$$\text{动能 } \frac{1}{2}mv^2 = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_m} \quad \text{势能}$$

$$\Rightarrow r_m = a = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4ze^2}{mv^2}$$

7. 卢瑟福模型的意义和困难

- 意义
- ①. 提出以核为中心的原子核式结构。
 - ②. 以粒子散射实验为人类开辟了一条研究微观粒子结构的新途径。
 - ③. 为材料分析提供新手段。

- 困难
- ①. 原子光谱分立性
 - ②. 原子的稳定性
 - ③. 同一性
 - ④. 可再生性

第二章. 原子的能级和辐射.

1. 巴尔末经验公式.

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4}, \quad n=3, 4, 5, \dots \quad B = 3645.6 \text{ \AA}$$

巴尔末线系谱线波长.

波长间隔沿短波方向递减. 间隔随 $\frac{1}{n}$ 变化

存在短波限 λ_{∞} , 波长最短.

2. 里德伯公式.

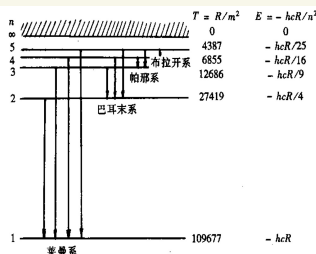
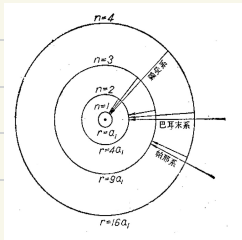
$$\text{波数 } \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$R_H = \frac{1}{B} = 1.0968 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \quad \text{里德伯常量.}$$

$m, n \in \mathbb{N}^+$, $\forall m, n = m+1, m+2, m+3, \dots$ 构成一个线系.

普适方程, 适用于氢原子所有谱线

3. 氢原子电子轨道图和氢原子能级图.



4. 光谱项.

$$\vec{v} = T(m) - T(n) \quad T(m) = \frac{R_H}{m^2}, T(n) = \frac{R_H}{n^2} \quad \text{光谱项.}$$

5. 斯特藩-玻尔兹曼定律.

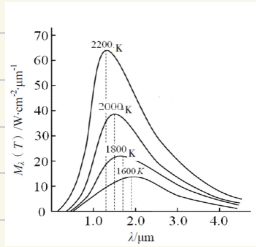
$$M_0(T) = \sigma T^4 \quad \sigma = 5.670 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$$

$$M_0(T) = \int_0^{\infty} M_\lambda(T) d\lambda. \quad \text{单位面积各波段辐射功率之和.}$$

6. 维恩位移定律

$$T \lambda_m = b = 2.897 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$$

λ_m 为辐射强度最强的波长.

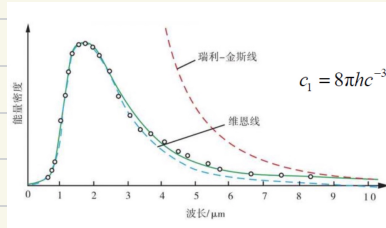


7. 普朗克黑体辐射公式.

$$P_\nu d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{C^3(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)} d\nu$$

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

ν : 频率. P : 能量密度



8. 玻尔理论的3个基本假设.

①. 定态假设

电子只能在某些特定允许轨道上转动. 但不辐射能量, 是稳定的, 称定态.

相应能量不连续

②. 跃迁假设 (频率条件)

从高能定态跃迁至低能定态, 以电磁波形式释放能量, 光子频率.

$$h\nu_{mn} = E_n - E_m.$$

从低能跃迁至高能吸收光子, 但仅在满足频率条件时发生.

③. 轨道角动量量子化假设.

$$L = mvr = n\hbar. \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad \text{运动稳定.}$$

9. 玻尔氢原子理论.

从三个公式出发

$$\begin{cases} \text{角动量} & L = mvr = n\hbar, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (1) \\ \text{能量} & E = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{ze^2}{2r} \quad (2) \\ \text{牛顿} & \frac{mv^2}{r} = \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (3) \end{cases}$$

①. 半径量子化.

$$r_n = a_1 \frac{n^2}{z}$$

$$a_1 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.53 \times 10^{-10} \text{ m}, \text{ 玻尔半径.}$$

②. 能量量子化

$$E_n = E_1 \frac{z^2}{n^2} = -R_H hc \frac{z^2}{n^2}$$

$$E_1 = -\frac{2\pi^2 m e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = -13.6 \text{ eV}$$

$$= -\frac{m e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2}$$

③. 速度量子化

$$V_n = \alpha c \frac{z}{n}$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \cong \frac{1}{137} \quad \text{说明无需考虑相对论修正}$$

$n=1$. 基态

$n=2$. 第一激发态

⋮

$n \rightarrow \infty, r \rightarrow \infty, E \rightarrow 0$. 电离态.

10. 连续光谱.

自由电子与氢离子结合时产生的光谱

$$\begin{aligned} \text{辐射光子能量} & \frac{1}{2}mv^2 + \frac{Rhc}{n^2} \\ \text{频率} & \frac{mv^2}{2h} + \frac{Rc}{n^2} \end{aligned}$$

V 任意, 频率连续, 连续光谱出现在短波一端.

11. 类氢原子光谱.

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

R_A 对不同原子略有不同.

12. 里德伯常数的变化.

将电子质量 m 换成约化质量 M

$$M = \frac{Mm}{m+M}$$

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

$$M \rightarrow \infty \text{ 时, } R_{\infty} = 1.0974 \times 10^7 \text{ m}^{-1}, R_A = \frac{R_{\infty}}{1 + \frac{m_e}{M_A}} = \frac{M_A}{M_A + m_e} R_{\infty}$$

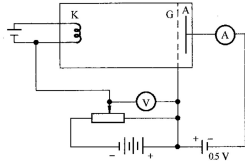
$$R_H = \frac{1836}{1837} R_{\infty}, R_{He^+} = \frac{7347}{7348} R_{\infty}$$

13. 弗兰克-赫兹实验.

直接证明了原子发生跃迁时吸收和发射的能量是分立的, 不连续的; 证明了原子能级的存在

实验装置和步骤:

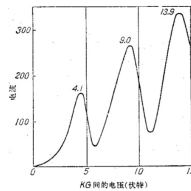
逐渐增加KG间电压 U_{KG} , 也就是逐渐增加阴极发射电子到达G极板的动能, 观察电流表A的读数变化情况.



2022-10-18

实验结果:

开始时, 电流表读数随电压的增加而增加, 当增加到4.9V时电流突然下降, 不久又上升, 当增加到9.8V时又突然下降然后再上升.....



综合描述为: 电流突然下降时的电压相差都是4.9V, 即KG间的电压为4.9V的整数倍时, 电流突然下降.

分析和结论:

电子: 受到加速电压的作用而加速 \Rightarrow 能量增加. 与Hg原子相碰撞, 有可能把能量传递给原子 \Rightarrow 能量减少.

原子: 多数原子是处于基态的, 在获得能量后就有可能跃迁到激发态上.

实验结果:

当 $U_{KG1} = 4.68, 4.9, 5.29, 5.78, 6.73V$ 时, I_A 突然下降. 其中4.9V就是第一激发电势, 其它的几个激发电势中, 只观察与6.73V相应的光谱线, 波长为

$$\lambda = hc/6.73eV = 1846\text{\AA}$$

与观察值1849\AA十分接近. 其余那些状态, 均未观测到相应的光谱线, 说明这些状态比较稳定, 从那里很难发生自发跃迁而发出辐射, 所以光谱中不出现相应的谱线. 这些态称为亚稳态, 对激光的产生很重要.

结论: 原子内存在一系列的量子态. 6.73V称为第二激发电势, 即第二激发态与其基态的能量差为6.73eV.

原子能量不连续 \Rightarrow 吸收能量不连续 \Rightarrow 电子失去能量不连续 \Rightarrow 电子能量变化不连续.

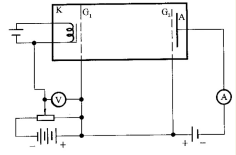
$$E_1, E_2 \Rightarrow \begin{cases} E_1, E_2, \dots, E_c < E_2 - E_1 \\ E_1, E_2 - (E_2 - E_1), E_2 > E_2 - E_1 \end{cases}$$

改进实验

容器中的Hg原子密度较高, 电子与原子的碰撞较频繁, 因此当电子的能量积累到4.9eV时, 就与原子碰撞而损失能量, 不可能使电子的能量积累很多而将Hg原子激发到更高的激发态上去.

1920年, 弗兰克将原先的实验装置作了改进, 与原来的装置相比较, 有两方面的改进:

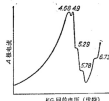
- ✓ 在靠近阴极K处加了一个栅极 G_1 , 建立一个无碰撞的加速区, 使电子在KG₁内只加速不碰撞.
- ✓ 使两个栅极 G_1 与 G_2 处于同电位, 建立一个等势区来作为碰撞区, 电子在 G_1G_2 内只碰撞不加速.



10-18

加速区与碰撞区分离

76



14. 量子化通则.

$$\oint p_i dq = n_i h, \quad n_i = 1, 2, 3, \dots$$

q 为广义坐标, dq 为广义位移, p 为广义动量. 积分对广义坐标变化一个周期进行, i 表示自由度个数. 有几个自由度, 就有几个相应的量子化条件

15. 电子轨道的形状 (椭圆轨道)

量子化条件

广义坐标: 2个. 椭圆轨道, 采用 r, φ .

$$\text{广义速度} \begin{cases} \text{径向速度} & v_r = \dot{r} \\ \text{横向速度} & v_\varphi = r\dot{\varphi} \end{cases}$$

$$\text{广义动量} \begin{cases} \text{径向动量} & p_r = m v_r \\ \text{横向角动量} & p_\varphi = m r v_\varphi = m r^2 \dot{\varphi} \end{cases}$$

根据量子化通则.

$$\oint p_\varphi d\varphi = n_\varphi h, \quad n_\varphi = 1, 2, 3, \dots \text{角量子数.}$$

$$\oint p_r dr = n_r h, \quad n_r = 1, 2, 3, \dots \text{径向量子数.}$$

即椭圆轨道量子化条件.

$$\text{能量: } E_n = -Rhc \frac{z^2}{n^2}$$

$$\text{半长轴: } a = n^2 \frac{a_1}{z} \quad n = n_r + n_\varphi \text{ 主量子数}$$

$$\text{半短轴: } b = n n_\varphi \frac{a_1}{z}$$

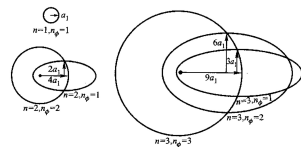
$\frac{n}{n_\varphi} = \frac{a}{b}$. 能量只和半长轴有关, 半长轴相同的椭圆轨道, 能量相同.

一般特征:

- ①. a 只与 n 有关, 而 b 不仅与 n 有关, 还和 n_φ 有关, 一旦 n 和 n_φ 给定, 轨道形状大小完全确定.
- ②. n 给定时, $n_\varphi = 1, 2, 3, \dots, n$, $n_r = n-1, n-2, \dots, 0$. 角量子数不能为 0. 径向量子数可以为 0 (圆轨道)
- ③. n 给定时, n_φ 有 n 个不同的取值, 对应 n 个不同的椭圆轨道, 它们对应同一个 a 值和不同的 b 值.

玻尔理论只是一种特殊情况. n_φ 越大, 轨道越圆

④. 能级简并. 对于一定的 n , 有 n 个不同的轨道 (定态), 但是具有相同的能量 E_n , 这种能级的退化能级或简并能级. n 称退化后/简并度



16. 相对论修正.

$$v_n = \alpha c \frac{Z}{n}, \quad n=1,2,3 \dots \quad \alpha = \frac{1}{137}.$$

相对论效应会对电子运动引起2点影响.

①. 原子能量.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{圆形轨道: } E_n = -\frac{m_0 c^2}{2} \left(\frac{Z\alpha}{n} \right)^2 \left(1 + \frac{5}{4} \left(\frac{Z\alpha}{n} \right)^2 \right) \\ \text{椭圆轨道: } E = -RhcZ^2 \left[\frac{1}{n^2} + \left(\frac{Z\alpha}{n^2} \right)^2 \left(\frac{n}{n_p} - \frac{3}{4} \right) \right] \end{array} \right.$$

修正项, 远小于第一项

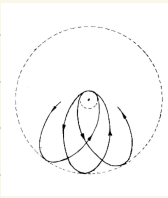
修正项由 n 与 n_p 决定, 远小于第一项

n_p 越小能级越低. 轨道越高能级越低, 圆轨道能级最高, 能级不简并!

此时, 量子数为 n 的能级分裂成 n 个支能级, 一条谱线是由 n 条极接近的谱线构成, 称谱线精细结构.

②. 电子轨道.

速率变化, 质量变化, 角动量不变, 产生轨道进动.



$$\frac{1}{r} = k + A \cos(\omega \theta)$$

17. 电动力学总结.

①. 电偶极矩.

$$\vec{p} = q\vec{l} \quad \int_{-q}^{+q} \vec{r} \rightarrow \vec{E} \rightarrow \vec{E}$$

匀场受力矩 $\vec{M} = \vec{p} \cdot \vec{E}$.

非匀场受力 $F_z = p_z \cdot \frac{dE}{dz}$
 \downarrow 在外场方向投影.

②. 磁矩. $\vec{M} = \vec{I} \vec{A}$, 右手定则

匀场受力矩 $\vec{M} = \vec{m} \cdot \vec{B}$

非匀场受力 $F_z = m_z \frac{dB}{dz}$.

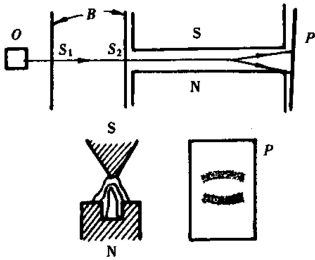
18. 电子轨道运动磁矩.

$$\vec{m} = -\frac{e}{2m} \cdot \vec{p}_\phi \quad p_\phi = n_\phi \hbar$$

$$m = \frac{e}{2m} n_\phi \hbar$$

$$= n_\phi \vec{m}_B \quad m_B = \frac{e}{2m} \cdot \hbar = 9.274 \times 10^{-24} \text{ A}\cdot\text{m}^2 \text{ 玻尔磁子}$$

19. 施特恩-盖拉赫实验.



1) 不加外磁场时, P上只有一条细痕, 表明原子不受力的作用;

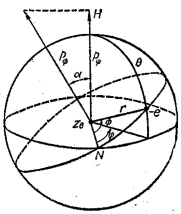
2) 外加均匀磁场时, P上仍只有一条细痕, 表明原子也不受力的作用;

3) 外加不均匀磁场时, P上出现有两条细痕, 表明原子受到两个力的作用。

$$F_z = \mu_z \frac{dB_z}{dz} \quad 2 \text{ 个 } \mu_z, \quad 2 \text{ 个 } \theta. \quad \text{磁矩在空间上取向量子化}$$

20. 轨道取向量子化理论.

原子在外磁场中运动是3维曲线运动, 3个广义坐标, 3个量子数



r : 电子的径向位置;

φ : r 在轨道平面上的方位角, 用 α 表示轨道角动量与极轴之间的夹角;

ψ : r 在水平面上的投影所具有的方位角。

P_r : 径向动量.

P_φ : 角动量

P_ψ : 沿z方向投影. 沿磁场方向

分别满足量子化 $\int P_r dr = n_r \hbar \quad n_r$ 径向量子数

$\int P_\varphi d\varphi = n_\varphi \hbar \quad n_\varphi$ 角量子数

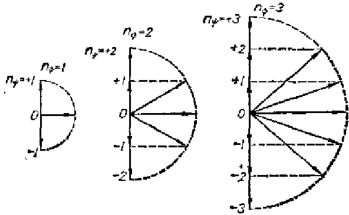
$\int P_\psi d\psi = n_\psi \hbar \quad n_\psi$ 磁量子数.

$$P_\varphi = n_\varphi \hbar$$

$$P_\psi = n_\psi \hbar$$

而 p_y 为 p_y 分量, $p_y = p \cos \alpha$.

故 $-1 \leq \frac{p_y}{p} \leq 1$, n_y 固定时, n_x 可取 $(\geq n_y + 1)$ 个值.



具有确定轨道角动量的轨道平面空间取向不任意, 而是量子化, 称 **原子角动量的空间量子化**.

磁量子数是角动量空间量子化标志.

无外磁场时, 能级与磁量子数无关, 原子光谱中不显示空间量子化效应, 但性质仍存在. 定量结果不正确. 量子力学表明, 角动量取向应为 $(2l+1)$ 个, $l = n - 1$.

2. 原子的激发和辐射. 和激光原理.

- 原子的激发:** 处于较低能态的原子吸收光子能量跃迁到能量较高状态的过程;
- 原子的辐射:** 处于较高能态的原子通过辐射光子退到能量较低状态的过程.

弹性碰撞: 两个粒子碰撞时只有平动动能的改变, 而粒子的内部能量不发生改变;

非弹性碰撞: 两个粒子碰撞时粒子的内部能量发生变化.

第一类: 碰撞时内能增加 (来自于平动动能) 而被激发;

第二类: 碰撞时内能减小 (转化为平动动能) 而退激.

原子在各能级遵从 Boltzmann 分布

$$N_i \propto g_i \exp\left[-\frac{E_i}{kT}\right]$$

↑ 能级
↓ 简并度
↑ 绝对温度

能级越高, 原子数越少

自发辐射.

$$\begin{aligned} E_1, E_2 \\ dN_{21} &\propto N_2 dt \\ &= A_{21} N_2 dt \end{aligned}$$

$$A_{21} = \frac{dN_{21}}{N_2 dt} \quad \text{一个原子在 } dt \text{ 内以 } E_2 \text{ 跃迁至 } E_1 \text{ 概率}$$

$$-dN_2 = dN_{21} = A_{21} N_2 dt$$

$$N_2 = N_{20} e^{-A_{21} t} \quad \text{负指数衰减}$$

$$\tau = \frac{1}{N_{20}} \int_{N_{20}}^0 t (-dN_2) = \frac{1}{A_{21}}$$

P_V 为辐射场辐射密度. 受激跃迁.

$$dN_{12} = B_{12} P_V N_1 dt \quad dN_{21} = B_{21} P_V N_2 dt$$

$$\frac{dN_{12}}{N_1 dt} = B_{12} P_V \quad \frac{dN_{21}}{N_2 dt} = B_{21} P_V$$

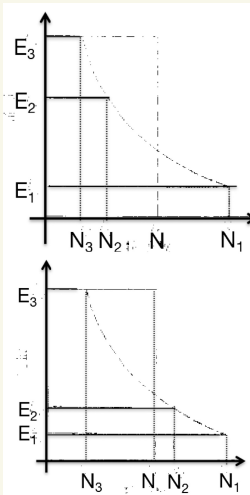
$$\rightarrow \text{总跃迁 } dN_{21} = (A_{21} + B_{21} P_V) N_2 dt$$

$$\rightarrow B_{12} = B_{21}$$

而 $N_1 > N_2$.

$$dN_{12} > dN_{21}$$

故总是吸收光子, 若能匹配, 要实现光放大, 要3能级系统



$\nu = \frac{E_3 - E_1}{h}$ 的辐射, 使 E_1 和 E_3 粒子数相等, 为

$\frac{N_3}{2}$, 若 ν 靠近 ν_1 , $N_3 < \frac{N_1 + N_2}{2}$, 3比6多.

若 ν 靠近 ν_2 , $N_3 > \frac{N_1 + N_2}{2}$, 2比1多. 实现反转.

- 激光条件
- ①. 粒子数反转
 - ②. 能量泵
 - ③. 谐振腔 = 强光辐射场

2.2 对应原理: 在极限条件下量子规律与经典规律趋于一致

第四章 碱金属原子和电子自旋

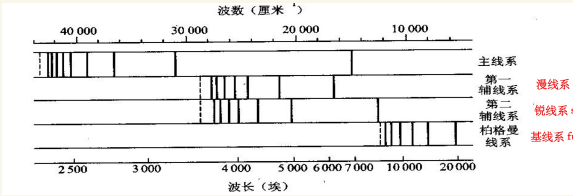
1. $l = n - 1 = 0, 1, 2, \dots, n-1$.

2. 碱金属原子光谱实验事实.

四个线系

- 主线系
- 第一辅线系 (漫线系)
- 第二辅线系 (锐线系)
- 基线系 (帕格曼线系)

最亮, 红色和紫外.
边缘模糊.
红外和可见边缘清晰.
远红外区.



3. 线系公式.

n^*, m^* 不是整数 \rightarrow 有效量子数.

量子数亏损: n^*, m^* 与整数有差值, $\Delta_l = n - n^*$. 与 n 无关, 与 l 有关, l 越大 Δ_l 越小.

$l=0 \rightarrow s$ $l=1 \rightarrow p$ $l=2 \rightarrow d$ $l=3 \rightarrow f$

光谱项 $T_{n^*} = \frac{R}{n^{*2}}$

4. 电子状态符号.

用 n, l, m_l 描述

对一定 n , $l=0, 1, 2, \dots, n-1$. n 个值.

对一定 l , $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ($2l+1$) 个值.

规定 $l=0, 1, 2, 3, 4 \dots \Leftrightarrow s, p, d, f, g \dots$

$E_{n,l} = -hc \frac{R}{(n-\Delta_l)^2}$

$\Delta_s = 0.4$

$\Delta_p = 0.25$

$\Delta_d = 0.2$

$\Delta_f = 0.000$

$\Rightarrow nx (ns, np, nd, nf \dots)$

$T_{n,l} = \frac{R}{(n-\Delta_l)^2}$

- ①. n^* 一般略小于 n
- ②. 同一线系的 Δ 相同, l 相同, Δ 相同.
- ③. 不同线系 Δ 不同, 还随 l 大小

主线系:	$\tilde{\nu} = \frac{R}{(2-\Delta_s)^2} - \frac{R}{(n-\Delta_p)^2}$	$\Rightarrow n = 2, 3, \dots$
第一辅线系:	$\tilde{\nu} = \frac{R}{(2-\Delta_p)^2} - \frac{R}{(n-\Delta_d)^2}$	$\Rightarrow n = 3, 4, \dots$
第二辅线系:	$\tilde{\nu} = \frac{R}{(2-\Delta_p)^2} - \frac{R}{(n-\Delta_s)^2}$	$\Rightarrow n = 3, 4, \dots$
帕格曼系:	$\tilde{\nu} = \frac{R}{(3-\Delta_d)^2} - \frac{R}{(n-\Delta_f)^2}$	$\Rightarrow n = 4, 5, \dots$

5. 锂原子能级图

能量与 n, l 两个量子数有关, 表记为 E_{nl} .

$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf} < \dots < E_n$$

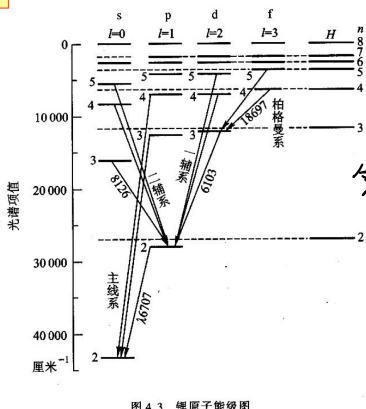


图 4.3 锂原子能级图

对锂原子.

基态: $2s$.
$$E_{2s} = -\frac{Rhc}{(2-\sigma_s)^2}$$

第一激发态: $2p$.
$$E_{2p} = -\frac{Rhc}{(2-\sigma_p)^2}$$

第一激发能:
$$U_1 = \frac{E_{2p} - E_{2s}}{e}$$

电离电势:
$$U_{\infty} = -\frac{E_{2s}}{e}$$

6. 原子实模型, 原子实极化与轨道贯穿.

碱金属: 带一个正电荷的原子实 + 一个价电子.

H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr 基态: $1s, 2s, 3s, 4s, 5s, 6s, 7s$.

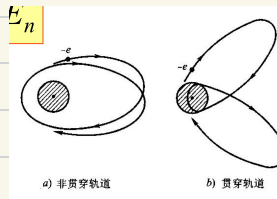
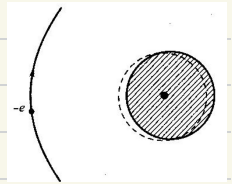
与 H 原子不同之处

① 原子实极化

价电子使得原子实正负电荷中心不重合, 能量降低, l 越小, 极化越强, 能量降低.
 $\Rightarrow E_{ns} < E_{np} < \dots < E_n$

② 轨道贯穿.

l 很小时, 价电子轨道极扁, 价电子可能穿过原子实



原子实外 $z^* = r$

贯穿时 $z^* < r$

平均 $z^* < r$

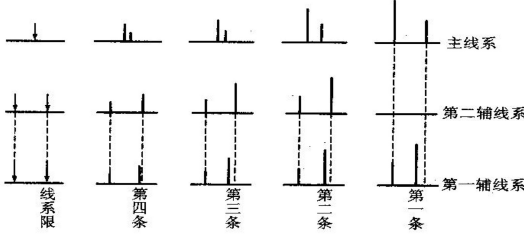
$$T = z^{*2} \frac{R}{n^2} = \frac{R}{\left(\frac{n}{z^*}\right)^2} = \frac{R}{n^{*2}}$$

$n^* = \frac{n}{z^*} < n$. T 变大, E 更小.

l 越小, z^* 越大, 能量越低.

7. 碱金属光谱的精细结构之实验现象.

碱金属光谱的每一条光谱都是由二条或三条靠的很近的线构成, 称为光谱精细结构.
主、二辅由双线构成, 一辅、柏由三线构成.



主: $np \rightarrow 2s$
一: $nd \rightarrow 2p$
二: $ns \rightarrow 2p$
柏: $nf \rightarrow 3d$

各级谱精细结构特点.

- ①. 主线系每级谱线成分间隔随波数增加而缩小, 最后两成分并入一个线系限.
- ②. 二辅各成分具有相同间隔, 直到线系限亦如此.
- ③. 一辅具有三个成分, 最外二成分间隔与二辅中两成分间隔相同, 也与主线系第一级中两成分相同. 一辅每级中靠右的两个成分距离随波数增加减小, 最后并入一个线系限. 一辅有三个成分, 二个线系限.

8. 定性解释.

- ①. p, d, f 均为双重结构, s 为单层.
- ②. l 一定, 双重能级间距随主量子数 n 增加而减少.
- ③. n 一定, 双重能级间距随角量子数 l 增加而减少.
- ④. 能级间距还遵守一定选择定则

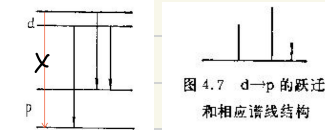


图 4.7 d→p 的跃迁和相应谱线结构

9. 电子自旋假设.

每个电子具有自旋特性. 由于自旋具有自旋角动量 \vec{S} 和自旋磁矩 $\vec{\mu}_s$. 它们是电子本身所固有的, 又较固有磁和固有磁矩.

自旋量子数 S . $S = \frac{1}{2}$. ($2S+1 = 2$ 个取向)

自旋角动量 $S = \frac{1}{2} h$.

在磁场方向上, S 两个方向相差 h . P_s 与 B 平行或反平行

电子总角动量 $P_j = P_l + P_s$ 或 $P_l - P_s$
 $= (l+s) h$ 或 $(l-s) h$
 $= j h, j = l+s$ 或 $l-s$

10. 电子自旋附加能量

$$\Delta E_{ls} = -\mu_s B \cos\theta$$

11. 量子力学中的角动量量子化结论.

$$\vec{P}_L = \sqrt{L(L+1)} \frac{h}{2\pi} = L^* \frac{h}{2\pi}$$

$$\vec{P}_S = \sqrt{S(S+1)} \frac{h}{2\pi} = S^* \frac{h}{2\pi} \quad (S = \frac{1}{2})$$

$$\vec{P}_J = \sqrt{j(j+1)} \frac{h}{2\pi} = j^* \frac{h}{2\pi} \quad (j = l \pm s \text{ 或 } l-s)$$

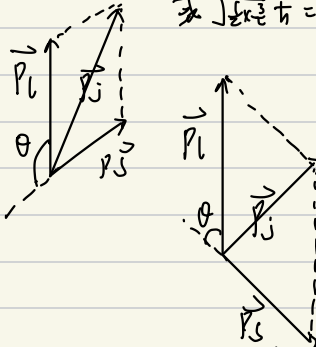
此时, \vec{P}_S 不能与 \vec{P}_L 共线,

$$l=1, j = \frac{3}{2} \text{ 或 } \frac{1}{2} \quad P_L = \sqrt{2} h = 1.41 h$$

$$P_S = \sqrt{\frac{3}{4}} \frac{h}{2\pi} = 0.87 h$$

$$P_j = \sqrt{\frac{15}{4}} \frac{h}{2\pi} = 1.94 h$$

$$\text{或 } \sqrt{\frac{3}{4}} \frac{h}{2\pi} = 0.87 h$$



2个theta, 两层能级.

\vec{P}_J 不变

\vec{P}_L 和 \vec{P}_S 绕着 \vec{P}_J 旋进, \vec{P}_L 和 \vec{P}_S 的夹角也不变, 旋进运动产生附加能

12. 电子自旋磁矩.

$$\vec{\mu}_s = \frac{e}{m} \vec{P}_s$$

13. 电子自旋和轨道相互作用能

$$\text{能量修正} \quad \Delta E_{ls} = \frac{hcR\alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+1/2)(l+1)} \frac{j^2 - l^2 - s^2}{2}$$

$$\text{各项改变} \quad \Delta T_{ls} = -\frac{\Delta E_{ls}}{hc} = -a \frac{j^2 - l^2 - s^2}{2}$$

$$\Delta T_{j=l+1/2} = -a \cdot \frac{l}{2}$$

$$\Delta T_{j=l-1/2} = a \frac{l+1}{2}$$

$$a = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+1/2)(l+1)}$$

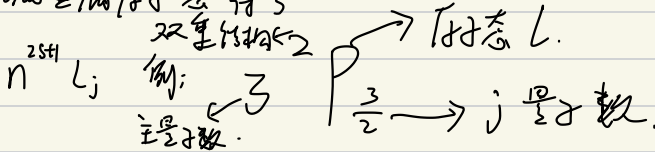
$$\Delta V = |\sigma T_1 - \sigma T_2| = a (l \pm \frac{1}{2}) = \frac{R \alpha^2 z^4}{n^2 l(l \pm \frac{1}{2})} m^{-1}$$

双层能级间隔正比于 $\frac{1}{n^3}$ 和 $\frac{1}{l(l \pm \frac{1}{2})}$ 。和 z^4

双层能级中， j 较大的能级较高。l 一定时， n 越大， ΔE 越大， n 一定时， l 越大 ΔE 越大

14. S 能级为单层，因为 $l=0$ 。 $j = \frac{1}{2}$ 。不能取负，否则角动量为虚数。

15. 碱金属原子态符号



16. 单电子辐射跃迁选择定则

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta j = 0, \pm 1$$

17. 原子量子态能量通式。

主要部分 堆积 电子自旋与轨道相互作用

$$E = E_0 + \Delta E_{rT} + \Delta E_{Lc}$$

$$= \begin{cases} -\frac{Rhc(z-\sigma)^2}{n^2} - \frac{Rhc \alpha^2 (z-s)^4}{n^3} \left(\frac{1}{l+l} - \frac{3}{4n} \right) & j = l + \frac{1}{2} \\ -\frac{Rhc(z-\sigma)^2}{n^2} - \frac{Rhc \alpha^2 (z-s)^4}{n^3} \left(\frac{1}{l} - \frac{3}{4n} \right) & j = l - \frac{1}{2} \end{cases}$$

$$= -\frac{Rhc(z-\sigma)^2}{n^2} - \frac{Rhc \alpha^2 (z-s)^4}{n^3} \left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right)$$

两种有效电荷数

18. 氢原子光谱精细结构。

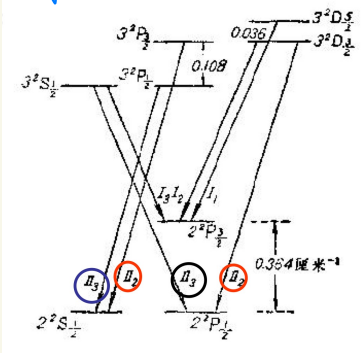
对于氢原子， $z-\sigma = z-s = 1$ 。

则对于不同的 l ，只要 j 相同，能量相同

(对于碱金属， $z-\sigma$ 和 $z-s$ 很不同，随 l 变化而变化的， E 会有很大差别)
 能量精细结构部分正比于 $(z-s)^4$ ，故碱金属精细结构比氢更容易观测。

能级分裂与 $\frac{1}{n^3}$ 成正比，随 j 增加和 l 增加而减小。

对于巴尔末系第条



故. $2^2S_{1/2}$ 和 $2^2P_{1/2}$
 $3^2S_{1/2}$ 和 $3^2P_{1/2}$ 为简并的.
 $3^2P_{3/2}$ 和 $3^2D_{3/2}$

根据选择定则, 会有7种跃迁方式, 但是只能观察到5条谱线的结构.

19. 蓝姆移动.

事实上, $2^2S_{1/2}$ 和 $2^2P_{1/2}$, $3^2P_{3/2}$ 和 $3^2D_{3/2}$ 不重合.

相差 1058 MHz.

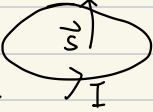
0.035 cm⁻¹.

量子电动力学建立

20. 共振线: 主线系第一条谱线.

21. $\left\{ \begin{array}{l} \text{轨道磁矩} \quad \vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m} \vec{P}_l \\ \text{电子自旋磁矩} \quad \vec{\mu}_s = -\frac{e}{m} \vec{P}_s \end{array} \right.$

22. 裂距. 为 ΔT . 单位为 m⁻¹.

①. 磁矩. $\vec{\mu} = I \vec{S}$.
右螺旋. 

②. 磁矩受力. (仅非匀磁场)

$$\vec{F} = \mu_z \frac{dB}{dz} \quad \text{或} \quad \vec{F} = (\vec{\mu} \cdot \nabla) \vec{B}.$$

③. 磁矩为力矩. (任何磁场)
常用
$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}$$

④. 磁矩的转动势能.
$$U = - \vec{\mu} \cdot \vec{B}.$$

第5章 多电子原子.

5.1 He 原子光谱和能级.

1. He 原子光谱与能级.

分成主线系, 一辅系, 二辅系. 每个线系有2套谱线

He 原子的能级也分为2套, 一套单层, 一套三层.

$\left\{ \begin{array}{l} \text{单层结构: } ^1S, ^1P, ^1D, ^1F \text{ 仲. 单重态能级间跃迁导致单线结构光谱.} \\ \text{三层结构: } ^3S, ^3P, ^3D, ^3F \text{ 正. 三重态能级间跃迁导致多线复杂光谱.} \end{array} \right.$

单层跃迁:

主线系: $\tilde{\nu} = 1^1S_0 - n^1P_1 \quad (n \geq 2)$ 第一辅线系: $\tilde{\nu} = 2^1P_1 - n^1D_2 \quad (n \geq 3)$

基线系: $\tilde{\nu} = 3^1D_2 - n^1F_3 \quad (n \geq 4)$ 第二辅线系: $\tilde{\nu} = 2^1P_1 - n^1S_0 \quad (n \geq 3)$

三层跃迁:

主线系: $\tilde{\nu} = 2^3S_1 - n^3P_{0,1,2} \quad (n \geq 2)$ 三个成份

第一辅线系: $\tilde{\nu} = 2^3P_1 - n^3D_1$
 $\tilde{\nu} = 2^3P_1 - n^3D_{1,2} \quad (n \geq 3)$ 六个成份
 $\tilde{\nu} = 2^3P_2 - n^3D_{2,3}$

第二辅线系: $\tilde{\nu} = 2^3P_{0,1,2} - n^3S_1 \quad (n \geq 3)$ 三个成份

基线系: $\tilde{\nu} = 3^3D_1 - n^3F_2$
 $\tilde{\nu} = 3^3D_2 - n^3F_{2,3} \quad (n \geq 4)$ 六个成份
 $\tilde{\nu} = 3^3D_3 - n^3F_{2,3,4}$

2个亚稳态 $2^3S_1, 2^1S_0$ 不能向基态跃迁.

电离能 24.58 eV. 1^1S_0 与 2^3S_1 $\Delta E = 19.77 \text{ eV}$

三层能级中 j 大 E 小.

2. Mg 原子光谱和能级.

与 He 基本相同, 但基态, 亚稳态, 电离能, 第一激发能不同

三层能级中 j 大 E 大

5.2 具有两个价电子的原子态.

1. 二价原子能级基本结构.

①. $E_{\text{总}} = E_{\text{价电子}}$. 其它电子填满层, 能量不变.

②. $E_{n_1 n_2} = E_{n_1 l_1} + E_{n_2 l_2} + \Delta E_{12}$.

$E_{n_1 l_1}$: 处于 $n_1 l_1$ 轨道第一个电子单独与原子实相互作用能, 与碱原子类似.

$E_{n_2 l_2}$: $n_2 l_2$ 二

ΔE_{12} : 2个电子相互耦合作用能.

$E_{n_1, l_1} + E_{n_2, l_2}$ 是 E 中的主项, 决定粗能级, 可用 (n_1, l_1, n_2, l_2) 表示, 称为电子组态.

ΔE_{12} 是能量小项, 与原子精细能级相联系.

2. 能级主项: 电子组态高低排列.

仅考虑单电子跃迁, n_1, l_1 不变, 仅 n_2, l_2 变化, 一般 n 大能级高, 同 n 下, l 大能级高.

从低到高: $1s, 1s, 1s, 2s, 1s, 2p, 1s, 3s, 1s, 3p, 1s, 3d, 1s, 4s, 1s, 4p, 1s, 4d, 1s, 4f, \dots$

3. 同一电子组态下精细能级个数及排列.

ΔE_{12} 有 6 种耦合.

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

$$G_1 \quad G_2 \quad G_3 \quad G_4 \quad G_5 \quad G_6$$

一般来说, G_5, G_6 比较弱, 可忽略.

4. L-S 耦合.

当 $G_1, G_2 \gg G_3, G_4$ 时.

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2, \quad \vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2, \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \Rightarrow LS \text{ 耦合.}$$

$$S = S_1 + S_2 = \frac{1}{2}$$

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

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

$$S = 1/2$$

$$J = \sqrt{J(J+1)} \hbar$$

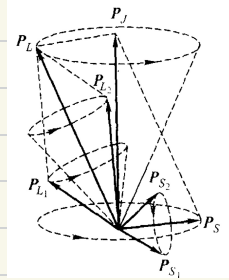
$$s_1 = \sqrt{s(s+1)} \hbar, \quad s_2 = \sqrt{s(s+1)} \hbar$$

$$S = \sqrt{S(S+1)} \hbar$$

$$\text{当 } l_1 \neq l_2 \text{ 未抵消时}$$

$$L_1 = \sqrt{l_1(l_1+1)} \hbar, \quad L_2 = \sqrt{l_2(l_2+1)} \hbar$$

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



5. 洪特定则 (仅 LS)

同一电子组态形成的能级中.

①. 重数最高 (S 值最大) 的能级最低.

②. 重数相同 (S 值相同) 具有最大 L 值位置的位置最低.

③. L, S 相同, J 不同的. $\left\{ \begin{array}{l} \text{正常次序, } J \text{ 大能级高.} \\ \text{倒转次序, } J \text{ 大能级低.} \end{array} \right.$

} 越大越底!

6. 朗德间隔定则.

多重能级结构中, 能级的二相邻间隔与有关的 2 个 J 值中较大的那个成正比.

举个栗子: $2p, 3d$ 次序, $L-S$.

$$l_1 = 1, \quad l_2 = 2, \quad L = 3, 2, 1, \quad S = 1/2$$

$$L=3, \quad \left\{ \begin{array}{l} S=1/2, \quad J=4, 3, 2. \Rightarrow {}^3F_{4,3,2} \\ S=0, \quad J=3 \quad \Rightarrow {}^1F_3 \end{array} \right.$$

$$L=2 \begin{cases} s=1, j=3,2,1 & {}^3D_{3,2,1} \\ s=0, j=2 & {}^1D_2 \end{cases}$$

$$L=1 \begin{cases} s=1, j=2,1,0 & {}^2P_{2,1,0} \\ s=0, j=1 & {}^1P_1 \end{cases}$$

⇒ 从高到低为 ${}^1P_1, {}^1D_2, {}^3F_3, {}^3P_{2,1,0}, {}^3D_{3,2,1}, {}^3F_{4,3,2}$. 12个态

7. JJ耦合.

$$G_1, G_2 \ll G_3, G_4.$$

$$\vec{J}_1 = \vec{L}_1 + \vec{S}_1, \quad \vec{J}_2 = \vec{L}_2 + \vec{S}_2, \quad \vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$$

$$j_1 = l_1 + s_1, \dots, |l_1 - s_1|, \quad j_2 = l_2 + s_2, \dots, |l_2 - s_2|, \quad j = j_1 + j_2, \dots, |j_1 - j_2|$$

例子: 3p 4d. $j-j$.

$$l_1=1, s_1=\frac{1}{2}, j_1=\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$$

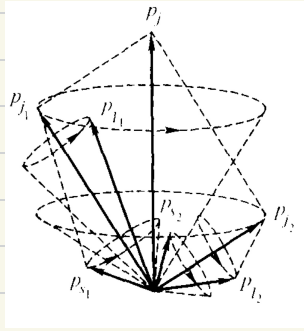
$$l_2=2, s_2=\frac{1}{2}, j_2=\frac{3}{2}, \frac{5}{2}$$

$$\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right) \Rightarrow 2, 1$$

$$\left(\frac{1}{2}, \frac{5}{2}\right) \Rightarrow 3, 2$$

$$\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right) \Rightarrow 3, 2, 1, 0$$

$$\left(\frac{3}{2}, \frac{5}{2}\right) \Rightarrow 4, 3, 2, 1 \quad 12个态$$



8. 电子组态和原子态

电子组态: (n_1, l_1, n_2, l_2) , 如 $1s1s, 1s2s, 1s2p$.

原子态: $[L, S, j]$ 如 ${}^{2S+1}L_j$

9. LS和JJ耦合.

有些原子 LS, 有些 JJ, 有些介于 LS 和 JJ.

相同电子组态, LS 和 JJ 形成原子态数目相同.

由元素组态的能级实际情况判断原子态属何种耦合.

JJ 耦合一般出现于高激发态和重原子中.

10. 选择定则

①. LS. $\Delta S=0, \Delta L=0, \pm 1, \Delta j=0, \pm 1$ (对于单电子跃迁, $\Delta L=\pm 1$)

②. JJ $\Delta j_i=0, \pm 1$ ($i=1, 2$) $\Delta j=0, \pm 1$ ($J=0 \rightarrow J'=0$ 除外)

*说明见 12.

11. 几点说明.

- ①. 对同一电子组态, LS , J 开域的原子态数目一样, J 值亦相等.
- ②. LS 和 J 为极端情况, 还有不少价电子介于 LS 和 J 耦合之间.
- ③. 一般地, LS 出现在基态和轻原子中, J 出现在高激发态和重原子中.
- ④. 平常以 LS 为主

* 12. Laporte 定则. 电子的跃迁只能发生在不同宇称的状态间. 只能是偶态到奇性.

选择定则 { 哪些电子组态间可跃迁
 若可以, 哪些原子态能级态可跃迁.

一个价电子时, L 在奇偶数间变化.

两个价电子时, $L_1 + L_2$ 在奇偶间变化即可. (同一电子组态形成的各原子态不能互相跃迁.)

13. He 原子能级结构.

除基态外, 所有能级都是一个电子处于最低态, 另一个电子被激发.

例:

基态	1s1s, 二个能级 ¹ S ₀ , (³ S ₁ (泡利原理限制), 不存在 ¹ S ₁ ,
激发态: n=3	1s2s, 二个能级 ³ S ₁ , ¹ S ₀ ; 1s2p, 四个能级 ² P _{2, 1, 0} , ¹ P ₁ ; 1s3s, 二个能级 ³ S ₁ , ¹ S ₀ ; 1s3p, 四个能级 ² P _{2, 1, 0} , ¹ P ₁ ; 1s3d, 四个能级 ³ D _{3, 2, 1} , ¹ D ₂ ;
n=4	1s4s, 二个能级 ³ S ₁ , ¹ S ₀ ; 1s4p, 四个能级 ² P _{2, 1, 0} , ¹ P ₁ ; 1s4d, 四个能级 ³ D _{3, 2, 1} , ¹ D ₂ ; 1s4f, 四个能级 ³ F _{4, 3, 2} , ¹ F ₃ ;

利用洪特定则确定能级结构. 再利用选择定则确定可能跃迁.

5.3 泡利原理与同科电子.

1. 泡利不相容原理: 在原子中不可能有 ≥ 2 个电子处于完全相同的状态
 在原子中每一个确定的电子能态上最多只能容纳 1 个电子

在一个原子中不可能有两个或以上的电子具有完全相同的四个量子数 (n, l, m_l, m_s) (不算 s , 因为 $s = \frac{1}{2}$).

* 更普遍表述: 在费米子 (自旋量子数为半奇数倍的微观粒子) 组成的系统中, 不可能有 2 个及以上的粒子处于完全相同的状态. 玻色子 ($\frac{1}{2}$ 偶数倍自旋) 不服从.

对氦原子基态仅有 ¹S₀ 的解释:

n, l 相同, m_l 也为 0. 则 m_s 必有差边,
 S 只能是 0 而不是 1, 故仅有 ¹S₀ 态.

$m_s = \frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$. 故. 两电子自旋必须相反,

表 26.1 对 np^2 组态, 可能的 m_l 和 m_s 数值

M_L	M_S	-1	0	+1
+2			(1, +)(1, -)	
+1		(1, -)(0, -)	(1, +)(0, -) (1, -)(0, +)	(1, +)(0, +)
0		(1, -)(-1, -)	(1, +)(-1, -) (0, +)(0, -) (1, -)(-1, +)	(1, +)(-1, +)
-1		(0, -)(-1, -)	(0, +)(-1, -) (0, -)(-1, +)	(0, +)(-1, +)
-2			(-1, +)(-1, -)	

2. 同科电子.

n, l 相同为同科电子, 其受泡利原理限制, 形成原子态数远比非同科少.

例: $2p^2 3p$, n 不相同, m_l, m_s 任意取.

$$n_1=2, l_1=1, s_1=\frac{1}{2}, n_2=3, l_2=1, s_2=\frac{1}{2}$$

$$\Rightarrow m_l = 1, 0, -1 \quad m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

$$L = 2, 1, 0. \quad S = 1, 0.$$

$L \backslash S$	1	0	
2	$3D_{3,2,1}$	$1D_2$	10个态
1	$3P_{2,1,0}$	$1P_1$	
0	$3S_1$	$1S_0$	

$2p^2 2p$.

仅15种搭配, 可分为3组5个原子态.

$L \backslash S$	1	0
2		$1D_2$ $2+0=2$
1	$3P_{2,1,0}$ $+1=2$	
0		$1S_0$ $0+0=0$

电子是费米子, 需满足反对称性. $L+S$ 为偶的为同科电子能产生的态 (仅2电子)

一般化理解: 一个房间的编号 (n, l, m_l, m_s) 2个电子入住, 一间住一个, 多少种住法.

5.4. 复杂原子光谱的一般规律

1. 光谱和能级位序律

具有原子序数 Z 的中性原子的光谱和能级同具有原子序数 $Z+1$ 的中性原子一次电离后的光谱和能级相似; 同具有原子序数 $Z+2$ 的中性原子二次电离后的光谱和能级相似. 由于它们具有相同的电子数和电子组态.

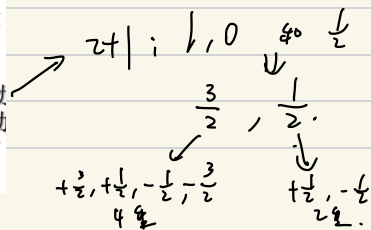
氦原子和类氦原子光谱相似说明了这个问题.

2. 多重性的交替律.

按周期表顺序的元素交替具有奇偶的多重态 (能级结构)

19K	20Ca	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu
单—	双—	单—	(单—)	(双—)	(单—)	(双—)	双—	单—	双—	双—
三重	三重	四重	三重	四重	三重	四重	三重	四重	三重	四重
		五重	四重	五重	四重	五重	四重	五重	四重	五重
			六重	五重	六重	五重	六重	五重	六重	五重
				七重	六重	七重	六重	七重	六重	七重
					八重					

这是由于在LS耦合中, 能级的重数决定于总自旋量子数 S . 一般来说能级的重数为 $2S+1$. 如果原子只有一个价电子, $S=1/2$, 则能级为双层的; 如果有两个价电子, 利用角动量耦合法则, 则 $S=0, 1$, 形成三重态和单一态; 当有3个价电子时, 三个自旋角动量合成, 计算方法是先合成两个, 合成后的再和第三个自旋角动量合成, 则总自旋量子数为 $S=1/2, 3/2$, 所以三价电子体系具有四重态和双重态; 依次类推因此有上面的结果.



电子形成壳层, 壳层又为次壳层.

每一个次壳层由同种电子构成.

同种s最多2个, p 6个, d 10个, f 14个.

3. 其它规律.

① 泡利、洪特、朗德仍然适用.

② 由一个次壳层填满半数以上的电子(未填满)构成的能级一般具有倒转次序, J大能级低.

③ 少于填满半数的电子构成的能级一般具有正常次序, J小能级低.

④ 2个次壳层没有填满, 计算2个次壳层所填充的电子数是否超过总数一半; 若正好一半, 结果相同.

5.5 电偶极跃迁的普适选择定则

1. 规则见 5.1, 10.

5.6 He-Ne 激光原理.

1. 产生激光的必要条件.

① 激励能源 (使原子激发).

余略. 粒子数反转 bala bala...

② 粒子数反转 (有合适亚稳态能级)

③ 光学谐振腔 (方向性, 光放大, 单色性)

第6章 在磁场中的原子.

6.1 原子的磁矩.

1. 磁矩来源

磁矩来源于 电子轨道运动 和 电子自旋运动.

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

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{p}_s$$

大小: $\mu_l = \frac{e}{2m_e} p_l$

大小: $\mu_s = \frac{e}{m_e} p_s$

$$= \frac{e\hbar}{2m_e} \sqrt{l(l+1)}$$

$$= \frac{e}{m_e} \sqrt{s(s+1)} \hbar$$

$$= \sqrt{l(l+1)} \mu_B.$$

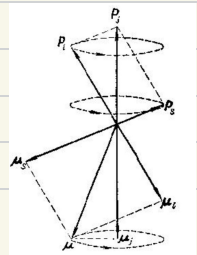
$$= \sqrt{s(s+1)} \cdot 2\mu_B$$

2. 单电子原子总磁矩.

总磁矩不与总角动量共线.

但是, \vec{p}_l, \vec{p}_s 绕 \vec{p} 旋进, 故 $\vec{\mu}_l$ 和 $\vec{\mu}_s$ 也绕 \vec{p} 的反向延长线旋进.

因此, $\vec{\mu}$ 不是一个有定向的量. 具有2个分量.



沿 \vec{P}_j 的反向延长线, 称 \vec{n}_j . 是定向恒量; 另一个垂直于 \vec{P}_j , 绕着 \vec{P}_j 旋转, 对外平均效果抵消

因此对外发生效果是 \vec{n}_j . 称为原子的总磁矩或有效磁矩

$$\mu_j = \mu_L \cos(L_j) + \mu_S \cos(S_j) = (P_L \cos(L_j) + 2P_S \cos(S_j)) \cdot \frac{e}{2m}$$

$$\cos(L_j) = \frac{P_L^2 + P_j^2 - P_S^2}{2P_L P_j}, \quad \cos(S_j) = \frac{P_S^2 + P_j^2 - P_L^2}{2P_S P_j}$$

$$\Rightarrow \mu_j = g \frac{e}{2m} P_j \quad g \text{ 为朗德 } g \text{ 因子, } g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

单电子原子总磁矩大小与总角动量大小的关系

3. 多电子原子的磁矩.

磁矩: $\mu_J = g \frac{e}{2m} P_J$ 形式同单电子原子相同, 但 P_J 为总角动量. 故有两种不同耦合形式.

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

$$JJ: g = g_l \frac{J(J+1) + j_l(j_l+1) - j_p(j_p+1)}{2J(J+1)} + g_p \frac{J(J+1) + j_p(j_p+1) - j_l(j_l+1)}{2J(J+1)}$$

下标 p 代表最后一次耦合的 $(l+1)$ 个电子的集体数值.

$$\text{裸子: } \vec{\mu}_L = -\frac{e}{2m} \vec{L} \quad \vec{\mu}_S = -\frac{e}{2m} \cdot 2\vec{S}$$

$$\Rightarrow g_l = 1 \quad g_s = 2.$$

$${}^1P_1 \quad {}^2P_{\frac{3}{2}} \quad {}^4D_{\frac{5}{2}}$$

$$L=1, S=0, J=1 \quad L=1, S=\frac{1}{2}, J=\frac{3}{2} \quad L=2, S=\frac{3}{2}, J=\frac{5}{2}$$

$$g=1 \quad g=\frac{4}{3} \quad g=0.$$

$$J = \frac{3}{2} \quad L = 3 \\ S = 4$$

6.2 外磁场对原子的作用

1. 拉莫尔进动.

$$1 + \frac{\frac{15}{4} + \frac{3}{4} - 12}{2 \times \frac{15}{4}}$$

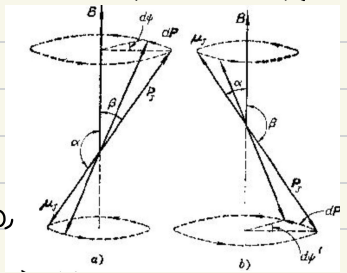
$$1 + \frac{\frac{15}{2} + \frac{3}{2} - 24}{15} = \frac{15}{15} - \frac{15}{15} = 0$$

原子有磁矩，处于外磁场中会使得磁矩绕磁场的方向旋转，使总角动量绕磁场方向做旋转。

力矩：
$$\vec{\tau} = \vec{M}_J \times \vec{B}$$

$$= \frac{d\vec{P}_J}{dt}$$

由于 $\vec{\tau}$ 总与 \vec{P}_J 垂直，故不改变 P_J 大小仅改变方向，发生进动。



$$dP_J = P_J \sin \beta \, d\psi$$

$$\frac{dP_J}{dt} = P_J \sin \beta \left(\frac{d\psi}{dt} \right) = P_J \sin \beta \omega_L$$

$$\text{而 } \frac{dP_J}{dt} = \tau = \mu_B B \sin \alpha$$

$$\Rightarrow P_J \sin \beta \omega_L = \mu_B B \sin \alpha = \mu_B B \sin \beta$$

$$\Rightarrow \omega_L = \frac{\mu_B}{P_J} B = g \frac{e}{2m} \hbar \left(\frac{H}{\hbar} \right) = \gamma H. \quad \gamma = \frac{g \mu_B}{2m} \quad \text{旋磁比}$$

旋进的角速度与外磁场强度成正比

2. 原子受外场作用的附加能量

旋进方向对外场来说相同，满足右手螺旋，但效果不同

原子磁矩与外场夹角 $\alpha > 90^\circ$ 旋进角动量叠加在总角动量在外场方向分量，使该方向能量 \uparrow 能级 \uparrow
 $\alpha < 90^\circ$ 能量减小。

$$\Delta E = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B} = -\mu_B B \cos(\vec{\mu}_J, \vec{B}) = \mu_B B \cos(\vec{J}, \vec{B}) = g \frac{e \hbar}{2m} B P_J \cos(\vec{J}, \vec{B}) = g \frac{e \hbar}{2m} B P_{J_z}$$

(电动力学总结, XMW讲过)

其中 $P_{J_z} = P_J \cos(\vec{J}, \vec{B}) = M_J \hbar$ 是角动量在外场方向分量，也是量子化的。

M_J 称为磁量子数。 $M_J = J, J-1, \dots, 0, \dots, -J$ 。

$$\Rightarrow \Delta E = g \frac{e \hbar}{2m} B M_J \hbar = \mu_B g B \frac{\hbar}{\hbar} = M_J \boxed{g \mu_B B}$$

故一般有 $2J+1$ 个不同的附加能量

即无磁场时的一个能级在磁场的作用下分裂为 $2J+1$ 层，且能量间隔相同，为 $g \mu_B B$

6.3 史特恩-盖拉赫实验结果分析.

原子在不均匀磁场中横向移动.

$$\Delta z = \frac{1}{2m} \frac{dB}{dz} \left(\frac{L}{v}\right)^2 \mu_z.$$

$$\begin{aligned} \text{而 } \mu_z &= \mu_0 \cos(\beta, \vec{u}) = -g \frac{e}{2m} P_z \cos \beta \\ &= -g \frac{e}{2m} P_z \\ &= -g \frac{e}{2m} M_j \hbar \\ &= -M_j g \mu_B. \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta z = -\frac{1}{2m} \frac{dB}{dz} \left(\frac{L}{v}\right)^2 M_j g \mu_B.$$

有多少个 M_j , 就有几条谱. M_j 有 $(2J+1)$ 个值. 应有 $(2J+1)$ 条.

6.4 顺磁共振.

略.

6.5 塞曼效应.

1. 塞曼效应.

处于磁场中的原子发出的光谱线会发生分裂.

分类 { 正常. ①. 1条分裂为3条. ②. 相邻频率间隔 $L = \frac{eB}{4\pi m_e c}$
反常. 两个条件只要一个不满足.

2. 反常塞曼效应理论解释

无磁场. $h\nu = E_2 - E_1$

$\longrightarrow E_2$

$\longrightarrow E_1$

有磁场. 产生附加能量 $\Delta E_1, \Delta E_2$. 使能级分裂.

$$\begin{aligned} h\nu' &= E_2' - E_1' \\ &= (E_2 + \Delta E_2) - (E_1 + \Delta E_1) \\ &= h\nu + [M_{j2} g_2 - M_{j1} g_1] \mu_B B \end{aligned}$$

$$\text{频率差 } \Delta \nu = \nu' - \nu = (M_{j2} g_2 - M_{j1} g_1) \frac{\mu_B B}{h}.$$

$$\text{波数差 } \Delta \tilde{\nu} = \tilde{\nu}' - \tilde{\nu} = (M_{j2} g_2 - M_{j1} g_1) L \quad L \equiv \frac{eB}{4\pi m_e c}$$

跃迁选择定则 $\Delta M_j = 0, \pm 1$ ($\Delta J = 0$ 时, $0 \rightarrow 0$ 除外) $= M_{j2} - M_{j1}$

例子:

$2p_{\frac{1}{2}} \rightarrow 2S_{\frac{1}{2}}$
 $2p_{\frac{3}{2}} \rightarrow 2S_{\frac{1}{2}}$

$2S_{\frac{1}{2}} \quad s = \frac{1}{2}, l = 0, j = \frac{1}{2}, g_1 = 2, M_{j1} = \pm \frac{1}{2}$
 $2P_{\frac{1}{2}} \quad s = \frac{1}{2}, l = 1, j = \frac{1}{2}, g_2 = \frac{3}{2}, M_{j2} = \pm \frac{1}{2}$
 $2P_{\frac{3}{2}} \quad s = \frac{1}{2}, l = 1, j = \frac{3}{2}, g_2 = \frac{3}{2}, M_{j2} = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$

}

$\Delta E = M_j g \mu_B$

①. ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$ 格罗普图 $\Delta M_j = 0, \pm 1$ ($0 \rightarrow 0 \times$)

$\Delta \vec{v} = (\pm \frac{1}{3}, \pm \frac{1}{3})L$

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

$\Delta M_j = -1, 0, 0, +1$

$\Delta \vec{v} = (\pm \frac{1}{3}, \pm \frac{2}{3}, \pm \frac{5}{3})L$

3. 正常塞曼效应理论解释.

当原子总自旋 $s=0$, $j=L$, $g=1$ (跃迁的2个能级均满足)

$\Delta E = M_j g \mu_B B = m_l \mu_B B$ 共 $(2L+1)$ 层

$h\nu' = h\nu + (M_{j2} g_2 - M_{j1} g_1) \mu_B B = h\nu + (m_{l2} - m_{l1}) \mu_B B$

又 $\Delta M_j = \Delta m_l = m_{l2} - m_{l1} = 0, \pm 1$ (选择定则)

$\Rightarrow \Delta \nu = \Delta m_l \frac{\mu_B B}{h} = (\pm 1, 0) \frac{\mu_B B}{h}$

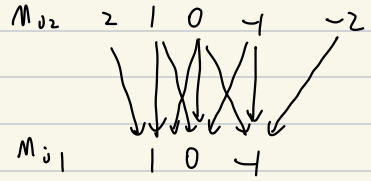
仅3条谱线. 对应能级差为 $B \mu_B$.

谱线波数差 $L = \frac{B \mu_B}{hc} = \frac{eB}{4\pi m_e c}$

镉子: ${}^1D_2 \rightarrow {}^1P_1$

1D_2	$s=0$	$L=2$	$J=2$	$g_1=1$	$M_{j1}=0, \pm 1, \pm 2$	$\Delta E_1 = M_{j1} g_1 \mu_B B$
1P_1	$s=0$	$L=1$	$J=1$	$g_2=1$	$M_{j2}=0, \pm 1$	$\Delta E_2 = M_{j2} g_2 \mu_B B$

$\Delta M_j = 0, \pm 1$ ($0 \rightarrow 0 \times$)



$\Delta M_j = -1, -1, 0, 0, 0, 1, 1, 1$

$\Delta \vec{v} = L, 0, -L$ (g 因子相同)

以下内容借助《光学》可容易理解。

4. 光的偏振(极化)性质

电磁波的电场分量在空间的交换规律。

- 3种
- 线偏振
 - 圆振
 - 椭圆偏振。

将电矢量平行于磁场的谱线记作 π , 垂直于磁场的谱线记作 σ

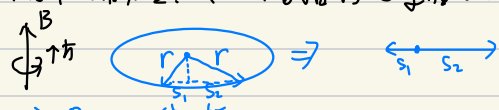
① $\Delta M=0$ 跃迁产生的, 电矢量平行于外磁场, 为 π 线。

② $\Delta M=\pm 1$ 跃迁产生的, 电矢量垂直于外磁场, 为 σ 线。

- 2个实验事实
- ①. 辐射过程中总角动量守恒, 原子和发出的光子的角动量和不变更。
 - ②. 每个光子的角动量为 \hbar

5. $\Delta M=\pm 1$ 产生的谱线

$\Delta M=1$, 原子在磁场方向角动量减小 \hbar ($P_{Jz}=P_{Mz}$), 角动量守恒要求光子应具有外磁场方向为 \hbar 的角动量, 而光子只能带 \hbar 角动量, 从磁场指向观察者方向观察, 光子的电矢量逆时针向旋转。



$\Delta M=-1$, 顺时针。

这些光在垂直于磁场的方向观察是线偏振的
 σ 线在平行和垂直于磁场两种偏光下都能观察。

b. $\Delta M=0$ 产生的谱线。

光子的角动量垂直于磁场, 在垂直磁场方向观察, 只能观察到线偏振光, 偏振方向沿磁场方向, 这个谱线沿磁场方向观察不到。

7. 总结。

	正常塞曼效应	反常塞曼效应	帕邢-巴歇效应。
自旋态 S	$S=0$	$S \neq 0$	$S \neq 0$
谱线数	3条	不一定	3条
磁场强弱	无变	弱场	强场
g 因子	$g=1$	无定值	无 g 因子。
自旋轨道作用 与外磁场作用 比较。	无自旋轨道作用	自旋轨道作用 大于外场作用	自旋轨道作用 小于外场作用

6.6 抗磁性, 顺磁性, 铁磁性.

1. 磁化率与磁化强度.

磁化强度 M : 单位体积磁化后物质的磁矩.

$$M = \chi H.$$

χ 为磁化率.

2. 抗磁性.

总磁矩等于零的原子/分子表现抗磁性.

原理: 磁场存在使得电子轨道运动发生旋进.

旋进角动量在任何情况下都沿着磁场方向, 且旋进的速度只与磁场强度有关, 与电子速度和轨道取向无关. 故所有电子整体绕磁场旋进, 形成电环流, 电子带负电, 相当于反方向正电环流, 产生与磁场方向相反的磁矩.

简略推.

单原子在磁场中电子磁矩旋进造成的磁矩.

$$M_a = -\frac{n_0 z e^2}{6m} H \bar{r}^2.$$

\bar{r}^2 是 z 个电子离原子核距离的平方平均值.

设单位体积原子数 N .

$$\text{磁化强度 } M = N M_a = -\frac{n_0 z e^2 N}{6m} H \cdot \bar{r}^2$$

$$\text{磁化率 } \chi = \frac{M}{H} = -\frac{n_0 z e^2 N}{6m} \bar{r}^2$$

抗磁性普遍在原子中存在, 但对原子, 仅 $S=L=0 \Rightarrow \mu_s = \mu_l = 0$ 时才显现抗磁性. 若原子总磁矩不为 0, 较强的顺磁性会掩盖抗磁性.

3. 顺磁性.

具有磁矩的原子在磁场中显顺磁性.

原子磁矩在磁场中取向量子化, 有 $2j+1$ 个取向. 相当于 $2j+1$ 个能级
原子附加能量 $\Delta E = M g \mu_B B$. 各能级的原子数正比于 $e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$. 具有较低能级的原子
 $= -N_2 H$.

数要比高能级的原子数多, $n=2$ 时 (μ_B 和 μ 夹角 $< 90^\circ$) 能量低于 $n=1$ 的轨道。
 故具有大量原子的物体平均磁矩是正的, 沿着 H 方向, 显顺磁性。

单原子顺磁磁矩:
$$\bar{\mu}_0 = \frac{J(J+1)g^2\mu_B^2 B}{3kT}$$

其磁化率:
$$\chi_0 = \frac{\bar{\mu}_0}{H} = \frac{n_0 J(J+1)g^2\mu_B^2}{3kT} = \frac{n_0 \mu_0^2}{3kT} \quad (\mu_0 = g \frac{e}{m} \mu_B, \mu_B = \sqrt{J(J+1)} \mu_B)$$

顺磁磁化率比抗磁磁化率大 2 到 3 个数量级。

1 mol 原子总磁化率:
$$\chi_{mol} = -\frac{n_0 Z e^2 N_0}{6m} \frac{1}{n^2} + \frac{n_0 N_0 \mu_0^2}{3kT}$$

第 7 章 元素周期表与原子的壳层结构。

7.1 元素性质的周期性变化。

1. 元素的周期性是电子组态的周期性的反映。

而电子组态的周期性联系于特定轨道的可容性。

7.2 原子的电子壳层结构。

1. 原子内的电子按一定壳层排列, 每一壳层内的电子都有相同的主量子数, 每一个新的周期都由电子填充新的主壳层开始, 元素的物理性质取决于原子最外层电子数目。

2. 电子填充壳层结构的原理。

①. 泡利不相容原理。

一个原子中, 不可能有 2 个以上原子具有完全相同状态 (4 个量子数)

②. 能量最小原理。

电子按能量由低到高的次序填充各壳层。

3. 各壳层所能容纳的最大电子数

①. n, l 相同的次壳层 $N_l = 2(2l+1)$ 比如 $l=1$ $m_l = -1, 0, 1, m_s = \pm \frac{1}{2}$ $3 \times 2 = 6$ 。

②. n 相同的主壳层 $N_n = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$

无论主、次壳层, 只要填满, $L = S = J = 0$, 状态为 1S_0

4. 各元素的原子壳层结构。

第 1 周期, 从 $n=1$ 壳层填

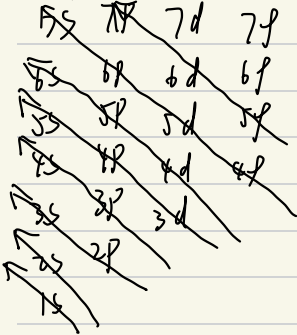
2 $n=2$ L

3 $n=3$ M

7.3 原子基态电子组态

1. 电子组态的能量与壳层次序

比较 $n+l$. 小的优先. $n+l$ 相同, n 小的优先.



2. 原子基态

按泡利原理电子组态可能有多少种原子态

例: $sp \Rightarrow {}^1P_1, {}^3P_{2,1,0}$ 4个状态

np 或 $np^4 \Rightarrow {}^1S, {}^1D_2, {}^3P_{2,1,0}$ 5个状态.

哪一个最低? 洪特规则. 对于 n 电子组态形成的一组原子态. 当 S 最大时. 能级位置最低. 对同一 S . L 值大的最低.

洪特附加规则: 对于同科电子, 当 l 相同, J 不同时, 若同科电子数 \leq 闭壳层占有数一半, J 越小能级越低 \Rightarrow 正常次序. 同科电子数 $>$ 闭壳层占有数一半, J 越大能级越低 \Rightarrow 倒转次序.

具体操作: 寻找最低能量的原子态.

①. 自旋方向尽可能平行求得最大的 M_s 从而使 S 量子数最大.

有 $2l+1$ 个 $\frac{1}{2}$ 和 $2l+1$ 个 $-\frac{1}{2}$. 在闭壳层中选取, 使 S max.

②. 在①和泡利不相容前提下, 索取最大的 M_L . 使 L 量子数最大.

$l, l-1, \dots, -l$; $l, (l-1) \dots, -l$
 $\geq (2l+1)$ 个.

③. J 量子数取值. 看填充是否过半. 利用洪特附加规则确定.

若有 2 个次壳层未填满, 仍可以使用. 对每个未满的次壳层按上述方法计算 L 和 S . 相加可得总 L 和总 S 量子数, 再利用洪特附加规则确定 J 量子数. 但此时填充过半与否是相对 2 个未满壳层的和来说的.

例 ${}^{16}_8\text{O}$ 的基态原子态.

$1s^2 2s^2 2p^4$ 最外层壳层 $2p^4$, $l=1$.

①. S . $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} -\frac{1}{2}\right) -\frac{1}{2} -\frac{1}{2}$
取4个.

$$S=1.$$

②. L $(1, 0, 1, 1), 0, -1$
取4个

$$L=1$$

③. J . p 壳层可填6个. 过半. 倒转.

$$J=L+S=2.$$

基态原子态 3P_2 .

第8章 X射线

8.1 X射线发现及其波动性.

1. X射线本质是波长很短的电磁波.

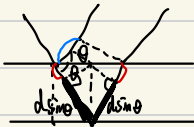
$$\lambda \sim 0.01\text{\AA} \text{ 到 } 10\text{\AA}.$$

$>1\text{\AA}$ 软. $<1\text{\AA}$ 硬.

2. X射线衍射.

晶体可形成晶面, 晶面距为 d (反的晶体常数) 时. 若光程满足

$$\text{布拉格公式. } 2d \sin\theta = n\lambda, \quad n=1, 2, \dots$$



$$\Delta = n\lambda$$

光程差: $2d \sin\theta$.

8.2 X射线的产生和发射谱.

1. 连续谱 (刹车辐射, 韧致辐射)

电子进入靶原子, 在靶核库仑场作用下减速, 速度连续减小, 发射波长连续的X

C 仅在一定范围内为常数.

3. 吸收限.

吸收系数随 λ 的 \downarrow . 但会有一些突跃, 称吸收限.

对应 K, L, M ... 吸收限.

是 X 光子使 K, L, M 层一个电子电离发生共振吸收的能量.

K 吸收限: 电离 1s 电子

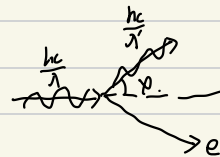
L_{I, II, III}: 2s 电子电离

L_{IV, V, VI}: 2p 电子电离.

8.5 康普顿效应 (大学物理)

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

推导:

$$\begin{cases} \frac{hc}{\lambda} + m_e c^2 = \frac{hc}{\lambda'} + E_e' & \text{能量守恒} \\ E_e'^2 = m_e^2 c^4 + p_e'^2 c^2 & \text{电子动量} \\ \vec{p}_e'^2 = |\vec{p}_r - \vec{p}_r'|^2 = p_r^2 + p_r'^2 - 2p_r p_r' \cos\varphi & \text{动量守恒} \end{cases}$$


一波操作.

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