

## 第一章 原子的位型：卢瑟福模型

### 电子

**电子：**由阿伏伽德罗常数（定律）以及法拉第常量（电解定律）可知，电荷存在最小单位，这一电荷最小单位被命名为电子（斯通尼命名）

**汤姆孙阴极射线管实验：**发现电子的存在，

意义：打破了原子不可分的经典物质观，为打开微观世界的大门做出了重大的贡献，

**密立根油滴实验：**精确测定电子的电荷，及核质比.特别重要的是，他还发现电荷是量子化的

**数据：**

电子电量  $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$

质量： $9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$

质子与电子质量比： $m_p/m_e \approx 1836$

### 物质结构及原子模型：汤姆孙，卢瑟福，玻尔，索末菲

**汤姆孙模型：**葡萄干布丁模型，认为正电荷均匀分布在原子整个体积内，电子则嵌在其中

**卢瑟福模型：**卢瑟福根据  $\alpha$  粒子散射实验中的大角散射现象提出了卢瑟福模型：正电荷集中在占原子大小万分之一的小范围内，电子在原子核外绕核作轨道运动

**卢瑟福模型于汤姆孙模型的主要区别：**汤姆孙认为正电荷均匀分布在原子整个体积内，而卢瑟福认为正电荷集中在占原子大小万分之一的小范围内，电子在正电部分的外边。

**$\alpha$  粒子散射实验分辨二者正确性：**汤姆孙模型：易穿过原子，只能发生小角度散射；卢瑟福模型：距核愈近力愈大，可能被大角度散射。实验证明有八千分之一的概率被反射，证明卢瑟福模型的正确性（实验中虽然还是小角散射为主，但是存在大角散射。卢瑟福就是根据实验中的大角散射提出的行星模型）

### 卢瑟福模型的意义和困难

#### A、意义

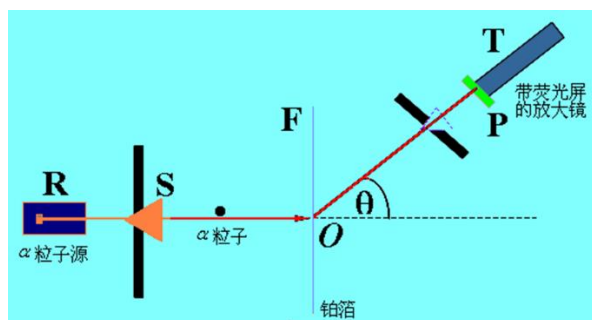
- 1.最重要的意义是提出了原子的“核式结构”；
- 2.“卢瑟福影子”；（一旦我们在散射实验中观察到卢瑟福散射所具有的特征，在研究的对象中就可能存在点状的亚结构）
- 3.卢瑟福散射为材料分析提供了一种手段。

#### B、困难

- 1.无法解释原子的稳定性。
- 2.无法解释原子的同一性。
- 3.无法解释原子的再生性。

### $\alpha$ 粒子散射实验

**$\alpha$ 粒子是 He 核带两个正电荷，原子量为 4**



库伦散射公式假定：

- (i) 只发生单次散射；
- (ii) 只有库伦相互作用；
- (iii) 核外电子的作用可以忽略；
- (iv) 靶核静止。

对于(iii)可以证明

**1-1 速度为  $v$  的非相对论的  $\alpha$  粒子与一静止的自由电子相碰撞，试证明： $\alpha$  粒子的最大偏离角约为  $10^{-4} \text{rad}$ 。**

$$\frac{\Delta p_\alpha}{p_\alpha} = \frac{\Delta p_e}{p_\alpha} \approx \frac{2m_e v}{m_\alpha v} = \frac{2m_e}{m_\alpha} = \frac{2m_e}{4m_p}$$

$$\approx \frac{1}{2 \times 1836} = \frac{1}{3672} = 2.7 \times 10^{-4} \approx 10^{-4}$$

对于(iv)，如果考虑靶核不静止，需要进行质心系和实验室系换算  $E_C = \frac{m'}{m+m'} E_L$

库伦散射公式：

$$b = \frac{a}{2} \cot \frac{\theta}{2}, \quad a = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 E},$$

$b$  被称为瞄准距离， $a$  是库伦散射因子。

数据：对  $\alpha$  粒子  $Z_1 = 2$

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

卢瑟福散射公式：（推导 P20-21）

$$dN = Nnt \left(\frac{a}{4}\right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4(\theta/2)}$$

$$\sigma_c(\theta) = \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{dN}{Nnt d\Omega} = \left(\frac{a}{4}\right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}$$

**关于立体角**

**1. 如果题目类似于散射角  $60^\circ$  到  $90^\circ$  之间的  $\alpha$  粒子数。**

用公式  $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$  积分后计算可得  $dN = N\pi nt(b_{60^\circ}^2 - b_{90^\circ}^2)$

特别地，如果是  $\theta_0$  到  $180^\circ$  度（或大于散射角  $\theta_0$ ），积分以后为  $dN = N\pi nt b_{\theta_0}^2$

2.如果题目类似于距离银箔  $r=0.12\text{ m}$  处放一窗口面积为  $dS=6.0 \times 10^{-5}\text{ m}^2$  的计数器

用公式  $d\Omega = dS^2/r^2$  以及  $dN = Nnt \left(\frac{a}{4}\right)^2 d\Omega / \sin^4 \frac{\theta}{2}$

关于厚度  $t$

如果题目类似于  $\alpha$  粒子与银箔表面成  $60^\circ$  角，厚度要改为

$$t' = t / \sin \varphi = t / \sin 60^\circ$$

实验验证：盖革-马斯顿实验

$dN$ ：正比于  $t, Z^2$ ，反比于  $\sin^4(\theta/2)$ ,  $E^2, v^4$

原子核大小的估计

原子半径的估计  $r = \sqrt[3]{\frac{3A}{4\pi\rho N_A}}$ , 原子大小  $\text{\AA}$  量级  $10^{-10}\text{ m}$

$\alpha$  粒子距原子核最小距离估计其大小  $r_m = \frac{a}{2} \left(1 + \csc \frac{\theta}{2}\right)$ , 原子核大小  $\text{fm}$  量级  $10^{-15}\text{ m}$

$\alpha$  粒子正入射 ( $\theta = \pi$ )

$$r_m = a$$

对于  $a$ ，如果箔片原子量与 He (4) 接近，那么需要考虑折合质量

$$E_c = \frac{m'}{m+m'} E_L$$

也就是说如果题目给出入射能量为  $E_L$ ，那么考虑应变为  $E_c$ ，相应地计算以后的库仑散射因子应为  $\frac{m+m'}{m'} a$

其中对于  $\alpha$  粒子  $m=4$ ， $m'$  是箔片原子量

**$\alpha$  粒子散射实验的一些假设和说明**

1. 薄箔中的原子对射来的  $\alpha$  粒子前后不互相遮蔽；
2. 通过金属箔的  $\alpha$  粒子只经过一次散射；
3. 小角处的卢瑟福公式不准，原因多次散射（每次基本都是小角）造成的影响。

## 第二章 原子的量子态：玻尔模型

### 量子假说

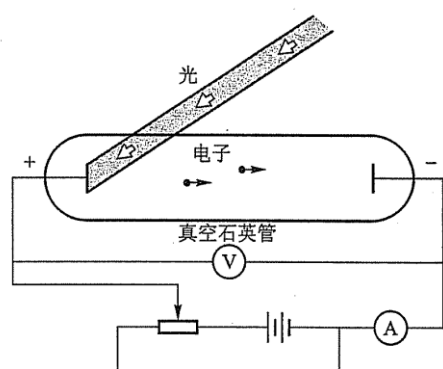
#### 黑体辐射

普朗克为了解释黑体辐射实验，引入了能量交换量子化的假说：电磁辐射的能量交换只能是量子化的，

$$E = nh\nu, n = 1, 2, 3, \dots$$

普朗克常量  $h$  的物理意义是：能量量子化的最度，即分立性的量度。

**光电效应**：光打在金属板上产生光电流，利用一个遏止电压来衡量飞出光电子的速度（产生光电流所需要的电压）



#### 光电效应的实验现象

1. 光照到金属表面，电流几乎同时产生  
(**光电效应响应时间快，是经典物理最难理解的**.经典认为光照在电子上，电子得到能量，电子能量要聚集一定程度时才能脱出)
2. 光电流与光强成正比
3. 光电流随减速势增大而减小，对不同光强遏止电压相同
4. 遏止电压依赖频率而非光强

爱因斯坦发展了普朗克的假说，引入了光量子的概念，以解释光电效应. 他提出：单色光由光量子即光子组成，光的能量为  $E = h\nu$ ，以量子的形式被吸收. 光电效应中光电子的动能

$$E_k = \frac{1}{2}mv_{\text{最大}}^2 = h\nu - \phi$$

其中  $\phi$  为电子在金属中的结合能（脱出功）

### 光谱

光谱是用光谱仪测量的。光谱仪的种类繁多，但其基本结构原理却几乎都一样，大致由三部分组成：**光源；分光器；记录仪。**

## 氢原子光谱及其规律

### 巴尔末公式

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{4}{B} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), n = 3, 4, 5, \dots$$

$B = 3645.6 \text{ \AA}$

### 里德堡公式（也叫里德伯）

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_h \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) = T(n) - T(n')$$

$$n = 1, 2, 3, \dots; n' = n+1, n+2, n+3, \dots$$

里德堡常数  $R_h = 4/B = 1.0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

（注：这两个公式可以不记忆具体参数值，但要会用氢原子能级推导出来）

### 氢原子光谱的规律

1. 光谱是线状的，谱线有一定位置。这就是说，有确定的波长值，而且是彼此分立的。
2. 谱线间有一定的关系，例如谱线构成一个谱线系，它们的波长可以用一个公式表达出来。不同系的谱线有些也有关系，例如有共同的光谱项。
3. 每一谱线的波数都可以表达为二光谱项之差， $\tilde{\nu} = T(m) - T(n)$ 。氢的光谱项是  $T_n = R_h/n$ ,  $n$  是整数。

### 光谱线系记忆

巴尔末系  $n' \rightarrow 2$ （紫外线和可见光），莱曼系  $n' \rightarrow 1$ （紫外线），红外线：帕邢系  $n' \rightarrow 3$ ，布拉开系  $n' \rightarrow 4$ ，普丰特系  $n' \rightarrow 5$

每个谱线系  $\alpha, \beta, \dots$  线分别指  $n' = n+1, n+2, \dots$  到  $n$  跃迁产生的谱线，例如  $H_\alpha$  线是指巴尔末系  $3 \rightarrow 2$  的跃迁

## 玻尔模型

### 玻尔模型的三个基本假设（条件）

**定态条件：**电子只能处于一些分立的轨道上，它只能在这些轨道上绕核转动，且不产生电磁辐射。（一个硬性的规定）

**频率条件：**当电子从一个定态轨道跃迁到另一个时，以电磁波形式放出（吸收）能量  $h\nu$

$$h\nu = E_{n'} - E_n$$

**轨道角动量量子化（对应原理）：**在原子范畴内的现象与宏观范围内的现象可以各自遵循本范围内的规律，但当把微观范围内的规律延伸到经典范围时，则它所得到的数值结果应该与经典规律所得到的相一致。

**能级和轨道半径以及里德堡常数的推导（不做要求，但是要知道怎么做的，比如第一步定态条件：用经典向心力由核与电子间的库仑力提供，得出电子圆周运动频率；第二步频率条件，将能级跃迁与里德堡公式对比得到跃迁频率；第三步根据对应原理考虑相邻很高能级之间的跃迁，跃迁频率应等于电子频率，联立可得里德堡常量表达式）**

### 数据及表达式记忆

第一 Bohr 半径  $r_1 = 0.53 \text{ \AA}$

基态能量  $E_1 = -13.6 \text{ eV}$

能级  $E_n = \frac{1}{2}m(\alpha c)^2 \frac{1}{n^2} = -\frac{Rhc}{n^2}$

里德堡公式与能级跃迁:  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{hc}(E_{n'} - E_n)$

半径  $r_n = \frac{\hbar n^2}{m\alpha}$

速度  $v_n = \frac{\alpha c}{n}$

角动量  $L = n\hbar$  (此公式仅限于第二章玻尔理论)

精细结构常数  $\frac{e^2 / 4\pi\epsilon_0}{\hbar c} \equiv \alpha \approx \frac{1}{137}$

组合常数

$$\hbar c = 197 \text{ fm} \cdot \text{MeV} = 197 \text{ nm} \cdot \text{eV}$$

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

$$m_e c^2 = 0.511 \text{ MeV} = 511 \text{ KeV}$$

$$\hbar c = 1.24 \text{ nm} \cdot \text{KeV}$$

名词：电离能（结合能）完全电离某能级电子所需要的能量等于  $-E_n$

### 非量子化的轨道与连续光谱

连续光谱是由已经克服结合能自由运动的电子重新被原子核俘获，也就是从经典运动能量量子轨道（能级）的跃迁得到的，所以是连续光谱（经典运动能量连续）

$$h\nu = E - E_n = \frac{1}{2}mv_0^2 - \left(-\frac{Rhc}{n^2}\right)$$

## 玻尔模型的实验验证

### 1. 光谱

**里德堡常量的变化：**里德堡常量得到理论解释，然而里德堡常量与实验之间有误差并且随原子量增大而增大。原因：假设原子核静止，实际原子核并不静止，需要引入折合质量在质心系和实验室系间转换。由此实际里德堡常量应该是

$$R_A = \frac{M}{M+m} R_\infty$$

里德堡常数随原子核质量变化这情况曾被用来证实氢的同位素—氘—的存在

同位素：一些元素在元素周期表中处于同一地位，有相同原子序数，这些元素称为同位素。

类氢离子：原子核外只有一个电子的离子，这类离子与氢原子类似，叫类氢离子

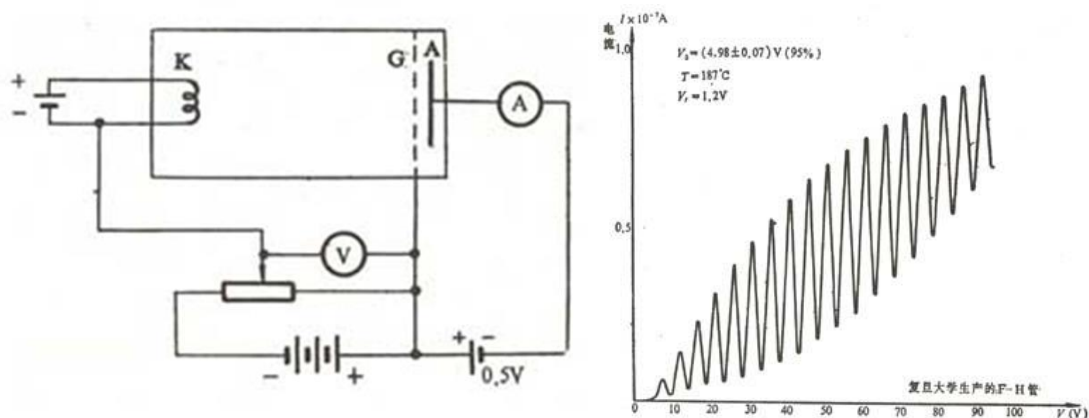
**类氢离子光谱：**玻尔从他的理论出发，成功解释了毕克林系光谱属于  $\text{He}^+$  而不是 H 原子

$$E_n = \frac{1}{2}m(\alpha c)^2 \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{RhcZ^2}{n^2}$$

$$r_n = \frac{\hbar n^2}{m\alpha Z}$$

$$v_n = \frac{acZ}{n}$$

## 2. 弗兰克-赫兹实验：原子能级的量子化



原理：加速电子与处于基态的汞原子发生碰撞非弹性碰撞，使汞原子吸收电子转移的  $4.9\text{eV}$  的能量跃迁到第一激发态。电子的剩余能量由一个遏止电压来测量（是否能产生电流）

结论：证明汞原子能量是量子化的，即证明玻尔理论是正确的。

(只有第二章这两个实验：光电效应和弗兰克-赫兹实验外加电压是起减速电子作用，也就是遏止电压)

## 索末菲模型

索末菲修正了玻尔的理论是为了解释氢原子光谱的精细结构，主要做了两件事，其一是把玻尔的圆形轨道推广为椭圆轨道，其二是引入了相对论修正。考虑椭圆轨道并引入相对论修正后，原来由玻尔模型得到的能级发生分裂， $H_\alpha$ 线分裂成了3条，实际应该有7条（LS耦合后面给出）。椭圆轨道引入了一个新的量子数。

## 碱金属原子光谱

**碱金属：**最外层只有一个价电子的元素，Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

**主要特征**

- A、四组谱线（每一组的初始位置是不同的，即表明有四套动项）。
- B、有三个终端（即有三套固定项）。
- C、两个量子数（ $n$ 和 $l$ ， $l$ 是角动量子数）。
- D、一条规则（图中画出的虚线表示在实验中不存在这样的跃迁，因原子能级之间的跃迁有一个选择规则，即 $\Delta l = \pm 1$ ）。

$nP$  向  $2S$  跃迁的，即  $nP \rightarrow 2S$ ，称为主线系(Principal series)；

$nS \rightarrow 2P$  的，称为锐线系(Sharp series)，又称第二辅线系；

$nD \rightarrow 2P$  的，称为漫线系(Diffuse series)，又称第一辅线系；

$nF \rightarrow 3D$  的则称为基线系(Fundamental series)，又称柏格曼线系(Bergmann series)。

（注：需要记忆各线系名称对应的跃迁）







## 第四章 原子的精细结构：电子的自旋

### 电子自旋引起的磁相互作用是产生原子精细结构的主要原因

#### 几个知识点汇总

一个假设：电子自旋

三个实验：碱金属双线，施特恩-盖拉赫实验，塞曼效应

四个量子数： $n, l, m_l, m_s$

看光谱： $n, l, j, s, m_j$

单电子原子符号 $n^{2s+1}L_j$ ，可能取值 $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ ， $j = |l-s|, |l-s|+1, \dots, l+s$ ，

其中 $2s+1$ 表示态的重数，例如 $s=1/2$ 对应双重态， $s=0$ 单态， $s=1$ 三重态

单电子跃迁选择定则  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta j = 0, \pm 1$ ，以及磁场中 $m_j = 0, \pm 1$

#### 1. 与自旋有关的

乌仑贝克和古兹密特提出自旋的概念

自旋是原子的一种内禀属性，与角动量的量子化方式一样，但是计算磁矩的时候要乘以2(g因子)

施特恩-盖拉赫实验以及碱金属双线证实了自旋的存在

正常塞曼效应观察的是自旋为0的原子光谱；反常塞曼效应观察的是自旋不为0的原子光谱，并且只有弱磁场下才存在自旋和轨道的耦合。强磁场会破坏自旋和轨道的耦合，因此强磁场下无法观测反常塞曼效应

#### 2. 量子数

A. 原子轨道、壳层相关的量子数：主量子数 $n$ ，

B. 角动量量子数：

a) 轨道角动量 $L$ 相关的量子数：

$L$ 大小量子化： $\hat{L} = |L| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ 对应轨道角动量量子数 $l$

$L$ 的 $z$ 分量量子化： $L_z = m_l\hbar$ ，对应磁量子数 $m_s = -l, -l+1, \dots, l-1, l$  ( $2l+1$ 个可能取值)

b) 自旋角动量 $S$ 相关的量子数：

$S$ 大小量子化： $\hat{S} = |S| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$ 对应自旋角动量量子数 $s$

$S$ 的 $z$ 分量量子化： $S_z = m_s\hbar$ ，对应自旋量子数 $m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s$  ( $2s+1$ 个可能取值)

对于单电子原子，电子的 $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ， $\hat{S} = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$

#### 3. 自旋和轨道耦合

总角动量 $J = L + S$

总角动量量子化

大小： $\hat{J} = |J| = \sqrt{j(j+1)}\hbar$ 对应总角动量量子数 $j$

$z$ 分量： $J_z = m_j\hbar$ ，对应 $m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j$  ( $2j+1$ 个可能取值)

量子数的耦合规则： $j = |l-s|, |l-s|+1, \dots, l+s$

(三个角动量量子数 $s, l, j$ 都是正数，耦合规则告诉我们 $j$ 的可能取值，对于单电子原子，对 $l=0$ 有 $j=\frac{1}{2}$ ， $l \neq 0$ 有 $j = l \pm \frac{1}{2}$ ，也就是说考虑自旋后，之前 $l$ 标定的能级分裂为两条，例如碱金属双线。用原子符号的语言就是 $S$ 态( $l=0$ )不分裂， $P, D, F, G$ 态( $l \neq 0$ )分裂为两层)

$m_s, m_l, m_j$ 只能通过磁场观测到

#### 3. 轨道角动量量子化与磁矩量子化

$\mu = -\gamma L$ , 旋磁比  $\gamma = \frac{e}{2m}$  (推导见 P152)

各种角动量量子化, 带来磁矩量子化

如果角动量量子化统一表示为  $\hat{J} = |\hat{J}| = \sqrt{j(j+1)}\hbar, J_z = m_j\hbar$

那么磁矩可表示为  $\mu_j = -g_j\gamma\hat{J}, \mu_z = -g_j\gamma J_z$

其中  $g_j$  是朗德  $g$  因子, 引入  $g$  因子是因为要想让自旋满足磁矩和角动量的对应关系, 必须比轨道角动量的旋磁比多乘个 2 倍, 于是可知  $g_l = 1, g_s = 2$

由角动量耦合可以推出

$$g_j = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left( \frac{\hat{s}^2 - l^2}{\hat{j}^2} \right)$$

(推导见 P161 要求掌握).

因此量子化后的磁矩为

$\mu_j = -g_j\sqrt{j(j+1)}\mu_B, \mu_z = -g_jm_j\mu_B$ , 其中  $\mu_B = \gamma\hbar = \frac{e\hbar}{2m}$  被称为玻尔磁子

(注:  $j = 0$  时,  $g_j$  无意义, 不过  $g_jm_j = 0$ )

数据  $\mu_B = 0.9274 \times 10^{-23} J \cdot T^{-1} = 0.5788 \times 10^{-4} eV \cdot T^{-1}$

磁矩有关的物理效应

P153

拉莫尔进动: 是指电子、原子核和原子的磁矩在外部磁场作用下的进动。

拉莫尔频率:  $\nu_L = \frac{eB}{4\pi m_e}$ , 式中  $e$  和  $m$  分别为电子的电荷和质量,  $\mu$  为导磁率,  $v$  为电子的速度。该频率被称为拉莫尔频率

$$U = -\mu \cdot B = \gamma J \cdot B; F = -\nabla U$$

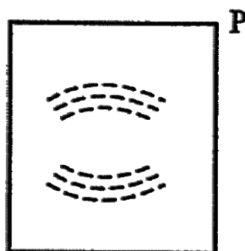
对  $B = B_z$  有,  $U = -\mu_z\mu_B = m_jg_j\mu_B B$ , 施特恩-盖拉赫实验, 塞曼效应

对内在磁场  $B = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{E_0 r^3} L$  有,  $U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{2m_e^2 c^2 r^3} S \cdot L$  碱金属双线

## 三个实验

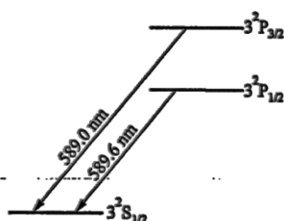
### 施特恩-盖拉赫实验

- 通过磁场看原子偏转
- 单个能级看分裂
- $z_2 = -m_jg_j\mu_B \frac{\partial B_z}{\partial z} \frac{dD}{3kT}$



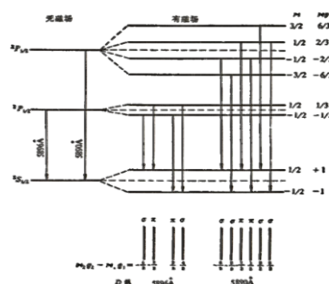
### 碱金属精细结构

- 内在磁场, 原子核产生磁场, 自旋轨道耦合
- 光谱现象, 两能级之间
- $B = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{E_0 r^3} L$
- $U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{2m_e^2 c^2 r^3} S \cdot L$



### 塞曼效应

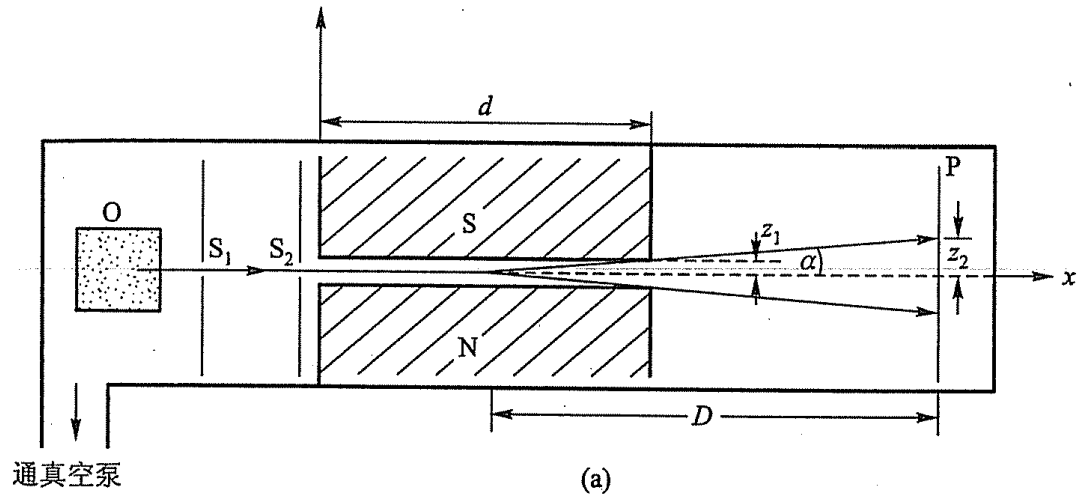
- 外在磁场对光谱的影响,
- 不考虑自旋(正常)
- 弱磁场, 考虑自旋(反常)
- $h\nu' = h\nu + (m_{j2}g_2 - m_{j1}g_1)B$



## 施特恩-盖拉赫实验

证明了下列几点：

- 1.空间量子化的事实；
- 2.电子自旋假设的正确性；
- 3.电子自旋磁矩数值的正确性；
- 4.轨道角动量量子数取值范围变化的正确性。



原理：原子束在非均匀磁场中的分裂  
公式

$$Z_2 = -M_J g_J \mu_B \frac{\partial B}{\partial z} \frac{dD}{3kT} = -M_J g_J \mu_B \frac{\partial B}{\partial z} \frac{dD}{Mv^2}$$

$$= -M_J g_J \mu_B \frac{\partial B}{\partial z} \frac{dD}{2E_K}$$

## 碱金属双线：精细结构

原理：自旋轨道相互作用导致的原子内部磁场使得能级分裂，也就是谱线分裂

$$\Delta = \Delta E_{LS}(j=\ell+\frac{1}{2}) - \Delta E_{LS}(j=\ell-\frac{1}{2}) = (Rhc) \frac{\alpha^2 Z^{*4}}{n^3 \ell(\ell+1)}$$

$$\begin{cases} \Delta = \frac{Z^{*4}}{n^3 \ell(\ell+1)} \times 7.25 \times 10^{-4} \text{ eV} \\ \Delta \tilde{\nu} = \frac{Z^{*4}}{n^3 \ell(\ell+1)} \times 5.84 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

$$Z^* = \begin{cases} 1; & \text{氢原子} \\ < Z; & \text{碱金属} \\ Z; & \text{类氢离子} \end{cases}$$

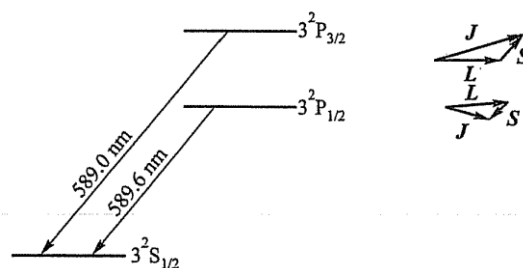


图 21.3 钠的黄色 D 线

**塞曼效应：**当光源放在足够强的磁场中，所发出光谱的谱线会分裂成几条。

光谱线在外磁场中的分裂，机制是原子磁矩与外磁场的相互作用,使能级进一步的分裂所造成的

选择定则  $\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1, m_j = 0, \pm 1$

A. 正常塞曼效应自旋为 0，谱线一分为三

$$h\nu' = h\nu + \begin{Bmatrix} \mu_B B \\ 0 \\ -\mu_B B \end{Bmatrix} = h\nu + \begin{Bmatrix} e\hbar B / 2m \\ 0 \\ -e\hbar B / 2m \end{Bmatrix}$$

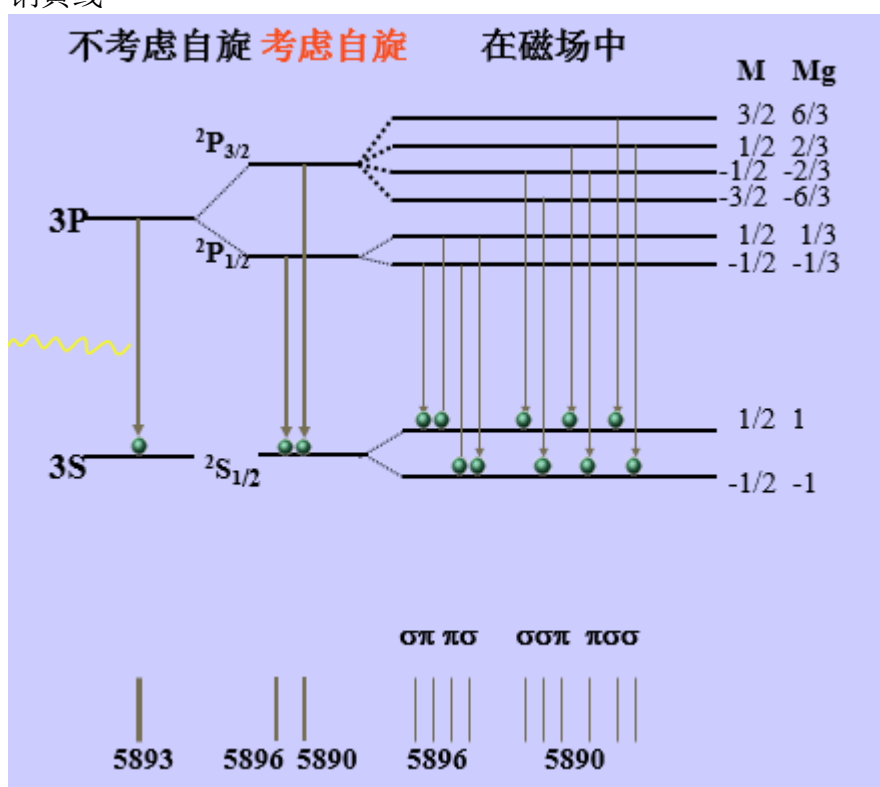
$\Delta M_j = +1$  圆 ( $\sigma^+$ ) 偏振  
 $\Delta M_j = -1$  圆 ( $\sigma^-$ ) 偏振  
 $\Delta M_j = 0$  线 ( $\pi$ ) 偏振

B. 反常塞曼效应弱磁场，自旋不为 0

$$h\nu' = h\nu + (M_{J2}g_2 - M_{J1}g_1)\mu_B B$$

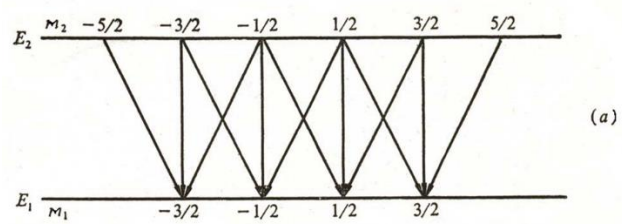
$$\nu' = \nu + (M_{J2}g_2 - M_{J1}g_1) \frac{eB}{4\pi m}$$

钠黄线

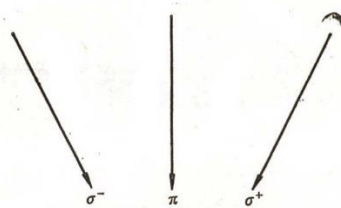


C. 强磁场破坏自旋轨道耦合，帕邢—巴克效应

# 格罗春图



(a)



(b)

## 第五章 多电子原子：泡利原理

含有两个价电子的原子：氦及周期系第二族元素（又称碱土金属元素）

光谱和能级特征

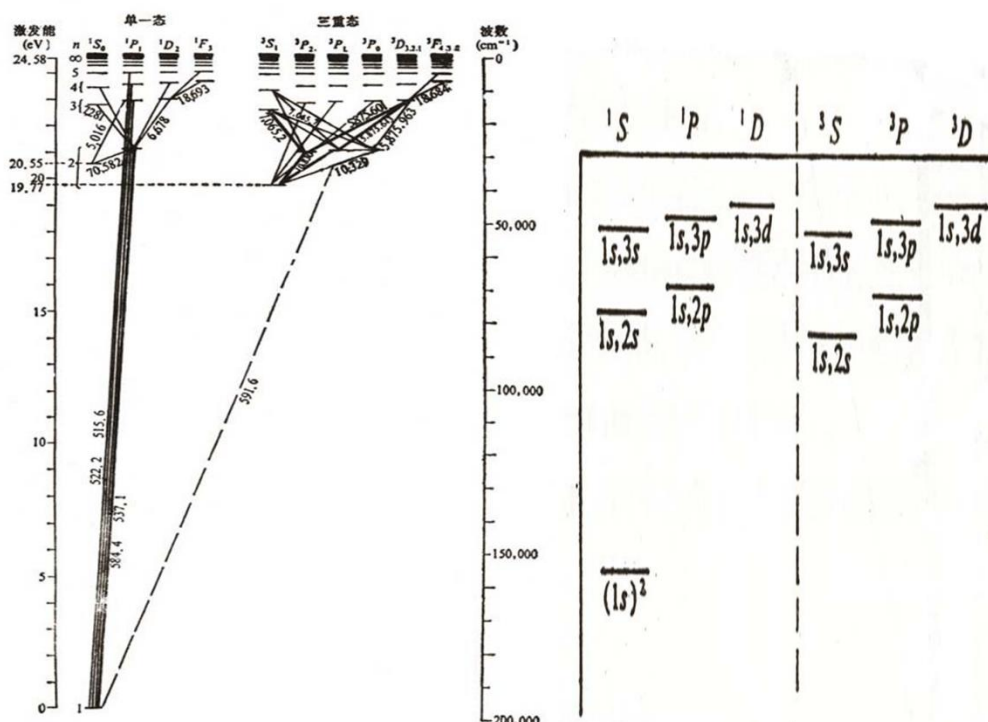
(1) 有两套结构。单层和三层。两套相互独立的光谱。（原因：LS 耦合中  $s_1 = s_2 = 1/2$  先耦合为  $S=0,1$ ，跃迁选择定则  $\Delta S = 0$ ）被人们误认为两种类型氦气“正氦”和“仲氦”

(2) 存在着几个亚稳态。（原因：跃迁选择规则限制了这些态以自发辐射的形式发生跃迁，如  $2^1S_0, 2^3S_1$  是  $1s2s$  组态，宇称原因无法跃迁到  $1s1s$  组态表示的基态  $1^1S_0$ ）

(3) 氦的基态  $1^1S_0$  与第一激发态  $2^3S_1$  之间能量相差很大，有  $19.77\text{eV}$ ；电离能也是所有元素中最大的，有  $24.58\text{eV}$ 。

(4) 在三层结构那套能级中没有来自  $(1s)^2$  的能级。（原因：泡利不相容原理）

图中氦原子能级都是一个电子处于基态另一个电子被激发形成的



# 电子组态→量子力学角动量耦合规则→ 原子态

## 双原子电子 L-S 耦合

1. 根据两个单电子的状态写出电子组态和角动量：

$$\text{如 } 1s2p \text{ 或者 } sp \text{ 组态, } l_1 = 0, s_1 = \frac{1}{2}, l_2 = 1, s_2 = \frac{1}{2}$$

2. 根据角动量量子数耦合规则写出可能的总轨道角动量子数以及可能的总自旋角动量：

$$\text{电子自旋都是 } 1/2, S = |s_1 - s_2|, \dots, s_1 + s_2 = 0, 1$$

$$\text{轨道则为 } L = |l_1 - l_2|, \dots, l_1 + l_2 = 1$$

3. 根据角动量量子数耦合规则写出可能的总角动量子数

$$\text{对 } S = 0, L = 1, J = |L - S|, \dots, L + S = 1$$

$$\text{对 } S = 1, L = 1, J = |L - S|, \dots, L + S = 0, 1, 2$$

4. 按照原子符号的写法写出可能的原子态

$$^1P_1, ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$$

## 泡利不相容原理

在一个原子中不可能有两上或两个以上的电子具有完全相同的四个量子数  $n, l, m_l, m_s$ 。即：原子中的每一个状态只能容纳一个电子。或在费米子（即自旋为的奇数倍的微观粒子，如电子、质子、中子等）组成的系统中，不能有两个或更多的粒子外于完全相同的状态。

## $(n, \ell)$ 相同的二个电子 ⇒ 同科电子

### 同科电子合成的状态——斯莱特方法

$$(n, \ell, m_\ell, m_s) \Rightarrow \ell_{1,2} = l; s_{1,2} = 1/2$$

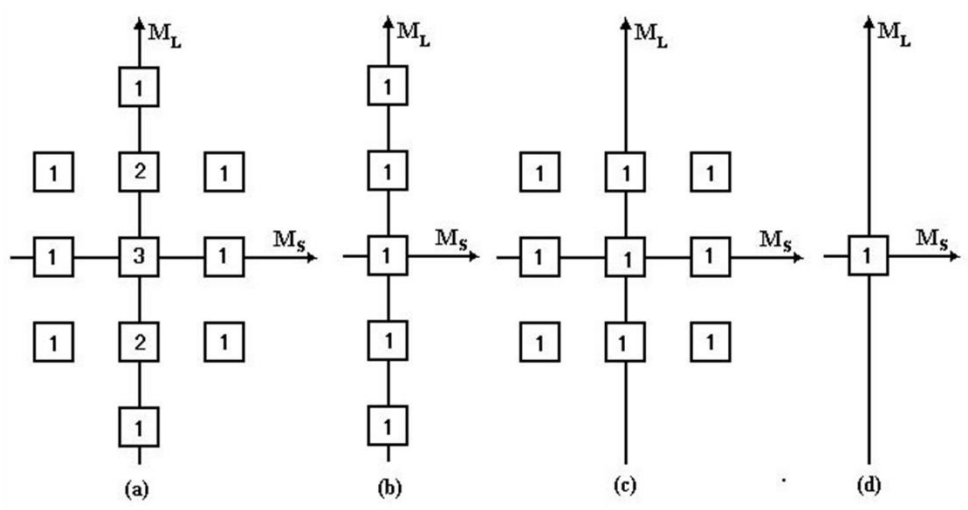
$$m_{\ell 1, \ell 2} = -l, 0, +l; m_{s 1, s 2} = -1/2, +1/2$$

$$M_L = -2, -1, 0, +1, +2; M_S = -1, 0, +1$$

泡利不相容原理

对 $np^2$ 组态，可能的 $m_s$ 和 $m_\ell$ 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,+)	(0,+)(-1,+)
-1		(0,-)(-1,-)	(0,+)(-1,-) (-1,+)(-1,+)	(1,+)(-1,+)
-2			(-1,+)(-1,-)	





## 斯莱特方法

$L=2, S=0, {}^1D$

$L=1, S=1, {}^3P$

$L=0, S=0, {}^1S$

偶数法则（仅对两个同科电子的组态适用，所有可能原子态中，只有  $L+S$  为偶数的态为真实的量子态）

## 复杂原子光谱的一般规律

### A. 光谱和能级的位移律

具有原子序数  $Z$  的中性原子的光谱和能级，与具有原子序数  $Z+1$  的中性原子一次电离后的光谱和能级相似。

### B. 多重性的交替律

- 一个自旋角动量  $s = \frac{1}{2}$  双重态
- 两个自旋角动量耦合  $s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2} \rightarrow s_{12} = 0, 1$
- $s = 0$  单重态,  $s = 1$  三重态
- 和第三个自旋角动量耦合  $s_{12} = 0, 1, s_3 = \frac{1}{2}, s_{123} = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$
- $s = \frac{1}{2}$  双重态,  $s = \frac{3}{2}$  四重态

## 跃迁选择定则

- $L-S$  耦合  $\Delta S = 0$   
 $\Delta L = 0, \pm 1$   
 $\Delta J = 0, \pm 1 (J=0 \rightarrow J'=0 \text{ 除外})$
- $j-j$  耦合  $\Delta j = 0, \pm 1$   
 $\Delta J = 0, \pm 1 (J=0 \rightarrow J'=0 \text{ 除外})$

初末态宇称必须相反

- $(l_1 + l_2)_{\text{初}}$  与  $(l_1 + l_2)_{\text{末}}$  奇偶性相反
- 对于单电子来说，只有  $LS$  耦合，对宇称的要求结合  $\Delta L = 0, \pm 1$ ，有  $\Delta L = \pm 1$ ，同时自然有  $\Delta S = 0$ ，再加上  $\Delta J = 0, \pm 1$  即可

上述选择定则是电偶极辐射的规律

## 双原子电子跃迁确定方法

- 根据两单电子态写出初末电子组态，判断是否满足宇称  
如初态 $1s2p$ 或 $sp$ 组态  $l_1 = 0, l_2 = 1, l_1 + l_2$  奇  
末态 $1s1s(1s^2)$ 或 $ss$ 组态  $l_1 = 0, l_2 = 0, l_1 + l_2$  偶，可跃迁  
如初态为 $2p3p$ 或 $pp$ 组态  $l_1 = 1, l_2 = 1, l_1 + l_2$  偶，不可跃迁
- 如满足，根据两单电子态写出初末态电子组态和可能的原子态(同科根据泡利不相容原理，用slater方法和偶数法则)  
如初态 $1s2p$ 或 $sp$ 组态  $l_1 = 0, l_2 = 1: {}^1P_1, {}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2$   
末态 $1s1s(1s^2)$ 或 $ss$ 组态  $l_1 = 0, l_2 = 0: {}^1S_0, {}^3S_1$ (对于 $1s^2$ 不存在，后面会讲到)
- 按照跃迁选择定则写出(画出)所有可能跃迁  
 ${}^1P_1 \rightarrow {}^1S_0$

## 原子的壳层结构和元素周期系

量子数 $n, l, m_l, m_s$

主量子数 $n = 1, 2, 3, \dots$  标定主壳层 $K, L, M, N$

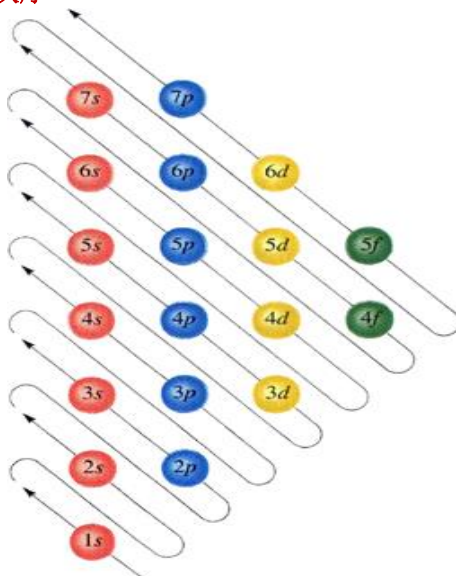
角量子数 $l = 1, 2, 3, \dots$  标定支干壳层 $S, P, D, F$

支干壳层共可容纳 $2(2L + 1)$ 个电子

主壳层则为 $\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2n^2$ 个

各壳层可容纳的最多电子数															
壳层, $n$	1	2	3			4				5					
符 号	K	L	M			N				O					
最多电子数	2	8	18			32				50					
支壳层, $\ell$	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	4
符 号	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	g
最多电子数	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18

## 电子组态的能量—壳层的次序



注意先填 4s 再填 3d

按周期表中元素的排列，原子逐一增加电子的次序							
电子填补次序	1s	2s,2p	3s,3p	4s,3d,4p	5s,4d,5p	6s,4f,5d,6p	7s,5f,6d
各次壳层满额电子数	2	2,6	2,6	2,10,6	2,10,6	2,14,10,6	2,14,10
各周期电子增加数	2	8	8	18	18	32	17(未满)
Z	1...2	3...10	11...18	19...36	37...54	55...86	87...103
周 期	1	2	3	4	5	6	7

**原子基态的确定**（只有对 L-S 耦合方式，才有洪特定则和朗德间隔定则。）

### 1. 原子态能量次序——洪特定则

对于一个给定的电子组态所形成的一系列原子态，当某原子态具有 S（原子总的自旋角动量量子数）最大时，它处的能级位置最低；对同一个 S，又以 L（原子总的轨道角动量量子数）大的为最低；关于同一 L 值而 J 值不同的诸能级的次序，当同科电子数小于或等于闭壳层占有数的一半时，具有最小 J 值（即  $|L-S|$ ）的能级处在最低，这称为正常次序；当同科电子数大于闭壳层占有数的一半时，则具有最大 J 值（即  $L+S$ ）的能级为最低，这称为倒转次序。

### 2. 朗德间隔定则

在三重态中，一对相邻的能级之间的间隔与两个 J 值中较大的那个值成正比。

### 确定原子基态的方格法

例  $np^4$

$m_\ell$			$L = \sum m_\ell$	$S = \sum m_s$	$J = L + S, \dots,  L - S $
+1	0	-1	1	1	0, 1, 2
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$			

## 第六章 X 射线

X 射线又名伦琴射线，软 X 射线(>0.1nm)，硬 X 射线(<0.1nm)，X 射线能量（频率）高于紫外线低于γ射线

重要公式

1. 轫致辐射的最小波长(量子限):

$$\lambda_{\text{最小}} = \frac{hc}{E} = \frac{1.24}{E(\text{keV})} \text{nm} \quad (1)$$

式中  $E$  是电子的初始能量,由加速电压决定.

2.  $K_{\alpha}$  - X 射线能量的近似表达式:

$$E_{K_{\alpha}} = \frac{3}{4} \times 13.6 \times (Z - 1)^2 \text{ eV}$$

式中  $Z$  是相应元素的原子序数.

3. X 射线在晶体中的衍射,布拉格公式:

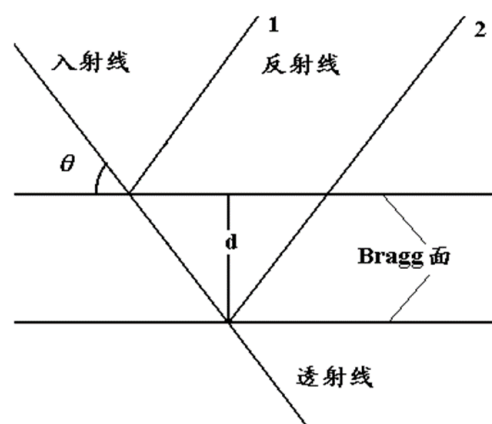
$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

4. 康普顿散射

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

5. X 射线在介质中的吸收

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$



### (2) 重要概念

轫致辐射、特征 X 射线(标识谱)、同步辐射;

X 射线的偏振、衍射;

康普顿散射;

X 射线的吸收、吸收限。

### (3) 一些物理量的实验测定

1. 利用公式(1)和(4),可得到两种独立测量普朗克常量  $h$  的实验方法;
2. 利用公式(3),可以测定晶格常数  $d$ ,并依此可算得阿伏伽德罗常量  $N_A$ ;
3. 利用公式(2),测定原子序数  $Z$ ;
4. 利用公式(3),测定电磁辐射的波长  $\lambda$ ;
5. 利用公式(5),测定介质对电磁辐射的吸收系数  $\mu$ .

## X 射线的产生机制

### 1. 连续谱——轫致辐射

当带电粒子与原子(原子核)相碰撞,发生骤然减速时,由此伴随产生的辐射称为轫致辐射

### 2. 特征辐射(标识辐射)

电子将原子的内层电子电离产生空穴后,电子内壳层向空穴的跃迁,空穴的存在是产生标识辐射的必要条件。同 X 射线有关的原子能级

### 3. 俄歇电子

### 4. 电子跃迁诱发原子核激发

### 5. 同步辐射

- ①同步辐射功率大
- ②同步辐射的能谱宽
- ③同步辐射的方向性好
- ④同步辐射具有特定的时间结构

### 康普顿效应

光通过物质后散射光波长变长而且波长的变化仅与散射角有关，与具体散射物质无关.，光通过物体散射后能量的损失等于自由电子获得的动能

物理意义

- ①电子的康普顿波长
- ② $\lambda$  只决定于  $\theta$ ，而与  $\lambda$  无关
- ③ $\Delta E$  与  $\lambda$  紧密相关
- ④相干散射

### X 射线的吸收

两类相互作用——多次小相互作用，全或无相互作用

光子与物质的相互作用，主要包括：

- ①光电效应
- ②康普顿散射
- ③电子偶效应

都可以看作全或无相互作用

对于 X 射线，主要的贡献只是光电效应和康普顿效应。

$$\mu = \mu_{\text{光电}} + \mu_{\text{康普顿}} + \mu_{\text{相干}}$$