

原子物理课程主要讨论了不同情况下原子的能级、能级间的跃迁及产生的光谱！

不同情况下的能级，光谱以及相关的跃迁定则

- 经典模型：汤姆逊、卢瑟福原子模型

卢瑟福原子模型可以解释 α 粒子散射实验，但无法解释原子的稳定性

- 半经典：玻尔氢原子模型

通过定态假设，使氢原子能够保持稳定，但仍保留了轨道等经典概念，是一个过渡理论

- 通过薛定谔方程求解H原子波函数

通过量子力学概念求解了H原子的波函数，但并没有考虑相对论效应和自旋

- 精细结构的能级和光谱

对薛定谔方程做了相对论动能、势能修正，以及考虑了自旋-轨道相互作用（内磁场影响）

- 外磁场中的原子

考虑了原子总磁矩(自旋、轨道)在强、弱磁场中的能级分裂及跃迁产生的光谱

- 进一步考虑多电子原子

通过考虑多电子间的效用(交换效应、泡利不相容原理、角动量耦合等)解释核外电子排布，能级和光谱

- 双原子分子

讨论双原子情况下的纯转动、振转能级和光谱，以及与之相关的拉曼散射

经典：汤姆逊、卢瑟福原子模型

微分散射截面

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{D^2}{16} \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{zZe^2}{4E_0} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

$$dn = nNt \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{2Ze^2}{4E} \right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4(\theta/2)}$$

区 靶物质中取用环数!

$$d\sigma = \frac{dn}{nNd}$$

$$\frac{dn}{n} = dp \left(\frac{d\theta}{2} \right)$$

(1个 d~ 环)

$d\sigma$ 表征了一个 α 粒子被一个原子核散射到 θ 角方向上 $d\Omega$ 立体角内，每个原子的有效散射截面。 $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ 称为微分散射截面，具有面积量纲，单位是巴(b)， $1b = 10^{-24} \text{cm}^2$

$\frac{d\sigma}{d\Omega}$ 还表示单位面积内垂直入射一个粒子 ($n=1$) 时，被这个面积内的一个靶原子 ($Nt=1$) 散射到 θ 角方向单位立体角内的概率

半经典：玻尔氢原子模型

1. 玻尔频率定则： $\nu = |E_m - E_n| / h$

拓展1：氢的谱线系 $\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right] = T(m) - T(n)$

最外层电子的跃迁

赖曼($n \rightarrow 1$), 巴尔末($n \rightarrow 2$), 帕邢($n \rightarrow 3$), 布拉开系($n \rightarrow 4$), 普丰系($n \rightarrow 5$)

巴尔末: H_α 线 $3 \rightarrow 2$, H_β 线 $4 \rightarrow 2$...

拓展2：X射线的谱线系

出现空穴时，内层电子的跃迁

K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 、 $K_\gamma \dots$ 线

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

$n=3, 4, 5 \dots$ 到 $n=2$ 的跃迁分别叫做 L_α 、 L_β 、 $L_\gamma \dots$ 线

半经典：玻尔氢原子模型

2. 玻尔能级和半径：

$$E_n = -\frac{1}{2}m_e\alpha^2c^2\frac{1}{n^2}$$

$$r_n = n^2a_0$$

拓展1：类氢

$$E_n = -\frac{1}{2}m_e c^2 \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2} = Z^2 E_H,$$

$$r_n = \frac{\hbar cn^2}{Z\mu c^2 \alpha} = \left(\frac{m_e}{Z\mu}\right)n^2 a_0$$

拓展2：特殊氢原子体系

$$E_n = -\frac{1}{2}\mu c^2 \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2}$$

$$r_n = \frac{\hbar cn^2}{Z\mu c^2 \alpha} = \left(\frac{m_e}{Z\mu}\right)n^2 a_0$$

拓展3：碱金属原子体系

$$E_{nl} = -\frac{1}{2}\mu\alpha^2c^2\frac{Z_{nl}^{*2}}{n^2} = -\frac{1}{2}\mu\alpha^2c^2\frac{1}{n^{*2}}$$

$$n^* = n - \Delta_{nl} \quad \Delta_{nl} \text{ 称为 量子数亏损}$$

➤ 存在轨道贯穿效应与量子数亏损，能级下降

➤ 能级能量与 n 和 l 相关

量子力学：通过薛定谔方程求解氢原子

1. 能量

$$E_n = -\frac{1}{2}m_e c^2 \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2}$$

结论与半经典的玻尔理论完全相同

拓展1：量子数的引入

主量子数 n

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

轨道角动量量子数 l :

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2$$

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

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

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

磁量子数 m_l :

$$L_z = m_l \hbar$$

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

拓展2：量子力学中的波函数

波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 本身并没有物理意义，有意义的是它的模的平方

$|\Psi(\vec{r}, t)|^2$: t时刻在 \vec{r} 空间处找到粒子的概率密度

✓ 可归一性

$|\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau$: t时刻在 \vec{r} 处的体积元 $d\tau$ 内找到粒子的概率

✓ 有限，单值，连续

$\Psi(\vec{r}, t)$: 概率幅

✓ 满足态的叠加原理

量子力学：通过薛定谔方程求解氢原子

拓展3：氢原子中电子的概率分布

角向分布函数 $W_{lm}(\theta, \varphi)$

$$\begin{aligned} W_{lm}(\theta, \varphi) d\Omega &= \left[\int_0^\infty |u_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr \right] \sin \theta d\theta d\varphi \\ &= \left[\int_0^\infty R_{nl}^2(r) r^2 dr \right] |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \end{aligned}$$

$$W_{lm}(\theta, \varphi) = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = N_{lm}^2 |P_l^m(\cos \theta)|^2$$

拓展4：跃迁定则

$$\Delta n = n' - n = \text{任意值}$$

$$\Delta l = l' - l = \pm 1$$

$$\Delta m = m' - m = 0, \pm 1$$

径向分布函数 $W_{nl}(r)$

$$\begin{aligned} W_{nl}(r) dr &= \left[\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |u_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi \right] r^2 dr \\ &= \left[\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi \right] R_{nl}^2(r) r^2 dr \\ &= R_{nl}^2(r) r^2 dr \\ W_{nl}(r) &= R_{nl}^2(r) r^2 \end{aligned}$$

考虑自旋和相对论效应的修正---精细结构

1. 氢原子(类氢离子)精细结构总的能量修正

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

- 自旋-轨道相互作用修正使能级产生劈裂，而动能、势能相对论修正仅使能级发生移动
- 总的能量修正是负值！
- 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) 自旋-轨道相互作用

当 $l = 0$ 时, $\Delta E_{ls} = 0$

当 $l \neq 0$ 时,

$$\Delta E_{ls} = \begin{cases} -E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \frac{n}{2(l + \frac{1}{2})(l + 1)}, & j = l + \frac{1}{2} \\ +E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \frac{n}{2l(l + \frac{1}{2})}, & j = l - \frac{1}{2} \end{cases}$$

(2) 动能的相对论修正

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

(3) 势能的相对论修正

$$\text{当 } l = 0 \text{ 时, } \Delta E_V = -E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n}$$

$$\text{当 } l \neq 0 \text{ 时, } \Delta E_V = 0$$

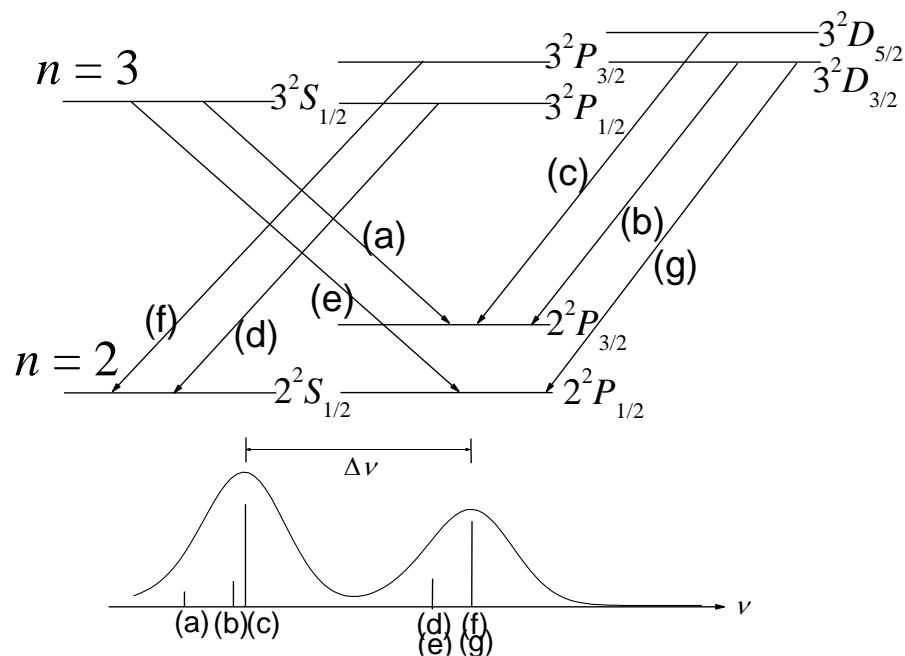
考虑自旋和相对论效应的修正---精细结构

2. 精细结构对应的跃迁和光谱

以氢原子巴尔末系的 H_α 谱线为例

电偶极跃迁的选择定则

$$\left. \begin{array}{l} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta j = 0, \pm 1 \end{array} \right\}$$



共有7种跃迁方式，对应5条谱线

考虑自旋和相对论效应的修正---精细结构

拓展1: 自旋、磁矩与角动量加法

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2$$

$$s = \frac{1}{2}$$

$$S_z = m_s \hbar$$

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

$$g_l = 1$$

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

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

$$g_s = 2$$

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

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

原子的总角动量是量子化的, 设量子数为 j :

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

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

$$J_z = m_j \hbar$$

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

角动量加法

原子态符号 (谱项) :

$$2S+1 L_J$$

考虑自旋和相对论效应的修正---精细结构

拓展2：碱金属原子的精细结构能级和光谱

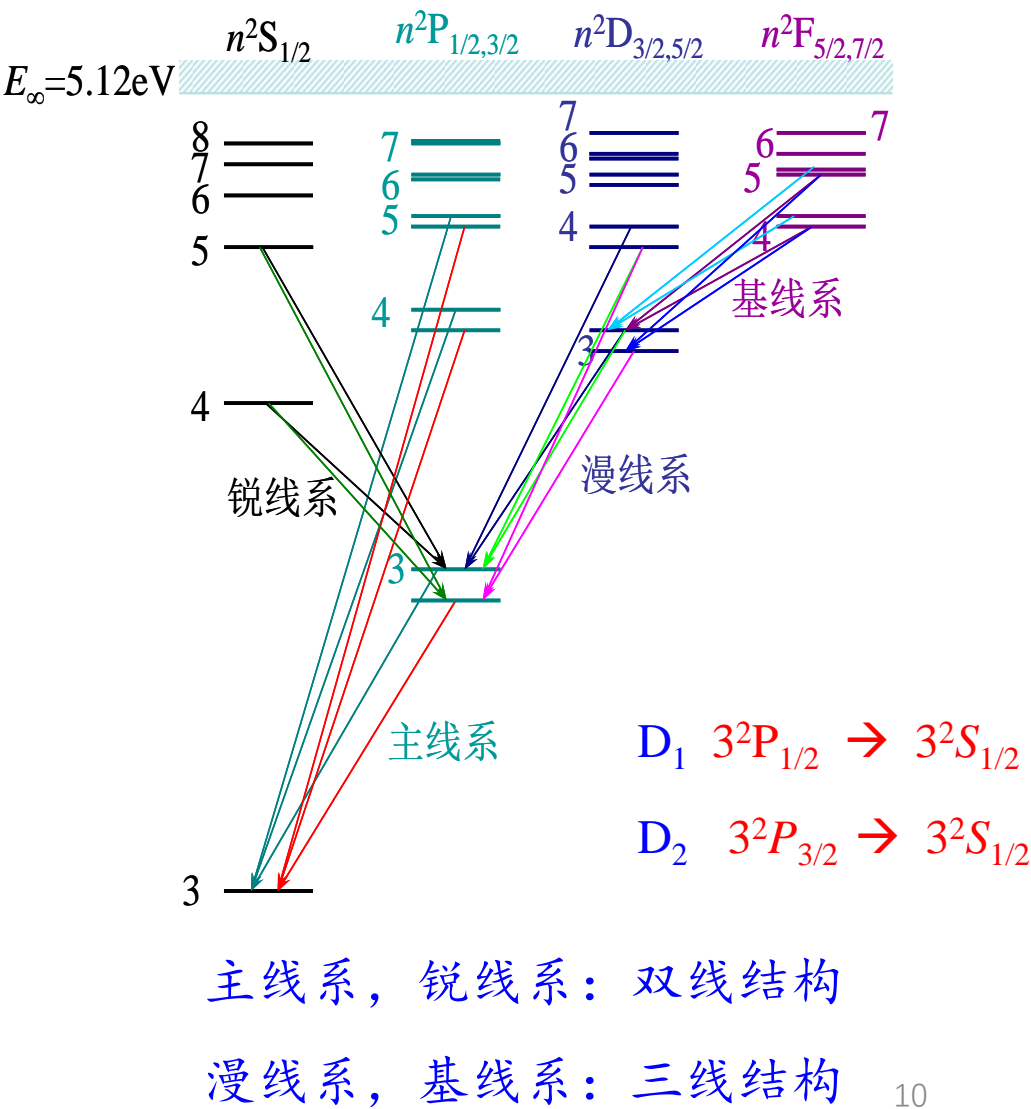
$$\Delta E_{ls} = \begin{cases} \frac{\mu c^2 \alpha^4 Z_{fs}^{*4}}{2n^{*3}} \frac{1}{(l+1)(2l+1)} > 0, & j = l + \frac{1}{2} \\ -\frac{\mu c^2 \alpha^4 Z_{fs}^{*4}}{2n^{*3}} \frac{1}{l(2l+1)} < 0, & j = l - \frac{1}{2} \end{cases}$$

$n^2S_{1/2}$ 没有精细结构分裂

其余分裂为两个精细结构能级

电偶极跃迁的选择定则

$$\left. \begin{aligned} \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta j &= 0, \pm 1 \end{aligned} \right\}$$



外磁场中的原子

1. 外磁场中的能级和光谱

塞曼效应

弱磁场中:

先考虑电子的轨道-自旋相互作用, 再考虑总角动量与外磁场作用

$$U = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B} = -\mu_{J_z} B = m_J g_J \mu_B B$$

$$E'_J = E_J + m_J g_J \mu_B B$$

无外磁场($B \rightarrow 0$)时, 此 $2J+1$ 个态简并

有外磁场时, 能级分裂为 $2J+1$ 条

原子的有效磁矩 $\vec{\mu}_J = -g_J \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J}$

朗德因子 $g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$

$$\mathcal{L} = \frac{\mu_B B}{hc} = \frac{eB}{4\pi m_e c} \quad \text{洛伦兹单位}$$

$B=1\text{T}$ 时, $\mathcal{L}=0.466 \text{ cm}^{-1}$

跃迁光谱

$$\begin{aligned} h\nu &= E'_{J_2} - E'_{J_1} \\ &= (E_{J_2} - E_{J_1}) + (m_{J_2} g_{J_2} - m_{J_1} g_{J_1}) \mu_B B \\ &= h\nu_0 + (m_{J_2} g_{J_2} - m_{J_1} g_{J_1}) \mu_B B \end{aligned}$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + (m_2 g_2 - m_1 g_1) \mathcal{L}$$

选择定则:

$$\left. \begin{aligned} \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta j &= 0, \pm 1 \end{aligned} \right\} \quad \begin{aligned} \Delta m &= m_{J_2} - m_{J_1} = 0, \pm 1 \\ \Delta J &= 0, 0 \not\leftrightarrow 0 \end{aligned}$$

外磁场中的原子

1. 外磁场中的能级和光谱

塞曼效应

强磁场中:

忽略自旋-轨道耦合, 轨道角动量 L 和自旋角动量 S 各自均为守恒量

$$\begin{aligned}\Delta E = U &= -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = \frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} \\ &= \frac{\mu_B B}{\hbar} (L_z + 2S_z) = (m_l + 2m_s) \mu_B B\end{aligned}$$

原子的能级按照 m_l 和 m_s 的不同组合产生分裂

选择定则:

$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta m_l = 0, \pm 1 \quad \Delta m_s = 0$$

帕邢-巴克(Paschen-Back)效应

加上外磁场后, 两个能级产生磁分裂

$$E_2' = E_2 + (m_{l2} + 2m_{s2}) \mu_B B$$

$$E_1' = E_1 + (m_{l1} + 2m_{s1}) \mu_B B$$

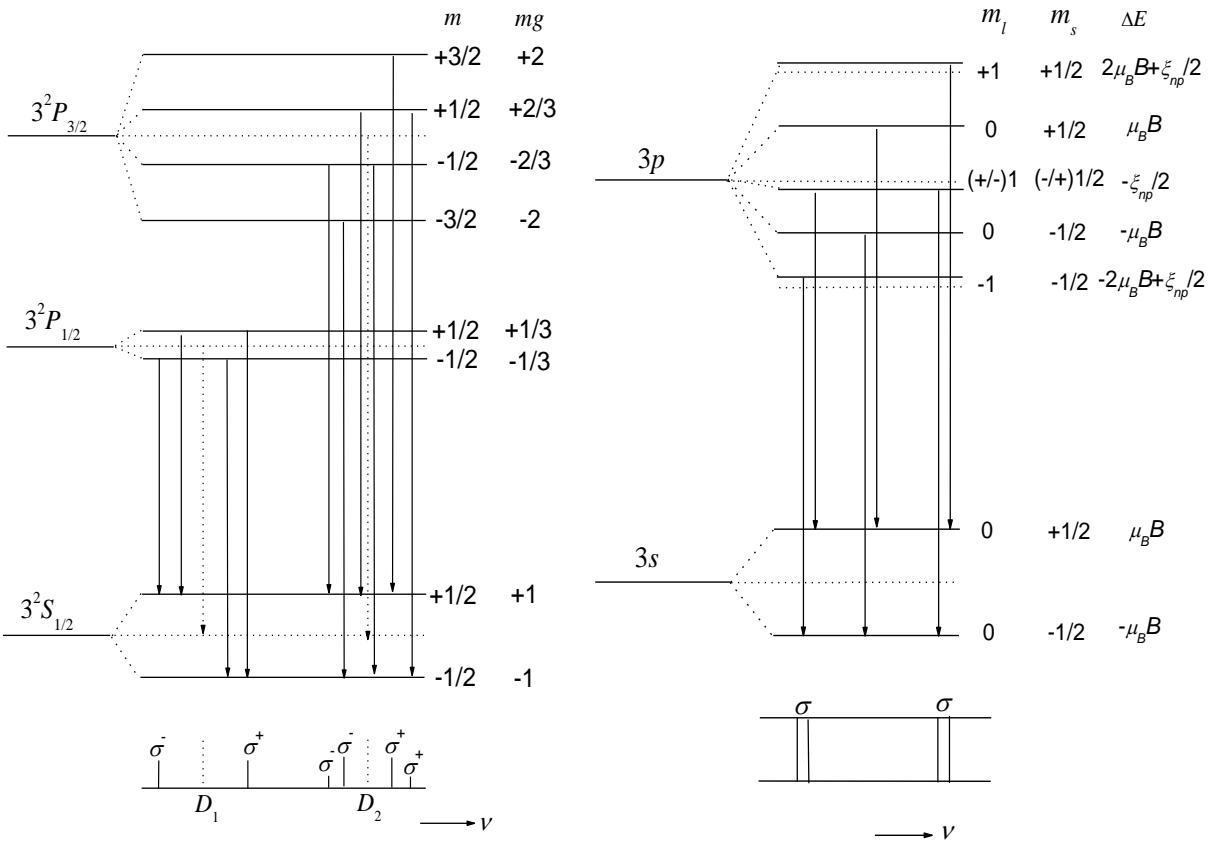
$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + \frac{\mu_B B}{hc} \Delta m_l = \begin{cases} \tilde{\nu}_0 + \mathcal{L}, & \Delta m_l = +1 \\ \tilde{\nu}_0, & \Delta m_l = 0 \\ \tilde{\nu}_0 - \mathcal{L}, & \Delta m_l = -1 \end{cases}$$

三条谱线, 表现为正常塞曼效应

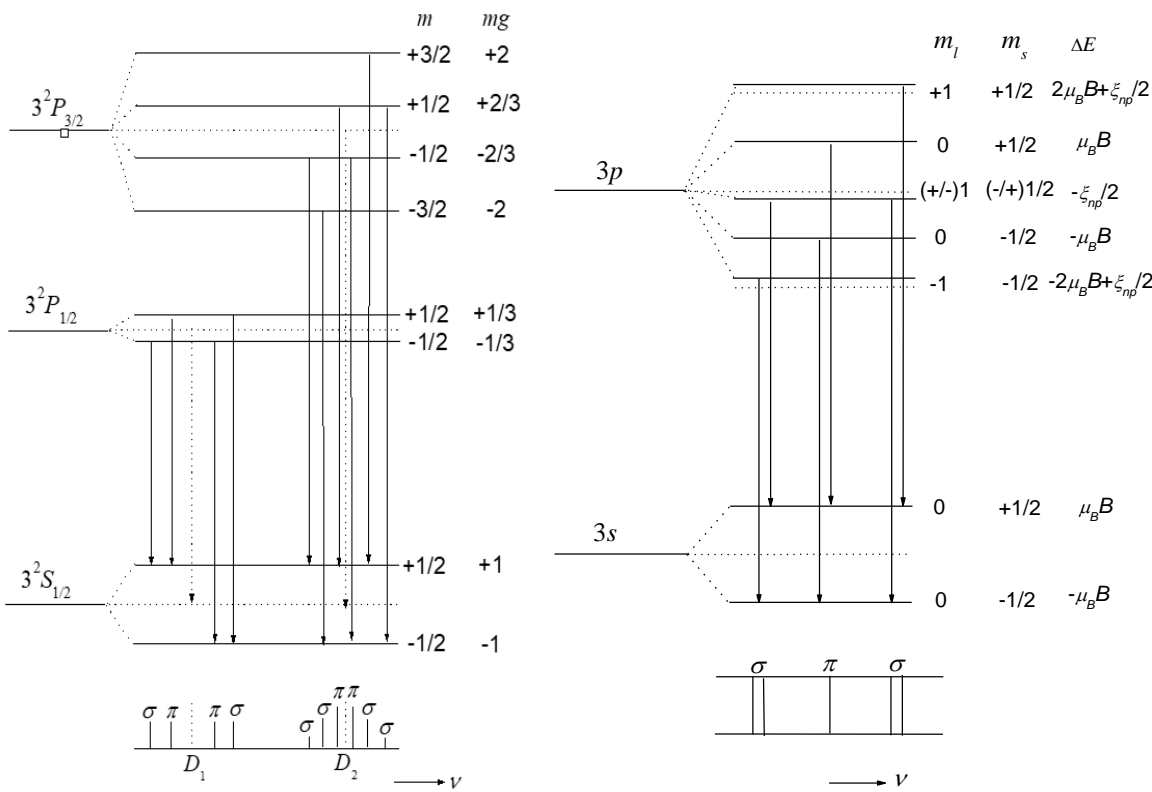
外磁场中的原子

拓展1：外磁场中的谱线的偏振特性

沿着磁场观测：只能看到 $\Delta m \neq 0$ 的谱线



垂直磁场观测：可以看到所有谱线，皆为线偏振



全部为线偏振光

全部为线偏振光

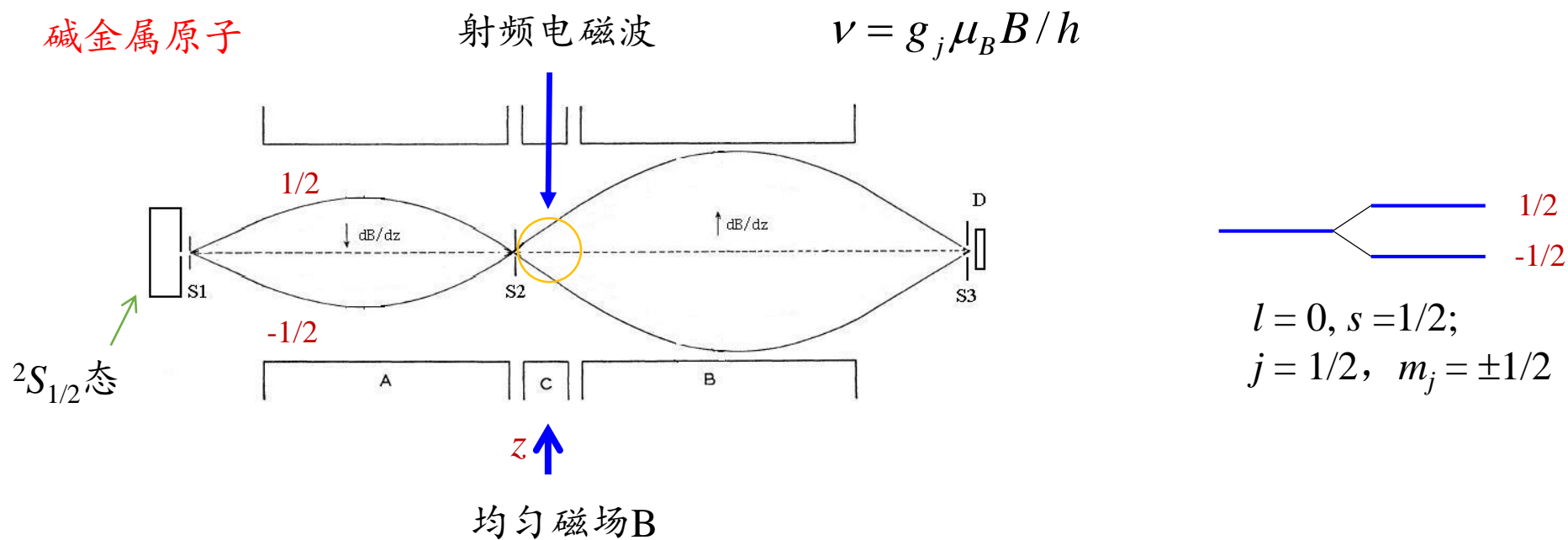
外磁场中的原子

拓展2: 原子束磁共振

原子在磁场中能级产生磁分裂, 弱场情况下, 能级间隔 $\Delta E = g_j \mu_B B$

在垂直于磁场方向加上一个频率为 ν 的电磁波 $\nu = g_j \mu_B B / h$

$E_0 = h\nu = \Delta E$ 相邻磁能级的间隔) 强烈的共振, 电磁波被吸收 (磁共振现象)



多电子原子

整体思路:

1. 先通过中心力场的独立粒子模型近似, 化为n个独立电子

2. 按照上述章节对单电子原子的讨论, 进行类似的讨论

➤ 求解薛定谔方程

➤ 对薛定谔方程的结果进行修正(LS耦合, jj耦合)

单电子能量
$$E_{nl} = -\frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 \frac{Z_{nl}^{*2}}{n^2} \quad 1 < Z_{nl}^* < Z$$

体系总能量
$$E^{(0)} = \sum_{i=1}^N E_{n_i l_i}$$

原子的总状态取决于各个独立电子的状态, 称为原子的电子组态

N个电子组态
$$n_1 l_1, n_2 l_2, \dots, n_N l_N$$

在考察第*i*个电子的时候, 将它看作是在原子核的库仑场和其它(N-1)个电子形成的球对称的平均场 $S(r_i)$ 中运动。

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + S(r_i) \right) - \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{i=1}^N S(r_i)$$

剩余静电势

薛定谔方程为
$$\hat{H}_0 u^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E^{(0)} u^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

分离变量
$$u^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N u(\mathbf{r}_i)$$

分解为N个单电子的薛定谔方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V(r_i) \right) u(\mathbf{r}_i) = E_i u(\mathbf{r}_i) \quad , \quad i = 1, 2, 3, \dots, N$$

多电子原子

1. 电子组态的能级修正

- **LS 耦合**: 剩余静电势远大于自旋-轨道相互作用。基态原子和轻原子的低激发态, 通常满足**LS耦合**
- **jj 耦合**: 自旋-轨道相互作用远大于剩余静电势。重原子或高激发态通常满足**jj耦合**

◆ LS 耦合

(1) 剩余静电势引起的电子组态能级分裂

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^{\nu} \vec{l}_i \quad \vec{L}^2 = L(L+1)\hbar^2$$

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^{\nu} \vec{s}_i \quad \vec{S}^2 = S(S+1)\hbar^2$$

(2) 进一步考虑自旋-轨道相互作用的修正

$$\begin{aligned} \vec{J} &= \vec{L} + \vec{S} & \vec{J}^2 &= J(J+1)\hbar^2 & J &= L+S, L+S-1, \dots, |L-S| \\ J_z &= M_J \hbar & M_J &= J, J-1, \dots, -J \end{aligned}$$

用 **$2S+1L_J$** 表示多重态能级的精细结构成分

同一多重态相邻能级的间隔为

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

相邻能级的间隔与它们中 **较大的 J** 成正比

朗德间隔定则

多电子原子

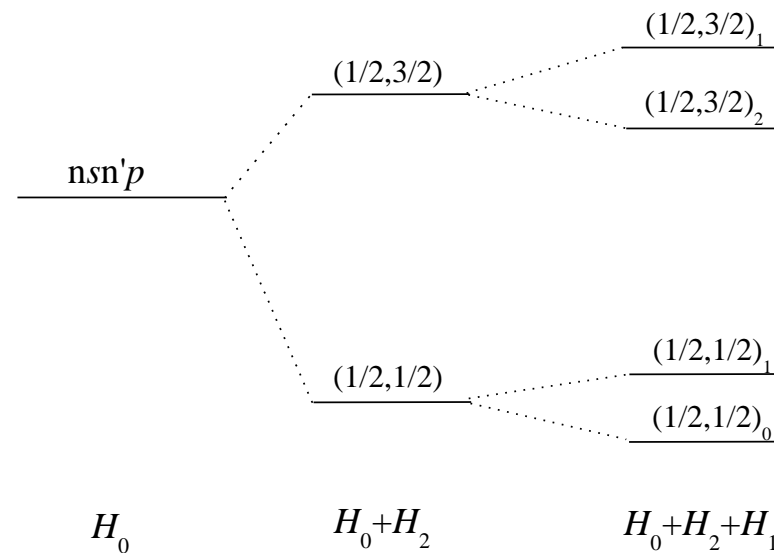
1. 电子组态的能级修正

◆ jj 耦合

- 自旋-轨道相互作用引起的电子组态能级分裂
- 电子可以看作各自独立地在中心场中运动
- 由于自旋-轨道相互作用，每个电子的 l 和 s 耦合成单个电子的总角动量 j $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$
- 中心力场近似下的电子组态能级的简并部分撤除，能级按照价电子 j_i 的不同组合产生分裂，其中最小的 j_i 组合的能级最低。
- 对于 ν 个电子的组态，通常用 (j_1, j_2, \dots, j_ν) 表示在 jj 耦合下的原子多重态
- 进一步考虑剩余静电势的修正，单电子的 j 不再是守恒量

引入总角动量
$$\mathbf{J} = \sum_{i=1}^{\nu} \mathbf{j}_i$$

相应的精细结构子项表示为: $(j_1, j_2, \dots, j_\nu)_J$



多电子原子

2. 多电子原子的跃迁定则

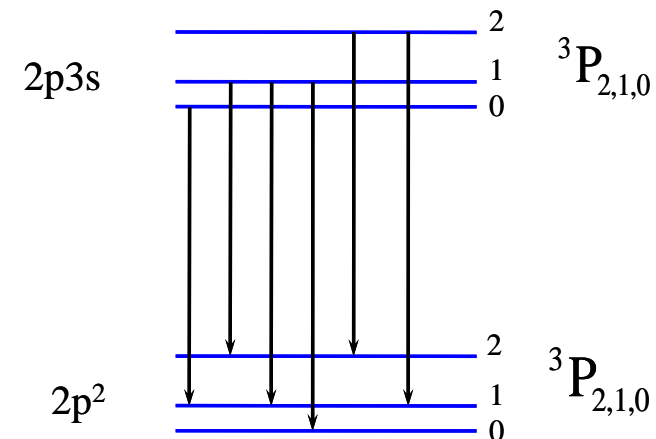
第一条选择定则：初末态的字称相反 $\Delta(\sum_i l_i) = \pm 1$ 无论LS还是jj耦合都遵循

LS耦合：

jj耦合（不需要掌握）：

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

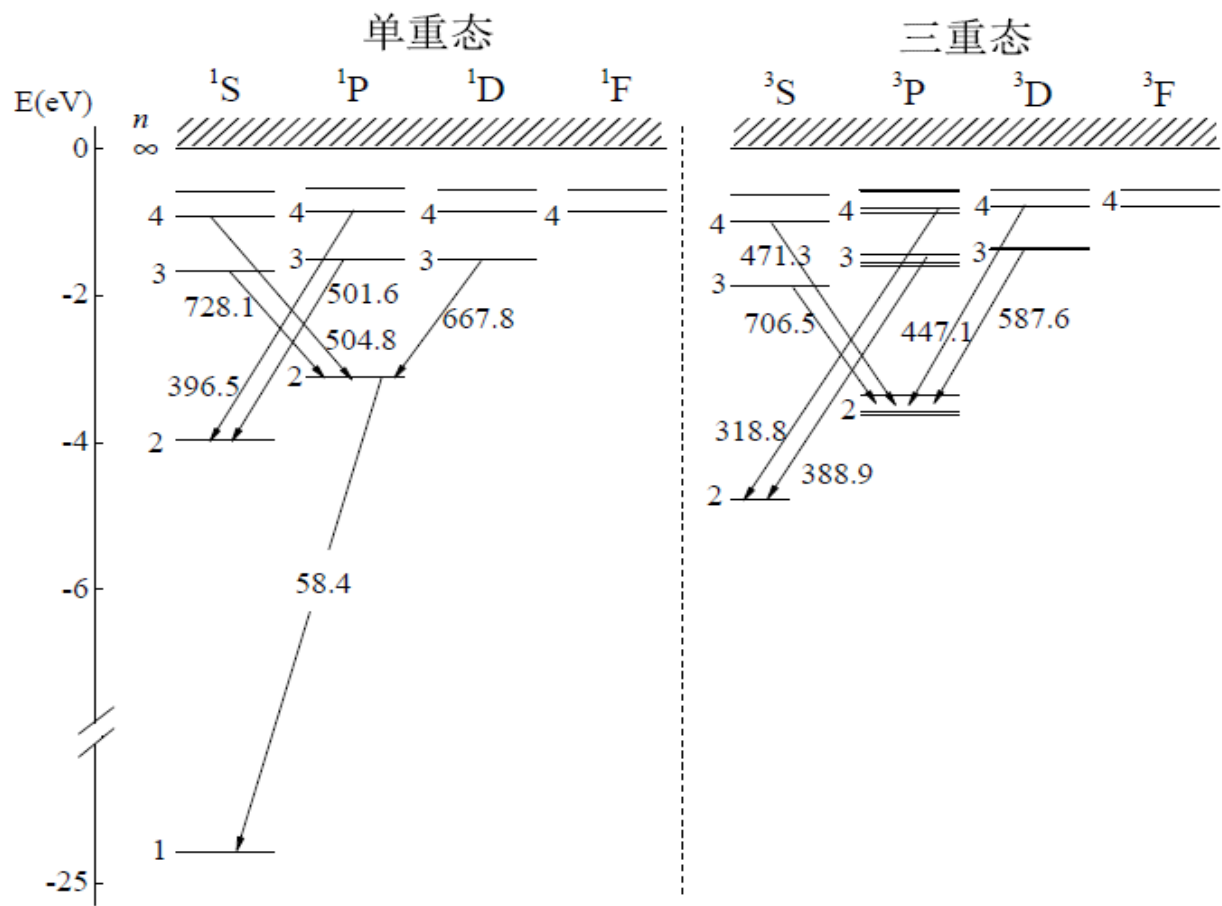
$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta(\sum_i l_i) = \pm 1 \\ \Delta j = 0, \pm 1 \quad (\text{跃迁电子}) \\ \Delta J = 0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0 \text{ 除外}) \\ \Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (\text{在 } \Delta J = 0 \text{ 时, } 0 \leftrightarrow 0 \text{ 除外}) \end{array} \right.$$



只有涉及与外场发生相互作用时才需考虑

多电子原子

拓展1: He原子的光谱



- 有两套能级。一套能级是单重结构，另一套为三重结构。实验中未发现两套能级之间的光谱跃迁。
- 三重态的能级比相应的单重态的能级低。
- $n=1$ 的原子态只有单态，不存在三重态。

拓展2: He原子光谱的解释—全同粒子, 交换效应和泡利不相容原理

全同粒子

- **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

• 玻色子

$$\psi_S(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) + \psi_\beta(q_1)\psi_\alpha(q_2)] \quad \text{交换对称}$$

$$\psi_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) - \psi_\beta(q_1)\psi_\alpha(q_2)] \quad \text{交换反对称}$$

◆ **Pauli不相容原理**: 在多电子原子中, 不能有任何两个电子处于完全相同的状态。

自旋单重态

原子中不能有任何两个电子具有完全相同的四个量子数

自旋三重态

泡利不相容原理的本质: 电子体系的波函数一定是交换反对称性的

多电子原子

拓展3: 核外电子的排布

(1) 能量最低 (2) Pauli不相容原理

处在相同 nl 状态 的电子: 轨道半径相同, 能量相同, 称为处在同一支壳层。

$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ 分别称为: s, p, d, f, g, h 支壳层。

处在相同 主量子数 n 状态的电子: 轨道半径相近, 能量相近, 称为处在同一壳层。

$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ 分别称为: K, L, M, N, O, P, Q 壳层。

支壳层可以容纳的最大电子数(或具有相同 n, l 量子数的最大电子数): $N_l = 2(2l + 1)$

每个壳层可以容纳的最大电子数(或具有相同 n 量子数的最大电子数) $N_n = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2n^2$

马德隆规则 Madelung's rule

➤ 对不同的支壳层, 按 $n+l$ 的值, 从小到大依次排列

➤ 对 $n+l$ 相同的支壳层, 按 n 的取值, 从小到大依次排列

多电子原子

拓展4：基态原子态的判断

洪特定则

- 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**
- S值相同的状态中，**L值最大**的原子态的能量最低。
- 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

互补的电子组态

$(nl)^{Y-v}$ 与 $(nl)^v$ 耦合出的原子态是一样的。 np^4 与 np^2 原子态一样

双原子分子

1. 能级

◆ 双原子分子的转动能级

$$E_J = \frac{\hat{L}^2}{2\mu R_e^2} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_e} \quad J = 0, 1, 2, 3\ldots \quad \Delta E_J = E_J - E_{J-1} = \frac{\hbar^2}{I_e} J$$

◆ 双原子分子的振动能级

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 \quad \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad v = 0, 1, 2, 3\ldots$$

考虑非谐性修正：分子振动振幅较大时，势能曲线偏离抛物线，需考虑高次修正

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) a - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 b \quad \text{其中 } a = h\nu_0, \quad b = \eta h\nu_0, \quad \eta \ll 1 \text{ 称为非谐性常数}$$

双原子分子

2: 光谱

双原子分子纯转动光谱

- 电子态相同(E_e 相同), 且处在同一振动态, E_v 相同, **仅转动能级 E_J 不同**
- 只有极性双原子分子 (例如HCl、HF、CO、NO等) 才有
- 位于**远红外和微波区域**

纯转动光谱的频率为:

$$\nu = \frac{\Delta E_J}{h} = \frac{E_J - E_{J-1}}{h} = \frac{\hbar}{2\pi I_e} J$$

以波数来表示:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\hbar}{2\pi I_e c} J = 2BJ$$

B 为转动常数:

$$B = \frac{\hbar}{4\pi I_e c}$$

纯转动跃迁的选择定则:

$$\Delta J = \pm 1$$

- 双原子分子的纯转动光谱是等间隔的!
- 相邻光谱线之间的距离为:

$$\Delta \tilde{\nu} = \frac{\hbar}{2\pi I_e c} = 2B$$

双原子分子

2: 光谱

双原子分子的振转光谱

- 电子态相同 (E_e 相同); 不同振动态, E_v 不同; 不同转动能级, E_J 不同
- 只有极性双原子分子 (例如 HCl、HF、CO、NO 等) 才有
- 位于红外区域

相应的振动跃迁的选择定则为:

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$$

$$\begin{aligned}\tilde{\nu} &= \frac{(E_{v'} + E_{J'}) - (E_{v''} + E_{J''})}{hc} = \frac{(E_{v'} - E_{v''})}{hc} + \frac{(E_{J'} - E_{J''})}{hc} \\ &= \tilde{\nu}_v + B' J'(J'+1) - B'' J''(J''+1) \\ &\approx \tilde{\nu}_v + B[J'(J'+1) - J''(J''+1)]\end{aligned}$$

$$\tilde{\nu}_v = \frac{(E_{v'} - E_{v''})}{hc}$$

R支: $\Delta J = +1$ 即 $J' = J + 1$

振转跃迁所辐射光子的波数: $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}(v' \leftarrow v) + 2B(J+1)$
 $J = 0, 1, 2, \dots$

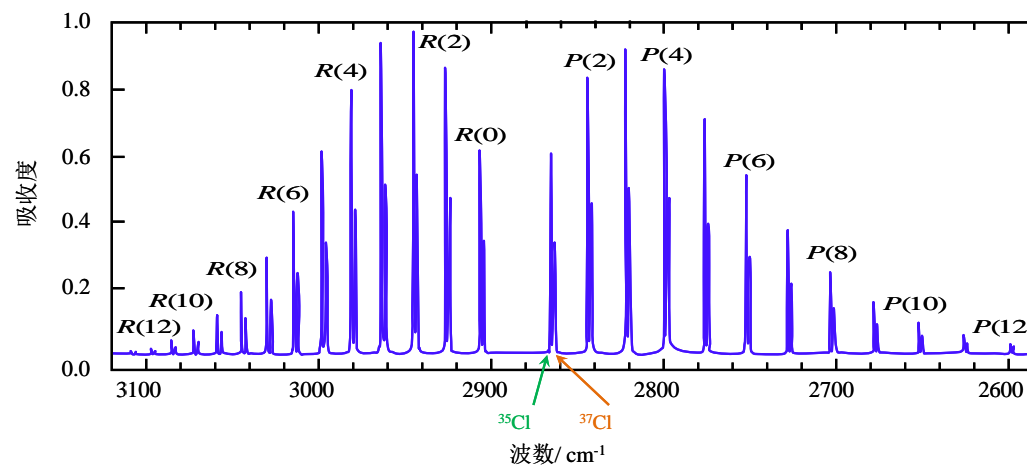
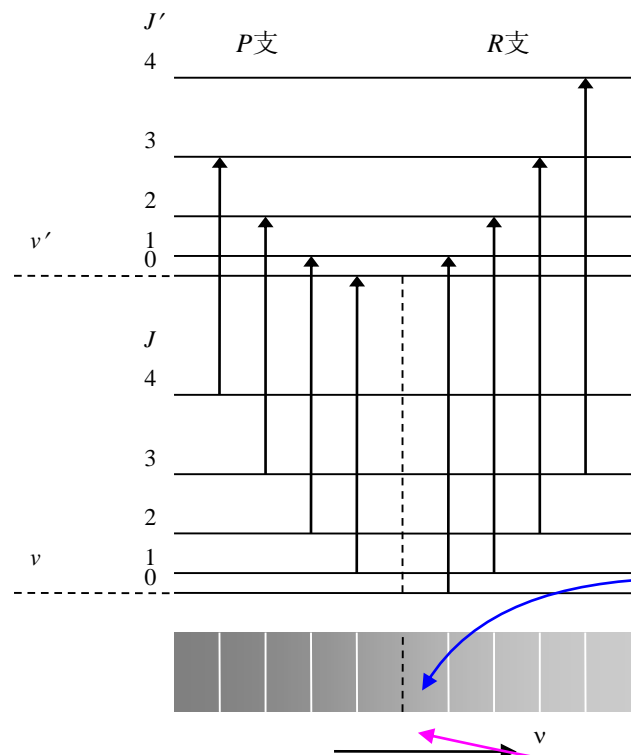
P支: $\Delta J = -1$ 即 $J' = J - 1$

振转跃迁所辐射光子的波数: $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}(v' \leftarrow v) - 2BJ$
 $J \cong 1, 2, 3, \dots$

双原子分子

2: 光谱

双原子分子的振转光谱



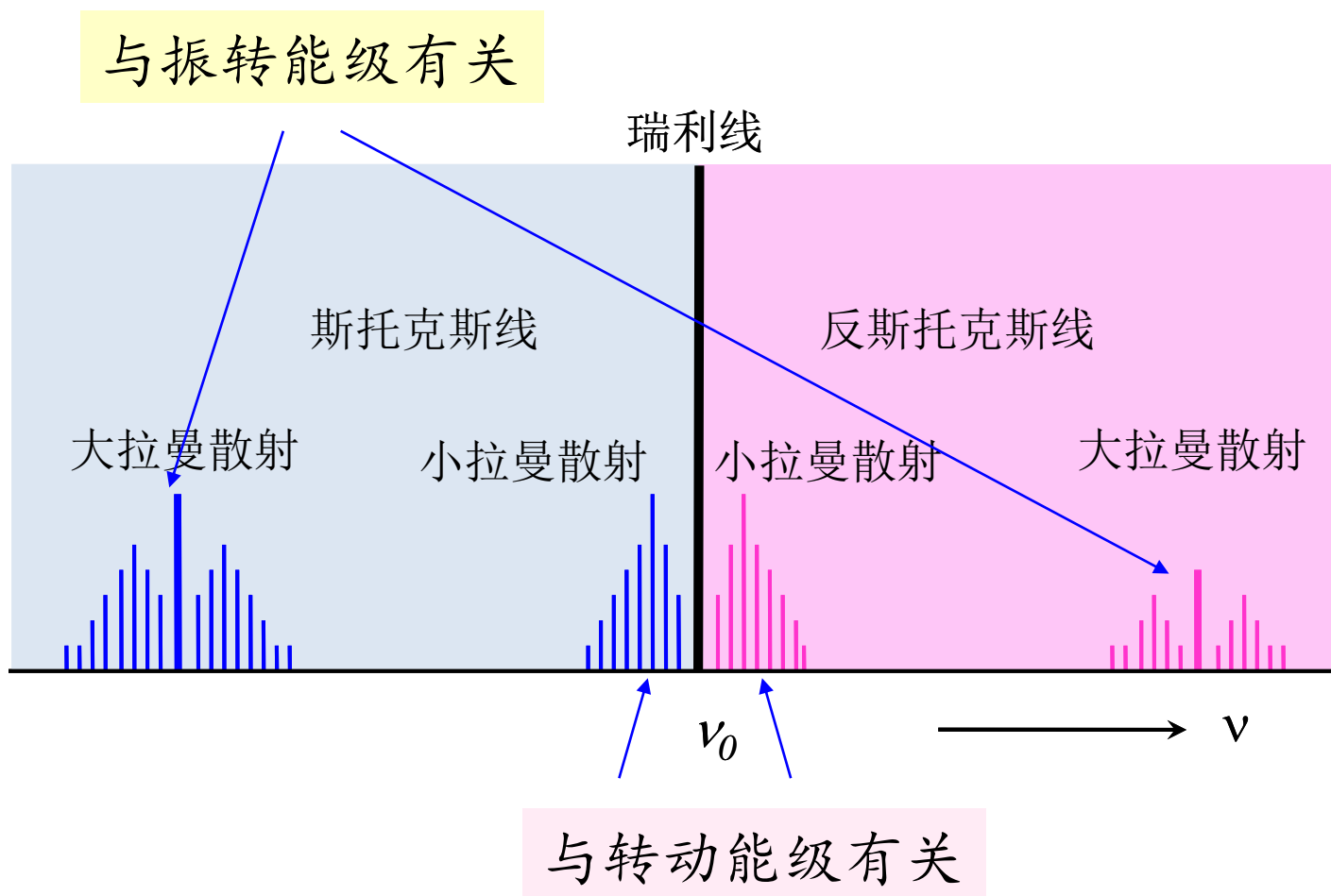
等间隔的，间隔为 $2B$

间隔为 $4B$

谱带基线，也称为“带心”或“带源”

双原子分子

拓展1: 拉曼散射——光与分子间的散射



散射光子的能量为:

瑞利线: $h\nu'_0 = h\nu_0$

斯托克斯线, : $h\nu'_0 = h\nu_0 - \Delta E$

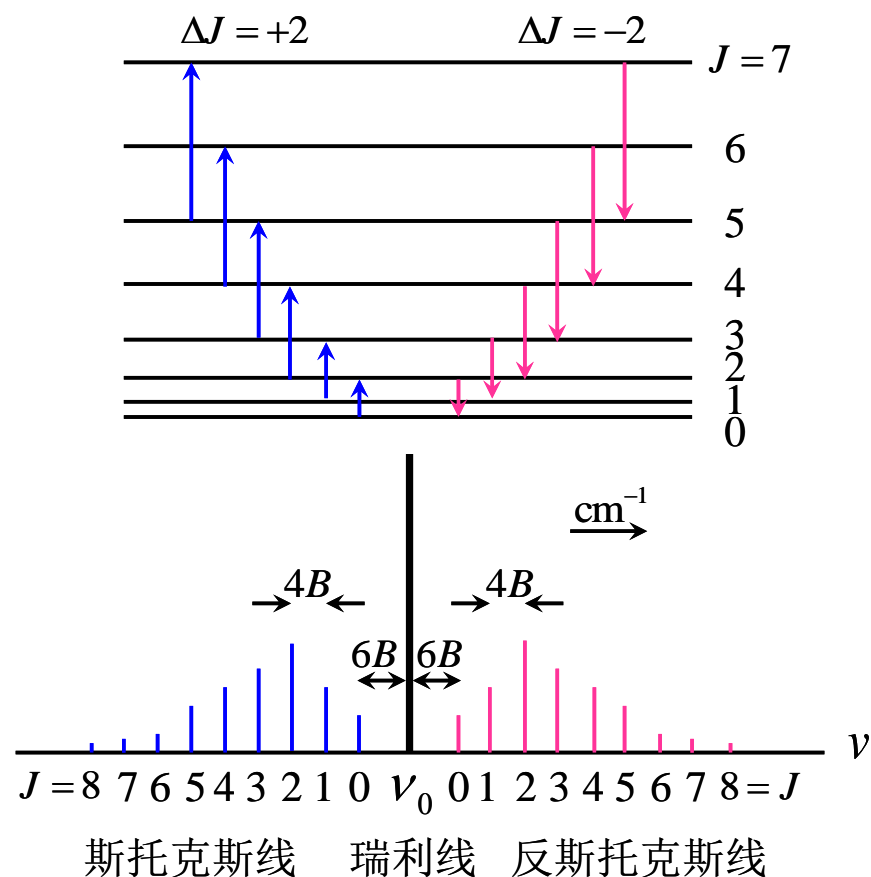
反斯托克斯线: $h\nu'_0 = h\nu_0 + \Delta E$

选择定则: $\Delta J = 0, \pm 2$

可研究同核双原子分子的振转能级结构!

双原子分子

拓展1: 拉曼散射——光与分子间的散射



小拉曼散射:

瑞利线 $\Delta J=0$ 与入射光重合

$$h\nu_0' = h\nu_0$$

斯托克斯线 $\Delta J=+2$:

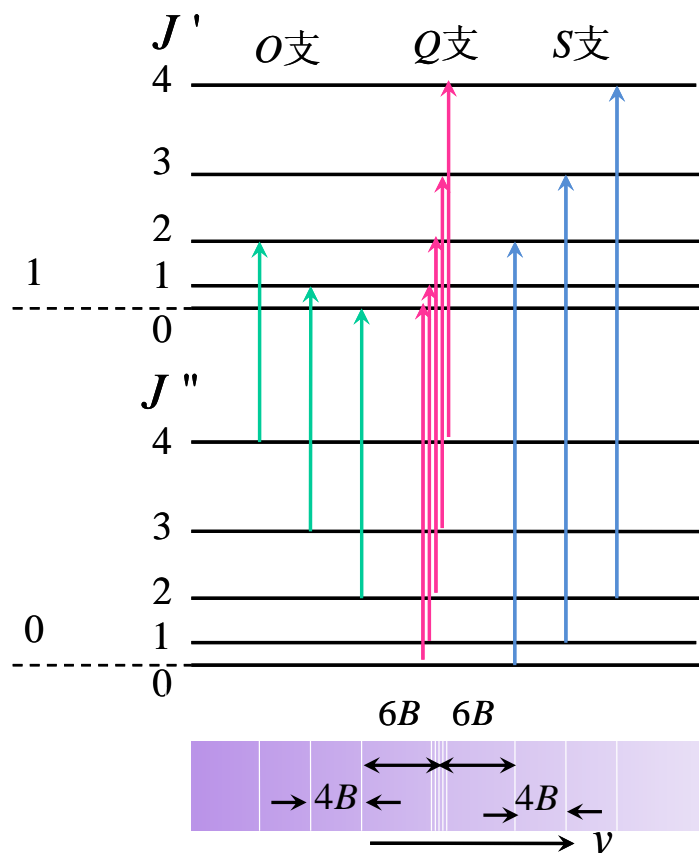
$$\begin{aligned} \Delta \tilde{\nu}_J &= \tilde{\nu}_J - \tilde{\nu}_0 = BJ(J+1) - B(J+2)(J+3) \\ &= -4B\left(\frac{3}{2} + J\right) = -(6 + 4J)B \end{aligned} \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

反斯托克斯线 $\Delta J=-2$:

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{\nu}_J &= \tilde{\nu}_J - \tilde{\nu}_0 = B(J+2)(J+3) - BJ(J+1) \\ &= 4B\left(\frac{3}{2} + J\right) = (6 + 4J)B \end{aligned} \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

双原子分子

拓展1: 拉曼散射——光与分子间的散射



大拉曼散射对应的跃迁和光谱

大拉曼散射:

S支 $\Delta J = +2$, $J' = J+2$:

$$\begin{aligned}\Delta \tilde{\nu}_S &= \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_S = \tilde{\nu}_i + B'(J+2)(J+3) - BJ(J+1) \\ &= \tilde{\nu}_i + 6B' + (5B' - B)J + (B' - B)J^2 \\ &\approx \tilde{\nu}_i + 2B(2J+3) \quad J=0,1,2,\dots\end{aligned}$$

O支 $\Delta J = -2$, $J' = J-2$:

$$\begin{aligned}\Delta \tilde{\nu}_O &= \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_O = \tilde{\nu}_i + [B'(J-2)(J-1) - BJ(J+1)] \\ &= \tilde{\nu}_i + 2B' - (3B' + B)J + (B' - B)J^2 \\ &\approx \tilde{\nu}_i - 2B(2J-1) \quad J=2,3,4,\dots\end{aligned}$$

Q支 $\Delta J = 0$, $J' = J$:

$$\begin{aligned}\Delta \tilde{\nu}_Q &= \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_Q = \tilde{\nu}_i + [B'J(J+1) - BJ(J+1)] \\ &= \tilde{\nu}_i + (B' - B)J + (B' - B)J^2 \\ &\approx \tilde{\nu}_i \quad J=0,1,2,\dots\end{aligned}$$