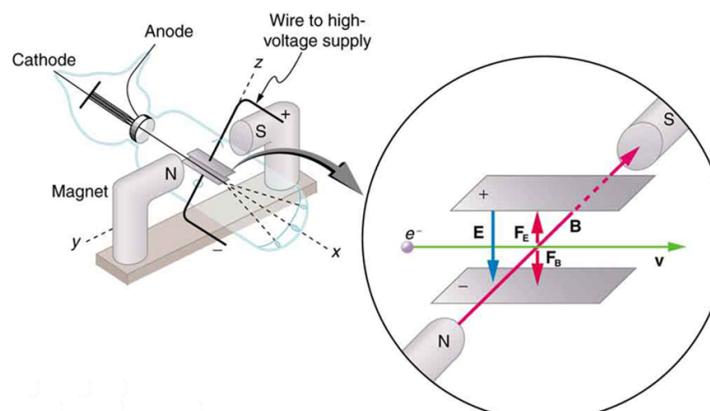
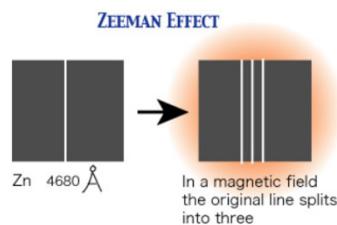


## 第六章 外场中的原子



## 1. 塞曼效应

1896年，荷兰物理学家塞曼发现：若把光源放入磁场中，则一条谱线就会分裂成几条，且分裂后的谱线成分是偏振的，这种现象称为**塞曼效应**。



Zeeman P, Nature, 1897, 55: 347-347.

## 1. 塞曼效应

One of the items in the Zeeman archive is a laboratory notebook that contains the first recorded observation of the Zeeman effect [8]. The entry is dated 2 September 1896 and is preceded by many pages of notes on totally unrelated experimental work. It opens with the words: 'Influence of magnetization on flame.' The notes that follow describe a very simple experiment: a piece of asbestos, soaked in a solution of kitchen salt, is put in a flame placed between the poles of a magnet. With the help of a grating, a spectrum is created. The yellow sodium D-lines appear as narrow and sharp lines. 'When the magnet is switched on', the description continues, 'the lines become wider until they are two to three times as wide'. This simple sentence describes the discovery something new. A publication describing his experiments was presented by Kamerlingh Onnes at the monthly meeting of Saturday 31 October of the Section of Sciences of the Dutch Academy of Sciences. In it Zeeman concluded:

The experiments have made it increasingly probable that absorption and thus also emission lines of a gaseous substance are widened by magnetic forces. [4]

A. J. Kox, Euro. J. Phys. 18 (1997) 139-144

asbesto: 石棉

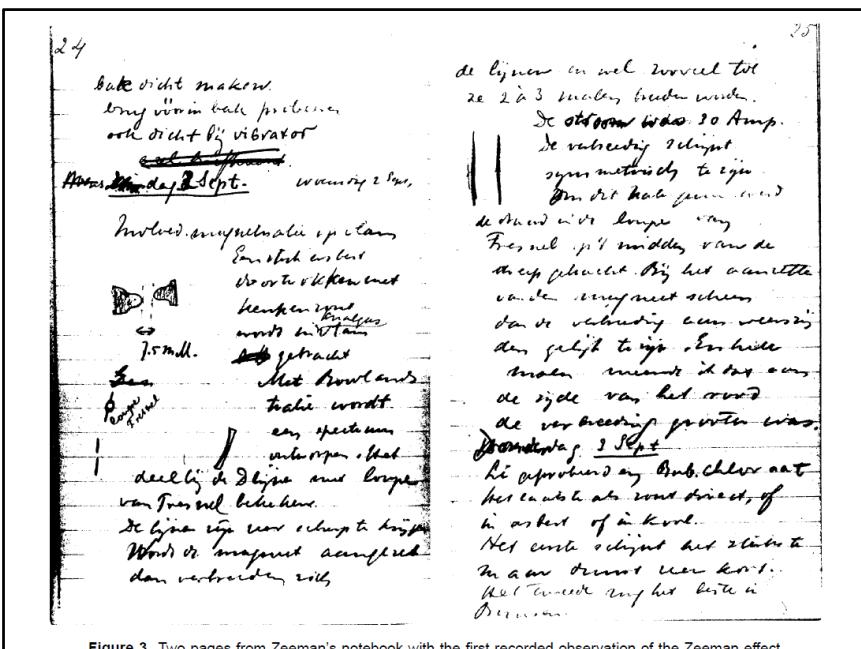


Figure 3. Two pages from Zeeman's notebook with the first recorded observation of the Zeeman effect.

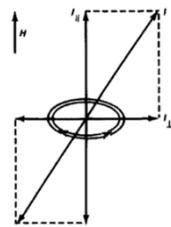
## 1. 塞曼效应 - 洛伦兹的解释

According to Zeeman's reminiscences [11], the Monday following the Saturday on which Zeeman's paper was submitted, a theoretical explanation of the effect was proposed by Lorentz, who had been present at the Academy meeting. The explanation is based on the following model. Atoms contain charged particles, harmonically bound to a centre. They are called 'ions'. The frequencies of their vibrations correspond to the frequencies of the spectral lines of the substance in question. When a magnetic field is applied, the vibrating particles will experience a Lorentz force, in addition to the harmonic force. For a field in the  $z$ -direction the equations of motion take the following form:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx + \frac{eH}{c} \frac{dy}{dt} \quad (1)$$

$$m \frac{d^2y}{dt^2} = -ky - \frac{eH}{c} \frac{dx}{dt} \quad (2)$$

$$m \frac{d^2z}{dt^2} = -kz. \quad (3)$$



洛伦兹(H.A.Lorentz)用经典的“电子论”对光谱线在磁场中的三分裂现象作出了理论解释。

无外磁场：电子在原子中看作线性谐振子，频率 $v_0$ ，发射相同频率的电磁波。

有外磁场：线性谐振分解为沿磁场方向的线性谐振，和垂直磁场方向相反的两个圆周运动。沿磁场方向的线性谐振不受磁场影响，仍发射 $v_0$ 的电磁波。圆周运动则受磁场影响，发射 $v_0 \pm \Delta v$ 的电磁波。

## 1. 塞曼效应 - 洛伦兹的解释

The general solution of the last equation is:

$$z = a \cos(\omega_0 t + p) \quad (4)$$

with  $a$  and  $p$  constants and  $\omega_0 = 2\pi\sqrt{k/m}$ . For the  $x$  and  $y$  motions two sets of solutions are found:

$$x = a_1 \cos(\omega_1 t + p_1) \quad (5)$$

$$y = -a_1 \sin(\omega_1 t + p_1) \quad (6)$$

and

$$x = a_2 \cos(\omega_2 t + p_2) \quad (7)$$

$$y = a_2 \sin(\omega_2 t + p_2). \quad (8)$$

The new frequencies  $\omega_1$  and  $\omega_2$  are found from:

$$\omega_1^2 - \frac{eH}{mc}\omega_1 = \omega_0^2 \quad (9)$$

$$\omega_2^2 + \frac{eH}{mc}\omega_2 = \omega_0^2. \quad (10)$$

## 1. 塞曼效应

塞曼在1896-1897年几个月的时间里：

1. 发现了谱线在磁场中被展宽
2. 被展宽的谱线边界上的光有偏振，验证了洛伦兹的解释
3. 测量了原子中谐振子的荷质比，比氢离子大1000倍

进一步的实验研究发现，展宽的谱线包含三条分裂的谱线，正如洛伦兹的理论预言。

## 1. 塞曼效应

### The Nobel Prize in Physics 1902

"in recognition of the extraordinary service they rendered by their researches into the influence of magnetism upon radiation phenomena"



Hendrik Antoon Lorentz  
1/2 of the prize

Leiden University  
Leiden, the Netherlands  
b. 1853  
d. 1928



Pieter Zeeman  
1/2 of the prize  
Amsterdam University  
Amsterdam, the Netherlands  
b. 1865  
d. 1943

## 1. 塞曼效应

### 反常塞曼效应

实验发现，光谱分裂的数目不一定是3条

例如：在弱的外磁场中垂直于磁场方向观测钠原子的黄色光谱线发现， $589.6\text{ nm}$  的  $D_1$  线分裂为4条，而  $589.0\text{ nm}$  的  $D_2$  线则分裂为6条。

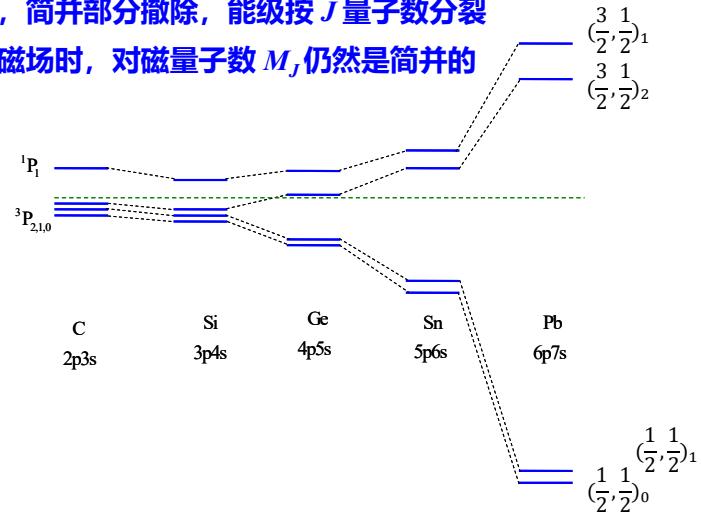


anomalous Zeeman effect

经典的 ~~电子论~~ → 引入电子自旋的量子力学

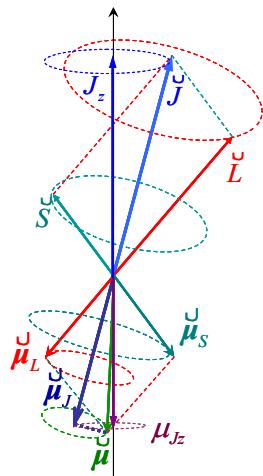
## 1. 塞曼效应

- 电子组态能级在考虑剩余静电势和自旋 - 轨道耦合能修正后，简并部分撤除，能级按  $J$  量子数分裂
- 无磁场时，对磁量子数  $M_J$  仍然是简并的



## 1. 塞曼效应 - 原子磁矩

塞曼效应就是原子磁矩与外磁场发生相互作用，导致了原子能级和原子光谱线的分裂现象。



原子总磁矩:

$$\overset{J}{\mu} = \overset{J}{\mu}_L + \overset{J}{\mu}_S = -\frac{\mu_B}{A}(g_l \overset{J}{L} + g_s \overset{J}{S})$$

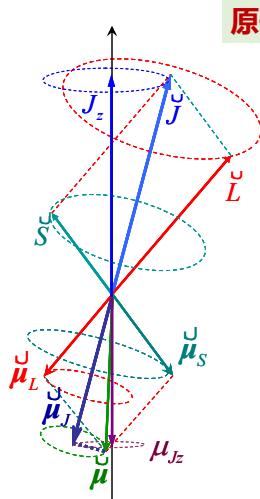
$$g_l = 1, g_s = 2$$

$$\overset{F}{\mu} = -\frac{\mu_B}{A}(L + 2S) = -\frac{\mu_B}{A}(J + S)$$

$$\frac{dJ^F}{dt} = 0, \quad \frac{dS^F}{dt} = \xi(r) J \times S$$

$$\frac{d\mu^F}{dt} \neq 0 \quad \text{原子总磁矩不是守恒量}$$

## 1. 塞曼效应 - 原子磁矩



原子总磁矩:

$$\vec{\mu} = -\frac{\mu_B}{A} (\vec{L} + 2\vec{S}) = -\frac{\mu_B}{A} (\vec{J} + \vec{S})$$

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} \neq 0 \quad \text{原子总磁矩不是守恒量}$$

原子磁矩: 原子总磁矩在 J 上的分量

$$\vec{\mu}_J = \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{J}}{J^2} \vec{J}$$

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \xi(r) \vec{J} \times \vec{S} \rightarrow \frac{d\vec{S}}{dt} \cdot \vec{J} = 0$$

$$\frac{d\vec{\mu}_J}{dt} = 0 \quad \text{原子磁矩是守恒量}$$

### 1. 塞曼效应 - 原子磁矩

$$\text{原子总磁矩} \quad \vec{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S}) = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{J} + \vec{S})$$

$$\text{在 } \vec{J} \text{ 方向上分量: } \vec{\mu}_J = \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{J}}{\vec{J}^2} \vec{J} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{(\vec{J}^2 + \vec{S} \cdot \vec{J})}{\vec{J}^2} \vec{J}$$

$$\overset{\text{F}}{L^2} = (\overset{\text{F}}{J} - \overset{\text{F}}{S})^2 = \overset{\text{F}}{J^2} + \overset{\text{F}}{S^2} - 2\overset{\text{F}}{J} \cdot \overset{\text{F}}{S}$$

$$\overset{\text{F}}{J \cdot S} = \frac{1}{2} (\overset{\text{F}}{J^2} + \overset{\text{F}}{S^2} - \overset{\text{F}}{L^2})$$

$$\overset{\text{J}}{\mu_J} = -\frac{\mu_B}{A} (1 + \frac{\overset{\text{J}}{J^2} + \overset{\text{J}}{S^2} - \overset{\text{J}}{L^2}}{2\overset{\text{J}}{J^2}}) \cdot \overset{\text{J}}{J} = -g_J \frac{\mu_B}{A} \overset{\text{J}}{J}$$

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

### 1. 塞曼效应 - 原子磁矩

$$\mu_J^J = -g_J \frac{\mu_B}{A} J$$

$$\mu_J = -g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B$$

$$\mu_{Jz} = -m_J g_J \mu_B \quad m_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J$$

上述推导是在假设外磁场远远小于原子内部磁场的情况下获得的，也即外磁场很弱，并不破坏自旋-轨道耦合的情况。因此朗德因子只适用于弱外磁场的情形。

LS 耦合的最后一步也是自旋-轨道相互作用，所以上述公式对于 LS 耦合也适用。

### 1. 塞曼效应

➤ 弱磁场中:  $U = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B} = -\mu_{Jz} B$

$$U = m_J g_J \mu_B B \quad m_J: \text{磁量子数}$$

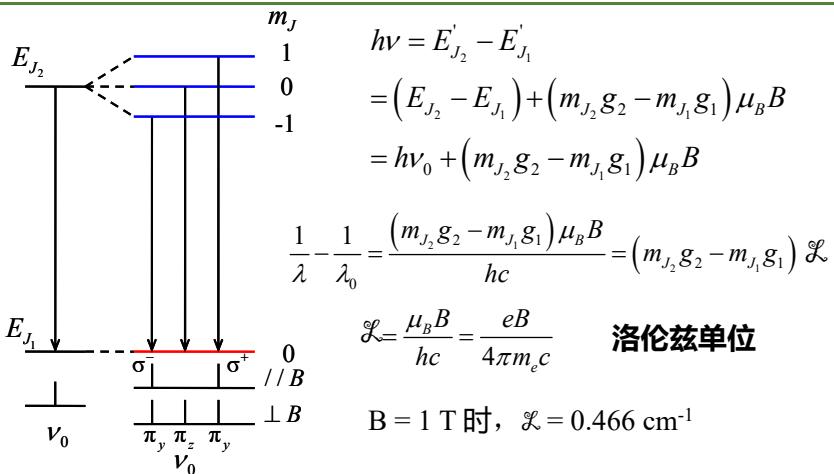
忽略相对论修正中的动能与势能修正项, 外磁场中原子的总哈密顿量:

$$H = H_0 + H_{LS} - \vec{\mu}_J \cdot \vec{B}$$

总能量:  $E'_J = E_J + m_J g_J \mu_B B$

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

### 1. 塞曼效应 – 弱磁场



**磁量子数选择定则:**  $\Delta m = m_{J_1} - m_{J_2} = 0, \pm 1$  (当  $\Delta J = 0, 0 \neq 0$ )

## 1. 塞曼效应 – 偏振特性

### 塞曼效应的发射光谱具有偏振特性

➤ 沿着外磁场方向观察:

只能看到  $\Delta m = \pm 1$  对应的谱线，均为圆偏振光

$\Delta m = -1$ , 左旋圆偏振光,  $\sigma^+$

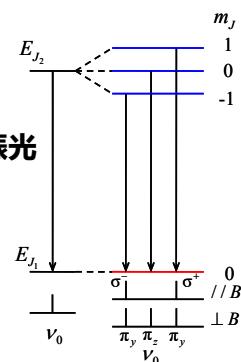
$\Delta m = +1$ , 右旋圆偏振光,  $\sigma^-$

➤ 垂直外磁场方向观察:

能看到  $\Delta m = 0, \pm 1$  对应的谱线，均为线偏振光

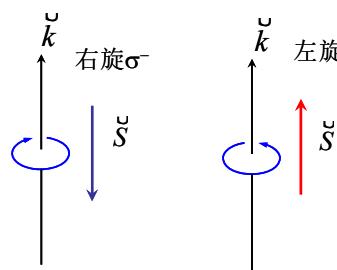
$\Delta m = 0$ , 偏振方向沿外磁场方向 z:  $\pi_z$

$\Delta m = \pm 1$ , 垂直于观测方向 x 与外磁场方向 z:  $\pi_y$



## 1. 塞曼效应 – 偏振特性

光子具有自旋，其自旋量子数  
 $S = 1, S_z = \pm 1$



➤  $S_z = 0$  代表纵波，但电磁波是横波，故不存在  $S_z = 0$  的本征态

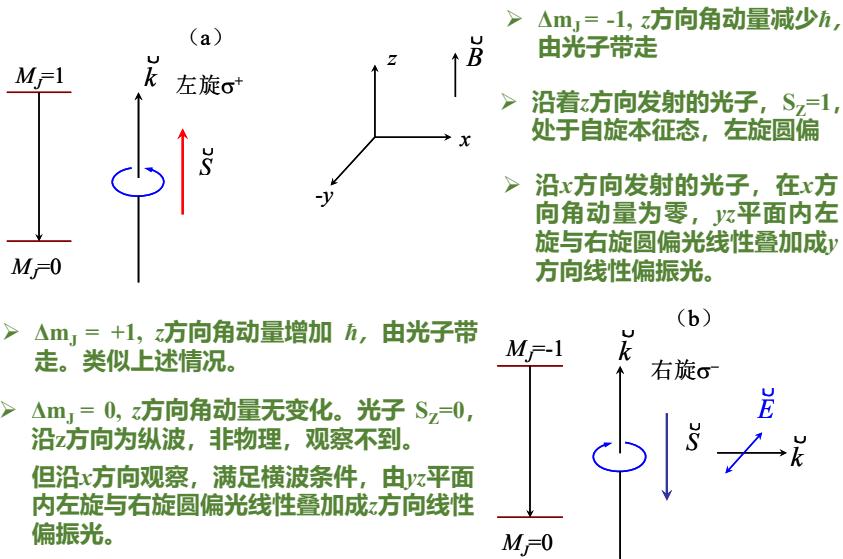
➤ 只有在光传播方向上  $S_z = \pm 1$  的光子才处于其自旋本征态，分别对应左旋与右旋偏振光

➤  $S_z \neq \pm 1$  的光子处于自旋叠加态

光子的自旋本征态

处于自旋本征态时，光子的自旋角动量 ( $S_z$ ) 与电矢量的旋转方向组成右手螺旋定则。

## 1. 塞曼效应 – 偏振特性



### 1. 塞曼效应 – 弱磁场

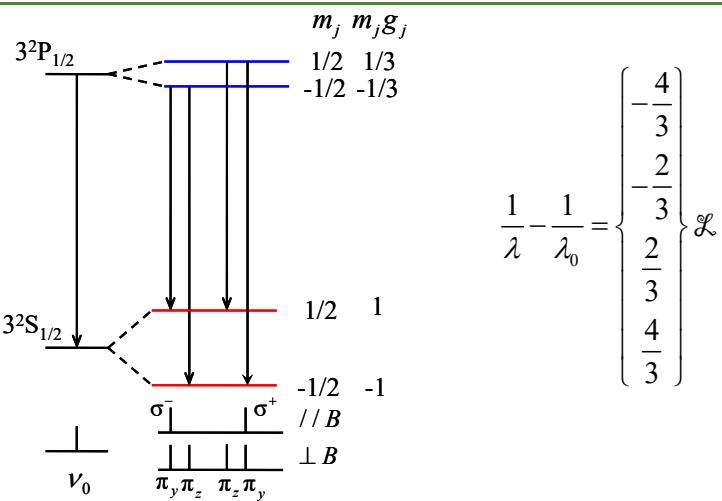
例：试分析钠原子 $3^2P_{3/2,1/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ 跃迁在弱外磁场中的分裂情况，并给出其发射光谱。

解：朗德因子： $3^2S_{1/2}: g_{j_1} = 1 + \frac{\frac{1}{2} \times \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \times \frac{3}{2} - 0}{2 \times \frac{1}{2} \times \frac{3}{2}} = 2$

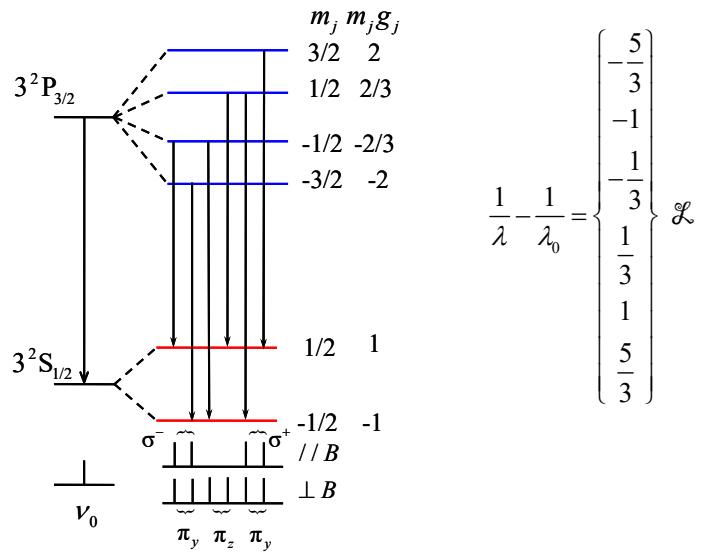
$$3^2P_{1/2}: g_{j_2} = 1 + \frac{\frac{1}{2} \times \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \times \frac{3}{2} - 1 \times 2}{2 \times \frac{1}{2} \times \frac{3}{2}} = \frac{2}{3}$$

$$3^2P_{3/2}: g_{j_2} = 1 + \frac{\frac{3}{2} \times \frac{5}{2} + \frac{1}{2} \times \frac{3}{2} - 1 \times 2}{2 \times \frac{3}{2} \times \frac{5}{2}} = \frac{4}{3}$$

### 1. 塞曼效应 – 弱磁场

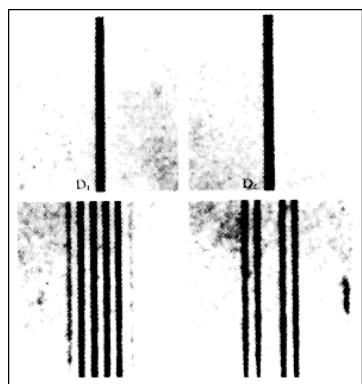


### 1. 塞曼效应 – 弱磁场



## 1. 塞曼效应 – 弱磁场

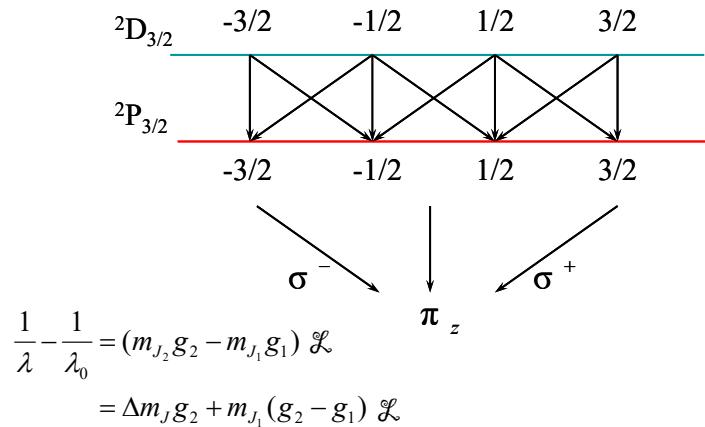
$$\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} = \left\{ \begin{array}{c} -\frac{5}{3} \\ -1 \\ -\frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} \\ 1 \\ \frac{5}{3} \end{array} \right\} \mathcal{L}$$



$$\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} = \left\{ \begin{array}{c} -\frac{4}{3} \\ -\frac{2}{3} \\ \frac{2}{3} \\ \frac{4}{3} \end{array} \right\} \mathcal{L}$$

### 1. 塞曼效应 – 弱磁场

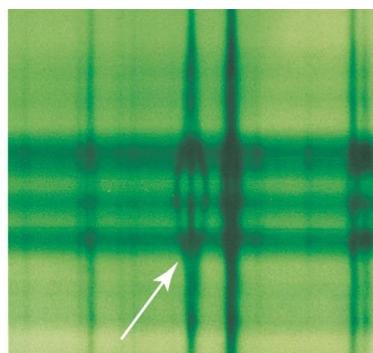
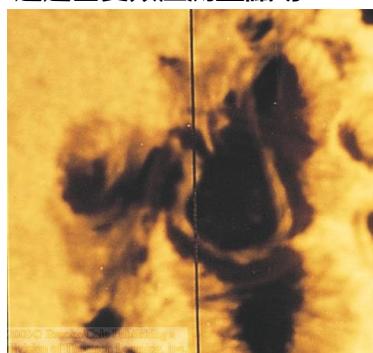
对于  $J$  量子数较大的能级，可用格罗春图判断



## 1. 塞曼效应 – 弱磁场

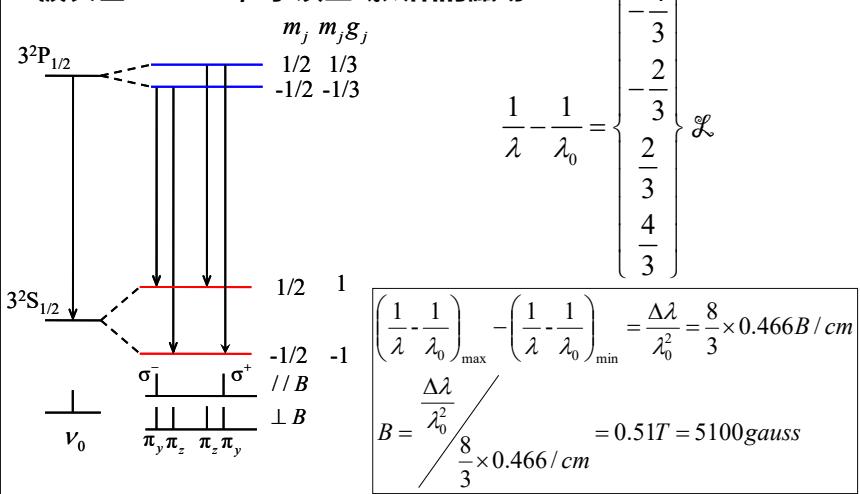
太阳黑子中的磁场

通过塞曼效应测量磁场



### 1. 塞曼效应 – 弱磁场

探测从太阳某一区域发射的钠黄光D1线，发现最短波长和最长波长差0.022 nm，求该区域太阳的磁场



## 2. 帕邢-巴克 (Paschen-Back) 效应

原子光谱在强外磁场中的分裂现象被称为帕邢-巴克效应

在强外磁场条件下，电子的轨道磁矩和自旋磁矩与外磁场耦合要比两者之间的耦合强得多，这时可以认为外磁场已经破坏了自旋-轨道耦合。

$$\mu = \mu_l + \mu_s = -\frac{\mu_B}{A} (g_l l + g_s s)$$
$$\mu_z = -\frac{\mu_B}{A} (g_l L_z + g_s S_z) = -(m_l + 2m_s) \mu_B$$
$$U = -\mu \cdot \vec{B} = (m_l + 2m_s) \mu_B B$$

## 2. 帕邢-巴克 (Paschen-Back) 效应

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = (m_l + 2m_s)\mu_B B$$

**选择定则:**  $\begin{cases} \Delta m_s = 0 \\ \Delta m_l = 0, \pm 1 \end{cases}$

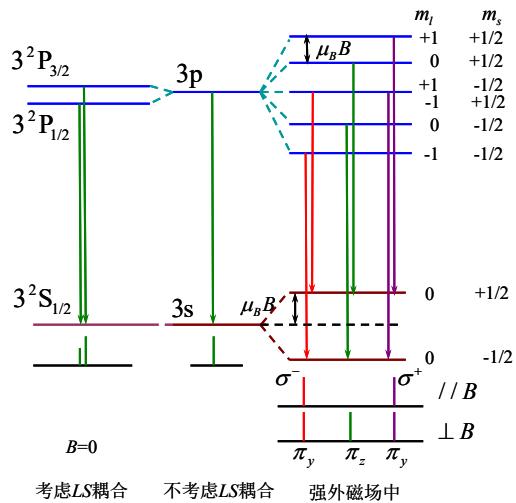
**光谱分裂:** 
$$\begin{aligned} h\nu &= E'_2 - E'_1 \\ &= [E_2 + (m_{l_2} + 2m_{s_2})\mu_B B] - [E_1 + (m_{l_1} + 2m_{s_1})\mu_B B] \\ &= (E_2 - E_1) + (m_{l_2} - m_{l_1})\mu_B B \\ &= h\nu_0 + \Delta m_l \mu_B B \end{aligned}$$

**三条谱线，表现为正常塞曼效应**

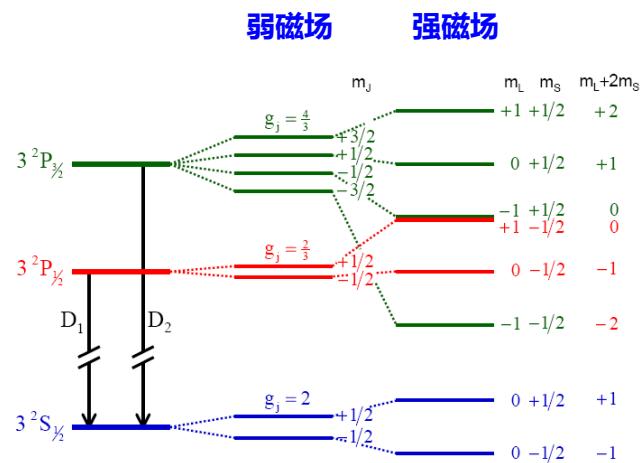
## 2. 帕邢-巴克 (Paschan-Back) 效应

例：试分析强外磁场条件下钠原子 $3p \rightarrow 3s$ 跃迁的发射光谱。

解：



## 2. 帕邢-巴克 (Paschan-Back) 效应



## 2. 帕邢-巴克 (Paschan-Back) 效应

如何判断外磁场是强还是弱呢？以原子内部磁场为标准  
碱金属原子最外层电子感受到的内磁场

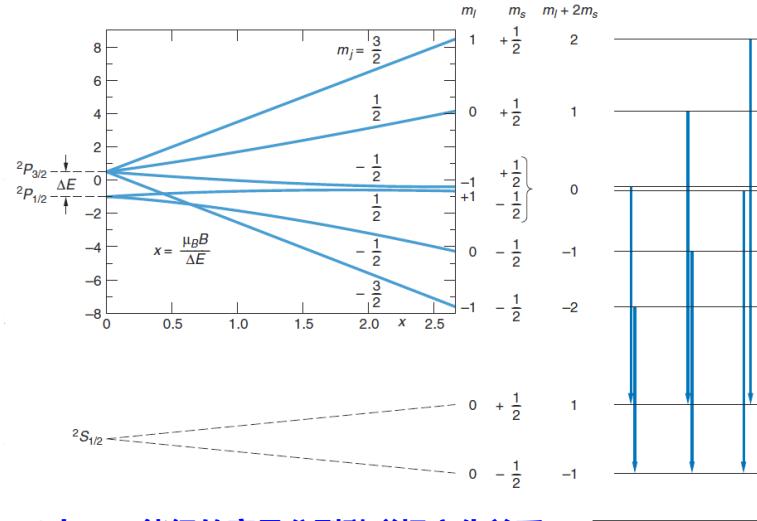
$$U = -\vec{\mu}_S \cdot \vec{B}_{\text{内}} = m_S g_S \mu_B B_{\text{内}} \quad m_S = \pm \frac{1}{2}$$

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

原子	Li	Na	K	Rb	Cs
能级分裂 (cm <sup>-1</sup> )	0.34	17.2	57.7	237.6	554.1
B <sub>内</sub> (T)	0.728	38.8	121	509.0	1187

实际情况往往介于两者之间

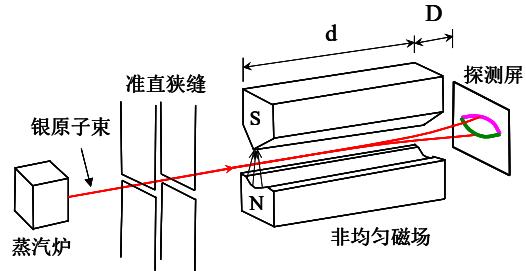
## 2. 帕邢-巴克 (Paschan-Back) 效应



### 3. 斯特恩—盖拉赫实验的再讨论

计入自旋-轨道相互作用后，原子在非均匀外磁场中受到的作用力

$$F_z = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z} = -m_j g_j \mu_B \frac{\partial B}{\partial z}$$



### 3. 斯特恩—盖拉赫实验的再讨论

例：斯特恩—盖拉赫实验中所用的原子为银原子，银原子蒸汽炉的加热温度为 1320 K。不均匀磁场区的长度  $d$  为 0.1 m，磁场梯度  $dB/dz = 2300 T/m$ 。如果冷凝屏放在磁场的末端，那么银原子在冷凝屏上两条斑纹的间距为多少？

解： 银原子基态的电子组态为：

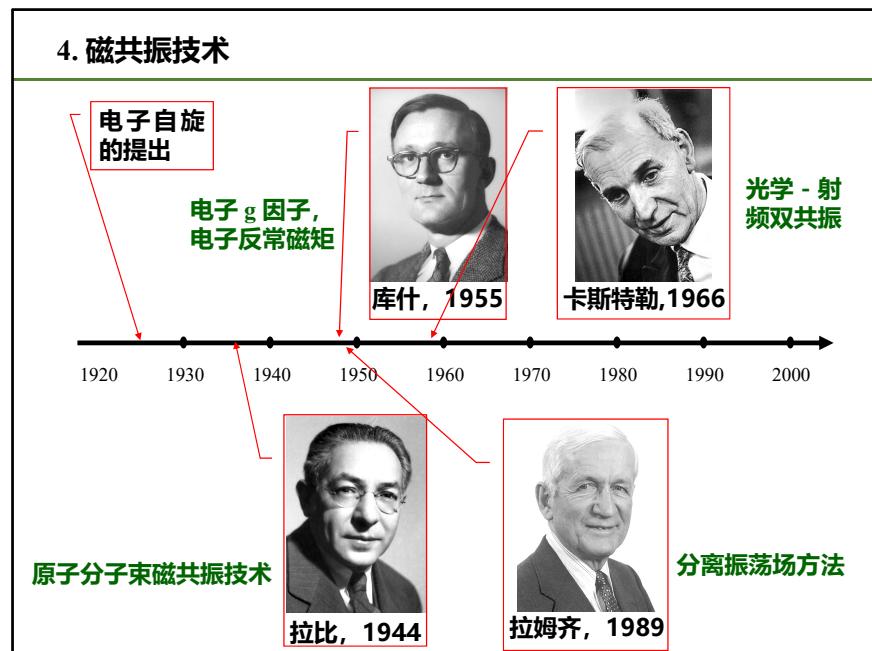
$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1 \quad 5^2S_{1/2}$$

$$g_j = 1 + \frac{\frac{1}{2} \times \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \times \frac{3}{2} - 0 \times 1}{2 \times \frac{1}{2} \times \frac{3}{2}} = 2 \quad \mu_{j_z} = -m_j g_j \mu_B = \pm \mu_B$$

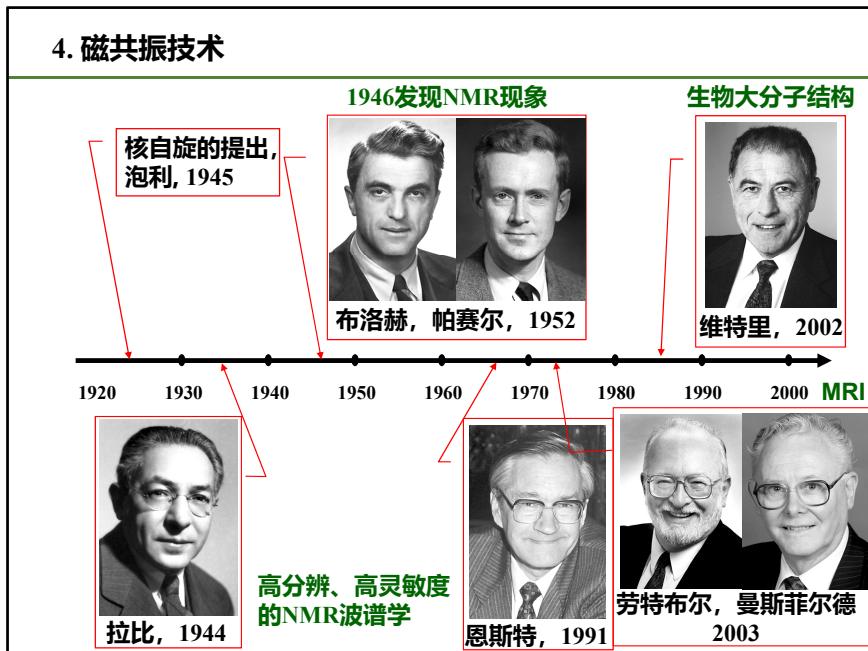
$$v = \sqrt{\frac{3kT}{M}} \quad S = \frac{1}{2} a t^2 = \frac{1}{2} \frac{F_z}{M} \left( \frac{d}{v} \right)^2 = \frac{1}{2} \left( \mu_z \frac{dB}{dz} \right) \frac{d^2}{3kT} = 0.002 \text{ m}$$

$$L = 2S = 4 \text{ mm}$$

#### 4. 磁共振技术



#### 4. 磁共振技术



#### 4. 磁共振技术 - 磁矩在外磁场中的运动

The diagram illustrates the precession of a magnetic dipole moment vector  $\vec{J}$  in a rotating frame. The vector  $\vec{J}$  is shown precessing around the vertical axis of the external magnetic field  $\vec{B}_0$ . A dashed green circle indicates the path of precession.

$$\tau = \mu \times B$$

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \mu_J \times \vec{B}_0$$

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = -g_J \frac{\mu_B}{A} \vec{J} \times \vec{B}_0 = \frac{g_J \mu_B}{A} \vec{B}_0 \times \vec{J}$$

$$\omega_J = \frac{g_J \mu_B}{A} \vec{B}_0 = g_J \frac{e}{2m_e} \vec{B}_0$$

$$\gamma = \frac{\mu_J}{J} = -g_J \frac{e}{2m_e}$$

$$\dot{\omega} = -\gamma \vec{B}_0$$

**拉莫尔频率 (Larmor frequency)**

**旋磁比**

力矩=角动量的变化率

#### 4. 磁共振技术 - 磁矩在外磁场中的运动

弱磁场中:  $U = -\mu_J \cdot \vec{B} = -\mu_{Jz} B$

$$U = m_J g_J \mu_B B$$

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

相邻能级间距对应的光子圆频率:

$$\omega = \Delta E / \hbar = g_J (e / 2m_e) B$$

与拉莫尔频率正好相等

#### 4. 磁共振技术 – 磁偶极矩跃迁

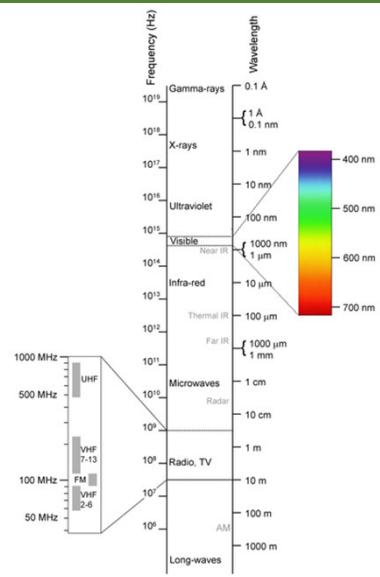
$$M_J \rightarrow M_J + 1$$

$$\Delta n = \Delta L = \Delta S = \Delta J = \Delta l = 0$$

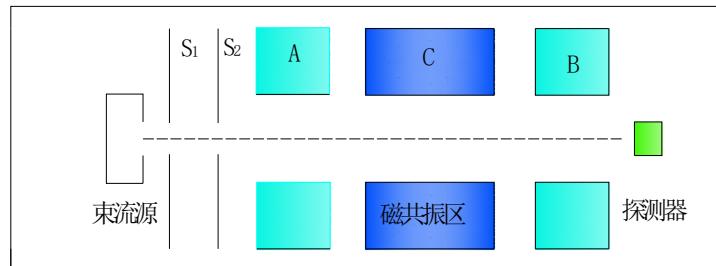
电偶极禁戒！

磁偶极允许！

涉及磁偶极吸收和发射的技术就是磁共振技术，一般落在微波或射频波段。



#### 4. 磁共振技术 - 原子分子束磁共振技术

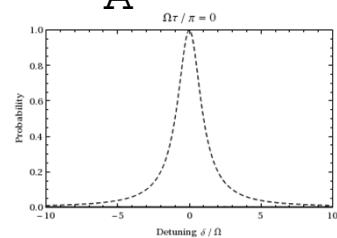


拉比的原子分子磁共振实验装置原理图

#### 4. 磁共振技术 – 原子分子束磁共振技术

$$\omega_0 = \Delta E / A = g_J \mu_B B_0 / A = \frac{\mu_B}{A} g_J B_0$$

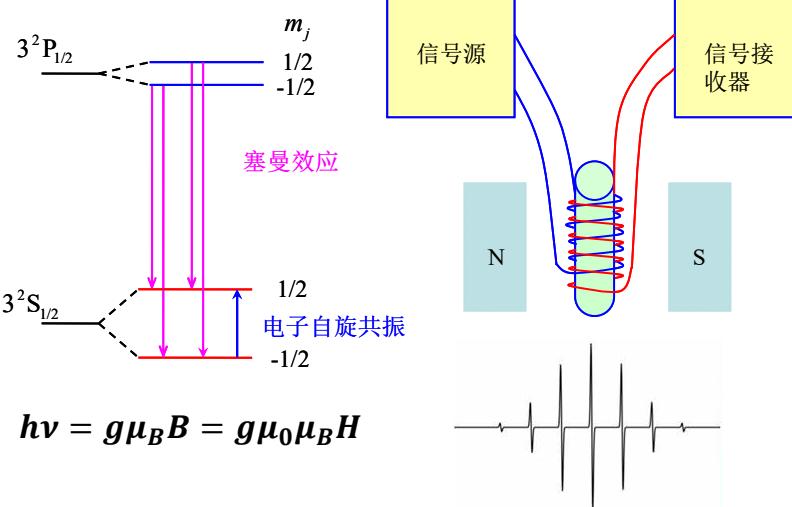
共振条件:  $\omega = \omega_0$



1. 固定磁场强度, 扫描射频场的频率 $\omega$
2. 固定射频场的频率 $\omega$ , 扫描磁场强度, 进而扫描 $\omega_0$

可以测量  $\omega_0$ , 从而精确测量 g 因子

#### 4. 磁共振技术 – 电子顺磁共振 (EPR)



#### 4. 磁共振技术 – 电子顺磁共振 (EPR)



首页 > 首页 > 光明日报

#### 第六届胡刚复、饶毓泰、叶企孙、吴有训物理奖评出

1999-05-08 来源：光明日报 记者 冯永峰 我有话说

本报北京5月7日电（记者冯永峰）中国物理学会第七届全国会员代表大会今天开幕。会上公布了第六届胡刚复、饶毓泰、叶企孙、吴有训物理奖获奖人员名单。

安徽师范大学物理系陆同兴因为对“激光光解——时间分辨电子自旋共振实验装置”的研制和研究成就获胡刚复奖；中科院声学所张仁和因为“浅海与深海水声物理规律的研究”的成果获饶毓泰奖；中国原子能科学研究院李祝霞、卓益忠、茅广军的“微观输运理论的发展及其在中高能重离子碰撞中的应用”成果与中科院理论物理所张肇西、陈裕启的“BC介子的性质和相关的碎裂函数的研究”成果共获吴有训奖。

“胡刚复、饶毓泰、叶企孙、吴有训物理奖”每四年评奖一次，是中国物理学会为纪念这四位在物理学科作出卓越贡献的科学家而设立的。胡刚复物理奖奖给在实验技术方面做出突出贡献的科学家，饶毓泰物理奖奖给在光学、声学、原子、分子物理方面做出突出贡献的科学家，叶企孙物理奖奖给在凝聚态物理方面做出突出贡献的科学家，吴有训物理奖奖给在原子核和粒子物理方面做出突出贡献的科学家。

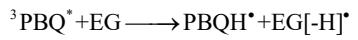
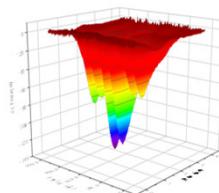
#### 4. 磁共振技术 – 电子顺磁共振 (EPR)



自行搭建的TR-EPR



JES-X310 TR-EPR



#### 4. 磁共振技术 – 核磁共振 (NMR)

$$h\nu = g_N \mu_N B$$

$$\mu_N = e\Delta / 2m_p = 3.152451238 \times 10^{-8} eV \cdot T^{-1}$$

**玻尔磁子的 1/1836**

**电子顺磁共振**       $\frac{\nu}{B} = 14g \text{GHz/T}$

**核磁共振**       $\frac{\nu}{B} = 7.6g_N \text{MHz/T}$

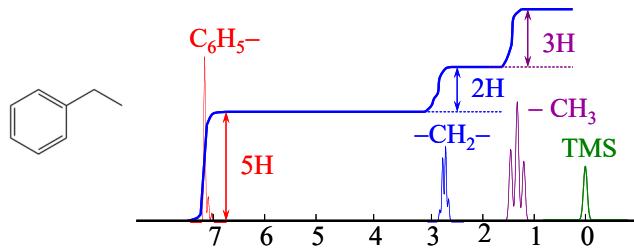
**质子数和中子数均为偶数的原子核没有磁矩**

**$^1\text{H}$  (99.9844%)、 $^{13}\text{C}$  (1.11%)、 $^{17}\text{O}$  (0.038%)、 $^{19}\text{F}$  (40%)  
和 ( $^{31}\text{P} \approx 100\%$ )**

#### 4. 磁共振技术 – 核磁共振 (NMR)

原子或分子的核外电子会屏蔽外磁场

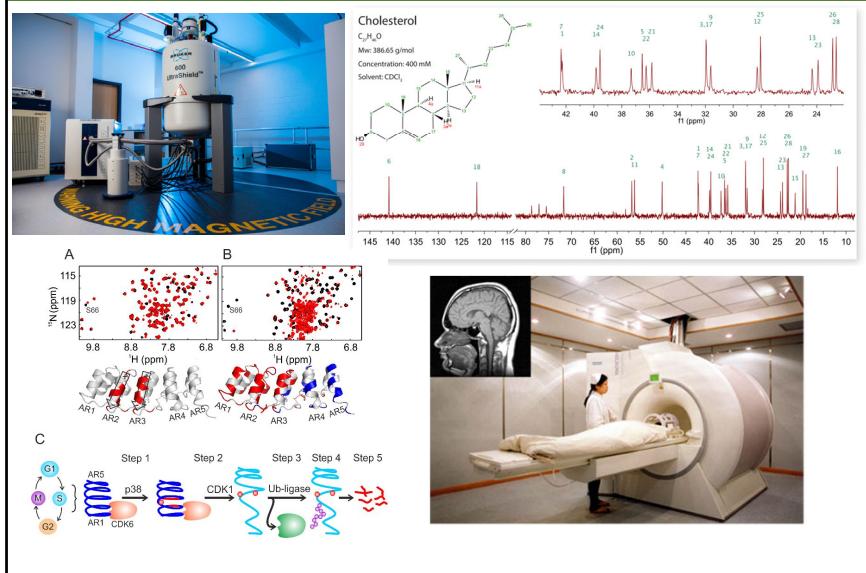
$$\text{原子核感受到的有效外磁场为 } B_{\text{外}} - \sigma B_{\text{外}} = (1 - \sigma)B_{\text{外}}$$



以 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ 的核磁共振信号为标准值，定义化学位移：

$$\delta = \frac{B_{\text{外标}} - B_{\text{外}}}{B_{\text{外标}}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

## 4. 磁共振技术 – 核磁共振 (NMR)



## 5. 斯塔克效应



J. Stark (1874-1957)  
1919年诺贝尔物理学奖

1913年，斯塔克在实验中发现，氢原子的巴耳末系，在电场中会发生劈裂，且此时谱线具有偏振性。这就是斯塔克效应，它是指原子和分子的能级和光谱在外加电场中的移动和分裂现象

- ✓ 一阶（线性）斯塔克效应：光谱分裂与电场强度呈线性关系
- ✓ 二阶（平方）斯塔克效应：电场强度呈二次方关系

## 5. 斯塔克效应 – 线性斯塔克效应

电偶极矩在外电场中的能量:  $U = -\vec{D} \cdot \vec{E}$

原子的电偶极矩可写为:  $\vec{D} = -\sum_{i=1}^N e \vec{r}_i$

氢原子在外电场中引起的能量变化为:

$$U = -(-e \vec{r}) \cdot \vec{E} = e E z$$

原子能级表现出的能量移动为:

$$U = e E \langle z \rangle \quad \text{任意一个具有确定角动量} \\ \langle z \rangle = \int \psi^* z \psi d\tau \quad \text{量子数 } l \text{ 的状态, 其固有电偶极矩为0!}$$

## 5. 斯塔克效应 – 线性斯塔克效应

氢原子  $n=2$  的能级在外电场  $E = 10^7 \text{ V/m}$  时的能级分裂情况。

$$U = (0, \pm 3ea_0E) = (0, \pm 12.82) \text{ cm}^{-1}$$

考虑到氢原子的精细结构移动约为  $0.46 \text{ cm}^{-1}$ , 可知斯塔克分裂的间距远大于精细结构移动, 在考虑斯塔克效应时认为氢原子的能量对  $l$  简并是有道理的。

## 5. 斯塔克效应 – 平方斯塔克效应

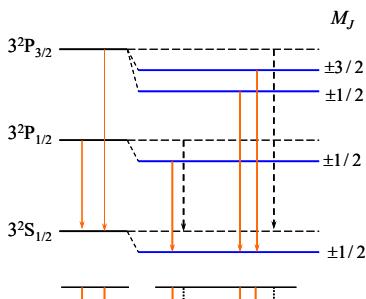
除氢以外，几乎所有原子都不存在线性斯塔克效应！

感生电偶极矩：

$$D' = \alpha E$$

感生电偶极矩引起的原子能级移动：

$$U = -\frac{1}{2} D' E = -\frac{1}{2} \alpha E^2$$



钠黄线的平方斯塔克效应

## 5. 斯塔克效应 – 二维钙钛矿光致内建电场导致的斯塔克效应

