

原子物理学复习讲义

傅林

目录

1 原子的位形：卢瑟福模型	3
2 原子的量子态：玻尔模型	5
3 原子的精细结构：电子的自旋	10
4 多电子原子：泡利原理	16
5 X 射线	22

1 原子的位形：卢瑟福模型

考核知识点：

- 原子的核式结构提出的背景，卢瑟福散射公式；
- 卢瑟福公式的实验验证，意义，散射几率、在某方向或一定角度范围内发现粒子数目、几率，影响某方向发现粒子几率的因素等；
- 库仑散射公式与卢瑟福散射公式之间的关系.

1. 汤姆孙模型：汤姆孙发现电子后，为了解决原子中正、负电荷如何分布的问题，提出了一种原子模型如下：

1. 原子中正电荷均匀分布在原子球体内，电子镶嵌在其中；
2. 电子分布在分离的同心环上，每个环上的电子容量都不相同，电子在各自的平衡位置附近做微振动.

2. 对汤姆孙模型的否定：

1. 1903 年，林纳研究阴极射线被物质吸收的实验时发现“原子是十分空虚的”；
2. 1904 年，长冈半太郎提出土星模型，认为原子内正电荷集中于中心，电子均匀分布在绕正电中心的圆环上；
3. 1909 年，卢瑟福的助手盖革及学生马斯顿进行了著名的 α 粒子散射实验，发现 α 粒子在轰击原子时有大约八千分之一的概率被反射回来了.
3. 卢瑟福原子核式模型：原子中心有一个极小的原子核，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.

4. 库仑散射公式：

$$b = \frac{a}{2} \cot \frac{\theta}{2}, \quad a \equiv \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi \varepsilon_0 E}$$

式中， a 称为库仑散射因子， b 是瞄准距离， θ 是散射角， E 是入射粒子能量.

5. 卢瑟福散射公式：

$$dN' = ntN \left(\frac{1}{4\pi \varepsilon_0} \cdot \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$
$$d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$$

式中， N 是入射粒子总数， dN' 是在 $d\Omega$ 方向上测量到的粒子数， n 是单位体积内的靶核数， t 是靶的厚度. 由卢瑟福散射公式，我们可以得到下面的结论（对解题很重要）：

1. 在同一 α 粒子源和同一散射体的情况下， dN' 与 $\sin^4 \frac{\theta}{2}$ 成反比；
2. 用同一散射物，在同一散射角， dN' 与 E^2 成反比.
6. 库仑散射公式和卢瑟福散射公式的关系：卢瑟福散射公式的推导是建立在库仑散射公式的基础上的。库仑散射公式中的瞄准距离 b 至今还是一个不可控制的量，因此卢瑟福寻找了一个可测量的替代参数，即散射角 θ ，这是在实验上很好测量的.
7. 卢瑟福公式的实验验证：盖革-马斯顿实验、查德威克用卢瑟福公式测量出原子的电荷数

8. 卢瑟福模型的局限性：无法解释原子的稳定性、同一性、再生性

例题

- (1) 动能为 5.00 MeV 的 α 粒子被金核以 90° 散射时，它的瞄准距离（碰撞参数）为多大？
- (2) 如果金箔厚 $1.0 \mu\text{m}$ ，则入射 α 粒子束以大于 90° 散射的粒子数是全部入射粒子的百分之几？
- (3) 假设探测器沿 60° 方向每秒记录到 2×10^4 个 α 粒子，仅改变探测器安置方位，则沿 90° 方向每秒可记录到多少个 α 粒子？
- (4) 若 α 粒子能量减少一半，则沿 60° 方向每秒可测得多少个 α 粒子？
(金的原子量为 197，金的密度 $\rho = 18.88 \text{ g/cm}^3$)

解：首先补充一种有用的表示法： $\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} = 1.44 \text{ fm MeV}$ ，式中 fm 代表费米，是长度单位， $1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$

$$(1) \text{ 本问需要用到库仑散射公式 } b = \frac{a}{2} \cot \frac{\theta}{2}$$

首先，计算库仑散射因子

$$a = \frac{e^2 Z_1 Z_2}{4\pi\varepsilon_0 E} = 1.44 \times \frac{2 \times 79}{5} = 45.5 \text{ fm}$$

因此

$$b = \frac{a}{2} \cot \frac{\theta}{2} = \frac{45.5}{2} \times \cot 45^\circ = 22.8 \text{ fm}$$

(2) 由卢瑟福散射公式

$$\frac{dN'}{N} = nt \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} = \frac{\rho N_A t}{M} \cdot \frac{a^2}{16} \cdot \frac{2\pi \sin \theta d\theta}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

因此大于 90° 散射的粒子占比为

$$\int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} \frac{dN'}{N} = \frac{\rho N_A t \pi a^2}{8M} \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} \frac{\sin \theta}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} d\theta = \frac{\rho N_A t \pi a^2}{4M} \left(\frac{1}{\sin^2 \frac{\pi}{4}} - \frac{1}{\sin^2 \frac{\pi}{2}} \right) = 9.4 \times 10^{-5}$$

(3) 由于 dN' 与 $\sin^4 \frac{\theta}{2}$ 成反比，因此

$$\frac{dN'_2}{dN'_1} = \frac{\sin^4 (\theta_1/2)}{\sin^4 (\theta_2/2)} = \frac{\sin^4 30^\circ}{\sin^4 45^\circ} = \frac{1}{4}$$

这样一来，沿 90° 方向每秒记录的粒子数

$$dN'_2 = \frac{1}{4} dN'_1 = \frac{1}{4} \times 2 \times 10^4 = 5 \times 10^3$$

(4) 由于 dN' 与 E^2 成反比，因此

$$dN'_3 = 4 dN'_1 = 4 \times 2 \times 10^4 = 8 \times 10^4$$

2 原子的量子态：玻尔模型

考核知识点：

- 类氢离子、碱金属原子 (光谱与氢原子的不同，能级、光谱项公式的修正，跃迁波长的计算);
- 弗兰克-赫兹实验 (说明什么问题，原子裂距的计算)，弗兰克-赫兹实验的意义;
- 玻尔理论的推广 (与类氢离子一样，能级、光谱项公式如何)

1. 背景知识：

- (1) **黑体辐射**: 维恩公式和瑞利-金斯公式分别给出了高频和低频部分黑体辐射的规律；在能量量子化的假定下，普朗克提出了著名的普朗克公式.
- (2) **光电效应**: 当光照射到金属表面时，能量为 $h\nu$ 的光子被电子吸收，电子把这能量的一部分用来克服金属的束缚，另一部分就是电子离开金属表面的动能.

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \phi$$

因此，光的频率决定了光子的能量，也就决定了电子的能量；光的强度只决定光子的数目，光子多，产生的光电子也就多，但能不能产生光电子则决定于光的频率.

(3) **氢原子光谱**: 可借助里德伯方程进行分析

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

式中 R_H 称为里德伯常量， $T(n)$ 称为光谱项

$$T(n) = \frac{R_H}{n^2}$$

* $n=1$ 为莱曼系， $n=2$ 为巴耳末系， $n=3$ 为帕邢系， $n=4$ 为布拉开系， $n=5$ 为普丰德系.

2. 玻尔模型：为了解释氢原子光谱的实验事实，玻尔提出了三条基本假设：

1. 经典轨道加定态条件：氢原子中的一个电子绕原子核作圆周运动；且电子只能处于一些分离的轨道上，它只能在这些轨道上绕核转动，且不产生电磁辐射
2. 频率条件：当电子从一个定态轨道跃迁到另一个定态轨道时，会以电磁波的形式放出（或吸收）能量 $h\nu$ ，其值由能级差决定：

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

3. 角动量量子化：电子处于定态时，角动量是量子化的

$$L = mvr = n\hbar$$

3. 对电子运动的解释：电子在特定的轨道绕核做圆周运动，设核的电量为 Ze ，根据库仑力提供向心力，我们有

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r^2} = m_e \frac{v^2}{r} \Rightarrow r = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{m_e v^2}$$

结合角动量量子化假设 $L = mvr = n\hbar$ ，得到

$$r_n = \frac{4\pi\varepsilon_0 n^2 \hbar^2}{Z m_e e^2} = \frac{4\pi\varepsilon_0 n^2 h^2}{4\pi^2 Z m_e e^2}, v_n = \frac{n\hbar}{2\pi m_e r_n}$$

引入氢原子的第一玻尔半径

$$r_1 = a_1 = \frac{4\pi\varepsilon_0 h^2}{4\pi^2 m_e e^2} = 0.53 \times 10^{-10} \text{ m}$$

则量子化的轨道半径和轨道速率为

$$r_n = a_1 \cdot \frac{n^2}{Z}, v_n = \frac{hZ}{2\pi m_e a_1 n} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar} \cdot \frac{Z}{n}$$

特别地, $v_1 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar}$ 称为氢原子的第一玻尔速度; 定义精细结构常数

$$\alpha = \frac{v_1}{c} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

4. 量子化的玻尔能级: 以氢原子为例, 电子的能量

$$E = E_k + E_p = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

由于轨道半径 r 是量子化的, 因此相应的能量也是量子化的

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r_n} = -\frac{m_e e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 2n^2 \hbar^2} = -\frac{1}{2} m_e (\alpha c)^2 \frac{1}{n^2}$$

当 $n = 1$ 时, 可得基态氢原子的能量 $E_1 \approx -13.6 \text{ eV}$, 则 $E_n = E_1 \cdot \frac{1}{n^2}$

5. 和里德伯方程的联系: 由玻尔假设的频率条件有

$$h\nu = E_{n'} - E_n = \frac{m_e}{2} (\alpha c)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

因此有

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{m_e}{2hc} (\alpha c)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

这样一来, 里德伯常数 $R = \frac{m_e}{2hc} (\alpha c)^2$; 同时, 可得到能级和光谱之间的关系

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2} = -hcT_n$$

6. 玻尔理论假设原子核是固定不动的, 事实上, 只有当核的质量相当于电子质量是无穷大时才可以这样地近似。因此我们可以用折合质量 $m_\mu = \frac{Mm_e}{M+m_e}$ 代替电子质量 m_e , 这样修正后, 里德伯常数的表达式为

$$R = \frac{m_\mu}{2hc} (\alpha c)^2 = \frac{2\pi^2 e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 h^3 c} m_\mu = \frac{2\pi^2 e^4 m_e}{(4\pi\varepsilon_0)^2 h^3 c} \cdot \frac{M}{M+m_e} = R \cdot \frac{M}{M+m_e}$$

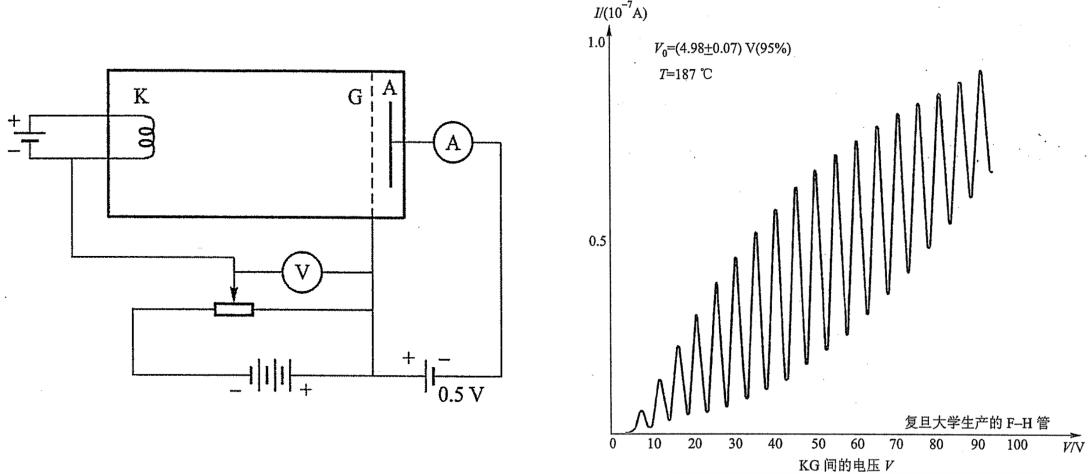
同时, 也可以把第一玻尔半径、基态能量公式中的 m_e 换成 m_μ , 进行更精确的计算.

7. 类氢离子的分析: 类氢离子核外也只有一个电子, 但原子核所带的正电荷 $Z > 1$ 。对它们的分析是很简单的, 只要在原有公式中出现 e^2 时乘以 Z 即可。例如, 类氢离子的里德伯方程为

$$\left(\frac{1}{\lambda} \right)_A = R_A Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) = R_A \left[\frac{1}{\left(\frac{n}{Z} \right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{n'}{Z} \right)^2} \right]$$

显然, 类氢离子的谱线比氢要多, 且由于里德伯常数的不同, 谱线的位置也不尽相同.

8. 弗兰克-赫兹实验: 实验示意图和电流随电压变化的曲线图如下所示, 可以看到, 随着 KG 间的电压逐渐增加, 电流不断上升、下降, 出现一系列峰和谷; 且峰 (或谷) 间距离大致相等, 均为 4.9 V.



上述实验现象表明，汞原子对于外来的能量不是“来者皆收”，而是当外来能量达到 4.9 V 时，它才吸收。也就是说，汞原子内存在一个能量为 4.9 eV 的量子态。

9. 玻尔模型的推广：

(1) **玻尔-索末菲模型**: 索末菲在他的理论中提出了两点：一是把圆形轨道推广为椭圆形轨道，二是引入相对论修正。

(2) **碱金属原子**: 碱金属原子中原子实的净电荷 Z 是 1，但核外电子不只有 1 个。而由于原子实极化和轨道贯穿效应的存在，价电子感受到的原子实的有效电荷 $Z^* > 1$ 。实验观察表明，碱金属原子的光谱主要分为四个线系：

1. 主线系：由 nP 向 $2S$ 跃迁
2. 锐线系：由 nS 向 $2P$ 跃迁
3. 漫线系：由 nD 向 $2P$ 跃迁
4. 基线系：由 nF 向 $3D$ 跃迁

例题

铯的逸出功为 1.9 eV，试求：

- (1) 铯的光电效应阈频率及阈值波长；
- (2) 如果要得到能量为 1.5 eV 的光电子，必须使用多少波长的光照射？

解：(1) 由光电效应方程 $\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \phi$ ，当出射电子的最大动能刚好为 0 时，对应阈值频率和波长，因此

$$\nu_0 = \frac{\phi}{h} = \frac{1.9 \times 1.6 \times 10^{-19}}{6.626 \times 10^{-34}} = 4.6 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\lambda_0 = \frac{c}{\nu_0} = \frac{3 \times 10^8}{4.6 \times 10^{14}} = 652.2 \text{ nm}$$

(2) 光电子的能量 $E = \frac{1}{2}mv^2 = 1.5 \text{ eV}$ ，因此此时入射光的波长

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{E + \phi} = \frac{3 \times 10^8 \times 6.626 \times 10^{-34}}{3.4 \times 1.6 \times 10^{-19}} = 365.4 \text{ nm}$$

例题

对于氢原子和一次电离的氦离子 He^+ , 分别计算它们的

- (1) 第一、第二玻尔轨道半径及电子在这些轨道上的速度;
- (2) 电子在基态的结合能;
- (3) 由基态到第一激发态所需的激发能量及由第一激发态退激到基态所放光子的波长.

解: (1) 利用公式 $r_n = a_1 \frac{n^2}{Z}$, $v_n = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar} \cdot \frac{Z}{n}$, 其中 $a_1 = 0.53 \times 10^{-10}$ m
对氢原子 ($Z = 1$), 当 $n = 1$ 时有

$$r_1 = a_1 = 0.53 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$v_1 = \alpha c = \frac{1}{137} \times 3 \times 10^8 = 2.19 \times 10^6 \text{ m/s}$$

当 $n = 2$ 时, 有

$$r_2 = 4r_1 = 4 \times 0.53 \times 10^{-10} = 2.12 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$v_2 = \frac{1}{2}v_1 = \frac{1}{2} \times 2.19 \times 10^6 = 1.09 \times 10^6 \text{ m/s}$$

对氦离子 He^+ ($Z = 2$), 则

$$r'_1 = \frac{r_1}{Z} = \frac{r_1}{2} = \frac{1}{2} \times 0.53 \times 10^{-10} = 2.65 \times 10^{-11} \text{ m}$$

$$r'_2 = \frac{r_2}{Z} = \frac{r_2}{2} = \frac{1}{2} \times 2.12 \times 10^{-10} = 1.06 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$v'_1 = Zv_1 = 2v_1 = 2 \times 2.19 \times 10^6 = 4.38 \times 10^6 \text{ m/s}$$

$$v'_2 = Zv_2 = 2v_2 = 2 \times 1.09 \times 10^6 = 2.18 \times 10^6 \text{ m/s}$$

(2) 利用公式 $E_n = -Z^2 \frac{Rhc}{n^2}$, 电子在基态的结合能 $E = |E_1| = Z^2 Rhc = Z^2 \times 13.6 \text{ eV}$
对氢原子, $Z = 1$, 则

$$E = 13.6 \text{ eV}$$

对氦离子, $Z = 2$, 则

$$E = 4 \times 13.6 \text{ eV} = 54.4 \text{ eV}$$

(3) 在 (2) 中已计算出氢原子 $E_1 = -13.6 \text{ eV}$, 氦离子 $E_1 = -54.4 \text{ eV}$

而由 $E_2 = \frac{1}{4}E_1$, 可计算出氢原子 $E_2 = \frac{1}{4} \times (-13.6) \text{ eV} = -3.4 \text{ eV}$, 氦离子 $E_2 = \frac{1}{4} \times (-54.4) \text{ eV} = -13.6 \text{ eV}$

因此由基态到第一激发态的能量为

$$(\Delta E)_H = (-3.4) - (-13.6) = 10.2 \text{ eV}$$

$$(\Delta E)_{\text{He}^+} = (-13.6) - (-54.4) = 40.8 \text{ eV}$$

退激所放出光子的波长为

$$\lambda_H = \frac{hc}{(\Delta E)_H} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{10.2 \times 1.6 \times 10^{-19}} = 121.8 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\text{He}^+} = \frac{hc}{(\Delta E)_{\text{He}^+}} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{40.8 \times 1.6 \times 10^{-19}} = 30.4 \text{ nm}$$

例题

试问哪种类氢离子的巴耳末系和莱曼系的主线的波长差等于 133.7 nm?

解: 依然利用公式 $E_n = -Z^2 \frac{Rhc}{n^2}$. 设类氢离子的核电荷数为 Z , 则

$$\begin{aligned}E_1 &= -\frac{Z^2}{1^2} Rhc = -Z^2 \times 13.6 \text{ eV} \\E_2 &= -\frac{Z^2}{2^2} Rhc = -\frac{1}{4} Z^2 \times 13.6 \text{ eV} \\E_3 &= -\frac{Z^2}{3^2} Rhc = -\frac{1}{9} Z^2 \times 13.6 \text{ eV}\end{aligned}$$

巴耳末系的主线对应从 $n = 3$ 跃迁到 $n = 2$ 的状态, 波长为

$$\lambda_{32} = \frac{hc}{E_3 - E_2} = \frac{hc}{\frac{5}{36} Z^2 \times 13.6 \text{ eV}}$$

而莱曼系的主线对应从 $n = 2$ 跃迁到 $n = 1$ 的状态, 波长为

$$\lambda_{21} = \frac{hc}{E_2 - E_1} = \frac{hc}{\frac{3}{4} Z^2 \times 13.6 \text{ eV}}$$

再由 $\lambda_{32} - \lambda_{21} = 133.7 \text{ nm}$, 解得 $Z = 2$, 因此该类氢离子为氦离子 He^+

3 原子的精细结构：电子的自旋

考核知识点：

- 原子中电子轨道运动的磁矩；施特恩-盖拉赫实验物理内涵和意义；
- 电子自旋的假设（朗德因子计算，耦合方式，原子态分析）；
- 跃迁选择定则（决定谱线的数目），角动量可能值的分析；
- 碱金属双线、塞曼效应：
 - 会计算原子能级的分裂，可能的原子态
 - 由跃迁选择定则计算分析不同能级间跃迁时可能出现谱线的数目
- 正常塞曼效应与反常塞曼效应的判定；
- 电子自旋存在的实验事实；

1. 量子力学中的量子数：求解薛定谔方程，可以自然地导出下面三个量子数：

1. 主量子数 n ：可取的数值为 $1, 2, 3, \dots$ 。 n 值是确定电子离原子核远近和能级的主要参数， n 值越大，表示电子离核的平均距离越远，所处状态的能级越高
2. 角量子数 l ：可取的数值为 $0, 1, 2, \dots, (n - 1)$ ，共 n 个值。 l 值反映波函数（原子轨道）的形状。 $l = 0, 1, 2, 3$ 的轨道分别称为 s,p,d,f 轨道
3. 磁量子数 m ：可取的数值为 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ，共 $(2l + 1)$ 个值。 m 值反映波函数在空间的取向

2. 磁矩的计算：基于经典电磁学理论的推导，我们可以得到电子轨道运动的磁矩 $\vec{\mu}$ 与轨道角动量 \vec{L} 反平行，且

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

式中 γ 称为旋磁比。接下来，我们给出量子力学中的两个结论，它们分别是：(1) 角动量 L 的大小是量子化的，且 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ ；(2) 角动量 \vec{L} 在 z 方向的投影大小为 $L_z = m\hbar$ 。基于这两个结论，我们可推导下面的式子：

$$\begin{aligned}\mu &= -\gamma L = -\gamma \sqrt{l(l+1)}\hbar = -\sqrt{l(l+1)} \frac{e\hbar}{2m_e} = -\sqrt{l(l+1)}\mu_B \\ \mu_z &= -\gamma L_z = -\gamma m\hbar = -\frac{e\hbar}{2m_e} m = -m\mu_B \\ \mu_B &\equiv \frac{e\hbar}{2m_e} = 0.5788 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{T}^{-1}\end{aligned}$$

式中 μ_B 称为玻尔磁子，是轨道磁矩的最小单元。上面的式子表明，磁矩及其 z 分量的大小也是量子化的，其来源于 L 和 L_z 的量子化。

3. 施特恩-盖拉赫实验：由经典电磁学，处在外磁场中的磁偶极子具有势能

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

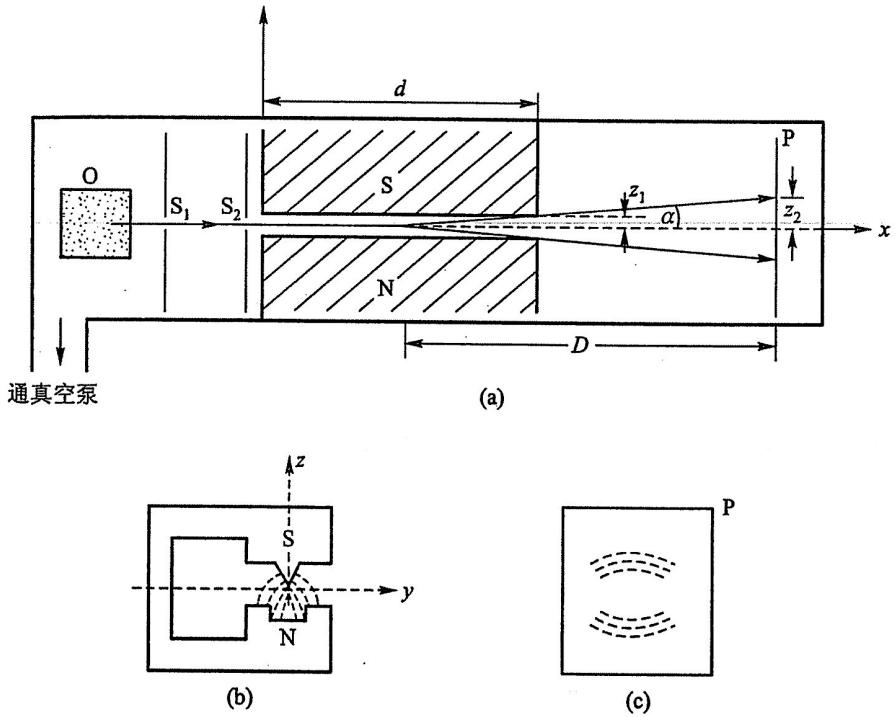
磁偶极子在外磁场中所受的力可由势能的梯度给出

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

由此可以很容易看出，如果磁场是均匀的，那么 U 为常数，磁偶极子受力为 0；对于非均匀磁场，现在我们只关心 z 方向。对于 z 方向的非均匀磁场，有

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

因此，如果一个原子经过一个非均匀的磁场，根据上述公式，这个原子的受力只由 μ_z 决定。而在前面我们已经指出， μ_z 也是量子化的，因为 L_z 是量子化的。由 $L_z = m\hbar$ ，因为 m 有 $2l+1$ 个取值，因此可以预期，一束很细的原子束经过非均匀磁场后，将分裂为 $2l+1$ 束。



施特恩-盖拉赫实验的原理图如上所示。最终的实验结果和我们的预期是不同的：银原子束经过非均匀磁场后，在探测屏上形成了两条斑纹。之后换用氢原子进行实验，依然也分裂为两条。而在之前的预期中，我们认为斑纹的条数是 $2l+1$ 条，即无论如何都应该是奇数条，而实验结果却出现了偶数条的情况。这说明到此为止，我们对原子的描述仍是不完全的。

4. 电子自旋：为了解释施特恩-盖拉赫实验的结果，乌伦贝克和古兹米特提出了电子自旋假设。电子除了具有轨道角动量，还具有自旋角动量，其定义式和轨道角动量是高度相似的：

$$\begin{aligned} |\vec{s}| &= \sqrt{s(s+1)}\hbar, \quad s = \frac{1}{2} \\ s_z &= m_s\hbar, \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \end{aligned}$$

既然电子有自旋，那必然存在与自旋对应的磁矩。仿照轨道运动磁矩的公式，我们可以写出

$$\begin{aligned} \mu_s &= -\sqrt{s(s+1)}\mu_B = -\frac{\sqrt{3}}{2}\mu_B \\ \mu_{s,z} &= -m_s\mu_B = \mp \frac{1}{2}\mu_B \end{aligned}$$

但是这两个式子与一系列实验现象不符。于是乌伦贝克和古兹米特进一步假设：自旋磁矩大小应为上述经典数值的 2 倍，即

$$\mu_s = -\sqrt{3}\mu_B, \quad \mu_{s,z} = \mp \mu_B$$

这个假设受到了各种实验的支持。

5. 朗德因子：之前，我们尝试着仿照轨道角动量与磁矩的关系式，写出自旋磁矩的公式，但是与实验现象并不吻合。这表明，磁矩与角动量的关系式并不具有一个普遍的形式。为了解决这一问题，我们引入修正因子 g ，使得任意角动量 j 所对应的磁矩，以及它们的 z 分量，可以表示为

$$\mu_j = -\sqrt{j(j+1)}g_j\mu_B$$

$$\mu_{j,z} = -m_j g_j \mu_B$$

显然，对于轨道角动量， $g_l = 1$ ；对于自旋角动量， $g_s = 2$ 。我们把 g 因子推广，它实质上表示 z 方向磁矩的大小与角动量大小的比值，即

$$g = \frac{\text{测量到的 } \mu_z, \text{ 单位是 } \mu_B}{\text{角动量在 } z \text{ 方向的投影, 单位是 } \hbar}$$

6. 单电子的 g 因子：省略推导过程，直接给出计算公式：

$$g_j = 1 + \frac{J^2 - L^2 + S^2}{2J^2} = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} = \frac{3}{2} + \frac{S^2 - L^2}{2J^2}$$

当对原子的总角动量有贡献的电子数目不止一个时，式中 S 和 L 代表总自旋及总轨道角动量对应的量子数， J 是 L 和 S 耦合成总角动量对应的量子数。

7. 原子态的表示：以 ${}^2S_{1/2}$ 为例， S 表示 $l = 0$ ，左上角表示 $2s + 1$ 的值，右下角表示 j 的值。

8. 碱金属双线定量计算：用高分辨率光谱仪观察碱金属原子的谱线时，发现其具有双线结构，谱线分裂为两条，表明相应的能级应分裂为两条。两分裂能级的能量差和波数差由下面的公式计算：

$$\Delta U = \frac{Z^4}{n^3 l (l+1)} \times 7.25 \times 10^{-4} \text{ eV}$$

$$\Delta \tilde{\nu} = \frac{Z^4}{n^3 l (l+1)} \times 5.84 \text{ cm}^{-1}$$

这两个公式的应用，在后面的例题中会详细展示。

9. 单电子辐射跃迁的选择定则： $\Delta l = \pm 1$ ， $\Delta j = 0, \pm 1$ ， $\Delta m = 0, \pm 1$

10. 塞曼效应：1896 年塞曼发现，把光源放在外磁场中，原子的光谱线会发生分裂，分裂成三条时称为正常塞曼效应，否则称为反常塞曼效应。接下来我们先对正常塞曼效应进行分析。

具有磁矩为 $\vec{\mu}_j$ 的体系，在外磁场 \vec{B} （假设 \vec{B} 沿 z 轴）中具有的势能为

$$U = -\vec{\mu}_j \cdot \vec{B} = -\mu_{j,z} B = m_j g_j \mu_B B$$

在这种情况下，某一能级的能量将附加上外磁场所带来的势能，即

$$E'_n = E_n + m_j g_j \mu_B B$$

现在让我们考虑两个能级 E_2 和 E_1 之间的跃迁，加外磁场后，这个跃迁的能量为

$$h\nu' = E'_2 - E'_1 = (E_2 - E_1) + (m_{j2} g_{j2} - m_{j1} g_{j1}) \mu_B B$$

当体系的自旋为 0 时， $g_{j1} = g_{j2} = 1$ ，因此

$$h\nu' = h\nu_0 + (m_{j2} - m_{j1}) \mu_B B = h\nu_0 + \Delta m_j \mu_B B$$

由选择定则可知, $\Delta m = 1, 0, -1$, 因此我们只能有三个 $h\nu'$, 即分裂为三条谱线:

$$h\nu' = h\nu_0 + \begin{pmatrix} \mu_B B \\ 0 \\ -\mu_B B \end{pmatrix}$$

将玻尔磁子表达式 $\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m_e}$ 代入上式, 有

$$h\nu' = h\nu_0 + \begin{pmatrix} \frac{e\hbar}{2m_e} B \\ 0 \\ -\frac{e\hbar}{2m_e} B \end{pmatrix}$$

左右同时除以 h , 我们得到了频率的表达式:

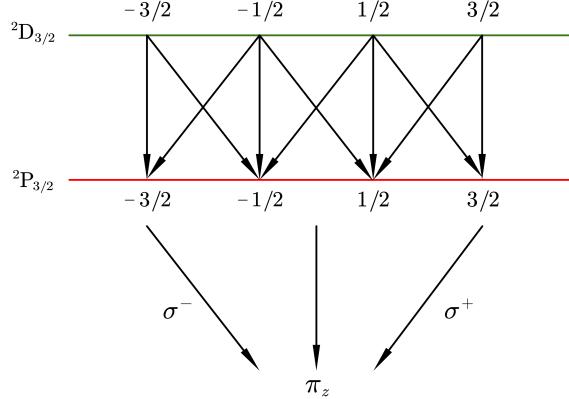
$$\nu' = \nu_0 + \begin{pmatrix} \frac{e}{4\pi m_e} B \\ 0 \\ -\frac{e}{4\pi m_e} B \end{pmatrix}$$

可以看到, 附加的频率 $\frac{e}{4\pi m_e} B$ 完全是由外磁场引起的, 我们把它称为洛伦兹单位。可见, 在正常塞曼效应下, 三条分裂谱线的频率间隔正好是一个洛伦兹单位。

11. 塞曼谱线的偏振特性: 沿着外磁场观察, 只能看到 $\Delta m = \pm 1$ 的谱线, 二者皆为圆偏振光。其中 $\Delta m = +1$ 的光谱线为左旋圆偏振光, 以 σ^+ 表示; 而 $\Delta m = -1$ 得谱线为右旋圆偏振光, 以 σ^- 表示。在垂直外磁场方向观察, $\Delta m = 0, \pm 1$ 的谱线都可以观察到, 且皆为线偏振光。其中 $\Delta m = 0$ 的谱线偏振方向沿着外磁场的方向 (z 方向), 以 π_z 表示; 而 $\Delta m = \pm 1$ 的线偏振光在 xy 平面内, 且垂直于观测方向。一般定义观测方向为 x 方向, 则该线偏振光的偏振方向为 y 方向, 以 π_y 表示。

12. 格罗春图: 分析反常塞曼效应中谱线的分裂情况是比较复杂的, 而利用格罗春图可以比较方便判断。我们以 ${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ 为例, 说明格罗春图的一般处理步骤:

1. 将每个能级用一条横线表示, 并在它上面列出其可能的 m_j 的取值。在此处, ${}^2D_{3/2}$ 和 ${}^2P_{3/2}$ 可能的 m_j 取值均为 $\pm 3/2, \pm 1/2$;
2. 由选择定则 $\Delta m_j = 0, \pm 1$, 画出竖直向下、向左、向右的斜线.



这样一来，垂直于外磁场方向可观测到 10 条谱线，其中 4 条为 π_z 线偏振光，6 条为 π_y 线偏振光；而沿着外磁场方向可观测到 6 条谱线，其中 3 条为 σ^+ 左旋圆偏振光，3 条为 σ^- 右旋圆偏振光。

13. 帕邢-巴克效应：当外磁场很强时，能级和光谱的分裂情况将和前面有所不同，发生帕邢-巴克效应。

例题

试计算原子处于 ${}^2D_{3/2}$ 状态的磁矩 μ 及投影 μ_z 的可能值。

解：先写出该状态对应的全部量子数： $s = \frac{1}{2}, j = \frac{3}{2}, l = 2, m_j = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$ 然后计算朗德因子：

$$g_j = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} = \frac{3}{2} + \frac{\frac{1}{2} \times \frac{3}{2} - 2 \times 3}{2 \times \frac{3}{2} \times \frac{5}{2}} = \frac{4}{5}$$

因此原子的磁矩为

$$\mu_j = -\sqrt{j(j+1)}g_j\mu_B = -\sqrt{\frac{3}{2} \times \frac{5}{2}} \cdot \frac{4}{5}\mu_B = -1.55\mu_B$$

原子的磁矩投影为

$$\mu_{j,z} = -m_j g_j \mu_B = -\left(\pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}\right) \times \frac{4}{5}\mu_B = \left(\pm \frac{6}{5}, \pm \frac{2}{5}\right)\mu_B$$

例题

在施特恩-盖拉赫实验中，磁场梯度 $dB/dz = 1.5 \times 10^2$ T/m，基态氢原子在磁场中速度 $v = 10^4$ m/s，磁场纵向范围 $L = 10$ cm，求裂距 S 。

解：原子在磁场中的受力 $F_z = \mu_z \cdot \frac{dB}{dz}$ ，运动时间 $t = \frac{L}{v}$

因此裂距

$$\begin{aligned} s &= \frac{1}{2}at^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{F_z}{m_H} \cdot \left(\frac{L}{v}\right)^2 = \frac{1}{2m_H} \cdot \left(\frac{L}{v}\right)^2 \cdot \mu_z \frac{dB}{dz} \\ &= \pm \frac{1}{2 \times 1.67 \times 10^{-27}} \times \left(\frac{0.1}{10^4}\right)^2 \times 9.27 \times 10^{-24} \times 1.5 \times 10^2 \\ &= \pm 4.16 \times 10^{-5} \text{m} \end{aligned}$$

例题

试问波数差为 29.6 cm^{-1} 的莱曼系主线双重线，属于何种类氢离子？

解：莱曼系主线对应 $n' = 2 \rightarrow n = 1$ 的跃迁，考虑选择定则，它对应 $2P \rightarrow 1S$ 的跃迁。

对于 $2P$ 能级，其量子数为 $n = 2, l = 1$ ，利用下述公式

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{Z^4}{n^3 l (l+1)} \times 5.84 \text{ cm}^{-1} = 29.6 \text{ cm}^{-1}$$

解得 $Z = 3$ ，因此该类氢离子为 Li^{2+} 。

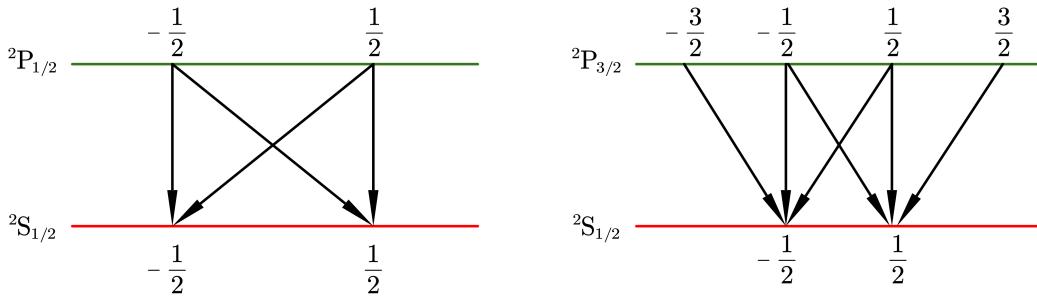
例题

讨论 Na 双线: $\lambda_1 = 589.6 \text{ nm}$, ${}^2\text{P}_{1/2} \rightarrow {}^2\text{S}_{1/2}$ 和 $\lambda_2 = 589.0 \text{ nm}$, ${}^2\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^2\text{S}_{1/2}$ 在外场中的分裂情况.

解: 先写出各原子态的量子数:

$$\begin{aligned} {}^2\text{P}_{1/2} : s &= \frac{1}{2}, l = 1, j = \frac{1}{2}, m_j = \pm \frac{1}{2} \\ {}^2\text{P}_{3/2} : s &= \frac{1}{2}, l = 1, j = \frac{3}{2}, m_j = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \\ {}^2\text{S}_{1/2} : s &= \frac{1}{2}, l = 0, j = \frac{1}{2}, m_j = \pm \frac{1}{2} \end{aligned}$$

然后可根据朗德因子的计算公式, 算出 ${}^2\text{P}_{1/2}$ 的 $g_{j1} = \frac{2}{3}$, ${}^2\text{P}_{3/2}$ 的 $g_{j2} = \frac{4}{3}$, ${}^2\text{S}_{1/2}$ 的 $g_{j3} = 2$. 画出各自的格罗春图如下:



因此 ${}^2\text{P}_{1/2} \rightarrow {}^2\text{S}_{1/2}$ 分裂为 4 条, 且 $\Delta\tilde{\nu} = \left[\pm \frac{2}{3}, \pm \frac{4}{3} \right] L$; ${}^2\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^2\text{S}_{1/2}$ 分裂为 6 条, 且 $\Delta\tilde{\nu} = \left[\pm \frac{1}{3}, \pm 1, \pm \frac{5}{3} \right] L$

4 多电子原子：泡利原理

考核知识点：

- 双电子原子的能级，角动量耦合方式，会计算电子组态及其出现的原子态，可能的跃迁、对应的谱线数目
- 泡利不相容原理（内容及其应用），元素周期表（原子壳层的概念，电子排布规律，基态的判定方法），洪特定则及其应用，原子中电子组态原子态基态确定

1. 两个电子的耦合：同一种电子组态，可能会形成不同的原子态，原因是两个电子的角动量的耦合情形不同。主要有两种耦合方式，分别为 $L - S$ 耦合和 $j - j$ 耦合。下面我们以 $3p4d$ 这一电子组态为例，介绍两种耦合方式的计算。

1. $L - S$ 耦合：首先写出 $3p$ 和 $4d$ 态各自的量子数

$$3p : l_1 = 1, s_1 = \frac{1}{2}$$
$$4d : l_2 = 2, s_2 = \frac{1}{2}$$

由于两个电子的自旋要么平行要么反平行，因此耦合后总的 s 应等于 $s_1 \pm s_2$ ，即

$$s = 0, 1$$

而耦合后 l 的取值有 $l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2|$ ，即

$$l = 3, 2, 1$$

然后用 l 和 s 去耦合成 j 。我们只需要让 l 和 s 作排列组合就好。由于此处 s 有 2 个取值， l 有 3 个取值，因此它们之间共有 6 种组合方式。一旦确定好了 l 和 s ，那么这种组合下 j 的取值就是 $j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$ 。下面给出所有的情况：

$$\begin{aligned} s = 1, l = 3 &\Rightarrow j = 4, 3, 2 \Rightarrow {}^3F_{4,3,2} \\ s = 1, l = 2 &\Rightarrow j = 3, 2, 1 \Rightarrow {}^3D_{3,2,1} \\ s = 1, l = 1 &\Rightarrow j = 2, 1, 0 \Rightarrow {}^3P_{2,1,0} \\ s = 0, l = 3 &\Rightarrow j = 3 \Rightarrow {}^1F_3 \\ s = 0, l = 2 &\Rightarrow j = 2 \Rightarrow {}^1D_2 \\ s = 0, l = 1 &\Rightarrow j = 1 \Rightarrow {}^1P_1 \end{aligned}$$

2. $j - j$ 耦合：利用 $j = l \pm s$ ，计算两个电子各自的 j 值：

$$\begin{aligned} l_1 = 1, s_1 = \frac{1}{2}, j_1 &= \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \\ l_2 = 2, s_2 = \frac{1}{2}, j_2 &= \frac{5}{2}, \frac{3}{2} \end{aligned}$$

然后再将 j_1 和 j_2 作排列组合，选定好 j_1 和 j_2 后，耦合后的 j 的取值为 $j = j_1 + j_2, j_1 +$

$j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|$ 。下面写出所有的情形：

$$\begin{aligned} j_1 = \frac{3}{2}, j_2 = \frac{5}{2} &\Rightarrow j = 4, 3, 2, 1 \Rightarrow \left(\frac{3}{2}, \frac{5}{2}\right)_{4,3,2,1} \\ j_1 = \frac{3}{2}, j_2 = \frac{3}{2} &\Rightarrow j = 3, 2, 1, 0 \Rightarrow \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_{3,2,1,0} \\ j_1 = \frac{1}{2}, j_2 = \frac{5}{2} &\Rightarrow j = 3, 2 \Rightarrow \left(\frac{1}{2}, \frac{5}{2}\right)_{3,2} \\ j_1 = \frac{1}{2}, j_2 = \frac{3}{2} &\Rightarrow j = 2, 1 \Rightarrow \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right)_{2,1} \end{aligned}$$

可以看到，两种耦合方式的计算难度不大。要特别注意，原子态符号 1P_1 等只适用于 $L-S$ 耦合，而对 $j-j$ 耦合则不能用，因为 $j-j$ 耦合中没有 l 和 s 的数值。

2. 选择定则：电子的跃迁只能发生在有一定关系的状态之间，即要满足一定的选择定则。下面给出一些重要结论：

1. 宇称：微观粒子的状态由波函数 $\Psi(r, t)$ 描述。如果 $\Psi(r, t) = \Psi(-r, t)$ ，则该粒子具有偶宇称；如果 $\Psi(r, t) = -\Psi(-r, t)$ ，则该粒子具有奇宇称。
2. Laporte 定则：电子的跃迁只能发生在不同宇称的状态间，即只能是从偶性到奇性，或从奇性到偶性。

要判断奇偶性，我们可以将核外所有电子的角量子数相加，若 $\sum l_i =$ 偶数，则为偶性态；若 $\sum l_i =$ 奇数，则为奇性态。

3. 两种耦合的选择定则：按照耦合的类型，有两套不同的选择定则：

- $L-S$ 耦合： $\Delta s = 0$ ； $\Delta l = 0, \pm 1$ ； $\Delta j = 0, \pm 1$
- $j-j$ 耦合： $\Delta j_i = 0, \pm 1$ ($i = 1, 2$)； $\Delta j = 0, \pm 1$

Laporte 定则配上两种耦合的选择定则，构成了普用选择定则。

3. 泡利不相容原理：在一个原子中，不可能有两个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。

* 泡利不相容原理的应用举例：

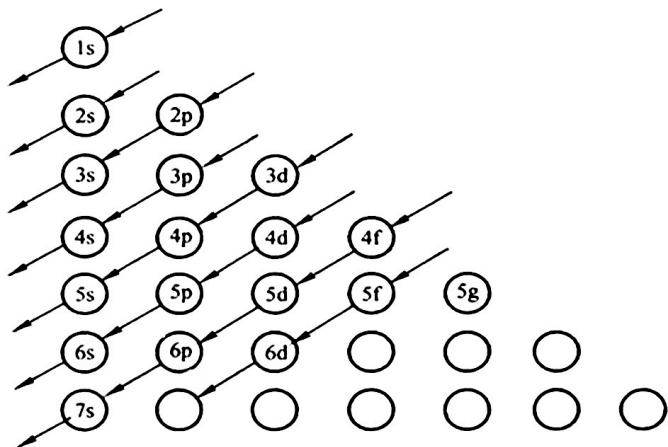
- (1) He 的基态只有 1S_0 态而无 3S_1 态
- (2) 原子的大小几乎一样，原子的大小随 Z 变化得非常缓慢
- (3) 金属在加热的过程中，能量几乎全由原子核得去，电子几乎不能从加热中获得能量
- (4) 原子核内的核子是相当自由地运动的
- (5) 有色夸克的引入

4. 壳层和支壳层：影响多电子原子中电子能量的量子数为 n 和 l

1. 壳层：按照 n 的不同，可把电子所处的能量状态划分为不同的壳层， $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$ 分别对应 $K, L, M, N, O, P, Q \dots$ 壳层
2. 支壳层：按照 l 的不同，又可以细分为不同的支壳层， $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 \dots$ 分别对应 $s, p, d, f, g, h, i \dots$ 支壳层

每个支壳层可容纳的电子数为 $2(2l + 1)$ ，每个壳层可容纳的电子数为 $2n^2$ 。

5. 能量最低原理：核外电子尽可能优先占据能级较低的轨道，使系统能量处于最低。这会导致能级交错现象，比如 3d 轨道的能级实际上比 4s 轨道要高。能级交错图如下所示：



6. 洪特定则：洪特定则主要表述为以下 3 条：

1. 对一给定的电子组态，能量最低的原子态必定具有泡利不相容原理所允许的最大 S 值；
2. S 值相同的状态中， L 值最大的原子态能量最低；
3. 对于同科电子 $(nl)^\nu$ ，当 $\nu \leq 2l + 1$ （ $2l + 1$ 个电子称为半满）时，一个多重态中 J 值最小的原子态能量最低，这称为正常次序；当 $\nu > 2l + 1$ 时，一个多重态中 J 值最大的原子态能量最低，这称为倒转次序。

7. 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。

8. 核外电子排布式的书写：给定一种元素的原子序数 Z ，我们便可以遵循上述的几个定则，写出核外电子的排布式。在这之前，我们先补充几点必要的知识。

1. s 最多排 2 个，p 最多排 6 个，d 最多排 4 个，f 最多排 14 个；
2. 当 Z 很大时，为了书写的方便，我们可以用稀有气体符号代替一部分电子，He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn 分别代表 2, 10, 18, 36, 54, 86 个电子；
3. 当 d 或 f 轨道还差 1 个电子便达到半满/全满时，由于洪特定则，它会从最近的 s 轨道借 1 个电子。

例如，要写出原子序数为 29 的原子核外电子排布式，可以先用 [Ar] 代替 18 个电子，还剩下 11 个电子要排。接下来从 4s 排起，有 [Ar] 4s²3d⁹。但这时我们发现，3d 轨道排了 9 个电子，还差 1 个就达到全满。由洪特定则，它将从 4s 借 1 个电子。因此最终的电子排布式为 [Ar] 4s¹3d¹⁰。

9. 原子基态的确定：写出核外电子的排布后，由于同一种电子组态可以形成不同的原子态，因此我们要着重学习原子基态的判断。给定一种元素，首先我们要写出其核外电子排布，然后按照最外层电子组态的不同情况进行讨论：

1. **最外层满壳层或满支壳层：**这种情况下系统的各个角动量均为 0，即 $s = 0, l = 0, j = 0$ ，因此基态为 1S_0 。
2. **最外面壳层或支壳层未满：**这种情况下，要按照洪特定则的正常次序或倒转次序，进一步分类讨论：

- 当最外支壳层电子数 $n \leq \frac{1}{2}N_l = 2l + 1$ 时，基态的 S, L, J 按下述公式计算：

$$S = \frac{1}{2}n$$

$$L = l + (l - 1) + \cdots + (l - n + 1)$$

$$J = |L - S|$$

- 当最外支壳层电子数 $n > \frac{1}{2}N_l = 2l + 1$ 时，让 $\frac{1}{2}N_l$ 个电子的 $m_s = \frac{1}{2}$ ，其余 $n - \frac{1}{2}N_l$ 个电子的 $m_s = -\frac{1}{2}$ ，因此

$$S = \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}N_l + \left(-\frac{1}{2}\right) \times \left(n - \frac{1}{2}N_l\right) = 2l + 1 - \frac{n}{2}$$

而 L 的计算按照下列公式：

$$L = l + (l - 1) + \cdots + \left[l - \left(n - \frac{N_l}{2} - 1\right)\right]$$

由于此时是倒转次序，因此 $J = L + S$

3. 最外层有两个支壳层均未满：这种情况下，对两个支壳层分别用上述方法求 S 和 L ，最后将二者相加得到基态的 S 和 L 。

然后确定 J 。如果两个支壳层均未超过半满，则 $J = |L - S|$ ；若其中至少有一个超过半满，则 $J = L + S$ 。

例题

给出下列电子组态在 $L - S$ 耦合下的原子态：(1)2p3d (2)2p²

解：(1) 先写出 2p 和 3d 各自的量子数：

$$\begin{aligned} 2p : n_1 &= 2, l_1 = 1, s_1 = \frac{1}{2} \\ 3d : n_2 &= 3, l_2 = 2, s_2 = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

则耦合后的 $s = 0, 1$ ； $l = 3, 2, 1$ ，然后作排列组合即可。最终的结果应该和我们之前分析的 3p4d 是一样的，答案为

$$^3F_{4,3,2}, ^3D_{3,2,1}, ^3P_{2,1,0}, ^1F_3, ^1D_2, ^1P_1$$

(2)2p² 是同科电子，耦合情况十分特殊，其耦合后的原子态比非同科电子少。下面给出一个同科电子耦合的规则：

$$l + s = \text{偶数}$$

而 2p 的量子数为 $l = 1$, $s = \frac{1}{2}$ ，如果是非同科电子，耦合后的 $s = 0, 1$ ； $l = 2, 1, 0$ ；再由上面补充的规则，我们得到可能的原子态有：

$$s = 0, l = 2 \Rightarrow j = 2 \Rightarrow ^1D_2$$

$$s = 0, l = 0 \Rightarrow j = 0 \Rightarrow ^1S_0$$

$$s = 1, l = 1 \Rightarrow j = 2, 1, 0 \Rightarrow ^3P_{2,1,0}$$

例题

铍原子基态的电子组态是 $2s^2s$, 若其中一个电子被激发到 $3p$ 态, 按 $L - S$ 耦合可形成哪些原子态? 写出有关原子态的符号. 从这些原子态向低能态跃迁时, 可以产生几条光谱线? 画出相应的能级跃迁图.

解: 首先计算 $2s^2s$ 和 $2s^3p$ 在 $L - S$ 耦合下的原子态。相信读者已经能够熟悉计算, 我们直接给出结果:

$$2s^2s : {}^1S_0$$

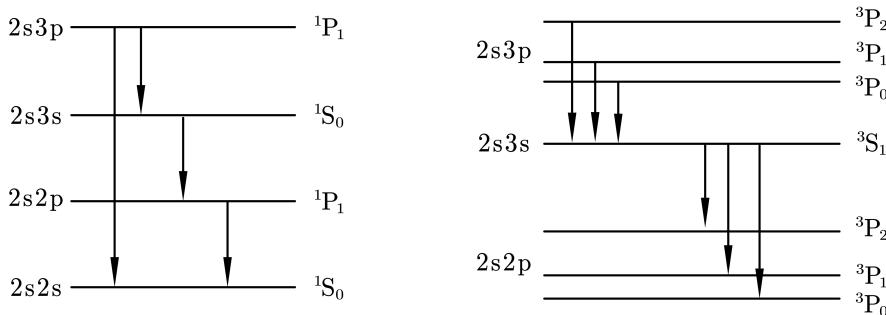
$$2s^3p : {}^1P_1, {}^3P_{2,1,0}$$

在 $2s^2s$ 和 $2s^3p$ 还夹着 $2s^2p$ 和 $2s^3s$ 形成的原子态:

$$2s^2p : {}^1P_1, {}^3P_{2,1,0}$$

$$2s^3s : {}^1S_0, {}^3S_1$$

按照前面介绍的选择定则, 画出跃迁能级图:



因此一共可以产生 10 条光谱线.

例题

写出下列原子的基态的电子组态, 并确定它们的基态: (1)₁₅P (2)₁₆S (3)₁₇Cl

解: (1)₁₅P 的电子排布为 $1s^22s^22p^63s^23p^3$, 最外层电子排布为 $3p^3$, 属于最外支壳层未满且小于等于半满的情形, 因此基态的量子数为

$$S = \frac{1}{2} \times 3 = \frac{3}{2}, L = 1 + 0 + (-1) = 0, J = |L - S| = \frac{3}{2}$$

因此基态为 ${}^4S_{3/2}$

(2)₁₆S 的电子排布为 $1s^22s^22p^63s^23p^4$, 最外层电子排布为 $3p^4$, 属于最外支壳层未满但大于半满的情形, 因此基态的量子数为

$$S = 2l + 1 - \frac{n}{2} = 2 \times 1 + 1 - \frac{4}{2} = 1$$

$$L = l + (l - 1) + \cdots + \left[l - \left(n - \frac{N_l}{2} - 1 \right) \right] = 1$$

$$J = L + S = 2$$

因此基态为 3P_2

(3) ${}_{17}Cl$ 的电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, 最外层电子排布为 $3p^5$, 属于最外支壳层未满但大于半满的情形, 因此基态的量子数为

$$\begin{aligned}S &= 2l + 1 - \frac{n}{2} = 2 \times 1 + 1 - \frac{5}{2} = \frac{1}{2} \\L &= l + (l - 1) + \cdots + \left[l - \left(n - \frac{N_l}{2} - 1 \right) \right] = 1 \\J &= L + S = \frac{3}{2}\end{aligned}$$

因此基态为 ${}^2P_{3/2}$

5 X 射线

考核知识点：

- X 射线的发现，产生的机制和电离态能级图
- X 射线的性质、布拉格公式、短波极限
- 康普顿实验内容及意义，康普顿散射公式，康普顿波长与德布罗意波长关系
- X 射线吸收方式，吸收限的原因及其应用

1.X 射线的发现：1895 年伦琴在做阴极射线管气体放电实验时，发现即使用黑色纸板将阴极射线管包起来，在一段距离之外的荧光屏上（涂有铂氰酸钡）依然会发生微弱的荧光。经过反复试验，他肯定激发这种荧光的东西来自阴极射线管，但不是阴极射线本身。考虑到所发现射线的神秘性及其本性的不确定性，他把它称为 X 射线。

2.X 射线的波长范围一般在 0.001 nm 到 1 nm 或更长一点。比 0.1 nm 短的 X 射线称为硬 X 射线；比 0.1 nm 长的，称为软 X 射线。

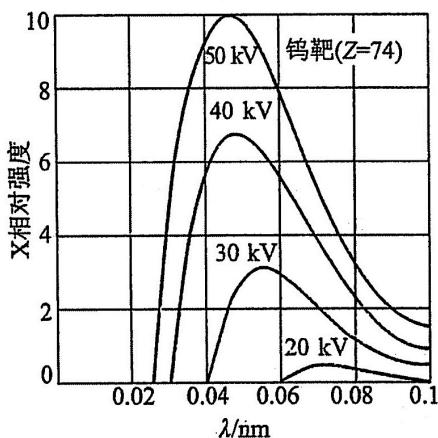
3.X 射线具有波动性，存在偏振和衍射现象，下面我们着重介绍衍射现象。我们知道，当光波经过大小与自身波长同数量级或更小的狭缝时，将发生衍射现象。X 射线的波长在 0.1 nm 量级，而晶体中晶格的间距正好在这个数量级。X 射线在晶体中的衍射满足布拉格公式：

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad n = 1, 2, \dots$$

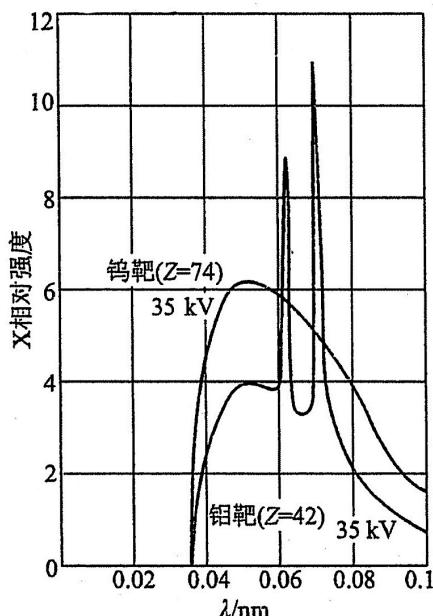
公式中， d 是晶格间距， λ 是入射 X 射线的波长， θ 是入射角， n 是衍射极大的级次。利用这个公式，可以取一已知 d 的标准晶体来测量 X 射线的波长 λ ，然后用这个 λ 再去测定未知晶体的晶格常数 d 。

*X 射线衍射的实验结果：劳厄相片法、多晶粉末法（德拜-谢勒方法）

4.X 射线产生的机制：X 射线的发射谱（波长与强度的关系）如下所示：



(a) 钨靶，不同的外加电压



(b) 钨靶和铝靶，固定的外加电压

可以看到，X 射线的发射谱由两部分构成，一部分波长连续变化，称为连续谱，其最小波长只与外加电压有关；另一部分具有分立波长，称为特征谱（标识谱），它们的峰所对应的波长位置完全决定于靶材料本身。下面我们介绍两种谱产生的机制：

1. **连续谱——轫致辐射：**带电粒子与原子相碰撞，发生骤然减速时，产生的辐射称为轫致辐射。由于带电粒子到达靶子时，在靶核的库仑场作用下速度是连续变化的，因此辐射的 X 射线具有连续谱的性质。最小波长 λ_{\min} 与外加电压 V 满足

$$\lambda_{\min} = \frac{1.24}{V \text{ (kV)}} \text{ nm}$$

2. **特征谱——电子内壳层的跃迁：**莫塞莱首次系统研究了原子的特征 X 射线，将其分为 K 线系、L 线系、M 线系、N 线系等。特征谱的形成可解释如下：当一个电子与原子碰撞时，会把原子内壳层的电子电离，进而在内壳层形成一个空穴。而空穴状态的能量是非常高的，十分不稳定，因此外壳层电子会跃迁到内壳层空穴进而降低体系的能量。此时多余的能量以光子的形式辐射出去，这就是特征 X 射线 K_{α} 。我们可以基于类氢离子的分析，用玻尔理论去计算 K 线系：

$$h\nu_K = E_n - E_1 = Rhc(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

式中 σ 称为屏蔽系数，表示出现电子空穴后核外电子对原子实正电荷的屏蔽效果。以 K_{α} 线为例，它是从 $n = 2$ 向 $n = 1$ 跃迁产生的，且屏蔽系数 $\sigma = 1$ ，因此

$$\begin{aligned} \Delta E_{K_{\alpha}} &= Rhc(Z - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{3}{4} Rhc(Z - 1)^2 = \frac{3}{4} \times 13.6 \times (Z - 1)^2 \text{ eV} \\ \nu_{K_{\alpha}} &= \frac{\Delta E_{K_{\alpha}}}{h} = \frac{3}{4} Rc(Z - 1)^2 = 0.246 \times 10^{16} (Z - 1)^2 \text{ Hz} \end{aligned}$$

5. 特征谱产生的其他效应：俄歇电子、核激发效应、同步辐射

6. 康普顿散射：按照经典电磁理论，电磁辐射通过物质时，被散射的辐射应与入射辐射具有相同的波长。但康普顿却发现在被散射的 X 射线中，除了有与入射 X 射线具有相同波长的成分外，还有波长增长的部分出现，且增长的数量随散射角 θ 的不同而有所不同。波长的变化量满足下面的康普顿散射公式：

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda_0 = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \theta)$$

式中的系数 $\frac{h}{m_0 c}$ 的量纲是长度，称为电子的康普顿波长，其物理含义是：入射光子的能量与电子的静止质量相等时所相应光子的波长。由计算可得

$$\lambda = \frac{h}{m_0 c} = 0.002426 \text{ nm}$$

下面我们将康普顿散射作几点补充：

1. 虽然以 $\Delta\lambda$ 表示的康普顿位移与入射光波长无关，但以能量 ΔE 表示的康普顿位移却和入射光波长紧密相关
2. $\Delta\lambda = 0$ 称为相干散射， $\Delta\lambda \neq 0$ 称为非相干散射。实验表明，在任一方向相干散射和非相干散射同时存在
7. 康普顿散射实验的意义：
 1. 支持了“光量子”概念，进一步证实了 $\varepsilon = h\nu$

2. 首次实验证实了爱因斯坦提出的“光量子有动量”的假设
3. 证实了在微观领域的单个碰撞事件中，动量和能量守恒定律仍然是成立的

8.X 射线的吸收：朗伯-比耳定律如下所示

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

式中 I_0 是吸收前的强度， x 为吸收体的厚度， μ 为吸收系数。假如 x 的单位是 cm，那么 μ 的单位是 cm^{-1} ，此时的 μ 称为线性吸收系数；若把 μx 改写为 $\frac{\mu}{\rho} x \rho$ ，这里 ρ 是吸收体的密度，则 $x \rho$ 称为质量厚度，单位是 mg/cm^2 ， $\frac{\mu}{\rho}$ 称为质量吸收系数，单位是 cm^2/mg

X 射线与物质的作用有三种：光电效应、康普顿散射、相干散射。因此吸收系数应该由这三部分组成，即

$$\mu = \mu_{\text{光电}} + \mu_{\text{康}} + \mu_{\text{相干}}$$

9. 吸收限：如果我们作出吸收系数 μ 与入射光子能量 E 的关系图 ($\mu - E$ 图)，会发现在某一个能量 E 处 μ 发生突变，我们把这个能量叫作吸收限。产生吸收限的原因是：此时 X 射线的能量恰能将吸收体某一内层电子电离，从而引起原子的共振吸收。

吸收限具有如下应用：

1. 运用“通带”过滤片，选通某些光强的 X 射线
2. 在心血管疾病的筛查中，利用造影剂碘对 X 射线的吸收，查出血管阻塞处

例题

莫塞莱的实验是历史上首次精确测量原子序数的方法。如测得某元素的 $K_\alpha - X$ 射线的波长为 0.0685 nm，试求出该元素的原子序数。

解：由莫塞莱公式

$$\nu_{K_\alpha} = \frac{c}{\lambda_{K_\alpha}} = \frac{3}{4} R c (Z - 1)^2 = 0.246 \times 10^{16} (Z - 1)^2$$

得到

$$Z = \sqrt{\frac{3 \times 10^8}{0.0685 \times 10^{-9} \times 0.246 \times 10^{16}}} + 1 \approx 43$$

例题

铝的 K 系谱线之一的波长为 0.797 nm，已知相应的屏蔽系数为 1.65，问这条谱线是何种跃迁产生的？

解：利用公式

$$h\nu_K = h \frac{c}{\lambda_K} = R h c (Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

得到

$$n = \sqrt{\frac{R \lambda_K (Z - \sigma)^2}{R \lambda_K (Z - \sigma)^2 - 1}} = \sqrt{\frac{1.1 \times 10^7 \times 0.797 \times 10^{-9} \times (13 - 1.65)^2}{1.1 \times 10^7 \times 0.797 \times 10^{-9} \times (13 - 1.65)^2 - 1}} = 3$$

因此这条谱线是 $n = 3$ 向 $n = 1$ 跃迁产生的。

例题

一束波长为 0.54 nm 的单色光入射到一组晶面上，当入射角为 60° 时产生一级衍射极大，试问该晶面的间距为多大？

解：利用布拉格衍射公式 $2d \sin \theta = n\lambda$ ，得

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{0.54 \text{ nm}}{2 \times \sin 60^\circ} = 0.31 \text{ nm}$$

例题

在康普顿散射中，当散射角 θ 等于多少时，反冲电子的动能取最大值（相应光子的能量取最小值）？

解：由康普顿散射公式 $\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \theta)$ ，可得

$$\begin{aligned} \frac{1}{h\nu'} - \frac{1}{h\nu} &= \frac{1}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta) \\ h\nu' &= \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta)} = \frac{h\nu}{1 + \gamma (1 - \cos \theta)}, \quad \gamma = \frac{h\nu}{m_0 c^2} \\ E_{ke} &= h\nu - h\nu' = h\nu \frac{\gamma (1 - \cos \theta)}{1 + \gamma (1 - \cos \theta)} \end{aligned}$$

上式中 $h\nu'$ 即为散射光子的能量， E_{ke} 为反冲电子的能量。可知 $\theta = \pi$ 时，

$$(h\nu')_{\min} = \frac{h\nu}{1 + 2\gamma}, \quad E_{ke,\max} = h\nu \frac{2\gamma}{1 + 2\gamma}$$

例题

在某次实验中，用厚度为 0.30 cm 的铅屏蔽 X 射线。如果改用铝代替铅，为了达到同样的屏蔽效果，需要用多厚的铝？($\mu_{\text{Pb}} = 52.5 \text{ cm}^{-1}$ ， $\mu_{\text{Al}} = 0.765 \text{ cm}^{-1}$)

解：利用公式 $I = I_0 e^{-\mu x}$ ，若达到同样的屏蔽效果，则 $\mu_{\text{Al}}x_{\text{Al}} = \mu_{\text{Pb}}x_{\text{Pb}}$

因此有

$$x_{\text{Al}} = \frac{\mu_{\text{Pb}}x_{\text{Pb}}}{\mu_{\text{Al}}} = \frac{52.5 \times 0.30}{0.765} = 20.59 \text{ cm}$$