第四章 复习要点 By Y-J Ma， 2017-04-24

一、 量子数亏损和有效电荷

原子实：原子核+内层电子，完整而稳固的结构，如同一个“大原子核”。全部内层电子的电子云之和 呈现球对称性，总角动量（轨道和自旋）为 0 $\hbar$，总磁矩（轨道磁矩和自旋磁矩）为 0 μ_B。内层电子对价电子有电荷屏蔽作用。原子的原子能级决定于价电子。

四个线系：主线系（各 P 能级到最低的 S 能级跃迁所形成的谱系）、第一辅线系也称漫线系（各 D 能级到最低的 P 能级跃迁所形成的谱系），第二辅线系也称锐线系（各 S 能级到最低的 P 能级跃迁所形成的谱系），基线系也称柏格曼线系（各 F 能级到最低的 D 能级跃迁所形成的谱系）。（这组命名并非局限于碱金属原子）

l=	0	1	2	3	4	5	6	7	8
	s	p	d	f	g	h	i	k	l
L=	0	1	2	3	4	5	6	7	8
	S	P	D	F	G	H	I	K	L

碱金属原子的能级与氢原子相比，能级出现了下移。为了表征和再现这样的下移，参考氢原子能级公式 $E_n = -\frac{hcR}{n^2}$，可令

$$E_{n,l} = -\frac{hcR}{{n^*}^2} = -\frac{hcR}{(n-\Delta)^2} = -\frac{hcR}{n^2} \times {Z^*}^2 = -\frac{hcR}{n^2} \times (Z-\sigma)^2 \qquad ①$$

式中 Δ 称为量子数亏损，Z* 称为有效电荷（价电子所感受到的）。
二者是 n 和 *l* 的函数。一般 随 n 或 *l* 的增加，Δ和 Z* 减小。这种规律来自于如下的极化贯穿效应。

二、 价电子对原子实的极化效应、价电子轨道对原子实的贯穿效应

极化效应原理：受来自价电子的库仑力的影响，内层电子的负电中心受排斥作用远离价电子，原子核作为正电中心受吸引作用而趋近价电子，正负电中心因此出现分离，即发生了极化。由于极化效应，价电子所感受到的引力和斥力与之前相比分别增加和减小，总效果相当于价电子所感受到的引力增大，等效于电子圆周轨道半径在减小。依据玻尔模型的推演过程，可以预期，这将导致原子能级的下移。

贯穿效应原理：原子实虽然如同“大原子核”，但毕竟与真正的原子核不同。价电子的等效椭圆轨道可以穿入原子实内部。而在穿入期间，部分内层电子不再发挥电荷屏蔽效应，使得价电子所感受到的有效电荷增加，所感受到的平均引力增加，致原子能级下移。

对价电子的给定的 n 以及给定的原子实，当 *l* 越小，则电子云的统计平均效果所对应的经典轨道越扁，贯穿效应就会越强，量子数亏损以及价电子所感受到的有效电荷越大，能级下移就会越严重。而对给定的原子实以及 *l*，当 n 越大，贯穿效应就会越弱，量子数亏损以及价电子所感受到的有效电荷越小，能级下移就会越轻微。当然，当轨道贯穿效应本身已经很轻微时，即使 n 继续增加，贯穿效应对 n 的依赖也很不敏感了。

三、精细结构 和 电子的 自旋-轨道 相互作用

1 电子的自旋：

基于 A 碱金属原子双层精细结构、B 斯特恩-盖拉赫实验（中某些原子束发生偶数分裂）、C 反常塞曼效应，科学家（乌仑贝克-古兹米特）提出了电子自旋概念。

自旋（自旋角动量）是微观粒子的固有矩，（并非产生于微粒的自转，否则表面切向速度会超过光速）。自旋量子数为整数的微粒归类为玻色子（例如光子、介子），自旋为半整数的微粒归类为费米子。质子、中子、电子的自旋量子数均为 $s = 1/2$。

原子中的电子，其自旋角动量

$$P_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar \qquad ②$$

原子中丰富存在的相互作用使得$\vec{P_s}$在原子内空间取向量子化，在原子中存在特殊轴，$\vec{P_s}$在其上的分量

$$P_{s,z} = m_s\hbar \qquad m_s = \pm\frac{1}{2} \qquad ③$$

在第二章，曾经学到，电子的轨道磁矩为

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m}\vec{P_\phi} \qquad P_\phi = n_\phi\hbar$$

而在第三章，又学到轨道角动量的新的表达式，即 $P_l = \sqrt{l(l+1)}\hbar$

所以电子的轨道磁矩为（鉴于自旋概念的出现，增加下角标 *l*）

$$\vec{\mu_l} = -\frac{e}{2m}\vec{P_l} \qquad ④$$

标量式为

$$\mu_l = \frac{e}{2m}P_l = \frac{e}{2m}\sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{l(l+1)}\ \mu_B \qquad ⑤$$

电子作为带电粒子，既然有自旋，就会有与自旋相关联的磁矩，称为自旋磁矩。由于电子带负电，所以自旋磁矩的与自旋角动量 相互反向。它们的关系为

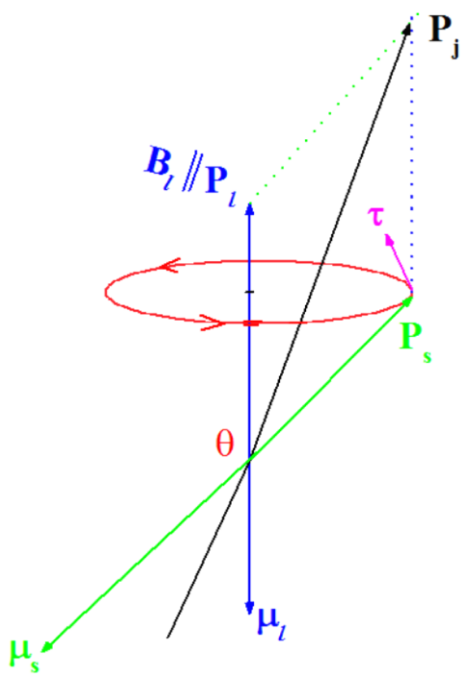
$$\vec{\mu_s} = -\frac{e}{m}\vec{P_s} \qquad ⑥$$

标量关系式为

$$\mu_s = \frac{e}{m}P_s = \frac{e}{m}\sqrt{s(s+1)}\hbar = 2\sqrt{s(s+1)}\ \mu_B = \sqrt{3}\ \mu_B \qquad ⑦$$

2 电子的自旋-轨道相互作用的图像

价电子空间运动的统计平均效果 定性地近似地 对应着 价电子的轨道运动。价电子绕原子实的轨道运动，当以价电子作为研究目标时，相当于原子实（携带有效电荷 Z* e）绕价电子作轨道运动，从而在价电子所在位置产生磁场，记作轨道磁场 B_l。容易分析出 $\vec{B_l} \parallel \vec{P_l}$。



B_l 作用于电子自旋磁矩 μ_s，依据电磁学知识，产生磁矩 $\vec{\tau} = \vec{\mu_s} \times \vec{B_l}$ 。这时 $\vec{\tau} \perp \vec{P_s}$ ，由力学知识 $\vec{\tau} = d\vec{P_s}/dt$, 可知道 $\vec{P_s}$ 绕$\vec{B_l}$旋进，即绕 $\vec{P_l}$ 旋进。自旋与轨道运动发生了耦合，$\vec{P_s}$ + $\vec{P_l} = \vec{P_j}$ 。$\vec{P_j}$ 为原子的总角动量，因原子无外场影响，$\vec{P_j}$守恒，大小和方向不变。为此，$\vec{P_s}$ 和 $\vec{P_l}$ 相互绕对方旋进，并同时绕 $\vec{P_j}$ 旋进。

依量子力学的角动量耦合法则:

$$\vec{P_s} + \vec{P_l} = \vec{P_j}$$

$$P_j = \sqrt{j(j+1)}\ \hbar, \quad j = l+s,\ l+s-1,\ \ldots\ldots,\ |l-s| \qquad ⑧$$

对于碱金属原子的一个价电子情况，s=1/2，所以，$j = l+1/2,\ l-1/2$

当 $l = 0$ 的 S 态 时， $j = s = 1/2$ ，即 能级单层

当 $l = 1,2,3,\ldots\ldots$, j 值有 2 个， p d f …… 能级双层。

3 能级劈裂的定性描述

依据电磁学，磁矩为 $\vec{\mu}$ 的磁体在磁场 $\vec{B}$ 中获得附加能量

$$\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu B\cos\theta \qquad ⑨$$

所以，由于自旋-轨道相互作用引入附加能量

$$\Delta E_{ls} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_l = -\mu_s B_l \cos\theta$$

当 $j = l+1/2$ 时，对应 $\vec{P_s}$ 与 $\vec{P_l}$ 的夹角为锐角情况，其补角 $\theta > 90°, \Rightarrow \Delta E > 0$

当 $j = l-1/2$ 时，对应 $\vec{P_s}$ 与 $\vec{P_l}$ 的夹角为钝角情况，其补角 $\theta < 90°, \Rightarrow \Delta E < 0$

即与未分裂的情况相比，双层能级中的 $j = l+1/2$ 向上移，$j = l-1/2$ 能级下移。$j = l+1/2$ 能级高于 $j = l-1/2$ 能级。

4 能级劈裂的定量描述

从 $\Delta E_{ls} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_l = -\mu_s B_l \cos\theta$ 出发，其中

$$\cos\theta = \frac{P_s^2 + P_l^2 - P_j^2}{2P_sP_l} \qquad \mu_s = \frac{e}{m}P_s$$

$$B_l = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 c^2} \times \frac{Z^*e}{r^2} \times v\sin\alpha = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 c^2} \times \frac{Z^*e}{mr^3} \times P_l$$

$\frac{1}{r^3}$ 引用量子力学的计算结果

最后计算结果为

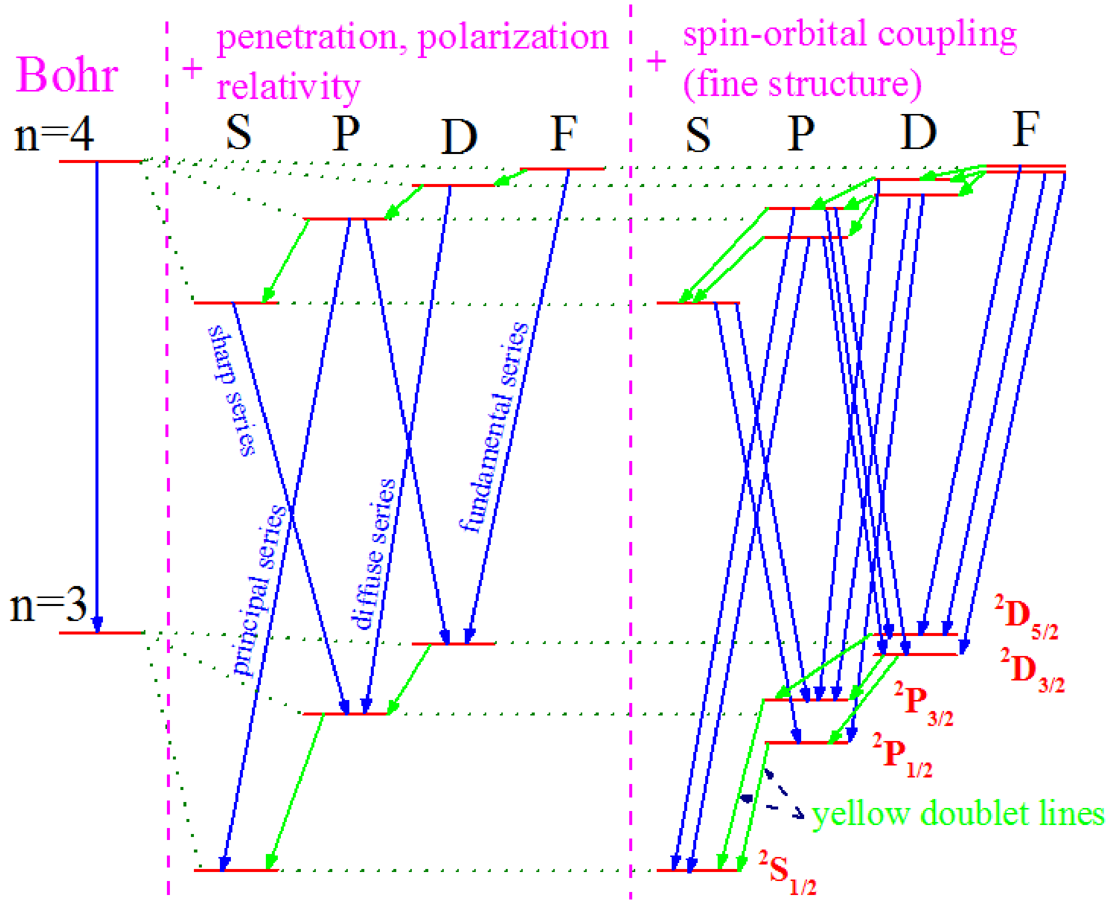
$$\Delta E_{ls} = \frac{Rhc\,\alpha^2 Z^{*4}}{n^3 l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)} \times \begin{cases} \frac{l}{2} & \text{当 } j = l + 1/2 \\ -\frac{l+1}{2} & \text{当 } j = l - 1/2 \end{cases}$$

双层精细结构的间隔 $\Delta E_{ls}\left(j = l + \frac{1}{2}\right) - \Delta E_{ls}\left(j = l - \frac{1}{2}\right)$ 为

$$\Delta E = \frac{Rhc\,\alpha^2 Z^{*4}}{n^3 l(l+1)} \qquad ⑩$$

用波数或光谱项表征，$\Delta\tilde{v} = \frac{R\,\alpha^2 Z^{*4}}{n^3 l(l+1)} = \Delta T$

随着 n 或 l 的增加，Z* 跟随着减小（如上页最末段所述），公式⑩中的分子分母协同变化，最终导致双层间隔减小。



钠原子 n=4 → 3 跃迁 分裂情况追踪图 （绿色跃迁表示 符合跃迁选择定则但与 n=4 → 3 跃迁 无关）（画图软件里打汉字困难，所以只好写些英文）

四、原子态和跃迁选择定则

（大写的 S、L、J 对应原子、小写的 s、l，j 对应电子）。

原子态的惯例写法 $^{2S+1}L_J$。S、L、J 对应原子的 总自旋角动量、总轨道角动量、总角动量的量子数。与 L 对应的符号见本章复习第一页之表格。2S+1 称为重数。

原子态给原子的每个精细结构能级赋予了名字，并给出了原子处于这个状态时的三种角动量的信息。

单个价电子时的跃迁选择定则：$\Delta L = \pm 1$， 同时 $\Delta J = 0$ 或 ± 1

原子从一个较高状态自发退激到一个较低状态，两个状态之间满足跃迁选择定则时，这样的退激路径是容许的，相应的退激跃迁可称为容许跃迁。而当两个状态之间不满足跃迁选择定则时，这样的退激路径是不容许的，是禁戒的。当其它容许退激路径同时并行存在时，原子会自发地选择容许路径向下退激，通过禁戒路径来退激的过程在实验上就极观测到。当原子一方面想退激、另一方面却没有容许跃迁的退激路径时，原子不得不通过禁戒路径向下退激，这时的电磁辐射可理解为禁戒跃迁。当微观体系只能通过禁戒路径才能向下退激时，较高的状态会因此具有较长的寿命，这样的状态称为亚稳态。在亚稳态，除了以电磁波形式的禁戒跃迁来退激外，还存在其它退激方式，例如直接将能量差转换成微粒的外部宏观动能。

五、氢原子光谱的精细结构

除前述的贯穿&极化（公式①）、自旋-轨道耦合（公式⑨及其衍生结果） 这几大效应外，相对论效应也会对原子能级产生影响。ΔE_r 的公式见教材。可以看出，相对论效应对原子能级的影响，与贯穿&极化效应的影响是相似的。即 给定 n 时，因相对论效应，l 越小能级下移越多。

至此可以给出，考虑上述全部效应后，最后一个价电子情况下的原子能级公式

$$E_{n,l,j} = \text{公式①} + \Delta E_{ls} + \Delta E_r$$

$$= -\frac{hcR}{n^2} \times (Z-\sigma)^2 - \frac{hcR\,\alpha^2}{n^4} \times (Z-s)^4 \times \left(\frac{n}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4}\right) \qquad ①①$$

第一项是能量的主要部分，考虑了 贯穿&极化效应。精细结构常数 α=1/137 使得第二项引起了相对微小的能级移动。$(Z-\sigma)$ 和 $(Z-s)$ 具有相同的物理意义，代表价电子所感受到的有效电荷数。在碱金属原子情况下，它们的数值有差别，同时它们是 n 和 l 函数。而在氢原子和类氢离子情况下，由于不存在 极化&贯穿效应，所以它们不是 n 和 l 函数，而是同时等于真实的核电荷数。因此，在氢原子和类氢量子情况下，公式①①退化为 n 和 j 的函数，与 l 无关了。这就会造成一些能级，例如 3 $^2P_{3/2}$ 与 3 $^2D_{3/2}$ 能级，发生简并。

教材在本节还提及了原子发出光子对原子能级的影响，即兰姆移动。但不作为我们的教学要求，在作业和考试中，不允许考虑这种效应。