

## 第六章 复习 要点

前面几章学习了原子的基本性质，本章介绍原子在外场中会发生哪些现象。所谓外场，通常不外乎 电场和磁场。原子的电偶极矩为 0，所以将不受电场的影响。(当然，原子的电偶极矩也并非绝对是 0，因很小电偶极矩的存在，在电场中会发生斯塔克效应，属于弱现象，不作为我们必须学习的内容)。相比于电场，磁场会显著影响原子。其原因在于，绝大多数的原子具有磁矩。因此本章先从认识原子磁矩入手。我们将重点学习，在 LS 耦合极限下，处在某种原子态的原子的磁矩是怎样的。在这个过程中，我们将引入朗德 g 因子。给出了原子态，就能知道这个 g 因子，进而知道原子处于这个态时的磁矩。然后我们介绍磁矩不为 0 的原子处在某个原子态时在磁场中发生的现象，主要涉及 取向量子化的拉莫尔旋进 以及 磁能级。接下来，我们重点学习塞曼效应，它描述着原子发光过程如果在磁场中进行的话 会出现哪些现象。相比于无磁场情况，产生光谱跃迁的初态和末态在磁场中都可能分裂成多个磁能级，这样由多个磁能级向另外一群的多个磁能级跃迁时，其跃迁数目也将是多种。这就是塞曼效应中谈及的一条谱线分裂成多条谱线的原因。此外，塞曼谱线的偏振特性，也需要有所了解。最后，我们对物质抗磁性、顺磁性、和铁磁性进行了简要的介绍，并重点介绍了顺磁共振。以上描述有一个重要前提，那就是外磁场不足以打破原子内部的 LS 耦合。而当外磁场很强时，可能打破原子内的 LS 耦合，使得 L 和 S 矢量分别独立地绕外磁场旋进，即所谓的帕邢-巴克效应。这种效应作为本章的自学进阶内容，考试涉及的可能性不大，即使涉及分数占比也不会多。

核磁矩 在  $\mu_N = \frac{e\hbar}{2M}$  量级，原子磁矩在  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$  质子质量  $M \approx 1836m$  ( $m$  为电子质量)。故本课程忽略核磁矩对原子磁矩的贡献。原子实中，电子两两配对，总角动量以及总磁矩为零。 故原子磁矩决定于价电子。

## 一、具有单个价电子的原子的磁矩

根据以往知识,  $\mu_l = \frac{e}{2m} P_l$ ,  $\mu_s = \frac{e}{m} P_s$ ,  $\vec{P}_l + \vec{P}_s = \vec{P}_j$ ,

$\mu_l$  和  $\mu_s$  绕  $P_j$  反向延长线旋进

$\vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s = \vec{\mu}$  是原子的总磁矩

易知  $\vec{\mu}$  不在  $\vec{P}_j$  的反向延长线上, 而是绕其旋进

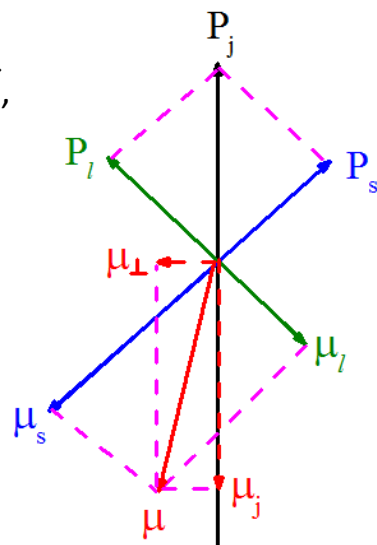
将  $\vec{\mu}$  分解成  $\mu_{\perp}$  和  $\mu_j$

$\mu_{\perp}$  绕图示圆心高速转动, 对外效果为零

$\mu_j$  大小和方向不变, 保持守恒 (注意 此时原子没有处于磁场中)

对外起效果的是  $\mu_j$  这个守恒的分量, 将其称为原子的有效磁矩。不仅如此, 习惯上, 也已经被视为原子的总磁矩。

关于  $\mu_j$  的推导如下:



$$\mu_j = \mu_l \times \cos(l, j) + \mu_s \times \cos(s, j)$$

$$= \frac{e}{2m} P_l \times \frac{P_l^2 + P_j^2 - P_s^2}{2P_l P_j} + \frac{e}{m} P_s \times \frac{P_s^2 + P_j^2 - P_l^2}{2P_s P_j}$$

$$= \frac{e}{2m} \times \frac{3P_j^2 - P_l^2 + P_s^2}{2P_j} = \frac{e}{2m} \times \frac{3P_j^2 - P_l^2 + P_s^2}{2P_j^2} \times P_j$$

$$= \left\{ 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \right\} \times \frac{e}{2m} \times P_j$$

上面大括弧所构成的系数, 被整体称为 朗德 g 因子。即

$$g = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}$$

$$\vec{\mu}_j = -g \frac{e}{2m} \vec{P}_j$$

$$\mu_j = g \frac{e}{2m} P_j = g \sqrt{j(j+1)} \mu_B$$

二、多个价电子时的原子磁矩（这里只考虑 LS 耦合极限下。Jj 耦合自学，考试不要求）

$$\vec{P}_{l1} + \vec{P}_{l2} + \dots + \vec{P}_{lk} = \vec{P}_L, \quad \vec{P}_{s1} + \vec{P}_{s2} + \dots + \vec{P}_{sk} = \vec{P}_S, \quad \vec{P}_S + \vec{P}_L = \vec{P}_J$$

以上为 LS 耦合的图像。每个电子的轨道或自旋角动量的反向上，有对应的磁矩。

$$\vec{\mu}_{l1} + \vec{\mu}_{l2} + \dots + \vec{\mu}_{lk} = \frac{e}{2m} \times (\vec{P}_{l1} + \vec{P}_{l2} + \dots + \vec{P}_{lk}) = \frac{e}{2m} \vec{P}_L = \mu_L$$

$$\vec{\mu}_{s1} + \vec{\mu}_{s2} + \dots + \vec{\mu}_{sk} = \frac{e}{m} \times (\vec{P}_{s1} + \vec{P}_{s2} + \dots + \vec{P}_{sk}) = \frac{e}{m} \vec{P}_S = \mu_S$$

$\mu_L$  和  $\mu_S$  分别为原子的总轨道磁矩和总自旋磁矩。它们与对应的角动量之间的数学关系与单个价电子时磁矩与角动量的对应关系一模一样，无非是大写字母替换了小写字母。因此我们可以得到多价电子 LS 耦合极限时

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (1)$$

$$\vec{\mu}_J = -g \frac{e}{2m} \vec{P}_J \quad (2)$$

$$\mu_J = g \frac{e}{2m} P_J = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (3)$$

$g$  因子将磁矩和对应的角动量联系在一起，联系关系如 (2) 式。为此可以定义自旋  $g$  因子和轨道  $g$  因子，以便把任何种类的磁矩与角动量都用 (2) 式描述。

$$\vec{\mu}_S = -g_S \frac{e}{2m} \vec{P}_S \quad \text{其中自旋 } g \text{ 因子 } g_S \equiv 2$$

$$\vec{\mu}_L = -g_L \frac{e}{2m} \vec{P}_L \quad \text{其中轨道 } g \text{ 因子 } g_L \equiv 1$$

（注意对质子和正电子，公式中无负号）

根据  $g$  因子的公式 (1)，可以计算出一些常见情况的  $g$  因子。

$L=S$  且不为 0 时， $g=3/2$

$L=0$  时， $J=S$  (且不为 0 时)，则  $g=2$  ( $=g_S$ )

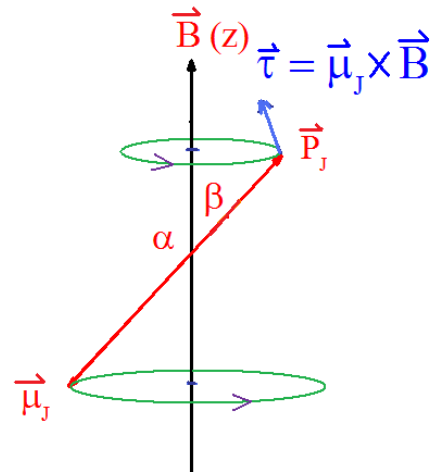
$S=0$  时， $J=L$  (且不为 0 时)，则  $g=1$  ( $=g_L$ )

$J=0$  时，参考 (2) 式直接有  $\mu_J = 0 \mu_B$ ，计算或定义  $g$  因子的需求不再存在。

### 三， 外磁场对原子的作用

#### 1 取向量子化

如图 原子总角动量 $\vec{P}_J$  及始终与之保持反向的 $\vec{\mu}_J$  在力矩  $\vec{\tau}$ 的作用下，绕磁场  $\vec{B}$  做拉莫尔旋进。 $\vec{P}_J$  空间取向量子化



$$P_J \times \cos\beta = M \hbar \quad \text{其中 } M = J, J-1, \dots, -J \quad (4)$$

#### 2 磁能级

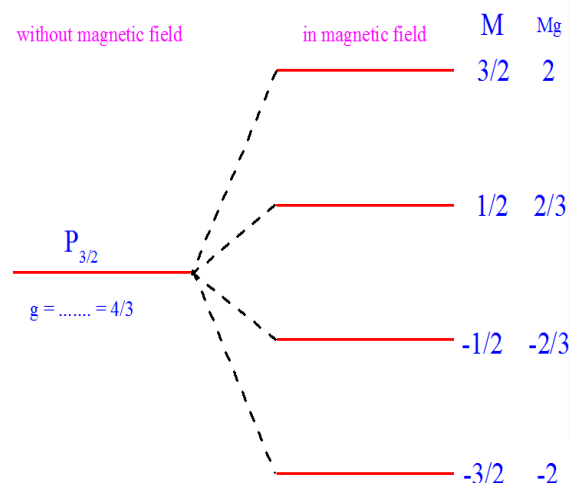
根据电磁学，原子在磁场中获得附加能量

$$\Delta E = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B} = B\mu_J \cos\beta = B \times g \frac{e}{2m} P_J \cos\beta = M g \mu_B B \quad (5)$$

用光谱项表示  $\Delta T = -\frac{\Delta E}{hc} = -MgL$ ，其中  $L = \frac{\mu_B B}{hc}$  称为洛伦兹单位

即 角动量量子数为  $J$  的一个原子态（一层能级）在磁场中依照 总角动量的磁量子数  $M$  的不同，分裂为  $2J+1$  层。这些能级称为磁能级。易知磁能级 是等间隔的，间隔为  $g \mu_B B$ 。同时各磁能级的排序，以  $P_{3/2}$  态的分裂为例，如下图

无磁场时一个能级在磁场中分裂为多个磁能级，一个原子只能处于其中的一个磁能级上。对于大量原子，在热平衡前提下，各磁能级上的原子数遵从玻尔兹曼热力学分布定律。定性而言，磁能级越低，处于这个磁能级上的原子数目越多。



$M$  为负值的磁能级低，原子数多。而  $M$  为负值意味着 图 2 中  $\beta$ 为钝角， $\alpha$ 为锐角。磁矩 $\vec{\mu}_J$  平行于  $\vec{B}$  的原子数 多于 反平行的原子数。这样的图像与经典电磁学的结论有一致 但也有细微的不同。

#### 四、斯特恩-盖拉赫实验

具有磁矩的原子在磁场中发生空间取向量子化。而在横向(原子初速度方向垂直于磁场)不均匀磁场还会受到力。类比电偶极子在不均匀电场中(在电偶极子与电场方向平行后)会受力,以及借鉴磁荷观点把原子磁矩想象成磁偶极子,可以预期在 S-G 实验中非零磁矩的原子会受到力,力的方向与 $\mu_z$  同号。

$$\mu_z = -\mu_J \cos\beta = -g \frac{e}{2m} P_J \cos\beta = -Mg\mu_B$$

M 有  $2J+1$  种,意味着  $\mu_z$ 、原子受力 F、横向加速度、横向位移 也有  $2J+1$  种。

因此非零磁矩原子构成的原子束在 S-G 实验中分裂的束数

$$N = 2J + 1 \quad \textcircled{6} \quad \text{这个关系为原子 J 值的测定 提供了很简便的手段。}$$

同时,细节上还可以知道,  $M>0$  取向(即总磁矩反平行于磁场、总角动量平行于磁场)的原子 向下偏转。

#### 五 物质的磁性 和顺磁共振

一般性了解 抗磁性、顺磁性、铁磁性。(顺磁性是非零磁矩的微粒所展示的特性,磁矩方向倾向于与外磁场平行,细节上 如前所述,磁矩平行的微粒数 多于反平行的微粒数;抗磁性是内层电子所致,是基本的,始终存在的,但同时存在顺磁性情况下往往被顺磁性所掩盖;铁磁性是某些特殊材料中微粒之间存在耦合效应而形成了磁畴所导致的)

本课程中的顺磁共振:非零磁矩原子在磁场中,形成前述的磁能级。在此基础上,另外加电磁波。当电磁波能量 $h\nu$ 与磁能级间隔 $g\mu_B B$ 相同时,出现共振吸收,原来处于较低磁能级上的原子跃迁到更高的磁能级上。发生条件的公式为

$$h\nu = g\mu_B B \quad \textcircled{7} \quad \text{这个关系为 g 因子的测量提供了方便。}$$

## 六 塞曼效应

原子发光过程在磁场中实现，无磁场时的初、末态分裂为两组磁能级，两组之间发生跃迁，致使无磁场时的一条谱线分裂为多条谱线，同时每条塞曼谱线都是偏振的。

塞曼跃迁的选择定则： $\Delta M = 0, \pm 1$  ( $\Delta J = 0$  时  $M_2 = 0 \rightarrow M_1 = 0$  除外)

偏振特性如下表：

	$\Delta M = 1$	$\Delta M = 0$	$\Delta M = -1$
迎向 $\vec{B}$ 观察	逆时针圆偏振	无光	顺时针圆偏振
垂直于 $\vec{B}$ 观察 (例如从 X 轴)	y 方向的线偏振	Z 方向的线偏振	y 方向的线偏振
偏振类型	$\sigma$	$\pi$	$\sigma$

新旧谱线波数差：【 $E_2$ 、 $E_1$  ( $E_2'$ 、 $E_1'$ ) 分别代表无 (有) 磁场时初态、末态能级】

$$\begin{aligned}\Delta\tilde{\nu} &= \frac{(E_2' - E_1') - (E_2 - E_1)}{hc} = \frac{(E_2' - E_2) - (E_1' - E_1)}{hc} \\ &= \frac{[(E_2 + M_2 g_2 \mu_B B) - E_2] - [(E_1 + M_1 g_1 \mu_B B) - E_1]}{hc}\end{aligned}$$

即 
$$\Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right) = (M_2 g_2 - M_1 g_1) \frac{\mu_B B}{hc} \quad (8)$$

例题：某原子在无磁场时从  $^3S_1 \rightarrow ^3P_1$  跃迁形成的谱线在磁场  $B$  中发生塞曼效应。计算新旧谱线的波数差，并画出能级图进行展示以及标出每条谱线的偏振态。沿着磁场方向观察，将看到几条谱线？

解答：

$^3S_1$  态的  $g$  因子，  $g_2 = g_S = 2$

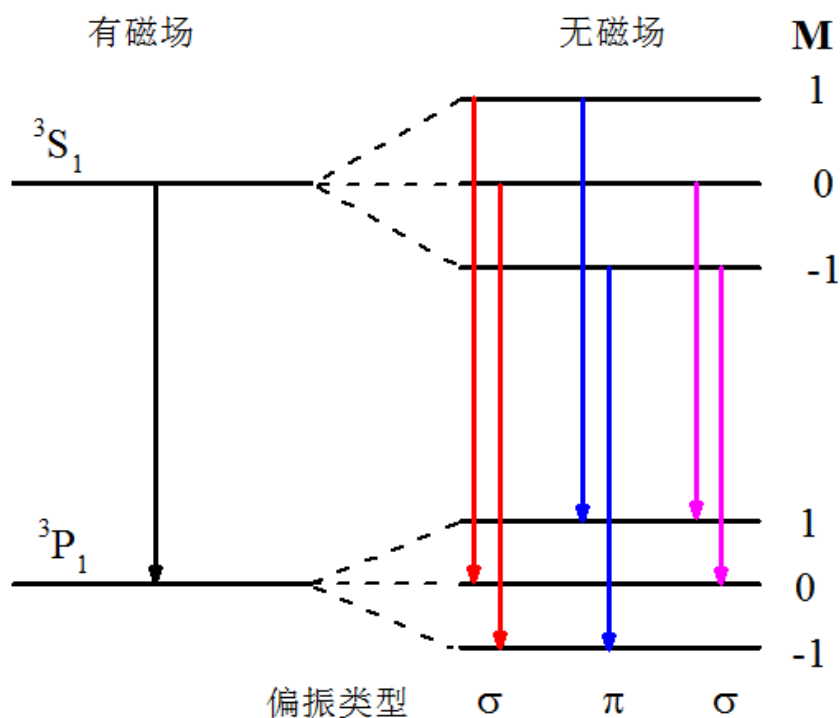
$^3P_1$  态的  $g$  因子，  $g_1 = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} = 1 + \frac{1 \times (1+1) - 1 \times (1+1) + 1 \times (1+1)}{2 \times 1 \times (1+1)} = \frac{3}{2}$

$M$	1	0	-1
$M_2 g_2$	2	0	-2
$M_1 g_1$	$3/2$	0	$-3/2$
$M_2 g_2 - M_1 g_1$	2, $3/2$ , $1/2$ , $-1/2$ , $-3/2$ , -2		

新旧谱线波数差，

$$\Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right) = (M_2 g_2 - M_1 g_1) \frac{\mu_B B}{hc} = \left(2, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}, -2\right) \frac{\mu_B B}{hc}$$

能级图，



顺着磁场方向观察，将看到 4 条谱线。（偏振类型为 $\sigma$  的 4 条谱线）

（ 补正： 图中 有无 磁场标反了）