原子数密度 $N=\frac{\rho N_A}{A}$ $\Rightarrow$ 原子半径 $R=\left(\frac{A}{4\sqrt{2}\rho N_A}\right)^{\frac{1}{3}}$ (最密堆积)

$\vec{p}=\hbar\vec{k}$

密立根油滴: $\begin{cases}\frac{4}{3}\pi r^3(\rho-\rho_0)=6\pi\eta r v_g \Rightarrow r= \\ \frac{V}{l}e=\frac{4}{3}\pi r^3(\rho-\rho_0)+6\pi\eta r v_e\end{cases}$

$$\Rightarrow e=\frac{6\pi\eta\, r l}{V}(v_e+v_g)$$

卢瑟福散射: 假设: ①单次散射 ②与核只有库仑相互作用 ③忽略核外电子影响 ④靶核静止

(90°以上 $\sim\frac{1}{8000}$)

修正: ①小角 —— 考虑核外电子屏蔽效应

②背散射 —— 多次散射

核大小 $R_m=\frac{2Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 E}=a$ 库仑散射因子

$r=\frac{a}{2}\left(1+\frac{1}{\sin\frac{\theta}{2}}\right)$ $\theta=180^\circ$时

$\cot\frac{\theta}{2}=\frac{2b}{a}$ $\Rightarrow$ $\begin{cases}dn=\frac{nNd\,a^2d\Omega}{16\sin^4\frac{\theta}{2}} \\ \frac{d\sigma}{d\Omega}=\frac{a^2}{16\sin^4\frac{\theta}{2}}\end{cases}$

θ方向 $d\Omega$立体角观测粒子数

面积量纲

作用截面

单位面积内的一个靶原子散射到θ方向单位立体角概率.

$d\Omega=2\pi\sin\theta\,d\theta$

积分得总作用截面 σ

光谱项 $T(n)=\frac{z^2R}{n^2}$

玻尔

莱曼系 $\tilde{\nu}=z^2R\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{n^2}\right)$

巴耳末系 $\tilde{\nu}=z^2R\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right)$ ← H_α, H_β … 线

系限外为连续谱

假设: ① 核式模型 + 定态假设

② 辐射条件

③ 角动量量子化 $L=n\hbar$ ×

$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$ $v_n = \frac{Zc\alpha}{n}$ 电子速度

玻尔半径 $a_0 = \frac{\hbar c}{Z\mu c^2 \alpha}$ $r_n = n^2 a_0$

$E_1 = -\frac{Z^2}{2}\mu c^2 \alpha^2 = -Z^2 Rhc$ $E_n = \frac{E_1}{n^2}$

皮克林系 $\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$, $n = 2.5, 3, 3.5$

$= 4R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right)$ $n = 5, 6, 7, \cdots$

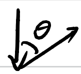
$R = R_\infty \left(\frac{M}{m_e + M}\right)$ 注意：实效 Z（内层有电子屏蔽）

里德伯原子 高激发态 寿命长

奇特原子 电子被替换 半径小，能量低

粒子素 原子核被替换

德布罗意波 $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{hc}{\sqrt{E^2 - m^2c^4}} = \frac{hc}{\sqrt{T^2 + 2mc^2 T}}$

电子晶体衍射 θ — 散射角 

极大值：$d\sin\theta = n\lambda \Rightarrow \lambda = \frac{d\sin\theta}{n}$

布拉格衍射 $2d\sin\theta = n\lambda$

不确定关系 $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$ $\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$

e.g 原子半径 $rp \approx \hbar$

$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2 p}{4\pi\varepsilon_0 \hbar}$

$\frac{dE}{dp} = 0 \Rightarrow p_1 = \frac{e^2 m}{4\pi\varepsilon_0 \hbar}$

$r_1 = \frac{\hbar}{p_1} = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{e^2 m}$

双缝衍射 $\Delta x = \frac{D}{d}\lambda$ 主极大宽 $\frac{2D}{d}\lambda$

单缝衍射 $\Delta p_x \Delta x \sim h$

波函数 $\psi(\vec{r}, t) = \psi_0 e^{i(\vec{p}\cdot\vec{r} - Et)/\hbar}$

概率密度 $w(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2$

$dw(\vec{r}) = w(\vec{r})\, d\tau$ 体积

归一化 $\int dw(\vec{r}) = 1$ （非普适）

对于叠加态，单次测量不确定，平均值才确定 （公设）

↓

波函数坍缩

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec r, t)\right]\psi$$

定态-薛定谔方程 （好量子数）

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec r)\right]\psi(\vec r) = E\psi(\vec r)$$

$$\psi(\vec r, t) = \psi(\vec r)e^{-(iE/\hbar)t}$$

$$|\psi(\vec r, t)|^2 = |\psi(\vec r)|^2$$

概率密度 $\rho(\vec r, t) = |\psi(\vec r, t)|^2$　　概率流 $-\frac{i\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*)$

本征方程：$\hat A\psi_n(\vec r) = A_n\psi_n(\vec r)$

$$\begin{cases} \bar A = \int \psi^*(r)\hat A\psi(r)\,dr \\ \bar A = \sum_\alpha |C_\alpha|^2 A_\alpha \end{cases}$$

$$\hat p = -i\hbar\nabla$$

H原子

$L^2 = l(l+1)\hbar^2$　　$l = 0, 1, 2, \cdots$

$L_z = m\hbar$　　$m = 0, \pm1, \cdots, \pm l$

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

$l = 0$: $Y_{00}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$　　$n = 1$: $R_{10}(r) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$

$l = 1$: $Y_{10}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$　　$n = 2$: $R_{20}(r) = 2\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right)e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$

$Y_{1\pm1}(\theta,\varphi) = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi}$　　$R_{21}(r) = \frac{2}{\sqrt3}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{2a_0}\right)e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$

$$\langle L_x\rangle = \langle L_y\rangle = 0$$

电偶极跃迁选择定则

$$\begin{cases} \Delta l = \pm1 \\ \Delta m_l = 0, \pm1 \\ \Delta j = 0, \pm1 \quad (0 \nrightarrow 0) \\ \Delta m_s = 0 \end{cases}$$

轨道磁矩

$$\mu_l = IS\vec n = \frac{ev}{2\pi r}\pi r^2 \frac{\vec v\times\vec r}{vr} = \frac{e}{2}\vec v\times\vec r$$

$$= -\frac{e}{2m_e}\vec L = -g_l\frac{\mu_B}{\hbar}\vec L$$

朗德因子 $g_l = \frac{|\mu_{lz}/\mu_B|}{|L_z/\hbar|}$

玻尔磁子 $\boxed{\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}}$

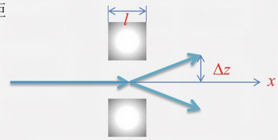
$$\mu_{lz} = -m_l\mu_B = -g_l m_l \mu_B$$

取向势 $U = -\vec{\mu}\cdot\vec{B}$

受力 $F = -\nabla U = \nabla(\vec{\mu}\cdot\vec{B}) = \vec{\mu}\cdot\nabla\vec{B} = -g_L m_L \mu_B \frac{\partial B}{\partial z}$

[例3.2] 在斯特恩和盖拉赫的最初实验中，银原子束从温度$T = 1000$K的加热炉内射出，通过斯特恩-盖拉赫磁铁，磁场区长度为3.5 cm，磁场梯度为10 T · cm^{-1}，问磁场出口处原子束分为几束，每束的偏离量为多大?

解：银原子的轨道角动量为零，所以其磁矩源自电子的自旋磁矩。



$$F_z = -g_s \mu_B m_s \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

将$g_s = 2$和 $m_s = \pm 1/2$代入，得 $F_z = \pm \frac{\partial B_z}{\partial z}\mu_B$

沿x方向出射的原子的初始动能为

$$\frac{1}{2}Mv_x^2 = \frac{3}{2}k_B T \Rightarrow v_x = \sqrt{\frac{3k_B T}{M}}$$

原子穿越长度为 l 的磁场区所需的时间为 $t = \frac{l}{v_x} = l\sqrt{\frac{M}{3k_B T}}$

在磁场出口处的偏移量 $\Delta z = \frac{1}{2}at^2 = \frac{1}{2}\frac{F_z}{M}l^2\frac{M}{3k_B T} = \pm\frac{\partial B_z}{\partial z}\frac{\mu_B l^2}{6kT}$

$$= \pm\frac{1000\times 9.27\times 10^{-24}\times 0.035^2}{6\times 1.38\times 10^{-23}\times 1000}(\mathrm{m}) \approx \pm 1.4\times 10^{-4}(m)$$

自旋-轨道相互作用 (SO)

$U = -\vec{\mu}_s\cdot\vec{B}_e = \xi(r)\,\vec{S}\cdot\vec{L} \Rightarrow \vec{S}, \vec{L}$ 不守恒

$\Rightarrow \vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \Rightarrow \begin{cases} \frac{d\vec{S}}{dt} = \xi(r)\,\vec{J}\times\vec{S} \\ \frac{d\vec{L}}{dt} = \xi(r)\,\vec{J}\times\vec{L} \end{cases} \Rightarrow |\vec{S}|, |\vec{L}|$ 守恒

角动量相加法则

$j = j_1 + j_2,\ j_1 + j_2 - 1,\ \cdots,\ |j_1 - j_2|$

多重态 $n^{2S+1}L_J$

精细结构

ΔE_{nj}
① 动能相对论修正 $\Rightarrow$ 能级下降 $l\uparrow, |\Delta E_{nj}|\downarrow$
② 势能相对论修正（达尔文项）$\Rightarrow$ $l=0$ 能级上升
③ 自旋-轨道耦合 $\Rightarrow$ $j = l + \frac{1}{2}$ 能级上升
$j = l - \frac{1}{2}$ 能级下降

$\frac{\Delta E_{nj}}{E_n} \sim \alpha^2$

$\Delta E_{nj} \propto Z^4$ ⇒ 重元素修正明显

兰姆移位 ~ $\frac{1}{10}$ 精细结构修正

$2^2S_{\frac{1}{2}} \to 2^2P_{\frac{1}{2}}$

亚稳态　　退激发至基态

$\Delta\nu = 0.035\ cm^{-1}$

$\sim 1000MHz$

同一 n，$j=\frac{1}{2}$ 的能级移位最大

$j>\frac{1}{2}$ 的　可忽略移位

n 越大，移位越小

H $1^2S_{\frac{1}{2}}$ 有最大兰姆移位，高 $0.27\ cm^{-1}$

反常磁矩 $g_s = 2(1+a) \neq 2$

超精细结构 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 精细结构修正

核自旋角动量 I

$$\begin{cases} I^2 = I(I+1)\hbar^2 \\ \mu_I = g_I \frac{\mu_N}{\hbar} I \end{cases}$$

核磁子 $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p}$

$\Delta E = -\mu_I \cdot B_e = A\vec{I}\cdot\vec{J}$　　超精细作用常数 $a = \Delta E$

$\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$ ← 守恒量

碱金属原子　有效核电荷数 $Z^*_{ns} > Z^*_{np} > \cdots > Z = 1$

贯穿效应 ↓

量子数亏损 $E_{nl} = -\frac{1}{2}\mu\alpha^2c^2 \frac{1}{n^{*2}}$

$= -\frac{1}{2}\mu\alpha^2c^2 \frac{1}{(n-\Delta_{nl})^2}$

$l\uparrow$ 贯穿程度 ↓　　$\Delta_{nl} \approx \Delta_l$

Na: 主线系　$np \to 3s$

第一辅线系　$nd \to 3p$　漫线系　$\tilde{\nu} = \frac{R}{(n_1-\Delta n_1)^2} - \frac{R}{(n_2-\Delta n_2)^2}$

第二辅线系　$ns \to 3p$　锐线系

伯格曼线系　$nf \to 3d$　基线系

共振线　基态吸收最大波长　Na: $3p \to 3s$

塞曼效应

$$\mu = \mu_L + \mu_S = -\frac{\mu_B}{\hbar}(g_L\vec{L} + g_S\vec{S}) = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{L} + 2\vec{S})$$

① 弱磁场 ($10^{-1} \sim 10^{2}$ T)

$\mu = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{J} + \vec{S})$　不平行于 $\vec{J}$　$\Rightarrow \mu_j = \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{J}}{J^2}\vec{J}$ 有效磁矩

$$\begin{cases} g_j = 1 + \dfrac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \\ \mu_j = g_j\sqrt{j(j+1)}\,\mu_B \\ \mu_{jz} = -g_j m_j \mu_B \end{cases}$$

$U = m_j g_j \mu_B B$　$\Delta E = g_j \mu_B B$

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

洛仑兹单位 $\mathcal{L} = \frac{\mu_B B}{hc} = \frac{eB}{4\pi m_e c}$

(帕邢-巴克效应)

② 强磁场 ($B > Z^4$ (T))

等间隔三条

$$\begin{cases} \Delta m_s = 0 \\ \Delta m_l = 0, \pm 1 \end{cases}$$

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

自旋轨道相互作用　$\Delta E_{ls} = \xi_{nl} m_l m_s$

③ 偏振特性

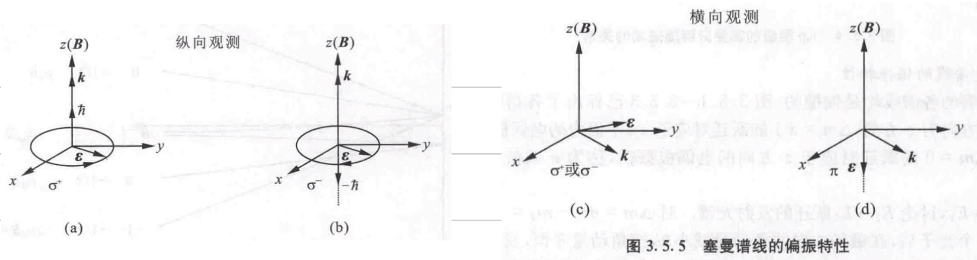


图 3.5.5 塞曼谱线的偏振特性

电子顺磁共振

磁矩不为0的原子（顺磁性原子） 在外场下能级分裂

在垂直外场方向加上电磁波 $\nu = \frac{g_J \mu_B B}{h}$ 时 共振.

$$\begin{cases} \text{玻色子} & P_{12}\psi(q_1,q_2) = \psi(q_1,q_2) \\ \text{费米子} & P_{12}\psi(q_1,q_2) = -\psi(q_1,q_2) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \psi_S & \text{交换对称} \\ \psi_A & \text{交换反对称} \end{cases}$$

泡利不相容原理 原子中不能有任何2个电子具有完全相同的4个量子数

⇒ 电子构成的全同粒子体系的波函数一定是交换反对称的

(n, l, m_l, m_s) 或 (n, l, j, m_j)

$$\psi(q_1,q_2) = \chi(s_1,s_2)\, u(r_1,r_2)$$

总波函数 自旋波函数 空间波函数.

总自旋量子数

$$\chi(s_1,s_2) = \begin{cases} \chi_S = \begin{cases} \sigma_+(1)\sigma_+(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\sigma_+(1)\sigma_-(2) + \sigma_-(1)\sigma_+(2)\right] \\ \sigma_-(1)\sigma_-(2) \end{cases} & \begin{matrix} M_S & S \\ +1 & \\ 0 & 1 \\ -1 & \end{matrix} \\ \chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\sigma_+(1)\sigma_-(2) - \sigma_-(1)\sigma_+(2)\right] & \begin{matrix} 0 & 0 \end{matrix} \end{cases}$$

$$u(r_1,r_2) = \begin{cases} u_S = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[u_{n_1m_1l_1}(r_1)u_{n_2m_2l_2}(r_2) + u_{n_2m_2l_2}(r_1)u_{n_1m_1l_1}(r_2)\right] \\ u_A = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[u_{n_1m_1l_1}(r_1)u_{n_2m_2l_2}(r_2) - u_{n_2m_2l_2}(r_1)u_{n_1m_1l_1}(r_2)\right] \end{cases}$$

能量 $= E_1 + E_2 + \Delta E_{A/S}$

空间波函数 对称/反对称的

库仑能：电子间斥力

$$\begin{cases} \Delta E_S = C + J \\ \Delta E_A = C - J \end{cases}$$

交换能 → 自旋反平行的距离↓，斥力↑

原子壳层结构 $\begin{cases} n \quad 壳层 \quad \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2 \text{ 个电子} \\ n \cdot l \quad 支壳层 \quad 2(2l+1) \text{ 个电子} \end{cases}$

贯穿效应 P.K. 壳层

$(4s, 3d)$ $(6s, 4f, 5d)$ 几乎简并，有争夺电子现象

化学性质 —— 最外支壳层的价电子 $\begin{cases} 与据数目 \\ 与下一空支壳层能量间隔 \end{cases}$

电子组态、能级简并度 $\begin{cases} 非等效电子 \quad G = \prod_{i=1} 2(2l_i+1) \\ 等效(同科)电子 \quad G = C^{\nu}_{2(2l+1)} \end{cases}$

$(nl)^{\nu}$

满支壳层电子组态 $\begin{cases} 电荷分布球对称 \\ 对自旋-轨道相互作用修正无贡献 \end{cases}$ （剩余、静电势为0）

LS耦合（罗素—桑德斯耦合）（基态、轻元素低激发态）

（剩余静电势占优）

① L耦合 $\vec{L}=\sum \vec{l_i}$ L, M_L

S耦合 $\vec{S}=\sum \vec{s_i}$ S, M_S

谱项 ^{2S+1}L

② 精细结构： $\vec{J}=\vec{L}+\vec{S}$

子项 $^{2S+1}L_J$

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

$$\Delta E_J-\Delta E_{J-1}=\hbar^2\xi(L,S)J$$ 朗德间隔定则

⇒ 正常次序多重态 $J\nearrow$ $E\nearrow$

倒转次序多重态 $J\nearrow$ $E\searrow$

③ 等效电子组态 $\left\{\begin{array}{l}\text{slater 图解法}\\ \text{对于}(nl)^2\ (L+S)\text{需为偶数}\end{array}\right.$

e.g. $2p^2$ $G=C_6^2=15$ $L=2,1,0$ $S=1,0$

$M_S \backslash M_L$	2	1	0	−1	−2
1	$\cancel{(1^+1^+)}$	(1^+0^+) $\cancel{(0^+1^+)}$	$\cancel{(0^+0^+)}$ $(1^+\,-1^+)$ $\cancel{(-1^+1^+)}$	(-1^+0^+) $\cancel{(0^+\,-1^+)}$	$\cancel{(-1^+\,-1^+)}$
0	(1^+1^-) $\cancel{(1^-1^+)}$	(1^+0^-) $\cancel{(0^-1^+)}$ (1^-0^+) $\cancel{(0^+1^-)}$	$(1^+\,-1^-)$ $\cancel{(-1^-1^+)}$ (0^+0^-) $\cancel{(0^-0^+)}$ (-1^+1^-) $\cancel{(1^-\,-1^+)}$	(-1^+0^-) $\cancel{(0^-\,-1^+)}$ (-1^-0^+) $\cancel{(0^+\,-1^-)}$	$(-1^+\,-1^-)$ $\cancel{(-1^-\,-1^+)}$
−1	$\cancel{(1^-1^-)}$	(1^-0^-) $\cancel{(0^-1^-)}$	$\cancel{(0^-0^-)}$ $(1^-\,-1^-)$ $\cancel{(-1^-1^-)}$	(-1^-0^-) $\cancel{(0^-\,-1^-)}$	$\cancel{(-1^-\,-1^-)}$

M_L \ M_S	1	0	−1
2		1	
1	1	2	1
0	1	3	1
−1	1	2	1
−2		1	

$$\Rightarrow \begin{cases} L=2 \\ S=0 \end{cases} + \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{cases} L=2 \\ S=0 \end{cases} + \begin{cases} L=1 \\ S=1 \end{cases} + \begin{pmatrix} 1 \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} L=2 \\ S=0 \end{cases} + \begin{cases} L=1 \\ S=1 \end{cases} + \begin{cases} L=0 \\ S=0 \end{cases}$$

5简并度　　9简并度　　1简并度

④ 互补组态、具有相同原子态谱项

满支壳层 $L=S=0$ $\Rightarrow$ $\begin{cases} (M_L)_\nu = -(M_L)_{r-\nu} \Rightarrow (L)_\nu = (L)_{r-\nu} \\ \Rightarrow (S)_\nu = (S)_{r-\nu} \end{cases}$

jj耦合（自旋-轨道相互作用占优）（重元素，高激发态）

$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$　守恒

$\vec{J} = \sum j$　守恒　　谱项 $(j_1, j_2, \cdots)$

进一步分裂：　原子态 $(j_1, j_2, \cdots)_J$

洪特定则

LS 耦合
$$\begin{cases} ① \ S_{max} \\ \downarrow \\ ② \ L_{max} \\ \downarrow \\ ③ \ 对于 (nl)^{\nu} \begin{cases} 不到半满支壳层 — 正常次序 (J\uparrow E\uparrow) \\ 超过半满支壳层 — 倒转次序 (J\uparrow E\downarrow) \end{cases} \end{cases}$$

e.g. 判断 $2p^3$

外磁场

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

$$\Delta E = M_J g_J \mu_B B$$

电偶极跃迁

拉波特定则 ☆ 理解 $\Delta \sum l_i = \pm 1$

LS 耦合
$$\begin{cases} \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0, \pm 1 \\ \Delta J = 0, \pm 1 \ (0 \not\to 0) \\ \Delta M_J = 0, \pm 1 \ (\Delta J = 0 时, 0 \not\to 0) \end{cases}$$

$\Delta S = 0$ → 三重态与单重态间不能跃迁

jj 耦合
$$\begin{cases} \Delta j = 0, \pm 1 \\ \Delta J = 0, \pm 1 \ (0 \not\to 0) \\ \Delta M_J = 0, \pm 1 \ (\Delta J = 0 时, 0 \not\to 0) \end{cases}$$

X 射线

① 连续谱 (轫致辐射)

$$h\nu_{max} = \frac{hc}{\lambda_{min}} = T = eU$$

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eU}$$

大于将某壳层电子激发

②特征谱（加速电压大于一定值时）.

莫塞莱公式

Kα $\tilde{\nu}_K = R(Z-1)^2\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{2^2}\right)$

Lα $\tilde{\nu}_L = R(Z-7.4)^2\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{3^2}\right)$

比较内容		连续谱	特征谱
谱线特征	谱线形态	I沿λ连续分布 有λ_{min}	I不连续分布 有$\lambda_{K\alpha}$、$\lambda_{K\beta}$
	电压变化	U↗，I↗，λ_{min}↙	λ不变
	电流变化	i↗，I↗，λ_{min}不变	λ不变
	靶材料原子序数变化	Z↗，λ_{min}不变	λ变
机理		减速辐射	激发辐射

俄歇效应 外层电子填补空位释放的能量使另一外层电子电离

（内光电效应）

分子光谱 {

电子能量 E_e 1~10 eV 可见 紫外

核振动能量 $E_v \sim 10^{-2} E_e$ 振转光谱 近红外 μm

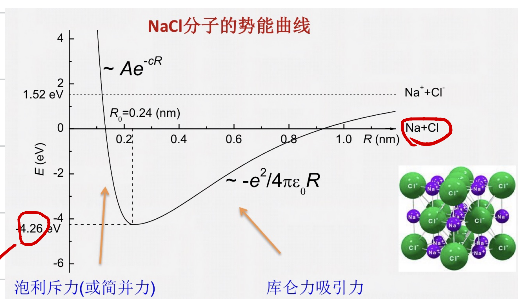
转动能量 $E_r \sim 10^{-4} E_e$ 纯转动光谱 远红外 微波 mm, cm

成键 {

亲和势：基态中性原子俘获一个电子所释放能量

→ 电负性

离子键



键能、结合能、解离能

共价键 $\begin{cases} \text{原子轨道的线性组合近似} \quad LCAO \\ \text{成键轨道，反键轨道} \\ \text{交换积分 } K\ (<0) \end{cases}$

玻恩一奥本海默近似 电子运动与核运动分开处理

转动 (固有极矩 ≠0) 有跃迁

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \qquad J=0,1,2,\cdots \text{ 转动量子数}$$

$$= 2\pi c\hbar B J(J+1)$$

$$\Delta E_J = \frac{\hbar^2}{I} J \qquad I = \mu R_0^2$$

$g_J = 2J+1$ 有简并

选择定则 $\begin{cases} \Delta J = \pm 1 \\ \Delta M_J = 0, \pm 1 \end{cases}$

$$\begin{cases} \tilde{\nu}_J = 2BJ \\ B = \dfrac{\hbar c}{4\pi \mu c^2 R_0^2} \end{cases} \qquad \Delta\tilde{\nu} = 2B$$

离心畸变 $J\uparrow \quad \Delta\tilde{\nu}\downarrow$

振动 (固有极矩 ≠0 有跃迁)

$g_i=0$ 无简并

$$\begin{cases} \nu_0 = \dfrac{1}{2\pi}\sqrt{\dfrac{k}{\mu}} \\ E_v = (v+\frac{1}{2})h\nu_0 \end{cases} \qquad \Delta v = \pm 1 \qquad v=0,1,2,\cdots \text{ 振动量子数}$$

非谐性常数

修正 $\tilde{\nu}(v' \leftarrow 0) = v'\tilde{\nu}_0 - v'(v'+1)\eta\tilde{\nu}_0$

$$\Rightarrow \begin{cases} \text{基频带} \quad \tilde{\nu}(1\leftarrow 0) = \tilde{\nu}_0 - 2\eta\tilde{\nu}_0 \\ \text{第一泛频带} \quad \tilde{\nu}(2\leftarrow 0) = 2\tilde{\nu}_0 - 6\eta\tilde{\nu}_0 \end{cases}$$

不同振动能级 B 几乎不变

R支 $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}(v' \leftarrow v) + 2B(J+1) \qquad J=0,1,\cdots$

P支 $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}(v' \leftarrow v) - 2BJ \qquad J=1,2,\cdots$

↘ 每一谱线 双线结构 (同位素效应

电子结构：(非极性分子也出现 振转光谱

π $2p_x$, $2p_y$ $(|m_l| = 1)$

σ $2p_z$ $(|m_l| = 0)$

$\lambda = |m_l|$

$$\begin{array}{lccccc} \lambda: & 0 & 1 & 2 & 3 & \cdots \\ & \sigma & \pi & \delta & \varphi & \cdots \end{array}$$

$\underbrace{\pi \quad \delta \quad \varphi}_{\text{二重简并}}$

罗素－桑德尔斯耦合

$M_L = \sum m_{li}$ (简单代数和)

$\Lambda = |M_L|$

$$\begin{array}{lcccc} \Lambda & 0 & 1 & 2 & \cdots \\ & \Sigma & \Pi & \Delta & \cdots \end{array}$$

$S = \sum S_i$

$^{2S+1}\Lambda_{\Lambda+M_S}$

电子能级跃迁

选择定则
$$\begin{cases} \Delta\Lambda = 0, \pm 1 \\ \Delta S = 0 \\ \Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \\ \Delta J = 0, \pm 1 \quad (0 \not\to 0) \end{cases}$$

斯托克斯定则　　反斯托克斯定则

R支 $\Delta J = +1$

P支 $\Delta J = -1$ ⇒ 谱带头

Q支 $\Delta J = 0$

	转动光谱	振动光谱
区域	远红外和微波区域	红外区域
能量量级	10^{-4}~10^{-3}eV	10^{-2}~10^{-1}eV
物理模型	刚性转子	一维谐振子
选择定则	$\Delta J = \pm 1$	谐振子模型下 $\Delta v = \pm 1$
特点	光谱等间隔，间隔为2B	能级等间隔，间距为$h\nu_0$
公式	$B = \frac{\hbar}{4\pi I c} = \frac{\hbar}{4\pi\mu R_0^2 c}$	$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$
测得信息	平衡核间距R_0	力常数k
修正	离心畸变(弹性力作用)	非谐性(三次方势能)
振转光谱	R支：$\Delta J = +1$，$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}(v' \leftarrow v) + 2B(J+1)$，J=0,1,2... P支：$\Delta J = -1$，$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}(v' \leftarrow v) - 2BJ$，J=1,2... 两支间隔4B，谱带中心$\tilde{\nu}(v' \leftarrow v)$空缺 一般基频带最强，空缺的基频谱带中心为$\tilde{\nu}_0 = \frac{\nu_0}{c}$	

拉曼散射 (与红外光谱互补)

转动 $\Delta J = 0, \pm 2$ (二次跃迁)

小拉曼位移线

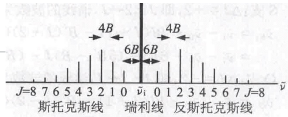


图 5.4.4 拉曼散射中的转动跃迁和纯转动拉曼光谱

振动

大拉曼位移线

S支 $\Delta J = +2$

O支 $\Delta J = -2$

Q支 $\Delta J = 0$

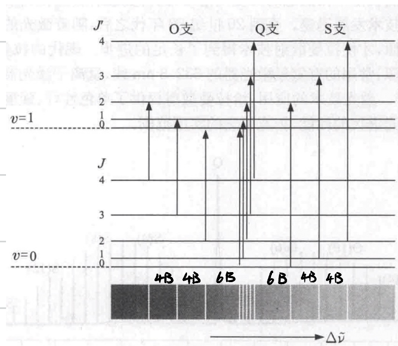


图 5.4.5 振动拉曼谱带的转动精细结构

Compton 散射

$$\begin{cases} h\nu + m_e c^2 = h\nu' + \gamma m_e c^2 \\ \dfrac{h\nu}{c} = \dfrac{h\nu'}{c}\cos\theta + \gamma m_e v_e \cos\varphi \\ \dfrac{h\nu'}{c}\sin\theta = \gamma m_e v_e \sin\varphi \end{cases}$$

$$\Rightarrow \quad \lambda' - \lambda = \Delta\lambda = \frac{h}{m_e c^2}(1-\cos\theta)$$

电偶极跃迁选择定则

$$\begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m_l = 0, \pm 1 \\ \Delta j = 0, \pm 1 \quad (0 \not\to 0) \\ \Delta m_s = 0 \end{cases}$$

电偶极跃迁

拉波特定则 ☆ 理解 $\Delta \sum l_i = \pm 1$

LS 耦合

$$\begin{cases} \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0, \pm 1 \\ \Delta J = 0, \pm 1 \quad (0 \not\to 0) \\ \Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (\Delta J = 0 \text{时}, 0 \not\to 0) \end{cases}$$

$\Delta S = 0$ → 三重态与单重态间不能跃迁

jj 耦合

$$\begin{cases} \Delta j = 0, \pm 1 \\ \Delta J = 0, \pm 1 \quad (0 \not\to 0) \\ \Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (\Delta J = 0 \text{时}, 0 \not\to 0) \end{cases}$$

转动：

$$\begin{cases} \Delta J = \pm 1 \\ \Delta M_J = 0, \pm 1 \end{cases}$$

拉曼：$\Delta J = 0, \pm 2$