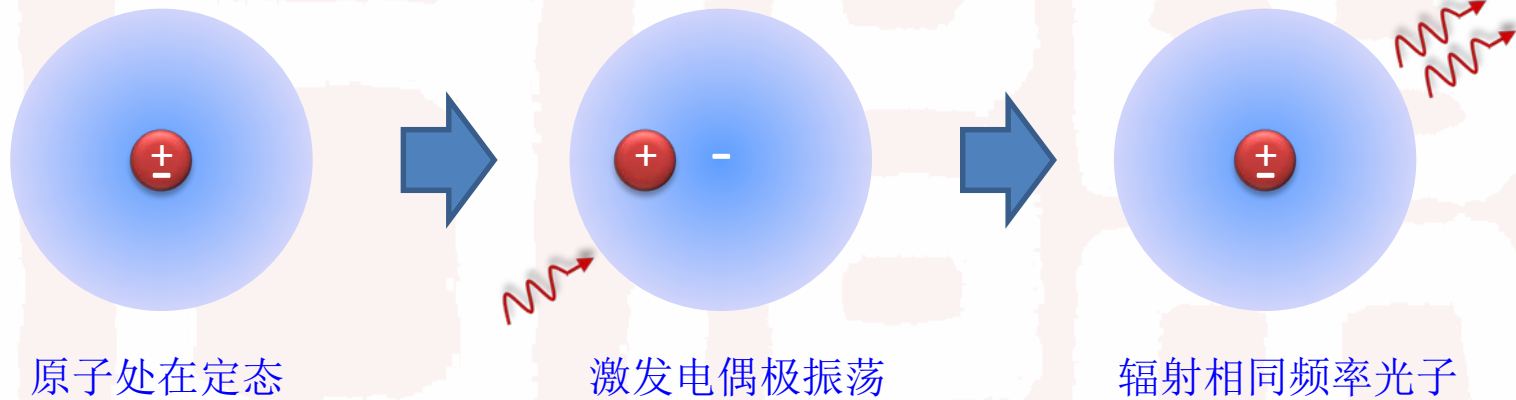


§ 4.4 多电子原子—多电子原子光谱--电偶极跃迁的选择定则



跃迁速率

$$\lambda_{fi} = \frac{\omega^3}{6\epsilon_0 hc^3} |\langle \mathbf{p} \rangle|^2 = \frac{\omega^3}{6\epsilon_0 hc^3} \left| \int u_f^* (-e\mathbf{r}) u_i d\tau \right|^2 \neq 0$$

§ 4.4 多电子原子—多电子原子光谱--电偶极跃迁的选择定则



电偶极辐射的选择定则 (多电子原子情形)

拉波特定则：跃迁只允许在宇称相反的态之间发生。

在中心力场下，单电子的波函数为

$$u_{nlm_l}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi)$$



Otto Laporte

空间反演 $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$

在球坐标下，这种反演变换为：

$$\left. \begin{aligned} r &\rightarrow r \\ \theta &\rightarrow \pi - \theta \\ \phi &\rightarrow \pi + \phi \end{aligned} \right\}$$

径向函数不变，而角向的球谐函数有

$$Y_{lm_l}(\pi - \theta, \pi + \phi) = (-1)^l Y_{lm_l}(\theta, \phi)$$

§ 4.4 多电子原子—多电子原子光谱--电偶极跃迁的选择定则



单电子状态的宇称为 $(-1)^l$

若 l 为偶数，则波函数在反演变换下不变，称该状态具有偶宇称。

若 l 为奇数，则波函数在反演变换下变号，称该状态具有奇宇称。

对于多电子原子，在中心力场近似下，原子的状态由电子组态描述，宇称为：

$$(-1)^{\sum l_i}$$

在电偶极辐射中，光子带走的角动量为 $\hbar$ ，由于宇称守恒，要求电偶极跃迁的选择定则是

$$\Delta \sum l_i = \pm 1$$

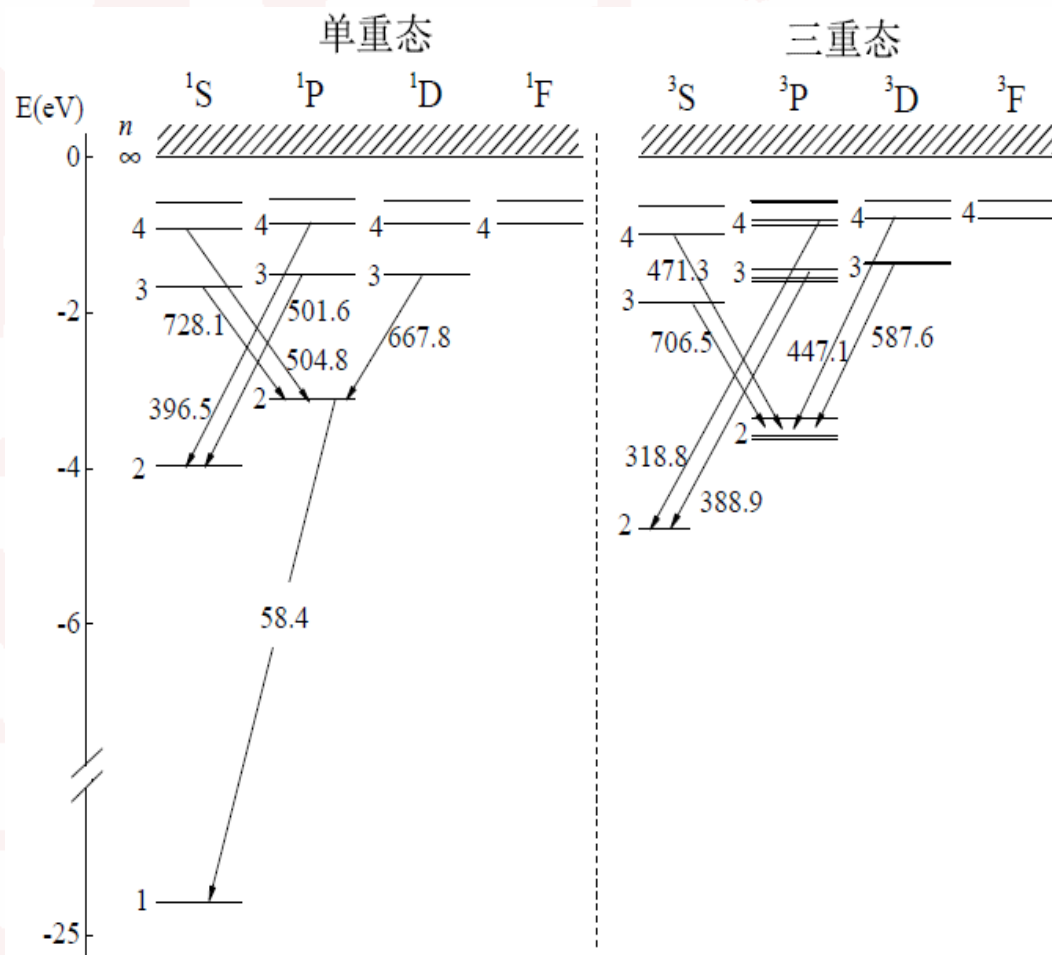
§ 4.4 多电子原子—多电子原子光谱--电偶极跃迁的选择定则



一般情况下，原子光谱只涉及到单电子的跃迁

选择定则简化为

$$\Delta l = \pm 1$$



氦原子的能级和相关的光谱跃迁

§ 4.4 多电子原子—多电子原子光谱--电偶极跃迁的选择定则



*LS*耦合:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0, \pm 1 \\ \Delta J = 0, \pm 1 \quad (J = 0 \rightarrow J = 0 \text{ 除外}) \\ \Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (\text{当 } \Delta J = 0 \text{ 时, } M_J = 0 \rightarrow M_J = 0 \text{ 除外}) \end{array} \right.$$

*jj*耦合

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta j = 0, \pm 1 \quad (\text{跃迁电子}) \\ \Delta J = 0, \pm 1 \quad (J = 0 \rightarrow J = 0 \text{ 除外}) \\ \Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (\text{当 } \Delta J = 0 \text{ 时, } M_J = 0 \rightarrow M_J = 0 \text{ 除外}) \end{array} \right.$$

§ 4.4 多电子原子—多电子原子光谱—He原子光谱



基态: $1s^2 \ ^1S$

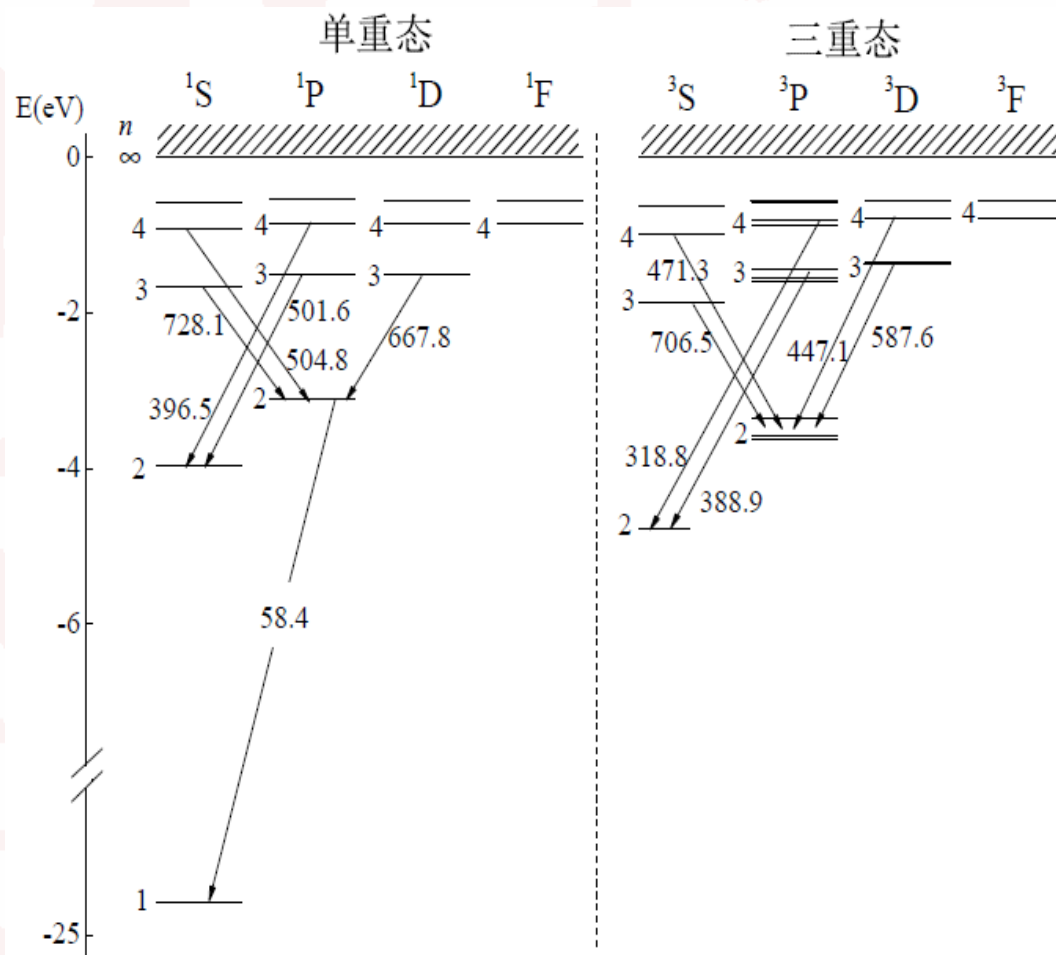
单电子激发态:

$1sns \ ^1S \ ^3S$

$1snp \ ^1P \ ^3P$

$1snd \ ^1D \ ^3D$

$1snf \ ^1F \ ^3F$

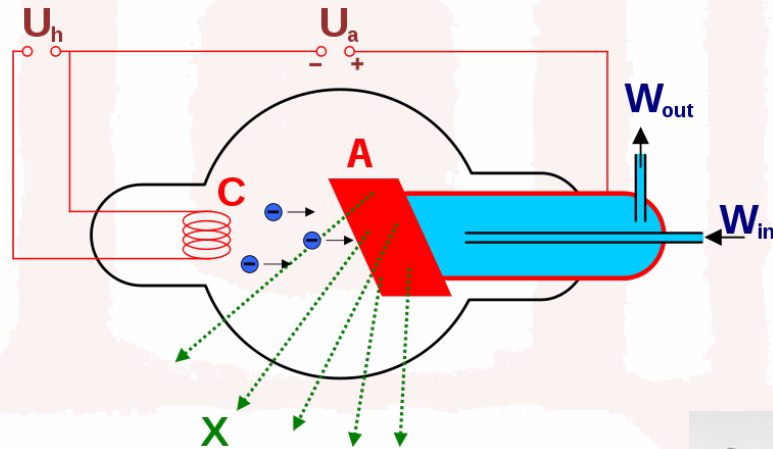


氦原子的能级和相关的 spectra 跃迁

§ 4.5 原子的内层能级和特征X射线—X射线的发现



1895年，伦琴发现了X射线



Wilhelm Röntgen
(1845-1923)

X射线不带电、很强的穿透性、直线传播、使照相底片感光、使气体电离奇特性质等。



The Nobel Prize in Physics 1901

§ 4.5 原子的内层能级和特征X射线—X射线的波性



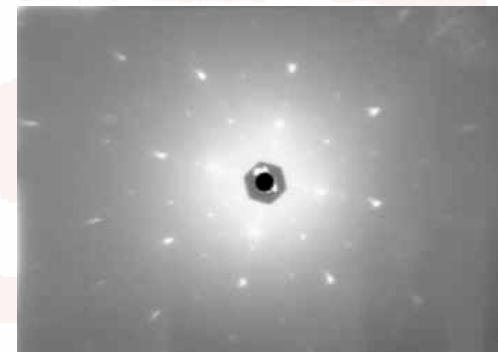
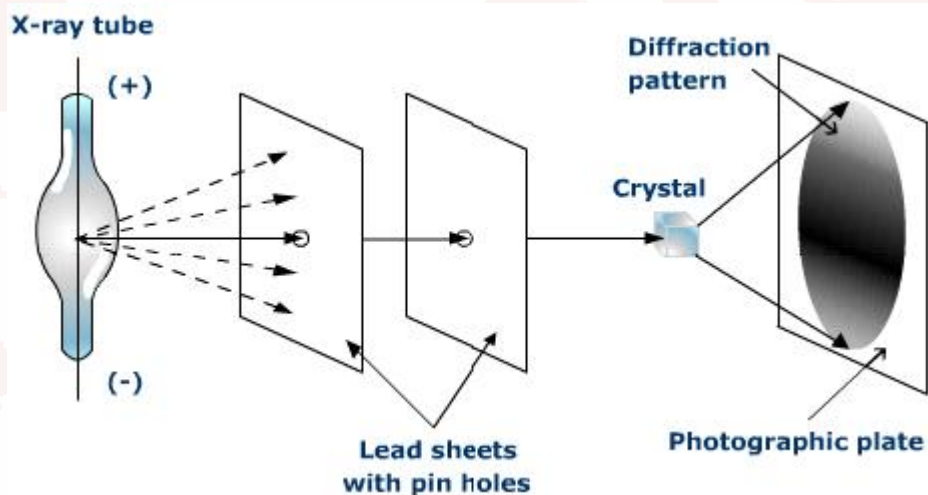
X射线是电磁波 (波长 10^{-3} nm~1nm)

晶体衍射

1912年，劳厄建议，鉴于晶体内部原子间距与X射线的波长数量级相同，同时规则排列，可以当作三维光栅，做晶体衍射实验。



Max von Laue
(1879 -1960)



劳厄斑

实验：W. Friedrich, P. Knipping



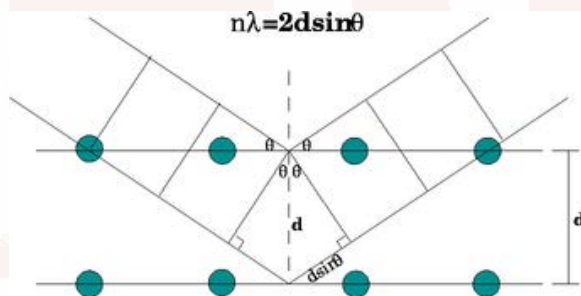
The Nobel Prize in Physics 1914

§ 4.5 原子的内层能级和特征X射线—X射线的能谱

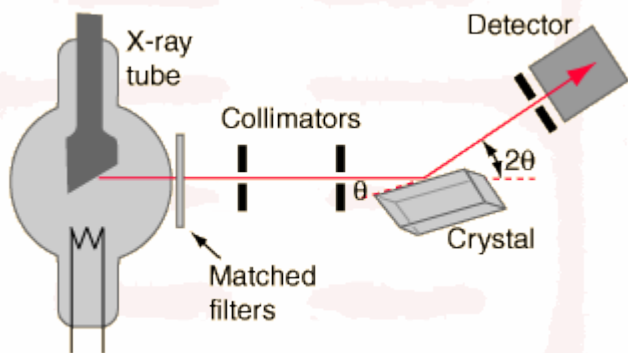


晶体衍射

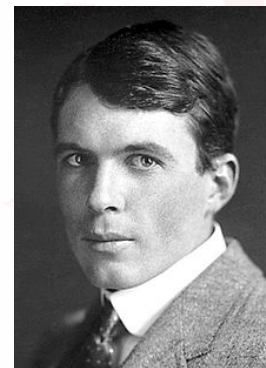
1912年，小布拉格提出一种更简便的晶体衍射方法。规则排列的原子形成布拉格平面，X射线从相邻平面散射，形成干涉。



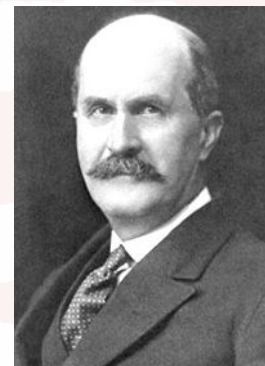
布拉格条件(相干加强) $2d \sin \theta = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3 \dots$



大布拉格的X射线分光仪



W. L. Bragg
(1890-1971)



W. H. Bragg
(1862 -1942)

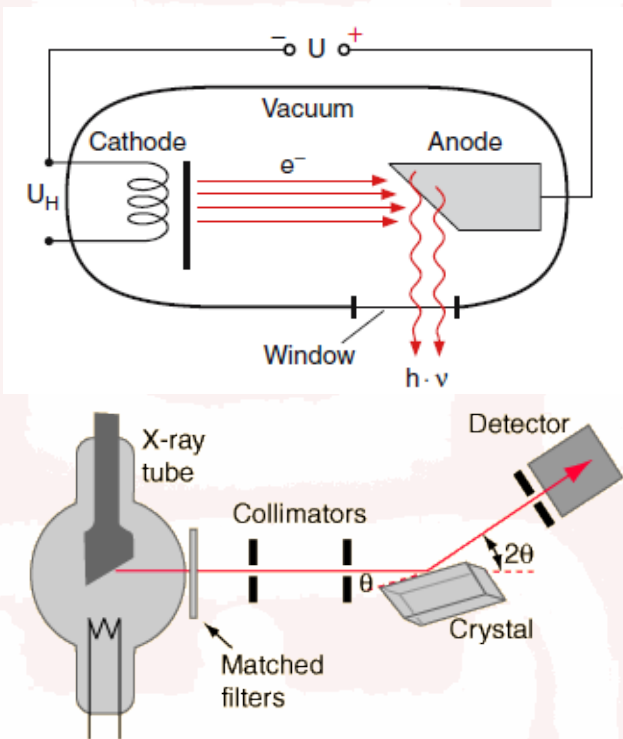


The Nobel Prize in Physics 1915

§ 4.5原子的内层能级和特征X射线—X射线的能谱



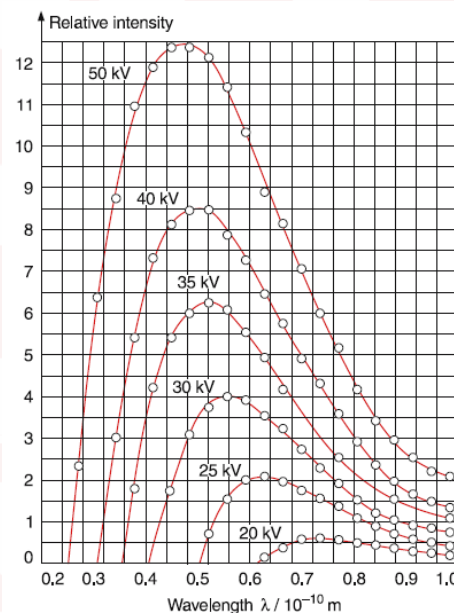
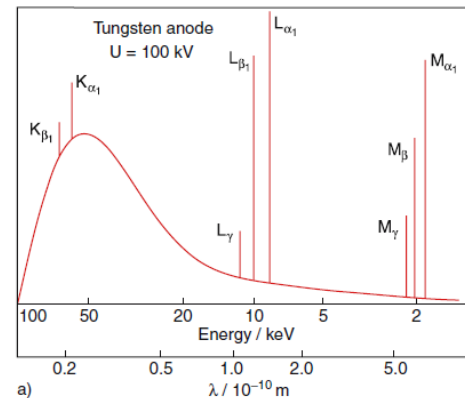
X光管发射的能谱



轫致辐射(bremsstrahlung, 刹车辐射)

$$h\nu = T - T' \quad h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}} = T = eU$$

杜安(W. Duane)和亨特(P. Hunt)于1915年实验测定了 h 值, 与利用光电效应实验测定的 h 值十分接近。



§ 4.5 原子的内层能级和特征X射线—X射线的能谱

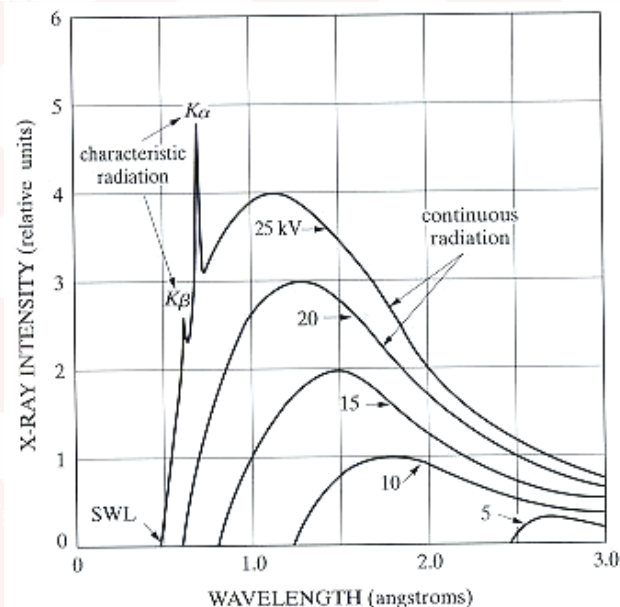


X射线特征谱

当加速电压大于一定值时，在连续谱上出现了分立的线谱：

(1) 其波长与加速电压无关，只与靶材料有关，因此称为特征谱。

(2) 不同的靶材料，除了波长不同外，X射线的特征谱具有相似的结构。



§ 4.5 原子的内层能级和特征X射线—X射线的能谱



1913年，莫塞莱(H. G. J. Moseley)系统地测量了从铝到金总共38种元素的特征谱。

发现特征谱包含两组谱线，按波长的次序称为：

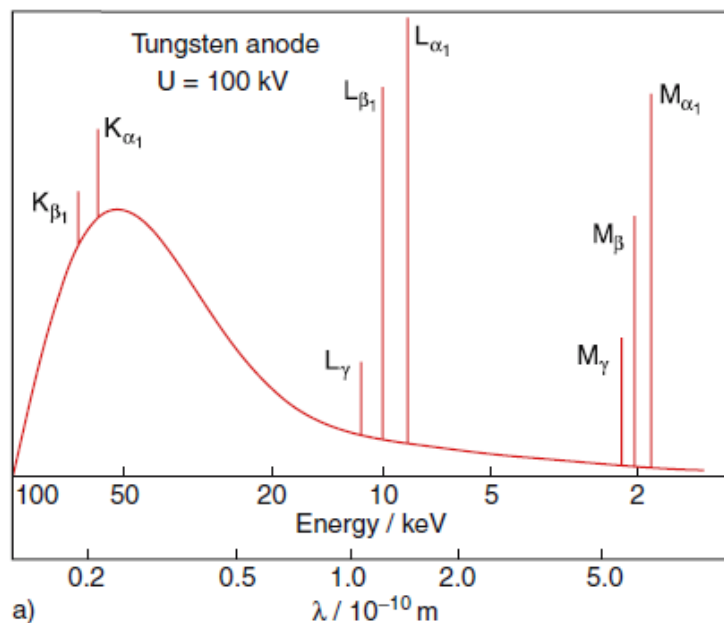
K 线系： K_{α} 、 K_{β} 、 K_{γ} 等谱线；

L 线系： L_{α} 、 L_{β} 、 L_{γ} 等谱线。

原子序数大的元素会出现更多的谱系，分别称为 M 系， N 系。



H. Moseley
(1887-1915)



§ 4.5 原子的内层能级和特征X射线—X射线的能谱



各元素的特征线波数的平方根与原子序数(原子核电荷数)成线性关系

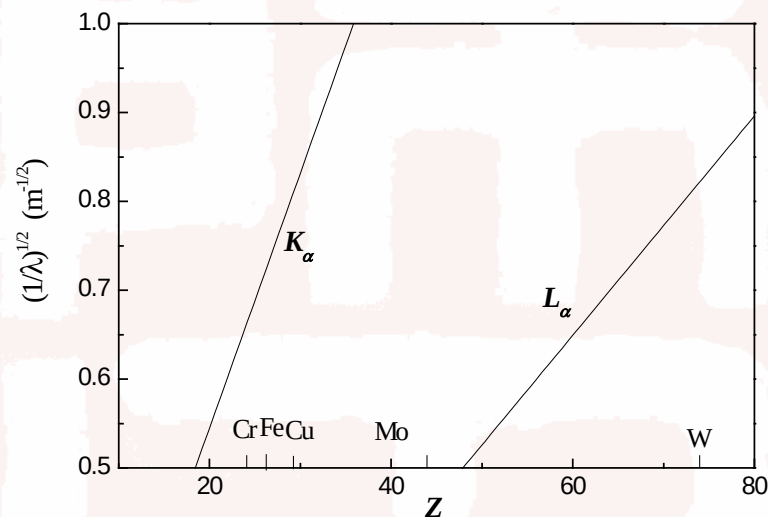
莫塞莱经验公式 (莫塞莱定律)

K_α 线

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

L_α 线

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



K 线和 L 线的莫塞莱图

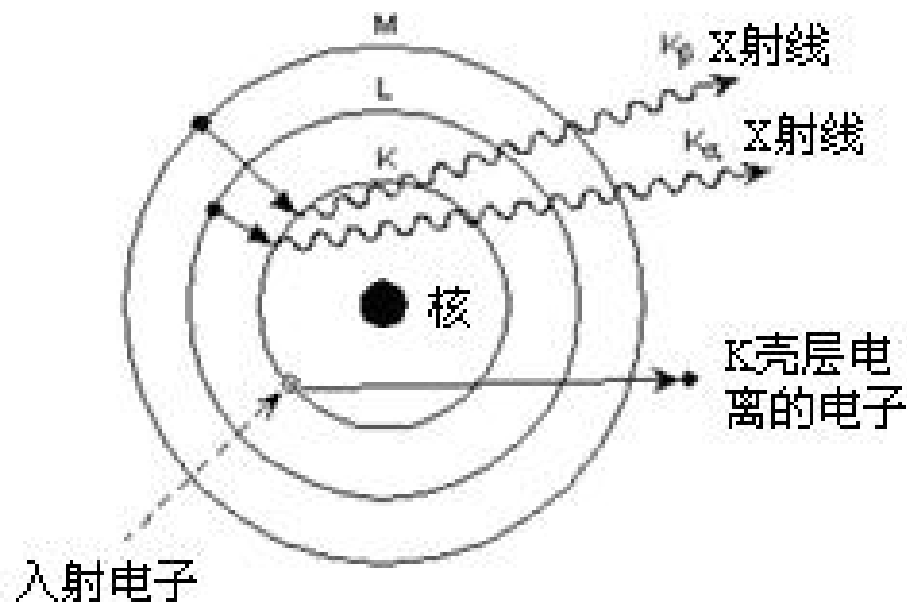
根据实验测量的特征线波数，从莫塞莱图上就可以标识元素的种类，所以特征谱又称为标识谱。

§ 4.5 原子的内层能级和特征X射线—X射线的能谱



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

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



特征X射线产生机制

§ 4.5 原子的内层能级和特征X射线—X射线的能谱

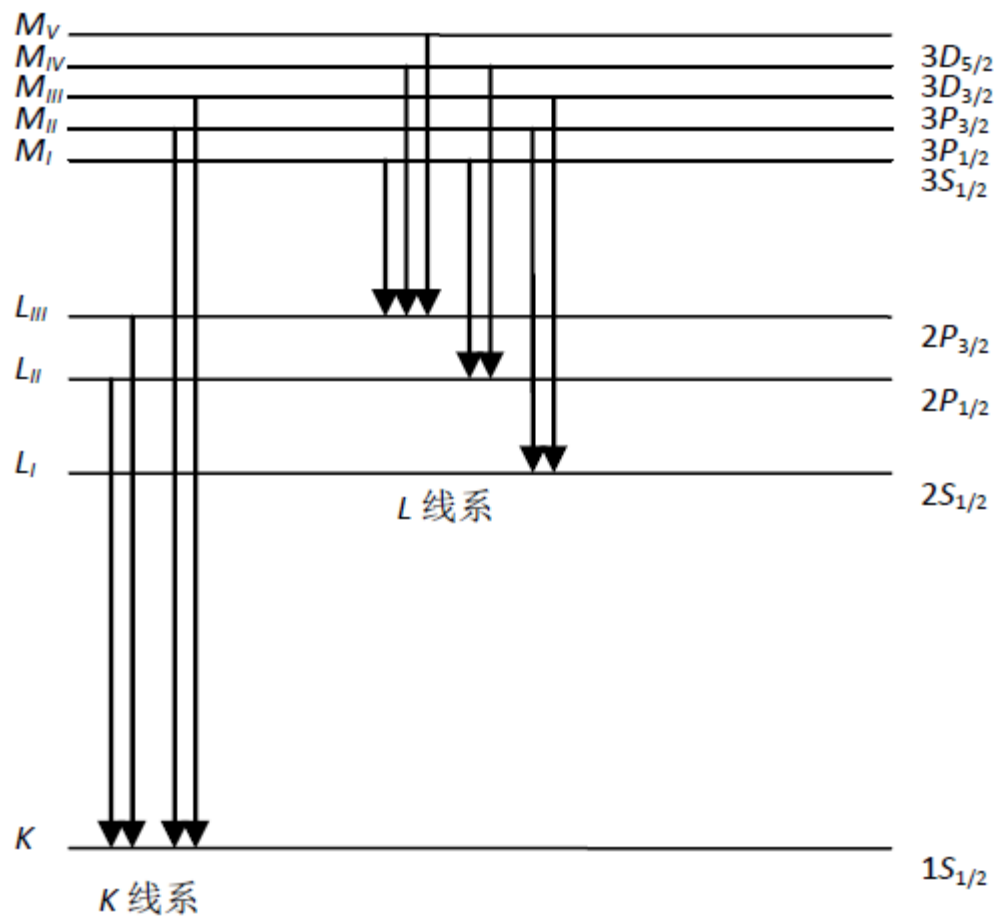


选择定则：

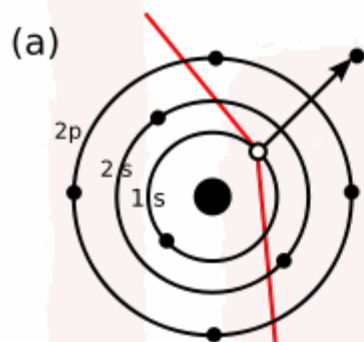
跃迁电子要满足

$$\Delta l = \pm 1$$

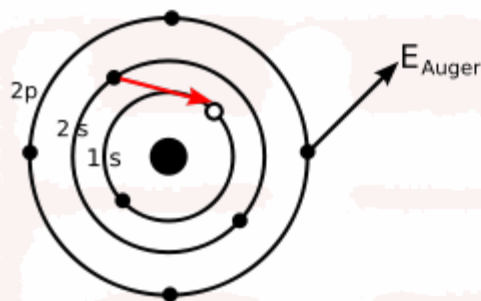
$$\Delta j = 0, \pm 1$$



§ 4.5 原子的内层能级和特征X射线—俄歇电子能谱

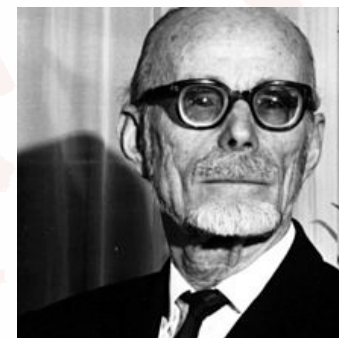
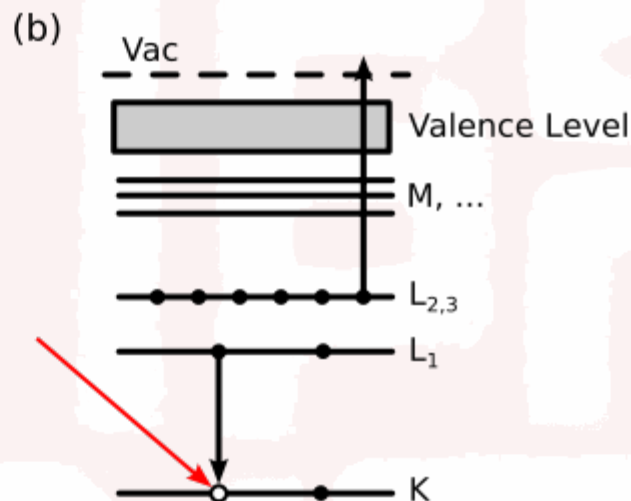


Electron collision



Auger electron emission

俄歇电子的动能

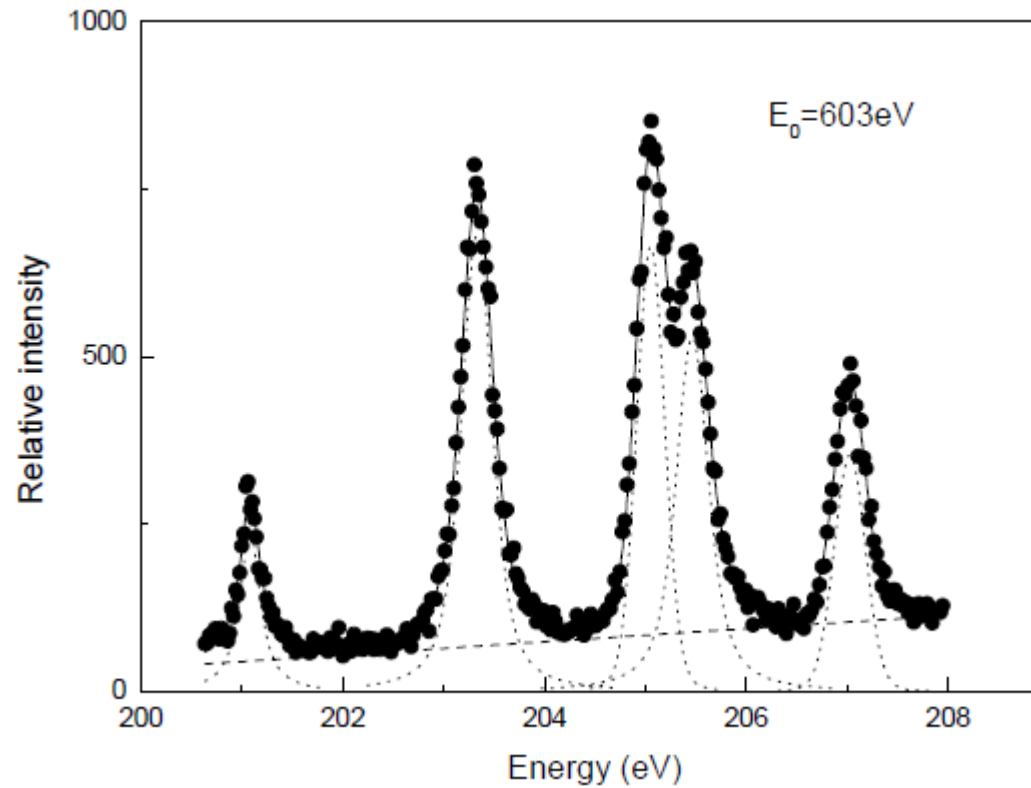


P. V. Auger
(1899-1993)

K 壳层出现一个空位后，一个 L 壳层 s 支壳层上的电子($2s$ 电子)跃迁到 K 壳层填充这个空位，释放出的能量传递给 L 壳层 p 支壳层上的一个电子($2p$ 电子)并使之电离，这一过程称为 $KL_L L_{II,III}$ 俄歇跃迁。

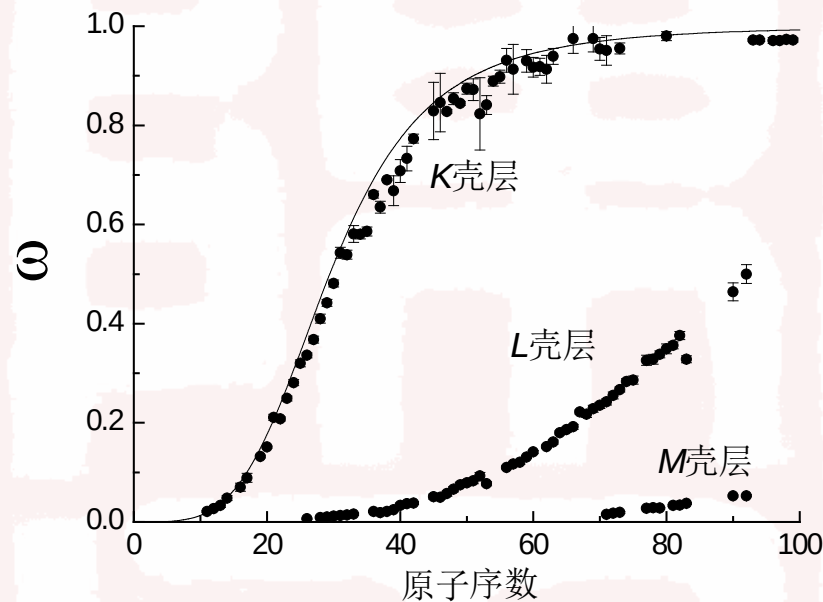
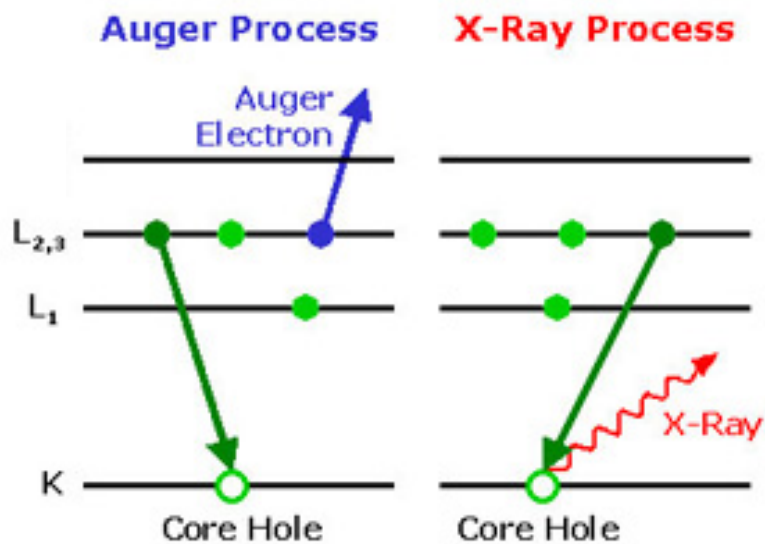
$$E_A = E_K - E_{L_I} - E_{L_{II,III}}$$

§ 4.5原子的内层能级和特征X射线—俄歇电子能谱



电子碰撞产生的Ar原子LMM俄歇谱

§ 4.5 原子的内层能级和特征X射线—荧光产额



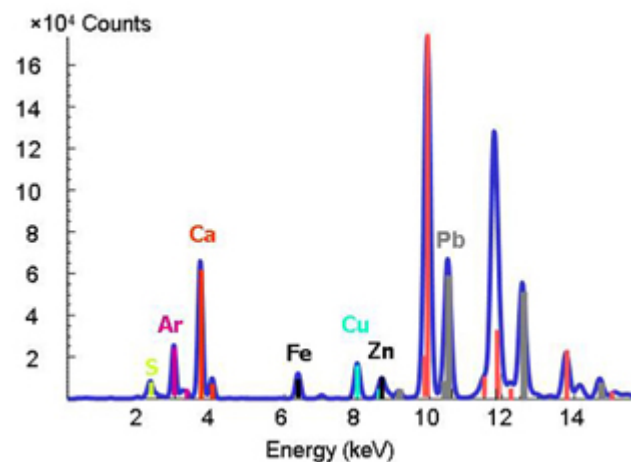
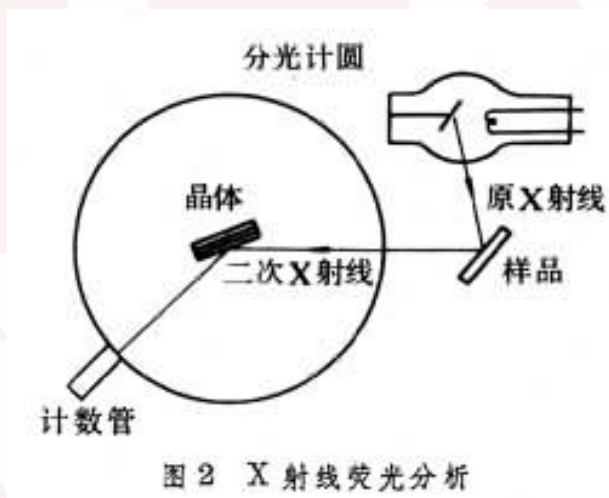
K壳层的荧光产额

$$\omega_K = \frac{\text{KX 光子数}}{\text{有K层空位的原子数}}$$

$$\omega_K \sim (1 + b_K Z^{-4})^{-1}$$

$$b_K \sim 7.5 \times 10^5$$

X射线荧光分析



§ 4.5 原子的内层能级和特征X射线—荧光产额



质子X荧光分析

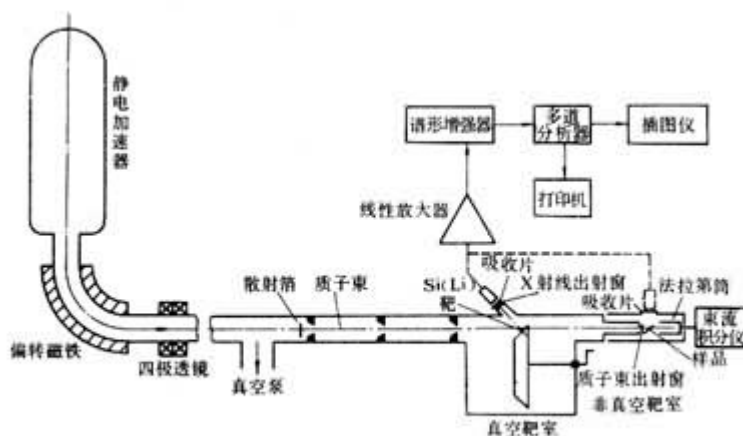


图2 真空和非真空 PIXE 分析装置示意图

