一、L-S 耦合下的原子态

对应于 **L=0，1，2，3，……**的项，我们分别用 **S，P，D，F……** 来表示。并在符号的左上方标出它的多重性，多重性由数值 **2S+1** 决定，右下角标出量子数 **J** 的值。

$$^{2S+1}L_J$$

例：**4p4d** 电子组态形成的原子态为

$^1P_1$ $^1D_2$ $^1F_3$ 单重态

$^3P_{2,1,0}$ $^3D_{3,2,1}$ $^3F_{4,3,2}$ 三重态

洪特定则：

a) 由同一电子组态形成的、具有相同 L 值的能级中，以 S 值最大（即重数最多）的能级为最低。

b) 由同一电子组态形成的、具有相同 S 值的能级中，以 L 值最大的能级为最低。

推论：在给定电子组态时，自旋 S 有最大值，并在这个 Smax 时， L 有最大可能值的原子态有最小的能量。

朗德间隔定则：

在一个多重精细结构中，两个相邻能级的间隔与它们中较大的 J 值成正比。

二、j-j 耦合

此时，$G_3, G_4 >> G_1, G_2$

$$\vec{l}_1+\vec{s}_1=\vec{j}_1$$ 电子的总角动量，$$\vec{l}_2+\vec{s}_2=\vec{j}_2$$

$$\vec{j}_1+\vec{j}_2=\vec{J}$$ 原子的总角动量

$$\vec{J}^{\,2}=J(J+1)\hbar^2$$

$$J=j_1+j_2,\quad j_1+j_2-1,\ \cdots,|j_1-j_2|$$

$$M_J=J,J-1,J-2,\ldots,-J$$

j-j 耦合下原子态的符号为（j_1, j_2）$_J$

三、选择定则

首先要满足 **Laporte** 定则：电子的跃迁只能发生在不同宇称的状态间，即只能是偶性到奇性，或相反。判定跃迁能否发生只要看价电子的 l 值加起来是否满足即可。

对 L-S 耦合：

$$\begin{cases} \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0, \pm 1 \\ \Delta J = 0, \pm 1 \, (0 \to 0 \text{除外}) \end{cases}$$