

# 第四章 多电子原子

氢原子的光谱与能级

Pauli原理与交换效应

多电子原子的原子态和能级

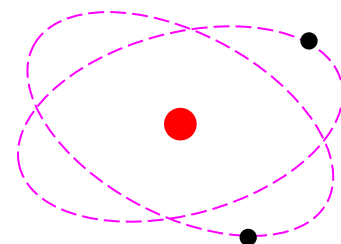
同科电子 Hund规则

原子的壳层结构

x射线

## 4.1 氦原子的光谱与能级

- He原子：核外有两个电子

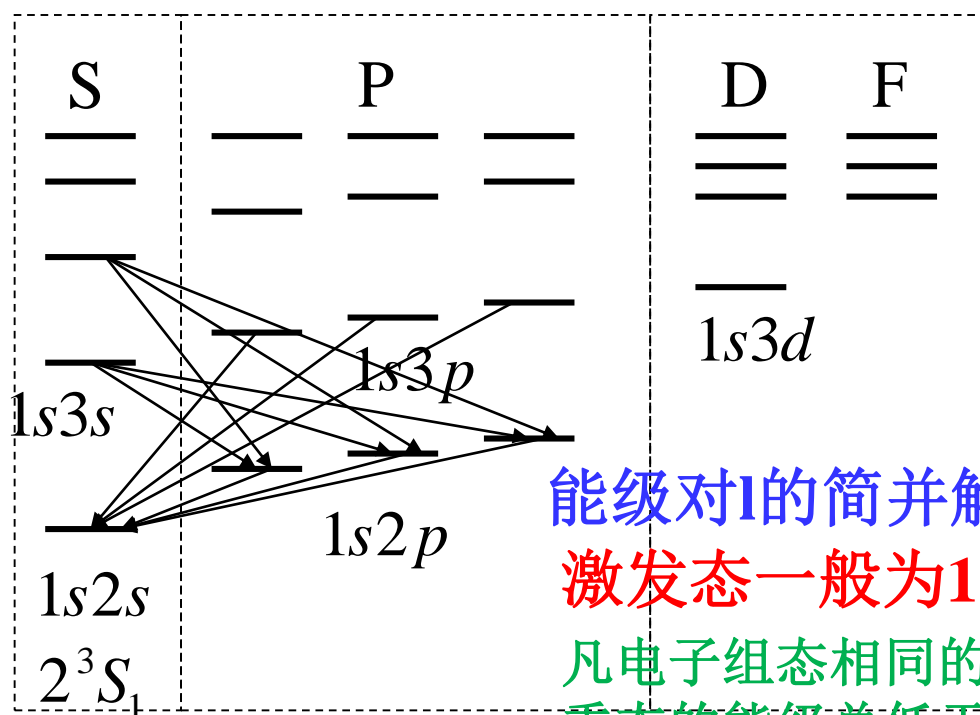
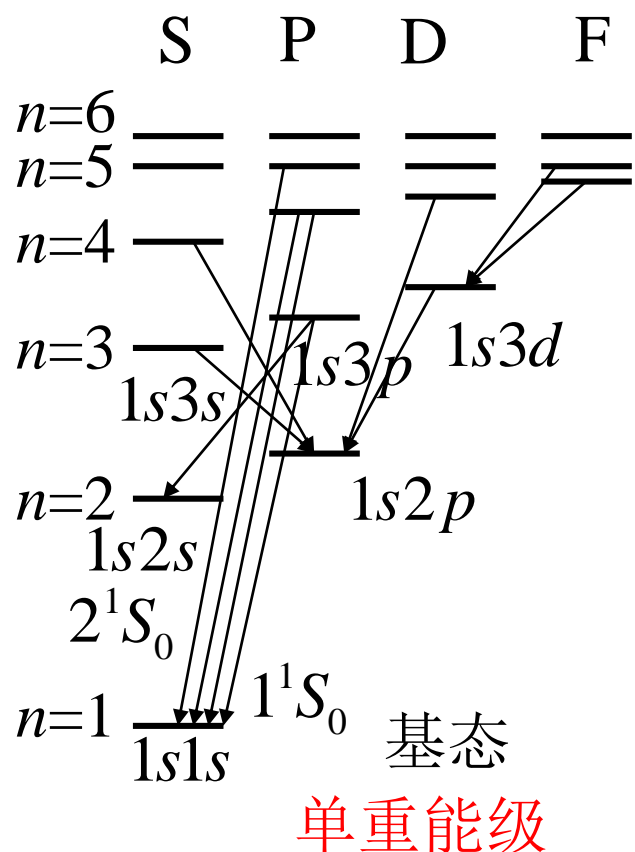


### 一、光谱特征

- 比较复杂，两个主线系、两个第一辅线系、两个第二辅线系光谱线系。
- 对光谱进行分析，发现每一个线系都有两套：一套为单重谱线，另一套为三重谱线。
- 起初认为有两种氦：正氦（三重态），仲氦（单重态）。
- 第二主族元素：有两个价电子。有类似的光谱特征。

## 二、能级特征

1. 有**两套能级**，其中一套是**单层**的结构，另一套是**三层**的结构，两套能级间无跃迁；
2. 有若干个**亚稳态**  $2^1S_0$   $2^3S_1$
3. 基态与第一激发态之间间隔达到19.77 eV，电离能为24.58 eV；
4. 在三层结构能级中没有主量子数 $n=1$ 的状态。

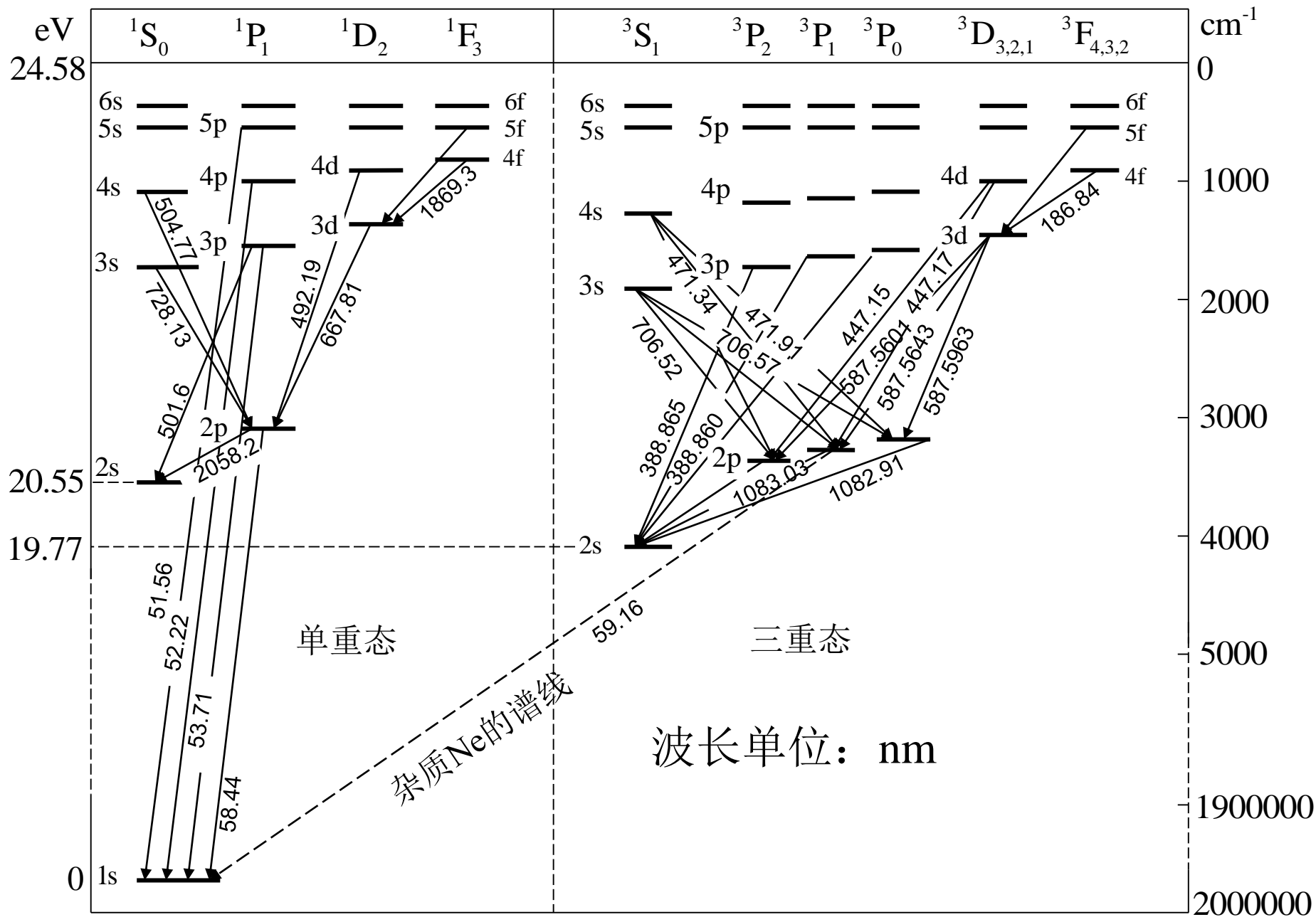


能级对I的简并解除

激发态一般为 $1snl$

凡电子组态相同的，三重态的能级总低于单态中相应的能级。

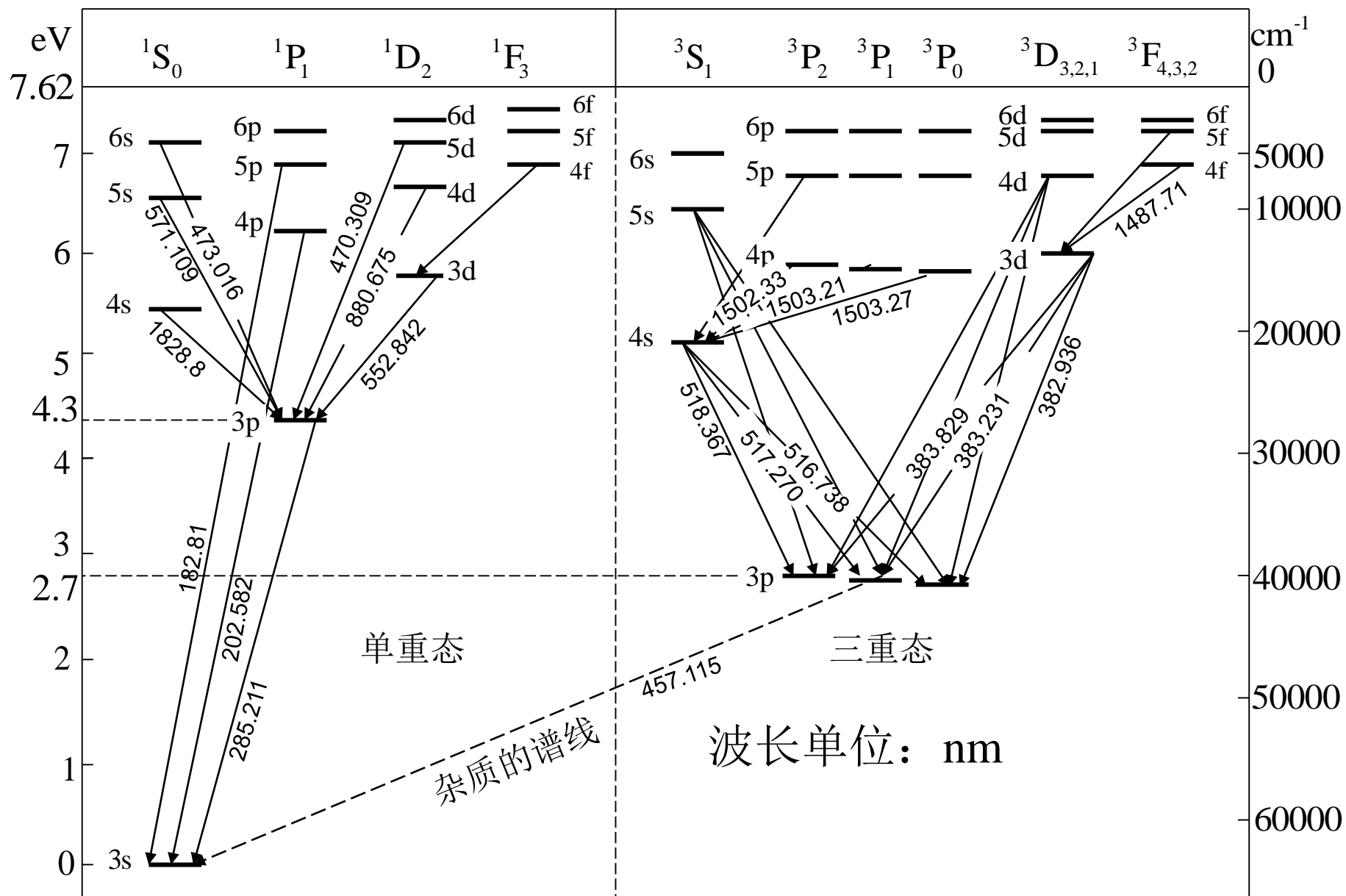
三重能级



氦原子的能级与跃迁

# 其它第二主族原子的光谱与能级

- 都有着与氦原子相似的光谱和能级结构
- 例如，镁原子，是第12号元素，其价电子的状态对应主量子数3，相应的能级和光谱的主量子数最小为3
- 同样有单重和三重的光谱和能级



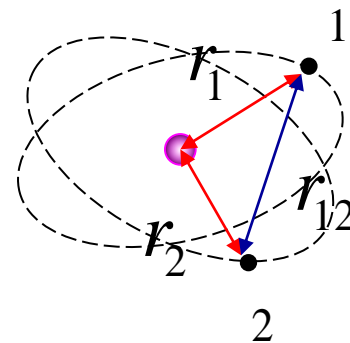
镁原子的能级与跃迁

### 三、He原子能级的简单讨论

- 在只有一个价电子的情况下，势能的主要部分-库仑作用，仅仅是**价电子与原子核**或原子实之间的作用
- 多个价电子的情况下，除了上述作用外，还有**价电子之间的相互作用（依然是库仑作用）**

1. 体系Hamiltonian量为

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right) + \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \\ &= -\left( \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} \right) \\ &= \hat{T}_1 + \hat{T}_2 - V(r_1, r_2, r_{12})\end{aligned}$$



$$\hat{H}u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = Eu(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad \text{无法分离变量}$$

## 2.中心力场近似

两个电子受力情况：有心力+非有心力

每个电子感受到的势场依赖于另一电子的坐标

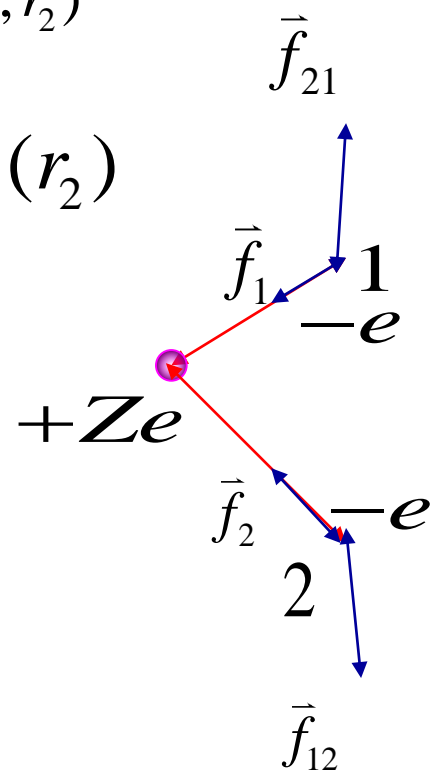
若忽略电子间的作用，两电子的运动独立，为有心力场

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} + \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}\right)u(r_1, r_2) = Eu(r_1, r_2)$$

再对方程进行分离变量  $u(r_1, r_2) = u_1(r_1)u_2(r_2)$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}\right)u_1(r_1) = E_n^1 u_1(r_1) \\ \left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}\right)u_2(r_2) = E_n^2 u_2(r_2) \end{array} \right.$$

$$E_n = E_n^1 + E_n^2$$





$$u_i(\mathbf{r}_i) = R_i(r_i)\Theta_i(\theta_i)\Phi_i(\varphi_i) = R_i(r_i)Y_i(\theta_i, \varphi_i)$$

$$Y_i(\theta_i, \varphi_i) = \Theta_i(\theta_i)\Phi_i(\varphi_i) \quad i = 1, 2$$

$$E_n^i = \frac{Z^2}{n^2} \left( \frac{e^2}{2a_1} \right) = -\frac{54.4}{n^2} \text{ eV}$$

➡ 基态能量  $E_1 = 2E_1^1 = -108.8 \text{ eV}$

第一个电子被电离所需的能量为 54.4 eV

实验电离所需的能量为 24.58 eV

$$E_I^{\text{理论}} = 54.4 \text{ eV} \overset{?}{>} E_I^{\text{实验}} = 24.58 \text{ eV}$$

原因：忽略电子间库仑相互作用所致！

估算电子间库仑作用能

$$\Delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \frac{5}{2} e^2 \frac{1}{2a_1} \approx 34.0 eV$$

基态能量  $E_1 = -108.8 + 34.0 = -74.8 eV$

电离能  $E_I = 54.4 - 34.0 = 20.4 eV$  与实验值相近！

多电子体系中，电子间库仑相互作用十分重要！

在量子力学框架下，采用平均场近似（电子受其它电子的作用视为平均场作用），求解Hamiltonian方程。

$$E_n \Rightarrow E_{nl} \quad \text{能级对} l \text{的简并解除}$$

## 4.2 泡利(Pauli)不相容原理和交换效应

### 一、微观粒子的全同性

- 宏观领域中，物体由于外观或行为的差别，总是可分辨的。
  - 微观世界里，同一类的粒子（电子，光子，原子等）是不可分辨的。
- 1、所有电子都有相同的质量、电荷、大小以及自旋，这是电子的内禀属性
    - 内禀属性完全相同的粒子，称作**全同粒子**
    - 电子是全同粒子，电子是不可分辨的。但它们的状态可以不同，或描述它们的量子数不同。
  - 2、如果将两个电子相互交换，则原子的状态不发生任何变化，这种特性被称作**交换对称性**。

## 二、全同粒子系的波函数具有交换对称性

- 两粒子体系，波函数记为 $\Psi(q_1, q_2)$ ，包含自旋和空间坐标，记为 $q_1$ 、 $q_2$ 。交换粒子之后的波函数为 $\Psi(q_2, q_1)$ 。交换后，所描述的状态不变，则有

$$|\psi(q_1, q_2)|^2 = |\psi(q_2, q_1)|^2 \quad q_1 = (\vec{r}, \vec{s})$$

$$\psi(q_1, q_2) = \pm \psi(q_2, q_1)$$

$$\hat{P}\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1) = \pm \psi(q_1, q_2) \quad \hat{P} \rightarrow \text{交换算符}$$

$$\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1)$$

交换对称，玻色子

$$\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_2, q_1)$$

交换反对称，费米子

自旋量子数为整数的粒子，具有交换对称性 光子( $s=1\hbar$ )

自旋量子数为半整数的粒子，具有交换反对称性

电子( $s=1/2\hbar$ )

对于两粒子体系，

如果**不考虑它们之间的相互作用**，则可以用分离变量法得出每一个粒子的波函数  $\psi_\alpha(q_1)$ 、 $\psi_\beta(q_2)$ ，

系统的总波函数是二者的乘积

$$\begin{cases} \psi_I = \psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) \\ \psi_{II} = \psi_\alpha(q_2)\psi_\beta(q_1) \end{cases}$$

$\psi_I$ 和  $\psi_{II}$ 是S方程的解，但不一定满足交换对称性

- 重新组合可得交换对称和反对称化的波函数

$$\begin{cases} \psi_S(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) + \psi_\alpha(q_2)\psi_\beta(q_1)] & \text{交换对称} \\ \psi_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) - \psi_\alpha(q_2)\psi_\beta(q_1)] & \text{交换反对称} \end{cases}$$

如果全同粒子具有交换反对称性——费米子

$$\psi_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) - \psi_\alpha(q_2)\psi_\beta(q_1)]$$

设两个粒子处于相同状态 $\alpha$ ，其波函数为

$$\begin{aligned}\psi_A(q_1, q_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) - \psi_\alpha(q_2)\psi_\beta(q_1)] \quad \alpha = \beta \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(q_1)\psi_\alpha(q_2) - \psi_\alpha(q_2)\psi_\alpha(q_1)] = 0\end{aligned}$$

具有交换反对称性的全同粒子，处于相同状态的几率为0

两个具有交换反对称性的全同粒子，不能处于相同状态！

### 三、Pauli不相容原理

$$\begin{aligned}\psi_A(q_1, q_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) - \psi_\alpha(q_2)\psi_\beta(q_1)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(q_1) & \psi_\alpha(q_2) \\ \psi_\beta(q_1) & \psi_\beta(q_2) \end{vmatrix} \neq 0\end{aligned}$$

多电子体系中，任何两个电子都不可能处于相同的量子态。

相同状态(量子态)   $n, l, m_l, m_s$  相同

两个电子不可能具有完全相同的四个量子数  $n, l, m_l, m_s$

——**Pauli 不相容原理**

Pauli原理不是空想的结果

是为了解释原子光谱以及其它物理化学性质而提出来的

## 四、交换效应（对费米子Fermion）

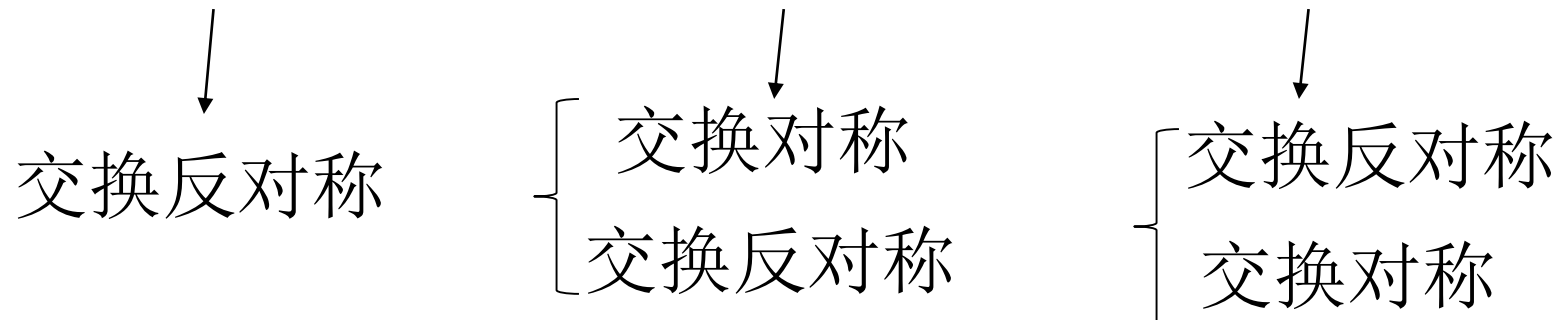
用He原子中的两个电子为例讨论

$$\psi_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) - \psi_\alpha(q_2)\psi_\beta(q_1)]$$

- 近似条件，忽略旋-轨耦合，总波函数 为电子的空间波函数与自旋波函数的直积

$$\psi(q_1, q_2) = u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi(\vec{s}_1, \vec{s}_2) \quad n, l, m_l, m_s$$

总波函数 = 空间波函数 × 自旋波函数





# 1. 两电子体系的自旋波函数

自旋角动量耦合  $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$$

$$s_1 = s_2 = 1/2$$

$$S = 0, 1 \quad \begin{cases} S = 0 & M_S = 0 \\ S = 1 & M_S = 1, 0, -1 \end{cases}$$

令单电子的自旋波函数为

$$\sigma_+(1)$$

$$\sigma_-(1)$$

$$\sigma_+(2)$$

$$\sigma_-(2)$$

$\sigma_+$  自旋向上

$\sigma_-$  自旋向下

两电子体系可能的自旋波函数组合

$$\sigma_+(1)\sigma_+(2)$$

$$\sigma_-(1)\sigma_-(2)$$

$$\sigma_+(1)\sigma_-(2)$$

$$\sigma_-(1)\sigma_+(2)$$

满足交换对称性

不满足交换对称或反对称性

将上述自旋波函数组合，得到具有交换对称和交换反对称的波函数

**S    M<sub>S</sub>**

<b>0</b>	<b>0</b>	$\chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma_+(1)\sigma_-(2) - \sigma_-(1)\sigma_+(2)]$	交换反对称 自旋反平行
----------	----------	---	----------------

<b>1</b>	<b>1</b>	$\chi_{11} = \sigma_+(1)\sigma_+(2)$	} 交换对称 自旋平行
<b>1</b>	<b>0</b>	$\chi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma_+(1)\sigma_-(2) + \sigma_-(1)\sigma_+(2)]$	
<b>1</b>	<b>-1</b>	$\chi_{1-1} = \sigma_-(1)\sigma_-(2)$	

# 自旋角动量的耦合及耦合之后的量子数

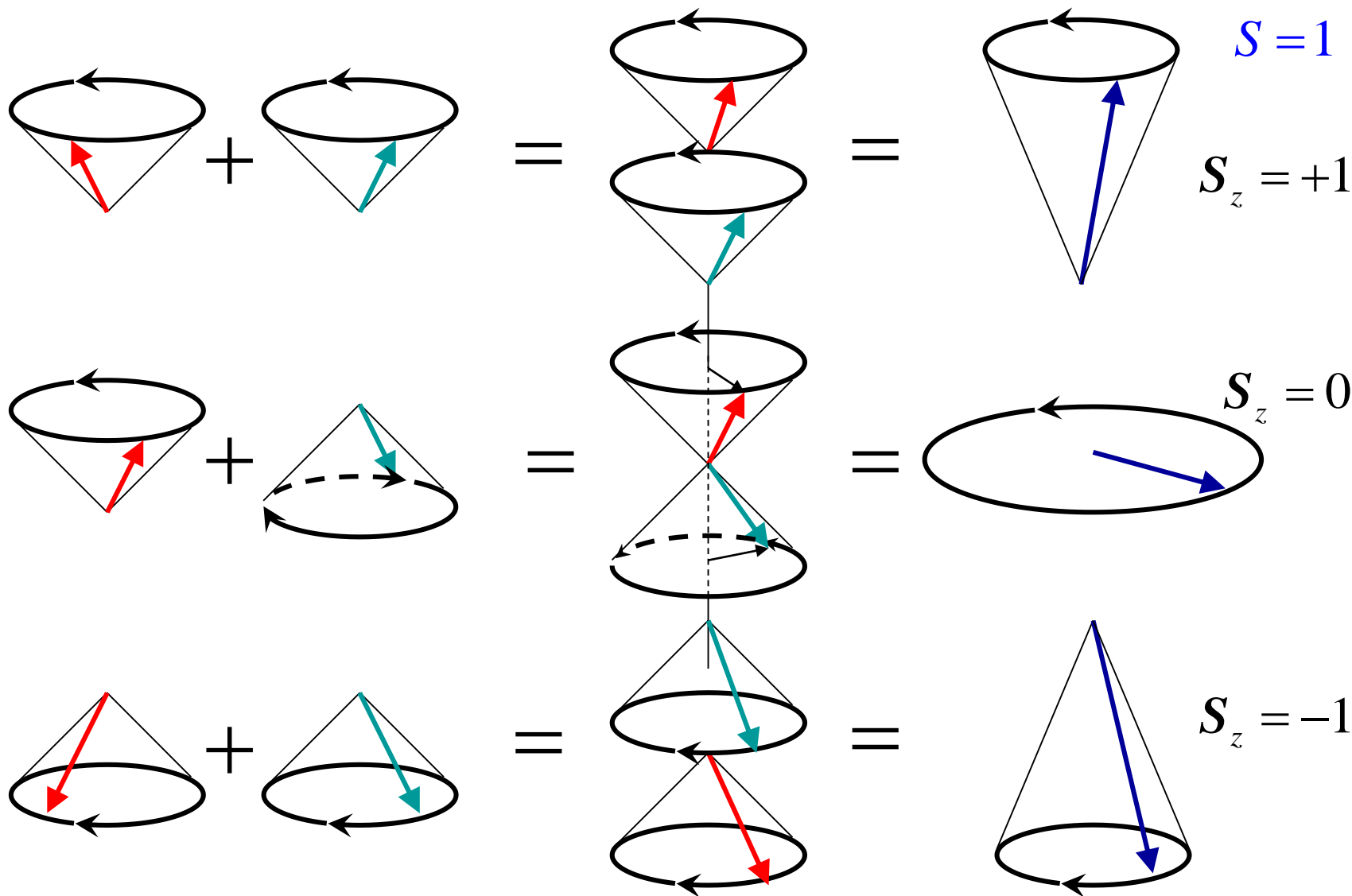
$$S = 1, 0$$

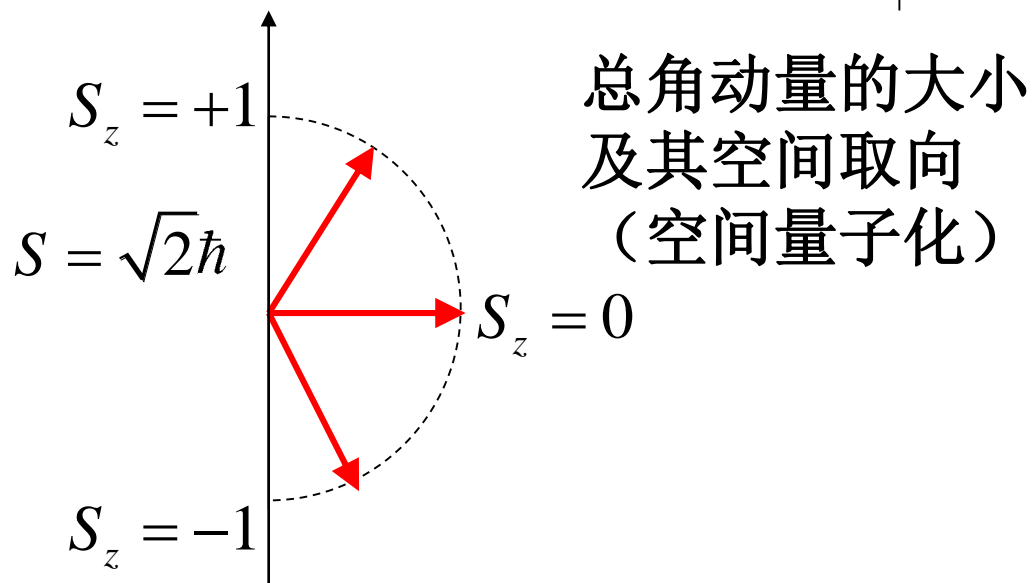
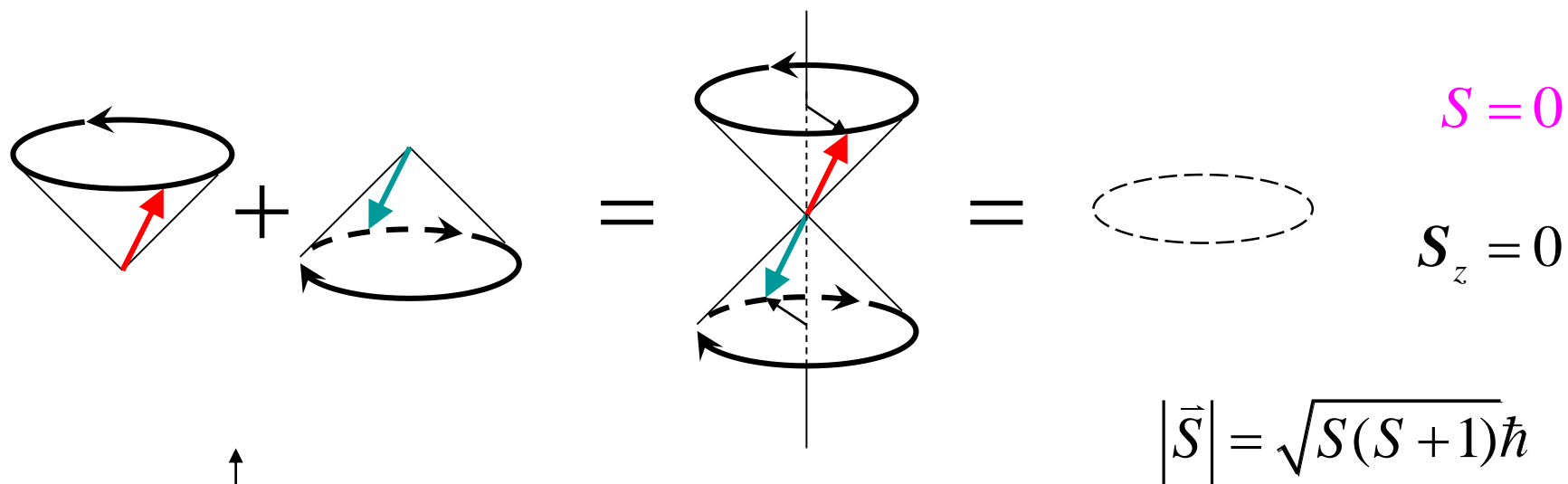
$$\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 = \mathbf{S}$$

角动量耦合

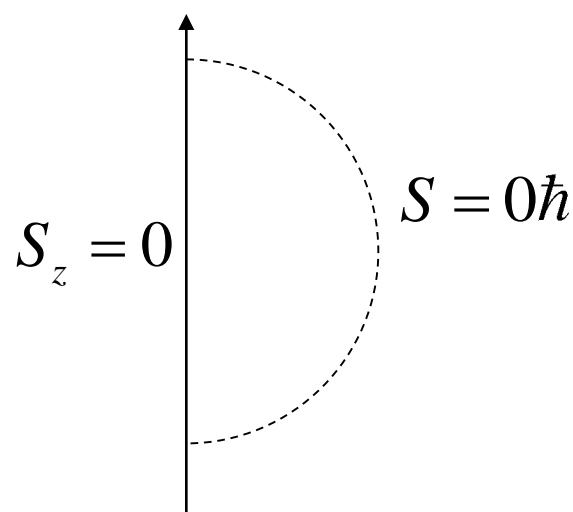
量子数耦合

$$S = s_1 + s_2, \quad s_1 - s_2$$





自旋量子数  $S = 1$



自旋量子数  $S = 0$

# 耦合后的自旋算符

$$\hat{S}^2 = [\hat{s}(1) + \hat{s}(2)][\hat{s}(1) + \hat{s}(2)]$$

$$\hat{S}_z = \hat{s}_z(1) + \hat{s}_z(2)$$

$$\chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma_+(1)\sigma_-(2) - \sigma_-(1)\sigma_+(2)]$$

$$\chi_{11} = \sigma_+(1)\sigma_+(2)$$

$$\chi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma_+(1)\sigma_-(2) + \sigma_-(1)\sigma_+(2)]$$

$$\chi_{1-1} = \sigma_-(1)\sigma_-(2)$$

## 耦合波函数对应自旋的本征态

S

0

$$\hat{S}^2 \chi_{00} = 0 \chi_{00}$$

$$\hat{S}_z \chi_{00} = 0 \chi_{00}$$

MS

0

$$\begin{cases} S = 0 \\ S_z = 0 \end{cases}$$

1

$$\hat{S}^2 \chi_{11} = 2\hbar^2 \chi_{11}$$

$$\hat{S}_z \chi_{11} = 1\hbar \chi_{11}$$

1

交换反对称

1

$$\hat{S}^2 \chi_{10} = 2\hbar^2 \chi_{10}$$

$$\hat{S}_z \chi_{10} = 0 \chi_{10}$$

0

$$\begin{cases} S = 1 \\ S_z = 1, 0, -1 \end{cases}$$

1

$$\hat{S}^2 \chi_{1-1} = 2\hbar^2 \chi_{1-1}$$

$$\hat{S}_z \chi_{1-1} = -1\hbar \chi_{1-1}$$

-1

交换对称

$$\hat{S}^2 \chi = s(s+1)\hbar^2 \chi$$

$$\hat{S}_z \chi = m_s \hbar \chi$$

## 2. 两电子体系的空间波函数

$$u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}[u_\alpha(\vec{r}_1)u_\beta(\vec{r}_2) + u_\alpha(\vec{r}_2)u_\beta(\vec{r}_1)] = u_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) & \text{对 称} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[u_\alpha(\vec{r}_1)u_\beta(\vec{r}_2) - u_\alpha(\vec{r}_2)u_\beta(\vec{r}_1)] = u_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) & \text{反对称} \end{cases}$$

## 3. 交换效应

电子波函数具有交换反对称

$$\psi(q_1, q_2) = \begin{cases} u_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_{00}(\vec{s}_1, \vec{s}_2) \\ u_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \begin{cases} \chi_{11}(\vec{s}_1, \vec{s}_2) \\ \chi_{10}(\vec{s}_1, \vec{s}_2) \\ \chi_{1,-1}(\vec{s}_1, \vec{s}_2) \end{cases} \end{cases}$$

电子波函数交换反对称性对体系状态有何影响？

# 1) 两电子自旋平行

$S=1$       自旋波函数交换对称      空间波函数交换反对称

$$\chi_{11}, \chi_{10}, \chi_{1,-1},$$

$$u_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

若  $\vec{r}_1 \approx \vec{r}_2$  (两电子空间相距很近)

$$u_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_\alpha(\vec{r}_1)u_\beta(\vec{r}_2) - u_\alpha(\vec{r}_2)u_\beta(\vec{r}_1)] \approx 0 \quad \longrightarrow \quad |\psi|^2 = 0$$

$$u_\alpha(\vec{r}_1)u_\beta(\vec{r}_2) \approx u_\alpha(\vec{r}_2)u_\beta(\vec{r}_1)$$

**意义：**两个自旋平行的电子在空间上重叠的几率极小，似乎有一种“排斥力”排斥它们的靠近，这与库仑相互作用无关，由空间波函数交换反对称性导致！

## 2) 两电子自旋反平行

$S=0$     自旋波函数交换反对称    空间波函数交换对称

$$\chi_{00}$$

$$u_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

若  $\vec{r}_1 \approx \vec{r}_2$     (两电子空间相距很近)

$$u_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_\alpha(\vec{r}_1)u_\beta(\vec{r}_2) + u_\alpha(\vec{r}_2)u_\beta(\vec{r}_1)] \quad u_\alpha(\vec{r}_1)u_\beta(\vec{r}_2) \approx u_\alpha(\vec{r}_2)u_\beta(\vec{r}_1)$$

➡  $|u_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 = 2|u_\alpha(\vec{r}_1)u_\beta(\vec{r}_2)|^2$     两电子自旋反平行空间  
重叠几率大，似乎“吸引”

3) 结论：对于多电子体系，全同粒子的交换对称性导致自旋反平行的两电子彼此“吸引”，自旋平行的两电子彼此“排斥”！



对体系能级的影响：

两电子体系  $E = \underbrace{E_1 + E_2}_{\text{负值}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$  正值

单重态  $\uparrow\downarrow$ , 彼此吸引,  $\frac{e^2}{r_{12}} \rightarrow \text{大}$ , 能量升高多,  $E \rightarrow \text{大}$

三重态  $\uparrow\uparrow$ , 彼此排斥,  $\frac{e^2}{r_{12}} \rightarrow \text{小}$ , 能量升高少,  $E \rightarrow \text{小}$

因此，三重态能级低于相应的单重态能级！

自旋平行（相同）的两个电子空间上相互排斥

→ 同一个原子中，任何两个电子不可能有完全相同的四个量子数  $n, l, m_l, m_s$

## 4.3 多电子体系的原子态和能级

### 一、电子组态

原子中具有特定 $n, l$ 值的电子组合叫电子组态

$$1s2s \quad 1s2p \quad 2s2p \quad 3p4d \quad 2p2p \rightarrow 2p^2$$

$$H: 1s$$

$$He: 1s1s \text{ 或 } 1s^2$$

基态电子组态

$$Na: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$$

$\left\{ \begin{array}{l} n, l \text{ 相同的电子叫等效电子} \\ n, l \text{ 不相同的电子叫不等效电子} \end{array} \right.$

## 二、价电子间的磁相互作用（L-S耦合和j-j耦合）

- 除了前述**静电相互作用**之外
- 由于两个电子各自都有轨道运动和自旋运动，如果分别表示为 $l_1, l_2, s_1, s_2$ ，由于其中任何两种运动间都会引起**磁相互作用**，磁相互作用共有以下几种：

1. 两个电子**自旋**运动之间的相互作用

（自旋磁矩-自旋磁场）

$$G_1(s_1, s_2)$$

2. 两个电子**轨道**运动之间的相互作用

（轨道磁矩-轨道磁场）

$$G_2(l_1, l_2)$$

3. 同一个电子的**自旋-轨道**运动之间的相互作用

（自旋磁矩-轨道磁场）

$$G_3(l_1, s_1) \quad G_4(l_2, s_2)$$

4. 一个电子的**自旋**运动和另一个电子的**轨道**运动之间的相互作用

（自旋磁矩-轨道磁场）

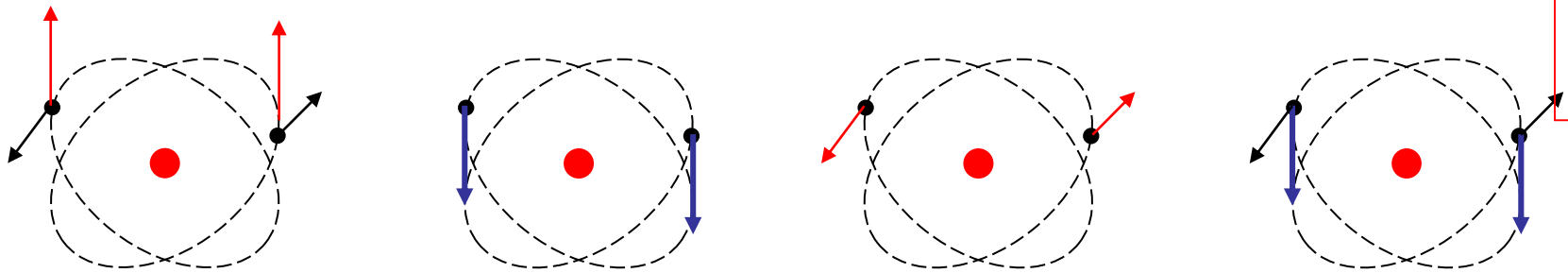
$$G_5(l_1, s_2) \quad G_6(l_2, s_1)$$

# 包含磁相互作用的哈密顿量

$$\begin{aligned}
 H = & \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_e}}_{\text{动能}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}\right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{\text{库仑势能}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N u_{l_i s_i}}_{\text{自旋-轨道势能}} + \frac{1}{2} \left( \sum_{i \neq j}^n u_{l_i l_j} + \sum_{i \neq j}^N u_{s_i s_j} + \sum_{i \neq j}^N u_{l_i s_j} \right) + \dots \\
 & \qquad \qquad \qquad \text{电子自身间磁作用势能} \qquad \qquad \qquad \text{电子相互之间磁作用势能} \\
 & \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{轨道-轨道势能} \qquad \qquad \text{自旋-轨道势能} \\
 & \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{自旋-自旋势能}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 = & \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_e} + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}\right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{\text{球对称中心力场近似}} + \underbrace{\Delta U_{LS} + \Delta U_{LL} + \Delta U_{SS} + \Delta U_{L_i S_j}}_{\text{角动量之间的耦合}} + \dots
 \end{aligned}$$

能级分裂

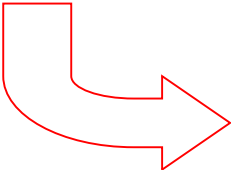


$$G_1(s_1, s_2) \quad G_2(l_1, l_2) \quad G_3(l_1, s_1) \quad G_4(l_2, s_2) \quad G_5(l_1, s_2) \quad G_6(l_2, s_1)$$

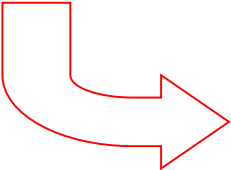
两个电子间的自旋-轨道相互作用( $G_5$ 、 $G_6$ )比其它

相互作用弱得多，可以忽略  $\underbrace{G_5(l_1, s_2) \quad G_6(l_2, s_1)}_{\text{略去}}$

$$G_1(s_1, s_2), G_2(l_1, l_2) \gg G_3(l_1, s_1), G_4(l_2, s_2)$$

 LS耦合

$$G_3(l_1, s_1), G_4(l_2, s_2) \gg G_1(s_1, s_2), G_2(l_1, l_2)$$

 jj耦合

## 角动量耦合的一般规则

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$$

$\mathbf{J}$ 为一般角动量

$$|\vec{J}_1| = \sqrt{j_1(j_1 + 1)}\hbar \quad |\vec{J}_2| = \sqrt{j_2(j_2 + 1)}\hbar$$

$$|\vec{J}| = \sqrt{j(j + 1)}\hbar$$

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

$$\mathbf{J} \text{ 的取值个数 } \quad 2(\min(j_1, j_2)) + 1$$

自旋角动量、轨道角动量和总角动量均遵循该规则！

# 1. LS耦合 ( $G_1, G_2 \gg G_3, G_4$ )

- 两个电子间的**自旋**作用 ( $G_1$ ) 较强, 两个电子间的**轨道**作用 ( $G_2$ ) 也较强

角动量耦合的一般规则:

$$\left. \begin{aligned} \vec{S} &= \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \\ \vec{L} &= \vec{L}_1 + \vec{L}_2 \end{aligned} \right\} \quad \Rightarrow \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

角动量模长

量子数

投影量子数

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$$

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$$

$$M_S = S, S-1, \dots, -S$$

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar$$

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$

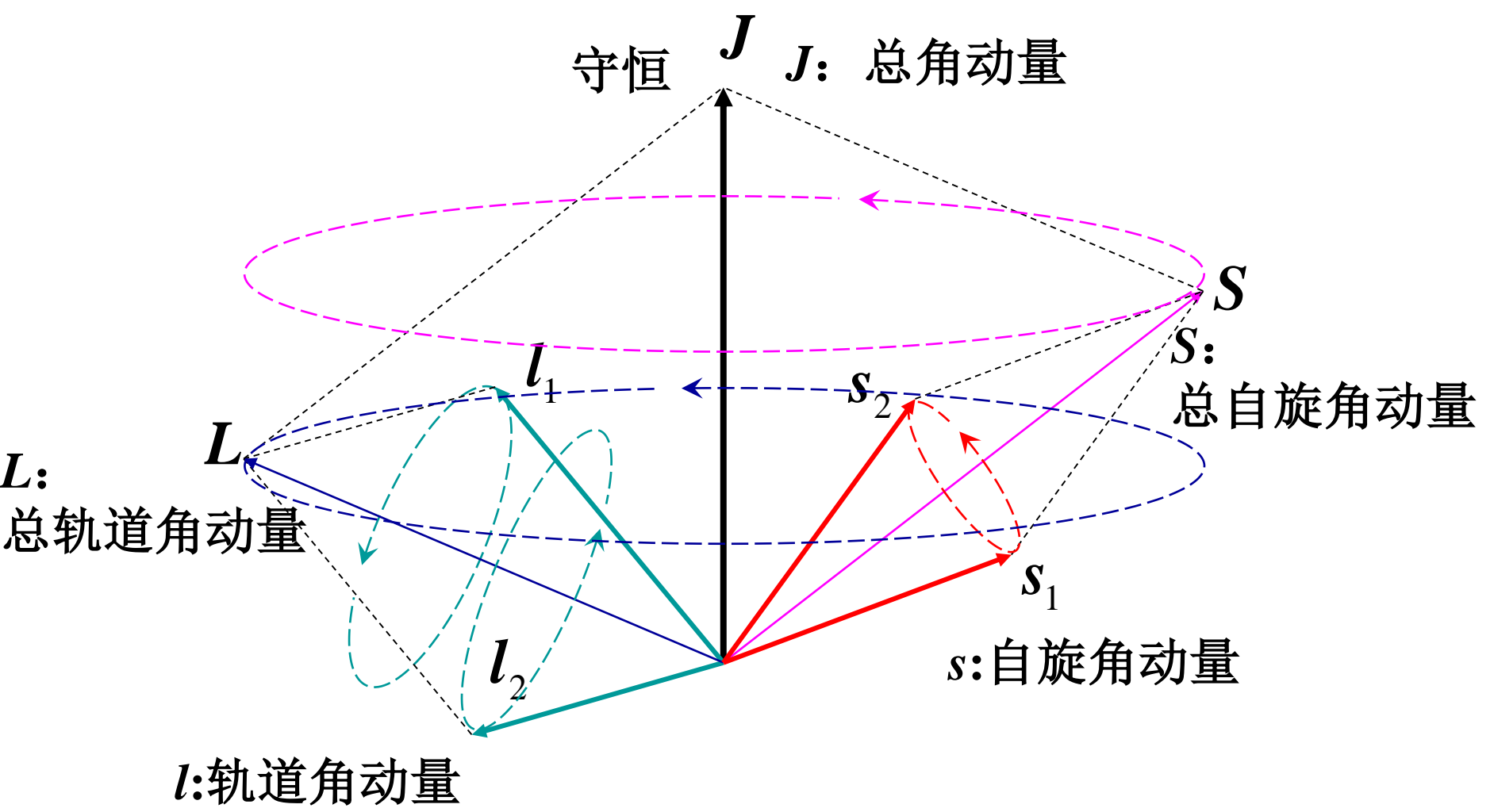
$$M_L = L, L-1, \dots, -L$$

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$$

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$$

$$M_J = J, J-1, \dots, -J$$

# LS耦合过程图示





# 自旋-轨道相互作用能量

多电子原子，LS耦合，旋-轨相互作用写为

$$U = \xi(L, S) \vec{L} \cdot \vec{S} \qquad \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2)$$

导致能级移动

$$\begin{aligned} \Delta E_{LS} &= -\vec{\mu}_S \cdot \vec{B}_L = \xi(L, S) \vec{L} \cdot \vec{S} \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \xi(L, S) (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)) \end{aligned}$$

旋-轨相互作用            谱线精细结构

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

讨论:

- 1) 状态的能量与 $L$ 、 $S$ 和 $J$ 相关, 对给定 $L$ 和 $S$ , 按 $J$ 的不同取值的分裂出一系列的精细成份。

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$$

若 $L \geq S$ , 则 $J$ 有 $(2S+1)$ 个值  $2(\min(L, S)) + 1$

若 $S \geq L$ , 则 $J$ 有 $(2L+1)$ 个值

- 2) 耦合后所形成的原子态  $n^{2S+1}L_J$

- 3)  $(L, S)$ 相同的状态为同一多重态

同一多重态中相邻能级间隔与它们中大的 $J$ 值成正比

——朗德(Landè, 德)间隔定则

$$E_{J+1} - E_J = \hbar^2 \xi(L, S)(J+1) \propto (J+1)$$

#### 4) LS耦合的跃迁选择定则

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0, \pm 1 \quad (\text{单电子体系 } \Delta l \neq 0) \\ \Delta J = 0, \pm 1, (J = 0 \rightarrow J' = 0 \text{ 除外}) \\ \Delta M_J = 0, \pm 1 \end{array} \right.$$

例：某一原子的一个多重态有三个能级，相邻的能级间隔之比为3:5，给出各能级对应的量子数S、L和J。

由朗德定则，
$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{5}{3}\varepsilon = \hbar^2 \xi(L, S)(J+2) \\ \varepsilon = \hbar^2 \xi(L, S)(J+1) \end{array} \right. \xrightarrow{\text{blue arrow}} \frac{5}{3} = \frac{J+2}{J+1}$$

得  $J = \frac{1}{2}$       三个能级的J值为5/2, 3/2, 1/2

$\frac{5\varepsilon/3}{\varepsilon}$	J+2
$\frac{5\varepsilon/3}{\varepsilon}$	J+1
$\varepsilon$	J

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad \left\{ \begin{array}{l} L = \frac{3}{2}, S = 1 \quad (\text{非物理解, 略去}) \\ L = 1, S = \frac{3}{2} \end{array} \right.$$

例：写出电子组态3p4d所形成的原子态（LS耦合）

$n_1 = 3$   
 $l_1 = 1$   
 $s_1 = 1/2$

$n_2 = 4$   
 $l_2 = 2$   
 $s_2 = 1/2$

LS耦合       $S = s_1 + s_2 = 1, 0$        $L = l_1 + l_2 = 3, 2, 1$

每一个L和每一个S都形成若干个J,  $2(\min(L, S)) + 1$

可以列表表示为

$J \backslash L \backslash S$	$S=0$	$S=1$
$L=1$	1	2, 1, 0
$L=2$	2	3, 2, 1
$L=3$	3	4, 3, 2

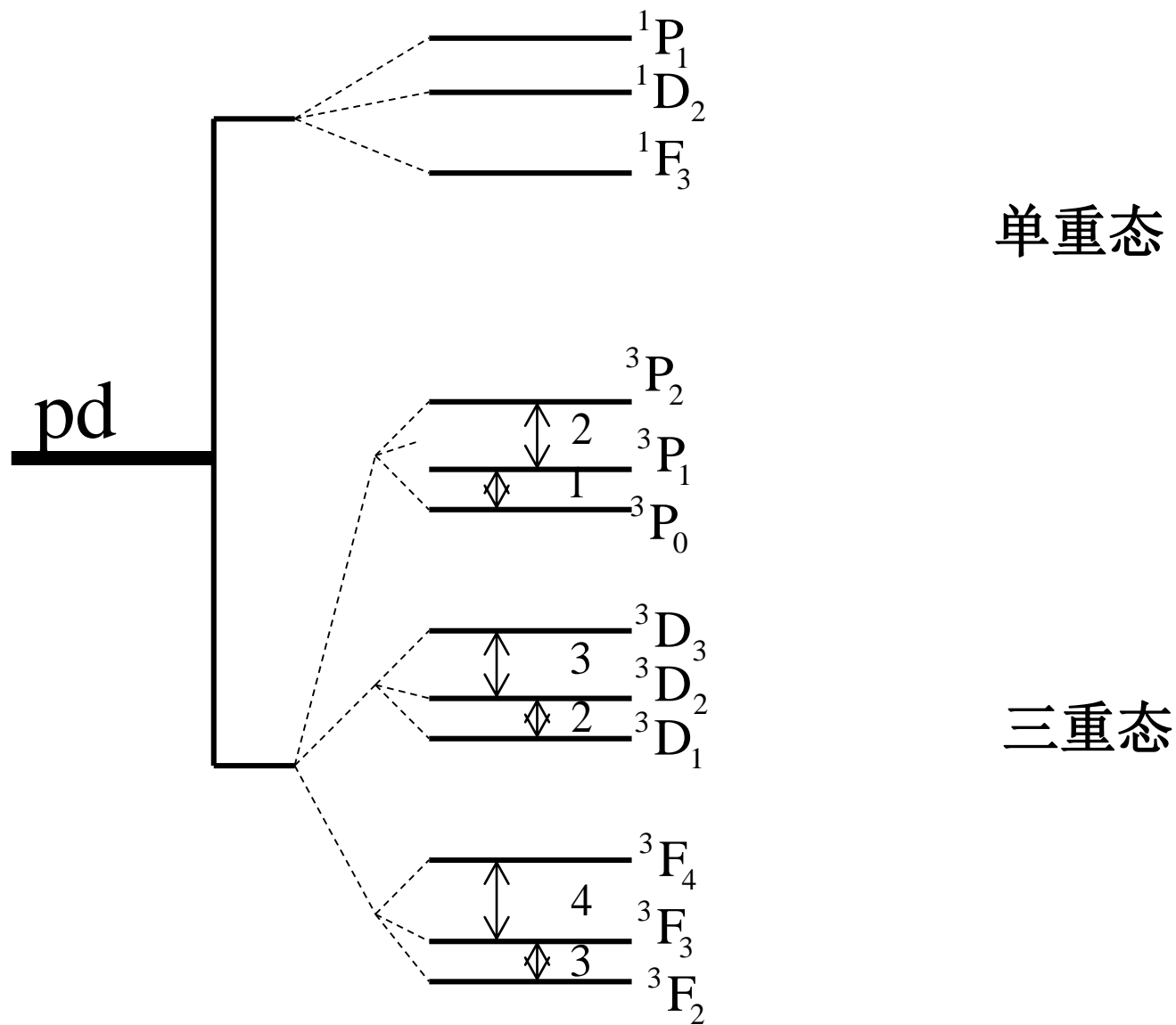
  

	$S=0$	$S=1$
$L=1$	$^1P_1$	$^3P_{210}$
$L=2$	$^1D_2$	$^3D_{321}$
$L=3$	$^1F_3$	$^3F_{432}$

共有12种原子态，即运动状态

单重态      三重态

# 耦合所形成的能级



## 2. j j耦合 ( $G_3, G_4 \gg G_1, G_2$ )

- 每一个电子的**自旋—轨道**作用较强
- 每一个电子的自旋角动量与轨道角动量合成为各自电子的总角动量
- 两个电子的总角动量合成原子的总角动量

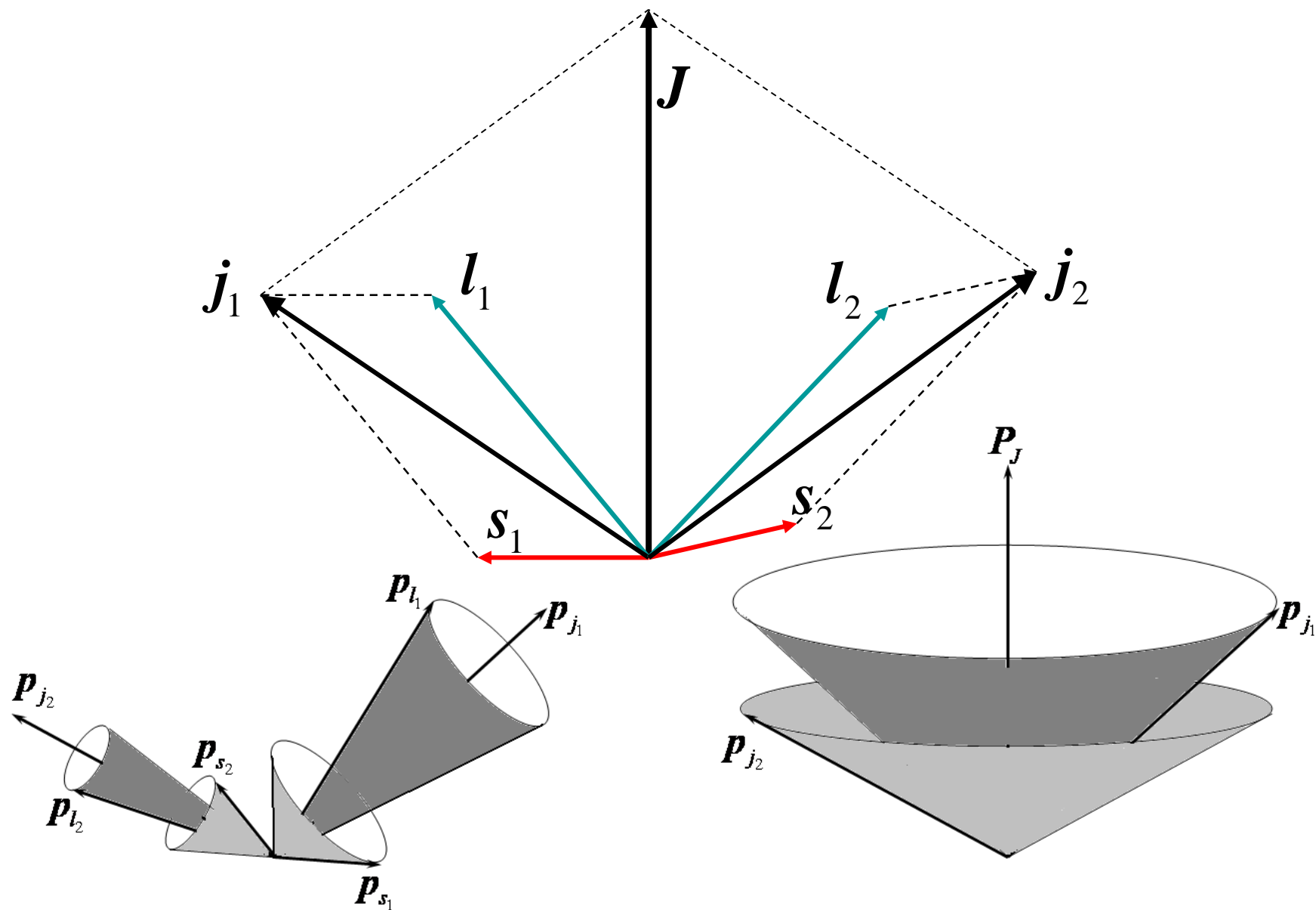
$$l_1 + s_1 = j_1 \quad l_2 + s_2 = j_2 \quad j_1 + j_2 = J$$

$$j_1 = l_1 + s, l_1 - s = l_1 + 1/2, l_1 - 1/2$$

$$j_2 = l_2 + s, l_2 - s = l_2 + 1/2, l_2 - 1/2$$

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

# jj耦合的物理图像



旋-轨相互作用：
$$U_i = \sum_{i=1}^N \xi(l, s) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

1) 能量修正 
$$\Delta E_{jj} = \sum_i \Delta E_i$$

$$\Delta E_i = \frac{\hbar^2}{2} \xi(l_i, s_i) (j_i(j_i + 1) - l_i(l_i + 1) - s_i(s_i + 1))$$

2) 耦合后所形成的原子态  $(j_1, j_2, j_3, \dots, j_n)_J$

3) jj耦合的跃迁选择定则

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad (\text{跃迁电子})$$

$$\Delta J = 0, \pm 1, (J = 0 \rightarrow J' = 0 \text{除外})$$

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



3p4d电子组态，按jj耦合所形成的原子态

$$\begin{array}{ll} 3p & l_1 = 1 \quad s_1 = \frac{1}{2} \quad j_1 = l_1 + s, l_1 - s = \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \\ 4d & l_2 = 2 \quad s_2 = \frac{1}{2} \quad j_2 = l_2 + s, l_2 - s = \frac{5}{2}, \frac{3}{2} \end{array}$$

jj耦合所形成的原子态的表达方式

$$j_1 = \frac{3}{2} \quad j_2 = \frac{5}{2} \Rightarrow J = 4, 3, 2, 1 \Rightarrow \left(\frac{3}{2}, \frac{5}{2}\right)_{4,3,2,1}$$

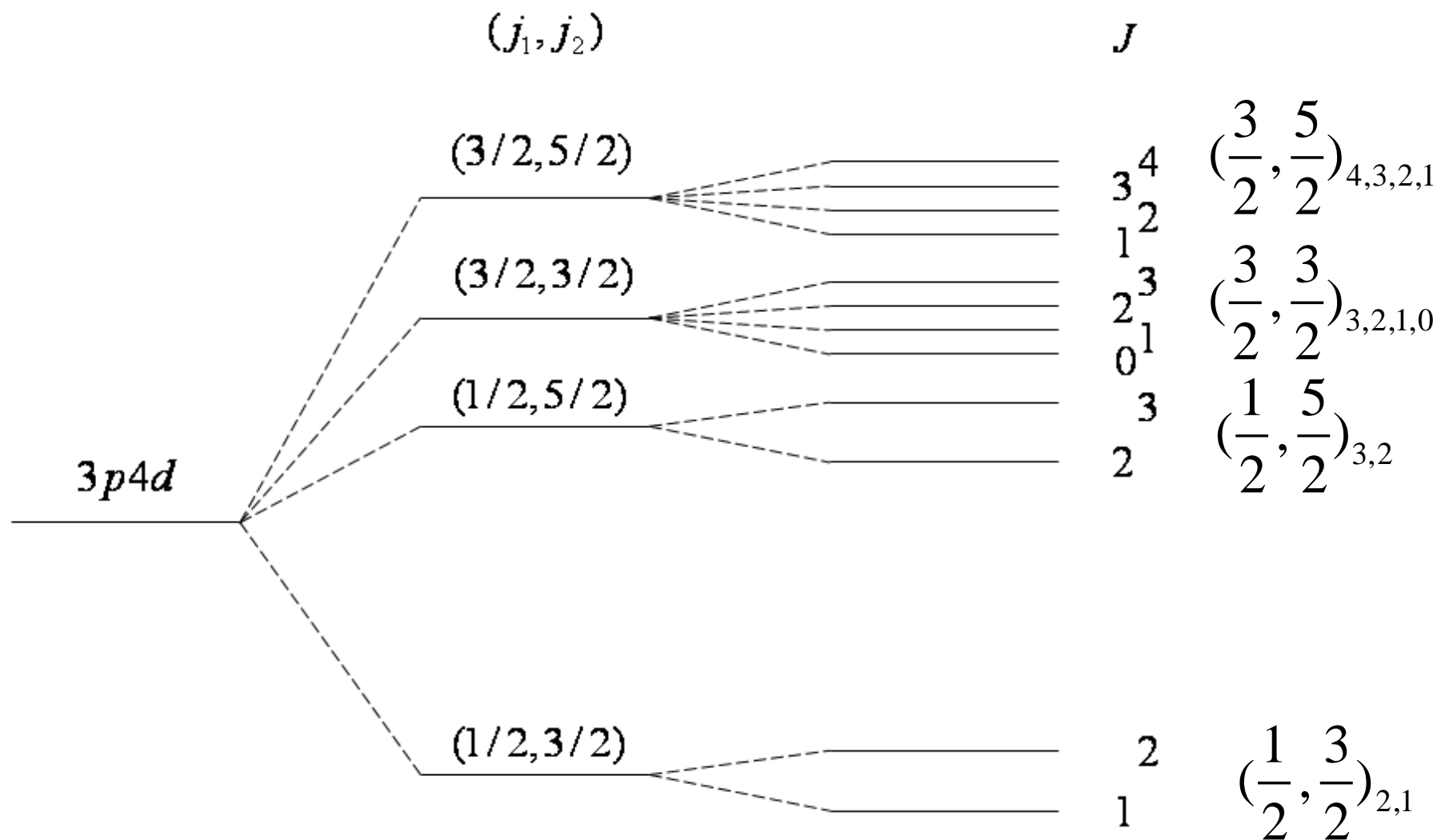
$$j_1 = \frac{3}{2} \quad j_2 = \frac{3}{2} \Rightarrow J = 3, 2, 1, 0 \Rightarrow \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_{3,2,1,0}$$

$$j_1 = \frac{1}{2} \quad j_2 = \frac{5}{2} \Rightarrow J = 3, 2 \Rightarrow \left(\frac{1}{2}, \frac{5}{2}\right)_{3,2}$$

$$j_1 = \frac{1}{2} \quad j_2 = \frac{3}{2} \Rightarrow J = 2, 1 \Rightarrow \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right)_{2,1}$$

同样是12种原子态，与LS耦合得到的状态数目一样，J的取值相同。但状态不同,能级分裂间距不同！

# jj耦合的原子态能级



对于同样的电子组态所得到的原子态，  
**jj**与**LS**耦合得到的状态数目相同。

状态数

$$G = \prod_{i=1}^{\nu} [2(2l_i + 1)] = 2^{\nu} \prod_{i=1}^{\nu} (2l_i + 1)$$

$l_i$ : 为每个电子的轨道量子数

$\nu$ : 为价电子个数

对于3p4d,

$$G(3p4d) = 2^2 (2 \times 2 + 1) \times (2 \times 1 + 1) = 60$$

对于3p4p,

$$G(3p4p) = 2^2 (2 \times 1 + 1) \times (2 \times 1 + 1) = 36$$

3p4p电子所组成的原子态:

$$n_1 = 3 \quad l_1 = 1 \quad s_1 = 1/2$$

$$n_2 = 4 \quad l_2 = 1 \quad s_2 = 1/2$$

$$S = 1, 0 \quad L = 2, 1, 0$$

$$S = 0$$

$$L = 0 \quad L = 1 \quad L = 2$$

$$J = 0 \quad J = 1 \quad J = 2$$

$$^1S_0$$

$$^1P_1$$

$$^1D_2$$

$M_J :$

$$0$$

$$1$$

$$0$$

$$-1$$

$$2$$

$$1$$

$$0$$

$$-1$$

$$-2$$

$$1+3+5+3+9+15=36$$

$$S = 1$$

$$L = 0$$

$$L = 1$$

$$L = 2$$

$$J = 1$$

$$J = 2, 1, 0$$

$$J = 3, 2, 1$$

$$^3S_1$$

$$^3P_{2,1,0}$$

$$^3D_{3,2,1}$$

$$1$$

$$0$$

$$-1$$

$$2$$

$$1$$

$$0$$

$$-1$$

$$-2$$

$$1$$

$$0$$

$$-1$$

$$3$$

$$2$$

$$1$$

$$0$$

$$-1$$

$$-2$$

$$-3$$

## 4.4 等效（同科）电子的原子态

### 一、同科电子组态

#### 1. $(ns)^2$ 组态

$n, l$  相同的电子称作等效电子，或同科电子

$$\left. \begin{array}{ll} l_1 = 0 & l_2 = 0 \\ s_1 = 1/2 & s_2 = 1/2 \end{array} \right\} \rightarrow \begin{array}{l} L = 0 \\ S = 0, 1 \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} L = 0 \\ S = 0 \end{array} \right\} \rightarrow J = 0 \quad {}^1S_0$$

$$\left. \begin{array}{l} L = 0 \\ S = 1 \end{array} \right\} \rightarrow J = 1 \quad {}^3S_1$$

存在？

等效电子形成原子态时，必须考虑Pauli原理的限制。

- 等效电子的量子数 $n, l$ 是相同的，所以  $ml, ms$  不能全部相同。
- 比非等效电子所形成的原子态数要少得多

状态数

$$G = \frac{(2(2l_i + 1))!}{\nu!(Y - \nu)!}$$

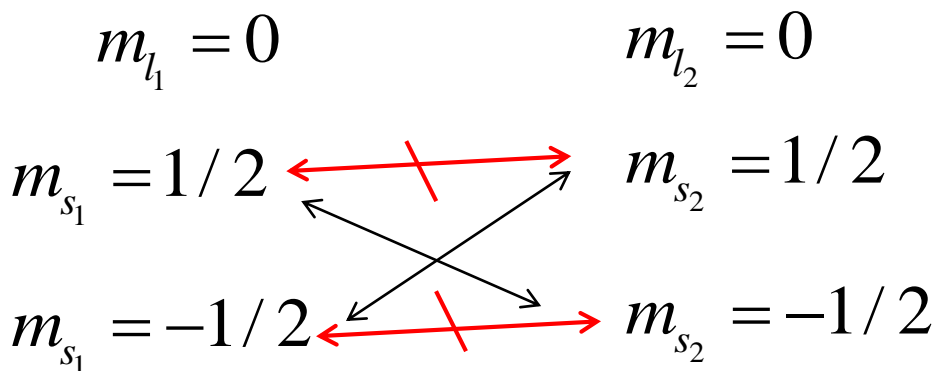
$$Y = 2(2l_i + 1)$$

$$\left. \begin{array}{ll} l_1 = 0 & l_2 = 0 \\ s_1 = 1/2 & s_2 = 1/2 \end{array} \right\} \xrightarrow{\quad} \left. \begin{array}{l} L = 0 \\ S = 0 \end{array} \right\} \xrightarrow{\quad} J = 0 \quad {}^1S_0$$

$S \neq 1$       不能形成       ${}^3S_1$

两个电子不能有完全相同的四个量子数:  $n, l, m_l, m_s$

$n, l$ 一定



解释He原子中电子组态 $1s1s$ 没有对应的三重能级!

## 2. $(np)^2$ 组成的原子态。

$np^2$  两个等效p电子

- 如果不考虑Pauli不相容原理，按LS耦合形成原子态

$$l_1 = l_2 = 1 \quad L = 2, 1, 0 \quad S = 0, J = 2, 1, 0$$

$$s_1 = s_2 = 1/2 \quad S = 1, 0 \quad S = 1, J = (3, 2, 1), (2, 1, 0), (1)$$

	$S=0$	$S=1$
$L=0$	$^1S_0$	$^3S_1$
$L=1$	$^1P_1$	$^3P_{2,1,0}$
$L=2$	$^1D_2$	$^3D_{3,2,1}$

共10种原子态

$n_1, l_1, m_{l_1}, m_{s_1}$

36种原子状态数

$n_2, l_2, m_{l_2}, m_{s_2}$

不等效p电子， $m_{l_1}, m_{s_1}$ 和 $m_{l_2}, m_{s_2}$

可以任意取其各种可能取值，共36种。

$$(2l_1 + 1)(2s_1 + 1)(2l_2 + 1)(2s_2 + 1) = 3 \times 2 \times 3 \times 2 = 36$$



## 考虑Pauli不相容原理

$m_{l_1} \quad m_{s_1} \quad m_{l_2} \quad m_{s_2}$		1	1	0	0	-1	-1
		1/2	-1/2	1/2	-1/2	1/2	-1/2
1	1/2	(1 <sup>+</sup> , 1 <sup>+</sup> )	(1 <sup>+</sup> , 1 <sup>-</sup> )	(1 <sup>+</sup> , 0 <sup>+</sup> )	(1 <sup>+</sup> , 0 <sup>-</sup> )	(1 <sup>+</sup> , -1 <sup>+</sup> )	(1 <sup>+</sup> , -1 <sup>-</sup> )
1	-1/2	(1 <sup>-</sup> , 1 <sup>+</sup> )	(1 <sup>-</sup> , 1 <sup>-</sup> )	(1 <sup>-</sup> , 0 <sup>+</sup> )	(1 <sup>-</sup> , 0 <sup>-</sup> )	(1 <sup>-</sup> , -1 <sup>+</sup> )	(1 <sup>-</sup> , -1 <sup>-</sup> )
0	1/2	(0 <sup>+</sup> , 1 <sup>+</sup> )	(0 <sup>+</sup> , 1 <sup>-</sup> )	(0 <sup>+</sup> , 0 <sup>+</sup> )	(0 <sup>+</sup> , 0 <sup>-</sup> )	(0 <sup>+</sup> , -1 <sup>+</sup> )	(0 <sup>+</sup> , -1 <sup>-</sup> )
0	-1/2	(0 <sup>-</sup> , 1 <sup>+</sup> )	(0 <sup>-</sup> , 1 <sup>-</sup> )	(0 <sup>-</sup> , 0 <sup>+</sup> )	(0 <sup>-</sup> , 0 <sup>-</sup> )	(0 <sup>-</sup> , -1 <sup>+</sup> )	(0 <sup>-</sup> , -1 <sup>-</sup> )
-1	1/2	(-1 <sup>+</sup> , 1 <sup>+</sup> )	(-1 <sup>+</sup> , 1 <sup>-</sup> )	(-1 <sup>+</sup> , 0 <sup>+</sup> )	(-1 <sup>+</sup> , 0 <sup>-</sup> )	(-1 <sup>+</sup> , -1 <sup>+</sup> )	(-1 <sup>+</sup> , -1 <sup>-</sup> )
-1	-1/2	(-1 <sup>-</sup> , 1 <sup>+</sup> )	(-1 <sup>-</sup> , 1 <sup>-</sup> )	(-1 <sup>-</sup> , 0 <sup>+</sup> )	(-1 <sup>-</sup> , 0 <sup>-</sup> )	(-1 <sup>-</sup> , -1 <sup>+</sup> )	(-1 <sup>-</sup> , -1 <sup>-</sup> )

符合Pauli原理的组态共有 $(6 \times 6 - 6) \div 2 = 15$ 个

注：表中记为  $(m_{l_1}^{m_{s_1}}, m_{l_2}^{m_{s_2}})$       +表示1/2, -表示-1/2

方法一

用耦合后的量子数表示  $(M_L, M_S)$

$m_{l_1} \ m_{s_1} \ m_{l_2} \ m_{s_2}$		1	1	0	0	-1	-1
		1/2	-1/2	1/2	-1/2	1/2	-1/2
1	1/2						
1	-1/2	(2,0)					
0	1/2	(1,1)	(1,0)				
0	-1/2	(1,0)	(1,-1)	(0,0)			
-1	1/2	(0,1)	(0,0)	(-1,1)	(-1,0)		
-1	-1/2	(0,0)	(0,-1)	(-1,0)	(-1,-1)	(-2,0)	

$m_{l_1} \ m_{s_1} \ m_{l_2} \ m_{s_2}$		1	1	0	0	-1	-1
		1/2	-1/2	1/2	-1/2	1/2	-1/2
1	1/2	(1 <sup>+</sup> ,1 <sup>+</sup> )	(1 <sup>-</sup> ,1 <sup>-</sup> )	(1 <sup>+</sup> ,0 <sup>+</sup> )	(1 <sup>+</sup> ,0 <sup>-</sup> )	(1 <sup>+</sup> ,-1 <sup>+</sup> )	(1 <sup>+</sup> ,-1 <sup>-</sup> )
1	-1/2	(1 <sup>-</sup> ,1 <sup>+</sup> )	(1 <sup>-</sup> ,1 <sup>-</sup> )	(1 <sup>-</sup> ,0 <sup>+</sup> )	(1 <sup>-</sup> ,0 <sup>-</sup> )	(1 <sup>-</sup> ,-1 <sup>+</sup> )	(1 <sup>-</sup> ,-1 <sup>-</sup> )
0	1/2	(0 <sup>+</sup> ,1 <sup>+</sup> )	(0 <sup>+</sup> ,1 <sup>-</sup> )	(0 <sup>+</sup> ,0 <sup>+</sup> )	(0 <sup>+</sup> ,0 <sup>-</sup> )	(0 <sup>+</sup> ,-1 <sup>+</sup> )	(0 <sup>+</sup> ,-1 <sup>-</sup> )
0	-1/2	(0 <sup>-</sup> ,1 <sup>+</sup> )	(0 <sup>-</sup> ,1 <sup>-</sup> )	(0 <sup>-</sup> ,0 <sup>+</sup> )	(0 <sup>-</sup> ,0 <sup>-</sup> )	(0 <sup>-</sup> ,-1 <sup>+</sup> )	(0 <sup>-</sup> ,-1 <sup>-</sup> )
-1	1/2	(-1 <sup>+</sup> ,1 <sup>+</sup> )	(-1 <sup>+</sup> ,1 <sup>-</sup> )	(-1 <sup>+</sup> ,0 <sup>+</sup> )	(-1 <sup>+</sup> ,0 <sup>-</sup> )	(-1 <sup>+</sup> ,-1 <sup>+</sup> )	(-1 <sup>+</sup> ,-1 <sup>-</sup> )
-1	-1/2	(-1 <sup>-</sup> ,1 <sup>+</sup> )	(-1 <sup>-</sup> ,1 <sup>-</sup> )	(-1 <sup>-</sup> ,0 <sup>+</sup> )	(-1 <sup>-</sup> ,0 <sup>-</sup> )	(-1 <sup>-</sup> ,-1 <sup>+</sup> )	(-1 <sup>-</sup> ,-1 <sup>-</sup> )

$M_L = m_{l1} + m_{l2}$

$M_S = m_{s1} + m_{s2}$

$\begin{cases} M_L = 0 \\ M_S = 0 \end{cases}$   
↓  
 $S = 0$   
 $L = 0$   
 $^1S_0$

$\begin{cases} M_L = 1, 0, -1 \\ M_S = 1, 0, -1 \end{cases}$   
↓  
 $S = 1$   
 $L = 1$   
 $^3P_{2,1,0}$

$\begin{cases} M_L = 2, 1, 0, -1, -2 \\ M_S = 0 \end{cases}$   
↓  
 $S = 0$   
 $L = 2$   
 $^1D_2$

用耦合之后的量子数表示

$M_S = m_{s1} + m_{s2}$ 
 $M_L = m_{l1} + m_{l2}$

$S=1$

$M_S=1,0,-1$

$S=0$

$M_S=0$

$L=2$

$M_L=2, 1, 0, -1, -2$

$L=1$

$M_L=1, 0, -1$

$L=0$

$M_L=0$

$$(m_{l_1}^{m_{s_1}}, m_{l_2}^{m_{s_2}})$$

组态 $M_S \backslash M_L$	2	1	0	-1	-2
1	$(1^+,1^+)$	$(1^+,0^+)$	$(0^+,0^+)$ $(1^+,-1^+)$	$(-1^+,0^+)$	$(-1^+,-1^+)$
0	$(1^+,1^-)$	$(0^+,1^-)$ $(1^+,0^-)$	$(0^+,0^-)$ $(1^+,-1^-)$ $(1^-,-1^+)$	$(0^+,-1^-)$ $(-1^+,0^-)$	$(-1^+,-1^-)$
-1	$(1^-,1^-)$	$(1^-,0^-)$	$(0^-,0^-)$ $(1^-,-1^-)$	$(1^-,0^-)$	$(-1^-,-1^-)$

$m_{l_1} \backslash m_{l_2} \ m_{s_1} \ m_{s_2}$	1 1/2	1 -1/2	0 1/2	0 -1/2	-1 1/2	-1 -1/2
1 1/2	$(1^+,1^+)$	$(1^+,1^-)$	$(1^+,0^+)$	$(1^+,0^-)$	$(1^+,-1^+)$	$(1^+,-1^-)$
1 -1/2	$(1^-,1^+)$	$(1^-,1^-)$	$(1^-,0^+)$	$(1^-,0^-)$	$(1^-,-1^+)$	$(1^-,-1^-)$
0 1/2	$(0^+,1^+)$	$(0^+,1^-)$	$(0^+,0^+)$	$(0^+,0^-)$	$(0^+,-1^+)$	$(0^+,-1^-)$
0 -1/2	$(0^-,1^+)$	$(0^-,1^-)$	$(0^-,0^+)$	$(0^-,0^-)$	$(0^-,-1^+)$	$(0^-,-1^-)$
-1 1/2	$(-1^+,1^+)$	$(-1^+,1^-)$	$(-1^+,0^+)$	$(-1^+,0^-)$	$(-1^+,-1^+)$	$(-1^+,-1^-)$
-1 -1/2	$(-1^-,1^+)$	$(-1^-,1^-)$	$(-1^-,0^+)$	$(-1^-,0^-)$	$(-1^-,-1^+)$	$(-1^-,-1^-)$

$$L=2$$

$$L=1$$

$$L=0$$

$$L=1$$

$$L=2$$

$M_S \backslash M_L$		2	1	0	-1	-2
$S=1$	1	$(1^+, 1^+)$	$(1^+, 0^+)$	$(-1^+, 1^+)$	$(-1^+, 0^+)$	$(-1^+, -1^+)$
				$(0^+, 0^+)$		
$S=0$	0	$(1^+, 1^-)$	$(0^+, 1^-)$	$(-1^-, 1^+)$	$(-1^-, 0^+)$	$(-1^+, -1^-)$
			$(0^-, 1^-)$	$(0^-, 0^+)$		
$S=1$	-1	$(1^-, 1^-)$	$(1^-, 0^-)$	$(0^-, 0^-)$	$(-1^-, 0^-)$	$(-1^-, -1^-)$
				$(-1^-, 1^-)$		

$L=2$

$L=1$

$L=0$

$L=1$

$L=2$

$M_S \backslash M_L$		2	1	0	-1	-2
$S=1$	1		$(1^+, 0^+)$	$(-1^+, 1^+)$ $(-1^+, 0^+)$		
$S=0$	0	$(1^+, 1^-)$	$(0^+, 1^-)$ $(0^-, 1^-)$	$(-1^-, 1^+)$ $(0^-, 0^+)$ $(-1^+, 1^-)$	$(-1^-, 0^+)$ $(0^-, -1^+)$	$(-1^+, -1^-)$
$S=1$	-1		$(1^-, 0^-)$	$(-1^-, 1^-)$ $(-1^-, 0^-)$		

# LS耦合后的原子态

$$L = 2$$
$$S = 0$$

$$J = 2$$

$$^1\mathbf{D}_2$$

$$L = 1$$
$$S = 1$$

$$J = 2, 1, 0$$

$$^3\mathbf{P}_{2,1,0}$$

$$L = 0$$
$$S = 0$$

$$J = 0$$

$$^1\mathbf{S}_0$$

方法二：

- 两个等效电子，可能形成的原子态为

**$L+S=$ 偶数**的状态。

- 可以从多电子体系波函数的交换反对称性得到这一结论

$$\psi_A(q) = u(q)\chi(q)$$

自旋波函数

空间波函数

$$u(q) \sim R_{nl} Y_{lm_l}$$

奇偶性(宇称)由  $(-1)^l$  决定

$S=0$ ,  $\chi$  反对称     $u$  必须对称,     $L$  为偶数

$S=1$ ,  $\chi$  对称     $u$  必须反对称,     $L$  为奇数

**$L+S=$ 偶数**

对 (np)<sup>2</sup>电子

$$l_1 = 1$$

$$l_2 = 1$$

$$L = 2, 1, 0$$

$$L = 0$$

*S*

$$L = 1$$

*P*

$$L = 2$$

*D*

*u*

偶(对称)

奇(反对称)

偶(对称)

*χ*

反对称

对称

反对称

*S*

0

1

0

<sup>1</sup>*S*<sub>0</sub>

<sup>3</sup>*P*<sub>2,1,0</sub>

<sup>1</sup>*D*<sub>2</sub>

***L* + *S* = 偶数**



3. 对 (nd)<sup>2</sup>电子

*L+S=偶数*

	$l_1 = 2$	$l_2 = 2$	$L = 4, 3, 2, 1, 0$		
	$L = 4$	$L = 3$	$L = 2$	$L = 1$	$L = 0$
	$G$	$F$	$D$	$P$	$S$
$u$	偶	奇	偶	奇	偶
$\chi$	反对称	对称	反对称	对称	反对称
$S$	0	1	0	1	0
	$^1G_4$	$^3F_{4,3,2}$	$^1D_2$	$^3P_{2,1,0}$	$^1S_0$

4.  $(nl)^\nu$  的原子态与  $(nl)^{N-\nu}$  的原子态相同

$$N = 2(2l + 1)$$

例

$$(nd)^8$$

$$\nu = 8$$

$$N = 2(2l + 1) = 10$$

$$(nd)^8 = (nd)^{10-8}$$

$$= (nd)^2$$

## 二、洪特(Hund)定则 (1925年)

LS耦合下的原子态的能量次序满足以下的经验定则:

(1) 对一给定的组态, 能量最低的原子态必定是具有Pauli不相容原理允许的最大S值;

——S大的能级位置较低

(2) 对S相同的状态, L大的能级位置较低

(3) 对于相同L和S的能级, J不同, 能级位置也不同。(对同科电子的补充定则)

$(nl)^{\nu}$  和  $(nl)^{N-\nu}$  有相同原子态

$\nu$ : 价电子数

$N = 2(2l + 1)$

$(nl)^{\nu}$      $\nu \leq (2l + 1)$ ,    J小的能级位置较低, 称作正常次序

$\nu \geq (2l + 1)$ ,    J大的能级位置较低, 称作倒转次序

### 三、基态原子态

原子基态就是原子处于能量最低的状态

原子基态由Hund定则可定

例：给出  $2p^2$  基态原子态

$2p^2$  电子所形成的原子态为

$$^1S_0, ^3P_{2,1,0}, ^1D_2$$

定则1  $\rightarrow$   $^3P_{2,1,0}$       S 大能量低

定则3  $\rightarrow$   $^3P_0$       正常次序, J小能量低

$^3P_0$  为基态原子态