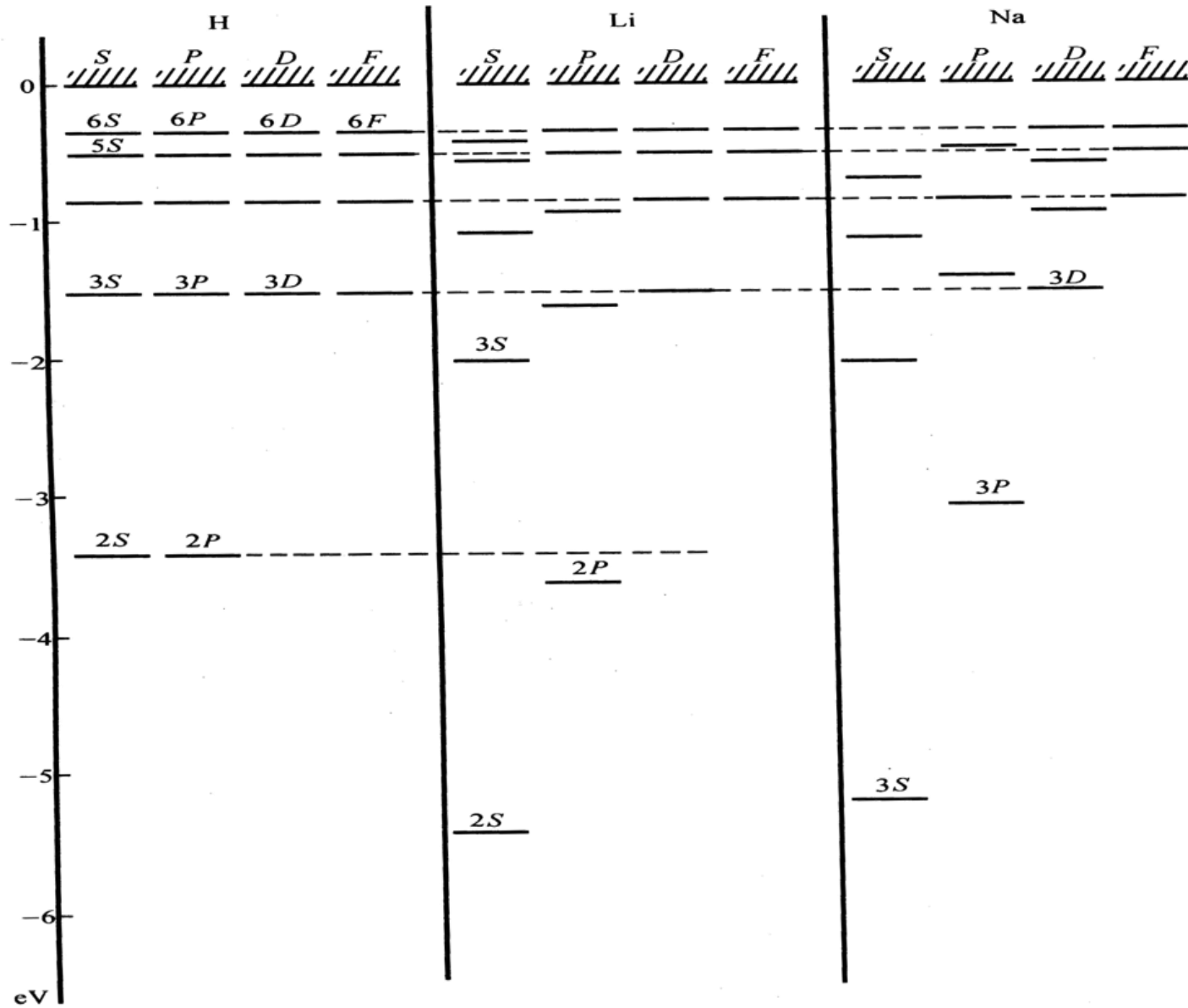
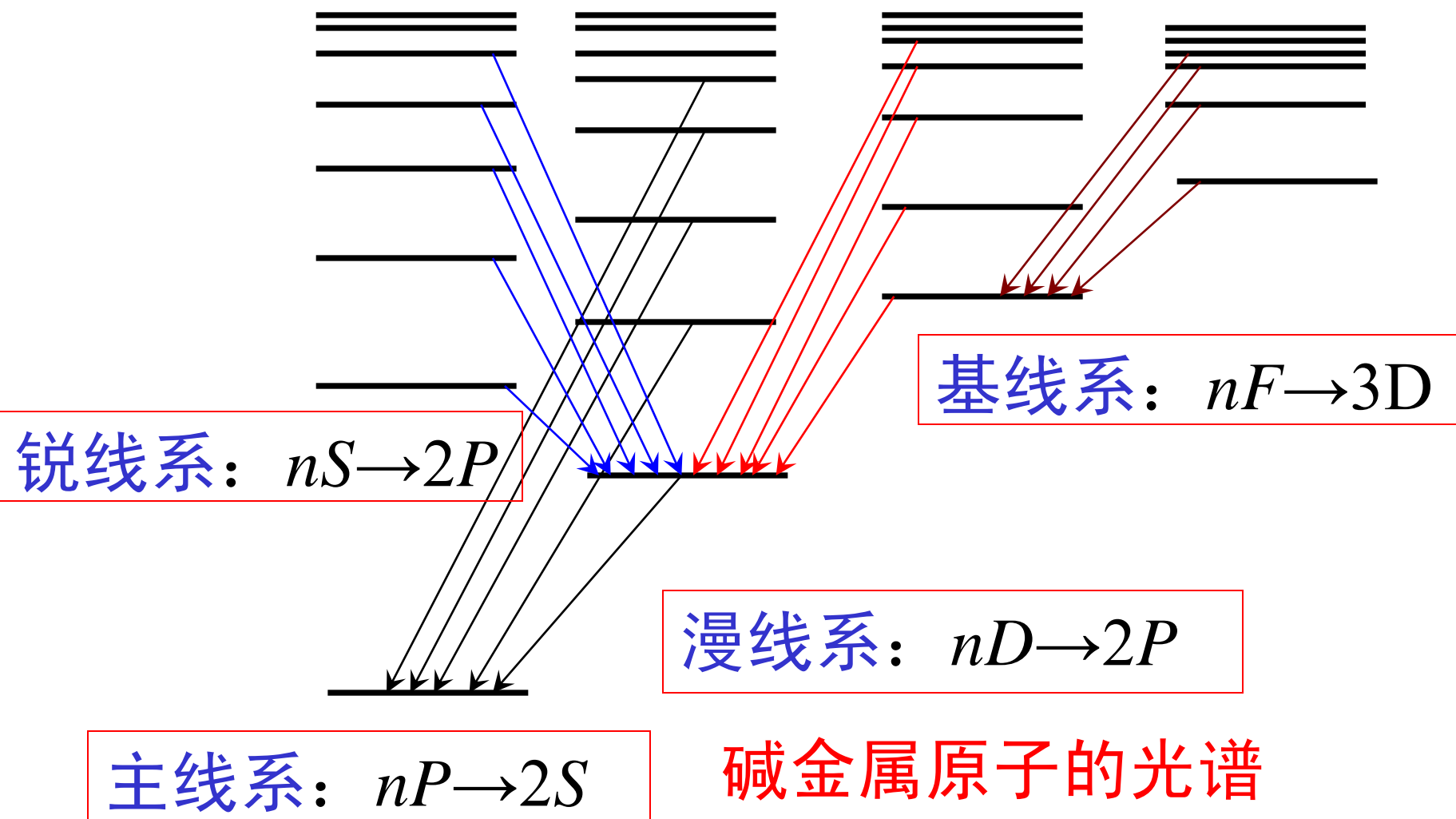


# 碱金属的光谱



氢、锂、钠能级比较

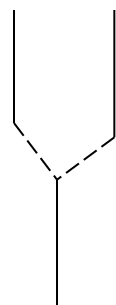
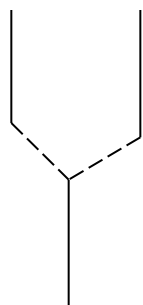
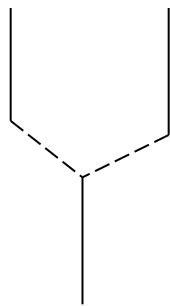
# 碱金属的光谱及其双线结构



# 碱金属的光谱及其双线结构

主线系

$nP \rightarrow 2S$

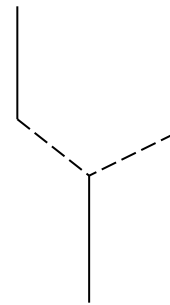
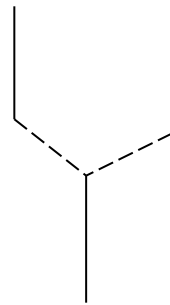
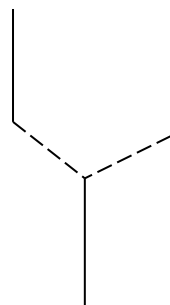
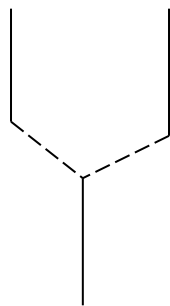


分裂后

分裂前

锐线系

$nS \rightarrow 2P$

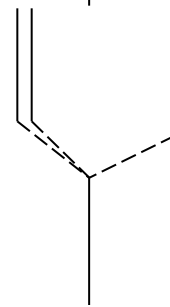
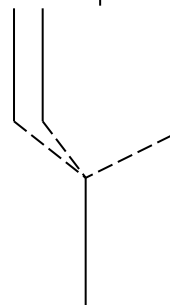
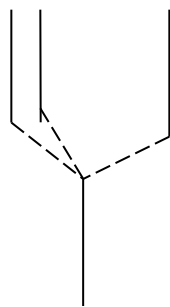
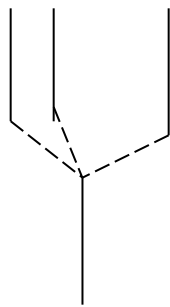


分裂后

分裂前

漫线系

$nD \rightarrow 2P$



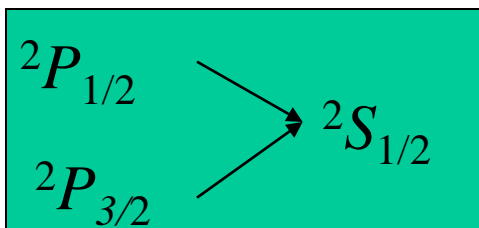
分裂后

分裂前

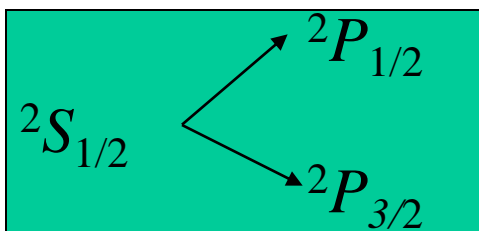
碱金属原子光谱的双线结构

# 碱金属光谱的精细结构

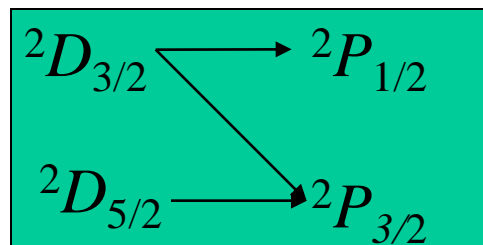
主线系



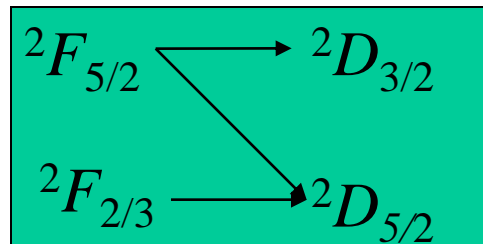
锐线系  
(第二辅线系)



漫线系  
(第一辅线系)



基线系  
(柏格曼系)



## 选择定则

$\Delta l = -1, \Delta j = 0, -1$  双线结构

$\Delta l = +1, \Delta j = 0, +1$  双线结构

$\Delta l = -1, \Delta j = 0, -1$  三线结构

$\Delta l = -1, \Delta j = 0, -1$  三线结构

以上是量子力学对碱金属光谱精细结构的理论解释。

# 碱金属光谱

## 总结构

(1) 按照选择定则:  $\Delta L = \pm 1$  。

(2) 4 线系

$np \rightarrow 2s$  称 主线系

$ns \rightarrow 2p$  称 锐线系

$nd \rightarrow 2p$  称 漫线系

$nf \rightarrow 3d$  称 基线系

又称第二辅线系

又称第一辅线系

又称帕格曼系

# 碱金属光谱

(3) 2 量子数  $n, l$

(4) 3 套固定项——3个终端

精细结构

用**高分辨光谱仪**作实验发现，**主线系**和**锐线系**都是**双线结构**，**漫线系**和**基线系**都是**三线结构**。光谱线的任何分裂都是**能级分裂**的结果。

# 第五章 多电子原子 泡利原理

---

- § 5.1 泡利不相容原理
- § 5.2 双电子原子系统—  
氦原子光谱和能级
- § 5.3 两个电子的耦合
- § 5.4 元素周期表
- § 5.5 多电子原子的塞曼效应

# 第五章 多电子原子 泡利原理

## 主要内容:

1. 多电子原子的能级和光谱结构、多电子原子的 $L$ - $S$ 耦合、 $j$ - $j$ 耦合形成的原子态和对应的精细能级。

2. 多电子原子的壳层结构和元素的周期性

多电子原子与氢和类氢原子不同，出现了多电子之间相互作用。若我们先忽略这种复杂的作用，以氢的量子态作为框架，然后再逐步考虑电子相互作用产生的影响。这样，我们可对多电子原子系统作出定性分析。电子是自旋量子数为 $1/2$ 的费米子，泡利指出在同一个量子态最多只能有一个费米子占据。



# 第五章 多电子原子

---

## 一、考核知识点

- 氦原子及周期系第二族元素的光谱和能级
- 具有两个价电子的原子态
- 泡利原理与同科电子
- 复杂原子光谱的一般规律
- 辐射跃迁的选择定则

## 二、考核要求

### 1. 识记

- 氢原子及周期系第二族元素的光谱和能级结构规律
- 泡利原理与同科电子
- 复杂原子光谱的一般规律
- 辐射跃迁的选择定则

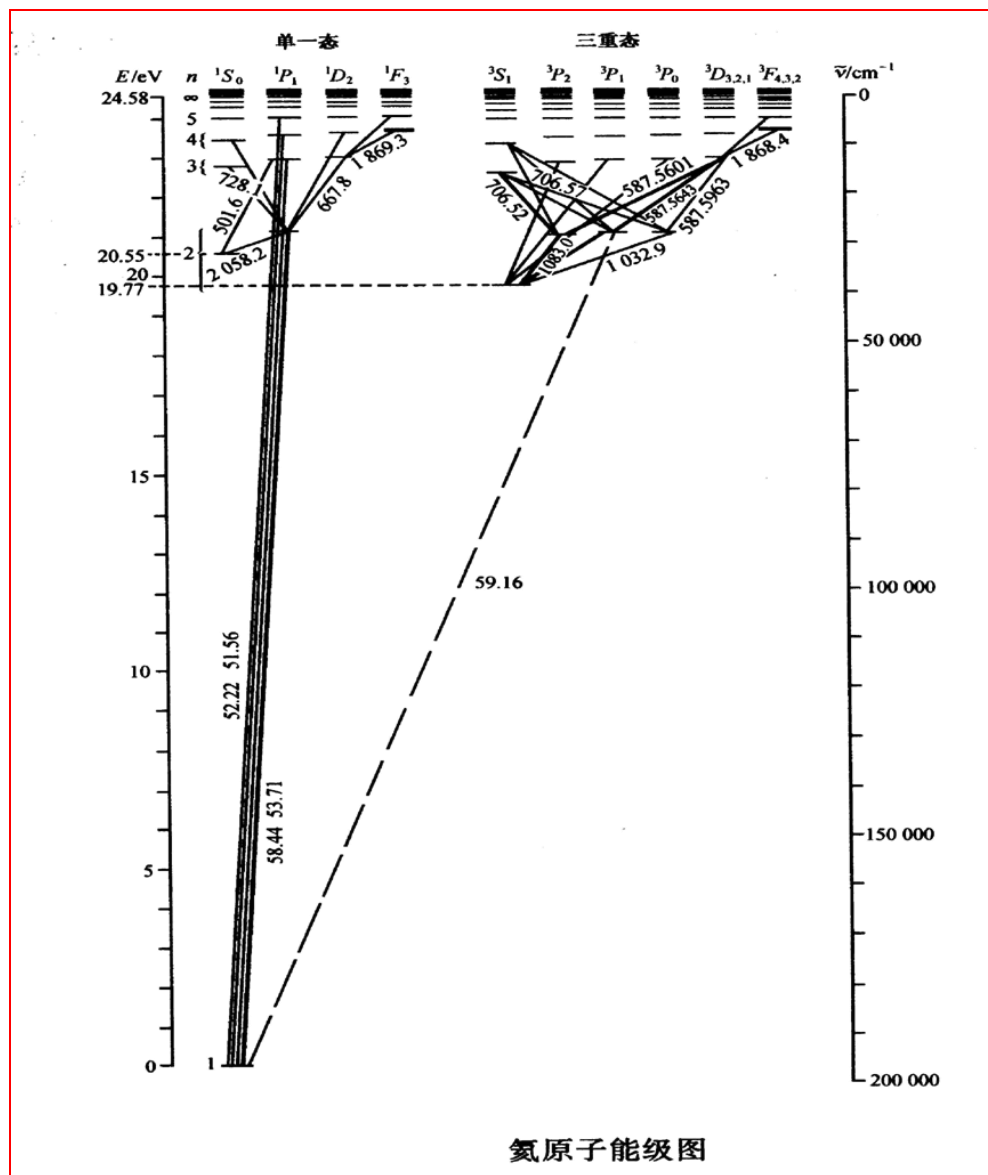
### 2. 领会

- 两个价电子耦合（LS耦合和JJ耦合）形成的原子态
- 多个价电子耦合形成的原子态

### 3. 简明应用

- 原子激发和辐射跃迁的一个特例—氦氖激光器

# § 5.1 双电子原子系统—氦原子光谱和能级



$1S$	$1P$	$1D$	$3S$	$3P$	$3D$
$\overline{1s,3s}$	$\overline{1s,3p}$	$\overline{1s,3d}$	$\overline{1s,3s}$	$\overline{1s,3p}$	$\overline{1s,3d}$
$\overline{1s,2s}$	$\overline{1s,2p}$		$\overline{1s,2s}$	$\overline{1s,2p}$	
$\overline{(1s)^2}$					

氦能级的标记

实验发现，**氦原子**和**碱土族元素原子**的能级和光谱结构相仿，

**(1)** 光谱都有**两套线系**，

即**两个主线系**，**两个漫线系**（**第一辅线系**），**两个锐线系**（**第二辅线系**）...。

但这两套光谱的结构十分不相同：**一套是单线结构**，**另一套是多线结构**。

相应的能级也有两套，单重态能级和三重态能级，**两套能级之间无偶极跃迁**。

上图是氦的能级和能级跃迁对应光谱图。能级分单态能级和三重态能级，

早期还被误认为是两种氦（正氦和仲氦）的行为。氦的一条重要谱线  $587.6\text{nm}$  对应三重态跃迁的漫线系第一条谱线。

## (2) 亚稳态

氦的第一激发态  $1s2s$  有两个态  $^1S_0$  和  $^3S_1$ ，三重态的能级比单态低  $0.8\text{eV}$ 。

$2^3S_1$  和  $2^1S_0$  都是亚稳态， $2^1S_0$  的寿命为  $19.5\text{ns}$ 。

### (3) 电离能

氦的电离能 ( $\text{He}^+$ ) 为 24.6eV, 是所有元素中最大的。

实验发现  $\text{B}^+$ 、 $\text{Al}^+$ 、 $\text{C}^+$ 、 $\text{Si}^{++}$  的能级和光谱结构与氦的相似, 也分单重态和三重态两套能级。

人们还发现在同一周期内各元素按原子顺序交替出现偶数和奇数的多重态。

也就是说在周期表中同一竖列 (同一族) 诸元素有相似的能级和光谱结构, 有相似物理、化学性质。

(4) 三重态能级中没有  $1^3S_0$  (  $1s1s$  )

## § 5.2 泡利不相容原理

1925年，年仅 25岁 的泡利提出不相容原理，

泡利提出不相容原理：

原子中每个状态只能容纳一个电子，换言之原子中不可能有两个以上的电子占据四个量子数 $(n, l, m_l, m_s)$ 相同的态。

费米子

凡自旋为 $1/2$ 奇数倍的微观粒子。

玻色子

自旋为整数的粒子。

后来发现**费米子**(电子、质子、中子等)都**满足**上述泡利原理。

泡利原理更普遍意义是**微观全同粒子是不可区分的**，**交换两个全同粒子不改变其几率**。

例如交换**两个粒子的位置**，仍有

$$|\Psi(r_1, r_2)|^2 = |\Psi(r_2, r_1)|^2$$

这意味着有

$$\Psi(r_1, r_2) = \pm \Psi(r_2, r_1),$$



波函数具有反对称性（对应“ $-$ ”号）或对称性（对应“ $+$ ”）。

费米子的波函数具有反对称性；

玻色子具有对称波函数。

由于泡利原理的限制，多电子原子中电子按照  $n$ 、 $l$  顺序填充。

形象地将主量子数  $n$  的态称主壳层（壳层）；

角量子数  $l$  的态称子壳层；

并分别由英文字母表示为

$n = 1, 2, 3, 4, 5 \dots$

K	L	M	N	O...

## 电子组态:

原子中各电子在  $n l$  壳层的排布称**电子组态**。

如：双电子的氦的基态电子组态是  $1s1s$ 。

当一个电子被激发到  $2s$ ,  $2p$  后的电子组态是  $1s2s$ ,  $1s2p$ 。

泡利不相容原理还限制了  $L-S$  耦合、 $j-j$  耦合的形成的**原子态**。

## § 5.3 两个电子的耦合

- 1.  $L-S$  耦合和  $j-j$  耦合
- 2. 给定电子组态对应的原子态 ( $L-S$  耦合)
- 3. 同科电子组态的原子态 ( $L-S$  耦合)
- 4.  $L-S$  耦合中原子态对应的能级顺序  
能级跃迁的选择定则
- 5.  $j-j$  耦合
- 6. 原子基态

# 1. $L$ - $S$ 耦合、 $j$ - $j$ 耦合

对于两个电子的系统，角动量有  $l_1, l_2, s_1, s_2$ ，它们之间发生耦合有六种方式：

$$G_1(s_1, s_2), G_2(l_1, l_2), G_3(s_1, l_1),$$

$$G_4(s_2, l_2), G_5(s_1, l_2), G_6(s_2, l_1);$$

但这六种耦合强度不等，显然  $G_5$  相比  $G_6$  很小，轻原子的  $G_1$  和  $G_2$  比  $G_3$  和  $G_4$  强，

## $L$ - $S$ 耦合

即两个自旋耦合合成总自旋： $s_1 + s_2 = S$ ；

同样两个轨道角动量耦合合成总角动量  $l_1 + l_2 = L$

然后  $L$  与  $S$  耦合合成  $J$ 。这种耦合称；

另一种极端（重原子）是  $G_3$  和  $G_4$  远大于  $G_1$  和  $G_2$ ，

于是  $s_1 + l_1 = j_1$ ，  $s_2 + l_2 = j_2$ ；

然后  $j_1$  和  $j_2$  再耦合成  $j = j_1 + j_2$ ，称  **$j$ - $j$ 耦合**。

推广到更多的电子系统

**$L$ - $S$ 耦合：**  $(s_1 s_2 \dots)(l_1 l_2 \dots) = (SL) = J$

**$j$ - $j$ 耦合：**  $(s_1 l_1)(s_2 l_2) \dots = (j_1 j_2 \dots) = J$

## 两个角动量 $L_1$ 和 $L_2$ 耦合的一般法则：

设  $l_1$  和  $l_2$  分别是  $L_1$  和  $L_2$  的角动量量子数，

$$|L_1| = \sqrt{l_1(l_1 + 1)}\hbar, |L_2| = \sqrt{l_2(l_2 + 1)}\hbar$$

它们耦合的总角动量  $L = L_1 + L_2$  的大小由量子数  $l$  表示为

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

其量子数  $l$  取值限定为

$$l_1 + l_2; l_1 + l_2 - 1 \cdots |l_1 - l_2| \quad \text{当} \begin{cases} l_1 > l_2 \text{ 取 } 2l_2 + 1 \text{ 个值} \\ l_1 < l_2 \text{ 取 } 2l_1 + 1 \text{ 个值} \end{cases}$$

$$L_z = m_l \hbar$$

$m_l$  取从  $l$  到  $-l$  共  $2l + 1$  个值



## 2. 给定电子组态对应的原子态（ $L$ - $S$ 耦合）

考虑  $ns\ n'p$  电子组态的  $L$ - $S$  耦合可能导致的原子态  $^{2s+1}L_j$ ，按照  $L$ - $S$  耦合规则：

$$S = s_1 + s_2,$$

$S$  量子数取  $S = 1/2 + 1/2 = 1$ ,  $1/2 - 1/2 = 0$  两个值；

$l_1 + l_2 = L$ ，其量子数取  $L = 1 + 0 = 1$ ；

又由  $S + L = J$ ，所以量子数

$$J = \left\{ \begin{array}{l} 1+1, 1, 1-1, S=1 \\ 1 \qquad \qquad S=0 \end{array} \right\}$$

## 2. 给定电子组态对应的原子态（ $L$ - $S$ 耦合）

$L$ - $S$  耦合得到四个原子态是  $^3P_{2, 1, 0}$ ;  $^1P_1$ 。

又如  $3p4p$  电子组态的 $L$ - $S$ 耦合，

$L$ - $S$ 耦合出十个原子态，列表示为

$$S=1,0; L=2,1,0$$

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

## 同科电子组态

$n\ l$  相同的电子组态称同科电子组态,

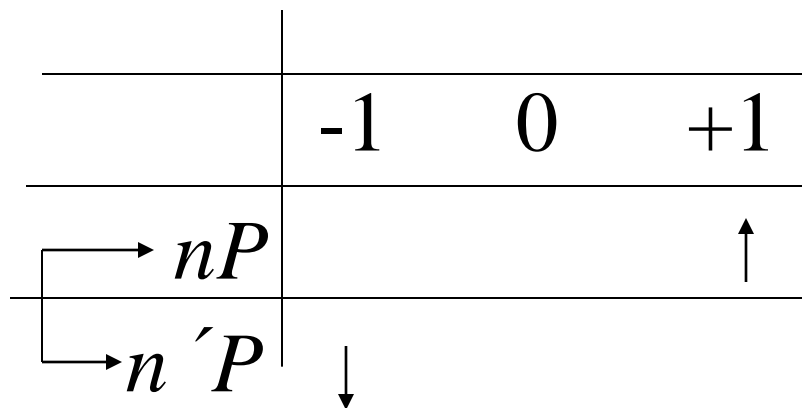
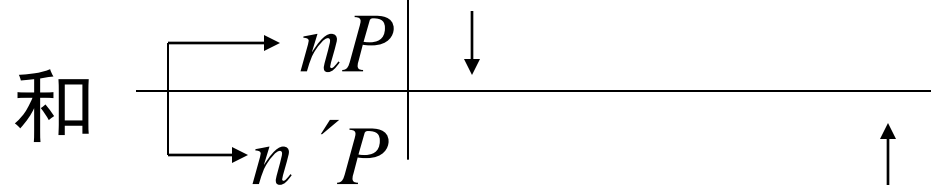
同科电子由于全同粒子的不可区分和不相容原理限制, 由同科电子 (如 $nP\ nP$ )  $L-S$  耦合的原子态少于非同科电子组态 ( $nP\ n'\ P$ ) 原子态。

以下的态,在  $n = n'$  下不出现了,

	$m_l$		
	-1	0	+1
$nP$	↑	↑	↑
$n'P$	↑	↑	↑

	$m_l$		
	-1	0	+1
$nP$	↑	↑	↑
$nP$	↑	↑	↓

而且像



交换后也没有区别。

$(np)^2$  只能按以下方式填充

$M_s=1$      $\uparrow\uparrow$

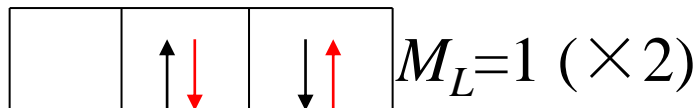
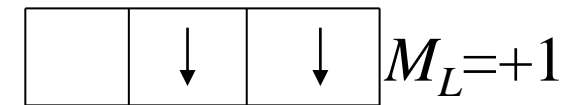
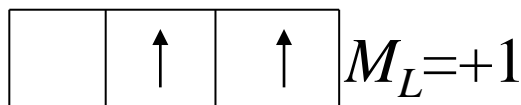
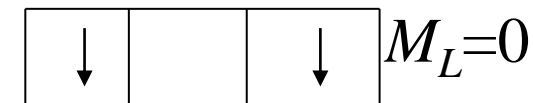
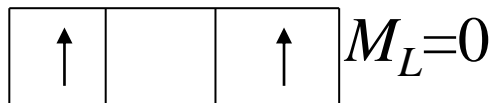
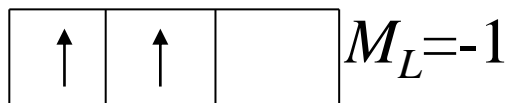
$M_s=0$      $\uparrow\downarrow$

$M_s=-1$      $\downarrow\downarrow$

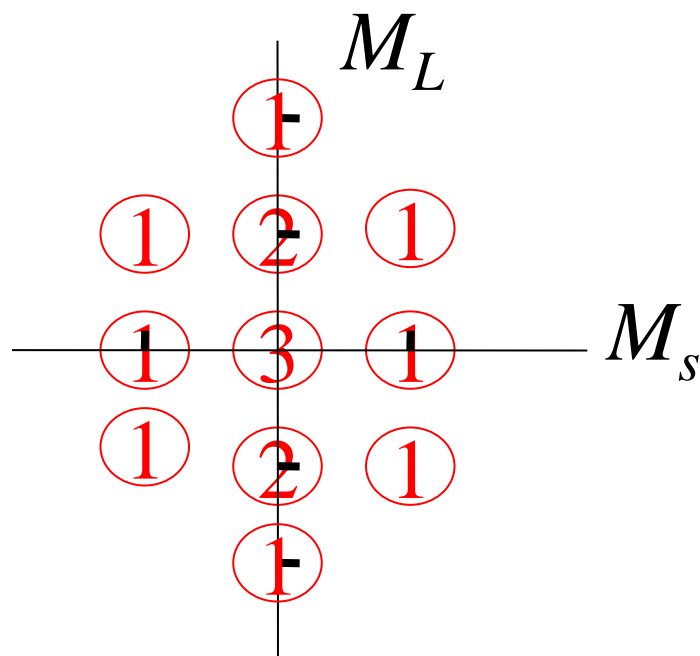
-1   0   +1

-1   0   +1

-1   0   +1

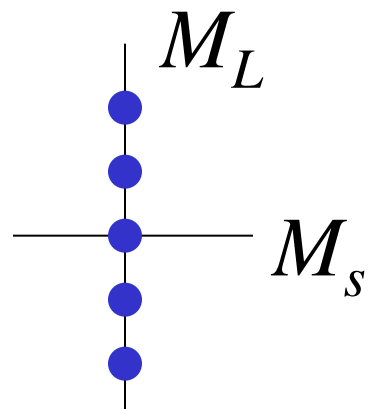


然后用  $M_s$ ,  $M_L$  做坐标轴, 在  $M_L \sim M_s$   
 坐标系中标出相应态数

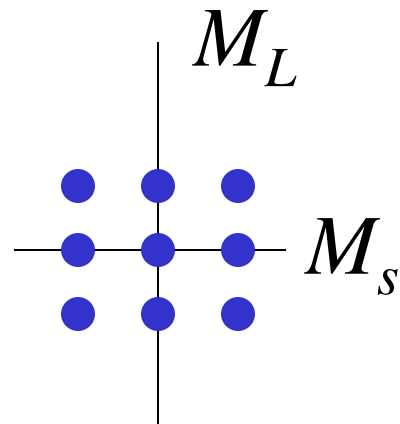


然后分解

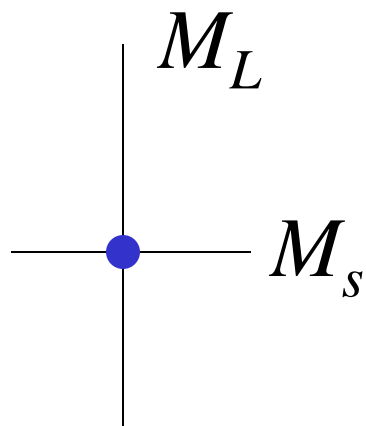
然后分解



$L=2, S=0, {}^1D_2$



$L=1, S=1, {}^3P_{2,1,0}$



$L=0, S=0, {}^1S_0$



所以同科电子  $npnp$  的原子态数有五个：

$$^1S_0, ^1D_2, ^3P_{2, 1, 0}。$$

对于两个同科电子有一种简单的方法，从非同科电子组态的诸原子态中挑选出  $L+S$  为偶数的态就是同科电子组态对应的原子态。  
该方法又称偶数定则。

电子组态形成封闭壳层结构时， $M_L=0$ ， $M_S=0$ 。

因此闭合壳层角动量为零：

即  $L=0$ ， $S=0$ ， $J=0$ 。（原子实正是这样）。

由此  $l=1$  的  $p$  子壳层中的  $np^1$  和  $np^5$ ； $np^2$  和  $np^4$  具有相同的角动量大小（方向相反），

因而有相同的原子态(互补子壳层)。

## 4. $L$ - $S$ 耦合原子态对应的能级顺序

### 能级跃迁的选择定则

每个原子态对应一定的能级。由多电子组态形成的原子态对应的能级结构顺序有两条规律可循：

#### 洪特定则：

1. 在 $L$ - $S$ 耦合下，由给定的电子组态所形成的原子态中

重数  $(2s + 1)$  最大的能级最低；

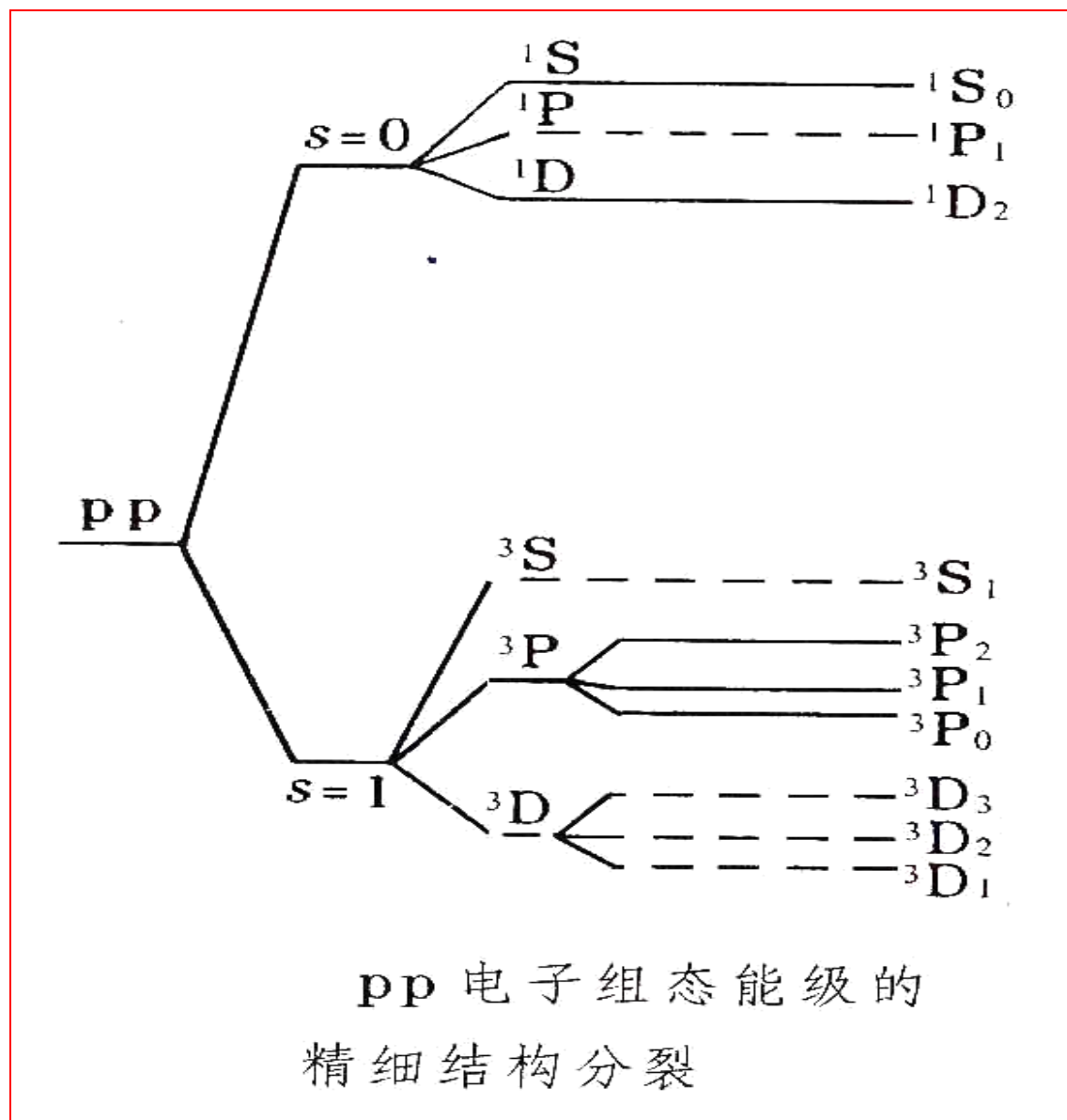
重数相同的诸能级（同 $S$ ）又以  $L$ 最大为最低。

2. 对于同科电子，即同  $nl$ ，不同  $J$  值的诸能级顺序是：

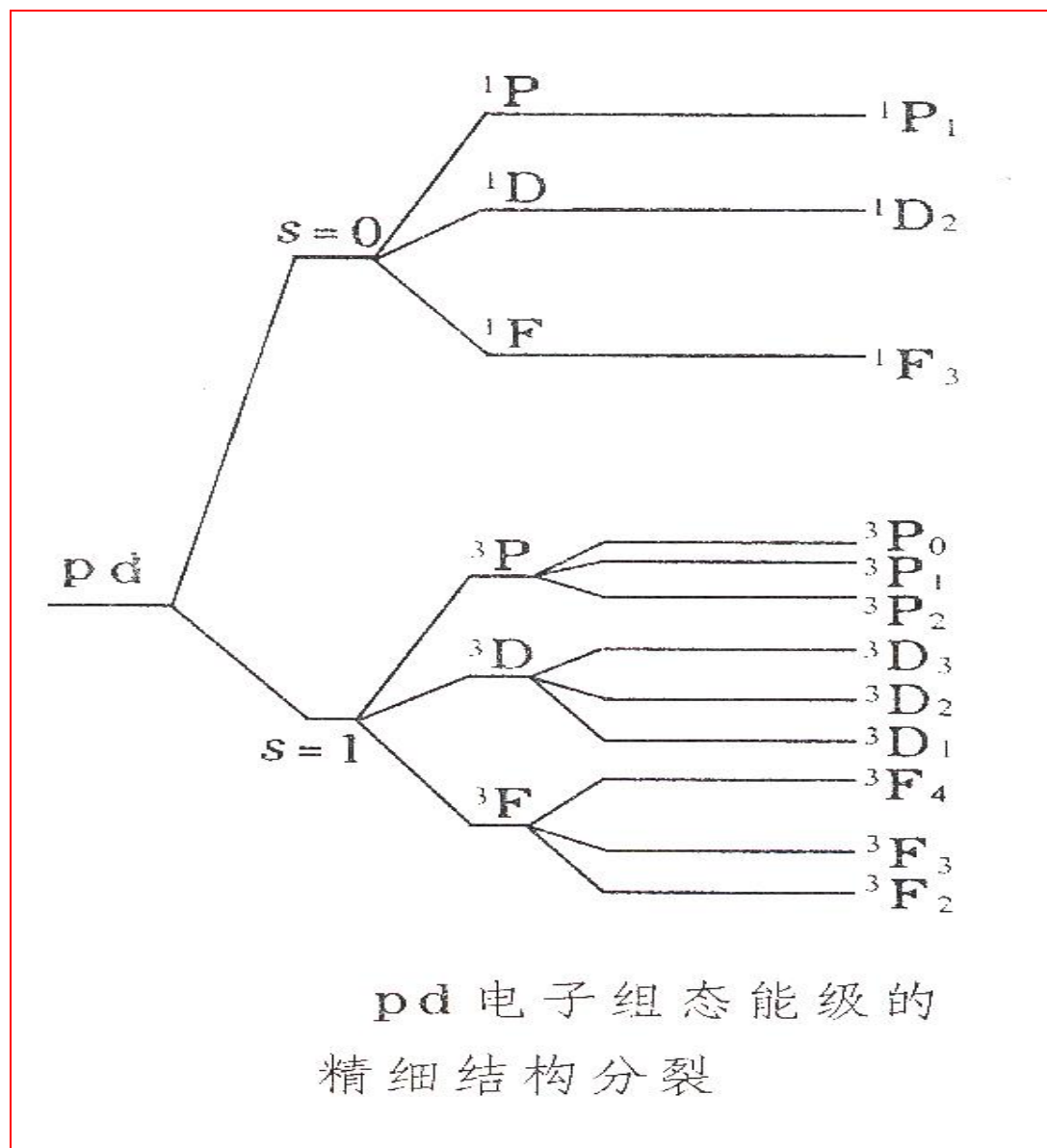
当同科电子数  $\leq$  闭合壳层电子占有数一半时，以最小  $J$  值 ( $|L-S|$ ) 的能级为最低，称正常序。

同科电子数  $>$  闭层占有数之一半时，以最大  $J$  ( $=L+S$ ) 的能级为最低，称倒转序。

按照洪特定则， $pp$  组态在  $L-S$  耦合下的原子态对应的能级位置如图所示



按照洪特定则， $pd$  组态在  $L-S$  耦合下的原子态对应的能级位置如图所示



朗德还给出能级间隔的定则，

在 $L$ - $S$ 耦合的某多重态能级结构中，相邻的两能级间隔与相应的较大的  $J$  值成正比。

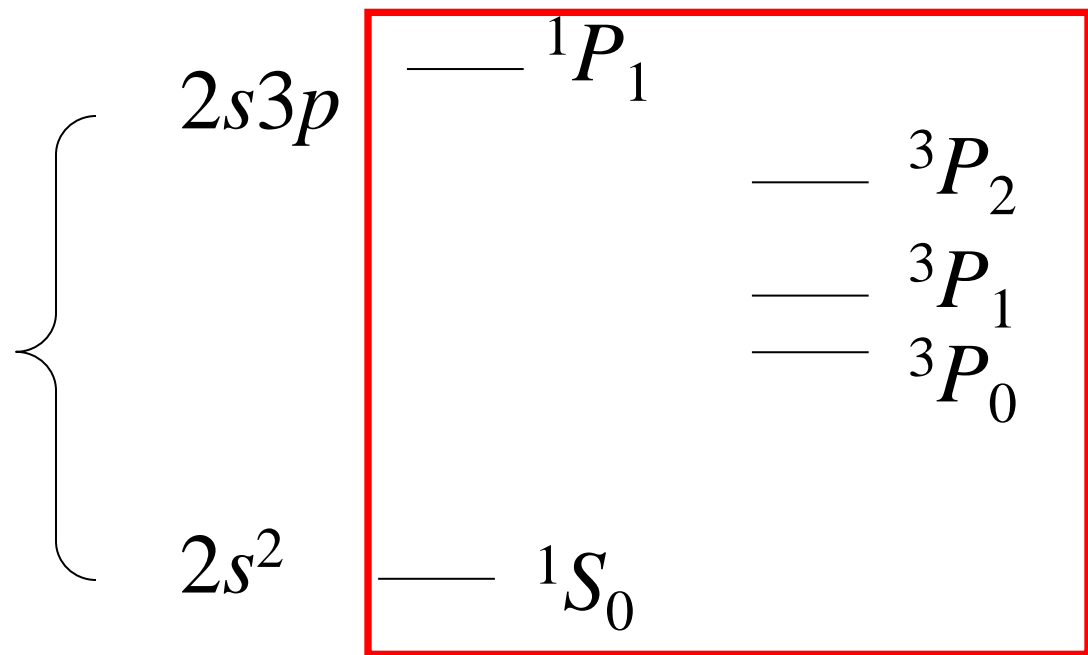
从而两相邻能级间隔之比等于两  $J$  值较大者之比。

例如铍  $_4\text{Be}$  基态电子组态： $1s^2 2s^2$  形成  $^1S_0$

激发态电子组态： $2s 3p$  形成  $^1P_1$ ， $^3P_{2, 1, 0}$

$J+1$	_____	
	$\Delta E_1$	$\Delta E_1 \propto J+1$
$J$	_____	
	$\Delta E_2$	$\Delta E_2 \propto J$
$J-1$	_____	

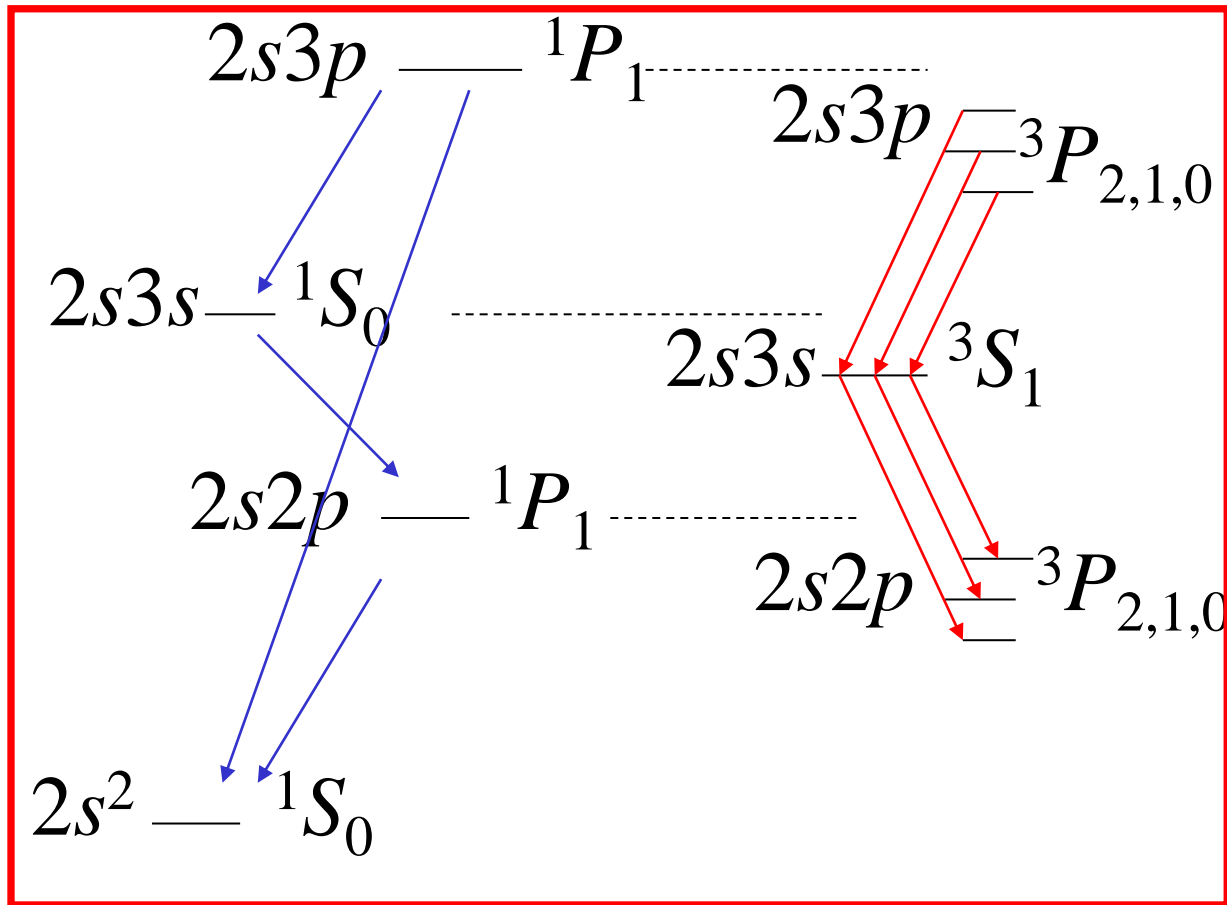
对应的能级图如图所示



但中间还有  $2s2p$  和  $2s3s$  形成的能级， $2s2p$  形成  $1P_1$ ， $3P_{2, 1, 0}$ ； $2s3s$  形成  $1S_0$ ， $3S_1$



下图是***L-S***耦合总能级和跃迁光谱图



跃迁的选择定则是

$$\Delta S = 0$$

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

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

## 5. $j$ - $j$ 耦合的原子态

仍以两个电子系统为例，设电子组态为  $nsnp$ ：

$$s_1=1/2, l_1=0; s_2=1/2, l_2=1$$

所以  $j_1=1/2, j_2=1/2, 3/2$ 。 $j_1$ - $j_2$  耦合见图。

$j_1$ - $j_2$  耦合

	$j_2=1/2, \quad 3/2$
$j_1=1/2$	$(1/2, 1/2)_{1,0}, (1/2, 3/2)_{2,1}$

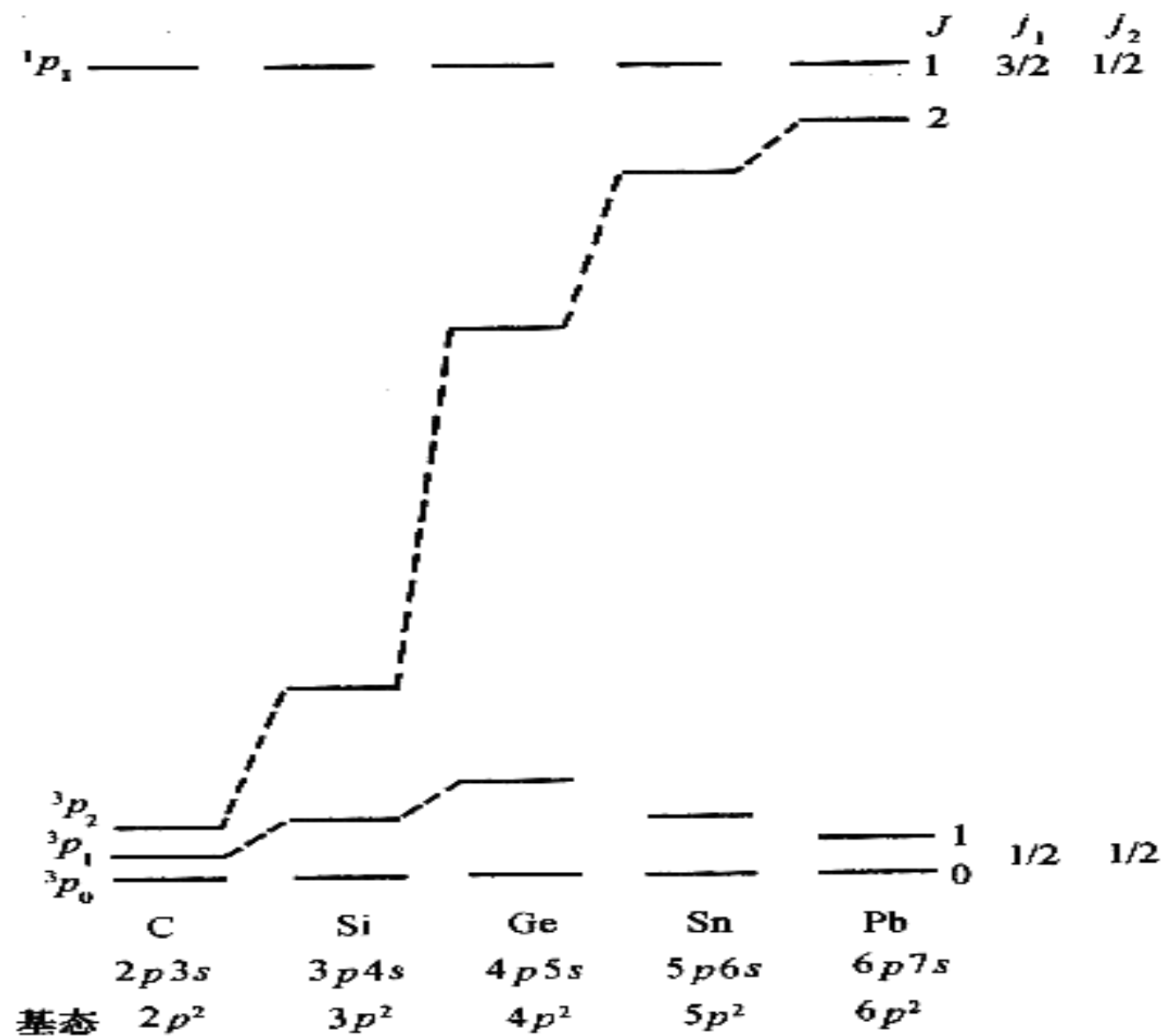
与  $L-S$  耦合的原子态  $^1P_1, ^3P_{2, 1, 0}$  对比，  
两种耦合态的  $J$  值同，状态的数目相同。

可见原子态的数目完全由电子组态决定。其能级结构比较如右图。

$j-j$  耦合原子态跃迁的选择定则是

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

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



### 碳族元素能级比较

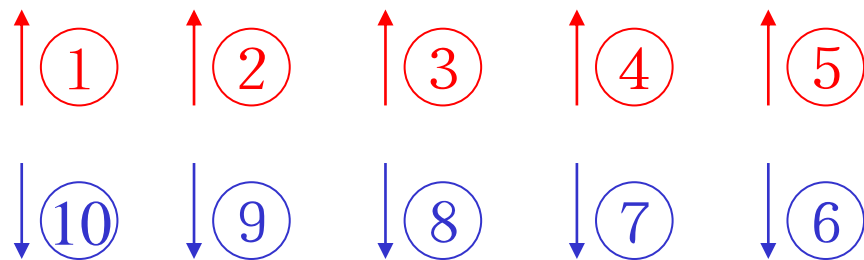
(能级间距不按比例;把各元素四能级中最高和最低能级画在同一水平上,以便于比较)。

## 6. 原子基态

原子基态指原子能级最低的状态。从基态电子组态确定的原子态中，按照洪德定则，找出能级最低的状态。就是原子的基态。

定基态的简便法:

$$m_l = -2, -1, 0, +1, +2$$



- 将 $\uparrow$  (表示自旋取向) 按右图顺序填充  $m_l$  各值,
- 计算  $M_L = \sum m_l, M_S = \sum m_s$ , 令  $M_J = M_L + M_S$
- 令  $|M_L| = L, |M_S| = s, |M_J| = J$ , 从而给出  $^{2s+1}L_J$ .

例  $_{23}\text{V}$  钒的基态电子组态  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$

$$M_d = \begin{matrix} -2 & -1 & 0 & +1 & +2 \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow & & \end{matrix}$$

$$\therefore \sum m_l = -3, \sum m_s = \frac{3}{2}, M_J = -\frac{3}{2}$$

$$\text{令 } L = +3, S = \frac{3}{2}, J = \frac{3}{2} \quad \text{基态为 } {}^4F_{3/2}$$

例  $_{26}\text{Fe}$  的基态电子组态  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

$$\begin{array}{ccccc} M_d = & -2 & -1 & 0 & +1 & +2 \\ & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ & & & & & \downarrow \end{array}$$

$$\therefore \sum m_l = 2, \sum m_s = 2, M_J = 4$$

$$\text{令 } L = 2, S = 2, J = 4 \quad \text{基态为 } {}^5D_4$$

例铈  $_{58}\text{Ce}$   $[\text{Xe}] 4f 5d 6s^2$

$$M_f = -3 \quad -2 \quad -1 \quad 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3$$



$$M_d = -2 \quad -1 \quad 0 \quad +1 \quad +2$$



$$\therefore \sum m_l = -5, \sum m_s = 1, M_J = -4$$

令  $L = 5, S = 1, J = 4$       基态为  $^3H_4$

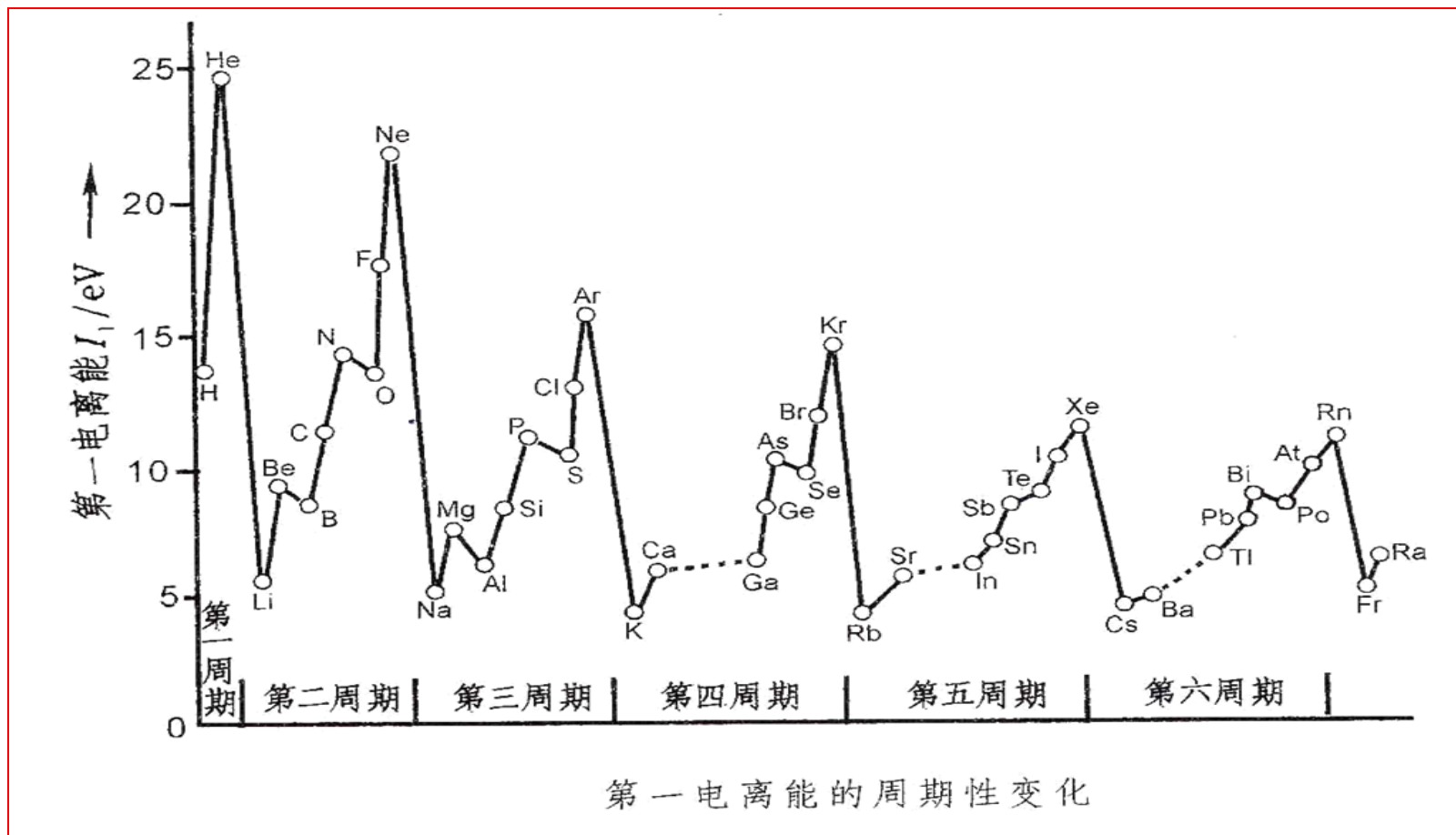


## 原子基态小结:

1. 满壳层(包括子壳层), 原子基态是 $1S$ 。
2. 满壳层外只有一个电子 (如碱金属), 原子基态 $2L_{|l-1/2|}$ 。
3. 正好填满子壳层数的一半, 原子基态为  $L=0$  的  $S$  态, 自旋 $S=1/2 \times$  半满电子数,  $J=S$ ,  $2S+1S_s$ 。
4.  $Nl^x$  与  $nl^{N-x}$  ( $N=(2l+1) \times 2$ ) 的基态有相同的  $L$ 、 $S$  值, 小于半满数时 $J=|L-S|$ ; 大于半满数时 $J=L+S$

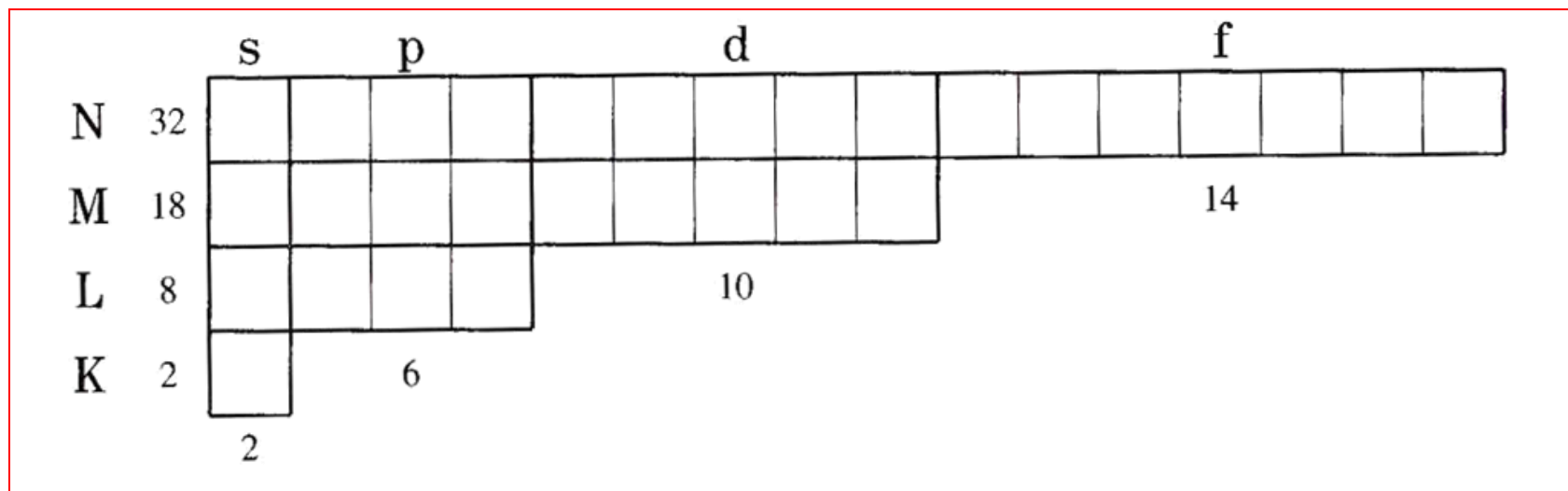
## § 5.4 元素周期表

人们发现元素的**物理化学性质具有周期性**，如气态原子失去一个外层电子成为一价的**正离子所需的最小能量**具有如图所示的周期性。



元素性质的**周期性**是**电子壳层结构的表现**。

电子在填充原子态时要遵从**泡利原理**和**能量最低原理**。其中泡利原理限制每一对自旋反平行的电子占据一个壳层格子形成如图的排列。



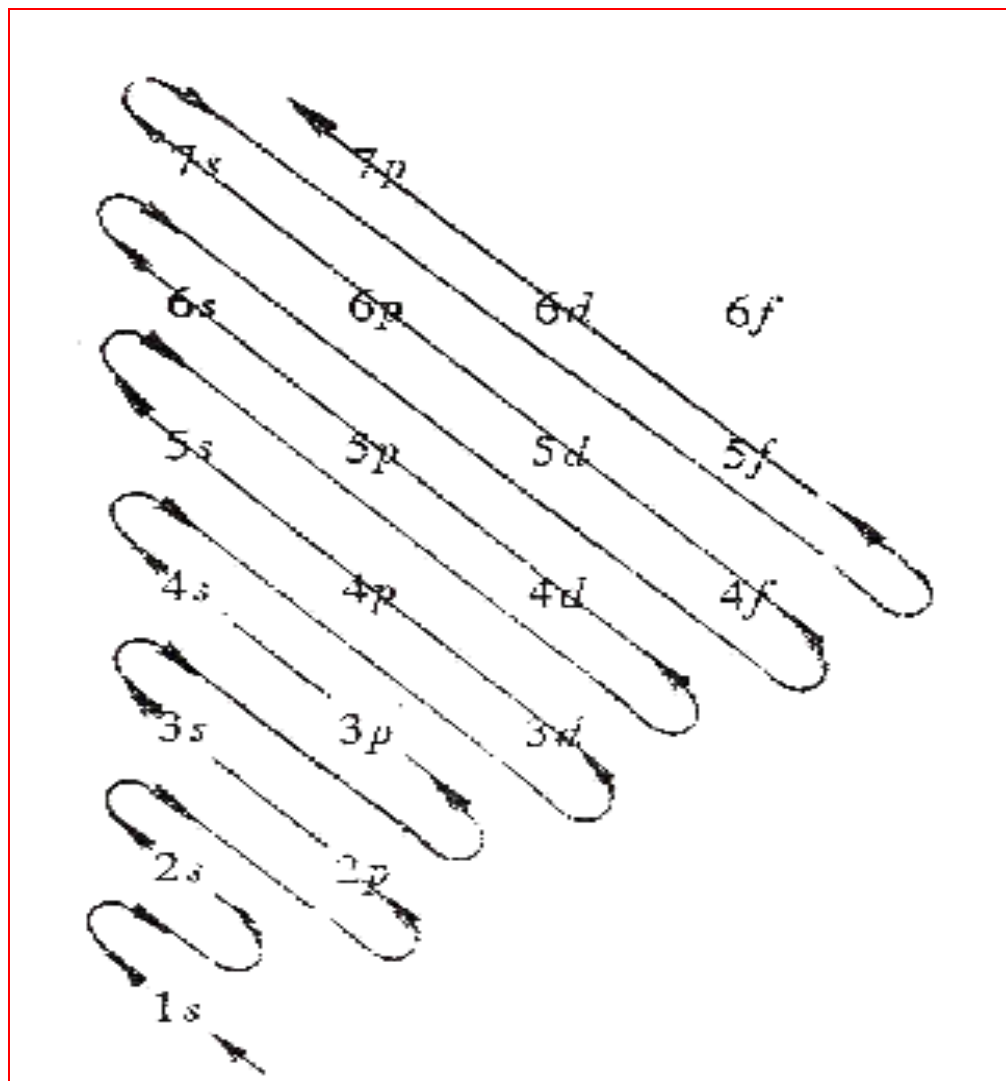
每个子壳层允许填充的电子数为  $2 \times (2l+1)$ ,

每个壳层允许填充的电子数为  $N_n = 2 \times \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2$

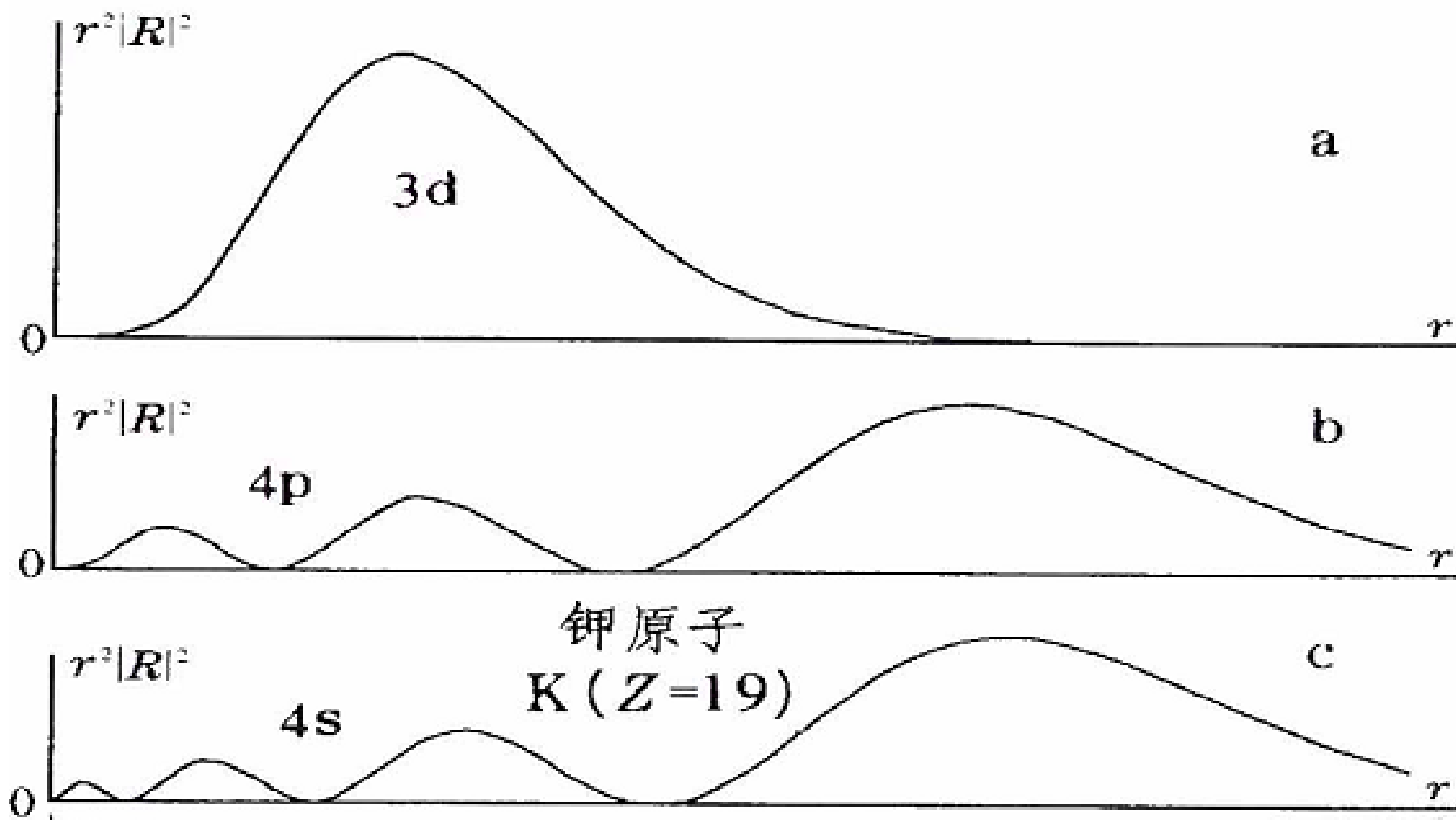
组态	壳层中的 电子数	电子在每一闭 壳层的总数
$7p$ $6d$ $5f$ $7s$	 $\begin{matrix} 6 \\ 10 \\ 14 \\ 2 \end{matrix}$	$\left. \begin{matrix} 6 \\ 10 \\ 14 \\ 2 \end{matrix} \right\} 32$
$6p$ $5d$ $4f$ $6s$	 $\begin{matrix} 6 \\ 10 \\ 14 \\ 2 \end{matrix}$	$\left. \begin{matrix} 6 \\ 10 \\ 14 \\ 2 \end{matrix} \right\} 32$
$5p$ $4d$ $5s$	 $\begin{matrix} 6 \\ 10 \\ 2 \end{matrix}$	$\left. \begin{matrix} 6 \\ 10 \\ 2 \end{matrix} \right\} 18$
$4p$ $3d$ $4s$	 $\begin{matrix} 6 \\ 10 \\ 2 \end{matrix}$	$\left. \begin{matrix} 6 \\ 10 \\ 2 \end{matrix} \right\} 18$
$3p$ $3s$	 $\begin{matrix} 6 \\ 2 \end{matrix}$	$\left. \begin{matrix} 6 \\ 2 \end{matrix} \right\} 8$
$2p$ $2s$	 $\begin{matrix} 6 \\ 2 \end{matrix}$	$\left. \begin{matrix} 6 \\ 2 \end{matrix} \right\} 8$
$1s$	 $2$	$2$

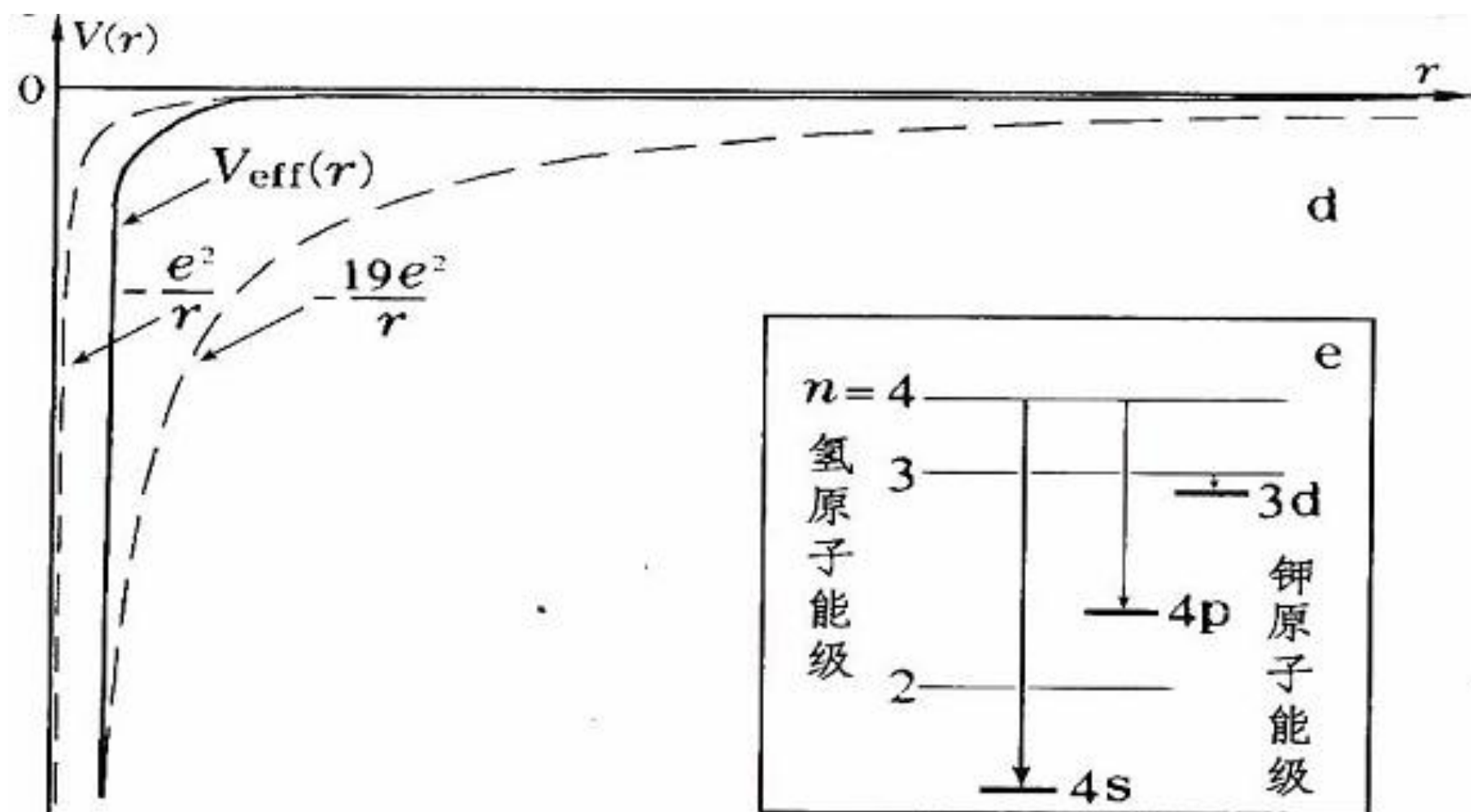
原子能级的填充顺序

进一步考虑了电子填充后的系统的**总能量应该最低**，**实际填充壳层的顺序**如图所示。



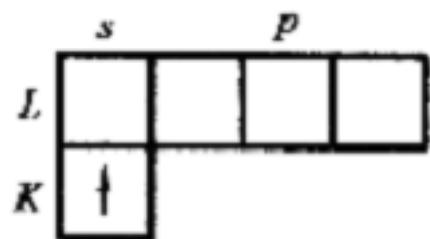
先填充  $4s$  后填  $3d$  是由于  **$4s$  的电子径向分布几率不同于  $3d$** （见图）。填充  $4s$  有利于能量最低，见原子的电子分布图。



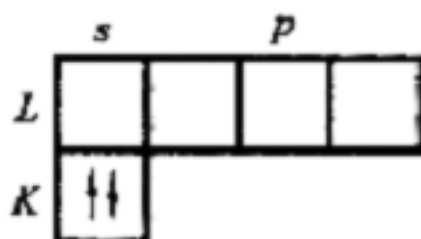


K 原子内原子实的静电屏蔽作用

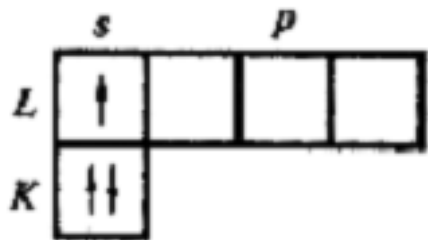
填充各子壳层时**应使  $S$  最大**（**尽可能互平行**）以降低电子间库仑力。注意 B—Ne 电子自旋取向的变化。



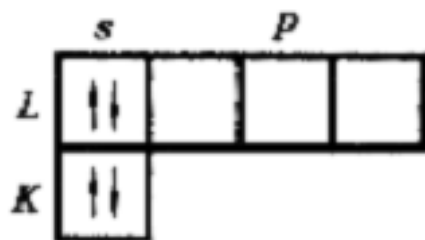
H



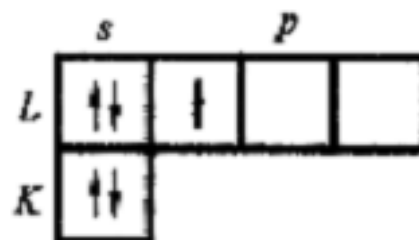
He



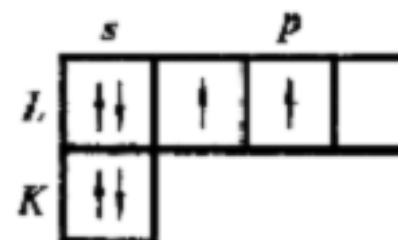
Li



Be

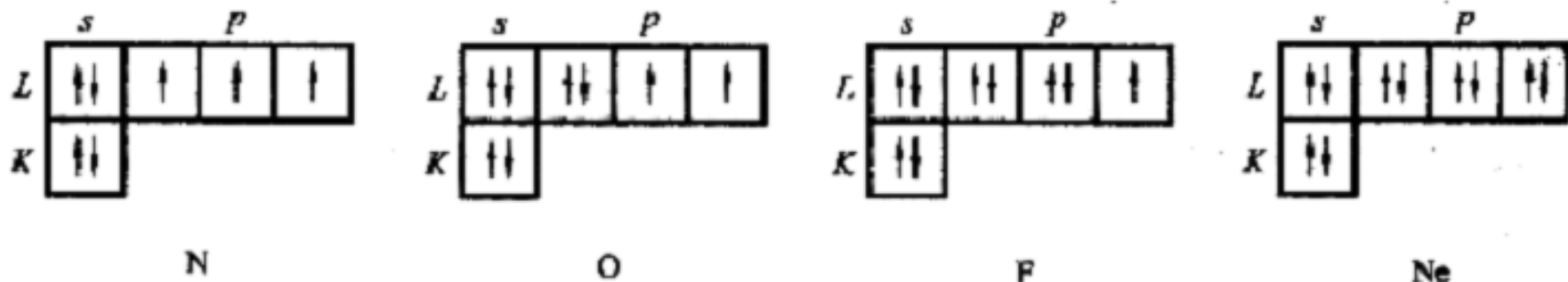


B



C





头 10 个元素的基态电子组态

在氢原子量子态的框架内，电子遵照泡利原理和能量最低原则填充原子态，100多种元素形成的周期排列表如图所示。



	I A																	VIII A	
1	H 氢 <small>1.01</small>																	He 氦 <small>4.003</small>	
2	Li 锂 <small>6.94</small>	II A																	Ne 氖 <small>20.18</small>
			原子序数→ <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">6C碳<small>12.01</small></div> ←原子量 <div style="margin-left: 100px;"><div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">109Mt钼<small>(266)</small></div>—人工合成元素</div>																
3	Na 钠 <small>22.99</small>	Mg 镁 <small>24.31</small>																	Ar 氩 <small>39.95</small>
4	K 钾 <small>39.10</small>	Ca 钙 <small>40.08</small>	Sc 钪 <small>44.96</small>	Ti 钛 <small>47.90</small>	V 钒 <small>50.94</small>	Cr 铬 <small>51.996</small>	Mn 锰 <small>54.94</small>	Fe 铁 <small>55.85</small>	Co 钴 <small>58.93</small>	Ni 镍 <small>58.70</small>	Cu 铜 <small>63.55</small>	Zn 锌 <small>65.37</small>	Ga 镓 <small>69.72</small>	Ge 锗 <small>72.59</small>	As 砷 <small>74.92</small>	Se 硒 <small>78.96</small>	Br 溴 <small>79.90</small>	Kr 氪 <small>83.80</small>	
5	Rb 铷 <small>85.47</small>	Sr 锶 <small>87.62</small>	Y 钇 <small>88.91</small>	Zr 锆 <small>91.22</small>	Nb 铌 <small>92.91</small>	Mo 钼 <small>95.94</small>	Tc 锝 <small>(98)</small>	Ru 钌 <small>101.07</small>	Rh 铑 <small>102.91</small>	Pd 钯 <small>106.40</small>	Ag 银 <small>107.87</small>	Cd 镉 <small>112.41</small>	In 铟 <small>114.82</small>	Sn 锡 <small>118.69</small>	Sb 锑 <small>121.75</small>	Te 碲 <small>127.60</small>	I 碘 <small>126.90</small>	Xe 氙 <small>131.30</small>	
6	Cs 铯 <small>132.91</small>	Ba 钡 <small>137.33</small>	镧系 La~Lu	Hf hafnium <small>178.49</small>	Ta 钽 <small>180.95</small>	W 钨 <small>183.85</small>	Re 铼 <small>186.21</small>	Os 铂族金属 <small>190.20</small>	Ir 铱 <small>192.22</small>	Pt 铂 <small>195.09</small>	Au 金 <small>196.97</small>	Hg 汞 <small>200.59</small>	Tl 铊 <small>204.37</small>	Pb 铅 <small>207.19</small>	Bi 铋 <small>208.98</small>	Po 钋 <small>(209)</small>	At 砹 <small>(210)</small>	Rn 氡 <small>(222)</small>	
7	Fr 钫 <small>(223)</small>	Ra 镭 <small>226.03</small>	锕系 Ac~Lr	Rf rutherfordium <small>(261)</small>	Db dubnium <small>(262)</small>	Sg seaborgium <small>(266)</small>	Bh bohrium <small>(262)</small>	Hs hassium <small>(265)</small>	Mt meitnerium <small>(266)</small>										

镧系	57 La 镧 138.91	58 Ce 铈 140.12	59 Pr 镨 140.91	60 Nd 钕 144.24	61 Pm 钷 (145)	62 Sm 钐 150.40	63 Eu 铕 151.96	64 Gd 钆 157.25	65 Tb 铽 158.93	66 Dy 镝 162.50	67 Ho 铥 164.93	68 Er 铒 167.26	69 Tm 铥 168.93	70 Yb 镱 173.04	71 Lu 镥 174.97
	89 Ac 锕 227.03	90 Th 钍 232.04	91 Pa 镤 231.04	92 U 铀 238.03	93 Np 镎 237.05	94 Pu 钚 (244)	95 Am 镅 (243)	96 Cm 锔 (247)	97 Bk 锫 (247)	98 Cf 锿 (251)	99 Es 镄 (252)	100 Fm 镆 (257)	101 Md 鐳 (260)	102 No 𬵇 (259)	103 Lr 𬵈 (262)

# 各原子电子组态，原子态和相应电离能列表。

原子的电子组态、原子基态及电离能 \*

Z	符号	名称	基态组态	基 态	电离能(eV)
1	H	氢	$1s$	$^2S_{1/2}$	13.599
2	He	氦	$1s^2$	$^1S$	24.581
3	Li	锂	$[\text{He}]2s$	$^2S_{1/2}$	5.390
4	Be	铍	$2s^2$	$^1S_0$	9.320
5	B	硼	$2s^22p$	$^2P_{1/2}$	8.296
6	C	碳	$2s^22p^2$	$^3P_0$	11.256
7	N	氮	$2s^22p^3$	$^4S_{3/2}$	14.545
8	O	氧	$2s^22p^4$	$^3P_2$	13.614
9	F	氟	$2s^22p^5$	$^2P_{3/2}$	17.418
10	Ne	氖	$2s^22p^6$	$^1S_0$	21.559
11	Na	钠	$[\text{Ne}]3s$	$^2S$	5.138
12	Mg	镁	$3s^2$	$^1S$	7.644
13	Al	铝	$3s^23p$	$^2P_{1/2}$	5.984
14	Si	硅	$3s^23p^2$	$^3P_0$	8.149
15	P	磷	$3s^23p^3$	$^4S$	10.484
16	S	硫	$3s^23p^4$	$^3P_2$	10.357

续表

$Z$	符号	名称	基态组态	基 态	电离能(eV)
17	Cl	氯	$3s^23p^5$	$^2P_{3/2}$	13.01
18	Ar	氩	$3s^23p^6$	$^1S$	15.755
19	K	钾	$[Ar]4s$	$^2S$	4.339
20	Ca	钙	$4s^2$	$^1S$	6.111
21	Sc	钪	$3d4s^2$	$^2D_{3/2}$	6.538
22	Ti	钛	$3d^24s^2$	$^3F_2$	6.818
23	V	钒	$3d^34s^2$	$^4F_{3/2}$	6.743
24	Cr	铬	$3d^54s$	$^7S$	6.764
25	Mn	锰	$3d^54s^2$	$^6S$	7.432
26	Fe	铁	$3d^64s^2$	$^5D_4$	7.868
27	Co	钴	$3d^74s^2$	$^4F_{9/2}$	7.862
28	Ni	镍	$3d^84s^2$	$^3F_4$	7.633
29	Cu	铜	$3d^{10}4s$	$^2S$	7.724
30	Zn	锌	$3d^{10}4s^2$	$^1S$	9.391
31	Ga	镓	$3d^{10}4s^24p$	$^2P_{1/2}$	6.00
32	Ge	锗	$3d^{10}4s^24p^2$	$^3P_0$	7.88
33	As	砷	$3d^{10}4s^24p^3$	$^4S$	9.81
34	Se	硒	$3d^{10}4s^24p^4$	$^3P_2$	9.75
35	Br	溴	$3p^{10}4s^24p^5$	$^2P_{3/2}$	11.84
36	Kr	氪	$3d^{10}4s^24p^6$	$^1S$	13.996

37	Rb	铷	$[Kr]5s$	$^2S$	4.176
38	Sr	锶	$5s^2$	$^1S$	5.692
39	Y	钇	$4d5s^2$	$^2D_{3/2}$	6.377
40	Zr	锆	$4d^25s^2$	$^3F_2$	6.835
41	Nb	铌	$4d^45s$	$^6D_{1/2}$	6.881
42	Mo	钼	$4d^55s$	$^7S$	7.10
43	Tc	锝	$4d^55s^2$	$^6S$	7.228
44	Ru	钌	$4d^75s$	$^5F_5$	7.365
45	Rh	铑	$4d^85s$	$^4F_{9/2}$	7.461
46	Pd	钯	$4d^{10}$	$^1S$	8.334
47	Ag	银	$4d^{10}5s$	$^2S$	7.574
48	Cd	镉	$4d^{10}5s^2$	$^1S$	8.991

Z	符号	名称	基态组态	基 态	电离能(eV)
49	In	铟	$4d^{10}5s^25p$	$^2P_{1/2}$	5.785
50	Sn	锡	$4d^{10}5s^25p^2$	$^3P_0$	7.342
51	Sb	锑	$4d^{10}5s^25p^3$	$^4S$	8.639
52	Te	碲	$4d^{10}5s^25p^4$	$^3P_2$	9.01
53	I	碘	$4d^{10}5s^25p^5$	$^2P_{3/2}$	10.454
54	Xe	氙	$4d^{10}5s^25p^6$	$^1S$	12.127
55	Cs	铯	$[Xe]6s$	$^2S$	3.893
56	Ba	钡	$6s^2$	$^1S$	5.210
57	La	镧	$5d6s^2$	$^2D_{3/2}$	5.61
58	Ce	铈	$4f^5d6s^2$	$^3H_4$	6.54
59	Pr	镨	$4f^36s^2$	$^4I_{9/2}$	5.48
60	Nd	钕	$4f^46s^2$	$^5I_4$	5.51
61	Pm	钷	$4f^56s^2$	$^6H_{5/2}$	5.55
62	Sm	钐	$4f^6s^2$	$^7F_0$	5.63
63	Eu	铕	$4f^76s^2$	$^8S$	5.67
64	Gd	钆	$4f^75d6s^2$	$^9D_2$	6.16

65	Tb	铽	$4f^9 6s^2$	$^6H_{15/2}$	6.74
66	Dy	镝	$4f^{10} 6s^2$	$^5I_3$	6.82
67	Ho	钬	$4f^{11} 6s^2$	$^4I_{15/2}$	6.02
68	Er	铒	$4f^{12} 6s^2$	$^3H_6$	6.10
69	Tm	铥	$4f^{13} 6s^2$	$^2F_{7/2}$	6.18
70	Yb	镱	$4f^{14} 6s^2$	$^1S$	6.22
71	Lu	镥	$4f^{14} 5d 6s^2$	$^2D_{3/2}$	6.15
72	Hf	铪	$4f^{14} 5d^2 6s^2$	$^3F_2$	7.0
73	Ta	钽	$4f^{14} 5d^3 6s^2$	$^4F_{3/2}$	7.88
74	W	钨	$4f^{14} 5d^4 6s^2$	$^5D_0$	7.98
75	Re	铼	$4f^{14} 5d^5 6s^2$	$^6S$	7.87
76	Os	锇	$4f^{14} 5d^6 6s^2$	$^5D_4$	8.7
77	Ir	铱	$4f^{14} 5d^7 6s^2$	$^4F_{9/2}$	9.2
78	Pt	铂	$4f^{14} 5d^9 6s^1$	$^3D_3$	8.88
79	Au	金	$[Xe, 4f^{14} 5d^{10}] 6s$	$^2S$	9.223
80	Hg	汞	$6s^2$	$^1S$	10.434



续表

$Z$	符号	名称	基态组态	基 态	电离能(eV)
81	Tl	铊	$6s^26p$	$^2P_{1/2}$	6.106
82	Pb	铅	$6s^26p^2$	$^3P_0$	7.415
83	Bi	铋	$6s^26p^3$	$^4S$	7.287
84	Po	钋	$6s^26p^4$	$^3P_2$	8.43
85	At	砹	$6s^26p^5$	$^2P_{3/2}$	9.5
86	Rn	氡	$6s^26p^6$	$^1S$	10.745
87	Fr	钫	$[Rn]7s$	$^2S$	4.0
88	Ra	镭	$7s^2$	$^1S$	5.277
89	Ac	锕	$6d7s^2$	$^2D_{3/2}$	6.9
90	Th	钍	$6d^27s^2$	$^3F_2$	6.1
91	Pa	镤	$5f^26d7s^2$	$^4K_{11/2}$	5.7
92	U	铀	$5f^36d7s^2$	$^5L_6$	6.08
93	Np	镎	$5f^46d7s^2$	$^6L_{11/2}$	5.8

94	Pu	钷	$5f^6 7s^2$	$^7F_0$	5.8
95	Am	镅	$5f^7 7s^2$	$^8S$	6.05
96	Cm	锔	$5f^8 6d 7s^2$	$^9D_2$	
97	Bk	锫	$5f^9 7s^2$	$^6H_{15/2}$	
98	Cf	锿	$5f^{10} 7s^2$	$^5I_8$	
99	Es	镄	$5f^{11} 7s^2$	$^4I_{15/2}$	
100	Fm	镆	$5f^{12} 7s^2$	$^3H_6$	
101	Md	钔	$5f^{13} 7s^2$	$^2F_{7/2}$	
102	No	锘	$5f^{14} 7s^2$	$^1S_0$	
103	Lr	铹	$6d 5f^{14} 7s^2$	$^2D_{5/2}$	

## § 5.5 多电子原子的塞曼效应

由于原子有磁矩，所以在外磁场中受到磁作用。

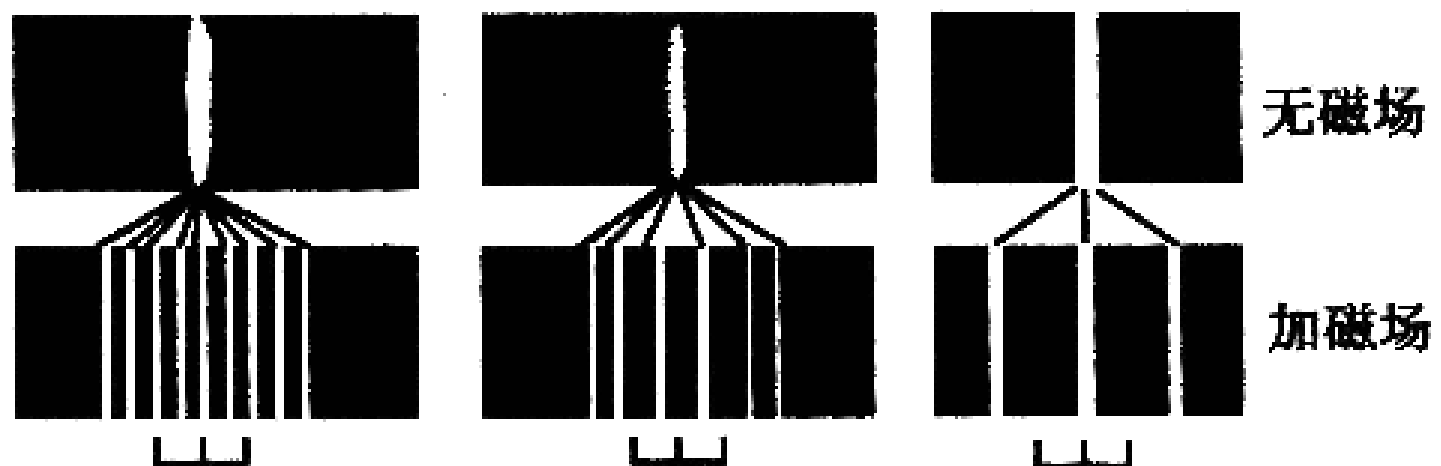
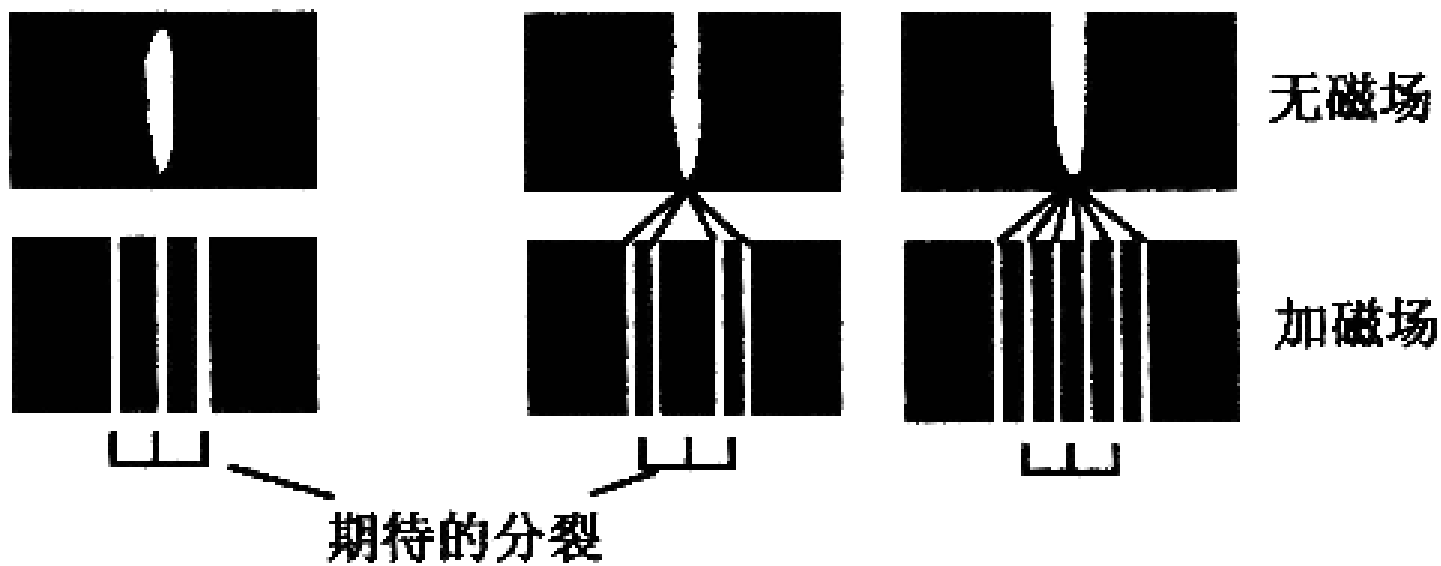
- (1) 在不均匀磁场中，沿不均匀磁场方向原子受合力作用，使原子束分裂—史特恩—盖拉赫实验。
- (2) 在均匀弱磁场中磁作用能为  $U = -\mu_J B_{\text{外}} = -\mu_{JZ} B_{\text{外}} = g_J m_J \mu_B B_{\text{外}}$ ，导致能级因而光谱线按  $g_J m_J$  取值不同的分裂，  
在外磁场中，能级和谱线的分裂称塞曼效应；
- (3) 在强磁场中原子发生帕邢—巴克效应。

# 1. 正常塞曼效应

在弱外磁场中， $B$  不改变原子内部的  $s-l$  耦合状态。

这样总磁矩  $\mu_j$  与外磁场作用产生的附加能为：

$$\begin{aligned} U &= -\mu_J \cdot B = -\mu_{J_z} B_{\text{外}} \\ &= g_J m_J \mu_B B \end{aligned}$$



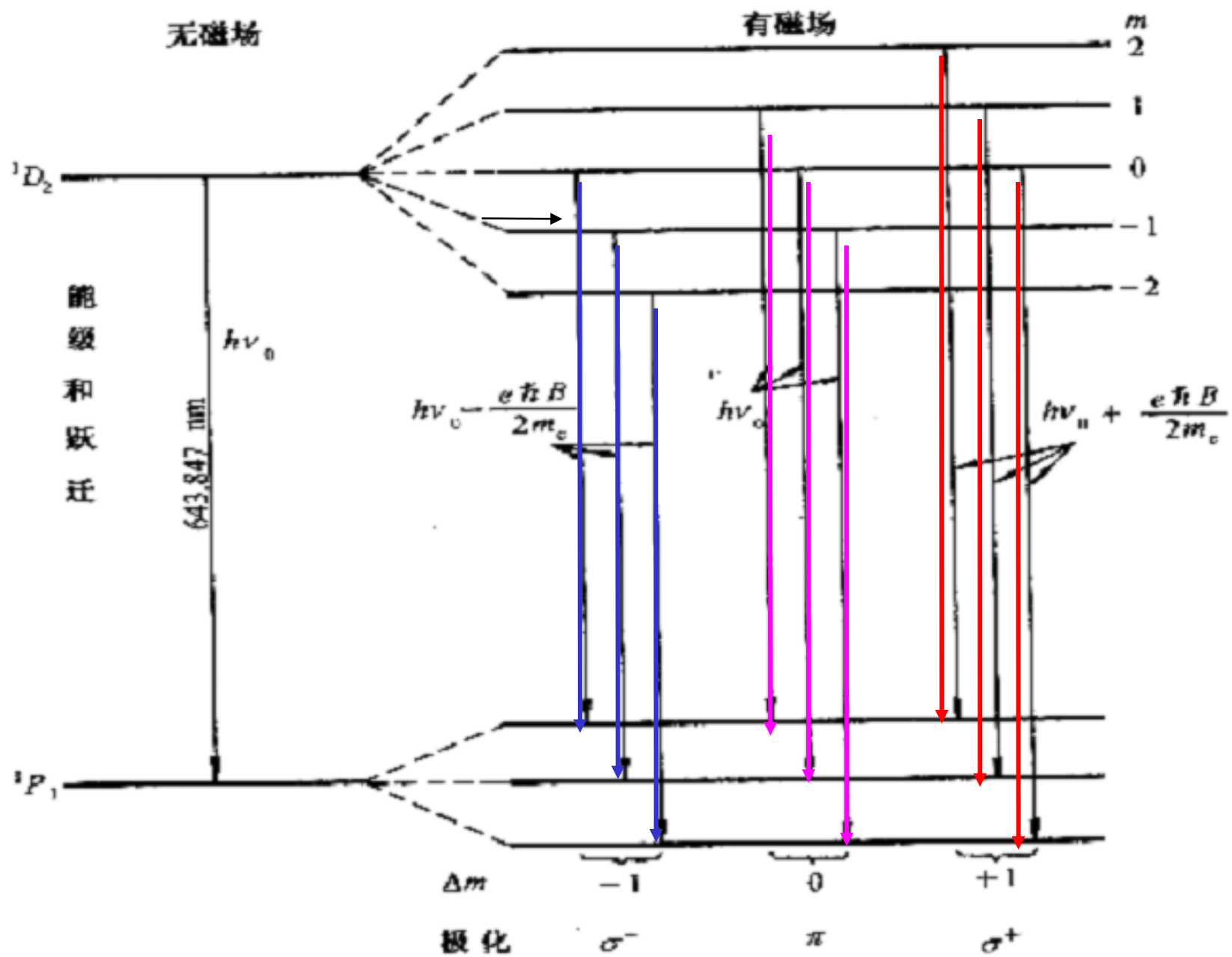
塞曼效应的实验结果

# 1. 正常塞曼效应

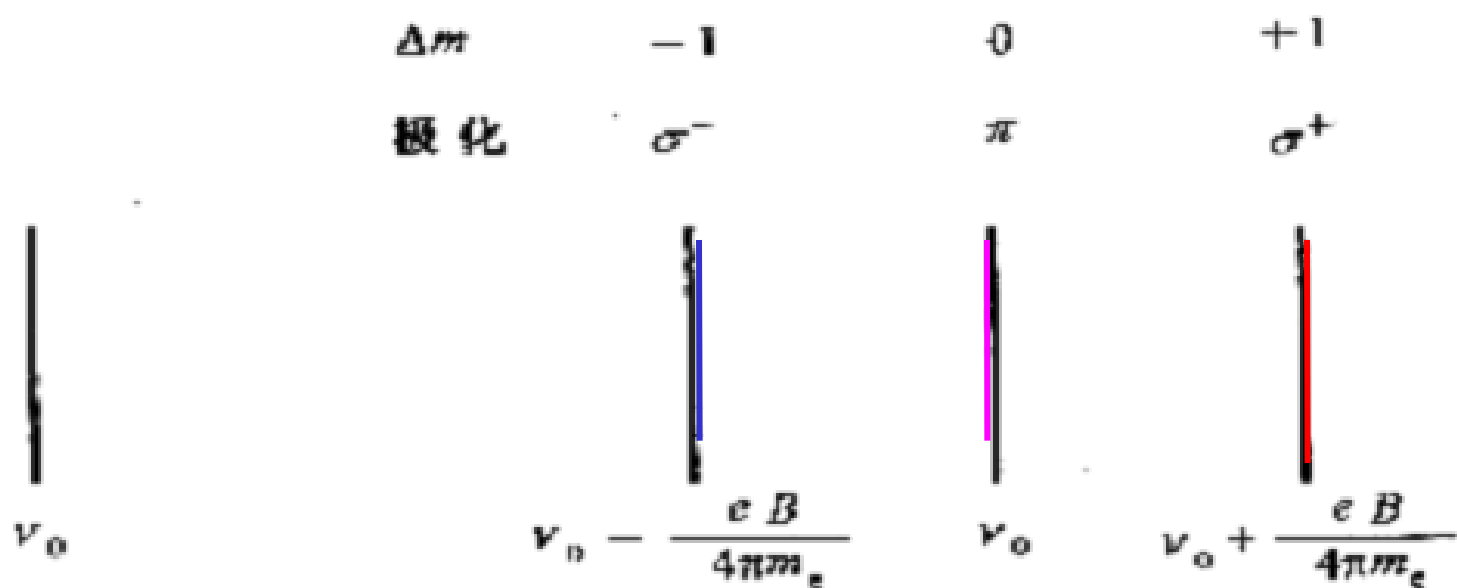
原  $^{2s+1}L_J$  能级将按  $m_J$  值数目为分裂为  $(2J+1)$  个能级，能级间距为  $g_J\mu_B B$ ，间距仅与  $g_J$  有关。

若多电子原子系统的总自旋为零，即  $S=0$ ，则  $g_J=1$ ， $U=m_J\mu_B B$ ，能级间距为  $\mu_B B$

这就是说不同的原子态，塞曼能级分裂的间距都相同。



光谱

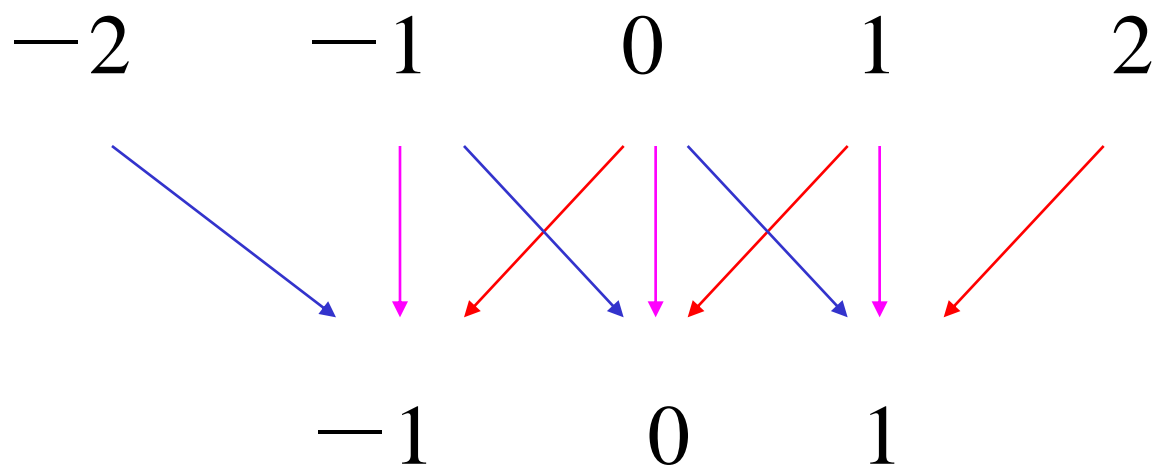


$^1D_2 \rightarrow ^1P_1$  谱线的塞曼效应



例如  $_{48}\text{Cd}$  镉原子在**无外磁场**时  $^1D_2 \rightarrow ^1P_1$  跃迁  
 对应谱线为  $643.8\text{nm}$ ，在**外磁场中**原子态将分  
 裂成**五个塞曼能级**， $^1P_1$ 分裂为**三个塞曼能级**

因为 **$S=0$** ，这两个态的 **$g_J$ 因子都为1**，所以**两套能级间距一样**，跃迁遵从选择定则，借助**格兰春图**



$$\nu = \nu + (-1, 0, +1) \frac{\mu_B B}{h} = \nu + (-1, 0, +1) L$$

$$\begin{array}{ccc} \sigma^- & \pi & \sigma^+ \\ | & | & | \end{array}$$

将出现**九种跃迁**，但只有**三个谱线**。

只出现三条塞曼谱线，历史上称**正常塞曼效应**，而把**复杂塞曼谱线分裂**（如钠的  $^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$ ）称**反常塞曼效应**。

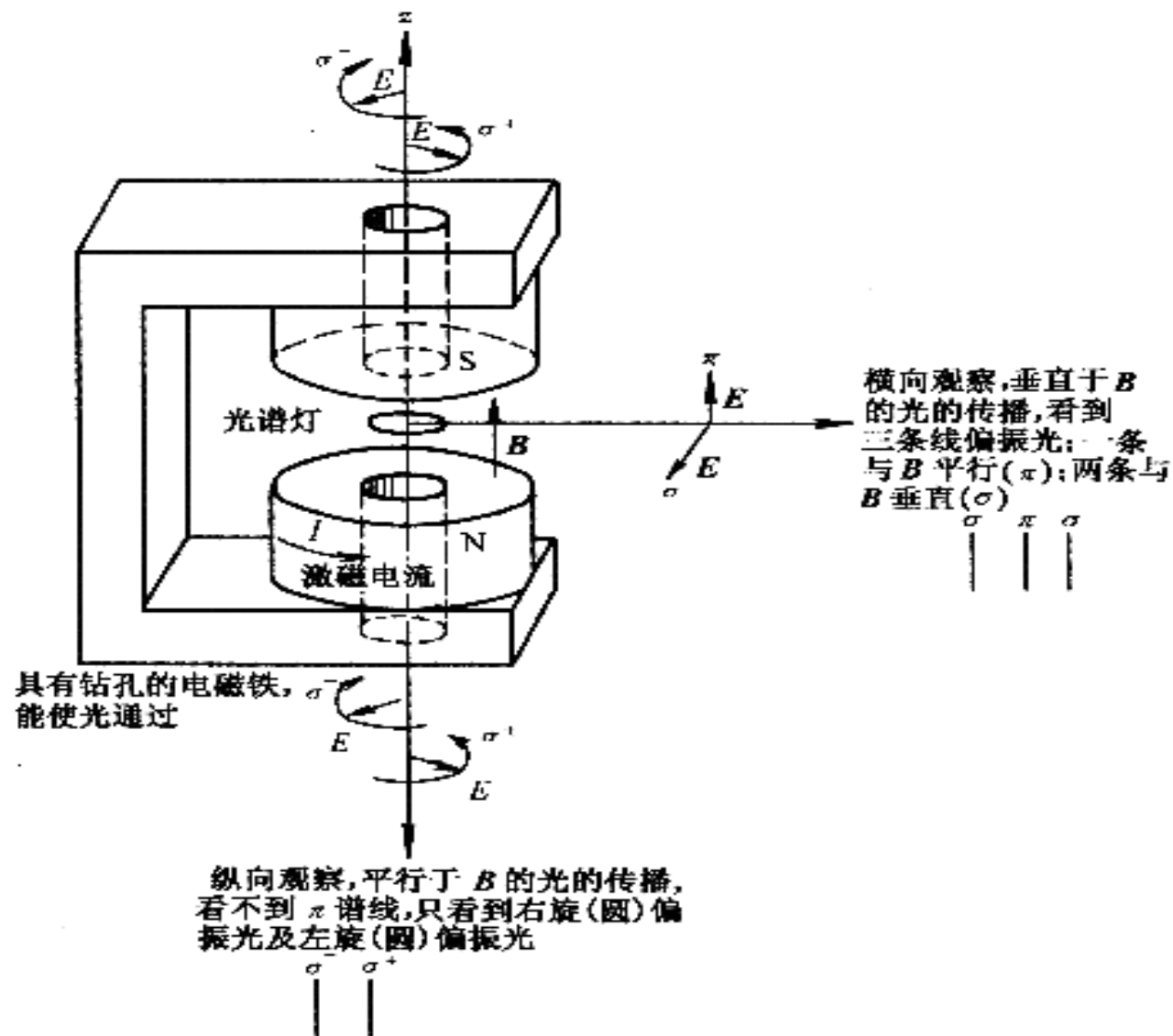
正、反塞曼效应区别主要在于，前者对应自旋 $S=0$ ，能级为单能级； $g_J=1$ ，

因此各原子态  $^1L_J$  在外磁场中塞曼能级间距一样为  $\mu_B B$ ，虽然跃迁按照  $\Delta m = 0, \pm 1$  方式较多，但对应的频率只有三条：

反常塞曼效应对应多能态的分裂。

$$\nu_0 + \Delta m \mu_B B = \nu_0 + (-1, 0, +1) \mu_B B$$

## 2. 塞曼谱线的偏振性



塞曼效应观察中的偏振特性

沿磁场 (z方向) 和垂直磁场方向观察塞曼谱线有不同的偏振态。

以正常塞曼谱线为例，沿磁场方向发射右旋和左旋圆偏振光，沿垂直磁场方向观察，共三条线偏振光，其偏振方向有一条平行于磁场方向，有二条垂直于磁场方向。

不同偏振光的出现与选择定则  $\Delta m=0, \pm 1$  和观察方向有关。

例如对于  $\Delta m=m_{2(\text{初})}-m_{1(\text{末})}=+1$  跃迁，沿磁场方向原子初态的  $z$  分量角动量比跃迁后原子末态  $z$  分量角动量多一个  $\hbar$ ，角动量守恒意味着沿  $z$  磁场方向的光子携带  $+\hbar$  角动量，

迎着磁场方向观察该光的电矢量逆时旋转，所以它是左旋圆偏振光  $\sigma^+$ 。

沿  $-B$  方向观察，它是右旋圆偏振光  $\sigma^-$ 。对于  $\Delta m = m_2 - m_1 = -1$ ，末态比初态的  $z$  分量角动量多  $\hbar$ 。

角动量守恒要求沿  $B$  方向传播的光子携带  $-\hbar$  角动量。

这就是说迎着磁场方向观察，光的电矢量顺时针旋转，它是右旋圆偏振光，沿  $-B$  方向观察，它是左旋圆偏振光。

$\Delta m=0$  对应初末态沿  $z$  方向的角动量没变化；  
但光子携带角动量，所以在磁场方向上观察不到  $\Delta m=0$  的光，但在垂直磁场方向观察允许  $\Delta m=0$  的平行磁场的线偏振光。在该方向上两个  $\sigma^\pm$  圆偏振光也退化为  $\sigma^\pm$  线偏振光；  
所以在垂直磁场方向观察共有三条线偏振光；  
沿磁场方向观察只有左右两条圆偏振光；  
反常塞曼光谱的偏振性分析类同。



## § 5.1 泡利不相容原理

泡利原理指出原子中不可能有两个以上的电子占据同一个态  $|n, l, m_l, m_s\rangle$ 。在氢原子中， $n$  和  $l$  决定能量的主顺序。电子按  $(n, l)$  顺序填充排布称电子组态。多电子原子中的电子在逐一填充氢的原子态时，遵从泡利原理和能量最低的原理。

以下我们以双电子系统：氦原子和碱土族元素（铍、镁、钙、锶、钡、镭、锌、镉、汞原子）为主要研究对象。