

2.6 原子光谱

2.6.1 原子光谱和光谱项

光谱实验：谱线由原子在两个态间跃迁产生，谱线对应光波的能量就是能级间的能量差。光谱学家称这些能级或几个相近能级的组合为光谱项。

原子从激发态跃迁回基态或在某些激发态之间跃迁而发射的光谱，称为原子发射光谱。原子吸收一定波长的光而跃迁，称为原子吸收光谱。

$$\text{波数: } \tilde{\nu} = \frac{E_2 - E_1}{hc} = \frac{1}{\lambda}$$

2.6.2 电子的状态和原子的能态

常用组态（指明所有电子的 n, l ）或微观态（指明所有电子的 n, l, m, m_s ）表示原子的状态，并不精确，它们实际上是薛定谔方程的零级近似解。

完整的多电子原子的能量算符：

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{静电}} + \left(\hat{V}_{\text{旋轨}} + \hat{V}_{\text{真空涨落}} + \hat{V}_{\text{核自旋}} + \hat{V}_{\text{其它}} \right)$$

相对论效应和量子场论效应

这样的薛定谔方程无法精确求解，只能用近似方法——微扰法和变分法逐级加上各项修正，得到越来越精确的解。

微扰法能够实施的基础是：高级修正相对于低级修正必须是小量，这要求我们合理地分解能量算符，设计逐级修正步骤。

零级近似是微扰法第一步，也是最重要的一步，类似于函数的泰勒级数的第一项，后续的计算只是在零级近似结果上加上小量修正。许多场合中，零级近似的精度就已经足够好了。

中心力场近似包含了大部分电子间的相互作用，将其作为零级近似是合适的：

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T} + \hat{V}_{\text{静电}} + \hat{V}_{\text{旋轨}} + \hat{V}_{\text{真空涨落}} + \hat{V}_{\text{核自旋}} + \hat{V}_{\text{其它}} \\ &= \underbrace{\hat{T} + \hat{V}_{\text{中心力场}}}_{\text{零级近似}} + (\hat{V}_{\text{静电}} - \hat{V}_{\text{中心力场}}) + \hat{V}_{\text{旋轨}} + \dots\end{aligned}$$

零级近似：用自洽场方法求解中心力场近似下的不考虑相对论效应的薛定谔方程得到组态或微观态，组态的能量达不到光谱实验的精度，无法将它与光谱实验直接联系起来。

$$\hat{H}_0 \psi^{(0)} = (\hat{T} + \hat{V}_{\text{中心力场}}) \psi^{(0)} = E^{(0)} \psi^{(0)}$$

零级近似或者说微观态的波函数 $\psi^{(0)}$ 用Slater行列式表示，行列式中的矩阵元就是原子轨道。

化学研究中遇到的许多场合，零级近似的精度已经足够好了，这也是我们经常用组态和微观态来分析实际问题的依据所在。

对于不太重的原子，旋轨作用很小，可以将旋轨作用作为二级近似进行微扰计算，这称为***L-S*耦合**：

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T} + \hat{V}_{\text{静电}} + \hat{V}_{\text{旋轨}} + \hat{V}_{\text{真空涨落}} + \hat{V}_{\text{核自旋}} + \hat{V}_{\text{其它}} \\ &= \hat{T} + \hat{V}_{\text{中心力场}} + (\hat{V}_{\text{静电}} - \hat{V}_{\text{中心力场}}) + \hat{V}_{\text{旋轨}} + \cdots \\ &\quad \text{零级近似} \qquad \qquad \text{一级近似} \qquad \qquad \text{二级近似}\end{aligned}$$

但对于重原子，旋轨作用更重要，必须将旋轨作用作为一级近似，这称为***j-j*耦合**：

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T} + \hat{V}_{\text{静电}} + \hat{V}_{\text{旋轨}} + \hat{V}_{\text{真空涨落}} + \hat{V}_{\text{核自旋}} + \hat{V}_{\text{其它}} \\ &= \hat{T} + \hat{V}_{\text{中心力场}} + \hat{V}_{\text{旋轨}} + (\hat{V}_{\text{静电}} - \hat{V}_{\text{中心力场}}) + \cdots \\ &\quad \text{零级近似} \qquad \text{一级近似} \qquad \text{二级近似}\end{aligned}$$

***L-S*耦合的一级近似：**在零级近似基础上，加上对中心力场近似的校正，以包含所有的静电作用，由此得到**光谱项**，基本满足光谱实验精度要求。

$$\begin{aligned}\hat{H}_1\psi^{(1)} &= (\hat{H}_0 + \hat{H}')\psi^{(1)} \\ &= [\hat{T} + \hat{V}_{\text{中心力场}} + (\hat{V}_{\text{静电}} - \hat{V}_{\text{中心力场}})]\psi^{(1)} \\ &= (\hat{T} + \hat{V}_{\text{静电}})\psi^{(1)} = E^{(1)}\psi^{(1)}\end{aligned}$$

一级近似波函数 $\psi^{(1)}$ 可以表示为零级近似波函数的线性组合，用**线性变分法（第三章）**计算得到，但这样比较繁琐，并且不能得到零级近似能级分裂的一般规律。利用角动量的特点，可以克服上述缺点，这个方法就是我们后面要学的**原子光谱项的推算**。

L-S耦合的二级近似：在一级近似基础上，加上**旋轨作用**，得到**光谱支项**，即**精细能级**。

$$\begin{aligned}\hat{H}_2\psi^{(2)} &= (\hat{H}_1 + \hat{H}'')\psi^{(2)} \\ &= (\hat{T} + \hat{V}_{\text{静电}} + \hat{V}_{\text{旋轨}})\psi^{(2)} = E^{(2)}\psi^{(2)}\end{aligned}$$

了解一下：量子场论效应的影响——Lamb位移

在光谱支项基础上，加上真空电磁涨落，得到**Lamb位移**

$$\hat{H}_3 = \hat{H}_2 + \hat{H}''' = \hat{T} + \hat{V}_{\text{静电}} + \hat{V}_{\text{旋轨}} + \hat{V}_{\text{真空涨落}}$$

再加上核自旋的影响，得到**超精细能级**

$$\hat{H}_4 = \hat{H}_3 + \hat{V}_{\text{核自旋}} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{静电}} + \hat{V}_{\text{旋轨}} + \hat{V}_{\text{真空涨落}} + \hat{V}_{\text{核自旋}}$$

微扰法和变分法的基本原理参考：

徐光宪等，《量子化学》第二版（上册），第5章，科学出版社，2009年。

光谱项和光谱支项推算方法的基本原理参考：

徐光宪等，《量子化学》第二版（中册），第11章，科学出版社，2009年。

自洽场方法求解中心力场近似下的薛定谔方程的基本原理参考：

徐光宪等，《量子化学》第二版（中册），第12章，科学出版社，2009年。

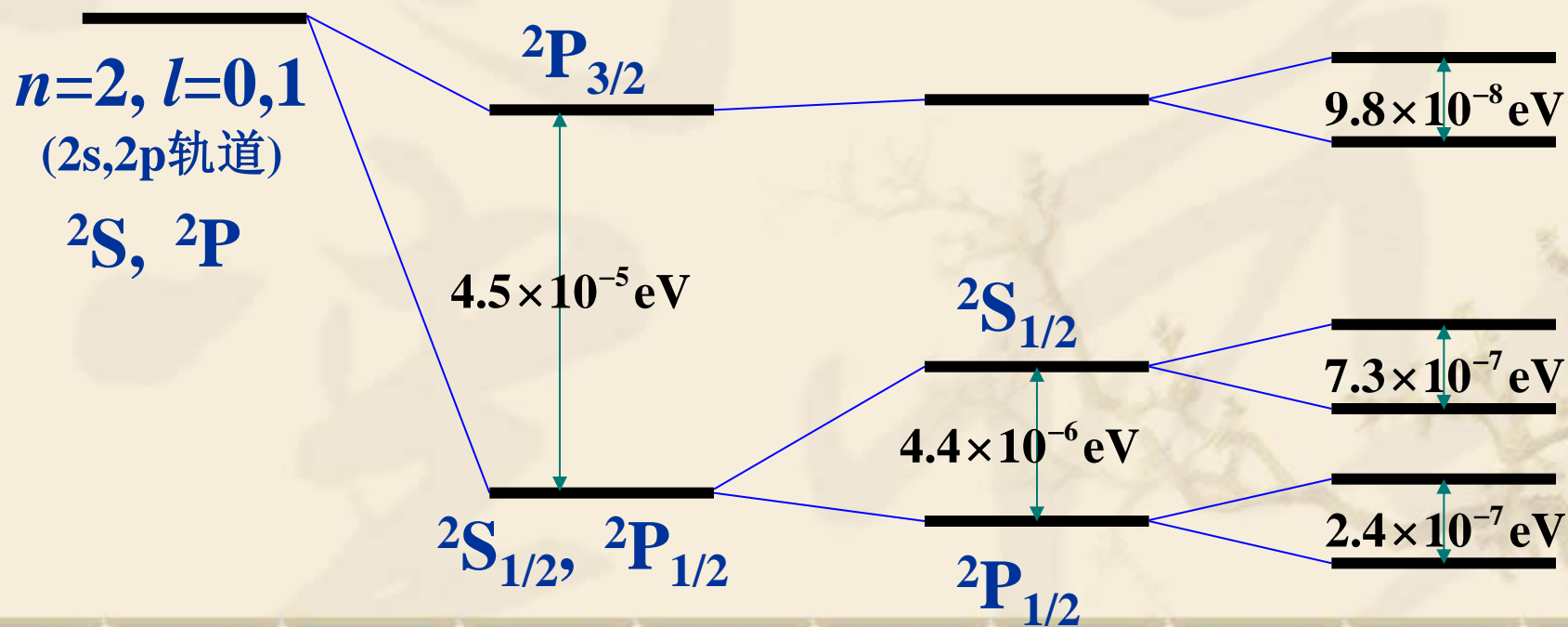
例：无外加磁场时，氢原子 $n=2$ 的超精细能级

只考虑静电
作用——氢
原子的薛定
谔方程解

考虑电子自旋
与轨道运动的
相互作用——
狄拉克方程

考虑真空电磁
涨落：Lamb
位移——量子
场论

考虑了核自
旋的影响：
超精细结构



解读光谱实验数据最重要的物理量——角动量

1 运动电荷产生磁场，环形电流产生磁矩，电子的轨道运动和自旋都会产生磁矩，磁矩大小和方向由角动量确定。

2 磁矩间有相互作用，也与外部磁场有相互作用，因此，轨道运动和自旋会相互影响，也会受外加磁场影响，影响的结果由角动量体现。正是由于磁矩的影响，使能级发生分裂。

找出与能量对易的各种角动量（好量子数），能量和这些角动量具有共同本征态，这样就可以用这些角动量来部分代表原子的能级！

L - S 耦合方案中，用来表征多电子原子状态的三种角动量和六个量子数

轨道角动量的和：总轨道角动量 $\hat{\mathbf{M}}_L$

总轨道角量子数 L 总轨道磁量子数 m_L

自旋角动量的和：总自旋角动量 $\hat{\mathbf{M}}_S$

总自旋量子数 S 总自旋磁量子数 m_S

轨道和自旋角动量的和：总角动量 $\hat{\mathbf{M}}_J$

总角量子数 J 总磁量子数 m_J

单电子原子的上述各量子数用 l, m, s, m_s, j, m_j 表示

目的：表示出原子的状态并应用于光谱实验中

1. 不考虑相对论效应时，

$$\hat{H}_1 = \hat{T} + \hat{V}_{\text{静电}} \text{ 与 } \hat{M}_L^2, \hat{M}_{Lz}, \hat{M}_S^2, \hat{M}_{Sz} \text{ 对易}$$

L , m_L , S 和 m_S 都是好量子数，但 m_L 和 m_S 不影响能量大小，只代表能级的各简并态，能量大小受 L 和 S 影响，所以用 L 和 S 表示一级近似能级，得光谱项。

2. 在非相对论能量算符上加上旋轨相互作用后，

$$\hat{H}_2 = \hat{T} + \hat{V}_{\text{静电}} + \hat{V}_{\text{旋轨}} \text{ 与 } \hat{M}_J^2, \hat{M}_{Jz} \text{ 对易}$$

L 和 S 不是但几乎是好量子数，可用其表示一个粗能级，但能级是分裂的，包含多个精细能级； J 和 m_J 是好量子数， m_J 不影响能级，粗能级的分裂情况用 J 表示，得光谱支项。

角动量的普遍性质：

1 只能准确知道其绝对大小（由角量子数决定）和一个方向的分量（由磁量子数决定），另外两个方向的分量不能与前一个分量同时确定。

2 角量子数（不妨记为 J ）只能取非负整数或半整数，角动量的绝对大小为 $\sqrt{J(J+1)}\hbar$ 。

轨道角动量的角量子数只能取非负整数。

3 z 轴分量只能取如下这样的数值：

$$-J\hbar, -(J-1)\hbar, \dots, (J-1)\hbar, J\hbar$$

角动量的和：

多个角动量的和是**矢量和**，如果各角动量间**互相独立**，那么它们的和仍然是角动量，满足角动量的普遍性质，比如，我们只能确定总角动量的大小及其一个方向的分量。

例：求两个角量子数都为1的角动量的和。

解：由角动量的性质可知，**z轴方向**的分量可以直接加或减，所以两者的和在**z轴方向**的分量可以确定，分量大小必为0， $\pm\hbar$ ， $\pm 2\hbar$ 中的一个。又由z轴方向分量的最大值不能超过角量子数，所以两者和的角量子数必定可以为2。

求多个角动量和的一般规则：

如果有2个互相独立的角动量，角量子数分别为 l_1 和 l_2 ，那么总角动量的角量子数可以取：

$$J = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \cdots, |l_1 - l_2|$$

如果还有第3个角动量，那么先将前两个角动量和的角量子数算出，再用上述办法算它和第三个角动量的和，余类推。

对应于每一个 J ，总角动量的磁量子数可以取：

$$m_J = -J, -J + 1, -J + 2, \cdots, J - 1, J$$

角动量求和规则必须掌握！

例：由以上规则，前面的例题很容易就得到解决。

$$1. J = l_1 + l_2 = 2; \quad 2. J = l_1 + l_2 - 1 = 1; \quad 3. J = l_1 - l_2 = 0$$

例：求三个角量子数都为1的角动量的和。

解：先根据两个角动量的求和规则求两个的和：

$$l' = l_1 + l_2 = 2; \quad l' = l_1 + l_2 - 1 = 1; \quad l' = l_1 - l_2 = 0$$

结果显示两个角动量的和产生三种不同大小的角动量，然后将它们分别和第三个角动量按照两个角动量求和规则求和：

$$\left. \begin{array}{l} l' = 2, l_3 = 1 \Rightarrow J = 3, 2, 1 \\ l' = 1, l_3 = 1 \Rightarrow J = 2, 1, 0 \\ l' = 0, l_3 = 1 \Rightarrow J = 1 \end{array} \right\} \Rightarrow J = 3, 2, 1, 0$$

例：求氮原子2p轨道三个电子最大的总轨道角动量。

解： $l_1 = l_2 = l_3 = 1$; $m_1 = 0, \pm 1$; $m_2 = 0, \pm 1$; $m_3 = 0, \pm 1$

求出最大的 L ，按求和一般规则 $L = 3$ 错！

如果 $L=3$ ，那么最大总轨道磁量子数是3，这要求 $m_1=m_2=m_3=1$ ，电子的四个量子数中，主量子数都是2，角量子数都是1，磁量子数也都是1，而自旋磁量子数又只能取 $\pm 1/2$ ，必定有两个电子的四个量子数完全相同，违背泡利不相容原理。

角动量求和的一般规则不是处处都适用的，对于电子、质子等自旋量子数为半整数的粒子，必须采用考虑了泡利不相容原理的其他方法。

光谱项： $2 \times \text{总自旋角量子数} + 1 \text{总轨道角量子数} = {}^{2S+1}L$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{静电}} \text{ 与 } \hat{M}_L^2, \hat{M}_{Lz}, \hat{M}_S^2, \hat{M}_{Sz} \text{ 对易}$$

$L=0, 1, 2, 3, 4$ 分别用符号 **S, P, D, F, G** 表示， $2S+1$ 直接用数值表示。对于总轨道角量子数为 L 的角动量， $m_L=0, \pm 1, \dots, \pm L$ ，对应了 $(2L+1)$ 种状态，同理，对于总自旋量子数 S ，对应了 $(2S+1)$ 种状态（称为自旋多重度）， $(2L+1) \times (2S+1)$ 为谱项 ${}^{2S+1}L$ 所对应的状态个数，一个光谱项对应的所有状态在一级近似下是简并的，即光谱项代表能级。

例： $L=1, S=1$ ，则光谱项就写为 3P ，共对应了 9 种状态，这 9 种状态在一级近似下能量相同。

光谱支项：将总角量子数 J 标在光谱项的右下角 $^{2S+1}L_J$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{静电}} + \hat{V}_{\text{旋轨}} \text{ 与 } \hat{M}_J^2, \hat{M}_{Jz} \text{ 对易}$$

总角量子数对应总角动量，是总轨道角动量与总自旋角动量的和。如果旋轨作用很小，则总轨道角动量和总自旋角动量几乎是独立的，采用 L - S 耦合就是合理的，即可以用角动量的一般求和规则计算 J ：

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

光谱支项代表精细能级，每一个光谱支项包含 $2J + 1$ 个不同状态，二级近似下这些状态是简并的。

例：对于谱项 3P ， $L=1$ ， $S=1$ ，含有9个不同状态，这些状态的能量在一级近似下相同，即谱项 3P 的简并度为9。考虑了旋轨耦合后，这9个简并态发生分裂。

由 L - S 耦合规则可得 $J=2,1,0$ ，光谱支项为 3P_2 ， 3P_1 ， 3P_0 ，即一级近似下简并度为9的能级 3P ，在二级近似下又分裂为三个能级 3P_2 ， 3P_1 ， 3P_0 ，其中 3P_2 含有 $2J+1=2\times 2+1=5$ 个不同状态，简并度5， 3P_1 含有3个不同状态，简并度3， 3P_0 不简并。

2.6.3 单电子原子的光谱项和原子光谱

1 氢原子光谱项的推引：以 $2p^1 \rightarrow 1s^1$ 为例

$2p^1$: $L = l = 1$ 表明有P谱项, $S = s = 1/2$, 光谱项为 2P , 再利用 L - S 耦合得到 $J = j = 1/2, 3/2$, 有两个光谱支项: $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$ 。 $j = 1/2$ 有两个分量 $m_j = \pm 1/2$, $j = 3/2$ 有四个分量 $m_j = \pm 1/2, \pm 3/2$ 。

$1s^1$: $L = l = 0$ 表明有S谱项, $S = s = 1/2$, 光谱项为 2S , 再利用 L - S 耦合得到 $J = j = 1/2$, 有一个光谱支项: $^2S_{1/2}$ 。 $j = 1/2$ 有两个分量 $m_j = \pm 1/2$ 。

2 氢原子 $2p^1 \rightarrow 1s^1$ 跃迁的光谱

不是任意两个能级间都可以产生谱线，只有满足一定条件的两个能级间才能发生电子跃迁，这个限制条件称为**选律**。

无外磁场或弱磁场中，氢原子发射光谱的选律：

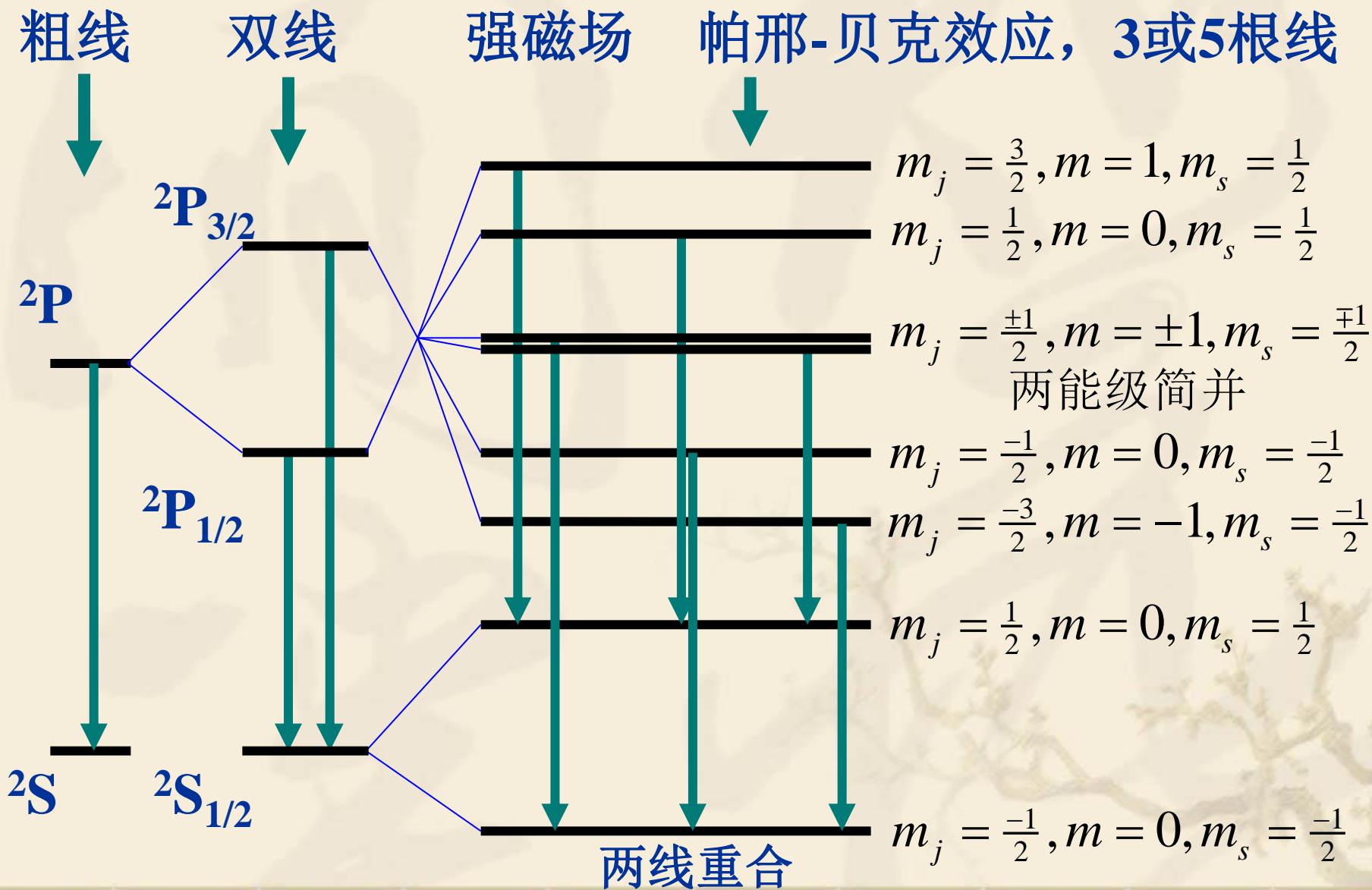
$$\Delta l = \pm 1; \quad \Delta j = 0, \pm 1;$$

$$\Delta m_j = 0, \pm 1 (\text{有外磁场时才有用})$$

如果加上强磁场，选律将发生变化，称为帕邢-贝克（**Paschen-Back**）效应，选律为：

$$\Delta m_s = 0; \quad \Delta m = 0, \pm 1$$

例：氢原子从 $2p^1$ 向 $1s^1$ 跃迁



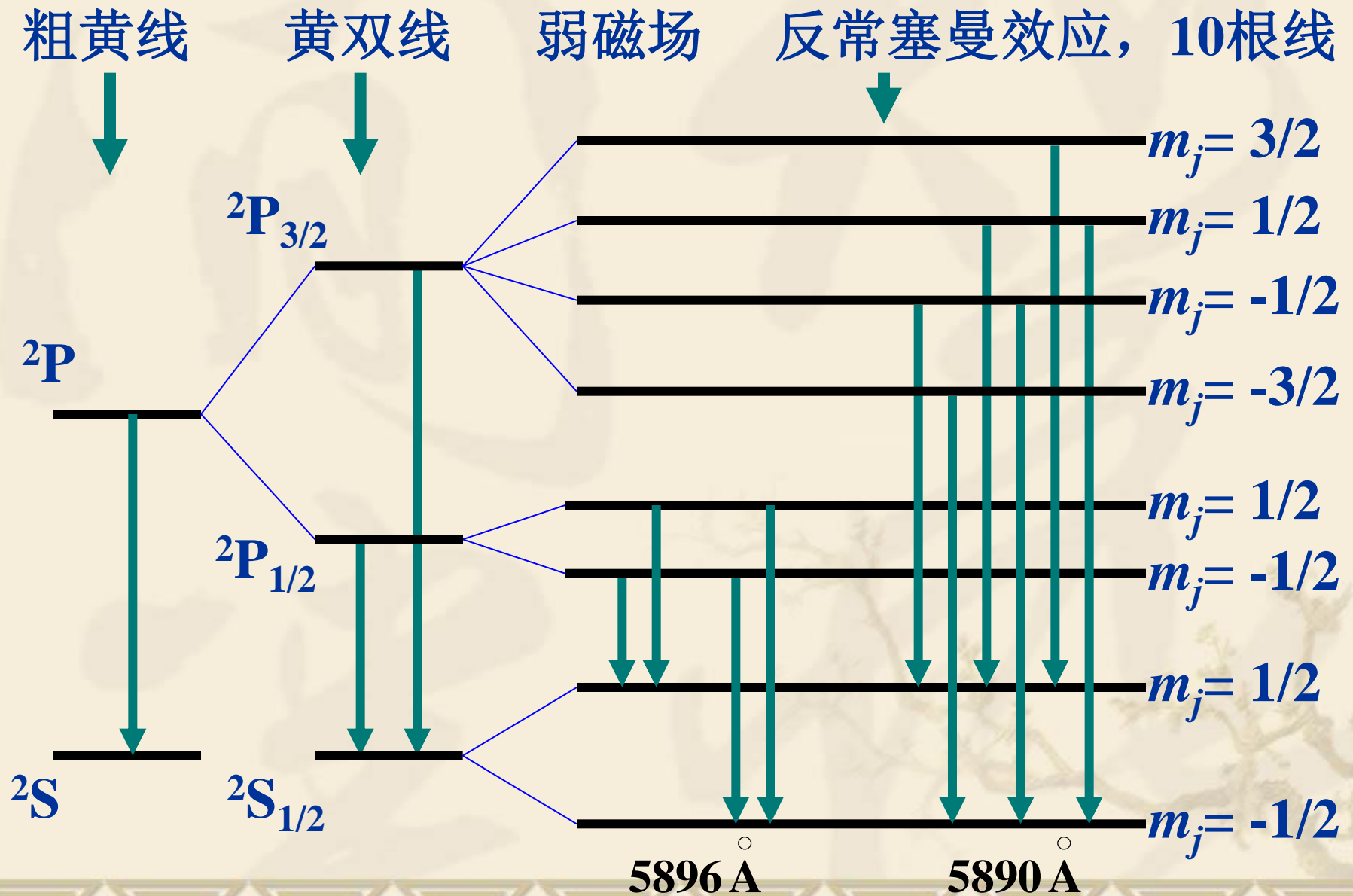
3 碱金属原子光谱

碱金属原子只有1个价电子，在普通的原子光谱中，只有价电子才会发生跃迁，其光谱与氢原子光谱类似，遵守相同的选律。

$$\Delta l = \pm 1; \quad \Delta j = 0, \pm 1;$$

$$\Delta m_j = 0, \pm 1 (\text{有外磁场时才有})$$

例：钠光谱黄线（从 $3p^1$ 向 $3s^1$ 跃迁）



2.6.4 多电子原子的光谱项

1 推算光谱项和光谱支项的一般步骤:

1 应用角动量求和的一般规则和泡利不相容原理求出所有可能的总轨道角量子数和总自旋量子数。

注：全充满的内层电子，其总轨道角动量和总自旋角动量正好为零，无需计算。例： $2p^6$ 轨道的六个电子，其总轨道磁量子数只能为零，则总轨道角量子数也为零，同理总自旋也为零。

2 应用 L - S 耦合规则求出所有可能的总角量子数。

3 应用洪特规则确定基组态各光谱项和光谱支项对应能级的高低。

不等价电子组态（必须掌握）：

不等价电子指电子的主量子数和角量子数至少有一个是不同的。此时，泡利不相容原理自动满足，只需按角动量求和一般规则求出 L 和 S 即可。

例：碳原子某激发态 $1s^22s^22p^13p^1$ ，满壳层电子不用算，开壳层电子的主量子数不同，泡利原理自动满足。 p 轨道的角量子数为1，根据求和规则：

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2| = 2, 1, 0 \Rightarrow D, P, S \text{ 谱项}$$

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2| = 1, 0$$

排列组合一下，得： 3D ， 1D ， 3P ， 1P ， 3S ， 1S 。

等价电子组态：

等价电子指电子的主量子数和角量子数都相同。我们必须考虑泡利不相容原理的影响。

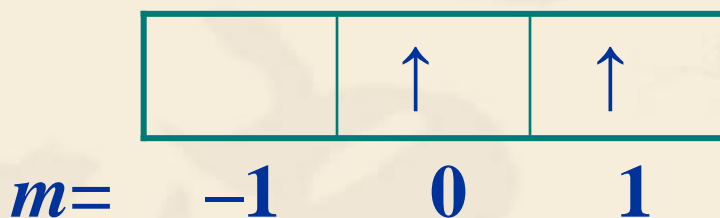
利用微观态可以推算等价电子组态的光谱项！

微观态：指原子中每个电子的四个量子数 n, l, m, m_s 都确定的状态。微观态由中心力场近似得到，是中心力场近似下的能量本征态，不是真正的能量本征态。由于微观态中每个电子的 m 和 m_s 都确定，因此每一个微观态具有确定的 $m_L = \sum_i m_i$ 和 $m_S = \sum_i m_{si}$ ，根据角动量的特点，可由 m_L 和 m_S 来推算 L 和 S 。

一个未充满壳层微观态的表示：主量子数和角量子数相同，舍去。可以直接在轨道图上填入电子，也可以用 m^\pm 表示电子的状态， m 是磁量子数， $+$ 表示自旋向上， $-$ 表示自旋向下。

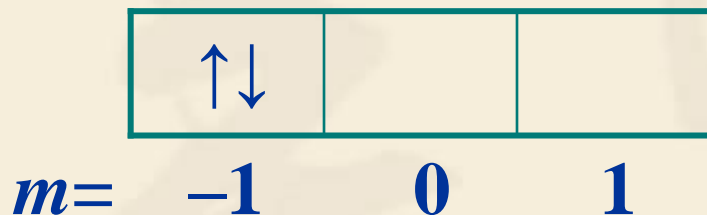
例：p轨道上的两个电子，p轨道有三个 p_{-1} , p_0 , p_1 。

用图表示



用符号表示

记为： 0^+1^+



记为： -1^+-1^-

例：碳 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，满壳层 $1s^2 2s^2$ 电子的微观态只有一种，外层 $2p^2$ 电子是等价电子，有多种微观态，如：

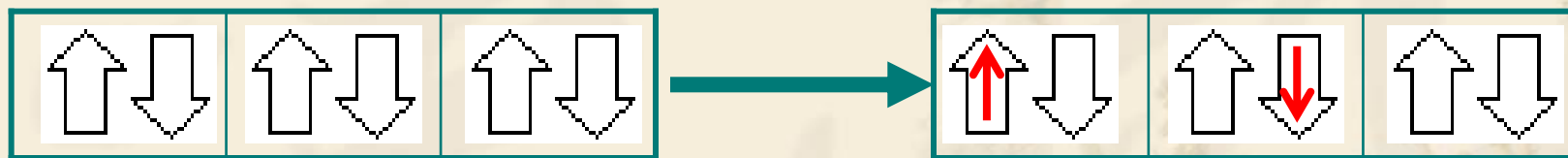


对于p轨道，一共有六个位置， p^2 的微观态相当于从六个位置里任选两个出来，例如：

微观态

↑	↓	
---	---	--

 相当于如下取法：



所以， p^2 的微观态共 $C_6^2 = 15$ 种，显然， p^4 的微观态与 p^2 是一一对应的，则它们的光谱项也是一样的。

了解一下：列表法推算等价电子组态的光谱项

以碳 $2p^2$ 为例：每一个微观态具有确定的 m_L 和 m_S ，按 m_L 和 m_S 将所有微观态在表中列出。

$m_S \backslash m_L$	-2	-1	0	1	2
-1	违不相容原理	-1 0⁻ 3P	-1 1⁻ 3P	1 0⁻ 3P	违不相容原理
0	-1 -1⁺ 1D	-1 0⁻ 1D -1 0⁺ 3P	-1 1⁻ 1D -1 1⁺ 3P 0 0⁻ 1S	1 0⁻ 1D 1 0⁺ 3P	1 1⁺ 1D
1	违不相容原理	-1 0⁺ 3P	-1 1⁺ 3P	1 0⁺ 3P	违不相容原理

了解一下：列表法推算等价电子组态的光谱项

-1	0	1	m_L	m_S	
$\uparrow\downarrow$			-2	0	$1D$
	$\uparrow\downarrow$		0	0	$1D$
		$\uparrow\downarrow$	2	0	$1D$
\uparrow	\uparrow		-1	1	$3P$
\uparrow		\uparrow	0	1	$3P$
	\uparrow	\uparrow	1	1	$3P$
\downarrow	\downarrow		-1	-1	$3P$
\downarrow		\downarrow	0	-1	$3P$
	\downarrow	\downarrow	1	-1	$3P$
\downarrow	\uparrow		-1	0	$1D$
\uparrow	\downarrow		-1	0	$3P$
\downarrow		\uparrow	0	0	$3P$
\uparrow		\downarrow	0	0	$1S$
	\uparrow	\downarrow	1	0	$1D$
	\downarrow	\uparrow	1	0	$3P$

m_L 最大为2，说明 $L=2$ ，有D谱项，但是 $m_L=2$ 时， m_S 只有零，则 $S=0$ ， $1D$ ，微观态中 $m_L=2$ ， $m_S=0$ 属于 $1D$

$L=2$ 有5个取向，微观态中有5个属于 $1D$ ，他们分别是 $m_L=0, \pm 1, \pm 2$ 及 $m_S=0$

余下的微观态中， m_L 最大为1，说明 $L=1$ ，有P谱项，当 $m_L=1$ 时， m_S 最大为1，则 $S=1$ ， $3P$ ，微观态中 $m_L=1$ ， $m_S=1$ 属于 $3P$

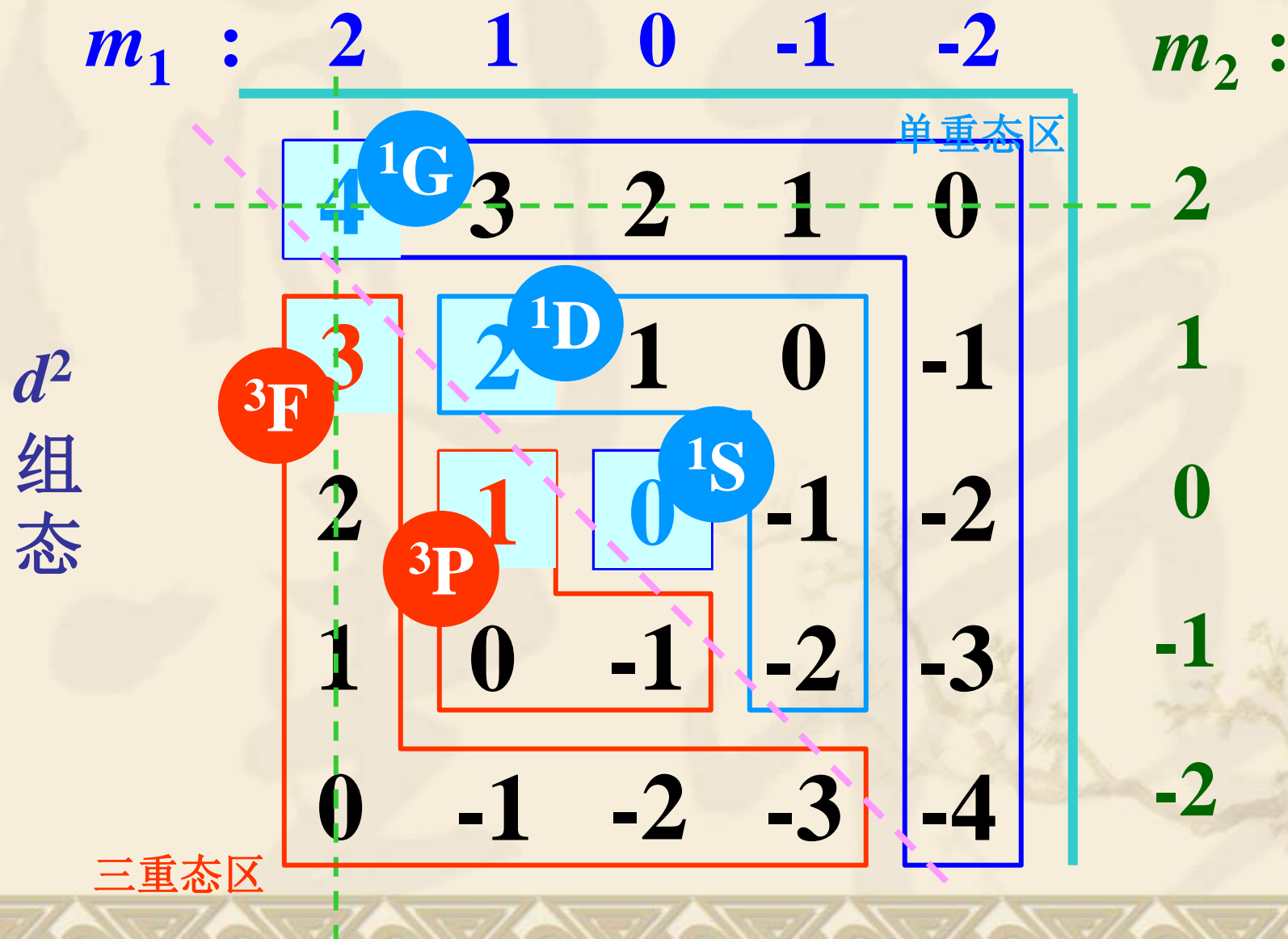
$L=1$ 有3个取向， $S=1$ 也有3个取向，微观态中有9个属于 $3P$ ，他们分别是 $m_L=0, \pm 1$ 及 $m_S=0, \pm 1$

最后剩下一个微观态， $L=S=0$ ， $1S$

1. 中心力场近似下求解薛定谔方程得零级近似解，即组态。碳原子的基组态是 $2p^2$ ，含15个微观态，这些微观态能量相同，即零级近似能级的简并度为15。
2. 对中心力场近似做一级修正，得3个光谱项： 1D 、 3P 、 1S ，即零级近似下简并度为15的能级做了一级修正后分裂成3个能级，其中 1D 简并度为5、 3P 简并度为9、 1S 不简并。
3. 考虑旋轨作用，由 L - S 耦合规则，得光谱支项：
 1D : $L=2, S=0, J=2$; 1D_2
 3P : $L=1, S=1, J=2, 1, 0$; $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$
 1S : $L=0, S=0, J=0$; 1S_0
考虑旋轨作用后， 3P 谱项又分裂为3个能级。

了解一下：两个等价电子组态光谱项简单算法

以 d^2 为例：



2 多电子原子的能级以及谱项能级高低的判断

光谱项对应的能级

光谱项代表不考虑相对论效应的“粗”能级，按Hund第一规则，可判断光谱项能级高低。

洪特第一规则： S 最大时能量最低； S 相同，则 L 大时能量低。

例： p^2 组态的谱项中， 3P 能量最低， 1D 次之， 1S 最高。

光谱支项对应的能级

在光谱项基础上加上轨道与自旋相互作用，则光谱项有可能分裂成多个光谱支项，按Hund第二规则，可判断光谱支项能级高低。

洪特第二规则： S 与 L 均相同，当电子数少于或正好半充满， J 越小能量越低；多于半充满， J 越大能量越低。

洪特规则是一个经验规则，对于较轻原子并且由基组态导出的光谱项比较准确，对于较重的原子或者由激发态导出的光谱项不准确！

多电子原子光谱的选择律：

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0, \pm 1 (\text{不能从 } L = 0 \text{ 至 } L = 0, \text{ 单电子 } \Delta L = \pm 1)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 (\text{不能从 } J = 0 \text{ 至 } J = 0)$$

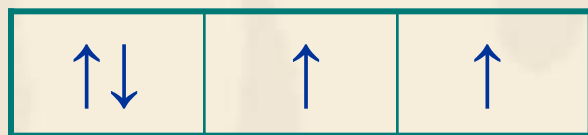
$$\Delta m_J = 0, \pm 1 (\text{当 } \Delta J = 0, \text{ 不能从 } m_J = 0 \text{ 至 } m_J = 0)$$

例：前面举的钠原子光谱黄线满足上述选律，而在强磁场中的氢原子光谱则不满足。

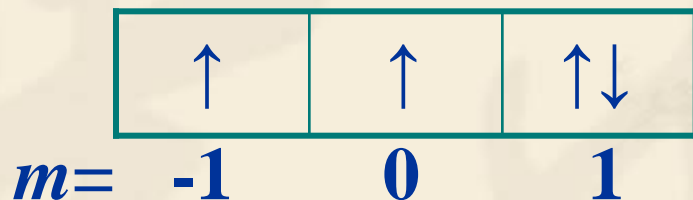
3 基态（能量最低）光谱项

例：求氧原子基态光谱项和光谱支项。

解：基态指能量最低的态。根据洪特第一规则，如下排自旋的方式可以使 m_s 最大，从而得最大 $S=1$ 。



2p的三个轨道的磁量子数分别为-1, 0, 1，根据洪特第一规则，将上述**确定了自旋**的电子如下排布，可以得最大的 m_L ，从而得最大的 $L=1$ 。 3P



由 L - S 耦合得 $J=0,1,2$ ，据洪特第二规则， $J=2$ ， 3P_2 。

小结：组态、光谱项、光谱支项与能级的关系

由中心力场近似得到组态，组态的精度不足以解释光谱实验；

在组态基础上，完整考虑静电作用，可得一个或多个光谱项，一个光谱项对应一个“粗”能级；

在光谱项基础上，进一步考虑旋轨作用，可得一个或多个光谱支项，每个光谱支项对应一个“精细”能级；在有外加磁场时，由于总角动量有多种取向，光谱支项所代表的“精细”能级还要发生分裂。

推算光谱项是为了部分表示出真实的能量本征态以解读光谱实验。