

变形题例讲解

一. 能级跃迁中有无中间态 (直接或间接) 的问题

例1. 钙原子 ($Z=20$) 基态的电子组态是 $4s4s$, 若其中一个电子被激发到 $5s$ 态 (中间有 $3d$ 和 $4p$ 态), 当它由 $4s5s$ 组态向低能态直至基态跃迁时, 可产生哪些光谱跃迁? 画出能级跃迁图 (钙原子能级属 LS 耦合, 三重态为正常次序)。

例1. [解]: 要点分析(带间接跃迁)

可能的原子态:

$4s4s$: $1S_0$;

$4s3d$: $1D_2$ 、 $3D_{3,2,1}$;

$4s4p$: $1P_1$ 、 $3P_{2,1,0}$;

$4s5s$: $1S_0$ 、 $3S_1$ 。

能级跃迁图:

练习1. 由状态 $2p3p\ ^3P$ 到 $2s2p\ ^3P$ 的辐射跃迁:

- A. 可产生9条谱线; B. 可产生7条谱线;
C. 可产生6条谱线; D. 不能发生。

练习1解.

要点分析: 是双电子系统直接跃迁问题. C (由 $^3P_2 \rightarrow ^3P_2$; $^3P_1 \rightarrow ^3P_1$; $^3P_0 \rightarrow ^3P_0$ 除外可得)。

例2. 镁原子 ($Z=12$) (1) 画出镁原子基态和 $3s3p, 3s4s, 3s4p$ 组态所形成的原子态的能级示意图 (标明 $^1S_0, ^3S_1, ^1P_1, ^3P_{2,1,0}, ^1D_2, ^3D_{3,2,1}, ^1F_3, ^3F_{4,3,2}, ^1G_4, ^3G_{4,3,2}, ^1H_5, ^3H_{5,4,3}, ^1I_6, ^3I_{8,7,6}, ^1J, ^3J$)

耦合下的光谱符号) ; (2) 在能级图上标出一种允许跃迁, 一种禁戒跃迁, 一条能产生正常塞曼效应的谱线, 一条能产生反常塞曼效应的谱线。

例2题.解::



(1) 能级图

基态 $3s3s \ ^1S_0$;

$3s3p \ ^1P_1, \ ^3P_{2,1,0}$;

$3s4s \ ^1S_0, \ ^3S_1$;

$3s4p \$, ;

(2) 范例

允许跃迁如: ;

禁戒跃迁如: ($0 \rightarrow 0$ 除外; 因宇称不守恒) ;

反常塞曼效应如:

;

正常塞曼效应如:

二.最低能态问题(注意洪特定则,正常和倒转次序;朗德间隔)

例1. 依***L-S***耦合法则, ***np*⁴**电子组态可形成哪些原子态?其中哪个态的能量最低?

解:对于***np*⁴**的原子态同***np*²**的原子态完全一样,但需考虑用洪特定则时用补充规定。

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

依***L-S***耦合原则, $L=l_1+l_2, l_1+l_2-1, \dots |l_1-l_2|=2,1,0$

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

对于***np*²**来说, ***n, l***已经相同, 考虑泡利不相容原理, 只有***m_s, m_l***不能同时相同的原子态才存在; 即只有满足斯莱特方法的原子态才存在, 用斯莱特方法分析, 原子态反映***SL***的状态, 它包含***SL***所有投影, 可能的原子态应有: (注: 排表时不能写出***M_L, M_S***为负值的哪些电子分布, 可以证明, 它们不能出现新的状态)

$$L=2, S=0 \quad \text{?}$$

$$L=1, S=1 \quad \text{?}$$

$$L=0, S=0 \quad \text{?}$$

$$L=2, S=1 \quad n, l, m_l, m_s \text{ 都相同} \quad \text{?} \quad \text{不存在}$$

$$L=1, S=0 \quad n, l, m_l, m_s \text{ 有几个相同态都满足, 不符合泡利原理.}$$

$$L=0, S=1 \quad n, l, m_l, m_s \text{ 都相同} \quad \text{?} \quad \text{同科不存在}$$

后面几个态不符合泡利原理, 即不存在.

基态分析: 对***np*⁴**电子来说, 是同科电子, 根据洪特附加倒转次序定则, ***S***值最大, ***J***值最大的 **?** 为基态.

例2: 间隔定则知道, 某三重态的两能级间隔之比是**4:3**, $S = (\quad)$.

A.1 B.2 C.3 D.4

三. 选择定则问题

(1) 圆轨道运动的选择定则 $\Delta n = \text{整数}$

(2) 单电子体系的选择定则 $\Delta l = \pm 1; \Delta j = 0, \pm 1$

(3) 多电子体系的选择定则 $\Delta S = 0; \Delta l = 0, \pm 1; \Delta j = 0, \pm 1 (0 \rightarrow 0 \text{ 除外})$