

### 第五章习题 1, 2 参考答案

5-1 氦原子中电子的结合能为  $24.5\text{eV}$ , 试问: 欲使这个原子的两个电子逐一电离, 外界必须提供多少能量?

解: 第一个电子电离是所需的能量为电子的结合能, 即:  $E_1 = 24.5\text{eV}$

第二个电子电离过程, 可以认为是类氢离子的电离, 需要的能量为:

$$E_2 = h\nu = RhcZ^2\left(\frac{1}{1} - \frac{1}{n_\infty}\right) = E_\infty = RhcZ^2 = 2^2 \times 13.6\text{eV} = 54.4\text{eV}$$

所以两个电子逐一电离时外界提供的能量为:

$$E = E_1 + E_2 = 24.5\text{eV} + 54.4\text{eV} = 78.9\text{eV}$$

5-2 计算 $^4D_{3/2}$ 态的 $L \cdot S$ . (参阅 4. 4. 205)

分析要点: $L$ 与 $S$ 的点积, 是两矢量的点积, 可以用矢量三角形的方法, 用其他矢量的模来表示; 也可以求出两矢量模再乘其夹角的余弦.

解: 依题意知,  $L=2$ ,  $S=3/2$ ,  $J=3/2$

$$J=S+L$$

$$J^2=S^2+L^2+2S \cdot L$$

据:

$$\begin{aligned}\overline{L \cdot S} &= \frac{1}{2}[J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)]\hbar^2 \\ &= \frac{1}{2}\left[\frac{3}{2}\left(\frac{3}{2}+1\right) - \frac{3}{2}\left(\frac{3}{2}+1\right) - 2(2+1)\right]\hbar^2 \\ &= -3\hbar^2\end{aligned}$$

5-3 对于 $S=1/2$ , 和 $L=2$ , 试计算 $L \cdot S$ 的可能值.

要点分析: 矢量点积解法同 5-2.

解: 依题意知,  $L=2$ ,  $S=1/2$

可求出 $J=L \pm 1/2=2 \pm 1/2=3/2, 5/2$ 有两个值.

因此当 $J=3/2$ 时有:

据:

$$\begin{aligned}\overline{L \cdot S}_{\frac{3}{2}} &= \frac{1}{2}[J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)]\hbar^2 \\ &= \frac{1}{2}\left[\frac{3}{2}\left(\frac{3}{2}+1\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) - 2(2+1)\right]\hbar^2 \\ &= -\frac{3}{2}\hbar^2\end{aligned}$$

而当  $J=5/2$  时有:

据:

$$\begin{aligned}\overline{L \cdot S}_{\frac{5}{2}} &= \frac{1}{2}[J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)]\hbar^2 \\ &= \frac{1}{2}\left[\frac{5}{2}\left(\frac{5}{2}+1\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) - 2(2+1)\right]\hbar^2 \\ &= \hbar^2\end{aligned}$$

故可能值有两个:  $-\frac{3}{2}\hbar^2, \hbar^2$

5-4 试求 $^3F_2$ 态的总角动量和轨道角动量之间的夹角。(参阅 4. 3. 302)

解: 总角动量  $P_J = \sqrt{J(J+1)}\hbar$  (1)

轨道角动量  $P_L = \sqrt{L(L+1)}\hbar$  (2)

自旋角动量  $P_S = \sqrt{S(S+1)}\hbar$  (3)

三者构成矢量三角形, 可得:  $P_S^2 = P_L^2 + P_J^2 - 2|P_L||P_J|\cos(P_L \cdot P_J)$

$$\Rightarrow \cos(P_L P_J) = \frac{P_L^2 + P_J^2 - P_S^2}{2|P_L||P_J|} \quad (4)$$

把(1) (2) (3) 式代入(4)式:

得 
$$\cos(P_L P_J) = \frac{L(L+1)\hbar^2 + J(J+1)\hbar^2 - S(S+1)\hbar^2}{2\sqrt{L(L+1)}\hbar\sqrt{J(J+1)}\hbar}$$

对 $^3F_2$ 态  $S=1$   $L=3$   $J=2$  代入上式得:

$$\cos(P_L P_J) = 0.9428 \Rightarrow \theta = 19^\circ 28'$$

5-5 在氢、氦、锂、铍、钠、镁、钾和钙中, 哪些原子会出现正

常塞曼效应?为什么?

解: 正常塞曼效应的条件是,  $S=0$ , 即  $2S+1=1$  是独态, 也即电子为偶数并形成独态的原子, 才能有正常的塞曼效应.

依据条件, 氦、铍、镁、钙会出现正常塞曼效应。

5-6 假设两个等效的  $d$  电子具有强的自旋-轨道作用, 从而导致  $j-j$  耦合, 试求它们总角动量的可能值. 若它们发生  $L-S$  耦合, 则它们总角动量的可能值又如何? 在两种情况下, 可能的状态数目及相同  $J$  值出现的次数是否相同?

5-7 依  $L-S$  耦合法则, 下列电子组态可形成哪些原子态? 其中哪个态的能量最低?

(1)  $np^4$ ; (2)  $np^5$ ; (3)  $nd(n'd)$ .

解: (1) 对于  $np^4$  的原子态同  $np^2$  的原子态完全一样。

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

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)

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

$$L=1, S=1 \quad {}^1D_2$$

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

$$L=2, S=1 \quad n, l, m_l, m_s \text{ 都相同 } {}^3D_{3,2,1} \text{ 不存在}$$

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

$$L=0, S=1 \quad n, l, m_l, m_s \text{ 都相同 } {}^3S_1 \text{ 同科不存在}$$

后面几个态不符合泡利原理, 即不存在.

基态分析: 对  $np^2$  电子来说, 是同科电子, 根据洪特定则, 自旋  $S=1$  时, 能

量最低, 即  $s_1 = s_2 = 1/2$ .  $m_l m_s$  都相同, 那么只有  $m_l$  不同,  $L \neq 2, L \neq 0$ , 只有  $L=1$ . 2 个P电子组合, 按正常次序,  $J$ 取最小值 1 时能量最低, 基态应是  $^3P_0$ .

(2) 同理, 对于  $np^5$  的原子态同  $np^1$  的原子态完全一样。

有  $L=1, S=1/2$

原子态  $^2P_{3/2, 1/2}$

基态  $^2P_{1/2}$  如硼, 铝, 钾等

3) 对于  $nd(n'd)$ , 由于电子为非同科电子, 其原子态可以全部计算。

依L-S耦合原则,  $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2| = 4, 3, 2, 1, 0$

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

其组合的原子态有:

$L=4, S=0 \quad J=4$

$L=3, S=0 \quad J=3$

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

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

$L=0, S=0 \quad J=0$

$L=4, S=1 \quad J=5, 4, 3$

$L=3, S=1 \quad J=4, 3, 2$

$L=2, S=1 \quad J=3, 2, 1$

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

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

所以有:  $^1S_0, ^1P_1, ^1D_2, ^1F_3, ^1G_4, ^3S_1, ^3P_{2,1,0}, ^3D_{3,2,1}, ^3F_{4,3,2}, ^3G_{5,4,3}$ .

基态:  $S$  最大,  $L$  最大,  $J$  最小. 应为:  $^3G_5$ , 两非同科  $d$  电子此种情况很少见. 常见的为同科  $p, d, f$  电子.

5-8 铍原子基态的电子组态是  $2s^2$ , 若其中有一个电子被激发到  $3p$  态, 按  $L-S$  耦合可形成哪些原子态? 写出有关的原子态的符号. 从这些原子态向低能态跃迁时, 可以产生几条光谱线? 画出相应

的能级跃迁图。若那个电子被激发到  $2p$  态，则可能产生的光谱线又为几条？

解： 1.  $2s2s$  电子组态形成的原子态

$$\because s_1=s_2=1/2 \quad l_1=l_2=0 \quad l=l_1 \pm l_2=0$$

$$S_1=s_1+s_2=1 \quad S_2=s_1-s_2=0$$

$$J=L+S$$

$$J_1=L+S_1=0+1=1 \quad J_2=L+S_2=0+0=0$$

$\because 2s2s$  形成的原子态有  $^3S_1$ ,  $^1S_0$  四种原子态。由于为同科电子，所以只存在  $^1S_0$  一种原子态。

2.  $2s3p$  电子组态形成的原子态

$$\because s_1=s_2=1/2 \quad l_1=0 \quad l_2=1 \quad l=l_1 \pm l_2=1$$

$$S_1=s_1+s_2=1 \quad S_2=s_1-s_2=0$$

$$J=L+S$$

$$J_1=L+S_1=2,1,0 \quad J_2=L+S_2=1+0=1$$

$2s3p$  形成的原子态有  $^3P_{2,1,0}$ ,  $^1P_0$  四种原子态。

$\because$  同理  $2s2p$  形成的原子态有  $^3P_{2,1,0}$ ,  $^1P_0$  四种原子态。

3.  $2s2s$ ,  $2s3p$  形成的原子态的能级跃迁图

根据  $L-S$  耦合的跃迁选择定则，可产生的光谱线如图所示。



5-9 证明：一个支壳层全部填满的原子必定具有  $^1S_0$  的基态。

证：例如  $np$  闭合壳层，允许安排  $l=1$  的六个电子，这六个电子轨道角动

量和自旋角动量以及它们在空间方向规定, 按泡利原理, 可列表:

| $n$ | $l$ | $m_l$ | $m_s$ |
|-----|-----|-------|-------|
| $n$ | 1   | 1     | 1/2   |
| $n$ | 1   | 1     | -1/2  |
| $n$ | 1   | 0     | 1/2   |
| $n$ | 1   | 0     | -1/2  |
| $n$ | 1   | -1    | 1/2   |
| $n$ | 1   | -1    | -1/2  |

$$M_L = \sum M_{li} = M_{l1} + M_{l2} + M_{l3} + M_{l4} + M_{l5} + M_{l6} = 1 + 1 + 0 + 0 + (-1) + (-1) = 0$$

$$M_S = \sum M_{si} = M_{s1} + M_{s2} + M_{s3} + M_{s4} + M_{s5} + M_{s6}$$

$$= 1/2 + (-1/2) + 1/2 + (-1/2) + 1/2 + (-1/2) = 0$$

$M_L = 0, M_S = 0, M_J = 0$ , 所以原子态应为 $^1S_0$ . 题意得证.

5-10 依照 $L-S$ 耦合法则,  $(nd)^2$ 组态可形成哪几种原子态? 能量最低的是哪个态? 并依此确定钛原子的基态. (求基态时, 不能有重复原子态)

解: 方法一 1. 对于 $(nd)^2$ 组态可形成的原子态有

$$s_1 = s_2 = 1/2 \quad l_1 = l_2 = 2 \quad l = l_1 \pm l_2 = 4, 3, 2, 1, 0$$

$$S_1 = s_1 + s_2 = 1 \quad S_2 = s_1 - s_2 = 0$$

$$J = L + S$$

(1)  $J_1 = L + S_1$  ( $L=4, J_1=5, 4, 3$  同科时不存在); ( $L=3, J_1=4, 3, 2$ ); ( $L=2, J_1=3, 2, 1$  同科时不存在) ( $L=1, J_1=2, 1, 0$ ) ( $L=0, J_1=1$ )

分别对应于 $^3G_{5, 4, 3}$ ;  $^3F_{4, 3, 2}$ ;  $^3D_{3, 2, 1}$ ;  $^3P_{2, 1, 0}$ ;  $^3S_1$ ;

$$(2) J_2 = L_2 + S_2 = L_2 + 0 \quad 4, 3, 2, 1, 0$$

分别对应于 $^1G_4$ ;  $^1F_3$ ;  $^1D_2$ ;  $^1P_1$ ;  $^1S_0$ ;

两者合起来共 18 (20 考虑 $^3S_1$ 为三个) 个原子态。

(3) 符合泡利原理的原子态分析

类比前题: 考虑到 $ndnd$ 是同科电子组合, 同科电子时 $^3S_1(n, 2, 0, 1/2)$ 不符合泡利原理, 不存在.  $^3G_{5, 4, 3}, (n, 2, 2, 1/2), ^3D_{3, 2, 1}(n, 2, 1, 1/2),$

$P_1, {}^1F_3(n, 2, (2, 1) (-1/2, +1/2))$  全同粒子. 与  ${}^1G$  的投影态重复等 (P223).

所以形成的原子态中并只存在  ${}^1S, {}^1D, {}^1G, {}^3P, {}^3F$  共 9 个可能态。

2. 按照洪特能量定则,  $S$  大的能级低,  $l$  大的能量低,  ${}^3F_{4, 3, 2}$  的能量较低。

按照洪特的附加定则, 同一  $l$  情况下, 同科电子在壳层电子数不超过半数的情况下,  $J$  小的能级较低, 因而  ${}^3F_2$  状态能级最低。

3. 对于钛原子  ${}_{22}\text{Ti}$ , 原子外有 22 个电子, 按照壳层填充理论, 其电子组态为

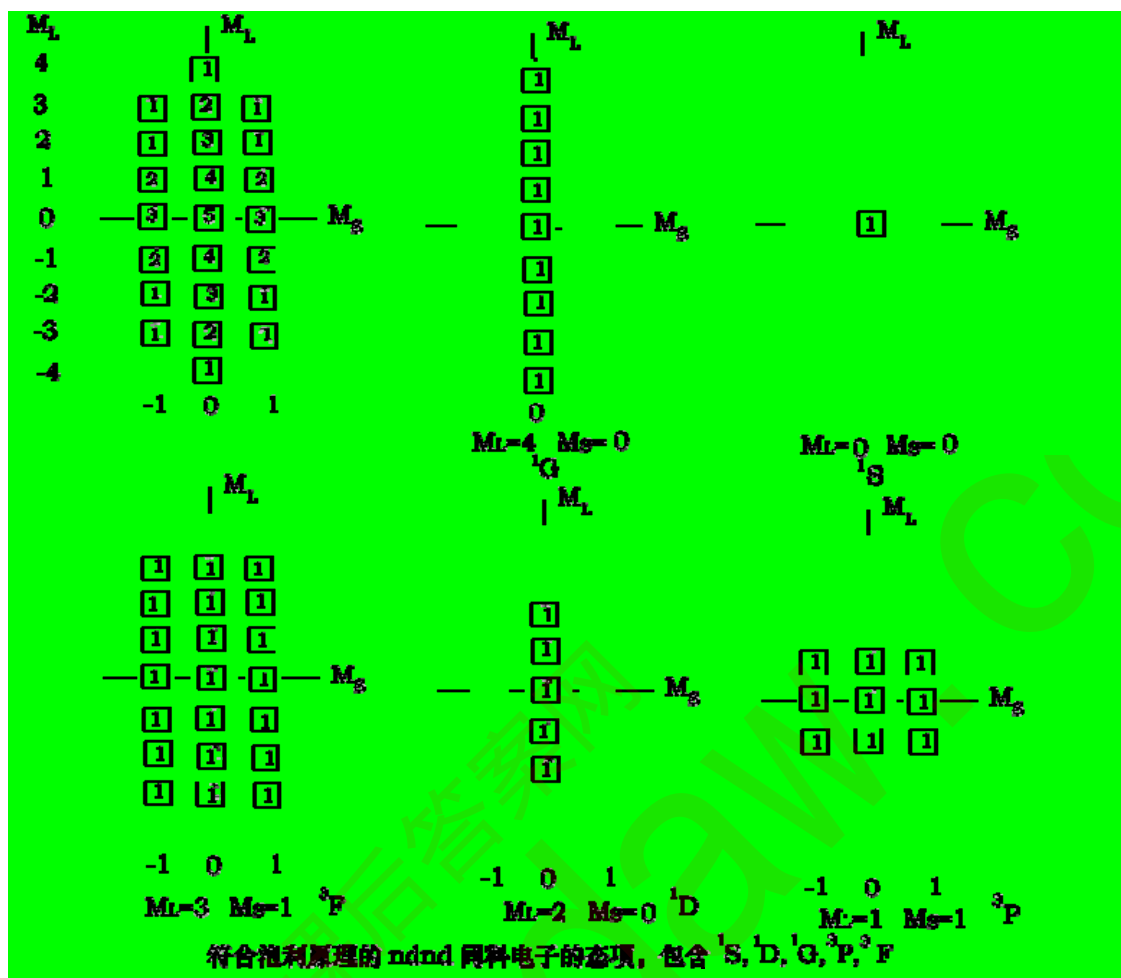
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ , 所以钛原子恰好对应  $ndnd$  组态。其基态为  ${}^3F_2$ 。

解: 方法二 直接按斯莱特方法进行分析。

1.  $\because S=1, 0 \quad L=4, 3, 2, 1, 0$

2. 按其在  $Z$  方向的投影关系, 列出  $ndnd$  电子的可能组态表; (略)

3. 考虑到它们在  $Z$  方向的投影关系, 可做出斯莱特图



利用斯莱特图，可确定 $ndnd$ 同科电子的原子态为 $^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F$ 。

从上面的分析中我们知道,我们找到的原子态是不考虑投影的,即其它投影的情况包含在这些态中.

## 第五章习题 11, 12 参考答案

5-11 一束基态的氦原子通过非均匀磁场后,在屏上可以接受到几束?在相同条件下,对硼原子,可接受到几条?为什么?

解：氦原子处于基态时电子组态为  $1s1s$

其中  $n_1=1$      $n_2=1$      $l_1=0$      $l_2=0$      $s_1=s_2=\frac{1}{2}$

所以:  $s = s_1 - s_2 = 0$   $L=0$  故原子态为  $^1S_0$  所以  $J=0$

原子束通过非均匀磁场后在屏上可接收到的束数为  $(2J+1)$  条

所以一束基态的氢原子通过非均匀磁场后,在屏上可以接受到一束.

而硼原子的电子组态为  $1s^2 2s^2 2p^1$  则  $2p$  态未滿:  $L=1$

所以  $m_l = -1$      $m_s = \frac{1}{2}$      $s = \frac{1}{2}$



形成的原子态为:  $J = |m_l + m_s| = \frac{1}{2}$

在相同条件下硼原子可接收到两条。

5-12 写出下列原子的基态的电子组态, 并确定它们的基态:  ${}_{15}\text{P}$ ,  ${}_{16}\text{S}$ ,  ${}_{17}\text{Cl}$ ,  ${}_{18}\text{Ar}$ 。

解: 1.  ${}_{15}\text{P}$ 的电子组态  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$  同科电子  $3p^3$ 的原子态为  ${}^4\text{S}$ ,  ${}^2\text{P}^2\text{D}$ , 依洪特定则,  $S$ 大时能级低. 此时, 虽表明是四重态, 其实, 也只有一个态, 其  $J=3/2$ , 由于只有此一个值, 故下脚标不标. 其基态为  ${}^4\text{S}$ .

2.  ${}_{16}\text{S}$ 的电子组态  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$  同科电子  $3p^4$ 的原子态为  ${}^1\text{S}$ ,  ${}^3\text{P}$ ,  ${}^1\text{D}$ , 依洪特定则, 不满壳层电子数为 4, 电子数超过闭壳层一半,  $L$ 相同时其  $J$ 大的为基态, 此时 3 态  ${}^2\text{P}_0$ ,  ${}^2\text{P}_1$ ,  ${}^2\text{P}_2$  基态为  ${}^3\text{P}_2$ .

其基态为  ${}^3\text{P}$ .

3.  ${}_{17}\text{Cl}$ 的电子组态  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$  同科电子  $3p^5$ 的原子态为  ${}^2\text{P}$ , 依洪特定则, 不满壳层电子数为 5, 电子数超过闭壳层一半,  $L$ 相同时其  $J$ 大的为基态, 此时两态  ${}^2\text{P}_{1/2}$ ,  ${}^2\text{P}_{3/2}$  基态为  ${}^2\text{P}_{3/2}$ .

4.  ${}_{18}\text{Ar}$ 的电子组态  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  满壳层时, 原子的基态为  ${}^1\text{S}$ .

第五章习题 13, 14 参考答案

5-13 一束基态的氢原子通过非均匀磁场后, 在屏上可以接受到几束?

在相同条件下, 对硼原子, 可接受到几条? 为什么?

解: 氢原子处于基态时电子组态为  $1s1s$

$$\text{其中 } n_1 = 1 \quad n_2 = 1 \quad l_1 = 0 \quad l_2 = 0 \quad s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$$

所以:  $s = s_1 - s_2 = 0 \quad L=0$  故原子态为  ${}^1\text{S}_0$  所以  $J=0$

原子束通过非均匀磁场后在屏上可接收到的束数为  $(2J+1)$  条

所以一束基态的氢原子通过非均匀磁场后, 在屏上可以接受到一束.

而硼原子的电子组态为  $1s^2 2s^2 2p^1$  则  $2p$  态未满足:  $L=1$

$$\text{所以 } m_l = -1 \quad m_s = \frac{1}{2} \quad s = \frac{1}{2}$$

形成的原子态为:  $J = |m_l + m_s| = \frac{1}{2}$

在相同条件下硼原子可接收到两条。

5-14 写出下列原子的基态的电子组态, 并确定它们的基态:  $_{15}\text{P}$ ,  $_{16}\text{S}$ ,

$_{17}\text{Cl}$ ,  $_{18}\text{Ar}$ 。

解: 1.  $_{15}\text{P}$ 的电子组态  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$  同科电子  $3p^3$ 的原子态为  $^4\text{S}, ^2\text{P}^2\text{D}$ , 依洪特定则,  $S$ 大时能级低. 此时, 虽表明是四重态, 其实, 也只有一个态, 其 $J=3/2$ , 由于只有此一个值, 故下脚标不标. 其基态为 $^4\text{S}$ .

2.  $_{16}\text{S}$ 的电子组态  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$  同科电子  $3p^4$ 的原子态为  $^1\text{S}, ^3\text{P}, ^1\text{D}$ , 依洪特定则, 不满壳层电子数为 4, 电子数超过闭壳层一半,  $L$ 相同时其 $J$ 大的为基态, 此时 3 态 $^2\text{P}_0, ^2\text{P}_1, ^2\text{P}_2$ 基态为 $^3\text{P}_2$ .

其基态为