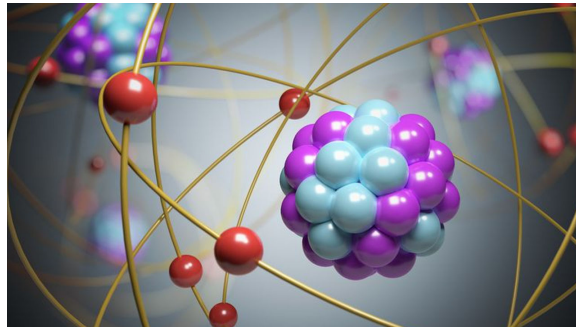
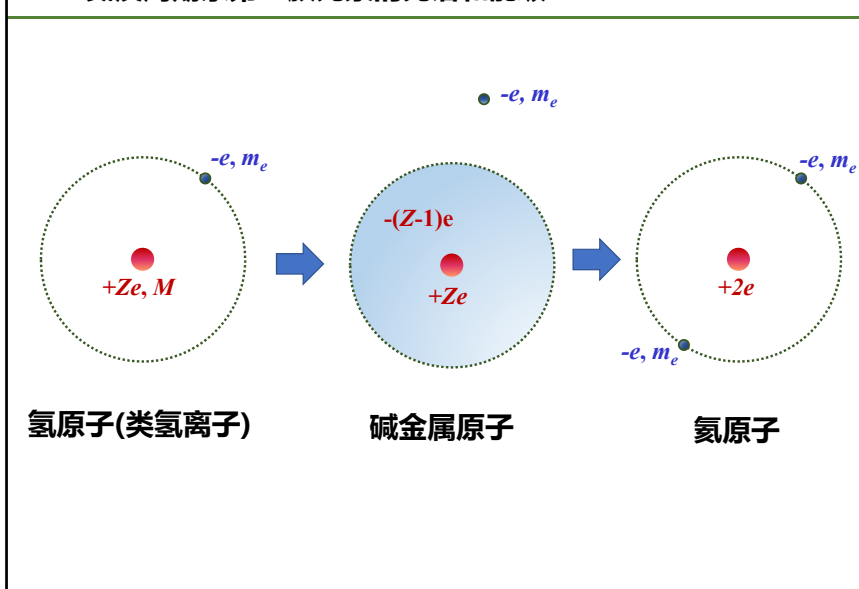


第五章 多电子原子



1. 氢及周期系第二族元素的光谱和能级

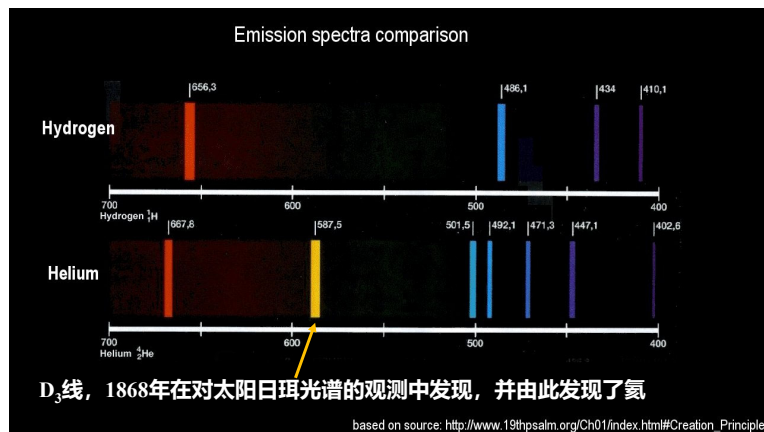


通过前几章的学习，我们已经知道了单电子和具有一个价电子的原子光谱及其规律，同时对形成光谱的能级作了比较详细的研究。弄清了光谱精细结构以及能级双层结构的根本原因-**电子的自旋**。碱金属原子的原子模型可以描述为：原子实+一个价电子

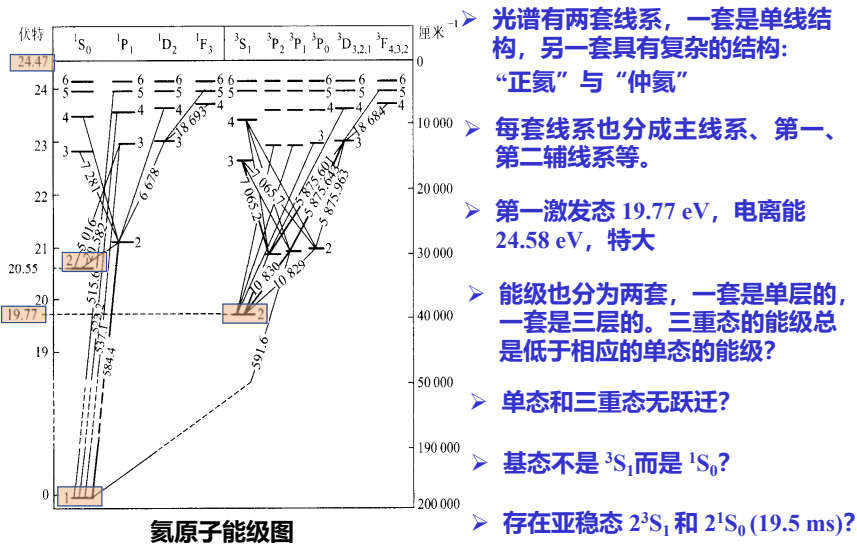
这个价电子在原子中所处的状态, n, l, j, M_j 决定了碱金属的原子态 $n^{2s+1}L_j$ ，而价电子在不同能级间的跃迁，便形成了碱金属原子的光谱。

可见,价电子在碱金属原子中十分重要。多电子原子是指最外层有不只一个价电子，换句话说，舞台上不是一个演员唱独角戏，而是许多演员共演一台戏，那么这时情形如何，原子的能级和光谱是什么样的呢？

1. 氦及周期系第二族元素的光谱和能级



1. 氦及周期系第二族元素的光谱和能级



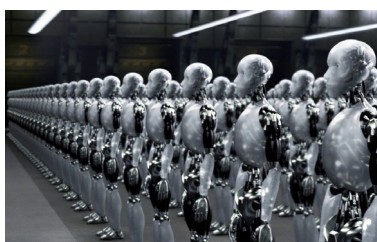
1. 氦及周期系第二族元素的光谱和能级

5

2. 泡利原理 – 全同粒子

描述电子状态的量子数： n 、 l 、 m_l 和 $m_s \rightarrow$ 电子的波函数

全同粒子： 是指这样一类粒子，它们的内禀属性（例如静止质量、电荷、自旋、磁矩等不受外界作用影响的属性）完全相同，且所处物理环境一样



全同性原理： 交换任意两个全同粒子不会改变体系的物理状态

例如所有的电子都具有相同的静止质量 $0.511 \text{ MeV}/c^2$ ，相同的电荷 e ，相同的 $1/2$ 自旋等等，我们不能通过实验观测到不同电子个体之间内禀属性的差异。

2. 泡利原理 - 波函数的交换对称性

两个全同粒子组成系统的波函数: $\psi(q_1, q_2)$

交换操作:

$$\hat{p}_{12}\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1)$$

$$\hat{p}_{12}\psi(q_1, q_2) = \lambda\psi(q_1, q_2)$$

$$\hat{p}_{12}^2\psi(q_1, q_2) = \lambda\hat{p}_{12}\psi(q_1, q_2) = \lambda^2\psi(q_1, q_2)$$

$$\lambda^2 = 1 \quad \lambda = \pm 1 \quad (\text{本征值})$$

$$\hat{p}_{12}\psi(q_1, q_2) = +\psi(q_1, q_2) \quad \text{交换对称}$$

$$\hat{p}_{12}\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_1, q_2) \quad \text{交换反对称}$$

交换两个全同粒子, 其波函数要么是交换对称的, 要么是交换反对称的, 这就是全同粒子的交换对称性

2. 泡利原理 - 波函数的交换对称性

以氢的 $1s2p_0$ (0代表 $m_l=0$) 状态波函数为例:

$$\begin{aligned}\psi_I(\overset{\uparrow}{r}_1, \overset{\uparrow}{r}_2) &= \psi_{1s}(\overset{\uparrow}{r}_1) \psi_{2p_0}(\overset{\uparrow}{r}_2) \\ \psi_I &= \psi_{1s}(\overset{\uparrow}{r}_1) \psi_{2p_0}(\overset{\uparrow}{r}_2) \\ &= \left[\frac{2}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{2}{a_0} \right)^{3/2} e^{-2r_1/a_0} \right] \left[\frac{2}{\sqrt{4\pi}} \cos \theta_2 \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{2r_2}{a_0} \right) e^{-r_2/a_0} \right] \\ &= C \cdot e^{-2r_1/a_0} \cdot \cos \theta_2 \cdot \left(\frac{2r_2}{a_0} \right) \cdot e^{-r_2/a_0}\end{aligned}$$

忽略了电子-电子之间相互作用。

交换两个电子的状态:

$$\begin{aligned}\psi_{II}(\overset{\uparrow}{r}_1, \overset{\uparrow}{r}_2) &= \psi_{1s}(\overset{\uparrow}{r}_2) \psi_{2p_0}(\overset{\uparrow}{r}_1) \\ \psi_{II} &= \psi_{1s}(\overset{\uparrow}{r}_2) \psi_{2p_0}(\overset{\uparrow}{r}_1) \\ &= C \cdot e^{-2r_2/a_0} \cdot \cos \theta_1 \cdot \left(\frac{2r_1}{a_0} \right) \cdot e^{-r_1/a_0}\end{aligned}$$

2. 泡利原理 - 波函数的交换对称性

$$\left. \begin{array}{l} \psi_{1s}(\overset{\cup}{r}_1)\psi_{2p_0}(\overset{\cup}{r}_2) \\ \psi_{1s}(\overset{\cup}{r}_2)\psi_{2p_0}(\overset{\cup}{r}_1) \end{array} \right\} \text{ 不满足交换对称性}$$

组合出满足交换对称性的波函数：

$$\psi_S^{He}(\overset{\cup}{r}_1, \overset{\cup}{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(\overset{\cup}{r}_1)\psi_{2p_0}(\overset{\cup}{r}_2) + \psi_{1s}(\overset{\cup}{r}_2)\psi_{2p_0}(\overset{\cup}{r}_1)]$$

$$\psi_A^{He}(\overset{\cup}{r}_1, \overset{\cup}{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(\overset{\cup}{r}_1)\psi_{2p_0}(\overset{\cup}{r}_2) - \psi_{1s}(\overset{\cup}{r}_2)\psi_{2p_0}(\overset{\cup}{r}_1)]$$

交换对称的波函数： $\hat{p}_{12}\psi_S^{He}(\overset{\cup}{r}_1, \overset{\cup}{r}_2) = +\psi_S^{He}(\overset{\cup}{r}_1, \overset{\cup}{r}_2)$

交换反对称的波函数： $\hat{p}_{12}\psi_A^{He}(\overset{\cup}{r}_1, \overset{\cup}{r}_2) = -\psi_A^{He}(\overset{\cup}{r}_1, \overset{\cup}{r}_2)$

2. 泡利原理 - 泡利不相容原理



Wolfgang Pauli

The Nobel Prize in Physics 1945
"for the discovery of the Exclusion Principle, also called the Pauli Principle".

His mere presence in a laboratory, it was said, would cause something to go wrong: the power would fail, vacuum tubes would suddenly leak, instruments would break or malfunction... Indeed, such was the frequency of Pauli-related incidents that the strange phenomenon came to be known as the 'Pauli Effect'.

2. 泡利原理 - 泡利不相容原理

费米子 (Fermions) : 自旋角动量为 $\hbar/2$ 奇数倍的粒子

$$\hat{p}_{12}\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_1, q_2)$$

波函数是交换**反对称**的

遵循的统计规律是费米-狄拉克统计

玻色子 (Bosons) : 自旋角动量为 \hbar 整数倍的粒子

$$\hat{p}_{12}\psi(q_1, q_2) = +\psi(q_1, q_2)$$

波函数是交换**对称**的

遵循的统计规律是玻色-爱因斯坦统计

2. 泡利原理 - 泡利不相容原理

多电子系统的波函数必须满足交换反对称的要求!

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

泡利不相容原理：在多电子原子中，任何两个电子都不可能处于完全相同的状态

n 、 l 、 m_l 和 m_s 四个量子数不能完全一样!

一个波函数（或者说一个状态）只能容纳一个电子

例如：氦原子基态中两个电子都处于1s状态。

n 、 l 、和 m_l 相同，分别为1、0和0

第四个量子数 m_s 必定不同

两个电子的四个量子数分别为：

1、0、0、1/2 和 1、0、0、-1/2 只能有这一个状态

1924年，Pauli引入新的双取值的量子数 m_s ；1925年，Pauli提出了著名的泡利不相容原理

2. 泡利原理 - 自旋波函数

双电子满足交换对称性的波函数：

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

总波函数 空间坐标+自旋坐标

忽略磁相互作用：

$$\psi_A(q_1, q_2) = \psi(r_1^{\uparrow}, r_2^{\uparrow}) \chi$$

总空间波函数 总自旋波函数

交换反对称的总空间波函数 × 交换对称的总自旋波函数

or

交换对称的总空间波函数 × 交换反对称的总自旋波函数

2. 泡利原理 - 自旋波函数

耦合前的自旋波函数:

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

交换对称的自旋波函数:

自旋平行的波函数

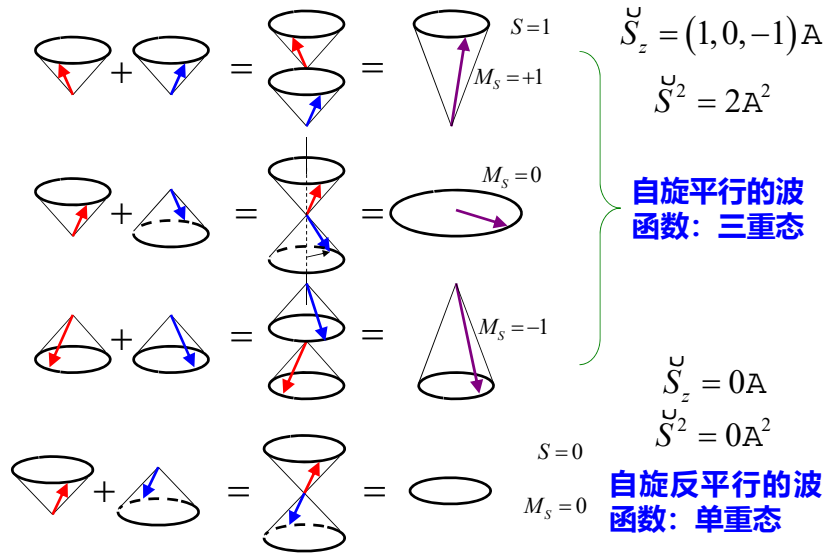
$$\chi_S = \begin{cases} \sigma_+(1)\sigma_+(2) = \chi_{11} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma_+(1)\sigma_-(2) + \sigma_-(1)\sigma_+(2)] = \chi_{10} \\ \sigma_-(1)\sigma_-(2) = \chi_{1-1} \end{cases}$$

交换反对称的自旋波函数:

自旋反平行的波函数

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

2. 泡利原理 - 自旋波函数



2. 泡利原理 - 自旋波函数

交换对称的空间波函数:

$$\psi_S(\overset{\uparrow}{r}_1, \overset{\uparrow}{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(\overset{\uparrow}{r}_1) \psi_\beta(\overset{\uparrow}{r}_2) + \psi_\alpha(\overset{\uparrow}{r}_2) \psi_\beta(\overset{\uparrow}{r}_1)]$$

交换反对称的空间波函数:

$$\psi_A(\overset{\uparrow}{r}_1, \overset{\uparrow}{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(\overset{\uparrow}{r}_1) \psi_\beta(\overset{\uparrow}{r}_2) - \psi_\alpha(\overset{\uparrow}{r}_2) \psi_\beta(\overset{\uparrow}{r}_1)]$$

交换反对称的总波函数:

$$\psi(q_1, q_2) = \begin{cases} \psi_S(\overset{\uparrow}{r}_1, \overset{\uparrow}{r}_2) \chi_{00} \\ \psi_A(\overset{\uparrow}{r}_1, \overset{\uparrow}{r}_2) \chi_{11} \\ \psi_A(\overset{\uparrow}{r}_1, \overset{\uparrow}{r}_2) \chi_{10} \\ \psi_A(\overset{\uparrow}{r}_1, \overset{\uparrow}{r}_2) \chi_{1-1} \end{cases}$$

如果 $\overset{\uparrow}{r}_1 \approx \overset{\uparrow}{r}_2$ 有:

$$\begin{aligned} \psi_\alpha(\overset{\uparrow}{r}_1) &\approx \psi_\alpha(\overset{\uparrow}{r}_2) \\ \psi_\beta(\overset{\uparrow}{r}_1) &\approx \psi_\beta(\overset{\uparrow}{r}_2) \end{aligned}$$

也即:

$$\psi_\alpha(\overset{\uparrow}{r}_1) \psi_\beta(\overset{\uparrow}{r}_2) \approx \psi_\alpha(\overset{\uparrow}{r}_2) \psi_\beta(\overset{\uparrow}{r}_1)$$

此时: $\psi_A(\overset{\uparrow}{r}_1, \overset{\uparrow}{r}_2) \approx 0$

$$\psi_S(\overset{\uparrow}{r}_1, \overset{\uparrow}{r}_2) \approx \sqrt{2} \psi_\alpha(\overset{\uparrow}{r}_1) \psi_\beta(\overset{\uparrow}{r}_2)$$

2. 泡利原理 - 自旋波函数

$$\psi(q_1, q_2) = \begin{cases} \psi_S(\overset{\uparrow}{r_1}, \overset{\uparrow}{r_2}) \chi_{00} \\ \psi_A(\overset{\uparrow}{r_1}, \overset{\uparrow}{r_2}) \chi_{11} \\ \psi_A(\overset{\uparrow}{r_1}, \overset{\uparrow}{r_2}) \chi_{10} \\ \psi_A(\overset{\uparrow}{r_1}, \overset{\uparrow}{r_2}) \chi_{1-1} \end{cases}$$

$1s2s$

不考虑交换效应
考虑交换效应

如果 $\overset{\uparrow}{r_1} \approx \overset{\uparrow}{r_2}$ 有:

$$|\psi_A(\overset{\uparrow}{r_1}, \overset{\uparrow}{r_2})|^2 \approx 0 < |\psi_\alpha(\overset{\uparrow}{r_1})\psi_\beta(\overset{\uparrow}{r_2})|^2$$

$$|\psi_S(\overset{\uparrow}{r_1}, \overset{\uparrow}{r_2})|^2 = 2|\psi_\alpha(\overset{\uparrow}{r_1})\psi_\beta(\overset{\uparrow}{r_2})|^2 > |\psi_\alpha(\overset{\uparrow}{r_1})\psi_\beta(\overset{\uparrow}{r_2})|^2$$

考虑到电子间实际存在的库仑排斥:

$$E_{S=0} > E_{S=1} \quad \leftarrow \text{交换效应}$$

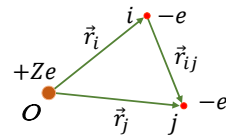
交换效应: 由于交换对称性引起的体系的能量变化

3. 多电子原子的电子组态与壳层结构

多电子原子的势能可以写为:

电子-电子之间排斥导致的势能

$$U = -\sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$



N 个电子感受到的原子核的库仑吸引而产生的势能

多电子原子的薛定谔方程:

能量

$$\left(\sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

N 个电子的动能算符

N 个电子的波函数

多电子原子的薛定谔方程没有解析解!

3. 多电子原子的电子组态与壳层结构

例：忽略电子—电子之间的排斥，试计算氦原子基态的能量。已知氦原子电离能的实验值为 24.6 eV，而氦离子的电离能为 54.4 eV，讨论上述近似的好坏。

解：如果忽略电子—电子之间的库仑排斥能，氦原子的薛定谔方程可以写为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right) \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

分离变量： $\psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1) \cdot \psi(\vec{r}_2)$

可得：
$$\begin{cases} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right) \psi(\vec{r}_1) = E_1 \psi(\vec{r}_1) \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right) \psi(\vec{r}_2) = E_2 \psi(\vec{r}_2) \end{cases}$$

3. 多电子原子的电子组态与壳层结构

总能量:

$$E = E_1 + E_2 = \left(-\frac{4 \times 13.6}{n_1^2} - \frac{4 \times 13.6}{n_2^2} \right) eV$$

基态:

$$n_1 = n_2 = 1$$

$$E_g = -108.8 eV$$

实验值:

$$E_g^e = -(54.4 + 24.6) = -79 eV$$

忽略电子-电子之间相互作用, 引入了 $108.8 - 79 = 29.8 \text{ eV}$ 的差别。而 29.8 eV 和 79 eV 相比, 几乎占了氦原子总能量的 38%。

忽略电子-电子之间相互作用并不是一个好的近似!

3. 多电子原子的电子组态与壳层结构 – 中心力场近似

多电子原子的Schrödinger方程无法精确求解，关键在于电子间相互作用项导致无法分离变量。

$$\left(\sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

$1/r_{ij}$ 的存在使得无法将各个电子相互分离，也无法将每个电子的3个坐标相互分离。

物理学家想出种种办法近似求解。

3. 多电子原子的电子组态与壳层结构 – 中心力场近似

多电子原子中的每一个电子，都在原子核和其它电子所产生的平均势场中运动，而且认为其它电子所产生的平均势场是中心势，只与该电子与原子核之间的距离有关，与方向无关，也即可以写为 $u_i(r_i)$ 的形式。

中心势近似下的薛定谔方程：

$$\left(\sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_i u_i(r_i) \right) \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

可以分离变量求解！

剩余静电势（非中心势）：

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i u_i(r_i)$$

3. 多电子原子的电子组态与壳层结构 – 中心力场近似

分离变量后，单电子的薛定谔方程：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + u_i(r_i) \right) \psi_i(\vec{r}_i) = E_i \psi_i(\vec{r}_i)$$

角向解与氢原子的完全相同，径向有差别。可得三个量子数： (n_i, l_i, m_{l_i})

能量为：

$$E = \sum_i E_{n_i, l_i}$$

波函数为： $\psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N)$

考虑电子自旋量子数，第 i 个电子的量子态由四个量子数 n_i 、 l_i 、 m_{l_i} 和 m_{s_i} 来表征：

$$\Psi = \prod \Psi_{n_i l_i m_i}(r_i, \theta_i, \varphi_i) \chi_{m_{s_i}}$$

3. 多电子原子的电子组态与壳层结构 – 电子组态

中心力场近似下, 多电子原子体系总能量 $E = \sum_i E_{n_i, l_i}$
由电子组态决定: $n_1 l_1, n_2 l_2, \dots, n_N l_N$

电子组态: 多电子原子中所有电子 (n_i, l_i) 的组合

写法:

把主量子数以数字的形式写在前面, 把轨道角动量量子数以惯常的写法s、p、d、f,...写在后面。

例如: $1s^2 2p, 1s^3 d, 1s^2 s^2 p$ 等

$1s^2, 2p^3, 3d^4$ 等

氦原子能量由低到高的电子组态分别为:

$1s^2 \quad 1s^2 s \quad 1s^2 p \quad 1s^3 s \quad 1s^3 p \quad 1s^3 d$

3. 多电子原子的电子组态与壳层结构 – 壳层结构

- 1922年Bohr升级了他的原子理论，从经验规律得到原子闭壳层的电子数 2, 8, 18满足 $2n^2$
- 1924年Stoner发现碱金属原子的塞曼效应劈裂的能级数正好和同样主量子数的惰性气体的闭壳层电子数相等。

如 $n = 2$ 时，锂原子的能级有 2s 和 2p

2s能级原子态 $^2S_{1/2}$ ；2p能级原子态 $^2P_{3/2}$, $^2P_{1/2}$,

$$\Delta E = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B} = -\mu_{Jz} B = g_J M_J \mu_B B$$

$$^2S_{1/2}: 2; \quad ^2P_{3/2}: 4; \quad ^2P_{1/2}: 2 \quad 2 + 4 + 2 = 8$$

$$(n, l, m)$$

$$N_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 \quad 2n^2 \quad \text{电子的第四量子数就是电子自旋}$$

如果一个量子态（四个量子数）只能容纳一个电子，那么 Bohr 的闭壳层电子数就得到了解释；Pauli 预言电子必定还有双值的第四量子数

3. 多电子原子的电子组态与壳层结构 – 壳层结构

主量子数 n : $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$
K, L, M, N, O, P, Q, ... 壳层

轨道角动量量子数 l : $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ 支壳层
s, p, d, f, g, h, i

磁量子数 m_l : $m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$ $2l+1$ 个取值

自旋磁量子数 m_s : $m_s = \pm 1/2$ 2个取值

每个支壳层可以容纳的电子数: $N_l = 2(2l + 1)$

每个壳层可以容纳的电子数: $N_n = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2n^2$

支壳层容纳的电子数目受到不相容原理限制，按照支壳层能量的高低，电子由低到高依次排布

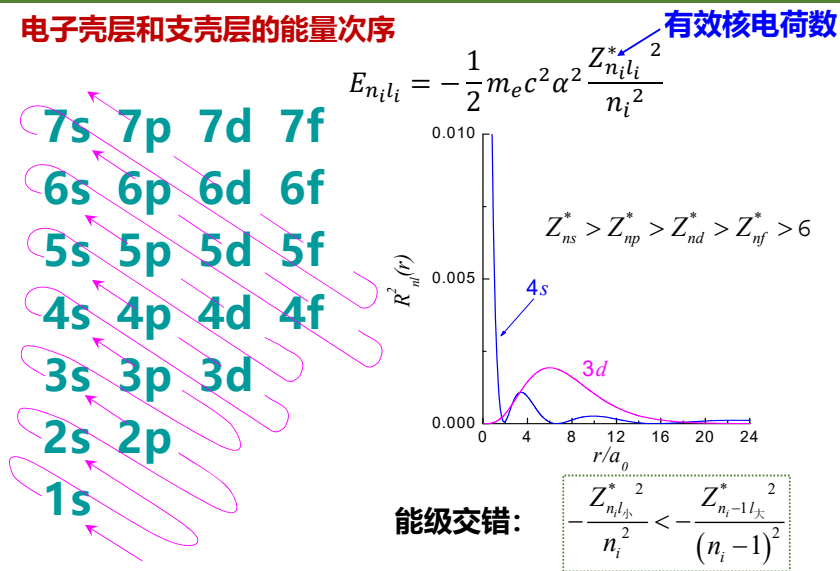
3. 多电子原子的电子组态与壳层结构 – 壳层结构

壳层和支壳层可以容纳的电子数目

$n \backslash l$	s 0	p 1	d 2	f 3	g 4	h 5	i 6	总计	每一 周期 内的 原子 数目
K	2							2	2
L	2	6						8	8
M	2	6	10					18	8
N	2	6	10	14				32	18
O	2	6	10	14	18			50	18
P	2	6	10	14	18	22		72	32
Q	2	6	10	14	18	22	26	98	

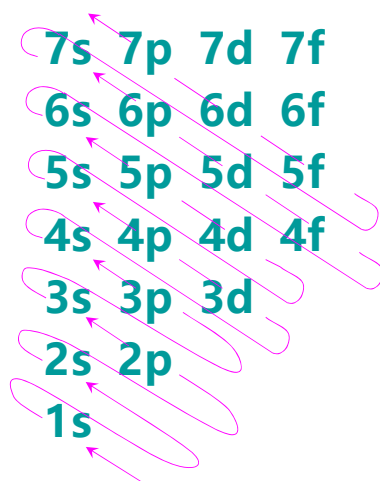
3. 多电子原子的电子组态与壳层结构 – 壳层结构

电子壳层和支壳层的能量次序



- (1) n 越大，能量越高；
- (2) n 相同， l 越大，轨道贯穿越弱，能量越高；
- (3) 当 n 较大时，随 n 增大能量升高变缓，有可能出现 n 壳层 l 小的支壳层，比 $(n-1)$ 壳层 l 大的支壳层能量还要低，发生相邻壳层的支壳层能级交错的现象。

3. 多电子原子的电子组态与壳层结构 – 壳层结构



马德隆规则 Madelung's rule

1. Orbitals are filled in the order of increasing $n + l$;
2. Where two orbitals have the same value of $n + l$, they are filled in order of increasing n .

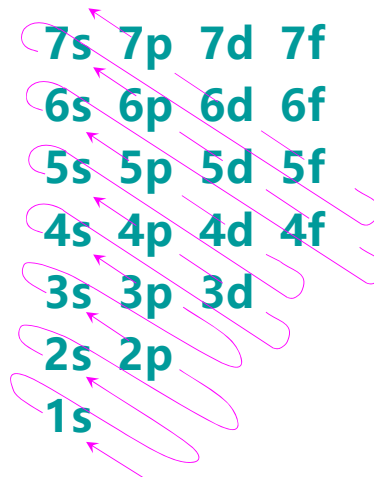
3. 多电子原子的电子组态与壳层结构 – 壳层结构

壳层所能容纳的电子数

n	电子数
1	2
2	8
3	18
4	32
5	50
6	72
7	98

元素周期表的原子个数

周期	电子数
1	2
2	8
3	8
4	18
5	18
6	32
7	32



原子支壳层的能级次序

3. 多电子原子的电子组态与壳层结构 – 壳层结构

计入能级交错影响后，各壳层和支壳层可以容纳的电子数目

$\begin{matrix} l \\ n \end{matrix}$	s 0	p 1	d 2	f 3	总计	对应 周期
K	2				2	一
L	2	6			8	二
M	2	6			8	三
N	2	6	10		18	四
O	2	6	10		18	五
P	2	6	10	14	32	六
Q	2	6	10	14	32	七

3. 多电子原子的电子组态与壳层结构 – 壳层结构

能级交错的规律只适用于外层电子的能级次序。对于内层电子，其能量高低次序仍由主量子数 n 决定， n 越小能量越低。

$$E_{n_i l_i} = -\frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 \frac{Z_{n_i l_i}^{*2}}{n_i^2}$$

Kr原子，其基态的电子组态为[Ar]3d¹⁰4s²4p⁶

能级交错要求： $E_{4s} < E_{3d}$

实验给出能量： $E_{4s} = -27.464\text{eV}$ $E_{4s} > E_{3d}$
 $E_{3d} = -93.788\text{eV}$

Sc原子，[Ar]3d¹4s²，其4s电子的能量就比 3d 电子的能量低

钪（kàng），金属元素，符号Sc，原子序数21。能级交错的规律主要用于判定最外层电子填充在哪一支壳层。

3. 多电子原子的电子组态与壳层结构 – 元素周期

[illegible]

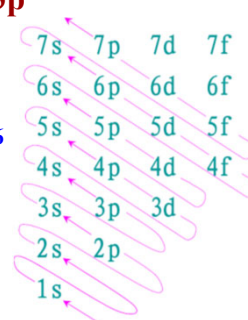
3. 多电子原子的电子组态与壳层结构 – 元素周期

- **第一周期** H: $1s^1$; He: $1s^2$
- **第二周期** Li: $[\text{He}]2s^1$; Be: $[\text{He}]2s^2$
B~Ne 的 6 种元素 $[\text{Be}]2p^{1\sim6}$
- **第三周期** Na、Mg: $[\text{Ne}]3s^{1\sim2}$
Al~Ar 的 6 种元素 $[\text{Ne}]3s^2 3p^{1\sim6}$
- **第四周期** K、Ca: $[\text{Ar}]4s^{1\sim2}$
Sc~Zn: $[\text{Ar}]4s^2 3d^{1\sim10}$
Ga~Kr: $[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^{1\sim6}$

例外:

Cu (Z=29) : $[\text{Ar}]3d^{10}4s$

Cr (Z=24) : $[\text{Ar}]3d^5 4s$



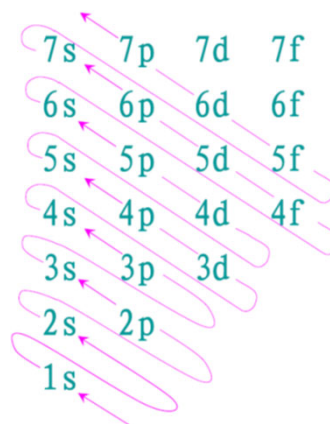
Cu和Cr: 3d和4s能量接近, 更主要是因为交换效应。Cr中如果六个价电子全部都是自旋平行的, 其自旋波函数是交换对称的。根据泡利不相容原理, 其空间波函数必然是空间反对称的。由于交换效应, 空间反对称的波函数能量较低。

3. 多电子原子的电子组态与壳层结构 – 元素周期

➤ **第五周期** 从 Rb ($Z=37$) 开始, 4d、4f 还是空的

但由于5s组态的能量较低, 所以电子开始填充5s支壳层

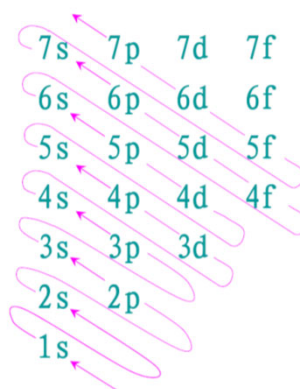
同第四周期相似, 5s填满后, 填充 4d, 然后是 5p, 直至 Xe ($Z=54$), 5p支壳层填满。



3. 多电子原子的电子组态与壳层结构 – 元素周期

➤ 第六周期

- ✓ 从 Cs ($Z=55$) 开始, 电子首先填充 6s 支壳层, 至 Ba ($Z=56$), 6s 支壳层填满
- ✓ 这时 4f、5d 还是空的, 而 4f 组态的能量比 5d 要低, 所以, 6s 填满后, 开始填充 4f
- ✓ La ($Z=57$) ~ Yb ($Z=70$), 电子填充 4f 支壳层
- ✓ 最后一个电子填在 4f 支壳层的元素称作镧系, 属于稀土金属。
- ✓ 在 4f 之后, 电子依次填充 5d, 然后是 6p, 直至 Rn ($Z=86$)。

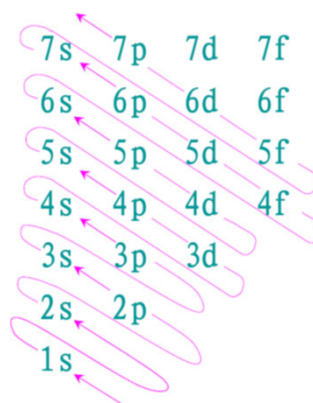


Yb: 镱

3. 多电子原子的电子组态与壳层结构 – 元素周期

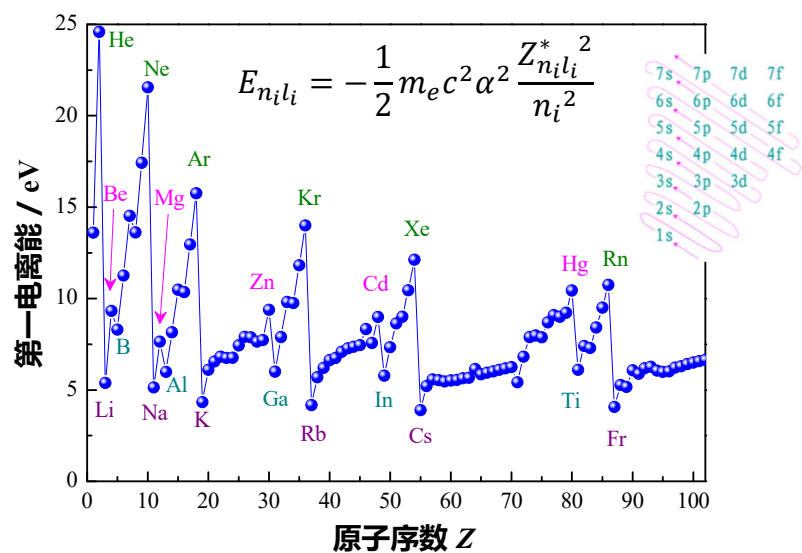
➤ 第七周期的情况与第六周期相似

- ✓ 从87号Fr开始，电子首先填充7s，7s填满后，有两种元素（89号Ac和90号Th）先填充6d，然后从91号Pa开始，主要填充5f（锕系）。
- ✓ 只有5种元素（88号Ra~92号U）天然存在，87号Fr的半衰期只有 14 min，可以在核裂变过程中产生。
- ✓ 93号之后的元素都是人工制造的
- ✓ 93号Np ~ 111号Rg等19种元素已经获得正式命名
- ✓ 112号之后的元素只有符号，尚未正式命名，目前已制造出118号元素，符号为 ^{118}Uuo 。

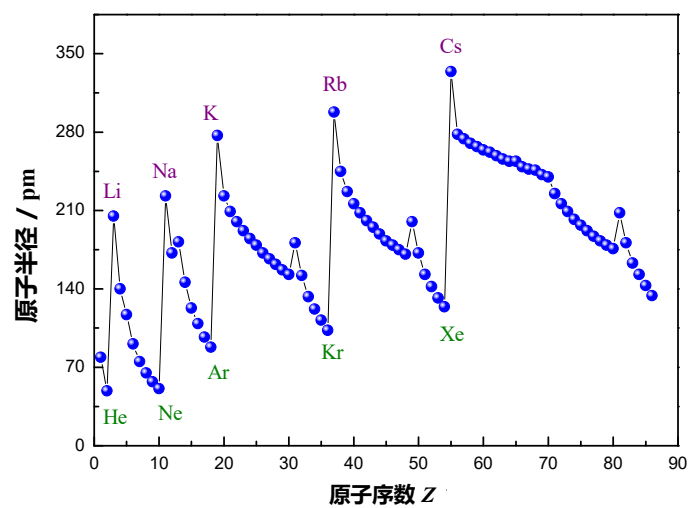


Ac: 锕; Th: 钍 (tu 三声); Pa: 镤; Np: 镎; Rg: 钅仑(lún)。

3. 多电子原子的电子组态与壳层结构 – 元素周期



3. 多电子原子的电子组态与壳层结构 – 元素周期



3. 多电子原子的电子组态与壳层结构 – 电子组态能级的简并度

中心力场近似下, 多电子原子体系总能量 $E = \sum_i E_{n_i, l_i}$

由电子组态决定: $n_1 l_1, n_2 l_2, \dots, n_N l_N$

对于给定的 n 与 l 值, m_l 和 m_s 有不同取值,

因此电子组态能级存在简并度

非等效电子组态 (非同科电子)

设有 v 个电子的电子组态, 如果这 v 个电子互相之间不具有相同的 n, l_i ($i = 1, 2, \dots, v$), 则该电子组态可能的状态数, 即简并度为:

$$G = \prod_{i=1}^v 2(2l_i + 1)$$

例如, 氦原子的一个电子激发到 $3d$, 电子组态为 $1s3d$,

$$G = 2 \times (2 \times 0 + 1) \times 2 \times (2 \times 2 + 1) = 20$$

3. 多电子原子的电子组态与壳层结构 – 电子组态能级的简并度

等效电子(或同科电子): 处在同一支壳层、具有相同的 n, l 值的电子

设 v 个电子是等效电子, 电子组态是 $(nl)^v$, 则该电子组态可能的状态数, 即简并度为

$$G = \frac{[2(2l+1)]!}{v! [2(2l+1) - v]!}$$

例如, 氦原子激发态电子组态 $1s2s$, (非等效电子组态)

$$G = 2 \times (2 \times 0 + 1) \times 2 \times (2 \times 0 + 1) = 4$$

基态电子组态 $1s^2$ (等效电子组态)

$$G = \frac{[2 \times (2 \times 0 + 1)]!}{2! \times [2 \times (2 \times 0 + 1) - 2]!} = 1$$

4. 具有两个价电子的原子态 – 电子组态能级的修正

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i \xi_i(r_i) \hat{L}_i \cdot \hat{S}_i$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + u_i(r_i) \right] \rightarrow \text{动能+中心势}$$

$$+ \left[\frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i u_i(r_i) \right] \rightarrow \text{剩余静电势}$$

$$+ \sum_i \xi_i(r_i) \hat{L}_i \cdot \hat{S}_i \rightarrow \text{自旋-轨道相互作用}$$

$$\text{其中 } \xi(r_i) = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r_i} \frac{dV(r_i)}{dr_i} \quad \text{而 } V(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + u_i(r_i)$$

4. 多电子原子的原子态 – 电子组态能级的修正

(1) 剩余静电势

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^N u_i(r_i)$$

由于
$$\sum_{m_l=-l}^{+l} Y_{l,m_l}^*(\theta, \phi) Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = \frac{2l+1}{4\pi}$$

因此，满支壳层电子组态的电荷分布是球对称的。

只要考虑最外未满支壳层上的价电子即可。

\hat{H}_1 大致与 Z 成比

半满支壳层电子组态的电荷分布也是球对称的。

4. 多电子原子的原子态 – 电子组态能级的修正

(2) 自旋-轨道相互作用 $\hat{H}_2 = \sum_i \xi_i(r_i) \hat{L}_i \cdot \hat{S}_i$

对于满支壳层的电子组态 ($v=2(2l+1)$), $G=1$

$$m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

$$m_s = \pm 1/2, \dots, \pm 1/2$$

有 $M_L = \sum m_l = 0$ $M_S = \sum m_s = 0$

因此 $L = S = 0$

同样, 只要考虑最外未满足壳层上的价电子即可。

类H离子自旋轨道相互作用能:

$$\Delta E_{ls} = \frac{1}{2m^2c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l + \frac{1}{2})(l + 1)} \quad \hat{H}_2 \text{大致与 } Z^4 \text{成比}$$

4. 多电子原子的原子态 – 电子组态能级的修正

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^N u_i(r_i)$$



$$\hat{H}_2 = \sum_i \xi_i(r_i) \hat{L}_i \cdot \hat{S}_i$$

➤ 原子基态和轻原子的低激发态

剩余静电势 \gg 自旋-轨道相互作用



LS 耦合
(罗素-桑德斯耦合)

➤ 重原子的激发态

剩余静电势 \ll 自旋-轨道相互作用



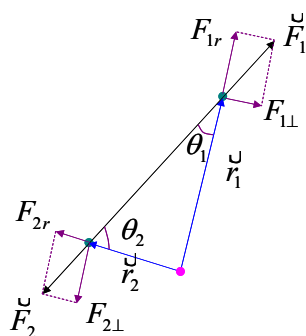
jj 耦合

相同原子的能级系列中，随激发电子 n 增大，能级趋向于 jj 耦合。这是因为当两个电子中的一个电子趋向高激发态时，两个电子之间的静电相互作用迅速减小，静电非中心力也迅速减小

4. 多电子原子的原子态 – LS 耦合

➤ 剩余静电势及角动量的耦合

He原子中两个电子的受力情况:



✓ 中心力力矩为0

✓ 非中心力力矩:

$$|\vec{\tau}_1^J| = |\vec{r}_1^J \times \vec{F}_1^J| = r_1 F_{1\perp} = r_1 F_1 \sin \theta_1$$

$$|\vec{\tau}_2^J| = |\vec{r}_2^J \times \vec{F}_2^J| = r_2 F_{2\perp} = r_2 F_2 \sin \theta_2$$

$$\frac{r_2}{\sin \theta_1} = \frac{r_1}{\sin \theta_2} \quad \Rightarrow \quad |\vec{\tau}_1^J| = |\vec{\tau}_2^J|$$

$$\vec{\tau}_1^J + \vec{\tau}_2^J = 0$$

非中心力会产生力矩，且总的力矩为零！

多电子原子的情形类似！

4. 多电子原子的原子态 – LS 耦合

考虑到剩余静电势，在非中心力矩作用下：

✓ m_{li} 和 m_{si} 不再是好量子数

✓ l_i 和 s_i 仍为好量子数

轨道角动量在剩余静电势下的耦合：
$$\vec{L} = \sum_{i=1}^v \vec{l}_i$$

总轨道角动量及其 z 分量的大小分别为：

$$\vec{L}^2 = L(L+1)\hbar^2 \quad L_z = M_L \hbar \quad M_L = L, L-1, \dots, -L$$

自旋角动量在剩余静电势下的耦合：
$$\vec{S} = \sum_{i=1}^v \vec{s}_i$$

总自旋角动量及其 z 分量的大小分别为：

$$\vec{S}^2 = S(S+1)\hbar^2 \quad S_z = M_S \hbar \quad M_S = S, S-1, \dots, -S$$

4. 多电子原子的原子态 – LS 耦合

如果忽略每个价电子非常弱的自旋-轨道相互作用。有：

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{\tau}_{\text{总}} = 0$$

在这种情况下，总轨道角动量和总自旋角动量是守恒量。

n_i, l_i, L, S, M_L 和 M_S 为好量子数！

考虑到自旋-轨道相互作用： $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

$$\vec{J}^2 = J(J+1)\hbar^2 \quad J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$$

$$J_z = M_J \hbar \quad M_J = J, J-1, \dots, -J$$

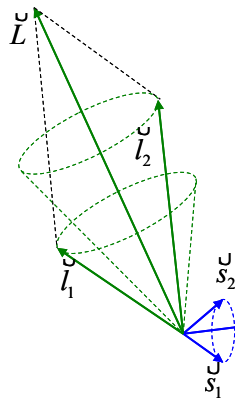
$$\frac{d\vec{J}}{dt} = 0$$

M_L 和 M_S 不再为好量子数！

总角动量为守恒量， J 和 M_J 好量子数

4. 多电子原子的原子态 – LS 耦合

➤ (两个) 非同科电子的 LS 耦合



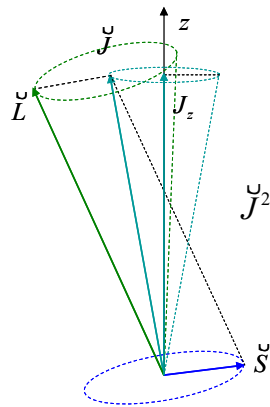
$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2$$

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

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

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

4. 多电子原子的原子态 – LS 耦合



$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$J^2 = J(J+1)\hbar^2 \quad J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$$

$$J_z = M_J \hbar \quad M_J = J, J-1, \dots, -J$$

4. 多电子原子的原子态 – LS 耦合

多电子组态的好量子数: n_i, l_i, L, S, J, M_J

原子态符号 (亦称光谱项) $^{2S+1}L_J$

$L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$

$S, P, D, F, G, H, I, \dots$

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

在多电子原子中, 多重态的数目与能级的精细结构个数往往不同, 具体情况取决于 L 和 S 的取值

✓ $L > S$, 则精细结构能级的个数等于多重态数 $2S+1$ 。

✓ $L \leq S$, 则精细结构能级的个数为 $2L+1$

例如 $L = 0$, 只有一个能级

4. 多电子原子的原子态 – LS 耦合

例：试说明 $2p3d$ 电子的 LS 耦合过程，并给出相应的原子态符号

解：

$$\left. \begin{matrix} l_1 = 1 \\ l_2 = 2 \end{matrix} \right\} \Rightarrow L = 3, 2, 1$$

$$|\vec{L}| = (2\sqrt{3}, \sqrt{6}, \sqrt{2})\hbar$$

$$\left. \begin{matrix} s_1 = 1/2 \\ s_2 = 1/2 \end{matrix} \right\} \Rightarrow S = 1, 0$$

$$|\vec{S}| = (\sqrt{2}, 0)\hbar$$

S	0	1
L	3 2 1	3 2 1
J	3 2 1	4 3 2 3 2 1 2 1 0
能级数	1 1 1	3 3 3
原子态符号	1F_3 1D_2 1P_1	3F_4 3F_3 3F_2 3D_3 3D_2 3D_1 3P_2 3P_1 3P_0
状态个数	7 5 3	9 7 5 7 5 3 5 3 1

$$G = \prod_{i=1}^v 2(2l_i + 1) = 60$$

所有角动量耦合都遵循相同的规律，也即耦合前的状态数目跟耦合后的状态数目相同

4. 多电子原子的原子态 – LS 耦合

例：如果 $2s2p3p$ 电子属于 LS 耦合，试写出耦合后的原子态符号。

解：首先把 $2s2p$ 进行耦合，可得母项为： 1P_1 和 $^3P_{2,1,0}$

把母项 $2s2p(^1P_1)$ 与 $3p$ 耦合，可得：

$$\left. \begin{array}{l} ^1P_1 : L_1 = 1, S_1 = 0 \\ 3p : l_3 = 1, s_3 = \frac{1}{2} \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} L = 2, 1, 0 \\ S = \frac{1}{2} \end{array} \right.$$

相应的子项为：

$$2s2p(^1P_1)3p: ^2S_{1/2}, ^2P_{1/2,3/2}, ^2D_{3/2,5/2}$$

4. 多电子原子的原子态 – LS 耦合

把母项 $2s2p(^3P_{2,1,0})$ 与 $3p$ 耦合, 可得:

$$\left. \begin{array}{l} {}^3P: L_1 = 1, S_1 = 1 \\ 3p: l_3 = 1, s_3 = \frac{1}{2} \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} L = 2, 1, 0 \\ S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \end{array} \right.$$

相应的子项为:

$$2s2p(^3P)3p: \begin{array}{lll} {}^2S_{1/2}, & {}^2P_{1/2,3/2}, & {}^2D_{3/2,5/2} \\ {}^4S_{3/2}, & {}^4P_{1/2,3/2,5/2}, & {}^4D_{1/2,3/2,5/2,7/2} \end{array}$$

4. 多电子原子的原子态 – LS 耦合

➤ (两个) 同科电子的 LS 耦合

泡利不相容原理：两个电子的四个量子数不能完全相同：

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

对于 $1s^2$ ，状态数目为1。而对于 $3d^3$ ，状态数目为120。

泡利不相容原理：两个电子总的波函数交换反对称。

两个电子的自旋波函数交换对称性取决于 $(-1)^{S+1}$

两个电子的空间波函数交换对称性取决于 $(-1)^L$

同科电子总的波函数交换对称性取决于 $(-1)^{L+S+1}$

$$L + S = \text{偶数}$$

4. 多电子原子的原子态 – LS 耦合

例：试给出 $2p^2$ 在 LS 耦合下的原子态符号。

解：不考虑泡利不相容原理，可能的原子态符号为：

S	0			1		
L	2	1	0	2	1	0
J	2	1	0	3	2	1
能级数	1	1	1	3	3	1
原子态符号	1D_2	1P_1	1S_0	3D_3 3D_2 3D_1	3P_2 3P_1 3P_0	3S_1
状态个数	5	3	1	7	5	3

$$G = \frac{6!}{2! \times 4!} = 15$$

4. 多电子原子的原子态 – LS 耦合

二电子等价组态原子态的另一种速求法 – M_L 表法

如果只有两个等价电子，可用 M_L 表简单地求出光谱项：

- (1) 按下图所示，分别写出两个等价电子的 l 和 m_l 值。

- (2) 在行、列交叉点上对两个 m_l 值求和，构成 M_L 表。

- (3) 在主对角元之下画一条线（让主对角元位于线的右上方），线的右上区为单重态区，左下区为三重态区。

- (4) 在两个区中，按不同色块所示，划分拐角形框。

- (5) 每个拐角形框中的最大值就是谱项的 L ，所在区就决定了自旋多重度 $2S+1$ 。

	$l=1$			
$m_l =$	1	0	-1	
	2	1	0	1
	1	0	-1	0
	0	-1	-2	-1
				$l=1$

4. 多电子原子的原子态 – LS 耦合

d^2 组态

$l_1=2$

$m_l :$

2 1 0 -1 -2

$m_l :$

2

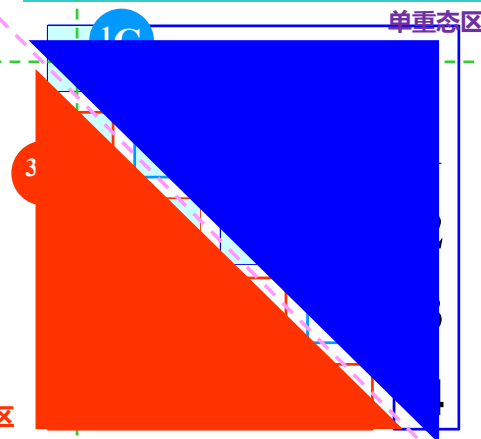
1

0

-1

-2

$l_2=2$



三重态区

4. 多电子原子的原子态 – LS 耦合

例：求满支壳层的原子态符号

解：对于任何满支壳层电子 $(nl)^{2(2l+1)}$ ，这 $2(2l+1)$ 个电子为同科电子，其可能存在的状态数为：

$$G = \frac{2(2l+1)!}{2(2l+1)!0!} = 1$$

也即只可能有一个状态，这一状态只能为 1S_0

$$M_L = \sum_{i=1}^{2(2l+1)} m_{l_i} = 0$$

$$M_S = \sum_{i=1}^{2(2l+1)} m_{s_i} = 0$$

$$L = S = J = 0$$

4. 多电子原子的原子态 – *LS* 耦合

对于 $(nl)^{Y-\nu}$ 的同科电子 (Y 为满支壳层时可容纳的电子总数), 其可能的状态数为:

$$G = \frac{Y!}{(Y-\nu)! [Y-(Y-\nu)]!} = \frac{Y!}{(Y-\nu)! \nu!}$$

与 $(nl)^\nu$ 的同科电子其状态数是一样的。

例如 np^4 和 np^2 、 nd^3 和 nd^7 、 nf^5 和 nf^9 等

$(nl)^{Y-\nu}$ 与 $(nl)^\nu$ 耦合出的原子态是一样的。

$np^2:$	1S_0	$^3P_{2,1,0}$	1D_2	} 但能级顺序不一样
$np^4:$	1S_0	$^3P_{2,1,0}$	1D_2	

4. 多电子原子的原子态 – LS 耦合

几点小结:

(1) 主量子数与能量密切相关, 但与原子态的写法没有直接关系;

(2) 写原子态时, 全满支壳层可略去;

(3) 空穴规则: 一个支壳层 (亚层) 上填充 N 个电子与留下 N 个空穴, 产生的原子态相同 (但能级顺序不同);

$$C_{2(2l+1)}^N = C_{2(2l+1)}^{2(2l+1)-N}$$

(4) 对于 $S \leq L$, 精细结构能级的数目等于自旋多重度 $2S+1$; 对于 $S > L$, 精细结构能级的数目等于 $2L+1$ 。

4. 多电子原子的原子态 – LS 耦合

$$J=L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L-S|$$

举例:

对于 1D , $L=2$, $S=0$, $J=2$: 1D_2

对于 3P , $L=1$, $S=1$, $J=2, 1, 0$: 3P_2 , 3P_1 , 3P_0

对于 2S , $L=0$, $S=1/2$, $J=1/2$: $^2S_{1/2}$

4. 多电子原子的原子态 – LS 耦合

➤ 朗德间隔定则

对于典型的 LS 耦合，自旋-轨道相互作用的耦合能可写为：

$$U_{s0} = \xi(L, S) \vec{L} \cdot \vec{S}$$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) / 2 = [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \cdot \hbar^2 / 2$$

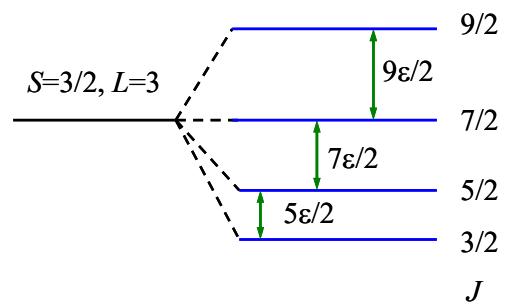
$$E_J = \frac{\hbar^2}{2} \xi(L, S) [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

同一多重态 (L 、 S 相同) 的不同精细能级，相邻的两个精细能级间隔为：

$$\begin{aligned} E_{J+1} - E_J &= \frac{\hbar^2}{2} \xi(L, S) [(J+1)(J+2) - J(J+1)] \\ &= \hbar^2 \xi(L, S) (J+1) \end{aligned}$$

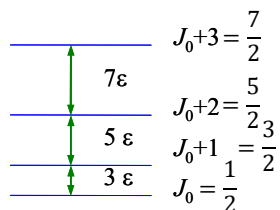
4. 多电子原子的原子态 – LS 耦合

两个精细能级之间的能量间隔与这两个能级中总角动量量子数 J 较大的那个成正比



4. 多电子原子的原子态 – LS 耦合

例：已知某原子态的一个多重态有四个能级，相邻三对能级的之间的间隔比例为7:5:3，如图所示，试确定该原子态符号



解：

$$\frac{J_0 + 2}{J_0 + 1} = \frac{5}{3} \Rightarrow J_0 = \frac{1}{2}$$

$$\begin{cases} L + S = \frac{7}{2} \\ |L - S| = \frac{1}{2} \end{cases}$$

$$\begin{cases} L + S = \frac{7}{2} \\ L - S = \frac{1}{2} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} L = 2 \\ S = \frac{3}{2} \end{cases} \quad \begin{cases} L + S = \frac{7}{2} \\ S - L = \frac{1}{2} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} S = 2 \\ L = \frac{3}{2} \end{cases}$$

L 为总轨道角动量量子数，必为整数 $\Rightarrow {}^4D_{7/2, 5/2, 3/2, 1/2}$

4. 多电子原子的原子态 – LS 耦合

➤ 洪特定则

洪特定则是一条经验规律，它用于在给定电子组态的情况下，判定 LS 耦合情况下原子状态的**能量高低次序**，它在判定原子**基态**的能级高低次序时是极为有效的。

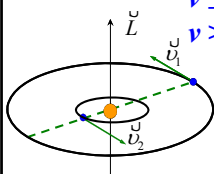
(1) 对一给定的电子组态，**能量最低**的原子态必定具有**泡利不相容原理所允许的最大 S 值**

(2) S 值相同的状态中， **L 值最大**的原子态的能量最低。

(3) 对于同科电子 $(nl)^v$

$v \leq 2l+1$ **J 值最小**的能量最低

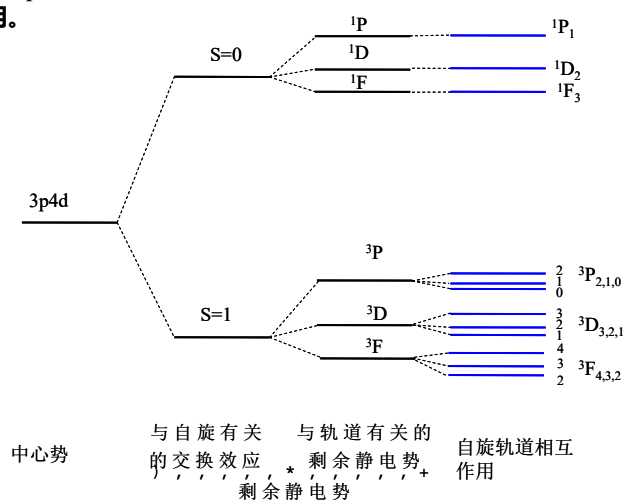
$v > 2l+1$ **J 值最大**的能量最低 → 倒转次序



4. 多电子原子的原子态 – LS 耦合

例：试给出 $3p4d$ 电子的能量分裂的情况，并指明每一步分裂是哪一种物理机制起作用。

解：



4. 多电子原子的原子态 – LS 耦合

➤ 原子基态

在已知原子基态所处电子组态的情况下，判定原子基态的原子态符号主要是基于洪特定则和泡利不相容原理。

氧原子基态所对应的电子组态为：

$$1s^2 2s^2 2p^4 \quad {}^1D_2 \quad {}^1S_0 \quad {}^3P_{2,1,0}$$

洪特定则(1): S 最大的 ${}^3P_{2,1,0}$

洪特定则(2): L 最大的

洪特定则(3): 超过半满, J 最大 3P_2

4. 多电子原子的原子态 – LS 耦合

例：试确定 Fe ($Z=26$) 原子基态的原子态符号。

解：电子组态 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

洪特定则(1): S 最大的

$$S = M_{S_{\max}} = 2 \quad (+ + + +)$$

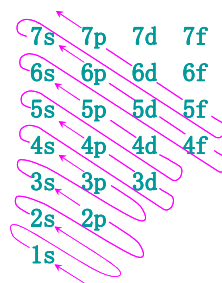
洪特定则(2): L 最大的

m_l 最大取值 (2, 1, 0, -1)

$$M_{L_{\max}} = 2 \quad L_{\max} = 2 \rightarrow {}^5D_{4,3,2,1,0}$$

洪特定则(3): 超过半满, J 最大

$5D_4$



基谱项快速求法（对非等价和等价组态都适用）：

(1) 在不违反泡利原理前提下，将电子填入轨道，使每个电子 m_s 尽可能大， m_l 也尽可能大；

(2) 求出所有电子的 m_s 之和作为 S ， m_l 之和作为 L ；

(3) 对少于半充满组态，取 $J=|L-S|$ ；对多于半充满组态，取 $J=L+S$ 。

4. 多电子原子的原子态 - jj 耦合

对于重元素的激发态，自旋-轨道相互作用远大于剩余静电势。

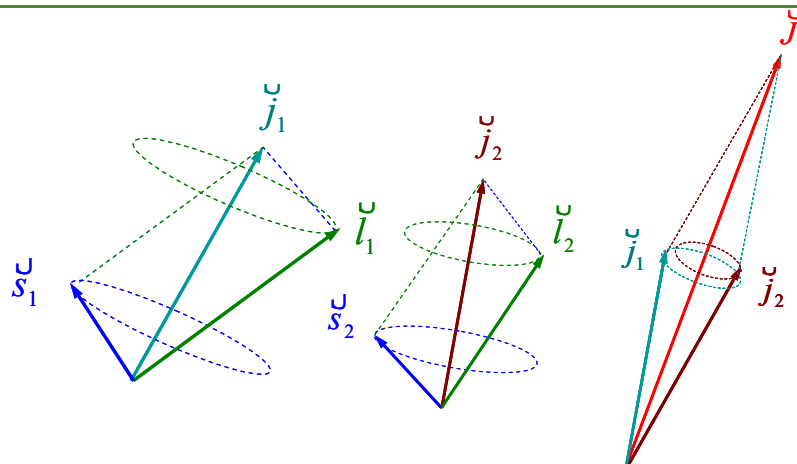
每个电子自身的自旋-轨道作用较强，使得其自旋角动量和轨道角动量先耦合出它的总角动量：

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$$

非常弱的剩余静电势再将每个电子的总角动量耦合成原子的总角动量

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$$

4. 多电子原子的原子态 – jj 耦合



jj 耦合下的好量子数为 $j_1, j_2, \dots, j_v, J, J_z$

$$(j_1, j_2, \dots, j_v)_J$$

4. 多电子原子的原子态 - jj 耦合

$$U = \sum_i \xi_i(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i = \sum_i \Delta E_i$$

$$\Delta E_i = \frac{\hbar^2}{2} \xi_{n_i l_i}(r_i) [j_i(j_i + 1) - l_i(l_i + 1) - s_i(s_i + 1)]$$

一组 $\{j_i\}$ 最小的能级的能量最低

剩余静电势引起精细结构，一般 J 小的能量低，但具体还是要看理论计算结果

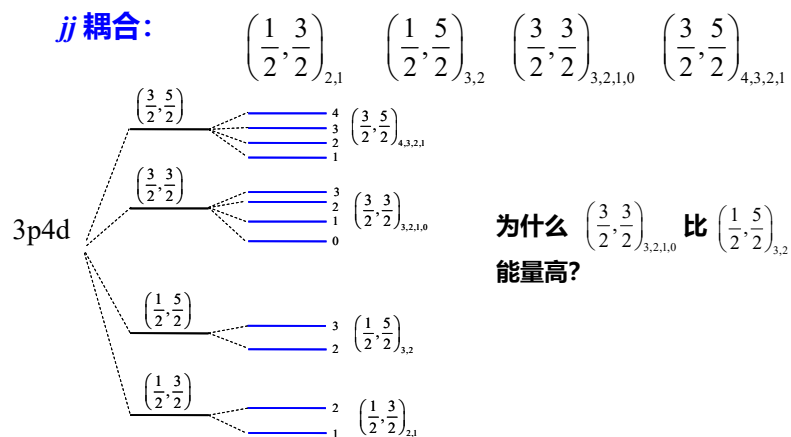
4. 多电子原子的原子态 - jj 耦合

例：试给出 $2p3d$ 的 jj 耦合情况

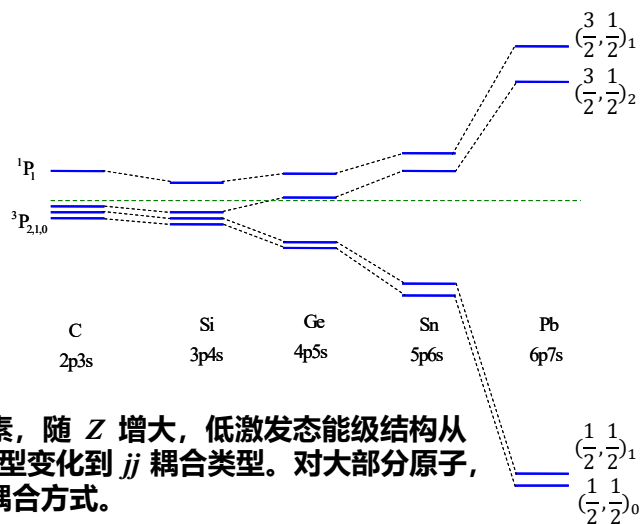
解：对 $2p$ 电子，自旋-轨道相互作用耦合给出： $j_1 = 1/2$ 和 $3/2$

对 $3d$ 电子，自旋-轨道相互作用耦合给出： $j_2 = 3/2$ 和 $5/2$

jj 耦合：



4. 多电子原子的原子态 - jj 耦合



同一族元素，随 Z 增大，低激发态能级结构从 LS 耦合类型变化到 jj 耦合类型。对大部分原子，采取中间耦合方式。

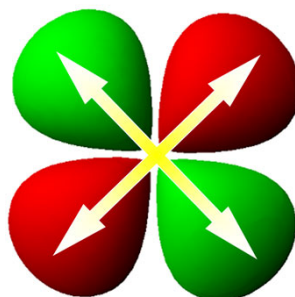
5. 跃迁选择定则

第一条选择定则：初末态的字称相反（电偶极矩跃迁）

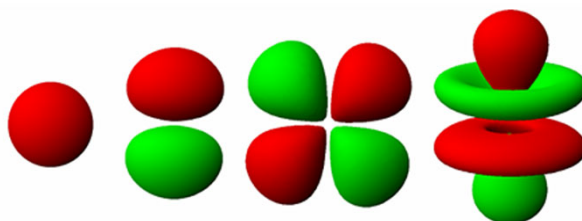
$$\Delta(\sum_i l_i) = \pm 1 \quad \text{无论 LS 还是 jj 耦合都遵循}$$

任何一种原子轨道都有确定的反演对称性——宇称 (parity)，且与轨道角量子数 l 的奇偶性相对应。

将轨道每一点的数值及其正、负号，通过核延长到反方向等距离处（反演），轨道或者完全不变，或者形状不变而符号改变。前一种情况称为对称，记作 g，意为偶；后一种情况称为反对称，记作 u，意为奇。



5. 跃迁选择定则



轨道:	s	p	d	f
角量子数 l :	0	1	2	3
宇称:	g	u	g	u

$$Y_{l,m_l}(\pi - \theta, \phi) = (-1)^l Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

5. 跃迁选择定则

电偶极矩跃迁 Laporte 选律: 电偶极矩跃迁只能发生在宇称不同的态之间。

原因: 若 $f(x)$ 为奇函数 $\int_{-a}^a f(x) dx = 0$

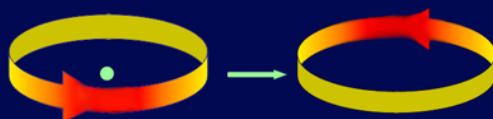
若 $f(x)$ 为偶函数 $\int_{-a}^a f(x) dx = 2 \int_0^a f(x) dx$

光谱跃迁强度正比于跃迁偶极矩的绝对值平方

$$I \propto \left| \int \psi_i^* \hat{M} \psi_j d\tau \right|^2 = |\langle \psi_i | \hat{M} | \psi_j \rangle|^2$$

\hat{M} : 偶极矩, 奇函数 \rightarrow **ψ_i 与 ψ_j 的宇称必须相反, 跃迁偶极矩才不为零**

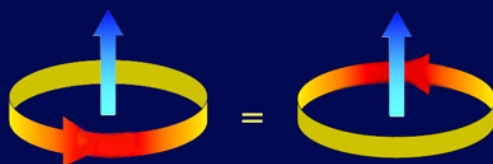
有向环流在反演下方向不变，磁偶极矩方向也不变，宇称为g



磁偶极矩跃迁与电偶极矩跃迁的Laporte选律相反：

磁偶极矩跃迁Laporte选律：磁偶极矩跃迁只能发生在宇称相同的态之间。

不过，磁偶极矩跃迁强度通常比电偶极矩跃迁小5个数量级。



5. 跃迁选择定则

综合角动量守恒与跃迁矩阵元不为零（含宇称守恒），有以下跃迁选择定则：

LS 耦合：

jj 耦合：

$\left\{ \begin{array}{l} \Delta(\sum_i l_i) = \pm 1 \\ \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0 \text{ 除外}) \\ \Delta J = 0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0 \text{ 除外}) \\ \Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (\text{在 } \Delta J = 0 \text{ 时}, 0 \leftrightarrow 0 \text{ 除外}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta(\sum_i l_i) = \pm 1 \\ \Delta j = 0, \pm 1 \quad (\text{跃迁电子}) \\ \Delta J = 0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0 \text{ 除外}) \\ \Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (\text{在 } \Delta J = 0 \text{ 时}, 0 \leftrightarrow 0 \text{ 除外}) \end{array} \right.$
---	--

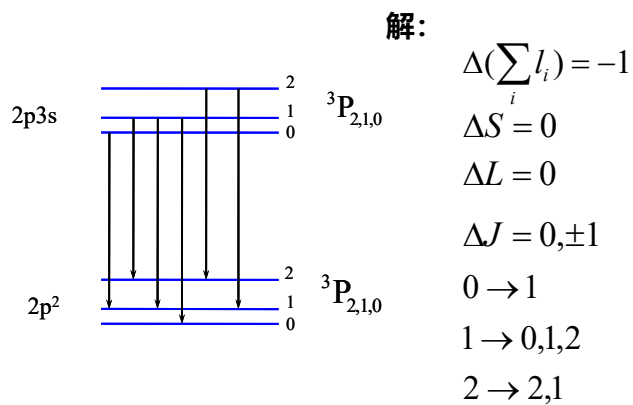
只有涉及与外场发生相互作用时才需考虑

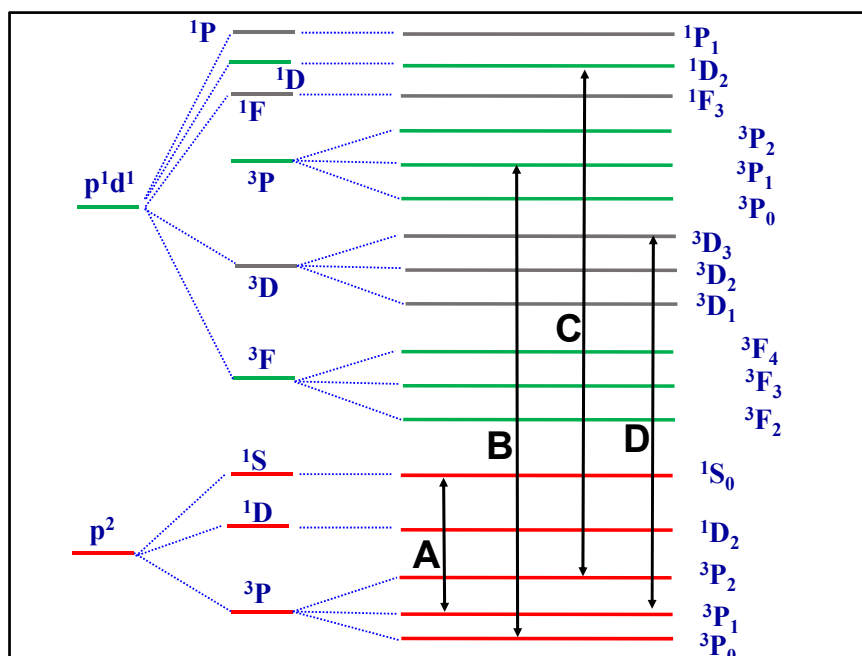
推导详见 徐克尊《高等原子分子物理学》p. 132 - 137

同一组态导出的所有原子态，宇称必定都相同。它们之间的电偶极矩跃迁都是禁阻的。

5. 跃迁选择定则

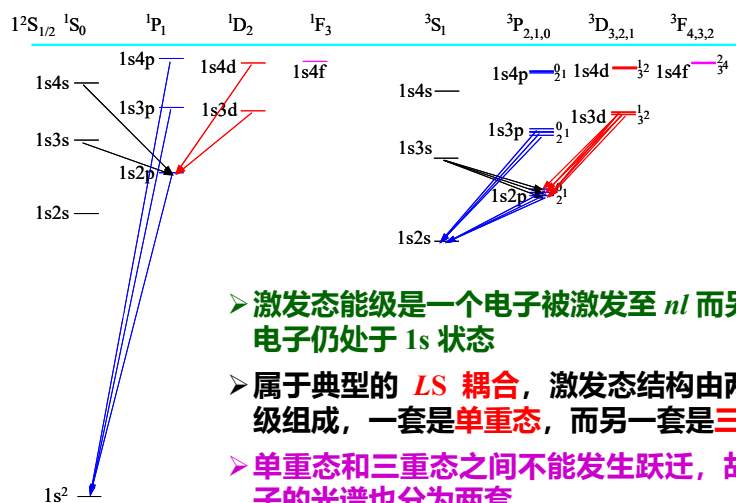
例: 试画出碳原子 $2p3s(^3P_{2,1,0})$ 和 $2p^2(^3P_{2,1,0})$ 的能级图, 并在能级图上画出它们之间可能的允许跃迁。





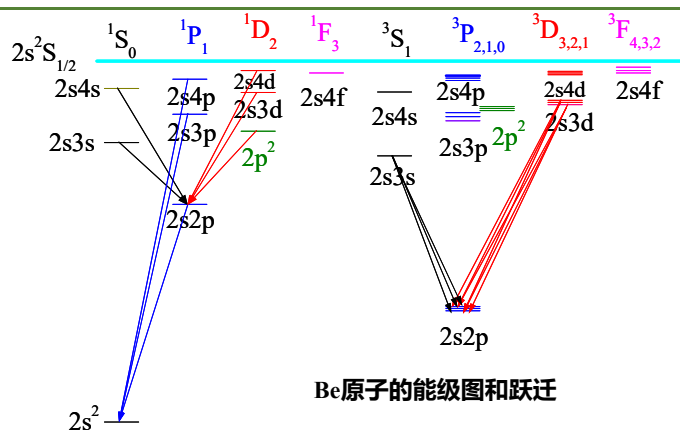
思考题：哪些跃迁是允许的？哪些跃迁是禁阻的？

6. 双电子原子的光谱 – He原子



- 激发态能级是一个电子被激发至 nl 而另一个电子仍处于 $1s$ 状态
- 属于典型的 **LS 耦合**，激发态结构由两套能级组成，一套是**单重态**，而另一套是**三重态**
- 单重态和三重态之间不能发生跃迁，故氦原子的光谱也分为两套

6. 双电子原子的光谱 – IIA族原子



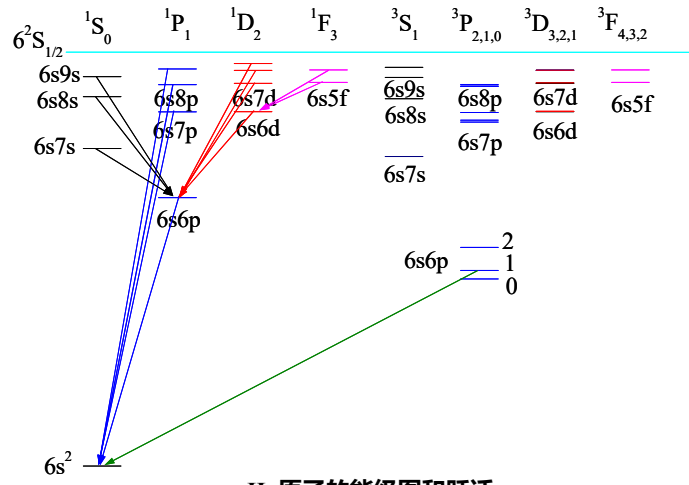
Be原子的能级图和跃迁

- ✓ IIA族原子包括Be、Mg、Ca、Sr、Ba和Ra
- ✓ 其基态电子组态具有 $(n-1)p^6ns^2$ ($n=2-7$) 的闭壳层结构
- ✓ 内壳层电子激发形成的激发态结构与 ns 价电子形成的激发态结构不交叠

6. 双电子原子的光谱 – IIA族原子

- IIA族原子的激发态结构是一个 ns 不动而另一个 ns 电子激发到 $n'l'$ 状态而形成的 (原子实的 $L=S=J=0$, 不用考虑)
- 与氦原子类似, 都有单重态和三重态两套能级
- 与氦原子不同之处在于, 有时两个 ns 电子同时激发形成的 $n'l'n''l''$ 双激发态能量也低于其电离阈, 是其能级结构的组成部分. 如Be原子的能级次序: $2s2p(^3P_{0,1,2})$ 、 $2s2p(^1P_1)$ 、 $2s3s(^3S_1)$ 、 $2s3s(^3S_0)$ 、 $2p^2(^1D_2)$ 、 $2s3p(^3P_{0,1,2})$...

6. 双电子原子的光谱 – IIB族原子



Hg原子的能级图和跃迁

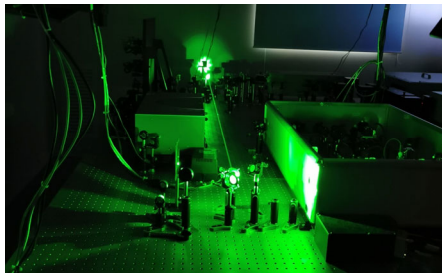
6. 双电子原子的光谱 – IIB族原子

- IIB 族原子包括Zn、Cd和Hg, 它们的基态具有 $(n-1)d^{10}ns^2$ 的电子组态, 相应的原子态符号为 1S_0
- IIB 族原子的激发态是由一个电子处于 ns 状态不动而另一个电子被激发到 $n'l'$ 形成的
- Hg 原子较重, 其激发态能级仍接近 LS 耦合, 但已不完全是 LS 耦合
- LS 耦合的选择定则, 在Hg原子中并不严格遵循, 例如会发生三重态与单重态之间的跃迁, 如上图中给出的 $6s6p^3P_1 \rightarrow 6s^2^1S_0$ 的跃迁 (绿线)
- $6s6p^3P_1$ 这一能级就是夫兰克-赫兹实验测得的汞原子的4.9 eV的激发态

7. 激光原理

Laser :

Light **A**mplification by **S**timulated **E**mission of
Radiation (基于受激辐射的光放大)



激光的特点

- ◆ 方向性好
- ◆ 相干性好
- ◆ 亮度高

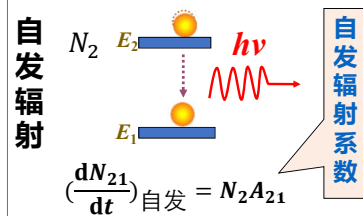
7. 激光原理 – 原子的辐射与吸收

➤ 原子的自发辐射

dt 时间内, 状态 2 \rightarrow 状态 1

$$dN_{21} \propto N_2 dt$$

$$dN_{21} = A_{21} N_2 dt$$



表示一个原子在单位时间内由状态 2 自发跃迁到状态 1 的几率。

$$dN_{21} = -dN_2 \Rightarrow \frac{dN_2}{N_2} = -A_{21} dt \quad N_2 = N_{20} e^{-A_{21} t}$$

原子的平均寿命:

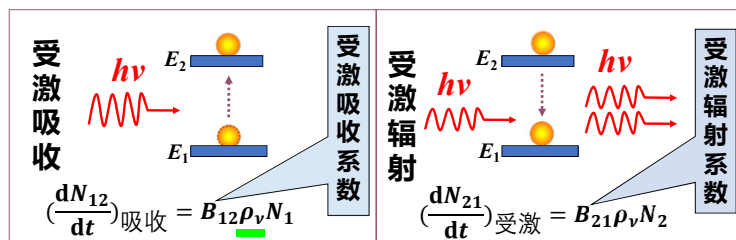
$$\tau = \frac{1}{N_{20}} \int_{N_{20}}^0 t(-dN_2) = \frac{A_{21} N_{20}}{N_{20}} \int_0^\infty t e^{-A_{21} t} dt = \frac{1}{A_{21}}$$

$$\int_0^\infty t e^{-at} dt = -\frac{1}{a} t e^{-at} \Big|_0^\infty + \frac{1}{a} \int_0^\infty e^{-at} dt = -\frac{1}{a^2} e^{-at} \Big|_0^\infty = \frac{1}{a^2}$$

最后一式: 分步积分法

7. 激光原理 – 原子的辐射与吸收

➤ 原子的吸收与受激辐射 (1917年Einstein提出, 并成功的导出黑体辐射公式)



具有频率 ν 的辐射密度

同时考虑自发与受激辐射

$$dN_{21} = (A_{21} + B_{21}\rho_{\nu})N_2 dt$$

设空腔内, 辐射与原子的相互作用达到平衡

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-(E_2-E_1)/kT}$$

$$B_{12}\rho_{\nu}N_1 = (A_{21} + B_{21}\rho_{\nu})N_2$$

$$\rho_{\nu} = \frac{A_{21}N_2}{B_{12}N_1 - B_{21}N_2} = \frac{A_{21}}{\frac{B_{12}g_1}{g_2} e^{-(E_1-E_2)/kT} - B_{21}} = \frac{A_{21}g_2}{B_{12}g_1 e^{h\nu/kT} - B_{21}g_2}$$

7. 激光原理 – 原子的辐射与吸收

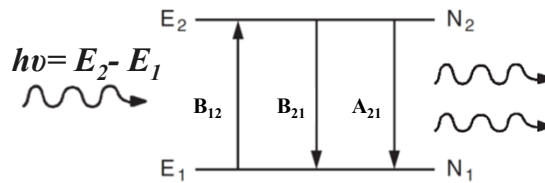
$$\rho_\nu = \frac{A_{21}g_2}{B_{12}g_1 e^{h\nu/kT} - B_{21}g_2} = \frac{A_{21}/B_{21}}{\frac{B_{12}g_1}{B_{21}g_2} e^{h\nu/kT} - 1}$$

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad \text{Planck 公式}$$

$$\Rightarrow B_{12}g_1 = B_{21}g_2, \quad \frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} = \frac{8\pi h}{\lambda^3}$$

	自发辐射	受激辐射
频率	能级匹配即可	全同
相位	彼此无关	全同
偏振	彼此无关	全同

7. 激光原理 – 布居数反转和光放大



n : 单位时间和单位体积内具有能量为 $h\nu = E_2 - E_1$ 的光子数目

z : 光在介质中传播时经历的位置 (距离)

为简化问题, 假设不存在能级间并: $B_{12} = B_{21}$

$$\frac{dn}{dz} = (N_2 - N_1)B_{21}n + A_{21}N_2$$

忽略自发辐射 A_{21} $n(z) = n_0 e^{(N_2 - N_1)B_{21}z}$

7. 激光原理 – 布居数反转和光放大

$$n(z) = n_0 e^{(N_2 - N_1)B_{21}z}$$

当 $N_2 < N_1$ 时, $n(z) = n_0 e^{-\alpha z}$ $\alpha = (N_1 - N_2)B_{21} > 0$

光吸过程 (Beer-Lambert Law) : $I = I_0 \exp(-\sigma N l)$

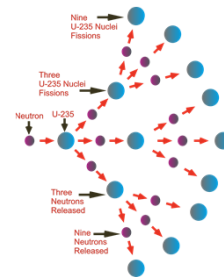
当 $N_2 > N_1$ 时, 布居数反转 实现激光的关键

$$n(z) = n_0 e^{gz} \quad g = (N_2 - N_1)B_{21} > 0 \quad \text{增益系数}$$

光强 I 随传播距离按指数增加

“类似于链式反应”

道生一，一生二，二
生三，三生万物。



7. 激光原理 – 布居数反转和光放大

➤ 热激发原子的能量Boltzmann分布

达到热平衡状态时(T) , 各状态的原子数

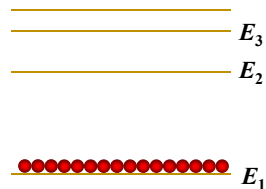
$$N_i \propto e^{-E_i/kT}$$

若能级是 g_i 重简并的

$$N_i \propto g_i e^{-E_i/kT}$$

$$\longrightarrow \frac{N_i}{N_1} = \frac{g_i}{g_1} e^{-(E_i-E_1)/kT}$$

$$T \nearrow \longrightarrow N_i \nearrow$$



7. 激光原理 – 布居数反转和光放大

例 试分别估计室温(300 K)和6000 K 的高温下，处于第一激发态的氢原子数与处于基态原子数之比。

解: $k = 8.617\ 385(73) \times 10^{-11} \text{ MeV} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-(E_2-E_1)/kT} = e^{-\frac{3 \times 13.6}{4 \times 8.62 \times 10^{-5} T}}$$

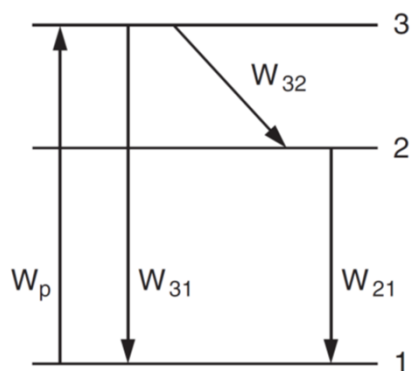
$$T = 300 \text{ K} \quad \frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{3 \times 13.6}{4 \times 8.617 \times 10^{-5} \times 300}} \approx e^{-395} \approx 10^{-171}$$

$$T = 6000 \text{ K} \quad \frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{3 \times 13.6}{4 \times 8.617 \times 10^{-5} \times 6000}} \approx e^{-19.7} \approx 2 \times 10^{-9}$$

$$T \rightarrow \infty \quad \frac{N_2}{N_1} = 1 \quad \text{二能级体系不可能实现粒子布居数反转}$$

7. 激光原理 – 布居数反转和光放大

三能级体系



光泵浦: $\hbar\omega = E_3 - E_1$

Assuming:

$$W_{32} \gg W_{31} \quad W_{21} \ll W_{32}$$

→ 亚稳态

速率方程:

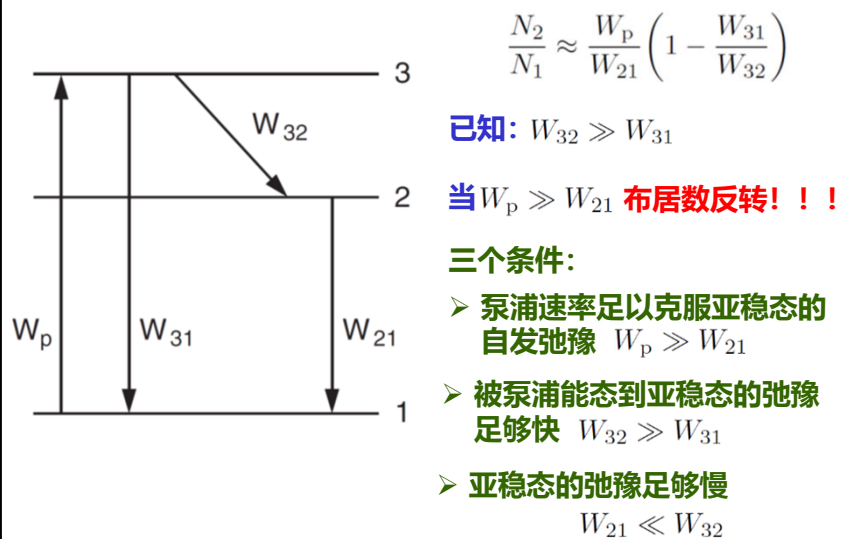
$$\frac{dN_3}{dt} = W_p N_1 - W_{32} N_3 - W_{31} N_3$$

$$\frac{dN_2}{dt} = W_{32} N_3 - W_{21} N_2$$

(准) 静态条件: $\frac{dN_3}{dt} = 0 \quad \frac{dN_2}{dt} = 0$

$$\frac{N_2}{N_1} \approx \frac{W_p}{W_{21}} \left(1 - \frac{W_{31}}{W_{32}} \right)$$

7. 激光原理 – 布居数反转和光放大



7. 激光原理 – 布居数反转和光放大

亚稳态的要求

自发辐射几率很小、寿命很长的能级。

一般能级寿命： $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ S}$

如 H 原子 2p 态的能级寿命 $\sim 0.16 \times 10^{-8} \text{ S}$

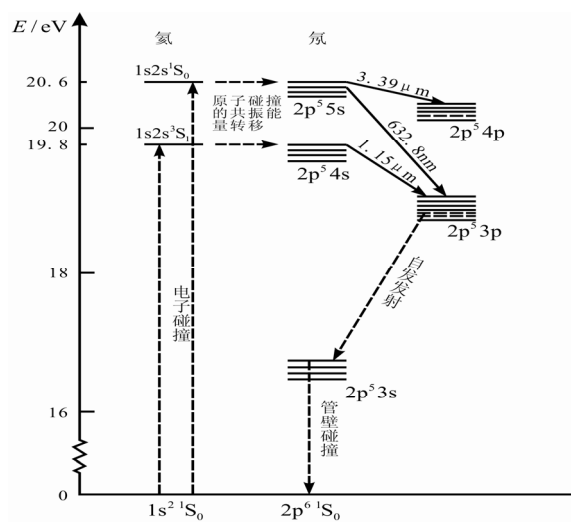
3p 态的能级寿命 $\sim 0.54 \times 10^{-8} \text{ S}$

亚稳态能级寿命 $\sim 10^{-4} \text{ S}$ 和 $\sim 10^{-6} \text{ S}$

如 He 原子的两个亚稳态能级的能级寿命

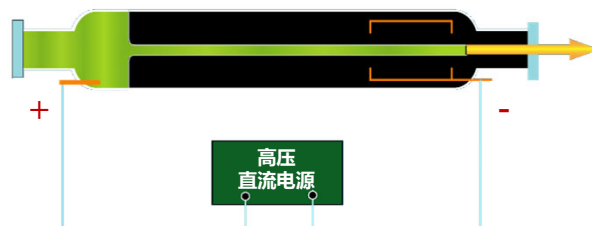
7. 激光原理 – 布居数反转和光放大

例：He-Ne激光器中Ne气粒子数反转态的实现



7. 激光原理 – 布居数反转和光放大

氦氖激光器



工作物质：氦气

激励方式：直流气体放电

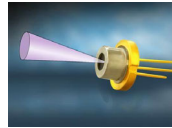
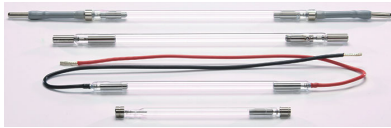
也称为“增益介质”

电子经电场加速后，与 He 碰撞。处于激发态的 He 与 Ne 碰撞，把能量传递给 Ne，使它在亚稳态 ($5s$ 、 $4s$) 和激发态 ($4p$ 、 $3p$) 之间形成反转分布。

7. 激光原理 – 布居数反转和光放大

泵浦（激励）方式

- 光学泵浦（闪光灯、激光）：



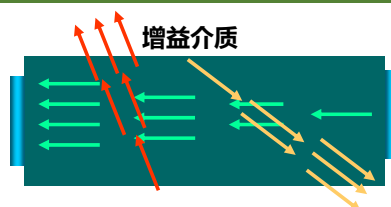
- 电激发（放电）
- 碰撞传能
- 化学反应

7. 激光原理 – 谐振腔

谐振腔的作用

1. 限定光的方向

沿轴线的光在增益介质内来回反射，连锁放大，输出形成激光。其它方向的光很快逸出谐振腔。

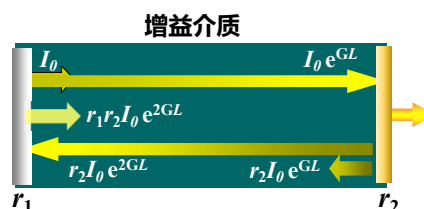


2. 选择光振荡的频率（驻波条件） $L = k \frac{\lambda_k}{2} \quad k = 1, 2, 3, \dots$

3. 延长增益介质

阈值条件

$$r_1 r_2 e^{2GL} \geq 1$$

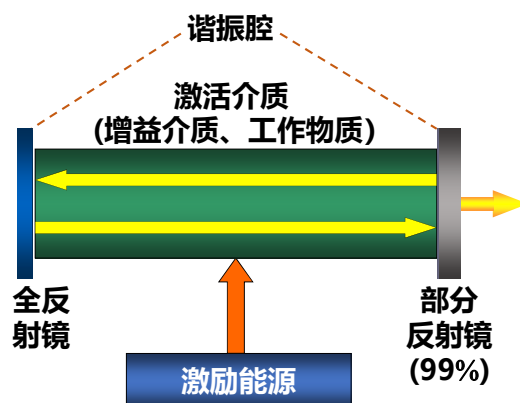


7. 激光原理 – 激光器的基本构成

激光器的基本构成

➤ 基本构成部分

谐振腔、工作物质（激活介质）、激励能源（把物质激发到激发态）。



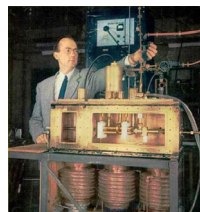
➤ 激光的形成

光束在谐振腔内来回震荡，在增益介质中的传播使光得以放大，并输出激光。

7. 激光原理 – 激光器的基本构成

- ◆ 1954年 – 汤斯等人实现了微波的受激放大 (MASER)

除了工作波长位于微波波段以外，工作原理已和激光非常接近。



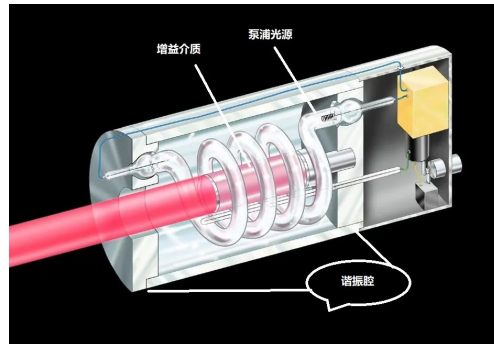
- ◆ 1958年 – 肖洛和汤斯提出将微波量子放大器的原理推广到光波领域。
- ◆ 1960年 – 梅曼在休斯实验室成功地制造出红宝石激光器
- ◆ 1964年、1971年、1981年、1997年、2005年、2017年、2018年、2023年诺贝尔物理学奖；1999年诺贝尔化学奖

1961年9月，中国第一台红宝石激光器在长春光机所诞生。这台激光器的成功运转，仅比美国的第一台激光器晚一年多，但比苏联的第一台早两个月。中国激光研究能够在如此短的时间内赶上国际潮流，王之江创新的结构设计在其中发挥了关键作用。

激光研究实际上是邓锡铭、王之江等一批年轻科技人才自主开展、没有经费支持的“黑题目”，是利用业余时间完成的。这个“黑题目”始于1958年的“大跃进”运动。在这期间，长春光机所因研制出了时称“八大件”的八种先进光学仪器而成为科技界的典型，实际上，第一台红宝石激光器也是“大跃进”运动的成果，因为研制激光器的原始思想是在“大跃进”运动中形成的。

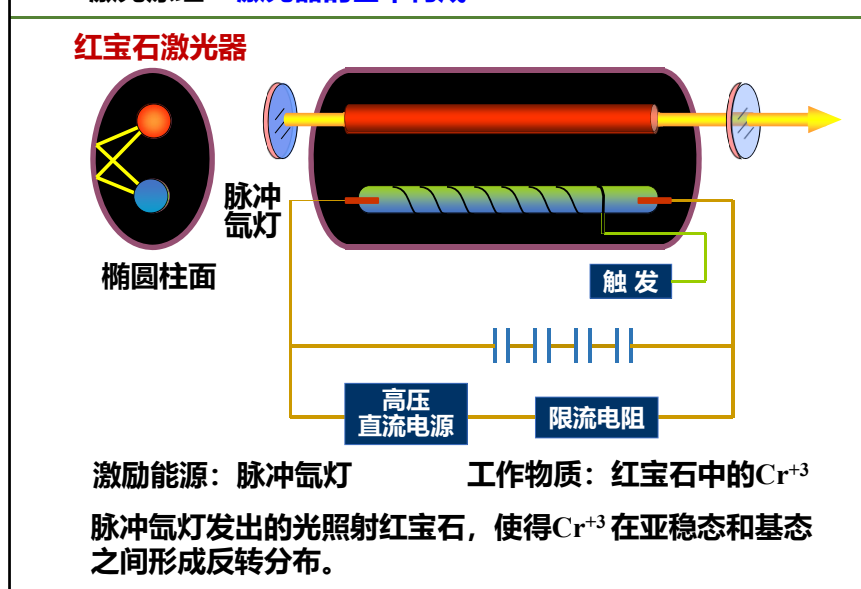
7. 激光原理 – 激光器的基本构成

May 16, 1960: Maiman's Ruby laser



Working in the Hughes Research Labs

7. 激光原理 – 激光器的基本构成



三能级系统，梅曼的激光器最明显的特征，就是它的泵浦光源是一个螺旋形的氙气灯，螺旋形可以保证把红宝石棒放在灯管之间。此外这个灯还是使用脉冲光来抽运，也就是它发出的光不是连续的，而是一阵一阵的，这是梅曼最重要的设计，这样就避免了连续的高能量抽运光损坏晶体。世界上第一个激光器用的是一种多圈环形闪光灯。效率没有直线闪光灯高但是耐受能量大得多。这种闪光灯一般难以买到，管长太大难以触发、脉冲整形网络难做、电容储能电压高，但是适合做可以承受非常大能量的闪光灯。高压充电电源和高压触发器

1960年5月，梅曼第一台红宝石激光器成功运转，给中国科学家研制激光器注入了新的动力。当年年底，王之江提交了研制激光器的实验方案。王之江设计的激光器实验方案有两处特征鲜明的结构创新。其一，脉冲氙灯设计成直管状。脉冲氙灯是激光器的泵浦源，由于当时国内尚无生产氙灯的厂家，激光器的研制只能从脉冲氙灯的设计工作做起。当时国外流行螺旋状氙灯，梅曼第一台红宝石激光器采用的就是螺旋状氙灯，王之江在设计氙灯时没有去盲目仿制，而是从应用光学的基本原理出发，认为螺旋状结构的效率低下，将氙灯设计成直管状。其二，激光器的照明系统采用球形成像方式。梅曼第一台红宝石激光器的照明方式采用的是椭圆漫射照明，其后这种照明方式在国外非常流行。王之江从光学的基本原理出发，认为成像照明系统的效率比漫射照明方式高。实践证明，王之江设计的激光器效率更高，只需很小的能量就实现了激光输出，这

也是中国第一台红宝石激光器运转成功的关键。当时长春光机所的技术支撑条件很差，制造氙灯所用的电容是仓库库存的旧电容，容量很小，只有2660微法，好在激光器效率高，输出的能量有0.003焦耳。若电容再小一点或者装置效率稍低，实验都很难成功。回顾这段历史，王之江感叹道：“这台红宝石激光器的成功有很大的运气成分。”在激光器真正运转时，由于研究人员此前只看到过关于原理性的一两篇文章和几条新闻报道，并不知道当时的实验现象是否标志着激光正式产生。最后还是王之江根据实验现象判断，激光器确实已真正输出了激光，后来用示波器等仪器测量的结果验证了王之江的判断。

7. 激光原理 – 激光技术的蓬勃发展

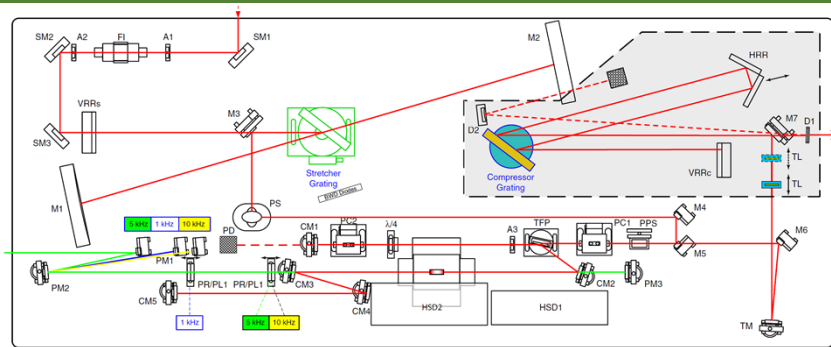


Figure 8-2: Spitfire Ace-120F and Spitfire Ace-PM Layout

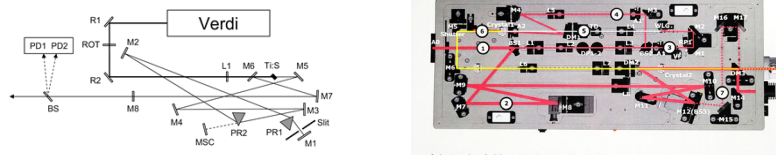
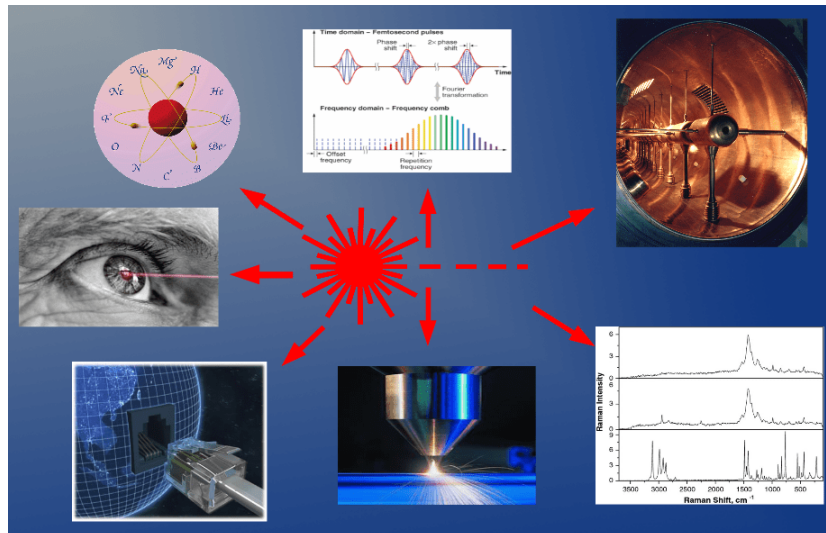


Figure 3-3: Micro Laser Head Layout Diagram

1 – Input pump beam, 2 – PA2 pump beam, 3 – PA3 pump beam, 4 – PA4 pump beam, 5 – White light beam, 6 – Signal beam, 7 – Optional from pump stage for turn frequency operation

7. 激光原理 – 激光的应用



7. 激光原理 – 激光的应用

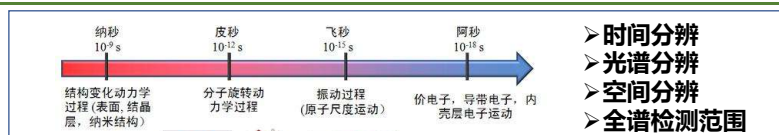
Distribution Statement A. Approved for public release.



7. 激光原理 – 安师大非线性光谱与超快动力学实验室实景

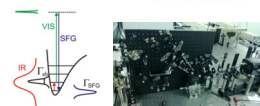


7. 激光原理 – 安师大非线性光谱与超快动力学研究平台简介



界面非线性光谱系统

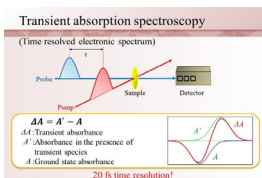
- 界面选择性
- 亚单分子层灵敏度



- (1) 和频振动光谱子系统
- (2) 超快时间分辨电子态和频光谱子系统

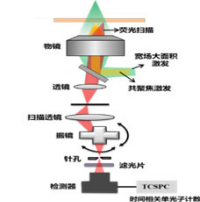
超快瞬态吸收光谱系统

- < 0.45 ms 时间窗口
- ~120 fs 时间分辨
- 微区功能



时间分辨-荧光扫描共聚焦显微成像系统

- ~500 nm 空间分辨
- <200 ps 时间分辨



主页: <https://physics.ahnu.edu.cn/luzhou/>