

《量子化学》

第4章 多电子原子结构

Chapter 4 Multi-electron Atomic Structures

樊建芬



蘇州大學

SOOCHOW UNIVERSITY





Contents

4.1 电子**自旋**、Pauli原理和Hund规则

4.1.1 电子自旋

4.1.2 Pauli原理、Hund规则和核外电子的排布

4.1.3 **Slater**行列式

4.4 电子相关、组态与谱项、自旋与轨道作用

4.4.1 电子相关

4.4.2 组态与**谱项**



4.1 电子自旋、Pauli原理和Hund规则

4.1.1 电子自旋

1. 电子自旋的实验根据

高分辨率的光谱仪发现氢原子的 $2p \rightarrow 1s$ 跃迁，钠的原子光谱 $3p \rightarrow 3s$ 跃迁（ D 线）的不是一条谱线，而是两条靠得很近的谱线。双线光谱结构不可能因轨道运动不同而引起，一定存在着电子的其它运动。

1925年, 乌伦贝克和哥德斯密脱提出电子具有不依赖于轨道运动的固有磁矩的假设。著名的**斯特恩—盖拉赫实验**证实了电子有自旋磁矩。



故电子除了有轨道运动外还有自旋运动。

电子的运动状态需用 n, l, m, m_s 四个量子数来描述。

n, l, m 说明电子所在的轨道。

m_s (自旋磁量子数) 则表示电子的自旋方向。

$$\uparrow m_s = 1/2$$

$$\downarrow m_s = -1/2$$

2. 电子自旋波函数

电子的自旋状态用 **自旋波函数** 描述。

$$\text{自旋波函数 } \eta(m_s) = \begin{cases} \alpha & m_s = \frac{1}{2} \quad \uparrow \\ \beta & m_s = -\frac{1}{2} \quad \downarrow \end{cases}$$



自旋波函数也是正交归一的.
(ξ 为自旋坐标)

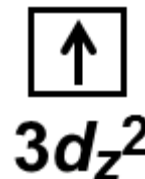
$$\begin{aligned}\int \alpha^2 d\xi &= 1; \\ \int \beta^2 d\xi &= 1; \\ \int \alpha\beta d\xi &= 0\end{aligned}$$

单电子的完全波函数

$$\Psi_{n,l,m,m_s} = \Psi_{n,l,m} \cdot \eta(m_s)$$

称此为轨-旋波函数.

例如：处于 $3d_z^2$ 轨道上的向上自旋的电子，



其完全波函数为： $\Psi_{3d_z^2} \cdot \alpha$



电子的轨道运动和自旋运动具有一定的类比性。

项目	轨道运动	自旋运动
量子数	n, l, m	s, m_s
波函数	$\Psi_{n,l,m}$	$\eta(m_s)$
角动量的大小	$ \vec{M}_l = \sqrt{l(l+1)} \hbar$	$ \vec{M}_s = \sqrt{s(s+1)} \hbar$
角动量在z轴分量	$M_{l_z} = m\hbar$	$M_{s_z} = m_s\hbar$
磁矩大小	$ \vec{u}_l = \sqrt{l(l+1)} u_B$	$ \vec{u}_s = 2\sqrt{s(s+1)} u_B$

朗德因子 $g = 2$,



3. 自旋算符 ← 与自旋角动量相关的算符

(1) 自旋算符及其对易关系

用以表示自旋角动量的算符称为自旋算符.

和轨道角动量算符一样，也有三个分量：

$$\hat{M}_{Sx}, \hat{M}_{Sy}, \hat{M}_{Sz} \quad \text{其中, } \hat{M}_S^2 = \hat{M}_{Sx}^2 + \hat{M}_{Sy}^2 + \hat{M}_{Sz}^2$$

它们的对易关系同轨道角动量类似.



$$[\hat{M}_{sx}, \hat{M}_{sy}] = i\hbar \hat{M}_{sz}$$

$$[\hat{M}_{sy}, \hat{M}_{sz}] = i\hbar \hat{M}_{sx}$$

$$[\hat{M}_{sz}, \hat{M}_{sx}] = i\hbar \hat{M}_{sy}$$

$$[\hat{M}_s^2, \hat{M}_{sx}] = 0$$

$$[\hat{M}_s^2, \hat{M}_{sy}] = 0$$

$$[\hat{M}_s^2, \hat{M}_{sz}] = 0$$





(2) 自旋算符的本征方程

自旋角动量与轨道角动量的计算公式是类似的

各算符间具有类似的对易关系

$$|\vec{M}_S| = \sqrt{s(s+1)} \hbar \quad M_{SZ} = m_s \hbar$$

对单个电子而言,

$$s = \frac{1}{2}$$

$$M_S^2 = \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$$

$$m_s = \begin{cases} \frac{1}{2} & \alpha \uparrow \\ -\frac{1}{2} & \beta \downarrow \end{cases}$$

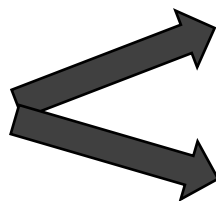
$$\begin{aligned} M_{SZ} &= \frac{1}{2}\hbar \\ M_{SZ} &= -\frac{1}{2}\hbar \end{aligned}$$



自旋波函数 $\eta(m_s) = \begin{cases} \alpha & m_s = \frac{1}{2} \uparrow \\ \beta & m_s = -\frac{1}{2} \downarrow \end{cases}$

◆ \hat{M}_S^2 本征方程为:

$$\hat{M}_S^2 \eta_{m_s} = \frac{3}{4} \hbar^2 \eta_{m_s}$$



$$\begin{aligned} \hat{M}_S^2 \alpha &= \frac{3}{4} \hbar^2 \alpha \\ \hat{M}_S^2 \beta &= \frac{3}{4} \hbar^2 \beta \end{aligned}$$

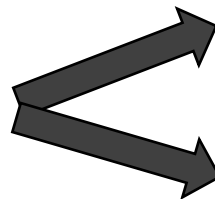
考虑到自旋运动坐标与轨道运动坐标彼此独立
两边乘上轨道波函数 $\Psi_{n,l,m}$

则:
$$\hat{M}_S^2 \Psi_{n,l,m,m_s} = \frac{3}{4} \hbar^2 \Psi_{n,l,m,m_s}$$



◆ \hat{M}_{SZ} 的本征方程为

$$\hat{M}_{SZ} \eta_{m_s} = m_s \hbar \eta_{m_s}$$



$$\begin{aligned}\hat{M}_{SZ} \alpha &= \frac{1}{2} \hbar \alpha \\ \hat{M}_{SZ} \beta &= -\frac{1}{2} \hbar \beta\end{aligned}$$

同样，考虑到自旋运动坐标与轨道运动坐标彼此独立
两边乘上轨道波函数 $\Psi_{n,l,m}$

则：

$$\hat{M}_{SZ} \Psi_{n,l,m,m_s} = m_s \hbar \Psi_{n,l,m,m_s}$$



(3) 电子在中心力场中的运动

没有考虑电子自旋时，电子在中心力场中的运动的定态波函数为：

轨道波函数 $\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$

$$\hat{H} \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$$

$$\hat{M}_l^2 \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = l(l+1) \hbar^2 \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$$

$$\hat{M}_{l_z} \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = m \hbar \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$$

三个算符间
两两对易

\hat{H} , \hat{M}_l^2 和 \hat{M}_{l_z} 的共同的
本征函数、
(并且构成完备集),



考虑电子的自旋运动, 电子的运动状态由四个量子数 n, l, m, m_s 决定。定态波函数（**完全波函数**）为：

$$\Psi_{n,l,m,m_s} = \Psi_{n,l,m} \eta(m_s) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \eta(m_s)$$

由于轨道波函数与自旋坐标无关，

$$\hat{H} \Psi_{n,l,m,m_s} = -13.6 \frac{z^2}{n^2} \Psi_{n,l,m,m_s}$$

$$\hat{M}_l^2 \Psi_{n,l,m,m_s} = l(l+1) \hbar^2 \Psi_{n,l,m,m_s}$$

$$\hat{M}_{lz} \Psi_{n,l,m,m_s} = m \hbar \Psi_{n,l,m,m_s}$$

$$\hat{M}_s^2 \Psi_{n,l,m,m_s} = \frac{3}{4} \hbar^2 \Psi_{n,l,m,m_s}$$

$$\hat{M}_{sz} \Psi_{n,l,m,m_s} = m_s \hbar \Psi_{n,l,m,m_s}$$

$$\Psi_{n,l,m,m_s}(r, \theta, \varphi, q)$$



上述完全波函数 Ψ_{n,l,m,m_s}

是 \hat{H} , \hat{M}_l^2 和 \hat{M}_{l_z} , \hat{M}_s^2 和 \hat{M}_{s_z} 共同的本征函数。

并且构成完备集，因此上述算符间两两对易。





4.1.2 Pauli原理、Hund规则和核外电子的排布

1. 多粒子体系

实际存在的原子、分子大都为多粒子体系。

假设某个定态体系包含 n 个电子，每个电子都在作轨道运动和自旋运动，则共有 $4n$ 个自由度。

$\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, n)$, 其中 i 代表 x_i, y_i, z_i, ξ_i

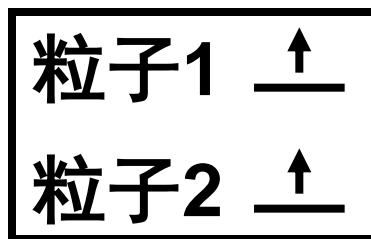




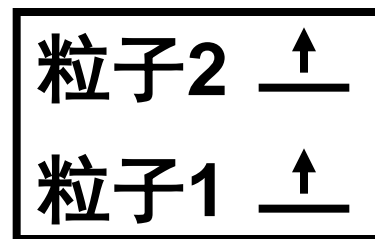
2. 全同粒子

全同粒子是指质量、电荷和自旋等固有性质完全相同而无法用物理方法加以区分的微观粒子。

对于全同粒子体系。基于粒子间的不可区分性，
下列两个状态是相同的。



状态(a)



状态(b)



3. 全同粒子体系波函数的特征

对于含 n 个粒子的体系，假设体系波函数为：

$$\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, n)$$

定义**交换算符** \hat{P}_{ij} ，它的含义是交换 i 和 j 电子的空间位置和自旋坐标。

$$\hat{P}_{ij} \Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, n) = \Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, n) \quad (1)$$

$$\hat{P}_{ij}^2 \Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, n) = \Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, n) \quad (2)$$



$$\begin{aligned}
 \text{又: } \hat{P}_{ij}^2 \Psi(1,2,\cdots,i,\cdots,j,\cdots n) \\
 &= \hat{P}_{ij} \hat{P}_{ij} \Psi(1,2,\cdots,i,\cdots,j,\cdots n) \\
 &= \hat{P}_{ij} \Psi(1,2,\cdots,j,\cdots,i,\cdots n) \quad (3)
 \end{aligned}$$

基于全同粒子的性质， i 和 j 粒子交换后，状态不变，则：
 $\Psi(1,2,\cdots,j,\cdots,i,\cdots n) = \lambda \Psi(1,2,\cdots,i,\cdots,j,\cdots n)$ (4)

λ 是常数。将(4)代入(3),则有:

$$\begin{aligned}
 \hat{P}_{ij}^2 \Psi(1,2,\cdots,i,\cdots,j,\cdots n) &= \hat{P}_{ij} \lambda \Psi(1,2,\cdots,i,\cdots,j,\cdots n) \\
 &= \lambda^2 \Psi(1,2,\cdots,i,\cdots,j,\cdots n) \quad (5),
 \end{aligned}$$



比较(2)和(5), 可知 $\lambda^2=1$, 则 $\lambda=\pm 1$

代入(1)和(4), 则有:

$$\hat{P}_{ij} \Psi(1,2,\cdots,i,\cdots,j,\cdots n) = \pm \Psi(1,2,\cdots,i,\cdots,j,\cdots n)$$

显然, 在 $\Psi(1,2,\cdots,i,\cdots,j,\cdots n)$ 状态下, \hat{P}_{ij} 的本征值为 +1 或 -1.

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{P}_{ij} \Psi(1,2,\cdots,i,\cdots,j,\cdots n) = +\Psi(1,2,\cdots,i,\cdots,j,\cdots n) \\ \hat{P}_{ij} \Psi(1,2,\cdots,i,\cdots,j,\cdots n) = -\Psi(1,2,\cdots,i,\cdots,j,\cdots n) \end{array} \right.$$

对称波函数

反对称波函数



故全同粒子的体系波函数必须是对称的或者是反对称的，而不可能是非对称的。该对称性具有下列两条统一性：

- (1) 对所有粒子而言，对称性是一致的。
- (2) 对称性不随时间而改变。

此外，全同粒子波函数的对称性与外界无关，决定于构成体系的粒子的自旋性质：

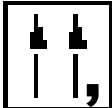
- (1) 自旋量子数为整数的粒子（如光子）构成的体系，其波函数为对称的。
- (2) 自旋量子数为半整数的粒子（如电子、质子和中子等）构成的体系，其波函数为反对称的。



4. 保里原理

根据“保里不相容原理”，一个轨道最多只能排两个自旋方向相反的电子。



若为 , 此时交换两个电子，波函数完全不变，即为对称波函数。而电子的这种排布方式是不允许的。

故多电子体系的波函数必须是反对称的。

Pauli原理三种表达：（1）一个轨道最多只能排两个自旋方向相反的电子；（2）多电子体系的波函数必须是反对称的；（3）任何体系中不存在具有完全相同四个量子数的电子。





5. Hund规则

Hund规则是由光谱数据总结出来的，主要陈述是：
由相同电子组态产生的谱项具有较大 S 值的能量低。

在主量子数和角量子数相同的轨道上排布的电子将尽可能地占据磁量子数不同的轨道，且自旋平行。



6. 核外电子的排布

核外电子的排布遵循下列三条规则：

1) Pauli原理：

一个轨道最多只能排两个自旋方向相反的电子。

2) 能量最低原理：

电子的排布将尽可能取能量低的方式。

3) Hund规则：

在简并轨道中，电子将尽可能分占不同的轨道，且自旋平行。





4.1.3 Slater行列式

采用Slater行列式构建多电子体系的反对称波函数。

$$\Psi(1,2,\cdots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix}$$

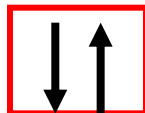
式中： n 是电子数目， $\phi_i(j)$ 是单电子完全波函数。

行列式书写规律：同一行电子编号相同，
同一列轨一旋相同。



显然，对上述行列式，任意交换两行，行列式变负。

例1：He原子： $1s^2$,



Ψ : 反对称性质。

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

反对称

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)\alpha(1) * 1s(2)\beta(2) - 1s(1)\beta(1) * 1s(2)\alpha(2)]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)1s(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

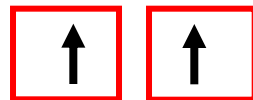
轨道部分
对称

自旋部分
反对称

总自旋磁量子数
 $M_S=0$



例2: He原子: $1s^1 2s^1$,



反对称 $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)\alpha(1) * 2s(2)\alpha(2) - 2s(1)\alpha(1) * 1s(2)\alpha(2)]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)1s(2) - 2s(1)1s(2)] [\alpha(1)\alpha(2)]$$

轨道部分
反对称

自旋部分
对称

总自旋磁量子数
 $M_S=1$

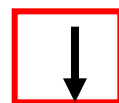




例3: He原子: $1s^1 2s^1$,

总自旋磁量子数
 $M_S=0$

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 2s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

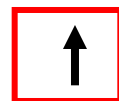
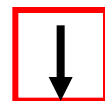


反对称

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)\alpha(1) * 2s(2)\beta(2) - 2s(1)\beta(1) * 1s(2)\alpha(2)]$$

看不出来轨道和自旋部分各自的对称性

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$



反对称

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)\beta(1) * 2s(2)\alpha(2) - 2s(1)\alpha(1) * 1s(2)\beta(2)]$$

看不出来轨道和自旋部分各自的对称性



应用态叠加原理：

$$\Psi_1 + \Psi_2 \Leftrightarrow [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)][1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]$$

反对称

自旋部分
对称

轨道部分
反对称

$$\Psi_1 - \Psi_2 \Leftrightarrow [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)][1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)]$$

反对称

自旋部分
反对称

轨道部分
对称





例4: Li原子: $1s^2 2s^1$, $\boxed{\downarrow\uparrow}\boxed{\downarrow}$ 或 $\boxed{\downarrow\uparrow}\boxed{\uparrow}$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix}$$

或

$$\Psi' = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\beta(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\beta(3) \end{vmatrix}$$





$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix}$$

反对称

假设1和2号电子交换，
红线部分变负，
蓝线部分不变，

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{\sqrt{6}} \{ \underline{1s(1)1s(2)2s(3)} [\underline{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)}] \alpha(3) \\ &+ 1s(1)1s(3)2s(2) [\alpha(3)\beta(1) - \alpha(1)\beta(3)] \alpha(2) \\ &+ 1s(2)1s(3)2s(1) [\alpha(2)\beta(3) - \alpha(3)\beta(2)] \alpha(1) \} \end{aligned}$$

变成第四
行的负值

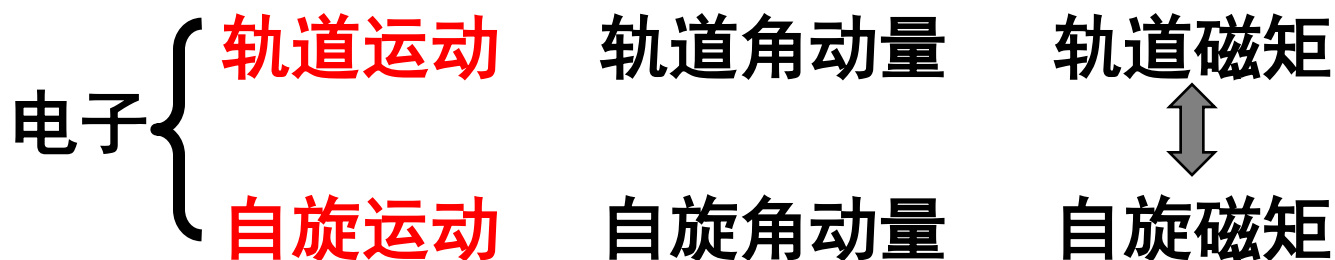
变成第三
行的负值



4.4 电子相关、组态与谱项、自旋与轨道作用原子的角动量

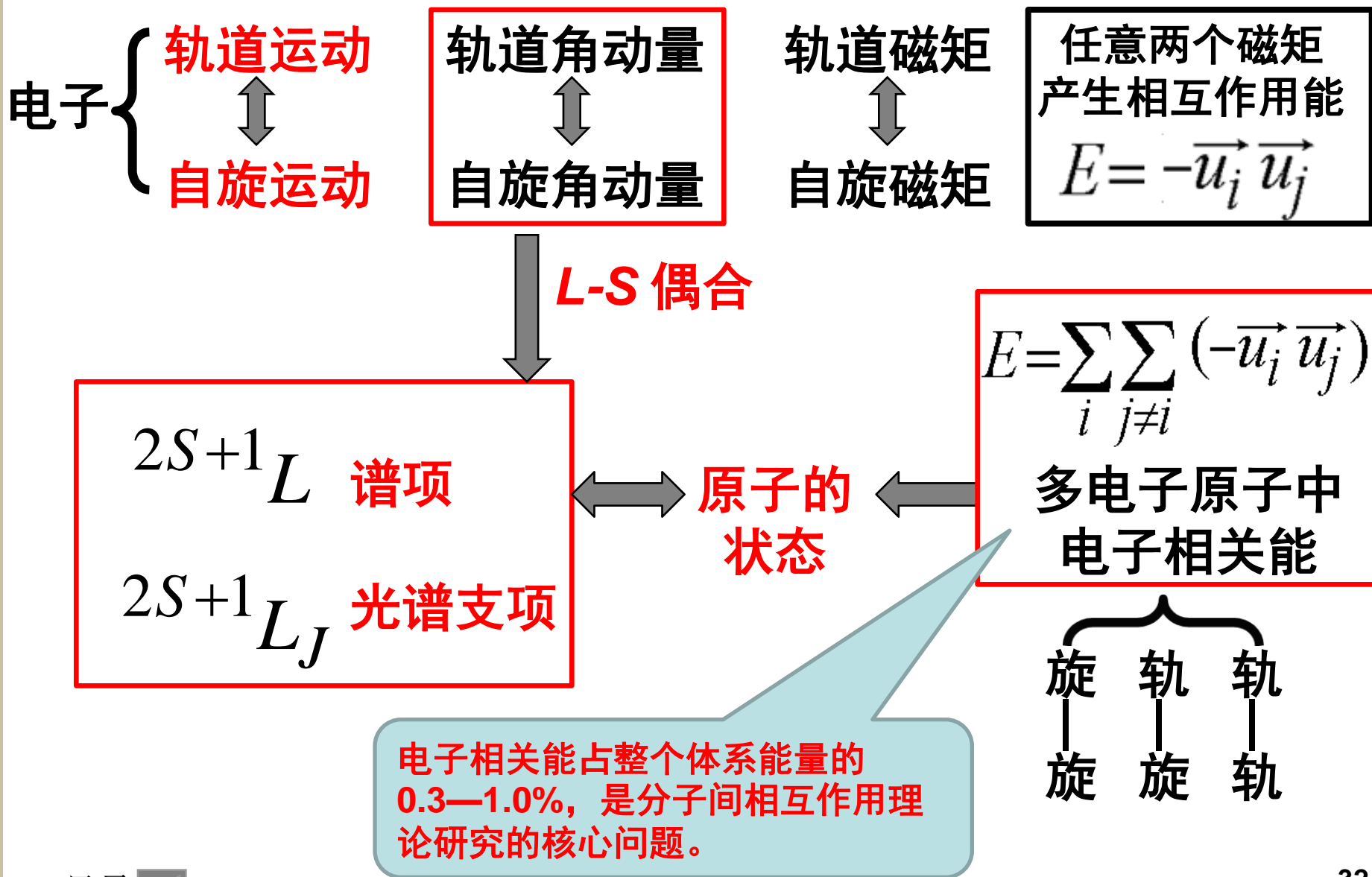
4.4.1 电子相关

前已介绍, 每一个电子同时在作轨道运动和自旋运动, 相应地有轨道角动量和自旋角动量、以及轨道磁矩和自旋磁矩。这样一个多电子体系中, 则存在很多的磁矩 $\vec{\mu}_i$, 根据经典物理学理论, 任意两个磁矩会产生相互作用能。



任意两个磁矩
产生相互作用能

$$E = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j$$





4.4.2 组态与谱项

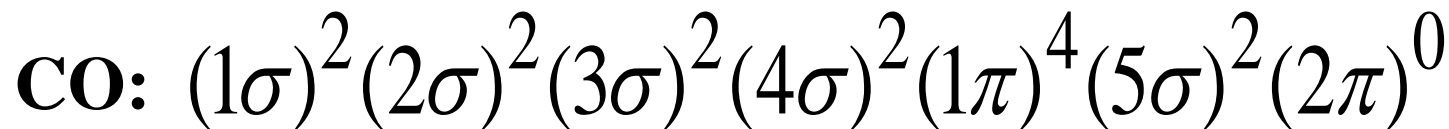
1. 组态

组态：核外电子的排布方式。

例如：C原子的最低能量组态： $1s^2 2s^2 2p^2$ 。

原子组态：原子中电子的排布方式

分子组态：分子中电子的排布方式





2. 谱项

1) 角动量的偶合

轨道角动量

自旋角动量

双电子体系

四个基本角动量：

$$\vec{M}_{l_1}, \vec{M}_{l_2}, \vec{M}_{s_1} \text{ 和 } \vec{M}_{s_2}$$

L-S 偶合规律：

$$\vec{M}_{l_1} + \vec{M}_{l_2} \rightarrow \vec{M}_L$$

总轨道角动量

$$\vec{M}_{s_1} + \vec{M}_{s_2} \rightarrow \vec{M}_S$$

+

总自旋角动量

$$\vec{M}_L + \vec{M}_S \rightarrow \vec{M}_J$$

↓ **L-S 偶合**

总角动量



轨道角动量的偶合

$$\vec{M}_{l_1} + \vec{M}_{l_2} \rightarrow \vec{M}_L$$

L —总轨道角动量量子数，
决定总轨道角动量大小。

$$|\vec{M}_L| = \sqrt{L(L+1)}\hbar \quad \text{大小}$$

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

M_L —总轨道角动量磁量子数，
决定总轨道角动量在 Z 轴的分量。

$$M_{Lz} = M_L \hbar \quad \text{方向}$$

$$M_L = L, L-1, \dots, -L$$

角动量的空间量子化特征



自旋角动量的偶合

$$\vec{M}_{S_1} + \vec{M}_{S_2} \rightarrow \vec{M}_S$$

S — 总自旋角动量量子数
决定总自旋角动量大小

$$|\vec{M}_S| = \sqrt{S(S+1)} \hbar$$

大小

$$S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots, |S_1 - S_2|$$

M_S — 总自旋角动量磁量子数，

$$M_{S_z} = M_S \hbar$$

方向

决定总自旋角动量在 Z 轴的分量。

$$M_S = S, S-1, \dots, -S$$



L-S 耦合

$$\vec{M}_L + \vec{M}_S \rightarrow \vec{M}_J$$

总角动量

J — 总角动量量子数
决定总角动量大小

$$|\vec{M}_J| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$$

大小

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

M_J — 总角动量量子数
决定总角动量在 Z 轴的分量

$$M_{Jz} = M_J \hbar$$

方向

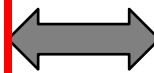
$$M_J = J, J-1, \dots, -J$$

电子的
量子数



$$n, l, m, m_s$$

$$\begin{matrix} L, & M_L \\ S, & M_S \\ J, & M_J \end{matrix}$$



原子的
量子数



- 2) 原子谱项 {
- (1) 非同科电子组态的谱项
 - (2) 同科电子组态的谱项
 - (3) 同科电子和非同科电子共存的组态的谱项

用 S, L, J, M_J 四个量子数来描述原子的状态。

原子处于
磁场中

谱项 $2S+1 L$, 光谱支项 $2S+1 L_J$

其中：

- ① $2S+1$ —谱项多重度；
- ② $L=0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$, 依次用符号 S, P, D, F, G, H, \dots 表示；
- ③ 光谱支项的微观状态 $2J+1$,
谱项的微观状态数 $(2S+1)(2L+1)$ 。





例如: $S=1, L=1, J=2,1,0$

谱项: 3P

微观状态数 $= 3 \times 3 = 9$

光谱支项: $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$

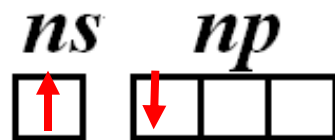
微观状态数 $= 5 + 3 + 1 = 9$

(1) 非同科电子组态的谱项

n, l 两个量子数至少有一个不相同的电子称为非同科电子。

例: 组态 $ns^1 np^1 nd^1, ns^1 np^1$

非同科电子组态的谱项推求
——直接套用公式



电子的自旋状态
相互间没有制约



例：组态 $np^1(n+1)p^1(n+2)p^1$

解：电子间自旋运动的耦合，

先将两个电子进行耦合，

$$s_1 = \frac{1}{2}, \quad s_2 = \frac{1}{2}, \quad \rightarrow \quad s_{1,2} = 1, 0$$

再与第三个耦合。

$$s_{1,2} = 1, \quad s_3 = \frac{1}{2}, \quad \rightarrow \quad S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$$

$$s_{1,2} = 0, \quad s_3 = \frac{1}{2}, \quad \rightarrow \quad S = \frac{1}{2}$$



电子间轨道运动的耦合，

先将两个电子进行耦合，

$$l_1 = 1, \quad l_2 = 1, \quad \rightarrow \quad l_{1,2} = 2, 1, 0$$

再与第三个耦合。

$$l_{1,2} = 2, \quad l_3 = 1, \quad \rightarrow \quad L = 3, 2, 1$$

$$l_{1,2} = 1, \quad l_3 = 1, \quad \rightarrow \quad L = 2, 1, 0$$

$$l_{1,2} = 0, \quad l_3 = 1, \quad \rightarrow \quad L = 1$$



$$L = 3, 2, 1$$

$$L = 2, 1, 0$$

$$L = 1$$

$$S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$$

$$S = \frac{1}{2}$$



$$L = 3, 2(2), 1(3), 0$$

$$S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2} (2)$$

谱项: 4F , ${}^4D(2)$, ${}^4P(3)$, 4S ,

${}^2F(2)$, ${}^2D(4)$, ${}^2P(6)$, ${}^2S(2)$

$$\begin{aligned} \text{谱项的微观状态数} &= 4 \times 7 + 4 \times 5 \times 2 + 4 \times 3 \times 3 + 4 \times 1 \\ &\quad + 2 \times 7 \times 2 + 2 \times 5 \times 4 + 2 \times 3 \times 6 + 2 \times 1 \times 2 \\ &= 28 + 40 + 36 + 4 + 28 + 40 + 36 + 4 \\ &= 216 \end{aligned}$$

$np^1(n+1)p^1(n+2)p^1$ 组态的微观状态数为 $6 \times 6 \times 6 = 216$



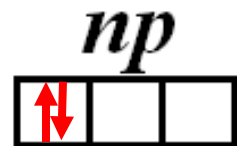
(2) 同科电子组态的谱项

n, l 两个量子数完全相同的电子称为同科电子。

注意：同科电子 n, l 相同， m, m_s 至少有一个必须不同，否则违背“保里原理”。

例：组态 nd^3 np^2

同科电子组态的谱项推求
——图解法或表格法推求



电子的自旋状态
相互间可能制约



例1: 图解法推求 p^2 组态的谱项

$$\vec{M}_{l_1} + \vec{M}_{l_2} \rightarrow \vec{M}_L$$

$$M_{l_{z1}} + M_{l_{z2}} = M_{LZ}$$

$$m_1\hbar + m_2\hbar = M_L\hbar$$

$$m_1 + m_2 = M_L$$

电子1				
m_1	1	0	-1	
	2	1	0	1 电子
	1	0	-1	0 电子
	0	-1	-2	-1 2
				m_2

图解法推求 p^2 组态的谱项

M_L 形成了三个序列:

① $M_L=2,1,0,-1,-2$, 则 $L=2$, $S=0$,

② $M_L=1,0,-1$, 则 $L=1$, $S=1$,

③ $M_L=0$, 则 $L=0$, $S=0$,

谱项为 1D

谱项为 3P

谱项为 1S



例2: p^3 组态

表格法

列出全部的排布方式

p 轨道



$$C_6^3 = 20$$

13	↑	↑	↑	0	3/2	***
14	↑	↑	↓	0	1/2	***
15	↑	↓	↑	0	1/2	**
16	↓	↑	↑	0	1/2	*
17	↑	↓	↓	0	-1/2	*
18	↓	↑	↓	0	-1/2	**
19	↓	↓	↑	0	-1/2	***
20	↓	↓	↓	0	-3/2	***

P^3 组态的所有微观状态

序号	m			M_L	M_S	标记
	1	0	-1			
1	↑↓	↑		2	1/2	*
2	↓↑	↓		2	-1/2	*
3	↑↓		↑	1	1/2	*
4	↑↓		↓	1	-1/2	*
5	↑	↑↓		1	1/2	**
6	↓	↑↓		1	-1/2	**
7		↑↓	↑	-1	1/2	**
8		↑↓	↓	-1	-1/2	**
9	↑		↑↓	-1	1/2	*
10	↓		↑↓	-1	-1/2	*
11		↑	↑↓	-2	1/2	*
12		↓	↑↓	-2	-1/2	*

$$m_1 + m_2 + m_3 = M_L$$

$$m_{s1} + m_{s2} + m_{s3} = M_S$$



记号为*的组成系列①:

由 $M_L = 2, 1, 0, -1, -2$, 得 $L=2$,

由 $M_S = 1/2, -1/2$, 得 $S=1/2$, 则谱项为 2D

记号为**的组成系列②:

由 $M_L = 1, 0, -1$, 得 $L=1$,

由 $M_S = 1/2, -1/2$, 得 $S=1/2$, 则谱项为 2P

记号为***的组成系列③:

由 $M_L = 0$, 得 $L=0$,

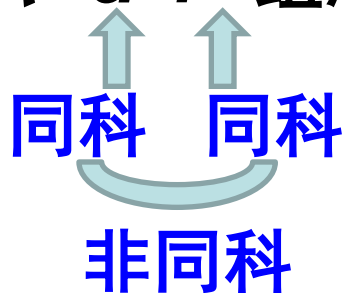
由 $M_S = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$, 得 $S=3/2$, 则谱项为 4S

表格法是同科电子 (p^2 、 p^3 、 d^3 、 f^4 ) 通用的方法,
对 p^2 用图表法更简洁。



(3) 同科电子和非同科电子共存的组态的谱项

例如： sp^3 、 d^2f^4 组态。



先分别处理各组同科电子，
然后按非同科电子模式处理不同组同科电子间的偶合。



例如: sp^3 组态

从s电子得到谱项 2S ($S=1/2, L=0$)

从 p^3 组态得到谱项 4S ($S=3/2, L=0$)

2D ($S=1/2, L=2$)

2P ($S=1/2, L=1$)



(1) 2S 和 4S 耦合, 组合后 S 取值为2, 1,
 L 的取值为0, 则得谱项 $^5S, ^3S$

(2) 2S 和 2D 耦合, 组合后 S 取值为1, 0,
 L 的取值为2, 则得谱项 $^3D, ^1D$

(3) 2S 和 2P 耦合, 组合后 S 的取值为1, 0,
 L 的取值为1, 则得谱项 $^3P, ^1P$

光谱支项

$^5S_2, ^3S_1$

$^3D_3, ^3D_2$

$^3D_1, ^1D_2$

$^3P_2, ^3P_1$

$^3P_0, ^1P_1$

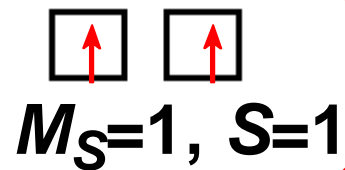
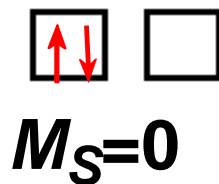
微观状态数 = $5+3+7+5+3+5+5+3+1+3=40$ $C_2^1 C_6^3$



3) 原子谱项能级

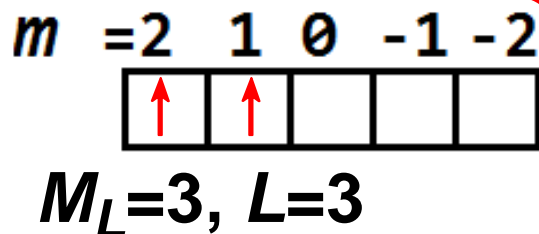
洪特规则:

分占不同轨道
且自旋平行



① $S \uparrow$, 谱项的能量 \downarrow

分占 m
尽可能大的轨道



② S 一定时, $L \uparrow$, 谱项的能量 \downarrow

③ S, L 一定时, 半充满前组态, $J \downarrow$, 谱项的能量 \downarrow
半充满后组态, $J \uparrow$, 谱项的能量 \downarrow

能量最低的光谱支项即为基谱 \longleftrightarrow 最大的 S 和 L

基谱是原子基态时的重要性质。



例1: p^2 组态

半充满前

基谱为:

3P_0

C原子

光谱支项:

$^1D_2, ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0, ^1S_0$

能级序:

$^3P_0 < ^3P_1 < ^3P_2 < ^1D_2 < ^1S_0$

例2: p^4 组态

半充满后

基谱为:

3P_2

O原子

光谱支项:

$^1D_2, ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0, ^1S_0$

能级序:

$^3P_2 < ^3P_1 < ^3P_0 < ^1D_2 < ^1S_0$

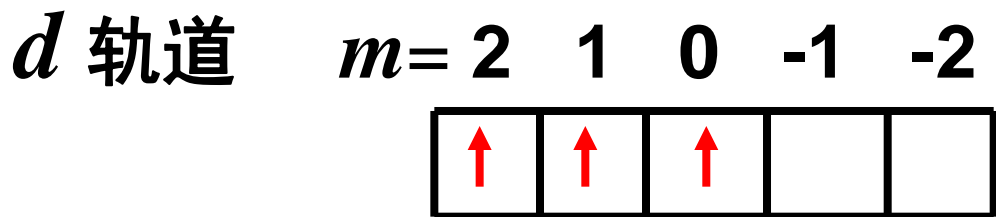


基谱项的推求可用**画图法**快速进行。

例3：推求 ^{77}Ir 的基谱

则基谱为 $^4F_{9/2}$

解： ^{77}Ir ，外层价电子组态为 $6s^2 5d^7$ ，**半充满后**
 d^7 和 d^3 光谱项相同。



分占不同轨道，且自旋平行的前提下排在 m 尽可能大的轨道

$$M_L = m_1 + m_2 + m_3 = 3$$

$$L=3$$

$$M_S = m_{s1} + m_{s2} + m_{s3} = 3/2$$

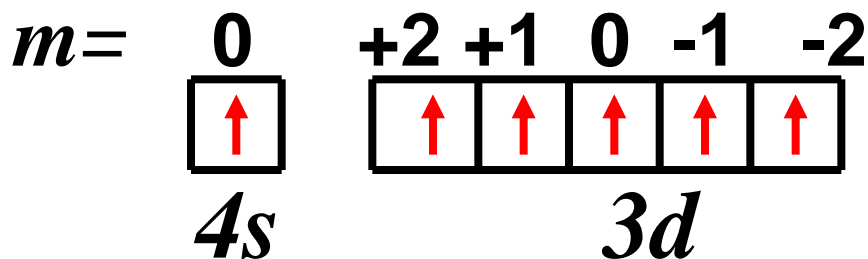
$$S=3/2$$

由L-S偶合： $J=3/2, 5/2, 7/2, 9/2$



例4：推求 ^{24}Cr 的基谱

解： ^{24}Cr ，外层价电子组态为 $4s^1 3d^5$ ，



基谱为： 7S_3

由上图可知， $M_L = \sum_i m_i = 0$

$L=0$

$M_S = \sum_i m_{si} = 6 * 1/2 = 3$

$S=3$

由L-S偶合： $J=3$



4. 多电子体系中相互作用项对能量的影响

