

# 《量子化学基础》

## 第7章 电子自旋和泡利原理

## Chapter 7 Electron Spin and Pauli Principle

樊建芬



苏州大学

SOOCHOW UNIVERSITY





苏州大学

SOOCHOW UNIVERSITY

樊建芬

《量子化学基础》 第7章

# Contents

7.1 电子自旋 ▶

7.2 阶梯算符理论用于电子自旋角动量 ▶

7.3 泡利原理 ▶

7.4 电子相关、组态与谱项 ▶



## 7.1 电子自旋

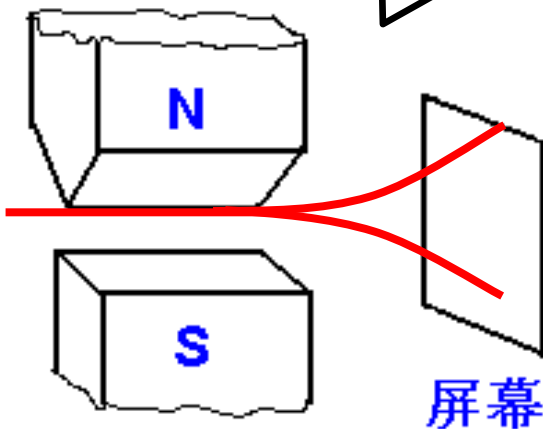
### 7.1.1 电子自旋的实验根据

碱金属原子  $ns^1$ ,  $l=0$

$$|\vec{U}_l| = \sqrt{l(l+1)} u_B$$

轨道磁矩=0

碱金属原子



屏幕

1921年  
斯特恩—盖拉赫实验

一分为二

电子的磁矩与磁场的  
作用分成两种

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

$\uparrow m_s = 1/2$

$\downarrow m_s = -1/2$



## 7.1.2 电子自旋波函数

电子的自旋状态用**自旋波函数**描述.

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

$$\int \alpha^2 d\xi = 1;$$

$$\int \beta^2 d\xi = 1;$$

$$\int \alpha\beta d\xi = 0$$

自旋波函数也是正交归一

( $\xi$  为自旋坐标)

**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：处于 $3d_z^2$ 轨道上的向上自旋的电子， $\boxed{\uparrow}_{3d_z^2}$  其完全波函数为  $\Psi_{3d_z^2} \cdot \alpha$

例：He原子基态， $1s^2$ ，两个电子的完全波函数分别为 $1s \cdot \alpha$ 和 $1s \cdot \beta$



同时

$n, l, m$   
电子轨道运动

$m_s$   
电子自旋运动

$\Psi_{n,l,m}$   
轨道波函数

$\eta(m_s)$   
自旋波函数

$\vec{M}_l$   
轨道角动量

$\vec{u}_l$   
轨道磁矩

$\vec{M}_s$   
自旋角动量

$\vec{u}_s$   
自旋磁矩

四个量子数  
( $n, l, m, m_s$ )

完全波函数

角动量与磁矩一同存在

共同描述电子的运动状态

跟空间坐标相关

例：处于 $3d_z^2$ 轨道上的向上自旋的电子，

$\begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$   
 $3d_z^2$

其完全波函数为

$\Psi_{3d_z^2} \cdot \alpha$

跟自旋坐标相关



## 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	$M_{lz} = m\hbar$	$M_{sz} = m_s\hbar$
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
磁矩在z轴分量	$u_{lz} = -m u_B$	$u_{sz} = -2m_s u_B$



## 7.1.3 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，四个算符：

$$\hat{M}_{sx}, \hat{M}_{sy}, \hat{M}_{sz} \quad \text{且,} \quad \hat{M}_s^2 = \hat{M}_{sx}^2 + \hat{M}_{sy}^2 + \hat{M}_{sz}^2$$

算符间的对易关系同轨道角动量完全一样

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

$$\begin{aligned} [\hat{M}_s^2, \hat{M}_{sx}] &= 0 \\ [\hat{M}_s^2, \hat{M}_{sy}] &= 0 \\ [\hat{M}_s^2, \hat{M}_{sz}] &= 0 \end{aligned}$$



## (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

$$|\vec{M}_s| = \sqrt{s(s+1)} \hbar$$

$$M_s^2 = s(s+1) \hbar^2$$

$$M_{sz} = m_s \hbar$$

对单个电子:

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

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

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

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





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

◆  $\hat{M}_S^2$  本征方程为:

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

}

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

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  $\Psi_{n,l,m}$

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



◆  $\hat{M}_{sz}$  的本征方程为

$$\hat{M}_{sz} \alpha = \frac{1}{2} \hbar \alpha$$

$$\hat{M}_{sz} \beta = -\frac{1}{2} \hbar \beta$$

}

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

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  $\Psi_{n,l,m}$

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



### (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:

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

$\eta(m_s)$   $\hat{H}, \hat{M}_l^2$  和  $\hat{M}_{l_z}$  的**共同的本征函数** (完备集)

三个算符间  
两两对易

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) &= -13.6 \frac{Z^2}{n^2} \Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) \\ \hat{M}_l^2\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) &= l(l+1)\hbar^2 \Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) \\ \hat{M}_{l_z}\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) &= m\hbar \Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)\end{aligned}$$

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:

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



由于轨道波函数与自旋坐标无关,

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

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

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

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

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

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

上述完全波函数  $\Psi_{n,l,m,m_s}$  是  $\hat{H}$ ,  $\hat{M}_l^2$  和  $\hat{M}_{l_z}$ ,  $\hat{M}_s^2$  和  $\hat{M}_{s_z}$

目录

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。



## 7.2 阶梯算符理论用于电子自旋角动量

### 7.2.1 阶梯算符

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{递升算符 } \hat{M}_+ = \hat{M}_{sx} + i\hat{M}_{sy} \\ \text{递降算符 } \hat{M}_- = \hat{M}_{sx} - i\hat{M}_{sy} \end{array} \right.$$

阶梯算符性质（自习，证明过程参照“轨道角动量”）：

#### (1) 阶梯算符间不对易

$$[\hat{M}_-, \hat{M}_+] \neq 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \hat{M}_+ \hat{M}_- = \hat{M}_s^2 - \hat{M}_{sz}^2 + \hbar \hat{M}_{sz} \\ \hat{M}_- \hat{M}_+ = \hat{M}_s^2 - \hat{M}_{sz}^2 - \hbar \hat{M}_{sz} \end{array} \right.$$

#### (2) $\hat{M}_{sz}$ 分别与 $\hat{M}_+$ 和 $\hat{M}_-$ 不对易

$$\hat{M}_+ \hat{M}_{sz} = \hat{M}_{sz} \hat{M}_+ - \hbar \hat{M}_+$$

$$\hat{M}_- \hat{M}_{sz} = \hat{M}_{sz} \hat{M}_- + \hbar \hat{M}_-$$



## 7.2.2 阶梯算符对自旋波函数的作用

$$\hat{M}_z \Psi = b \Psi$$

$$\hat{M}_z (\hat{M}_- \Psi) = (b - \hbar) (\hat{M}_- \Psi)$$

$$\hat{M}_z (\hat{M}_+ \Psi) = (b + \hbar) (\hat{M}_+ \Psi)$$

$$\hat{M}_- \alpha = c_1 \beta$$

$$\hat{M}_+ \beta = c_2 \alpha$$

$$\hat{M}_+ \alpha = 0$$

$$\hat{M}_- \beta = 0$$

$$\hat{M}_{sz} \alpha = \frac{1}{2} \hbar \alpha$$

$$\hat{M}_{sz} (\hat{M}_- \alpha) = -\frac{1}{2} \hbar (\hat{M}_- \alpha)$$

$$\hat{M}_- \alpha = c_1 \beta$$

$$\hat{M}_{sz} \beta = -\frac{1}{2} \hbar \beta$$

$$\hat{M}_{sz} (\hat{M}_+ \beta) = \frac{1}{2} \hbar (\hat{M}_+ \beta)$$

$$\hat{M}_+ \beta = c_2 \alpha$$



## 7.3 泡利原理

### 7.3.1 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，  
则波函数共有  $4n$  个自由度：

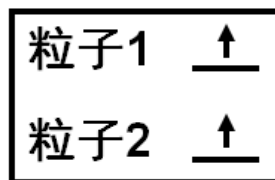
$$\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, n)$$

$$x_i, y_i, z_i, \xi_i$$

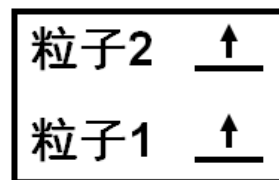
### 7.3.2 全同粒子

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，右列两个状态是相同的。



状态(a)



状态(b)



### 7.3.3 全同粒子体系波函数的特征

含  $n$  个粒子的体系，完全波函数为： $\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, n)$

定义交换算符  $\hat{P}_{ij}$

它的含义是交换  $i$  和  $j$  电子的空间位置坐标和自旋坐标。

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ij} \Psi(1, 2, \dots, \underline{i}, \dots, \underline{j}, \dots, n) &= \Psi(1, 2, \dots, \underline{j}, \dots, \underline{i}, \dots, n) \\ &= \lambda \Psi(1, 2, \dots, \underline{i}, \dots, \underline{j}, \dots, n) \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{全同} \\ \text{粒子} \end{array}$$

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

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

比较  $\lambda^2 = 1$   
 $\lambda = \pm 1$





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

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

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

对称波函数

反对称波函数

故全同粒子的体系完全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。



故全同粒子的体系完全波函数必须是对称的或者是反对称的，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，全同粒子体系的完全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，其完全波函数为对称的。
- (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，其完全波函数为反对称的。



### 7.3.4 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。

故多电子体系的完全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) 多电子体系的完全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。



### 7.3.5 Slater行列式

采用Slater行列式构建多电子体系的反对称完全波函数：

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

**4n个自由度**

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-旋”相同。

显然，任意交换两行，行列式变负。

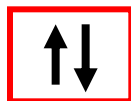
**$\Psi$ 的反对称性质。**



## 7.3.6 氦原子

He原子是典型的双电子体系。

(1) He原子基态:  $1s^2$



总自旋磁量子数  
 $M_S=0$

反对称

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

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

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

轨道部分  
对称

自旋部分  
反对称



## (2) He原子第一激发态: $1s^1 2s^1$ 有四种可能的排布方式



总自旋磁量子数  
 $M_S=1$

$$\begin{aligned}\Psi &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad \text{反对称} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)\alpha(1) * 2s(2)\alpha(2) - 2s(1)\alpha(1) * 1s(2)\alpha(2)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] [\alpha(1)\alpha(2)] \\ &\quad \text{轨道部分/反对称} \quad \text{自旋部分/对称}\end{aligned}$$



总自旋磁量子数  
 $M_S=-1$

$$\begin{aligned}\Psi &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad \text{反对称} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] [\beta(1)\beta(2)] \\ &\quad \text{轨道部分/反对称} \quad \text{自旋部分/对称}\end{aligned}$$



③  $\uparrow$   $\downarrow$  总自旋磁量子数  $M_S=0$

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

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

看不出来轨道和自旋部分各自的对称性

④  $\downarrow$   $\uparrow$  总自旋磁量子数  $M_S=0$

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

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

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

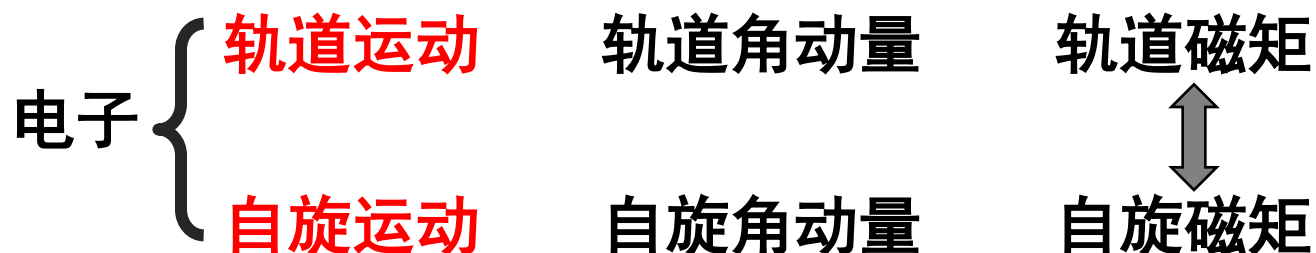




## 7.4 电子相关、组态与谱项

### 7.4.1 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  $\vec{u}_i$ , 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

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



电子 { 轨道运动  
↕  
自旋运动

轨道角动量  
↕  
自旋角动量

轨道磁矩  
↕  
自旋磁矩

任意两个磁矩  
产生相互作用能  
 $E = -\vec{u}_i \vec{u}_j$

L-S 耦合

$2S+1 L$  谱项  
 $2S+1 L_J$  光谱支项

原子的状态

$E = \sum_i \sum_{j \neq i} (-\vec{u}_i \vec{u}_j)$   
多电子原子中  
电子相关能

电子相关能占整个体系能量的  
0.3—1.0%，是分子间相互作用  
理论研究的核心问题。

旋 轨 轨  
| | |  
旋 旋 轨



## 7.4.2 组态 ← 核外电子的排布方式

原子组态：原子中电子的排布方式

例：C原子的最低能量组态： $1s^2 2s^2 2p^2$

分子组态：分子中电子的排布方式

例 CO:  $(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (4\sigma)^2 (1\pi)^4 (5\sigma)^2 (2\pi)^0$

---

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。



## 7.4.3 谱项

### (1) 角动量的耦合

双电子体系，四个基本角动量：

轨道角动量          自旋角动量

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

**L-S 耦合规律：**

$$\vec{M}_{l_1} + \vec{M}_{l_2} \rightarrow \vec{M}_L \quad \text{总轨道角动量}$$

$$\vec{M}_{s_1} + \vec{M}_{s_2} \rightarrow \vec{M}_S \quad \text{总自旋角动量}$$

$$\vec{M}_L + \vec{M}_S \rightarrow \vec{M}_J \quad \text{总角动量}$$

**L-S  
耦合**

任一角动量  $\vec{M}$  都满足：

$$\begin{aligned} [\hat{M}_x, \hat{M}_y] &= i\hbar \hat{M}_z & [\hat{M}^2, \hat{M}_x] &= 0 \\ [\hat{M}_y, \hat{M}_z] &= i\hbar \hat{M}_x & [\hat{M}^2, \hat{M}_y] &= 0 \\ [\hat{M}_z, \hat{M}_x] &= i\hbar \hat{M}_y & [\hat{M}^2, \hat{M}_z] &= 0 \end{aligned}$$

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

$$M_z = m_j \hbar$$



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。

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

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，

$$M_{Lz} = M_L\hbar$$

方向

决定总轨道角动量在  $Z$  轴的分量。

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

共  $2L+1$  个取值



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

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

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

$M_S$  — 总自旋角动量磁量子数,

$$M_{S_z} = M_S \hbar \quad \text{方向}$$

决定总自旋角动量在  $Z$  轴的分量.

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

共  $2S+1$  个取值



**L-S 偶合**  $\vec{M}_L + \vec{M}_S \rightarrow \vec{M}_J$  **总角动量**

**J — 总角动量量子数**

决定总角动量大小

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

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

**$M_J$  — 总角动量磁量子数**

决定总角动量在 Z 轴的分量

$$M_{Jz} = M_J \hbar \quad \text{方向}$$

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

共  $2J+1$  个取值

后32

**原子的量子数**

$L, M_L$

$S, M_S$

$J, M_J$

**电子的量子数**

$n, l, m, m_s$



- (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  $2S+1L$  , 光谱支项  $2S+1L_J$

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  $(2S+1)(2L+1)$

先下一页

能级图





例如:  $S=1, L=1, J=2,1,0$

谱项:  $^3P$

光谱支项:  $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$

微观状态数  $= 3 \times 3 = 9$

微观状态数  $= 5 + 3 + 1 = 9$

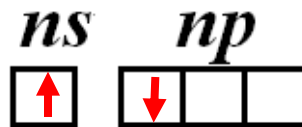
上一页

## 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1:  $np^1 (n+1)p^1$

$$s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2} \longrightarrow S=1, 0$$

$$l_1 = 1, l_2 = 1 \longrightarrow L=2, 1, 0$$

S	L	J	谱项	光谱支项
1	2	3, 2, 1	$^3D$	$^3D_3$ $^3D_2$ $^3D_1$
1	1	2, 1, 0	$^3P$	$^3P_2$ $^3P_1$ $^3P_0$
1	0	1	$^3S$	$^3S_1$
0	2	2	$^1D$	$^1D_2$
0	1	1	$^1P$	$^1P_1$
0	0	0	$^1S$	$^1S_0$



例2: 组态  $np^1(n+1)p^1(n+2)p^1$

解: 1) 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。

$$\begin{array}{ll} \underline{s_{1,2} = 1,} & \underline{s_3 = \frac{1}{2},} \quad \rightarrow \quad S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \\ \underline{s_{1,2} = 0,} & \underline{s_3 = \frac{1}{2},} \quad \rightarrow \quad S = \frac{1}{2} \end{array}$$



## 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。

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

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

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



$$\begin{array}{l}
 L = 3, 2, 1 \\
 L = 2, 1, 0 \\
 L = 1
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \\
 S = \frac{1}{2}
 \end{array}
 \longleftrightarrow
 \begin{array}{l}
 L = 3, 2(2), 1(3), 0 \\
 S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2} (2)
 \end{array}$$

谱项:  ${}^4F$ ,  ${}^4D(2)$ ,  ${}^4P(3)$ ,  ${}^4S$ ,  
 ${}^2F(2)$ ,  ${}^2D(4)$ ,  ${}^2P(6)$ ,  ${}^2S(2)$

后41

谱项的微观状态数 =  $4 \times 7 + 4 \times 5 \times 2 + 4 \times 3 \times 3 + 4 \times 1$   
 $+ 2 \times 7 \times 2 + 2 \times 5 \times 4 + 2 \times 3 \times 6 + 2 \times 1 \times 2$   
 $= 28 + 40 + 36 + 4 + 28 + 40 + 36 + 4 = 216$

$np^1(n+1)p^1(n+2)p^1$ 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。

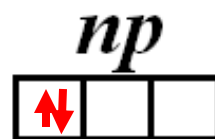
注意：同科电子  $n, l$  相同， $m, m_s$  至少有一个必须不同，否则违背“保里原理”。

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

2个  
同科电子

2个或更多个  
同科电子



电子的自旋状态  
相互间可能制约

不能直接套用之前的公式



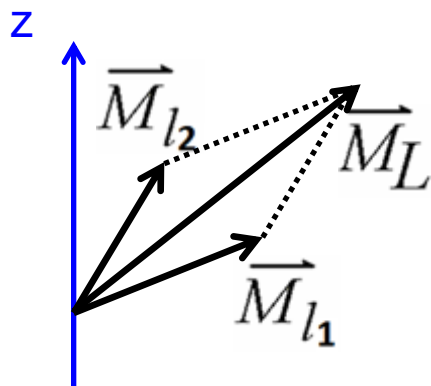
# 例1：图解法推求 $p^2$ 组态的谱项

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

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

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

$$m_1 + m_2 = M_L$$



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

$M_L$

自旋受限  
谱项减少

$M_L$ 形成了三个序列：

- ①  $M_L=2,1,0,-1,-2$ , 则  $L=2$ ,  $S=0$ , 谱项为  $^1D$
- ②  $M_L=1,0,-1$ , 则  $L=1$ ,  $S=1$ , 谱项为  $^3P$
- ③  $M_L=0$ , 则  $L=0$ ,  $S=0$ , 谱项为  $^1S$

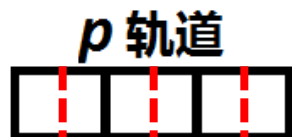
同科电子  
 $2p^2$

非同科电子  
 $np^1 (n+1)p^1$   
 $^3D, ^1D,$   
 $^3P, ^1P,$   
 $^3S, ^1S$



# 例2: $p^3$ 组态 表格法

列出全部的排布方式



$$C_6^3 = 20$$

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	***

$$m_1 + m_2 + m_3 = M_L$$

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

$P^3$  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	*





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  $S=1/2$ ,

$p^3$  的谱项   
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  $L=0$ ,

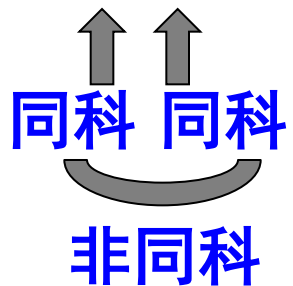
由  $M_S = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ , 得  $S=3/2$ , 则谱项为  $^4S$

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耦合**。



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  $^4S$  偶合, 组合后  $S$  取值为2, 1,  
 $L$  的取值为0, 则得谱项  $^5S, ^3S$

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

(3)  $^2S$  和  $^2P$  偶合, 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：

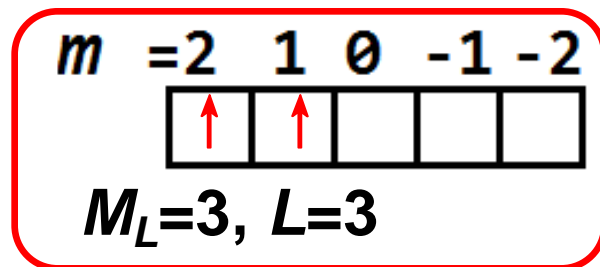
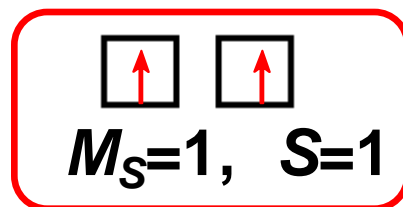
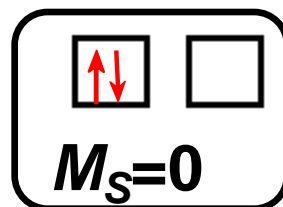
①  $S \uparrow$ ，谱项的能量  $\downarrow$

分占不同轨道  
且自旋平行

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  $\downarrow$



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

能量最低的光谱支项即为基谱支项



例1:  $p^2$  组态

半充满前

基谱支项为:  $^3P_0$  C原子

光谱支项:  $^1D_2, \underline{^3P_2}, ^3P_1, ^3P_0, ^1S_0$

能级序:  $\textcircled{^3P_0} < ^3P_1 < ^3P_2 < ^1D_2 < ^1S_0$

例2:  $p^4$  组态

半充满后

基谱支项为:  $^3P_2$  O原子

光谱支项:  $^1D_2, \underline{^3P_2}, ^3P_1, ^3P_0, ^1S_0$

能级序:  $\textcircled{^3P_2} < ^3P_1 < ^3P_0 < ^1D_2 < ^1S_0$



基谱项的推求可用**画图法**快速进行。

例3：推求 $^{77}\text{Ir}$ 的基谱

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

基谱支项为  $^4F_{\frac{9}{2}}$

半充满后

$d$  轨道  $m = 2 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad -2$



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

$$M_L = m_1 + m_2 + m_3 = 3 \Rightarrow L = 3$$

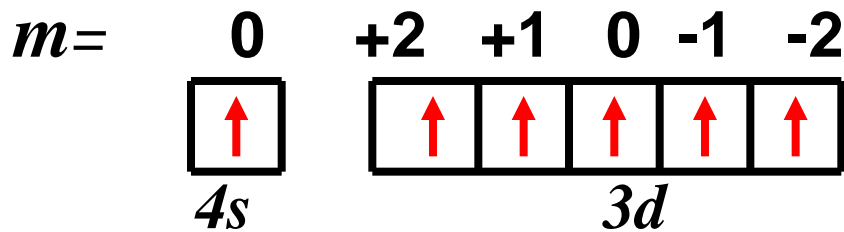
$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2} + m_{s_3} = \frac{3}{2} \Rightarrow S = \frac{3}{2}$$

$$\text{由L-S偶合} \Rightarrow J = 3/2, 5/2, 7/2, \textcircled{9/2}$$



# 例4：推求 $^{24}\text{Cr}$ 的基谱支项

解： $^{24}\text{Cr}$ ，外层价电子组态为 $4s^1 3d^5$ ，



基谱支项为： $^7S_3$

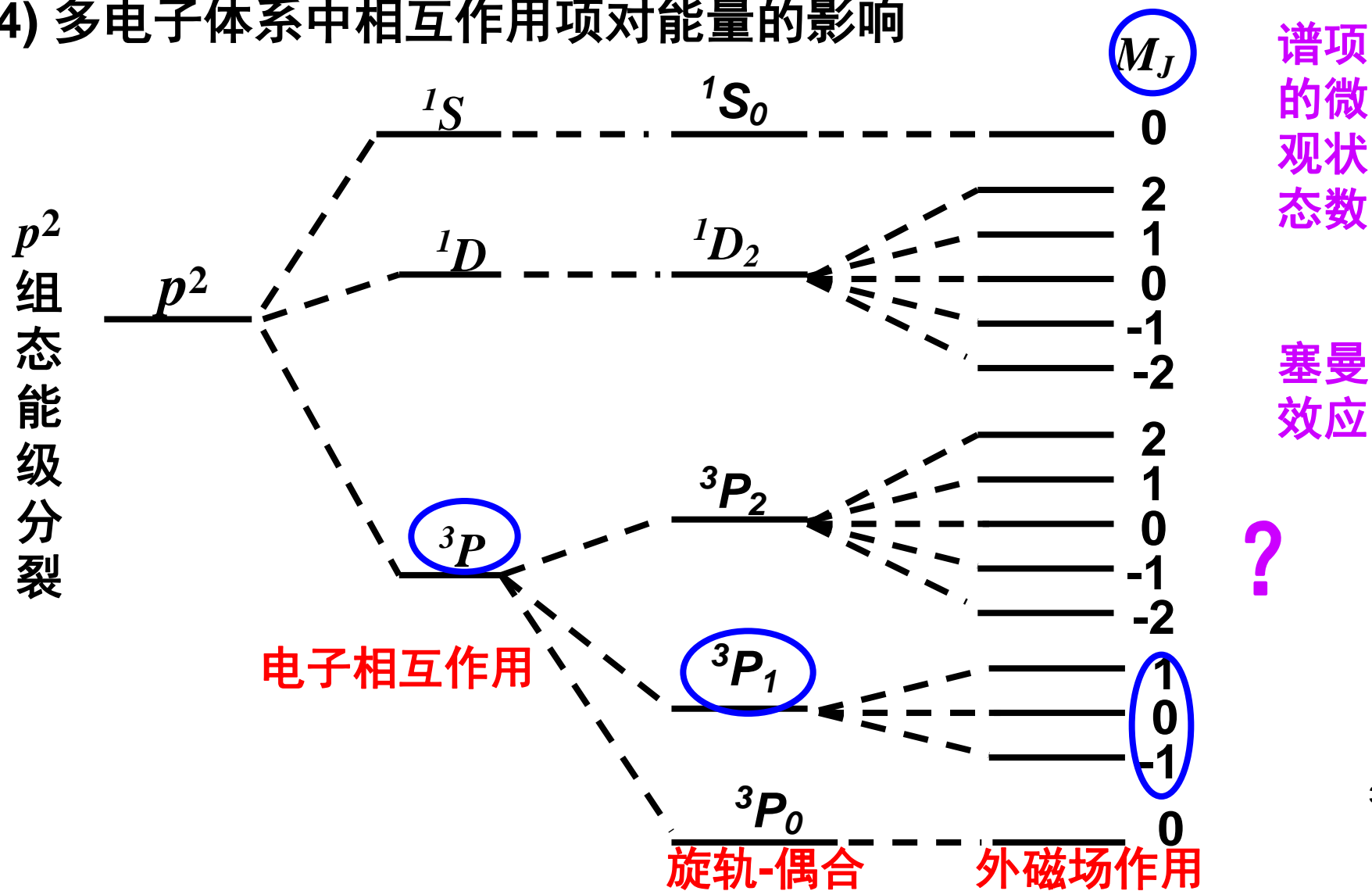
由上图可知， $M_L = \sum_i m_i = 0 \Rightarrow L=0$

$$M_S = \sum_i m_{s_i} = 6 \times \frac{1}{2} = 3 \Rightarrow S=3$$

由L-S偶合  $\Rightarrow J=3$



# (4) 多电子体系中相互作用项对能量的影响







蘇州大學

SOOCHOW UNIVERSITY

樊建芬

《量子化学基础》 第7章

Thank you for your attentation!



養天地正氣  
法古今完人

楊永清題

目录