

# 原子物理学 习题课

陶军全

邮箱: [taojq@mail.ihep.ac.cn](mailto:taojq@mail.ihep.ac.cn)

办公室: 高能所多学科楼431

# 第五章 多电子原子

第五章	多电子原子:泡利原理 .....	211
§ 24	氢的光谱和能级 .....	211
§ 25	两个电子的耦合 .....	214
	电子的组态 $L-S$ 和 $j-j$ 耦合 两个角动量耦合的一般法则 选择规则 由电子组态到原子态	
§ 26	泡利不相容原理 .....	219
	历史回顾 不相容原理的叙述 应用举例 补注:同科电子合成的状态	
§ 27	元素周期表 .....	226
	元素性质的周期性 壳层中电子的数目 电子组态的能量——壳层的次序 原子基态 电离能变化的解释	

## ➤ 多电子原子

- $L-S$  耦合
- $J-J$  耦合

## ➤ 泡利不相容原理

## ➤ 最小能量原理

## ➤ 洪特定则

## ➤ 朗德间隔定则

## ➤ 元素周期表

# 多电子原子

- 碱金属原子的原子模型：原子实 + 一个价电子
  - ✓ 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

- 多电子原子是指最外层有不止一个价电子

## 原子实+2个价电子

$$E_n = -Z^2 \frac{Rhc}{n^2}$$

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-电子之间相互作用并不是一个好的近似!

- He原子的能级结构和光谱

- ✓ 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
- ✓ 典型的  $L-S$  耦合, 激发态结构由两套能级组成, 一套是单重态 ( $S=0, J=L$ ), 而另一套是三重态 ( $S=1, J=L+1, L, L-1$ )
- ✓ 单重态和三重态之间不能发生跃迁

两套:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{单层结构: } ^1S, ^1P, ^1D, ^1F \text{--- 仲氦 能量跨越} \sim 25 eV \\ \text{三层结构: } ^3S, ^3P, ^3D, ^3F \text{--- 正氦 能量跨越} \sim 5 eV \end{array} \right.$

- ✓ 氦的基态是  $1s1s\ ^1S_0$ , 第一激发态  $1s2s\ ^3S_1$ ;  $1s2s\ ^1S_0$  和  $1s2s\ ^3S_1$  是氦的两个亚稳态; 两个电子都处在激发态的概率很小!

- 碱土族原子光谱: 任何具有两个价电子的原子或离子都与氦原子的光谱和能级结构相类似

- 碱土族 (第二族) 元素原子: 铍Be、镁Mg、钙Ca、锶Sr、钡Ba、镭Ra、锌Zn、镉Cd、汞Hg

# 两个电子的耦合

➤ 电子组态：处于一定状态的若干个（价）电子的组合。

单个电子： $nl$

氦原子基态： $1s1s$

两个电子： $n_1l_1n_2l_2$

第一、二激发态： $1s2s, 1s2p$

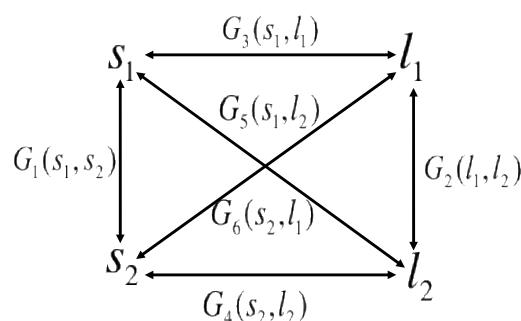
多个电子： $n_1l_1n_2l_2n_3l_3\cdots$

镁原子基态： $3s3s$

第一激发态： $3s3p$

➤ 两个电子的耦合方式

**L-S耦合**



$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \quad \vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$$

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

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2| = 1, 0$$

总自旋的可能值为： $S = \sqrt{2}\hbar, 0$

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad l = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$

➤ 原子态表示为： $(n_1l_1n_2l_2)^{2s+1}L_j$

$(n_1l_1n_2l_2)$ 分别是两个价电子的主量子数和角量子数

➤ 选择定则

**L-S耦合的辐射跃迁选择定则**

$$\Delta S = 0$$

$\Delta s=0$ 决定了氦的两套能级之间不可能发生跃迁

$$\Delta L = 0, \pm 1$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 (J = 0 \rightarrow J' = 0 \text{ 除外}) \quad \text{为什么不能有 } J=0 \text{ 到 } J'=0 \text{ 的跃迁? 总角动量守恒}$$

**j-j耦合**

$$\text{两个电子的j-j耦合过程: } \begin{cases} \vec{L}_1 + \vec{S}_1 = \vec{J}_1 \\ \vec{L}_2 + \vec{S}_2 = \vec{J}_2 \end{cases} \rightarrow \vec{J}_1 + \vec{J}_2 = \vec{J}$$

j-j耦合多电子情况可以记为：

$$(s_1l_1)(s_2l_2)(s_3l_3)\cdots = (j_1j_2j_3\cdots) = \vec{J}$$

原子态表示为： $(j_1, j_2)_j$

j-j耦合的辐射跃迁选择定则：

$$\Delta j = 0, \pm 1$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 (J = 0 \rightarrow J' = 0 \text{ 除外})$$

# 泡利不相容原理

- 在一个原子中，不可能有两个或两个以上的电子具有完全相同的状态、或者完全相同的四个量子数 ( $n, l, m_l, m_s$ )，或者说原子中的每一个状态只能容纳一个电子

7个量子数描述电子的状态,它们分别是

$$n, l, m_l, s, m_s, j, m_j$$

各量子数的取值范围是

$$n = 1, 2, 3 \cdots; \quad l = 0, 1, 2 \cdots n-1; \quad m_l = 0, \pm 1 \cdots \pm l;$$

$$s = \frac{1}{2}; \quad m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \quad j = l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}; \quad m_j = j, j-1, \cdots -j$$

主量子数 $n$ -确定原子中电子在核外空间运动轨道的大小和能量的高低。一般说来,  $n \rightarrow$ 大, 能量 $\rightarrow$ 高, 轨道半径 $\rightarrow$ 大。

轨道角量子数 $l$ 决定电子轨道的形状和角动量的大小, 同时也与能量有关.  $n$ 相同时,  $l \rightarrow$ 大, 能量 $\rightarrow$ 高。

轨道磁量子数 $m_l$ 表示轨道角动量在外场方向的投影

自旋磁量子数 $m_s$ 表示自旋角动量在外场方向的投影,共2个

- 泡利原理更一般的描述是: 在费米子 (自旋为半整数的粒子) 组成的系统中不能有两个或多个粒子处于完全相同的状态。

自旋为 $\frac{1}{2}\hbar$ 奇数倍的微观粒子, 包括如电子、质子、中子、超子等。

- He原子的基态

$$(1s1s)^1S_0$$

$(1s1s)^3S_1$ 态:  $n, l, m_l$  相同,  $s_1$ 和 $s_2$ 同向  $\rightarrow$ 违反了泡利不相容原理(x)

- 夸克的颜色: 重子 $\Delta$ 由三个相同的夸克组成, 三个夸克都处于基态, 而且自旋都为 $1/2 \rightarrow$ 两个夸克相同的自旋  $\rightarrow$ 违法了泡利不相容原理  $\leftarrow$ 新的量子数—颜色

# 同科电子

➤ **同科电子（等效电子）**：主量子数 $n$ 和轨道角动量量子数 $l$ 都相同的几个电子，表示为 $nl^v$ ， $v$ 是同科电子的个数

✓ 状态数目

$$G = \frac{Y!}{v!(Y-v)!}$$

$$Y = 2(2l+1)$$

✓ 两个电子总的波函数交换反对称

总的波函数交换对称性取决于  $(-1)^{L+S+1}$

$$L + S = \text{偶数}$$

只对两个同科电子适用

✓  $(nl)^{Y-v}$ 的同科电子与 $(nl)^v$ 的同科电子的状态一样

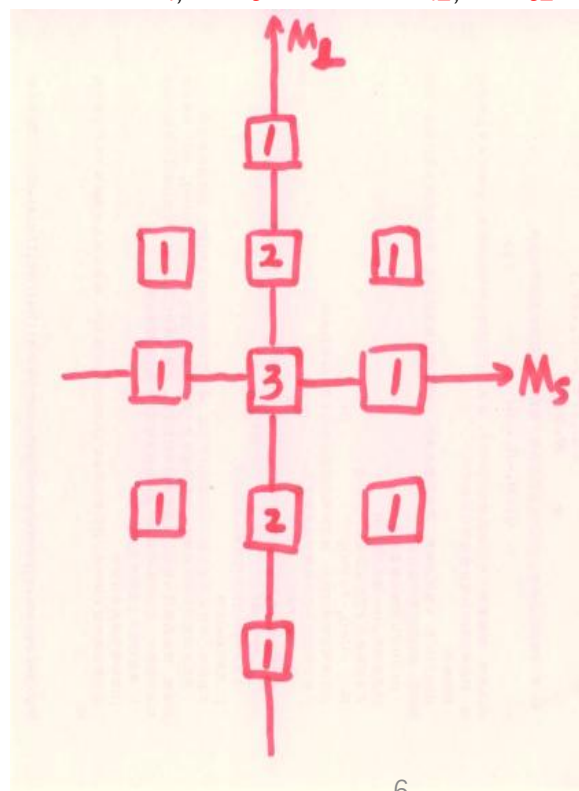
✓ **斯莱特（Slater）方法** ( $np^2$  组态)

表 26.2 同科电子的态项

电子组态	态 项	电子组态	态 项
s	$^2S$	d, d <sup>9</sup>	$^2D$
s <sup>2</sup>	$^1S$	d <sup>2</sup> , d <sup>8</sup>	$^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F$
p, p <sup>5</sup>	$^2P$	d <sup>3</sup> , d <sup>7</sup>	$^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H, ^4P, ^4F$
p <sup>2</sup> , p <sup>4</sup>	$^1S, ^1D, ^3P$	d <sup>4</sup> , d <sup>6</sup>	$^1S, ^1D, ^1F, ^1G, ^1I, ^3P, ^3D, ^3F, ^3G, ^3H, ^5D$
p <sup>3</sup>	$^4S, ^2P, ^2D$	d <sup>5</sup>	$^2S, ^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H, ^2I, ^4P, ^4F, ^4D, ^4G, ^6S$

电子1( $m_{l1}, m_{s1}$ ) 电子2( $m_{l2}, m_{s2}$ )

$M_l$ $m_s$	-1	0	+1
+2	(1, -) (1, -) ×	(1, +) (1, -)	(1, +) (1, +) ×
+1	(1, -) (0, -)	(1, +) (0, -) (1, -) (0, +)	(1, +) (0, +)
0	(1, -) (-1, -)	(1, +) (-1, -) (0, +) (0, -) (1, -) (-1, +)	(1, +) (-1, +)
-1	(0, -) (-1, -)	(0, +) (-1, -) (0, -) (-1, +)	(0, +) (-1, +)
-2	(-1, -) (-1, -) ×	(-1, +) (-1, -)	(-1, +) (-1, +) ×



# 元素周期表

- 元素性质的周期性,是电子组态周期性的反映
- 电子的填充次序以及能级相对高、低的一般规律
- 对 $(n, l, m_l, m_s)$ , 当 $n, l$ 一定时,  $m_l$ 可取 $(2l+1)$ 个值; 对每一个 $m_l, m_s$ 可取二个值

## 原子中的电子壳层结构

$n$	1	2	3	4	5	6	7	...
壳层名称	K	L	M	N	O	P	Q	...
$L$	0	1	2	3	4	5	6	...
支壳层名称	s	p	d	f	g	h	i	...

每个支壳层可以容纳的电子数:  $2(2l+1)$

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

## 能量最小原理: 电子按能量由低到高的次序填充各壳层

元素按原子序数 (或核电荷数) 的次序排列

横排: 周期 (七个);  
竖排: 族 (7个主族、零族、过渡元素 [7个副族、VIII族])  
过渡元素: 过渡元素、铜系、铜系

图例:

- 碱金属
- 碱土金属
- 铜系元素
- 铜系元素
- 过渡金属
- 主族金属
- 类金属
- 非金属
- 点元素
- 稀有气体
- 特确认化学特性

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

每个壳层的最大电子容量是: 2、8、18、32、50、72.....; 而各周期的元素依次是: 2、8、8、18、18、32、32.....。可见两者并不一致; 这说明: 某一壳层尚未填满, 电子会开始填一个新的壳层



# 原子能级填充顺序

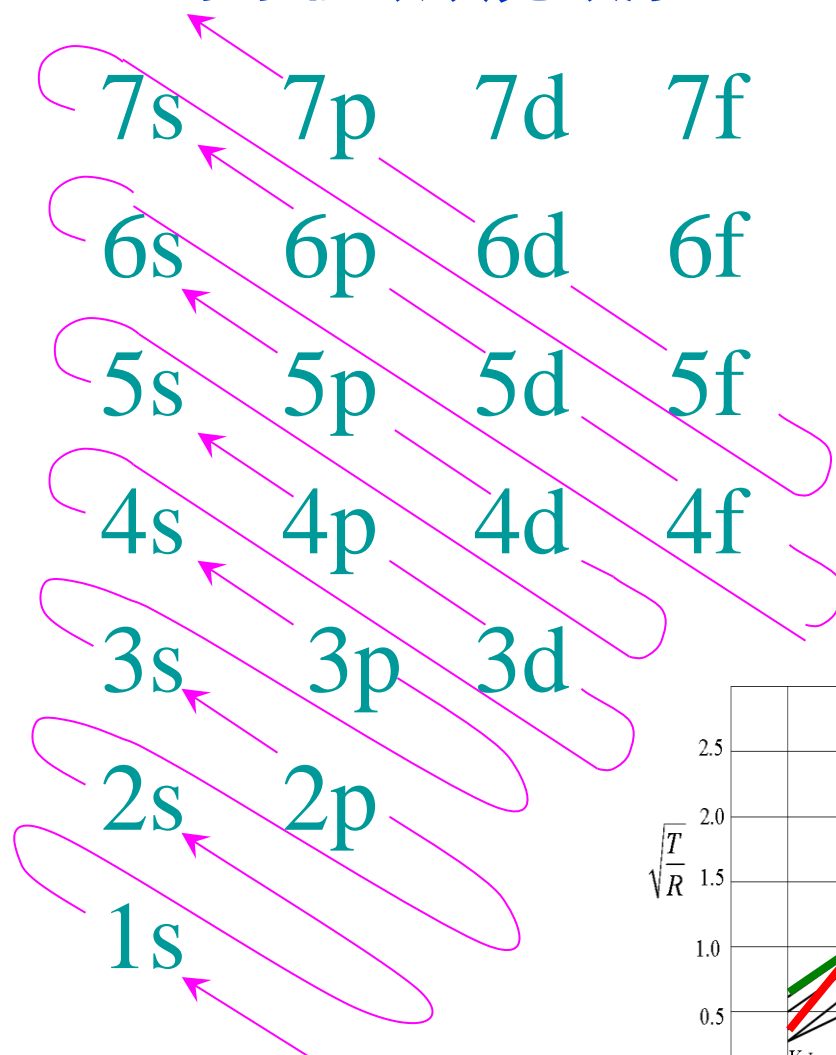
## ➤ 电子组态的能量--壳层的次序

由**能量最低原理**决定: 多电子原子处于基态时, 核外电子的分布在不违反泡利原理前提下, **总是尽先分布在能量较低的轨道**, 以使原子处于能量最低状态。

由于原子实的总角动量和总磁矩为零

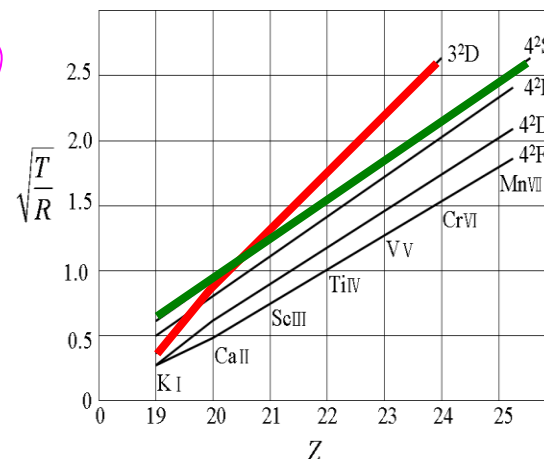
一般用**价电子的组态**来代表原子的**电子组态**

## 原子能级填充顺序



## ➤ 填3d还是填4s

- 1. 第一周期 H:  $1s^1$ , He:  $1s^2$
- 2. 第二周期 Li,  $1s^2 2s^1$ , Be:  $1s^2 2s^2$   
B~Ne的6种元素  $1s^2 2s^2 2p^{1\sim6}$
- 3. 第三周期 Na, Mg:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^{1\sim2}$   
Al~Ar的6种元素  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^{1\sim6}$
- 4. 第四周期  $_{19}\text{K}$ ,  $_{20}\text{Ca}$ :  $4s^{1\sim2}$   
 $_{21}\text{Sc} \sim _{30}\text{Zn}$ :  $3d^{1\sim10} 4s^{1\sim2}$   
 $_{21}\text{Sc } 3d^1 4s^2$ ,  $_{22}\text{Ti } 3d^2 4s^2$ ,  $_{23}\text{V } 3d^3 4s^2$ ,  
 $_{24}\text{Cr } 3d^5 4s^1$ ,  $_{25}\text{Mn } 3d^5 4s^2$ , **3d支壳层半满**  
 $_{26}\text{Fe } 3d^6 4s^2$ ,  $_{27}\text{Co } 3d^7 4s^2$ ,  $_{28}\text{Ni } 3d^8 4s^2$ ,  
 $_{29}\text{Cu } 3d^{10} 4s^1$ ,  $_{30}\text{Zn } 3d^{10} 4s^2$  **3d支壳层全满**  
 $_{31}\text{Ga} \sim _{36}\text{Kr}$ :  $4s^2 3d^{10} 4p^{1\sim6}$





# 洪特 (Hund) 定则及其补充

➤ 原子基态：洪特 (Hund) 定则， $L-S$ 耦合情况下原子状态的**能量高低次序**

- 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) 在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** $(n\ell)^{\nu}$   
 $\nu \leq 2\ell+1$  (小于半满) **J值最小**的能量最低 → 正常次序;  
 $\nu > 2\ell+1$  (超过半满) **J值最大**的能量最低 → 倒转次序

${}_6\text{C}$ (碳) 电子排布式:  $1s^2 2s^2 2p^2$   
电子组态  $^1S_0, ^3P_{0,1,2}, ^1D_2$   
按洪特规则 (正序):  $^3P_0$

${}_9\text{F}$ (氟) 电子排布式:  $1s^2 2s^2 2p^5$   
电子组态  $^2P_{1/2, 3/2}$   
按洪特规则 (倒序):  $^2P_{3/2}$

➤ Hund规则补充：全充满、半充满规则

在等价轨道上，处于**全充满**( $p^6$ 、 $d^{10}$ 、 $f^{14}$ )，**半充满**( $p^3$ 、 $d^5$ 、 $f^7$ ) 或**全空**( $p^0$ 、 $d^0$ 、 $f^0$ ) 的状态时，体系能量较低，状态较稳定。

${}_{24}\text{Cr}$ (铬) 电子排布式:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$   **$4s^2 3d^4$**

按洪特规则:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$   **$3d^5 4s^1$**

${}_{42}\text{Mo}$ (钼)  $4d^5 5s^1$  而不是:  $4d^4 5s^2$

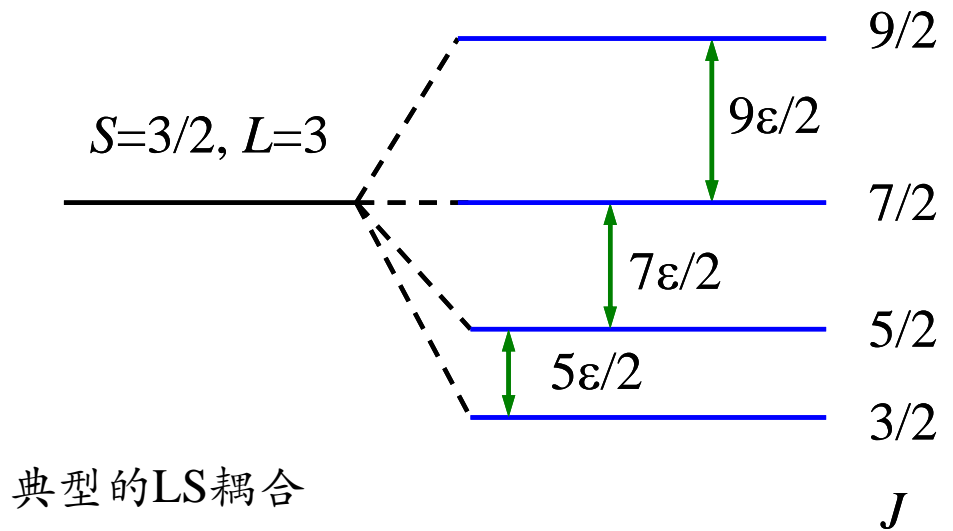
${}_{29}\text{Cu}$ (铜)  $3d^{10} 4s^1$  而不是:  $3d^9 4s^2$

➤ 特例:  ${}_{41}\text{Nb}$ (铌)是  $4d^4 5s^1$ ，而不是  $4d^3 5s^2$   
 ${}_{44}\text{Ru}$ (钌)是  $4d^7 5s^1$ ，而不是  $4d^6 5s^2$

各元素原子中电子分布的实际情况，  
最终只能由光谱等实验来确定。

# 朗德 (Lande) 间隔定则

- 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**

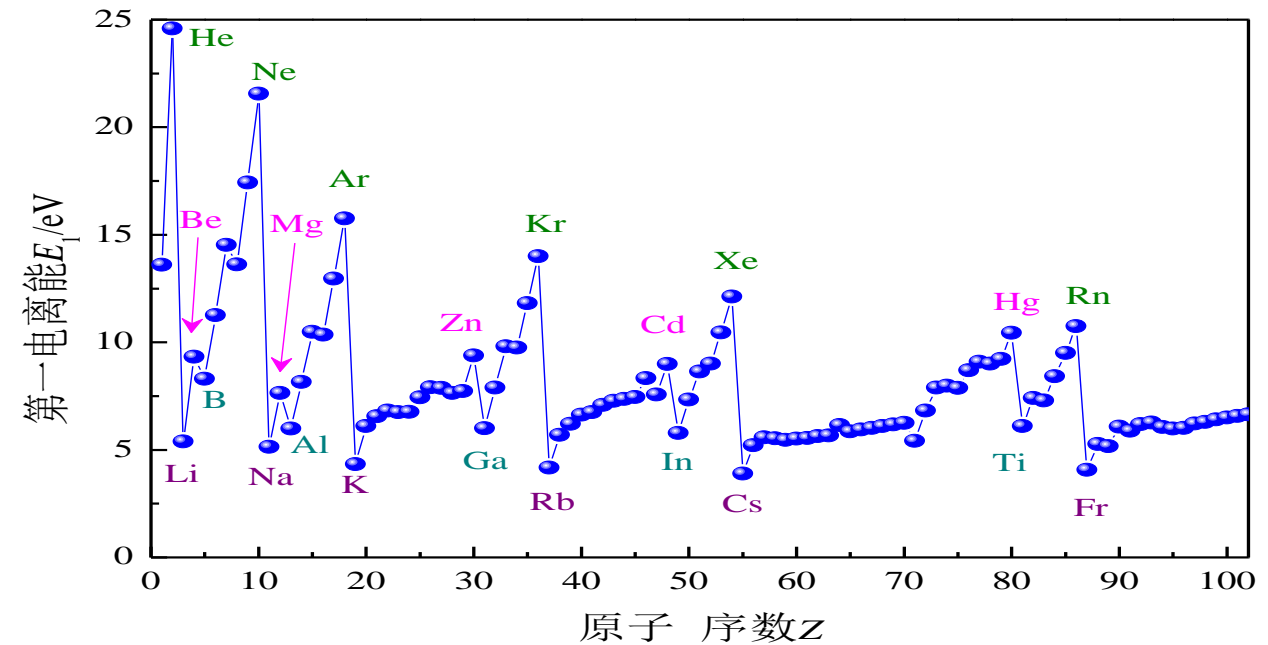


$$\vec{L} \cdot \vec{S} = (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) / 2 = [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \cdot \hbar^2 / 2$$

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

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

电离能变化的解释



# 作业主要情况

L-S耦合 原子态  $^1G_3$  ?  $^{2S+1}L_J$

$S=0, L=4 \quad J=L+S, \dots, |L-S| = 4 \rightarrow ^1G_4$  (第7、10题)

- 态度：亲自推导，错了也没关系，避免网上答案 + 借鉴同学  
平时自己推导的同学，考试基本上都是得分高或者靠前的
- 信心：保持自信，坚定自己的推导
- 怀疑：参考答案、科研权威、科研成果，… 要敢于挑战

## 5-2 计算 $^4D_{3/2}$ 态的 $L \cdot S$ .

$2S+1=4 \rightarrow$  自旋量子数  $S=3/2$

对应的角动量分别是

$2S+1 L_J$

轨道角动量量子数  $l=0, 1, 2, 3, 4, 5 \dots$   
的态依次称为  $s, p, d, f, g, h \dots$  态

$L=2$

总角动量量子数  $J=3/2$

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{\frac{3}{2}\left(\frac{3}{2}+1\right)}\hbar = \frac{\sqrt{15}}{2}\hbar$$
$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{2(2+1)}\hbar = \sqrt{6}\hbar$$
$$J = \sqrt{j(j+1)}\hbar = \sqrt{\frac{3}{2}\left(\frac{3}{2}+1\right)}\hbar = \frac{\sqrt{15}}{2}\hbar$$

对于L-S耦合:  $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$        $J^2 = (L+S)^2 = L^2 + S^2 + 2L \cdot S$

$$\frac{15}{4}\hbar^2 = 6\hbar^2 + \frac{15}{4}\hbar^2 + 2L \cdot S$$

$$L \cdot S = -3\hbar^2$$

## 5-4 试求 ${}^3F_2$ 态的总角动量和轨道角动量之间的夹角.

$2S+1=3 \rightarrow$  自旋量子数  $S=1$

$2S+1L_J$

轨道角动量量子数  $L=3$

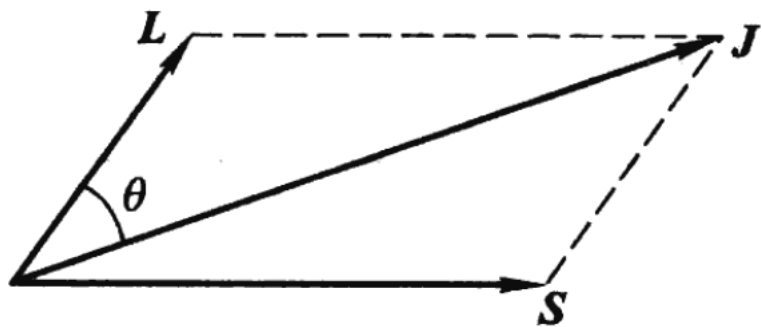
总角动量量子数  $J=2$

对应的角动量分别是

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{1(1+1)}\hbar = \sqrt{2}\hbar$$

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{3(3+1)}\hbar = \sqrt{12}\hbar$$

$$J = \sqrt{j(j+1)}\hbar = \sqrt{2(2+1)}\hbar = \sqrt{6}\hbar$$



$$2\hbar^2 = 6\hbar^2 + 12\hbar^2 - 2\sqrt{6}\sqrt{12}\hbar^2 \cos \theta$$

$$16\hbar^2 = 2\sqrt{6}\sqrt{12}\hbar^2 \cos \theta$$

$$\cos \theta = \frac{16}{2\sqrt{6}\sqrt{12}} = \frac{8}{6\sqrt{2}} = \frac{4}{3\sqrt{2}} \approx 0.943$$

$$\theta = 19^\circ 28'$$

对于L-S耦合: **————**

$$\begin{aligned} S^2 &= (J - L)^2 = J^2 + L^2 - 2J \cdot L \\ &= J^2 + L^2 - 2|J||L| \cos \theta \end{aligned}$$

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)  $(nd)(n'd)$ .

(1) 对于  $np^4$ , p 对应  $l = 1$ , 4 代表有 4 个电子的组态。因为在 p 态上可以排  $Y = 2(2l + 1) = 6$  个电子。因此  $np^4$  与  $np^2$  具有相同的原子态

$(nl)^{Y-v}$  的同科电子与  $(nl)^v$  的同科电子的状态一样

对于  $np^2$  的电子组态:

$l_1 = l_2 = 1$ , 总轨道角动量  $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2| = 2, 1, 0$

$s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$ , 总自旋角动量  $S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2| = 1, 0$

$L + S = \text{偶数}$       当  $S = 0, \quad L = 2, 0$

总角动量  $J = S + L, J = L + S, \dots, |L - S| = 2, 0$ , 对应的原子态为  $^1S_0, ^1D_2$

当  $S = 1, \quad L = 1$

总角动量  $J = L + S, \dots, |L - S| = 2, 1, 0$ , 对应的原子态为  $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$

利用洪特定则(对于一个给定的电子组态形成的原子态, 当某原子态具有的  $S$  最大时, 它处的能级位置最低; 对同一  $S$ , 又以  $L$  值大的为最低; 对于同科电子关于同一  $L$  值而  $J$  值不同的诸能级次序, 当同科电子数小于或等于闭壳层占有数的一半时, 具有最小  $J$  值的能级处在最低, 这称为正常次序; 当同科电子数大于闭壳层的一半时, 具有最大  $J$  值的能级为最低.)

每个支壳层可以容纳的电子数:  $2(2l + 1)$

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

$2S + 1 L_J$

$L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 \dots$   
 $S, P, D, F, G, H, I \dots$

因为  $S = 1$  的能级低于  $S = 0$  的能级。由于  $np^4$  有 4 个电子, 即同科电子个数大于支壳层 (闭壳层) 的一半, 因此  $J$  越大能级越低 (反常序)。所以  $^3P_2$  原子态的能级最低。

# 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)  $(nd)(n'd)$ .

(2) 对于 $np^5$ , p对应 $l = 1$ , 5代表有5个电子的组态。 $np^5$ 与 $np^1$ 具有相同的原子态

$l_1 = 1$ , 总的轨道角动量 $L = 1$

$s_1 = \frac{1}{2}$ , 总的自旋角动量 $S = \frac{1}{2}$

总角动量 $J = L + S, \dots, |L - S| = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$

对应的原子态为 $^2P_{\frac{3}{2}}$ ,  $^2P_{\frac{1}{2}}$

$np^5$  : 5代表有5个电子, 超过半满, 反常序, 因此 $J$ 越大能级越低。所以 $^2P_{\frac{3}{2}}$ 原子态的能级最低

表 26.2 同科电子的态项

电子组态	态 项	电子组态	态 项
s	$^2S$	d, d <sup>9</sup>	$^2D$
s <sup>2</sup>	$^1S$	d <sup>2</sup> , d <sup>8</sup>	$^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F$
p, p <sup>5</sup>	$^2P$	d <sup>3</sup> , d <sup>7</sup>	$^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H, ^4P, ^4F$
p <sup>2</sup> , p <sup>4</sup>	$^1S, ^1D, ^3P$	d <sup>4</sup> , d <sup>6</sup>	$^1S, ^1D, ^1F, ^1G, ^1I, ^3P, ^3D, ^3F, ^3G, ^3H, ^5D$
p <sup>3</sup>	$^4S, ^2P, ^2D$	d <sup>5</sup>	$^2S, ^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H, ^2I, ^4P, ^4F, ^4D, ^4G, ^6S$

(3)  $nd(n'd)$ , d对应 $l_1 = l_2 = 2$ ,  $L = l_1 + l_2, \dots, |l_1 - l_2| = 4, 3, 2, 1, 0$ ;  $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$ , 总自旋角动量 $S = s_1 + s_2, \dots, |s_1 - s_2| = 1, 0$

因为不是同科电子, 所以 $S, L$ 可以取任何组合, 并不违背泡利不相容原理

当 $S = 0$ ,  $L = 4, 3, 2, 1, 0, J = S + L, \dots, |S - L| = L$

原子态:  $^1S_0, ^1P_1, ^1D_2, ^1F_3, ^1G_4$  有些同学写成 $^1G_3$

当 $S = 1$ ,  $L = 4, 3, 2, 1, 0, J = S + L, \dots, |S - L|$

原子态:  $^3S_1, ^3P_{2,1,0}, ^3D_{3,2,1}, ^3F_{4,3,2}, ^3G_{5,4,3}$

有些同学把G抄写成C

根据洪特定则,  $S$ 最大能量最低、 $S$ 相同时 $L$ 最大能量最低,  $S=1, L=4$ ;  $^3G_x$

由于只有两个电子, 在 $l = 2$ 时少于半满,  $J$ 正常序,  $J$ 最小时处于能量最低状态。因此 $^3G_3$ 为基态



**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.

$ndnd$

d对应  $l_1 = l_2 = 2$ ,  $L = l_1 + l_2, \dots, |l_1 - l_2| = 4, 3, 2, 1, 0$   
 $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$ , 总的自旋角动量  $S = s_1 + s_2, \dots, |s_1 - s_2| = 1, 0$

同科电子, 需要**考虑泡利不相容原理**

根据同科电子  
偶数原则

$$L + S = \text{偶数} \quad {}^{2S+1}L_J$$

当  $S = 0$ ,  $L = 4, 2, 0$ ,  $J = S + L, \dots, |S - L| = L$   
 原子态:  ${}^1S_0, {}^1D_2, {}^1G_4$

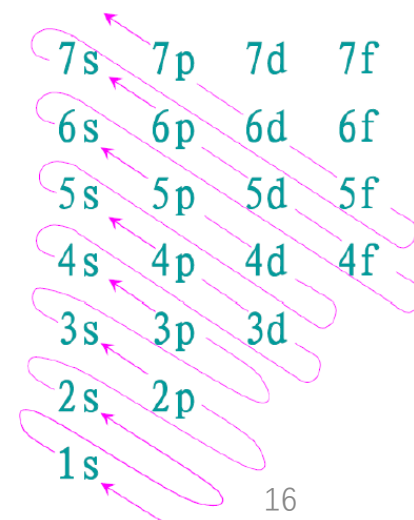
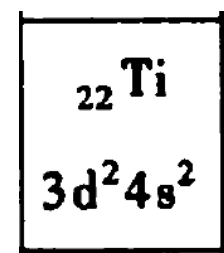
当  $S = 1$ ,  $L = 3, 1$ ,  $J = S + L, \dots, |S - L|$   
 原子态:  ${}^3P_{2,1,0}, {}^3F_{4,3,2}$

根据**洪特定则**,  $S$ 最大能量最低、 $S$ 相同时  
 $L$ 最大能量最低,  $S=1$ 、 $L=3$   ${}^3F_x$

由于只有2个电子, 所以同科电子个数少于支壳层电子总数( $Y=2(2l+1)=6$ )的一半, 因此是**正常序**, 所以 **$J$ 越小, 能级越小**

**${}^3F_2$  能级最低**

钛原子的原子序数为22,  
 价电子组态为  $3d^2$ , 所以钛  
 原子的基态为  ${}^3F_2$



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

每个支壳层可以容纳的电子数:  $2(2l+1)$  磷P, 硫S, 氯Cl, 氩Ar

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

各量子数的取值范围是  
 $n=1,2,3\cdots; l=0,1,2\cdots n-1; m_l=0,\pm1\cdots\pm l;$   
 $s=\frac{1}{2}; m_s=\frac{1}{2},-\frac{1}{2}; j=l+\frac{1}{2},l-\frac{1}{2}; m_j=j,j-1,\cdots-j$

n	1	2	3	4	5	6	7	...
壳层名称	K	L	M	N	O	P	Q	...
L	0	1	2	3	4	5	6	...
支壳层名称	s	p	d	f	g	h	i	...

$\begin{matrix} l \\ n \end{matrix}$	$\begin{matrix} s \\ 0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} p \\ 1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} d \\ 2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} f \\ 3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} g \\ 4 \end{matrix}$	$\begin{matrix} h \\ 5 \end{matrix}$	$\begin{matrix} i \\ 6 \end{matrix}$	总计
K	2							2
L	2	6						8
M	2	6	10					18
N	2	6	10	14				32
O	2	6	10	14	18			50
P	2	6	10	14	18	22		72
Q	2	6	10	14	18	22	26	98

泡利不相容原理: 在一个原子中, 不可能有两个或两个以上的电子具有完全相同的状态、或者完全相同的四个量子数  $(n, l, m_l, m_s)$

(1)  $_{15}\text{P}$  磷原子, 电子的在主量子数上的排布为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

主量子数  $n=1,2$  这两层已经排满,  $n=3$  这一层  $l=0$  被排满, 只有  $3p^3$  这三个电子并未排满相应的轨道

根据洪特定则, 在同科电子组态里, 总自旋  $S$  越大能级越低, 所以这3个电子的自旋在  $z$  的分量一定相同, 这样总的自旋角动量才最大, 能量才最低

1

0

-1

$\uparrow$

$\uparrow$

$\uparrow$

总的自旋角动量为  $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$

如果这3个电子的自旋角动量分量必须一样的话, 而且他们的主量子数和轨道角动量量子数也相同, 根据泡利不相容原理  $(n, l, m_l, m_s)$ , 则他们的轨道角动量的分量就一定不相同。  
 $m_{l_1}, m_{l_2}, m_{l_3}$  只能从  $l = -1, 0, 1$  这三个数各取一个, 这样就导致总的轨道角动量  $L = -1 + 0 + 1 = 0$

$2S+1L_J$  因此基态可以写为  $^4S_{\frac{3}{2}}$

# 5-12 写出下列原子的基态的电子组态,并确定它们的基态:<sub>15</sub>P, <sub>16</sub>S, <sub>17</sub>Cl, <sub>18</sub>Ar.

(2) <sub>16</sub>S, 电子组态的排布为

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \textcolor{red}{3p^4}$$

同5-7第一问结果一样,  $\textcolor{red}{^3P_2}$

对于<sub>16</sub>S 原子,基态的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ . 填满的壳层不用考虑,原子的角动量等于  $3p^4$  的总角动量. 根据洪特定则,未满壳层的电子的排布如图 5-4 所示. 故基态原子态  $S=1, L=1$ ,又因 4 个 p 电子超过 p 支壳层满额的一半,多重态有反常序,故  $J=L+S=2$ . 所以<sub>16</sub>S 原子基态的原子态为 $^3P_2$ .

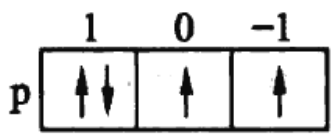


图 5-4

(3) <sub>17</sub>Cl, 电子组态的排布为

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \textcolor{red}{3p^5}$$

同5-7第二问结果一样,  $\textcolor{red}{^2P_{\frac{3}{2}}}$

对于<sub>17</sub>Cl 原子,基态的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ . 填满的壳层不用考虑,原子的角动量等于  $3p^5$  的总角动量. 根据洪特定则,未满壳层的电子的排布如图 5-5 所示. 故基态原子态  $S=\frac{1}{2}, L=1$ ,又因 5 个 p 电子超过 p 支壳层满额的一半,多重态有反常序,故  $J=L+S=\frac{3}{2}$ .

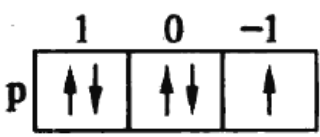


图 5-5

所以<sub>17</sub>Cl 原子基态的原子态为 $^2P_{3/2}$ .

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

(3) 对于 $_{18}\text{Ar}$ 原子,基态的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ,壳层全部填满,原子的角动量等于0,即  $S=0$ ,  $L=0$ ,  $J=L+S=0$ .

所以 $_{18}\text{Ar}$ 原子基态的原子态为 $^1\text{S}_0$ .