

第四章 多电子原子

氢原子的光谱与能级

Pauli原理与交换效应

多电子原子的原子态和能级

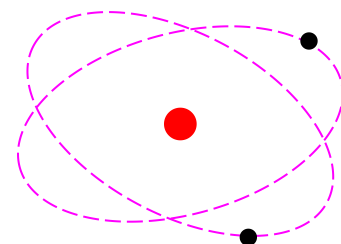
同科电子 Hund规则

原子的壳层结构

x射线

4.1 氦原子的光谱与能级

- He原子：核外有两个电子

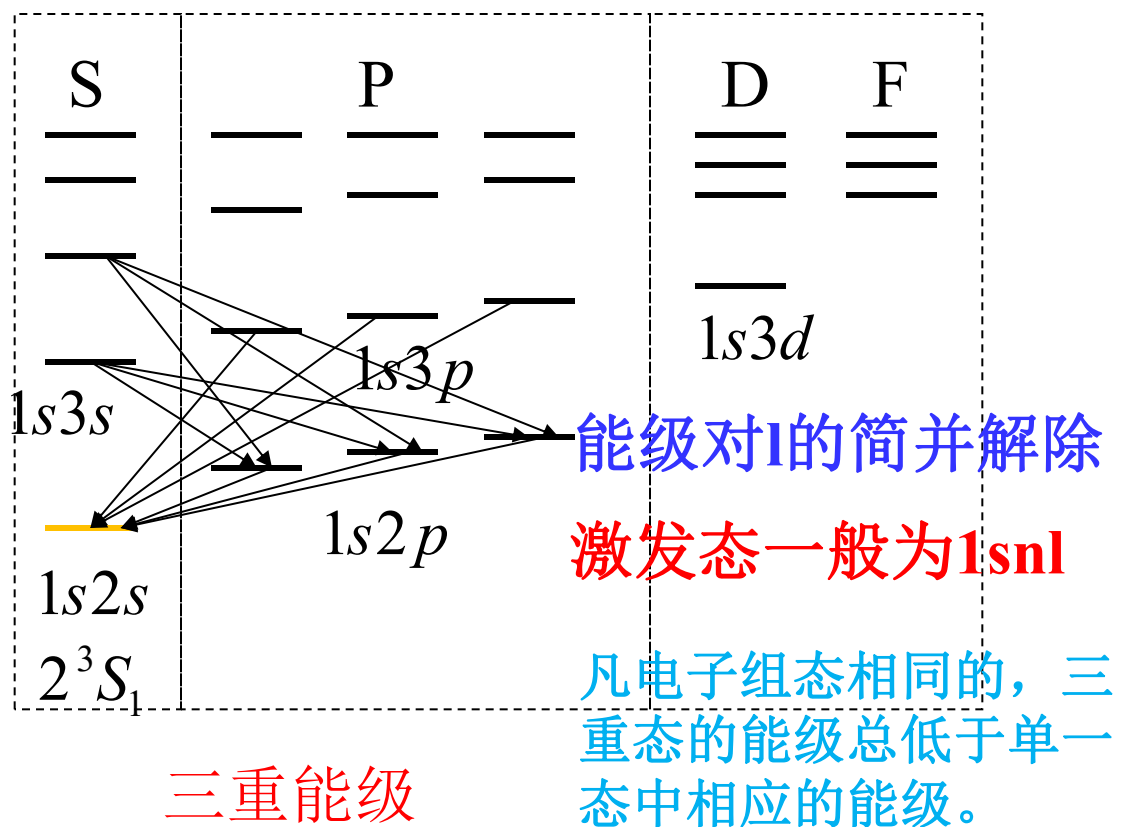
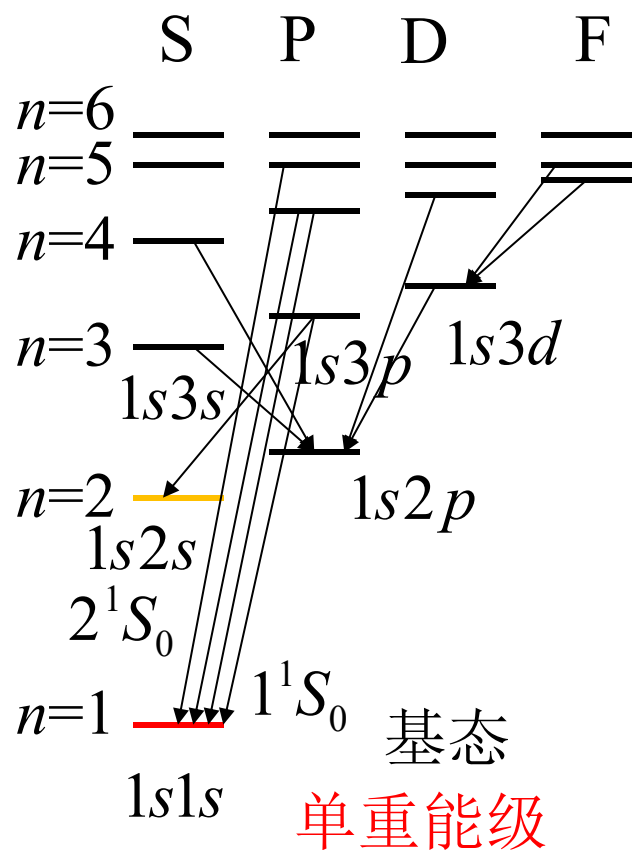


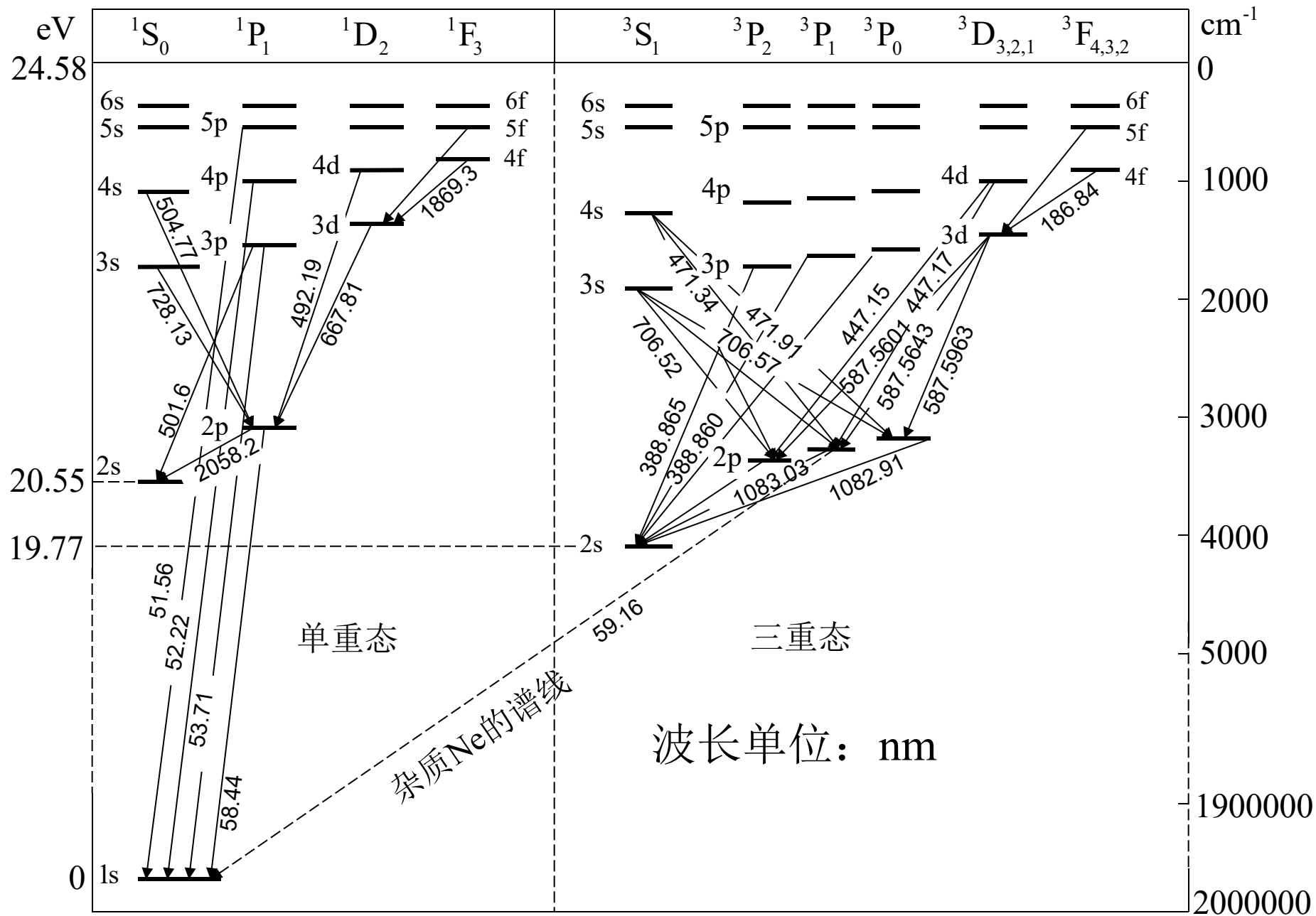
一、光谱特征

- 比较复杂，两个主线系、两个第一辅线系、两个第二辅线系光谱线系。
- 对光谱进行分析，发现每一个线系都有两套：一套为单重谱线，另一套为三重谱线。
- 起初认为有两种氦：正氦（三重态），仲氦（单重态）。
- 第二主族元素：有两个价电子。有类似的光谱特征。

二、能级特征

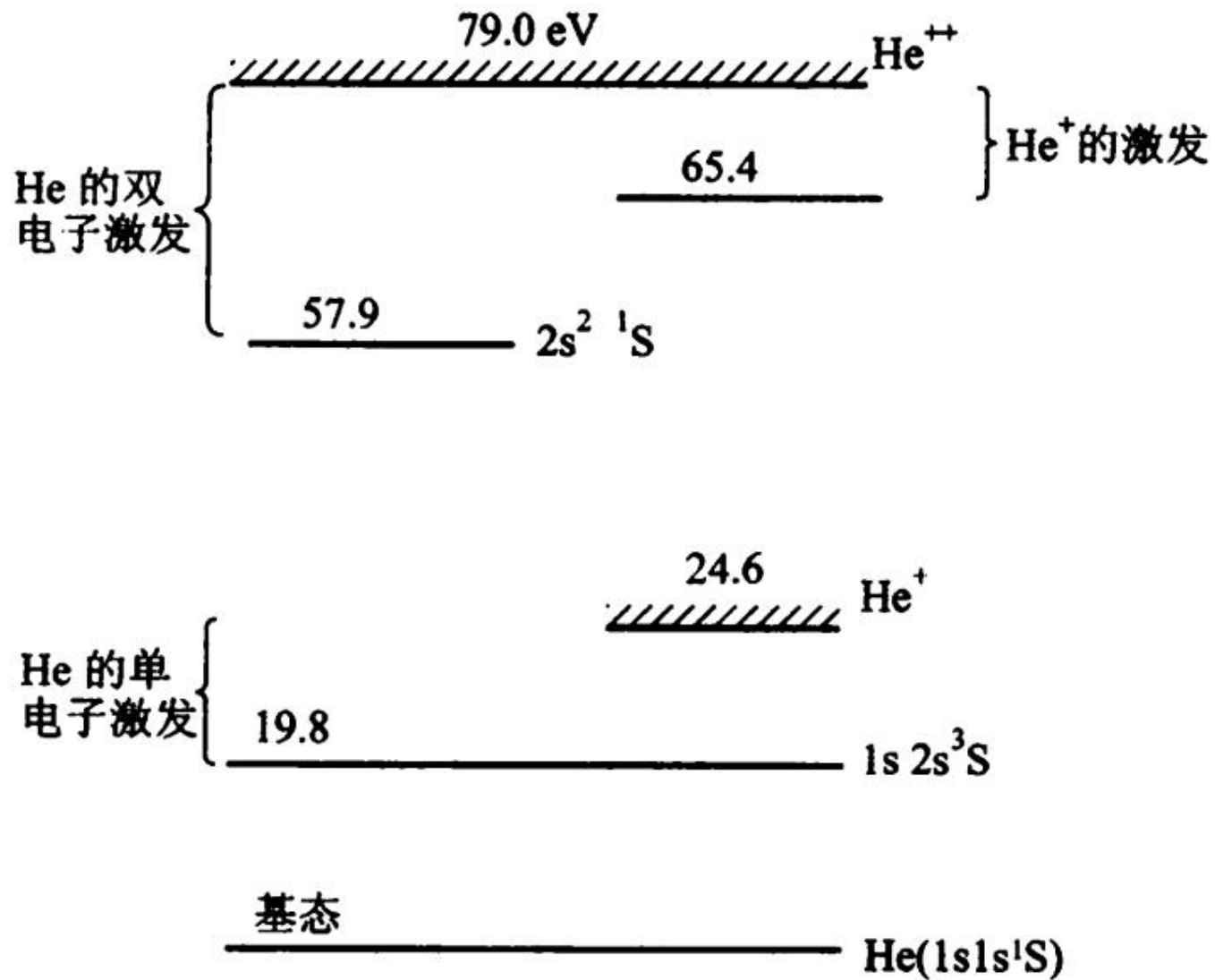
1. 有**两套能级**，其中一套是**单层**的结构，另一套是**三层**的结构，能级对I的兼并解除，两套能级间无跃迁；
2. 有若干个**亚稳态** 2^1S_0 2^3S_1
3. 基态与第一激发态之间间隔达到19.77 eV，电离能为24.58 eV；
4. 在**三层**结构能级中**没有主量子数n=1**的状态。





氦原子的能级与跃迁

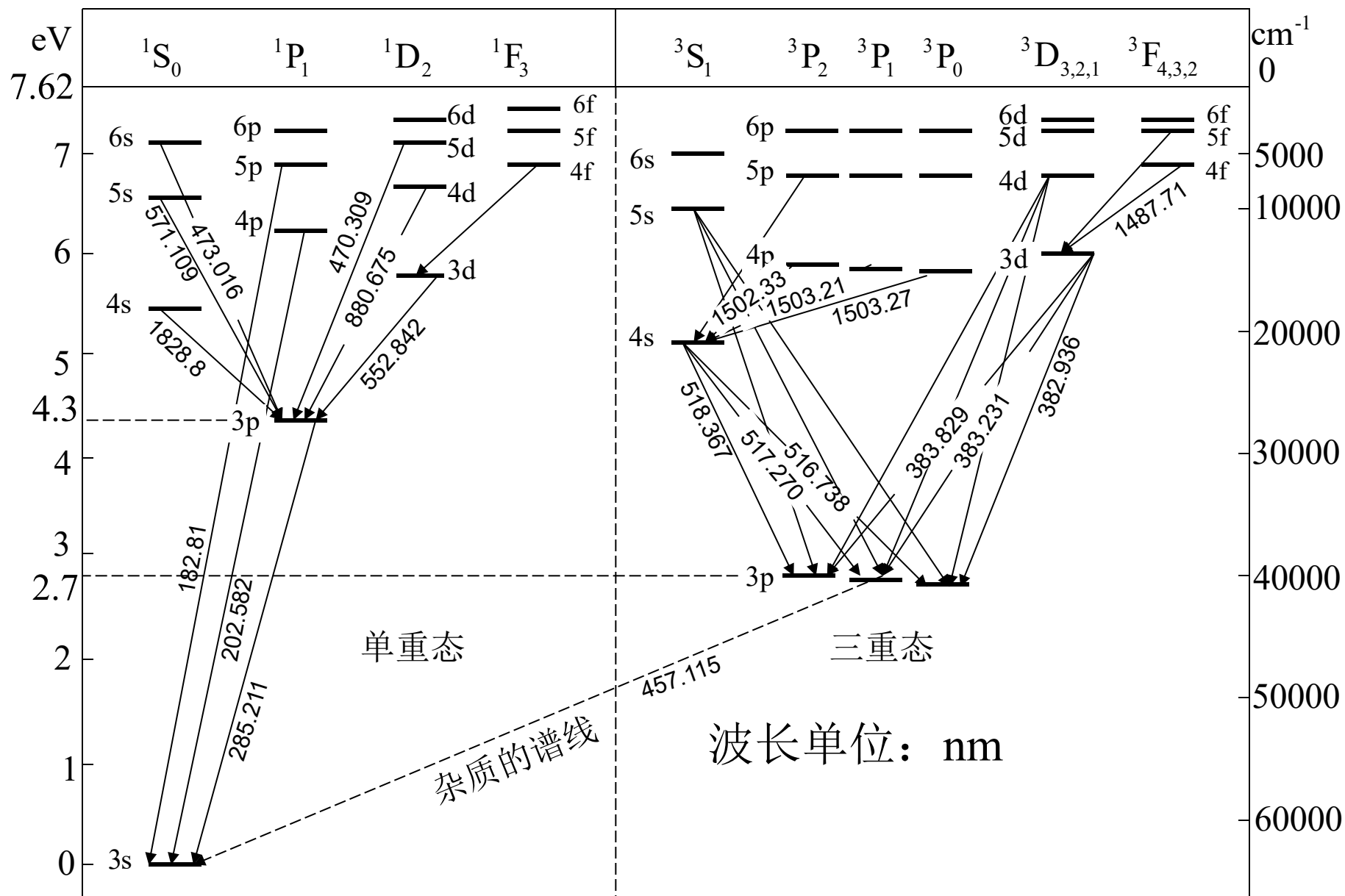
波长单位: nm



氦原子的单双电子激发态能级

其它第二主族原子的光谱与能级

- 都有着与氦原子相似的光谱和能级结构
- 例如，镁原子，是第12号元素，其价电子的状态对应主量子数3，相应的能级和光谱的主量子数最小为3
- 同样有单重和三重的光谱和能级



镁原子的能级与跃迁

Atomic Properties of the Elements

NIST National Institute of
Standards and Technology
U.S. Department of Commerce

Physical Measurement Laboratory www.nist.gov/pml
Standard Reference Data www.nist.gov/srd

Atomic Properties of the Elements

NIST

National Institute of Standards and Technology
U.S. Department of Commerce

18

VIIIA

Period

Group	1A	2A
1	<div>1</div> <div>H</div> <div>Hydrogen</div> <div>1.008</div> <div>1s</div> <div>13.5984</div>	
2		<div>2</div> <div>Li</div> <div>Lithium</div> <div>6.94</div> <div>1s²2s¹</div> <div>5.3917</div>
3	<div>3</div> <div>Na</div> <div>Sodium</div> <div>22.990</div> <div>[Ne]3s</div> <div>5.1391</div>	<div>4</div> <div>Be</div> <div>Beryllium</div> <div>9.0122</div> <div>1s²2s²</div> <div>9.3227</div>
4		
5		
6		
7		

FREQUENTLY USED FUNDAMENTAL PHYSICAL CONSTANTS ¹	
1 second = 9 192 631 770 periods of radiation corresponding to the transition between the two hyperfine levels of the ground state of ¹³³ Cs	
speed of light in vacuum	c 299 792 458 m s ⁻¹ (exact)
Planck constant	h 6.626 070 15 × 10 ⁻³⁴ J Hz ⁻¹ (exact)
elementary charge	e 1.602 176 634 × 10 ⁻¹⁹ C (exact)
Avogadro constant	N_A 6.022 140 76 × 10 ²³ mol ⁻¹ (exact)
Boltzmann constant	k 1.380 649 × 10 ⁻²³ J K ⁻¹ (exact)
electron volt	eV 1.602 176 634 × 10 ⁻¹⁹ J (exact)
electron mass	m_e 9.109 383 70 × 10 ⁻³¹ kg (exact)
energy equivalent	$m_e c^2$ 0.510 998 950 MeV (exact)
proton mass	m_p 1.672 621 924 × 10 ⁻²⁷ kg (exact)
energy equivalent	$m_p c^2$ 938.272 088 MeV (exact)
fine-structure constant	α 1/137.035 999
Rydberg energy	$R_\infty hc$ 13.605 693 1230 eV (exact)
Newtonian constant of gravitation	G 6.674 × 10 ⁻¹¹ m ³ kg ⁻¹ s ⁻²

Solids

Liquids

Gases

Artificially Prepared

Physical Measurement Laboratory www.nist.gov/pml

Standard Reference Data www.nist.gov/srd

13	14	15	16	17
IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
<div>5</div> <div>B</div> <div>Boron</div> <div>10.81</div> <div>1s²2s²2p¹</div> <div>8.2980</div>	<div>6</div> <div>C</div> <div>Carbon</div> <div>12.011</div> <div>1s²2s²2p²</div> <div>11.2603</div>	<div>7</div> <div>N</div> <div>Nitrogen</div> <div>14.007</div> <div>1s²2s²2p³</div> <div>14.5341</div>	<div>8</div> <div>O</div> <div>Oxygen</div> <div>15.999</div> <div>1s²2s²2p⁴</div> <div>13.6181</div>	<div>9</div> <div>F</div> <div>Fluorine</div> <div>18.998</div> <div>1s²2s²2p⁵</div> <div>17.4228</div>
<div>10</div> <div>Ne</div> <div>Neon</div> <div>20.180</div> <div>1s²2s²2p⁶</div> <div>21.5645</div>	<div>11</div> <div>Na</div> <div>Sodium</div> <div>22.990</div> <div>[Ne]3s</div> <div>5.1391</div>	<div>12</div> <div>Mg</div> <div>Magnesium</div> <div>24.305</div> <div>[Ne]3s²</div> <div>7.6462</div>	<div>13</div> <div>Al</div> <div>Aluminum</div> <div>26.982</div> <div>[Ne]3s²3p¹</div> <div>5.9858</div>	<div>14</div> <div>Si</div> <div>Silicon</div> <div>28.085</div> <div>[Ne]3s²3p²</div> <div>8.1517</div>
<div>15</div> <div>P</div> <div>Phosphorus</div> <div>30.974</div> <div>[Ne]3s²3p³</div> <div>10.4867</div>	<div>16</div> <div>S</div> <div>Sulfur</div> <div>32.06</div> <div>[Ne]3s²3p⁴</div> <div>10.3600</div>	<div>17</div> <div>Cl</div> <div>Chlorine</div> <div>35.45</div> <div>[Ne]3s²3p⁵</div> <div>12.9678</div>	<div>18</div> <div>Ar</div> <div>Argon</div> <div>39.948</div> <div>[Ne]3s²3p⁶</div> <div>15.7598</div>	<div>19</div> <div>K</div> <div>Potassium</div> <div>39.098</div> <div>[Ar]4s</div> <div>4.3407</div>
<div>20</div> <div>Ca</div> <div>Calcium</div> <div>40.078</div> <div>[Ar]4s</div> <div>6.1132</div>	<div>21</div> <div>Sc</div> <div>Scandium</div> <div>44.956</div> <div>[Ar]3d¹4s²</div> <div>6.5615</div>	<div>22</div> <div>Ti</div> <div>Titanium</div> <div>47.867</div> <div>[Ar]3d²4s²</div> <div>6.8281</div>	<div>23</div> <div>V</div> <div>Vanadium</div> <div>50.942</div> <div>[Ar]3d³4s²</div> <div>6.7462</div>	<div>24</div> <div>Cr</div> <div>Chromium</div> <div>51.996</div> <div>[Ar]3d⁵4s¹</div> <div>6.7665</div>
<div>25</div> <div>Mn</div> <div>Manganese</div> <div>54.938</div> <div>[Ar]3d⁵4s²</div> <div>7.4340</div>	<div>26</div> <div>Fe</div> <div>Iron</div> <div>55.845</div> <div>[Ar]3d⁶4s²</div> <div>7.9025</div>	<div>27</div> <div>Co</div> <div>Cobalt</div> <div>58.933</div> <div>[Ar]3d⁷4s²</div> <div>7.8810</div>	<div>28</div> <div>Ni</div> <div>Nickel</div> <div>58.693</div> <div>[Ar]3d⁸4s²</div> <div>7.6399</div>	<div>29</div> <div>Cu</div> <div>Copper</div> <div>63.546</div> <div>[Ar]3d¹⁰4s¹</div> <div>7.7264</div>
<div>30</div> <div>Zn</div> <div>Zinc</div> <div>65.38</div> <div>[Ar]3d¹⁰4s²</div> <div>9.3942</div>	<div>31</div> <div>Ga</div> <div>Gallium</div> <div>69.723</div> <div>[Ar]3d¹⁰4s²4p¹</div> <div>5.9093</div>	<div>32</div> <div>Ge</div> <div>Germanium</div> <div>72.630</div> <div>[Ar]3d¹⁰4s²4p²</div> <div>7.8904</div>	<div>33</div> <div>As</div> <div>Arsenic</div> <div>74.922</div> <div>[Ar]3d¹⁰4s²4p³</div> <div>9.7886</div>	<div>34</div> <div>Se</div> <div>Selenium</div> <div>78.971</div> <div>[Ar]3d¹⁰4s²4p⁴</div> <div>9.7524</div>
<div>35</div> <div>Br</div> <div>Bromine</div> <div>79.904</div> <div>[Ar]3d¹⁰4s²4p⁵</div> <div>11.8138</div>	<div>36</div> <div>Kr</div> <div>Krypton</div> <div>83.798</div> <div>[Ar]3d¹⁰4s²4p⁶</div> <div>13.9996</div>	<div>37</div> <div>Rb</div> <div>Rubidium</div> <div>85.468</div> <div>[Kr]5s</div> <div>4.7171</div>	<div>38</div> <div>Sr</div> <div>Strontium</div> <div>87.62</div> <div>[Kr]5s²</div> <div>5.6949</div>	<div>39</div> <div>Y</div> <div>Yttrium</div> <div>88.906</div> <div>[Kr]4d¹5s²</div> <div>6.2173</div>
<div>40</div> <div>Zr</div> <div>Zirconium</div> <div>91.224</div> <div>[Kr]4d²5s²</div> <div>6.8341</div>	<div>41</div> <div>Nb</div> <div>Niobium</div> <div>92.906</div> <div>[Kr]4d⁴5s¹</div> <div>6.7589</div>	<div>42</div> <div>Mo</div> <div>Molybdenum</div> <div>95.95</div> <div>[Kr]4d⁵5s¹</div> <div>7.1194</div>	<div>43</div> <div>Tc</div> <div>Technetium</div> <div>(97)</div> <div>[Kr]4d⁵5s²</div> <div>7.1194</div>	<div>44</div> <div>Ru</div> <div>Ruthenium</div> <div>101.07</div> <div>[Kr]4d⁷5s¹</div> <div>7.3605</div>
<div>45</div> <div>Rh</div> <div>Rhodium</div> <div>102.91</div> <div>[Kr]4d⁸5s¹</div> <div>7.4569</div>	<div>46</div> <div>Pd</div> <div>Palladium</div> <div>106.42</div> <div>[Kr]4d¹⁰5s⁰</div> <div>8.3369</div>	<div>47</div> <div>Ag</div> <div>Silver</div> <div>107.87</div> <div>[Kr]4d¹⁰5s¹</div> <div>7.5762</div>	<div>48</div> <div>Cd</div> <div>Cadmium</div> <div>112.41</div> <div>[Kr]4d¹⁰5s²</div> <div>8.9638</div>	<div>49</div> <div>In</div> <div>Indium</div> <div>114.82</div> <div>[Kr]4d¹⁰5s²5p¹</div> <div>7.7884</div>
<div>50</div> <div>Sn</div> <div>Tin</div> <div>118.71</div> <div>[Kr]4d¹⁰5s²5p²</div> <div>7.3439</div>	<div>51</div> <div>Sb</div> <div>Antimony</div> <div>121.76</div> <div>[Kr]4d¹⁰5s²5p³</div> <div>8.8084</div>	<div>52</div> <div>Te</div> <div>Tellurium</div> <div>127.60</div> <div>[Kr]4d¹⁰5s²5p⁴</div> <div>9.0097</div>	<div>53</div> <div>I</div> <div>Iodine</div> <div>126.90</div> <div>[Kr]4d¹⁰5s²5p⁵</div> <div>10.4513</div>	<div>54</div> <div>Xe</div> <div>Xenon</div> <div>131.29</div> <div>[Kr]4d¹⁰5s²5p⁶</div> <div>12.1298</div>
<div>55</div> <div>Cs</div> <div>Cesium</div> <div>132.91</div> <div>[Xe]6s</div> <div>3.8939</div>	<div>56</div> <div>Ba</div> <div>Barium</div> <div>137.33</div> <div>[Xe]6s²</div> <div>5.2117</div>	<div>57</div> <div>La</div> <div>Lanthanum</div> <div>138.91</div> <div>[Xe]4f¹5d⁰6s²</div> <div>5.5709</div>	<div>58</div> <div>Ce</div> <div>Cerium</div> <div>140.12</div> <div>[Xe]4f¹5d⁰6s²</div> <div>5.5386</div>	<div>59</div> <div>Pr</div> <div>Praseodymium</div> <div>140.91</div> <div>[Xe]4f³5d⁰6s²</div> <div>5.4702</div>
<div>60</div> <div>Nd</div> <div>Neodymium</div> <div>144.24</div> <div>[Xe]4f⁴5d⁰6s²</div> <div>5.5250</div>	<div>61</div> <div>Pm</div> <div>Promethium</div> <div>(145)</div> <div>[Xe]4f⁵5d⁰6s²</div> <div>5.577</div>	<div>62</div> <div>Sm</div> <div>Samarium</div> <div>150.36</div> <div>[Xe]4f⁶5d⁰6s²</div> <div>5.6437</div>	<div>63</div> <div>Eu</div> <div>Europium</div> <div>151.96</div> <div>[Xe]4f⁷5d⁰6s²</div> <div>5.6704</div>	<div>64</div> <div>Gd</div> <div>Gadolinium</div> <div>157.25</div> <div>[Xe]4f⁷5d¹6s²</div> <div>6.1498</div>
<div>65</div> <div>Tb</div> <div>Terbium</div> <div>158.93</div> <div>[Xe]4f⁹5d⁰6s²</div> <div>5.8638</div>	<div>66</div> <div>Dy</div> <div>Dysprosium</div> <div>162.50</div> <div>[Xe]4f¹⁰5d⁰6s²</div> <div>5.9391</div>	<div>67</div> <div>Ho</div> <div>Holmium</div> <div>164.93</div> <div>[Xe]4f¹¹5d⁰6s²</div> <div>6.0215</div>	<div>68</div> <div>Er</div> <div>Erbium</div> <div>167.26</div> <div>[Xe]4f¹²5d⁰6s²</div> <div>6.1077</div>	<div>69</div> <div>Tm</div> <div>Thulium</div> <div>168.93</div> <div>[Xe]4f¹³5d⁰6s²</div> <div>6.1843</div>
<div>70</div> <div>Yb</div> <div>Ytterbium</div> <div>173.05</div> <div>[Xe]4f¹⁴5d⁰6s²</div> <div>6.2542</div>	<div>71</div> <div>Lu</div> <div>Lutetium</div> <div>174.97</div> <div>[Xe]4f¹⁴5d¹6s²</div> <div>5.4259</div>	<div>72</div> <div>La</div> <div>Lanthanum</div> <div>138.91</div> <div>[Xe]4f¹5d⁰6s²</div> <div>5.5709</div>	<div>73</div> <div>Ce</div> <div>Cerium</div> <div>140.12</div> <div>[Xe]4f¹5d⁰6s²</div> <div>5.5386</div>	<div>74</div> <div>Pr</div> <div>Praseodymium</div> <div>140.91</div> <div>[Xe]4f³5d⁰6s²</div> <div>5.4702</div>
<div>75</div> <div>Nd</div> <div>Neodymium</div> <div>144.24</div> <div>[Xe]4f⁴5d⁰6s²</div> <div>5.5250</div>	<div>76</div> <div>Pm</div> <div>Promethium</div> <div>(145)</div> <div>[Xe]4f⁵5d⁰6s²</div> <div>5.577</div>	<div>77</div> <div>Sm</div> <div>Samarium</div> <div>150.36</div> <div>[Xe]4f⁶5d⁰6s²</div> <div>5.6437</div>	<div>78</div> <div>Eu</div> <div>Europium</div> <div>151.96</div> <div>[Xe]4f⁷5d⁰6s²</div> <div>5.6704</div>	<div>79</div> <div>Gd</div> <div>Gadolinium</div> <div>157.25</div> <div>[Xe]4f⁷5d¹6s²</div> <div>6.1498</div>
<div>80</div> <div>Tb</div> <div>Terbium</div> <div>158.93</div> <div>[Xe]4f⁹5d⁰6s²</div> <div>5.8638</div>	<div>81</div> <div>Dy</div> <div>Dysprosium</div> <div>162.50</div> <div>[Xe]4f¹⁰5d⁰6s²</div> <div>5.9391</div>	<div>82</div> <div>Ho</div> <div>Holmium</div> <div>164.93</div> <div>[Xe]4f¹¹5d⁰6s²</div> <div>6.0215</div>	<div>83</div> <div>Er</div> <div>Erbium</div> <div>167.26</div> <div>[Xe]4f¹²5d⁰6s²</div> <div>6.1077</div>	<div>84</div> <div>Tm</div> <div>Thulium</div> <div>168.93</div> <div>[Xe]4f¹³5d⁰6s²</div> <div>6.1843</div>
<div>85</div> <div>Yb</div> <div>Ytterbium</div> <div>173.05</div> <div>[Xe]4f¹⁴5d⁰6s²</div> <div>6.2542</div>	<div>86</div> <div>Lu</div> <div>Lutetium</div> <div>174.97</div> <div>[Xe]4f¹⁴5d¹6s²</div> <div>5.4259</div>	<div>87</div> <div>La</div> <div>Lanthanum</div> <div>138.91</div> <div>[Xe]4f¹5d⁰6s²</div> <div>5.5709</div>	<div>88</div> <div>Ce</div> <div>Cerium</div> <div>140.12</div> <div>[Xe]4f¹5d⁰6s²</div> <div>5.5386</div>	<div>89</div> <div>Pr</div> <div>Praseodymium</div> <div>140.91</div> <div>[Xe]4f³5d⁰6s²</div> <div>5.4702</div>
<div>90</div> <div>Nd</div> <div>Neodymium</div> <div>144.24</div> <div>[Xe]4f⁴5d⁰6s²</div> <div>5.5250</div>	<div>91</div> <div>Pm</div> <div>Promethium</div> <div>(145)</div> <div>[Xe]4f⁵5d⁰6s²</div> <div>5.577</div>	<div>92</div> <div>Sm</div> <div>Samarium</div> <div>150.36</div> <div>[Xe]4f⁶5d⁰6s²</div> <div>5.6437</div>	<div>93</div> <div>Eu</div> <div>Europium</div> <div>151.96</div> <div>[Xe]4f⁷5d⁰6s²</div> <div>5.6704</div>	<div>94</div> <div>Gd</div> <div>Gadolinium</div> <div>157.25</div> <div>[Xe]4f⁷5d¹6s²</div> <div>6.1498</div>
<div>95</div> <div>Tb</div> <div>Terbium</div> <div>158.93</div> <div>[Xe]4f⁹5d⁰6s²</div> <div>5.8638</div>	<div>96</div> <div>Dy</div> <div>Dysprosium</div> <div>162.50</div> <div>[Xe]4f¹⁰5d⁰6s²</div> <div>5.9391</div>	<div>97</div> <div>Ho</div> <div>Holmium</div> <div>164.93</div> <div>[Xe]4f¹¹5d⁰6s²</div> <div>6.0215</div>	<div>98</div> <div>Er</div> <div>Erbium</div> <div>167.26</div> <div>[Xe]4f¹²5d⁰6s²</div> <div>6.1077</div>	<div>99</div> <div>Tm</div> <div>Thulium</div> <div>168.93</div> <div>[Xe]4f¹³5d⁰6s²</div> <div>6.1843</div>
<div>100</div> <div>Yb</div> <div>Ytterbium</div> <div>173.05</div> <div>[Xe]4f¹⁴5d⁰6s²</div> <div>6.2542</div>	<div>101</div> <div>Lu</div> <div>Lutetium</div> <div>174.97</div> <div>[Xe]4f¹⁴5d¹6s²</div> <div>5.4259</div>	<div>102</div> <div>La</div> <div>Lanthanum</div> <div>138.91</div> <div>[Xe]4f¹5d⁰6s²</div> <div>5.5709</div>	<div>103</div> <div>Ce</div> <div>Cerium</div> <div>140.12</div> <div>[Xe]4f¹5d⁰6s²</div> <div>5.5386</div>	<div>104</div> <div>Pr</div> <div>Praseodymium</div> <div>140.91</div> <div>[Xe]4f³5d⁰6s²</div> <div>5.4702</div>
<div>105</div> <div>Nd</div> <div>Neodymium</div> <div>144.24</div> <div>[Xe]4f⁴5d⁰6s²</div> <div>5.5250</div>	<div>106</div> <div>Pm</div> <div>Promethium</div> <div>(145)</div> <div>[Xe]4f⁵5d⁰6s²</div> <div>5.577</div>	<div>107</div> <div>Sm</div> <div>Samarium</div> <div>150.36</div> <div>[Xe]4f⁶5d⁰6s²</div> <div>5.6437</div>	<div>108</div> <div>Eu</div> <div>Europium</div> <div>151.96</div> <div>[Xe]4f⁷5d⁰6s²</div> <div>5.6704</div>	<div>109</div> <div>Gd</div> <div>Gadolinium</div> <div>157.25</div> <div>[Xe]4f⁷5d¹6s²</div> <div>6.1498</div>
<div>110</div> <div>Tb</div> <div>Terbium</div> <div>158.93</div> <div>[Xe]4f⁹5d⁰6s²</div> <div>5.8638</div>	<div>111</div> <div>Dy</div> <div>Dysprosium</div> <div>162.50</div> <div>[Xe]4f¹⁰5d⁰6s²</div> <div>5.9391</div>	<div>112</div> <div>Ho</div> <div>Holmium</div> <div>164.93</div> <div>[Xe]4f¹¹5d⁰6s²</div> <div>6.0215</div>	<div>113</div> <div>Er</div> <div>Erbium</div> <div>167.26</div> <div>[Xe]4f¹²5d⁰6s²</div> <div>6.1077</div>	<div>114</div> <div>Tm</div> <div>Thulium</div> <div>168.93</div> <div>[Xe]4f¹³5d⁰6s²</div> <div>6.1843</div>
<div>115</div> <div>Yb</div> <div>Ytterbium</div> <div>173.05</div> <div>[Xe]4f¹⁴5d⁰6s²</div> <div>6.2542</div>	<div>116</div> <div>Lu</div> <div>Lutetium</div> <div>174.97</div> <div>[Xe]4f¹⁴5d¹6s²</div> <div>5.4259</div>	<div>117</div> <div>La</div> <div>Lanthanum</div> <div>138.91</div> <div>[Xe]4f¹5d⁰6s²</div> <div>5.5709</div>	<div>118</div> <div>Ce</div> <div>Cerium</div> <div>140.12</div> <div>[Xe]4f¹5d⁰6s²</div> <div>5.5386</div>	<div>119</div> <div>Pr</div> <div>Praseodymium</div> <div>140.91</div> <div>[Xe]4f³5d⁰6s²</div> <div>5.4702</div>
<div>120</div> <div>Nd</div> <div>Neodymium</div> <div>144.24</div> <div>[Xe]4f⁴5d⁰6s²</div> <div>5.5250</div>	<div>121</div> <div>Pm</div> <div>Promethium</div> <div>(145)</div> <div>[Xe]4f⁵5d⁰6s²</div> <div>5.577</div>	<div>122</div> <div>Sm</div> <div>Samarium</div> <div>150.36</div> <div>[Xe]4f⁶5d⁰6s²</div> <div>5.6437</div>	<div>123</div> <div>Eu</div> <div>Europium</div> <div>151.96</div> <div>[Xe]4f⁷5d⁰6s²</div> <div>5.6704</div>	<div>124</div> <div>Gd</div> <div>Gadolinium</div> <div>157.25</div> <div>[Xe]4f⁷5d¹6s²</div> <div>6.1498</div>
<div>125</div> <div>Tb</div> <div>Terbium</div> <div>158.93</div> <div>[Xe]4f⁹5d⁰6s²</div> <div>5.8638</div>	<div>126</div> <div>Dy</div> <div>Dysprosium</div> <div>162.50</div> <div>[Xe]4f¹⁰5d⁰6s²</div> <div>5.9391</div>	<div>127</div> <div>Ho</div> <div>Holmium</div> <div>164.93</div> <div>[Xe]4f¹¹5d⁰6s²</div> <div>6.0215</div>	<div>128</div> <div>Er</div> <div>Erbium</div> <div>167.26</div> <div>[Xe]4f¹²5d⁰6s²</div> <div>6.1077</div>	<div>129</div> <div>Tm</div> <div>Thulium</div> <div>168.93</div> <div>[Xe]4f¹³5d⁰6s²</div> <div>6.1843</div>
<div>130</div> <div>Yb</div> <div>Ytterbium</div> <div>173.05</div> <div>[Xe]4f¹⁴5d⁰6s²</div> <div>6.2542</div>	<div>131</div> <div>Lu</div> <div>Lutetium</div> <div>174.97</div> <div>[Xe]4f¹⁴5d¹6s²</div> <div>5.4259</div>	<div>132</div> <div>La</div> <div>Lanthanum</div> <div>138.91</div> <div>[Xe]4f¹5d⁰6s²</div> <div>5.5709</div>	<div>133</div> <div>Ce</div> <div>Cerium</div> <div>140.12</div> <div>[Xe]4f¹5d⁰6s²</div> <div>5.5386</div>	<div>134</div> <div>Pr</div> <div>Praseodymium</div> <div>140.91</div> <div>[Xe]4f³5d⁰6s²</div> <div>5.4702</div>
<div>135</div> <div>Nd</div> <div>Neodymium</div> <div>144.24</div> <div>[Xe]4f⁴5d⁰6s²</div> <div>5.5250</div>	<div>136</div> <div>Pm</div> <div>Promethium</div> <div>(145)</div> <div>[Xe]4f⁵5d⁰6s²</div> <div>5.577</div>	<div>137</div> <div>Sm</div> <div>Samarium</div> <div>150.36</div> <div>[Xe]4f⁶5d⁰6s²</div> <div>5.6437</div>	<div>138</div> <div>Eu</div> <div>Europium</div> <div>151.96</div> <div>[Xe]4f⁷5d⁰6s²</div> <div>5.6704</div>	<div>139</div> <div>Gd</div> <div>Gadolinium</div> <div>157.25</div> <div>[Xe]4f⁷5d¹6s²</div> <div>6.1498</div>
<div>140</div> <div>Tb</div> <div>Terbium</div> <div>158.93</div> <div>[Xe]4f⁹5d⁰6s²</div> <div>5.8638</div>	<div>141</div> <div>Dy</div> <div>Dysprosium</div> <div>162.50</div> <div>[Xe]4f¹⁰5d⁰6s²</div> <div>5.9391</div>	<div>142</div> <div>Ho</div> <div>Holmium</div> <div>164.93</div> <div>[Xe]4f¹¹5d⁰6s²</div> <div>6.0215</div>	<div>143</div> <div>Er</div> <div>Erbium</div> <div>167.26</div> <div>[Xe]4f¹²5d⁰6s</div>	

[†]Based upon ¹²C. () indicates the mass number of the longest-lived isotope.

For the most precise values and uncertainties visit ciaaw.org and pml.nist.gov/data.

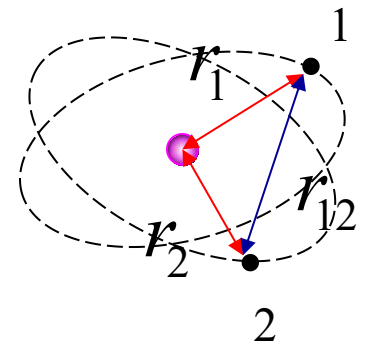
NIST SP 966 (July 2019)

三、He原子能级的简单讨论

- 在只有一个价电子的情况下，势能的主要部分-库仑作用，仅仅是**价电子与原子核**或原子实之间的作用
- 多个价电子的情况下，除了上述作用外，还有**价电子之间的相互作用（依然是库仑作用）**

1. 体系Hamiltonian量为

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right) + \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \\ &= -\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} \right) \\ &= \hat{T}_1 + \hat{T}_2 - V(r_1, r_2, r_{12})\end{aligned}$$



$$\hat{H}u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = Eu(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad \text{无法分离变量}$$

2.中心力场近似

两个电子受力情况：有心力+非有心力

每个电子感受到的势场依赖于另一电子的坐标

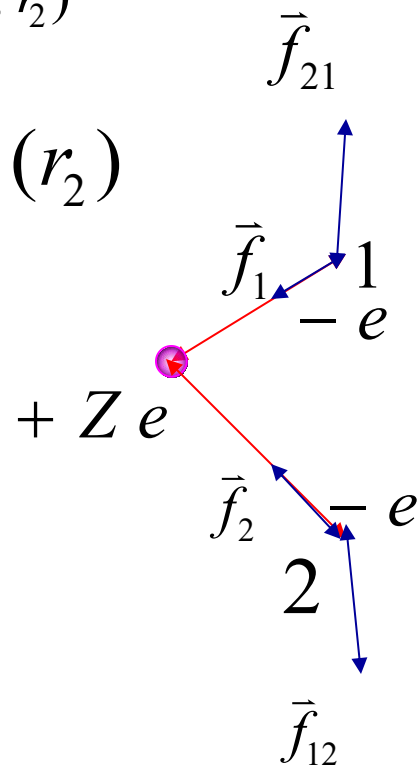
若忽略电子间的作用，两电子的运动独立，为有心力场

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} + \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}\right)u(r_1, r_2) = Eu(r_1, r_2)$$

再对方程进行分离变量 $u(r_1, r_2) = u_1(r_1)u_2(r_2)$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}\right)u_1(r_1) = E_n^1 u_1(r_1) \\ \left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}\right)u_2(r_2) = E_n^2 u_2(r_2) \end{array} \right.$$

$$E_n = E_n^1 + E_n^2$$



$$u_i(\mathbf{r}_i) = R_i(r_i)\Theta_i(\theta_i)\Phi_i(\varphi_i) = R_i(r_i)Y_i(\theta_i, \varphi_i) \quad i = 1, 2$$

$$u(r_1, r_2) = u_1(r_1)u_2(r_2)$$

$$E_n^i = \frac{Z^2}{n^2} \left(\frac{e^2}{2a_1} \right) = -\frac{54.4}{n^2} eV \quad E_n = E_n^1 + E_n^2$$

➡ 基态能量 $E_1 = 2E_1^1 = -108.8 eV$

第一个电子被电离所需的能量为 54.4 eV

实验电离所需的能量为 24.58 eV

$$E_I^{\text{理论}} = 54.4 \text{ eV} \overset{?}{>} E_I^{\text{实验}} = 24.58 eV$$

原因：忽略电子间库仑相互作用所致！

估算电子间库仑作用能

$$\Delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \frac{5}{2} e^2 \frac{1}{2a_1} \approx 34.0 eV$$

基态能量：

$$E_1 = -108.8 + 34.0 = -74.8 eV$$

电离能：

$$E_I = 54.4 - 34.0 = 20.4 eV$$

与实验值相近！

多电子体系中，电子间库仑相互作用十分重要！

量子力学对多电子原子的处理方法

中心力场近似（独立粒子模型）

每一个电子是在原子核的库仑场和其它电子电荷产生的球对称平均场中独立的运动着（这种势称为屏蔽库仑势，电子间库仑势去除球对称势后剩余部分称剩余库仑势）。

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + S(r_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{i=1}^N S(r_i)$$

量子力学可证明：这种电子运动，其波函数可以表示为

$$u_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$$

与H原子的波函数特性差别不大，仍可用四个量子数n, l, m_l和m_s来描述每一个电子的运动状态。

体系波函数为：原子的总波函数不能简单的用单电子的波函数的乘积。进行反对称化。费米子体系

因为不再是简单的库仑势作用，
单电子的能量不仅跟n有关，也跟l有关：

$$E_n \Rightarrow E_{nl}$$

总能量：

$$E^0 = \sum_i E_{n_i l_i}$$

能级对l的简并解除

原子的能量由每个电子的n，l决定

4.2 泡利(Pauli)不相容原理和交换效应

一、微观粒子的全同性

- 宏观领域中，物体由于外观或行为的差别，总是可分辨的。
 - 微观世界里，同一类的粒子（电子，光子，原子等）是不可分辨的。
- 1、所有电子都有相同的质量、电荷、大小以及自旋，这是电子的内禀属性
 - 内禀属性完全相同的粒子，称作**全同粒子**
 - 电子是全同粒子，电子是不可分辨的。但它们的状态可以不同，或描述它们的量子数不同。
 - 2、如果将两个电子相互交换，则原子的状态不发生任何变化，这种特性被称作**交换对称性**。

二、全同粒子系的波函数具有交换对称性

- 两粒子体系，波函数记为 $\Psi(q_1, q_2)$ ，包含自旋和空间坐标，记为 q_1 、 q_2 。交换粒子之后的波函数为 $\Psi(q_2, q_1)$ 。交换后，所描述的状态不变，则有

$$|\psi(q_1, q_2)|^2 = |\psi(q_2, q_1)|^2 \quad q_1 = (\vec{r}, \vec{s})$$

$$\psi(q_1, q_2) = \pm \psi(q_2, q_1)$$

$$\hat{P}\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1) = \pm \psi(q_1, q_2) \quad \hat{P} \rightarrow \text{交换算符}$$

$$\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1)$$

交换对称，玻色子

$$\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_2, q_1)$$

交换反对称，费米子

自旋量子数为整数的粒子，具有交换对称性 光子($s=1\hbar$)

自旋量子数为半整数的粒子，具有交换反对称性

电子($s=1/2\hbar$)

对于两粒子体系，

如果**不考虑它们之间的相互作用**，则可以用分离变量法得出每一个粒子的波函数 $\psi_\alpha(q_1)$ 、 $\psi_\beta(q_2)$ ，

系统的总波函数是二者的乘积

$$\begin{cases} \psi_I = \psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) \\ \psi_{II} = \psi_\alpha(q_2)\psi_\beta(q_1) \end{cases}$$

ψ_I 和 ψ_{II} 是S方程的解，但不一定满足交换对称性

- 重新组合可得交换对称和反对称化的波函数

$$\begin{cases} \psi_S(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) + \psi_\alpha(q_2)\psi_\beta(q_1)] & \text{交换对称} \\ \psi_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) - \psi_\alpha(q_2)\psi_\beta(q_1)] & \text{交换反对称} \end{cases}$$

如果全同粒子为费米子——交换反对称性

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

设两个粒子处于相同状态 α ，其波函数为

$$\begin{aligned}\psi_A(q_1, q_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) - \psi_\alpha(q_2)\psi_\beta(q_1)] \quad \alpha = \beta \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(q_1)\psi_\alpha(q_2) - \psi_\alpha(q_2)\psi_\alpha(q_1)] = 0\end{aligned}$$

具有交换反对称性的全同粒子，处于相同状态的几率为0

两个具有交换反对称性的全同粒子，不能处于相同状态！

三、Pauli不相容原理

$$\begin{aligned}\psi_A(q_1, q_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) - \psi_\alpha(q_2)\psi_\beta(q_1)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(q_1) & \psi_\alpha(q_2) \\ \psi_\beta(q_1) & \psi_\beta(q_2) \end{vmatrix} \neq 0\end{aligned}$$

多电子体系中，任何两个电子都不可能处于相同的量子态。

相同状态(量子态) $\rightarrow n, l, m_l, m_s$ 相同

两个电子不可能具有完全相同的四个量子数 n, l, m_l, m_s

——**Pauli 不相容原理**

Pauli原理不是空想的结果
是为了解释原子光谱以及其它物理化学性质而提出来的

四、交换效应（对费米子Fermion）

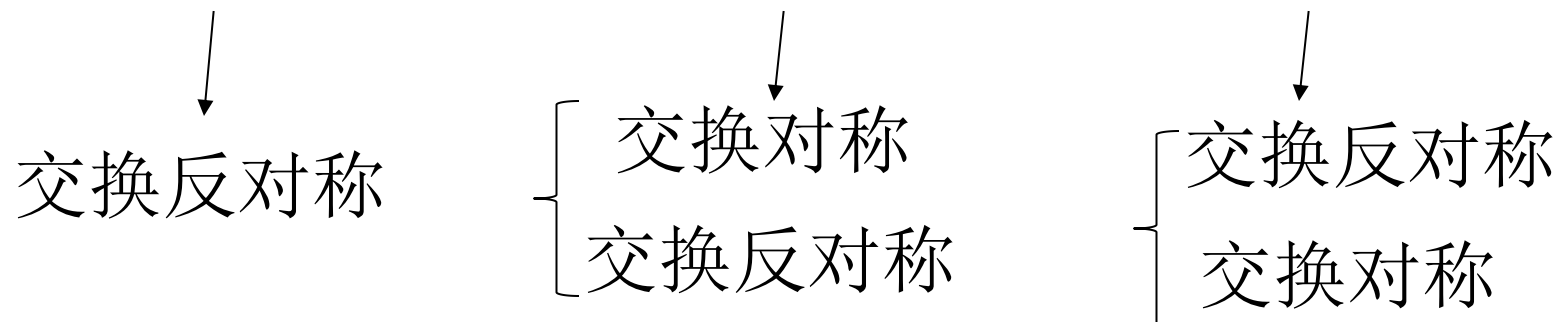
用He原子中的两个电子为例讨论

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

- 近似条件，忽略旋-轨耦合，总波函数 为电子的空间波函数与自旋波函数的直积

$$\psi(q_1, q_2) = u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi(\vec{s}_1, \vec{s}_2) \quad n, l, m_l, m_s$$

总波函数 = 空间波函数 × 自旋波函数



1. 两电子体系的自旋波函数

自旋角动量耦合 $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$

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

$$s_1 = s_2 = 1/2$$

$$S = 0, 1 \quad \begin{cases} S = 0 & M_S = 0 \\ S = 1 & M_S = 1, 0, -1 \end{cases}$$

令单电子的自旋波函数为

$$\sigma_+(1)$$

$$\sigma_-(1)$$

$$\sigma_+(2)$$

$$\sigma_-(2)$$

σ_+ 自旋向上

σ_- 自旋向下

两电子体系可能的自旋波函数组合

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

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

满足交换对称性

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

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

不满足交换对称或反对称性

将上述自旋波函数组合，得到具有交换对称和交换反对称的波函数

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

交换反对称
自旋反平行

$$\chi_{11} = \sigma_+(1)\sigma_+(2)$$

$$\chi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma_+(1)\sigma_-(2) + \sigma_-(1)\sigma_+(2)]$$

$$\chi_{1-1} = \sigma_-(1)\sigma_-(2)$$

交换对称
自旋平行

自旋角动量的耦合及耦合之后的量子数

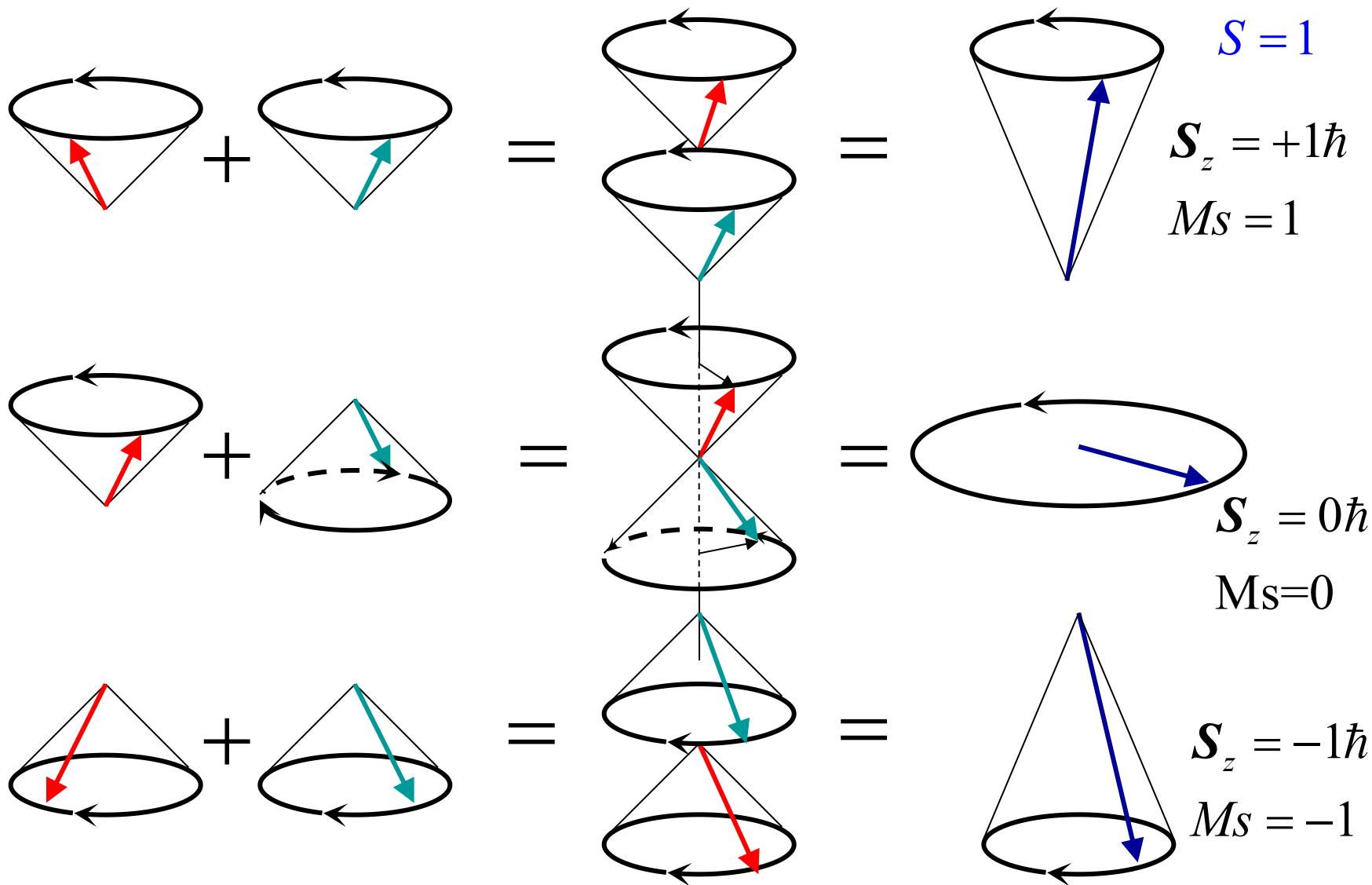
$$S = 1, 0$$

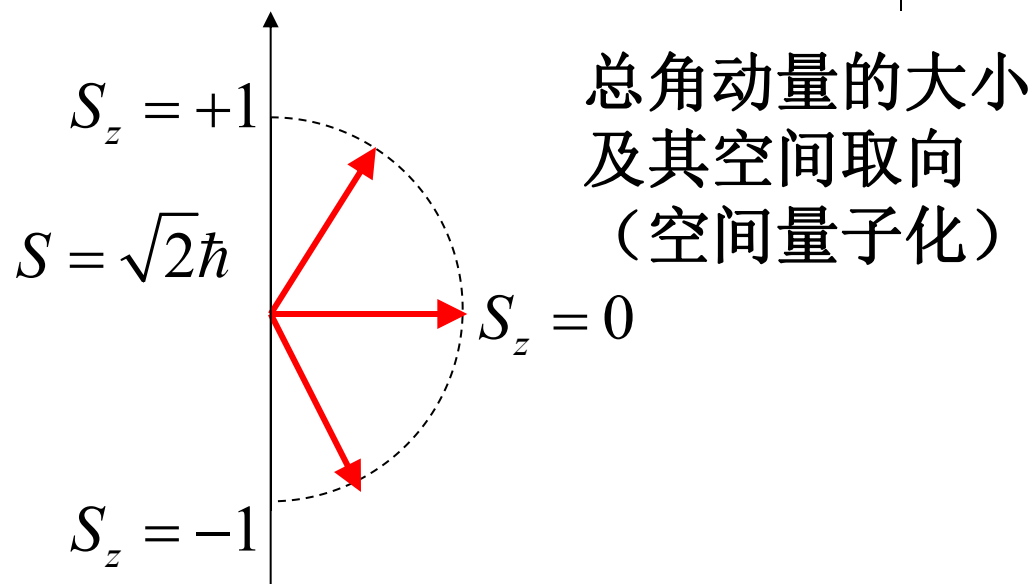
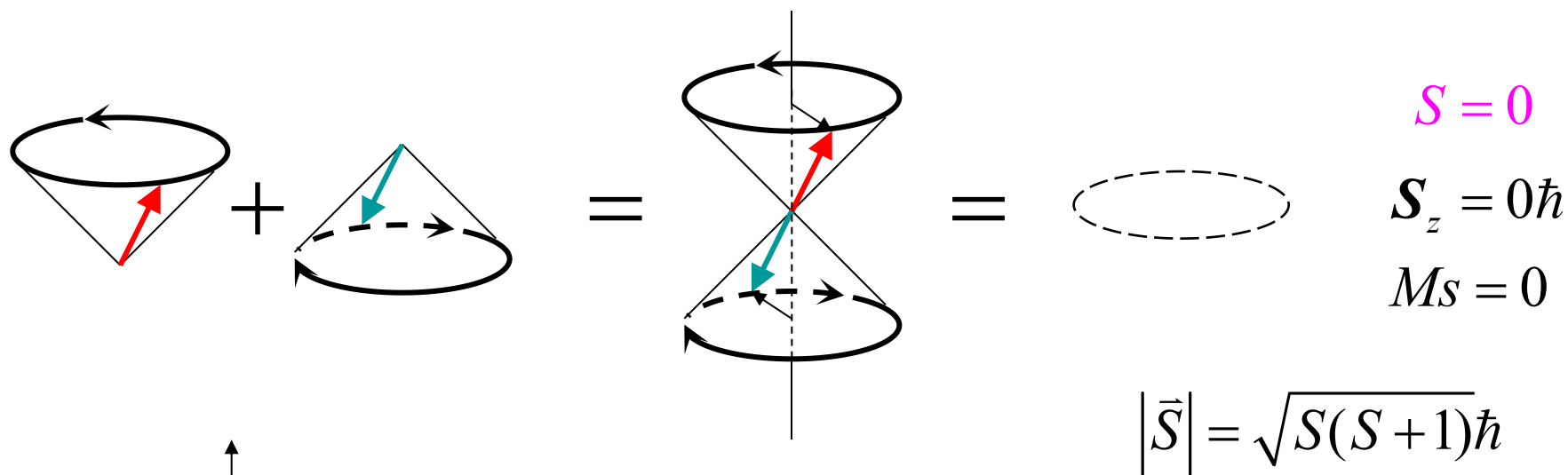
$$\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 = \mathbf{S}$$

角动量耦合

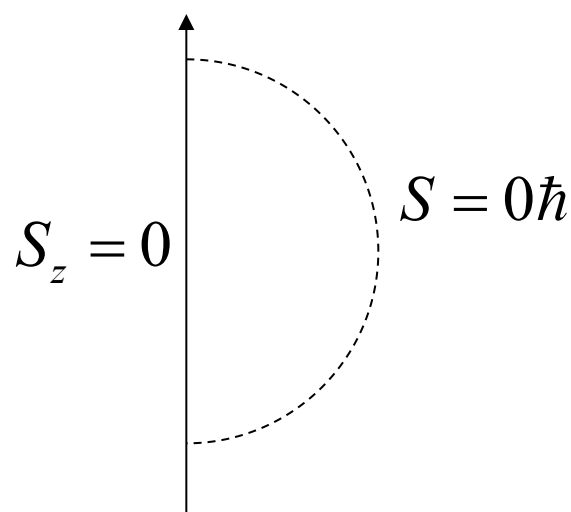
量子数耦合

$$S = s_1 + s_2, \quad s_1 - s_2$$





自旋量子数 $S = 1$



自旋量子数 $S = 0$

耦合后的自旋算符

$$\hat{S}^2 = [\hat{s}(1) + \hat{s}(2)][\hat{s}(1) + \hat{s}(2)]$$

$$\hat{S}_z = \hat{s}_z(1) + \hat{s}_z(2)$$

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

$$\chi_{11} = \sigma_+(1)\sigma_+(2)$$

$$\chi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma_+(1)\sigma_-(2) + \sigma_-(1)\sigma_+(2)]$$

$$\chi_{1-1} = \sigma_-(1)\sigma_-(2)$$

耦合波函数对应自旋的本征态

S

0 $\hat{S}^2 \chi_{00} = 0 \chi_{00}$

$\hat{S}_z \chi_{00} = 0 \chi_{00}$

MS

0

$$\begin{cases} S = 0 \\ S_z = 0 \end{cases}$$

1 $\hat{S}^2 \chi_{11} = 2\hbar^2 \chi_{11}$

$\hat{S}_z \chi_{11} = 1\hbar \chi_{11}$

1

交换反对称

1 $\hat{S}^2 \chi_{10} = 2\hbar^2 \chi_{10}$

$\hat{S}_z \chi_{10} = 0 \chi_{10}$

0

$$\begin{cases} S = 1 \\ S_z = 1, 0, -1 \end{cases}$$

1 $\hat{S}^2 \chi_{1-1} = 2\hbar^2 \chi_{1-1}$

$\hat{S}_z \chi_{1-1} = -\hbar \chi_{1-1}$

-1

交换对称

$$\hat{S}^2 \chi = s(s+1)\hbar^2 \chi$$

$$\hat{S}_z \chi = m_s \hbar \chi$$

$$\hat{S}^2 \chi = s(s+1)\hbar^2 \chi$$

$$\hat{S}_z \chi = m_s \hbar \chi$$

S M_s

$$0 \quad 0 \quad \chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma_+(1)\sigma_-(2) - \sigma_-(1)\sigma_+(2)]$$

交换反对称
自旋反平行

$$1 \quad 1 \quad \chi_{11} = \sigma_+(1)\sigma_+(2)$$

$$1 \quad 0 \quad \chi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma_+(1)\sigma_-(2) + \sigma_-(1)\sigma_+(2)]$$

$$1 \quad -1 \quad \chi_{1-1} = \sigma_-(1)\sigma_-(2)$$

交换对称
自旋平行

2. 两电子体系的空间波函数

$$u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}[u_\alpha(\vec{r}_1)u_\beta(\vec{r}_2) + u_\alpha(\vec{r}_2)u_\beta(\vec{r}_1)] = u_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) & \text{对 称} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[u_\alpha(\vec{r}_1)u_\beta(\vec{r}_2) - u_\alpha(\vec{r}_2)u_\beta(\vec{r}_1)] = u_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) & \text{反对称} \end{cases}$$

3. 交换效应 电子波函数具有交换反对称

$$\psi(q_1, q_2) = \begin{cases} u_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_{00}(\vec{s}_1, \vec{s}_2) \\ u_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \begin{cases} \chi_{11}(\vec{s}_1, \vec{s}_2) \\ \chi_{10}(\vec{s}_1, \vec{s}_2) \\ \chi_{1,-1}(\vec{s}_1, \vec{s}_2) \end{cases} \end{cases}$$

电子波函数交换反对称性对体系状态有何影响？

1) 两电子自旋平行

$S=1$ 自旋波函数交换对称 空间波函数交换反对称

$$\chi_{11}, \chi_{10}, \chi_{1,-1},$$

$$u_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

若 $\vec{r}_1 \approx \vec{r}_2$ (两电子空间相距很近)

$$u_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_\alpha(\vec{r}_1)u_\beta(\vec{r}_2) - u_\alpha(\vec{r}_2)u_\beta(\vec{r}_1)] \approx 0 \quad \longrightarrow \quad |\psi|^2 = 0$$

$$u_\alpha(\vec{r}_1)u_\beta(\vec{r}_2) \approx u_\alpha(\vec{r}_2)u_\beta(\vec{r}_1)$$

意义：两个自旋平行的电子在空间上重叠的几率极小，似乎有一种“排斥力”排斥它们的靠近，这与库仑相互作用无关，由空间波函数交换反对称性导致！

2) 两电子自旋反平行

$S = 0$ 自旋波函数交换反对称 空间波函数交换对称

$$\chi_{00}$$

$$u_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

若 $\vec{r}_1 \approx \vec{r}_2$ (两电子空间相距很近)

$$u_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_\alpha(\vec{r}_1)u_\beta(\vec{r}_2) + u_\alpha(\vec{r}_2)u_\beta(\vec{r}_1)] \quad u_\alpha(\vec{r}_1)u_\beta(\vec{r}_2) \approx u_\alpha(\vec{r}_2)u_\beta(\vec{r}_1)$$

$$\Rightarrow |u_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 = 2|u_\alpha(\vec{r}_1)u_\beta(\vec{r}_2)|^2$$

两电子自旋反平行空间
重叠几率大，似乎“吸引”

3) 结论：对于多电子体系，全同粒子的交换对称性导致自旋反平行的两电子彼此“吸引”，自旋平行的两电子彼此“排斥”！

对体系能级的影响：

两电子体系 $E = \underbrace{E_1 + E_2}_{\text{负值}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$ 正值

单重态 $\uparrow\downarrow$, 彼此吸引, $\frac{e^2}{r_{12}} \rightarrow \text{大}$, 能量升高多, $E \rightarrow \text{大}$

三重态 $\uparrow\uparrow$, 彼此排斥, $\frac{e^2}{r_{12}} \rightarrow \text{小}$, 能量升高少, $E \rightarrow \text{小}$

因此，三重态能级低于相应的单重态能级！

自旋平行（相同）的两个电子空间上相互排斥

→ 同一个原子中，任何两个电子不可能有完全相同的四个量子数 n, l, m_l, m_s

4.3 多电子体系的原子态和能级

一、电子组态

原子中具有特定 n, l 值的电子组合叫电子组态

$$1s2s \quad 1s2p \quad 2s2p \quad 3p4d \quad 2p2p \rightarrow 2p^2$$

$$H : 1s$$

$$He : 1s1s \text{ 或 } 1s^2$$

基态电子组态

$$Na : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$$

$\left\{ \begin{array}{l} n, l \text{ 相同的电子叫等效电子或同科电子} \\ n, l \text{ 不相同的电子叫不等效电子} \end{array} \right.$

二、价电子间的磁相互作用（L-S耦合和j-j耦合）

- 除了前述**静电相互作用**之外
- 由于两个电子各自都有轨道运动和自旋运动，如果分别表示为 l_1, l_2, s_1, s_2 ，由于其中任何两种运动间都会引起**磁相互作用**，磁相互作用共有以下几种：

1. 两个电子**自旋**运动之间的相互作用

（自旋磁矩-自旋磁场）

$$G_1(s_1, s_2)$$

2. 两个电子**轨道**运动之间的相互作用

（轨道磁矩-轨道磁场）

$$G_2(l_1, l_2)$$

3. 同一个电子的**自旋-轨道**运动之间的相互作用

（自旋磁矩-轨道磁场）

$$G_3(l_1, s_1) \quad G_4(l_2, s_2)$$

4. 一个电子的**自旋**运动和**另一个**电子的**轨道**运动之间的相互作用

（自旋磁矩-轨道磁场）

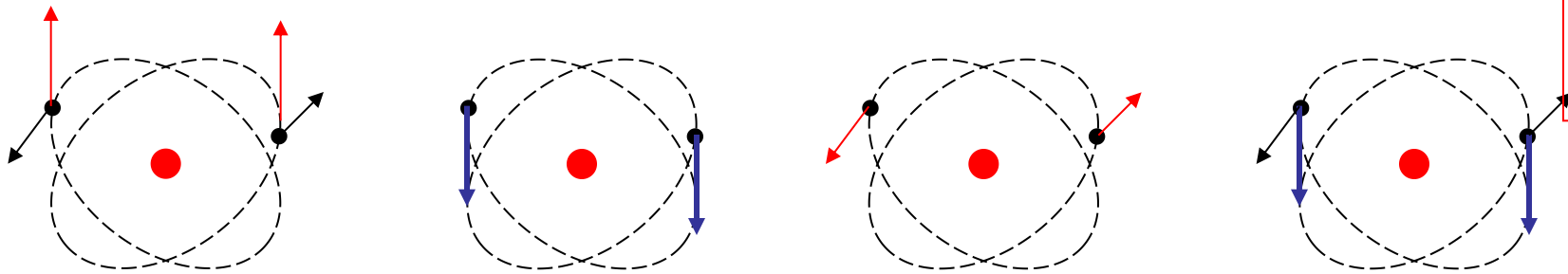
$$G_5(l_1, s_2) \quad G_6(l_2, s_1)$$

包含磁相互作用的哈密顿量

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_e} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}\right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{\text{库仑势能}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N u_{l_i s_i}}_{\text{自旋-轨道势能}} + \frac{1}{2} \left(\sum_{i \neq j}^n u_{l_i l_j} + \sum_{i \neq j}^N u_{s_i s_j} + \sum_{i \neq j}^N u_{l_i s_j} \right) + \dots \\
 & \text{动能} \qquad \qquad \qquad \text{电子自身间磁作用势能} \qquad \qquad \text{电子相互之间磁作用势能} \\
 & \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{轨道-轨道势能} \qquad \text{自旋-轨道势能} \\
 & \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{自旋-自旋势能}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 = & \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_e} + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}\right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{\text{球对称中心力场近似}} + \underbrace{\Delta U_{LS} + \Delta U_{LL} + \Delta U_{SS} + \Delta U_{L_i S_j}}_{\text{角动量之间的耦合}} + \dots
 \end{aligned}$$

能级分裂

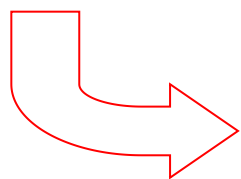


$$G_1(s_1, s_2) \quad G_2(l_1, l_2) \quad G_3(l_1, s_1) \quad G_4(l_2, s_2) \quad G_5(l_1, s_2) \quad G_6(l_2, s_1)$$

两个电子间的自旋-轨道相互作用(G_5 、 G_6)比其它

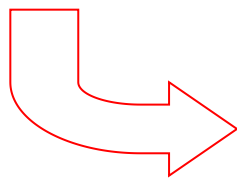
相互作用弱得多，可以忽略 $\underbrace{G_5(l_1, s_2) \quad G_6(l_2, s_1)}_{\text{略去}}$

$$G_1(s_1, s_2), G_2(l_1, l_2) \gg G_3(l_1, s_1), G_4(l_2, s_2)$$



LS耦合

$$G_3(l_1, s_1), G_4(l_2, s_2) \gg G_1(s_1, s_2), G_2(l_1, l_2)$$



jj耦合

角动量耦合的一般规则

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$$

J为一般角动量

$$|\vec{J}_1| = \sqrt{j_1(j_1 + 1)}\hbar \quad |\vec{J}_2| = \sqrt{j_2(j_2 + 1)}\hbar$$

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

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|$$

$$\text{J的取值个数} \quad 2(\min(j_1, j_2)) + 1$$

自旋角动量、轨道角动量和总角动量均遵循该规则！

1. LS耦合 ($G_1, G_2 \gg G_3, G_4$)

- 两个电子间的**自旋**作用 (G_1) 较强, 两个电子间的**轨道**作用 (G_2) 也较强 (剩余静电势 (非中心势) 远大于自旋-轨道相互作用)

角动量耦合的一般规则:

$$\left. \begin{aligned} \vec{S} &= \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \\ \vec{L} &= \vec{L}_1 + \vec{L}_2 \end{aligned} \right\} \quad \longrightarrow \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

角动量模长

量子数

投影量子数

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

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

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

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

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

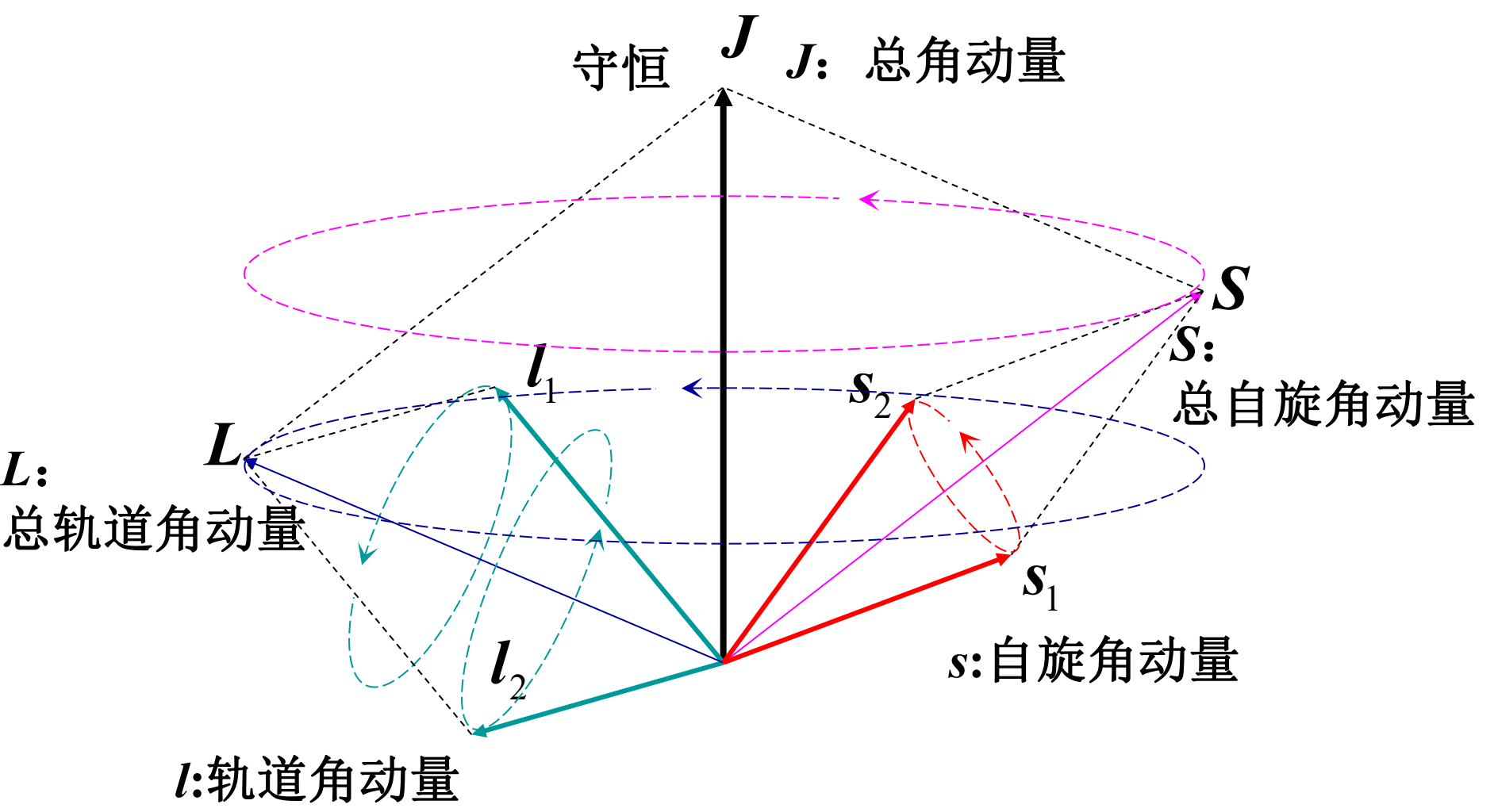
$$M_L = L, L-1, \dots, -L$$

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

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

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

LS耦合过程图示



在多电子情况下，**习惯上**总自旋、总轨道和总角动量量子数用**大写字母S、L和J**表示。

L-S耦合下原子态的符号：

对应于 $L=0, 1, 2, 3, \dots$ 的项，分别用S, P, D, F \dots 来表示。并在符号的左上方标出它的多重性，多重性由数值 $2S+1$ 决定，右下角标出量子数J的值。

自旋-轨道相互作用能量

多电子原子，LS耦合，旋-轨相互作用写为

$$U = \xi(L, S) \vec{L} \cdot \vec{S} \qquad \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2)$$

导致能级移动

$$\begin{aligned} \Delta E_{LS} &= -\vec{\mu}_S \cdot \vec{B}_L = \xi(L, S) \vec{L} \cdot \vec{S} \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \xi(L, S) (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)) \end{aligned}$$

旋-轨相互作用  谱线精细结构

$$\Delta E_{LS} = \frac{\hbar^2}{2} \xi(L, S)(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))$$

讨论:

- 1) 状态的能量与 L 、 S 和 J 相关, 对给定 L 和 S , 按 J 的不同取值的分裂出一系列的精细成份。

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

若 $L \geq S$, 则 J 有 $(2S+1)$ 个值
 若 $S \geq L$, 则 J 有 $(2L+1)$ 个值

$$2(\min(L, S)) + 1$$

- 2) 耦合后所形成的原子态 $n^{2S+1}L_J$

- 3) (L, S) 相同的状态为同一多重态

同一多重态中相邻能级间隔与它们中大的 J 值成正比

——朗德(Landè, 德)间隔定则

$$E_{J+1} - E_J = \hbar^2 \xi(L, S)(J+1) \propto (J+1) \quad (\text{仅适用于L-S耦合})$$

4) LS耦合的跃迁选择定则

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta S = 0 \quad (\text{不会改变电子自旋的取向}) \\ \Delta L = 0, \pm 1 \quad (\text{单电子体系 } \Delta l \neq 0) \\ \Delta J = 0, \pm 1, (J = 0 \rightarrow J' = 0 \text{ 除外}) \\ \Delta M_J = 0, \pm 1 \end{array} \right.$$

例：某一原子的一个多重态有三个能级，相邻的能级间隔之比为3:5，给出各能级对应的量子数S、L和J。

由朗德定则，
$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{5}{3} \varepsilon = \hbar^2 \xi(L, S)(J+2) \\ \varepsilon = \hbar^2 \xi(L, S)(J+1) \end{array} \right. \rightarrow \frac{5}{3} = \frac{J+2}{J+1}$$

得 $J = \frac{1}{2}$ 三个能级的J值为5/2, 3/2, 1/2

$\frac{5\varepsilon/3}{\varepsilon}$	$\frac{J+2}{J+1}$
ε	J

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad \left\{ \begin{array}{l} L = \frac{3}{2}, S = 1 \quad (\text{非物理解, 略去}) \\ L = 1, S = \frac{3}{2} \end{array} \right.$$

例：写出电子组态3p4d所形成的原子态（LS耦合）

$$n_1 = 3 \quad l_1 = 1 \quad s_1 = 1/2 \quad n_2 = 4 \quad l_2 = 2 \quad s_2 = 1/2$$

LS耦合 $S = s_1 + s_2, |s_1 - s_2| = 1, 0$ $L = l_1 + l_2, \dots, |l_1 - l_2| = 3, 2, 1$

每一个L和每一个S都形成若干个J, $2(\min(L, S)) + 1$

可以列表表示为

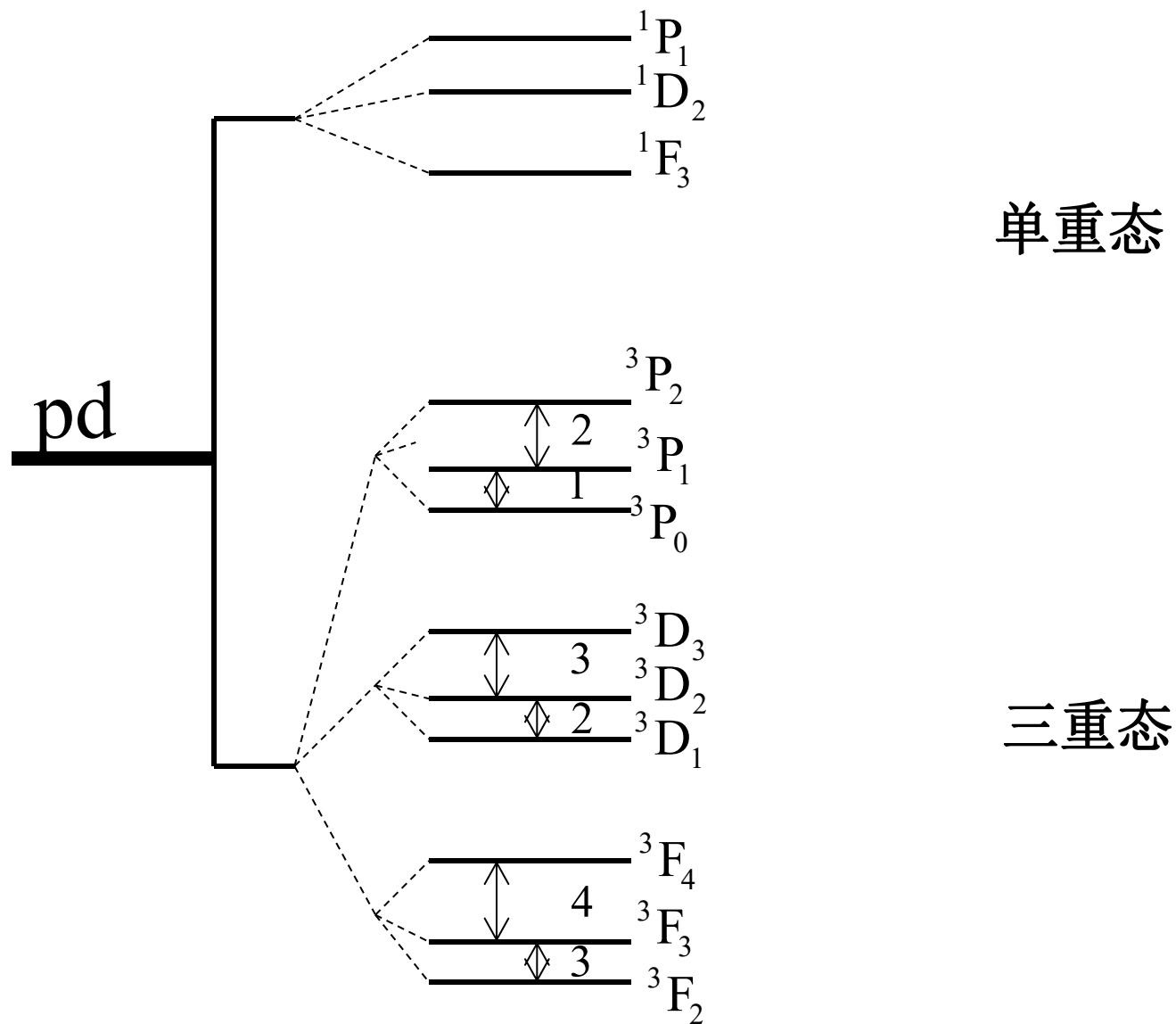
$J \backslash L \backslash S$	$S=0$	$S=1$
$L=1$	1	2, 1, 0
$L=2$	2	3, 2, 1
$L=3$	3	4, 3, 2

	$S=0$	$S=1$
$L=1$	1P_1	$^3P_{210}$
$L=2$	1D_2	$^3D_{321}$
$L=3$	1F_3	$^3F_{432}$

共有12种原子态，即运动状态

单重态 三重态

耦合所形成的能级



2. j j耦合 ($G_3, G_4 \gg G_1, G_2$)

- 每一个电子的**自旋—轨道**作用较强
- 每一个电子的自旋角动量与轨道角动量合成为各自电子的总角动量
- 两个电子的总角动量合成原子的总角动量

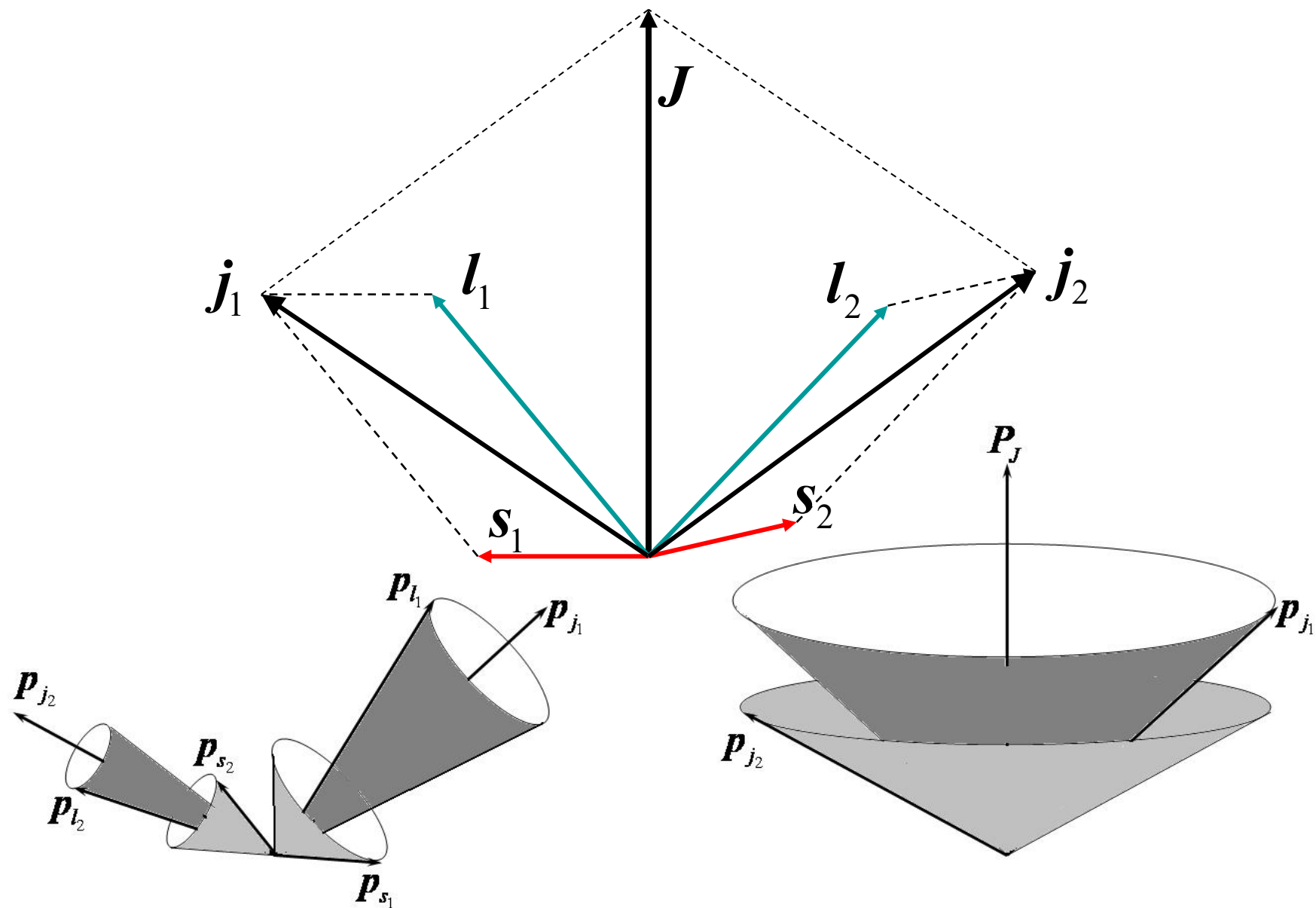
$$l_1 + s_1 = j_1 \quad l_2 + s_2 = j_2 \quad j_1 + j_2 = J$$

$$j_1 = l_1 + s, l_1 - s = l_1 + 1/2, l_1 - 1/2$$

$$j_2 = l_2 + s, l_2 - s = l_2 + 1/2, l_2 - 1/2$$

$$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \cdots |j_1 - j_2|$$

jj耦合的物理图像



旋-轨相互作用：
$$U_i = \sum_{i=1}^N \xi(l, s) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

1) 能量修正
$$\Delta E_{jj} = \sum_i \Delta E_i$$

$$\Delta E_i = \frac{\hbar^2}{2} \xi(l_i, s_i) (j_i(j_i + 1) - l_i(l_i + 1) - s_i(s_i + 1))$$

2) 耦合后所形成的原子态 $(j_1, j_2, j_3, \dots, j_n)_J$

3) jj耦合的跃迁选择定则

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad (\text{跃迁电子})$$

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

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

3p4d电子组态，按jj耦合所形成的原子态

$$\begin{array}{ll} 3p & l_1 = 1 \quad s_1 = \frac{1}{2} \quad j_1 = l_1 + s, l_1 - s = \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \\ 4d & l_2 = 2 \quad s_2 = \frac{1}{2} \quad j_2 = l_2 + s, l_2 - s = \frac{5}{2}, \frac{3}{2} \end{array}$$

jj耦合所形成的原子态的表达方式

$$j_1 = \frac{3}{2} \quad j_2 = \frac{5}{2} \Rightarrow J = 4, 3, 2, 1 \Rightarrow \left(\frac{3}{2}, \frac{5}{2}\right)_{4,3,2,1}$$

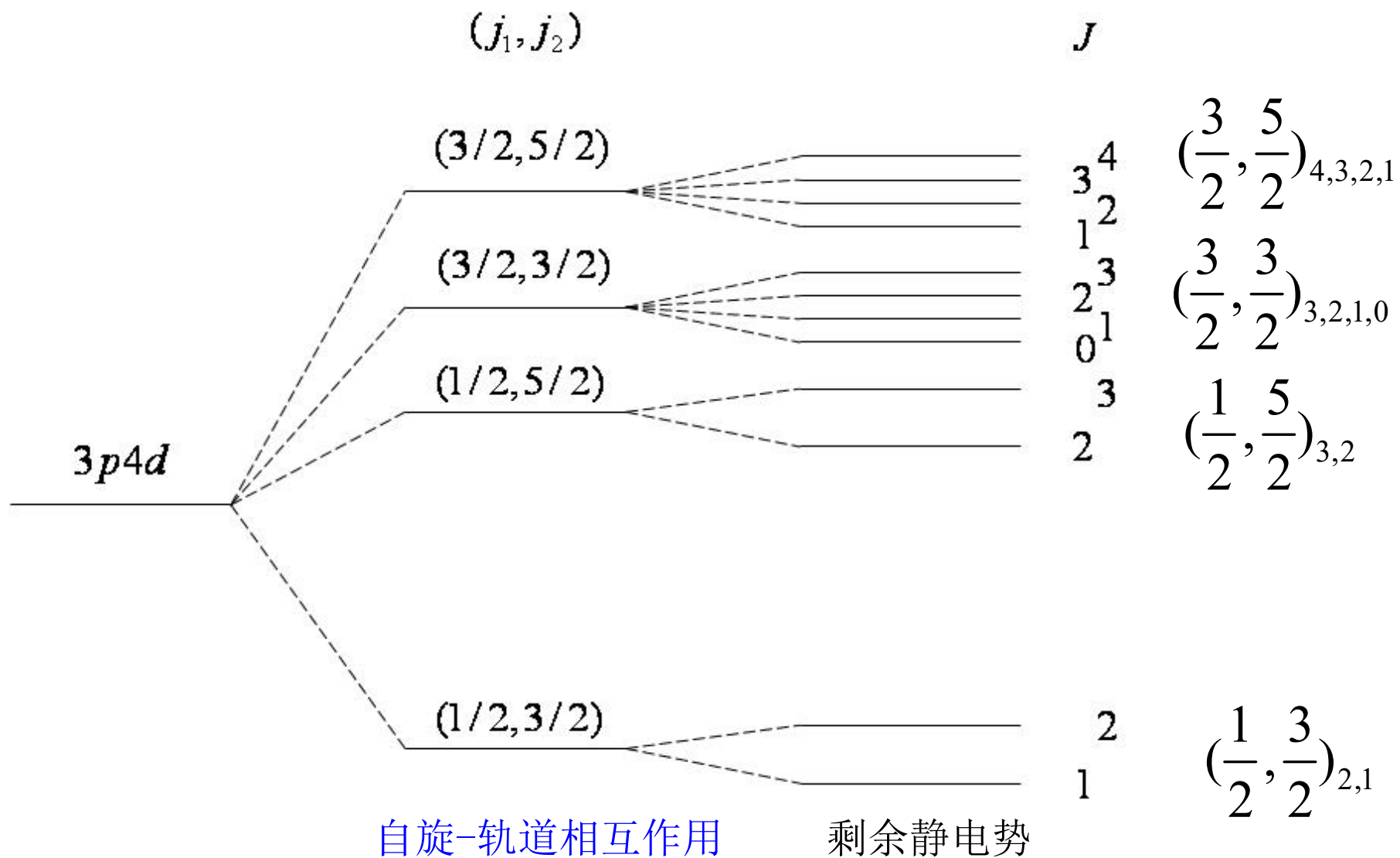
$$j_1 = \frac{3}{2} \quad j_2 = \frac{3}{2} \Rightarrow J = 3, 2, 1, 0 \Rightarrow \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_{3,2,1,0}$$

$$j_1 = \frac{1}{2} \quad j_2 = \frac{5}{2} \Rightarrow J = 3, 2 \Rightarrow \left(\frac{1}{2}, \frac{5}{2}\right)_{3,2}$$

$$j_1 = \frac{1}{2} \quad j_2 = \frac{3}{2} \Rightarrow J = 2, 1 \Rightarrow \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right)_{2,1}$$

同样是12种原子态，与LS耦合得到的状态数目一样，J的取值相同。但状态不同,能级分裂间距不同！

jj耦合的原子态能级



几点说明

- ①. $L-S$ 耦合和 $j-j$ 耦合是两种极端的情况。原子的基态和轻元素的低激发态通常符合 $L-S$ 耦合，而 $j-j$ 耦合一般出现在重元素的原子或某些高激发态中。
- ②. 同一电子组态在 $j-j$ 耦合和 $L-S$ 耦合中形成的原子态数目是相同的，而且 J 值也是相同的。对 $4p4d$ 电子组态，在两种耦合下形成的原子态的数目都是12， J 的取值也一样。
- ③. $L-S$ 耦合恰恰表示每个电子自身的自旋与轨道的相互作用比较弱， $j-j$ 耦合则相反。

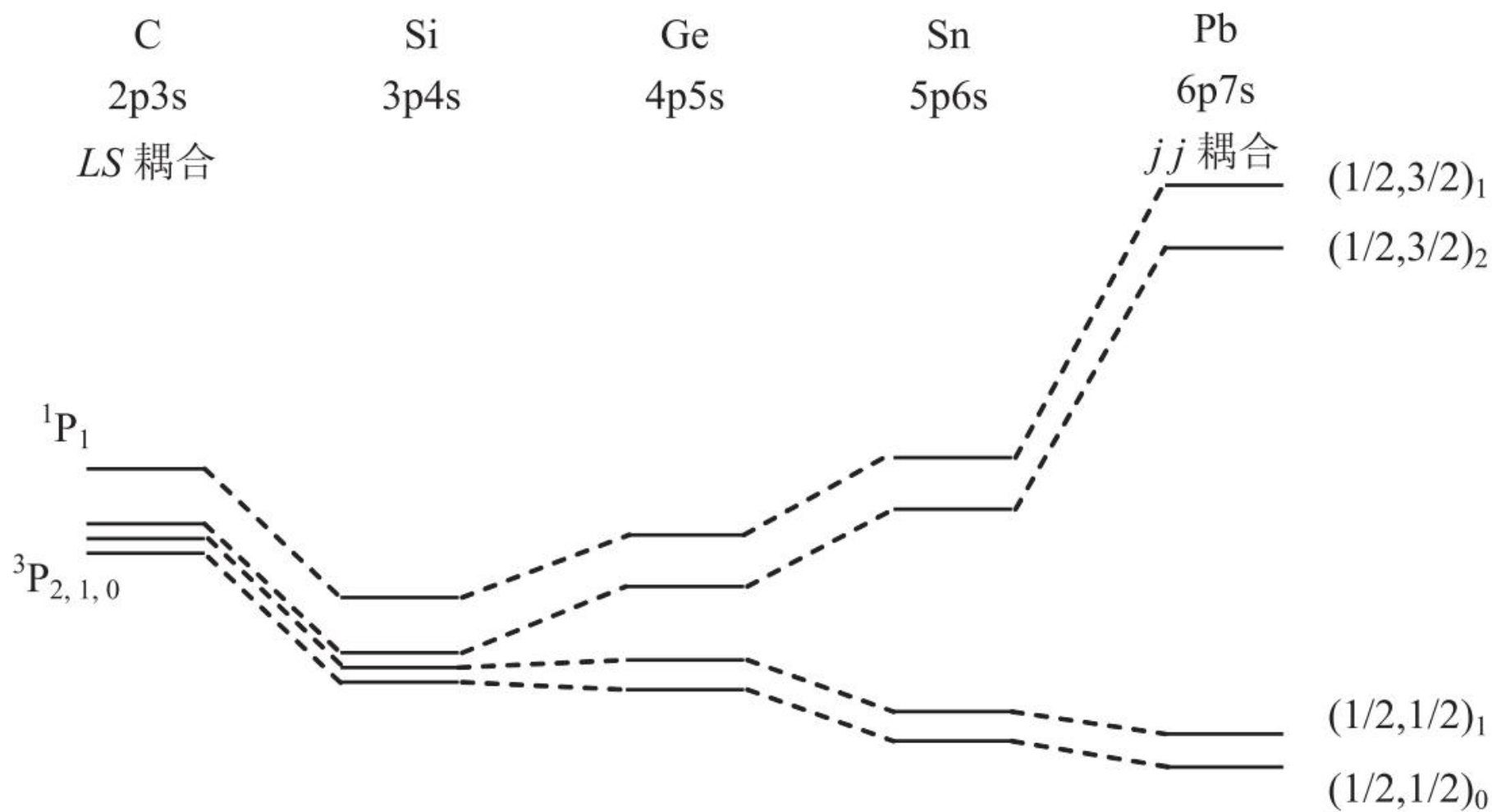


图 4.4.3 碳族元素的第一激发态电子组态 $np(n+1)s$ 的能级结构图

Laporte（拉波特）定则

电子的跃迁只能发生在不同宇称的状态间，即只能是偶性到奇性，或相反（因为光子的宇称为-1）。判定跃迁能否发生只要看价电子的 l 值加起来是否满足即可。对于两个价电子的情形，在奇偶数之间变化即可。Laporte 定则使得同一种电子组态形成的各原子态之间不可能发生跃迁。

对于同样的电子组态所得到的原子态，
jj与LS耦合得到的状态数目相同。

状态数

$$G = \prod_{i=1}^{\nu} [2(2l_i + 1)] = 2^{\nu} \prod_{i=1}^{\nu} (2l_i + 1)$$

l_i : 为每个电子的轨道量子数

ν : 为价电子个数

对于3p4d,

$$G(3p4d) = 2^2 (2 \times 2 + 1) \times (2 \times 1 + 1) = 60$$

对于3p4p,

$$G(3p4p) = 2^2 (2 \times 1 + 1) \times (2 \times 1 + 1) = 36$$

3p4p电子所组成的原子态:

$$n_1 = 3 \quad l_1 = 1 \quad s_1 = 1/2$$

$$n_2 = 4 \quad l_2 = 1 \quad s_2 = 1/2$$

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

$$S = 0$$

$$L = 0 \quad L = 1 \quad L = 2$$

$$J = 0 \quad J = 1 \quad J = 2$$

$1S_0$

$1P_1$

$1D_2$

$M_J :$

$$0$$

$$1$$

$$0$$

$$-1$$

$$2$$

$$1$$

$$0$$

$$-1$$

$$-2$$

$$1+3+5+3+9+15=36$$

$$S = 1$$

$$L = 0$$

$$L = 1$$

$$L = 2$$

$$J = 1$$

$$J = 2, 1, 0$$

$$J = 3, 2, 1$$

$3S_1$

$$^3P_{2,1,0}$$

$$^3D_{3,2,1}$$

$$1$$

$$0$$

$$-1$$

$$2$$

$$1$$

$$0$$

$$-1$$

$$-2$$

$$3$$

$$2$$

$$1$$

$$0$$

$$-1$$

$$-2$$

$$-3$$

4.4 等效（同科）电子的原子态

一、同科电子组态

1. $(ns)^2$ 组态

n, l 相同的电子称作等效电子，或同科电子

$$\left. \begin{array}{ll} l_1 = 0 & l_2 = 0 \\ s_1 = 1/2 & s_2 = 1/2 \end{array} \right\} \rightarrow \begin{array}{l} L = 0 \\ S = 0, 1 \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} L = 0 \\ S = 0 \end{array} \right\} \rightarrow J = 0 \quad {}^1S_0$$

$$\left. \begin{array}{l} L = 0 \\ S = 1 \end{array} \right\} \rightarrow J = 1 \quad {}^3S_1$$

存在？

等效电子形成原子态时，必须考虑Pauli原理的限制。

- 等效电子的量子数 n, l 是相同的，所以 ml, ms 不能全部相同。
- 比非等效电子所形成的原子态数要少得多

状态数

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

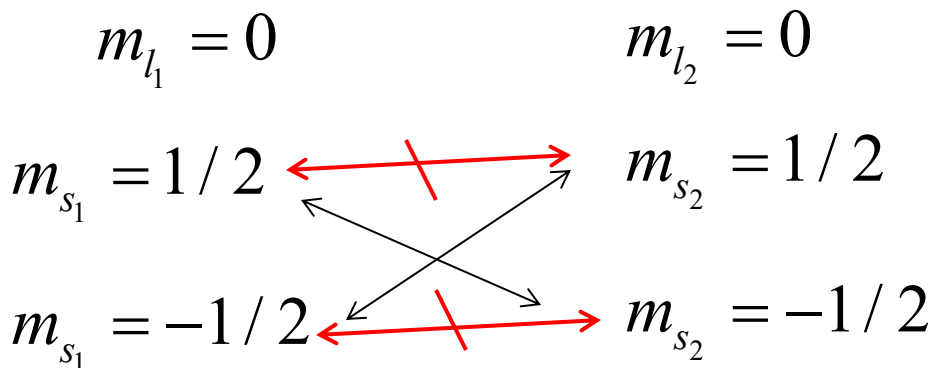
$$Y = 2(2l_i + 1)$$

$$\left. \begin{array}{cc} l_1 = 0 & l_2 = 0 \\ s_1 = 1/2 & s_2 = 1/2 \end{array} \right\} \xrightarrow{\quad} \left. \begin{array}{c} L = 0 \\ S = 0 \end{array} \right\} \xrightarrow{\quad} J = 0 \quad {}^1S_0$$

$S \neq 1$ 不能形成 3S_1

两个电子不能有完全相同的四个量子数： n, l, m_l, m_s

n, l 一定



解释He原子中电子组态1s1s没有对应的三重能级！

2. $(np)^2$ 组成的原子态。

np^2 两个等效p电子

- 如果不考虑Pauli不相容原理，按LS耦合形成原子态

$$l_1 = l_2 = 1 \quad L = 2, 1, 0 \quad S = 0, J = 2, 1, 0$$

$$s_1 = s_2 = 1/2 \quad S = 1, 0 \quad S = 1, J = (3, 2, 1), (2, 1, 0), (1)$$

	$S=0$	$S=1$
$L=0$	1S_0	3S_1
$L=1$	1P_1	$^3P_{2,1,0}$
$L=2$	1D_2	$^3D_{3,2,1}$

共10种原子态

$$n_1, l_1, m_{l_1}, m_{s_1}$$

36种原子状态数

$$n_2, l_2, m_{l_2}, m_{s_2}$$

不等效p电子， m_{l_1}, m_{s_1} 和 m_{l_2}, m_{s_2}

可以任意取其各种可能取值，共36种。

$$(2l_1 + 1)(2s_1 + 1)(2l_2 + 1)(2s_2 + 1) = 3 \times 2 \times 3 \times 2 = 36$$

考虑Pauli不相容原理

$m_{l_1} \backslash m_{l_2}$		1	1	0	0	-1	-1
		1/2	-1/2	1/2	-1/2	1/2	-1/2
1	1/2	$(1^+, 1^+)$	$(1^+, 1^-)$	$(1^+, 0^+)$	$(1^+, 0^-)$	$(1^+, -1^+)$	$(1^+, -1^-)$
1	-1/2	$(1^-, 1^+)$	$(1^-, 1^-)$	$(1^-, 0^+)$	$(1^-, 0^-)$	$(1^-, -1^+)$	$(1^-, -1^-)$
0	1/2	$(0^+, 1^+)$	$(0^+, 1^-)$	$(0^+, 0^+)$	$(0^+, 0^-)$	$(0^+, -1^+)$	$(0^+, -1^-)$
0	-1/2	$(0^-, 1^+)$	$(0^-, 1^-)$	$(0^-, 0^+)$	$(0^-, 0^-)$	$(0^-, -1^+)$	$(0^-, -1^-)$
-1	1/2	$(-1^+, 1^+)$	$(-1^+, 1^-)$	$(-1^+, 0^+)$	$(-1^+, 0^-)$	$(-1^+, -1^+)$	$(-1^+, -1^-)$
-1	-1/2	$(-1^-, 1^+)$	$(-1^-, 1^-)$	$(-1^-, 0^+)$	$(-1^-, 0^-)$	$(-1^-, -1^+)$	$(-1^-, -1^-)$

符合Pauli原理的组态共有 $(6 \times 6 - 6) \div 2 = 15$ 个

注：表中记为 $(m_{l_1}^{m_{s_1}}, m_{l_2}^{m_{s_2}})$ +表示1/2, -表示-1/2

方法一

用耦合后的量子数表示 (M_L, M_S)

$m_{l_1} \ m_{s_1} \ m_{l_2} \ m_{s_2}$		1	1	0	0	-1	-1
		1/2	-1/2	1/2	-1/2	1/2	-1/2
1	1/2						
1	-1/2	(2,0)					
0	1/2	(1,1)	(1,0)				
0	-1/2	(1,0)	(1,-1)	(0,0)			
-1	1/2	(0,1)	(0,0)	(-1,1)	(-1,0)		
-1	-1/2	(0,0)	(0,-1)	(-1,0)	(-1,-1)	(-2,0)	

$m_{l_1} \ m_{s_1} \ m_{l_2} \ m_{s_2}$		1	1	0	0	-1	-1
		1/2	-1/2	1/2	-1/2	1/2	-1/2
1	1/2	(↑,↑)	(↑,↑)	(↑,0 ⁺)	(↑,0 ⁻)	(↑,-↑)	(↑,-↑)
1	-1/2	(↑,↑)	(↑,↑)	(↑,0 ⁺)	(↑,0 ⁻)	(↑,-↑)	(↑,-↑)
0	1/2	(0 ⁺ ,↑)	(0 ⁺ ,↑)	(0 ⁺ ,0 ⁺)	(0 ⁺ ,0 ⁻)	(0 ⁺ ,-↑)	(0 ⁺ ,-↑)
0	-1/2	(0 ⁻ ,↑)	(0 ⁻ ,↑)	(0 ⁻ ,0 ⁺)	(0 ⁻ ,0 ⁻)	(0 ⁻ ,-↑)	(0 ⁻ ,-↑)
-1	1/2	(-↑,↑)	(-↑,↑)	(-↑,0 ⁺)	(↑,0 ⁻)	(-↑,-↑)	(-↑,-↑)
-1	-1/2	(-↑,↑)	(-↑,↑)	(-↑,0 ⁺)	(-↑,0 ⁻)	(-↑,-↑)	(-↑,-↑)

$M_L = m_{l_1} + m_{l_2}$

$M_S = m_{s_1} + m_{s_2}$

$\begin{cases} M_L = 0 \\ M_S = 0 \end{cases}$
↓
 $S = 0$
 $L = 0$
 1S_0

$\begin{cases} M_L = 1, 0, -1 \\ M_S = 1, 0, -1 \end{cases}$
↓
 $S = 1$
 $L = 1$
 $^3P_{2,1,0}$

$\begin{cases} M_L = 2, 1, 0, -1, -2 \\ M_S = 0 \end{cases}$
↓
 $S = 0$
 $L = 2$
 1D_2

方法二：

- 两个等效电子，可能形成的原子态为
 $L+S=$ 偶数的状态。
- 可以从多电子体系波函数的交换反对称性得到这一结论

$$\psi_A(q) = u(q)\chi(q)$$

自旋波函数

空间波函数

$$u(q) \sim R_{nl} Y_{lm_l}$$

奇偶性(宇称)由 $(-1)^l$ 决定

$S=0$, χ 反对称 u 必须对称, L 为偶数

$S=1$, χ 对称 u 必须反对称, L 为奇数

$L+S=$ 偶数

对 (np)²电子

$$l_1 = 1 \quad l_2 = 1$$

$$L = 2, 1, 0$$

$$L = 0$$

$$L = 1$$

$$L = 2$$

S

P

D

u

偶(对称)

奇(反对称)

偶(对称)

χ

反对称

对称

反对称

S

0

1

0

¹*S*₀

³*P*_{2,1,0}

¹*D*₂

***L+S*=偶数**

3. 对 (nd)²电子

L+S=偶数

	$l_1 = 2$	$l_2 = 2$	$L = 4, 3, 2, 1, 0$		
	$L = 4$	$L = 3$	$L = 2$	$L = 1$	$L = 0$
	G	F	D	P	S
u	偶	奇	偶	奇	偶
χ	反对称	对称	反对称	对称	反对称
S	0	1	0	1	0
	1G_4	$^3F_{4,3,2}$	1D_2	$^3P_{2,1,0}$	1S_0

4. $(nl)^\nu$ 的原子态与 $(nl)^{N-\nu}$ 的原子态相同

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

例

$$(nd)^8 \quad \begin{array}{l} \nu = 8 \\ N = 2(2l + 1) = 10 \end{array}$$

$$\begin{aligned} (nd)^8 &= (nd)^{10-8} \\ &= (nd)^2 \end{aligned}$$

$npn'pn''p$ 电子组态可形成那些原子态?

先求 $npn'p$ 形成的原子态:

$^1S, ^1P, ^1D$ 和 $^3S, ^3P, ^3D$, 然后

$npn'p[{}^1S]p$ 形成 2P

$npn'p[{}^1P]p$ 形成 $^2S, ^2P, ^2D$

$npn'p[{}^1D]p$ 形成 $^2P, ^2D, ^2F$

$npn'p[{}^3S]p$ 形成 $^2P, ^4P$

$npn'p[{}^3P]p$ 形成 $^2S, ^2P, ^2D$ 和 $^4S, ^4P, ^4D$

$npn'p[{}^3D]p$ 形成 $^2P, ^2D, ^2F$ 和 $^4P, ^4D, ^4F$

所以 $npn'pn''p$ 电子组态可以形成的原子态为

$^2S, ^2P, ^2D, ^2F$ 和 $^4S, ^4P, ^4D, ^4F$

2 6 4 2 3 2

二、洪特(Hund)定则 (1925年)

LS耦合下的原子态的能量次序满足以下的经验定则:

(1) 对一给定的组态, 能量最低的原子态必定是具有Pauli不相容原理允许的最大S值;

——S大的能级位置较低

(2) 对S相同的状态, L大的能级位置较低

(3) 对于相同L和S的能级, J不同, 能级位置也不同。(对同科电子的补充定则)

$(nl)^{\nu}$ 和 $(nl)^{N-\nu}$ 有相同原子态

ν : 价电子数

$N = 2(2l + 1)$

$(nl)^{\nu}$ $\nu \leq (2l + 1)$, J小的能级位置较低, 称作正常次序

$\nu \geq (2l + 1)$, J大的能级位置较低, 称作倒转次序

三、基态原子态

原子基态就是原子处于能量最低的状态

原子基态由Hund定则可定

例：给出 $2p^2$ 基态原子态

$2p^2$ 电子所形成的原子态为

$$^1S_0, ^3P_{2,1,0}, ^1D_2$$

定则1 \rightarrow $^3P_{2,1,0}$ S 大能量低

定则3 \rightarrow 3P_0 正常次序, J小能量低

3P_0 为基态原子态