

原子基态一般遵从LS耦合,基态电子组态在LS耦合下能级会分裂,那么在这些分裂的原子多重态能级中,哪一个是"真正"的基态呢?

1925年,洪特(F. Hund)提出了一个经验的法则。

法则一:

对一给定的电子组态,能量最低的原子态必 定具有泡利原理所允许的最大*S*值。



F. Hund (1896 –1997)





法则二:

S值相同的状态中,L值最大的态的能量最低。





法则三:

对于等效电子组态(nl)^v

当v < (2*l*+1)时,即不到半满支壳层的情形,多重态中J值最小的状态能量最低。

当v > (2*l*+1)时,即超过半满支壳层的情形,多重态中J值最大的状态能量最低。

倒转次序

正常次序

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

ξ(*L*,*S*)>0 正常次序 *ξ*(*L*,*S*)<0 倒转次序



> 用洪特定则来确定基态原子态

(1) 满支壳层的电子组态 L = S = 0 基态只能是 ${}^{1}S_{0}$

惰性气体元素原子的基态电子组态是np⁶,基态只能是¹S₀

(2) 恰好半满支壳层的电子组态

例如: 氮原子的基态电子组态是1s²2s²2p³

法则一: S 最大的能量最低

三个电子自旋平行 (M_S)_{max} = 1/2+1/2+1/2 = 3/2 → S = 3/2

L = 0

法则二: L最大的能量最低

*m*_l只能分别取 +1, 0, -1

s p
 Image: s
 Image: s

 Image: s

基态原子态是4S3/2

J = 3/2









例如: 氧原子的基态电子组态是1s²2s²2p⁴

是2p²的互补组态

$$S = 1, L = 1 \implies J = 0, 1, 2$$

法则三: 倒转次序, J值最大的状态能量最低

基态原子态是: 3P2



§4.4多电子原子—外磁场中多重态能级分裂



电子组态能级在考虑剩余静电势和自旋一轨道耦合能修正后,简并部分撤除,能级按J量子数分裂。仍然对磁量子数M_J是简并的



§4.4多电子原子—外磁场中多重态能级分裂



弱磁场的时候,原子磁矩与外磁场的作用弱,不会破坏 LS 耦合或 jj 耦合

原子总有效磁矩与磁场的作用,取向势能为

$$U = -\boldsymbol{\mu}_J \cdot \boldsymbol{B}$$

多电子原子的总有效磁矩

$$\boldsymbol{\mu}_{J} = -g_{J} \frac{\boldsymbol{\mu}_{B}}{\hbar} \boldsymbol{J}$$

g_J 是多电子原子的朗德因子,对于 LS 耦合:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

外磁场引起的能量变化为(塞曼分裂)

$$\Delta E = M_J g_J \mu_B B$$







电偶极辐射的选择定则 (多电子原子情形)

拉波特定则: 跃迁只允许在宇称相反的态之间发生。

在中心力场下,单电子的波函数为

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



Otto Laporte

空间反演 $r \rightarrow -r$

在球坐标下,这种反演变换为:

$$\begin{array}{c} \theta \to \pi - \theta \\ \phi \to \pi + \phi \end{array}$$

 $r \rightarrow r$

径向函数不变,而角向的球谐函数有

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



单电子状态的宇称为 (-1)^l

若1为偶数,则波函数在反演变换下不变,称该状态具有偶宇称。

若1为奇数,则波函数在反演变换下变号,称该状态具有奇宇称。

 $(-1)^{\sum l_i}$

对于多电子原子,在中心力场近似下,原子的状态由电子组态描述,宇称为:

在电偶极辐射中,光子带走的角动量为**h**,要求电偶极跃迁的选择定则 是

 $\Delta \sum l_i = \pm 1$





LS 耦 合: $\begin{cases} \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0, \pm 1 \\ \Delta J = 0, \pm 1 \end{cases} (J = 0 \rightarrow J = 0 除 \wedge)$

§4.4多电子原子—多电子原子光谱--电偶极跃迁的选择定则

 $\Delta M_J = 0, \pm 1$ (当 $\Delta J = 0$ 时, $M_J = 0 \rightarrow M_J = 0$ 除外)

*jj*耦合

$$\begin{cases} \Delta j = 0, \pm 1 \quad (跃迁电子) \\ \Delta J = 0, \pm 1 \quad (J = 0 \rightarrow J = 0 除外) \\ \Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (\Box\Delta J = 0 \Box, M_J = 0 \rightarrow M_J = 0 除外) \end{cases}$$

§4.4多电子原子—多电子原子光谱—He原子光谱













Wilhelm Röntgen (18<mark>45-1923</mark>)

X射线不带电、很强的穿透性、直 线传播、使照相底片感光、使气 体电离奇特性质等。







The Nobel Prize in Physics 19<mark>01</mark>



X射线是电磁波 (波长10-3 nm~1nm)

晶体衍射

1912年,劳厄建议,鉴于晶体内部原子间距与X射 线的波长数量级相同,同时规则排列,可以当作 三维光栅, 做晶体衍射实验。



Max von Laue (1879 - 1960)





晶体衍射

1912年,小布拉格提出一种更简便的晶体衍射方法。 规则排列的原子形成布拉格平面,X射线从相邻平面 散射,形成干涉。





W. L. Bragg (1890-1971)

布拉格条件(相干加强) $2d\sin\theta = n\lambda$, n = 1, 2, 3...



W. H. Bragg (1862 -1942)



The Nobel Prize in Physics 1915





杜安(W. Duane)和亨特(P. Hunt)于1915年实验测定了h值,与利用光电效应 实验测定的h值十分接近。



X射线特征谱

当加速电压大于一定值时,在连 续谱上出现了分立的线谱:

(1) 其波长与加速电压无关,只 与靶材料有关,因此称为特征谱。

(2) 不同的靶材料,除了波长不同外,X射线的特征谱具有相似的结构。





1913年,莫塞莱(H. G. J. Moseley)系统地测量了从铝到 金总共38种元素的特征谱。

发现特征谱包含两组谱线,按波长的次序称为: *K*线系: K_{α} 、 K_{β} 、 $K\gamma$ 等谱线; *L*线系: L_{α} 、 L_{β} 、 $L\gamma$ 等谱线。

原子序数大的元素会出现更多的谱系,分别称为M系,N系。

H. Moseley (1887-1915)







各元素的特征线波数的平方根与原子序数(原子核电荷数)成线性关系









选择定则:



§4.5原子的内层能级和特征X射线—俄歇电子能谱





§4.5原子的内层能级和特征X射线—俄歇电子能谱





§4.5原子的内层能级和特征X射线—荧光产额





§4.5原子的内层能级和特征X射线—荧光产额



X射线荧光分析





§4.5原子的内层能级和特征X射线—荧光产额



质子x荧光分析







图 2 真空和非真空 PIXE 分析装置示意图



