

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?

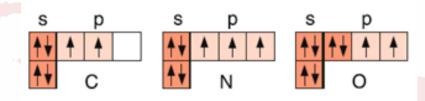
1925年, 洪特(F. Hund)提出了一个经验的法则。

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。



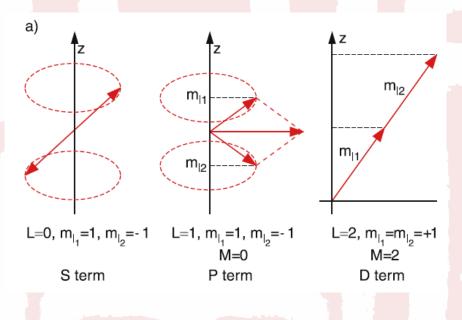
F. Hund (1896 –1997)



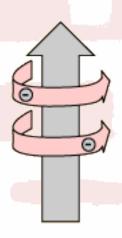


法则二:

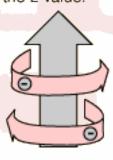
S值相同的状态中, L值最大的态的能量最低。



High L, electrons orbiting same direction to add to L value.



Low L, some electrons orbiting in opposite direction to reduce the L value.





法则三:

对于等效电子组态(nl)^v

当v < (2l+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。

正常次序

当v > (2l+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

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

$$\xi(L,S) > 0$$
 正常次序

$$\xi(L,S) < 0$$
 倒转次序



J = 3/2

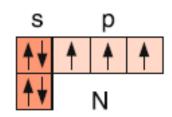
> 用洪特定则来确定基态原子态

(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 np^6 ,基态只能是 1S_0

(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 $1s^22s^22p^3$

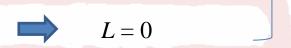


法则一: S最大的能量最低

三个电子自旋平行
$$(M_S)_{\text{max}} = 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2 \implies S = 3/2^-$$

法则二: L最大的能量最低

m,只能分别取 +1, 0, -1



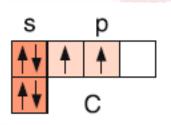
基态原子态是453/2



-J=0, 1, 2

(3) 小于半满支壳层的电子组态

例如: 碳原子的基态电子组态是1s²2s²2p²



法则一: S最大的能量最低

两个电子自旋平行
$$(M_S)_{max} = 1/2 + 1/2 = 1$$
 $\implies S = 1$

法则二: *L*最大的能量最低

依照泡利原理,两个电子的m,不能再相等:

$$(M_L)_{\text{max}} = 1 + 0 = 1$$
 \longrightarrow $L = 1$

法则三: 正常次序, J值最小的状态能量最低

基态原子态是: ${}^{3}P_{0}$



(4) 大于半满支壳层的电子组态

例如: 氧原子的基态电子组态是1s²2s²2p⁴

是2p²的互补组态

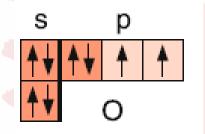
$$S = 1, L = 1$$



$$J = 0, 1, 2$$

法则三: 倒转次序, J值最大的状态能量最低

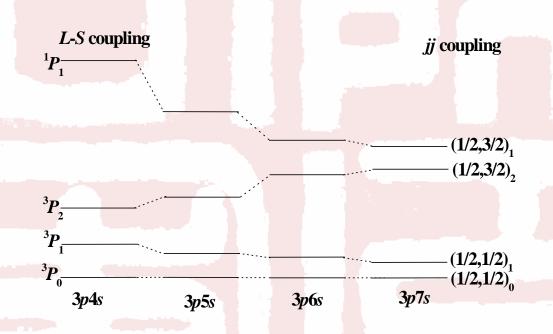
基态原子态是: ${}^{3}P_{2}$



§ 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

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

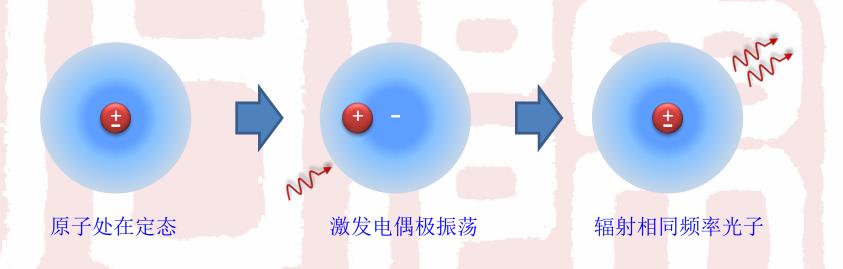
 g_J 是多电子原子的朗德因子,对于 LS 耦合:

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

外磁场引起的能量变化为(塞曼分裂)

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





跃迁速率

$$\lambda_{fi} = \frac{\omega^3}{6\varepsilon_0 hc^3} \left| \left\langle \boldsymbol{p} \right\rangle \right|^2 = \frac{\omega^3}{6\varepsilon_0 hc^3} \left| \int u_f^* (-e\boldsymbol{r}) u_i d\tau \right|^2 \neq 0$$



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

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



Otto Laporte

空间反演 $r \rightarrow -r$

在球坐标下,这种反演变换为:

$$r \rightarrow r$$
 $\theta \rightarrow \pi - \theta$
 $\phi \rightarrow \pi + \phi$

径向函数不变,而角向的球谐函数有

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



单电子状态的字称为 $(-1)^l$

若1为偶数,则波函数在反演变换下不变,称该状态具有偶字称。

若1为奇数,则波函数在反演变换下变号,称该状态具有奇字称。

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,字称为:

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

在电偶极辐射中,光子带走的角动量为 ħ, 要求电偶极跃迁的选择定则是

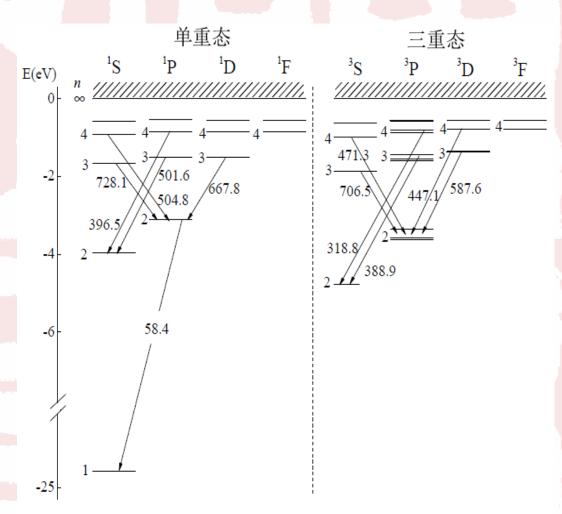
$$\Delta \sum l_i = \pm 1$$



一般情况下,原子光谱只涉及到单电子的跃迁

选择定则简化为

$$\Delta l = \pm 1$$



氦原子的能级和相关的光谱跃迁



LS耦合:

jj耦合

§ 4.4 多电子原子—多电子原子光谱—He原子光谱





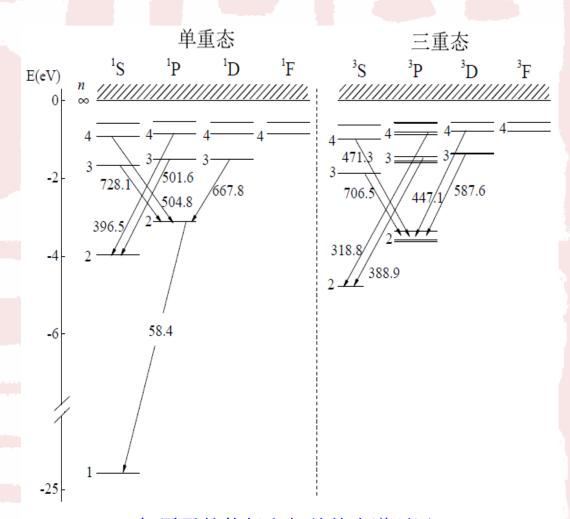
单电子激发态:

 $1 \operatorname{sns} {}^{1} \operatorname{S} {}^{3} \operatorname{S}$

 $1 \operatorname{sn} p \, ^{1} P \, ^{3} P$

 $1 \operatorname{sn} d^{-1} D^{-3} D$

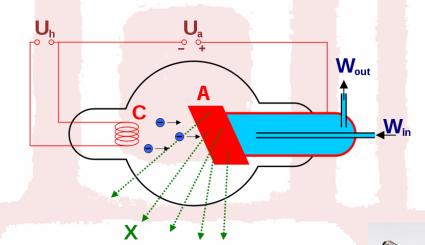
 $1 \operatorname{sn} f$ $^{1} F$ $^{3} F$



氦原子的能级和相关的光谱跃迁



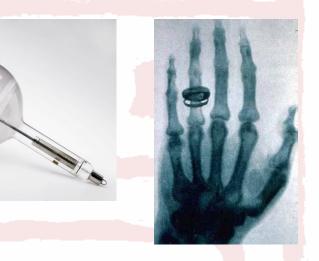
1895年,伦琴发现了X射线



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。



Wilhelm Röntgen (1845-1923)



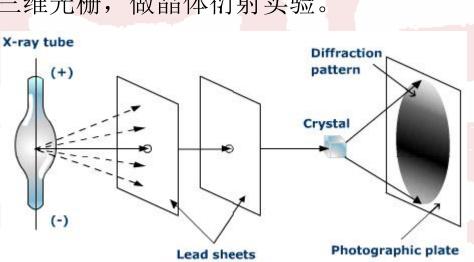




X射线是电磁波 (波长10-3 nm~1nm)

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。

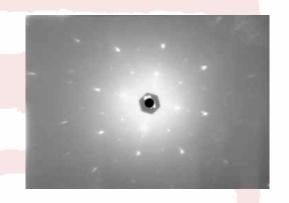


with pin holes

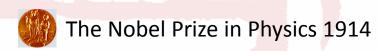
实验: W. Friedrich, P. Knipping



Max von Laue (1879 -1960)



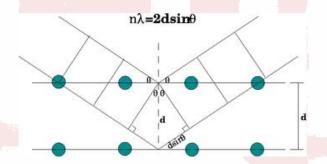
劳厄斑





晶体衍射

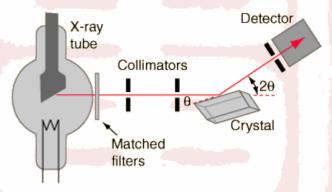
1912年,小布拉格提出一种更简便的晶体衍射方法。规则排列的原子形成布拉格平面,X射线从相邻平面散射,形成干涉。



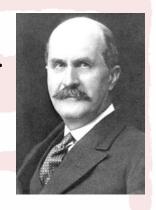


W. L. Bragg (1890-1971)

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



大布拉格的X射线分光仪



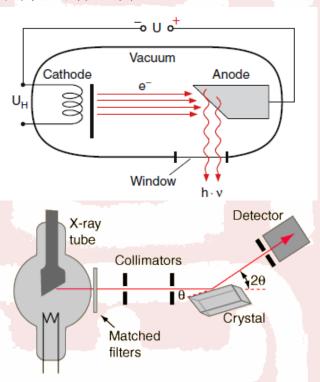
W. H. Bragg (1862 -1942)



The Nobel Prize in Physics 1915

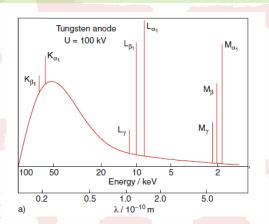


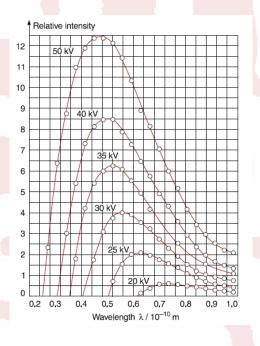
X光管发射的能谱



轫致辐射(bremsstrahlung, 刹车辐射)

$$hv = T - T'$$
 $hv_{\text{max}} = \frac{hc}{\lambda_{\text{min}}} = T = eU$





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。

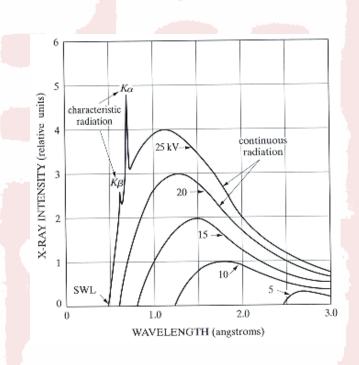


X射线特征谱

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。



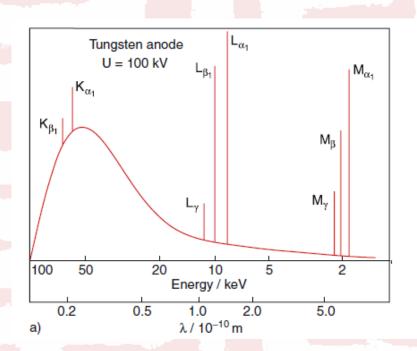


1913年, 莫塞莱(H. G. J. Moseley)系统地测量了从铝到 金总共38种元素的特征谱。

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_{γ} 等谱线; L线系: L_{α} 、 L_{β} 、 L_{γ} 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)

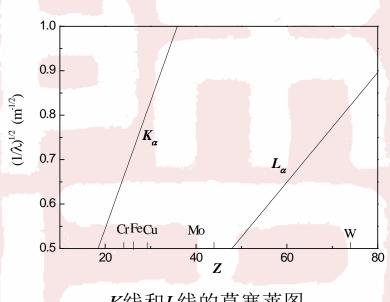


各元素的特征线波数的平方根与原子序数(原子核电荷数)成线性关系

莫塞莱经验公式 (莫塞莱定律)

$$K_{\alpha}$$
线
$$\tilde{v}_{K} = R(Z-1)^{2} \left(\frac{1}{1^{2}} - \frac{1}{2^{2}}\right)$$
 L_{α} 线

$$\tilde{v}_L = R(Z - 7.4)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right)$$



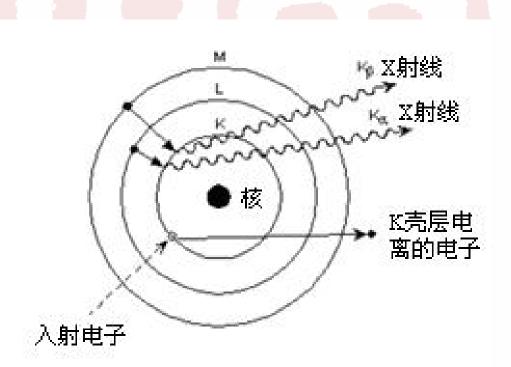
K线和L线的莫塞莱图

根据实验测量的特征线波数,从莫塞莱图上就可以标识元素的种类,所以特征谱又称为标识谱。



$$\tilde{v}_K = R(Z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right)$$

$$\tilde{v}_L = R(Z - 7.4)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right)$$



特征X射线产生机制

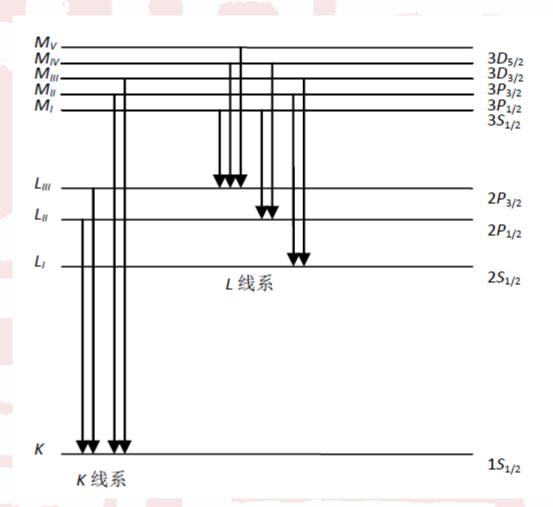


选择定则:

跃迁电子要满足

$$\Delta l = \pm 1$$

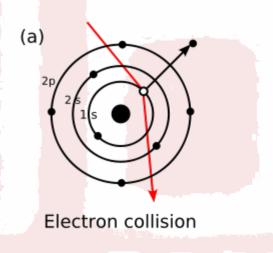
$$\Delta j = 0, \pm 1$$

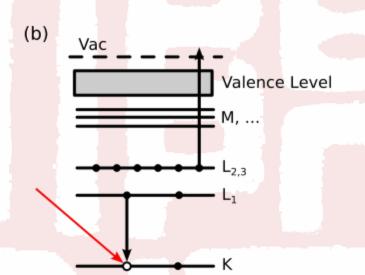


基态电子组态: 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p⁶5s²4d¹⁰

§ 4.5原子的内层能级和特征X射线—俄歇电子能谱

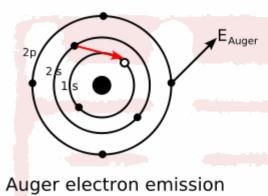








P. V. Auger (1899-1993)



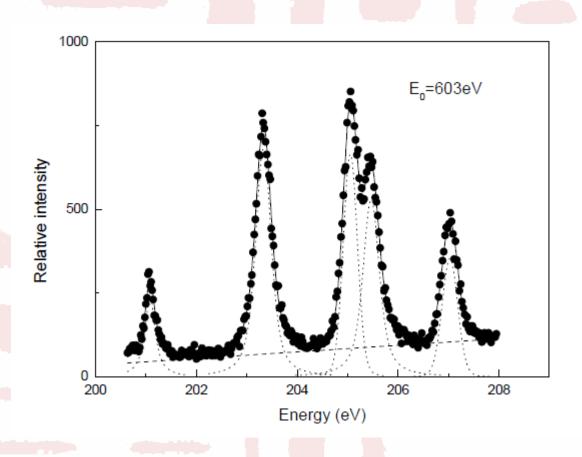
俄歇电子的动能

K壳层出现一个空位后,一个L壳层s支壳层上的电子(2s电子)跃迁到K壳层填充这个空位,释放出的能量传递给L壳层p支壳层上的一个电子(2p电子)并使之电离,这一过程称为 $KL_{l}L_{ll,lll}$ 俄歇跃迁。

$$E_A = E_K - E_{L_I} - E_{L_{II III}}$$

§ 4.5原子的内层能级和特征X射线—俄歇电子能谱

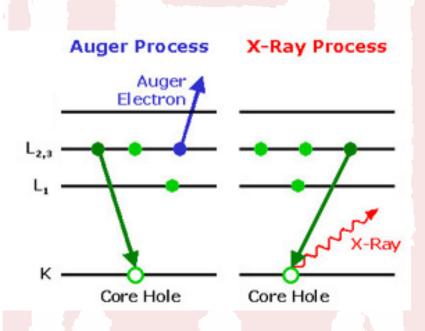


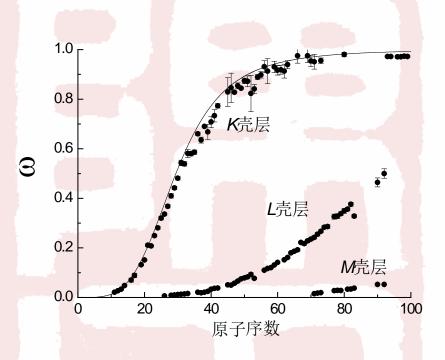


电子碰撞产生的Ar原子LMM俄歇谱

§ 4.5原子的内层能级和特征X射线—荧光产额







K壳层的荧光产额

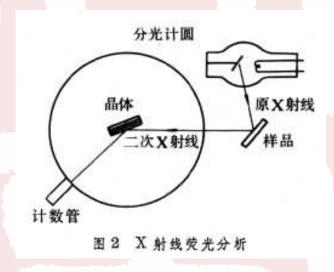
$$\omega_{K} = \frac{KX 光子数}{f K 层空位的原子数}$$

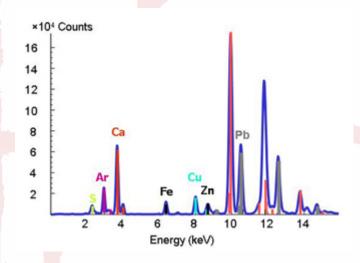
$$\omega_K \sim (1 + b_K Z^{-4})^{-1}$$

$$b_K \sim 7.5 \times 10^5$$



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





