

§ 4.3 多电子原子—电子组态能级



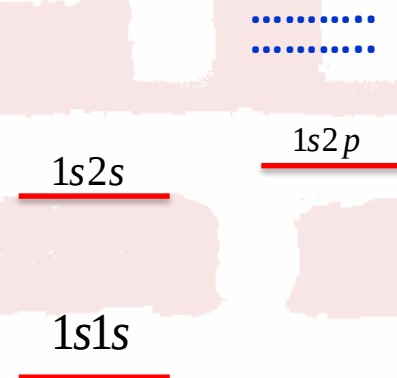
中心力场近似下，多电子原子体系总能量

$$E^{(0)} = \sum_{i=1}^N E_{n_i l_i}$$

由电子组态决定 $n_1 l_1, n_2 l_2, \dots, n_N l_N$

电子组态能级：基态
单电子激发态

1s + “free” electron continuum



$$E_{1s} + E_{n,l}$$

He原子的电子组态能级

§ 4.3 多电子原子—电子组态能级



电子组态能级的简并度

非等效电子组态

设有 v 个电子的电子组态，如果这 v 个电子的 $n_i, l_i (i=1,2,\dots,v)$ 均不相同，则该电子组态可能的状态数，即简并度为

$$G = \prod_{i=1}^v 2(2l_i + 1)$$

例如，氦原子的一个电子激发到 $3d$ ，电子组态为 $1s3d$ ，

$$G = 2 \times (2 \times 0 + 1) \times 2 \times (2 \times 2 + 1) = 20$$

等效电子(或同科电子)：处在同一支壳层、具有相同的 n, l 值的电子

§ 4.3 多电子原子—电子组态能级



电子组态能级的简并度

等效电子组态

设 v 个电子是等效电子，电子组态是 $(nl)^v$ ，则该电子组态可能的状态数，即简并度为

$$G = \frac{[2(2l+1)]!}{v![2(2l+1)-v]!}$$

例如，氦原子激发态电子组态 $1s2s$ ， $G = 2 \times (2 \times 0 + 1) \times 2 \times (2 \times 0 + 1) = 4$

(非等效电子组态)

基态电子组态 $1s^2$

$$G = \frac{[2 \times (2 \times 0 + 1)]!}{2! \times [2 \times (2 \times 0 + 1) - 2]!} = 1$$

(等效电子组态)

例如：两个电子的 $n_1 = n_2 = 1$ ， $l_1 = l_2 = 0$ ， $m_{l1} = m_{l2} = 0$ ，
则第四个量子数 m_s 必须分别取 $+1/2$ 和 $-1/2$

§ 4.3 多电子原子—电子组态能级



对于满支壳层的电子组态($v = 2(2l+1)$), $G = 1$

$$m_l = -l, -l+1, \dots, +l-1, +l$$

$$m_s = \pm 1/2 \quad \dots \quad \pm 1/2$$

有

$$M_L = \sum m_l = 0$$

$$M_S = \sum m_s = 0$$

从而 $\mathbf{L} = \mathbf{S} = 0$

§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正



中心力场近似

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$$

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + S(r_i) \right) = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V(r_i) \right)$$

$$\hat{H}_1 = \sum_{i < j=1}^N \cancel{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}} - \sum_{i=1}^N S(r_i) \quad \text{剩余静电势}$$

修正:

(1) 剩余静电势

$$\hat{H}_1 = \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{i=1}^N S(r_i)$$

(2) 自旋轨道相互作用

$$\hat{H}_2 = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$$

$$\text{其中 } \xi(r_i) = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r_i} \frac{dV(r_i)}{dr_i}$$

§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正



(1) 剩余静电势

$$\hat{H}_1 = \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{i=1}^N S(r_i)$$

由于
$$\sum_{m_l=-l}^{+l} Y_{lm_l}^*(\theta, \phi) Y_{lm_l}(\theta, \phi) = \frac{2l+1}{4\pi}$$

满支壳层电子组态的电荷分布是球对称的。

只要计及最外未满足壳层上的价电子即可。

$\hat{H}_1$ 大致与Z成比

§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正



(2) 自旋轨道相互作用

$$\hat{H}_2 = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$$

对于满支壳层的电子组态

$$m_l = -l, -l+1, \dots, +l-1, +l$$

$$m_s = \pm 1/2 \quad \dots \quad \pm 1/2$$

$$\text{有 } M_L = \sum m_l = 0 \quad M_S = \sum m_s = 0$$

$$\text{从而 } \mathbf{L} = \mathbf{S} = 0$$

同样，只要计及最外未满足壳层上的价电子即可。

类H离子自旋轨道相互作用能：

$$\Delta E_{ls} = \frac{1}{2m^2c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)}$$

$\hat{H}_2$ 大致与 Z^4 成比

$$\hat{H}_2 = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$$



§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正—LS耦合



剩余静电势远大于自旋—轨道相互作用的情形是罗素(Russell)和桑德尔斯(Saunders)首先研究的, 所以又称罗素—桑德尔斯耦合。

$$|\hat{H}_1| \gg |\hat{H}_2|$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad \text{(with } \hat{H}_2 \text{ crossed out)}$$

(1) 剩余静电势引起的电子组态能级分裂

➤ 库仑能

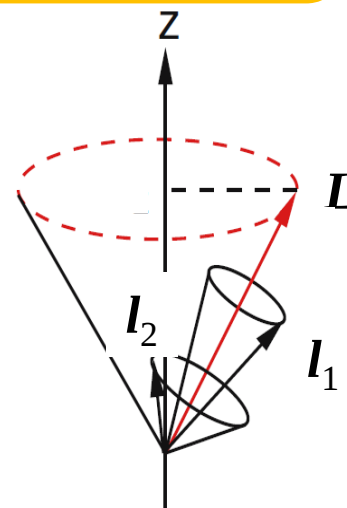
由于剩余静电势的存在, 每个价电子受其它电子的非中心力作用, 从而受到一个力矩的作用, 单个电子的轨道角动量不再守恒。

各个电子轨道角动量耦合成的总轨道角动量 L 是守恒的

$$L = \sum_{i=1}^v l_i$$

v 个价电子组态

$$n_1 l_1, n_2 l_2, \dots, n_v l_v$$



§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正— LS 耦合



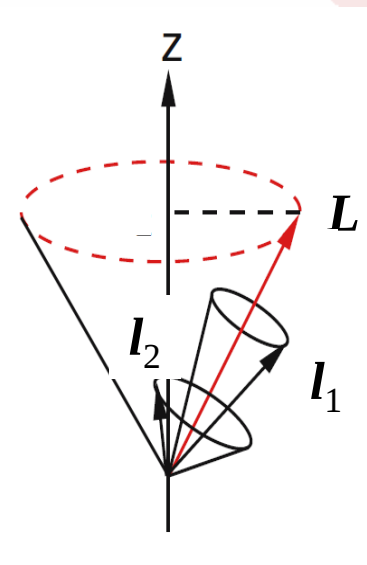
总轨道角动量满足

$$L^2 = L(L+1)\hbar^2$$

$$L_z = M_L \hbar \quad M_L = L, L-1, \dots, -L$$

其中, L 是总轨道角动量量子数, M_L 是相应的磁量子数。

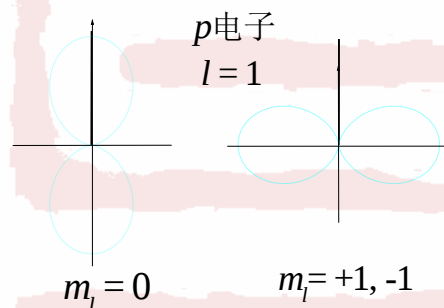
好量子数: $n_1 l_1, n_2 l_2, \dots, n_v l_v, L, M_L$



库仑能使电子组态能级按的 L 不同产生分裂。

各电子的不同概率分布造成电子之间不同的库仑能。

L 大的能量低



§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正— LS 耦合

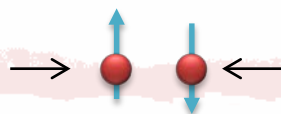


➤ 交换能和自旋多重态

自旋“平行”，库仑斥力势修正小，能级低。

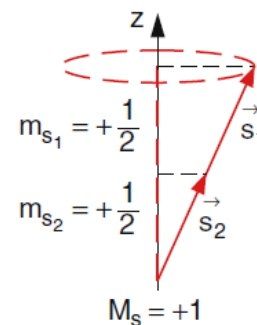


自旋“反平行”，库仑斥力势修正大，能级高。



总自旋状态用总自旋角动量描述

$$\mathbf{S} = \sum_{i=1}^v \mathbf{s}_i$$



§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正— LS 耦合



总自旋角动量满足

$$\mathbf{S}^2 = S(S+1)\hbar^2$$

$$S_z = M_S \hbar$$

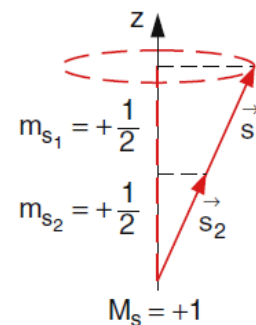
$$M_S = S, S-1, \dots, -S$$

S 是总自旋角动量量子数, M_S 是相应的磁量子数。

S 和 M_S 是好量子数。

交换能使电子组态能级按的 S 不同产生分裂。

S 最大的能量最低



§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正— LS 耦合

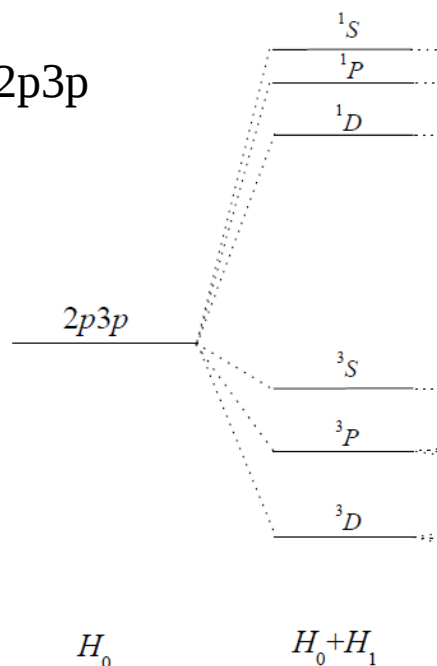


在 LS 耦合下，有 v 个价电子的原子的状态用下列量子数描述

$$\{n_1 l_1, n_2 l_2, \dots, n_v l_v\}, L S M_L M_S$$

考虑剩余静电势的修正后，中心力场近似下的电子组态能级的简并将部分撤除，能级按照 L 和 S 的不同产生分裂。

C原子第一激发态 $2p3p$

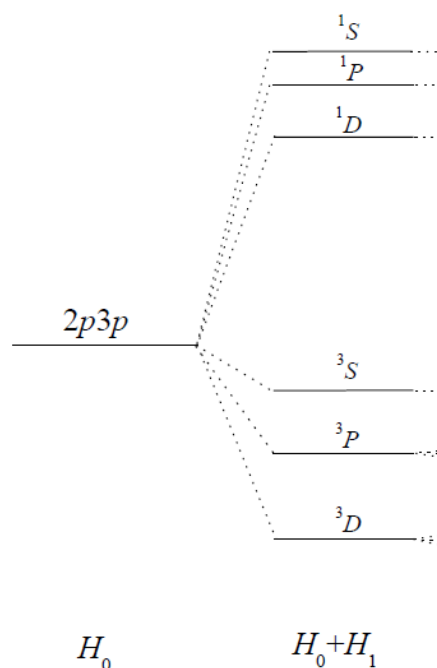


§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正— LS 耦合



由给定 L 、 S 值决定的能级关于 M_L 和 M_S 仍是简并的，简并度为 $(2L+1)(2S+1)$ 。

在原子光谱学中将这简并的 $(2L+1)(2S+1)$ 个态的集合称为原子的多重态或多重项，简称项(term)或谱项，记作 ^{2S+1}L ， $2S+1$ 称为谱项的多重数。大写字母 S 、 P 、 D 、 F 等表示 $L = 0, 1, 2, \dots$ 的状态。



§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正— LS 耦合



(2) LS 耦合下多重态能级的精细结构

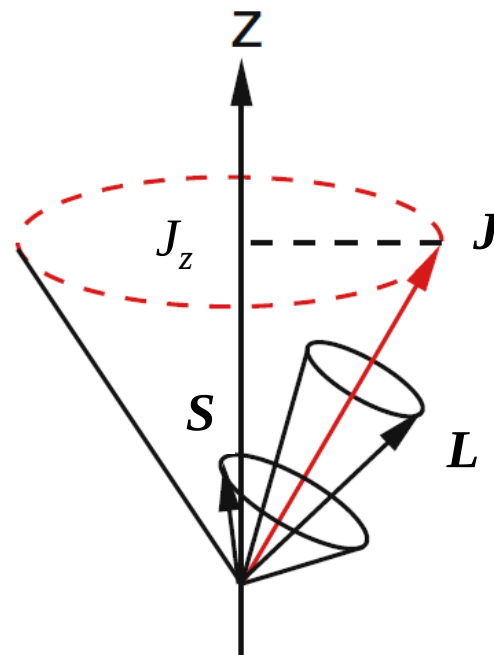
进一步考虑自旋—轨道相互作用的修正

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

L 和 S 不再是守恒量, M_L 和 M_S 不再是好量子数。

引入总角动量

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



§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正— LS 耦合



J 满足角动量量子化关系

$$J^2 = J(J+1)\hbar^2$$

$$J_z = M_J \hbar$$

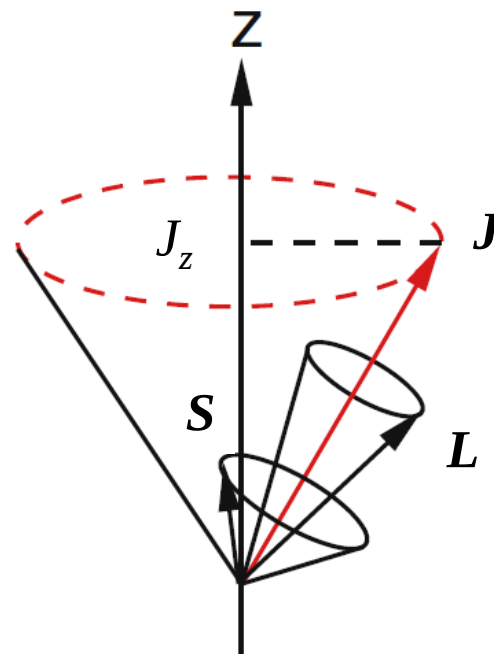
其中, J 是总轨道角动量量子数。

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

M_J 是相应的磁量子数

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

J 和 M_J 是好量子数。



§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正— LS 耦合



考虑两项修正后，有 ν 个价电子的原子的状态用下列量子数描述

$$\{n_1 l_1, n_2 l_2, \dots, n_\nu l_\nu\}, LSJM_J$$

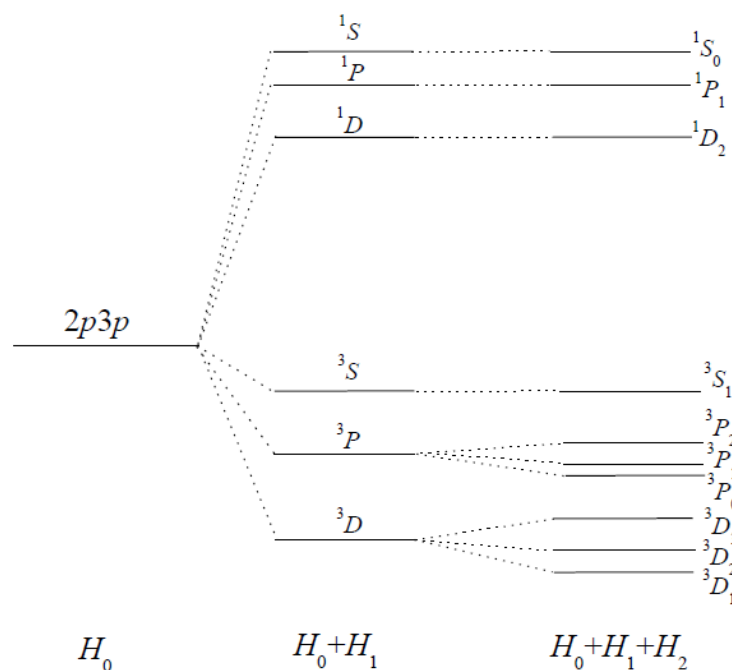
多重态能级的 $(2L+1)(2S+1)$ 重简并将进一步撤除，能级按照 J 的不同产生分裂。

在原子光谱学中，用

$$^{2S+1}L_J$$

表示多重态能级的精细结构成分，或称子项。

显然，精细结构能级对于量子数 M_J 仍是 $2J+1$ 重简并的。



§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正— LS 耦合



(3) 朗德间隔定则

在 LS 耦合下, 自旋—轨道相互作用项可以写作

$$\hat{H}_2 = \xi(L, S) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

$\xi(L, S)$ 是与电子组态和 L 、 S 量子数有关的一个常数。

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)$$

精细结构修正:

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

同一多重态相邻能级的间隔为

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

朗德间隔定则

§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正— LS 耦合



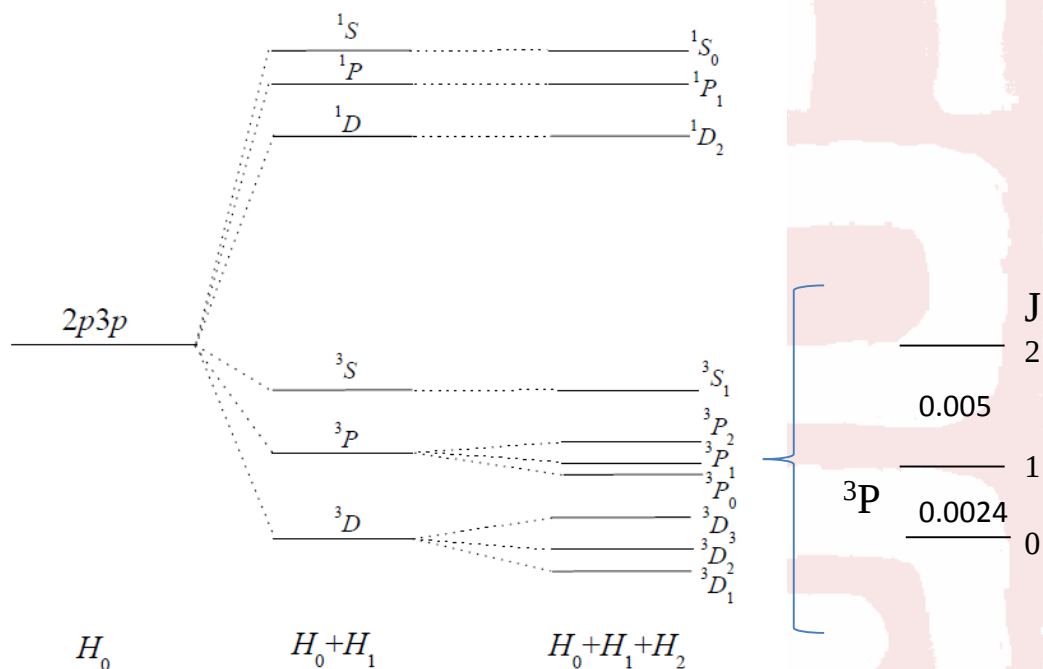
$$\xi(L, S) > 0$$

同一多重态的能级中, J 越小, 能量越低, 这称为正常次序的多重态。

$$\xi(L, S) < 0$$

J 越大, 能量越低, 这称为倒转次序的多重态。

C原子第一激发态 $2p3p$



§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正— LS 耦合



(4) 等效电子组态的原子多重态(谱项)

非等效电子组态

如：C原子第一激发态 $2p3p$

状态数目(组态能级简并度): $G(2p3p) = 36$

在 LS 耦合下分属多重态:

$$^3D_{1,2,3}, ^3P_{0,1,2}, ^3S_1, ^1D_2, ^1P_1 \text{ 和 } ^1S_0$$

等效电子组态

如：C原子基态 $2p^2$

受泡利原理限制，状态数目(组态能级简并度):

$$G(2p^2) = C_6^2 = 15$$

在 LS 耦合下，多重态 ?

§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正— LS 耦合



$$M_L = \sum m_l, \quad M_S = \sum m_s,$$

$$(m_{l_1}^{m_{s1}} m_{l_2}^{m_{s2}})$$

两个 p 电子可能形成的原子态

$M_S \backslash M_L$	1	0	-1
2	(1^+1^+)	$[1^+1^-], (1^-1^+)$	(1^-1^-)
1	$[1^+0^+], (0^+1^+)$	$[1^+0^-], (0^-1^+),$ $[1^-0^+], (0^+1^-)$	$[1^-0^-], (0^-1^-)$
0	$(0^+0^+), [-1^+1^+],$ (1^+-1^+)	$[1^+-1^-], (-1^-1^+), [0^+0^-],$ $(0^-0^+), [1^-1^+], (-1^+1^-)$	$(0^-0^-), [-1^-1^-],$ (1^-1^-)
-1	$[0^+-1^+], (-1^+0^+)$	$[0^+-1^-], (-1^-0^+),$ $[0^-1^+], (-1^+0^-)$	$[-1^-0^-], (0^-1^-)$
-2	(-1^+-1^+)	$[-1^+-1^-], (-1^-1^+)$	(-1^-1^-)

§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正— LS 耦合



等效电子组态 np^2 ，则受到 Pauli 原理的限制。

两个 p 电子可能形成的原子态

$M_S \backslash M_L$	1	0	-1
2	(1^+1^+)	$[1^+1^-], (1^-1^+)$	(1^-1^-)
1	$[1^+0^+], (0^+1^+)$	$[1^+0^-], (0^-1^+),$ $[1^-0^+], (0^+1^-)$	$[1^-0^-], (0^-1^-)$
0	$(0^+0^+), [-1^+1^+],$ (1^+-1^+)	$[1^+-1^-], (-1^-1^+), [0^+0^-],$ $(0^-0^+), [1^-1^+], (-1^+1^-)$	$(0^-0^-), [-1^-1^-],$ (1^-1^-)
-1	$[0^+-1^+], (-1^+0^+)$	$[0^+-1^-], (-1^-0^+),$ $[0^-1^+], (-1^+0^-)$	$[-1^-0^-], (0^-1^-)$
-2	(-1^+-1^+)	$[-1^+-1^-], (-1^-1^+)$	(-1^-1^-)

§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正— LS 耦合



等效电子组态 np^2 ，则受到 Pauli 原理的限制。

两个 p 电子可能形成的原子态

$M_S \backslash M_L$	1	0	-1
2	(1^+1^+)	$[1^+1^-], (1^-1^+)$	(1^-1^-)
1	$[1^+0^+], (0^+1^+)$	$[1^+0^-], (0^-1^+),$ $[1^-0^+], (0^+1^-)$	$[1^-0^-], (0^-1^-)$
0	(0^+0^+) , $[-1^+1^+],$ (1^+-1^+)	$[1^+-1^-], (-1^-1^+), [0^+0^-],$ $(0^-0^+), [1^-1^+], (-1^+1^-)$	(0^-0^-) , $[-1^-1^-],$ (1^-1^-)
-1	$[0^+-1^+], (-1^+0^+)$	$[0^+-1^-], (-1^-0^+),$ $[0^-1^+], (-1^+0^-)$	$[-1^-0^-], (0^-1^-)$
-2	(-1^+1^-)	$[-1^+-1^-], (-1^-1^+)$	(-1^-1^-)

§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正— LS 耦合



等效电子组态 np^2 ，则受到 Pauli 原理的限制。

两个 p 电子可能形成的原子态

$M_S \backslash M_L$	1	0	-1
2	(1^+1^+)	$[1^+1^-], (1^-1^+)$	(1^-1^-)
1	$[1^+0^+], (0^+1^+)$	$[1^+0^-], (0^-1^+),$ $[1^-0^+], (0^+1^-)$	$[1^-0^-], (0^-1^-)$
0	(0^+0^+) , $[-1^+1^+],$ (1^+-1^+)	$[1^+-1^-], (-1^-1^+), [0^+0^-],$ $(0^-0^+), [1^-1^+], (-1^+1^-)$	(0^-0^-) , $[-1^-1^-],$ (1^-1^-)
-1	$[0^+-1^+], (-1^+0^+)$	$[0^+-1^-], (-1^-0^+),$ $[0^-1^+], (-1^+0^-)$	$[-1^-0^-], (0^-1^-)$
-2	(-1^+-1^+)	$[-1^+-1^-], (-1^-1^+)$	(-1^-1^-)

§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正— LS 耦合



等效电子组态 np^2 ，则受到 Pauli 原理的限制。

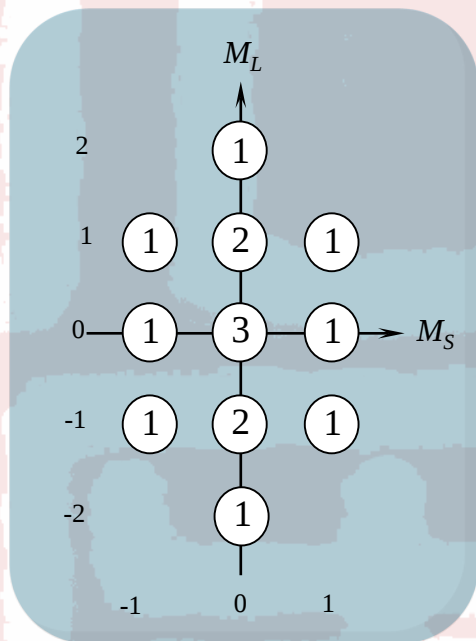
两个 p 电子可能形成的原子态

$M_S \backslash M_L$	1	0	-1
2		$[1^+1^-]$	
1	$[1^+0^+]$	$[1^+0^-],$ $[1^-0^+]$	$[1^-0^-]$
0	$[-1^+1^+],$	$[1^+-1^-], [0^+0^-],$ $[1^-1^+]$	$[-1^-1^-],$
-1	$[0^+-1^+]$	$[0^+-1^-],$ $[0^-1^+]$	$[-1^-0^-]$
-2		$[-1^+-1^-]$	

§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正— LS 耦合



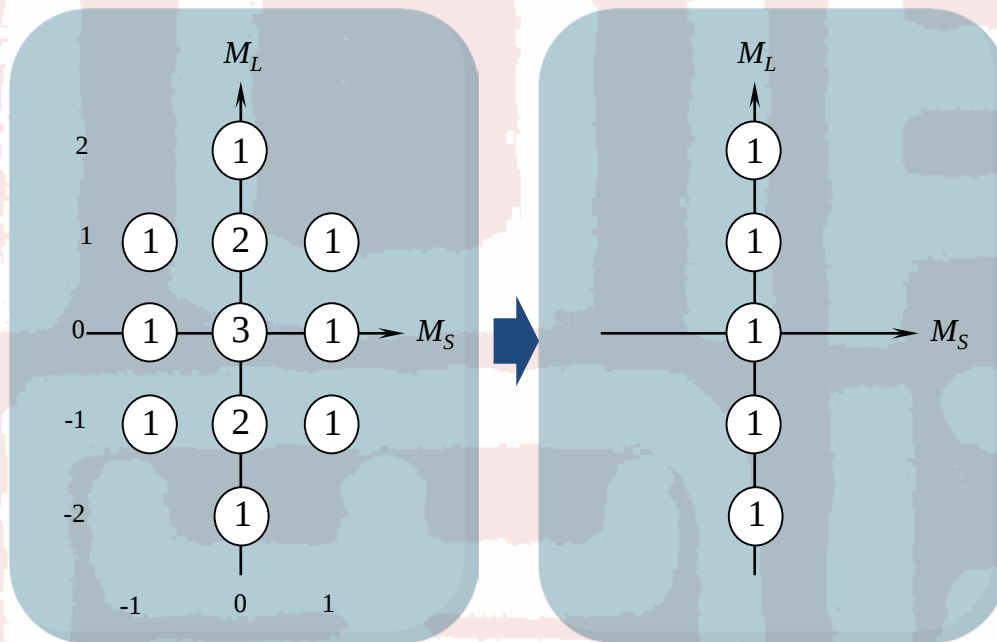
Slater图解法求 np^2 电子组态的谱项



§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正— LS 耦合



Slater图解法求 np^2 电子组态的谱项

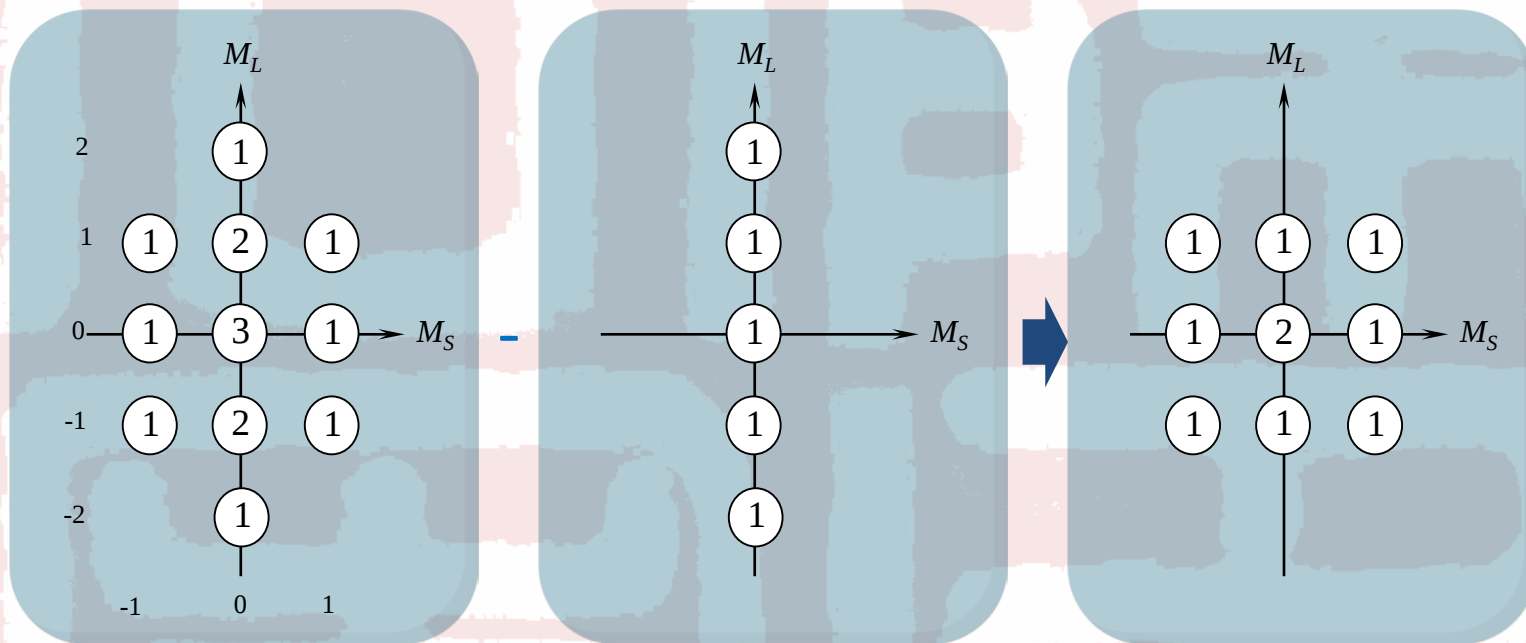


$$L=2, S=0; {}^1D$$

§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正— LS 耦合



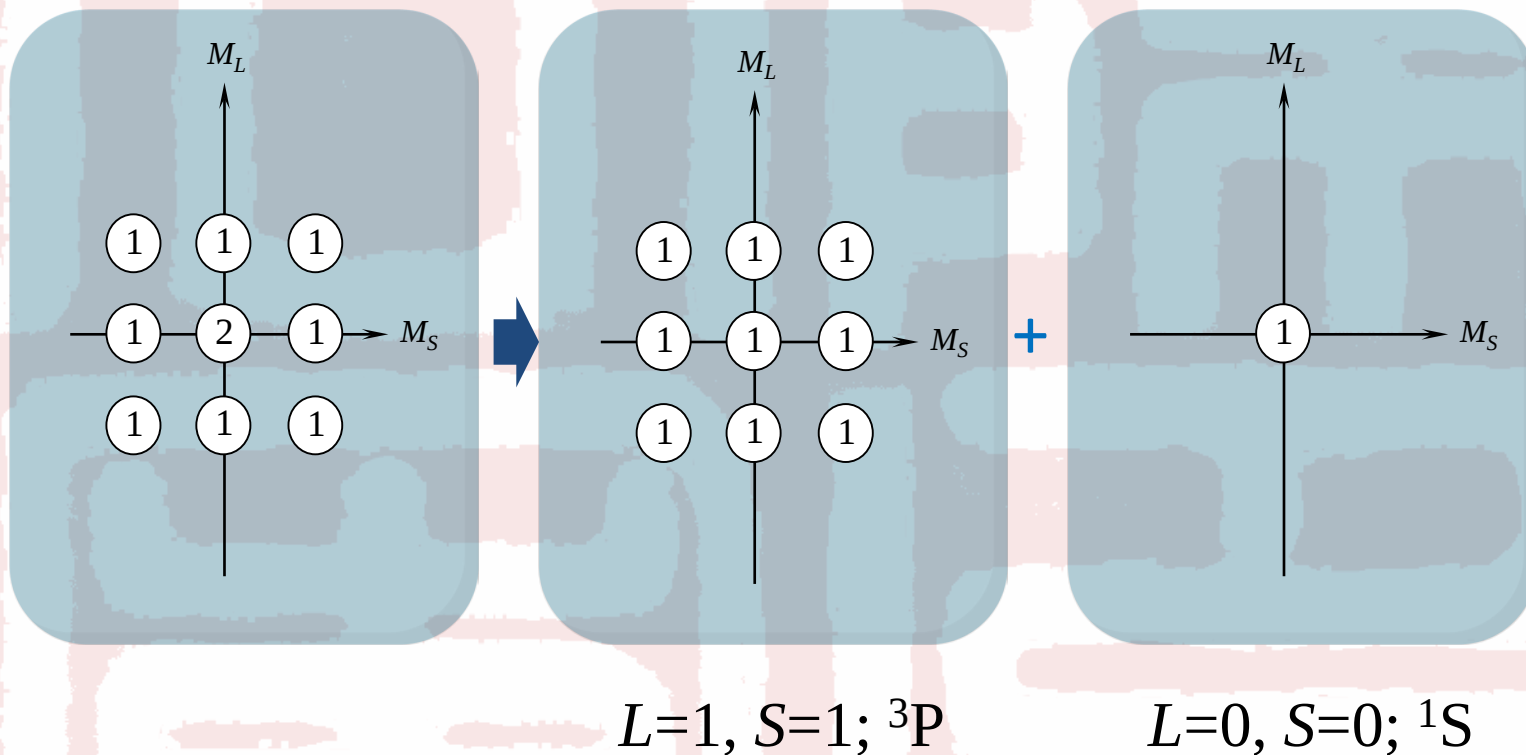
Slater图解法求 np^2 电子组态的谱项



§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正— LS 耦合



Slater图解法求 np^2 电子组态的谱项



§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正— LS 耦合



等效电子组态 $(nl)^2$

简单法则 $L+S = \text{偶数}$

泡利原理要求多电子系统波函数必须是交换反对称的。

对两个等效电子的体系：

空间波函数的交换对称性为 $(-1)^L$

L 为偶数时，空间波函数是对称的，因此自旋波函数必须是反对称的，只能是 $S = 0$ 的态。

L 为奇数时，空间波函数是反对称的，这样自旋波函数就一定是对称的，只能是 $S = 1$ 的态。



$L+S = \text{偶数}$

§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正— LS 耦合



等效电子组态 nd^2

$$l_1 = l_2 = 2 \quad \longrightarrow \quad L = 0, 1, 2, 3, 4$$

$$s_1 = s_2 = 1/2 \quad \longrightarrow \quad S = 0, 1$$

$L+S = \text{偶数}$

$$\longrightarrow \quad S = 0; L = 0, 2, 4$$

原子多重态: $^1G_4, ^1D_2, ^1S_0,$

$$S = 1; L = 1, 3$$

原子多重态: $^3P_{2,1,0}, ^3F_{4,3,2}$

§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正— LS 耦合



等效电子组态 $(nl)^v$ 和 $(nl)^{Y-v}$

$Y = 2(2l+1)$ 满支壳层电子数

对于满支壳层电子组态 $(nl)^Y$ $L = S = 0$

$$M_L = \sum_{i=1}^Y m_{l_i} = 0 \quad M_S = \sum_{i=1}^Y m_{s_i} = 0$$

有

$$(M_L)_v + (M_L)_{Y-v} = (M_L)_Y = 0$$



$$(M_L)_v = -(M_L)_{Y-v}$$

有

$$(L)_v = (L)_{Y-v}$$

同理

$$(S)_v = (S)_{Y-v}$$

互补电子组态 $(nl)^v$ 和 $(nl)^{Y-v}$ 具有相同的原子态谱项。

§ 4.4 多电子原子—电子组态能级的修正— LS 耦合



[例4.1] 氟原子的激发态电子组态为 $2p^43s$ ，求它在 LS 耦合下可能的原子态。

解：

先求 $2p^4$ 的谱项，它是 $2p^2$ 的互补组态，所以与 $2p^2$ 具有相同的谱项

$$^3P, ^1D \text{ 和 } ^1S$$

再与 $3s$ ($l = 0, s = 1/2$) 电子耦合

$$\begin{array}{ll} ^3P: & L' = 1, l = 0 \quad \longrightarrow \quad L = 1 \\ & S' = 1, s = 1/2 \quad \longrightarrow \quad S = 3/2, 1/2 \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} ^4P_{5/2, 3/2, 1/2} \text{ 和 } ^2P_{3/2, 1/2} \end{array}$$

$$^1D: \quad \quad \quad ^2D_{5/2, 3/2}$$

$$^1S: \quad \quad \quad ^2S_{1/2}$$