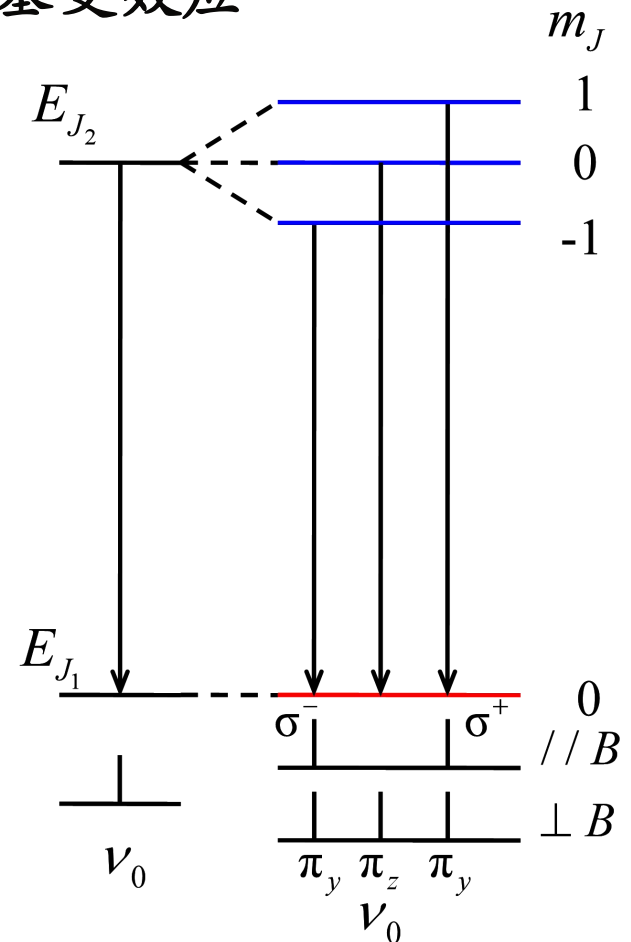


《原子物理学》

第五章 多电子原子

上节课回顾

- 塞曼效应：正常塞曼效应和反常塞曼效应
- 塞曼效应的现代解释及偏振特性
- 塞曼效应的应用



复习

光谱项

能级

H原子:

$$T_n = \frac{R}{n^2}$$

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

类H离子:

$$T_n = Z^2 \frac{R}{n^2}$$

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

碱金属原子:

$$T_{nl} = \frac{R}{(n - \Delta l)^2}$$

$$E_{nl} = -\frac{Rhc}{(n - \Delta l)^2}$$

单个价电子

- 碱金属原子的原子模型可以描述为：
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。
- 价电子在碱金属原子中起了十分重要的作用：它几乎演了一场独角戏
- 多电子原子是指最外层有不只一个价电子，换句话说，舞台上不是一个演员唱独角戏，而是许多演员共演一台戏，那么这时情形如何，原子的能级和光谱是什么样的呢？
- 这正是本章所要研究的问题。

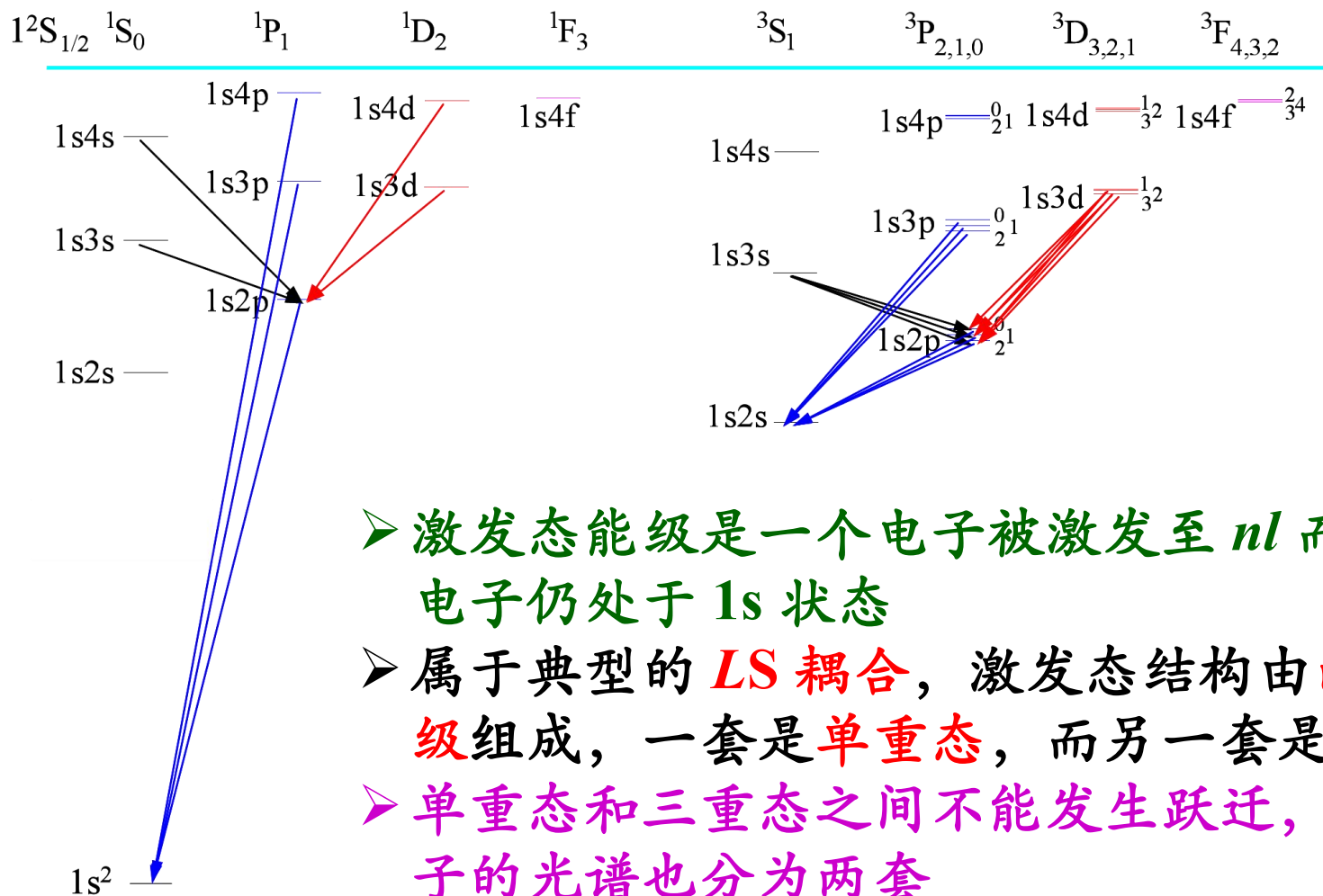
氢原子的光谱和能级

氦元素—氦原子最简单的多电子体系

- ✓ 氦元素最初并不是在地球上被发现的
- ✓ 1868年8月8日，法国天文学家詹森在印度观测日全食，在太阳的日珥（太阳表面爆发的炙热气体）中发现了一条波长587.49nm的明亮黄色谱线
- ✓ 这条谱线跟钠黄光非常接近
- ✓ 同年10月8日，英国天文学家洛克郡证实了詹森的发现
- ✓ 由于是在太阳发现，就以希腊神话中太阳神Helios的名字命名为Helium
- ✓ 1895年英国化学家拉姆塞（1904年诺贝尔化学奖）第一次从地球钍铀矿中分离出（第一次从地球上找到所谓太阳元素）

实验发现，氦原子和碱土族（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）具有相仿光谱和能级结构。

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
- 属于典型的 **LS 耦合**，激发态结构由**两套能级**组成，一套是**单重态**，而另一套是**三重态**
- 单重态和三重态之间不能发生跃迁，故氦原子的光谱也分为两套

谱线的特点

碱金属原子的光谱分为四个线系：

主线系： $\tilde{\nu} = mS - nP$ 锐线系： $\tilde{\nu} = mP - nS$

漫线系： $\tilde{\nu} = mP - nD$ 基线系： $\tilde{\nu} = mD - nF$

实验 $\Rightarrow$ 氢原子的光谱也与碱金属原子光谱类似，但不同的是：四个线系都出现双份，即两个主线系，两个锐线系等。一套谱线由单线构成，另一套谱线却十分复杂。

光谱：

单线

多线

四个线系均由单
谱线构成主

漫,基线系由六条
谱线构成

紫外区

红外~可见

能级和能级图

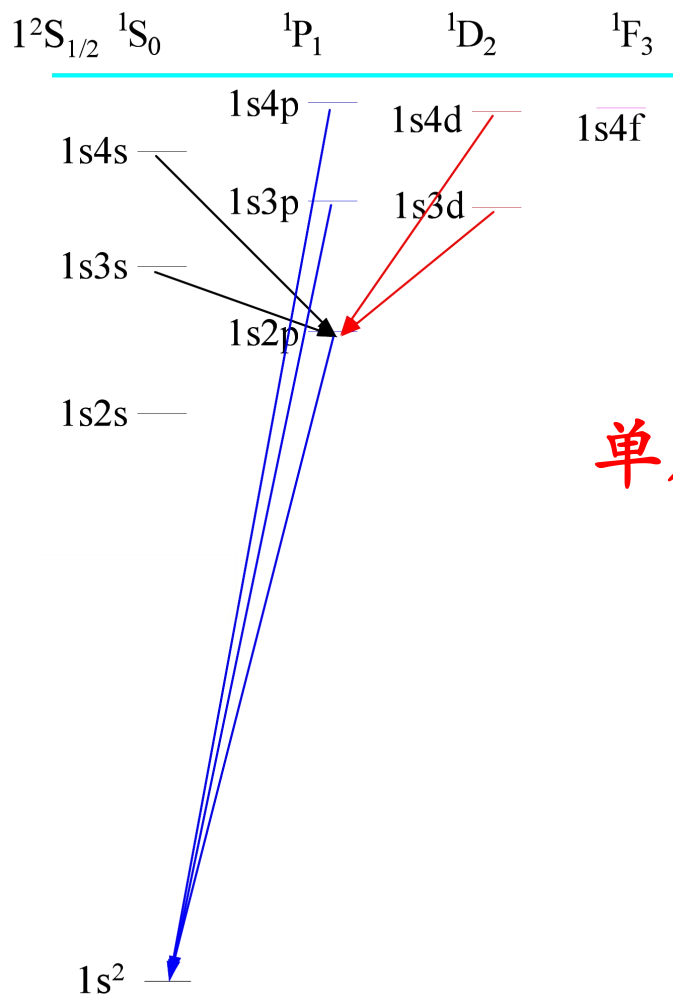
两套谱线的解释：原子光谱是原子在不同能级间跃迁产生的；根据氦光谱的上述特点，不难推测，其能级也分为

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

两套能级之间没有相互跃迁，各自内部的跃迁
 $\Rightarrow$ 两套独立的光谱。

早先人们以为有两种氦，把具有复杂结构的氦称为正氦，而产生单线光谱的称为仲氦；现在认识到只有一种氦，只是能级结构分为两套。

氦原子的能级跃迁(I)



单层能级之间跃迁产生一组谱线

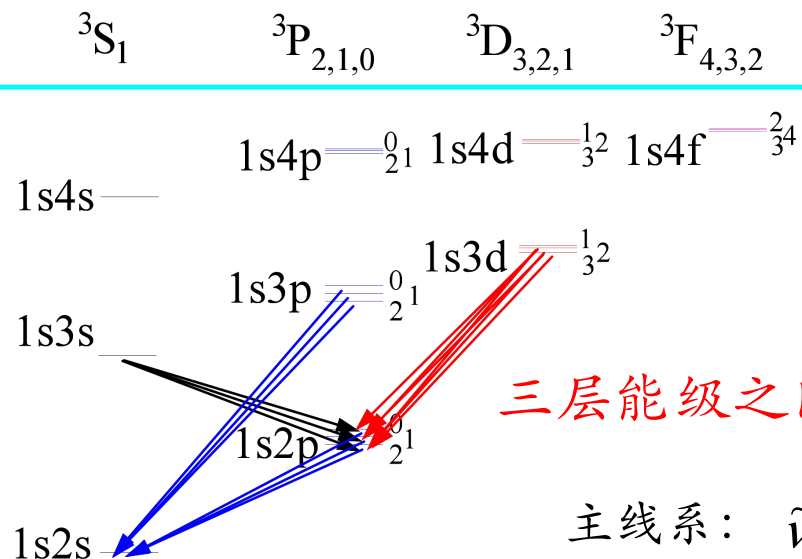
主线系: $\tilde{\nu} = 1^1S_0 - n^1P_1 \quad n \geq 2$

锐线系: $\tilde{\nu} = 2^1P_1 - n^1S_0 \quad n \geq 3$

基线系: $\tilde{\nu} = 3^1D_2 - n^1F_3 \quad n \geq 4$

漫线系: $\tilde{\nu} = 2^1P_1 - n^1D_2 \quad n \geq 3$

氦原子的能级跃迁(II)



三层能级之间的跃迁产生一组复杂结构的谱线

主线系: $\tilde{\nu} = 2^3S_1 - n^3P_{0,1,2}$ 三个成份 $n \geq 2$

漫线系: $\tilde{\nu} = 2^3P_0 - n^3D_1$ 六个成份 $n \geq 3$

$\tilde{\nu} = 2^3P_1 - n^3D_{1,2}$

$\tilde{\nu} = 2^3P_2 - n^3D_{1,2,3}$

锐线系: $\tilde{\nu} = 2^3P_{0,1,2} - n^3S_1$ 三个成份 $n \geq 3$

基线系: 六个成份 $n \geq 4$

$\tilde{\nu} = 3^3D_1 - n^3F_2$

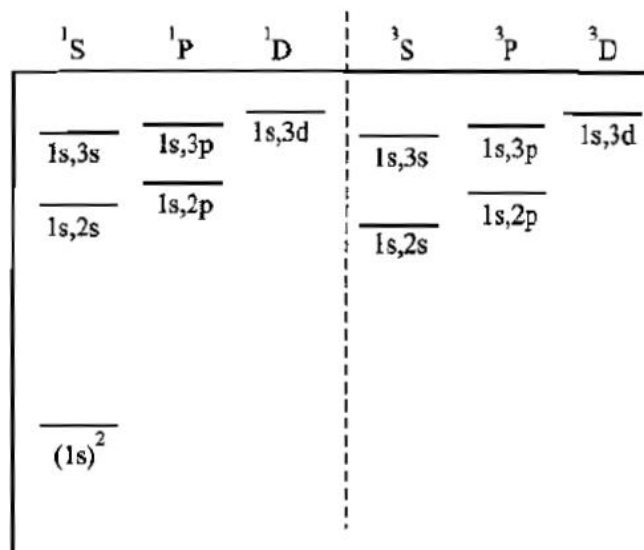
$\tilde{\nu} = 3^3D_2 - n^3F_{2,3}$

$\tilde{\nu} = 3^3D_3 - n^3F_{2,3,4}$

能级和能级图的特点

- 能级分为两套，两套能级之间不产生跃迁；
氦的基态是 $1s1s\ ^1S_0$ ；
- 状态 $1s1s\ ^3S_1$ 不存在，且基态 $1s1s\ ^1S_0$ 和第一激发态 $1s2s\ ^3S_1$ 之间能差很大；
- 所有的 1S_0 态都是单层的；
- $1s2s\ ^1S_0$ 和 $1s2s\ ^3S_1$ 是氦的两个亚稳态；（不能跃迁到更低能级的状态称为亚稳态，当原子处在亚稳态时，必须将其激发到更高能，方可脱离此态回到基态）
- 两个电子都处在激发态的概率很小！

氦能谱，除了基态 1^1S_0 是由两个电子都处在1s的电子组态形成之外，其余的能级都是由一个电子处在1s，另一个电子处在2s、2p、3s、3p、3d…等电子组态形成。



双电子都处于激发态也是可能的，实验难做。

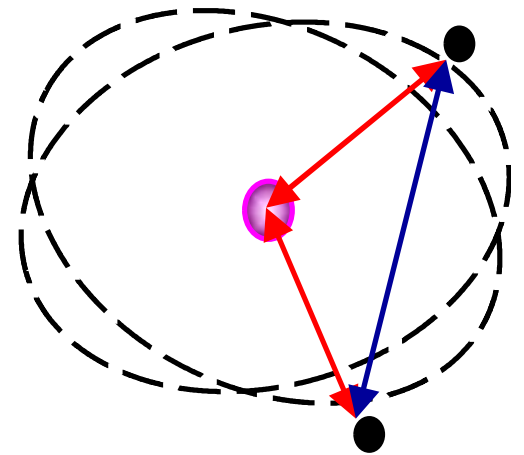
图 24.2 氦能级的标记

由同一电子组态所形成的三重态和单重态中，三重态的能级总低于单重态的能级。??

价电子间的相互作用

- 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）
- 不考虑自旋/轨道耦合，Hamiltonian量为

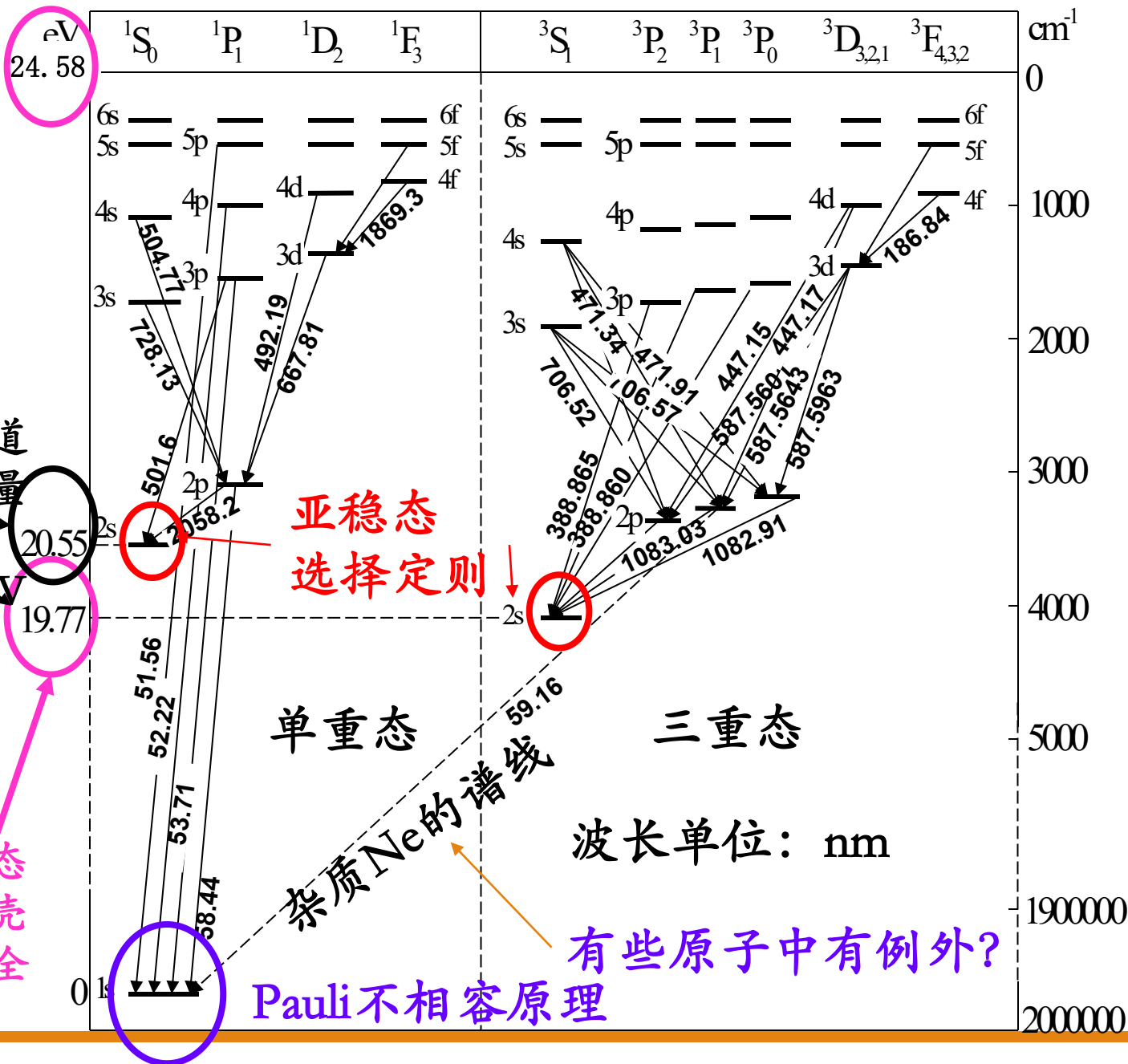
$$H = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m_e} + \sum_{i=1}^n \left(-\frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$



第一个电子的电离能很高（可推得，电子间排斥能 $\sim 30\text{eV}$ ，全屏蔽 $\sim 41\text{eV}$ ）

相同主量子数和轨道量子数，单态能量更高。
此处，相差 $\sim 0.8\text{eV}$ (Pauli P)

第一激发态与基态能级差很大，同壳层电子屏蔽不完全



氦原子双电子间库仑排斥能的估算

忽略电子之间的排斥力:

氦的电荷为2，第一能级的能量是氢原子的4倍， 54.4eV

实际上，第二个电子的电离能量为 24.58eV

由此可见，电子间的库仑排斥能为 $54.4 - 24.58 \sim 30\text{eV}$

若全部屏蔽，电离能 13.6eV ，库仑排斥能 $54.4 - 13.6 \approx 40.8\text{eV}$

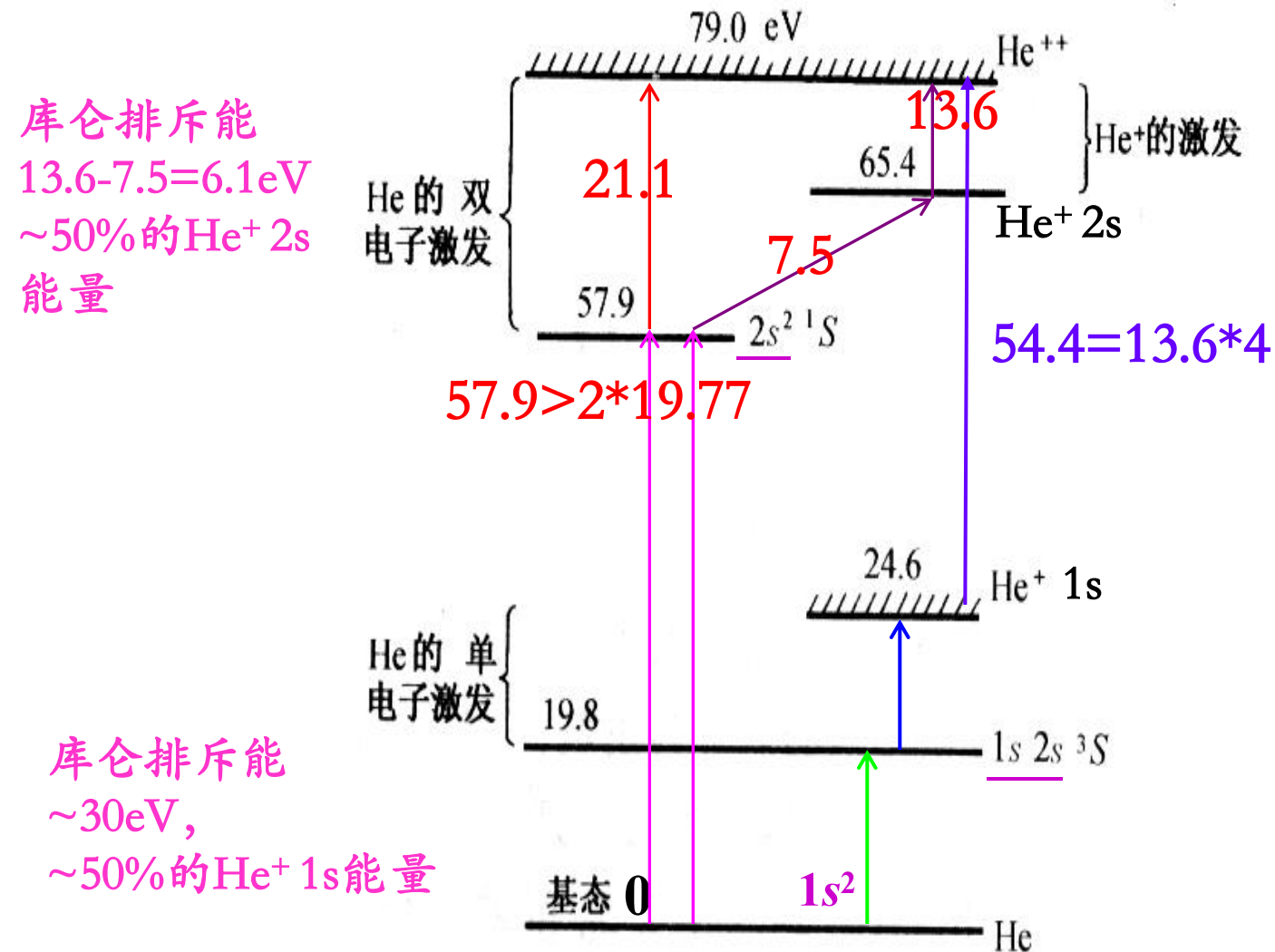
第二个电子的电离能与第一激发态的能量差

$$24.58 - 19.77 = 4.81\text{eV} \text{ (三重态)}$$

$$24.58 - 20.55 = 4.03\text{eV} \text{ (单态)}$$

与氢原子第一激发态的 3.4eV 相近，第一个电子提供 $-e$ 的屏蔽

氦原子的双电子激发



1S	1P	1D	3S	3P	3D
$\overline{1s, 3s}$	$\overline{1s, 3p}$	$\overline{1s, 3d}$	$\overline{1s, 3s}$	$\overline{1s, 3p}$	$\overline{1s, 3d}$
$\overline{1s, 2s}$	$\overline{1s, 2p}$		$\overline{1s, 2s}$	$\overline{1s, 2p}$	
$(1s)^2$					

二价元素

- 一种电子态对应于多种原子态。不仅氢的能级和光谱有上述特点，元素周期表中第二族元素的光谱都与氢有相同的线系结构。

原子实+2个
价电子。

$$\text{He: } Z=2$$

$$\text{Be: } Z=4=2\times 1^2+2$$

$$\text{Mg: } Z=12=2\times(1^2+2^2)+2$$

$$\text{Ca: } Z=20=2\times(1^2+2^2+2^2)+2$$

$$\text{Sr: } Z=38=2\times(1^2+2^2+3^2+2^2)+2$$

$$\text{Ba: } Z=56=2\times(1^2+2^2+3^2+3^2+2^2)+2$$

$$\text{Ra: } Z=88=2\times(1^2+2^2+3^2+4^2+3^2+2^2)+2$$

Be(4)、Mg(12)、Ca(20)、Sr(38)、
Ba(56)、Ra(88)、Zn(30)、Cd(48)、Hg(80)

由此可见，能级和光谱的形成都是二个价
电子各种相互作用引起的。

多电子原子的薛定谔方程

多电子原子的薛定谔方程

多电子原子的势能可以写为：
(忽略磁力!)

电子-电子之间排斥导致的势能

$$U = -\sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

N个电子感受到的原子核
的库仑吸引而产生的势能

多电子原子的薛定谔方程：

能量

$$\left(\sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

N个电子的波函数

N个电子的动能算符

多电子原子的薛定谔方程没有解析解!

讨论:忽略电子-电子之间的排斥

试计算氦原子基态的能量。如果已知氦原子电离能的实验值为24.6eV，而氦离子的电离能为54.4eV，试讨论“忽略电子-电子之间的排斥”近似的好坏。

解: 如果忽略电子-电子之间的库仑排斥能，
氦原子的薛定谔方程可以写为：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right) \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

分离变量： $\psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1) \cdot \psi(\vec{r}_2)$

可得：

$$\begin{cases} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right) \psi(\vec{r}_1) = E_1 \psi(\vec{r}_1) \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right) \psi(\vec{r}_2) = E_2 \psi(\vec{r}_2) \end{cases}$$

讨论:忽略电子-电子之间的排斥

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，引入了 $108.8 - 79 = 29.8 eV$ 的差别。
而 $29.8 eV$ 和 $79 eV$ 相比，几乎占了氦原子总能量的38%。

忽略电子-电子之间相互作用并不是一个好的近似！

中心势近似（不忽略电子之间的排斥）

多电子原子中的每一个电子，都在原子核和其它电子所产生的平均势场中运动，而且认为其它电子所产生的平均势场是中心势，只与该电子与原子核之间的距离有关，与方向无关，也即可以写为 $u_i(r_i)$ 的形式。

中心势近似下的薛定谔方程：

$$\left(\sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_i u_i(r_i) \right) \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

可以分离变量求解！

剩余静电势（非中心势）：

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i u_i(r_i)$$

中心势近似下的薛定谔方法解

分离变量后，单电子的薛定谔方程：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + u_i(r_i) \right) \psi_i(\vec{r}_i) = E_i \psi_i(\vec{r}_i)$$

角向解与氢原子的完全相同，径向有差别。可得三个量子数：

$$(n_i, l_i, m_{l_i})$$

能量为：

$$E = \sum_i E_{n_i, l_i}$$

波函数为：

$$\psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \cdots \psi_N(\vec{r}_N)$$

两个电子的耦合

电子组态

定义： 处于一定状态的若干个（价）电子的组合。

2. 电子组态的表示

单个电子： nl

氮原子基态： $1s1s$

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： $3s3p$

对于氮，两个电子的主量子数 n 都大于1，构成高激发态，实验上不容易观测，它需要很高的能量激发。

电子组态与能级的对应

电子组态一般表示为 $n_1l_1n_2l_2$ ；组态的**主量子数**和**角量子数**不同，会**引起能量的差异**，比如 $1s1s$ 与 $1s2s$ 对应的能量不同； $1s2s$ 与 $1s2p$ 对应的能量也不同。

一般来说，**主量子数**不同，引起的**能量差异会更大**，**主量子数**相同，**角量子数**不同，引起的**能量差异相对较小**。

同一电子组态可以有**多种不同的能量**，即一种电子组态可以与多种原子态相对应。我们知道，一种原子态和能级图上一个实实在在的能级相对应。

碱金属与二价元素的电子组态

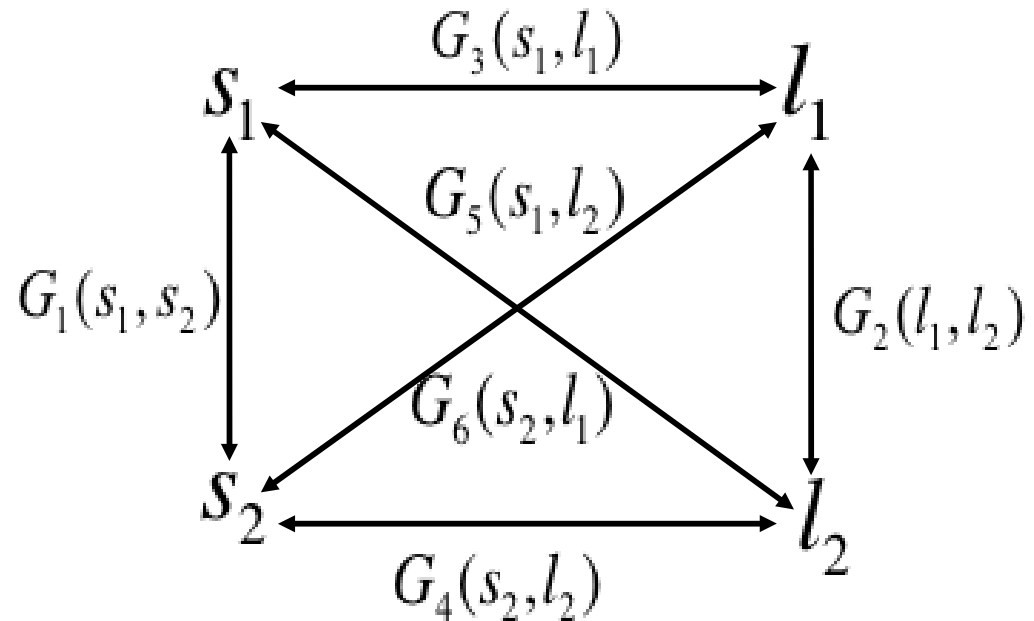
- 对碱金属原子，如果不考虑自旋，则电子态和原子态是一一对应的，通常用 nl 表示电子态，也表示原子态；如果考虑自旋，则由于电子的**自旋轨道耦合**，使得一种电子态 nl （即原子态）可以对应于两种原子态 n^2L_{j1}, n^2L_{j2} ;
- 在氦的第二族元素中，考虑自旋后，在一种电子组态 $n_1l_1n_2l_2$ 中，两个价电子分别有各自的轨道和自旋运动，因此存在着多种相互作用，使得系统具有的能量可以有許多不同的可能值。而每一种能量的可能值都与一种原子态，即一个能级相对应。我们说，这些原子态便是该电子组态可能的原子态。

电子组态构成原子态的途径

两个电子的耦合方式

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

四种运动之间有
六种相互作用：

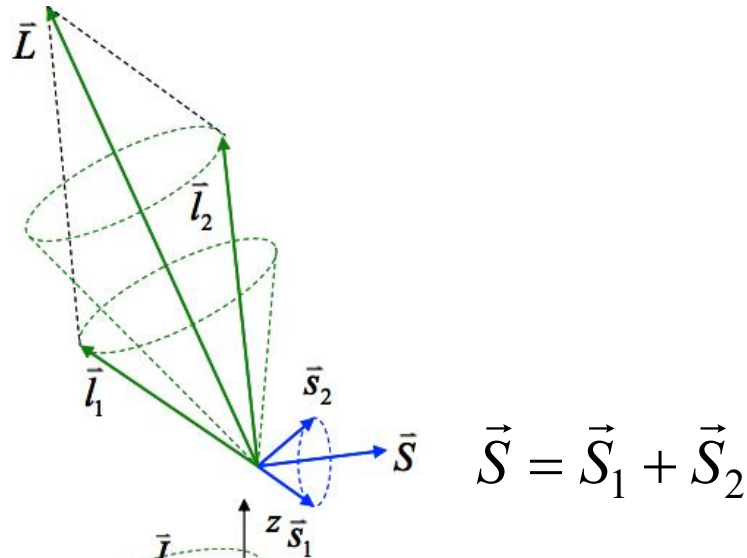


一般来说, $G_5(l_1, s_2)$ 、 $G_6(l_2, s_1)$ 比较弱, 可以忽略
当 $G_1(s_1, s_2)$ 、 $G_2(l_1, l_2) \gg G_3(l_1, s_1)$ 、 $G_4(l_2, s_2)$ 时,

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \quad \vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2 \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \Rightarrow \text{L-S耦合}$$

L-S耦合 — Russell-Saunders 耦合

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

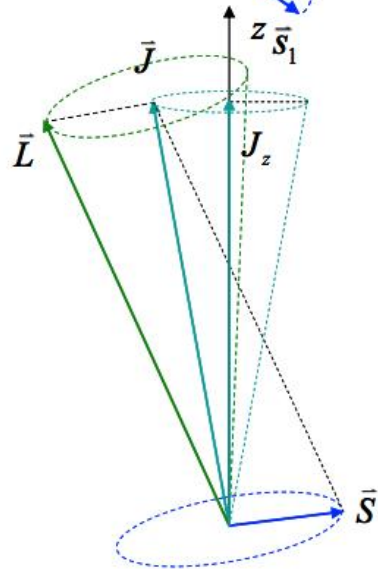


推广到多电子系统:

L-S耦合:

$$(s_1 s_2 \dots) (l_1 l_2 \dots) = (S, L) = J$$

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



两电子总自旋，总轨道和总角动量的计算

总自旋: $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$

其中: $S_1 = \sqrt{s_1(s_1 + 1)}\hbar \quad (s_1 = \frac{1}{2})$

$$S_2 = \sqrt{s_2(s_2 + 1)}\hbar \quad (s_2 = \frac{1}{2})$$

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

且 $S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2| = 1, 0$

故总自旋的可能值为: $S = \sqrt{2}\hbar, 0$ 。

总轨道: $\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$ 其中: $L_1 = \sqrt{l_1(l_1 + 1)}\hbar, L_2 = \sqrt{l_2(l_2 + 1)}\hbar$

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

两电子原子态及其状态符号

上面我们得到了整个原子的各种角动量(L, S, J); 从而得到各种不同的原子态, 我们可以一般性地把原子态表示为: $(n_1 l_1 n_2 l_2)^{2s+1} L_j$

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

其中 $(n_1 l_1 n_2 l_2)$ 分别是两个价电子的主量子数和角量子数。

$$s = 0, 1$$

$$l = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \cdots, |l_1 - l_2|$$

$$j = l + s, l + s - 1, \cdots, |l - s|$$

当 $l_1 > l_2$ 时, 共 $2l_2 + 1$ 个

当 $l_1 < l_2$ 时, 共 $2l_1 + 1$ 个

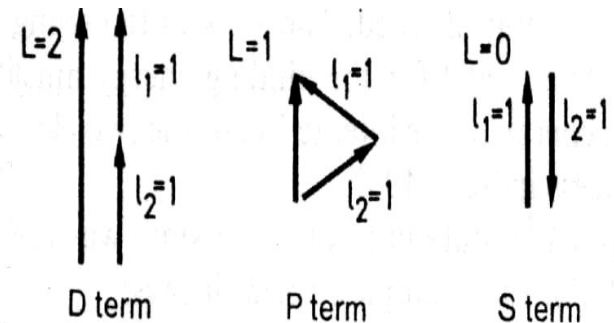
两个角动量耦合的一般法则

两个角动量的相互作用实质上是磁作用，最后会形成一个由总角动量决定的磁场。在此磁场中，角动量的取向是量子化的。所以，在磁场方向的角动量分量可直接相加。

以 $l_1=1$ 和 $l_2=1$ 的两个电子为例

$$\begin{pmatrix} m_{l_1} \\ 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} m_{l_2} \\ 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{array}{c|c|c} m_l & & \\ \hline 2 & 1 & 0 \\ \hline 1 & 0 & -1 \\ \hline 0 & -1 & -2 \end{array}$$

即 $l=0$ 的投影
即 $l=1$ 的投影
即 $l=2$ 的投影



L 共 $2l_1+1$ 或 $2l_2+1$ 个量子数

$l_1=1, l_2=2$ 的两个角动量的合成

$m_{l_1} \backslash m_{l_2}$	-2	-1	0	+1	+2
-1	-3	-2	-1	0	+1
0	-2	-1	0	+1	+2
+1	-1	0	+1	+2	+3

m_{l1} 、 m_{l2} 、 M_L 为对应 l_1 、 l_2 和 L 的磁量子数， M_L 可由 m_{l1} 和 m_{l2} 直接相加得到 $M_L = m_{l1} + m_{l2}$

最后 M_L 的取值有15种情况， L 如何取值呢？

M_L 的取值受 L 限制，为 $M_L = -L, -L+1, \dots, +L$ ，共有 $2L+1$ 个。

L 的取值也是由 L 和 M_L 之间的关系决定，即 $2L+1$ 个 M_L 值确定一个 L ，而且 $M_L = -L, -L+1, \dots, +L$ 。

$$L = l_1 + l_2, \quad l_1 + l_2 - 1, \quad \dots, \quad |l_1 - l_2| \quad \text{这里是 } L=1, 2, 3$$

L - S 耦合例题

试说明2p3d电子的 LS 耦合过程，并给出相应的原子态符号

解：

$$\left. \begin{matrix} l_1 = 1 \\ l_2 = 2 \end{matrix} \right\} \Rightarrow L = 3, 2, 1$$

$$\left. \begin{matrix} s_1 = 1/2 \\ s_2 = 1/2 \end{matrix} \right\} \Rightarrow S = 1, 0$$

$$|\bar{L}| = (2\sqrt{3}, \sqrt{6}, \sqrt{2})\hbar$$

$$|\bar{S}| = (\sqrt{2}, 0)\hbar$$

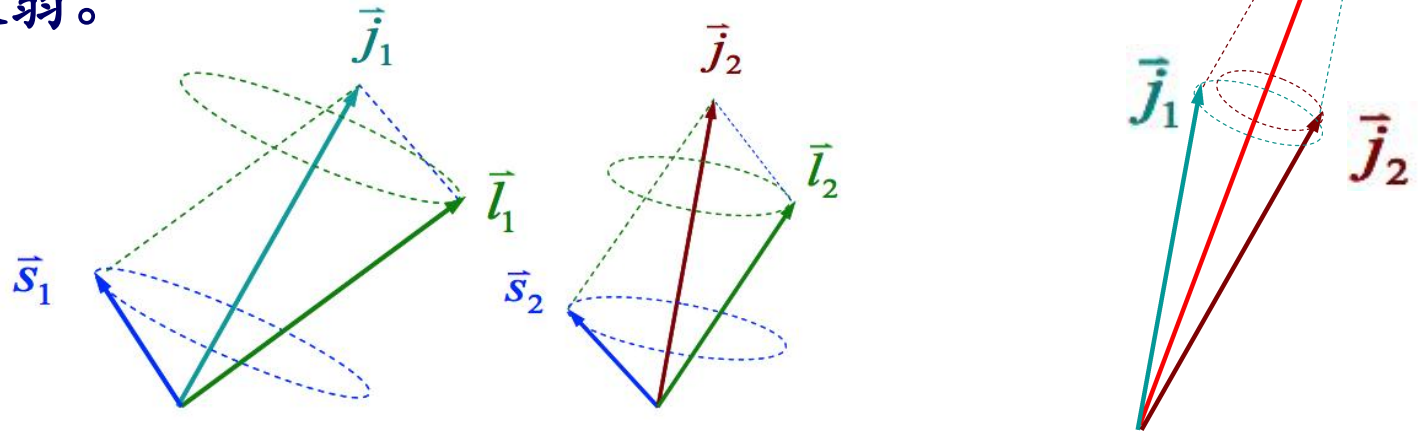
S	0			1								
L	3	2	1	3			2			1		
J	3	2	1	4	3	2	3			2	1	0
能级数	1	1	1	3			3			3		
原子态符号	1F_3	1D_2	1P_1	3F_4	3F_3	3F_2	3D_3	3D_2	3D_1	3P_2	3P_1	3P_0
状态个数	7	5	3	9	7	5	7	5	3	5	3	1

上节课回顾

- He原子能级特征
- 多电子原子薛定谔方程
- 电子组态和原子态
- L-S耦合

j - j 耦合

当 $G_1(s_1, s_2)$ 、 $G_2(l_1, l_2) \ll G_3(l_1, s_1)$ 、 $G_4(l_2, s_2)$ 时，
电子的 s - l 耦合作用较强，不同电子之间的耦合作用比较弱。



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：

$$(s_1 l_1)(s_2 l_2)(s_3 l_3) \cdots = (j_1 j_2 j_3 \cdots) = \vec{J}$$

两个价电子的*j-j*耦合

设两个价电子的轨道和自旋运动分别是 $l_1, s_1; l_2, s_2$

$$(\vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i) \text{ 其中 } j_i = l_i + \frac{1}{2}, l_i - \frac{1}{2}$$

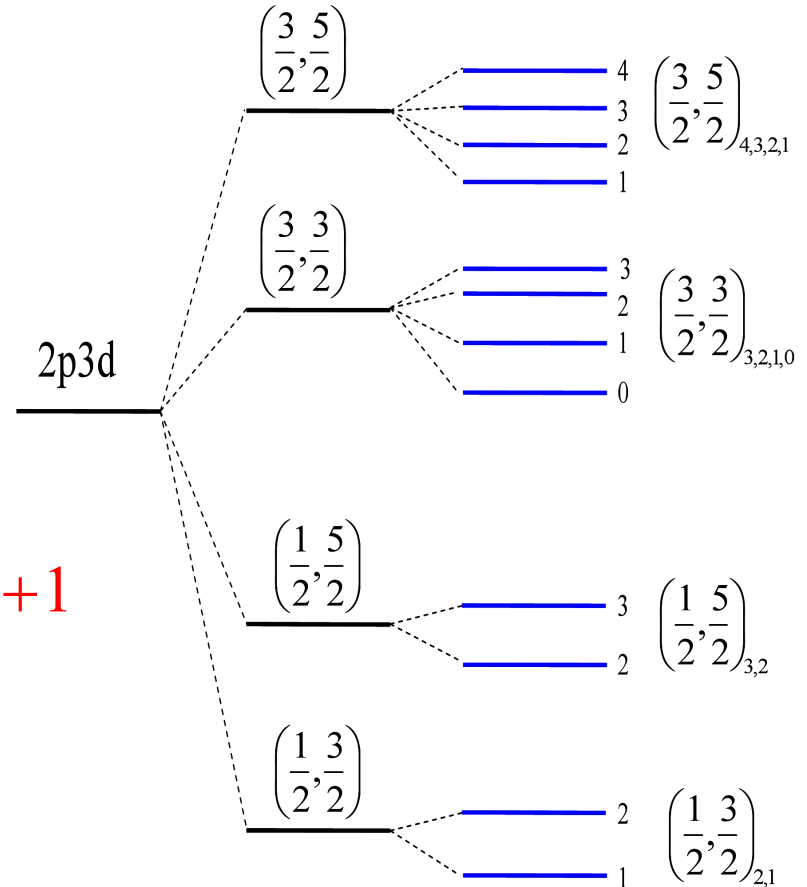
(当 $l = 0$ 时, 只有前一项)

再由 $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$ 得 $J = \sqrt{j(j+1)}\hbar$

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

一般来说, 有*j*的个数为 $2 \min |j_1, j_2| + 1$

最后的原子态表示为: $(j_1, j_2)_j$



两个价电子的*j-j*耦合举例

试给出2p3d的*j-j*耦合情况

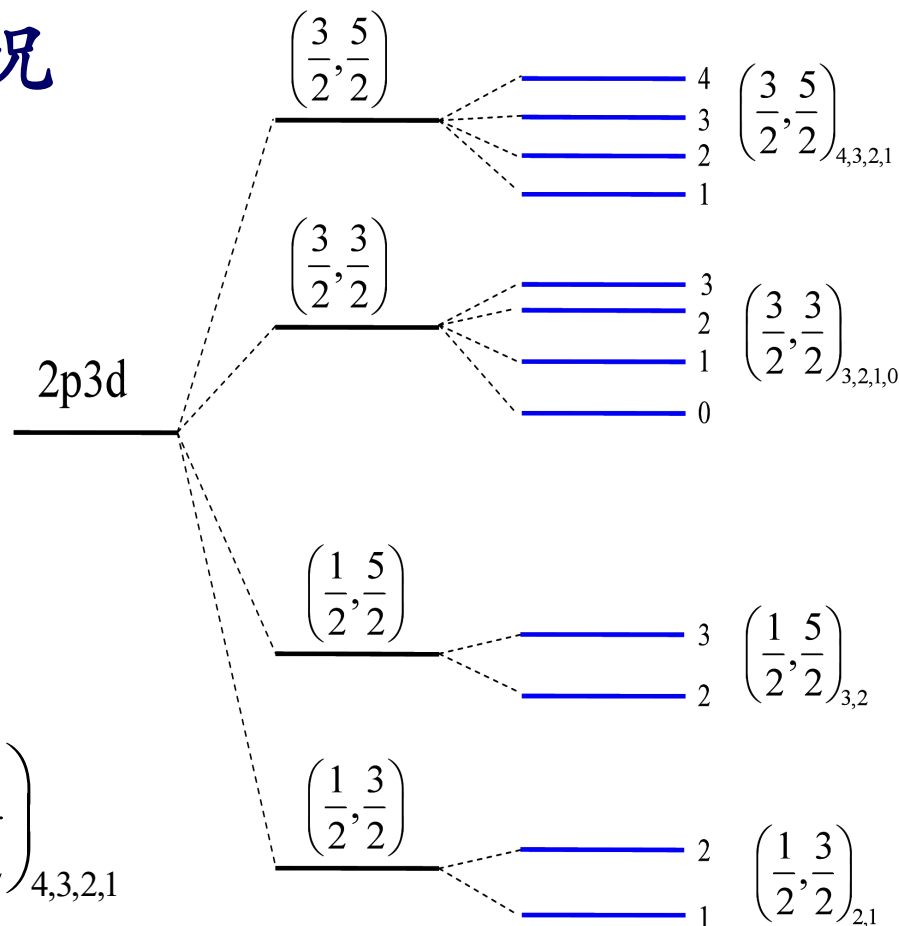
解：

对2p电子，自旋-轨道相互作用耦合给出： $j_1=1/2$ 和 $3/2$

对3d电子，自旋-轨道相互作用耦合给出： $j_2=3/2$ 和 $5/2$

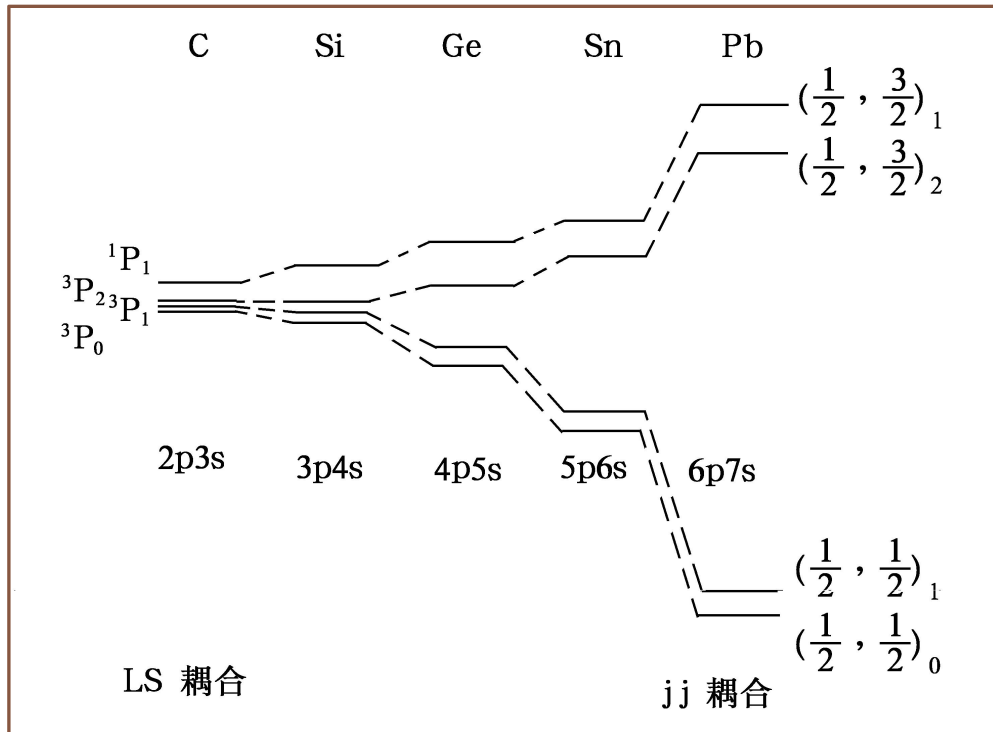
*j-j*耦合有：

$$\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right)_{2,1} \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{5}{2}\right)_{3,2} \quad \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_{3,2,1,0} \quad \left(\frac{3}{2}, \frac{5}{2}\right)_{4,3,2,1}$$



L - S 耦合与 j - j 耦合的关系

- 元素周期表中，有些原子取 L - S 耦合方式，而另一些原子取 j - j 耦合方式，还有的原子介于两者之间；
- 同一电子组态，在 L - S 耦合和 j - j 耦合中，形成的原子态数目是相同的。



碳族元素从 L - S 耦合到 jj 耦合的次序

由元素组态的能级实际情况可判断原子态属哪种耦合。

j - j 耦合一般出现在某些高激发态和较重的原子中

选择定则

L - S 耦合的辐射跃迁选择定则：

$$\Delta S = 0$$

电偶极跃迁定则：因为电子自旋不参加这样的跃迁作用，故 $\Delta \underline{m_s} = 0$ 。即不改变自旋状态

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

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

- 同时要求跃迁只能发生在不同宇称的状态间。

$$\Delta \ell = \pm 1 \text{ (not zero)}$$

$$\Delta m_\ell = 0, \pm 1$$

j - j 耦合的辐射跃迁选择定则：

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

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

- 同时要求跃迁只能发生在不同宇称的状态间。

He原子能级的形成

氦原子两个电子的
耦合是LS耦合

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{S}_1 + \vec{S}_2 = \vec{S} \\ \vec{L}_1 + \vec{L}_2 = \vec{L} \end{array} \right. \Rightarrow \vec{L} + \vec{S} = \vec{J}$$

$$s_1 = \frac{1}{2} \quad s_2 = \frac{1}{2} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} S = 0 \\ S = 1 \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} {}^{2S+1}L_J = {}^1L_J \quad \text{单重态} \\ {}^{2S+1}L_J = {}^3L_J \quad \text{三重态} \end{array} \right.$$

例 氦原子

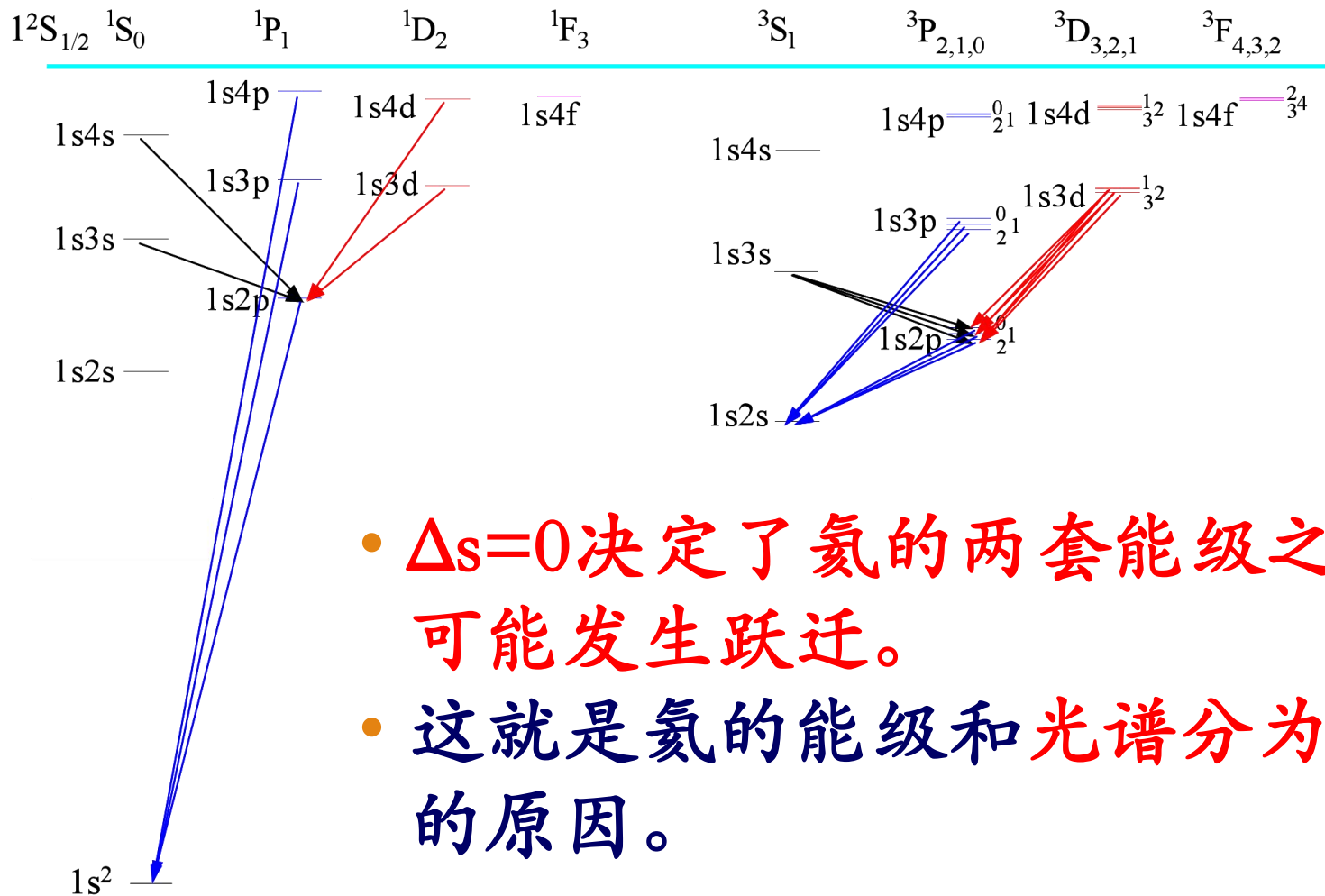
LS耦合

$$\left\{ \begin{array}{l} {}^1S_0 \quad \text{单重态} \\ {}^3S_1 \quad \text{三重态} \end{array} \right.$$

LS耦合

$$\left\{ \begin{array}{l} {}^1S_0 \quad {}^1P_1 \quad {}^1D_2 \quad \text{单重态} \\ {}^3S_1 \quad {}^3P_{2,1,0} \quad {}^3D_{3,2,1} \quad \text{三重态} \end{array} \right.$$

He原子能级的形成



- $\Delta s=0$ 决定了氦的两套能级之间不可能发生跃迁。
- 这就是氦的能级和光谱分为两套的原因。

He原子能级结构

两个亚稳态：

$(1s2s)^1S_0$ 和 $(1s2s)^3S_1$

电离能和第一激发电势**很大**

在三层结构中没有 $(1s1s)^3S_1$ 对应的能级 (?)

三重态能级低于相应的单重态能级

倒序排列：

$^3P_0 > ^3P_1 > ^3P_2$

碱土族原子光谱的实验规律和能级

类似的双电子系统：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。

实验发现，碱土族元素原子与氦原子的能级和光谱结构相仿，光谱都有两套线系。如镁Mg(外层电子 $n=3$)有两套结构：

单层： $S=0$ ，重数为1；三层： $S=1$ ，重数为3；

两个亚稳态：

3^3P_0 和 3^3P_2

两套能级间一般不发生跃迁，但
 3^3P_1 可以跃迁到 3^1S_0 ，故非亚稳态

电离能和第一激发电势不大

在三层结构中没有 $(3s^2) 3S_1$ 对应的能级 (?)

三重态能级低于相应的单重态能级

正序排列：

$3P_2 > 3P_1 > 3P_0$

能级的形成？

He和Mg原子顺序的差别

注意镁的 3P 三能级的次序是正的, 间隔亦符合朗德定则, 而氦的 3P 的次序是倒的, 而且间隔也同朗德定则不符. 海森伯曾研究过这问题, 指出氦的这个情况是由于 s 电子的自旋同 p 电子的轨道运动的相互作用的强度同 p 电子本身的自旋-轨道作用强度有相仿的数量级的缘故, 这里不象一般的情况, G_3 不能忽略.



褚圣麟 原子物理