第五章 多电子原子

5.1 H_e原子的两个电子处在 2p3d 电子组态。问可能组成哪几种原子态?用原子态的符号表示之。已知电子间是 LS 耦合。

解：因为$l_1=1,l_2=2,s_1=s_2=\frac{1}{2}$，按 LS 耦合方案有：

$$S=s_1+s_2,s_1-s_2;\qquad L=l_1+l_2,l_1+l_2-1,\ldots,|l_1-l_2|,$$

$$\therefore S=0,1;\qquad L=3,2,1$$

所以可以有如下 12 个组态：

$$L=1,S=0,\ {}^1P_1\qquad L=1,S=1,\ {}^3P_{0,1,2}$$

$$L=2,S=0,\ {}^1D_2\qquad L=2,S=1,\ {}^3D_{1,2,3}$$

$$L=3,S=0,\ {}^1F_3\qquad L=3,S=1,\ {}^3F_{2,3,4}$$

5.2 已知H_e原子的两个电子被分别激发到 2p 和 3d 轨道，器所构成的原子态为${}^3D$，问这两电子的轨道角动量p_{l1}与p_{l2}之间的夹角，自旋角动量p_{s1}与p_{s2}之间的夹角分别为多少？

解：（1）已知原子态为${}^3D$，电子组态为 2p3d，$\therefore L=2,S=1,l_1=1,l_2=2$

因此，

$$p_{l1}=\sqrt{l_1(l_1+1)}\frac{h}{2\pi}=\sqrt{2}\hbar\qquad p_{l2}=\sqrt{l_2(l_2+1)}\hbar=\sqrt{6}\hbar$$

$$P_L=\sqrt{L(L+1)}\hbar=\sqrt{6}\hbar\qquad P_L{}^2=p_{l1}{}^2+p_{l2}{}^2+2p_{l1}p_{l2}\cos\theta_L$$

$$\therefore\cos\theta_L=(P_L{}^2-p_{l1}{}^2-p_{l2}{}^2)/2p_{l1}p_{l2}=-\frac{1}{2\sqrt{3}}\qquad\Rightarrow\quad\theta_L=106^o46'$$

（2）$\because s_1=s_2=\frac{1}{2}\ \ \therefore p_1=p_2=\sqrt{s(s+1)}h=\frac{\sqrt{3}}{2}h\qquad P_S=\sqrt{S(S+1)}h=\sqrt{2}h$

而 $$P_S{}^2=p_{s1}{}^2+p_{s2}{}^2+2p_{s1}p_{s2}\cos\theta_s$$

$$\therefore\cos\theta_s=(P_S{}^2-p_{s1}{}^2-p_{s2}{}^2)/2p_{s1}p_{s2}=\frac{1}{3}\qquad\Rightarrow\quad\theta_S=70^o32'$$

5.3 锌原子（Z=30）的最外层电子有两个，基态时的组态是 4s4s。当其中有一个被激发，考虑两种情况：（1）那电子被激发到 5s 态；（2）它被激发到 4p 态。试求出 LS 耦合情况下这两种电子组态分别组成的原子状态。画出相应的能级图。

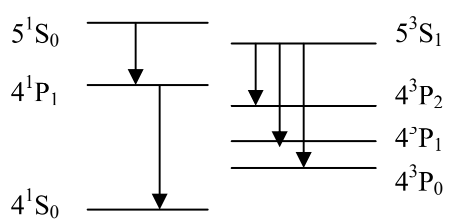
从（1）和（2）情况形成的激发态向低能级跃迁分别发生几种光谱跃迁？

解：（1）组态为 4s5s 时 $l_1 = l_2 = 0, s_1 = s_2 = \dfrac{1}{2}$， $\therefore L = 0, S = 0,1$

$S = 0$时，$J = L = 0$,单重态$^1S_0$　　　$S = 1$时;$J = 1$,三重态$^3S_1$

根据洪特定则可画出相应的能级图，由选择定则能够判断出能级间可以发生的 5 种跃迁：

$$5^1S_0 \to 4^1P_1, 5^3S_1 \to 4^3P_0;$$
$$5^3S_1 \to 4^3P_1; 5^3S_1 \to 4^3P_2$$
$$4^1P_1 \to 4^1S_0$$



所以有 5 条光谱线。

（2）外层两个电子组态为 4s4p 时：

$$l_1 = 0, l_2 = 1, s_1 = s_2 = \frac{1}{2}，\ \therefore L = 1, S = 0,1$$

$S = 0$时，$J = L = 1$,单重态$^1P_1$　　　$S = 1$时;$J = 2,1,0$,三重态$^3P_{2,1,0}$

根据洪特定则可以画出能级图，根据选择定则可以看出，只能产生一种跃迁，$4^1P_1 \to 4^1S_0$，因此只有一条光谱线。

5.4 试以两个价电子$l_1 = 2$和$l_2 = 3$为例说明,不论是 LS 耦合还是 jj 耦合都给出同样数目的可能状态。

证明:(1)LS 耦合情形

$$S = 0,1; \qquad L = 5,4,3,2,1,$$

$S = 0$时;$J = L$， 5 个 L 值分别得出 5 个 J 值,即 5 个单重态.

$S = 1$时;$J = L+1, L, L-1$; 5 个 L 值共有 15 个原子态。

因此，LS 耦合时共有 20 个可能的状态。

（2）jj 耦合情形

$$j_1 = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}; \qquad j_2 = \frac{7}{2}, \frac{5}{2}$$

$$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2, \ldots |j_1 - j_2|$$

将每个 j_1、j_2合成 J 得：

$$j_1 = \frac{5}{2}, j_2 = \frac{7}{2}, \qquad \Rightarrow J = 6,5,4,3,2,1$$

$$j_1 = \frac{3}{2}, j_2 = \frac{7}{2}, \qquad \Rightarrow J = 5,4,3,2$$

$$j_1 = \frac{5}{2}, j_2 = \frac{5}{2}, \qquad \Rightarrow J = 5,4,3,2,1,0$$

$$j_1=\frac{3}{2}, j_2=\frac{5}{2}, \qquad \Rightarrow J=4,3,2,1$$

因此，jj 耦合时也有 20 个可能的状态。
所以，对于一个给定的电子组态无论是 LS 耦合还是 jj 耦合，都会给出同样数目的可能状态。

5.5 利用 LS 耦合、泡利原理和洪特定责来确定碳 Z=6、氮 Z=7 的原子基态。

解:（1） 碳Z = 6 基态时的电子排布式为：$1s^22s^22p^2$，价电子组态为 2p2p，二者为同科电子。两个电子的轨道角动量量子数$l_1 = l_2 = 1$，自旋量子数 $s_1 = s_2 = 1/2$
总轨道角动量量子数 $L = l_1 + l_2,\ l_1 + l_2 - 1,\ \cdots\cdots\ |l_1 - l_2| = 2，1，0$
总自旋角动量量子数 $S = s_1 + s_2,\ s_1 + s_2 - 1,\ \cdots\cdots\ |s_1 - s_2| = 1，0$
各相应磁量子数的取值集合分别为：
$m_{l1}，m_{l2} = 1,\ 0,\ -1$；$m_{s1}，m_{s2} = 1/2,\ -1/2$
$M_L = 2，1，0，-1，-2$；　$M_S = 1，0，-1$
满足泡利原理的各微观态 $(m_{l1}，m_{s1})(m_{l2}，m_{s2})$ 列于下表(根据表格对称性只列出 1/4 角)

M_L　　M_S	1	0
2		(1, +) (1, −)
1	(1, +) (0, +)	(1, +) (0, −) (1, −) (0, +)
0	(1, +) (−1, +)	(1, +) (−1, −) (1, −) (−1, +) (0, +) (0, −)

首先挑出轨道量子数L取值最大的微观态。这样态的磁量子数 M_L 最大，这时该最大值为 1。并给出对应的M_S取值。如下：

$M_L = 2,\ 1, 0, -1,\ -2$
$M_S = 0, 0, 0, 0, 0,\ 0$

分量（即磁量子数）具有这样特点的轨道角动量和自旋角动量为：L=2；S=0。原子态为 $^1D_2$ 。
在余下的状态中，挑出轨道量子数 L 取值最大的微观态，如下：

$M_L = 1,\ 0,\ -1$
$M_S = 1,\ 1,\ 1$
$0,\ 0,\ 0$
$-1, -1, -1$

因此 L = 1， S = 1。对应原子态为：$^3P_{2,1,0}$
继续重复上述过程：$M_L = 0$　 $M_S = 0$　 对应 L = 0，S=0；原子态为 $^1S_0$
因此 2p2p 电子组态可LS耦合出的原子态有：$^1D_2$、$^3P_{0,1,2}$、$^1S_0$
其中$^3P_{0,1,2}$各态重数最高，根据Hund定则，基态必然是$^3P_{0,1,2}$中某个态。P支壳层最多可容纳 6 个电子，对于碳而言，两个价电子占据该壳层且小于半满，各多重态能级呈现正常次序。因此，**碳Z=6 原子的基态为 $^3P_0$**。

（2）氮Z = 7 基态时的电子排布式为：$1s^22s^22p^3$，价电子组态为 2p2p2p，为三个同科电子。

两个电子的轨道角动量量子数$l_1 = l_2 = l_3 =1$，自旋量子数 $s_1 = s_2 = s_3 = 1/2$
前两个电子的总轨道角动量量子数 $L_P = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \cdots\cdots |l_1 - l_2| = 2, 1, 0$
前两个电子的总自旋角动量量子数 $S_P = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \cdots\cdots |s_1 - s_2| = 1, 0$
考虑第三个电子后总轨道角动量量子数 $L = L_P + l_3, L_P + l_3 - 1, \cdots\cdots |L_P - l_3| = 3, 2, 1, 0$
总轨道角动量量子数 $S = S_P + s_3, S_P + s_3 - 1, \cdots\cdots |S_P - s_3| = 3/2, 1/2$
各相应磁量子数的取值集合分别为：
$m_{l1}, m_{l2}, m_{l3} = 1, 0, -1$；$m_{s1}, m_{s2}, m_{s2} = 1/2, -1/2$
$M_L = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$；　$M_S = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$
满足 Pauli 原理的各微观态 $(m_{l1}, m_{s1})(m_{l2}, m_{s2})$ (m_{l3}, m_{s3}) 列于下表(根据表格对称性只列出 1/4 角)

	$M_S = 3/2$	$M_S = 1/2$
$M_L = 3$		
$M_L = 2$		(1, +) (1, −) (0, +)
$M_L = 1$		(1, +) (0, +) (0, −) (1, +) (1, −) (−1, +)
$M_L = 0$	(1, +) (0, +) (−1, +)	(1, +) (0, +) (−1, −) (1, +) (0, −) (−1, +) (1, −) (0, +) (−1, +)

首先挑出轨道量子数L取值最大的微观态。这样态的磁量子数 M_L 最大，这时该最大值为 2。并给出对应的M_S取值。如下：

$M_L =$	2,	1,	0,	−1,	−2
$M_S =$	1/2,	1/2,	1/2,	1/2,	1/2
	−1/2,	−1/2,	−1/2,	−1/2,	−1/2

分量（即磁量子数）具有这样特点的轨道角动量和自旋角动量为：L=2；S=1/2。原子态为 $^2D_{5/2,3/2}$
在余下的状态中，挑出轨道量子数 L 取值最大的微观态，如下：

$M_L =$	1,	0,	−1,
$M_S =$	1/2,	1/2,	1/2,
	−1/2,	−1/2,	−1/2,

这样的状态来源于 L = 1，S=1/2，对应原子态为 $^2P_{3/2,1/2}$。
继续在余下的状态中，挑出轨道量子数 L 取值最大的微观态，如下：

$M_L =$	0
$M_S =$	3/2
	1/2
	−1/2
	−3/2

这样的一组微观状态来源于 L = 0，S=3/2，对应原子态为 $^4S_{3/2}$。
因此p^3 电子组态形成的原子态有^2D、^2P、^4S
根据Hund定则，S值最大的能级最低。因此上述原子态中能级最低的为^4S 。即氮

原子的基态为$^4S_{3/2}$ 。
提示： 此题放在第七章更合理些！

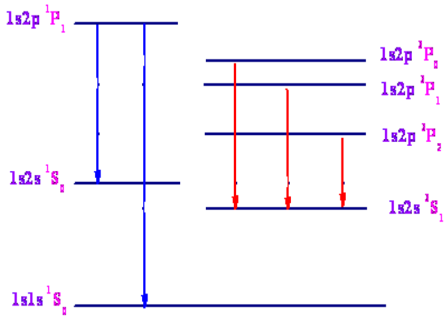
5.6 已知氦原子的一个电子被激发到 2p 轨道，而另一个电子还在 1s 轨道。试作出能级跃迁图来说明可能出现哪些光谱线跃迁？

解：$l_1 = 0, l_2 = 1, s_1 = s_2 = 1/2; S = 0,1; L = 1$

对于 $S = 0, J = L = 1$， 单态$^1P_1$

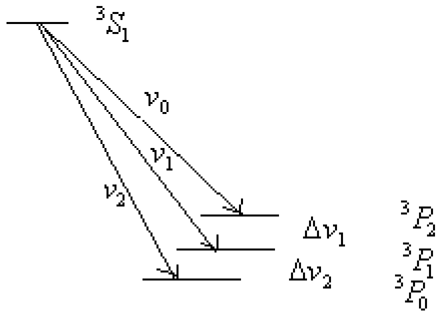
对于 $S = 1, J = 2,1,0$ ， 三重态$^3P_{2,1,0}$

根据选择定则，可能出现 5 条谱线，它们分别由下列跃迁产生：$2^1P_1 \to 1^1S_0$； $2^1P_1 \to 2^1S_0$
$2^3P_0 \to 2^3S_1$； $2^3P_1 \to 2^3S_1$； $2^3P_2 \to 2^3S_1$



5.7 *Ca* 原子的能级是单层和三重结构，三重结构中 J 的的能级高。其锐线系的三重线的频率 $\nu_2 > \nu_1 > \nu_0$，其频率间隔为 $\Delta\nu_1 = \nu_1 - \nu_0, \Delta\nu_2 = \nu_2 - \nu_1$。试求其频率间隔比值 $\dfrac{\Delta\nu_2}{\Delta\nu_1}$。

解：*Ca* 原子处基态时两个价电子的组态为 $4s4s$。*Ca* 的锐线系是电子由激发的 s 能级向 $4p$ 能级跃迁产生的光谱线。与氦的情况类似，对 $4s4p$ 组态可以形成$^1P_1$和$^3P_{2,1,0}$的原子态，也就是说对 L=1 可以有 4 个能级。电子由诸激发^3S 能级上跃迁到$^3P_{2,1,0}$能级上则产生锐线系三重线。



根据朗德间隔定则，在多重结构中能级的二相邻间隔 $\Delta\nu_1 = \nu_1 - \nu_0, \Delta\nu_2 = \nu_2 - \nu_1$ 同有关的 J 值中较大的那一个成正比，因此，

$\Delta\nu_1 \propto 2, \Delta\nu_2 \propto 1$， 所以 $\dfrac{\Delta\nu_2}{\Delta\nu_1} = \dfrac{1}{2}$。 $^3P_2$ $^3P_1$ $^3P_0$ $^3S_1$

5.8 *Pb* 原子基态的两个价电子都在 $6p$ 轨道。若其中一个价电子被激发到 $7s$ 轨道，而其价电子间相互作用属于 jj 耦合。问此时 *Pb* 原子可能有哪些状态？

解：激发后铅原子的电子组态是$6p7s$。$l_1=1, l_2=0; s_1=\frac{1}{2}, s_2=\frac{1}{2}$

$$\therefore j_1=\frac{3}{2},\frac{1}{2}; \qquad j_2=\frac{1}{2}$$

$$j_1=\frac{3}{2}, j_2=\frac{1}{2} \quad \Rightarrow J=2,1 \qquad j_1=\frac{1}{2}, j_2=\frac{1}{2} \quad \Rightarrow J=1,0$$

因此，激发后Pb原子可能有四种状态：

$$(\frac{3}{2},\frac{1}{2})_2, \quad (\frac{3}{2},\frac{1}{2})_1, \quad (\frac{1}{2},\frac{1}{2})_1, \quad (\frac{1}{2},\frac{1}{2})_0。$$

5. 9（杨福家教材 244 页习题 5-8） Be 原子基态电子组态是 2s2s。若其中一个电子被激发到 3p 态，按 LS 耦合可形成哪些原子态？从这些原子态向低能级跃迁时，可以产生哪些光谱线。画出相应的能级跃迁图。

解：容易导出LS耦合下 2s3p电子组态可生成的原子态有：$^1P1$ ；$^3P_{2,1,0}$
从这些原子态向下跃迁时，除向基态 2s2s 跃迁外，还可能会向 2s2p、2s3s 跃迁。

2s2s的原子态有 $^1S_0$;

2s2p的原子态有 $^1P1$ ；$^3P_{2,1,0}$

2s3s的原子态有 $^1S_0$ ；$^3S_1$

根据跃迁选择定则标出跃迁如下：