

第四章 氦原子和多电子原子

氦原子的光谱与能级

价电子的耦合

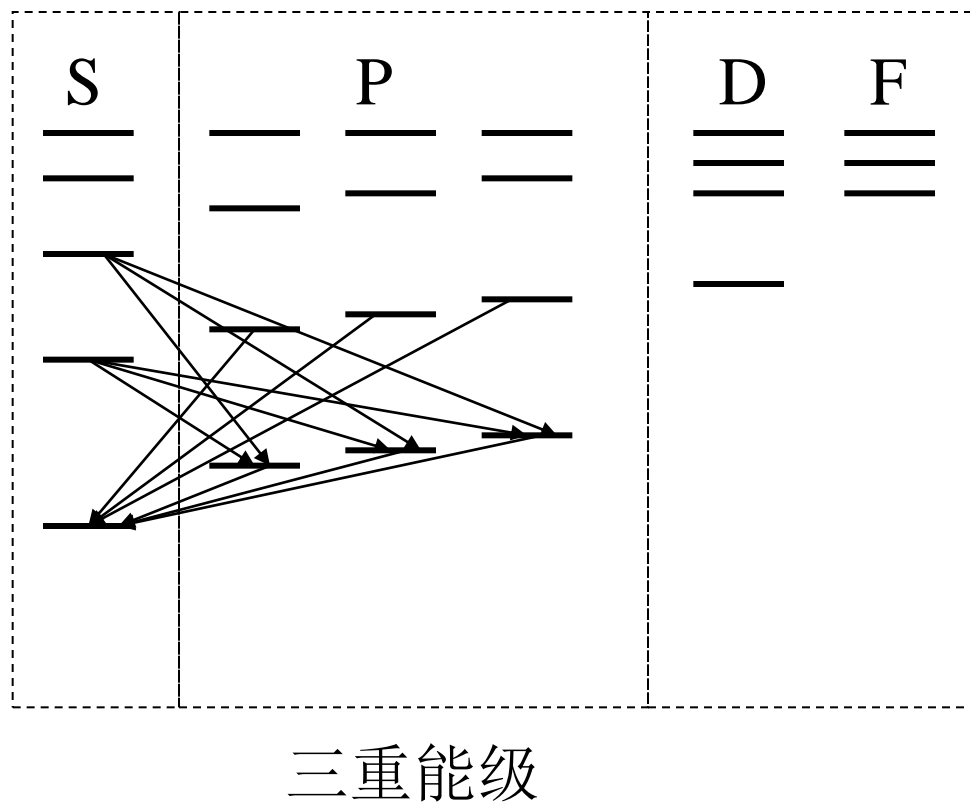
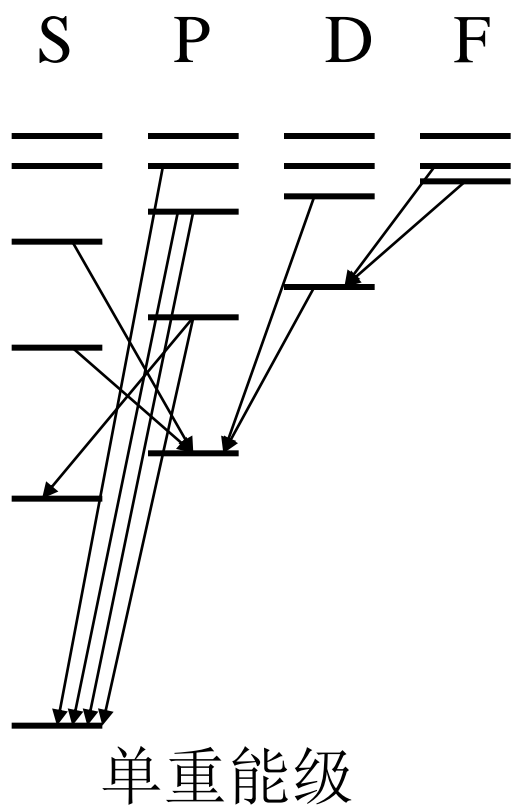
Pauli原理与Hund规则

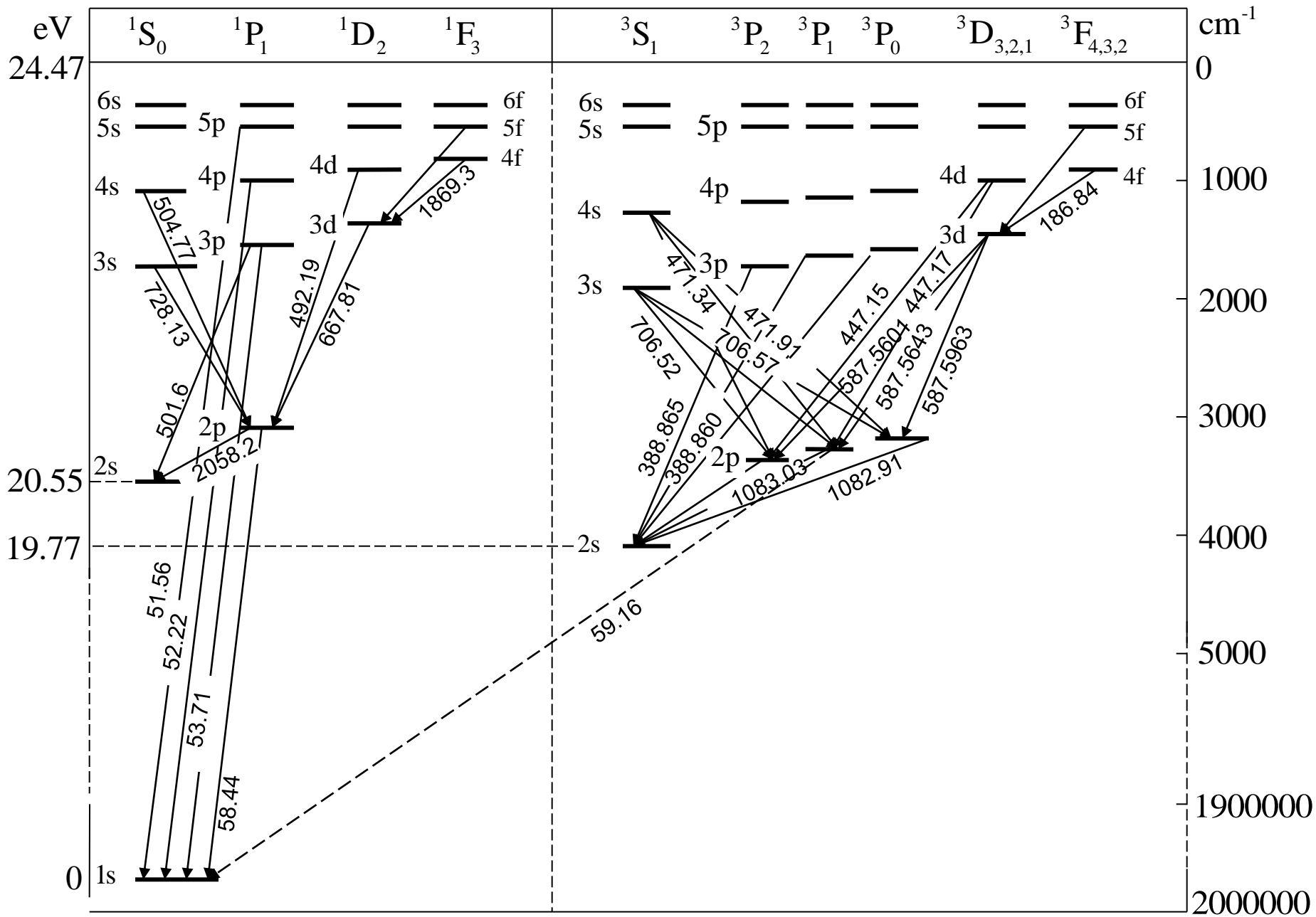
原子的壳层结构

§ 4.1 氦原子的光谱与能级

- 一、He原子：核外有两个电子
- 第二主族元素：有两个价电子
- 二、光谱特征
- 比较复杂，但有着与碱金属原子类似的光谱线系，S, P, D,
- 对光谱进行分析，发现每一个线系都有两套：分别是三线 and 单线的结构
- 起初认为有两种氦：正氦（三重态），仲氦（单重态）

- 三、能级特征
- 从光谱的规律，可以推断有两套能级，其中第一套是单层的结构，第二套是三层的结构

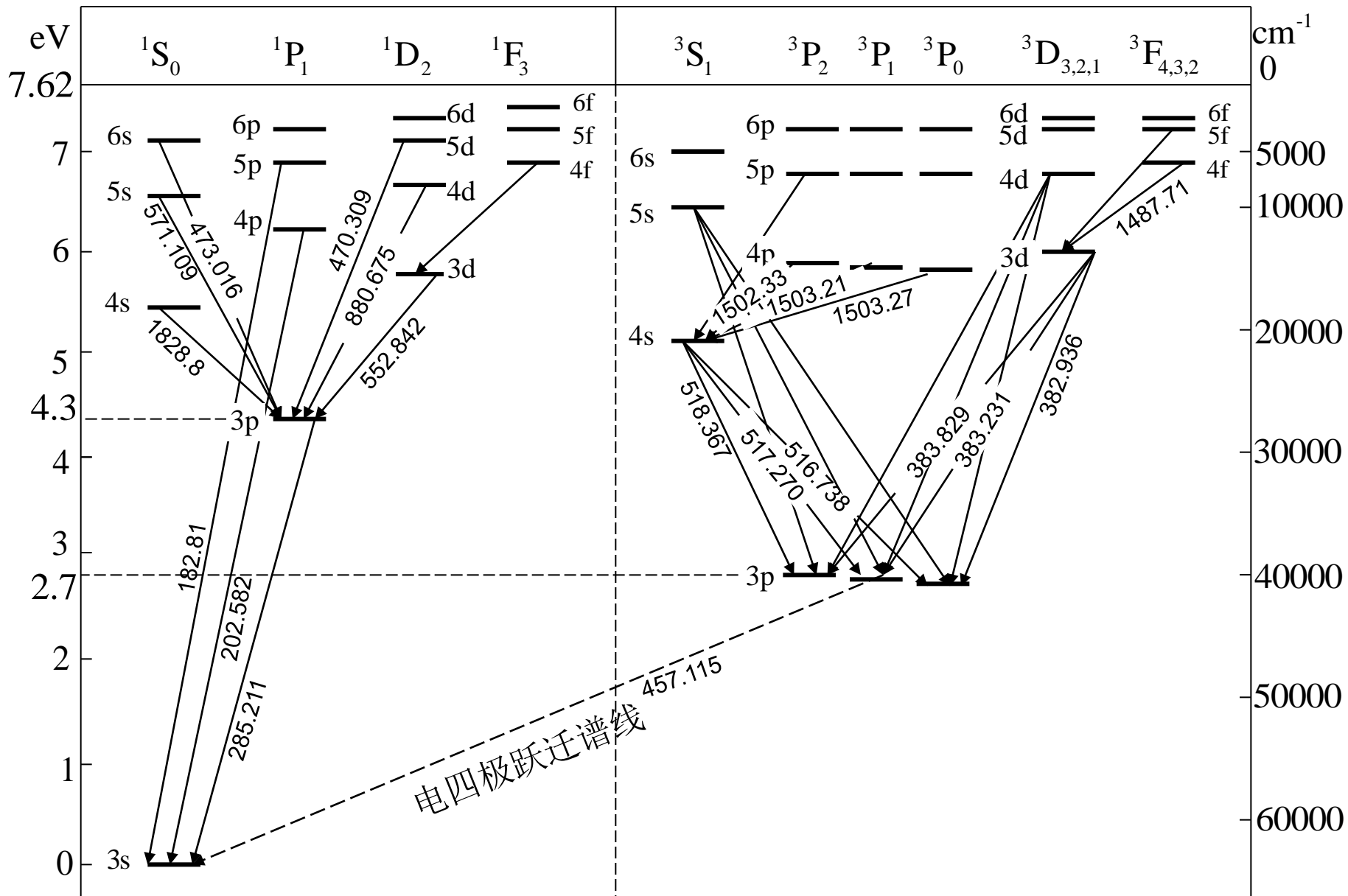




氦原子的能级与跃迁

其他的第二主族原子的光谱与能级

- 都有着与氦原子相似的光谱和能级结构
- 例如，镁原子，是第12号元素，其价电子的状态对应主量子数3，相应的能级和光谱的主量子数最小为3
- 同样有单重和三重的光谱和能级



镁原子的能级与跃迁

四、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
- Hamilton量为

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

- Hamilton方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

其中 $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$

所以，即使对于仅有两个价电子的情形，这个方程也无法用分离变量法求解，或者无法得到解析解

可以尝试用“微扰论”求解上述方程，即将核与电子间的相互作用看作是能量的主要部分，而将两个电子之间的相互作用看作是小量，则主要能量的方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E_0 \psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

- 而微扰部分的方程为

$$\left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \Delta E_1 \psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

- 关于 E_0 的方程可以用分离变量法求解，每一个解与氢原子的解类似，氢的能量为

$$E_{n'} = -\frac{2\pi^2 m_e e^4 Z^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2 n'^2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z^2}{2a_1 n'^2}$$

- 可得氦原子基态时总能量 E_0 为

$$E_0 = -\frac{2^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2a_1} \times 2 = -54.4\text{eV} \times 2 = -108.8\text{eV}$$

- 而微扰部分的本征函数可以用 ψ_0 代替，则可求得两电子间的相互作用能为

$$\left[\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right] \psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Delta E_1 \psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

- 考虑基态 $\Delta E_1 = \left\langle \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right\rangle = \frac{5}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 2a_1} = 34.0\text{eV}$

- 电离能为

$$-54.4\text{eV} - (-108.8\text{eV} + 34.0\text{eV}) = -54.4\text{eV} - (-74.4\text{eV}) = 20.4\text{eV}$$

- 实验值为24.58eV

求解Schrödinger方程的困难

- 由上面的分析可知，求解多电子原子Hamilton方程需要记入电子间的相互作用
- 这种情况下，库仑势能就不再是有心力场中的势能表达式，即势能还与电子之间的相对位置有关，微分方程无法做变量分离
- 因而严格求解几乎是不可能的
- 只能采取近似的方法
- 价电子间的相互作用，可以用耦合的方法处理

§ 4.2 两个价电子的耦合

- 一、电子组态
- 两个价电子所处的运动状态，称作电子组态
- 对于He而言，可以有诸如 $1s1s$ ， $1s2s$ ， $1s2p$ ， $2p3d$等各种不同的组态。
- 在低能情况下，原子总是尽可能处于能量较低的状态，如基态时，两电子的组态为 $1s1s$ ；激发态时，其中有一个电子被激发，处于较高的能态，如 $1s2s$ ， $1s2p$ ， $1s3p$

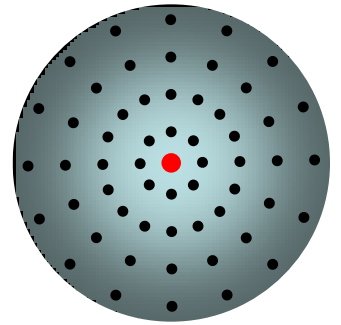
球对称中心力场近似下的波函数

- 认为原子中的电子是以核为中心呈**球对称**分布的
- 每一个电子所受到的其余电子的排斥作用，就可以用这些电子所形成的**球对称平均势场**对该电子的作用代替
- 每一个电子所受到的总作用，就等效于原子核的中心势场以及其余 $N-1$ 个电子的**球对称平均势场**对该电子的作用之和。

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m_e} + \left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + S(r_i) \right] + \left[\sum_{i \neq j}^N \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{i=1}^N S(r_i) \right] = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$$

$S(r_i)$ 其余 $N-1$ 个电子的球对称平均势场对第 i 个电子的作用势能

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



$$V(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + S(r_i) \quad \text{是一个中心力场}$$

$$\hat{H}_1 = \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{i=1}^N S(r_i) \quad \text{剩余库仑相互作用, 非中心力场, 是个小量}$$

Hamilton 方程为 $\hat{H}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$

$$\hat{H}_0\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) + \hat{H}_1\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E_0\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) + E_1\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

$$\hat{H}_0\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E_0\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad \text{中心力场的Hamilton方程}$$

$$\hat{H}_1\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E_1\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad \text{小作用量的Hamilton方程}$$

中心力场中的Hamilton方程

$$\sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m_e} + V(r_i) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

各个电子的动能势能独立，可以采用分离变量法求解，得到

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + V(r_i) \right] \psi_i(\mathbf{r}_i) = E_i \psi_i(\mathbf{r}_i)$$

其中 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N)$ $E = \sum_{i=1}^N E_i$

再对每个电子的方程进行分离变量

$$\psi_i(\mathbf{r}_i) = R_i(r_i) \Theta_i(\theta_i) \Psi_i(\varphi_i) = R_i(r_i) Y_i(\theta_i, \varphi_i)$$

$$Y_i(\theta_i, \varphi_i) = \Theta_i(\theta_i) \Psi_i(\varphi_i)$$

由于是中心力场，势能与角度无关

所以角度部分的解与氢原子相同， $Y_i(\theta_i, \varphi_i)$ 仍是球谐函数

角动量的本征值形式不变 $p_{l_i} = \sqrt{l_i(l_i + 1)}\hbar$ $p_{l_{z_i}} = m_{l_i} \hbar$

氢原子的径向波函数 $\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \frac{dR}{dr}) + [\frac{2m}{\hbar^2} (E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}) - \frac{l(l+1)}{r^2}] R = 0$

一般球对称中心力场的径向波函数 $\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \frac{dR}{dr}) + [\frac{2m}{\hbar^2} (E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - S) - \frac{l(l+1)}{r^2}] R = 0$

形式上，径向波函数 $R(r)$ 与氢原子不同

但肯定由量子数 n, l 决定，即径向波函数可表示为 $R_{nl}(r)$

$\hat{H}_0 \psi_i = E_0 \psi_i$ 该方程的解是一个径向函数与球谐函数的乘积

这样的波函数仍可以用量子数 n_i, l_i, m_{li} 等描述

如果上述 Hamilton 方程的解可以解出，就是 0 级近似下的解 ψ_{i0}

以小作用量作用于该波函数 $\hat{H}_1 \psi_{i0} = E_{i1} \psi_{i0}$ 可得能量修正 E_{i1}

$$E_i = E_{i0} + E_{i1} \quad E = \sum_{i=1}^N E_i = \sum_{i=1}^N E_{i0} + E_{i1}$$

这就是球对称中心力场的微扰处理方法

二、价电子间的相互作用

- 除了前述静电相互作用之外
- 由于两个电子各自都有轨道运动和自旋运动，如果分别表示为 l_1 , l_2 , s_1 , s_2 ，由于其中任何两种运动间都会引起磁相互作用，则它们之间的相互作用共有以下几种：
 - 1、两个电子自旋运动之间的相互作用
 - 2、两个电子轨道运动之间的相互作用
 - 3、同一个自旋—轨道运动之间的相互作用
 - 4、一个电子的自旋运动和另一个电子的轨道运动之间的相互作用

用量子数表示为

$$G_1(s_1, s_2) \quad G_2(l_1, l_2) \quad G_3(l_1, s_1) \quad G_4(l_2, s_2)$$

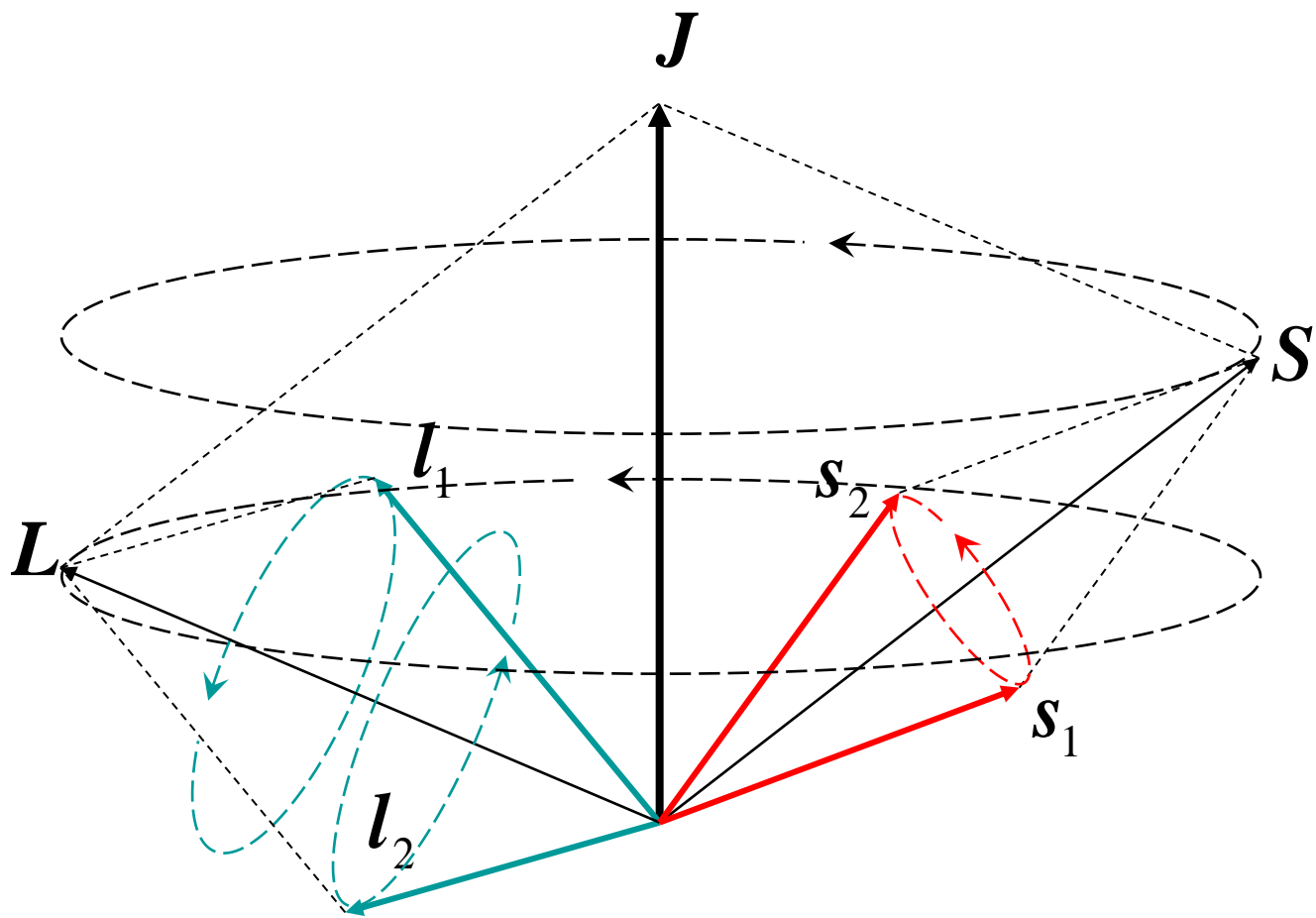
$$G_5(l_1, s_2) \quad G_6(l_2, s_1)$$

- 两个电子间的自旋——轨道相互作用弱得多，可以忽略
- 对于其余的相互作用，可以分别不同的情况进行处理
- 采用耦合的方法处理

三、LS耦合

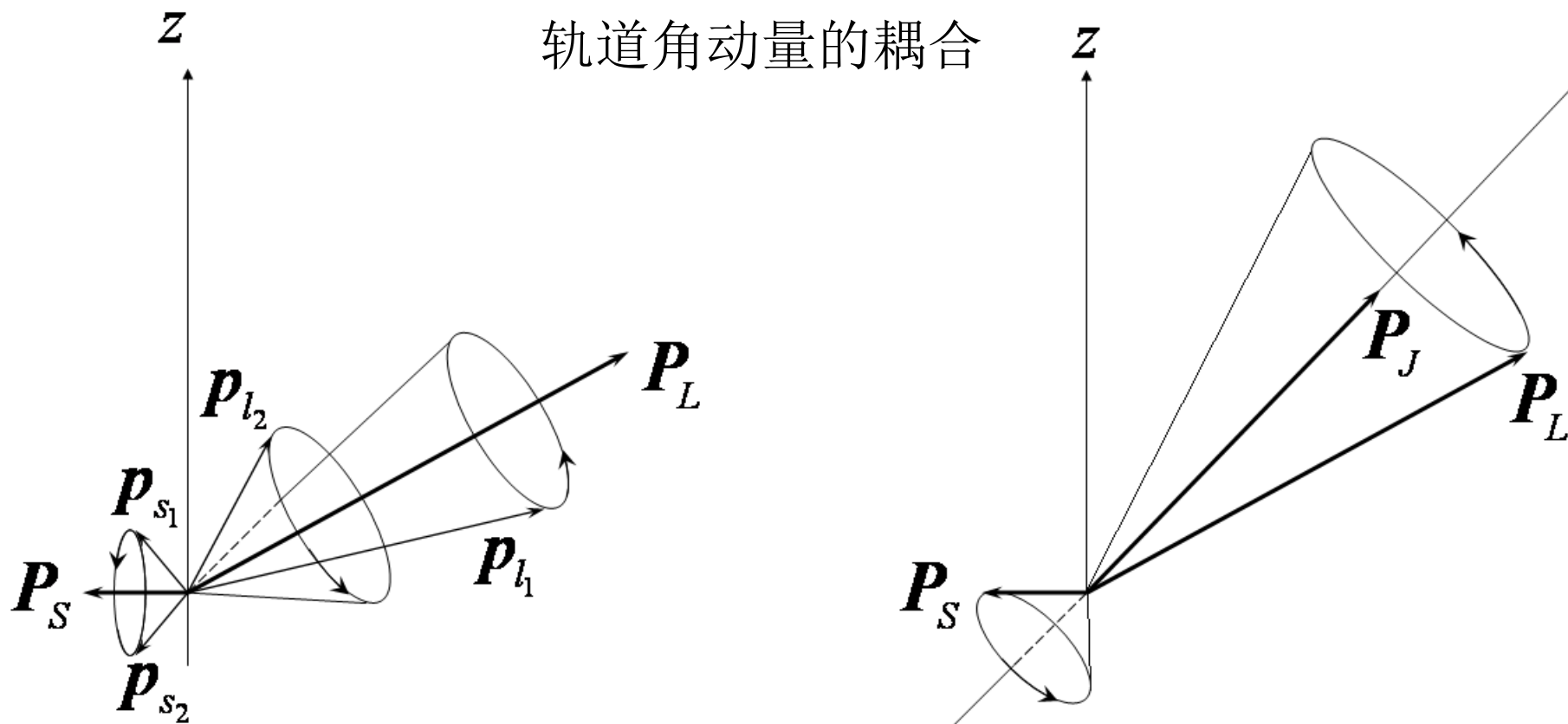
$$G_1(s_1, s_2), G_2(l_1, l_2) \gg G_3(l_1, s_1), G_4(l_2, s_2)$$

- 两个电子间的自旋作用较强，两个电子间的轨道作用也较强
- 则两个电子的自旋运动要合成为一个总的自旋运动
- 则两个电子的轨道运动也要合成为一个总的轨道运动
- 总的自旋角动量与总的轨道角动量再合成为一个总的角动量



LS耦合的物理图像

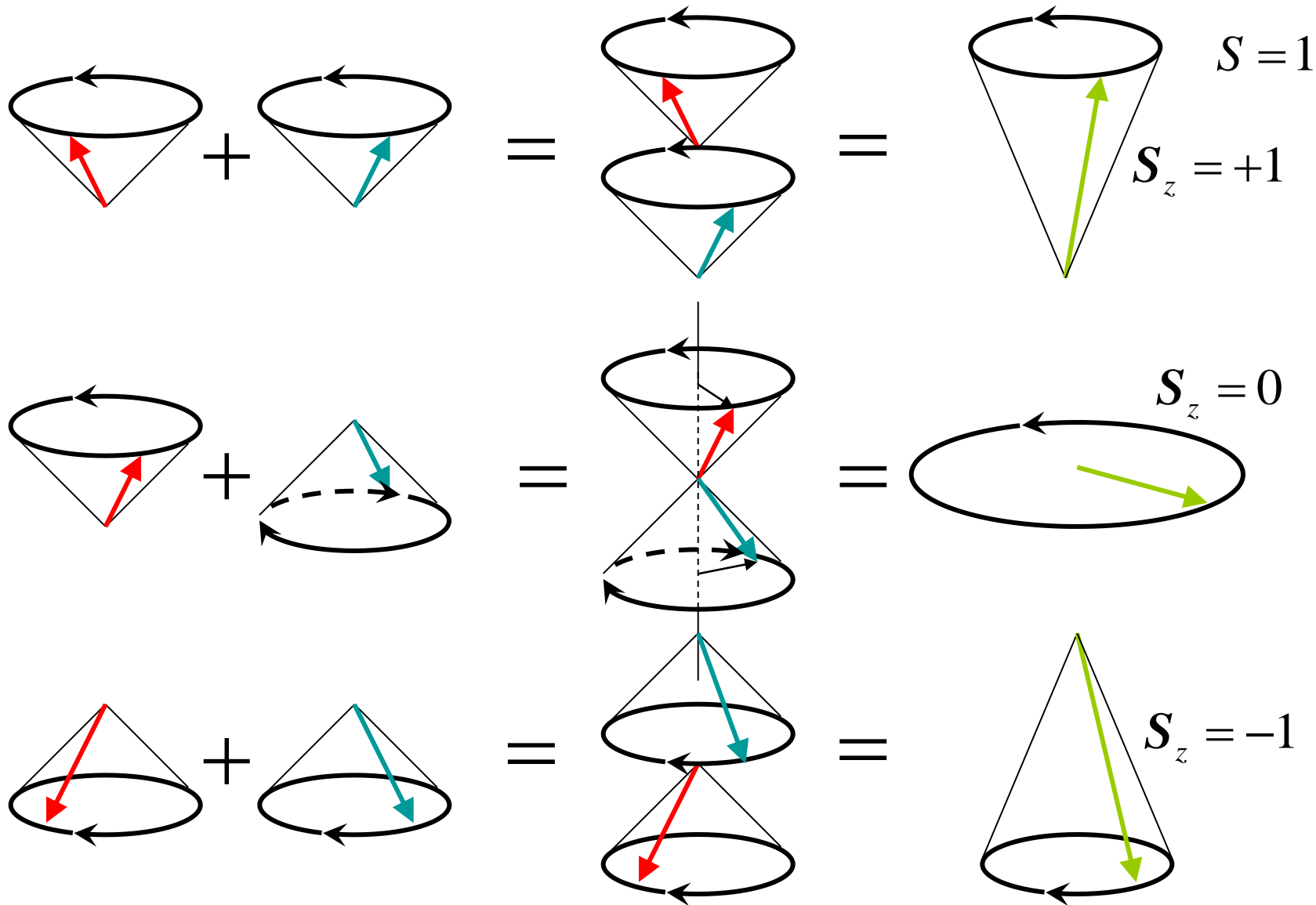
轨道角动量的耦合

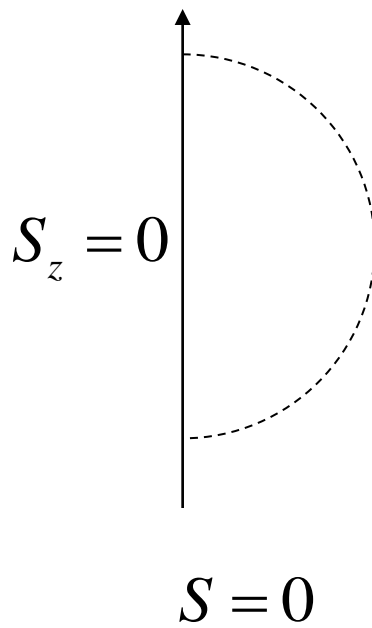
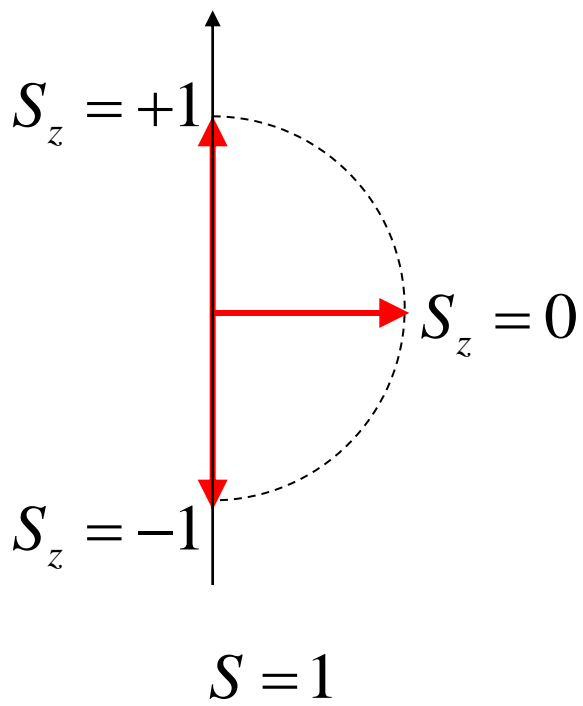
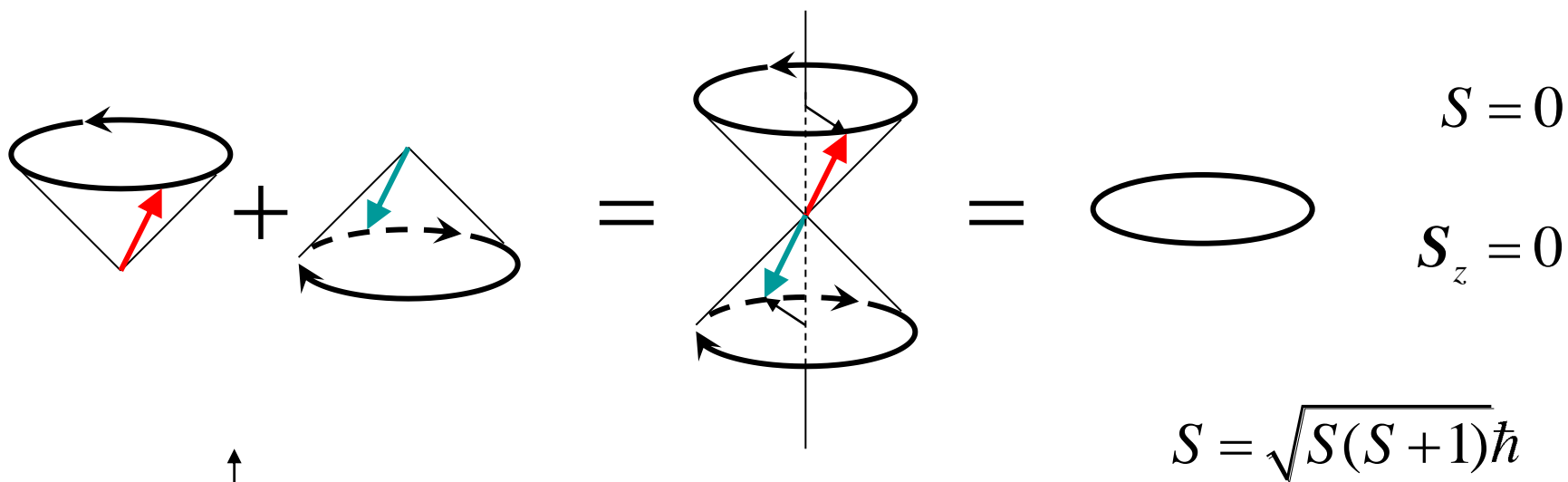


自旋角动量的耦合

$$\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 = \mathbf{S}$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2, \quad \mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2$$

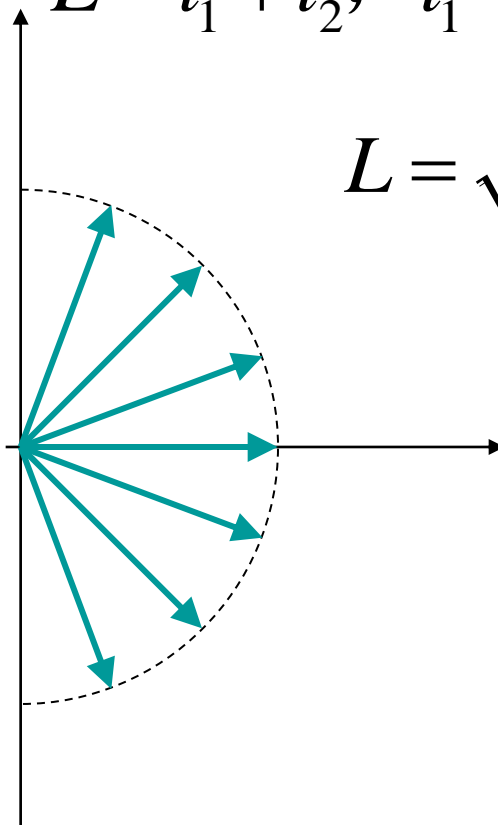
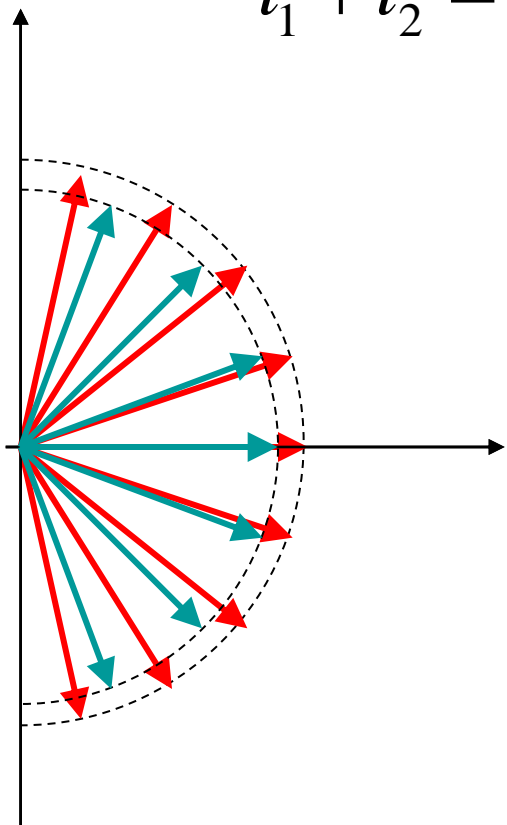




$$\vec{l}_1 + \vec{l}_2 = \vec{L}$$

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$

$$L = \sqrt{L(L+1)}\hbar$$



$$l_{1z} = m_{l_1}\hbar$$

$$l_{2z} = m_{l_2}\hbar$$

$$L_z = m_l\hbar$$

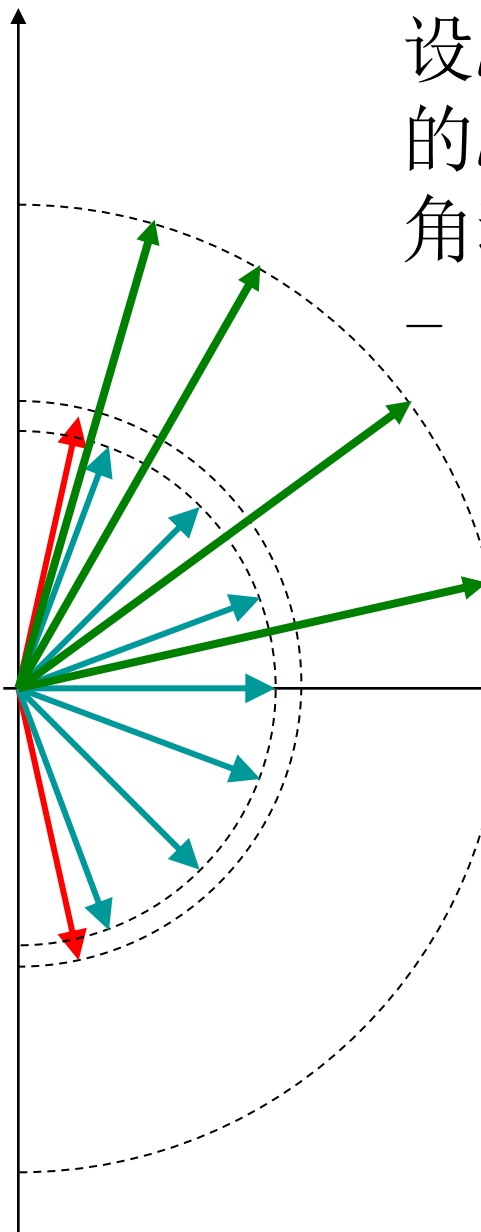
$$m_l = m_{l_1} + m_{l_2} = -(l_1 + l_2), \dots, 0, \dots, l_1 + l_2$$

设 $l_1 > l_2$, 则 $m_{l_1} = l_1$ 、 $m_{l_1} = -l_1$ 的 l_1 与各个取向的 l_2 合成的结果, 相当于得到一个总的轨道角动量, 其 $m_L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, -(l_1 + l_2)$, 即 $L = l_1 + l_2$ 。

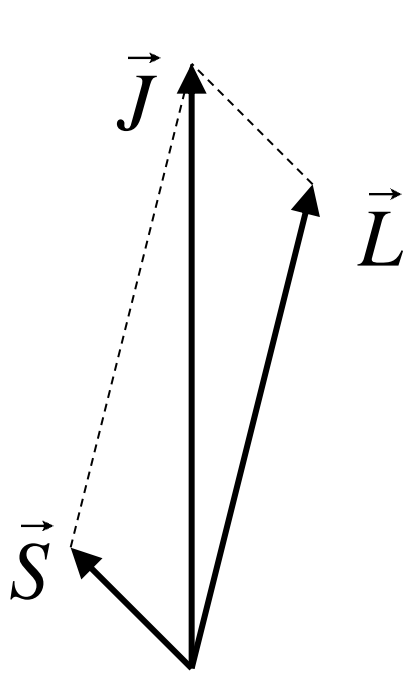
依此原则, 每一对角动量的合成, 都可以得到一个总的轨道角动量。所以, 最后, 可能的总轨道角动量的量子数为 $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, L = l_1 - l_2$ 。共有 $2l_2 + 1$ 个。

$$\vec{l}_1 + \vec{l}_2 = \vec{L} \quad L = \sqrt{L(L+1)}\hbar$$

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$



最后， L 和 S 耦合得到原子的总角动量 J



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

总角动量值 $J = \sqrt{J(J+1)}\hbar$

量子数

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

耦合后所形成的原子态

$$n^{2s+1} \mathbf{L}_J$$

例1：电子组态2p3d所形成的原子态

$$n_1 = 2 \quad l_1 = 1 \quad s_1 = 1/2 \quad n_2 = 3 \quad l_2 = 2 \quad s_2 = 1/2$$

LS耦合 $S = s_1 + s_2 = 1, 0$ $L = l_1 + l_2 = 3, 2, 1$

每一个 L 和每一个 S 都形成一个 J

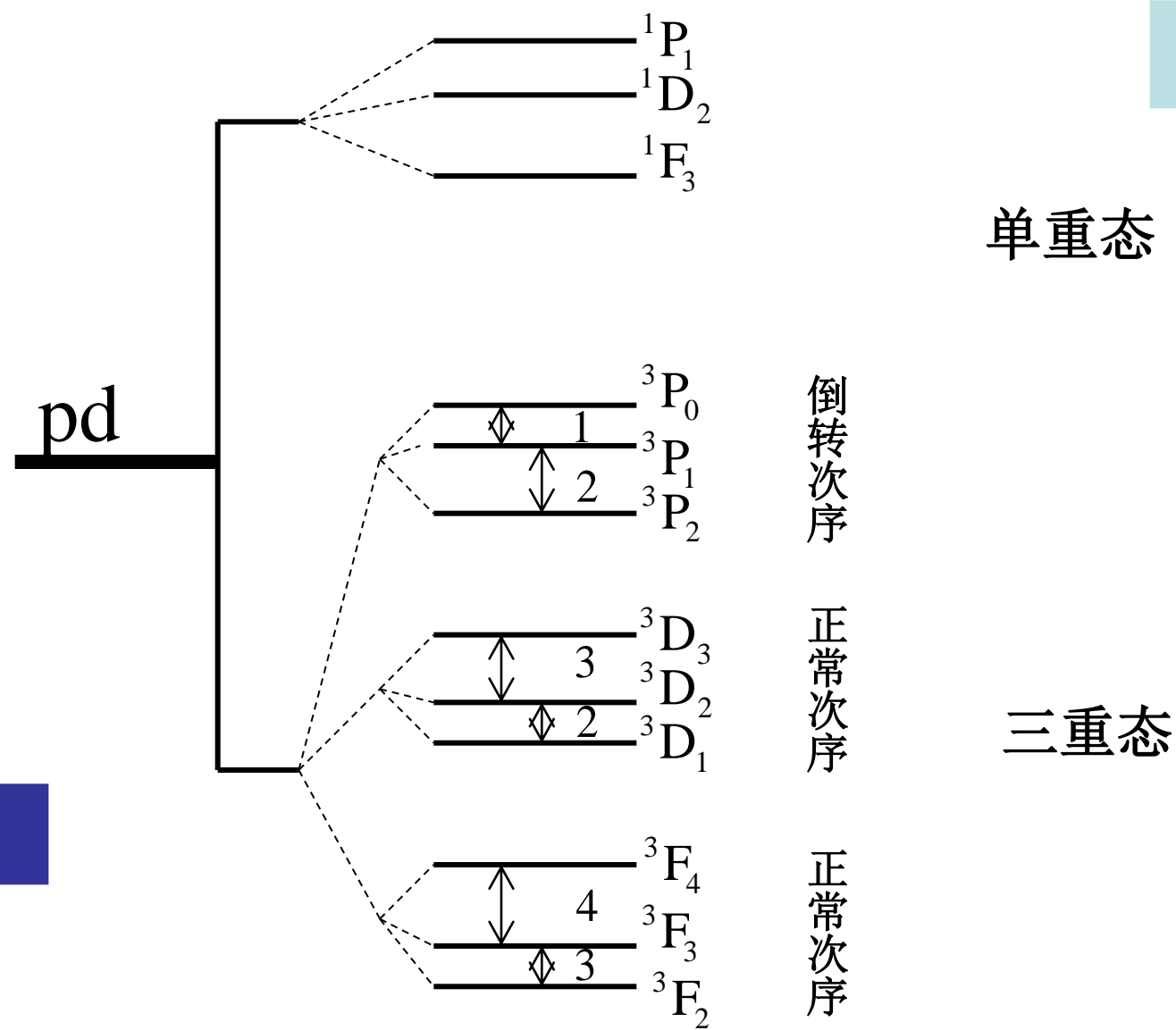
共有12种原子组态，即运动状态，可以列表表示为

$L \backslash J \backslash S$	$S=0$	$S=1$
$L=1$	1	2, 1, 0
$L=2$	2	3, 2, 1
$L=3$	3	4, 3, 2

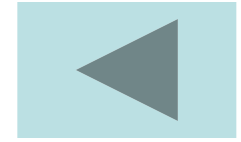
	$S=0$	$S=1$
$L=1$	1P_1	$^3P_{210}$
$L=2$	1D_2	$^3D_{321}$
$L=3$	1F_3	$^3F_{432}$

单重态 三重态

耦合所形成的能级



Hund规则（1925年）



- 从同一电子组态所形成的能级中
- （1） L 相同的能级， S 大的能级位置较低；
- （2） L 不同的能级中， L 大的能级位置较低
- 对于相同 L 和 S 的能级， J 不同，能级位置也不同。
- 如果 J 大的能级位置较高，称作**正常次序**
- 如果 J 大的能级位置较低，称作**倒转次序**

Landè间隔定则

- 在多重态中，一对相邻的能级之间的间隔与有关的两个 J 之中较大的那个值成正比
- 在LS耦合下，自旋-轨道相互作用所引起的附加能量为

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

- 所引起的能级移动为

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

- 相邻能级间隔

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

jj耦合

$$G_3(l_1, s_1), G_4(l_2, s_2) \gg G_1(s_1, s_2), G_2(l_1, l_2)$$

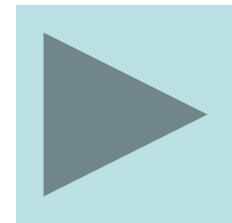
- 每一个电子的自旋—轨道作用较强
- 每一个电子的自旋角动量与轨道角动量合成为各自电子的总角动量
- 两个电子的总角动量合成原子的总角动量

$$\vec{l}_1 + \vec{s}_1 = \vec{j}_1 \quad \vec{l}_2 + \vec{s}_2 = \vec{j}_2 \quad \vec{j}_1 + \vec{j}_2 = \vec{J}$$

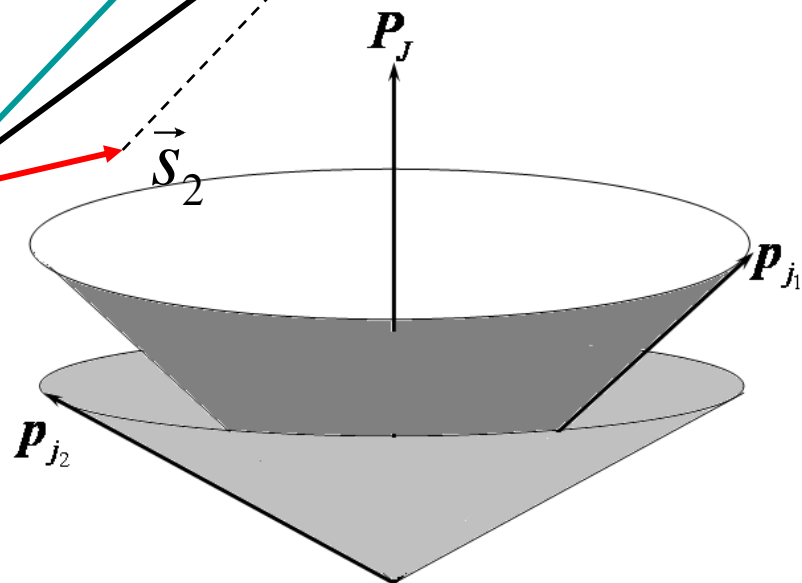
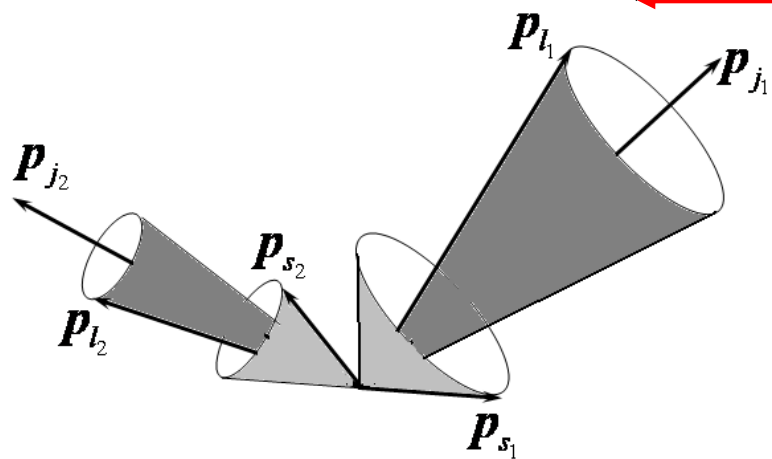
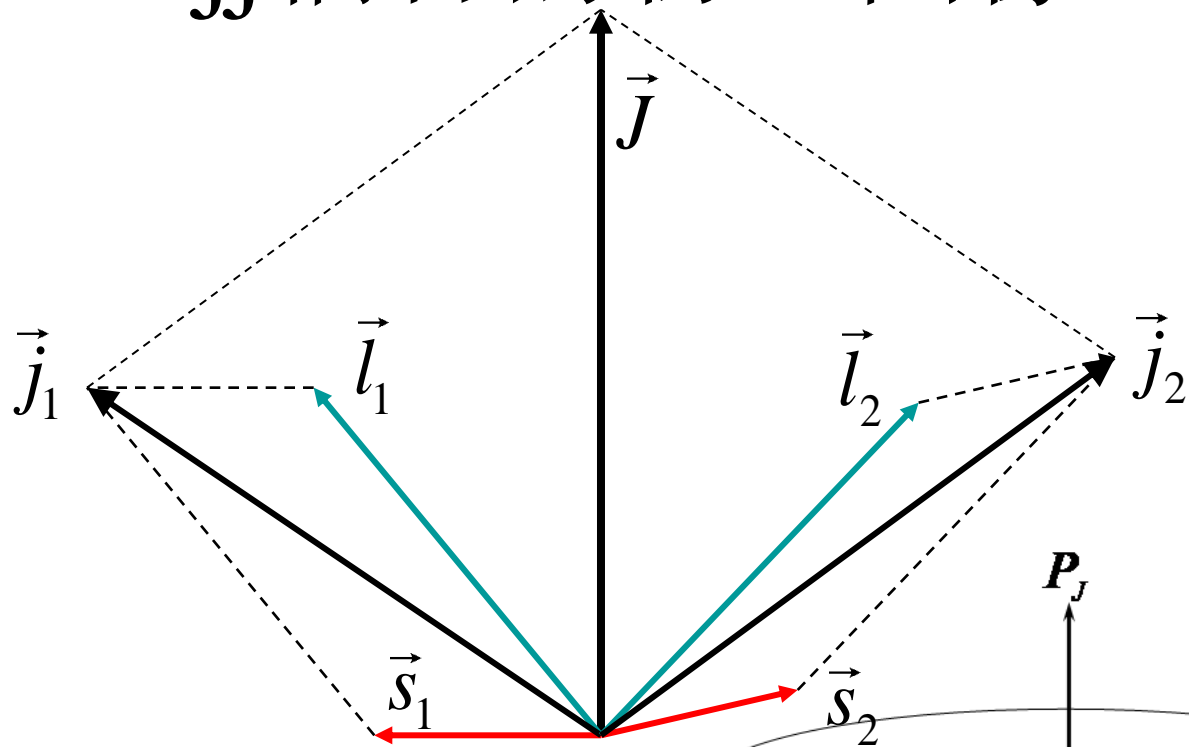
$$j_1 = l_1 + s, l_1 - s = l_1 + 1/2, l_1 - 1/2$$

$$j_2 = l_2 + s, l_2 - s = l_2 + 1/2, l_2 - 1/2$$

$$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots | j_1 - j_2 |$$



jj耦合的物理图像



3p4d电子组态

$$l_1 = 1 \quad s_1 = 1/2 \quad j_1 = l_1 + s, l_1 - s = 1/2, 3/2$$

$$l_2 = 2 \quad s_2 = 1/2 \quad j_2 = l_2 + s, l_2 - s = 3/2, 5/2$$

jj耦合所形成的原子态的表达方式

$$j_1 = 3/2 \quad j_2 = 5/2 \Rightarrow J = 4, 3, 2, 1 \Rightarrow \left(\frac{3}{2}, \frac{5}{2}\right)_{4,3,2,1}$$

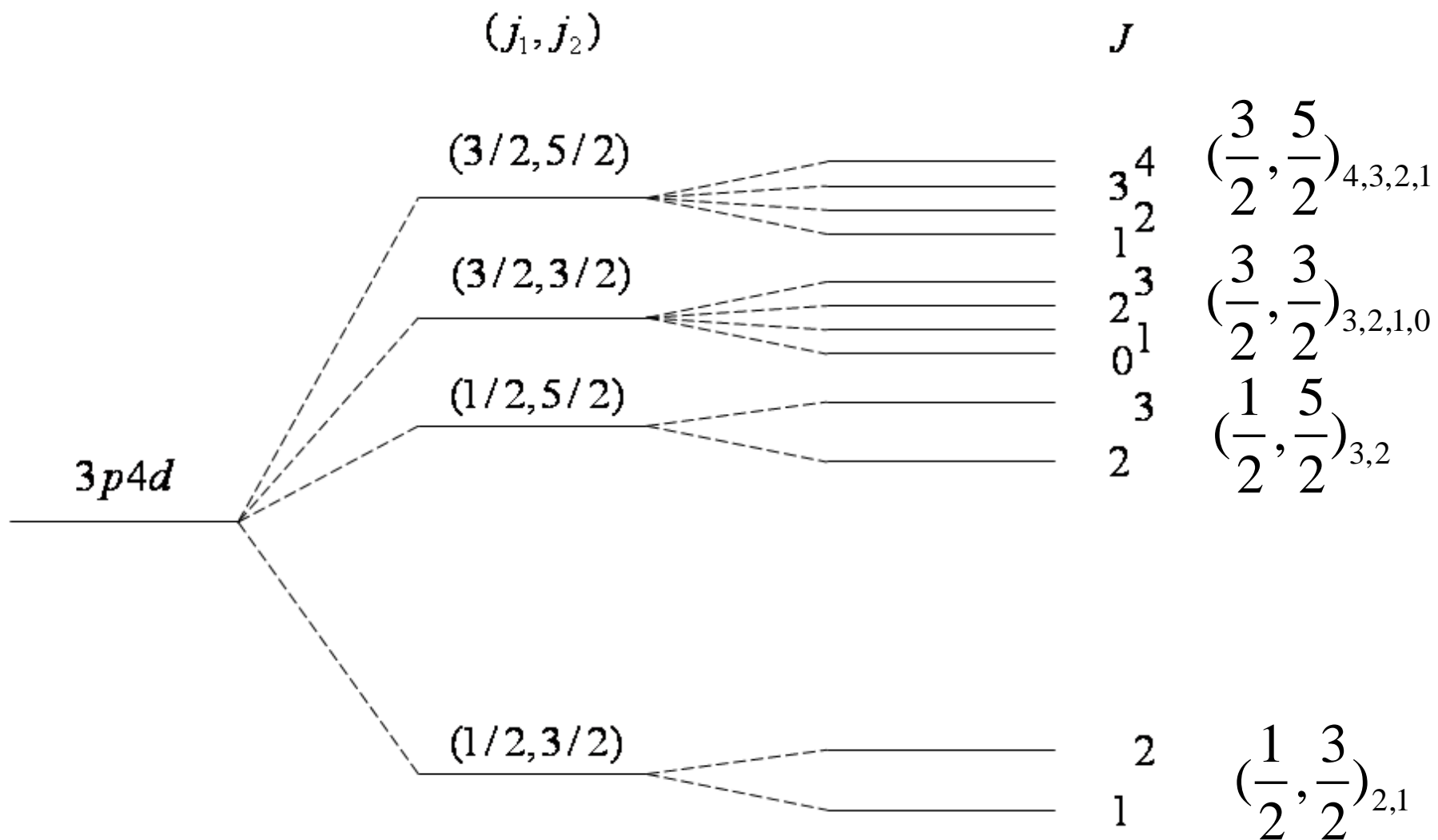
$$j_1 = 3/2 \quad j_2 = 3/2 \Rightarrow J = 3, 2, 1, 0 \Rightarrow \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_{3,2,1,0}$$

$$j_1 = 1/2 \quad j_2 = 5/2 \Rightarrow J = 3, 2 \Rightarrow \left(\frac{1}{2}, \frac{5}{2}\right)_{3,2}$$

$$j_1 = 1/2 \quad j_2 = 3/2 \Rightarrow J = 2, 1 \Rightarrow \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right)_{2,1}$$

同样是12种原子态，与LS耦合得到的状态数目一样，但状态完全不同

jj耦合的原子态能级



C

Si

Ge

Sn

Pb

$(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})_1$

$(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})_2$

1P_1

3P_2

3P_1

3P_0

2p3s

3p4s

4p5s

5p6s

jj耦合

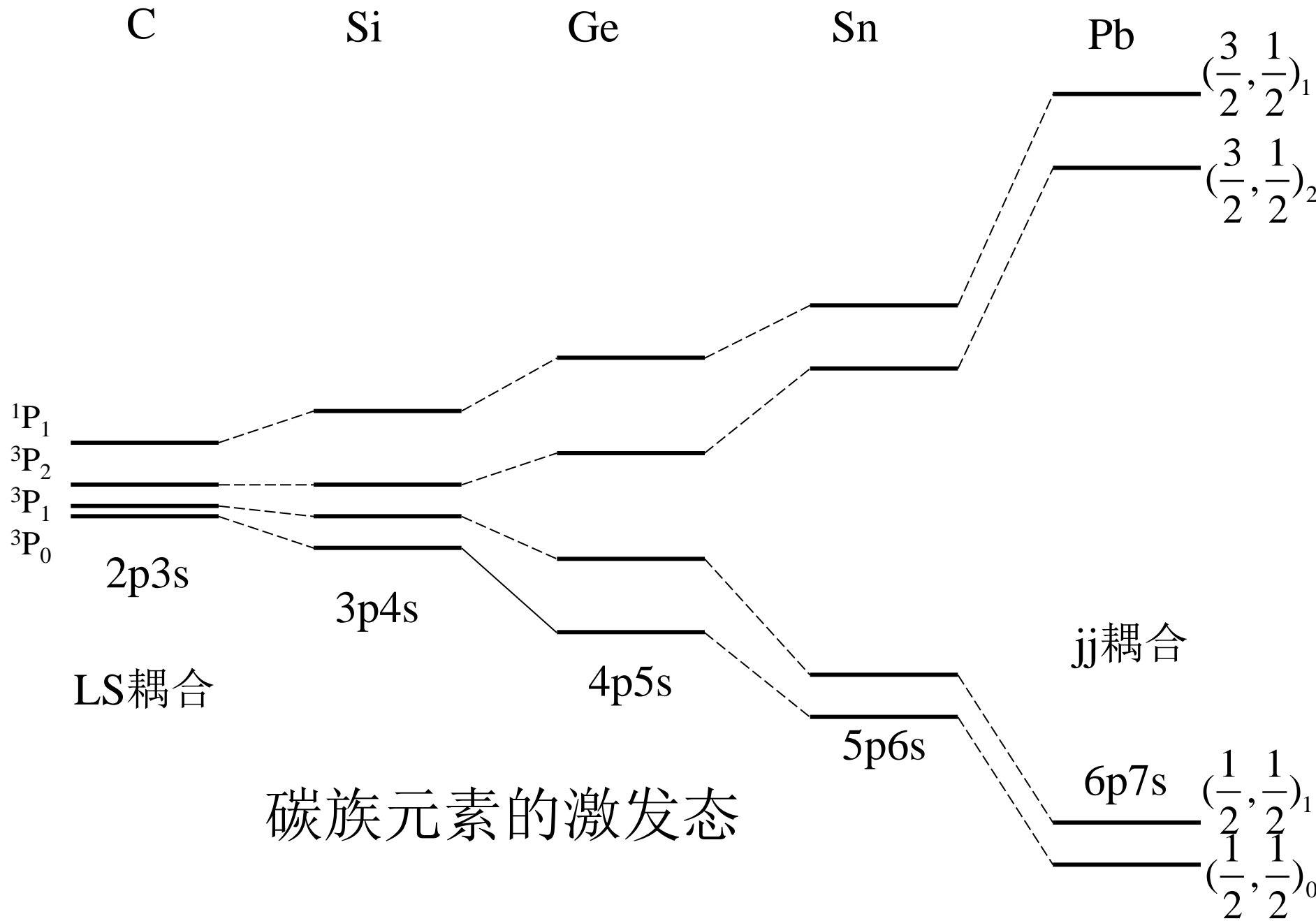
6p7s

$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})_1$

$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})_0$

LS耦合

碳族元素的激发态



§ 4.3 Pauli不相容原理

- 一、Pauli原理
- 不能有两个电子处于同样的状态
- 二、全同电子
- 1、所有电子都有相同的质量、电荷、大小以及自旋，这是电子的内禀属性
- 内禀属性完全相同的粒子，称作全同粒子
- 电子是全同粒子，电子是不可分辨的，除非它们的状态不同，或描述它们的量子数不同。
- 2、如果将两个电子相互交换，则原子的状态不发生任何变化，这种特性被称作交换对称性

关于电子的交换对称性

- 两电子体系，包含自旋的坐标记为 q_1 、 q_2 ，波函数记为 $\Psi (q_1, q_2)$ 。交换电子之后的波函数为 $\Psi (q_2, q_1)$ 。交换后，原子的状态不变，则有

$$|\psi(q_1, q_2)|^2 = |\psi(q_2, q_1)|^2$$

如果波函数都用实函数表示

$$\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1) \quad \text{交换对称性波函数}$$

$$\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_2, q_1) \quad \text{交换反对称性波函数}$$

- 如果两个电子是独立的，不考虑它们之间的相互作用，则可以用分离变量法得出每一个电子的波函数 $\Psi_{\alpha}(q_1)$ 、 $\Psi_{\beta}(q_2)$ ，而系统的总波函数是二者的乘积
- 交换前后的波函数为 $\Psi_I = \Psi_{\alpha}(q_1)\Psi_{\beta}(q_2)$ ，
 $\Psi_{II} = \Psi_{\alpha}(q_2)\Psi_{\beta}(q_1)$
- Ψ_I 和 Ψ_{II} 不一定满足交换对称性
- 但下述线形组合一定满足对称性和反对称性

$$\psi_S(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\alpha}(q_1)\psi_{\beta}(q_2) + \psi_{\alpha}(q_2)\psi_{\beta}(q_1)]$$

$$\psi_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\alpha}(q_1)\psi_{\beta}(q_2) - \psi_{\alpha}(q_2)\psi_{\beta}(q_1)]$$

如果全同粒子具有交换反对称性

- 设两个粒子处于相同状态 α ，其波函数为

$$\psi_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(q_1)\psi_\alpha(q_2) - \psi_\alpha(q_2)\psi_\alpha(q_1)] = 0$$

具有交换反对称性的全同粒子，处于相同状态的几率为0

两个具有交换反对称性的全同粒子，不能处于相同状态

自旋量子数为半整数的粒子，具有交换反对称性

自旋量子数为整数的粒子，具有交换对称性

电子($s=1/2\hbar$)具有交换反对称性；光子($s=1\hbar$)具有交换对称性

Pauli原理：多电子系统的波函数必定是交换反对称的。

三、原子可能的状态

- 1、原子的状态由所有价电子的状态决定，就是由价电子的量子数决定
- 2、状态的数目
 - (1) 每一个（价）电子，描述其状态的量子数有 n , l , m_l , s , m_s , 共5个量子数。但全同电子，所有的 $s=1/2$ ，所以是4个量子数。
 - (2) 对一个 n , l 可取 n 个值
 - (3) 对一个 l , m_l 可取 $2l+1$ 个值
 - (4) 每一个电子的自旋方向 m_s 可以取2个值

每一个 l ，代表一个电子轨道

m_l 的取值有 $2l+1$ 个，表示每一个轨道有 $2l+1$ 个取向

m_s 的取值有2个，表示每一个电子的自旋取向有两个

每一个轨道上，电子的状态数为 $Y_i = 2(2l_i + 1)$

每一个 l_i ，包含了 $Y_i = 2(2l_i + 1)$ 种不同的状态

电子组态 $n_1l_1n_2l_2n_3l_3 \cdots n_kl_k$

包含了 $\prod_{i=1}^k 2(2l_i + 1) = \prod_{i=1}^k Y_i$ 种不同的状态

对于一个 n

所有量子数的不同组合 (n, l, m_l, m_s) 数目为 $2n^2$

四、等效电子的原子态

- 1、 n , l 相同的电子称作等效电子, 或同科电子
- 2、等效电子形成原子态时, 必须考虑Pauli原理的限制。
- 等效电子的量子数 m_l , m_s 不能全部相同
- 比非等效电子所形成的原子态要少得多
- 通过具体的例子说明

更简单直接的表示

$M_S \backslash M_L$	2	1	0	
1		1	1	
0	1	2	3	$L = 2, S = 0$
1		1	1	
0	0	1	2	$L = 1, S = 1$
1		0	0	
0	0	0	1	$L = 0, S = 0$
1		0	0	
0	0	0	0	

等效电子原子态的简单规则

- 两个等效电子，可能形成的原子态为 $L+S=$ 偶数的状态

多电子跃迁的选择定则

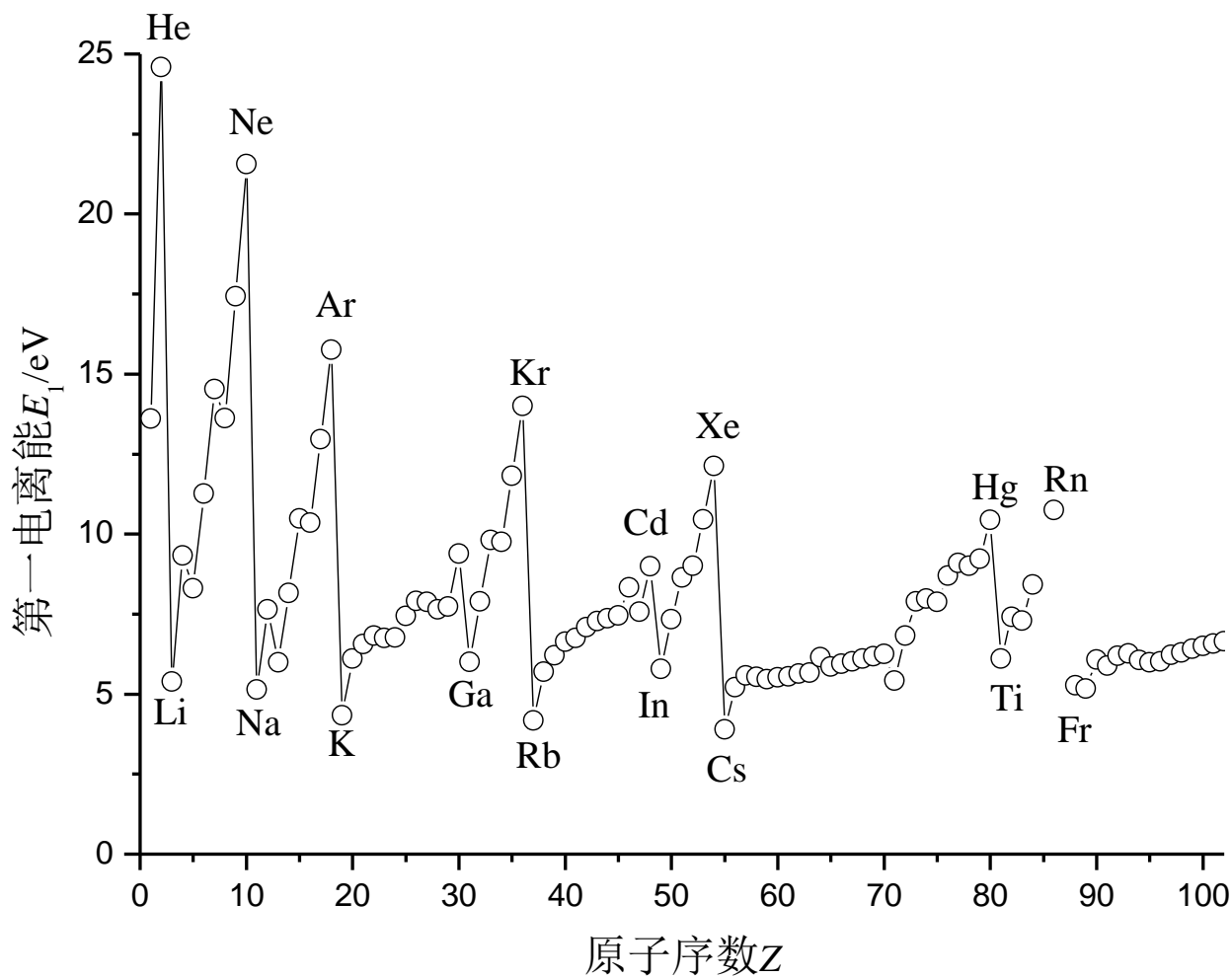
$$LS \text{ 耦合} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta S = 0 \\ \Delta L = \pm 1, 0 \\ \Delta J = \pm 1, 0 (0 \rightarrow 0 \text{ 除外}) \end{array} \right.$$

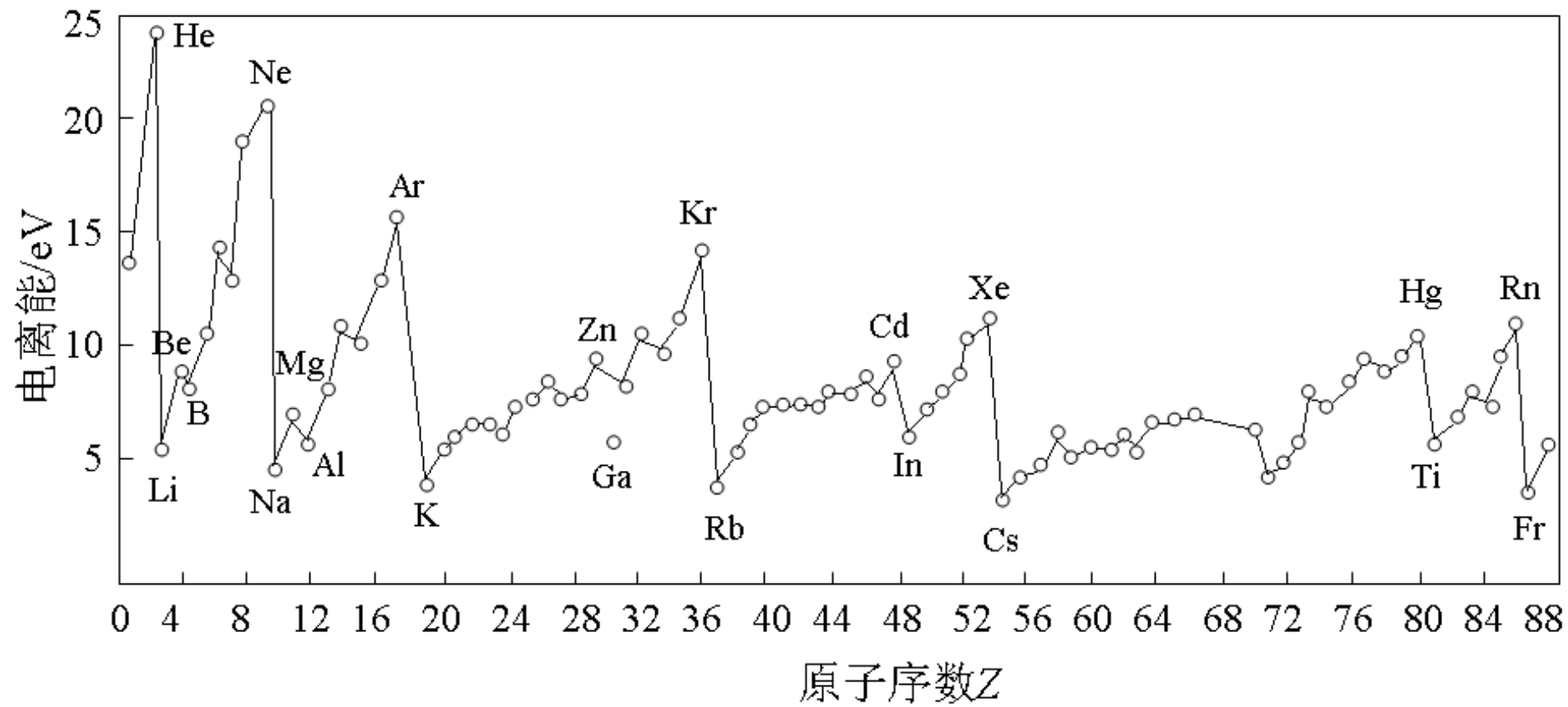
$$jj \text{ 耦合} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta j = 0, \pm 1 \quad (\text{跃迁电子}) \\ \Delta J = \pm 1, 0 (0 \rightarrow 0 \text{ 除外}) \end{array} \right.$$

元素的周期律

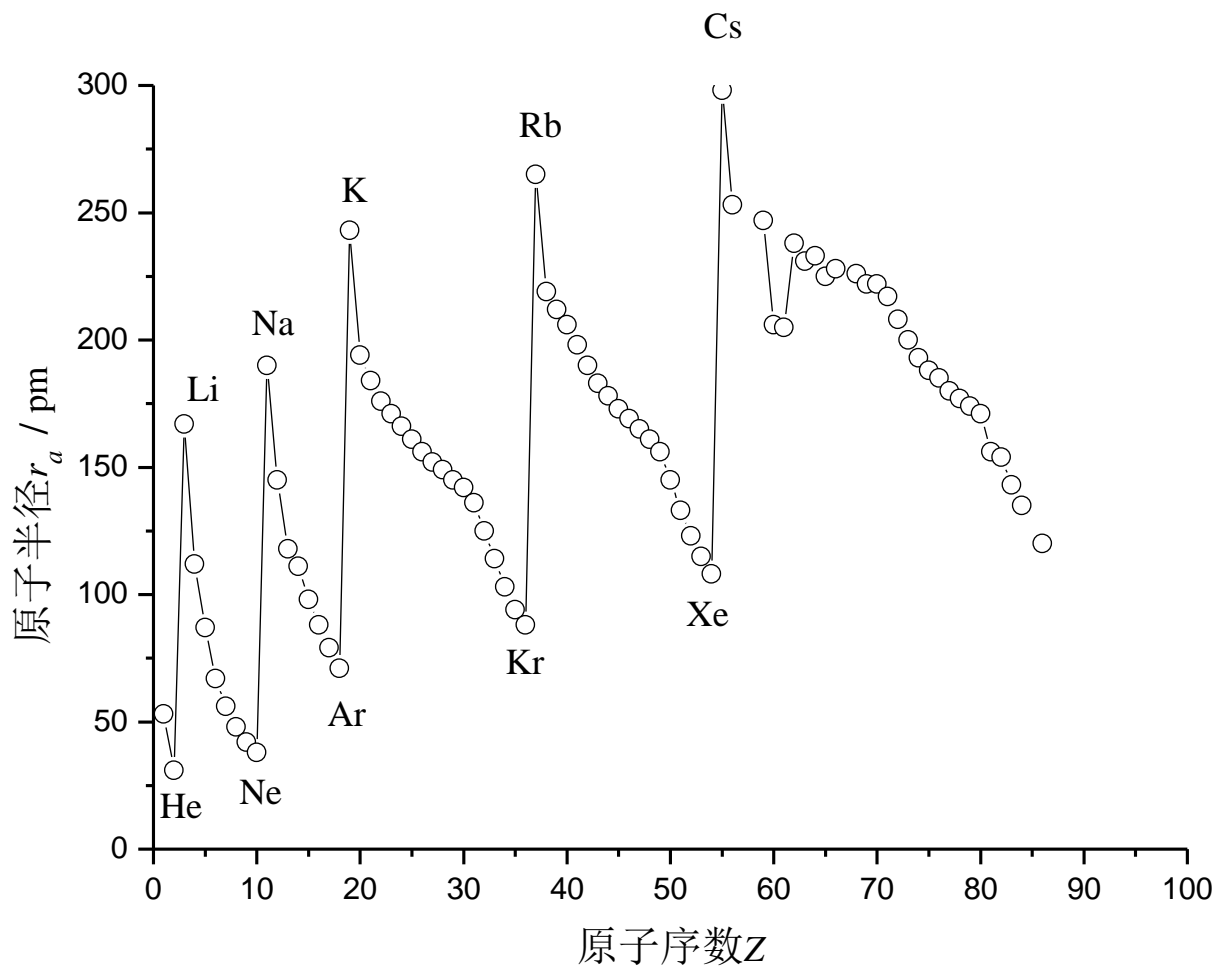
- 元素的物理、化学性质随着原子序数的变化呈现出周期性的规律
- 周期性是原子结构规律的表现

第一电离电势随原子序数的周期性





原子半径随着原子序数的周期性



力学性质的周期性变化

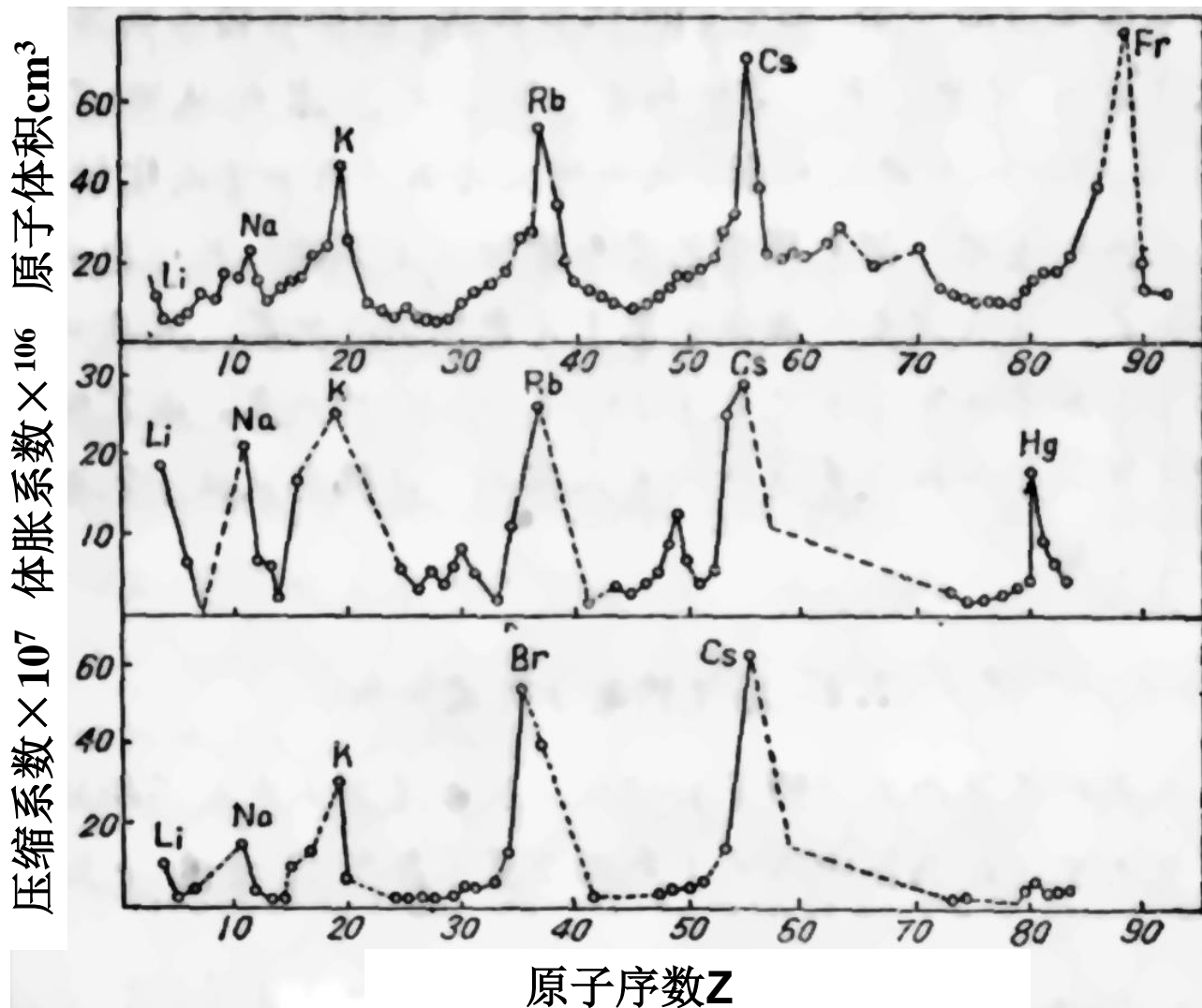


表5.6.1 元素周期表^山

	I A	原子序数 → 25 Mn ← 元素符号 锰 ← 中文名称														VIIA		
1	1H 氢 1.00797 79	II A	原子量 → 54.93805 124 ← 原子半径/fm										III A	IVA	V A	VIA	VIIA	2He 氦 4.002602 128
2	3Li 锂 6.941 152	4Be 铍 9.012182 113.3											5B 硼 10.811 1.17	6C 碳 12.011 0.91	7N 氮 14.00674 0.75	8O 氧 15.9994 0.65	9F 氟 18.9984 0.57	10Ne 氖 20.1797 0.51
3	11Na 钠 22.989768 144.4	12Mg 镁 24.3050 160	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	II B	13Al 铝 26.981539 1.82	14Si 硅 28.0855 1.46	15P 磷 30.973762 1.23	16S 硫 32.066 1.09	17Cl 氯 35.4527 0.97	18Ar 氩 39.948 0.88
4	19K 钾 39.0983 227	20Ca 钙 40.078 197.3	21Sc 钪 44.955910 160.6	22Ti 钛 47.867 144.8	23V 钒 50.9415 132.1	24Cr 铬 51.9961 124.9	25Mn 锰 54.93805 124	26Fe 铁 55.845 124.1	27Co 钴 58.93320 124.3	28Ni 镍 58.6934 124.6	29Cu 铜 63.546 127.8	30Zn 锌 65.39 133.2	31Ga 镓 69.723 122.1	32Ge 锗 72.61 122.5	33As 砷 74.92159 125	34Se 硒 78.96 117	35Br 溴 79.904 115	36Kr 氪 83.80 189
5	37Rb 铷 85.4678 247.5	38Sr 锶 87.62 215.1	39Y 钇 88.90585 181	40Zr 锆 91.224 160	41Nb 铌 92.90638 142.9	42Mo 钼 95.94 136.2	43Tc 锝 98.9063 135.8	44Ru 钌 101.07 134	45Rh 铑 102.90550 134.5	46Pd 钯 106.42 138	47Ag 银 107.8682 144	48Cd 镉 112.411 148.9	49In 铟 114.818 162.6	50Sn 锡 118.710 140.5	51Sb 锑 112.760 142	52Te 碲 127.60 143.2	53I 碘 126.90447 133.3	54Xe 氙 131.29 218
6	55Cs 铯 132.90543 265.4	56Ba 钡 137.327 217.3	57~71 镧系	72Hf 铪 178.49 156.4	73Ta 钽 180.9479 143	74W 钨 183.5 137.0	75Re 铼 186.207 137.0	76Os 锇 190.2 135	77Ir 铱 192.22 135.7	78Pt 铂 195.09 138	79Au 金 196.9665 144	80Hg 汞 200.59 160	81Tl 铊 204.37 170.4	82Pb 铅 207.2 175.0	83Bi 铋 208.9804 155	84Po 钋 209 167	85At 砹 210 -	86Rn 氡 222 -
7	87Fr 钫 223 270	88Ra 镭 226.0254 223	89~103 锕系	104Rf 𬬻 261 -	105 Db 262 -	106 Sg 263 -	107 Bh 262 -	108 Hs 265 -	109 Mt 265 -	110 Ds -	111 Rg -	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo

镧系	57La 镧 140.12 182.5	58Ce 铈 140.115 182.5	59Pr 镨 140.90765 182.8	60Nd 钕 144.24 182.1	61Pm 钷 144.9127 181.0	62Sm 钐 150.36 180.2	63Eu 铕 151.965 204.2	64Gd 钆 157.25 180.2	65Tb 铽 158.9253 178.2	66Dy 镝 162.50 177.3	67Ho 铈 164.93032 176.6	68Er 铒 167.26 175.7	69Tm 铥 168.93421 174.6	70Yb 镱 173.04 194	71Lu 镥 174.967 173.4
锕系	89Ac 锕 (227) 187.8	90Th 钍 232.0381 179.8	91Pa 钷 231.0359 160.6	92U 铀 238.029 138.5	93Np 镎 237.0482 131	94Pu 钷 (244) 131	95Am 镅 (243) 184	96Cm 锔 (247) 170	97Bk 锫 (247) -	98Cf 锿 (251) ~186	99Es 镄 (254) ~186	100Fm 镆 (257) -	101Md 镈 (258) -	102No 镎 (259) -	103Lr 铷 (260) -

^山原子量和原子半径数值取自A Periodic Table of Los Alamos National Laboratory所公布的数据。

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
周期																			
1	1 H 氢																		2 He 氦
2	3 Li 锂	4 Be 铍											5 B 硼	6 C 碳	7 N 氮	8 O 氧	9 F 氟	10 Ne 氖	
3	11 Na 钠	12 Mg 镁											13 Al 铝	14 Si 硅	15 P 磷	16 S 硫	17 Cl 氯	18 Ar 氩	
4	19 K 钾	20 Ca 钙		21 Sc 钪	22 Ti 钛	23 V 钒	24 Cr 铬	25 Mn 锰	26 Fe 铁	27 Co 钴	28 Ni 镍	29 Cu 铜	30 Zn 锌	31 Ga 镓	32 Ge 锗	33 As 砷	34 Se 硒	35 Br 溴	36 Kr 氪
5	37 Rb 铷	38 Sr 锶		39 Y 钇	40 Zr 锆	41 Nb 铌	42 Mo 钼	43 Tc 锝	44 Ru 钌	45 Rh 铑	46 Pd 钯	47 Ag 银	48 Cd 镉	49 In 铟	50 Sn 锡	51 Sb 锑	52 Te 碲	53 I 碘	54 Xe 氙
6	55 Cs 铯	56 Ba 钡	56-70 镧系*	71 Lu 镥	72 Hf 铪	73 Ta 钽	74 W 钨	75 Re 铼	76 Os 锇	77 Ir 铱	78 Pt 铂	79 Au 金	80 Hg 汞	81 Tl 铊	82 Pb 铅	83 Bi 铋	84 Po 钋	85 At 砹	86 Rn 氡
7	87 Fr 钫	88 Ra 镭	89-102 锕系**	103 Lr 铹*	104 Rf 𨨏	105 Db 𨨐	106 Sg 𨨑	107 Bh 𨨒	108 Hs 𨨓	109 Mt 𨨔	110 Uun 𨨕	111 Uuu 𨨖	112 Uub 𨨗	113 Uut	114 Uuq 𨨘	115 Uup	116 Uuh 𨨙	117 Uus	118 Uuo 𨨚

镧系	57La 镧	58Ce 铈	59Pr 镨	60Nd 钕	61Pm 钷	62Sm 钐	63Eu 铕	64Gd 钆	65Tb 铽	66Dy 镝	67Ho 钬	68Er 铒	69Tm 铥	70Yb 镱
锕系	89Ac 锕	90Th 钍	91Pa 镤	92U 铀	93Np 镎	94Pu 钷	95Am 镅*	96Cm 锔*	97Bk 锫*	98Cf 锿*	99Es 镱*	100Fm 镆*	101Md 镎*	102No 镎*

§ 5.5 原子的壳层结构

- 一、量子数的含义及电子运动状态的描述
- 1、主量子数 n ：电子距核远近，轨道大小
- 2、轨道角动量量子数 l ：轨道形状
- 3、轨道取向量子数（磁量子数） m_l ：轨道的空间取向
- 4、自旋取向量子数 m_s ：电子自旋取向

二、核外电子的壳层

- 1、壳层：主量子数 n 相同的电子构成壳层。
- 同一壳层的电子，到核的距离相差不大
- 2、次壳层：角量子数 l 相同的电子，构成次壳层。
- 每一个次壳层中，可以有 $2l+1$ 个轨道。
- 每一个轨道上，可以有两个自旋方向相反的电子。
- 主量子数为 n 的壳层中最多可以有 $2n^2$ 个电子。

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2 \times \frac{(1+2n-1)n}{2} = 2n^2$$

各个壳层及其次壳层的电子数

壳层, n	1		2			3			4				5				6				
最多电 子数 $2n^2$	2		8			18			32				50				72				
次壳层, l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4	5
最多电 子数 $2(2l+1)$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	2	6	10	14	18	22

元素周期及电子在各个壳层的排布

- 1.第一周期 H: $1s^1$, He: $1s^2$
- 2.第二周期 Li, $1s^22s^1$, Be: $1s^22s^2$
- B~Ne的6种元素 $1s^22s^22p^{1\sim6}$,
- 3.第三周期 Na, Mg: $1s^22s^22p^63s^{1\sim2}$
- Al~Ar的6种元素 $1s^22s^22p^63s^2 3p^{1\sim6}$
- 4.第四周期 $_{19}\text{K}$, $_{20}\text{Ca}$: $[\text{Ar}]4s^{1\sim2}$
- $_{21}\text{Sc}\sim_{30}\text{Zn}$: $[\text{Ar}]4s^23d^{1\sim10}$
- $_{31}\text{Ga}\sim_{36}\text{Kr}$: $[\text{Ar}]4s^23d^{10} 4p^{1\sim6}$

第五周期元素电子的排布

- 第五周期 从 $_{37}\text{Rb}$ 开始，4d、4f还是空的
- 但由于5s组态的能量较低，所以电子开始填充5s次壳层
- 同第四周期相似，5s填满后，填充4d，然后是5p，直至 $_{54}\text{Xe}$ ，5p次壳层填满。

第六周期元素电子的排布

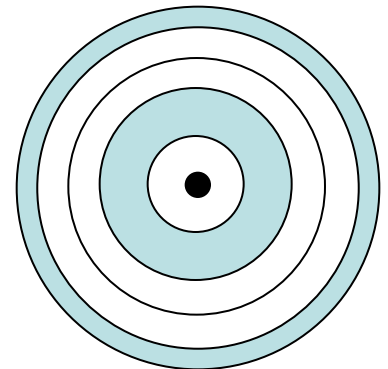
- 第六周期从 $_{55}\text{Cs}$ 开始，电子首先填充6s次壳层，至 $_{56}\text{Ba}$ ，6s次壳层填满
- 这时4f、5d还是空的，而4f组态的能量比5d要低，所以，6s填满后，开始填充4f
- $_{57}\text{La}\sim_{70}\text{Yb}$ ，电子填充4f次壳层
- 最后一个电子填在4f次壳层的元素称作**镧系**，属于**稀土金属**。
- 在4f之后，电子依次填充5d，然后是6p，直至 $_{86}\text{Rn}$ 。

第七周期元素电子的排布

- 第七周期的情况与第六周期相似
- 从 $_{87}\text{Fr}$ 开始，电子首先填充7s，7s填满后，有两种元素（ $_{89}\text{Ac}$ 和 $_{90}\text{Th}$ ）先填充6d，然后从 $_{91}\text{Pa}$ 开始，主要填充5f（锕系）。
- 只有5种元素， $_{88}\text{Ra}\sim_{92}\text{U}$ 是天然存在的， $_{87}\text{Fr}$ 的半衰期只有14min，可以在核裂变过程中产生。
- 93号之后的元素都是人工制造的
- $_{93}\text{Np}\sim_{111}\text{Rg}$ 等19种元素已经获得正式命名
- 112号之后的元素只有符号，尚未正式命名，目前已制造出118号元素，符号为 $_{118}\text{Uuo}$ 。

稀土元素

- $_{57}\text{La}$ 系：价电子为4f电子，之前5s5p6s已填满。即价电子4f在内壳层。
- $_{89}\text{Ac}$ 系：价电子为5f电子，在内壳层。
- 由于受到外层电子的屏蔽，价电子较少受到外界环境的影响。
- 稀土元素有特殊的性质。例如，在固体中，其发光仍为线谱。



三、基态原子的电子组态

- 1、电子组态决定原子的状态，即能态
- 2、核外电子排列的原则：
 - (1) Pauli原理
 - (2) 能量最低原则
- 3、电子排布次序（由光谱测量定出）

1s 2s2p 3s3p 4s3d4p 5s4d5p

6s4f5d6p 7s5f6d...

- 4、在次壳层内，按Hund定则， S 大能级低
- 电子的自旋平行时，该次壳层能量低

• 四、对同科电子的Hund附加定则

- 次壳层的电子数小于半满时， J 最小的能量最低。正常次序
- 次壳层的电子数大于半满时， J 最大的能量最低。倒转次序（反常次序）

基态举例

$${}_{19}\text{K}: \text{价电子 } 4s^1 \Rightarrow {}^2\text{S}_{1/2}$$

$${}_{23}\text{V}: \text{外壳层 } 4s^2 3d^3$$

$$\text{自旋平行: } M_S = 3/2$$

$$\text{按Pauli原理: } M_L = 2 + 1 + 0 = 3$$

$$L = 3, S = 3/2 \Rightarrow {}^4\text{F}_{9/2, 7/2, 5/2, 3/2}$$

按Hund附加定则: 小于半满, J 取最小值

$${}^4\text{F}_{3/2}$$