

## 第五章 多电子原子：泡利原理

5.1. The ionization energy required to pull one electron off a helium atom is  $24.5\text{eV}$ . If we want to ionize the two electrons one-by-one, what is the energy to be supplied?

氦原子中电子的结合能为  $24.6\text{eV}$ ，试问：欲使这个原子的两个电子逐一电离，外界必须提供多少能量？

**Solution:** The ionization energy required to pull one electron off a helium atom is  $\Delta E_1 = 24.5\text{eV}$ ,

the ionization energy required to pull the second electron off a helium

$$\text{atom is: } \Delta E_2 = E_\infty - E_1 = -\frac{Z^2 R h c}{n_\infty^2} - \left( -\frac{Z^2 R h c}{1^2} \right) = Z^2 R h c = 2^2 \times 13.6\text{eV} = 54.4\text{eV}$$

The total ionization energy required to ionize the two electrons one-by-one is:  $E = \Delta E_1 + \Delta E_2 = 24.5\text{eV} + 54.4\text{eV} = 78.9\text{eV}$

5.3. Calculate the possible values of  $L \cdot S$  for an  $S = \frac{1}{2}, L = 2$  state.

对于  $S = 1/2, L = 2$ ，试计算  $L \cdot S$  的可能值。

$$\text{Solution: } S = \frac{1}{2}, L = 2, J = L \pm S = 2 \pm \frac{1}{2} = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$$

For “spin-orbit coupling” term,  $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}, \vec{J}^2 = \vec{S}^2 + \vec{L}^2 + 2\vec{S} \cdot \vec{L}$

$$\text{Then, } \vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2} (\vec{J}^2 - \vec{S}^2 - \vec{L}^2) = \frac{1}{2} [j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)] \hbar^2$$

$$S = \frac{1}{2}, L = 2, J = \frac{3}{2}, \vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2} \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{3}{2} + 1 \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) - 2 \cdot 2 \cdot (2 + 1) \right] \hbar^2 = -\frac{3}{2} \hbar^2$$

$$S = \frac{1}{2}, L = 2, J = \frac{5}{2}, \vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2} \left[ \frac{5}{2} \left( \frac{5}{2} + 1 \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) - 2 \cdot 2 \cdot (2 + 1) \right] \hbar^2 = \hbar^2$$

5.5. Among hydrogen, helium, lithium, beryllium, sodium, magnesium, potassium and calcium atoms, which one shows the normal Zeeman effect? Why?

在氢、氦、锂、铍、钠、镁、钾和钙中，哪些原子会出现正常塞曼效应？为什么？

**Solution:** For normal Zeeman effect, total spin  $S = 0, 2S + 1 = 1$ , the electron numbers of the atom should be even, that is, helium ( $Z=2$ ), beryllium ( $Z=4$ ),

Magnesium(Z=12),calcium(Z=20)atoms can show the normal Zeeman effect.

5.7.According to the  $L-S$  coupling rule,what are the resultant states from the following electron configurations?Which one is lowest?

(a).  $np^4$  (b).  $np^5$  (c).  $(nd)(n'd)$

依照  $L-S$  耦合法则，下列电子组态可形成哪些原子态?其中哪个能态最低?

解：(a)  $np^4$  与  $np^2$  具有相同的原子态。

依  $L-S$  耦合原则， $L=l_1+l_2, l_1+l_2-1, \dots, |l_1-l_2|, S=s_1+s_2, s_1+s_2-1, \dots, |s_1-s_2|$

对于  $np^2$ ， $l_1=l_2=1, L=2, 1, 0; s_1=s_2=1/2, S=0, 1$ ， $n, l$  已经相同，考虑泡利不相容原理，只有  $m_s, m_l$  不能同时相同的原子态才存在。

根据同科电子耦合的偶数规则：即  $L+S = \text{偶数}$ 。

当  $S=0, L=0, 2$  对应的原子态为  $^1S_0, ^1D_2$ ；当  $S=1, L=1$  对应的原子态为  $^3P_{2,1,0}$

依据洪特定则：对于一个给定的电子组态形成的一组原子态，当某原子态具有的  $S$  最大时，它处的能级位置最低；对同一个  $S$ ，又以  $L$  值大的为最低。并且对

同科电子：同一个  $l$  值而  $J$  值不同的诸能级的次序，当同科电子数小于或等于闭壳层占有数的一半时，具有最小  $J$  值（即  $|L-S|$ ）的能级处于最低，称为正常次序；当同科电子数大于闭壳层占有数的一半时，则具有最大  $J$  值（即  $|L+S|$ ）的能级为最低，称为倒转次序。

$np^4$  形成的原子态中能量最低是  $S=1, L=1$ ，又因为同科电子数为 4，p 壳层半满数为 3，即同科电子数超过半满， $J$  反常序， $J=L+S=2$ ，能量最低的原子态为  $^3P_2$ 。

(b)  $np^5$  与  $np^1$  具有相同的原子态。

对于  $np^1$ ， $l=1, s=1/2$ ，对应的原子态为  $^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}$

依据洪特定则，由于  $np^5$  的同科电子数为 5，超过半满， $J$  反常序， $J=3/2$ ，能量最低的原子态为  $^2P_{3/2}$ 。

(c)  $(nd)(n'd)$  不是同科电子， $l_1=l_2=2, L=4, 3, 2, 1, 0; s_1=s_2=1/2, S=0, 1;$

$S$	$L$	$J$	原子态
0	0, 1, 2, 3, 4	0, 1, 2, 3, 4	$^1S_0, ^1P_1, ^1D_2, ^1F_3, ^1G_4$
1	0	1	$^3S_1$
1	1	2, 1, 0	$^3P_{2,1,0}$
1	2	3, 2, 1	$^3D_{3,2,1}$
1	3	4, 3, 2	$^3F_{4,3,2}$

1	4	5, 4, 3	${}^3G_{5,4,3}$
---	---	---------	-----------------

依据洪特定则,在这些态中能量最低是  $S=1, L=4, J=3$ , 能量最低的原子态为  ${}^3G_3$ 。

5.8. The beryllium ground state has the electron configuration  $2s2s$ . If one electron is excited to the  $3p$  state, give the resultant atomic states by  $L-S$  coupling. When a transition from these states to lower states takes place, how many spectral lines can occur? Make a plot which gives the energy levels and the transitions. If the electron is excited to a  $2p$  state instead of a  $3p$  state, how many spectrum lines appear?

铍原子基态的电子组态是  $2s2s$ , 若其中有一个电子被激发到  $3p$  态, 按  $L-S$  耦合可形成哪些原子态? 写出相关的原子态的符号。从这些原子态向低能态跃迁时, 可以产生几条光谱线? 画出相应的能级跃迁图。若那个电子被激发到  $2p$  态, 则可能产生的光谱线又为几条?

解: 依  $L-S$  耦合原则,  $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|, S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$

对于  $2s2s$ ,  $l_1 = l_2 = 0, L = 0, s_1 = s_2 = 1/2, S = 0, 1$

根据同科电子耦合的偶数规则: 即  $L + S = \text{偶数}$ 。

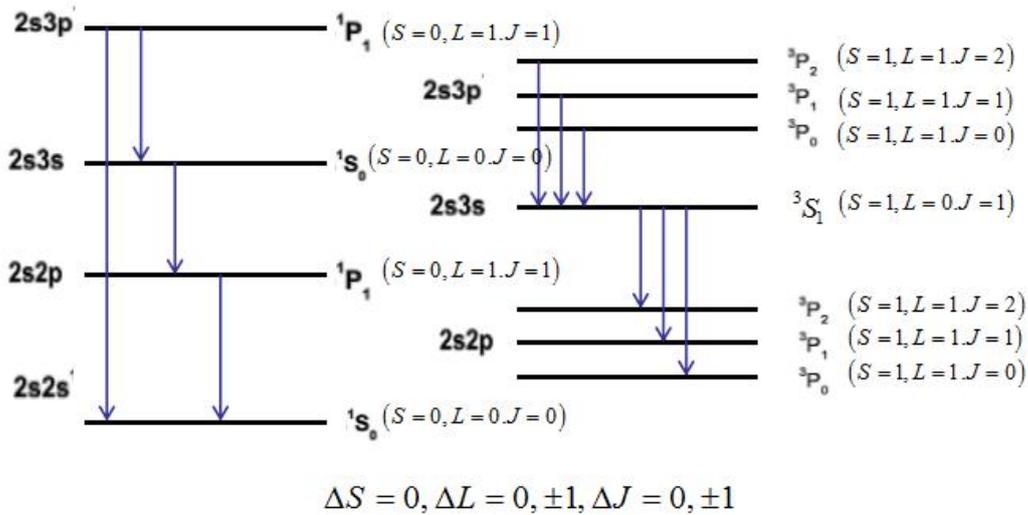
$S = 0, L = 0$  对应的原子态为  ${}^1S_0$

对于  $2s3p$ ,  $l_1 = 0, l_2 = 1, L = 1, s_1 = s_2 = 1/2, S = 0, 1$

$S$	$L$	$J$	原子态
0	1	1	${}^1P_1$
1	1	2, 1, 0	${}^3P_{2,1,0}$

对于  $2s2p$ ,  $l_1 = 0, l_2 = 1, L = 1, s_1 = s_2 = 1/2, S = 0, 1$ , 形成的原子态有  ${}^1P_1, {}^3P_{2,1,0}$

$2s3p$  向下跃迁时, 除了向基态  $2s2s$  跃迁外, 还可能会向  $2s2p, 2s3s$  跃迁, 对于  $2s3s$ ,  $l_1 = l_2 = 0, L = 0, s_1 = s_2 = 1/2, S = 0, 1, J = L \pm S = 0, 1$  形成的原子态有  ${}^1S_0, {}^3S_1$ , 因为  $2s2p, 2s3s$  不是同科电子, 无法确定它们的三重态是正常次序或反常次序, 不妨假定都是正常次序, 依据  $L-S$  耦合的跃迁选择定则有:



若其中有一个电子被激发到 $3p$ 态,可形成原子态为:  $^1P_1$   $^3P_{2,1,0}$  从这些原子态向低能态跃迁时,可以产生 10 条光谱线;若那个电子被激发到 $2p$ 态,则可能产生的光谱线为 1 条。

5.10. When  $L-S$  coupling holds, what kinds of atomic states can be formed by an  $(nd)^2$  configuration? Which one has the lowest energy? What is the ground state of the titanium atom?

依照  $L-S$  耦合法则,  $(nd)^2$  组态可形成哪几种原子态? 能量最低的是哪个态? 并依次确定钛原子的基态。

解: 依  $L-S$  耦合原则,  $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|, S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$   
 对于  $(nd)^2$ ,  $l_1 = l_2 = 2, L = 4, 3, 2, 1, 0, s_1 = s_2 = 1/2, S = 0, 1$

根据同科电子耦合的偶数规则: 即  $L + S =$  偶数。

当  $S = 0, L = 0, 2, 4$  时,  $J = 0, 2, 4$ , 对应的原子态为  $^1S_0, ^1D_2, ^1G_4$

当  $S = 1, L = 1, 3$  时, 对应的原子态为

$S$	$L$	$J$	原子态
1	1	2, 1, 0	$^3P_{2,1,0}$
1	3	4, 3, 2	$^3F_{4,3,2}$

所以,  $(nd)^2$  组态可形成 **9 种原子态**。依据洪特定则, 形成的原子态中能量最低的是  $S = 1, L = 3$ , 又因为同科电子数为 2,  $d$  壳层半满数为 5, 即同科电子数小于半满,  $J$  正常序,  $J = L - S = 2$ , 能量最低的原子态为  $^3F_2$ 。

对于钛原子 ( $Z=22$ ), 原子外有 22 个电子。按照壳层填充理论, 其电子组态为:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ ，排除满壳层后，剩下  $3d^2$  组态，2 个  $d$  电子属于同科电子，所以基态为  $^3F_2$ 。

5.11.A beam of helium ground-state atoms goes through an inhomogeneous magnetic field. How many beams will be seen at the screen? Under the same conditions, for boron atoms how many beams will be seen on the screen? Why?

一束基态的氦原子通过非均匀磁场后，在屏上可以接收到几条？在相同条件下，对硼原子，可接收到几条？为什么？

解：一束窄的原子束通过非均匀磁场后，在屏上接受到的束数由原子的总角动量  $J$  决定 ( $2J+1$  条)。氦原子 ( $Z=2$ ) 基态的电子组态  $1s^2$ ，

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

根据同科电子耦合的偶数规则：即  $L+S = \text{偶数}$ 。 $S=0, L=0$  对应的原子态为  $^1S_0$  其基态为  $^1S_0$ ，即  $J=0$ 。因此，在屏上只能接受到一束。

硼原子 ( $Z=5$ ) 基态的电子组态为  $1s^2 2s^2 2p^1$ ，

$$l = 1, s = 1/2, 2s + 1 = 2, j = l \pm s = 3/2, 1/2$$

对应原子态为  $^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}$  其基态为  $^2P_{1/2}$ ，即  $J=1/2$ 。因此，在屏上可接受到两束。

5.13. Show the atomic states by using the spectroscopic symbol for the following.

(a) B I (neutral boron) ground state

(b) Na II ( $Na^+$ ) ground state

(c) Na III ( $Na^{2+}$ ) ground state

(d) Na II, first excited state

解：(a) 硼原子基态电子组态： $1s^2 2s^2 2p^1$ ，

最外层组态： $2p^1, S=1/2, L=1, J=L \pm S = 3/2, 1/2$ ，对应的原子态为： $^2P_{3/2, 1/2}$

基态为： $^2P_{1/2}$ ；

(b)  $Na^+$  基态电子组态： $1s^2 2s^2 2p^6$ ，最外层组态  $2p^6$  满壳层，基态为： $^1S_0$ ；

(c)  $Na^{2+}$  基态电子组态： $1s^2 2s^2 2p^5$ ，最外层组态  $2p^5$ ， $2p^5$  与  $2p^1$  具有相同的原子态： $^2P_{3/2, 1/2}$ ，又因为最外支壳层  $p$  的电子数为 5，大于  $p$  壳层半满数 3， $J$  反常序， $J=L+S=3/2$ ，能量最低的原子态（基态）为  $^2P_{3/2}$

(d)  $Na^+$  第一激发态电子组态： $1s^2 2s^2 2p^5 3s^1$ ， $2p^5 3s^1$  与  $2p^1 3s^1$  具有相同的原子态，

对于  $2p^1 3s^1$ ,  $l_1=1, l_2=0, L=1; s_1=s_2=1/2, S=0, 1$

$S$	$L$	$J$	原子态
0	1	1	$^1P_1$
1	1	2, 1, 0	$^3P_{2,1,0}$

依照洪特定则，第一激发态为  $^3P_1$ 。

5.15. For two p equivalent electrons, what are the possible atomic states which can be constructed in  $L-S$  coupling? What are the possible quantum numbers of the states?

对于两个同科 p 电子， $L-S$  耦合下可能形成的原子态？可能的量子数？

解：同科电子  $npnp$ ，依照泡利原理，两组量子数  $(n, l, m_{l_1}, m_{s_1})$  与  $(n, l, m_{l_2}, m_{s_2})$  不能全同，即  $m_{l_1}$  与  $m_{l_2}$  不同，或者  $m_{s_1}$  与  $m_{s_2}$  不同，或者两者都不同。

$$l_1 = l_2 = 1, m_{l_1} = m_{l_2} = 0, \pm 1, n_1, n_2 \geq 2$$

当  $n, l, m_l$  都相同时，则  $m_s$  一定不同，即， $m_{s_1} = 1/2, m_{s_2} = -1/2$ ,

或  $m_{s_1} = -1/2, m_{s_2} = 1/2$ （等价）， $M_S = 0$

(a)  $m_{l_1} = m_{l_2} = 0, M_L = 0 \therefore S = 0, L = 0, J = 0$ , 原子态为： $^1S_0$

(b)  $m_{l_1} = m_{l_2} = \pm 1, M_L = \pm 2 \therefore S = 0, L = 2, J = 2$ , 原子态为： $^1D_2$

当  $n, l$  相同， $m_l$  不同时，即， $m_{l_1} = 0, m_{l_2} = \pm 1$ , 或  $m_{l_1} = \pm 1, m_{l_2} = 0, M_L = 0, \pm 1$

$m_{s_1} = m_{s_2} = \pm 1/2, m_{s_1} = 1/2, m_{s_2} = -1/2, M_S = 0, \pm 1 \therefore S = 1, L = 1, J = L \pm S = 2, 1, 0$ , 原子态为： $^3P_{2,1,0}$ ,

对  $np^2$  组态，可能的  $m_l$  和  $m_s$  数值

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