

主题 8

原子结构和原子光谱

本主题讨论如何使用量子力学来描述和研究原子的“电子结构”，即核外的电子排布，这些概念对理解原子和分子的性质至关重要，因而有广泛的化学应用。

8A 类氢原子

本专题利用模块7中介绍的量子力学原理描述“类氢原子”（即原子序数为 Z 的单电子原子或离子）的电子结构。类氢原子十分重要，因为它们的薛定谔方程可以被精确求解，并且它们提供了用来描述多电子原子和分子结构的概念。对于原子中一个电子的薛定谔方程，其求解包含将波函数拆分为角度和径向两部分，所得波函数是极为重要的类氢原子的“原子轨道”。

8A.1 类氢原子的结构；8A.2 原子轨道及其能量

8B 多电子原子

“多电子原子”是指拥有多于一个电子的原子或离子，包含除了氢以外的所有中性原子。所以，即使是氦，尽管只有两个电子，也是一个多电子原子。本专题利用类氢原子轨道来描述多电子原子的结构。然后，结合“自旋”的概念及“泡利不相容原理”，描述了原子性质周期性变化的起因及元素周期表的结构。

8B.1 轨道近似；8B.2 泡利不相容原理；8B.3 构造原理；8B.4 自洽场轨道

8C 原子光谱

多电子原子的光谱较氢原子光谱复杂得多。尽管应用相似原理，但电子之间的库仑和磁相互作用产生了多种能量差异，可通过构建光谱项符号来概括。这些符号作为显示多电子原子总的轨道和自旋角动量的标记，用来表达控制光谱跃迁的选律。

8C.1 类氢原子的光谱；8C.2 多电子原子的光谱

网络资源 这部分内容有何应用？

“应用案例13”专注于利用原子光谱学来研究恒星。通过分析它们的光谱，可确定它们外层和周围气体的组成，以及它们的物态特征。

类氢原子

- ▶ 为何需要学习这部分内容？
理解类氢原子的结构对描述所有其他原子、元素周期表和成键至关重要。分子结构的所有阐述都基于这部分介绍的内容和概念。
- ▶ 核心思想是什么？
原子轨道是原子的单电子波函数，可由确定电子能量和角动量的三个量子数来标记。
- ▶ 需要哪些预备知识？
需要知道波函数的概念（专题 7B）及其解释。也需要知道如何建立一个薛定谔方程，以及边界条件是如何导致仅有某些解是可接受的（专题 7D）。

当一电流穿过气相氢气，氢分子被解离，能量激发的氢原子产生许多频率不同（因而波数不同）的电磁辐射，从而形成由一系列“谱线”组成的光谱（图 8A.1）。

1890 年，瑞典光谱学家 Johannes Rydberg 指出：所有谱线的波数可由下式给出，即

$$\tilde{\nu} = \tilde{R}_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$
 氢原子的谱线 (8A.1)

$n_1 = 1$ 为莱曼系列， $n_1 = 2$ 为巴尔末系列， $n_1 = 3$ 为帕邢系列；在每一种情形中，有 $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$ 。常数 $\tilde{R}_H$ 现在称为氢原子的里德伯常量（Rydberg constant），其经验值为 $109\,677\text{ cm}^{-1}$ 。

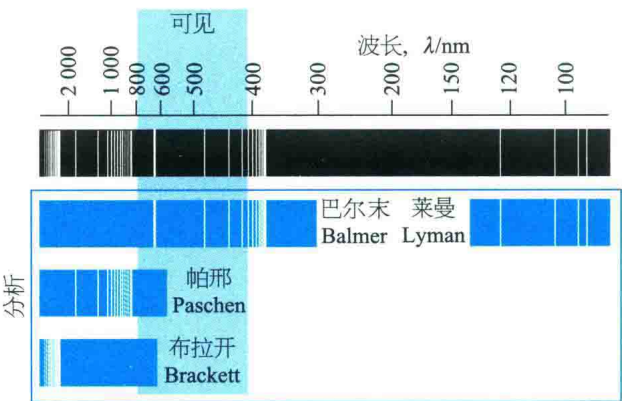


图 8A.1 原子氢的光谱（图上显示了实际观测到的谱及其分解后的重叠系列。可见巴尔末系列位于可见光区）

8A.1 类氢原子的结构

考虑类氢原子（hydrogenic atom），即任意原子序数的原子或离子，但只有一个电子。氢原子本身就是一个例子（ $Z = 1$ ）。一个电子在原子序数为 Z （故核电荷为 Ze ）的类氢原子中的库仑势能为

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$
 (8A.2)

式中 r 为电子与核之间的距离， ϵ_0 是真空介电常数。整个原子（含一个电子和一个质量为 m_N 的核）的哈密顿算符为

$$\hat{H} = \hat{E}_{k, \text{电子}} + \hat{E}_{k, \text{核}} + \hat{V}(r)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$
 类氢原子的哈密顿算符 (8A.3)

∇^2 的下标 e 和 N 分别表示对电子和核坐标的微分。

(a) 变量分离

物理直觉告诉我们，完整的薛定谔方程应该拆分为两个方程，一个是原子作为一个整体在空间的运动，另一个则为电子相对核的运动。电子相对于核的内部运动的薛定谔方程¹为

1 有关此拆分程序的细节，请参阅本网站上“深入了解3”的第一节，以及第二节有关得到式（8A.6）的计算。

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\psi = E\psi \quad \text{类氢原子的薛定谔方程} \quad (8A.4)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_N}$$

式中微分现在是针对电子相对于核的坐标, μ 为折合质量 (reduced mass)。折合质量十分类似于电子质量, 因为核的质量 m_N 远大于一个电子的质量, 故 $1/\mu \approx 1/m_e$, 也即 $\mu \approx m_e$ 。除非十分精确的计算, 一般情况下折合质量可用 m_e 代替。

由于势能是中心对称的 (与角度无关), 波函数的方程可拆分为径向和角度部分, 即

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (8A.5)$$

其中 $R(r)$ 为径向波函数 (radial wavefunction), $Y(\theta, \phi)$ 为角度波函数 (angular wavefunction)。方程拆分后, 对波函数的两个贡献为以下两个方程的解, 即

$$\Lambda^2 Y = -l(l+1)Y \quad (8A.6a)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr}\right) + V_{\text{eff}}R = ER \quad (8A.6b)$$

式中

$$V_{\text{eff}}(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \quad (8A.6c)$$

方程 (8A.6a) 与绕一中心点以恒定半径自由运动的粒子的薛定谔方程相同, 该方程已在专题 7F 中考虑过。允许的解是球谐函数 (表 7F.1), 并由量子数 l 和 m_l 所确定。方程 (8A.6b) 称为径向波方程 (radial wave equation)。径向波方程描述了质量为 μ 的粒子在一维区域 $0 \leq r < \infty$ [势能为 $V_{\text{eff}}(r)$] 的运动。

(b) 径向解

径向波函数形状的一些特征可通过考察 $V_{\text{eff}}(r)$ 的形式来预见。式 (8A.6c) 中的第一项是电子在核场中的库仑势能。第二项来源于经典物理中所说的、由电子绕着核的角动量所引起的离心力。当 $l=0$ 时, 电子没有角动量, 有效势能纯粹是库仑的, 施加于电子上的力在所有半径处都是吸引的 (参见图 8A.2)。当 $l \neq 0$ 时, 离心力项对有效

势能有正的贡献, 对应于在所有半径处都有排斥力。当电子紧挨核 ($r=0$) 时, 后者对势能的贡献 (正比于 $1/r^2$) 超过库仑贡献 (正比于 $1/r$), 净的结果为电子对核的有效排斥。两个有效势能, 一个针对 $l=0$, 另一个针对 $l \neq 0$, 因而在近核处定性上十分不同。但是, 当距离较远 (即 r 很大) 时, 它们则相似, 因为离心力贡献 (正比于 $1/r^2$) 较库仑贡献 (正比于 $1/r$) 更快地趋向于零。所以, $l=0$ 和 $l \neq 0$ 的解在近核时很不一样, 但远离核时则颇为相似。

径向波函数的两个重要特征:

- 近核时, 径向波函数正比于 r^l ; 且轨道角动量越高, 电子出现的可能性就越小 (参见图 8A.3)。
- 远离核时, 所有径向波函数以指数形式趋近于零。

所有半径范围内的、径向方程的详细解, 告诉我们: 近核时的 r^l 形式是如何在远距离时融为指数衰减形式的。结果显示, 两个区域通过一个 r 的

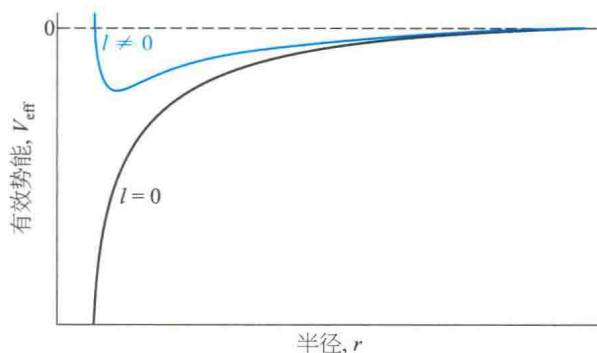


图 8A.2 类氢原子中一个电子的有效势能 (当电子的轨道角动量为零时, 有效势能是库仑势能; 当电子拥有非零轨道角动量时, 离心效应产生正的贡献, 该贡献在近核处很大。所以, 近核时, $l=0$ 和 $l \neq 0$ 的波函数十分不同)

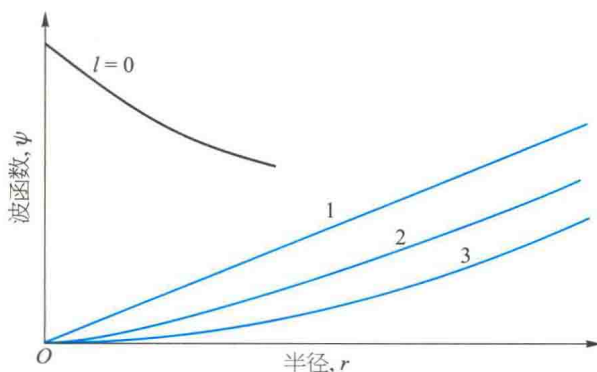


图 8A.3 近核时, $l=1$ 的轨道正比于 r , $l=2$ 的轨道正比于 r^2 , $l=3$ 的轨道正比于 r^3 。随 l 的增加, 电子逐渐被排除在外, 离开核的区域。 $l=0$ 的轨道在核处有一有限非零值

多项式而得以桥联起来, 即

$$R(r) = \overbrace{r^l}^{\text{近核决定项}} \times \overbrace{(r \text{ 的多项式})}^{\text{桥联函数的两端}} \times \overbrace{(r \text{ 的指数衰减式})}^{\text{远核决定项}} \quad (8A.7)$$

因此, 径向波函数具有这样的形式 (含有各种常数):

$$R(r) = r^l L(r) e^{-r}$$

式中 $L(r)$ 是桥联多项式。近核 ($r \approx 0$) 时, 多项式为常数, $e^{-r} \approx 1$, 故 $R(r) \propto r^l$; 远离核时, 多项式中的决定项正比于 r^{n-l-1} , 式中 n 为整数, 所以不管 l 的值如何, 给定 n 值的所有波函数都正比于 $r^{n-1} e^{-r}$, 并以相同的方式指数衰减至零 (指数函数 e^{-x} 总是主导简单幂函数 x^n)。

详细解也表明, 为了使波函数可接受, 出现在多项式中的 n 只能取 $n = 1, 2, \dots$ 的正整数。该数也通过下式决定允许的能量:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \times \frac{Z^2}{n^2} \quad \text{束缚态能量} \quad (8A.8)$$

目前为止, 只给出了径向波函数的一般式。现在, 该是说明它们是如何依赖于各种基本常数和原子的原子序数的时候了。它们可用量纲为 1 的量 ρ 来最简表示, 其中

$$\rho = \frac{2Zr}{na} \quad a = \frac{m_e}{\mu} a_0 \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \quad (8A.9)$$

玻尔半径 (Bohr radius) a_0 为 52.9 pm; 之所以如此称谓, 是因为相同的量曾作为最低能量电子轨道的半径, 出现在玻尔有关氢原子的早期模型中。实际上, 由于 $m_e \ll m_N$ (故 $m_e/\mu \approx 1$), a 和 a_0 之间差别甚微, 因而对所有原子, 在 ρ 的定义式中用 a_0 是安全的 (即使对 ^1H , $a = 1.0005 a_0$)。根据这些量及显示的各种量子数, 拥有量子数 n 和 l 的电子的径向波函数是如下 (实) 函数, 即

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} \rho^l L_{n,l}(\rho) e^{-\rho/2} \quad \text{径向波函数} \quad (8A.10)$$

式中 $L_{n,l}(\rho)$ 为连属拉盖尔多项式。这些多项式具有相当简单的形式, 如 1、 ρ 和 $2-\rho$ (它们可从表 8A.1 中挑出)。因子 $N_{n,l}$ 保证径向波函数的归一化, 即

$$\int_0^\infty R_{n,l}(r)^2 r^2 dr = 1 \quad (8A.11)$$

表 8A.1 类氢原子径向波函数

n	l	$R_{n,l}(r)$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2	0	$\frac{1}{8^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (2-\rho) e^{-\rho/2}$
2	1	$\frac{1}{24^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$
3	0	$\frac{1}{243^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (6-6\rho+\rho^2) e^{-\rho/2}$
3	1	$\frac{1}{486^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (4-\rho) \rho e^{-\rho/2}$
3	2	$\frac{1}{2430^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$

注: $\rho = (2Z/na)r$, $a = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / \mu e^2$ 。对于一个无限重的核 (或一个可以这样假定的核), $\mu = m_e$, $a = a_0$ (玻尔半径)。

(r^2 来自球坐标中的体积元, 参见专题 7F 中的“化学家工具包 21”)。具体地, 式 (8A.10) 的各个组分可解释如下:

- 指数因子保证波函数在远离核时趋近于零。
- 因子 ρ^l 保证 (假设 $l > 0$) 在核上波函数消失。在 $r = 0$ 处的零不是一个径向节点, 因为径向波函数在此点不经过零 (因为 r 不能为负数)。
- 连属拉盖尔多项式通常为一个从正值至负值振荡的函数, 并说明径向节点的存在。

一些径向波函数的表达式列于表 8A.1, 并作图于图 8A.4。最后, 建立了径向波函数的形式, 则总的波函数, 即式 (8A.5), 就正式变为

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \quad (8A.12)$$

简要说明 8A.1

为了计算量子数为 $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$ 的电子在核上的概率密度, 可计算在 $r = 0$ 处的 ψ , 即

$$\psi_{1,0,0}(0, \theta, \phi) = R_{1,0}(0) Y_{0,0}(\theta, \phi) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$$

因此, 概率密度为

$$\psi_{1,0,0}^2(0, \theta, \phi) = \frac{Z^3}{\pi a_0^3}$$

当 $Z = 1$ 时, 相应的值为 $2.15 \times 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ 。

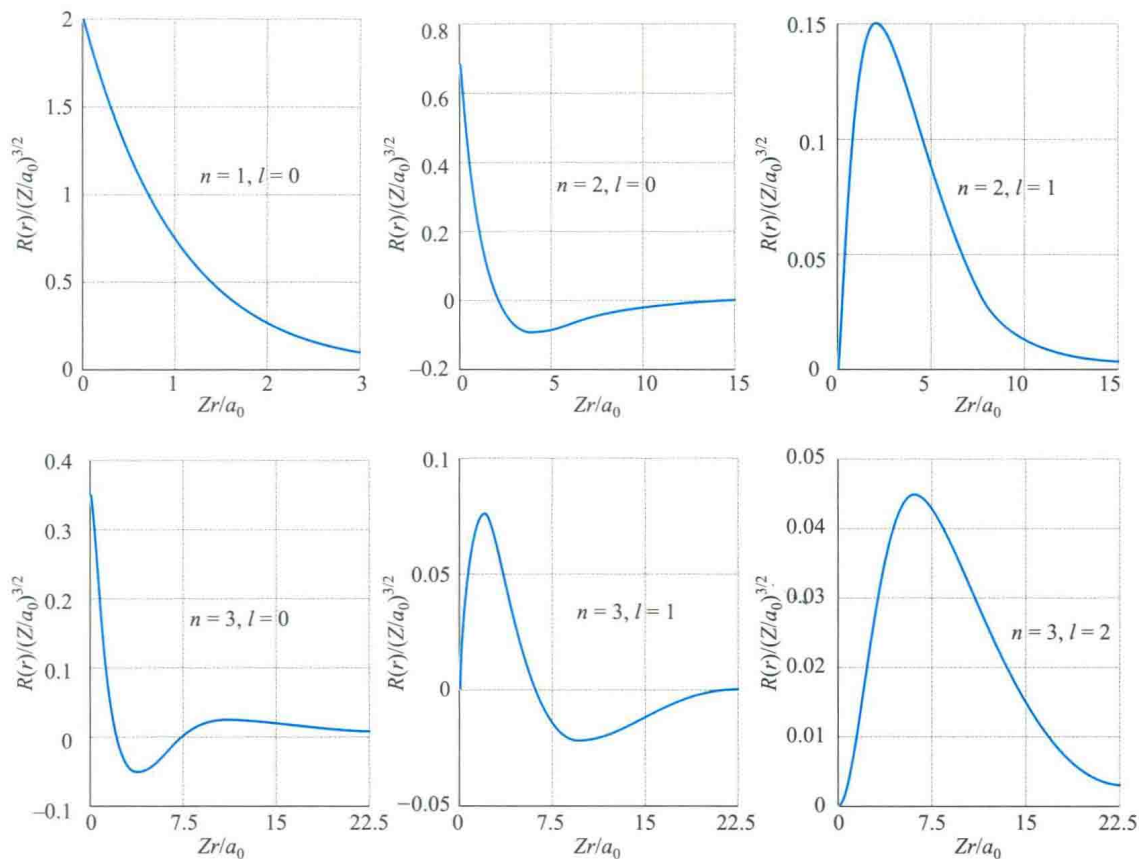


图 8A.4 原子序数为 Z 的类氢原子前几个态的径向波函数 (可见: $l=0$ 的轨道在核上具有非零有限值。每种情况下的水平标尺是不同的: 随着主量子数的增加, 轨道的尺寸大小也增加)

8A.2 原子轨道及其能量

原子轨道 (atomic orbital) 为原子中电子的单电子波函数, 对于类氢原子, 它具有式 (8A.12) 中所指定的形式。每个类氢原子的轨道由三个量子数 (标记为 n , l 和 m_l) 来定义。被式 (8A.12) 中的波函数之一所描述的电子被说成 “占据” 那个轨道。例如, 波函数 $\psi_{1,0,0}$ 描述的电子被说成 “占据” $n=1$, $l=0$, $m_l=0$ 的轨道。

(a) 轨道的明确

三个量子数分别明确轨道的不同属性:

- 主量子数 (principal quantum number) n 指定轨道的能量 [通过式 (8A.8)], n 可取值 1, 2, 3, ...。
- 轨道角动量子数 (orbital angular momentum quantum number) l 确定电子角动量的大小为

$$[l(l+1)]^{1/2}\hbar, \quad l=0, 1, 2, \dots, n-1.$$

- 磁量子数 (magnetic quantum number) m_l

明确角动量的 z 分量为 $m_l\hbar$, $m_l=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。

注意主量子数的值是如何控制 l 的最大值, 以及 l 的值又是如何控制 m_l 值的区间。

(b) 能级

由式 (8A.8) 所预计的能级绘于图 8A.5 中。能量及相邻能级之间的间隔与 Z^2 成正比, 故在 He^+ ($Z=2$) 中能级之间的间隔, 是 H ($Z=1$) 中的 4 倍 (基态能量则低 4 倍)。由式 (8A.8) 给出的所有能量都为负值, 它们对应于原子的束缚态 (bound states), 其中原子的能量低于分隔无限远的静态电子和核的能量 (对应于能量零点)。也有能量为正值的薛定谔方程的解。这些解对应于电子的未束缚态 (unbound states) (即当电子被高能碰撞或光子从原子中喷出来时, 电子被提升至的

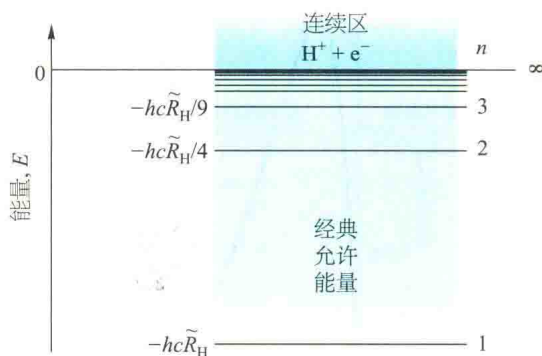


图8A.5 氢原子的能级, 这些数值是相对于一个无限分隔的静态电子和一个质子

状态)。未束缚电子的能量不是量子化的, 形成原子的连续态。

式(8A.8)可写作

$$E_n = -\frac{hcZ^2\tilde{R}_N}{n^2} \quad \tilde{R}_N = \frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \quad \text{束缚态能量} \quad (8A.13)$$

与式(8A.1)所概括的谱学结果相一致, 原子的里德伯常量确定为

$$\tilde{R}_N = \frac{\mu}{m_e} \times \tilde{R}_\infty \quad \tilde{R}_\infty = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \quad \text{里德伯常量} \quad (8A.14)$$

式中 μ 是原子的折合质量, $\tilde{R}_\infty$ 是里德伯常量, $\tilde{R}_N$ 则为对指定原子N(不是氮!), 例如氢, 当N被H取代且 μ 取恰当值时, 常量所取的值。对于氢原子, 将基本常数的值代入 $\tilde{R}_H$ 的表达式, 得到几乎与实验值完全一致的结果。仅有的差异来源于忽略了相对论校正(简单来说, 即质量随速率的增加), 非相对论的薛定谔方程不考虑这些。

简要说明8A.2

书中给出的 $\tilde{R}_\infty$ 值为 $109\,737\text{ cm}^{-1}$ 。已知质子和电子的质量分别为 $m_p = 1.672\,62 \times 10^{-27}\text{ kg}$ 和 $m_e = 9.109\,38 \times 10^{-31}\text{ kg}$, 则一个氢原子的折合质量为

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} = \frac{9.109\,38 \times 10^{-31}\text{ kg} \times 1.672\,62 \times 10^{-27}\text{ kg}}{9.109\,38 \times 10^{-31}\text{ kg} + 1.672\,62 \times 10^{-27}\text{ kg}} \\ &= 9.104\,42 \times 10^{-31}\text{ kg} \end{aligned}$$

所以有

$$\tilde{R}_H = \frac{9.104\,42 \times 10^{-31}\text{ kg}}{9.109\,38 \times 10^{-31}\text{ kg}} \times 109\,737\text{ cm}^{-1} = 109\,677\text{ cm}^{-1}$$

电子($n=1$)基态位于

$$\begin{aligned} E_1 &= -hc\tilde{R}_H = -6.626\,08 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s} \times 2.997\,945 \times 10^{10}\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1} \\ &\quad \times 109\,677\text{ cm}^{-1} = -2.178\,70 \times 10^{-18}\text{ J} \end{aligned}$$

或 $-2.178\,70\text{ aJ}$ 。该能量相当于 -13.598 eV 。

(c) 电离能

元素的电离能(ionization energy) I 是从气相中一个原子的基态(ground state)(即最低能量的状态)中移去一个电子所需的最小能量。由于氢的基态是 $n=1$ 的状态, 能量为 $E_1 = -hc\tilde{R}_H$, 当电子激发至 $n=\infty$ 对应的能级(见图8A.5)时, 必须提供的能量为

$$I = hc\tilde{R}_H \quad (8A.15)$$

I 值为 2.179 aJ ($1\text{ aJ} = 10^{-18}\text{ J}$), 相当于 13.60 eV 。

实用小贴士 电离能有时被当作电离势。这是不正确的, 但并非少见。如果这个术语被使用了, 它应该表示一个电子必须经过的电势差, 以使其势能的变化等于电离能并用伏特表示。H的电离能是 13.60 eV , 它的电离势是 13.60 V 。

例题8A.1 用光谱测量电离能

氢原子的发射光谱显示有位于 $82\,259\text{ cm}^{-1}$, $97\,492\text{ cm}^{-1}$, $102\,824\text{ cm}^{-1}$, $105\,292\text{ cm}^{-1}$, $107\,440\text{ cm}^{-1}$ 的谱线, 对应于从 $n=2, 3, \dots$ 的连续上态至相同的低能下态的跃迁。请确定下态的电离能。

整理思路 电离能的光谱测定依赖于“系限”的确定, 即线系终止并变成一连续区时的波数。如果上态位于能量 $-hc\tilde{R}_H/n^2$ 处, 那么当原子跃迁至能量为 E_{lower} 的下态时, 所发射的光子的波数为

$$\tilde{\nu} = -\frac{\tilde{R}_H}{n^2} - \frac{E_{\text{lower}}}{hc} = -\frac{\tilde{R}_H}{n^2} + \frac{I}{hc}$$

将波数对 $1/n^2$ 作图, 应得到一条斜率为 $-\tilde{R}_H$ 、截距为 I/hc 的直线。为了得到反映数据精确度的结果, 可用软件计算数据的最小二乘拟合。

解: 波数对 $1/n^2$ 的作图见图8A.6。由(最小二乘)截距可知, $\frac{I}{hc} = 109\,679\text{ cm}^{-1}$, 故电离能为

$$\begin{aligned} I &= hc \times (109\,679\text{ cm}^{-1}) \\ &= 6.626\,08 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s} \times 2.997\,945 \times 10^{10}\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1} \times 109\,679\text{ cm}^{-1} \\ &= 2.178\,7 \times 10^{-18}\text{ J} \end{aligned}$$

或 $2.178\,7\text{ aJ}$, 对应于 $1\,312.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (“简要说明8A.2”中所计算的 E 值的负数)。

自测题8A.1 氘原子的发射光谱显示有位于 $15\,238\text{ cm}^{-1}$, $20\,571\text{ cm}^{-1}$, $23\,039\text{ cm}^{-1}$ 和 $24\,380\text{ cm}^{-1}$ 的

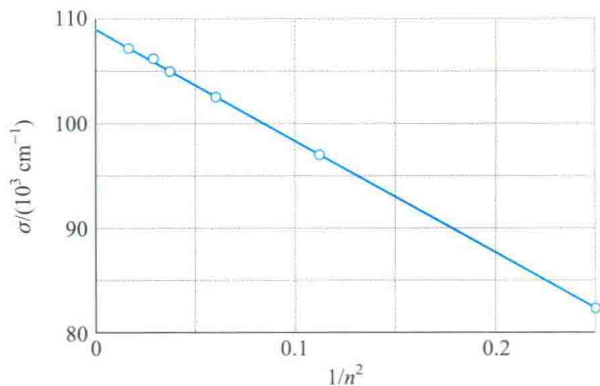


图 8A.6 用例题 8A.1 中的数据作图，从而确定原子（该例中为 H）的电离能

谱线，对应于从 $n = 3, 4, \dots$ 的连续上态至相同下态的跃迁。试确定 (a) 下态的电离能；(b) 基态的电离能；(c) 氘的质量（用电子和氘的折合质量表示里德伯常量，然后求出氘的质量）。

答案：(a) $328.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, (b) $1312.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, (c) $2.8 \times 10^{-27} \text{ kg}$, 结果对 R_D 非常敏感。

(d) 壳层与亚层

给定 n 值的所有轨道形成原子的单壳层 (shell)。在类氢原子中（也仅在类氢原子中），给定 n 的所有轨道因而也就属于相同的壳层，具有相同的能量。通常用字母来表示连续壳层：

$$\begin{array}{ccccccc} n = & 1 & 2 & 3 & 4 & \cdots \\ & \text{K} & \text{L} & \text{M} & \text{N} & \cdots \end{array}$$

壳层的表示

因此， $n = 2$ 的壳层的所有轨道构成原子的 L 层，以此类推。

n 值相同但 l 值不同的轨道构成给定壳层的亚层 (subshell)。这些亚层通常也用字母表示：

$$\begin{array}{ccccccccccc} l = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & \cdots \\ & \text{s} & \text{p} & \text{d} & \text{f} & \text{g} & \text{h} & \text{i} & \cdots \end{array}$$

亚层的表示

在所有原子（不仅仅是类氢原子）中，相同亚层的所有轨道具有相同的能量。 $l = 3$ 之后，用英文小写字母顺序表示（不用 j ，因为在一些语言中 i 和 j 不能区分）。

图 8A.7 是图 8A.5 的一个版本，其中清晰地显示亚层。对于所有的 n 值，由于 l 可以从 0 到 $n - 1$ ，所以主量子数为 n 的壳层可以有 n 个亚层。轨道在壳层中的组织总结于图 8A.8 中。主量子数为 n 的壳层中，轨道的数目为 n^2 ，故在类氢原子中，每

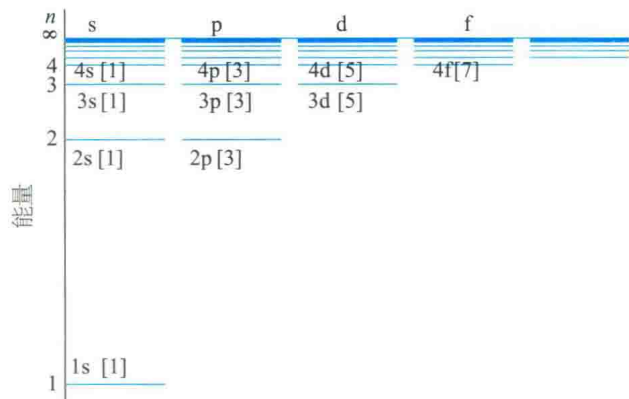


图 8A.7 类氢原子的能级，图中显示了亚层和每个亚层中轨道的数目（方括号内）。一个指定壳层中的所有轨道具有相同的能量

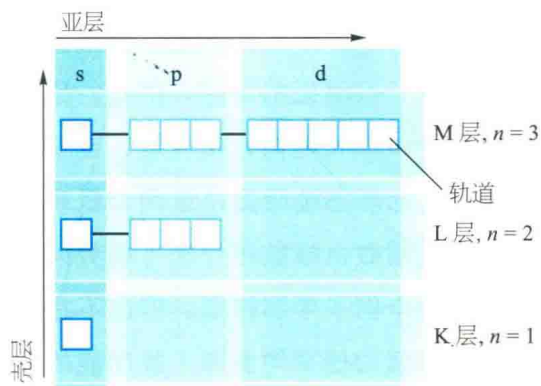


图 8A.8 由轨道（白格子）至亚层（以 l 为特征）和壳层（以 n 为特征）的组织

个能级是 n^2 重简并的。

简要说明 8A.3

当 $n = 1$ 时，只有一个亚层，其 $l = 0$ ；该亚层只含有一个轨道，其 $m_l = 0$ （唯一允许的 m_l 值）。当 $n = 2$ 时，有四个轨道，其中一个在 s 亚层，其 $l = 0$, $m_l = 0$ ；另外三个在 $l = 1$ 的亚层， m_l 分别为 +1, 0 和 -1。当 $n = 3$ 时，有九个轨道（其中一个 $l = 0$ ，三个 $l = 1$ ，五个 $l = 2$ ）。

(e) s 轨道

占据基态的轨道是 $n = 1$ 的轨道（因此，其 $l = 0$, $m_l = 0$ ，这些量子数是 $n = 1$ 时仅有的可能值）。根据表 8A.1 及 $Y_{0,0} = (1/4\pi)^{1/2}$ （表 7F.1），（对 $Z = 1$ ）可得

$$\psi = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-r/a_0} \quad (8A.16)$$

这个波函数与角度无关，在恒等半径的所有点上都具有相同的值；也就是说，1s 轨道 ($n = 1$)

的s轨道,一般为 ns)是“球形对称的”。波函数从在核上($r=0$)的最大值 $1/(\pi a_0^3)^{1/2}$ 指数衰减。因此,电子的概率密度在核上最大。

基态波函数的一般式可以通过考虑势能和动能对原子总能量的贡献来理解。平均上讲,电子离核越近,其平均势能就越低(更负)。这种依赖关系说明:最低势能应该对应于一个具有尖峰的波函数,该波函数在核上($r=0$)有一大的振幅,而在其他所有地方则为零(参见图8A.9)。但是,这种形状意味着高动能,因为这样的波函数拥有很高的平均曲率。如果其波函数仅有很低的平均曲率,电子将具有很低的动能。但是,这样的波函数散布至距核很长距离,相应地,电子的平均势能就高。实际基态波函数是这两个极端之间的一个折中:波函数由核散布开来(故势能的期望值并不像第一个例子中那样低,但也不是很高),并具有一个合理的低平均曲率(故动能的期望值不是很低,但也像第一个例子中那么高)。

描绘电子概率密度的一种方法是用遮荫密度来表示 $|\psi|^2$ (参见图8A.10)。一个更简单的程序是只显示**边界面**(boundary surface),即反映轨道形状并俘获高比例(典型地,约90%)电子概率的表面。对于1s轨道,边界面是中心在核上的一个球(参见图8A.11)。

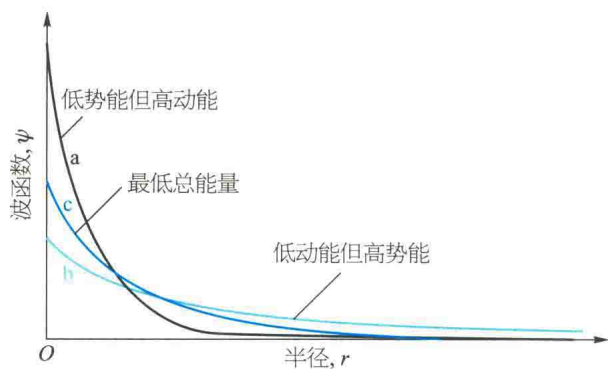


图8A.9 动能和势能的平衡,用于说明类氢原子基态的结构。(a)高曲率但局域的轨道具有高的平均动能,但平均势能低;(b)平均动能低,但势能不是很合适;(c)中等动能和适度势能的折中

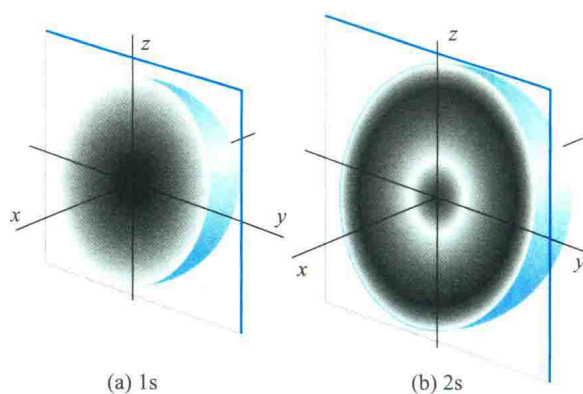


图8A.10 基于电子概率密度(由遮荫密度表示)的(a)1s和(b)2s类氢原子轨道的截面表示

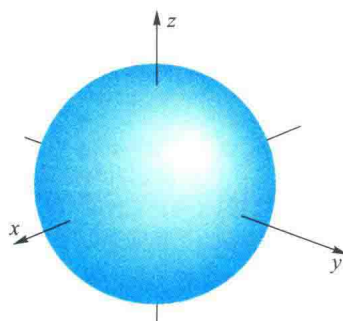


图8A.11 1s轨道的边界面,其内发现电子的概率为90%,所有s轨道都具有球形边界面

例题 8A.2 计算轨道的平均半径

计算类氢原子1s轨道的平均半径。

整理思路 平均半径是期望值,即

$$\langle r \rangle = \int \psi^* r \psi d\tau = \int r |\psi|^2 d\tau$$

需要用表8A.1中的波函数及 $d\tau = r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi$ (专题7F中“化学家工具包21”)求出积分的值。波函数的角度部分(表7F.1)是归一化的,故

$$\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} |Y_{l,m_l}|^2 \sin\theta d\theta d\phi = 1$$

对 r 的相关积分参见资源部分。

解: 将波函数写成 $\psi = RY$ 的形式,积分(对角度变量的积分等于1,用蓝色表示)为

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r R_{n,l}^2 |Y_{l,m_l}|^2 r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi = \int_0^\infty r^3 R_{n,l}^2 dr$$

对于1s轨道:

$$R_{1,0} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

所以

$$\langle r \rangle = \frac{4Z^3}{a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-2Zr/a_0} dr = \frac{4Z^3}{a_0^3} \times \frac{3!}{(2Z/a_0)^4} = \frac{3a_0}{2Z}$$

自测题 8A.2 用积分计算3s轨道的平均半径。

所有s轨道都是球形对称的, 但径向节点数不同。例如, 1s、2s和3s轨道分别拥有0个、1个和2个径向节点。一般地, ns 轨道具有 $(n-1)$ 个径向节点。随着 n 的增加, 俘获一定分数概率的球形边界的半径也增加。

简要说明8A.4

2s轨道的径向节点所在位置对应的连属拉盖尔多项式因子(表8A.1)等于零。在本例中, 因子为 $2-\rho$, 故在 $\rho=2$ 处有一节点。对于2s轨道, $\rho = Zr/a_0$, 所以, 径向节点出现在 $r=2a_0/Z$ 处(见图8A.4)。

(f) 径向分布函数

波函数通过 $|\psi|^2$ 的值给出在任一区域发现电子的概率。如在专题7B中所解释的, $|\psi|^2$ 是概率密度(量纲: $[\text{体积}]^{-1}$); 当乘以(无限小)所感兴趣的体积后, 其可以解释为一个(量纲为1)概率。想象有一个固定体积 $d\tau$ 、并对电子敏感的探针, 它能围绕类氢原子的近核周围运动。由于原子基态中的概率密度正比于 e^{-2Zr/a_0} , 当探针在一恒定半径的圆圈上运动时, 检测器的读数将随 r 的增大而指数衰减(参见图8A.12)。

现在, 考虑在半径为 r 、厚度为 dr 的壳层内发现电子的总概率。探针的敏感体积为壳的体积(参见图8A.13), 即 $4\pi r^2 dr$ (其表面积 $4\pi r^2$ 和厚度 dr 的乘积)。可以发现, 探测到的体积随着与核距离的增大而增加; 当 $r=0$ 时, 在核本身上为零。在该壳层内发现电子的概率为在半径 r 处的概率密度乘以探测的体积, 即 $|\psi(r)|^2 \times 4\pi r^2 dr$ 。这个表达式具有 $P(r)dr$ 的形式。其中:

$$P(r) = 4\pi r^2 |\psi(r)|^2 \quad \text{径向分布函数 [仅s轨道]} \quad (8A.17a)$$

$P(r)$ 称为径向分布函数(radial distribution function)(本例中针对s轨道)。也可导出一个更为一般的、可应用于非球形对称轨道的径向分布函数表达式。

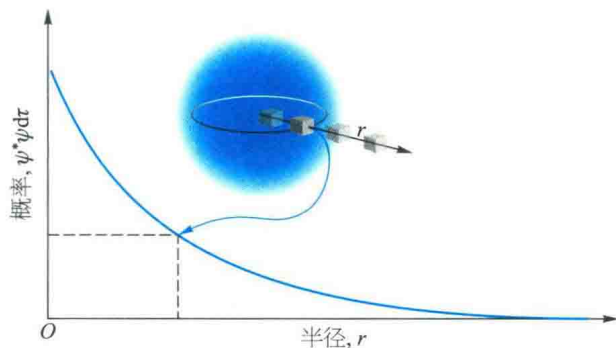


图8A.12 一个恒容电子敏感检测器(小方块)在核上有其最大读数, 其他地方则小于该读数。在指定半径的圆圈任意方向、任意地方读数相同:s轨道是球形对称的

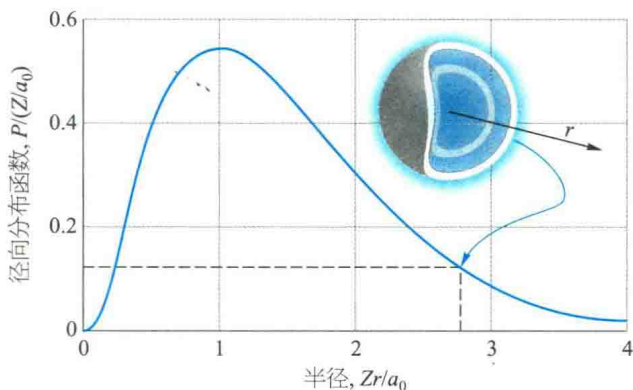


图8A.13 径向分布函数 $P(r)$ 是电子在一半径为 r 的壳层中的概率密度; 概率本身为 $P(r)dr$, 式中 dr 是壳层的厚度。对于氢中的一个1s电子, 当 r 等于玻尔半径 a_0 时, $P(r)$ 取最大值。 $P(r)dr$ 的值等价于一形状像厚度为 dr 的球壳检测器的半径变化时的读数

如何完成? 8A.1 导出径向分布函数的一般式

当波函数为 $\psi = RY$ 时, 在体积元 $d\tau$ 中发现一个电子的概率为 $|RY|^2 d\tau$ 。其中, $d\tau = r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi$ 。在半径为 r 、厚度为 dr 的壳层内任一角度发现电子的总概率是这个概率对整个表面的积分, 写作 $P(r)dr$, 故

$$P(r)dr = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R(r)^2 |Y_{l,m}|^2 r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi$$

因为球谐函数已经归一化(如例题8A.2中所示, 蓝色积分为1), 最终结果为

$$P(r) = r^2 R(r)^2 \quad \text{径向分布函数 [一般式]} \quad (8A.17b)$$

径向分布函数是概率密度, 当其乘以 dr 时, 可给出在半径为 r 、厚度为 dr 的壳层内发现电子的概率。对于1s轨道, 有

$$P(r) = \frac{4Z^3}{a_0^3} r^2 e^{-2Zr/a_0} \quad (8A.18)$$

这个表达式可解释如下:

- 因为在核上 $r^2=0$, $P(0)=0$ 。当 $r=0$ 时, 壳体积为零, 故在壳中发现电子的概率为零。

- 当 $r \rightarrow \infty$ 时, $P(r) \rightarrow 0$ (由于指数项)。波函数在距离核很远时降至零。此时, 即使在一很大的球壳中, 发现电子的概率也几乎为零。
- 在 r^2 中的增加和在指数因子中的减少, 意味着 P 在某一中间半径时有最大值 (参见图 8A.13); 它表示发现电子 (不管方向) 的最概然半径。

例题 8A.3 计算最概然半径

当电子占据原子序数为 Z 的类氢原子的 $1s$ 轨道时, 计算发现电子的最概然半径 r_{mp} , 并列表给出从 H 至 Ne^{9+} 的所有单电子物种的 r_{mp} 。

整理思路 需要通过求解 $dP/dr = 0$ 来获得类氢 $1s$ 轨道的径向波函数有一最大值时所对应的半径。如果有几个极大值, 应该选择具有最大振幅的那个。

解: 式 (8A.18) 给出了径向分布函数。因此有

$$\frac{dP}{dr} = \frac{4Z^3}{a_0^3} \left(2r - \frac{2Zr^2}{a_0} \right) e^{-2Zr/a_0} = \frac{8rZ^3}{a_0^3} \left(1 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-2Zr/a_0}$$

满足此函数为零的条件除了 $r = 0$ 外, 式中括号内的项也可以为零, 即

$$r_{mp} = \frac{a_0}{Z}$$

接下来, 根据 $a_0 = 52.9 \text{ pm}$, 可算得最概然半径如下:

	H	He ⁺	Li ²⁺	Be ³⁺	B ⁴⁺	C ⁵⁺	N ⁶⁺	O ⁷⁺	F ⁸⁺	Ne ⁹⁺
r_{mp}/pm	52.9	26.5	17.6	13.2	10.6	8.82	7.56	6.61	5.88	5.29

说明 注意 $1s$ 轨道是如何随着核电荷数增加逐渐被核吸引的。在轴上, 最概然半径仅为 0.58 pm , 较氢更靠近核几乎 100 倍。然而, 将这个结果拓展至很重的原子则忽视了重要的相对论效应, 这些效应使计算复杂化。

自测题 8A.3 在类氢原子中, $2s$ 电子与核的最概然距离是多少?

答案: $(3 + 5^{1/2})a_0/Z = 5.24a_0/Z$; 该值反映出随着核电荷数的增加, 原子发生膨胀。

(g) p 轨道

所有的三个 $2p$ 轨道的 $l = 1$, 因而角动量大小相同。它们由不同的 m_l 值来区分, m_l 是指定角动量沿一选定轴 (习惯上选 z 轴) 的分量的量子数。例如, 对于 $m_l = 0$ 的轨道, 其沿着 z 轴的角动量为零。其角向变化由正比于 $\cos \theta$ 的球谐函数 $Y_{1,0}$ 给出 (见表 7F.1)。所以, 正比于 $\cos^2 \theta$ 的概率密度在 z 轴方向的核两侧有最大值 (当 $\theta = 0^\circ$ 和 180° 时, $\cos^2 \theta = 1$)。特别地, 对于 $m_l = 0$ 的 $2p$ 轨道,

其波函数为

$$\begin{aligned} \psi_{2,1,0} &= R_{2,1}(r)Y_{1,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} r \cos \theta e^{-Zr/2a_0} \\ &= r \cos \theta f(r) \end{aligned} \quad (8A.19a)$$

式中 $f(r)$ 仅是 r 的函数。由于在球形极坐标中 $z = r \cos \theta$ (专题 7F 中 “化学家工具包 21”), 这个波函数也可以写为

$$\psi_{2,1,0} = zf(r) \quad (8A.19b)$$

$m_l = 0$ 且 n 为任一值的所有 p 轨道都具有这种形式的波函数, 但 $f(r)$ 依赖于 n 值。这种书写轨道的方式是 “ p_z 轨道” 名称的由来: 其边界面示于图 8A.14 中。在 xy 平面 ($z = 0$) 内任何地方的波函数均为零, 故 xy 平面是轨道的一个节面 (nodal plane): 波函数从平面的一侧至另一侧将发生符号 (正、负) 的改变。

$m_l = \pm 1$ 的 $2p$ 轨道的波函数具有下列形式:

$$\begin{aligned} \psi_{2,1,\pm 1} &= R_{2,1}(r)Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \frac{1}{8\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} r \sin \theta e^{\pm i\phi} e^{-Zr/2a_0} \\ &= \mp \frac{1}{2^{1/2}} r \sin \theta e^{\pm i\phi} f(r) \end{aligned} \quad (8A.20)$$

在专题 7D 中, 业已说明: 由一个复波函数描述的粒子具有净的移动。在本例中, 函数对应于沿 z 轴方向的非零角动量: $e^{+i\phi}$ 对应于由下往上看时的顺时针旋转, $e^{i\phi}$ 则对应于逆时针旋转 (从相同的视角)。

当 $\theta = 0^\circ$ 和 180° (沿 z 轴方向) 时, 它们的振幅为零; 当 $\theta = 90^\circ$, 即在 xy 平面内时, 则有最大

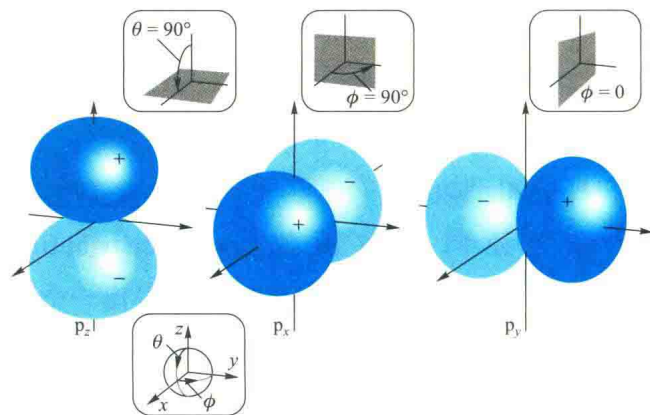


图 8A.14 $2p$ 轨道的边界面。一个节面穿过核并将每个轨道的两叶瓣分开。不同颜色的叶瓣表示波函数符号相反的区域。图中还显示了球形极坐标系统的角度。所有 p 轨道都有如图所示的边界面

振幅。为了绘制函数，通常通过形成线性组合来表示它们：

$$\begin{aligned}\psi_{2p_x} &= \frac{1}{2^{1/2}}(\psi_{2,1,+1} - \psi_{2,1,-1}) = r \sin\theta \cos\phi f(r) = x f(r) \\ \psi_{2p_y} &= \frac{i}{2^{1/2}}(\psi_{2,1,+1} + \psi_{2,1,-1}) = r \sin\theta \sin\phi f(r) = y f(r)\end{aligned}\quad (8A.21)$$

$e^{i\phi} + e^{-i\phi} = 2\cos\phi$
 $e^{i\phi} - e^{-i\phi} = 2i\sin\phi$

这些线性组合对应沿 z 轴方向的轨道角动量为零，因为它们是具有数字相等但符号相反的 m_l 值的状态的叠加。 p_x 轨道的形状与 p_z 轨道相同，但其方向是沿着 x 轴的（见图 8A.14）；类似地， p_y 轨道沿着 y 轴方向。一个给定壳的任意 p 轨道的波函数都可以写成 x , y 或 z 与相同函数 f （依赖于 n 值）的乘积。

(h) d 轨道

当 $n = 3$ 时， l 可为 0, 1, 2。因此，这个壳由一个 $3s$ 轨道、三个 $3p$ 轨道和五个 d 轨道组成。量子数 m_l 的每一个值（0, ± 1 , ± 2 ）对应于一个不同的、沿 z 轴方向的角动量分量的值。与 p 轨道一样，具有正负号相反的 m_l 值（因而沿 z 轴有相反的运动方向）的 d 轨道可以成对组合得到实波函数，所得形状的边界面示于图 8A.15 中。实线性组合具有以下形式

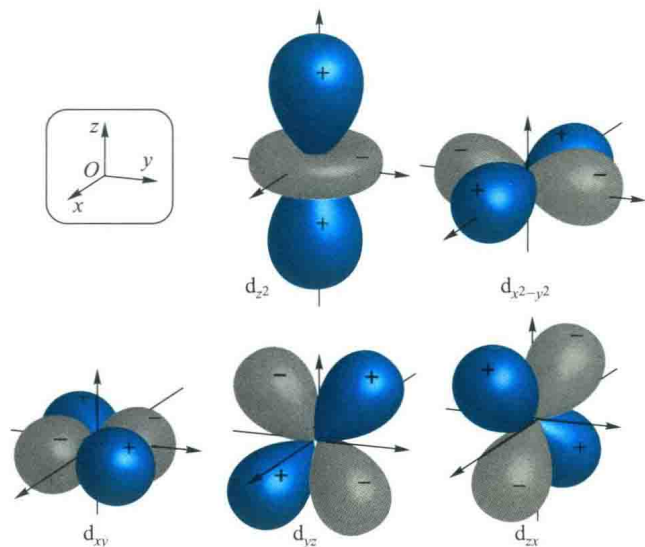


图 8A.15 3d 轨道的边界面。蓝色和灰色面积表示波函数符号相反的区域。所有 d 轨道都具有如图所示的边界面

[其中函数 $f(r)$ 依赖于 n 值]:

$$\begin{aligned}\psi_{d_{xy}} &= xyf(r) & \psi_{d_{yz}} &= yzf(r) & \psi_{d_{zx}} &= zxf(r) \\ \psi_{d_{x^2-y^2}} &= \frac{1}{2}(x^2 - y^2)f(r) & \psi_{d_{z^2}} &= \frac{3^{1/2}}{2}(3z^2 - r^2)f(r)\end{aligned}\quad (8A.22)$$

这些线性组合产生了标记为 d_{xy} , d_{yz} , ... 的 d 轨道。除 d_{z^2} 轨道外，每个组合均有两个角向节点将轨道分为四个叶瓣。对于 d_{z^2} 轨道，两个角向节点结合起来产生一个圆锥形表面，该表面将主叶瓣与围绕核的较小的环形部分分离开来。

概念清单

- 1. 类氢原子的薛定谔方程可分离成角度方程和径向方程。
- 2. 近核时，径向波函数正比于 r^l ；远离核时，所有类氢波函数以指数形式趋近于零。
- 3. 原子轨道是原子中电子的单电子波函数。
- 4. 原子轨道可由量子数 n , l 和 m_l 的值来确定。
- 5. 类氢原子束缚态的能量正比于 $-Z^2/n^2$ 。
- 6. 单质的电离能是从其组成原子之一的基态移走一个电子所需的最少能量。
- 7. 具有一给定 n 值的轨道形成一个原子的壳层，在该壳层中，相同 l 值的轨道形成亚层。
- 8. 类氢原子中，相同壳层的轨道都有相同的能量；所有类型的原子中，一个壳层的相同亚层的轨道都是简并的。
- 9. s 轨道是球形对称的，在核上有非零概率密度。
- 10. 径向分布函数是电子分布的概率密度，它是离核距离的函数。
- 11. 在一给定的亚层中有三个 p 轨道，每个轨道有一个角向节点。
- 12. 在一给定的亚层中有五个 d 轨道，每个轨道有两个角向节点。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
氢原子谱线的波数	$\tilde{\nu}=\tilde{R}_{\text{H}}(1/n_1^2-1/n_2^2)$	$\tilde{R}_{\text{H}}$ 为用波数表示的 氢的里德伯常量	8A.1
玻尔半径	$a_0=4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$	$a_0=52.9\text{ pm}$	8A.9
类氢原子的波函数	$\psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi)=R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$	Y_{l,m_l} 为球谐函数	8A.12
类氢原子的能量	$E_n=-hcZ^2\tilde{R}_{\text{N}}/n^2$ $\tilde{R}_{\text{N}}=\mu e^4/8\epsilon_0^2ch^3$	$\tilde{R}_{\text{N}}\approx\tilde{R}_{\infty}$, 里德伯常量; $\mu=m_em_{\text{N}}/(m_e+m_{\text{N}})$	8A.13
径向分布函数	$P(r)=r^2R(r)^2$	对 s 轨道, 有 $P(r)=4\pi r^2\psi^2$	8A.17b

多电子原子

► 为何需要学习这部分内容？

多电子原子是所有化合物的构建单元，为了理解它们的性质，包括它们参与化学成键的能力，就必须理解它们的电子结构。此外，对这种结构的了解可解释元素周期表的结构及其所总结的所有规律。

► 核心思想是什么？

电子占据使得原子具有最低能量的轨道，满足泡利不相容原理。

► 需要哪些预备知识？

本专题建立在类氢原子结构的基础上，尤其是它们的壳层结构（专题 8A）。

多电子原子（many-electron atom 或 polyelectron atom）指其中有多于一个电子的原子。多电子原子的薛定谔方程较为复杂，因为所有电子彼此相互作用。这些相互作用的一个十分重要的结果是相同 n 值但不同 l 值的轨道不再是简并的。此外，即使对于仅有两个电子的氦原子，也不可能找到轨道和能量的分析表达式，故必须使用各种近似。

8B.1 轨道近似

多电子原子的波函数是所有电子坐标的复杂函数，写作 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ ，式中 $\mathbf{r}_i$ 是从核至电子 i 的矢量（大写字母 Ψ 通常用来表示一个多电子波函数）。轨道近似（orbital approximation）认为，这个精确波函数的一个合理的一级近似，可通过想象每个电子都占据其“自身”的轨道来得到，写成

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2) \cdots \quad \text{轨道近似} \quad (8B.1)$$

可假设单个轨道类似于氢轨道，其核电荷因原子中所有其他电子的存在而被修饰。这个假设可被验证，如果一级近似地忽略电子-电子相互作用。

如何完成？ 8B.1 验证轨道近似

考虑一个系统，其能量的哈密顿算符是两个贡献之和，一个是电子 1 的，另一个则是电子 2 的，即 $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$ 。在一实际的两电子原子（如氦原子）中，还有一个对应于它们之间相互作用的附加项（正比于 $1/r_{12}$ ， r_{12} 是两个电子之间的距离），即

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}}_{\hat{H}_1} + \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}}_{\hat{H}_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

在轨道近似中，最后一项被忽略了。这样，现在的任务是证明：如果 $\psi(\mathbf{r}_1)$ 是能量为 E_1 的 $\hat{H}_1$ 的本征函数， $\psi(\mathbf{r}_2)$ 是能量为 E_2 的 $\hat{H}_2$ 的本征函数，那么， $\Psi(\mathbf{r}_1)$ 和 $\psi(\mathbf{r}_2)$ 的乘积，即 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)$ ，就是组合的哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征函数。为此，写出

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= (\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2) \\ &= \underbrace{\psi(\mathbf{r}_2)\hat{H}_1\psi(\mathbf{r}_1)}_{\hat{H}_1\psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)} + \underbrace{\psi(\mathbf{r}_1)\hat{H}_2\psi(\mathbf{r}_2)}_{\hat{H}_2\psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)} \\ &= \underbrace{\psi(\mathbf{r}_2)E_1\psi(\mathbf{r}_1)}_{E_1\psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)} + \underbrace{\psi(\mathbf{r}_1)E_2\psi(\mathbf{r}_2)}_{E_2\psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)} \\ &= \psi(\mathbf{r}_2)E_1\psi(\mathbf{r}_1) + \psi(\mathbf{r}_1)E_2\psi(\mathbf{r}_2) \\ &= (E_1 + E_2)\psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2) \\ &= E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

式中 $E = E_1 + E_2$ ，即为所需结果。留意每一个哈密顿算符是如何仅对其“本身”波函数操作的。如果电子之间相互作用（实际上确实如此），那么用 $1/r_{12}$ 表示的那一项必须包含进来，此时证明失败。所以，这个描述仅是近似的，但它对讨论原子的化学性质是有用的模型，也是对原子结构更为精细描述的起点。

通过给出**组态** (configuration), 即占据轨道 (通常在基态, 但不是必须如此) 的一种陈述, 轨道近似可以用来表示一个原子的电子结构。所以, 如果一个类氢原子的基态由在一个 $1s$ 轨道上的单个电子所组成, 那么其组态可写为 $1s^1$ 。

一个氦原子有两个电子。第一个电子占据一个 $1s$ 类氢轨道, 但由于 $Z=2$, 故轨道较在 H 原子本身中更加致密。第二个电子与第一个电子一起, 共同占据 $1s$ 轨道, 故氦原子基态的电子组态为 $1s^2$ 。

简要说明 8B.1

根据轨道近似, 氦原子中每个电子占据一个专题 8A 中给出的那类类氢 $1s$ 轨道。可以预见 (见下), 电子感受到的有效核电荷为 $Z_{\text{eff}}e$, 而不是在 $Z=2$ 的核上的实际电荷 (具体地, 如下文所示, 电荷为 $1.69e$, 而不是 $2e$)。因此, 原子的两电子波函数为

$$\begin{aligned}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-Z_{\text{eff}} r_1/a_0} \times \frac{\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-Z_{\text{eff}} r_2/a_0} \\ &= \frac{Z_{\text{eff}}^3}{\pi a_0^3} e^{-Z_{\text{eff}}(r_1+r_2)/a_0}\end{aligned}$$

两电子波函数并没有特别神秘的地方: 在本例中, 它是两个电子与核之间距离的简单指数函数。

8B.2 泡利不相容原理

对于原子序数 $Z=3, 4, \dots$ 的连续元素 (有 Z 个电子), 人们容易认为其原子的电子组态就是 $1s^Z$ 。但事实并非如此。这有两个方面的原因: 一是电子拥有“自旋”, 二是它们必须遵守非常基本的“泡利原理”。

(a) 自旋

电子**自旋** (spin) 的量子力学性质, 即具有内在的角动量, 在 1921 年被 Otto Stern 和 Walther Gerlach 所进行的实验证实。他们将一束银原子穿过一个不均匀的磁场 (参见图 8B.1)。实验背后的思想是, 每个原子都具有一定的电子角动量, 由

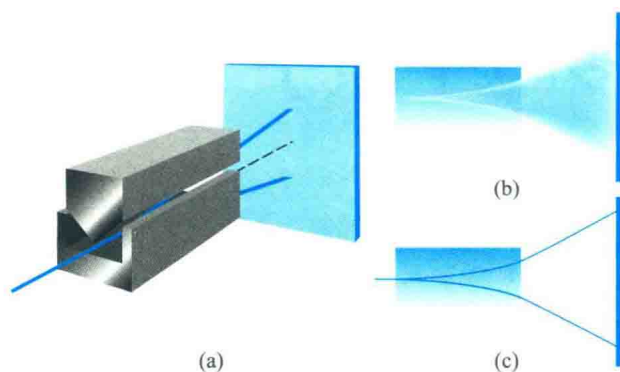


图 8B.1 (a) Stern-Gerlach 实验装置, 磁体提供了一个非均匀磁场; (b) 经典预测的结果; (c) 通过使用银原子观察到的结果

于移动的电荷会产生磁场, 因此其行为就像一个与角动量矢量方向一致的小磁铁棒。当原子穿过不均匀磁场时, 它们发生偏离, 偏离的程度依赖于外磁场和原子磁体的相对方位。

经典预测认为: 电子角动量及产生的磁体, 可以指向任何方向。每个原子将被偏离至一有赖于方位的方向, 当其从磁场中出来时, 原子束应散开成为一宽带。与此相反, 量子力学预测认为: 角动量及原子磁体仅有离散 (非连续) 的取向 (专题 7F)。每个取向导致原子被偏离至一特定方向, 故原子束应分裂成一系列窄带, 每个带对应于原子中电子角动量的一个不同取向。

在他们首次实验中, Stern 和 Gerlach 似乎证实了经典预测。但是, 实验是困难的, 因为束中原子间的碰撞模糊了带峰。当他们用一束强度很低 (故碰撞不再那么频繁) 的原子束重做实验时, 他们观测到了离散的带, 也就证实了量子预测。但是, Stern 和 Gerlach 在他们的实验中观察到了银原子的两条带。这个结果似乎与量子力学的预测之一相矛盾。因为一个角动量 l 产生 $(2l+1)$ 个取向, 只有当 $l=1/2$ 时才有两个取向, 与 l 是整数的要求不符。这个矛盾后来被解决了。实际上, 他们观测的角动量不是轨道角动量 (电子绕原子核的运动) 而是由电子绕其本身的轴的转动, 即“自旋”所引起的。

一个电子的自旋不必满足围绕一中心点在空间旋转的粒子所需要的、那些相同的边界条件, 故电子角动量的量子数受到不同的限制。**自旋量**

子数 (spin quantum number) s 用来代替轨道角量子数 l (专题 7F, 与 l 一样, s 也是一个非负数), 对于在 z 轴上的投影, 用自旋磁量子数 (spin magnetic quantum number) m_s 来代替 m_l 。

自旋角动量的大小为 $[s(s+1)]^{1/2}\hbar$, 分量 $m_s\hbar$ 则受限于 $(2s+1)$ 个 m_s 值 ($m_s = s, s-1, \dots, -s$)。为了解释 Stern 和 Gerlach 的实验观察结果, $s = 1/2$, $m_s = \pm 1/2$ 。

实用小贴士 有时会遇到用量子数 s 来代替 m_s 的情况, 并写成 $s = \pm 1/2$ 。这是错误的: 与 l 一样, s 不能为负值, 它表示自旋角动量的大小, 对于 z 分量, 使用 m_s 。

粒子自旋的详细分析是复杂的, 并显示该性质不应作为实际的自旋运动。最好将“自旋”看作是一个固有 (内在) 性质, 如质量和电荷: 每个电子具有完全相同的值, 一个电子的自旋角动量的大小不能改变。然而, 当被谨慎使用时, 实际自旋运动的图像可以是十分有用的。在角动量的矢量模型中 (专题 7F), 自旋可位于两个不同方向 (参见图 8B.2)。一个取向对应于 $m_s = +1/2$ (这个状态经常标记为 α 或 $\uparrow$); 另一个取向对应于 $m_s = -1/2$ (这个状态用 β 或 $\downarrow$ 标记)。

其他的基本粒子拥有特征自旋。例如, 质子和中子为自旋 $-1/2$ 的粒子 (即 $s = 1/2$)。由于质子和中子的质量比电子的质量大很多, 但他们都有相同的自旋角动量, 经典图像将是质子和中子的自旋比电子慢很多。一些介子, 另一类基本粒子, 为自旋 -1 的粒子 (即 $s = 1$), 一些原子核也是如此。但为了我们的目的, 最重要的、自旋 -1 的粒子是光子。光子自旋在谱学中的重要性将在专题 11A 中解释; 核自旋是核磁共振的基础 (专题 12A)。

简要说明 8B.2

与任一角动量一样, 自旋角动量的大小为 $[s(s+1)]^{1/2}\hbar$ 。对于任意自旋 $-1/2$ 的粒子 (不仅仅是电子), 角动量是 $(\frac{3}{4})^{1/2}\hbar = 0.866\hbar$ 或 $9.13 \times 10^{-35} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。在 z 轴的分量是 $m_s\hbar$, 对于自旋 $-1/2$ 的粒子为 $\pm \frac{1}{2}\hbar$, 或 $\pm 5.27 \times 10^{-35} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

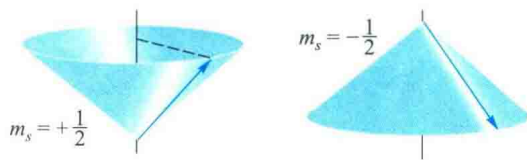


图 8B.2 电子自旋的矢量表示 (圆锥的边长为 $3^{1/2}/2$ 单位, 在 z 轴的投影则为 $\pm \frac{1}{2}$ 单位)

具有半整数自旋的粒子称为 **费米子** (fermions), 而那些具有整数自旋 (包括 0) 的粒子称为 **玻色子** (bosons)。所以, 电子和质子为费米子; 而光子为玻色子。这是一个自然界的非常深层次的特征, 即组成物质的所有基本粒子为费米子, 而传递使费米子结合在一起的力的基本粒子都是玻色子。例如, 光子传递电磁力使带电荷的粒子结合起来。所以, 物质是费米子的集合体, 而使这些费米子结合在一起的力由玻色子传递。

(b) 泡利原理

有了自旋的概念, 就可重新讨论原子的电子结构。锂的原子序数 $Z = 3$, 有三个电子。前两个电子占据一个 $1s$ 轨道, 该轨道比在 He 原子中更加紧绕着具有更高电荷的原子核。但是, 第三个电子不与前两个电子一起占据 $1s$ 轨道, 因为那种组态是 **泡利不相容原理** (Pauli exclusion principle) 所不允许的:

不能有超过两个电子占据任一给定轨道; 如果两个电子占据一个轨道, 那么它们的自旋必须是成对的。

泡利不相容原理

拥有成对自旋 (表示为 $\uparrow\downarrow$) 的电子其净的自旋角动量为零, 因为一个电子的自旋被另一个电子的自旋所抵消。具体地, 一个电子的 $m_s = +\frac{1}{2}$, 另一个电子的 $m_s = -\frac{1}{2}$, 在矢量模型中, 它们定位于各自的圆锥, 故所得自旋为零 (参见图 8B.3)。泡利原理是复杂原子结构、化学周期性及分子结构的关键, 由 Wolfgang Pauli 在 1924 年提出, 当时他正试图解释氮光谱中一些谱线的缺失。后来, 从理论上考虑, 他导出了该原理的普遍形式。

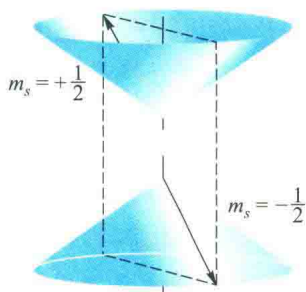


图8B.3 具有成对自旋的电子其净的自旋角动量为零。它们可用两个矢量来表示，这两个矢量位于圆锥上的不确定位置。但是，不管其中一个位于圆锥的哪个位置，另一个一定指向相反方向，即它们的合矢量为零

泡利不相容原理是泡利原理 (Pauli principle) 一般性陈述的一个特例：

当任意两个相同费米子的标号互换，总波函数改变符号；当任意两个相同玻色子的标号互换，总波函数的符号不变。

泡利原理

这里，“总波函数”指全波函数，包括了粒子的自旋。

为了说明泡利原理暗含泡利不相容原理，考虑两个电子的波函数 $\Psi(1, 2)$ 。泡利原理意味着这是个自然的事实（植根于相对论），即如果标号1和2互换，不管它们出现在函数的什么位置，波函数必须改变符号，即

$$\Psi(2, 1) = -\Psi(1, 2) \quad (8B.2)$$

假设在两电子原子中的两个电子占据相同的轨道 ψ ，那么，在轨道近似中，总的空间波函数为 $\psi(r_1)\psi(r_2)$ ；为了简便，可表示为 $\psi(1)\psi(2)$ 。为了应用泡利原理，必须考虑总波函数，即包含自旋的波函数。对于两个电子可有几种可能性：都为 α ，表示为 $\alpha(1)\alpha(2)$ ；都为 β ，表示为 $\beta(1)\beta(2)$ ；一个为 α ，另一个为 β ，则表示为 $\alpha(1)\beta(2)$ 或 $\alpha(2)\beta(1)$ 。由于不可能知道哪个电子是 α ，哪个电子是 β ，故在最后一种情形中，将自旋状态表示为（归一化的）线性组合是合适的¹：

$$\begin{aligned} \sigma_+(1, 2) &= \left(\frac{1}{2^{1/2}}\right)[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \sigma_-(1, 2) &= \left(\frac{1}{2^{1/2}}\right)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \end{aligned} \quad (8B.3)$$

1 采用这些线性组合的一个更有力的证明是它们对应于总自旋算符 S^2 和 S_z ($M_s = 0$ ，以及 S 分别为1和0)的本征函数。

这些组合允许一个自旋为 α ，另一个为 β ，概率相等；前者对应于自旋平行（各自的自旋不相互抵消），后者对应于成对的自旋（自旋互相抵消）。因此，系统的总波函数为轨道部分与四个自旋状态之一的乘积，即

$$\begin{aligned} \psi(1)\psi(2)\alpha(1)\alpha(2) & \quad \psi(1)\psi(2)\beta(1)\beta(2) \\ \psi(1)\psi(2)\sigma_+(1, 2) & \quad \psi(1)\psi(2)\sigma_-(1, 2) \end{aligned} \quad (8B.4)$$

泡利原理说明，为了使一个波函数可被接受（对于电子），当电子互换时其符号必须改变。在每一种情况下，互换标号1和2将使 $\psi(1)\psi(2)$ 转化为 $\psi(2)\psi(1)$ ，两者相同，因为函数相乘的次序不改变积的值。对 $\alpha(1)\alpha(2)$ 和 $\beta(1)\beta(2)$ 也是如此。所以， $\psi(1)\psi(2)\alpha(1)\alpha(2)$ 和 $\psi(1)\psi(2)\beta(1)\beta(2)$ 是不允许的，因为它们不改变符号。当符号互换后，组合 $\sigma_+(1, 2)$ 变为

$$\sigma_+(2, 1) = \left(\frac{1}{2^{1/2}}\right)[\alpha(2)\beta(1) + \beta(2)\alpha(1)] = \sigma_+(1, 2)$$

因为核心项实际上就是以一不同次序书写的原始函数，所以， $\psi(1)\psi(2)\sigma_+(1, 2)$ 也是不允许的。最后，考虑 $\sigma_-(1, 2)$ ：

$$\begin{aligned} \sigma_-(2, 1) &= \left(\frac{1}{2^{1/2}}\right)[\alpha(2)\beta(1) - \beta(2)\alpha(1)] \\ &= -\left(\frac{1}{2^{1/2}}\right)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = -\sigma_-(1, 2) \end{aligned}$$

可见，组合 $\psi(1)\psi(2)\sigma_-(1, 2)$ 确实改变了符号（它是“反对称的”），是可接受的。

总之，四个可能状态中只有一个是为泡利原理所允许的，即具有成对的 α 和 β 自旋的那个。这是泡利不相容原理的内容。当电子占据的轨道不同时，泡利不相容原理（但不是更为一般的泡利原理）是不相关的，此时两个电子可拥有（但不是必须）相同的自旋状态。在每一种情况中，总波函数仍然必须是反对称的，必须满足泡利原理本身。

现在回到 Li ($Z = 3$) 上来，第三个电子不能进入 $1s$ 轨道，因为那个轨道已满：K 层 ($n = 1$ 的层，专题 8A) 是填满的，两个电子形成了闭壳

层 (closed shell)，即其中所有轨道都已完全被占据的壳层。因为类似的闭壳层为 He 原子的特征，故其通常被标记为 [He]。第三个电子不能进入 K 层，因而必须占据下一个可用轨道，即 $n = 2$ 的轨道，属于 L 层 ($n = 2$ ，有四个轨道)。现在，有必要决定下一个可用轨道究竟是 2s 轨道还是 2p 轨道？也即原子的最低能量电子组态是 [He]2s¹ 还是 [He]2p¹？

8B.3 构造原理

与在类氢原子中不同，在多电子原子中，2s 和 2p 轨道（以及一般地，一个给定壳层的亚层）不具有相同的能量。

(a) 钻穿和屏蔽

多电子原子中的电子可感受到来自所有其他电子的库仑排斥作用。如果电子离核的距离为 r ，它受到的平均排斥可以用位于核上的带负电荷的点电荷来表示，数量上等于在半径为 r 的球内所有其他电子的总电荷（参见图 8B.4）。这个性质是经典静电学的结论，其中电荷的球形分布的作用（影响）可以用位于其中心的、相同数量的点电荷来表示。这个带负电荷的点电荷的作用是将原子核的全部电荷从 Ze 减少至 $Z_{\text{eff}}e$ ，即**有效核电荷** (effective nuclear charge)。在日常用语中， Z_{eff} 本身通常称为“有效核电荷”。可以说，电子是感受了一个**屏蔽的** (shielded) 核电荷， Z 和 Z_{eff} 之差称为**屏蔽常数** (shielding constant) σ ，即

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma \quad \text{核屏蔽} \quad (8B.5)$$

电子实际上并没有“阻挡”原子核的全部库仑吸引：屏蔽常数只是以原子中心的一个等效电荷来表示核吸引和电子排斥净结果的一种方式。

s 电子和 p 电子的屏蔽常数是不同的，因为它们具有不同的径向分布函数，所以对原子中其他电子的响应程度也不同（参见图 8B.5）。s 电子较

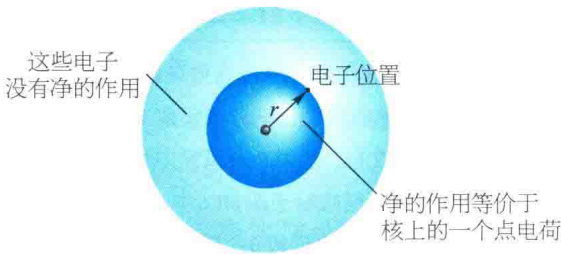


图 8B.4 离核距离为 r 的电子感受到来自半径为 r 的球中所有电子的库仑排斥。此排斥等价于来自位于核上的一个带负电荷的点电荷的作用。负电荷使得原子核的有效核电荷从 Ze 减小至 $Z_{\text{eff}}e$

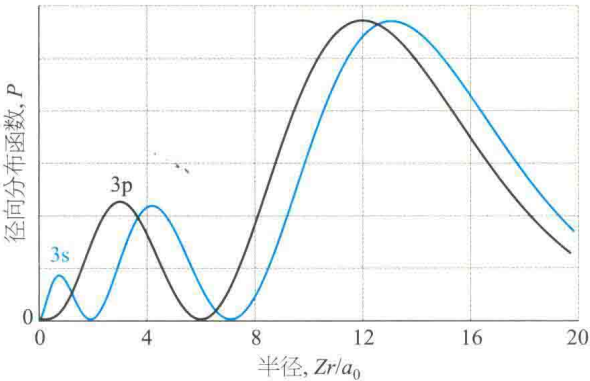


图 8B.5 s 轨道（这里是 3s 轨道）中的电子较相同壳层的 p 轨道中的电子更有可能在近核处出现 [注意 3s 轨道的最里面（深处）一个峰与 $r = 0$ 处的核之间的接近程度]。所以，s 电子较相同壳层的 p 电子感受更少的屏蔽且束缚得更紧

p 电子具有更大的内层**钻穿** (penetration)，因为 s 电子较相同壳层的 p 电子更有可能在近核处被发现。由于只有球（由感兴趣的电子的位置所定义）内的电子对屏蔽有贡献，故 s 电子较 p 电子感受更少的屏蔽。所以，由于钻穿和屏蔽的联合效应，s 电子较相同壳层的 p 电子束缚得更紧。类似地，d 电子较相同壳层的 p 电子钻穿更小（回忆 d 轨道在近核时正比于 r^2 ，而 p 轨道则正比于 r ，故 d 轨道的振幅小于 p 轨道的振幅），所以感受更多的屏蔽。

原子中不同类型电子的屏蔽常数，已从由薛定谔方程的数字解得到的波函数中计算出来（见表 8B.1）。一般来说，价层 s 电子确实较 p 电子感受更高的有效核电荷，尽管也有一些不一致。

表 8B.1 有效核电荷*

元素	Z	轨道	Z_{eff}
He	2	1s	1.687 5
C	6	1s	5.672 7
		2s	3.216 6
		2p	3.135 8

*更多的数据参见资源部分。

简要说明 8B.3

在碳原子中, $1s$ 、 $2s$ 和 $2p$ 电子的有效核电荷分别为 5.672 7、3.2166 和 3.1358。这些轨道的径向分布函数 (专题 8A) 是通过形成 $P(r) = r^2 R(r)^2$ 生成的, 式中 $R(r)$ 是径向波函数, 由表 8A.1 中给出。三个径向分布函数绘于图 8B.6 中。可以发现 (特别是在近核处的放大图中), s 轨道较 p 轨道有更大的钻穿。 $2s$ 轨道和 $2p$ 轨道的平均半径分别为 99 pm 和 84 pm, 表明 $2s$ 电子离核的平均距离大于 $2p$ 电子。为了解释 $2s$ 轨道的能量更低, 则钻穿程度比离核的平均距离更加重要。

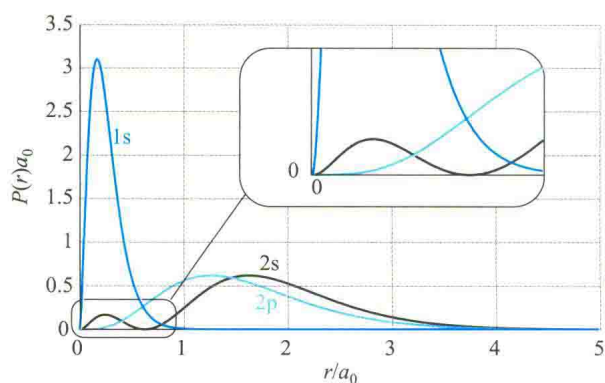


图 8B.6 碳原子中电子的径向波函数, “简要说明 8B.3” 中计算得到的

钻穿和屏蔽的结果是: 在一个多电子原子中, 一个壳层的亚层 (具有相同的 n 值、但不同 l 值), 其能量通常有以下次序: $s < p < d < f$ 。一给定亚层 (具有相同 l 值、但不同 m_l 值) 的单个轨道保持简并, 因为它们都有相同的径向特征, 故感受相同的有效核电荷。

继续锂的故事, 由于 $n = 2$ 的壳层含有两个亚层, $2s$ 亚层的能量低于 $2p$ 亚层, 则第三个电子占据 $2s$ 轨道 (在那个亚层中仅有的轨道)。这导致 Li 原子的基态电子组态为 $1s^2 2s^1$, 中心核周围环绕一个具有两个 $1s$ 电子的完整类氦壳层及一个更为扩散的 $2s$ 电子。在基态原子最外层中的电子称为价电子 (valence electrons), 因为它们主要负责原子形成的化学键 (如在主题 9 中所解释的, “价” 指一个原子形成键的能力)。所以, Li 原子中的价电子是一个 $2s$ 电子, 其他两个电子属于其核心。

(b) 洪特规则

用于说明 H、He 和 Li 结构的论点的扩展称为

构造原理, 应该在入门课程中熟悉。简单地说, 想象原子序数为 Z 的裸核, 然后依次在轨道中填充 Z 个电子, 占据的次序沿着壳层及其亚层按照能量增加的次序排列为

$1s \ 2s \ 2p \ 3s \ 3p \ 4s \ 3d \ 4p \ 5s \ 4d \ 5p \ 6s$

每个轨道最多可以容纳两个电子。

简要说明 8B.4

考虑碳原子, $Z = 6$, 需要容纳 6 个电子。两个电子进入并填充 $1s$ 轨道, 两个电子进入并填充 $2s$ 轨道, 剩余两个电子占据 $2p$ 亚层的轨道。所以, 碳原子的基态电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^2$, 或更简洁地, 可写为 $[\text{He}] 2s^2 2p^2$, 其中 $[\text{He}]$ 为类氦 $1s^2$ 核。

对于碳原子的电子组态, 还可能给出比 “简要说明 8B.4” 更加精确的描述。最后两个电子可望占据不同的 $2p$ 轨道, 因为这样比它们在相同轨道上平均间距更远, 彼此的排斥更小。所以, 可想象一个电子占据 $2p_x$ 轨道, 另一个占据 $2p_y$ 轨道 (x 、 y 、 z 的指定是任意的, 用这些轨道的复数形式同样有效), 原子的最低能量电子组态为 $[\text{He}] 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ 。当亚层的简并轨道可用于占据时, 可以使用同样的规则。因此, 构造原理的另一个规则是:

电子在双重占据任一轨道之前, 先占据给定亚层的不同轨道。

例如, 氮原子 ($Z = 7$) 拥有的基态电子组态为 $[\text{He}] 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$; 只有在氧原子 ($Z = 8$) 上, 一个 $2p$ 轨道被两个电子占据, 电子组态为 $[\text{He}] 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ 。

当电子单独占据轨道时, 有必要借助洪特最大多重度规则 (Hund's maximum multiplicity rule), 即

在基态的一个原子, 采纳具有最大未成对电子数目的组态。

洪特最大
多重度规则

洪特规则的解释是微妙的, 但它反映了自旋关联 (spin correlation) 的量子力学性质。本质上, 自旋关联的作用是当自旋平行时, 允许原子稍微收缩, 故电子-核相互作用增加。因此, 在

碳原子的基态，两个2p电子拥有平行的自旋，氮原子中所有三个2p电子都具有平行的自旋，氧原子中不同轨道上的两个2p电子具有平行的自旋（在2p_x轨道上的两个电子必须成对）。该效应可通过考虑泡利原理，以及证明具有平行自旋的电子其行为倾向于彼此分开因而彼此间的排斥更小，而得以解释。

如何完成？ 8B.2 探寻自旋关联的起因

假设电子1在轨道 a 上，用波函数 $\psi_a(r_1)$ 描述，电子2在轨道 b 上，其波函数为 $\psi_b(r_2)$ 。那么，在轨道近似中，两个电子的联合空间波函数为 $\Psi = \psi_a(r_1)\psi_b(r_2)$ 。但是，这个波函数是不可接受的，因为它指出有可能知道哪个电子在哪个轨道上。根据量子力学，正确的描述应是下列两个波函数中任意的一个：

$$\Psi_{\pm} = \left(\frac{1}{2^{1/2}} \right) [\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) \pm \psi_b(r_1)\psi_a(r_2)]$$

根据泡利原理，由于在粒子互换下 Ψ_+ 是对称的，它必须乘以一个不对称自旋状态（用 σ_- 表示）。此组合对应于自旋成对状态。相反地， Ψ_- 是反对称的，故它必须乘上三个对称自旋状态中的一个。这三个对称状态对应于拥有平行自旋的电子（对这点的解释请参见专题8C）。

现在，考虑当一个电子趋近另一个电子，且 $r_1 = r_2$ 时，两个波函数 $\Psi_{\pm}$ 的行为，其结果是 Ψ_- 消失，意味着当它们拥有平行的自旋时，在空间同一点发现两个电子的概率为零。相反，当两个电子在空间的同一点时，波函数 Ψ_+ 并不消失。由于两个电子具有不同的相对空间分布（取决于它们的自旋平行与否），故它们的库仑相互作用是不同的，因而由这些波函数描述的两个状态具有不同的能量，自旋平行状态的能量低于自旋成对状态。

氖原子的原子序数 $Z = 10$ ，其电子组态为 $[\text{He}]2s^2 2p^6$ ，填满L层。这个闭壳层组态表示为 $[\text{Ne}]$ ，并作为之后元素的一个核芯。下一个电子必须进入3s轨道，并开始一个新的壳层，故 $Z = 11$ 的钠原子的电子组态为 $[\text{Ne}]3s^1$ 。像电子组态为 $[\text{He}]2s^1$ 的锂原子一样，钠原子在一个完整核外面也只有单个s电子。这一分析暗示了化学周期性的起因。L层被8个电子填满，故 $Z = 3$ 的Li元素应具有与 $Z = 11$ 的Na元素相似的性质。类似地，Be

($Z = 4$) 应与Mg ($Z = 12$) 的相似，以此类推，直至稀有气体He ($Z = 2$)、Ne ($Z = 10$) 和Ar ($Z = 18$)。

对于钾原子 ($Z = 19$)，下一个可占据轨道是4s，由于钻穿效应和屏蔽效应，这个轨道低于3d轨道，故基态电子组态为 $[\text{Ar}]4s^1$ 。类似地，钙原子 ($Z = 20$) 为 $[\text{Ar}]4s^2$ 。接下来，可供占据的是5个3d轨道。但由于价层中电子相互作用引起的能量变化，情况有些复杂，单独的钻穿论据不再可靠。

8B.4小节中讨论的一类计算表明：对于从Sc至Zn的原子，尽管4s电子有更大的钻穿，3d轨道的能量总是低于4s轨道。然而，光谱结果表明，Sc原子的电子组态为 $[\text{Ar}]3d^1 4s^2$ ，而不是 $[\text{Ar}]3d^3$ 或 $[\text{Ar}]3d^2 4s^1$ 。为了理解这一实验事实，需考虑3d和4s轨道中电子-电子排斥的本质。由于3d电子离核的平均距离小于4s电子，两个3d电子是如此地紧挨在一起，以至于它们之间的排斥比两个4s电子之间的排斥更加强烈，故3d²和3d³电子组态是不利的。因此，Sc原子的电子组态是 $[\text{Ar}]3d^1 4s^2$ ，而不是另外两个；这样，3d轨道中的强电子-电子排斥可被最小化。此时，原子的总能量更低，尽管允许电子占据高能量的4s轨道需付出一定的代价（参见图8B.7）。刚才叙述的效应通常对Sc至Zn是正确的，故它们的电子组态具有 $[\text{Ar}]3d^n 4s^2$ 的形式，式中对Sc, $n = 1$ ，对Zn, $n = 10$ 。实验中观察到两个明显的例外是Cr和Cu，它们的电子组态分别是 $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$ 和 $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$ 。至Ga，这些复杂性消失，构造原理可以与前面的周期以相同的方式

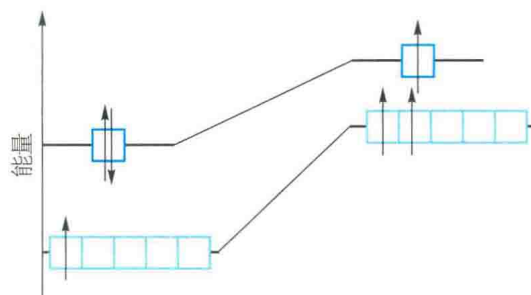


图8B.7 如果原子拥有的电子组态为 $[\text{Ar}]3d^1 4s^2$ （显示于左边）而不是 $[\text{Ar}]3d^3 4s^1$ （显示于右边），则3d轨道中强的电子-电子排斥可在Sc基态中被最小化。当其拥有 $[\text{Ar}]3d^1 4s^2$ 的电子组态时，原子的总能量更低，尽管占据高能量的4s轨道需要付出一定的代价

式使用。现在，4s和4p亚层组成了价层，周期终止于Kr。由于自Ar以后插入了18电子，这一排为元素周期表的第一个“长周期”。

至此，业已明显，连续层中轨道的依次占据导致电子组态的周期性相似性。这种结构的周期性解释了元素周期表（periodic table）的形成。元素周期表的垂直栏称为族（groups），（按照现代惯例）从1至18。元素周期表中连续的横排称为周期（periods），周期的数目等于价层的主量子数。

元素周期表被分成s、p、d和f区（blocks），对应于原子电子组态表述中最后一个被占据的亚层。d区的成员（特别是d区3~11族的成员）也称为过渡金属（transition metals），而那些f区（没有被分为数字编号的族）的成员有时称为内过渡金属（inner transition metals）。f区的上一排（第六周期）由镧系元素（lanthanoids）所组成，下一排（第七周期）则由锕系元素（actinoids）所组成。

元素周期表s、p和d区元素的阳离子的电子组态，可通过按特定的次序，从中性原子的基态电子组态中移去电子来导出。首先，移去p价电子，然后是s价电子，再其次是d电子，以便实现指定的电荷。p区元素阴离子的电子组态，可通过持续构造程序，将电子加到中性原子中来导出，直至下一个稀有气体原子的电子组态。

简要说明 8B.5

由于V原子的电子组态为 $[Ar]3d^34s^2$ ， V^{2+} 阳离子的电子组态为 $[Ar]3d^3$ 。为了形成阳离子，移去高能的4s电子是合理的。但为什么电子组态 $[Ar]3d^14s^2$ 较 $[Ar]3d^3$ 在 V^{2+} 中占优势却并不显而易见，后者出现在等电子的Sc原子中。计算表明： $[Ar]3d^3$ 和 $[Ar]3d^14s^2$ 之间的能量差依赖于 Z_{eff} 。当 Z_{eff} 增加时，4s电子到3d轨道的转移变得更加有利；因为在空间紧凑的3d轨道中，电子-电子排斥被核和电子之间吸引相互作用所补偿。确实，计算显示，对于足够大的 Z_{eff} ， $[Ar]3d^3$ 的能量低于 $[Ar]3d^14s^2$ 。这个结论解释了 V^{2+} 拥有 $[Ar]3d^3$ 电子组态的原因，也说明了Sc至Zn的 M^{2+} 阳离子的实际观测到的 $[Ar]4s^03d^n$ 电子组态。

(c) 原子半径和离子半径

元素的原子半径（atomic radius）是指固体（如Cu）中，或对于非金属，在同核分子（如 H_2 或 S_8 ）中，相邻原子中心之间距离的一半。由表8B.2和图8B.8可见，原子半径在元素周期表的一个周期中自左向右逐渐减小，每一族从上往下则逐渐增加。横跨一个周期的原子半径的减小可追溯到核电荷的增加，从而将电子更近地拉向原子核。核电荷的增加一部分被电子数的增加所抵消，但由于电子散布于空间的一个区域，一个电子并不能完全屏蔽一个核电荷，故核电荷的增加占优。同一族中原子半径自上往下逐渐增加（尽管核电荷增加），这可用如下事实来解释，即连续周期的价层对应更高的主量子数。也就是说，连续周期对应于原子的连续（和更远）壳层的开始和随后的填满，这些壳层像洋葱的连续层一样相互环绕。尽管核电荷增加，但由于占据更远壳层的需要，导致原子半径更大。

表 8B.2 主族元素的原子半径* 单位: pm

Li	Be	B	C	N	O	F
157	112	88	77	74	66	64
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
191	160	143	118	110	104	99
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
235	197	153	122	121	117	114
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
250	215	167	158	141	137	133
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	
272	224	171	175	182	167	

*更多的数据参见资源部分。

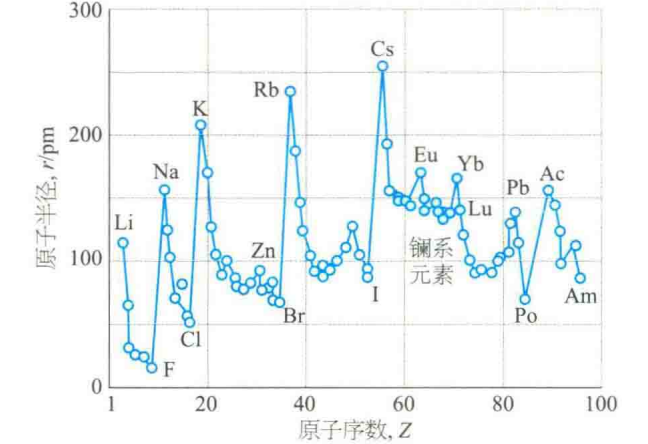


图 8B.8 周期表中原子半径的变化，注意在第6周期中镧系元素后（Lu之后）半径的收缩

同一族中元素的原子半径自上往下的增加在第六周期会遭遇一个修正，对于d区的原子及随后的p区原子，其半径自上往下并没有如简单外推所预期的那么大。原因可追溯到如下事实，即在第六周期，f轨道处于被占据的过程中。f电子是非常低效的核电荷屏蔽者（与其径向外延伸有关）；当原子序数从La到Lu增加时，半径有相当大的收缩。当d区重新开始的时候（在Hf），屏蔽不良但明显增加的核电荷拉紧了周围的电子，原子变得紧凑。它们是如此的紧凑，以至于元素周期表中这个区域的金属（Ir至Pb）十分致密。半径的减小低于由前几个周期外推所预期的值，称为**镧系收缩**（lanthanide contraction）。

元素的**离子半径**（ionic radius）是指其在离子固体中所分享的相邻离子之间的距离。也就是说，相邻阳离子和阴离子中心之间的距离是两个离子半径的加和。“分享”的尺寸大小导致定义不够明确。一个常用的定义是将 O^{2-} 离子半径设定为140 pm，但也有其他标尺，小心勿混淆。离子半径也随给定离子周围的反离子（带相反电荷的离子）的数目而变化。除非另外说明，本书中的数值已校正至对应于6个反离子的环境。

当一个原子失去一个或多个价电子形成一个阳离子时，剩余的原子核小于原本的原子。所以，阳离子总是小于原本的原子。例如，电子组态为 $[Ne]3s^1$ 的Na原子半径为191 pm，但电子组态为 $[Ne]$ 的 Na^+ 离子半径仅为102 pm（见表8B.3）。与原子半径一样，阳离子半径在同一族中，从上往下逐渐增加，因为电子逐渐占据更高主量子数的壳层。

一个阴离子大于其母体原子，因为加到价层的电子彼此排斥。由于核电荷的补偿（可将电子拉近原子核并彼此靠近）没有增加，故离子膨胀。阴离子半径的变化具有与原子和阳离子半径相同的变化趋势，最小的阴离子在元素周期表的右上方，靠近F（参见表8B.3）。

表8B.3 离子半径*

单位: pm

$Li^+(4)$	$Be^{2+}(4)$	$B^{3+}(4)$	N^{3-}	$O^{2-}(6)$	$F^-(6)$
59	27	12	171	140	133
$Na^+(6)$	$Mg^{2+}(6)$	$Al^{3+}(6)$	P^{3-}	$S^{2-}(6)$	$Cl^-(6)$
102	72	53	212	184	181
$K^+(6)$	$Ca^{2+}(6)$	$Ga^{3+}(6)$	$As^{3-}(6)$	$Se^{2-}(6)$	$Br^-(6)$
138	100	62	222	198	196
$Rb^+(6)$	$Sr^{2+}(6)$	$In^{3+}(6)$		$Te^{2-}(6)$	$I^-(6)$
149	116	79		221	220
$Cs^+(6)$	$Ba^{2+}(6)$	$Tl^{3+}(6)$			
167	136	88			

*括号内的数字为离子的配位数，即离子周围的物种（如反离子、溶剂分子）数。未注明配位数的离子的数值为估算值。更多的数据参见资源部分。

简要说明8B.6

Ca^{2+} 、 K^+ 和 Cl^- 具有电子组态 $[Ar]$ 。但是，因为它们具有不同的核电荷，故其半径不同。 Ca^{2+} 具有最大的核电荷，故它对电子有最强的吸引和最小的半径。 Cl^- 在三个离子中具有最低的核电荷，因而其半径最大。

(d) 电离能和电子亲和势

从气相中一个多电子原子中移去一个电子所需的最小能量，为元素的**第一电离能**（first ionization energy） I_1 。**第二电离能**（second ionization energy） I_2 则是从单电荷的阳离子中移去第二个电子所需的最小能量。第一电离能在元素周期表中的变化示于图8B.9中，表8B.4中则给出了一些数据。

电子亲和势（electron affinity） E_{ea} 是当一个电子附着在一个气相原子上时，所释放的能量（表8B.5）。按照通常和合乎逻辑（顾名思义）但又不

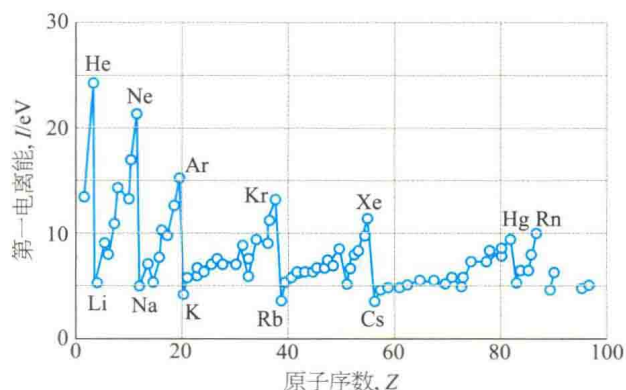


图8B.9 元素的第一电离能对原子序数作图

表 8B.4 第一和第二电离能*

Table with 3 columns: Element, I1/(kJ · mol-1), I2/(kJ · mol-1). Rows: H, He, Mg, Na.

*更多的数据参见资源部分。

表 8B.5 电子亲和势 Eea* 单位: kJ · mol-1

Table with 4 columns: Element, Eea, Element, Eea. Rows: Cl, F, H, O.

*更多的数据参见资源部分。

是普遍的惯例，如果当电子附着到原子上时释放能量，则电子亲和势为正值。也就是说，Eea > 0 意味着电子附着是放热的。本书采纳这一惯例。

如同在基础化学中所熟悉的，电离能和电子亲和势显示周期性。前者更加规整，并集中在这里。Li 具有低的第一电离能，因为其最外面的电子被核芯 (Zeff = 1.3，与 Z = 3 相比较) 很好地与原子核屏蔽了。Be (Z = 4) 的电离能更大，但 B 的更低，因为在后者中最外面的电子占据了 2p 轨道，不如 2s 电子束缚得那么强烈。由于核电荷的增加，从 B 至 N 电离能增加。但是，O 的电离能则小于简单外推所预计的值。原因是在 O 上，2p 轨道必须变为双重占据，电子 - 电子排斥的增加较沿着一排简单外推所预计的大。此外，一个 2p 电子的失去，产生了具有半充满亚层的电子组态 (像 N 的电子组态)，该电子组态为低能排布，故 O+ + e- 的能量低于可能的预期，电离能也相应地低 (这种扭结在下一排的磷和硫之间不那么明显，因为它们的轨道更加弥散)。O、F 和 Ne 的值大致落在同一条线上，它们电离能的增加反映了更高电荷的核对最外层电子吸引的增加。

钠 (Z = 11) 中的最外层电子为 3s，离原子核很远，后者的电荷被紧密、充满的类氖核所屏蔽，结果是 Zeff ≈ 2.5，所以，Na 的电离能远小于 Ne (Z = 10，Zeff ≈ 5.8)。沿这一排周期性循环又重

新开始，电离能的变化可追溯至类似的原因。

靠近 F 时，电子亲和势最大，因为电子进入一个紧密价层中的空位，并能与原子核有强相互作用。一个电子附着到一个阴离子 (如由 O- 形成 O2-) 上的过程总是吸热的，故 Eea 为负值。进来的电子被业已存在的电荷所排斥。当一个电子进入离核很远的轨道时 (如在更重的碱金属原子中) 或受泡利原理限制需占据新的壳层时 (如在稀有气体原子中)，电子亲和势也小，并可以是负值。

8B.4 自洽场轨道

由于电子 - 电子相互作用带来的复杂性，前面对多电子物种电子组态的处理仅是近似的。然而，已有计算技术可以给出波函数和能量的可靠近似解。这些技术最初由 D. R. Hartree 引入 (在有计算机之前)，后来经 V. Fock 修正 (正确地考虑了泡利原理)。从粗线条看，Hartree - Fock 自洽场 (Hartree-Fock self-consistent field) 程序如下：

根据构造原理建议，先有原子结构的思想。例如，在 Ne 原子中，该原理认为电子组态为 1s2 2s2 2p6，其轨道可由具有恰当有效核电荷的类氢原子轨道来近似。现在考虑 2p 电子中的一个。通过赋予其由于核吸引产生的势能及来自其他电子的平均排斥，可以写出此电子的薛定谔方程。尽管方程针对 2p 轨道，但排斥和方程依赖于原子中所有其他被占据轨道的波函数。为了解这个方程，先猜测所有其他轨道波函数的近似形式，然后解 2p 轨道的薛定谔方程。然后，对 1s 和 2s 轨道重复该程序。这一系列的计算给出 2p、2s 和 1s 轨道的形式，而且一般地它们与计算开始时所设定的不同。这些改进的轨道可用于另一轮的计算，从而得到第二组改进的轨道和更好的能量。继续循环，直至所得轨道和能量与该轮计算开始时所用的轨道和能量没有明显差异。这样所得解是自洽的，并被接受为问题的解。

HF-SCF 计算的结果为径向分布函数, 这些函数证明电子密度按照构造原理分组至各壳层。因而, 这些计算支撑了用于解释化学周期性的定

性讨论; 通过提供详细的波函数和精确的能量, 它们也相当程度上拓展了该讨论。

概念清单

- ☐ 1. 在**轨道近似**中, 每个电子被视作可用其本身的波函数来描述; 多电子原子的总波函数是各个轨道波函数的乘积。
- ☐ 2. 原子的**电子组态**是其被占据轨道的陈述。
- ☐ 3. **泡利不相容原理**是泡利原理的一个特例, 它限制了最多只能有两个电子可以占据同一轨道。
- ☐ 4. 在多电子原子中, 由于**钻穿**和**屏蔽**的组合效应, s 轨道较相同壳层的 p 轨道能量更低。
- ☐ 5. **构造原理**是一种预测原子基态电子组态的程序。
- ☐ 6. 在双重占据它们中间的任一个之前, 电子先占据给定亚层的不同轨道。
- ☐ 7. 处于基态的原子采纳具有最大未成对电子数的组态。
- ☐ 8. 元素的**原子半径**是在固体或同核分子中, 相邻两个原子中心之间距离的一半。
- ☐ 9. 元素的**离子半径**是在离子固体中, 其在相邻离子之间距离中的份额。
- ☐ 10. **第一电离能**是从气相中多电子原子中移去一个电子所需的最小能量。
- ☐ 11. **第二电离能**是从单电荷的阳离子中移去一个电子所需的最小能量。
- ☐ 12. **电子亲和势**是当一个电子附着于一个气相原子时所释放的能量。
- ☐ 13. 原子半径、电离能和电子亲和势通过元素周期表发生周期性的变化。
- ☐ 14. 多电子原子的薛定谔方程可通过数值和迭代求解, 直至所得解自洽。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
轨道近似	$\Psi(r_1, r_2, \dots) = \psi(r_1)\psi(r_2)\dots$		8B.1
有效核电荷	$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$	电荷是该值乘以 e	8B.5

原子光谱

► 为何需要学习这部分内容？

原子中电子能量的知识对理解许多化学性质和化学成键是必不可少的。

► 核心思想是什么？

当原子进行电子跃迁时，所发射或吸收的辐射的频率和波数提供了有关它们电子能量状态的详细信息。

► 需要哪些预备知识？

本专题需要有关类氢原子能级（专题 8A）和多电子原子的电子组态（专题 8B）的知识。在一些地方，则用到了角动量的性质（专题 7F）。

原子光谱学背后的一般思想是直接的：当一个原子中的电子分布进行了**跃迁**（transition），即状态的变化时，其能量变化为 ΔE ，该跃迁导致频率 $\nu = |\Delta E|/h$ 和波数 $\tilde{\nu} = |\Delta E|/hc$ 的一个光子的发射或吸收，光谱图（不论是发射或吸收）中就会出现谱线。在谱学中，跃迁被说成是在两个**谱项**（term）之间发生。大体上说，谱项仅为原子能级的另一个名称；但随着本专题的进行，其完整的含义将会变得清晰。

8C.1 类氢原子的光谱

并非各种可能的谱项之间的所有跃迁都能观测到。如果它们能发生，光谱跃迁是**允许的**（allowed）；如果它们不能发生，则光谱跃迁是**禁阻的**（forbidden）。**选择定则**（selection rule）给出了哪些跃迁是允许的。

选择定则的根源可通过考虑类氢原子中的跃迁来明确。光子本身拥有内在的、对应于 $s = 1$ 的自旋角动量（专题 8B），由于总角动量在跃迁中守恒，电子的角动量必须变化，以补偿被光子移走的角动量。所以，在 d 轨道（ $l = 2$ ）中的电子，不能跃迁到 s 轨道（ $l = 0$ ），因为光子不能移走足够

的角动量。类似地，s 电子不能跃迁至另一个 s 轨道，因为电子角动量没有变化，无法弥补被光子带走的角动量。对于选择定则更加正式的处理需要对原子始态和终态的波函数进行数学运算。

如何完成？ 8C.1 找出选择定则

光谱跃迁背后的经典思想是，为了使原子或分子能与电磁场相互作用，并吸收或产生频率为 ν 的光子，原子或分子必须拥有（至少是短暂地拥有）在此频率上振荡的偶极子。这一思想的后果将通过以下步骤来探讨。

步骤 1 写出跃迁偶极矩的表达式

量子力学上，瞬态偶极子被表示为始态 i 和终态 f 之间的**跃迁偶极矩**¹（transition dipole moment） μ_{fi} ：

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau \quad (8C.1)$$

式中 $\hat{\mu}$ 为电偶极矩算符。对于单电子原子， $\hat{\mu}$ 就是 $-e\mathbf{r}$ 的乘法（运算）。由于 $\mathbf{r}$ 为一个矢量，分量为 x, y, z ，故 $\hat{\mu}$ 也是一个矢量，分量为 $\mu_x = -ex$ ， $\mu_y = -ey$ 和 $\mu_z = -ez$ 。如果跃迁偶极矩为零，那么跃迁是禁阻的；而当跃迁偶极矩不为零时，则跃迁是允许的。

步骤 2 用球谐函数公式表示被积函数

为了计算跃迁偶极矩，依次考虑每一个分量。例如，对于 z 分量：

$$\mu_{z,fi} = -e \int \psi_f^* z \psi_i d\tau$$

1 对式（8C.1）形式的详细推导，请参见 *Physical chemistry: Quanta, matter, and change*（2014）一书。

在球极坐标（参见专题7F中的“化学家工具包21”）中， $z = r \cos \theta$ 。那么，根据表7F.1， $z = (4\pi/3)^{1/2} r Y_{1,0}$ 。始态和终态的波函数是形式为 $R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ 的原子轨道（专题8A）。用这些替换后，积分变为

$$\int \psi_i^* z \psi_i d\tau = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \underbrace{R_{n_i, l_i}^* Y_{l_i, m_{l_i}}^*}_{\psi_i^*} \underbrace{\left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} r}_{z} \underbrace{R_{n_f, l_f} Y_{l_f, m_{l_f}}}_{\psi_f} \underbrace{r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi}_{d\tau}$$

这个多重积分是三个因子的乘积，一个是对 r 的积分，另两个（用蓝色表示）是对角度的积分，故右边的因子可分组如下：

$$\int \psi_i^* z \psi_i d\tau = \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} \int_0^\infty R_{n_i, l_i}^* r^3 R_{n_f, l_f} dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_i, m_{l_i}}^* Y_{1,0} Y_{l_f, m_{l_f}} \sin \theta d\theta d\phi$$

步骤3 计算角度积分

根据球谐函数的性质，积分

$$I = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l_i, m_{l_i}}^* Y_{1,0} Y_{l_f, m_{l_f}} \sin \theta d\theta d\phi$$

为零，除非 $l_f = l_i \pm 1$ 及 $m_{l_f} = m_{l_i} + m$ 。由于在本例中， $l = 0$ 及 $m = 0$ ，故角度积分，和跃迁偶极矩的 z 分量为零，除非 $\Delta l = \pm 1$ 及 $\Delta m_l = 0$ ，即为一套选择定则的一部分。同样的程序，但考虑 x 和 y 分量，产生整套规则：

$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta m_l = 0, \pm 1 \quad \text{类氢原子的选择定则} \quad (8C.2)$$

在满足跃迁所需的 Δl 值的情况下，主量子数 n 可随意变化，因为它不直接与角动量关联。

简要说明8C.1

为了确定 $4d$ 电子可辐射跃迁至哪个轨道，首先应确定 l 的值，然后对这个量子数应用选择定则。由于 $l = 2$ ，终态轨道必须具有 $l = 1$ 或 3 。所以，一个电子可以从 $4d$ 轨道跃迁至 np 轨道（受 $\Delta m_l = 0, \pm 1$ 的限制）及 nf 轨道（受相同规则的限制）。但是，它不能发生至任意其他轨道（如 ns 或 nd 轨道）的跃迁。

选择定则和原子能级一起说明了 **Grotrian 图**（Grotrian diagram）的结构（图8C.1），该图总结了状态的能量及它们之间的跃迁。在一些版本中，图中跃迁线的宽度表示了谱图中它们之间的相对强度。

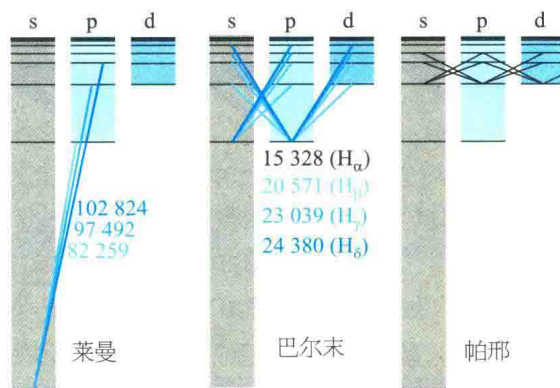


图8C.1 总结了氢原子光谱出现和分析的 Grotrian 图 [图中标出了一些跃迁的波数 (cm^{-1})。谱线的颜色仅供参考，它们并不是跃迁的颜色]

8C.2 多电子原子的光谱

当电子数目增加时，原子的光谱很快变得十分复杂，部分原因是它们的能级，也即它们的谱项，并不纯粹是由轨道的能量所给出，而是依赖于电子之间的相互作用。

(a) 单重态项和三重态项

考虑 **He** 原子（有两个电子）的能级。基态电子组态是 $1s^2$ ，激发电子组态则应为其中一个电子被提升至另一个不同轨道的情形，如 $1s^1 2s^1$ 。两个电子不必成对，因为它们占据不同的轨道。根据洪特最大多重度规则（专题8B），具有自旋平行的原子状态，其能量低于电子成对的状态。两个状态都是可允许的，对应不同的谱项，并对原子的光谱有贡献。

平行和反平行（成对）自旋对应于不同的总自旋角动量。在成对时，两个自旋动量抵消，没有净的自旋 [如图8C.2 (a) 中所示]。其状态就是在讨论泡利原理（专题8B）时标记为 σ_- 的状态，即

$$\sigma_-(1,2) = \left(\frac{1}{2^{1/2}} \right) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (8C.3a)$$

两个平行自旋的角动量合起来得到一个非零总自旋。如图8C.2 (b) 所示，可有三种方式得到非零总自旋。三个自旋状态就是专题8B中介绍的对称

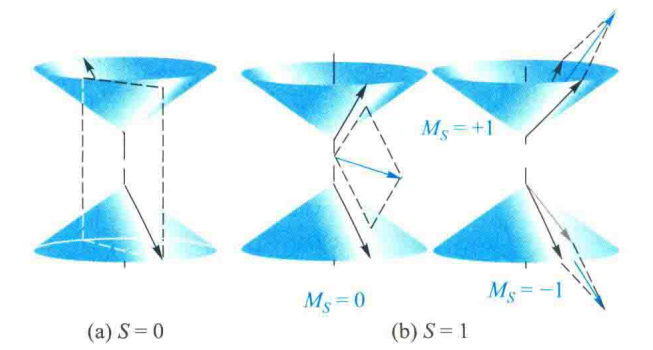


图8C.2 (a) 成对自旋的电子其总自旋角动量为零 ($S=0$)。图中显示, 它们可以用位于两个圆锥上不确定位置的两个矢量来表示。但是, 无论其中一个位于圆锥上的何处, 另一个一定指向相反方向, 它们的和为0。(b) 当两个电子自旋平行时, 总自旋角动量不为零 ($S=1$)。有三种方式可得到这种结果, 图中已被这些矢量表示显示出来。蓝色矢量表示总的自旋角动量。可见, 尽管两个成对自旋是精准的反平行, 而两个“平行”自旋并不是严格地平行 (稍后解释符号 S 和 M_S)

组合, 即

$$\alpha(1)\alpha(2) \\ \sigma_+(1,2) = \left(\frac{1}{2^{1/2}}\right)[\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)] \quad (8C.3b) \\ \beta(1)\beta(2)$$

若氦原子中两个电子成对, 且它们的自旋可由式 (8C.3a) 来描述, 则该状态给出单重态项 (singlet term)。另一种排列, 即其中自旋是平行的, 且可由式 (8C.3b) 中三个表达式之一所描述的状态, 则导致三重态项 (triplet term)。氦原子 $1s^12s^1$ 电子组态的三重态项中自旋的平行排列, 在能量上低于反平行排列, 即单重态项。这样的事实可以表达为: He 的 $1s^12s^1$ 电子组态的三重态项能量低于单重态项。这是一个一般性结论, 并适用于其他原子 (和分子)。

对源自相同组态的状态, 三重态项能量一般低于单重态项。

能量差异的起因在于自旋关联对电子库仑相互作用的影响, 与对基态组态的洪特最大多重度规则 (专题 8B) 中的情形一样: 拥有平行自旋的电子倾向于彼此回避。由于在原子中电子之间的库仑相互作用较强, 相同组态的单重态项和三重态项之间的能量差异可以很大, 例如, He 的 $1s^12s^1$ 电子组态的单重态项和三重态项能量相差 $6\,421\text{ cm}^{-1}$ (相当于 0.80 eV)。

氦原子光谱较氢原子的更加复杂, 但有两个

简化特征。一是只需考虑形式为 $1s^1nl^1$ 的激发组态; 也就是说, 仅有一个电子被激发。两个电子的激发所需要的能量大于原子的电离能, 故形成的是 He^+ , 而不是双重激发的原子。第二, 在本专题后面将会了解到, 在单重态项和三重态项之间没有辐射跃迁发生。因为两个电子自旋的相对方位在跃迁过程中不能变化。所以, 有单重态项 (包括基态) 之间及三重态项之间的跃迁所产生的光谱, 但没有单重态和三重态项之间的跃迁所产生的光谱。光谱学上, He 的行为像两个不同的物种。图 8C.3 中, He 的 Grotrian 图显示了两组跃迁。

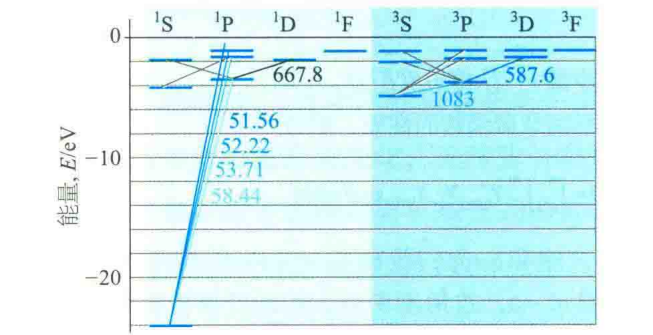


图8C.3 一些与氦原子光谱有关的跃迁。标记给出了跃迁的波长 (nm)

(b) 自旋 - 轨道耦合

电子具有来自其自旋的磁矩。类似地, 拥有轨道角动量的电子 (也就是说, 在 $l>0$ 轨道中的电子) 实际上是一循环电流, 并拥有来自其轨道角动量的磁矩。自旋磁矩与轨道角动量产生的磁场的相互作用, 称为自旋 - 轨道耦合 (spin-orbit coupling)。耦合的强度及其对原子能级的影响依赖于自旋和轨道磁矩的相对方位, 因而也就依赖于两个角动量的相对方位 (参见图 8C.4)。

表达自旋 - 轨道相互作用与自旋和轨道动量相对方位的依赖关系的一种方式是说它依赖于电子的总角动量, 即其自旋和轨道动量的矢量加和。所以, 自旋和轨道角动量几乎平行时, 总角动量高; 而当两个角动量方向相反时, 总角动量则低。

电子的总角动量用量子数 j 和 m_j 来描述; 其中, 当轨道和自旋角动量处在相同方向时, $j = l + 1/2$; 而当它们方向相反时, 则 $j = l - 1/2$ 。

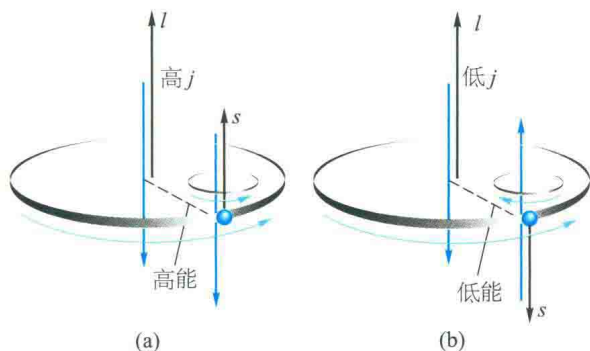


图8C.4 自旋-轨道耦合是自旋和轨道磁矩之间的一种磁相互作用；黑色箭头表示角动量的方向，蓝色箭头表示相关的磁矩方向。当角动量平时，如在(a)中，磁矩排列不利；当它们方向相反，如在(b)中，相互作用有利。这一磁耦合造成一个谱项分裂成多个能级

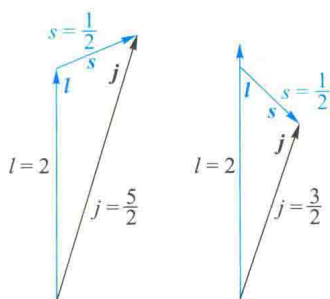


图8C.5 根据电子自旋和轨道角动量的相对方位，d电子($l=2$)的自旋和轨道角动量的耦合可产生两个可能的j值

两种情形都示于图8C.5中。对于给定的 l 值，所能引起的不同 j 值标出了一个谱项的能级(levels)。对 $l=0$ ，允许的值只有 $j=1/2$ （总角动量与自旋角动量相同，因为原子中没有角动量的其他来源）。当 $l=1$ 时， j 可以是 $3/2$ （自旋和轨道角动量方向相同）或 $1/2$ （自旋和轨道角动量方向相反）。

简要说明8C.2

为了明确电子组态(a) d^1 和(b) s^1 可能引起的能级，先确定 l 值，然后是可能的 j 值。(a) 对于d电子， $l=2$ ，在电子组态中有两能级，一个具有的 $j=2+\frac{1}{2}=\frac{5}{2}$ ，另一个具有的 $j=2-\frac{1}{2}=\frac{3}{2}$ 。(b) 对于s电子， $l=0$ ，故只有一个能级是可能的，且 $j=\frac{1}{2}$ 。

无须太多费力，就可以引入自旋-轨道耦合对能级能量的影响。

如何完成？8C.2

推导自旋-轨道相互作用能量的表示式

根据经典的观点，在一磁场 $\mathcal{B}$ 中，磁矩 μ 的能量等于它们的张量积 $-\mu \cdot \mathcal{B}$ 。按照以下这些步骤，可获得自旋-轨道相互作用能量的表达式。矢量运算程序已在“化学家工具包22”中说明。

步骤1 写出相互作用能量的表达式

如果磁场由电子的轨道角动量引起，则其正比于 l ；如果磁矩 μ 是电子自旋的磁矩，那么它正比于 s 。因此，相互作用的能量正比于标积 $s \cdot l$ 。

相互作用的能量 $= \mu \cdot \mathcal{B} \propto s \cdot l$ 。

步骤2 用矢量的大小表示标积

总角动量为自旋和轨道动量的矢量加和： $j = l + s$ 。矢量 j 的大小可由下式计算：

$$\underline{j \cdot j} = (l+s) \cdot (l+s) = \underline{l \cdot l} + \underline{s \cdot s} + 2s \cdot l$$

故

$$j^2 = l^2 + s^2 + 2s \cdot l$$

也就是说

$$s \cdot l = \frac{1}{2}(j^2 - l^2 - s^2)$$

这个方程是一经典结果。

步骤3 将经典的数值用它们的量子力学版本替代

为了导出这个表达式的量子力学版本，将等式右边所有的量用它们的量子力学数值来代替，它们的形式为 $[j(j+1)]^{1/2}\hbar^2$ 等（参见专题7F）：

$$s \cdot l = \frac{1}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \hbar^2$$

然后，将这个表示式插入相互作用能量的公式($E \propto s \cdot l$)中，并将比例常数写为 $hc\bar{A}/\hbar^2$ ，得到由量子数和自旋-轨道耦合常数(spin-orbit coupling constant) $\bar{A}$ (波数)表示的能量表达式：

$$E_{l,s,j} = \frac{1}{2} hc\bar{A} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad (8C.4)$$

自旋-轨道
相互作用能量

简要说明8C.3

碱金属原子基态中的未成对电子 $l=0$ ，故 $j=1/2$ 。由于在这个状态中轨道角动量为零，故自旋-轨道耦合能为零[可通过设定式(8C.4)中的 $j=s$ 及 $l=0$ 来证实]。当电子激发至 $l=1$ 的轨道时，它具有轨道角动量，并能产生与其自旋相互作用的磁场。在这个电子组态中，电子可有 $j=1/2$ 或 $j=3/2$ ，这些能级的能量为

$$E_{1, 1/2, 3/2} = \frac{1}{2} hc\tilde{A} \left(\frac{3}{2} \times \frac{5}{2} - 1 \times 2 - \frac{1}{2} \times \frac{3}{2} \right) = \frac{1}{2} hc\tilde{A}$$

$$E_{1, 1/2, 1/2} = \frac{1}{2} hc\tilde{A} \left(\frac{1}{2} \times \frac{3}{2} - 1 \times 2 - \frac{1}{2} \times \frac{3}{2} \right) = -hc\tilde{A}$$

相应的能量示于图8C.6中。可见能级的重心没变，因为有四个能量为 $\frac{1}{2}hc\tilde{A}$ 的状态及两个能量为 $-hc\tilde{A}$ 的状态。

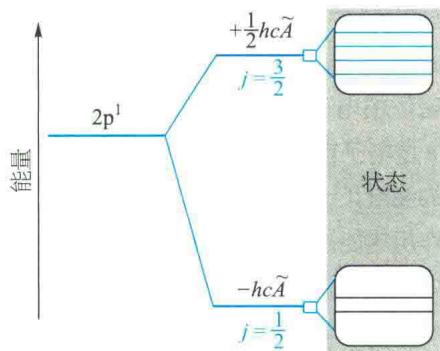


图8C.6 自旋-轨道耦合引起的 $2p^1$ 电子组态的能级。可见，低 j 值的能级位于高 j 值能级的下方。量子数为 j 的能级中的状态数为 $2j+1$

自旋-轨道耦合的强度依赖于核电荷。为了理解为何如此，可想象自己乘坐在轨道运动的电子上，看见一带电荷原子核明显地绕着你做轨道运动（像太阳升起和落下一样）。结果是，你发现自己处在一电流环的中心。核电荷越大，该电流越大，则你监测到的磁场就越强。由于电子的自旋磁矩与这个轨道磁场相互作用，故核电荷越大，自旋-轨道相互作用就越强。其结果是，耦合随原子序数急剧增加（与 Z^4 成正比），因为不仅电流更大，而且电子更靠近原子核。尽管H原子中的耦合较弱（产生的能级偏移不大于 0.4 cm^{-1} ），但在像Pb一样的重原子中，耦合则很强（产生的偏移为几千 cm^{-1} 数量级）。

当一个电激发的碱金属原子的p电子跃迁至更低的s轨道时，可观察到两条谱线。一条谱线是从上一个谱项中 $j = 3/2$ 的能级开始的跃迁，另一条谱线则是由于相同谱项的 $j = 1/2$ 能级开始的跃迁。这两条谱线均为光谱精细结构（fine structure）的一个例子，即由于自旋-轨道耦合引起的结构。精细结构可在被放电激发的钠蒸气的发射光谱中看到（如在街道照明中）。在589 nm（接近 17000 cm^{-1} 处）的黄色线实际上是一双重峰，由两条线组成，一条在589.76 nm（ 16956.2 cm^{-1} ），另

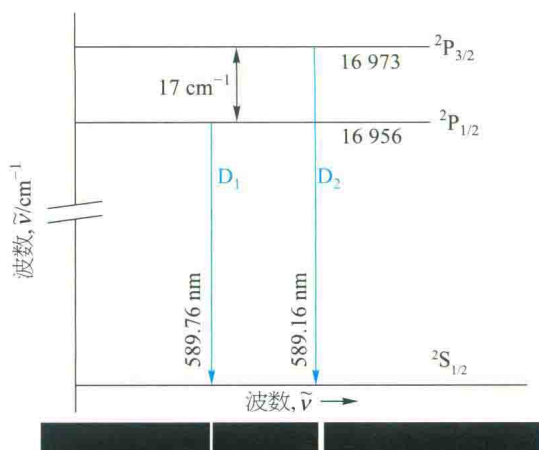


图8C.7 钠D线形成的能级图，谱线的裂分（ 17 cm^{-1} ）反映了 3P 谱项能级的裂分

一条则在589.16 nm（ 16973.4 cm^{-1} ）；这个双重峰的组分为光谱的“D线”（参见图8C.7）。因此，在钠中，自旋-轨道耦合对能量的影响约为 17 cm^{-1} 。

例题8C.1 分析光谱获得自旋-轨道耦合常数

在钠原子光谱中，D线的起因示于图8C.7中。对于钠原子的上一个组态，计算自旋-轨道耦合常数。

整理思路 根据图8C.7，谱线的裂分等于激发组态 $j = 3/2$ 和 $j = 1/2$ 两个能级的能量间隔。需要使用式（8C.4）以 $\tilde{A}$ 来表示此能量间隔。

解：两个能级的裂分为

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\nu} &= (E_{1, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}} - E_{1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}}) / hc \\ &= \frac{1}{2} \tilde{A} \left[\frac{3}{2} \times \left(\frac{3}{2} + 1 \right) - \frac{1}{2} \times \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right] = \frac{3}{2} \tilde{A} \end{aligned}$$

$\Delta\tilde{\nu}$ 的实验值是 17.2 cm^{-1} ，所以

$$\tilde{A} = \frac{2}{3} \times 17.2 \text{ cm}^{-1} = 11.5 \text{ cm}^{-1}$$

说明 对其他碱金属原子，可进行相同的计算，所得结果如下：

Li: 0.23 cm^{-1} , K: 38.5 cm^{-1} , Rb: 158 cm^{-1} , Cs: 370 cm^{-1} 。

可见， $\tilde{A}$ 随原子序数增加而变大（但对这些多电子原子，增加的幅度较 Z^4 慢）。

自测题8C.1 Ru的电子组态 $\cdots 4p^6 5d^1$ 具有位于基态上方的两个能级（ 25700.56 cm^{-1} , 25703.52 cm^{-1} ）。请问该激发态中的自旋-轨道耦合常数是多少？

答案: 1.18 cm^{-1}

化学家工具包22 矢量的运算

在三维空间, 矢量 $\mathbf{u}$ (分量为 u_x, u_y, u_z) 和 $\mathbf{v}$ (分量为 v_x, v_y, v_z) 具有一般形式:

$$\mathbf{u} = u_x \mathbf{i} + u_y \mathbf{j} + u_z \mathbf{k} \quad \mathbf{v} = v_x \mathbf{i} + v_y \mathbf{j} + v_z \mathbf{k}$$

式中 $\mathbf{i}$ 、 $\mathbf{j}$ 和 $\mathbf{k}$ 为单位矢量 (unit vectors), 即大小为一个单位的矢量, 沿着 x 、 y 和 z 轴上的正方向。

加减法和乘法的运算如下:

1. 加法

$$\mathbf{v} + \mathbf{u} = (v_x + u_x) \mathbf{i} + (v_y + u_y) \mathbf{j} + (v_z + u_z) \mathbf{k}$$

2. 减法

$$\mathbf{v} - \mathbf{u} = (v_x - u_x) \mathbf{i} + (v_y - u_y) \mathbf{j} + (v_z - u_z) \mathbf{k}$$

3. 乘法

(a) 两个矢量 $\mathbf{u}$ 和 $\mathbf{v}$ 的标积 (scalar product) 或点积为

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{v} = u_x v_x + u_y v_y + u_z v_z$$

一个矢量与其本身的标积等于矢量大小的平方。

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{u} = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 = u^2$$

(b) 两个矢量的矢量乘积 (vector product) 或叉乘为

$$\mathbf{u} \times \mathbf{v} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ u_x & u_y & u_z \\ v_x & v_y & v_z \end{vmatrix}$$

$$= (u_y v_z - u_z v_y) \mathbf{i} - (u_x v_z - u_z v_x) \mathbf{j} + (u_x v_y - u_y v_x) \mathbf{k}$$

(行列式在专题 9D “化学家工具包 23” 中讨论。) 如果两个矢量位于单位矢量 $\mathbf{i}$ 和 $\mathbf{j}$ 所定义的平面内, 那么它们的矢量乘积平行于单位矢量 $\mathbf{k}$ 。

(c) 谱项符号

前面的讨论中, 我们使用了诸如 “ $l=1$ 的双重态项的 $j=3/2$ 能级” 的表述。一个谱项符号 (term symbol), 看起来像 $^2P_{3/2}$ 或 3D_2 的符号, 十分清晰地传递了这一信息, 尤其是总自旋、总轨道角动量和总角动量。

一个谱项符号给出三条信息:

- 字母 (如例题中的 P 和 D) 表示总轨道角动量子数 L 。
- 谱项符号中的左上角标 (如 $^2P_{3/2}$ 中的 2) 给出谱项的多重度。
- 谱项符号上的右下角标 (如 $^2P_{3/2}$ 中的 $3/2$) 是总角动量量子数 J 的值, 标记谱项的能级。

这些陈述的含义, 可根据图 8C.8 中总结的对能量的贡献来讨论。

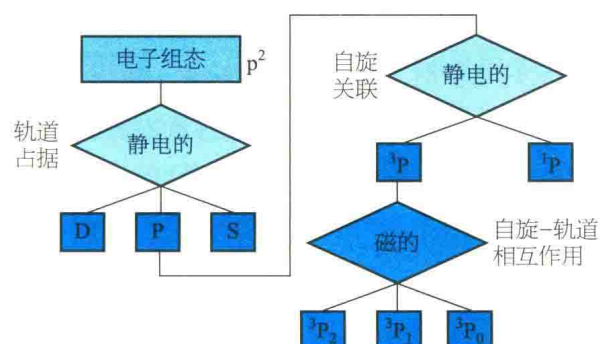


图 8C.8 导致原子中各种类型能级裂分的相互作用类型的总结。对于轻 (低 Z) 原子, 磁相互作用较小; 但在重 (高 Z) 原子中, 它们较静电 (电荷-电荷) 相互作用占优势

当出现数个电子时, 有必要判断它们各自的轨道角动量是如何合在一起的, 从而相互增强或削弱。总轨道角动量量子数 (total orbital angular momentum quantum number) L 通过 $[L(L+1)]^{1/2}\hbar$ 给出角动量的大小。它有 $(2L+1)$ 个由量子数 M_L 来区分的方位, M_L 可取值 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L$ 。类似的描述也适用于总自旋量子数 (total spin quantum number) S 、量子数 M_S 、总角动量量子数 (total angular momentum quantum number) J 和量子数 M_J 。

L 的值 (非负整数) 可通过使用 Clebsch-Gordan 级数 [即式 (8C.5)] 耦合单个轨道角动量来获得。 $l_1 - l_2$ 附上模量符号, 以确保 L 不为负值。当两个轨道角动量方向相同时, 得到最大值 $L = l_1 + l_2$; 当它们的方向相反时, 得到最小值 $|l_1 - l_2|$ 。中间的数值则表示两个动量可能的、中间的一些相对方位 (参见图 8C.9)。

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2| \quad \text{Clebsch-Gordan 级数} \quad (8C.5)$$

对两个 p 电子 ($l_1 = l_2 = 1$), 有 $L = 2, 1, 0$ 。将 L 值转化为字母的准则, 与轨道的 s, p, d, f, ... 指定一样, 但使用大写罗马字母¹:

1 用小写字母来标记轨道、大写字母标记总的状态这一惯例不仅应用于原子, 光谱学中也是如此。

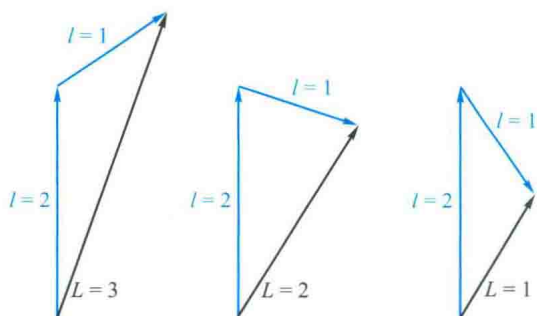


图8C.9 p电子和d电子的总轨道角动量对应于 $L=3, 2, 1$ ，反映了两个动量的不同相对方位

$L:$ 0 1 2 3 4 5 6 …

S P D F G H I …

因此，一个具有 $L=2, 1, 0$ 的 p^2 电子组态可产生D, P和S谱项。由于电子的空间分布不同，故它们之间的排斥也不同，这导致这些谱项的能量也不同。

实用小贴士 通过原子光谱学的讨论，要区分斜体 S （总的自旋量子数）和正体 S （谱项符号）。

闭壳层的轨道角动量为零，因为所有轨道角动量加起来为零。所以，在找出谱项符号时，只需考虑未充满壳层的电子。对于闭壳层外面的单个电子， L 值与 l 值相同，故电子组态 $[\text{Ne}]3s^1$ 仅有一个S谱项。

例题 8C.2 推导一个电子组态的总轨道角动量

找出电子组态 (a) d^2 和 (b) p^3 能引起的谱项。

整理思路 使用 Clebsch-Gordan 级数，并先找到 L 的最小值（这样就知道级数在此处终止）。当有两个以上电子耦合在一起时，需要连续使用两个级数：首先耦合两个电子，然后再将第三个耦合到每一个组合态，以此类推。

解： (a) 最小值为 $|l_1 - l_2| = |2 - 2| = 0$ ，所以有

$$L = 2 + 2, 2 + 2 - 1, \dots, 0 = 4, 3, 2, 1, 0$$

分别对应于 G, F, D, P 和 S 谱项。

(b) 先耦合两个 p 电子，得到最小值为 $|1 - 1| = 0$ ，所以有

$$L' = 1 + 1, 1 + 1 - 1, \dots, 0 = 2, 1, 0$$

然后，再将 $l_3 = 1$ 与 $L' = 2$ 耦合，得到 $L = 3, 2, 1$ ；与 $L' = 1$ 耦合，得到 $L = 2, 1, 0$ ；与 $L' = 0$ 耦合，得到 $L = 1$ 。总的结果为

$$L = 3, 2, 2, 1, 1, 1, 0$$

给出一个 F、两个 D、三个 P 和一个 S 谱项。

自测题 8C.2 对电子组态 (a) f^1d^1 和 (b) d^3 ，重复上述问题。

答案： (a) H, G, F, D, P; (b) I, 2H, 3G, 4F, 5D, 3P, S。

当需要考虑数个电子时，必须评定它们的总自旋角动量量子数 S （一个非负整数或半整数）。同样，使用 Clebsch-Gordan 级数，但现在的形式为

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2| \quad (8C.6)$$

来决定 S 的值，注意每个电子都有 $s = 1/2$ 。对于两个电子，可能的 S 值为 1 和 0（参见图 8C.10）。如果有三个电子，总自旋角动量可通过将第三个自旋耦合到前两个自旋的每一个 S 值来获得，结果为 $S = 3/2$ 和 $1/2$ 。

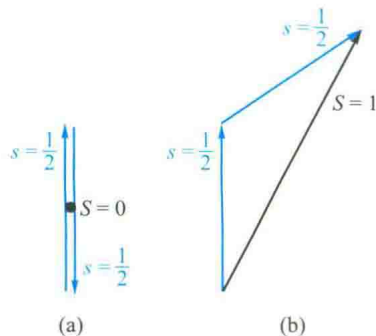


图8C.10 对于两个电子（每个 $s = \frac{1}{2}$ ），仅有两个总自旋态是允许的（ $S = 0, 1$ ）。(a) $S = 0$ 的状态只能有一个 M_s 值（ $M_s = 0$ ），产生一个单重态谱项；(b) $S = 1$ 的状态可有三个 M_s 值（ $+1, 0, -1$ ）中的任一个，产生一个三重态谱项。图8C.2给出了 $S = 0$ 和 $S = 1$ 状态的矢量表示

一个谱项的多重度（multiplicity）为 $2S + 1$ 的值。当 $S = 0$ （如像 $1s^2$ 那样的闭壳层）时，所有电子都成对，没有净的自旋：这种排布给出单重态谱项 1S 。对于孤电子， $S = s = 1/2$ ，故如 $[\text{Ne}]3s^1$ 一样的电子组态可给出双重态谱项， 2S 。同样地，电子组态 $[\text{Ne}]3p^1$ 是双重态 2P 。当有两个未成对（自旋平行）电子时， $S = 1$ ，故 $2S + 1 = 3$ ，产生一个三重态谱项，如 3D 。单重态和三重态的相对能量之前已在相关专题中讨论过，可见它们的能量因自旋关联而不同。

已经说明，量子数 j 给出单个电子自旋和轨道角动量的相对方位。总角动量量子数（total angular momentum quantum number） J （非负整数或半整数）则给出数个电子自旋和角动量的

相对方位。如果在闭壳层外面有单个电子, $J=j$, j 可以为 $l+1/2$ 或 $|l-1/2|$ 。[Ne] $3s^1$ 电子组态的 $j=1/2$ (因为 $l=0$ 及 $s=1/2$), 故 2S 谱项具有一个单能级, 表示为 $^2S_{1/2}$ 。[Ne] $3p^1$ 电子组态的 $l=1$, 故 $j=3/2$ 和 $1/2$, 故 2P 谱项有两个能级, 即 $^2P_{3/2}$ 和 $^2P_{1/2}$ 。这些能级由于自旋-轨道相互作用而具有不同的能量。

如果闭壳层外有数个电子, 则必须考虑所有自旋和所有轨道角动量的耦合。当自旋-轨道耦合较弱时(对低原子序数的原子), 通过使用拉塞尔-桑德斯耦合(Russell-Saunders coupling)方案, 这一复杂的问题可以被简化。该方案基于这样的观点: 如果自旋-轨道耦合较弱, 那么仅当所有轨道角动量合作运作时, 才有作用。也就是说, 电子的所有轨道角动量耦合得到一个总的 L ; 类似地, 所有的自旋耦合得到一个总的 S 。只有在这个阶段, 两类动量通过自旋-轨道相互作用耦合给出一个总的 J 。由 Clebsch-Gordan 级数所给出的 J 的允许值为

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (8C.7)$$

例如, 电子组态 [Ne] $2p^13p^1$ 的 3D 谱项中, 允许的 J 值为 3, 2, 1 (因为 3D 具有 $L=2$ 和 $S=1$), 故谱项有三个能级: $^3D_3, ^3D_2, ^3D_1$ 。

当 $L \geq S$, 多重度等于能级数。例如, 2P 谱项 ($L=1 > S=1/2$) 有两个能级: $^2P_{3/2}$ 和 $^2P_{1/2}$;

3D ($L=2 > S=1$) 有三个能级: $^3D_3, ^3D_2, ^3D_1$ 。但是, 当 $L < S$ 时, 情况并非如此。例如, 2S 谱项 ($L=0 < S=1/2$) 只有一个能级: $^2S_{1/2}$ 。

例题 8C.3 导出谱项符号

写出源自 (a) Na 原子和 (b) F 原子的基态电子组态, 以及 (c) C 的激发电子组态 $1s^22s^22p^13p^1$ 的谱项符号。

整理思路 先写出电子组态, 但忽略内部闭壳层; 然后, 耦合轨道动量找出 L , 以及耦合自旋找出 S 。接下来, 耦合 L 和 S 找出 J 。最后, 将谱项表示为 $^{2S+1}\{L\}_J$, 式中 $\{L\}$ 是恰当的字母。对 F 原子, 其价层电子组态为 $2p^5$, 可将闭壳层 $2p^6$ 电子组态中的单个空隙当作单个自旋-1/2 粒子来处理。

解: (a) 对于 Na 原子, 电子组态是 [Ne] $3s^1$, 仅需考虑单个 $3s$ 电子。因为 $L=l=0$ 及 $S=s=1/2$, 唯一的可能值是 $J=1/2$ 。所以, 谱项符号为 $^2S_{1/2}$ 。

(b) 对于 F 原子, 电子组态是 [He] $2s^22p^5$, 可处理为 [Ne] $2p^{-1}$ (式中标记 $2p^{-1}$ 表示缺少一个 $2p$ 电子)。所以, $L=l=1$ 及 $S=s=1/2$, 可能的 J 值为 $J=3/2$ 和 $1/2$ 。两个能级的谱项符号为 $^2P_{3/2}$ 和 $^2P_{1/2}$ 。

(c) 这是一个两电子问题, $l_1=l_2=1, s_1=s_2=1/2$ 。所以, $L=2, 1, 0, S=1, 0$ 。谱项为 3D 和 1D , 3P 和 1P 及 3S 和 1S 。对于 $^3D, L=2, S=1$, 故 $J=3, 2, 1$, 能级为 $^3D_3, ^3D_2, ^3D_1$ 。对于 $^1D, L=2, S=0$, 故单个能级为 1D_2 。 3P 的三重态能级为 $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$, 1P 的单重态能级是 1P_1 。对于 3S 谱项, 仅有一个能级 3S_1 (因为只有 $J=1$), 单重态谱项为 1S_0 。

说明 类似 $\dots 2p^2$ 或 $\dots 3p^2$ 的电子组态所引起的谱项, 少于类似 $\dots 2p^13p^1$ 的电子组态所引起的谱项。因为当两个电子占据同一轨道时, 泡利不相容原理禁止自旋的平行排列。在这些情形中, 谱项的分析需要比这里给出的更多细节。

自测题 8C.3 确定以下电子组态产生的谱项:

(a) $2s^12p^1$, (b) $2p^13d^1$ 。

$${}^0d_1, {}^0d_0, {}^1d_0, {}^3d_0, {}^3d_1, {}^3d_2, {}^1D_2, {}^1D_1, {}^1D_0, {}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0, {}^1P_1, {}^3S_1, {}^1S_0$$

当自旋-轨道耦合较大时(在高 Z 的重原子中), 拉塞尔-桑德斯耦合失效。此时, 电子的各个自旋和轨道动量被耦合成各自的 j 值; 然后, 这些动量组合成由 Clebsch-Gordan 级数给出的总 J 。这个方案称为 jj -耦合 (jj -coupling)。例如, 在 p^2 电子组态中, 每个电子各自的 j 值为 $3/2$ 和 $1/2$ 。如果每个电子自旋和轨道角动量强烈耦合在一起, 最好将每个电子考虑为一个具有角动量 $j=3/2$ 或 $1/2$ 的粒子。然后, 这些各自的总动量耦合如下:

j_1	j_2	J
$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	3, 2, 1, 0
$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	2, 1
$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	2, 1
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1, 0

对于重原子, jj -耦合是合适的, 最好用这些量子数讨论它们的能量。

尽管应该用 jj -耦合来评估重原子的能量, 由

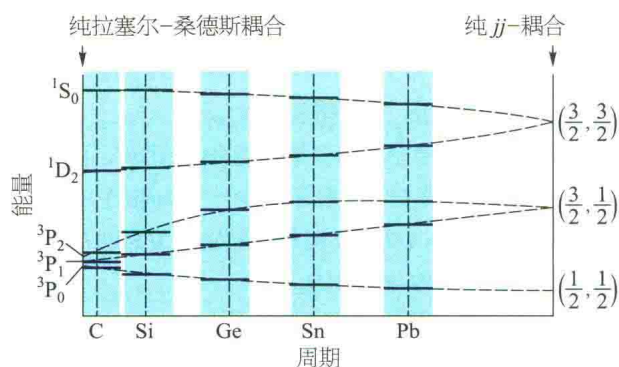


图8C.11 两电子系统中一些状态的关联图。所有原子位于两个极端情形之间，但原子越重，其越接近纯 jj -耦合

拉塞尔-桑德斯耦合导出的谱项符号仍可用作标记。为了验证为什么这个程序是有效的，有必要考察当自旋-轨道耦合强度增加时，原子状态的能量是如何变化的。这样的关联图（correlation diagram）示于图8C.11中。可见，低自旋-轨道耦合（拉塞尔-桑德斯耦合）和高自旋-轨道耦合（ jj -耦合）两个方案之间有一定的联系，故由拉塞尔-桑德斯方案导出的标记，可以用来标记 jj -耦合方案的状态。

(d) 洪特规则

已经说明，由给定电子组态产生的各谱项能量不同，因为它们表示的电子角动量的相对方向不同，因而空间分布也不同。对于原子基态电子组态产生的谱项（由其他电子组态产生的谱项则不太可靠），可以用洪特规则（Hund's rules）将其能量进行排序，该规则总结了之前的讨论：

1. 对于给定电子组态，最大多重度的谱项能量最低。

如在专题8B中所讨论的，这个规则是自旋关联的结果，具有平行自旋的电子的量子力学倾向是彼此分开。

2. 对于给定多重度，具有最高 L 值的谱项能量最低。

这个规则可用经典观点来解释，即如果两个电子以相同的方向循环，则它们具有较高的轨道角动量，此时它们彼此分开。如果它们以相反方向循环，它们会相遇。所以，D谱项的能量较相同

多重度的S谱项的低。

3. 对于拥有少于半充满壳层的原子，具有最低 J 值的能级的能量最低；对于拥有多于半充满壳层的原子，则具有最高 J 值的能级的能量最低。

这个规则来源于对自旋-轨道耦合的考虑。所以，对于低 J 态，轨道和自旋角动量位于相反方向，相应的磁矩也是如此。那么，从传统意义上讲，磁矩是反平行的，其中一个的N极紧挨另一个的S极，为低能排布。

(e) 选律

原子的任一状态及任一光谱跃迁，可用谱项符号来明确。例如，产生黄色钠双线（示于图8C.7中）的跃迁为



按照惯例，上态谱项在前，下态谱项在后。因此，相应的吸收标记为 $^2P_{3/2} \leftarrow ^2S_{1/2}$ 及 $^2P_{1/2} \leftarrow ^2S_{1/2}$ （电子组态已被省略）

由8C.1节可知，选律来自跃迁过程中的角动量守恒，以及光子拥有的自旋为1的这一事实。因此，它们可以用谱项符号来表达，因为后者载有有关角动量的信息。详细分析后，可得下列规则：

$$\Delta S = 0,$$

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

$$\Delta J = 0, \pm 1, \text{但 } J = 0 \nleftrightarrow J = 0 \quad \text{原子的选律 (8C.8)}$$

式中符号 $\nleftrightarrow$ 表示禁阻跃迁。有关 ΔS 的规则（总自旋没有变化）源自电磁辐射不直接影响自旋这一事实。有关 ΔL 和 Δl 的规则则表达这样一个事实，即单个电子的轨道角动量必须变化（故 $\Delta l = \pm 1$ ），但这是否会造成轨道角动量总的变化，则有赖于耦合。

当罗索-桑德斯耦合成立时（在那些低 Z 的轻原子中），上面的选律可应用。如果用像 3D 一样的符号标记重原子的谱项，那么，随着原子序数的增加，选律会逐渐失效，因为量子数 S 和 L 变得不明确，此时 jj -耦合变得更加适合。正如上面所

解释的，罗索 - 桑德斯谱项符号仅为标记重原子谱项的一种方便方式，它们与重原子中电子的实际角动量并无任何直接关联。由于这个原因，单

重态和三重态之间的跃迁 ($\Delta S = \pm 1$) 虽然对轻原子是禁阻的，但在重原子中则是允许的。

概念清单

- ☐ 1. 如果电子组态中两个电子拥有成对的自旋，则产生单重态项；如果两个电子的自旋平行，则产生三重态项。
- ☐ 2. 轨道和自旋角动量之间有磁相互作用。
- ☐ 3. 自旋 - 轨道耦合导致一个谱项的多个能级具有不同的能量。
- ☐ 4. 光谱中的精细结构是由于跃迁至谱项的不同能级所引起的。
- ☐ 5. 谱项符号明确了原子的角动量状态。
- ☐ 6. 通过使用 Clebsch - Gordan 级数，角动量被组合成合矢量。
- ☐ 7. 谱项的多重度为 $2S + 1$ 的值。
- ☐ 8. 基于拉塞尔 - 桑德斯耦合，可获得轻原子中的总角动量；而对于重原子，则使用 jj - 耦合。
- ☐ 9. 具有最大多重度的谱项的能量最低。
- ☐ 10. 对于给定的多重度，具有最大 L 值的谱项的能量最低。
- ☐ 11. 对于拥有少于半充满壳层的原子，具有最低 J 值的能级的能量最低；对于拥有多于半充满的壳层，具有最高 J 值的能级其能量最低。
- ☐ 12. 轻原子的选律包含这样一个事实，即总自旋不发生变化。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
自旋 - 轨道相互作用能	$E_{l,s,j} = \frac{1}{2}hc\tilde{A}[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$		8C.4
Clebsch - Gordan 级数	$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, j_1 - j_2 $	J, j 表示任一类角动量	8C.5
选律	$\Delta S = 0,$ $\Delta L = 0, \pm 1, \Delta l = \pm 1,$ $\Delta J = 0, \pm 1, \text{ 但 } J = 0 \leftrightarrow J = 0$	轻原子	8C.8

主题 8 原子结构和原子光谱——讨论题、练习题、问题及综合题

专题 8A 类氢原子

讨论题

D8A.1 描述变量分离程序，当其应用于简化在空间自由移动的类氢原子的描述时。

D8A.2 列出并描述确定类氢原子内部状态所需的量子数及其

意义。

D8A.3 解释类氢轨道的 (a) 边界面和 (b) 径向分布函数的意义。

练习题

E8A.1(a) 指出具有下列能量的氢原子中能级的轨道简并度。

$$(i) -hc\tilde{R}_H; (ii) -\frac{1}{9}hc\tilde{R}_H; (iii) -\frac{1}{25}hc\tilde{R}_H.$$

E8A.1(b) 指出具有下列能量的类氢原子 (括号内的数字为原子序数 Z) 中能级的轨道简并度。

$$(i) -4hc\tilde{R}_N(2); (ii) -\frac{1}{4}hc\tilde{R}_N(4); (iii) -hc\tilde{R}_N(5).$$

E8A.2(a) 氢原子基态的波函数为 Ne^{-r/a_0} , 计算归一化常数 N 。

E8A.2(b) 氢原子的 $2s$ 轨道的波函数为 $N(2-r/a_0)e^{-r/2a_0}$, 计算归一化常数 N 。

E8A.3(a) 计算 $n=2, l=0, m_l=0$ 的电子在核芯处的概率密度。

E8A.3(b) 计算 $n=3, l=0, m_l=0$ 的电子在核芯处的概率密度。

E8A.4(a) 通过对 $2s$ 径向波函数的微分, 证明它有两个振幅极值, 并将它们定位。

E8A.4(b) 通过对 $3s$ 径向波函数的微分, 证明它有两个振幅极值, 并将它们定位。

E8A.5(a) 半径为何值时, H 原子中电子的概率密度降至其最大值的 50%?

E8A.5(b) 半径为何值时, H 原子中基态的径向分布函数为其最大值的 (i) 50% 及 (ii) 75%?

E8A.6(a) 指出类氢原子 $3s$ 轨道中径向节点的位置。

E8A.6(b) 指出类氢原子 $4p$ 轨道中径向节点的位置。需要知道, 在式 (8A.10) 的表示中, $L_{4,1}(\rho) \propto 20 - 10\rho + \rho^2$, 其中 $\rho = \frac{1}{2}Zr/a_0$ 。

E8A.7(a) d 轨道之一的波函数正比于 $\cos\theta \sin\theta \cos\phi$, 请问在什么角度它具有节面?

E8A.7(b) d 轨道之一的波函数正比于 $\sin^2\theta \sin 2\phi$, 请问在什么

角度它具有节面?

E8A.8(a) 对原子序数为 Z 的类氢原子, 写出其中一个 $2s$ 电子的径向分布函数的表示式, 并确定其最大值时的半径。提示: 使用数学软件。

E8A.8(b) 对原子序数为 Z 的类氢原子, 写出其中一个 $3s$ 电子的径向分布函数的表示式, 并确定最有可能发现电子时的半径。提示: 使用数学软件。

E8A.9(a) 对原子序数为 Z 的类氢原子, 写出其中一个 $2p$ 电子的径向分布函数的表示式, 并确定最有可能发现电子时的半径。提示: 使用数学软件。

E8A.9(b) 对原子序数为 Z 的类氢原子, 写出其中一个 $3p$ 电子的径向分布函数的表示式, 并确定最有可能发现电子时的半径。提示: 使用数学软件。

E8A.10(a) M 壳层中的亚层和轨道各有哪些?

E8A.10(b) N 壳层中的亚层和轨道各有哪些?

E8A.11(a) 在下列轨道中, 电子的轨道角动量 (以 $\hbar$ 的倍数表示) 是多少? (i) $1s$, (ii) $3s$, (iii) $3d$; 给出每种情形下的角向和径向节点数。

E8A.11(b) 在下列轨道中, 电子的轨道角动量 (以 $\hbar$ 的倍数表示) 是多少? (i) $4d$, (ii) $2p$, (iii) $3p$; 给出每种情形下的角向和径向节点数。

E8A.12(a) 对于原子序数为 Z 的类氢原子, 指出其中每个 $2p$ 轨道径向节点的位置。

E8A.12(b) 对于原子序数为 Z 的类氢原子, 指出其中每个 $3d$ 轨道径向节点的位置。

问题

P8A.1 对于 $2p$ 电子, 在哪一点 (不是半径) 概率密度为最大值?

P8A.2 通过明确的积分证明: (a) 类氢 $1s$ 和 $2s$ 轨道, 以及 (b) $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道相互正交。

P8A.3 书中给出的 $\tilde{R}_\infty$ 值为 109737 cm^{-1} , 请问氦原子基态的能量是多少? 设 $m_0 = 2.01355m_e$ 。

P8A.4 假设 H^+ 的电离能为 54.36 eV , 请预测 Li^{2+} 的电离能。

P8A.5 表 7F.1 (对于角向分量) 和表 8A.1 (对于径向分量) 中给出了类氢轨道的清晰表达式。(a) 验证 $3p_x$ 轨道已被归一化, 以及 $3p_x$ 和 $3d_{xy}$ 相互正交 (提示: 证明函数 $e^{i\phi}$ 和 $e^{2i\phi}$ 相互正交就足够)。(b) 确定 $3s$ 、 $3p_x$ 和 $3d_{xy}$ 轨道的径向节点和节面的位置。(c) 计算 $3s$ 轨道的平均半径 (提示: 使用数学软件)。(d) 绘出 (b) 中三个轨道的径向分布函数图, 并讨论图对解释多电子原子性质的意义。

P8A.6 确定 p_x 和 p_y 轨道是否为 l_z 的本征函数? 如果不是, 是否存在一线性组合, 该组合为 l_z 的一个本征函数?

P8A.7 一个原子的“大小”, 有时被考虑为通过球的半径来测量, 在该球内最外层占据轨道中发现电子的概率是 90%。根据这一定义, 计算基态时一个氢原子的“大小”。接下来, 考察当定义改变至其他百分数时, “大小”是如何变化的? 将结论进行作图。

P8A.8 一些原子性质依赖于 $1/r$ 的平均值, 而不是 r 本身的平均值。对于 (a) 类氢 $1s$ 轨道, (b) 类氢 $2s$ 轨道, 以及 (c) 类氢 $2p$ 轨道, 分别计算 $1/r$ 的期望值。(d) $\langle 1/r \rangle$ 等于 $1/\langle r \rangle$ 吗?

P8A.9 Niels Bohr 曾提出了有关氢原子的最著名的过时理论, 该理论现已被量子力学替代, 但一个惊人的巧合是 (并不是唯一一个其中考虑了库仑势能), 它预测的能量与那些由薛定谔方程得到的完全吻合。在玻尔原子中, 电子在绕原子核的一个

圆圈中运动。库仑吸引力 ($Ze^2/4\pi\epsilon_0 r^2$) 被轨道运动的离心效应所平衡。玻尔提出角动量受限于 $\hbar$ 的整数倍。当两个力平衡时, 原子维持在静态, 直至其发生光谱跃迁。请用玻尔模型计算类氢原子的能量。

P8A.10 问题 P8A.9 中说明了玻尔的原子模型。(a) 根据量子力学, 该模型的哪些特征是站不住脚的?(b) 玻尔原子的基态如何与实际的基态不同?(c) 基态的玻尔模型和量子力学模型之间, 是否有实验区分?

P8A.11 长度和能量的原子单位可基于特定原子的性质。通常的选择是氢原子拥有的长度单位是玻尔半径 a_0 , 能量单位为“Hartree”, E_h , 等于 $1s$ 轨道能量负值的两倍 (更为精确地, $E_h = 2hc\tilde{R}_\infty$)。正电子素由绕它们共同的质心轨道运动的一个电子和一个中子 (相同质量, 相反电荷) 所组成。如果使用正电子素原子 (e^+, e^-) 来类似地定义长度和能量的单位, 那么这两组原子单位之间有什么样的联系?

专题 8B 多电子原子

讨论题

D8B.1 描述多电子原子波函数的轨道近似, 该近似的局限是什么?

D8B.2 对于多电子原子, 根据它们在元素周期表中的位置, 概述它们的电子组态。

D8B.3 描述并解释沿元素周期表第二周期第一电离能的变化? 在第三周期中的变化相同吗?

D8B.4 描述计算多电子原子轨道和能量的自洽场方法。

练习题

E8B.1(a) 构建电子组态为 $1s^1 2s^1$ 的 He 原子的一个激发态的波函数。对于 $1s$ 电子, $Z_{\text{eff}} = 2$; 对于 $2s$ 电子, $Z_{\text{eff}} = 1$ 。

E8B.1(b) 构建组态为 $1s^1 3s^1$ 的 He 原子的一个激发态的波函数。对于 $1s$ 电子, $Z_{\text{eff}} = 2$; 对于 $3s$ 电子, $Z_{\text{eff}} = 1$ 。

E8B.2(a) $l = 3$ 的亚层可以被多少个电子占据?

E8B.2(b) $l = 5$ 的亚层可以被多少个电子占据?

E8B.3(a) 写出从 Sc 至 Zn 的过渡金属的基态电子组态。

E8B.3(b) 写出从 Y 至 Cd 的过渡金属的基态电子组态。

E8B.4(a) 写出 Ni^{2+} 的电子组态。

E8B.4(b) 写出 O^{2-} 的电子组态。

E8B.5(a) 考虑元素周期表中第二周期元素的原子, 请预测哪个元素具有最低的第一电离能?

E8B.5(b) 考虑元素周期表中第二周期元素的原子, 请预测哪个元素具有最低的第二电离能?

问题

P8B.1 1976 年, 人们错误地相信在一云母样本中发现了第一个“超重”元素。其原子序数被认为是 126。对于这个元素, 最内层电子离原子核芯的最概然距离是多少? (在这些元素中, 相对论效应十分重要, 但这里忽略它们。)

P8B.2 为什么 Y 原子的电子组态为 $[\text{Kr}]4d^1 5s^2$? 为什么 Ag 原子的电子组态为 $[\text{Kr}]4d^{10} 5s^1$?

P8B.3 过渡金属 Fe、Cu 和 Mn 可形成具有不同氧化态的阳离子。因为这个原因, 它们出现在许多氧化还原酶、一些氧化磷酸化和光合成的蛋白质中。解释为何许多过渡金属可形成具有不同氧化态的阳离子?

P8B.4 原子半径和离子半径的一个重要作用是调节血红蛋白对

氧的吸收, 因为当 O_2 附着时, 伴随着 Fe(II) 至 Fe(III) 的转化, 离子半径的变化可触发蛋白质的构象变化。你认为哪一个更大? Fe^{2+} 还是 Fe^{3+} ? 为什么?

P8B.5 铊, 一种神经毒素, 是元素周期表第 13 族中最重的成员, 最常以 +1 氧化态形式存在。铝, 引起贫血和痴呆, 也是该族的一个成员, 但其化学性质却由 +3 氧化态所支配。通过将第 13 族元素的第一、第二和第三电离能对原子序数作图, 研究这个问题。解释你所观察到的趋势。提示: 第三电离能 I_3 是从二价阳离子中移去一个电子所需的最小能量: $\text{E}^{2+}(\text{g}) \longrightarrow \text{E}^{3+}(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g})$, $I_3 = E(\text{E}^{3+}) - E(\text{E}^{2+})$ 。所需数据请参见本书网站中提供的原子性质的数据库链接。

专题 8C 原子光谱

讨论题

D8C.1 讨论氢发射光谱中线系的起因。电磁谱的什么区域与图 8C.1 中所示的每个线系相关联?

D8C.2 明确并解释 (a) 类氢原子和 (b) 多电子原子中跃迁的

选律。

D8C.3 解释自旋-轨道耦合的起因及它如何影响光谱的形状。

D8C.4 为什么自旋-轨道耦合常数如此强烈地依赖于原子序数?

练习题

E8C.1(a) 确定莱曼线系中最短和最长波长谱线所对应的跃迁。

E8C.1(b) 普丰德 (Pfund) 线系的 $n_1 = 5$, 确定普丰德 (Pfund) 线系中最短和最长波长谱线所对应的跃迁。

E8C.2(a) 计算 He^+ 中 $n = 2 \rightarrow n = 1$ 的跃迁的波长、频率和波数。

E8C.2(b) 计算 Li^{2+} 中 $n = 5 \rightarrow n = 4$ 的跃迁的波长、频率和波数。

E8C.3(a) 下列哪个跃迁是类氢原子的电子发射光谱中所允许的?

(i) $2s \rightarrow 1s$; (ii) $2p \rightarrow 1s$; (iii) $3d \rightarrow 2p$ 。

E8C.3(b) 下列哪个跃迁是类氢原子的电子发射光谱中所允许的?

(i) $5d \rightarrow 2s$; (ii) $5p \rightarrow 3s$; (iii) $6p \rightarrow 4f$ 。

E8C.4(a) 确定电子组态 p^1 的能级。

E8C.4(b) 确定电子组态 f^1 的能级。

E8C.5(a) 对于 (i) d 电子, (ii) f 电子, 允许的 j 值是什么?

E8C.5(b) 对于 (i) p 电子, (ii) h 电子, 允许的 j 值是什么?

E8C.6(a) 已知一个原子两个不同状态中的一个电子具有 $j = 3/2$ 和 $1/2$ 。每种情形中, 其轨道角动量量子数是多少?

E8C.6(b) 一个复合系统中, $j_1 = 5$, $j_2 = 3$, 请问允许的总角动量量子数是多少?

E8C.7(a) 关于原子的角动量, 谱项符号 1D_2 提供了哪些信息?

E8C.7(b) 关于原子的角动量, 谱项符号 3F_4 提供了哪些信息?

E8C.8(a) 假设一个原子在不同轨道上分别有: (i) 2个和 (ii) 3个电子, 请问总自旋量子数 S 的可能值是什么? 每种情况中的多重度又是多少?

E8C.8(b) 假设一个原子在不同轨道上分别有 (i) 4个和 (ii) 5个电子, 请问总自旋量子数 S 的可能值是什么? 每种情况中的多重度又是多少?

E8C.9(a) 对于 Ni^{2+} , 总自旋量子数 S 和 M_S 的可能值是什么?

E8C.9(b) 对于 V^{2+} , 总自旋量子数 S 和 M_S 的可能值是什么?

E8C.10(a) 电子组态 ns^1nd^1 的可能原子谱项是什么? 哪一个谱项能量可能最低?

E8C.10(b) 电子组态 np^1nd^1 的可能原子谱项是什么? 哪一个谱

项能量可能最低?

E8C.11(a) 在以下谱项中, 可能出现的 J 值分别是什么? 属于每个能级的状态 (由量子数 M_J 区分) 有多少?

(i) 1S ; (ii) 3P ; (iii) 3P 。

E8C.11(b) 在以下谱项中, 可能出现的 J 值分别是什么? 属于每个能级的状态 (由量子数 M_J 区分) 有多少?

(i) 3D ; (ii) 4D ; (iii) 2G 。

E8C.12(a) 对于 (i) $Li [He]2s^1$ 和 (ii) $Na [Ne]3s^1$, 给出可能的谱项符号。

E8C.12(b) 对于 (i) $Sc [Ar]3d^{10}4s^2$ 和 (ii) $Br [Ar]3d^{10}4s^24p^5$, 给出可能的谱项符号。

E8C.13(a) 计算自旋-轨道耦合引起的、 d^1 电子组态的两个谱项的能量偏移。

E8C.13(b) 计算自旋-轨道耦合引起的、 f^1 电子组态的两个谱项的能量偏移。

E8C.14(a) 下列哪个谱项间的跃迁是多电子原子的电子发射光谱中所允许的?

(i) $^3D_2 \rightarrow ^3P_1$; (ii) $^3P_2 \rightarrow ^1S_0$; (iii) $^3F_4 \rightarrow ^3D_3$ 。

E8C.14(b) 下列哪个谱项间的跃迁是多电子原子的电子发射光谱中所允许的?

(i) $^2P_{3/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$; (ii) $^3P_0 \rightarrow ^3S_1$; (iii) $^3D_3 \rightarrow ^1P_1$ 。

问题

P8C.1 汉弗莱斯 (Humphreys) 线系是氢原子光谱中的一组谱线。它从 $12\,368\text{ nm}$ 开始, 并已被追踪至 $3\,281.4\text{ nm}$ 。请问其中包含哪些跃迁? 中间那些跃迁的波长又是多少?

P8C.2 氢原子光谱中涉及一共同能级的一系列谱线, 位于 456.46 nm 、 486.27 nm 、 434.17 nm 和 410.29 nm 。请问该系列谱线中, 下一条谱线的波长是多少? 当原子处在跃迁的下态时, 其电离能是多少?

P8C.3 元素的同位素分布可给出有关在一恒星内部发生的核反应的线索。证明: 通过对每个离子同位素, 计算跃迁 $n=3 \rightarrow n=2$ 和 $n=2 \rightarrow n=1$ 的波数, 可用光谱学来确认恒星内 $^4\text{He}^+$ 和 $^3\text{He}^+$ 的存在。

P8C.4 已知 Li^{2+} 是类氢的, 拥有莱曼线系, 位于 $740\,747\text{ cm}^{-1}$ 、 $877\,924\text{ cm}^{-1}$ 、 $925\,933\text{ cm}^{-1}$, 等等。证明其能级具有 $-hc\tilde{R}_H/n^2$ 的形式, 并找出此离子的 $\tilde{R}_H$ 值。接着, 预测此离子巴尔末线系两个最长波长跃迁的波数, 并获得其电离能。

P8C.5 中性 Li 原子光谱中的一系列谱线由 $1s^22p^1\ ^3P$ 和 $1s^2nd^1\ ^3D$ 之间的跃迁引起, 出现在 610.36 nm 、 460.29 nm 和 413.23 nm 。 d 轨道是类氢的。已知从 3P 至 3S 谱项 (来源于基态电子组态 $1s^22s^1$) 的跃迁出现在 670.78 nm , 计算基态原子的电离能。

P8C.6 W. P. Wijesundera 等 [*Phys. Rev. A*, **51**, 278 (1995)] 曾试图测定铈 (103号元素) 的基态电子组态。两个竞争的电子组态为 $[Rn]5f^{14}7s^27p^1$ 和 $[Rn]5f^{14}6d7s^2$ 。对于每个电子组态, 写出谱项符号, 并确定每个电子组态中的最低能级。根据自旋-轨道耦合的简单估计, 哪个能级的能量最低?

P8C.7 K 原子的一条发射谱线被发现有两个间距很小的组分, 一个在 766.70 nm , 另一个在 770.11 nm 。解释这一结果, 并推

断能得到的信息。

P8C.8 计算氘的质量。已知 1H 的莱曼谱系中的第一条谱线位于 $82\,259.098\text{ cm}^{-1}$, 而 2H 的莱曼谱系中的第一条谱线则位于 $82\,281.476\text{ cm}^{-1}$ 。计算 1H 和 2H 电离能的比值。

P8C.9 电子偶素由绕它们共同质心轨道运动的一个电子和一个正电子 (相同质量, 相反电荷) 组成, 因而预期光谱的大致特征与氢相似, 差异主要来源于质量的不同。预测电子偶素的巴尔末谱系的前三条谱线的波数; 电子偶素基态的结合能是多少?

P8C.10 Zeeman 效应是指强磁场作用下对原子光谱的修正。它源自外加磁场及轨道和自旋角动量引起的磁矩之间的相互作用 (回忆专题 8B 中 Stern-Gerlach 实验提供的电子自旋的证据)。在涉及单重态的跃迁中, 观察到了所谓的正常 Zeeman 效应, 为了对该效应有一定了解, 考虑一个 p 电子, 其 $l=1$ 及 $m_l=0, \pm 1$ 。在没有磁场时, 这三个状态是简并的。当一强度为 $\mathcal{B}$ 的磁场存在时, 简并度被移去, 观察到 $m_l=+1$ 的状态其能量上移了 $\mu_B\mathcal{B}$, $m_l=0$ 的状态能量不变, 而 $m_l=-1$ 的状态其能量则下移了 $\mu_B\mathcal{B}$, 式中 $\mu_B = eh/2m_e = 9.274 \times 10^{-24}\text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$, 为“玻尔磁子”。所以, 在有磁场存在时, 1S_0 谱项和 1P_1 谱项之间的跃迁可由三条谱线组成, 而在没有磁场存在时, 则只有一条谱线。(a) 计算在强度为 2 T ($1\text{ T} = 1\text{ kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{A}^{-1}$) 的磁场存在下, 1S_0 谱项和 1P_1 谱项之间的跃迁的三条谱线之间的裂分 (用 cm^{-1} 表示); (b) 将 (a) 中计算的值与典型的跃迁波数 (如 H 原子巴尔末谱系的那些) 相比较, 由正常 Zeeman 效应引起的谱线裂分是相对较小还是相对较大?

P8C.11 类氢原子的一些选律已在书中导出。考虑电偶极矩算符的 x 和 y 分量, 并完成推导。

P8C.12 氢是所有星球中最丰富的元素。但是，由中性氢所引起的吸收谱线和发射谱线都没有在有效温度高于 25 000 K 的星系的光谱中发现。解释这个观测结果。

主题 8 原子的结构和原子光谱

综合题

18.1 在 H^+ 基态上的一个电子，发生跃迁至量子数为 $n=4$, $l=1$, $m_l=+1$ 的状态。(a) 用谱项符号描述该跃迁。(b) 计算该跃迁的波长、频率和波数。(c) 由于跃迁，电子的平均半径变化了多少？需要知道，类氢轨道的平均半径为

$$r_{n,l,m_l} = \frac{n^2 a_0}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\}$$

18.2 高度激发的原子具有大主量子数的电子，这类里德伯原子具有独特的性质，为天体物理学家所感兴趣。(a) 对于具有大 n 的氢原子，推导能级间隔的关系式。(b) 当 $n=100$ 时，计算该能级间隔；同时计算平均半径（参见上一题）和电离能。

(c) 与另一个氢原子的热碰撞是否能离子化这个里德伯原子？(d) 所需的第二个原子的最小速率是多少？(e) 对于一个 100 s 轨道，画出径向波函数的可能形式。

18.3 原子束的 Stern-Gerlach 裂分较小，为了观察，需要大的磁场梯度或长磁体。对于轨道角动量为零的原子束，如 H 或 Ag，其偏移由 $x = \pm(\mu_B L^2 / 4E_k) d\mathcal{B}/dz$ 给出，式中 μ_B 是玻尔磁子（参见问题 P8C.10）， L 是磁体长度， E_k 是束中原子的平均动能， $d\mathcal{B}/dz$ 是穿过束的磁场梯度。若要用长度为 50 cm 的磁体，使来自温度为 1000 K 的炉中的银原子束产生 1.00 mm 的裂分，请计算所需的磁场强度。

