

周期表上部分元素的轨道能级次序为 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p$

按照建造原理，前五个元素的组态是

H	$1s$
He	$(1s)^2$
Li	$(1s)^2(2s)$
Be	$(1s)^2(2s)^2$
B	$(1s)^2(2s)^2(2p)$

但是碳的电子组态则有了疑问。有两个电子必须分配的 $2p$ 能级，这两个电子是占据同一 p 原子轨道，从而自旋比为反平行呢？还是占据不同的 p 轨道？这后一情况究竟是平行还是反平行？

在这三种可能性之间作出选择是不困难的。这三种状态有同样的轨道能，它们之间在能量上的任何差别，必定是由于总电子排斥能的不同所产生。一个 p 电子不论是属于三个 p 轨道 ($m=1,0,-1$) 的哪一个，由于这些轨道等同，使得它与“实”（由核和“内层”的 $1s$ 及 $2s$ 电子所组成）之间的吸引，显然都是一样的。所以能量的差异必须是由两个 $2p$ 电子间相互排斥能的不同所引起。如果两个电子占据不同的 $2p$ 轨道，它们之间的排斥显然比它们占据同一轨道时要小。因为当占据不同轨道时，平均说来它们在空间要离得开些；而且在其他条件相同的情况下，自旋平行的两个电子之间的排斥，比自旋反平行的电子间的排斥要小。因为在前一种情况下，电子间的相互排斥为“交换校正”所减小。所以碳原子的最低能态，必然是两个 $2p$ 电子占据不同的轨道且自旋平行。这一论证显然可以推广；在其他条件相同的情况

下，一个原子的最低能态将会是有尽可能多的电子，占据不同的轨道且自旋平行，这个推广通常称之为 **Hund 第一规则**。

要进一步深入这个问题，就必须详细考察一些情况。由于原子的总角动量是一个运动常数。一个原子的总角动量由三个主要部分所构成，即电子轨道角动量、电子自旋角动量和核自旋角动量。在轻原子中，这三种角动量之间很少偶合，结果它们之间只有微小的角动量交换，从而把每个部分的总角动量当作运动常数仍是一个好的近似。服从这个条件的原子，称它具有 **Russell-Saunders 偶合**。多数“有机”原子属于这一类。

在这样的原子中，总轨道角动量和它的一个分量是运动常数。这一分量，我们考虑为绕 z 轴的角动量分量。已知在轨道近似中，一个电子的角动量 z 分量为 $m\hbar$ ， m 是其磁量子数。总角动量的 z 分量是各个电子的贡献之和。因此，可用量子数 M 表示总角动量 z 分量，则

$$M = \sum_i m_i$$

式中 m_i 是第 i 个电子的磁量子数。

已知任何体系的总角动量，由表示式

$$L\hbar^2(L+1)$$

给出，式中 L 是总角量子数，相当于单电子的角量子数 ℓ 。但在此情况下，不能以任何简单的办法用个别电子的量子数 ℓ_i 来表示 L ，因为角动量是一个矢量；一个原子的总角动量，是单电子角动量的矢量和，这个求和除了与相加矢量的大小有关之外，还与矢量间的相互取向有

关。

例如，碳原子中的两个 2p 电子的角动量互成直角。于是当其中一个电子角动量沿 z 轴的分量为 \hbar 时，另一电子的 z 轴分量为零（图 2.1）。我们无法做到使两个电子角动量方向同时都沿 z 轴，其结果虽然每个电子都有 $\ell=1$ ，但 M 的最大值亦即 L 值只能是 1，而不是 2。

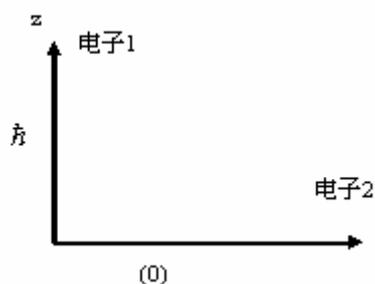


图 2.1 角动量矢量相加；括号中的数是 p 电子 ($\ell=1$) 角动量沿 z 轴的分量

这种直观论证可以很简单地用数学术语陈述。考虑表示原子中个电子总角动量 z 分量的算符 M_z ，容易证明

$$M_z = \sum_i M_{zi}$$

式中 M_{zi} 是第 i 个电子角动量的 z 分量算符。类似于原子轨道的 Slater 行列式，

$$M_z \psi = M \psi = \left(\sum_i m_i \right) \psi$$

式中 m_i 是第 i 个电子的磁量子数。因此，每个这样的 Slater 行列式，自然就是 M_z 的本征函数。然而，对于原子的总电子角动量平方算符 L^2 则不然。 L^2 不能写作单电子算符 L_i^2 的简单组合，故 ψ 不一定是 L^2 的本征函数。但是可以按下述方法来克服这个困难。角动量为 $L(L+1)\hbar^2$ 的原子态，将有 $2L+1$ 个子态，这些子态的 M 取从 $+L$ 到 $-L$ 所有可能的整数值。还知道原子每一个可能的态，由 M_z 的本征函数来表示，而这函

数就是由原子轨道集合构成的任一Slater行列式。如果仅有一个函数具有给定的M值，则这个函数也必定是 L^2 的一个本征函数；因为所有可能的波函数必须是 L^2 和 M_z 的本征函数，如果仅有一个行列式对应于给定的M值，那么这个行列式必定是某个L值能级的子态之一。但是，如果有两个或多个子态具有同一M值，这个说法就不再成立。因为这些函数的任意线性组合将同样是 M_z 的本征函数。然而，我们必定能够以一组线性组合函数，它们是 L^2 的本征函数，来代替这些个别函数。相当于这样一种情况，对于一些物理测量为简并的一些态，由于另一个物理测量的引进而导致简并性的解除。

再来考虑碳原子。两个2p电子的每一个可以有三个不同的m值，即-1, 0, 1。因此有九个可能的组态，列于表2.1中。

表 2.1 碳原子中两个2p电子m值取各种值时M的可能值

电子2的磁量子数	电子1的磁量子数		
	1	0	-1
1	2	1	0
0	1	0	-1
-1	0	-1	-2

由表中我们看到 $M = \pm 2$ 的态是D态的五个可能子态中的两个。其次，有两个 $M = 1$ 和两个 $M = -1$ 组态，这些组态函数的某些线性组合将给出D态的 $L=2$ 及的 $M = \pm 2$ 子态。但是，我们原来有四个不同的这类

组态，因此还剩下 $M = +1$ 和 $M = -1$ 这两个完全独立的函数，现在这两个函数是唯一的，从而一定是 L^2 的本征函数。这两个函数必定是 $L=1$ 能级（即P态）的两个子态。最后还有三个 $M=0$ 的组态，它们的线性组合为已考虑过的D态和P态提供两个子态（ $M=0$ ），而第三个函数必定是代表一个 $L=0$ 的独立状态，即S态。

现在来考虑电子自旋。为了满足Pauli原理，两个 $2p$ 电子必定占据不同的自旋—轨道；因此， $M = \pm 2$ 的组态必然对应于电子自旋反平行的态，否则两个 $2p$ 电子不能同时占据同一个 $2p$ 轨道（ $m=1$ 或 $m=-1$ ）。由于D态的五个子态间的差别，仅在于原子本身在磁场中的取向不同，故其它的子态，电子自旋也必定反平行；因此， 1D 态的全部电子配成对。

考虑 $M=1$ 的其它态。为了同 1D 态的对应组分相区别，这个态的总自旋角动量必定不同；所以P态必然是自旋平行的电子占据不同的原子轨道，从而必定为 3P 态。

但把一对相同自旋的电子排布到一组 $2p$ 原子轨道上有三种方式，任何其它的态，必定相应于电子自旋配对的情况。故最后一个态必然是 1S 态。

这种由相等轨道能量的一组轨道，构造可能组态的方法称为矢量模型；将这个方法推广到三个或者三个以上电子的体系是很明显的。前面给出的论证说明碳的三个可能态（即 $^3P, ^1D, ^1S$ ）中的最低能态应当是 3P 态，这同实验结果相符。

能否推断其它两个能级的相对能量呢？按照直观的办法不太容

易，但可以用被称为Hund第二规则的另一通则。这个规则告诉我们，如果两个态有相同的总轨道能，和相同的多重度（即具有相同数目的未配对的自旋平行电子），则具有较高L值的态有较低的能量。因此，碳的次低能态是 1D 而不是 1S 。