

显然因为在相同的亚壳层中电子具有等价的空间分布，它们彼此间的屏蔽相对讲是小的(如我们在氦的情况中已经看到的， $1s$ 电子相互间的屏蔽效应大约是 $0.30e$)。这样有效核电荷 Z ，在填充亚壳层期间随 Z 的增加而增加，相应地稳定性也上升，直至亚壳层完全充满，然后下一个电子排入具有更大值的 l 或 n 的亚壳层，而且通常其径向分布主要处于满亚壳层的外边。继而这最外的电子被闭壳层上的电子充分屏蔽，电离势 IP 相应的也低。

在填充亚壳层时，若电子填入不同的轨道是可能的话，可以达到最低的能量。因为当两个电子在不同的轨道上时比在同一轨道上相互接近的可能性要小，这就减小了电子间的排斥。这样当亚壳层半充满时，每一个轨道上都由一个电子占据。这样一来，电子和核间的吸引最大，而电子和电子间的排斥最小。

Z 值很大的原子，其电子构型很难用前面使用过的简单规则去解释。原因之一是许多能级在能量上变得很接近，这样去决定哪一轨道被占据就变得很困难。加上随 Z 值的增加，核吸引电子更强；而要使静电力和离心力之间平衡，又必须增加电子速度。在 Z 值很大处，电子的速度是那样地大，使相对论效应变得重要了，这样就要改变业已给出的描述。一个结果是自旋和轨道间的相互作用，阻止我们把波函数因式分解成空间和自旋部分，这样亚壳层内轨道的占据情况就不那么明确了。

4.6 鲁塞尔-桑德尔偶合和谱项值

在前面的章节中，我们已经讨论了原子的构型是如何由能级次序和泡利原理所给出的限制的综合知识来决定的。基态构型由占据轨道的 n 和 l 的符号给出。对于闭壳层和闭亚壳层，由定义可知，具有相同 n 和 l 值的所有轨道都被成对占据。但是对于部分填充的壳层，仅由确定的构型是搞不清 n 和 l 确定的电子是如何在可能而又不同的 m 和 m_s 的状态中分布的。要完全详细地描述一个原子，还必需要有另外的信息。

量子数 m 和 m_s 指出了轨道的空间取向和电子的自旋角动量。在第三章，我们曾讨论了单电子原子角动量在外加磁场中空间取向的规定。这里我们来研究具有若干开壳层电子的孤立原子；那么重要的问题就涉及到单个电子角动量互相之间的相对取向。这个信息的详尽描述定义了相应给定的电子构型的原子谱项值。由于电子间的排斥，同构型里的若干谱项具有不同的能量。而且，自旋-轨道耦合把它们分裂成带有不同总角动量的支项。对于单电子情况，电子自旋角动量 \mathbf{s} 和轨道角动量 \mathbf{l} 的相对取向决定了原子的总角动量 \mathbf{j} 。对于多电子原子，我们必须研究所有电子的轨道和自旋角动量，并且要表明如何把它们耦合到一起获得总角动量。

若我们研究一个带有 k 个电子的开壳层，可以联想到第 i 个电子具有轨道角动量 \mathbf{l}_i 和自旋角动量 \mathbf{s}_i ；同前面一样，仅是为了方便才引入符号 i ，我们必须充分注意：电子确实是不可区分的（4.2 节），现在可以把轨道角动量 $\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2, \dots, \mathbf{l}_k$ 共同偶合成总轨道

的,我们必须明确耦合能量的来源。由我们对单电子情况的讨论知道,轨道和自旋角动量是由与它们相关联的磁矩间的相互作用而被耦合到一起的,这叫旋-轨耦合。通过对比可知, l_i 或 s_i 各自耦合的根本原因是静电。它起源于占据轨道中电子间的排斥。例如,若我们研究同一壳层 p 轨道中的两个电子,每个电子具有的轨道角动量是 l_i ,自旋角动量是 s_i ,那么总角动量是 $l_i + s_i$ 。在这种情况下,

在相同的轨道中,这两个电子的平均相互排斥就大;在这种情况下它们具有相同的 m 值,并且两个轨道角动量将相加。相应地,若它们具有不同的量子数 m (这意味着向量 l 指向不同的方向),电子间的排斥降低了。假如 m_1 和 m_2 是占据的 p 轨道的磁量子数,总轨道角动量 M_L 的 z 方向分量,对于这两个电子是 $(m_1 + m_2)\hbar$ 。当 m_1 和 m_2 二者都等于1时, M_L 具有极大值 $(2\hbar)$;这样两个电子是在同一个 p_{+1} 轨道里成对,所以电子间的平均排斥是大的。在另一种情况里,若一个电子占据 p_{+1} 轨道,而另一个占据 p_0 轨道, M_L 等于 \hbar ,且电子间的平均排斥比较小了。如果两个电子在 p_0 轨道中成对,它们两个都是 $m = 0$,那么 M_L 值也为零。在这种情况下,电子间的排斥是大的;事实上,它是比电子在 p_{+1} 轨道中成对时的排斥更大,因为 p_{+1} 轨道几率密度的环形分布允许两个电

鲁塞尔-桑德尔偶合适用于电子间的静电作用大于旋-轨间磁作用的情况,而 $\mathbf{j}-\mathbf{j}$ 偶合则适用于相反的情况. 因为磁的相互作用取决于电子的速度(相应于在轨道中运动的电流),它随着原子序数的增加而增加;有理由认为,对于较重的原子,旋-轨间的相互作用变得更为重要.

4.6.1 轻原子的谱项

已经讨论了有关角动量相互作用的一般情况,由于我们主要研究轻原子结构,所以偏重于鲁塞尔-桑德尔偶合. 对于有 k 个电子的集团,总自旋角动量的可能值可写成

$$\begin{aligned} S &= s_1 + s_2 + \cdots + s_k, s_1 + s_2 + \cdots + s_k - 1, \\ & s_1 + s_2 + \cdots + s_k - 2, \cdots \\ &= \frac{k}{2}, \frac{k}{2} - 1, \frac{k}{2} - 2, \cdots, 0 \quad (k \text{ 为偶数}) \quad (4.63) \\ &= \frac{k}{2}, \frac{k}{2} - 1, \frac{k}{2} - 2, \cdots, \frac{1}{2} \quad (k \text{ 为奇数}) \end{aligned}$$

即相当于所有自旋是平行时, S 有极大值,并按级差为 1 逐步下降到极小值,该值在偶数个电子时为零,在奇数个电子时为 $\frac{1}{2}$. 轨道角动量的可能值比较复杂,因为单独的轨道角动量量子数 l_i 可以有不同的值. 如果单电子的量子数为 l_1, l_2, \cdots, l_k , 则总轨道角动量量子数 L 的可能值可写成

$$\begin{aligned} L &= l_1 + l_2 + \cdots + l_k, l_1 + l_2 + \cdots + l_k - 1, \\ & l_1 + l_2 + \cdots + l_k - 2, \cdots \end{aligned} \quad (4.64)$$

即相当于 l_i 平行排列时 L 有极大值,然后按级差为 1 下降到极小值;极小值是大于零或是等于零取决于各个 l_i 的值. 若所有 l_i 相等,极小值为零;若 l_i 中有一个大于其他的,极小值取决于其他角动量相对于它的取向,但必须满足 $L \geq 0$. 这样对于三个 p 电子 ($l_1 = 1, l_2 = 1, l_3 = 1$), L 和 S 的可能值为

$$L = 3, 2, 1, 0 \quad S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$$

而对一个 f 电子 ($l_1 = 3$) 和两个 p 电子 ($l_2 = 1, l_3 = 1$) 则有

$$L = 5, 4, 3, 2, 1 \quad S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$$

L 和 S 的可能值一旦知道, 总角动量量子数的可能值可写成

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S| \quad (4.65)$$

即 J 由极大值——相应于 L 和 S 的加和, 按级差为 1 逐步下降到极小值——相应于 L 和 S 间差的绝对值(即若 $L \geq S$ 为 $L - S$, 若 $S \geq L$ 为 $S - L$)。这样, 对于 $L = 3, S = \frac{3}{2}$ 则有

$$J = \frac{9}{2}, \frac{7}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$$

而对于 $L = 1, S = \frac{3}{2}$ 时, 则

$$J = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$$

对于 L, S 和 J 的每一套值, 谱项符号都按照 3.14 节中对单电子情况的讨论写出; 即:

$$^{2S+1}L_J$$

这里对 L 的整数值我们用大写字母表示

$$\begin{array}{cccccc} L = 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \dots \\ \updownarrow & \updownarrow & \updownarrow & \updownarrow & \updownarrow & \updownarrow \\ S & P & D & F & G & H \dots \end{array}$$

这样对于 $L = 3, S = \frac{3}{2}, J = \frac{5}{2}$ 的一个原子, 其谱项符号是

${}^4F_{5/2}$, 而 $L = 1, S = \frac{1}{2}, J = \frac{3}{2}$ 的原子, 其谱项符号为 ${}^2P_{3/2}$ 。

这些符号分别读作“四重态 F 二分之五”和“双重态 P 二分之三”; 即电子自旋符号读法如下:

$$2S + 1 = \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \dots$$

单重态 双重态 三重态 四重态

与其对应的事实是,对于 $L > S$ 时,可能的 J 能级的数目(能级的多重度)等于 $2S + 1$.

在对一个给定构型的谱项符号和可能谱项的讨论中,我们一直未考虑泡利原理.只要在开壳层里的全部电子的 n 和(或) l 量子数不同,所有可能的谱项都能出现;即 L 和 S 的每一种组合,或由给定的 L 和 S 推论出来的每一个 J 都是可能的.但是,如果有若干电子具有相同的量子数 n 和 l ,泡利原理就要限制量子数 m 和 m_s 的取值;因此,在这些情况中能存在的谱项要受限制.为了给出这些限制的内容,让我们看基态构型 ($1s^2 2s^2 2p^2$) 时的碳.因为这个构型中的 $1s$ 和 $2s$ 电子构成了闭壳层或闭亚壳层,只有两个 $2p$ 电子对 L 、 S 和 J 有非零的贡献.按照我们早先讨论的未考虑泡利原理的规则,对于 p^2 ($l_1 = 1, l_2 = 1, s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2}$) 的情况,可能存在的谱项列在表 4.3 中.

表 4.3 由构型 $npn'p$ 产生的谱项

L	S	
	0	1
2	1D_2	$^3D_{3,2,1}$
1	1P_1	$^3P_{2,1,0}$
0	1S_0	3S_1

所有这些谱项都将适用于 $n_1 \neq n_2$ 的激发构型(即 $1s^2 2s^2 2p3p$).但是,对于 $n_1 = n_2$ 和 $l_1 = l_2$ 时,泡利原理限制了 m 、 m_s 的可取值.为了把这些不同的谱项联系起来,我们做出一个图表给出所有允许的 m_1 、 m_2 、 m_{s1} 、 m_{s2} ,也就是满足泡利原理的所有组合.有 15 种可能的组合,我们用这样的方法来描述:在相应的线上用箭头标记一个电子占据了量子数为 m 的轨道.如果电子的 $m_s = +\frac{1}{2}$,箭

表 4.4 对于 p^2 构型允许的 m, m_l

m	_____														
+1	_____	↑	_____	↓	↑	_____	↓	↑	_____	↑	↓	_____	↑	↓	
0	_____	↑↓	_____	↓	↑	_____	↑	↓	_____	↑	↓	_____	↑	↓	
-1	_____	↑↓	_____	↑	↓	_____	↑	↓	_____	↑	↓	_____	↑	↓	
M_S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	1	-1	1	-1
M_L	-2	0	2	-1	-1	0	0	1	1	-1	-1	0	0	1	1

头向上;如果 $m_s = -\frac{1}{2}$, 箭头向下 (见表 4.4). $m_{s1} = \pm \frac{1}{2}$,

$m_{s2} = \mp \frac{1}{2}$ 的有 9 种组合, 那么所有的 m_1, m_2 都是被允许的 ($3 \times 3 = 9$).

余下的 $m_{s1} = m_{s2} = \pm \frac{1}{2}$ 有 6 种 ($3 \times 2 = 6$), 因为自旋量子数是相同的, 按要求, m_1, m_2 的值必须不同. 在作这种总计时必须考虑到: 由于电子是不可区分的, 所以哪个电子具有哪个量子数是没有关系的; 例如, $m_1 = 1, m_{s1} = +\frac{1}{2}, m_2 = 0, m_{s2} = -\frac{1}{2}$ 和 $m_1 = 0, m_{s1} = -\frac{1}{2}, m_2 = 1, m_{s2} = +\frac{1}{2}$ ① 是相同的.

已写出全部的和泡利原理一致的自旋和角动量量子数在 z 轴

去找 L 和 S 的值,开始我们用 M_S 的最大值去找与其相应的 M_L 的最大值.在表 4.4 中,就是 $(M_S)_{\text{最大}} = 1$, $(M_L)_{\text{最大}} = 1$,这是因为在现在的情况中,只有 M_S 按(4.66)式,这一谱项对应

$$L = 1 \quad M_L = 1, 0, -1 \quad S = 1 \quad M_S = 1, 0, -1$$

这些 M_L 和 M_S 的值在表中总计有 9 种组合,而留下

$$\begin{array}{cccccc} M_S & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ M_L & -2 & 0 & 2 & -1 & 0 & 1 \end{array}$$

从这些组合里,我们又挑出 M_S 和 M_L 的最大值(在这里是 $M_S = 0$, $M_L = 2$),与它相关的谱项具有

$$L = 2 \quad M_L = 2, 1, 0, -1, -2 \quad S = 0 \quad M_S = 0$$

上面用了 5 种组合,仅留下 $M_L = 0$, $M_S = 0$,它必须相当于 $L = 0$, $S = 0$.这样,我们找到和泡利原理一致的 p^2 构型有

$$L = 1, S = 1 \quad L = 2, S = 0 \quad L = 0, S = 0$$

对于每一对允许的 L 、 S 找出 J 值后,我们得到 $n_1 = n_2$ 的 p^2 谱项符号为

$${}^3P_{1,1,0} \quad {}^1D_2 \quad {}^1S_0$$

注意,一旦相应的限制已作用于 L 、 S 的取值,能从它们形成的所有 J 值都是允许的.比较在表 4.3 中给出的那些谱项,我们看到,在本例中, 1P_1 、 3S_1 和 ${}^3D_{3,2,1}$ 已被泡利原理排除;例如, 3D 需要 $M_S = 1$, $M_L = 2$,这相当于 $m_{11} = m_{12} = \frac{1}{2}$, $m_1 = m_2 = 1$,明显地违反了泡利原理.

4.6.2 基态谱项,洪特规则

寻找 p^2 态可能谱项的方法,对于其他 n 和 l 相同的两电子开壳层体系也是可行的;已在问题中给出了一些例子.一旦知道了谱项,必须找出它们相应的能量,以便得到描述原子基态的特征谱项.按一套简单的规则就能做到这一点,它叫洪特规则 (Hund's rules):

(a) 谱项按它们的 S 值排队, S 最大的谱项最稳定,并且稳定