

关于 $2P_{10}$ 与 $5d_5$ 含义的探讨

李 健 美

(化工系)

提 要:在SI基本单位米的定义中曾用到 $2P_{10}$ 与 $5d_5$ 两个符号,本文用量子物理的方法推导了表示能级的光谱支项,同时论述了Paschen的能级表示法,指出了 $2P_{10}$ 与 $5d_5$ 和光谱符号的对应关系,从而明确了 $2P_{10}$ 与 $5d_5$ 的含义所在。

关键词: 光谱项, 能级

光谱研究发现 k_r-86 核素的波长对米的复现精度可达 10^{-9} ,于是1960年第11届国际计量大会定义“米等于 k_r-86 原子的 $2p_{10}$ 和 $5d_5$ 能级之间跃迁所对应的辐射在真空中的165,076,373个波长的长度”。由此可知 $2p_{10}$ 和 $5d_5$ 是 k_r-86 的两个不同能级。这种能级表示方法与现行常用的表示方法(如教材中)有所不同。当前,最常见的是罗素—桑德斯(Russell—Saunders)能级表示法。

1 罗素—桑德斯能级表示法

1.1 单电子或单价原子的耦合

已知单电子的氢原子可以用 n 、 l 、 s 、 m_l 、 m_s 五个量子数表示其价电子状态或原子状态,如果只考虑电子与原子核的作用,则氢的能级仅与主量子数 n 有关。单价原子如碱金属原子也可用上述五个量子数表示原子状态。碱金属原子内层为闭壳层,所以可视为价电子绕原子实运动。在价电子绕原子实运动时有可能穿入原子实中运动,这种钻穿作用会引起能级的分裂,因此碱金属原子的能级与 n 、 l 两个量子数有关。

由此可见,对于单电子原子或单价原子,如果只考虑电子与原子核(实)的作用,则原子中只存在较简单的能级关系,但实际上用高分辨率光谱仪发现氢与碱金属原子光谱都存在精细结构。例如钠原子光谱主线系中第一条谱线实际上是由波长为589,953nm和588,996.3nm两条谱线构成的,称钠黄色双线。谱线的多重性是由能级的多重结构引起的。能级存在多重结构的原因是由于原子核(实)是带电体,带电体的运动(根据相对性原理,价电子绕原子实的运动视为原子实相对于电子的运动)将产生磁场,因此电子在原子中运动除受到原子核(实)和其余电子的作用外,还将感受到一磁场的作用。这个磁场是由于电子的轨道运动引起的,对应的磁矩叫轨道磁矩。与电子自旋运动相对应,存在着自旋磁矩。自旋磁矩与轨道磁矩相互作用的结果产生附加作用能 W 。

$$W = -\mu_s \cdot B$$

(1)

式中: B —轨道磁场的磁感应强度

μ_s —电子自旋磁矩

$W \sim$ 自旋-轨道耦合能

由于自旋-轨道耦合能的存在, 碱金属原子的能级发生进一步分裂, 能级近似式将由

$$E = E_{n1} = -Rch \frac{1}{(n - \Delta l)^2} \quad (2)$$

$$\text{改变为 } E = E_{n1} + W = -Rch \frac{1}{(n - \Delta l)^2} + Rch x^2 \frac{z'^4}{n^3} \cdot \frac{j(j+1) - e(e+1) - s(s+1)}{2e(1 + \frac{1}{2})(1+1)} \quad (3)$$

式中: $R \sim$ 里德堡常数

$c \sim$ 光速

$n \sim$ 普朗克常数

$\Delta l \sim$ 修正因子, 与 l 有关

$z' \sim$ 原子核作用电子的有效电荷

$a \sim$ 精细结构常数, 反映精细结构间距的大小

由式(3)看出碱金属原子的能级不仅与量子数 n, l 有关, 还与量子数 j, s 有关。 j 为原子的总角动量 \vec{J} 的量子数, S 为电子总自旋角动量 \vec{S} 的量子数。因为一个电子的自旋量子数恒等于 $\frac{1}{2}$, 所以这时原子能级仅与 n, l, j 有关。 \vec{J} 为 \vec{L} 与 \vec{S} 的合矢量, 即

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (4)$$

对于 n, l 有确定值的一个能级因 j 取不同值而发生分裂, (j 可取的数便是能级的分裂数) 可以证明 (证明步骤略):

$$\text{当 } l = 0 \text{ 时,} \quad j = s = \frac{1}{2} \text{ (不分裂)} \quad (5)$$

$$\text{当 } l \neq 0 \text{ 时,} \quad j = l + s, \quad l - s = l + \frac{1}{2}, \quad l - \frac{1}{2} \quad (6)$$

分裂为两个能级。如图 1 所示:



图1, 碱金属原子能级的精细结构图

原子的光谱反映了原子的能量状态, 每一原子状态对应于一光谱项, 因此常用光谱项符号表示原子所处的状态。例如 $^2S_{1/2}$ 、 $^2P_{3/2}$ 等, 其中 S, P 表示原子的轨道角动量量子数分别为 $L = 0$ 和 $L = 1$ 。右下角数字表示原子的总角动量量子数 j 的值, 左上角数字与原子的自旋量子数有关, 等于 $2s + 1$, 因为 s 恒为 $\frac{1}{2}$, 所以 $2s + 1 = 2$ 。对于 $l \neq 0$ 的状态, $2s + 1$ 为 j 可取的数, 也即光谱项或原子态的多重数。例如 $l = 1$, 由式(6)知 j 可取 $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$ 两个值, 即光

※对于单价原子可以证明内层电子的总角动量为零, 因此价电子的轨道角动量即整个原子的轨道角动量。

谱项为 $^2P_{1/2}^2P_{3/2}$, 有两种原子状态。 $l=0$ 时, 由式(5)得 $j=\frac{1}{2}$, 只有一个 j 值, 光谱项为 $2S_{1/2}$,

这时 $2s+1=2$ 并不代表 j 可取的数, 因而也不代表光谱项的多重性, 但为了保持符号的一致性仍将其标在左上角。

1.2 多价原子的耦合

多价原子中可能存在着每个价电子自身的轨道与自旋角动量的耦合($\vec{L}_1 + \vec{S}_1$), 不同价电子间的轨道与轨道角动量的耦合($\vec{L}_1 + \vec{L}_2$), 自旋与自旋角动量的耦合($\vec{S}_1 + \vec{S}_2$)以及轨道与自旋角动量的耦合($\vec{L}_1 + \vec{S}_2$)。由光谱实验规律知道, 实际上往往存在一种起主导作用的耦合。可以根据情况突出某一种耦合, 依此建立物理模型。常用到的是L—S耦合(罗素—桑德斯耦合)模型及j—j耦合模型。L—S耦合模型适用于不同电子间轨道与轨道, 自旋与自旋角动量的耦合作用强的情况。

1.3 L—S耦合模型

L—S耦合模型认为: 假设 \vec{L}_1 、 \vec{S}_1 、 \vec{L}_2 、 \vec{S}_2 分别为两个电子的轨道与自旋角动量, 首先由 \vec{L}_1 、 \vec{L}_2 合成总轨道角动量 \vec{L} 、 \vec{S}_2 , 由合成总自旋角动量 \vec{S}_1 。

$$\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2 \quad \vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \quad (7)$$

又设 L_1 、 S_1 、 L_2 、 S_2 、 L 、 S 分别为相应的量子数, 令 $|\vec{L}|$ 、 $|\vec{S}|$ 为 \vec{L} 、 \vec{S} 的模, 则可求得:

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar \quad |\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar \quad (8)$$

$$\text{其中: } L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2| \quad (9)$$

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2| \quad (10)$$

由于 \vec{L} 与 \vec{S} 之间也存在相互作用, 令 \vec{J} 为其合矢量, J 为相应量子数, 则

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (11)$$

$$\text{同理可得 } |\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar \quad (12)$$

$$\vec{J} = j + s, j + s - 1, \dots, |j - s| \quad (13)$$

值得注意的是, S 是多个价电子总自旋角动量的量子数, 不再恒等于 $\frac{1}{2}$, 所以当 $L \neq$ 时, J

不一定只有两个值。

j—j耦合模型适用于每个电子自身的自旋—轨道耦合作用强。该模型认为: 首先是每个电子的轨道、自旋角动量合成总角动量, 而后是各电子的总角动量再合成原子的总角动量。以上讨论均是在无外磁场的情况下进行的。

1.4 氮原子的“罗素—桑德斯能级”

如果氮原子能级适合罗素—桑德斯能级表示法的话, 可作如下讨论。

氮原子的能级在基态时, 电子组态为 $4s^2 4p^3$, 当一个 $4p$ 电子被电离后, 电子组态变为 $4s^2 4p^2$, 内层为闭壳层。如果氮离子再和一个电子复合, 则此电子能在许多轨道上进行选择。

如果被复合电子是在 S 轨道上, $l=0$ 。而氮离子的 $4s^2$ 为闭壳层, 又由同科电子角动

量合成的结果可以证明 np 支壳层上一个 p 电子与5个 p 电子的合成结果相同,因此 $4p^5$ 电子的作用相当于 $4p'$ 电子的作用,所以求其光谱支项数(即能级数)只须对非同科电子 $4p^1$ 与 ns^1 电子的角动量进行矢量合成。

$$\text{设 } p^1 \text{ 电子的 } l_1 = 1, \quad s_1 = \frac{1}{2},$$

$$s_1 \text{ 电子的 } l_2 = 0, \quad s_2 = \frac{1}{2}.$$

按L—S耦合确定上组态的光谱项。

①首先合成电子间的轨道角动量 L 与自旋角动量 S 。由式(9)得

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2| = 1 + 0 = 1 - 0 = 1$$

$$\therefore L = 1$$

由式(10)得

$$\begin{aligned} S &= s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2| \\ &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 1, 0 \end{aligned}$$

$$L = 1 \quad S = 1 \quad \text{对应的光谱项为 } {}^3P$$

$$L = 1 \quad S = 0 \quad \text{对应的光谱项为 } {}^1P$$

②再合成原子的总角动量

即当 $L = 1 \quad S = 1$ 时, 由式(13)得

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| = 2, 1, 0$$

$$L = 1 \quad S = 0 \text{ 时,}$$

$$J = 1$$

则 3P 项的光谱支项为 ${}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$ 。

1P 项的光谱支项为 1P_1 。

共有四个光谱支项, 对应四个能级, 依能量由低到高顺序为 ${}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2, {}^1P_1$ 。

如果被复合电子在 P 轨道上, 即将被复合的 P 电子与氮离子中外层一个 P 电子进行 $L-S$ 耦合。如上述方法可得十个光谱支项, 表示如下:

$$\left. \begin{array}{l} L = 2 \\ S = 1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \xrightarrow{{}^3D} J = 3, 2, 1 \xrightarrow{\text{光谱支项}} {}^3D_3, {}^3D_2, {}^3D_1 \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} L = 2 \\ S = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \xrightarrow{{}^1D} J = 2 \xrightarrow{\text{光谱支项}} {}^1D_2 \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} L = 1 \\ S = 1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \xrightarrow{{}^3P} J = 2, 1, 0 \xrightarrow{\text{光谱支项}} {}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0 \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} L = 1 \\ S = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \xrightarrow{{}^1P} J = 1 \xrightarrow{\text{光谱支项}} {}^1P_1 \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} L = 0 \\ S = 1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \xrightarrow{{}^3S} J = 1 \xrightarrow{\text{光谱支项}} {}^3S_1 \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} L=0 \\ S=0 \end{array} \right\} \rightarrow {}^1S_J=0 \xrightarrow{\text{光谱支项}} {}^1S_0$$

依能级由低到高顺序为 3D_1 、 3D_2 、 3D_3 、 3P_0 、 3P_1 、 3P_2 、 3S_1 、 1D_2 、 1P_1 、 1S_0 。

如果被复合电子在d轨道上,可推得十二个光谱支项。

若用j-j模型处理,所得能级数与L-S耦合相同,只是能级的位置略有差异。

2 帕邢(paschen)能级表示法

帕邢将氮原子的基态 $4s^2 4p^6$ 叫 p_0 ,如果一个4p电子电离,电子组态变为 $4s^2 4p^5$,其组成的能级应为 $2p_{\frac{1}{2}}$ 、 $2p_{\frac{3}{2}}$ (如图2中A、B所对应的能级),通常氮离子处于两相邻能级的任一能级之上。如果氮离子再和一个电子复合,同样可在许多轨道上进行选择。

被复合的是S电子时,由于氮离子原有两种可能存在的能级,而被复合电子对于氮离子又有两种不同的自旋方向,因此产生四个能级,(图2a所示),帕邢将其称为“S”项,并依项值递增顺序表示为 S_2 、 S_3 、 S_4 、 S_5 。

被复合的是P电子时,则可产生十个能级,(图2b所示),称“P”项,依项值递增顺序表示为 P_1 、 P_2 、 P_3 、 P_4 、 P_5 、 P_6 、 P_7 、 P_8 、 P_9 、 P_{10} 。

被复合的是d电子时,则可产生十二个能级,(图2c所示),帕邢将前八项表示为 d_0 、 d_5 、 d_4 、 d'_4 、 d_3 、 d_2 、 d_2'' 、 d_1' ,将后四项表示为 S_1'''' 、 S_1''' 、 S_1'' 、 S_1' 。(后四项虽符号用S表示,但仍指d电子)。

对于“S”、“P”、“d”等项均冠有系数,如图2所示。“S”项系数从数字1开始,“P”项系数从2开始,“d”项系数从3开始。系数相应于主量子数n,由图2看出,自下而上系数逐渐增大,系数越大,表示离核越远,能级越高。各项能级的表示符号应包括系数、项符号和角标。例如 $1S_2$ 、 $3S_3$ 、 $2p_{10}$ 、 $4p_7$ 、 $3d_2$ 、 $5d_5$ 等。

3 两种能级表示法的比较与结论

上述讨论指出,帕邢能级表示法与罗素—桑德斯能级表示法在讨论同样的被复合电子时所得到的能级数目相同,(如被复合的是S电子得四个能级),但是帕邢能级表示法绝大部分能级是单独给以命名的,可以说没有很明显的规律性。氮原子的能级还要用帕邢能级表示法的原因在于罗素—桑德斯能级表示法所基于的模型是假定在原子中的静电作用远大于磁相互作用的条件下才成立。因此它只适用于较轻的外层电子较少的原子,而氮、氦、氩等稀有元素原子均属外层多电子的元素原子,不宜用罗素—桑德斯能级表示法。前边用罗素—桑德斯能级表示法讨论氮原子的能级只是一种假定,这种假定虽不适用于氮原子,但却达到了介绍罗素—桑德斯能级表示法的目的,以帮助理解氮原子的帕邢能级表示法。

由于1919年帕邢用他首先提出的能级表示法成功的研究了氮原子光谱,而氮、氦等原子光谱与氮原子光谱相似,所以仍采用帕邢能级表示法表示氮原子的能级。

综上所述可得如下结论: $2p_{10}$ 与 $5d_5$ 是用帕邢能级表示法所表示的氮原子的两个能级,电子在两能级跃迁时辐射波波长 $\lambda = 605780.21 \text{ nm}$,如图2中粗线箭头所示。 $2p_{10}$ 与 $5d_5$ 如同罗素—桑德斯能级表示法中的光谱支项。

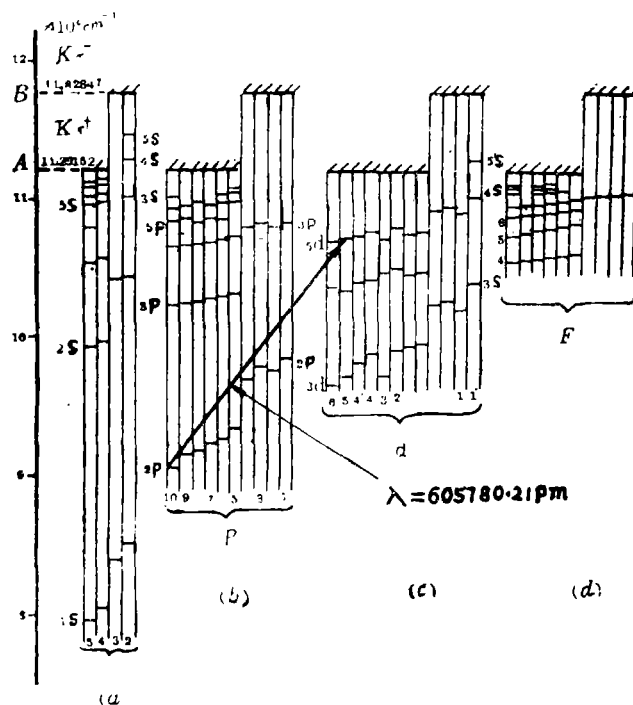


图2 氪原子的能级图

参 考 文 献

- [1] 史斌星编《量子物理》，清华大学出版社，1982年
- [2] 何福成、朱正和编《结构化学》，人民教育出版社，1979年
- [3] 刘若庄，量子化学基础（上），化学通报，1977.5
- [4] 张士相主编《（SI）国际单位制讲座》，中国铁道出版社，1983年
- [5] 中国国际单位制推行委员会办公室编，SI知识与资料，计量出版社，1982年第5期。
- [6] М.Х.Каланембяну, С.И.Длаквт, «смпоненце Бецзе смба», 1970.

Study on the Problem $2p_{10}$ & $5d_5$

Li Jianmei

(DeP.of.C.E)

Abstract: we have used in the defining of $2p_{10}$ & $5d_5$ sign in IS fundamental units. In this paper, we derived the spectrometric term by using method of quantum-physics to express energy level, and at the same time discussed the expression method of paschen energy level. It is pointed out that the corresponding relation between $2p_{10}$ & $5d_5$ and spectrometric sign and is evidently discussed the meaning of $2p_{10}$ & $5d_5$ also.

Keywords: spectrometric term, energy level