

Chapter 19 多电子原子的基态与周期表

當电子的数目，大於 1 时，我們中需考慮电子与电子之間的交互作用 (庫倫力)，於是我們

要問：之前多原子之軌道概念 (即先存在一些軌道，再由电子填上去) 是否成立？

若假設成立，电子中需依泡利不相容原理來填入軌道：
軌道與概念

同一軌道不能有超過 2 個之电子。

這就是為什麼有那麼多元素的原因！

(否則若不需滿足泡利不相容原理，則所有的

电子可以全部集中在低能量的軌道上，因此

不同电子数之元素，不會太大之差異！^{对 ionization energy 之估計也不对，見 Exercise}

* The Hartree approximation

一個中性原子，若原子核有 Z 個質子 (原子序 = Z)

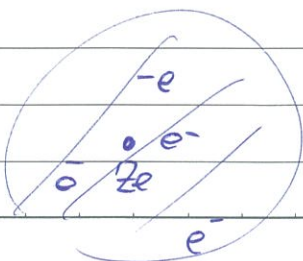
則 charge = Ze，此時外面有 Z 個电子。

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{p_i^2}{2me} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$$

原子核与电子之作用

电子与电子

之庫倫作用



$$\hat{H} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_Z) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, r_Z) \quad \text{--- ①}$$

如果我們盯著其中一個電子看，平均而言，
此電子受到之位能

$$V(\vec{r}) = \underbrace{-\frac{Ze^2}{r}}_{\text{原子核之庫倫作用}} + \underbrace{e \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}}_{\text{其他電子之平均庫倫作用}}$$

且 $V(\vec{r}) = V(r)$ 與那一個電子無關。

因此，^{每一個}電子之波函数滿足

$$\frac{-\hbar^2}{2me} \nabla^2 \psi + V(r) \psi = E \psi \quad \dots (2)$$

這個近似稱為 independent particle approximation.

在此近似下， $\because V$ 只與 r 有關，所以

$$\psi_n = \psi_{E_n} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \text{ 仍成立。}$$

$$\text{而 } \Psi(r_1, r_2, \dots, r_Z) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_Z(\vec{r}_Z) \quad \dots (3)$$

$$E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_Z$$

①, ② 與 ③ 構成 Hartree Approximation 三個主要 E.S. 方程式。

Pauli 不相容原理的滿足

(3)式嚴格的要求，並不滿足 Pauli 不相容原理。

在 Hartree 近似中，每個^{電子}都有 $n=1, 2, 3, \dots$ } 的軌道
 與不同之 (l, m)

之選擇。Pauli 不相容原理之滿足只是在(3)式要求

每一個 (n, l, m) 最多只能有二個電子。

這只是比較 weak 的要求。因為真正的 Pauli 不相容

原理中須將(3)式改為 Slater determinant

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z) = \frac{1}{\sqrt{Z!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_Z(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_Z(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_Z) & \psi_2(\vec{r}_Z) & \dots & \psi_Z(\vec{r}_Z) \end{vmatrix} \quad (4)$$

(更完整的 Ψ 中需將自旋放入考慮，但在最簡單之近似下， $V(r)$ 與之無關，因此，在如下不予考慮，之後將會再引入之影響)

將(4)考慮進去，稱為 Hartree - Fock theory.

$V(r)$ 的自洽 (self-consistent)

以上的建構似乎很合理，問題是 $V(r) = ?$

因為如果不知道 $V(r)$ ，則 $\psi_n(r)$!
 根本無法找

首先，一電子所受 $V(r)$ 顯然會與其他電子有關，不同總數目的電子， $V(r)$ 也不同。

這表現在：若電子波函數 $= \psi_1(r_1), \dots, \psi_2(r_2)$

$$\text{則 } V(r_i) = -\frac{Ze^2}{r_i} + e^2 \sum_{j \neq i} \int d^3r_j \frac{|\psi_j(r_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (5)$$

因此，嚴格的說來，(5)式應該是

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2me} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + e^2 \sum_{j \neq i} \int d^3r_j \frac{|\psi_j(r_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi_i(r_i) = \epsilon_i \psi_i(r_i)$$

↳ (6)

換句話說， $\begin{cases} V(r) \text{ 之形式取決於 } \psi(r) \\ \text{而 } \psi(r) \text{ 又取決於 } V(r) \end{cases}$

$V(r)$ 與 $\psi(r)$ 必須自洽的滿足 (6) 式！
(self-consistent)

如何達到呢？顯然中需以數值方法達到。

以下為達到 self-consistent 的步驟：

(i) 先猜一個合理的 $V(r)$

$$\begin{aligned} \text{合理的 } V(r) \text{ 中需滿足： } V(r) &= -\frac{Ze^2}{r}, \quad r \rightarrow 0 \\ &= -\frac{e^2}{r}, \quad r \rightarrow \infty \end{aligned}$$

在 $0 < r < \infty$ 中，找一個合理之內插 $V_0(r)$
(interpolation)

(ii) 由 (2) 式解出 $\psi_i(r)$

(iii) 將各個電子填入 (ii) 所計算出之軌道，
找出最低總能量 $E = \epsilon_1 + \dots + \epsilon_n$ 之

電子填入的組態 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$

(iv) 因為每一個電子在 r 之電荷 ^{密度} $= e |\psi_i|^2$

因此，在空間中 r 之總電荷 ^{可計算} $= \sum_{i=1}^n e |\psi_i(r)|^2 = \rho(r)$ ^{密度}

(v) 由高斯定律 (Gauss's law) 計算 $E(r)$ (電場)

$$4\pi r^2 E(r) = \left[\int_0^r 4\pi r'^2 dr' \rho(r') - Ze \right] \quad (1)$$

半徑 $< r$ 之電荷 原子核之電荷

再由 $eE(r) = -\frac{dV}{dr}$ 積分求出 $V_1(r)$

(vi) 比較 $V_0(r)$ 與 $V_1(r)$ ，顯然，剛開始時

$V_1(r) \neq V_0(r)$ ，則我們將 $V_1(r)$ 取代 $V_0(r)$

重覆 (i) 到 (v) 之過程，再得到新的 $V_2(r)$

若 $V_2(r) \neq V_1(r)$ ，則再將 $V_2(r)$ 取代 $V_1(r)$

... 如此反覆重覆 (i)-(vi) 步 馬聚直到

$V_n(r) \approx V_{n-1}(r)$ 為止！此時 $V(r) \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} V_n(r)$

即為 self-consistent 的位能

注意: 在 Hartree approximation 中, (V) 步 馬聚之

$V(r)$ 其實也需換為

$\hookrightarrow V \rightarrow V_i(r_i)$ 每 那一個

電子有關! (自己對自己^{即V}不作用)

這是因為_在 Hartree 近似中, 並未作 Antisymmetry

要求之故, 即 電子並未全同!

在 Hartree - Fock 之近似下, 這不成問題。

因為電子已作全同之處理。

$$\text{此時 } \rho(r) = e \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_n |\Psi(r, r_2, \dots, r_n)|^2$$

這是因為

$|\Psi(r, r_2, \dots, r_n)|^2$ 為找到電子在 (r, r_2, \dots, r_n) 之機率

密度, 而 $\int d^3r_2 \dots \int d^3r_n |\Psi|^2$ 則為找到一個電子

在 r 之機率密度 $\equiv \frac{P(r)}{4\pi r^2}$ ← radial probability

$dr P(r)$ 為找到電子在 $(r, r+dr)$ 之機率。

因此, (7) 式 \Rightarrow 半徑 $< r$ 之電荷 $\equiv \frac{Z(r)}{e} = e \int_0^r P(r') dr' - Ze$

$$\therefore V = - \frac{Z(r) e^2}{r^2}$$

注意:

加上全同粒子之要求後, $V(r)$ 不再是 (6) 式 (7) 式)

之形式. 我們可以用二個粒子之總能量為例:

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(r_1)\psi_\beta(r_2) - \psi_\alpha(r_2)\psi_\beta(r_1)]$$

$$\langle V \rangle = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \Psi^*(r_1, r_2) V(r_1 - r_2) \Psi(r_1, r_2), \text{ 其中 } V(r_1 - r_2) = \frac{e^2}{|r_1 - r_2|}$$

$$= \frac{1}{2} \int d^3r_1 \int d^3r_2 [\psi_\alpha^*(r_1)\psi_\beta^*(r_2) - \psi_\alpha^*(r_2)\psi_\beta^*(r_1)] \cdot V(|r_1 - r_2|)$$

$$\cdot [\psi_\alpha(r_1)\psi_\beta(r_2) - \psi_\alpha(r_2)\psi_\beta(r_1)]$$

$$= \text{"直接項"} \int d^3r_1 \int d^3r_2 |\psi_\alpha(r_1)|^2 |\psi_\beta(r_2)|^2 V(|r_1 - r_2|) \quad \leftarrow J_{\alpha\beta}$$

$$- \text{"交換項"} \int d^3r_1 \int d^3r_2 \psi_\alpha^*(r_1)\psi_\beta(r_1) V(|r_1 - r_2|) \psi_\alpha(r_2)\psi_\beta^*(r_2) \quad \leftarrow K_{\alpha\beta}$$

exchange term Ⓣ

∵ 電子之庫倫力在 $r_1 = r_2$ 最小

注意: $\Psi(r_1, r_2) |_{r_1=r_2} = 0$ ∴ antisymmetrization 有

助於降低總能量!

這裏的直接項 $\Rightarrow \int d^3r_1 \int d^3r_2 \frac{|\psi_\alpha(r_1)|^2 |\psi_\beta(r_2)|^2}{|r_1 - r_2|}$ 即為 (6) 式

(6) 式之集二項的來源

而交換項 (exchange energy) 則是 (5) 式所無法描述的。

但交換項是很重要時, 因為若只有直接項, 則在 $r_1 = r_2$ 時, $\langle V \rangle = \infty$

由 (6) 式可以清楚看到, 交換項會 cancel 直接項, 使

$\langle V \rangle$ 在 $r_1 = r_2 \rightarrow 0$! 因而降低庫倫能量!

Exchange interaction

以上是 triplet 的情形 (此時 orbital 為
三個粒子為

antisymmetric)

對於二個 spin 部份為 singlet 之情形

$$\text{則 } \langle V \rangle = J_{\alpha\beta} + K_{\alpha\beta} \quad \text{--- } \textcircled{P} - 1$$

注意 $J_{\alpha\beta} > 0$

$$K_{\alpha\beta} = \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 f_{\alpha\beta}(\vec{r}_1) V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) f_{\alpha\beta}^*(\vec{r}_2)$$

$$\text{其中 } f_{\alpha\beta}(\vec{r}) = \psi_{\alpha}^*(\vec{r}) \psi_{\beta}(\vec{r})$$

Fourier 變換後, $K_{\alpha\beta} = \int d^3k f_{\alpha\beta}(\vec{k}) V(k) f_{\alpha\beta}^*(\vec{k})$

$$= \int d^3k |f_{\alpha\beta}(\vec{k})|^2 V(k)$$

$$V(k) = \frac{4\pi}{k^2} > 0 \quad \therefore K_{\alpha\beta} > 0$$

$$\downarrow \quad \left(\because \nabla^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = -4\pi \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \Rightarrow -k^2 V(k) = -4\pi \right)$$

$$V(k) = \int d^3r e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$\text{利用 } \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j = \frac{1}{2} S(S+1) - 3 \quad \begin{cases} = 1 & \text{triplet} \\ = -3 & \text{singlet} \end{cases}$$

$$\Delta E = J_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} (1 + \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2) K_{\alpha\beta}$$

一般將 $\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2$ 之項記為 $\hat{H} = J \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2$ 稱為 direct exchange interaction (of spins)

(first pointed out by Heisenberg)

* 基態多電子原子之電子組態 (electron configuration)

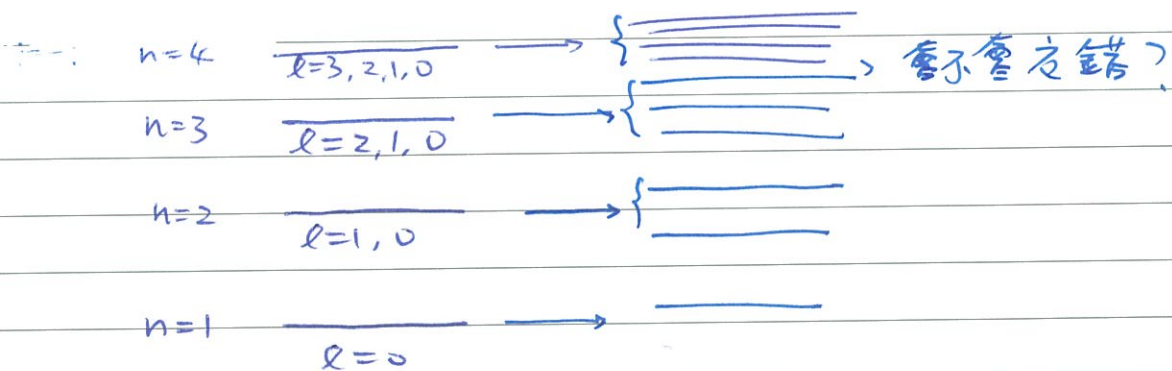
要知道多電子原子之電子組態，我們要先知道 $\Sigma_{n,l}$ 之排序。

當 $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$ 時， $\Sigma_{n,l}$ 與 l 無關！這是 $1/r$ 位態之特性。

一旦 $V(r)$ 不是 $1/r$ 之形式時， $\Sigma_{n,l}$ 與 n 及 l 皆有關係！

因此，for a given n ， $0 \leq l \leq n-1$ 不再是簡併了！

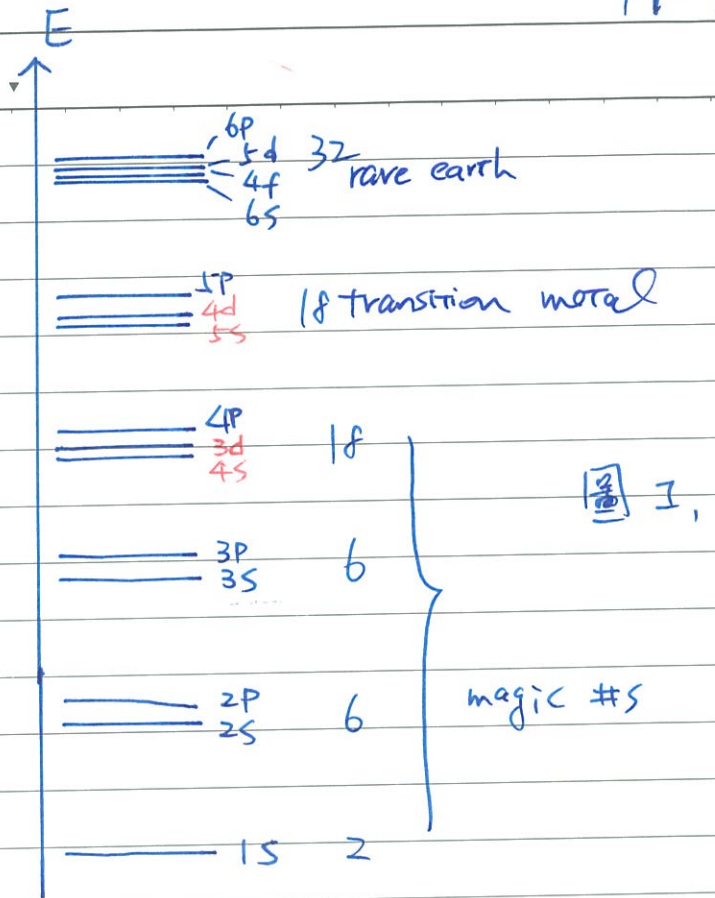
事實上我們期待以下之分裂：



問題是不同 (n, l) 會不會交錯 (crossing)?

答案是會的！

計算的結果如右:



我們看到了, 3d 與 4s
之次序交換了!

5s 與 4d 之次序也交換了! 6p, 6s 與 5d, 4f 混在一堆...

雖然不同的 (n, l) 有交錯的現象, 不過, 給定一個 l

由於 $V_{eff}(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r)$ 是固定的, 因此

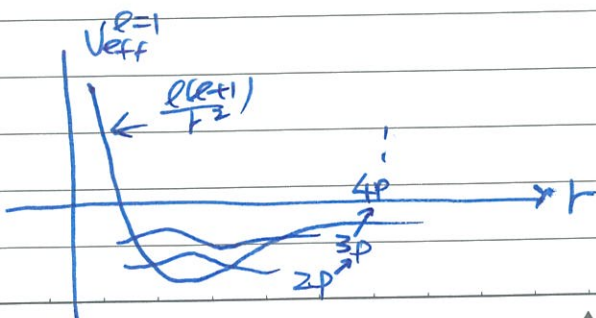
n 愈大, 能量愈大! 而 $\frac{n}{l}$

代表節點數愈多

$(n-l-1)$

(如左圖) 之情形

$l=1$

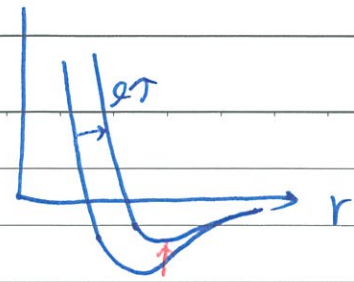


$$E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s} \dots$$

$$E_{2p} < E_{3p} < E_{4p} < E_{5p} \dots$$

$$E_{3d} < E_{4d} < E_{5d} \dots$$

誤以為
 \checkmark l 愈大時, 則 repulsion 部份愈大
 位能的



因此, 也提高了 V_{eff} 之底!

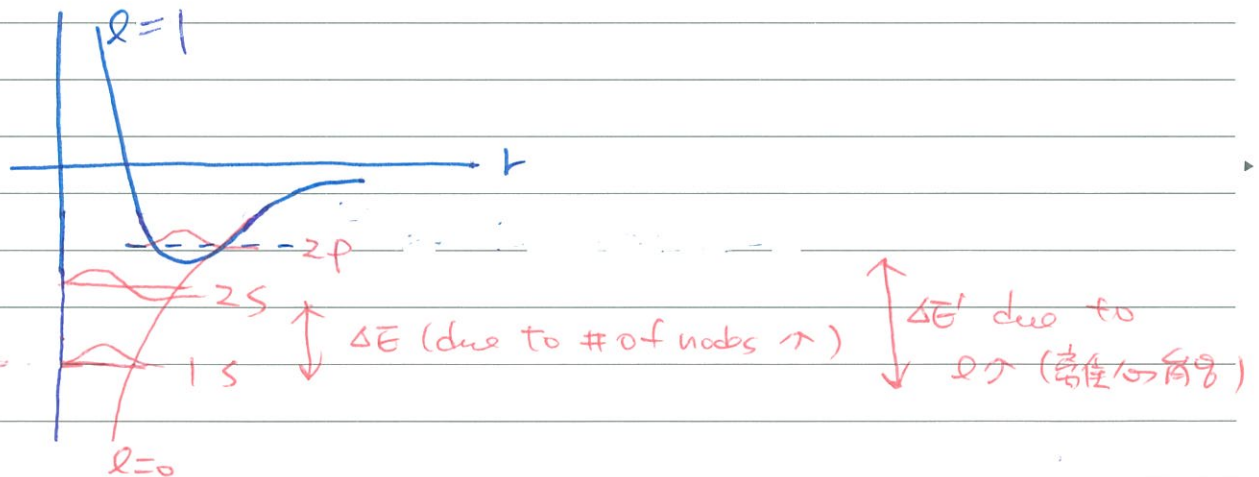
問題是不同的 n 及 l 呢? 互相
 \therefore 這裏有二個 competing (競爭) 的因素:

一為 $n \uparrow$, 節數減 \downarrow , 能量 \downarrow

$l \uparrow$, "離心的能" \uparrow , ... \uparrow (同-節數, $l \uparrow$, $E \uparrow$,
 如: $E_{2p} > E_{1s}$)

因此, 要比較 $2s$ 及 $2p$ 之能量就必需看那一個因素

增加的快:

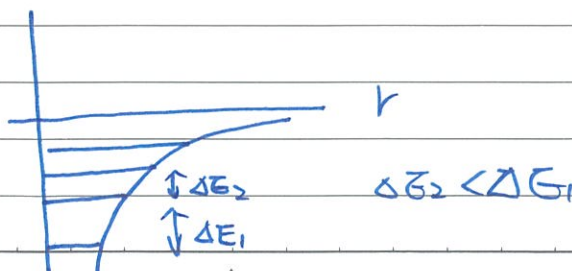


對 $2s$ 及 $2p$ 而言 $\Delta E' > \Delta E$, $\therefore E_{2p} > E_{2s}$

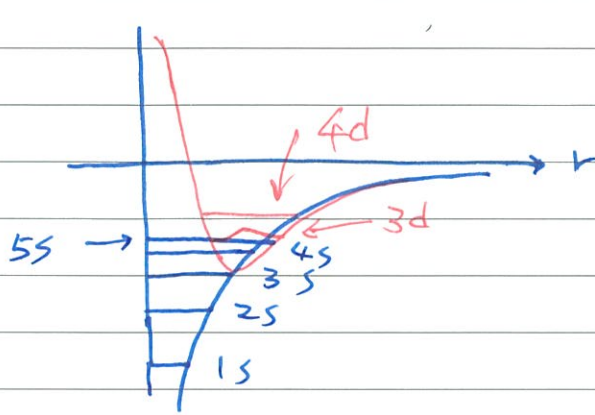
當 $n \uparrow$ 時, 能量愈靠近 $E=0$, 如時不同 ^{節數} 軌道

之間的能量差變小

如



此時， l 之離心位能所產生之差異相對^{而言}，反而比
較大，造成 $3d$ 反而比 $4s$ 之能量大



$3-2=1$ = 沒 node
↓

事實上， $3d$ 之半徑 $<$ $4s$ 之半徑

$1s$ 與 $3d$ 同-節線段

$E_{3d} - E_{1s}$ = due to increase of l

$E_{4s} - E_{1s}$ = due to ... of nodes

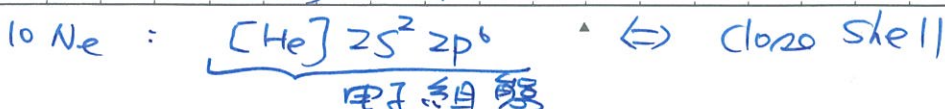
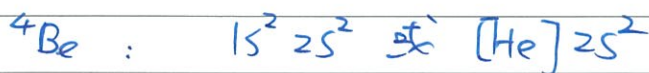
或 $4d$ 比 $5s$ 能量大... (如上圖) $E_{4d} - E_{3d} > E_{5s} - E_{4s}$

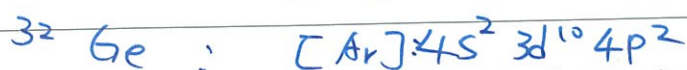
$\therefore E_{3d} > E_{4s}, \therefore E_{4d} > E_{5s}$

同理： $5d$ 比 $6s$ 能量大

圖 1 為填多電子原子之電子組態的重要依據。

因此，我們有 (見 Fig 19-1 及 課本 310 頁)





由以上結果可以看到，有些時候，填的次序會

有一些改變：如 ^{24}Cr 並不是 $[\text{Ar}] 4s^2 3d^4$

而是 $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$

同理，Cu 也是一樣的情形。

這些都是對自電子之間無法以 $V(r)$ 描述

之殘餘作用影響之故！我們將在

下一節討論。

Close shell, 給定 (n, l) , 可以填 $(2l+1) \times 2$ 個電子

當全部填滿時，稱為 closed shell

$$\text{此時 charge density} = -|e| \sum_{m=-l}^l |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \times 2$$

$$\therefore \sum_{m=-l}^l |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi}$$

$$\therefore \rho(\vec{r}) = -2 \times \frac{2l+1}{4\pi} |R_{nl}(r)|^2 \text{ 各方向無關}$$

為球形對稱！

當 l 之 m 全填滿時，其能量不一定比下一個差很多，

這是因為 n 仍是控制（對小 n 而言）大的能階差。

\therefore 只有固定 n 下， l 全滿 \Rightarrow close shell, 下一個能量

差才大，這對應到惰氣（see Fig 19-2）：He, Ne

Ar, Kr, ... 2, 10, 18, ... 稱為 magic #s. (15) (25, 30 填滿)

Ar (3s, 3p) Kr (3d 跑到 4s)

* The Hund's rule

以上對軌道之排序所產生之電子組態可說是最低階之結果。因此，有些排序會出現 $d_1 d_1$ 的變動。

這些排序是基於自洽的 $V(r)$ ，但我們這並不足夠！例如：其中最重要被忽略的為

Spin-orbit coupling.

一旦考慮 \vec{S} 與 \vec{L} 之 couple，則電子之組態必須以 $^{2S+1}L_J$ 來標示。但是給定 S 與 L ，能有的 J (甚至 $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$) 都有許多的可能，如何決定呢？

其決定之原則為所謂之 Hund's rule：
即

$$\begin{aligned} \text{首先, } H_{SO} &= \frac{1}{2m_e c^2} \vec{L} \cdot \vec{S} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \\ &= \frac{1}{4m_e c^2} \underbrace{[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]}_{J^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad \text{--- (9)} \end{aligned}$$

此時， $V(r)$ 不再是 $-\frac{e^2}{r}$ ，但整個而言 $\frac{dV}{dr} = -|e| \frac{d\phi}{dr} = |e| E$ 為正數

($-\frac{d\phi}{dr}$ 為電子所受之電力，向原子核， $\therefore \frac{dV}{dr} > 0$)

由 triplet 及 singlet 之能量級可知，最大 S 的組態，

\therefore 自旋部份是 symmetric， \therefore orbit 部份為 antisymmetry，
如此可降低庫倫作用力。

∴ 我們有

在 Pauli 不相容原理下

(1) 基態具有最大可能之 S (Hund's 1st rule)

如果在給定 S 之情形下，仍有不同的 L 可以選擇，則因為 L 愈大，其可以有更多的 m ， $-L \leq m \leq L$ 愈多，且可以有更多的軌道 (lobe) 較多，因此，電子而降低庫倫力。

此種迴響位可以較大

如 $l=1, m=0$



而 $l=2, m=0$



∴ ⇒ (2) 在 (1) 的條件下，基態具有最大的 L (Hund's 2nd rule)

所允許之 L 中

(由 $\sum m_i$ 之最大值決定 m_{max} ，取滿足 $|m_{max}| \leq L$ 之 $m_i \leq L$)

在 (1) 及 (2) 所給定 L 及 S 下，⑨式會將 L 與 S 合併

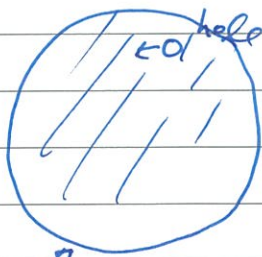
成了!

(3) 若 shell 是半滿以下，則 ⑨式 ⇒ J 愈小愈好 ($\because \frac{dU}{dJ} > 0$)

因此，基態 $J = |L - S|$

→ 電子向內吸，
核向外動

反之，若 shell 為半滿以上，則可視為有空洞 (hole)



close shell

在動，此時 $\frac{dU}{dR} = |e| \frac{d\phi}{dR}$ (而非 $-|e| \frac{d\phi}{dR}$)

即電同所看之力 $-\frac{dU}{dR} > 0$ ， $\therefore \frac{dU}{dR} < 0$

因此 ⑨式 ⇒ J 愈大愈好

∴ 基態的 $J = L + S$

注意：① Hund's rule 主要用於同一 L 軌道中不同 m 電子之安排

(如 $2p$ 之電子)，不同軌道之電子如 $2s^2 1p$ ，由於半徑不同，第二套原則 (L 之選擇) 並不成立。

② Close shell, 如 ${}^2\text{He}$, ${}^4\text{Be}$, ${}^{10}\text{Ne}$, ${}^{12}\text{Mg}$, ${}^{18}\text{Ar}$, ${}^{20}\text{Ca}$,
 ${}^{30}\text{Zn}$, ${}^{36}\text{Zr}$, ${}^{3f}\text{Sr}$ $[\text{Kr}(5s)^2]$... 等

依 Hund's rule: $S=0$ (Pauli 不相容原理, 同- m , 只能填 \downarrow)

$$\therefore \sum m_i = 0, \quad \therefore L \geq 0, \text{ 取 min, } L=0$$

$$\therefore J=0$$

$\therefore S=0, L=0, \therefore$ close shell 對於最後整個原子之 S, L 及 J 都不再貢獻, 可視為不計!

常以 close shell $[\]$, 如 Carbon = $[\text{He}] (1s)^2 (2p)^2$
其他電子表示。

例: ${}^2\text{He} (1s)^2 \Rightarrow S=0, J=0,$

$$\therefore {}^1S_0$$

例: Carbon $[\text{He}] \underbrace{(2s)^2}_{1s_0} \underbrace{(2p)^2}_{2 \text{個在 } p \text{ 之電子}}$

首先 電子可以選不同之 m ($1, 0, -1$) $\therefore S=1$

$\sum m_i$ 最大 = 1 $\therefore L \geq 1, L=1, 2, 3, \dots$

取 min, $L=1$

半填滿以下, $\therefore J=|L-S|=0 \Rightarrow {}^3P_0$



4個电子, 超过半满

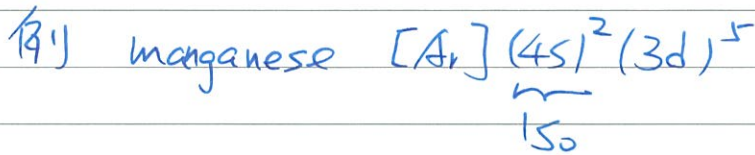
\therefore 2個电子 $\uparrow\downarrow$ 形成 singlet (\because Orbital 部份一定需 symmetric)
 在 $-m$ 之 在 $-m$

剩下 2 個电子 \Rightarrow max, $S=1$

max $\sum m_i = 1, \therefore L=1$

\because 超过半满 $\therefore J=S+L=2$

$3P_2$



\because d 軌道有 5 個 $m = 2, 1, 0$

\therefore 5 個电子之 $S = 5/2$

在 S 壳, $\sum m_i$ 只能 = 0, $\therefore L=0$

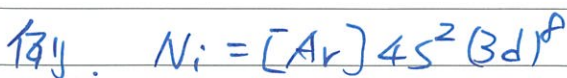
$\therefore J=S = 5/2$

$6S_{5/2}$

- 2
- 1
- 0
- -1
- -2



$\hookrightarrow S=3/2, L=0, J=3/2$



$4S_{3/2}$

$\left. \begin{array}{l} \uparrow\downarrow m=2 \\ \uparrow\downarrow m=1 \\ \uparrow\downarrow m=0 \\ \uparrow m=1 \\ \uparrow m=-2 \end{array} \right\} \Rightarrow S=1, |\sum m_i| = 3 \therefore L=3$
 $J=1+3=4 \therefore 3F_4$

注意：雖然 Hund's rules 只適用於同一 l 上之電子
 原先的

但對於一些不同 l 之情形，也似乎可以使用

如

$$Cr = [Ar] 4s (3d)^5 \Rightarrow S = 3$$

$$\underbrace{4s (3d)^5}_{6e^-}$$

$$L \geq \sum_i |m_i| = 0 \therefore L = 0$$

$$\therefore J = S = 3 \Rightarrow 7S_3$$

但也有不適用 金 : 如 $Ce = [Xe] (6s)^2 4f 5d^1$ $3H_5$
 大 argue 並

請參考 (J. Phys. Chem., 97, 2425 (1993))

$$S = 1, \quad m = 3 + 2 = 5, \quad \therefore L_{min} = 5$$

$$J \neq |S| = 1$$

少數例外的解釋：

我們前面提過 $Cr = [Ar] 4s (3d)^5$ 而非 $[Ar] 4s^2 (3d)^4$

$Cu = [Ar] 4s (3d)^{10}$ " " $[Ar] 4s^2 (3d)^9$

$^{44}Ru = [Kr] 5s (3d)^7$ " " $[Kr] 5s^2 (3d)^6$

這些填軌道之次序的原因為：
 不穩定

二個競爭之因素：
 $\left\{ \begin{array}{l} 4s \text{ 與 } 3d \text{ 之 能量差 (電子數不同) } \Delta E_1 \\ (4s) \\ \text{分散電子所得降低庫倫能量 } \Delta E_2 \\ \text{(residual interaction)} \end{array} \right.$

ΔE_2 因為不大 (覆上 $\downarrow \infty n \uparrow$)

$\therefore |\Delta E_2| > |\Delta E_1|$ 使得排序原則被打亂!

週期表的其他特性

① 原則上，申磁力對於原子之原子序並無任何限制。
自然界之所以沒有很大的 Z 之原子，主要是由於
原子核不穩定之故！ ($Z \geq 100$)

② 最外層電子所見之 $Z_{\text{eff}} \approx 1-2$
 $\begin{matrix} \uparrow & \nwarrow \\ -13.6 \text{ eV} & -\frac{13.6}{4} \text{ eV} \end{matrix}$

↳ ionization energy 在 5-15 eV 一致

由於最外層電子所見之 Z_{eff} 與氫原子之 $Z \sim 1$ 相當，
但所處之 n 較大，且所見之正電荷並非真電荷！事實上，

當 $R \rightarrow 0$ 時 $Z_{\text{eff}} \rightarrow Z > 1$ ， \therefore 雖然 n 較大，平均所
受之吸力也大，使得原子大小都差不多。

$$\left(r = \frac{n^2 a_0}{Z_{\text{av}}}, \frac{n^2}{Z_{\text{av}}} \approx 1 \right)$$

③ selection rules: $\Delta S = 0, \Delta L = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1$
($J=0$ 到 $J=0$ 不被允許) dipole transition

④ 以上所說 $S \rightarrow$ 基態。原子的激發態一般
而言很複雜，故不仔細討論。在此只以
一例說明其可能態之複雜程度結尾：

$$\text{例: } {}^6\text{C} = [\text{He}] (2S)^2 (2p)^2$$

若二個電子在 $2p$ ，則可能的狀態由其 total S 加上
total L 決定。

這裏，由於電子為費米子，我們需要知道^{兩個動量}相加之對稱性。

當 j_1 加上 $j_2 = j_3$ 時，最後之^波三_還，非_及

$$\phi_{j_3, m_3} = \sum_{m_1+m_2=m_3} C(j_3 m_3; j_1 m_1, j_2 m_2) \phi_{j_1 m_1} \phi_{j_2 m_2} \quad (9)$$

Rule: 交換 $(j_1 m_1)$ 及 $(j_2 m_2) \Rightarrow C$ 得到 $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$

$$\text{即 } C(j_3 m_3; j_2 m_2, j_1 m_1)$$

$$= (-1)^{j_1+j_2+j_3} C(j_3 m_3; j_1 m_1, j_2 m_2) \quad (10)$$

如 $\frac{1}{2}$ 加 $\frac{1}{2} = 1 \Rightarrow (-1)^{\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+1} = 1 \therefore$ triplet 為 symmetric
 $= 0$ 則 $\Rightarrow (-1)^{\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+0} = -1 \therefore$ singlet, antisymmetric

現在 2 個 2p 電子，possible states 為: $L=0, 1, 2$

$L = \text{even}, (-1)^{L+1+\text{even}} = 1 \therefore$ 為對稱的

$L = \text{odd}, (-1)^{L+1+\text{odd}} = -1 \therefore$ 反...

$\therefore (S=0, L=\text{even}), (S=1, L=\text{odd})$

(此與兩^個電子之情形一樣，但這裏是對原子核運動_{核運動})

L 並不是電子互系統之角動量!

當 $S=0, L=0$ 時 $\Rightarrow {}^1S_0$

$S=0, L=2 \Rightarrow {}^1D_2$

$S=1, L=1, J=0, 1, 2, {}^3P_{0,1,2}$

Hund's rule: $\therefore {}^3P_0$ 最低

$\therefore 1S_0, 1D_2$ 及 $3P_{1,2}$ 都是 Carbon atom 可能之激發態!

除此之外, 還有其他之激發態.

如二電子佔不同之軌道.

例如 $(2p)(3s)$ 此時 $L=1, S=0$ 或 1

$\therefore n$ 不同, (9) 式不適用, (10) 式也不適用

[Ψ_n 指的就是 (θ, ϕ) 部份及 spin 之波函數

只有 Radial 部份一樣, 費米子之反

對稱要求 才會要求在 L 及 S 上!

如 $\Psi_{n=2, l=1, m_1}^1 \Psi_{n=3, l=1, m_2}^2 - \Psi_{n=2, l=1, m_1'}^1 \Psi_{n=3, l=1, m_2'}^1$

為 n 不同之反稱波函數, 當 $n=3$ 改為 $n=2$ 時,

則 $R_{n=2, l=1}(r_1) R_{n=2, l=1}(r_2)$ 為共同可提出之因子

剩下 (θ, ϕ) 部份 $= 0$ if $m_1 = m_1', m_2 = m_2'$]

$\therefore 1P_1, 3P_{0,1,2}$ 皆可
($S=0, J=1, L=1$)

同理: $(2p)(3p), L=0, 1, 2, S=0, 1$

$S=0, L=0 \Rightarrow 1S_0$

$S=1, L=0, 3S_1$

$S=0, L=1 \Rightarrow 1P_1$

$S=1, L=1, 3P_{0,1,2}$

$S=0, L=2, \Rightarrow 1D_2$

$S=1, L=2, 3D_{1,2,3}$

Periodic Table of the Elements

Group I II III IV V VI VII 0
Group Group Group Group Group Group Group Group

Transition elements

H 1 1.008 1s ¹	He 2 4.003 1s ²																
Li 3 6.94 2s ¹	Be 4 9.012 2s ²																
Na 11 22.99 3s ¹	Mg 12 24.31 3s ²																
K 19 39.10 4s ¹	Ca 20 40.08 4s ²																
Rb 37 85.47 5s ¹	Sr 38 87.62 5s ²																
Cs 55 132.91 6s ¹	Ba 56 137.33 6s ²																
Fr 87 223 7s ¹	Ra 88 226 7s ²																
		Sc 21 44.96 3d ¹ 4s ²	Ti 22 47.88 3d ² 4s ²	V 23 50.94 3d ³ 4s ²	Cr 24 51.996 3d ⁵ 4s ¹	Mn 25 54.94 3d ⁵ 4s ²	Fe 26 55.85 3d ⁶ 4s ²	Co 27 58.93 3d ⁷ 4s ²	Ni 28 58.71 3d ⁸ 4s ²	Cu 29 63.546 3d ¹⁰ 4s ¹	Zn 30 65.38 3d ¹⁰ 4s ²	Ga 31 69.72 4p ¹	Ge 32 72.64 4p ²	As 33 74.92 4p ³	Se 34 78.96 4p ⁴	Br 35 79.90 4p ⁵	Kr 36 83.80 4p ⁶
		Y 39 88.91 4d ¹ 5s ²	Zr 40 91.22 4d ² 5s ²	Nb 41 92.91 4d ⁴ 5s ¹	Mo 42 95.94 4d ⁵ 5s ¹	Tc 43 98 4d ⁵ 5s ²	Ru 44 101.1 4d ⁷ 5s ¹	Rh 45 102.91 4d ⁸ 5s ¹	Pd 46 106.4 4d ¹⁰	Ag 47 107.87 4d ¹⁰ 5s ¹	Cd 48 112.40 4d ¹⁰ 5s ²	In 49 114.82 5p ¹	Sn 50 118.71 5p ²	Sb 51 121.75 5p ³	Te 52 127.60 5p ⁴	I 53 126.90 5p ⁵	Xe 54 131.30 5p ⁶
		Hf 72 178.49 5d ² 6s ²	Ta 73 180.95 5d ³ 6s ²	W 74 183.85 5d ⁴ 6s ²	Re 75 186.2 5d ⁵ 6s ²	Os 76 190.2 5d ⁶ 6s ²	Ir 77 192.22 5d ⁷ 6s ²	Pt 78 195.08 5d ⁹ 6s ¹	Au 79 196.967 5d ¹⁰ 6s ¹	Hg 80 200.59 5d ¹⁰ 6s ²	Tl 81 204.37 6p ¹	Pb 82 207.2 6p ²	Bi 83 208.98 6p ³	Po 84 209 6p ⁴	At 85 210 6p ⁵	Rn 86 222 6p ⁶	
		Rf 104 261 6d ² 7s ²	Ha 105 262 6d ³ 7s ²	Sg 106 263 6d ⁴ 7s ²	Ns 107 262 6d ⁵ 7s ²	Hs 108 264 6d ⁶ 7s ²	Mt 109 265 6d ⁷ 7s ²	110 111 Discovered Nov. 1994									

↑ ONE hole

π ONE extra e rare earths.

* Lanthanide series

** Actinide series

La 57 138.91 5d ¹ 6s ²	Ce 58 140.12 5d ¹ 4f ¹ 6s ²	Pr 59 140.91 4f ³ 6s ²	Nd 60 144.24 4f ⁴ 6s ²	Pm 61 147 4f ⁵ 6s ²	Sm 62 150.4 4f ⁶ 6s ²	Eu 63 151.96 4f ⁷ 6s ²	Gd 64 157.25 5d ¹ 4f ⁷ 6s ²	Tb 65 158.93 5d ¹ 4f ⁷ 6s ²	Dy 66 162.50 4f ⁹ 6s ²	Ho 67 164.93 4f ¹⁰ 6s ²	Er 68 167.26 4f ¹² 6s ²	Tm 69 168.93 4f ¹³ 6s ²	Yb 70 173.04 4f ¹⁴ 6s ²	Lu 71 174.96 5d ¹ 4f ¹⁴ 6s ²
Ac 89 227 6d ¹ 7s ²	Th 90 232 6d ² 7s ²	Pa 91 231 5f ² 6d ¹ 7s ²	U 92 238 5f ³ 6d ¹ 7s ²	Np 93 237 5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	Pu 94 239 5f ⁶ 6d ¹ 7s ²	Am 95 243 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	Cm 96 247 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	Bk 97 247 5f ⁹ 6d ¹ 7s ²	Cf 98 251 5f ¹⁰ 6d ¹ 7s ²	Es 99 252 5f ¹¹ 6d ¹ 7s ²	Fm 100 253 5f ¹² 6d ¹ 7s ²	Md 101 258 5f ¹³ 6d ¹ 7s ²	No 102 259 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	Lr 103 260 6d ¹ 7s ²

○ Atomic mass values given are averaged over isotopes in the percentages in which they exist in nature.

† For an unstable element, mass number of the most stable known isotope is given in parentheses.

‡ The names for elements 104–109 are controversial. The names given here are those recommended by the discoverers.

Fig 19-1