

第五章 原子结构

5.1 Born-Oppenheimer 近似

多粒子体系定态 Schroedinger 方程

$$\left\{ -\sum_p \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{p<q} \frac{Z_p Z_q e^2}{R_{pq}} \right. \\ \left. + \sum_{i<k} \frac{e^2}{r_{ik}} - \sum_{p,i} \frac{Z_p e^2}{r_{pi}} \right\} \Psi = E\Psi \quad (5.1)$$

上式中， p 标记原子核， i 标记电子， R_{pq} 为核 p 和核 q 间的距离， r_{ik} 为电子 i 和电子 k 间的距离， r_{pi} 为核 p 和电子 i 间的距离， m_p 和 m 分别为核 p 和电子的质量， $Z_p e$ 和 $-e$ 分别为核 p 和电子所带的电荷， E 为分子定态的能量。

原子单位(a.u)：长度：Bohr 半径 a_0 ，能量用 hartree 为单位，质量用电子质量为单位，

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 5.292 \times 10^{-9} = 0.5292 \text{ \AA}$$

$$1 \text{ hartree} = \frac{me^4}{\hbar^2} = 27.21 \text{ eV}$$

使用原子单位的 Schroedinger 方程

$$\left\{ -\sum_p \frac{1}{2m_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{p<q} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} \right. \\ \left. + \sum_{i<k} \frac{1}{r_{ik}} - \sum_{p,i} \frac{Z_p}{r_{pi}} \right\} \Psi = E\Psi \quad (5.2)$$

Born-Oppenheimer Approximation

用 $V(R,r)$ 代表方程(5.2)中的势能项

$$V(R,r) = \sum_{p<q} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} + \sum_{i<k} \frac{1}{r_{ik}} - \sum_{p,i} \frac{Z_p}{r_{pi}} \quad (5.3)$$

$$\left\{ -\sum_p \frac{1}{2m_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(R,r) \right\} \Psi = E\Psi \quad (5.4)$$

Born-Oppenheimer 假定

$$\Psi(R,r) = u(R,r)v(R) \quad (5.5)$$

上式代入(5.4), 得到

$$\begin{aligned} & -\sum_p \frac{1}{2m_p} u \nabla_p^2 v - \sum_p \frac{1}{m_p} \nabla_p u \nabla_p v \\ & -\sum_p \frac{1}{2m_p} v \nabla_p^2 u - \sum_i \frac{1}{2} v \nabla_i^2 u + V(R,r)uv = Euv \end{aligned} \quad (5.6)$$

对通常的分子

$$\begin{aligned} m_p & \approx 10^3 - 10^5 \\ \nabla_p u \cdot \nabla_p v & \approx v \nabla_i^2 u \\ \nabla_p^2 u & \approx \nabla_i^2 u \end{aligned}$$

这样, 方程(5.6)式中的第二和第三项一般可以略去, 从而得到

$$-\sum_p \frac{1}{2m_p} u \nabla_p^2 v - \sum_i \frac{1}{2} v \nabla_i^2 u + V(R,r)uv = Euv$$

这个方程可以分离变量为以下两个方程

$$-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 u + V(R, r)u = \varepsilon(R)u \quad (5.7)$$

$$-\sum_p \frac{1}{2m_p} \nabla_p^2 v + \varepsilon(R)v = Ev \quad (5.8)$$

因此,在 Born-Oppenheimer 近似下,分子体系的波函数取(5.5)式的形式,

而 $u(R, r)$ 和 $v(R)$ 依次由(5.7)和(5.8)确定.

势能面: $\varepsilon(R) \sim R$.

注:通常用 $E(R)$ 表示电子的能量, $\varepsilon(R)$ 表示体系的总能量(包括核)。

5.2 氢原子与类氢离子

Schroedinger 方程

$$\hat{H} \Psi = \left[-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V(R, r) \right] \Psi = E \Psi \quad (5.9)$$

式中

$$\begin{aligned} \nabla^2 &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} \hat{M}^2 \end{aligned}$$

$$\Psi = \Psi(r, \theta, \phi)$$

$$V(R, r) = -\frac{Z}{r} \quad (5.10)$$

(5.9)式可改写为

$$\left[-\frac{1}{2r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{2r^2}\hat{M}^2-\frac{Z}{r}\right]\Psi = E\Psi \quad (5.11)$$

由于氢原子和类氢离子的势能 V 只与 r 有关, 与 θ 及 ϕ 无关—中心势场, 中心势场条件下, 波函数可进一步分解。令

$$\Psi = \Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (5.12)$$

(5.12) 代入(5.11), 有

$$\begin{aligned} &-\frac{1}{2r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{2r^2}\hat{M}^2\Psi-\frac{Z}{r}\Psi = E\Psi \\ &-\frac{Y}{2r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{R}{2r^2}\hat{M}^2Y-\frac{Z}{r}RY = ERY \\ &-\frac{1}{Rr^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{1}{Yr^2}\hat{M}^2Y-\frac{2Z}{r} = 2E \\ &\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)-\frac{1}{Y}\hat{M}^2Y+2r^2\left(\frac{Z}{r}+E\right) = 0 \\ &\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+2r^2\left(\frac{Z}{r}+E\right) = \frac{1}{Y}\hat{M}^2Y \end{aligned} \quad (5.13)$$

显然方程(5.13)两边都必须等于常数

$$\frac{1}{Y}\hat{M}^2Y = \beta \quad (5.14)$$

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+2r^2\left(\frac{Z}{r}+E\right) = \beta \quad (5.15)$$

(5.14)式即为轨道角动量的本征函数,

$$\hat{M}^2 Y_{l,m} = \beta Y_{l,m} \quad (5.16)$$

$$\beta = l(l+1)\hbar^2 \quad (l = 0, 1, 2, \dots, n-1)$$

当使用原子单位时，

$$\beta = l(l+1) \quad (l = 0, 1, 2, \dots, n-1)$$

(5.15) R 方程的解

将 $\beta = l(l+1)$ 代入(5.15)，有

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + 2r^2 \left(\frac{Z}{r} + E \right) = l(l+1)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left\{ -\frac{l(l+1)}{r^2} + 2\left(E + \frac{Z}{r}\right) \right\} R = 0 \quad (5.17)$$

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[-\frac{l(l+1)}{r^2} + 2E + \frac{2Z}{r} \right] R = 0$$

上式是一个二阶齐次微分方程，通过（密级数）求解可得

$$E = -\frac{Z^2}{2n^2} (\text{hartree}) = -R \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV}) \quad (5.18)$$

where $R = 13.6$

$$R(r) = R_{n,l}(r) = r^l e^{-\frac{Zr}{n}} \sum_{j=0}^{n-l-1} b_j r^j \quad (5.19)$$

式中 $n \geq l+1$, $n = 1, 2, 3, \dots$, b_j 可由有关的系数和归一化条件求得。

可见 n 的取值也是量子化的，因而体系的能量是不连续的。

类氢原子的解

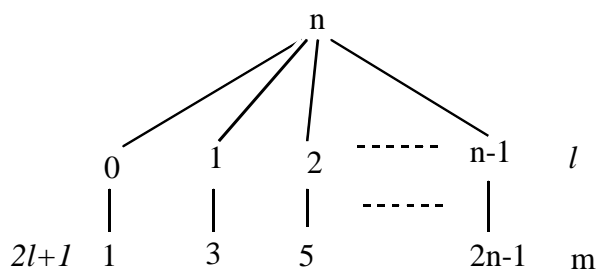
$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$$E = -\frac{Z^2}{2n^2}(\text{a.u.})$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$



$$\text{可能的微态数} = \frac{a_1 + a_n}{2} \times n = n^2$$

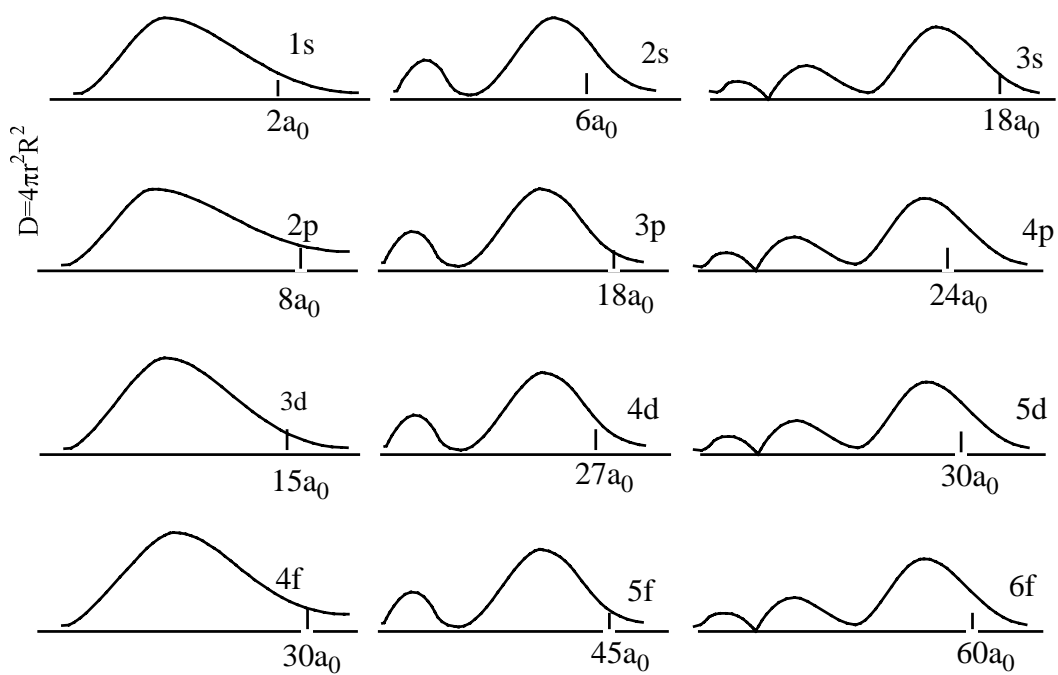
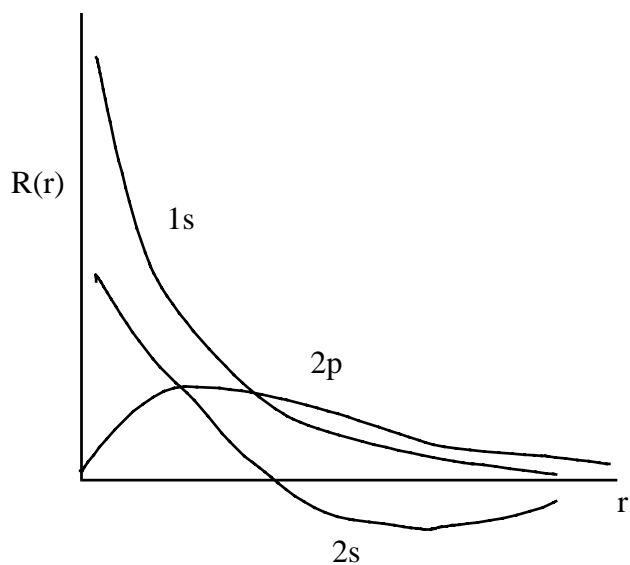
即对于类氢体系，体系的简并度为 n^2 。

量子数 n	1	2	3	4	...
原子轨道	s	s, p(3)	s, p(3), d(5)	s, p(3), d(5), f(7)	...

波函数的性质

径向分布： (1) R vs r 作图；(2) R^2 vs r 作图；(3) $r^2 R^2$ vs r 作图 ($D=4\pi r^2 R^2$)。

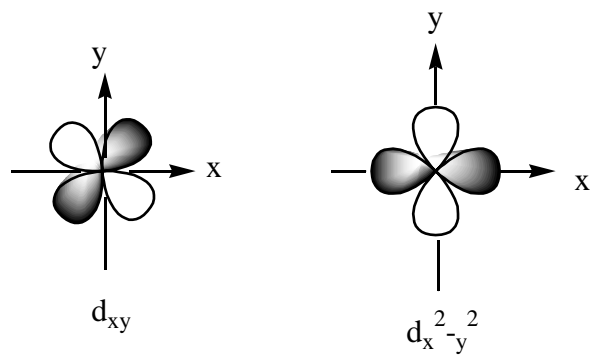
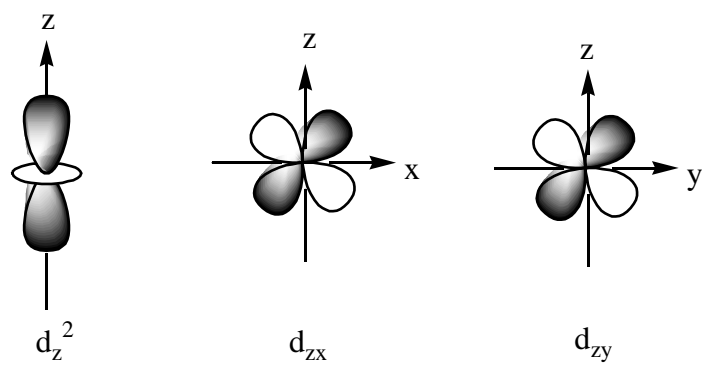
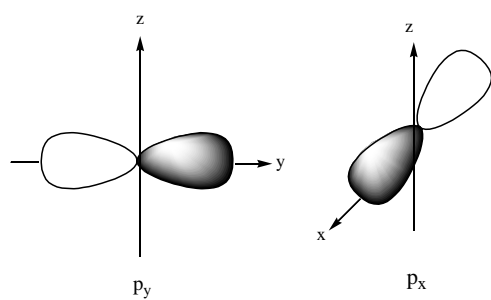
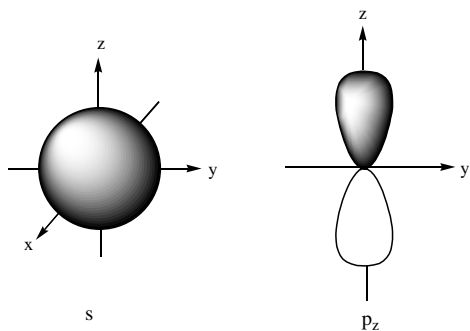
物理意义： $|R_{nl}(r)|^2$ 表明在距核为 r 的大圆球面上电子的几率；
 $|R_{nl}(r)|^2 \cdot 4\pi r^2 dr$ 表明在距核为 r 厚度为 dr 的球壳内找到电子的几率，
 i.e. $|R_{nl}(r)|^2 \cdot 4\pi r^2$ 表明在距核为 r 单位厚度的球壳内找到电子的几率。



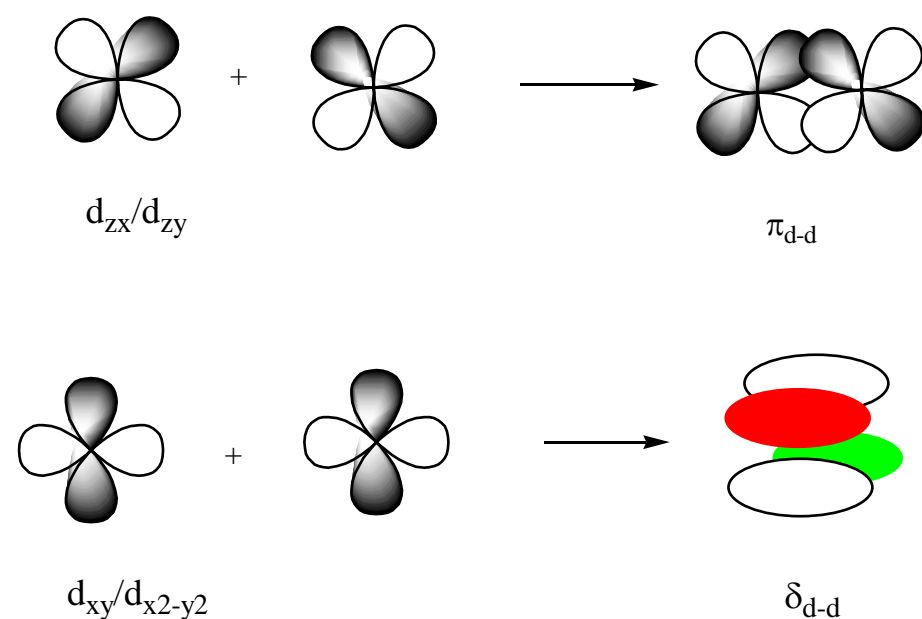
径向分布的性质：

$R_{nl}(r)$ 轨道的节点数目为 $n-l-1$ 个； $|R_{nl}(r)|^2 4\pi r^2$ 峰值的数目为 $n-l$.

角度分布函数 Y_{lm}



d 轨道的成键方式



Examples: δ 键存在于以 Re_2^{6+} , Mo_2^{4+} 为核的化合物中, 如 $:\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$, $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{4-}$.

— Cotton & Nocera, *Acc. Chem. Res.* 2000, 33, 483.

The Whole Story of the Two-Electron Bond, with the δ Bond as a Paradigm.

^{75}Re : S^2d^5 ; Re^{3+} : d^4 ; 可形成四重键。

5.3 多电子原子

对于 n 电子的原子体系, Hamilton 算符

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{\substack{i,j \\ i>j}}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (5.20)$$

由于第三项电子-电子相互作用项的出现, 使得方程的求解变得十分的困难, 以至无法求得精确解。为此, 必须考虑借助物理模型, 使问

题得到简化。

中心场模型 (Central-field approximation)

先考虑某一个电子，如电子 1 的势能

$$V_1(r_1, r_i) = -\frac{Ze^2}{r_1} + \sum_{i \neq 1}^n \frac{e^2}{r_{i1}} \quad (5.21)$$

式中 r_1 是电子 1 到核的距离， r_{i1} 是第 $i(i \neq 1)$ 个电子与电子 1 之间的距离。若近似地认为电子 1 所受到其它电子的排斥作用可以取一个平均值，有

$$V_1(r_1) = -\frac{Ze^2}{r_1} + \overline{\sum_{i \neq 1}^n \frac{e^2}{r_{i1}}} \quad (5.22)$$

上式的第二项经径向和角度方向的平均化处理，得到仅与 r_1 有关的函数，为此，令

$$\overline{\sum_{i \neq 1}^n \frac{e^2}{r_{i1}}} = \frac{\sigma_1 e^2}{r_1} \quad (5.23)$$

代入(5.22)式，得

$$V_1(r_1) = -\frac{Ze^2}{r_1} + \frac{\sigma_1 e^2}{r_1} = -\frac{(Z - \sigma_1)e^2}{r_1} \quad (5.24)$$

式中 σ_1 称为屏蔽常数， σ_1 的数值反映了其它 $n-1$ 个电子对电子 1 排斥作用的大小。将 (5.24) 式所示势能函数代入求解单电子 1 (独立电子模型) 的 Schrodinger 方程，得到

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{(Z - \sigma_1)e^2}{r_1} \right] \psi = E\psi \quad (5.25)$$

若令 $\xi = Z - \sigma_l$, 则 (5.25) 式与求解类氢原子的 Schrodinger 方程完全相同的, 只不过用 ξ (有效核电荷) 代替 Z 。通过类似的处理方法, 可以得到每个电子的可能的波函数——原子轨道

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

和轨道的能量

$$E_{ni} = -\frac{(Z - \sigma_i)^2}{n^2} \left(\frac{e^2}{2a_0}\right) \quad (5.26)$$

$$E_{ni} = -\frac{(Z - \sigma_i)^2}{n^2} R \quad (R = 13.6eV.)$$

对于多电子原子, 原子轨道的能量不仅决定于 n , 还与屏蔽常数 σ_l 有关。相同的 n , 角量子数 l 不同的原子轨道, 其屏蔽常数不同。因此, 在类氢体系中, 原来简并的能级将分开, 以至发生“能级交错”。

Example: Li $1s^2 2s^1$ 外层 $2s$ 电子受到 $1s^2$ 电子的屏蔽作用, 相当于在一个有效核电荷 $\xi = 3.0 - 1.7 = 1.30$ 的电场中的独立运动。这时, $2s$ 电子的能量为

$$E_{2s} = -\frac{\xi^2}{2^2} R = -5.75eV$$

若电子组态为 $1s^2 3d^1$, 外层 $3d$ 电子受到 $1s^2$ 电子的屏蔽作用, 相当于在一个有效核电荷 $\xi = 3.0 - 2 = 1.0$ 的电场中的独立运动, 它的能量为 $E_{3d} = -1.51 eV$ 。

Ref. F. L. Piar, “*Elementary Quantum Chemistry*”, McGraw-Hill (1968).

5.4 变分法

1 能量最低原理

设体系的 Hamilton 算符为 \hat{H} , 它的本征函数为 ψ_i , 即

$$\hat{H} \psi_i = E_i \psi_i \quad (5.27)$$

$\{\psi_i\} \equiv \psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots, \psi_i, \psi_{i+1}, \dots$ 组成一个正交归一完全集, 其能量依次增加, 即

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_i \leq E_{i+1} \leq \dots \quad (5.28)$$

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (5.29)$$

又设 ϕ 为满足这一体系的边界条件 (boundary condition) 的任何“品优函数”, 则

$$w = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_0 \quad (5.30)$$

上式称为**能量最低原理**: 用任何满足边界条件的近似状态函数 ϕ 计算的能量的平均值 w 一定大于或等于真正的基态本征状态 ψ_0 的本征值 E_0 .

证明: 令
$$\phi = \sum_i c_i \psi_i \quad (5.31)$$

能量的平均值

$$\bar{E} = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \quad (\langle \phi | \phi \rangle = \int \phi^* \phi d\tau = 1) \quad (5.32)$$

$$\begin{aligned}
\Delta &= \bar{E} - E_0 = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle - E_0 = \langle \phi | \hat{H} - E_0 | \phi \rangle \\
&= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle \psi_i | \hat{H} - E_0 | \psi_j \rangle \\
&= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle \psi_i | E_j - E_0 | \psi_j \rangle \\
&= \sum_i \sum_j c_i^* c_j (E_j - E_0) \langle \psi_i | \psi_j \rangle \\
&= \sum_i \sum_j c_i^* c_j (E_j - E_0) \delta_{ij} \\
&= \sum_i c_i^* c_i (E_i - E_0) \geq 0
\end{aligned} \tag{5.33}$$

即

$$w = \bar{E} = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_0$$

2 变分法 (Variational method)

设

$$\phi = \phi(\lambda_1, \lambda_2, \dots; x_1, x_2, \dots)$$

$$W = W(\lambda_1, \lambda_2, \dots)$$

求 w 对 $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ 的偏导数, 并使之等于 0, 即

$$\frac{\partial W}{\partial \lambda_1} = \frac{\partial W}{\partial \lambda_2} = \dots = 0 \tag{5.34}$$

则可求得当 W 取最低值 W_0 时, $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ 的数值。

W_0 的值与对应的 ϕ_0 可作为体系基态能量与波函数的近似值, ϕ 通常

称为试探变分函数 (trial variation function) .

3 氦原子和类氦离子的变分处理

氦原子或类氦离子的 Hamilton 为

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \\ &= \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1}\right) + \left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2}\right) + \frac{1}{r_{12}} \\ &= \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{r_{12}}\end{aligned}\quad (5.35)$$

令试探变分函数为归一化的类氢离子波函数的乘积

$$\phi = \psi_1 \psi_2 = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} \exp(-Zr_1) \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} \exp(-Zr_2) \quad (5.36)$$

上式 ψ_1 和 ψ_2 为类氢离子的基态的精确波函数，即

$$\begin{aligned}\hat{H}_1 \psi_1 &= \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1}\right)\psi_1 = E_1 \psi_1, \quad E_1 = -\frac{Z^2}{2} \\ \hat{H}_2 \psi_2 &= \left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2}\right)\psi_2 = E_2 \psi_2, \quad E_2 = -\frac{Z^2}{2}\end{aligned}\quad (5.37)$$

由变分原理

$$\begin{aligned}w &= \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \\ &= \int \phi^* \hat{H}_1 \phi d\tau + \int \phi^* \hat{H}_2 \phi d\tau + \int \phi^* \frac{1}{r_{12}} \phi d\tau \\ &= E_1 + E_2 + \int \phi^* \frac{1}{r_{12}} \phi d\tau\end{aligned}\quad (5.38)$$

上式第三项积分可得

$$\int \phi^* \frac{1}{r_{12}} \phi d\tau = \frac{5}{8} Z \quad (5.39)$$

于是

$$w = -\frac{Z^2}{2} - \frac{Z^2}{2} + \frac{5}{8} Z \quad (5.40)$$

对于氦原子, $Z=2$, 所以

$$\begin{aligned} w &= -\frac{Z^2}{2} - \frac{Z^2}{2} + \frac{5}{8} Z = -4 + \frac{5}{4} = -2.75 a.u \\ &= -2.75 \times 27.2 eV = -74.8 eV \end{aligned}$$

实验值

$$E_0 = -(I_1 + I_2) = -(24.581 + 54.405) = -78.986 eV$$

上述例中 ϕ 不包含参数, 结果误差较大。

变分处理

把(5.36)式变分函数 ϕ 中的 Z 改变为可调节的参数, 于是

$$\begin{aligned} \phi &= \psi_1 \psi_2 = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} \exp(-Zr_1) \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} \exp(-Zr_2) \\ &= \frac{\lambda^3}{\pi} \exp[-\lambda(r_1 + r_2)] \end{aligned} \quad (5.41)$$

代入(5.38)有

$$\begin{aligned} \int \phi^* \hat{H}_1 \phi d\tau &= \int \phi^* \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \right) \phi d\tau = \frac{1}{2} \lambda^2 - Z\lambda \\ \int \phi^* \hat{H}_2 \phi d\tau &= \int \phi^* \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} \right) \phi d\tau = \frac{1}{2} \lambda^2 - Z\lambda \end{aligned} \quad (5.42)$$

$$\int \phi^* \frac{1}{r_{12}} \phi d\tau = \frac{5}{8} \lambda \quad (5.43)$$

$$W = \lambda^2 - 2Z\lambda + \frac{5}{8} \lambda \quad (5.44)$$

为使 W 最低，令

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial \lambda} &= 2\lambda - 2Z + \frac{5}{8} \\ \therefore \lambda &= Z - \frac{5}{16} \end{aligned} \quad (5.45)$$

代入(5.44)式，得

$$W = -Z^2 + \frac{5}{8}Z - \left(\frac{5}{16}\right)^2 \quad (5.46)$$

对于氦原子

$$\begin{aligned} W &= -2.75 - 0.0977 = -2.848 \text{ hartree} \\ &= -77.5 \text{ eV} \end{aligned}$$

与实验值(-78.986eV)的相对误差为 1.88%.

如果令变分函数包含两个参数，

$$\phi = N \exp[-\lambda(r_1 + r_2)](1 + cr_{12}) \quad (5.47)$$

可求得 $W = -78.65 \text{ eV}$. 若令

$$\phi = N \exp[-\lambda(r_1 + r_2)](14\text{项多项式})$$

则 $W = -78.984 \text{ eV}$, 与实验值仅差 0.002 eV. 通常, 增加变分参数的数目, 可以提高变分计算的精度。

4. 线性变分法

如 ϕ 采用若干独立函数 ϕ_i 的线性组合

$$\phi = \sum_i c_i \phi_i \quad (5.48)$$

式中 c_i 为待定的实参数。这样的变分法叫做线性变分法(Linear variation method)。由(5.30)式，得

$$\begin{aligned} W &= \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{\int \sum_i \sum_j c_i \phi_i^* \hat{H} c_j \phi_j d\tau}{\int \sum_i \sum_j c_i c_j \phi_i^* \phi_j d\tau} \\ &= \frac{\sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij}} \end{aligned} \quad (5.49)$$

上式中

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau = \langle i | j \rangle = S_{ji} \quad (5.50)$$

$$H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau = \langle i | \hat{H} | j \rangle = H_{ji} \quad (5.51)$$

由(5.49)式，得

$$W \sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij} = \sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij}$$

对 c_k 求上式的偏导数

$$\begin{aligned} &\frac{\partial W}{\partial c_k} \sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij} + W \frac{\partial}{\partial c_k} \sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij} \\ &= \frac{\partial}{\partial c_k} \sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij} \quad (k = 1, 2, \dots, n) \end{aligned} \quad (5.53)$$

要使 W 最小，必须使

$$\frac{\partial W}{\partial c_k} = 0 \quad (k = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (5.54)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial c_k} \sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij} \\ &= \frac{\partial}{\partial c_k} \left[\sum_{i \neq k} \sum_{j \neq k} c_i c_j S_{ij} + c_k \sum_j c_j S_{kj} + c_k \sum_i c_i S_{ik} \right] \\ &= \sum_j c_j S_{kj} + \sum_i c_i S_{ik} \\ &= 2 \sum_j c_j S_{kj} \end{aligned} \quad (5.55)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial c_k} \sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij} \\ &= \frac{\partial}{\partial c_k} \left[\sum_{i \neq k} \sum_{j \neq k} c_i c_j H_{ij} + c_k \sum_j c_j H_{kj} + c_k \sum_i c_i H_{ik} \right] \\ &= \sum_j c_j H_{kj} + \sum_i c_i H_{ik} \\ &= 2 \sum_j c_j H_{kj} \end{aligned} \quad (5.56)$$

将 (5.54) - (5.56) 代入 (5.53) 式，得

$$W \sum_j c_j S_{kj} = \sum_j c_j H_{kj}$$

或

$$\sum_j (H_{kj} - WS_{kj}) c_j = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (5.57)$$

即，有线性方程组

$$\begin{aligned}
(H_{11} - WS_{11})C_1 + (H_{12} - WS_{12})C_2 + \cdots + (H_{1n} - WS_{1n})C_n &= 0 \\
(H_{21} - WS_{21})C_1 + (H_{22} - WS_{22})C_2 + \cdots + (H_{2n} - WS_{2n})C_n &= 0 \\
&\dots \\
(H_{n1} - WS_{n1})C_1 + (H_{n2} - WS_{n2})C_2 + \cdots + (H_{nn} - WS_{nn})C_n &= 0
\end{aligned}$$

改写成矩阵形式，得

$$\begin{pmatrix} H_{11} - WS_{11} & H_{12} - WS_{12} & \cdots & H_{1n} - WS_{1n} \\ H_{21} - WS_{21} & H_{22} - WS_{22} & \cdots & H_{2n} - WS_{2n} \\ & & \cdots & \\ H_{n1} - WS_{n1} & H_{n2} - WS_{n2} & \cdots & H_{nn} - WS_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

这是含 n 个独立变量 c_1, c_2, \dots, c_n 奇次线性联立方程组。如果要使其有非零解，则本征行列式必须为零，即

$$|H_{kj} - WS_{kj}| = \begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W & \cdots & H_{1n} - S_{1n}W \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W & \cdots & H_{2n} - S_{2n}W \\ & & \cdots & \\ H_{n1} - S_{n1}W & H_{n2} - S_{n2}W & \cdots & H_{nn} - S_{nn}W \end{vmatrix} = 0 \quad (5.58)$$

— 久期方程(secular equation)

由于 H_{ik} 和 S_{ik} 是 Hermite 对称的，所以(5.58)的 n 个根都是实根。

$$\begin{aligned}
&E_0, \quad E_1, \quad \cdots \quad E_n \\
&\{c_i^0\} \{c_i^1\}, \quad \cdots \quad \{c_i^n\} \\
&\{\phi^0\} \{\phi^1\}, \quad \cdots \quad \{\phi^n\}
\end{aligned}$$

5.5 定态微扰理论(Perturbation theory)

1. 非简并能级的一级微扰理论

设未微扰体系(unperturbed system)

$$\hat{H}^0 \psi_k^0 = E_k^0 \psi_k^0 \quad (5.59)$$

$$\{\psi_k^0\} = \psi_0^0, \psi_1^0, \dots, \psi_i^0, \dots \quad (5.60)$$

$$\{E_k^0\} = E_0^0, E_1^0, \dots, E_i^0, \dots \quad (5.61)$$

这些解称为无微扰的波函数，它们组成正交归一的完全集。

微扰体系(perturbed system)

$$\hat{H} \psi_k = E_k \psi_k \quad (5.60)$$

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \quad (5.61)$$

微扰理论假定，微扰项很小，因此，微扰体系的波函数和能量接近未

微扰体系的波函数和能量，即可按 λ 展开，

$$\psi_k = \psi_k^0 + \lambda \psi_k' + \lambda^2 \psi_k'' + \dots \quad (5.62)$$

$$E_k = E_k^0 + \lambda E_k' + \lambda^2 E_k'' + \dots \quad (5.63)$$

将(5.61)-(5.63)代入(5.60)式，合并 λ 相同的系数后，得

$$\begin{aligned}
& (\hat{H}^0 \psi_k^0 - E_k^0 \psi_k^0) + (\hat{H}^0 \psi_k' + \hat{H}' \psi_k^0 - E_k^0 \psi_k' - E_k' \psi_k^0) \lambda \\
& + (\hat{H}^0 \psi_k'' + \hat{H}' \psi_k' + \hat{H}'' \psi_k^0 - E_k^0 \psi_k'' - E_k' \psi_k' - E_k'' \psi_k^0) \lambda^2 \\
& + \dots = 0
\end{aligned} \quad (5.64)$$

对任意的 λ 值都等于零，各个 λ 幂的系数就必须等于零，所以

$$(\hat{H}^0 - E_k^0) \psi_k^0 = 0 \quad (5.65)$$

$$(\hat{H}^0 - E_k^0) \psi_k' + (\hat{H}' - E_k') \psi_k^0 = 0 \quad (5.66)$$

$$(\hat{H}^0 - E_k^0) \psi_k'' + (\hat{H}' - E_k') \psi_k' + (\hat{H}'' - E_k'') \psi_k^0 = 0 \quad (5.67)$$

令

$$\psi_k' = \sum_l a_l \psi_l^0 \quad (5.68)$$

$$\text{式中 } a_l = \langle \psi_l^0 | \psi_k' \rangle = \int \psi_l^0 \psi_k' d\tau \quad (5.69)$$

$$\text{则 } \hat{H}^0 \psi_k' = \sum_l a_l \hat{H}^0 \psi_l^0 = \sum_l a_l E_l^0 \psi_l^0 \quad (5.70)$$

把(5.68), (5.70)代入(5.66)式，得

$$\sum_l a_l (E_l^0 - E_k^0) \psi_l^0 = (E_k' - \hat{H}') \psi_k^0 \quad (5.71)$$

上式左乘 $\langle \psi_k^0 |$ ，有

$$\sum_l a_l (E_l^0 - E_k^0) \langle \psi_k^0 | \psi_l^0 \rangle = \langle \psi_k^0 | (E_k' - \hat{H}') | \psi_k^0 \rangle$$

即

$$\sum_l a_l (E_l^0 - E_k^0) \delta_{kl} = E_k' - \langle \psi_k^0 | \hat{H}' | \psi_k^0 \rangle$$

$$0 = E'_k - \langle \psi_k^0 | \hat{H}' | \psi_k^0 \rangle$$

所以

$$E'_k = \langle \psi_k^0 | \hat{H}' | \psi_k^0 \rangle = \int \psi_k^{0*} \hat{H}' \psi_k^0 d\tau \quad (5.72)$$

波函数的一级校正

(5.72)式左乘 $\langle \psi_j^0 |$ ($j \neq k$), 有

$$\sum_l a_l (E_l^0 - E_k^0) \langle \psi_j^0 | \psi_l^0 \rangle = \langle \psi_j^0 | (E'_k - \hat{H}') | \psi_k^0 \rangle$$

$$\sum_l a_l (E_l^0 - E_k^0) \delta_{jl} = E'_k \langle \psi_j^0 | \psi_k^0 \rangle - \langle \psi_j^0 | \hat{H}' | \psi_k^0 \rangle$$

$$a_j (E_j^0 - E_k^0) = - \langle \psi_j^0 | \hat{H}' | \psi_k^0 \rangle = H'_{jk}$$

所以

$$a_j = - \frac{H'_{jk}}{E_j^0 - E_k^0} \quad (j \neq k) \quad (5.73)$$

由归一化条件可确定 $a_k = 0$.

由微扰法获得的一级近似解为

$$E_k = E_k^0 + H'_{kk} \quad (5.74)$$

$$\psi_k = \psi_k^0 + \psi_k' = \psi_k^0 - \sum_{j \neq k} \frac{H'_{jk}}{E_j^0 - E_k^0} \psi_j^0 \quad (5.75)$$

2. 基态氦原子或类氢离子

氦原子或类氢离子的 Hamilton 为

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \\
&= \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1}\right) + \left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2}\right) + \frac{1}{r_{12}} \\
&= \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 + \frac{1}{r_{12}} = \hat{H}^0 + \hat{H}'
\end{aligned} \tag{5.76}$$

无微扰体系

$$\hat{H}^0 \psi^0 = (\hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0) \psi^0 = E^0 \psi^0 \tag{5.77}$$

$$\psi^0 = \psi_1^0 \psi_2^0 \tag{5.78}$$

$$\hat{H}^0 \psi^0 = (\hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0) \psi_1^0 \psi_2^0 = (E_1^0 + E_2^0) \psi^0 = E^0 \psi^0$$

$$E_1^0 = E_2^0 = -\frac{1}{2}Z^2$$

一级微扰能

$$E' = H' = \langle \psi^0 | \frac{1}{r_{12}} | \psi^0 \rangle = \frac{5}{8}Z$$

所以

$$E = E^0 + E' = -Z^2 + \frac{5}{8}Z$$

3. 简并能级的一级微扰理论

微扰体系的波动方程为

$$\hat{H} \psi = (\hat{H}^0 + \hat{H}') \psi = E \psi \tag{5.79}$$

无微扰体系的波动方程为

$$\begin{aligned} \hat{H}^0 \psi^0 &= E^0 \psi^0 \\ E^0 &= E_1^0 = E_2^0 = \dots = E_m^0 \\ &\psi_1^0, \psi_2^0, \dots, \psi_m^0 \\ \psi^0 &= \sum_j^m c_j \psi_j^0 \end{aligned} \tag{5.80}$$

令

$$\psi = \sum_j^m c_j \psi_j^0 + \lambda \psi' + \lambda^2 \psi'' + \dots \tag{5.81}$$

$$E = E^0 + \lambda E' + \lambda^2 E'' + \dots \tag{5.82}$$

通过类似的处理可得

$$\sum_{k=1}^m H'_{jk} c_k - E' c_j = 0 \quad (j=1, 2, \dots, m) \tag{5.83}$$

写成矩阵形式

$$\begin{pmatrix} H'_{11} & H'_{12} & \dots & H'_{1m} \\ H'_{21} & H'_{22} & \dots & H'_{2m} \\ & & \dots & \\ H'_{m1} & H'_{m2} & \dots & H'_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_m \end{pmatrix} = E' \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_m \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} H'_{11} - E' & H'_{12} & \dots & H'_{1m} \\ H'_{21} & H'_{22} - E' & \dots & H'_{2m} \\ & & \dots & \\ H'_{m1} & H'_{m2} & \dots & H'_{mm} - E' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_m \end{pmatrix} = 0 \tag{5.84}$$

非零解必须满足下列久期方程

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E' & H'_{12} & \cdots & H'_{1m} \\ H'_{21} & H'_{22} - E' & \cdots & H'_{2m} \\ & & \cdots & \\ H'_{m1} & H'_{m2} & \cdots & H'_{mm} - E' \end{vmatrix} = 0 \quad (5.85)$$

解(5.85)式，可得 E' 的 m 个根

$$E' = E'_1, E'_2, \dots, E'_m \quad (5.86)$$

则

$$E_j = E^0 + E'_j$$

由此可见，原来简并的能级 E_j^0 ，经微扰修正后就不再简并了。

4. 氢原子的一级 Stark 效应

氢原子的能级是 n^2 简并的，例如 $n=2$ ，无外场时，其简并度为 4。

假设加上一个均匀的外电场 ε ，则附加势能为

$$\hat{H}' = e\varepsilon r \cos \theta \quad (5.87)$$

加了电场以后，氢原子的 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad (5.88)$$

对于 $n=2$ 的状态，

$$E^0 = -R \frac{Z^2}{n^2} = -13.6 \times \frac{1}{4} = -3.4 eV$$

属于此本征值的本征函数为

$$\psi_1 = \psi_{2s} = \psi_{200}, \quad \psi_2 = \psi_{2pz} = \psi_{210} \quad (5.89)$$

$$\psi_3 = \psi_{2px} = \psi_{211}, \quad \psi_4 = \psi_{2py} = \psi_{21-1}$$

微扰矩阵元计算不难发现：除 $H'_{12}=H'_{21} = -3e\epsilon a_0$ 不为零外，其它均为零。

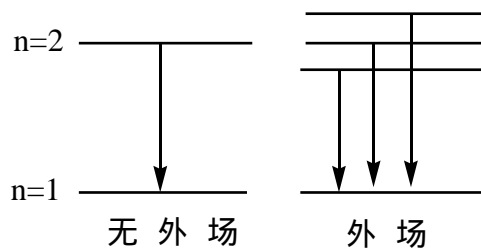
久期方程

$$\begin{vmatrix} -E' & -3e\epsilon a_0 & 0 & 0 \\ -3e\epsilon a_0 & -E' & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E' & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E' \end{vmatrix} = 0 \quad (5.90)$$

解此方程，可得 E'

$$\begin{aligned} E'_1 &= 3e\epsilon a_0 \\ E'_2 &= -3e\epsilon a_0 \\ E'_3 &= E'_4 = 0 \end{aligned} \quad (5.91)$$

因此，考虑到一级修正，四重简并的能级($n=2$)，分裂为三个能级。



5.6 原子轨道的自洽场方法

1. 全同粒子的交换对称性

多电子原子的 Schroedinger 方程

$$\hat{H}\Psi = E\Psi(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) \quad (5.92)$$

由于电子的全同性（不可区分），任意两个电子的交换不会造成任何可观测结果，即不会导致全同粒子物理量的变化。所以，Hamilton 算符对粒子的交换不变。

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ij}\hat{H}\Psi &= E\hat{P}_{ij}\Psi(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) \\ \hat{H}\hat{P}_{ij}\Psi &= E\Psi(q_1, q_2, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_n) \end{aligned} \quad (5.93)$$

上式表明

$$\hat{P}_{ij}\Psi = \lambda\Psi(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) \quad (5.94)$$

及

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ij}^2\Psi &= \lambda^2\Psi(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) \\ &= \Psi(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) \end{aligned} \quad (5.95)$$

所以

$$\lambda^2 = 1, \quad \lambda = \pm 1$$

因此

$$\hat{P}_{ij}\Psi = \Psi(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) \quad (5.96)$$

$$\hat{P}_{ij}\Psi = -\Psi(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) \quad (5.97)$$

这样的波函数分别称为对称波函数(5.96)与反对称波函数(5.97).

实验证明，在自然界中，具有半奇整数自旋的粒子(电子、质子)只能处于反对称态，这类粒子称为费米子(Fermions)。具有整数自旋的粒子(光子)只能处于对称态，这类粒子称为玻色子(Bosons)。

Pauli 原理：多电子体系的总状态波函数一定是反对称的。

2. Slater 行列式

对于 N 电子体系

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \cdots & \psi_1(q_N) \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) & \cdots & \psi_2(q_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_N(q_1) & \psi_N(q_2) & \cdots & \psi_N(q_N) \end{vmatrix} \quad (5.98)$$

或

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = |\psi_1(1)\psi_2(2)\cdots\psi_N(N)|$$

这一行列式波函数满足波函数反对称要求。

3. Hartree-Fock 方程

采用 Slater 行列式波函数，体系的能量为

$$E = \int \Psi^*(1, 2, \dots, N) \hat{H} \Psi(1, 2, \dots, N) d\tau \quad (5.99)$$

经过数学处理，得到

$$E = \sum_{i=1}^N H_{ii} + \sum_{j>i}^N \sum_{i=1}^N (J_{ij} - K'_{ij}) \quad (5.100)$$

式中

$$H_{ii} = \langle \psi_i(1) | \hat{H}(1) | \psi_i(1) \rangle = \int \psi_i^*(1) \hat{H}(1) \psi_i(1) d\tau_1 \quad (5.101)$$

$$\begin{aligned}
J_{ij} &= \langle \psi_i(1)\psi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i(1)\psi_j(2) \rangle \\
&= \int \psi_i^*(1)\psi_i(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(2)\psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (5.102)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K'_{ij} &= \langle \psi_i(1)\psi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i(2)\psi_j(1) \rangle \\
&= \int \psi_i^*(1)\psi_i(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(2)\psi_j(1) d\tau_1 d\tau_2 \quad (5.103)
\end{aligned}$$

J_{ij} 称为 Coulomb 积分； K'_{ij} 称为交换积分，只有当电子 1, 2 自旋相同时， K'_{ij} 不为零。

按照变分法的基本原理和单电子轨道的正交归一化条件，通过数学处理，得 Hartree-Fock 方程

$$[\hat{H}_i + \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j)] \psi_i^{SCF}(1) = \varepsilon_i^{SCF} \psi_i^{SCF}(1) \quad (5.104)$$

式中

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}$$

$$\hat{J}_j = \int \frac{\psi_j^*(2)\psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2$$

$$\hat{K}_j \psi_i(1) = \int \frac{\psi_j^*(2)\psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \psi_j(1)$$

(5.104)式改写为

$$\hat{F}_i \psi_i^{SCF}(1) = \varepsilon_i^{SCF} \psi_i^{SCF}(1) \quad (5.105)$$

$$\hat{F}_i = H_i + \sum_j (J_j - K_j)$$

求解上面的 HF 方程，需要采用自洽场方法。体系的总能量

$$E_{\text{总}} = \sum_i^N \mathcal{E}_i^{\text{SCF}} - \sum_{j>i} \sum_i^N (J_{ij} - K'_{ij}) \quad (5.106)$$

5.7 Koopmans 定理

N 电子 Slater 行列式给出的能量表达式为 (cf 5.100)

$$\begin{aligned} E(N) &= \sum_{i=1}^N H_{ii} + \sum_{j>i} \sum_{i=1}^N (J_{ij} - K'_{ij}) \\ &= \sum_{i=1}^N f_i + \sum_{j>i} \sum_{i=1}^N (J_{ij} - K'_{ij}) \end{aligned} \quad (5.107)$$

移走第 k 个电子后，N-1 电子体系的 Slater 行列式为

$$\Psi_k = |\psi_1(1)\psi_2(2)\cdots\psi_{k-1}\psi_{k+1}\cdots\psi_N(N)|$$

N-1 电子体系 Hamilton 量的期望值为

$$E(N) = \sum_{i \neq k}^N f_i + \sum_{j>i, i, j \neq k}^N (J_{ij} - K'_{ij}) \quad (5.108)$$

第 k 个电子的电离势由能量差确定

$$\begin{aligned} -I_k &= E(N) - E(N-1) \\ &= f_k + \sum_j (J_{kj} - K_{kj}) \end{aligned} \quad (5.109)$$

在(5.105)中取 $i=k$ ，用 ψ_k^* 乘两边并积分，有

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_k^{\text{SCF}} &= \langle \psi_k^{\text{SCF}} | \hat{F}_k | \psi_k^{\text{SCF}} \rangle \\ &= f_k + \sum_j (J_{jk} - K_{jk}) \end{aligned} \quad (5.110)$$

比较(5.109)、(5.110)两式有

$$\mathcal{E}_k^{\text{SCF}} = -I_k \quad (5.111)$$

----- Koopmans Theorem.

5.8 多电子原子的角动量 (Angular Momentum in Many-Electron Atoms)

总的轨道角动量

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^n \vec{M}_i \quad (5.107)$$

$$M^2 = L(L+1)\hbar^2 \quad (5.108)$$

$$M_L = -L, -L+1, \dots, L-1, L$$

$$M_L = \sum_i m_l \quad (5.109)$$

总的轨道角动量算符可与 Hamilton 算符对易，存在共同的本征函数，所以，相关的状态可用总的轨道角动量标记。

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Letter	S	P	D	F	G	H	I	K	L

总的自旋角动量

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^n \vec{S}_i \quad (5.110)$$

$$S^2 = S(S+1)\hbar^2 \quad (5.111)$$

$$M_S = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S$$

$$M_S = \sum_i m_s \quad (5.112)$$

总的电子角动量

$$\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{M}} + \vec{\mathbf{S}} \quad (5.113)$$

$$\mathbf{J}^2 = J(J + 1)\hbar^2 \quad (5.114)$$

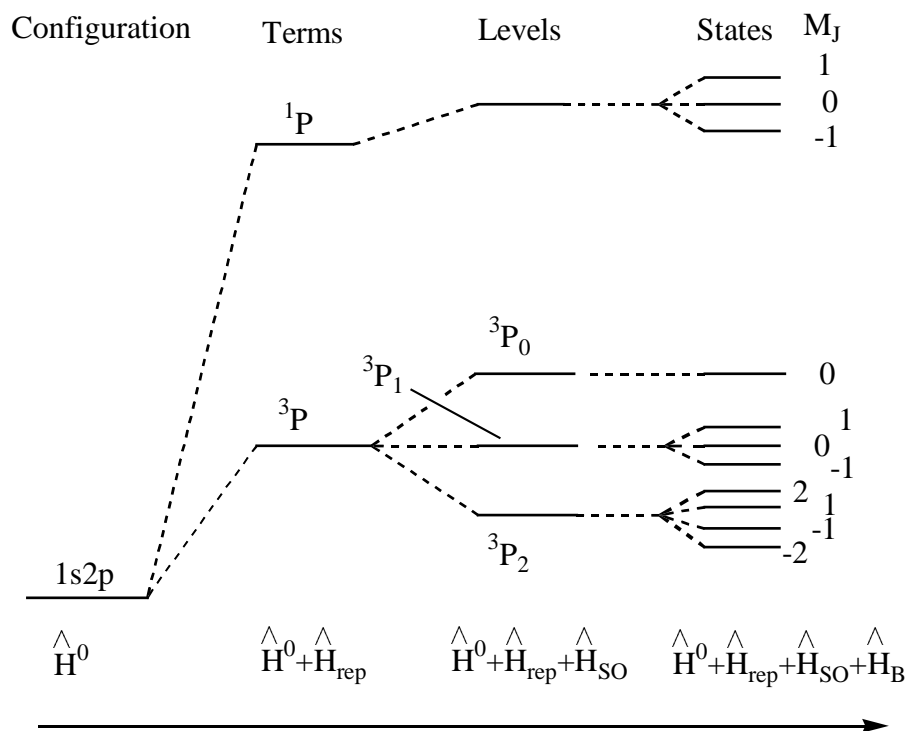
$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (5.115)$$

光谱项与光谱支项:

$${}^{2S+1}L, \quad {}^{2S+1}L_J$$

Configuration	Terms
$s^2; p^6; d^{10}$,	1S
$p; p^5$	2P
$p^2; p^4$	${}^3P, {}^1D, {}^1S$
p^3	${}^4S, {}^2D, {}^2P$
${}^2P: {}^2P_{3/2}, {}^2P_{1/2}$	

Hamilton 中不同项的效应



Fine structure / Zeeman effect