

微扰修正--交换相互作用

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \left(\frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2}\right) \quad H' = \frac{1}{r_{12}}$$

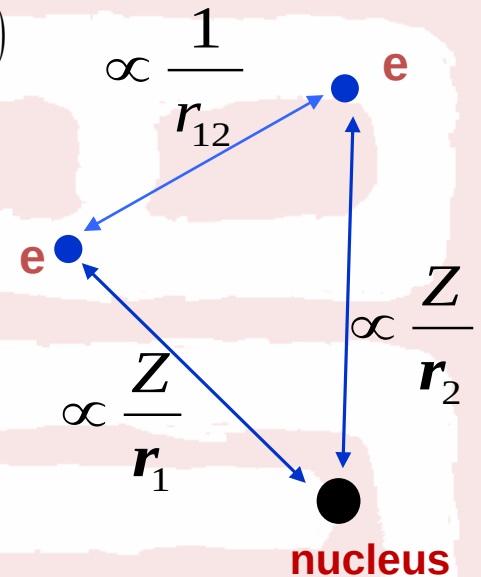
基态 ($1s^2$)

零级近似的波函数

$$\psi_0^{(0)}(r_1, r_2) = \psi_{1s}(r_1)\psi_{1s}(r_2) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(r_1+r_2)}$$

零级近似的能量

$$E_0^{(0)} = -Z^2 (a.u.)$$





一阶修正

$$E_0^{(1)} = \left\langle \psi_0^{(0)} \left| H' \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle = \int \left| \psi_{1s}(r_1) \right|^2 \frac{1}{r_{12}} \left| \psi_{1s}(r_2) \right|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

在国际单位制下，

$$E_0^{(1)} = \int \left| \psi_{1s}(r_1) \right|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \left| \psi_{1s}(r_2) \right|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

令

$$\rho(r_1) = -e \left| \psi_{1s}(r_1) \right|^2 \quad \rho(r_2) = -e \left| \psi_{1s}(r_2) \right|^2$$

则

$$E_0^{(1)} = \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

两个电子电荷分布之间的库仑相互作用

§ 2.2 多电子原子 He原子与类He离子-微扰法



将零级基态波函数代入，可以算得：

$$E_0^{(1)} = \frac{5}{8}Z (a.u.) > 0$$

考虑一阶修正后的基态能量：

$$E_0 \approx E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = -Z^2 + \frac{5}{8}Z \quad (a.u.)$$

课后任务2.1：了解怎样计算。

作业2.6：用一阶微扰的结果计算类He铀离子的基态能。

	未受扰动	一阶微扰	简单变分 ($Z_{\text{eff}}=Z-5/16$)	“精确”
H ⁻	-1	-0.375	-0.475	-0.528
He	-4	-2.750	-2.848	-2.904
Li ⁺	-9	-7.125	-7.222	-7.280
Be ²⁺	-16	-13.50	-13.60	-13.66
B ³⁺	-25	-21.88	-21.97	-22.03
C ⁴⁺	-36	-32.25	-32.35	-32.41

单电子激发态 ($1s nl$)

零级近似的波函数

$$\psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1) \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \right]$$

零级近似的能量

$$n \geq 2$$

$$E_{1,n}^{(0)} = -\frac{Z^2}{2} \left(1 + \frac{1}{n^2} \right) a.u. \quad n \geq 2$$

单电子激发态 ($1s nl$)

一阶修正

$$E_{\pm}^{(1)} = \left\langle \psi_{\pm}^{(0)} \left| H' \right| \psi_{\pm}^{(0)} \right\rangle$$

得

$$E_{+}^{(1)} = J + K \quad E_{-}^{(1)} = J - K$$

其中

$$J = \int \left| \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \right|^2 \frac{1}{r_{12}} \left| \psi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \right|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$K = \int \psi_{100}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$n \geq 2$$

$$\text{令 } \rho(r_1) = -e \left| \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \right|^2 \quad \rho(r_2) = -e \left| \psi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \right|^2$$

$$\text{则 } J = \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (\text{国际单位制})$$

J 的物理意义很明显，表示两个电子电荷分布之间的库仑相互作用，称为库仑积分（或直接积分）。

K 是两个交换粒子的状态之间关于的 $1/r_{12}$ 矩阵元，称为交换积分。

将零级波函数代入，可以算得：

$$J_{nl} = \int_0^\infty dr_2 r_2^2 R_{nl}^2(r_2) \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \frac{1}{r_>}$$

$$K_{nl} = \frac{1}{2l+1} \int_0^\infty dr_2 r_2^2 R_{10}(r_2) R_{nl}(r_2) \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_{10}(r_1) R_{nl}(r_1) \frac{(r_<)^l}{(r_>)^{l+1}}$$

$r_>$ 和 $r_<$ 分别是 r_1 和 r_2 中的大的和小的。

考虑一阶修正后的能量：

$$E_{nl,\pm} \approx E_{1,n}^{(0)} + E_{nl,\pm}^{(1)} = -\frac{1}{2} Z^2 \left(1 + \frac{1}{n^2} \right) + J_{nl} \pm K_{nl}$$

§ 2.2 多电子原子 He原子与类He离子-微扰法

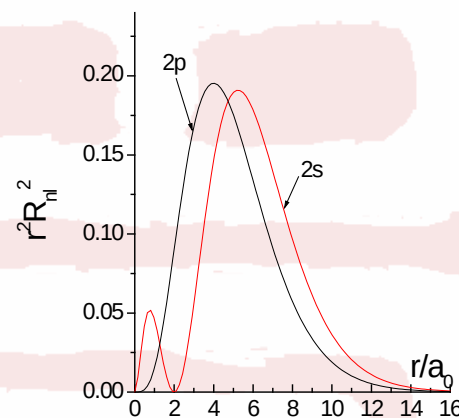
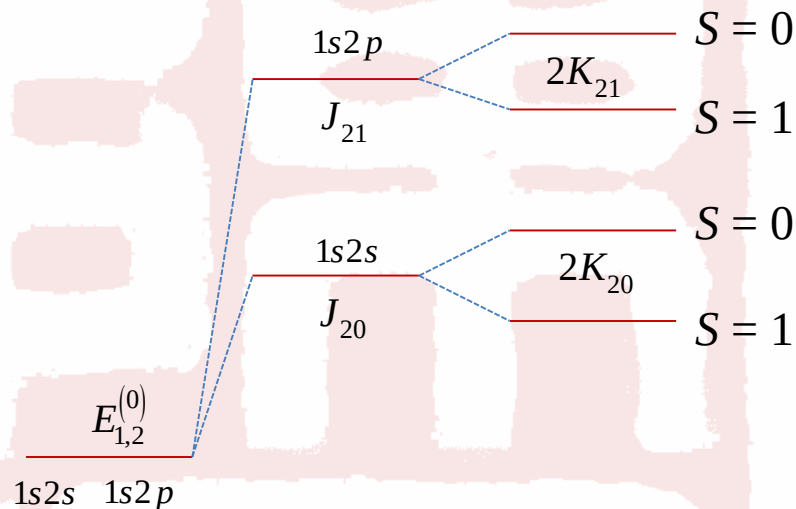


很明显 $J_{nl} > 0$, $K_{nl} > 0$,

不同 nl 电子的轨道形状不同, 它与 $1s$ 电子的库仑积分不相同, 导致 l 简并撤除。

空间波函数交换对称 ($S = 0$ 的单重态)和交换反对称($S = 1$ 的三重态)的交换积分不相同, 导致交换简并撤除。

这种交换相互作用, 显然与电子的自旋有关。



§ 2.2 多电子原子 He原子与类He离子



总自旋角动量 $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$

可得 $\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = \frac{1}{2} \mathbf{S}^2 - \frac{3}{4}$ (原子单位)

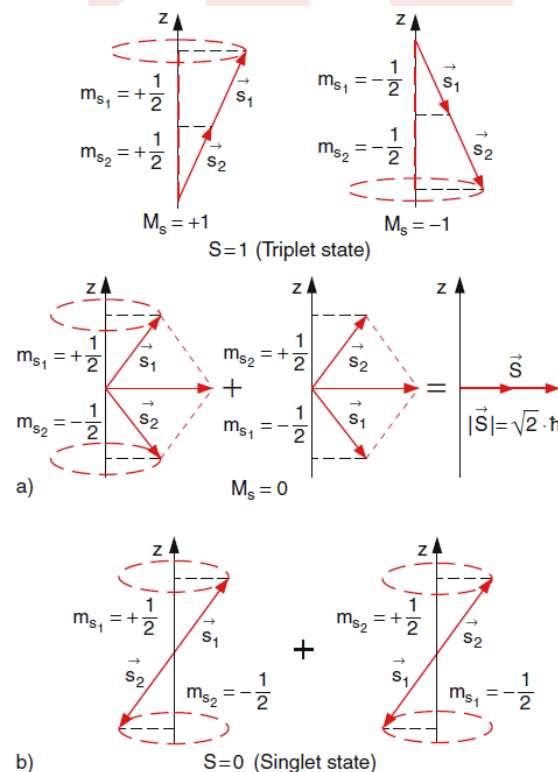
$S = 0$ 的单重态: $\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = -\frac{3}{4}$ (空间波函数交换对称)

$S = 1$ 的三重态: $\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = +\frac{1}{4}$ (空间波函数交换反对称)

一阶能量修正可以写作

$$E_{nl,\pm}^{(1)} = J_{nl} - \frac{1}{2} (1 + 4\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2) K_{nl}$$

能量的一阶修正取决于两个电子自旋取向。



§ 2.2 多电子原子 He原子与类He离子



总轨道角动量 $\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2$

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

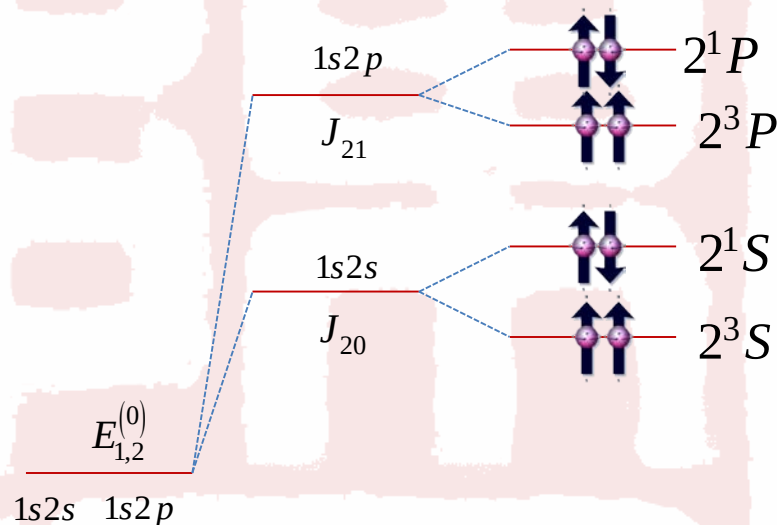
$$M_L = -L, -(L-1), \dots, +L$$

基态 ($1s^2$) $L=0$

单电子激发态 ($1snl$)

$$L=l, \quad M_L=m, \quad M_L = -l, -(l-1), \dots, +l$$

库仑积分与两个电子轨道的相对取向有关。在类He单电子激发情形， $1s$ 电子($l=0$)分布各向同性，无所谓相对取向。



$$n^{2S+1}L$$

$2S+1$ 表示多重数。

$$L = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$S, P, D, F, \dots$$

§ 2.2 多电子原子 He原子与类He离子



对于He原子($Z=2$)用变分法计算得到:

$$E_{2^1P} = -2.123a.u. (= -57.77eV)$$

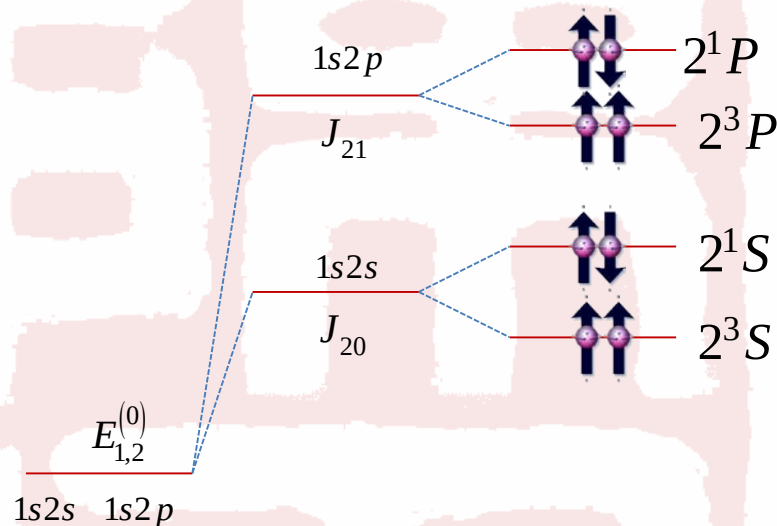
$$E_{2^3P} = -2.131a.u. (= -57.99eV)$$

$$E_{2^1S} = -2.143a.u. (= -58.31eV)$$

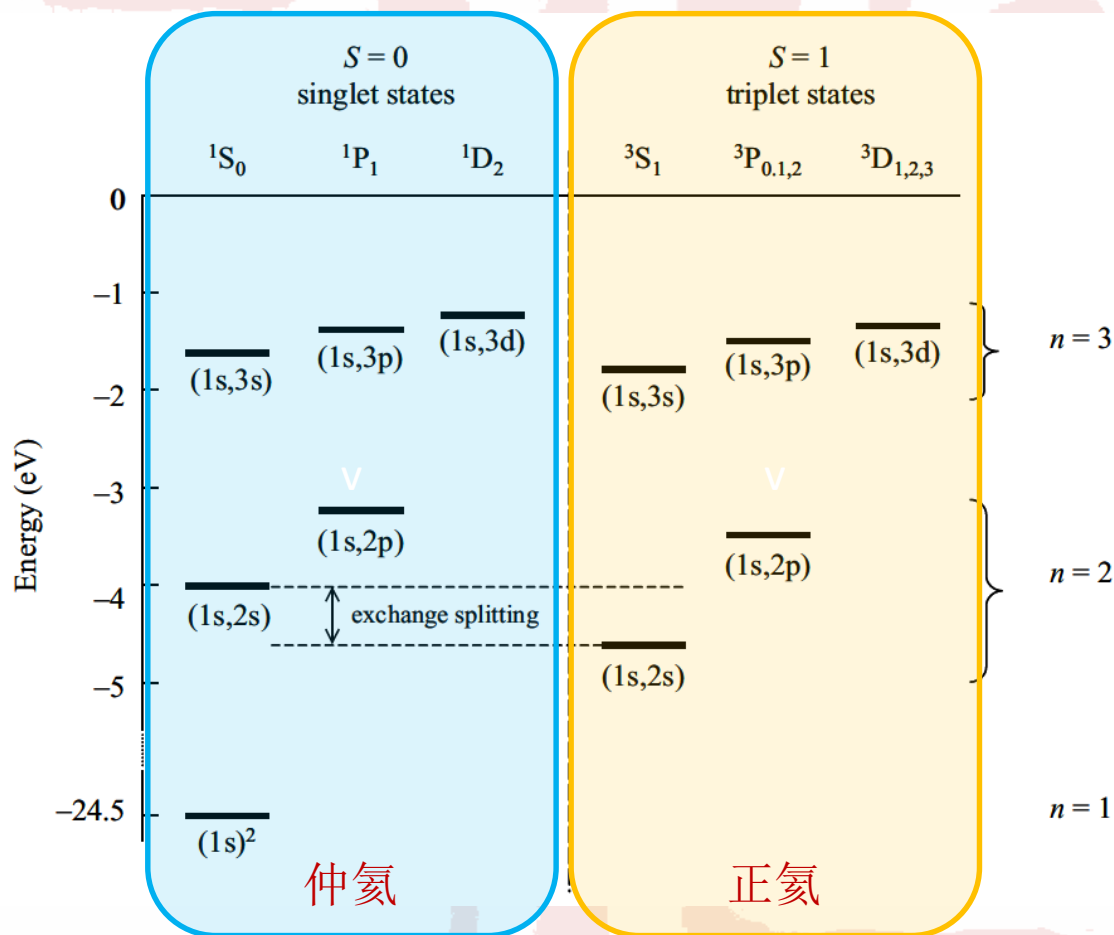
$$E_{2^3S} = -2.167a.u. (\approx -58.97eV)$$

零阶近似的能量

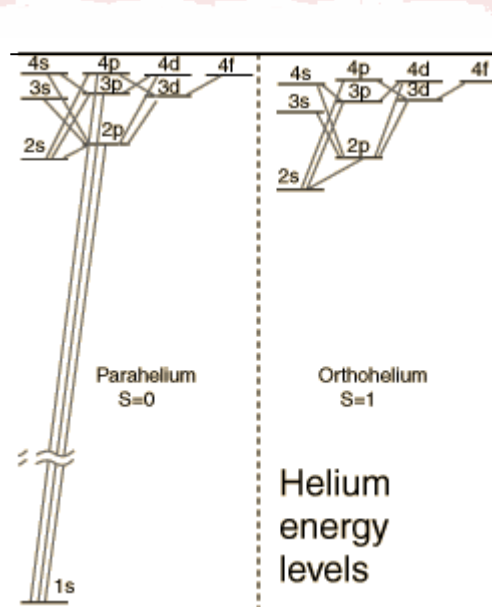
$$E_{1,2}^{(0)} = -2.5a.u.$$



§ 2.2 多电子原子 He原子与类He离子



§ 2.2 多电子原子 He原子与类He离子



He⁺(n=1) + e⁻

精细结构

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' + \hat{H}_T + \hat{H}_V + \hat{H}_{ls} + \hat{H}'_{ls} + \hat{H}_{ss}$$

后三项是与电子自旋有关的磁作用。

$\hat{H}_{ls}$ 是每一个电子自身的自旋轨道相互作用项

$$\hat{H}_{ls} = \frac{\alpha^2 Z}{2r_1^3} \mathbf{l}_1 \cdot \mathbf{s}_1 + \frac{\alpha^2 Z}{2r_2^3} \mathbf{l}_2 \cdot \mathbf{s}_2$$

$\hat{H}'_{ls}$ 是两个电子之间的自旋轨道相互作用项

$$H'_{ls} = \frac{\alpha^2}{2r_{12}^3} [(\mathbf{r}_{12} \times \mathbf{p}_1) - 2(\mathbf{r}_{12} \times \mathbf{p}_2)] \cdot \mathbf{s}_1 + \frac{\alpha^2}{2r_{12}^3} [(\mathbf{r}_{21} \times \mathbf{p}_2) - 2(\mathbf{r}_{21} \times \mathbf{p}_1)] \cdot \mathbf{s}_2$$

§ 2.2 多电子原子 He原子与类He离子



电子1的运动在电子2处的磁场 (国际单位)

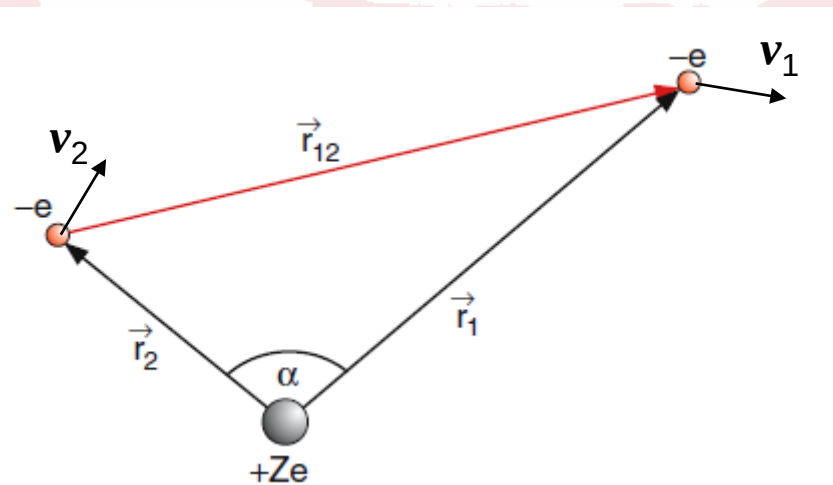
$$\mathbf{B}_{12}' = \frac{-e}{mc r_{12}^3} \mathbf{p}_1 \times \mathbf{r}_{12}$$

电子2的自旋磁矩

$$\boldsymbol{\mu}_{s2} = -\frac{e}{mc} \mathbf{s}_2$$

相互作用能

$$\frac{e^2}{m^2 c^2 r_{12}^3} (\mathbf{r}_{12} \times \mathbf{p}_1) \cdot \mathbf{s}_2$$

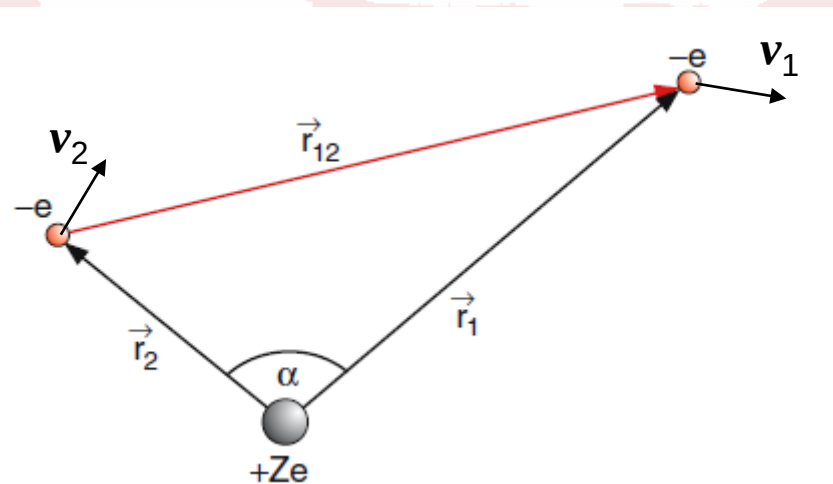


由于电子1的存在, 电子2在运动时感受到的磁场

$$\mathbf{B}_{12}'' = \frac{-e}{mcr_{12}^3} \mathbf{r}_{12} \times \mathbf{p}_2$$

相互作用能(做Thomas修正)

$$\frac{-e^2}{2m^2c^2r_{12}^3} (\mathbf{r}_{12} \times \mathbf{p}_2) \cdot \mathbf{s}_2$$



这两项的和就是电子2受电子1的作用, 换成原子单位, 即

$$\frac{\alpha^2}{2r_{12}^3} [(\mathbf{r}_{21} \times \mathbf{p}_2) - 2(\mathbf{r}_{21} \times \mathbf{p}_1)] \cdot \mathbf{s}_2$$

同样，电子1受电子2的作用用原子单位为：

$$\frac{\alpha^2}{2r_{12}^3} \left[(\mathbf{r}_{12} \times \mathbf{p}_1) - 2(\mathbf{r}_{12} \times \mathbf{p}_2) \right] \cdot \mathbf{s}_1$$

两个电子之间的自旋轨道相互作用

$$H'_{ls} = \frac{\alpha^2}{2r_{12}^3} \left[(\mathbf{r}_{12} \times \mathbf{p}_1) - 2(\mathbf{r}_{12} \times \mathbf{p}_2) \right] \cdot \mathbf{s}_1 + \frac{\alpha^2}{2r_{12}^3} \left[(\mathbf{r}_{21} \times \mathbf{p}_2) - 2(\mathbf{r}_{21} \times \mathbf{p}_1) \right] \cdot \mathbf{s}_2$$

量子力学可以证明，两个电子的复杂的自旋轨道相互作用可表示为

$$\hat{H}_{ls} + \hat{H}'_{ls} = AL \cdot S + aL \cdot T$$

$$\text{其中 } S = s_1 + s_2 \quad T = s_1 - s_2 \quad L = l_1 + l_2$$

$L \cdot T$ 项仅在量子数 L 相同，而 S 不同的态之间(对于双电子原子即单重态和三重态)才有不为0的矩阵元，它导致单重态与三重态的混合，使 S 不是好量子数，但这项一般可以忽略。

所以，两个电子的自旋轨道相互作用可表示为：

$$\hat{H}_{ls} + \hat{H}'_{ls} = AL \cdot S$$

$\hat{H}_{ss}$ 是两个电子自旋磁矩之间的相互作用

$$\hat{H}_{ss} = \alpha^2 \left[-\frac{8\pi}{3} \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \delta(\mathbf{r}_{12}) + \frac{1}{r_{12}^3} \left(\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 - \frac{3(\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{r}_{12})(\mathbf{s}_2 \cdot \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^2} \right) \right]$$

第一项没有经典对应关系，叫**费米接触作用**，当两电子位置重合时才起作用。

第二项是两个电子自旋磁矩之间的**磁相互作用能**。

量子力学可以证明，两个电子的**自旋自旋相互作用**可表示为

$$H_{ss} = B \left[3(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})^2 + \frac{3}{2}(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) - L^2 S^2 \right]$$

总的精细结构相互作用能:

$$E_{fs} = \frac{A}{2} X + B \left[\frac{3}{4} X(X+1) - L(L+1)S(S+1) \right]$$

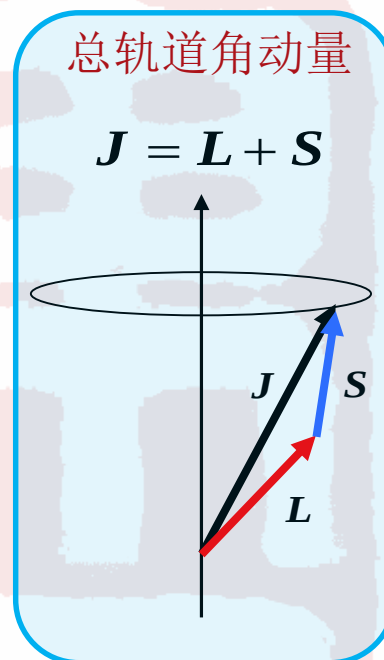
其中

$$X = 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)$$

J 是总角动量量子数

第一项是自旋轨道相互作用, 它使三重态能级的简并解除。并按照:

$$\Delta E = J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) \quad \text{劈裂。}$$



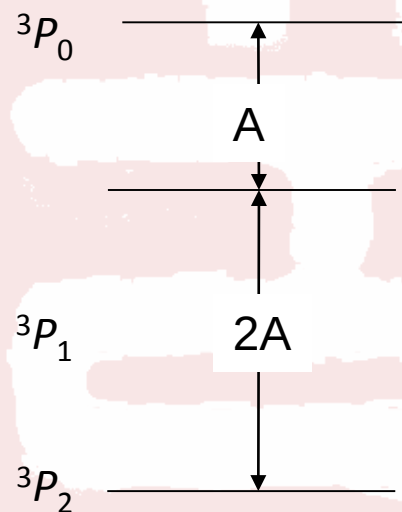
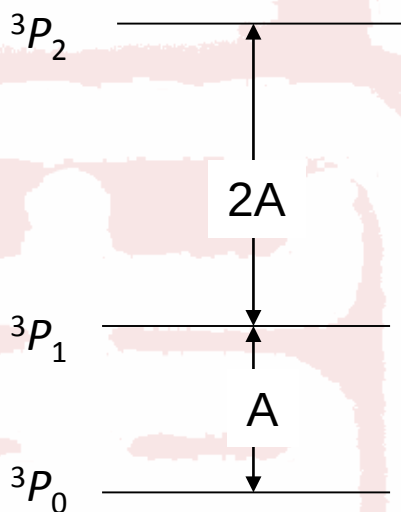
§ 2.2 多电子原子 He原子与类He离子



满足朗德间隔定则：

$$\frac{E_{J+2} - E_{J+1}}{E_{J+1} - E_J} = \frac{(J+2)(J+3) - (J+1)(J+2)}{(J+1)(J+2) - J(J+1)} = \frac{(J+2) \times 2}{(J+1) \times 2} = \frac{J+2}{J+1}$$

同一多重态的能级按J的次序，取决于A的正负：

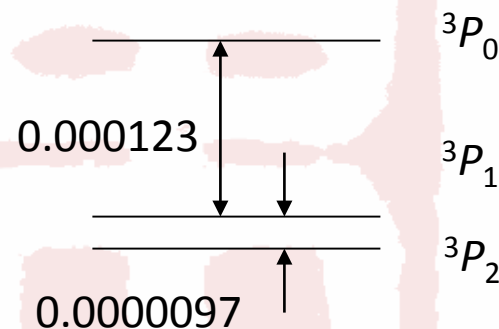


第二项的自旋自旋相互作用，造成分裂间距偏离朗德定则。

§ 2.2 多电子原子 He原子与类He离子



氦的最低的一个三重态(即 $1s2p\ ^3P_{2,1,0}$)的三个能级的能量分别为20.96335, 20.96336和20.96349 eV, 差为-0.0000097和-0.000123eV。这三个能级的能量差之比与朗德间隔定则完全不一致。



按照朗德间隔定则, 间隔比为2, 而实际是0.08

说明自旋-自旋相互作用 H_{ss} 也比较强, 使能级分裂偏离朗德定则。

将氦的 $1s2p\ ^3P_{2,1,0}$ 三个能级的 J, L, S 值代入自旋轨道耦合总精细分裂能量公式:

$$E_{fs} = \frac{A}{2}X + B\left[\frac{3}{4}X(X+1) - L(L+1)S(S+1)\right]$$



可得：

$$E_{J=2} - E_{J=1} = 2A + 3B$$

和

$$E_{J=1} - E_{J=0} = A - 15B/2$$

从能量差实验值得到 $A = -0.0000245 \text{ eV}$ ， $B = 0.0000131 \text{ eV}$ 。

说明 ls 与 ss 两种作用都重要。

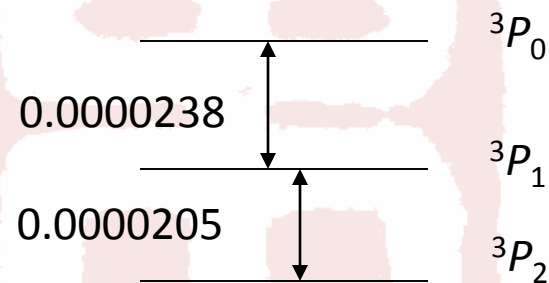
§ 2.2 多电子原子 He原子与类He离子



氦的 $1s3p\ ^3P_{2,1,0}$ 三能级能量分别为 23.006337, 23.006358, 23.006382 eV, 能量差为-0.0000205 和-0.0000238 eV。由此算得:

$$A = -0.0000125 \text{ eV}, B = 0.00000150 \text{ eV}$$

$A \gg B$, 说明自旋轨道耦合作用比自旋自旋耦合更强些。



能级间隔比例更接近朗德定律。

这一点也易于理解, $n=3$ 轨道的电子之间距离变大, 相互作用变小, 自身自旋轨道耦合减小不多。

作业2.7: 计算并讨论He原子 $1s3d\ ^3D_{3,2,1}$ 的情况。数据从NIST网站自己查。

http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html

§ 2.2 多电子原子 He原子与类He离子

