

§ 2.2 多电子原子 中心力场近似和电子组态



将哈密顿量写作

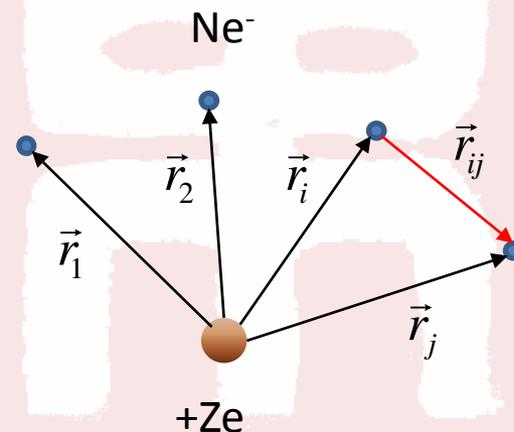
$$H = H_c + H_1$$

其中

$$H_c = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(r_i) \right) = \sum_{i=1}^N h_i$$

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(r_i)$$

$$H_1 = \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \left(\frac{Z}{r_i} + V(r_i) \right) = \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i S(r_i)$$



中心力场近似下(零阶近似)

$$H_1 = \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i S(r_i)$$

$$H_c \psi_c = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(r_i) \right) \psi_c = E_c \psi_c$$



可以分解为N个方程求解

$$\Psi_C = u_1(\mathbf{r}_1)u_2(\mathbf{r}_2)\dots u_N(\mathbf{r}_N)$$

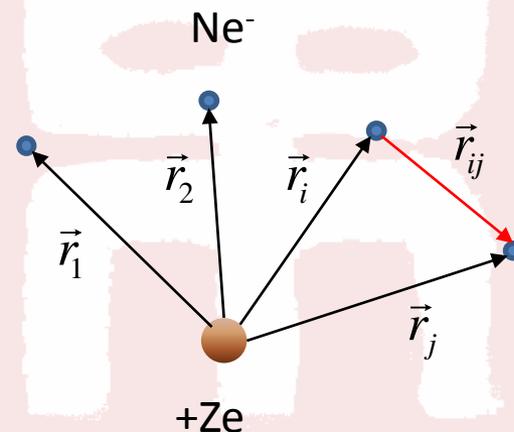
其中 $u_1(\mathbf{r}_1), u_2(\mathbf{r}_2), \dots, u_N(\mathbf{r}_N)$

是归一化的单电子波函数，满足

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r) \right] u_{nlm_l}(\mathbf{r}) = E_{nl} u_{nlm_l}(\mathbf{r})$$

单电子波函数称为单电子轨道， E_{nl} 称为轨道能量。

$$u_{nlm_l}(r) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi)$$





径向函数满足

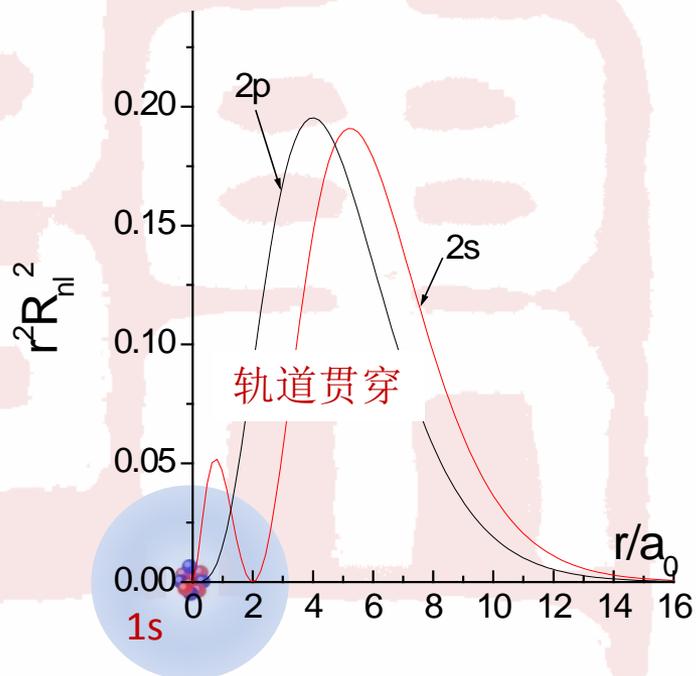
$$-\frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R_{nl}(r) + V(r)R_{nl}(r) = E_{nl}R_{nl}(r)$$

$$\begin{cases} n=1,2,\dots \\ l=0,1,2,\dots,n-1 \\ m_l=-l,-(l-1),\dots,+l \end{cases}$$

$V(r)$ 不是库仑势，所以 $u_{nlm_l}(\mathbf{r})$ 不是类氢函数 $\psi_{nlm_l}(\mathbf{r})$ ，差别在于径向函数。

$V(r)$ 是球对称势，能量与 m_l 无关，但关于 l 的简并撤除了，在中心力场近似下，系统的总能量为：

$$E_c = \sum_{i=1}^N E_{n_i l_i}$$





考虑自旋，归一化的单电子自旋-轨道为

$$u_{nlm_l m_s}(q) = u_{nlm_l}(\mathbf{r}) \chi_{\frac{1}{2}, m_s} = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \chi_{\frac{1}{2}, m_s}$$

满足

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) \right] u_{nlm_l m_s} = E_{nl} u_{nlm_l m_s}$$

由于 E_{nl} 与 m_l, m_s 无关，所以 E_{nl} 是 $2(2l+1)$ 重简并的。



John C. Slater

对于全同费米子体系，总波函数必须是交换反对称的(满足Pauli不相容原理)，

Slater行列式

$$\Psi_c(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_a(q_1) & u_b(q_1) & \cdots & u_c(q_1) \\ u_a(q_2) & u_b(q_2) & \cdots & u_c(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_a(q_N) & u_b(q_N) & \cdots & u_c(q_N) \end{vmatrix}$$

交换任意两个电子，等效于交换行列式的两行，行列式变号。

下标 a, b, \dots, c 代表 (n, l, m_l, m_s)

§ 2.2 多电子原子 中心力场近似和电子组态



在中心力场近似下，每个电子的状态可以用四个量子数(n, l, m, m_s)来描述。原子的状态取决于各个独立的电子的状态，称为原子的**电子组态**。

原子的能量等于 N 个单电子能量的和

$$E^{(0)} = \sum_{i=1}^N E_{n_i l_i}$$

即原子能级取决每个电子的 n, l 量子数，通常用小写字母 s, p, d, f, \dots 表示单个电子 $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ 的态。

原子的**电子组态**用各电子状态量子数 n, l 的集合来表示。

例如，氮原子基态的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^3$



基态电子组态-轨道填充次序

马德隆规则 Madelung's rule

1. Orbitals are filled in the order of increasing $n+l$;

2. Where two orbitals have the same value of $n+l$, they are filled in order of increasing n .





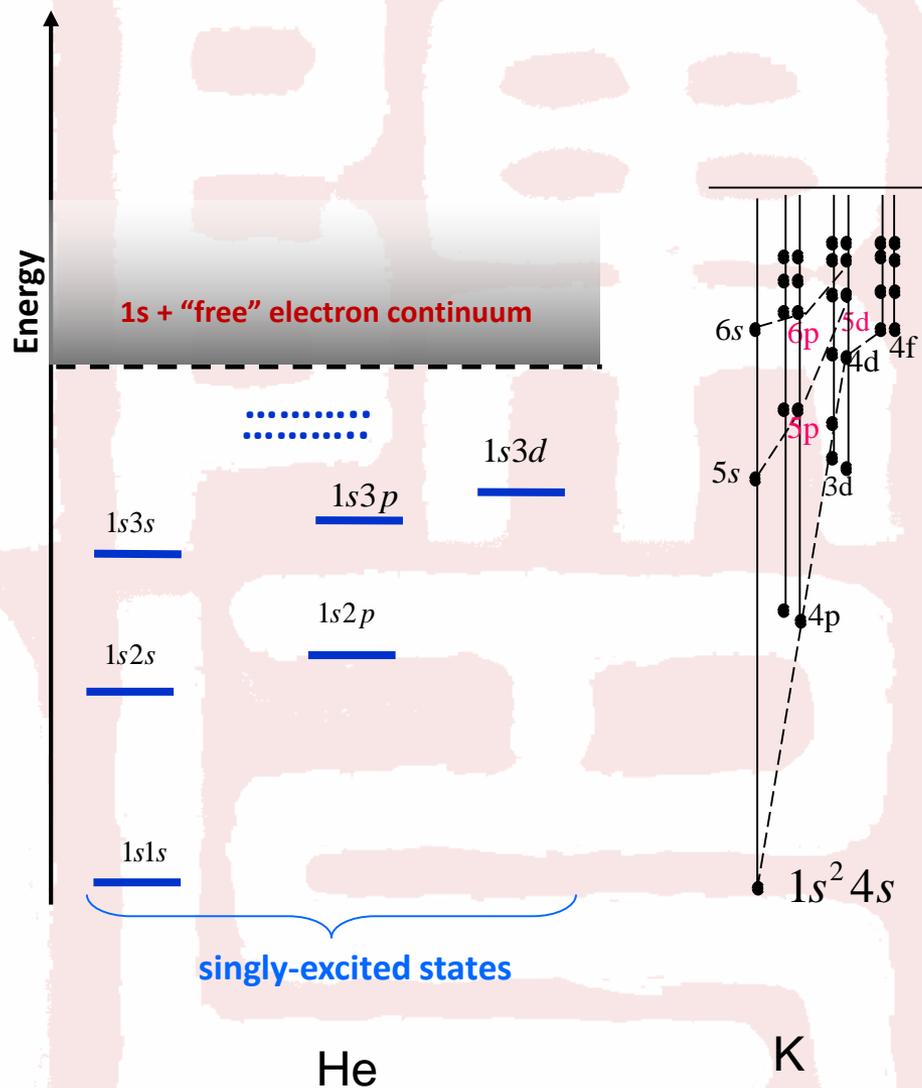
单电子激发态电子组态能级

非等效电子组态简并度

$$G = \prod_{i=1}^v 2(2l_i + 1)$$

等效电子组态 $(nl)^v$ 能级简并度

$$G = \frac{[2(2l + 1)]!}{v! [2(2l + 1) - v]!}$$





多电子原子：N个电子原子的Schrödinger方程为

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

将哈密顿量写作 $H = H_c + H_1$

其中

$$H_c = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + S(r_i) \right) = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(r_i) \right) = \sum_{i=1}^N h_i,$$

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(r_i)$$

忽略 H_1 即为中心力场近似。



修正项:

(1) 剩余静电势 (电子间静电库仑斥力势中的非中心力场部分)

$$H_1 = \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i S(r_i) = \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \left(\frac{Z}{r_i} + V(r) \right)$$

剩余静电势大致与Z成比

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

(2) 磁相互作用

$$H_2 = \hat{H}_{ls} + \hat{H}'_{ls} + \hat{H}_{ss}$$

\hat{H}_{ls} 是每个电子自旋-轨道相互作用的和

$$\hat{H}_{ls} = \sum_i \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$$

类H离子自旋轨道相互作用能:

$$\Delta E_{ls} = \frac{1}{2m^2c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l + \frac{1}{2})(l + 1)}$$

与 Z^4 成正比。

随着原子序数的增加， Z^4 迅速变大，因而自旋轨道相互作用很快变大。

表2.2.3 碱金属原子和氢原子的最低激发 $2P$ 态的参量和电离能、第一激发能

原子	谱项	$\delta E(\text{meV})$	n^*	Δ_{nl}	Z	电离能 (eV)	第一激发能 (eV)
${}_1\text{H}$	2^2P	$4.5 \cdot 10^{-2}$	2	0	1	3.400	1.889
${}_3\text{Li}$	2^2P	$4.2 \cdot 10^{-2}$	1.959	0.041	0.967	5.3917	1.848
${}_{11}\text{Na}$	3^2P	2.13	2.117	0.883	2.73	5.1391	2.102
${}_{19}\text{K}$	4^2P	7.16	2.232	1.768	3.85	4.3406	1.610
${}_{37}\text{Rb}$	5^2P	29.5	2.279	2.721	5.57	4.1772	1.560
${}_{55}\text{Cs}$	6^2P	68.8	2.329	3.671	7.00	3.8939	1.386



$\hat{H}'_{ls} + \hat{H}_{ss}$ 是电子间的自旋轨道和自旋自旋相互作用

随着原子序数的增加，这两项变化不大。

因此，除了少数情况，如He原子的低激发态，

对于大多数原子， \hat{H}_{ls} 是主要的。



$$H_1 = \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i S(r_i) = \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \left(\frac{Z}{r_i} + V(r) \right)$$

$$H_2 \sim \hat{H}_{ls} = \sum_i \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$$

这两项修正的重要性要看它们的相对大小。如果两项的大小相似，称为中间耦合，量子力学上处理比较困难。

通常讨论两种极端的情形，对于**基态原子**和**轻原子的低激发态**，通常剩余静电势远大于自旋—轨道相互作用，这称为***LS*耦合**。另一种极端的情形通常发生在重原子，此时自旋—轨道相互作用远大于剩余静电势，这称为***jj*耦合**。



剩余静电势远大于自旋—轨道相互作用的情形是罗素(Russell)和桑德尔斯(Saunders)首先研究的, 所以又称罗素—桑德尔斯耦合。

$$|H_1| \gg |H_2|$$

$$H = H_c + H_1 + H_2 \sim H_c + H_2$$

这种情况下, 各个电子的 l_i 和 s_i 分别耦合成 L 和 S (只要计及 v 个价电子)。

$$L = \sum_{i=1}^v l_i \quad S = \sum_{i=1}^v s_i$$

v 个价电子的原子态记做

$$|\{\gamma\}, LM_L SM_S\rangle$$

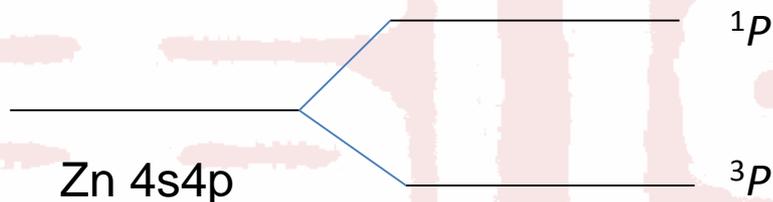
其中 $\{\gamma\}$ 表示价电子组态 $(n_1 l_1)(n_2 l_2) \dots (n_v l_v)$ 反对称化的波函数。



由给定 L 、 S 值决定的能级关于 M_L 和 M_S 仍是简并的，简并度为 $(2L+1)(2S+1)$ 。

在原子光谱学中将这简并的 $(2L+1)(2S+1)$ 个态的集合称为原子的多重态或多重项，简称项(term)或谱项，记作 ^{2S+1}L ， $2S+1$ 称为谱项的多重数。大写字母 S 、 P 、 D 、 F 等表示 $L = 0, 1, 2, \dots$ 的状态。

考虑剩余静电势的修正后，中心力场近似下的电子组态能级的简并将部分撤除，能级按照 L 和 S 的不同产生分裂。





谱项精细结构

进一步考虑自旋—轨道相互作用的修正： $H = H_c + H_1 + H_2$

L 和 S 耦合合成总角动量 J

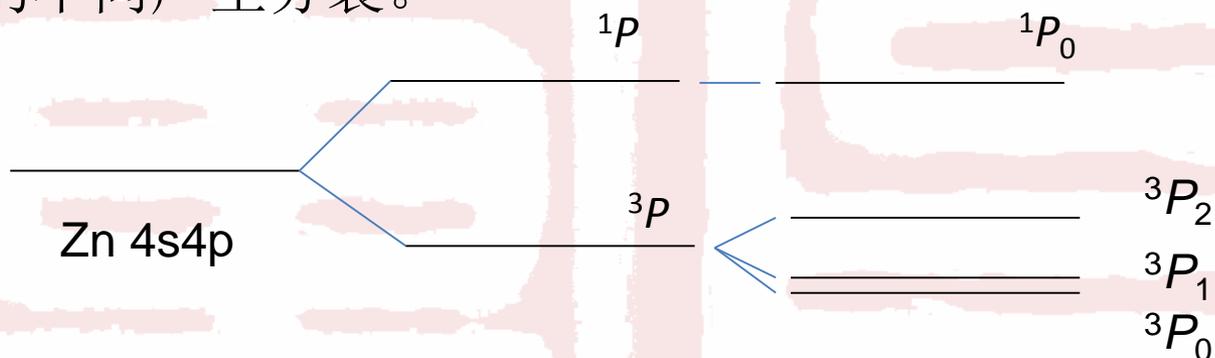
$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

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

在 LS 耦合下，原子态记做

$$|\{\gamma\}, LSJM_J\rangle$$

多重态能级的 $(2L+1)(2S+1)$ 重简并将部分撤除，能级按照 J 的不同产生分裂。





洪特定则

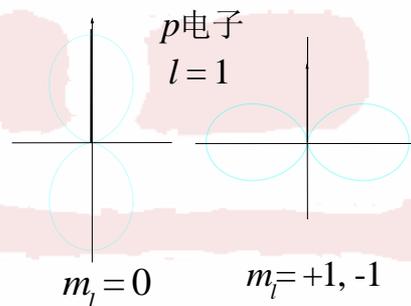
- (1) S 最大的能量最低
(交换相互作用)
- (2) L 大的能量低
(库仑斥力)

由于自旋-轨道相互作用远小于剩余静电势，这种分裂是多重态能级的精细结构。

在原子光谱学中，用 $^{2S+1}L_J$ 表示多重态能级的精细结构成分，或称子项。显然，精细结构能级对于量子数 M_J 仍是 $2J+1$ 重简并的。

在典型的 LS 耦合中，能级次序的洪特定则和能级间隔的朗德定则成立。

$$H_2 = \hat{H}_{ls} + \hat{H}'_{ls} + \hat{H}_{ss} \sim \hat{H}_{ls}$$



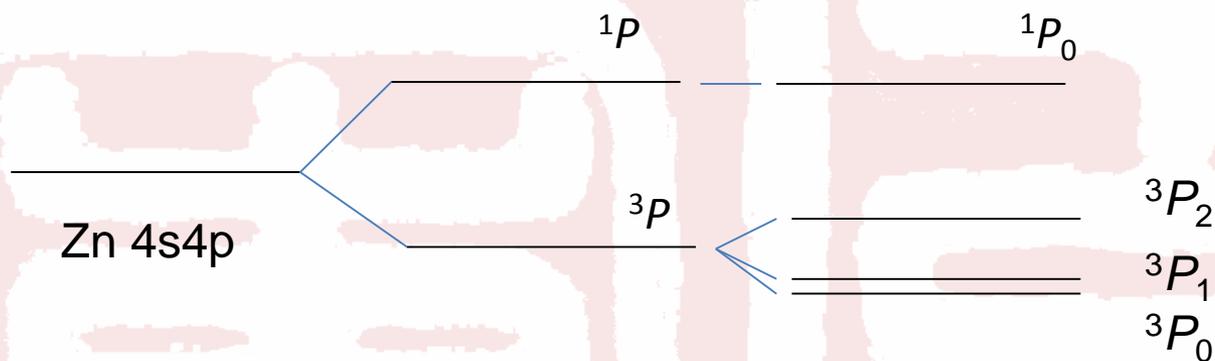
§ 2.2 多电子原子 微扰修正— LS 耦合



例如：II B族原子Zn的第一激发态 $4s4p$

$$\left. \begin{array}{l} l_1 = 0, l_2 = 1; \quad L = 1 \\ s_1 = s_2 = 1/2; \quad S = 1, 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} {}^3P_{2,1,0}, {}^1P_1 \end{array}$$

3P 态的精细结构(${}^3P_{0,1,2}$ 间距为0.0236和0.0482 eV, 比值为1:2)符合洪特定则和朗德间隔定则。



§ 2.2 多电子原子 微扰修正— LS 耦合



等效电子组态：考虑泡利不相容原理。

$$M_L = \sum m_l, \quad M_S = \sum m_s,$$

$$(m_{l_1}^{m_{s_1}} m_{l_2}^{m_{s_2}})$$

表2.5.1 两个 p 电子可能形成的原子态

$M_S \backslash M_L$	1	0	-1
2	(1 ⁺ 1 ⁺)	[1 ⁺ 1 ⁻],(1 ⁻ 1 ⁺)	(1 ⁻ 1 ⁻)
1	[1 ⁺ 0 ⁺],(0 ⁺ 1 ⁺)	[1 ⁺ 0 ⁻],(0 ⁻ 1 ⁺), [1 ⁻ 0 ⁺],(0 ⁺ 1 ⁻)	[1 ⁻ 0 ⁻],(0 ⁻ 1 ⁻)
0	(0 ⁺ 0 ⁺),[-1 ⁺ 1 ⁺], (1 ⁺ -1 ⁺)	[1 ⁺ -1 ⁻],(-1 ⁻ 1 ⁺),[0 ⁺ 0 ⁻], (0 ⁻ 0 ⁺),[1 ⁻ -1 ⁺],(-1 ⁺ 1 ⁻)	(0 ⁻ 0 ⁻),[-1 ⁻ 1 ⁻], (1 ⁻ -1 ⁻)
-1	[0 ⁺ -1 ⁺],(-1 ⁺ 0 ⁺)	[0 ⁺ -1 ⁻],(-1 ⁻ 0 ⁺), [0 ⁻ -1 ⁺],(-1 ⁺ 0 ⁻)	[-1 ⁻ 0 ⁻],(0 ⁻ -1 ⁻)
-2	(-1 ⁺ -1 ⁺)	[-1 ⁺ -1 ⁻],(-1 ⁻ -1 ⁺)	(-1 ⁻ -1 ⁻)



等效电子组态 np^2 ，则受到 Pauli原理的限制。

表2.5.1 两个 p 电子可能形成的原子态

$M_S \backslash M_L$	1	0	-1
2	(1 ⁺ 1 ⁺)	[1 ⁺ 1 ⁻],(1 ⁻ 1 ⁺)	(1 ⁻ 1 ⁻)
1	[1 ⁺ 0 ⁺],(0 ⁺ 1 ⁺)	[1 ⁺ 0 ⁻],(0 ⁻ 1 ⁺), [1 ⁻ 0 ⁺],(0 ⁺ 1 ⁻)	[1 ⁻ 0 ⁻],(0 ⁻ 1 ⁻)
0	(0 ⁺ 0 ⁺),[-1 ⁺ 1 ⁺], (1 ⁺ -1 ⁺)	[1 ⁺ -1 ⁻],(-1 ⁻ 1 ⁺),[0 ⁺ 0 ⁻], (0 ⁻ 0 ⁺),[1 ⁻ -1 ⁺],(-1 ⁺ 1 ⁻)	(0 ⁻ 0 ⁻),[-1 ⁻ 1 ⁻], (1 ⁻ -1 ⁻)
-1	[0 ⁺ -1 ⁺],(-1 ⁺ 0 ⁺)	[0 ⁺ -1 ⁻],(-1 ⁻ 0 ⁺), [0 ⁻ -1 ⁺],(-1 ⁺ 0 ⁻)	[-1 ⁻ 0 ⁻],(0 ⁻ -1 ⁻)
-2	(-1 ⁺ -1 ⁺)	[-1 ⁺ -1 ⁻],(-1 ⁻ -1 ⁺)	(-1 ⁻ -1 ⁻)



等效电子组态 np^2 ，则受到 Pauli原理的限制。

表2.5.1 两个 p 电子可能形成的原子态

$M_S \backslash M_L$	1	0	-1
2	(1^+1^+)	$[1^+1^-], (1^-1^+)$	(1^-1^-)
1	$[1^+0^+], (0^+1^+)$	$[1^+0^-], (0^-1^+),$ $[1^-0^+], (0^+1^-)$	$[1^-0^-], (0^-1^-)$
0	(0^+0^+) , $[-1^+1^+],$ (1^+-1^+)	$[1^+-1^-], (-1^-1^+), [0^+0^-],$ $(0^-0^+), [1^-1^+], (-1^+1^-)$	(0^-0^-) , $[-1^-1^-],$ (1^-1^-)
-1	$[0^+-1^+], (-1^+0^+)$	$[0^+-1^-], (-1^-0^+),$ $[0^-1^+], (-1^+0^-)$	$[-1^-0^-], (0^-1^-)$
-2	(-1^+1^+)	$[-1^+-1^-], (-1^-1^+)$	(-1^-1^-)



等效电子组态 np^2 ，则受到 Pauli原理的限制。

表2.5.1 两个 p 电子可能形成的原子态

$M_S \backslash M_L$	1	0	-1
2	(1^+1^+)	$[1^+1^-], (1^-1^+)$	(1^-1^-)
1	$[1^+0^+], (0^+1^+)$	$[1^+0^-], (0^-1^+),$ $[1^-0^+], (0^+1^-)$	$[1^-0^-], (0^-1^-)$
0	(0^+0^+) , $[-1^+1^+],$ (1^+-1^+)	$[1^+-1^-], (-1^-1^+), [0^+0^-],$ $(0^-0^+), [1^-1^+], (-1^+1^-)$	(0^-0^-) , $[-1^-1^-],$ (1^-1^-)
-1	$[0^+-1^+], (-1^+0^+)$	$[0^+-1^-], (-1^-0^+),$ $[0^-1^+], (-1^+0^-)$	$[-1^-0^-], (0^-1^-)$
-2	(-1^+1^+)	$[-1^+-1^-], (-1^-1^+)$	(-1^-1^-)



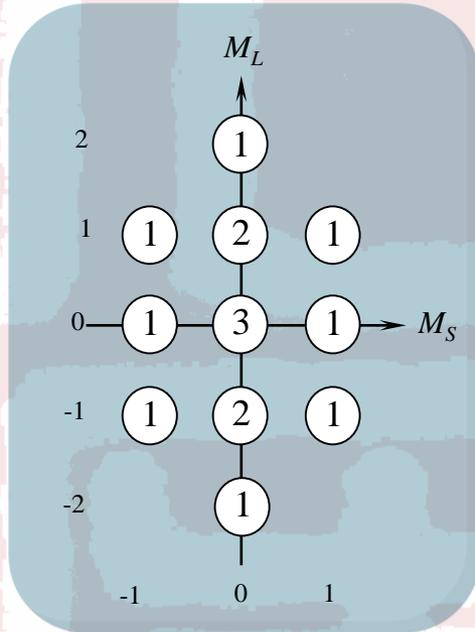
等效电子组态 np^2 ，则受到 Pauli原理的限制。

表2.5.1 两个 p 电子可能形成的原子态

$M_S \backslash M_L$	1	0	-1
2		[1 ⁺ 1 ⁻]	
1	[1 ⁺ 0 ⁺]	[1 ⁺ 0 ⁻], [1 ⁻ 0 ⁺]	[1 ⁻ 0 ⁻]
0	[-1 ⁺ 1 ⁺],	[1 ⁺ -1 ⁻],[0 ⁺ 0 ⁻], [1 ⁻ -1 ⁺]	[-1 ⁻ 1 ⁻],
-1	[0 ⁺ -1 ⁺]	[0 ⁺ -1 ⁻], [0 ⁻ -1 ⁺]	[-1 ⁻ 0 ⁻]
-2		[-1 ⁺ -1 ⁻]	

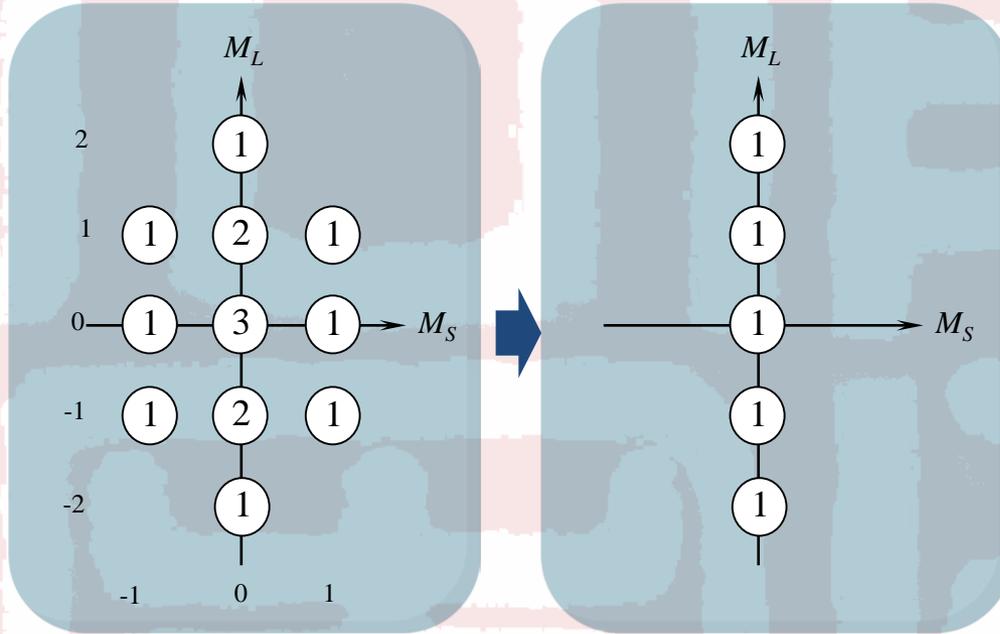


Slater图解法求 np^2 电子组态的谱项





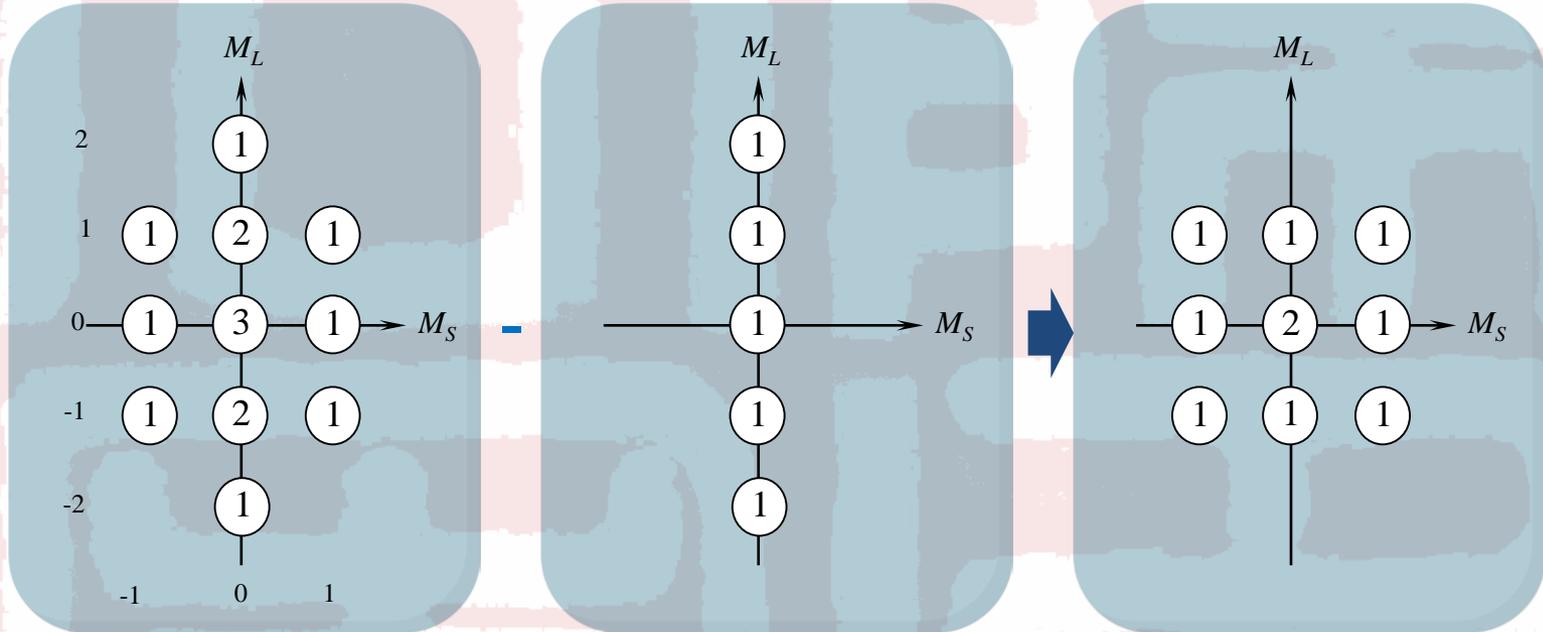
Slater图解法求 np^2 电子组态的谱项



$$L=2, S=0; {}^1D$$

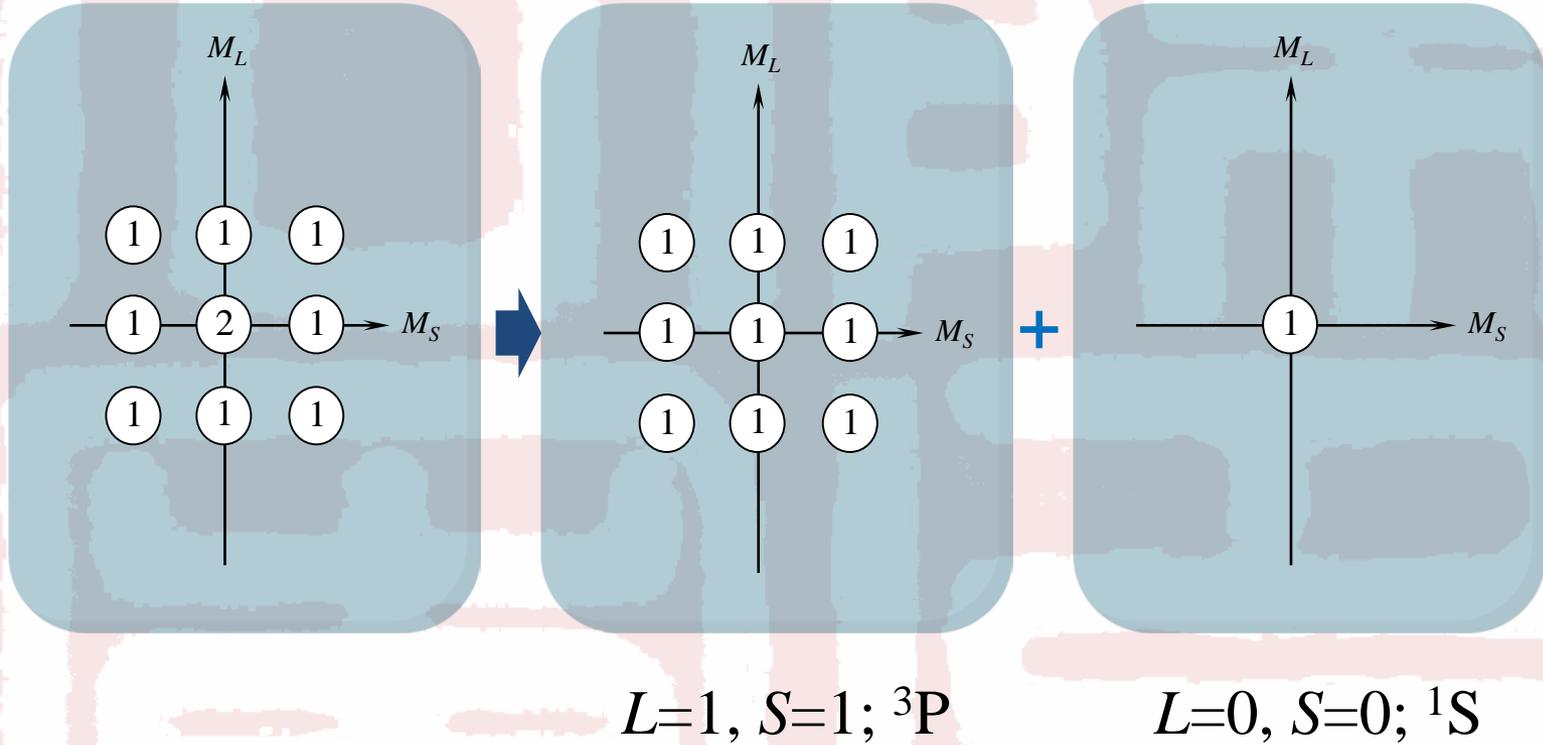


Slater图解法求 np^2 电子组态的谱项





Slater图解法求 np^2 电子组态的谱项



单电子状态

每个电子的 l 和 s 先耦合成单个电子的总角动量 j (同样只要计及价电子, 忽略下标)。

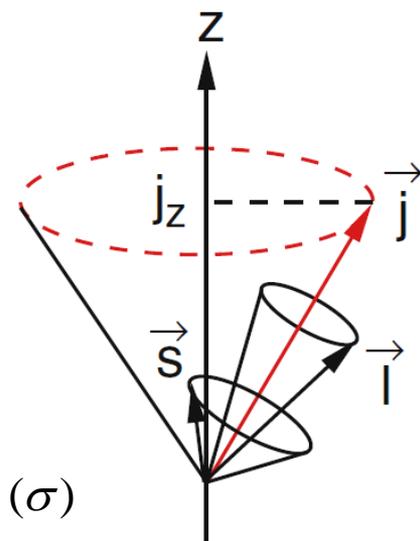
$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$$

$$j = l \pm \frac{1}{2}$$

则单电子波函数: $|nljm_j\rangle$

$$|nljm_j\rangle = u_{nlsjm_j}(q) = R_{nl}(r) \sum_{m_l, m_s} \langle lsm_l m_s | jm_j \rangle Y_{lm_l}(\theta, \phi) \chi_{sm_s}(\sigma)$$

单电子的能量: E_{nlj}





原子状态

ν 个价电子的总波函数:

$$\frac{1}{\sqrt{\nu!}} \sum_P (-1)^P P |n_1 l_1 j_1 m_1\rangle |n_2 l_2 j_2 m_2\rangle \dots |n_\nu l_\nu j_\nu m_\nu\rangle$$

原子的总能量: $E = \sum_{i=1}^N E_{n_i l_i j_i}$

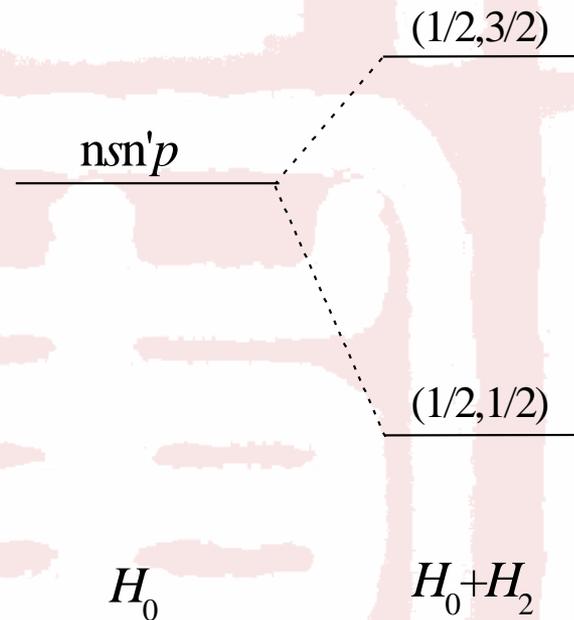
不同状态的能量差异(电子组态能级劈裂)主要来自价电子:

$$E_\nu = \sum_{i=1}^{\nu} E_{n_i l_i j_i}$$



中心力场近似下的电子组态能级的简并部分撤除，能级按照价电子 j_i 的不同组合产生分裂，其中最小的 j_i 组合的能级最低。

对于 ν 个电子的组态，通常用 (j_1, j_2, \dots, j_ν) 表示在 jj 耦合下的原子多重态(或谱项)。





谱项精细结构

进一步考虑剩余静电势的作用 $H = H_c + H_2 + H_1$

单电子的 j 耦合成总角动量:

$$J = \sum_{i=1}^{\nu} j_i$$

在 jj 耦合下, 原子态记做 $|\{\gamma\}, j_1 j_2 \dots j_\nu J M_J\rangle$

多重态能级的简并进一步撤除, 能级按照 J 的不同产生分裂。

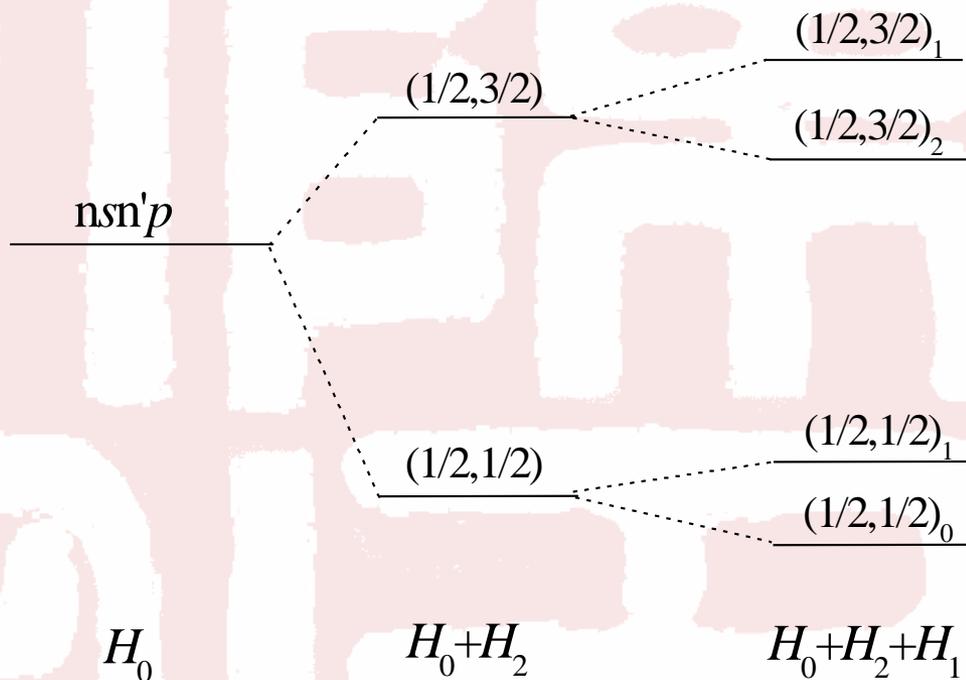
相应的精细结构子项表示为:

$$(j_1, j_2, \dots, j_\nu)_J$$

§ 2.2 多电子原子 微扰修正— jj 耦合



例如： s 、 p 电子分别有： $j_1=1/2$ ， $j_2=3/2, 1/2$ ，因此 sp 组态有 $(1/2, 3/2)_{1,2}$ ， $(1/2, 1/2)_{0,1}$ 四个谱项。它们形成的原子态由于自旋轨道耦合很强，因此 $(1/2, 3/2)$ 与 $(1/2, 1/2)$ 分得很开，由弱的非中心静电力产生的精细结构分裂则较小。



形成两对能级： $(1/2, 1/2)_0$ ， $(1/2, 1/2)_1$ 和 $(1/2, 3/2)_1$ ， $(1/2, 3/2)_2$ 。



非等效电子组态

$n p n' p$ 组态:

$$j_1 = 3/2, 1/2; \quad j_2 = 3/2, 1/2$$

有:

$$(3/2, 3/2)_{0,1,2,3}, (1/2, 3/2)_{1,2}, (3/2, 1/2)_{1,2}, (1/2, 1/2)_{0,1}$$

共10个精细结构谱项。



等效电子组态

如等效电子组态： np^2 ，则同样受到 Pauli原理的限制。

$(3/2, 3/2)$ 态中， $j_1 = j_2$ ，则 $m_{j_1} \neq m_{j_2}$ ，其中： $J = 1$ 的态中，必有 $m_{j_1} = m_{j_2} = 1/2$ 或 $-1/2$ ， $J = 3$ 的态中，必有 $m_{j_1} = m_{j_2} = 3/2$ 或 $-3/2$ ，

同样 $(1/2, 1/2)$ 态中， $j_1 = j_2$ ，其 $J = 1$ 的态中，必有 $m_{j_1} = m_{j_2} = 1/2$ 或 $-1/2$ 。

而 $(1/2, 3/2)_{1,2}$ ， $(3/2, 1/2)_{1,2}$ 只是两个电子交换，对于等效电子是不可区分的。

$$(3/2, 3/2)_{0,1,2,3}, (1/2, 3/2)_{1,2}, (3/2, 1/2)_{1,2}, (1/2, 1/2)_{0,1}$$



$$(3/2, 3/2)_{0,2}, (1/2, 3/2)_{1,2}, (1/2, 1/2)_0$$



多电子组态：母项分支法

先去掉耦合最弱的一个电子，离子实的 $N-1$ 个电子耦合得到总角动量 J' ，确定母项的量子数 J'

剩余电子的 l 和 s 耦合成 j ，确定量子数 j

J' 再与 j 耦合 $J' + j = J$

确定总角动量量子数 J

谱项表示为： $(J', j)_J$