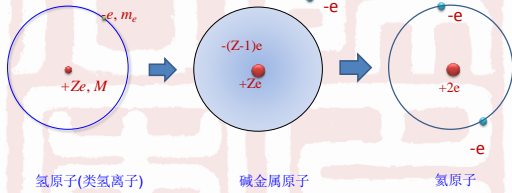


第四章 多电子原子的能级与光谱

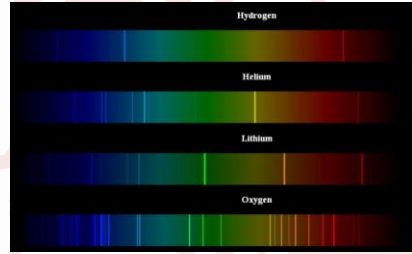


氢原子(类氢离子)

碱金属原子

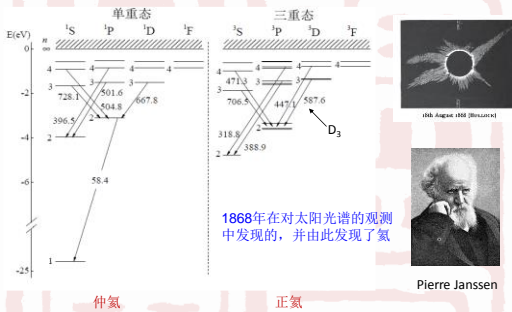
氦原子

§ 4.1 He原子的光谱与能级



He原子光谱都有两套谱线系, 即有两个主线系, 两个锐线系, 两个漫线系等。这两套谱线的结构有显著的差别, 一套谱线全是单线的, 类似于碱金属原子的光谱, 而另一套却有复杂的结构。

§ 4.1 He原子的光谱与能级



仲氦

正氦

Pierre Janssen

1868年在对太阳光谱的观测中发现的, 并由此发现了氦

§ 4.1 He原子的光谱与能级

- (1) 有两套能级。一套能级是单重结构的, 另一套能级是三重结构的。光谱实验中观测到的两套光谱线系, 是由两套能级各自的跃迁产生的。实验中发现未发现两套能级之间的光谱跃迁。谱线有复杂结构的被称为正氦, 谱线是单线结构的被称为仲氦。
- (2) 三重态的能级比相应的单重态的能级低。例如 $2^3S_1$ 态的能量比 $2^1S_0$ 态的低 $0.796\text{ eV}$ 。
- (3)  $n=1$ 的原子态不存在三重态。
- (4) 激发态 $2^3S_1$ 和 $2^1S_0$ 的寿命都很长, 称为亚稳态, 如 $2^1S_0$ 的寿命约为 $19.5\text{ ms}$ 。处在这两个状态的氦原子通过辐射跃迁回到基态的概率很小。
- (5) 氦的基态和第一激发态之间有很大的能量差, 差值为 $19.819\text{ eV}$ 。氦的电离能也是所有元素中最大的, 为 $24.587\text{ eV}$ 。

§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应-全同性原理

全同粒子

所有内禀属性都相同的粒子称为全同粒子

例如所有的电子都具有相同的静止质量 $0.511\text{ MeV}/c^2$ , 相同的电荷 $e$ , 相同的 $1/2$ 自旋等等, 我们不能通过实验观测到不同电子个体之间内禀属性的差异。



Identical Robots

Identical particles

§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应-全同性原理

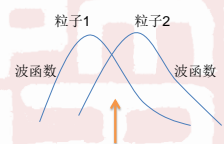
全同粒子

经典力学



通过粒子各自确定的运动轨迹分辨

量子力学



在波函数重叠的区域, 本质上无法分辨这两个粒子。

§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—全同性原理



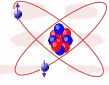
全同性原理

全同粒子组成的体系中，交换任意两个粒子不会引起体系物理状态的变化，这称为全同性原理。

§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—波函数的交换对称性



考察由两个全同粒子组成的体系(如氢原子中的两个电子)



两个粒子分别记为粒子1和粒子2。体系的状态波函数为 $\psi(q_1, q_2)$ ， $q_1, q_2$ 分别是两个粒子的全部坐标(包括空间坐标与自旋状态)。

引入交换算符 $P_{12}$ ，定义如下

$$P_{12}\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1)$$

按照全同性原理，交换两个粒子不改变体系的物理状态

$$P_{12}\psi(q_1, q_2) = \lambda\psi(q_1, q_2) \quad (\text{算符 } P_{12} \text{ 的本征方程})$$

§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—波函数的交换对称性



将两粒子再交换一次，有

$$P_{12}^2\psi(q_1, q_2) = \lambda P_{12}\psi(q_1, q_2) = \lambda^2\psi(q_1, q_2)$$

体系应回到原来的状态

$$\lambda^2\psi(q_1, q_2) = \psi(q_1, q_2)$$

$$\lambda = \pm 1$$

$$\lambda = +1 \text{ 时 } P_{12}\psi(q_1, q_2) = \psi(q_1, q_2)$$

体系的波函数对于交换两个粒子是对称的

$$\lambda = -1 \text{ 时 } P_{12}\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_1, q_2)$$

体系的波函数对于交换两个粒子是反对称的

§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—波函数的交换对称性



全同性粒子的交换对称性

任一全同粒子体系的波函数都具有这种交换对称性，并且不是对称的，就是反对称的。

玻色子  
(自旋为0或整数的粒子)

$$P_{12}\psi(q_1, q_2) = \psi(q_1, q_2)$$

Carriers of interaction (γ, W, Z, gluon, complex particles with total spin J=0,1,2, ...)

费米子  
(自旋为半整数的粒子)

$$P_{12}\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_1, q_2)$$

Leptons, quarks, complex particles with total spin J=1/2, 3/2, ...

§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—波函数的交换对称性



两个全同费米子组成的系统(如氢原子中的两个电子)，其波函数 $\psi(q_1, q_2)$ 满足薛定谔方程

$$\hat{H}\psi(q_1, q_2) = E\psi(q_1, q_2)$$

忽略粒子间的相互作用

$$\hat{H} = \hat{H}_0(q_1) + \hat{H}_0(q_2)$$

波函数可以分离变量

$$\psi(q_1, q_2) = \psi(q_1)\psi(q_2)$$

分解为两个粒子各自的薛定谔方程

$$\hat{H}_0(q_1)\psi(q_1) = E_1\psi(q_1)$$

$$\hat{H}_0(q_2)\psi(q_2) = E_2\psi(q_2) \quad \text{其中 } E = E_1 + E_2$$

§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—波函数的交换对称性



两个粒子的哈密顿量形式相同，有相同的一套能量本征值和本征函数。

设体系的两个粒子，一个处于状态 $\alpha$ (用波函数 $\psi_\alpha$ 表示)，一个处于状态 $\beta$ (用波函数 $\psi_\beta$ 表示)，则体系可能的状态波函数为

$$\psi = \psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) \quad \text{粒子1处在状态}\alpha, \text{粒子2处在状态}\beta$$

$$\psi = \psi_\alpha(q_2)\psi_\beta(q_1) \quad \text{粒子2处在状态}\alpha, \text{粒子1处在状态}\beta$$

既不是交换对称的，也不是交换反对称的，不满足全同性原理的要求。

§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—波函数的交换对称性

重新构造新的波函数

$$\psi_S(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) + \psi_\beta(q_1)\psi_\alpha(q_2)] \quad \text{交换对称}$$

$$\psi_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) - \psi_\beta(q_1)\psi_\alpha(q_2)] \quad \text{交换反对称}$$

$1/\sqrt{2}$  是归一化因子

§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—Pauli不相容原理

玻尔在利用旧量子论解释元素周期律时，曾经推测原子的每一个定态轨道上只能容纳有限个电子，却不能说明原因。



W. Pauli (1900–1958)

- > 1924年, Pauli 引入新的双取值的量子数  $m_s$  ( $n, l, m_l, m_s$ )
- > 1925年, Pauli 提出了著名的泡利不相容原理

在多电子原子中，不能有任何两个电子处于完全相同的状态。

原子中不能有任何两个电子具有完全相同的四个量子数。



1945 Nobel laureates of Physics

§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—Pauli不相容原理

泡利不相容原理的本质：

费米子体系的波函数一定是交换反对称性的。

费米子 (自旋为半整数的粒子)

$$P_{12}\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_1, q_2)$$

两电子体系交换反对称的波函数

$$\psi_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) - \psi_\beta(q_1)\psi_\alpha(q_2)]$$

假如两个电子处在相同的状态，例如  $\alpha$  态

则

$$\psi_A(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(q_1)\psi_\alpha(q_2) - \psi_\alpha(q_1)\psi_\alpha(q_2)] = 0$$

即体系的两个电子不能处在相同的状态。

§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—Pauli不相容原理

Pauli effect

theorists



experimentalists



Wolfgang Pauli(left) with his friends



An incident occurred in the physics laboratory at the University of Göttingen. An expensive measuring device, for no apparent reason, suddenly stopped working, although Pauli was in fact absent. James Franck, the director of the institute reported the incident to his colleague Pauli in Zürich with the humorous remark that at least this time Pauli was innocent. However, it turned out that Pauli on a railway journey to Copenhagen switched trains in Göttingen rail station about the time of failure.



§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—两个电子的自旋波函数

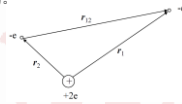
考察氦原子：两个电子在原子核的库仑场中运动。

总波函数

$$\psi(q_1, q_2) = u(r_1, r_2) \chi(s_1, s_2)$$

空间波函数

自旋波函数



自旋波函数

单个电子的自旋状态:  $s = 1/2, m_s = \pm 1/2$

单电子自旋波函数:

自旋朝上的  $m_s = 1/2$  的态  $\sigma_+$

自旋朝下的  $m_s = -1/2$  的态  $\sigma_-$



§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—两个电子的自旋波函数

引入总自旋角动量  $S$

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

$$S_z = M_s \hbar$$

总自旋角动量  $S$  是两个电子的自旋  $s_1$  和  $s_2$  的矢量和

$$S = s_1 + s_2$$

单电子的自旋量子数

$$s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$$

总自旋量子数  $S$  的取值为

$$S = 0, 1$$

$$S = 0 \text{ 时 } M_s = 0$$

$$S = 1 \text{ 时 } M_s = -1, 0, +1$$

§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—两个电子的自旋波函数

自旋波函数

两电子体系的总自旋波函数:

$$\chi(s_1, s_2) = \sigma(1)\sigma(2)$$

两个电子自旋的状态可能有下面四种组合

$$\chi_1 = \sigma(1)\sigma(2)$$

$$\chi_2 = \sigma(1)\sigma(2)$$

$$\chi_3 = \sigma(1)\sigma(2)$$

$$\chi_4 = \sigma(1)\sigma(2)$$



$\hat{P}_{12}$   
+  
⊗  
⊗  
+

§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—两个电子的自旋波函数

线性组合

$$\chi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma(1)\sigma(2) + \sigma(1)\sigma_-(2)] \quad +$$

$$\chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma(1)\sigma(2) - \sigma(1)\sigma_-(2)] \quad -$$

两电子体系的总自旋波函数:

$$M_S = m_{s1} + m_{s2}$$

$$\text{交换对称 } \chi_S = \begin{cases} \sigma(1)\sigma(2), & M_S = +1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma(1)\sigma(2) + \sigma(1)\sigma_-(2)], & M_S = 0 \\ \sigma(1)\sigma_-(2), & M_S = -1 \end{cases} \quad S = 1$$

$$\text{交换反对称 } \chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma(1)\sigma(2) - \sigma(1)\sigma_-(2)], \quad M_S = 0 \quad S = 0$$

§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—两个电子的自旋波函数

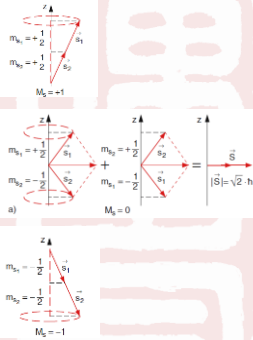
S = 1 三重态

$$\sigma(1)\sigma(2)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma(1)\sigma(2) + \sigma(1)\sigma_-(2)]$$

$$\sigma(1)\sigma_-(2)$$

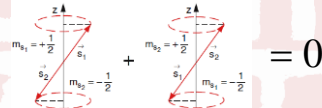
两个电子的自旋取向看作是“平行”的



§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—两个电子的自旋波函数

S = 0 单重态

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma(1)\sigma_-(2) - \sigma(1)\sigma(2)]$$



两个电子的自旋取向看作是“反平行”的

§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—两个电子的自旋波函数

考察氦原子: 两个电子在原子核的库仑场中运动。

总波函数

$$\psi(q_1, q_2) = u(r_1, r_2)\chi(s_1, s_2)$$

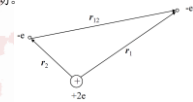
空间波函数

自旋波函数

自旋波函数

$$\text{交换对称 } \chi_S = \begin{cases} \sigma(1)\sigma(2), & M_S = +1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma(1)\sigma(2) + \sigma(1)\sigma_-(2)], & M_S = 0 \\ \sigma(1)\sigma_-(2), & M_S = -1 \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{三重态} \\ S = 1 \end{matrix}$$

$$\text{交换反对称 } \chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\sigma(1)\sigma(2) - \sigma(1)\sigma_-(2)], \quad M_S = 0 \quad S = 0 \quad \text{单重态}$$



§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—交换效应

考察氦原子: 两个电子在原子核的库仑场中运动。

总波函数

$$\psi(q_1, q_2) = u(r_1, r_2)\chi(s_1, s_2)$$

空间波函数

自旋波函数

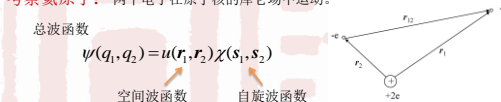
空间波函数

满足薛定谔方程

$$\hat{H}u(r_1, r_2) = Eu(r_1, r_2)$$

哈密顿量

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad \text{类氦离子}$$



§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—交换效应

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \quad \hat{H}' = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

$$= \hat{h}_1 + \hat{h}_2$$

其中  $\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad i=1,2$

$$\hat{H}' = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

薛定谔方程

$$\hat{H}_0 u^{(0)}(r_1, r_2) = E^{(0)} u^{(0)}(r_1, r_2)$$

§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—交换效应

$$\hat{H}_0 u^{(0)}(r_1, r_2) = E^{(0)} u^{(0)}(r_1, r_2)$$

分离变量  $u^{(0)}(r_1, r_2) = u(r_1)u(r_2)$

得到两个类氢离子的方程

$$\hat{h}_i u(r_i) = E_i u(r_i) \quad i=1,2$$

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$$

化为单电子问题

设相应的波函数  $u_{n,l,m_l}(r_i)$  本征能量为  $E_n = \frac{1}{2} m c^2 \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2}$

§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—交换效应

双电子的空间波函数

$$u^{(0)}(r_1, r_2) = u_{n_1, l_1, m_1}(r_1) u_{n_2, l_2, m_2}(r_2)$$

体系的总能量

$$E^{(0)} = E_{n_1} + E_{n_2} = -\frac{Z^2}{2} m c^2 \alpha^2 \left( \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right)$$

或

$$u^{(0)}(r_1, r_2) = u_{n_1, l_1, m_1}(r_1) u_{n_2, l_2, m_2}(r_2)$$

体系的总能量相同。这种特殊的简并称为“交换简并”。

空间波函数必须是交换对称或反对称的，则合适的空间波函数为：

$$u_{S,A}^{(0)}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_{n_1, l_1, m_1}(r_1) u_{n_2, l_2, m_2}(r_2) \pm u_{n_2, l_2, m_2}(r_1) u_{n_1, l_1, m_1}(r_2)]$$

§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—交换效应

氢原子中的两个电子可以分别处在：1s, 2s, 2p, 3s, 3p, ...

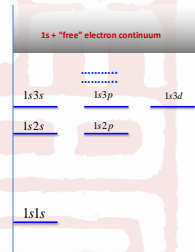
电子组态：1s1s 或 1s2s; ...

$$E^{(0)} = E_n + E_n = -\frac{Z^2}{2} m c^2 \alpha^2 \left( \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$Z=2$$

He原子能级

原子中两个电子同时激发的概率很小，如果没有特殊说明，我们只讨论一个电子激发的情形。



§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—交换效应

(1) 基态 1s1s 或 1s<sup>2</sup>

空间波函数只能是交换对称的

$$u_S^{(0)}(r_1, r_2) = u_{1s}(r_1)u_{1s}(r_2)$$

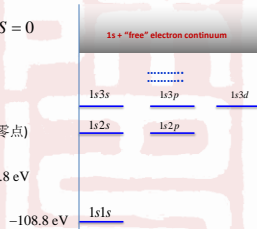
自旋波函数则是交换反对称的 **单重态**  $S=0$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma_1(1)\sigma_2(2) - \sigma_1(1)\sigma_2(2)]$$

基态能量

(以两个电子都刚好成为自由电子为能量零点)

$$E_{1s1s}^{(0)} = 2E_1 = 2 \times 2^2 \times (-13.6 \text{ eV}) = -108.8 \text{ eV}$$



§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—交换效应

(2) 激发态能级, 1snl

空间波函数

$$u_{S,A}^{(0)}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_{1s}(r_1)u_{nl}(r_2) \pm u_{nl}(r_1)u_{1s}(r_2)]$$

激发态能量

$$-54.4 \text{ eV}$$

$$E_{1nl}^{(0)} = E_1 + E_n = -2^2 \times 13.6 \text{ eV} - \frac{1}{2} m c^2 \alpha^2 \frac{2^2}{n^2}$$

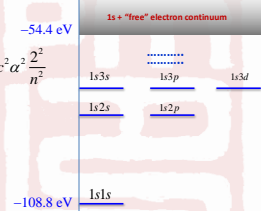
$$= -54.4 \text{ eV} - \frac{1}{2} m c^2 \alpha^2 \frac{2^2}{n^2}$$

(3) 电离能

$$n \rightarrow \infty \quad E_{1s, \infty}^{(0)} = -54.4 \text{ eV}$$

$$I.P. = -54.4 \text{ eV} - (-108.8 \text{ eV}) = 54.4 \text{ eV}$$

实验测得的氦的电离能是 24.58 eV



§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—交换效应



静电库仑斥力势能的修正  $\hat{H}' = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$

(1) 基态 1s1s 或 1s<sup>2</sup>

空间波函数  $u_s^{(0)}(r_1, r_2) = u_{100}(r_1)u_{100}(r_2)$

计算库仑斥力势能的平均值

$$\Delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle$$

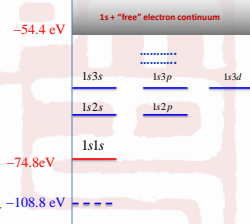
得到  $\Delta E = \frac{5}{8} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \right) Z$

对于氢原子 Z=2  $\Delta E = 34.0 eV$

修正后的基态能量

$$E_{1s1s} = E_{1s}^{(0)} + \Delta E = -108.8 eV + 34.0 eV = -74.8 eV$$

(2) 电离能  $I.P. = -54.4 eV - (-74.8 eV) = 20.4 eV$



§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—交换效应



(3) 激发态能级, 1snl

空间波函数

$$u_{s,A}^{(0)}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_{nlm_1}(r_1)u_{nlm_2}(r_2) \pm u_{nlm_2}(r_1)u_{nlm_1}(r_2)]$$

讨论更一般的情况

$$u_{s,A}^{(0)}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_{n_1 l_1 m_1}(r_1)u_{n_2 l_2 m_2}(r_2) \pm u_{n_2 l_2 m_2}(r_1)u_{n_1 l_1 m_1}(r_2)]$$

能量

$$E^{(0)} = E_{n_1} + E_{n_2} = -\frac{Z^2}{2} m_e c^2 \alpha^2 \left( \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right)$$

计算库仑斥力势能的平均值

$$\Delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle$$

$$\Delta E = K \pm J$$

§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—交换效应



其中

$$K = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{|u_{n_1 l_1 m_1}(r_1)|^2 |u_{n_2 l_2 m_2}(r_2)|^2}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

$$J = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{u_{n_1 l_1 m_1}^*(r_1) u_{n_2 l_2 m_2}(r_1) u_{n_2 l_2 m_2}^*(r_2) u_{n_1 l_1 m_1}(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

修正后的激发态能量

$$E_{n_1 l_1 m_1 n_2 l_2} = E^{(0)} + \Delta E = E_{n_1} + E_{n_2} + K + J$$

$$E_{n_1 l_1 m_1 n_2 l_2} = E^{(0)} + \Delta E = E_{n_1} + E_{n_2} + K - J$$

相应波函数

$$\psi(q_1, q_2) = u_s^{(0)}(r_1, r_2) \chi_A \quad S = 0 \text{ 单重态}$$

$$\psi(q_1, q_2) = u_A^{(0)}(r_1, r_2) \chi_S \quad S = 1 \text{ 三重态}$$

两个电子自旋平行的三重态比自旋反平行的单重态能量低 2J

§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—交换效应



K 与 J 的物理意义

K 称为库仑能

$\rho_1(r_1) = -e |u_{n_1 l_1 m_1}(r_1)|^2$  表示处在状态  $n_1 l_1 m_1$  的电子 1 的电荷密度

$\rho_2(r_2) = -e |u_{n_2 l_2 m_2}(r_2)|^2$  表示处在状态  $n_2 l_2 m_2$  的电子 2 的电荷密度

K 的表达式可以改写为

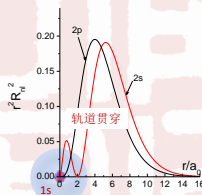
$$K = \iint \frac{\rho_1(r_1) \rho_2(r_2)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_1 dr_2$$

物理意义: 两个电子电荷分布之间直接的静电库仑斥力势能, 称为库仑能。库仑能 K 能引起能级的上升。

§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—交换效应



库仑能的物理图象



§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—交换效应



J 称为交换能

物理图像:

(1) 对于氢原子自旋“平行”的三重态, 相应的空间波函数是反对称的,

$$u_A^{(0)}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_{n_1 l_1 m_1}(r_1)u_{n_2 l_2 m_2}(r_2) - u_{n_2 l_2 m_2}(r_1)u_{n_1 l_1 m_1}(r_2)]$$

考虑两个电子靠近的情形, 即在  $r_1 \approx r_2$  的区域, 有

$$u_A^{(0)}(r_1, r_2) \approx 0$$

两个电子相互靠近的概率很小, 自旋“平行”的两个电子之间的距离趋于增大, 对应的库仑斥力引起的能级上升就小。

$$\Delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle$$

§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—交换效应

$J$  称为交换能

物理图像:

(2) 对于氦原子自旋“反平行”的单重态, 相应的空间波函数是对称的,

$$u_S^{(0)}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_{n_1, l, m_1}(r_1) u_{n_2, l, m_2}(r_2) + u_{n_2, l, m_2}(r_1) u_{n_1, l, m_1}(r_2)]$$

考虑两个电子靠近的情形, 即在  $r_1 \approx r_2$  的区域, 有

$$u_S^{(0)}(r_1, r_2) \approx \sqrt{2} u_{n_1, l, m_1}(r_1) u_{n_2, l, m_2}(r_2)$$

这一区域的概率分布密度近似为

$$u_S^{(0)*} u_S^{(0)} \approx 2 u_{n_1, l, m_1}^*(r_1) u_{n_1, l, m_1}(r_1) u_{n_2, l, m_2}^*(r_2) u_{n_2, l, m_2}(r_2)$$

两个电子相互靠近的概率相当于平均概率的两倍, 自旋“反平行”的两个电子之间的距离趋于减小, 对应的库仑斥力引起的能级上升就大。

交换能  $J$  造成了能级按照单重态和三重态分裂, 这种效应称为交换效应, 是同类费米子体系波函数的交换反对称性的限制带来的效应。

§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—交换效应

交换效应物理图像

自旋“平行”相互排斥



$r_{12} \uparrow$

$$\Delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle \downarrow$$

自旋“反平行”相互吸引



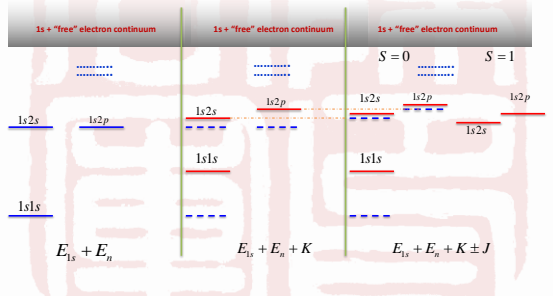
$r_{12} \downarrow$

$$\Delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle \uparrow$$

§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—交换效应

(3) 激发态能级,  $1snl$

$$E_{1s, nl} = E^{(0)} + \Delta E = E_{1s} + E_n + K \pm J$$



§ 4.2 泡利不相容原理和交换效应—交换效应

(3) 激发态能级,  $1snl$

$$E_{1s, nl} = E^{(0)} + \Delta E = E_{1s} + E_n + K \pm J$$

