

# 前 言

本书是我们在中国科学技术大学讲授“物质结构”课程所编的讲义的基础上多次补充、修改而成的。

目前，用量子理论处理原子、分子和固体的结果已能根据微观粒子的相互作用来解释和预言很多宏观上所能观察到的规律。因此，这门课的目的旨在使化学、材料科学、生物等专业的学生能在量子理论的基础上了解化学和化学物理的有关现象与物质的微观结构的本质联系，以及掌握有关揭示物质微观结构的理论和实验方法。本书从量子理论的建立和发展讲起，并在了解原子的电子结构的基础上，进而讨论原子的集合体——分子和固体的结构。本书主要由四部分组成：(1)非相对论量子力学的基本原理；(2)原子的电子结构和原子光谱；(3)分子结构和分子光谱；(4)固体结构。

本书在选材上尽量用较新的科研成果和量子观点(分子轨道理论，能带论等)来阐明物质的微观结构，比一般的物质结构教科书增加了算符理论、微扰理论、群表示理论、多原子分子光谱、固体的电子结构和能带理论等内容。这样，本书就包括了量子力学、量子化学、分子光谱学和固体物理学中的基本内容，使学生打下更为坚实的理论基础。

考虑到化学系的学生往往不习惯于将其所学到的数理知识应用于具体科研问题的理论分析和处理，因此本书在写法上有意加强了这方面的训练：对于重要的结果，或用较少的数学运算就能得到的结果，并不回避用高等数学进行严格推导，且对其物理意义作理论分析。对于那些需用冗长的数学运算而又易弄混其物理轮廓的问题，本文直接给出结果并分析其物理意义。

书中的第四章是相对独立部分，亦可作为量子化学课群论部分的教材。

限于作者的学术和教学水平，书中的不妥之处在所难免，恳请读者给予批评指正。

本书在编写过程中得到辛厚文、俞书勤教授的帮助与支持，在此顺致谢意。

编 者

1990年1月

于中国科学技术大学近代化学系

第二章 多电子原子 .....	41
2.1 变分法 .....	41
2.1.1 变分原理 .....	41
2.1.2 变分法 .....	41
2.2 氢原子基态的变分处理 .....	42
2.2.1 氢原子的 Schrödinger 方程 .....	42
2.2.2 原子单位 .....	43
2.2.3 单电子近似 .....	43
2.2.4 反对称波函数和泡利(Pauli)原理 .....	44
2.2.5 氢原子基态的变分处理 .....	44
2.3 自洽场方法 .....	46
2.3.1 氢原子总能量的表达式 .....	46
2.3.2 哈特里-福克(Hartree-Fock)方程 .....	48
2.4 中心力场近似 .....	49
2.4.1 中心力场近似 .....	49
2.4.2 屏蔽常数和轨道指数 .....	50
2.5 原子内电子的排布 .....	52
2.5.1 Pauli 原理 .....	52
2.5.2 能量最低原理 .....	53
2.5.3 洪特(Hund)规则 .....	54
2.6 原子的状态和原子光谱项 .....	54
2.6.1 电子组态与原子状态 .....	54
2.6.2 原子光谱项 .....	55
2.6.3 举例说明原子光谱项的写法 .....	56
2.7 原子光谱 .....	58
2.7.1 原子发射光谱和原子吸收光谱 .....	58
2.7.2 原子光谱项所对应的能级 .....	59
2.7.3 原子光谱的选择定则 .....	60
2.8 定态微扰理论 .....	60
2.8.1 非简并情况下的定态微扰理论 .....	61
2.8.2 简并情况下的定态微扰理论 .....	63
2.9 定态微扰理论的简单应用 .....	63
2.9.1 氢原子基态的微扰处理 .....	64
2.9.2 氢原子的一级斯塔克(Stark)效应 .....	65
习题 .....	65

## 第二章 多电子原子

### 2.1 变分法

第一章讨论了简单体系的 Schrödinger 方程的求解问题。对于像氢原子这样的只含有一个电子的体系，曾花费了我们很大的气力才得到了精确的能量本征函数和本征值。可以想象，对于含有多个电子的体系，精确求解其 Schrödinger 方程会更加困难，实际上经常遇到的体系都不能精确求解，往往采用近似计算方法求其近似解，变分法就是量子力学中常用的近似方法。

#### 2.1.1 变分原理

变分法的基础是变分原理：对于任何一个满足体系所要求边界条件的近似基态波函数  $\Psi_0'$ ，则由  $\Psi_0'$  所

$$\text{计算的近似基态能量 } \langle E_0 \rangle \text{ 满足 } \quad \langle E_0 \rangle = \frac{\int \Psi_0'^* \hat{H} \Psi_0' d\tau}{\int \Psi_0'^* \Psi_0' d\tau} \geq E_0 \quad (2-1)$$

式中  $\hat{H}$  为体系的 Hamilton 算符,  $E_0$  是  $\hat{H}$  的最低的能量本征值。

下面证明(2-1)式。设  $\hat{H}$  的本征函数系为  $\Psi_0, \Psi_1, \dots, \Psi_i, \dots$

所对应的能量本征值为

$$E_0 < E_1 \leq \dots \leq E_i \leq \dots$$

即满足

$$\hat{H} \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (2-2)$$

则  $\Psi_0, \Psi_1, \dots$  构成完全系。满足体系的边界条件的近似基态波函数  $\Psi_0'$ ，可由这组本征函数系展开

$$\Psi_0' = \sum_i c_i \Psi_i \quad (2-3)$$

$$\text{将(2-3)式代入(2-1)式, 得 } \langle E_0 \rangle = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \Psi_i'^* \hat{H} \Psi_j' d\tau}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \Psi_i'^* \Psi_j' d\tau} = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j E_i \delta_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \delta_{ij}} = \frac{\sum_i |c_i|^2 E_i}{\sum_i |c_i|^2} \quad (2-4)$$

上式利用了本征函数的正交归一性

$$\int \Psi_i^* \Psi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (2-5)$$

$$\text{由(2-4)式得 } \langle E_0 \rangle - E_0 = \frac{\sum_i |c_i|^2 (E_i - E_0)}{\sum_i |c_i|^2} \geq 0$$

(2-1)式证毕。(2-1)式表明，用任何近似的波函数  $\Psi_0'$  所计算的能量平均值  $\langle E_0 \rangle$  总是大于或等于真正的基态能量  $E_0$ 。

#### 2.1.2 变分法

变分法就是利用变分原理计算近似的基态波函数  $\Psi_0'$  和基态能量  $E_0$ ，在计算中把  $\Psi_0'$  选为含有若干可调参数  $a_1, a_2, \dots, a_m$  的函数  $\Psi_0'(a_1, a_2, \dots, a_m)$ ，那么由(2-1)式可知，近似的基态能量也将是这些参数的函数，即  $\langle E_0'(a_1, a_2, \dots, a_m) \rangle$ 。而且按照变分原理，最接近真正基态能量  $E_0$  的  $\langle E_0'(a_1, a_2, \dots, a_m) \rangle$  应该是  $\langle E_0'(a_1, a_2, \dots, a_m) \rangle$  的极小值，即应满足

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial a_1} \langle E_0'(a_1, a_2, \dots, a_m) \rangle &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial a_2} \langle E_0'(a_1, a_2, \dots, a_m) \rangle &= 0 \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{\partial}{\partial a_m} \langle E_0'(a_1, a_2, \dots, a_m) \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (2-6)$$

由这一方程组可解出最佳参数  $a_1, a_2, \dots, a_m$ . 这组参数所对应的  $\langle E_0'(a_1, a_2, \dots, a_m) \rangle$  就是最佳的近似基态能量, 而这组参数所对应的  $\Psi_0'(a_1, a_2, \dots, a_m)$  就是满足能量最低条件的最佳近似基态波函数. 但是用这个波函数计算其它力学量的平均值, 其近似程度不一定最好.

如果尝试变分函数  $\Psi_n'$  与能量较低的本征态  $\Psi_i$  都正交, 即

$$\int \Psi_i^* \Psi_n' d\tau = 0 \quad (i=0, 1, 2, \dots, n-1) \quad (2-7)$$

则  $\Psi_n'$  可用本征函数系  $\{\Psi_i\}$  展开

$$\Psi_n' = \sum_i c_i \Psi_i \quad (2-8)$$

利用  $\{\Psi_i\}$  的正交归一性, 得

$$c_i = \int \Psi_i^* \Psi_n' d\tau \quad (2-9)$$

由(2-7)式得

$$c_1 = c_2 = \dots = c_{n-1} = 0 \quad (2-10)$$

所以展开式(2-8)是从  $i=n$  开始

$$\Psi_n' = \sum_{i=n} c_i \Psi_i \quad (2-11)$$

采用(2-1)式的证明方法, 容易得到

$$\langle E_n' \rangle = \frac{\int \Psi_n'^* \hat{H} \Psi_n' d\tau}{\int \Psi_n'^* \Psi_n' d\tau} \geq E_n \quad (2-12)$$

上式表明, 也可以用变分法计算激发态的近似能量和近似波函数.

因为精确的  $\Psi_i$  常常很难得到, 所以(2-7)式往往无法直接利用. 如果用近似的  $\Psi_i'$  来代替  $\Psi_i$ , 则(2-12)式不一定可靠, 这使得用变分法计算激发态的近似能量和近似波函数比较困难. 在后面我们会看到, 在某些情况下, 这种计算仍然是可行的.

## 2.2 氦原子基态的变分处理

氦原子有两个电子, 是最简单的多电子原子体系. 本节所讨论的“原子单位”、“单电子近似”、“反对称波函数”等也适用于其它多电子原子和多电子分子.

### 2.2.1 氦原子的 Schrödinger 方程

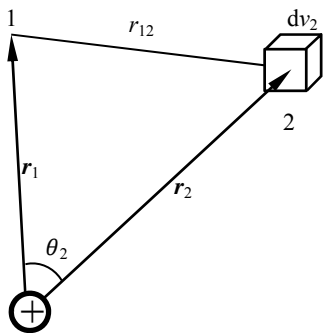


图 2.1 氦原子的坐标

象对氢原子的处理一样, 对于多电子体系的处理, 也普遍采用 Born-Oppenheimer 近似, 即把电子和原子核分开处理, 我们暂不考虑氦原子核的运动, 而仅处理氦原子中的两个电子相对于核的运动. 这时描述氦原子状态的波函数  $F$  应该是两个电子的波函数, 即

$$F = F(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = F(1, 2) \quad (2-13)$$

$F$  的这三种形式都是等价的, 都表示  $F$  是两个电子坐标的函数.  $|F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2$  的物理意义是: 电子 1 在  $\mathbf{r}_1$  同时电子 2 在  $\mathbf{r}_2$  的几率密度.

把坐标原点选在氦原子核上(见图 2.1), 则氦原子的 Schrödinger 方程为

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] \Phi = E\Phi \quad (2-14)$$

式中  $m$  为电子的质量,  $-e$  为电子电荷,  $\hbar$  为 Planck 常数除以  $2\pi$ . 上式的前两项分别是电子 1 和 2 的动能

算符，第三项和第四项分别为电子 1 和 2 与核的作用势能算符； $Z$  为核电荷数，对于氢原子， $Z=2$ ；最后一项是电子间的排斥能算符。

## 2.2.2 原子单位

对于多电子体系的计算常采用原子单位 a.u.，在原子单位下

$$\hbar=1, m=1, e=1 \quad (2-15)$$

即角动量以  $\hbar$  为单位，质量以电子质量为单位，电荷以电子电荷的绝对值为单位。而且长度以 Bohr 半径  $a_0$

为单位

$$1a_0 = \frac{\hbar^2}{ma^2} \approx 0.529\text{\AA} \quad (2-16)$$

能量以哈特里(Hartree)为单位

$$1\text{Hartree} = \frac{me^4}{\hbar^2} \approx 27.2\text{eV} \quad (2-17)$$

采用原子单位有两个优点：(1)可以简化数学表达式。(2)随着实验技术的不断提高，物理常数的测定日趋精确，因此采用原子单位可使计算结果不受当时实验水平的限制。

在原子单位下，氢原子的 Schrödinger 方程变为

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}\right]\phi = E\phi \quad (2-18)$$

## 2.2.3 单电子近似

经 Born-Oppenheimer 近似后，在原子单位下的氢原子的 Schrödinger 方程虽然已经简化成(2-18)式，但这仍然是含有六个坐标变量的偏微分方程，很难精确求解。困难在于在多电子体系的 Schrödinger 方程中含双电子排斥能项

$$r_{12} = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2} \quad (2-19)$$

这一项与两个电子的瞬时坐标有关，不能分离变量而化成象氢原子那样的单电子的 Schrödinger 方程，所以不得不引入新的近似——单电子近似。

单电子近似，或称为轨道近似，是处理多电子体系的基本近似。这个近似的思想是：每一个电子受其它电子的瞬时作用，看成是其它电子的平均势场的作用。这样，每个电子都在原子核和其它电子的平均势场中运动，因而每个电子都有自身的单电子波函数和单电子能量。

例如氢原子的基态，从无机化学的教科书中可知其电子组态为  $1s^2$ ，这实际上已经采用了单电子近似：每个电子都有其单电子波函数中  $\phi_{1s}$  和单电子能量  $\epsilon_{1s}$ 。若第一个电子的波函数记为  $\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)$ ，第二个电子的波函数记为  $\phi_{1s}(\mathbf{r}_2)$ ，则第二个电子的电荷密度  $\rho(2)$  应该等于其几率密度  $|\phi_{1s}(2)|^2$  乘以电子的电荷  $e$ 。

$$\rho(2) = e|\phi_{1s}(2)|^2 \quad (2-20)$$

图 2.1 中  $dv_2$  内电子 2 的电荷与电子 1 的作用势能为

$$\frac{1}{r_{12}}e\rho(2)dv_2 = \frac{1}{r_{12}}e^2|\phi_{1s}(2)|^2dv_2 \quad (2-21)$$

电子 2 分布在空间，所以电子 1 和电子 2 间的总排斥势能为

$$\int \frac{e^2|\phi_{1s}(2)|^2}{r_{12}}dv_2 \quad (2-22)$$

在原子单位下， $e=1$ 。电子 1 的 Schrödinger 方程为

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} + \int \frac{|\phi_{1s}(2)|^2}{r_{12}}\right]\phi_{1s}(1) = \epsilon_{1s}\phi_{1s}(1) \quad (2-23)$$

上式就是在单电子近似下的单电子 Schrödinger 方程，在单电子近似下，对每个电子都能得到一个单电子方程，这样就把对多电子体系的求解问题简化为对各单电子的求解问题。

由方程(2-23)所解出的单电子波函数  $\phi_{1s}(1)$  通常称为轨道，原子的单电子波函数称为原子轨道。分子的

单电子波函数称为分子轨道。所以单电子近似又称为轨道近似。方程(2-23)中的能量本征值 $\epsilon_{1s}$ 称为轨道能量。

### 2.2.4 反对称波函数和泡利(Pauli)原理

电子具有完全相同的质量、电荷等固有性质，在同样的条件下，各电子的行为是完全相同的，电子的这种本质上的不可区分性称为全同性，称电子为全同粒子。同样的，任何一种微观粒子都是全同粒子。按照波函数的统计解释，交换任意两个微观粒子的坐标，将不会影响其几率密度，即

$$|\Phi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N)|^2 = |\Phi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N)|^2 \quad (2-24)$$

由此可以得到  $\Phi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \pm \Phi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N)$  (2-25)

这就是说，由于微观粒子的全同性，对于交换任意两个粒子的坐标，其波函数或者是对称的（正号），或者是反对称的（负号）。

理论和实验都已证明：具有半整数自旋量子数的微观粒子，如电子( $s=\frac{1}{2}$ )和质子( $s=\frac{1}{2}$ )等，其波函数是反对称的，这样的粒子称为费米(Fermi)子；具有整数自旋量子数的粒子，如光子( $s=1$ )等，其波函数是对称的，这样的粒子称为玻色(Bose)子。

在轨道近似下， $N$ 个电子体系的反对称波函数可用一个 $N$ 阶行列式表示

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_a(1)\eta_a(1) & \phi_a(2)\eta_a(2) & \cdots & \phi_a(N)\eta_a(N) \\ \phi_b(1)\eta_b(1) & \phi_b(2)\eta_b(2) & \cdots & \phi_b(N)\eta_b(N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \phi_n(1)\eta_n(1) & \phi_n(2)\eta_n(2) & \cdots & \phi_n(N)\eta_n(N) \end{vmatrix} \quad (2-26)$$

这种行列式是由 J. C. 斯雷特(Slater)首先引入的，故称为 Slater 行列式，式中 $1/\sqrt{N!}$ 为归一化常数， $\phi$ 为单电子的空间波函数（轨道）， $\eta$ 为单电子的自旋波函数，交换任意两个电子的坐标，相当于交换行列式中的任意两列，按行列式的性质， $\Phi$ 应改变符号，因而 Slater 行列式可以作为多电子体系的反对称波函数。Slater 行列式表明，电子是不可区分的，不能指定一个电子占据某个特定的自旋轨道，而只能是所有的电子等全重地占据在这一组自旋轨道上。

以后我们将会看到，多电子原子的自旋轨道也须象氢原子那样用四个量子数 ( $n, l, m$  和  $m_s$ ) 表示，如 $\phi_a(1)\eta_a(1)$ 实际上是 $\phi_{n_a l_a m_a}(1)\eta_{m_{s1}}$ 。如果 Slater 行列式中有两行完全相同，则行列式为零，这表明两个电子占据完全相同的自旋轨道（即两个电子的四个量子数都相同）的几率为零，或者说两个电子不能处在同一状态，这就是大家熟悉的 Pauli 原理。

### 2.2.5 氦原子基态的变分处理

在多电子原子中，各电子的一组主量子数  $n$  和角量子数  $l$  值所确定的电子状态称为电子组态，氦原子基态的电子组态为  $1s^2$ 。在轨道近似下，应该解单电子方程(2-23)以确定 $\epsilon_{1s}$ 和 $\phi_{1s}$ 。但方程(2-23)中的单电子算符

$$\hat{h}_1 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} + \int \frac{|\phi_{1s}(2)|^2}{r_{12}} dv_2 \quad (2-27)$$

含有待确定的轨道 $\phi_{1s}$ ，所以方程  $\hat{h}_1\phi_{1s}(1) = \epsilon_{1s}\phi_{1s}(1)$  (2-28)

只能用自洽场方法（我们以后讨论）求解，下面我们先用变分法来处理这一问题。

考虑到 $\phi_{1s}(2)$ 是球对称的，所以电子 2 对电子 1 的排斥势能算符 $\int \frac{|\phi(2)|^2}{r_{12}}$ 也仅是 $r_1$ 的函数（因为电子 2 的坐标积分掉了），这就是说，电子 2 对电子 1 的排斥势能也是球对称的。这球对称的排斥作用相当于削弱了原子核对电子 1 的作用，可看成是电子 2 对原子核的屏蔽，在这种理解的基础上，可作如下近似

$$\int \frac{|\phi_{2s}(2)|^2}{r_{12}} dv_2 \approx \frac{\sigma}{r_1} \quad (2-29)$$

$\sigma$ 称为屏蔽常数. (2-27)式变为

$$\hat{h}_1 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z-\sigma}{r_1} \quad (2-30)$$

电子 2 的分布是弥散在整个空间, 所以电子 2 不足以完全屏蔽掉一个质子的作用, 即  $1>\sigma>0$ . 这样电子 1 就可以近似地看成是在有效核电荷  $\lambda=Z-\sigma$  的势场中运动, 其单电子的 Schrödinger 方程(2-28)为

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{\lambda}{r_1}\right]\phi_{1s}(1) = \epsilon_{1s}\phi_{1s}(1) \quad (2-31)$$

这一方程与氢原子的 Schrödinger 方程具有相同的形式, 所以其解为 (在原子单位下)

$$\phi_{1s}(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\lambda^{3/2}e^{-\lambda r_1} \quad \epsilon_{1s} = -\frac{1}{2}\lambda^2 \quad (2-32)$$

如果把电子 1 对电子 2 的作用也作同样理解, 则

$$\phi_{1s}(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\lambda^{3/2}e^{-\lambda r_2} \quad (2-33)$$

其中  $\lambda$  是待定的变分参数, 可用变分法来确定.

在基态时, 氦原子的两个电子都在  $F_{1s}$  态, 且自旋相反. 由(2-26)式可写出氦原子的基态电子波函数

$$\Phi_{1s}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{1s}(1)\alpha(1) & \phi_{1s}(2)\alpha(2) \\ \phi_{1s}(1)\beta(1) & \phi_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (2-34)$$

这个波函数是个近似波函数, 因为我们用了单电子近似和(2-29)式的近似, 其近似的基态能量为

$$\langle E_0 \rangle = \frac{\int \Phi^*(1,2)\hat{H}\Phi(1,2)d\tau}{\int \Phi^*(1,2)\Phi(1,2)d\tau} \quad (2-34')$$

因  $\phi_{1s}$  是归一化的, 所以由(2-34)式得

$$\begin{aligned} \int \Phi^*(1,2)\Phi(1,2)d\tau &= \frac{1}{2} \int \{\phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]\}^2 d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \frac{1}{2} \int |\phi_{1s}(1)|^2 dv_1 \int |\phi_{1s}(2)|^2 dv_2 \left[ \int \alpha^2(1) dm_{s1} \int \beta^2(2) dm_{s2} \right. \\ &\quad \left. + \int \beta^2(1) dm_{s1} \int \alpha^2(2) dm_{s2} - 2 \int \alpha(1)\beta(1) dm_{s1} \int \alpha(2)\beta(2) dm_{s2} \right] \end{aligned}$$

上式利用了自旋波函数的正交归一性, 其中  $d\tau = dv dm_s$ , 把上式代入到(2-34')式, 得

$$\langle E_0 \rangle = \int \Phi(1,2)\hat{H}\Phi(1,2)d\tau \quad (2-35)$$

其中氦原子的电子 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (2-36)$$

把(2-34)式和(2-36)式代入到(2-35)式, 利用自旋波函数的正交归一性, 得

$$\begin{aligned} \langle E_0 \rangle &= \frac{1}{2} \int \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]^2 \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}\right) \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \frac{1}{2} \int \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2) \left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}\right] \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2) dv_1 dv_2 \end{aligned} \quad (2-37)$$

为了计算这个积分, 可把(2-36)式改写为

$$\hat{H} = \left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{\lambda}{r_1}\right] + \left[-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{\lambda}{r_2}\right] + \frac{\lambda-Z}{r_1} + \frac{\lambda-Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (2-38)$$

利用(2-31)式和

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{\lambda}{r_2}\right]\phi_{1s}(2) = \epsilon_{1s}\phi_{1s}(2) \quad (2-39)$$

得

$$\langle E_0 \rangle = 2\epsilon_{1s} \int |\phi_{1s}(1)|^2 |\phi_{1s}(2)|^2 dv_1 dv_2 + (\lambda-Z) \left[ \int |\phi_{1s}(1)|^2 |\phi_{1s}(2)|^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) dv_1 dv_2 \right] + \int |\phi_{1s}(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_{1s}(2)|^2 dv_1 dv_2$$

$$\begin{aligned}
&=2\epsilon_{1s}+(\lambda-Z)\int\frac{|\phi_{1s}(1)|^2}{r_1}dv_1+(\lambda-Z)\int\frac{|\phi_{1s}(2)|^2}{r_2}dv_2+\int\frac{|\phi_{1s}(1)|^2|\phi_{1s}(2)|^2}{r_{12}}dv_1dv_2 \\
&=2\epsilon_{1s}+2(\lambda-Z)\int\frac{|\phi_{1s}(1)|^2}{r_1}dv_1+\int\frac{|\phi_{1s}(1)|^2|\phi_{1s}(2)|^2}{r_{12}}dv_1dv_2
\end{aligned} \quad (2-40)$$

其中积分 
$$\int\frac{|\phi_{1s}(1)|^2}{r_1}dv_1=\int\frac{\frac{1}{\pi}\lambda^3e^{-2\lambda r_1}}{r_1}r_1^2\sin\theta_1dr_1d\theta_1d\varphi_1=\lambda \quad (2-41)$$

(2-40)式中的最后一个积分, 涉及到对两个电子坐标的积分. 对电子 2 坐标的积分可选用  $r_1$  方向为  $z$  轴, 得

$$\begin{aligned}
&\int\frac{|\phi_{1s}(1)|^2|\phi_{1s}(2)|^2}{r_{12}}dv_1dv_2=\int dv_1\frac{|\phi_{1s}(1)|^2|\phi_{1s}(2)|^2}{r_{12}}r_2^2\sin\theta_2dr_2d\theta_2d\varphi_2 \\
&=\int dv_1|\phi_{1s}(1)|^2\int\frac{\frac{1}{\pi}\lambda^3e^{-2\lambda r_2}}{\sqrt{r_1^2+r_2^2-2r_1r_2\cos\theta_2}}r_2^2\sin\theta_2dr_2d\theta_2d\varphi_2=\int dv_1|\phi_{1s}(1)|^22\lambda^3\frac{1}{r_1}\int e^{-2\lambda r_2}r_2[r_1+r_2-|r_1-r_2|]dr_2 \\
&=\int dv_1|\phi_{1s}(1)|^24\lambda^3\frac{1}{r_1}[\int_1^{r_1}e^{-2\lambda r_2}r_2^2dr_2+[\int_{r_1}^{\infty}e^{-2\lambda r_2}r_2^2dr_2 \\
&=\int\frac{1}{\pi}\lambda^3e^{-2\lambda r_2}[-\frac{1}{r_1}e^{-2\lambda r_2}-\lambda e^{-2\lambda r_2}+\frac{1}{r_1}]r_1^2\sin\theta_1dr_1d\theta_1d\varphi_1=\frac{5}{8}\lambda
\end{aligned} \quad (2-42)$$

把(2-32)、(2-41)和(2-42)式代入(2-40)式, 得

$$\langle E_0 \rangle = -\lambda^2 + 2(\lambda - Z)\lambda + \frac{5}{8}\lambda = \lambda^2 - 2Z\lambda + \frac{5}{8}\lambda \quad (2-43)$$

按变分法, 应该选择变分参数  $\lambda$  使  $\langle E_0 \rangle$  取极小值, 即满足

$$\frac{\partial E_0'}{\partial \lambda} = 0 \quad (2-44)$$

得 
$$\lambda = Z - \frac{5}{16} \quad (2-45)$$

将上式代入(2-43)式, 可得氦原子( $Z=2$ )基态近似能量

$$\langle E_0 \rangle = -(Z - \frac{5}{16})^2 = -2.85 \text{Hartree} = -74.5 \text{eV} \quad (2-46)$$

氦原子基态能量的实验值为  $-79.0 \text{eV}$ , 可见用变分法求得的近似能量  $\langle E_0 \rangle$  确实高于实验值.

在前面我们曾提到  $l$  是有效核电荷, 即 
$$\lambda = Z - \sigma \quad (2-47)$$

其中  $\sigma$  为屏蔽常数. 由(2-45)式可知, 氦原子  $1s$  电子之间的屏蔽常数为  $\frac{5}{16} \approx 0.3$ . 关于其它电子的屏蔽常数我们将在后面讨论.

## 2.3 自洽场方法

哈特里-福克(Hartree-Fock)自洽场力法是目前计算原子轨道和分子轨道的最精确方法. 本节从简单的例子开始, 逐渐展开对自洽场方法的讨论.

### 2.3.1 氦原子总能量的表达式

上节中我们曾得到了基态氦原子总能量的表达式(2-37), 为简单起见, 令

$$\langle E_0 \rangle = E_0 \quad -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{\lambda}{r_1} = \hat{H}_1 \quad -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{\lambda}{r_2} = \hat{H}_2 \quad \phi_{1s} = \phi_1 \quad (2-48)$$



则(2-37)式变为

$$\begin{aligned} \langle E_0 \rangle &= \int \phi_1(1)\phi_1(2) \left[ \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{r_{12}} \right] \phi_1(1)\phi_1(2) dv_1 dv_2 \\ &= \int \phi_1(1) \hat{H}_1 \phi_1(1) dv_1 + \int \phi_1(2) \hat{H}_2 \phi_1(2) dv_2 + \int \phi_1(1)\phi_1(2) + \frac{1}{r_{12}} \phi_1(1)\phi_1(2) dv_1 dv_2 \end{aligned} \quad (2-49)$$

上式最后一个积分  $J_{\phi_1\phi_2} = \int |\phi_1(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_1(2)|^2 dv_1 dv_2$  (2-50)

称为 Coulomb 积分, 表示两个电子间的 Coulomb 作用能.

如果氢原子中的一个电子被激发到  $\phi_{2s}$  轨道且两个电子的自旋平行 (都是  $\alpha$  自旋), 并设  $\phi_{2s} = \phi_2$ , 则氢原子的该激发态的电子波函数为

$$\Phi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(2)\alpha(2) \\ \phi_2(1)\alpha(1) & \phi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (2-51)$$

该激发态的电子总能量为  $E_1 = \int \Phi(1, 2) \left[ \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{r_{12}} \right]^2 \Phi(1, 2) d\tau_1 d\tau_2$

$$= \int [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_2(1)\phi_1(2)] \left[ \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{r_{12}} \right] [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_2(1)\phi_1(2)] dv_1 dv_2 \int |\alpha(1)|^2 |\alpha(2)|^2 dm_{s1} dm_{s2} \quad (2-52)$$

由于自旋波函数是归一化的, 所以上式关于自旋部分的积分等于 1. 把上式的积分展开总共有 12 项, 但原子轨道是相互正交的, 即

$$\int \phi_1(1)\phi_2(1) dv_1 = \int \phi_2(2)\phi_1(2) dv_2 = 0$$

(2-53)

共有四项等于零, 而且两个电子是不可区分的, 交换两个电子的坐标仅表明两个电子的状态互换, 对能量没有影响, 所以

$$\begin{aligned} \int \phi_1(1) \hat{H}_1 \phi_1(1) dv_1 &= \int \phi_1(2) \hat{H}_2 \phi_1(2) dv_2 & \int \phi_2(1) \hat{H}_1 \phi_2(1) dv_1 &= \int \phi_2(2) \hat{H}_2 \phi_2(2) dv_2 \\ \int |\phi_1(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_2(2)|^2 dv_1 dv_2 &= \int |\phi_1(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_2(1)|^2 dv_1 dv_2 \end{aligned} \quad (2-54)$$

这样, (2-52)式的积分展开只剩下四项:

$$E_1 = \int \phi_1(1) \hat{H}_1 \phi_1(1) dv_1 + \int \phi_2(1) \hat{H}_1 \phi_2(1) dv_1 + \int |\phi_1(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_2(2)|^2 dv_1 dv_2 - \int \phi_1(1)\phi_2(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_1(2)\phi_2(2) dv_1 dv_2 \quad (2-55)$$

其中最后一项  $K_{\phi_1\phi_2} = \int \phi_1(1)\phi_2(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_1(2)\phi_2(2) dv_1 dv_2$  (2-56)

称为交换积分. 在氢原子基态时, 电子自旋相反, 其总能量  $E_0$  [见(2-49)式] 不含变换积分项; 在两个电子自旋平行的激发态时, 总能量  $E_1$  中含有交换积分. 可见交换积分只有在同自旋的电子间才能存在, 它表示了同自旋电子间的一种相互作用能——交换能, 由(2-55)式可知, 交换积分项是负的, 即自旋相同电子间的交换作用可使总能量降低, 这样, 在其它条件允许的情况下, 电子将尽量保持自旋平行. 由此可解释 Hund 规则:  $l$  相同的简并轨道上的电子将尽量分占不同的轨道而保持自旋平行.

同自旋电子间的交换作用是一种量子效应, 起源于微观粒子的全同性, 可用电子的反对称波函数加以解释, 对于氢原子的基电子态, 两个电子的自旋相反, 当两个电子坐标相同时, 即  $r_1 = r_2$ , 由(2-34)式可知,

其波函数为  $\Phi_0(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1)\alpha(1) & \phi_1(r_1)\alpha(2) \\ \phi_2(r_1)\beta(1) & \phi_2(r_1)\beta(2) \end{vmatrix} \neq 0$  (2-57)

这说明两个自旋相反的电子是可以无限靠近的. 对于氢原子的两个电子自旋相同的激发态, 如果两个电子的坐标相同, 即  $r_1 = r_2$ , 由(2-51)式可知

$$\Phi_1(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1)\alpha(1) & \phi_1(r_1)\alpha(2) \\ \phi_2(r_1)\alpha(1) & \phi_2(r_1)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1(r_1)\phi_2(r_1) [\alpha(1)\alpha(2) - \alpha(1)\alpha(2)] = 0 \quad (2-58)$$

即同自旋的电子无限靠近的状态是不存在的, 同自旋的电子倾向于互相回避, 好象电子周围存在一个小空间 (Fermi hole), 其它自旋相同的电子无法进入这空间, 致使同自旋电子间的静电排斥作用减弱, 总能量降

低.

### 2.3.2 哈特里-福克(Hartree-Fock)方程

下面把氦原子激发态总能量的表达式(2-55)推广到含有  $N$  个电子的原子体系的一般情况, 设  $\phi_i$  和  $\phi_j$  为自旋轨道, 则总能量为

$$E = \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(1) \hat{H}_1 \phi_i(1) d\tau_1 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int |\phi_i(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_j(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int \phi_i^*(1) \phi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^*(2) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2-59)$$

其中“\*”表示复共轭, 最后一项求和只遍及同自旋的电子, 不同自旋的电子因自旋正交而积分为零, 因子 1/2 的出现是由于每对电子的积分重复两次, 原子轨道应满足正交归一化条件

$$\int \phi_i^*(1) \phi_j(1) d\tau_1 = \delta_{ij} \quad (2-60)$$

设原子的总波函数为  $\Phi(1, 2, \dots, N)$ , 则总能量  $E = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau$  (2-61)

如果原子轨道有一微小变化  $\delta\phi$ , 则  $\Phi$  将有一微小变化  $\delta\Phi$ , 相应的能量  $E$  也会变化  $\delta E$ , 即

$$E + \delta E = \int (\Phi + \delta\Phi)^* \hat{H} (\Phi + \delta\Phi) d\tau = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau + \int \delta\Phi^* \hat{H} \Phi d\tau + \int \Phi^* \hat{H} \delta\Phi d\tau + \int \delta\Phi^* \hat{H} \delta\Phi d\tau$$

上式的最后一项比起前三项来要小得多, 可以忽略, 利用(2-61)一式, 得

$$\delta E = \int \delta\Phi^* \hat{H} \Phi d\tau + \int \Phi^* \hat{H} \delta\Phi d\tau \equiv \int \delta\Phi^* \hat{H} \Phi d\tau + \text{复共轭} \quad (2-62)$$

按照变分原理, 能量  $E$  的极小值应最接近真实的能量. 在  $E$  取极小值时,  $d\phi$  所对应的  $dE$  等于零. 但其中的变化应受条件(2-60)式的限制, 所以这是一个条件极值问题, 可用拉格朗日(Lagrange)不定乘子法求  $E$  的极小值, 即

$$\delta[E + \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} (\delta_{ij} - \int \phi_i^*(1) \phi_j(1) d\tau_1)] = 0 \quad (2-63)$$

其中  $\epsilon_{ij}$  为不定乘子, 将(2-59)式代入上式, 许可利用(2-62)式的展开规则将(2-63)式展开

$$\begin{aligned} \delta E - \delta \left[ \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} \int \phi_i^*(1) \phi_j(1) d\tau_1 \right] &= \sum_i \int \delta\phi_i^*(1) \hat{H}_1 \phi_i(1) d\tau_1 + \text{复共轭} + \sum_i \sum_j \int \delta\phi_i^*(1) \phi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^*(2) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &+ \text{复共轭} - \sum_i \sum_j \int \delta\phi_i^*(1) \phi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^*(2) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 + \text{复共轭} - \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} \int \delta\phi_i^*(1) \phi_j(1) d\tau_1 + \text{复共轭} \end{aligned} \quad (2-64)$$

上式对 Coulomb 积分和交换积分的变分各有四项, 因  $i$  和  $j$  是等价的而合并成两项, 同时去掉了原来的因子 1/2. 上式中的  $\delta\phi_i^*(1)$  是独立变化的, 上式等于零则要求  $\delta\phi_i^*(1)$  的系数等于零, 即

$$\left[ \hat{H}_1 + \sum_i \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 \right] \phi_i(1) - \sum_j \int \delta\phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_2 \phi_j(1) = \sum_j \epsilon_{ij} \phi_j(1) \quad (2-65)$$

这个方程叫做 Hartree-Fock 方程, 简称 HF 方程, 可以证明, 其中的  $\epsilon_{ij}$  所构成的矩阵是 Hermite 矩阵, 总可以找到一个  $U$  变换而将其变成对角矩阵, 即  $\epsilon_{ij} = \epsilon_i \delta_{ij}$  (2-66)

这种变换是把  $\{\phi_i\}$  线性组合起来形成一组新的轨道  $\{\phi_i'\}$ . 在  $\{\phi_i'\}$  下,  $\epsilon_{ij}$  具有对角形式. 我们假定这种变换已经完成, 并仍用  $\{\phi_i\}$  来表示变换后的轨道  $\{\phi_i'\}$ , 则 HF 方程为

$$\left[ \hat{H}_1 + \sum_j \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 \right] \phi_i(1) - \sum_j \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_2 \phi_j(1) = \epsilon_i \phi_i(1) \quad (2-66)$$

上式称为 Hartree-Fock 方程的正则形式. 以后用到的 HF 方程都是这种正则方程. 其中  $\epsilon_i$  就是处在  $\phi_i$  态的单电子能量本征值, 或称为轨道能量, 由方程(2-66)所解出的  $\{\phi_i\}$  可使总能量  $E$  取极小值, 并满足正交归一化的条件(2-60).

Coulomb 算符 $\hat{J}_j$ 的定义为 
$$\hat{J}_j(1)\phi_i(1)=[\int \phi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\phi_j(2)d\tau_2]\phi_i(1) \quad (2-67)$$

交换算符 $\hat{K}_j$ 的定义为 
$$\hat{K}_j(1)\phi_i(1)=[\int \phi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\phi_i(2)d\tau_2]\phi_i(1) \quad (2-67)$$

Fock 算符 $\hat{F}_i(1)$ 的定义为 
$$\hat{F}_i(1)=\hat{H}_1+\sum_j[\hat{J}_j(1)-\hat{K}_j(1)] \quad (2-68)$$

利用这三个算符，可将 HF 方程写成下面两种形式：

$$\hat{F}_i(1)\phi_i(1)=\epsilon_i\phi_i(1) \quad (2-69)$$

$$\hat{H}_1+\sum_j[\hat{J}_j(1)-\hat{K}_j(1)]\phi_i(1)=\epsilon_i\phi_i(1) \quad (2-70)$$

Fock 算符中含有待确定的轨道 $\{\phi_i\}$ ，所以 HF 方程只能用自洽场方法求解：先用一组试探轨道 $\{\phi_i^{(0)}\}$ 写出 Fock 算符 $\hat{F}_i^{(0)}$ ，解 HF 方程得出一组新的轨道 $\{\phi_i^{(1)}\}$ ，再用 $\{\phi_i^{(1)}\}$ 写出新的 $\hat{F}_i^{(1)}$ ，再解 HF 方程得到一组更新的 $\{\phi_i^{(2)}\}$ …。这种迭代过程反复进行，直到进一步迭代时，轨道的变化已经很小（在给定的阈值范围之内）为止，这时就称这些轨道与它们所产生的势场自洽。

## 2.4 中心力场近似

在上一节我们得到了 HF 方程(2-70)。为了便于讨论多电子原子的 HF 方程求解问题，需要把 HF 方程写成更简单的形式。HF 方程中的

$$\hat{H}_1=-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{Z}{r_1} \quad (2-71)$$

可令电子 1 的势能算符为 $\hat{V}_i(r_1, \theta_1, \varphi_1)$ ，则

$$\hat{V}_i(r_1, \theta_1, \varphi_1)=V_i(r_1, \theta_1, \varphi_1)=-\frac{Z}{r_1}\sum_j[\hat{J}_j(1)-\hat{K}_j(1)] \quad (2-72)$$

HF 方程变为 
$$[-\frac{1}{2}\nabla_1^2+V_i(r_1, \theta_1, \varphi_1)]\phi_i(1)=\epsilon_i\phi_i(1) \quad (2-73)$$

### 2.4.1 中心力场近似

对于多电子原子轨道中 $\phi_i(1)$ 和 $\epsilon_i$ 的计算，直接解这一方程仍然比较困难，需要进一步简化。可以证明，闭壳层组态或半满壳层组态，其电荷分布是球对称的，势场也是球对称的，在这种情况下，HF 方程的求解问题要简单得多，对于一般的开壳层组态，势场不是球对称的，为使 HF 方程求解问题简化，一般都引入中心力场近似，把非球对称势场作球平均

$$V_i(r_1)=\frac{\int_0^{2\pi}\int_0^\pi V_i(r_1, \theta_1, \varphi_1)\sin\theta_1 d\theta_1 d\varphi_1}{\int_0^{2\pi}\int_0^\pi \sin\theta_1 d\theta_1 d\varphi_1} \quad (2-74)$$

用球对称的 $V_i(r_1)$ 代替 HF 方程的 $V_i(r_1, \theta_1, \varphi_1)$ ，从而得到中心力场近似下的 HF 方程

$$[-\frac{1}{2}\nabla_1^2+V_i(r_1)]\phi_i(1)=\epsilon_i\phi_i(1) \quad (2-75)$$

在球对称势场下， $\phi_i(1)$ 具有径向函数 $R_{nl}(r_1)$ 和球谐函数 $Y_{lm}(\theta_1, \varphi_1)$ 乘积的形式

$$\phi_i(1)=R_{nl}(r_1)Y_{lm}(\theta_1, \varphi_1) \quad (2-78)$$

把上式代入到 HF 方程(2-75)中，因 $V_i(r_1)$ 与角度变量 $(\theta_1, \varphi_1)$ 无关，所以可以象解氢原子那样分离变量。其中 $Y_{lm}(\theta_1, \varphi_1)$ 所满足的方程就是氢原子波函数角度部分所满足的方程， $Y_{lm}(\theta_1, \varphi_1)$ 与氢原子波函数角度部分完全相同，径向函数 $R_{nl}(r_1)$ 所满足的方程与氢原子的径向方程不同，这是因为 $V_i(r_1)$ 与氢原子的不同。在原子

单位下，参照(1-130)式，容易得到多电子原子的径向 HF 方程

$$\frac{1}{r_1^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR_{nl}(r_1)}{dr} \right) + [2\epsilon_i - 2V_i(r_1) - \frac{l(l+1)}{r_1^2}] R_{nl}(r_1) = 0 \quad (2-77)$$

这个方程的  $V_i(r_1)$  与待确定的  $R_{nl}(r_1)$  有关，所以也须采用自洽场方法求解。

径向 HF 方程的求解既可以采用数值方法也可以采用解析方法。数值方法是对  $R_{nl}(r_1)$  的微分、积分等运算，用径向网格点上的数值计算方法完成。函数  $R_{nl}(r_1)$  是以网格点上的数值表的形式给出，而不具有解析的表达式。

径向 HF 方程的解析解法是用已知的基函数集  $\{\chi_k\}$  来展开原子轨道中  $\phi_i(1)$ ，即

$$\phi_i(1) = \sum_k c_{ik} \chi_k \quad (2-78)$$

常用的基函数是 Slater 型轨道(STO)，其形式是  $\chi = r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi)$  (2-79)

其中  $\zeta$  为轨道指数。(2-78)式中的展开系数  $c_{ik}$  由自洽场方法确定，实际上，(2-78)式的展开式不要取很多项，只要基函数组中对应于每个径向函数用两个不同轨道指数的 Slater 型轨道，适当选择  $\zeta$  和  $c_{ik}$ ，即可获得相当精确的解。例如，对于 N ( $1s^2 2s^2 2p_1^1 2p_0^1 2p_{-1}^1$ ) 组态，基函数可取为

$$\begin{aligned} \chi_{1s} &= \exp(-8.49597r) & \chi'_{1s} &= \exp(-5.98644r) \\ \chi_{2s} &= r \exp(-2.26086r) & \chi'_{2s} &= r \exp(-1.42457r) \\ \chi_{2p} &= r \exp(-3.24933r) & \chi'_{2p} &= r \exp(-4.49924r) \end{aligned}$$

N 原子轨道的径向函数和轨道能量的计算结果是

$$\begin{aligned} R_{1s} &= -0.27067\chi_{1s} + 0.73875\chi'_{1s} - 0.00293\chi_{2s} + 0.00253\chi'_{2s} & \epsilon_{1s} &= -15.62541 \text{ a.u.} \\ R_{2s} &= 0.01358\chi_{1s} - 0.28393\chi'_{1s} + 0.72969\chi_{2s} + 0.34546\chi'_{2s} & \epsilon_{2s} &= -0.94316 \text{ a.u.} \\ R_{2p} &= -0.28810\chi_{2p} + 0.72826\chi'_{2p} & \epsilon_{2p} &= -0.56587 \text{ a.u.} \end{aligned}$$

N 原子总能量为  $-54.397951 \text{ a.u.}$ ，精确的 Hartree-Fock 值为  $-54.400924 \text{ a.u.}$  (解析解) 或  $-54.400934 \text{ a.u.}$  (数值解)。这种基组称为双  $\zeta$  基组，可给出较精确的计算结果。

N 原子的计算结果表明，轨道能量  $\epsilon_{2s}$  和  $\epsilon_{2p}$  并不相等，这在多电子原子中是普遍存在的，即轨道能量不仅与主量子数有关，而且与角量子数有关。主量子数相同者，角量子数越大能量越高。

在中心力场近似下，多电子原子的单电子波函数与氢原子的电子波函数具有相同的形式：都是径向函数与球谐函数的乘积，并都用  $nlm$  三个量子数表示。只是多电子原子的径向波函数的精确形式，或者需要几个 Slater 轨道的线性组合，或者要用数值表来表示。这对定性的应用常常感到不便，往往需要不是很精确的、却是很简单的多电子原子的径向波函数，为了得到这样的波函数，需要把中心力场近似下的 HF 方程(2-75)作进一步简化。

## 2.4.2 屏蔽常数和轨道指数

在中心力场近似下，电子 1 受其余电子的排斥作用可看作是对原子核的屏蔽，并把这种屏蔽作用近似地用一个屏蔽常数来表示，于是方程(2-75)中的势能算符可近似地写成

$$V_i(r_1) = -\frac{Z-\sigma}{r_1} - \frac{Z_e}{r_1} \quad (2-80)$$

其中  $\sigma$  为屏蔽常数， $Z_e$  为有效核电荷。方程(2-75)则演变成类氢原子的方程，即

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z_e}{r_1} \right] \phi_i(1) = \epsilon_i \phi_i(1) \quad (2-81)$$

$\phi_i(1)$  显然具有类氢原子轨道的形式[见表 1-1]，只须用  $Z_e$  代替表 1-1 中的  $Z$  即可得到  $\phi_i(1)$ 。这样所得到的  $\phi_i(1)$  的径向函数是  $r$  的多项式与指数函数的乘积，在原子单位下， $\phi_i(1)$  的形式是

$$\left[ \sum_{n=1}^{\infty} a_n r^{n-1} \right] e^{-Z_e r/n} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2-82)$$

这样的原子轨道在应用上(特别是应用于分子轨道的计算)不大方便, 一般总采用 Slater 型轨道来代替(2-82)式, 即用(2-79)式表示原子轨道

$$\phi_i(1) = N_{nl} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2-83)$$

其中  $N_{nl}$  为归一化常数. 比较上面两式可知

$$\zeta = \frac{Z_e}{n} = \frac{Z - \sigma_i}{n} \quad (2-84)$$

Slater 轨道没有径向节点, 它不能很好地逼近(2-82)式类氢轨道的近核行为, 但对于分子问题的应用, 原子轨道的远离核的部分是重要的, 所以 Slater 轨道是对类氢轨道的很好近似.

轨道指数  $\zeta$  可用变分法计算. 类似于对氢原子基态的处理那样, 选定电子组态, 用占据轨道构成反对称的 Slater 行列式波函数, 每个轨道都含有有效核电荷  $Z_e$ . 用 Hartree-Fock 自洽场方法逐次改变  $Z_e$ , 在达到自洽时, 相应的  $Z_e$  就是使原子总能量取最小值的最佳  $Z_e$ . 由  $Z_e$  可得到  $\zeta$  [见(2-84)式].

表 2-1 列出了从 He 原子到 Kr 原子的轨道指数  $\zeta$ . 除了 Cr 和 Cu 的电子组态是  $\text{Cr}([\text{Ar}]4s23d4)$  和  $\text{Cu}([\text{Ar}]4s23d9)$  以外, 表中其它原子轨道指数的计算都是在基电子组态下完成的. 表 2-1 的数据取自于文献 [E. Clementi, D. L. Raimondi, J. Chem. Phys. 38, 2886 (1963)].

表 2-1 中性原子基态的轨道指数  $\zeta$

	Z	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p
He	2	1.6875							
Li	3	2.6906	0.6394						
Be	4	3.6848	0.9560						
Be	5	4.6795	1.2881	1.2107					
C	6	5.6727	1.6083	1.5679					
N	7	6.6651	1.9237	1.9170					
O	8	7.6579	2.2458	2.2266					
F	9	8.6501	2.5638	2.5500					
Ne	10	9.6421	2.8792	2.8792					
Na	11	10.6259	3.2857	3.4009	0.8358				
Mg	12	11.6089	3.6960	3.9129	1.1025				
Al	13	12.5910	4.1068	4.4817	1.3724	1.3552			
Si	14	13.5745	4.5100	4.9725	1.6344	1.4284			
P	15	14.5578	4.9125	5.4806	1.8806	1.6288			
S	16	15.5409	5.3144	5.9885	2.1223	1.8273			
Cl	17	16.5239	5.7152	6.4966	2.3561	2.0387			
Ar	18	17.5075	6.1152	7.0041	2.5856	2.2547			
K	19	18.4895	6.5031	7.5136	2.8933	2.5752	0.8738		
Ca	20	19.4730	6.8882	8.0207	3.2005	2.8861	1.0995		
Sc	21	20.4566	7.2868	8.5273	3.4466	3.1354	1.1581	2.3733	
Ti	22	21.4409	7.6888	9.0324	3.6777	3.3679	1.2042	2.7138	
V	23	22.4256	8.0907	9.5364	3.9031	3.5950	1.2453	2.9943	
Cr	24	23.4138	8.4919	10.0376	4.1226	3.2880	1.2833	3.2522	
Mn	25	24.3957	8.8969	10.5420	4.3393	4.0364	1.3208	3.5094	
Fe	26	25.3810	9.2995	11.0444	4.5587	4.2593	1.3585	3.7266	
Co	27	26.3668	9.7025	11.5462	4.7741	4.4782	1.3941	3.9518	
Ni	28	27.3526	10.1063	12.0476	4.9870	4.6950	1.4277	4.1765	
Cu	29	28.3386	10.5099	12.5485	5.1981	4.9102	1.4606	4.4002	
Zn	30	29.3245	10.9140	13.0490	5.4064	5.1231	1.4913	4.6261	
Ga	31	30.3094	11.2995	13.5454	5.6654	5.4012	1.7667	5.0311	1.5554
Ge	32	31.2937	11.6824	14.0411	5.9299	5.6712	2.0109	5.4171	1.6951
As	33	32.2783	12.0635	14.5368	6.1985	5.9499	2.2360	5.7928	1.8623
Se	34	33.2622	12.4442	15.0326	6.4678	6.2350	2.4394	6.1590	2.0718
Br	35	34.2471	12.8217	15.5282	6.7395	6.5236	2.6382	6.5197	2.2570
Kr	36	35.2316	13.1990	16.0235	7.0109	6.8114	2.8289	6.8753	2.4423

利用公式(2-84)和表 2-1 的轨道指数 $\zeta$ ，可计算基态中性原子的有效核电荷  $Z_e$  和屏蔽常数 $\sigma_i$ ，即由(2-84)式可得

$$Z_e = n\zeta = Z - \sigma_i \quad (2-85)$$

$$\sigma_i = Z_e - n\zeta \quad (2-86)$$

用  $Z_e$  代替类氢原子轨道能量表达式. (1-146)中的  $Z_e$  可估算多电子原子的轨道能量，在原子单位下的表达式为

$$E = -\frac{1}{2}\left(\frac{Z_e}{n}\right)^2 = -\frac{1}{2}\zeta^2 \quad (2-87)$$

屏蔽常数 $\sigma_i$ 还可用一些经验公式计算. 克来曼提(Clementi)和瑞曼第 (Raimondi) 曾给出一套计算屏蔽常数的经验公式:

$$\sigma_{1s} = 0.3(N_{1s}-1) + 0.0072(N_{2s}+N_{2p}) + 0.0158(N_{3s}+N_{3p}+N_{4s}+N_{3d}+N_{4p})$$

$$\sigma_{2s} = 1.7208 + 0.3601(N_{2s}+N_{2p}-1) + 0.2062(N_{3s}+N_{3p}+N_{4s}+N_{3d}+N_{4p})$$

$$\sigma_{2p} = 2.5787 + 0.3326(N_{2p}-1) - 0.773N_{3s} - 0.161(N_{3p}+N_{4s}) - 0.0048N_{3d} + 0.0085N_{4p}$$

$$\sigma_{3s} = 8.4927 + 0.2501(N_{3s}+N_{3p}-1) + 0.0778N_{4s} + 0.3382N_{3d} + 0.1978N_{4p}$$

$$\sigma_{3p} = 9.3345 + 0.3803(N_{3p}-1) + 0.0526N_{4s} + 0.3829N_{3d} + 0.1558N_{4p}$$

$$\sigma_{4s} = 15.505 + 0.0971(N_{4s}-1) + 0.8433N_{3d} + 0.0867N_{4p}$$

$$\sigma_{3d} = 13.5894 + 0.2693(N_{3d}-1) - 0.1065N_{4p} \quad \sigma_{4p} = 24.7782 + 0.2905(N_{4p}-1)$$

这些公式适用于表 2-1 所列的原子和离子的屏蔽常数，其中  $N_{nl}$  表示 ( $nl$ ) 轨道的电子占据数. 这些公式的精确性可通过用其计算的 $\zeta$ 与表 2-1 数据的比较而被检验.

作为屏蔽常数公式应用的例子，我们来计算锂原子的各级电离能:

$\text{Li}(1s^2 2s^1)$

$$\sigma_{1s} = 0.3(2-1) + 0.0072(1) = 0.3072 \quad Z_{e1s} = 2.6928$$

$$\sigma_{2s} = 1.7208 + 0.3601(0) = 1.7208 \quad Z_{e2s} = 1.2792$$

$$E_{\text{Li}} = 2\epsilon_{1s} + \epsilon_{2s} = -\frac{1}{2}\left[2\left(\frac{2.6928}{1}\right)^2 + \left(\frac{1.2792}{2}\right)^2\right](27.2)\text{eV} = -203\text{eV}$$

$\text{Li}^+(1s^2)$

$$\sigma_{1s} = 0.3(2-1) = 0.3 \quad Z_{e1s} = 2.7$$

$$E_{\text{Li}^+} = 2\epsilon_{1s} = 2\left(-\frac{1}{2}\right)\left(\frac{2.7}{1}\right)^2(27.2)\text{eV} = -198\text{eV}$$

$\text{Li}^{2+}(1s^1)$

$$\sigma_{1s} = 0.3(1-1) = 0 \quad Z_{e1s} = 3$$

$$E_{\text{Li}^{2+}} = -\frac{1}{2}\left(\frac{3}{1}\right)^2(27.2)\text{eV} = -122.4\text{eV}$$

电离能为  $I_1 = E_{\text{Li}^+} - E_{\text{Li}} = 5\text{eV}$  (实验值: 5.39 eV)

$$I_2 = E_{\text{Li}^{2+}} - E_{\text{Li}} = 75.6\text{eV} \quad (\text{实验值: } 75.7 \text{ eV})$$

$$I_3 = -E_{\text{Li}^{2+}} = 122.4\text{eV} \quad (\text{实验值: } 122.4 \text{ eV})$$

可见用这些公式所确定的屏蔽常数来计算电离能和总能量，可得到满意的结果.

## 2.5 原子内电子的排布

在原子处在基态的情况下，按外电子的排布应遵守三条原则：Pauli 原理、能量最低原理和洪德(Hund)规则.

### 2.5.1 Pauli 原理

根据电子的反对称波函数的要求，原子中不能有两个或两个以上的电子具有相同的四个量子数  $n, l, m$

和  $m_s$ ，即在每个原子轨道中最多只能容纳两个电子，且自旋必须相反，这样主量子数为  $n$  的壳层所能容纳

的电子数为

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2 \quad (2-88)$$

原子的电子壳层常用大写英文字母表示，对于  $n$  取不同值的壳层，相应的字母如下：

$n=$	1	2	3	4	5	6
	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	K	L	M	N	O	P

由(2-88)式可计算出 K,L,M, …所容纳的电子数为分别为 2, 8, 18, …。而对应于确定的,  $n, l$  值, 可有  $2(2l+1)$  个  $m$  和  $m_s$  不同的量子态, 所以  $s$  亚壳层可填充两个电子,  $p, d, f$  亚壳层可分别填充 6, 10, 14 个电子。

### 2.5.2 能量最低原理

原子核外电子的排布, 在不违反 Pauli 原理的前提下应尽可能使原子的总能量为最低, 这就是能量最低原理。

原子的总能量与轨道能量密切相关, 下面我们来推导 Hartree-Fock 总能量与轨道能量之间的关系, 用  $\phi_i^*(1)$  左乘 HF 方程(2-66)式, 并对电子 1 的坐标积分, 利用  $\phi_i(1)$  的归一性得

$$\epsilon_i = \int \phi_i^*(1) [\hat{H}_1 + \sum_{j=1}^N \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2] \phi_i(1) d\tau_1 + \int \phi_i^*(1) \sum_{j=1}^N \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_2 \phi_j(1) d\tau_1 \quad (2-89)$$

所有占据的自旋轨道能量之和

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(1) \hat{H}_1 \phi_i(1) d\tau_1 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int |\phi_i(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_j(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int \phi_i^*(1) \phi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^*(2) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2-90)$$

为其中  $N$  为原子中的电子数目 (即自旋轨道的数目)。把上式与 Hartree-Fock 总能量的表达式(2-59)比较, 得

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int |\phi_i(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_j(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int \phi_i^*(1) \phi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^*(2) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2-91)$$

即 Hartree-Fock 总能量等于所有电子轨道能量之和, 减去所有电子间的排斥能, 再加上所有同自旋电子间的交换能。这一结论对所有多电子体系 (包括原子和分子) 都是成立的。

为什么所有电子的总能量不等于各个单电子能量之和? 这是因为在 Hartree-Fock 方法中采用了单电子近似, 在计算电子 1 的能量时, 考虑了电子 2, 3, …,  $N$  对电子 1 的作用; 在计算电子 2 的能量时, 考虑了电子 1, 3, …,  $N$  对电子 2 的作用。把电子 1 和电子 2 的能量加起来时, 电子 1 和电子 2 的相互作用能被计算了两次。同样, 当把各个单电子的能量加起来时, 每对电子间的作用能都重复计算, 这就是(2-91)式中后两项的含义。

(2-91)式表明, 在利用能量最低原理来确定核外电子排布时, 不能简单地把电子填充到能量最低的轨道, 还须考虑电子间的总排斥能和总交换能的影响, 而电子间的相互作用能与电子的相对分布有关。

确定基态原子的电子排布, 即确定基态原子的电子组态, 可用(2-91)式来计算总能量, 在不同的组态下, 总能量的值不同, 其中能量最低者所对应的组态即为基态。显然这种方法也适用于确定离子的电子排布。

为使总能量最低, 基态原子的电子按下列顺序填充到各个能级上:

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, \dots$$

其中  $4s$  和  $3d$ ,  $4f$  和  $5d$ ,  $5s$  和  $4d$  的填充顺序有少数例外, 徐光宪等总结了大量数据, 得出结论, 在绝大多数情况下, 电子是按  $n+0.7l$  的顺序填充到  $nl$  轨道中去的。

相应的计算表明, 电子与核距离的平均值是  $\bar{r}_{3d} < \bar{r}_{4s}$ , 说明  $3d$  电子对  $4s$  电子有较强的屏蔽作用, 致使  $\epsilon_{3d} < \epsilon_{4s}$ , 但电子还是先填充  $4s$  轨道, 后填充  $3d$  道, 这是因为  $3d$  电子的近核分布, 使它(们)与  $1s, 2s, 2p$  等内层电子的排斥能比较大, 而且使这些层电子远离原子核而升高了内层电子的轨道能量, 这两个因素使得电子填充  $3d$  轨道的原子总能量高于电子填充  $4s$  轨道的原子总能量. 按能量最低原理, 应先填充  $4s$  轨道.

关于  $3d$  电子和  $4s$  电子的电离顺序, 实验和理论计算都发现, 是先电离  $4s$  电子, 后电离  $3d$  电子. 究竟先电离哪个电子, 仍然取决于哪种电离方式使离子的总能量最低. 在离子的情况下, 核的电核数多于电子数, 使电子的分布更靠近原子核, 核与电子的吸引势能是离子总能量的主要贡献,  $3d$  电子的近核分布比  $4s$  电子与核的作用能大, 故应先电离  $4s$  电子. 离子的电子排布是按照  $n-0.4l$  的顺序.

### 2.5.3 洪特(Hund)规则

电子在角量子数, 相同的等价轨道上排布时, 应尽可能分占磁量子数  $m$  值不同的轨道, 且自旋平行, 这个规律叫 Hund 规则, 在前面已经提到, Hund 规则的本质在于同自旋电子间有负的交换作用能, 即总能量表达式(2-59)中第三项的贡献.

按 Hund 规则, 半满的开壳层  $p^1, d^5, f^7$  的电子组态能量最低, 最稳定.

## 2.6 原子的状态和原子光谱项

### 2.6.1 电子组态与原子状态

上节我们讨论了基态原子的电子排布, 即基电子组态问题. 按照电子组态的定义, 一组占据轨道的  $nl$  值就构成一种电子组态. 对于闭壳层组态, 如  $2s^2, 2s^2 2p^6$  等, 每个轨道都占据两个电子, 其磁量子数  $m$  和自旋磁量子数  $m_s$ , 是唯一确定了的. 然而, 对于部分充满的壳层组态, 或叫做开壳层组态, 例如碳原子的基电子组态  $1s^2 2s^2 2p^2$ , 电子的  $nl$  值虽然确定了, 但  $m$  和  $m_s$  的值仍然不能完全确定, 和氢原子一样, 多电子原子的状态也是由所有电子的  $n, l, m, m_s$  四个量子数共同确定的, 这就是说, 单由原子的电子组态不足以确定原子的状态, 要确定原子的状态, 尚要指定各个电子的  $m$  和  $m_s$  值.

$m$  和  $m_s$  量子数表示了电子轨道角动量和自旋角动量的方向. 在第一章中, 我们曾讨论了在外磁场中单电子原子的角动量的空间取向. 对于含有几个开壳层电子的孤立原子, 各个电子角动量的相对取向是一个重要问题. 在一种电子组态下, 由于电子间的相互排斥作用, 各电子角动量的不同的相对取向会使原子具有不同的能量, 而且其自旋-轨道耦合也会不同. 自旋-轨道耦合是一种磁矩间的相互作用. 电子的轨道角动量和自旋角动量各自对应一个磁矩, 电子的轨道运动的磁矩在空间产生一个磁场, 这一磁场会与电子的自旋磁矩相互作用, 总之, 各个电子的  $m$  和  $m_s$  是表征原子状态的重要量子数, 而且由于电子间复杂的电、磁相互作用, 所以原子状态又不是所有单个电子状态的简单加和.

实际上, 原子的状态是用电子组态和原子光谱项来描述的, 原子光谱项是在给定的电子组态下标示所有电子各种角动量大小的符号, 这些角动量是: 原子中所有电子的总轨道角动量  $M$ , 总自旋角动量  $S$  和总角动量  $J$ , 这些角动量充分反映了电子的各种相互作用, 用原子光谱项(即各种角动量的大小)来描述原子的状态显然是合理的. 多电子原子的 Hamilton 算符  $\hat{H}$  一般不包括自旋-轨道相互作用, 在这种情况下,  $\hat{H}$  与三个角动量算符  $\hat{M}^2, \hat{S}^2, \hat{J}^2$  对易, 它们可有共同的本征函数, 在其共同的本征函数下,  $E, M^2, S^2, J^2$  可同时取确定值. 这样, 用三种角动量的大小(原子光谱项)来描述原子的状态是可能的.

与单电子的情况相同, 这三种角动量的大小也是量子化的, 且其值可表示为

$$|M| = \sqrt{L(L+1)}\hbar \quad (2-92) \quad |S| = \sqrt{S(S+1)}\hbar \quad (2-93) \quad |J| = \sqrt{J(J+1)}\hbar \quad (2-94)$$

其中  $L$  为总轨道角量子数,  $S$  为总自旋量子数,  $J$  为总角量子数,

这三种角动量在  $z$  轴上的分量分别为



$$\left. \begin{aligned} M_z &= M_L \hbar, & M_L &= -L, -L+1, -L+2, \dots, L \\ S_z &= M_S \hbar, & M_S &= -S, -S+1, -S+2, \dots, -S \\ J_z &= M_J \hbar, & M_J &= -J, -J+1, -J+2, \dots, J \end{aligned} \right\} \quad (2-95)$$

其中  $M_L$  为总轨道磁量子数,  $M_S$  为总自旋磁量子数,  $M_J$  为总磁量子数.

在多电子原子体系中, 这三种角动量的  $z$  分量应分别等于各电子角动量  $z$  分量的代数和, 即

$$M_z = \sum_i m_{zi} \hbar = \sum_i m_i \hbar \quad S_z = \sum_i s_{zi} \hbar = \sum_i m_{si} \hbar \quad J_z = \sum_i j_{zi} \hbar = \sum_i m_{ji} \hbar \quad (2-96)$$

其中  $m_i$ ,  $m_{si}$ ,  $m_{ji}$  分别为电子  $i$  的磁量子数, 自旋磁量子数、总磁量子数, 比较(2-95)式和(2-96)式, 得

$$M_L = \sum_i m_i \quad M_S = \sum_i m_{si} \quad M_J = \sum_i m_{ji} \quad (2-97)$$

即多电子体系的各种磁量子数分别等于各电子的对应磁量子数的代数和.

## 2.6.2 原子光谱项

原子光谱项用三个量子数  $L$ ,  $S$  和  $J$  来表示, 即用  $^{2S+1}L$  来表示光谱项, 用  $^{2S+1}L$  来表示光谱支项. 其中  $L$  取不同值时用规定的英文字母 (大写) 来代表:

$$\begin{aligned} L &= 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots \\ &\quad \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \\ &\quad S, P, D, F, G, H, \dots \end{aligned}$$

这种确定光谱项的方法称为  $L-S$  耦合, 适用于  $Z \leq 40$  的较轻原子, 对于这些原子, 其总的轨道角动量与总的自旋角动量之间的相互作用, 要比每个电子的自旋-轨道相互作用要大, 因此应该先分别将各电子的自旋角动量和轨道角动量分别组合起来, 得到原子的总自旋角动量  $S$  和总轨道角动量  $M$ , 然后进一步组合得到原子的总角动量  $J$ . 然而, 对于  $Z \geq 40$  的较重原子, 一般采用  $j-j$  耦合, 即把每个电子的轨道角动量和自旋角动量先分别组合起来, 得到每个电子的总角动量  $j$ , 然后再把各电子的  $j$  组合起来, 以求得原子的总角动量  $J$ . 这是因为, 对于这些重原子, 每个电子的自旋轨道相互作用比较强, 采用  $j-j$  耦合会得到更好的近似结果. 下面我们只讨论  $L-S$  耦合的光谱项的写法,

用  $L-S$  耦合写光谱项, 只需求出多电子原子的三个角动量量子数  $L$ ,  $S$ ,  $J$ . 在 1.13 节, 我们曾得到了两个量子数为  $j_1$  和  $j_2$  的角动量耦合而生成的总角动量量子数, 为

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2, \dots, |j_1 - j_2| \quad (1-207)$$

应用这一结论, 很容易得到多电子原子的  $L$ ,  $S$ ,  $J$ .

对于两个电子的体系, 两个电子的角量子数分别为  $l_1$  和  $l_2$ , 自旋量子数都是  $\frac{1}{2}$ , 即  $s_1 = \frac{1}{2}$ ,  $s_2 = \frac{1}{2}$ , 利用(1-207)式可得  $L$ ,  $S$ ,  $J$  的一系列可能值:  $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2|$  (2-98)

$$S = 1, 0 \quad (2-99)$$

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S| \quad (2-100)$$

对于含有三个电子的原子, 角量子数分别为  $l_1, l_2, l_3$ , 自旋量子数为  $s_1 = s_2 = s_3 = \frac{1}{2}$ , 则三个电子的总  $L$  可由(2-98)式的每一个值再与  $l_3$  耦合而成, 即

$$L = l_1 + l_2 + l_3, l_1 + l_2 + l_3 - 1, l_1 + l_2 + l_3 - 2, \dots, ||l_1 - l_2| - l_3| \quad (2-101)$$

$$S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \quad (2-102)$$

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S| \quad (2-103)$$

这个方法可推广到含有多个电子的原子.

当  $S \leq L$  时, 由(2-103)式得  $J$  有  $2S+1$  个值, 即  $L$ ,  $S$  确定后, 仍可有  $2S+1$  个状态, 故光谱项  $^{2S+1}L$  中的

$2S+1$  称为多重度, 其中  $2S+1=1$  称为单(重)态,  $2S+1=2$  为二重态, 其余可类推. 当  $L < S$  时,  $J$  有  $2L+1$  个值, 但习惯上仍称  $2S+1$  为多重度.

### 2.6.3 举例说明原子光谱项的写法

#### 例 1 基态氢原子的光谱项

氢原子的基电子组态为  $1s^1$ , 所以

$$L=l_1=0, S=s_1=\frac{1}{2}, J=\frac{1}{2}$$

光谱项为  $^2S$ , 光谱支项为  $^2S_{1/2}$

#### 例 2 基态氦原子的光谱项,

氦原子的基电子组态为  $1s^2$ , 即  $l_1=l_2=0, s_1=s_2=\frac{1}{2}$ . 得

$$L=0, S=1,0$$

氦原子中两个电子的量子数为

$$n_1=n_2=1, l_1=l_2=0, m_1=m_2=0$$

按 Pauli 原理,  $m_{s1} \neq m_{s2}$ , 即两电子自旋必须相反, 若令  $m_{s1}=\frac{1}{2}$ , 则  $m_{s2}=-\frac{1}{2}$ , 所以两电子的总自旋磁量子数

$$M_S = \sum_i m_{s_i} = 0$$

由(2-95)式得  $S=0$ , 即  $S=1$  违反 Pauli 原理, 这  $S=1$  所对应的谱项(即原子状态)不能存在, 应该去掉, 所以光谱项和光谱支项为

$$\text{He}(1s^2): ^1S, ^1S_0$$

这一例子说明, 对于含有等价电子的原子, 在写光谱项时, 要考虑 Pauli 原理的限制,

#### 例 3 基态锂原子的光谱项

锂原子的基电子组态为  $1s^2 2s^1$ . 这是一个三电子体系, 按角动量耦合原则, 可以两个  $1s$  电子先耦合, 利用上例的结果, 两个  $1s$  电子的

$$L=0, S=0$$

可见闭壳层电子组态对光谱项没有贡献, 这在一般情况下也是对的, 例如  $2p^6$  组态为

$$\begin{array}{ccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ m=1 & m=0 & m=-1 \end{array}$$

由(2-97)式得

$$M_L = \sum_{i=1}^6 m_i = 0, M_S = \sum_{i=1}^6 m_{s_i} = 0$$

由(2-95)式得

$$L=0, S=0$$

则  $J=0$ , 即  $2p^6$  组态对光谱项也没有贡献. 在写光谱项时, 可完全不必考虑这些闭壳层的电子. 对于锂原子,

只需考虑  $2s$  电子. 显然

$$L=0, S=\frac{1}{2}, J=\frac{1}{2}$$

所以其光谱项和光谱支项为

$$\text{Li}(1s^2 2s^1): ^1S, ^2S_{1/2}$$

#### 例 4 基态碳原子的光谱项.

碳原子的基电子组态为  $1s^2 2s^2 2p^2$ . 其  $1s$  电子和  $2s^2$  电子为闭壳层电子, 对光谱项无贡献. 在写光谱项时, 只要考虑两个  $2p$  电子即可:

$$l_1=l_2=1, L=2,1,0$$

$$s_1=s_2=\frac{1}{2}, S=0,1$$

可有六个光谱项:

$$^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$$

细心的同学可能发现, 在这些光谱项中, 有些是违反 Pauli 原理的. 例如光谱项  $^3D$  的  $S=1, L=2$ , 由(2-95)

式得

$$M_S=1, 0, -1, M_L=2, 1, 0, -1, -2$$

由(2-97)式知

$$M_L=\sum_i m_i, M_S=\sum_i m_{s_i}$$

当  $M_S=\pm 1$  时, 必有  $m_{s1}=m_{s2}=\pm \frac{1}{2}$ ; 当  $M_L=\pm 2$  时, 必有  $m_1=m_2=\pm 1$ . 而对于碳的  $p^2$  电子组态, 其中

$$n_1=n_2=2, l_1=l_2=1$$

可见  $^3D$  光谱项的两个电子的四个量子数都相同, 这违反 Pauli 原理,  $^3D$  光谱项应去掉.

碳原子基电子组态的其余五个光谱项中可能还有违反 Pauli 原理的, 为此, 把不违反 Pauli 原理的状态列成一个表, 并由此表确定光谱项是明智的, 表 2-2 列出了在不违反 Pauli 原理的条件下  $p^2$  组态所有可能存在的状态. 因  $p$  轨道总共可构成 6 个自旋轨道, 两个电子可占据其中任意两个自旋轨道, 总状态数为  $C_6^2=15$ . 一个自旋轨道占据一个电子是不违反 Pauli 原理的, 所以这 15 种状态都是可能存在的状态, 由这 15 种状态得到光谱项, 其方法是: 先从表中找出  $M_L$  的最大值, 表中的  $M_L$  的最大值为 2, 则必有

$$M_L=2, 1, 0, -1, -2$$

对应于  $L=2$ . 这正是表中正中间的一列, 而且这一列的  $M_S=0$ , 对应于  $S=0$ . 所以这一列构成的光谱项为  $^1D$ , 是一个单重态. 去掉这一列后, 再找其余  $M_L$  的最大值. 表中的第一、第四、第五列的  $M_L$  都有最大值 1, 且都是

$$M_L=1, 0, -1$$

都对应于  $L=1$ . 而且这三列的  $M_S$  分别为  $M_S=1, 0, -1$

这三个  $M_S$  值对应于单一的  $S$  值, 即  $S=1$ , 所以这三列构成一个三重态  $^3P$ , 去掉这三列后再找  $M_L$  的最大值, 这时表中只剩一种状态,  $M_L=0$ , 对应于  $L=0$ ,  $M_S=0$ , 对应于  $S=0$ , 所以这是一个单重态, 光谱项为  $^1S$ . 用这种列表的方法可得到任何复杂原子的光谱项.

至此, 我们得到了基态碳原子的光谱项:  $^3P, ^1D$  和  $^1S$ . 从这些光谱项很容易写出其光谱支项:  $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0, ^1D_2, ^1S_0$ .

表 2-2  $P^2$  组态光谱项的推求

$m_1^{ms1} m_2^{ms2}$		$M_L$	$M_S=\sum m_{s_i}$				
			$M_S=1$	$M_S=0$	$M_S=-1$		
$\sum m_i=M_L$	2			$1^\alpha 1^\beta$			
	1	$1^\alpha 0^\alpha$	$1^\alpha 0^\beta$	$1^\beta 0^\alpha$	$1^\beta 0^\beta$		
	0	$1^\alpha -1^\alpha \quad 0^\beta 0^\alpha$	$1^\alpha -1^\beta$	$1^\beta -1^\alpha$	$1^\beta -1^\beta$		
	-1	$-1^\alpha 0^\alpha$	$-1^\alpha 0^\beta$	$-1^\beta 0^\alpha$	$-1^\beta 0^\beta$		
	-2		$-1^\alpha -1^\beta$				
光谱项			$^3P$	$^1S$	$^1D$	$^3P$	$^3P$

### 例 5 基态氧原子的光谱项

氧原子的基电子组态为  $1s^2 2s^2 2p^6$ . 考虑闭壳层电子的贡献, 需写出  $p^4$  组态的光谱项.  $p$  轨道总共可形成 6 个自旋轨道, 四个电子任意占据其中的四个自旋轨道即形成一种状态. 或者换句话说, 每剩下任意两个自旋轨道就形成一种状态. 这样一来,  $p^4$  组态的光谱项与  $p^2$  组态的光谱项相同, 即基态氧原子的光谱项同于基态碳原子的光谱项, 这在一般的情况下也是对的. 如果自旋轨道数目为  $m$ , 电子数目为  $n$ , 则  $n$  个电子的状态数目  $C_m^n = C_m^{m-n}$ , 即等于  $m-n$  个电子的状态数目. 所以  $n$  个电子和  $m-n$  个电子具有相同的光谱项;  $p^n$  与  $p^{m-n}$  的光谱项相同,  $d^n$  与  $d^{10-n}$  的光谱项相同,  $f^n$  与  $f^{14-n}$  的光谱项相同.

常见电子组态的光谱项列在表 2-3 中.

表 2-3 常见电子组态的光谱项\*

电子组态	光 谱 项
$s^2$	$^1S$
$p^2$	$^1S, ^1D, ^3P$
$p^3$	$^2P, ^2D, ^4S$
$p^4$	$^1S, ^1D, ^3P$
$p^5$	$^2P$
$p^7$	$^1S$
$d^2$	$^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F$
$d^3$	$^2P, ^2D(2), ^2F, ^2G, ^2H, ^4P, ^4F$
$d^4$	$^1S(2), ^1D(2), ^1F, ^1G(2), ^1I, ^3P(2), ^3D, ^3F(2), ^3G, ^3H, ^3D$
$d^5$	$^2S, ^2P, ^2D(3), ^2F(2), ^2G(2), ^2H, ^2I, ^4P, ^4D, ^4F, ^4G, ^4S$
$ss$	$^1S, ^3S$
$sp$	$^1P, ^3P$
$sd$	$^1D, ^3D$
$pp$	$^1S, ^1P, ^1D, ^3S, ^3P, ^3D$
$pd$	$^1P, ^1D, ^1F, ^3P, ^3D, ^3F$
$dd$	$^1S, ^1P, ^1D, ^1F, ^1G, ^3S, ^3P, ^3D, ^3F, ^3G$
$sss$	$^2S, ^2S, ^4S$
$ssp$	$^2P, ^2P, ^4P$
$ssd$	$^2D, ^2D, ^4D$
$spp$	$^2S, ^2P, ^2D, ^2S, ^2P, ^2D, ^4S, ^4P, ^4D$
$spd$	$^2P, ^2D, ^2F, ^2P, ^2D, ^2F, ^4P, ^4D, ^4F$
$ppp$	$^2S(2), ^2P(6), ^2D(4), ^2F(2), ^4S(1), ^4P(3), ^4D(2), ^4F(1)$
$ppd$	$^2S(2), ^2P(4), ^2D(6), ^2F(4), ^2G(2), ^4S(1), ^4P(2), ^4D(3), ^4F(2), ^4G(1)$

\*括号内数字表示该种谱项出现的次数。

## 2.7 原子光谱

### 2.7.1 原子发射光谱和原子吸收光谱

原子中的电子总是处在一定的运动状态，这种电子整体的状态称为原子状态。每一种状态都具有一定的能量，这些能量是量子化的。在正常情况下，原子总处在能量最低的状态——基态。当原子吸收外界的能量时，就会由能量低的状态跃迁到能量高的状态，任何能量高于基态的状态都称为激发态。原子的激发态是不稳定的，寿命约为  $10^{-8} \sim 10^{-5} \text{s}$ ，即激发态的原子很快把能量以电磁波的形式辐射出来，跃迁回基态或其它能量较低的状态。若原子跃迁的始态和终态的能量分别为  $E_1$  和  $E_2$ ，跃迁过程中所吸收或辐射的能量为  $h\nu$ ，则由能量守恒原理得

$$|E_1 - E_2| = h\nu \quad (2-104)$$

在光谱中，常以波数为单位来表示能量，波数  $\tilde{\nu}$  是波长  $\lambda$  的倒数：

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (2-105)$$

由(2-104)式得

$$\tilde{\nu} = \frac{|E_1 - E_2|}{hc} \quad (2-106)$$

其中  $h$  为 Planck 常数,  $c$  为光速,  $\tilde{\nu}$  的单位是  $\text{cm}^{-1}$ .

在原子发射光谱中, 通常用电能来激发原子. 把待分析的物质置于两电极之间, 加压使其发生电弧或火花放电, 原子便得到足够的能量而跃迁到各种激发态, 尔后迅速跃迁回基态或能量较低的激发态, 从而辐射出与该原子各种能级差相应波长的光来. 把这些不同波长的光记录下来, 便得到一条条亮线, 这就是原子发射光谱.

如果让一束白光通过一种物质, 则此物质将吸收其中与其原子各种能级差相应波长的光而发生跃迁, 这样白光通过物质后将出现一系列暗的条纹, 由此所得到的光谱称为原子吸收光谱.

每种原子都有其特定的能级分布, 由这些能级跃迁而形成的光谱, 其成分和强度都反映了该种原子的特征. 原子光谱与原子能级间的这种本质联系, 使原子光谱成为研究原子电子结构的重要实验方法.

### 2.7.2 原子光谱项所对应的能级

所谓原子的能量, 一般指的是原子中电子的总能量, 原子能量的大小, 显然主要由电子组态决定的, 即主要由各个电子的  $n, l$  量子数决定的. 在单电子近似下, 每个电子的  $n, l$  量子数描述了单个电子的状态, 各个电子的一组  $n, l$  值所确定的电子组态反映了各个单个电子的状态. 原子的能量主要由电子组态确定的, 意思是说原子的能量主要依赖于各个电子的单电子能量. 除此之外, 原子的能量还与电子间复杂的电、磁相互作用有关, 而电子间的电、磁相互作用是用原子光谱项来表征的. 所以, 原子的能量是由电子组态和原子光谱项共同决定的, 在不同的电子组态下, 无法单独由原子光谱项来判断原子能量的高低, 只有在同一电子组态下, 才能判断由该组态所产生的各种光谱项所对应的原子能级的高低.

不同电子组态所对应的原子能量的高低, 在 2.5 节已作了详细的讨论, 在这里只讨论同一电子组态的各光谱项的能量高低.

原子光谱项反映了电子间的电、磁相互作用, 其中电相互作用总是强于磁相互作用. 电相互作用能是电子间的排斥能, 磁相互作用主要是电子的自旋磁矩与轨道磁矩间的作用能, 前面曾提到同自旋的电子倾向于互相回避, 即同自旋的电子间的静电排斥能较小. 在其它条件允许的情况下, 电子尽量保持同自旋, 即电子的总自旋量子数  $S$  最大者能量最低, 另外, 电子间的排斥能还与各电子的几率分布有关, 即与各原子轨道的形状和相对取向有关. 同一电子组态的  $n, l$  量子数已确定, 则电子间的相互排斥能的大小就只与各电子的磁量子数  $m$  的组合值  $M_L$  有关, 即与总角量子数  $L$  有关 (因  $M_L = -L, -L+1, \dots, L$ ). 总结以上两方面的因素, 可以得出, 电子间的排斥能与光谱项的  $L, S$  值有关.

电子的自旋—轨道磁矩间的相互作用, 与总自旋角动量  $S$  和总轨道角动量  $M$  的大小和相对取向有关, 即与总角动量  $J$  有关. 由(2-94)式可知, 这种自旋—轨道耦合能与总角量子数  $J$  有关.

Hund 总结了电子间电、磁相互作用的规律, 得到了同一电子组态各光谱项能量高低的简单规则——Hund 规则:

- (1)  $S$  最大的谱项所对应的能量最低. 随着  $S$  的减小, 其能量相应升高.
- (2) 对于给定的  $S$  值,  $L$  最大者能量最低.
- (3) 对于给定的  $S$  和  $L$  值, 当电子数少于半满时,  $J$  最小者能量最低; 当电子数多于半满时,  $J$  最大者能量最低.

从以上的讨论可知, Hund 规则的前两条是判断电子间静电排斥能的大小, 第三条是判断自旋轨道磁相互作用能的大小. 其中第三条没有包括半满的情况, 这是因为在半满的情况下, 例如氮原子的基电子组态  $1s^2 2s^2 2p^3$ , 能量最低的谱项显然是三个电子分占三个  $p$  轨道且自旋平行:

$$\begin{array}{ccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ m=1 & m=0 & m=-1 \end{array}$$

则

$$M_L = 1 + 0 + (-1) = 0; \quad L = 0;$$

$$M_S = \frac{3}{2}, \quad \dots; \quad S = \frac{3}{2}$$

光谱支项为  $^4S_{3/2}$

所以在半满的情况下,  $J$  只有单一的数值, 不会出现最大、最小的问题.

图 2.2 画出了基态碳原子 (电子组态为  $1s^2 2s^2 2p^2$ ) 三个谱项的能级, 其能量数据取自于实验结果. 图 2.2 表明, 象碳原子这样的轻原子, 自旋-轨道耦合所引起的能级分裂远小于静电排斥所引起的能级分裂.

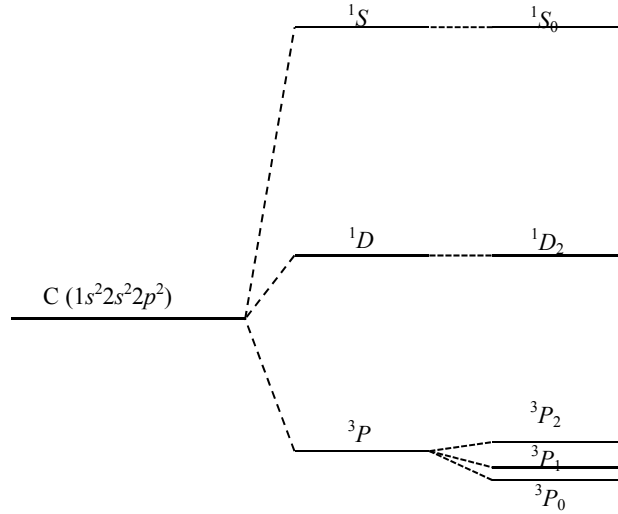


图 2.2 碳原子基电子组态光谱项的能级图

### 2.7.3 原子光谱的选择定则

当原子的状态发生变化时, 将伴随有能量的发射和吸收, 从而形成原子光谱. 但并不是任何两个原子能级之间都会发生辐射跃迁, 能级之间的辐射跃迁必须满足一定的条件, 这种条件称为原子光谱的选择定则. 选择定则的推导涉及含时微扰理论, 在这里我们只给出结果,

$$\Delta S=0, \Delta L=0, \pm 1, \Delta J=0, \pm 1 \quad (2-107)$$

其中  $\Delta J=0$  时,  $J_1=0 \leftrightarrow J_2=0$  的跃迁是禁阻的. 原子的状态用光谱项表示, 即用量子数  $S, L, J$  表示, 当两个状态的三个量子数满足选择定则(2-107)式时, 则两个状态之间的辐射跃迁就是允许的. 否则, 就是禁阻的.

以上讨论的是自由原子辐射跃迁时的选择定则, 当把原子置于外磁场中时, 原子的能级会进一步分裂, 这是由于原子的总角动量所对应的磁矩与外磁场相互作用的结果. 这就是说, 在外磁场中的原子, 其能量不仅与量子数  $S, L, J$  有关, 而且还与量子数  $M_J$  有关. 原子的总角动量  $J$  在空间的取向是量子化的, 它可有  $2J+1$  个不同的取向, 每种取向用总磁量子数  $M_J$  表示, 当  $M_J$  不同时, 不同取向的总角动量所对应的磁矩与外磁场的作用能不同, 因此  $M_J$  不同的简并能级在外磁场中会发生分裂. 这就是说, 多电子原子与氢原子一样, 也会发生 Zeeman 效应.

原子的磁矩与外磁场的相互作用能, 可以仿照对氢原子 Zeeman 效应的处理[见(1-181)式], 从而得到在外磁场  $B_z$  中原子的附加能量

$$E_B = M_J g \beta_e B_z \quad (2-108)$$

其中  $\beta_e$  为 Bohr 磁子[定义式为(1-177 式)], 而  $g=1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$  (2-109)

(2-108)式中  $g$  因子的出现是由于电子自旋引起的. 对于总自旋为零的单重态( $S=0$ ), 则由(2-109)式得  $g=1$ .

考虑 Zeeman 效应, 选择定则为  $\Delta M_J=0, \pm 1$  (2-110)

当  $\Delta M_J=0$  时,  $M_{J1}=0 \leftrightarrow M_{J2}=0$  的跃迁是禁阻的.

## 2.8 定态微扰理论

对于多电子体系的近似处理, 变分法是常用的近似方法, 我们. 曾作了比较详细的讨论. 在这一节和

下节中，我们将介绍量子力学中的另一个近似方法——微扰理论。

### 2.8.1 非简并情况下的定态微扰理论

假如体系的 Hamilton 算符  $\hat{H}$  不显含时间，而且可以分为两部分：

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad (2-111)$$

其中  $\hat{H}'$  很小，可视为加于  $\hat{H}^0$  上的“微扰”，而  $\hat{H}^0$  的本征值  $E_n^{(0)}$  和本征函数  $\Psi_n^{(0)}$  是已知的：

$$\hat{H}^0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} \quad (2-112)$$

$\hat{H}$  的本征值和本征函数分别以  $E_n$  和  $\Psi_n$  表示，即要求解方程

$$\hat{H} \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (2-113)$$

如果没有微扰  $\hat{H}'$ ，则  $\hat{H}$  就是  $\hat{H}^0$ ， $E_n$  就是  $E_n^{(0)}$ ， $\Psi_n$  就是  $\Psi_n^{(0)}$ 。微扰的引入使体系的能量由  $E_n^{(0)}$  变为  $E_n$ ，波函数也由  $\Psi_n^{(0)}$  变为  $\Psi_n$ 。微扰理论可使我们近似地由  $E_n^{(0)}$  求出  $E_n$ ，由  $\Psi_n^{(0)}$  求出  $\Psi_n$ 。为了求出微扰体系的  $E_n$  和  $\Psi_n$  可以设想把微扰逐渐加强，即从零增加到  $\hat{H}'$ ，这相当于在 Hamilton 算符中引进一个参数  $\lambda$ ，于是

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \quad (2-114)$$

当  $\lambda=0$  时，体系未受微扰， $\lambda$  从 0 增加到 1，微扰逐渐增强，当  $\lambda=1$  时，微扰为  $\hat{H}'$ 。

把(2-114)式代入(2-113)式，即得到体系受  $\lambda \hat{H}'$  微扰下的 Schrödinger 方程：

$$(\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}') \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (2-115)$$

显然  $\Psi_n$  和  $E_n$  都是参数  $\lambda$  的函数：

$$\Psi_n = \Psi_n(\mathbf{r}, \lambda) \quad (2-116)$$

$$E_n = E_n(\lambda) \quad (2-117)$$

式中  $\mathbf{r}$  为体系的坐标， $\lambda$  为 0-1 间的小量，可将  $\Psi_n(\mathbf{r}, \lambda)$  和  $E_n(\lambda)$  在  $\lambda=0$  点展开成  $\lambda$  的泰勒(Taylor)级数：

$$\Psi_n = \Psi_n|_{\lambda=0} + \frac{\partial \Psi_n}{\partial \lambda}|_{\lambda=0} \lambda + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial \lambda^2}|_{\lambda=0} \lambda^2 + \dots \quad (2-118)$$

$$E_n = E_n|_{\lambda=0} + \frac{\partial E_n}{\partial \lambda}|_{\lambda=0} \lambda + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 E_n}{\partial \lambda^2}|_{\lambda=0} \lambda^2 + \dots \quad (2-119)$$

令

$$\Psi_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \frac{\partial^k \Psi_n}{\partial \lambda^k}|_{\lambda=0}, \quad k=0, 1, 2, \dots \quad (2-120)$$

$$E_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \frac{\partial^k E_n}{\partial \lambda^k}|_{\lambda=0}, \quad k=0, 1, 2, \dots \quad (2-121)$$

(2-118)式和(2-119)式变为

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots + \lambda^k \Psi_n^{(k)} + \dots \quad (2-122)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^k E_n^{(k)} + \dots \quad (2-123)$$

$\Psi_n^{(k)}$  和  $E_n^{(k)}$  分别为波函数和能量的第  $k$  级修正。如果微扰项  $\hat{H}'$  与  $\hat{H}^0$  相比确实很微小，则  $\lambda=1$  时上面两个级数应收敛，且仅取级数的前面几项就可得到较好的近似  $E_n$  和  $\Psi_n$ 。

把(2-122)和(2-123)式代入(2-115)式，比较  $\lambda^0$  项的系数，得

$$\hat{H}^0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}$$

这就是未受微扰时的 Schrödinger 方程(2-112)。比较  $\lambda^1$  项的系数，得

$$(\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(1)} = (E_n^{(1)} - \hat{H}') \Psi_n^{(0)} \quad (2-124)$$

比较  $\lambda^2$  项的系数，得

$$(\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(2)} = E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - \hat{H}') \Psi_n^{(1)} \quad (2-125)$$

下面讨论  $E_n^{(0)}$  非简并的情况。对应于  $E_n^{(0)}$ ， $\Psi_n^{(0)}$  只有一个，并设  $\Psi_n^{(0)}$  是归一化的。

为了求出能量的一级修正  $E_n^{(1)}$ ，以  $\Psi_n^{(0)*}$  左乘(2-124)式的两边，并对整个空间积分，得

$$\int \Psi_n^{(0)*} (\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(1)} dv = E_n^{(1)} - \int \Psi_n^{(0)*} \hat{H}' \Psi_n^{(0)} dv \quad (2-126)$$

$\hat{H}^0$  是 Hermite 算符， $E_n^{(0)}$  是实数，故上式的左边为

$$\int \Psi_n^{(0)*} (\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(1)} dv = \int [(\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(0)}]^* \Psi_n^{(1)} dv = 0 \quad (2-127)$$

上式的最后一步用到了(2-112)式，由(2-126)式得

$$E_n^{(1)} = \int \Psi_n^{(0)*} \hat{H}' \Psi_n^{(0)} dv \quad (2-128)$$

即在微扰理论中, 能量的一级修正  $E_n^{(1)}$  等于  $\hat{H}'$  在  $\Psi_n^{(0)}$  态中的平均值.

已知  $E_n^{(1)}$ , 可由(2-124)式求出  $\Psi_n^{(1)}$ . 为此将  $\Psi_n^{(1)}$  按  $\hat{H}^0$  的本征函数系展开:

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_l a_l^{(1)} \Psi_l^{(0)} \quad (2-129)$$

由(2-112)式得

$$(\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(0)} = 0 \quad (2-130)$$

由此式可推知, 如果  $\Psi_n^{(1)}$  是方程(2-124)的解, 则  $\Psi_n^{(1)} + a_n^{(1)} \Psi_n^{(0)}$  也是该方程的解, 即  $a_n^{(1)}$  无法由方程(2-124)唯一确定, 所以在展开式(2-129)中暂且不包括  $l=n$  的项.

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{l \neq n} a_l^{(1)} \Psi_l^{(0)} \quad (2-131)$$

$$\text{把上式代入到方程(2-124)中, 得 } \sum_{l \neq n} E_l^{(0)} a_l^{(1)} \Psi_l^{(0)} - E_n^{(0)} \sum_{l \neq n} a_l^{(1)} \Psi_l^{(0)} = E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)} - \hat{H}' \Psi_n^{(0)} \quad (2-132)$$

用  $\Psi_m^{(0)*}$  (其中  $m \neq n$ ) 左乘上式两边, 对整个空间积分, 并利用

$$\int \Psi_m^{(0)*} \Psi_l^{(0)} dv = \delta_{ml} \quad (2-133)$$

$$\text{得到 } \sum_{l \neq n} E_l^{(0)} a_l^{(1)} \delta_{ml} - E_m^{(0)} \sum_{l \neq n} a_l^{(1)} \delta_{ml} = E_n^{(1)} \delta_{mn} - \int \Psi_m^{(0)*} \hat{H}' \Psi_n^{(0)} dv$$

并简化为

$$(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) a_m^{(1)} = \int \Psi_m^{(0)*} \hat{H}' \Psi_n^{(0)} dv \equiv H'_{mn} \quad (2-134)$$

即

$$a_m^{(1)} = \frac{H'_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (2-135)$$

其中  $H'_{mn}$  称为微扰矩阵元. 把上式代入到(2-131)式, 得

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \Psi_m^{(0)} \quad (2-136)$$

在(2-122)式中, 令  $\lambda=1$ , 且只取到一级修正, 得  $\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)} + a_n^{(1)} \Psi_n^{(0)}$

上式中最后一项的出现是由于在(2-131)式中没有包括  $l=n$  的项.  $a_n^{(1)}$  可由  $\Psi_n$  的归一化条件确定.

$$\int |\Psi_n|^2 dv = \int |\Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)} + a_n^{(1)} \Psi_n^{(0)}|^2 dv = 1$$

因为  $\Psi_n^{(0)}$  是归一化的, 由(2-136)式知,  $\Psi_n^{(1)}$  与  $\Psi_n^{(0)}$  正交. 为了使上式的积分充分接近 1,  $|a_n^{(1)}|^2$  越小越好. 一般选取  $a_n^{(1)}=0$ . 于是上式的积分与 1 只差一个二级小量  $\int |\Psi_n^{(1)}|^2 dv$ .

为了求能量的二级修正  $E_n^{(2)}$ , 把(2-131)式代入(2-125)式, 并用  $\Psi_n^{(0)*}$  左乘(2-125)式两边, 对整个空间积分, 得

$$\int \Psi_n^{(0)*} (\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(2)} dv = E_n^{(2)} + E_n^{(1)} \sum_{l \neq n} a_l^{(1)} \delta_{nl} - \sum_{l \neq n} a_l^{(1)} H'_{nl}$$

这里甩了  $\Psi_n^{(0)}$  的正交归一性. 与(2-127)式一样, 上式的左边等于零; 上式右边的第二项也等于零, 最后得

$$E_n^{(2)} = \sum_{l \neq n} a_l^{(1)} H'_{nl} = \sum_{l \neq n} \frac{H'_{ln} - H'_{nl}}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}} = \sum_{l \neq n} \frac{|H'_{nl}|^2}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}} \quad (2-137)$$

上式的最后一步是因为  $\hat{H}'$  是 Hermite 算符, 由(2-134)式有  $H'_{ln} = H'_{nl}$ .

由(2-125)式还可以求出  $\Psi_n^{(2)}$ , 用类似的步骤可以求得能量和波函数的更高级修正, 这里不做详细推导.

利用得到的  $E_n^{(1)}$ ,  $E_n^{(2)}$  和  $\Psi_n^{(1)}$  的表达式, 可写出受微扰体系的能量和波函数

$$E_n = E_n + H'_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \dots \quad (2-138)$$

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \Psi_m^{(0)} + \dots \quad (2-139)$$

微扰理论适用的条件是这两个级数收敛, 要判断级数是否收敛, 必须知道级数的一般项, 而所讨论的



这两个级数的高次项尚不知道，在种情况下，只能要求级数的已知项中后面的项远小于前面的项，由此得到微扰理论适用的条件是

$$\left| \frac{H'_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \right| \ll 1, \quad (E_n^{(0)} \neq E_m^{(0)}) \quad (2-140)$$

当上式被满足时，计算一级修正一般就可得到比较精确的结果。

## 2.8.2 简并情况下的定态微扰理论

在 $\hat{H}^0$ 的本征值简并的情况下，设 $E_n^{(0)}$ 是 $k$ 度简并的，则 $E_n^{(0)}$ 有 $k$ 个本征函数：

$$\hat{H}^0 \Psi_{ni}^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_{ni}^{(0)}, \quad i=1, 2, \dots, k \quad (2-141)$$

$\Psi_{n1}^{(0)}, \Psi_{n2}^{(0)}, \dots, \Psi_{nk}^{(0)}$ 是属于同一能量本征值的一套本征函数。我们知道，这套本征函数的选择方式不是唯一的。可以把它们线性组合起来，从中任意选出 $k$ 个线性独立的函数，来代替原来那套函数，但是，如果要求这些波函数在微扰的作用下改变都很小，那么，这套函数的选择方式就不再是任意的了。

现在把 $\Psi_{n1}^{(0)}, \Psi_{n2}^{(0)}, \dots, \Psi_{nk}^{(0)}$ 理解为任意选定的一套来受微扰的本征函数。在零级近似中。正确的零级近似波函数应该是它们的线性组合，具有下面的形式：

$$\Psi_n^{(0)} = \sum_{i=1}^k c_i^{(0)} \Psi_{ni}^{(0)} \quad (2-142)$$

所谓正确的零级波函数指的是使方程(2-124)、(2-120)等有解，下面讨论(2-112)式的组合系数和简并能量本征值的一级修正。

把(2-142)式代入到(2-124)式中，得

$$(\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(1)} = E_n^{(1)} \sum_{i=1}^k c_i^{(0)} \Psi_{ni}^{(0)} - \sum_{i=1}^k c_i^{(0)} \hat{H}' \Psi_{ni}^{(0)}$$

以 $\Psi_{ni}^{(0)*}$ 左乘上式两边，并对整个空间积分，利用(2-127)式，得

$$\sum_{i=1}^k (H'_{li} - E_n^{(1)} \delta_{li}) c_i^{(0)} = 0, \quad l=1, 2, \dots, k \quad (2-143)$$

式中

$$H'_{li} = \int \Psi_{ni}^{(0)*} \hat{H}' \Psi_{ni}^{(0)} dv \quad (2-144)$$

(2-143)式是以系数 $c_i^{(0)}$ 为未知量的一次齐次方程组，它有不全为零的解的条件是

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_n^{(1)} & H'_{12} & \dots & H'_{1k} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_n^{(1)} & \dots & H'_{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H'_{k1} & H'_{k2} & \dots & H'_{kk} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (2-145)$$

这个行列式方程称为久期方程。解这个方程可以得到能量一级修正 $E_n^{(1)}$ 的 $k$ 个根 $E_{nj}^{(1)} (j=1, 2, \dots, k)$ 。因为 $E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$ ，若 $E_n^{(1)}$ 的 $k$ 个根都不相等，则一级微扰可以把 $k$ 度简并完全消除；若 $E_n^{(1)}$ 有几个重根，则简并只能部分被消除，如果欲使能级完全分裂开来，必须考虑能量的二级以上的修正。

为了确定能量 $E_{nj} = E_n^{(0)} + E_{nj}^{(1)}$ 所对应的零级近似波函数，可以把 $E_{nj}^{(1)}$ 的值代入(2-143)式中解出一组 $c_i^{(0)}$ ，再代入(2-142)式得到。

## 2.9 定态微扰理论的简单应用

本节讨论定态微扰理论应用的两个例子。

### 2.9.1 氦原子基态的微扰处理

在原子单位下，氦原子的 Schrödinger 方程为(2-18)式：

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}\right]\Phi = E\Phi$$

电子间的排斥能算符 $\frac{1}{r_{12}}$ 比其它两项势能算符要小，可以把 $\frac{1}{r_{12}}$ 看作是微扰项，即

$$\hat{H}^0 = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 \quad \hat{H}_1^0 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \quad \hat{H}_2^0 = -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} \quad \hat{H}' = \frac{1}{r_{12}} \quad (2-146)$$

氦原子的 Schrödinger 方程变为

$$(\hat{H}^0 + \hat{H}')\Phi = E\Phi \quad (2-147)$$

按照微扰理论，欲求出  $E$  和  $F$  应先确定零级近似波函数  $F^{(0)}$  和能量  $E^{(0)}$ ，即先解方程

$$\hat{H}^0\Phi^{(0)} = E^{(0)}\Phi^{(0)} \quad (2-148)$$

考虑到在未受微扰的情况下（即忽略 $\frac{1}{r_{12}}$ 项），两个电子无相互作用，每个电子相当于类氢原子中的电子，其

基态的单电子波函数可由表 1-1 得到：
$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}e^{-Zr} \quad (2-149)$$

这里用的是原子单位。若两个单电子的波函数分别用  $\phi(1)$  和  $\phi(2)$  表示，则

$$\phi(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}e^{-Zr_1} \quad \phi(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}e^{-Zr_2} \quad (2-150)$$

$\phi_1$  和  $\phi_2$  分别为两个单电子 Schrödinger 方程  $\hat{H}_1^0\phi(1) = E_1^{(0)}\phi(1)$   $\hat{H}_2^0\phi(2) = E_2^{(0)}\phi(2)$  (2-151)

的解。其中类氢原子的能量为 
$$E_1^{(0)} = E_2^{(0)} = -\frac{Z^2}{2} = -54.4\text{eV} \quad (2-152)$$

上式的最后一步是因为  $Z=2$ ，且能量的原子单位等于  $27.2\text{eV}$ 。

基态氦原子的电子组态为  $1s^2$ ，两个电子的自旋相反，其总波函数

$$\Phi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi(1)\alpha(1) & \phi(2)\alpha(2) \\ \phi(1)\beta(1) & \phi(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi(1)\phi(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (2-153)$$

零级微扰的 Schrödinger 方程(2-148)为  $(\hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0)\Phi^{(0)} = E^{(0)}\Phi^{(0)}$  (2-154)

左边可利用(2-153)式和(2-151)式求出：

$$\{[\hat{H}_1^0\phi(1)]\phi(2) + [\hat{H}_2^0\phi(2)]\phi(1)\} \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = [E_1^{(0)} + E_2^{(0)}] \frac{1}{\sqrt{2}}\phi(1)\phi(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

从而得到 
$$E^{(0)} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} = -108.8\text{eV} \quad (2-155)$$

下面用微扰理论求能量的一级修正  $E^{(1)}$ 。由(2-128)式，有

$$E^{(1)} = \int \Phi^{(0)*} \hat{H}' \Phi^{(0)} d\mathbf{v}$$

把(2-153)式代入上式，得

$$E^{(1)} = \frac{1}{2} \int \phi(1)\phi(2) \frac{1}{r_{12}} \phi(1)\phi(2) d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \int [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] dm_{s1} dm_{s2} = \int |\phi(1)|^2 |\phi(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2$$

上式用到了自旋波函数的正交归一性。上式的积分与(2-42)式的积分相同，所以

$$E^{(1)} = \frac{5}{8}Z = 34.0\text{eV} \quad (2-156)$$

如果只考虑一级修正，则基态氦原子的总能量为

$$E^{(0)} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} = -74.8\text{eV} \quad (2-157)$$

这个结果与氦原子的变分法的计算结果  $-74.5\text{eV}$  [见(2-46)式] 非常接近。

为了求算波函数的一级修正和能量的二级修正，需要计算来微扰基态和所有激发态（包括连续谱）间

的  $\frac{1}{r_{12}}$  的矩阵元并需施以适当的求和与积分. 这种计算比较困难. 应用变分法和微扰法相结合的间接方法,

可以得到  $E^{(2)}$  和高级能量修正值:  $E^{(2)} = -4.3 \text{ eV}$ .  $E^{(3)} = 0.1 \text{ eV}$ . 这样所得到基态氢原子的总能量为

$$E = E^{(0)} + E_1^{(0)} + E_2^{(0)} + E^{(3)} = -79.0 \text{ eV}$$

与实验值  $-79.0 \text{ eV}$  相一致.

## 2.9.2 氢原子的一级斯塔克(Stark)效应

简并情况下的微扰理论可以用来解释氢原子在外电场作用下能级分裂的现象, 这种现象称为 Stark 效应. 氢原子在外电场中, 电子的 Hamilton 算符包括两部分:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad (2-158)$$

$\hat{H}^0$  是电子的 Hamilton 算符 (不包括外电场的作用)

$$\hat{H}^0 = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \quad (2-159)$$

$\hat{H}'$  是电子在外电场中的势能. 设外电场是均匀的, 场强是  $\mathbf{E}_s$ , 方向沿  $Z$  轴, 则在球坐标系中

$$\hat{H}' = \mathbf{E}_s \cdot \mathbf{r} = E_s r \cos \theta$$

通常外电场比原子内的电场强度要小得多, 所以可以把外场看作微扰.  $\hat{H}^0$  的本征值和本征函数在第一章中

已经求出, 当  $n=2$  时, 本征值是  $E_2^{(0)} = -\frac{1}{2n^2} = -\frac{1}{8} \text{ a.u.}$  (2-160)

属于这个能级有四个简并态, 它们的波函数是

$$\phi_1 \equiv \phi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (2-r) e^{-r/2} \quad \phi_2 \equiv \phi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} r e^{-r/2} \cos \theta \quad \phi_3 \equiv \phi_{211} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} r e^{-r/2} \sin \theta e^{i\varphi} \quad \phi_4 \equiv \phi_{21-1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} r e^{-r/2} \sin \theta e^{-i\varphi} \quad (2-161)$$

由上一节可知, 求一级能量修正值, 须解久期方程(2-145). 为此, 要先求出  $\hat{H}'$ , 在(2-161)式各态间的矩阵元. 由球谐函数的奇偶性可知, 除矩阵元  $H'_{12} = H'_{21}$  不等于零外, 其它矩阵元都等于零, 所以只要计算  $H'_{12}$  和  $H'_{21}$ :

$$H'_{12} = H'_{21} = \int \phi_1^* \hat{H}' \phi_2 d\mathbf{v} = \frac{1}{32\pi} \iiint (2-r) e^{-r} \cos \theta E_s r \cos \theta r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = \frac{1}{24} E_n \int (2-r) r^4 e^{-r} dr = -3E_n$$

将这个结果代入久期方程(2-145)中, 得

$$\begin{vmatrix} -E_2^{(1)} & -3E_z & 0 & 0 \\ -3E_z & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

这个方程的四个根是  $E_{21}^{(1)} = 3E_z$   $E_{22}^{(1)} = -3E_z$   $E_{23}^{(1)} = E_{24}^{(1)} = 0$  (2-162)

在外电场中氢原子  $n=2$  时的能量的一级修正为  $E_2 = E_2^{(0)} + E_2^{(1)}$

可见在外电场作用下, 原来的四度简并能级, 经一级微扰修正后, 分裂为三个能级, 简并部分地被消除.

## 习题

1. 1971 年曾发表过一篇论文, 该论文对氢原子应用了归一化的变分函数  $N e^{-br^2 - cr}$ , 并说将近似能量对参数  $b$  和  $c$  求极小值时, 得到高于真实基态能量 (核质量为无穷大) 0.7% 的能量. 不做任何计算, 说明为什么这个结果一定是错误的.

2. 如果在一维无限势阱中的粒子用归一化的尝试变分函数

$$\phi = \left(\frac{3}{l^3}\right)^{1/2} x, \quad 0 \leq x \leq l$$

则发现其近似能量为零，这比真实的基态能量低。试指出错在哪里。

3. 一维谐振子的 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + 2\pi^2 m \nu^2 x^2$$

若选用  $\phi = e^{-bax^2}$  作为一维谐振子的尝试波函数，试用变分法计算其近似的基态能量。其中  $b$  为参数， $a = \nu m / \hbar$ ， $m$  为谐振子的质量。

4. 用变分法求锂原子的第二电离能。
5. 写出锂原子基态的行列式波函数。
6. 证明波函数

$$\Phi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) \\ 2s(1)\alpha(1) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

是氦原子忽略电子间相互作用的 Schrödinger 方程的解，并求其本征值。

7. 用 Clementi 和 Raimondi 给出的计算屏蔽常数的经验公式计算 He 原子的基态能量。
8. 基态钇 (Y) 原子的可能价电子组态为

$$4d^1 5s^2 \text{ 或 } 4d^2 5s^1$$

由光谱实验可确定其光谱基项为  ${}^2D_{3/2}$ ，试判断它的基态是哪种电子组态。

9. 试写出 Cl 原子和 As 原子的光谱基项。
10. 如果一个电子的状态不用量子数  $n, l, m, m_s$  来描述，而用  $n, l, j, m_j$  四个量子数来描述，试证明一定  $n$  值的状态数目仍为  $2n^2$  个。
11. 求  $pd$  电子组态的光谱项。
12. 如果考虑自旋-轨道耦合，下列谱项各能级分裂成几个能级： ${}^1D, {}^3G, {}^6S$ 。
13. 组态  $p^2$  和  $pd$  的谱项之间允许的电子跃迁有哪些？
14. 谱项  ${}^2P$  的轨道角动量与自旋角动量之间的可能夹角有哪些？
15.  $pd$  组态两个电子的自旋角动量之间可能的夹角有哪些？总自旋角动量与  $z$  轴可能的夹角有哪些？
16. 对于给定的  $l$  值，求和

$$\sum_{m=-l}^l |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$$

与角度  $\theta$  和  $\varphi$  无关。当  $l=1$  时，试验证这一结论的正确性。

17. 一个含有  $N$  个电子的原子，则电荷密度为

$$\rho(1) = Ne \int |\Psi(1, 2, \dots, N)|^2 d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_N$$

若以  $\phi_i$  表示电子的自旋-轨道，则电子密度也可以写为

$$\rho(1) = e \sum_{i=1}^N |\phi_i(1)|^2$$

试验证：对于  $N=2$  的闭壳层体系，以上这两个电荷密度的表达式等价。

18. 利用以上两题的结果，说明闭壳层体系或半满壳层的原子体系的电荷密度是球对称的。