

## 2.4 多电子原子的结构

### 2.4.1 多电子原子的薛定谔方程及其近似解

前提：原子核近似看作静止（Born-Oppenheimer近似），不考虑相对论效应（将在2.6节中考虑）

设原子中有 $N$ 个电子，这个原子的波函数为：

$$\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

波函数应该满足平方可积条件：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dy_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dz_1 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_N \int_{-\infty}^{+\infty} dy_N \int_{-\infty}^{+\infty} dz_N |\psi|^2 < +\infty$$

当体系中含有 $N$ 个粒子时，与单个粒子性质对应的算符也有 $N$ 个，必须指明这个算符作用的对象是哪一个粒子，比如 $x$ 方向动量和位置算符：

$$\text{体系只有一粒子： } \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{x} = x, \quad [\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$$

$$\text{体系有 } N \text{ 个粒子： } \hat{p}_{xi} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i}, \quad \hat{x}_i = x_i, \quad i = 1, 2, \dots, N$$

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_{xj}] = \begin{cases} i\hbar; & i = j \\ 0; & i \neq j \end{cases}$$

同一个粒子的位置和动量算符才是不对易的或不能同时准确测定的。

多电子原子的薛定谔方程（必须会写！）：

能量=电子动能+电子与核间势能+电子与电子间势能

动能：

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2$$

势能：

$$\hat{V} = -\sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi &= (\hat{T} + \hat{V})\psi \\ &= \left[ -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \psi = E\psi \end{aligned}$$

## 用原子单位写薛定谔方程

国际单位中的基本单位共有7个，本课程要用到其中的4个：时间、长度、质量、电量。前面三个量的SI和原子单位的换算关系为：

$$1\text{a.u. 质量} = 0.91093897 \times 10^{-30} \text{kg} = m_e \quad (\text{电子质量})$$

$$1\text{a.u. 长度} = 0.529177249 \times 10^{-10} \text{m} = a_0 \quad (\text{玻尔半径})$$

$$1\text{a.u. 时间} = 2.418884 \times 10^{-17} \text{s} = a_0/v$$

(基态氢原子电子运动 $a_0$ 的距离所需要的时间)

其中 $v$ 为玻尔旧量子论中的基态氢原子电子运动速度。



根据前三者，可以由氢原子的量子论结果推算能量和角动量在两种单位制中的换算关系。

玻尔的旧量子论中，基态氢原子轨道角动量为：

$$M = m_e v a_0 = h/2\pi = \hbar$$

其中 $m_e$ ， $v$ ， $a_0$ 正好都是一个原子单位，所以一个原子单位的角动量就是基态氢原子轨道角动量：

$$1\text{a.u. 角动量} = h/2\pi = \hbar = 1.0545727 \times 10^{-34} \text{J s}$$

玻尔旧量子论氢原子基态能量为： $E = \frac{-\hbar^2}{2m_e a_0^2}$

其中 $m_e$ ， $\hbar$ ， $a_0$ 正好都是一个原子单位， $E = -1/2$

$$1\text{a.u. 能量} = 4.3597482 \times 10^{-18} \text{J}$$

（氢原子基态能量绝对值的两倍）

## 电量单位的设定

静电能：

$$V = k \frac{q_1 q_2}{r_{12}}$$

SI制中能量单位取**J**、长度单位取**m**、电量单位取**C**，比例常数只能由实验测定，测得 **$k = 8.987552 \times 10^9$** 。

原子单位制中，静电能表达式中的比例常数被强制定为 **$k = 1$** 。由于能量单位、长度单位和比例常数都已经取定，电量单位不能再随意取，只能由其它量导出。请与4.4节课件静电单位制比较。

玻尔旧量子论氢原子基态能量有两个表达式：

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}$$

第一式在原子单位中等于  $-1/2$ ，第二式恰好是一个电子和一个质子相距  $2a_0$  时的静电能，则在原子单位中两个相距为  $a_0$  的质子间的静电能为 **1**。前面已将两个相距为  $r$  的点电荷间的静电能在原子单位中的表达式设定为： $q_1 q_2 / r$ ，将相距  $a_0$  的两个质子代入，并注意到  $a_0 = 1$ ，则由  $(q_{\text{质子}})^2 / a_0 = 1$  立得  $q_{\text{质子}} = 1$ 。

1 a.u. 电量 =  $1.60217733 \times 10^{-19} \text{C}$ （质子电荷）

求解多电子原子薛定谔方程的困难性： 困难所在

$$-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \psi - \sum_{i=1}^N \frac{Z\psi}{r_i} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{\psi}{r_{ij}} = E\psi$$

如果忽略电子-电子间的势能，薛定谔方程就简化为：

$$\sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \psi - \frac{Z\psi}{r_i} \right) = E\psi$$

简化后的近似哈密顿算符可以写成：

$$\hat{H} \approx \sum_{i=1}^N \hat{H}_i; \quad \hat{H}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}$$

每项都只和一个电子的坐标有关，可分离变量。每个  $H_i$  相当于一个单电子原子，原有结果都可用。



忽略电子间相互作用，由单电子原子薛定谔方程解，我们得到一系列轨道，按照能级高低顺序为：

$$\psi_{1s}, \psi_{2s}, \psi_{2px}, \psi_{2py}, \psi_{2pz}, \dots$$

再由泡利不相容原理和洪特规则，将电子填入，比如对于N原子，总波函数可以写为：

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_7) = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_3)\psi_{2s}(\mathbf{r}_4) \\ \psi_{2px}(\mathbf{r}_5)\psi_{2py}(\mathbf{r}_6)\psi_{2pz}(\mathbf{r}_7)$$

但是这样的简化太过分，不能真实反映实际，比如，对于钾原子，4s轨道能量比3d轨道能量低，其价电子在4s轨道上，但是，单电子原子的4s轨道能量高。

## 单电子近似或轨道近似：

考虑到可分离变量的方便性，我们仍假定：

$$\hat{H} \approx \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots + \hat{H}_N \quad \hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_i(\mathbf{r}_i)$$

但是与前不同，此处我们没有完全忽略电子间的相互作用， $V_i(\mathbf{r}_i)$ 代表第*i*个电子受到的近似的平均势能，包括了电子-核的势能以及近似的电子-电子的势能，它将其它电子对某个电子的影响简化为某个电子处于一个平均场中。这样处理后，薛定谔方程变为可分离变量的，容易求解得多。

电子-电子间静电势能简化为平均场后，波函数就可以表示为变量分离形式：

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_i \psi_i(\mathbf{r}_i)$$

由于波函数近似写成单个电子波函数的乘积，因此，我们称上述近似步骤为单电子近似或轨道近似，单电子波函数就称为原子轨道。

分离变量后，薛定谔方程转化为 $N$ 个单电子方程：

$$\hat{H}_i \psi_i(\mathbf{r}_i) = E_i \psi_i(\mathbf{r}_i); \quad i = 1, \dots, N$$

由于平均势能 $V_i(\mathbf{r}_i)$ 是未知的，必须先找到它，然后才能解方程。关键在找到尽可能接近实际的 $V_i(\mathbf{r}_i)$ 。

## 自洽场方法

在单电子近似下，求解薛定谔方程的关键就是找出近似的单电子受到的平均外场，自洽场方法就是为了达到这个目的的一种方法。

原始的自洽场方法不满足波函数必须是反对称的要求，考虑了泡利原理的自洽场方法称为Hartree-Fock方法，是量子化学从头算的基础。

关于单电子近似等的简单和详细介绍分别参考：  
范康年等，《物理化学》第二版，第54-60页，高等教育出版社，2005。

徐光宪等，《量子化学》第二版（中册），第12章，科学出版社，2009。



## 中心力场近似:

一种好而简单的 $V_i(\mathbf{r}_i)$ 的取法是将其看作一个中心力场，即 $V_i(\mathbf{r}_i)$ 只与径向距离有关，而与角度无关：

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_i(r_i, \theta_i, \phi_i)$$

$$\xrightarrow{\text{中心力场近似}} \hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_i(r_i)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} \right) + \frac{\hat{M}^2}{2m_e r_i^2} + V_i(r_i)$$

角度部分与单电子原子相同

角度部分和径向部分可以分离变量，角度部分和单电子原子相同，角动量的结果全部可以拿来用。

## 中心力场近似:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{\partial \psi_i}{\partial r_i} \right) + \frac{\hat{M}^2 \psi_i}{2m_e r_i^2} + V_i(r_i) \psi_i = E \psi_i$$

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R'_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad E = E_{nl}$$

从径向部分的求解得到能级，由于 $V_i(r_i)$ 还包含电子间相互作用，所以，与单电子原子不同，求得的能级不仅与主量子数有关，还与角量子数有关。

由于采用了单电子近似和中心力场近似，单电子原子中的主量子数 $n$ 、角量子数 $l$ 和磁量子数 $m$ 等概念在多电子原子中仍然有效，所以我们可以继续用1s、2s、2p等符号来表示多电子原子的原子轨道。因为使用了近似方法，所以原子轨道只是近似的图像。

## 电子组态:

在中心力场近似下，求解原子的薛定谔方程可以得到用主量子数 $n$ 和角量子数 $l$ 表示的电子层和亚层，电子在各个亚层中的分布情况称为电子组态。

中心力场近似下，轨道能量与主量子数 $n$ 和角量子数 $l$ 有关，例如：三个3p轨道的能量相同，五个3d轨道的能量相同，但是3p轨道能量和3d不同。

例：碳原子某激发态组态： $1s^2 2s^2 2p^1 3p^1$ ，能量为

$$E = 2E_{1s} + 2E_{2s} + E_{2p} + E_{3p}$$

## 最简单的中心力场近似——屏蔽模型

中心力场近似下，最简单的 $V_i(r_i)$ 是将一个电子所受到的其它电子对它的作用近似看作是均匀包围在核外的负电荷对它的作用，即每个电子将核的正电荷部分屏蔽，屏蔽电量记为 $\sigma$ ，称为屏蔽常数。

这样，第 $i$ 个电子所受到的外场作用，就近似为

$$V_i(r_i) \approx -\frac{Z - \sigma_{\text{其它电子}}}{r_i}$$

分离变量后，第 $i$ 个电子的能量本征方程为：

$$\hat{H}_i \psi_i(\mathbf{r}_i) = \frac{-1}{2} \nabla_i^2 \psi_i(\mathbf{r}_i) - \frac{Z - \sigma_{\text{其它电子}}}{r_i} \psi_i(\mathbf{r}_i) = E_i \psi_i(\mathbf{r}_i)$$

与类氢离子相同，只是需要先确定 $\sigma$ 。



## 2.4.2 单电子原子轨道能和电子结合能

单电子原子轨道能：单电子波函数对应的能量。原子总能量近似等于各电子单电子轨道能之和。

电子结合能：又称原子轨道能级，指中性原子中的其他电子都处于最低能量，某电子从指定轨道电离所需能量的负值。

### 1 屏蔽效应和钻穿效应

屏蔽效应：核外电子感受到的核电荷比实际核电荷少，使能级升高。

钻穿效应：核外电子的电子云在原子核附近也有分布，使能级降低。

## 2 由屏蔽常数近似计算单电子原子轨道能

用Slater方法估计电子的屏蔽常数：

(1) 将电子由内向外分组：

**1s | 2s 2p | 3s 3p | 3d | 4s 4p | 4d | 4f | 5s 5p |**

(2) 外层电子对内层电子无屏蔽作用。

(3) 同一组其它电子每个贡献**0.35**，**1s**组内每个**0.30**。

(4) 对**s**、**p**电子，相邻内一组的每个电子贡献**0.85**，  
对**d**、**f**电子，相邻内一组电子贡献**1**。

(5) 更内组每个电子贡献**1**。

# 原子轨道能的近似计算

类氢离子的能级为：

$$E_n = \frac{-\mu e^4 Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} = \frac{-h^2 Z^2}{8\pi^2 \mu n^2 a_0^2} = \frac{-RZ^2}{n^2}$$

对于多电子原子，可以采用有效核电荷（屏蔽模型）来计算近似轨道能级。

$$E_n \approx \frac{-R(Z - \sigma)^2}{n^2}$$

还可以利用下式估计某一原子轨道的有效半径

$$r^* \approx \frac{n^2 a_0}{Z - \sigma}$$

比如氦原子每个电子的 $\sigma = 0.3$ ，其单电子轨道能为

$$E_{1s} \approx (-13.6) \frac{(Z - \sigma)^2}{n^2} = -39.3 \text{eV}$$

氦原子总能量为两个电子的单电子轨道能之和

$$E(\text{He}) = 2E_{1s} \approx -78.6 \text{eV}$$

但对于氦离子，只有一个电子，其单电子轨道能为

$$E(\text{He}^+) \approx -13.6 \frac{Z^2}{n^2} = -54.4 \text{eV}$$

第一电离能：  $E(\text{He}^+) - E(\text{He}) \approx 24.2 \text{eV}$



例：镁原子1s轨道的每个电子的 $\sigma=0.3$ ，其1s轨道单电子轨道能近似为：

$$E_{1s} \approx \frac{-R(12-0.3)^2}{1^2} = -137R$$

对于2s或2p轨道，1s轨道的每个电子的 $\sigma=0.85$ ，同层其他电子每个贡献0.35，其2s或2p轨道能近似为：

$$E_{2s,2p} \approx \frac{-R(12-0.85 \times 2 - 0.35 \times 7)^2}{2^2} = -15.4R$$

例：Be原子1s轨道的每个电子的 $\sigma_1=0.3$ ，1s轨道每个电子对2s轨道电子的屏蔽效果为 $\sigma=0.85$ ，2s同层电子的 $\sigma=0.35$ ，则2s每个电子受到的屏蔽效果为 $\sigma_2=0.35+2\times 0.85=2.05$

$$\begin{aligned} E(\text{Be}) &= 2E_{1s} + 2E_{2s} \\ &\approx 2 \times (-13.6) \frac{(Z - \sigma_1)^2}{n_1^2} + 2(-13.6) \frac{(Z - \sigma_2)^2}{n_2^2} \\ &= 2 \times (-13.6) \frac{(4 - 0.3)^2}{1^2} + 2(-13.6) \frac{(4 - 2.05)^2}{2^2} \\ &= -398.22 \text{eV} \end{aligned}$$

$$E(\text{Be}^+) = 2E_{1s} + E'_{2s} \approx 2 \times (-13.6) \frac{(Z - \sigma_1)^2}{n_1^2} + (-13.6) \frac{(Z - \sigma'_2)^2}{n_2^2}$$

与Be不同

$$= 2 \times (-13.6) \frac{(4 - 0.3)^2}{1^2} + (-13.6) \frac{(4 - 1.7)^2}{2^2} = -390.35 \text{eV}$$

第一电离能:  $E(\text{Be}^+) - E(\text{Be}) = 7.87 \text{eV}$

计算电离能时，内组电子并没有发生变化，所以只要计算发生电离的那组电离前后的能量差就可以了。

$$\text{电离能} = 2E_{2s} - E'_{2s} \approx 2 \times (-13.6) \frac{(Z - \sigma_2)^2}{n_1^2} - (-13.6) \frac{(Z - \sigma'_2)^2}{n_2^2}$$

$$= 2 \times (-13.6) \frac{(4 - 2.05)^2}{2^2} + (-13.6) \frac{(4 - 1.7)^2}{2^2} = 7.87 \text{eV}$$

### 3 电子结合能

中性原子中的其他电子都处于最低能量，某电子从指定轨道电离所需能量的负值。

### 4 电子互斥能

例：氦原子的第一电离能为24.6eV，第二电离能为54.4eV，则氦原子两个电子的总能量为：

$$E(1s^2) = -I_1 - I_2 = -79.0(\text{eV})$$

氦离子1s轨道中单个电子的能量为：

$$E(1s^1) = -I_2 = -54.4(\text{eV})$$

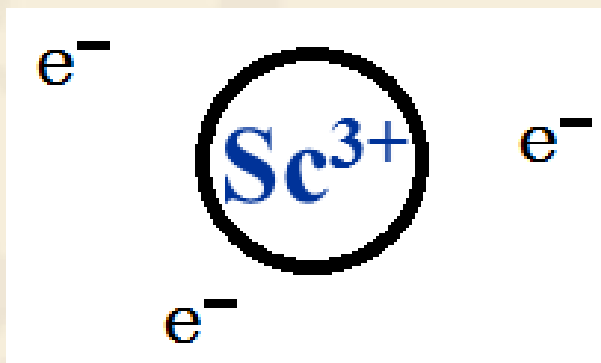
氦原子两个1s电子的互斥能为：

$$J(s,s) = E(1s^2) - 2E(1s^1) = 29.8(\text{eV})$$



例：将Sc原子的原子核与 $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6)$ 电子看作一个 $\text{Sc}^{3+}$ 离子实，Sc原子的其它电子处于离子实产生的势场中，这些电子的能量(用 $E'$ 表示)等于它们处于离子实势场中的“势能”以及电子间的相互排斥能之和， $3d^1 4s^2$ 三个电子的能量就是

$$E'(3d^1 4s^2) = E'(3d^1 4s^0) + 2E'(3d^0 4s^1) + 2J(d,s) + J(s,s)$$



而二价Sc离子 $3d^1 4s^0$ 和 $3d^0 4s^1$ 的能量可由实验测得：

$$E'(3d^1 4s^0) = E_{\text{Sc}^{2+}(3d^1 4s^0)} - E_{\text{Sc}^{3+}(3d^0 4s^0)} = -24.75\text{eV}$$

$$E'(3d^0 4s^1) = E_{\text{Sc}^{2+}(3d^0 4s^1)} - E_{\text{Sc}^{3+}(3d^0 4s^0)} = -21.60\text{eV}$$

再由实验测得Sc原子的两种电离能数据:

$$\begin{aligned} E_{\text{Sc}(3d^1 4s^2)} - E_{\text{Sc}^+(3d^1 4s^1)} \\ = E'(3d^0 4s^1) + J(d,s) + J(s,s) = -6.62\text{eV} \\ \rightarrow J(d,s) + J(s,s) = 14.98\text{eV} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{Sc}(3d^1 4s^2)} - E_{\text{Sc}^+(3d^0 4s^2)} \\ = E'(3d^1 4s^0) + 2J(d,s) = -7.98\text{eV} \\ \rightarrow 2J(d,s) = -16.77\text{eV} \end{aligned}$$

由此可推得两种电子互斥能:

$$J(d,s) = 8.38\text{eV} \quad J(s,s) = 6.60\text{eV}$$

再由  $E_{\text{Sc}(3d^2 4s^1)} - E_{\text{Sc}(3d^1 4s^2)} = 2.03\text{eV}$  可推得:

$$J(d,d) = 11.78\text{eV}$$

$$E'(3d^1 4s^1) = E'(3d^1 4s^0) + E'(3d^0 4s^1) + J(d,s)$$

$$E'(3d^2 4s^0) = 2E'(3d^1 4s^0) + J(d,d)$$

$$E'(3d^2 4s^0) - E'(3d^1 4s^1)$$

$$= E'(3d^1 4s^0) - E'(3d^0 4s^1) + J(d,d) - J(d,s)$$

$$= (E_{\text{Sc}^{2+}(3d^1 4s^0)} - E_{\text{Sc}^{3+}(3d^0 4s^0)}) - (E_{\text{Sc}^{2+}(3d^0 4s^1)} - E_{\text{Sc}^{3+}(3d^0 4s^0)}) \\ + J(d,d) - J(d,s)$$

$$= -24.75 + 21.6 + 11.78 - 8.38 = 0.25(\text{eV})$$

所以，往 $3d^1 4s^0$ 填充一个电子进去时，虽然d轨道能量更低，但dd互斥能比ds互斥能大，两者综合，电子将填充在4s轨道上，再添一个电子时同样。

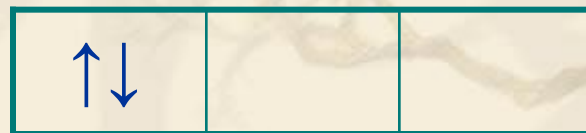
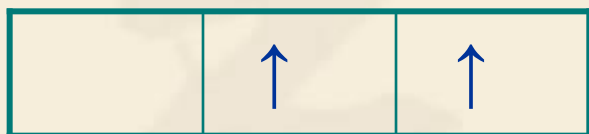
## 2.4.3 基态原子的电子排布

在中心力场近似下，单电子原子的原子轨道的概念可用于多电子原子，将电子填入原子轨道的过程，称为电子排布，得到的结果就是电子组态。

例：碳原子基态的组态为： $1s^2 2s^2 2p^2$

碳原子某激发态的组态为： $1s^2 2s^2 2p^1 3p^1$

电子组态只牵涉到主量子数和角量子数，因此，知道电子组态并不能完全确定原子的状态。比如：下面 $2p$ 轨道的组态都是 $2p^2$ ，但是状态不同。





电子排布根据以下三个原则进行：

1 电子排布必须满足泡利不相容原理，对原子来说，即一个轨道最多容纳两个自旋相反的电子。

2 能量最低原理。在Pauli不相容原理基础上，电子优先占据能量低的轨道。

3 Hund规则。在能级高低相同的轨道上，电子尽可能占据不同轨道，且自旋平行。能级相等的轨道全充满或半充满时较稳定。

# 完全波函数

电子是费米子，费米子的波函数必须是反对称的，考虑了对称性质的波函数就是**完全波函数**。

电子除了轨道运动，还有自旋，所以完全波函数必须包含电子的自旋。由于自旋没有经典对应，自旋波函数不是空间坐标的函数。自旋状态只有两种，我们就简单记自旋波函数为： $\alpha$ 和 $\beta$ ，分别代表自旋朝上和朝下。对于**单电子**，将轨道波函数乘以自旋波函数就得到考虑自旋的波函数。

例：氢原子基态波函数： $\psi_{1s}(r)\alpha$

## Slater行列式

Slater行列式满足多电子系统的波函数必须是反对称的条件！

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix};$$

$\phi_i(j) = \psi_{\text{轨道}}(x_j, y_j, z_j) \times \text{第} j \text{个电子自旋波函数}$

下标*i*代表不同的轨道自旋组合

例：He原子， $\phi_1 = \psi_{1s}\alpha$ ， $\phi_2 = \psi_{1s}\beta$

例：中心力场近似下，可以解得Li原子核外的一系列轨道波函数。基态时，在1s轨道上有两个自旋相反的电子，2s轨道有一个电子，不妨设它的自旋向上，则Li原子的完全波函数就是：

$$\Psi(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{1s}(1)\beta(1) & \psi_{2s}(1)\alpha(1) \\ \psi_{1s}(2)\alpha(2) & \psi_{1s}(2)\beta(2) & \psi_{2s}(2)\alpha(2) \\ \psi_{1s}(3)\alpha(3) & \psi_{1s}(3)\beta(3) & \psi_{2s}(3)\alpha(3) \end{vmatrix}$$

简写为：  $\Psi(1,2,3) = |1s\alpha 1s\beta 2s\alpha|$

根据行列式的性质，交换任意两行或两列，行列式变号，比如交换1和2，等于交换第1和第2行，余类推，所以Slater行列式形式的波函数一定是反对称的。



写Slater行列式的方法：以基态锂原子为例。1s<sup>2</sup>2s<sup>1</sup>

不同的单电子波函数

不同的电子  
序数

$$\frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{1s}(1)\beta(1) & \psi_{2s}(1)\alpha(1) \\ \psi_{1s}(2)\alpha(2) & \psi_{1s}(2)\beta(2) & \psi_{2s}(2)\alpha(2) \\ \psi_{1s}(3)\alpha(3) & \psi_{1s}(3)\beta(3) & \psi_{2s}(3)\alpha(3) \end{vmatrix}$$

第一行是一号电子在所有不同的单电子波函数中  
第二行是二号电子在所有不同的单电子波函数中  
余类推

了解一下！

自旋与空间坐标无关，不能用普通函数表示，由于电子自旋只有两种状态，所以可以用一个二维向量——**旋量**表示一个电子的完全波函数：

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1(x, y, z) \\ \psi_2(x, y, z) \end{pmatrix} = \psi_1\alpha + \psi_2\beta, \quad \alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

这个波函数表示：电子有  $\int |\psi_1|^2 d\tau$  的概率自旋朝上，有  $\int |\psi_2|^2 d\tau$  的概率自旋朝下，电子在空间某小体积元出现的概率是：

$$dP = \Psi^+ \Psi d\tau = (|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2) d\tau; \quad \Psi^+ = (\psi_1^*, \psi_2^*)$$

上标 “+” 表示矩阵转置并对每个矩阵元取复共轭

了解一下！

常用的电子完全波函数是普遍的完全波函数的特例，  
假定完全波函数可以表示为轨道运动与自旋的乘积：

$$\Psi = \psi(x, y, z) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \psi(x, y, z)(c_1\alpha + c_2\beta)$$

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1, \quad |c_1|^2 : \text{自旋朝上的概率}$$

如果能量算符中涉及自旋的部分与涉及坐标的部分是分开的，那么求解这样的薛定谔方程得到的波函数就是这种自旋和轨道可以分离的形式。

了解一下！

两个电子的自旋波函数相乘指明各自自旋，由于 $\alpha$ 和 $\beta$ 是向量，所以这个乘法不是一般意义的乘法，又称“直乘”：

$\alpha(1)\beta(2)$ 代表 $\uparrow\downarrow$      $\alpha(1)\alpha(2)$ 代表 $\uparrow\uparrow$

两个电子的自旋波函数按照对称性可以分为：

对称： $\alpha(1)\alpha(2)$ ； $\beta(1)\beta(2)$ ； $\frac{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}}$

反对称： $\frac{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}}$