

《量子化学基础》

第8章 多电子体系波函数

Chapter 8 Multi-electron wave functions

樊建芬



苏州大学

SUZHOU UNIVERSITY





Contents

8.1 多电子体系的处理 ►

8.1.1 多电子体系的Hamilton算符

8.1.2 玻恩—奥潘海默(Born-oppenheimer) 近似

8.1.3 多电子体系遵循泡利原理 (不讲)

8.2 多电子体系完全波函数—Slater行列式 ►

8.2.1 单电子空间轨道和自旋轨道

8.2.2 多电子体系完全波函数—Slater行列式



8.1 多电子体系的处理

8.1.1 多电子体系的Hamilton算符

要严格地写出多电子体系的哈密顿算符是很困难的, 因为多电子体系中的相互作用项很多, 如:

- (1) 核与电子间的吸引作用能;
- (2) 电子与电子间的排斥作用能;
- (3) 核与核的排斥能
- (4) 交换能 ►
- (5) 相关能 ►
- (6) 其它效应有关的作用能



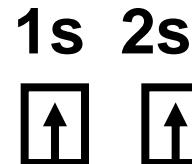
◆交换能

电子具有全同粒子特性，又得满足保里原理。

由于波函数不同而引起的能量差异，称为交换能。

例：Li⁺的某一激发态1s¹2s¹,

假设电子排布状态为：



则下列两种状态的波函数不同，能量也有所差异。

(a) 非对称波函数 $1s(1)\alpha(1) 2s(2)\alpha(2);$

(b) 反对称波函数 $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$



◆相关能

任意两个磁矩
产生相互作用能

$$E = -\vec{u}_i \cdot \vec{u}_j$$

自旋—轨道偶合作用能；

自旋—自旋偶合作用能；

轨道—轨道偶合作用能；

在上述作用项中，前三项是主要的：

- (1) 核与电子间的吸引作用能；
- (2) 电子与电子间的排斥作用能；
- (3) 核与核的排斥能

因此，体系的哈密顿算符可以近似地写成核和电子的动能算符以及上述三种相互作用项。



电子动能算符

核动能算符

核-电子作用能算符

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (1)$$

n —电子数目
 N —核的数目

电子-电子排斥能算符

核-核排斥能算符

非相对论近似

事实上，这并不是分子严格的哈密顿算符，它仅仅考虑了分子中各个电荷间的库仑相互作用，而没有考虑电荷之间一般的电磁作用，也没有考虑自旋与自旋、自旋与轨道、轨道与轨道之间的相互作用，更没有考虑电子运动的相对论效应。

后





原子单位制，其基本物理量有四个：

1原子单位长度= a_0 (玻尔半径= $\frac{\hbar^2}{m_e e^2}$, 0.529Å)

1原子单位质量= m_e (电子的质量 9.1×10^{-31} Kg)

1原子单位电量= e (电子的电量 1.6×10^{-19} C)

1原子单位能量= 1个hartree能量

$$= 27.21165 \text{ eV} = 2624.54 \text{ kJ/mol}$$

在原子单位制中, $m_e = 1$, $e = 1$, $a_0 = 1$, $\hbar = 1$



应用原子单位制，(1)变成：

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2\mu_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \\ + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} \quad (2)$$

通过求解体系的薛定谔方程 $\hat{H} \Psi = E \Psi$ ，获得体系的各种性质。

对于复杂的多粒子体系，上述(2)的哈密顿算符构成的薛定谔方程是很难求解的，为此，需要采取某些合理的近似。



8.1.2 玻恩—奥潘海默(Born-oppenheimer) 近似

玻恩—奥潘海默(Born-oppenheimer) 近似，也称**核固定近似**，即假定核固定不动，来研究电子的运动。依据是**核运动 10^3m/s 速度远低于电子的运动速度 $10^{6\sim 7}\text{m/s}$** 。

体系的薛定谔方程变成：

$$\text{常量 } I = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}}$$

$$\left[-\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} \right] \Psi = E \Psi$$

\hat{H}_e 仅与电子坐标有关

移去核-核排斥作用能 I ，得到 **n 个电子的薛定谔方程**： $\hat{H}_e \Psi = E_e \Psi$



$$\text{即: } \left[-\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (3)$$

这是体系中电子的薛定谔方程

体系的能量 $E = E_e + I$

核核排斥能

$$\text{或: } \left[-\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} + I \right] \Psi_e = \underline{(E_e + I)} \Psi_e$$

这样，在引入核固定近似下，研究一个分子内部运动的问题，就变为讨论 ***n*** 个电子在固定核场中运动的问题。

而电子是全同粒子，

故分子结构问题的研究就转化为 ***n*** 个全同粒子体系的问题。



Born-Oppenheimer近似是量子化学方法对大多数分子或者超分子体系得以进行研究的基础。该近似又称**绝热近似**。

基于该近似，分子中的核运动和电子运动可以分离开来处理。

固定核构型时体系中的电子能量

电子：
$$\left[-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{核-核}}^{\text{常量}} + V_{\text{核-e}} + V_{\text{e-e}} \right] \Psi_e = E(q_\alpha) \Psi_e$$

核：
$$\left[-\sum_\alpha \frac{1}{2m_\alpha} \nabla_\alpha^2 + E(q_\alpha) \right] \Psi_\alpha = \varepsilon \Psi_\alpha$$

体系的总能量

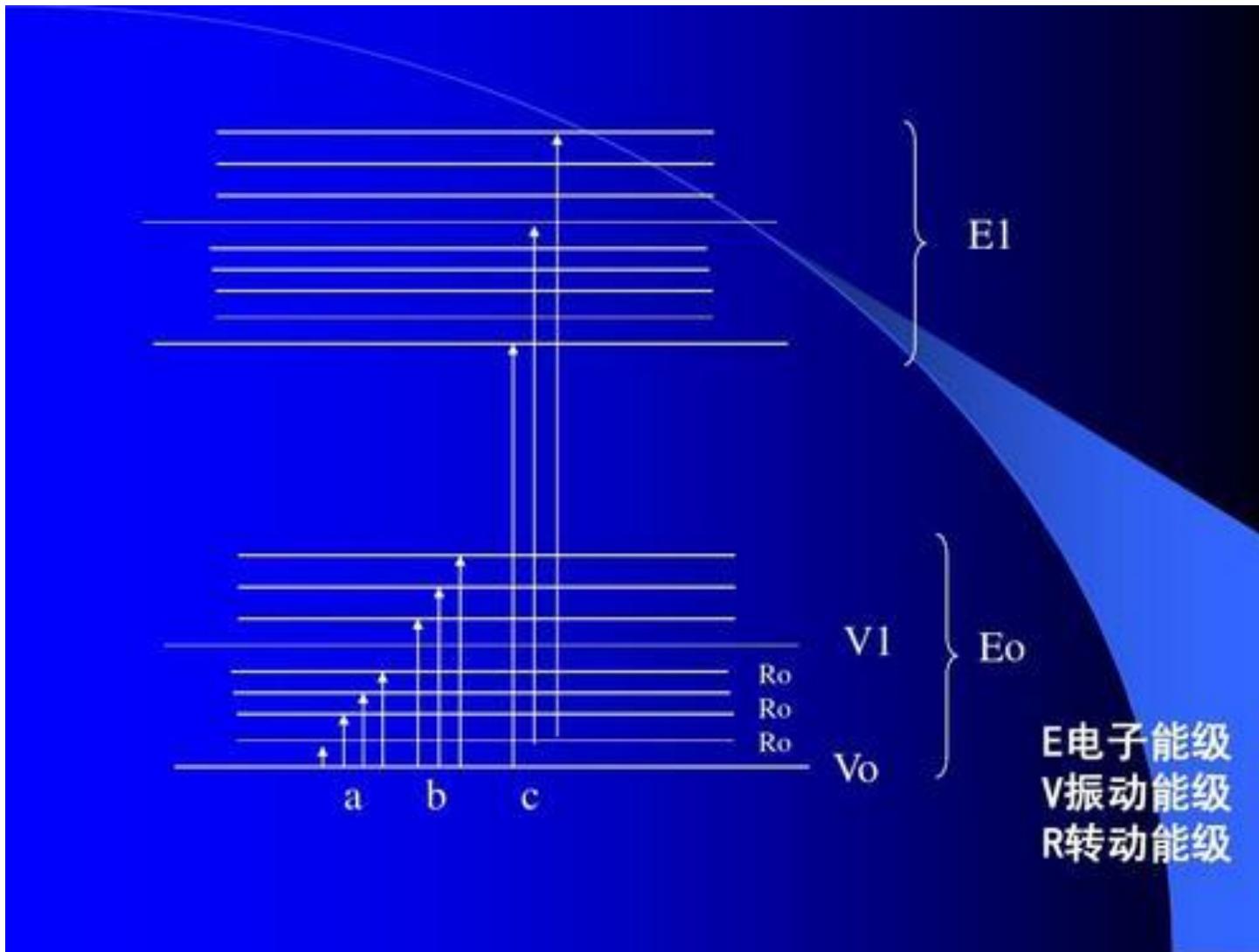
$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_e + \mathcal{E}_t + \mathcal{E}_r + \mathcal{E}_v$$

电子能级 核的动能

一般来说： \mathcal{E}_e 相当于 \mathcal{E}_v 的 100 倍， \mathcal{E}_v 相当于 \mathcal{E}_r 的 100 倍。



分子体系中电子能级、振动能级以及转动能级关系图：





8.1.3 多电子体系遵循泡利原理 (此页不讲)

***n*个电子的薛定谔方程**

$$\left[-\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi = E_e \Psi \quad 3n \text{个自由度}$$

求得*n*个电子的体系的状态波函数，如果进一步考虑电子的自旋状态，则体系的状态波函数有**4n个自由度**，因为每个电子都在作轨道运动和自旋运动。

$\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, n)$, 其中*i*代表*x_i, y_i, z_i, ξ_i*

泡利原理

反对称性

Slater行列式

即交换任意两个粒子的坐标
(包括空间坐标以及自旋坐标)，波函数变负



8.2 多电子体系完全波函数—Slater行列式

8.2.1 单电子空间轨道和自旋轨道

n个电子的薛定谔方程

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

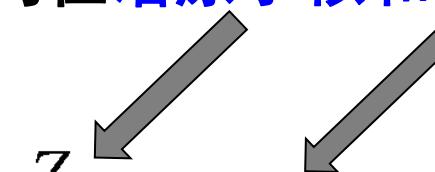
$$\left[-\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi = E_e \Psi$$

包含着不能分离的两个电子的坐标

单电子近似基本思想是：认为每个电子均在诸原子核和其它电子构成的**有效平均场**中独立地运动。

电子 i 在平均场中具有的势能为：

$$-\sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + U(\vec{r}_i)$$





分子中是否存在某种**平均场**？

由定态薛定谔方程确定的**定态波函数**将给出电子在空间的稳定分布，从而在整个分子空间出现一个**稳定的电荷分布**，由此将产生一个**稳定不变的电场—静电场**。

基于平均场的概念，
体系中电子的哈密顿可写成：

$$\hat{H}_e = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^n U(\vec{r}_i)$$

**其它电子对 i 电子
平均的排斥作用能**

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + U(\vec{r}_i) \right]$$

**n 个彼此独立的
电子的哈密顿之和**



体系中电子的薛定谔方程变成：

$$\sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + U(\vec{r}_i) \right] \Psi = E \Psi$$

各个电子的坐标是彼此独立，引入

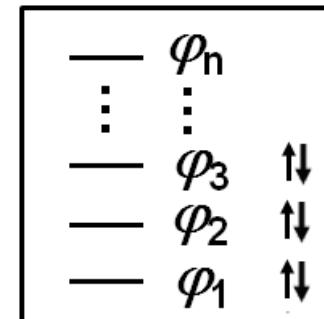
$$\Psi = \varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_n \quad E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \cdots + \epsilon_n$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + U(\vec{r}_i) \right] \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i$$

在单电子近似下，求解 n 个粒子体系的薛定谔方程的问题，就归结为求解一个单粒子的薛定谔方程的问题。

单电子轨道波函数 $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_n$

考虑一个空间轨道 φ_i 上，可以排2个自旋相反的电子
因此，相应地有两种单电子完全波函数 $\varphi_i \alpha$ 和 $\varphi_i \beta$





综上，量子力学对分子体系的处理方案：

1. 非相对论近似下，分子体系的薛定谔方程：

电子动能算符

核动能算符

核-电子
吸引作用能算符

$$\left[-\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2\mu_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} \right] \Psi = E \Psi$$

电子-电子
排斥能算符

核-核
排斥能算符

坐标变量数目： $3n+3N$



2. 玻恩—奥潘海默(Born-oppenheimer) 近似

*n*个电子在固定核场中运动方程

电子动能算符

核-电子吸引作用能算符

电子-电子
排斥能算符

$$\left[-\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi = E_e \Psi$$

坐标变量数目: $3n$

$$I = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}}$$

体系的能量 $E = E_e + I$

核-核排斥能算符



3. 单电子近似下，引入平均场 → 单粒子的薛定谔方程

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\left(\left[\sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^n U(\vec{r}_i) \right] \Psi = E \Psi \right)$$

$$\left(\left[\sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z\alpha}{r_{i\alpha}} + U(\vec{r}_i) \right] \right] \Psi = E \Psi \right)$$

n 个彼此独立的电子的哈密顿之和

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z\alpha}{r_{i\alpha}} + U(\vec{r}_i) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad \text{坐标变量数目: 3}$$

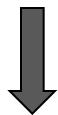
单粒子的薛定谔方程

如何解这个单电子方程？（下一章）



8.2.2 多电子体系完全波函数—Slater行列式

单电子薛定谔方程 $\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z\alpha}{r_{i\alpha}} + U(\vec{r}_i) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$



单电子轨道波函数: $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_n$

能级: $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_n$

(由低到高)

φ_n	—	:
φ_3	—	↑↓
φ_2	—	↑↓
φ_1	—	↑↓

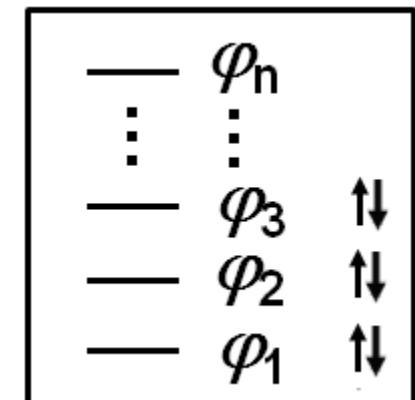
考虑一个空间轨道 φ_i 上，可以排2个自旋相反的电子，
因此，相应地有两种单电子完全波函数 $\varphi_i\alpha$ 和 $\varphi_i\beta$ (自旋轨道)



采用Slater行列式构建闭壳层多电子体系的反对称完全波函数：

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1 \alpha(1) & \varphi_1 \beta(1) & \varphi_2 \alpha(1) & \varphi_2 \beta(1) & \cdots & \varphi_{n/2} \beta(1) \\ \varphi_1 \alpha(2) & \varphi_1 \beta(2) & \varphi_2 \alpha(2) & \varphi_2 \beta(2) & \cdots & \varphi_{n/2} \beta(2) \\ \varphi_1 \alpha(3) & \varphi_1 \beta(3) & \varphi_2 \alpha(3) & \varphi_2 \beta(3) & \cdots & \varphi_{n/2} \beta(3) \\ \varphi_1 \alpha(4) & \varphi_1 \beta(4) & \varphi_2 \alpha(4) & \varphi_2 \beta(4) & \cdots & \varphi_{n/2} \beta(4) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1 \alpha(n) & \varphi_1 \beta(n) & \varphi_2 \alpha(n) & \varphi_2 \beta(n) & \cdots & \varphi_{n/2} \beta(n) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} |\varphi_1 \overline{\varphi_1} \varphi_2 \overline{\varphi_2} \cdots \varphi_{n/2} \overline{\varphi_{n/2}}|$$





蘇州大學

SOOCHOW UNIVERSITY

樊建芬

《量子化学基础》第8章

Thank you for your attention!



目录