

2025 年 11 月 1 日

1 多电子原子的哈密顿算符

1.1 完整哈密顿算符

N 电子原子的哈密顿算符 (SI 单位):

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1)$$

三项分别为: 电子动能、核-电子吸引、电子-电子排斥。

原子单位制下 ($\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2)$$

关键点: 由于电子-电子排斥项 $\sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}$ 的存在, 薛定谔方程无法精确求解, 必须采用近似方法。

1.2 原子单位制

原子单位的定义和换算关系:

$$\text{长度: } a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0.529 \text{ \AA} \quad (3)$$

$$\text{能量: } E_h = \frac{m_e e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = 27.211 \text{ eV} \quad (4)$$

$$\text{电荷: } e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \quad (5)$$

例题8-1: 单位换算

将 $1E_h$ 换算为 J、eV、 cm^{-1} 。

解: $1E_h = 27.211 \text{ eV} = 4.3597 \times 10^{-18} \text{ J}$

利用 $E = h\nu = hc\tilde{\nu}$:

$$\tilde{\nu} = \frac{E}{hc} = \frac{4.3597 \times 10^{-18}}{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^{10})} = 2.1947 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

2 中心力场近似

2.1 基本假设

将电子-电子排斥用一个球对称的平均势能 $U_i(r_i)$ 代替:

$$\hat{H} \approx \sum_{i=1}^N \hat{h}(i), \quad \hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z_{\text{eff}}(r_i)}{r_i} \quad (6)$$

其中有效核电荷 Z_{eff} 考虑了其他电子的屏蔽效应。

2.2 单电子波函数

在中心力场近似下, 总波函数可分离为单电子轨道的乘积:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \psi_1(1)\psi_2(2) \cdots \psi_N(N) \quad (7)$$

每个单电子波函数形式类似氢原子:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi) \quad (8)$$

但径向函数 $R_{nl}(r)$ 由有效势 $V_{\text{eff}}(r) = -\frac{Z_{\text{eff}}(r)}{r}$ 决定, 需自洽求解。

2.3 屏蔽效应与Slater规则

Slater 规则用于估算有效核电荷:

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma \quad (9)$$

屏蔽常数 σ 的计算规则:

- 将电子按 $(1s)(2s, 2p)(3s, 3p)(3d)(4s, 4p)(4d)(4f) \dots$ 分组
- 对于 ns 或 np 电子:
 - 同组其他电子贡献 0.35 (1s 为 0.30)
 - $n-1$ 壳层电子贡献 0.85
 - 更内层电子贡献 1.00
- 对于 nd 或 nf 电子:
 - 同组其他电子贡献 0.35
 - 所有内层电子贡献 1.00

例题8-2: 计算氮原子的有效核电荷

氮原子电子组态: $1s^2 2s^2 2p^3$, $Z = 7$ 。

对 2p 电子:

$$\begin{aligned} \sigma &= 2 \times 0.85 \quad (1s \text{ 电子}) \\ &\quad + 2 \times 0.35 \quad (2s \text{ 电子}) \\ &\quad + 2 \times 0.35 \quad (\text{其他 } 2p \text{ 电子}) \\ &= 1.70 + 0.70 + 0.70 = 3.10 \end{aligned}$$

$$Z_{\text{eff}} = 7 - 3.10 = 3.90$$

3 自旋与Pauli原理

3.1 电子自旋

电子具有内禀角动量——自旋:

$$\hat{S}^2 |s, m_s\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, m_s\rangle \quad (10)$$

$$\hat{S}_z |s, m_s\rangle = m_s \hbar |s, m_s\rangle \quad (11)$$

对电子: $s = 1/2$, $m_s = \pm 1/2$ (常记为 α, β 或 \uparrow, \downarrow)

完整的单电子态需包含自旋: $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) \times \chi_{m_s}$

3.2 Pauli不相容原理

原理 1 (Pauli 原理). 两个全同费米子 (如电子) 不能占据完全相同的量子态。

推论:

- 每个轨道 (n, l, m_l) 最多容纳 2 个电子 (自旋相反)
- 多电子波函数必须对交换任意两个电子反对称

3.3 量子力学第六假设

关键点: 全同粒子假设: 全同粒子体系的波函数必须满足交换对称性要求。

对于费米子 (如电子, 自旋为半整数): 波函数对交换任意两个粒子必须反对称

$$\Psi(\dots, i, \dots, j, \dots) = -\Psi(\dots, j, \dots, i, \dots) \quad (12)$$

对于玻色子 (自旋为整数): 波函数必须对称。

这个假设直接导出Pauli不相容原理: 若两个费米子处于相同态, 则波函数为零。

3.4 Slater行列式

满足反对称性的 N 电子波函数:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (13)$$

性质:

- 交换任意两个电子 (行交换) 改变符号
- 两个电子占据同一轨道时行列式为零
- 自动满足归一化 (若单电子轨道归一化)

4 原子光谱项

4.1 角动量耦合

多电子原子的总角动量:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i, \quad L = |l_1 + l_2|, \dots, |l_1 - l_2| \quad (14)$$

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i, \quad S = s_1 + s_2, \dots, |s_1 - s_2| \quad (15)$$

LS 耦合 (Russell-Saunders 耦合): 先耦合轨道角动量和自旋角动量, 再耦合得总角动量:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \quad J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (16)$$

4.2 光谱项符号

光谱项记为: $^{2S+1}L_J$

其中:

- $2S + 1$: 自旋多重度
- L : 用 S, P, D, F, G, H, ... 表示 $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$
- J : 总角量子数下标

4.3 写出光谱项的方法

步骤:

1. 确定可能的 L 值 (轨道角动量耦合)
2. 确定可能的 S 值 (自旋角动量耦合)
3. 对每组 (L, S) , 确定 J 值: $J = L + S, \dots, |L - S|$
4. 考虑 Pauli 原理排除不可能的组合

例题1: p^1 单电子组态

$$l = 1, s = 1/2$$

$$L = 1 (P), S = 1/2$$

$$J = 1 + 1/2 = 3/2 \text{ 或 } |1 - 1/2| = 1/2$$

$$\text{光谱项: } ^2P_{3/2}, ^2P_{1/2}$$

例题2: p^2 等价电子

两个 p 电子: $l_1 = l_2 = 1$

轨道角动量耦合: $L = 2, 1, 0$ (D, P, S)

自旋角动量耦合: $S = 1$ (平行) 或 0 (反平行)

可能的微观状态组合 (考虑Pauli原理):

- 3P : $L = 1, S = 1, J = 2, 1, 0 \Rightarrow ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$
- 1D : $L = 2, S = 0, J = 2 \Rightarrow ^1D_2$
- 1S : $L = 0, S = 0, J = 0 \Rightarrow ^1S_0$

基态 (Hund规则): 3P_0

例题3: d^2 等价电子

两个 d 电子: $l_1 = l_2 = 2$

轨道角动量: $L = 4, 3, 2, 1, 0$ (G, F, D, P, S)

自旋: $S = 1, 0$

考虑Pauli原理后, 实际存在的项 (部分):

- 3F : $L = 3, S = 1, J = 4, 3, 2 \Rightarrow ^3F_4, ^3F_3, ^3F_2$
- 3P : $L = 1, S = 1, J = 2, 1, 0 \Rightarrow ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$
- 1G : $L = 4, S = 0, J = 4 \Rightarrow ^1G_4$
- 1D : $L = 2, S = 0, J = 2 \Rightarrow ^1D_2$
- 1S : $L = 0, S = 0, J = 0 \Rightarrow ^1S_0$

基态 (Hund规则): 3F_2 (S 最大, L 最大, 未满半壳层取 $J = |L - S|$)

例题4: p^1d^1 非等价电子

p 电子: $l_1 = 1$, d 电子: $l_2 = 2$

轨道角动量:

$$L = |l_1 + l_2|, \dots, |l_1 - l_2| = 3, 2, 1 \quad (F, D, P)$$

自旋: 两个电子, $S = 1$ 或 0

所有可能的光谱项:

- $L = 3, S = 1$: $^3F_{4,3,2}$
- $L = 3, S = 0$: 1F_3
- $L = 2, S = 1$: $^3D_{3,2,1}$
- $L = 2, S = 0$: 1D_2
- $L = 1, S = 1$: $^3P_{2,1,0}$
- $L = 1, S = 0$: 1P_1

非等价电子无Pauli限制, 所有组合都存在。

基态 (Hund规则): 3F_2 ($S = 1$ 最大, $L = 3$ 最大, 未满半壳层 $J = |3 - 1| = 2$)

例题5: d^5 半满壳层

五个 d 电子占据五个不同的 m_l 轨道, 自旋全部平行。

电子组态: $(m_l = 2, 1, 0, -1, -2, \text{全部}\uparrow)$

轨道角动量: $\sum m_l = 0$, 故 $M_L = 0$, 且只能是 $L = 0$ (S)

自旋: 五个电子全平行, $M_S = 5/2$, $S = 5/2$

$2S + 1 = 6$ (六重态)

光谱项: 6S , $J = S = 5/2$

基态: ${}^6S_{5/2}$

这是球对称态, 非常稳定 (如 Mn^{2+} , Fe^{3+})。

4.4 Hund规则

确定基态光谱项:

1. 最大自旋多重度: $2S + 1$ 最大的项能量最低
2. 最大总轨道角动量: S 相同时, L 最大的项能量最低
3. 总角量子数:

- 未半满壳层: $J = |L - S|$ 最低
- 超过半满壳层: $J = L + S$ 最低

应用 Hund 规则

碳原子 $2p^2$ 的基态项:

按 Hund 规则:

1. $S = 1$ 的 3P 最低
2. $L = 1$ 已是最大
3. 未半满壳层 ($p^2 < p^3$), $J = |1 - 1| = 0$

基态光谱项: 3P_0

5 精细结构与自旋-轨道耦合

5.1 自旋-轨道相互作用

电子自旋磁矩与轨道磁矩相互作用:

$$\hat{H}_{SO} = \zeta(r) \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (17)$$

其中 $\zeta(r) \propto Z^4$, 重原子效应更显著。

导致能级分裂:

$$\Delta E_{SO} = \frac{1}{2} \zeta [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (18)$$

钠 D 双线

钠原子 $3p$ 态由于自旋-轨道耦合分裂:

${}^2P \rightarrow {}^2P_{3/2}$ 和 ${}^2P_{1/2}$

$3s {}^2S_{1/2} \rightarrow 3p {}^2P_{1/2}$: 589.6 nm (D_2)

$3s {}^2S_{1/2} \rightarrow 3p {}^2P_{3/2}$: 589.0 nm (D_1)

分裂间隔: $\Delta \tilde{\nu} \approx 17 \text{ cm}^{-1}$

6 Hartree-Fock 自洽场方法

6.1 基本思想

每个电子在原子核和其他电子平均场中运动:

$$\hat{h}(i) \psi_i(i) = \varepsilon_i \psi_i(i) \quad (19)$$

有效哈密顿算符:

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + V_{\text{eff}}(i) \quad (20)$$

其中有效势 V_{eff} 由其他电子密度决定。

6.2 自洽迭代过程

1. 假设初始轨道 $\{\psi_i^{(0)}\}$
2. 计算有效势 $V_{\text{eff}}^{(1)}$
3. 解单电子方程得新轨道 $\{\psi_i^{(1)}\}$
4. 检查收敛性: $|\psi_i^{(n)} - \psi_i^{(n-1)}| < \epsilon$
5. 若未收敛, 返回步骤 2

6.3 Koopmans 定理

原理 2 (Koopmans 定理). 原子的第一电离能近似等于最高占据轨道能量的负值:

$$IE \approx -\varepsilon_{\text{HOMO}} \quad (21)$$

例题: 估算电离能

氟原子 HF 计算: $\varepsilon_{2p} = -0.85 \text{ a.u.}$

$IE \approx 0.85 \times 27.211 = 23.1 \text{ eV}$

实验值: 21.6 eV (误差约 7%)

7 周期表与原子性质

7.1 原子半径趋势

同周期: 从左到右, Z_{eff} 增大, 半径减小

同族: 从上到下, n 增大, 半径增大

例外: 镧系收缩 (4f 电子屏蔽效应弱)

7.2 电离能

第一电离能 IE_1 : 移除一个电子所需能量

趋势:

- 同周期: 总体增大 (惰性气体最大)
- 同族: 向下减小
- 半满或全满壳层电离能较高

7.3 电子亲和能

电子亲和能 EA : 原子获得一个电子释放的能量

趋势:

- 卤素最大
- 惰性气体为负 (不稳定)
- 半满壳层 (如 N) 较小

8 常用公式速查

- 原子单位能量: $1E_h = 27.211 \text{ eV} = 2.1947 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
- 有效核电荷: $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$
- 轨道能量: $E_{nl} \approx -\frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2} \times 13.6 \text{ eV}$
- 自旋多重度: $2S + 1$
- 角动量耦合: $L = l_1 + l_2, \dots, |l_1 - l_2|$; $S = s_1 + s_2, \dots, |s_1 - s_2|$
- 总角动量: $J = L + S, \dots, |L - S|$
- 精细结构分裂: $\Delta E_{SO} = \frac{\zeta}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$
- 光谱项: ${}^{2S+1}L_J$ (L用SPDFGH表示)
- Slater 行列式: $\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_i(j)]$
- Hund规则: (1)最大 S (2)最大 L (3)半满前 $J = |L - S|$, 半满后 $J = L + S$