

第一节 单电子的薛定谔方程及其解

第二节 量子数与波函数

第三节 多电子原子结构与原子轨道

第四节 电子自旋与保里原理

第五节 原子的状态和原子光谱

一、类氢原子体系的哈密顿算符

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_N^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$$

玻恩-奥本海默近似下

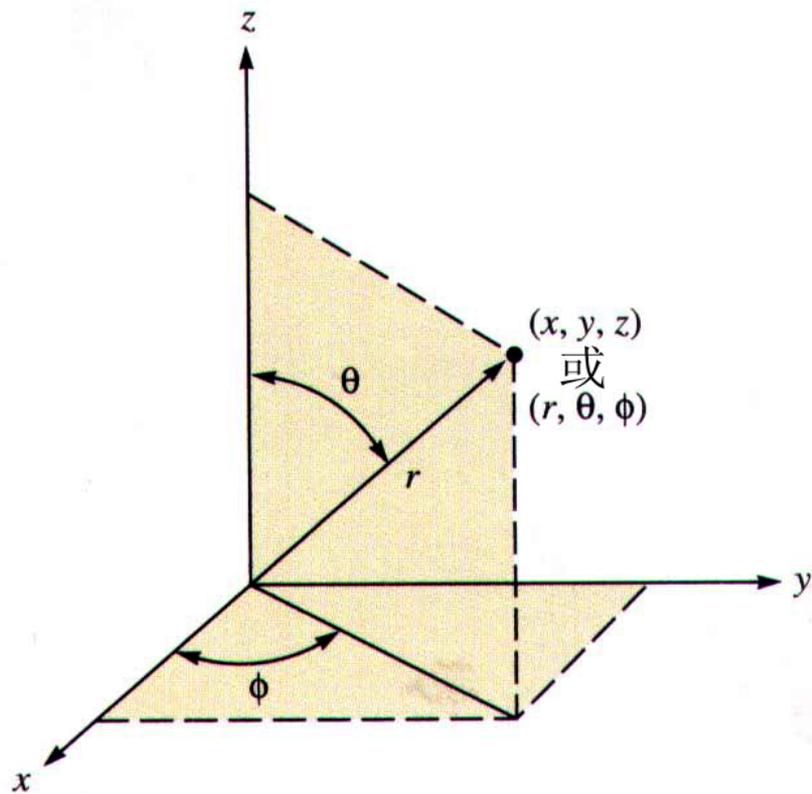
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

直角坐标下 $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$

难以分离变量 x, y, z

选择球坐标系求解薛定谔方程

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \\ r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \cos \theta = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \\ \tan \varphi = \frac{y}{x} \end{cases}$$

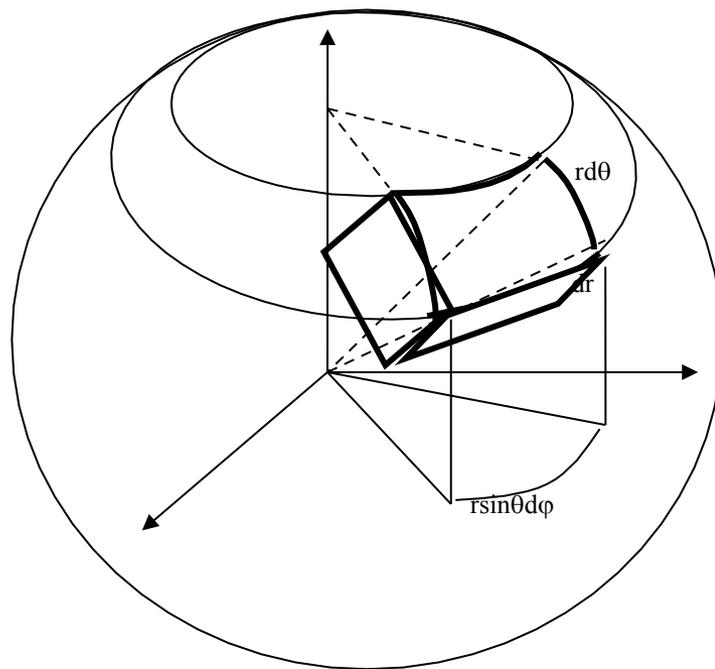


球坐标系下薛定谔方程的形式

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0$$

球坐标系中的微体积元

$$d\tau = r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$$



势场是球对称的，波函数也一定是球对称的，波函数可以分离变量

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

代入到球坐标系的薛定谔方程中，

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r^2} \Theta(\theta)\Phi(\varphi) \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right] + \frac{1}{r^2 \sin \theta} R(r)\Phi(\varphi) \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right] \\ & + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} R(r)\Theta(\theta) \frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) = 0 \end{aligned}$$

由于 $\hat{M}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$

所以薛定谔方程可以写为

$$\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right] + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{1}{\hbar^2 Y(\theta, \varphi)} \hat{M}^2 Y(\theta, \varphi) = 0$$

分离变量，得到三个微分方程

$$\text{R}(r)\text{方程} \quad \frac{1}{R(r)} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2\pi m Z e^2}{\varepsilon_0 h^2} r + \frac{8\pi^2 m}{h^2} r^2 E = k$$

$$\Theta(\theta)\text{方程} \quad \frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) + k \sin^2 \theta = m^2$$

$$\Phi(\phi)\text{方程} \quad -\frac{1}{\Phi(\phi)} \cdot \frac{\partial^2 \Phi(\phi)}{\partial \phi^2} = m^2$$

Φ 方程的解

标准形式

$$\frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} = -m^2 \Phi(\varphi)$$

通解

$$\Phi(\varphi) = A e^{im\varphi}$$

周期性条件

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$$

磁量子数

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

归一化求得

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

复数解线性组合成实数解

$$\Phi_{|m|}^{\cos}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i|m|\varphi} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i|m|\varphi} \right) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos|m|\varphi$$

$$\Phi_{|m|}^{\sin}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}i} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i|m|\varphi} - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i|m|\varphi} \right) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin|m|\varphi$$

实数解依然是 $\Phi(\varphi)$ 方程的解

不是算符 $M_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$ 的本征函数

函数 $\Theta(\theta)$ 相关的微分方程

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right] - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta(\theta) + k \Theta(\theta) = 0$$

用级数法进行求解，得到收敛性条件

$$k = l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots$$
$$|m| \leq l$$

解称为联属勒让德函数

$$\Theta_{l,|m|}(\theta) = \frac{1}{2^l l!} \left[\frac{2l+1}{2} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} (1 - \cos^2 \theta)^{|m|/2} \frac{d^{l+|m|}}{d \cos \theta^{l+|m|}} (\cos^2 \theta - 1)^l$$

关于 $R(r)$ 的方程

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right] + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = 0$$

边界条件 $E(r) < 0, E(\infty) = 0$

用级数法进行求解，得到收敛性条件

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} = -R \frac{Z^2}{n^2}, n = 1, 2, 3, \dots$$

方程的解 $R(r)$ 的形式

$$R_{n,l}(r) = \sum_{i=1}^{n-l} c_i \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^{l+i-1} e^{-\frac{Zr}{na_0}}$$

$$n \geq l + 1$$

单电子原子波函数

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,|m|}(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

一、三个量子数的物理意义：

(1) 主量子数n

1) n决定体系氢原子和类氢离子的能量

$$E_n = -R \cdot \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{Z^2}{n^2} * 13.6eV$$

n=1, 2, 3, * 仅限于氢原子和类氢离子。

2S, 2P能量相同, 为1s态的四分之一

3S, 3P能量相同, 为1s态的九分之一

2) 决定体系的简并度

对类氢离子体系， n 相同，能量相同，但 l ， m 不同的状态互为简并态。

$$\text{简并度 } g = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

3) 决定原子状态波函数的总节面数：

$(n-1)$ 个

其中径向节面 $(n-1-1)$ 个，角度节面1个

维里定理。对于势能服从 r^n 的体系，其平均动能和平均势能的关系为

$$\langle T \rangle = (n / 2) \langle V \rangle$$

对于氢原子体系，势能服从的是 r^{-1} 规律

$$\langle T \rangle = -(1 / 2) \langle V \rangle$$

利用维理定理我们就可以方便的求出体系的平均动能和势能

(2) 角量子数1

1) 1决定轨道角动量的大小，因此称为角量子数。

2) 决定轨道的形状

l: 0 1 2 3 4 5 6

字母: s p d f g h i

3) 决定轨道磁矩的大小

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{M}$$

$$|\vec{\mu}| = \frac{e}{2m_e} \sqrt{l(l+1)}h = \sqrt{l(l+1)} \frac{eh}{4\pi m_e} = \sqrt{l(l+1)}u_B$$

(3) 磁量子数 m

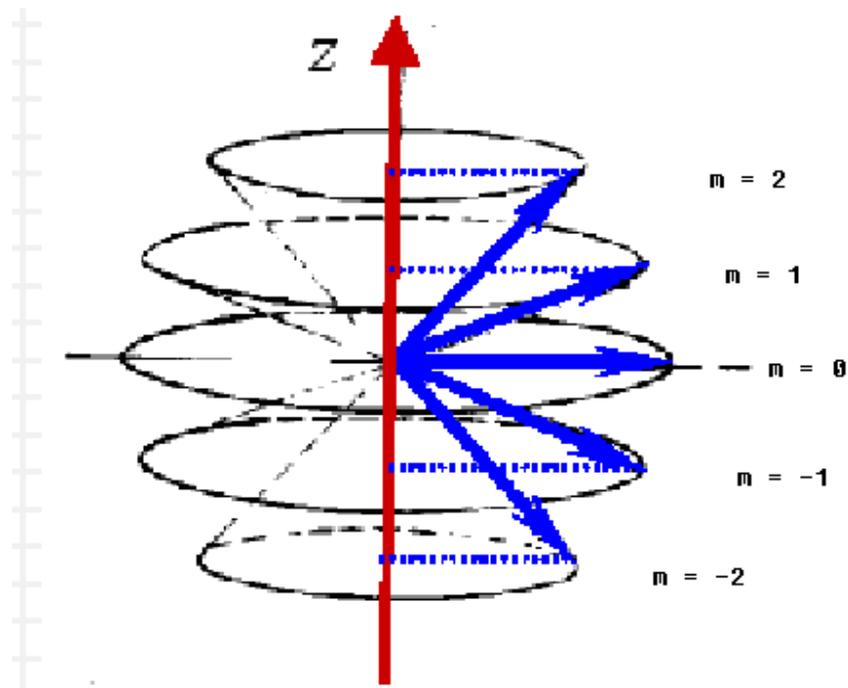
1) m 决定 M_z 的大小和角动量的方向量子化
给定 l , 角动量在磁场方向有 $2l+1$ 种取向, 称为角动量的方向量子化如 $l=2$,

$|\vec{M}| = \sqrt{6}h$, 在空间 5 种取向, 取向的方向由 M_z 的大小决定 (在 Z 轴上的投影)

$$M_z = 0, \pm h, \pm 2h \quad \cos \theta = \frac{M_z}{|\vec{M}|} = \frac{m}{\sqrt{l(l+1)}}$$

2) m 决定 μ_z 的大小: $\mu_z = -m\mu_B$

轨道角动量在z轴的分量



塞曼效应: $\Delta E = -\mu_z \cdot B = m\mu_B B$

类氢原子的波函数 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$, 其中
 n, l, m 三个量子数确定一个类氢体系的状态.
 n 称为主量子数. l 和 m 分称为角量子数和磁量子数.

波函数的特点: 正交归一

$$\int R_{n',l'}(r) * R_{n,l}(r) r^2 dr = \delta_{n,n'} \delta_{l,l'}$$

$$\int \Theta_{l',|m'|}(\theta) * \Theta_{l,|m|}(\theta) \sin \theta d\theta = \delta_{l,l'} \delta_{|m|,|m'|}$$

$$\int \Phi_m(\varphi) * \Phi_{m'}(\varphi) d\varphi = \delta_{m,m'}$$

$$\int \psi_{nlm} \psi_{n'l'm'}^* r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}$$

实波函数和复波函数

复波函数不适合作图，必须用到实波函数

$$\begin{aligned}
 |\psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)| &= \sqrt{|R_{n,l}(r)\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_{|m|}(\varphi)|^2} = R_{n,l}(r)\Theta_{l,m}(\theta)\sqrt{\Phi_{|m|}(\varphi)^*\Phi_{|m|}(\varphi)} \\
 &= R_{n,l}(r)\Theta_{l,m}(\theta)\sqrt{\Phi_{-|m|}(\varphi)^*\Phi_{-|m|}(\varphi)} = |\psi_{n,l,-|m|}(r,\theta,\varphi)|
 \end{aligned}$$

复波函数: 3s 3p₀ 3p₋₁ 3p₁ 3d₀ 3d₋₁ 3d₁ 3d₋₂ 3d₂

实波函数: 3s 3pz 3p_x 3p_y 3d_{z²} 3d_{xz} 3d_{yz} 3d_{x²-y²} 3d_{xy}

节面数和能量

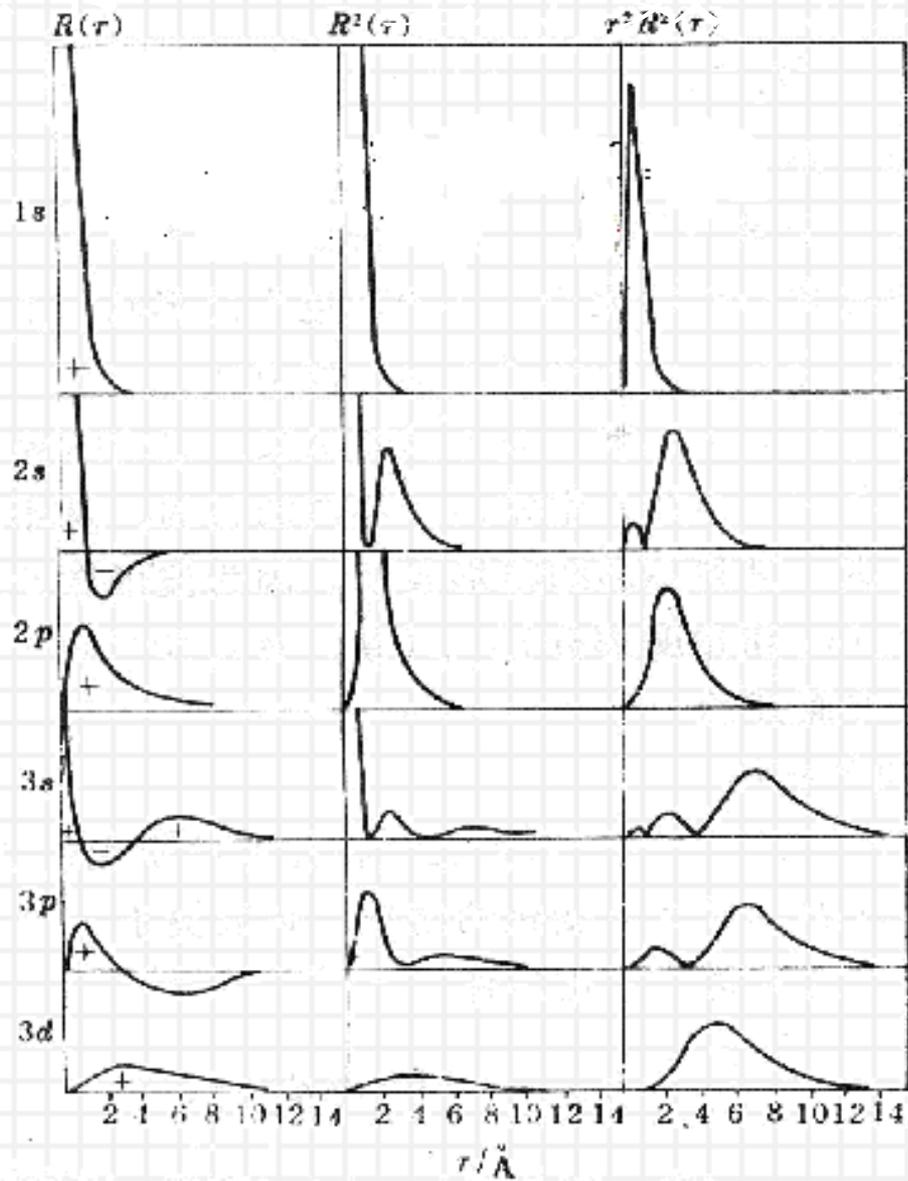
$$R_{n,l}(r) = \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^l (c_1' + c_2' r + c_3' r^2 + \dots + c_n' r^{n-l-1}) e^{-\frac{Zr}{na_0}}$$

径向节面数为 $n-l-1$

角度界面数为 l

总节面数越多，
体系的能量越高

$$Y_{l,m} = N_3 \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{3}} (3 \cos^2 \theta - 1), d_{z^2} \\ \frac{1}{2} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi, d_{zy} \\ \frac{1}{2} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi, d_{zx} \\ \frac{1}{2} \sin^2 \theta \sin 2\varphi, d_{xy} \\ \frac{1}{2} \sin^2 \theta \cos 2\varphi, d_{x^2-y^2} \end{cases}$$



(a) (b) (c)
第二章 原子结构与原子光谱

氢原子和类氢离子波函数的径向分布

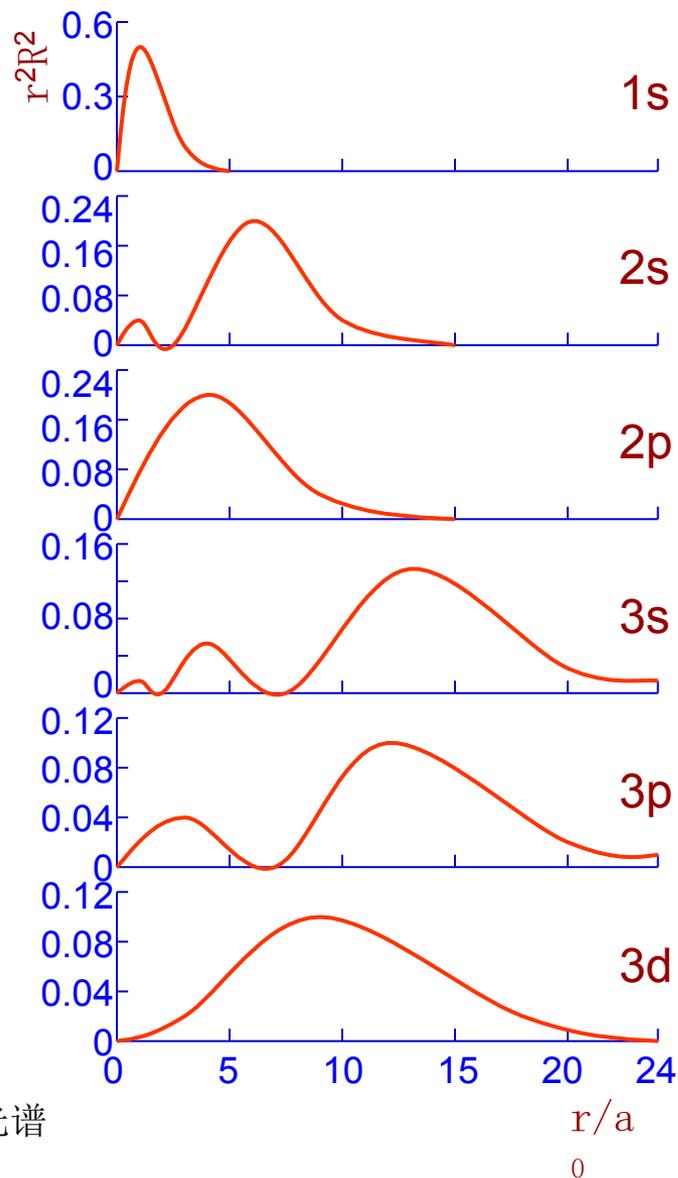
☆ **1s态**: 核附近 $D(r)$ 为**0**; $r=a_0$ 时, $D(r)$ 极大。表明在 $r=a_0$ 附近, 厚度为 dr 的球壳夹层内找到电子的几率要比任何其它地方同样厚度的球壳夹层内找到电子的几率大。

☆ 每一 n 和 l 确定的状态, 有 $n-1$ 个极大值和 $n-1-l$ 个 $D(r)$ 值为**0**的点。

☆ n 相同时: l 越大, 主峰离核越近; l 越小, 峰数越多, 最内层的峰离核越近;

l 相同时: n 越大, 主峰离核越远; 说明 n 小的轨道靠内层, 能量低;

☆ 电子有波性, 除在主峰范围活动外, 主量子数大的有一部分会钻到近核的内层。



角度分布图

1. 角量子数 l 不同，角度波函数的不同。
2. 角度波函数的节面数为 l ，其形状为平面或者圆锥面。

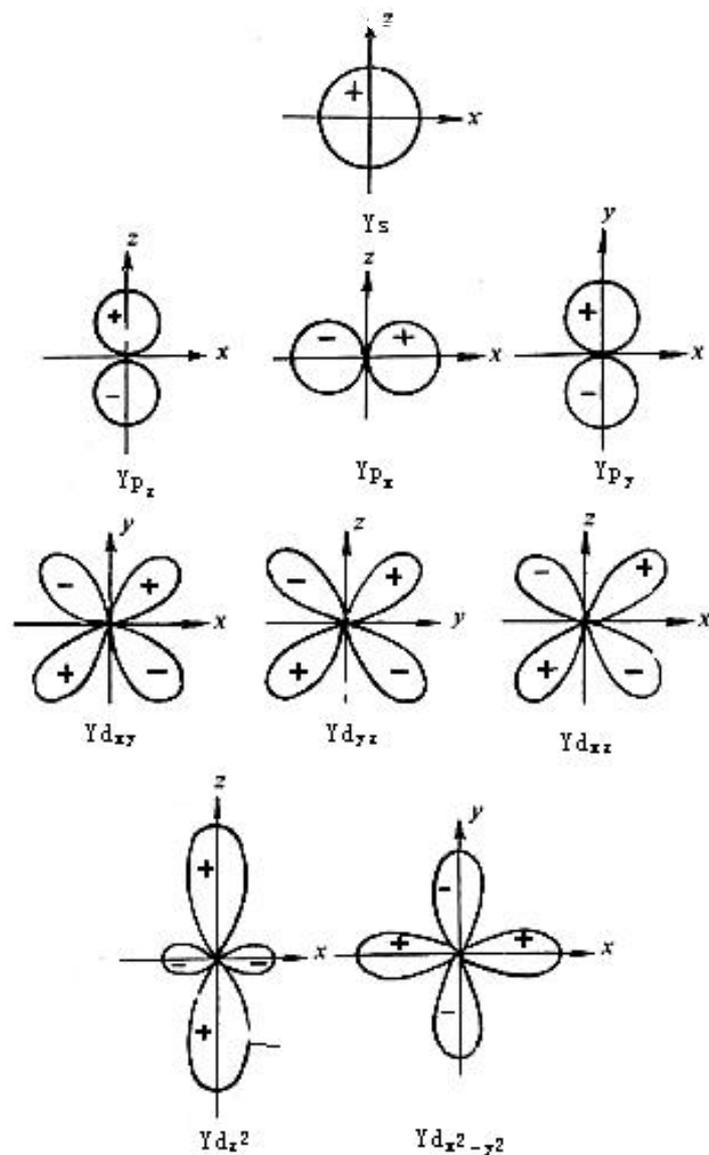


图1-14 s、p、d态波函数角度部分图示(平面图)

作图方法：从坐标原点以 θ, φ 为方向， $Y(\theta, \varphi)$ 为长度引出一线段；取不同的 θ, φ 值作线段；把这些线段的端点连接起来形成曲面

角度波函数作图的步骤：

1. 根据角度波函数的表达形式，选取合适的坐标轴，以固定其中一个变量。
2. 求节面。即求解 $Y(\theta, \varphi)=0$ 方程。
3. 求极值。即求解 $dY(\theta, \varphi)/d\theta=0$ 的方程
4. 取一般的 θ 或者 φ 值，然后将其对应的 Y 值列表，作图
5. 如果需要看立体图形，则需要按照另外一个变量的变化规律在 $0-2\pi$ 范围内旋转图形。

作图实例： $p_z, p_x, d_z^2, d_{x^2-y^2}$ 轨道的角度分布

$$Y_{p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad Y_{p_x} = c \cdot \sin \theta \cos \varphi$$

$$Y_{d_z^2} = c' \cdot (3 \cos^2 \theta - 1) \quad Y_{d_{x^2-y^2}} = c'' \cdot \sin^2 \theta \cos 2\varphi$$

思考题：如何用量子数确定电子的运动状态

已知处于 $n=2, l=1, m=0$ 的H原子的电子，可以确定能量、角动量、角动量在Z方向的分量。

同理， ψ_{211}, ψ_{21-1} 也可以同样计算。

思考： ψ_{2px}, ψ_{2py} 可以计算哪些力学量

例题1. 计算 Li^{2+} 离子的基态到第二激发态的跃迁能

解答： $Z=3$ $E_1 = -3^2/1^2 \times 13.6 = 122.4 \text{ (eV)}$

$$E_3 = -3^2/3^2 \times 13.6 = 13.6 \text{ (eV)}$$

$$\Delta E = E_3 - E_1 = 108.8 \text{ (eV)}$$

例题2. 氢原子的第三激发态是几重简并的?

解答:

n	l	m	n	l	m	n	l	m
4	0	0	4	2	0	4	3	0
4	1	0	4	2	-1	4	3	-1
4	1	-1	4	2	1	4	3	1
4	1	1	4	2	-2	4	3	-2
			4	2	2	4	3	2
						4	3	-3
						4	3	3

是16重简并的

例题3. 讨论氦离子 He^{+1} S态波函数的节面位置和形状

解答: $Z=2$

$$\psi_{2s} = \frac{1}{4} \left(\frac{Z^3}{2\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$
$$\psi_{2s} = A \left(2 - \frac{2r}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

要使 $\psi_{200}(r_0, \theta_0, \phi_0) = 0$ 应有 $2 - \frac{2r}{a_0} = 0$

因此 $r = a_0$ 由于 ψ_{200} 与 θ, ϕ 无关, 故波函数的节面是以 a_0 为半径的球面

例题4. 说明 $\int_1^2 r^2 R_{2p(r)}^2 dr$ 的物理意义.

解答：表明电子处于2p态时, 在 $r=1$ 到 $r=2$ 球壳内电子出现的几率

例题5. 求 Li^{2+} 的 ψ_{31-1} 态的能量, 角动量的大小, 角动量在z方向的大小, 及角动量和z方向的夹角 θ 。

解答：
$$\hat{H}\psi_{31-1} = -\frac{3^2}{3^2} \times 13.6 \psi_{31-1}$$

Li^{2+} 的 ψ_{31-1} 态的能量为13.6eV.

$$\hat{M}^2 \Psi_{31-1} = \sqrt{1(1+1)} \hbar$$

Ψ_{31-1} 其角动量的大小为 $\sqrt{2}\hbar$

$$\hat{M}_z \Psi_{31-1} = -\hbar$$

Ψ_{31-1} 其角动量在z方向的分量大小为 $1\hbar$

$$\cos \theta = -\frac{\hbar}{\sqrt{2}\hbar} \quad \theta \text{ 为 } 135^\circ$$

一、多电子原子的薛定谔方程与单电子近似

周期表中除了氢原子和类氢原子外都是多电子原子，多电子原子中存在着复杂的电子间瞬时相互作用，对于有N个电子的原子。例如He原子的方程：在Born-Oppenheimer近似下，核不动。电子相对于核运动。

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

对应的薛定谔方程为：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi = E\psi$$

含n个电子的原子体系，在奥本海默近似下：

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^n \left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

对应的薛定谔方程为：

$$\left[\sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^n \left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \psi = E\psi$$

$$\Psi = \Psi (q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)$$

由于哈密顿算符中含有双原子坐标变量项 $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$ ，其薛定谔方程不能精确求解。

原子单位制

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Z}{r_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j \\ \text{if } j}}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

零级近似：完全忽略掉电子之间的排斥势能

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right)$$

电子之间可以独立运动，因此波函数可以表达成连乘的形式 $\psi(1,2,\dots,n) = \psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_n(n)$

分离变量成为n个方程

$$\hat{H}_i \psi_i(i) = E_i \psi_i(i)$$

轨道近似（单电子近似）：

这一近似的思想：将 \hat{H} 表示成单电子算符之和的形式，

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + U(\mathbf{r}_i) \right)$$

此时多电子的体系状态可以用单电子态乘积的形式来描述，

$$\Psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) = \varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_3(3)\dots \varphi_n(n)$$

这种单电子波函数被称为轨道。

二、中心势场模型

这一近似的思想：每个电子与其他电子的排斥作用，近似为每个电子处于其他电子所形成的具有球对称的平均势能场的作用。

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + U(r_i) \right)$$

$$\sum_i \sum_{<j} \frac{1}{r_{ij}} \approx \sum_i U_i(r_i)$$

屏蔽模型：假定 $U_i(r_i) = \frac{\sigma_i}{r_i}$ ，这样 \hat{H} 算符

化为
$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left(-\nabla_i^2 - \frac{(Z - \sigma_i)}{r_i} \right) = \sum_i \hat{h}_i \quad \sigma_i = \sum_j \sigma_{j,i}$$

σ_i 为屏蔽常数， \hat{h}_i 为核电荷为 $Z - \sigma$ 的类氢体系哈密顿算符。第 i 个电子的能量：

$$E_n = -\frac{(Z - \sigma_i)^2}{n^2} R \quad R = 13.6 \text{ eV} \quad E = \sum_i E_i$$

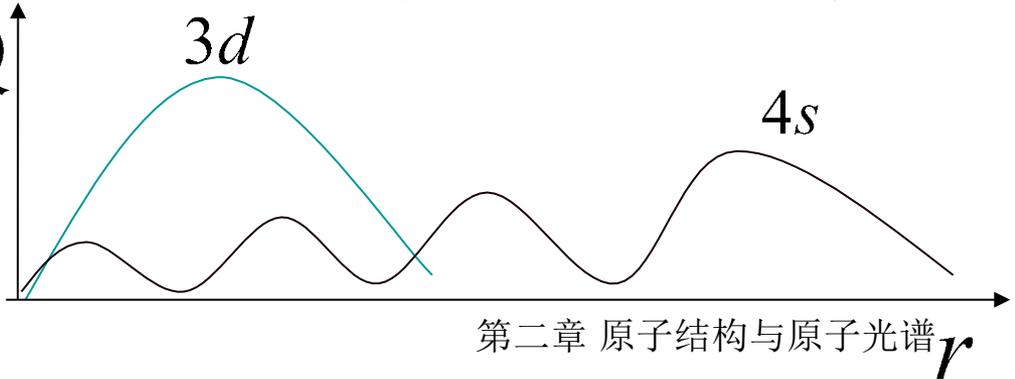
由于屏蔽常数 σ_i 和所处的电子亚层有关，即和角量子数 l 有关，同一能级不同亚层间能级发生分裂。

$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf} < L$$

对于 n ， l 不同的能级，可能会发生“倒置”现象

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{2p} < E_{3s} < E_{3p} < \underline{E_{4s}} < E_{3d} < E_{4p} < \underline{E_{5s}} < E_{4d} < E_{5p} < \underline{E_{6s}} < E_{4f} < E_{5d} < E_{6p} < \underline{E_{7s}} < E_{5f} < E_{6d} < L$$

用“钻穿效应”可以定性解释“能级倒置”现象



例题1. 写出Li原子的哈密顿算符

例题2. 按中心势场的屏蔽模型求Li原子能级, 原子总能量. ($\sigma_{1s}=0.3$, $\sigma_{2s}=2.0$)

$$\hat{H}=\hat{h}_1+\hat{h}_2+\hat{h}_3 \quad \psi(1, 2, 3)=\Psi_{1s}(1) \Psi_{1s}(2) \Psi_{2s}(3)$$

$$E_{1s} = -\frac{(3-0.3)^2}{1} \cdot 13.6 = -99.14 \text{ (eV)}$$

$$E_{2s} = -\frac{(3-2.0)^2}{2^2} \cdot 13.6 = -3.4 \text{ (eV)}$$

$$E_{\text{Li}} = 2E_{1s} + E_{2s} = -201.7 \text{ (eV)}$$

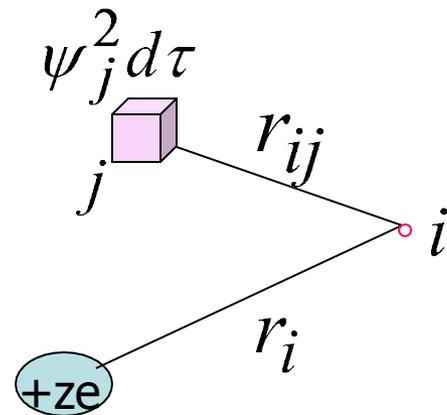
2、自恰场模型（SCF法

不考虑电子间的瞬时相互作用，认为电子*i*处在电子*j*空间统计平均场（电子云）中运动。

单电子Hamilton算符

$$\left(\frac{1}{r_{ij}}\right)_{\text{对}j\text{平均}} = \int \frac{1}{r_{ij}} \psi_j^2 d\tau_j \quad (1)$$

$$\hat{H}_i = -\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{i \neq j} \left(\frac{1}{r_{ij}}\right)_{\text{对}j\text{平均}}$$



单电子方程

$$\left(-\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + V_{\text{斥}}(i)\right)\psi_i = E_i\psi_i \quad (2)$$

现在的困难是： $V_{\text{Fock}}(i)$ 的计算必须先知道 ψ_j ，而 ψ_j 是不知的

Hartree - Fock 提出了解决的办法

① 用零级近似求出一组解 ψ_j^0 , $j \neq i$, $j = 1, 2, \dots$

② 把 ψ_j^0 代入 (1) 式, 求出 $V_{\text{Fock}}^0(i)$

③ 将 $V_{\text{Fock}}^0(i)$ 代入 (2) 式, 解出一组 $\psi_j^{(1)}$

④ 再把 $\psi_j^{(1)}$ 代入 (1) 式, 求出 $V_{\text{Fock}}^{(1)}(i)$

⑤ 将 $V_{\text{Fock}}^{(1)}(i)$ 代入 (2) 式, 又解出一组 $\psi_j^{(2)}$

.....

这样循环做下去, 直到出现的一组 $\psi_j^{(n)}$ 和 $\psi_j^{(n+1)}$ 很相近或相等——即自我吻合, 恰倒好处, 自恰为止。

$\psi_j^{(n)}$ 就可记为 $\psi_j^{(n)}$ 称为自恰场波函数

原子的总能量

$$E = \sum_i E_i - \sum_{i < j} \sum J_{ij}$$

自洽场方法的优点：

有平均势场代替电子之间的瞬间相互作用，使计算多电子运动称为可能

自洽场方法的缺点：

忽略了电子之间的相关作用，如自旋相关和库仑相关。

一、电子自旋的假设

1. 电子自旋问题的实验基础

(1) 原子光谱的精细结构

①H原子中电子 $1s \rightarrow 2p$ 跃迁，高分辨率的光谱仪观察到两条靠得非常近的谱线。

②Na光谱的黄线（价电子 $3p \rightarrow 3s$ ）也分解为波长差为 0.6nm 的谱线。

(2) Stern-Gerlach (斯特恩-盖拉赫) 实验
1921年, 碱金属原子束经过一个不均匀
磁场射到一个屏蔽上, 发现射线束分裂为两束
向不同方向偏转。

(3) 电子自旋问题的提出:

1925年, 荷兰物理学家乌仑贝克和哥西密
特提出电子具有不依赖于轨道运动的固有磁矩
的假说。

这就是说，即使处于S态的电子， $l=0$ ， $|\vec{M}| = \sqrt{l(l+1)}h = 0$ ，轨道角动量为0，但仍有内在的固有磁矩。如果我们把这个固有磁矩看成是电子固有的角动量形成的，这个固有的角动量形象地用“自旋”来描述。

每个电子都有自旋角动量，它在空间任何方向的投影都只能取两个，自旋磁矩与轨道运动产生的磁矩会发生相互作用，它可能顺着轨道运动产生的磁场方向，或逆着磁场方向。

电子的自旋并不是电子顺时针或逆时针方向旋转，而是电子具有非空间轨道运动的角动量。

2. 自旋波函数和自旋—轨道

假设电子的自旋运动和其轨道运动都彼此独立，即电子的自旋角动量和轨道角动量间的作用忽略不计。

$$\Psi(x, y, z, \mu) = \psi(x, y, z) \cdot \eta(\mu)$$

自旋—轨道

轨道波函数

自旋波函数

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/057040062116006166>