

多电子原子的结构

陈 兰 孙宏伟* 赖城明
(南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要: 论述了不同精度 Hamilton 算符下多电子原子的结构, 并对 Slater 行列式、电子组态、原子光谱项和光谱支项等相关内容进行了讨论。

关键词: 结构化学; 多电子原子

中图分类号: O641; G64

The Structure of Many-Electron Atoms

CHEN Lan SUN Hong-Wei* LAI Cheng-Ming
(College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China)

Abstract: In this paper, we represent the structures of many-electron atoms with different approximate Hamiltonian operators. Some related contents such as Slater determinants, electronic configurations, terms and levels are also discussed.

Key Words: Structural chemistry; Many-electron atoms

结构化学中无论研究原子还是分子总是从求解定态 Schrödinger 方程 $\hat{H}\psi = E\psi$ 入手, 并以方程的解 E 和 ψ 表示体系的能量与状态。为什么用 ψ 可以表示体系的状态? 大多数学生在学习了结构化学之后仍回答不了这个问题; 而对多电子原子结构中原子光谱项和光谱支项的掌握则只限于会推求而并不了解它们的意义。本文从为什么求解 Schrödinger 方程谈起, 在采用不同精度的 Hamilton 算符下, 对 Slater 行列式、电子组态、原子光谱项和光谱支项等相关内容进行了讨论, 希望能对学生系统地认识多电子原子的结构有所帮助。

1 定态 Schrödinger 方程的解 $\psi(\vec{r})$ 与原子的状态

量子力学中假设微观体系的状态用波函数 $\Psi(\vec{r}, t)$ 描述, 而状态随时间的变化则服从含时间的 Schrödinger 方程^[1]:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) \quad (1)$$

式(1)中 $\hat{H}$ 为 Hamilton 算符, 它包括动能算符和势能函数两部分。动能算符不包含时间, 如果势能函

*通讯作者, Email: sunhw@nankai.edu.cn

基金资助: 国家基础科学人才培养基金(J1103306)

数也与时间无关,那么可以对 $\Psi(\vec{r},t)$ 进行分离变量,令 $\Psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r})f(t)$,并代入式(1),有:

$$i\hbar\psi(\vec{r})\frac{df(t)}{dt} = f(t)\hat{H}\psi(\vec{r}) \quad (2)$$

式(2)左右两边同时除以 $\psi(\vec{r})f(t)$,有:

$$\frac{i\hbar}{f(t)}\frac{df(t)}{dt} = \frac{1}{\psi(\vec{r})}\hat{H}\psi(\vec{r}) \quad (3)$$

式(3)左边仅与时间有关,而右边仅与坐标有关,只有当左右两边都等于同一常数时,等式才能成立。以 E 表示这个常数,由式(3)左边等于 E 有:

$$\frac{df(t)}{f(t)} = -\frac{i}{\hbar}Edt \quad (4)$$

对式(4)两边积分,可解得 $f(t)$,见式(5),其中 C 为积分常数:

$$f(t) = C\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) \quad (5)$$

而由式(1)右边等于 E 有:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (6)$$

式(6)是Hamilton算符的本征方程,称之为定态Schrödinger方程(或与时间无关的Schrödinger方程)。由该方程的解 $\psi(\vec{r})$ 乘以 $f(t)$ 即得到波函数 $\Psi(\vec{r},t)$:

$$\Psi(\vec{r},t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right)\psi(\vec{r}) \quad (7)$$

式(5)中的常数 C 已并入 $\psi(\vec{r})$ 中。容易证明 $\Psi(\vec{r},t)$ 也是能量算符 $\hat{H}$ 的本征函数:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r},t) = \hat{H}[f(t)\psi(\vec{r})] = f(t)\hat{H}\psi(\vec{r}) = f(t)E\psi(\vec{r}) = Ef(t)\psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r},t) \quad (8)$$

所以,状态 $\Psi(\vec{r},t)$ 具有确定的能量 E ,称 $\Psi(\vec{r},t)$ 为定态波函数。此外,由式(9)还可以看出,体系处于定态时的概率密度也与时间无关:

$$\Psi^*(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}Et\right)\psi^*(\vec{r})\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right)\psi(\vec{r}) = \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r}) \quad (9)$$

综上,对势能函数不显含时间的体系,通过求解定态Schrödinger方程,得到 E 与 $\psi(\vec{r})$, E 即体系的能量,而 $\psi(\vec{r})$ 乘以 $f(t)$ 即体系的状态。因为由 $\Psi(\vec{r},t)$ 或 $\psi(\vec{r})$ (均已归一化)求得的粒子在空间分布的概率、体系的能量及其他可观测的物理量都是相同的,所以,这类体系的状态也可以简单地用 $\psi(\vec{r})$ 来表示。这就解释了为什么在研究原子和分子时总是从求解定态Schrödinger方程出发,因为这些体系都可以看成是由原子核和电子组成的,带电粒子之间的相互作用为库仑引力,只与粒子的相对位置有关,体系总的势能函数不显含时间(不显含时间并不表示不随时间变化,势能通常与粒子的坐标有关,坐标随时间变化时势能也会随时间变化,但是当坐标复原时势能也能复原,这就是不显含时间或与时间无关),所以,通过求解定态Schrödinger方程即可确定体系的能量与状态,进而可以研究体系其他的物理量与性质。

2 采用不同精度的Hamilton算符下多电子原子的结构

求解一个体系的定态Schrödinger方程之前,首先要明确它的Hamilton算符。对于 n 电子原子来讲,考虑旋轨耦合后的Hamilton算符可以表示为:

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) + \hat{H}_{so} \\
&= \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i(r_i) \right) + \sum_{i=1}^n \left(-V_i(r_i) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) + \hat{H}_{so} \\
&= \hat{H}_0 + \hat{H}' + \hat{H}_{so}
\end{aligned} \tag{10}$$

其中 $\hat{H}_0$ 为中心力场近似下的能量算符; $\hat{H}'$ 为非球形作用能算符,如果中心力场选得好, $\hat{H}'$ 可以很小; $\hat{H}_{so}$ 为旋轨耦合能算符,对于不太重的原子也比较小。因此, $\hat{H}'$ 和 $\hat{H}_{so}$ 均可以作为微扰项来处理,哪个更重要就先考虑哪个。一般当原子的核电荷数 $Z < 40$ 时, $\hat{H}' > \hat{H}_{so}$,可以先考虑 $\hat{H}'$ 后考虑 $\hat{H}_{so}$,并称之为 L - S 耦合。以下即采用 L - S 耦合讨论不同精度的Hamilton算符下多电子原子的结构。

2.1 组态: $\hat{H} = \hat{H}_0$ 精度下的多电子原子

中心力场近似的基础是电子独立运动近似,即原子中的每个电子都可以看成是在与原子核及其他电子的作用等效的势场中作独立的运动。在电子独立运动近似下,原子总的Hamilton算符就等于 n 个电子的Hamilton算符之和,即 $\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i$;总状态函数为 n 个电子的状态函数之积(这里为叙述简单,先不考虑波函数对电子交换对称性的要求),即 $\Psi_0 = \prod_i \psi_{i0}$;而总能量也等于 n 个电子的能量之和,即 $E_0 = \sum_{i=1}^n \epsilon_{i0}$ 。那么,为了得到原子的能量与状态,首先要求解单电子Schrödinger方程:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i(r_i) \right) \psi_{i0} = \epsilon_{i0} \psi_{i0} \tag{11}$$

式(11)中的 $V_i(r_i)$ 为电子 i 所处的等效中心势场。因为 $V_i(r_i)$ 只和 r_i 有关,与 θ 和 ϕ 都没有关系,所以用分离变量法求解方程(11)时, $V_i(r_i)$ 只进入 R 方程,对 Θ 方程和 Φ 方程均没有影响。所以方程(11)解的角度部分仍然是球谐函数 $Y_{l_i m_i}(\theta, \phi_i)$,但径向函数和能量则都与 $V_i(r_i)$ 有关。径向函数不再是连带Laguerre函数,但函数形式仍由 n_i 和 l_i 2个量子数决定,能量也由 n_i 和 l_i 决定。综上,考虑电子自旋后,电子 i 的状态由4个量子数(n_i 、 l_i 、 m_i 、 m_{si})决定的自旋轨道 $\psi_{i0} \eta_i$ 来描述,能量为 $\epsilon_{i0}(n_i, l_i)$ 。由于 n 个自旋轨道的连乘 $\prod_i \psi_{i0} \eta_i$ 不能满足波函数对电子交换对称性的要求,故原子的状态 Ψ_0 要由 n 个电子的自旋轨道所组成的Slater行列式来表示:

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_{10}(1)\eta_1(1) & \cdots & \psi_{10}(n)\eta_1(n) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_{n0}(1)\eta_n(1) & \cdots & \psi_{n0}(n)\eta_n(n) \end{vmatrix} \tag{12}$$

这个行列式展开后共有 $n!$ 项,每一项都是 n 个自旋轨道的连乘,相应于 n 个电子在 n 个自旋轨道中的一种排布方式,而 $n!$ 项则囊括了 n 个电子在 n 个自旋轨道中的所有排布;当2个电子交换时,行列式两列互换, Ψ_0 相差一个负号,满足波函数对电子交换必须是反对称的要求。而原子的能量 E_0 则为 n 个电子的能量之和:

$$E_0 = \sum_{i=1}^n \epsilon_{i0}(n_i, l_i) \tag{13}$$

所以,当给定每个电子的 n_i 和 l_i (给定电子所处的亚层)时,原子的能量就可以确定下来。而给定每个电子所处的亚层即给定一个电子组态,因此,在中心力场近似下原子的能级由电子组态来决定。

以C原子为例,其基态的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^2$,即6个电子中有2个在 $1s$ 亚层,状态为 $1s\alpha$ 、 $1s\beta$;2个在 $2s$ 亚层,状态为 $2s\alpha$ 、 $2s\beta$;还有2个在 $2p$ 亚层,状态可以是 $2p_{+1}\alpha$ 、 $2p_{+1}\beta$ 、 $2p_0\alpha$ 、 $2p_0\beta$ 、 $2p_{-1}\alpha$ 、 $2p_{-1}\beta$ 6个中的任意2个,共有 $C_6^2 = 15$ 种可能。如果是 $2p_{+1}\alpha$ 、 $2p_{+1}\beta$,那么C原子的状态则用以

下 Slater 行列式表示:

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{6!}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) & 1s(3)\alpha(3) & 1s(4)\alpha(4) & 1s(5)\alpha(5) & 1s(6)\alpha(6) \\ 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) & 1s(3)\beta(3) & 1s(4)\beta(4) & 1s(5)\beta(5) & 1s(6)\beta(6) \\ 2s(1)\alpha(1) & 2s(2)\alpha(2) & 2s(3)\alpha(3) & 2s(4)\alpha(4) & 2s(5)\alpha(5) & 2s(6)\alpha(6) \\ 2s(1)\beta(1) & 2s(2)\beta(2) & 2s(3)\beta(3) & 2s(4)\beta(4) & 2s(5)\beta(5) & 2s(6)\beta(6) \\ 2p_{+1}(1)\alpha(1) & 2p_{+1}(2)\alpha(2) & 2p_{+1}(3)\alpha(3) & 2p_{+1}(4)\alpha(4) & 2p_{+1}(5)\alpha(5) & 2p_{+1}(6)\alpha(6) \\ 2p_{+1}(1)\beta(1) & 2p_{+1}(2)\beta(2) & 2p_{+1}(3)\beta(3) & 2p_{+1}(4)\beta(4) & 2p_{+1}(5)\beta(5) & 2p_{+1}(6)\beta(6) \end{vmatrix}$$

类似的 Slater 行列式共有 15 个, 均表示 C 原子可能的状态。而与组态 $1s^2 2s^2 2p^2$ 相应的能量 $E_0 = 2E_{1s} + 2E_{2s} + 2E_{2p}$, 其能级简并度为 15。

一般地, 给定电子组态 $(n_1 l_1)^{x_1} (n_2 l_2)^{x_2} (n_3 l_3)^{x_3} \cdots$, 能量 $E_0 = x_1 E_{n_1 l_1} + x_2 E_{n_2 l_2} + x_3 E_{n_3 l_3} + \cdots$, 而能级简并度为 $C_{2(2l_1+1)}^{x_1} C_{2(2l_2+1)}^{x_2} C_{2(2l_3+1)}^{x_3} \cdots$ 。

2.2 光谱项: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$ 精度下的多电子原子

考虑非球形作用 $\hat{H}'$ 后, 原子中电子所受的力不再是有心力, 每个电子的能量、轨道角动量和自旋角动量都不再是常量; 但原子的总能量、总轨道角动量及其 z 分量、总自旋角动量及其 z 分量都还是守恒的。能够同时确定的物理量有原子的总能量、总轨道角动量的平方及其 z 分量、总自旋角动量的平方及其 z 分量。因此, 可以用 $\hat{H}$ 、 $\hat{L}^2$ 、 $\hat{L}_z$ 、 $\hat{S}^2$ 、 $\hat{S}_z$ 这 5 个算符共同的本征函数来描述原子的状态, 状态函数由 L 、 M_L 、 S 和 M_S 4 个量子数决定; 能量则由 L 和 S 2 个量子数决定, 能级用光谱项 ^{2S+1}L 标记。因为在某个 L 和某个 S 下(确定能量), M_L 共有 $2L+1$ 个可取的数值, M_S 共有 $2S+1$ 个可取的数值, 那么 4 个量子数 L 、 M_L 、 S 和 M_S 的组合(确定状态)共有 $(2L+1)(2S+1)$ 个可取的数值, 所以, 光谱项 ^{2S+1}L 的能级简并度为 $(2L+1)(2S+1)$, 即光谱项 ^{2S+1}L 包含的线性独立的波函数为 $(2L+1)(2S+1)$ 个, 这些波函数可以由组态波函数的线性组合得到。

例如, 在考虑了非球形作用后, C 的 $1s^2 2s^2 2p^2$ 组态在中心力场近似下 15 重简并的能级 E_0 要分裂为 3P (简并度为 9)、 1D (简并度为 5) 和 1S (非简并) 3 个光谱项, 这就是 C 原子在 $\hat{H}_0 + \hat{H}'$ 精度下的 3 个可取的能级。根据 Hund 规则, 其中 S 取最大值的 3P 谱项的能量最低, 因为自旋平行的电子必须占据不同的空间轨道, 趋于互相回避的电子之间的排斥作用较小; 需要注意不要用 Hund 规则给其余光谱项的能级顺序排队。进一步的研究表明 1D 谱项的能量比 1S 的要低, 这可以从 L 越大电子越偏离球对称分布, 电子间的排斥作用越小来解释。

2.3 光谱支项: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' + \hat{H}_{so}$ 精度下的多电子原子

非球形作用 $\hat{H}'$ 和旋轨耦合 $\hat{H}_{so}$ 同时考虑后, 原子的总轨道角动量和总自旋角动量都不再是常量; 只有原子的总能量、总角动量及其 z 分量是守恒的。能够同时确定的物理量有原子的总能量、总角动量的平方及其 z 分量。因此, 可以用 $\hat{H}$ 、 $\hat{J}^2$ 、 $\hat{J}_z$ 这 3 个算符共同的本征函数来描述原子的状态, 状态函数由 L 、 S 、 J 和 M_J 4 个量子数决定; 能量则由 L 、 S 和 J 3 个量子数决定, 能级用光谱支项 $^{2S+1}L_J$ 标记。因为在某个 J 下 M_J 共有 $2J+1$ 个可取的数值, 所以光谱支项 $^{2S+1}L_J$ 的能级简并度为 $2J+1$ 。

对于 C 原子来讲, 考虑旋轨耦合后, 其 3P 光谱项要分裂为 3P_2 (简并度为 5)、 3P_1 (简并度为 3) 和 3P_0 (非简并) 3 个光谱支项, 根据 Hund 规则, 亚层半充满前 J 越小的能量越低, 因此 C 的光谱基项(基支项)为 3P_0 ; 光谱项 1D ($S=0$ 时没有旋轨耦合)直接对应于光谱支项 1D_2 (简并度为 5); 光谱项 1S 直接对应于光谱支项 1S_0 (非简并), 这 5 个光谱支项就是 C 原子在 $\hat{H}_0 + \hat{H}' + \hat{H}_{so}$ 精度下的 5 个可取的能级。而由 M_L 的不同所产生的光谱支项的简并度可以通过外加磁场来消除(Zeeman 效应), 此时, C 原子的能量有 15 个可以取的数值, 每个能级只对应于一个状态。

关于光谱项和光谱支项更为详细的内容, 因为超出了本科大纲的要求, 我们不作过多的讨论,

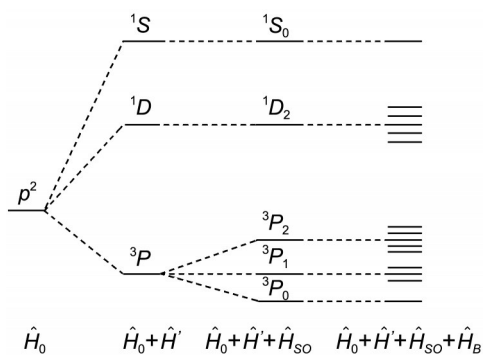


图1 C原子的能级示意图

有兴趣的学生可参考徐光宪先生的《量子化学》中册^[2]。最后作为本文的小结,在图1给出了不同精度的Hamilton算符下C原子的能级示意图。

参 考 文 献

- [1] Levine, I. N. *Quantum Chemistry*. 6th ed. 北京: 世界图书出版公司, 2011.
- [2] 徐光宪, 黎乐民, 王德民. 量子化学——基本原理和从头计算法. 第2版. 北京: 科学出版社, 2009.