

§ 2-3 全同性原理，多电子波函数的构成

一、电子自旋

1. 实验事实

原子光谱的精细结构：Na原子D黄光：

$$\begin{array}{ccc} \ell=1 & & \ell=0 \\ \uparrow & & \uparrow \\ 3 \text{ p}' & \rightarrow & 3 \text{ s}' \end{array}$$

由两条靠得很近的谱线构成（5890 Å，5893 Å），说明有其它形式的角动量与轨道角动量耦合。

反常塞曼效应：

5890 Å —— 分裂成4条, 5896 Å —— 分裂成6条

塞曼分裂： $\Delta E = -m\mu_B B_z$ $m = -\ell, \dots, \ell$

斯-盖实验：将基态氢原子束（或Li, Ag等基态原子束）经过一个均匀磁场后，原子束分成两束，说明s态（ $\ell = 0$ ）的电子角动量不等于0。

2. 自旋假说（量子力学公设5）

Uhlenbeck 和Goudsmit （1925）

（ i ）电子具有固有角动量（自旋），自旋量子数 s 为 $1/2$ ，自旋磁量子数。

* 满足一般的角动量的三个分量的对易性质：

$$(\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z, \hat{S}^2)$$

$$\hat{S}^2 \eta(m_s) = s(s+1)\hbar^2 \eta(m_s)$$

$$\hat{S}_z \eta(m_s) = m_s \hbar \eta(m_s)$$

本征态：

$$\eta(m_s) \left\{ \begin{array}{ll} \alpha & \text{上自旋态} \\ \beta & \text{下自旋态} \end{array} \right. \begin{array}{ll} s(s+1)\hbar^2 & m_s \hbar \\ \frac{3}{4}\hbar^2 & \frac{1}{2}\hbar \\ \frac{3}{4}\hbar^2 & -\frac{1}{2}\hbar \end{array}$$

* 正交归一性：

$$\int \eta_1^*(m_{s1}) \eta_2(m_{s1}) dm_{s1} = \delta_{12}$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = 0$$

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$$

* 单电子完全波函数： $\psi(x, y, z) \rightarrow \psi(x, y, z, m_s)$

忽略自旋—轨道运动的相互作用

$$\rightarrow \psi(x, y, z) \eta(m_s)$$

* 矩阵表示：非经典量，不能在坐标表象下给出

(\hat{S}^2, \hat{S}_z) 表象：

$$S^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

(ii) 自旋磁矩:

$$\hat{\mu}_s = -g_e \mu_B \hat{S} / \hbar$$

(磁矩是矢量, 与角动量方向相反)

$$g_e = 2.0023193 \approx 2$$

—自由电子的朗德因子

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$$

—Bohr磁子 (magneton)

$$|\mu_s| = g_e \sqrt{s(s+1)} \mu_B$$

$$\mu_{sz} = -g_e m_s \mu_B$$

轨道磁矩:

$$|\mu_m| = \sqrt{\ell(\ell+1)} \mu_B$$

两者差一因子

自旋磁矩在化学中的应用: 磁性质 (络合物)

二、全同粒子波函数的交换对称性

全同粒子：固有性质完全相同的粒子（质量，电荷，自旋）

量子力学中，全同粒子不可区分

定义：交换算符

$$\begin{aligned}\hat{P}_{12}\Psi(1,2,\cdots,N) &= \Psi(2,1,\cdots,N) \\ &= \lambda\Psi(1,2,\cdots,N)\end{aligned}$$

不可分辨性 \rightarrow 同一物理状态 \rightarrow 波函数只能差一常数

$$\begin{aligned}\hat{P}_{12}^2\Psi(1,2,\cdots,N) &= \lambda^2\Psi(1,2,\cdots,N) \\ &= \Psi(1,2,\cdots,N)\end{aligned}$$

$$\therefore \lambda = \pm 1$$

$$\hat{P}_{12}\Psi(1,2,\cdots,N) = \begin{cases} +1 \cdot \Psi(1,2,\cdots,N) & \text{交换对称} \\ -1 \cdot \Psi(1,2,\cdots,N) & \text{交换反对称} \end{cases}$$

全同粒子的物理不可区分性体现为全同粒子体系的波函数，必须是交换算符的本征函数，本征值只能是+1或-1（对称或反对称），这对任意一对粒子的交换都成立。

Fermions: 自旋为半整数，Fermi-Dirac统计，电子、质子(1/2)、中子

Bosons: 自旋为整数，Bose-Einstein统计，光子(1)、介子

非相对论多粒子量子力学的一个基本假定（量子力学公设6）：

全同性原理： 全同费米子体系的波函数必须是交换反对称性的，
全同玻色子体系的波函数必须是交换对称的。

三、多电子波函数

1、简单乘积波函数

在单电子近似下，N个电子体系的总波函数为自旋轨道的乘积：

$$\Psi(1,2,\cdots,N) = \varphi_1(1)\eta_1(1)\varphi_2(2)\eta_2(2)\cdots\varphi_N(N)\eta_N(N)$$

– *Hartree Product*

问题：不满足交换反对称性

指定了轨道占据，不满足不可分辨性

2. Slater行列式（反对称化乘积）

例：He 基态 $(1s)^2$ ，Pauli原理要求自旋相反，可形成两个简单乘积

$$\Psi_I() = \underline{1s()}\alpha()$$

$$\Psi_{II}() = \underline{1s()}\beta()$$

反对称组合：

$$\begin{aligned}\Psi(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) \\ \Psi_2(1) & \Psi_2(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} 1s(1)1s(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]\end{aligned}$$

推广到多电子体系：在单电子近似下，N个电子体系的完全波函数可写成：

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

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \hat{P} \psi_{1\downarrow}(1) \psi_{2\downarrow}(2) \cdots \psi_{N\downarrow}(N)$$

q_1

q_2

q_N

— Slater行列式波函数

其中： $\psi_i = \varphi_i \eta_i$ 是单电子完全波函数（自旋轨道，旋轨轨道）

$$\frac{1}{\sqrt{N!}}$$

—归一化因子

* 若： $\psi_i = \psi_j$ 则行列式为零。

即：如果电子处于两个完全相同的状态，行列式为零。所以：

多电子体系中不能有两个或两个以上电子处于完全相同的单电子状态——Pauli不相容原理（The Pauli Exclusion Principle）。

* 交换反对称性：Slater行列式的交换反对称性是明显的。
1-2交换，相当于交换两列。

* Slater行列式作为多电子体系的波函数，是在单电子近似框架下的近似处理

§ 2-4 氢原子的变分法处理

量子力学主要的近似方法：

{ 变分法
微扰法

微扰法基本精神——逐级近似：

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

\hat{H}_0 的解已知

$\hat{H}' \ll \hat{H}_0$ 是微扰

一、变分法

1、变分原理

设有一个微观体系，它的S-方程：

$$\hat{H}\Psi_i = E_i \Psi_i$$

设有精确解：

$$\Psi_0, \Psi_1, \Psi_2, \dots$$

-----正交归一完备系

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \dots$$

其中基态能量： E_0

考虑一个近似的基态波函数 Φ_0 ，它可以用 \hat{H} 的本征态系展开：

$$\Phi_0 = c_0 \Psi_0 + c_1 \Psi_1 + \dots = \sum_i c_i \Psi_i$$

近似的基态能量（能量期待值）：

$$W_0 = \{ |c_0|^2 E_0 + |c_1|^2 E_1 + |c_2|^2 E_2 + \dots \} / \sum_i |c_i|^2$$

有：

$$\begin{aligned} W_0 - E_0 &= \{ |c_0|^2 E_0 + |c_1|^2 E_1 + |c_2|^2 E_2 + \dots \} / \sum_i |c_i|^2 - E_0 \left(\sum_i |c_i|^2 / \sum_i |c_i|^2 \right) \\ &= \frac{1}{\sum_i |c_i|^2} \left\{ |c_0|^2 \underset{=0}{(E_0 - E_0)} + |c_1|^2 \underset{>0}{(E_1 - E_0)} + |c_2|^2 \underset{>0}{(E_2 - E_0)} + \dots \right\} \\ &\geq 0 \end{aligned}$$

即 W_0 总是大于或等于 E_0

变分原理：

设 Φ_0 为任何一个满足体系边界条件的近似基态波函数，则近似基态能量（能量期待值）：

$$W_0 = \frac{\int \Phi_0^* \hat{H} \Phi_0 d\tau}{\int \Phi_0^* \Phi_0 d\tau} = \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle} \geq E_0$$

\hat{H} —体系的Hamilton算符

E_0 —真正的基态能量 (Hamilton算符的最低的能量本征值)

* 用任何近似基态波函数所计算的能量期待值总是大于真正的基态能量。

2、（里兹）变分法：

设：

$$\Phi_0 = \Phi_0(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)$$

为试探波函数（尝试变分函数），其中 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_m$ ，是可调参数，

则由尝试变分函数计算出来的能量期待值也含有这些可调参数：

$$\begin{aligned} W_0 &= \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle} \\ &= W_0(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) \end{aligned}$$

按变分原理，最接近真正基态的是使 W_0 极小值，即应满足：

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_i} W_0(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) = 0 \quad i = 0, \dots, m$$

由此方程组解出最佳参数取值，得到在给定的形式之下，最好基态能量近似值和近似的基态波函数。

二、氦原子（类氦离子）基态的变分处理

He: $(1s)^2$ 按照Pauli原理 反平行占据1s轨道

$$\hat{H} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}}$$

其中：

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}$$

忽略电子间作用，则：

类氢1s：

$$\Phi(1,2) = \varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2) \propto e^{-Zr_1} e^{-Zr_2}$$

考虑到电子之间相互屏蔽，需引入有效核电荷，把它作为变分参数。

表 1-1 氢原子和类氢离子的波函数

$$\psi_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

$$\psi_{2,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$\psi_{2,1} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \cos\theta$$

$$\psi_{2,1c} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \sin\theta \cos\phi$$

$$\psi_{2,1y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \sin\theta \sin\phi$$

$$\psi_{3,0} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(27 - 18 \frac{Zr}{a_0} + 2 \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}$$

$$\psi_{3,1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0} \right) r e^{-Zr/3a_0} \cos\theta$$

因此可设计尝试变分函数：

$$\Phi(1,2) \propto e^{-\lambda r_1} e^{-\lambda r_2}$$

$$\Phi(1,2) = \frac{\lambda^3}{\pi} e^{-\lambda(r_1+r_2)} = \varphi(1)\varphi(2)$$

$$\varphi(1) = \sqrt{\frac{\lambda^3}{\pi}} e^{-\lambda r_1}$$

----- 已归一化

能量期待值：

$$\begin{aligned} W &= \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \\ &= \langle \Phi | \hat{h}(1) | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{h}(2) | \Phi \rangle + \left\langle \Phi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi \right\rangle \\ &= \left(\frac{1}{2} \lambda^2 - Z\lambda \right) + \left(\frac{1}{2} \lambda^2 - Z\lambda \right) + \frac{5}{8} \lambda \\ &= \lambda^2 - 2Z\lambda + \frac{5}{8} \lambda \end{aligned}$$

以上推导利用了：

$$\int_0^\infty \mu^n e^{-a\mu} d\mu = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty e^{-2\lambda r} r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = \frac{\pi}{\lambda^3} = \frac{2!}{(-2\lambda)^3} \cdot 4\pi$$

前式第一和第二项为：

$$\begin{aligned} & \langle \Phi | \hat{h}(1) | \Phi \rangle \\ &= \langle \varphi(2) | \varphi(2) \rangle \left\langle \varphi(1) \left| -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{\lambda}{r_1} - \frac{(Z-\lambda)}{r_1} \right| \varphi(1) \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2} \lambda^2 - (Z-\lambda)\lambda \\ &= \frac{1}{2} \lambda^2 - Z\lambda \end{aligned}$$

第三项推导较长，略去。

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{\lambda}{r_1} \right] \phi_{1,}(1) = \epsilon_{1,} \phi_{1,}(1) \quad (2-31)$$

这一方程与氢原子的 Schrödinger 方程具有相同的形式，所以其解为（在原子单位下）

$$\left. \begin{aligned} \phi_{1,}(1) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \lambda^{3/2} e^{-\lambda r_1} \\ \epsilon_{1,} &= -\frac{1}{2} \lambda^2 \end{aligned} \right\} \quad (2-32)$$

如果把电子 1 对电子 2 的作用也作同样理解，则

$$\phi_{1,}(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \lambda^{3/2} e^{-\lambda r_2} \quad (2-33)$$

$$\int \frac{|\phi_{1,}(1)|^2}{r_1} dv_1 = \int \frac{\frac{1}{\pi} \lambda^3 e^{-2\lambda r_1}}{r_1} r_1^2 \sin\theta_1 dr_1 d\theta_1 d\varphi_1 = \lambda \quad (2-41)$$

$$\begin{aligned}
& \int \frac{|\phi_{1s}(1)|^2 |\phi_{1s}(2)|^2}{r_{12}} dv_1 dv_2 \\
&= \int dv_1 \frac{|\phi_{1s}(1)|^2 |\phi_{1s}(2)|^2}{r_{12}} r_2^2 \sin\theta_2 dr_2 d\theta_2 d\varphi_2 \\
&= \int dv_1 |\phi_{1s}(1)|^2 \left\{ \frac{\frac{1}{\pi} \lambda^3 e^{-2\lambda r_2}}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta_2}} r_2^2 \sin\theta_2 dr_2 d\theta_2 d\varphi_2 \right. \\
&= \int dv_1 |\phi_{1s}(1)|^2 \cdot 2\lambda^3 \frac{1}{r_1} \int e^{-2\lambda r_2} r_2 [r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|] dr_2 \\
&= \int dv_1 |\phi_{1s}(1)|^2 \cdot 4\lambda^3 \left[\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} e^{-2\lambda r_2} r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^{\infty} e^{-2\lambda r_2} r_2 dr_2 \right] \\
&= \int \frac{1}{\pi} \lambda^3 e^{-2\lambda r_1} \left[-\frac{1}{r_1} e^{-2\lambda r_1} - \lambda e^{-2\lambda r_1} + \frac{1}{r_1} \right] \\
&\quad \cdot r_1^2 \sin\theta_1 dr_1 d\theta_1 d\varphi_1 = \frac{5}{8} \lambda \quad (2-42)
\end{aligned}$$

按变分法：

$$\frac{\delta W_0}{\delta \lambda} = 0$$

$$\therefore \lambda = Z - \frac{5}{16}$$

$$W = \lambda^2 - 2Z\lambda + \frac{5}{8}\lambda$$

近似基态波函数

$$\Phi(1,2) = (\cdots) \Big|_{\lambda=Z-\frac{5}{16}}$$

近似基态能量：

$$E_0 = W_0 \Big|_{\lambda=Z-\frac{5}{16}} = -2.848 \text{ a.u.}$$

He：实验值：

$$|E_0| = 78.986 \text{ eV}$$

$$e^{-\lambda(r_1+r_2)} \sim 77.5 \text{ eV}$$

微扰论（一级）：

$$E \approx -74.8 \text{ eV}$$

，比变分法差

$$e^{-\lambda(r_1+r_2)}(1 + cr_{12}) \sim 78.65$$

—两个变分参数 (l, c)

$$e^{-\lambda(r_1+r_2)}(14 \text{ 项多项式}) \sim 78.984$$

—15个变分参数 (l, c_i)

轨道指数的来源-变分法计算：

$$\lambda = \zeta = Z - \frac{5}{16} = 1.6875$$

$$\zeta = (Z - \sigma)/n$$

问题：为何用 $\Phi \sim \varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2)$ ，不用 $\Phi \sim \varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2) \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix}$

也得到了较好的结果？

原因：两电子自旋相反，无交换作用（即能量期待值两种方法结果一样）

而如果有同自旋电子，则简单乘积与行列式给出的结果不同。

Li:

$$\Phi \sim \varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(3) \Rightarrow \Delta E \sim 20\%$$

（误差主要来自交换作用）

本章小结

氢原子和类氢离子的能级和波函数、量子数的物理意义、波函数的图形表示

B-O近似、单电子近似、中心力场近似的基本思想

电子自旋（自旋量子数、自旋磁矩）、全同性原理

多电子波函数的构成、行列式波函数

变分原理、简单体系的变分法处理