

下, $2s$ 轨道采用 α 自旋与采用 β 自旋是简并的。

在原子中, 电子在可占据轨道上分配的情况叫作电子构型。作为对行列式的简写形式, 我们常简单地逐个写下带或不带自旋标记的占据轨道符号来描述构型。这样, 对于氦原子基态, 我们可以写成

$$1s\alpha 1s\beta \text{ 或 } 1s^2$$

而对于锂原子基态, 则可以写成

$$1s\alpha 1s\beta 2s\alpha \text{ 或 } 1s^2 2s$$

这里轨道没有上标的适用于由一个电子(带有任意自旋)占据的情况, 而上标为 2 的则适用于轨道由自旋配对的两个电子占据的情况。倘若我们知道不同原子轨道的相对能量, 则由相同的过程, 利用不相容原理, 就能拟定出其他元素原子的基态构型(4.4 和 4.5 节)。

4.3 氦的激发态

一个原子的激发态可以按与基态相同的方法去处理。例如, 在氦原子的情况中, 如不考虑哈密顿算符中的 e^2/r_{12} 项, 那么薛定谔方程可取方程(4.9)的形式, 而它的解取方程(4.10)的形式, 我们就可以选用 $\phi_1(1) = \phi_{1s}(1)$ 和 $\phi_2(2) = \phi_{2s}(2)$ 来得到第一激发态 $1s2s$ 。这样, 在一级近似中, 这个双电子波函数将是

$$\psi(1, 2) = \phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) \quad (4.51)$$

而能量将是

$$E = E_{1s} + E_{2s} \quad (4.52)$$

按照方程(4.51)的波函数, 双电子的几率密度是

$$P(1, 2) = \psi^2(1, 2) = \phi_{1s}^2(1)\phi_{2s}^2(2) \quad (4.53)$$

再乘以两个电子的体积元 dv_1 和 dv_2 , 这个函数就给出了同时在点 r_1, θ_1, ϕ_1 周围的体积元 dv_1 中找到电子 1 和在点 r_2, θ_2, ϕ_2 周围的体积元 dv_2 中找到电子 2 的几率。如果我们希望知道的是在 r_1, θ_1, ϕ_1 发现电子 1 的几率而不管电子 2 的位置时, 那必须对电

子2的所有可能位置求和[或不如说积分,因为 $P(1, 2)$ 是 r_2, θ_2, ϕ_2 的连续函数]。电子1独自的几率密度 $P(1)$ 是这样一个积分

$$\begin{aligned} P(1) &= \int \phi^2(1, 2) dv_2 = \int \phi_{1s}^2(1) \phi_{2s}^2(2) dv_2 \\ &= \phi_{1s}^2(1) \int \phi_{2s}^2(2) dv_2 = \phi_{1s}^2(1) \end{aligned}$$

方程最后一步是根据 ϕ_{2s} 是归一化的这个事实。同理,电子2的几率密度是

$$P(2) = \phi_{2s}^2(2)$$

因为方程(4.51)形式的波函数给出了两个电子不同的分布函数,违反了电子不可区分的原则,所以是不能接受的。

按照我们对氦原子基态的讨论[方程(4.43)–(4.49)]来类推,可以清楚地看出:我们可以把方程(4.51)给出的波函数 $\phi(1, 2)$ 和其电子交换后的波函数

$$\phi(2, 1) = 1s(2)2s(1) \quad (4.51')$$

进行线性组合,这样电子就不可区分了。写出对称和反对称的线性组合

$$\phi(1, 2) + \phi(2, 1) = 1s(1)2s(2) + 1s(2)2s(1) \quad (4.54a)$$

$$\phi(1, 2) - \phi(2, 1) = 1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1) \quad (4.54b)$$

把这些函数平方,我们就能得到几率分布,而且可以证明任何一个电子也不与特定轨道相关联(习题4.15)。

泡利原理告诉我们,交换电子波函数需呈反对称;由此我们可以断言,方程(4.54)给出的两个函数只有第二个函数才是氦($1s2s$)激发态的合理描述。但是这样一个结论下得为时过早,因为方程(4.54)仅包含波函数的空间部分,为了获得状态的完全描述,还必须导入自旋部分。分别考虑自旋波函数,有四种可能性

$$\alpha(1)\alpha(2) \quad \beta(1)\beta(2) \quad \alpha(1)\beta(2) \quad \beta(1)\alpha(2)$$

再满足电子对自旋的不可区分性

$$\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\beta(1)\beta(2)$$

$$\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)$$

$$\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$$

对于氦的激发态,所有四个自旋函数都是允许的,因为两个电子的轨道量子数不一样,自旋量子数可以相同。交换电子时,这四个函数的前三个是对称的,第四个是反对称的。按照完全波函数是反对称的要求去组合空间和自旋波函数,我们必须用反对称的自旋波函数去乘以对称的空间波函数,反之亦然;即:

$$\begin{aligned}\psi_1(1, 2) &= (1/2)^{\frac{1}{2}}[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)](1/2)^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \times [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\ \psi_2(1, 2) &= (1/2)^{\frac{1}{2}}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)](1/2)^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \times [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \psi_3(1, 2) &= (1/2)^{\frac{1}{2}}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]\alpha(1)\alpha(2) \\ \psi_4(1, 2) &= (1/2)^{\frac{1}{2}}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]\beta(1)\beta(2)\end{aligned}\quad (4.55)$$

这里我们已经导入因子 $(1/2)^{1/2}$,那么空间和自旋部分分别归一化了。方程(4.55)表明,对于氦 $(1s2s)$,空间部分呈反对称的波函数有三个,空间部分是对称的波函数有一个。

我们也能把氦 $(1s2s)$ 波函数写成象前面引入的行列式形式。这对于 $\psi_3(1, 2)$ 和 $\psi_4(1, 2)$ 可以直接作出

$$\psi_3(1, 2) = (1/2)^{\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 2s\alpha(1) \\ 1s\alpha(2) & 2s\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (4.56a)$$

$$\psi_4(1, 2) = (1/2)^{\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} 1s\beta(1) & 2s\beta(1) \\ 1s\beta(2) & 2s\beta(2) \end{vmatrix} \quad (4.56b)$$

但对于 $\psi_1(1, 2)$ 和 $\psi_2(1, 2)$ 却不行。然而,后面这两个可用两个行列式的和或差去表示它们;即

$$\begin{aligned}\psi_1(1, 2) &= (1/2)^{\frac{1}{2}} \left\{ (1/2)^{\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 2s\beta(1) \\ 1s\alpha(2) & 2s\beta(2) \end{vmatrix} \right. \\ &\quad \left. - (1/2)^{\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} 1s\beta(1) & 2s\alpha(1) \\ 1s\beta(2) & 2s\alpha(2) \end{vmatrix} \right\} \quad (4.56c)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_2(1, 2) = (1/2)^{\frac{1}{2}} \left\{ (1/2)^{\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 2s\beta(1) \\ 1s\alpha(2) & 2s\beta(2) \end{vmatrix} \right. \\ \left. + (1/2)^{\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} 1s\beta(1) & 2s\alpha(1) \\ 1s\beta(2) & 2s\alpha(2) \end{vmatrix} \right\} \quad (4.56d) \end{aligned}$$

对于一个好的近似，每一状态的能量仅取决于相关波函数轨道部分的形式；因此 ψ_2 、 ψ_3 、 ψ_4 是简并的，形成自旋三重态（三重性），而 ψ_1 是非简并的，称为自旋单重态（一重性）。为了方便，我们分别用 ${}^1\psi$ 和 ${}^3\psi$ 来标记单线态和三重态波函数的轨道部分；即

$${}^1\psi(1, 2) = (1/2)^{\frac{1}{2}} [1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)] \quad (4.57a)$$

$${}^3\psi(1, 2) = (1/2)^{\frac{1}{2}} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \quad (4.57b)$$

如果把电子与电子的相互作用项 e^2/r_{12} 从哈密顿算符中略去，那么 ${}^1\psi$ 和 ${}^3\psi$ 二者的能量就都是 $E_{1s} + E_{2s}$ （见习题 4.8）。如同 4.14 节中微扰理论处理的那样，当把电子间相互排斥效应包括进去时，能量就不一样了，三重态能量将要比单重态低 0.796 电子伏。为了定性地研究为什么这样，我们来考虑当两个电子具有相同位置时，即当 $r_2 = r_1$ ， $\theta_2 = \theta_1$ ， $\phi_2 = \phi_1$ 时波函数的值。若在方程 (4.57) 中，电子 2 的位置变量选成等于电子 1 的位置变量，其结果是

$$\begin{aligned} {}^1\psi(1, 1) &= (1/2)^{\frac{1}{2}} [1s(1)2s(1) + 2s(1)1s(1)] \\ &= (2)^{\frac{1}{2}} 1s(1)2s(1) \quad (4.58a) \end{aligned}$$

$${}^3\psi(1, 1) = (1/2)^{\frac{1}{2}} [1s(1)2s(1) - 2s(1)1s(1)] = 0 \quad (4.58b)$$

这样， ${}^1\psi(1, 1)$ 仅在 $2s$ 函数的节面 ($r_1 = r_2 = 2a_0/Z$) 上为零，而 ${}^3\psi(1, 1)$ 则处处为零。因此，电子靠近时的几率 ${}^3\psi$ 比 ${}^1\psi$ 小得多，并且平均值 $\langle e^2/r_{12} \rangle$ 也是三重态比单重态小。三重态函数 ${}^3\psi(1, 2)$ 造成两个电子间位置具有高度的相关性；正如不相容原理的结论，两个电子趋向于处在彼此不同的方式中，减少了它们相互间的排斥作用能。

对于 ${}^1\psi$ ，由方程 (4.57a) 可得 $\langle e^2/r_{12} \rangle$ 的平均值为

$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{e^2}{r_{12}} \right\rangle_S &= \iint \psi^2(1, 2) \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi^2(1, 2) dv_1 dv_2 \\
&= \frac{1}{2} e^2 \iint [1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)]^2 \\
&\quad \times \left(\frac{1}{r_{12}} \right) dv_1 dv_2 = \frac{1}{2} e^2 \iint [1s(1)]^2 \\
&\quad \times \left(\frac{1}{r_{12}} \right) [2s(2)]^2 dv_1 dv_2 \\
&\quad + \frac{1}{2} e^2 \iint [2s(1)]^2 \left(\frac{1}{r_{12}} \right) [1s(2)]^2 dv_1 dv_2 \\
&\quad + e^2 \iint 1s(1)2s(1) \\
&\quad \times \left(\frac{1}{r_{12}} \right) 1s(2)2s(2) dv_1 dv_2 = J + K \quad (4.59)
\end{aligned}$$

这里

$$\begin{aligned}
J &\equiv e^2 \iint [1s(1)]^2 \left(\frac{1}{r_{12}} \right) [2s(2)]^2 dv_1 dv_2 \\
&= e^2 \iint [2s(1)]^2 \left(\frac{1}{r_{12}} \right) [1s(2)]^2 dv_1 dv_2 \quad (4.60a)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K &\equiv e^2 \iint 1s(1)2s(1) \\
&\quad \times \left(\frac{1}{r_{12}} \right) 1s(2)2s(2) dv_1 dv_2 \quad (4.60b)
\end{aligned}$$

方程(4.60a)的第二个等号是基于积分变数符号交换时其值不变。对于波函数 ψ ，类似地证明可得

$$\left\langle \frac{e^2}{r_{12}} \right\rangle_T = J - K \quad (4.61)$$

这样，单重态和三重态的能量是

$${}^1E = E_0 + J + K \quad (4.62a)$$

$${}^3E = E_0 + J - K \quad (4.62b)$$

这里 E_0 是与电子相互作用无关的能量,即为类氢轨道的

$$E_{1s} + E_{2s}.$$

积分 J 称为原子的库仑积分,因为它描述了 $1s$ 和 $2s$ 电荷云间的静电库仑作用. 积分 K 虽然形式相似,但不是两个电荷云间的相互作用,因为 $1s(1)2s(1)$ 和 $1s(2)2s(2)$ 在通常的意义上讲不是几率密度,而是来源于两个电子在 $1s$ 和 $2s$ 轨道间的交换结果. 这样 K 被称为原子的交换积分. 积分 J 和 K 能按方程 (4.30) 和 (4.39) 的运算过程来计算(习题 4.10). 因为积分 J 的被积函数在任何地方都是正值,因此 J 本身是正值. 对比之下,积分 K 的被积函数在各点可正可负. 当 K 的被积函数为负时,一个电子的半径 r_1 或 r_2 必须在 $2s$ 节面 $r = 2a_0/Z$ 的里面,而另一个半径要在节面的外边. 因为对于 r_{12} 小的区域,因子 $1/r_{12}$ 给出很高的权重,被积函数的正值占统治地位(即那些 r_1 和 r_2 同时小于或大于 $2s$ 的节面值),产生了正值 K . 因此, $^1\phi$ 态和 $^3\phi$ 态的简并由于电子的交换作用而分裂,分裂方式如图 4.6 所示,使三重态能量比单重态能量低 $2K$.

这种由于电子分配到两个不同轨道而出现单重态和三重态时能级排列次序的方法,对于氦的所有激发态都适用,如图 4.7 能级图解法所示. 图 4.7 表明, $1s2p$ 能级高于相应的 $1s2s$ 能级. 能量区别的起因将在 4.4 节中讨论;对于 $1s, 2s$ 和 $1s, 2p$ 主要来源于 $\langle e^2/r_{12} \rangle$ 的差别.

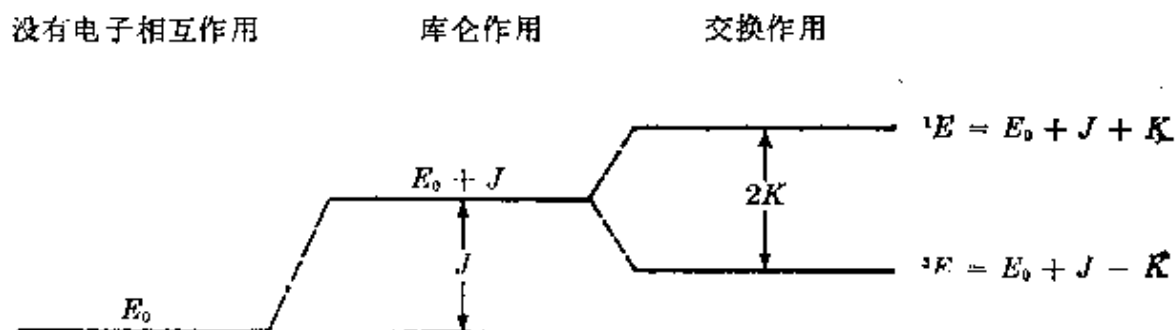


图 4.6 起源于氦第一激发态构型 $1s2s$ 的单重态和三重态的分裂.