

§ 1-9 多电子原子结构理论的轨道近似模型—原子轨道

一. 多电子原子的Hamilton算符 $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$

对于N个电子体系，令其电子为1、2、3、...N.

电子i的受力 $\left\{ \begin{array}{l} \text{核吸引力} \\ \text{(N-1) 个电子对它的排斥力} \end{array} \right.$


电子1的势能(算符): $\hat{V}_1 = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} + \sum_{i \neq 1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1i}}$

电子2的势能(算符): $\hat{V}_2 = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \sum_{i \neq 2}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2i}}$

...

...

N电子体系的势能(算符):

$$\begin{aligned}\hat{V} &= \hat{V}_1 + \hat{V}_2 + \cdots + \hat{V}_N \\ &= -\sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}\end{aligned}$$


核吸引能算符总和 电子间排斥能算符总和

Hamilton算符:

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

Schrödinger方程:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

由于 $r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$ 无论采取什么坐标都不能将 $\frac{1}{r_{ij}}$ 变量分离, 所以无法求解.

二. 近似处理方法

1. 轨道近似

在非相对论近似、B. 0近似的基础上而引入的.

假定:

电子i处于 $\left\{ \begin{array}{l} \text{核的静电场} \\ \text{其余电子的有效平均场} \end{array} \right.$ 中独立运动, 而不考虑瞬时作用

电子i总势能函数为：
$$V_i(\vec{r}_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + u_i(\vec{r}_i)$$

其中： $u_i(\vec{r}_i)$ —— 电子i在其它电子有效平均场中的势能函数

单电子Hamilton算符：

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + u_i(\vec{r}_i)$$

单电子Schrödinger方程：

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i$$

2. 方程的解

本征函数 $\Psi_i(\vec{r}_i)$: —— 描述第 i 个电子运动状态的
单电子波函数 \longrightarrow 原子轨道(AO)

本征值 E_i : —— 轨道能

由于单电子近似提供了“原子轨道”这样一个物理图像，因此称为轨道近似

体系总波函数:

$$\Psi = \prod_{i=1}^N \psi_i \qquad |\Psi|^2 = \prod_{i=1}^N |\psi_i|^2$$

三. 轨道近似模型的发展

1. 中心势场近似

在单电子近似的基础上：提出其它电子所产生的有效平均场是一种球对称场。

如电子j处于非球对称的开壳层p、d、f轨道，则可对 $\sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$ 在各个方向进行平均化，使成近似球对称。

这样电子i的势能只是 r_i 的函数，即处于一种只与径向 r 有关的中心势场中运动。

$$u_i(\vec{r}_i) = \left[\sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right]_{\text{求平均}}$$

2. 半经验处理方法——屏蔽模型

在中心势场模型的基础上，进一步假定：

$$u_i(\vec{r}_i) = \frac{\sigma_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$$

σ_i ——屏蔽常数，相当于抵消了 σ_i 个原子核正电荷的作用。

$$V_i(\vec{r}_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{\sigma_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} = -\frac{(Z - \sigma_i)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} = -\frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$$

$Z^* = (Z - \sigma_i)$ ——有效核电荷

其中 $\sigma_i = \sum_j \sigma_{ij}$ ——可由原子光谱实验数据总结得到

单电子Schrödinger方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{(Z - \sigma_i)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \Psi_i = E_i \Psi_i$$

方程的解 $\begin{cases} \Psi_i & \text{—— 单电子 } i \text{ 的原子轨道} \\ E_i & \text{—— 轨道能:} \end{cases}$

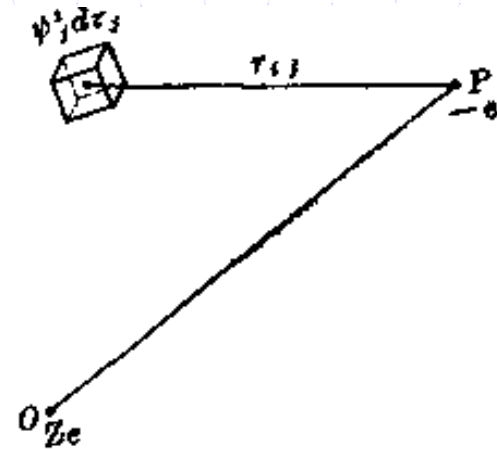
$$E_i = -R \frac{(Z - \sigma_i)^2}{n^2} = -13.6 \times \frac{(Z - \sigma_i)^2}{n^2} \text{ eV.}$$

3. 定量处理方法 —— Hartree自洽场法

在轨道近似的基础上：提出自洽场模型(Self-Consistent Field)
——SCF

即：

j电子对i电子的作用取其所有位置平均，忽略瞬时相互作用。



$$\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right)_{\text{对}j\text{平均}} = \int \Psi_j^* \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \Psi_j d\tau_j = \int \frac{e^2 \Psi_j^2 d\tau_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

(N-1) 电子对电子的统计平均势场为:

$$u_i(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right)_{\text{求平均}} = \sum_{j \neq i}^N \int \frac{e^2 \Psi_j^2 d\tau_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

单电子 Hartree 方程 (积分—微分方程):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{j \neq i}^N \int \frac{e^2 \Psi_j^2 d\tau_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \Psi_i = E_i \Psi_i$$

SCF法：在求解方程的解 Ψ_i 之前必先知道方程的解 Ψ_j ，是鸡生蛋，蛋生鸡无法求解的循环问题。

先假定N个（等于电子数）零级近似波函数：

$$\Psi_1^\circ, \Psi_2^\circ, \dots, \Psi_N^\circ$$

$$\Psi_1^\circ, \Psi_2^\circ, \dots, \Psi_N^\circ \xrightarrow{\text{代入积分}} \hat{H}_1, \hat{H}_2, \dots, \hat{H}_N$$

求解单电子方程组:

$$\hat{H}_1\psi'_1 = \varepsilon_1\psi'_1, \hat{H}_2\psi'_2 = \varepsilon_2\psi'_2, \dots, \hat{H}_N\psi'_N = \varepsilon_N\psi'_N$$

得到解:

$$\psi'_1, \psi'_2, \dots, \psi'_N \text{ 及 } \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N \rightarrow \text{一级近似}$$

再将一级近似波函数代入单电子方程, 可得二级近似波函数: $\psi''_1 \rightarrow, \rightarrow, \dots \rightarrow$ 直到前后两组的能量, 单电子波函数十分接近或相同为止.

-----此过程叫做迭代.

最后结果为自洽解: ψ_i 和 E_i

体系总波函数: $\Psi = \prod_{i=1}^N \psi_i$

全部轨道能之和:

$$\sum_{i=1}^N E_i = \begin{aligned} & \text{全部电子动能} \\ & + \text{全部电子核吸收能} \\ & + 2\text{倍全部电子间的平均排斥能} \end{aligned}$$

N个电子的原子总能量:

$$\begin{aligned} E &= \sum_i E_i - \text{全部电子间的平均排斥能} \\ &= \sum_i E_i - \sum_{i < j} \sum \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right)_{\text{对 } i, j \text{ 平均}} \\ &= \sum_i E_i - \sum_{i < j} \sum \iint \frac{\psi_i^2 e^2 \psi_j^2 d\tau_i d\tau_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \\ &= \sum_i E_i - \sum_{i < j} \sum J_{ij} \end{aligned}$$

库仑积分: $J_{ij} = \iint \frac{\psi_i^2 e^2 \psi_j^2 d\tau_i d\tau_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$