

现代物理基础丛书

81

论理原子结构

Arguments of Atomic Structures

朱镡人 著



科学出版社

现代物理基础丛书 81

论理原子结构

Arguments of Atomic Structures

朱颀人 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书以原子体系内主要相互作用以及它们在不同物理条件下的演变规律为基本线索,以量子力学为基本手段,阐释了原子能级结构的基本物理内容。为了让读者透彻了解和熟练掌握多电子原子能级结构的现代计算方法,本书详尽地介绍了拉卡代数并以实例演示了运用它的具体操作步骤。

全书共三章 27 小节,内容包括:原子结构概论,旨在建立观察和处理原子结构物理的基本构架;单电子原子结构,旨在获取分析多电子原子结构物理的重要元素;多电子原子结构,给出了多电子原子能级结构的现代计算方法。

本书可供原子与分子物理专业及其相关专业的研究生使用。同时,它对于更大范围的科学工作者也有参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

论理原子结构/朱颀人著. —北京:科学出版社, 2017. 4

(现代物理基础丛书)

ISBN 978-7-03-052558-1

I. ①论… II. ①朱… III. ①原子结构-研究 IV. ①O562. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 081713 号

责任编辑:钱 俊 周 涵/责任校对:邹慧卿

责任印制:张 伟/封面设计:陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 4 月第 一 版 开本:720×1000 B5

2017 年 4 月第一次印刷 印张:14 1/4

字数:288 000

定价:88.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《现代物理基础丛书》编委会

主 编 杨国桢

副主编 阎守胜 聂玉昕

编 委 (按姓氏笔画排序)

王 牧 王鼎盛 朱邦芬 刘寄星

杜东生 邹振隆 宋菲君 张元仲

张守著 张海澜 张焕乔 张维岩

侯建国 侯晓远 夏建白 黄 涛

解思深

前 言

“原子结构”历来是原子与分子物理专业硕士研究生的学位课。本书就是写给原子与分子物理及其他相关学科的研究生的。阅读此书的预备知识只需普通物理、基础量子力学和基本高等数学,相信这些都是大学本科毕业生所掌握的。

原子,作为物质存在形式的基本层级之一,历来是人类认识世界的窗口和改造世界的杠杆;原子结构则是人们认识原子世界的理论基础。

原子结构,作为一个历经百年发展的理论,已经相当成熟了,举世公认的好书也已经出版好几部了。既然如此,作者为什么还要写这本书呢?因为作者看到,当前的时代是一个知识大爆炸的时代,研究生在传统领域的武装亟需浓缩型的教材。这种教材既要能够帮助他们在传统领域里获取坚实的基础知识,使其具备定性、半定量、定量处理物理事件的能力,乃至创新型的思维结构,又要使他们可以腾出更多的时间去尽快接触前沿研究方向上的紧迫课题。

我写这本书,正是想尝试适应上述形势提出的客观需求。于是,“少而精”就成了本书写作必须遵从的一个基本原则。

“少”就是缩减。我一直坚持认为,一个人的本事不在于他知道多少,而在于他精通多少;不在于他听说过多少现成的结论,而在于他是否真的洞悉了探寻真理的途径。鉴于此,我去掉了通常“原子结构和光谱理论”中都有的“组态相互作用实算”和“外场中的原子”两部分内容。

对于“电子相关”及其主流处理手段“组态相互作用”,本书采用了一种很特别的做法:起自开篇直到终篇,本书一直没有停止过与之相关话题的讨论。其中,特别在第一章 07-11 节中,借由对于 $_{20}\text{Ca}$ 能级结构中一个特殊性的讨论,在两组态近似下半定量地演示了组态相互作用的算法和后果;尤其在第三章独辟 026 节较为全面地纵论了百年来前人处理“电子相关”的探索成果及其利弊和得失。但是,毕竟没有进行成规模的组态相互作用实算。本书为什么要这样做呢?因为作者在这里想释放一个明确的信号:迄今为止,仍然不能认为对于“电子相关”的处理已经完善,新人在这个命题之下仍然大有可为。因此,当代学子在面对这个课题时的第一要务仍然是要透彻地了解产生它的缘起、处理它的现有手段的优劣长短及各自的困难所在等先决性的大问题,而不是匆忙地进入任何一个已有的框架中只去做那些技术性的工作。

“外场中的原子”,其范畴通常涵盖:静电场中 Stark 效应、静磁场中的 Zeeman 效应、起源于核磁矩的超精细结构、与光场的相互作用及相应的辐射跃迁等。本书略去了上述所有的内容,原因有二:第一,传统理论中的这部分工作本来就可以

不被看成是“原子结构”理论中的本体内容,它们之所以长期依附于此,只是因为所有这些效应那时都可以归结为相应的新增哈密顿量对于原子体系的微扰。所以,决定原子的所有性质的根本仍然在于原子的本征状态本身。第二,近年来强激光的出现彻底打破了人们用微扰的方法处理外场中原子事件的合理性。因此,现在如果再把“外场中的原子”放在“原子结构”理论中来考察,已经不合时宜了;依作者看来,“外场中的原子”已经应该独立成书了。

为了求“精”,本书主要运用了如下三种手段。

第一,采用作者命题、自问自答的著述方式。这种方式的好处是,可以免去叙述上的许多铺垫而直奔主题。在这种方式下,读者一打眼,当头便是一问!逼得好学者先就闭上了眼睛,不看答案,自己即做回答,看看你这本书说的到底对也不对。试想,这是一幅多么令人神往的情景啊!长此以往,如此被“问”出来的学生将会怎样呢?

第二,一改由局部到全局的积木堆垒式篇章结构,重建起全局在先、统领局部的知识架构。我们看到,对于“原子结构”而言,这样做是可能的,因为读者接触这方面的常识已经不止一次了。这就是说,本书的使命是要在专业的水平上深化读者对于“原子结构”的认知和处理能力。在这种思想指导下,本书开篇便连续设问了五个问题,尖锐地提出并回答了“什么是原子结构”“决定原子结构的基本方程是什么”“相互作用决定论”“物理分析的要旨是抓住对象体系内最主要的相互作用,并且密切注视它们在不同具体条件下的消长规律及其演变结果”等事关全局和方法论的重大问题,期望读者能够在掌握全局的前提下,自主地、目标明确地依次解决前进路上的一个个具体问题。接着,在 06 节中,我们找到了在主要的相互作用的影响下原子的守恒量用以标识原子的能态;在 07 节中,我们径情直遂地闯入了作为奠定当代主流原子结构理论基础的 Slater-Condon 构想殿堂,在中心场近似下,解决了除径向函数以外的所有基本问题;在 08 节中,我们认真地讨论了 Hartree-Fock 方程组的导出和求解,给出了获取径向函数的途径。至此,我们完成了“原子结构概论”。本书第二章讨论单电子原子结构的基本目的,在于为多电子原子结构的讨论提供借鉴。本书第三章详细地讨论了 Racah 代数。有了这件利器,我们不但在单组态近似下充满自信地完成了多电子原子结构定量计算的全过程,而且为今后所有可能遇到的原子过程的角度计算储备了高效的手段。

第三,便是贯彻全书的“论理”。所谓论理,就是运用定性的乃至半定量的手段去探察和解释体系性质和过程规律的研究方法。著名物理学家 Migdal 的论文 *Qualitative Methods in Quantum Theory* 中有一段精彩论述:“No problem in physics can ever be solved exactly. We always have to neglect the effect of various factors which are unimportant for the particular phenomenon we have in mind. It then becomes important to be able to estimate the magnitude of the

quantities we have neglected. Moreover, before calculating a result numerically it is often necessary to investigate the phenomenon qualitatively, that is, to estimate the order of magnitude of the quantities we are interested in and to find out as much as possible about the general behaviour of the solution.”那么,作者为什么给本书起名叫《论理原子结构》(*Arguments of Atomic Structures*)而没有沿用《原子结构理论》(*The Theory of Atomic Structures*)的名称呢?人们当然可以说,那是因为这本书是问答式的。其实,那只是看到了本书的著述形式;如果浏览一下本书的内容,就会立刻发现,论理活跃在本书的每一个知识节点上,它是本书立身的灵魂,是本书逻辑运行的动力。这里,我们不妨略举几例来看看论理在本书中的作用。第一例,刚刚开篇(03节),我们就引用朗道等基于测不准原理所论证的原子结构共性,立竿见影地竖起了“主要相互作用的决定论”这杆大旗。第二例,本书半定量地论证了两电子间的所有三种磁相互作用均与它们“看”到的有效核电荷数的3次方成正比的定律,从而把这三种磁相互作用同电子自旋与其自身轨道间的磁相互作用区分开来(014节);这样,本书才取得了忽视它们的理由(05节);由此,我们才得以确立方程(1.23)在本书中的统治地位。第三例,在中心场近似下,描写多电子原子本征状态的基本构件是其中每个电子的旋轨函数,而该函数中唯一的未知因子是径向函数。因此,一旦能够找到这些未知的径向函数与已知解析的类氢原子径向函数的共性,那么必将可以探测到多电子原子结构中的更多性质。在上述思想指导下,我们当然首先注意到了这些未知的径向函数在它们定义域的两个端区的类氢行为,注意到了这些类氢行为源自于径向方程中的势函数在两个端区内各自不同(只是有效核电荷数不同罢了)的库仑性质;但更值得注意的是,我们看到,不管这两个库仑势函数的核电荷数如何不同,由它们各自决定的类氢径向函数的结点数目却是相同的($n_i - l_i - 1$)。于是可以断言,多电子原子中每个电子的径向函数尽管在其定义域的中心区域会背离类氢行为,但它们在全定义域内的总结点数目却只能是($n_i - l_i - 1$)。由此,我们不仅给出了这些旋轨函数中主量子数的定义,而且更重要的是加强了本书广泛运用类氢函数说事儿的合理性。第四例,我们来谈谈本书对于Hartree自洽场方法和Racah代数的论述。作者的学、教实践一再表明,研究生教育的顶层目标应该是塑造他们创新型的思维结构。但是,这种思维结构既不可能是从天上掉下来的,也不可能是整天喊出来的,它只能通过自己在失败与成功的反复实践中逐步锻炼成长起来。那么,在学习期间怎么培养学生这种思维结构呢?作者给出的答案就是“穷追原创者当年面对该命题时的思想轨迹”。读者在本书08节和024节将会分别看到作者就此对Hartree和Racah思想探究的尝试。

最后,作者想对本书的教学提一个建议:先把书发给学生,三周后将学生们集合起来在教师主导下进行讨论。讨论可以是海阔天空的,书中前头的、后头的、有

的、没有的、对的、不对的都可以拿出来讨论。如此讨论三周后,再根据讨论的实际情况在教师引领下进行总结、归纳、练习三周。以上便是作者所建议的三三制,相信大约用九周的时间就可以完成本书的教学。

在本书的写作过程中,作者幸运地得到了吉林大学原子与分子物理研究所的领导、同事以及学生大力支持,在此表示衷心的感谢。

上面说的一切,终归都是设想。我深知,自己的学术水平很低,经验也十分有限,所以书中自然会有不少谬误或不妥的地方(我的 E-mail: zhuqr@jlu. edu. cn),诚挚地希望读者不吝赐教,以期改正。

朱颀人 敬识

目 录

第一章	原子结构概论	1
01	何谓原子结构?	1
02	研究原子结构,从哪儿入手?	1
03	原子分立谱的共同特点是什么?	1
04	原子内的引力场有多大?	3
05	当代理论是如何处理原子相对论效应的?	4
06	原子结构与角动量	5
07	Slater-Condon 构想奠定当代主流原子结构理论基础	12
08	如何求得电子径向函数?	35
09	本章结语	58
第二章	单电子原子结构	60
010	何谓单电子原子?	60
011	本书讨论单电子原子结构着眼在哪里?	60
012	单电子原子束缚态径向薛定谔方程的解析解(球坐标)	60
013	单电子原子结构的相对论效应	61
014	多电子原子中各种磁相互作用的数量级及其与静电库仑相互作用的对比	65
第三章	多电子原子结构	70
015	清点多电子原子结构计算的理论诸元	70
016	单组态近似下的 LS 耦合交换反对称基函数	72
017	求解矩阵方程的标准手续	74
018	计算哈密顿矩阵元的 Racah 代数	76
019	解除 $\vec{L}_{12\dots q}$ 与 $\vec{S}_{12\dots q}$ 之间的耦合	77
020	解除层间角动量耦合	78
021	剥离层间电子坐标交换反对称化	80
022	剥离层内电子坐标交换反对称化并解除层内角动量耦合	88
023	耦合方案间的变换	111

024	算符上的 Racah 代数——不可约张量算符	116
025	单组态近似下原子的能量和能态	145
026	电子相关,组态相互作用	199
027	本书结语	211
参考文献		213
《现代物理基础丛书》已出版书目		216

第一章 原子结构概论

01 何谓原子结构？

近代所说的原子结构，早已不是指原子的组成结构(原子核及核外电子)了，而指的是原子的能级结构。那么，什么是原子的能级呢？量子力学告诉我们，一个孤立原子，其能量是一个守恒量，而定态薛定谔方程恰好是关于能量的本征方程。这个方程的本征值就是该体系可能存在的能量值，这些能量本征值的全体则被称为能谱；而这些本征值所分别对应的本征函数，则被称为相应的能态。任何一个原子，只要它所有的电子都没有远远地离核而去，我们则称该原子所处的能态为“束缚态”。大家早已知道，与束缚态相对应的那些能量取值均不是任意的，而完全是由该体系自身的性质所决定的。这就是说，这些束缚态所对应的能量本征值之间的“距离”是完全确定的。于是，作为束缚态能量本征值全体的束缚能谱则必定是一个分立谱。人们就将原子分立谱中一个个特定的能量本征值称为原子的能级。从以上的论述中可以清楚地看出，任一原子的分立谱均为该原子区别于其他原子的标签。因此，要想了解原子的性质，必须首先由研究原子结构开始。

02 研究原子结构，从哪儿入手？

我们的回答是，从原子中具体的相互作用入手。研究物理，从相互作用入手。这一论断对于物理学的任一分支学科而言都是正确的。事实上，首先正是由于体系内相互作用的性质不同才导致了物理学不同分支的划分。前面已谈到，作为一个微观客体的原子，在没有任何外部因素影响的条件下，决定其行为的主宰方程是定态薛定谔方程。在这个方程中，除了各个电子的动能不必去说之外，余下的只有原子内的种种相互作用势能成了人们关注的焦点。两个不同原子的结构之所以不同，当然不是因为相互作用的性质不同(否则，至少两者之一就不再是原子了)，而是因为尽管相互作用的性质相同，但它们在数量和/或大小上却不尽相同。正是这些不同导致了不同原子的结构呈现出差别。

03 原子分立谱的共同特点是什么？

在分析地讨论不同原子的结构之前，不妨先综合地提一下原子分立谱的共同

特点。这个共同特点是区别于其他特定的物理体系的。借助这一提问,也来立即演示一下,原子内相互作用共同性质是如何导演出原子分立谱的共同特点的。事实是,所有原子分立谱(下面即将指出的负原子离子除外)的高端能级数目都是无穷多的、不可穷尽的,而且这些能级愈来愈密集地挤向电离限。这是什么原因呢?为了回答这个问题,我们必须去看一看原子内主导的相互作用的性质是什么。一目了然,库仑相互作用是原子内相互作用的主导因素。随着带电粒子间的距离逐渐拉大,库仑相互作用势仅以该距离 -1 次方的速率缓慢趋零。这也许是在自然界中通常遇到的势程最长的相互作用了。那么,多长的势程就必将导演出原子分立谱的上述特点呢?让我们借此机会着力发挥一下朗道和栗弗席茨已经表述过的思想^[1]。设一个电子波包的中心与原子核的距离为 r ,该电子波包自身的尺度为 Δr 。当它离开原子核实渐行渐远时,假设 Δr 也随着 r 的逐渐变大而同步成正比例(设比例因子为 β^{-1})地变大(事实上,这正是一个束缚态电子波包的共性:它在无穷远处的存在几率为零,而在 r 为有限的范围内,除了它在 r 轴上的结点之外,处处不为零。于是,随着 r 的逐渐变大,该波包也将越来越胖)。于是,根据测不准原理,该电子动能 K 的数量级可估计为

$$K \approx \frac{\hbar^2}{m(\Delta r)^2} \approx \frac{\beta^2 \hbar^2}{mr^2}$$

假设该电子在 r 很大时的势能函数形如

$$U \approx -\alpha r^{-s} \quad (\alpha > 0, s > 0)$$

则这时电子的总能量为

$$E = K + U \approx \frac{\beta^2 \hbar^2}{mr^2} - \frac{\alpha}{r^s}$$

当该势能函数中的 $s < 2$ (特别注意当 $s = 1$)时,总能量 E 终将在 $r > r_0$ ($r_0^{-s} \approx \frac{\beta^2 \hbar^2}{m\alpha}$)后一直维持为负值,电子也将在此后某些地方(依赖于负的本征值)出现最大的布居几率。这就为总能量为负的束缚态的出现提供了无限的可能性。又注意到,随着 r 的不断增大,该势能函数变得越来越平缓,相应地,该分立谱中的能级就在电离限附近排得越来越密。说到这里,应该对比地谈到一些特殊的情况,就是原子的一价负离子,或称一价负原子离子。在这些体系中,那个离开原子核实越来越远的电子,渐渐地再也感受不到库仑场的作用了(尽管这些体系中的原子核实是电中性的,但当这个电子离核实较近时,凭借轨道贯穿,它还是可以感受到些许库仑场的),于是,该电子对原子核实的极化所产生的极化场便反过来上升为影响该电子行为的主导因素了。注意到,这个极化势的势程较短,是以势程 -4 次方的速率较快趋零的(电子在距离它为 r 的位置上产生的电场为 $E = -er^{-2}$, $-e$ 为电子电荷;处在该场中的原子将感生一个电偶极矩 $d = \alpha E$, α 为该原子的极化率;于是,电子与在远处的该原子的相互作用势能应为 $V = -Ed = -\alpha e^2 r^{-4}$)。因此,在一价负

原子离子的分立谱中,能级个数都是有限的。譬如,一价负氢离子,其分立谱中的能级只有一个。

04 原子内的引力场有多大?

物理分析的要旨是抓住对象体系内最主要的相互作用,并且密切注视它们在不同具体条件下的消长规律及其演变结果。物理的精确解绝对不是把体系内所有实际存在的相互作用不分大小全部均放入相应的方程之内而求得的解,这种意义上的精确解现在没有、将来也不会有;真正物理的精确解均是在只考虑最重要的相互作用的前提下所得到的。因此,有关相互作用的科学提法,大量的的是它们大小的问题,而不是有无的问题。实际上,我们在 03 节中就是运用这个思想得到了所论问题的解的。在这里,不妨再举一例(虽然很极端,但对于启发读者的思考不无好处)来进一步集中说明这个道理。在原子之内,不论是原子核还是电子,它们的静止质量均不为零。于是,在考察原子时,人们经常联想到太阳系。可是,在近代原子物理的研究中,人们从不提及有关原子内引力场的事情。这是为什么?原因只有一个,就是它太小了。下面,以电子处在第一玻尔轨道上的氢原子为例,估算一下这个氢原子中的电子与质子间的万有引力势能有多大,也借此机会把本书使用的原子单位(a. u.)介绍给读者。在原子单位下,电子的静止质量 m_e 、电子电荷的绝对值 e 以及约化普朗克常量 $\hbar = h/(2\pi)$ 均被置为 1,即 $m_e = e = \hbar = 1$ 。于是,三个基本量纲的原子单位如下:

质量[M]——电子的静止质量, $m_e = 9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg}$;

长度[L]——第一玻尔轨道半径, $a_0 = 0.52918 \times 10^{-10} \text{ m}$;

时间[T]——在第一玻尔轨道上,电子绕核公转 $(2\pi)^{-1}$ 圈所用的时间,
 $\tau = 2.4189 \times 10^{-17} \text{ s}$ 。

由此可知,在原子单位下,欲求之万有引力势能为

$$V_g = -G \frac{m_e m_p}{r} \approx -4.3 \times 10^{-40} \text{ a. u.}$$

其中,万有引力常数

$$G = 6.67 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-2} \approx 2.4 \times 10^{-43} \text{ a. u.}$$

电子质量 $m_e = 1 \text{ a. u.}$, 质子质量 $m_p \approx 1.8 \times 10^3 \text{ a. u.}$ 。

相比之下,这个氢原子中的电子与质子间的库仑势能为 -1 a. u. ,高出万有引力势能约 39 个数量级。可见,在原子的研究中,人们从不谈论引力问题,并不是因为它不存在,而只是因为它太小。相应地,我们立即引申出一个重要的推论:在原子的研究中,当涉及相对论时,只是在讨论狭义相对论效应,完全不必顾及广义相对论。再者,必须从一开始就加以突出强调的是,以库仑场为主导的原子与以

引力场为主导的太阳系之间其实有很大的不同:若把原子核作为原子的力学中心看待,也把太阳作为太阳系的力学中心看待,那么前者得以近似成立的程度远不如后者来得高。比如,在氢原子中,在两粒子间距离相等的前提下,核与一个电子间的库仑吸引势能的大小仅为两电子间库仑排斥势能的 2 倍;而在太阳系中,太阳与任一行星间的引力要比两行星间的引力大得多。我们将会看到,在原子内,由于中心场近似成立的程度不是很高,给原子物理的研究带来了很大麻烦,这就是原子多体问题处理中的“电子相关”困难。

05 当代理论是如何处理原子相对论效应的?

80 多年前,狄拉克综合量子论和相对论第一原理推演出单电子原子的相对论运动方程^[2],从理论上证明了电子自旋的存在,证明了电子的自旋与其轨道间的磁相互作用是氢原子光谱精细结构的根源;紧接着,达尔文得到了氢原子狄拉克方程的精确解^[3];又过了四年,安德森在宇宙射线中观察到了正电子,从而证实了狄拉克方程负能解对反粒子的预言^[4]。这一系列重大成就促使人们立即投入到相对论原子多体问题的研究中。然而,尽管人们运用经典的或量子电动力学的种种手段,欲将狄拉克的这个单电子理论推向多电子原子对象,并已就两两电子间的各种磁相互作用(主要包括电子自旋间的相互作用、电子轨道间的相互作用、一个电子的自旋与另一个电子轨道间的相互作用等)的导出取得若干成果^[5,6],但迄今为止的多电子原子的相对论理论仍称不上是一个导源于第一原理的理论。在这漫长的时间里,如果从 Condon 和 Shortley^[7] 算起,中间经由 Slater^[8],直到 Cowan^[9],已经有三部著名的原子结构与光谱的理论著作问世。我们注意到,在 Condon 和 Shortley 以及 Slater 的书中,均曾简要地介绍过他们各自时代的人们所做的在轻原子内对两电子间的各种磁相互作用的微扰计算^[10-15],在解释诸如氢原子若干三重项对 Landé 间隔定则的严重背离等光谱现象所发挥的作用。但是,当又过了 20 年,到了 Cowan 写书的时候,他对上述两电子间的各种磁相互作用的处理态度却进一步消极到干脆不再谈及它们了:Other magnetic interactions may be considered—orbit-orbit ($\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j$), spin-spin ($\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$), and spin-other-orbit ($\vec{l}_i \cdot \vec{s}_j$)—but are usually much less important than the spin-orbit term and will be neglected throughout this book。自 Cowan 成书至今,又一个 30 年过去了。在这 30 年间,这些相互作用只是以对于能量一级微扰的形式出现在原子结构的种种精算方法之中,在一般的教材中,再难见到它们的踪影。这是为什么(尽管所有这些磁相互作用,不论是电子自旋与其自身轨道间的磁相互作用,还是两电子间的三种磁相互作用,都是与精细结构常数 α 的平方成正比的)? 下面,让我们试着

给出这个问题的答案:第一,两电子间的各种磁相互作用,同电子自旋与其自身轨道间的磁相互作用相比,有一个基本的不同:前者的大小与有效核电荷数的3次方成正比(当然,对于非同科的两个电子而言,各自“看”到的有效核电荷数并不相同,这里的意思可按两者的平均值去理解),而后者的大小与电子在近核区所实际“看”到的核电荷数的4次方成正比(见第二章014节中的分析)。所以,从这个视角看问题,两电子间的各种磁相互作用的重要性只有在很轻的原子中才能与电子自旋与其自身轨道间的磁相互作用相比。第二,在很轻的原子中,两电子间凸显着更大得多的库仑相互作用。所以,逻辑的结论是,只有当理论已经能够把这更大得多的两电子间的库仑相互作用效应准确地处理好了,才有必要顾及那些小得多的两电子间的各种磁相互作用。可是,时至今日的事实是,以Slater-Condon构想为基础的当代主流原子结构理论,由于还不能很干净地处理好前面已提到的“电子相关”困难,所以,除了一些很特殊的条件使得实际的电子相关效应甚弱而让两电子间的各种磁相互作用的效应可以偶尔地在微扰计算中得以显现之外,在一般条件下,它们的效应均淹没在当前理论计算的容差之内而难以呈现出来。可见,是客观的情势迫使当前的相对论原子结构理论基本上不得不仍然是以单电子的狄拉克理论为基础的理论。本书将分章论述当前相对论原子结构理论在单电子原子和多电子原子中的表现形式。

06 原子结构与角动量

原子是由一个原子核和若干个核外电子组成的特定物理体系。若不考虑核的内部结构和核的动力学行为,只把它看成一个质量无穷大因而静止在坐标原点上带有电荷为 $+Z$ 的质点,原子核就成了原子的动力学中心,整个原子的运动也就等价于核外电子的运动了。已知电子是一个(在原子单位下)静止质量为1、电荷量为-1、内秉角动量(自旋)为 $1/2$ 的基本粒子。电子在原子中的运动决定于它们在原子中的相互作用。在这些相互作用中,最重要的是它们与核之间的库仑静电相互作用、两两之间的库仑静电相互作用以及每个电子的自旋与其自身轨道之间的磁相互作用。本节讨论的目的就是要找到在这些相互作用的影响下原子的守恒量用以标识原子的能态。

在大多数情况下,库仑静电相互作用是原子内最重要的相互作用,所以我们先来考察在它的作用下原子的运动状况。

06-1 纯库仑静电相互作用下单电子原子的运动

我们从最简单的单电子原子开始讨论。在单电子原子中,仅有的库仑静电相互作用为该电子与核之间的形如 $-Z/r$ 的势能。这是一个特殊形式的中心场势能

函数。在中心场的作用下,由于电子所受到的力矩恒为零,所以电子的轨道角动量为守恒量。上述论理的量子力学证明如下:单电子原子的哈密顿量为

$$H_{\text{coul}} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}) = -\frac{1}{2r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\vec{l}^2}{2r^2} - \frac{Z}{r} \quad (1.1)$$

其中,轨道角动量 $\vec{l}$ 平方算符为

$$\vec{l}^2 = -\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) - \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \quad (1.2)$$

而轨道角动量 $\vec{l}$ 的 z 分量算符为

$$l_z = -i \frac{\partial}{\partial\phi} \quad (1.3)$$

所以

$$[\vec{l}^2, H_{\text{coul}}] = 0, \quad [l_z, H_{\text{coul}}] = [l_z, \vec{l}^2] = 0 \quad (1.4)$$

于是,相应的轨道角动量量子数(l, m_l)均为好量子数。因此,这些量子数可以与其他好量子数(主量子数 n)共同表示单电子原子的一个能级。不过,需要提及的是,由于这里特殊的中心场-库仑场所独有的动力学对称性,单电子原子的能量不仅对于轨道磁量子数 m_l 是简并的,而且对于轨道角量子数 l 也是简并的,称偶然简并。于是,单电子原子能级的粗(gross)结构与角动量无关(只与主量子数 n 有关),这是仅此一例。

06-2 纯库仑静电相互作用下多电子原子的运动

下面以两电子原子为例,来考察在库仑静电相互作用下多电子原子的运动。在两电子原子的哈密顿量中,出现了形如 $1/r_{12}$ (r_{12} 为两电子间的距离)的库仑静电相互作用势能项。它表示着,一般说来,一个电子免不了要受到来自另一个电子的力矩的作用。因此,严格说来,不但单个电子轨道角动量的 z 分量 l_{iz} ($i=1,2$) 已不再是守恒量,而且表示单个电子轨道角动量大小(模)的 $\vec{l}_i^2$ 也不再是守恒量了。我们先来用量子力学证明这一点。

两电子原子的纯库仑静电相互作用哈密顿量为

$$H_{\text{coul}} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (1.5)$$

$$\frac{1}{r_{12}} = \{ (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \}^{-1/2} \quad (1.6)$$

观察 l_{iz} 、 $\vec{l}_i^2$, 譬如 l_{1z} 、 $\vec{l}_1^2$, 与 H_{coul} 的对易关系为

$$\begin{aligned} [l_{1z}, H_{\text{coul}}] &= \left[l_{1z}, \frac{1}{r_{12}} \right] \\ &= [l_{1z}, \{ (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \}^{-1/2}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \left[-i \left(x_1 \frac{\partial}{\partial y_1} - y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \right), \{ (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \}^{-1/2} \right] \\
&= i \{ y_1 x_2 - x_1 y_2 \} \{ (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \}^{-3/2} \\
&\neq 0
\end{aligned} \tag{1.7}$$

同理

$$\begin{aligned}
&[l_{1y}, \{ (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \}^{-1/2}] \\
&= \left[-i \left(z_1 \frac{\partial}{\partial x_1} - x_1 \frac{\partial}{\partial z_1} \right), \{ (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \}^{-1/2} \right] \\
&= i \{ x_1 z_2 - z_1 x_2 \} \{ (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \}^{-3/2} \\
&[l_{1x}, \{ (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \}^{-1/2}] \\
&= \left[-i \left(y_1 \frac{\partial}{\partial z_1} - z_1 \frac{\partial}{\partial y_1} \right), \{ (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \}^{-1/2} \right] \\
&= i \{ z_1 y_2 - y_1 z_2 \} \{ (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \}^{-3/2} \\
&[\vec{l}_1^2, H_{\text{coul}}] = [\vec{l}_1^2, 1/r_{12}] = [\vec{l}_1^2, \{ (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \}^{-1/2}] \\
&= [l_{1x}^2 + l_{1y}^2 + l_{1z}^2, \{ (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \}^{-1/2}] \\
&= l_{1x} [l_{1x}, \{ (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \}^{-1/2}] \\
&\quad + [l_{1x}, \{ (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \}^{-1/2}] l_{1x} \\
&\quad + l_{1y} [l_{1y}, \{ (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \}^{-1/2}] \\
&\quad + [l_{1y}, \{ (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \}^{-1/2}] l_{1y} \\
&\quad + l_{1z} [l_{1z}, \{ (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \}^{-1/2}] \\
&\quad + [l_{1z}, \{ (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \}^{-1/2}] l_{1z} \\
&= 2(x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2) \{ (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \}^{-3/2} \\
&\quad - 3 \{ (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \}^{-5/2} \\
&\quad \times \{ (z_1 y_2 - y_1 z_2)^2 + (x_1 z_2 - z_1 x_2)^2 + (y_1 x_2 - x_1 y_2)^2 \} \\
&\quad + 2i \{ (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \}^{-3/2} \\
&\quad \times \{ (z_1 y_2 - y_1 z_2) l_{1x} + (x_1 z_2 - z_1 x_2) l_{1y} + (y_1 x_2 - x_1 y_2) l_{1z} \} \\
&\neq 0
\end{aligned} \tag{1.8}$$

可见, l_{iz} 和 $\vec{l}_i^2$ ($i=1,2$) 都已不是(严格意义上的)守恒量。不过,读者可能已经知道,在中心场近似下(即将在 07 节中详加解释),两电子原子的一群能级是由一个确定的组态($nln'l'$)来表征的。这岂不是等于说,在这群能级中,两电子的(轨道)角动量量子数已被分别确定为 l 和 l' 了吗? 既然 $\vec{l}_i^2$ ($i=1,2$) 已不是守恒量,怎么可以用它们的一个确定的组合(ll')来表示该原子的一群能级呢? 应该说,这个问题是值得一提的,因为它击中了原子结构理论中的一个十分紧要的问题。首先,必须肯定,由于两电子间库仑相互作用的存在, $\vec{l}_i^2$ 同 l_{iz} 一样,已经都不是守恒量。