

原子結構

2022/6/24

自從 1911 年拉塞福建立了正確的原子模型後，科學家開始嘗試以理論方法來得到原子的各種性質。如前所述波耳在 1913 年提出了一個成功的氫原子模型，但其理論難以推廣至多電子原子。薛丁格在 1926 以他所提出的量子理論成功的解出了氫原子的波函數，他所提出的薛丁格方程式更可以很直接的應用到多電子原子及分子。一般量化中所謂的原子結構是指在原子中電子的波函數型態及能量等相關性質。

(1) 氫原子

氫原子中質子和電子相對運動的 Hamiltonian 是

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

氫原子的薛丁格方程式在 xyz 座標下無法做變數分離，因此我們改用球座標。在球座標下，

$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2} \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (2)$$

與三度空間旋轉的薛丁格方程式比較，上式可寫成

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{L}^2 \quad (3)$$

因此，氫原子的 Hamiltonian 可寫成

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4)$$

我們現在假設氫原子的波函數可寫成

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (5)$$

將(4),(5)帶入薛丁格方程式中得

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(Y \frac{d^2}{dr^2} R + Y \frac{2}{r} \frac{d}{dr} R \right) + R \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2 Y - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R Y = E R Y \quad (6)$$

等號兩端同除 RY 得

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{R} \frac{d^2}{dr^2} R + \frac{1}{R} \frac{2}{r} \frac{d}{dr} R \right) + \frac{1}{2\mu r^2} \frac{1}{Y} \hat{L}^2 Y - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = E \quad (7)$$

上式若成立則首先

$$\frac{1}{Y} \hat{L}^2 Y = \text{constant} \quad (8)$$

由三度空間的旋轉得知

$$Y = Y_{l, m_l}(\theta, \phi) = \text{spherical harmonics} \quad (9)$$

$$\hat{L}^2 Y_{l, m_l} = l(l+1)\hbar^2 Y_{l, m_l} \quad (10)$$

因此，(6)式可改寫成

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dr^2} R + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} R \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} R - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R = E R \quad (11)$$

(11)式稱為 **radial equation**，或可看成是在 r 方向運動的有效位能

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (12)$$

下 r 方向運動的薛丁格方程式， $R(r)$ 需要由 (11) 式求解。求解的過程很繁瑣，我們不詳細介紹，但我們可以想像基態波函數中 $R(r)$ 的行為。假設基態是一個 **bound state** 並假設此系統 $l=0$ ，函數值應該是由原子核往外遞減，因為位能往外越來越高，電子在 **bound state** 中

出現在遠方的機率應趨近於零，且基態波函數應該沒有節點。因此一個合理的猜測是：

$$R(r) = e^{-cr} \quad (13)$$

c 為一個待決定的常數。將 (13) 式帶入 (11) 式得到：

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(c^2 e^{-cr} - \frac{2ce^{-cr}}{r} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-cr} = E e^{-cr} \quad (14)$$

此式有解的條件很顯然是：

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{\mu} c &= \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \\ c &= \frac{Ze^2 \mu}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} = \frac{Z}{a} \\ a &= \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 \mu} \end{aligned} \quad (15)$$

因此

$$R(r) = e^{-Zr/a} \quad (16)$$

其中 a 為波爾半徑 (0.5295 Å)。由 (14) 式能量 E 為：

$$E = \frac{-\hbar^2 c^2}{2\mu} = \frac{-Z^2 e^4 \mu}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} = \frac{-Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a} \quad (17)$$

與波爾氫原子的基態能量一致。當然這只是一個特殊解而已，

radial equation (11) 的一般解可寫成

$$R_{nl}(r) = r^l e^{-Zr/na} \sum_{j=0}^{n-l-1} b_j r^j \quad (18)$$

量子數 n 的來源是為了讓 $R(r)$ 中的多項式只需要取到有限項 k (r^k 項, $k = 0, 1, 2, \dots$) 以確保 $R(r)$ 在 r 很大時不會變成無窮大，我們令 $n = k + l + 1$ ，因此

$$n = 1, 2, 3, \dots; l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (19)$$

以下為 $n = 1-3$ 完整的 $R_{nl}(r)$:

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a} \quad (20)$$

$$R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a} \right) e^{-Zr/2a} \quad (21)$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{24}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a} e^{-Zr/2a} \quad (22)$$

$$R_{30}(r) = \frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(27 - 18 \frac{Zr}{a} + 2 \frac{Z^2 r^2}{a^2} \right) e^{-Zr/3a} \quad (23)$$

$$R_{31}(r) = \frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(6 \frac{Zr}{a} + \frac{Z^2 r^2}{a^2} \right) e^{-Zr/3a} \quad (24)$$

$$R_{32}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(\frac{Z^2 r^2}{a^2} \right) e^{-Zr/3a} \quad (25)$$

而所得到的能量為

$$E = \frac{-Z^2 e^4 \mu}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = \frac{-Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a} \frac{1}{n^2} \quad (26)$$

很巧合的與波耳氫原子的能量相同。綜合上述的結果，氫原子的波函數為

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = R_{nl}(r) \Theta_{l,m_l}(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\phi} \quad (27)$$

除了波函數的型態外，量子數 n (principal quantum number) 決定總能量，量子數 l (angular momentum quantum number) 決定系統的角動量，量子數 m_l (magnetic quantum number) 決定角動量在 z 軸上的投影。

$$\hat{L}^2 \psi_{n,l,m_l} = l(l+1)\hbar^2 \psi_{n,l,m_l} \quad (28)$$

$$\hat{L}_z \psi_{n,l,m_l} = m_l \hbar \psi_{n,l,m_l} \quad (29)$$

由於能量只跟 n 有關，能階的 degeneracy 為

$$\text{degen} = \sum_0^{n-1} 2l+1 = n^2 \quad (30)$$

習慣上，我們將 $l=0, 1, 2, 3$ 的波函數分別稱為 s, p, d, f wavefunctions or orbitals：

$$\psi_{100} = \psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a} \quad (31)$$

$$\psi_{200} = \psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a} \right) e^{-Zr/2a} \quad (32)$$

$$\psi_{210} = \psi_{2p_0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a} e^{-Zr/2a} \cos \theta \quad (33)$$

$$\psi_{21\pm 1} = \psi_{2p_{\pm 1}} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a} e^{-Zr/2a} \sin \theta e^{\pm i\phi} \quad (34)$$

$$\psi_{300} = \psi_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(27 - 18 \frac{Zr}{a} + 2 \frac{Z^2 r^2}{a^2} \right) e^{-Zr/3a} \quad (35)$$

$$\psi_{310} = \psi_{3p_0} = \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a} \right)^2 \left(6 \frac{Zr}{a} - \frac{Z^2 r^2}{a^2} \right) e^{-Zr/3a} \cos \theta \quad (36)$$

$$\psi_{31\pm 1} = \psi_{3p_{\pm 1}} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a} \right)^2 \left(6 \frac{Zr}{a} - \frac{Z^2 r^2}{a^2} \right) e^{-Zr/3a} \sin \theta e^{\pm i\phi} \quad (37)$$

$$\psi_{320} = \psi_{3d_0} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a} \right)^2 e^{-Zr/3a} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (38)$$

$$\psi_{32\pm 1} = \psi_{3d_{\pm 1}} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a} \right)^2 e^{-Zr/3a} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi} \quad (39)$$

$$\psi_{32\pm 2} = \psi_{3d_{\pm 2}} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a} \right)^2 e^{-Zr/3a} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi} \quad (40)$$

以上所有式子適用於只含一個電子而原子核電荷為 Z 的類氫原子。由於波函數包含 r^l 項，除了 s 函數外，其他波函數在原子核處之值為零。 s 函數為一不帶角動量之波函

數，從古典力學觀點很難想像為何圍繞原子核運動的粒子可以不帶角動量，在 s 軌域中，電子可以出現在距離原子核很近的地方，這對多電子原子的軌域能量有很大的影響。在 $R_{n,l}$ 中的 exponential 項使得波函數在離原子核較遠處呈現 exponential decay，但 decay 的速度隨 n 值的加大而減慢。(18) 式中的多項式使得波函數在 r 方向有 $n - l - 1$ 個節點。由於 $Y_{0,0}$ 為一常數，所以 s 軌域是球型對稱的，也就是說其函數值只跟 r 有關。當 l 不等於零時，波函數則會有其方向性。例如在 ψ_{210} 軌域中， $\cos \theta$ 項使得波函數在 z 軸方向會有最大的絕對值而在 xy 平面上值為零，因此 ψ_{210} 也稱為 $2p_z$ 軌域。由 (27) 式得知，當 $m \neq 0$ 時，波函數為一複數函數。一般化學家為方便起見較喜歡使用實數函數 (real wavefunction)，因此常見的變化為

$$2p_x = \frac{1}{\sqrt{2}} R_{21}(Y_{1,1} + Y_{1,-1}) \quad (41)$$

$$2p_y = \frac{1}{i\sqrt{2}} R_{21}(Y_{1,1} - Y_{1,-1}) \quad (42)$$

類似的處理方式也適用於 $n = 3$ ，我們可以得到 3 個實數的 $3p$ 軌域及 5 個實數的 $3d$ 軌域：

$$3d_{z^2} = \psi_{3d_0} = R_{3,2}Y_{2,0} = R_{3,2}\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1) \quad (43)$$

$$3d_{xz} = R_{3,2}\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2,1} + Y_{2,-1}) = R_{3,2}\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin\theta\cos\theta\cos\phi \quad (44)$$

$$3d_{yz} = R_{3,2}\frac{1}{\sqrt{2}i}(Y_{2,1} - Y_{2,-1}) = R_{3,2}\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin\theta\cos\theta\sin\phi \quad (45)$$

$$3d_{x^2-y^2} = R_{3,2}\frac{1}{\sqrt{2}i}(Y_{2,2} + Y_{2,-2}) = R_{3,2}\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\cos 2\phi \quad (46)$$

$$3d_{xy} = R_{3,2}\frac{1}{\sqrt{2}i}(Y_{2,2} - Y_{2,-2}) = R_{3,2}\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\sin 2\phi \quad (47)$$

對於 $n = 4$ ，除了 spd 軌域外，我們可以得到 7 個實數的 $4f$ 軌域 (省略了 normalization constants，不過也有別種線性組合的可能)：

$$4f_{z^3} = \psi_{4f_0} = R_{4,3}Y_{3,0} = R_{4,3}\left(\frac{5}{3}\cos^3\theta - \cos\theta\right) \quad (48)$$

$$4f_{xz^2} = R_{4,3}(Y_{3,1} + Y_{3,-1}) = R_{4,3}\sin\theta(5\cos^2\theta - 1)\cos\phi \quad (49)$$

$$4f_{yz^2} = R_{4,3}(Y_{3,1} - Y_{3,-1}) = R_{4,3}\sin\theta(5\cos^2\theta - 1)\sin\phi \quad (50)$$

$$4f_{xyz} = R_{4,3}(Y_{3,2} + Y_{3,-2}) = R_{4,3}\sin^2\theta\cos\theta\cos 2\phi \quad (51)$$

$$4f_{z(x^2-y^2)} = R_{4,3}(Y_{3,2} - Y_{3,-2}) = R_{4,3} \sin^2 \theta \cos \theta \sin 2\phi \quad (52)$$

$$4f_{x(x^2-3y^2)} = R_{4,3}(Y_{3,3} + Y_{3,-3}) = R_{4,3} \sin^3 \theta \cos 3\phi \quad (53)$$

$$4f_{y(3x^2-y^2)} = R_{4,3}(Y_{3,3} - Y_{3,-3}) = R_{4,3} \sin^3 \theta \sin 3\phi \quad (54)$$

一般講原子或軌域的大小是與電子在 r 方向上的機率密度分佈有關，由波函數與機率密度的關係我們可以得到在 r 方向上 (任何 θ, ϕ) 電子的機率密度分佈可以寫成：

$$P(r) dr = R_{nl}^2 r^2 dr \iint_{\theta, \phi} |Y_{l, m_l}(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi = R_{nl}^2 r^2 dr \quad (55)$$

$P(r) = R_{nl}^2 r^2$ 通常稱為 **radial distribution function**， $P(r)dr$ 代表電子出現在 r 到 $r + dr$ 之間球殼中的機率。我們可以很容易的證明在 $1s$ 軌域中， $P(r)$ 的最大值出現在 $r = a$ 處。

由薛丁格方程式的解可以看出，電子不像波耳的氫原子模型中有特定的軌道，而是依照機率密度有可能出現在各種可能的位置。另一種估計氫原子大小的方法是計算電子與原子核的平均距離：

$$\langle r \rangle = \int \psi^* r \psi d\tau = \int_0^\infty r^3 R_{nl}^2 dr = \frac{n^2 a}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\} \quad (56)$$

$\langle r \rangle$ 隨 n 增大而加大但隨 l 增加而縮小。

習題一：請證明 Eq. (20) 為 Eq. (11) 的解。能量為何？

習題二：請探討 Eqs. (43)-(47)中 $3d$ 軌域名稱的由來。

習題三：為什麼 Eq. (56) 中 $\langle r \rangle$ 在相同 n 值下會隨 l 增加而縮小。

(2) 電子自旋

為了解釋原子光譜的現象，Uhlenbeck 和 Goudsmit 在 1925 年提出電子自旋的概念，也就是說電子本身帶有一定的角動量，且此角動量是獨立於電子的軌道運動。然而與軌道角動量很不同的是，電子自旋純粹是一種量子現象，並沒有對應到任何古典

力學的運動。把電子自旋看成是一個球型電子本身的旋轉是不正確的，因為若要吻合實驗的結果，電子的赤道旋轉速度必須超過光速！我們令電子的角動量為 S ，類比於軌道角動量，我們假設

$$|S|^2 = s(s+1)\hbar^2 \quad (57)$$

$$S_z = m_s \hbar, m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s$$

s 為自旋量子數， m_s 為 z 軸分量量子數。實驗結果顯示，電子的 s 值只能是 $1/2$ 。在型態上我們可以假設電子的自旋波函數對應到 $m_s=1/2, -1/2$ 分別為 α 及 β

$$\hat{S}^2 \alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \alpha = \frac{3}{4} \hbar^2 \alpha$$

$$\hat{S}^2 \beta = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \beta = \frac{3}{4} \hbar^2 \beta \quad (58)$$

$$\hat{S}_z \alpha = \frac{1}{2} \hbar \alpha$$

$$\hat{S}_z \beta = -\frac{1}{2} \hbar \beta$$

由於電子自旋並非古典力學的現象，在薛丁格方程式中並不包含自旋，我們需要額外加上必要的自旋項。1928 年 P.A.M. Dirac 發現在考慮相對論效應的量子力學中，電子自旋很自然的產生；因此，電子自旋可看成是一種量子力學中的相對論效應。電子自旋對類氫原子的能量影響非常小，但卻將 **degeneracy** 加倍。然而我們將會看到，在多電子原子中，自旋對於電子結構與能階有很重大的影響。

(3) 氦原子

中性的氦原子包含了二個電子，因此氦原子的 **Hamiltonian** 中除了類氫原子的項外還多出了一項電子間的庫倫排斥力：

$$\hat{H}_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (59)$$

若不包含這項，氦原子的能量就等於二個類氫原子的能量 $2(-4 \times 13.6 \text{ eV}) = -108.8 \text{ eV}$ ，然而實驗結果為 -79.0 eV ，誤差高達 30 eV 。因此，電子排斥項是非常重要的。很不幸的，對於包含電子排斥項的薛丁格方程式我們無法得到解析解，因此我們只能建構近似的氦原子波函數。完整的電子波函數必須包括空間及自旋二部份，空間部分我們可以先將其近似為基態類氫原子軌域的乘積

$$\psi = 1s(1) 1s(2) \quad (60)$$

至於自旋部份，由於每個電子可為 α 或 β 狀態，對於雙電子系統直覺上可能的四種自旋函數為

$$\alpha(1)\alpha(2), \beta(1)\beta(2), \alpha(1)\beta(2), \beta(1)\alpha(2) \quad (61)$$

但由於基本粒子是完全相同不可區分的，因此最後二種函數是不合理的，因為它們代表我們可以區分電子 1 與電子 2。然而我們可將這二種函數做線性組合成

$$\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2), \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \quad (62)$$

如此我們可以得到四個合理的自旋波函數：

$$\alpha(1)\alpha(2) \quad (63)$$

$$\beta(1)\beta(2) \quad (64)$$

$$\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \quad (65)$$

$$\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \quad (66)$$

當 1,2 對調時前三個函數維持不變，或可稱為 **symmetric functions**，但最後一個函數會變號，可稱為 **antisymmetric function**。然而，Eq. (60) 的波函數應該配上那一個自旋函數呢？薛丁格方程式並不能告訴我們，因為薛丁格方程式中沒有包含任何電子自旋的資訊。

(4) 苞利定律

電子自旋是一種相對論效應，無法由古典力學找到對應的物理量。自然界中大部分的基本粒子都帶有自旋，其自旋角動量都符合 Eq.(57)，自旋量子數 s 可為整數(0, 1, 2, ...)或半整數(1/2, 3/2, ...)，自旋量子數 s 為整數的基本粒子稱為 **boson**，為半整數的稱為 **fermion**。實驗上發現，這二種例子遵循不同的量子規則，當系統中相同的 **fermion** 粒子座標對調，完整的波函數必須變號，但也只能變號，也就是說波函數應為 **antisymmetric**；相反的當系統中相同的 **boson** 粒子座標對調，完整的波函數值不能改變，也就是說波函數應為 **symmetric**。1940 年 Pauli 也從相對論量子場理論推導出這個規則，這給予合理的波函數型態非常嚴格的限制。由此，氦原子基態的近似波函數可寫成

$$\psi = 1s(1) 1s(2) 1/\sqrt{2} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (67)$$

或可寫成

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (68)$$

$1/\sqrt{2}$ 為 normalization constant。使用這個函數所估計出的氦原子能量為

$$\int \Psi \hat{H} \Psi d\tau = -74.8 \text{ eV} \quad (69)$$

其中 H 為完整的氦原子 Hamiltonian，這與實驗的誤差降為 4 eV。進一步改善波函數的方法是將原來類氫原子 s 軌域中 exponential 的指數 (exponent)，也就是 Eq. (31) 中的 Z 值當成是一個 variational variable，然後對 Eq. (67) 的能量最佳化；所得的最低能量為 -77.5 eV，與實驗的誤差進一步降為 1.5 eV，而 Z 值為 1.6875。若要得到更好的結果則需使用更複雜更有彈性的近似波函數，重點是雖然我們無法得到氦原子波函數的解析解，但我們可以利用量子力學原理與數值運算得到非常高的準確度。此處 Z 值小於 2 可看成是 $1s$ 電子互相遮蔽核電荷的結果。

氦原子的第一激發態的電子組態可以寫成 $1s^1 2s^1$ ，其近似波函數可以寫成：

$$\Psi_1 = [1s(1)2s(2) + 1s(2)2s(1)] 1/\sqrt{2} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (70)$$

$$\Psi_2 = [1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)] 1/\sqrt{2} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad (71)$$

$$\Psi_3 = [1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)] \alpha(1)\alpha(2) \quad (72)$$

$$\Psi_4 = [1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)] \beta(1)\beta(2) \quad (73)$$

第一個波函數代表電子成對的狀態 (singlet)，第二三四個波函數則代表有二個未成對電子的狀態 (triplet)，注意這些波函數都是 antisymmetric。實驗上，triplet state 較 singlet state 能量低了約 0.80 eV。

(5) 鋰原子

鋰原子包含三個電子，直覺上電子的近似波函數可寫成 $1s(1)1s(2)1s(3)$ ，由於這是一個 symmetric function，如果我們能找到一個 antisymmetric spin function，則這二個函數的乘積就可算是一個合理的近似波函數。然而不幸的是，世界上並不存在一種三個電子的 antisymmetric spin function。如果我們仿照 Eq. (68)

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 1s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 1s(2)\alpha(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 1s(3)\alpha(3) \end{vmatrix} \quad (74)$$

雖然行列式的寫法可以保證波函數一定為 **antisymmetric**，但由於第三行跟第一行完全一樣，此行列式的值永遠是零，自然也不會是一個合理的波函數。因此在 **orbital** 的假設下，一個軌域最多只能包含二的電子，而且這二個電子必須成對。這稱為**泡利不相容定律**，這也是**泡利定律**應用到 **orbital** 的假設下的必然結果。既然 **1s** 軌域已填滿，第三個電子只能填到能量次高的軌域 **2s**，因此鋰原子合理的近似波函數可寫成

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix} \quad (75)$$

當然，第三行中我們使用 **2s β** 也可以，能量也將完全一樣，因此鋰原子的基態是 **doubly degenerate**。若我們將 **1s** 及 **2s** 軌域中的 **exponent** 分別寫成 **Z1** 及 **Z2**，以 **variational theory** 最佳化後得 **Z1 = 2.69, Z2 = 1.78**，能量為 **-201.2 eV**，實驗值則為 **-203.5 eV**。明顯的，**2s** 軌域中的電子受到較多的遮蔽，有效核電荷較 **1s** 電子小了將近一個單位。

依照上述的原理，我們不難寫出週期表中其他多電子原子的電子組態與近似波函數，但要注意的是，當一個電子組態下有可能包含超過一個未成對電子時，由於電子在軌域間的排列方式不同，因此會有許多不同種類的波函數型態，這些不同的型態也會對應到不同的能量；因此，一種電子組態常對應到許多不同的波函數與能量狀態。

(6) Atomic Term Symbols

如果電子間沒有作用力，原子中的電子能量可由電子組態完全決定；但由於電子間的排斥力作用，在相同的電子組態下電子在軌域中不同的排列方式會形成不同的能量狀態。為區分這些能量狀態，科學家發明了所謂的 **term symbols**，以有意義的符號組合來代表不同的原子能量狀態。由進階的量子力學我們可以知道原子的波函數可以同時是電子的 **total orbital angular momentum operator L^2** 及 **total spin angular momentum operator S^2** 的 **eigenfunctions**。換句話說，我們可以同時指定電子在原子內的能量，軌道角動量及自旋角動量的絕對值。

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi &= E\Psi \\ \hat{L}^2\Psi &= L(L+1)\hbar^2\Psi \\ \hat{S}^2\Psi &= S(S+1)\hbar^2\Psi\end{aligned}\quad (76)$$

其中 L operator 為個別電子之軌道角動量之向量和， S operator 為個別電子之自旋角動量之向量和， L 為軌道角動量量子數，可為正整數或零， S 為軌道角動量量子數，可為零或正整數或半整數。因此，在同一電子組態下，電子排列所形成的不同能量狀態可由 L 及 S 的值來指定。比如說，基態氫原子只有一個電子，其 L, S 值就等於單一電子之值，因此 $L = 0, S = 1/2$ 。

習慣上我們以 S, P, D, F, \dots 等符號來分別代表 $L = 0, 1, 2, 3$ 的狀態，然後將 $2S + 1$ 的值 (或稱為 multiplicity) 以上標的方式寫在符號的左上角，

$$\text{Atomic Term Symbol: } {}^{2S+1}L \quad (77)$$

因此氫原子之 term symbol 為 2S 。Multiplicity 為 1,2,3 之 term symbol 分別稱為 singlet, doublet, 及 triplet。氫原子中電子成對且都在 s 軌域，因此不具任何角動量，其 term symbol 為 1S 。氫原子的激發態 $1s^1 2p^1$ 其 L 值必然為 1，而 S 值可為 0 或 1，因此 term symbols 為 1P 及 3P ，分別為二種能量狀態。

基態硼原子的電子組態為 $1s^2 2s^2 2p^1$ ，填滿的軌域因為所有角動量的貢獻都相抵消掉，可以不用考慮，因此其 term symbol 為 2P 。碳原子的情況比較複雜，其二個 $2p$ 電子可以有許多種不同的排列方式，但同時也受到苞利不相容定律的限制，經仔細的推導 (參閱表 4-1) 我們可以得出 ${}^3P, {}^1S, {}^1D$ 三個 terms；以類似的方法我們也得知基態氮原子組態對應到 ${}^4S, {}^2D, {}^2P$ 三個 terms。我們也可證明， p^2 組態與 p^4 組態所得到的 terms 是一樣的， p^1 組態與 p^5 組態所得到的 terms 是一樣的，因此氧原子的基態電子組態也是對應到 ${}^3P, {}^1S, {}^1D$ 三個 terms，而硼原子與氟原子都是對應到 2P term。在此初級課程中我們不去詳述推導過程，其實各種常見的電子組態所對應的 terms 都可以很容易的由無機或量化的參考書中查到，如表 4-2。至於說那一個 term 所代表的能量狀態最低呢？在絕大多數情況下我們可以依據所謂的漢德規則 (Hund's rule) 來決定，通常 S 值最大的 term 能量最低，若超過一個 term 有最大的 S 值，則其中 L 值最大的 term 能量最低，因此，碳的最低能階是 3P (參閱表 4-3)。利用漢德規則，我們通常不需要算出所有的 term symbols 就可以推出 ground-state term。比如說 d^2 電子組態，為達到最高 multiplicity 以及最大 L 值，ground state 必然包含一項 microstate 其中電子自旋平行 (triplet) 而且分別位於 $m_l = 2, 1$ 的 orbital 內，而此 microstate 是屬於 3F term，因此 d^2 的 ground-state term 必為 3F 。相同的電子組態但不同的 terms 之間通常有不小的能量差距，在表 4-3 中以碳為例， 3P 和 1D 間有 1.26 eV 的能量差，因此在室溫下，基態碳原子幾乎全以 3P 的態存在；氮原子的情況也類似， 2D 與 2P terms 分別比 4S 高了 2.38 eV 和 3.58 eV。

表 4-1 碳原子 $2s^2sp^2$ term symbols 的推導

	m_{l1}	m_{l2}	m_{s1}	m_{s2}	M_L	M_S
1	-1	-1	1/2	-1/2	-2	0
2	-1	0	1/2	-1/2	-1	0
3	-1	0	1/2	1/2	-1	1
4	-1	0	-1/2	1/2	-1	0
5	-1	0	-1/2	-1/2	-1	-1
6	-1	1	1/2	-1/2	0	0
7	-1	1	1/2	1/2	0	1
8	-1	1	-1/2	1/2	0	0
9	-1	1	-1/2	-1/2	0	-1
10	0	0	1/2	-1/2	0	0
11	1	0	1/2	-1/2	1	0
12	1	0	1/2	1/2	1	1
13	1	0	-1/2	1/2	1	0
14	1	0	-1/2	-1/2	1	-1
15	1	1	1/2	-1/2	2	0

在高解析度的原子光譜中有時我們會發現同一個 term 其實是由幾條很密集的譜線所組成；這是因為電子的自旋與軌道運動會產生一種所謂的 spin-orbital coupling。這種能量可以想像成是電子的磁矩與原子的軌道運動所產生的磁場之間的作用，這種作用在較輕的原子中對能量的影響是非常小的，如表 4-3 所示，碳原子 3P 的能態下由 spin-orbital coupling 所造成的三種能階差距小於 0.005 eV。表 4-4 列出氧原子基態電子組態下的各個能階作為比較。

在較輕的原子中，spin-orbital coupling 可以用一種所謂的 L-S coupling 的方法來模擬，也就是說我們可以想像所有電子的軌道角動量 L 與所有電子的自旋角動量 S 相互加成為一個原子的總角動量 J 。我們可以證明 J^2 和 J_z 與總能量可以有相同的 eigenfunction：

$$\begin{aligned} \bar{J} &= \bar{L} + \bar{S} \\ \hat{j}^2 \Psi &= J(J+1)\hbar^2 \Psi \\ \hat{J}_z \Psi &= M_J \hbar \Psi \end{aligned} \quad (78)$$

$$\begin{aligned} |L-S| &\leq J \leq |L+S| \\ M_J &= -J, -J+1, \dots, J-1, J \end{aligned}$$

其中 J 可為整數或半整數但相鄰的 J 值間隔為 1。比如說 $L=1, S=1$ 時， $J=0, 1, 2$ 。包含 J 值的 atomic term symbol 可以寫成：

Atomic Term Symbol: $^{2S+1}L_J$

(79)

由於在沒有外加磁場時不同的 M_J 值具有相同的能量，因此每一個 term symbol 的 electronic degeneracy = $2J + 1$ 。在相同的電子組態下原子的總能量由 L, S, J 量子數唯一決定，因此碳的基態 3P 又可細分為三個很接近的能態 $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$ ，如表 4-3 所示。一般而言，當價電子軌域小於半填滿時， J 值較小能量較低，而當價電子軌域大於半填滿時， J 值較大能量較低，如表 4-3, 4-4 所示，碳原子和氧原子的 3P term 中三個能階的順序剛好顛倒。我們由鈉燈得到二條非常接近的譜線 (5890, 5896 Å) 也是由於 spin-orbital coupling 將鈉的激發態 $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$ 所對應的 2P term 分裂成二個很接近 (0.0021 eV) 的能階 $^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}$ ，所致。然而在很較重的原子內 spin-orbital coupling 對能階的影響則會相當顯著，例如基態溴原子組態 2P 下的二個能階差距會有 0.46 eV。

表 4-2 常用到之電子組態與 Term Symbol 的對應

Configuration	Terms
Closed Shell	1S
$p^1; p^5$	2P
$p^2; p^4$	$^3P, ^1D, ^1S$
p^3	$^4S, ^2D, ^2P$
$d^1; d^9$	2D
$d^2; d^8$	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
$d^3; d^7$	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D(2), ^2P$
$d^4; d^6$	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F(2), ^3D, ^3P(2), ^1I, ^1G(2), ^1F, ^1D(2), ^1S$
d^5	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G(2), ^2F(2), ^2D(3), ^2P, ^2S$

表 4-3 碳原子 $2s^2 2p^2$ 能階的實驗值

	Energy (eV)
3P_0	0.0000
3P_1	0.0020
3P_2	0.0054
1D_2	1.2637
1S_0	2.6840

資料來源: NIST Atomic Spectra Database

(<http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>)

表 4-4 氧原子 $2s^2 2p^4$ 能階的實驗值

	Energy (eV)
3P_2	0.000000
3P_1	0.019622

3P_0	0.028141
1D_2	1.967364
1S_0	4.189747

例題一 由 $\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}$ 證明 Eqs.(63)-(66) 都是 \hat{S}_z operator 的 eigenfunctions。

例題二 請參考表 4-1 推導氮原子 $1s^2 2s^2 2p^3$ 電子組態下之所有 term symbols。

例題三 請判斷 $3d^2$ 電子組態下最低能量之 term symbols 為何？

例題四 請判斷 Eqs. (70)-(73) 所對應之 term symbols 為何？

例題五 請判斷 $4s^1 3d^1$ 電子組態下之所有 term symbols 為何？

例題六 請寫出原子序 1-18 的原子基態 term symbols？

例題七 當價電子軌域剛好半填滿時，如何決定原子基態的 term symbol？

例題八 請證明如果電子間沒有作用力時，Eqs.(70-73)都具有相同的能量。

(7) Zeeman Effects

在磁場下，電子運動所造成的磁距會與磁場產生交互作用，其能量為：

$$E_B = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B} \quad (80)$$

磁距的來源包含軌道運動以及電子自旋：

$$\mathbf{m} = \mathbf{m}_L + \mathbf{m}_S = \frac{-e}{2m_e} \mathbf{L} + \frac{-e}{m_e} \mathbf{S} \quad (81)$$

寫成 Hamiltonian 的型態，並假設磁場方向為 z 軸：

$$\begin{aligned} \hat{H}_B &= -\hat{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{B} = -(\hat{\mathbf{m}}_L + \hat{\mathbf{m}}_S) \cdot \mathbf{B} = \frac{e}{2m_e} (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B} \\ &= \frac{e}{2m_e} (\hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B} = \frac{eB}{2m_e} (\hat{J}_z + \hat{S}_z) \end{aligned} \quad (82)$$

$$E_B \approx \int \psi^* \hat{H}_B \psi \, d\tau = \frac{eB}{2m_e} (M_J \hbar + \langle S_z \rangle) = \frac{eB}{2m_e} g M_J \quad (83)$$

$$g = 1 + \frac{[J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)]}{2J(J+1)} \quad (\text{Landé } g \text{ factor}) \quad (84)$$

因此在一個 term 中原本帶有不同 M_J 值，能量 degenerate 的波函數在磁場下會分裂出

$2J+1$ 種不同的能階。實驗上，此效應最早在 1896 年由 Zeeman 所發現。

胡維平

國立中正大學

化學暨生物化學系

© Copyright 2022