

洪特定则的证明

曾锦川

莫树春

(华侨大学)

(广西师范大学)

摘 要

本文的任务是,根据量子力学原理,并应用矩阵理论,证明经验的洪特定则。

诚然,除个别有争议的元素外,目前周期表上107种元素的基态电子组态及其光谱项,均已确定下来了。而所有这些公认的基态电子组态及其光谱项,都是利用精确的光谱实验进行测定的。但这个事实本身并未能减少人们为了从理论上推导这些光谱项的种种努力,尤其是如何从给定的基态电子组态推导出相应的基态光谱项,这个问题自从H, N, Russell-F, A, Saunders(罗素—桑德斯)于1925年首先提出L-S耦合方案之后^[1, 2],紧接着各国学者就做了大量工作,提出种种理论和方法^[3-5]。但比较起来,还是把L-S耦合同洪特定则结合起来,去推导原子基态光谱项的方案为最佳。然而1927年发表的洪特定则是经验的总结,未经理论的证明。为此,本文将根据量子力学,对该定则给予证明。

一、洪特(F·Hund)定则的内容

原子的基态光谱项是由原子的外层电子组态的耦合来决定的。在应用L—S耦合时,基态光谱项的确定应服从洪特定则。该定则内容如下^[6, 7]。

1. 对任何给定的电子组态,当总自旋角动量 L 取可能的最大值时,原子的能量最低。
2. 对于 S 的上述值,当总轨道角动量 L 取可能的最大值时,原子的能量最低。
3. 若价电子支壳层达到或超过半满,则当总角动量 $J = L + S$ 时,原子的能量最低;若不到半满,则当 $J = |L - S|$ 时原子的能量最低。

二、洪特定则的定性解释

1. 处于基态的原子要求 S 值最大的原因

根据最低能量原理,原子中的每一个电子都具有一个趋势,占据能量最低的能级。因此,基态必定是对应于电子的排斥能尽可能小的态。这就要求轨道波函数的反对称性最大。由于

本文1984年12月21日收到。

总波函数一定是反对称的,因而可以断定基态必定对应于自旋波函数的最大对称性。而这种情况出现在各电子的自旋尽可能相互平行的时候。即应有尽可能多的电子的 m_s 取值 $+\frac{1}{2}$, 其和就给出一个最大值, 这就是原子基态的 S 值。

作为例子, 讨论两个电子的系统。耦合结果, 该系统的 S 具有两个值, 即 $S=0$, 及 $S=1$ 。同自旋 $S=1$ 相对应的是反对称的坐标波函数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 。当两个电子紧靠在一起时, $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$, 则该波函数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$ 。换句话说, 在 $S=1$ 的态中找到两个电子紧靠在一起的几率是很小的。这意味着存在于它们之间的静电斥力比较弱(因平均距离较大), 因而能量比较低。依此类推, 对于多电子系统, 同样地和最大反对称坐标波函数相对应的仍然是那个最大的自旋值^[8]。

2. 处于基态的原子要求 L 值最大的原因

我们知道, 轨道角动量在某方向的投影只差一个符号的那些波函数, 比起轨道角动量投影的绝对值不同的那些波函数, 彼此之间要更加接近一些。但是, 和比较接近的电子密度空间分布相对应的那些态, 将导致比较大的排斥能; 而方向相反的给定大小的轨道角动量相加之后的总轨道角动量, 应小于任意方向的那些轨道角动量相加之后的总轨道角动量。因此, 具有最低能量的是那些自旋最大的态, 而当自旋已知时, 则是那些轨道角动量最大的态。

作为例子, 讨论两个电子的系统。设两个电子的轨道磁量子数分别为 m_{l1} 与 m_{l2} (二者等值异号), 则其对应的空间波函数分别为 ψ_1 与 ψ_2 。另外两个电子的轨道磁量子数分别为 m_{l3} 与 m_{l4} ($|m_{l3}| \neq |m_{l4}|$), 其对应的空间波函数分别为 ψ_3 与 ψ_4 。相对来说, ψ_1 与 ψ_2 在空间重合得比较多, 即重叠的几率较大, 而 ψ_3 与 ψ_4 在空间重叠的几率较小。这说明与 ψ_1, ψ_2 对应的两个电子的平均距离较小, 因而电子之间的排斥能较大, 而与 ψ_3, ψ_4 对应的两个电子的平均距离较大, 因而电子之间的排斥能较小。又因为与 ψ_1, ψ_2 对应的两个电子的总轨道角动量较小(因 $M_L = m_{l1} + m_{l2} = 0$), 而与 ψ_3, ψ_4 对应的两个电子的总轨道角动量较大

($M_L = m_{l3} + m_{l4} \neq 0$)。因此我们得出结论: 对于两个电子的系统, 总轨道角动量较小的, 则对应较大的能量; 反之, 总轨道角动量较大的, 则对应较小的能量。上述结论, 同样适用于多电子系统。

例如, Ti 原子的基态是由 $3d$ 壳层 ($n=3, l=2$) 的两个电子来决定的。这两个电子的自旋磁量子数分别为 $m_{s1} = +\frac{1}{2}$, $m_{s2} = +\frac{1}{2}$ 。设轨道磁量子数分别为 m_{l1} 与 m_{l2} , 若取 $m_{l1} = 2$, $m_{l2} = 1$, 则 $M_L = m_{l1} + m_{l2} = 2 + 1 = 3$, M_L 值最大, 相应的能量最低。若 $m_{l1} = 2$, $m_{l2} = -2$, 则 $M_L = 2 + (-2) = 0$, M_L 值最小, 相应的能量最大。

总之, 若原子中的电子具有大的总轨道角动量, 表明电子倾向于以相同方向绕原子核运动。因此它们比起相反方向运动或混乱方向运动更能保持彼此分开的状态, 从而电子之间的排斥能就更低, 这将导致整个原子的能量处于最小值。所以原子的基态应具有最大的 L 值。

三、洪特定则的证明

以下根据量子力学证明洪特定则同处于基态的原子应具有最低的能量相符合。

因 $L-S$ 耦合相当于 L 和 S 分别守恒, 只有当相对论效应很小时才适用。精确地说, 只有当电子的自旋——轨道相互作用能远小于电荷间的静电作用能量时才适用。

1. 不同支壳层电子间的静电相互作用能量.

设有两个非同科电子 (n, l 值不同), 其静电相互作用的矩阵元为^[6]

$$\left\langle l_1(1)l_2(2)^{2s+1}L \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| l_1(1)l_2(2)^{2s+1}L \right\rangle$$

其中 $|l_1(1)l_2(2)^{2s+1}L\rangle$ 对于单重态为

$$|^1LMM_s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|l_1(1)l_2(2)LM\rangle + (-)^{l_1+l_2-L} |l_2(1)l_1(2)LM\rangle \right] ^1x, \quad (1)$$

式中 1x 为单重态自旋波函数. 对于三重态为

$$|^3LMM_s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|l_1(1)l_2(2)LM\rangle - (-)^{l_1+l_2-L} |l_2(1)l_1(2)LM\rangle \right] ^3x, \quad (2)$$

式中 3x 为三重态自旋波函数.

下面将 e^2/r_{12} 展开, 令两个电子算符 $\hat{h}_{12} = 1/r_{12}$.

在图 1 中, 设原子核位于坐标原点 O 处, 坐标为 \vec{r}_1 和 \vec{r}_2 的两个电子分别位于 q_1 和 q_2 处, \vec{r}_1 与 \vec{r}_2 之间的夹角为 ω , 两个电子之间的距离为 r_{12} . 由余弦定理得

$$r_{12}^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \omega \quad (3)$$

因而

$$\hat{h}_{12} = 1/r_{12} = (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \omega)^{-1/2} \quad (4)$$

若 \vec{r}_1 的取向为 (θ_1, ϕ_1) , \vec{r}_2 的取向为 (θ_2, ϕ_2) , 则 ω 与 $\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2$ 的关系是

$$\cos \omega = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2) \quad (5)$$

为了将 (4) 式展开, 令

$$r_> = \max(r_1, r_2), \quad r_< = \min(r_1, r_2) \quad (6)$$

用 r 表示 r_1 与 r_2 中较大的一个, 用 r 表示其中较小的一个, 于是 (4) 式变为:

$$\hat{h}_{12} = \frac{1}{r_>} \left[1 + \left(\frac{r_<}{r_>} \right)^2 - 2 \frac{r_<}{r_>} \cos \omega \right]^{-1/2} = \frac{1}{r_>} \left[1 + (t^2 - 2tx) \right]^{-1/2} \quad (7)$$

$$\text{式中} \quad t = r_</r_>, \quad x = \cos \omega \quad (8)$$

利用二项式定理得

$$\begin{aligned} \left[1 + (t^2 - 2tx) \right]^{-1/2} &= 1 - \frac{1}{2} (t^2 - 2tx) + \frac{3 \times 1}{4 \times 2} (t^2 - 2tx)^2 \\ &\quad - \frac{5 \times 3 \times 1}{6 \times 4 \times 2} (t^2 - 2tx)^3 + \dots \\ &= 1 + xt + \left(\frac{3}{2} x^2 - \frac{1}{2} t^2 \right) t^2 + \left(\frac{5}{2} x^3 - \frac{3}{2} x \right) t^3 + \dots \end{aligned} \quad (9)$$

式中 t^k 项的系数恰为 Legendre 多项式 $P_k(x)$, 因此

$$\left[1 + (t^2 - 2tx) \right]^{-1/2} = \sum_{k=0}^{\infty} t^k P_k(x) \quad (10)$$

将 (10) 代入 (7) 式后, 再将 (8) 式代入得

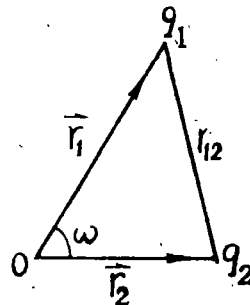


图 1 坐标为 \vec{r}_1 及 \vec{r}_2 的电子之间的相互位置关系

$$h_{12} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_K(\cos \omega) \quad (11)$$

所以

$$\frac{e^2}{r_{12}} = e^2 h_{12} = e^2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_K(\cos \omega) \quad (12)$$

根据球谐函数加法定理有

$$P_K(\cos \omega) = \frac{4\pi}{2K+1} \sum_{m=-K}^K Y_{Km}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{Km}(\theta_2, \phi_2) \quad (13)$$

将(13)式代入(12)式得

$$\frac{e^2}{r_{12}} = e^2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2K+1} \cdot \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \cdot \sum_{m=-k}^k Y_{Km}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{Km}(\theta_2, \phi_2), \quad (14)$$

令

$$Y_1^{(k)} Y_2^{(k)} = \sum_{m=-k}^k Y_{Km}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{Km}(\theta_2, \phi_2) \quad (15)$$

将(15)式代入(14)式得

$$\frac{e^2}{r_{12}} = e^2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2K+1} \cdot \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} Y_1^{(k)} Y_2^{(k)} \quad (16)$$

将(1)及(16)式代入两个非同科电子的静电相互作用矩阵元得

$$\begin{aligned} & \left\langle l_1(1) l_2(2)^{2S+1} L \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| l_1(1) l_2(2)^{2S+1} L \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2K+1} \left\{ A^k \left[\left\langle l_1(1) l_2(2) LM \left| Y_1^{(k)} Y_2^{(k)} \right| l_1(1) l_2(2) LM \right\rangle \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \left\langle l_2(1) l_1(2) LM \left| Y_1^{(k)} Y_2^{(k)} \right| l_2(1) l_1(2) LM \right\rangle \right] \right. \\ & \quad \left. \pm (-)^{l_1+l_2-L} B^k \left[\left\langle l_1(1) l_2(2) LM \left| Y_1^{(k)} Y_2^{(k)} \right| l_2(1) l_1(2) LM \right\rangle \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \left\langle l_2(1) l_1(2) LM \left| Y_1^{(k)} Y_2^{(k)} \right| l_1(1) l_2(2) LM \right\rangle \right] \right\} \quad (17) \end{aligned}$$

式中“+”号对应于单重态，“-”号对应于三重态。并且

$$A^k(n_1 l_1, n_2 l_2) = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} u^2(n_1, l_1 | r_1) u^2(n_2, l_2 | r_2) dr_1 dr_2 \quad (18)$$

$$B^k(n_1 l_1, n_2 l_2) = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} u(n_1, l_1 | r_1) u(n_2, l_2 | r_1) u(n_1, l_1 | r_2) u(n_2, l_2 | r_2) dr_1 dr_2, \quad (19)$$

其中 $u(n, l | r)$ 为电子的径向波函数，利用以下三个公式^[9]

$$\begin{aligned} & \left\langle l_1 l_2 LM \left| Y_1^{(k)} Y_2^{(k)} \right| l_1 l_2 LM \right\rangle \\ &= (-)^{l_1+l_2+L} \left\langle l_1 \| Y_1^{(k)} \| l_1 \right\rangle \left\langle l_2 \| Y_2^{(k)} \| l_2 \right\rangle \begin{Bmatrix} l_1 l_2 L \\ l_2 l_1 K \end{Bmatrix} \quad (20) \end{aligned}$$

$$\left\langle l_1 \| Y^{(k)} \| l_2 \right\rangle = (-)^{l_2-l_1} \left\langle l_2 \| Y^{(k)} \| l_1 \right\rangle \quad (21)$$

$$\left\langle l_1 \| Y^{(k)} \| l_2 \right\rangle = (-)^{l_1} \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2K+1)(2l_2+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & K & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (22)$$

可将(17)式变为

$$\begin{aligned}
 E &= \left\langle l_1 l_2 LS \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| l_1 l_2 LS \right\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} (a_k A^k \pm b_k B^k) \\
 &= \sum_{k=0}^{\infty} (2l_1+1)(2l_2+1) \left[(-1)^k \begin{pmatrix} l_1 & K & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & K & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_2 & l_1 & K \end{Bmatrix} A^k \right. \\
 &\quad \left. \pm \begin{pmatrix} l_1 & K & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_1 & l_2 & K \end{Bmatrix} B^k \right] \quad (23)
 \end{aligned}$$

此能量 E 与每个电子的轨道角量子数 l 有关, 也与光谱项的 L, S 值有关, 但与电子的 m_l, m_s 值无关。

若对各光谱项多重态权重求平均, 则所得平均能量 \bar{E} 就仅与 l_1, l_2 有关。

$$\bar{E} = \sum_i (2L_i+1)(2S_i+1) E^{(i)} / \sum_i (2L_i+1)(2S_i+1) \quad (24)$$

式中 $E^{(i)}$ 为第 i 个光谱项的静电能。

于是, 一个电子与一个闭合支壳层的静电相互作用能量为

$$E_1 = \left\langle l^N_1 l_2 LS \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| l^N_1 l_2 LS \right\rangle = 2(2l_1+1) \bar{E} \quad (25)$$

可见能量 E_1 与电子的 m_l, m_s 值无关。

同理可得, 对于两个闭合支壳层之间的静电相互作用能量为

$$\begin{aligned}
 E_2 &= \left\langle l_1^{n_1} l_2^{n_2} 0 0 \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| l_1^{n_1} l_2^{n_2} 0 0 \right\rangle \\
 &= 4(2l_1+1)(2l_2+1) \bar{E} \quad (26)
 \end{aligned}$$

能量 E_2 也是与电子的 m_l, m_s 值无关。式中 $n_1 = 2(2l_1+1)$, $n_2 = 2(2l_2+1)$ 分别表示两个闭合支壳层中的最大电子数。

2. 同一支壳层内电子之间的静电相互作用能量:

相应的矩阵元为^[9]

$$\begin{aligned}
 &\left\langle l^N \alpha LS \left| \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right| l^N \alpha LS \right\rangle \\
 &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} A^k \left\langle l^N \alpha LS \left| \sum_{i < j} Y_i^{(k)} \cdot Y_j^{(k)} \right| l^N \alpha LS \right\rangle \quad (27)
 \end{aligned}$$

式中 α 表示径向部分的量子数。

(a) 对于 n 个同科电子的情况:

$$\begin{aligned}
 &\left\langle l^N \alpha LS \left| \sum_{i < j} Y_i^{(k)} Y_j^{(k)} \right| l^N \alpha LS \right\rangle \\
 &= \left| \left\langle l \parallel Y^{(k)} \parallel l \right\rangle \right|^2 \left\langle l^N \alpha LS \left| \sum_{i < j} f_i^{(k)} f_j^{(k)} \right| l^N \alpha LS \right\rangle, \quad (28)
 \end{aligned}$$

在(28)式中 $f^{(k)}$ 为单位张量。如果令 $F^{(k)} = \sum_i f_i^{(k)}$, 则

$$\sum_{i < j} f_i^{(k)} f_j^{(k)} = \frac{1}{2} \left[F^{(k)} F^{(k)} - \sum_i f_i^{(k)} f_j^{(k)} \right] \quad (29)$$

将(28)与(29)式代入(27)式得

$$\begin{aligned}
& \left\langle l^a a L S \left| \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right| l^a a L S \right\rangle \\
&= 4\pi \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ A^k \frac{1}{2k+1} \left| \left\langle l \left\| Y^{(k)} \right\| l \right\rangle \right|^2 \left[\left\langle l^a a L S \left| \frac{1}{2} F^{(k)} F^{(k)} \right| l^a a L S \right\rangle \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \left\langle l^a a L S \left| \frac{1}{2} \sum_i f_i^{(k)} f_i^{(k)} \right| l^a a L S \right\rangle \right] \right\} \quad (30)
\end{aligned}$$

在(30)式中,

$$\begin{aligned}
& \left\langle l^a a L S \left| F^{(k)} F^{(k)} \right| l^a a L S \right\rangle \\
&= \frac{1}{2L+1} \sum_{L'} (-)^{L-L'} \left| \left\langle l^a a L S \left\| F^{(k)} \right\| l^{a'} L' S' \right\rangle \right|^2 \quad (31)
\end{aligned}$$

在(31)中,

$$\begin{aligned}
& \left\langle l^a a L S \left\| F^{(k)} \right\| l^{a'} L' S' \right\rangle \\
&= n \sum_{\alpha_1 L_1 S_1} \left\langle l^a a L S \left\| l^{n-1} \alpha_1 L_1 S_1 \right\rangle \left\langle l^{a'} L' S' \right\| l^{n-1} \alpha_1 L_1 S_1 \right\rangle \\
&\quad \cdot (-)^{L_1+L+K+l} \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} \left\{ \begin{matrix} L & K & L' \\ l & L_1 & l \end{matrix} \right\} \quad (32)
\end{aligned}$$

在(32)式中, $\left\langle l^a a L S \left\| l^{n-1} \alpha_1 L_1 S_1 \right\rangle \right\rangle$ 称为母分系数。在(30)式中

$$\left\langle l^a a L S \left| \sum_i f_i^{(k)} f_i^{(k)} \right| l^a a L S \right\rangle = -\frac{n}{2l+1} \quad (33)$$

$$\left\langle l \left\| Y^{(k)} \right\| l \right\rangle = (-)^l (2l+1) \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} \left(\begin{matrix} l & K & l \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right) \quad (34)$$

将(31), (33), 及(34)式代入(30)式得

$$\begin{aligned}
& \left\langle l^a a L S \left| \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right| l^a a L S \right\rangle \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2}{1} (2l+1)^2 \left(\begin{matrix} l & K & l \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right)^2 \left[\frac{1}{2L+1} \sum_{a' L'} (-)^{L-L'} \right. \\
&\quad \left. \cdot \left| \left\langle l^a a L S \left\| F^{(k)} \right\| l^{a'} L' S' \right\rangle \right|^2 - \frac{n}{2l+1} \right] A^k \quad (35)
\end{aligned}$$

令

$$\begin{aligned}
a'_k &= \frac{1}{2} (2l+1)^2 \left(\begin{matrix} l & K & l \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right)^2 \left[\frac{1}{2L+1} \sum_{a' L'} (-1)^{L-L'} \right. \\
&\quad \left. \cdot \left| \left\langle l^a a L S \left\| F^{(k)} \right\| l^{a'} L' S' \right\rangle \right|^2 - \frac{n}{2l+1} \right] \quad (36)
\end{aligned}$$

于是(35)式可表为

$$\left\langle l^a a L S \left| \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right| l^a a L S \right\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} a'_k A^k \quad (37)$$

(b)、对于闭合支壳层的情况^[8]:

此时 $L=L'=0, S=S'=0, L_1=l, S_1=\frac{1}{2}$, 如果要 (32) 式中的 $6j$ 系数不为零, 必须满足三角条件, 即 $K=0$, 因为

$$\sum_{\alpha_1 L_1 S_1} |\langle l^n \alpha LS \parallel [l^{n-1} \alpha_1 L_1 S_1] \rangle|^2 = 1 \quad (38)$$

$$\begin{Bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ l & l & l \end{Bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \quad (39)$$

$$\begin{pmatrix} l & 0 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \quad (40)$$

于是由 (32) 式得

$$\langle l^n \alpha 00 \parallel F^{(0)} \parallel l^n \alpha 00 \rangle = \frac{n}{\sqrt{2l+1}} \quad (41)$$

将 (40)、(41) 代入 (36) 式得

$$a_0' = \frac{n}{2}(n-1) = \frac{2(2l+1)}{2} [2(2l+1) - 1] = (2l+1)(4l+1) \quad (42)$$

因此, 闭合支壳层内电子之间的静电相互作用能量 E_3 由 (37)、(42) 式可得

$$E_3 = a_0' A^0 = (2l+1)(4l+1) A^0 \quad (43)$$

能量 E_3 也是与电子的 m_l, m_s 值无关。

根据以上讨论, 由于 E_1, E_2, E_3 都与电子的 m_l, m_s 无关, 因此在讨论电子组态能量的分裂时, 只要考虑未满足支壳层内电子之间的静电相互作用能量就可以了。即利用 (36)、(37) 式计算未满足支壳层电子的相互作用就行了。计算时就会发现, 当 S 与 L 取最大值时, 能量最小, 即原子的能量最低。或者说原子处于基态。这就证明了洪特定则的第一、第二点内容。

3. 考虑电子自旋轨道相互作用的情况^[9],

$$\begin{aligned} & \langle l^n \alpha LSJM_J | \sum_i \xi(r_i) \hat{l}_i \hat{s}_i | l^n \alpha LSJM_J \rangle \\ &= (-)^{L+S+J} \begin{Bmatrix} L & S & J \\ S & L & 1 \end{Bmatrix} \langle L \parallel \hat{l} \parallel L \rangle \langle S \parallel \hat{s} \parallel S \rangle \end{aligned} \quad (44)$$

因为

$$\begin{Bmatrix} L & S & J \\ S & L & 1 \end{Bmatrix} = (-)^{L+S+J} \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{\sqrt{L(2L+1)(2L+2)S(2S+1)(2S+2)}} \quad (45)$$

因此将 (45) 式代入 (44) 式得

$$\begin{aligned} & \langle l^n \alpha LSJM_J | \sum_i \xi(r_i) \hat{l}_i \hat{s}_i | l^n \alpha LSJM_J \rangle \\ &= \frac{1}{2} A(\alpha LS) [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \end{aligned} \quad (46)$$

式中 $A(\alpha LS)$ 是一个与 α, L, S 等有关的量, 可正可负。当 $A > 0$ 时, 能级最低的为 $J = |L - S|$, 当 $A < 0$ 时, 能级最低者为 $J = L + S$ 。

对于闭合支壳层, 因为 $L=S=J=0$, 所以由 (44)、(45) 式可知, 闭合支壳层对于电子

自旋轨道相互作用没有贡献。所以我们只要考虑未满支壳层中电子的自旋轨道相互作用, 来确定 A 的正负。

例如一个原子中只有一个未闭合支壳层, 对这种原子的基态而言, 容易确定 A 的正负号。如这个未闭合的支壳层中所填充的电子数未超过半满, 根据基态的 S 应是最大的, 设其中所填充的 n 个电子的自旋相互平行, 使得总自旋具有最大的值, 即 $S = n/2$, 及 $\hat{s}_i = \hat{s}/n$ 。

由 (46) 式可知, 自旋轨道相互作用算符为

$$\hat{V}_{sL} = \sum_i \xi(r_i) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i, \quad (47)$$

式中 \hat{s}_i 为电子的自旋算符, \hat{l}_i 为电子的轨道角动量算符, \sum_i 是对原子中所有电子求和,

$\xi(r_i)$ 可以通过自洽场中的电子势能 $U(r)$ 表为如下形式:

$$\xi(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2r_i} \cdot \frac{dU(r_i)}{dr_i} \quad (48)$$

由于 $|U(r)|$ 随 r 的增大而减小, 所有的 $\xi(r) > 0$, 将 $S = n/2$ 及 $\hat{s}_i = \hat{s}/n$ 代入 (47) 式并将 $\xi(r_i)$ (对同一个支壳层内的所有电子来说, $\xi(r_i)$ 是相同的) 移到求和号之外, 即

$$\hat{V}_{sL} = \frac{\xi(r)}{2S} \hat{L} \cdot \hat{S} \quad (49)$$

由 (46) 式可见, 自旋轨道相互作用算符为

$$\hat{V}_{sL} = A \hat{L} \cdot \hat{S} \quad (50)$$

式中 \hat{L} 与 \hat{S} 分别表示原子的总轨道角动量算符及总自旋算符。由 (49), (50) 式可得

$$A = \left(\frac{\xi(r)}{2S} \right) > 0 \quad (51)$$

如果该支壳层填充的电子数超过半满, 则在 (47) 中予先加进一个对空位 (未闭合支壳层中的空穴) 求和之项, 随即把它减去。由于闭合支壳层的 $V_{sL} = 0$, 结果使 \hat{V}_{sL} 算符具有只对空穴求和的形式

$$\hat{V}_{sL} = - \sum_i \xi(r_i) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i \quad (52)$$

原子的总自旋和总轨道角动量分别变为 $\hat{S} = - \sum_i \hat{s}_i$ 和 $\hat{L} = - \sum_i \hat{l}_i$, 再用上述方法, 即得

$$A = \left(- \frac{\xi(r)}{2S} \right) < 0 \quad (53)$$

根据上述分析, 对于只有一个未闭合支壳层的原子来讲, 可得出一个简单规则: 当这个未闭合支壳层中所填充的电子数未达到半满时, 则 $J = |L - S|$; 达到或超过半满时, 则 $J = L + S$ 。这就是洪特定则的第三点内容 (证完)。

四、结 束 语

在前言里业已指出: 把 $L-S$ 耦合同洪特定则结合起来去推导原子基态光谱项是一种最佳方案。其根据是我们采用这个方案, 已经对周期表中所有 107 种元素的基态光谱项进行过严密的推导^[10], 令人满意的是所得出的结论几乎全部同光谱实验结果相符合。这就是洪特定

则的成功之处,它具有对比其它各种理论和方案^[11-14]的显著优点是:方法简单结论可靠,并且适用范围十分广泛。顺便指出,洪特定则对于磁学的研究也具有特别重要的作用^[15]。

参 考 文 献

- [1] E.U.Condon and G.H.Shortley, The theory of Atomic spectra, Chapter, VII, (1979).
- [2] Michael A.Morrison, Thomas L.Estle and Neal F.Lane, Quantum States of Atoms, Molecules and Solids, (1976), 210—223.
- [3] Robert D.Cowan, The theory of Atomic Structure and Spectra, Chapter, 4, and 7. (1981)
- [4] S.Gasiorowicz, Quantum Physics(1974), 299—311.
- [5] A.P.French and Edwin F.Taylor, An Introduction to Quantum Physics(1979), 587—595.
- [6] F.Hund, Linienspektren und Periodisches System der Elemente(Julius springer Berlin, (1927), 124.
- [7] L.Brewer, J.Opt. Soc, Am, 61, (1971), 1101, 1666.
- [8] 朗道, 量子力学(上册)、(1980), 304.
- [9] M.Weissbluth, Atoms and Molecules, Chapter 12 and 21, (1978).
- [10] 莫树春、曾锦川, “评 R—S—H 理论”, 广西师范大学学报(自然科学版), 1985 年第 2 期.
- [11] Michael A. Morrison, etc. Quantum States of Atoms, Molecules and Solids Chapter, 10. (1976).
- [12] Charlotte E.Moore, Atomic Energy Levels Vol 1 XL XLI (1971)
- [13] 周世勋, 量子力学, 上海科技出版社, (1961), 349—360.
- [14] T.A.Littlefield and N.Thorley, Atomic and Nuclear Physics, Chapter, 12, (1980).
- [15] B. 凯格纳克等, 近代原子物理学(下册), (1982), 67.

The Proof of Hund Rule

Zeng Jinchuan MoK Shuchun

Abstract

This article is assigned to Prove Strictly the experienced Hund rule according to the Principle of Quantum Mechanics and the applying of matrix theory.