

2.2 量子数的物理意义

1 主量子数 n

能量本征值：
$$E_n = \frac{-\mu e^4 Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV}), \quad n = 1, 2, \dots$$

能量指动能和势能之和，为负值，指电子被原子核吸引，不能远离原子核，当能量为零时，表明电子可以脱离原子核的控制，发生电离。

作为类比，考虑人造卫星：轨道是椭圆时，机械能为负，卫星不会脱离地球，远地点越远离地球，机械能越大；当卫星轨道是抛物线或双曲线时，机械能等于或大于零，卫星脱离地球控制。

了解一下！

维里定理

名称来自于经典力学。设体系由 N 个粒子组成，系统的维里定义如下：
$$\text{Virial} = \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i$$

经典力学中的维里定理：

$$\begin{aligned} \langle T \rangle &= -\frac{1}{2} \langle \text{Virial} \rangle = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle \xrightarrow{\mathbf{F}_i = -\nabla_i V} \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \nabla_i V \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \left(x_i \frac{\partial V}{\partial x_i} + y_i \frac{\partial V}{\partial y_i} + z_i \frac{\partial V}{\partial z_i} \right) \right\rangle \end{aligned}$$

其中平均指长时间平均，即：
$$\langle A \rangle = \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{1}{s} \int_0^s A(t) dt$$

例：一维谐振子， $V = kx^2 / 2 \rightarrow x \frac{\partial V}{\partial x} = kx^2 = 2V$

$$\langle T \rangle = -\langle \text{Virial} \rangle / 2 = \langle V \rangle$$

了解一下！

量子力学中的维里定理：在能量本征态下，

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \left(x_i \frac{\partial V}{\partial x_i} + y_i \frac{\partial V}{\partial y_i} + z_i \frac{\partial V}{\partial z_i} \right) \right\rangle$$

其中的平均指量子平均： $\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau$

例：对于氢原子 $V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$

$$x \frac{\partial V}{\partial x} + y \frac{\partial V}{\partial y} + z \frac{\partial V}{\partial z} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -V$$

由维里定理得： $\langle T \rangle = -\langle V \rangle / 2$

而总能量为： $E = \langle T \rangle + \langle V \rangle$

则： $\langle T \rangle = -E$ ； $\langle V \rangle = 2E$

2 角量子数 l

角量子数来自于求解单电子原子薛定谔方程中，薛定谔方程在分离变数时自动得到角动量平方的本征方程：

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \frac{Ze^2 \psi}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hat{M}^2 \psi}{2\mu r^2} = E\psi$$

$$\xrightarrow{\text{分离变量去掉 } r} \hat{M}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \phi)$$

角动量平方本征值为： $l(l+1)\hbar^2$ ， l 只能是非负整数，在单电子原子中 $l=0, 1, 2, \dots, n-1$ ，这个结果说明：微观世界中，角动量的大小不是随意的，只能取某些特定值。

l 代表原子轨道的亚层, $l=0, 1, 2, 3$ 等分别代表s, p, d, f等轨道。

对于多电子原子的薛定谔方程来说, 假定原子核静止在坐标原点, 每个电子的动能算符总可以分解为径向部分和角动量部分之和:

$$\hat{T} = \frac{-\hbar^2}{2m_e r^2} \nabla^2 \xrightarrow{\text{球坐标}} \frac{-\hbar^2}{2m_e r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{M}^2}{2m_e r^2}$$

在中心力场近似下, 多电子原子薛定谔方程的径向部分和角度部分可以分离, 单电子原子角动量的结果可以用于多电子原子, s, p, d, f等轨道的概念仍然适用。(2.4节)

单电子原子的能量算符和角动量平方算符是对易的：

$$[\hat{M}^2, \hat{H}_{\text{类氢离子}}] = \left[\hat{M}^2, \frac{-\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hat{M}^2}{2\mu r^2} \right]$$

\hat{M}^2 与 r 无关，与 \hat{H} 中含 r 部分对易， \hat{M}^2 与自身对易 $\rightarrow 0$

两者对易，说明它们可以同时准确测定：单电子原子薛定谔方程解 ψ_{nlm} 既是能量本征态也是 M^2 的本征态。

$$\hat{M}^2 \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \hat{M}^2 [(-1)^{(m+|m|)/2} R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi)]$$

$$\xrightarrow{R \text{ 与角度无关，可以提到算符外面}} (-1)^{(m+|m|)/2} R_{nl} \hat{M}^2 (\Theta_{lm} \Phi_m)$$

$$= (-1)^{(m+|m|)/2} R_{nl} l(l+1) \hbar^2 \Theta_{lm} \Phi_m = l(l+1) \hbar^2 \psi_{nlm}$$

同理， ψ_{nlm} 也是 M_z 的本征态。

为什么我们要用角动量的平方，而不直接用角动量？

答：角动量本身是个矢量，要确定一个矢量，必须将其三个分量同时确定下来，但是，我们可以计算一下 M_x 和 M_y 的对易子，将对易子作用于任意波函数上：

$$\begin{aligned} [\hat{M}_x, \hat{M}_y]\psi &= \left[\frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \right] \psi \\ &= -\hbar^2 \left[y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}, z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right] \psi \\ &= -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \psi + \hbar^2 \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi \end{aligned}$$

接上页

$$\begin{aligned} &= -\hbar^2 \left(yz \frac{\partial^2 \psi}{\partial z \partial x} + y \frac{\partial \psi}{\partial x} - yx \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial x} + zx \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial z} \right) \\ &\quad + \hbar^2 \left(zy \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial z} - z^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} - xy \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + xz \frac{\partial^2 \psi}{\partial z \partial y} + x \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) \\ &= -\hbar^2 \left(y \frac{\partial \psi}{\partial x} - x \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) = i\hbar \left[-i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] \psi = i\hbar \hat{M}_z \psi \neq 0 \end{aligned}$$

$$\therefore [\hat{M}_x, \hat{M}_y] = i\hbar \hat{M}_z$$

$$\text{同理 } [\hat{M}_y, \hat{M}_z] = i\hbar \hat{M}_x \quad [\hat{M}_z, \hat{M}_x] = i\hbar \hat{M}_y$$

任意两个角动量分量都不对易，所以至多只能确定一个分量大小，在微观世界中，“确定一个角动量矢量”没有意义。

海森堡测不准关系 $\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \langle i[\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|$

$$[\hat{M}_x, \hat{M}_y] = i\hbar \hat{M}_z$$

$$\Delta M_x \cdot \Delta M_y \geq \frac{1}{2} \left| \langle i[\hat{M}_x, \hat{M}_y] \rangle \right| = \frac{\hbar}{2} \left| \langle \hat{M}_z \rangle \right|$$

当电子处于s轨道时， $M_z \equiv 0$ ，则 $\langle \hat{M}_z \rangle = 0$ ，将其代入测不准关系得 $\Delta M_x \cdot \Delta M_y \geq 0$ ，由于s轨道的 $M^2 = 0$ ，而 $M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$ ，则必然有 $M_x = M_y = M_z = 0$ ，所以s轨道的角动量三个分量能同时准确测定，它们都等于零。

3 磁量子数 m

磁量子数是在解类氢离子薛定谔方程时，分离变量后求解 Φ 方程得到的， Φ 方程等价于：

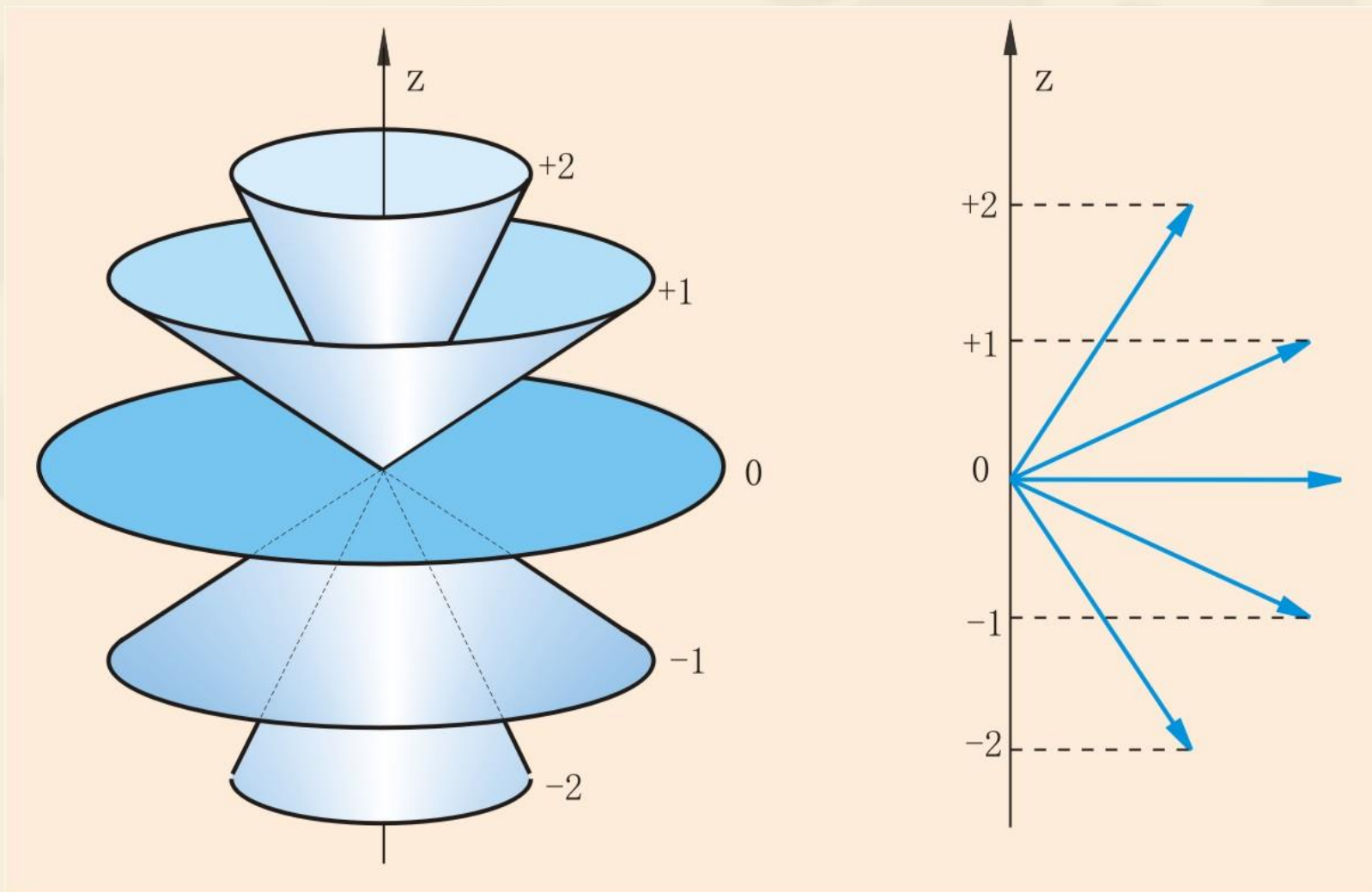
$$\hat{M}_z^2 \Phi = m^2 \hbar^2 \Phi$$

前一小节我们取的解实质上是 M_z 本征方程的解：

$$\hat{M}_z \Phi = m \hbar \Phi \xrightarrow{\text{边界条件和归一化}} \Phi_m(\phi) = \frac{\exp(im\phi)}{\sqrt{2\pi}}; \quad m = 0, \pm 1, \dots$$

说明磁量子数代表了角动量在 z 轴方向的分量。

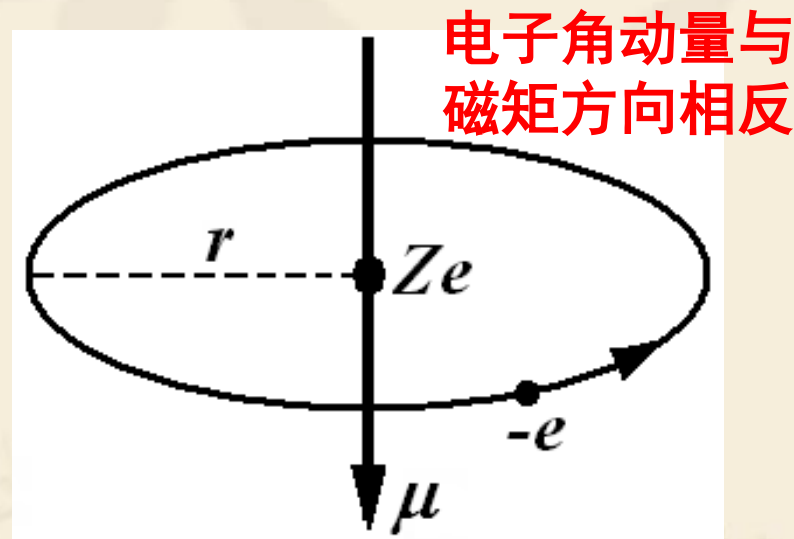
为了计算方便，建立坐标系时，一般总是把 z 轴建立在磁场方向上，磁量子数决定了角动量在磁场方向的分量。



$l=2$ 时，角动量 \mathbf{M} 在空间可能的取向

环形运动电荷产生磁矩，电子的轨道运动会产生磁矩，磁矩类似于一个磁铁，与磁场发生相互作用。磁矩是一个矢量，轨道磁矩的大小与角动量关系如下：

$$\begin{aligned} |\boldsymbol{\mu}| &= \text{电流} \times \text{面积} = \frac{ev}{2\pi r} \times \pi r^2 \\ &= \frac{evr}{2} = \frac{em_e vr}{2m_e} = \frac{e}{2m_e} |\mathbf{M}| \\ &= \frac{e\hbar}{2m_e} \sqrt{l(l+1)} = \sqrt{l(l+1)} \beta_e \end{aligned}$$



其中 m_e 是电子质量， β_e 称为Bohr磁子，经常用作电子磁矩的单位，有时也用 μ_B 来记Bohr磁子。

$$\beta_e = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

磁矩与角动量关系: $\mu = \frac{-e}{2m_e} \mathbf{M}$ 角动量三个分量只能确定一个分量, 磁矩亦然

磁矩在z轴方向分量: $\mu_z = \frac{-e}{2m_e} M_z = \frac{-e}{2m_e} m\hbar = -m\beta_e$
磁量子数
电子质量

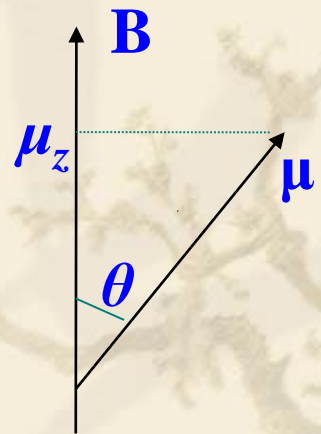
★ 磁矩与磁场作用能:

当原子处于外加磁场 \mathbf{B} 中时, 轨道磁矩 μ 与 \mathbf{B} 产生相互作用, 产生附加的相互作用能

$$\Delta E = -\mu \cdot \mathbf{B}$$

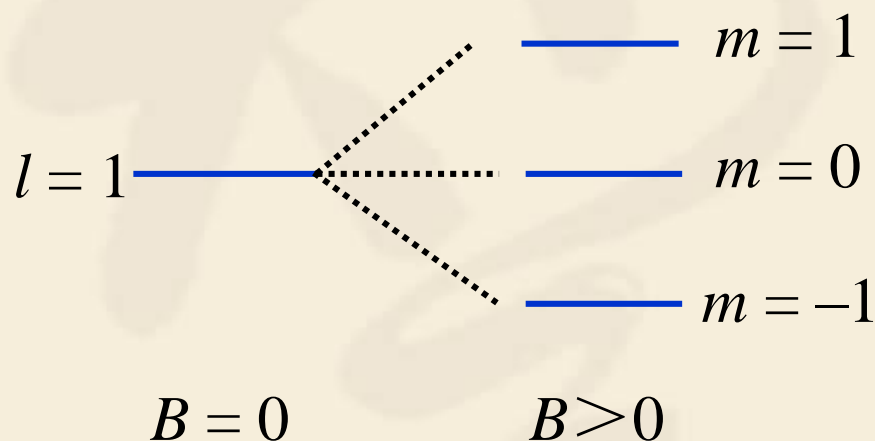
将z轴取为 \mathbf{B} 的方向, 磁矩 μ 与 \mathbf{B} 的夹角为 θ

$$\Delta E = -\mu B \cos \theta = -\mu_z B = m\beta_e B$$



$$\Delta E = m\beta_e B$$

在没有外加磁场时，氢原子 n, l 相同 m 不同的各状态的能量本来是简并的，当施加外加磁场时， m 不同的状态能量就变得不同了。原子的能级在磁场中将进一步发生分裂，这种现象称为塞曼(Zeeman)效应。



原子能级磁场中能级分裂图

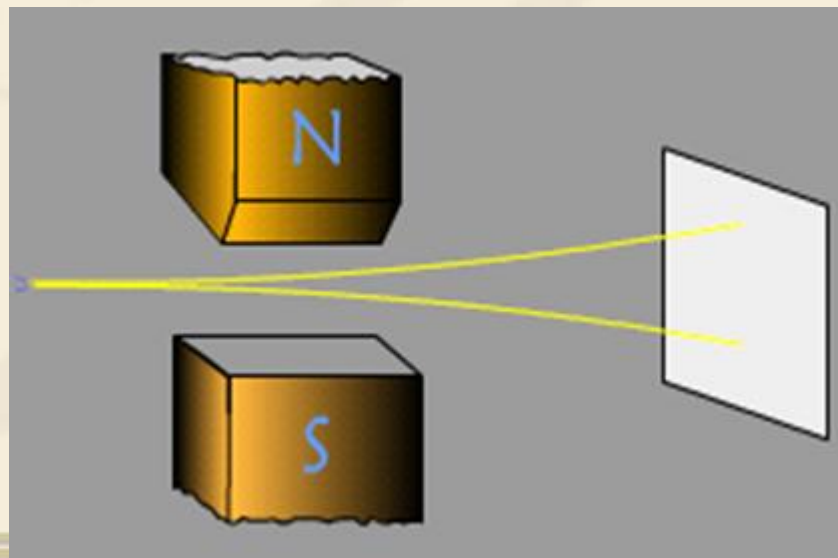
1896年Zeeman在量子理论出现之前，研究了原子谱线在磁场下的分裂的现象，后来证明了它源于运动电子的磁矩与磁场的相互作用。

4 自旋量子数 s 和自旋磁量子数 m_s

电子自旋的实验基础

将处于基态（电子在1s轨道）的氢原子束通过不均匀磁场，氢原子束被分裂为两束，说明氢原子与磁场发生了相互作用，但是，由于基态氢原子的1s轨道角动量为零，电子云球对称，基态轨道与磁场的作用对所有氢原子都是相同的，说明分裂不是由轨道运动与磁场作用引起的。

存在两种不同状态的电子，这种状态被称为电子的自旋。



电子自旋的假设：电子除了以 ψ_{nlm} 表征的绕核轨道运动以外，还以正反两种自旋状态存在。

称为“**自旋**”，只是用经典概念来类比，实际上电子并没有象地球自旋那样运动。

环形运动的电荷产生磁距，磁距与磁场有相互作用，而电子除了“轨道”运动产生的磁距外，还剩余部分磁距，就把产生这剩余磁距的原因归为电子“**自旋**”。

电子的轨道运动有经典对应($\mathbf{M}=\mathbf{r}\times\mathbf{p}$)，所以轨道运动波函数以坐标为自变量，而电子自旋是电子的内禀属性，与空间无关，所以自旋波函数不以坐标为自变量。

自旋有角动量，它具有角动量的所有性质。

自旋角动量： $M_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar$

s ：自旋量子数

自旋角动量在外磁场方向的分量： $M_{sz} = m_s \hbar$

m_s ：自旋磁量子数 $m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s$

对电子， s 只能等于1/2， m_s 只能取+1/2与-1/2

与轨道运动类似，电子自旋产生的磁矩可以由自旋角动量计算得到：

$$|\boldsymbol{\mu}_s| = g_e \frac{e}{2m_e} |\mathbf{M}_s| = g_e \frac{e\hbar}{2m_e} \sqrt{s(s+1)} = g_e \sqrt{s(s+1)} \beta_e$$

轨道磁矩的大小与角动量关系如下：

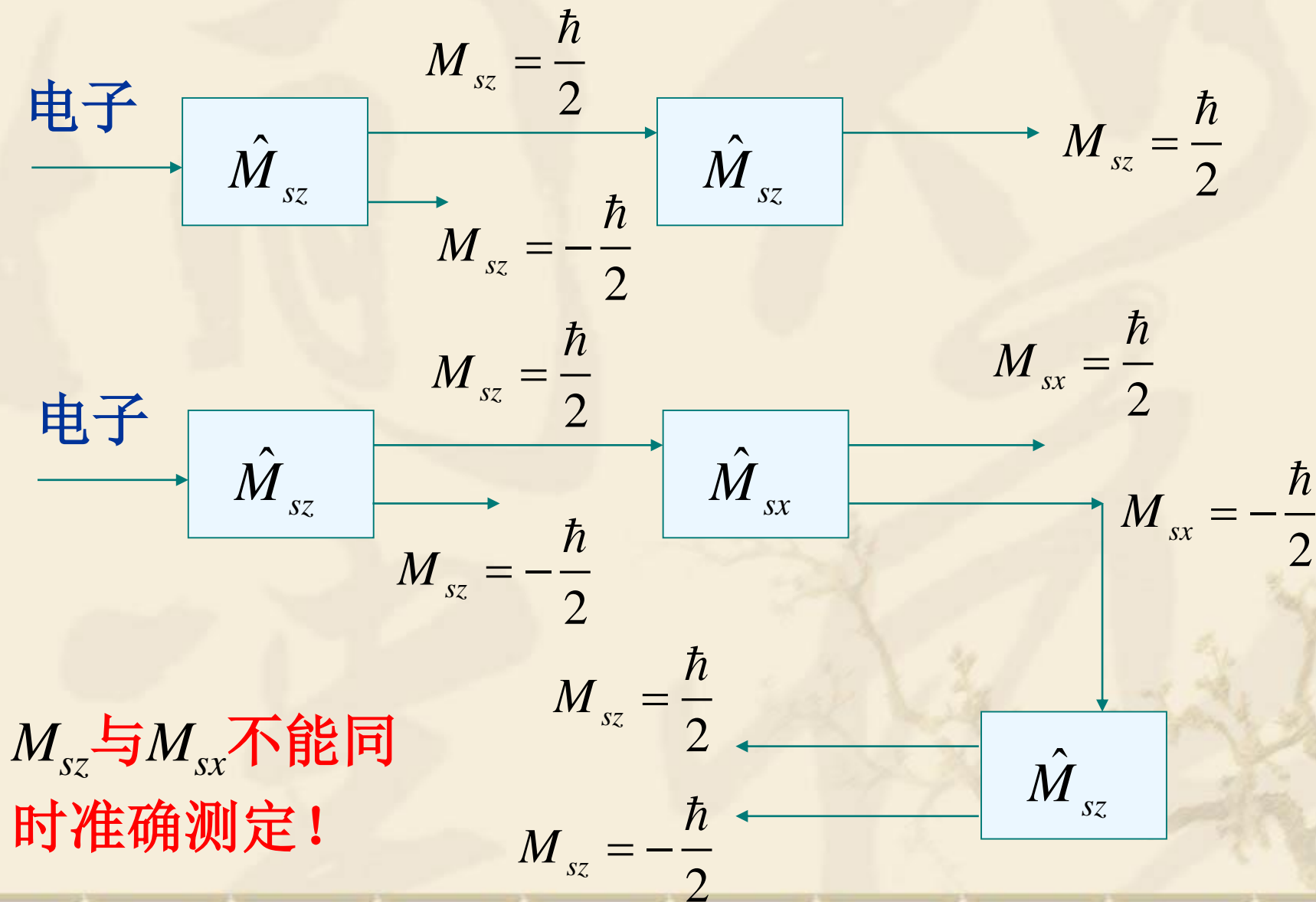
$$|\boldsymbol{\mu}| = \frac{e}{2m_e} |\mathbf{M}| = \frac{e\hbar}{2m_e} \sqrt{l(l+1)} = \sqrt{l(l+1)} \beta_e$$

轨道磁矩与自旋磁矩差一个**Lande**因子 g_e ，是一种相对论效应， $g_e=2.0023194$ 。**Dirac**的相对论量子力学预言 $g_e=2$ ，量子场论的预言结果则与实验完全吻合，是有史以来理论与实验吻合最好的情形之一。

电子自旋的另一实验室观察——反常塞曼效应：

例：钠原子的黄色谱线由价电子从3p轨道向3s轨道跃迁得到，将其放入弱磁场时，某些谱线在磁场中会分裂为偶数条，这称为反常塞曼效应。反常指谱线分裂情况非常复杂，它由自旋磁矩和轨道磁矩共同与磁场作用引起，而正常塞曼效应主要是磁场与轨道磁矩发生作用，自旋磁矩的作用很弱，分裂情况比较简单。无论正常、反常，都源于运动电子产生的磁矩与磁场发生作用，从而引起能级分裂，因此统称为塞曼效应。

测量电子自旋角动量在 z 轴和 x 轴方向的分量



5 总量子数 j 和总磁量子数 m_j

电子的轨道角动量和自旋角动量的矢量和仍然是角动量，其平方以及磁场分量分别为：

$$M_j^2 = j(j+1)\hbar^2; \quad j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$$

$$M_{jz} = m_j \hbar; \quad m_j = -j, -j + 1, \dots, j - 1, j$$

了解一下！

角动量的一般性定义

任何矢量算符 \mathbf{M} ，只要它的分量都是可观察量，并且满足如下对易关系，这个算符就称为角动量算符。

$$[\hat{M}_x, \hat{M}_y] = i\hbar \hat{M}_z \quad [\hat{M}_y, \hat{M}_z] = i\hbar \hat{M}_x \quad [\hat{M}_z, \hat{M}_x] = i\hbar \hat{M}_y$$

仅仅由这些对易关系，就可推导得到 M^2 和 M_z 的本征值为：

$$M^2 = j(j+1)\hbar^2, \quad j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$$

$$M_z = m\hbar, \quad m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$$

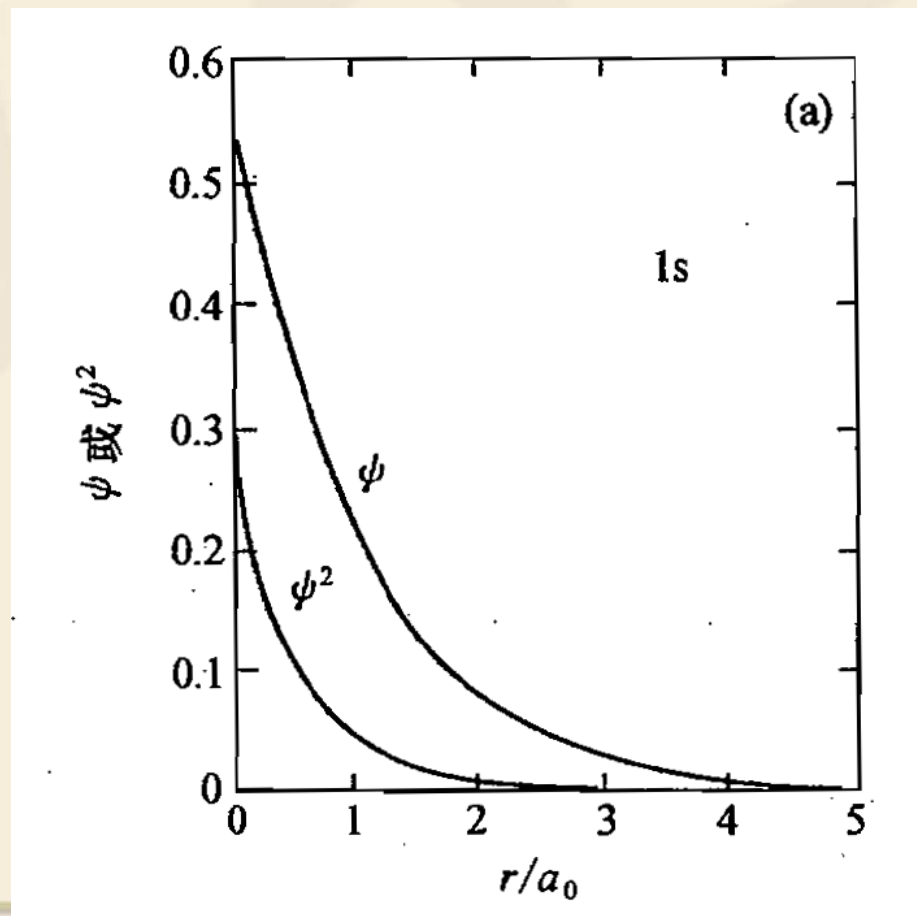
轨道角动量的角量子数只能是非负整数。

参阅：Levine, Quantum Chemistry, Chapter 5，尤其是5.4小节，只要仔细点就能看懂。

2.3 波函数和电子云图形

2.3.1 ψ - r 图和 ψ^2 - r 图

这两种图一般只用来表示s轨道，因为s轨道与角度无关。



2.3.2 径向分布图

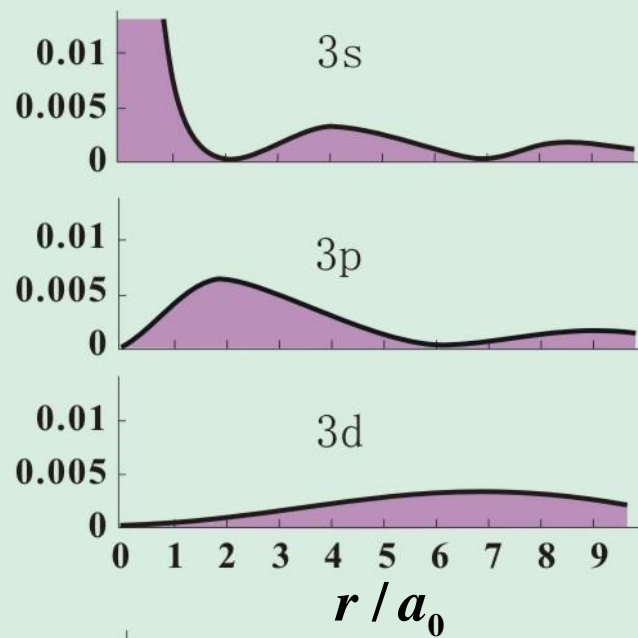
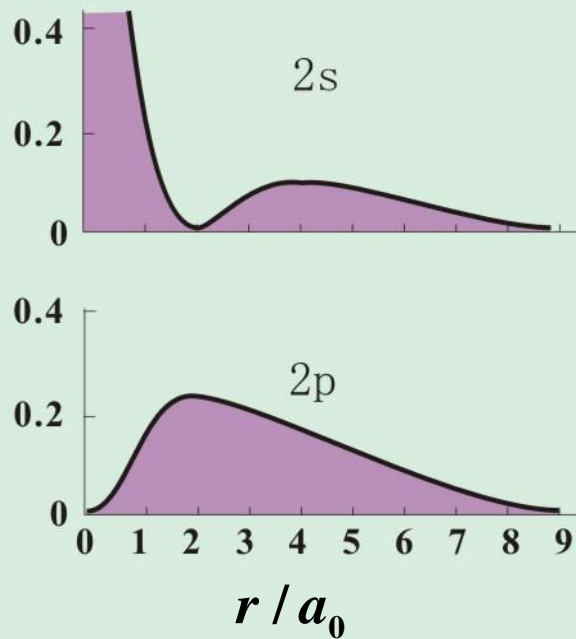
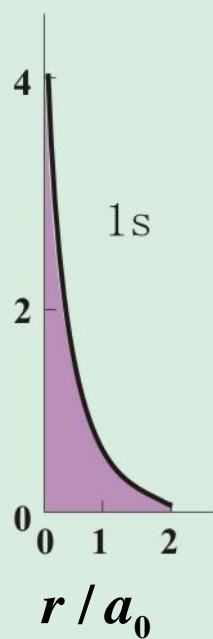
径向分布函数：概率密度沿径向的分布，也就是概率密度在一个球面上的积分。

$$D(r) = \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \cdot r^2 \sin \theta \cdot |\psi(r, \theta, \phi)|^2$$

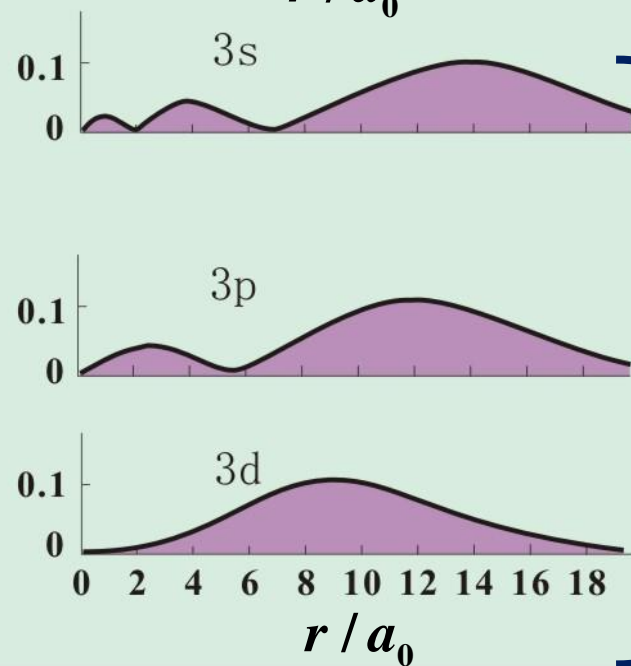
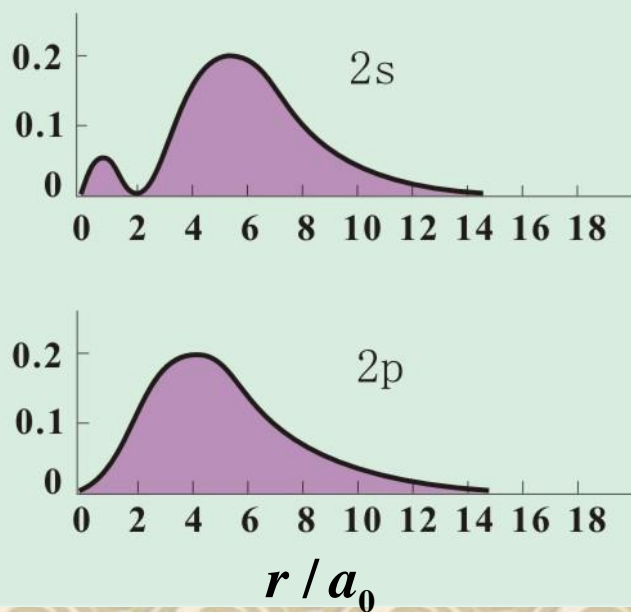
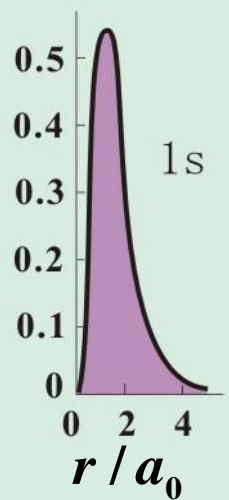
如果波函数是分离变量形式的 $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$ ，并且径向部分 $R(r)$ 和角度部分 $Y(\theta, \phi)$ 分别都是归一化的，那么，径向分布函数也可写为：

$$\begin{aligned} D(r) &= \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \cdot r^2 \sin \theta \cdot R^2(r) |Y(\theta, \phi)|^2 \\ &= r^2 R^2(r) \underbrace{\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \cdot \sin \theta \cdot |Y(\theta, \phi)|^2}_{=1} = r^2 R^2(r) \end{aligned}$$

=1，因 $Y(\theta, \phi)$ 已归一化



$R(r)$



$D(r)$

$D(r)dr$ 表示在半径 r 到 $r+dr$ 的球壳中发现电子几率

例：已知氢原子处于1s态，分别计算在半径为 a_0 的球中以及在半径 a_0 到 $2a_0$ 的球壳中发现电子的几率。

解：
$$D(r) = \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \cdot r^2 \sin \theta \psi_{1s}^2 = 4a_0^{-3} r^2 \exp(-2r / a_0)$$

$$\begin{aligned} P(r < a_0) &= \int_0^{a_0} dr D(r) = 4a_0^{-3} \int_0^{a_0} dr \cdot r^2 \exp(-2r / a_0) \\ &= \frac{1}{2} \int_0^2 du \cdot u^2 \exp(-u) = 0.3233 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P(a_0 < r < 2a_0) &= \int_{a_0}^{2a_0} dr D(r) = 4a_0^{-3} \int_{a_0}^{2a_0} dr \cdot r^2 \exp(-2r / a_0) \\ &= \frac{1}{2} \int_2^4 du \cdot u^2 \exp(-u) = 0.4386 \end{aligned}$$

也可直接计算：
$$P(a < r < b) = \int_a^b dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \cdot r^2 \sin \theta \psi_{1s}^2$$

节面：波函数等于零的曲面。在一维空间中称为节点，在两维空间中称为节线。

径向节面：波函数的径向分布函数等于零的曲面。
径向节面是球面。

角向节面：波函数的角度部分等于零的曲面。
角向节面是锥面或平面。

节面的个数可以与能级高低联系起来，一般基态没有节面，第一激发态一个节面，第二激发态二个节面，依此类推。

对于具有确定 n, l, m 的类氢离子波函数，节面总数为 $n-1$ 个，其中径向节面 $n-l-1$ 个，角向节面 l 个。

例：氢原子的2s轨道和2p_z轨道，前者有一个径向节面无角向节面，后者有一个角向节面无径向节面，它们都是第一激发态，因此都只有一个节面。

$$\psi_{2s} = (1/4\sqrt{2\pi})(Z/a_0)^{3/2}(2-\rho)e^{-\rho/2} = 0 \rightarrow \rho = 2$$

$$\psi_{2p_z} = (1/4\sqrt{2\pi})(Z/a_0)^{3/2}\rho e^{-\rho/2}\cos\theta = 0 \rightarrow \theta = \pi/2$$

例：已知氢原子的 $3p_z$ 轨道波函数为

$$\psi(r, \theta, \phi) = C(4\rho - \rho^2) \exp(-\rho/2) \cos \theta$$

其中 C 为归一化常数， $\rho=2r/3a_0$ ， a_0 为波尔半径。问：此波函数的节面有几个，形状如何？

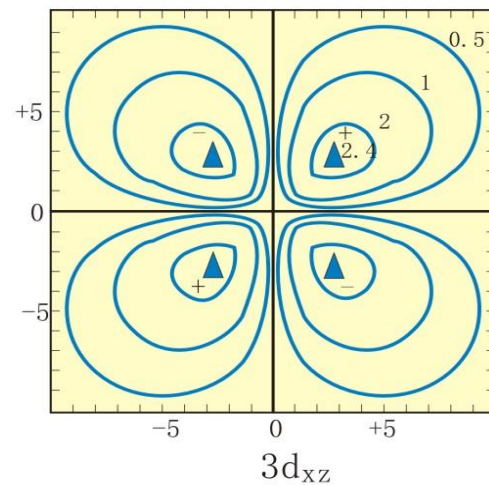
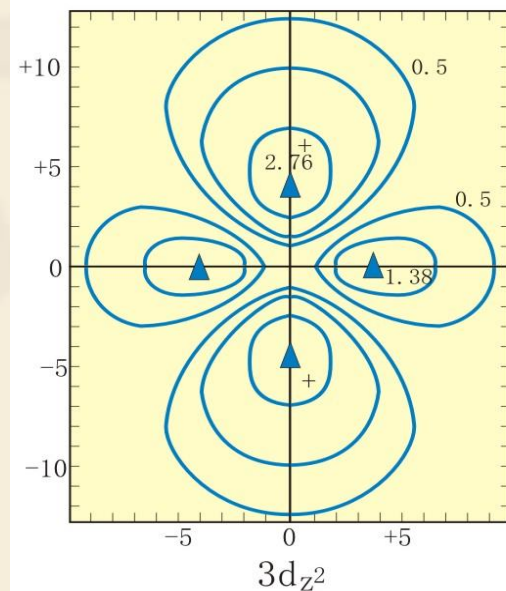
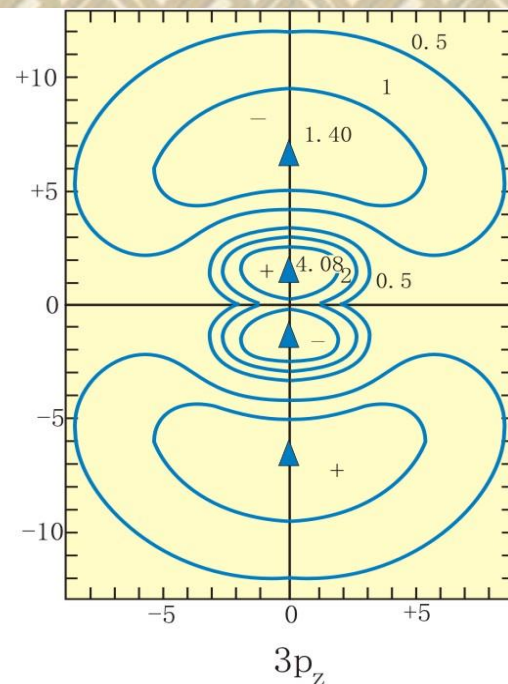
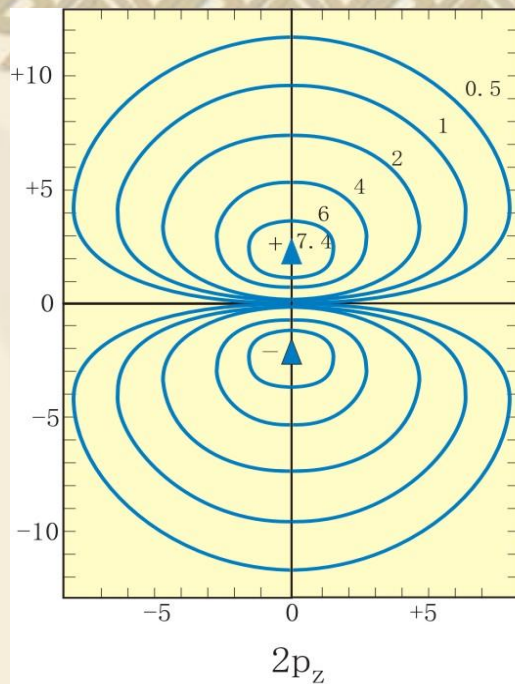
解： $\psi(r, \theta, \phi) = 0 \rightarrow 1, \rho = 0; 2, \rho = 4; 3, \theta = \pi/2$

1, $\rho = 0 \rightarrow r = 0$, 原点，舍去

2, $\rho = 4 \rightarrow r = 6a_0$, 球面, 这是径向节面

3, $\theta = \pi/2 \rightarrow$ 过原点的 $x-y$ 平面, 这是角向节面

2.3.3 原子轨道等值线图



氢原子轨道的zx等值线图

1 电子云分布图

2 ψ 网格线图

3 原子轨道界面图

以电子出现概率90%左右的界面作为轮廓，它可定性反映波函数在三维空间的大小、分布等情况。

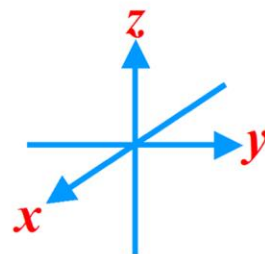
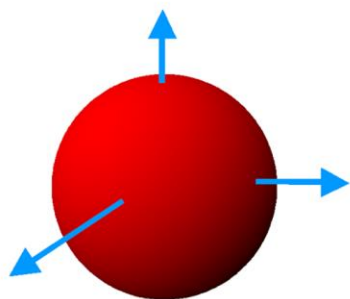
4 原子轨道轮廓图

把波函数的大小轮廓和正负，轮廓图只是定性画出波函数的形状。

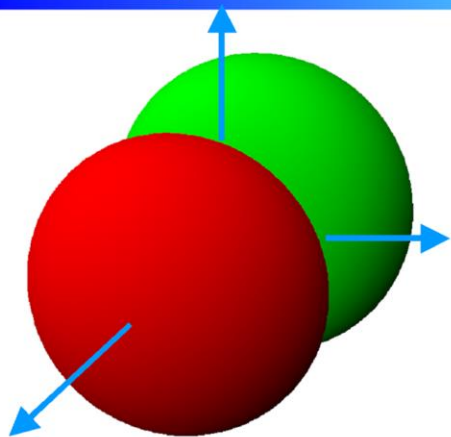
氢原子轨道的实函数图形表示

红绿：正负号

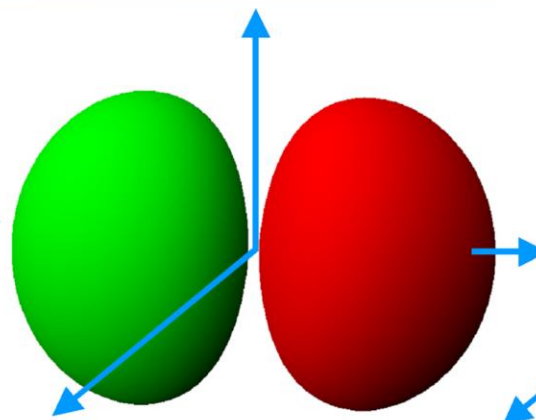
1s 轨道



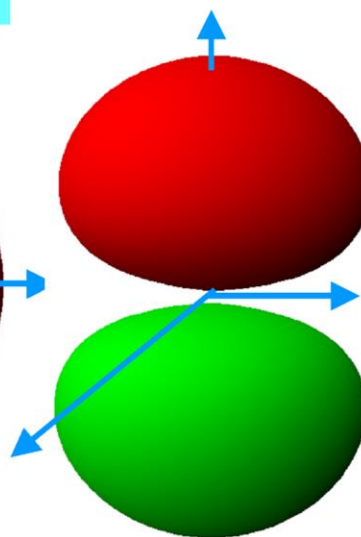
2p 轨道与3p_z轨道



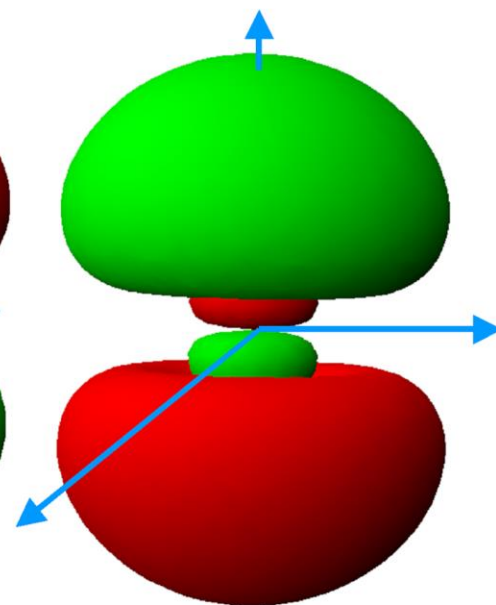
2p_x



2p_y

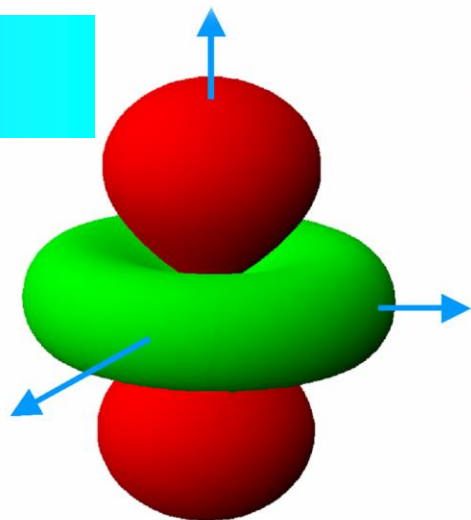
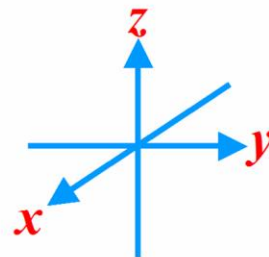


2p_z

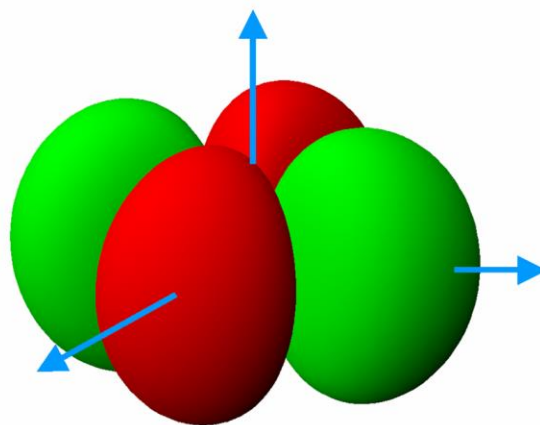


3p_z

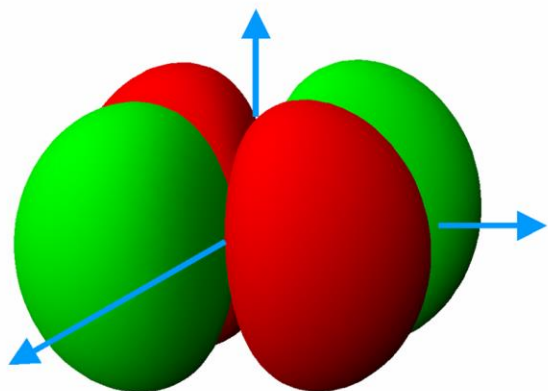
3d轨道



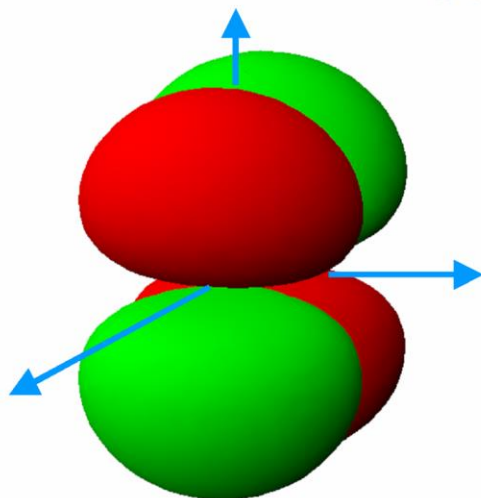
$3d_{z^2}$



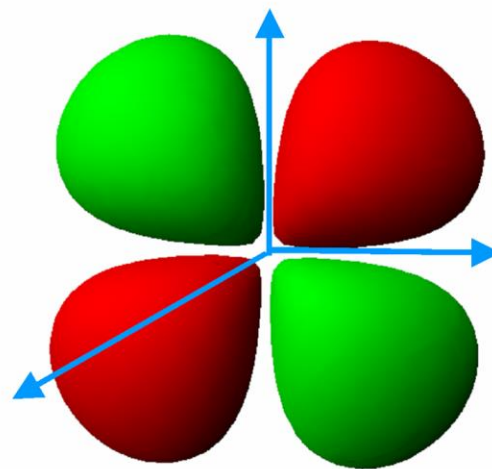
$3d_{x^2-y^2}$



$3d_{xy}$



$3d_{xz}$



$3d_{yz}$