

# 第四章 氢原子

4.1 氢原子的定态函数

4.2 轨道角动量和球谐函数

4.3 轨道磁矩和塞曼效应

4.4 与波尔原子轨道模型的区别

# 波尔原子模型的问题

- 1.经典和量子并存
- 2.预言了发射和吸收光子的频率，但是光谱线的强度、极化、选择定则不能解释
- 3.无法解释更复杂的光谱现象

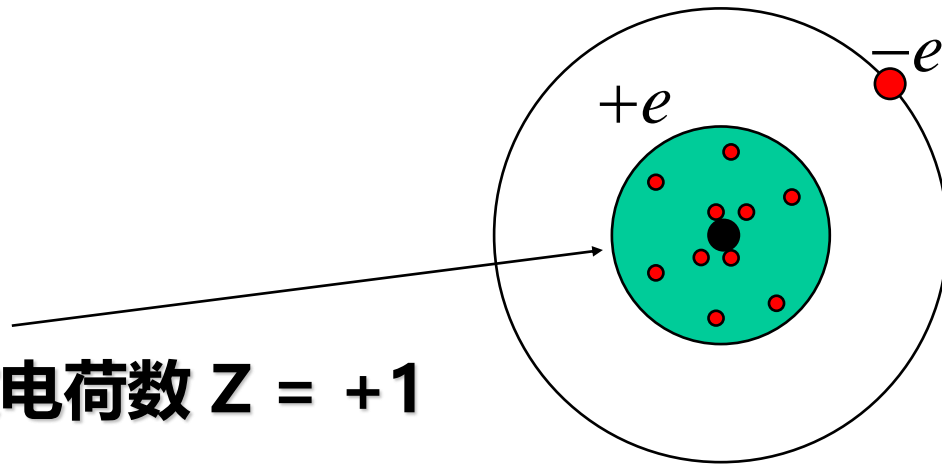
# §4.1 单电子原子的解(氢原子的定态波函数)

## 单电子原子

1、**氢原子和类氢离子**：核外只有一个电子

2、**碱金属原子**： ${}^3\text{Li}$ ,  ${}^{11}\text{Na}$ ,  ${}^{19}\text{K}$ ,  ${}^{37}\text{Rb}$ , 核外只有一个价电子；其它核外电子的状态相对稳定，与原子核组成一个较稳定的结构——原子实。原子实的有效电荷为  $Ze = +e$

碱金属原子的能级和光谱结构与氢原子类似



原子实：有效电荷数  $Z = +1$

# 1、两粒子质心系统中的定态薛定谔方程

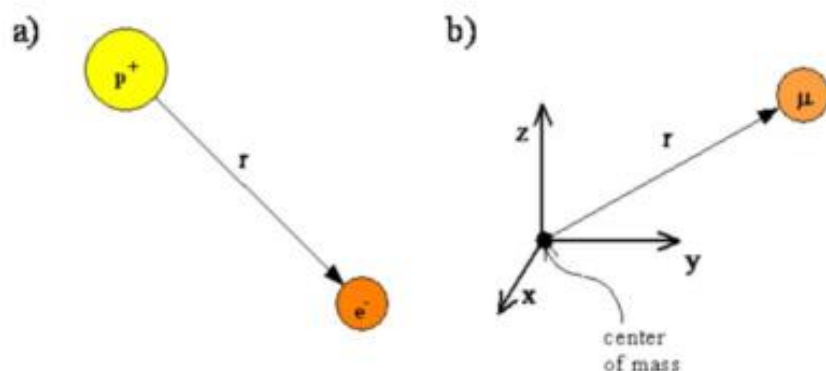


图 4-1 原子核+电子两体系统及质心系下的等价形式

$$\hat{H}_K = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2.$$

$$\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1, \quad \vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2},$$

$$\hat{H}_K = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2,$$

其中  $M = m_1 + m_2$  为总质量,  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  为相对质量。

代入到定态薛定谔方程中

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(r) \right] \Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E_T \Psi(\vec{R}, \vec{r})$$

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \psi(\vec{r})$$

从而可得相对部分波函数  $\phi(r)$  满足的定态方程

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}), \quad E = E_T - \frac{\hbar^2 K^2}{2M}.$$

# 一、单电子原子的波函数

- 库仑势

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

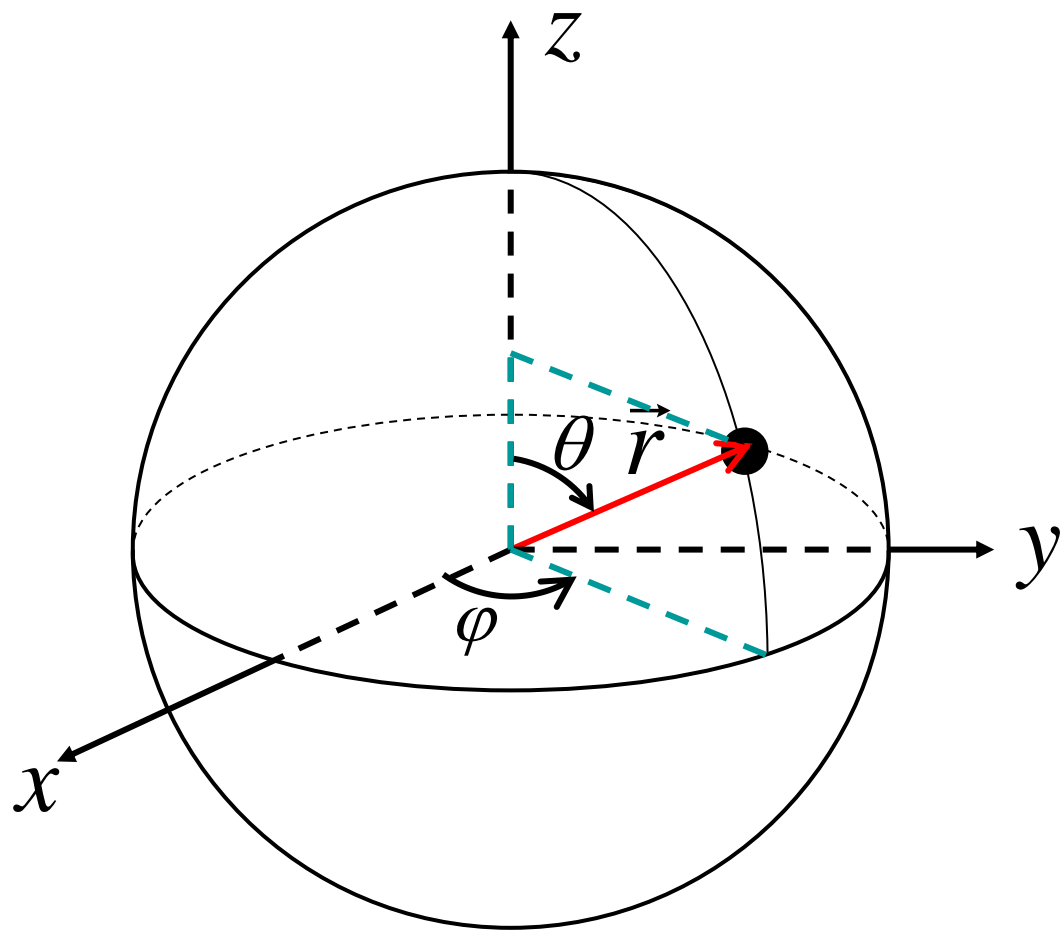
- 哈密顿算符

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

- 定态薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E\Psi$$

$$\nabla^2 \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0$$



## 球坐标系

$$\nabla = \bar{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \bar{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \bar{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

$$\nabla^2 \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0 \quad (1)$$

分离变量

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi) \quad (2)$$

把 (2) 式代入 (1) 式中, 可以得到

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) Y + \frac{R}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{R}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left[ E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] RY = 0$$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left[ E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] = -\frac{1}{Y} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right]$$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left[ E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] = \lambda$$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \lambda = 0 \quad (1)$$

$$-\frac{1}{Y} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right] = \lambda$$



$$-\frac{1}{Y} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right] = \lambda$$

**分离变量**       $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$

$$-\frac{1}{\Theta} \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{1}{\Phi} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = \lambda$$

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2}$$

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta = \nu \quad (2)$$

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = \nu \quad (3)$$

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = \nu \quad \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + \nu \Phi = 0 \quad \Phi(\varphi) = A e^{\pm i \sqrt{\nu} \varphi}$$

边界条件:  $\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi) \quad e^{\pm i \sqrt{\nu}(\varphi + 2\pi)} = e^{\pm i \sqrt{\nu} \varphi}$

$$e^{\pm i \sqrt{\nu} 2\pi} = 1 \quad \sqrt{\nu} = m$$

$$\Phi(\varphi) = A e^{im\varphi} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\int_0^{2\pi} |A e^{im\varphi}|^2 d\varphi = \int_0^{2\pi} A^2 d\varphi = 2\pi A^2 = 1 \quad A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

★  $\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta = \nu \quad \sqrt{\nu} = m$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left( \lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0$$

只有当  $\lambda = l(l+1)$   $l$  为整数 且  $l \geq |m|$

上述方程有解  $\Theta_{lm}(\theta) = B P_l^m(\cos \theta)$  

其中  $P_l^m(u) = \frac{1}{2^l l!} (1-u^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{l+|m|}}{du^{l+\frac{|m|}{2}}} (u^2-1)$  缔合Legendre(勒让德)多项式

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi) = N_{lm} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

对于每一个  $l$ ,  $m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$

$$N_{lm} = \sqrt{(l-|m|)!(2l+1)/4\pi(l+|m|)!} \quad \text{归一化因子}$$

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi) \quad \text{球谐函数}$$

$$-\frac{1}{Y_{lm}}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial Y_{lm}}{\partial\theta})+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y_{lm}}{\partial\varphi^2}\right]=\lambda \quad \lambda=l(l+1)$$

$$-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]Y_{lm}=l(l+1)\hbar^2Y_{lm}$$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - l(l+1) = 0$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0$$

**参量代换**  $R(r) = \frac{\chi(r)}{r} \quad \rho = \frac{2\sqrt{2m|E|}}{\hbar} r \quad n = \frac{\sqrt{2m}}{2\hbar\sqrt{|E|}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$

$E > 0$ 情形  $\frac{d^2 \chi(\rho)}{d\rho^2} + \left\{ \frac{n}{\rho} + \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right\} \chi(\rho) = 0$

$$R(r) = \frac{C_1}{r} e^{ikr} + \frac{C_2}{r} e^{-ikr}$$

该方程总有解，**能量E可以取任意正值，非量子化**，表示电子可以离开原子核运动至无限远，相当于单电子原子电离的情形，由于能量E可以取任意正值，因此电子的能量谱是连续谱的形式。

$$\frac{d^2 \chi(\rho)}{d\rho^2} + \left\{ \frac{n}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right\} \chi(\rho) = 0$$

只有  $n = 1, 2, 3 \dots$  且对于每一个  $n, l = 0, 1, 2 \dots n-1$

★有解  $R_{nl}(\rho) = C_{nl} \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$  缔合Laguerre多项式

$$\rho = \rho_n = \frac{2Zme^2}{n4\pi\epsilon_0\hbar} r = \frac{2Zr}{na_1} \quad C_{nl} = -\left\{ \left( \frac{2Z}{na_1} \right)^3 \frac{[n-(l+1)]!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+1} \frac{[(n+l)!]^2 \rho^k}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!}$$

$$E < 0 \text{ 时} \quad E = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2}$$

★  $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi)$

$n, l, m$  是量子数，为本征态的标志

$$R_{nl}(\rho) = C_{nl} \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

$$\rho = \frac{2me^2}{n4\pi\epsilon_0\hbar} r = \frac{2}{na_0} r$$

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \sum (-1)^{k+1} \frac{[(n+k)!]^2}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!}$$

缔合拉盖尔多项式

$$\Theta_{lm_l}(\theta) = BP_l^{m_l}(\cos \theta)$$

其中：

$$P_l^{m_l}(x) = \frac{1}{2^l l!} (1-x^2)^{\frac{|m_l|}{2}} \frac{d^{l+|m_l|}}{dx^{l+\frac{|m_l|}{2}}} (x^2-1)$$

缔合Legendre(勒让德)多项式

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi}$$



# 氢原子的波函数

$$\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\varphi)$$

$n, l, m_l$  是量子数, 为本征态的标志

$n$  为正整数  $= 1, 2, 3 \cdots$ ,

且对于每一个  $n$ ,  $l = 0, 1, 2 \cdots n-1$

对于每一个  $l$ ,  $m = -l, -l+1, \cdots, -1, 0, 1, \cdots, l-1, l$

## 量子数不同的波函数互相是线性独立的

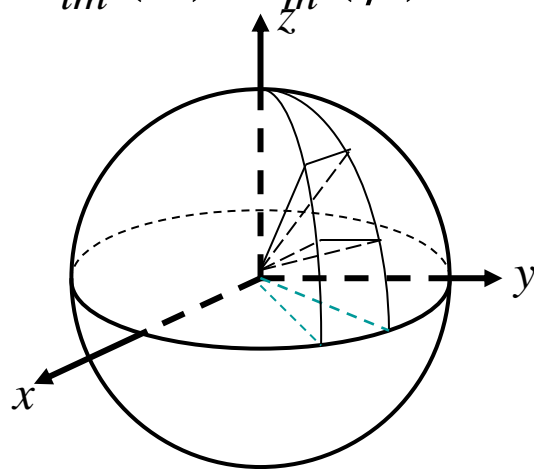
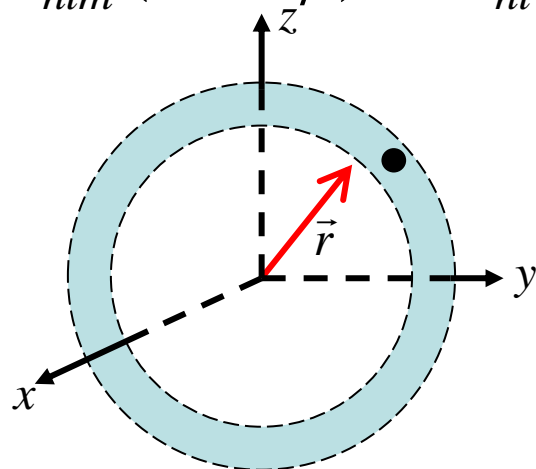
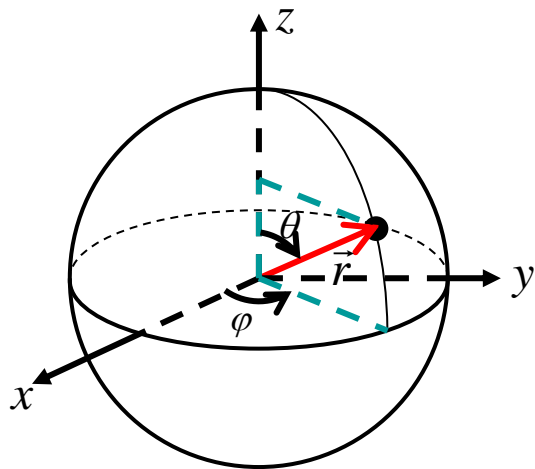
原子物理中, 有时候用不同的字母来标记同一主量子数下不同原子外层的电子轨道。它们与角动量量子数之间的对应关系为

$l$	0	1	2	3	4	5	6	...
字母	s	p	d	f	g	h	j	...

(4.18)

## 二、概率密度

- 对解的讨论  $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi)$



$$\Psi_{nlm}^* \Psi_{nlm} dV = \Psi_{nlm}^* \Psi_{nlm} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

在  $(r, \theta, \varphi)$  处体积元  $dV$  内发现电子的几率

$$\left[ \int_0^\pi \Psi_{nlm}^* \Psi_{nlm} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \right] r^2 dr = R_{nl}^* R_{nl} r^2 dr$$

在  $r \sim r + dr$  球壳（壳层）内发现电子的几率

$$\left[ \int_0^\infty \Psi_{nlm}^* \Psi_{nlm} r^2 dr \right] \sin \theta d\theta d\varphi = Y_{nlm}^* Y_{nlm} \sin \theta d\theta d\varphi$$

在角度  $(\theta, \varphi)$  内发现电子的几率

# 几个径向波函数 $R_{nl}$ 的计算

$$C_{nl} = -\left\{\left(\frac{2Z}{na_1}\right)^3 \frac{[n-(l+1)]!}{2n[(n+l)!]^3}\right\}^{\frac{1}{2}} \quad L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+1} \frac{[(n+l)!]^2 \rho^k}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!}$$

$$R_{nl}(\rho) = C_{nl} \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad \rho_n = \frac{2Zr}{na_1}$$

$$C_{10} = -\left\{\left(\frac{2Z}{a_1}\right)^3 \frac{[1-(0+1)]!}{2[(1+0)!]^3}\right\}^{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{2Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$L_{1+0}^{2 \times 0 + 1}(\rho) = \sum_{k=0}^0 (-1)^{k+1} \frac{[(1+0)!]^2 \rho^k}{(1-0-1-k)!(2 \times 0 + 1 + k)!k!} = -1$$

$$R_{10}(\rho) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{2Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}} \rho^0 e^{-\frac{\rho}{2}} \times 1 = 2 \left(\frac{Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_1}}$$

$$C_{20} = -\left\{\left(\frac{2Z}{2a_1}\right)^3 \frac{[2-(0+1)]!}{2 \times 2[(2+0)!]^3}\right\}^{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{4\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$L_{2+0}^{2 \times 0+1}(\rho) = \sum_{k=0}^1 (-1)^{k+1} \frac{[(2+0)!]^2 \rho^k}{(2-0-1-k)!(2 \times 0+1+k)!k!} = -\frac{2!^2}{1!1!0!} + \frac{2!^2 \rho}{0!2!1!} = -2(2-\rho)$$

$$R_{20}(\rho) = \frac{1}{4\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}} \rho^0 e^{-\frac{\rho}{2}} \times [2(2-\rho)] = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_1}\right) e^{-\frac{Zr}{a_1}}$$

$$C_{21} = -\left\{\left(\frac{2Z}{2a_1}\right)^3 \frac{[2-(1+1)]!}{2 \times 2[(2+1)!]^3}\right\}^{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2 \times 3! \sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$L_{2+1}^{2 \times 1+1}(\rho) = \sum_{k=0}^0 (-1)^{k+1} \frac{[(2+1)!]^2 \rho^k}{(2-1-1-k)!(2 \times 1+1+k)!k!} = -\frac{3!^2}{0!3!1!} = -6$$

$$R_{21}(\rho) = \frac{1}{2 \times 3! \sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}} \rho e^{-\frac{\rho}{2}} \times 6 = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}} \rho e^{-\frac{\rho}{2}} = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_1}\right) e^{-\frac{Zr}{a_1}}$$

$$R_{10} = 2\left(\frac{Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_1}}$$

$$R_{20} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_1}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_1}}$$

$$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_1}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_1}}$$

$$R_{30} = \frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}} \left[1 - 18\frac{Zr}{a_1} + 2\left(\frac{Zr}{a_1}\right)^2\right] e^{-\frac{Zr}{3a_1}}$$

$$R_{31} = \frac{4}{27\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}} \left[6\frac{Zr}{a_1} - \left(\frac{Zr}{a_1}\right)^2\right] e^{-\frac{Zr}{3a_1}}$$

$$R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_1}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_1}}$$

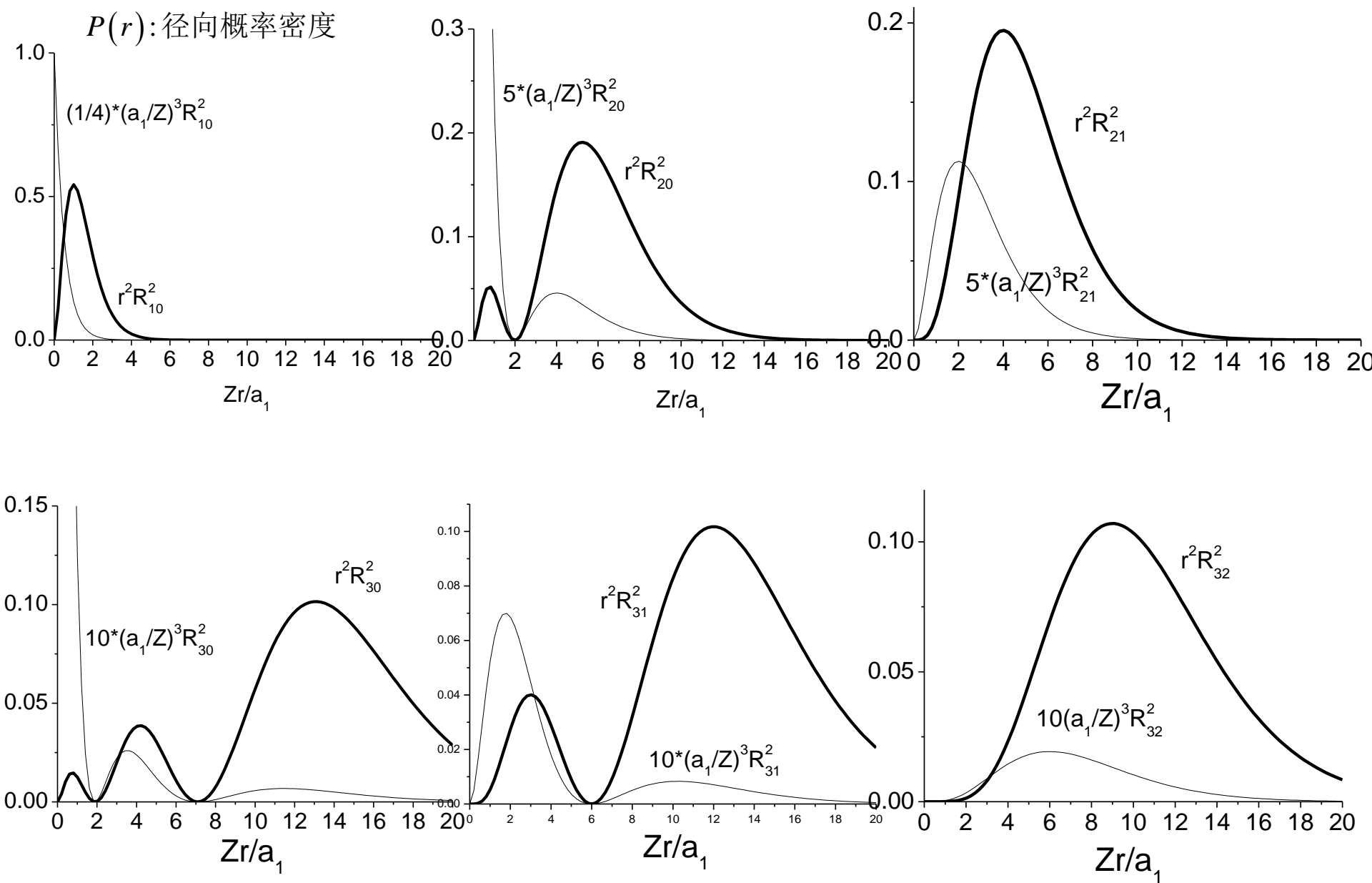
$$R_{40}(r) = \frac{1}{96} \left(\frac{Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}} \left[ 24 - 36 \frac{Zr}{2a_1} + 12 \left(\frac{Zr}{2a_1}\right)^2 - \left(\frac{Zr}{2a_1}\right)^3 \right] e^{-\frac{Zr}{4a_1}}$$

$$R_{41}(r) = \frac{1}{32\sqrt{15}} \left(\frac{Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}} \left[ 20 - 10 \frac{Zr}{2a_1} + \left(\frac{Zr}{2a_1}\right)^2 \right] \frac{Zr}{2a_1} e^{-\frac{Zr}{4a_1}}$$

$$R_{42}(r) = \frac{1}{96\sqrt{5}} \left(\frac{Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}} \left( 6 - \frac{Zr}{2a_1} \right) \left(\frac{Zr}{2a_1}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{4a_1}}$$

$$R_{43}(r) = \frac{1}{96\sqrt{35}} \left(\frac{Z}{a_1}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{2a_1}\right)^3 e^{-\frac{Zr}{4a_1}}$$

$P(r)dr = R^2 r^2 dr$  代表不同  
 $r$  处发现电子的相对几率;  
 $P(r)$ : 径向概率密度



以基态为例子，可以求解得出

$$P_{n=1,l=0}(r) = |R_{n=1,l=0}(r)|r^2 = \frac{4}{a_0^3} r^2 \exp\left[-\frac{2r}{a_0}\right].$$

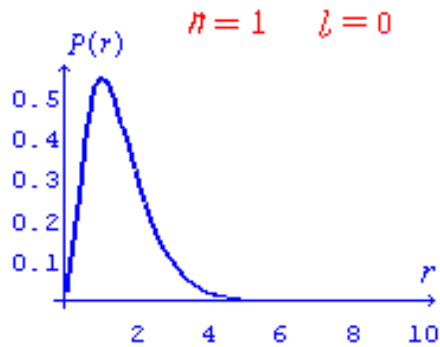
对应的极大点位置为

$$\frac{d}{dr}P_{1,0}(r) = 0 \quad \Rightarrow \quad r = a_0(\text{玻尔半径}).$$

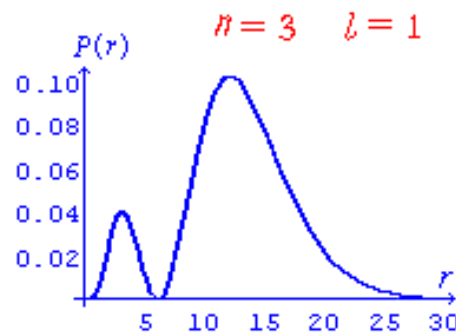
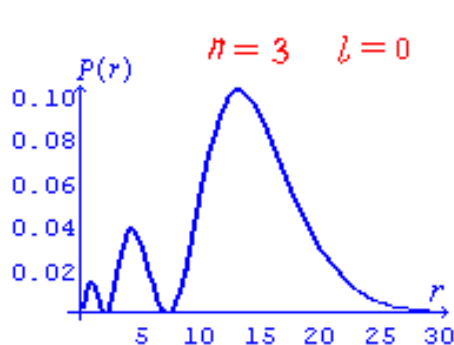
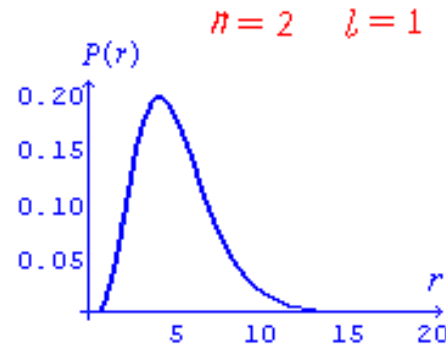
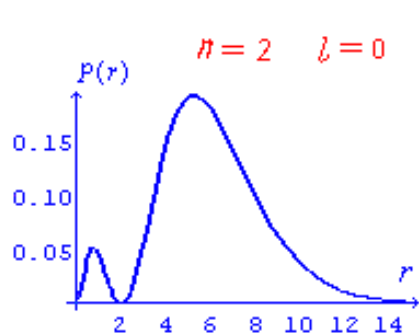
可见玻尔半径实际上对应了基态电子出现几率最高的轨道半径，与玻尔的旧量子论预言相同。对于更高的能量本征态  $n > 1$ ，相应电子出现几率最大的轨道半径也可以同样求得为

$$r = n^2 a_0 (n = 1, 2, 3, \dots).$$





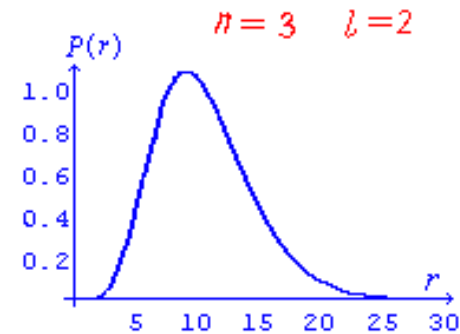
$P(r)dr = R^2 r^2 dr$  代表不同  
 $r$  处发现电子的相对几率;  
 $P(r)$ : 径向概率密度



概率密度最大值

$$n=1, l=0 \Leftrightarrow \text{Bohr} : a_0$$

$$l=n-1 \text{ 态 } \Leftrightarrow \text{Bohr} : r_n = n^2 a_0$$



计算核外电子到原子核的平均距离

$$\begin{aligned}\bar{r} &= \int \psi_{nlm}^* r \psi_{nlm} d^3 r \\&= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \int_0^\infty \psi_{nlm}^* r \psi_{nlm} r^2 \sin \theta dr \\&= \int_0^{2\pi} \Phi_m^* \Phi_m d\varphi \int_0^\pi \Theta_{lm}^* \Theta_{lm} \sin \theta d\theta \int_0^\infty R_{nl}^* r R_{nl} r^2 dr \\&= \int_0^\infty |r R_{nl}|^2 r dr \\&= \frac{n^2 a_1}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\} = \frac{a_1}{2Z} [3n^2 - l(l+1)]\end{aligned}$$

## 其它的一些平均值

$$\overline{r^2} = \frac{1}{2}[5n^2 + 1 - 3l(l+1)]n^2 \left(\frac{a_1}{Z}\right)^2$$

$$\overline{r^{-1}} = \frac{1}{n^2} \left(\frac{Z}{a_1}\right)$$

$$\overline{r^{-2}} = \frac{2}{(2l+1)n^3} \left(\frac{Z}{a_1}\right)^2$$

$$\overline{r^{-3}} = \frac{1}{n^3 l(l + \frac{1}{2})(l+1)} \left(\frac{Z}{a_1}\right)^3$$

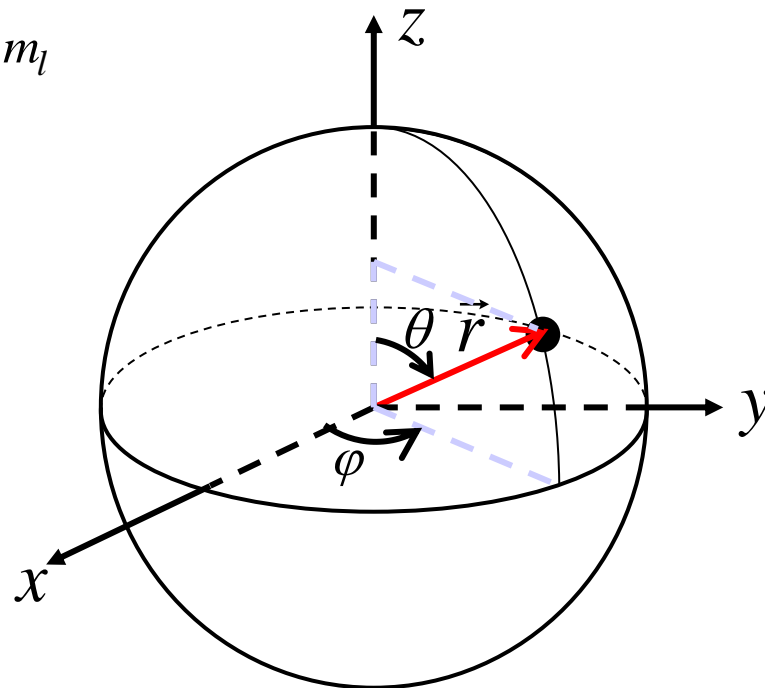
$$\Psi^* \Psi = R_{nl}^* R_{nl} \Theta_{lm_l}^* \Theta_{lm_l} \Phi_{m_l}^* \Phi_{m_l}$$

$R^2$ 代表几率随 $r$ 的分布

$\Theta^2$ 代表几率随 $\theta$ 的分布

$\Phi\Phi^*$ 代表几率随 $\varphi$ 的分布

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi}$$



$P(\varphi)d\varphi = \Phi\Phi^*d\varphi = \frac{1}{2\pi}d\varphi$ , 在不同的 $\varphi$ 处发现电子

的几率是相同的, 几率的角分布对Z轴是对称的。

# 球谐函数

$l$	$m$	$Y_{lm}(\theta, \phi)$
0	0	$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$Y_{1,0} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$
	$\pm 1$	$Y_{1,1} = \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$Y_{2,0} = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	$\pm 1$	$Y_{2,\pm 1} = \mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$
	$\pm 2$	$Y_{2,\pm 2} = \mp \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$
3	0	$Y_{3,0} = \left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
	$\pm 1$	$Y_{3,\pm 1} = \mp \left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi}$
	$\pm 2$	$Y_{3,\pm 2} = \left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$
	$\pm 3$	$Y_{3,\pm 3} = \mp \left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$

# 球谐函数的图示

曲面到中心的距离  
表示函数值的大小

所谓“**电子云**”

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = N_{lm} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$



$l=0$   
 $m_l=0$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

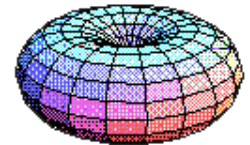


$l=1$   
 $m_l=0$

$$Y_{1\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$



$l=2$   
 $m_l=0$

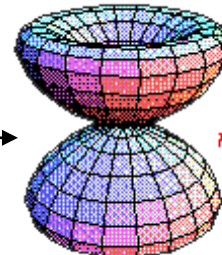


$l=1$   
 $m_l=\pm 1$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

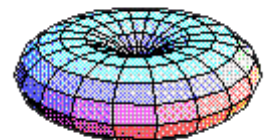


$$Y_{2\pm 1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$$

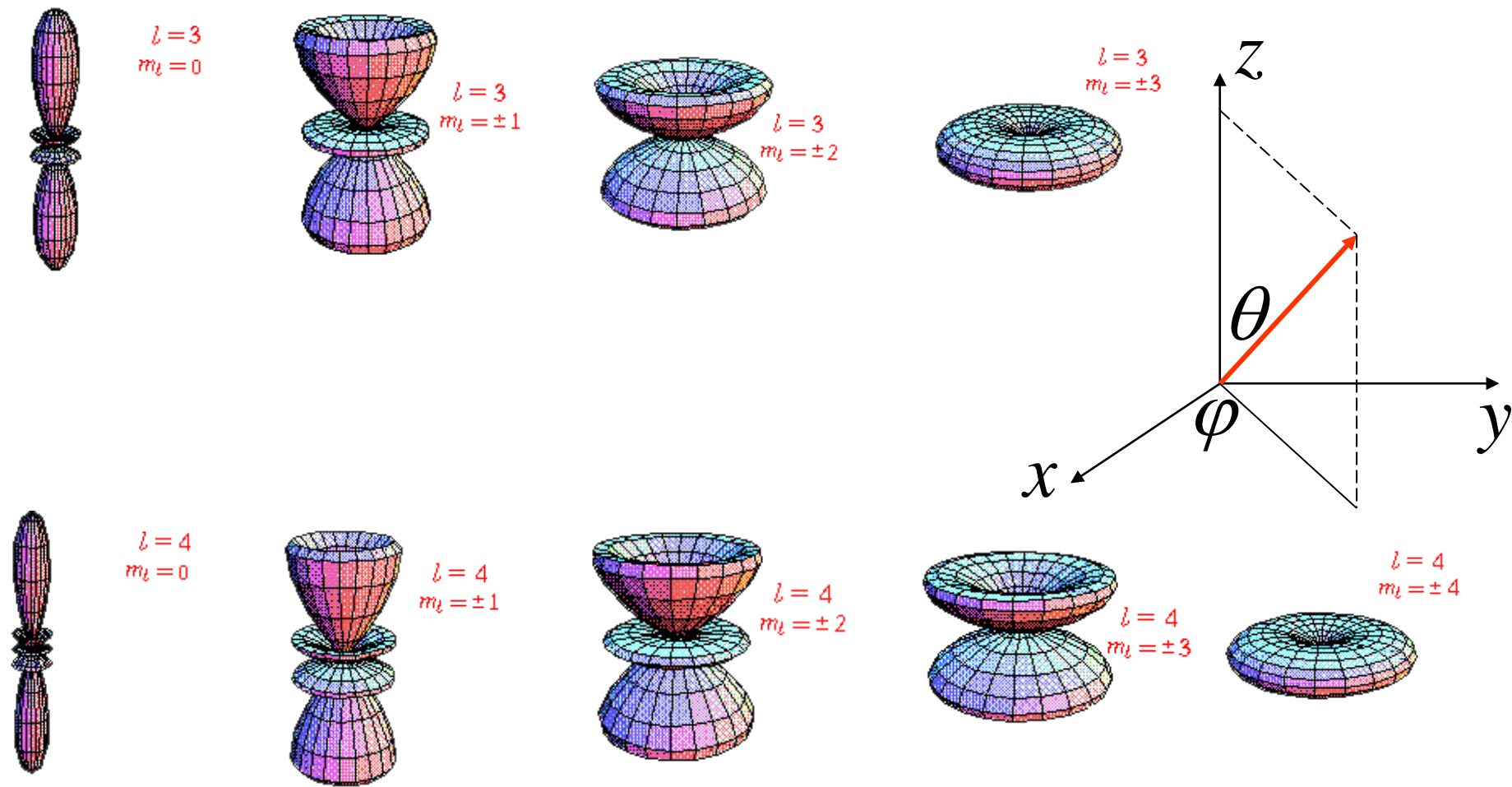


$l=2$   
 $m_l=\pm 1$

$$Y_{2\pm 2} = \sqrt{\frac{5}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$$

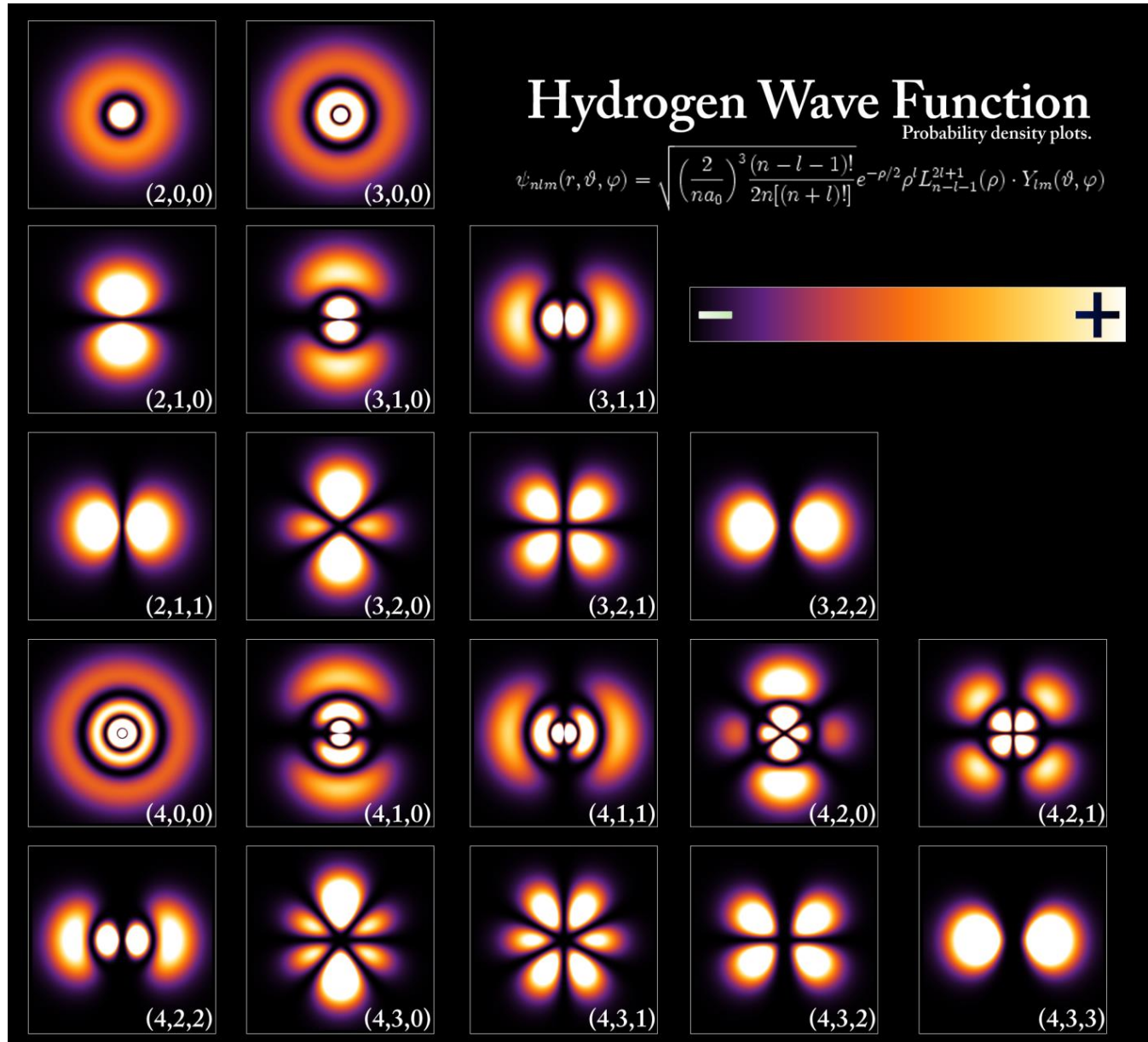


$l=2$   
 $m_l=\pm 2$



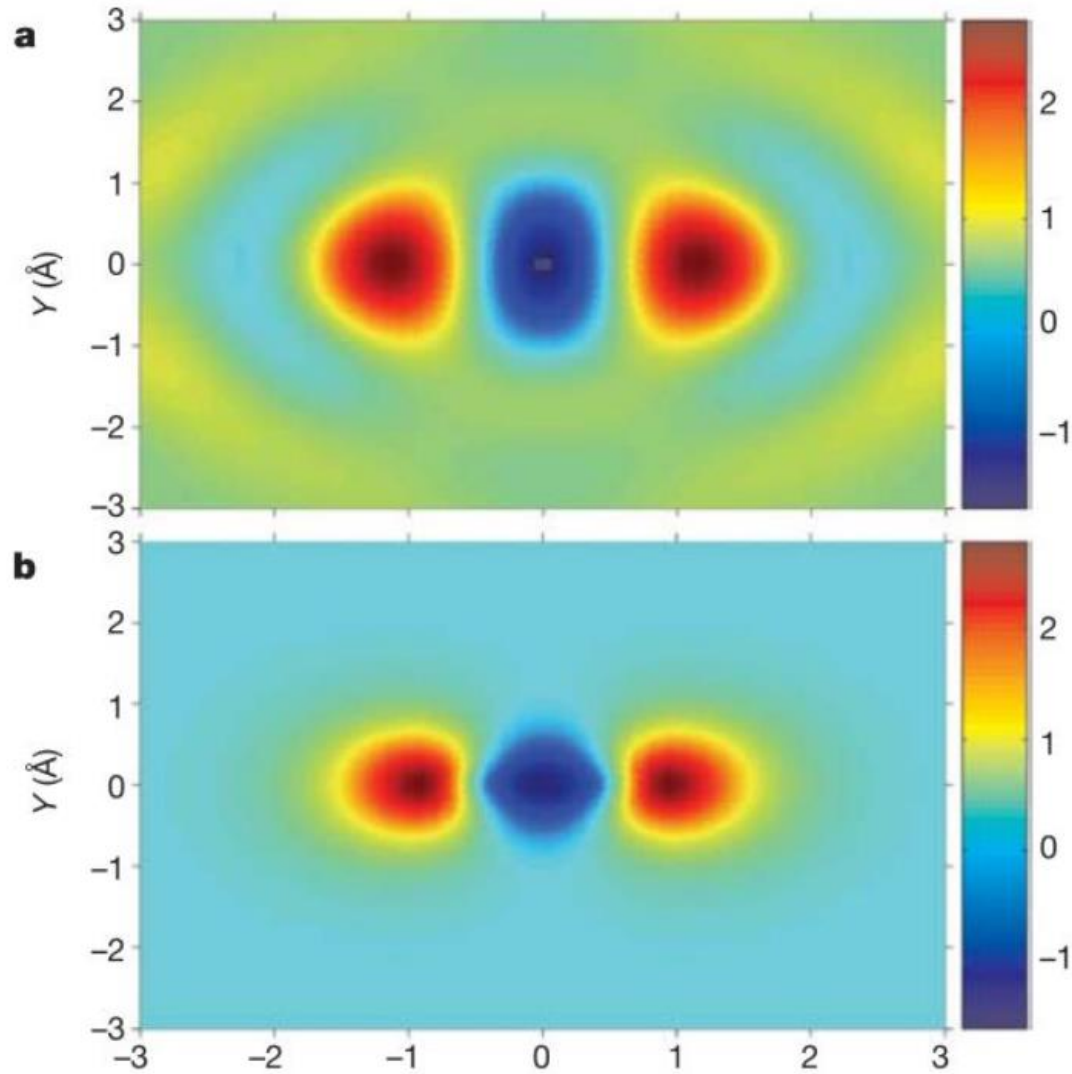
同一 $l$ 的 $P(\theta)$ 相加等于一个与 $\theta, \phi$ 无关的常数，  
即发现电子的总几率密度是球形对称的

# 氢原子电子波函数的二维图像



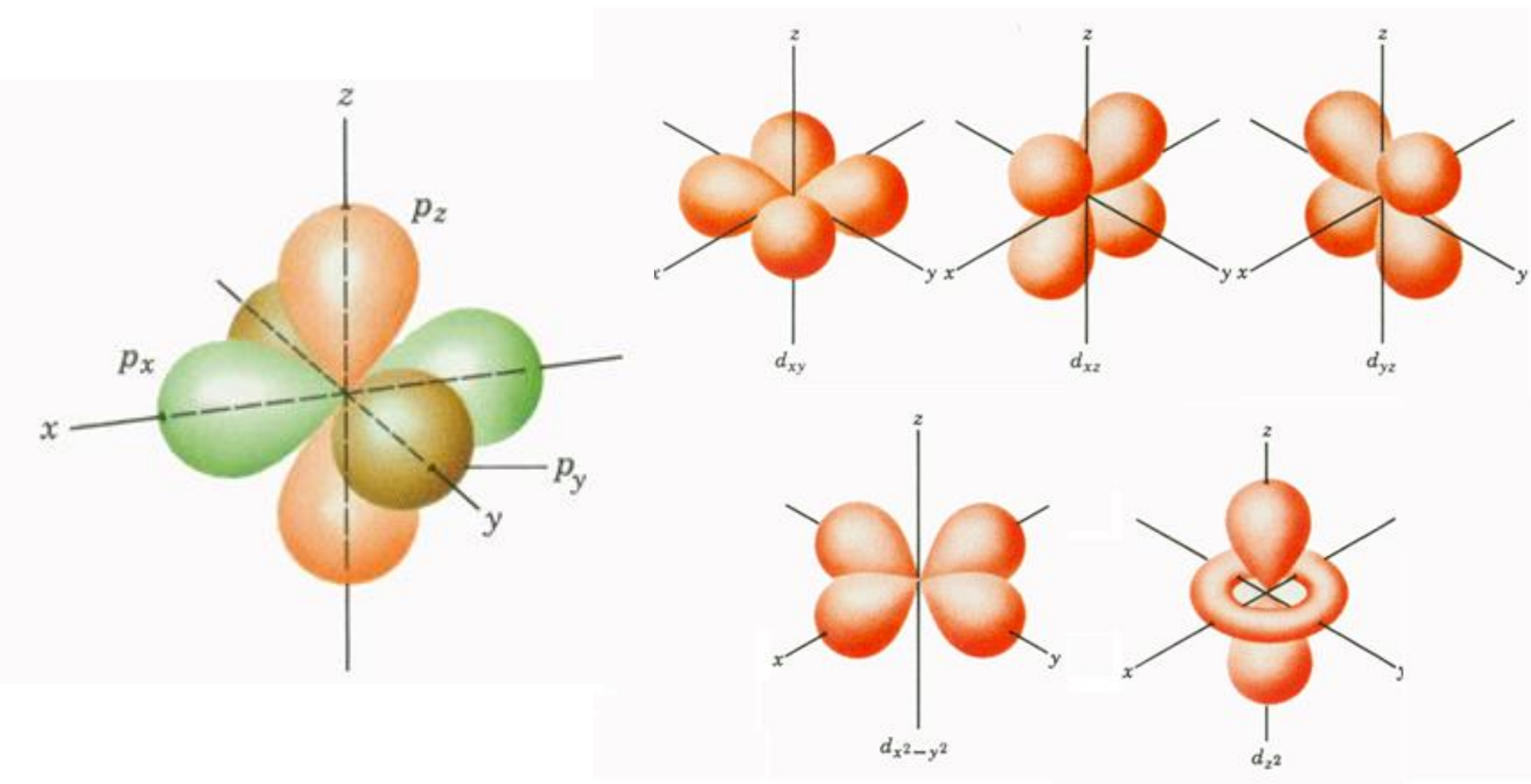


## 氮气分子价电子电子云的实际测量结果(a)与理论结果(b)的对比



Itatani J, Levesque J, Zeidler D, Niikura H, Pépin H, Kieffer JC, et al. Tomographic imaging of molecular orbitals. *Nature*. 2004 432(7019):867–71.

# 波函数与“电子云”的物理意义



## §4-2 量子数的物理解释

### 1、主量子数 $n \rightarrow$ 单电子原子的能级

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

$E < 0$ 时，能量的本征值只由量子数 $n$ 决定

考虑原子核的电荷为： $Ze$

$$n = \frac{\sqrt{2m}}{2\hbar\sqrt{|E|}} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \Rightarrow E_n = -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}\right)^2 \frac{mc^2 Z^2}{2n^2} = -\alpha^2 \frac{mc^2 Z^2}{2n^2}$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad \text{精细结构常数}$$

$n$ 只能取分立正整数值， $E$ 只能取分立值；由于原子的总能量取决于 $n$ ，故 $n$ 称为**主量子数**。 $n$ 给定，原子的总能量就确定了

但波函数并没有完全确定

主量子数 $n = 1, 2, 3 \dots$

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2}$$

对于每一个 $n, l = 0, 1, 2 \dots n-1$

对于每一个 $l, m = -l, -l+1, \dots -1, 0, 1, \dots l-1, l$

不同的状态可以具有相同的能量——简并

对于一个 $n$ , 简并度为 
$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n \frac{2n-1+1}{2} = n^2$$

一个 $n$ , 可以有 $n^2$ 个不同的波函数, 即 $n^2$ 个不同的运动状态

简并是由体系势能的某些特性引起的, 单电子原子的 $V \propto r^{-1}$ 对 $l$ 简并,  
球对称, 无外场时总能量与原子在空间的取向无关对 $m_l$ 简并

## 2、轨道角动量及量子数 /

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad \hat{L} = \hat{r} \times (-i\hbar \nabla)$$

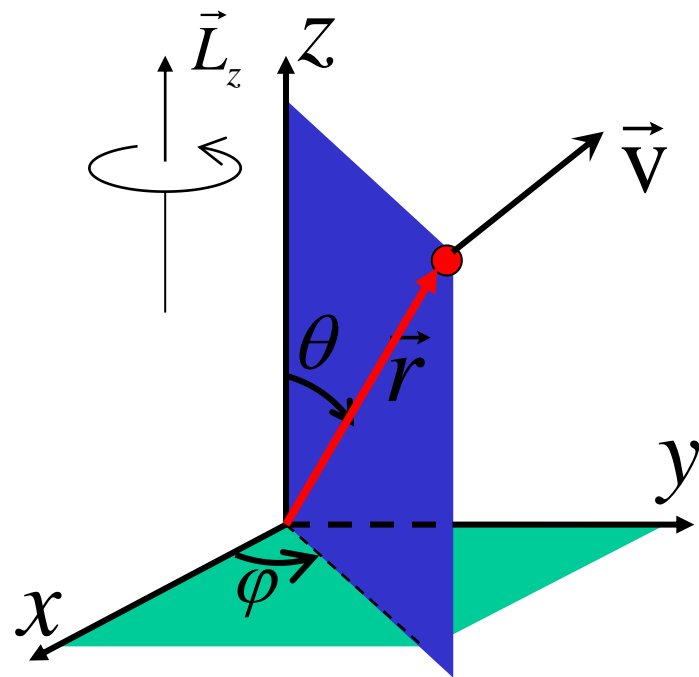
$$\hat{L}_x = -i\hbar \left( \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left( -\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$L^2 = \vec{L} \cdot \vec{L}$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$



$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

$$-\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y_{lm_l} = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm_l}$$

$$\hat{L}^2 Y_{lm_l} = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm_l} = L^2 Y_{lm_l}$$

$\hat{L}^2$ 只是 $\theta$ 和 $\varphi$ 的函数

$$\hat{L}^2 R(r)_{nl} Y_{lm_l} = l(l+1)\hbar^2 R(r)_{nl} Y_{lm_l}$$

$$\hat{L}^2 \Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 \Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$$

$Y_{lm_l}, \Psi_{nlm_l}$  是  $\hat{L}^2$  的本征函数

单电子原子的能量本征函数也是轨道角动量平方算符的本征函数

本征值:  $L^2 = l(l+1)\hbar^2$

角动量:  $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad l = 0, 1, 2 \cdots n-1$

量子态为  $(n, l, m_l)$  的单电子原子的轨道角动量只依赖于  $l$

$l$  称为轨道角动量量子数

### 3、磁量子数 $m$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad \Phi_{m_l}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi}$$

$$\hat{L}_z \Phi_{m_l} = m_l \hbar \Phi_{m_l} = L_z \Phi_{m_l}$$

$\Phi_{m_l}(\varphi)$ ,  $Y(\theta, \varphi)$  和  $\Psi(r, \theta, \varphi)$  都是  $\hat{L}_z$  的本征函数

本征值:  $L_z = m\hbar \quad m = -l, \dots, 0, \dots, l$

对于给定的  $l$  量子数,  $m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$

轨道角动量矢量在空间的某一特定方向, 如Z轴方向, 只可以有  $(2l+1)$  个可能取向。空间量子化

特定方向Z轴可能是由外磁场引起的, 即在磁场中原子的能量就不再对  $m$  简并。因此量子数  $m$  称作磁量子数。



## 4、角动量的矢量模型

$$\hat{L}^2 Y_{lm_l} = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm_l} = L^2 Y_{lm_l}$$

$$\hat{L}_z \Phi_m = m\hbar \Phi_m = L_z \Phi_m$$

波函数 $\Psi_{nlm_l}$ 是 $L^2$ 、 $L_z$ 的本征函数

原子处在能量本征态下，它的角动量大小和在Z轴的分量都有确定值

对于一个 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ ，有 $2l+1$ 个 $m_l$

由于波函数 $\Psi_{nlm}$ 不是 $L_x$ 、 $L_y$ 的本征函数

$L_x$ 、 $L_y$ 没有确定的数值

# 算符的对易关系

$$\begin{aligned}\hat{p}_x(\hat{x}\psi(x)) &= \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)(x\psi(x)) \\ &= x\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)\psi(x) - i\hbar\psi(x) = \hat{x}\hat{p}_x\psi(x) - i\hbar\psi(x)\end{aligned}$$

定义两个算符的对易子： $[\hat{A}, \hat{B}] \stackrel{\text{def}}{=} \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$

坐标算符和动量算符的对易关系：

$$\begin{aligned}[\hat{x}, \hat{p}_x] &= [\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar, \\ [\hat{x}, \hat{p}_{y,z}] &= [\hat{y}, \hat{p}_{z,x}] = [\hat{z}, \hat{p}_{x,y}] = 0\end{aligned}$$

不同方向动量算符和坐标算符的对易关系：

$$[\hat{p}_i, \hat{p}_j] = [\hat{r}_i, \hat{r}_j] = 0, \quad (i = 1, 2, 3)$$

如果两力学量的算符不对易，则不能同时具有确定的本征值 $\Rightarrow$ 不确定关系

如果两力学量的算符对易，则它们具有共同本征态，可以同时取确定的本征值！

# 角动量算符的对易关系

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

对易关系:  $[\hat{r}_j, \hat{p}_k] = i\hbar\delta_{jk}, \quad [\hat{r}_j, \hat{r}_k] = 0, \quad [\hat{p}_j, \hat{p}_k] = 0,$

其中  $\delta_{jk} = \begin{cases} 1, & \text{if } j = k; \\ 0, & \text{if } j \neq k. \end{cases}$

可得: 
$$\begin{aligned} [L_i, L_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk}L_k, & (i, j, k = x, y, z), \\ [L_i, r_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk}r_k, \\ [L_i, p_j] &= i\hbar\epsilon_{ijk}p_k. \end{aligned} \quad \epsilon_{ijk} = \begin{cases} +1 & i, j, k \text{ 是 } 1, 2, 3 \text{ 的偶排列} \\ -1 & i, j, k \text{ 是 } 1, 2, 3 \text{ 的奇排列} \\ 0 & \text{其它} \end{cases}$$

其中 $\epsilon_{ijk}$ 为Levi-Civita反对称张量, 重复指标表示求和 (爱因斯坦约定)

例: 
$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] \\ &= [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x] + [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}\hat{p}_z] \\ &= \hat{y}[\hat{p}_z, \hat{z}]\hat{p}_x + \hat{x}[\hat{z}, \hat{p}_y]\hat{p}_z \\ &= i\hbar(\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x) \\ &= i\hbar\hat{L}_z \end{aligned}$$

证明:  $\vec{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$  与 $L_z$ 算符的对易关系  $[\vec{L}^2, \hat{L}_z] = 0.$

再定义总角动量算符 $\vec{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ ，容易验证下面的对易关系成立

$$[\vec{L}^2, L_i] = 0$$

由算符对易关系知 $\{\vec{L}^2, L_i\}$ 存在共同本征态。

若引入升降算符 $L_{\pm} = L_x \pm iL_y$ ，则亦有对易关系

$$\begin{aligned} [\hat{L}^2, \hat{L}_{\pm}] &= 0, \\ [\hat{L}_z, \hat{L}_{\pm}] &= [\hat{L}_z, \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_y \pm i(-i\hbar\hat{L}_x) = \pm\hbar\hat{L}_{\pm}. \end{aligned}$$

$$L_x = \frac{1}{2}(L_+ + L_-), \quad L_y = \frac{1}{2i}(L_+ - L_-)$$

正交性归一化关系

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \Rightarrow \langle l', m' | l, m \rangle = \delta_{l'l} \delta_{m'm},$$

完备性关系

$$\sum_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) Y_{lm}^*(\theta', \varphi') = \delta(\Omega - \Omega') = \frac{1}{\sin\theta} \delta(\theta - \theta') \delta(\varphi - \varphi'),$$
$$\Rightarrow \sum_{lm} |l, m\rangle \langle l, m| = I$$

利用完备性关系，可以将任意角度方向上的波函数展开为

$$\psi(\theta, \varphi) = \sum_{lm} c_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sum_{lm} c_{lm} \langle \hat{r} | l, m \rangle.$$

# 不同本征波函数的正交性

依赖于势能函数的性质，系统的能谱可以是连续或者离散的。一般说来，对于空间受限的束缚系统，系统的本征能谱可以是离散的。对于不同本征值  $E_m$  和  $E_n$  的两个不同本征波函数  $\phi_m(\vec{r})$  和  $\phi_n(\vec{r})$ ，它们满足正交性关系

$$\int d^3r \phi_m^*(\vec{r}) \phi_n(\vec{r}) = \delta_{mn}.$$

这一正交性源自于系统哈密顿量的厄密特性，后面我们将会具体讨论。如果本征波函数构成一组完备的正交归一化基矢量，则对于任意给定的初始波函数  $\psi(\vec{r}, 0)$ ，我们可以用本征波函数  $\phi_n(\vec{r})$  对其展开

$$\psi(\vec{r}, 0) = \sum_n c_n \phi_n(\vec{r}),$$

其中  $c_n$  是展开系数，满足

$$c_n = \int d^3r \phi_n^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}, 0).$$

归一化要求使得  $c_n$  满足  $\sum_n |c_n|^2 = 1$ .

# 展开系数的物理意义

为了理解展开系数的物理意义，我们可以计算波函数 $\psi(\vec{r}, 0)$ 对应的能量平均值

$$\begin{aligned}\langle H \rangle &= \int d^3r \psi^*(\vec{r}, 0) H \psi(\vec{r}, 0) = \int d^3r \psi^*(\vec{r}, 0) H \sum_n c_n \phi_n(\vec{r}) \\ &= \sum_n c_n E_n \int d^3r \psi^*(\vec{r}, 0) \phi_n(\vec{r}) = \sum_n |c_n|^2 E_n.\end{aligned}$$

可见，展开系数的模平方 $|c_n|^2$ 对应了粒子处在能量 $E_n$ 上的几率。这一特性对其他的力学量算符也是成立的。一般说来，若波函数可以用某个力学量算符 $M$ 的本征态展开，则展开系数的模平方对应了粒子处在该力学量本征态上的几率，相应的力学量平均值可以通过该几率求得。

有了本征波函数的展开形式后，我们就可以很容易求得系统波函数的动力学演化为

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n \phi_n(\vec{r}) e^{-i\omega_n t}.$$

此时系统的能量平均值为

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) H \psi(\vec{r}, t) = \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) H \sum_n c_n \phi_n(\vec{r}) e^{-i\omega_n t} \\ &= \sum_n c_n E_n \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \phi_n(\vec{r}) e^{-i\omega_n t} \\ &= \sum_n |c_n|^2 E_n. \end{aligned}$$

上述结果表明，利用能量本征波函数展开以后，几率 $|c_n|^2$ 是不随时间变化的。这也用是能量本征态展开时特有的性质。



容易看到，球谐函数满足下列性质：

宇称变换：（即对应变换 $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ ）在球坐标下对应为  
 $r \rightarrow r, \theta \rightarrow \pi - \theta, \varphi \rightarrow \pi + \varphi,$

在此变换下 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 的变化依赖于量子数 $l$ ，满足

$$Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

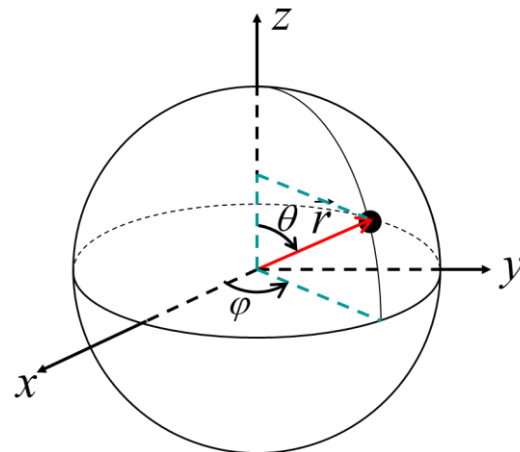
复共轭变换：不同角量子数 $m$ 对应的波函数之间的关系满足

$$Y_{l,m}^*(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{l,-m}(\theta, \varphi)$$

.. 利用升降算符的对易关系可知

$$L_z L_{\pm} |lm\rangle = (L_{\pm} L_z \pm L_{\pm}) |lm\rangle = (m \pm 1) L_{\pm} |lm\rangle$$

由于本征态 $|lm\rangle$ 的非简并，我们得知 $L_{\pm} |lm\rangle$ 一定正比于 $|l, m \pm 1\rangle$ 。所以升降算符 $L_{\pm}$ 作用到本征态 $|lm\rangle$ 上，可以对指标 $m$ 增加或减少。



$l$	$m$	$Y_{lm}(\theta, \phi)$
0	0	$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$Y_{1,0} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$
	$\pm 1$	$Y_{1,1} = \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$Y_{2,0} = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	$\pm 1$	$Y_{2,\pm 1} = \mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$
	$\pm 2$	$Y_{2,\pm 2} = \mp \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$
3	0	$Y_{3,0} = \left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
	$\pm 1$	$Y_{3,\pm 1} = \mp \left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi}$
	$\pm 2$	$Y_{3,\pm 2} = \left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$
	$\pm 3$	$Y_{3,\pm 3} = \mp \left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$

由于角度函数均可以表示成  $(x/r, y/r, z/r)$  的函数，所以  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  乘以  $r^l$  以后可以表示成  $(x, y, z)$  的齐次多项式。例如

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r},$$

$$Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \left( \frac{x}{r} \pm i \frac{y}{r} \right),$$

例如，对于波函数形如 $\psi = (r + x + 2y + 2z)f(r)$ ，可以展开为

$$\begin{aligned}\psi &= (r + x + 2y + 2z)f(r) = \left(1 + \frac{x}{r} + 2\frac{y}{r} + 2\frac{z}{r}\right)rf(r) \\ &\sim \sqrt{4\pi}Y_{00} + \sqrt{\frac{2\pi}{3}}(Y_{1,-1} - Y_{11}) + i2\sqrt{\frac{2\pi}{3}}(Y_{1,-1} + Y_{11}) + 2\sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_{10} \\ &\sim \left(Y_{00} + \sqrt{\frac{1}{6}}(1 + 2i)Y_{1,-1} + \sqrt{\frac{1}{6}}(-1 + 2i)Y_{1,1} + 2\sqrt{\frac{1}{3}}Y_{10}\right)\end{aligned}$$

由此可以计算各本征值出现的几率

$$\hat{L}^2: \begin{cases} 0 & \frac{1}{4} \\ 2\hbar^2 & \frac{3}{4} \end{cases}, \quad \hat{L}_z: \begin{cases} \hbar & \frac{5}{24} \\ 0 & \frac{1}{4} + \frac{1}{3} \\ -\hbar & \frac{5}{24} \end{cases}$$

角动量的三个分量 $L_x$ 、 $L_y$ 、 $L_z$ 不可能同时有确定值，  
这是量子力学中角动量的一个普遍性质

**既然轨道角动量的三个分量不可能同时具有确定值，这样就无法用确定方向的矢量来表示角动量**

**在球对称势场中运动的电子，其轨道角动量矢量是守恒的，但其轨道角动量是没有确定的方向**

$\vec{L}$ 没有确定的方向

在量子力学中角动量守恒

$\Rightarrow$  角动量的平方 $L^2$ 具有确定的值

角动量在Z轴上的投影 $L_z$ 有确定值

## 角动量的矢量模型

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar, \quad L_z = m_l \hbar$$

$$\cos \theta = m_l / \sqrt{l(l+1)}$$

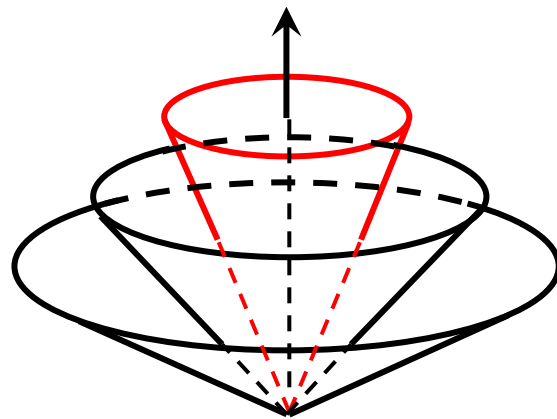
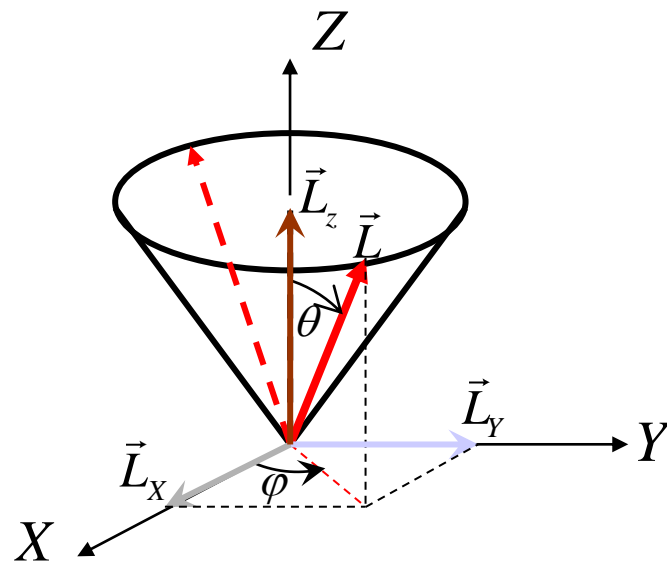
$L_x$ 、 $L_y$ 没有确定的数值

$L_x$ 、 $L_y$ 的平均值为零

$\vec{L}$ 随机位于圆锥面上任何方位的几率都相同

$\varphi$ 可取任意值

对于具有相同 $l$ 量子数的角动量，  
它在 $Z$ 轴的分量有 $2l+1$ 个不同 $m_l$



经典物理中，粒子的轨道角动量可以有确定的方向。例如若选定轨道角动量的方向为z轴，则经典总动量即可由z方向的角动量确定，满足关系

$$(L_z^2)_{cl} = (L^2)_{cl}, \quad L_x = L_y = 0.$$

在量子力学中，由于角动量算符的不同分量是不对易的， $L_x$ 和 $L_y$ 不可能同时具有确定的值，它们的涨落不为零，并且满足不确定关系。例如，给定总角动量量子数 $l$ 以后，沿z方向角动量的最大取值只能为 $m = l\hbar$ 。由角动量本征态的性质可知

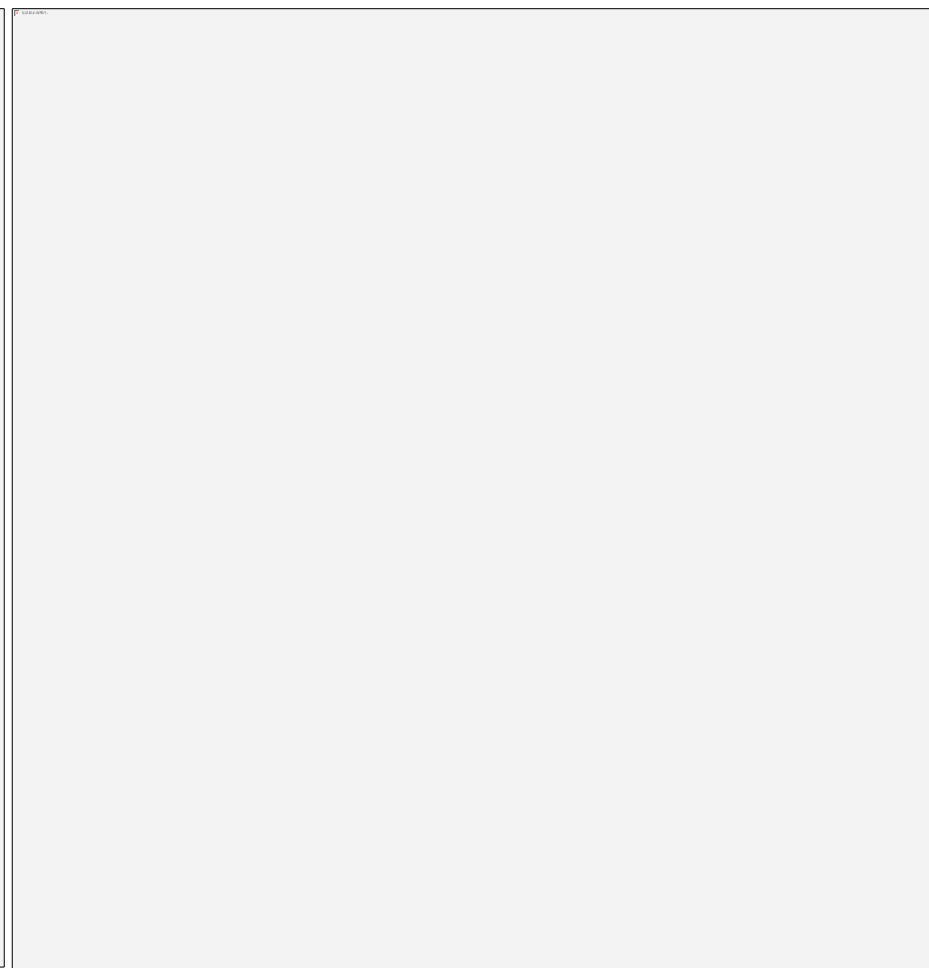
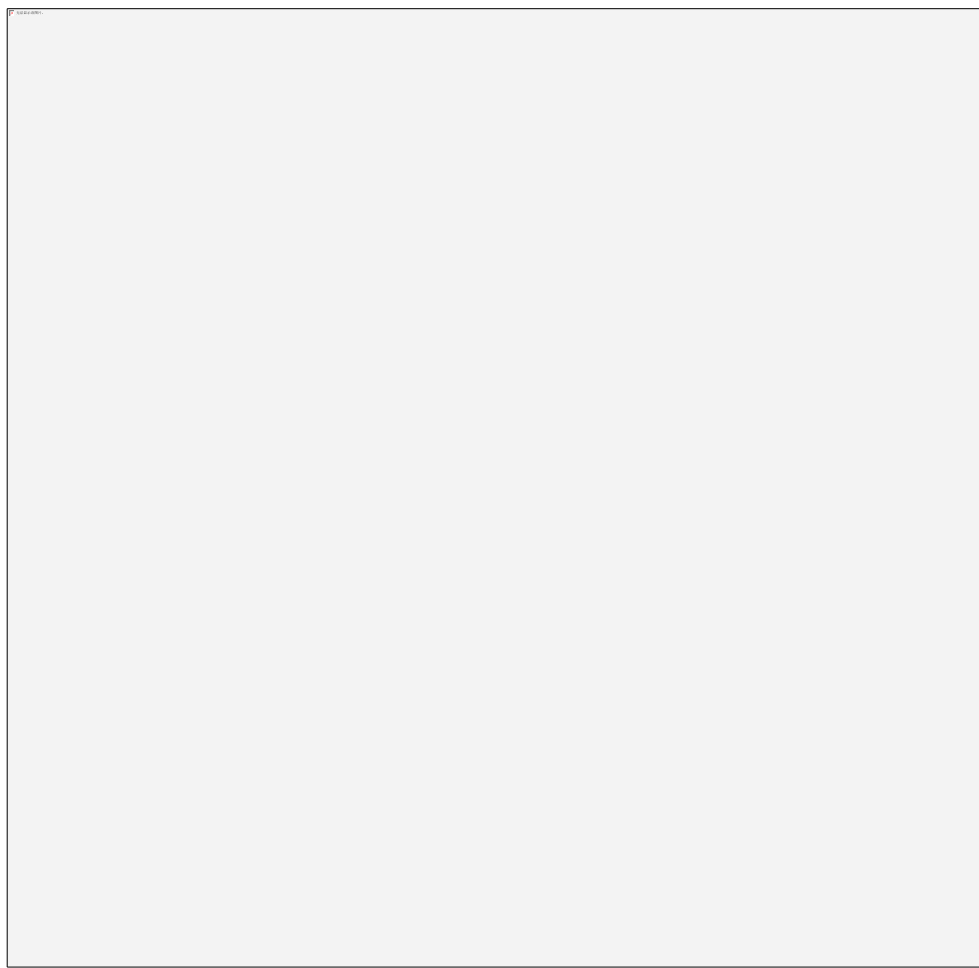
$$\langle l, m = l | L^2 | l, m = l \rangle = l(l + 1)\hbar^2 > \langle l, m = l | L_z^2 | l, m = l \rangle = l^2\hbar^2.$$

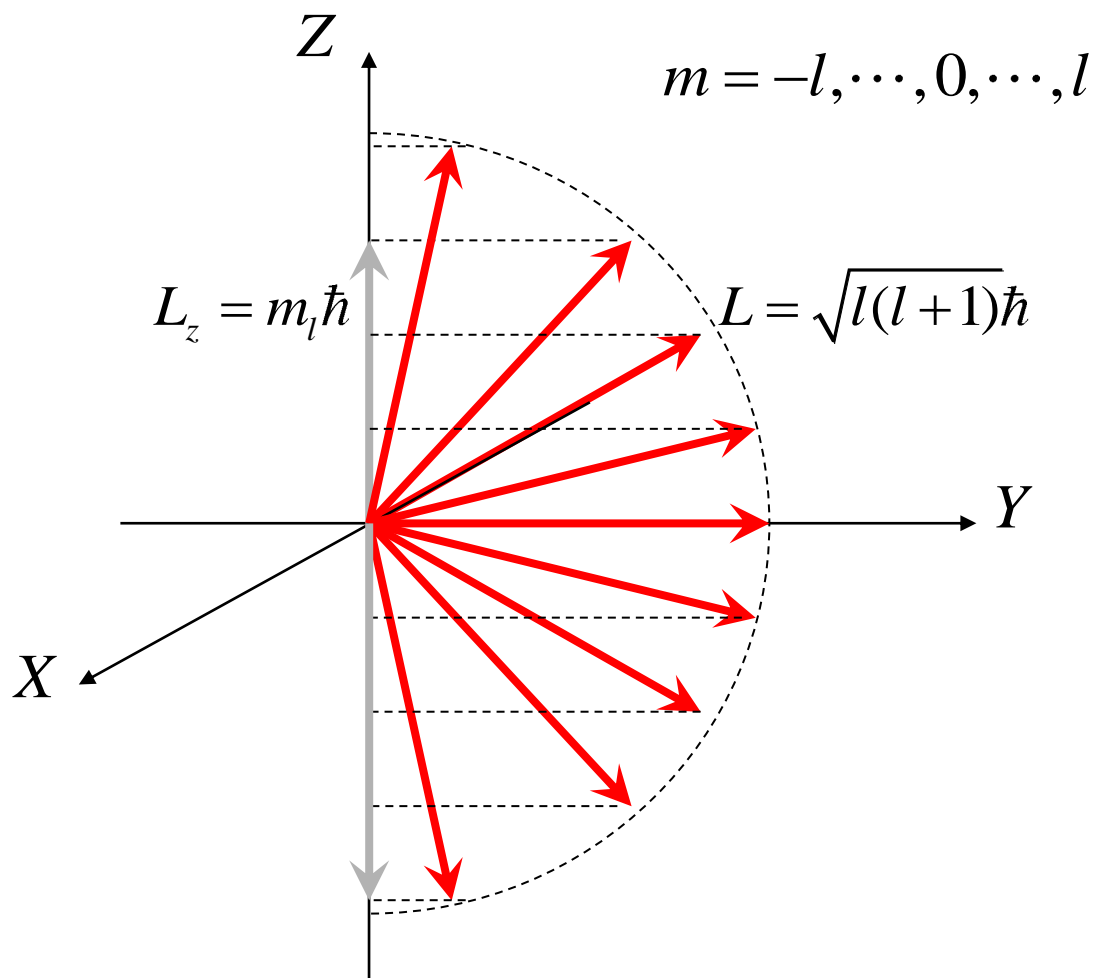
所以总角动量的幅度 $\sqrt{l(l + 1)}\hbar$ 一定大于某特定方向上角动量的最大取值 $l\hbar$ 。总角动量幅度多出的部分反应了角动量的涨落特性，其大小可以估计如下

$$L_x^2 + L_y^2 = L^2 - L_z^2 = [l(l + 1) - l^2]\hbar^2 = l\hbar^2.$$

利用x,y方向的等价性，我们可以得出

$$\langle l, l | L_x^2 | l, l \rangle = \langle l, l | L_y^2 | l, l \rangle = \frac{1}{2} \langle l, l | (L^2 - L_z^2) | l, l \rangle = \frac{1}{2} l\hbar^2.$$

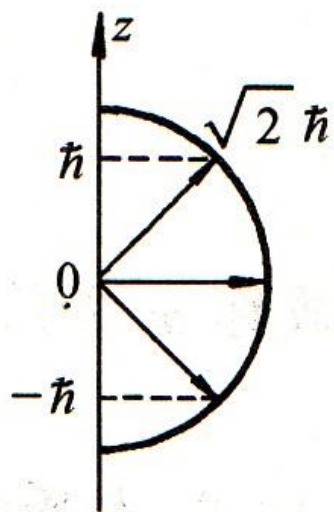




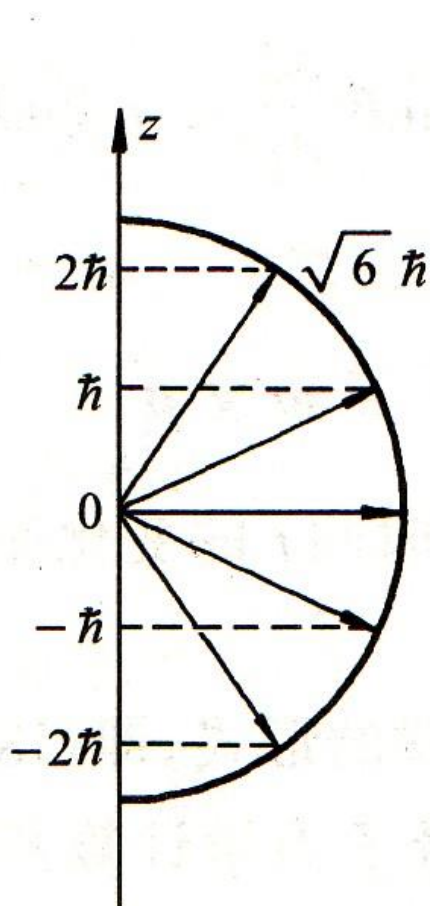
$\sqrt{l(l+1)} \neq m_l (m_{l_{\max}} = l)$  轨道角动量不能沿 $Z$ 方向



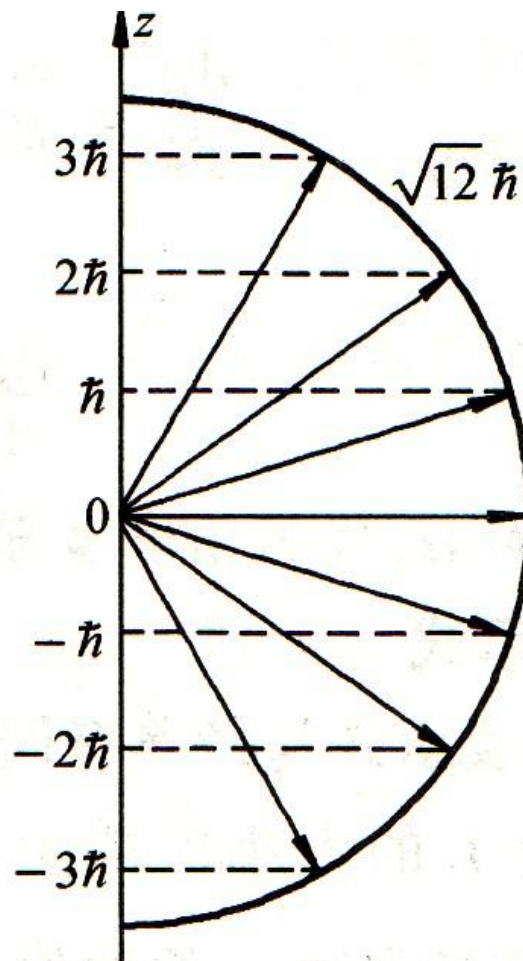
# 角动量矢量模型: 形象表示角动量取向量子化



$l=1$

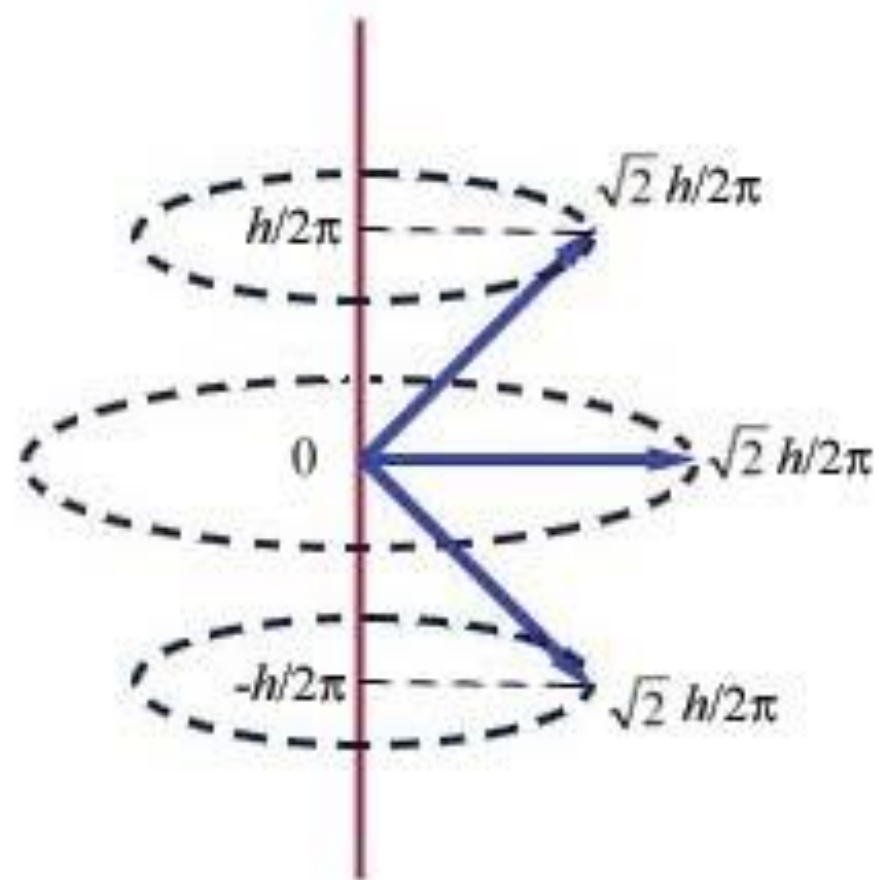
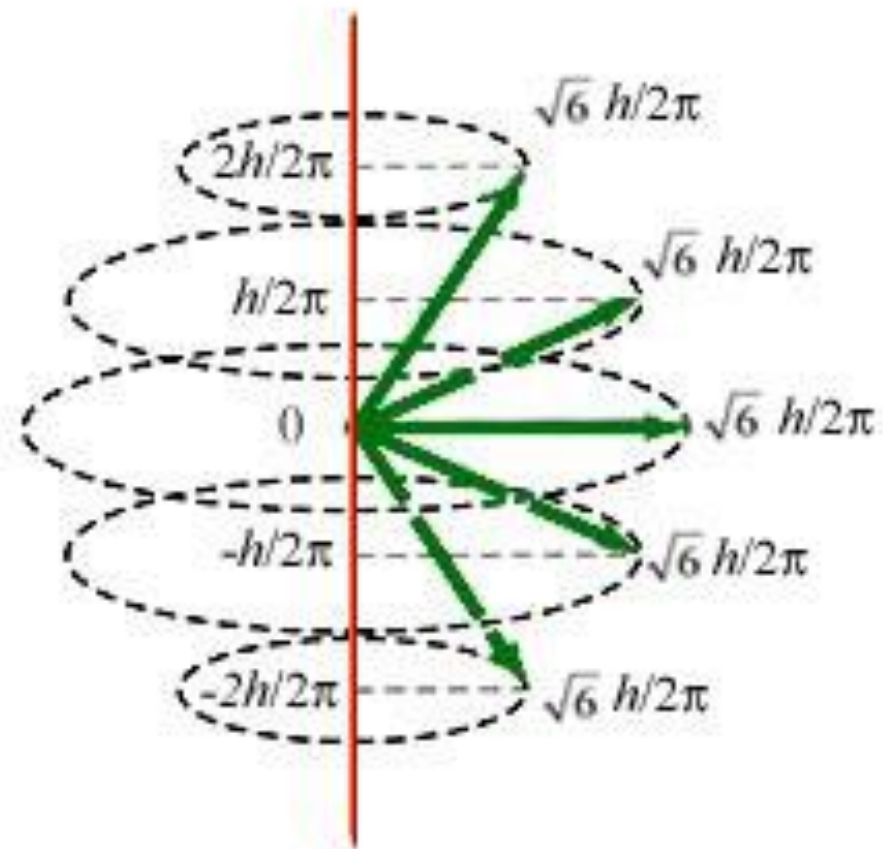


$l=2$



$l=3$

$l$ 一定  $\rightarrow 2l+1$  个  $m_l$



- **主量子数  $n$**   $E_n \propto -\frac{Z^2}{n^2}$

对于每一个  $n, l = 0, 1, 2 \cdots n-1$

对于每一个  $l, m = -l, -l+1, \cdots -1, 0, 1, \cdots l-1, l$

一个  $n$ , 可以有  $n^2$  个不同的波函数, 即  $n^2$  个不同的运动状态

- **轨道角动量及其量子数  $l$**   $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$

对于每一个  $l$ , 即对于每个角动量  $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$

可以有  $2l+1$  个不同的空间取向

$\because \sqrt{l(l+1)} \neq m_l, \therefore$  轨道角动量不能沿  $Z$  方向

- **轨道角动量的取向及其量子数**  $L_z = m\hbar$

对于一个  $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ , 有  $2l+1$  个  $m$

由于波函数  $\Psi_{nlm_l}$  不是  $\vec{L}_x$ 、 $\vec{L}_y$  的本征函数

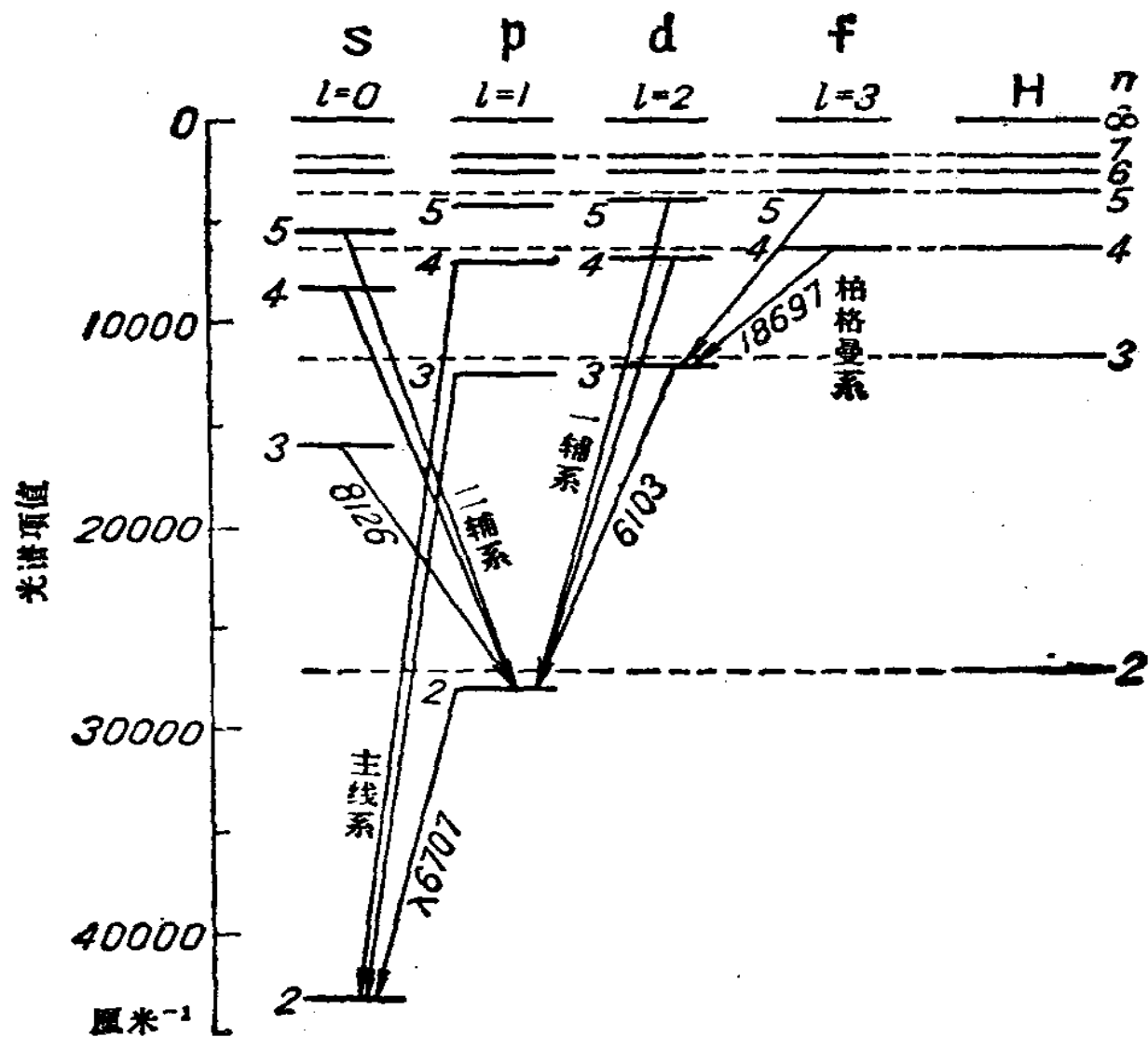
$\vec{L}_x$ 、 $\vec{L}_y$  没有确定的数值  $\vec{L}$  没有确定的方向

$$\cos \theta = m / \sqrt{l(l+1)} \quad \varphi \text{ 可取任意值}$$

- **用一组量子数描述原子的状态**

$$n, l, m_l$$

按光谱学习惯  $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots \Leftrightarrow s, p, d, f, \dots$

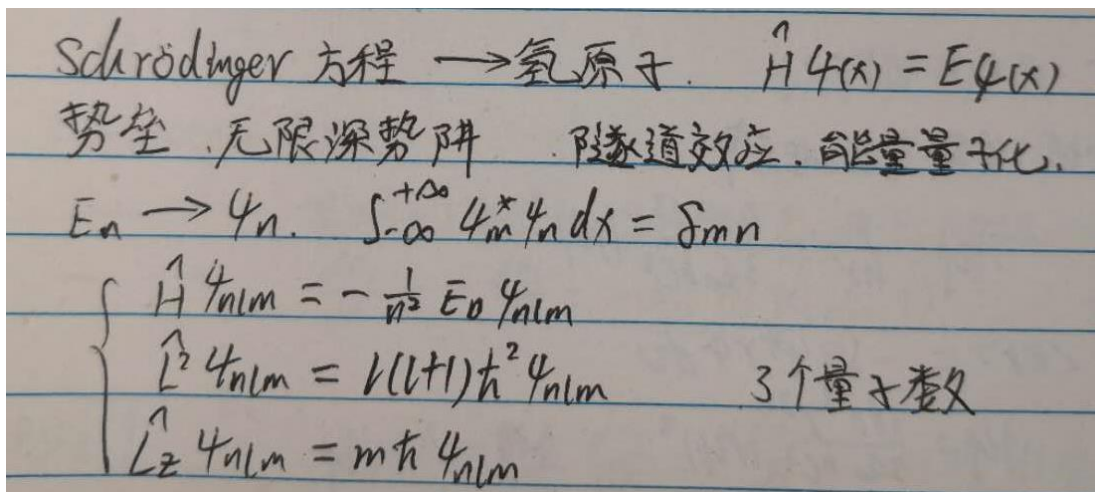


锂原子能级图

## §4-3 与波尔模型的区别

玻尔原子模型：

(1) 定态 (2) 频率条件 (3) 角动量量子化



Schrödinger 方程  $\rightarrow$  氢原子.  $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$   
势垒, 无限深势阱. 隧道效应, 能量量子化.  
 $E_n \rightarrow \psi_n. \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* \psi_n dx = \delta_{mn}$   
$$\begin{cases} \hat{H}\psi_{nlm} = -\frac{1}{n^2} E_0 \psi_{nlm} \\ \hat{L}^2 \psi_{nlm} = l(l+1)\hbar^2 \psi_{nlm} \\ \hat{L}_z \psi_{nlm} = m\hbar \psi_{nlm} \end{cases} \quad 3 \text{ 个量子数}$$

1. 电子没有确定的轨道，而是以概率的形式分布在经典轨道附近；
2. 能级量子化自然出现，且与实验有更高的符合精度。
3. 总轨道角动量取值为 $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ ，对于给定主量子数 $n$ ， $l$ 的取值可以为0，此时角动量矢量的模长也等于零。这不同于Bohr旧量子论中的电子的“行星轨道模型”，该模型中，电子的轨道角动量取值为 $n\hbar$ 。

## §4-3 跃迁概率和选择定则

### 1、原子处在定态时不发射电磁波

玻尔理论假定处于定态的原子不发射电磁辐射，与麦克斯韦电磁理论矛盾：作圆周运动的电子必定发射电磁波

薛定谔理论

→ 定态时原子的电荷密度（概率密度）不随时间变化

电磁理论

→ 一个稳定的电荷分布体系是不会发射电磁波的

**定态时原子是不辐射电磁波的**

## 2、原子跃迁和混合态

$$\hat{H}\psi(\mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{x})$$

$$\Psi_i = u_i e^{-iE_i t/\hbar}, \quad \Psi_f = u_f e^{-iE_f t/\hbar}$$

叠加态:  $\Psi = C_i \Psi_i(r, \theta, \varphi, t) + C_f \Psi_f(r, \theta, \varphi, t)$

是薛定谔方程的解

$$C_i = 1, \quad C_f = 0 \Leftrightarrow \Psi = \Psi_i \quad \text{相当于原子处于初态}$$

$$C_i = 0, \quad C_f = 1 \Leftrightarrow \Psi = \Psi_f \quad \text{相当于原子处于末态}$$

原子的跃迁过程中  $C_i \neq 0 \quad C_f \neq 0$

混合态（波函数）的概率密度：



$$\begin{aligned}\Psi^*\Psi &= C_i^* C_i u_i^* u_i + C_f^* C_f u_f^* u_f \\ &+ C_i^* C_f u_i^* u_f e^{i(E_n - E_{n'})t/\hbar} + C_i C_f^* u_i u_f^* e^{-i(E_n - E_{n'})t/\hbar}\end{aligned}$$

**混合态（非定态）时原子的电荷分布将随时间振荡，原子必定会辐射。**

**光子与原子发生共振相互作用，使原子感应出同频率的电荷振荡，这种振荡即为混合态的特征。**

**受激吸收、自发辐射、受激辐射**

$$\nu = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}$$

**爱因斯坦：受激发射时感生光子与施感光子能量、相位、传播方向和极化都相同——激光的主要物理基础**

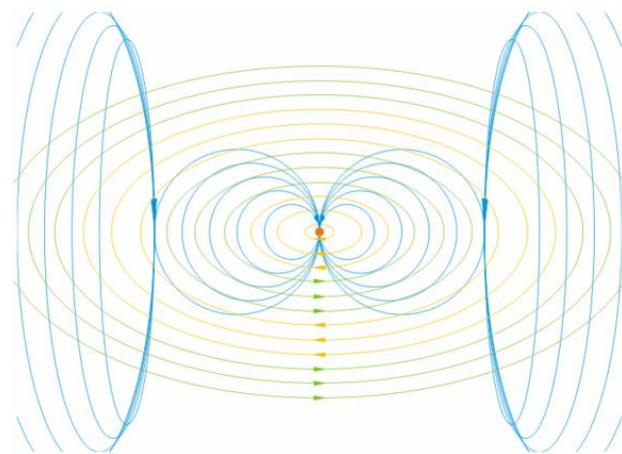
### 3、跃迁率、平均寿命与谱线宽度

**跃迁率 ( $\lambda_{if}$ ):** 处在某一能级上的原子在单位时间跃迁到另一个能级去的概率

混合态原子的电荷分布随时间振荡  $\Leftrightarrow$  电偶极振荡

一个振荡电偶极子的辐射功率:

$$P = \frac{\omega^4}{4\pi\epsilon_0} \frac{|p_0|^2}{3c^3} \quad p_0: \text{电偶极矩大小}$$



量子化  $\rightarrow$  以光量子辐射, 所以跃迁率为:

$$\lambda_{if} = \frac{P}{\hbar\omega} = \frac{\omega^3}{4\pi\epsilon_0\hbar} \frac{|p_{if}|^2}{3c^3} \quad p_{if} == -e \int u_i^* \vec{r} u_f dV (\text{i,f态电偶极矩})$$

**平均寿命 ( $\tau$ )**：初始态原子的数目减少到  $1/e$  所需时间

$$dN_{if} = \lambda_{if} N_i dt$$

$$N_i(t) = N_i(0)e^{-\lambda_{if}t} \quad \tau = \frac{1}{\lambda_{if}}$$

处在激发态原子时间的不确定与能量的不确定：

$$\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$$

能级宽度： $\Gamma = \Delta E = \hbar \Delta \omega$

若以平均寿命表示时间不确定度大小  $\rightarrow$  平均寿命与谱线宽度

$$\tau \approx \frac{\hbar}{\Gamma} \approx \frac{1}{\Delta \omega}$$

**具有有限寿命的系统，它的能量必有一不确定值  
所以原子发射的光谱线必有一定宽度——自然宽度**

## 4、跃迁的选择定则

电偶极矩不为零，原子可能发生辐射或吸收，即

$$p_0 = e \int \psi^* r \psi dV = e \int u_{nlm_l}^* r u_{n'l'm_l'} dV \neq 0, \text{ 也就是说对 } r, \theta, \varphi \text{ 的三个积分都不为零时, 电偶极矩才不为零}$$

可以证明 → 只有当初态和末态的量子数满足：

$$\Delta m = m - m' = 0, \pm 1$$

$$\Delta l = l - l' = \pm 1$$

选择定则：电偶极矩的振幅不为零 → 容许跃迁

不满足选择定则 → 禁戒跃迁

# 跃迁对波函数的原子态宇称的要求

## 原子波函数空间反演的对称性 $\rightarrow$ 波函数的宇称

定义宇称算符 $P$ ，对坐标原点反演： $P\varphi(r) = \varphi(-r)$ ,  $P^2\varphi(r) = \varphi(r)$

所以 $P$ 的本征值为 $\pm 1$ ，+1的波函数是空间对称的  $\rightarrow$  具有偶宇称

-1的波函数是空间反对称的  $\rightarrow$  具有奇宇称

$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi)$ 的空间反演特性

空间反演相当于坐标变换 $(r, \theta, \varphi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \pi + \varphi)$

$R_{nl}(r)$ 是空间对称的, 所以 $\Psi$ 的宇称取决于 $Y_{lm_l} = \Theta_{lm_l}\Phi_{m_l}$ 的对称性

$$PY_{lm_l} = Y_{lm_l}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$$

$\Psi$ 的空间对称性（宇称）取决于 $l$ 是奇数还是偶数

轨道角动量量子数的选择定则：  $\Delta l = \pm 1$

➡ 跃迁前后初末态宇称相反

$p_{if} = e \int u_i^* r u_f dV \neq 0$ ,  $r$ 是奇函数  $\Rightarrow u^* u$ 必是奇  $\Rightarrow$   
初、末态的宇称  $((-1)^l, (-1)^{l'})$  必相反

能否发生跃迁取决于初末态波函数的宇称

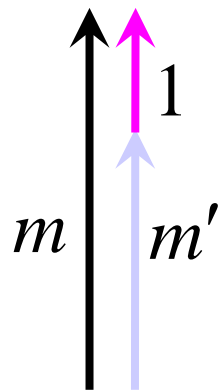
相同宇称 ➡ 跃迁禁戒

不同宇称 ➡ 可以跃迁

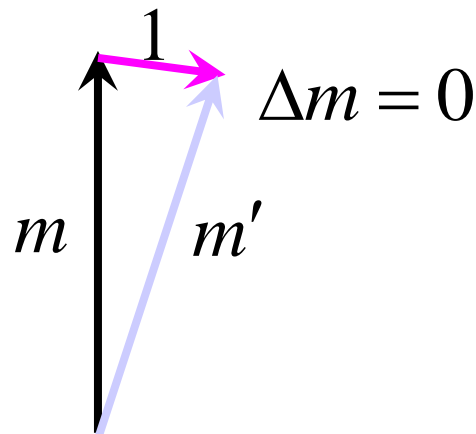
## 跃迁前后的角动量守恒

将原子和发射（或吸收）的光子看作一个体系，因光子的角动量为 $1\hbar$ ，所以跃迁前后原子的角动量的改变量必定是 $\pm 1\hbar \Rightarrow \Delta l = \pm 1$

$$\Delta m = -1$$



$$\Delta m = +1$$



$$\Delta m = 0$$

# 总结，跃迁概率和选择定则

**跃迁率 ( $\lambda_{if}$ ):** 处在某一能级上的原子在单位时间跃迁到另一个能级去的概率

一个振荡电偶极子的辐射功率:

$$P = \frac{\omega^4}{4\pi\epsilon_0} \frac{|p_0|^2}{3c^3} \quad p_0: \text{电偶极矩大小}$$

量子化  $\rightarrow$  以光量子辐射，所以跃迁率为:

$$\lambda_{if} = \frac{P}{\hbar\omega} = \frac{\omega^3}{4\pi\epsilon_0\hbar} \frac{|p_{if}|^2}{3c^3} \quad p_{if} = -e \int u_i^* \vec{r} u_f dV$$

**选择定则:**  $\Delta m = m - m' = 0, \pm 1$

$$\Delta l = l - l' = \pm 1$$



1. 设氢原子的电子所处定态对应的主量子数 $n = 2$ ，写出电子所有可能的状态，用量子数 $(n, l, m)$ 标记。
2. 试求出氢原子基态下势能 $V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ 的平均值。
3. 求氢原子基态对应的涨落 $\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$ ,  $\Delta p_x = \sqrt{\langle \hat{p}_x^2 \rangle - \langle \hat{p}_x \rangle^2}$ ，并验证不确定关系 $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$ 成立。
5. 氢原子处在激发态上，对应的量子数为 $n = 3, l = 2$ 。原子可以通过耗散的方式跃迁到低能级上，同时释放光子，请计算光子对应的能量（eV）。
6. 设初始时刻氢原子处在状态 $\psi(t = 0) = 1/\sqrt{2}(\psi_{200} - \psi_{100})$ 上，写出氢原子波函数的动力学演化形式，并进一步计算氢原子半径 $r$ 期望值的时间演化。
7. 假定粒子所处量子态对应的波函数形式为

$$\psi(x, y, z) = \frac{\alpha^{\frac{5}{2}}}{\sqrt{\pi}} z \exp[-\alpha(x^2 + y^2 + z^2)],$$

证明该粒子处在角动量的本征态上，并给出相应的本征值 $(L^2, L_z)$ 。

8. 利用角动量算符的对易关系，证明对于 $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 的共同本征波函数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ ，总有 $\langle \hat{L}_x \rangle = \langle \hat{L}_y \rangle = 0$ 。
9. 证明在 $L_z$ 的本征态下（对应本征值为 $m\hbar$ ），角动量沿与 $z$ 方向成 $\theta$ 角方向上分量的平均值为 $m\hbar \cos \theta$ 。  
【提示：计算算符 $\hat{L}_{\theta, \phi} = \hat{L}_z \cos \theta + \hat{L}_x \sin \theta \cos \phi + \hat{L}_y \sin \theta \sin \phi$ 的平均值】