

原子结构中的z轴是特殊轴吗？

贾瑾, 蒋尚达*

华南理工大学自旋科技研究院, 化学与化工学院, 广州 511442

摘要: 通过对量子态空间、基函数、幺正变换等量子力学基本概念的介绍, 阐释了原子结构中z轴表现出特殊性的原因, 明确了在球对称的原子结构中, 任何方向都不具有特殊性, z轴表现的特殊性主要源自人们选择了特定基函数来描述原子中电子的运动行为。

关键词: 原子结构; 球谐函数; 田谐函数; 角动量分量

中图分类号: G64; O6

Is the z Axis Special in Atomic Structure?

Jin Jia, Shangda Jiang *

Spin-X Institute, School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 511442, China.

Abstract: This paper introduces fundamental concepts of quantum mechanics, including quantum state space, basis functions, and unitary transformations, to explain why the z axis appears special in atomic structure. It clarifies that in a spherically symmetric atomic structure, no direction is inherently special. The perceived special nature of the z axis primarily arises from the choice of specific basis functions used to describe the electron motion in the atom.

Key Words: Atomic structure; Spherical harmonics; Tesseral harmonics; Angular momentum components

原子结构是在大学化学和结构化学学习中首先引入的知识框架体系, 通过建立电子的波动性概念, 基于量子力学原理, 推导得到了电子的波函数及离散的能量。因此, 原子结构中量子化的能量及其相应的波函数、特殊的电子云空间分布、明确的原子轨道等图景, 构建形成了连接古典化学和现代化学的桥梁, 对上述图景和概念的深刻认知可以帮助化学工作者理解许多经典理论所无法解释的现象, 并指导科学研究和生产生活。这些较为抽象的概念体系, 由于不够直观, 往往是学习的难点。一个典型的表现是, 初学者往往会对原子结构中的z轴产生困惑: 一个完全球形对称的氢原子, 通过求解复杂的Schrödinger方程, 在使用得到的波函数描述氢原子行为时, 会发现z轴具有一定的特殊性, 例如3d轨道中有 $3d_{z^2}$ 轨道, 却不存在 $3d_{x^2}$ 或 $3d_{y^2}$ 轨道, 又比如轨道角动量在z轴方向的分量是可观测(observable), 轨道磁量子数 m 是好量子数(well-defined quantum number)。这种z轴表现出的特殊性往往会引起初学者的困惑, 根本上是缺乏对态空间(state space)和基函数(base function)等量子力学框架中基本概念的确切认知。本文将从田谐函数(tesseral harmonics)、角动量算符以及基函数的幺正变换(unitary transformation)等角度, 详细梳理上述困惑, 并辨析描述氢原子结构中的z轴究竟是否特殊。

收稿: 2024-03-25; 录用: 2024-04-07; 网络发表: 2024-06-03

*通讯作者, Email: jiangsd@scut.edu.cn

基金资助: 国家杰出青年科学基金(22325503)

1 原子轨道波函数中的z轴特殊性

三维空间中氢原子的定态Schrödinger方程是一个典型的二阶偏微分方程，如果以笛卡尔坐标系的 x, y, z 作为变量很难直接求解，而该类偏微分方程问题早在一百多年前就已经被两位法国数学家Laguerre和Legendre深入研究过。基于球坐标变换，Laguerre引入一组正交多项式，求解了径向部分的二阶偏微分方程，该组多项式被称为伴随Laguerre多项式，而Legendre则引入以他的名字命名的另一组正交多项式，得到了角度部分的解，氢原子波函数角度部分的解就是球谐函数，其通式一般表达为：

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (1)$$

其中 l 和 m 均为整数，分别是轨道量子数和轨道磁量子数，且 $l \geq 0$ ， $|m| \leq l$ ； $(-1)^m$ 是Condon-Shortley相位因子，引入该相位因子可以方便地处理阶梯算符作用于球谐函数的奇偶性问题，也有一些对球谐函数的定义不包含该因子^[1]；式(1)中的根号项是球谐函数的归一化因子，使任意球谐函数对全空间角度进行积分时表现为归一化； $P_l^m(\cos\theta)$ 是以 $\cos\theta$ 作为变量的伴随Legendre多项式(associated Legendre polynomial)， $P_l^m(x)$ 正比于Legendre多项式 $P_l(x)$ 的 m 次导函数 $d^m P_l(x)/dx^m$ ； $e^{im\phi}$ 是球谐函数归一化的相位因子，其中 i 是虚数符号，该相位因子只和球坐标中的方位角(azimuth angle) ϕ 有关。

可以看到，当 $m \neq 0$ 时，球谐函数是虚部不为0的复数，为了方便在三维空间中理解氢原子波函数的角度分布，人们往往将球谐函数实数化，这就是田谐函数^[2]。田谐函数被定义为：

$$Z_{l,0}(\theta) = Y_{l,0} \quad (2-1)$$

$$Z_{l,|m|}^c(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{l,-|m|} + (-1)^{|m|} Y_{l,|m|}) \quad (2-2)$$

$$Z_{l,|m|}^s(\theta, \phi) = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{l,-|m|} - (-1)^{|m|} Y_{l,|m|}) \quad (2-3)$$

这种定义方式通过对 $|m|$ 相同的一对球谐函数进行线性组合可以消去虚数符号 i ，使田谐函数可以在三维空间中直观地表现出来。对田谐函数 $Z_{l,|m|}^{cs}$ 来说，当 $|m| = 0$ 时，其取值不依赖于方位角 ϕ ，随着极角(polar angle) θ 在0到 π 的变化而出现正负交替，即沿着 z 轴呈“带状(zonal)”，因此也被称为“带谐函数(zonal harmonics)”；当 $|m| = l$ 时，其取值随着方位角 ϕ 在0到 2π 的变化而出现正负交替，即在 z 轴投影方向呈“扇状(sectoral)”，因此也被称为“扇谐函数(sectoral harmonics)”；当 $0 < |m| < l$ 时，其取值随着 θ 和 ϕ 的变化分别出现正负交替，即在球面上呈“田状(tesseral)”，一般地，将这3种情况统称为田谐函数。上述的这种在单位球面上田谐函数的正负值变化尤其在角量子数较大的时候比较明显，图1展示了当 $l = 20$ 的情况下，田谐函数的“带状”“田状”和“扇状”特点。

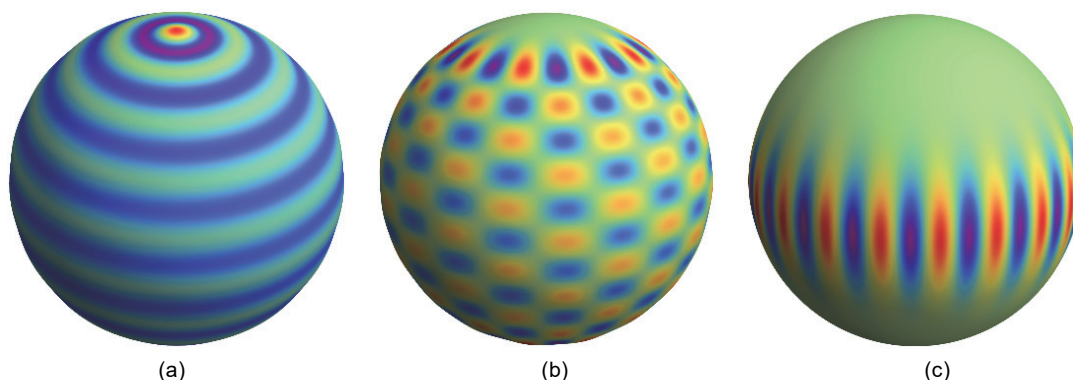


图1 $l = 20$ 情况下田谐函数的“带状”“田状”和“扇状”特点

(a) $m = 0$; (b) $m = 10$; (c) $m = 20$

由于氢原子波函数的能量仅由主量子数 n 决定,因此相同主量子数中的 n^2 个本征波函数 $\psi_{n,l,m}$ 均具有相同的能量,其任意线性组合也都是体系的本征态。田谐函数对应了原子结构中特定的原子轨道的角度部分,例如当 $l=1$ 时,3个田谐函数分别为:

$$Z_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \frac{z}{r} \quad (3-1)$$

$$Z_{1,1}^c = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \frac{x}{r} \quad (3-2)$$

$$Z_{1,1}^s = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \frac{y}{r} \quad (3-3)$$

这3个田谐函数分别是 p_z , p_x 和 p_y 轨道的角度部分。可以看到这3个轨道相对于 x , y 和 z 轴不具有任何特殊性,这主要是因为当 $l=1$ 时,波函数态空间(Hilbert空间)的维度“恰好”与笛卡尔空间(Cartesian空间)的维度相同,因此态空间中3个完备且正交的基函数(这里取田谐函数)的“表观”方向,“恰好”与笛卡尔空间中3个完备且正交的基矢量方向一致。我们完全可以选择任意其他的态空间基函数(须满足正交归一),例如 $\frac{1}{\sqrt{2}}(p_x + p_y)$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(p_x - p_y)$ 和 p_z ,而这组完备且正交基函数的“表观”方向则与笛卡尔空间中的 $\frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}_x + \vec{e}_y)$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}_x - \vec{e}_y)$ 和 \vec{e}_z 3个完备且正交的矢量方向一致,这3个矢量也可以是笛卡尔空间中的基矢量,为原基矢量 $\vec{e}_{x,y,z}$ 通过正交变换(一种线性变换)得到。同样地,上述3个基函数也是原基函数 $p_{x,y,z}$ 或 $Y_{1,\pm 1/0}$ 通过么正变换(一种线性变换)得到。因此我们可以得到一个初步的结论,基函数(例如 $\frac{1}{\sqrt{2}}(p_x \pm p_y)$ 和 p_z)对 z 轴的特殊性是我们选择的结果。

当 $l > 1$ 时,由于态空间的维度($2l+1$)大于笛卡尔空间,作为基函数的田谐函数的“表观”方向将不与笛卡尔空间的某些矢量方向一一对应。例如,当 $l=2$ 时,5个田谐函数分别是5个 d 轨道的角度部分:

$$Z_{2,0} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3\cos^2\theta - 1) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot \frac{3z^2 - r^2}{r^2} = d_{z^2} \quad (4-1)$$

$$Z_{2,1}^c = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \cos\theta \sin\theta \cos\phi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \cdot \frac{xz}{r^2} = d_{xz} \quad (4-2)$$

$$Z_{2,1}^s = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \cos\theta \sin\theta \sin\phi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \cdot \frac{yz}{r^2} = d_{yz} \quad (4-3)$$

$$Z_{2,2}^c = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} (\sin^2\theta \cos^2\phi - \sin^2\theta \sin^2\phi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \cdot \frac{x^2 - y^2}{r^2} = d_{x^2-y^2} \quad (4-4)$$

$$Z_{2,2}^s = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} (\sin\theta \cos\phi \cdot \sin\theta \sin\phi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \cdot \frac{xy}{r^2} = d_{xy} \quad (4-5)$$

这5个 d 轨道没有显然的“表观”方向,当然也就不与笛卡尔空间的3个基矢量 $\vec{e}_{x,y,z}$ 直接对应。球谐函数和田谐函数都是态空间的完备正交基函数,两者张成了相同的态空间。当 $m=0$ 时,球谐函数和田谐函数相同,其表达式中不含方位角 ϕ ,因此总可以化归为仅有 z 的函数,这就导致 $l \geq 1$ 的各类原子轨道中总存在一个仅包含 z 的轨道,例如 p_z , d_{z^2} , f_{z^3} 等,而对于 x 和 y 轴则没有这种特点,这主要是因为球坐标和直角坐标的转换关系中, z 轴仅和极角 θ 有关,而 x 和 y 轴则同时与方位角 ϕ 和极角 θ 有

关。因此当 $l \geq 1$ 时各类原子轨道中 z 轴的特殊性来源于求解氢原子Schrödinger方程时的球坐标变换，当进入球坐标系后， z 轴不再与 x 和 y 轴等价，从而在原子轨道的表达中 z 轴具有特殊性，而这种特殊性完全是人为规定了球坐标和直角坐标转换关系的结果。

2 角动量分量的 z 轴特殊性

对于求解氢原子Schrödinger方程得到的原子轨道波函数来说，角动量的平方算符 \hat{L}^2 是其本征算符，即角动量的平方是可观测量，而角动量在 z 轴方向的分量算符 \hat{L}_z 对于球谐函数来说是本征算符，但对 $m \neq 0$ 的田谐函数不是本征算符，因为这些田谐函数分别是由一对磁量子数互为相反数的球谐函数线性组合得到的。以下我们主要讨论球谐函数的情况。初学者往往会对角动量分量算符 $\hat{L}_{x,y,z}$ 对球谐函数的不同作用行为产生困惑，其实这种不同是源自基函数的选择。

量子力学中角动量的3个分量算符 $\hat{L}_{x,y,z}$ 均和角动量平方算符 \hat{L}^2 对易 $[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$ ，而3个分量算符间的对易关系也具有排列奇偶性的特点 $[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{L}_k$ ，从这个角度讲3个分量算符均不具有特殊性^[3]。但是，当将笛卡尔空间中的角动量分量算符转为球坐标表达时，则有显著差异：

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(-\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \quad (5-1)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \quad (5-2)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi} \quad (5-3)$$

可以看到， z 方向分量算符仅对方位角 ϕ 求偏微分，而 x 和 y 方向分量算符则同时对方位角 ϕ 和极角 θ 求偏微分，这就导致在球坐标中3个方向角动量分量算符的差异，这是源自方便处理球坐标表达中球谐函数，从而将上述算符转为球坐标的缘故，本质上3个角动量分量算符没有任何特殊性。

由于角动量的3个分量算符 $\hat{L}_{x,y,z}$ 分别和角动量平方算符 \hat{L}^2 对易，而球谐函数的角动量平方是可观测量，因此角动量的分量也一定是可观测量。但同时我们应注意到，3个分量算符互相不对易，因此3个角动量算符不能同时为可观测量。我们可以对 $(2l+1)$ 个态空间的完备基进行么正变换，得到任意新的基函数，使其在特定方向表现为角动量分量的可观测量。以下以 x 轴为例进行说明。

角动量的 x 和 y 分量算符 $\hat{L}_{x,y}$ 与阶梯算符 \hat{L}_{\pm} 有如下关系：

$$\hat{L}_x = \frac{1}{2} (\hat{L}_+ + \hat{L}_-), \quad \hat{L}_y = \frac{1}{2i} (\hat{L}_+ - \hat{L}_-) \quad (6)$$

而阶梯算符与球谐函数则有如下关系：

$$\hat{L}_\pm Y_{l,m} = \hbar\sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} Y_{l,m \pm 1} \quad (7)$$

虽然阶梯算符不是球谐函数的本征算符，但将阶梯算符作用于球谐函数可以得到将磁量子数加1或减1的新的球谐函数。基于式(6)和式(7)，以 $l=2$ 时的5个球谐函数作基函数 $Y_{2,0}$ ， $Y_{2,\pm 1}$ ， $Y_{2,\pm 2}$ 为例，可以构造一个关于 \hat{L}_x 算符的 5×5 矩阵 $\langle Y_{2,m} | \hat{L}_x | Y_{2,m'} \rangle$ ，其中 m 和 m' 历遍所有可能的磁量子数 0 ， ± 1 和 ± 2 。计算得到该矩阵为：

$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{6} & 0 & \sqrt{6} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 \end{pmatrix}$$

该矩阵为厄米矩阵(Hermitian matrix)，因此该矩阵一定存在实本征值，即 x 方向的角动量分量是可观测量^[3]，其对应的波函数为球谐函数的线性组合，线性组合的系数就是某本征值所对应的本征向量中的元素。求解该矩阵的本征值和本征向量，我们可以得到表1的结果。

表1 x 方向的角动量分量是可观测量的波函数

波函数	球谐函数线性组合形式	x 方向角动量分量
$Y_{2,-2}^x$	$\frac{1}{4}Y_{2,+2} - \frac{1}{2}Y_{2,+1} + \sqrt{\frac{3}{8}}Y_{2,0} - \frac{1}{2}Y_{2,-1} + \frac{1}{4}Y_{2,-2}$	$-2\hbar$
$Y_{2,-1}^x$	$\frac{1}{2}Y_{2,+2} - \frac{1}{2}Y_{2,+1} + \frac{1}{2}Y_{2,-1} - \frac{1}{2}Y_{2,-2}$	$-\hbar$
$Y_{2,0}^x$	$\sqrt{\frac{3}{8}}Y_{2,+2} - \frac{1}{2}Y_{2,0} + \sqrt{\frac{3}{8}}Y_{2,-2}$	0
$Y_{2,+1}^x$	$\frac{1}{2}Y_{2,+2} + \frac{1}{2}Y_{2,+1} - \frac{1}{2}Y_{2,-1} - \frac{1}{2}Y_{2,-2}$	$+\hbar$
$Y_{2,+2}^x$	$\frac{1}{4}Y_{2,+2} - \frac{1}{2}Y_{2,+1} - \sqrt{\frac{3}{8}}Y_{2,0} - \frac{1}{2}Y_{2,-1} - \frac{1}{4}Y_{2,-2}$	$+2\hbar$

从表1可以看到, 当对球谐函数进行特定的线性组合之后, x 方向的角动量分量也呈现为量子化, 与球谐函数的本征值类似, 其取值为0, $\pm\hbar$ 和 $\pm 2\hbar$, 而表1中的5个波函数 $Y_{2,0}^x$, $Y_{2,\pm 1}^x$ 和 $Y_{2,\pm 2}^x$, 与5个球谐函数一样, 同为一组完备、正交、归一的基函数, 它们均可等价地描述 $l=2$ 时的量子态空间。类似地, 也可以求出包括 y 方向在内的任意方向角动量分量为可观测量的波函数, 只是其对球谐函数的线性组合的方式不同。

基于以上讨论, 我们知道在给定氢原子的角量子数后, 角动量的任意方向分量都可以是可观测量, 但其对应的波函数不同, 而这些波函数都是氢原子轨道的本征波函数。由于求解氢原子Schrödinger方程时进行了球坐标变换, 球谐函数对 z 轴确实表现出了特殊性, 因此球谐函数仅为 \hat{L}_z 的本征函数, 而这种特殊性是因为人们通常在描述角动量分量行为时, 直接选择了球谐函数作为态空间基函数的结果, 但 x 、 y 和 z 轴本身不具有特殊性。

3 结语

在量子力学中, 基函数是一个十分重要的概念。一个量子态空间是由若干个基函数生成的, 完备的基函数个数就是量子态空间的维度。基函数的选择有无数种可能, 这些不同的基函数组是通过幺正变换关联起来的。本文讨论中涉及的球谐函数、田谐函数、特别方向的角动量分量是可观测量的波函数等, 都是完备、正交、归一的基函数。所有基函数组都可以等价地描述量子态空间, 但人们往往会选择球谐函数(描述角动量在 z 方向的分量)或田谐函数(描述原子轨道空间分布)来讨论原子中电子的运动行为。

虽然氢原子的定态Schrödinger方程对 x 、 y 、 z 三个方向不具有特殊性, 但为了方便求解, 人们选择了球坐标变量, 这一选择决定了 z 轴具有特殊性。事实上, 作为具有球对称性的氢原子, 任何方向都不特殊, 所有表现的特殊性都来自人们的选择, 例如选择 z 轴作为球坐标中的特殊轴, 选择球谐函数作为描述角动量分量的基函数等。

参 考 文 献

- [1] Arfken, G. Legendre Functions (Ch. 12). In *Mathematical Methods for Physicists*, 3rd ed.; Academic Press: Orlando, FL, USA, 1985; pp. 637–711.
- [2] Whittaker, E.T.; Watson, G.N. *A Course in Modern Analysis*, 4th ed.; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 1990.
- [3] 徐光宪, 黎乐民, 王德民. 量子化学——基本原理和从头计算法(上册). 第2版. 北京: 科学出版社, 2007.