

§ 6.3 电子在库仑场中的运动

- (一) 有心力场下的 Schrödinger 方程
- (二) 求解 Schrödinger 方程
- (三) 使用标准条件定解
- (四) 归一化系数
- (五) 总结

(一) 有心力场下的 Schrodinger 方程

体系 Hamilton 量

$$V = -Ze^2/r$$

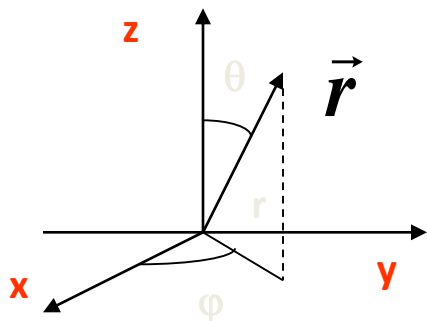
考虑一电子在一带正电的核所产生的电场中运动，电子质量为 μ ，电荷为 $-e$ ，核电荷为 $+Ze$ 。取核在坐标原点，电子受核电的吸引势能为：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}$$

H的本征方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \psi = E \psi$$

对于势能只与 r 有关而与 θ, φ 无关的有心力场，使用球坐标求解较为方便。于是方程可改写为：



球坐标

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2} \right) \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \psi - \frac{Ze^2}{r} \psi = E \psi$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} \right] \psi = E \psi$$

此式使用了角动量平方算符 L^2 的表达式：

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

(二) 求解 Schrodinger 方程 $-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} \right] \psi = E \psi$

(1) 分离变量
化简方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} \right] R(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = ER(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} \right] R = ER$$

注意到

$L^2 Y_{lm} = l(l+1) \hbar^2 Y_{lm}$
则方程化为：

令 $R(r) = u(r) / r$
代入上式得：

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = 0$$

若令

$$V(r) = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r}$$

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] u = 0$$

于是化成了一维问题，势 $V(r)$ 称为等效势，它由离心势和库仑势两部分组成。

讨论 $E < 0$ 情况，方程可改写如下：

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{Ze^2}{r} - \frac{2\mu}{\hbar^2} |E| - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = 0$$

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \left[\left(\frac{2\mu Ze^2}{\hbar^2} \right) \frac{1}{r} - \frac{1}{4} \left(\frac{8\mu |E|}{\hbar^2} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = 0$$

$\alpha \beta$

α^2

令

$$\alpha = \sqrt{\frac{8\mu |E|}{\hbar^2}}$$

$$\beta = \frac{2\mu Ze^2}{\alpha \hbar^2} = \frac{Ze^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{2|E|}}$$

$$\rho = \alpha r$$

$$\frac{du}{dr} = \alpha \frac{du}{d\rho}$$

$$\frac{d^2 u}{dr^2} = \alpha^2 \frac{d^2 u}{d\rho^2}$$

$$u'' + \left[\frac{\alpha \beta}{r} - \frac{\alpha^2}{4} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = 0$$

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} + \left[\frac{\beta}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u = 0$$

(2) 求解

(i) 解的渐近行为

有限性条件要求 $A' = 0$

$\rho \rightarrow \infty$
时, 方程变为

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} - \frac{1}{4} u = 0 \rightarrow u_{\infty} = A e^{-\rho/2} + A' e^{\rho/2} \rightarrow u_{\infty} = A e^{-\rho/2}$$

$$R(r) = u(r) / r$$

所以可取解为

$$f''(\rho) - f'(\rho) + \left[\frac{\beta}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] f(\rho) = 0$$

$$u = f(\rho) e^{-\rho/2}$$

(II) 求级数解

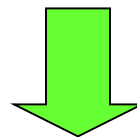
令

$$f(\rho) = \sum_{v=0}^{\infty} b_v \rho^{s+v}$$

$$b_0 \neq 0$$

代入方程

$$f''(\rho) - f'(\rho) + \left[\frac{\beta}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] f(\rho) = 0$$



为了保证有限性条件要求：

当 $r \rightarrow 0$ 时
 $R = u/r \rightarrow$ 有限成立

$$R = \frac{u}{r} = \frac{\alpha f(\rho) e^{-\rho/2}}{\rho} = e^{-\rho/2} \sum_{v=0}^{\infty} b_v \rho^{s+v-1}$$

即

$$\begin{cases} b_0 \neq 0 \\ s \geq 1 \end{cases}$$

再将标号 v' 改用 v
 后与第二项合并，
 代回上式得：

$$[s(s-1) - l(l+1)] b_0 \rho^{s-2} + \sum_{v=0}^{\infty} \{[(v+s+1)(v+s) - l(l+1)] b_{v+1} + (\beta - v - s) b_v\} \rho^{v+s-1} = 0$$

$$\sum_{v=0}^{\infty} [(v+s)(v+s-1) - l(l+1)] b_v \rho^{v+s-2} + \sum_{v=0}^{\infty} [\beta - (v+s)] b_v \rho^{v+s-1} = 0$$

把第一个求和号中 $v=0$ 项单独写出，则上式改为：

$$[s(s-1) - l(l+1)] b_0 \rho^{s-2} + \sum_{v=1}^{\infty} [(v+s)(v+s-1) - l(l+1)] b_v \rho^{v+s-2} + \sum_{v=0}^{\infty} [\beta - (v+s)] b_v \rho^{v+s-1} = 0$$

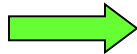
令 $v'=v-1$
 第一个求和改为：

$$\sum_{v'=0}^{\infty} [(v'+1+s)(v'+1+s-1) - l(l+1)] b_{v'+1} \rho^{v'+s-1}$$

上式之和恒等于零，所以 ρ 得各次幂得系数分别等于零，即

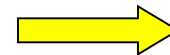
$$[s(s-1)-l(l+1)]b_0 = 0$$

$$\rightarrow s(s-1)-l(l+1)=0$$



$$s = \begin{cases} -l \\ l+1 \end{cases}$$

$s = -l$ 不满足
 $s \geq 1$ 条件，舍去。



$$s = l+1$$

高阶项系数：

$$[(v+s+1)(v+s)-l(l+1)]b_{v+1} + (\beta - v - s)b_v = 0$$

系数 b_v 的递推公式

注意到 $s = l+1$

$$b_{v+1} = \frac{-(\beta - v - s)}{(v+s+1)(v+s)-l(l+1)} b_v$$

$$= \frac{v+l+1-\beta}{(v+l+2)(v+l+1)-l(l+1)} b_v$$

$$= \frac{v+l+1-\beta}{(v+l)(v+2l+2)} b_v$$

(三) 使用标准条件定解

- (1) 单值;
(2) 连续。

二条件满足

(3) 有限性条件

1. $\rho \rightarrow 0$ 时,
 $R(r)$ 有限已由
 $s = \ell + 1$ 条件所保证。

2. $\rho \rightarrow \infty$ 时,
 $f(\rho)$ 的收敛性
如何?
需要进一步讨论。

与谐振子问题类似, 为讨论
 $f(\rho)$ 的收敛性现考察级
数后项系数与前项系数之比:

$$\lim_{v \rightarrow \infty} \frac{b_{v+1}}{b_v} = \lim_{v \rightarrow \infty} \frac{v + l + 1 - \beta}{(v + l)(v + 2l + 2)} = \frac{1}{v}$$

级数 e^ρ 与 $f(\rho)$ 收敛性相同

所以讨论波函数的
收敛性可以用
 e^ρ 代替 $f(\rho)$

可见若 $f(\rho)$ 是
无穷级数, 则波函数 R
不满足有限性条件, 所以
必须把级数从某项起
截断。

$$e^\rho = 1 + \frac{\rho}{1!} + \frac{\rho^2}{2!} + \dots + \frac{\rho^v}{v!} + \dots$$

后项与前项系数之比

$$\frac{\frac{1}{(v+1)!}}{\frac{1}{v!}} = \frac{v!}{(v+1)!} \rightarrow \frac{1}{v}$$

$$R = \frac{\alpha u(\rho)}{\rho} = \frac{\alpha e^{-\rho/2} f(\rho)}{\rho} \Big|_{\rho \rightarrow \infty}$$

$$\approx \frac{\alpha e^{-\rho/2} e^\rho}{\rho} \Big|_{\rho \rightarrow \infty} = \frac{\alpha e^{\rho/2}}{\rho} \Big|_{\rho \rightarrow \infty}$$

$$\frac{\alpha e^{\rho/2}}{\rho} \Big|_{\rho \rightarrow \infty} \rightarrow \infty$$

令

最高幂次项的 $v_{\max} = n_r$

注意

此时多项式最高项
的幂次为 $n_r + l + 1$

则

$$\begin{cases} b_{n_r} \neq 0 \\ b_{n_r+1} = 0 \end{cases}$$

于是递推公式改写为

因为 $b_{n_r} \neq 0$ 所以

分子 $n_r + l + 1 - \beta = 0$

$$\beta = n_r + l + 1 \equiv n$$

$$b_{n_r+1} = \frac{n_r + l + 1 - \beta}{(n_r + l)(n_r + 2l + 2)} b_{n_r} = 0$$

量子数
取值

$$\begin{cases} n_r = 0, 1, 2, \dots \rightarrow \text{径量子数} \\ l = 0, 1, 2, \dots \rightarrow \text{角量子数} \end{cases}$$

$$n = 1, 2, 3, \dots \rightarrow \text{主量子数}$$

由 β 定义式

$$\beta = \frac{Ze^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{2|E|}}$$

$$\rightarrow |E| = |E_n| = \frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

由此可见，在粒子能量
小于零情况下（束缚态）
仅当粒子能量取 E_n 给出
的分立值时，波函数才满
足有限性条件的要求。

$$\because E_n < 0$$

$$\therefore E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

将 $\beta = n$ 代入递推公式：

$$b_{\nu+1} = \frac{\nu+l+1-n}{(\nu+l)(\nu+2l+2)} b_{\nu} = 0$$

利用递推公式可把 $b_1, b_2, \dots, b_{n-l-1}$ 用 b_0 表示出来。将这些系数代入 $f(\rho)$ 表达式得：

$$\begin{aligned} f(\rho) &= \sum_{\nu=0}^{n_r} b_{\nu} \rho^{\nu+s} \\ &= \sum_{\nu=0}^{n-l-1} b_{\nu} \rho^{\nu+l+1} \\ &= b_0 \rho^{l+1} \sum_{\nu=0}^{n-l-1} \frac{b_{\nu}}{b_0} \rho^{\nu} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f(\rho) &= b_0 \rho^{l+1} \left[1 + \frac{n-l-1}{1!(2l+2)} \rho + \frac{(n-l-1)(n-l-2)}{2!(2l+2)(2l+3)} \rho^2 + \dots \right. \\ &\quad \left. + (-1)^{n-l-1} \frac{(n-l-1)(n-l-2) \cdots 1}{(n-l-1)!(2l+2)(2l+3) \cdots (n+l)} \rho^{n-l-1} \right] \\ &= -b_0 \frac{(2l+1)!(n-l-1)!}{[(n+l)!]^2} \rho^{l+1} L_{n+1}^{2l+1}(\rho) \end{aligned}$$

缔合拉盖尔多项式

式中

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

其封闭形式如下：

$$L_k^m(\rho) = e^{\rho} \rho^{-m} \frac{d^k}{d\rho^k} (e^{-\rho} \rho^{k+m})$$

径向波函数

$$R_{nl}(r) = \frac{u_{nl}(r)}{r} = \frac{\alpha u_{nl}(\rho)}{\rho} = \frac{\alpha e^{-\rho/2} f(\rho)}{\rho} = \frac{\alpha e^{-\rho/2} A \rho^{l+1} L_{n+l}^{2l+1}(\rho)}{\rho}$$

$$= N_{nl} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{8\mu |E|}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{8\mu}{\hbar^2} \frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}} = \frac{2Z\mu e^2}{n\hbar^2} = \frac{2Z}{na_0} \quad \text{其中} \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$$

注意到：

$$\rho = \alpha r = \frac{2Z}{a_0 n} r$$

第一Borh 轨道半径

则径向波函数公式：

$$R_{nl}(r) = N_{nl} e^{-\frac{Z}{a_0 n} r} \left(\frac{2Z}{a_0 n} r \right)^l L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Z}{a_0 n} r \right)$$

总波函数为：

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

至此只剩 b_0 需要归一化条件确定

(四) 归一化系数

使用球函数的
归一化条件：

$$\int \psi_{nlm}^* \psi_{nlm} d\tau = \int_0^\infty R_{nl}^2(r) r^2 dr \int Y_{lm}^* Y_{lm} \sin\theta d\theta d\varphi = \int_0^\infty R_{nl}^2(r) r^2 dr = 1$$

利用拉盖尔多项式的封闭形式采用与求谐振子波函数归一化系数类似的方法就可求出归一化系数表达式如下：

$$N_{nl} = - \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2}$$

从而系数 b_0 也就确定了

下面列出了前几个径向波函数 R_{nl} 表达式：注意：**它是实函数**

$$R_{10}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-\frac{Z}{a_0}r}$$

$$R_{20}(r) = \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Z}{a_0}r\right)e^{-\frac{Z}{2a_0}r}$$

$$R_{21}(r) = \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{Z}{a_0\sqrt{3}} re^{-\frac{Z}{2a_0}r}$$

$$R_{30}(r) = \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \left[2 - \frac{4Z}{3a_0}r + \frac{4}{27}\left(\frac{Z}{a_0}r\right)^2\right]e^{-\frac{Z}{3a_0}r}$$

$$R_{31}(r) = \left(\frac{2Z}{a_0}\right)^{3/2} \left[\frac{2}{27\sqrt{3}} - \frac{Z}{81\sqrt{3}a_0}r\right]\frac{Z}{a_0}re^{-\frac{Z}{3a_0}r}$$

$$R_{32}(r) = \left(\frac{2Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z}{81\sqrt{15}} \left(\frac{Z}{a_0}r\right)^2 e^{-\frac{Z}{3a_0}r}$$

(五) 总结

(1) 本征值和本征函数

$$\begin{cases} E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} & n = 1, 2, 3, \dots \\ \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ l = 0, 1, 2, \dots, n-1 & m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \end{cases}$$

(2) 能级简并性

当 $E < 0$ 时，能量是分立谱，束缚态，束缚于阱内，在无穷远处，粒子不出现，有限运动，波函数可归一化为一。

$$n = n_r + \ell + 1 \quad \ell = 0, 1, 2, \dots \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

能量只与主量子数 n 有关，而本征函数与 n, ℓ, m 有关，故能级存在简并。

当 n 确定后， $\ell = n - n_r - 1$ ，所以 ℓ 最大值为 $n - 1$ 。

当 ℓ 确定后， $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$ 。

共 $2\ell + 1$ 个值。所以对于 E_n 能级其简并度为：

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2$$

即对能量本征值 E_n 由 n^2 个本征函数与之对应，也就是说有 n^2 个量子态的能量是 E_n 。

$n = 1$ 对应于能量最小态，称为基态能量， $E_1 = \mu Z^2 e^4 / 2 \hbar^2$ ，相应基态波函数是

$\psi_{100} = R_{10} Y_{00}$ ，所以基态是非简并态。

(3) 简并度与力场对称性: pass

由上面求解过程可以知道, 由于库仑场是球对称的, 所以径向方程与 m 无关, 而与 ℓ 有关。因此, 对一般的有心力场, 解得的能量 E 不仅与径量子数 n_r 有关, 而且与 ℓ 有关, 即 $E = E_{n\ell}$, 简并度就为 $(2\ell + 1)$ 度。

但是对于库仑场 $-Ze^2/r$ 这种特殊情况, 得到的能量只与 $n = n_r + \ell + 1$ 有关。所以又出现了对 ℓ 的简并度, 这种简并称为**附加简并**。这是由于库仑场具有比一般中心力场**有更高的对称性**的表现。

当考虑 Li, Na, K 等碱金属原子中最外层价电子是在由核和内壳层电子所产生的有心力场中运动。这个场不再是点电荷的库仑场, 于是价电子的能级 $E_{n\ell}$ 仅对 m 简并。或者说, 核的有效电荷发生了变化。当价电子在 r_1 和 r_2 两点, 有效电荷是不一样的, $-Ze^2/r$ 随着 r 不同有效电荷 Z 在改变, 此时不再是严格的点库仑场。

(4) 宇称: pass

当空间反射时

$$\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$$

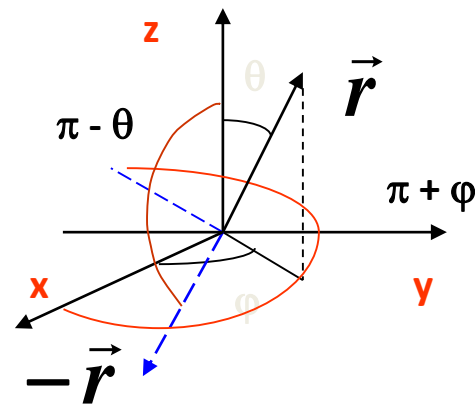
球坐标系的
变换是:

$$\begin{cases} r \rightarrow r \\ \theta \rightarrow \pi - \theta \\ \varphi \rightarrow \pi + \varphi \end{cases}$$

于是波函数作如下变化

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) \rightarrow \psi_{nlm}(-\vec{r})$$

$$R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \rightarrow R_{nl}(r)Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \varphi)$$



$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m N_{lm} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

$$P_l^m(\cos \theta) = \frac{1}{2^l l!} (1 - \cos^2 \theta)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{d \cos \theta^{l+m}} (\cos^2 \theta - 1)^l$$

或

$$P_l^m(\zeta) = \frac{1}{2^l l!} (1 - \zeta^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{d \zeta^{l+m}} (\zeta^2 - 1)^l$$

根据球谐函数形式:
 $Y_{\ell m}$ 变换由
 $\exp[im\varphi]$ 和 $P_{\ell}^m(\cos \theta)$
两部分组成。

1. $\exp[im\varphi] \rightarrow \exp[im(\pi + \varphi)] = (-1)^m \exp[im\varphi]$, 即 $\exp[im\varphi]$ 具有 m 宇称。

2. 因为 $\cos \theta \rightarrow \cos(\pi - \theta) = -\cos \theta$ 或 $\zeta \rightarrow -\zeta$,
所以 $P_{\ell}^m(\zeta) \rightarrow P_{\ell}^m(-\zeta)$, 波函数的宇称将由 $P_{\ell}^m(\zeta)$ 的宇称决定。

$P_\ell^m(\zeta)$ 的字称: pass

$$P_\ell^m(\zeta) = \frac{1}{2^\ell \ell!} (1 - \zeta^2)^{m/2} \frac{d^{\ell+m}}{d\zeta^{\ell+m}} (\zeta^2 - 1)^\ell$$

由 $P_\ell^m(\zeta)$ 封闭形式知, 其宇称决定于

$$\frac{d^{\ell+m}}{d\zeta^{\ell+m}} (\zeta^2 - 1)^\ell$$

又因为 $(\zeta^2 - 1)^\ell$ 是 ζ 的偶次幂多项式, 所以

当微商次数 $(\ell + m)$ 是奇数时, 微商后得到一个奇次幂多项式, 造成在 $\zeta \rightarrow -\zeta$ 变换时, 多项式改变符号, 宇称为奇;

当微商次数 $(\ell + m)$ 是偶数时, 微商后得到一个偶次幂多项式, 造成在 $\zeta \rightarrow -\zeta$ 变换时, 多项式符号不变, 宇称为偶。

所以 $P_\ell^m(\cos\theta)$ 具有 $(\ell + m)$ 宇称, 即:

$$P_\ell^m(\cos\theta) \rightarrow P_\ell^m(\cos(\pi - \theta)) = P_\ell^m(-\cos\theta) = (-1)^{\ell+m} P_\ell^m(\cos\theta)$$

综合以上两点讨论

于是总波函数在空间反射下作如下变换:

$$\begin{aligned} Y_{lm}(\theta, \varphi) &\rightarrow Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \varphi) \\ &= (-1)^m (-1)^{\ell+m} Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ &= (-1)^\ell Y_{lm}(\theta, \varphi) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_{nlm}(\vec{r}) &\rightarrow \psi_{nlm}(-\vec{r}) \\ &= (-1)^\ell \psi_{nlm}(\vec{r}) \end{aligned}$$

应该指出的是, $\cos\theta$ 是 θ 的偶函数, 但是 $\cos(\pi - \theta) = -\cos(\theta)$ 却具有奇宇称, 这再次说明, 函数的奇偶性与波函数的奇偶宇称是完全不同的两个概念, 千万不要混淆起来。

§ 6.4 氢原子

- **(一) 二体问题的处理**
- **(二) 氢原子能级和波函数**
- **(三) 类氢离子**
- **(四) 原子中的电流和磁矩**

(一) 二体问题的处理

(1) 基本考虑

二体运动
可化为:

- I 一个具有折合质量的粒子在场中的运动
- II 二粒子作为一个整体的质心运动。

(2) 数学处理

一个电子和一个质子组成的氢原子的 Schrodinger 方程是:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad \text{其中} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_2}\nabla_2^2 + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$$

将二体问题化为一体问题

分量式

令

$$\begin{cases} \vec{R} = \frac{\mu_1\vec{r}_1 + \mu_2\vec{r}_2}{\mu_1 + \mu_2} & \text{质心坐标} \\ \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 & \text{相对坐标} \end{cases}$$

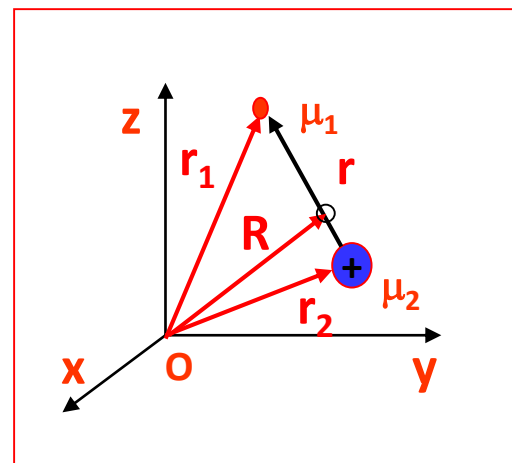
$$\begin{cases} X = \frac{\mu_1x_1 + \mu_2x_2}{\mu_1 + \mu_2} \\ Y = \frac{\mu_1y_1 + \mu_2y_2}{\mu_1 + \mu_2} \\ Z = \frac{\mu_1z_1 + \mu_2z_2}{\mu_1 + \mu_2} \end{cases}$$

$$\begin{cases} x = x_1 - x_2 \\ y = y_1 - y_2 \\ z = z_1 - z_2 \end{cases}$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Rightarrow \Psi(\vec{R}, \vec{r})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_1} &= \frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x_1} + \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_1} \\ &= \frac{\mu_1}{\mu_1 + \mu_2} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} \end{aligned}$$

$$\begin{cases} \nabla_1 = \frac{\mu_1}{\mu_1 + \mu_2} \nabla_R + \nabla_r \\ \nabla_2 = \frac{\mu_2}{\mu_1 + \mu_2} \nabla_R - \nabla_r \end{cases}$$



系统 Hamilton 量则改写为：

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \left(\frac{\mu_1}{\mu_1 + \mu_2} \nabla_R + \nabla_r \right)^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_2} \left(\frac{\mu_2}{\mu_1 + \mu_2} \nabla_R - \nabla_r \right)^2 + V \\ &= -\frac{\hbar^2}{2(\mu_1 + \mu_2)} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(r)\end{aligned}$$

其中 $\mu = \mu_1 \mu_2 / (\mu_1 + \mu_2)$
是折合质量。

相对坐标和质心坐标下 Schrodinger 方程形式为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2(\mu_1 + \mu_2)} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(r) \right] \Psi = E_T \Psi$$

由于没有交叉项，波函数可以采用分离变量表示为：

$$\Psi = \psi(\vec{r})\phi(\vec{R})$$

代入上式
并除以
 $\psi(r)\phi(R)$

只与 R 有关

只与 r 有关

于是：

我们感兴趣的是描述氢原子的内部状态的第一个方程，它描述一个质量为 μ 的粒子在势能为 $V(r)$ 的力场中的运动。这是一个电子相对于核运动的波函数 $\psi(r)$ 所满足的方程，相对运动能量 E 就是电子的能级。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2(\mu_1 + \mu_2)} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(r) \right] \Psi = E_T \Psi$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2(\mu_1 + \mu_2)} \frac{1}{\phi} \nabla_R^2 \phi \right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\psi} \nabla_r^2 \psi + V \right] = E_T$$

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 \psi(\vec{r}) + V(r)\psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \\ -\frac{\hbar^2}{2(\mu_1 + \mu_2)} \nabla_R^2 \phi(\vec{R}) = (E_T - E)\phi(\vec{R}) \end{cases}$$

第二式是质心运动方程，描述能量为 $(E_T - E)$ 的自由粒子的定态 Schrodinger 方程，说明质心以能量 $(E_T - E)$ 作自由运动。

(二) 氢原子能级和波函数

氢原子相对运动定态 Schrodinger方程

问题的求解上一节已经解决，只要令：
 $Z = 1$ ， μ 是折合质量即可。于是氢原子能级和相应的本征函数是：

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 \psi(\vec{r}) + V(r)\psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$V(r) = -\frac{e^2}{r}$$
$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

(1) 能级

1. 基态及电离能

$n = 1$ 的态是基态，
 $E_1 = -(\mu e^4 / 2 \hbar^2)$ ，
当 $n \rightarrow \infty$ 时，
 $E_\infty = 0$ ，则电离能为：
 $\varepsilon = E_\infty - E_1 = -E_1$
 $= \mu e^4 / 2 \hbar^2$
 $= 13.579 \text{ eV}$ 。

2. 氢原子谱线

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{1}{h} [E_n - E_m] = \frac{E_n - E_m}{2\pi\hbar} \\ &= \frac{\mu e^4}{4\pi\hbar^3} \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right] \\ &= R_H C \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right] \end{aligned}$$

$$R_H = \frac{\mu e^4}{4\pi\hbar^3 C} = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

R_H 是里德堡常数。上式就是由实验总结出来的巴尔末公式。在旧量子论中Bohr是认为加进量子化条件后得到的，而在量子力学中是通过解Schrodinger方程自然而然地导出的，这是量子力学发展史上最为突出的成就之一。

(2) 波函数和电子在氢原子中的几率分布

1. 氢原子的波函数

将上节给出的波函数取 $Z=1$,
 μ 用电子折合质量, 就得到
 氢原子的波函数:

$$n=1$$

$$R_{10} = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$$

$$n=2$$

$$R_{20}(r) = \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{1}{a_0}r\right) e^{-\frac{1}{2a_0}r}$$

$$R_{21}(r) = \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{a_0\sqrt{3}} r e^{-\frac{1}{2a_0}r}$$

$$n=3$$

$$R_{30}(r) = \left(\frac{1}{3a_0}\right)^{3/2} \left[2 - \frac{4}{3a_0}r + \frac{4}{27}\left(\frac{1}{a_0}r\right)^2\right] e^{-\frac{1}{3a_0}r}$$

$$R_{31}(r) = \left(\frac{2}{a_0}\right)^{3/2} \left[\frac{2}{27\sqrt{3}} - \frac{1}{81\sqrt{3}a_0}r\right] \frac{1}{a_0} r e^{-\frac{1}{3a_0}r}$$

$$R_{32}(r) = \left(\frac{2}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{81\sqrt{15}} \left(\frac{1}{a_0}r\right)^2 e^{-\frac{1}{3a_0}r}$$

对空间立体角积分后得到在半径
 $r \rightarrow r+dr$
 球壳内找到电子的几率

例如：对于基态

2. 径向几率分布

当氢原子处于 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ 时,
 电子在 (r, θ, φ) 点附近体积元
 $d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$ 内的几率

$$W_{nlm}(r, \theta, \varphi) d\tau = |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

$$\begin{aligned} W_{nlm}(r) dr &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi |R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta \\ &= R_{nl}^2(r) r^2 dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta \\ &= R_{nl}^2(r) r^2 dr \end{aligned}$$

考虑球谐函数的归一化

$$\begin{aligned} W_{10}(r) &= R_{10}^2(r) r^2 \\ &= \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0} \end{aligned}$$

求最可几半径极值

$$\begin{aligned} \frac{dW_{10}(r)}{dr} &= \frac{4}{a_0^3} \left(2r - \frac{2}{a_0} r^2\right) e^{-2r/a_0} \\ &= \frac{8r}{a_0^4} (a_0 - r) e^{-2r/a_0} = 0 \rightarrow r = a_0 \end{aligned}$$

3. 几率密度随角度变化

对 r ($0 \rightarrow \infty$) 积分

$$W_{nlm}(r, \theta, \varphi) d\tau = |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

$R_{nl}(r)$ 已归一

$$W_{lm}(\theta, \varphi) d\Omega$$

$$= |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr$$

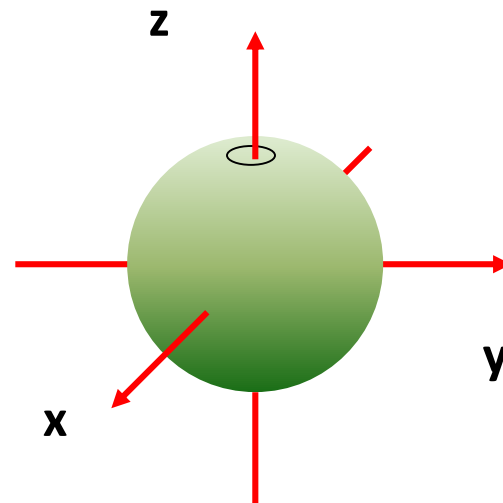
$$= |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \quad (1)$$

$$= N_{lm}^2 |P_l^m(\cos\theta)|^2 d\Omega$$

电子在
(θ, φ)
附近立体角
 $d\Omega =$
 $\sin\theta d\theta d\varphi$
内的几率

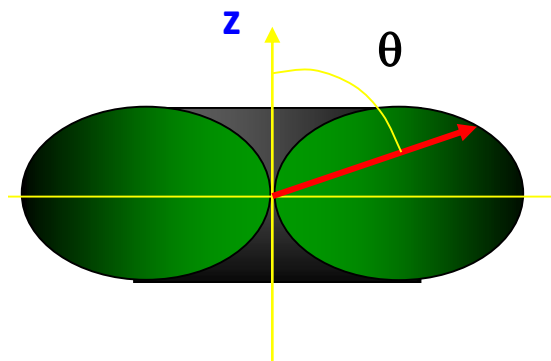
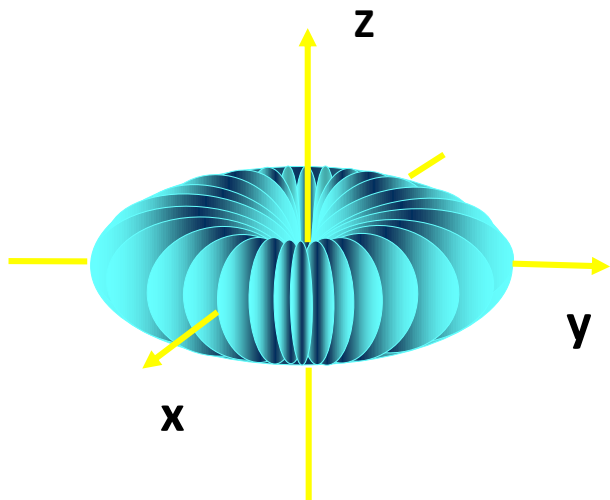
该几率与 φ 角无关

例 1. $\ell=0, m=0$, 有 :
 $W_{00} = (1/4\pi)$, 与 θ 也无关,
是一个球对称分布。

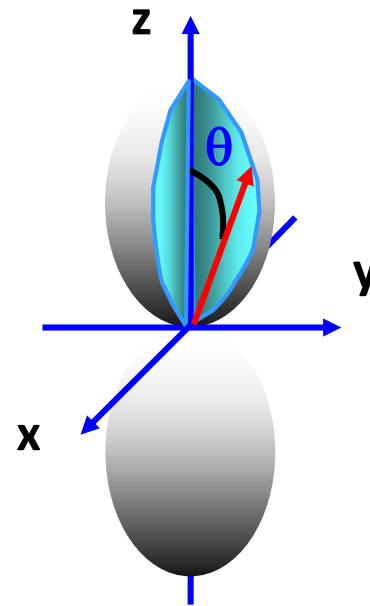


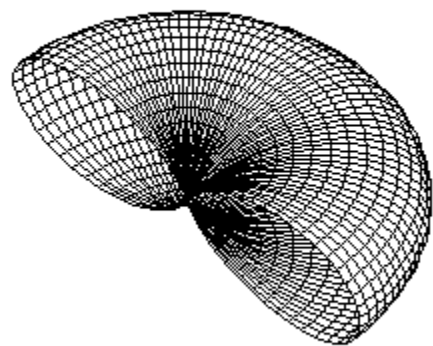
下图示出了各种 ℓ, m 态下, $W_{\ell m}(\theta)$ 关于 θ 的函数关系, 由于它与 φ 角无关, 所以图形都是绕 z 轴旋转对称的立体图形。

例2. $\ell=1$, $m=\pm 1$ 时, $W_{1,\pm 1}(\theta) = (3/8\pi)\sin^2\theta$ 。在 $\theta = \pi/2$ 时, 有最大值。在 $\theta = 0$ 沿极轴方向 (z向) $W_{1,\pm 1} = 0$ 。

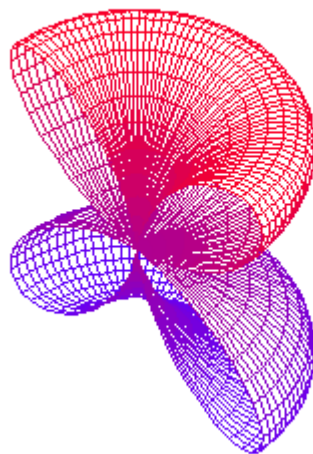


例3. $\ell = 1$, $m = 0$ 时, $W_{1,0}(\theta) = \{3/4\pi\} \cos^2\theta$ 。正好与例2相反, 在 $\theta = 0$ 时, 最大; 在 $\theta = \pi/2$ 时, 等于零。

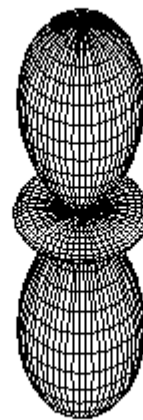




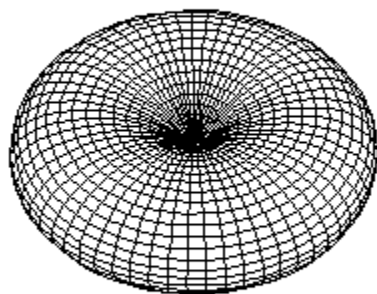
$m = +2$



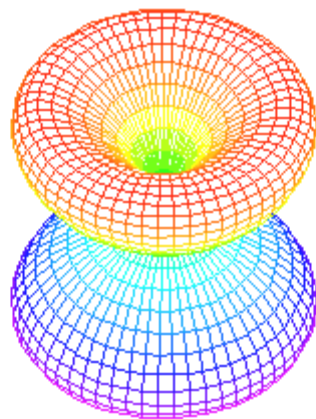
$m = +1$



$m = 0$



$m = -2$



$m = -1$

$\ell = 2$

(三) 类氢离子

以上结果对于类氢离子 (He^+ , Li^{++} , Be^{+++} 等) 也都适用, 只要把核电荷 $+e$ 换成 Ze , μ 换成相应的折合质量即可。
类氢离子的能级公式为:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

其中折合质量 $\mu = \mu_1 \mu_2 / (\mu_1 + \mu_2)$

(四) 原子中的电流

原子处于定态

$$\psi_{nlm} = N_{nl} R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

电子在原子内部运动形成了电流，其电流密度

代入
球坐标
中梯度
表示式

$$\nabla = \vec{r}^0 \frac{\partial}{\partial r} + \vec{\theta}^0 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{\phi}^0 \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\vec{J}_e = -e \vec{J} = -e \frac{i\hbar}{2\mu} [\psi_{nlm} \nabla \psi_{nlm}^* - \psi_{nlm}^* \nabla \psi_{nlm}]$$

则

$$\vec{J}_e = j_r \vec{r}^0 + j_\theta \vec{\theta}^0 + j_\phi \vec{\phi}^0$$

1. 由于 ψ_{nlm} 的径向波函数 $R_{nl}(r)$ 和与 θ 有关的函数部分 $P_l^m(\cos\theta)$ 都是实函数，所以代入上式后必然有：

$$j_r = j_\theta = 0$$

2. 绕 z 轴的环电流密度 j_ϕ 是上式电流密度的 $\vec{\phi}^0$ 向分量：

$$j_\phi = \frac{ie\hbar}{2\mu r \sin \theta} \left[\psi_{nlm}^* \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_{nlm} - \psi_{nlm} \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_{nlm}^* \right] = \frac{ie\hbar}{2\mu r \sin \theta} 2im |\psi_{nlm}|^2$$

最后得：

$$\vec{J}_e = j_\phi \vec{\phi}^0 \quad \frac{\partial}{\partial \varphi} e^{\pm im\varphi} = \pm ime^{\pm im\varphi} \quad = -\frac{em\hbar}{\mu r \sin \theta} |\psi_{nlm}|^2$$

(2) 轨道磁矩

j_ϕ 是绕 z 轴的环电流密度, 所以通过截面 $d\sigma$ 的电流元为:

$$dI = j_\phi \cdot r d\theta \cdot dr$$

对磁矩的贡献是:

圆面积
 $S = \pi (r \sin \theta)^2$

$$dM_z = \frac{1}{c} \cdot \pi (r \sin \theta)^2 \cdot dI$$

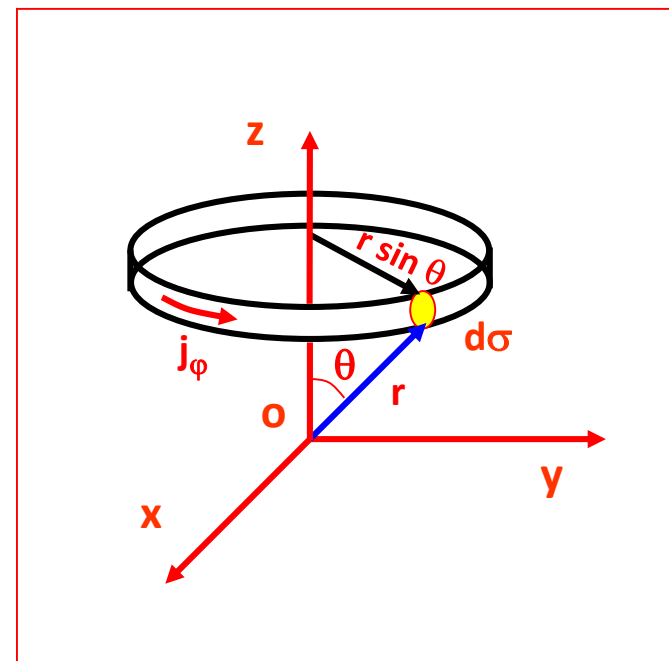
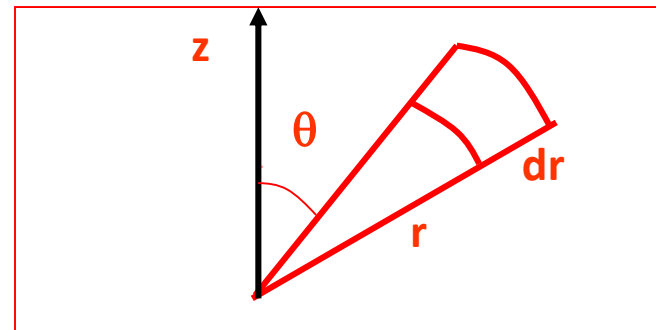
则总磁矩
 (沿 z 轴方向) 是:

$$M_z = \int dM_z = \frac{1}{c} \int \pi r^2 \sin^2 \theta \cdot j_\phi \cdot r \cdot d\theta \cdot dr$$

波函数
已归一

$$= -\frac{1}{c} \int \pi r^2 \sin \theta \frac{\hbar e m}{\mu} |\psi_{nlm}|^2 d\theta \cdot dr = -\frac{1}{c} \frac{\hbar e}{2\mu} m \equiv -\mu_B \cdot m$$

m : 磁量子数



几点讨论：

$$M_z = -\frac{em\hbar}{2\mu C} = -\mu_B m$$

1. 由上式可以看出，磁矩与 m 有关，这就是把 m 称为磁量子数的理由。

2. 对 s 态，($\ell = 0$)，磁矩 $M_z = 0$ ，这是由于电流为零的缘故。

3. 由上面的 M_z 表达式



$$\frac{M_z}{m\hbar} = -\frac{e}{2\mu C} = \frac{M_z}{L_z}$$

$m\hbar$ 是轨道角动量的 z 分量。上式比值称为回转磁比值（轨道回转磁比），或称为 g 因子。取 $(e/2\mu C)$ 为单位，则 $g = -1$ 。

由于原子极轴方向（即 z 方向）是任意选取的，所以上式也可以表示为：

$$\vec{M}_L = -\frac{e}{2\mu C} \vec{L}$$

M_L 的角标表示是轨道角动量磁矩

算符表示

$$\hat{\vec{M}}_L = -\frac{e}{2\mu C} \hat{\vec{L}}$$

注意这个“2”

欧了,

木有了