第6章：中心力场

2017年5月7日　　20:10

- ☐ 角动量守恒 → 径向方程
- ☐ 两体问题 → 单体问题
- ☐ 球方势阱
- ☐ 三维谐振子
- ☐ 氢原子

中心力场问题的一般表述

中心力场：力作用线过某点，场（势能）关于某一点对称

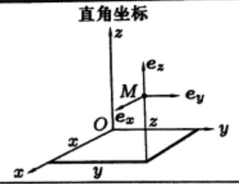
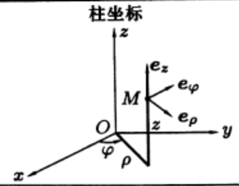
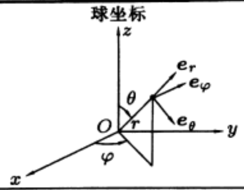
$$\hat{H} = \frac{\hat{p}}{2m} + V(r)$$

关于原点对称：

球坐标系 (r, θ, φ)

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\varphi \\ y = r\sin\theta\sin\varphi \\ z = r\cos\theta \end{cases} \qquad \begin{cases} r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \theta = \arctan\left(\dfrac{\sqrt{x^2+y^2}}{z}\right) \\ \varphi = \arctan\left(\dfrac{y}{x}\right) \end{cases}$$

坐标系

	直角坐标	柱坐标	球坐标
			
定义	$U = U(x,y,z)$ $\boldsymbol{A} = A_x\boldsymbol{e}_x + A_y\boldsymbol{e}_y + A_z\boldsymbol{e}_z$ $A_x = A_x(x,y,z)$ $A_y = A_y(x,y,z)$ $A_z = A_z(x,y,z)$	$U = U(\rho,\varphi,z)$ $\boldsymbol{A} = A_\rho\boldsymbol{e}_\rho + A_\varphi\boldsymbol{e}_\varphi + A_z\boldsymbol{e}_z$ $A_\rho = A_x\cos\varphi + A_y\sin\varphi$ $A_\varphi = -A_x\sin\varphi + A_y\cos\varphi$	$U = U(r,\theta,\varphi)$ $\boldsymbol{A} = A_r\boldsymbol{e}_r + A_\theta\boldsymbol{e}_\theta + A_\varphi\boldsymbol{e}_\varphi$ $A_r = A_\rho\sin\theta + A_z\cos\theta$ $A_\theta = A_\rho\cos\theta - A_z\sin\theta$ $A_\varphi = -A_x\sin\varphi + A_y\cos\varphi$
梯度	$\nabla U = (\partial U/\partial x)\boldsymbol{e}_x$ $+(\partial U/\partial y)\boldsymbol{e}_y$ $+(\partial U/\partial z)\boldsymbol{e}_z$	$(\nabla U)_\rho = \partial U/\partial\rho$ $(\nabla U)_\varphi = [\partial U/\partial\varphi]/\rho$ $(\nabla U)_z = \partial U/\partial z$	$(\nabla U)_r = \partial U/\partial r$ $(\nabla U)_\theta = [\partial U/\partial\theta]/r$ $(\nabla U)_\varphi = [\partial U/\partial\varphi]/(r\sin\theta)$
拉普拉斯算符	$\Delta U = \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2}$	$\Delta U = \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho\frac{\partial U}{\partial\rho}\right) + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2 U}{\partial\varphi^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2}$	$\Delta U = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rU) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial U}{\partial\theta}\right)$ $+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 U}{\partial\varphi^2}$
散度	$\nabla\cdot\boldsymbol{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$	$\nabla\cdot\boldsymbol{A} = \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}(\rho A_\rho) + \frac{1}{\rho}\frac{\partial A_\varphi}{\partial\varphi} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$	$\nabla\cdot\boldsymbol{A} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2 A_r) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta A_\theta)$ $+\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial A_\varphi}{\partial\varphi}$
旋度	$\nabla\times\boldsymbol{A} = (\partial A_z/\partial y - \partial A_y/\partial z)\boldsymbol{e}_x$ $+(\partial A_x/\partial z - \partial A_z/\partial x)\boldsymbol{e}_y$ $+(\partial A_y/\partial x - \partial A_x/\partial y)\boldsymbol{e}_z$	$(\nabla\times\boldsymbol{A})_\rho = (\partial A_z/\partial\varphi)/\rho - \partial A_\varphi/\partial z$ $(\nabla\times\boldsymbol{A})_\varphi = \partial A_\rho/\partial z - \partial A_z/\partial\rho$ $(\nabla\times\boldsymbol{A})_z = [\partial(\rho A_\varphi)/\partial\rho - \partial A_\rho/\partial\varphi]/\rho$	$(\nabla\times\boldsymbol{A})_r = [\partial(\sin\theta A_\varphi)/\partial\theta - \partial A_\theta/\partial\varphi]/(r\sin\theta)$ $(\nabla\times\boldsymbol{A})_\theta = [\partial A_r/\partial\varphi - \sin\theta\partial(rA_\varphi)/\partial r]/(r\sin\theta)$ $(\nabla\times\boldsymbol{A})_\varphi = [\partial(rA_\theta)/\partial r - \partial A_r/\partial\theta]/r$

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

角度部分（角动量）：

$$\begin{cases}\hat{l}_x=y\hat{p}_z-z\hat{p}_y=-i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)\\ \hat{l}_y=z\hat{p}_x-x\hat{p}_z=-i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)\\ \hat{l}_z=x\hat{p}_y-y\hat{p}_x=-i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)\end{cases}\qquad\begin{cases}\hat{l}_x=i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\\ \hat{l}_y=i\hbar\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\\ \hat{l}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\end{cases}$$

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

径向部分（径向动量）：

$$\hat{p}_r=-i\hbar\left(\frac{1}{r}+\frac{\partial}{\partial r}\right)$$

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+\frac{\hat{\boldsymbol{L}}^2}{2mr^2}+V(r)$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\hat{\boldsymbol{L}}^2}{2mr^2}+V(r)$$

$$=\frac{\hat{p}_r^2}{2m}+\frac{\hat{\boldsymbol{L}}^2}{2mr^2}+V(r)$$

空间旋转不变 → 角动量守恒 $[\hat{\boldsymbol{l}},\hat{H}]=0$

守恒量完全集 $\{\hat{H},\hat{l}^2,\hat{l}_z\}$. 所以 $\hat{l}^2$和$\hat{l}_z$的共同本征态$Y_l^m(\theta,\varphi)$

$$\hat{\boldsymbol{l}}^2Y_l^m=l(l+1)\hbar^2Y_l^m$$

$$\hat{l}_zY_l^m=m\hbar Y_l^m$$

$$l=0,1,2,\cdots$$

$$|m|\leqslant l,\text{即 } m=-l,-l+1,\cdots,l-1,l$$

也是$\hat{H}$的本征态，但缺少径向自由度。于是三维问题的本征问题，可以通过分离变量求解：将本征函数分解为径向部分和角度部分

$$\hat{H}\psi(r,\theta,\phi)=E\psi(r,\theta,\phi)$$

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)Y_l^m(\theta,\phi)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+\frac{\hat{L}^2}{2mr^2}+V(r)\right]R(r)Y_l^m(\theta,\phi)=ER(r)Y_l^m(\theta,\phi)$$

$$\Rightarrow\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+\frac{l(l+1)}{2mr^2}+V(r)\right]R(r)Y_l^m(\theta,\phi)=ER(r)Y_l^m(\theta,\phi)$$

同除以$Y_l^m(\theta,\phi)$，可得径向方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+\frac{l(l+1)}{2mr^2}+V(r)\right]R_l(r)=ER_l(r)$$

所以对于给定l，只需要求解径向方程就能确定能量E。即

$$\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}[rR_l(r)]+\left[\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_l(r)=0$$

或

$$R_l''(r)+\frac{2}{r}R_l'(r)+\left[\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_l(r)=0$$

做变量代换 $R_l(r)=\chi(r)/r$，则径向方程变为

$$\chi_l''+\left[\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi_l=0$$

- 对于束缚态能量量子化，将出现径向量子数n_r, $n_r=0,1,2,\ldots$,
- 轨道角动量量子数 $l=0,1,2,\ldots$ s, p, d, f, ...
- E只依赖n_r和l，不依赖磁量子数m, 所以中心力场能级一般是$2l+1$重简并的

★三维中心力场问题求解小结

守恒量完全集 $\{\hat{H},\hat{l}^2,\hat{l}_z\}$

将本征函数分解为径向部分和角度部分

$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)Y_l^m(\theta,\phi)$

角度方程

$$\hat{l}^2Y_l^m=l(l+1)\hbar^2Y_l^m$$

$$\hat{l}_zY_l^m=m\hbar Y_l^m$$

$$l=0,1,2,\cdots$$

$$|m|\leqslant l,\text{即 } m=-l,-l+1,\cdots,l-1,l$$

径向方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+\frac{l(l+1)}{2mr^2}+V(r)\right]R_l(r)=ER_l(r)$$

变量代换 $R_l(r)=\chi(r)/r$

$$\chi_l''+\left[\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi_l=0$$

边界条件：$\chi_l(r)\xrightarrow{r\to\infty}0$, $\chi_l(0)=0$ (因为$R_l(r)$在0点有限)

本征态 $R_{n_rl}(r)$, $n_r=0,1,2,\ldots$,

- s态（s波）情况

$$\chi_l''+\left[\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\right]\chi_l=0$$

与一维定态问题类似，但注意边界条件不同。

- 中心力场在$r\to0$ 邻域内的行为

假设 $\chi_l\xrightarrow{r\to0}r^s$, 则有

$$s(s-1)r^{s-2}+\left[\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]r^s=0$$

即

$$[s(s-1)-l(l+1)]+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)r^2=0$$

若 $r^2V\xrightarrow{r\to0}0$, 则要求

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

即 $s=-l \;or\; l+1$

又，$\chi_l(0)=0$

所以 $s=l+1$, 即

$$\lim_{r\to 0} R_l(r) \approx r^l$$

满足 $r^2V \xrightarrow{r\to 0} 0$的势

- 库仑势 $V \propto r^{-1}$
- 线性中心势 $V \propto r$
- 对数中心势 $V \propto \ln r$
- 谐振子势 $V \propto r^2$
- 汤川势 $V \propto r^{-1}r^{-\alpha r}$

★ 两体问题化为单体问题

中心力场往往是两体问题。比如两个质量分别为m_1和m_2的粒子，坐标为$\boldsymbol{r}_1$和$\boldsymbol{r}_2$。

? 如果相互作用$V(|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|)$只依赖二者之间的距离，是否可以化成中心力场问题

这个二粒子的能量本征方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2+V(|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|)\right]\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=E_T\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$$

引进质心坐标$\boldsymbol{R}$及相对坐标$\boldsymbol{r}$为

$$\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2 \qquad \boldsymbol{R}=\frac{m_1\boldsymbol{r}_1+m_2\boldsymbol{r}_2}{m_1+m_2}$$

由此可得

$$\frac{1}{m_1}\nabla_1^2+\frac{1}{m_2}\nabla_2^2=\frac{1}{M}\nabla_R^2+\frac{1}{\mu}\nabla^2$$

$$M=m_1+m_2 \qquad \text{（总质量）}$$

$$\mu=m_1m_2/(m_1+m_2) \qquad \text{（约化质量）}$$

$$\nabla_R^2=\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2}$$

$$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

于是有

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

于是可以把质心运动与相对运动分离变量

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

质心方程

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\phi(\boldsymbol{R})=E_C\phi(\boldsymbol{R})$$

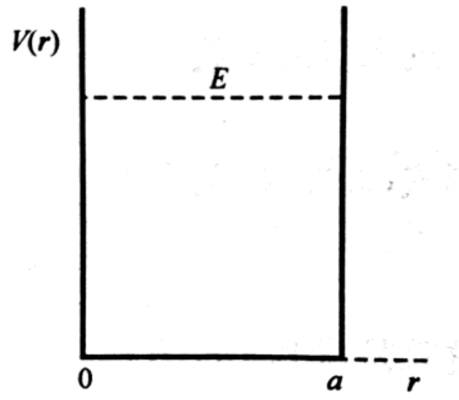
相对运动方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right)\psi(\boldsymbol{r})=(E_T-E_C)\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r})$$

与前面的中心力场方程相一致。例如在原子物理中，我们研究氢原子中电子的运动，可以将原子核看作静止来研究电子的绕核运动。所需要做的改变就是将电子质量变为约化

质量$\mu = Mm/(m+M)$

例：无限深球方势阱



$$V(x) = \begin{cases} 0, & r < a \\ \infty, & r > a \end{cases}$$

s态 ($l = 0$)

$$\chi_l'' + \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\right]\chi_l = 0$$

$$\chi_l'' + k^2\chi_l = 0\ (r \le a)$$

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}(E > 0)$$

边界条件+连续性条件：$\begin{cases} \chi(0) = 0 \\ \chi(a) = 0 \end{cases}$

于是有量子化条件

$ka = (n_r+1)\pi, n_r = 0,1,2,3,\cdots$

能量本征值：$E_n = \frac{(n_r+1)^2\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2}$

本征波函数：$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{(n_r+1)\pi x}{a}$

$l \neq 0$

$$R_l'' + \frac{2}{r}R_l' + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r}\right]R_l = 0 \qquad (r < a) \tag{6.2.10}$$

而在边界上要求

$$R_l(r)\Big|_{r=a} = 0 \tag{6.2.11}$$

引进无量纲变数

$$\rho = kr \tag{6.2.12}$$

则式(6.2.10)化为

$$\frac{d^2R_l}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{dR_l}{d\rho} + \left[1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]R_l = 0 \tag{6.2.13}$$

这就是球 Bessel 方程. 令

$$R_l = u_l(\rho)/\sqrt{\rho} \tag{6.2.14}$$

经过计算，可求出 u_l 满足下列方程：

$$u_l'' + \frac{1}{\rho}u_l' + \left[1 - \frac{(l+1/2)^2}{\rho^2}\right]u_l = 0 \tag{6.2.15}$$

这正是半奇数$(l+1/2)$阶 Bessel 方程$(l=0,1,2,\cdots)$，它的两个线性无关解可以表示为

$$J_{l+1/2}(\rho), \qquad J_{-l-1/2}(\rho)$$

所以径向波函数的两个解是

$$R_l \propto \frac{1}{\sqrt{\rho}}J_{l+1/2}(\rho), \quad \frac{1}{\sqrt{\rho}}J_{-l-1/2}(\rho)$$

例：三维各向同性谐振子

$$V(r) = \frac{1}{2}Kr^2 = \frac{1}{2}\mu\omega^2r^2, \qquad \omega = \sqrt{K/\mu}$$

$$R_l''(r) + \frac{2}{r}R_l'(r) + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E - \frac{1}{2}\mu\omega^2r^2\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_l(r) = 0$$

先分析渐近行为再求解

1. $r \to 0$

$$R_l''(r)+\frac{2}{r}R_l'(r)-\frac{l(l+1)}{r^2}R_l(r)=0$$

$$R_l(r)\propto r^l$$

2. $r \to \infty$

$$R_l''(r)+\frac{\mu^2\omega^2 r^2}{\hbar^2}R_l(r)=0$$

$$R_l(r)\propto e^{\pm\frac{\alpha^2 r^2}{2}}\quad\left(\alpha=\sqrt{\mu\omega/\hbar}\right)$$

$$R_l(r)\xrightarrow{r\to\infty}0\Rightarrow R_l(r)\propto e^{-\frac{\alpha^2 r^2}{2}}$$

再利用渐近解构造解为

$$R_l(r)\propto r^l e^{-\frac{\alpha^2 r^2}{2}}u_l(r)$$

则

$$u_l''+\frac{2}{r}(l+1-r^2)u_l'+[2E-(2l+3)]u_l=0$$

再令

$$\xi=r^2$$

方程(6.3.10)化为

$$\xi\frac{d^2u_l}{d\xi^2}+\left[\left(l+\frac{3}{2}\right)-\xi\right]\frac{du_l}{d\xi}+\left(\frac{E}{2}-\frac{l+3/2}{2}\right)u_l=0$$

这正是合流超几何方程

$$u_l\propto F(\alpha,\gamma,\xi)$$

$$E=2n_r+l+3/2$$

$$E=(2n_r+l+3/2)\hbar\omega$$

$$N=2n_r+l$$

$$E=E_N=(N+3/2)\hbar\omega$$

$$N=0,1,2,\cdots$$

直角坐标系解法

$$H=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+\frac{1}{2}\mu^2\omega^2r^2=H_x+H_y+H_z$$

$$H_x=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2$$

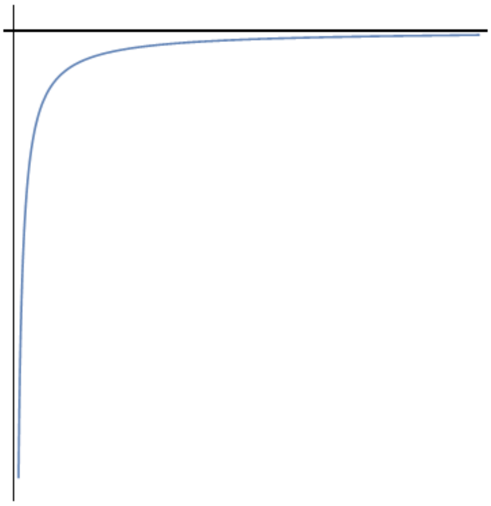
守恒量完全集 $(\hat{H}_x,\hat{H}_y,\hat{H}_z)$

$$\Phi_{n_xn_yn_z}(x,y,z)=\varphi_{n_x}(x)\varphi_{n_y}(y)\varphi_{n_z}(z)$$

$$n_x,n_y,n_z=0,1,2,\cdots$$

$$E_{n_x n_y n_z} = \left(n_x + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \left(n_y + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \left(n_z + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega = (N + 3/2)\hbar\omega$$

★ 氢原子



$$V = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

分离变量：$\psi(r,\theta,\phi) = R_l(r)Y_l^m(\theta,\phi)$

径向：

$$\chi_l'' + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi_l = 0$$

角向 (球谐函数，spherical harmonic function)：

$$Y_l^m = (-1)^m\sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}\frac{2l+1}{4\pi}}P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}$$

$$Y_l^{m*} = (-1)^m Y_l^{-m}$$

$$\hat{l}^2 Y_l^m = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m$$

$$\hat{l}_z Y_l^m = m\hbar Y_l^m$$

$$l = 0,1,2,\cdots$$

$$|m| \leqslant l, \text{即 } m = -l, -l+1, \cdots, l-1, l$$

径向一维问题

$$\frac{d^2\chi_l}{dr^2} + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi_l = 0$$

1. 首先改写方程形式，定义参数

$$k = \sqrt{\frac{-2\mu E}{\hbar^2}}$$

$$\Rightarrow \frac{d^2\chi_l}{dr^2} + \left[-k^2 + \frac{\mu e^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi_l = 0$$

$$\rho = kr, \rho_0 = \frac{\mu e^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2 k}$$

$$\Rightarrow \frac{d^2\chi_l}{d\rho^2} = \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]\chi_l$$

2. 考查两个奇点的的渐进行为

- $r \to 0$

$$\chi_l'' = \frac{l(l+1)}{\rho^2}\chi_l$$

$\chi_l \sim r^{l+1}, r^{-l}$ $\chi_l(0) = 0 \Rightarrow \chi_l \sim \rho^{l+1}$

- $r \to \infty$

$\chi_l'' = \chi_l$

$\chi_l \sim e^{-\rho}, e^{\rho}$ $\chi_l(\infty) = 0 \Rightarrow \chi_l \sim e^{-\rho}$

3. 通过渐进解构造解的形式

$\chi_l = \rho^{l+1}e^{-\rho}u_l(\rho)$

$\Rightarrow \rho u_l'' + 2(l+1-\rho)u_l + [\rho_0 - 2(l+1)]u_l = 0$

4. 求解方程得到能量本征值

假设u_l可以写成ρ的幂级数的形式

$$u_l=\sum_{j=0}^{\infty}c_j\rho^j$$

代入方程可得

$$u_l'=\sum_{j=0}^{\infty}jc_j\rho^{j-1}=\sum_{j=1}^{\infty}(j+1)c_{j+1}\rho^j=\sum_{j=0}^{\infty}(j+1)c_{j+1}\rho^j$$

$$u_l''=\sum_{j=0}^{\infty}j(j-1)c_j\rho^{j-2}=\sum_{j=1}^{\infty}(j+1)jc_{j+1}\rho^{j-1}=\sum_{j=0}^{\infty}(j+1)jc_{j+1}\rho^{j-1}$$

$$\sum_{j=0}^{\infty}(j+1)jc_{j+1}\rho^j+2(l+1)\sum_{j=0}^{\infty}(j+1)c_{j+1}\rho^j-2\sum_{j=0}^{\infty}jc_j\rho^j+[\rho_0-2(l+1)]\sum_{j=0}^{\infty}c_j\rho^j=0$$

$$\sum_{j=0}^{\infty}\{(j+1)jc_{j+1}+2(l+1)(j+1)c_{j+1}-2jc_j+[\rho_0-2(l+1)]c_j\}\rho^j=0$$

于是有

$$(j+1)jc_{j+1}+2(l+1)(j+1)c_{j+1}-2jc_j+[\rho_0-2(l+1)]c_j=0$$

即

$$c_{j+1}=\frac{[2(l+j+1)-\rho_0]}{(j+1)(j+2l+2)}c_j$$

考虑高幂次情况 (j很大)

$$c_{j+1}\approx\frac{2j}{(j+1)j}c_j=\frac{2}{j+1}c_j$$

假定这个式子是严格成立的，则有

$$c_{j+1}=\frac{2}{j+1}c_j=\frac{4}{(j+1)j}c_{j-1}=\cdots\frac{2^j}{j!}c_0$$

于是有

$$u_l=c_0\sum_{j=0}^{\infty}\frac{2^j}{j!}\rho^j=c_0e^{2\rho}$$

$$\Rightarrow\chi_l=\rho^{l+1}e^{-\rho}u_l(\rho)=c_0\rho^{l+1}e^{\rho}$$

与边界条件$\chi_l(\infty)=0$矛盾！

所以，不能所有的c_j都存在，求和必需中断成一个多项式，才能避免这一情况发生，假设不为0的最大幂次为 j_{max}, 则有

$$2(l+j_{max}+1)-\rho_0=0$$

令 $j_{max}=n_r, n=n_r+l+1, n_r=0,1,2,\ldots$

则有

$$\rho_0=\frac{\mu e^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2k}=\frac{\frac{\mu e^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2}}{\sqrt{\frac{-2\mu E}{\hbar^2}}}=2n$$

由此可得

$$E_n=-\frac{\mu e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2\cdot 2\hbar^2}\cdot\frac{1}{n^2}=-\frac{e^2\hbar^2}{2ma^2}\cdot\frac{1}{n^2}=-13.6\times\frac{1}{n^2}\ (eV)$$

其中

$$a=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}=0.529\text{Å}$$

为玻尔半径。如果定义 $n=1,2,3\dots$ 为主量子数，那么轨道角动量量子数 $l=0,1,\dots,n-1$

此外，

$$\rho=\frac{r}{an}$$

5. 能量本征函数

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)=R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\phi)$$

$$R_{nl}(r)=\frac{\chi_l}{r}=\frac{1}{r}\rho^{l+1}e^{-\rho}u_l(\rho)=\frac{1}{r}\rho^{l+1}e^{-\rho}\sum_{j=0}^{n}c_j\rho^j$$

$$\Rightarrow R_l(r)=\frac{1}{r}\left(\frac{r}{an}\right)^{l+1}e^{-r/(na)}\sum_{j=0}^{n-l-1}c_j\left(\frac{r}{an}\right)^j$$

$$c_{j+1}=\frac{[2(l+j+1)-\rho_0]}{(j+1)(j+2l+2)}c_j=\frac{[2(l+j+1-n)]}{(j+1)(j+2l+2)}c_j$$

基态波函数 $(n=1)$

$$\psi_{100}(r,\theta,\phi)=R_{10}(r)Y_0^0(\theta,\phi)$$

$$R_{10}=\frac{c_0}{a}e^{-r/a}$$

$$(R_{10},R_{10})=\int_0^\infty\frac{|c_0|^2}{a^2}e^{-2r/a}r^2dr=\frac{|c_0|^2a^2}{4}=1$$

归一化可得 $c_0=2/\sqrt{a}$, 又 $Y_0^0=1/\sqrt{4\pi}$, 所以氢原子基态波函数为

$$\psi_{100}=\frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}e^{-r/a}$$

由递推公式

$$c_{j+1}=\frac{[2(l+j+1-n)]}{(j+1)(j+2l+2)}c_j$$

第一激发态

- $(n=2,l=0)$情况

$$c_1=-c_0, c_2=0$$

$$R_{20}=\frac{1}{r}\left(\frac{r}{2a}\right)e^{-r/(2a)}\sum_{j=0}^{1}c_j\left(\frac{r}{2a}\right)^j=\frac{c_0}{2a}\left(1-\frac{r}{2a}\right)e^{-r/(2a)}$$

- $(n=2,l=1)$情况

$$c_1=0$$

$$R_{20}=\frac{1}{r}\left(\frac{r}{2a}\right)^2e^{-r/(2a)}\sum_{j=0}^{0}c_j\left(\frac{r}{2a}\right)^j=\frac{c_0}{4a^2}re^{-r/(2a)}$$

由递推公式

$$c_{j+1}=\frac{[2(l+j+1-n)]}{(j+1)(j+2l+2)}c_j$$

可知，

$$u_l(\rho)=\sum_{j=0}^{n}c_j\rho^j=L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho)$$

是关联拉盖尔(Laguerre)多项式

$$L_{q-p}^p(x)\equiv(-1)^p\left(\frac{d}{dx}\right)^pL_q(x)$$

q阶拉盖尔多项式 $L_q(x) \equiv e^x \left(\frac{d}{dx}\right)^q (e^{-x}x^q)$

最终我们得到了氢原子的能量本征函数

$$\psi_{nlm} = \sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-\frac{r}{na}} \left(\frac{2r}{na}\right)^l \left[L_{n-l-1}^{2l+1}(2r/(na))\right] Y_l^m(\theta,\varphi)$$

对应能量本征值

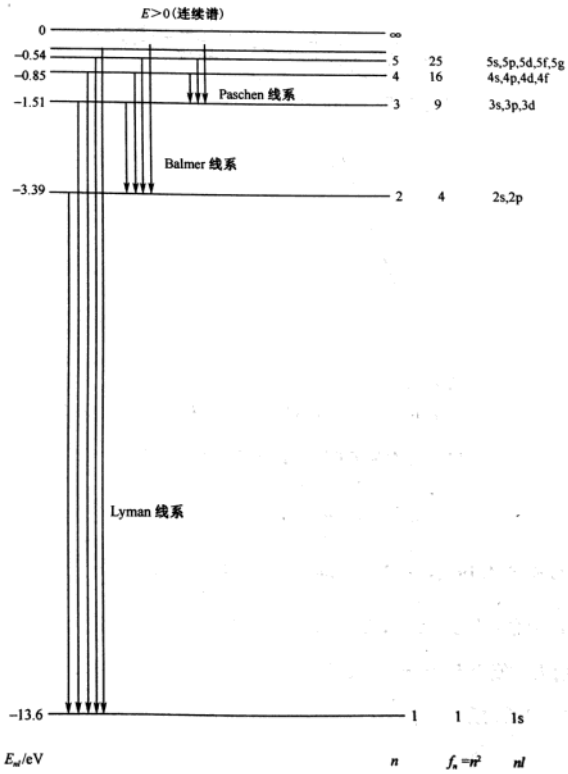
$$E_n = -\frac{\mu e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 \cdot 2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{e^2\hbar^2}{2ma^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

$n = 1,2,3 \dots,\ l = 0,1,\dots,n-1$

波函数正交归一性

$$(\psi_{nlm}, \psi_{nlm}) = \int \psi_{nlm}^* \psi_{n'l'm'} r^2 \sin\theta \, dr d\theta d\varphi = \delta_{nn'}\delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

关于氢原子能谱的讨论



- 能级简并度：能量本征值只与主量子数 n 有关，与轨道角动量量子数 l $(= 0,1,\dots n-1)$和磁量子数 m $(= -l, -l+1, \dots l)$无关。因此简并度为

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

- Rydberg公式

$$\tilde{\nu} = \frac{E_n - E_m}{hc} = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

Rydberg常数：$R = \frac{2\pi^2 e^4 m}{(4\pi\varepsilon_0)^2 \cdot ch^3}$

类氢离子

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 \cdot 2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{e^2\hbar^2}{2ma^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

本征函数性质

$n = 1$(基态)，$R_{10} = \frac{2}{a^{3/2}}\exp(-r/a)$

$n = 2$， $R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}a^{3/2}}\left(1 - \frac{r}{2a}\right)\exp(-r/2a)$

$$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}a^{3/2}} \frac{r}{a}\exp(-r/2a) \qquad (6.4.34)$$

$n = 3$， $R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3}a^{3/2}}\left[1 - \frac{2r}{3a} + \frac{2}{27}\left(\frac{r}{a}\right)^2\right]\exp(-r/3a)$

$$R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6}a^{3/2}} \frac{r}{a}\left(1 - \frac{r}{6a}\right)\exp(-r/3a)$$

$$R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}a^{3/2}}\left(\frac{r}{a}\right)^2\exp(-r/3a)$$

表 6.2 类氢离子径向波函数(原子单位)

n	l	n_r	光谱符号(nl)	$R_{nl}(r)$
1	0	0	1s	$2Z^{3/2}e^{-Zr}$
2	0	1	2s	$\frac{1}{\sqrt{2}}Z^{3/2}(1-Zr/2)e^{-Zr/2}$
	1	0	2p	$\frac{1}{2\sqrt{6}}Z^{5/2}re^{-Zr/2}$
3	0	2	3s	$\frac{2}{3\sqrt{3}}Z^{3/2}\left(1-\frac{2}{3}Zr+\frac{2}{27}Z^2r^2\right)e^{-Zr/3}$
	1	1	3p	$\frac{4\sqrt{2}}{27\sqrt{3}}Z^{5/2}r\left(1-\frac{1}{6}Zr\right)e^{-Zr/3}$
	2	0	3d	$\frac{4}{81\sqrt{30}}Z^{7/2}r^2e^{-Zr/3}$

径向概率分布

$$r^2\mathrm{d}r\int\mathrm{d}\Omega\,|\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)|^2=[R_{nl}(r)]^2r^2\mathrm{d}r$$
$$=[\chi_{nl}(r)]^2\mathrm{d}r$$

与Bohr早期量子论不同，在量子力学中，电子并无严格的轨道的概念，而只能研究其位置分布概率。然而分布有最大值，比如基态

$$|\chi_{10}|^2=(R_{10})^2r^2=\frac{4}{a^3}r^2\exp(-2r/a)$$

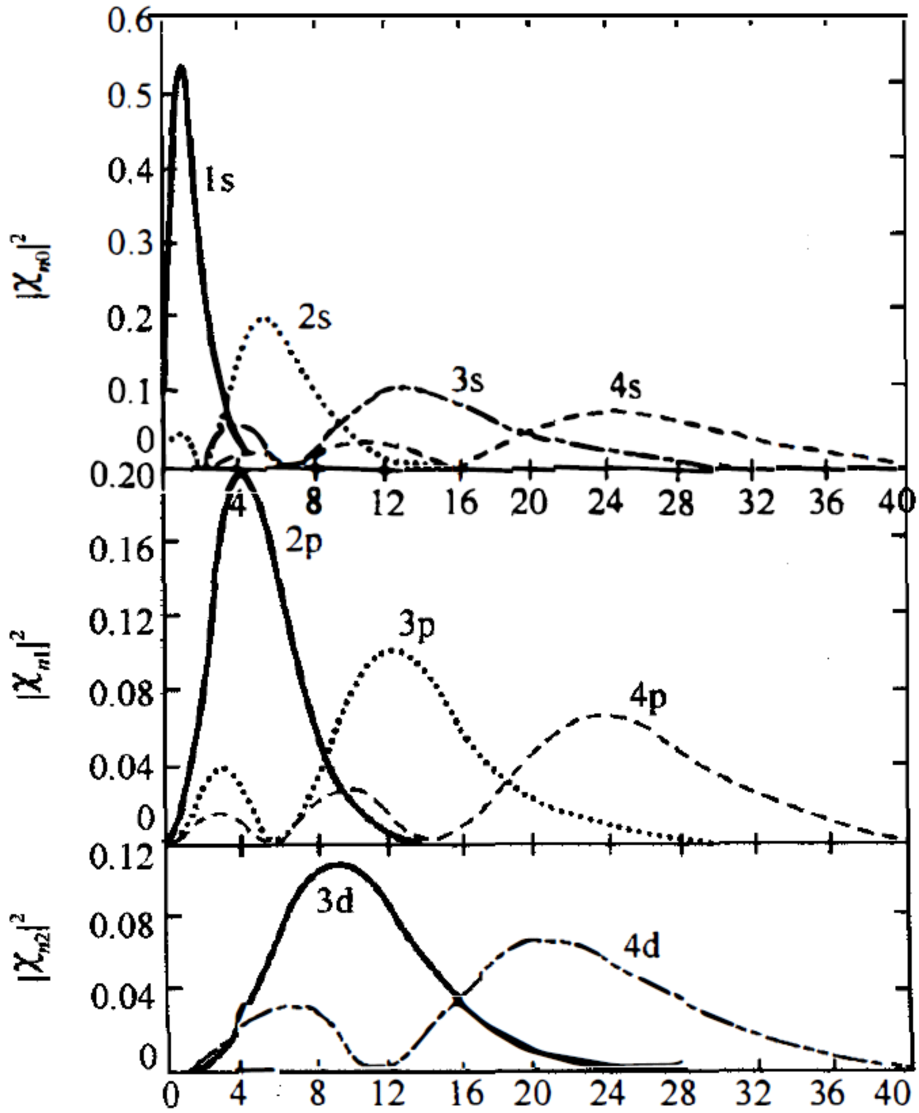
$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}|\chi_{10}|^2=0$$

$$r=a\qquad(\text{Bohr 半径})$$

最概然半径与Bohr理论相对应。

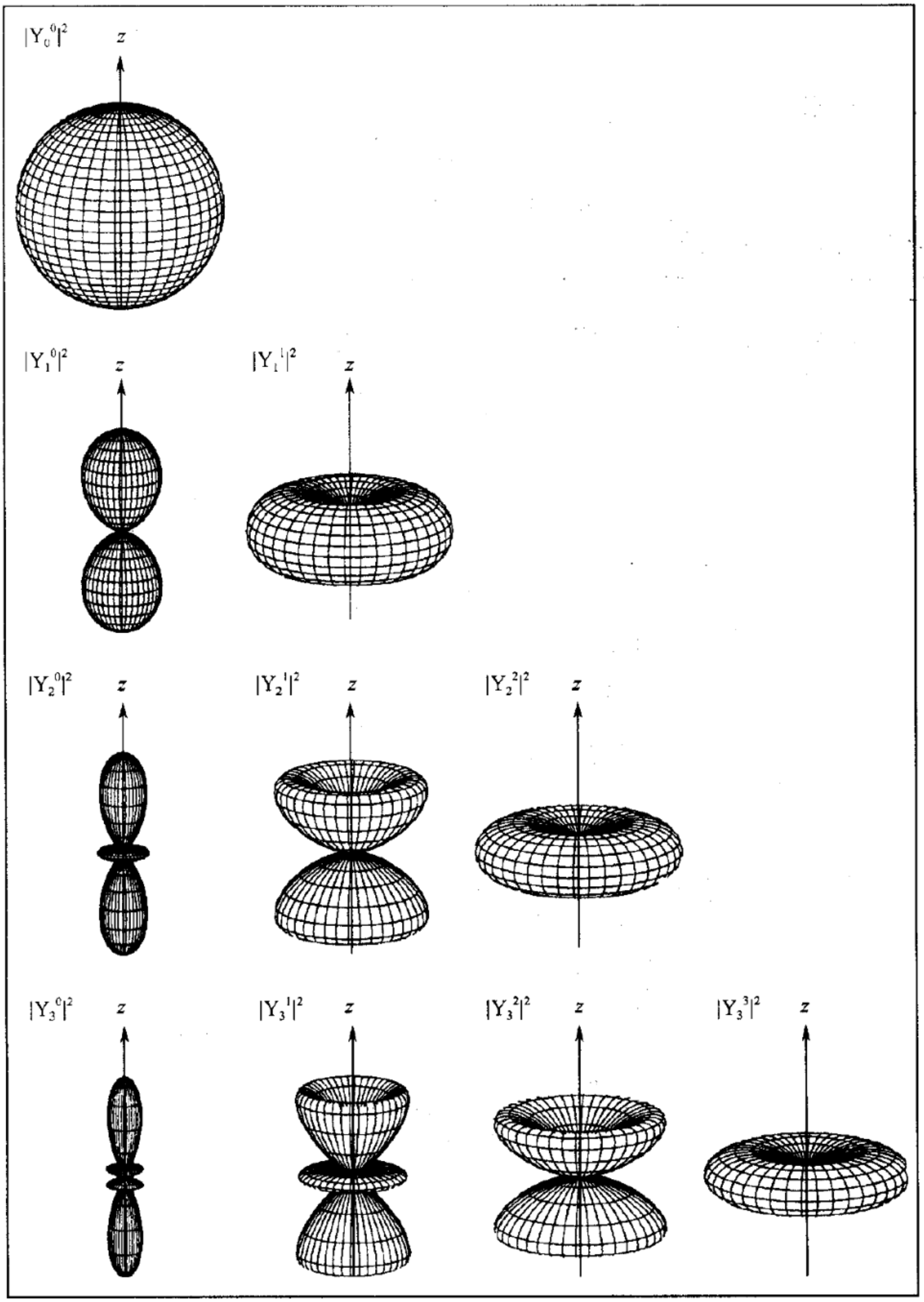
$|\chi_{n,n-1}|^2$ 的极值点

$$r=n^2a\qquad(n=1,2,3,\cdots)$$



角度概率分布

$$|Y_l^m(\theta,\varphi)|^2 d\Omega \propto |P_l^m(\cos\theta)|^2 d\Omega$$

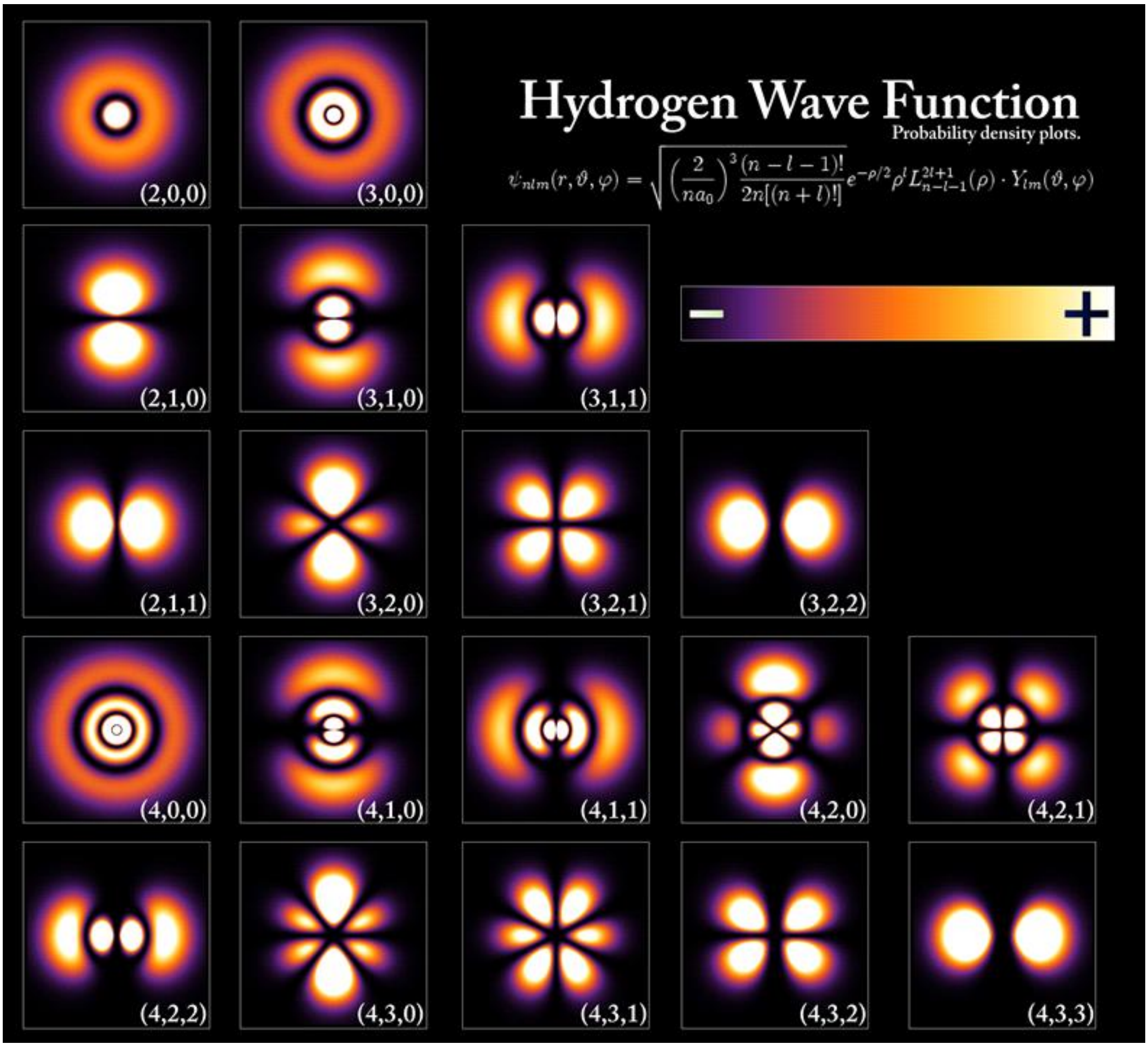


可以看出角度概率分布与φ无关

$$\sum_{m=-l}^{l} Y_l^{*m}(\theta,\varphi)\, Y_l^m(\theta,\varphi) = \text{常数(与 } \theta,\varphi \text{ 无关)}$$

由此证明在(nl)能级上填满电子的情况下,电荷分布是各向同性的.

电子云（$|\psi_{nlm}|^2$, 横坐标x纵坐标z与φ无关）


Hydrogen Wave Function
Probability density plots.
$\psi_{nlm}(r,\vartheta,\varphi)=\sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]}}e^{-\rho/2}\rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)\cdot Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$
−
+
(2,0,0)
(3,0,0)
(2,1,0)
(3,1,0)
(3,1,1)
(2,1,1)
(3,2,0)
(3,2,1)
(3,2,2)
(4,0,0)
(4,1,0)
(4,1,1)
(4,2,0)
(4,2,1)
(4,2,2)
(4,3,0)
(4,3,1)
(4,3,2)
(4,3,3)