中心力场笔记

by Dait at THU

2022/4/22 - 2023/7/24

5 中心力场

定义 5.0.1: 中心力场

中心力场 $V(r)$ 与 θ, φ 无关，具有转动对称性.

守恒量完全集[I]一般选 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$，

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi_{n\ell m} &= E_{n\ell}\psi_{n\ell m},\\ \hat{L}^2\psi_{n\ell m} &= \ell(\ell+1)\hbar^2\psi_{n\ell m},\\ \hat{L}_z\psi_{n\ell m} &= m\hbar\psi_{n\ell m}.\end{aligned}$$

中心力场 Hamilton 量可以写为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r).$$

可分离变量

$$\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta,\varphi).$$

得到径向方程

$$\left[\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}r + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E - V(r)\right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right]R_\ell(r) = 0.$$

一般 $r \to 0$ 时 $V(r)$ 增长比 $1/r^2$ 慢，即 $r^2V(r) \to 0$，则径向方程的渐近形式为[II]

$$\left[\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}r - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right]R_\ell(r) = 0.$$

[I] 区分力学完全集和守恒量完全集.

[II] 通常碰到的中心场均满足此条件，譬如：谐振子势、线性中心势、对数中心势、球方势、自由粒子、Coulomb 势、Yukawa 势等.

在 $r=0$ 附近，设 $R_\ell(r)\sim r^\lambda$

$$\lambda(\lambda+1)-\ell(\ell+1)=0 \quad \Rightarrow \quad \lambda=\ell \text{ 或 } -(\ell+1).$$

应有 $R_\ell(r)\sim r^\ell$.

r 方向的有效势为

$$V_{\text{eff}}=V(r)+\frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}=V(r)+\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}.$$

离心势能

$$U_\ell=\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\geqslant 0,\quad U_0(r)=0.$$

【理由】它在 $r=0$ 附近构筑了很高的势垒，产生自中心向外的斥力，使粒子在 $r=0$ 附近出现的概率明显下降. 后面知，当 $r\to 0$ 时，$R(r)$ 将以 $r^\ell\to 0$，而且 ℓ 越大这种现象越明显.

ℓ	0	1	2	3	4
	s	p	d	f	g

Table 1: 角动量量子数用下面原子光谱学记号代表

质量为 m_1 和 m_2 两粒子体系的 Schrödinger 方程

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2+V(\boldsymbol{r})\right]\psi.$$

其中相对坐标 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2$、质心质量 $M=m_1+m_2$、约化质量和质心坐标

$$\mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}\quad \boldsymbol{R}=\frac{m_1\boldsymbol{r}_1+m_2\boldsymbol{r}_2}{m_1+m_2}.$$

Schrödinger 方程变为

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_M^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_\mu^2+V(\boldsymbol{r})\right]\psi.$$

5.1 三维各向同性谐振子

无论在理论上或应用上，谐振子的研究都很重要. 三维各向同性谐振子势函数

$$V(r)=-\mu\omega^2(x^2+y^2+z^2).$$

在实际计算中，常用三维各向同性谐振子的本征函数系作基底.

完全集取 $\{\hat{H}_x, \hat{H}_y, \hat{H}_z\}$ 分离变量，利用前面已经提到一维谐振子

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2\right]\psi(x) = E\psi(x)$$

的结论：能量本征值简并度为 1

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \ldots$$

本征函数

$$\psi_n(x) = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}\frac{1}{\sqrt{2^n n!}}H_n(\xi)\,\mathrm{e}^{-\xi^2/2}, \quad \xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x.$$

因此三维各向同性谐振子的本征函数

$$\varPhi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \psi_{n_x}(x)\psi_{n_y}(y)\psi_{n_z}(z)$$

本征值

$$E_N = \left(N + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega, \quad N = n_x + n_y + n_z$$

能级简并度

$$f_N = \frac{1}{2}(N+1)(N+2).$$

或取 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$，并分离变量 $\varPsi(r, \theta, \varphi) = R_\ell(r)Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$，则

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

采用级数解法[III]，本征值

$$E_N = \left(N + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega, \quad N = 2n_r + \ell, \quad n_r, \ell = 0, 1, 2\ldots$$

简并度

$$f(N) = \frac{1}{2}(N+1)(N+2).$$

基底间的变换

$$\varPsi_{n_r\ell m} = \sum_{n_x n_y n_z}\varPhi_{n_x n_y n_z}\int \varPhi^*_{n_x n_y n_z}\varPsi_{n_r \ell m}\,\mathrm{d}^3 r.$$

[III]参见：教材 P103-104

5.2　氢原子

氢原子是由电子和原子核构成的两体体系，相互作用是 Coulomb 势 (取无穷远为势能零点)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{p}}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\nabla_2^2+V(r)\right]\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=E_T\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2),$$

前面已经证明，可以分为质心 M 整体运动和内部约化质量 μ 的运动

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2+V(r)\right]\psi(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r})=E_T\psi(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r}).$$

可分离变量 $\psi(\boldsymbol{R},\boldsymbol{r})=\varPhi(\boldsymbol{R})\varPsi(\boldsymbol{r})$，分别满足

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2+V(r)\right]\varPsi(\boldsymbol{r})=E\varPsi(\boldsymbol{r}).$$

相对运动方程通过能量本征值和相应的本征波函数描述了氢原子的结构. 相对运动能量 E 就是电子的能级.

由 Coulomb 势可知, 本征能量包括 $E>0$ 的非束缚态和 $E<0$ 的束缚态.

径向方程采用自然单位值 $\hbar=e=\mu=1$ 无量纲化

$$\frac{\mathrm{d}^2\chi_\ell}{\mathrm{d}r^2}+\left[2E+\frac{2}{r}-\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right]\chi_\ell=0.$$

实际上, 把长度和能量的单位分别定义为 Bohr 半径 a_0 和

$$\frac{\mu e^4}{\hbar^2}=27.21\,\mathrm{eV}.$$

在 $r=0$ 邻域的渐进行为

$$\chi_\ell(r)=rR_\ell(r)\propto r^{\ell+1},r^{-\ell}$$

满足物理要求的解 $\chi_\ell\propto r^{\ell+1}$.

$r\to\infty$ 的渐进行为

$$\frac{\mathrm{d}^2\chi_\ell}{\mathrm{d}r^2}+2E\chi_\ell=0,\quad\Rightarrow\quad\chi_\ell\propto\mathrm{e}^{\pm\beta r},\ \ \beta:=\sqrt{-2E}.$$

满足束缚态边界条件的解 $\chi_\ell\propto\mathrm{e}^{-\beta r}$，故

$$\chi_\ell(r)=r^{\ell+1}\,\mathrm{e}^{-\beta r}u(r).$$

代入径向方程，得

$$ru'' + [2(\ell+1) - 2\beta r]u' - 2[(\ell+1)\beta - 1]u = 0.$$

化为合流超几何方程，解 $u = F(\alpha, \gamma, \xi)$，但其若为无穷级数 $\sim \mathrm{e}^{\xi}$ 仍发散，故需要截断为有限多项式

能量本征值

$$E_n = -\frac{e^2}{2a}\frac{1}{n^2} = -\frac{13.6}{n^2}\mathrm{eV}.$$

本征波函数

$$\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$$

主量子数 $n = 1, 2, \ldots$，$\ell = 0, 1, \ldots, n-1$; $m = 0, \pm 1, \ldots, \pm \ell$

能级简并度[IV] $f_n = n^2$ 比一般中心力场中能级的简并度高，一般中心力场中，粒子能级依赖于两个量子数 n_r 和 ℓ，在 Coulomb 场中，能量只依赖于一个量子数 $n = n_r + \ell + 1$，这是 Coulomb 场具有比一般中心力场的几何对称性 SO3 更高的动力学对称性 SO4 的表现.

概率密度

$$W_{n\ell m}\, \mathrm{d}^3 r = \left|\Psi_{n\ell m}\right|^2 r^2 \sin\theta\, \mathrm{d}r \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi,$$

径向分布

$$W_{n\ell}\, \mathrm{d}r = R^2(r) r^2\, \mathrm{d}r.$$

角向分布

$$W_{\ell m}\, \mathrm{d}\Omega = \left|Y_{\ell m}\right|^2 \mathrm{d}\Omega \propto \left|P_\ell^m(\cos\theta)\right|^2 \mathrm{d}\Omega.$$

本征态轨道电流分布与磁矩　电流密度

$$\boldsymbol{j}_{\mathrm{e}} = -e\boldsymbol{j}.$$

其中概率流密度

$$\boldsymbol{j} = \frac{1}{2m}\left(\psi^* \hat{\boldsymbol{p}}\, \psi - \psi \hat{\boldsymbol{p}}\, \psi^*\right) = -\frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}\left(\Psi_{n\ell m}^* \nabla \Psi_{n\ell m} - \Psi_{n\ell m} \nabla \Psi_{n\ell m}^*\right)$$

注意到 $R_{n\ell}, P_\ell^m$ 均为实函数，故 $j_r, j_\theta = 0$

$$j_\varphi = -\frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}\frac{1}{r\sin\theta}\left(\Psi_{n\ell m}^* \frac{\partial}{\partial\varphi}\Psi_{n\ell m} - \Psi_{n\ell m}\frac{\partial}{\partial\varphi}\Psi_{n\ell m}^*\right) = \frac{m\hbar}{\mu r\sin\theta}\left|\Psi_{n\ell m}\right|^2.$$

[IV] 考虑自旋后 $\times 2$

电流密度矢量

$$\boldsymbol{j}_{\mathrm{e}} = -\frac{em\hbar}{\mu r\sin\theta}\left|\Psi_{n\ell m}\right|^2 \boldsymbol{e}_{\varphi}.$$

截面为 $\mathrm{d}\sigma$ 的环形电流的磁矩

$$\mathrm{d}\mu_z = \frac{1}{c}\pi(r\sin\theta)^2 j_{\mathrm{e}}\,\mathrm{d}\sigma = \frac{r\sin\theta}{2c} j\,\mathrm{d}^3 r.$$

磁矩

$$\mu_z = -\frac{em\hbar}{2\mu c}\int\left|\Psi_{n\ell m}\right|^2\mathrm{d}^3 r = -\frac{e\hbar}{2\mu c}m$$

Bohr 磁矩

$$\mu_{\mathrm{B}} = \frac{e\hbar}{2\mu c}$$

轨道磁矩与量子数 m 有关，这就是把 m 称为磁量子数的理由.