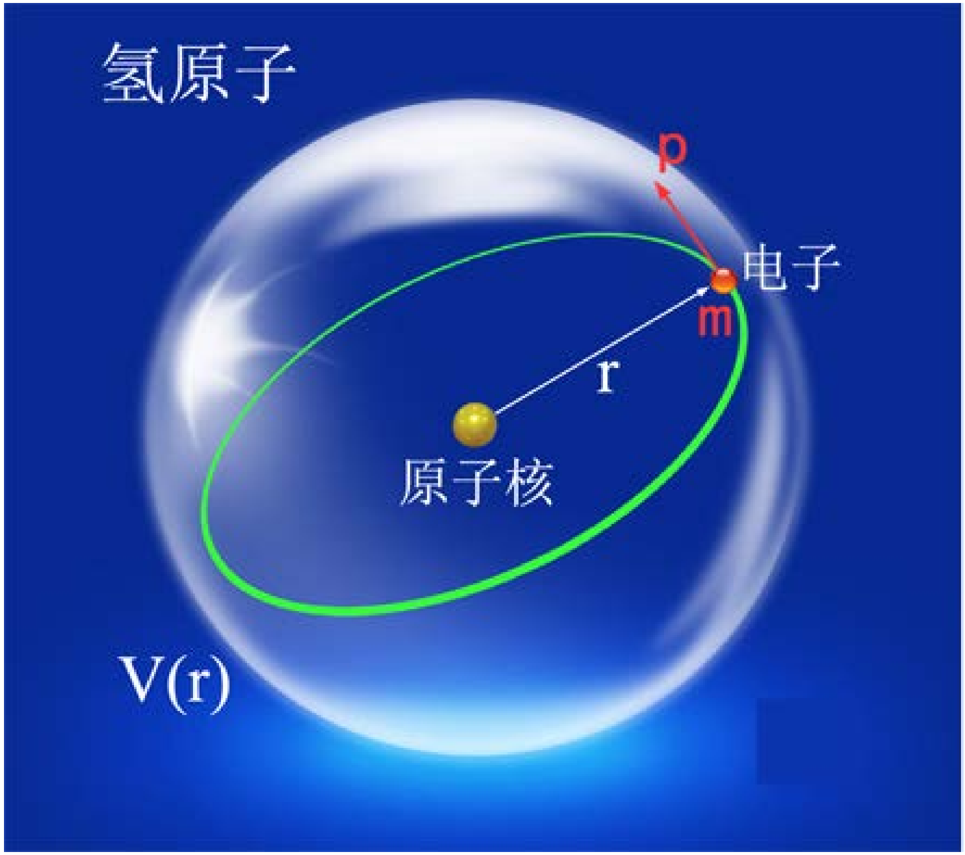
量子力学与统计物理

Quantum mechanics and statistical physics

光电科学与工程学院 王智勇

第五章：求解定态薛定谔方程

第五讲：氢原子



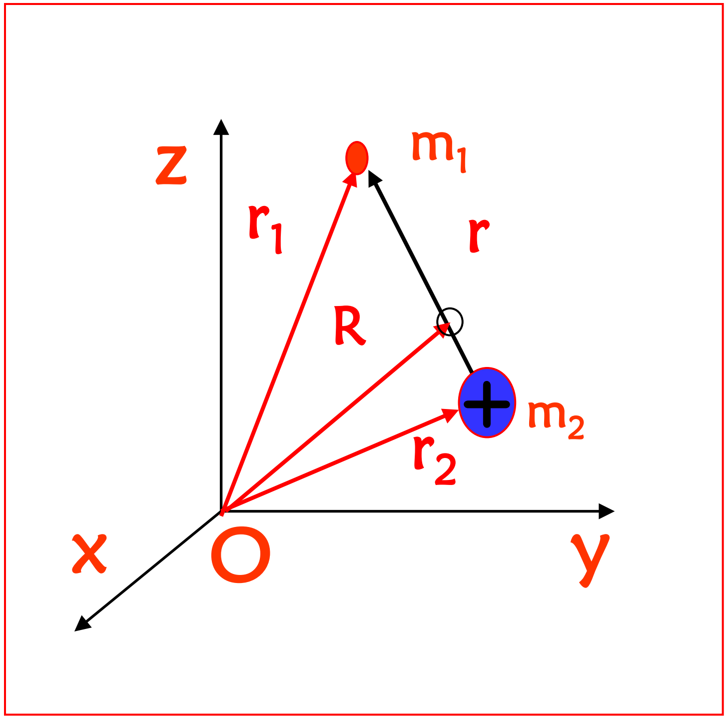
在量子力学发展史上，有个最为突出的成就：就是对氢原子光谱给予了相当满意的解释。氢原子是最简单的原子，其 S－方程可以严格求解。同时，对氢原子的认识是了解其他复杂原子和分子的基础。

氢原子包含一个原子核和一个核外电子，所以是两体问题。

两体体系的哈密顿量：

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2+V(\vec{r}_1)+V(\vec{r}_2)+U(|\vec{r}_1-\vec{r}_2|)$$

其中$U(|\vec{r}_1-\vec{r}_2|)$是库仑势。



两体体系的波函数：

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

当两体体系所处的背景势$V=0$时，

S-方程可以写成☹（总能量$E_{total}=E_t$）

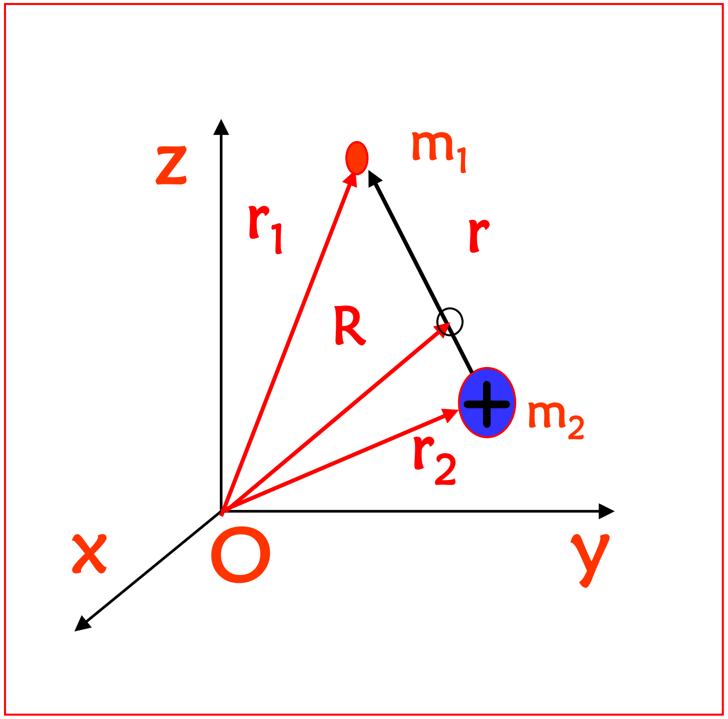
$$[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2+U(|\vec{r}_1-\vec{r}_2|)]\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=E_t\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$$

一、分离变量

引入约化质量（折合质量）

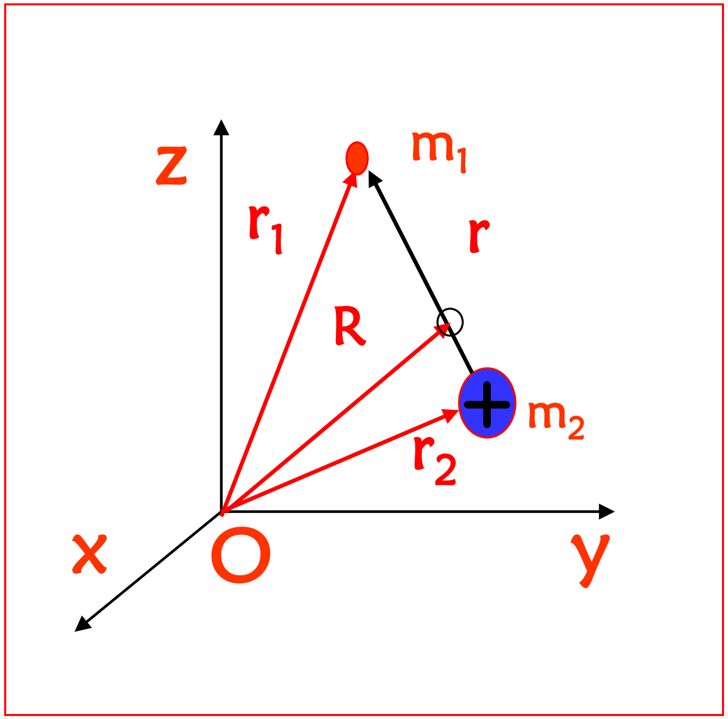
$M=m_1+m_2$ 体系的总质量

$\mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$ 约化质量。



引入相对坐标和质心坐标

$$\begin{cases} \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2, & \text{相对坐标} \\ \vec{R} = \dfrac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2} & \text{质心坐标} \end{cases}$$



记$\vec{r}$和$\vec{R}$的三个分量分别为(x, y, z), (X, Y, Z)

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$$

求：∇_1^2, ∇_2^2 的形式

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + U(\vec{r})$$

$$\vec{r}_1 = f(\vec{R}, \vec{r}), \ \vec{r}_2 = f'(\vec{R}, \vec{r})$$

$$\left.\begin{aligned} x &= x_1 - x_2 \\ X &= \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{M} \end{aligned}\right\} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial X}{\partial x_1}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_1}\frac{\partial}{\partial x} = \frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = \frac{m_1^2}{M^2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{2m_1}{M}\frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

同理可获得关于y_1和z_1二阶偏微分的变换式：

$$\frac{\partial^2}{\partial y_1^2} = \frac{m_1^2}{M^2}\frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{2m_1}{M}\frac{\partial^2}{\partial Y \partial y} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}, \quad \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} = \frac{m_1^2}{M^2}\frac{\partial^2}{\partial Z^2} + \frac{2m_1}{M}\frac{\partial^2}{\partial Z \partial z} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}, \nabla_R^2 = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}, \nabla_r^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

从而有：

$$\frac{1}{m_1}\nabla_1^2 = \frac{m_1}{M^2}\nabla_R^2 + \frac{2}{M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial Y \partial y} + \frac{\partial^2}{\partial Z \partial z}\right) + \frac{1}{m_1}\nabla_r^2$$

$$\frac{1}{m_1}\nabla_1^2 = \frac{m_1}{M^2}\nabla_R^2 + \frac{2}{M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X\partial x} + \frac{\partial^2}{\partial Y\partial y} + \frac{\partial^2}{\partial Z\partial z}\right) + \frac{1}{m_1}\nabla_r^2$$

同理，得：

$$\frac{1}{m_2}\nabla_2^2 = \frac{m_2}{M^2}\nabla_R^2 - \frac{2}{M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X\partial x} + \frac{\partial^2}{\partial Y\partial y} + \frac{\partial^2}{\partial Z\partial z}\right) + \frac{1}{m_2}\nabla_r^2$$

结合在一起，得

$$\frac{1}{m_1}\nabla_1^2 + \frac{1}{m_2}\nabla_2^2 = \frac{1}{M}\nabla_R^2 + \frac{1}{\mu}\nabla^2, \quad \left(\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right)$$

$$\nabla_R^2 = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}, \quad \nabla^2 = \nabla_r^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

代入下式

$$[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2+U(\vec{r})]\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=E_t\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$$

得质心坐标系下的 S − 方程

$$[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r{}^2+U(\vec{r})]\Psi(\vec{r},\vec{R})=E_t\Psi(\vec{r},\vec{R})$$

现在，可分离变量了

令 $\Psi(\vec{r},\vec{R})=\varphi(\vec{R})\psi(\vec{r}),\ E_t=E_c+E$

代回 $S-$方程，得分离变量后的两个方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\varphi(\vec{R}) = E_c\varphi(\vec{R}) \qquad (1)$$

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r{}^2 + U(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \qquad (2)$$

二、解方程

方程(1)是描写质心运动状态的波函数

这是一个能量为E_c（质心能量）的自由粒子的定态薛定谔方程。由此可见，二体体系的质心按能量为E_c的自由粒子的方式运动。其解为平面波。

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^{\ 2}+U(\vec{r})]\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r}) \qquad (2)$$

方程（2）描述的是氢原子中电子相对于核的运动，它是一个折合质量为μ的粒子在势能$U(r)=-e^2/r$ 的库仑场中的运动。

$$\mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}\xrightarrow{m_2\gg m_1}\mu=m_1 \text{ (电子)}$$

前面我们已讨论过电子在库仑场中的运动问题，有如下结论：

$$\begin{cases} E_n=-\dfrac{\mu Z^2e_s^{\ 4}}{2n^2\hbar^2}=-\dfrac{Z^2e_s^{\ 2}}{2a_0}\dfrac{1}{n^2} \\ \psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) \end{cases}$$

取质量为折合质量

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},\ e_s = \frac{e}{\sqrt{4\pi\varepsilon_0}}$$

电荷为−e，质子数Z=1时，可得解氢原子问题：

$$\begin{cases} E_n = -\dfrac{\mu e_s^{\ 4}}{2\hbar^2}\dfrac{1}{n^2} = -\dfrac{e_s^{\ 2}}{2a_0}\dfrac{1}{n^2},\ a_0 = \dfrac{\hbar^2}{\mu e_s^{\ 2}} \\ \psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) \end{cases}$$

$$R_{nl}(r) = N_{nl}\exp\left(-\frac{r}{na_0}\right)\left(\frac{2r}{na_0}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$$

$$R_{10} = (Z/a_0)^{3/2}\, 2\exp(-Zr/a_0)$$

$$R_{20} = (Z/2a_0)^{3/2}(2 - Zr/a_0)\exp(-Zr/2a_0)$$

$$R_{21} = (Z/2a_0)^{3/2}(Zr/a_0\sqrt{3})\exp(-Zr/2a_0)$$

$$R_{30} = (\frac{Z}{3a_0})^{3/2}[2 - \frac{4Zr}{3a_0} + \frac{4}{27}(\frac{Zr}{a_0})^2]\exp(-\frac{Zr}{3a_0})$$

$$R_{31} = (\frac{2Z}{a_0})^{3/2}(\frac{2}{27\sqrt{3}} - \frac{Zr}{81a_0\sqrt{3}})\frac{Zr}{a_0}\exp(-\frac{Zr}{3a_0})$$

$$R_{32} = (\frac{2Z}{a_0})^{3/2}(\frac{1}{81\sqrt{15}})(\frac{Zr}{a_0})^2\exp(-\frac{Zr}{3a_0})$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e_s^{\,2}}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$e_s = \frac{e}{\sqrt{4\pi\varepsilon_0}}$$

$Z = 1$

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}},\ \ Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta, Y_{20} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$$

$$Y_{1\pm1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\exp(\pm i\varphi), Y_{2\pm1} = \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\exp(\pm i\varphi)$$

$$Y_{2\pm2} = \mp\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\exp(\pm i2\varphi)$$

三、讨论

1. 概率分布

$$w_{nlm}(r,\theta,\varphi)=\left|\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)\right|^2=R_{nl}^2(r)\Theta_{lm}^2(\theta)\left|\Phi_m(\varphi)\right|^2$$

$\left|\Phi_m(\varphi)\right|^2$ 代表概率随角度φ的分布

$\Theta_{lm}^2(\theta)$ 代表概率随角度θ的分布

$R_{nl}^2(r)$ 代表概率随矢径r的分布

因此，在 r,θ,φ 附近$\mathrm{d}\tau$内找到电子的概率为

$$w_{nlm}(r,\theta,\varphi)\mathrm{d}\tau=R_{nl}^2(r)\Theta_{lm}^2(\theta)\left|\Phi_m(\varphi)\right|^2\mathrm{d}\tau$$

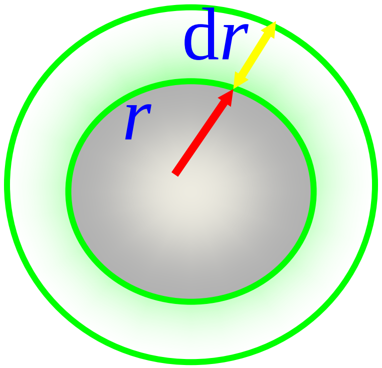
$$=R_{nl}^2(r)\Theta_{lm}^2(\theta)\left|\Phi_m(\varphi)\right|^2 r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

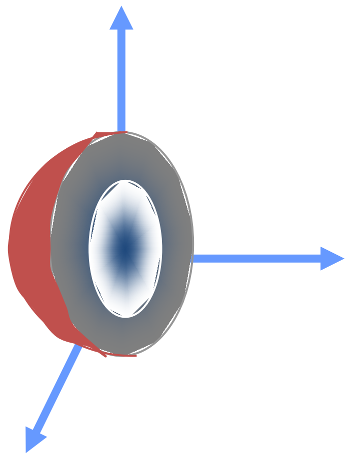
$$=\left|R_{nl}(r)\right|^2 r^2\mathrm{d}r\left|Y_{lm}(\theta,\varphi)\right|^2\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

□ 径向概率分布

在半径为r到$r+dr$的球壳内找到电子的概率

$$w_{nl}(r)dr = R_{nl}^2(r)r^2dr$$





径向概率密度：

$$w_{nl}(r) = R_{nl}^2(r)r^2$$

比如：基态概率分布：

$$w_{10}(r)=R_{10}^2(r)r^2=[2a_0^{-3/2}\exp(-r/a_0)]^2r^2=4a_0^{-3}r^2\exp(-2r/a_0)$$

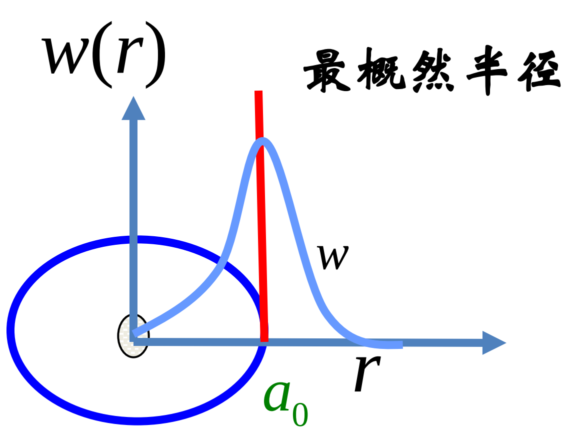
若对分布函数求一阶导数：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}w_{nl}(r)=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}[r^2R_{nl}^2(r)]=0$$

可得电子出现概率最值的对应位置r，称为最概然半径。

$$\frac{\mathrm{d}w_{10}}{\mathrm{d}r}=4a_0^{-3}(2r-\frac{2r^2}{a_0})\exp(-\frac{2r}{a_0})=0$$

$$\Rightarrow r=0,\ r=+\infty,\ r=a_0$$



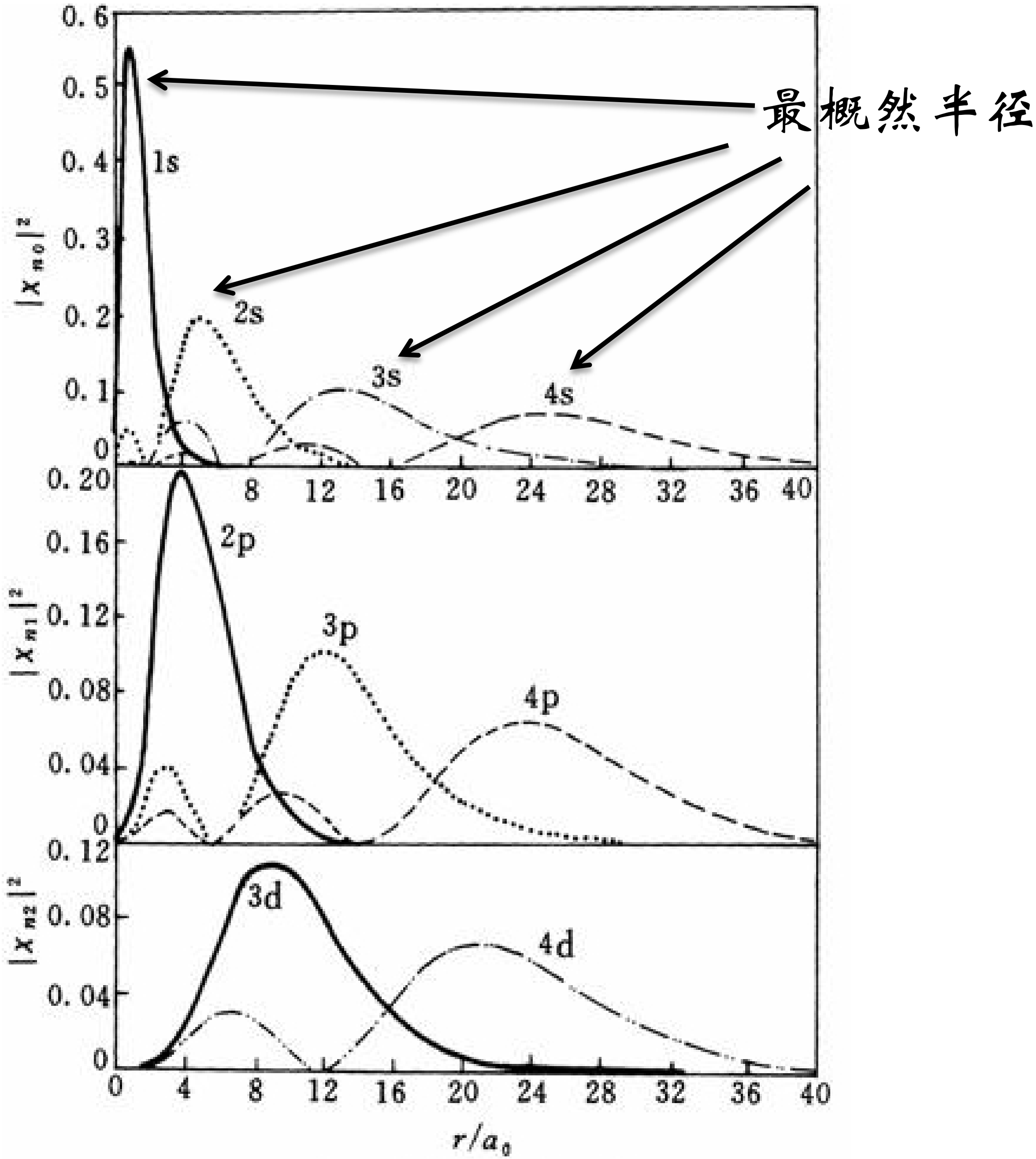
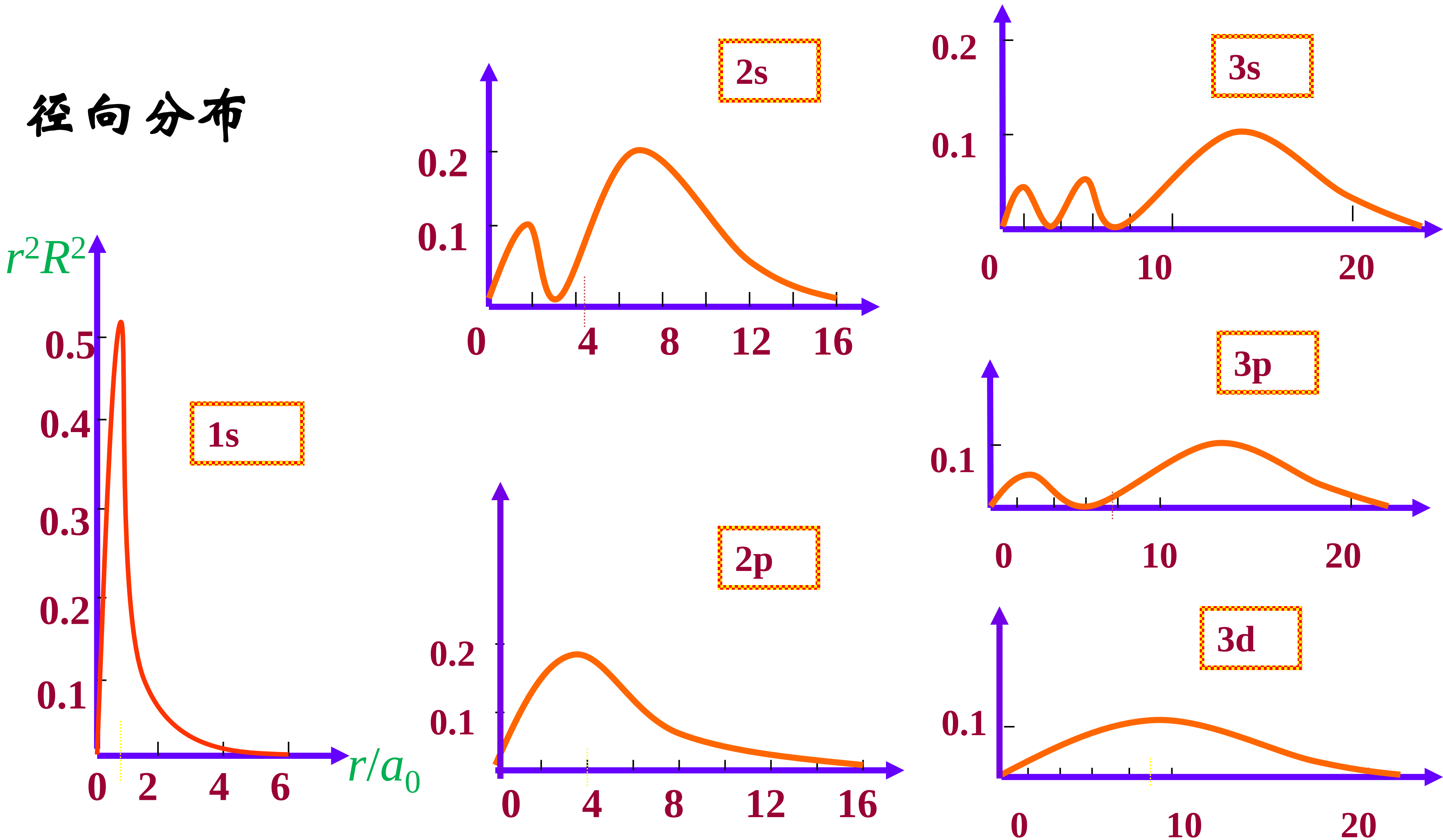


图22-3 电子的径向概率分布

径向分布

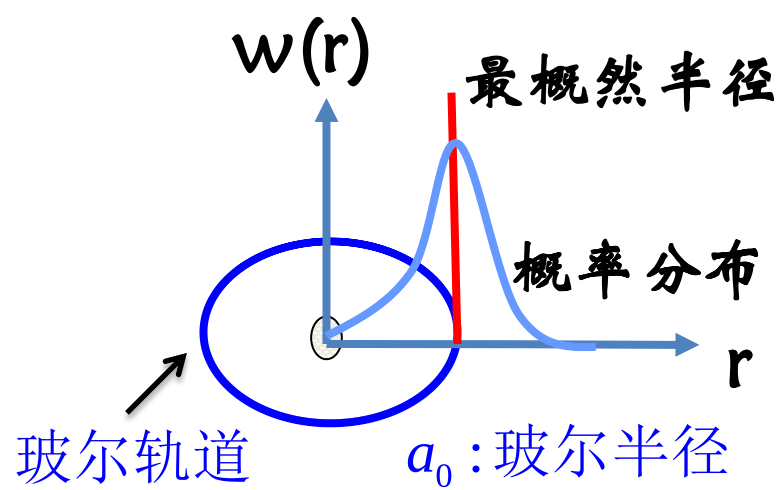


r^2R^2
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0 2 4 6
r/a_0
1s
2s
0.2
0.1
0 4 8 12 16
2p
0.2
0.1
0 4 8 12 16
3s
0.2
0.1
0 10 20
3p
0.1
0 10 20
3d
0.1
0 10 20

玻尔理论认为：氢原子中的电子是处于以r_n为半径的圆轨道上绕核旋转，偏离轨道的位置无电子。

量子力学中，以r_n为半径的球面是发现电子概率最大的位置，只是偏离此球面的位置越远，则越难发现电子。

原子“轨道”概念应用“概率云”或“电子云”等概念来代替，量子力学中粒子运动没有“轨道”。



波尔理论与量子理论的比较

□ 角向概率分布

在定态$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$ 中，电子出现在立体角

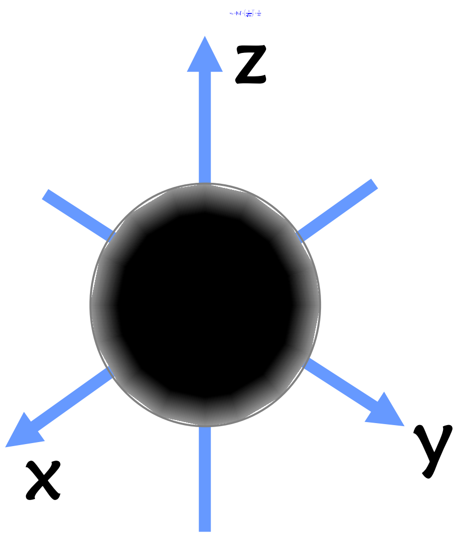
$$\mathrm{d}\Omega=\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

内的概率为

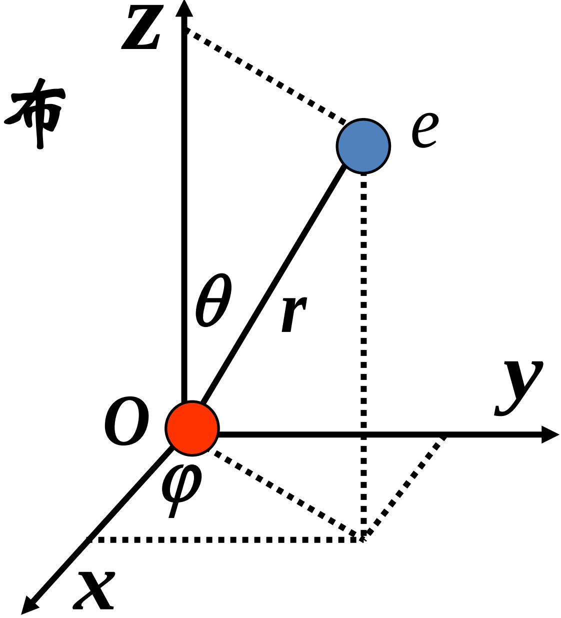
$$\begin{aligned}w_{lm}(\theta,\varphi)\mathrm{d}\Omega&=\left|Y_{lm}(\theta,\varphi)\right|^2\mathrm{d}\Omega\\&=\left|N_{lm}P_l^{|m|}(\cos\theta)\right|^2\left|\exp(\mathrm{i}m\varphi)\right|^2\mathrm{d}\Omega\\&=\left|N_{lm}P_l^{|m|}(\cos\theta)\right|^2\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\end{aligned}$$

比如：基态角向概率密度分布：

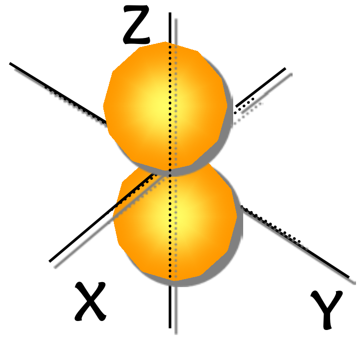
对于1s态(n=1, ℓ=0 m=0)



2p态(n=2, ℓ=1, m=0, ±1) 电子的角向分布

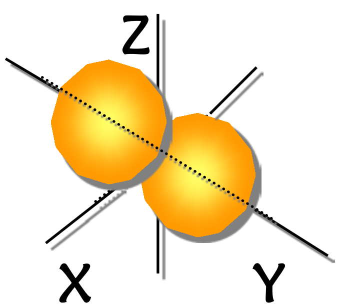


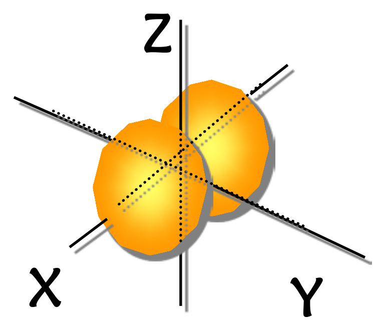
$$w_{10} = \left(\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta\right)^2 = \frac{3}{4\pi}\cos^2\theta$$



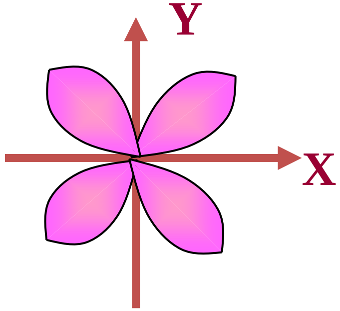
$$w_{11} = \left|\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\right|^2$$

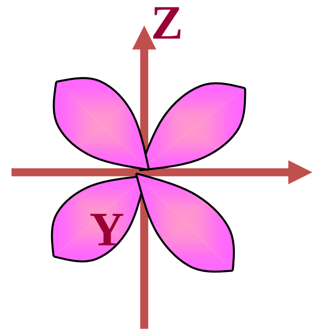
$$w_{1-1} = \left|\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\right|^2$$

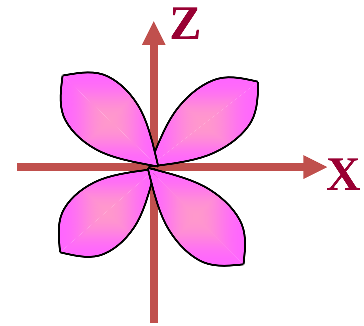


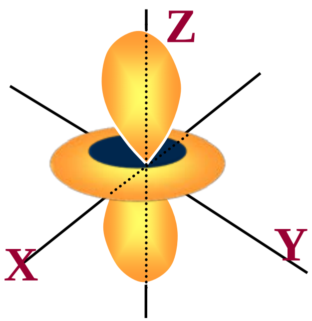


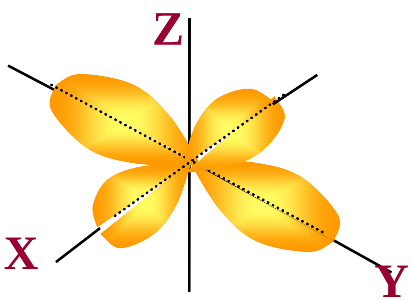
３d态(n=3,ℓ=2,m=0,±1, ±2 ）电子的角向分布

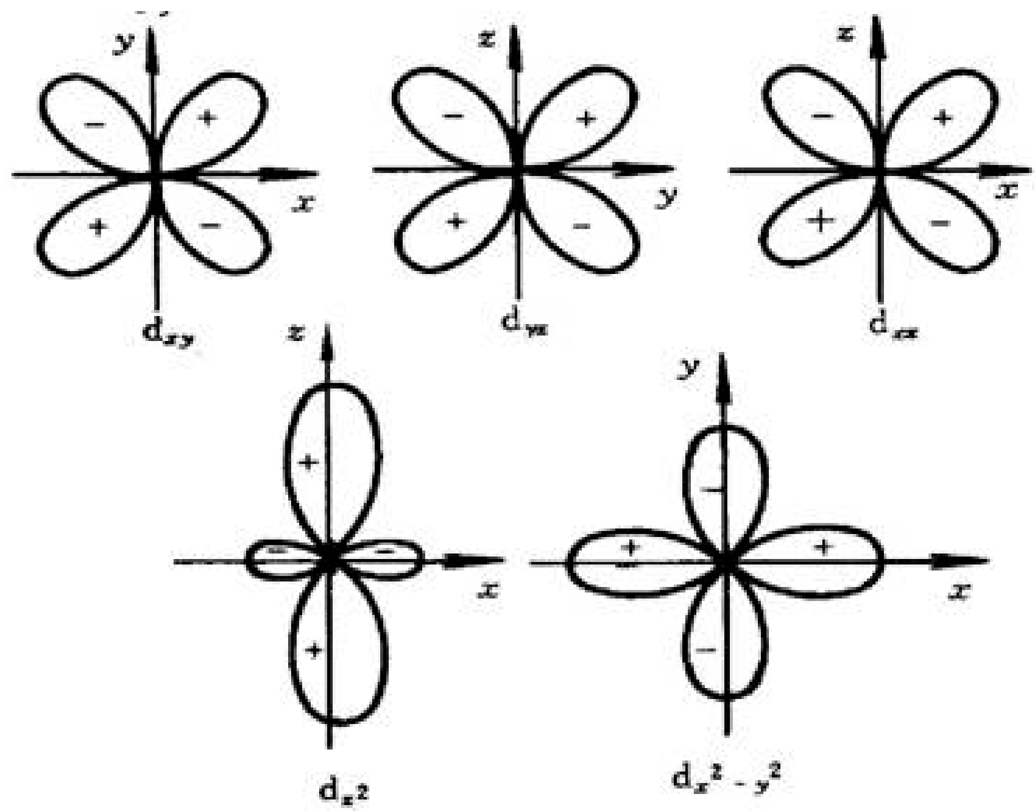








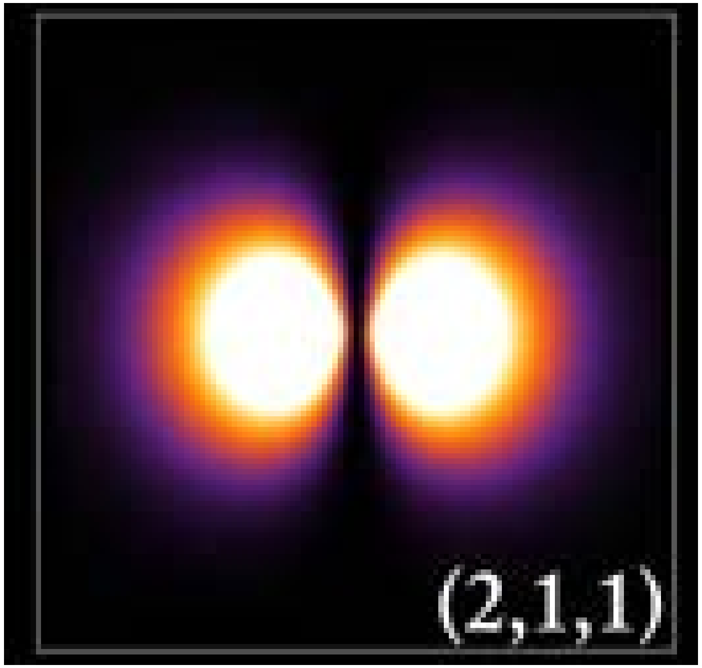




概率的空间整体分布 （以$\psi_{2,1,1}$态为例）

径向函数：

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



角向函数：

$$Y_{1,1}=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\exp(\mathrm{i}\varphi)$$

整体概率分布：

$$\left|\psi_{2,1,1}\right|^2=\frac{3r^2}{192\pi a_0^5}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)\cdot\frac{3}{8\pi}\sin^2\theta$$

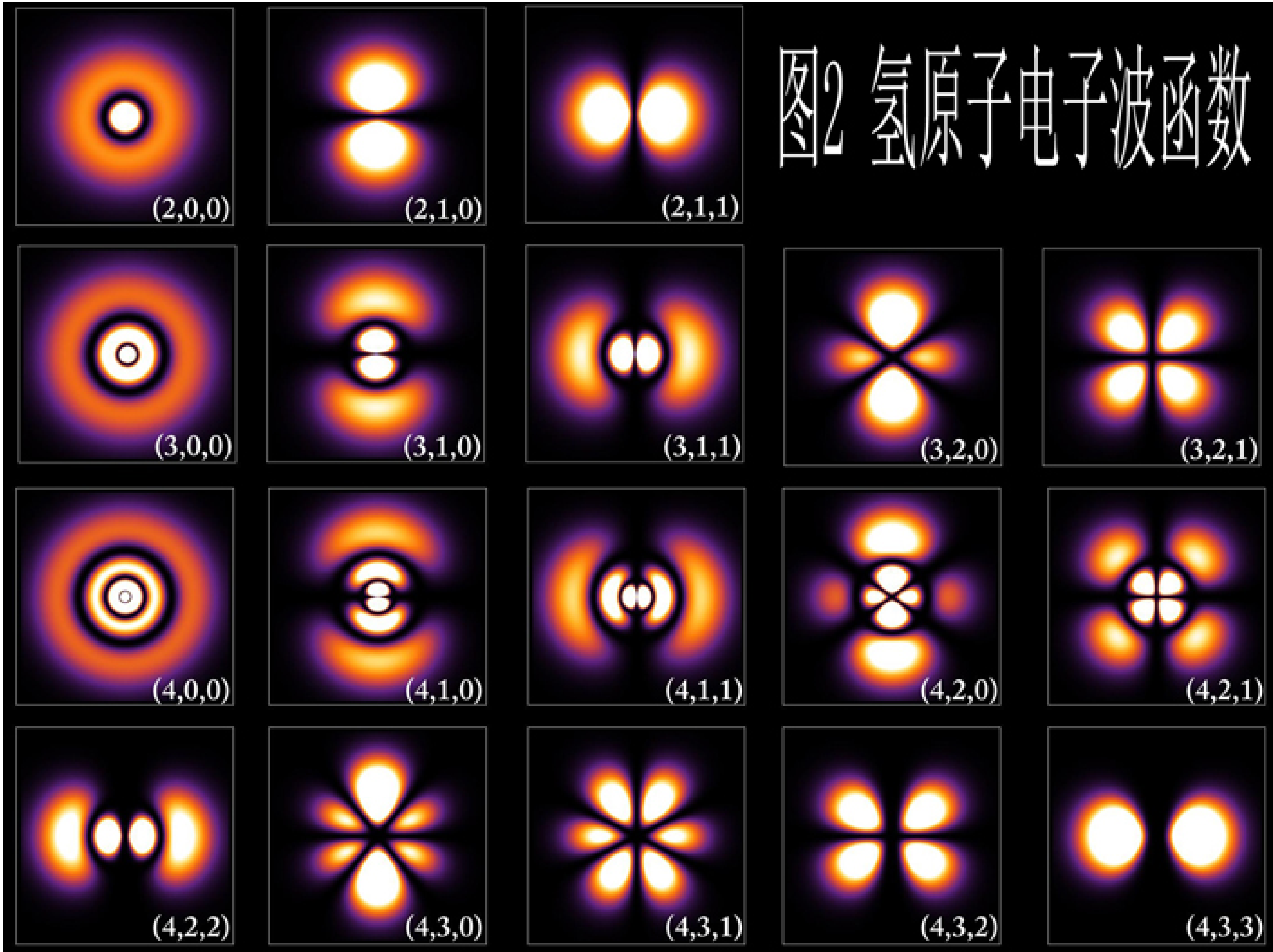


图2 氢原子电子波函数
(2,0,0)
(2,1,0)
(2,1,1)
(3,0,0)
(3,1,0)
(3,1,1)
(3,2,0)
(3,2,1)
(4,0,0)
(4,1,0)
(4,1,1)
(4,2,0)
(4,2,1)
(4,2,2)
(4,3,0)
(4,3,1)
(4,3,2)
(4,3,3)

2. 氢原子磁矩

在定态$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$ 中，电子的电流密度为

$$\vec{j}_e = -e\vec{j} = \frac{ie\hbar}{2\mu}(\psi^*_{nlm}\nabla\psi_{nlm} - \psi_{nlm}\nabla\psi^*_{nlm})$$

式中： $\psi_{nlm} = R_{nl}(r)P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}$

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

$$\vec{J}_e = -e\vec{J} = -e\frac{i\hbar}{2\mu}[\psi_{n\ell m}(\vec{e}_r\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\vec{e}_\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\vec{e}_\varphi\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi})\psi^*_{n\ell m}$$

$$-\psi^*_{n\ell m}(\vec{e}_r\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\vec{e}_\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\vec{e}_\varphi\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi})\psi_{n\ell m}]$$

$$= -\frac{ie\hbar}{2\mu}[\vec{e}_r(\psi_{n\ell m}\frac{\partial}{\partial r}\psi^*_{n\ell m}-\psi^*_{n\ell m}\frac{\partial}{\partial r}\psi_{n\ell m})+\vec{e}_\theta(\psi_{n\ell m}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\psi^*_{n\ell m}$$

$$-\psi^*_{n\ell m}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\psi_{n\ell m})+\vec{e}_\varphi(\frac{1}{r\sin\theta}\psi_{n\ell m}\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi^*_{n\ell m}-\frac{1}{r\sin\theta}\psi^*_{n\ell m}\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi_{n\ell m})]$$

因 $R_{nl}(r)$ 和$P_l^{|m|}(\cos\theta)$ 均为实函数，前两项为零,于是

$$= -\frac{ie\hbar}{2\mu r\sin\theta}(-im|\psi_{n\ell m}|^2-im|\psi_{n\ell m}|^2)\vec{e}_\varphi$$

$$= -\frac{e\hbar m}{\mu r\sin\theta}|\psi_{n\ell m}|^2\vec{e}_\varphi$$

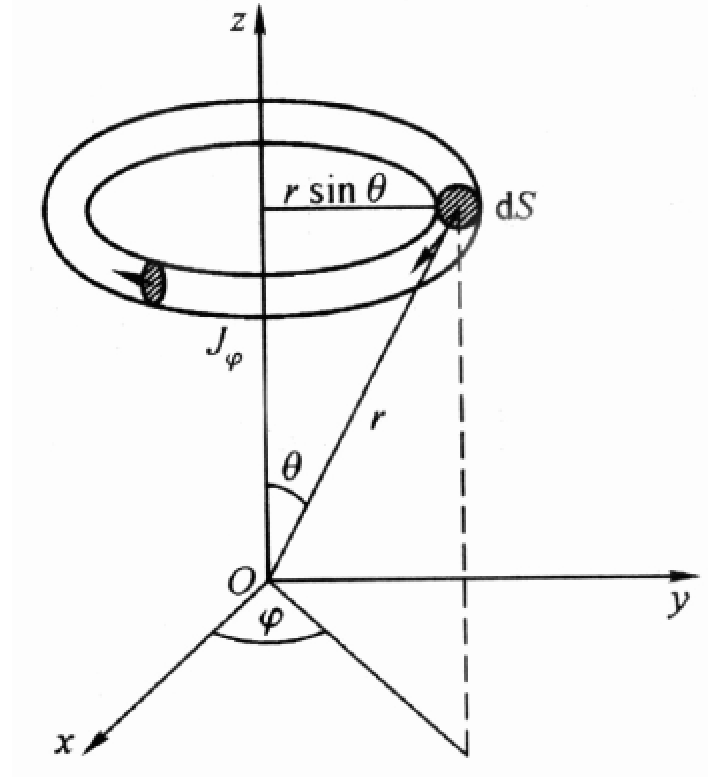
结论：

$$\vec{j} = (j_{e_r}, j_{e_\theta}, j_{e_\varphi})$$

$$j_{e_r} = j_{e_\theta} = 0$$

$$j_{e_\varphi} = -\frac{e\hbar}{\mu} \cdot \frac{m}{r\sin\theta} \left|\psi_{nlm}\right|^2$$

j_{e_φ} 是绕Z轴的环形电流密度。

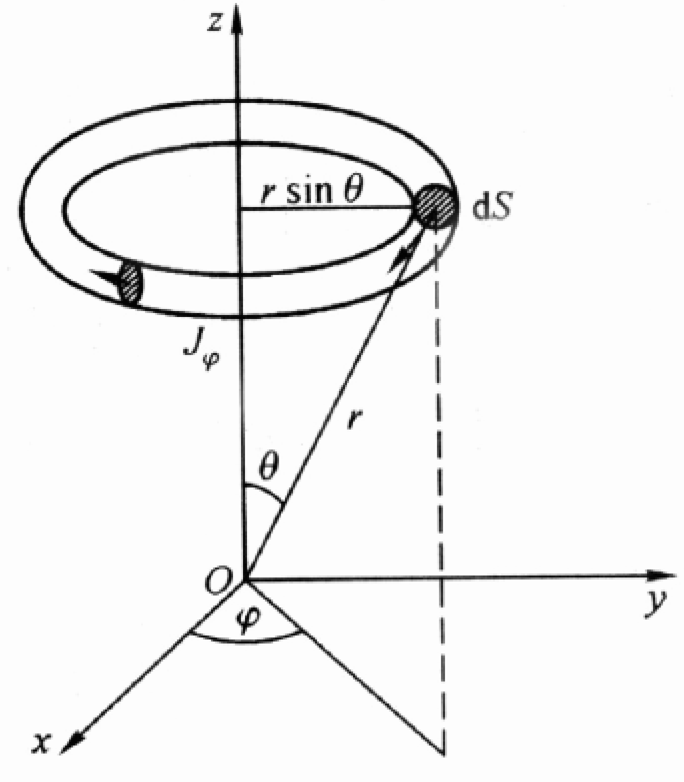


已知面元：$dS = rdrd\theta$

计算通过截面 dS 的电流元 $dI = j_{e_\varphi} dS$

$$dI = j_{e_\varphi} dS = j_{e_\varphi} r dr d\theta$$

$$= -\frac{me\hbar}{\mu} \cdot \frac{|\psi_{nlm}|^2}{\sin\theta} dr d\theta$$



相应的磁矩元：

$$dM_z = AdI = \pi (r \sin\theta)^2 dI$$

$$= -\frac{e\hbar m}{\mu} r^2 \pi \sin\theta \left|\psi_{nlm}\right|^2 dr d\theta$$

磁矩为

$$M_z = \int dM_z$$

$$= \int -\frac{e\hbar m}{\mu} r^2 \pi \sin\theta \left|\psi_{nlm}\right|^2 drd\theta$$

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

$$= -mM_B$$

式中m是磁量子数；

$M_B = \dfrac{e\hbar}{2\mu}$ 是玻尔磁子，也常用μ_B表示

因为

$$L_z = m\hbar \qquad M_z = -mM_B \qquad M_B = \frac{e\hbar}{2\mu}$$

有

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

这个比值称为轨道磁回旋比率。

例 1：氢原子处于态 $\psi(r,\theta,\varphi)=\dfrac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}}e^{-r/a_0}$，求

(1) r 的平均值

(2) 势能 $-e_s^2/r$ 的平均值 (3) 最概然半径 (4) 动量平均值

(5) 动量的几率分布函数

解:(1) 由公式 $\overline{F}=\int\psi^*(x)\hat{F}\psi(x)\mathrm{d}x$

$$\overline{r}=\int\psi^*(r,\theta,\varphi)\hat{r}\psi(r,\theta,\varphi)\mathrm{d}\tau=\frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}}\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi}e^{-2r/a_0}\cdot r\cdot r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

$$=\frac{2\times 2\pi}{(\pi a_0^3)^{1/2}}\int_0^\infty e^{-2r/a_0}r^3\mathrm{d}r=\frac{4\pi}{(\pi a_0^3)^{1/2}}\frac{3!}{(2/a_0)^4}=\frac{3}{2}a_0$$

已知积分公式：$\int_0^\infty e^{-ax}x^n\mathrm{d}x=\dfrac{n!}{a^{n+1}}$

(2) $$<-\frac{e_s^2}{r}>=\frac{1}{\pi a_0^3}\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} e^{-2r/a_0}\frac{e_s^2}{r}r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

$$=-\frac{4e_s^2}{a_0^3}\int_0^{\infty} re^{-2r/a_0}\mathrm{d}r=-\frac{4e_s^2}{a_0^3}\frac{1}{(2/a_0)^2}=-\frac{e_s^2}{a_0}$$

(3) 在半径$r\sim r+\mathrm{d}r$的球壳内找到电子的几率：

$$w_{100}(r)\mathrm{d}r=\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\left|\psi_{100}(r,\theta,\varphi)\right|^2 r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi=4\pi\left|\psi_{100}\right|^2 r^2\mathrm{d}r=\frac{4}{a_0^3}e^{-2r/a_0}r^2\mathrm{d}r$$

$$w_{100}(r)=\frac{4}{a_0^3}e^{-2r/a_0}r^2,$$

$$\frac{\mathrm{d}w_{100}}{\mathrm{d}r}=\frac{4}{a_0^3}(2re^{-2r/a_0}-r^2\frac{2}{a_0}e^{-2r/a_0})=0$$

即$2r(1-\frac{r}{a_0})e^{-2r/a_0}=0$，有$r=0, r=\infty$或$r=a_0$

代回$w_{100}(r)$中，可见$r=0,\infty$ 为 $w_{100}(r)$ 极小点（w=0）

∴最概然半径（概率密度最大处）：$r=a_0$

(4) $$\overline{P^2}=\int\psi_{100}^*\hat{P}^2\psi_{100}\mathrm{d}\tau=\frac{1}{\pi a_0^3}\int e^{-r/a_0}(-\mathrm{i}\hbar\nabla)^2e^{-r/a_0}\mathrm{d}\tau$$

$$=\frac{1}{\pi a_0^3}\int e^{-r/a_0}[-\frac{\hbar^2}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})]e^{-r/a_0}\mathrm{d}\tau=\frac{1}{\pi a_0^3}\int e^{-r/a_0}[-\frac{\hbar^2}{r^2}(\frac{r^2}{a_0^2}-\frac{2r}{a_0})]e^{-r/a_0}\mathrm{d}\tau$$

$$=\frac{\hbar^2}{\pi a_0^3}\int e^{-2r/a_0}[\frac{1}{r^2}(\frac{r^2}{a_0^2}-\frac{2r}{a_0})]r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi=\frac{4\hbar^2}{a_0^3}\int e^{-2r/a_0}(\frac{2r}{a_0}-\frac{r^2}{a_0^2})\mathrm{d}r$$

$$=\frac{4\hbar^2}{a_0^3}[\frac{2}{a_0}\frac{1!}{(2/a_0)^2}-\frac{1}{a_0^2}\frac{2!}{(2/a_0)^3}]=\frac{\hbar^2}{a_0^2}$$

动能平均值： $$\overline{T}=\frac{\overline{P^2}}{2\mu}=\frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2}$$

(5) $$\psi_{100}(r,\theta,\varphi)=\int c_p\psi_p(\vec{p})\mathrm{d}\tau_p$$

$$c_p=\int\psi_p^*\psi_{100}\mathrm{d}\tau=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\exp(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r})\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\exp(-\frac{r}{a_0})\mathrm{d}\tau$$

$$=\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\exp(-\frac{r}{a_0})\exp(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}pr\cos\theta)r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

$$=\frac{2\pi}{\pi^2(2a_0\hbar)^{3/2}}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\exp(-\frac{r}{a_0})\exp(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}pr\cos\theta)r^2\mathrm{d}r\mathrm{d}(-\cos\theta)$$

$$=\frac{2}{\pi(2a_0\hbar)^{3/2}}\int_0^{\infty}e^{-\frac{r}{a_0}}\frac{\hbar}{\mathrm{i}pr}[\exp(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}pr)-\exp(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}pr)]r^2\mathrm{d}r$$

$$=\frac{2\hbar}{\pi\mathrm{i}p(2a_0\hbar)^{3/2}}\int_0^{\infty}\{\exp[(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p-\frac{1}{a_0})r]-\exp[(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p-\frac{1}{a_0})r]\}r\mathrm{d}r$$

$$=\frac{2\hbar}{\pi\mathrm{i}p(2a_0\hbar)^{3/2}}[(-\frac{\mathrm{i}p}{\hbar}+\frac{1}{a_0})^{-2}-(\frac{\mathrm{i}p}{\hbar}+\frac{1}{a_0})^{-2}]$$

$$=\frac{8a_0{}^3\hbar^4}{\pi(2a_0\hbar)^{3/2}(\hbar^2+a_0{}^2p^2)^2}$$

∴动量空间的几率分布（动量在p~p+dp球壳内的几率）：

$$w(p)\mathrm{d}p=\left|c_p\right|^2 4\pi p^2\mathrm{d}p$$

$$=\frac{64a_0{}^6\hbar^8}{\pi^2(2a_0\hbar)^3(\hbar^2+a_0{}^2p^2)^4}4\pi p^2\mathrm{d}p$$

$$=\frac{32a_0{}^3\hbar^5p^2}{\pi(\hbar^2+a_0{}^2p^2)^4}\mathrm{d}p$$

例 2：设氢原子处于状态

$$\psi(r,\theta,\varphi)=\frac{1}{2}R_{21}(r)Y_{10}(\theta,\varphi)-\frac{\sqrt{3}}{2}R_{21}(r)Y_{1-1}(\theta,\varphi)$$

求氢原子能量、角动量平方及角动量 Z 分量的可能值，这些可能值出现的几率和这些力学量的平均值。

解：在此能量中，氢原子能量有确定值

$$E_2=-\frac{\mu e_s^2}{2\hbar^2 n^2}=-\frac{\mu e_s^2}{8\hbar^2}\qquad (n=2)$$

角动量平方有确定值为

$$L^2=\ell(\ell+1)\hbar^2=2\hbar^2\qquad (\ell=1)$$

角动量 Z 分量的可能值为

$$L_{Z1}=0\quad L_{Z2}=-\hbar$$

其相应的几率分别为

$$\frac{1}{4},\qquad \frac{3}{4}$$

其平均值为

$$\overline{L_Z}=\frac{1}{4}\times 0-\hbar\times\frac{3}{4}=-\frac{3}{4}\hbar$$

例 3：利用测不准关系估计氢原子的基态能量

解：设氢原子基态的最概然半径为 R，则原子半径的不确定范围可近似取为

$$\Delta r \approx R$$

由测不准关系

$$\overline{(\Delta r)^2} \cdot \overline{(\Delta p)^2} \geq \frac{\hbar^2}{4}$$

得

$$\overline{(\Delta p)^2} \geq \frac{\hbar^2}{4R^2}$$

对于氢原子，基态波函数为偶宇称，而动量算符 $\bar{p}$ 为奇宇称，所以

$$\overline{p} = 0$$

又有

$$\overline{(\Delta p)^2} = \overline{p}^2 - \overline{p^2}$$

所以 $$\overline{p^2} = \overline{(\Delta p)^2} \geq \frac{\hbar^2}{4R^2}$$

可近似取 $$\overline{p^2} \approx \frac{\hbar^2}{R^2}$$

能量平均值为 $$\overline{E} = \frac{\overline{P^2}}{2\mu} - \overline{\frac{e_s^2}{r}}$$

作为数量级估算可近似取 $$\overline{\frac{e_s^2}{r}} \approx \frac{e_s^2}{R}$$

则有 $$\overline{E} \approx \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} - \frac{e_s^2}{R}$$

基态能量应取$\overline{E}$的极小值，由

$$\frac{\partial \overline{E}}{\partial R} = -\frac{\hbar^2}{\mu R^3} + \frac{e_s^2}{R^2} = 0$$

得

$$R = \frac{\hbar^2}{\mu e_s^2}$$

代入$\overline{E}$，得到基态能量为

$$\overline{E_{\min}} = -\frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2}$$

作业:试证明：处于 1s，2p 和 3d 态的氢原子的电子在离原子核的距离分别为

a_0、$4a_0$和$9a_0$的球壳内被发现的几率最大(a_0为第一玻尔轨道半径)

作业2：写出氢原子处于基态时的能量和波函数

作业3：以例4为作业，完成其中的计算过程

附录： 1 设 t=0 时，粒子的状态为

$$\psi(x)=A[\sin^2 kx+\tfrac{1}{2}\cos kx]$$

求此时粒子的平均动量和平均动能。

解：$\psi(x)=A[\sin^2 kx+\frac{1}{2}\cos kx]=A[\frac{1}{2}(1-\cos 2kx)+\frac{1}{2}\cos kx]$

$$=\frac{A}{2}[1-\cos 2kx+\cos kx]$$

$$=\frac{A}{2}[1-\tfrac{1}{2}(e^{i2kx}-e^{-i2kx})+\tfrac{1}{2}(e^{ikx}+e^{-ikx})]$$

$$=\frac{A\sqrt{2\pi\hbar}}{2}[e^{i0x}-\tfrac{1}{2}e^{i2kx}-\tfrac{1}{2}e^{-i2kx}+\tfrac{1}{2}e^{ikx}+\tfrac{1}{2}e^{-ikx}]\cdot\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$$

动量 的可能值为 $0 \qquad 2k\hbar \qquad -2k\hbar \qquad k\hbar \qquad -k\hbar$

$$(\frac{A^2}{4} \qquad \frac{A^2}{16} \qquad \frac{A^2}{16} \qquad \frac{A^2}{16} \qquad \frac{A^2}{16})\cdot 2\pi\hbar \qquad A=1/\sqrt{\pi\hbar}$$

动能 的可能值为0 $\quad \frac{2k^2\hbar^2}{\mu} \quad \frac{2k^2\hbar^2}{\mu} \quad \frac{k^2\hbar^2}{2\mu} \quad \frac{k^2\hbar^2}{2\mu}$

$$(\frac{1}{2} \quad \frac{1}{8} \quad \frac{1}{8} \quad \frac{1}{8} \quad \frac{1}{8}) \cdot A^2\pi\hbar$$

$$\overline{p} = \sum_n p_n \omega_n$$

$$= 0 + 2k\hbar \times \frac{A^2}{16} \cdot 2\pi\hbar - 2k\hbar \times \frac{A^2}{16} \cdot 2\pi\hbar + k\hbar \times \frac{A^2}{16} \cdot 2\pi\hbar - k\hbar \times \frac{A^2}{16} \cdot 2\pi\hbar = 0$$

$$\overline{T} = \frac{\overline{p^2}}{2\mu} = \sum_n \frac{p_n^2}{2\mu} \omega_n$$

$$= 0 + \frac{2k^2\hbar^2}{\mu} \cdot \frac{1}{8} \times 2 + \frac{k^2\hbar^2}{2\mu} \times \frac{1}{8} \times 2$$

$$\mathbf{= \frac{5k^2\hbar^2}{8\mu}}$$

附录：2　用线性谐振子模型，计算二氧化碳分子的能量并讨论其振动方式

附录 3 一刚性转子转动惯量为I，它的能量表达式为 $\hat{H}=\dfrac{\hat{L}^2}{2I}$，L为角动量。求量子转子在下列情况下的定态能量及波函数。

(1)转子绕一固定轴转动；(2)转子绕一固定点转动。

解:(1)设转子绕z轴转动，则 $L=L_z,\hat{H}=\dfrac{\hat{L}_z^{\,2}}{2I}$，$L_z=-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial\varphi}$

能量本征值方程： $-\dfrac{\hbar^2}{2I}\dfrac{d^2}{d\varphi^2}\psi=E\psi$，即 $\psi(\varphi)''+\dfrac{2IE}{\hbar^2}\psi=0$

$\therefore$ 解为 $\psi(\varphi)=Ae^{i\sqrt{\lambda}\varphi}+Be^{-i\sqrt{\lambda}\varphi}$，$\lambda=2IE/\hbar^2$

利用自然边界条件： $\psi(\varphi=0)=\psi(\varphi=2n\pi):\sqrt{\lambda}=m'$，$m'=0,1,2,\cdots$

归一化形式为 $\psi(\varphi)=\dfrac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$，$m=\sqrt{\dfrac{2IE}{\hbar^2}}$ 为整数。

解二：已知 $\hat{L}_z^{\,2}$ 的本征函数为 $\Phi(\varphi)=\dfrac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$，$m=0,\pm1,\cdots\cdots$

而 $\hat{H}=\dfrac{\hat{L}_z^2}{2I}$，$\therefore\ \hat{H}$ 的本征函数也是$\Phi(\varphi)$， 且本征值

$$E_n=\frac{L_z^2}{2I}=\frac{n^2\hbar^2}{2I},\quad n=0,\pm1,\pm2,\cdots$$

(2)转子绕固定点转动，$\theta,\ \varphi$ 均改变，$\hat{L}=\hat{L}(\theta,\varphi)$

$\because\ \hat{L}^2$ 的本征函数为球谐函数$Y_{lm}(\theta,\varphi)$， 而 $\hat{H}=\dfrac{\hat{L}^2}{2I}$

$\therefore\ \hat{H}$ 的本征函数也是$Y_{lm}(\theta,\varphi)$， 且本征值

$$E_n=\frac{l(l+1)\hbar^2}{2I},\quad l=0,1,2,\cdots\cdots$$