第六章　中心力场

§6.1　中心力场中粒子运动的一般性质

6.1.1 中心力场中 Schrödinger 方程的约化

中心力场就是势能函数只和距离有关而和方向无关的场：

$$V=V(r),\quad (r=|\vec{r}|)$$

所以粒子的 Hamiltonian 是

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r),\ \vec{e}_\varphi$$

其中 μ 代表粒子的约化质量（见后）。不难证明，这时候我们有

$$[\hat{H},L^2]=[\hat{H},\hat{L}_z]=0,$$

所以角动量是守恒量，力学量的完全集是 $\{\hat{H},L^2,\hat{L}_z\}$，我们可以要求定态 Schrödinger 方程的解同时是角动量本征函数。现在 Schrödinger 方程是：

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

把 ∇^2 换写到球坐标系，

$$\nabla^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2},$$

我们发现

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2=-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{2\mu r^2}L^2,$$

所以方程也就是

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+V(r)+\frac{1}{2\mu r^2}L^2\right]\psi=E\psi.$$

要求 ψ 同时是角动量本征函数意味着 ψ 在球坐标系中有分离变量的形式：

$$\psi=\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi),$$

而 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 满足

$$L^2\,Y_{lm}(\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2\,Y_{lm}(\theta,\varphi),$$

所以 $R(r)$ 满足

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E-V(r)-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right)R=0.$$

它称为径向 Schrödinger 方程。注意，这个方程与量子数 m 无关，所以能量对于 m 必定是简并的。有时还再引入变换

$$R(r)=\frac{u(r)}{r},\ \text{或者}\ \ u(r)=r\,R(r),$$

则方程变为：

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

它称为约化的径向方程。

6.1.2 约化径向方程与一维 Schrödinger 方程的比较

从形式上看，约化径向方程与一维 Schrödinger 方程非常相似，但是二者还是有重要的区别。

(1) 一般地说，一维 Schrödinger 方程的自变量区间是 $-\infty<x<+\infty$，但是约化径向方程的自变量区间是 $0\le r<+\infty$。$r=0$ 是一个边界点，所以必须在这里提出边界条件。注意到 $u(r)=r\,R(r)$ 而 $R(0)$ 是有限的，所以 $u(r)$ 的边界条件是

$$u(r)\big|_{r=0}=0.$$

(2) $u(r)$ 所“感受”到的势能不只是 $V(r)$，而是

$$V(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\equiv V_{\text{eff}}(r),$$

它称为**有效势能，**其中

$$\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\equiv V_{\text{c}}(r)=\frac{L^2}{2\mu r^2},$$

称为**离心势能**。它正是在旋转坐标系（作为非惯性系）中离心力（作为惯性力）所对应的势能。

也可以把约化径向方程的自变量区间**形式地**延拓到 $-\infty<r<+\infty$，同时取势能为一个半壁无限高势能，即

$$V(r)=\begin{cases}+\infty, & (-\infty<r\le 0)\\ V_{\text{eff}}(r), & (0<r<+\infty)\end{cases}$$

那么结果是一样的，因为这时候必有 $u(r)\equiv 0\;(-\infty<x\le 0)$ 和 $u(r)\big|_{r\to 0^+}=0$。

*6.1.3 二体问题的分解　相对运动

在经典物理中，一个二体系统（比如氢原子）的运动可以分解为质心运动和相对运动。在量子力学里情况也是一样。

假设两个粒子的坐标分别为 $\vec{r}_1$ 和 $\vec{r}_2$，质量分别为 m_1 和 m_2，那么引入

$$\vec{R}=\frac{m_1\vec{r}_1+m_2\vec{r}_2}{m_1+m_2},\quad \vec{r}=\vec{r}_1-\vec{r}_2,$$

$\vec{R}$ 称为质心坐标，$\vec{r}$ 称为相对坐标，以及

$$M=m_1+m_2,\quad \mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2},$$

M 称为总质量，μ 称为约化质量，就不难证明：

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2=-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2.$$

如果这两个粒子只有彼此之间的相互作用，就是说

$$V(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=V(\vec{r}_1-\vec{r}_2)=V(\vec{r}),$$

那么系统的 Hamiltonian 就可以改写为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2+V(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2+V(\vec{r}),$$

同时波函数也可以分离变量：

$$\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\psi_{\text{c}}(\vec{R})\psi_{\text{r}}(\vec{r}).$$

由于势能与 $\vec{R}$ 无关，所以质心是自由运动。如果我们就在质心系中考虑问题，那么就有 $-\dfrac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2=0$，$\psi_{\text{c}}(\vec{R})=$常数，所以只需要解相对运动的 Schrödinger 方程，它和单粒子的 Schrödinger 方程是一样的，只不过其中的质量是约化质量。

*§6.2 球无限深势阱

*6.2.1 球坐标系中的自由粒子波函数

球无限深势阱是

$$V(r)=\begin{cases}0, & (0\le r\le a)\\ +\infty. & (r>a)\end{cases}$$

所以球内 $(0\le r\le a)$ 的方程就是自由粒子的 Schrödinger 方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi=E\psi,$$

或者写为

$$\nabla^2\psi+k^2\psi=0,\quad (k=\sqrt{2\mu E}/\hbar)$$

它称为 Helmholtz 方程，现在要在球坐标系中解这个方程。代入

$$\nabla^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2},$$

$$\psi=R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi),$$

$$\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]Y_{lm}=-l(l+1)Y_{lm},$$

我们得到

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\left(k^2-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)R=0,$$

在其中做自变量代换 $x=kr$ ，则方程变为

$$\frac{d^2R}{dx^2}+\frac{2}{x}\frac{dR}{dx}+\left(1-\frac{l(l+1)}{x^2}\right)R=0.$$

这个方程在 $x=0$ 处有限的解是球贝塞尔 spherical Bessel 函数 $j_l(x)$（现在 $l=0,1,2,\cdots$），所以

$$R_l(r)\propto j_l(kr),$$

也就是说，

$$\psi(r,\theta,\varphi)\propto j_l(kr)Y_{lm}(\theta,\varphi).\ (k=\sqrt{2\mu E}/\hbar)$$

球 Bessel 函数可以借助 Bessel 函数表示为

$$j_l(x)=\sqrt{\frac{\pi}{2x}}J_{l+(1/2)}(x),$$

其中 $J_{l+(1/2)}(x)$ 是半整数阶 Bessel 函数。一般情况下 Bessel 函数是特殊函数，但是半整数阶 Bessel 函数却是初等函数，例如

$$J_{1/2}(x)=\sqrt{\frac{2}{\pi x}}\sin x,$$

$$J_{3/2}(x)=\sqrt{\frac{2}{\pi x}}\left(\frac{\sin x}{x}-\cos x\right),$$

其他的半整数阶函数不难从 Bessel 函数的递推公式求出。所以球 Bessel 函数也是初等函数，例如

$$j_0(x)=\frac{\sin x}{x},$$

$$j_1(x)=\frac{\sin x}{x^2}-\frac{\cos x}{x},$$

一般的 $j_l(x)\ (l=0,1,2,\cdots)$ 的普适表达式是

$$j_l(x)=(-1)^l x^l\left(\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\right)^l\left(\frac{\sin x}{x}\right),$$

所以 $j_l(x)$ 有递推公式

$$j_{l+1}(x) = -\frac{d}{dx} j_l(x) + \frac{l}{x} j_l(x).$$

由此不难发现，在 $x \to \infty$ 时，球 Bessel 函数的渐近行为是

$$j_l(x) \xrightarrow{x\to\infty} \frac{1}{x}\sin\left(x - \frac{l\pi}{2}\right).$$

所以，在 $kr \gg 1$ 时，自由粒子的径向波函数可以近似为

$$R_l(r) \approx \frac{1}{kr}\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right).$$

*6.2.2 球无限深势阱中能级的确定

根据波函数应满足的条件，由于在球外 $\psi \equiv 0$，所以球内的波函数必须在球的表面上等于零，即

$$\psi(r,\theta,\varphi)\big|_{r=a} = 0,$$

所以应有

$$j_l(ka) = 0,$$

这就决定了 k 的取值。记方程

$$j_l(x) = 0, \quad (l = 0, 1, 2, \cdots;\ x > 0)$$

的第 n 个根（$n = 1, 2, 3, \cdots$，从小到大计数）为 x_{nl}，那么 k 的允许值为

$$k_{nl} = \frac{x_{nl}}{a},$$

所以粒子的能级是

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2 x_{nl}^2}{2\mu a^2}.$$

一般地说，x_{nl} 的值没有解析的表达式，但是 $l = 0$ 是个例外，因为 $j_0(x) = \sin x / x$，所以

$$x_{n0} = n\pi, \quad k_{n0} = \frac{n\pi}{a}. \quad (n = 1, 2, 3, \cdots)$$

这正和把三维问题约化为一维问题后宽度为 a 的一维无限深势阱的能级相同。最初几个 x_{nl} 的值（以 π 为单位）如下表，它们所对应的能量就是表中的值的平方（以 $\pi^2\hbar^2/2\mu a^2$ 为单位）。

	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$
$l=0$	1.000	2.000	3.000	4.000
$l=1$	1.430	2.459	3.471	4.477
$l=2$	1.835	2.895	3.923	4.938
$l=3$	2.224	3.316	4.360	5.387

至于能级的简并度，准确地说，x_{nl} 对于不同的 n, l 都是不同的，所以能级只有对量子数 m 的简并，即 E_{nl} 的简并度是 $2l+1$。但是如果能级很高，即 $x_{nl} \gg 1$，那么 $j_l(x) = 0$ 就近似成为

$$\sin\left(x - \frac{l\pi}{2}\right) \approx 0,$$

所以

$$x_{nl} \approx \left(n + \frac{l}{2}\right)\pi,$$

即是说 $n + (l/2)$ 相同的 E_{nl} 彼此非常靠近，这就使球无限深势阱的高能级出现了“近简并”的情形。

§6.3　三维各向同性谐振子

6.3.1 三维各向同性谐振子在直角坐标系中的解

三维各向同性谐振子的势能函数是

$$V(r)=\frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2.$$

由于$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$，$r^2=x^2+y^2+z^2$，所以它的 Hamiltonian 可以写成

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+\frac{1}{2}\mu\omega^2(x^2+y^2+z^2)=\hat{H}_x+\hat{H}_y+\hat{H}_z,$$

其中$\hat{H}_x,\hat{H}_y,\hat{H}_z$分别是沿$x, y, z$轴的线性谐振子的 Hamiltonian。所以三维各向同性谐振子的能级是

$$E_N=\left(n_x+n_y+n_z+\frac{3}{2}\right)\hbar\omega=\left(N+\frac{3}{2}\right)\hbar\omega,\quad (N\equiv n_x+n_y+n_z,\ n_x,n_y,n_z=0,1,2,\cdots)$$

对应的波函数是

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

其中$\psi_{n_x}(x)$是沿x轴的线性谐振子的量子数为n_x的波函数，$\psi_{n_y}(y),\ \psi_{n_z}(z)$类似。$E_N$的简并度就是满足$n_x+n_y+n_z=N$的$(n_x,n_y,n_z)$的不同组合数，不难算出它是

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

此外，现在$V\sim r^2$，所以根据 Virial 定理，对任何定态都有

$$\bar{V}=\bar{T}=E/2.$$

直接进行计算也不难证明这一点。

6.3.2 球坐标系中的解 缔合拉盖尔(Laguerre)多项式

仍然设$\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$，那么$R(r)$满足

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E-\frac{1}{2}\mu\omega^2r^2-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right)R=0.$$

再令$u(r)=r\,R(r)$，则$u(r)$满足

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

如果$l=0$的话，表面上看起来这个方程和一维谐振子的方程是一样的，但实际上由于$u(r)$必须满足条件$u(0)=0$，所以原来的一维谐振子能级中只有奇宇称能级才能出现，这就使得最低能量是$3\hbar\omega/2$而不是$\hbar\omega/2$，和前面的结果一致。对于$l>0$的情况，可以直接研究$R(r)$。引进无量纲变量

$$\rho=\alpha r,\quad \alpha=\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}},$$

$$\lambda=\frac{2E}{\hbar\omega},$$

则方程变成

$$\frac{d^2R}{d\rho^2}+\frac{2}{\rho}\frac{dR}{d\rho}+\left[\lambda-\rho^2-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]R=0.$$

不难证明：在$\rho\to\infty$时$R(\rho)\to e^{-\rho^2/2}$，在$\rho\to 0$时$R(\rho)\to\rho^l$（舍弃发散解），所以可设

$$R(\rho)=u(\rho)\rho^l e^{-\rho^2/2},\quad (u(0)\neq 0)$$

那么$u(\rho)$就满足方程

$$\frac{d^2u}{d\rho^2}+\frac{2}{\rho}\left(l+1-\rho^2\right)\frac{du}{d\rho}+(\lambda-2l-3)u=0.$$

再做变换

$$\xi=\rho^2,$$

则方程变为

$$\xi\frac{d^2u}{d\xi^2}+\left(l+\frac{3}{2}-\xi\right)\frac{du}{d\xi}+\frac{1}{4}(\lambda-2l-3)u=0.$$

这个方程属于合流超几何方程。合流超几何方程的标准形式是

$$x\frac{d^2L}{dx^2}+\left(k+1-x\right)\frac{dL}{dx}+nL=0.$$

它的一般解是合流超几何级数，但是“真”的无穷级数解不能满足波函数有限的要求。只有当参数n取非负整数的时候，方程的解才能从无穷级数退化（中止）为多项式，并且n就是多项式的次数。这个多项式称为缔合 Laguerre 多项式，记为$L_n^k(x)$，也就是说，$L_n^k(x)$满足方程

$$x\frac{d^2L_n^k}{dx^2}+\left(k+1-x\right)\frac{dL_n^k}{dx}+nL_n^k=0,\quad (n=0,1,2,\cdots)$$

而且约定它的最高次项为$(-x)^n/n!$，由此不难证明$L_n^k(x)$的微分表达式是

$$L_n^k(x)=\frac{\mathrm{e}^x}{n!x^k}\frac{d^n}{dx^n}(x^{n+k}\,\mathrm{e}^{-x}).$$

具体地说，$n=0,1,2$的$L_n^k(x)$是

$$L_0^k(x)=1,\quad L_1^k(x)=-(x-k-1),\quad L_2^k(x)=\frac{1}{2}\left(x^2-2(k+2)x+(k+1)(k+2)\right).$$

注意：这里的k并不需要取特殊值，若$x\in[0,+\infty)$，则只要$k\in\mathbb{R}$，甚至还可以延拓到复平面上。

回到前面的问题，我们发现关于$u(\xi)$的方程有多项式解的条件是

$$\lambda-2l-3=4n_r,\quad (n_r=0,1,2,\cdots)$$

所以

$$\lambda=4n_r+2l+3,\quad (n_r=0,1,2,\cdots)$$

或者写为

$$\lambda=2N+3.\quad (N=l+2n_r=l,\ l+2,\ l+4,\cdots)$$

所以能级为

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

在N给定以后，l可以取值

$$l=N,N-2,N-4,\cdots,\begin{cases}0, & (N\ \text{ even})\\ 1, & (N\ \text{ odd})\end{cases}$$

再考虑到每个l值有$2l+1$个简并态，就不难验证E_N的简并度是$(N+1)(N+2)/2$（不管N是偶数还是奇数）。这些都与直角坐标系中算得的相同。至于波函数，不难得到径向波函数是

$$R(r)=C\,L_{n_r}^{l+(1/2)}(\rho^2)\rho^l\,\mathrm{e}^{-\rho^2/2},\quad \left(\rho=\sqrt{\mu\omega/\hbar}\,r\right)$$

其中$L_{n_r}^{l+(1/2)}(\rho^2)$是以$\rho^2$为自变量的缔合 Laguerre 多项式，$C$是归一化常数。

我们看到，三维各向同性谐振子的能级简并度高于一般中心力场中的能级简并度$(2l+1)$，这是因为三维各向同性谐振子势场的对称性是 SU(3)，比一般中心力场的对称性 SO(3)高。

所以，对于同一个能级E_N的波函数，既可以用$\psi_{n_x}(x)\,\psi_{n_y}(y)\,\psi_{n_z}(z)$也可以用$R_{Nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$。事实上，它们可以通过线性幺正变换互相联系。这是所谓表象变换的一个实际例子。

§6.4　氢原子和类氢离子

6.4.1 径向方程的化简及其解

氢原子或类氢离子的核电荷是Ze (Z是原子序数)，核外有一个电子，所以势能是：

$$V(r) = -\frac{k_1 Ze^2}{r},$$

在 SI 中$k_1 = (4\pi\varepsilon_0)^{-1}$，在 CGS 制中$k_1 = 1$，因此约化的径向方程是

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{k_1 Ze^2}{r}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]u = 0.$$

其中约化质量μ略小于电子质量，对于不同的原子核也略有不同。

对于束缚态，$E < 0$。定义一个无量纲的新自变量

$$\rho = \alpha r, \quad \alpha = \frac{\sqrt{8\mu|E|}}{\hbar},$$

以及一个无量纲的新参数

$$\lambda = \frac{k_1 Ze^2}{\hbar}\sqrt{\frac{\mu}{2|E|}},$$

则方程成为

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

容易看出在$\rho \to \infty$时$u(\rho) \to \mathrm{e}^{-\rho/2}$(舍去$\mathrm{e}^{\rho/2}$)，$\rho \to 0$时$u(\rho) \to \rho^{l+1}$(舍去$\rho^{-l}$)，所以可设

$$u(\rho) = \rho^{l+1}\mathrm{e}^{-\rho/2}v(\rho), \quad (v(0) \neq 0)$$

那么$v(\rho)$满足方程

$$\rho\frac{d^2v}{d\rho^2} + (2l + 2 - \rho)\frac{dv}{d\rho} + (\lambda - l - 1)v = 0.$$

我们发现这又是合流超几何方程，所以$v(\rho)$有多项式解的条件是

$$\lambda - l - 1 = n_r, \quad (n_r = 0, 1, 2, \cdots)$$

也就是

$$\lambda = n_r + l + 1 \equiv n, \quad (n = l + 1,\ l + 2, \cdots)$$

而$v(\rho)$是缔合 Laguerre 多项式$L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$。

6.4.2 氢原子和类氢离子的能级和波函数

由于

$$\lambda = \frac{k_1 Ze^2}{\hbar}\sqrt{\frac{\mu}{-2E}} = n,$$

所以类氢离子的能级是

$$E_n = -\frac{\mu k_1^2 Z^2 e^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}, \quad (n = 1, 2, 3, \cdots)$$

它只和n有关，所以对l和m是简并的，**简并度**是：

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

能量本征态由量子数(n, l, m)表征，它们的意义是：

主量子数 $n = 1, 2, 3, \cdots, \qquad \to E = E_n,$

角量子数 $l = 0, 1, \cdots, n - 1, \qquad \to L^2 = l(l+1)\hbar^2,$

磁量子数 $m = l, l - 1, \cdots, -l, \qquad \to L_z = m\hbar.$

对应的波函数是

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

其中

$$R_{nl}(r)=\frac{u_{nl}(r)}{r},$$

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

$$\rho=\alpha r,\ \ \alpha=\frac{2\mu k_1 Ze^2}{\hbar^2}\frac{1}{n},$$

N_{nl}是归一化常数，使

$$\int_{\infty}|\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)|^2\ r^2\sin\theta\,dr d\theta\,d\varphi=1.$$

在$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$的时候，考虑到$Y_{lm}(\theta,\varphi)$本身已经（对$4\pi$立体角）归一化，所以归一化条件又变为

$$\int_0^{\infty}|R_{nl}(r)|^2\ r^2dr=\int_0^{\infty}|u_{nl}(r)|^2\ dr=1.$$

定义

$$a=\frac{\hbar^2}{\mu k_1 e^2}\approx 0.53\,\text{Å}\quad \text{称为 Bohr 半径},$$

那么

$$\rho=\frac{2Z}{n}\frac{r}{a}.$$

特殊地说，让我们考虑氢原子$(Z=1)$。它的能级又可以借助于a表示为

$$E_n=-\frac{k_1e^2}{2a}\frac{1}{n^2},$$

所以氢原子的基态能量是：

$$E_1=-\frac{k_1e^2}{2a}\approx-13.6\ \text{eV},$$

$\left|E_1\right|$就是基态氢原子的电离能。氢原子的头两个能级$(n=1,2)$的波函数是：

$$\psi_{100}=\sqrt{\frac{1}{\pi a^3}}\,\mathrm{e}^{-r/a}=\frac{2}{\sqrt{a^3}}\mathrm{e}^{-r/a}\,Y_{00}(\theta,\varphi),$$

$$\psi_{200}=\frac{1}{\sqrt{2a^3}}\left(1-\frac{r}{2a}\right)\mathrm{e}^{-r/2a}\,Y_{00}(\theta,\varphi),$$

$$\psi_{21m}=\frac{1}{\sqrt{6a^3}}\left(\frac{r}{2a}\right)\mathrm{e}^{-r/2a}\,Y_{1m}(\theta,\varphi).\quad (m=1,0,-1)$$

在原子物理学中，状态(n,l,m)记为$n\mathrm{L}$，其中分别用$\mathrm{L}=\mathrm{S, P, D, F}$表示$l=0,1,2,3$，例如 1S, 2S, 2P, 3S, 3P, 3D, 4S, 4P, 4D, 4F，l更高时就按英语字母表的顺序排列。根据 Virial 定理，氢原子的$V\sim r^{-1}$，所以

$$E=-\bar{T}=\bar{V}/2.$$

氢原子的能级系列是首先在实验上发现的，Bohr 模型虽然能给出这个结果，却包含了许多自身无法解释的假设。在 de Broglie 假说和波函数的概念出现以后，Schrödinger 萌发了一个思想，即“作为本征值问题的能量量子化”，而这就导致了他提出了氢原子的能量本征方程并成功地给出了氢原子能级的正确结果。这就是定态 Schrödinger 方程的最初起源。

6.4.3 氢原子的轨道磁矩 g 因子

为计算氢原子磁矩，设电子运动所产生的电流密度为电子的电荷乘以它的几率流密度，即

$$\vec{J}_e=(-e)\frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}(\psi\nabla\psi^*-\psi^*\nabla\psi).$$

在球坐标系中，

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

电子的波函数ψ 是

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=NR_{nl}(r)P_l^m(\cos\theta)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi},$$

由于$R_{nl}(r)$和$P_l^m(\cos\theta)$是实函数，所以

$$J_{er}=J_{e\theta}=0,$$

但是$J_{e\varphi}\neq 0$：

$$J_{e\varphi}=(-e)\frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}\frac{1}{r\sin\theta}|N|^2\left(R_{nl}(r)P_l^m(\cos\theta)\right)^2\left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}\frac{\partial\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\varphi}}{\partial\varphi}-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\varphi}\frac{\partial\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}}{\partial\varphi}\right)$$

$$=-\frac{e\hbar}{\mu r\sin\theta}|N|^2\left(R_{nl}(r)P_l^m(\cos\theta)\right)^2m=-\frac{e\hbar m}{\mu r\sin\theta}\left|\psi_{nlm}\right|^2.$$

这表明：$\vec{J}_e$是围绕着Z轴的许多环形电流。我们知道，如果一个环形电流I包围了一个面积S，那么它产生的磁矩$\vec{M}$的大小是IS（SI制），方向和I的流动方向成右手螺旋。所以现在

$$\vec{M}=-\frac{e\hbar m}{\mu}\int\pi r^2\sin^2\theta\frac{\left|\psi_{nlm}\right|^2}{r\sin\theta}rdrd\theta\cdot\vec{e}_z=-\frac{e\hbar m}{2\mu}\int\left|\psi_{nlm}\right|^2r^2\sin^2\theta drd\theta d\varphi\cdot\vec{e}_z=-\frac{e\hbar m}{2\mu}\vec{e}_z,$$

其中注意ψ是归一化的。上式也可以写为

$$M_z=-m\mu_{\mathrm{B}},\quad \mu_{\mathrm{B}}=\frac{e\hbar}{2\mu}\text{ 称为 }\textbf{Bohr 磁子}.$$

可以把上面的推导看作是在量子力学的意义上证明了下面的关系：

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

其中的$\vec{M}_L$是电子的轨道磁矩，$\vec{L}$是轨道角动量。注意，这里并没有用到$R_{nl}(r)$的具体形式，所以这个结果是普适的。

在一般情况下，如果电子的角动量是$\vec{J}$（可以是轨道角动量或自旋角动量或总角动量），与$\vec{J}$对应的磁矩是$\vec{M}_J$，那么总有关系

$$\vec{M}_J=-g_J\mu_{\mathrm{B}}(\vec{J}/\hbar),$$

其中μ_{B}是 Bohr 磁子，g_J称为g因子，或者朗德(Landé)因子（是无量纲常数）。所以，上面的计算证明了：对于轨道角动量和轨道磁矩而言，g因子是$g_L=1$，但是对于自旋角动量或总角动量，g因子有另外的值。

6.4.4 碱金属原子的能级

氢原子的能级只和量子数n有关而和l无关，这是Coulomb势场**特有的**结果，原因是Coulomb势场的对称性是SO(4)，比一般中心力场的对称性SO(3)高。结构与氢原子类似的是碱金属原子，它们也只有一个价电子。但是碱金属中的价电子是在原子实（即原子核加上内壳层电子）的作用下运动，它受到的势场不再是Coulomb势场，所以碱金属原子的能级与n, l都有关：

$$E=E_{nl},$$

能级的简并度回到$2l+1$。举例来说，在钠(Na)原子中，主量子数$n=1,2$的状态都被内壳层电子填满，所以价电子的最小主量子数是$n=3$。对于这些状态，能量的高低顺序是

$$E_{3\mathrm{S}}<E_{3\mathrm{P}}<E_{3\mathrm{D}},$$

这个顺序取决于钠原子的势能$V(r)$的特征。当然，只要原子没有受到外磁场的作用，它的能量总是和量子数m无关的。

*6.4.5 电子偶素 电子偶素湮灭的EPR佯谬

正电子(positron)是电子的反粒子，它的质量、自旋等性质都和电子完全相同，唯一的区别是带单位

正电荷。1928年，Dirac首先在理论上预言了反粒子的存在。1932年，Carl D. Anderson在宇宙射线撞击铅板的生成物中发现了电子的反粒子，并把它命名为positron。Dirac的电子理论预言（实验也证实）：当一个电子和一个正电子相遇时会发生湮灭annihilation，也就是二者都不复存在而变成两个或更多的光子。现在可以方便地用放射性同位素^{22}Na作为实验室的正电子源，正电子湮灭谱学positron annihilation spectroscopy (PAS)是物理学、材料学、化学、生物学等领域的重要研究手段，正电子发射成像positron emission tomography (PET)扫描是现代医学的先进诊断技术之一，正负电子对撞机electron-positron collider（例如北京正负电子对撞机BEPC）是进行粒子物理研究的重要手段。

由电子和正电子组成的系统称为电子偶素(positronium)。由于电子和正电子最终要湮灭掉，所以电子偶素是一个亚稳系统。但总自旋$=0$的电子偶素的寿命是$1.25\times10^{-10}\,\mathrm{s}$，比它的量子运动周期$\approx10^{-17}\,\mathrm{s}$长得多。所以，在电子偶素存活的时间内，它可以看作是与氢原子类似的束缚系统，只不过氢原子中的质子被正电子取代，因而约化质量只有电子质量的一半。

这里要指出一个重要的现象。电子偶素的总自旋有两种可能值：0或者1。在电子偶素静止的参考系中观察，动量守恒要求它湮灭后产生的光子的总动量一定$=0$。当电子偶素的总自旋$=0$的时候，它可以湮灭成两个光子，其动量大小相等、方向相反。与此同时，角动量守恒要求这两个光子要么都是右旋圆偏振光，要么都是左旋圆偏振光，这两种情形各有50%的几率。（电子和正电子的总自旋$=0$以及两个同频而反向运动的光子的总角动量$=0$的态都是纠缠态。关于量子纠缠的问题以后会做介绍。）这就导致了一个非常奇妙的现象。设想我们在$+Z$轴方向上很远的地方测量第一个光子的圆偏振状态，还有另一位实验者比我们稍晚一点在$-Z$轴方向上很远的地方测量第二个光子的圆偏振状态，结果如何？假如这边测量第一个光子发现它是右旋圆偏振光，我们就可以毫不含糊地预言：那边测量第二个光子也一定发现右旋圆偏振光，否则角动量守恒定律就被破坏了。这里的奇妙之处在于，我们是在**这边**完成对第一个光子的测量的，并没有对第二个光子做任何事情，但是却使**那边**的第二个光子（根据这边的测量结果）进入了完全确定的圆偏振状态，而不再是两种圆偏振状态的叠加。其实，这就是测量过程引起的波包坍缩。问题是，第二个光子是怎么"知道"自己应该进入这个状态的？波包坍缩的信息是怎么"传"过去的？或者说，量子纠缠是不是"非定域"的？量子力学迄今都无法回答。这个现象被称为EPR佯谬，因为它是Einstein，Podolsky和Rosen在1935年发表的一篇论文中提出来的，虽然他们那时举的例子和这个现象略有不同。EPR佯谬是量子力学的最令人迷惑而且至今尚未得到解答的问题之一。