Chapter 6 Collections - 氢原子

2025 年 11 月 1 日

1 氢原子的薛定谔方程

1.1 基本方程

氢原子是唯一可精确求解的多粒子体系。在质心坐标系下，问题简化为单粒子问题。

哈密顿算符：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{1}$$

其中 $\mu = \frac{m_e M}{m_e+M}$ 为约化质量，对氢原子 $\mu \approx m_e$。

球坐标下的拉普拉斯算符：

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

1.2 分离变量法

由于势能仅依赖于 r，具有球对称性，可分离变量：

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y(\theta,\phi) \tag{3}$$

代入薛定谔方程，可得三个独立的常微分方程，引出三个量子数：

- $n = 1, 2, 3, \ldots$（主量子数）
- $l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$（角量子数）
- $m = 0, \pm1, \pm2, \ldots, \pm l$（磁量子数）

1.3 能量本征值

$$E_n = -\frac{\mu e^4 Z^2}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2 n^2} = -\frac{Z^2}{n^2} \times 13.6\text{ eV} \tag{4}$$

重要特征：能量仅与 n 有关，与 l, m 无关（简并）。

玻尔半径：$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529$ Å

2 角度部分 - 球谐函数

2.1 方位角方程

方程 $\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2\Phi$ 的解为：

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi} \tag{5}$$

单值性要求 $\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi)$，故 m 必须为整数。

2.2 连带勒让德函数

极角方程的解为连带勒让德函数 $P_l^m(\cos\theta)$。

关键点： 勒让德多项式的罗德里格斯公式：

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{dx^l}(x^2-1)^l \tag{6}$$

连带勒让德函数定义：

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{|m|/2}\frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}}P_l(x) \tag{7}$$

重要递推关系：

$$(l+1)P_{l+1}(x) = (2l+1)xP_l(x) \tag{8}$$
$$- lP_{l-1}(x) \tag{9}$$
$$(2l+1)xP_l^m(x) = (l-m+1)P_{l+1}^m(x) \tag{10}$$
$$+ (l+m)P_{l-1}^m(x) \tag{11}$$

示例：$P_0(x) = 1$，$P_1(x) = x$，$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2-1)$

2.3 球谐函数

完整形式：

$$Y_l^m(\theta,\phi) = (-1)^m\left[\frac{(2l+1)}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\phi} \tag{12}$$

关键点： 球谐函数是 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的共同本征函数，构成完备正交归一系。

正交归一性：

$$\int_0^\pi\int_0^{2\pi} Y_l^{m*}Y_{l'}^{m'}\sin\theta\, d\theta\, d\phi = \delta_{ll'}\delta_{mm'} \tag{13}$$

常用示例（归一化）：

$$Y_0^0 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}, \quad Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

$$Y_1^{\pm1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\phi}, \quad Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$$

3 径向波函数

3.1 径向方程求解

径向方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \left[\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]R = ER \tag{14}$$

引入 $u(r) = rR(r)$ 和无量纲变量 $\rho = \frac{2Zr}{na_0}$，方程化为：

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} = \left[\frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{n}{Z\rho} + \frac{1}{4}\right]u \tag{15}$$

渐近行为分析：$\rho \to \infty$ 时 $u \sim e^{-\rho/2}$；$\rho \to 0$ 时 $u \sim \rho^{l+1}$。

设 $u(\rho) = \rho^{l+1}e^{-\rho/2}F(\rho)$，代入后得到连带拉盖尔方程。

3.2 连带拉盖尔多项式

拉盖尔多项式：

$$L_n(x) = e^x \frac{d^n}{dx^n}(x^n e^{-x}) \tag{16}$$

连带拉盖尔多项式：

$$L_n^k(x) = \frac{d^k}{dx^k} L_{n+k}(x) \tag{17}$$

正交性（权函数 $e^{-x}x^k$）：

$$\int_0^\infty e^{-x} x^k L_n^k(x) L_m^k(x)\, dx = \frac{(n+k)!}{n!}\delta_{nm} \tag{18}$$

3.3 归一化径向波函数

通解：

$$R_{nl}(r) = -\left[\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right]^{1/2} \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{3/2} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l e^{-Zr/na_0} \times L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right) \tag{19}$$

示例（$Z=1$）：

$$R_{10} = 2a_0^{-3/2} e^{-r/a_0}$$
$$R_{20} = (2a_0)^{-3/2} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$$
$$R_{21} = (2a_0)^{-3/2} \frac{1}{\sqrt{24}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$$

径向分布函数：$D(r) = r^2|R_{nl}(r)|^2$（球壳内概率密度）

4 角动量算符理论

4.1 算符定义与对易关系

经典角动量：$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$

量子算符（直角坐标）：

$$\hat{L}_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \tag{20}$$

（循环）

球坐标形式：

$$\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial \phi} \tag{21}$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] \tag{22}$$

关键点： 对易关系是角动量理论的核心：

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k \tag{23}$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0 \tag{24}$$

推导：

证明 $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$：

利用 $[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$，

$$\begin{aligned}[\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] \\ &= \hat{y}[\hat{p}_z, \hat{z}]\hat{p}_x + \hat{x}[\hat{z}, \hat{p}_z]\hat{p}_y \\ &= \hat{y}(-i\hbar)\hat{p}_x + \hat{x}(i\hbar)\hat{p}_y \\ &= i\hbar(\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x) = i\hbar\hat{L}_z\end{aligned}$$

4.2 本征值问题

由于 $[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$，可选择共同本征函数：

$$\hat{L}^2 Y_l^m = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m \tag{25}$$

$$\hat{L}_z Y_l^m = m\hbar Y_l^m \tag{26}$$

物理意义：

- 角动量大小：$|\vec{L}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$（量子化）
- z 分量：$L_z = m\hbar$（空间量子化）
- 不确定关系：$\Delta L_x \cdot \Delta L_y \geq \frac{\hbar}{2}|L_z|$（$L_x, L_y$ 不能同时确定）

4.3 升降算符方法

定义阶梯算符：

$$\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y \tag{27}$$

对易关系：

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = \pm\hbar\hat{L}_\pm \tag{28}$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_\pm] = 0 \tag{29}$$

推导：

证明 $\hat{L}_+$ 的作用效果：

设 $\hat{L}_z f = m\hbar f$，作用 $\hat{L}_z$ 于 $\hat{L}_+ f$：

$$\begin{aligned}\hat{L}_z(\hat{L}_+ f) &= (\hat{L}_+\hat{L}_z + [\hat{L}_z, \hat{L}_+])f \\ &= (\hat{L}_+\hat{L}_z + \hbar\hat{L}_+)f \\ &= (m+1)\hbar(\hat{L}_+ f)\end{aligned}$$

即 $\hat{L}_+ f$ 是本征值为 $(m+1)\hbar$ 的本征函数。

作用规律（含归一化系数）：

$$\hat{L}_+ Y_l^m = \hbar\sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \tag{30}$$
$$\times Y_l^{m+1} \tag{31}$$
$$\hat{L}_- Y_l^m = \hbar\sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \tag{32}$$
$$\times Y_l^{m-1} \tag{33}$$

重要恒等式：

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_-\hat{L}_+ + \hat{L}_z^2 + \hbar\hat{L}_z \tag{34}$$
$$= \hat{L}_+\hat{L}_- + \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z \tag{35}$$

5 算符平均值与不确定性

5.1 物理量平均值计算

对于归一化波函数 ψ，物理量 $\hat{A}$ 的平均值：

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A}\psi\, d\tau \tag{36}$$

对于氢原子波函数 $\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\phi)$：

$$\langle A \rangle = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R_{nl}^* Y_l^{m*} \hat{A}(R_{nl}Y_l^m) r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\phi \tag{37}$$

推导：
示例：计算氢原子基态的 $\langle r\rangle$ 和 $\langle r^2\rangle$。
基态波函数：$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$

$$\begin{aligned}\langle r\rangle &= \int_0^\infty R_{10}^2 \cdot r \cdot r^2\, dr \\ &= \frac{4}{a_0^3}\int_0^\infty r^3 e^{-2r/a_0}\, dr \\ &= \frac{4}{a_0^3}\cdot\frac{3!}{(2/a_0)^4} = \frac{3a_0}{2}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle r^2\rangle &= \frac{4}{a_0^3}\int_0^\infty r^4 e^{-2r/a_0}\, dr \\ &= \frac{4}{a_0^3}\cdot\frac{4!}{(2/a_0)^5} = 3a_0^2\end{aligned}$$

标准偏差：

$$\Delta r = \sqrt{\langle r^2\rangle - \langle r\rangle^2} = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0$$

5.2 常见算符运算关系

量子力学中，算符之间存在重要的运算关系。

关键点：海森堡运动方程：

$$\frac{d\hat{A}}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{A}, \hat{H}] + \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \tag{38}$$

推导：
示例1：证明 $\frac{d\langle\vec{r}\rangle}{dt} = \frac{\langle\vec{p}\rangle}{m}$
对位置算符，$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r})$：

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{x}, \frac{\hat{p}_x^2}{2m}]$$

利用 $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$，可得：

$$[\hat{x}, \hat{p}_x^2] = 2i\hbar\hat{p}_x$$

因此：$\frac{d\hat{x}}{dt} = \frac{\hat{p}_x}{m}$

推导：
示例2：埃伦费斯特定理 $\frac{d\langle\vec{p}\rangle}{dt} = -\langle\nabla V\rangle$
对动量算符：

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{p}_x, V(\hat{x})]$$

作用于波函数：

$$[\hat{p}_x, V]\psi = -i\hbar\frac{\partial V}{\partial x}\psi$$

故 $\frac{d\hat{p}_x}{dt} = -\frac{\partial V}{\partial x}$

常用算符对易关系：

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij} \tag{39}$$

$$[\hat{x}, \hat{p}^2] = 2i\hbar\hat{p} \tag{40}$$

$$[\hat{r}^2, \hat{p}_r] = 2i\hbar\hat{r} \tag{41}$$

$$[\hat{L}_i, \hat{x}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{x}_k \tag{42}$$

$$[\hat{L}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{p}_k \tag{43}$$

$$[\hat{L}^2, \hat{r}] = [\hat{L}^2, \hat{p}] = 0 \tag{44}$$

5.3 角动量不确定性关系

关键点：对于不对易算符 $[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}$，广义不确定关系：

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2}|\langle C\rangle| \tag{45}$$

推导：
证明 $\Delta L_x \cdot \Delta L_y \geq \frac{\hbar}{2}|L_z|$：
由 $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$：

$$\Delta L_x \cdot \Delta L_y \geq \frac{\hbar}{2}|\langle L_z\rangle|$$

对于本征态 Y_l^m，$\langle L_z\rangle = m\hbar$，故：

$$\Delta L_x \cdot \Delta L_y \geq \frac{\hbar^2|m|}{2}$$

物理意义：当 L_z 确定时，L_x 和 L_y 完全不确定。

推导：
进一步：计算角动量分量的涨落。
对于态 Y_l^m：

$$\begin{aligned}&\langle L_z\rangle = m\hbar, \quad \langle L_z^2\rangle = m^2\hbar^2 \\ &\langle L^2\rangle = l(l+1)\hbar^2\end{aligned}$$

由于对称性，$\langle L_x\rangle = \langle L_y\rangle = 0$，且 $\langle L_x^2\rangle = \langle L_y^2\rangle$。
从 $\langle L^2\rangle = \langle L_x^2\rangle + \langle L_y^2\rangle + \langle L_z^2\rangle$：

$$\langle L_x^2\rangle = \langle L_y^2\rangle = \frac{l(l+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2}{2}$$

因此：

$$\Delta L_x = \Delta L_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\sqrt{l(l+1) - m^2}$$

6 实轨道与杂化

对于 $m \neq 0$ 的复数球谐函数，可构造实数线性组合。

p 轨道：

$$p_z = Y_1^0 \propto z/r \tag{46}$$

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^{-1} - Y_1^1) \propto x/r \tag{47}$$

$$p_y = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_1^{-1} + Y_1^1) \propto y/r \tag{48}$$

d 轨道示例：

$$d_{z^2} = Y_2^0 \propto 2z^2 - x^2 - y^2 \tag{49}$$

$$d_{xy} = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_2^{-2} - Y_2^2) \propto xy \tag{50}$$

7 多电子原子

7.1 哈密顿算符与近似

N 电子原子：

$$\hat{H} = \sum_i\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}\right) + \sum_{i<j}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \tag{51}$$

中心力场近似：每个电子在原子核和其他电子平均场中运动，

$$\hat{H} \approx \sum_i \hat{h}(i), \quad \psi \approx \prod_i \psi_i \tag{52}$$

有效核电荷：$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$

7.2 泡利原理与电子组态

泡利不相容原理：两个电子不能占据完全相同的量子态（包括自旋）。

推论：每个轨道 (n, l, m) 最多容纳 2 个自旋相反的电子。

7.3 LS 耦合与光谱项

多电子角动量耦合：

$$\vec{L}=\sum_i \vec{l}_i \tag{53}$$

$$\vec{S}=\sum_i \vec{s}_i \tag{54}$$

$$\vec{J}=\vec{L}+\vec{S} \tag{55}$$

光谱项符号：${}^{2S+1}L_J$

关键点： 洪特规则（确定基态）：

1. 最大自旋多重度 $2S+1$ 最低
2. 相同 S 时，L 最大最低
3. 未满壳层：$J=|L-S|$ 最低；超半满：$J=L+S$ 最低

7.4 选择定则

电偶极辐射跃迁：

$$\Delta l=\pm 1 \tag{56}$$

$$\Delta L=0,\pm 1 \quad (0 \not\leftrightarrow 0) \tag{57}$$

$$\Delta J=0,\pm 1 \quad (J=0 \not\leftrightarrow J=0) \tag{58}$$

$$\Delta S=0 \tag{59}$$

8 重要公式速查

- 玻尔半径：$a_0=0.529$ Å
- 基态能量：$E_1=-13.6$ eV
- 里德伯常数：$R_\infty=1.097\times 10^7\ \mathrm{m}^{-1}$
- 能级：$E_n=-\frac{Z^2}{n^2}\times 13.6$ eV
- 跃迁：$\Delta E=hcR_\infty Z^2\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$
- 角动量：$|\vec{L}|=\hbar\sqrt{l(l+1)}$，$L_z=m\hbar$
- 积分：$\int_0^\infty x^n e^{-ax}\,dx=\frac{n!}{a^{n+1}}$
- 对易子：$[\hat{x},\hat{p}_x]=i\hbar$，$[\hat{L}_x,\hat{L}_y]=i\hbar\hat{L}_z$
- 不确定关系：$\Delta x\cdot\Delta p_x\geq\frac{\hbar}{2}$

9 附录：常用数学公式

9.1 积分公式

含指数函数：

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax}\,dx=\frac{n!}{a^{n+1}} \tag{60}$$

$$\int_0^\infty x^{2n+1}e^{-ax^2}\,dx=\frac{n!}{2a^{n+1}} \tag{61}$$

$$\int_0^\infty x^{2n}e^{-ax^2}\,dx=\frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}a^n}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \tag{62}$$

$(2n-1)!!=1\times 3\times 5\times\cdots\times(2n-1)$

球谐函数相关：

$$\int_0^\pi\int_0^{2\pi}|Y_l^m|^2\sin\theta\,d\theta\,d\phi=1 \tag{63}$$

$$\int_0^\pi\int_0^{2\pi}Y_l^{m*}Y_{l'}^{m'}\sin\theta\,d\theta\,d\phi=\delta_{ll'}\delta_{mm'} \tag{64}$$

径向积分示例：

$$\int_0^\infty R_{nl}^2(r)r^2\,dr=1 \tag{65}$$

$$\int_0^\infty R_{10}^2 r\cdot r^2\,dr=\frac{3a_0}{2} \tag{66}$$

$$\int_0^\infty R_{10}^2\frac{1}{r}\cdot r^2\,dr=\frac{1}{a_0} \tag{67}$$

9.2 微分方程

勒让德方程：

$$(1-x^2)\frac{d^2y}{dx^2}-2x\frac{dy}{dx}+l(l+1)y=0 \tag{68}$$

解为勒让德多项式 $P_l(x)$

连带勒让德方程：

$$(1-x^2)\frac{d^2y}{dx^2}-2x\frac{dy}{dx}+\left[l(l+1)-\frac{m^2}{1-x^2}\right]y=0 \tag{69}$$

拉盖尔方程：

$$x\frac{d^2y}{dx^2}+(k+1-x)\frac{dy}{dx}+ny=0 \tag{70}$$

解为 $L_n^k(x)$

9.3 常用导数与微分

球坐标梯度：

$$\nabla f=\frac{\partial f}{\partial r}\hat{e}_r+\frac{1}{r}\frac{\partial f}{\partial\theta}\hat{e}_\theta+\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial f}{\partial\phi}\hat{e}_\phi \tag{71}$$

常用函数导数：

$$\frac{d}{dx}(x^n e^{-ax})=x^{n-1}e^{-ax}(n-ax) \tag{72}$$

$$\frac{d}{dx}[e^x f(x)]=e^x[f(x)+f'(x)] \tag{73}$$

9.4 特殊函数值

阶乘与双阶乘：

$$(2n)!!=2^n n! \tag{74}$$

$$(2n-1)!!=\frac{(2n)!}{2^n n!} \tag{75}$$

Γ 函数：

$$\Gamma(n+1)=n!,\quad\Gamma(1/2)=\sqrt{\pi} \tag{76}$$

$$\Gamma(n+1/2)=\frac{(2n-1)!!}{2^n}\sqrt{\pi} \tag{77}$$

三角函数恒等式：

$$\sin^2\theta=\frac{1-\cos 2\theta}{2} \tag{78}$$

$$\cos^2\theta=\frac{1+\cos 2\theta}{2} \tag{79}$$

$$e^{i\phi}=\cos\phi+i\sin\phi \tag{80}$$