

量子力学

第六章：中心力场

肖志广

中国科学技术大学物理学院近代物理系

xiaozg@ustc.edu.cn

2019 年 11 月 19 日

中心力场中粒子运动的一般性质:

物理学中广泛遇到的一类问题, 处理质点或粒子在中心力场中运动, 例如:

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

中心力场的特点是:

$$V(\mathbf{r}) = V(r)$$

经典力学中在中心力场 $V(r)$ 中运动的质点的轨道角动量 $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ 是守恒量:

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{L}}{dt} &= \frac{d\mathbf{r}}{dt} \times \mathbf{p} + \mathbf{r} \times \frac{d\mathbf{p}}{dt} \\ &= \mathbf{v} \times m\mathbf{v} - \mathbf{r} \times \nabla V(r) \\ &= -\mathbf{r} \times \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{dV(r)}{dr} \\ &= 0\end{aligned}$$

考虑到 $\mathbf{L} \cdot \mathbf{r} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{p} = 0$, 而 \mathbf{L} 又是守恒量, 质点在中心力场中的运动必为平面运动. 平面的法线方向就是其轨道角动量 \mathbf{L} 的方向.

角动量守恒

下面考虑量子力学情形。

设质量为 μ 的粒子在中心力场 $V(r)$ 中运动，体系的 Hamilton 算符表为：

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r)$$

现在证明中轨道角动量也是守恒量。

采用直角坐标系， $\hat{L}_i = \epsilon_{imn}\hat{x}_m\hat{p}_n$ ，利用 $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$ ，知：

$$\begin{aligned} [\hat{L}_i, \hat{\mathbf{p}}^2] &= [\hat{L}_i, \hat{p}_j\hat{p}_j] = \epsilon_{imn}[\hat{x}_m, \hat{p}_j\hat{p}_j]\hat{p}_n \\ &= 2i\hbar\epsilon_{imn}\delta_{mj}\hat{p}_j\hat{p}_n = 2i\hbar\epsilon_{ijn}\hat{p}_j\hat{p}_n = 0 \end{aligned}$$

且：

$$\begin{aligned} [\hat{\mathbf{L}}, V(r)] &= \mathbf{e}_i\epsilon_{ijk}x_j[\hat{p}_k, V(r)] = -i\hbar\mathbf{e}_i\epsilon_{ijk}x_j\partial_k V(r) \\ &= -i\hbar\mathbf{r} \times \nabla V(r) = -i\hbar(\mathbf{r} \times \frac{\mathbf{r}}{r}) \frac{dV(r)}{dr} = 0 \end{aligned}$$

所以，在中心力场中运动的量子力学体系的角动量是守恒量：

$$[\hat{\mathbf{L}}, \hat{H}] = 0$$

说明:

- 由于 $\hat{\mathbf{L}}$ 的各个分量算符都是守恒量, 而各分量算符彼此不对易, 在中心力场中运动的粒子的能级一般有简并.
- 考虑到中心力场中 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 也是守恒量, 而且与 $\hat{\mathbf{L}}$ 的各个分量算符都对易, 因此体系的力学量完全集合可以选取为

$$\{\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z\}$$

即能量本征态同时也取为 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 与 \hat{L}_z 的共同本征函数.

对于球对称势场用球坐标比较方便，现将中心力场情形下粒子的 Hamilton 算符用球坐标表出。

$$\mathbf{e}_r = \frac{\mathbf{r}}{r} = \cos \theta \mathbf{k} + \sin \theta \cos \varphi \mathbf{i} + \sin \theta \sin \varphi \mathbf{j}$$

$$\mathbf{e}_\theta = \partial_\theta \mathbf{e}_r = -\sin \theta \mathbf{k} + \cos \theta \cos \varphi \mathbf{i} + \cos \theta \sin \varphi \mathbf{j}$$

$$\mathbf{e}_\varphi = \frac{\partial_\varphi \mathbf{e}_r}{\sin \theta} = -\sin \varphi \mathbf{i} + \cos \varphi \mathbf{j}$$

$$\partial_r \mathbf{e}_r = \partial_r \mathbf{e}_\theta = \partial_r \mathbf{e}_\varphi = 0$$

$$\partial_\theta \mathbf{e}_r = \mathbf{e}_\theta, \quad \partial_\theta \mathbf{e}_\theta = -\mathbf{e}_r, \quad \partial_\theta \mathbf{e}_\varphi = 0,$$

$$\partial_\varphi \mathbf{e}_r = \sin \theta \mathbf{e}_\varphi, \quad \partial_\varphi \mathbf{e}_\theta = \cos \theta \mathbf{e}_\varphi, \quad \partial_\varphi \mathbf{e}_\varphi = -\cos \theta \mathbf{e}_\theta - \sin \theta \mathbf{e}_r,$$

利用： $\nabla = \mathbf{e}_r \partial_r + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \partial_\theta + \mathbf{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \partial_\varphi$

$$\nabla \cdot \mathbf{e}_r = \frac{2}{r}, \quad \nabla \cdot \mathbf{e}_\theta = \frac{\cos \theta}{r \sin \theta}, \quad \nabla \cdot \mathbf{e}_\varphi = 0$$

对任一波函数 Ψ ，我们有：

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathbf{p}}^2 \Psi &= -\hbar^2 \nabla^2 \Psi = -\hbar^2 \nabla \cdot \left(\mathbf{e}_r \partial_r \Psi + \frac{1}{r} \mathbf{e}_\theta \partial_\theta \Psi + \frac{1}{r \sin \theta} \mathbf{e}_\varphi \partial_\varphi \Psi \right) \\
 &= -\hbar^2 \left[\frac{2}{r} \partial_r \Psi + \mathbf{e}_r \cdot \nabla (\partial_r \Psi) + \mathbf{e}_\theta \cdot \nabla \left(\frac{\partial_\theta \Psi}{r} \right) + \frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \partial_\theta \Psi \right. \\
 &\quad \left. + \mathbf{e}_\varphi \cdot \nabla \left(\frac{\partial_\varphi \Psi}{r \sin \theta} \right) \right] \\
 &= -\hbar^2 \left[\frac{2}{r} \partial_r \Psi + \partial_r^2 \Psi + \frac{1}{r^2} \partial_\theta^2 \Psi + \frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \partial_\theta \Psi \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \partial_\varphi^2 \Psi \right] \\
 &= -\hbar^2 \left[\frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r \Psi) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \partial_\theta (\sin \theta \partial_\theta \Psi) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \partial_\varphi^2 \Psi \right]
 \end{aligned}$$

注意到在球坐标系里，

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \partial_\theta (\sin \theta \partial_\theta) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \partial_\varphi^2 \right]$$

$\hat{\mathbf{p}}^2$ 等价地写为：

$$\hat{\mathbf{p}}^2 = -\frac{\hbar^2}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r) + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{r^2} = -\hbar^2 \left(\partial_r^2 + \frac{2}{r} \partial_r \right) + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{r^2} = -\frac{\hbar^2}{r} \partial_r^2 r + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{r^2}$$

因此，中心力场中粒子的能量本征值方程可表为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \partial_r^2 r + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \psi_E(r, \theta, \varphi) = E \psi_E(r, \theta, \varphi)$$

方程左端第二项称为离心势能 (centrifugal potential)，提供了一个排斥势，第一项可称为径向动能算符。

在中心力场情形下既然可以将能量本征函数取为 $\{\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z\}$ 的共同本征函数, 则应有:

$$\psi_E(r, \theta, \varphi) = \mathcal{R}_l(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

式中 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 是球谐函数, 它是 $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 的共同本征函数. 量子数 $l = 0, 1, 2, \dots, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$.

$$\hat{\mathbf{L}}^2 \psi_E(r, \theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 \psi_E(r, \theta, \varphi)$$

$$\hat{L}_z \psi_E(r, \theta, \varphi) = m\hbar \psi_E(r, \theta, \varphi)$$

于是, 径向波函数 $\mathcal{R}_l(r)$ 须满足的方程是:

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

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

有时进行如下波函数替换是方便的 (消掉 $\frac{1}{r}\mathcal{R}'$ 项),

$$\mathcal{R}_l(r) = \frac{\chi_l(r)}{r}$$

则新的径向波函数 $\chi_l(r)$ 须满足方程:

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

- ① 不同中心力场中粒子的定态波函数的差别仅在于径向波函数 $\mathcal{R}_l(r)$ 或 $\chi_l(r)$, 它们取决于势场 $V(r)$ 的具体形式. 因此, 中心力场的核心问题就是在适当的边界条件下求解径向薛定谔方程.
- ② 三维球对称问题化为一维量子力学问题, 只不过 $r > 0$, 势 $V(r) + \hbar^2 l(l+1)/(2\mu r^2)$.
- ③ 在一定边界条件下解径向方程, 可得能量本征值.
 - 非束缚态: 散射过程, E 连续变化.
 - 束缚态: E 离散值, n_r 分立的径向量子数, $n_r = 0, 1, 2, \dots$, 代表径向波函数的节点数 ($r=0, \infty$ 不算). $E_{n_r, l}$: 给定 l 时, n_r 增大, $E_{n_r, l}$ 增大; 给定 n_r 时, l 增大, $E_{n_r, l}$ 增大. 光谱学习习惯:
$$\begin{array}{cccccccc} l = & 0, & 1, & 2, & 3, & 4, & 5, & 6, & \dots \\ & s, & p, & d, & f, & g, & h, & i, & \dots \end{array}$$
- ④ 径向薛定谔方程与磁量子数 m 无关. 所以, 中心力场中粒子能级的简并度一般为 $(2l+1)$. 选守恒量完全集 $(\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z)$, 各能级简并态可以用 (n_r, l, m) 标记.

径向波函数在 $r \rightarrow 0$ 邻域的渐近行为:

径向方程

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

假定:

$$\lim_{r \rightarrow 0} r^2 V(r) = 0$$

在此条件下, 径向 Schrödinger 方程在 $r \rightarrow 0$ 的邻域可以近似写为:

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

$r = 0$ 是此方程的正则奇点. 在其邻域内, 可设

$$\mathcal{R}_l(r) \sim r^s$$

代入到前述方程得到:

$$s(s+1) - l(l+1) = 0 \quad \rightsquigarrow \quad s = l, \quad -(l+1).$$

因此, 当 $r \sim 0$: $\mathcal{R}_l(r) \sim r^l$, 或者 $\mathcal{R}_l(r) \sim \frac{1}{r^{l+1}}$

注意：

$r \sim 0$ 处只有 $\mathcal{R}_l(r) \sim r^l$ 的解才是物理上可以接受的径向波函数。
理由：

按照波函数的概率诠释，在任何体积元中找到粒子的概率

$$\left| \psi_E(\mathbf{r}) \right|^2 d^3x \sim \mathcal{R}_l^2(r) r^2$$

都应有限值。

① 当 $l \geq 1$ 时， $\mathcal{R}_l(r) \sim r^{-(l+1)}$ 的解必须抛弃。

② 至于 $l=0$ 情形下的“解” $\mathcal{R}_0(r) \sim r^{-1}$ ，由于

$$\nabla^2 \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\mathbf{r})$$

它实际上并不是 Schrödinger 方程的解。

结论：

$r \rightarrow 0$ 时径向方程的解的行为： $\mathcal{R}_l \sim r^l$, $l = 0, 1, 2, \dots$ 。
由于 $\chi_l = r\mathcal{R}_l$, $\chi_l \sim r^{l+1} \rightarrow 0$ 。

两体问题化为单体问题

两质量为 m_1, m_2 的粒子, 势场 $V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = V(r)$, 能量本征方程:

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

引入质心坐标: $\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}$; 相对坐标: $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, 易证:

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

其中: $M = m_1 + m_2$, $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, 约化质量,

$\nabla_{\mathbf{R}}^2 = \partial_X^2 + \partial_Y^2 + \partial_Z^2$, $\nabla^2 = \partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2$, 原方程化为

$$\left[-\frac{1}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{1}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi = E_T \Psi$$

分离变量: $\Psi = \phi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r})$, 代入上式

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2M}\nabla_{\mathbf{R}}^2\phi(\mathbf{R}) &= E_c\phi(\mathbf{R}) \\ \left[-\frac{1}{2\mu}\nabla^2 + V(r)\right]\psi(\mathbf{r}) &= E\psi, \quad E_T = E_c + E \end{aligned}$$

E_c : 质心系能量, 与内部结构无关; E : 相对运动能量。
 $\psi(\mathbf{r})$ 运动方程与单粒子在球对称势场中运动方程相同, $m \rightarrow \mu$.

氢原子:

量子力学最引人瞩目的成就之一是对氢原子光谱和元素周期律给予了相当圆满的理论说明.

氢原子的原子核是一个质子, 核外只有一个电子. 按照经典电动力学, 电子与质子之间的静电势能为 (取 Gauss 单位制),

$$V(r) = -\frac{e^2}{r}$$

这是一种中心力场. 所以, 氢原子中电子的能量本征函数是:

$$\psi_E(r, \theta, \varphi) = \frac{\chi_l(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

其中, 径向波函数 $\chi_l(r)$ 服从方程

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

原子单位制:

为方便计, 定义原子单位制:

$$\hbar = e = \mu = 1$$

普通单位制 (例如 SI 与 Gauss) 中出现的基本力学量只有质量 M 、长度 L 及时间 T 这样三个元素,

- 采用了原子单位制后, 所有力学量都无量纲化了.

问题: 怎样从原子单位制重新返回到普通单位制 ?

在普通单位制里,

$$[\hbar] = ML^2 T^{-1}, \quad [\mu] = M, \quad [e] = M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-1}$$

按照此三个物理量幂次的乘积构造一个新的物理量 $\Omega = \hbar^x \mu^y e^z$, 则其量纲显然为:

$$[\Omega] = M^{x+y+z/2} L^{2x+3z/2} T^{-x-z}$$

① 若要求 $\Omega = a$ 具有长度的量纲, 则

$$x + y + z/2 = 0, \quad 2x + 3z/2 = 1, \quad -x - z = 0$$

其解为 $x = 2, y = -1, z = -2$. 因此,

$$a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \approx 0.53 \times 10^{-10} \text{ 米}$$

原子单位制中的无量纲长度欲返回到普通单位制, 须乘上此 a (玻尔半径).

② 若要求 $\Omega = \mathcal{E}$ 具有能量的量纲, 则

$$x + y + z/2 = 1, \quad 2x + 3z/2 = 2, \quad -x - z = -2$$

其解为 $x = -2, y = 1, z = 4$. 因此,

$$\mathcal{E} = \frac{\mu e^4}{\hbar^2} \approx 27.21 \text{ 电子伏特}$$

原子单位制中无量纲能量欲返回到普通单位制, 须乘以 \mathcal{E} .

在高斯单位制基础上进一步采取原子单位制，可把氢原子的径向薛定谔方程简化为：

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

显然， $r=0$ 和 $r=\infty$ 是此方程的两个奇点。

① 如前分析，径向方程在奇点 $r=0$ 邻域的渐近行为是：

$$\chi_l(r) \sim r^{l+1}$$

② 若 $r \rightarrow \infty$ ，径向薛定谔方程简化为：

$$\chi_l''(r) + 2E \chi_l(r) = 0$$

以下仅限于讨论束缚态情形，即要求波函数 $\chi_l(r)$ 在 $r \rightarrow \infty$ 处趋于 0。因此必有 $E < 0$ 。上述方程满足束缚态边界条件的解是：

$$\chi_l(r) \sim e^{-\beta r}, \quad \beta = \sqrt{-2E} > 0$$

我们可以将径向 Schrödinger 方程的精确解设为：

$$\chi_l(r) = r^{l+1} e^{-\beta r} u(r)$$

代入前述径向方程 $\chi_l''(r) + \left[2E + \frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] \chi_l(r) = 0$ ，可得：

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

进一步引入无量纲坐标 $\xi = 2\beta r$ ，将此方程改写为：

$$\xi \frac{d^2 u}{d\xi^2} + [2(l+1) - \xi] \frac{du}{d\xi} - \left[(l+1) - \frac{1}{\beta}\right] u = 0$$

这是一个特殊的合流超几何方程。 将其与标准形式比较，

$$\xi \frac{d^2 u}{d\xi^2} + (\gamma - \xi) \frac{du}{d\xi} - \alpha u = 0$$

我们看到： $\gamma = 2(l+1) \geq 2$ （正整数）， $\alpha = l+1 - \frac{1}{\beta}$ 。

合流超几何方程在 $\xi = 0$ (即 $r \sim 0$) 邻域内有界的严格解为合流超几何函数 $F(\alpha, \gamma, \xi)$:

$$\begin{aligned} u(\xi) &= F(\alpha, \gamma, \xi) \\ &= 1 + \frac{\alpha}{\gamma} \xi + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)} \frac{\xi^2}{2!} + \frac{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)}{\gamma(\gamma+1)(\gamma+2)} \frac{\xi^3}{3!} + \cdots \\ &= \sum_{k=0}^{+\infty} c_k \frac{\xi^k}{k!}, \quad c_k = \frac{\alpha + k - 1}{\gamma + k - 1} c_{k-1}, \quad c_0 = 1. \end{aligned}$$

- 此级数解只有当 $\gamma \neq 0$ 或不等于负整数时才有意义, 此处 $\gamma = 2(l+1) \geq 2$.
- $\xi \rightarrow \infty$ 时此级数解的行为取决于 $k \sim \infty$ 的项. 注意到 $k \sim \infty$ 时有 $c_k \approx c_{k-1}$, 即:

$$F(\alpha, \gamma, \xi) \Big|_{\xi \rightarrow \infty} \sim \sum_{k=K}^{+\infty} \frac{\xi^k}{k!} \sim e^\xi$$

于是, 此级数解给出的 $u(\xi)$ 不能保证径向波函数 $\chi_l(r)$ 满足 $r \rightarrow \infty$ 处的束缚态边界条件.

- 对于束缚态，必须要求解 $F(\alpha, \gamma, \xi)$ 中断为一个多项式, **最高幂次为 n_r , $\alpha = -n_r$** . 显然，只有当 α 取零或负整数时才能满足此要求：

$$\alpha = l + 1 - \frac{1}{\beta} = -n_r, \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

利用 n_r 可以重新定义一个正整数 n , 称为 **主量子数**:

$$n = n_r + l + 1, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

则 $\beta = \sqrt{-2E} = 1/n$, 即氢原子中电子的能量本征值是量子化的:

$$E = -\frac{1}{2}\beta^2 = -\frac{1}{2n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

添上能量的原子单位 ($\mu e^4/\hbar^2$), 即得:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{e^2}{2a} \frac{1}{n^2}$$

式中 $a := \hbar^2/\mu e^2 \sim 0.529 \times 10^{-10} m$ 称为 **Bohr 半径**. 此式是著名的 **Bohr 氢原子能级公式**.

讨论:

- 能级的简并度. 对于给定的能级 E_n (即给定主量子数 n), 角量子数 l 只能有如下 n 可能的取值:

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

对于每一角量子数 l , 磁量子数 m 有 $(2l+1)$ 个可能值. 因此, 氢原子中电子 (不计其自旋时) 属于能级 E_n 的本征量子态 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ 总数为:

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

这就是氢原子能级 E_n 的简并度.

- 氢原子的束缚态能量本征函数的完整表达式是：

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

其中径向波函数 $\mathcal{R}_{nl}(r) = \chi_{nl}(r)/r$ 表为, ($\xi = 2\beta r = 2r/na$)

$$\mathcal{R}_{nl}(r) = \mathcal{N}_{nl} \xi^l e^{-\xi/2} F(-n+l+1, 2l+2, \xi)$$

波函数表达式里出现的 $F(-n+l+1, 2l+2, \xi)$ 是所谓的拉盖尔多项式. 添上了长度的原子单位后, 无量纲坐标 $\xi = 2r/na$. \mathcal{N}_{nl} 是归一化常数,

$$\mathcal{N}_{nl} = \frac{2}{a^{3/2} n^2 (2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}}, \quad \rightsquigarrow \int_0^\infty [\mathcal{R}_{nl}(r)]^2 r^2 dr = 1$$

$$\mathcal{R}_{nl}(r) = \mathcal{N}_{nl} \xi^l e^{-\xi/2} F(-n+l+1, 2l+2, \xi)$$

$$\xi = \frac{2r}{na}$$

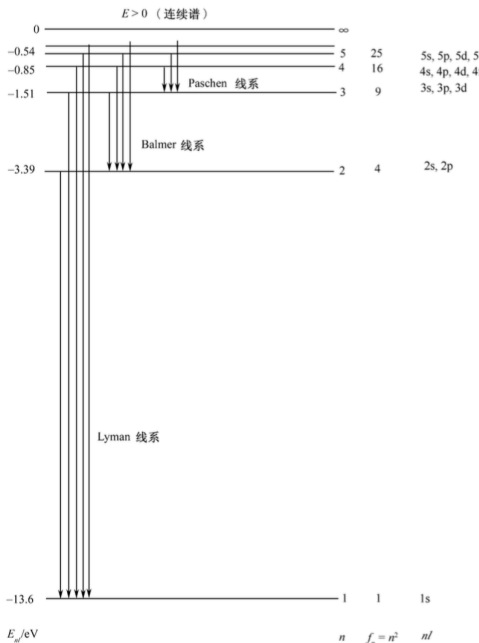
- 氢原子中最低的几条能级的径向波函数如下。
基态 ($n=1$):

$$\mathcal{R}_{10}(r) = \frac{2}{a^{3/2}} e^{-r/a}$$

第一激发态 ($n=2$):

$$\mathcal{R}_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}a^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a}$$

$$\mathcal{R}_{21}(r) = \frac{r}{2\sqrt{6}a^{5/2}} e^{-r/2a}$$



说明:

- 氢原子 Hamilton 算符 \hat{H} 的本征值

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2}$$

的简并度是 n^2 , \rightsquigarrow 存在着 n^2 个相互正交的能量本征函数 $\psi_{nlm} = \mathcal{R}_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$ ($l = 0, 1, \dots, n-1$, $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$) 与 E_n 对应.

- 对易力学量算符集合 $\{\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z\}$ 的任意一组本征值

$$E_n \quad l(l+1)\hbar^2, \quad m\hbar$$

与三者的共同本征函数 $\psi_{nlm} = \mathcal{R}_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 之间一一对应. 因此, $\{\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z\}$ 形成了描写氢原子 (不计电子的自旋自由度时) 量子力学的一组力学量算符完全集合.

- $\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z$ 构成一组守恒量完全集, 量子数 n, l, m 称为好量子数。

- **径向位置概率分布：** 按照波函数的概率诠释，若氢原子处于定态 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ ，则在 $(r, r + dr)$ 球壳中找到电子的概率为：

$$r^2 dr \int d\Omega \left| \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) \right|^2 = [\mathcal{R}_{nl}(r)]^2 r^2 dr = [\chi_{nl}(r)]^2 dr$$

其中，特殊的 $l = n - 1$ 的态， $F(-n + l + 1, \gamma, \xi) = F(0, \gamma, \xi) = 1$

$$\chi_{n,n-1}(r) \sim r^n e^{-r/na}$$

所以，波函数无节点，称为“**圆轨道**”。此情形下，概率的径向分布曲线 $|\chi_{n,n-1}(r)|^2$ 的极大值所在的径向位置为：

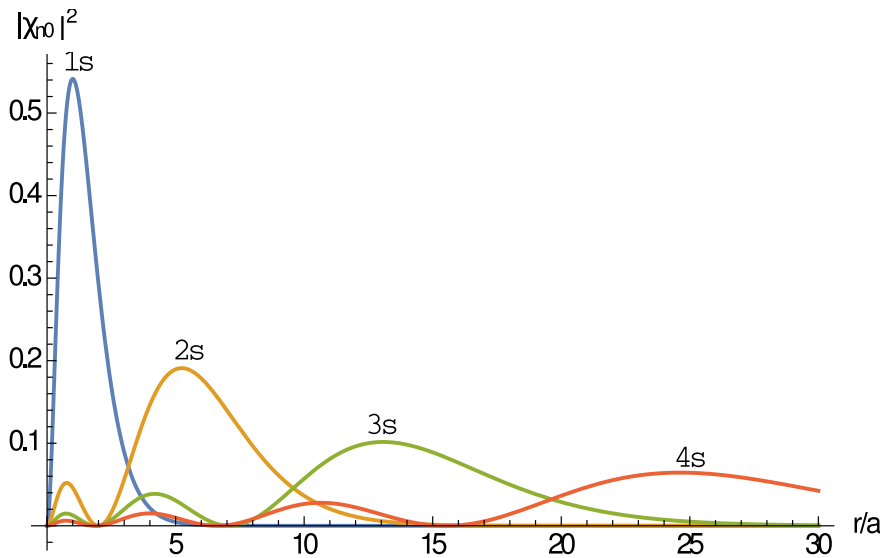
$$r_n = n^2 a, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

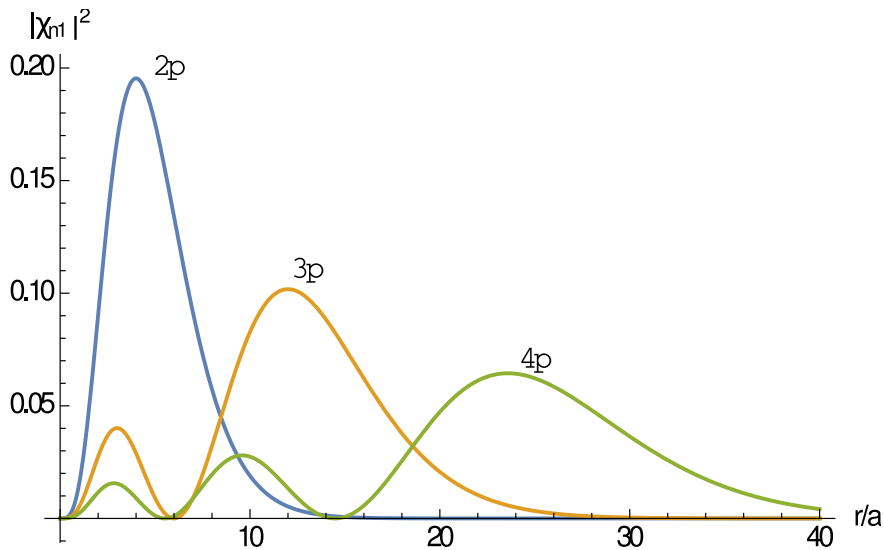
证明如下：

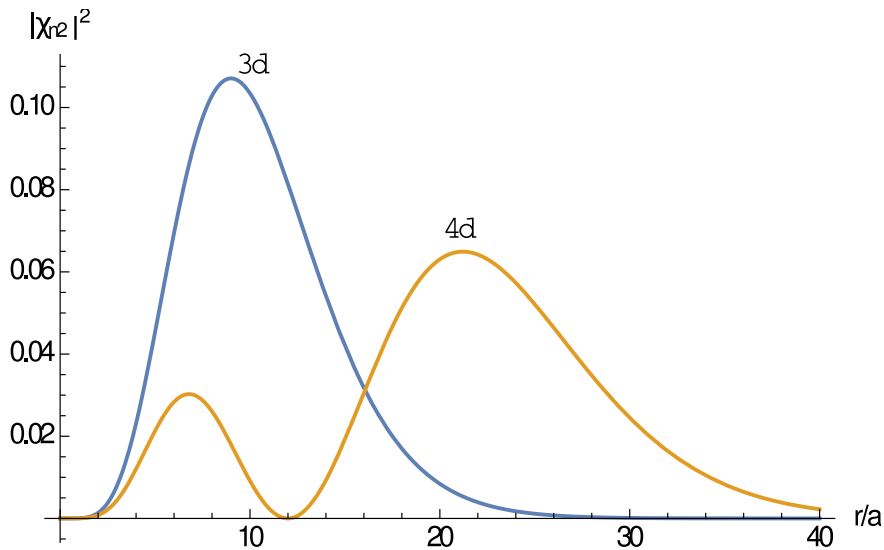
$$\begin{aligned} 0 &= \left. \frac{d}{dr} |\chi_{n,n-1}(r)|^2 \right|_{r=r_n} = \left. \frac{d}{dr} (r^{2n} e^{-2r/na}) \right|_{r=r_n} \\ &= 2r_n^{2n} e^{-2r_n/na} \left(\frac{n}{r_n} - \frac{1}{na} \right) \quad \rightsquigarrow \quad r_n = n^2 a \end{aligned}$$

说明:

- $r_n = n^2 a$ 称为氢原子中电子的最可几半径. 尽管在量子力学中电子并无严格的轨道, 理论上只能给出电子位置的分布概率, 但最可几半径与 Bohr 旧量子论给出的电子轨道半径完全相同.
- 固定轨道量子数 l , $n = l + 1, l + 2, \dots$, 节点数依次增加。







概率密度分布随角度的变化:

若氢原子处于定态 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$, ($Y_{lm} \sim P_l^m(\theta)e^{im\varphi}$), 在 (θ, φ) 方向的立体角中找到电子的概率为:

$$|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \sim \frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} |P_l^m(\cos \theta)|^2 d\Omega$$

它与方位角 φ 无关. 因此, 概率密度分布关于绕 z 轴的旋转是对称的.

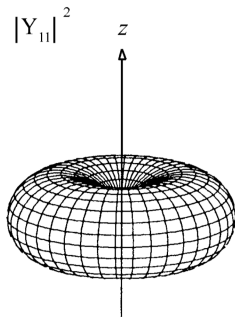
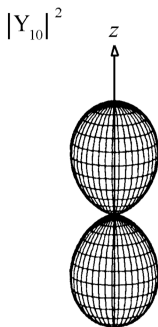
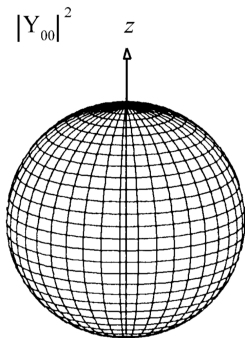
回顾连带 Legendre 多项式 $P_l^m(\cos \theta)$ 的表达式 ($m > 0$):

$$\begin{aligned} P_l^m(\xi) &= (1 - \xi^2)^{m/2} \frac{d^m}{d\xi^m} P_l(\xi), & P_l^{-m}(\xi) &= (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\xi) \\ &= \frac{(1 - \xi^2)^{m/2}}{2^l \cdot l!} \frac{d^{l+m}}{d\xi^{l+m}} (\xi^2 - 1)^l, \end{aligned}$$

$$P_0^0(\cos \theta) = 1, \quad P_1^0(\cos \theta) = \cos \theta, \quad P_1^1(\cos \theta) = \sin \theta, \quad P_1^{-1}(\cos \theta) = -\frac{\sin \theta}{2}$$

$$|Y_{00}|^2 = \frac{1}{4\pi}, \quad |Y_{10}|^2 = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta, \quad |Y_{11}|^2 = |Y_{1,-1}|^2 = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta$$

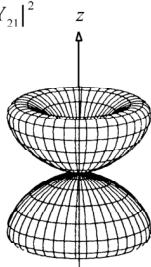
我们看到： s 轨道 ($l=0$) 的角分布是球对称的，而 p 轨道 ($l=1$) 的角分布呈哑铃状。



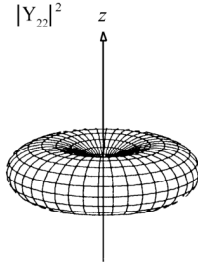
$$|Y_{20}|^2$$



$$|Y_{21}|^2$$



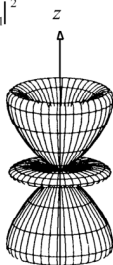
$$|Y_{22}|^2$$



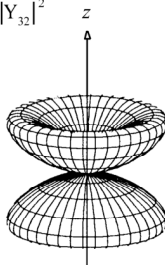
$$|Y_{30}|^2$$



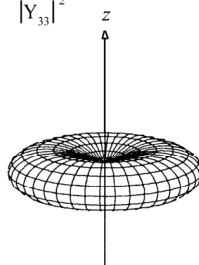
$$|Y_{31}|^2$$



$$|Y_{32}|^2$$



$$|Y_{33}|^2$$



● 电流密度矢量与磁矩: ($Y_{lm} \sim P_l^m(\theta)e^{im\varphi}$)

当氢原子处于定态 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$, 电子的电流密度矢量由下式给出 (电荷为 $-e$, $e > 0$):

$$\mathbf{j} = \frac{ie\hbar}{2\mu} \left[\psi_{nlm}^* \nabla \psi_{nlm} - \psi_{nlm} \nabla \psi_{nlm}^* \right]$$

现在计算 \mathbf{j} 的各分量. 采用球坐标系,

$$\nabla = \mathbf{e}_r \partial_r + \frac{1}{r} \mathbf{e}_\theta \partial_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \mathbf{e}_\varphi \partial_\varphi$$

注意到 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ 的径向因子 $\mathcal{R}_{nl}(r)$ 与 θ -因子 $P_l^m(\cos \theta)$ 都是实函数, 所以:

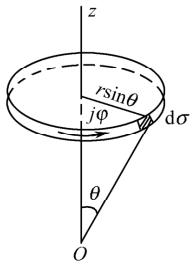
$$j_r = j_\theta = 0$$

但电子绕 z 轴的环电流密度 j_φ 不为零:

$$\begin{aligned} j_\varphi &= \frac{ie\hbar}{2\mu r \sin \theta} \left[\psi_{nlm}^* \partial_\varphi \psi_{nlm} - \psi_{nlm} \partial_\varphi \psi_{nlm}^* \right] \\ &= \frac{ie\hbar}{2\mu r \sin \theta} 2im |\psi_{nlm}|^2 \end{aligned}$$

现在求电子轨道磁矩. j_φ 是绕 z 的环电流密度, 通过 $d\sigma = r d\theta dr$ 的电流为 $dI = j_\varphi d\sigma$, 贡献磁矩为 $d\mathbf{M} = \mathbf{k} S dI/c$, S 为电流绕 z 轴一圈围的面积,

$$\begin{aligned} \mathbf{M} &= \frac{\mathbf{k}}{c} \int dI \cdot S = \frac{\mathbf{k}}{c} \int (r d\theta dr) j_\varphi \pi r^2 \sin^2 \theta \\ &= -\frac{e\hbar m}{2\mu c} \mathbf{k} \int d^3x |\psi_{nlm}|^2 = -\frac{e\hbar m}{2\mu c} \mathbf{k} \end{aligned}$$



最后一步使用了波函数的归一化条件. 所以,

$$M_3 = -\frac{e\hbar m}{2\mu c} = -\mu_B m, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2\mu c}, \text{称为 Bohr 磁子.}$$

说明:

- $M_3 = -\mu_B m$, $\mu_B = \frac{e\hbar}{2\mu c}$. 显然, 磁矩与量子数 m 有关, 与角动量磁量子数符号相反. 对于 s 态, $l = m = 0$, 磁矩为零 (实际上电流密度矢量亦为零).
- 原子物理学中常常把磁矩与相应的角动量的比值称为回转磁比率 γ . 对于氢原子中电子的“轨道”运动,

$$\gamma = \frac{M_3}{L_3} = -g_l \frac{e}{2\mu c}$$

其中 g_l 称为 g 因子. 此处 $g_l = 1$.

讨论：

氢原子的结果对于类氢离子：

$$He^+, \quad Li^{++}, \quad Be^{+++}$$

等也都适用，只需将氢原子之原子核电荷量 e 替换为类氢离子之原子核电荷量 Ze , μ 替换成约化质量即可。类氢离子的能级公式是：

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

作业：

曾谨言《量子力学教程》(第三版):

P116: 5.1, 5.4. 5.8

无限深球方势阱

质量为 μ 的粒子在半径为 a 的球形匣子里运动，即在球方势阱中运动

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

先考虑 s 态， $l=0$ ，径向方程

$$\chi_0''(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2}[E - V(r)]\chi_0 = 0$$

$$\text{边条件: } \chi_0(0) = 0, \quad \chi_0(a) = 0$$

$$0 \leq r \leq a, \quad \chi_0''(r) + k^2\chi_0 = 0, \quad k = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}, E > 0$$

利用 $r=0$ 处边界条件解为: $\chi_0 = A \sin kr$

利用 $r=a$ 处边界条件解为: $ka = (n_r + 1)\pi$,

$$n_r = 0, 1, 2, \dots \Rightarrow k = \frac{(n_r + 1)\pi}{a}$$

无限深球方势阱

能量本征值：

$$E_{n_r,0} = \frac{\pi^2 \hbar^2 (n_r + 1)^2}{2\mu a^2}, \quad n_r = 0, 1, 2 \dots$$

归一化波函数： $\chi_{n_r,0} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{(n_r + 1)\pi r}{a}, 0 \leq r \leq a,$

$$\int dr [\chi_{n_r,0}]^2 = 1$$

无限深球方势阱

$l \neq 0$ 情形: $k = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}$,

$$R_l(r)'' + \frac{2}{r} R_l(r)' + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_l(r) = 0, \quad (0 \leq r \leq a)$$

定义无量纲量: $\rho = k r$,

$$R_l(\rho)'' + \frac{2}{\rho} R_l(\rho)' + \left[1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R_l(\rho) = 0, \quad (0 \leq \rho \leq ka)$$

此为球 Bessel 方程, 解为球 Bessel 函数 $j_l(\rho)$ 和球 Neumann 函数 $n_l(\rho)$, 由 $\rho \rightarrow 0$ 的渐进行为:

$$j_l(\rho) \rightarrow \frac{\rho^l}{(2l+1)!!}, \quad n_l \rightarrow -(2-l)!!\rho^{-(l+1)}$$

j_l 物理上可接受, 而 n_l 是不可接受的。解

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

无限深球方势阱

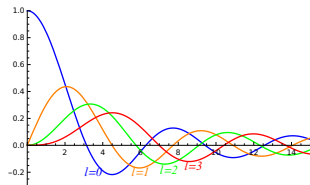
再由 $\rho = ka$ 的边界条件给出：

$$j_l(ka) = 0,$$

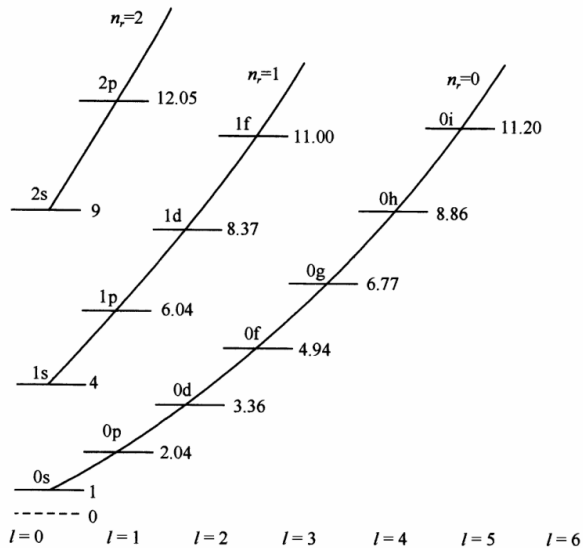
$j_l(\xi)$ 零点为分立的，记为 $\xi_{n_r l}$, $n_r = 0, 1, 2, \dots$ ，对应能量为：

$$E_{n_r l} = \frac{\hbar^2}{2\mu a^2} \xi_{n_r l}^2, \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

$l \backslash n_r$	0	1	2	3
0	π	2π	3π	4π
1	4.492	7.725	10.904	14.066
2	5.764	9.095	12.323	15.515
3	6.988	10.417	13.698	16.924

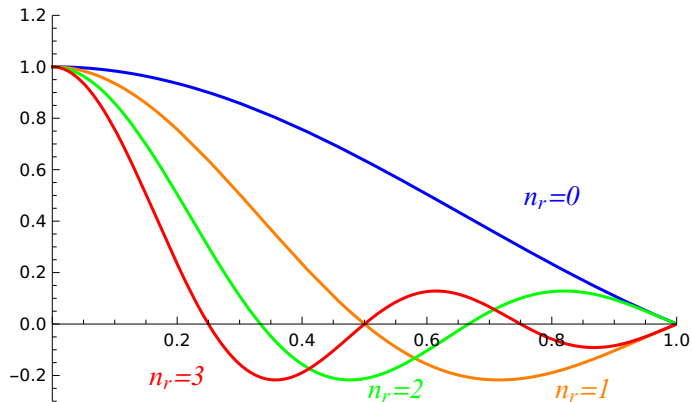


无限深球方势阱



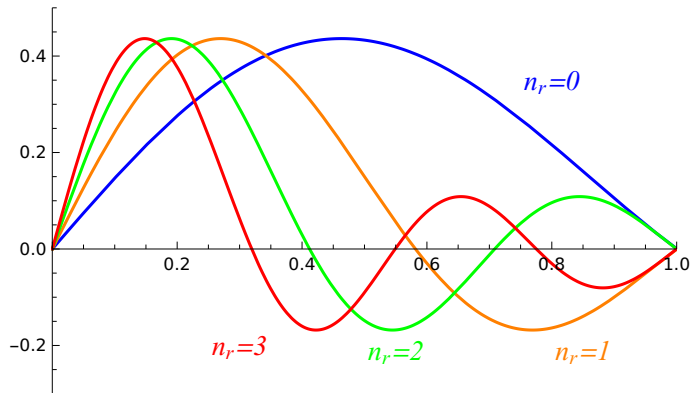
无限深球方势阱

$$l=0$$



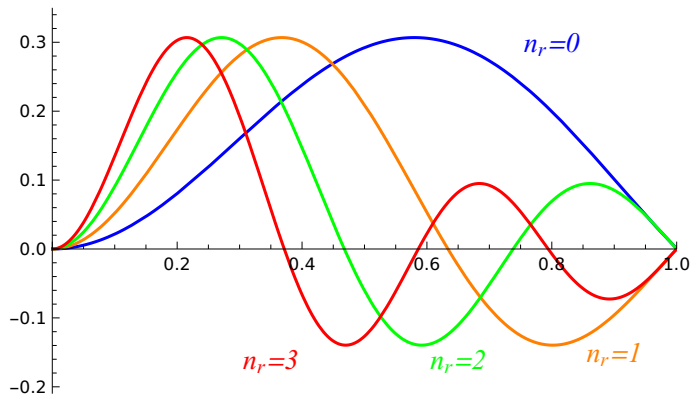
无限深球方势阱

$$l = 1$$



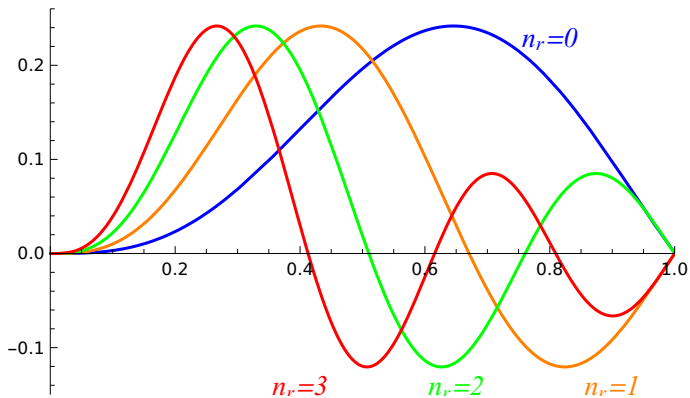
无限深球方势阱

$$l = 2$$



无限深球方势阱

$$l=3$$



三维各向同性谐振子

质量为 μ 的粒子在三维各向同性谐振子势 $V(r)$ 中运动,

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

径向方程 (令 $\hbar = \omega = \mu = 1$, 特征长度, $a^{-1} = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}}$, 特征能量 $\epsilon_0 = \hbar\omega$):

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

$r=0$ 是正则奇点, $r=\infty$ 是非正则奇点。

- 由前面分析, $r \rightarrow 0$ 时, $R_l \sim r^l$.
- $r \rightarrow \infty$ 时, 上面方程化为

$$R_l''(r) - r^2 R_l(r) = 0$$

$r \rightarrow \infty$ 时, $e^{\pm r^2/2}$ 满足方程, 由于要满足束缚态边条件, 只有 $e^{-r^2/2}$ 满足。

- 解可设为

$$R_l = r^l e^{-r^2/2} u(r)$$

三维各向同性谐振子

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

$$R_l = r^l e^{-r^2/2} u(r)$$

R_l 带入上面方程, 得到 $u(r)$ 满足的方程:

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

$$\text{令 } \xi = r^2, \left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} = 4\xi \frac{d^2}{d\xi^2} \right)$$

$$\xi \frac{d^2}{d\xi^2} u + (\gamma - \xi) \frac{d}{d\xi} u - \alpha u = 0, \quad \alpha = \frac{1}{2}(l + \frac{3}{2} - E), \gamma = l + \frac{3}{2}.$$

这是合流超几何方程 $\gamma \neq$ 整数: 两个解:

$$u_1 \propto F(\alpha, \gamma, \xi), \quad u_2 \propto F(\alpha - \gamma + 1, 2 - \gamma, \xi)$$

三维各向同性谐振子

两个解:

$$u_1 \propto F(\alpha, \gamma, \xi), \quad u_2 \propto \xi^{1-\gamma} F(\alpha - \gamma + 1, 2 - \gamma, \xi)$$

$\xi \rightarrow 0$ 时, $u_2 \propto \xi^{1-\gamma} = r^{-2l-1} \Rightarrow R_l \sim r^{-l-1}$, 物理上不可接受。
所以,

$$u \propto F(\alpha, \gamma, \xi) = F\left(\frac{1}{2}(l + \frac{3}{2} - E), l + \frac{3}{2}, \xi\right)$$

$$F(\alpha, \gamma, \xi) = 1 + \frac{\alpha}{\gamma}\xi + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)}\frac{\xi^2}{2} + \dots + \frac{\alpha(\alpha+1)\dots(\alpha+n-1)}{\gamma(\gamma+1)\dots(\gamma+n-1)}\frac{\xi^n}{n!} \dots$$

$r \rightarrow \infty$ 时, $F(\alpha, \gamma, \xi) \sim e^\xi \Rightarrow R_l \sim e^{r^2/2}$, 发散, 不满足束缚态边界条件, 所以 $F(\alpha, \gamma, \xi)$ 必须截断成多项式, 要求

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{2}(l + \frac{3}{2} - E) = -n_r, \quad n_r = 0, 1, 2, \dots \\ \Rightarrow E &= 2n_r + l + \frac{3}{2} \end{aligned}$$

三维各向同性谐振子

令 $N = 2n_r + l$, 加上能量单位:

$$E_N = E_{n_r, l} = (N + \frac{3}{2})\hbar\omega,$$

$$N = 0, 1, 2, \dots; \quad n_r = 0, 1, \dots, [N/2].$$

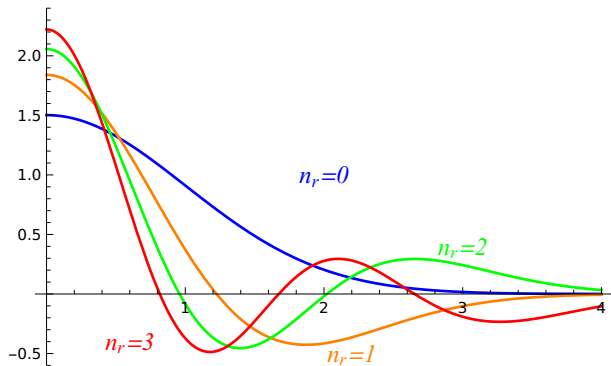
对应的径向波函数 (恢复长度单位, $a^{-1} = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}}$), 并归一化后:

$$R_{n_r, l}(r) = a^{3/2} \left[\frac{2^{l+2-n_r} (2l + 2n_r + 1)!!}{\sqrt{\pi n_r} [(2l + 1)!!]^2} \right]^{1/2} \\ \times (ar)^l e^{-a^2 r^2 / 2} F(-n_r, l + \frac{3}{2}, a^2 r^2),$$

$$\int r^2 dr [R_{n_r l}(r)]^2 = 1$$

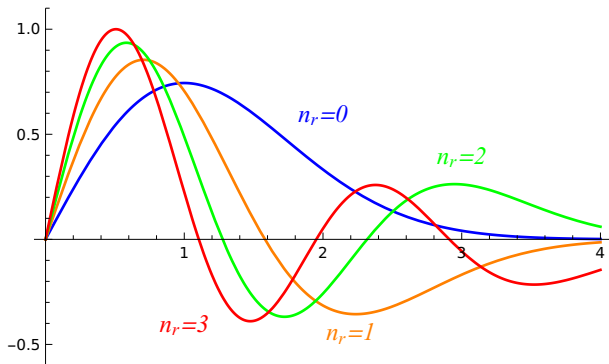
三维各向同性谐振子

n_r 对应径向节点数: (不算 0 和 ∞), $l=0$



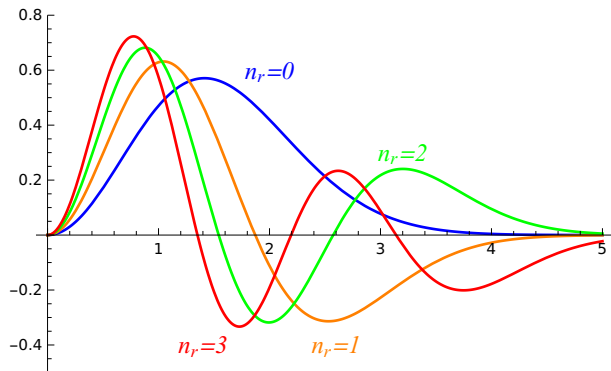
三维各向同性谐振子

n_r 对应径向节点数: (不算 0 和 ∞), $l=1$



三维各向同性谐振子

n_r 对应径向节点数: (不算 0 和 ∞), $l=2$



三维各向同性谐振子

讨论：

- 能级简并度： E_N 只和 N 有关，给定 E_N , $N = 2n_r + l$,

$$\begin{array}{ccccccc} n_r = & 0, & 1, & 2, & \dots, & (N-1)/2 \text{ 或 } N/2 \\ l = N - 2n_r = & N, & N-2, & N-4, & \dots & 1(N\text{奇}) \text{ 或 } 0(N\text{偶}) \\ 2l+1 = & 2N+1, & 2N-3, & 2N-7, & \dots & 3(N\text{奇}) \text{ 或 } 1(N\text{偶}) \end{array}$$

给出能级简并度： $f_N = \frac{1}{2}(N+1)(N+2)$. 比一般的中心力场的问题的能级简并度要高。

三维各向同性谐振子

- 直角坐标系中求解:

$$\begin{aligned}H &= H_x + H_y + H_z \\H_x &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2, \quad H_y = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 y^2, \\H_z &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 z^2\end{aligned}$$

解为

$$\begin{aligned}\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) &= \psi_{n_x}(x) \psi_{n_y}(y) \psi_{n_z}(z), \quad n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \dots \\E_{n_x n_y n_z} &= (n_x + \frac{1}{2})\hbar\omega + (n_y + \frac{1}{2})\hbar\omega + (n_z + \frac{1}{2})\hbar\omega \\&= (N + \frac{3}{2})\hbar\omega, \quad N = n_x + n_y + n_z.\end{aligned}$$

三维各向同性谐振子

- 直角坐标系中求解时简并度： E_N 只跟 N 有关，给定 N ， $N = n_x + n_y + n_z$

	$n_x = 0,$	$1,$	$2,$	$\dots,$	$N-1,$	N
	$n_y + n_z = N,$	$N-1,$	$N-2,$	$\dots,$	$1,$	0
(n_y, n_z) 数目	$N+1,$	$N,$	$N-1,$	$\dots,$	$2,$	1

总的可能性即简并度：

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

与球坐标时一致。

三维各向同性谐振子

- 能级有简并，区分简并能级需要由与哈密顿量对易的其他的算符的本征值来标记，构成守恒量的完全集。
- 球坐标求解与直角坐标求解实际上是选取不同的守恒量的完全集， $\{H, \mathbf{L}^2, L_z\}$ ，和 $\{H_x, H_y, H_z\}$ ，解分别为他们的共同本征态，分别为两组正交归一基矢，可以看成是两个不同的表象。
- 由于不同能级之间的波函数正交，只有处于相同能级的波函数之间可能有非零内积。所以两组基矢中处于相同能级的两组基矢之间差一个幺正变换。

如 $N = 1$,

球坐标 $\psi_{n_r l m} \sim \psi_{011}, \psi_{01-1}, \psi_{010}$,

直角坐标, $\Phi_{n_x n_y n_z} \sim \Phi_{100}, \Phi_{010}, \Phi_{001}$

$$\begin{pmatrix} \psi_{011} \\ \psi_{01-1} \\ \psi_{010} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_{100} \\ \Phi_{010} \\ \Phi_{001} \end{pmatrix}$$

- 我们这一章讨论了球对称势场下粒子的运动. 角动量是守恒量. 对易守恒量完全集 $\{H, \mathbf{L}^2, L_z\}$.
- 将波函数按 \mathbf{L}^2, L_z 本征态展开,
 $\psi_E(r, \theta, \varphi) = \mathcal{R}_l(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$, 径向波函数满足一个一维的方程, 将三维问题转化为一维量子力学问题

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

- 有互相不对易的守恒量, 能级一般来说简并。一般来说 n_r, l, m 量子数, 能级和 n_r, l 有关, $2l+1$ 度简并。
- 氢原子: 简并度更高, n^2 .
- 无限深球方势阱: $l=0$ 时, 径向, 一维无限深方势阱。
- 三维各向同性谐振子: $E_N = (N + \frac{3}{2})\hbar\omega$, 简并度 $f_N = \frac{1}{2}(N+1)(N+2)$ 。两个不同的表象 $\{H, \mathbf{L}^2, L_z\}$ 和 $\{H_x, H_y, H_z\}$ 。

作业：

曾谨言《量子力学教程》(第三版):

P116: 5.7, 5.10

附录：高斯单位制和国际单位制

高斯单位制的基本公式是： $F = \frac{Q_1 Q_2}{r^2}$ ，长度单位 cm，力单位是达因 dyne = g · cm/s²，电荷单位 statcoulomb (statC) 或 esu。

SI 单位制：基本公式是 $\frac{F}{L} = \frac{\mu_0}{2\pi} \frac{I_1 I_2}{d}$ ， $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$ ，定义电流单位 A 安培。库仑由公式 $F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ 定义，真空光速 $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0\epsilon_0}}$ 。

	Gaussian	SI
Gauss' Law (E)	$\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi\rho(x)$	$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon_0}\rho(x)$
Gauss' Law (E)	$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho_f(x)$	$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_f(x)$
Gauss' Law (M)	$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$	$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$
Ampère's Law	$\nabla \times \mathbf{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}$	$\nabla \times \mathbf{B} - (\epsilon_0\mu_0) \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \mu_0 \mathbf{J}$
Ampère's Law	$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}_f$	$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{J}_f$
Faraday's Law	$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0$	$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0$
Lorentz Force Law	$\mathbf{F} = Q(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{B})$	$\mathbf{F} = Q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$
	$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c} \partial_t \mathbf{A}$	$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \partial_t \mathbf{A}$
	$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$	$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$
	$\mathbf{D} = (1 + 4\pi\chi_e)\mathbf{E} = \epsilon\mathbf{E}$	$\mathbf{D} = \epsilon_0(1 + \chi_e)\mathbf{E} = \epsilon\mathbf{E}$
	$\mathbf{P} = \chi_e\mathbf{E}$	$\mathbf{P} = \epsilon_0\chi_e\mathbf{E}$
	$\mathbf{B} = (1 + 4\pi\chi_m)\mathbf{H} = \mu\mathbf{H}$	$\mathbf{B} = \mu_0(1 + \chi_m)\mathbf{H} = \mu\mathbf{H}$
	$\mathbf{M} = \chi_m\mathbf{H}$	$\mathbf{M} = \chi_m\mathbf{H}$

高斯 \rightarrow SI:

$$Q \rightarrow \frac{1}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} Q, (\mathbf{E}, \phi) \rightarrow \sqrt{4\pi\epsilon_0}(\mathbf{E}, \phi),$$

$$(\mathbf{B}, \mathbf{A}) \rightarrow c\sqrt{4\pi\epsilon_0}(\mathbf{B}, \mathbf{A}) = \frac{\sqrt{4\pi}}{\sqrt{\mu_0}}(\mathbf{B}, \mathbf{A}), \mathbf{D} \rightarrow \sqrt{\frac{4\pi}{\epsilon_0}}\mathbf{D},$$

$$\mathbf{H} \rightarrow \sqrt{4\pi\mu_0}\mathbf{H}, \mathbf{P} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}}\mathbf{P}, \mathbf{M} \rightarrow \sqrt{\frac{\mu_0}{4\pi}}\mathbf{M}$$

高斯单位制中 $[\mathbf{E}] = [\mathbf{B}]$, $[Qv] = [\mathbf{J}]$, $[\phi] = [\mathbf{A}]$. $\chi_{e,m}^{SI} = 4\pi\chi_{e,m}^G$.

附录：关于二阶常微分方程的解

参考：王竹溪《特殊函数概论》

考虑二阶常微分方程：

$$w''(z) + p(z)w'(z) + qw(z) = 0$$

$w(z)$ 为未知的函数， $p(z)$ 和 $q(z)$ 为已知的复变函数，求满足某出条件 $w(z_0) = c_0$, $w'(z_0) = c_1$ 的 $w(z)$ 。

设 $p(z), q(z)$ 在一定的区域内，除若干孤立奇点外，是 z 的单值解析函数，区域内的点分为两类，

- 方程的常点： $p(z)$ 和 $q(z)$ 在某点 z_0 及其邻域内是解析的，则 z_0 称为方程的常点。
- 方程的奇点：只要 $p(z)$ 和 $q(z)$ 之一在某点不是解析的， z_0 就是方程的奇点。

定理一: 如果 $p(z)$ 和 $q(z)$ 在圆 $|z - z_0| < R$ 内是单值解析的, 则方程在此圆内有唯一的一个解 $w(z)$ 满足初条件

$$w(z_0) = c_0, w'(z_0) = c_1,$$

并且 $w(z)$ 在此圆内是单值解析的,

$$w(z) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n (z - z_0)^n,$$

其中 c_0, c_1 由初值条件给出。

定理二： 如果 z_0 是方程的奇点，则在 z_0 的邻域 $|z - z_0| < R$ 内，(R 足够小使环状域内无方程的奇点)，方程的两个线性无关解为

$$w_1(z) = (z - z_0)^{\rho_1} \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n (z - z_0)^n,$$

$$w_2(z) = (z - z_0)^{\rho_2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} d_n (z - z_0)^n, \quad (\text{若 } \rho_1 - \rho_2 \neq \text{整数})$$

$$\text{或 } w_2(z) = g w_1(z) \ln(z - z_0) + (z - z_0)^{\rho_1} \sum_{n=-\infty}^{\infty} d_n (z - z_0)^n, \\ (\text{若 } \rho_1 - \rho_2 = \text{整数})$$

$\rho_{1,2}, c_n, d_n, g$ 都是待定常数。带入方程求解，一般情形下，有无穷个联立方程，每个方程有无穷个未知数，级数解法不便。

正则解

若上面洛朗展开有有限阶

$$w_1(z) = (z - z_0)^{\rho_1} \sum_{n=0}^{\infty} c_n (z - z_0)^n, \quad (c_0 \neq 0)$$

$$w_2(z) = g w_1(z) \ln(z - z_0) + (z - z_0)^{\rho_2} \sum_{n=0}^{\infty} d_n (z - z_0)^n, \quad (d_0 \neq 0)$$

($g = 0$ 时 $\rho_1 - \rho_2 \notin \mathbb{Z}$; $g \neq 0$ 时 $\rho_1 - \rho_2 \in \mathbb{Z}$), 称为正则解。

定理：方程在他的奇点 z_0 的邻域 $0 < |z - z_0| < R$ 内有两个正则解的充要条件是

$(z - z_0)p(z)$ 和 $(z - z_0)^2 q(z)$ 在 $|z - z_0| < R$ 内解析.

满足上述条件的奇点称为正则奇点，否则为非正则奇点。

附录：球贝塞尔函数

一般的贝塞尔方程：

$$y''(z) + \frac{1}{z}y'(z) + \left(1 - \frac{\nu^2}{z^2}\right)y = 0$$

ν 可以取复数。

球贝塞尔 (spherical Bessel) 方程为

$$y''(x) + \frac{2}{x}y'(x) + \left[1 - \frac{l(l+1)}{x^2}\right]y = 0, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

可以化为贝塞尔方程：令 $y = \frac{1}{\sqrt{x}}v(x)$,

$$v''(x) + \frac{1}{x}v'(x) + \left[1 - \frac{(l+1/2)^2}{x^2}\right]v = 0$$

$y(x)$ 两个独立解为：

$$j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}}J_{l+1/2}(x), \quad n_l(x) = (-1)^{l+1}\sqrt{\frac{\pi}{2x}}J_{-l-1/2}(x) = (-1)^{l+1}j_{-l-1}$$

或线性叠加的形式：

$$h_l(x) = j_l(x) + i n_l(x), \quad h_l^*(x) = j_l(x) - i n_l(x)$$

附录：球贝塞尔函数

可用初等函数表示：

$$\begin{aligned}j_l(x) &= (-1)^l x^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{\sin x}{x} \\n_l(x) &= (-1)^l x^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{\cos x}{x} \\h_l(x) &= -i(-1)^l x^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{e^{ix}}{x}\end{aligned}$$

最简单的几个：

$$\begin{aligned}j_0(x) &= \frac{\sin x}{x}, & j_1(x) &= \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x}, \\n_0(x) &= -\frac{\cos x}{x}, & n_1(x) &= \frac{\cos x}{x^2} - \frac{\sin x}{x}, \\h_0(x) &= -\frac{ie^{ix}}{x}, & n_1(x) &= -\left(\frac{1}{x} + \frac{i}{x^2} \right) e^{ix},\end{aligned}$$

$x \rightarrow 0$ 时的渐近行为

$$j_l(x) \sim \frac{x^l}{(2l+1)!!}, \quad n_l(x) \sim -\frac{(2l-1)!!}{x^{l+1}}, \quad h_l(x) \sim -i\frac{(2l-1)!!}{x^{l+1}},$$

$x \rightarrow \infty$ 时的渐近行为

$$j_l(x) \sim \frac{1}{x} \sin(x - l\pi/2), \quad n_l(x) \sim -\frac{1}{x} \cos(x - l\pi/2),$$
$$h_l(x) \sim -\frac{i}{x} e^{i(x-l\pi/2)},$$