量子力学中心势场

曹庆宏
北京大学物理学院

中心势场的定态薛定谔方程

力学量完备集 $\{\hat{H}, \hat{\vec{L}}^2, \hat{L}_z\}$

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

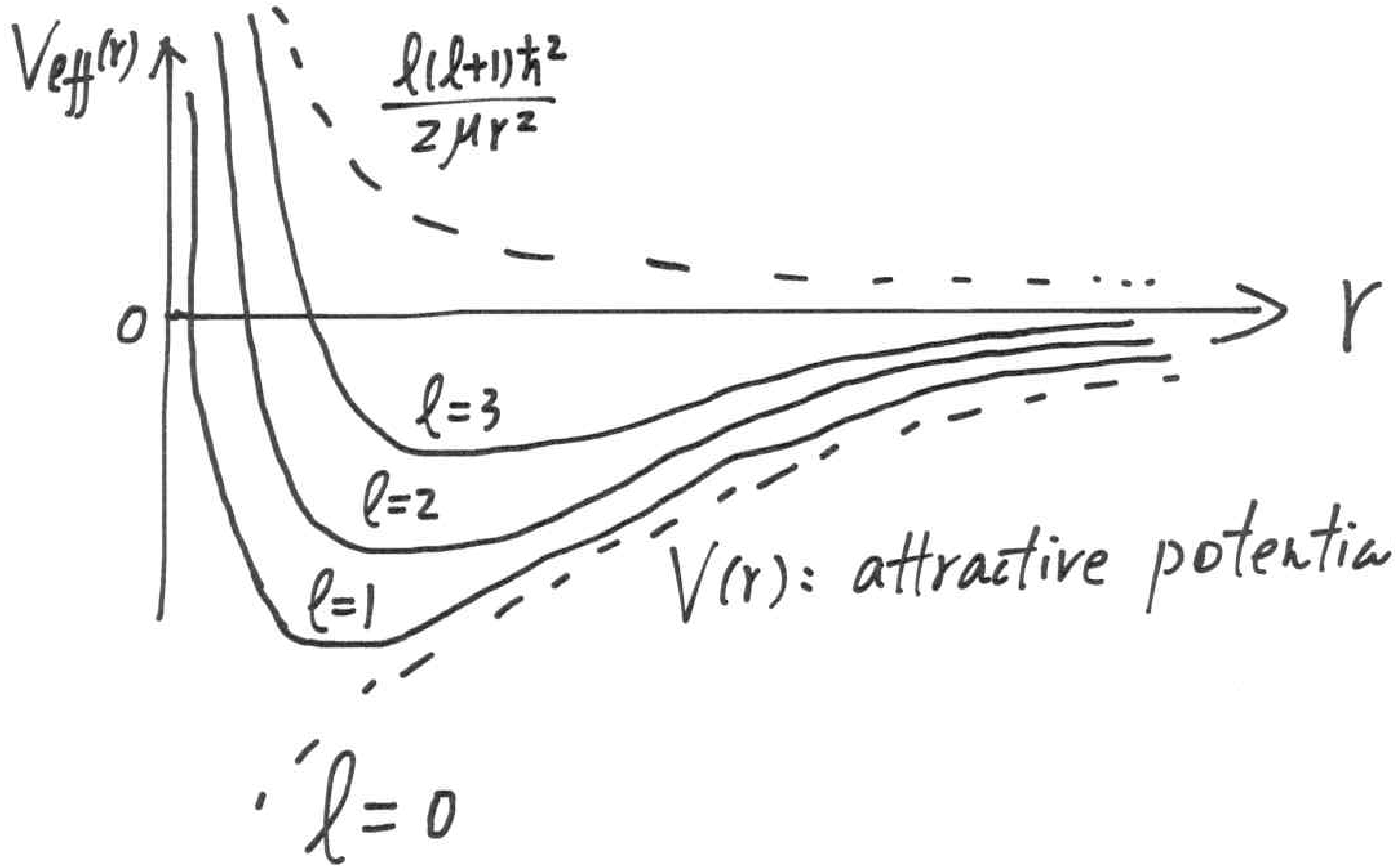
$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)Y(\theta,\phi)$$

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

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

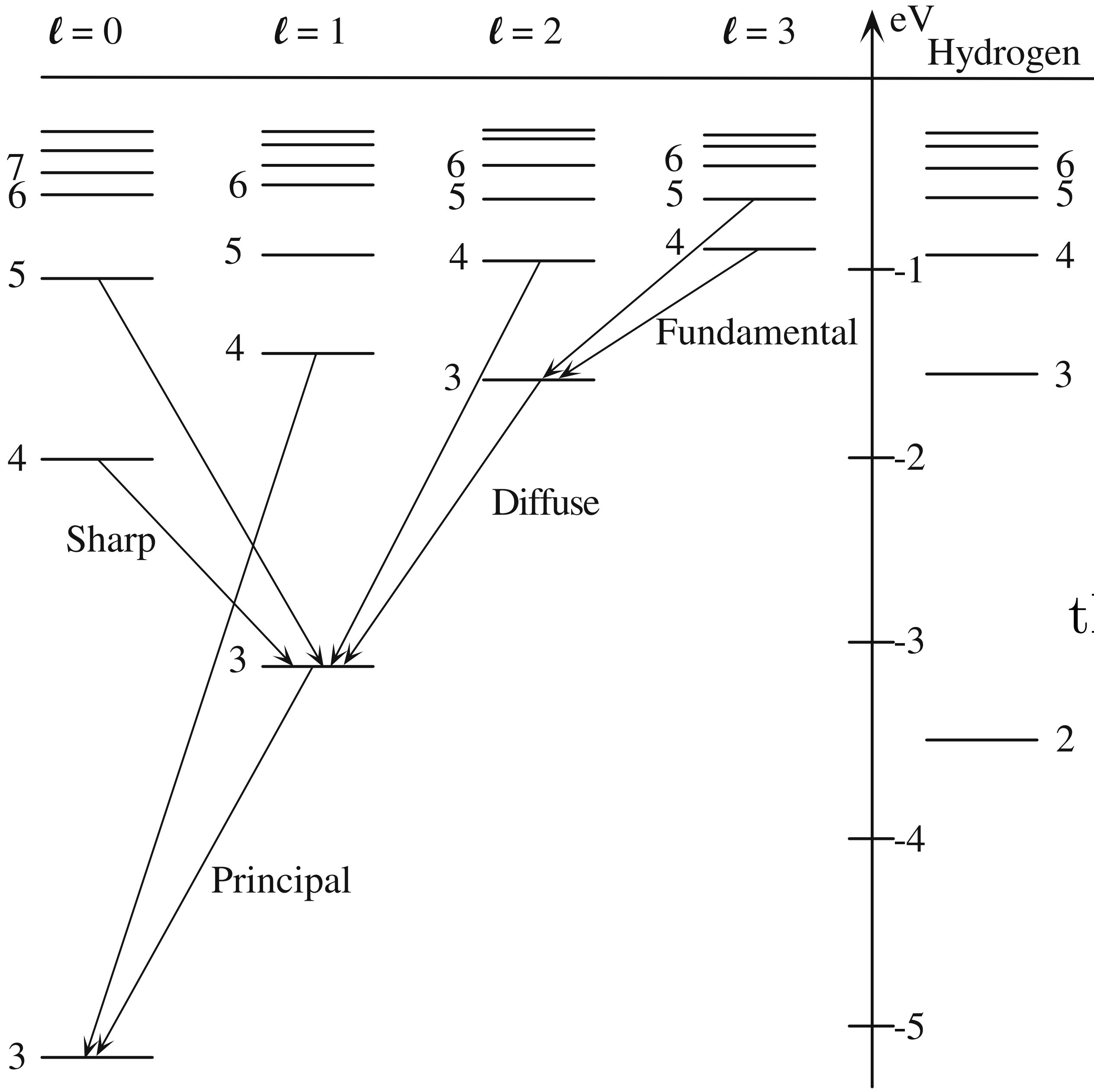
其中 $k_l^2(r)=\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E-V_l(r)\right]$

$$V_l(r)=V(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$ 离心势



l 增大时, $V_{eff}(r)$ 的谷"深度"减少, 且其最小值处远离原点

$\Longrightarrow$ 粒子越难被束缚



the *sharp* series	$\hbar\omega = E_{n,\ell=0} - E_{3,1}$
the *principal* series	$\hbar\omega = E_{n,\ell=1} - E_{3,0}$
the *diffuse* series	$\hbar\omega = E_{n,\ell=2} - E_{3,1}$
the *fundamental*series	$\hbar\omega = E_{n,\ell=3} - E_{3,2}$

Symbolic letter:	s	p	d	f	g	h
Corresponding value of ℓ :	0	1	2	3	4	5

存在束缚态的势场条件

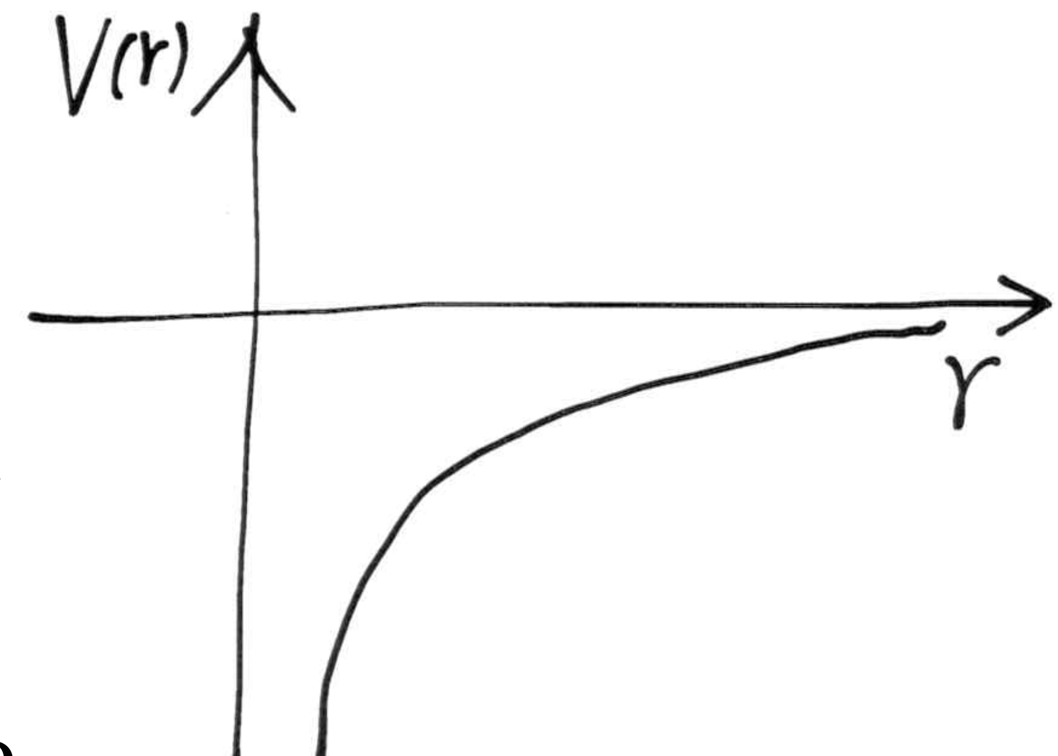
$$V(r) = -\frac{A}{r^m}$$ 当0<m<2时，定态薛定谔方程有束缚解

$$2\left\langle \hat{T} \right\rangle = \langle \vec{r} \cdot \nabla V(r) \rangle$$

$$2\left\langle \hat{T} \right\rangle = -m \langle V(r) \rangle$$

$$\langle E \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle = \left(1 - \frac{2}{m}\right) \langle T \rangle$$

$$\langle E \rangle < 0 \quad \Longrightarrow \quad 0 < m < 2$$



即仅当势函数满足 $$r^2 V(r) \xrightarrow{r \to 0} 0$$

中心势场的束缚态波函数的边界性质

引入一个非常有用的变换

$$R(r)=\frac{u(r)}{r} \qquad \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)=\frac{1}{r}\frac{d^2u(r)}{dr^2}$$

则有

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u(r)}{dr^2}+\Big[V(r)+\underbrace{\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}}_{\text{离心势}}\Big]u(r)=E\,u(r)$$

（l越大，束缚态能级越高）

类似于一维
定态薛定谔方程

$$r\geq 0$$

中心势场的束缚态波函数的边界性质

波函数平方可积要求

$$\int |\psi|^2 d\vec{r} < \infty \Longrightarrow \int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr < \infty$$

$$\Longrightarrow \int_0^\infty |u(r)|^2 dr < \infty$$

(类似一维问题，但 $r \geq 0$)

当存在束缚态解时，波函数模方 $|u(r)|^2$ 在无穷远处为0

$$u(r) = rR(r) \xrightarrow{r\to\infty} 0$$

但波函数是否平方可以还依赖于零点处的行为。

要求 $u(r) = rR(r) \xrightarrow{r\to 0} 0$ ，这保证 $\hat{p}_r$ 是厄米算符

$\hat{p}_r$ 和 $rR(r) \xrightarrow{r\to 0} 0$

如果 $\hat{p}_r$ 是厄米算符，那么

$$\hat{p}_r = \frac{1}{2}\left(\frac{\vec{r}}{r}\cdot\vec{p}+\vec{p}\cdot\frac{\vec{r}}{r}\right) = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\right),$$

$$\begin{aligned}
0 &= \left\langle\psi\middle|\hat{p}_r\middle|\psi\right\rangle - \left\langle\psi\middle|\hat{p}_r\middle|\psi\right\rangle^* = \langle\psi\,|\hat{p}_r\psi\rangle - \langle\hat{p}_r\psi\,|\psi\rangle \\
&= \int\psi^*(\hat{p}_r\psi)\,d^3r - \int(\hat{p}_r\psi)^*\,\psi d^3r \\
&= (-i\hbar)\int\psi^*\left(\frac{\partial\psi}{\partial r}+\frac{\psi}{r}\right)r^2drd\cos\theta d\phi - (+i\hbar)\int\left(\frac{\partial\psi^*}{\partial r}+\frac{\psi^*}{r}\right)\psi r^2drd\cos\theta d\phi
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
0 &= \int R^*(r)\frac{\partial R}{\partial r}r^2dr + \int R^*(r)R(r)rdr + \int\frac{\partial R^*(r)}{\partial r}R(r)r^2dr + \int R^*(r)R(r)rdr \\
&= \int R^*(r)\frac{\partial R}{\partial r}r^2dr + 2\int R^*(r)R(r)rdr + \int\frac{\partial R^*(r)}{\partial r}R(r)r^2dr \\
&= \int R^*(r)\frac{\partial R}{\partial r}r^2dr + 2\int R^*(r)R(r)rdr + R^*(r)R(r)r^2\Big|_0^\infty - \int R^*(r)\frac{\partial r^2R(r)}{\partial r}dr \\
&= \int R^*(r)\frac{\partial R}{\partial r}r^2dr + 2\int R^*(r)R(r)rdr + R^*(r)R(r)r^2\Big|_0^\infty \\
&\quad - \int R^*(r)\frac{\partial R}{\partial r}r^2dr - 2\int R^*(r)R(r)rdr \\
&= R^*(r)R(r)r^2\Big|_0^\infty = \left|rR(r)\right|_{r=\infty} - \left|rR(r)\right|_{r=0} = -\left|rR(r)\right|_{r=0} \qquad (6.1.13)
\end{aligned}$$

波函数在r=0处的渐进行为

假设 $\lim_{r\to 0} r^2 V(r) = 0$，则当 $r\to 0$ 时，上式可简化为

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

此欧拉型方程具有幂级数解。令 $u(r) \sim r^s$，则有

$$s(s-1) - l(l+1) = 0$$

$$\Longrightarrow \begin{cases} s_1 = l+1, & u(r) \sim r^{l+1} \\ s_2 = -l, & u(r) \sim \dfrac{1}{r^l} \end{cases}$$

Yes $\quad rR(r) \xrightarrow{r\to 0} 0$

No

所以在 $r=0$ 附近，径向波函数的渐近行为是

$$R(r) \sim r^l$$

在原定附近径向伸缩和轨道角动量（旋转）相关

球谐函数的空间几何性质

当$V(r)$在$r=0$附近并非是异常奇异时，波函数$\psi(\vec{x})$在$\vec{x}=0$时必定是一个平滑非奇异函数。

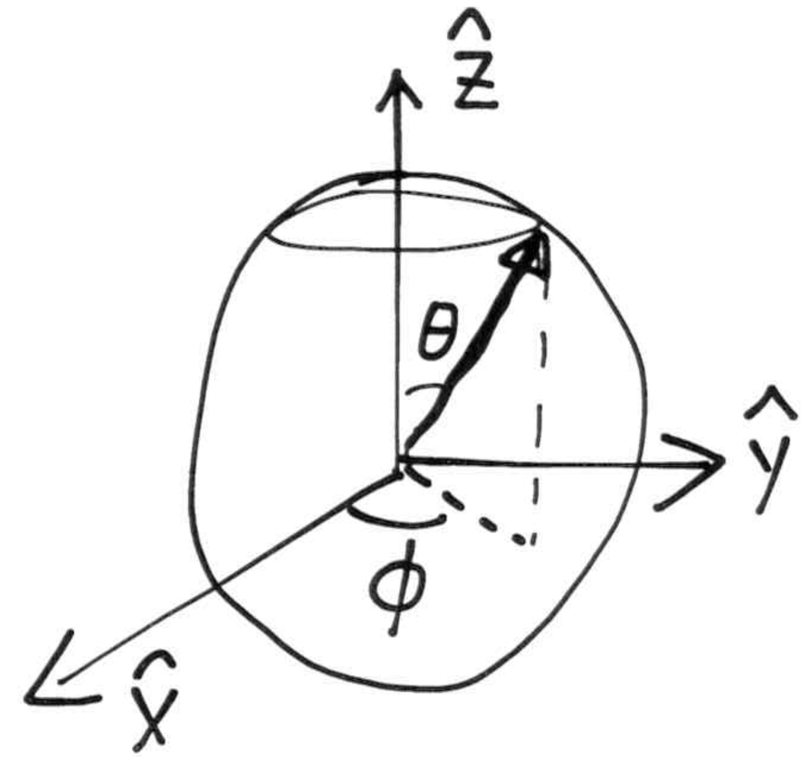
我们可在直角坐标系中将波函数展开为坐标分量的级数，形成一个阶数为l的齐次多项式

例如：$l=0$，x^0，y^0，z^0 —— 常数

$l=1$，x，y，z

$l=2$，x^2，y^2，z^2，xy，xz，yz

球谐函数的空间几何性质

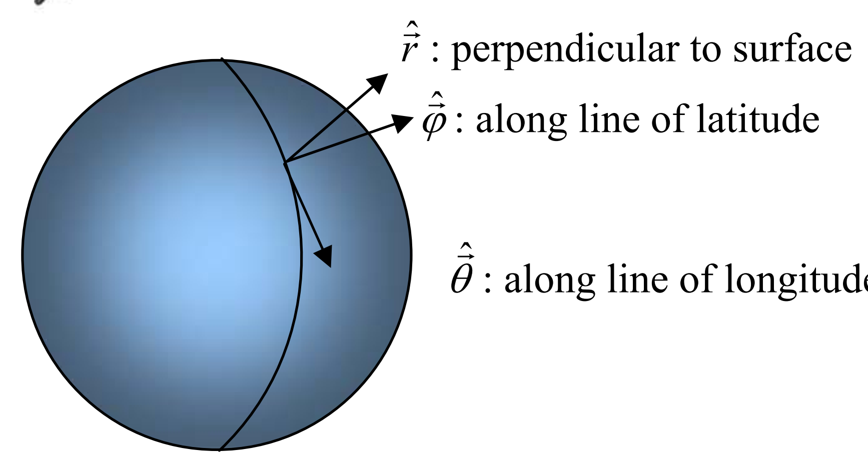


在球坐标中，

$$\{x,y,z\} = r\{\sin\theta\cos\phi,\ \sin\theta\sin\phi,\ \cos\theta\}$$

l阶齐次多项式可写作

$$r^l f(\theta,\varphi)$$



所以，当 $r\to 0$ 时，$\psi(r)\to r^l Y_\ell(\theta,\varphi)$

$\Rightarrow$ $Y_l^m(\theta,\varphi)$ 是单位矢量 $\hat{x} = \frac{\vec{r}}{r} = (\sin\theta\cos\phi,\ \sin\theta\sin\phi,\ \cos\theta)$

的l阶齐次多项式的求和。

为何束缚态的径向波函数在原点处趋于零

* 讨论1：两体问题中 $r=0$ 意味着什么？

此时两粒子出现在空间中同一位置处。以氢原子为例，

$r=0$ 意味着电子坍缩到质子上，正负电荷粒子湮灭，

导致氢原子不稳定。所以 $\lim_{r\to 0} R(r)=0$。

* 讨论2：r 是否可以无限逼近 0？

$r\to 0$ 也即 $\Delta r\to 0$ 时，$\Delta p_r\to\infty$

这意味着 $\langle p_r^2\rangle \sim \langle T\rangle \to \infty$

径向动量 $\hat{p}_r=-i\hbar\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r$，与 $-i\hbar\frac{\partial}{\partial r}$ 不同

厄米算符

$$\hat{p}_r=-i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\right)$$

厄米算符

不同来自于径向运动

要求 $r\geq 0$

为何束缚态的径向波函数在原点处趋于零

* 讨论3：S-分波 ($l=0$) 没有离心势，但 $l>0$ 的分波在原点附近的都被压低了。如果位势比 $\frac{1}{r^2}$ 更发散 ($\frac{1}{r^3}$, ⋯)，我们就遇到反常情况：粒子必然落入中心，导致体系可能不存在有限能量的基态（或发散）

⟹ 意味着，当前的理论并不完备，需要考虑其他的物理因素来改变非常小距离处的位势形式。

* 讨论4：$\lim_{r\to 0} rR(r)=0$ 保证 $\hat{p}_r$ 算符的厄米性

量子体系的哈密顿算符

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

最简单的中心势场例子——自由粒子

自由粒子：$V(r)=0$

$$\frac{d^2u(r)}{dr^2}+\left[k^2-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u(r)=0 \quad , k^2=\frac{2mE}{\hbar^2}$$

定义无量纲变量 $\rho=kr$，上式化为

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

注意：此式中没有能量依赖，完全是一个数学公式。

这意味着所有能量的解都是相似的，前提是我们

使用该能量所对应的特征长度来丈量距离

$$\rho=kr=\frac{r}{\left(\frac{1}{k}\right)}=\frac{r}{\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right)}$$

最简单的中心势场例子——自由粒子

*) 球贝塞尔方程　　使用$R_{nl}(r)$

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

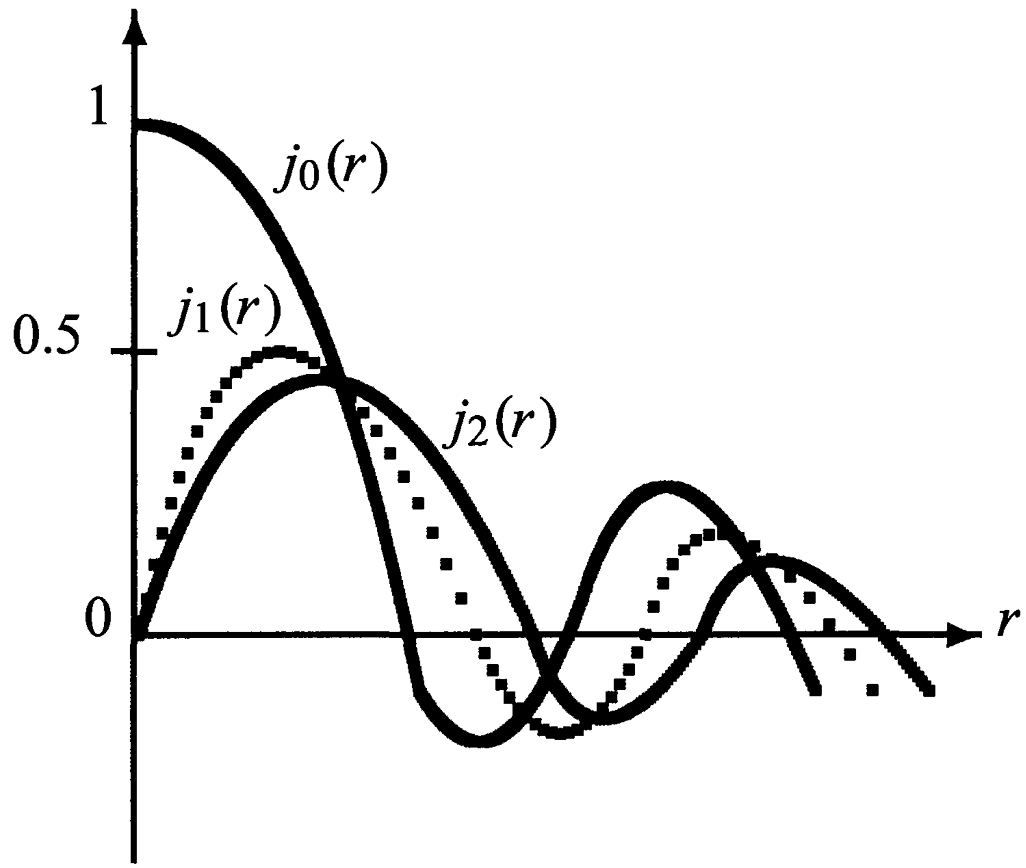
其一般解为球贝塞尔函数和球诺伊曼函数的叠加

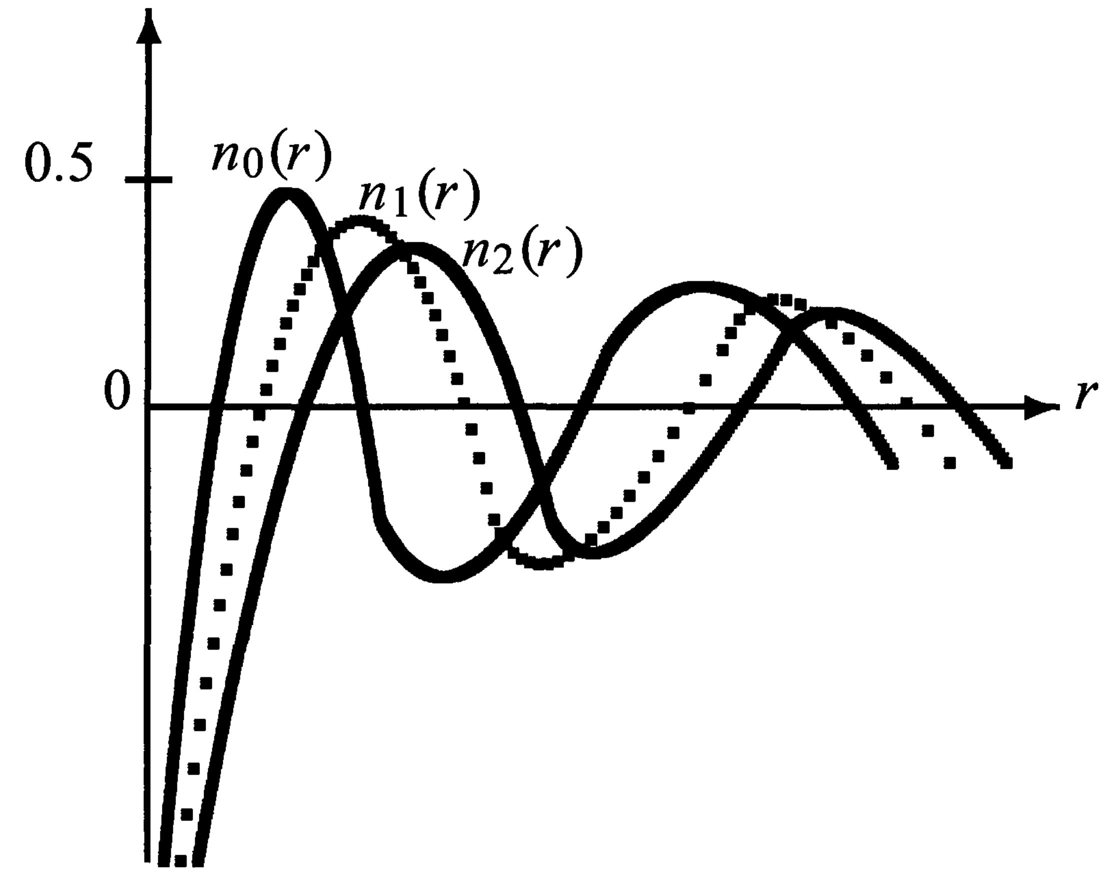
$$R_l(\rho)=A_l j_l(\rho)+B_l n_l(\rho)$$

球贝塞尔函数　$j_l(\rho)=(-\rho)^l\left(\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)^l\frac{\sin\rho}{\rho}$

球诺伊曼函数　$n_l(\rho)=-(-\rho)^l\left(\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)^l\frac{\cos\rho}{\rho}$

球贝塞尔函数和球诺依曼函数





$$j_0(r) = \frac{\sin r}{r}$$

$$n_0(r) = -\frac{\cos r}{r}$$

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

$$n_1(r) = -\frac{\cos r}{r^2} - \frac{\sin r}{r}$$

$$j_2(r) = \left(\frac{3}{r^3} - \frac{1}{r}\right)\sin r - \frac{3\cos r}{r}$$

$$n_2(r) = -\left(\frac{3}{r^3} - \frac{1}{r}\right)\cos r - \frac{3}{r^2}\sin r$$

最简单的中心势场例子——自由粒子

☆ j_l 和 n_l 在 $\rho \ll 1$ 处渐近形为

将 $\frac{\sin\rho}{\rho}$ 和 $\frac{\cos\rho}{\rho}$ 展开为 ρ 的级数

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

在 $\rho \gg 1$ 时渐近行为

$$j_l(\rho) \simeq \frac{1}{\rho} \sin\left(\rho - \frac{l\pi}{2}\right), \quad n_l(\rho) \simeq -\frac{1}{\rho} \cos\left(\rho - \frac{l\pi}{2}\right)$$

☆ 因为 $R(r) \sim r^l$，而 $n_l \sim r^{-l-1}$

$$\Rightarrow \quad \psi_{klm}(r, \theta, \varphi) \sim j_l(kr) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

归一化后得：$\psi_{klm}(r, \theta, \varphi) = k\sqrt{\frac{2}{\pi}}\, j_l(kr) Y_{lm}(\theta, \varphi)$

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu} k^2, \quad k \text{连续} \Rightarrow \text{能量连续谱}$$

*) 平面波按分波展开

自由粒子的力学量完备集可以选为 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$，也可选为 $\{\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z\}$

能量 $E=\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$ 在两坐标系中相同，而波函数不同：

直角坐标系：平面波 $\psi \sim e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$

球坐标系： $j_l(kr)\,Y_{lm}(\theta,\varphi)$

此二者描述同一个物理实在，所以它们必定等价。★

$\{\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z\}$ 和 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ 都是力学量完备集。

⇒ 我们可以将平面波展开为具有相同 k 的不同 l 和 m 的

$\psi_{klm}(r,\theta,\varphi)$ 的线性组合

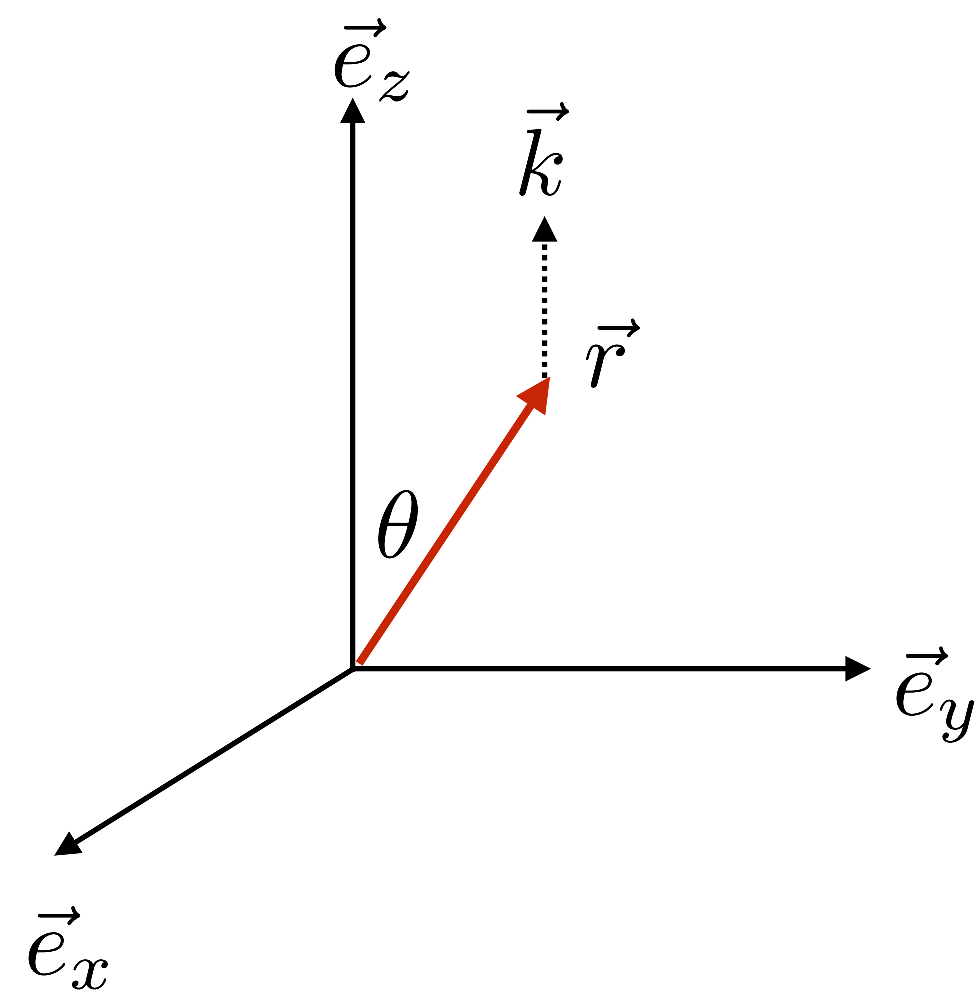
$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}=\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} a_{lm}\, j_l(kr)\, Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

选取$\vec{k}$沿z轴, m=0

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}=e^{ikr\cos\theta}=\sum_{\ell=0}^{\infty}a_{\ell 0}j_\ell(kr)Y_{\ell 0}(\theta,\varphi)$$

$$=\sum_{\ell=0}^{\infty}C_\ell j_\ell(kr)P_\ell(\cos\theta)=\sum_{\ell=0}^{\infty}i^\ell(2\ell+1)j_\ell(kr)P_\ell(\cos\theta)$$

$$Y_\ell^0(\theta,\phi)=\sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}}P_\ell(\cos\theta)$$



平面波描述确定动量,
但不是角动量 $\{\hat{p}_x,\hat{p}_y,\hat{p}_z\}$

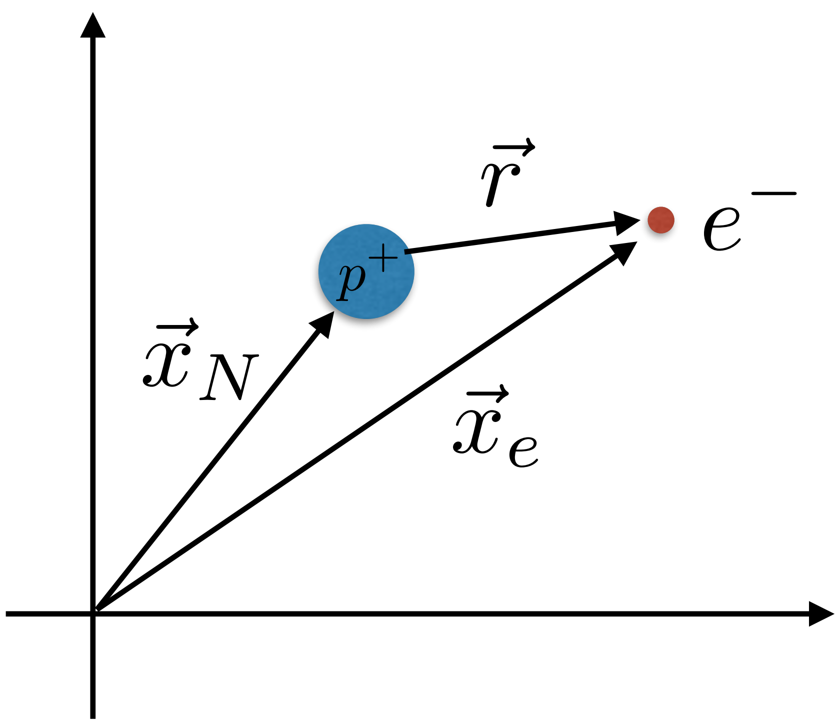
球面波描述确定角动量,
但不是动量 $\{\hat{H},\hat{\vec{L}}^2,\hat{L}_z\}$

氢原子

氢原子的粗略结构（Gross structure）

（1）不记及原子核或电子的自旋

（2）电子在静电场中做非相对论性运动



$$\hat{H} = \frac{\vec{p}_N^{\,2}}{2m_N} + \frac{\vec{p}_e^{\,2}}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{x}_e - \vec{x}_N|}$$

$$\hat{H}\psi(\vec{x}_N, \vec{x}_e) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_N}\vec{\nabla}_n^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}_e^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{x}_e - \vec{x}_N|}\right]\psi(\vec{x}_N, \vec{x}_e) = E\psi(\vec{x}_N, \vec{x}_e)$$

$$\vec{X} \equiv \frac{m_e\vec{x}_e + m_N\vec{x}_N}{m_e + m_N}, \quad \vec{r} \equiv \vec{x}_e - \vec{x}_N$$

$$\frac{\partial}{\partial \vec{x}_e} = \frac{\partial \vec{X}}{\partial \vec{x}_e}\frac{\partial}{\partial \vec{X}} + \frac{\partial \vec{r}}{\partial \vec{x}_e}\frac{\partial}{\partial \vec{r}} = \frac{m_e}{m_e + m_N}\frac{\partial}{\partial \vec{X}} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}}$$

$$\nabla_e^2 = \left(\frac{\partial}{\partial \vec{x}_e}\right)^2 = \left(\frac{m_e}{m_e + m_N}\right)^2 \nabla_{\vec{X}}^2 + \nabla_{\vec{r}}^2 + \frac{2m_e}{m_e + m_N}\frac{\partial^2}{\partial \vec{X}\partial \vec{r}}$$

$$\nabla_N^2 = \left(\frac{\partial}{\partial \vec{x}_n}\right)^2 = \left(\frac{m_N}{m_e + m_N}\right)^2 \nabla_{\vec{X}}^2 + \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{2m_N}{m_e + m_N}\frac{\partial^2}{\partial \vec{X}\partial \vec{r}}$$

$$\frac{1}{m_e}\nabla_e^2 = \frac{m_e}{(m_e + m_N)^2}\nabla_{\vec{X}}^2 + \frac{1}{m_e}\nabla_{\vec{r}}^2 + \frac{2}{m_e + m_N}\frac{\partial^2}{\partial \vec{X}\partial \vec{r}},$$

$$\frac{1}{m_N}\nabla_N^2 = \frac{m_N}{(m_e + m_N)^2}\nabla_{\vec{X}}^2 + \frac{1}{m_N}\nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{2}{m_e + m_N}\frac{\partial^2}{\partial \vec{X}\partial \vec{r}}$$

$$\boxed{\frac{1}{m_e}\nabla_e^2 + \frac{1}{m_N}\nabla_N^2 \equiv \frac{1}{m_e + m_N}\nabla_{\vec{X}}^2 + \frac{1}{\mu}\nabla_{\vec{r}}^2}$$

两体问题的定态薛定谔方程化为

$$E\psi = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2(m_e+m_N)}\nabla^2_{\vec{X}}\psi}_{\text{氢原子自由运动 } \hat{H}_X} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_{\vec{r}}\psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\psi}_{\text{电子和原子核的相对运动 } \hat{H}_{\vec{r}}} .$$

$$\psi(\vec{x}_e, \vec{x}_N) = K(\vec{X})\psi_{\vec{r}}(\vec{r})$$

$$\boxed{\begin{aligned} &-\frac{\hbar^2}{2(m_e+m_N)}\nabla^2_{\vec{X}}K(\vec{x}) = E_k K(\vec{X}) \\ &-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_{\vec{r}}\psi_{\vec{r}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\psi_{\vec{r}} = E_{\vec{r}}\psi_{\vec{r}} \end{aligned}}$$

平面波

$$E_{\text{total}} = E_k + E_{\vec{r}}$$

氢原子(Z=1)波函数

将氢原子波函数记作为

$$\psi(r,\theta,\phi)=\frac{u(r)}{r}Y_\ell^m(\theta,\phi)$$

$$\frac{d^2}{dr^2}u(r)-\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}u(r)+\frac{2\mu E}{\hbar^2}u(r)+\frac{2\mu e^2}{4\pi\epsilon\hbar^2}\frac{u(r)}{r}=0$$

引入无量纲参数

$$\rho=\sqrt{-\frac{8\mu E}{\hbar^2}}r,\qquad \lambda=\frac{2\mu e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2}\sqrt{\frac{-\hbar^2}{8\mu E}}=\frac{1}{a_0}\sqrt{\frac{-\hbar^2}{2\mu E}}$$

$$\boxed{\frac{d^2}{d\rho^2}u_\ell(\rho)-\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}u_\ell(\rho)+\frac{\lambda}{\rho}u_\ell(\rho)-\frac{1}{4}u_\ell(\rho)=0}$$

$$u(r)=rR(r)\xrightarrow[r\to 0]{r\to\infty}0$$ ⟶ λ取特定的数值

考虑在$\rho \to 0$和 $\rho \to \infty$处的波函数性质

$$\frac{d^2}{d\rho^2}u_\ell(\rho) - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}u_\ell(\rho) + \frac{\lambda}{\rho}u_\ell(\rho) - \frac{1}{4}u_\ell(\rho) = 0$$

$\rho \to \infty$

$$\frac{d^2}{d\rho^2}u_\ell(\rho) - \frac{1}{4}u_\ell(\rho) = 0$$

$$u_l(\rho) \sim e^{-\rho/2}$$

$\rho \to 0$

$$\frac{d^2}{d\rho^2}u_\ell(\rho) - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}u_\ell(\rho) = 0$$

$$u_l(\rho) \sim \rho^{\ell+1}$$

$$u_\ell(\rho) \sim \rho^{\ell+1}e^{-\rho/2}v_\ell(\rho)$$

- 当 $\rho \to 0$ 时，$v_\ell(\rho)$ 趋于常数，否则 $\ell = 0$ 时波函数行为不好；
- 当 $\rho \to \infty$ 时，$\rho^{\ell+1}v_\ell(\rho)$ 的整体发散性要慢于 $e^{\rho/2}$。

$$\rho v_\ell'' + \left[2(\ell+1) - \rho\right] v_\ell' - (\ell + 1 - \lambda) v_\ell = 0$$

合流超几何函数（hypergeometry function）

级数解法

$$v(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho^j$$

$$\frac{dv}{d\rho} = \sum_{j=0}^{\infty} j a_j \rho^{j-1} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) a_{j+1} \rho^j$$

$$\frac{d^2 v}{d\rho^2} = \sum_{j=0}^{\infty} j(j+1) a_{j+1} \rho^{j-1}$$

$$\boxed{\begin{aligned} &\sum_{j=0}^{\infty} j(j+1) a_{j+1} \rho^j + 2(l+1) \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) a_{j+1} \rho^j - \sum_{j=0}^{\infty} j a_j \rho^j \\ &\qquad -(l+1-\lambda) \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho^j = 0 \end{aligned}}$$

$$\boxed{\sum_{j=0}^{\infty} j(j+1)a_{j+1}\rho^j + 2(l+1)\sum_{j=0}^{\infty}(j+1)a_{j+1}\rho^j - \sum_{j=0}^{\infty} ja_j\rho^j - (l+1-\lambda)\sum_{j=0}^{\infty} a_j\rho^j = 0}$$

令相同幂次 ρ^j 的系数相等

$$\rightarrow\quad j(j+1)a_{j+1} + 2(l+1)(j+1)a_{j+1} - ja_j - (l+1-\lambda)a_j = 0$$

$$\rightarrow\quad [j(j+1) + 2(l+1)(j+1)]\, a_{j+1} - (j+l+1-\lambda)a_j = 0$$

$$\rightarrow\quad \boxed{a_{j+1} = \frac{j+l-1-\lambda}{(j+1)(j+2l+2)}a_j}$$

$u_\ell(\rho) \sim \rho^{\ell+1}e^{-\rho/2}v_\ell(\rho)$

1）分离出 $\rho^{\ell+1}$ 项可以避免级数展开中出现多个零系数；

2）分离出 $e^{-\rho/2}$项可以避免出现 a_j, a_{j+1}, a_{j+2}的递推关系式，否则计算非常困难

径向波函数在无穷远处为零要求

$$\lim_{\rho\to\infty} \rho^{l+1} v(\rho) < e^{\rho/2}$$

$v(\rho)$的级数展开在$\rho \to \infty$处的渐进行为

$$\boxed{a_{j+1} = \frac{j+l-1-\lambda}{(j+1)(j+2l+2)} a_j} \Rightarrow \lim_{j\to\infty} \frac{a_{j+1}}{a_j} = \lim_{j\to\infty} \frac{j+l+1-\lambda}{(j+1)(j+2l+2)} \to \frac{1}{j}$$

$$e^{\rho} = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\rho^j}{j!} \quad 且 \quad \lim_{j\to\infty} \frac{a'_{j+1}}{a'_j} = \frac{\frac{1}{j!}}{\frac{1}{(j-1)!}} = \frac{1}{j}$$

$$v(\rho) \xrightarrow{j\to\infty} e^{\rho}$$

即

$$u(\rho) \to \rho^{l+1} e^{-\rho/2} e^{\rho} \to \rho^{l+1} e^{\rho/2} \xrightarrow{\rho\to\infty} 发散$$

$v(\rho)$的无穷阶级数展开是不满足平方可积条件的，
故需要对级数求和进行截断，从而导致能量量子化

截断要求

$$j+l+1-\lambda=0 \quad \Longrightarrow \quad \lambda \equiv n = j+l+1$$

径向波函数展开幂次

轨道角动量量子数

n是整数, $n=1,2,3,\cdots$

$$\lambda = n = \frac{2\mu e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2}\sqrt{\frac{-\hbar^2}{8\mu E}} = \frac{1}{a_B}\sqrt{\frac{-\hbar^2}{2\mu E}} \quad \Longrightarrow \quad E_n = -\frac{\hbar^2}{2\mu a_B^2 n^2}$$

波尔半径 $a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e c^2} = \frac{1}{\alpha}\frac{\hbar}{m_e c} = \frac{\hbar}{m_e(\alpha c)}$

精细结构常数 $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = \frac{1}{137.0539779(32)}$

$$\boxed{E_n = -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{1}{2a_0}\frac{1}{n^2} = -\frac{1}{2}m_e\left(\alpha c\right)^2\frac{1}{n^2}}$$

氢原子能级的简并度

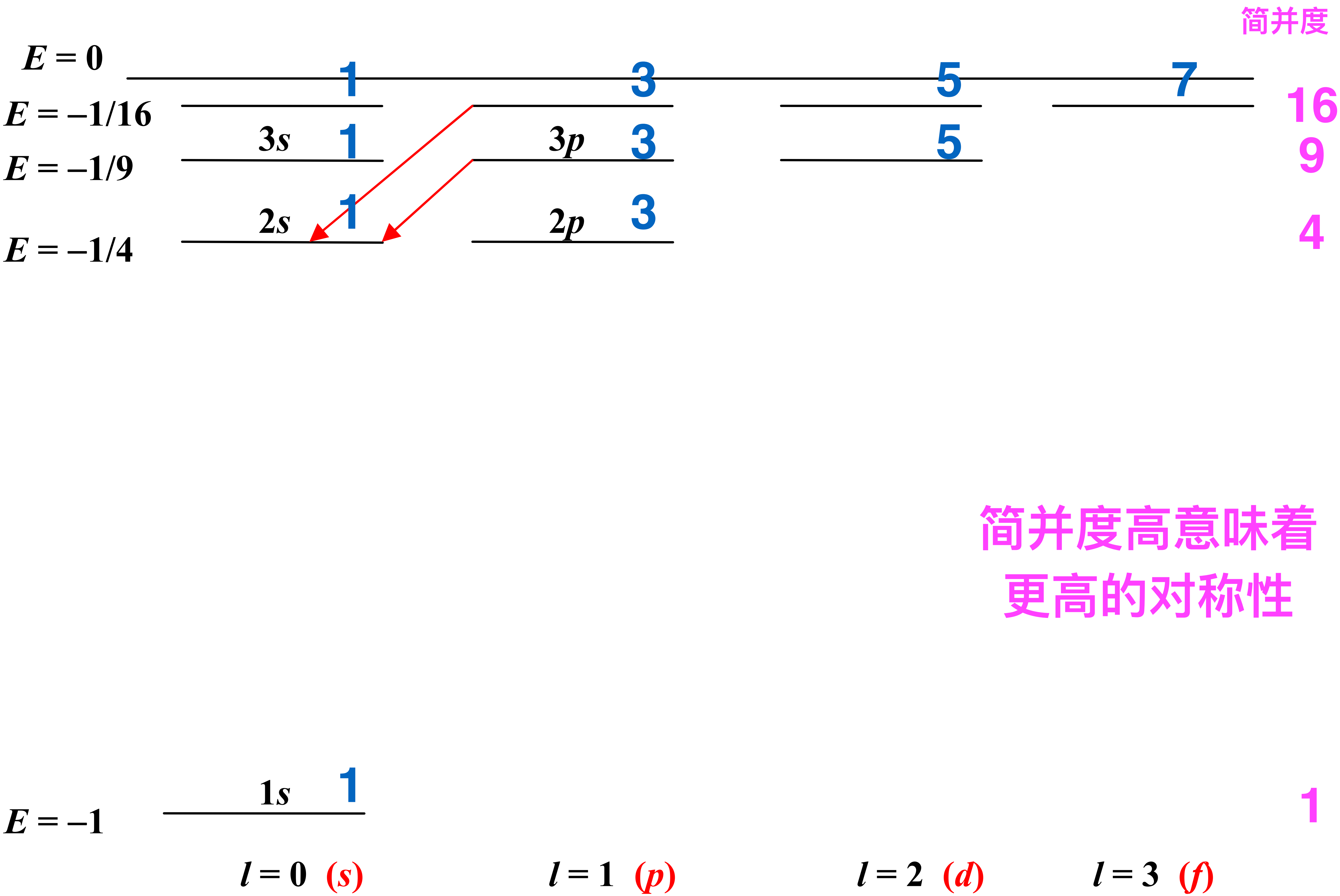
$$E_n = -\frac{1}{2} m_e \left(\alpha c\right)^2 \frac{1}{n^2} \qquad n = n_r + \ell + 1$$

氢原子离散能级只依赖于主量子数n，与n_r和ℓ无关，
能级简并度为n^2

每一个轨道角动量ℓ都具有$2\ell+1$个简并

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

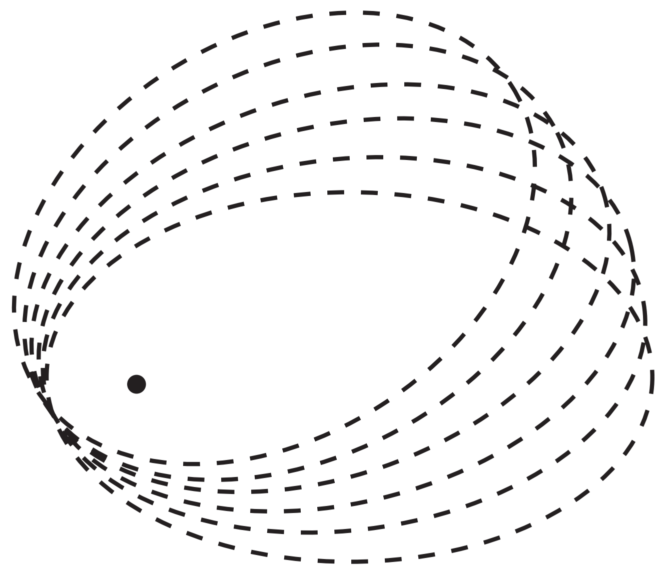
简并度高意味着更高的对称性—SO(4)

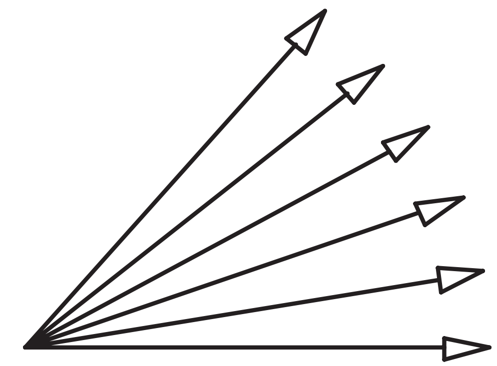


简并度高意味着更高的对称性

量子开普勒运动

非 $\dfrac{1}{r^2}$ 力





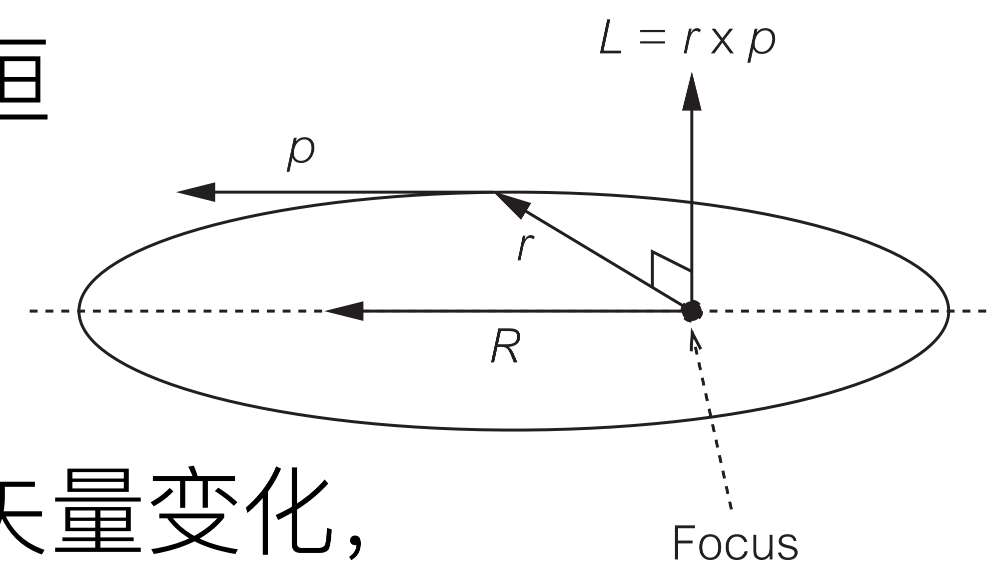
Runge–Lenz vector

龙格楞次矢量

$$\vec{R} = \frac{\vec{r}}{r} - \frac{\vec{P} \times \vec{L}}{me^2}$$

任意中心势中轨道角动量守恒，

$\dfrac{1}{r}$ 势中还有额外的龙格楞次矢量守恒



对1/r²力的微小破坏也会令龙格楞次矢量变化，
例如广义相对论效应导致水星进动

氢原子波函数

$$n_r = 0, 1, 2, \cdots, n-1 \qquad \ell = n-1, n-2, n-3, \cdots, 0$$

径向波函数 $u_{nl}(\rho) \sim F(-n_r, 2l+2, \rho_n)\rho_n^{l+1}e^{-\rho_n/2}$

$\rho_n = \sqrt{\frac{-8\mu E_n}{\hbar^2}}r = \frac{2}{na_B}r$ 用第n个能级特征长度标记的径向距离

完整的归一化波函数

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\phi)$$

$$= \left(\frac{2}{na_B}\right)^{3/2}\sqrt{\frac{(n+l)!}{2n(n-l-1)!}}\frac{1}{(2l+1)!}\rho_n^l e^{-\rho_n/2}\underline{F(-n_r, 2l+2, \rho_n)}Y_l^m(\theta,\phi)$$

合流超几何函数

基态和第一激发态波函数

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\phi)$$

$$R_{10} = 2\left(\frac{1}{a_B}\right)^{3/2} e^{-r/a_B},$$

$$u_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-\frac{r}{a_B}}$$

$$R_{20} = \left(\frac{1}{2a_B}\right)^{3/2}\left(2-\frac{r}{a_B}\right)e^{-\frac{r}{2a_B}},$$

$$u_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_B^3}}\left(2-\frac{r}{a_B}\right)e^{-\frac{r}{a_B}}$$

$$u_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_B^3}}\frac{r}{a_B}e^{-\frac{r}{2a_B}}\cos\theta$$

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

$$u_{211} = \frac{-1}{8\sqrt{\pi a_B^3}}\frac{r}{a_B}e^{-\frac{r}{2a_B}}e^{i\phi}\sin\theta$$

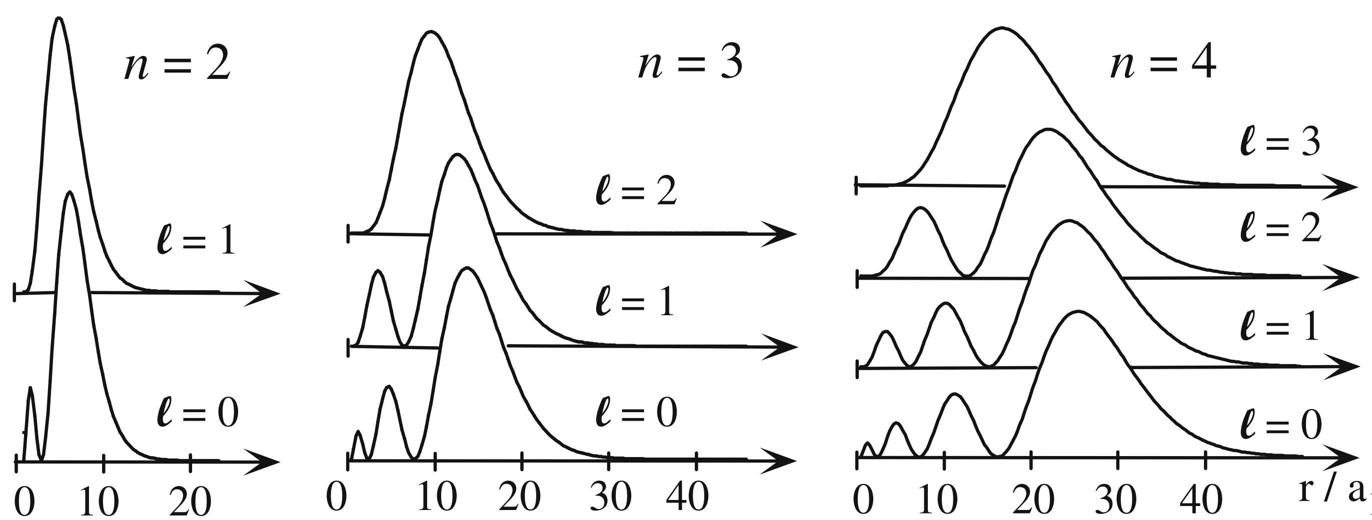
$$u_{21-1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi a_B^3}}\frac{r}{a_B}e^{-\frac{r}{2a_B}}e^{-i\phi}\sin\theta$$

$$n_r = n - \ell - 1$$

n_r 径向节点个数

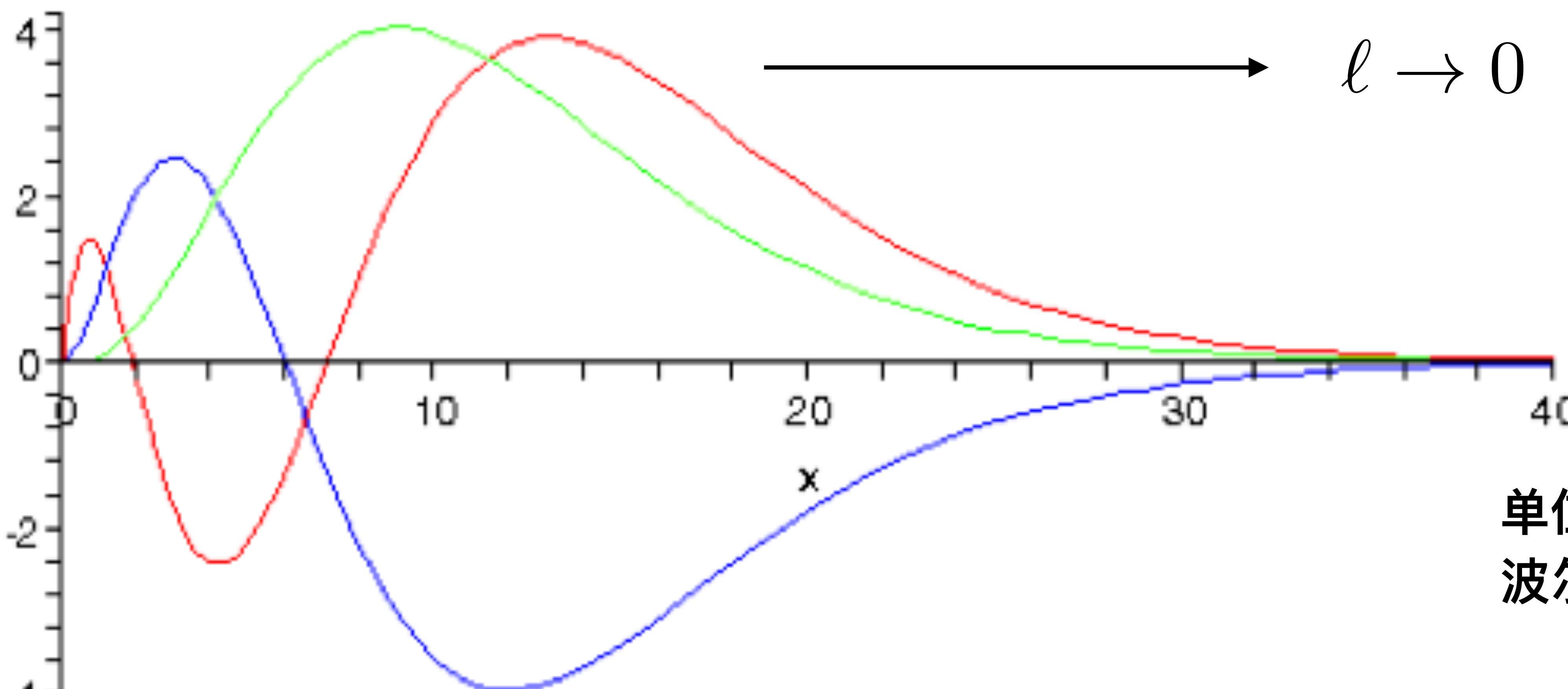
(原点和无穷远处除外)

$|rR(r)^2|$



标记径向波函数的变化缓急

n=3

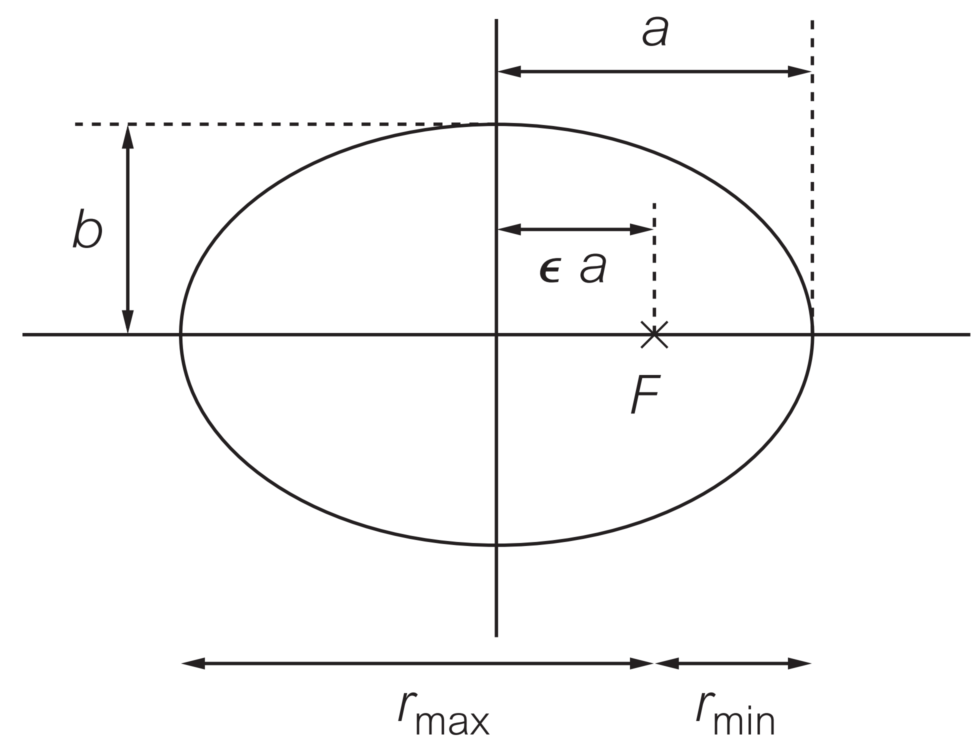


$\ell \rightarrow 0$

单位是波尔半径

量子开普勒运动的经典极限

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



$$|E| = \frac{Ke^2}{2a} = \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu b^2}$$

$$b = a\sqrt{1-\epsilon^2} \quad \text{or} \quad \epsilon^2 = 1 - \frac{b^2}{a^2} = 1 - \frac{2\mathbf{L}^2|E|}{\mu(Ke^2)^2}$$

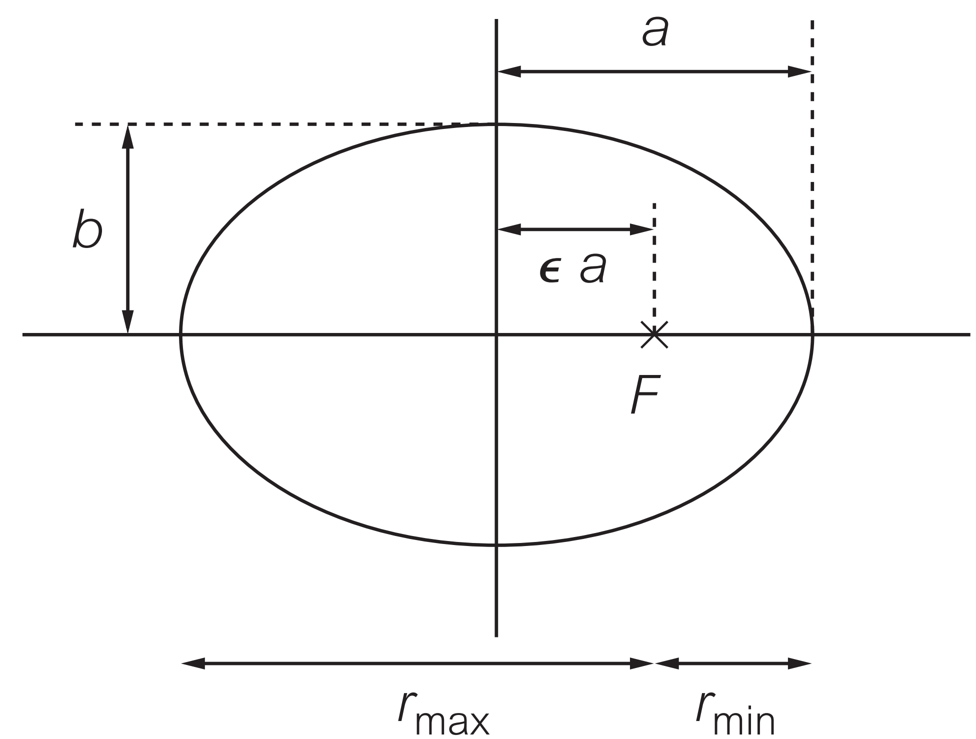
$\epsilon = 0$ 圆周运动

$$r_{\min} = a(1-\epsilon) \quad \text{and} \quad r_{\max} = a(1+\epsilon)$$

$\epsilon \to 1$ 直线运动

量子开普勒运动的经典极限

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



$$|E| = \frac{Ke^2}{2a} = \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu b^2}$$

$$b = a\sqrt{1-\epsilon^2} \quad \text{or} \quad \epsilon^2 = 1 - \frac{b^2}{a^2} = 1 - \frac{2\mathbf{L}^2|E|}{\mu(Ke^2)^2}$$

量子力学中

$$E = E_n = -\frac{Ke^2}{2a_0}\frac{1}{n^2} \quad \text{and} \quad \mathbf{L}^2 = l(l+1)\hbar^2 \qquad a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e Ke^2}$$

$$\Rightarrow \quad \epsilon^2 = 1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \xrightarrow[\ell = n-1]{\text{经典 } n_r = 0} \epsilon^2 = \frac{1}{n} \xrightarrow[n \to \infty]{} 0$$

圆周

径向分布的经典极限

经典开普勒运动对应于量子力学中径向无节点的情况，

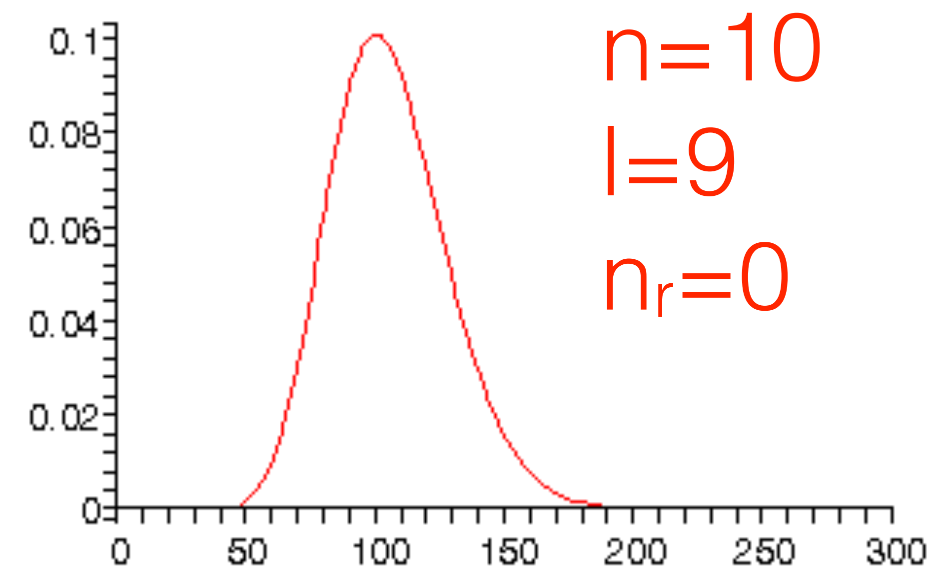
$$n_r = 0 \quad : \quad R_{n,n-1}(r) \sim r^{n-1} e^{-\frac{r}{n a_B}}$$

电子的径向几率分布为

$$P_{n,n-1} \sim \left| R_{n,n-1} \right|^2 r^2 \sim r^{2n} e^{-\frac{2r}{n a_B}}$$

几率分布的最大值对应的径向位置（最概然位置）：

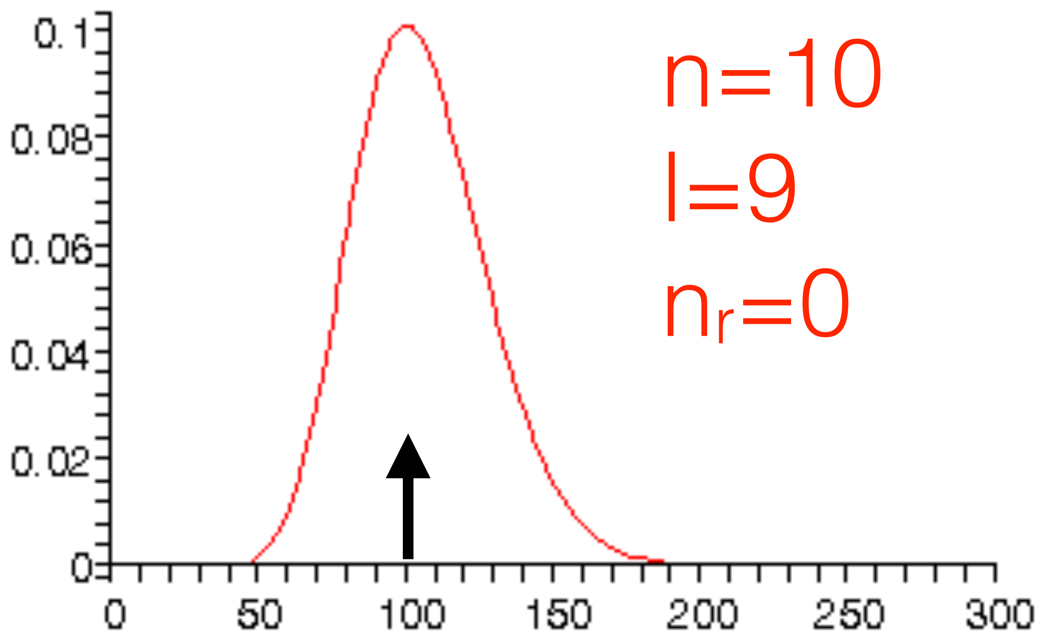
$$\frac{dP_{n,n-1}}{dr} = 0 \quad \Longrightarrow \quad \boxed{r_{max} = n^2 a_B}$$



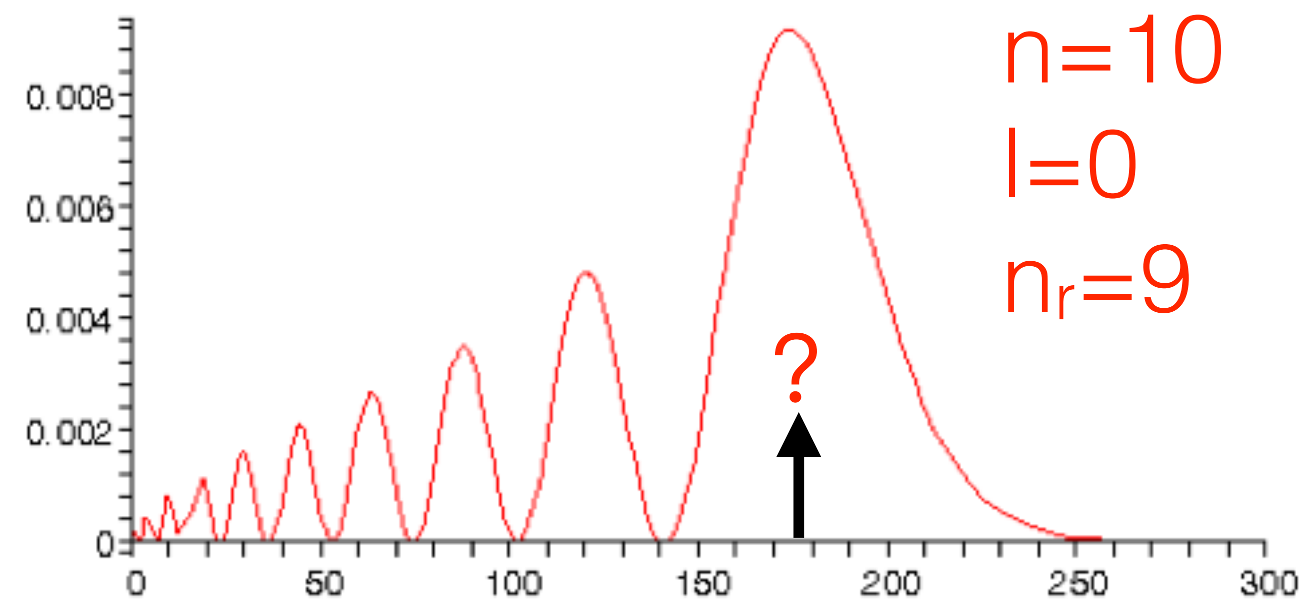
n=10
l=9
n_r=0

这和圆周运动的经典图像相符。

n=10时径向概率密度分布



$$r_{\mathrm{Max}} = 10^2 a_B$$

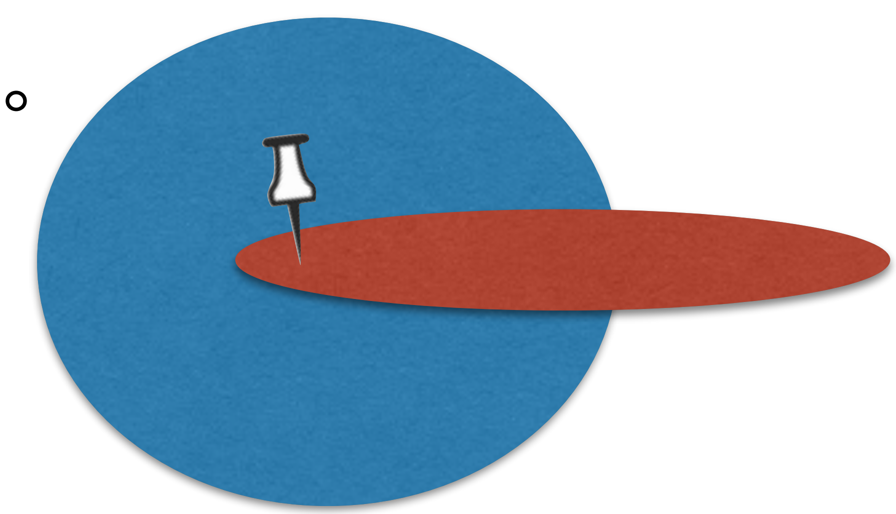


$$r_{\mathrm{Max}} < 200 a_B$$

为什么?

在库伦势中运动粒子的轨道形成一个封闭椭圆，
具有相同半主轴的椭圆轨道对应于相同能量。

l=n-1轨道近似于圆形，
而l=0轨道是一个细长椭圆



三维各向同性谐振子

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$$

力学量完全集 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$　波函数记作为 $\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)$

定态薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r^2}r - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}\right)\psi_{nlm} + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2\psi_{nlm} = E\psi_{nlm}$$

将波函数分解为径向和空间角度两部分

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

取无量纲参数

$$\rho = \frac{r}{\alpha}, \quad \lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}, \quad \alpha = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial^2}{\partial\rho^2}u(\rho) + \left[\lambda - \rho^2 - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u(\rho) = 0$$

设径向波函数为 $u(\rho) = \rho^{l+1}e^{-\frac{\rho^2}{2}}v(\rho)$

$$\Rightarrow \quad \rho v''(\rho) + \left[2(l+1) - 2\rho^2\right]v'(\rho) + (\lambda - 2l - 3)\rho v(\rho) = 0$$

令 $y = \rho^2$

$$\Rightarrow \quad yv''(y) + \left[\left(l + \frac{3}{2}\right) - y\right]v'(y) - \frac{2l+3-\lambda}{4}v(y) = 0$$

合流超几何微分方程

$$yv''(y) + \left[\left(l + \frac{3}{2}\right) - y\right] v'(y) - \frac{2l+3-\lambda}{4} v(y) = 0$$

在**y=0**处有正常解要求

$$v(y) = cF\left(\frac{2l+3-\lambda}{4}, l + \frac{3}{2}, y\right)$$

为使在无穷远处$R_{nl}(r) \to 0$，要求截断多项式，即有

$$\frac{2l+3-\lambda}{4} = -n_r \qquad \longrightarrow \qquad \lambda = \frac{2E}{\hbar\omega} = 4n_r + 2l + 3$$

$$E = \hbar\omega\left(2n_r + l + \frac{3}{2}\right) \equiv \left(N + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega$$

$$N = 2n_r + l$$

三维各向同性谐振子的能级

$$E = \left(N + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega \qquad\qquad N = 2n_r + l$$

当给定N,

$$\ell = N, N-2, \cdots, \begin{matrix} 1 & \text{N为奇} \\ 0 & \text{N为偶} \end{matrix}$$

$$n_r = 0, 1, \cdots, \begin{matrix} \frac{N-1}{2} & \text{N为奇} \\ \frac{N}{2} & \text{N为偶} \end{matrix}$$

三维各向同性谐振子的能级简并度

$$E = \left(N + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega \qquad\qquad N = 2n_r + l$$

当N为奇， $\ell = 1, 3, 5, \cdots, N$

$$g_N = \sum_{1,3,\cdots,N} (2\ell + 1) = 2\frac{N+1}{2}\frac{N+1}{2} + \frac{N+1}{2} = \frac{(N+1)(N+2)}{2}$$

当N为偶， $\ell = 0, 2, 4, \cdots, N$

$$g_N = \sum_{0,2,\cdots,N} (2\ell + 1) = 2\frac{N}{2}\left(\frac{N}{2} + 1\right) + \left(\frac{N}{2} + 1\right) = \frac{(N+1)(N+2)}{2}$$

更高的对称性 SU(3)

总结

* **力学量完备集** $\{\hat{H}, \hat{\vec{L}}^2, \hat{L}_z\}$

$$\psi(r,\theta,\phi) = R_{n\ell}(r) Y_\ell^m(\theta,\phi) = \frac{u_{n\ell}(r)}{r} Y_\ell^m(\theta,\phi)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u(r)}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]u(r) = Eu(r)$$

当势函数满足 $r^2V(r) \xrightarrow{r\to 0} 0$ ，存在束缚态

波函数平方可积 $u(r) = rR(r) \xrightarrow{r\to\infty} 0$

$u(r) = rR(r) \xrightarrow{r\to 0} 0$ ，这保证$\hat{p}_r$是厄米算符

当r~0时, $R(r) \sim r^\ell$

总结

* **氢原子**

$$E\psi = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2(m_e+m_N)}\nabla^2_{\vec{X}}\psi}_{\text{氢原子自由运动 } \hat{H}_X} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_{\vec{r}}\psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\psi}_{\text{电子和原子核的相对运动 } \hat{H}_{\vec{r}}} \; .$$

$$\frac{d^2}{dr^2}u(r) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}u(r) + \frac{2\mu E}{\hbar^2}u(r) + \frac{2\mu e^2}{4\pi\epsilon\hbar^2}\frac{u(r)}{r} = 0$$

引入无量纲参数

$$\rho = \sqrt{-\frac{8\mu E}{\hbar^2}}r, \qquad \lambda = \frac{2\mu e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2}\sqrt{\frac{-\hbar^2}{8\mu E}} = \frac{1}{a_0}\sqrt{\frac{-\hbar^2}{2\mu E}}$$

$$\boxed{\frac{d^2}{d\rho^2}u_\ell(\rho) - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}u_\ell(\rho) + \frac{\lambda}{\rho}u_\ell(\rho) - \frac{1}{4}u_\ell(\rho) = 0}$$

$$u(r) = rR(r) \xrightarrow[r\to 0]{r\to\infty} 0 \quad \Longrightarrow \quad \lambda \text{ 取特定的数值}$$

总结

$$u_\ell(\rho) \sim \rho^{\ell+1} e^{-\rho/2} v_\ell(\rho)$$

$$v(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho^j$$

$$\boxed{a_{j+1} = \frac{j+l-1-\lambda}{(j+1)(j+2l+2)} a_j}$$

截断要求

$$j+l+1-\lambda = 0 \quad \Longrightarrow \quad \lambda \equiv n = j + l + 1$$

径向波函数
展开幂次

轨道角动量
量子数

n是整数, $n = 1, 2, 3, \cdots$

$$\lambda = n = \frac{2\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \sqrt{\frac{-\hbar^2}{8\mu E}} = \frac{1}{a_B} \sqrt{\frac{-\hbar^2}{2\mu E}} \quad \Longrightarrow \quad E_n = -\frac{\hbar^2}{2\mu a_B^2 n^2}$$

能级简并度为n²

总结

*** 三维各向同性谐振子**

力学量完全集 $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$$

波函数记作为 $\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)$ ，定态薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r^2}r - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}\right)\psi_{nlm} + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2\psi_{nlm} = E\psi_{nlm}$$

$u(\rho) = \rho^{l+1}e^{-\frac{\rho^2}{2}}v(\rho)$ 和 $y = \rho^2$

$$yv''(y) + \left[\left(l + \frac{3}{2}\right) - y\right]v'(y) - \frac{2l+3-\lambda}{4}v(y) = 0$$

在**y=0**处有正常解要求 $v(y) = cF\left(\frac{2l+3-\lambda}{4}, l + \frac{3}{2}, y\right)$

总结

*** 三维各向同性谐振子**

在**y=0**处有正常解要求 $v(y) = cF\left(\frac{2l+3-\lambda}{4}, l+\frac{3}{2}, y\right)$

为使在无穷远处$R_{nl}(r) \to 0$，要求截断多项式，即有

$$\frac{2l+3-\lambda}{4} = -n_r \quad \longrightarrow \quad \lambda = \frac{2E}{\hbar\omega} = 4n_r + 2l + 3$$

$$\Rightarrow \quad E = \hbar\omega\left(2n_r + l + \frac{3}{2}\right) \equiv \left(N + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega$$

$$N = 2n_r + l$$

能级简并度为(n+1)(n+2)/2