

# 第 5 章 中心势场



我们现在将一维量子问题推广到三维。

## 5.1 中心势场

中心势场 ( $V(\vec{r}) = V(r)$ ) 具有空间旋转对称性, 导致哈密顿算符  $\hat{H}$  不含有空间方位角度信息, 从而有

$$[\hat{H}, \hat{L}] = 0, \quad (5.1.1)$$

即轨道角动量是守恒量。因为  $z$ -轴方位的选取并不改变物理观测量, 表现为哈密顿算符不包含  $\hat{L}_z$ , 此时物理体系能量存在简并, 简并度为  $2\ell + 1$  ( $-\ell \leq m \leq \ell$ )。

由于对称性的关系, 在球坐标中处理中心势场的问题更加便利,

$$(x, y, z) \rightarrow (r \sin \theta \cos \phi, r \sin \theta \sin \phi, r \cos \theta). \quad (5.1.2)$$

定义径向动量算符

$$\hat{p}_r = -i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right), \quad (5.1.3)$$

可以验证  $\hat{p}_r$  是厄米算符, 而且满足下面的对易关系

$$[r, \hat{p}_r] = i\hbar. \quad (5.1.4)$$

因为

$$\hat{p}_r^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right), \quad (5.1.5)$$

所以哈密顿算符可以写作如下形式:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r). \quad (5.1.6)$$

### 5.1.1 轨道角动量

### 5.1.2 中心势场的一般性质

## 5.2 球方势阱

## 5.3 两体相互作用

物理学描述各种物体之间相互作用规律的一门科学。与某个物体的具体属性相比，我们更加关心的是相互作用形式，因为相互作用才是各种物体之间共有的性质。迄今为止，我们在自然界中已经发现存在四种基本相互作用：引力、电磁相互作用、弱相互作用和强相互作用；当然这些基本相互作用在不同能量标度上表现为其他的有效形式。在前面课程中我们讨论了各种势场中的一维量子问题。这些势场都来源于物体之间的相互作用，下面我们研究一下量子世界中的最简单的相互作用——两体之间的相互作用。

首先需要了解的是如何描述两体之间的相互作用。经典物理中我们通常将两体问题分解为整体运动和两个物体之间的相对运动。量子力学中所有物理量都是用算符表示，我们是否还可以像经典物理一样处理两体问题哪？

下面我们考虑氢原子的粗略结构（Gross structure）。所谓的粗略结构是指如下的近似：（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。通常满足这两个近似条件的原子或离子模型都被称作粗略结构。上述两个近似使得氢原子的整体哈密顿算符具有简单的形式

$$\hat{H} = \frac{\vec{p}_N^2}{2m_N} + \frac{\vec{p}_e^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{x}_e - \vec{x}_N|}, \quad (5.3.1)$$

其中  $\vec{x}_e$  和  $\vec{x}_N$  分别是电子和原子核空间坐标矢量算符，而  $\vec{p}_e$  和  $\vec{p}_N$  则是电子和原子核的动量矢量算符。在坐标表象中定态薛定谔方程是

$$\hat{H}\psi(\vec{x}_N, \vec{x}_e) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{x}_e - \vec{x}_N|} \right] \psi(\vec{x}_N, \vec{x}_e) = E\psi(\vec{x}_N, \vec{x}_e). \quad (5.3.2)$$

引入 6 个新变量

$$\vec{X} \equiv \frac{m_e \vec{x}_e + m_N \vec{x}_N}{m_e + m_N}, \quad \vec{r} \equiv \vec{x}_e - \vec{x}_N, \quad (5.3.3)$$

其中  $\vec{X}$  是质心系的位置矢量，而  $\vec{r}$  则是原子核指向电子的相对坐标位置矢量。因为

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \vec{x}_e} &= \frac{\partial \vec{X}}{\partial \vec{x}_e} \frac{\partial}{\partial \vec{X}} + \frac{\partial \vec{r}}{\partial \vec{x}_e} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} = \frac{m_e}{m_e + m_N} \frac{\partial}{\partial \vec{X}} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \\ \nabla_e^2 &= \left( \frac{\partial}{\partial \vec{x}_e} \right)^2 = \left( \frac{m_e}{m_e + m_N} \right)^2 \nabla_X^2 + \nabla_r^2 + \frac{2m_e}{m_e + m_N} \frac{\partial^2}{\partial \vec{X} \partial \vec{r}}. \end{aligned} \quad (5.3.4)$$



同理得

$$\nabla_N^2 = \left( \frac{\partial}{\partial \vec{x}_n} \right)^2 = \left( \frac{m_N}{m_e + m_N} \right)^2 \nabla_{\vec{X}}^2 + \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{2m_N}{m_e + m_N} \frac{\partial^2}{\partial \vec{X} \partial \vec{r}}. \quad (5.3.5)$$

故有

$$\begin{aligned} \frac{1}{m_e} \nabla_e^2 &= \frac{m_e}{(m_e + m_N)^2} \nabla_{\vec{X}}^2 + \frac{1}{m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 + \frac{2}{m_e + m_N} \frac{\partial^2}{\partial \vec{X} \partial \vec{r}}, \\ \frac{1}{m_N} \nabla_N^2 &= \frac{m_N}{(m_e + m_N)^2} \nabla_{\vec{X}}^2 + \frac{1}{m_N} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{2}{m_e + m_N} \frac{\partial^2}{\partial \vec{X} \partial \vec{r}}, \end{aligned} \quad (5.3.6)$$

和

$$\frac{1}{m_e} \nabla_e^2 + \frac{1}{m_N} \nabla_N^2 \equiv \frac{1}{m_e + m_N} \nabla_{\vec{X}}^2 + \frac{1}{\mu} \nabla_{\vec{r}}^2, \quad (5.3.7)$$

其中

$$\mu \equiv \frac{m_e m_N}{m_e + m_N}. \quad (5.3.8)$$

此时两体问题的定态薛定谔方程化为

$$E\psi = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2(m_e + m_N)} \nabla_{\vec{X}}^2 \psi}_{\text{氢原子自由运动 } \hat{H}_X} + \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 \psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi}_{\text{电子和原子核的相对运动 } \hat{H}_r}. \quad (5.3.9)$$

波函数可以分解为氢原子整体运动部分 ( $\vec{X}$ ) 和电子与原子核的相对运动部分 ( $\vec{r}$ )

$$\psi(\vec{x}_e, \vec{x}_N) = K(\vec{X}) \psi_{\vec{r}}(\vec{r}), \quad (5.3.10)$$

代入到两体问题的定态薛定谔方程中可得如下两个薛定谔方程

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2(m_e + m_N)} \nabla_{\vec{X}}^2 K(\vec{x}) &= E_k K(\vec{X}), \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 \psi_{\vec{r}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi_{\vec{r}} &= E_r \psi_{\vec{r}}, \end{aligned} \quad (5.3.11)$$

其中第 2 个方程就是我们前面讨论过的中心势场问题。两体问题的总能量为质心系统的动能 ( $E_k$ ) 和内能 ( $E_r$ ) 之和:

$$E_{\text{total}} = E_k + E_r. \quad (5.3.12)$$

注意: 内能依赖于两个粒子的约化质量  $\mu$ 。以氢原子为例,

$$\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N} = m_e \frac{m_N}{m_N + m_e} \approx m_e \left( 1 - \frac{m_e}{m_N} + \dots \right). \quad (5.3.13)$$

另外一个例子是氢核和氘核 (deuteron):

$$\begin{aligned} \text{氢核} : m_p &= 1836m_e \implies \mu_{pe} = 0.99945m_e \\ \text{氘核} : m_d &= 3670m_e \implies \mu_{pe} = 0.99973m_e. \end{aligned} \quad (5.3.14)$$

如此小的约化质量差异已经可以通过光谱线实验来观测。在天文学是那个, 人们通过观测氢原子和氘原子光谱线之间的相对强度来判断星际介质中氢原子和氘原子的相对残留丰度。此信息有助于人们了解在宇宙演化早期时形成氘原子的条件。



## 5.4 氢原子

将氢原子波函数记作为

$$\psi(r, \theta, \phi) = \frac{u(r)}{r} Y_{\ell}^m(\theta, \phi), \quad (5.4.1)$$

则氢原子中电子的定态薛定谔方程为

$$\frac{d^2}{dr^2} u(r) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} u(r) + \frac{2\mu E}{\hbar^2} u(r) + \frac{2\mu e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \frac{1}{u}(r) = 0. \quad (5.4.2)$$

引入无量纲参数

$$\rho = \sqrt{-\frac{8\mu E}{\hbar^2}} r, \quad \lambda = \frac{2\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \sqrt{\frac{-\hbar^2}{8\mu E}} = \frac{1}{a_0} \sqrt{\frac{-\hbar^2}{2\mu E}}, \quad (5.4.3)$$

定态薛定谔方程为

$$\frac{d^2}{d\rho^2} u_{\ell}(\rho) - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} u_{\ell}(\rho) + \frac{\lambda}{\rho} u_{\ell}(\rho) - \frac{1}{4} u_{\ell}(\rho) = 0. \quad (5.4.4)$$

我们注意到，由于普朗克常数的存在，我们可以构造具有长度量纲的常数  $a_0$  来标记氢原子大小，而且能量  $E$  和  $\lambda$  参数之间存在一一对应的关系。如果  $\lambda$  只能取特定的整数值，那么能量就会量子化。下面我们可以看到，波函数在原点和无穷远处的自然边界条件要求  $\lambda$  只能取整数。

考虑在  $r \rightarrow 0$  和  $r \rightarrow \infty$  处的波函数性质

- $\rho \rightarrow \infty$ : 定态薛定谔方程为

$$\frac{d^2}{d\rho^2} u_{\ell}(\rho) - \frac{1}{4} u_{\ell}(\rho) = 0, \quad (5.4.5)$$

其解为

$$u_1(\rho) \sim e^{-\rho/2}. \quad (5.4.6)$$

- $\rho \rightarrow 0$ : 定态薛定谔方程为

$$\frac{d^2}{d\rho^2} u_{\ell}(\rho) - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} u_{\ell}(\rho) = 0, \quad (5.4.7)$$

其解为

$$u_1(\rho) \sim \rho^{\ell+1}. \quad (5.4.8)$$

我们猜测氢原子中电子波函数为如下形式：

$$u_{\ell}(\rho) \sim \rho^{\ell+1} e^{-\rho/2} v_{\ell}(\rho), \quad (5.4.9)$$

其中两个特殊解的乘积  $\rho^{\ell} e^{-\rho/2}$  满足  $r \rightarrow 0$  和  $r \rightarrow \infty$  两个边界处的薛定谔方程，而  $v_{\ell}(\rho)$  则描述  $0 < r < \infty$  之间的波函数分布。波函数收敛有界要求



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

将  $u_\ell(\rho)$  代入到薛定谔方程中可得

$$\rho v_\ell'' + [2(\ell + 1) - \rho] v_\ell' - (\ell + 1 - \lambda) v_\ell = 0 \quad (5.4.10)$$

此为合流超几何函数 (hypergeometry function)。

### 级数解法

下面我们仿效一维谐振子势的级数解法来求解上述方程。在波函数中分离出  $\rho^{\ell+1}$  和  $e^{-\rho/2}$  两种波函数的渐进行为将简化级数求解。将  $v(\rho)$  展开为  $\rho$  的级数

$$v(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho^j. \quad (5.4.11)$$

$v(\rho)$  的一阶和二阶导数为

$$\begin{aligned} \frac{dv}{d\rho} &= \sum_{j=0}^{\infty} j a_j \rho^{j-1} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) a_{j+1} \rho^j, \\ \frac{d^2v}{d\rho^2} &= \sum_{j=0}^{\infty} j(j+1) a_{j+1} \rho^{j-1}, \end{aligned} \quad (5.4.12)$$

其中我们对哑指标做了替换  $j \rightarrow j+1$ 。故而, 薛定谔方程给出

$$\sum_{j=0}^{\infty} j(j+1) a_{j+1} \rho^j + 2(l+1) \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) a_{j+1} \rho^j - \sum_{j=0}^{\infty} j a_j \rho^j - (l+1-\lambda) \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho^j = 0. \quad (5.4.13)$$

令相同幂次  $\rho^j$  的系数相等, 则有

$$\begin{aligned} j(j+1) a_{j+1} + 2(l+1)(j+1) a_{j+1} - j a_j - (l+1-\lambda) a_j &= 0, \\ \implies [j(j+1) + 2(l+1)(j+1)] a_{j+1} - (j+l+1-\lambda) a_j &= 0, \\ \implies a_{j+1} = \frac{j+l-1-\lambda}{(j+1)(j+2l+2)} a_j. \end{aligned} \quad (5.4.14)$$

注意: 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  $a_{j+2}$ ,  $a_{j+1}$ ,  $a_j$  的递推关系式, 否则计算非常困难。

$u(\rho)$  在  $\infty$  处收敛要求

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} \rho^{\ell+1} v(\rho) < e^{\rho/2}. \quad (5.4.15)$$

下面我们看一下  $v(\rho)$  级数在  $\rho \rightarrow \infty$  处的渐进行为

$$\lim_{j \rightarrow \infty} \frac{a_{j+1}}{a_j} = \lim_{j \rightarrow \infty} \frac{j+l+1-\lambda}{(j+1)(j+2l+2)} \rightarrow \frac{1}{j}. \quad (5.4.16)$$



因为

$$e^\rho = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\rho^j}{j!}, \quad (5.4.17)$$

其级数展开式  $a'_{j+1}$  和  $a'_j$  满足

$$\lim_{j \rightarrow \infty} \frac{a'_{j+1}}{a'_j} = \frac{\frac{1}{j!}}{\frac{1}{(j-1)!}} = \frac{1}{j}. \quad (5.4.18)$$

所以

$$v(\rho) \xrightarrow{j \rightarrow \infty} e^\rho, \quad (5.4.19)$$

即

$$u(\rho) \rightarrow \rho^{l+1} e^{-\rho/2} e^\rho \rightarrow \rho^{l+1} e^{\rho/2} \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} \text{发散}, \quad (5.4.20)$$

明显  $v(\rho)$  的无穷阶的级数展开是不满足平方可积条件的，所以我们对  $j$  的求和截断，从而导致能量量子化。截断要求

$$j + l + 1 - \lambda = 0 \implies \lambda \equiv n = j + l + 1. \quad (5.4.21)$$

因为轨道角动量量子数  $l$  是整数，径向波函数级数展开的幂次  $j$  也是整数，所以  $\lambda \equiv n$  必定也是整数，其取值为  $n = 1, 2, 3, \dots$ ，并且

$$\lambda = n = \frac{2\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \sqrt{\frac{-\hbar^2}{8\mu E}} = \frac{1}{a_B} \sqrt{\frac{-\hbar^2}{2\mu E}} \implies E_n = -\frac{\hbar^2}{2\mu a_B^2 n^2}. \quad (5.4.22)$$

氢原子离散能级只依赖于主量子数  $n$ ，与  $n_r = j$  和  $l$  无关，能级简并度为  $n^2$ 。因为角动量算符平方所代表的三维空间转动不变性，每一个轨道角动量  $l$  都具有  $2l + 1$  个简并，所以氢原子第  $n$  个能级的简并度为

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2 \sum_{l=0}^{n-1} l + \sum_{l=0}^{n-1} 1 = 2 \times \frac{1}{2} (n-1)n + n = n^2. \quad (5.4.23)$$

引入精细结构常数  $\alpha$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \quad (5.4.24)$$

可将氢原子能级公式简化为


$$\lambda = n = \alpha \sqrt{\frac{m_e c^2}{2E}} \implies E_n = -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right) \frac{1}{2a_0} \frac{1}{n^2} = -\frac{1}{2} m_e (\alpha c)^2 \frac{1}{n^2}. \quad (5.4.25)$$

精细结构常数刻画电磁相互作用强度的物理学参数。因为  $e^2/\hbar$  具有速度量纲，所以在非相对论情形下，氢原子中电子的速度 ( $v_e$ ) 和玻尔半径 ( $a_B$ ) 分别是

$$v_e \sim \alpha c = \frac{c}{137},$$



$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e c^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\hbar}{m_e c} = \frac{\hbar}{m_e(\alpha c)} \sim 0.53\text{\AA}.$$

 氢原子能级公式中包含一个无量纲的常数  $\alpha$ ,

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \sim \frac{1}{137.0539779(32)}, \quad (5.4.26)$$

我们无法通过改变单位来改变其数值!! 这个常数的出现令物理学家感到非常困惑。任何一个物理理论都没有办法预言无量纲量的数值, 因为它是理论中的自由参数。人们曾经试图通过各种常数(例如  $e$ ,  $\pi$ , 欧拉常数  $\gamma$  等)的组合来凑成这个神奇的  $1/137$ , 例如

$$e^{-\pi^2/2} \sim \frac{1}{139}, \quad \frac{1}{2}\pi^{-e^2/2} \approx 137.3, \quad (5.4.27)$$

但明显这种做法毫无意义。

艾丁顿(Eddington)曾经开玩笑提出一个理论:“ $\alpha$  常数出现在氢原子中, 而氢原子是由质子和电子组成的。在  $3+1$  维时空中, 质子和电子都有 4 个自由度, 这样总共有  $4 \times 4 = 16$  个自由度。  $16 \times 16$  的实对称矩阵总共有  $16 \times (16+1)/2 = 136$  个独立矩阵元, 加上电子自旋后, 就给出  $136+1 = 137$ 。”著名物理学家 Hans Bethe 将艾丁顿的数论推广到理想气体从而得到绝对零度。最简单的理想气体是  $H_2$ , 因为每一个氢分子都有 137 个自由度, 所以  $H_2$  具有  $137 \times 2 = 274$  个自由度。形成束缚态  $H + H \rightarrow H_2$  给出一个束缚条件, 所以  $H_2$  总计具有  $274-1 = 273$  个自由度。Bethe 开玩笑说, 我们需要降低到  $-273$  度来将理想气体的所有自由度冻结。

1970 年, Wilson 提出重整化群后, 人们才意识到  $\alpha$  并非是一个常数, 其数值大小依赖于实验能量标度, 这被称作为跑动效应(running effects), 例如  $\alpha(Q = 100 \text{ GeV}) = 1/128$ 。

## 氢原子波函数

当主量子数  $n = n_r + l + 1$  给定时, 径向量子数  $n_r$  (径向波函数节点个数) 和轨道角动量量子数  $l$  分别取

$$\begin{aligned} n_r &= 0, 1, 2, \dots, n-1, \\ l &= n-1, n-2, n-3, \dots, 0. \end{aligned} \quad (5.4.28)$$

径向波函数是

$$u_{nl}(\rho) \sim F(-n_r, 2l+2, \rho_n) \rho_n^{l+1} e^{-\rho_n/2}, \quad (5.4.29)$$

其中  $\rho_n$  是第  $n$  能级所对应的特征长度, 用来刻画处于第  $n$  能级电子相对于氢原子核的距离,

$$\rho_n = \sqrt{\frac{-8\mu E_n}{\hbar^2}} r = \frac{2}{na_B} r. \quad (5.4.30)$$



氢原子归一化的波函数为

$$\begin{aligned}\psi_{nlm} &= R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi) \\ &= \left(\frac{2}{na_B}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n+l)!}{2n(n-l-1)!}} \frac{1}{(2l+1)!} \rho_n^l e^{-\rho_n/2} F(-n_r, 2l+2, \rho_n) Y_l^m(\theta, \phi).\end{aligned}\quad (5.4.31)$$

基态和第一激发态的径向波函数为

$$\begin{aligned}R_{10} &= 2\left(\frac{1}{a_B}\right)^{3/2} e^{-r/a_B}, \\ R_{20} &= \left(\frac{1}{2a_B}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_B}\right) e^{-\frac{r}{2a_B}}, \\ R_{21} &= \left(\frac{1}{2a_B}\right)^{3/2} \frac{r}{a_B\sqrt{3}} e^{-\frac{r}{2a_B}},\end{aligned}\quad (5.4.32)$$

而完整波函数为

$$\begin{aligned}u_{100} &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-\frac{r}{a_B}} \\ u_{200} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_B^3}} \left(2 - \frac{r}{a_B}\right) e^{-\frac{r}{2a_B}} \\ u_{210} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_B^3}} \frac{r}{a_B} e^{-\frac{r}{2a_B}} \cos\theta \\ u_{211} &= \frac{-1}{8\sqrt{\pi a_B^3}} \frac{r}{a_B} e^{-\frac{r}{2a_B}} e^{i\phi} \sin\theta \\ u_{21-1} &= \frac{1}{8\sqrt{\pi a_B^3}} \frac{r}{a_B} e^{-\frac{r}{2a_B}} e^{-i\phi} \sin\theta\end{aligned}$$

下面我们讨论氢原子的几个较低能级的径向波函数分布。因为  $u_{nl}(r) = rR_{nl}(r)$  归一化简单，

$$4\pi \int_0^\infty |u(r)|^2 dr = 1, \quad (5.4.33)$$

我们选取  $u(r)$  来解电子相对于氢原子核的位置分布。

首先，我们先研究  $n_r$  的物理意义。 $n_r = n - l - 1$  描述径向波函数的节点数，它标志电子的径向方向运动的激烈程度。 $n_r$  大就意味着电子在径向方向上运动活跃， $n_r = 0$  则意味着电子在径向方向上分布变化缓慢，但此时轨道角动量  $l = n - 1$  达到极大值，电子的空间方位分布变化剧烈。例如，

- 1)  $n = 1$  时， $n_r = l = 0$ ，径向波函数无节点；
- 2)  $n = 2$  时，





- $n_r = 1, l = 0$ , 径向波函数有一个节点;
  - $n_r = 0, l = 1$ , 径向波函数无节点;
- 3)  $n = 3$  时,
- $n_r = 2, l = 0$ , 径向波函数有两个节点;
  - $n_r = 1, l = 1$ , 径向波函数有一个节点;
  - $n_r = 0, l = 2$ , 径向波函数无节点。

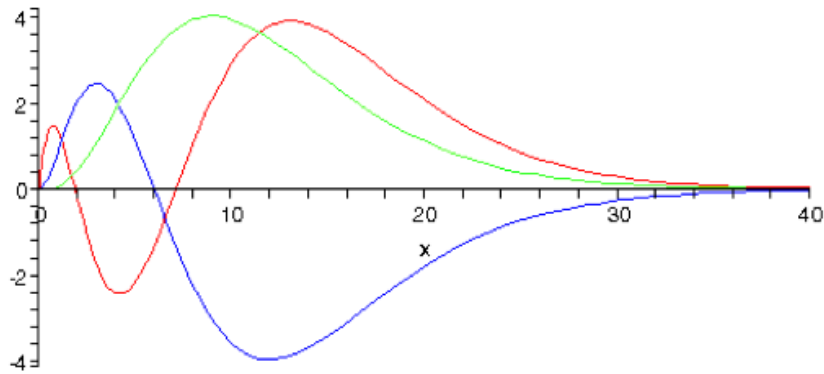


图 5.1: 氢原子  $n = 3$  能级的径向波函数分布 (横坐标单位是玻尔半径):  $l = 2, n_r = 0$  (绿色),  $l = 1, n_r = 1$  (蓝色),  $l = 0, n_r = 2$  (红色)。

其次, 我们研究电子波函数的径向分布最概然位置。因为

$$n_r = 0 : R_{n,n-1}(r) \sim r^{n-1} e^{-\frac{r}{na_B}}, \quad (5.4.34)$$

所以电子的径向几率分布为

$$P_{n,n-1} \sim |R_{n,n-1}|^2 r^2 \sim r^{2n} e^{-\frac{2r}{na_B}}. \quad (5.4.35)$$

几率分布的最大值对应的径向位置——最概然位置——由下式决定:

$$\frac{dP_{n,n-1}}{dr} = 0 \implies r_{max} = n^2 a_B. \quad (5.4.36)$$

这和圆周运动的经典图像相符。图形 (5.2) 显示氢原子  $n = 10$  能级的径向几率分布随电子径向半径的变化, 此几率分布在  $r = 100a_B$  处达到极大值。

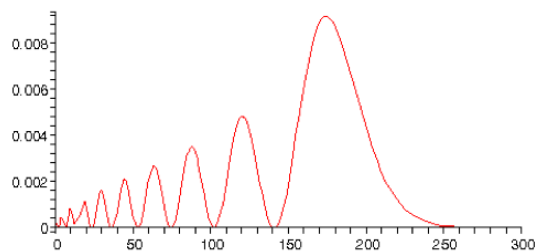


图 5.2: 氢原子  $n = 10$  能级的径向几率分布 (横坐标单位是玻尔半径):  $l = 9, n_r = 0$



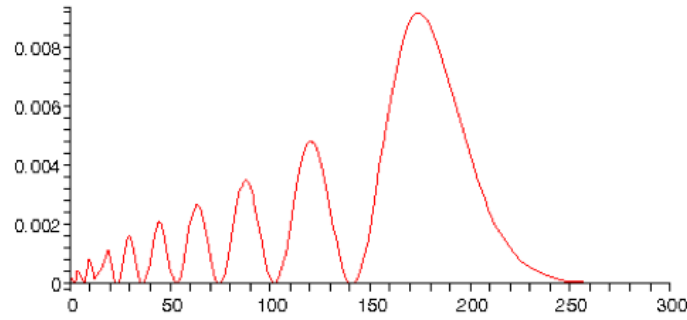


图 5.3: 氢原子  $n = 10$  能级的径向几率分布 (横坐标单位是玻尔半径):  $l = 0, n_r = 9$

当  $n$  数值较大时, 根据对应性原理, 氢原子中电子的几率分布要接近经典力学情形。图形 (5.3) 显示  $n = 10, l = 0, n_r = 9$  波函数的径向几率分布。注意: 最概然几率的位置  $r_{max}$  比  $2 \times 100a_B$  小。这可以从经典物理解。在库伦势或引力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。因为  $l = n - 1$  轨道是圆形, 而  $l = 0$  轨道是一个长细椭圆, 能量守恒要求此长细椭圆的半主轴取可能的最大值, 这就要求电子离氢原子核的距离尽可能接近圆形轨道半径的两倍, 即  $2 \times 100a_B = 200a_B$ 。在经典物理中围绕氢原子核做椭圆运动的电子在离原子核最远处耗时较长, 因为在最远处电子的速度最小、运动最慢。故而, 图中电子在远离氢原子核处出现几率最大的结果完全符合经典物理图像。同时我们也可以看出经典和量子的区别, 虽然  $n = 10$  时, 量子物理结果已经接近经典物理, 但还是和经典物理有所不同。在经典物理中  $r \leq 200a_B$ , 量子物理中电子还有一定几率出现在经典禁区 ( $r > 200a_B$ ) 中。

### 和电子径向位置有关物理量的平均值

我们经常会遇到求解和电子径向位置有关的物理量的平均值。Kramer 给出一个非常有用的递推关系, 将电子径向位置的不同幂次的平均值联系起来:

$$\frac{k+1}{n^2} \langle nl | r^k | nl \rangle - (2k+1)a_B \langle nl | r^{k-1} | nl \rangle + \frac{ka_B^2}{4} [(2l+1)^2 - k^2] \langle nl | r^{k-2} | nl \rangle = 0. \quad (5.4.37)$$

首先  $\langle r^{-1} \rangle$ 。位力定理告诉我们, 库仑势场中

$$2\langle E | \hat{T} | E \rangle = -\langle E | \hat{V} | E \rangle, \quad (5.4.38)$$

所以

$$\langle E | \hat{V} | E \rangle = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon} \left\langle E \left| \frac{1}{r} \right| E \right\rangle = 2E = -\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon a_0 n^2}, \quad (5.4.39)$$

即

$$\langle r^{-1} \rangle = \frac{Z}{n^2 a_0}. \quad (5.4.40)$$



再计算  $\langle r^{-3} \rangle$ 。考虑对易子  $[\hat{H}, \hat{p}_r]$  的平均值。因为定态中任何含有哈密顿算符的对易子的平均值为零，

$$0 = \langle E | [\hat{H}, \hat{p}_r] | E \rangle = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu} \langle E | [r^{-2}, \hat{p}_r] | E \rangle - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon} \langle E | [r^{-1}, \hat{p}_r] | E \rangle. \quad (5.4.41)$$

在利用  $[r, \hat{p}_r] = i\hbar$  可得

$$\langle E | r^{-3} | E \rangle = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l+1)(l+\frac{1}{2})}. \quad (5.4.42)$$

通过氢原子例子，我们看到求解中心势场中的定态薛定谔方程就可以得到氢原子的全部信息。能量量子化是要求物理解满足如下两个自然边界条件的必然结果：

1.  $r \rightarrow 0$  时,  $R(r) \sim r^l$ ;
2.  $r \rightarrow \infty$  时,  $R(r)$  收敛。

### 5.4.1 氢原子能级的代数解法

氢原子具有更高简并度的原因是氢原子具有更高的动力学对称性  $SO(4)$  (详细内容请参见程檀生老师教材第 154 页附注)。下面我们不讲解具体的对称性，而是采用代数解法——构造升降算符——来求解氢原子的能级，并以此说明氢原子哈密顿算符中包含超出三维转动不变性的更高对称性。设氢原子本征函数为  $|E, l\rangle$ ，满足本征方程

$$\hat{H}|E, l\rangle = E|E, l\rangle, \quad \hat{L}^2|E, l\rangle = l(l+1)\hbar|E, l\rangle. \quad (5.4.43)$$

我们写出哈密顿算符

$$\begin{aligned} \hat{H}_l &= \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon r} \\ &= \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Z}{r} \left( \frac{\hbar^2}{\mu a_0} \right), \end{aligned} \quad (5.4.44)$$

其中玻尔半径  $a_0$  为

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}. \quad (5.4.45)$$

定义算符  $\hat{A}_l$  和  $\hat{A}_l^\dagger$  如下：

$$\begin{aligned} \hat{A}_l &\equiv \frac{a_0}{\sqrt{2}} \left( \frac{i}{\hbar} \hat{p}_r - \frac{l+1}{r} + \frac{Z}{(l+1)a_0} \right), \\ \hat{A}_l^\dagger &\equiv \frac{a_0}{\sqrt{2}} \left( -\frac{i}{\hbar} \hat{p}_r - \frac{l+1}{r} + \frac{Z}{(l+1)a_0} \right), \end{aligned} \quad (5.4.46)$$



则氢原子的哈密顿算符  $\hat{H}_l$  可以写作为

$$\hat{H}_l = \frac{\hbar^2}{\mu a_0} \left( \hat{A}_l^\dagger \hat{A}_l - \frac{Z^2}{2(l+1)^2} \right). \quad (5.4.47)$$

下面我们推导这个哈密顿算符形式。考虑  $\hat{A}_l^\dagger \hat{A}_l$  的乘积：

$$\begin{aligned} \hat{A}_l^\dagger \hat{A}_l &= \frac{a_0^2}{2} \left( -\frac{i}{\hbar} \hat{p}_r + \frac{Z}{(l+1)a_0} - \frac{l+1}{r} \right) \left( \frac{i}{\hbar} \hat{p}_r + \frac{Z}{(l+1)a_0} - \frac{l+1}{r} \right) \\ &= \frac{a_0^2}{2} \left\{ \frac{\hat{p}_r^2}{\hbar^2} + \left( \frac{Z}{(l+1)a_0} - \frac{l+1}{r} \right)^2 + \frac{i}{\hbar} \left[ \hat{p}_r, \frac{l+1}{r} \right] \right\} \\ &= \frac{a_0^2}{2} \left\{ \frac{\hat{p}_r^2}{\hbar^2} + \frac{Z^2}{(l+1)^2 a_0^2} + \left( \frac{l+1}{r} \right)^2 - \frac{2Z}{ra_0} - \frac{(l+1)}{r^2} \right\} \\ &= \frac{a_0^2}{2} \left\{ \frac{\hat{p}_r^2}{\hbar^2} + \frac{(l+1)^2 - (l+1) - \frac{2Z}{ra_0}}{r^2} \right\} + \frac{Z^2}{2(l+1)^2} \\ &= \frac{a_0^2}{2} \left\{ \frac{\hat{p}_r^2}{\hbar^2} + \frac{l(l+1) - \frac{2Z}{ra_0}}{r^2} \right\} + \frac{Z^2}{2(l+1)^2} \\ &= \frac{a_0^2}{2\hbar^2} \left\{ \hat{p}_r^2 + \frac{l(l+1)\hbar^2}{r^2} - \frac{2Z\hbar^2}{ra_0} \right\} + \frac{Z^2}{2(l+1)^2} \\ &= \frac{\mu a_0^2}{\hbar^2} \left\{ \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Z\hbar^2}{\mu r a_0} \right\} + \frac{Z^2}{2(l+1)^2} \\ &= \frac{\mu a_0^2}{\hbar^2} \hat{H}_l + \frac{Z^2}{2(l+1)^2}. \end{aligned} \quad (5.4.48)$$

从而给出如下的哈密顿算符

$$\hat{H}_l = \frac{\hbar^2}{\mu a_0} \left( \hat{A}_l^\dagger \hat{A}_l - \frac{Z^2}{2(l+1)^2} \right). \quad (5.4.49)$$

这类似于—维简谐振子势的哈密顿算符形式。

下面我们推导两个有用的算符关系式。首先考虑  $A_l$  和  $A_l^\dagger$  的对易子：

$$[A_l, A_l^\dagger] = \frac{a_0^2}{2} \left[ \frac{i}{\hbar} \hat{p}_r - \frac{l+1}{r}, -\frac{i}{\hbar} \hat{p}_r - \frac{l+1}{r} \right] = -\frac{i}{\hbar} a_0^2 \left[ \hat{p}_r, \frac{l+1}{r} \right]. \quad (5.4.50)$$

因为

$$\left[ \hat{p}_r, \frac{l+1}{r} \right] = -\frac{l+1}{r^2} [\hat{p}_r, r] = i\hbar \frac{l+1}{r^2}, \quad (5.4.51)$$

所以

$$[A_l, A_l^\dagger] = -i \frac{a_0^2}{\hbar} \frac{l+1}{r^2} (i\hbar) = a_0^2 \frac{l+1}{r^2}. \quad (5.4.52)$$

此对易关系也类似于简谐振子的升降算符对易关系—— $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$ 。由于

$$\hat{H}_{l+1} - \hat{H}_l = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} [(l+1)(l+2) - l(l+1)] = \frac{\hbar^2}{\mu r^2} (l+1), \quad (5.4.53)$$



我们有

$$\frac{l+1}{r^2} = \frac{\mu}{\hbar^2}(\hat{H}_{l+1} - \hat{H}_l). \quad (5.4.54)$$

故而,

$$[A_l, A_l^\dagger] = \frac{\mu a_0^2}{\hbar^2}(\hat{H}_{l+1} - \hat{H}_l). \quad (5.4.55)$$

其次考虑  $\hat{A}_l$  和  $\hat{H}_l$  的对易子。由公式 (5.4.55) 和 (5.4.47) 可得

$$[\hat{A}_l, \hat{H}_l] = \frac{\hbar^2}{a_0^2}[\hat{A}_l, \hat{A}_l^\dagger \hat{A}_l] = \frac{\hbar^2}{\mu a_0^2}[\hat{A}_l, \hat{A}_l^\dagger] \hat{A}_l = (\hat{H}_{l+1} - \hat{H}_l) \hat{A}_l, \quad (5.4.56)$$

即有

$$\hat{A}_l \hat{H}_l = \hat{H}_{l+1} \hat{A}_l. \quad (5.4.57)$$

下面我们利用上面的公式推导氢原子的能量本征值。记  $\hat{H}_l$  算符的本征态为  $|E, l\rangle$ , 满足如下的能量本征方程

$$\hat{H}_l |E, l\rangle = E |E, l\rangle. \quad (5.4.58)$$

将算符  $\hat{A}_l$  作用在此方程两侧,

$$\hat{A}_l \hat{H}_l |E, l\rangle = \hat{A}_l E |E, l\rangle = E \hat{A}_l |E, l\rangle, \quad (5.4.59)$$

再利用公式 (5.4.57) 可得

$$\hat{A}_l \hat{H}_l |E, l\rangle = \hat{H}_{l+1} \hat{A}_l |E, l\rangle, \quad (5.4.60)$$

所以

$$\hat{H}_{l+1} (\hat{A}_l |E, l\rangle) = E (\hat{A}_l |E, l\rangle). \quad (5.4.61)$$

这说明  $\hat{A}_l |E, l\rangle$  仍然是氢原子的能量本征态, 而且它对应于相同的能量本征值  $E$ 。同时  $\hat{A}_l |E, l\rangle$  也是  $\hat{H}_{l+1}$  算符的本征态, 说明  $\hat{A}_l |E, l\rangle$  的轨道角动量量子数为  $l+1$ , 即

$$\hat{A}_l |E, l\rangle \sim |E, l+1\rangle \quad \text{或} \quad |E, l\rangle \xrightarrow{\hat{A}_l} |E, l+1\rangle. \quad (5.4.62)$$

位力定理告诉我们: 氢原子能量保持不变时, 其动能也是不变的。为保持动能不变, 提高轨道角动量量子数的同时,  $\hat{A}_l$  算符也必然要减少径向量子数  $n_r$ 。如图 (5.4) 所示。

以此类推, 我们将算符  $\hat{A}_{l+1}$  作用在  $|E, l+1\rangle$  上可以得到  $|E, l+2\rangle$ , 例如

$$|E, l\rangle \xrightarrow{\hat{A}_l} |E, l+1\rangle \xrightarrow{\hat{A}_{l+1}} |E, l+2\rangle \cdots |E, l_{\max}-1\rangle \xrightarrow{\hat{A}_{l_{\max}-1}} |E, l_{\max}\rangle. \quad (5.4.63)$$

上面每一步操作都会增加一个轨道角动量量子数并且减少一个径向量子数, 最终会得到一个为零的径向量子数 ( $n_r = 0$ ) 和最大的角动量量子数  $l_{\max}$ 。此时氢原子中电子将做圆周运动, 其状态满足

$$\hat{A}_{l_{\max}} |E, l_{\max}\rangle = 0. \quad (5.4.64)$$



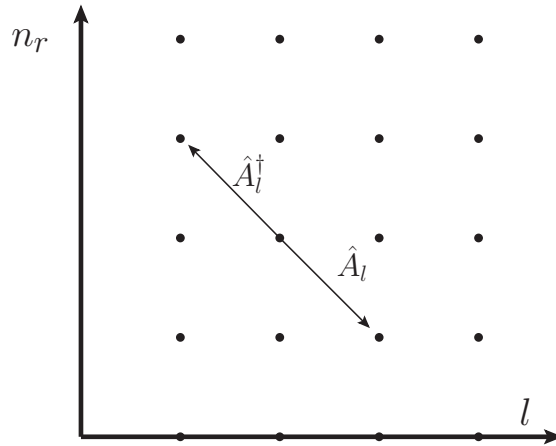


图 5.4:  $\hat{A}_l$  和  $\hat{A}_l^\dagger$  作用下氢原子角动量量子数和径向量子数变化。

我们可由此条件得到氢原子能量本征值的表达式。因为

$$\begin{aligned}
 0 &= |\hat{A}_{l_{\max}} |E, l_{\max}\rangle|^2 = \langle E, l_{\max} | \hat{A}_{l_{\max}}^\dagger \hat{A}_{l_{\max}} |E, l_{\max}\rangle \\
 &= \langle E, l_{\max} | \frac{a_0^2}{\hbar^2} \mu \hat{H}_{l_{\max}} + \frac{Z^2}{2(l_{\max} + 1)^2} |E, l_{\max}\rangle \\
 &= \frac{a_0^2}{\hbar^2} \mu E + \frac{Z^2}{2(l_{\max} + 1)^2}, \quad (5.4.65)
 \end{aligned}$$

所以

$$E = -\frac{Z^2 \hbar^2}{2\mu a_0^2 (l_{\max} + 1)^2} = -\frac{Z^2 \hbar^2}{2\mu a_0^2 n^2} = -\frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0 n^2}, \quad (5.4.66)$$

其中  $n = l_{\max} + 1$  是主量子数。因为  $\hat{A}_l$  作用是将  $l$  增加为  $l + 1$ ，而且增大步长是 1，所以主量子数的表达式是  $n = n_r + l + 1$ 。我们看到，氢原子能级简并度高的根源隐藏在氢原子哈密顿算符之中。

## 5.5 三维简谐振子

三维各向同性简谐振子势的哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2. \quad (5.5.1)$$

选取  $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$  作为力学量完全集，波函数记作为  $\psi_{nlm}$ 。定态薛定谔方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r^2} r - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right) \psi_{nlm} + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2 \psi_{nlm} = E \psi_{nlm}. \quad (5.5.2)$$

将波函数分解为径向和空间角度两部分

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (5.5.3)$$



代入到定态薛定谔方程中，并取无量纲参数

$$\rho = \frac{r}{\alpha}, \quad \lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}, \quad \text{其中 } \alpha = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad (5.5.4)$$

则可得径向薛定谔方程

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} u(\rho) + \left[ \lambda - \rho^2 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u(\rho) = 0. \quad (5.5.5)$$

(1) 当  $\rho \rightarrow \infty$  时，径向方程化为如下的近似形式

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} u(\rho) - \rho^2 u(\rho) = 0, \quad (5.5.6)$$

其在无穷远处收敛解为

$$u(\rho) \sim e^{-\frac{\rho^2}{2}}. \quad (5.5.7)$$

(2) 当  $\rho \rightarrow 0$  时，波函数的行为和氢原子在  $\rho \rightarrow 0$  时相同，

$$u(\rho) \sim \rho^{l+1}. \quad (5.5.8)$$

所以我们猜测波函数解具有以下形式

$$u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\frac{\rho^2}{2}} v(\rho), \quad (5.5.9)$$

同时要求  $\rho^l v(\rho)$  在无穷远处发散行为不超过  $\exp(-\rho^2/2)$ 。将  $u(\rho)$  代入到径向薛定谔方程中可得

$$\rho v''(\rho) + [2(l+1) - 2\rho^2] v'(\rho) + (\lambda - 2l - 3)\rho v(\rho) = 0. \quad (5.5.10)$$

令  $y = \rho^2$ ，可将上式化作为合流超几何微分方程

$$y v''(y) + \left[ \left( l + \frac{3}{2} \right) - y \right] v'(y) - \frac{2l + 3 - \lambda}{4} v(y) = 0. \quad (5.5.11)$$

在  $y = 0$  处有正常解要求

$$v(y) = c F \left( \frac{2l + 3 - \lambda}{4}, l + \frac{3}{2}, y \right). \quad (5.5.12)$$

为使在无穷远处  $R_{nl}(r) \rightarrow 0$ ，要求截断多项式，即有

$$\frac{2l + 3 - \lambda}{4} = -n_r \quad \rightarrow \quad \lambda = \frac{2E}{\hbar\omega} = 4n_r + 2l + 3. \quad (5.5.13)$$

这给出量子化能级

$$E = \hbar\omega \left( 2n_r + l + \frac{3}{2} \right) \equiv \left( N + \frac{3}{2} \right) \hbar\omega, \quad (5.5.14)$$

其中  $N = 2n_r + l$ ，而常数  $3/2$  则是三维空间中谐振子势的基态能。具体归一化波函数形式参见程老师书中公式 (5.140)。



## 5.6 带电粒子在磁场中运动

处理处于外磁场 ( $\vec{B}$ ) 中的带电粒子运动问题, 我们可以将自由粒子动量替换成机械动量 (Mechanical Momentum)

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - q\vec{A}, \quad (5.6.1)$$

其中右边的  $\vec{p}$  为正则动量,  $q$  是粒子电荷,  $\vec{A}$  是满足如下关系的电磁场矢量势

$$\nabla \times \vec{A} = \vec{B}, \quad \vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r}. \quad (5.6.2)$$

考虑处于外电磁场中的氢原子, 氢原子中电子的哈密顿算符为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2\mu} (\vec{p} - q\vec{A})^2 - \frac{e^2}{r} \\ &= \frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r} - \frac{q}{2\mu} (\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{q^2}{2m} \vec{A}^2. \end{aligned} \quad (5.6.3)$$

选取库伦规范  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ , 则有

$$\vec{p} \cdot \vec{A} \psi = -i\hbar \underbrace{\vec{\nabla} \cdot \vec{A}}_0 \psi - i\hbar \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \psi = \vec{A} \cdot \vec{p} \psi, \quad (5.6.4)$$

即有

$$\vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p}. \quad (5.6.5)$$

代入  $\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r}$  后得

$$\vec{A} \cdot \vec{p} = \frac{1}{2} (\vec{B} \times \vec{r}) \cdot \vec{p} = \frac{1}{2} \vec{B} \cdot (\vec{r} \times \vec{p}) = \frac{1}{2} \vec{B} \cdot \vec{L}. \quad (5.6.6)$$

所以当仅有外部磁场时, 系统的哈密顿算符是

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{q}{\mu} \vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{q^2}{2\mu} \vec{A}^2 = \hat{H}_0 - \vec{\mu}_L \cdot \vec{B} + \frac{q^2}{2\mu} \vec{A}^2, \quad (5.6.7)$$

其中

$$\vec{\mu}_L = \frac{q}{2\mu} \vec{L} = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L}, \quad \mu_B = \frac{q\hbar}{2\mu} \quad (\text{玻尔磁子}) \quad (5.6.8)$$

利用矢量关系式

$$(\vec{C} \times \vec{D}) \cdot (\vec{E} \times \vec{F}) = (\vec{C} \cdot \vec{E})(\vec{D} \cdot \vec{F}) - (\vec{C} \cdot \vec{F})(\vec{D} \cdot \vec{E}), \quad (5.6.9)$$

可得

$$\vec{A}^2 = \frac{1}{4} (\vec{B} \times \vec{r}) \cdot (\vec{B} \times \vec{r}) = \frac{1}{4} [B^2 r^2 - (\vec{B} \cdot \vec{r})^2]. \quad (5.6.10)$$

将之代入到哈密顿算符中得

$$\hat{H} = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r} - \frac{q}{2\mu} \vec{B} \cdot \vec{L} + \frac{q^2}{8\mu} [B^2 r^2 - (\vec{B} \cdot \vec{r})^2]. \quad (5.6.11)$$





### 5.6.1 Zeeman 效应

当氢原子、类氢原子或碱金属原子处于较强磁场中其能级发生移动的现象称为 Zeeman 效应：不考虑电子自旋效应时被称作为正常 Zeeman 效应，而考虑电子自旋时称作为反常 Zeeman 效应。下面我们计算正常 Zeeman 效应。

因为原子空间尺寸非常小，实验室中制备的磁场在原子尺度上可视作为均匀磁场。取  $\vec{B}$  沿着  $z$ -轴 ( $B = B\hat{e}_z$ )，哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r} + \frac{e}{2\mu} B \hat{L}_Z + \frac{e^2 B^2}{8\mu} (x^2 + y^2). \quad (5.6.12)$$

当磁场不强时， $B^2$  项可以忽略，从而哈密顿算符是

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{B\mu_B}{\hbar} \hat{L}_Z. \quad (5.6.13)$$

因为  $[\hat{H}, \hat{H}_0] = [\hat{H}, \hat{L}_Z] = [\hat{H}_0, \hat{L}_Z] = 0$ ，所以我们选取力学量完全集  $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_Z\}$ 。因为力学量完全集和氢原子一样，所以波函数通解形式为

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \equiv |nlm\rangle, \quad (5.6.14)$$

相对应的本征值为

$$\begin{aligned} E_{nlm} &= \langle nlm | \hat{H} | nlm \rangle = \langle nlm | \hat{H}_0 | nlm \rangle + \frac{\mu_B B}{\hbar} \langle nlm | \hat{L}_Z | nlm \rangle \\ &= E_0 + m\mu_B B = E_0 + m\hbar\omega_L, \end{aligned} \quad (5.6.15)$$

其中  $\omega_L = eB/2\mu$  是拉莫 (Larmor) 频率。

与氢原子不同的是，此时系统的能级依赖于磁量子数  $m$ 。这是因为外加磁场破坏了氢原子的三维旋转不变性。原来自由氢原子的  $\hat{L}_{X,Y,Z}$  都是等价的，但沿  $z$  轴的外加磁场选取了特定的空间方位，磁矩和磁场的相互作用解除了原来氢原子能级关于空间方位的  $2l+1$  维简并。但此相互作用仅仅移除氢原子关于  $\hat{L}_Z$  子空间的简并，但  $n = n_r + l + 1$  简并尚未完全解除。如图 (5.5) 所示，氢原子最低三个能级在外磁场下关于  $m$  量子数的简并解除了，但氢原子关于  $l$  量子数的简并仍然存在，

$$E_{nl'm} = E_{nlm} \quad (l \neq l'). \quad (5.6.16)$$

### 5.6.2 均匀磁场中的自由电子——朗道能级

1930 年，年仅 22 岁的朗道研究均匀磁场中的自由电子运动情况并发展了金属电子的“朗道抗磁”理论。在文章中朗道提出了后来的量子霍尔效应理论中使用的基本概念——电子在磁场中的朗道能级和能级的态密度等。



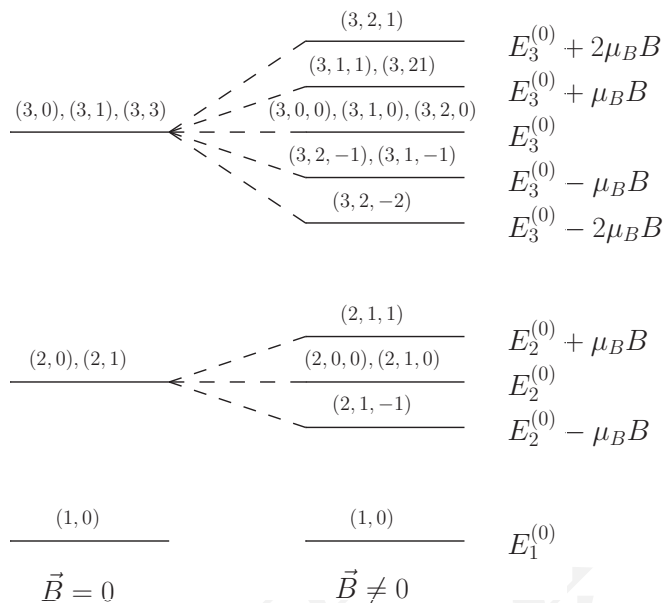


图 5.5: 正常 Zeeman 效应的氢原子能级: 左边括号内是量子数  $(n, l)$ , 右边括号内是量子数  $(n, l, m)$ 。

朗道生不逢时, 如果他早生几年, 一定可以在量子理论创建过程中大展拳脚。朗道还用数学符号对理论物理学家分类: 拉普拉斯算符  $\Delta$  是头脑尖又坐得住者, 如爱因斯坦; 达朗贝尔算子  $\square$  代表头脑笨而坐得住者, 如他的某些同事; 他本人由  $\diamond$  描述, 头脑虽尖但坐不住, 最后  $\nabla$  表示头脑笨又坐不住的人, 例如他讨厌的某人。

描述磁场中的电子运动的薛定谔方程是

$$\frac{1}{2m} (\vec{p} - q\vec{A})^2 \psi = E\psi, \quad (5.6.17)$$

此处  $B^2$  项不可忽略。在前面氢原子问题中, 因为电子所受的库仑势大于电子和磁场之间的相互作用, 因为当磁场不强时仅需考虑  $B$  的线性项而忽略  $B^2$  项。考虑外磁场沿着  $z$  轴方向, 我们可以选择不同的矢势  $\vec{A}$ ,

$$\vec{A} = \frac{1}{2}B(-y, x, 0) \quad \text{或} \quad \vec{A} = B(-y, 0, 0). \quad (5.6.18)$$

下面我们可以看到这两种不同的选取方案会给出相同的物理结果。

$$(1) \vec{A} = \frac{1}{2}(-y, x, 0)$$

哈密顿算符是

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m} \left[ (\hat{p}_x - \frac{1}{2}eBy)^2 + (\hat{p}_y + \frac{1}{2}eBx)^2 + \hat{p}_z^2 \right] \\ &= \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2) + \frac{e^2 B^2}{8m} (x^2 + y^2) + \frac{eB}{2m} (x\hat{p}_y - y\hat{p}_x) + \frac{\hat{p}_z^2}{2m}. \end{aligned} \quad (5.6.19)$$



明显, 粒子沿着  $z$  轴方向做自由运动, 所以我们可以将  $\hat{p}_z$  从哈密顿算符中分离出, 从而只需考虑电子在  $x-y$  平面上的运动。相应的哈密顿算符是

$$\hat{H}_{xy} = \underbrace{\frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2) + \frac{1}{2}m\omega_L^2(x^2 + y^2)}_{\hat{H}_0} + \omega_L \hat{L}_z, \quad \omega_L = \frac{|e|B}{2m}, \quad (5.6.20)$$

这里  $\omega_L$  项 (也即  $B$  的线性项) 描述带电粒子磁矩通外磁场之间的相互作用, 而  $\omega_L^2$  是  $B^2$  项, 在后边讨论中我们会看到这一项代表着反磁项。注意到  $\hat{H}_0$  形式和二维各项同性的谐振子势相同, 我们选取力学量完全集为  $\{\hat{H}, \hat{L}_z\}$ , 并在极坐标系  $(\rho, \phi)$  中写出波函数通解为

$$\psi(\rho, \phi) = R(\rho)e^{im\phi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.6.21)$$

将波函数带入到定态薛定谔方程中得

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{m^2}{\rho^2} \right) + \frac{1}{2}m\omega_L^2 \rho^2 \right] R(\rho) = (E - m\hbar\omega_L)R(\rho) \\ \equiv E'R(\rho) \quad (5.6.22)$$

这正是二维谐振子势的能量本征方程。选取如下变量

$$\rho = \alpha y, \quad \alpha = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_L}}, \quad \epsilon = \frac{2E'}{\hbar\omega_L}, \quad (5.6.23)$$

我们将二维谐振子势的能量本征方程转化为如下的无量纲形式 (注意: 无量纲化后长度的度量单位是  $\alpha$ , 能量的单位是  $\hbar\omega_L$ )

$$\frac{d^2 R(y)}{dy^2} + \frac{1}{y} \frac{dR(y)}{dy} + \left( \epsilon - y^2 - \frac{m^2}{y^2} \right) R(y) = 0. \quad (5.6.24)$$

此本征方程的求解是完全类似于我们求解氢原子本征值和本征函数, 我们首先考虑本征方程在两个自然边界条件处的行为:

- 当  $y \rightarrow \infty$  时, 上面方程简化为

$$\left( \frac{d^2}{dy^2} - y^2 \right) R(y) = 0 \implies R(y) \sim e^{-y^2/2}; \quad (5.6.25)$$

- 在  $y \rightarrow 0$  时, 我们得到如下近似方程

$$\left( \frac{d^2}{dy^2} + \frac{1}{y} \frac{d}{dy} - \frac{m^2}{y^2} \right) R(y) = 0. \quad (5.6.26)$$

令  $R(y) \sim y^s$  代入上面方程得到  $s^2 - m^2 = 0$ , 故而  $s = \pm|m|$ 。所以

$$R(y) \xrightarrow{y \rightarrow 0} y^{\pm|m|}. \quad (5.6.27)$$



所以我们猜测径向波函数的通解形式为

$$R(y) = y^{|m|} e^{-y^2/2} v(y), \quad (5.6.28)$$

其中要求  $v(y)$  在  $y = 0$  附近趋于零, 而在  $y \rightarrow \infty$  时  $y^{|m|} v(y)$  的总体发散性不超过  $e^{-y^2/2}$ 。将  $R(y)$  代入到径向方程中得

$$\frac{d^2 v(y)}{dy^2} + \left( \frac{2|m|+1}{y} - 2y \right) \frac{dv(y)}{dy} + [\epsilon - 2(|m|+1)] v(y) = 0. \quad (5.6.29)$$

做变量替换  $\eta = y^2$ , 则上面方程可以转化为熟悉的合流超几何方程

$$\eta \frac{d^2 v}{d\eta^2} + (|m|+1-\eta) \frac{dv}{d\eta} - \left[ \frac{2|m|+1}{2} - \frac{\epsilon}{4} \right] v = 0. \quad (5.6.30)$$

在  $\eta = 0$  处有正常解要求

$$v(\eta) \sim F\left(\frac{|m|+1}{2} - \frac{\epsilon}{4}, |m|+1, \eta\right). \quad (5.6.31)$$

同时要求  $\eta \rightarrow \infty$  时  $R(\rho)$  收敛, 我们必须截断多项式, 即要求

$$\frac{|m|+1}{2} - \frac{\epsilon}{4} = -n_\rho, \quad n_\rho = 0, 1, 2, \dots \quad (5.6.32)$$

这导致二维谐振子势的能量值量子化,

$$\underbrace{\epsilon = 2 \times (2n_\rho + |m| + 1)}_N \implies E' = (N+1)\hbar\omega_L, \quad (5.6.33)$$

其中  $N = 2n_\rho + |m| = 0, 1, 2, \dots$ 。相应的波函数为

$$\psi_{n_\rho m}(\rho, \phi) \sim e^{im\phi} \rho^{|m|} e^{-\frac{\rho^2}{2\alpha^2}} F\left(-n_\rho, |m|+1, \frac{\rho^2}{\alpha^2}\right), \quad \alpha = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_L}} = \sqrt{\frac{2\hbar}{eB}}. \quad (5.6.34)$$

从上面二维谐振子势出发, 我们可以得到在磁场中运动电子的能级为

$$E' = E - m\hbar\omega_L = (2n_\rho + |m| + 1)\hbar\omega_L, \quad (5.6.35)$$

即

$$E = \underbrace{(2n_\rho + |m| + m + 1)\hbar\omega}_N = (N' + 1)\hbar\omega_L. \quad (5.6.36)$$

其中

$$N' = 0, 2, 4, \dots, \quad n_\rho = 0, 1, 2, \dots \quad (5.6.37)$$

当  $m > 0$  时,  $N' = 2n_\rho + 2m$ , 其简并度貌似有限  $\sim N'/2 + 1$ 。但当  $m \leq 0$  时,  $N' = 2n_\rho$  与  $m$  值无关, 此时简并度是无穷大。所以我们发现均匀磁场中运动电子, 电子能量始终大于零且能级是离散的, 每一个能级的简并度都是无穷大。



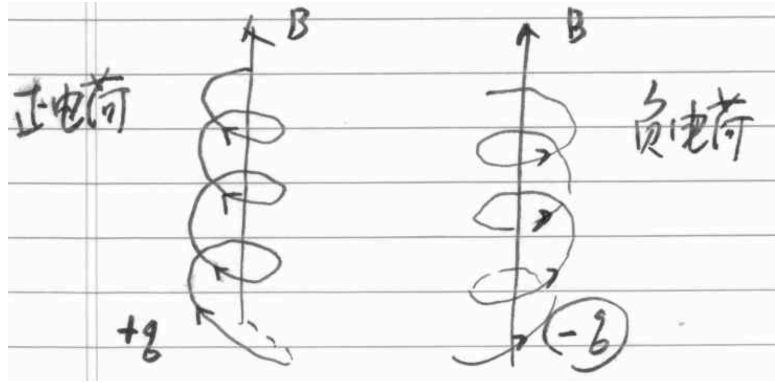


图 5.6: 外磁场中带电粒子回旋运动的经典物理图像。

电子能量可以看作是电子在外磁场中感应而生的磁矩和外磁场相互作用，此相互作用可写作是

$$\hat{H} = -\hat{\mu}_z \cdot B, \quad (5.6.38)$$

因为电子能量大于零（量子世界中始终存在非零的零点能），所以  $\hat{H} > 0$  就要求电子磁矩，

$$\mu_z = -(N' + 1) \frac{e\hbar}{2m}, \quad (5.6.39)$$

始终与外磁场方向相反，这就是电子的反磁性。这种反磁性和带电粒子的电荷符号无关，正电荷粒子也具有反磁性。当  $q > 0$  时，正电荷粒子的能级是

$$E = \underbrace{(2n_\rho + |m| - m + 1)}_{N'} \hbar\omega = (N' + 1) \hbar\omega_L, \quad (5.6.40)$$

此时只有  $m < 0$  磁量子数才贡献到离散能级，而  $m > 0$  的所有量子态的能量相等，导致无穷大简并。总结一下：

- $q > 0$ :  $E = (2n_\rho + |m| - m + 1) \hbar\omega_L$ ，仅有  $m < 0$  的量子数进入到能量本征值中；
- $q < 0$ :  $E = (2n_\rho + |m| + m + 1) \hbar\omega_L$ ，仅有  $m > 0$  的量子数进入到能量本征值中。

这两种量子行为粗看起来非常奇怪，但如果从经典物理角度出发，我们发现它们又是非常合理的。经典物理中带电粒子在外部磁场中的运动行为是确定的；当给定外磁场方向和粒子电荷时，带电粒子所受的洛伦兹力方向也是确定的。如图（5.6）所示，当磁场沿着  $z$  轴时，正电荷粒子在  $x-y$  平面做顺时针回旋（沿  $z$  轴角动量为负， $L_z < 0$ ），而负电荷粒子则做逆时针回旋（沿  $z$  轴角动量为正， $L_z > 0$ ）。综上所述，仅为  $(q > 0, m < 0)$  和  $(q < 0, m > 0)$  两种特定的量子行为才具用经典对应。注意：在量子力学中我们求解的量子体系的空间波函数的分布，是定态问题，我们无法得到经典物理中的运动形式。上面的讨论只是类比经典物理情况来理解。

下面我们看一下上面推导的外磁场中带电粒子的量子状态的经典对应。因为经典物理中，带电粒子在垂直于磁场的  $x-y$  平面做回旋运动，没有沿径向方向的运动，所以我们量子体系的经典对应是  $n_\rho = 0$  和  $|m| \rightarrow \infty$ 。此时带电粒子在  $x-y$  平面中出



现的几率密度是

$$P(\rho) = |\psi_{0,m}(\rho, \phi)|^2 \sim \rho^{2|m|} e^{-\frac{\rho^2}{\alpha^2}}, \quad \text{其中 } \alpha^2 = \frac{\hbar^2}{\mu\omega_L} \text{ 和 } \omega_L = \frac{|q|B_0}{2\mu}. \quad (5.6.41)$$

带电粒子在空间中出现的最概然几率发生在

$$\frac{dP(\rho)}{d\rho} = \left[ 2|m|\rho^{2|m|-1} e^{-\frac{\rho^2}{\alpha^2}} + \rho^{2|m|} \left( -\frac{2\rho}{\alpha^2} \right) e^{-\frac{\rho^2}{\alpha^2}} \right] = 0 \quad (5.6.42)$$

从而得到

$$\rho_{max}^2 = |m|\alpha^2 = \frac{|m|\hbar}{\mu\omega_L} \xrightarrow{|m| \rightarrow \infty} \frac{|L_z|}{\mu\omega_L}, \quad (5.6.43)$$

其中最后一步中当  $|m| \rightarrow \infty$  时体系自由度无限多,  $|m|\hbar$  对应于经典物理中轨道角动量, 物理体系的特征作用量  $|L_z| \gg \hbar$ 。

在经典物理中, 带电粒子在外磁场中运动状态由以下方程决定:

$$\frac{\mu v^2}{r} = F = qvB_0 \quad (5.6.44)$$

$$\mu \vec{v} = \vec{p} - q\vec{A}. \quad (5.6.45)$$

从第二个公式我们可得

$$\mu(\vec{r} \times \vec{v})_z = (\vec{r} \times \vec{p})_z - q(\vec{r} \times \vec{A})_z. \quad (5.6.46)$$

因为  $\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) = (\vec{A} \cdot \vec{C})\vec{B} - (\vec{A} \cdot \vec{B})\vec{C}$ , 所以有

$$\vec{r} \times \frac{1}{2}(\vec{B} \times \vec{r}) = \frac{1}{2}(\vec{r} \cdot \vec{r})\vec{B} - \frac{1}{2}(\vec{r} \cdot \vec{B})\vec{r} = \frac{1}{2}Br^2, \quad (5.6.47)$$

我们得到

$$-\mu r v = -|L_z| - \frac{1}{2}qBr^2. \quad (5.6.48)$$

由公式 (5.6.44) 和 (5.6.48) 可得

$$r_{经典}^2 = \frac{2|L_z|}{qB} = \frac{|L_z|}{\mu\omega_L}. \quad (5.6.49)$$

显然, 经典物理的带电粒子运动的回旋半径和量子体系的经典近似一致。

## (2) $\vec{A} = \frac{B}{2}(-y, x, 0)$ ——代数解法

上面微分方程解法复杂, 我们现在采用代数解法重新求解外磁场中带电粒子的运动问题。这种解法不仅简便, 而且可以更清楚地揭示无穷大简并的物理根源所在。体系在  $x-y$  平面的哈密顿量算符为

$$\hat{H}_{xy} = \frac{1}{2m} \left\{ \left( \hat{p}_x + \frac{1}{2}qBy \right)^2 + \left( \hat{p}_y - \frac{1}{2}qBx \right)^2 \right\}. \quad (5.6.50)$$



引入两个厄米算符

$$\hat{\Pi}_x = \frac{\hat{p}_x + \frac{1}{2}m\omega y}{\sqrt{m\hbar\omega}}, \quad \hat{\Pi}_y = \frac{\hat{p}_y - \frac{1}{2}m\omega x}{\sqrt{m\hbar\omega}}, \quad (5.6.51)$$

其中

$$\omega = \frac{|q|B}{m} = 2\omega_L. \quad (5.6.52)$$

可以将  $\hat{H}_{xy}$  改写作

$$\hat{H}_{xy} = \frac{1}{2}\hbar\omega(\hat{\Pi}_x^2 + \hat{\Pi}_y^2). \quad (5.6.53)$$

容易验证

$$[\hat{\Pi}_x, \hat{\Pi}_y] = \frac{1}{2\hbar}([y, \hat{p}_y] - [\hat{p}_x, x]) = i. \quad (5.6.54)$$

注意到  $\hat{H}_{xy}$  算符中  $\hat{\Pi}_x$  和  $\hat{\Pi}_y$  都是平方形式, 和谐振子势的无量纲的哈密顿算符形式完全相同, 所以我们定义升降算符

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\Pi}_x + i\hat{\Pi}_y), \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\Pi}_x - i\hat{\Pi}_y), \quad (5.6.55)$$

它们满足如下对易关系

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1. \quad (5.6.56)$$

我们利用升降算符可以将哈密顿算符改写为

$$\hat{H}_{xy} = \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right) = \hbar\omega_L(2\hat{a}^\dagger\hat{a} + 1) = \hbar\omega_L(N + 1), \quad N = 0, 2, 4 \quad (5.6.57)$$

此时, 整个物理问题简化为一维振子, 明显哈密顿算符中缺少了一个自由度。这个“旁观”的自由度导致物理体系的能级具有无穷多的简并度。

### (3) $\vec{A}' = B(-y, 0, 0)$

我们通过代数解法将哈密顿算符转化为一维简谐振子问题, 但丢失的自由度是什么? 下面我们选取第二种矢势  $\vec{A}'$  来讨论。此矢势与前面讨论过的第一种矢势仅仅相差一个规范变换

$$\frac{1}{2}(-By, Bx, 0) = (-By, 0, 0) + \nabla f(x, y, z), \quad f = -\frac{1}{2}Bxy. \quad (5.6.58)$$

为保证薛定谔方程满足规范不变, 新哈密顿算符的本征波函数要添加一个相位因子

$$\psi_{\text{新}}(x, y, z) = e^{iqf(x, y, z)/\hbar}\psi_{\text{旧}}(x, y, z). \quad (5.6.59)$$

在新矢势  $\vec{A}'$  下体系哈密顿算符是

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \underbrace{[(\hat{p}_x - eBy)^2 + \hat{p}_y^2]}_{\hat{H}_{xy}} + \frac{p_z^2}{2m}. \quad (5.6.60)$$



因为

$$[\hat{H}, p_z] = [\hat{H}, p_x] = [p_x, p_z] = 0, \quad (5.6.61)$$

我们可以选取  $\{\hat{H}, \hat{p}_x, \hat{p}_z\}$  组成的力学量完全集。其波函数通解为

$$\psi_{n,p_x,p_z} = \frac{1}{2\pi\hbar} e^{i\frac{p_x x + p_z z}{\hbar}} \eta_n(y), \quad (5.6.62)$$

其中  $p_x$  和  $p_z$  分别是动量算符  $\hat{p}_x$  和  $\hat{p}_z$  的本征值——经典的数。将通解代入到二维的薛定谔方程中可得

$$\frac{1}{2m} [\hat{p}_y^2 + (p_x - eyB)^2] \eta_n(y) = \epsilon_n \eta_n(y), \quad (5.6.63)$$

此为一维谐振子势本征方程，只不过平衡点不在原点，而是在  $y_0 = p_x/eB$  处。令

$$s = y - y_0 = y - \frac{p_x}{eB}, \quad \omega = \frac{|e|B}{m}, \quad (5.6.64)$$

可得

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{ds^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 s^2 \right) \eta_n(s) = \epsilon_n \eta_n(s). \quad (5.6.65)$$

能量本征值为

$$\begin{aligned} \epsilon_n &= \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega = (2n + 1) \hbar \omega_L, \\ \epsilon_N &= (N + 1) \hbar \omega_L, \quad N = 2n = 0, 2, 4, \dots \end{aligned} \quad (5.6.66)$$

总能量为

$$E_{n,p_x,p_z} = \frac{p_z^2}{2m} + (N + 1) \hbar \omega_L. \quad (5.6.67)$$

因为  $E_{n,p_x,p_z}$  与  $p_x$  无关， $p_x$  本征值仅仅表现在谐振子平衡点位置，所以能量对于  $p_x$  是简并的，而且简并度是无穷大。这说明均匀磁场中带电粒子可以出现在无穷远处（即非束缚态），

$$y_0 = \frac{p_x}{eB} \rightarrow \pm\infty, \quad (5.6.68)$$

但电子能级却是离散的。通常的二维非束缚态粒子的能量是连续变化的。

#### (4) 简并根源

简并度无穷大的原因在于整个物理体系对于  $x-y$  平面没有任何限制： $x$  和  $y$  的取值都是从  $-\infty$  到  $+\infty$ 。这相当于假设磁场是无穷大。对于无穷大的物理系统，我们无法定义  $x-y$  平面的原点位置。整个物理体系在  $x-y$  平面上具有平移不变性，这导致体系具有无穷大简并。当物理体系被局域在有限大小空间时，我们可以定义物理体系的原点位置，此时朗道能级的简并度就是有限的。例如考虑一个物理体系被局限在一个边长为  $L$  的正方形箱子中，并非所有的“圆轨道”都满足边界条件，此时物理体系的能级简并度为

$$N_d = \frac{qBL^2}{\pi\hbar}. \quad (5.6.69)$$





简并度正比于面积的行为可以从相空间理解。关于各种受限物理体系的朗道能级的详细推导请参见 Peierls, R. E. 所著的《The Quantum Theory of Solids》一书。

### (5) 物理应用

我们可以估算一下：

$$\omega_L \simeq 176 \left( \frac{B}{1\text{T}} \right) \text{GHz} \quad , \quad \hbar\omega_L = 1.16 \times 10^{-4} \left( \frac{B}{1\text{T}} \right) \text{eV}. \quad (5.6.70)$$

室温下电子热运动动能  $T \sim 0.03\text{eV}$ ，所以一般室温下电子的朗道能级不显著。我们需要在低温和强磁场情况下才可以观测到朗道能级的效应。中子星的磁场非常强，约为  $10^8\text{T}$ ，是非常适合研究朗道能级的物理系统：当电子从一个朗道能级跃迁到另外一个朗道能级时会发出硬光子射线。

