## 4.2 氢原子与类氢原子

这是第一个严格求解的量子力学问题。电子的势能为(高斯单位制)

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \tag{4.20}$$

我们进一步考虑以$\hbar$度量角动量，$e$度量电量，$m_e$度量质量，那么长度的单位就是$a = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$, 即玻尔半径。能量的单位就是

$$\frac{e^2}{a} = \frac{m_e e^4}{\hbar^2} \quad (\text{大约27.2ev}). \tag{4.21}$$

径向方程

$$\chi'' + (2E + \frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2})\chi = 0 \tag{4.22}$$

带入一般解，

$$ru'' + (2(l+1) - 2\beta r)u' - 2((l+1)\beta - 1)u = 0 \tag{4.23}$$

$\beta$物理上是波矢，定义无量纲量$\xi = 2\beta r$, 有

$$\xi\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}\xi^2} + (\gamma - \xi)\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\xi} - \alpha u = 0 \tag{4.24}$$

其中$\gamma = 2(l+1)$, $\alpha = l + 1 - 1/\beta$. 以上方程是著名的合流超几何方程。

它的解是无穷级数

$$F(\alpha, \gamma, \xi) = 1 + \frac{\alpha}{\gamma}\xi + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)}\frac{\xi^2}{2!} + \cdots \tag{4.25}$$

当$\xi \to \infty$, 该级数按$\exp(\xi)$发散。导致$\chi$发散。因此，必须中止为多项式。

寄希望于$\alpha = 0, -1, -2, \cdots = -n_r$. 这样

$$l + 1 - \frac{1}{\beta} = -n_r \tag{4.26}$$

(注意分子1是有量纲的) 记$n \equiv n_r + l + 1 = 1, 2, 3, \cdots$, 称为主量子数。

$$\beta = \frac{1}{n} \tag{4.27}$$

由于$\beta^2 = -2E$, 所以

$$E = -\frac{1}{2n^2} \tag{4.28}$$

注意单位是能量单位$e^2/a$. 这就是氢原子的能级公式了。

氢原子的波函数可以写为

$$\psi_{nlm} = R_{nl}Y_{lm} \tag{4.29}$$

其中

$$R_{nl} = \chi_{n_r l}/r = N_{nl}\xi^l \mathrm{e}^{-\xi/2}F(-n_r, 2l+2, \xi) \tag{4.30}$$

其中

$$\xi = 2\beta r = \frac{2r}{na} \tag{4.31}$$

$N_{nl}$是归一化常数，使得波函数满足正交归一性

$$(\psi_{n'l'm'}, \psi_{nlm}) = \int r^2 \mathrm{d}r\mathrm{d}\Omega \psi^*_{n'l'm'}\psi_{nlm} = \delta_{n,n'}\delta_{ll'}\delta_{mm'} = \langle n'l'm'|nlm\rangle \tag{4.32}$$

注意空间积分在球坐标下是

$$\int r^2 \mathrm{d}r\mathrm{d}\Omega \tag{4.33}$$

基态波函数为

$$\begin{aligned}\psi_{100} &= R_{10}Y_{00}\\ &= N_{10}e^{-\frac{r}{a}}\frac{1}{\sqrt{4\pi}} = (\frac{1}{\pi a^3})^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{r}{a}}\end{aligned}$$

如果不看$e^{-r/a}$, 波函数相当于在半径为$a(3/4)^{1/3}$的球内均匀分布.

讨论:

1 简并度

能量完全由$n$定。$l = 0, 1, \cdots, n-1$, 共$n$个可能。每个$l$有$2l+1$个$m$。所以自由度

$$f_n = \sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2 \tag{4.34}$$

比一般中心力问题高。

2 径向几率分布: 在$r - r + dr$球壳层里找到电子的几率

$$r^2\mathrm{d}r\int|\psi_{nlm}|^2\mathrm{d}\Omega = \chi_{nl}^2\mathrm{d}r \tag{4.35}$$

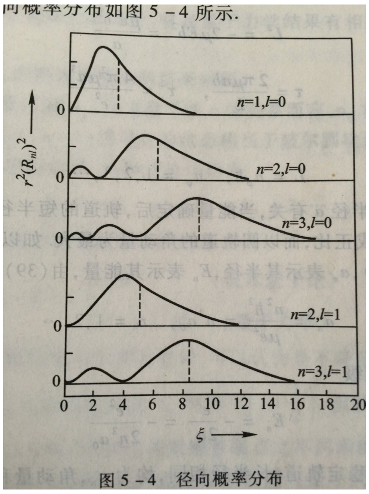



Figure 4.2: 径向密度(取自钱伯初《量子力学》)

3 几率密度随角度的变化

$$|Y_{lm}|^2\mathrm{d}\Omega\int\mathrm{d}rR_{nl}^2r^2 = P_l^m(\cos\theta)^2\mathrm{d}\Omega \tag{4.36}$$

例: $Y_{00} = \frac{1}{4\pi}$, 因此是不随角度变化的。

$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$, 因此随$\cos^2\theta$分布。$Y_{1,\pm1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\phi}$. 因此角度分布是正比于$\sin^2\theta$的.

4 等密度面，参考图4.3

5 密度图，每个图都是绕z轴(竖直方向) 旋转对称。参见图4.4

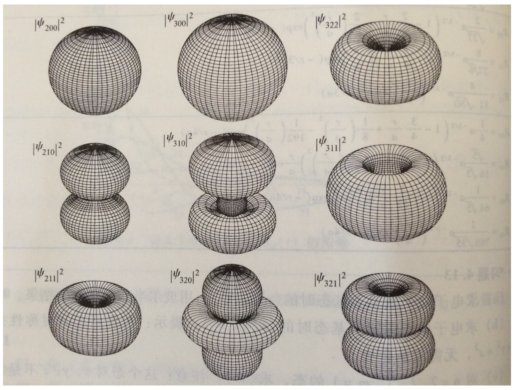



Figure 4.3: 等密度$|\psi|^2$面。（Griffiths, 量子力学导论)

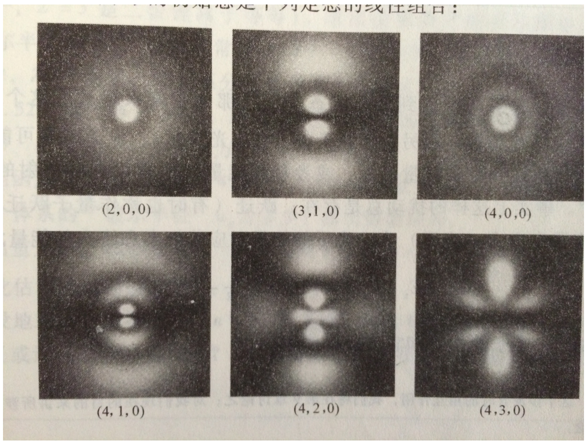



Figure 4.4: 密度$|\psi|^2$分布。（Griffiths, 量子力学导论)

4 类氢原子

一个电子绕有$Z$个质子的原子核运动, 如: $He^+, Li^{++}$, 其势能可以写成:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \tag{4.37}$$

径向波函数同样可以写成

$$\chi = r^{l+1}e^{-\beta r}u, \tag{4.38}$$

其中

$$\beta = \sqrt{\frac{-2uE}{\hbar^2}}. \tag{4.39}$$

同样引入

$$\xi = 2\beta r, \tag{4.40}$$

得到

$$\xi\frac{\mathrm{d}^2u}{d\xi^2} + (2(l+1)-\xi)\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\xi} - (l+1-\frac{Z}{\beta})u = 0 \tag{4.41}$$

与氢原子唯一的区别: $\frac{1}{\beta} \to \frac{Z}{\beta}$. 所以$\frac{Z}{\beta} = n_r + l + 1 = n$

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}(\frac{e^2}{a}) = -\frac{Z^2\mu e^4}{2n^2\hbar^2} \tag{4.42}$$

其中$a=\frac{\hbar^2}{\mu e^2}$.
注意$\beta=Z/n$, 单位是$1/a$, 因此$\xi=2\beta r=\frac{2Zr}{na}$, 这表明$Z$越大，原子越“紧凑”:

$$\chi=N_{nl}\xi^{l+1}e^{-\frac{\xi}{2}}F(-n_r,2l+2,\xi) \tag{4.43}$$

我们来看基态:

$$\begin{aligned}\psi_{100} &= R_{10}Y_{00}\\ &= N_{10}e^{-\frac{Zr}{a}}\frac{1}{\sqrt{4\pi}}=(\frac{Z^3}{\pi a^3})^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{Zr}{a}}\end{aligned}$$

$N_{10}$是归一化因子。此波函数比氢原子“小”：特征长度$\frac{a}{Z}$.

5 轨道磁矩

奥斯特最早注意到“电生磁”，之后安培的分子环流理论基于下面事实：周期运动的电荷相当于一个环形电流回路，其电流强度为$I = q/\tau, \tau$是周期。(高斯单位制下) 磁矩

$$\vec{\mu} = \frac{I\vec{A}}{c}, \tag{4.44}$$

$c$是光速, $\vec{A}$是轨道包围的面积矢量，它可以表示成粒子的角动量的函数:

$$\vec{A} = \frac{\vec{r} \times \vec{p}}{2m_e}\tau = \frac{\vec{L}\tau}{2m_e}, \tag{4.45}$$

其中利用了$\vec{v} = \vec{p}/m_e$, 周长等于$v\tau = 2\pi r$. $m_e$是粒子质量. 电流强度$I = q/\tau$. 所以

$$\vec{\mu} = \frac{q\vec{L}}{2m_e c} \tag{4.46}$$

即磁矩矢量与角动量矢量的关系。这一关系应该在量子力学中仍然成立。

在量子力学中，对于一个定态$\psi_{nlm}$, 直接有

$$\langle\vec{\mu}\rangle = \frac{q}{2m_e c}\langle\vec{L}\rangle, \tag{4.47}$$

只有$\mu_z$可能不为零:

$$\langle\mu_z\rangle = m\frac{q\hbar}{2m_e c} = m\mu_B. \tag{4.48}$$

其中$\frac{q\hbar}{2m_e c} \equiv \mu_B$即玻尔磁子.

我们还可以通过计算定态$\psi_{nlm}$下的电流，导出上面的公式.

引入电流密度$\vec{J}_e = q\vec{J}, \vec{J}$是几率流密度：单位时间通过单位面积的几率

$$\vec{J}_e = \frac{q}{2m_e}(\psi^*\widehat{p}\psi - \psi\widehat{p}\psi^*) \tag{4.49}$$

在球坐标系处理较方便,

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial r}\vec{e}_r + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\vec{e}_\theta + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\vec{e}_\varphi. \tag{4.50}$$

因此可以得到沿$\vec{e}_r$和$\vec{e}_\theta$方向的电流密度

$$j_r^e = -\frac{i\hbar q}{2m_e}(\psi_{nlm}^*\frac{\partial}{\partial r}\psi_{nlm} - \psi_{nlm}\frac{\partial}{\partial r}\psi_{nlm}^*) \tag{4.51}$$

$$j_\theta^e = -\frac{i\hbar q}{2m_e r}(\psi_{nlm}^*\frac{\partial}{\partial\theta}\psi_{nlm} - \psi_{nlm}\frac{\partial}{\partial\theta}\psi_{nlm}^*) \tag{4.52}$$

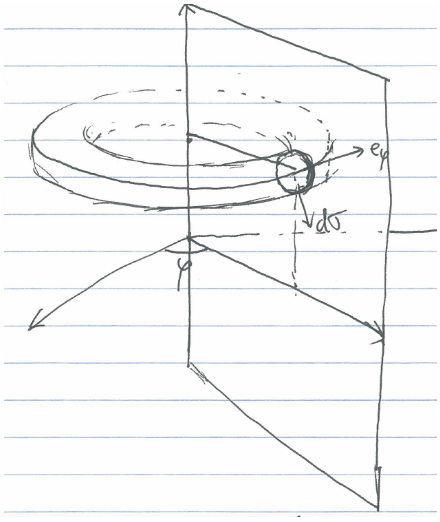
由于$\psi_{nlm} = R_{nl}(r)P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}$ 中$R_{nl}, P_l^m$都是实的，以上$j_r^e = j_\theta^e = 0$. 然而

$$\begin{aligned} j_\varphi^e &= -\frac{i\hbar q}{2m_e}\frac{1}{r\sin\theta}(\psi_{nlm}^*\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi_{nlm} - \psi_{nlm}\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi_{nlm}^*) \\ &= -\frac{i\hbar q}{2m_e}\frac{1}{r\sin\theta}R_{nl}^2 P_l^{m2}(im + im) \\ &= \frac{q\hbar m}{m_e r\sin\theta}|\psi_{nlm}|^2 \end{aligned}$$

即在空间$\vec{r} = (r, \theta, \varphi)$附近的电流密度只有$\vec{e}_\varphi$方向分量，可以不为零，其大小与$\varphi$角无关，由$r, \theta$决定.

考虑一个半径为$r$，截面积为$d\sigma$的圆环，$d\sigma = rd\theta dr$. 此圆环内的电流强度为$dI = j_\varphi^e d\sigma$, 处处一致(因为与$\varphi$无关。产生的磁矩为

$$\mathrm{d}\mu_z = \frac{1}{c}\mathrm{d}I\pi(r\sin\theta)^2 \tag{4.53}$$




$$\mu_z = \int \mathrm{d}\mu_z, \tag{4.54}$$

是对空间中所有圆环积分, 即$d\sigma$ 排满半个平面

$$\begin{aligned}
\mu_z &= \frac{1}{c}\int \frac{q\hbar m}{m_e r\sin\theta}|\psi_{nlm}|^2\pi r^2\sin^2\theta d\sigma \\
&= \frac{q\hbar m}{2m_e c}\int |\psi_{nlm}|^2 2\pi r\sin\theta d\sigma \\
&= m\frac{q\hbar}{2m_e c} \\
&= m\mu_B
\end{aligned}$$

这样我们得到了Eq.(4.48).

$m$是磁量子数, $\frac{\mu_z}{L_z} = \frac{q}{2m_e c}$是磁旋比$g$因子.