

## 第七章 粒子在位置空间中的运动 IV

### 几率流密度矢量

三维位置空间的基向量是  $|\mathbf{r}\rangle$ , 满足正交归一关系

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

以及完备性的表示

$$\int_{\text{全空间}} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| d^3r = \mathbb{1}$$

在直角坐标系中, 有

$$|\mathbf{r}\rangle = |x, y, z\rangle = |x\rangle \otimes |y\rangle \otimes |z\rangle$$

量子态  $|\psi\rangle$  在位置表象中被表示为波函数

$$\langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \psi(\mathbf{r}) = \psi(x, y, z)$$

动量算子  $\mathbf{P} = (P_x, P_y, P_z)$ , 在位置表象中表示为

$$\mathbf{P} \longrightarrow -i\hbar\nabla$$

$$P_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad P_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad P_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

$\mathbf{P}$  的三个分量是彼此对易的. 与位置算子  $\mathbf{R} = (X, Y, Z)$  的对易关系

$$[R_j, P_k] = i\hbar \mathbb{1} \delta_{j,k}$$

Schrödinger 方程

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t)$$

设  $t$  时刻量子系统的波函数是  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ . 几率密度为  $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ . 在全空间的积分等于 1,

$$\int |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r = 1$$

即量子态的归一化. 粒子在三维空间  $\mathbb{R}^3$  中的某个体积  $\tau$  中被观测到的几率是  $\int_{\tau} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r$ .

假设势能不随时间变化, 考虑这个几率随时间的变化率,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_{\tau} \Psi^* \Psi d^3r &= \int_{\tau} \left( \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right) d^3r \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int_{\tau} (\Psi^* \nabla^2 \Psi - \Psi \nabla^2 \Psi^*) d^3r \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int_{\tau} \nabla \cdot (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) d^3r. \end{aligned}$$

因为体积  $\tau$  是任意的, 于是有

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 + \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (1)$$

其中

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = -\frac{i\hbar}{2m} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) = \frac{\hbar}{m} \text{Im}(\Psi^* \nabla \Psi). \quad (2)$$

$\mathbf{J}$  是几率流矢量.

体积  $\tau$  的表面记作  $\sigma$ ,

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\tau} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r = - \oint_{\sigma} \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \cdot d\mathbf{s}.$$

即, 粒子在空间区域  $\tau$  中被探测到的几率随时间的减少率等于单位时间内粒子穿过区域的表面  $\sigma$  流出该区域的流量.

可以把几率流矢量表示为“速度”的形式. 令

$$\mathbf{V} = \frac{\mathbf{P}}{m} = -\frac{i\hbar}{m} \nabla.$$

$\mathbf{J}$  可以写为

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \text{Re}[\Psi^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{V} \Psi(\mathbf{r}, t)] \quad (3)$$

在以前 (Chapter 7-2) 讨论过的一维阶梯势中, 粒子的散射几率和透射几率实际上是几率流的比值.

$$\text{入射波函数 } \psi_{in}(x) = A_1 e^{ik_1 x}$$

$$\text{反射波函数 } \psi_r(x) = A'_1 e^{-ik_1 x}$$

$$\text{透射波函数 } \psi_t(x) = A_2 e^{ik_2 x}$$

相应的几率流密度是

$$J_{in} \sim |A_1|^2 k_1, \quad J_r \sim |A'_1|^2 k_1, \quad J_t \sim |A_2|^2 k_2$$

反射几率和透射几率分别是

$$R = \frac{|A'_1|^2}{|A_1|^2}, \quad T = \frac{k_2 |A_2|^2}{k_1 |A_1|^2}$$

考虑带电粒子在电磁场中的哈密顿量. 在经典情形下, 哈密顿量是

$$H = \frac{1}{2m} [\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)]^2 + q\phi(\mathbf{r}, t)$$

其中  $q$  是粒子的带电量,  $\phi$  是电场的电势,  $\mathbf{A}$  是磁场的矢量势.  $\mathbf{p}$  是正则动量, 机械动量是

$$m\mathbf{v} = \mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r})$$

在量子情形中, 将各个力学量视作算子, 哈密顿量是

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m} [\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)]^2 + q\phi(\mathbf{R}, t) \\ &= \frac{1}{2m} [P^2 + q^2 A^2 - q\mathbf{P} \cdot \mathbf{A} - q\mathbf{A} \cdot \mathbf{P}] + q\phi(\mathbf{R}, t) \end{aligned}$$

为了化简上式, 注意到

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{P} - \mathbf{P} \cdot \mathbf{A}$$

$$\begin{aligned}
&= [A_x, P_x] + [A_y, P_y] + [A_z, P_z] \\
&= i\hbar \frac{\partial A_x}{\partial x} + i\hbar \frac{\partial A_y}{\partial y} + i\hbar \frac{\partial A_z}{\partial z} = i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A}
\end{aligned} \tag{4}$$

在这里,  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{P} - \mathbf{P} \cdot \mathbf{A}$  的结果实际上是  $(i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A})\mathbb{1}$ , 其中  $\nabla \cdot \mathbf{A}$  不再是一个算子, 而是关于向量函数  $\mathbf{A}$  的散度.

接着可以把  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{P} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{A}$  表示为

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{P} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{A} = 2\mathbf{A} \cdot \mathbf{P} - i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A}$$

将它代入哈密顿量的表达式, 并在位置表象中表示, 有

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{i\hbar q}{m} \mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{i\hbar q}{2m} \nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{q^2 A^2}{2m} + q\phi$$

注意到上式中的  $\nabla \cdot \mathbf{A}$  在位置表象中具有函数的形式, 而不是算子.

重新计算空间区域  $\tau$  内的几率随时间的变化率,

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial t} \int_{\tau} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r \\
&= \frac{1}{i\hbar} \int_{\tau} \Psi^* \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + \frac{i\hbar q}{m} \mathbf{A} \cdot \nabla \Psi + \frac{i\hbar q}{2m} (\nabla \cdot \mathbf{A}) \Psi + \frac{q^2 A^2}{2m} \Psi + q\phi \Psi \right] d^3r \\
&\quad - \frac{1}{i\hbar} \int_{\tau} \Psi \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi^* - \frac{i\hbar q}{m} \mathbf{A} \cdot \nabla \Psi^* - \frac{i\hbar q}{2m} (\nabla \cdot \mathbf{A}) \Psi^* + \frac{q^2 A^2}{2m} \Psi^* + q\phi \Psi^* \right] d^3r \\
&= \frac{1}{i\hbar} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \int_{\tau} (\Psi^* \nabla^2 \Psi - \Psi \nabla^2 \Psi^*) d^3r \\
&\quad + \frac{1}{i\hbar} \left( \frac{i\hbar q}{m} \right) \int_{\tau} (\Psi^* \mathbf{A} \cdot \nabla \Psi + \Psi \mathbf{A} \cdot \nabla \Psi^*) d^3r + \frac{1}{i\hbar} \left( \frac{i\hbar q}{2m} \right) \int_{\tau} [\Psi^* (\nabla \cdot \mathbf{A}) \Psi + \Psi (\nabla \cdot \mathbf{A}) \Psi^*] d^3r \\
&= \frac{i\hbar}{2m} \int_{\tau} \nabla \cdot (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) d^3r + \frac{q}{m} \int_{\tau} \nabla \cdot (\Psi^* \mathbf{A} \Psi) d^3r
\end{aligned}$$

$$\text{Let } \mathbf{J} = -\frac{i\hbar}{2m} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \Psi^* \frac{q\mathbf{A}}{m} \Psi$$

$$= - \int_{\tau} \nabla \cdot \mathbf{J} d^3r = - \oint_{\sigma} \mathbf{J} \cdot d\mathbf{s}$$

由此得到与 (1) 相同的结果

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 + \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \tag{5}$$

差别在于  $\mathbf{J}$  的定义有所不同. (5) 中的几率流矢量是

$$\mathbf{J} = -\frac{i\hbar}{2m} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \Psi^* \frac{q\mathbf{A}}{m} \Psi \tag{6}$$

与 (1) 相比, 多了一项  $-\Psi^* \frac{q\mathbf{A}}{m} \Psi$ . 不过, 它们都可以用速度算子表示. 对于在电磁场的带电粒子, 定义它的速度算子

$$\mathbf{V} = \frac{\text{机械动量}}{m} = \frac{\mathbf{P} - q\mathbf{A}}{m}$$

(6) 式可以写为

$$\mathbf{J} = \text{Re}[\Psi^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{V} \Psi(\mathbf{r}, t)]$$

与 (3) 式是一致的.

## 球坐标与球谐函数

在位置表象中, 可以根据实际情况选用不同的坐标系.

如果选用直角坐标系, 那么将动量算子表示为

$$\mathbf{P} \rightarrow -i\hbar\nabla = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x} \quad \frac{\partial}{\partial y} \quad \frac{\partial}{\partial z}\right)$$

动能算子

$$\frac{P^2}{2m} \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

如果势能  $V(\mathbf{R}) \rightarrow V(\mathbf{r})$  碰巧是可以变量分离的, 即

$$V(\mathbf{r}) = V(x) + V(y) + V(z)$$

那么哈密顿量可以表示为

$$H = \frac{P^2}{2m} + V(\mathbf{R}) = H_x + H_y + H_z$$

$$H_x = \frac{P_x^2}{2m} + V(X), \quad H_y = \frac{P_y^2}{2m} + V(Y), \quad H_z = \frac{P_z^2}{2m} + V(Z)$$

于是三维问题简化为三个一维问题. 哈密顿量的本征波函数可以表示为

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(x)\psi(y)\psi(z) \tag{7}$$

例如, 三维各向同性谐振子,

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 R^2 = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(X^2 + Y^2 + Z^2)$$

能级

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad n = n_x + n_y + n_z, \quad n_x, n_y, n_z = 0, 1, \dots$$

$H$  的本征态需要用三个量子数  $n_x, n_y$  和  $n_z$  表示.

$$|n_x, n_y, n_z\rangle = |n_x\rangle \otimes |n_y\rangle \otimes |n_z\rangle$$

基态没有简并, 激发态有简并. 例如, 第一激发态,  $n = 1$ , 三重简并.

如果势能  $V(\mathbf{r})$  不可以在三个正交的方向上进行变量分离, 那么哈密顿量的本征函数就不能写为 (7) 式的形式, 定态 Schrödinger 方程未必有解析解.

但是, 如果势能是中心对称的, 那么就应该选用球坐标. 直角坐标与球坐标的关系如下,

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

从图 1 中可以看出两种坐标系中基向量之间的关系.

$$\mathbf{e}_r = \sin \theta \cos \phi \mathbf{e}_x + \sin \theta \sin \phi \mathbf{e}_y + \cos \theta \mathbf{e}_z$$

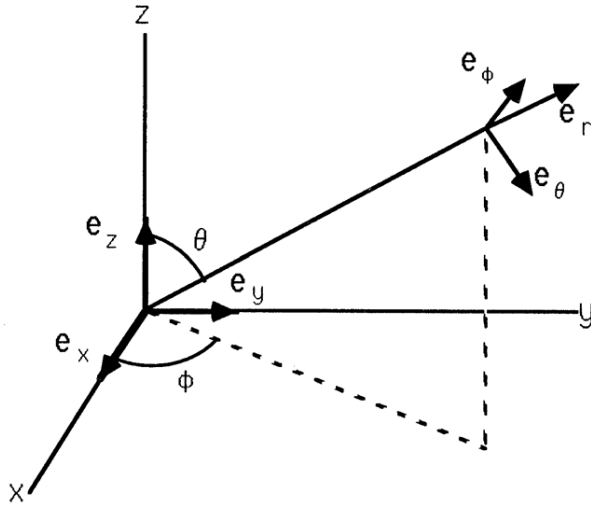


图 1

$$\mathbf{e}_\theta = \cos\theta \cos\phi \mathbf{e}_x + \cos\theta \sin\phi \mathbf{e}_y - \sin\theta \mathbf{e}_z$$

$$\mathbf{e}_\phi = -\sin\phi \mathbf{e}_x + \cos\phi \mathbf{e}_y$$

在球坐标中,

$$\nabla = \mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{e}_\phi \frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (8)$$

接着写出  $\nabla^2$  在球坐标中的形式

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

算子  $\nabla^2$  由两部分组成. 径向部分是

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

对于角向部分, 我们令

$$L^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (9)$$

于是,

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} \frac{L^2}{\hbar^2} \quad (10)$$

这里, 并没有立即指出  $L$  是轨道角动量. 下面, 专门讨论一下轨道角动量, 我们将看到, (9) 式确实是轨道角动量算子  $\mathbf{L}$  的平方在位置表象中的表示.

## 轨道角动量

直接来自于经典力学的类比,

$$\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{P}$$

在直角坐标系中

$$L_x = YP_z - ZP_y, \quad \dots$$

有对易关系

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z, \dots$$

简写为

$$\mathbf{L} \times \mathbf{L} = i\hbar \mathbf{L}$$

注意其它对易关系, 如  $[L_i, R_j], [L_i, P_j]$ .

再注意到

$$[L^2, L_x] = [L^2, L_y] = [L^2, L_z] = 0$$

因此, 可以考虑  $(L^2, L_z)$  的共同本征函数.

在球坐标中表示  $\mathbf{L}$ .

$$\mathbf{L} = r\mathbf{e}_r \times (-i\hbar\nabla) = (-i\hbar) \left[ \mathbf{e}_\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \mathbf{e}_\theta \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} \right]$$

继续写出各个分量.

$$L_z = -i\hbar(\mathbf{e}_z \cdot \mathbf{e}_\phi) \frac{\partial}{\partial\theta} + i\hbar(\mathbf{e}_z \cdot \mathbf{e}_\theta) \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi}. \quad (11)$$

类似地,

$$L_x = -i\hbar \left( -\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right),$$

$$L_y = -i\hbar \left( \cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right).$$

然后, 根据上述形式, 写出  $L_x^2, L_y^2$  和  $L_z^2$  的表达式, 最后给出

$$L^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] \quad (12)$$

与 (9) 一致, 也就是说,  $\nabla^2$  的角向部分与  $L^2$  有关.

**球谐函数** 将  $L^2$  和  $L_z$  的本征方程表示为

$$L^2 |\ell, m\rangle = \ell(\ell+1)\hbar^2 |\ell, m\rangle,$$

$$L_z |\ell, m\rangle = m\hbar |\ell, m\rangle.$$

$L^2$  是 (半) 正定算子, 所以  $\ell \geq 0$ , 除此以外, 目前尚不知道  $\ell$  和  $m$  应该满足怎样的条件.

在位置表象中, 采用球坐标,  $|\ell, m\rangle$  被表示为波函数  $Y_{\ell, m}(\theta, \phi)$ , 称为**球谐函数**, 可以记作  $\langle\theta, \phi|\ell, m\rangle = Y_{\ell, m}(\theta, \phi)$ .

在位置表象中, 角动量平方算子  $L^2$  的形式已经由 (12) 式给出, 角动量  $z$  方向的分量  $L_z$  的形式是  $L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi}$ .

考察 (12), 可以看到, 在求解  $L^2$  的本征函数的时候, 可以进行变量分离, 球谐函数  $Y(\theta, \phi)$  可以分解为  $\theta$  的函数  $\Theta(\theta)$  和  $\phi$  的函数  $\Phi(\phi)$  的乘积形式, 即  $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ . 其中  $\Phi(\phi)$  可以通过求解  $L_z$  的本征函数得到.

$$-i\hbar \frac{\partial\Phi(\phi)}{\partial\phi} = m\hbar\Phi(\phi) \implies \Phi(\phi) = e^{im\phi} \quad (13)$$

再考虑  $L^2$  的本征方程

$$-\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta} \right) \right] e^{im\phi} + \frac{m^2\hbar^2}{\sin^2\theta} \Theta(\theta) e^{im\phi} = \ell(\ell+1)\hbar^2 \Theta(\theta) e^{im\phi}$$

其中用到了  $\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} e^{im\phi} = -m^2 e^{im\phi}$ . 于是  $\Theta(\theta)$  由如下方程确定,

$$\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \Theta(\theta) + [\ell(\ell+1) \sin^2 \theta - m^2] \Theta(\theta) = 0. \quad (14)$$

$Y(\theta, \phi)$  的  $\theta$  部分  $\Theta(\theta)$  满足的方程 (14) 被称为缔合 Legendre 方程 (associated Legendre equation). 它的解记作  $P_{\ell, m}(\cos \theta)$ , 所以

$$Y(\theta, \phi) = e^{im\phi} P_{\ell, m}(\cos \theta) \times \text{归一化因子}.$$

至此, 还没有涉及  $\ell$  和  $m$  的任何限制条件, 下面来讨论这个问题.

如果要求波函数是单值的, 那么, 绕  $z$  的  $2\pi$  角度的旋转应该给出相同形式的波函数,

$$Y(\theta, \phi + 2\pi) = Y(\theta, \phi) \implies m \text{ 一定是整数}.$$

再根据数理方程理论中关于缔合 Legendre 方程的讨论, 当  $\theta = 0$  或  $\theta = \pi$  的时候,  $P_{\ell, m}(\cos \theta)$  可能是奇异函数. 如果我们希望  $Y(\theta, \phi)$  作为波函数不是奇异的, 那么就有条件:

$$\ell \text{ 是非负整数, 并且 } \ell \geq |m|.$$

于是  $\ell$  和  $m$  就必须满足

$$\ell \text{ 是非负整数,}$$

$$\text{当 } \ell \text{ 一定的时候, } m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell.$$

$Y_{\ell, m}(\theta, \phi)$  的最终形式是

$$Y_{\ell, m}(\theta, \phi) = (-1)^{(m+|m|)/2} \left[ \frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{4\pi(\ell+|m|)!} \right]^{1/2} e^{im\phi} P_{\ell, |m|}(\cos \theta). \quad (15)$$

几点说明:

- 这里出现的  $P_{\ell, m}(u)$  ( $m \geq 0, u \in [-1, 1]$ ) 是缔合 Legendre 函数, 它来自于 Legendre 多项式  $P_{\ell}(u)$ ,

$$P_{\ell}(u) = (2^{\ell} \ell!)^{-1} \left( \frac{d}{du} \right)^{\ell} (u^2 - 1)^{\ell},$$

$$P_{\ell, m}(u) = (1 - u^2)^{m/2} \left( \frac{d}{du} \right)^m P_{\ell}(u).$$

- $Y_{\ell, \pm m}$  有如下关系,

$$Y_{\ell, -m}(\theta, \phi) = (-1)^m (Y_{\ell, m}(\theta, \phi))^*$$

这个关系满足以后提到用升降算子作用后的结果.

- $Y_{\ell, m}$  的表达式中出现了与  $m$  有关的正负号  $(-1)^{\frac{m+|m|}{2}}$ , 也就是说, 当  $m > 0$  时, 有正负号的变化  $(-1)^m$ , 而当  $m < 0$  时, 只能是正号. 这个相位差存在的合理性将体现在关于角动量理论的一般性讨论中.

- 正交归一关系

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} (Y_{\ell, m}(\theta, \phi))^* Y_{\ell', m'}(\theta, \phi) \sin \theta \, d\theta \, d\phi = \delta_{\ell, \ell'} \delta_{m, m'}.$$

考虑形如  $\sqrt{\sin \theta} e^{i\phi/2}$  (未归一) 的函数. 虽然它满足方程 (13) 和 (14) ( $\ell = m = \frac{1}{2}$ ), 并且在空间的任意点都是有界的, 但是它不能作为轨道角动量的本征函数. 以后我们将讨论关于角动量的升降算子, 会发现在升降算子的作用下, 如此形式的函数是不能作为波函数的.

还可以从另一个角度考虑  $L_z$  的量子数  $m$  必须为整数. 在直角坐标系中,

$$L_z = XP_y - YP_x$$

进行如下正则变换 (暂且设  $\hbar = 1$ ),

$$\begin{aligned} \mathcal{X}_1 &= \frac{X + P_y}{\sqrt{2}}, & \mathcal{X}_2 &= \frac{X - P_y}{\sqrt{2}} \\ \mathcal{P}_1 &= \frac{P_x - Y}{\sqrt{2}}, & \mathcal{P}_2 &= \frac{P_x + Y}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

对易关系

$$[\mathcal{X}_1, \mathcal{X}_2] = [\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2] = 0, \quad [\mathcal{X}_j, \mathcal{P}_k] = i\delta_{j,k}$$

变换后,  $L_z$  表示为

$$L_z = \frac{1}{2}(\mathcal{P}_1^2 + \mathcal{X}_1^2) - \frac{1}{2}(\mathcal{P}_2^2 + \mathcal{X}_2^2)$$

这是两个谐振子的哈密顿量的相减,

$$L_z \sim H_1 - H_2.$$

其中  $H_1$  和  $H_2$  是两个不同的谐振子的 Hamilton 量. 而谐振子的 Hamilton 量的本征值是整数, 相减之后仍然是整数. 所以,  $L_z$  的本征值只能是整数 ( $\hbar$  的整数倍).

**球谐函数的宇称** 空间反射变换,  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ , 用球坐标表示,

$$r \rightarrow r, \quad \theta \rightarrow \pi - \theta, \quad \phi \rightarrow \pi + \phi$$

在这个变换下,

$$e^{im\phi} \rightarrow (-1)^m e^{im\phi}, \quad P_{\ell m}(\cos\theta) \rightarrow (-1)^{\ell+m} P_{\ell m}(\cos\theta)$$

所以

$$Y_{\ell, m}(\theta, \phi) \rightarrow (-1)^\ell Y_{\ell, m}(\theta, \phi)$$

也就是说, 球谐函数的宇称是  $(-1)^\ell$ .

**实形式的球谐函数** 还可以定义球谐函数的实形式.

$$\begin{aligned} Y_{\ell, m}^r &= \begin{cases} \frac{i}{\sqrt{2}}[Y_{\ell, m} - (-1)^m Y_{\ell, -m}] & \text{if } m < 0 \\ Y_{\ell, 0} & \text{if } m = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[Y_{\ell, -m} + (-1)^m Y_{\ell, m}] & \text{if } m > 0 \end{cases} \\ &= \begin{cases} \frac{i}{\sqrt{2}}[Y_{\ell, -|m|} - (-1)^m Y_{\ell, |m|}] & \text{if } m < 0 \\ Y_{\ell, 0} & \text{if } m = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[Y_{\ell, -|m|} + (-1)^m Y_{\ell, |m|}] & \text{if } m > 0 \end{cases} \\ &= \begin{cases} \sqrt{2}(-1)^m \text{Im}[Y_{\ell, |m|}] & \text{if } m < 0 \\ Y_{\ell, 0} & \text{if } m = 0 \\ \sqrt{2}(-1)^m \text{Re}[Y_{\ell, m}] & \text{if } m > 0 \end{cases} \end{aligned}$$

实形式的球谐函数同样具有正交归一性.  $m > 0$  ( $m < 0$ ) 的实形式球谐函数又被称为余弦 (正弦) 类型的球谐函数. 在量子化学中经常用到实形式的球谐函数.



## 径向动量

在经典力学中, 我们可以把动能表示为

$$\frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2}, \quad p_r = \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}}{r}$$

其中的  $p_r$  被称作径向动量.

类比到量子情形, 定义

$$P_r = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{R} (\mathbf{R} \cdot \mathbf{P}) + (\mathbf{P} \cdot \mathbf{R}) \frac{1}{R} \right]$$

在位置表象中,

$$\begin{aligned} \left[ \frac{1}{R} (\mathbf{R} \cdot \mathbf{P}) \right] f(x, y, z) &= -i\hbar \left[ \frac{1}{r} \left( x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \right) \right] f(x, y, z) = -i\hbar \frac{1}{r} \mathbf{r} \cdot \nabla f \\ \left[ (\mathbf{P} \cdot \mathbf{R}) \frac{1}{R} \right] f(x, y, z) &= -i\hbar \left[ \left( \frac{\partial}{\partial x} x + \frac{\partial}{\partial y} y + \frac{\partial}{\partial z} z \right) \frac{1}{r} \right] f(x, y, z) \\ &= -i\hbar \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{x}{r} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{y}{r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{z}{r} \right) \right] \\ &= -i\hbar \left( \frac{2}{r} + \frac{1}{r} \mathbf{r} \cdot \nabla \right) f \end{aligned}$$

所以  $P_r$  可以表示为

$$P_r = -i\hbar \left( \mathbf{r} \cdot \nabla + \frac{1}{r} \right) = -i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right)$$

注意, 上述  $P_r$  是厄密的, 但是  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial r}$  却不是厄密的.

计算径向动量算子的平方,

$$\begin{aligned} P_r^2 &= -\hbar^2 \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right)^2 \\ &= -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \end{aligned}$$

这个结果又可以写为

$$P_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

与 (10) 式中的径向部分比较之后, 可以把哈密顿量中的动能项表示为

$$\frac{P^2}{2m} = \frac{P_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2}$$

可以把上式看作径向动能和角向动能的和. 在经典力学中有相同的处理过程.

## 中心对称势场

只考虑 Schrödinger 方程的空间部分. 回顾  $\nabla^2$  在球坐标中的形式, 写出 Schrödinger 方程的空间部分,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi(\mathbf{r}) + \frac{L^2}{2mr^2} \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}). \quad (16)$$

下面, 设势能  $V(\mathbf{r})$  是球对称的势能, 即  $V = V(r)$ .

对 (16) 式进行变量分离, 令

$$\psi(\mathbf{r}) = \text{径向部分} \times \text{角向部分}$$

径向部分仅仅是  $r$  的函数, 记作  $R(r)$ . 而角向部分实际上就是  $L^2$  和  $L_z$  的共同本征函数, 即球谐函数  $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ . 将径向波函数  $R(r)$  表示为  $R(r) = \frac{u(r)}{r}$ , 代入 (16) 式, 有

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[ \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right] u(r) = Eu(r). \quad (17)$$

变换  $R(r) = \frac{u(r)}{r}$  的好处在于, 变换后的径向方程 (17) 就像是描述粒子在一维空间中的运动 ( $r$  从 0 到  $+\infty$ ), 所处的势能是

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2}. \quad (18)$$

这被称为有效势能.

因此, 在中心对称势场中, 粒子的波函数有如下形式

$$\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y_{\ell,m}(\theta, \phi) = ru(r)Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$$

径向部分波函数  $R(r)$  由径向方程 (17) 决定. 该方程同时也确定了粒子的能量本征值. 可以看到, 能量本征值是有可能与角动量量子数  $\ell$  有关, 虽然在即将讨论的氢原子问题中能量本征值不依赖于  $\ell$ . 不过, 可以肯定的是, 能量本征值不会与  $L_z$  的量子数  $m$  有关, 即关于  $m$  一定是简并的. 至于能级是离散的还是连续的, 则取决于系统的能量以及有效势能  $V_{\text{eff}}(r)$  的具体形式.

继续关注方程 (17), 需要设定边界条件. 当  $r \rightarrow +\infty$  时, 自然认为  $u(r) \rightarrow 0$ . 当  $r \rightarrow 0$  时, 设定边界条件为

$$u(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0. \quad (19)$$

稍后讨论上述边界条件. 归一化条件

$$\int_0^\infty |u(r)|^2 dr = 1.$$

## 波函数的角分布

球对称势场的本征函数的形式是  $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$ . 在距离原点  $r$ , 方向  $(\theta, \phi)$  的点的邻域内探测到粒子的几率等于

$$|\psi(r, \theta, \phi)|^2 r^2 dr d\Omega = r^2 |R(r)|^2 dr |Y_{\ell,m}(\theta, \phi)|^2 d\Omega$$

如果考虑与原点的距离为  $r$  的非常薄的球壳内粒子的分布几率, 那么就只需要关注  $|Y_{\ell,m}(\theta, \phi)|^2$ , 这就是波函数的角分布.

在方向  $(\theta, \phi)$  上, 角向几率密度为  $|Y_{\ell,m}(\theta, \phi)|^2$ . 由于球谐函数中的角度  $\phi$  出现在  $e^{im\phi}$  中, 所以  $|Y_{\ell,m}(\theta, \phi)|^2$  与  $\phi$  无关, 或者说,  $|Y_{\ell,m}(\theta, \phi)|^2$  关于  $z$  轴是旋转对称的. 图 2 描绘的是几个低阶球谐函数几率密度的平面图形. 三维图形如图 3 所示. 注意到几率密度  $|Y_{1,1}|^2$  和  $|Y_{1,-1}|^2$  的图像是相同的, 因为  $Y_{1,-1} = (-1)^1 Y_{1,1}^*$ .

还可以描绘实形式球谐函数的几率密度  $|Y_{\ell,m}^r|^2$ , 如图 4 所示.

## 关于 $r \rightarrow 0$ 时的边界条件

之所以要分析  $r \rightarrow 0$  时的边界条件, 根本原因在于引入了球坐标.

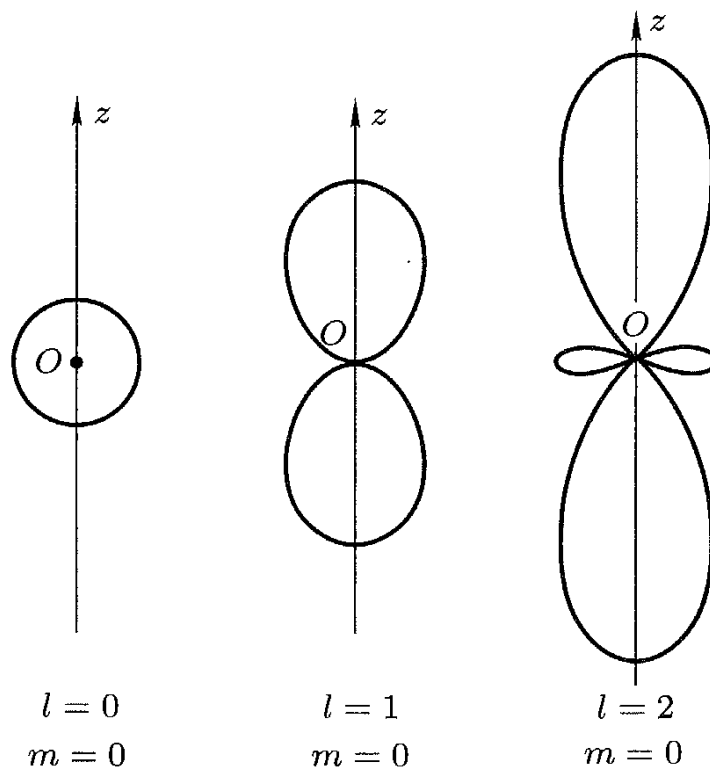


图 2

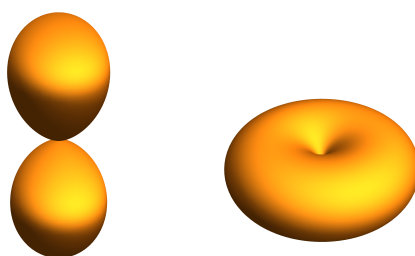


图 3: 左图  $|Y_{1,0}|^2$  右图  $|Y_{1,\pm 1}|^2$

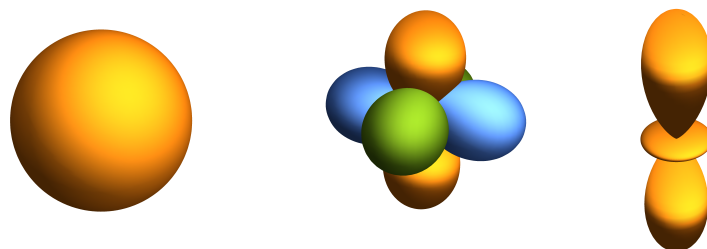


图 4: 左图,  $|Y_{0,0}|^2$ . 中图,  $|Y_{1,0}|^2$  和  $|Y_{1,\pm 1}|^2$ . 右图,  $|Y_{2,0}|^2$ .

动能算符或动量算符在位置表象的直角坐标系中的形式是很简单的, 不存在奇点. 而在球坐标中, 微分算子  $\nabla$  中含有  $\frac{1}{r}$ . 于是  $r = 0$  就是一个奇点. 我们需要分析  $r \rightarrow 0$  时波函数的行为, 即边界条件.

最简单而直观的看法是, 当  $r \rightarrow 0$  时, 波函数的径向部分  $|R(r)|$  不能趋于无穷大. 但是, 这个要求过于严格了. 只要在原点的邻域内 (记作  $\tau_0$ , 简单地把  $\tau_0$  看作一个半径为  $r_0$  的很小的球), 对波函数的模的平方的积分是有限值就可以了, 即

$$\int_{\tau_0} |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3r = \int_0^{r_0} r^2 |R(r)|^2 dr < +\infty. \quad (20)$$

这里, 我们依然假设势能是球对称的, 波函数  $\psi(\mathbf{r})$  的角向部分是球谐函数, 球谐函数的归一性使得对角度的积分 (实际上是对立体角的积分) 为 1, 只剩下对径向坐标  $r$  的积分.

我们说, 条件 (20) 是球坐标中波函数在原点附近应该满足的基本要求.

然而, 这个基本要求并不具有很好的实用性. 我们并不能一开始就知道  $R(r)$  的具体的函数形式,  $R(r)$  是求解的对象. 而在求解的过程中, 我们需要用到  $r \rightarrow 0$  时的边界条件, 所以, 我们必须预先设定这个边界条件.

通常有如下设定:

$$r|R(r)| \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0, \text{ 或者 } |u(r)| \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0. \quad (21)$$

这里  $u(r) = rR(r)$ .

显然, 条件 (21) 比条件 (20) 更为严格.

基本要求	实用条件
在原点的邻域 $\tau_0$ 内几率有限. $\int_{\tau_0}  \psi(\mathbf{r}) ^2 d^3r = \int_0^{r_0} r^2  R(r) ^2 dr < +\infty.$	径向波函数 $r R(r)  \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0, \text{ 或者 }  u(r)  \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0.$

现在来看看实用条件 (21) 的具体体现. 当  $r \rightarrow 0$  时, 设径向波函数  $R(r)$  的渐近行为是

$$R(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} \frac{f(r)}{r^\alpha}$$

其中  $f(r)$  是  $r$  的多项式, 且  $f(0) \neq 0$ . 这一渐近形式具有一般性. 用  $u(r)$  表示这个渐近形式,

$$u(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} \frac{f(r)}{r^{\alpha-1}}$$

实用条件 (21) 要求  $u(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0$ , 这意味着

$$\left. \begin{aligned} u(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} \frac{f(r)}{r^{\alpha-1}}, \quad f(0) \neq 0 \\ u(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0 \end{aligned} \right\} \implies \alpha < 1 \quad (22)$$

由于  $f(r)$  被设为  $r$  的多项式, 且  $f(0)$  有非零的有限大小的值, 因此, 当  $\alpha \in (0, 1)$  时  $\frac{f(r)}{r^\alpha}$  在  $r \rightarrow 0$  时可以趋于  $\pm\infty$ . 但是, 这并不是一个不能接受的结果. 因为在原点附近, 积分

$$\int_0^{r_0} \left| \frac{f(r)}{r^\alpha} \right|^2 r^2 dr$$

仍然保持有限大小. 另外, 如果  $\alpha \leq 0$ , 那么形如  $\frac{f(r)}{r^\alpha}$  的径向函数没有奇点, 自然也没有相关问题.

现在已经看到, 条件 (22) 可以满足基本要求 (20), 还应该注意, 条件 (22) 来自实用条件 (21), 因此比基本要求更严格. 为了说明这一点, 考虑原点邻域  $\tau_0$  内的几率. 我们已经把  $r \rightarrow 0$  时径向波函数设为

$$R(r) = \frac{f(r)}{r^\alpha},$$

这里,  $f(r)$  可以是某个复函数, 并且当  $r \rightarrow 0$  时,  $|f(r)|$  取非零的有限值. 考虑 (20), 在原点的邻域内的径向积分是

$$\int_0^{r_0} |R(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_0} \frac{r^2 |f(r)|^2}{r^{2\alpha}} dr \sim \int_0^{r_0} r^{2-2\alpha} dr \sim \frac{1}{r^{2\alpha-3}} \Big|_0^{r_0}$$

如果希望这个结果是有限值, 那么必须有

$$\alpha < \frac{3}{2}.$$

这个结论比 (22) 式宽松.

再考虑穿过小球  $\tau_0$  表面的几率流. 当半径  $r_0 \rightarrow 0$  时, 穿过这个球面的几率流的通量应该趋于零. 不然的话, 在原点处就存在“源”或者“汇” (source or sink). 我们来计算穿过  $\tau_0$  的表面  $\sigma$  的几率流通量.

穿过小球表面  $\sigma$  的通量是径向的, 我们只需要考虑径向波函数, 即  $R(r) = \frac{u(r)}{r^\alpha}$ .

$$\begin{aligned} \text{通量} &= \oint_{\sigma} \mathbf{J}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{s} \\ &= -\frac{i\hbar}{2m} \oint_{\sigma} \left( R^*(r) \frac{\partial R(r)}{\partial r} - R(r) \frac{\partial R^*(r)}{\partial r} \right) d\mathbf{s} \quad (\text{Note that } d\mathbf{s} = r_0^2 d\Omega) \\ &= r_0^{2-2\alpha} \left( -\frac{i\hbar}{2m} \right) \oint_{\sigma} \left( u^* \frac{\partial u}{\partial r} - u \frac{\partial u^*}{\partial r} \right) d\Omega \end{aligned} \quad (23)$$

一般情况下, 不能断定球表面上的积分一定为零. 为了使得当  $r_0 \rightarrow 0$  时 通量  $\rightarrow 0$ , 必须有

$$r_0^{2-2\alpha} \xrightarrow{r_0 \rightarrow 0} 0 \implies \alpha < 1.$$

这样, 我们看到了更严格的限制条件  $\alpha < 1$ .

需要说明的是, 在 (23) 的推导过程中, 如果  $u(r)$  是实函数, 那么在闭合球面上的积分已然是零, 我们不能据此得到有意义的结论.

虽然如此, 我们还是采用更严格的同时也能适用于更一般情形的限制条件 (21) 以及推论 (22).

## 球势阱

看一个简单的例子, 球势阱.

$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & r < a, \\ 0, & r \geq a. \end{cases}$$

如图 5 所示.

考虑束缚态, 即  $E < 0$ . 而且, 在径向方程中, 我们只考虑  $\ell = 0$  的情形. 径向方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + V(r)u(r) = Eu(r).$$

当  $r < a$  时,  $V(r) = -V_0$ , 这里  $V_0 > 0$ .

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E + V_0)u(r) = 0.$$

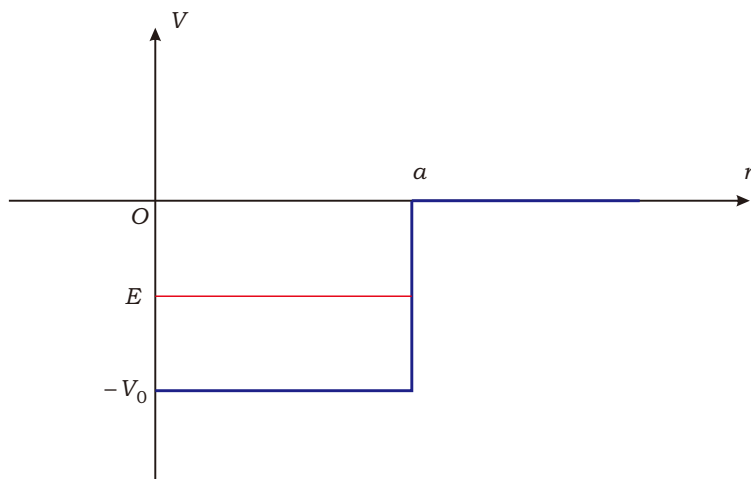


图 5: 球势阱

令

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E + V_0) > 0.$$

束缚态的波函数

$$u(r) = c_1 \sin kr + c_2 \cos kr.$$

在  $r = 0$  处, 边界条件要求  $u(0) = 0$ , 于是得到  $c_2 = 0$ . 我们把  $r < a$  区域内的解表示为

$$u(r) = N \frac{\sin kr}{\sin ka}, \quad r < a. \quad (24)$$

这里  $N$  是某个待定的常数, 显然  $u(a) = N$ .

当  $r \geq a$  时,  $V(r) = 0$ .

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} = Eu(r).$$

令

$$\rho^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}.$$

在  $r \geq a$  区域的解是

$$u(r) = c_3 e^{\rho r} + c_4 e^{-\rho r}.$$

当  $r \rightarrow \infty$  时,  $u(r)$  应该趋于 0, 所以  $c_3 = 0$ . 把  $u(r)$  表示为

$$u(r) = N e^{-\rho(r-a)}, \quad r \geq a. \quad (25)$$

(24) 和 (25) 式已经能够保证波函数在  $r = a$  处连续. 再考虑  $\frac{du(r)}{dr}$  的连续性. 可以等价地考虑  $\frac{d \ln u(r)}{dr}$  的连续性, 这给出

$$\rho = -\frac{k}{\tan ka}. \quad (26)$$

另一方面,  $\rho^2$  和  $k^2$  显然满足

$$\rho^2 + k^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}. \quad (27)$$

根据上面两个方程, 可以求出  $\rho$  和  $k$  的数值解. 需注意  $\rho \geq 0, k \geq 0$ .

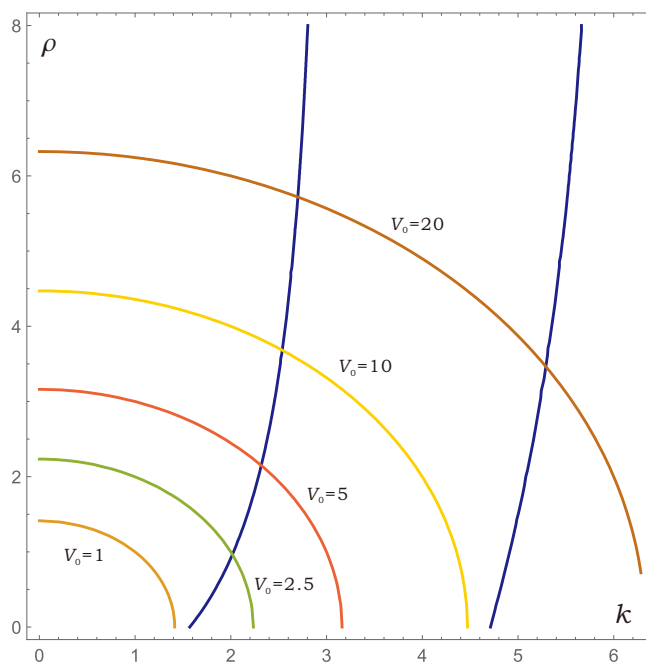


图 6: (26) 和 (27) 的函数图像. 其中, 我们令  $\hbar = m = a = 1$ . 蓝色曲线对应于 (26) 式. 其它颜色的曲线是对应于不同  $V_0$  值的 (27) 式的函数图像.

在图 6 中, 蓝色曲线是 (26) 式的图像. 当  $ka = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}, \dots$  时,  $\tan ka \rightarrow \infty$ , 于是  $\rho = 0$ .

(27) 式的图像是一个圆.  $V_0$  越小, 圆的半径越小. 从图 6 中可以看到, 当  $V_0 < \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}$  时, 两条曲线没有交点, 表明没有束缚态 (如图中黑色曲线所示). 随着  $V_0$  的增大, 会出现一个束缚态或更多的束缚态 (如图中的红色和绿色曲线所示).

可以与以前讨论过的一维有限深势阱比较. 对于两侧高度相等的一维势阱, 即使阱深很小, 也有至少一个束缚态. 而三维情形下的球势阱的径向波函数——这里指的是  $u(r)$  而不是  $R(r)$ ——满足的方程与一维势阱的本征方程是完全相同的. 考虑边界条件, 可以发现二者的联系.

对于不同的  $V_0$  值, 图 7 描述了相应的  $u(r)$  和  $R(r)$  的函数图像. 可以看到, 当  $V_0$  很大的时候, 即势阱很深的时候, 波函数更集中地分布在  $r < a$  的区域. 反之, 若  $V_0$  较小, 波函数有更多的部分分布在  $r > a$  的区域. 当然, 如果  $V_0$  很小, 则如前所述, 没有束缚态.

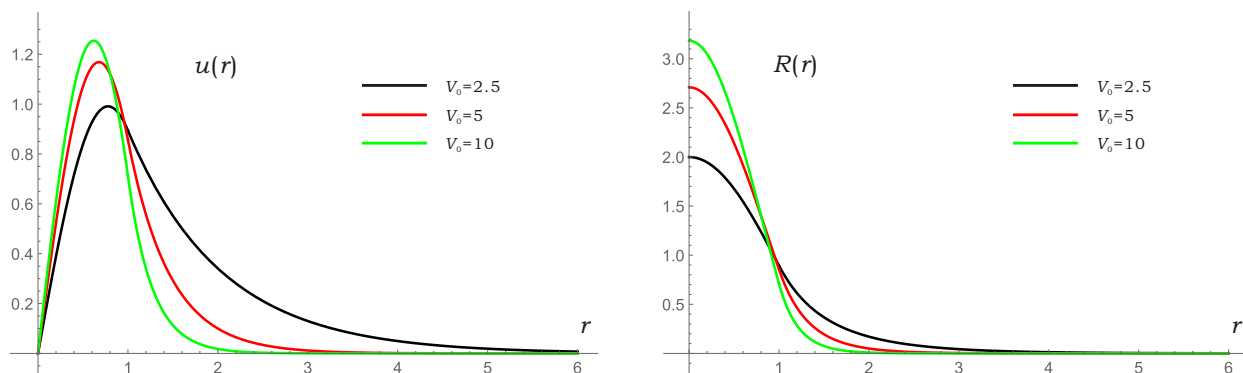


图 7:  $\hbar = m = a = 1$

# 氢原子

- 氢原子是由质子和电子组成的两体系统.
- Coulomb 势是长程势.

Hamilton 量

$$H = \frac{P_p^2}{2m_p} + \frac{P_e^2}{2m_e} - \frac{e^2}{|\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_e|}.$$

下标  $p$  和  $e$  分别表示质子和电子.

变换到质心坐标系中. 令

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_e - \mathbf{R}_p, \quad \mathbf{R}_c = \frac{m_e \mathbf{R}_e + m_p \mathbf{R}_p}{m_e + m_p}. \quad (28)$$

$\mathbf{R}$  是电子相对于质子的位置向量算符,  $\mathbf{R}_c$  是质子和电子的质心位置算符. 在质心坐标系中, 动量算符是

$$\mathbf{P} = \frac{m_p \mathbf{P}_e - m_e \mathbf{P}_p}{m_e + m_p}, \quad \mathbf{P}_c = \mathbf{P}_e + \mathbf{P}_p. \quad (29)$$

这里,  $\mathbf{P}$  描述了质心参考系中电子相对于质子的动量,  $\mathbf{P}_c$  是两体系统的质心运动的动量.

为了确定上述变换是正则变换, 需要验证基本对易关系, 例如

$$[R_i, P_j] = i\hbar\delta_{ij}\mathbb{1}, \quad i, j = x, y, z, \dots$$

在质心参考系中重写 Hamilton 量,

$$H = \frac{P_c^2}{2(m_e + m_p)} + \frac{P^2}{2\mu} - \frac{e^2}{|\mathbf{R}|}, \quad (30)$$

其中

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$$

被称为折合质量或约化质量 (reduced mass).

(30) 式所示的 Hamilton 量的第一项和后两项是对易的, 可以让我们进行变量分离: 描述质心运动的部分和描述相对运动的部分. 质心的运动就是质量为  $m_e + m_p$  的粒子在空间中的自由运动, 可以暂不考虑. 于是关注相对运动的部分, 相应的 Hamilton 量是  $\frac{P^2}{2\mu} - \frac{e^2}{|\mathbf{R}|}$ , 将它的本征函数记作  $\psi(\mathbf{r})$ , 定态 Schrödinger 方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{r} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}).$$

在球坐标中求解此方程. 将  $\psi(\mathbf{r})$  表示为  $\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$ , 其中  $Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$  是球谐函数, 且

$$L^2 Y_{\ell,m}(\theta, \phi) = \ell(\ell + 1)\hbar^2 Y_{\ell,m}(\theta, \phi),$$

$$L_z Y_{\ell,m}(\theta, \phi) = m\hbar Y_{\ell,m}(\theta, \phi),$$

径向部分  $R(r)$  满足的方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2\mu r^2} R - \frac{e^2}{r} R = ER. \quad (31)$$

我们只讨论束缚态的波函数和能级, 即  $E < 0$ . 为了说明  $E < 0$  的能级是束缚态能级, 可以考虑有效势能. 对于氢原子而言, 有效势能是

$$V_{\text{eff}}(r) = -\frac{e^2}{r} + \frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2\mu r^2}.$$



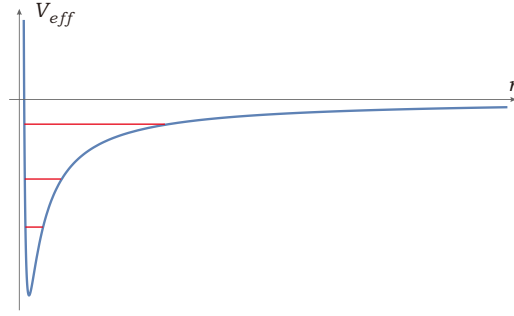


图 8: 氢原子的有效势能

从图 8 所示的  $V_{\text{eff}}$  图像看出, 束缚态的能级只能是  $E < 0$ .

现在求解方程 (31). 首先, 进行无量纲化处理, 令

$$\rho = \alpha r, \quad \alpha^2 = \frac{8\mu|E|}{\hbar^2}, \quad \lambda = \frac{2\mu e^2}{\alpha \hbar^2} = \sqrt{\frac{\mu e^4}{2\hbar^2|E|}} \quad (32)$$

方程 (31) 变为

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left( \rho^2 \frac{dR}{d\rho} \right) + \left[ \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] R = 0. \quad (33)$$

考虑  $\rho$  趋于  $+\infty$  和 0 时的边界条件. 当  $\rho \rightarrow \infty$  时, 与  $1/4$  相比,  $\rho^{-1}$  项和  $\rho^{-2}$  项可以忽略, 于是 (33) 式的渐进形式是

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} - \frac{1}{4} R = 0$$

从而有

$$R(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} e^{\pm \rho/2}.$$

而且, 我们只能选择指数衰减的函数形式.

尝试如下形式的径向波函数

$$R(\rho) = \rho^k L(\rho) e^{-\rho/2}. \quad (34)$$

这里, 我们没有指定  $k$  是正的或负的, 是整数或分数, 其中的  $L(\rho)$  是关于  $\rho$  的多项式.

$$L(\rho) = \sum_{\nu} a_{\nu} \rho^{\nu}.$$

再来考虑  $\rho \rightarrow 0$  时波函数的行为. 在关于  $r \rightarrow 0$  时的边界条件的分析中, 我们看到, 在  $\rho$  趋于零时, 径向波函数  $R(\rho)$  可以是奇异函数, 只要保证  $\rho|R(\rho)| \rightarrow 0$  就可以了.

将上述尝试形式的径向波函数代入径向方程 (33), 得到

$$\rho^2 L''(\rho) + \rho[2(k+1) - \rho] L'(\rho) + [\rho(\lambda - k - 1) + k(k+1) - \ell(\ell+1)] L(\rho) = 0. \quad (35)$$

其中的撇号表示对  $\rho$  求导. 当  $\rho \rightarrow 0$  时, 有

$$k(k+1) - \ell(\ell+1) = 0 \implies k = \ell \text{ or } k = -(\ell+1).$$

于是, 当  $r \rightarrow 0$  时,  $R(r)$  的形式有两种可能,

$$R(r) \longrightarrow \begin{cases} \frac{1}{\rho^{-\ell}} L(0) \\ \frac{1}{\rho^{\ell+1}} L(0) \end{cases} \quad \ell = 0, 1, 2, \dots$$

根据以前讨论过的边界条件

$$\text{设 } R(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} \frac{f(r)}{r^\alpha}, \text{ 则 } \alpha < 1$$

只能选择第一种可能, 即  $k = \ell$ . 方程 (35) 改写为

$$\rho L''(\rho) + [2(k+1) - \rho]L'(\rho) + (\lambda - k - 1)L(\rho) = 0. \quad (36)$$

把  $L(\rho)$  的级数展开形式代入上式, 得到系数  $a_\nu$  的递推关系,

$$a_{\nu+1} = \frac{\nu + \ell + 1 - \lambda}{(\nu + 1)(\nu + 2\ell + 2)} a_\nu.$$

如果  $L(\rho)$  的级数不中止, 那么当  $\nu$  很大的时候,

$$\frac{a_{\nu+1}}{a_\nu} \longrightarrow \frac{1}{\nu}.$$

这就如同是函数  $e^\rho$  的级数展开形式中相邻系数的比例关系. 如果  $L(\rho) \sim e^\rho$ , 那么  $R(\rho) \sim \rho^\ell e^{\rho/2} \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} \infty$ . 所以,  $L(\rho)$  的级数形式必须中止.

设级数在第  $n'$  项中止, 即  $a_{n'+1} = 0$ , 那么有

$$\lambda = n' + \ell + 1. \quad (37)$$

表明  $\lambda$  一定是自然数 ——  $n'$  和  $\ell$  均可不为 0,  $\lambda$  的最小值为 1. 将  $\lambda$  改写为  $n$ . 氢原子的能级

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad n = 1, 2, \dots. \quad (38)$$

$n$  被称为氢原子量子态的主量子数 (principal quantum number).  $n$  的取值可以任意大, 有无穷多个束缚态. 束缚态的能级可以任意地接近于 0.

对于给定的某个  $n$ , 由于  $n = n' + \ell + 1$ , 而  $n'$  是非负整数, 故  $\ell$  的取值范围是  $0, 1, \dots, n-1$ . 而对于给定的  $\ell$ ,  $L_z$  的本征值  $m\hbar$  可以有  $2\ell + 1$  个取值, 即  $m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell$ . 所以, 能级  $E_n$  的简并度是

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2.$$

这里只考虑了氢原子的位置空间的自由度, 如果进一步注意到自旋自由度, 那么简并度是  $4n^2$ . 这来自于质子和电子的自旋量子态的两重简并.

以上过程中出现的多项式  $L(\rho)$  与 Laguerre 多项式有关. 援用 Sakurai 书中的符号 (该书附录 A.6), 有如下描述. 第  $r$  阶 Laguerre 多项式  $L_r(\rho)$  满足如下方程

$$\rho L_r''(\rho) + (1 - \rho)L_r'(\rho) + rL_r(\rho) = 0 \quad (39)$$

$L_r(\rho)$  也可以从下面的公式得到

$$L_r(\rho) = e^\rho \frac{d^r}{d\rho^r} (\rho^r e^{-\rho}) \quad (40)$$

缩合 Laguerre 多项式  $L_r^s(\rho)$  被定义为

$$L_r^s(\rho) = \frac{d^s}{d\rho^s} L_r(\rho) \quad (41)$$

缩合 Laguerre 多项式满足方程

$$\rho L_r^{s''}(\rho) + (s + 1 - \rho)L_r^{s'}(\rho) + (r - s)L_r^s(\rho) = 0 \quad (42)$$

与 (36) 式比较, 可以发现, 我们希望得到的  $L(\rho)$  实际上就是  $L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho)$ .

最终, 氢原子的本征函数是

$$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = - \left[ \frac{4(n-\ell-1)!}{(na_0)^3 n [(n+\ell)!]^3} \right]^{1/2} \rho^\ell L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho) e^{-\rho/2} Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (43)$$

其中  $\rho = \alpha r = \frac{2r}{na_0}$ ,  $a_0$  是 Bohr 半径,  $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$ .

$$\begin{aligned} \psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}, \\ \psi_{2,0,0}(r, \theta, \phi) &= \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}, \\ \psi_{2,1,1}(r, \theta, \phi) &= -\frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta e^{i\phi}, \\ \psi_{2,1,0}(r, \theta, \phi) &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos \theta, \\ \psi_{2,1,-1}(r, \theta, \phi) &= \frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta e^{-i\phi}. \end{aligned}$$

### Laguerre 多项式

关于 Laguerre 多项式, 不同的参考书中可能有不同的说法, 现在整理一下, 当然, 这里只关心对我们有用的内容.

以下内容主要来自 I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, Table of Integrals, Series, and Products (Elsevier 2007). 书中符号和我们课堂上的叙述略有不同.

首先, 考虑下面的二阶微分方程, Laguerre 方程,

$$xy'' + (1-x)y' + ny = 0, \quad y = y(x)$$

这个方程与 (39) 是一致的, 它的解记作  $y = L_n(x)$ , 称为 Laguerre 多项式.

另有广义 Laguerre 方程

$$xy'' + (\alpha + 1 - x)y' + ny = 0, \quad y = y(x) \quad (44)$$

注意这个方程与 (42) 式是有差别的. 这个方程的解记作  $L_n^{(\alpha)}(x)$ , 称为广义 Laguerre 多项式, 或者结合 (associated) Laguerre 多项式. 另外请注意在 Gradshteyn 的书中, 上标没有括号.

$$L_0^{(\alpha)}(x) = 1 \quad (45)$$

$$L_1^{(\alpha)}(x) = 1 + \alpha - x \quad (46)$$

递推关系:

$$(n+1)L_{n+1}^{(\alpha)}(x) = (2n+1+\alpha-x)L_n^{(\alpha)}(x) - (n+\alpha)L_{n-1}^{(\alpha)}(x) \quad (47)$$

Rodrigues 公式:

$$L_n^{(\alpha)}(x) = \frac{x^{-\alpha} e^x}{n!} \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^{n+\alpha}) \quad (48)$$

生成函数:

$$\sum_{n=0}^{\infty} t^n L_n^{(\alpha)}(x) = \frac{1}{(1-t)^{\alpha+1}} e^{-\frac{tx}{1-t}} \quad (49)$$

考虑对广义 Laguerre 多项式求导, 有

$$\frac{d^k}{dx^k} L_n^{(\alpha)}(x) = (-1)^k L_{n-k}^{(\alpha+k)}(x) \quad (50)$$

需要指出表述形式上的差异:

- 这里的 Rodrigues 公式 (48) 与 Sakurai 书中的形式 (40) 式相比有因子  $\frac{1}{n!}$  的差异. 在 (48) 中令  $\alpha = 0$ , 有

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

而课堂上使用的公式是 (40).

- 这里  $L_n^{(\alpha)}$  是广义 (或缩合) Laguerre 多项式, 而我们在课堂上说的缩合 Laguerre 多项式实际上是对  $L_n(x)$  (即  $\alpha = 0$  的广义 Laguerre 多项式  $L_n^{(0)}(x)$ ) 求导的结果 (见 (41) 式), 即

$$L_n^k(x) = \frac{d^k}{dx^k} L_n(x)$$

所以, 为了区分这里的广义 Laguerre 多项式和我们课堂上说的形式, 前者用  $L_n^{(\alpha)}(x)$  表示, 后者用不加括号的上标表示, 即  $L_n^k(x)$ .

在 (50) 式中令  $\alpha = 0$ , 有

$$L_n^k(x) = \frac{d^k}{dx^k} L_n(x) = (-1)^k L_{n-k}^{(k)}(x) \quad (51)$$

根据  $L_n^{(\alpha)}$  满足的方程 (44), 可以写出  $L_n^k(x)$  满足的方程:

$$xy'' + (k+1-x)y' + (n-k)y = 0 \quad (52)$$

现在, 回顾求解氢原子径向波函数的时候涉及的多项式  $L(\rho)$  以及方程 (36), 与 (52) 式比较, 并注意到 (36) 中的  $k$  是角动量量子数  $\ell$ , 而 (36) 中  $\lambda$  是主量子数  $n$ , 有

$$L(\rho) = L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho)$$

这个结果体现在 (43) 中.

接下去我们要考虑  $L_n^k(x)$  的归一和正交. 广义 Laguerre 多项式的正交归一的表达式是

$$\int_0^{\infty} x^\alpha e^{-x} L_n^{(\alpha)}(x) L_m^{(\alpha)}(x) dx = \frac{\Gamma(n+\alpha+1)}{n!} \delta_{n,m} \quad (53)$$

其中  $\Gamma(z)$  是 Gamma 函数, 满足

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$$

对于我们说的缩合 Laguerre 多项式  $L_n^k(x)$ , 利用 (51) 式, 正交关系是

$$\begin{aligned} & \int_0^{\infty} x^k e^{-x} L_n^k(x) L_m^k(x) dx \\ &= \int_0^{\infty} x^k e^{-x} L_{n-k}^{(k)} L_{m-k}^{(k)} dx \end{aligned}$$

$$= \frac{\Gamma(n+1)}{(n-k)!} \delta_{n,m} = \frac{n!}{(n-k)!} \delta_{n,m}$$

考虑氢原子的径向波函数,

$$R_{n\ell}(\rho) \sim \rho^\ell L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho) e^{-\rho/2} = (-1)^{2\ell+1} \rho^\ell e^{-\rho/2} L_{n-\ell-1}^{(2\ell+1)}(\rho)$$

计算归一化常数,

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \left[ (-1)^{2\ell+1} \rho^\ell e^{-\rho/2} L_{n-\ell-1}^{(2\ell+1)}(\rho) \right]^2 \rho^2 d\rho \\ &= \int_0^\infty \rho^{2\ell+2} e^{-\rho} \left[ L_{n-\ell-1}^{(2\ell+1)}(\rho) \right]^2 d\rho \end{aligned}$$

这里, 不能直接利用公式 (53), 而是要用

$$\int_0^\infty x^{\alpha+1} e^{-x} \left[ L_n^{(\alpha)}(x) \right]^2 dx = \frac{\Gamma(n+\alpha+1)}{n!} (2n+\alpha+1)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{2n\Gamma(n+\ell+1)}{(n-\ell-1)!} \\ &= \frac{2n(n+\ell)!}{(n-\ell-1)!} \end{aligned}$$

注意到无量纲化变换 (32) 式,  $\rho = \alpha r = \frac{2r}{na_0}$ ,

$$\begin{aligned} R_{n\ell}(r) &\sim \left( \frac{2r}{na_0} \right)^\ell L_{n+\ell}^{2\ell+1} \left( \frac{2r}{na_0} \right) e^{-\frac{2r}{2na_0}} = (-1)^{2\ell+1} \left( \frac{2r}{na_0} \right)^\ell e^{\frac{2r}{2na_0}} L_{n-\ell-1}^{(2\ell+1)} \left( \frac{2r}{na_0} \right) \\ &\int_0^\infty \left\{ (-1)^{2\ell+1} \left( \frac{2r}{na_0} \right)^\ell e^{\frac{2r}{2na_0}} L_{n-\ell-1}^{(2\ell+1)} \left( \frac{2r}{na_0} \right) \right\}^2 r^2 dr = \frac{(na_0)^3 n(n+\ell)!}{4(n-\ell-1)!} \end{aligned}$$

再注意到这里使用的 Laguerre 多项式  $L_n(x)$  与课堂上的形式有因子  $\frac{1}{n!}$  的差异, 所以, 在 (43) 式的归一化常数中出现了  $[(n+\ell)!]^3$ .

如果要进一步考虑  $R_{n\ell}(r)$  的正交关系, 那么需注意到  $\rho$  与  $r$  的关系. 对于不同的  $n$  和  $m$ , 径向波函数  $R_{n\ell}(\rho) = R_{n\ell}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$ , 而  $R_{m\ell}(\rho) = R_{m\ell}\left(\frac{2r}{ma_0}\right)$ . 形如  $\int_0^\infty r^2 R_{n\ell}\left(\frac{2r}{na_0}\right) R_{m\ell}\left(\frac{2r}{ma_0}\right) dr$  的积分不易计算, 这里不再叙述.

另外需要注意的是, 我们讨论的是氢原子的束缚态, 对应于  $E < 0$ , 在这种情况下得到的本征函数虽然正交归一, 但不完备. 完备性需要包括  $E \geq 0$  的情况, 这时的量子态不是束缚态.

- 光谱项, 参看 Cohen 量子力学书卷一 799 页.
- 类氢原子, 注意核电荷数和折合质量, 参看 Cohen 量子力学书卷一 805 页.

## 氢原子的束缚本征态不是完备的

前面讨论了氢原子的束缚态, 需要注意的, 还可以存在非束缚态, 这对应于  $E \geq 0$  的情形. 虽然哈密顿量  $H$  的本征态是完备的, 但是其中要包含束缚态和非束缚态两种情形.

设  $|\psi\rangle$  是氢原子的束缚态, 则可以展开为

$$|\psi\rangle = \sum_{n,\ell,m} c_{n\ell m} |n\ell m\rangle$$

这里, 对量子数  $n$  的求和是从  $n = 1$  开始, 没有上限. 但是对  $\ell$  和  $m$  的求和是有限制条件的, 即

$$\sum_{n,\ell,m} = \sum_{n=1}^{n-1} \sum_{\ell=0}^{\ell} \sum_{m=-\ell}^{\ell}$$

还可以考虑在哈密顿量  $H$  的支配下束缚态  $|\psi\rangle$  随时间的演化. 在  $t$  时刻的量子态是

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n,\ell,m} c_{n\ell m} |n\ell m\rangle e^{-iE_n/\hbar}$$

显然, 哈密顿量支配下的时间演化过程不会出现能级的跃迁.

但是, 如果系统与外场或其它量子系统之间有相互作用, 那么就有可能导致能级的跃迁. 例如, 将氢原子放入指向  $+z$  方向的匀强电场中, 就应该在哈密顿量中添上一项  $H'$ ,

$$H' = -q\mathcal{E}Z$$

这里  $\mathcal{E}$  是电场强度的大小. 为了考虑  $H'$  对氢原子的能级以及本征函数的影响, 需要计算  $H'$  的矩阵元, 实际上就是计算  $Z$  的矩阵元. 下面以氢原子的第一激发态为例, 计算  $Z$  的矩阵元.

第一激发态,  $n = 2$ , 四重简并, 四个简并的本征态是

$$|200\rangle, |211\rangle, |210\rangle, |21-1\rangle$$

上述第一项为偶宇称, 其余三项为奇宇称.

在这个四维子空间中, 计算  $Z$  的矩阵元  $\langle 2\ell'm'|Z|2\ell m\rangle$ . 首先,  $Z$  的对角元为零.

为了得到这个结论, 注意到矩阵元  $\langle 2\ell m|Z|2\ell m\rangle$  就是积分

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{2\ell m}^*(r, \theta, \phi) z \psi_{2\ell m}(r, \theta, \phi) dx dy dz$$

被积函数实际上就是

$$z |\psi_{2\ell m}(r, \theta, \phi)|^2 \quad (54)$$

波函数  $\psi_{2\ell m}(r, \theta, \phi)$  具有确定的与轨道角动量量子数  $\ell$  有关的宇称  $(-1)^\ell$ , 而  $|\psi_{2\ell m}(r, \theta, \phi)|^2$  却一定是偶宇称. 在直角坐标系中,

$$|\psi_{2\ell m}(x, y, z)|^2 = |\psi_{2\ell m}(-x, -y, -z)|^2$$

因此, 被积函数是关于  $z$  的奇函数, 从  $-\infty$  到  $+\infty$  的积分为零.

另一方面, 也可以考虑氢原子的本征态  $\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ , 将被积函数 (54) 中的  $z$  表示为  $r \cos \theta$ , 于是被积函数中与角度有关的部分是

$$\cos \theta |Y_{\ell m}(\theta, \phi)|^2 \sim \cos \theta [P_\ell^{|m|}(\cos \theta)]^2$$

这里我们略去了归一化因子. 与角度有关的积分是

$$\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \sin \theta \cos \theta [P_\ell^{|m|}(\cos \theta)]^2$$

$$= -2\pi \int_0^\pi \cos \theta [P_\ell^{|m|}(\cos \theta)]^2 d(\cos \theta)$$

$$\text{令 } u = \cos \theta$$

$$= 2\pi \int_{-1}^{+1} u [P_\ell^{|m|}(u)]^2 du$$

注意到缔合 Legendre 函数  $P_\ell^m(u)$  的奇偶性,

$$P_\ell^m(-u) = (-1)^{\ell+m} P_\ell^m(u), \quad u \in [-1, +1]$$

在区间  $[-1, +1]$  内,  $P_\ell^m$  的平方总是偶函数, 故上述积分为零.

而且, 对于非对角元, 如果  $m \neq m'$ , 那么  $\langle 2\ell m | Z | 2\ell' m' \rangle = 0$ , 这容易从球谐函数中的  $\phi$  部分  $e^{im\phi}$  看出.

$Z$  的非零的矩阵元

$$\langle 200 | Z | 210 \rangle \neq 0, \quad \langle 210 | Z | 200 \rangle \neq 0$$

实际上它们都是实数, 二者相等.  $H'$  的矩阵形式是

$H'$	200	211	210	21-1
200	0	0	★	0
211	0	0	0	0
210	★	0	0	0
21-1	0	0	0	0

这表明,  $H'$  的介入对两维子空间  $\{|211\rangle, |21-1\rangle\}$  没有影响. 只需要在另一个两维子空间  $\{|200\rangle, |210\rangle\}$  考虑  $H'$  带来的修正.

## R 的矩阵元 与轨道角动量有关的选择定则

现在考虑一般情形, 从对易关系出发.

$$[L_z, X] = i\hbar Y, \quad [L_z, Y] = -i\hbar X, \quad [L_z, Z] = 0$$

从上述对易子, 有如下推导,

$$0 = \langle n'\ell'm' | [L_z, Z] | n\ell m \rangle \langle n'\ell'm' | [L_z, Z] | n\ell m \rangle = (m' - m)\hbar \langle n'\ell'm' | Z | n\ell m \rangle \langle n'\ell'm' | Z | n\ell m \rangle$$

所以,

$$\boxed{m' \neq m \implies \langle n'\ell'm' | Z | n\ell m \rangle \langle n'\ell'm' | Z | n\ell m \rangle = 0} \quad (55)$$

再从对易子  $[L_z, X]$  出发,

$$\langle n'\ell'm' | [L_z, X] | n\ell m \rangle = (m' - m)\hbar \langle n'\ell'm' | X | n\ell m \rangle = i\hbar \langle n'\ell'm' | Y | n\ell m \rangle$$

类似地, 利用  $[L_z, Y] = -i\hbar X$ , 有

$$(m' - m)\hbar \langle n'\ell'm' | Y | n\ell m \rangle = -i\hbar \langle n'\ell'm' | X | n\ell m \rangle$$

接着有

$$(m' - m)^2 \langle n' \ell' m' | X | n \ell m \rangle = \langle n' \ell' m' | X | n \ell m \rangle$$

这意味着

$$\boxed{m' - m \neq \pm 1 \implies \langle n' \ell' m' | X | n \ell m \rangle = \langle n' \ell' m' | Y | n \ell m \rangle = 0} \quad (56)$$

(55) 和 (56) 两式就是关于量子数  $m$  的选择定则. 简单地说, 如果  $\Delta m \neq 0, \pm 1$ , 那么一定不会发生跃迁现象.

为了分析关于  $\ell$  的选择定则, 需要考虑如下对易子,

$$[L^2, [L^2, \mathbf{R}]] = 2\hbar^2(\mathbf{R}L^2 + L^2\mathbf{R})$$

进行如下运算,

$$\begin{aligned} \langle n' \ell' m' | [L^2, [L^2, \mathbf{R}]] | n \ell m \rangle &= 2\hbar^2 \langle n' \ell' m' | \mathbf{R}L^2 + L^2\mathbf{R} | n \ell m \rangle \\ &= \underline{2\hbar^4[\ell(\ell+1) + \ell'(\ell'+1)] \langle n' \ell' m' | \mathbf{R} | n \ell m \rangle} \\ &= \langle n' \ell' m' | (L^2[L^2, \mathbf{R}] - [L^2, \mathbf{R}]L^2) | n \ell m \rangle \\ &= \hbar^2[\ell'(\ell'+1) - \ell(\ell-1)] \langle n' \ell' m' | [L^2, \mathbf{R}] | n \ell m \rangle \\ &= \underline{\hbar^4[\ell'(\ell'+1) - \ell(\ell+1)]^2 \langle n' \ell' m' | \mathbf{R} | n \ell m \rangle} \end{aligned}$$

如果  $\langle n' \ell' m' | \mathbf{R} | n \ell m \rangle \neq 0$ , 那么一定有

$$2[\ell(\ell+1) + \ell'(\ell'+1)] = [\ell'(\ell'+1) - \ell(\ell+1)]^2$$

从中解出

$$[(\ell' + \ell + 1)^2 - 1][(\ell' - \ell)^2 - 1] = 0$$

上式的第一个因式不能为零, 因为, 如果它等于零, 那么  $\ell = \ell' = 0$ , 这会导致  $\langle n' \ell' m' | \mathbf{R} | n \ell m \rangle = 0$ . 只能是  $\Delta \ell = \pm 1$ . 因此得到关于  $\ell$  的选择定则,

$$\text{如果 } \mathbf{R} \text{ 的矩阵元非零, 那么一定有 } \Delta \ell = \pm 1 \quad (57)$$

换句话说, 如果  $\Delta \ell \neq \pm 1$ , 那么就没有相应的跃迁.

例如  $\psi_{200}$  态是亚稳态.  $\ell = 0$ , 没有更低的态具有  $\ell = \pm 1$ .

## 期望值 $\langle r^s \rangle$

已经得到了氢原子的本征函数  $\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ , 考虑径向距离  $r$  的  $s$  次幂在  $\psi_{n\ell m}(\mathbf{r})$  中的期望值  $\langle r^s \rangle$ ,

$$\langle r^s \rangle = \int_0^\infty dr \int d\Omega r^2 r^s |R_{n\ell}|^2 |Y_{\ell m}|^2 = \int_0^\infty dr r^{s+2} |R_{n\ell}|^2 = \int_0^\infty dr r^s |u(r)|^2$$

这里  $u(r) = rR(r)$ .

首先需要分析一下  $s$  的下限是多少. 注意到  $R_{n\ell}(r) \sim \rho^\ell L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho)e^{-\rho/2}$ , 其中  $\rho = \alpha r = \frac{2r}{na_0}$ . 当  $r \rightarrow 0$  时, Laguerre 多项式趋于常数, 径向波函数  $R_{n\ell}$  的行为由  $r^\ell$  决定, 所以

$$r^{s+2}|R_{n\ell}(r)|^2 \xrightarrow{r \rightarrow 0} r^{s+2+2\ell}$$



这个渐进值不能为  $\infty$ , 因此必须有

$$s \geq -2\ell - 2 \quad (58)$$

例如, 对于  $\ell = 0$  的  $1s$  态,  $2s$  态等等, 我们最低只能计算  $\langle r^{-2} \rangle$ , 而期望值  $\langle r^{-3} \rangle$  则是发散的结果了. 下面计算满足条件 (58) 的期望值  $\langle r^s \rangle$ .

先考虑直接计算. 写出几个低阶的径向波函数.

$$R_{10} = 2a_0^{-3/2} \exp(-r/a_0)$$


---

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

$$R_{21} = \frac{1}{\sqrt{24}} a_0^{-3/2} \frac{r}{a_0} \exp(-r/2a_0)$$


---

$$R_{30} = \frac{2}{\sqrt{27}} a_0^{-3/2} \left( 1 - \frac{2}{3} \frac{r}{a_0} + \frac{2}{27} \frac{r^2}{a_0^2} \right) \exp(-r/3a_0)$$

$$R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6}} a_0^{-3/2} \left( 1 - \frac{1}{6} \frac{r}{a_0} \right) \exp(-r/3a_0)$$

$$R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}} a_0^{-3/2} \left( \frac{r}{a_0} \right)^2 \exp(-r/3a_0)$$


---

下图描绘了氢原子本征函数径向部分的图像.

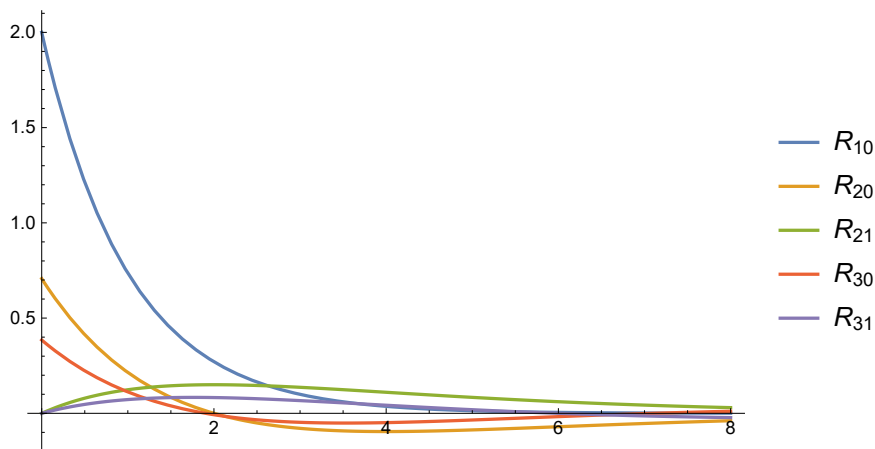


图 9

考虑积分

$$\langle r^s \rangle_{n\ell} = \int_0^\infty r^{s+2} |R_{n\ell}|^2 dr$$

令

$$I(k, p) = \int_0^\infty r^k e^{-pr/a_0} dr$$

这里  $k$  是整数且  $k \geq 0$ , 以保证积分的结果不会发散. 而  $p \geq 0$ , 未必是整数. 容易得到递推关系

$$I(k, p) = \frac{ka_0}{p} I(k-1, p)$$

$I(0, p)$  容易计算,

$$I(0, p) = \int_0^\infty e^{-pr/a_0} dr = \frac{a_0}{p}$$

接着有

$$I(k, p) = k! \left(\frac{a_0}{p}\right)^{k+1}$$

给出一些期望值,

$$\langle r \rangle_{1s} = \frac{4}{a_0^3} I(3, 2) = \frac{3}{2} a_0$$

$$\langle r^2 \rangle_{2s} = \frac{1}{2a_0^3} \left[ I(4, 1) - \frac{1}{a_0} I(5, 1) + \frac{1}{4a_0^2} I(6, 1) \right] = 42a_0^2$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{1s} = \frac{4}{a_0^3} I(1, 2) = \frac{1}{a_0}$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{2s} = \frac{1}{2a_0^3} \left[ I(1, 1) - \frac{1}{a_0} I(2, 1) + \frac{1}{4a_0^2} I(3, 1) \right] = \frac{1}{4a_0}$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{2p} = \frac{1}{24a_0^5} I(3, 1) = \frac{1}{4a_0}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{1s} = \frac{4}{a_0^3} I(0, 1) = \frac{2}{a_0^2}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{2s} = \frac{1}{2a_0^3} \left[ I(0, 1) - \frac{1}{a_0} I(1, 1) + \frac{1}{4a_0^2} I(2, 1) \right] = \frac{1}{4a_0^2}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{2p} = \frac{1}{24a_0^5} I(2, 1) = \frac{1}{12a_0^2}$$

上面提供了直接计算的过程, 但是并不能给出  $\langle r^s \rangle$  的一般形式. 于是我们来证明下面的递推关系.

$$\frac{s+1}{n^2} \langle r^s \rangle - (2s+1)a_0 \langle r^{s-1} \rangle + \frac{s}{4} [(2\ell+1)^2 - s^2] a_0^2 \langle r^{s-2} \rangle = 0, \quad s \geq -2\ell \quad (59)$$

上式中的期望值都是在氢原子的本征波函数  $\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi)$  中计算的, 而  $s \geq -2\ell$ , 可以保证  $\langle r^{s-2} \rangle$  为有限值.

为了证明 (59) 式, 回顾  $R(\rho)$  满足的方程

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left( \rho^2 \frac{dR}{d\rho} \right) + \left[ \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] R = 0.$$

可以用  $u(r) = rR(r)$  表示,

$$\frac{d^2 u(\rho)}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} u(\rho) + \left( \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} \right) u(\rho) = 0 \quad (60)$$

期望值表示为

$$\langle \rho^s \rangle = \int_0^\infty \rho^{s+2} R(\rho)^2 d\rho = \int_0^\infty \rho^s u(\rho)^2 d\rho$$

现在, 用  $\rho^{s+1} \frac{du}{d\rho}$  乘以 (60) 式的左端, 再作积分. 先算关于 (60) 式左端第一项的积分, 注意在计算过程中利用  $u(\rho)$  的边界条件,  $u(0) = u(\infty) = 0$ , 以及  $\frac{du}{d\rho}$  在原点和无穷远处为零.

$$\int_0^\infty \rho^{s+1} \frac{du}{d\rho} \frac{d^2 u}{d\rho^2} d\rho = \frac{1}{2} \int_0^\infty \rho^{s+1} d \left[ \left( \frac{du}{d\rho} \right)^2 \right]$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{s+1}{2} \int_0^\infty \rho^s \left( \frac{du}{d\rho} \right)^2 d\rho \\
&= \frac{s+1}{2} \int_0^\infty u d \left[ \rho^s \left( \frac{du}{d\rho} \right) \right] \\
&= \frac{s(s+1)}{2} \int_0^\infty \rho^{s-1} u \frac{du}{d\rho} d\rho + \frac{s+1}{2} \int_0^\infty \rho^s u \frac{d^2u}{d\rho^2} d\rho
\end{aligned}$$

在上式第二项中用方程 (60) 替代  $\frac{d^2u}{d\rho^2}$

$$\begin{aligned}
&= \frac{s(s+1)}{4} \int_0^\infty \rho^{s-1} d(u^2) + \frac{s+1}{2} \int_0^\infty \rho^s \left[ \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} - \left( \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} \right) \right] u^2 d\rho \\
&= -\frac{s(s^2-1)}{4} \int_0^\infty \rho^{s-2} u^2 d\rho + \frac{s+1}{2} \int_0^\infty \left[ \ell(\ell+1)\rho^{s-2} - \lambda\rho^{s-1} + \frac{\rho^s}{4} \right] u^2 d\rho \\
&= -\frac{s(s^2-1)}{4} \langle \rho^{s-2} \rangle + \frac{s+1}{2} \left[ \ell(\ell+1) \langle \rho^{s-2} \rangle - \lambda \langle \rho^{s-1} \rangle + \frac{1}{4} \langle \rho^s \rangle \right]
\end{aligned}$$

接着计算关于 (60) 式左端第二项和第三项的积分.

$$\begin{aligned}
&\int_0^\infty \rho^{s+1} \left[ -\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} u(\rho) + \left( \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} \right) u(\rho) \right] \frac{du}{d\rho} d\rho \\
&= \frac{1}{2} \ell(\ell+1)(s-1) \langle \rho^{s-2} \rangle - \frac{\lambda s}{2} \langle \rho^{s-1} \rangle + \frac{s+1}{8} \langle \rho^s \rangle
\end{aligned}$$

以上两式相加, 结果为零, 得到递推关系

$$\frac{s+1}{4} \langle \rho^s \rangle - \frac{\lambda}{2} (2s+1) \langle \rho^{s-1} \rangle + \frac{s}{4} [(2\ell+1)^2 - s^2] \langle \rho^{s-2} \rangle = 0$$

再将  $\rho$  改写为  $\rho = \frac{2r}{na_0}$ , 最终得到关系 (59).