

第五章中心力场

本章内容现在来看未必多重要，但在历史上的地位很高。正是因为薛定谔定态方程能够非常好地给出氢原子的能级、波函数等，波动力学才能正在建立，量子力学才能真正被大家所接受。本章我们简单介绍中心力场问题。

4.1 有效Hamiltonian

一般多体相互作用可以分解为一系列两两之间的相互作用，如电荷间的相互作用和万有引力相互作用等。其中最简单也是最常见的相互作用是这种相互作用只取决于两个物体之间的距离，如库仑作用和万有引力作用，即

$$V = V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = V(\vec{r})$$

因此两体问题的Hamiltonian可以表示为

$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V(\vec{r}) = -\left(\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1 + \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2\right) + V(\vec{r})$$

其中 $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 。

引入质心坐标和相对坐标，把两体问题用整个体系的质心运动和彼此相对运动这两部分运动来描述，即

$$\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2} \quad \vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$$

则Hamiltonian变为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_r + V(\vec{r})$$

其中 M 为总质量， m 为折合质量

$$M = m_1 + m_2 \quad m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

通过这些基本变换后，原来的Hamiltonian变成两个独立的项之和，即

$$H = H_R + H_r \quad H_R = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R \quad H_r = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_r + V(\vec{r})$$

按照分离变量的观点可以得出：当 H 可以分成互不关联的几部分之和时，相应的能量本征值便可以分成互不关联的几部分之和，而波函数便能分解成互不关联的几部分之积。即

$$|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle = \Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \varphi(\vec{R})\psi(\vec{r})$$

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \implies [H_R + H_r] \varphi(\vec{R}) \psi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{R}) \psi(\vec{r})$$

$$\psi(\vec{r}) H_R \varphi(\vec{R}) + \varphi(\vec{R}) H_r \psi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{R}) \psi(\vec{r})$$

等式两边同除以 $\varphi(\vec{R}) \psi(\vec{r})$ 得到

$$\frac{1}{\varphi(\vec{R})} H_R \varphi(\vec{R}) + \frac{1}{\psi(\vec{r})} H_r \psi(\vec{r}) = E = E_R + E_r$$

$$H_R \varphi(\vec{R}) = E_R \varphi(\vec{R}) \quad H_r \psi(\vec{r}) = E_r \psi(\vec{r})$$

第一个方程表明，这两个相互作用着的微观粒子，作为一个整体(用它们的质心坐标代表)是自由运动，因为作为一个整体，并没有受到外界的作用。第二个方程表明，两体的相对运动，当相互作用只和它们之间的连接矢量 \vec{r} 有关时，可以转化为单体运动，这时只要将质量替换成折合质量即可。通常把关于质心坐标 \vec{R} 的运动称为运动学问题，因为它不涉及相互作用；而把关于相对坐标 \vec{r} 称为动力学问题，因为它包含了相互作用。通常对不含相互作用的运动学问题不感兴趣，只对包含相互作用的动力学问题感兴趣，后者这时将转化为中心场 $V(\vec{r})$ 中的单体运动问题。由于采用这一坐标和折合质量概念，以下所研究的中心场问题，既包容了两粒子质量相差很大，以致对轻粒子而言，重粒子构成了不动的力心这一情况，也包容了两粒子质量相差不很大这一情况。总之，在得出两粒子相对运动之后，再结合它们的质心运动就能构成这两粒子体系运动的完整描述。特别是对于凝聚态物理，一般研究的对象是晶格，原子核质量远大于电子，并且基本固定在格点上(有可能在格点附件作小振动(可以简单处理为简谐振动，在超导中很重要))，那么对于电子的运动可以看成上述相对运动的方程就可以了。

在常见的问题中，如库仑相互作用、各向同性谐振子问题中，相互作用势简化为相对于坐标原点各向同性的中心势 $V(\vec{r})$ 。我们所要解的定态方程是

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})$$

这里我们已经省略了角标 r 。进一步在球坐标里面表示出来，则 H 为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r)$$

$$L^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right)$$

附：推导过程(课后自己尝试推导)

$$x = r \sin\theta \cos\varphi \quad y = r \sin\theta \sin\varphi \quad z = r \cos\theta$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial\theta} \frac{\partial\theta}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial\varphi} \frac{\partial\varphi}{\partial x}$$

$$= \frac{1}{\sin\theta \cos\varphi} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin\varphi}{r \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{1}{\sin\theta \sin\varphi} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\varphi}{r \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{1}{\cos\theta} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r} \frac{\partial}{\partial\theta}$$

4.2 径向方程

由于有三个自由度，所以我们必须选择三个相互对易的力学量算符的共同本征函数来描述。对于 \vec{L} ，显然我们有 $[H, \vec{L}] = 0$ (为什么? \vec{L} 只与 θ 、 φ 有关，与 r 无关)，可见 \vec{L} 的三个分量是守恒量，同样， L^2 也是守恒量， $[H, L^2] = 0$ 。因此我们选择的三个力学量算符 (H, L^2, L_z) 构建力学量完全集，对应的好量子数为 (n, l, m) ，由此决定的Hilbert空间的基矢为 $\{\psi_{nlm}\}$ 。

注意到 r 与 L 无关，因此波函数可以作变量分离，写成

$$\psi_{nlm} = R(r) Y_{lm}$$

其中球谐函数 Y_{lm} 已经在前面讨论过了，满足

$$L^2 Y_{lm} = l(l+1) \hbar^2 Y_{lm}$$

代入到原来的定态方程，有

$$\begin{aligned} H\psi_{nlm} &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r) \right) \psi_{nlm} = E\psi_{nlm} \\ \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r R(r) Y_{lm} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} R(r) Y_{lm} + (E - V(r)) R(r) Y_{lm} &= 0 \\ \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rR) - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2m(E - V(r))}{\hbar^2} R &= 0 \\ R'' + \frac{2}{r} R' + \left[\frac{2m(E - V)}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R &= 0 \end{aligned}$$

此即径向方程(关于径向部分 r 的方程)，我们一般也取 $\chi(r) = rR(r)$ ，相应的径向方程写成

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

这里强调指出两点。

第一，径向波函数方程中未含磁量子数 m ，由此方程得出的 E 的允许值中将不包含 m 。这就是说，中心场的能级是关于磁量子数简并的，简并度为 $(2l+1)$ 重。这是因为现在的问题是绕 O 点转动对称的，并无特殊方向可言，现在的轴只是人为选取的，实际也不应特殊；从而轨道角动量对轴投影的大小不应影响系统的能量。这也就是说，若要解除这种简并，必须再加外场以破坏现在的绕点的各向同性性质。

第二，正如从 $\chi(r)$ 方程中所见到的， r 方向的有效势为

$$V_{eff} = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}$$

这里第二项 $\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}$ (只当轨道角动量不为零时才存在)常称为离心势。原因是它在 $r=0$ 附近构筑了很高的势垒，产生自中心向外的斥力，使粒子在 $r=0$ 附近的存在几率明显下降，而且 l 越大这种现象越突出。这和经典图象是一致的。当 $l=0$ ，离心势消失，上述方程退化为一维粒子在势场 $V(r)$ 中的能量本征值问题，但 r 的范围是 $(0, \infty)$ 。

在给定边界条件下求解径向方程，就可以求出能量本征值(与 l 有关)。对于非束缚态，能量 E 是连续的；对于束缚态，能量 E 是分裂的，相应的量子数用 n 表征。可见 E 依赖于量子数 n, l ，记为 E_{nl} 。这里顺便介绍一下 l 对应的标记

$$l = \begin{array}{cccccc} 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & \dots \\ s & p & d & f & g & \dots \end{array}$$



s orbital

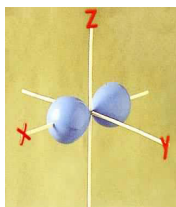
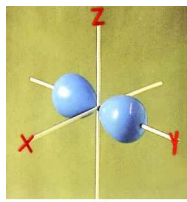
p_x orbitalp_y orbitalp_z orbitald_{xy} orbitald_{xz} orbitald_{yz} orbitald_{x²-y²} orbitald_{z²} orbital

Figure 1: 原子轨道

这就是大家在原子物理中讲到的轨道，s轨道是球对称的($m = 0$)，p轨道是三重对称的($m = -1, 0, 1$)，一般标记为 p_x, p_y, p_z ，d轨道是五重对称的($m = -2, -1, 0, 1, 2$)，一般标记为 $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} \dots$ 。相应的图像如图. 1

径向方程的渐近性(不作证明，详细见书本)：要求满足 $\chi(r \rightarrow 0) \rightarrow 0$

4.3 几个具体问题的解

1. 无限深球方势阱问题

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

相当于一个一维无限深势阱，但与 l 有关，肯定是束缚态， $r < a$ ，径向方程为

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

令 $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ ，即

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

1) $l = 0$ (s态)，径向方程为

$$\chi''_{n,0}(r) + k^2 \chi_{n,0}(r) = 0$$

与前面研究的一维无限深势阱问题完全一样，其解为

$$\begin{aligned}\chi_{n_r,0}(r) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{(n_r+1)\pi r}{a}\right) \\ E_{n_r,0} &= \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_r+1)^2\end{aligned}$$

其中, $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

2) $l \neq 0$, 径向方程为

$$R''_{n_r,l} + \frac{2}{r} R'_{n_r,l} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_{n_r,l} = 0$$

边界条件为 $R_{nl}(a) = 0$, 引入无量纲变量 $\rho = kr$, 则

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

这是球Bessel方程, 物理上可以接受的解是

$$R_{n_r,l} = C_{n_r,l} j_l(k_{n_r,l} r) \quad E_{n_r,l} = \frac{\hbar^2 x_{n_r,l}^2}{2ma^2} \quad k_{n_r,l} = \frac{x_{n_r,l}}{a}$$

其中 $j_l(k_{n_r,l} r)$ 是Bessel函数, $x_{n_r,l}$ 是Bessel函数 $j_l(k_{n_r,l} r)$ 的根。当 $a \rightarrow \infty$ 时, 退化为连续谱, 其解为

$$R_{kl} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} k j_l(kr)$$

2. 库仑场——氢原子问题

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

径向方程为

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

取自然单位制度, 即令 $\hbar = m = e = 1$, 在这种单位制下, 长度的单位是 $a = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.539 \times 10^{-10} m$, 即Bohr半径, 能量的单位是 $I = \frac{me^4}{\hbar^2} = 27.2 eV$, $I/2 = 13.6 eV$ 是氢原子的基态电离能, 则径向方程改写为

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

物理上有解的要求是

$$\lim_{r \rightarrow 0} \chi(r) = 0 \quad \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\chi(r)}{r} = \lim_{r \rightarrow 0} R(r) = 0$$

直接给出解的结果

$$\begin{aligned}E_n &= -\frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{e^2}{2a} \frac{1}{n^2} \\ R_{nl}(r) &= N_{nl} e^{-\xi/2} \xi^l F(-n+l+1, 2l+2, \xi) \quad \xi = \frac{2r}{na} \\ N_{nl} &= \frac{2}{a^{3/2} n^2 (2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}} \\ \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) &= R_{nl}(R) Y_{lm}(\theta, \varphi)\end{aligned}$$

其中 n 称为主量子数, l 是轨道量子数, m 是磁量子数。

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

F 是合流超几何函数

$$F(\alpha, \beta, \gamma) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\alpha + n)! \gamma^n}{(\beta + n)! n!}$$

一些讨论:

1) 简并性: 由于库仑场的能谱公式中只含主量子数 $n(n = n_r + l + 1)$, 不含 m 也未显含 l 。于是对某个能级 n , 总共的简并度 f_n 为

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

这里, 关于 m 的简并其实对所有中心场均存在, 但对 l 的简并只对 $1/r$ 形式的这种中心场才存在。后面这种简并称为库仑简并。

2) 自然单位: 进入库仑场Schrödinger方程的物理常数总共三个: \hbar 、 e 、 m_e 。为简化表述, 可采用原子单位制: 在计算中, 形式上略去这三个常数, 即相当于令它们为1; 在最后结果中, 再加上它们适当幂次的组合, 凑得量纲正确即可。具体说,

如计算质量, 在最后结果上乘以电子质量 m_e

如计算长度, 在最后结果上乘以 $a = \hbar^2/m_e e^2$

如计算时间, 在最后结果上乘以 $\hbar^3/m_e e^4$

如计算速度, 在最后结果上乘以 e^2/\hbar

如计算动量, 在最后结果上乘以 $m_e e^2/\hbar$

如计算能量, 在最后结果上乘以 $m_e e^4/\hbar^2 = e^2/a$