原子结构理论

THEORY OF ATOMIC STRUCTURE

黄时中　编著

高等教育出版社

原子结构理论

THEORY OF ATOMIC STRUCTURE

黄时中 编著

高等教育出版社·北京

内容提要

本书系统而严密地讲述了原子结构的量子理论，主要内容包括：多电子原子结构理论的基础知识、非相对论性原子能量计算的对角和方法和拉卡方法、相对论性原子哈密顿的推导及其球张量表示、非相对论性原子能量的相对论修正、原子能级的精细结构、原子能级的超精细结构、原子能级的塞曼分裂和斯塔克分裂效应、原子的谱线强度、原子间的相互作用理论。

本书可作为高等学校原子与分子物理、化学物理、凝聚态物理、理论物理、天体物理等专业研究生“原子结构理论”课程的教材和主要教学参考书，也可用作物理、化学等专业高年级本科生的选修课教材，还可供有关科技工作者阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

原子结构理论/黄时中编著．--北京：高等教育出版社，2016.12

ISBN 978-7-04-046623-2

Ⅰ.①原… Ⅱ.①黄… Ⅲ.①原子结构-高等学校-教材 Ⅳ.①O562.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 254528 号

Yuanzijiegou Lilun

策划编辑 高聚平　　责任编辑 高聚平　　封面设计 张　志　　版式设计 张　杰

插图绘制 郝　林　　责任校对 刁丽丽　　责任印制 耿　轩

出版发行	高等教育出版社	网　　址	http://www.hep.edu.cn
社　　址	北京市西城区德外大街4号		http://www.hep.com.cn
邮政编码	100120	网上订购	http://www.hepmall.com.cn
印　　刷	廊坊市科通印业有限公司		http://www.hepmall.com
开　　本	787mm×1092mm 1/16		http://www.hepmall.cn
印　　张	29		
字　　数	710千字	版　　次	2016年12月第1版
购书热线	010-58581118	印　　次	2016年12月第1次印刷
咨询电话	400-810-0598	定　　价	51.90元

物 料 号　46623-00

前　　言

原子结构理论即原子结构的量子理论，其主要内容是以量子力学和量子电动力学为理论基础，以现代原子光谱实验技术和光谱实验数据为依托，以现代数值计算方法为手段，结合原子结构本身的特点，建立一套有关原子结构计算的系统理论和方法。原子结构理论是在原子水平上揭示物质结构及其属性的基础理论，因而在物理学、化学、材料科学、生命科学等方面都有重要的应用，已成为这些学科中进行有关实验、应用或基础研究的必备理论基础。

几十年来，国内外已出版了不少原子结构理论的专著和教材。国外的代表性著作和教材包括：E. U. Condon 和G. H. Shortley 的《原子光谱理论》(1935)；D. R. Hartree 的《原子结构的计算》(1957)；J. C. Slater 的《原子结构的量子理论》(1960)；E. U. Condon 和 Halis Odabasi 的《原子结构》(1980)；R. D. Cowan 的《原子结构与原子光谱》(1982)；C. F. Fischer 的《原子结构的计算方法》(1997)等。国内的著作和教材有：赵伊君和张志杰的《角动量与原子能量》(1982)和《原子结构的计算》(1987)；郑乐民和徐庚武的《原子结构与原子光谱》(1988)等。

本书是以这些专著和教材以及相关的学术论文为基础，结合本人二十多年来讲授原子结构理论课程所积累的教学经验和从事原子结构理论研究工作所经历的切身体会而编写的，具有如下特点：在内容安排上既系统地陈述了现代原子结构的基本理论、基本研究思想和计算方法，又突出地展示了这一领域里近期发展起来的新的研究思想和计算方法，书中有关原子能级的相对论修正和精细结构的不可约张量理论以及相应的计算方法等都是比较新颖的内容；在表述方法上，采用大量严密的数学推理过程和简洁清晰的论述方法，使书中各部分的内容构成一个完整、严密、统一的理论体系，同时又使得这些内容便于研究生、高年级本科生和科技工作者阅读和掌握。

书中各章的主要内容、编写目的和特点如下：

第一章综述原子结构理论中经常用到的量子力学知识，尤其是角动量耦合理论和不可约张量理论方面的知识，目的是给出原子结构计算中一些常用的量子力学公式，使读者在阅读本书的过程中不必再去查阅其他参考书。为了便于读者掌握和灵活应用这些公式，我们对一些主要公式作了比较细致的推导或证明。

第二章介绍多电子原子结构理论的基础知识，包括原子结构的基本概念和多粒子体系量子理论的基本方程组及其近似解法——哈特利方程组和哈特利-福克方程组、有心力近似与自洽场方法。

第三章介绍非相对论性原子能量计算的对角和方法和拉卡方法，这是原子结构计算的两种最基本的方法，我们对这些方法的思想和计算步骤作了细致的分析和讨论，并利用典型的实例对计算过程进行了展示。我们的目标是使读者通过阅读本章就能掌握这两种计算方法的要领和技巧。为了显示这些计算方法的最终计算结果，我们在本章中还介绍了计算多电子原子能量和波函数的近似方法——变分法，其优点是计算过程的中间步骤非常清晰，不足之处是计算结果的精确度(与实验相比较)只能达到99%左右。当然，我们指出了提高计算精度的改进措施和方法。

第四章主要介绍建立多电子原子相对论性哈密顿的方法.在原子结构计算中，所采用的原子哈密

顿是以非相对论性哈密顿为基础，加上各种相对论修正项（包括相对论质量修正、电子与核之间的达尔文修正、电子与电子间的达尔文修正、轨道-轨道相互作用、自旋-自旋接触相互作用）和各种磁相互作用项（包括自旋-轨道相互作用、自旋-其他轨道相互作用、自旋-自旋相互作用），这些相对论修正项和磁相互作用项合称原子的相对论性哈密顿。通常采用下述两种方法来建立原子的相对论性哈密顿：一是由 Breit 相互作用取大分量近似来导出电子之间的各种相互作用；二是由 Bethe-Salpeter 方程通过 W-F 转换来导出原子中的各种相互作用项.在数学处理上，这两种方法都比较烦琐。在本书中，我们介绍另一种方法，即以自由电子的 Dirac 方程的解为基础，借助量子电动力学中的一个基本公式（动量空间中与两个电子间的基本相互作用费曼图所对应的不变振幅公式），通过一种类似于代数的方法来建立多电子原子的相对论性哈密顿.在数学处理上，这种方法简洁明朗，易于理解和掌握。同时，为了便于在具体计算中能够借用不可约张量理论来计算自旋-其他轨道、自旋-自旋以及轨道-轨道等相互作用项的矩阵元，我们进一步将原子哈密顿中的这些相互作用项改用球张量来表示，即表示成径向、角向和自旋彼此分离的形式。相对于以往的原子结构专著或教材而言，这一章的论述和论证大都是新颖的。

第五章介绍利用不可约张量理论来导出原子能量的相对论修正（包括相对论质量修正、两类达尔文修正、电子间接触相互作用以及轨道-轨道相互作用所引起的修正）的理论计算式的方法，详细地展示了其中颇为复杂的角向积分的计算步骤。由于轨道-轨道相互作用的计算过程相当复杂，在以往的原子结构专著或教材中很少给出这类相互作用项的具体计算过程，因而本章在这方面的论述也是新颖的。我们还以氢原子和氦原子为例，对原子能量的相对论修正值的计算过程进行了具体展示。

第六章介绍利用不可约张量理论来导出精细结构（包含自旋-轨道、自旋-自旋、自旋-其他轨道相互作用）的理论计算式的方法，详细地展示了其中的角向积分和自旋求和的计算方法和步骤。在此基础上，我们以氦原子为例进一步介绍了计算径向矩阵元的近似方法以及获得最终计算结果的过程，并与实验观测值进行了比较，分析了两者的一致性。细致地论述自旋-自旋相互作用和自旋-其他轨道相互作用的具体计算过程，也是本书的新颖之处。

第七章简要介绍原子能级的超精细结构的基本概念、计算方法和基本特征。主要内容包括：原子核的自旋角动量、自旋磁矩及其与电子的轨道和自旋运动之间的磁相互作用；原子核的电多极矩（原子核的总电荷量是核内多个质子的电荷量之和，质子分散在核内，因而形成电多极矩，起主要作用的是电四极矩）及其与核外电子的相互作用；由这两类相互作用所形成的超精细结构的计算方法。

第八章简要介绍原子能级在磁场中的塞曼分裂效应和在电场中的斯塔克分裂效应的计算方法。对于塞曼效应，主要介绍利用不可约张量理论进行简捷计算的方法；对于斯塔克效应，主要介绍双电子原子二级斯塔克效应的计算方法。

第九章简要介绍原子谱线强度的基本概念和计算方法，详细地给出了氢原子谱线强度计算公式的具体推导过程，列出了部分计算结果。本章指出：实验上观察原子结构的常用实验手段是光谱分析，即通过分析原子在不同能级之间进行跃迁所发射的谱线的波长和强度等信息，揭示原子的实际结构。因而原子谱线强度是联系原子结构理论与原子光谱实验的重要桥梁。

第十章简要介绍原子与原子之间相互作用的量子理论。本书前九章所讨论的原子都是指自由原子。然而，宏观材料中含有大量的原子，原子之间存在复杂的相互作用，本章主要介绍原子之间的范德瓦耳斯相互作用。先介绍原子间相互作用势的静电学表达式及其不可约张量表示，再介绍计算原子间相互作用能的量子理论，以量子力学中的微扰论方法为基础，导出原子间相互作用能的基本计算

公式。最后介绍两个氢原子之间的相互作用能的一种具体计算方法——稳定变分法。

我们希望通过学习本书,能够使读者比较全面地了解现代原子结构理论体系,掌握有关原子结构计算的各种思想方法和技巧,建立原子结构理论与原子光谱实验数据之间的联系,为从事这方面的实验、应用或基础研究工作,揭示原子分子结构和物质结构的奥秘奠定必要的理论基础。但是由于水平所限,本书未必能够达到我们预期的目标,而且书中一定会有许多缺点和错误,恳请读者批评指正。

本书的出版得到了高等教育出版社的大力支持,得到了安徽师范大学研究生课程建设基金的大力资助,作者对此深表感谢!

黄时中

2016 年 2 月 25 日

目　录

第一章　量子力学预备知识 …… 1

§1.1　有心力场中的粒子 …… 1

1. 能量本征方程 …… 1
2. 径向方程 …… 3
3. 两粒子体系的方程 …… 5

附录:轨道角动量算符的本征函数 …… 8

§1.2　氢原子的初等量子理论 …… 13

1. 氢原子哈密顿的本征解 …… 13
2. 类氢离子哈密顿的本征解 …… 18
3. 类氢离子径向函数的实用形式 …… 19
4. 类氢离子的势能和离心势能的平均值 …… 21
5. 类氢离子的径向矩阵元 …… 23
6. 类氢离子径向矩阵元的递推关系 …… 26

§1.3　角动量理论基础 …… 34

1. 角动量算符的基本性质 …… 34
2. 两个角动量的耦合 …… 39
3. 三个角动量的耦合 …… 50
4. 四个角动量的耦合 …… 55

§1.4　不可约张量理论基础 …… 59

1. 不可约张量的基本概念 …… 59
2. Wigner-Eckart 定理 …… 63
3. 不可约张量的标量积及其矩阵元 …… 70
4. 不可约张量的张量积及其矩阵元 …… 73

第二章　原子结构理论基础 …… 82

§2.1　原子结构的基本概念 …… 82

1. 电子状态的标记法 …… 84

2. 电子波函数与原子波函数的标记法 …… 86
3. 薛定谔方程与变分原理 …… 88
§ 2.2　哈特利方程组和哈特利-福克方程组 …… 90
1. 哈特利方程组 …… 90
2. 哈特利-福克方程组 …… 95
§ 2.3　有心力近似与自洽场方法 …… 107
1. 哈特利方程组的近似解法 …… 107
2. 哈特利-福克方程组的近似解法 …… 112

第三章　非相对论性原子能级结构 …… 115

§ 3.1　有心力近似下原子能级的简并度 …… 115
§ 3.2　满壳层组态的原子能量 …… 120
1. 满壳层组态的原子能量公式 …… 120
2. 径向积分和径向函数的变分计算方法 …… 128
§ 3.3　含有开壳层的组态的原子能量 …… 131
1. 简并微扰论的另一数学形式 …… 131
2. 哈密顿算符的非对角元的计算公式 …… 133
3. 哈密顿算符的矩阵形式的基本特征——分块对角化 …… 139
4. 满壳层外只有一个价电子的组态的原子能量 …… 142
5. 一级近似解的简并度与谱项 …… 146
6. 电子组态与原子谱项 …… 150
7. 对角和法则 …… 156
8. 对角和方法实例 …… 158
§ 3.4　表象变换与拉卡方法 …… 170
1. 表象变换与拉卡基函数 …… 170
2. 在拉卡表象中哈密顿算符的矩阵形式 …… 188
3. 双电子情形的原子能量公式 …… 190
4. 三电子情形哈密顿算符的矩阵元公式 …… 199

第四章　原子的相对论性哈密顿 …… 213

§ 4.1　相对论性波动方程简介 …… 214
1. 自由电子的狄拉克方程 …… 214
2. 电磁场中电子的狄拉克方程与非相对论极限 …… 221
§ 4.2　原子的相对论性哈密顿 …… 225
1. 氦原子的相对论性哈密顿 …… 225

2. 多电子原子的相对论性哈密顿 …… 232
§ 4.3 原子相对论性哈密顿本征解的一般结构 …… 234
§ 4.4 原子相对论性哈密顿的球张量表示 …… 238
1. 自旋-自旋相互作用哈密顿的球张量表示 …… 239
2. 自旋-其他轨道相互作用哈密顿的球张量表示 …… 250
3. 相对论修正哈密顿的球张量表示 …… 267

第五章 原子能量的相对论修正 …… 274

§ 5.1 氢原子能量的相对论修正 …… 274
§ 5.2 氦原子能量的相对论修正 …… 276
1. 质量和单体达尔文修正项 …… 277
2. 双体达尔文修正项和自旋-自旋接触相互作用项 …… 278
3. 轨道-轨道相互作用项 …… 280

第六章 原子能级的精细结构 …… 297

§ 6.1 氢原子能级的精细结构 …… 297
§ 6.2 满壳层组态中的自旋-轨道相互作用 …… 301
§ 6.3 一价原子中的自旋-轨道相互作用 …… 302
§ 6.4 *LS* 耦合下双电子原子中的自旋-轨道相互作用 …… 305
§ 6.5 *jj* 耦合下双电子原子中的自旋-轨道相互作用 …… 310
1. 基函数与谱项 …… 311
2. 零级近似哈密顿的本征解 …… 314
3. 非有心力对零级近似解的修正 …… 316
§ 6.6 双电子原子中的自旋-自旋相互作用 …… 321
§ 6.7 双电子原子中的自旋-其他轨道相互作用 …… 334

第七章 原子能级的超精细结构 …… 352

§ 7.1 单电子原子的磁性超精细结构 …… 352
1. 电子和原子核的磁矩算符 …… 352
2. 核磁矩与电子的相互作用哈密顿 …… 355
3. 一价原子的磁性超精细结构 …… 356
4. 氢原子(类氢离子)的磁性超精细结构 …… 360
§ 7.2 单电子原子的电性超精细结构 …… 362
1. 电四极相互作用 …… 362
2. 一价原子的电性超精细结构 …… 371

§ 7.3 单电子原子的总超精细结构 …… 372

第八章 塞曼效应与斯塔克效应 …… 374

§ 8.1 静磁场与原子之间的相互作用 …… 374
§ 8.2 精细结构的塞曼分裂 …… 375
1. 单电子原子精细结构能级的塞曼分裂 …… 375
2. 双电子原子的塞曼效应 …… 378
§ 8.3 超精细结构的塞曼分裂 …… 380
§ 8.4 双电子原子的斯塔克效应 …… 385
1. 简并微扰论的二级近似能级 …… 386
2. 双电子及多电子原子的二级斯塔克效应 …… 389

第九章 原子的谱线强度 …… 395

§ 9.1 原子谱线强度理论基础 …… 395
1. 光与原子的相互作用 …… 395
2. 跃迁概率和跃迁速率 …… 396
3. 光的吸收和辐射系数 …… 401
§ 9.2 氢原子的谱线强度 …… 402

第十章 原子间的相互作用 …… 417

§ 10.1 原子间的静电相互作用势及其不可约张量表示 …… 417
§ 10.2 原子间相互作用能的二级近似理论 …… 423
1. 一级近似能量 …… 424
2. 二级近似能量 …… 426
3. 二级近似能量的单中心表示 …… 430
§ 10.3 氢原子间相互作用能的稳定变分计算法 …… 434

附录 部分 $3j$ 和 $6j$ 符号数值表 …… 443

1. $3j$ 符号数值表使用说明 …… 443
2. $6j$ 符号数值表使用说明 …… 444

参考文献 …… 450

第一章　量子力学预备知识

本章综述原子结构理论中常用的量子力学知识,主要包括有心力场中粒子运动的一般性质、氢原子的初等量子理论、角动量算符的基本性质、角动量耦合和不可约张量理论基础. 本章主要目的是为了使读者在阅读本书的过程中一般不必再去查阅量子力学中的相关公式. 为了便于灵活应用这些公式,我们对一些主要公式作了比较细致的推导或证明.

§ 1.1　有心力场中的粒子

氢原子以及多电子原子结构的重要特征是:电子在以原子核为中心的有心力场中运动,角动量守恒. 本节简述有心力场中粒子的运动方程及其基本性质.

1. 能量本征方程

对于在有心力场中运动的粒子,设势函数为 $V(r)$、粒子的质量为 μ,则粒子的哈密顿算符为

$$\hat{H}=\frac{1}{2\mu}\hat{\boldsymbol{p}}^2+V(r)=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r), \quad (\hat{\boldsymbol{p}}=-\mathrm{i}\hbar\nabla) \tag{1.1}$$

在有心力场中,粒子运动的首要特征是角动量守恒. 粒子的轨道角动量算符是

$$\hat{\boldsymbol{\ell}}=\boldsymbol{r}\times\hat{\boldsymbol{p}} \tag{1.2}$$

利用轨道角动量算符与动量算符的对易式,即

$$\begin{cases}[\hat{\ell}_x,\hat{p}_x]=0, & [\hat{\ell}_x,\hat{p}_y]=\mathrm{i}\hbar\hat{p}_z, & [\hat{\ell}_x,\hat{p}_z]=-\mathrm{i}\hbar\hat{p}_y\\ [\hat{\ell}_y,\hat{p}_x]=-\mathrm{i}\hbar\hat{p}_z, & [\hat{\ell}_y,\hat{p}_y]=0, & [\hat{\ell}_y,\hat{p}_z]=\mathrm{i}\hbar\hat{p}_x\\ [\hat{\ell}_z,\hat{p}_x]=\mathrm{i}\hbar\hat{p}_y, & [\hat{\ell}_z,\hat{p}_y]=-\mathrm{i}\hbar\hat{p}_x, & [\hat{\ell}_z,\hat{p}_z]=0\end{cases}$$

和算符恒等式

$$[A,BC]=[A,B]C+B[A,C],[AB,C]=A[B,C]+[A,C]B$$

容易证明

$$[\hat{\ell}_x,\hat{\boldsymbol{p}}^2]=0, \quad [\hat{\ell}_y,\hat{\boldsymbol{p}}^2]=0, \quad [\hat{\ell}_z,\hat{\boldsymbol{p}}^2]=0$$

即

$$[\hat{\boldsymbol{\ell}},\hat{\boldsymbol{p}}^2]=0 \tag{1.3}$$

例如

$$\begin{aligned}[\hat{\ell}_x,\hat{\boldsymbol{p}}^2]&=[\hat{\ell}_x,\hat{p}_x^2+\hat{p}_y^2+\hat{p}_z^2]\\ &=[\hat{\ell}_x,\hat{p}_y^2]+[\hat{\ell}_x,\hat{p}_z^2]=[\hat{\ell}_x,\hat{p}_y]\hat{p}_y+\hat{p}_y[\hat{\ell}_x,\hat{p}_y]+[\hat{\ell}_x,\hat{p}_z]\hat{p}_z+\hat{p}_z[\hat{\ell}_x,\hat{p}_z]\\ &=\mathrm{i}\hbar(\hat{p}_z\hat{p}_y+\hat{p}_y\hat{p}_z-\hat{p}_y\hat{p}_z-\hat{p}_z\hat{p}_y)=0\end{aligned}$$

考虑到有心力场的势函数具有球对称性，选用球坐标系(r,θ,φ)最为方便. 轨道角动量算符在球坐标系中的表达式为

$$\hat{\ell}_x=\mathrm{i}\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$$\hat{\ell}_y=\mathrm{i}\hbar\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}+\cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$$\hat{\ell}_z=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$\hat{\boldsymbol{\ell}}^2=-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$$

由此可知，轨道角动量算符 $\hat{\boldsymbol{\ell}}$ 只与角变量(θ,φ)有关，与径向变量 r 无关，因而又有

$$[\hat{\boldsymbol{\ell}},V(r)]=0 \tag{1.4}$$

由(1.3)和(1.4)式得到

$$[\hat{\boldsymbol{\ell}},\hat{H}]=\left[\hat{\boldsymbol{\ell}},\frac{1}{2\mu}\hat{\boldsymbol{p}}^2+V(r)\right]=\frac{1}{2\mu}[\hat{\boldsymbol{\ell}},\hat{\boldsymbol{p}}^2]+[\hat{\boldsymbol{\ell}},V(r)]=0 \tag{1.5a}$$

写成分量式即

$$[\hat{\ell}_x,\hat{H}]=[\hat{\ell}_y,\hat{H}]=[\hat{\ell}_z,\hat{H}]=0 \tag{1.5b}$$

因此轨道角动量 $\hat{\boldsymbol{\ell}}$ 是守恒量. 由此可推知

$$[\hat{\boldsymbol{\ell}}^2,\hat{H}]=0 \tag{1.5c}$$

即轨道角动量的平方 $\hat{\boldsymbol{\ell}}^2$ 也是守恒量.

在球坐标系下，有心力场中粒子的能量本征方程为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)\right)\Psi(r,\theta,\varphi)=E\Psi(r,\theta,\varphi) \tag{1.6}$$

其中

$$\nabla^2=\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r-\frac{\hat{\boldsymbol{\ell}}^2}{\hbar^2r^2} \tag{1.7}$$

将(1.7)式代入方程(1.6)得

$$\left(\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+\frac{2\mu}{\hbar^2}[E-V(r)]-\frac{\hat{\ell}^2}{\hbar^2 r^2}\right)\Psi(r,\theta,\varphi)=0 \tag{1.8}$$

求解能量本征方程(1.8)，选用$(\hat{H},\hat{\ell}^2,\hat{\ell}_z)$为力学量完全集最为方便. 在方程(1.8)中，与角变量(θ,φ)有关的算符是轨道角动量平方算符$\hat{\ell}^2$,而$\hat{\ell}^2$与$\hat{\ell}_z$对易,因而可以先求出角动量算符$(\hat{\ell}^2,\hat{\ell}_z)$的共同本征函数，再求出$(\hat{H},\hat{\ell}^2,\hat{\ell}_z)$的共同本征函数. 在本节附录中,我们给出了角动量算符$(\hat{\ell}^2,\hat{\ell}_z)$的共同本征函数的简要求解过程，结果如下

$(\hat{\ell}^2,\hat{\ell}_z)$的共同本征函数是球谐函数$\mathrm{Y}_{\ell m}(\theta,\varphi)$，且

$$\hat{\ell}^2\mathrm{Y}_{\ell m}(\theta,\varphi)=\ell(\ell+1)\hbar^2\mathrm{Y}_{\ell m}(\theta,\varphi),\quad (\ell=0,1,2,\cdots,) \tag{1.9a}$$

$$\hat{\ell}_z\mathrm{Y}_{\ell m}(\theta,\varphi)=m\hbar\mathrm{Y}_{\ell m}(\theta,\varphi),\quad (m=\ell,\ell-1,\cdots,-\ell) \tag{1.9b}$$

其中的球谐函数可以表示为

$$\mathrm{Y}_{\ell m}(\theta,\varphi)=(-1)^m\sqrt{\frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}\frac{2l+1}{4\pi}}\mathrm{P}_\ell^m(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi} \tag{1.9c}$$

而$\mathrm{P}_\ell^m(\cos\theta)$是连带勒让德多项式,其表达形式之一是

$$\mathrm{P}_\ell^m(x)=\frac{1}{2^\ell\cdot\ell!}(1-x^2)^{m/2}\frac{\mathrm{d}^{\ell+m}}{\mathrm{d}x^{\ell+m}}(x^2-1)^\ell \tag{1.9d}$$

球谐函数满足如下正交归一关系

$$\iint_{4\pi}\mathrm{Y}^*_{\ell m}(\theta,\varphi)\mathrm{Y}_{\ell'm'}(\theta,\varphi)\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi=\delta(\ell,\ell')\delta(m,m') \tag{1.9e}$$

2. 径向方程

将波函数$\Psi(r,\theta,\varphi)$按径向和角向变量进行变量分离,且将角向函数取为球谐函数

$$\Psi(r,\theta,\varphi)=R(r)\mathrm{Y}_{\ell m}(\theta,\varphi) \tag{1.10}$$

则波函数$\Psi(r,\theta,\varphi)$将成为$(\hat{H},\hat{\ell}^2,\hat{\ell}_z)$的共同本征函数.

将(1.10)式代入方程(1.8),利用方程(1.9a),得到径向函数$R(r)$所满足的径向方程

$$\left(\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}r+\frac{2\mu}{\hbar^2}[E-V(r)]-\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right)R(r)=0 \tag{1.11a}$$

利用

$$\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}rR=\frac{1}{r}\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(R+r\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)\right]=\frac{1}{r}\left[\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}+\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}+r\frac{\mathrm{d}^2R}{\mathrm{d}r^2}\right]=\frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}+\frac{\mathrm{d}^2R}{\mathrm{d}r^2}$$

可以将径向方程写成

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}(E-V)-\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right)R=0 \tag{1.11b}$$

不同形式的势函数 $V(r)$，就决定了不同的径向波函数 $R(r)$ 以及能量本征值 E. 由于径向方程(1.11)中不含磁量子数 m，因此能量本征值 E 一定与 m 无关，只可能与 ℓ 有关. 在给定 ℓ 值的情形下，由于 $m=-\ell,-\ell+1,\cdots,\ell-1,\ell$，共有 $(2\ell+1)$ 个可能取值，因此，一般来说，有心力场中粒子的能级至少是 $(2\ell+1)$ 重简并的.

在求解径向方程(1.11)的过程中，有时作下述替换是方便的，即令

$$R(r)=\chi(r)/r \quad 或者 \quad \chi(r)=rR(r) \tag{1.12}$$

利用

$$\frac{dR}{dr}=\frac{1}{r}\frac{d\chi}{dr}-\frac{1}{r^2}\chi$$

$$\frac{d^2R}{dr^2}=\frac{1}{r}\frac{d^2\chi}{dr^2}-\frac{1}{r^2}\frac{d\chi}{dr}-\frac{1}{r^2}\frac{d\chi}{dr}+\frac{2}{r^3}\chi$$

$$=\frac{1}{r}\frac{d^2\chi}{dr^2}-\frac{2}{r^2}\frac{d\chi}{dr}+\frac{2}{r^3}\chi$$

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}=\frac{1}{r}\frac{d^2\chi}{dr^2}-\frac{2}{r^2}\frac{d\chi}{dr}+\frac{2}{r^3}\chi+\frac{2}{r}\left(\frac{1}{r}\frac{d\chi}{dr}-\frac{1}{r^2}\chi\right)=\frac{1}{r}\frac{d^2\chi}{dr^2}$$

可以将径向方程(1.11b)转换成

$$\frac{d^2\chi}{dr^2}+\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}(E-V)-\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right)\chi(r)=0 \tag{1.13}$$

在一定的边界条件下，求解径向方程(1.11)或(1.13)，即可得到粒子的能量本征值 E. 对于非束缚态，能量本征值 E 是连续变化的；对于束缚态，能量本征值 E 是量子化的.

假定势函数 $V(r)$ 满足条件：

$$当\ r\to 0\ 时，r^2V(r)\to 0 \tag{1.14}$$

通常的有心力场均满足此条件，例如，库仑势($V\sim 1/r$)和三维各向同性谐振子势($V\sim r^2$)等，均满足条件(1.14). 在此条件下，当 $r\to 0$ 时，方程(1.11b)渐近地表示成

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}-\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}R=0 \tag{1.15}$$

在正则奇点 $r=0$ 的领域，设 $R\sim r^s$，代入上式，得到指标方程

$$s(s-1)+2s-\ell(\ell+1)=0 \tag{1.16}$$

将指标方程改写为

$$s^2-\ell^2+(s-\ell)=0, \quad (s-\ell)(s+\ell+1)=0$$

得到指标方程的两个根

$$s_1=\ell, \quad s_2=-(\ell+1) \tag{1.17}$$

即径向波函数在 $r\to 0$ 领域的行为是

$$R(r)\sim r^{\ell} \quad \text{或者} \quad R(r)\sim r^{-(\ell+1)} \tag{1.18}$$

为保证 $r\to 0$ 时波函数有界,渐近行为是 $R(r)\sim r^{-(\ell+1)}$ 的解必须抛弃. 因此,我们得到如下结论:对于有心力场的径向方程(1.11b),径向波函数只能取 $r\to 0$ 时渐近行为是 $R(r)\sim r^{\ell}$ 的解. 或者说,对于径向方程(1.13)的解,要求

$$r\to 0 \text{ 时}, \quad \chi(r)=rR(r)\sim r^{\ell+1} \tag{1.19}$$

3. 两粒子体系的方程

实际的有心力场问题，常常是两体问题. 例如，有两个质量分别为 m_1 和 m_2 的粒子，坐标记为 $\boldsymbol{r}_1$ 与 $\boldsymbol{r}_2$,相互作用势为 $V(r)$只依赖于两粒子间的相对距离 $r=|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|$. 这个两粒子系的能量本征方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2+V(r)\right]\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=E_{\mathrm{T}}\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) \tag{1.20}$$

其中 E_{T} 为系统的总能量,引进质心坐标 $\boldsymbol{R}=(X,Y,Z)$和相对坐标 $\boldsymbol{r}=(x,y,z)$

$$\boldsymbol{R}=\frac{m_1\boldsymbol{r}_1+m_2\boldsymbol{r}_2}{m_1+m_2}, \quad \boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2 \tag{1.21}$$

可以证明

$$\hat{\boldsymbol{p}}=\frac{1}{M}(m_2\hat{\boldsymbol{p}}_1-m_1\hat{\boldsymbol{p}}_2)$$

$$\frac{1}{m_1}\nabla_1^2+\frac{1}{m_2}\nabla_2^2=\frac{1}{M}\nabla_R^2+\frac{1}{\mu}\nabla^2 \tag{1.22a}$$

其中

$$M=m_1+m_2(\text{总质量}), \quad \mu=m_1m_2/M(\text{约化质量})$$

$$\nabla_R^2=\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2}, \quad \nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{1.22b}$$

实际上,利用

$$x=x_1-x_2, \quad y=y_1-y_2, \quad z=z_1-z_2$$

$$X=\frac{m_1x_1+m_2x_2}{M}, \quad Y=\frac{m_1y_1+m_2y_2}{M}, \quad Z=\frac{m_1z_1+m_2z_2}{M}$$

有

$$\frac{\partial}{\partial x_1}=\frac{\partial X}{\partial x_1}\frac{\partial}{\partial X}+\frac{\partial x}{\partial x_1}\frac{\partial}{\partial x}=\frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial X}+\frac{\partial}{\partial x}$$

对于$\dfrac{\partial}{\partial y_1}$和$\dfrac{\partial}{\partial z_1}$,有类似的关系,由此得到

$$\nabla_1=\frac{m_1}{M}\nabla_R+\nabla=\frac{\mu}{m_2}\nabla_R+\nabla \quad \text{或者} \quad \hat{\boldsymbol{p}}_1=\frac{\mu}{m_2}\hat{\boldsymbol{P}}+\hat{\boldsymbol{p}}$$

类似地,由

$$\frac{\partial}{\partial x_2}=\frac{\partial X}{\partial x_2}\frac{\partial}{\partial X}+\frac{\partial x}{\partial x_2}\frac{\partial}{\partial x}=\frac{m_2}{M}\frac{\partial}{\partial X}-\frac{\partial}{\partial x}$$

以及$\dfrac{\partial}{\partial y_2}$和$\dfrac{\partial}{\partial z_2}$的同类关系,得到

$$\nabla_2=\frac{m_2}{M}\nabla_R-\nabla=\frac{\mu}{m_1}\nabla_R-\nabla \quad \text{或者} \quad \hat{\boldsymbol{p}}_2=\frac{\mu}{m_1}\hat{\boldsymbol{P}}-\hat{\boldsymbol{p}}$$

于是有

$$\hat{\boldsymbol{p}}_1+\hat{\boldsymbol{p}}_2=\frac{\mu}{m_1}\hat{\boldsymbol{P}}+\frac{\mu}{m_2}\hat{\boldsymbol{P}}=\hat{\boldsymbol{P}}$$

$$m_2\hat{\boldsymbol{p}}_1-m_1\hat{\boldsymbol{p}}_2=(m_1+m_2)\hat{\boldsymbol{p}}=M\hat{\boldsymbol{p}}$$

$$\hat{\boldsymbol{p}}=\frac{1}{M}(m_2\hat{\boldsymbol{p}}_1-m_1\hat{\boldsymbol{p}}_2)$$

再利用

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}=\left(\frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial X}+\frac{\partial}{\partial x}\right)\left(\frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial X}+\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

$$=\left(\frac{m_1}{M}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial X^2}+2\frac{m_1}{M}\frac{\partial^2}{\partial X\partial x}+\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y_1^2}=\left(\frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial Y}+\frac{\partial}{\partial y}\right)\left(\frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial Y}+\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$=\left(\frac{m_1}{M}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+2\frac{m_1}{M}\frac{\partial^2}{\partial Y\partial y}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z_1^2}=\left(\frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial Z}+\frac{\partial}{\partial z}\right)\left(\frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial Z}+\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$=\left(\frac{m_1}{M}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial Z^2}+2\frac{m_1}{M}\frac{\partial^2}{\partial Z\partial z}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

和

$$\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}=\left(\frac{m_2}{M}\frac{\partial}{\partial X}-\frac{\partial}{\partial x}\right)\left(\frac{m_2}{M}\frac{\partial}{\partial X}-\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

$$=\left(\frac{m_2}{M}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial X^2}-2\frac{m_2}{M}\frac{\partial^2}{\partial X\partial x}+\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y_2^2}=\left(\frac{m_2}{M}\frac{\partial}{\partial Y}-\frac{\partial}{\partial y}\right)\left(\frac{m_2}{M}\frac{\partial}{\partial Y}-\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$=\left(\frac{m_2}{M}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial Y^2}-2\frac{m_2}{M}\frac{\partial^2}{\partial Y\partial y}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z_2^2}=\left(\frac{m_2}{M}\frac{\partial}{\partial Z}-\frac{\partial}{\partial z}\right)\left(\frac{m_2}{M}\frac{\partial}{\partial Z}-\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$=\left(\frac{m_2}{M}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial Z^2}-2\frac{m_2}{M}\frac{\partial^2}{\partial Z\partial z}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

可得

$$\hat{T}=-\frac{\hbar^2}{2m_1}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right)-\frac{\hbar^2}{2m_2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_2^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_2^2}\right)$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{m_1+m_2}{M^2}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right)-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

利用(1.22a)和(1.22b)式,可以将方程(1.21)化为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)\right]\Psi=E_{\mathrm{T}}\Psi \tag{1.23}$$

此方程可以分离变量,即与经典力学一样,可以将质心运动与相对运动分开. 令

$$\Psi=\xi(\boldsymbol{R})\psi(\boldsymbol{r}) \tag{1.24}$$

代入方程(1.23)得

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}(\nabla_R^2\xi)\psi-\frac{\hbar^2}{2\mu}(\nabla^2\psi)\xi+V(r)\xi\psi\right]=E_{\mathrm{T}}\xi\psi$$