

氢原子波函数的经典极限分析*

黄 湘 友¹⁾

北京大学物理系, 北京, 100871

1990年11月24日收到

由电子绕原子核的经典轨道运动出发, 对电子的椭圆轨道初始坐标参数求平均, 得到空间密度分布. 这分布与经典极限条件下氢原子中定态几率密度相同. 类似的比较也推广到相空间进行. 由这一比较得出结论: 定态氢原子波函数不描述单个原子而描述一个系综.

PACC : 0365; 0270; 0250

一、引 言

虽然许多量子力学教科书都表明, 量子力学在经典极限下过渡到经典力学^[1], 然而这个问题实际上并未解决^[2,3]. 无论是证明方法上和所得结论上都有分歧. 这里先介绍两种不同的结论. 有些人认为量子力学在经典极限下可以描述单个粒子^[4]. 另一些人则认为量子力学在经典极限下只能描述系综^[5]. 本文不仅论述了量子力学在经典极限下描述系综, 而且还指明了这系综的构成^[5,6]. 对有典型意义的氢原子, 我们也作过简短的分析^[7,8]. 本文将从电子在氢原子中的经典轨道运动出发, 具体而直接地算出氢原子波函数所描述的系综.

量子力学中用得较多的是两种极限, $n \rightarrow \infty$ 大量子数极限和 $\hbar \rightarrow 0$ 小普朗克常数极限. 然而这两种极限并不等价^[9]. 在这两种极限中, 因为量子数 n 取值可变, $n \rightarrow \infty$ 的极限不会有问题. $\hbar$ 是物理常数, $\hbar \rightarrow 0$ 的极限则是有条件的. 只有当含 $\hbar$ 的项与其它项相比可忽略时, 这极限可以使用, 一般地简单令 $\hbar \rightarrow 0$ 是不允许的. 近些年来也开始采用综合极限. 文献[10]令 $n \rightarrow \infty$, $\hbar \rightarrow 0$, 但保持 $n\hbar$ 为实际测得的普朗克常数. 文献[11]令 $n \rightarrow \infty$, $\hbar \rightarrow 0$ 但保持 $n\hbar$ 为适当的经典作用量. 这两种综合极限只能用在—维情形. 在氢原子的三维情形下, 因为有多量子数, 它们就显得无能为力. 我们使用 $n \rightarrow \infty$, $\hbar \rightarrow 0$ 但保持 $E(n, \hbar)$ 为能量实际测量值的综合极限^[5,8]. 这一极限也适用于多个量子数的情形. 对于氢原子中的电子, 令

$$\lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ \hbar \rightarrow 0}} \left(-\frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \right) = E, \quad \lim_{\substack{l \rightarrow \infty \\ \hbar \rightarrow 0}} \hbar \sqrt{l(l+1)} = M, \quad \lim_{\substack{m \rightarrow \infty \\ \hbar \rightarrow 0}} m\hbar = M_z, \quad (1)$$

并保持 E, M 和 M_z 是大量子数时力学量的实际测量值. 式中 μ 是电子质量, Z 是核电

* 国家自然科学基金资助的课题.

1) 中国高等科学技术中心(世界实验室).

荷数, 氢核的 $Z = 1$. 这一极限实质上是大量子数极限, 同时又使得物理量值的变化是无穷小量. 这一极限不但物理上显得合理, 数学应用上也很方便.

二、均匀系综的密度分布

带电 $(-e)$ 的电子绕带电 Ze 的原子核运动, 当忽略辐射的影响时, 在经典力学中其运动规律与行星绕日运动的规律一致. 为了写出电子绕核运动的经典表达式, 只需在行星绕日运行的现有结果中用库仑引力的电荷乘积因子取代万有引力中的质量乘积因子^[12].

设电子运动轨道所在平面的欧拉角是 θ_0 和 Ω , 电子在轨道平面内的轨道参数是 r 和 α , 如图 1 所示. 电子的经典轨道运动表达式是

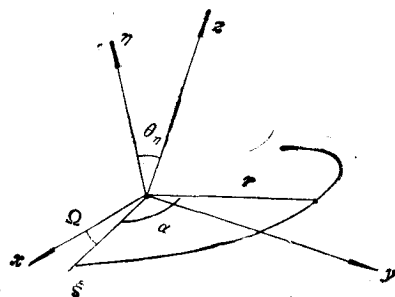


图 1 电子绕原子核运动轨道坐标示意图 η 是轨道平面法线; ξ 是轨道平面与 xy 平面的交线

$$r = \frac{a(1 - \bar{e}^2)}{1 + \bar{e} \cos(\alpha - \alpha_0)} = a(1 - \bar{e} \cos \varepsilon), \quad (2)$$

$$\alpha - \alpha_0 = 2 \tan^{-1} \left(\sqrt{\frac{1 + \bar{e}}{1 - \bar{e}}} \tan \frac{\varepsilon}{2} \right), \quad (3)$$

$$\varepsilon - \bar{e} \sin \varepsilon = \frac{\sqrt{Z} e}{\mu a^{3/2}} (t - t_0), \quad (4)$$

式中 t_0 是电子通过近日点的时刻, α_0 是椭圆近日点径矢所处的角位置. a 是椭圆的半长轴, a 与电子能量 E 的关系是

$$a = -\frac{Ze^2}{2E} = \frac{Ze^2}{2|E|}, \quad (5)$$

式中 $\bar{e}$ 是椭圆的扁率, $\bar{e}$ 与总角动量 $|M| = M$ 的关系是

$$M = \sqrt{Ze^2 \mu a (1 - \bar{e}^2)}$$

或

$$\bar{e} = \sqrt{1 - \frac{M^2}{Ze^2 \mu a}} = \sqrt{1 - \frac{2|E|M^2}{Z^2 e^4 \mu}}. \quad (6)$$

令 u, v, w 是粒子坐标 $r(t)$ 在 x, y, z 轴上的投影, 即 $r(t) = (u, v, w)$, 由图 1 可写出

关系式

$$u = r(\cos \alpha \cos Q - \sin \alpha \sin Q \cos \theta_\eta), \quad (7)$$

$$v = r(\cos \alpha \sin Q + \sin \alpha \cos Q \cos \theta_\eta), \quad (8)$$

$$w = r \sin \alpha \sin \theta_\eta. \quad (9)$$

这粒子在坐标空间中的密度函数是 $\delta(x - u(t))\delta(y - v(t))\delta(z - w(t))$. 这密度函数与粒子的坐标参数 (t_0, α_0, Q) 和动力学参数 (E, M, M_z) 有关. E, M, M_z 是守恒量. t_0, α_0 和 Q 是这些守恒量的正则共轭坐标参数. 我们感兴趣的是有相同 E, M, M_z 值但对 t_0, α_0 和 Q 呈均匀分布的粒子组成的系综并称此系综为均匀系综. 显然, 均匀系综在坐标空间中的密度函数是

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{T} \int_0^T dt \int_0^{2\pi} \frac{d\alpha}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{dQ}{2\pi} \delta(x - u)\delta(y - v)\delta(z - w), \quad (10)$$

式中对 t_0 和 α_0 的积分已等价地写成对 t 和 α 的积分. T 是电子椭圆运动的周期

$$T = 2\pi a^{3/2} \sqrt{\frac{\mu}{Ze^2}}. \quad (11)$$

定义式(10)的结果是

$$\rho(x, y, z) = \rho(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\pi a^2 r \sqrt{e^2 - \left(1 - \frac{r}{a}\right)^2}} \frac{1}{2\pi^2 \sqrt{\sin^2 \theta - \frac{M_z^2}{M^2}}}, \quad (12)$$

(r, θ, φ) 是 (x, y, z) 的球坐标, 计算过程见附录 A. 虽然计算过程有点繁琐, 但定义式(10)的物理结果是不难想见的. 首先看对 t 的平均, $dt = \frac{ds}{|v_t|}$, ds 是椭圆上的弧长微分单

元. $|v_t|$ 是椭圆上的切向速率, 这一速率在椭圆上离核近处大, 离核远处小. 对 t 的平均结果是粒子在椭圆轨道上的密度分布, 离核远处密度大, 离核近处密度小. 其次, 这一密度分布对 α_0 求平均. α_0 变化意味着椭圆长轴的取向在轨道平面内变化. 这一平均得出在轨道平面内的密度分布. 最后, 对 Q 的平均意味着轨道平面内的密度分布绕 z 轴转一周但保持极角 θ_η 不变, 这样得到空间密度分布. 这一分布就是均匀系综的密度函数 $\rho(\mathbf{r})$. 对于一个只知道力学量值 E, M, M_z 但不知道轨道初始参数 t_0, α_0 和 Q 的粒子来说, 我们说它出现在 (r, θ, φ) 处的几率由(12)式给出. 因此又可称(12)式为氢原子经典均匀系综中电子的几率密度.

三、量子几率密度的经典极限

氢原子中有确定能量, 有确定总角动量和角动量第三分量的电子状态在量子力学里由定态波函数 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ 描述.

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (13)$$

$$R_{nl}(r) = -\sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-\frac{r}{n a_0}} \xi^l L_{n+l}^{2l+1}(\xi), \quad (14)$$

式中 $\xi = \frac{2Z}{na_0}r$, 而 $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$ 是玻尔半径, $L_{n+l}^{2l+1}(\xi)$ 是广义拉盖尔多项式, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 是球谐函数. $|\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2$ 是空间中电子的几率密度. 可证明在经典极限下有

$$|R_{nl}(r)|^2 \rightsquigarrow \frac{1}{\pi a^2 r \sqrt{\bar{e}^2 - (1 - r/a)^2}}, \quad (15)$$

$$|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \rightsquigarrow \frac{1}{2\pi^2 \sqrt{\sin^2 \vartheta - M_z^2/M^2}}, \quad (16)$$

式中

$$a = -\frac{Ze^2}{2E} \text{ 或 } |E| = \frac{Ze^2}{2a}, \quad (17)$$

且

$$|E| = \lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ \hbar \rightarrow 0}} \frac{Z^2 \mu e^4}{2n^2 \hbar^2},$$

$$\bar{e} = \sqrt{1 - \frac{l(l+1)}{n^2}} = \sqrt{1 - \frac{2|E|M^2}{Z^2 e^4 \mu}}, \quad (18)$$

符号 $\rightsquigarrow$ 表示在积分意义下的收敛. 证明过程见附录 B.

由(15)和(16)式可知, $|\psi_{nlm}|^2$ 的经典极限与均匀系综中电子的几率密度(12)式相同. 在经典极限过程中, 我们用到了大的主量子数 n 这一条件. 至于另外两个量子数 l 和 m , 它们可取包括零在内的所有允许值. 换句话说, 极限关系(15)和(16)两式对 $0 \leq \bar{e} \leq 1$ 和 $-1 \leq M_z/M \leq 1$ 均成立. 关系式(17), (18)也与(5), (6)两式相同. 从经典和量子两种计算的对比中可以看到, 原子物理学中关于电子在单个原子中运动的轨道空间量子化观点至少在主量子数 n 大时是正确的^[13]: 椭圆的长轴取决于 E_n , 椭圆的扁圆程度取决于 l 与 n 之比, 而椭圆轨道的空间取向决定于 m 与 l 之比. 以前人们不知道这些量子化轨道与定态波函数之间的联系. 借助均匀系综可以看到, 所有具有相同能量, 相同总角动量和角动量第三分量的轨道平均起来就得到 $|\psi_{nlm}|^2$ 所表示的电子云分布. 可以说, 至少在大量子数时氢原子波函数不描述单个原子而描述一个均匀系综.

四、相空间中的比较

不难看出, 前面的比较和结论可以适用于相空间上的考察. 首先考虑具有能量 E' , 角动量 M', M'_z 电子的经典轨道运动. 简记 $\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(t, E', M', M'_z)$, 则单个电子在 $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ 相空间中的分布函数是 $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}(t))\delta(\mathbf{p} - \mu \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt})$. 均匀系综在相空间中的分布函数是

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{T} \int_0^T dt \int_0^{2\pi} \frac{d\alpha}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{2\pi} \delta(x - u)\delta(y - v)\delta(z - w)\delta$$

$$\times \left(p_x - \mu \frac{du}{dt}\right) \delta\left(p_y - \mu \frac{dv}{dt}\right) \delta\left(p_z - \mu \frac{dw}{dt}\right), \quad (19)$$

式中 u, v, w 仍由(7)–(9)式表示. 这一分布很难直接计算, 我们转而计算相空间 $(\mathbf{r}, E, M, M_z)$ 中均匀系综的分布函数. 这一分布函数可直接写出, 也可由定义式(19)经积分变换得出

$$\rho(\mathbf{r}, E, M, M_z) = \rho(\mathbf{r}) \delta(E - E') \delta(M - M') \delta(M_z - M'_z), \quad (20)$$

$\rho(\mathbf{r})$ 由(12)式给出. 分布函数 $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ 可借助分布函数(20)式表示出来.

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = |G| \rho(\mathbf{r}, E, M, M_z), \quad (21)$$

式中 G 是积分变换行列式

$$G = \begin{vmatrix} \frac{\partial E}{\partial p_x} & \frac{\partial E}{\partial p_y} & \frac{\partial E}{\partial p_z} \\ \frac{\partial M}{\partial p_x} & \frac{\partial M}{\partial p_y} & \frac{\partial M}{\partial p_z} \\ \frac{\partial M_z}{\partial p_x} & \frac{\partial M_z}{\partial p_y} & \frac{\partial M_z}{\partial p_z} \end{vmatrix}.$$

前式中的 G, E, M, M_z 都看作 $\mathbf{r}$ 和 $\mathbf{p}$ 的已知函数.

现在转到量子力学的分布函数, 它的定义式是

$$\begin{aligned} \int \rho_q(\mathbf{r}, E, M, M_z) f(\mathbf{r}, E, M, M_z) d\mathbf{r} dE dM dM_z \\ = \int \psi^*(\mathbf{r}) \hat{f}(\mathbf{r}, \hat{E}, \hat{M}, \hat{M}_z) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (22)$$

若(22)式对所有力学量 f 均成立, 则称 ρ_q 是对应于 $\psi(\mathbf{r})$ 的分布函数. 在经典极限下 ρ_q 是唯一的, 与算符函数 $\hat{f}$ 的量子化程序无关^[8]. 令氢原子中任意波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 的展开式是 $\psi(\mathbf{r}) = \sum_{nlm} C_{nlm} \psi_{nlm}(\mathbf{r})$, 则分布函数 ρ_q 可写成

$$\rho_q(\mathbf{r}, n, l, m) = \frac{1}{2} [\psi^*(\mathbf{r}) \psi_{nlm}(\mathbf{r}) C_{nlm} + \text{c.c.}]. \quad (23)$$

显然有 $\sum_{nlm} \rho_q(\mathbf{r}, n, l, m) = |\psi(\mathbf{r})|^2$, $\int_{-\infty}^{+\infty} \rho_q(\mathbf{r}, n, l, m) d\mathbf{r} = |C_{nlm}|^2$, 它们分别表示 $\mathbf{r}$ 空间和 E, M, M_z 空间中的几率密度.

对于定态波函数 $\psi(\mathbf{r}) = \psi_{n'l'm'}(\mathbf{r})$, 由(23)式得出与它相应的分布函数是

$$\rho_q(\mathbf{r}, n, l, m) = |\psi_{n'l'm'}(\mathbf{r})|^2 \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (24)$$

在(1)式表示的经典极限下, 这一分布函数可写成

$$\rho_q(\mathbf{r}, E, M, M_z) = |\psi_{E'M_z'}(\mathbf{r})|^2 \delta(E - E') \delta(M - M') \delta(M_z - M'_z). \quad (25)$$

至于这一定态波函数在 $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ 相空间中的分布函数, 它可写成^[8]

$$\rho_q(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2} \left[\psi_{E'M_z'}^*(\mathbf{r}) \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} C_{E'M_z'}(\mathbf{p}) + \text{c.c.} \right] \quad (26)$$

式中 $C_{E'M_z'}(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{E'M_z'}(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$. (25)式和(26)式的分布函数描述

同一个由 $\psi_{E'M_z'}(\mathbf{r})$ 表示的体系. 在经典极限下(25)式与均匀系综的分布函数(20)式一致. 可以断言, 在经典极限下, (26)式也将与(21)式一致. 总之, 在经典极限下, 氢原子

定态波函数描述的体系在任何空间中都与均匀系一致。

附 录 A

均匀系综密度函数的计算

在用定义式(10)进行计算时,由于椭圆对长轴的对称性,将出现 δ 函数在同一空间点多次取值的情况。这种情况虽然对结果没有影响,但计算起来不方便。为了简化计算,我们把定义式(10)约化成更紧凑的形式

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \frac{2}{T} \int_0^{\frac{T}{2}} dt \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} \frac{d\alpha}{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{dQ}{2\pi} \delta(x-u) \delta(y-v) \delta(z-w) \\ &= \frac{1}{T\pi^2} \int_{-a'}^{a'} du \int_{-b'}^{b'} dv \int_{-D}^D dw \frac{1}{|D|} \delta(x-u) \delta(y-v) \delta(z-w), \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

式中积分限 $a' = a(1+\bar{e})\cos\theta_q$, $b' = a(1+\bar{e})\sin\theta_q$, D 是积分变换行列式

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial t} & \frac{\partial u}{\partial \alpha} & \frac{\partial u}{\partial Q} \\ \frac{\partial v}{\partial t} & \frac{\partial v}{\partial \alpha} & \frac{\partial v}{\partial Q} \\ \frac{\partial w}{\partial t} & \frac{\partial w}{\partial \alpha} & \frac{\partial w}{\partial Q} \end{vmatrix}. \quad (\text{A.2})$$

由表示式(7)–(9)可算得

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \bar{e} \sqrt{\frac{a}{\mu}} Z e^2 \frac{u}{r^2} \sin\theta - \sqrt{\frac{a}{\mu}(1-\bar{e}^2)} \frac{Z e^2}{r} (\sin\alpha \cos Q + \cos\alpha \sin Q \cos\theta_q), \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \bar{e} \sqrt{\frac{a}{\mu}} Z e^2 \frac{v}{r^2} \sin\theta - \sqrt{\frac{a}{\mu}(1-\bar{e}^2)} \frac{Z e^2}{r} (\sin\alpha \sin Q - \cos\alpha \cos Q \cos\theta_q), \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \bar{e} \sqrt{\frac{a}{\mu}} \frac{w}{r^2} \sin\theta + \sqrt{\frac{a}{\mu}(1-\bar{e}^2)} \frac{Z e^2}{r} \cos\alpha \sin\theta_q, \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{\partial u}{\partial \alpha} = -r(\sin\alpha \cos Q + \cos\alpha \sin Q \cos\theta_q), \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{\partial v}{\partial \alpha} = -r(\sin\alpha \sin Q - \cos\alpha \cos Q \cos\theta_q), \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{\partial w}{\partial \alpha} = r \cos\alpha \sin\theta_q, \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{\partial u}{\partial Q} = -r(\cos\alpha \sin Q + \sin\alpha \cos Q \cos\theta_q) = -v, \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{\partial v}{\partial Q} = r(\cos\alpha \cos Q - \sin\alpha \sin Q \cos\theta_q) = u, \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{\partial w}{\partial Q} = 0. \quad (\text{A.11})$$

由此可算出(A.2)式

$$D = v \left(\frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial w}{\partial \alpha} - \frac{\partial w}{\partial t} \frac{\partial v}{\partial \alpha} \right) + u \left(\frac{\partial u}{\partial t} \frac{\partial w}{\partial \alpha} - \frac{\partial w}{\partial t} \frac{\partial u}{\partial \alpha} \right). \quad (\text{A.12})$$

令 $A = \sqrt{Z e^2} \sqrt{\frac{a}{\mu}} \bar{e} \sin\theta$, $B = \sqrt{Z e^2} \sqrt{\frac{a}{\mu}(1-\bar{e}^2)}$, 则(A.12)式成为

$$\begin{aligned} D &= A \frac{u^2 + v^2}{r} \cos\alpha \sin\theta_q + \frac{B}{r} \left(v \frac{\partial v}{\partial \alpha} + u \frac{\partial u}{\partial \alpha} \right) \cos\alpha \sin\theta_q \\ &\quad - A \frac{w}{r^2} \left(v \frac{\partial v}{\partial \alpha} + u \frac{\partial u}{\partial \alpha} \right) - \frac{B}{r} \left(v \frac{\partial v}{\partial \alpha} + u \frac{\partial u}{\partial \alpha} \right) \cos\alpha \sin\theta \end{aligned}$$

$$= A \frac{u^2 + v^2}{r} \cos \alpha \sin \theta_\eta + A \frac{w^2}{r} \cos \alpha \sin \theta_\eta = Ar \cos \alpha \sin \theta_\eta. \quad (\text{A.13})$$

注意到 $|r \cos \alpha \sin \theta_\eta| = \sqrt{r^2 \sin^2 \theta_\eta - w^2}$ 以及由(2)式得 $\sin \theta = \frac{1}{a\bar{e}} \sqrt{a^2 \bar{e}^2 - (a-r)^2}$, 于是由(A.13)式得

$$|D| = \sqrt{\frac{Ze^2}{\mu a}} \sqrt{a^2 \bar{e}^2 - (a-r)^2} \sqrt{r^2 \sin^2 \theta_\eta - w^2}. \quad (\text{A.14})$$

(A.1)式成为

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \frac{1}{T\pi^2} \int_{-a'}^{a'} du \int_{-a'}^{a'} dv \int_{-b'}^{b'} dw \frac{\delta(x-u)\delta(y-v)\delta(z-w)}{\sqrt{\frac{Ze^2}{\mu a}} \sqrt{a^2 \bar{e}^2 - (a-r)^2} \sqrt{r^2 \sin^2 \theta_\eta - w^2}} \\ &= \left[T\pi^2 \sqrt{\frac{Ze^2}{\mu a}} \sqrt{a^2 \bar{e}^2 - (a-r)^2} \sqrt{r^2 \sin^2 \theta_\eta - z^2} \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

注意到 $\cos \theta_\eta = M_z/M$, $\sin^2 \theta_\eta = 1 - M_z^2/M^2$, 并将(11)式的 T 值代入, 最后得

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \frac{1}{\pi a^2 r \sqrt{\bar{e}^2 - \left(1 - \frac{r}{a}\right)^2}} \frac{1}{2\pi^2 \sqrt{1 - \frac{z^2}{r^2} - \frac{M_z^2}{M^2}}} \\ &= \frac{1}{\pi a^2 r \sqrt{\bar{e}^2 - \left(1 - \frac{r}{a}\right)^2}} \frac{1}{2\pi^2 \sqrt{\sin^2 \theta - \frac{M_z^2}{M^2}}}. \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

附录 B

经典极限下 $|\psi_{n,l,m}(r)|^2$ 与 $\rho(r)$ 的比较

现在计算由(13)和(14)式表示的氢原子波函数的经典极限, 先分三种情形证明关系式(15):

(a) $l=0$, 但 $n \rightarrow \infty$

$$\text{令 } |E| = \lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ \hbar \rightarrow 0}} \frac{Z^2 \mu e^4}{2n^2 \hbar^2}, \text{ 则 } \xi = \frac{2Z}{na_0} \quad r = 4n \frac{|E|r}{Ze^2}.$$

由(14)式和库末函数关系可得

$$R_{n,0}^2(\xi) = \frac{4n^3}{a^3} \xi^{-2} M_{n+1,1/2}^2(\xi), \quad (\text{A.17})$$

式中 $M_{n+1,1/2}(\xi)$ 是惠泰克函数, $a = \frac{Ze^2}{2|E|}$.

由文献[14]中惠泰克函数当 n 大时的渐近公式得

$$M_{n+1,1/2}^2\left(4n \frac{|E|r}{Ze^2}\right) \rightsquigarrow \frac{1}{\pi n} \frac{\sqrt{\frac{|E|r}{Ze^2}}}{\sqrt{1 - \frac{|E|r}{Ze^2}}} = \frac{1}{\pi n} \frac{\sqrt{\frac{r}{2a}}}{\sqrt{1 - \frac{r}{2a}}}, \quad (\text{A.18})$$

再由(A.17)式得

$$R_{n,0}^2(\xi) \rightsquigarrow \frac{1}{4\pi a^3} \frac{1}{\left(\frac{r}{2a}\right)^{3/2}} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{r}{2a}}}. \quad (\text{A.19})$$

这与(15)式中 $\bar{e}=1$ 时的结果一致, $l=0$ 对应于 $\bar{e}=1$.

(b) $l=n-1$, 且 $n \rightarrow \infty$

由(14)式得

$$R_{n,n-1}^2(\xi) = \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(2n-1)!}{2n[(2n-1)!]^2} e^{-4n \frac{|E|r}{2a^2}} \left(4n \frac{|E|r}{Ze^2}\right)^{2n-2}. \quad (\text{A.20})$$

该函数除 $r=0$ 和 $r=\infty$ 外, 中间没有别的零点. 该函数的极大值位置在 $r = \frac{(n-1)}{2n} \frac{Ze^2}{|E|} \rightarrow \frac{Ze^2}{2|E|} = a$ 处, 在

$r = a$ 点两侧的上升和下降速度随 n 趋于无穷大, 即有 $R_{n, n-1}^I(\xi) \rightsquigarrow \delta(r - a)$. 这与(15) 式中 $\bar{e} = 0$ 的结果一致. $l = n - 1$ 对应于 $\bar{e} = 0$.

(c) n, l 都大, 但保持 $\frac{l(l+1)}{n^2}$ 为某一定数

这情况下我们用 W.K.B. 准经典方法求得的氢原子波函数^[15]是

$$R_{nl}^{WKB} = \frac{C}{r \sqrt{P(r)}} e^{\pm i \int P(r) dr}, \quad (\text{A.21})$$

中

$$P^2(r) = 2\mu \left(E_n + \frac{Ze^2}{r} - \frac{l(l+1/2)\hbar^2}{2\mu r^2} \right) = 2\mu |E| \frac{a^2}{r^2} \left[\bar{e}^2 - \left(1 - \frac{r}{a} \right)^2 \right],$$

而

$$\bar{e} = \sqrt{1 - \frac{l(l+1/2)}{n^2}} = \sqrt{1 - \frac{l(l+1)}{n^2}} = \sqrt{1 - \frac{2|E|M^2}{Z^2 e^4 \mu}}. \quad (\text{A.22})$$

常数 C 由归一化条件 $\int_0^\infty R_{nl}^2(r) r^2 dr = 1$ 定出. 这样由 (A.21) 式得出 n, l 均大时的极限关系

$$|R_{nl}(r)|^2 \rightsquigarrow \frac{1}{\pi a^2 r \sqrt{\bar{e}^2 - (1 - r/a)^2}}. \quad (\text{A.23})$$

下面再证极限关系式(16), 也分三种情形:

(a) $m = 0$, 但 l 为大数

$|Y_{l0}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{1}{2\pi} |P_l(\cos \theta)|^2$, 应用 l 大时 $P_l(\cos \theta)$ 的渐近式

$$|P_l(\cos \theta)|^2 = \frac{(l+1/2)}{\pi \sin \theta} \left[\frac{\Gamma(l+1)}{\Gamma(l+3/2)} \right]^2 \left[1 + \cos \left[(2l+1)\theta - \frac{\pi}{2} \right] \right],$$

再用 $\Gamma(x)$ 当 x 大时的渐近式得

$$|Y_{l0}(\cos \theta)|^2 \rightsquigarrow \frac{1}{2\pi^2 \sin \theta}. \quad (\text{A.24})$$

这结果与 $M_z/M = 0$ 时的关系式(16)一致.

(b) $m = \pm l$, 且 l 为大数

这时有 $[P_l^{(l)}(x)]^2 = \frac{(l+1/2)}{2\pi l} \sqrt{4\pi l(1-x^2)^l}$, $x = 0$ 时 $[P_l^{(l)}(x)]^2$ 随 l 趋于无穷大. $x \neq 0$ 时 $[P_l^{(l)}(x)]^2$

随 l 变大而趋于零, 因此有

$$\lim_{l \rightarrow \infty} |P_l^{(l)}(x)|^2 = \delta(x),$$

$$|Y_{l, \pm l}(\theta, \varphi)|^2 \rightsquigarrow \frac{1}{2\pi} \delta(\cos \theta). \quad (\text{A.25})$$

这结果与 $M_z/M = \pm 1$ 时的关系式(16)一致.

(c) $l, |m|$ 都大, 但保持 $\frac{m^2}{l(l+1)}$ 为某一定数

缔合勒让德多项式 $y = P_l^m(x)$ 满足微分方程

$$\frac{d^2 y}{dx^2} - \frac{2x}{1-x^2} \frac{dy}{dx} + \frac{l(l+1)}{(1-x^2)^2} \left[1 - x^2 - \frac{m^2}{l(l+1)} \right] y = 0.$$

这方程的 W.K.B. 准经典近似解是^[16]

$$y^{WKB}(x) = C \left[1 - x^2 - \frac{m^2}{l(l+1)} \right]^{-\frac{1}{4}} \text{Re} \left(e^{\pm i \int k(x) dx} \right), \quad (\text{A.26})$$

式中 $k(x) = \frac{1-x^2-m^2/l(l+1)}{(1-x^2)^{3/2}l(l+1)}$, C 是由球谐函数归一化条件决定的常数. 令 $\frac{m^2}{l(l+1)} = \frac{M_z^2}{M^2}$, $x = \cos \theta$,

由(A.26)式得

$$|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \rightsquigarrow \frac{1}{2\pi^2 \sqrt{\sin^2 \theta - \frac{M_z^2}{M^2}}} \quad (\text{A.27})$$

这结果与关系式(16)一致。

- [1] R. Shanker, Principles of Quantum Mechanics, New York, Plenum Press, (1980).
- [2] G. G. Cabrera and M. Kiwi, *Phys. Rev.*, **A36**(1987), 2995.
- [3] D. Home and S. Semgupta, *Nuovo Cimento*, **82B**(1984), 214.
- [4] T. B. John, Philosophical Problems of Modern Physics (Edited by S. P. Hans, D. Reidel Publishing Company, 1982), p. 167.
- [5] S. W. Qian and X. Y. Huang, *Phys. Lett.*, **A117**(1986), 166.
- [6] S. W. Qian and X. Y. Huang, *Phys. Lett.*, **A121**(1987), 211.
- [7] S. W. Qian and X. Y. Huang, *Phys. Lett.*, **A115**(1986), 319.
- [8] 黄湘友, 量子力学新探, 四川科学技术出版社, (1989), 第三章.
- [9] R. L. Liboff, *Physics Today*, **37**(2) (1984), 50.
- [10] E. G. Peter Rowe, *Eur. J. Phys.*, **8**(1987), 81.
- [11] G. Q. Hassoun and D. H. Kobe, *Amer. J. Phys.*, **57**(1989), 658.
- [12] 周培源, 理论力学, 北京人民出版社, (1952).
- [13] 吴茂良、李继陶, 原子物理, 郭士堃主编, 四川教育出版社, (1987).
- [14] A. Erdelyi and C. A. Swanson, *Memoirs of the American Mathematical Society*, New York City, (1951), p. 46.
- [15] M. V. Berry and K. E. Mount, *Rep. Prog. Phys.*, **35**(1972), 315.
- [16] P. J. Brussaard and H. A. Tolhoek, *Physica*, **23**(1957), 955.

ANALYSIS OF WAVE FUNCTIONS FOR HYDROGEN ATOMS IN CLASSICAL LIMIT

HUANG XIANG-YOU

Department of Physics, Peking University, Beijing, 100871

(Received 24 November 1990)

ABSTRACT

Basing on the classical trajectory motion for an electron circling an atomic nucleus and averaging the motion over initial coordinate parameters of ellipse trajectories for the electron, we get a density distribution in space. This distribution is consistent with probability density of stationary state for hydrogen atom in the classical limit. This comparison shows that a wave function of hydrogen atom in stationary state does not describe an individual atom but an ensemble.

PACC: 0365; 0270; 0250