单电子原子的 Schrödinger 方程的精确求解

庆祝五一劳动节的

2021/5/1

目录

1 直角坐标表示式

在直角坐标系下，如图 1 所示的体系，电子的薛定谔方程可表示如下：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z)$$

$$r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$$

由于直角坐标系下变量无法分离，不能直接求解，因此我们需要转换成球极坐标系来进行求解。

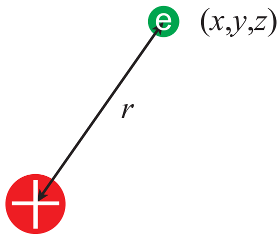

图 1: 单电子原子体系的直角坐标表示

2 球极坐标表示式

如图 2 所示，我们将直角坐标转换成球极坐标，它们之间的关系为：

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

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

$$z = r\cos\theta$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

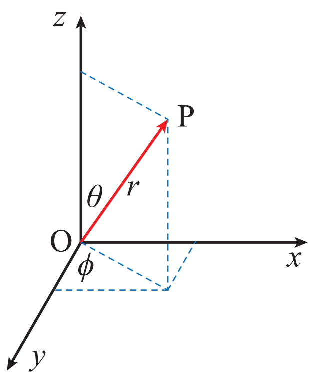

图 2: 单电子原子体系的球极坐标表示

因此有：

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

$$\mathrm{d}\tau = r^2\sin\theta\mathrm{d}r\ \mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\psi(r,\theta,\phi)$$
$$-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi(r,\theta,\phi)=E\psi(r,\theta,\phi)$$

此即为球极坐标下的单电子原子的薛定谔方程。

3 求解球极坐标的薛定谔方程

由上式变换得：

$$\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\psi(r,\theta,\phi)$$
$$+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\psi(r,\theta,\phi)=0$$

将 $\psi(r,\theta,\phi)$ 看成是 $R(r)$ 和 $Y(\theta,\phi)$ 的函数，即：

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)Y(\theta,\phi)$$

其中 R 为径向函数，Y 为球谐函数，整理得：

$$\frac{Y}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)R+\frac{R}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)Y+\frac{R}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]RY=0$$

两侧同乘 r^2/RY，得：

$$\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=-\frac{1}{Y\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)-\frac{1}{Y\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}$$

令等式的两端都等于 β，把 r 和 $\theta\phi$ 函数分开，得：

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=\beta \quad R\text{ 方程}$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}=-\beta Y \quad Y\text{ 方程}$$

再把 $\theta\phi$ 函数分开，令 $Y(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ 代入 Y 方程，得：

$$\frac{\Phi}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+\frac{\Theta}{\sin^2\theta}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2}=-\beta\Theta\Phi$$

两侧同乘 $\sin^2\theta/\Theta\Phi$，得：

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+\beta\sin^2\theta=-\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2}$$

令左右两边都等于 m^2，即得到 Θ 方程和 Φ 方程。

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+\beta\sin^2\theta=m^2\quad \Theta\text{ 方程}$$

$$-\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2}=m^2\quad \Phi\text{ 方程}$$

通过以上变换，将含有三个变量的偏微分方程转换为三个只含单个变量的常微分方程。

3.1 Φ 方程的解

由

$$-\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2}=m^2$$

得：

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2}+m^2\Phi=0$$

该方程为常系数二阶线性齐次方程，其特解为：

$$\Phi(\phi)=A\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}$$

根据单值条件 (周期性边界条件)，有：

$$\Phi(\phi)=A\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}=\Phi(\phi+2\pi)=A\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m2\pi}$$

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}2m\pi}=\cos(2m\pi)+\mathrm{i}\sin(2m\pi)=1\quad(\text{Euler 公式})$$

$$\cos(m2\pi)=1\quad \mathrm{i}\sin(m2\pi)=0$$

$m=0,\pm1,\pm2,\dots$ m 称磁量子数 (megnetic quantum number) 根据归一化条件，得：

$$A=\sqrt{1/2\pi}$$

因此：

$$\Phi_m(\phi)=\sqrt{1/2\pi}e^{\mathrm{i}m\phi}$$

表 1: 函数 $\Phi_m(\phi)$ 的解

m	复数解	实数解
0	$\Phi_0(\phi)=\sqrt{1/2\pi}$	$\Phi_0(\phi)=\sqrt{1/2\pi}$
1	$\Phi_1(\phi)=\sqrt{1/2\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi}$	$\Phi_{\pm1}^{\cos}(\phi)=\sqrt{1/\pi}\cos\phi$
-1	$\Phi_{-1}(\phi)=\sqrt{1/2\pi}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\phi}$	$\Phi_{\pm1}^{\sin}(\phi)=\sqrt{1/\pi}\sin\phi$
2	$\Phi_2(\phi)=\sqrt{1/2\pi}e^{\mathrm{i}2\phi}$	$\Phi_{\pm2}^{\cos}(\phi)=\sqrt{1/\pi}\cos 2\phi$
-2	$\Phi_{-2}(\phi)=\sqrt{1/2\pi}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}2\phi}$	$\Phi_{\pm2}^{\sin}(\phi)=\sqrt{1/\pi}\sin 2\phi$
3	$\Phi_3(\phi)=\sqrt{1/2\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}3\phi}$	$\Phi_{\pm3}^{\cos}(\phi)=\sqrt{1/\pi}\cos 3\phi$
-3	$\Phi_{-3}(\phi)=\sqrt{1/2\pi}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}3\phi}$	$\Phi_{\pm3}^{\sin}(\phi)=\sqrt{1/\pi}\sin 3\phi$

3.2 Θ 方程的解

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+\beta\sin^2\theta=m^2$$

化为联属勒让德 (Associated Legendre) 方程，具有已知解：

$$\beta=l(l+1)\begin{cases} l=0,1,2,3\ldots \\ l\geq|m| \end{cases}$$

对于给定的 l，$m=0,\pm1,...\pm l$

$$\Theta(\theta)=CP_l^m(\cos\theta)\quad \text{与量子数 } l,m \text{ 有关}$$

$$P_l^{|m|}(\cos\theta)=\frac{1}{2^l l!}\left(1-\cos^2\theta\right)^{\frac{|m|}{2}}\frac{\mathrm{d}^{l+|m|}}{\mathrm{d}\cos\theta^{l+|m|}}\left(\cos^2\theta-1\right)^l\quad \text{联属勒让德函数}$$

l 为角量子数 (angular momentum quantum number)
归一化条件：

$$\int_0^\pi\Theta^*\Theta\sin\theta\mathrm{d}\theta=1$$

联属勒让德函数的解：

$$\Theta_{0,0}=1/\sqrt{2}$$

$$\Theta_{1,0}=\frac{\sqrt{6}}{2}\cos\theta$$

$$\Theta_{1,\pm1}=\frac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta$$

$$\Theta_{2,0}=\frac{\sqrt{10}}{4}\left(\cos^2\theta-1\right)$$

$$\Theta_{2,\pm1} = \frac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cos\theta$$

$$\Theta_{2,\pm2} = \frac{\sqrt{15}}{4}\sin^2\theta$$

$$\Theta_{3,0} = \frac{\sqrt{14}}{4}\left(5\cos^3\theta - 3\cos\theta\right)$$

$$\Theta_{3,\pm1} = \frac{\sqrt{42}}{8}\sin\theta\left(5\cos^2\theta - 1\right)$$

$$\Theta_{3,\pm2} = \frac{\sqrt{105}}{4}\sin^2\theta\cos\theta$$

$$\Theta_{3,\pm3} = \frac{\sqrt{70}}{8}\sin^3\theta$$

3.3 R 方程的解

联属拉盖尔 (Associated Laguerre) 方程：

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right) = l(l+1)$$

有收敛解的条件：

$$\begin{cases} n \geq l+1 \quad n = 1, 2, 3, \cdots \\ E_n = -\frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\cdot\frac{Z^2}{n^2} \end{cases}$$

$R_{n,l}(r)$ 与量子数 n, l 有关，归一化条件：

$$\int_0^\infty R^* R r^2 \,\mathrm{d}r = 1$$

$$R_{nl}(r) = Ce^{-\frac{\rho}{2}}\rho^l L_{n+1}^{2l+1}(\rho)$$

$$\rho = \frac{2Z}{na_0}r$$

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \quad \text{玻尔半径}$$

联属拉盖尔函数为：

$$L_{n+1}^{2l+1}(\rho) = \frac{\mathrm{d}^{2l+1}}{\mathrm{d}\rho^{2l+1}}\left[\mathrm{e}^\rho\cdot\frac{\mathrm{d}^{n+1}}{\mathrm{d}\rho^{n+1}}\left(\mathrm{e}^{-\rho}\cdot\rho^{n+1}\right)\right]$$

类氢原子径向波函数 $R_{n,l}(r)$ 的解为：

$$R_{1,0}(r) = 2\left(Z/a_0\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\rho/2}$$

$$R_{2,0}(r)=\frac{\left(Z/a_0\right)^{3/2}}{2\sqrt{2}}(2-\rho)\mathrm{e}^{-\rho/2}$$

$$R_{2,1}(r)=\frac{\left(Z/a_0\right)^{3/2}}{2\sqrt{6}}\rho\mathrm{e}^{-\rho/2}$$

$$R_{3,0}(r)=\frac{\left(Z/a_0\right)^{3/2}}{9\sqrt{3}}\left(6-6\rho+\rho^2\right)\mathrm{e}^{-\rho/2}$$

$$R_{3,1}(r)=\frac{\left(Z/a_0\right)^{3/2}}{9\sqrt{6}}\left(4\rho-\rho^2\right)\mathrm{e}^{-\rho/2}$$

$$R_{3,2}(r)=\frac{\left(Z/a_0\right)^{3/2}}{9\sqrt{30}}\rho^2\mathrm{e}^{-\rho/2}$$

$$R_{4,0}(r)=\frac{\left(Z/a_0\right)^{3/2}}{96}\left(24-36\rho+12\rho^2-\rho^3\right)\mathrm{e}^{-\rho/2}$$

$$R_{4,1}(r)=\frac{\left(Z/a_0\right)^{3/2}}{32\sqrt{15}}\left(20\rho-10\rho^2+\rho^3\right)\mathrm{e}^{-\rho/2}$$

$$R_{4,2}(r)=\frac{\left(Z/a_0\right)^{3/2}}{96\sqrt{15}}\left(6\rho^2-\rho^3\right)\mathrm{e}^{-\rho/2}$$

$$R_{4,3}(r)=\frac{\left(Z/a_0\right)^{3/2}}{96\sqrt{35}}\rho^3\mathrm{e}^{-\rho/2}$$

编辑整理：莫凡洋

2021 年 5 月 1 日