Schrodinger方程与波函数

2020年10月27日　　18:06

波函数是通过解薛定谔方程得到的

薛定谔方程

薛定谔方程是一个二阶偏微分方程

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi=0$$

其中:

Ψ:波函数　E　能量　π　圆周率　h　普朗克常数

V：势能　　m：微粒的质量

$\frac{\partial}{\partial x}$　$\frac{\partial}{\partial y}$　$\frac{\partial}{\partial z}$　偏微分符号

薛定谔方程的解

常数方程的解是一个常数

常微分方程的解是一组单变量函数

偏微分方程的解是一组多变量函数，如F(x,y,z)等

波函数Ψ对自变量x,y,z偏微分，故解得的波函数Ψ将是关于x,y,z的一组多变量函数

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi=0$$

电子质量m和处于核外的电子的势能V是已知的。

将核外电子的势能V=$-\frac{Ze^2}{r}$带入薛定谔方程

在解得波函数Ψ的同时，将得到电子的能量E

核外电子的势能 $V=-\frac{Ze^2}{r}$

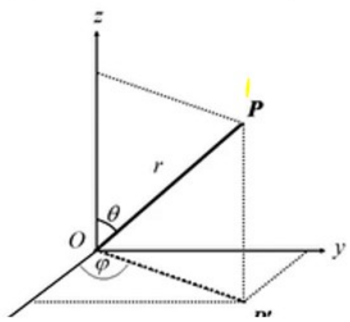
其中，e是元电荷（电子的电量）；Z是原子序数，r是电子与核的距离。

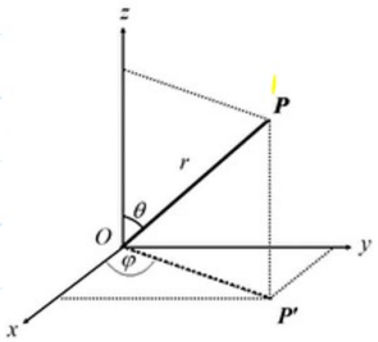
且r=$\sqrt{x^2+y^2+z^2}$

代入后在方程的势能项中出现r，及同时出现三个变量x,y,z，且是在分母中以根式形式出现，这将给解方程带来极大的困难。

可以采取坐标变换的方法来解决（或者说简化）这一问题

将三维直角坐标系变换成球坐标系，将直角坐标三变量x,y,z变换成球坐标三变量r,θ,φ.





根据r，θ，φ的定义，有：

$$x = r\sin\theta\cos\varphi$$
$$y = r\sin\theta\sin\varphi$$
$$z = r\cos\theta$$
$$r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$$

将以上关系代入下面的薛定谔方程中

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi=0$$

经过整理，得到下式：

$$\left[\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\cdot\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2}{\partial^2\varphi}\right]\psi+\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)\psi=0$$

此式即为薛定谔方程在球坐标下的形式。

经过坐标变换，三个变量 r，θ，φ 不再同时出现在势能项中。

如果我们把坐标变换作为解薛定谔方程的第一步，那么变量分离则是第二步。

解球坐标薛定谔方程得到的波函数应是

$$\psi(r,\theta,\varphi)$$

变量分离就是把三个变量的偏微分方程，分解成三个单变量的常微分方程，三者各有一个变量，分别是 r，θ，φ 。

分别解这三个常微分方程，得到关于 r，θ，φ 的三个单变量函数

$$R(r)\ ,\ \Theta(\theta)\ 和\ \Phi(\varphi)$$

而 ψ 则可以表示为

$$\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi)$$

其中 $R(r)$ 只和 r 有关，即只和电子与核间的距离有关，为波函数的径向部分；

$$\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi)$$

$\Theta(\theta)$ 只和变量 θ 有关，

$\Phi(\varphi)$ 只和变量 φ 有关。

令 $Y(\theta,\varphi)=\Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi)$

$Y(\theta,\varphi)$ 只和 θ，φ 有关，称为波函数的角度部分。

故波函数 ψ 有如下表示式

$$\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)\cdot Y(\theta,\varphi)$$

在解三个常微分方程时，需要各引入一个参数

	$R(r)$	$\Theta(\theta)$	$\Phi(\varphi)$
引入的参数	n	l	m

且只有当各参数的值满足某些要求时，各常微分方程的解才是合理的解。

最终得到的波函数是一系列三变量、三参数的函数

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)=R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi)$$

波函数 ψ 最简单的几个例子

$$\psi_{1,0,0}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{zr}{a_0}}$$

$$\psi_{2,0,0}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(2-\frac{zr}{a_0}\right)e^{-\frac{zr}{2a_0}}$$

$$\psi_{2,1,0}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}}r\,e^{-\frac{zr}{2a_0}}\cos\theta$$

由薛定谔方程解出来的描述电子运动状态的波函数，在量子力学上叫做原子轨道

上面提到的

$\psi_{1,0,0}$ 就是 1s 轨道，即 ψ_{1s};

有时波函数要经过线性组合，才能得到有实际意义的原子轨道

例如 ψ_{2p_x} 和 ψ_{2p_y} 轨道就是 $\psi_{2,1,1}$ 和 $\psi_{2,1,-1}$ 的线性组合

原子轨道可以表示核外电子的运动状态

它与经典的轨道含义不同，它没有物体在运动中走过的轨迹的含义，是一种轨道的函数，有时称轨函

解出每一个原子轨道，都同时解得一个特定的能量E与之对应

对于氢原子来说 $E=-13.6\ \text{eV}\times\frac{1}{n^2}$

式中 n 是参数，eV 是能量单位。