氢原子和类氢离子定态薛定谔方程的求解

Solara570

2023 年 8 月 10 日

目录

0 前言

氢原子和类氢离子是经典的二体体系: 带正电的原子核与带负电的电子仅在库仑势的作用下运动. 量子力学中, 描述氢原子和类氢离子的微观状态, 其实就是求解这个定态薛定谔方程:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \tag{1}$$

其中, $\hbar$ 为约化普朗克常数, $\mu = \frac{m_\mathrm{n}m_\mathrm{e}}{m_\mathrm{n}+m_\mathrm{e}}$ 为原子核与电子的约化质量[1] , ∇^2 为拉普拉斯算符 (梯度的散度), Z 为原子核的核电荷数, e 为电子电量, ε_0 为真空介电常数. 形式上看, 它是哈密顿算符 $\hat{\mathbf{H}}$ 的本征方程, 波函数 $\Psi(\mathbf{r})$ 对应的能量本征值是 E. 只要获得 $\Psi(\mathbf{r})$, 我们就掌握了这个微观体系的状态信息.

这篇文章主要介绍求解微分方程(1)的方法以及其中的物理含义. [2]

1 预处理

1.1 坐标系选取

方程(1)最棘手的部分就是势能项 $-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$, 在直角坐标系下会出现 $(x^2+y^2+z^2)^{-\frac{1}{2}}$ 的项. 由此可以想到在球坐标下求解, 三个坐标 (r,θ,φ) 的含义如图1所示.

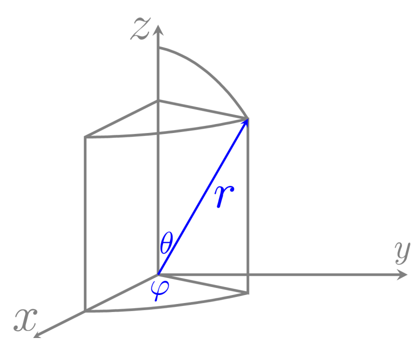

图 1: 球坐标系下的三坐标 (r,θ,φ) 示意图

借助二者的对应关系

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\varphi \\ y = r\sin\theta\sin\varphi \\ z = r\cos\theta \end{cases} \tag{2}$$

[1]为了方便, 这里也可以采用波恩-奥本海默近似 (Bohn-Oppenheimer approximation): 原子核质量 m_n 远大于电子质量 m_e, 所以 μ 可以用 m_e 近似代替.

[2]当然, 其他讲量子力学或者量子化学的书籍中也必然会包含这些内容, 也许并不会写得这么啰嗦 (或者往乐观的方向看, 没这么详细), 毕竟只是解个微分方程而已, 数学家早就用各种特殊函数铺好路了. 不过有些细节还是值得说明的, 比如各个量子数的由来和引入原因, 波函数角向部分的选取方式和特点等.

改写拉普拉斯算符

$$\begin{aligned}\nabla^2\Psi &= \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} \\ &= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2}\end{aligned} \tag{3}$$

带回(1), 得到球坐标系下的定态薛定谔方程:

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

其中, 波函数 $\Psi=\Psi(r,\theta,\varphi)$ 依赖的坐标也相应地发生改变.

1.2 角动量算符引入

量子力学中, 可观测的力学量 F 都对应着一个厄米算符 $\hat{F}$. 在坐标表象下, 坐标算符等同于经典力学中的坐标:

$$\begin{aligned}&\hat{x}=x,\quad \hat{y}=y,\quad \hat{z}=z \\ &\hat{\mathbf{r}}=(\hat{x},\hat{y},\hat{z})=(x,y,z)\end{aligned} \tag{5}$$

动量算符与对应坐标的一阶微商有关:

$$\begin{aligned}&\hat{p}_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x},\quad \hat{p}_y=-i\hbar\frac{\partial}{\partial y},\quad \hat{p}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial z} \\ &\hat{\mathbf{p}}=(\hat{p}_x,\hat{p}_y,\hat{p}_z)=-i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x},\frac{\partial}{\partial y},\frac{\partial}{\partial z}\right)=-i\hbar\nabla\end{aligned} \tag{6}$$

其他算符则可以用"经典类比"的方法构建: 如果经典力学量 $F=F(\mathbf{r},\mathbf{p},t)$ 是坐标 $\mathbf{r}$, 动量 $\mathbf{p}$ 和时间 t 的函数, 那么它对应的算符就是进行 $\mathbf{r}\to\hat{\mathbf{r}}$ 和 $\mathbf{p}\to\hat{\mathbf{p}}$ 替换后的结果, 即 $\hat{F}=\hat{F}(\hat{\mathbf{r}},\hat{\mathbf{p}},t)$. 例如经典力学中描述总能量的哈密顿量 H:

$$H(\mathbf{r},\mathbf{p},t)=\underbrace{\frac{\mathbf{p}\cdot\mathbf{p}}{2m}}_{\text{动能项}}+\underbrace{V(\mathbf{r},t)}_{\text{势能项}} \tag{7}$$

以及它在量子力学下对应的哈密顿算符 $\hat{H}$:

$$\begin{aligned}\hat{H}(\hat{\mathbf{r}},\hat{\mathbf{p}},t) &= \frac{\hat{\mathbf{p}}\cdot\hat{\mathbf{p}}}{2m}+V(\hat{\mathbf{r}},t) \\ &= \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2}_{\text{动能项}}+\underbrace{V(\mathbf{r},t)}_{\text{势能项}}\end{aligned} \tag{8}$$

薛定谔方程(1)最左侧的括号中便是这个形式. 其他算符与之类似, 如角动量算符 $\hat{\mathbf{L}}$:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{L}} &= \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \\ &= (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}) \times (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z) \\ &= (\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z, \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x)\end{aligned} \tag{9}$$

我们接下来使用的, 是 $\hat{\mathbf{L}}$ 衍生出的两个算符. 一个是角动量 z 分量算符 $\hat{L}_z$:

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \tag{10}$$

它在球坐标系下的形式只与 φ 有关:

$$\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{11}$$

另一个是角动量平方算符 $\hat{\mathbf{L}}^2$, 它在球坐标系下的形式与(4)的某项几乎一致:

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \tag{12}$$

2 变量分离

2.1 径向坐标分离

借助 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 的定义, 我们可以继续简化(4):

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right) - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\Psi + \frac{1}{2\mu r^2}\hat{\mathbf{L}}^2\Psi = E\Psi \tag{13}$$

注意到, 所有与角向坐标 θ 和 φ 有关的微商全部被收进 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 中, 因此我们可以通过分离变量来拆分方程. 设波函数 $\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y(\theta,\varphi)$, 代入(13)中, 得到

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial(RY)}{\partial r}\right] - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}RY + \frac{1}{2\mu r^2}\hat{\mathbf{L}}^2(RY) = ERY \tag{14}$$

对上式分离变量后, 两边再同时除以 (RY):

$$-\frac{1}{R}\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{1}{2\mu r^2}\frac{\hat{\mathbf{L}}^2 Y}{Y} = E \tag{15}$$

在上式中, 只有 $\frac{\hat{\mathbf{L}}^2 Y}{Y}$ 与 θ 和 φ 有关, 所以这一项必须是常数. 不妨假设它的值为 A, 即

$$\frac{\hat{\mathbf{L}}^2 Y}{Y} = A \tag{16}$$

综合(15)和(16), 即可得到径向坐标分离的方程组:

$$-\frac{1}{R(r)}\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left[r^2\frac{\mathrm{d}R(r)}{\mathrm{d}r}\right]-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+\frac{A}{2\mu r^2}=E \tag{17a}$$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 Y(\theta,\varphi)=AY(\theta,\varphi) \tag{17b}$$

从(17b)的形式可以看出, 它是角动量平方算符 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 的本征方程, A 和 $Y(\theta,\varphi)$ 分别是对应的本征值与本征函数.

2.2 角向坐标分离

与径向坐标 r 的分离方法类似, 我们还可以通过分离变量获得分别关于 θ 和 φ 的方程. 按照(12)中给出的 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 的定义, 补全(17b), 得到

$$-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]Y=AY \tag{18}$$

我们定义一个新的常数[3] A_0 来隐藏物理常数 $\hbar$:

$$A_0=\frac{A}{\hbar^2} \tag{19}$$

并假设函数 $Y(\theta,\varphi)=\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$, (18)便可化为

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial(\Theta\Phi)}{\partial\theta}\right]+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2(\Theta\Phi)}{\partial\varphi^2}=-A_0\Theta\Phi \tag{20}$$

对上式分离变量后, 两边再同时除以 $(\Theta\Phi)$:

$$\frac{1}{\Theta}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\left(\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varphi^2}\right)=-A_0 \tag{21}$$

在上式中, 只有 $\left(\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varphi^2}\right)$ 与 φ 有关, 所以这一项必须是常数. 不妨假设它的值为 M, 即

$$\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varphi^2}=M \tag{22}$$

综合(21)和(22), 对两个方程稍作整理, 即可得到角向坐标分离的方程组:

$$\frac{1}{\Theta\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+\frac{M}{\sin^2\theta}=-A_0 \tag{23a}$$

$$\Phi''=M\Phi \tag{23b}$$

[3] 其实它还是个无量纲的常数.

至此, 我们把波函数 $\Psi(r,\theta,\varphi)$ 中的三个坐标完全分离, 并且拆分出了三个微分方程(17a), (23a)和(23b), 分别叫做 R 方程, Θ 方程和 Φ 方程. 它们之间通过常数 M 和 A 产生联系, 我们可以从易到难依次解决.

3 逐个击破

3.1 解 Φ 方程

Φ 方程(23b)的形式 $\Phi'' = M\Phi$ 最为简单, 我们可以直接写出它的通解:

$$\Phi(\varphi) = c_+ \mathrm{e}^{\sqrt{M}\varphi} + c_- \mathrm{e}^{-\sqrt{M}\varphi} \tag{24}$$

乍一看, M 似乎可以取任意值. 然而在球坐标下, 坐标 φ 是带有周期性条件的:

$$\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi) \tag{25}$$

$\Phi(\varphi)$ 在形式上是指数函数的线性组合, 但是它又需要满足上述周期性条件, 因此指数中的系数 $\sqrt{M}$ 只能取虚数单位 i 的整数倍. 不妨假设 $\sqrt{M} = im\,(m \in \mathbb{Z})$, 此时常数 $M = -m^2$, 通解为

$$\Phi(\varphi) = c_+ \mathrm{e}^{im\varphi} + c_- \mathrm{e}^{-im\varphi} \tag{26}$$

常系数 c_+ 和 c_- 的选取也有讲究. 这里介绍两种常见的选取方式, 分别侧重物理学和化学的视角:

1. 仅保留第一项, 即 $c_- = 0$, 此时 $\Phi(\varphi) = c_+ \mathrm{e}^{im\varphi}$. 这样选择的好处在于, $\Phi(\varphi)$ 是角动量 z 分量算符 $\hat{L}_z$ 的对应本征值 $m\hbar$ 的本征函数, 有明确的物理含义, 但是它也因此变成了复函数.
$$\hat{L}_z \Phi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi}\left(c_+ \mathrm{e}^{im\varphi}\right) = m\hbar \left(c_+ \mathrm{e}^{im\varphi}\right) = m\hbar\Phi \tag{27}$$

2. 利用两项的线性组合构造实函数, 即 $c_- = \pm c_+$, 此时 $\Phi(\varphi)$ 是成对出现的三角函数形式. 这样选择的好处在于, 波函数在空间中有明显的方向性, 有利于原子间成键, 轨道杂化等化学图像的构建, 但是它也不再是 $\hat{L}_z$ 的本征函数.

$$\Phi_{\cos}(\varphi) = c_+(\mathrm{e}^{im\varphi} + \mathrm{e}^{-im\varphi}) = c_+^{\cos} \cos m\varphi \tag{28a}$$

$$\Phi_{\sin}(\varphi) = c_+(\mathrm{e}^{im\varphi} - \mathrm{e}^{-im\varphi}) = c_+^{\sin} \sin m\varphi \tag{28b}$$

这两种选择方式对应两组不同的基函数, 可以通过幺正变换相互转化. 至于要采用哪种方式, 取决于面临哪种问题. 这里我们追求 m 的物理含义, 所以就采用第一种方式. 通常我们认为

$c_+ = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$, 是利用 Φ 的归一化条件确定的:

$$\int_0^{2\pi} \Phi^*(\varphi)\Phi(\varphi)\mathrm{d}\varphi = 1 \tag{29}$$

这样就得到了 Φ 方程的解:

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{im\varphi} \tag{30}$$

其角标表明了 $\Phi(\varphi)$ 由 m 决定.

新引入的整数 m 决定了 M 的值, 现在就可以开始求解 Θ 方程了.

3.2 解 Θ 方程

3.2.1 改写三角函数形式

在求解 Φ 方程时, 我们获得了常数 M 的值: $M = -m^2\,(m \in \mathbb{Z})$, 将其带回(23a)中, 得到

$$\frac{1}{\Theta\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} = -A_0 \tag{31}$$

两侧同时乘以 $\Theta\sin^2\theta$ 消去分母:

$$\sin\theta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right) - m^2\Theta = -A_0\Theta\sin^2\theta \tag{32}$$

为了处理方程中频繁出现的三角函数和对 θ 的微商, 我们定义变量 $x = \cos\theta\,(\in[-1,1])$, 有

$$\sin\theta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta} = \sin\theta\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} = -\sin^2\theta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} = (x^2-1)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \tag{33}$$

此时(32)化为

$$(x^2-1)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left[(x^2-1)\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}x}\right] - m^2\Theta = -A_0(1-x^2)\Theta \tag{34}$$

将所有项移至左侧, 稍作整理得到

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left[(1-x^2)\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}x}\right] + \left(A_0 - \frac{m^2}{1-x^2}\right)\Theta = 0 \tag{35}$$

和最初的方程(31)相比, 通过变量代换 $x = \cos\theta$, (35)中不再含有麻烦的三角函数. 除了 $\frac{m^2}{1-x^2}$ 之外, 其他项都是简单的多项式, 我们就先从 $m = 0$ 这个消去棘手项的特殊情况入手.

3.2.2 特殊情况: $m=0$ 时的解

当 $m=0$ 时, (35)简化为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left[(1-x^2)\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}x}\right]+A_0\Theta=0 \tag{36}$$

展开后得到

$$(1-x^2)\Theta''-2x\Theta'+A_0\Theta=0 \tag{37}$$

对于上述方程, 可设如下级数解:

$$\Theta(x)=\sum_{k=0}^{+\infty}c_k x^k \tag{38}$$

带回(37), 得到

$$(1-x^2)\sum_{k=2}^{+\infty}k(k-1)c_k x^{k-2}-2x\sum_{k=1}^{+\infty}kc_k x^{k-1}+A_0\sum_{k=0}^{+\infty}c_k x^k=0 \tag{39}$$

对齐加和指标, 合并以上所有项:

$$\sum_{k=0}^{+\infty}\left\{(k+1)(k+2)c_{k+2}+\left[A_0-k(k+1)\right]c_k\right\}x^k=0 \tag{40}$$

由于上式对于任意 $x\in[-1,1]$ 恒成立, 所以 x^k 前的系数均为 0:

$$(k+1)(k+2)c_{k+2}+\left[A_0-k(k+1)\right]c_k=0 \quad (k\in\mathbb{N}) \tag{41}$$

或者写成系数递推的形式:

$$\frac{c_{k+2}}{c_k}=\frac{k(k+1)-A_0}{(k+1)(k+2)} \quad (k\in\mathbb{N}) \tag{42}$$

由于递推形式是限制在 c_k 和 c_{k+2} 上的, 所以只要确定 c_0 和 c_1, 就可以确定所有系数. 为了保证解有意义, c_0 和 c_1 不能同时为 0.

$$\begin{aligned}&\text{系数序列 1: } c_0\to c_2\to c_4\to c_6\to\cdots\\&\text{系数序列 2: } c_1\to c_3\to c_5\to c_7\to\cdots\end{aligned} \tag{43}$$

构造级数解的方法较为简便, 但是要格外注意收敛的问题. 特别地, $x=1$ 对应的级数为 $\Theta(1)=\sum_{k=0}^{+\infty}c_k$, 如果 A_0 的值的选择不合适, 系数 c_k 不能快速减小, $\Theta(1)$ 就有发散的风险. 当 A_0 不是两个连续自然数的乘积时, $k(k+1)-A_0\neq 0\,(k\in\mathbb{N})$ 恒成立, 则对于非常大的 $k=2t$,

我们考察比值

$$\frac{c_{2(t+1)}}{c_{2t}} = \frac{2t(2t+1) - A_0}{(2t+1)(2t+2)} \approx \frac{2t(2t+1)}{(2t+1)(2t+2)} = \frac{t}{t+1} = \frac{\frac{1}{t+1}}{\frac{1}{t}} \tag{44}$$

所以系数非常大时, 可以认为 $c_{2t} \sim \frac{1}{t}$, 而 $\frac{1}{t}$ 对应的调和级数 $\sum_t 1/t$ 发散, 因此 $\Theta(1)$ 也发散. 为了避免这种发散的情况, 级数必须终止, 也就是从某一项之后的系数 c_k 全部为 0. 对于(43)中列出的两个系数序列, 我们可以调整 $A_0 = \ell(\ell+1)\ (\ell \in \mathbb{N})$, 此时的递推形式为

$$\frac{c_{k+2}}{c_k} = \frac{k(k+1) - \ell(\ell+1)}{(k+1)(k+2)} \quad (k \in \mathbb{N}) \tag{45}$$

就使得 $c_{\ell+2}$ 及其所在序列之后的系数全部为 0. 而对于另一个序列, 直接设置初始系数为 0 即可. 这样就得到了 $\Theta(x)$ 的多项式解, 示例如下:

- 选择 $\ell = 0$, 配合 $c_1 = 0$, 得到级数解 $\Theta_0(x) = c_0$
- 选择 $\ell = 1$, 配合 $c_0 = 0$, 得到级数解 $\Theta_1(x) = c_1 x$
- 选择 $\ell = 2$, 配合 $c_1 = 0$, 得到级数解 $\Theta_2(x) = c_0\left(-3x^2 + 1\right)$
- 选择 $\ell = 3$, 配合 $c_0 = 0$, 得到级数解 $\Theta_3(x) = c_1\left(-\frac{5}{3}x^3 + x\right)$

这一系列多项式也被称为勒让德多项式 (Legendre polynomial), 通常记为 $P_\ell(x)$, 它是如下勒让德方程 (Legendre equation) 的解:

$$(1 - x^2)P_\ell''(x) - 2xP_\ell'(x) + \ell(\ell+1)P_\ell(x) = 0 \quad (\ell \in \mathbb{N}) \tag{46}$$

除了系数递推式(45)的定义之外, 我们还可以用罗德里格斯公式 (Rodrigues' formula) 导出 $P_\ell(x)$ 的多项式求导的表达形式:

$$P_\ell(x) = C_\ell \frac{\mathrm{d}^\ell}{\mathrm{d}x^\ell}\left[\left(x^2 - 1\right)^\ell\right] \tag{47}$$

其中, C_ℓ 是与 ℓ 有关的常数. 从上式也可以看出, $P_\ell(x)$ 恰好是 x 的 ℓ 阶多项式.

3.2.3 一般情况: $m \neq 0$ 时的解

当 $m \neq 0$ 时, (35)则可以改写为以下形式:

$$\Theta'' - \frac{2x}{1 - x^2}\Theta' + \left[\frac{A_0}{1 - x^2} - \frac{m^2}{(1 - x^2)^2}\right]\Theta = 0 \tag{48}$$

直接构造级数解比较麻烦, 需要做预先处理. $x=\pm 1$ 是(48)的正则奇点, 可以在对应位置构造指标方程. 在 $x=1$ 处, 因为

$$\begin{aligned}&\lim_{x\to 1}(x-1)\left(-\frac{2x}{1-x^2}\right)=\lim_{x\to 1}\frac{2x}{1+x}=1\\&\lim_{x\to 1}(x-1)^2\left[\frac{A_0}{1-x^2}-\frac{m^2}{(1-x^2)^2}\right]=\lim_{x\to 1}\left[\frac{A_0(x-1)}{1+x}-\frac{m^2}{(1+x)^2}\right]=-\frac{m^2}{4}\end{aligned}\tag{49}$$

所以 $x=1$ 的指标方程为

$$\mathcal{R}(\mathcal{R}-1)+\mathcal{R}-\frac{m^2}{4}=0\tag{50}$$

解得

$$\mathcal{R}_1=\frac{|m|}{2},\,\mathcal{R}_2=-\frac{|m|}{2}\tag{51}$$

$x=-1$ 处的结果与之完全相同, 不再赘述. 因为 $\mathcal{R}_1-\mathcal{R}_2=|m|\in\mathbb{N}^+$, 所以方程(48)在 $x=\pm 1$ 附近的两个正则解为

$$\Theta_{\mathrm{reg1}}(x)=(x\mp 1)^{\frac{|m|}{2}}\sum_{k=0}^{+\infty}c_k(x\mp 1)^k\tag{52a}$$

$$\Theta_{\mathrm{reg2}}(x)=C\Theta_{\mathrm{reg1}}(x)\ln(x\mp 1)+(x\mp 1)^{-\frac{|m|}{2}}\sum_{k=0}^{+\infty}d_k(x\mp 1)^k\tag{52b}$$

受 $(x\mp 1)^{-\frac{|m|}{2}}$ 的影响, $\Theta_{\mathrm{reg2}}(x)$ 在 $x=\pm 1$ 处无界, 直接舍去. 从另一个正则解(52a)的形式可以看出, $\Theta(x)$ 中拆分 $(x-1)^{\frac{|m|}{2}}(x+1)^{\frac{|m|}{2}}$ 之后, 剩余的部分就是多项式形式. 因此可设(48)的解为:

$$\Theta(x)=C_m(1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}w(x)\tag{53}$$

其中 C_m 是与 m 有关的常数. 将它带回(48), 得到关于 $w(x)$ 的方程:

$$(1-x^2)w''-2x(|m|+1)w'+\left[A_0-|m|(|m|+1)\right]w=0\tag{54}$$

到这一步, 就可以利用级数解的方法求 $w(x)$ 了, 做法与上一节类似. 为了得到收敛解, 同样要求 $A_0=\ell(\ell+1)\,(\ell\in\mathbb{N}^+)$. 但是这里可以抄个捷径: 仔细观察就会发现, (54)的形式与勒让德方程(46)异常相似. 实际上, 将勒让德方程(46)两边对 x 求 $|m|$ 次微商, 就会得到(54), 根据我们在 $m=0$ 的特殊情况下得到的结果, 就能直接写出 $w(x)$ 的形式:

$$\begin{aligned}w(x)&=\frac{\mathrm{d}^{|m|}}{\mathrm{d}x^{|m|}}P_\ell(x)\\&=C_\ell\frac{\mathrm{d}^{\ell+|m|}}{\mathrm{d}x^{\ell+|m|}}\left[\left(x^2-1\right)^\ell\right]\end{aligned}\tag{55}$$

因此原方程(48)的解为

$$\Theta(x) = C_\ell C_m (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{\mathrm{d}^{\ell+|m|}}{\mathrm{d}x^{\ell+|m|}} \left[\left(x^2-1\right)^\ell\right] \tag{56}$$

由于 $(x^2-1)^\ell$ 是 2ℓ 次多项式, 因此微商次数 $\ell+|m|$ 不能超过多项式次数 2ℓ, 否则就会得到零多项式解, 没有物理意义. 也就是说, 参数 ℓ 和 m 之间存在限制关系 $\ell \geq |m|$.

这一系列函数也被称为连带勒让德函数[4](associated Legendre function), 通常记为 $P_\ell^m(x)$. 它是如下连带勒让德方程 (associated Legendre equation) 的解:

$$(1-x^2)\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}P_\ell^m(x) - 2x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}P_\ell^m(x) + \left[\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{1-x^2}\right]P_\ell(x) = 0 \tag{57}$$

方程附带限制条件 $m \in \mathbb{Z}$, $\ell \in \mathbb{N}$, $\ell \geq |m|$. 连带勒让德函数的形式[5]为

$$P_\ell^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^\ell \ell!}(1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{\mathrm{d}^{\ell+m}}{\mathrm{d}x^{\ell+m}} \left[\left(x^2-1\right)^\ell\right] \tag{58}$$

它具有如下归一化性质:

$$\int_{-1}^{1} \left[P_\ell^m(x)\right]^2 \mathrm{d}x = \frac{2}{2\ell+1}\frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} \tag{59}$$

对比(56)与(58), 不难发现 $\Theta(x)$ 是 $P_\ell^{|m|}(x)$ 的倍数. 由 $x=\cos\theta$ 换回变量 θ, 再根据 $\Theta(\theta)$ 的归一化条件确定倍数:

$$\int_0^\pi \Theta^*(\theta)\Theta(\theta)\sin\theta \mathrm{d}\theta = 1 \tag{60}$$

我们就完成了 Θ 方程的求解:

$$\Theta_\ell^m(\theta) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{2}\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} P_\ell^{|m|}(\cos\theta) \tag{61}$$

其角标表明了 $\Theta(\theta)$ 由 ℓ 和 m 决定.

3.3 球谐函数 $Y(\theta,\varphi)$

根据之前的定义 $Y(\theta,\varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$, 可以求出

$$Y_\ell^m(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} P_\ell^{|m|}(\cos\theta)\mathrm{e}^{im\varphi} \tag{62}$$

[4]注意它的名称是 “函数” 而非 “多项式”, 因为 m 为奇数时还包含非多项式项 $\sqrt{1-x^2}$. 此外, 在它的通常记号 $P_\ell^m(x)$ 中, 上标 m 是参数而非幂次.

[5]其中引入的 $(-1)^m$ 因子是 Condon-Shortley 相位.

函数 $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ 通常被称为球谐函数 (spherical harmonics), 同样由 ℓ 和 m 这两个参数决定. 从之前的求解过程中也不难发现, $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ 是 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的共同本征函数:

$$\hat{\mathbf{L}}^2 Y_\ell^m = \ell(\ell+1)\hbar^2 Y_\ell^m \tag{63a}$$

$$\hat{L}_z Y_\ell^m = m\hbar Y_\ell^m \tag{63b}$$

说明最初的波函数 $\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ 具备固定的总角动量和角动量 z 分量.

稍微说些题外话. 如果继续追溯来源就会发现, 函数 $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ 其实对应着(4)中角向部分的解. 而这一部分又完全来自拉普拉斯算符 ∇^2, 所以也可以说是 ∇^2 角向部分的解:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\underbrace{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right)}_{\nabla^2\text{ 的径向部分}}\overbrace{-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}}^{\text{库仑势}V(r)}\Psi-\frac{\hbar^2}{2\mu}\underbrace{\frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2}\right]}_{\nabla^2\text{ 的角向部分}}=E\Psi \tag{64}$$

这也就是求解拉普拉斯方程时会出现 Y_ℓ^m 的原因.

另外注意(64)这个薛定谔方程, 其中的库仑势是中心势 (仅与 r 有关, 而与 θ 和 φ 无关), 所以 ∇^2 的角向部分不会受到势能项 $V(r)$ 的干扰, 对应的解也不会发生改变. 换句话说, 只要薛定谔方程的势能项是中心势, 波函数中就会有 Y_ℓ^m 的影子.

角向部分的处理到此结束, 而且 A 的值在解 Θ 方程时也得以确定, 剩下的就是 R 方程了.

3.4 解 R 方程

3.4.1 打包物理常数

在求解 Θ 方程时, 我们获得了常数 A 的值: $A = A_0\hbar^2 = \ell(\ell+1)\hbar^2\,(\ell \in \mathbb{N})$, 将其带回(17a)中, 得到

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}=E \tag{65}$$

方程中夹杂着大量物理常数, 要想办法整理一下. 首先在等号两边同时乘以 $\left(-\frac{2\mu R r^2}{\hbar^2}\right)$ 以消去二阶微商项前面的系数:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{\mu Ze^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2}Rr-\ell(\ell+1)R=-\frac{2\mu R r^2}{\hbar^2}E \tag{66}$$

然后设置无量纲的中间变量 x, 合并第二项的系数:

$$x=\frac{\mu Ze^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2}r \tag{67}$$

(66)就可以改写为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(x^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}x}\right)+xR-\ell(\ell+1)R=-\frac{8\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2E}{\mu Z^2e^4}x^2R \tag{68}$$

把所有物理常数赶到一起之后, 就可以把它们打包了. 等号右边的系数恰好也是个无量纲的量, 并且我们选取自由电子静止时的能量作为零点, 所以在束缚态下, 能量本征值 E 为负, 意味着系数还是正值. 为了后续推导方便, 不妨假设它为 κ^2 $(\kappa > 0)$:

$$\kappa^2=-\frac{8\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}{\mu Z^2e^4}E \tag{69}$$

带回(68), 展开后稍作整理, 就得到了

$$R''+\frac{2}{x}R'+\left[-\kappa^2+\frac{1}{x}-\frac{\ell(\ell+1)}{x^2}\right]R=0 \tag{70}$$

形式上清爽不少.

3.4.2 剥离简化

为了保证求出的波函数具备物理意义, 径向部分 R 必须有界.

当 $x\to\infty$ 时, (70)只会留下两项:

$$R''-\kappa^2R\approx 0 \tag{71}$$

这对应着 $\mathrm{e}^{\kappa x}$ 和 $\mathrm{e}^{-\kappa x}$ 两个解. 由于 $\kappa>0$, 前者随着 x 的增大而指数暴涨, 直接舍去, 由此可以认为 $R(x)$ 中包含一个 $\mathrm{e}^{-\kappa x}$ 因子. 为了让结果的形式更简洁, 我们引入最后一个中间变量 ρ:

$$\begin{aligned}\rho&=2\kappa x\\&=2\cdot\sqrt{-\frac{8\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}{\mu Z^2e^4}E}\cdot\frac{\mu Ze^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2}r\\&=\sqrt{-\frac{8\mu E}{\hbar^2}}r\end{aligned} \tag{72}$$

此时拆分出的指数因子就是 $\mathrm{e}^{-\frac{\rho}{2}}$, 即

$$R(\rho)=\mathrm{e}^{-\frac{\rho}{2}}S(\rho) \tag{73}$$

且 $R(x)$ 替换为 $R(\rho)$ 后, (70)转化为关于 ρ 的方程:

$$R''+\frac{2}{\rho}R'+\left[-\frac{1}{4}+\frac{1}{2\kappa\rho}-\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\right]R=0 \tag{74}$$

将定义(73)带入(74)中化简, 得到关于 $S(\rho)$ 的方程:

$$S'' + \left(\frac{2}{\rho} - 1\right) S' + \left[\frac{1-2\kappa}{2\kappa\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\right] S = 0 \tag{75}$$

对于(75)来说, $\rho = 0$ 是正则奇点, 同样可以通过指标方程构造 $\rho = 0$ 附近的正则解. 由于

$$\begin{aligned} &\lim_{\rho\to 0} \rho \left(\frac{2}{\rho} - 1\right) = 2 \\ &\lim_{\rho\to 0} \rho^2 \left[\frac{1-2\kappa}{2\kappa\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\right] = -\ell(\ell+1) \end{aligned} \tag{76}$$

所以 $\rho = 0$ 的指标方程为

$$\mathcal{R}(\mathcal{R}-1) + 2\mathcal{R} - \ell(\ell+1) = 0 \tag{77}$$

解得

$$\mathcal{R}_1 = \ell,\, \mathcal{R}_2 = -(\ell+1) \tag{78}$$

因为 $\mathcal{R}_1 - \mathcal{R}_2 = (2\ell+1) \in \mathbb{N}^+$, 所以方程(75)在 $\rho = 0$ 附近的两个正则解为

$$S_{\text{reg1}}(\rho) = \rho^\ell \sum_{k=0}^{+\infty} c_k \rho^k \tag{79a}$$

$$S_{\text{reg2}}(\rho) = C S_{\text{reg1}}(\rho) \ln\rho + \rho^{-(\ell+1)} \sum_{k=0}^{+\infty} d_k \rho^k \tag{79b}$$

受 $\rho^{-(\ell+1)}$ 的影响, $S_{\text{reg2}}(\rho)$ 在 $\rho = 0$ 处无界, 直接舍去. 正则解(79a)的形式说明 $S(\rho)$ 中还可以再拆分出一个 ρ^ℓ 因子, 不妨假设

$$S(\rho) = \rho^\ell T(\rho) \tag{80}$$

$R(\rho)$ 的定义更新为

$$R(\rho) = \rho^\ell \mathrm{e}^{-\frac{\rho}{2}} T(\rho) \tag{81}$$

而 $T(\rho)$ 应当满足如下方程:

$$\rho T'' + [2(\ell+1) - \rho]\, T' + \left[\frac{1}{2\kappa} - (\ell+1)\right] T = 0 \tag{82}$$

通过简单分析, 我们从 $R(\rho)$ 中剥离出了 $\rho^\ell \mathrm{e}^{-\frac{\rho}{2}}$ 因子[6], 剩余部分满足的方程看上去变复杂了, 但是它可以通过级数顺利求解.

[6] 思考: 直接利用(70)求正则解, 就只需要剥离 x^ℓ 因子了, 剩余的部分满足什么方程? 它和方程(82)相比, 求解时有什么缺点?

3.4.3 最后一块拼图

构造 $T(\rho)$ 的级数解形式:

$$T(\rho)=\sum_{t=0}^{+\infty}c_t\rho^t \tag{83}$$

将其代入(82)中, 得到

$$\rho\sum_{t=2}^{+\infty}t(t-1)c_t\rho^{t-2}+[2(\ell+1)-\rho]\sum_{t=1}^{+\infty}tc_t\rho^{t-1}+\left[\frac{1}{2\kappa}-(\ell+1)\right]\sum_{t=0}^{+\infty}c_t\rho^t=0 \tag{84}$$

对齐加和指标, 合并以上所有项:

$$\sum_{t=0}^{+\infty}\left\{(t+1)(2\ell+2+t)c_{t+1}-\left[(t+\ell+1)-\frac{1}{2\kappa}\right]c_t\right\}\rho^t=0 \tag{85}$$

由于上式对于任意 $\rho\geq 0$ 恒成立, 所以 ρ^t 前的系数均为 0:

$$(t+1)(2\ell+2+t)c_{t+1}-\left[(t+\ell+1)-\frac{1}{2\kappa}\right]c_t=0\quad(t\in\mathbb{N}) \tag{86}$$

或者写成系数递推的形式:

$$\frac{c_{t+1}}{c_t}=\frac{(t+\ell+1)-\frac{1}{2\kappa}}{(t+1)(2\ell+2+t)}\quad(t\in\mathbb{N}) \tag{87}$$

这确定了相邻两项之间的递推关系, 所以只要确定了 c_0, 就可以确定所有系数. 与处理 Θ 方程时的思路相同, 如果我们任由级数项数无限增长, 那么当 t 非常大时, 有

$$\frac{c_{t+1}}{c_t}=\frac{(t+\ell+1)-\frac{1}{2\kappa}}{(t+1)(2\ell+2+t)}\approx\frac{t}{(t+1)t}=\frac{1}{t+1} \tag{88}$$

它与 e^ρ 的相邻项系数关系一致, 所以可以认为在 t 非常大时, $T(\rho)\sim\mathrm{e}^\rho$, 而这就意味着 $R(\rho)=\rho^\ell\mathrm{e}^{-\frac{\rho}{2}}T(\rho)\sim\rho^\ell\mathrm{e}^{\frac{\rho}{2}}$, 又回到了 R 无界的情况. 为了避免指数爆炸, 级数必须终止, 也就是某一项之后的系数 c_t 全部为 0. 我们调整 $\kappa=\frac{1}{2(n'+\ell+1)}$ $(n'\in\mathbb{N})$, 递推关系式(87)变为

$$\frac{c_{t+1}}{c_t}=\frac{t-n'}{(t+1)(2\ell+2+t)}\quad(t\in\mathbb{N}) \tag{89}$$

就使得 $c_{n'+1}$ 及其之后的系数全部为 0. n' 取不同的自然数, 就能确定系数的递推关系, 从而产生一系列多项式解 $T_{n'}(\rho)$, 例如:

- $n'=0$ 时, 解为 $T_0(\rho)=c_0$
- $n'=1$ 时, 解为 $T_1(\rho)=\frac{c_0}{\alpha+1}\left[-\rho+(\alpha+1)\right]$

- $n'=2$ 时, 解为 $T_2(\rho)=\frac{2c_0}{(\alpha+1)(\alpha+2)}\left[\frac{1}{2}\rho^2-(\alpha+2)\rho+\frac{(\alpha+1)(\alpha+2)}{2}\right]$
- $n'=3$ 时, 解为 $T_3(\rho)=\frac{6c_0}{(\alpha+1)(\alpha+2)(\alpha+3)}\left[-\frac{1}{6}\rho^3+\frac{\alpha+3}{2}\rho^2-\frac{(\alpha+2)(\alpha+3)}{2}\rho+\frac{(\alpha+1)(\alpha+2)(\alpha+3)}{6}\right]$

其中 $\alpha=2\ell+1$, 是为了方便结果展示而暂时定义的量. 由递推关系很容易看出, $T_{n'}(\rho)$ 恰好是 ρ 的 n' 阶多项式.

这一系列多项式也被称为连带拉盖尔多项式 (associated Laguerre polynomial), 通常记为 $L_\beta^\alpha(x)$, 它是如下微分方程的解:

$$x\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}L_\beta^\alpha(x)+(\alpha+1-x)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}L_\beta^\alpha(x)+\beta L_\beta^\alpha(x)=0 \tag{90}$$

除了系数递推式(89)的定义之外, $L_\beta^\alpha(x)$ 也有函数求导的表达形式:

$$L_\beta^\alpha(x)=\frac{x^{-\alpha}\mathrm{e}^x}{\beta!}\frac{\mathrm{d}^\beta}{\mathrm{d}x^\beta}\left(\mathrm{e}^{-x}x^{\alpha+\beta}\right) \tag{91}$$

将 $\kappa=\frac{1}{2(n'+\ell+1)}$ $(n'\in\mathbb{N})$ 代入方程(82)并将其重写, 再和(90)并排做对比:

$$\rho\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2}T(\rho)+\left[(2\ell+1)+1-\rho\right]\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}T(\rho)+n'T(\rho)=0 \tag{92a}$$

$$x\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}L_\beta^\alpha(x)+(\alpha+1-x)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}L_\beta^\alpha(x)+\beta L_\beta^\alpha(x)=0 \tag{92b}$$

不难发现 $T(\rho)=C_RL_{n'}^{2\ell+1}(\rho)$, 因此 $R(\rho)=\rho^\ell\mathrm{e}^{-\frac{\rho}{2}}T(\rho)=C_R\rho^\ell\mathrm{e}^{-\frac{\rho}{2}}L_{n'}^{2\ell+1}(\rho)$, 前面的系数 C_R 可用于后续径向部分的归一化.

3.4.4 变量代换

最后就是将 ρ 换回熟悉的变量 r, 二者的关系中还保留着常数 E, 它可以利用(69)以及 κ 的值计算:

$$\begin{aligned}E&=-\frac{\mu Z^2e^4}{8\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\kappa^2\\&=-\frac{\mu Z^2e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\cdot\frac{1}{(n'+\ell+1)^2}\end{aligned} \tag{93}$$

结果表明 E 对正整数 $(n'+\ell+1)$ 的平方成反比, 我们把它看做一个新的参数 $n=n'+\ell+1$. 由于 $n',\ell\in\mathbb{N}$, 所以 $n\in\mathbb{N}^+$ 且 $n>\ell$. 此时的 E 化简为

$$E=-\frac{\mu Z^2e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\cdot\frac{1}{n^2} \tag{94}$$

而 ρ 与 r 的关系为

$$\begin{aligned}\rho &= \sqrt{-\frac{8\mu E}{\hbar^2}}r \\ &= \frac{\mu Z e^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2}\cdot\frac{1}{n}\cdot r\end{aligned} \tag{95}$$

又是一大堆常数, 但是如果把它们适当整合, 就会得到一个长度量纲的 a_0^*:

$$\begin{aligned}a_0^* &= \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \\ &\approx 5.2946541\times 10^{-11}\,\mathrm{m}\end{aligned} \tag{96}$$

常量 a_0^* 也被称为约化玻尔半径 (reduced Bohr radius), 和一般的玻尔半径 a_0 相比, 二者只在分母的质量项上有区别, 前者为约化质量 μ, 后者为电子质量 m_e. ρ 与常数 E 在形式上可以进一步简化:

$$\rho = \frac{2Z}{na_0^*}r \tag{97}$$

$$E = -\frac{Z^2e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0^*}\frac{1}{n^2} \tag{98}$$

现在将 ρ 换回最初的变量 r:

$$R(r) = C_R\left(\frac{2Z}{na_0^*}r\right)^\ell \mathrm{e}^{-\frac{Z}{na_0^*}r}L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}\left(\frac{2Z}{na_0^*}r\right) \tag{99}$$

再由归一化条件

$$\int_0^{+\infty} R^2(r)r^2\mathrm{d}r = 1 \tag{100}$$

确定常数 C_R 的值:

$$C_R = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0^*}\right)^3\frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!}} \tag{101}$$

最终得到 R 方程的解:

$$R_{n\ell}(r) = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0^*}\right)^3\frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!}}\left(\frac{2Z}{na_0^*}r\right)^\ell \mathrm{e}^{-\frac{Z}{na_0^*}r}L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}\left(\frac{2Z}{na_0^*}r\right) \tag{102}$$

其角标表明了 $R(r)$ 由 n 和 ℓ 决定.

3.5 波函数 Ψ 的完整形式

有了径向部分(102)与角向部分(62), 我们将二者结合, 就可以得到氢原子与类氢离子的波函数 Ψ 的完整形式:

$$\begin{aligned}\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) &= R_{n\ell}(r)Y_\ell^m(\theta,\varphi) \\ &= \mathcal{N}_{n\ell m}\left(\frac{2Z}{na_0^*}r\right)^\ell \mathrm{e}^{-\frac{Z}{na_0^*}r} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}\left(\frac{2Z}{na_0^*}r\right) P_\ell^{|m|}(\cos\theta)\mathrm{e}^{im\varphi}\end{aligned} \tag{103}$$

内容很多, 所以有必要再简要叙述一遍其中涉及的符号. $\mathcal{N}_{n\ell m}$ 是归一化常数:

$$\mathcal{N}_{n\ell m} = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0^*}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!}} \cdot \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} \tag{104}$$

a_0^* 是约化玻尔半径, 包含了原方程中的大部分物理常数:

$$a_0^* = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \tag{105}$$

除此之外, 结果中还有两个特殊函数. 一个是连带拉盖尔多项式 $L_\beta^\alpha(x)$:

$$L_\beta^\alpha(x) = \frac{x^{-\alpha}\mathrm{e}^x}{\beta!}\frac{\mathrm{d}^\beta}{\mathrm{d}x^\beta}\left(\mathrm{e}^{-x}x^{\alpha+\beta}\right) \tag{106}$$

另一个是连带勒让德函数 $P_\ell^m(x)$:

$$P_\ell^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^\ell \ell!}(1-x^2)^{\frac{m}{2}}\frac{\mathrm{d}^{\ell+m}}{\mathrm{d}x^{\ell+m}}\left[\left(x^2-1\right)^\ell\right] \tag{107}$$

在求解方程时, 为了保证解具备物理意义, 我们还引入了几个参数: n, n', ℓ, m. 与通常认知中的物理量不同, 这些参数只能取整数/自然数/正整数等离散值, 而不能连续变化, 所以它们也被称为 “量子数 (quantum number)”.

4 量子数 n, n', ℓ 和 m 的说明

简要回顾一下几个量子数的引入原因与限制条件:

1. 量子数 m: 解 Φ 方程时, 为了满足周期性条件 $\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$ 而引入, 要求 $m \in \mathbb{Z}$.
2. 量子数 ℓ: 解 Θ 方程时, 为了得到收敛的级数解而引入, 要求 $\ell \in \mathbb{N}$. 另外结果中出现了 “2ℓ 次多项式微商 $\ell + |m|$ 次” 的形式, 为了得到非零解, 还要求 $\ell \geq |m|$.
3. 量子数 n': 解 R 方程时, 为了得到收敛的级数解而引入, 要求 $n' \in \mathbb{N}$.
4. 量子数 n: 根据定义 $n = n' + \ell + 1$, 就有 $n \in \mathbb{N}^+$ 且 $n > \ell$.

单从以上总结来看, 这些离散的参数是解微分方程时自然引出的, 并没有什么物理意义. 其实不然, 最终求得波函数 $\Psi_{n\ell m}$ 中的三个参数恰好分别对应哈密顿算符 $\hat{\mathbf{H}}$, 角动量平方算符 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 和角动量 z 分量算符 $\hat{L}_z$ 的本征方程:

$$\hat{\mathbf{H}}\Psi_{n\ell m} = \left(-\frac{Z^2e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0^*}\frac{1}{n^2}\right)\Psi_{n\ell m} \tag{108a}$$

$$\hat{\mathbf{L}}^2\Psi_{n\ell m} = \ell(\ell+1)\hbar^2\Psi_{n\ell m} \tag{108b}$$

$$\hat{L}_z\Psi_{n\ell m} = m\hbar\Psi_{n\ell m} \tag{108c}$$

意味着这一微观状态具有特定的能量 $\left(-\frac{Z^2e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0^*}\frac{1}{n^2}\right)$, 角动量 $\sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$ 以及角动量 z 分量 $m\hbar$! 这三个量子数各确定一个物理量, 按照物理意义称 n 为主量子数 (principle quantum number), ℓ 为角量子数 (azimuthal quantum number), m 为磁量子数 (magnetic quantum number).

剩下的量子数 n' 有什么含义呢? 根据目前较为主流的哥本哈根诠释, 波函数的模平方 $|\Psi|^2$ 代表了粒子出现在某位置的概率密度. 如果在空间中的某个曲面上 $\Psi = 0$, 那么粒子在该面上出现的概率密度为 0, 这个面就被称为 "节面". 对于之前解出的波函数来说, 其中的径向部分包含了一个连带拉盖尔多项式 $L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\cdot)$, 而它恰好有 $n' = (n-\ell-1)$ 个不同的正根, 意味着 $\Psi_{n\ell m}$ 含有 n' 个径向节面. 因此 n' 也被称为径量子数 (radial quantum number). 不过它不像其他三个量子数那样与某个物理量直接相关, 而且它也能通过 n 和 ℓ 简单计算导出, 所以我们通常不提这个量子数.

按照(103)的形式, 我们只要给出合适的 n, ℓ, m 参数, 就能够完全确定波函数 $\Psi_{n\ell m}$. 例如 $n = 2$, $\ell = 1$, $m = 1$ 时:

$$\Psi_{211} = \frac{(Z/a_0^*)^{3/2}}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Zr}{a_0^*}\right)\mathrm{e}^{-\frac{Zr}{2a_0^*}}\sin\theta\mathrm{e}^{i\varphi} \tag{109}$$

再如 $n = 4$, $\ell = 2$, $m = -1$ 时:

$$\Psi_{42\bar{1}} = \frac{(Z/a_0^*)^{3/2}}{512\sqrt{6\pi}}\left(12-\frac{Zr}{a_0^*}\right)\left(\frac{Zr}{a_0^*}\right)^2\mathrm{e}^{-\frac{Zr}{4a_0^*}}\sin\theta\cos\theta\mathrm{e}^{-i\varphi} \tag{110}$$

有了波函数之后, 就可以着手分析其性质了, 比如粒子距离中心原子核的平均距离, 粒子出现概率的角向分布等等. 当然, 波函数也算是关于 (r,θ,φ) 的函数, 用来绘制图像再合适不过了, 比如按给定概率密度划分的 "等概率密度面", 按概率密度采样得到的 "电子云" 等等.

最后是关于 n, ℓ, m 三个量子数的一点说明. 按照之前求解方程的顺序, 我们是这样确定它们的——先确定 m, 再用 m 确定 ℓ, 最后用 ℓ 确定 n:

确定 m	→	确定 ℓ	→	确定 n
$m \in \mathbb{Z}$		$\ell \in \mathbb{N}$ 且 $\ell \geq \lvert m\rvert$		$n \in \mathbb{N}^+$ 且 $n > \ell$

实际应用中, 我们会把这个过程颠倒过来, 用下面这种等价的描述方式:

确定 n	→	确定 ℓ	→	确定 m
$n \in \mathbb{N}^+$		$\ell \in \mathbb{N}$ 且 $\ell < n$		$m \in \mathbb{Z}$ 且 $-\ell \le m \le \ell$

主量子数 n 取正整数, 每个正整数对应一个 “电子层”, 可用大写英文字母表示:

n	1	2	3	4	5	6	7
字母代号	K	L	M	N	O	P	Q

角量子数 ℓ 取 0 至 $(n-1)$ 之间的整数, 每个整数对应一个 “亚层”, 可用小写英文字母表示:

ℓ	0	1	2	3	4	5	6
字母代号	s	p	d	f	g	h	i

磁量子数 m 则取 $-\ell$ 至 ℓ 之间的整数, 一般以亚层下标的形式出现. 结合这三者, 我们就可以给出原子轨道[7]的简记形式. 例如之前展示的 Ψ_{211} 可以叫做 $2\mathrm{p}_1$ 轨道, $\Psi_{42\bar{1}}$ 可以叫做 $4\mathrm{d}_{-1}$ 或 $4\mathrm{d}_{\bar{1}}$ 轨道.

如果我们采用的是侧重化学视角的实波函数, 角标上的磁量子数 m 就是无意义的, 此时我们可以把它替换为波函数在空间中的方向. 例如由 $2\mathrm{p}_1$ 和 $2\mathrm{p}_{-1}$ 轨道线性组合得到的 $2\mathrm{p}_x$ 和 $2\mathrm{p}_y$ 轨道, 分别是在 x 轴与 y 轴上的纺锤形轨道. 再如由 $4\mathrm{d}_1$ 和 $4\mathrm{d}_{-1}$ 轨道线性组合得到的 $4\mathrm{d}_{xz}$ 和 $4\mathrm{d}_{yz}$ 轨道, 分别是 xOz 和 yOz 平面上的的花瓣形轨道.

[7]完整地说, 这里的 “原子轨道” 应该叫做 “原子轨道波函数”(atomic orbital), 和一般意义上的 “轨道”(orbit) 有区别.

A　波函数表达式

下表为 K, L, M, N 电子层的原子轨道波函数, 其中 $\sigma = \frac{Zr}{a_0^*}$.

n	ℓ	m	原子轨道记号	波函数表达式
1	0	0	1s	$(Z/a_0^*)^{3/2} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \mathrm{e}^{-\sigma}$
2	0	0	2s	$(Z/a_0^*)^{3/2} \cdot \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (2-\sigma) \mathrm{e}^{-\sigma/2}$
2	1	0	$2\mathrm{p}_0$	$(Z/a_0^*)^{3/2} \cdot \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \sigma \mathrm{e}^{-\sigma/2} \cos\theta$
2	1	±1	$2\mathrm{p}_{\pm1}$	$(Z/a_0^*)^{3/2} \cdot \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \sigma \mathrm{e}^{-\sigma/2} \sin\theta \cdot \mathrm{e}^{\pm i\varphi}$
3	0	0	3s	$(Z/a_0^*)^{3/2} \cdot \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2) \mathrm{e}^{-\sigma/3}$
3	1	0	$3\mathrm{p}_0$	$(Z/a_0^*)^{3/2} \cdot \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} (12\sigma - 2\sigma^2) \mathrm{e}^{-\sigma/3} \cos\theta$
3	1	±1	$3\mathrm{p}_{\pm1}$	$(Z/a_0^*)^{3/2} \cdot \frac{1}{81\sqrt{\pi}} (6\sigma - \sigma^2) \mathrm{e}^{-\sigma/3} \sin\theta \cdot \mathrm{e}^{\pm i\varphi}$
3	2	0	$3\mathrm{d}_0$	$(Z/a_0^*)^{3/2} \cdot \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \sigma^2 \mathrm{e}^{-\sigma/3} (3\cos^2\theta - 1)$
3	2	±1	$3\mathrm{d}_{\pm1}$	$(Z/a_0^*)^{3/2} \cdot \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \sigma^2 \mathrm{e}^{-\sigma/3} \sin\theta\cos\theta \cdot \mathrm{e}^{\pm i\varphi}$
3	2	±2	$3\mathrm{d}_{\pm2}$	$(Z/a_0^*)^{3/2} \cdot \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \sigma^2 \mathrm{e}^{-\sigma/3} \sin^2\theta \cdot \mathrm{e}^{\pm 2i\varphi}$
4	0	0	4s	$(Z/a_0^*)^{3/2} \cdot \frac{1}{1536\sqrt{\pi}} (192 - 144\sigma + 24\sigma^2 - \sigma^3) \mathrm{e}^{-\sigma/4}$
4	1	0	$4\mathrm{p}_0$	$(Z/a_0^*)^{3/2} \cdot \frac{1}{512\sqrt{5\pi}} (80\sigma - 20\sigma^2 + \sigma^3) \mathrm{e}^{-\sigma/4} \cos\theta$
4	1	±1	$4\mathrm{p}_{\pm1}$	$(Z/a_0^*)^{3/2} \cdot \frac{1}{512\sqrt{10\pi}} (80\sigma - 20\sigma^2 + \sigma^3) \mathrm{e}^{-\sigma/4} \sin\theta \cdot \mathrm{e}^{\pm i\varphi}$
4	2	0	$4\mathrm{d}_0$	$(Z/a_0^*)^{3/2} \cdot \frac{1}{3072\sqrt{\pi}} (12\sigma^2 - \sigma^3) \mathrm{e}^{-\sigma/4} (3\cos^2\theta - 1)$
4	2	±1	$4\mathrm{d}_{\pm1}$	$(Z/a_0^*)^{3/2} \cdot \frac{1}{512\sqrt{6\pi}} (12\sigma^2 - \sigma^3) \mathrm{e}^{-\sigma/4} \sin\theta\cos\theta \cdot \mathrm{e}^{\pm i\varphi}$
4	2	±2	$4\mathrm{d}_{\pm2}$	$(Z/a_0^*)^{3/2} \cdot \frac{1}{1024\sqrt{6\pi}} (12\sigma^2 - \sigma^3) \mathrm{e}^{-\sigma/4} \sin^2\theta \cdot \mathrm{e}^{\pm 2i\varphi}$
4	3	0	$4\mathrm{f}_0$	$(Z/a_0^*)^{3/2} \cdot \frac{1}{3072\sqrt{5\pi}} \sigma^3 \mathrm{e}^{-\sigma/4} (5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$
4	3	±1	$4\mathrm{f}_{\pm1}$	$(Z/a_0^*)^{3/2} \cdot \frac{1}{2048\sqrt{15\pi}} \sigma^3 \mathrm{e}^{-\sigma/4} (5\cos^2\theta - 1) \sin\theta \cdot \mathrm{e}^{\pm i\varphi}$
4	3	±2	$4\mathrm{f}_{\pm2}$	$(Z/a_0^*)^{3/2} \cdot \frac{1}{1024\sqrt{6\pi}} \sigma^3 \mathrm{e}^{-\sigma/4} \cos\theta \sin^2\theta \cdot \mathrm{e}^{\pm 2i\varphi}$
4	3	±3	$4\mathrm{f}_{\pm3}$	$(Z/a_0^*)^{3/2} \cdot \frac{1}{6144\sqrt{\pi}} \sigma^3 \mathrm{e}^{-\sigma/4} \sin^3\theta \cdot \mathrm{e}^{\pm 3i\varphi}$