

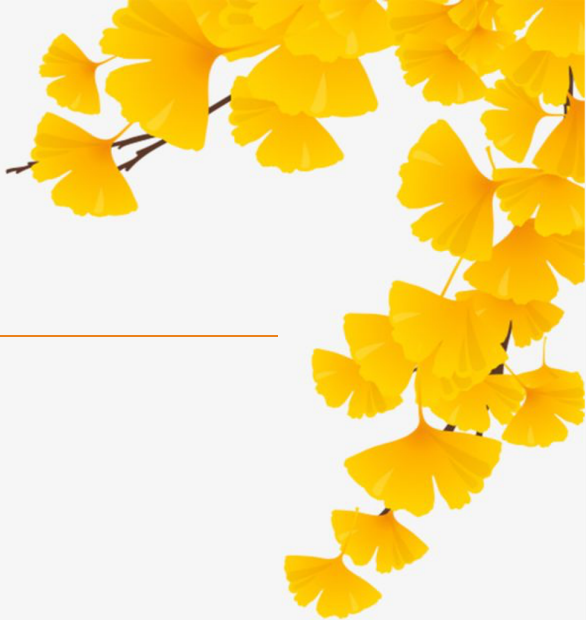
工程数学

Engineering Mathematics

李小飞

光电科学与工程学院

2022 年 3 月 29 日





电子科技大学

University of Electronic Science and Technology of China

第四章 氢原子 (6 学时)



1. 氢原子薛定谔方程分离变量

相对坐标系

球坐标拉普拉斯

球坐标系氢原子方程

2. 角向方程与勒让德多项式

3. 径向方程与拉盖尔多项式

5. 氢原子量子描述

求實求真
大氣大為

1. 氢原子薛定谔方程分离变量

相对坐标系

球坐标拉普拉斯

球坐标系氢原子方程

2. 角向方程与勒让德多项式

3. 径向方程与拉盖尔多项式

5. 氢原子量子描述

大氣大為
求實求真

氢原子含一原子核和一核外电子，是二体问题。

● 哈密顿量为：

$$H = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 + V(\vec{r}_1, t) \right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V(\vec{r}_2, t) \right] + U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$$

其中 V 为背景势， U 为库仑势（相互作用势）：

$$U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = -\frac{e_s^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \quad e_s = \frac{Ze}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}}$$

大氣大為
求實求真

- 薛定谔方程为:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = H(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$$

- 当背景势 V 不显含时间 t , 时空可分离变量。解得的时间函数为:

$$f(t) = e^{-iEt/\hbar}$$

空间函数服从定态薛定谔方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 + V_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V_2 + U_{1,2} \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

大氣大學
求實求真

对于自由氢原子, 背景势 $V=0$, 方程简化为:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

其中,

$$U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = -\frac{e_s^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

这是一个 6 维势, 决定着方程求解的难度.

大氣大為
求實求真

● 引入相对坐标和质心坐标

$$\text{令: (1) } \begin{cases} \vec{r}(x, y, z) = \vec{r}_1 - \vec{r}_2, & (\text{相对坐标}) \\ \vec{R}(X, Y, Z) = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2}, & (\text{质心坐标}) \end{cases}$$
$$(2) \begin{cases} m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, & (\text{折合质量}) \\ M = m_1 + m_2, & (\text{质心质量}) \end{cases}$$

可实现变量分离!

大氣大學
求實求真

有坐标函数:
$$\begin{cases} \vec{r}_1 = f_1(\vec{r}, \vec{R}) \\ \vec{r}_2 = f_2(\vec{r}, \vec{R}) \end{cases}$$

对其求导:

$$\frac{d}{dx_1} = \frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x_1} + \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_1} = \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\frac{d^2}{dx_1^2} = \frac{m_1^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{2m_1}{M} \frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$\nabla_1^2 = \frac{m_1^2}{M^2} \nabla_R^2 + \frac{2m_1}{M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial Y \partial y} + \frac{\partial^2}{\partial Z \partial z} \right) + \nabla_r^2$$

$$\nabla_2^2 = \frac{m_2^2}{M^2} \nabla_R^2 - \frac{2m_2}{M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial Y \partial y} + \frac{\partial^2}{\partial Z \partial z} \right) + \nabla_r^2$$

大氣大學
求實求真

结合在一起，得：

$$\frac{1}{m_1} \nabla_1^2 + \frac{1}{m_2} \nabla_2^2 = \frac{1}{M} \nabla_R^2 + \frac{1}{m} \nabla_r^2$$

代回简化后的方程，得：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + U(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E \Psi(\vec{R}, \vec{r})$$

相对和质心坐标可分离变量！

令： $\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \psi(\vec{R})\Psi(\vec{r})$ ，代入上方程，

大氣大為
求實求真

得方程 (1):

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\psi(\vec{R}) = E_c\psi(\vec{R}).....(1)$$

这是质心运动方程, 解为自由粒子平面波:

$$\psi(\vec{R}, t) = -\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{-\frac{i}{\hbar}(E_c t - \vec{p}\cdot\vec{R})}$$

大氣大學
求實求真

不失一般性, 方程 (2) 写为:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \dots (2)$$

这是相对运动方程, 是核与核外电子相对于质心的运动方程.
可以近似地看成是核外电子相对于核的运动方程.

大氣大學
求實求真

其中,

$$U(\vec{r}) = U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = -\frac{e_s^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = -\frac{e_s^2}{r}, \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

有

$$U(r) = -\frac{e_s^2}{r}$$

是一个与角量无关的物理量。

若改用球坐标系描述方程 (2) , 则径向 r 可分离变量!

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(r) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \dots (2)$$

因此要求普拉斯算子 ∇^2 的球坐标系形式

大氣大為
求實求真

1. 氢原子薛定谔方程分离变量

相对坐标系

球坐标拉普拉斯

球坐标系氢原子方程

2. 角向方程与勒让德多项式

3. 径向方程与拉盖尔多项式

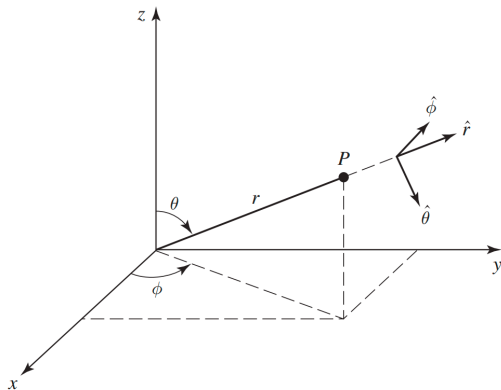
5. 氢原子量子描述

大氣大為
求實求真

例-1. 已知 (x, y, z) 坐标系下的拉普拉斯算子为:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

求 (r, θ, ϕ) 坐标系下的拉普拉斯算子



大氣大為
求實求真

解: 坐标变换关系为:

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

对函数 $u(x, y, z)$, 进行 r, θ, φ 求导, 有:

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial r} = \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial r} + \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial r} + \frac{\partial u}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial r} \\ \frac{\partial u}{\partial \theta} = \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \theta} + \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \theta} + \frac{\partial u}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \theta} \\ \frac{\partial u}{\partial \varphi} = \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \varphi} + \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \varphi} + \frac{\partial u}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \varphi} \end{cases}$$

大氣大為
求實求真

写成矩阵形式

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial r} \\ \frac{\partial u}{\partial \theta} \\ \frac{\partial u}{\partial \varphi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sin \theta \cos \varphi & \sin \theta \sin \varphi & \cos \theta \\ r \cos \theta \cos \varphi & r \cos \theta \sin \varphi & -r \sin \theta \\ -r \sin \theta \sin \varphi & r \sin \theta \cos \varphi & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} \\ \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial u}{\partial z} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial r} \\ \frac{\partial u}{\partial \theta} \\ \frac{\partial u}{\partial \varphi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & r & 0 \\ 0 & 0 & r \sin \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sin \theta \cos \varphi & \sin \theta \sin \varphi & \cos \theta \\ \cos \theta \cos \varphi & \cos \theta \sin \varphi & -\sin \theta \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} \\ \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial u}{\partial z} \end{bmatrix}$$

大氣大學
求實求真

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} \\ \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial u}{\partial z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sin \theta \cos \varphi & \cos \theta \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi & \cos \theta \sin \varphi & \cos \varphi \\ \cos \theta & -\sin \theta & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial r} \\ \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial \theta} \\ \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial u}{\partial \varphi} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} \\ \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial u}{\partial z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vec{e}_r & \vec{e}_\theta & \vec{e}_\varphi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial r} \\ \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial \theta} \\ \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial u}{\partial \varphi} \end{bmatrix}$$

大氣大學
求實求真

球坐标系下, 有:

$$\nabla = \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \vec{e}_\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \vec{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla$$

$$\begin{aligned} &= \left(\vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \vec{e}_\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \vec{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \cdot \left(\vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \vec{e}_\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \vec{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \end{aligned}$$

- 利用球坐标单位矢 (1) 正交归一性和 (2) 微分性质完成计算 (见讲义 15 页)

直角坐标 (x, y, z) :

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

球坐标 (r, θ, φ) :

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

令角向部分为:

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

有:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} L^2$$

的确它由径向和角向二部分加和构成, 因此可实现径向和角向的分离变量!

大氣大
求真求真

角向(方)算子:

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

角动量(方)算子:

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

动量的切向分量

$$p_{\perp}^2 = \frac{L^2}{r^2}$$

动量的径向分量

$$p_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r})$$

大氣大為
求實求真

得动量算子:

$$\hat{p}^2 = -\hbar^2 \nabla^2$$

$$\hat{p} = -i\hbar \nabla \quad \text{or} \quad i\hbar \nabla$$

在球坐标系下,

$$\hat{p} = -i\hbar \left(\vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \vec{e}_\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \vec{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

大氣大學
求實求真

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

矩阵形式:

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r \sin \theta \cos \varphi \\ r \sin \theta \sin \varphi \\ r \cos \theta \end{bmatrix} = r \vec{e}_r$$

球坐标系下, 位置算子:

$$\hat{r} = r \vec{e}_r$$

大氣大學
求實求真

角动量: $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$,

球坐标系下, 角动量算子:

$$\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p} = -i\hbar r \vec{e}_r \times \nabla$$

$$\hat{L} = -i\hbar \left(\vec{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{\sin \theta} \vec{e}_\theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 &= -\hbar^2 \left(e_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{\sin \theta} e_\theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \cdot \left(e_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{\sin \theta} e_\theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ &= -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \end{aligned}$$

正是前面的假设, 完全自洽!

同样, 可得到角动量的 z 分量 (不证):

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

大氣大為
求實求真

1. 氢原子薛定谔方程分离变量

相对坐标系

球坐标拉普拉斯

球坐标系氢原子方程

2. 角向方程与勒让德多项式

3. 径向方程与拉盖尔多项式

5. 氢原子量子描述

大氣大為
求實求真

球坐标下的哈密顿量 (折合质量 m 计为 μ):

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} L^2 - \frac{e_s^2}{r} \\ &= \frac{1}{2\mu} p_r^2 + \frac{1}{2\mu r^2} L^2 - \frac{e_s^2}{r} \end{aligned}$$

球坐标系氢原子定态方程:

$$\left[\left(\frac{1}{2\mu} p_r^2 - \frac{e_s^2}{r} \right) + \frac{1}{2\mu} p_{\perp}^2 \right] \Psi(r, \theta, \varphi) = E \Psi(r, \theta, \varphi)$$

方程可做动量的径向/切向分离.....

大氣大學
求實求真

为了与数学方程统一, 先不考虑物理意义, 仅采用角向(方)算子 L^2 (与角动量(方)算子差 \hbar^2) :

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

球坐标系下的方程为:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} L^2 - \frac{e_s^2}{r} \right] \Psi = E \Psi$$

数学上的径向/角向分离变量, 令:

$$\Psi = R(r)Y(\theta, \varphi)$$

代回原方程, 得:

$$\frac{L^2 Y}{Y} = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial R}{\partial r}) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E + \frac{e_s^2}{r}) = \lambda$$

大氣大為
求實求真

氢原子的定态方程在球坐标系下变量分离, 得两个方程:

(1) 角向方程:

$$L^2 Y = \lambda Y$$

(2) 径向方程:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e_s^2}{r} \right) R = \lambda R$$

下面分别求解数学上的角向/径向方程...

大氣大學
求實求真

- 1、求基向量 $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_\varphi)$ 点积和叉积的运算规律
- 2、求如下偏分

$$\frac{\partial}{\partial \theta} e_\theta, \quad \frac{\partial}{\partial \theta} e_r$$

- 3、角向算子与角动量算子有什么区别？
- 4、为什么只有氢原子薛定谔方程可以精确求解？

大氣大為
求實求真

1. 氢原子薛定谔方程分离变量

2. 角向方程与勒让德多项式

经/纬分离

解经度方程

解纬度方程

解勒让德方程

勒让德多项式及其性质

连带勒让德多项式

3. 径向方程与拉盖尔多项式

5. 氢原子量子描述

大氣大學
求實求真

解勒让德方程

勒让德多项式及其性质

连带勒让德多项式

3. 径向方程与拉盖尔多项式

5. 氢原子量子描述

1. 氢原子薛定谔方程分离变量

2. 角向方程与勒让德多项式

经/纬分离

解经度方程

解纬度方程

大氣大學
求實求真

(1) 角向方程:

$$L^2 Y = \lambda Y$$

令 $\lambda = l(l+1)$ 课外参考 点这里

$$L^2 Y = l(l+1)Y$$

代入角向算子:

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + l(l+1) \right] Y = 0$$

方程可进一步分离变量, 令:

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

代回上方程, 得:

大氣大學
求實求真

$$\Phi \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \Theta \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + l(l+1)\Theta\Phi = 0$$

整理:

$$\frac{\sin^2 \theta}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \sin^2 \theta l(l+1) = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = \lambda$$

(1) 经度方程:

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + \lambda \Phi = 0, (0 < \varphi \leq 2\pi)$$

(2) 纬度方程:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[l(l+1) - \frac{\lambda}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0, (0 < \theta \leq \pi)$$

大氣求實
大為求真

解勒让德方程

勒让德多项式及其性质

连带勒让德多项式

3. 径向方程与拉盖尔多项式

5. 氢原子量子描述

1. 氢原子薛定谔方程分离变量

2. 角向方程与勒让德多项式

经/纬分离

解经度方程

解纬度方程

大氣大學
求實求真

经度方程是周期性边界条件下的固有值问题:

$$\begin{cases} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + \lambda\Phi = 0, 0 < \varphi < 2\pi \\ \Phi(0) = \Phi(2\pi), \Phi'(0) = \Phi'(2\pi) \end{cases}$$

特征方程有两虚根, 对应固有值和固有函数为:

$$\begin{cases} \lambda = m^2, \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \\ \Phi_m(\varphi) = A \cos m\varphi + B \sin m\varphi \end{cases}$$

指数形式

$$\Phi_m(\varphi) = A_m e^{im\varphi}$$

大氣大為
求實求真

求归一化系数:

$$\int_0^{2\pi} |\Phi_m(\varphi)|^2 d\varphi = 1$$

$$\int_0^{2\pi} A_m e^{im\varphi} A_m e^{-im\varphi} d\varphi = 1$$

$$A_m^2 \int_0^{2\pi} 1 d\varphi = 1$$

$$A_m^2 2\pi = 1$$

$$A_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

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

大氣大學
求實求真

解勒让德方程

勒让德多项式及其性质

连带勒让德多项式

3. 径向方程与拉盖尔多项式

5. 氢原子量子描述

1. 氢原子薛定谔方程分离变量

2. 角向方程与勒让德多项式

经/纬分离

解经度方程

解纬度方程

大氣大學
求實求真

把固有值 $\lambda = m^2$ 代回纬度方程, 得 m 阶连带勒让德方程:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0$$

解: 微分展开, 得:

$$\frac{d^2 \Theta}{d\theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{d\Theta}{d\theta} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0$$

(勒让德) 令: $x = \cos \theta$, $y(x) = y(\cos \theta) = \Theta(\theta)$, 有:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\theta} &= -\sin \theta \\ \frac{d\Theta}{d\theta} &= \frac{dy}{dx} \frac{dx}{d\theta} = -\sin \theta \frac{dy}{dx} \end{aligned}$$

大氣大為
求實求真

$$\frac{d^2\Theta}{d\theta^2} = -\sin^2\theta \frac{d^2y}{dx^2} - \cos\theta \frac{dy}{dx}$$

代回方程, 注意 ($\cos\theta = x$, $\sin\theta = 1 - x^2$),
得标准连带勒让德方程:

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

若 $m=0$, 就是 (0 阶) 勒让德方程:

$$(1 - x^2) \frac{d^2y}{dx^2} - 2x \frac{dy}{dx} + l(l+1)y = 0$$

大氣大學
求實求真

解勒让德方程

勒让德多项式及其性质

连带勒让德多项式

3. 径向方程与拉盖尔多项式

5. 氢原子量子描述

1. 氢原子薛定谔方程分离变量

2. 角向方程与勒让德多项式

经/纬分离

解经度方程

解纬度方程

大氣大學
求實求真

$$(1-x^2) \frac{d^2 y}{dx^2} - 2x \frac{dy}{dx} + l(l+1)y = 0$$

解: (勒让德) 令方程有级数解,

$$y = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k$$

求导, 并代回方程, 得:

$$\sum_{k=0}^{\infty} \{(k+1)(k+2)a_{k+2} + [l(l+1) - k(k+1)]a_k\} x^k = 0$$

系数项为零:

$$(k+1)(k+2)a_{k+2} + [l(l+1) - k(k+1)]a_k = 0$$

大氣大為
求實求真

得递推式:

$$a_{k+2} = -\frac{(l-k)(l+k+1)}{(k+1)(k+2)}a_k$$

k 为偶数:

$$y_1(x) = \left[1 - \frac{l(l+1)}{2}x^2 + \frac{l(l+1)(l+3)(l-2)}{4!}x^4 + \dots \right]$$

k 为奇数:

$$y_2(x) = \left[x - \frac{(l-1)(l+2)}{3!}x^3 + \frac{(l+2)(l+3)(l-1)(l-3)}{5!}x^5 + \dots \right]$$

方程的级数解:

$$y(x) = a_0 y_1(x) + a_1 y_2(x)$$

大氣大學
求實求真

$$a_{k+2} = -\frac{(l-k)(l+k+1)}{(k+1)(k+2)}a_k$$

说明存在最高项 $k = l$

逆向递推式为

$$a_k = -\frac{(k+1)(k+2)}{(l-k)(l+k+1)}a_{k+2}$$

● 逆向递推式

$$a_{k-2} = -\frac{(k-1)(k)}{(l-k+2)(l+k-1)}a_k$$

注意到级数最高项 $k = l$, 现以 n 描述, 有

$$a_{n-2} = -\frac{(n-1)n}{2(2n-1)}a_n$$

大氣大學
求實求真

令最高项系数:

$$a_n = \frac{(2n)!}{2^n(n!)^2} = \frac{(2n-2)! \times 2n \times (2n-1)}{2^n(n-1)! \times n \times (n-2)! \times n \times (n-1)}$$

得逆向递推式:

$$a_{n-2} = -\frac{(2n-2)!}{2^n 1!(n-1)!(n-2)!}$$

$$a_{n-2 \times 2} = (-)^2 \frac{(2n-2 \times 2)!}{2^n 2!(n-2)!(n-2 \times 2)!}$$

一般式:

$$a_{n-2m} = (-1)^m \frac{(2n-2m)!}{2^n m!(n-m)!(n-2m)!}$$

大氣大學
求實求真

得勒让德方程的多项式解:

$$y(x) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k = \sum_{m=0}^{[n/2]} (-1)^m \frac{(2n-2m)!}{2^n m! (n-m)! (n-2m)!} x^{n-2m} = P_n(x)$$

TIPS 指标计算:

$$k = n - 2m$$

$$k = 0, \rightarrow m = [n/2]$$

$$k = l = n, \rightarrow m = 0$$

称此多项式为勒让德多项式 $P_n(x)$, 即 $P_l(x)$ 。

大氣
求實
求真

解勒让德方程

勒让德多项式及其性质

连带勒让德多项式

3. 径向方程与拉盖尔多项式

5. 氢原子量子描述

1. 氢原子薛定谔方程分离变量

2. 角向方程与勒让德多项式

经/纬分离

解经度方程

解纬度方程

大氣大學
求實求真

$$P_n(x) = \sum_{m=0}^{[n/2]} (-1)^m \frac{(2n-2m)!}{2^n m! (n-m)! (n-2m)!} x^{n-2m}$$

$$n=0, m=[n/2]=0; \quad n=1, m=[n/2]=0; \quad n=2, m=0, 1; \dots$$

取 $x=\cos \theta$, 得下表右列:

$P_0(x) = 1$	$P_0(\cos \theta) = 1$
$P_1(x) = x$	$P_1(\cos \theta) = \cos \theta$
$P_2(x) = \frac{1}{2} (3x^2 - 1)$	$P_2(\cos \theta) = \frac{1}{4} [3 \cos 2\theta + 1]$
$P_3(x) = \frac{1}{2} (5x^3 - 3x)$	$P_3(\cos \theta) = \frac{1}{8} [5 \cos 3\theta + 3 \cos \theta]$
$P_4(x) = \frac{1}{8} (35x^4 - 30x^2 + 3)$	$P_4(\cos \theta) = \frac{1}{64} [35 \cos 4\theta + 20 \cos 2\theta + 9]$

大氣大為
求實求真

性质 1: 勒让德多项式有如下微分形式:

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^2 - 1)^n, \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

证明: 由二项式定理, 有:

$$\begin{aligned} (x^2 - 1)^n &= \sum_{m=0}^n C_n^m (-1)^m (x^2)^{n-m} \\ &= \sum_{m=0}^n \frac{(-1)^m n!}{m!(n-m)!} x^{2n-2m} \end{aligned}$$

求 n 次导,

$$\frac{d^n}{dx^n} (x^2 - 1)^n = \sum_{m=0}^n \frac{(-1)^m n!}{m!(n-m)!} \frac{d^n}{dx^n} (x^{2n-2m})$$

大氣大學
求實求真

当 $2n - 2m < n$ 时, 上次的右边导数为零, 即非零的最高项为 $[n/2]$, 有:

$$\begin{aligned}\frac{d^n}{dx^n} (x^2 - 1)^n &= \sum_{m=0}^{[n/2]} \frac{(-1)^m n!}{m!(n-m)!} \frac{d^n}{dx^n} (x^{2n-2m}) \\ &= \sum_{m=0}^{[n/2]} (-1)^m \frac{(2n-2m)! n!}{m!(n-m)!(n-2m)!} x^{n-2m}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^2 - 1)^n &= \sum_{m=0}^{[n/2]} (-1)^m \frac{(2n-2m)!}{2^n m!(n-m)!(n-2m)!} x^{n-2m} \\ &= P_n(x)\end{aligned}$$

证毕!

大氣大為
求實求真

性质 2: 勒让德多项式具有如下母函数:

$$w(x, z) = (1 - 2zx + z^2)^{-1/2}$$

证明: 即要证

$$(1 - 2zx + z^2)^{-1/2} = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(x) z^n$$

由二项式定理有:

$$(1 + v)^p = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{p(p-1) \cdots (p-k+1)}{k!} v^k$$

大氣大學
求實求真

取 $p = -1/2$, 得:

$$\begin{aligned}(1+v)^{-1/2} &= \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{\frac{1}{2} \frac{3}{2} \dots \frac{2k-1}{2}}{k!} v^k \\&= \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{\frac{1}{2} \frac{2}{2} \frac{3}{2} \frac{4}{2} \dots \frac{2k-1}{2} \frac{2k}{2}}{(k!)^2} v^k \\&= \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{(2k)!}{2^{2k} (k!)^2} v^k\end{aligned}$$

取 $v = -2zx + z^2 = -z(2x - z)$, 有:

$$v^k = (-1)^k z^k (2x - z)^k = (-1)^k z^k \sum_{m=0}^k C_k^m (2x)^{k-m} (-z)^m$$

代回

$$(1 - 2zx + z^2)^{-\frac{1}{2}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2k)!}{2^{2k} (k!)^2} \sum_{m=0}^k (-1)^m C_k^m (2x)^{k-m} z^{k+m}$$

大氣大學
求實求真

令: $k + m = n$, 则有关 z^n 的展开系数为

$$\begin{aligned} & \sum_{k+m=n} \frac{(2k)!}{2^{2k}(k!)^2} (-1)^m C_k^m (2x)^{k-m} \\ &= \sum_{m=0}^n \frac{(2(n-m))!}{2^{2(n-m)}((n-m)!)^2} (-1)^m C_{n-m}^m (2x)^{n-2m} \\ &= \sum_{m=0}^n (-1)^m \frac{(2n-2m)!}{2^{2(n-m)}((n-m)!)^2} \frac{(n-m)!}{m!(n-2m)!} 2^{n-2m} x^{n-2m} \\ &= \sum_{m=0}^n (-1)^m \frac{(2n-2m)!}{2^n m!(n-m)!(n-2m)!} x^{n-2m} \\ &= P_n(x) \end{aligned}$$

证毕!

大氣大為
求實求真

性质 3: 勒让德多项式具有如下递推关系:

$$(n+1)P_{n+1}(x) - (2n+1)xP_n(x) + nP_{n-1}(x) = 0$$

证明: 对于母函数的形式级数:

$$w(x, z) = (1 - 2zx + z^2)^{-1/2} = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(x)z^n$$

求关于 z 的偏导:

$$\frac{\partial w}{\partial z} = \sum_{n=1}^{\infty} nP_n(x)z^{n-1} = \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)P_{n+1}(x)z^n$$

大氣大學
求實求真

$$\frac{\partial w}{\partial z} = (x - z)(1 - 2zx + z^2) - 3/2$$

$$(1 - 2zx + z^2) \frac{\partial w}{\partial z} = (x - z)(1 - 2zx + z^2) - 1/2$$

$$(1 - 2zx + z^2) \frac{\partial w}{\partial z} - (x - z)w = 0$$

$$(1 - 2zx + z^2) \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)P_{n+1}z^n - (x - z) \sum_{n=0}^{\infty} P_n(x)z^n = 0$$

整理，得

$$\sum_{n=1}^{\infty} [(n+1)P_{n+1} - (2n+1)xP_n + nP_{n-1}]z^n = 0$$

系数项等于零，得证！

大氣大學
求實求真

性质 4: 勒让德多项式具有正交性:

证明: 勒让德多项式满足勒让德方程 ($n = l$)

$$(1 - x^2) P_n''(x) - 2xP_n'(x) + n(n + 1)P_n(x) = 0$$

等价形式:

$$[(1 - x^2) P_n'(x)]' + n(n + 1)P_n(x) = 0 \cdots (1)$$

同理:

$$[(1 - x^2) P_m'(x)]' + m(m + 1)P_m(x) = 0 \cdots (2)$$

(1) 式 $\times P_m$, (2) 式 $\times P_n$, 所得两式相减并积分:

$$[n(n + 1) - m(m + 1)] \int_{-1}^1 P_m P_n dx = \int_{-1}^1 (P_m [(1 - x^2) P_n']' - P_n [(1 - x^2) P_m']') dx$$

大氣求實
求真
為真

上式右端分部积分,

$$\begin{aligned} &= (P_m[(1-x^2)P'_n] - P_n[(1-x^2)P'_m])|_{-1}^1 \\ &\quad - \int_{-1}^1 [(1-x^2)P'_mP'_n - (1-x^2)P'_nP'_m]dx \\ &= 0 \end{aligned}$$

因此, 式子的左端

$$[n(n+1) - m(m+1)] \int_{-1}^1 P_m P_n dx = 0$$

有:

$$\int_{-1}^1 P_m P_n dx = 0, \dots (n \neq m)$$

证毕!

大氣大學
求實求真

性质 5: 勒让德多项式平方可积

$$\int_{-1}^1 P_n P_n dx = \frac{2}{2n+1}$$

证明: 由递推公式

$$nP_n - (2n-1)xP_{n-1} + (n-1)P_{n-2} = 0$$

$$nP_n^2 = (2n-1)xP_nP_{n-1} - (n-1)P_nP_{n-2}$$

$$\int_{-1}^1 P_n^2 dx = \frac{(2n-1)}{n} \int_{-1}^1 xP_nP_{n-1} dx, \dots (1)$$

递推式可写成

$$(n+1)P_{n+1} - (2n+1)xP_n + nP_{n-1} = 0$$

$$xP_n = \frac{n+1}{2n+1}P_{n+1} + \frac{n}{2n+1}P_{n-1}, \dots (2)$$

把 (2) 代入 (1) 式,

大氣大學
求實求真

得积分递推式

$$\begin{aligned}\int_{-1}^1 P_n^2 dx &= \frac{2n-1}{2n+1} \int_{-1}^1 P_{n-1}^2 dx \\ &= \frac{2n-1}{2n+1} \cdot \frac{2(n-1)-1}{2(n-1)+1} \int_{-1}^1 P_{n-2}^2 dx\end{aligned}$$

反复递推:

$$\int_{-1}^1 P_n^2 dx = \frac{1}{2n+1} \int_{-1}^1 P_0^2 dx = \frac{2}{2n+1}$$

证毕!

大氣大為
求實求真

例 1: 利用勒让德多项式正交性计算积分:

$$\int_{-1}^{+1} x^2 P_n(x) dx$$

解: 由 $P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^2 - 1)^n$, 得:

$$P_0(x) = 1, P_1(x) = x, P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$$

x^2 的勒让德多项式展开式:

$$x^2 = \frac{2}{3}P_2 + \frac{1}{3}P_0$$

原式为:

$$\int_{-1}^{+1} x^2 P_n dx = \int_{-1}^{+1} \left(\frac{2}{3}P_2 + \frac{1}{3}P_0 \right) P_n dx$$

大氣大學
求實求真

分情况讨论:

(1) $n = 0$,

$$\int_{-1}^{+1} x^2 P_n dx = \int_{-1}^{+1} \frac{1}{3} P_0 P_0 dx = \frac{1}{3} \frac{2}{2n+1} = \frac{2}{3}$$

(2) $n = 2$,

$$\int_{-1}^{+1} x^2 P_n dx = \int_{-1}^{+1} \frac{2}{3} P_2 P_2 dx = \frac{2}{3} \frac{2}{2n+1} = \frac{4}{15}$$

(3) $n \neq 0, 2$

$$\int_{-1}^{+1} x^2 P_n dx = 0$$

大氣大學
求實求真

$$1 = P_0$$

$$x = P_1$$

$$x^2 = \frac{1}{3}(2P_2 + P_0)$$

$$x^3 = \frac{1}{5}(2P_3 + 3P_1)$$

大氣大為
求實求真

解勒让德方程

勒让德多项式及其性质

连带勒让德多项式

3. 径向方程与拉盖尔多项式

5. 氢原子量子描述

1. 氢原子薛定谔方程分离变量

2. 角向方程与勒让德多项式

经/纬分离

解经度方程

解纬度方程

大氣大學
求實求真

勒让德方程:

$$(1-x^2) \frac{d^2 y}{dx^2} - 2x \frac{dy}{dx} + l(l+1)y = 0$$

解为勒让德多项式

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l, \quad (l = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

连带勒让德方程:

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

解为连带勒让德多项式

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x), \quad (m < l, l = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

大氣
求實
求真

把勒让德多项式 $P_l(x)$ 代入勒让德方程, 然后对勒让德方程逐级求导, m 次后得连带勒让德方程

$$(1-x^2) P_l''(x) - 2xP_l'(x) + l(l+1)P_l(x) = 0$$

$$(1-x^2) P_l^3(x) - 2(1+1)xP_l''(x) + (l(l+1) - 1(1+1))P_l'(x) = 0$$

$$(1-x^2) P_l^4(x) - 2(2+1)xP_l^3(x) + (l(l+1) - 2(2+1))P_l''(x) = 0$$

.....

$$(1-x^2) P_l^{m+2}(x) - 2(m+1)xP_l^{m+1}(x) + (l(l+1) - m(m+1))P_l^m(x) = 0$$

即: 连带勒让德多项式 $P_l^m(x)$ 是连带勒让德方程的解, $(m < l)$

大氣求真
求是

连带勒让德多项式性质:

(1) 正交性:

$$\int_{-1}^1 P_{l'}^m P_l^m dx = 0, \dots (l' \neq l)$$

(2) 归一性:

$$\int_{-1}^1 P_l^m P_l^m dx = \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{2}{2l+1}$$

(3) 递推式:

$$(l+1-m)P_{l+1}^m - (2l+1)xP_l^m + (l+m)P_{l-1}^m = 0$$

大氣大學
求實求真

[小结:] 氢原子角向方程:

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + l(l+1) \right] Y = 0$$

其解为球谐函数:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

经度函数为:

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l)$$

纬度函数为:

$$\Theta_{lm}(\theta) = P_l^m(\cos \theta), \quad (m \leq l, l = 0, 1, 2, 3, \dots (n-1))$$

Tips: n 由径向方程决定!

大氣大為
求實求真

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = A_{lm} P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi}$$

求归一化系数

$$\iint |Y_{lm}|^2 d\sigma = 1$$

$$\iint A_{lm}^2 |P_l^m(\cos\theta)|^2 |\Phi(\varphi)|^2 d\sigma = 1$$

$$A_{lm}^2 2\pi \int_0^\pi |P_l^m(\cos\theta)|^2 \sin\theta d\theta = 1$$

$$A_{lm}^2 2\pi \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{2}{2l+1} = 1$$

$$A_{lm} = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}}$$

大氣大學
求真求實

取出经度函数的实部和虚部, 球谐函数化为

$$Y_{lm} = A_{lm} P_l^m(\cos \theta) \Phi_m(\varphi) = A_{lm} \begin{cases} P_l^m(\cos \theta) \cos m\varphi \\ P_l^m(\cos \theta) \sin m\varphi \end{cases}$$

- 谐波是指频率为基波频率整数倍的波, 比如琴弦的一维谐波, 比如鼓面的二维谐波. 球谐函数描述的是球面上的三维谐波.

大氣
大為
求真

- 每一个基波都有自己的谐波! 因此球谐函数 Y_l^m 具有如下三角形排布

$$\begin{array}{ccccccccc}
 & & Y_1^0 & & Y_1^1 & & & & \\
 & & Y_2^0 & & Y_2^1 & & Y_2^2 & & \\
 & & Y_3^0 & & Y_3^1 & & Y_3^2 & & Y_3^3 \\
 & & Y_4^0 & & Y_4^1 & & Y_4^2 & & Y_4^3 & & Y_4^4
 \end{array}$$

- 称 l 为自由度, 描述一个基波有多少个谐波,
- 称 m 为阶, 描述每一个谐波的阶, 阶高的称为高阶谐波.

大氣大為
求實求真

- 1、将 $x = \cos x$ 代入勒让德多项式, 写出前 4 个勒让德多项式表达式
- 2、求 x^4 的勒让德展开式
- 3、计算积分

$$\int_{-1}^1 (x^2 + x) P_l(x) dx,$$

$$\int_{-1}^1 x^k P_l(x) dx, \quad (k < l)$$

$$\int_{-1}^1 x^l P_l(x) dx$$

大氣
求實求真

1. 氢原子薛定谔方程分离变量
2. 角向方程与勒让德多项式
3. 径向方程与拉盖尔多项式

广义拉盖方程

拉盖方程与拉盖多项式

连带拉盖多项式

5. 氢原子量子描述

大氣大學
求實求真

广义拉盖方程

拉盖方程与拉盖多项式

连带拉盖多项式

5. 氢原子量子描述

1. 氢原子薛定谔方程分离变量

2. 角向方程与勒让德多项式

3. 径向方程与拉盖尔多项式

大氣大學
求實求真

径向方程:

$$\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dR}{dr}\right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2}\left(E + \frac{e_s^2}{r}\right) = \lambda R$$

解: 取 $\lambda = l(l+1)$

$$\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dR}{dr}\right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2}\left(E + \frac{e_s^2}{r}\right)R = l(l+1)R$$

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r^2} \frac{dR}{dr} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{e_s^2}{r}\right)R - \frac{l(l+1)}{r^2}R = 0$$

$$\text{令 } \xi = \alpha r, U(\xi) = R(\xi/\alpha), \alpha = \sqrt{-\frac{8\mu E}{\hbar^2}}, \beta = \frac{2\mu e_s^2}{\alpha \hbar^2},$$

进行伸缩变换.....,

大氣大學
求實求真

得一般形式:

$$\frac{d^2U}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{dU}{d\xi} - \left[\frac{1}{4} - \frac{\beta}{\xi} + \frac{l(l+1)}{\xi^2} \right] U = 0 \cdots (1)$$

考虑方程解的渐近行为:

(1) $r \rightarrow \infty, \xi \rightarrow \infty$, 有方程:

$$\frac{d^2U}{d\xi^2} - \frac{1}{4}U = 0$$

特征方程有两互异实根, 通解为:

$$U = C_1 \exp\left(\frac{1}{2}\xi\right) + C_2 \exp\left(-\frac{1}{2}\xi\right)$$

考虑到有界性, 有特解:

$$U_\infty = C \exp\left(-\frac{1}{2}\xi\right)$$

大氣大為
求實求真

(2) $r \rightarrow 0, \xi \rightarrow 0$, 有欧拉方程:

$$\frac{d^2 U}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{dU}{d\xi} + \left[-\frac{l(l+1)}{\xi^2}\right]U = 0$$

通解为:

$$U = C_1 \xi^{-(l+1)} + C_2 \xi^l$$

考虑到有界性, 有特解:

$$U_0 = C \xi^l$$

作常数变异, 令方程的解为:

$$U = H(\xi) \xi^l \exp\left(-\frac{1}{2}\xi\right)$$

问题变为求多项式 $H(\xi)$

大氣大學
求實求真

对上式求导，并把结果代回原方程 (1)，得

$$\xi H'' + [2(l+1) - \xi]H' - [\beta - (l+1)]H = 0$$

令

$$m = 2l + 1, \quad n = -\beta + (l + 1),$$

方程变为标准的连带拉盖方程

$$xH'' + [m + 1 - x]H' + nH = 0$$

取 $m = 0$, 得一般拉盖方程:

$$xy'' + [1 - x]y' + ny = 0$$

大氣大學
求實求真

广义拉盖方程

拉盖方程与拉盖多项式

连带拉盖多项式

5. 氢原子量子描述

1. 氢原子薛定谔方程分离变量

2. 角向方程与勒让德多项式

3. 径向方程与拉盖尔多项式

大氣大學
求實求真

$$xy'' + [1 - x]y' + ny = 0$$

解: 设方程有级数解

$$y = \sum_{k=0}^{\infty} c_k x^k$$

求导, 代回上方程, 得

$$\sum_{k=0}^{\infty} [(n - k)c_k + (k + 1)^2 c_{k+1}] x^k = 0$$

得系数递推式:

$$c_{k+1} = -\frac{n - k}{(k + 1)^2} c_k, \quad (k = 0, 1, 2, \dots)$$

大氣大為
求實求真

反复递推，有：

$$c_k = (-1)^k \frac{n(n-1) \cdots (n-k+1)}{(k!)^2} c_0, \quad (k = 1, 2, \cdots, n)$$

当 $k = n$ 时，最高项系数为：

$$c_n = (-1)^n \frac{1}{n!} c_0,$$

级数解转化为多项式解（拉盖多项式），取

$$c_0 = n!, \quad c_n = (-1)^n = (-1)^k$$

拉盖多项式的系数为：

$$c_k = (-1)^k \frac{(n!)^2}{(k!)^2 (n-k)!}, \quad (k = 0, 1, 2, \cdots, n)$$

大氣大學
求實求真

拉盖多项式:

$$\begin{aligned} L_n(x) &= \sum_{k=0}^n c_k x^k = \sum_{k=0}^n (-1)^k \frac{(n!)^2}{(k!)^2 (n-k)!} x^k \\ &= \sum_{k=0}^n (-1)^k \frac{(n!)}{(k!)(n-k)!} \frac{n!}{k!} x^k \\ &= \sum_{k=0}^n (-1)^k C_n^k \frac{n!}{k!} x^k, \quad (k = 0, 1, 2, \dots, n) \end{aligned}$$

大氣大學
求實求真

$$L_0(x) = 1$$

$$L_1(x) = 1 - x$$

$$L_2(x) = 2 - 4x + x^2$$

$$L_3(x) = 6 - 18x + 9x^2 - x^3$$

课堂作业:

求 x, x^2, x^3 的拉盖尔展开式

大氣大學
求實求真

性质 1: 拉盖多项式微分形式

$$L_n(x) = e^x \frac{d^n}{dx^n} (x^n e^{-x})$$

证明: 由高阶导数莱布尼兹公式

$$(u \cdot v)^{(n)} = \sum_{k=0}^n C_n^k u^{(k)} v^{(n-k)},$$

得:

$$\begin{aligned} (e^{-x} \cdot x^n)^{(n)} &= \sum_{k=0}^n C_n^k [e^{-x}]^{(k)} [(x^n)^{(n-k)}] \\ &= \sum_{k=0}^n C_n^k [(-1)^k e^{-x}] \left[\frac{n!}{k!} x^k \right] \end{aligned}$$

大氣大學
求實求真

$$\begin{aligned}
 e^x \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} \cdot x^n) &= e^x \sum_{k=0}^n C_n^k [(-1)^k e^{-x}] \left[\frac{n!}{k!} x^k \right] \\
 &= \sum_{k=0}^n (-1)^k C_n^k \frac{n!}{k!} x^k \\
 &= L_n(x)
 \end{aligned}$$

证毕!

大氣大為
求實求真

性质 2: 拉盖多项式生成函数

$$w(t, x) = \frac{e^{-xt/(1-t)}}{1-t}$$

证明: 对函数在 $t = 0$ 做泰勒展开

$$\begin{aligned} w(t, x) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d^n w}{dt^n} \Big|_{t=0} \frac{t^n}{n!} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} e^x \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} \cdot x^n) \frac{t^n}{n!} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} L_n \frac{t^n}{n!} \end{aligned}$$

大氣大學
求實求真

性质 3: 拉盖多项式递推式

$$L_{n+1} = (2n + 1 - x)L_n - n^2 L_{n-1}$$

$$L_1 = (1 - x)L_0$$

证明:

$$w(t, x) = \frac{e^{-xt/(1-t)}}{1-t}$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \left[\frac{1}{(1-t)^2} - \frac{x}{(1-t)^3} \right] e^{-xt/(1-t)}$$

$$(1-t)^2 \frac{\partial w}{\partial t} = [1-t-x]w, \dots\dots (1)$$

大氣大學
求實求真

$$\begin{aligned}
 w(t, x) &= \sum_{n=0}^{\infty} L_n \frac{t^n}{n!} \\
 \frac{\partial w}{\partial t} &= \sum_{n=1}^{\infty} L_n \frac{t^{n-1}}{(n-1)!} \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} L_{(n+1)} \frac{t^n}{(n)!} \\
 &= \sum_{n=2}^{\infty} L_{(n-1)} \frac{t^{n-2}}{(n-2)!}
 \end{aligned}$$

代入 (1) 式的左边, 有:

$$(1-t)^2 \frac{\partial w}{\partial t} = \sum_{n=0}^{\infty} L_{n+1} \frac{t^n}{(n)!} - 2 \sum_{n=1}^{\infty} L_n \frac{t^n}{(n-1)!} + \sum_{n=2}^{\infty} L_{n-1} \frac{n(n-1)}{(n)!} t^n$$

大氣求真
求實求真

(1) 式的右边, 有:

$$\begin{aligned}[1 - t - x]w &= (1 - x)w - tw \\&= \sum_{n=0}^{\infty} (1 - x)L_n \frac{t^n}{n!} - \sum_{n=0}^{\infty} L_n \frac{t^{n+1}}{n!} \\&= \sum_{n=0}^{\infty} (1 - x)L_n \frac{t^n}{n!} - \sum_{n=1}^{\infty} L_{n-1} \frac{t^n}{(n-1)!}\end{aligned}$$

(1) 式的左边 = 右边, 整理得递推式!

$$L_{n+1} = (2n + 1 - x)L_n - n^2 L_{n-1}$$

大氣大為
求實求真

性质 4: 拉盖多项式带权 (e^{-x}) 正交

证明: 拉盖多项式满足拉盖方程:

$$xL_n'' + [1 - x]L_n' + nL_n = 0$$

$$[xe^{-x}L_n']' + ne^{-x}L_n = 0$$

$$[xe^{-x}L_m']' + me^{-x}L_m = 0$$

$$L_m[xe^{-x}L_n']' + ne^{-x}L_mL_n = 0$$

$$L_n[xe^{-x}L_m']' + me^{-x}L_nL_m = 0$$

$$\begin{aligned}(m - n) \int_0^\infty e^{-x} L_n L_m dx &= \int_0^\infty [L_n [xe^{-x} L_m']' - L_m [xe^{-x} L_n']'] dx \\&= - \int_0^\infty L_n' [xe^{-x} L_m'] dx + L_m' [xe^{-x} L_n'] dx \\&= \int_0^\infty [xe^{-x} L_m' L_n' - xe^{-x} L_n' L_m'] dx = 0\end{aligned}$$

性质 5: 拉盖多项式带权 (e^{-x}) 平方可积

证明: 有递推式

$$L_{n+1} = (2n + 1 - x)L_n - n^2 L_{n-1}$$

$$L_n = (2n - 1 - x)L_{n-1} - (n - 1)^2 L_{n-2}$$

$$L_n^2 = (2n - 1 - x)L_n L_{n-1} - (n - 1)^2 L_n L_{n-2}$$

$$L_{n-1} L_{n+1} = (2n + 1 - x)L_{n-1} L_n - n^2 L_{n-1}^2$$

$$\begin{aligned}\int_0^\infty e^{-x} L_n^2 dx &= n^2 \int_0^\infty e^{-x} L_{n-1}^2 dx \\ &= (n!)^2 \int_0^\infty e^{-x} L_0^2 dx \\ &= (n!)^2\end{aligned}$$

大氣大學
求實求真

广义拉盖方程

拉盖方程与拉盖多项式

连带拉盖多项式

5. 氢原子量子描述

1. 氢原子薛定谔方程分离变量

2. 角向方程与勒让德多项式

3. 径向方程与拉盖尔多项式

大氣大學
求實求真

连带拉盖方程

$$xH'' + [m + 1 - x]H' + nH = 0$$

量子力学为实现归一化, 在 $m = 0$ 时定义了广义拉盖多项式, 与数学上的拉盖多项式差 $\frac{1}{n!}$

$$L_n^0(x) = \frac{1}{n!} L_n(x) = \frac{1}{n!} \sum_{k=0}^n (-1)^k C_n^k \frac{n!}{k!} x^k$$

连带拉盖多项式是在 $m \neq 0$ 时的广义拉盖多项式

$$L_n^m(x) = \frac{1}{n!} \sum_{k=0}^n (-1)^k C_n^k \frac{(n+m)!}{(m+k)!} x^k$$

微分形式:

$$L_n^m(x) = \frac{x^{-m} e^x}{n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^{m+n} e^{-x})$$

大氣大為
求實求真

递推式:

$$(n+1)L_{n+1}^m = (2n+1+m-x)L_n^m - (n+m)L_{n-1}^m$$

正交性:

$$\int_0^\infty e^{-x} x^m L_n^m L_k^m dx = 0, \quad (k \neq n)$$

归一性:

$$\int_0^\infty e^{-x} x^m [L_n^m]^2 dx = \frac{(n+m)!}{n!}$$

归一性推论:

$$\int_0^\infty e^{-x} x^{m+1} [L_n^m]^2 dx = \frac{(n+m)!}{n!} (2n+m+1)$$

大氣大為
求實求真

注意到 $\xi = \alpha r$, $U(\xi) = R(\xi/\alpha)$, $\alpha = \sqrt{-\frac{8\mu E}{\hbar^2}}$, $\beta = \frac{2\mu e_s^2}{\alpha \hbar^2} = n$

能量固有值:

$$n = \beta = \frac{2\mu e_s^2}{\alpha \hbar^2}$$
$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2} = \frac{E_1}{n^2}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

由于 $n - l - 1 \geq 0$, 有:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$$

能量固有解 (氢原子径向函数):

$$R_{nl}(r) = N_{nl} R(r) = N_{nl} \xi^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\xi) e^{-\xi/2}, \quad (\xi = \alpha r)$$

大氣大學
求實求真

* 求归一化系数 N_{nl}

$$\iiint \Psi(r, \theta, \varphi) d\tau = 1$$

$$\iiint |N_{nl} R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = 1$$

$$\int_0^\infty N_{nl}^2 R^2(r) r^2 dr = 1$$

$$\frac{1}{\alpha^3} \int_0^\infty N_{nl}^2 R^2(\xi) \xi^2 d\xi = 1$$

$$\frac{1}{\alpha^3} \int_0^\infty N_{nl}^2 \xi^{2l+2} [L_{n-l-1}^{2l+1}(\xi)]^2 e^{-\xi} d\xi = 1$$

$$\frac{1}{\alpha^3} \int_0^\infty N_{nl}^2 \xi^{M+1} [L_N^M(\xi)]^2 e^{-\xi} d\xi = 1$$

大氣大學
求實求真

$$\frac{1}{\alpha^3} N_{nl}^2 \frac{(N+M)!}{N!} (2N+M+1) = 1$$

→

$$N_{nl}^2 \frac{2n(n+1)!}{\alpha^3 (n-l-1)!} = 1$$

$$N_{nl} = \sqrt{\alpha^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+1)!}}$$

大氣大為
求實求真

1. 氢原子薛定谔方程分离变量
2. 角向方程与勒让德多项式

3. 径向方程与拉盖尔多项式

5. 氢原子量子描述

求實求真
大氣大為

氢原子波函数:

$$\Psi_{nlmm_s}(r, \theta, \varphi, s) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)S_{m_s}(s)$$

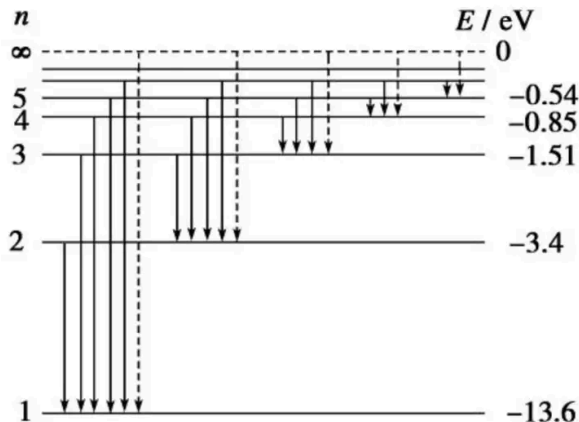
- 主量子数: $n = 1, 2, 3, \dots$, 能级, 轨道能量 (主壳层 K, L, M, N, O, P, Q)
- 角量子数: $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$, 角动量大小, 轨道形状 (次壳层, s, p, d, f)
- 磁量子数: $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, 角动量方向, 轨道空间取向
- 自旋量子数: $m_s = \pm 1/2$

注: $2p_z$ 电子的波函数 Ψ_{210}

求實求真
大氣大為

n	l	m	ψ
1	0	0	$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma} \quad \left(\sigma = \frac{Z}{a_0} r\right)$
2	0	0	$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\frac{\sigma}{2}}$
2	1	0	$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\frac{\sigma}{2}} \cos \theta$
2	1	± 1	$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\frac{\sigma}{2}} \sin \theta \cos \phi$ $\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\frac{\sigma}{2}} \sin \theta \sin \phi$

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2} = \frac{E_1}{n^2}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots), \quad \nu = \frac{E_n - E_m}{h} = R_H c \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

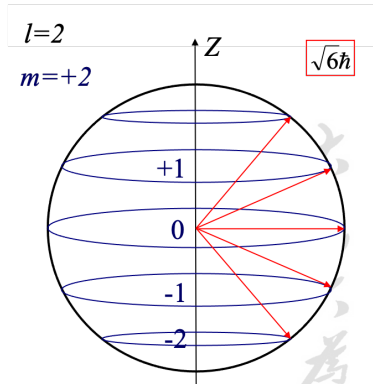


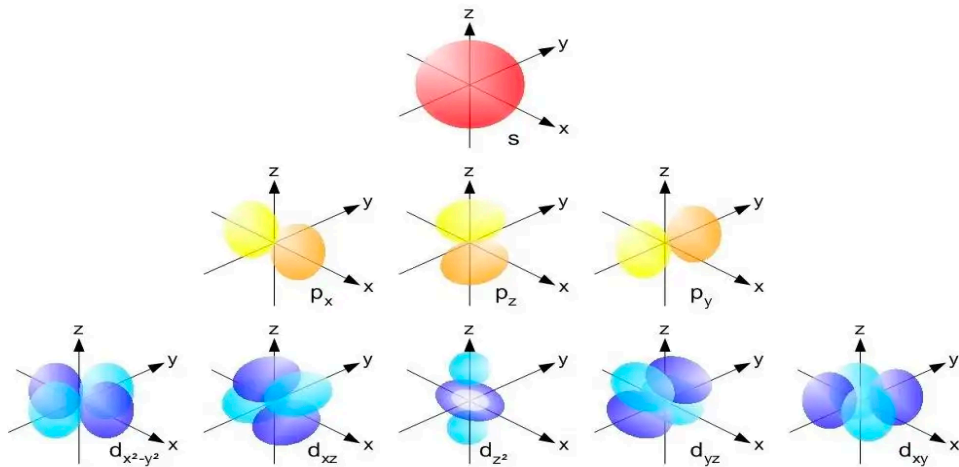
大氣大為
求實求真

- 角动量大小 $L^2 = l(l+1)\hbar^2$
 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar, \quad (l = 1, 2, \dots, n-1)$

- 角动量 Z 投影 $L_z^2 = m^2\hbar^2$
 $L_z = m\hbar, \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l)$

- 大小和方向皆量子化





例-1. 求 2s 轨道的形态:

解: 2s 轨道的波函数为

$$\Psi_{nlm} = \Psi_{200} = R_{20}(r)Y_{00}(\theta, \varphi) = N_{20}e^{-\frac{r}{2a_0}}\left(2 - \frac{r}{a_0}\right)\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

1. 径向分布 ($r - r + dr$ 找到粒子的概率)

$$\begin{aligned}\omega_{nl}dr &= \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} |R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \\ &= R_{nl}^2(r)r^2 dr\end{aligned}$$

2. 角向分布 ($(\theta, \varphi) - (\theta + d\theta, \varphi + d\varphi)$ 找到粒子的概率)

$$\begin{aligned}\omega_{lm}d\Omega &= \int_{r=0}^{\infty} |R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 r^2 dr d\Omega \\ &= |Y_{lm}|^2 d\Omega\end{aligned}$$

大氣大為
求實求真

1、证明拉盖多项式的正交性

2、求方程的解

$$\frac{d^2 U}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{dU}{d\xi} + \left[\frac{\beta}{\xi} - \frac{l(l+1)}{\xi^2} \right] U = 0$$

3、计算积分:

$$\int_0^\infty e^{-x} (L_1(x))^2 dx, \quad \int_0^\infty e^{-x} (L_2(x))^2 dx,$$

4、写出 $L_1(x)$ 和 $L_1^0(x)$ 之间的关系式

大氣大學
求實求真

1. 粒子处于如下势场中:

$$V(x) = \frac{1}{2}\mu\omega^2x^2 + 1$$

求能量固有值和定态波函数。

2. 基于厄米多项式的正交性求积分:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (x^3 + 1)e^{-x^2} H_n(x) dx$$

人氣大為
求實求真



电子科技大学

University of Electronic Science and Technology of China

Thanks for your attention!

A & Q

求實求真
大氣大為