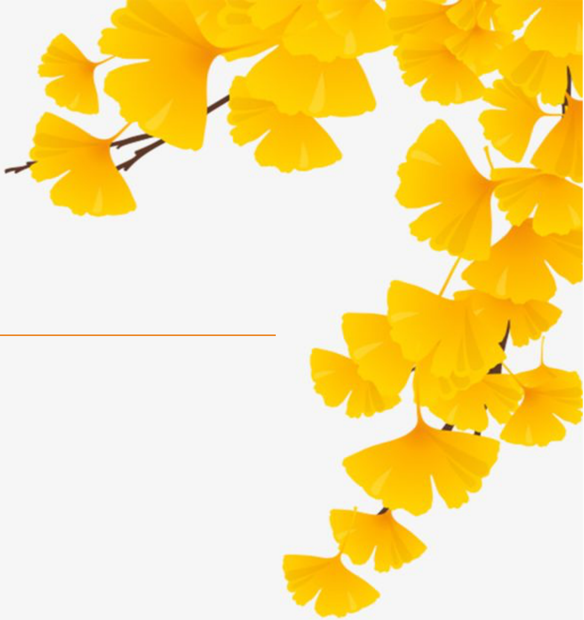
工 程 数 学

Engineering Mathematics



李小飞

光电科学与工程学院

2022 年 3 月 25 日

第四章 氢原子 (6 学时)

Contents

球坐标系氢原子方程

球坐标系氢原子方程

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
2. 角向方程与勒让德多项式
3. 径向方程与拉盖尔多项式

氢原子薛定谔方程

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)：

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

- 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:

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

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.

- 引入相对坐标和质心坐标

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

(2) $\begin{cases} m = \dfrac{m_1 m_2}{m_1+m_2}, & \text{(折合质量)} \\ M = m_1 + m_2, & \text{(质心质量)} \end{cases}$

可实现变量分离!

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:

$$
\begin{aligned}
\frac{d}{dx_1} &= \frac{\partial}{\partial X}\frac{\partial X}{\partial x_1} + \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial x_1} = \frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} \\
\frac{d^2}{dx_1^2} &= \frac{m_1^2}{M^2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{2m_1}{M}\frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \\
\nabla_1^2 &= \frac{m_1^2}{M^2}\nabla_R^2 + \frac{2m_1}{M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial Y \partial y} + \frac{\partial^2}{\partial Z \partial z}\right) + \nabla_r^2 \\
\nabla_2^2 &= \frac{m_2^2}{M^2}\nabla_R^2 - \frac{2m_2}{M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial Y \partial y} + \frac{\partial^2}{\partial Z \partial z}\right) + \nabla_r^2
\end{aligned}
$$

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,

质心运动方程

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:

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

相对运动方程

不失一般性，方程（2）写为：

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

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.

其中,

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

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) ,则经向 r 可分离变量!

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

因此要求普拉斯算子 ∇^2 的球坐标系形式

球坐标系氢原子方程

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
2. 角向方程与勒让德多项式
3. 径向方程与拉盖尔多项式

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

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：

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

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

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

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

球坐标系下, 有:

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

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

- 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)：

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

令角向部分为:

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

有:

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

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!

角向与角动量的关系

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

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

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,

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

位置算子

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

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:

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

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

球坐标系下, 角动量算子:

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

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

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2(e_\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{\sin\theta}e_\theta \frac{\partial}{\partial\varphi}) \cdot (e_\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{\sin\theta}e_\theta \frac{\partial}{\partial\varphi})$$

$$= -\hbar^2(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2})$$

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):

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

球坐标系氢原子方程

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

2. 角向方程与勒让德多项式

3. 径向方程与拉盖尔多项式

球坐标下的哈密顿量（折合质量 m 计为 μ)：

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

球坐标系氢原子定态方程:

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

方程可做动量的径向/切向分离......

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:

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

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...

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

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

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?

大气大为 求实求真

Contents

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

角向方程分离变量

(1) 角向方程:

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

令 $\lambda = l(l+1)$ 课外参考 点这里

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

代入角向算子:

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

方程可进一步分离变量，令:

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

代回上方程, 得:

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

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:

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

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

解经度方程

经度方程是周期性边界条件下的固有值问题:

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

特征方程有两虚根，对应固有值和固有函数为:

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

指数形式

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

求归一化系数:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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：

$$\frac{dx}{d\theta}=-\sin\theta$$

$$\frac{d\Theta}{d\theta}=\frac{dy}{dx}\frac{dx}{d\theta}=-\sin\theta\frac{dy}{dx}$$

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

代回方程, 注意 $(\cos\theta = x, \ \sin\theta = 1 - x^2)$,

得标准连带勒让德方程:

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

若 m=0，就是 (0 阶) 勒让德方程:

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

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

解勒让德方程

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

解:(勒让德) 令方程有级数解,

$$y=\sum_{k=0}^{\infty}a_kx^k$$

求导, 并代回方程, 得:

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

系数项为零:

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

得递推式:

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

k 为偶数:

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

k 为奇数:

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

方程的级数解:

$$y(x) = a_0y_1(x) + a_1y_2(x)$$

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

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

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

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:

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

得勒让德方程的多项式解:

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

TIPS 指标计算:

$$k=n-2m$$

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

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

称此多项式为勒让德多项式 $P_n(x)$, 即 $P_l(x)$。

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

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

$n = 0, m = [n/2] = 0; \qquad n = 1, m = [n/2] = 0; \qquad n = 2, m = 0, 1; \cdots$

取 x=cos θ, 得下表右列:

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

勒让德多项式性质

性质 1: 勒让德多项式有如下微分形式:

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

证明: 由二项式定理，有:

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

求 n 次导，

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

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：

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

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

证毕！

性质 2:勒让德多项式具有如下母函数:

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

证明:即要证

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

由二项式定理有:

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

取 $p=-1/2$，得：

$$(1+v)^{-1/2}=\sum_{k=0}^{\infty}(-1)^k\frac{\frac{1}{2}\frac{3}{2}\cdots\frac{2k-1}{2}}{k!}v^k$$
$$=\sum_{k=0}^{\infty}(-1)^k\frac{\frac{1}{2}\frac{2}{2}\frac{3}{2}\frac{4}{2}\cdots\frac{2k-1}{2}\frac{2k}{2}}{(k!)^2}v^k$$
$$=\sum_{k=0}^{\infty}(-1)^k\frac{(2k)!}{2^{2k}(k!)^2}v^k$$

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

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

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！

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:

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

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

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

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

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

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！

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 $(n=l)$

$$\left(1-x^{2}\right) P_{n}''(x)-2 x P_{n}'(x)+n(n+1) P_{n}(x)=0$$

等价形式:

$$\left[\left(1-x^{2}\right) P_{n}'(x)\right]'+n(n+1) P_{n}(x)=0 \cdots(1)$$

同理:

$$\left[\left(1-x^{2}\right) P_{m}'(x)\right]'+m(m+1) P_{m}(x)=0 \cdots(2)$$

(1) 式 $\times P_{m}$, (2) 式 $\times P_{n}$, 所得两式相减并积分:

$$[n(n+1)-m(m+1)] \int_{-1}^{1} P_{m} P_{n} d x=\int_{-1}^{1}\left(P_{m}\left[\left(1-x^{2}\right) P_{n}'\right]'-P_{n}\left[\left(1-x^{2}\right) P_{m}'\right]'\right) d x$$

上式右端分部积分，

$$
\begin{aligned}
=&\left(P_m\left[\left(1-x^2\right)P_n'\right]-P_n\left[\left(1-x^2\right)P_m'\right]\right)\Big|_{-1}^{1}\\
&-\int_{-1}^{1}\left[\left(1-x^2\right)P_m'P_n'-\left(1-x^2\right)P_n'P_m'\right]dx\\
=&0
\end{aligned}
$$

因此，式子的左端

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

有：

$$
\int_{-1}^{1}P_mP_n\,dx=0,\cdots(n\neq m)
$$

证毕！

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

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

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

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

递推式可写成

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

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

把 (2) 代入 (1) 式,

得积分递推式

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

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!

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

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

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) $n \neq 0, 2$

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

Tips:

$$
\begin{aligned}
1 &= P_0 \\
x &= P_1 \\
x^2 &= \frac{1}{3}(2P_2 + P_0) \\
x^3 &= \frac{1}{5}(2P_3 + 3P_1)
\end{aligned}
$$

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

勒让德方程:

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

解为勒让德多项式

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

连带勒让德方程:

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

解为连带勒让德多项式

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

证明:

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

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

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

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

$$\cdots\cdots$$

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

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

连带勒让德多项式性质：

(1) 正交性：

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

(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：

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

球谐函数

[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:

$$\Phi_m(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi},\qquad (m=0,\pm1,\pm2,\cdots\pm l)$$

纬度函数为:

$$\Theta_{lm}(\theta)=P_l^m(\cos\theta),\quad (m\leq l, l=01,2,3,\cdots(n-1))$$

Tips: n 由径向方程决定!

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

求归一化系数

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

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

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

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

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

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.

- 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

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

- 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.

作业

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

$$\int_{-1}^{1}(x^2+x)P_l(x)dx, \qquad \int_{-1}^{1}x^kP_l(x)dx, \quad (k<l) \qquad \int_{-1}^{1}x^lP_l(x)dx$$

Contents

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

径向方程与拉盖方程

径向方程:

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

解:取 $\lambda = l(l+1)$

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

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

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……,

得一般形式:

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

考虑方程解的渐近行为:

(1) $r\to\infty,\xi\to\infty$, 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:

$$U=C_1exp(\frac{1}{2}\xi)+C_2exp(-\frac{1}{2}\xi)$$

考虑到有界性，有特解:

$$U_\infty=Cexp(-\frac{1}{2}\xi)$$

(2) $r \to 0, \xi \to 0$，有欧拉方程：

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

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：

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

问题变为求多项式 $H(\xi)$

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

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

方程变为标准的连带拉盖方程

$$\boxed{xH'' + [m+1-x]H' + nH = 0}$$

取 $m = 0$, 得一般拉盖方程:

$$\boxed{xy'' + [1-x]y' + ny = 0}$$

解拉盖方程

$$\boxed{xy'' + [1-x]y' + ny = 0}$$

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:

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

反复递推，有:

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

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:

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

拉盖多项式:

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

Tips:

$$
\begin{aligned}
L_0(x) &= 1 \\
L_1(x) &= 1 - x \\
L_2(x) &= 2 - 4x + x^2 \\
L_3(x) &= 6 - 18x + 9x^2 - x^3
\end{aligned}
$$

课堂作业:

求 x, x^2, x^3 的拉盖尔展开式

拉盖多项式的性质

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:

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

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

证毕!

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

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

性质 3: 拉盖多项式递推式

$$
\begin{aligned}
L_{n+1} &= (2n+1-x)L_n - n^2 L_{n-1} \\
L_1 &= (1-x)L_0
\end{aligned}
$$

证明:

$$
\begin{aligned}
w(t,x) &= \frac{e^{-xt/(1-t)}}{1-t} \\
\frac{\partial w}{\partial t} &= [\frac{1}{(1-t)^2} - \frac{x}{(1-t)^3}]e^{-xt/(1-t)} \\
(1-t)^2\frac{\partial w}{\partial t} &= [1-t-x]w, \cdots\cdots(1)
\end{aligned}
$$

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

代入 (1) 式的左边，有：

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

(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!

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

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:

$$
\begin{aligned}
xL_n'' + [1-x]L_n' + nL_n &= 0 \\
[xe^{-x}L_n']' + ne^{-x}L_n &= 0 \\
[xe^{-x}L_m']' + me^{-x}L_m &= 0 \\
L_m[xe^{-x}L_n']' + ne^{-x}L_mL_n &= 0 \\
L_n[xe^{-x}L_m']' + me^{-x}L_nL_m &= 0 \\
(m-n)\int_0^\infty e^{-x}L_nL_m dx &= \int_0^\infty [L_n[xe^{-x}L_m']' - L_m[xe^{-x}L_n']']dx \\
&= -\int_0^\infty L_n'[xe^{-x}L_m']dx + L_m'[xe^{-x}L_n']dx \\
&= \int_0^\infty [xe^{-x}L_m'L_n' - xe^{-x}L_n'L_m']dx = 0
\end{aligned}
$$

性质 5: 拉盖多项式带权 (e^{-x}) 平方可积

证明: 有递推式

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

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

连带拉盖多项式

连带拉盖方程

$$\boxed{xH'' + [m+1-x]H' + nH = 0}$$

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 $\dfrac{1}{n!}$

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

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：

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

递推式:

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

正交性:

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

归一性:

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

归一性推论:

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

能量固有值问题

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:

$$
\begin{aligned}
n = & \beta = \frac{2\mu e_s^2}{\alpha\hbar^2} \\
E_n = & -\frac{1}{n^2}\frac{\mu e_s^4}{2\hbar^2} = \frac{E_1}{n!}, \qquad (n = 1, 2, 3, \cdots)
\end{aligned}
$$

由于 $n - l - 1 \geq 0$, 有:

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

能量固有解 (氢原子径向函数):

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

* 求归一化系数 N_{nl}

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

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

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

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

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

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

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

$\rightarrow$

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

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

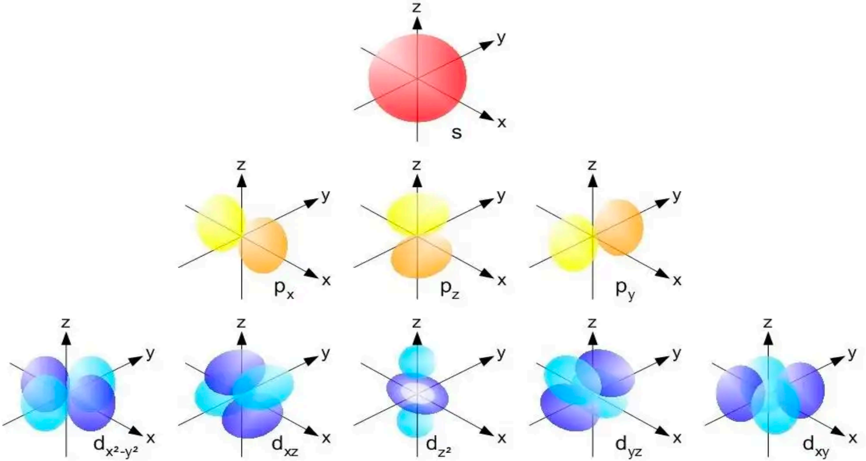
小结: 解氢原子

描述氢原子的波函数为:

$$\Psi(r,\theta,\varphi,s)=\Psi_{n,l,m,m_s}=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)S_{m_s}(s)$$

- 主量子数: $n=1,2,3,\cdots$, 能级, 轨道能量 (主壳层 K, L, M, N, O, P, Q)
- 角量子数: $l=0,1,2,\cdots,n-1$, 角动量大小, 轨道形状 (次壳层, s, p, d, f)
- 磁量子数: $m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l$, 角动量方向, 轨道空间取向
- 自旋量子数: $m_s=\pm1/2$

注: $2p_x$ β 电子的波函数 $\Psi_{2,1,0,-1/2}$


s
p_x
p_z
p_y
$d_{x^2-y^2}$
d_{xz}
d_{z^2}
d_{yz}
d_{xy}
x
y
z

例：求 2s 轨道的形态

解：2s 轨道的波函数为

$$\Psi_{n,l,m} = R_{nl}(r)Y_{lm} = R_{20}(r)Y_{00} = N_{20}e^{-\frac{r}{2a_0}}(2-\frac{r}{a_0})\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

1. 径向分布 ($r - r + dr$ 找到粒子的概率)

$$\begin{aligned}\omega dr &= \int_{\varphi=0}^{2\pi}\int_{\theta=0}^{\pi}\left|R_{20}(r)Y_{00}\right|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \\ &= N_{20}^2(e^{-\frac{r}{2a_0}}(2-\frac{r}{a_0}))^2 r^2 dr\end{aligned}$$

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

$$\omega d\Omega = \int_{r=0}^{\infty}\left|R_{20}(r)Y_{00}\right|^2 r^2 dr d\Omega = N_{20}^2\frac{1}{4\pi}d\Omega$$

大氣 求實 大為 求真

作业

1、证明拉盖多项式的正交性

2、求方程的解

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

3、计算积分:

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

4、写出 $L_1(x)$ 和 $L_1^0(x)$ 之间的关系式

随堂测试

1. 求处于如下势场:

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

中粒子的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:

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

Thanks for your attention!

A & Q

求實求真
大氣大爲