氢原子波函数的符号计算与可视化

周成兵1,邹正冬1,史友进2

(1. 盐城工学院 纺织服装学院,江苏 盐城 224051; 2. 盐城工学院 基础教学部,江苏 盐城 224051)

摘要:运用合流超几何函数的求和公式及适用于正负 m 值的勒让德多项式计算公式,采用 MATLAB 的递归函数实现氢原子波函数计算的高效编程。经符号计算检验了该算法的正确性。 运用二维曲线图、三维曲面图及四维切片图实现复杂函数的可视化。

关键词:符号计算;可视化;氢原子;波函数

中图分类号:0413.1 文献标识码:A

氢原子是最简单的原子,但其波函数、电子 云、原子轨道的径向和角度分布已经足够复杂。 不少文献^[1-8]报道了用 MATLAB 计算并图示,文 献[9]则用 Origin 6.0 数据管理与分析、二维及三 维函数和离散数据绘图,但大多是从教学角度考 虑,用以帮助学习者理解氢原子的量子力学图像。 给出的计算方法一般不通用。文献[2]虽然给出 了通用 MATLAB 图示程序的描述,但没有计算和 图示方法的介绍,对角向几率密度分布曲线的含 义未作深入解释。

本文介绍合流超几何函数、勒让德多项式的 一种通用编程实现方法,该方法运用合流超几何 函数的求和公式^[10]及适用于正负 m 值的勒让德 多项式计算公式^[11]。采用 MATLAB 的递归函数 实现氢原子波函数计算的高效编程,进行符号计 算以验证算法的正确性,运用二维曲线图、三维曲 面图及四维切片图实现复杂函数的可视化。

1 合流超几何函数

合流超几何函数是合流超几何方程 xy'' + (c - x)y' + ay = 0的两个线性独立解之一, 其表达式为

$$y = F(a,c,x) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(a)_i}{i!(c)_i} x^i$$
 (1)

其中 $(a)_i = a(a+1)\cdots(a+i-1), (c)_i = c(c+1)$ $\cdots (c+i-1)_{\circ}$

氢原子的径向波函数可以用合流超几何函数

收稿日期:2013-04-26

作者简介:周成兵(1991-),男,湖南永州人,主要研究方向为轻化工程。

表示,即

$$R_{nl}(r) = N_{nl}e^{\frac{r}{n}}(\frac{2r}{n})^{l}F(-n+l+1,2l+2,\frac{2r}{n})$$
(2)

文章编号:1671-5322(2013)02-0035-05

其中 n 为主量子数, l 为角量子数, r 以第一玻尔 半径 a₀ 为单位, N₄的表达式为

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

波函数模的平方叫做概率密度,即

$$w = \Psi^* \Psi \tag{4}$$

氢原子的径向概率密度 $w_{,l}(r) = r^2 R_{,l}^2(r)$ 。

编写如下 MATLAB 程序即可计算合流超几 何函数和氢原子的径向波函数。

function
$$y = CHF(n,a,c,z)$$

if $n = =0$
 $y = 1$;
else
 $y = CHF(n-1,a,c,z) + cn(a,n)/cn(1,n)/cn(c,n) * z^n;$
endfunction $y = CHF(n,a,c,z)$
if $n = =0$
 $y = 1$;
else
 $y = CHF(n-1,a,c,z) + cn(a,n)/cn(1,n)/cn(c,n) * z^n;$
end
function $y = cn(c,n)$

if n = =0 y = 1; elseif n = =1 y = c; else y = find_cn(c,n-1) * (c+n-1); end function y = Rnl(n,1) syms r real; Nlm = sqrt(cn(1,n+1)/cn(1,n-1-1)) * 2/cn(1,2*l+1)/n²;

 $y = Nlm * (2 * r/n)^{l} * exp(-r/n) * CHF(n - l - 1, -n + l + 1, 2 * l + 2, 2 * r/n);$

例如,执行命令 syms a c z;F = CHF(2,a,c, z)得到符号计算结果为

F = 1+a/c*z+1/2*a*(a+1)/c/(c+1)*z² 执行命令 R20 = Rnl(2,0)得到符号计算结果 为

R20 = $1/2 * 2^{(1/2)} * \exp(-1/2 * r) * (1 - 1/2 * r)$

r)

图 1 为 z = 1,前 21 项合流超几何多项式的三 维图像。由图可见,当 c = 0, -1,…, - n 时,合流 超几何多项式的绝对值 | F | 趋于无穷。





图 2 为主量子数 n = 3,角量子数 l = 0,1,2 的氢原子径向概率分布曲线。由图可见,角量子 数 l 的值对峰数、峰位和峰值都有影响。当 l = 0 时有 3 个峰,当 l = 1 时有 2 个峰,当 l = 2 时有 1 个峰。多峰时峰位和峰值都随 r 值增大而增大。





curve of a hydrogen atom

2 球谐函数

球谐函数是球谐方程
$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta})$$
+

 $\frac{1}{\sin^2 \theta \partial \phi^2} + l(l+1) = 0$ 的解,其表达式为

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = M_{lm}P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi}$$
(5)

其中 m 为角量子数,N_n的表达式为

$$M_{lm} = \sqrt{\frac{2l+1(l-m)!}{4\pi(l+m)!}}$$
(6)

编写如下 MATLAB 程序即可计算球谐函数。 function y = Ylm(1, m)syms theta phi real; Nlm = sqrt(cn(1, l-m)/cn(1, l+m) * (2 * l))+1)/4/pi);f = Nlm * Plm(l,m) * exp(-i * m * phi);y = subs(f, x', cos(theta));function y = Plm(1,m)syms x real; if l = = 0y = 1;else $y = (-1)^m * (1 - x^2)^(m/2)/2^l/cn(1, l)$ $* diff_n((x^2 - 1)^l, l + m);$ end function $y = diff_n(f, n)$ if n = = 0

y = f; elseif n = = 1 y = diff(f, \hat{x}); else y = diff(diff_n(f, n - 1), \hat{x}); end

例如,执行命令 y = Plm(2,1)得到符号计算 结果为

y =

$$-3 * (1 - x^2)^{(1/2)} * x$$

执行命令 Y21 = Ylm(2,1) 得到符号计算结 果为

$$Y21 = -13916994818355777/18014398509481984$$

(1 - cos(theta)^2)^(1/2) * cos(theta) * exp(-i * phi)

图 3 为 l=2, m=0, m=1, m=2的球谐函数 概率密度分布曲线。曲线上的点到原点的距离表 示概率密度 $w_{lm} = Y_{lm}^2(\theta)$ 。表达式中不含 φ 说明 在三维空间中图形是绕 z 轴旋转对称的。因此, 球谐函数概率密度分布曲线可以理解为概率密度 "矢量"的矢端曲线。





spherical harmonics

3 氢原子波函数

氢原子波函数是氢原子薛定谔方程的解,其 表达式为

$$\Psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi) \qquad (8)$$

其中 $R_{nl}(r)$ 是由式(2)决定的径向波函数, $Y_{lm}(\theta,\phi)$ 是由式(4)决定的球谐函数。

图 4 为主量子数 n = 3 的氢原子电子态概率 密度三维分布图,图中显示的是 zz 平面和 yz 平面







的切片图。a 图角量子数 l=0、磁量子数 m=0, 概率密度为层状球对称分布;b 图角量子数 l=1、 磁量子数 m=0,概率密度为块状的集中于 z 轴上 的绕 z 轴旋转对称分布;c 图角量子数 l=1、磁量 子数 m=1,概率密度为环状集中于 xy 平面上的 绕 z 轴旋转对称分布;d 图角量子数 l=2、磁量子 数 m=0,概率密度为块状集中于 z 轴上的和环状 集中于 xy 平面上的绕 z 轴旋转对称分布。e 图角 量子数 l=2、磁量子数m=1,概率密度为环状的

绕 z 轴旋转对称分布;f 图角量子数 l = 2、磁量子数 m = 2, 概率密度为环状的绕z 轴旋转对称分布。

参照图 2 中的 w_{30} 曲线有 3 个峰,图 4a 只见 到两层球状概率密度分布。图 5 是用强化技术, 即将概率密度变换为 $w_{ex} = \log(1 + w \times 10^3)$,得到 的主量子数 n = 3、角量子数 l = 0、磁量子数 m = 0的氢原子电子态概率密度三维分布图,3 层球状 概率密度分布清晰可见。





4 结论

本文提供的运用合流超几何函数的求和公式 及适用于正负 m 值的勒让德多项式计算公式,采 用 MATLAB 的递归函数实现氢原子波函数计算 程序,经符号计算检验是正确的。编程计算中发 现文献[10]给出的氢原子径向波函数的归一化 因子的表达式少一 1/n² 因子,这说明编程计算能 够校核文献中的表达式。氢原子电子态概率密度 三维分布图有可能由于数值区域较大而使较弱的 峰不能观察到,使用图像增强技术能够有效解决 这个问题。

参考文献:

- [1] 倪小芳,吴平辉,陈芳芳. 氢原子中电子概率密度的可视化研究[J]. 大学物理,2012(8):53-56,65.
- [2] 陆云清,刘洋,邓玲玲. 氢原子电子云空间分布的可视化[J]. 物理与工程,2009(5):8-10,23.
- [3] 赵云芳,周战荣,李育新.氢原子电子云的计算和可视化分析[J].大学物理,2009(9):51-54,60.
- [4] 马德明,仇海强,施卫.氢原子电子云分布的可视化分析[J]. 西安理工大学学报,2007(2):149-152.
- [5] 张泽斌,张运陶. 网络版原子和分子结构可视化程序的开发[J]. 计算机与应用化学,2007(7):985-988,991.

- [6] 卢志恒,费义艳,李雪春.量子力学可视化的计算机辅助表述——电子云、壳层结构以及共价键的三维重构[J].物 理,2001(4):241-246.
- [7] 刘平,张大顺. 使用 MATLAB 绘制原子轨道和电子云图形[J]. 计算机与应用化学,2003(4):533-536.
- [8] 申明金,苏宇. MATLAB 在原子结构学习中的应用[J]. 西安文理学院学报:自然科学版,2010(4):64-66.
- [9] 张建华. 苏育志, 宋建华, 等. 用 Origin 6.0 绘制波函数立体图形[J]. 计算机与应用化学, 2003(5):627-630.
- [10] 周世勋. 量子力学教程[M].2版. 北京:高等教育出版社,2009.
- [11] 王竹溪. 特殊函数概论[M]. 北京:科学出版社, 1979.

Symbolic Computation and Visualization of the Wave Function of a Hydrogen Atom

ZHOU Cheng-bin¹, ZHOU Zheng-dong¹, SHI You-jin²

1. School of Textiles and Clothing Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu 224051, China;

2. Department of Basic Science, Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu 224051, China

Abstract: This paper achieve an efficient programming of hydrogen atom wave function computing by using the formula of summation confluent hypergeo metric functions, legendre polynomial suitable for positive or negative "m" value and recursive function realization of MATLAB. The symbol calculation verifies the validity of the algorithm. The paper performs visualization of complex function by using two – dimensional curve, the 3 – D surface chart and 4D slice graph. Keywords: Symbolic Computation; Visualization; hydrogen atom; Wave function

(责任编辑:沈建新)