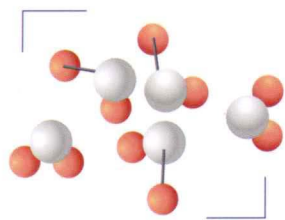


Schrödinger

原子和分子 薛定谔方程的严格解析解



王文信 著



科学出版社

原子和分子薛定谔方程的 严格解析解

王文信 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

薛定谔(Schrödinger)方程是世界上十个最伟大的公式之一。它是原子物理学中处理一切非相对论问题的有力工具,其近似解已经为量子力学、量子化学、量子生物学和物质结构等学科奠定了基础。它的严格解析解的作用更大,更重要。本书主要介绍求解其严格解析解的原理和方法。

本书的前四章,主要论及电子、原子核、原子、分子、实物微粒和实物微粒团等 Schrödinger 方程的建立和其严格解析解的存在性、区别和内在联系。第 5 章介绍球谐和超球谐等有关知识。最后两章介绍计算这些严格解析解的理论和方法。

本书可供固体物理、核物理、量子力学、量子化学、量子生物学、物质结构和数学等专业的本科生、研究生、工程师和教授们阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

原子和分子薛定谔方程的严格解析解/王文信著. —北京:科学出版社, 2013

ISBN 978-7-03-037560-5

I. ①原… II. ①王… III. ①薛定谔方程-应用-量子力学-研究 IV. ①O413.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 109755 号

责任编辑: 贾 超 / 责任校对: 何艳萍
责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 迷底书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 6 月第 一 版 开本: 889×1194 1/32

2013 年 6 月第一次印刷 印张: 4 7/8

字数: 110 000

定价: 50.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

序

众所周知, Schrödinger 方程不仅是数学问题, 量子力学、量子化学、量子生物学、分子物理学、金属学等基础学科都离不开它。由测不准原理可知, 电子、原子和分子等微粒, 其确切位置和运动速度是不容易准确测定的, 从而就很难了解它们运动的情况, 其他的力学量、物理量等更是望尘莫及。然而, Schrödinger 方程能够描述电子、原子、分子等微粒的运动规律, 从而揭示它们运动的性质。不少的力学量、物理量等通过 Schrödinger 方程的解都能够获得。正因为如此, 自从 1926 年建立 Schrödinger 方程以来, 人们用它的近似解不仅奠定了量子力学、量子化学、量子生物学、分子物理学、金属学等学科的基础, 还促进了现代科学技术的发展。特别是在天体化学和物质结构等研究领域内, Schrödinger 方程的解都起着重大的作用。成果累累, 理论雄厚, 极大地丰富了人类知识宝库, 在科学史上也时时刻刻闪耀着科学家的光辉思想。由此可见, Schrödinger 方程的近似解是多么重要, 作用是多么重大。可想而知, Schrödinger 方程的严格解析解的作用将会更大、更重要。令人遗憾的是, 迄今为止, 除了单电子原子外, 所使用的 Schrödinger 方程的解都是近似的, 严重地影响了人们科研和生产的深入发展。探讨 Schrödinger 方程的精确解, 是科学史上遗留的热门难题之一。

Schrödinger 方程出现在 20 世纪, 我们恰好也出生在 20 世纪, 因此, 我们认为, 寻找 Schrödinger 方程的严格解析解是我们这一代人义不容辞的责任, 是时代赋予我们的光荣使命, 绝对不能留给下一代人去解决。为了求得 Schrödinger 方程的严格解析解, 我们从 1990 年开始, 艰苦奋斗了 20 多年, 终于探讨出求

Schrödinger 方程的程序式解法。首先获得了电子 Schrödinger 方程的严格解析解。在此基础上,又找到了原子核的 Schrödinger 方程的严格解析解。这样一来,求原子 Schrödinger 方程的严格解析解就成为轻而易举的事了。在得到原子 Schrödinger 方程的严格解析解之后,寻找分子和实物微粒的 Schrödinger 方程的严格解析解就没有多大的困难了,最后得到含时间的 Schrödinger 方程的严格解析解,就易如反掌;同时,我们又发现了计算 Schrödinger 方程的严格解析解的简化方法;我们把所得到的结果先后发表在多家杂志上。为了便于读者查用,我们吸取了中外著名科学家的理论精华,把我们发表的论文汇集成册出版。不难看出,本书可以为数学、量子力学、量子化学、量子生物学、分子物理学和工程技术等方面的读者服务。

为了让读者系统地了解 Schrödinger 方程,本书比较详细地阐述了 Schrödinger 方程的建立,还论述了电子、原子核、原子、分子和实物微粒等的 Schrödinger 方程的差别和有机的内在联系。

本书比较透彻地论证了 Schrödinger 方程严格解析解的存在性和特性,又全面地揭示了电子、原子核、原子、分子和实物微粒的 Schrödinger 方程严格解析解的差别和内在联系,能够加深读者的认识。

本书给出的 Schrödinger 方程的解析解,比较系统,比较全面,也比较具体,几乎构成序列化。这样能够便于读者查用严格解析解的具体结构和各个环节。

为了方便读者,我们把所需要的准备知识归纳成备用定理,放在末尾,不仅使高水平的读者节省了阅读时间,更便于急需准备知识的读者查用。

本书是由浅入深叙述的,并且把精确的论证和计算放在后面,这样一来,本书的前半部分让读者知其然,后半部分让读者知其所以然。本科生、研究生和科研人员都能够阅读,读后都有所收益。如果有一天,我们能够看到本书的读者,使用书中的理论取得显著

成绩,再现 Schrödinger 方程的辉煌,我们会感到无限的欣慰。

再过 13 年就是 Schrödinger 方程诞辰 100 周年。出版本书就是给 Schrödinger 方程画上一个完美句号,也是科学史上一种纪念。祝愿 Schrödinger 方程辉煌,辉煌,再辉煌!

囿于作者学识,加上时间仓促,书中难免有不妥之处,敬请广大读者批评指正。

王文信

2013 年 2 月

目 录

序

第 1 章 Schrödinger 方程	1
1.1 Schrödinger 方程的建立	1
1.1.1 微粒运动 Schrödinger 方程的建立	1
1.1.2 分子 Schrödinger 方程的建立	4
1.2 Schrödinger 方程的化简方法	6
1.3 Schrödinger 方程的等价方程组	8
1.3.1 分子 Schrödinger 方程的等价方程组	9
1.3.2 原子 Schrödinger 方程的等价方程组	10
1.4 实物微粒的 Schrödinger 方程	11
1.4.1 单个实物微粒的 Schrödinger 方程	11
1.4.2 实物微粒团的 Schrödinger 方程	11
第 2 章 原子 Schrödinger 方程的严格解析解	12
2.1 单电子原子中电子 Schrödinger 方程的严格解析解	12
2.2 多电子原子中电子 Schrödinger 方程的严格解析解	21
2.3 原子核 Schrödinger 方程的严格解析解	33
2.4 不含时间的原子 Schrödinger 方程的严格解析解	34
2.4.1 单电子原子不含时间的 Schrödinger 方程的严格解析解	34
2.4.2 多电子原子不含时间的 Schrödinger 方程的严格解析解	35

2.5	含时间的原子 Schrödinger 方程的严格解析解	36
2.5.1	单电子原子含时间 Schrödinger 方程的严格解析解	36
2.5.2	多电子原子含时间 Schrödinger 方程的严格解析解	37
第3章	分子 Schrödinger 方程的严格解析解	38
3.1	单电子双原子分子的 Schrödinger 方程的严格解析解	38
3.1.1	电子运动的 Schrödinger 方程的严格解析解	38
3.1.2	原子核运动的 Schrödinger 方程的严格解析解	39
3.1.3	Schrödinger 方程的严格解析解	43
3.2	多原子分子中电子 Schrödinger 方程的严格解析解	44
3.2.1	Schrödinger 方程的严格解析解	45
3.2.2	对 Schrödinger 方程的严格解析解的分析	46
3.3	多原子分子中原子核 Schrödinger 方程的化简方法	48
3.3.1	折合质量	48
3.3.2	化简方程	53
3.4	多原子分子中原子核 Schrödinger 方程的严格解析解	54
3.4.1	质心运动方程的解析解	54
3.4.2	原子核相对运动方程的解析解	55
3.4.3	总能量	56
3.5	分子的分解所需要的能量	56
3.5.1	核间距及其变化	56
3.5.2	分子分解时所需要的能量	57
3.5.3	多原子分子中电子运动需要的能量	58
3.6	多原子分子 Schrödinger 方程的严格解析解	59

3.7 含时间的分子 Schrödinger 方程的严格解析解	60
3.7.1 单电子双原子分子含时间的 Schrödinger 方程的 严格解析解	60
3.7.2 多原子分子含时间 Schrödinger 方程的严格 解析解	61
第 4 章 实物微粒 Schrödinger 方程的严格解析解	63
4.1 实物微粒不含时间的 Schrödinger 方程的严格 解析解	63
4.1.1 单个实物微粒不含时间的 Schrödinger 方程的严格 解析解	63
4.1.2 实物微粒团不含时间的 Schrödinger 方程的严格 解析解	64
4.2 实物微粒含时间的 Schrödinger 方程的严格 解析解	65
4.2.1 单个实物微粒含时间的 Schrödinger 方程的严格 解析解	65
4.2.2 实物微粒团含时间的 Schrödinger 方程的严格 解析解	66
第 5 章 球谐函数和超球谐函数	67
5.1 球谐函数	67
5.2 超球坐标系	69
5.2.1 超球坐标系	70
5.2.2 一阶偏导数	70
5.2.3 超球半径和超球角的一阶偏导数	72
5.3 广义角动量平方算符	75
5.3.1 两个微粒的广义角动量平方算符	76
5.3.2 三体广义角动量平方算符	79
5.3.3 N 体广义角动量平方算符	89
5.4 超球谐函数	91

5.4.1	分析 $\hat{\Delta}^2(N)$	91
5.4.2	自变量变换	92
5.4.3	函数变换	94
5.4.4	Jacobi 方程的另外一种形式	97
5.4.5	方程(5.4.1)的解	98
5.4.6	超球谐	99
第 6 章	备用定理	100
6.1	微分方程化成微分方程组	100
6.2	品优函数	101
6.3	递归关系中系数的有界性	102
6.4	Laguerre 多项式的两个性质	103
6.5	一类无穷三对角矩阵特征根的求法	106
第 7 章	N 重积分的简化	113
7.1	势能函数在超球谐中的展开	113
7.2	等效角动量	114
7.3	N 重积分的简化方法	115
参考文献		145

第 1 章 Schrödinger 方程

众所周知, Schrödinger 方程能够描述电子、原子、分子等微粒的运动规律, 应用非常广泛。所以引起无数的中外科学家竞相进行研究。虽然他们都没有能够如愿以偿获得 Schrödinger 方程的精确解, 但是他们都付出了辛勤的努力和汗水, 创建了许许多多的研究方法, 极大地丰富了人类的知识宝库。在本章, 我们首先要了解他们建立的 Schrödinger 方程, 然后再研究简化的方法, 以便于求解 Schrödinger 方程。

1.1 Schrödinger 方程的建立

自从 1926 年奥地利物理学家 E. Schrödinger 建立 Schrödinger 方程以来, 人们不断地优化其建立过程, 不断地简化, 所以出现了许许多多的方法。下面我们介绍一种方法, 它是根据运动微粒的基本性质来建立的。

1.1.1 微粒运动 Schrödinger 方程的建立

电子和原子等微粒既具有微粒性, 又具有波动性。显然, 描述它们的运动就需要一种波函数来描述。波函数来自波动方程, 所以, 我们首先要了解波动方程的概念。

1. 波动方程的概念

一束平面电磁波在真空中传播时, 其波动方程是

$$\nabla^2 \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{c^2 \partial t^2} \quad (1.1.1)$$

式中, $c = \lambda/\nu$ 为光速, λ 为波长, ν 为频率; ∇^2 为 Laplace 算符, 即

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

现在我们用分离变量法来解上面的波动方程。假设

$$\Psi(x, y, z, t) = \bar{\omega}(x, y, z)W(t) \quad (1.1.2)$$

这一假定的物理意义是: 波函数 Ψ 等于零的各点(这种点称为驻点)不随时间 t 而改变。换句话说, 式(1.1.2)所表示的是驻波波函数。

把式(1.1.2)代入式(1.1.1)中得

$$\frac{\lambda^2 \nabla^2 \bar{\omega}}{\bar{\omega}} = \frac{d^2 W}{W dt^2} \quad (1.1.3)$$

在式(1.1.3)中等号左端只是坐标的函数, 等号右端只是时间的函数。如果我们令 t 变化, 而 x, y, z 不变化, 则等号左端等于常数(令此常数为 $-a^2$), 于是等号右端必须等于 $-a^2$ 。换句话说, 式(1.1.3)可以分为下面两个方程。

$$\frac{d^2 W}{W dt^2} = -a^2 \quad (1.1.4)$$

$$\frac{\lambda^2 \nabla^2 \bar{\omega}}{\bar{\omega}} = -a^2 \quad (1.1.5)$$

式(1.1.4)可以写成

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial t^2} + W^2 a^2 \sigma = 0$$

显然, 上述方程的解是

$$W = e^{-i a t} \quad (1.1.6)$$

式(1.1.6)表示一个简谐函数。所以当 $t=0, 1/\nu, 2/\nu, \dots$ 时, 这些函数值必须相等, 即

$$W(0) = W(1/\nu) = W(2/\nu) = \dots$$

$$1 = e^{-ia} = e^{-i2a} = e^{-i3a} = \dots \quad (1.1.7)$$

因为

$$e^{-i\theta} = \cos\theta - i\sin\theta$$

所以为了满足式(1.1.6),必须

$$a = \pi \quad (1.1.8)$$

把式(1.1.8)分别代入式(1.1.6)、式(1.1.2)和式(1.1.5)得

$$W = e^{-i2\pi t} \quad (1.1.9)$$

$$\Psi(x, y, z, t) = \bar{\omega}(x, y, z) e^{-i2\pi t} \quad (1.1.10)$$

$$\nabla^2 \bar{\omega} + (2\pi/\lambda)^2 \bar{\omega} = 0 \quad (1.1.11)$$

式(1.1.11)称为驻波的波动方程。

以上讨论是对光波来说的,对于物质波来说,我们假定实物微粒运动的定态(具有一定能量的状态),应该与驻波相联系,这个假定的根据是这样的,微粒运动的定态具有量子化的特点,而在经典波动学中,我们知道有量子化特征的只有驻波。

2. 建立微粒运动的 Schrödinger 方程

既然假定了定态与驻波相联系,那么只要把式(1.1.10)中的 ν 更换为 E/h , 式(1.1.11)中的 λ 更换成 h/p , 就能用来描写物质微粒的运动

$$\Psi = \bar{\omega} e^{-i2\pi Et/h} \quad (1.1.12)$$

$$\nabla^2 \bar{\omega} + (2\pi/h)^2 \bar{\omega} = 0 \quad (1.1.13)$$

式中, h 是 Plank 常量; 动量 p 可以写成

$$p^2 = (mv)^2 = 2m(mv^2/2) = 2m(\epsilon - V)$$

在上式中,我们把微粒的动能 $mv^2/2$ 写成微粒的总能量 ϵ 和势能之差。将上式代入式(1.1.13)得

$$\nabla^2 \bar{\omega} + 8\pi^2 m(\epsilon - V)\bar{\omega}/h^2 = 0 \quad (1.1.14)$$

这就是 Schrödinger 方程的第一式。

在许多情况下,我们用到含时间的 Schrödinger 方程,只需要把 Schrödinger 方程改写成

$$-h^2 \nabla^2 \bar{\omega} / (8\pi^2 m) + V\bar{\omega} = \epsilon \bar{\omega}$$

或

$$[-h^2 \nabla^2 / (8\pi^2 m) + V]\bar{\omega} = \epsilon \bar{\omega} \quad (1.1.15)$$

将式(1.1.15)中的 $\bar{\omega}$ 乘以 $e^{-2\pi i \epsilon t / h}$, 并且令

$$\Psi = \bar{\omega} e^{-2\pi i \epsilon t / h} \quad (1.1.16)$$

则得

$$[-h^2 \nabla^2 / (8\pi^2 m) + V]\Psi = \epsilon \Psi \quad (1.1.17)$$

在非定态时,能量 ϵ 将随时间而变化。将 Ψ 对 t 求导数,得

$$\partial \Psi / \partial t = (-i 2\pi \epsilon / h) \Psi$$

或

$$(\partial \Psi / \partial t) / (2\pi i) = -\epsilon \Psi / h$$

把上式代入式(1.1.17)得

$$[-h^2 \nabla^2 / (8\pi^2 m) + V]\Psi = (-\partial \Psi / \partial t) / (2i\pi) \quad (1.1.18)$$

这就是含时间的 Schrödinger 方程,也称为 Schrödinger 方程第二式。

从上述可知,只要求出第一式的解析解,第二式的解析解就容易求出来了。所以,今后如果不再特别说明,所说的 Schrödinger 方程,都是指第一式。另外,既然所求的解是解析的,那么就应该是连续的、平方可积的,最好是单值的,这样的解析解称为品优函数。

1.1.2 分子 Schrödinger 方程的建立

在分子中,含有原子核和电子。它们都是既具有微粒性,又具有波动性的微粒,都可以用 Schrödinger 方程来描写它们的运动状态。

1. 电子运动的描写

一个电子既具有微粒性,又具有波动性,那么就可以用式(1.1.14)来描写它的运动状态,即

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \bar{\omega} + (\epsilon_1 - V_1) \bar{\omega} = 0 \quad (1.1.19)$$

因为分子中电子也可能多个,所以描写分子中电子运动的 Schrödinger 方程应该是

$$\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \bar{\omega} + (\epsilon_i - V_i) \bar{\omega} = 0 \quad (1.1.20)$$

式中, $\hbar = h/(2\pi)$ 。

2. 原子核运动的描写

同样,由于一个原子核既具有微粒性,又具有波动性,那么自然也可以用式(1.1.14)来描写它的运动状态,即

$$\frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_p^2 \bar{\omega} + (\epsilon_p - V_p) \bar{\omega} = 0 \quad (1.1.21)$$

因为分子中可能多个原子核,所以描写分子中原子核运动的 Schrödinger 方程应该是

$$\sum_p \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_p^2 \bar{\omega} + (\epsilon_p - V_p) \bar{\omega} = 0 \quad (1.1.22)$$

因为各个电子的质量是相同的,都等于 m ,而各个原子核的质量则不然,所以式(1.1.22)和式(1.1.20)是不相同的。

3. 分子的 Schrödinger 方程

因为分子中可能有不少的原子核,也可能有多个电子,所以描写分子的 Schrödinger 方程应该从式(1.1.22)和式(1.1.20)得

$$\left(-\sum_p \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{p < q} \frac{Z_p Z_q e^2}{R_{pq}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{p,i} \frac{Z_p e^2}{r_{pi}}\right) \bar{\omega} = \epsilon \bar{\omega} \quad (1.1.23)$$

式中, p 标记原子核; i 标记电子; R_{pq} 为核 p 和核 q 之间的距离; r_{ij} 为电子 i 和电子 j 之间的距离; r_{pi} 为核 p 和电子 i 之间的距离; m_p 和 m 分别表示原子核 p 和电子的质量; $Z_p e$ 和 $-e$ 分别代表原子核 p 和电子所带的电荷; ϵ 为分子定态的总能量。

在式(1.1.23)中, $\bar{\omega}$ 是未知函数; ϵ 是未知常数。为了求式(1.1.23)的严格解析解, 需要化简它。

1.2 Schrödinger 方程的化简方法

对于方程的化简, 一般采用变换的方法。Schrödinger 方程的化简也不例外。如果我们采用原子单位, 即长度用 Bohr 半径 a_0 为单位, 能量用 Hartree 为单位, 质量用电子质量为单位, 由于

$$a_0 = \hbar^2 / (me^2) = 5.29177 \times 10^{-9} \text{ cm} = 0.52177 \text{ \AA}$$

$$1 \text{ Hartree} = me^4 / \hbar^2 = 27.21 \text{ eV}$$

在式(1.1.23)中, 作如下变换时

$$R_{pq} = R'_{pq} \hbar^2 / (me^2)$$

$$r_{pi} = r'_{pi} \hbar^2 / (me^2)$$

$$\epsilon = \epsilon' \hbar^2 / (me^2)$$

$$m_p = m'_p \hbar^2 / (me^2)$$

则式(1.1.23)变为

$$\left[-\sum_p \frac{\hbar^2 (me^2)^2}{2m_p m'_p \hbar^4} \nabla_p'^2 - \sum_i \frac{\hbar^2 (me^2)^2}{2m \hbar^4} \nabla_i'^2 + \sum_{p < q} \frac{Z_p Z_q e^2 (me^2)^2}{R'_{pq} \hbar^4} + \sum_{i < j} \frac{e^2 me^2}{r'_{ij} \hbar^2} - \sum_{p,i} \frac{Z_p e^2 me^2}{r'_{ip} \hbar^2} \right] \bar{\omega} = \frac{me^2}{\hbar^2} \epsilon' \bar{\omega} \quad (1.2.1)$$

在式(1.2.1)中,两边消去 $me^4/\hbar^2$, 并略去“'”。我们采用原子单位制表示的 Schrödinger 方程

$$\left(-\sum_p \frac{1}{2m_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{p<q} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{p,i} \frac{Z_p}{r_{pi}}\right) \bar{\omega} = \epsilon \bar{\omega} \quad (1.2.2)$$

有时也采用 rydberg 为能量单位,即

$$1\text{rydberg} = \frac{1}{2} \text{Hartree}$$

这时, Schrödinger 方程有如下形式

$$\left(-\sum_p \frac{1}{m_p} \nabla_p^2 - \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{p<q} \frac{2Z_p Z_q}{R_{pq}} + \sum_{i<j} \frac{2}{r_{ij}} - \sum_{p,i} \frac{2Z_p}{r_{pi}}\right) \bar{\omega} = \epsilon \bar{\omega} \quad (1.2.3)$$

在 Schrödinger 方程(1.2.3)中,原子核之间的距离 R_{pq} 是由原子核运动决定的;电子之间的距离 r_{ij} 是由电子运动决定的;而原子核和电子之间的距离 r_{pi} 是由原子核和电子运动决定的。所以它们都是变量。

在特殊情况下,我们需要含时间的 Schrödinger 方程。为此,令

$$\Psi = \bar{\omega} e^{-2\pi i \epsilon t / \hbar} \quad (1.2.4)$$

把式(1.2.4)代入方程(1.2.3)得

$$\left(-\sum_p \frac{1}{m_p} \nabla_p^2 - \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{p<q} \frac{2Z_p Z_q}{R_{pq}} + \sum_{i<k} \frac{2}{r_{ik}} - \sum_{p,i} \frac{2Z_p}{r_{pi}}\right) \Psi = \epsilon \Psi \quad (1.2.5)$$

在非定态时,能量 ϵ 将随时间而变化。将 Ψ 对 t 求导数,得

$$\begin{aligned} \partial \Psi / \partial t &= (-i2\pi\epsilon/\hbar) \Psi \quad \text{或} \\ \partial \Psi / \partial t / (2\pi i) &= -\epsilon \Psi / \hbar \end{aligned} \quad (1.2.6)$$