

原子结构的计算

赵伊君 张志杰 编著



科学出版社

原子结构的计算

赵伊君 张志杰 编著

JY1/173/21



1987

内 容 简 介

本书与《角动量与原子能量》一书内容紧密衔接,系统地介绍了原子结构的量子理论和计算原子波函数的各种实用方法。书中全面地介绍了自洽场方法中的 X_α 法的进展情况,并给出了可供实用的计算程序,是读者选择科研课题的一本很好的参考书。

本书可供原子与分子物理、物理力学、光谱学等有关专业的科技工作者、研究生和大学高年级学生参考。

原 子 结 构 的 计 算

赵伊君 张志杰 编著

责任编辑 王昌泰

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987年9月第 一 版 开本:787×1092 1/32

1987年9月第一次印刷 印张:17 3/8

印数:0001—3,100 字数:397,000

统一书号:13031·3653

本社书号:5096·13—3

定 价: 4.10 元

前 言

解决工程技术问题时，经常需要用到各种材料或介质在不同条件下的宏观性质。材料的宏观性质数据，例如气体的热力学性质、固体的本构关系等，通常是用实验方法测出。但是，近代技术中面临着高温、高压等极端条件下的材料性质问题。例如，在高速飞行技术中，遇到的温度可达上万度，核反应技术中遇到的温度可高达一亿度以上，又如强爆炸工程中，遇到的压力可达数百万、上千万大气压。在实验室内模拟这类高温、高压条件是很困难的，甚至在当前还办不到，因而难以再单纯依靠实验室内的直接测量，获得材料在这类极端条件下的性质。这时就不得不设法通过理论计算，或再灵活地结合某些易于进行的实验，间接得出所需的材料宏观性质的数据。

不论什么材料或介质，都是由大量的原子或分子组成的，分子也是由原子组成。组成材料的各种原子的微观结构及其间的相互作用是材料在高温、高压这类外因条件下性质发生变化的内因。若想通过理论研究，计算出材料在不同环境条件下的宏观性质，首先就得了解组成材料的各种原子的微观结构。

研究原子以及多个原子构成的分子和固体的微观性质，属于原子分子物理和固体物理范畴。根据原子、分子和固体的微观性质，推算出材料或介质的宏观性质，这是属于物理力学范畴。

物理力学是针对近代工程技术迫切需要，以及沿着近代

力学的发展方向而开拓的新边缘学科^[1]。当前,虽然物理力学还是处于萌芽状态的新学科,但自从五十年代我国力学家钱学森教授最先注意到建立这门学科的重要性,大力提倡并积极从事这门学科的创建工作以来,已取得不少成就,并为物理力学这一学科的发展奠定了基础。

随着物理力学的发展,对材料的宏观性质与其微观结构之间关系的了解程度日益加深,不仅能够一定程度上计算出当前已有材料的宏观性质,而且可以设想,利用物理力学方法可设计出性能优异的新型材料。例如,有可能在不久的将来,用电子计算机可得出具有某些指定特殊性能材料的配方,这将成为材料科学的一个重要发展方向。

开展物理力学研究工作时,首先遇到的问题,是需要具有一定精度的原子的微观结构数据。原子的微观结构可用其中各个电子的波函数或原子波函数来描述,因此原子波函数的计算是一项十分重要的基本工作,我国物理学家苟清泉教授称其为物理力学的物理基础^[2]。在这个领域内,我国物理工作者已做了不少工作,并取得了可喜的成绩。

本书目的就是针对物理力学的需要,向读者介绍原子结构的实用计算方法。

原子结构的计算,可基于求解非相对论性量子力学中的 Schrödinger 方程,也可基于求解相对论性的 Dirac 方程。虽然相对论性的解更为精确,但计算工作量要大得多。当前在物理力学研究中,大多采用原子的非相对论性微观结构数据。本书只限于介绍非相对论性原子结构算法而不涉及相对论性方法的内容。

计算原子结构时,通常必须知道原子能量的表达式,然后根据变分原理,得出原子中各个壳层电子波函数所满足的方程组。进一步求解该方程组,便可最后算出原子中各个电子的

波函数.推导原子能量表达式时,必须用到角动量理论中的一些关系式.关于角动量理论以及原子能量表达式,我们已在《角动量与原子能量》一书^[3]中进行过介绍,本书遇到有关这方面问题时,只引用该书的结果而不再赘述.

原子结构的计算方法繁多,本书着重介绍六十年代后期发展起来的 X_α 法.这种方法具有相当的精度,计算程序较为简单,因而近年来获得广泛应用.如果读者希望进一步了解 X_α 法的情况,可参阅此法提出者 J. C. Slater 的专著^[4,5].

本书是一本介绍原子微观结构具体计算方法入门书,可供初次接触这方面问题的读者参考.只要读者具有量子力学的一般知识,并对《角动量与原子能量》一书^[3]所包含的内容有所了解,阅读本书就不会有什么困难.

为了使不大熟悉数值计算的读者易于了解本书用到的计算方法,而不必再去查阅其它参考书,在第五章专门介绍了这方面内容.

本书第八章给出了用 X_α 法计算原子结构的计算流程图,以及用 FORTRAN 算法语言编写的计算程序,以供读者进行实际计算时参考.我们在《原子的 X_α 波函数》一书^[6]中,已列出了周期表内各种原子基态的 X_α 波函数.读者进行计算练习时,可对照该书,检验自己的计算结果是否正确.

本书最后一章系统地介绍了直到八十年代上半期 X_α 法的进展概况,其中引用了三十余篇经挑选的文献.期望读者通过进一步阅读这些文献,能找到感兴趣的方向,开展自己的科研工作,为推进和发展原子结构计算工作做出贡献.

原子与分子结构的量子理论已比较成熟,然而由于它们是复杂的多粒子体系,实际计算起来相当复杂.当前电子计算机的速度和内存容量尚不足,不得不设法简化其结构模型,这样就影响了结果的精度.

按照物理力学方法，从原子分子微观结构出发计算材料的宏观性质时，也遇到了缺乏高性能计算机的问题，当然还存在其它方面的困难。

随着十亿次、百亿次巨型计算机的出现，可以预期从原子分子微观结构出发，通过运用物理力学方法，设计出新型材料的理想将成为现实。到那时，原子与分子物理将发展成原子与分子工程，原子结构计算将成为原子与分子工程师们的常用的有力工具。

让我们和读者共勉，为早日实现从原子与分子物理到原子与分子工程的转化而努力。

目 录

前言	v
第一章 原子结构的基本概念	1
§ 1.1 原子类型与电子组态	1
§ 1.2 原子波函数与电子波函数	3
§ 1.3 原子结构表示法	10
§ 1.4 径向波函数的基本性质	17
第二章 类氢原子	23
§ 2.1 类氢原子的径向波函数方程及其解	23
§ 2.2 类氢原子的径向波函数	27
§ 2.3 径向波函数的节点	35
第三章 统计近似	39
§ 3.1 原子的统计模型	40
§ 3.2 Thomas-Fermi 方程	44
§ 3.3 维里定理与统计近似下的原子能量	48
§ 3.4 中性原子的 Thomas-Fermi 势	56
第四章 径向波函数方程的解法	59
§ 4.1 径向波函数方程的求解步骤	59
§ 4.2 外向计算与内向计算	62
§ 4.3 外向计算与内向计算的匹配	69
§ 4.4 计算网格	76
§ 4.5 根据 Thomas-Fermi 势计算原子结构	79
第五章 原子结构计算中的数值计算方法	111
§ 5.1 差分与差分表	111
§ 5.2 插值法	115

§ 5.3	数值微分法	132
§ 5.4	数值积分法	134
§ 5.5	求解常微分方程的 Adams 法	147
§ 5.6	求解常微分方程的 Hумеров 法	154
第六章	自洽场方法	160
§ 6.1	变分原理	161
§ 6.2	Hartree-Φ _{OK} 方程	166
§ 6.3	Hartree-Φ _{OK} 势	177
§ 6.4	原子组态平均能量与超 Hartree-Φ _{OK} 法	182
§ 6.5	电子径向积分的变分	189
§ 6.6	超 Hartree-Φ _{OK} 径向波函数方程	200
§ 6.7	平均交换势	213
§ 6.8	电子间的交换作用与相关作用	220
第七章	统计平均交换势	243
§ 7.1	Slater 交换势	244
§ 7.2	Hartree-Φ _{OK} -Slater 法	253
§ 7.3	Gáspár-Kohn-Sham 交换势	260
§ 7.4	X_0 法的概念	264
§ 7.5	按照 X_0 法计算原子能量	267
§ 7.6	X_0 法中的电子能量本征值	273
§ 7.7	确定交换参数值的方法	276
第八章	X_0 法	283
§ 8.1	按照 X_0 法计算原子结构的步骤	283
§ 8.2	径向波函数方程的迭代求解	288
§ 8.3	由原子能量为极小确定交换参数值	293
§ 8.4	由维里定理确定交换参数值	309
§ 8.5	按照 X_0 法计算原子结构	314
第九章	X_0 法的进展概况	391
§ 9.1	X_{0f} 法	392
§ 9.2	自旋偏振法	408

§ 9.3 交换参数值的理论算法	427
§ 9.4 Σ 法	457
§ 9.5 扣除平均自相互作用势的方法	492
§ 9.6 计入相关势的方法	505
§ 9.7 多组态近似法简介	521
附录	534
一、超 Hartree-Фок 径向波函数方程	534
二、电子云球对称分布近似	540
参考文献	543

第一章 原子结构的基本概念

原子由一个原子核和多个束缚电子构成。虽然原子核也有其复杂的内部结构,但在讨论原子结构时,通常可将它近似地看成点电荷。因此,所谓原子结构,实际上指的是原子中各个电子在原子核周围的分布情况,一般不涉及原子核的内部结构。

宏观材料中含有大量的原子。原子之间的相互作用,会影响原子中电子的分布情况。因此,如果宏观材料是稀薄气体,原子之间的相互作用可以忽略,则原子中电子分布将不受邻近原子的影响,这时称其为自由原子,今后我们只限于讨论自由原子的结构。

原子中电子的分布服从量子力学规律,可用电子波函数来描述。原子中各个电子的电子波函数的适当组合,构成原子波函数。本章将介绍电子波函数和原子波函数的一些基本性质,以及利用它们描述原子结构的方法,以便为进一步讨论原子结构计算方法打下基础。

§1.1 原子类型与电子组态

原子中含有一个原子核和 N 个束缚电子。原子核位在原子中央,带有 Ze 的正电荷,其中 Z 是原子序数, e 是电子电荷的绝对值。 N 个电子各带有一 e 的负电荷,分布在原子核周围,一面围绕原子核进行轨道运动,一面进行自旋运动。

当 $N = Z$ 时,整个原子不带电,是中性原子。当 $N \neq Z$ 时,是原子的离子。今后我们把中性原子,以及原子的离子均

统称为原子。

原子的类型由原子序数 Z 与束缚电子个数 N 决定。例如，对于中性铝原子 Al (或按原子光谱学习惯表示成 AlI, 其中 I 表示中性原子), 有 $Z = 13$, $N = 13$ 。对于三价铝离子 Al^{+++} (即 AlIV, 其中 IV 表示三价正离子), 有 $Z = 13$, $N = 10$ 。又如，对于中性氖原子 Ne (即为 NeI), 有 $Z = 10$, $N = 10$ 。它们都是些不同类型的原子。

原子中各个电子处于不同的量子态。电子的量子态由主量子数 n , 轨道量子数 l , 轨道投影量子数 m_l 和自旋投影量子数 m_s 四个量子数来描述, 其中

$$n = 1, 2, 3, \dots, \quad (1.1-1)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1, \quad (1.1-2)$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l, \quad (1.1-3)$$

$$m_s = \pm \frac{1}{2}. \quad (1.1-4)$$

处于 (n, l, m_l, m_s) 态的电子, 称为 (n, l, m_l, m_s) 电子。

习惯上, 主量子数 n 用数字 $1, 2, 3, \dots$ 表示; 轨道量子数 l 用字母 $s, p, d, f, \dots$ 表示; 轨道投影量子数 m_l 用数字 $0, 1, 2, \dots$ 和 $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \dots$ 表示; 自旋投影量子数 m_s 用符号 $+, -$ 表示。例如, $(2p\bar{1}+)$ 表示 $n = 2, l = 1, m_l = -1, m_s = 1/2$; 又如, $(3s0-)$ 表示 $n = 3, l = 0, m_l = 0, m_s = -1/2$ 。

电子进行轨道运动时, 轨道角动量的大小为 $\sqrt{l(l+1)}\hbar$, 轨道角动量在空间坐标系 z 轴方向的投影为 $m_l\hbar$ 。电子进行自旋运动时, 自旋角动量的大小为 $(\sqrt{3}/2)\hbar$, 自旋角动量在 z 轴方向的投影为 $m_s\hbar$ 。其中 $\hbar$ 是 Planck 常数 h 的 $1/(2\pi)$ 。如果取角动量的单位为 $\hbar$, 则 $\sqrt{l(l+1)}$,

m_l 和 m_s 分别等于轨道角动量的大小, 轨道角动量在 z 方向的投影和自旋角动量在 z 方向的投影, 这就是量子数 l , m_l 和 m_s 的物理意义.

量子数 n 与电子波函数中径向部分的节点个数有关, 这一点到第二章 §2.3 中再进行讨论.

原子中 n, l 两个量子数相同的各个电子互称为等效电子, 等效电子位于原子的同一壳层内.

假定原子的 (n_1, l_1) 壳层有 N_1 个电子, (n_2, l_2) 壳层有 N_2 个电子, $\dots, (n_r, l_r)$ 壳层有 N_r 个电子, 则可用

$$(n_1, l_1)^{N_1} (n_2, l_2)^{N_2} \dots (n_r, l_r)^{N_r} \quad (1.1-5)$$

表示原子的壳层结构, 式 (1.1-5) 称之为原子的电子组态. 显然,

$$N = N_1 + N_2 + \dots + N_r. \quad (1.1-6)$$

根据 Pauli 不相容原理, 同一原子中, 各个电子的 (n, l, m_l, m_s) 必须互不相同, 也就是每一个电子态最多只能由一个电子占据, 不可能有两个或两个以上的电子具有相同的 (n, l, m_l, m_s) .

因为 (n, l) 壳层中电子的 m_l 可取为 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, 即 m_l 有 $2l + 1$ 种取法, 又 m_s 可取为 $\pm 1/2$, 即 m_s 有 2 种取法, 因此 (n, l) 电子可处于 $2(2l + 1)$ 种不同的量子态. 根据 Pauli 不相容原理, 可见 (n, l) 壳层最多可容纳 $2(2l + 1)$ 个等效电子.

当 (n, l) 壳层中的等效电子个数等于 $2(2l + 1)$ 时, 这个壳层称之为闭合的. 当 (n, l) 壳层中的等效电子个数不足 $2(2l + 1)$ 时, 这个壳层称之为非闭合的.

§1.2 原子波函数与电子波函数

对于原子序数为 Z , 含有 N 个束缚电子的原子, 把原子

核近似看成点电荷, 仅计及电子与原子核之间, 以及各个电子之间的静电相互作用, 则原子的非相对论性 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i,j}' \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (1.2-1)$$

其中 m_e 是电子的质量, r_i 是第 i 个电子与原子核间的距离, r_{ij} 是第 i 个电子与第 j 个电子之间的距离. $\sum_i$ 表示对 N

个电子求和, $\sum_{i,j}'$ 表示对 i, j 求和, 但把 $j = i$ 的情况除外,

且每一对 (i, j) 仅计入一次, 例如, 当 $N = 3$ 时, 表示对 $i = 1, j = 2; i = 1, j = 3; i = 2, j = 3$, 这三种 (i, j) 对求和.

若取长度单位为 Bohr 半径

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}, \quad (1.2-2)$$

取能量单位为 Rydberg 的二倍, 即

$$2Ry = \frac{m_e e^4}{\hbar^2}, \quad (1.2-3)$$

并取 e 为电荷单位, m_e 为质量单位, $\hbar$ 为角动量单位, 则式 (1.2-1) 成为

$$\hat{H} = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i,j}' \frac{1}{r_{ij}}. \quad (1.2-4)$$

这种单位称之为 Hartree 原子单位, 今后我们主要采用这种原子单位.

以原子核为空间坐标系的原点, 用 $\mathbf{r}_i$ 表示第 i 个电子的空间坐标, 用 σ_i 表示第 i 个电子的自旋坐标 (自旋坐标只能取 $\pm 1/2$ 两个分立值, $\sigma_i = 1/2$ 表示第 i 个电子的自旋方向与空间坐标系 z 轴方向平行, $\sigma_i = -1/2$ 表示与 z 轴方向反平行). 如果第 i 个电子处于 $(n_\mu, l_\mu, m_{l\mu}, m_{s\mu})$ 态, 则其波函

数可表示成

$$\psi(n_\mu, l_\mu, m_{l\mu}, m_{s\mu} | \mathbf{r}_i, \sigma_i),$$

$\mathbf{r}_i$ 和 σ_i 是它的自变量。为了书写简单起见, 可令

$$\psi(n_\mu, l_\mu, m_{l\mu}, m_{s\mu} | \mathbf{r}_i, \sigma_i) = \phi_\mu(\mathbf{x}_i), \quad (1.2-5)$$

其中 μ 是 $(n_\mu, l_\mu, m_{l\mu}, m_{s\mu})$ 态的简写, $\mathbf{x}_i$ 是 $\mathbf{r}_i$ 和 σ_i 的组合。

电子波函数是正交归一的, 即有

$$\int \phi_\alpha^*(\mathbf{x}) \phi_\beta(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \delta(\alpha, \beta), \quad (1.2-6)$$

其中对 $\mathbf{x}$ 积分表示对整个空间积分, 并对两种可能的自旋坐标值求和。 $\delta(\alpha, \beta)$ 是 Kronecker 符号, 即

$$\delta(\alpha, \beta) = \begin{cases} 1, & \text{当 } \alpha = \beta, \\ 0, & \text{当 } \alpha \neq \beta. \end{cases} \quad (1.2-7)$$

原子波函数是电子波函数的适当组合, 可用行列式波函数表示成

$$\Psi(\mathbf{X}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_1(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_1(\mathbf{x}_N) \\ \phi_2(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_2(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{x}_1) & \phi_N(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (1.2-8)$$

其中 $\mathbf{X}$ 是 $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N$ 的组合。

原子波函数是归一的, 即有

$$\int \Psi^*(\mathbf{X}) \Psi(\mathbf{X}) d\mathbf{X} = 1. \quad (1.2-9)$$

其中对 $\mathbf{X}$ 积分表示对 $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N$ 积分。

原子波函数是定态 Schrödinger 方程

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{X}) = E\Psi(\mathbf{X}) \quad (1.2-10)$$

的解, 其中 E 是原子能量。

用 $\Psi^*(\mathbf{X})$ 左乘式 (1.2-10) 并对 $\mathbf{X}$ 积分, 计及式 (1.2-9)

后得出

$$E = \int \psi^*(X) \hat{H} \psi(X) dX. \quad (1.2-11)$$

把式 (1.2-4) 和 (1.2-8) 代入式 (1.2-11), 由此出发可以推导出(见文献[3]§1.1)电子的定态 Schrödinger 方程

$$\hat{h}_i \phi_i(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{x}_1), \quad (1.2-12)$$

其中 ε_i 是 i 态电子的能量本征值, 或称为 i 态电子的轨道能量;

$$\begin{aligned} \hat{h}_i = & -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} + \sum_j \int \phi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \\ & - \frac{\sum_j \int \phi_j^*(\mathbf{x}_1) \phi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\mathbf{x}_1) \phi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2}{\phi_i^*(\mathbf{x}_1) \phi_i(\mathbf{x}_1)} \end{aligned} \quad (1.2-13)$$

是 i 态电子的 Hamilton 算符.

式 (1.2-13) 右边第一项表示电子的动能, 第二项表示电子与原子核间静电相互作用所引起的势能, 第三项与第四项表示电子与电子间静电相互作用所引起的势能.

可以近似认为式 (1.2-13) 右边第三项与第四项之和是 r 的函数, 于是有

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + V_i(r_1). \quad (1.2-14)$$

这种近似方法称为有心力场近似, $V_i(r_1)$ 称为势函数, 表示 i 态电子在 r_1 处的势能.

为了简单起见, 可以略掉式 (1.2-12) 和 (1.2-14) 中各量的下标 1, 把它们改写成

$$\hat{h}_i \phi_i(\mathbf{x}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{x}) \quad (1.2-15)$$

和

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_i(r). \quad (1.2-16)$$

根据式 (1.2-15) 和 (1.2-16) 求解电子波函数 $\psi_i(\mathbf{r})$ 时, 可用分离变量法, 将 $\psi_i(\mathbf{r})$ 区分为径向、角向和自旋三部分, 令

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \frac{P_i(r)}{r} Y_i(\theta, \phi) \chi_i(\sigma), \quad (1.2-17)$$

其中 $P_i(r)/r$ 是径向波函数, $Y_i(\theta, \phi)$ 是角向波函数, $\chi_i(\sigma)$ 是自旋波函数, (r, θ, ϕ) 是电子的空间坐标 $\mathbf{r}$, σ 是电子的自旋坐标.

把式 (1.2-16) 和 (1.2-17) 代入式 (1.2-15), 计及

$$\begin{aligned} \nabla^2 = & \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\ & + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}, \end{aligned} \quad (1.2-18)$$

化简后得出

$$\begin{aligned} & \frac{r^2}{P_i(r)} \left[\frac{d^2}{dr^2} - 2V_i(r) + 2\varepsilon_i \right] P_i(r) \\ = & -\frac{1}{Y_i(\theta, \phi)} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \\ & \times Y_i(\theta, \phi). \end{aligned} \quad (1.2-19)$$

上式左边只与 r 有关, 右边只与 θ, ϕ 有关, 因而必然为一与 (r, θ, ϕ) 无关的常数. 令此常数为 λ , 得出

$$\frac{d^2 P_i(r)}{dr^2} + \left[2\varepsilon_i - 2V_i(r) - \frac{\lambda}{r^2} \right] P_i(r) = 0 \quad (1.2-20)$$

和

$$\begin{aligned} & - \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y_i(\theta, \phi) \\ & = \lambda Y_i(\theta, \phi). \end{aligned} \quad (1.2-21)$$

式 (1.2-20) 是径向波函数方程, 式 (1.2-21) 是角向波函数方程.