

勒让德函数和氢原子中电子几率角分布的计算与作图

易兴华

(嘉应学院物理与电子工程学院, 广东 梅州 514015)

摘 要 量子力学中氢原子中电子的角分布几率可根据数学物理方法中的勒让德函数计算出来。本文首先介绍勒让德函数和缔合勒让德函数的算法,并画出这些函数曲线;然后画出缔合勒让德函数前三项曲线图,同时还利用 MATLAB 方法绘出勒让德函数第三项的三维图;最后给出了氢原子中电子的角分布几率密度的计算和曲线与曲面的画法。

关键词 数学物理方法;勒让德函数;量子力学;几率密度;计算机绘图

LEGENDRE FUNCTION AND CALCULATION AND GRAPHICS OF ANGULAR DISTRIBUTION OF ELECTRONIC PROBABILITY IN HYDROGEN ATOM

YI Xuehua

(School of Physics and Electronic Engineering, Jiaying University, Meizhou, Guangdong 514015)

Abstract The angular distribution probability of electron in hydrogen atom in quantum mechanics can be calculated by Legendre function in mathematical methods of physics. In this paper, firstly, the arithmetic of Legendre function and associated Legendre function is introduced, and the function curves of them are plotted. Then, the former three curves of associated Legendre function are plotted. Meanwhile, three dimensional charts of the third term of Legendre function are mapped by Matlab methods. Finally, the calculation of angular distribution probability and the method of drawing of curves and surfaces are given.

Key words mathematical methods of physics; Legendre function; quantum mechanics; probability density; computer graphics

勒让德函数和缔合(连带)勒让德函数的曲线是什么样的?在数学物理方法的教材中只有很少几张图片^[1],本文介绍作这类图的一般方法。

氢原子中电子几率密度的角分布的立体图是什么样的?在量子力学的一般教材^[2-4]中只有平面图,这往往使人以为几率的角分布一般是“纺

锤”状。本文还给出画角分布平面曲线的方法和用 MATLAB 画立体图形的方法。角分布除了“纺锤”状之外,还有“轮胎”状,而更多的是“臼钵”状。

在做有关的电子教案时,可插入一些函数图片,或者插入可执行的文件;在实际教学过程中可

收稿日期:2021-08-17;修回日期:2021-09-10

基金项目:2021年广东省本科高校教学质量与教学改革工程项目(高等教育教学改革项目,项目编号:PX-65211340)和2021年嘉应学院高等教育教学改革项目(项目编号:JYJG20210118)。

作者简介:易兴华,男,副教授,主要从事金属材料模拟和量子信息方面的研究及理论物理教学工作,yixuehua2004@163.com。

引文格式:易兴华.勒让德函数和氢原子中电子几率角分布的计算与作图[J].物理与工程,2022,32(2):50-54.

Cite this article: YI X H. Legendre function and calculation and graphics of angular distribution of electronic probability in hydrogen atom [J]. Physics and Engineering, 2022, 32(2): 50-54. (in Chinese)

演示其曲线和图形,对于学生正确理解与运用勒让德函数和深入理解氢原子中电子几率密度的角分布以及有关 Matlab^[5]知识有很大的帮助和具有非常重要的作用,且能取得更好的教学效果。

1 勒让德多项式的算法和作图

1.1 递归算法

我们知道勒让德函数用罗德里格斯公式(生成函数方法)表示是

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

前四个勒让德函数是

$$\begin{aligned} P_0(x) &= 1, \quad P_1(x) = x, \quad P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1), \\ P_3(x) &= \frac{1}{2}(5x^3 - 3x) \quad (|x| \leq 1) \end{aligned} \quad (2)$$

其他勒让德函数都是三项以上的多项式。勒让德函数的递推公式是

$$P_{l+1}(x) = \frac{1}{l+1} [(2l+1)xP_l(x) - lP_{l-1}(x)] \quad (3)$$

在计算机程序设计中往往把式(1)和式(2)设计成子过程,这种算法称为递归算法。

1.2 递推算法^[6]

勒让德多函数的级数表达式为

$$\begin{aligned} P_l(x) &= \sum_{k=0}^{\lfloor l/2 \rfloor} (-1)^k \frac{(2l-2k)!}{2^l k! (l-k)! (l-2k)!} x^{l-2k} \\ &\quad (|x| \leq 1) \end{aligned} \quad (4)$$

$$\text{设 } a_k = (-1)^k \frac{(2l-2k)!}{2^l k! (l-k)! (l-2k)!} \quad (5)$$

$$\text{则 } P_l(x) = \sum_{k=0}^{\lfloor l/2 \rfloor} a_k x^{l-2k} \quad (6)$$

当 $k=0$ 时,由式(4)得 x^l 的系数为

$$a_0 = \frac{(2l)!}{2^l (l!)^2} = \frac{(2l-1)!!}{l!} \quad (7)$$

由式(4)还可得

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

因此

$$a_{k+1} = -\frac{(l-2k)(l-2k-1)}{2(k+1)(2l-2k-1)} a_k \quad (8)$$

根据 a_0 就能计算 $a_1, a_2, \dots$, 利用式(5)就能计算

多项式 $P_l(x)$ 之值。这种计算系数的算法称为递推算法。

不论用递归算法还是用递推算法,都能计算和描绘勒让德函数的曲线。图1用彩色曲线表示了前9条曲线(注:在黑白图上无法区别各曲线)。由图可见:函数值在-1到+1之间;当 l 为偶数时,函数是偶函数;当 l 为奇数时,函数是奇函数。

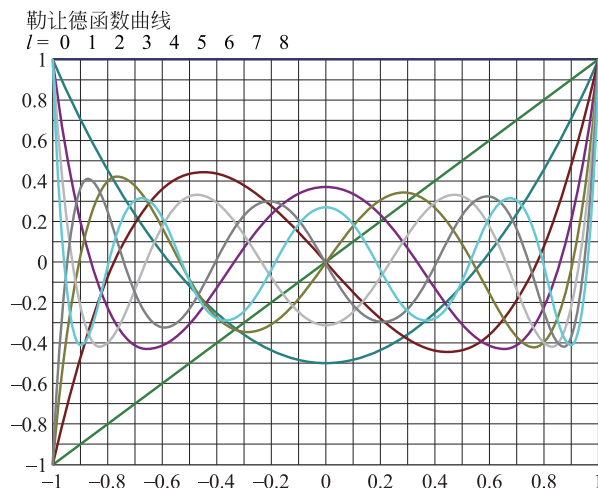


图1 勒让德函数的曲线图

2 缔合勒让德多项式的算法和作图

缔合勒让德函数用罗德里格斯公式(生成函数方法)表示为

$$P_l^m(x) = \frac{(1-x^2)^{m/2}}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2 - 1)^l \quad (9)$$

$$P_l^{-m}(x) = \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x), \quad (m=0, 1, \dots, l) \quad (10)$$

求出 $P_l^m(x)$, 就能求出 $P_l^{-m}(x)$ 。将式(8)代入式(9)得

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x)$$

再将式(3)代入上式得

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \sum_{k=0}^{\lfloor (l-m)/2 \rfloor} b_k x^{l-2k-m} \quad (11)$$

其中

$$b_k = (-1)^k \frac{(2l-2k)!}{2^l k! (l-k)! (l-2k-m)!} \quad (12)$$

由此可得起始值为

$$b_0 = \frac{(2l)!}{2^l l! (l-m)!} = \frac{(2l-1)!!}{(l-m)!} \quad (13)$$

和递推关系

$$b_{k+1} = -\frac{(l-2k-m)(l-2k-m-1)}{2(k+1)(2l-2k-1)}b_k \quad (14)$$

当 l 一定时, m 可取 $(l+1)$ 个值。将式(11)和式(12)分别与式(5)和式(4)比较, 可知 $P_l^0(x) = P_l(x)$ 。当 $l=1, 2, 3$ 时, 缩合勒让德函数 $P_l^m(x)$ 的曲线如图 2、图 3 和图 4 所示。当 $l>1$ 时, 曲线的极值的绝对值随 m 增加而增加。

缩合勒让德函数曲线
 $l=1 \quad m=0 \quad 1$

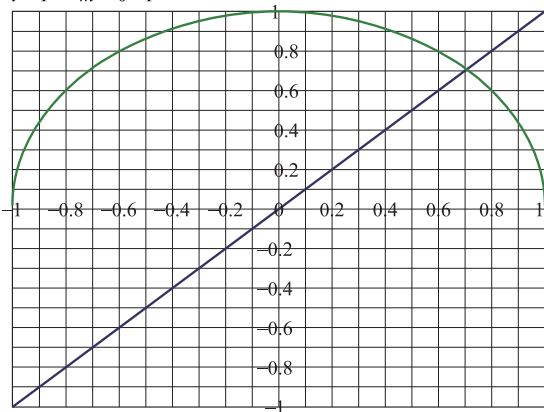


图 2 $l=1$ 时缩合勒让德函数 $P_l^m(x)$ 的曲线图

缩合勒让德函数曲线
 $l=2 \quad m=0 \quad 1 \quad 2$

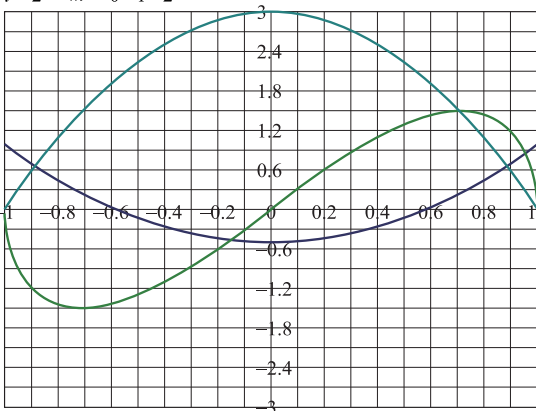


图 3 $l=2$ 时缩合勒让德函数 $P_l^m(x)$ 的曲线图

当 $m=l$ 时, 由式(11)和式(13)得

$$P_l^l(x) = (2l-1)!!(1-x^2)^{l/2} \quad (15)$$

令 $dP_l^l(x)/dx=0$, 可得当 $x=0$ 时, 极值为

$$P_l^l(0) = (2l-1)!! \quad (16)$$

由此可决定曲线的上下范围。通过作图可以看到 $|P_l^m(x)| \leq 1$ 。 m 越大, 曲线极值的绝对值越小。例如, 当 $l=2$ 时, 缩合勒让德函数 $P_l^m(x)$ 的曲线如图 5 所示。

缩合勒让德函数曲线
 $l=3 \quad m=0 \quad 1 \quad 2 \quad 3$

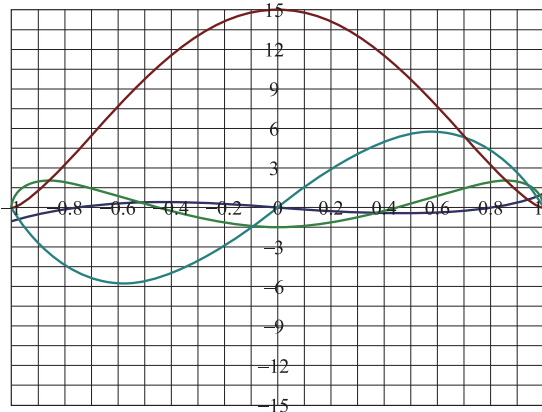


图 4 $l=3$ 时缩合勒让德函数 $P_l^m(x)$ 曲线图

连带勒让德函数曲线
 $l=2 \quad m=0 \quad 1 \quad 2$

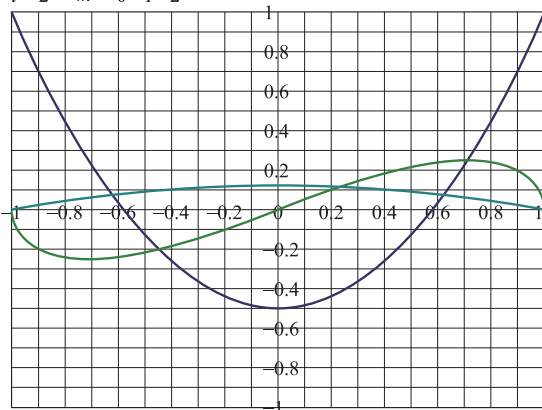


图 5 $l=2$ 时缩合勒让德函数 $P_l^m(x)$ 曲线图

3 氢原子电子角分布几率的作图

氢原子中的电子在方向 (θ, φ) 附近立体角 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ 内出现的几率是 $W_{lm}(\theta, \varphi) d\Omega$, W_{lm} 称为角分布几率密度

$$W_{lm} = [N_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta)]^2 \quad (17)$$

其中

$$N_{lm} = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} \quad (18)$$

$P_l^{|m|}(\cos\theta)$ 是缩合勒让德函数。可见: W_{lm} 与 φ 角无关, 图形是绕 z 轴的旋转体。

由于 $W_{l,-m} = W_{l,m}$, 因此只要画出 $W_{l,m}$ 的曲线就行了。根据式(17)和式(18)以及缩合勒让德函数, 可作出各种几率密度曲线。

l 分别等于 0、1 和 2 时的电子分别是 s 电子、p 电子和 d 电子, 如图 6 所示。s 电子在各个方向

角分布几率是相同的。其他电子当磁量子数为零时,沿 z 轴(竖直方向)的几率最大;当磁量子数为 l 时,在 $x-y$ 平面的几率最大。

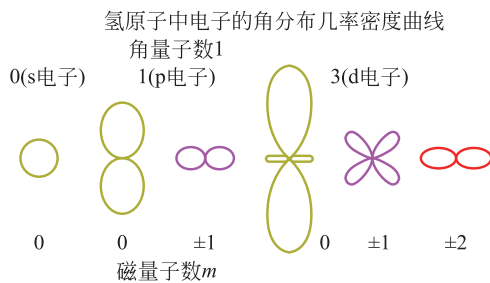


图6 氢原子中电子的角分布几率密度曲线与角量子数的关系

4 Matlab 画立体图

Matlab^[4]称为矩阵工作室,它具有很强的数据处理能力和图形绘制能力,其符号工具箱中的MAPLE函数包含各种正交多项式。下面我们采用MATLAB语言程序绘出氢原子的角分布几率密度平面曲线图和立体曲面图。可执行语句附在文中后面。

启动 Matlab 之后先执行命令,当角量子数 l 为 3 时,磁量子数 m 可取 0 到 3 共 4 个值,几率密度的角分布曲线如图 7 所示。

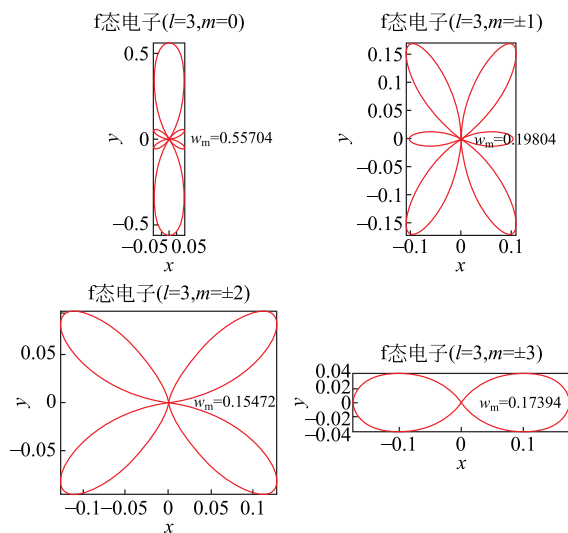


图7 $l=3$ 时几率密度的角分布曲线图

Matlab 还能绘制曲面,形成立体图。用 th 表示方位角向量, $th=linspace(0, 2 * pi, m0)$

其中 $m0$ 取 50。以几率 x 为半径的横坐标矩阵为 $X=\cos(th)' * x$, 纵坐标矩阵为 $Y=\sin(th)' * x$ 。以几率 z 为高度的矩阵为 $Z=ones(1, m0)' * x$ 。

z , 用如下命令可画出立体曲面图。

`surf(X,Y,Z,abs(Z))`

其中第四参数使曲面颜色上下对称。用命令 `shading interp` 可使曲面连续染色。用其他命令还可增添坐标和标题等等。

当 l 取 3 时, m 取 0 的曲面如“纺锤”状; m 取 3 的曲面如“轮胎”状; m 取其他整数的曲面如上下对称的“臼钵”状, 如图 8 所示。当 l 取其他值时, m 取不同值, 几率曲面也有类似的情况。

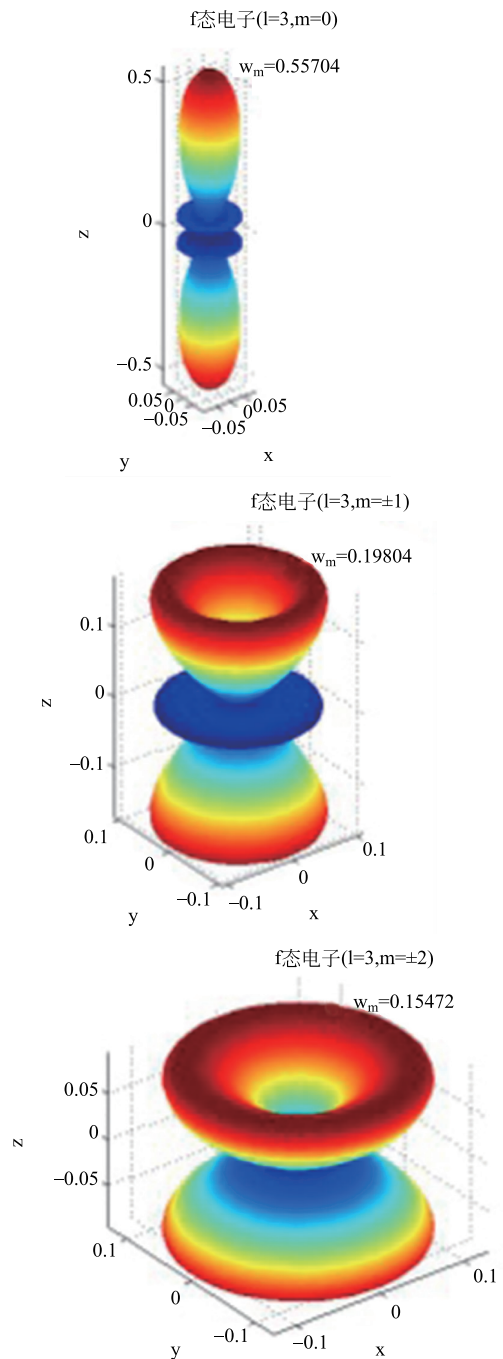


图8 $l=3$ 时几率密度的立体图

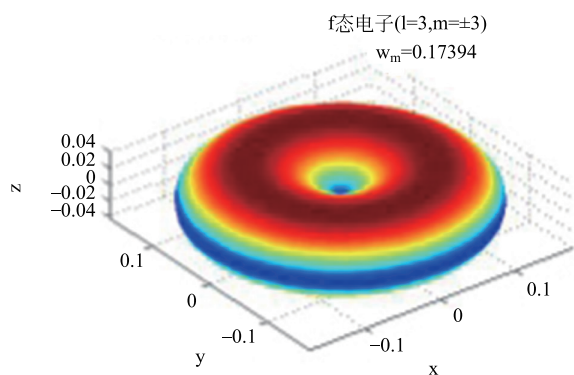


图8 (续)

5 结语

在数学物理方法和量子力学的电子教案中如能借助 Matlab 绘出勒让德函数曲线^[7]和氢原子的角分布曲线、曲面及其三维图形,则学生能更形象更直观地去理解勒让德函数的意义和氢原子的角分布几率密度,能大大地提高学习数学物理方法和量子力学的兴趣和积极性,而且更容易阐明数学和物理概念。同时,提高学生的绘图技巧和方法,也是提高其解决问题的有效途径,对学生学好数学物理方法和量子力学起着重要的作用。

附录

画氢原子的角分布几率密度平面曲线图的语句

```
maple('with(orthopoly)')
```

可得多项式名:

```
[G,H,L,P,T,U]
```

其中 P 是勒让德多项式名,使用如下命令

```
y=maple('P(2,x)')
```

可得 2 阶勒让德多项式:

```
y=-1/2+3/2*x^2
```

对于角量子数 $l=3$ 的电子态,勒让德多项式 $P_l(x)$ 可用如下函数得到:

$y = \text{maple}(['P(', \text{num2str}(l), ',x)'])$ (注:这里的参数 l 表示勒让德多项式的阶数,它决定着曲线或曲面的形状)

缔合勒让德函数 $P_l^{[m]}(x)$ 中的多项式部分可由下式得到

```
y=diff(y,m)
```

缔合勒让德函数的平方为

```
w0=y^2 * sym(['(1-x * x)^(num2str(m))'])
```

波函数归一化系数的平方为

```
Nlm2=(2 * l+1) *
```

```
prod(1:l-m)/prod(1:l+m)/4/pi
```

用 phi 表示仰角向量

```
phi=linspace(-pi/2,pi/2,n0)
```

其中 n_0 取 100,则角分布几率密度为

```
w=Nlm2 * subs(w0,'x',sin(phi))
```

最大几率密度为

```
wm=max(w)
```

这时可用极坐标绘图指令画出角分布曲线

```
polar(phi,w)
```

将几率的极坐标化为直角坐标

```
[x,z]=pol2cart(phi,w)
```

用如下命令画曲线更好

```
plot(x,z,'r',-x,z,'r')
```

参 考 文 献

- [1] 梁昆森. 数学物理方法[M]. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2010:222-226,241-244.
- [2] 周世勋. 量子力学教程[M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2009:66-68.
- [3] 曾谨言. 量子力学导论[M]. 北京: 科学出版社, 2003:203-205.
- [4] 张诤兹. 量子力学简明教程[M]. 北京: 人民教育出版社, 1979:141-142.
- [5] 张志涌, 等. 精通 MATLAB[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2000:170-175.
- [6] 杨正辉, 魏子卿, 马健. 第二类连带勒让德函数及其一阶、二阶导数的递推计算方法[J]. 武汉大学学报(信息科学版), 2020,1:213-218.
YANG Z H, WEI Z Q, MA J. Recursive calculation method for the second kind of associated Legendre functions and its first and second derivatives[J]. Geomatics and Information Science of Wuhan University, 2020, 45(2): 213-218. (in Chinese)
- [7] 周运清, 黄文涛, 周恺元. 勒让德方程的教学讨论[C]. 智能信息技术应用学会会议论文集, 2015 年 9 月.