

氢原子几率径向分布 函数曲线的计算机分析*

李健美 师少民** 李 峰 肖 飞

(郑州工学院化工系)

摘 要: 本文指出了氢原子几率径向分布曲线的不统一之处, 并应用结构化学原理通过计算机分析修正了某些不妥的曲线图。

关键词: 计算机分析, 径向分布函数, 极值, 边界值

中图分类号: O653

1 问题所在

对于氢原子和类氢离子, 波动方程的极坐标形式

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E + \frac{ze^2}{r}) \psi = 0 \quad (1)$$

的解为 $\psi = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$ (2)

$R(r)$ 是决定于离原子核距离 r 的函数, 其值取决于 n, l 。 $R(r)$ 本身并无明确的物理意义, 而 $r^2 R^2$ 则表示离原子核 r 处球体表面上找到电子的几率, 经过推导可得 $D(r) = r^2 R^2$ 。

在空间某点 (r, θ, φ) 附近体积元 $d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$ 内找到电子的几率为

$$|\psi|^2 d\tau = |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

将此式对 θ 和 φ 的全部区域积分, 并考虑 θ 和 φ 的归一化, 得

$$\begin{aligned} D(r) dr &= \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ &= \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} |R\Theta\Phi|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = r^2 R^2 dr \end{aligned}$$

* 收稿日期: 1995-02-20

** 现在黄委会设计院

$D(r)$ 称几率径向分布函数, $D(r)-r$ 图称几率径向分布曲线, 此图在讨论钻穿效应时有重要作用。

当前氢原子某些几率径向分布曲线画法不统一, 列举如下几种。

1.1 曲线的边界值不同

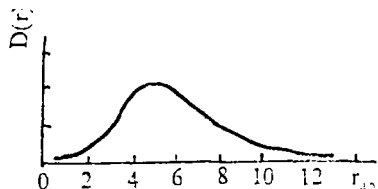


图 1 3d 径向分布曲线

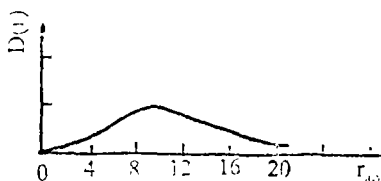


图 2 3d 径向分布曲线

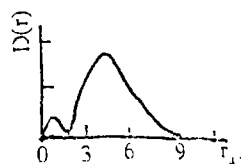


图 3 2s 径向分布曲线

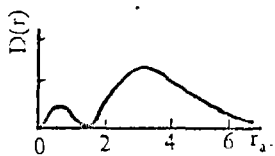


图 4 2s 径向分布曲线

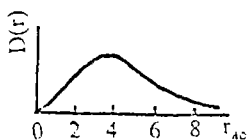


图 5 2p 径向分布曲线

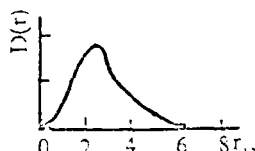


图 6 2p 径向分布曲线

图 1⁽¹⁾ 图 2⁽³⁾ 同为 3d 径向分布曲线。图 1* 中 $D(r)$ 接近 0 时 $r \approx 0.5a_0$, 图 2 中 $D(r)=0$ 时 $r=0$, 显然两图所示的边界值不同。

1.2 曲线的极值不同

2s 曲线的极值: 图 3 中极小值 $D(r)=0$ 时 $r=2a_0$, $D(r)$ 处于第 2 峰值时 $r \approx 5a_0$, 图 4⁽³⁾ 中极小值 $D(r)=0$ 时 $r \approx a_0$, $D(r)$ 处于第 2 峰值时 $r \approx 3a_0$ 。

2p 曲线的极值:

图 5⁽³⁾ 中 $D(r)$ 处于峰值时 $r \approx 4a_0$, 而图 6⁽³⁾ 中 $D(r)$ 处于峰值时 r 在 $2a_0-3a_0$ 之间。

以上可以看出同是 2s 曲线或同是 2p 曲线, 其中的极值表示并不一致。

1.3 1 相同、n 不同时峰值比较

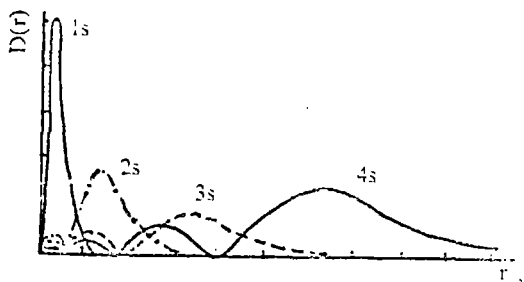


图 7 ns 径向分布曲线

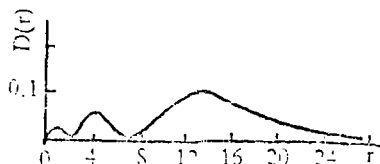


图 8 3s 径向分布曲线

* 各文献中纵横坐标的符号不同, 本文图 1—图 10 均按引用文献所用符号

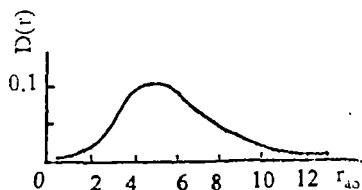


图9 3d 径向分布曲线

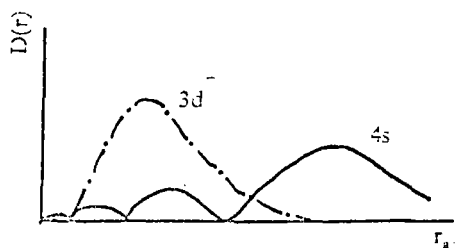


图10 4s, 3d 径向分布曲线

图7^[3]中3s曲线的最大峰值小于2s与4s曲线的最大峰值,说明1相同n不同时最大峰值并不是呈规律的递增或递减。而图8^[2]、图9^[2]中3s、3d曲线的最大峰值接近,图10^[1]中4s曲线的最大峰值远小于3d最大峰值,综合图8、9、10,说明4s曲线的最大峰值低于3s的最大峰值,此与图7相矛盾。

究竟那些图合理,下面应用结构化学原理,通过计算机分析给出结论。

2 氢原子几率径向分布函数极值和边界值的计算机求解

采用变数分离法将(1)式含三个变量的偏微分方程化为三个分别只含一个变量的常微分方程求解。其中描述径向分布的R方程为

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} R + \frac{2me}{h^2} r^2 V(r) + \frac{2me}{h^2} r^2 E = k \quad (3)$$

进而求出对方程(3)满足合理条件的解R,根据R函数求出氢原子几率径向分布函数的极值和边界值。

2.1 $n=1$ $l=0$ 时解得R函数为

$$R_{1,0} = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{-Zr/a_0} \quad (4)$$

因为氢原子 $Z=1$,故

$$D_{1s} = r^2 R^2 = 4r^2 \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 e^{-2r/a_0} \quad (5)$$

2.2 $n=2$ $l=1, 0$

$n=2$ $l=0$ 时解得R函数为

$$R_{2,0} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \quad (6)$$

$$D_{2s} = r^2 R^2 = \frac{1}{8} \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 r^2 e^{-r/a_0} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)^2 \quad (7)$$

$n=2$ $l=1$ 时解得R函数

$$R_{2,1} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \quad (8)$$

$$D_{2p} = r^2 R^2 = \frac{1}{24} \left(\frac{1}{a_0}\right)^5 r^4 e^{-r/a_0} \quad (9)$$

2.3 $n=3$, $l=0, 1, 2$

$n=3$, $l=0$ 时

$$R_{3,0} = \frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left\{ 27 - 18\frac{r}{a_0} + 2\left(\frac{r}{a_0}\right)^2 \right\} e^{-r/3a_0} \quad (10)$$

$$D_{3s} = r^2 R^2 = \frac{4}{3 \times 81^2} \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 r^2 \left(27 - \frac{18r}{a_0} + \frac{2r^2}{a_0^2} \right)^2 e^{-2r/3a_0} \quad (11)$$

$n=3$, $l=1$ 时

$$R_{3,1} = \frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left\{ \frac{6r}{a_0} - \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 \right\} e^{-r/3a_0} \quad (12)$$

$$D_{3p} = r^2 R^2 = \frac{16}{6 \times 81^2} \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 r^2 \left(\frac{6r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2} \right)^2 e^{-2r/3a_0} \quad (13)$$

$n=3$, $l=2$ 时

$$R_{3,2} = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0} \quad (14)$$

$$D_{3d} = r^2 R^2 = \frac{16}{30 \times 81^2} \left(\frac{1}{a_0}\right)^7 r^6 e^{-2r/3a_0} \quad (15)$$

2.4 $n=4$, $l=0, 1, 2, 3$

根据1的要求只需解出 $l=0$ 时的 R 函数

$n=4$, $l=0$ 时

$$R_{4,0} = \frac{1}{768} \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \left(192 - \frac{144r}{a_0} + \frac{24r^2}{a_0^2} - \frac{r^3}{a_0^3} \right) e^{-r/4a_0} \quad (16)$$

$$D_{4s} = r^2 R^2 = \frac{1}{(768)^2} \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 r^2 \left(192 - \frac{144r}{a_0} + \frac{24r^2}{a_0^2} - \frac{r^3}{a_0^3} \right)^2 e^{-r/2a_0} \quad (17)$$

2.5 对式(5)、(7)、(9)、(11)、(13)、(15)、(17)用一维搜索的方法求极值, 取其可行域为 $[0, 100a_0]$ 。下面仅以极小值为例简述其求解步骤^{〔6〕〔7〕}。

2.5.1 确定单峰搜索区间 $[r_{n-1}, r_{n+1}]$

设初始步长为 $t_0 = a_0 / 10$

前进: 以 t_0 前进一步, 如函数下降, 则以加速步长 $2t_0, 4t_0, 8t_0, \dots$ 前进, 一直到连续三步的函数值呈现“高-低-高”状态, 则可确定 $[r_{n-1}, r_{n+1}]$ 。如图11。

后退: 如前进的第一步就发现函数值上升, 则后退一步, 这时如函数值下降, 则继续以 $2t_0, 4t_0, \dots$ 加速后退, 由连续三步函数值的“高-低-高”状态来确定 $[r_{n-1}, r_{n+1}]$ 。如

图 12.

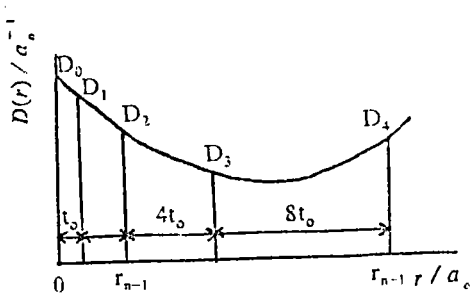


图 11

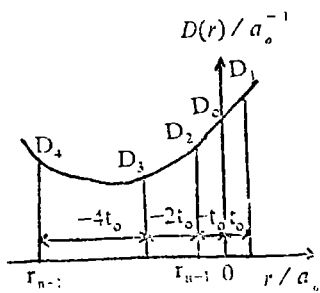


图 12

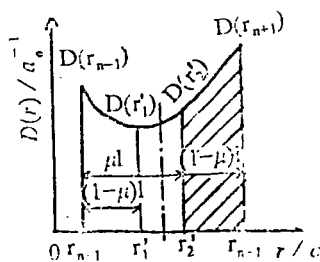


图 13

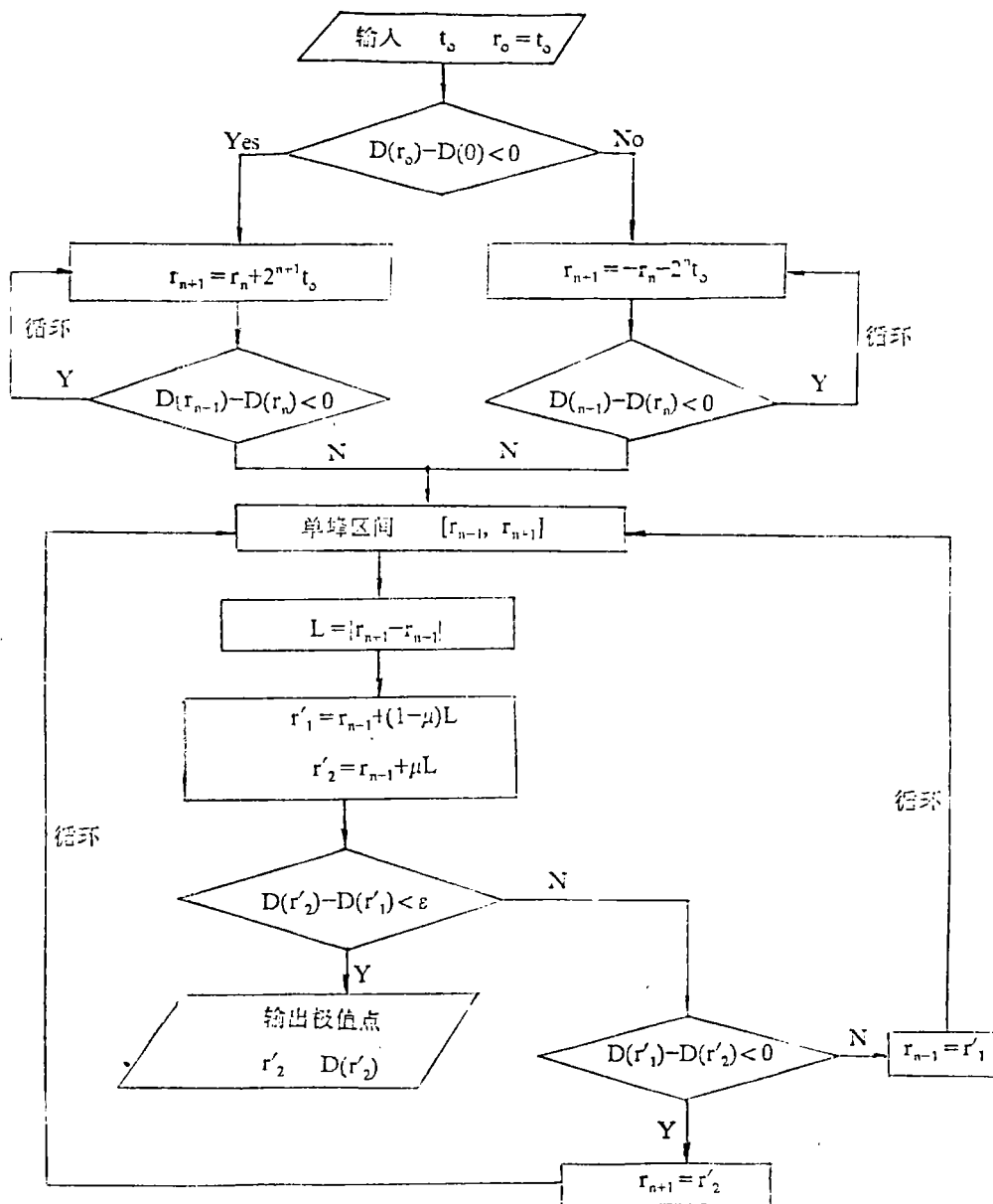


图 14 计算机框图

2.5.2 0.618 法一维搜索

按图 13 所注尺寸, 选定 r'_1 、 r'_2 两点, 求出函数值 $D(r'_1)$ 、 $D(r'_2)$ 。如 $D(r'_2) > D(r'_1)$, 则删去 r'_2-r_{n+1} 段, 反之则删去 $r_{n-1}-r'_1$ 段, 这时区间缩短为 μL , 取 $\mu=0.618$ 。

重复上述步骤, 则区间又缩短为 $\mu^2 L$ 。

收敛准则: 用函数值的差值判别, $|D(r_2)-D(r_1)| < \varepsilon$ 满足此判据, 则停止计算。

计算机框图如图 14, 计算结果列于表 1, 计算机绘制的氢原子几率径向分布曲线如图 15 所示。图 15 中纵横坐标为数轴, 为了延用以前文献数据, 横坐标以 r/a_0 表示, 纵坐标以 $D(r)/a_0^{-1}$ 表示, 其中 $a_0=0.529 \times 10^{-10} \text{m}$ 。

表 1 计算结果

量子数 n l	D(r)边界值	D(r)极小值	D(r)极大值	
	r/a_0 $D(r)/a_0^{-1}$	r/a_0 $D(r)/a_0^{-1}$	r/a_0	$D(r)/a_0^{-1}$
1 0	0 0	无	1	5.413×10^{-1}
2 0	0 0	2 0	7.5×10^{-1}	5.189×10^{-2}
			5.25	1.909×10^{-1}
2 1	0 0	无	4	1.954×10^{-1}
3 0	0 0	1.9 0	7.5×10^{-1}	1.484×10^{-2}
		7.1 0	4.25	3.864×10^{-2}
			13	1.016×10^{-1}
3 1	0 0	6 0	3	4.009×10^{-2}
			12	1.018×10^{-2}
3 2	0 0	无	9	1.071×10^{-1}
4 0	0 0	3 0	7.5×10^{-1}	6.177×10^{-3}
		7 0	4	1.504×10^{-2}
		16 0	10.75	2.785×10^{-2}
			24.5	6.438×10^{-2}

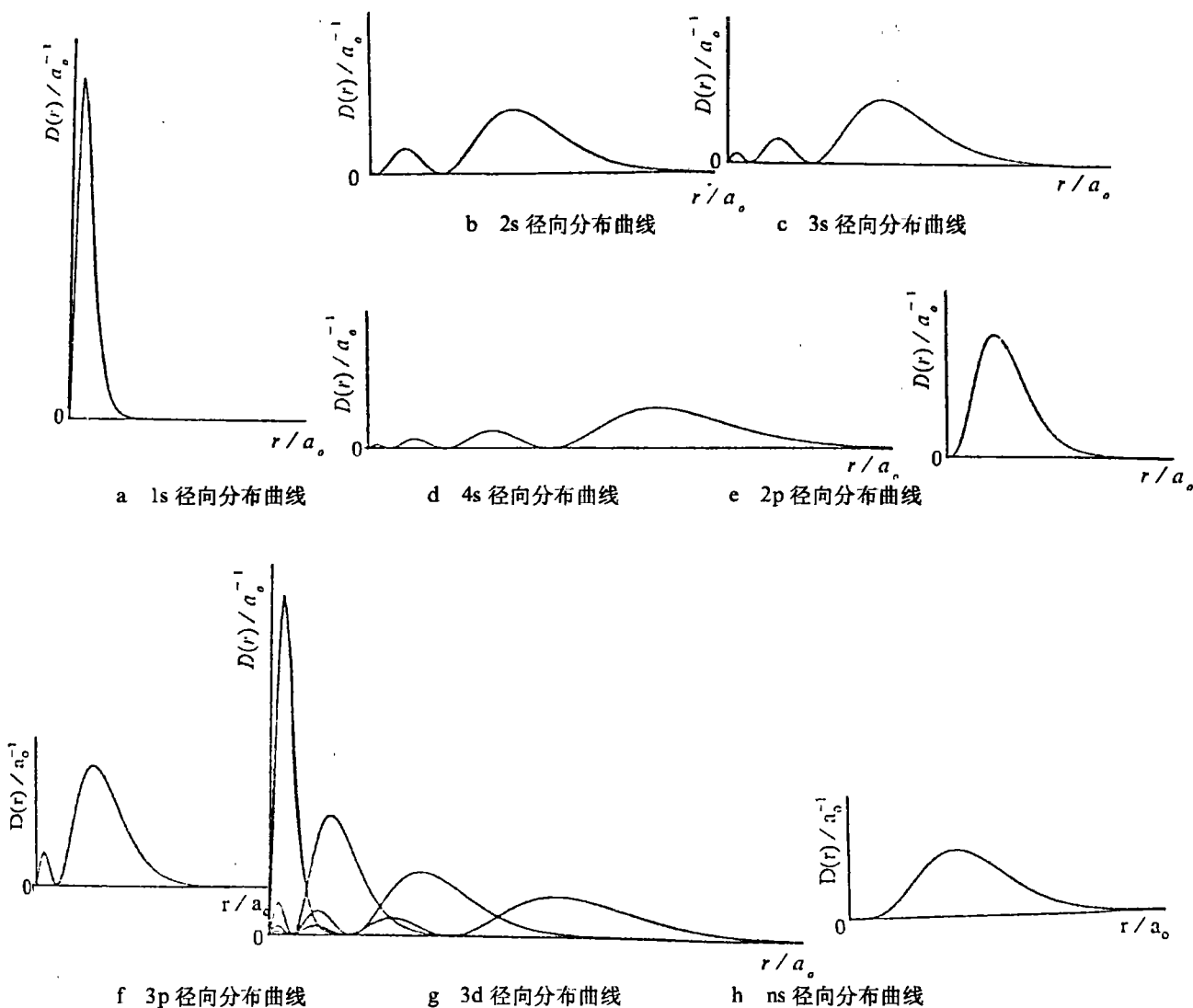


图 15 计算机绘制的氢原子几率径向分布曲线

3 结果分析与曲线的修正

根据表 1 中的极值和边界值作如下讨论。

3.1 3d 曲线

表 1 中当 $n=3$ $l=2$ 时, 曲线边界值 $r=0$ $D(r)=0$, 故 3d 曲线应如图 2, 图 1 是不妥的。计算机绘制的 3d 曲线由于纵坐标标度不可能取很大, 致使曲线左边与横坐标有所重叠, 但显而易见边界值是 $r=0$ $D(r)=0$ 。2p、3p 亦有类似情况。

3.2 2s 与 2p 曲线

表 1 中当 $n=2$ $l=0$ 时,

曲线极小值 $r=2$ $D(r)=0$

小峰极大值 $r=7.5 \times 10^{-1}$ $D(r)=5.189 \times 10^{-2}$

大峰极大值 $r=5.25$ $D(r)=1.909 \times 10^{-1}$

据此 2s 曲线应如图 3, 同理 2p 曲线应如图 5. 亦即图 15 中的曲线(b)和(e).

3.3 1 相同, n 不同时的曲线

表 1 中 $n=1$ $l=0$ 时曲线最大峰值 $D(r)=5.413 \times 10^{-1}$

$n=2$ $l=0$ 时曲线最大峰值 $D(r)=1.909 \times 10^{-1}$

$n=3$ $l=0$ 时曲线最大峰值 $D(r)=1.016 \times 10^{-1}$

$n=4$ $l=0$ 时曲线最大峰值 $D(r)=6.438 \times 10^{-2}$

说明 l 相同, n 不同时, n 越大最大峰值越小, 因此 1s、2s、3s、4s 曲线应为图 15 中的曲线(h), 而图 7 是不合理的。

参 考 文 献

- 1 尹敬执, 中泮文合编, 基础无机化学(上). 人民教育出版社. 1980
- 2 成都科技大学无机化学教研室编. 无机化学(第二版). 成都科大出版社. 1991
- 3 北京师范大学等校编. 无机化学(上). 高教出版社. 1981
- 4 徐光宪等编. 物质结构简明教程. 高教出版社. 1985
- 5 大连理工大学无机化学教研室编. 无机化学(第三版)(上). 高教出版社. 1990
- 6 关治, 陈景良编. 数值计算方法. 清华大学出版社. 1991.
- 7 董少昌, 曹为宁, 董秉枢等编著. 计算机辅助机械设计技术基础. 清华大学出版社. 1990.
- 8 黄振国编著. 土建结构程序设计. 科学出版社. 1994

Computer Analyses of Radial Distribution Function Plots of Hydrogen Atom

Li Jianmei Shi Shaomin Li feng Xiao Fei

(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: Some ununcities about radial distribution function plot of hydrogen atom in the Chemistry textbook have becm Pointed out in this Paper. The no Proper Plots are amended through computer.

Keywords: Computer Analyses, radial distribution function, extreme value, boundary value