链滴

氢原子的 d 轨道概率密度函数的三维密度图

作者：Roseleaves

原文链接：https://ld246.com/article/1634393708311

来源网站：链滴

波函数

先抄书。

d轨道的角向分布函数是：

$$
\begin{aligned}
Y_{d_{z^2}}(\theta,\varphi) &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}}   (3\cos^2\theta-1),\\
Y_{d_{zx}}(\theta,\varphi) &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}}   \sin 2\theta\cos \varphi,\\
Y_{d_{zy}}(\theta,\varphi) &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}}   \sin 2\theta\cos \varphi,\\
Y_{d_{xy}}(\theta,\varphi) &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}}   \sin^2\theta\cos 2\varphi,\\
Y_{d_{x^2-y^2}}(\theta,\varphi) &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}}   \sin^2\theta\cos 2\varphi;\\

\end{aligned}
$$

3d轨道和4d轨道的径向波函数是：

$$
\begin{aligned}
a&=\frac{\hbar^2}{\mu e^2}, \quad\rho = \dfrac{2Zr}{na};\\
R_{3d}(r)&=\frac{(Z/a)^{3/2}}{9\sqrt{30}}\rho^2\exp(-\frac\rho 2),\\
R_{4d}(r)&=\frac{(Z/a)^{3/2}}{96\sqrt{5}}(6-\rho)\rho^2\exp(-\frac\rho 2);
\end{aligned}
$$

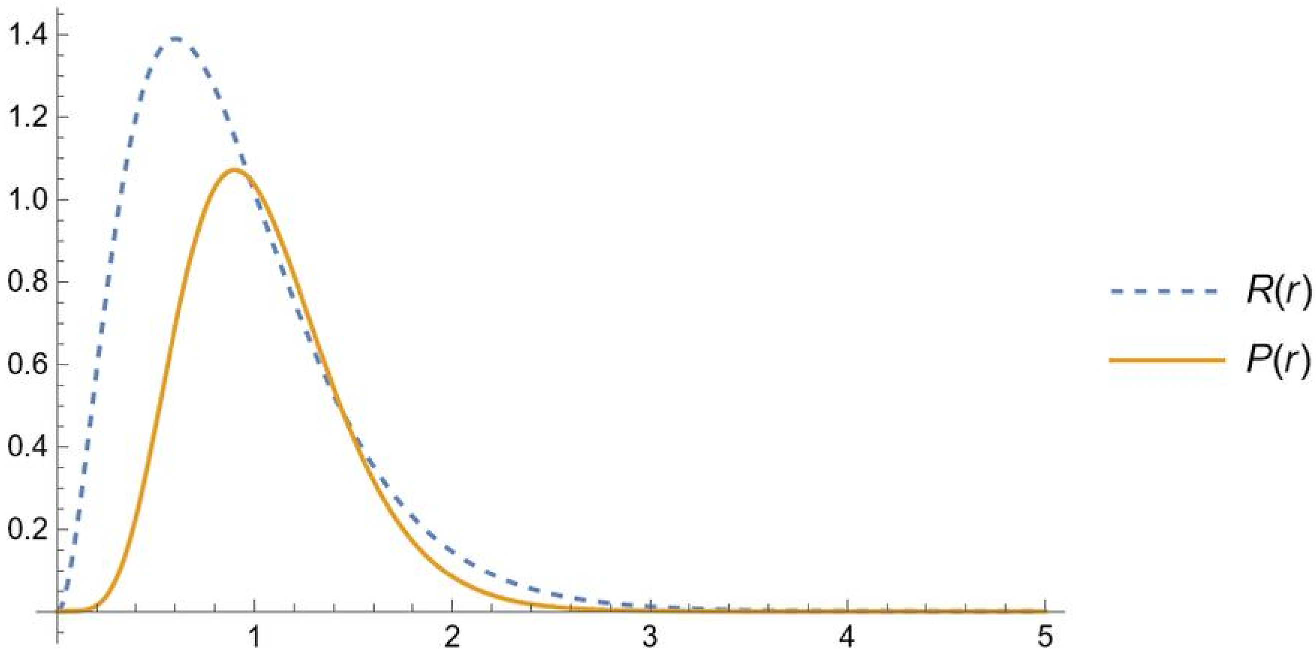
3d特征轨道作图

径向波函数的单位化系数有一点复杂，先计算机验证径向波函数。它需要利用体积元 ${\rm d}V=r^2 {\rm d} r \sin \theta {\rm d} \theta {\rm d}\psi$ 的性质，使得 $r^2|R(r)|^2$ 才是概率密度。

```
a = 0.1;
Ar = a^(-3/2)/(9*Sqrt[30]);
R[r_] := Ar  ((2*r)/(3*a))^2 Exp[-r/(3*a)];
P[r_] := R[r]^2 r^2;
Plot[{R[r], P[r]}, {r, 0, 5}, PlotStyle -> {Dashed,},
 PlotLegends -> "Expressions"]
Integrate[P[r], {r, 0, 5}]
```

得到结果是

原文链接：氢原子的 d 轨道概率密度函数的三维密度图



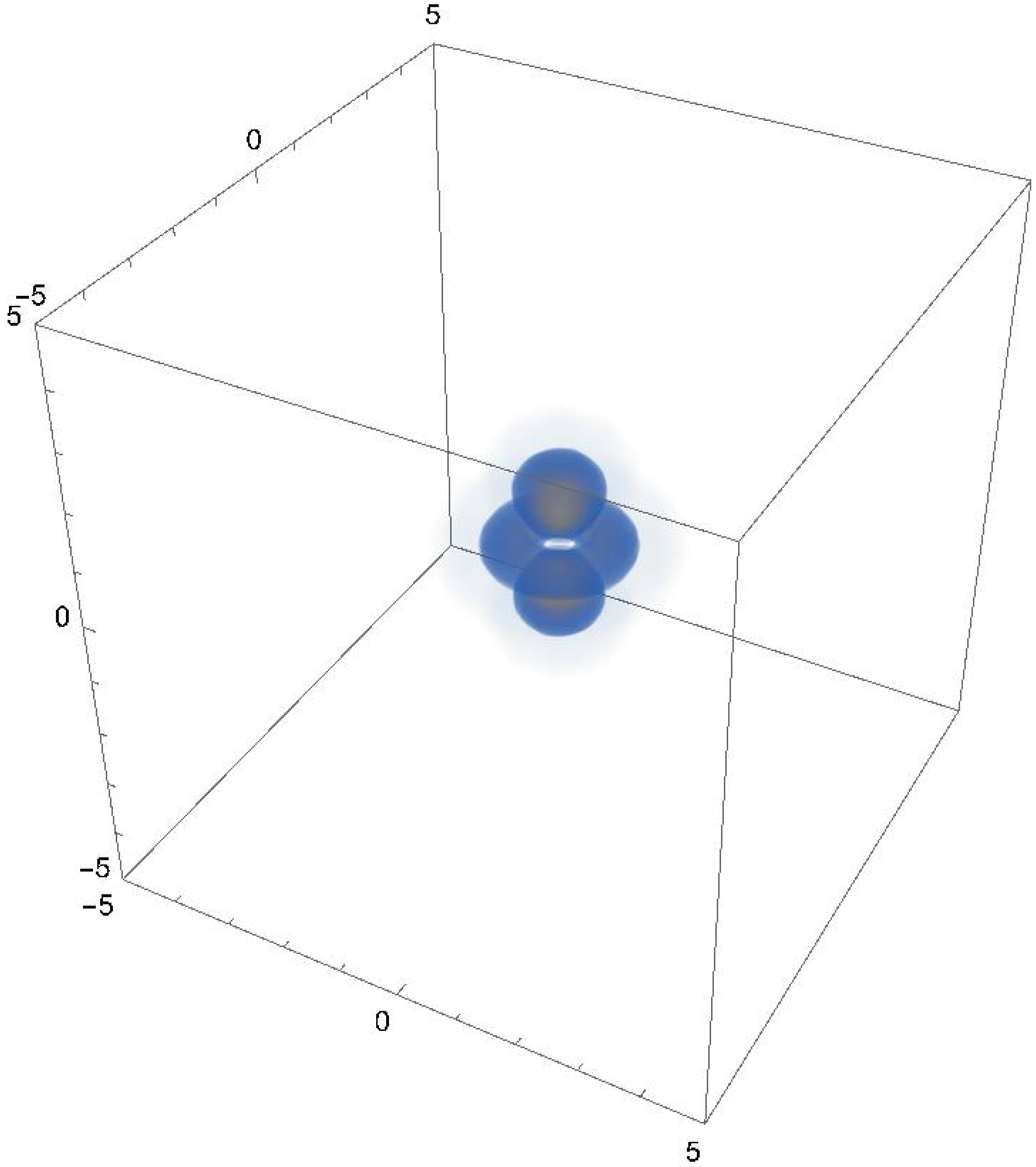
积分区间是 [0,50a] 就可以在运算精度之内得到 1 的结果。

可以调整对玻尔半径 a 数值的规定，来得到其他不同的曲线。根据我之前在 GeoGebra 里面试过的果，a 取 0.1 比较好，概率密度函数可以达到一个“比较显著”的值（指和坐标 r 一个数量级）。

然后再把角向分布函数敲进去。事实上，为了方便作图和验证单位化系数，还是把它还原成直角坐标的情形为好。这样正好保留了它的下标中的特征。直角坐标形式的公式就不再抄一遍了，直接看代码。

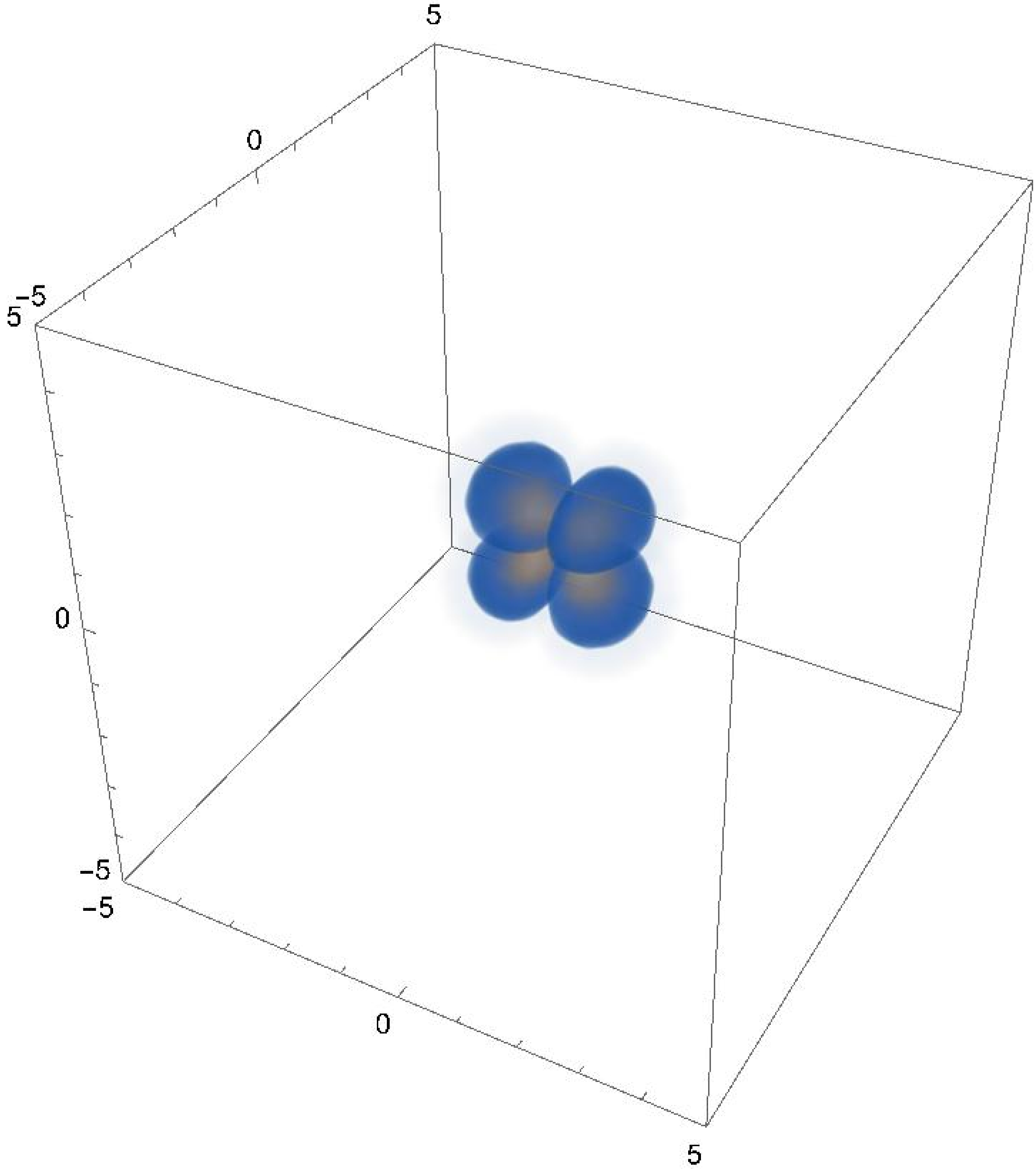
值得一提的是，设距离函数 r[x_, y_, z_] := Sqrt[x^2 + y^2 + z^2]; 能很好地简化写法，而且能继承面对径向波函数的讨论。

```
a = 0.1;
Ar = a^(-3/2)/(9*Sqrt[30]);
R[r_] := Ar  ((2*r)/(3*a))^2 Exp[-r/(3*a)];
r[x_, y_, z_] := Sqrt[x^2 + y^2 + z^2];
Ayz = Sqrt[5/(16 Pi)];
Ay = Sqrt[15/(4 Pi)];
Ayxy = Sqrt[15/(16 Pi)];
Yz2[x_, y_, z_] := Ayz ((3 z^2 - r[x, y, z]^2)/(r[x, y, z]^2));
Yx2y2[x_, y_, z_] := Ayxy ((x^2 - y^2)/(r[x, y, z]^2));
Yzx[x_, y_, z_] := Ay ((z x)/(r[x, y, z]^2));
Yzy[x_, y_, z_] := Ay ((z y)/(r[x, y, z]^2));
Yxy[x_, y_, z_] := Ay ((x y)/(r[x, y, z]^2));
Psiz2[x_, y_, z_] := R[r[x, y, z]] Yz2[x, y, z];
Psix2y2[x_, y_, z_] := R[r[x, y, z]] Yx2y2[x, y, z];
Psizx[x_, y_, z_] := R[r[x, y, z]] Yzx[x, y, z];
Psizy[x_, y_, z_] := R[r[x, y, z]] Yzy[x, y, z];
Psixy[x_, y_, z_] := R[r[x, y, z]] Yxy[x, y, z];
Size = 5;
DensityPlot3D[{Psiz2[x, y, z]^2}, {x, -Size, Size}, {y, -Size,
  Size}, {z, -Size, Size}]
(*NIntegrate[Psi[x,y,z]^2,{x,-Size,Size},{y,-Size,Size},{z,-Size,Size}\
,Method->{Automatic,"SymbolicProcessing"->0}]
*)
```



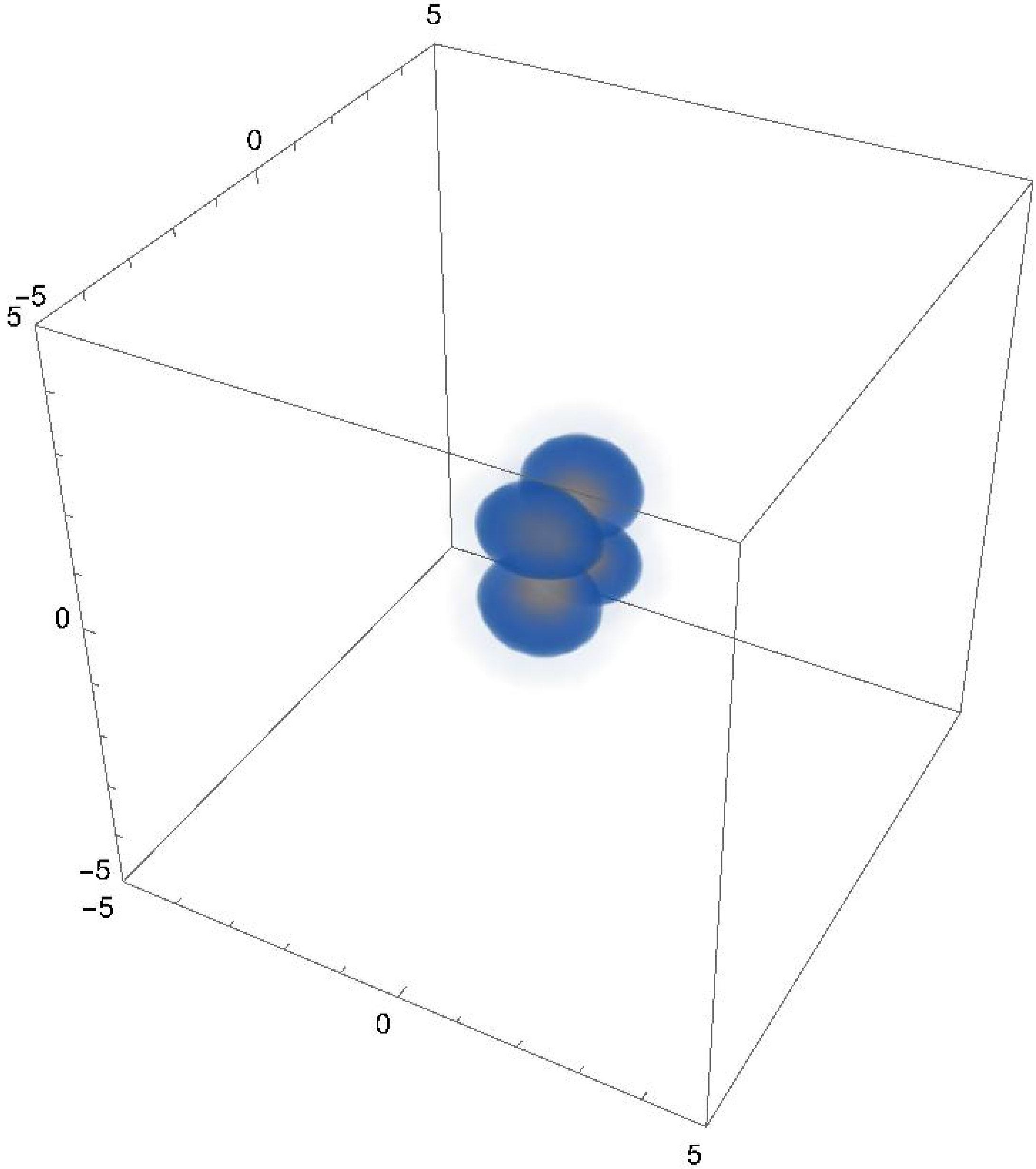
3d_{z^2}

原文链接：氢原子的 d 轨道概率密度函数的三维密度图



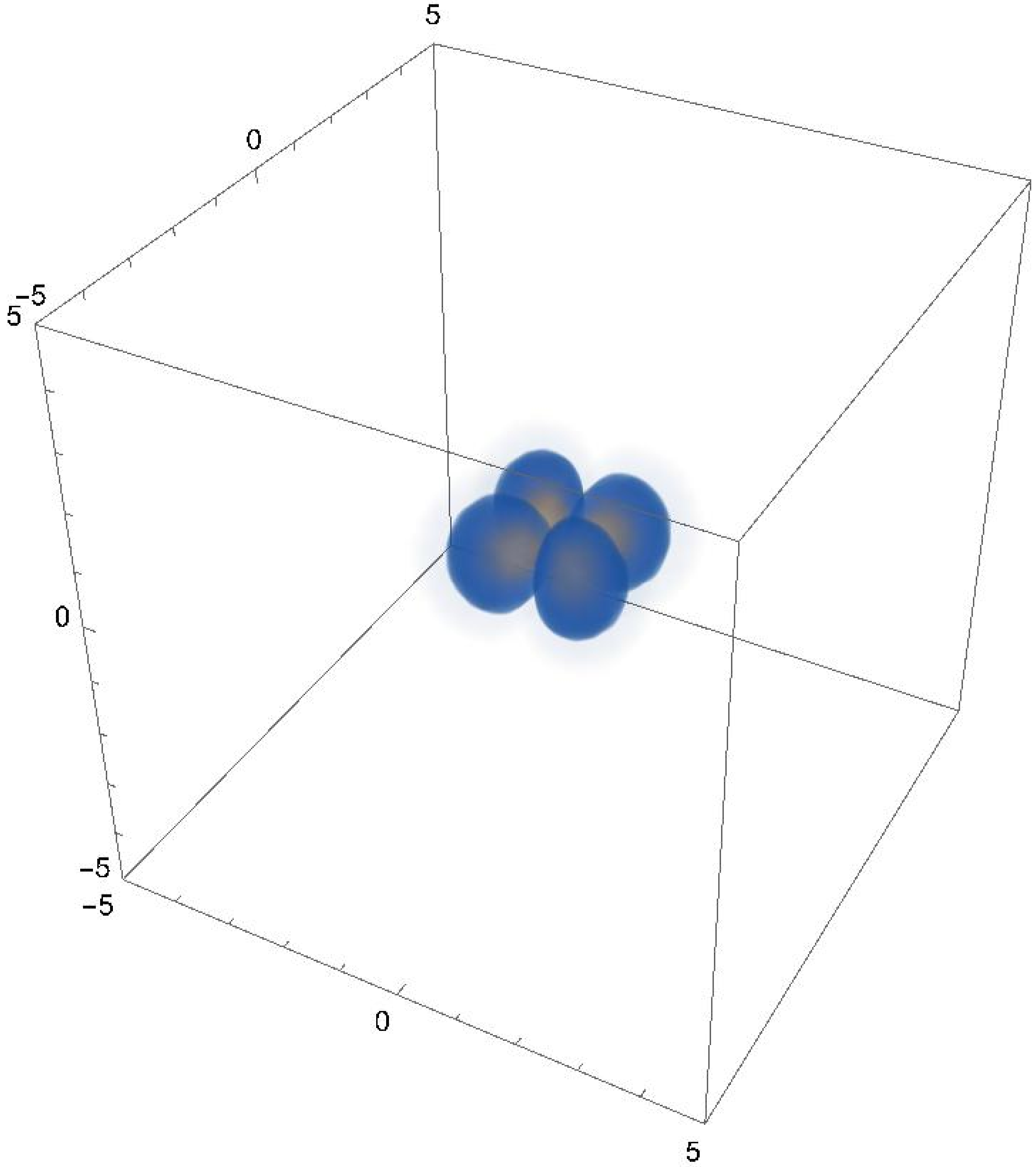
3d_{zx}

原文链接：氢原子的 d 轨道概率密度函数的三维密度图



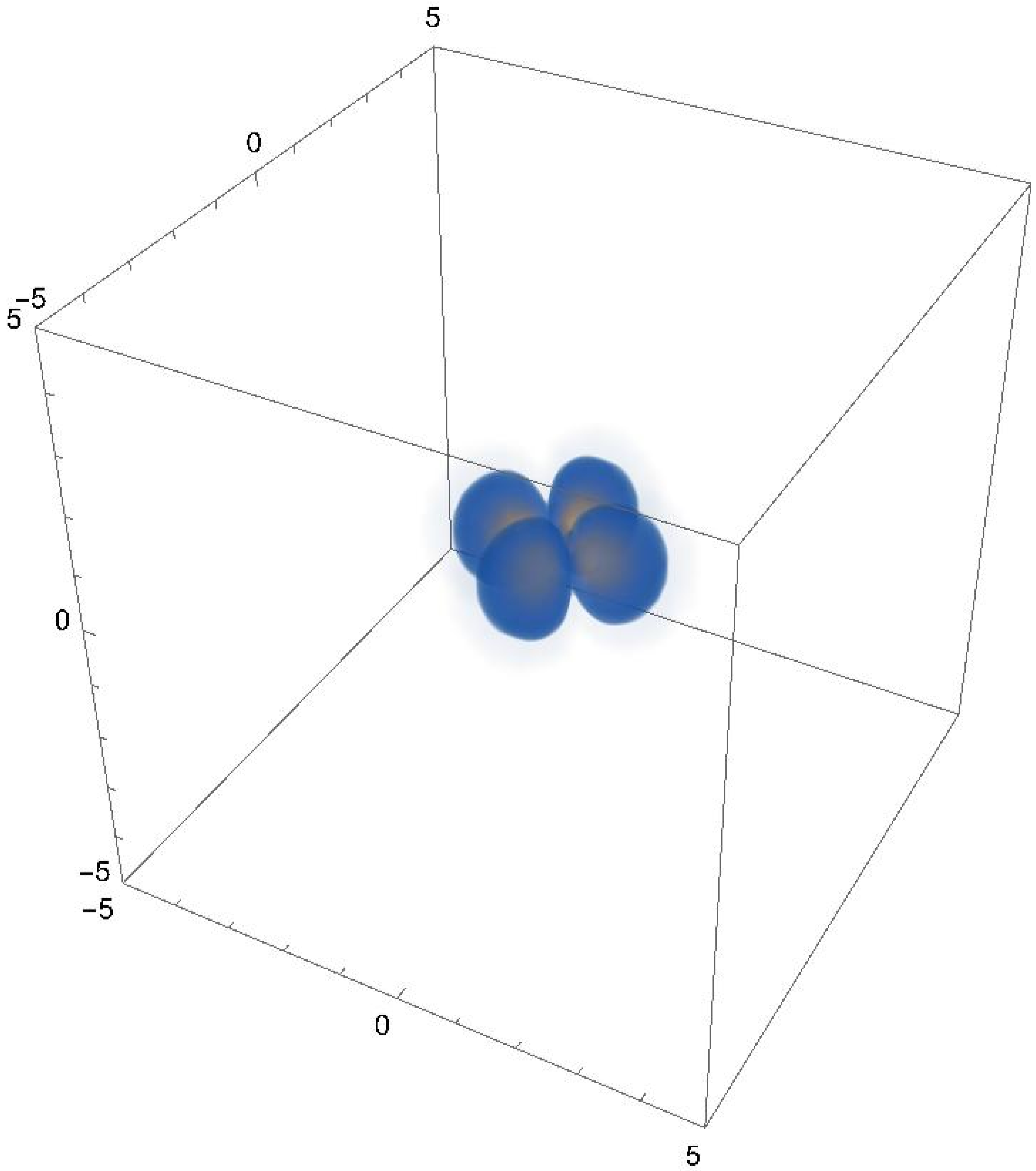
3d_{zy}

原文链接：氢原子的 d 轨道概率密度函数的三维密度图



3d_{xy}

原文链接：氢原子的 d 轨道概率密度函数的三维密度图

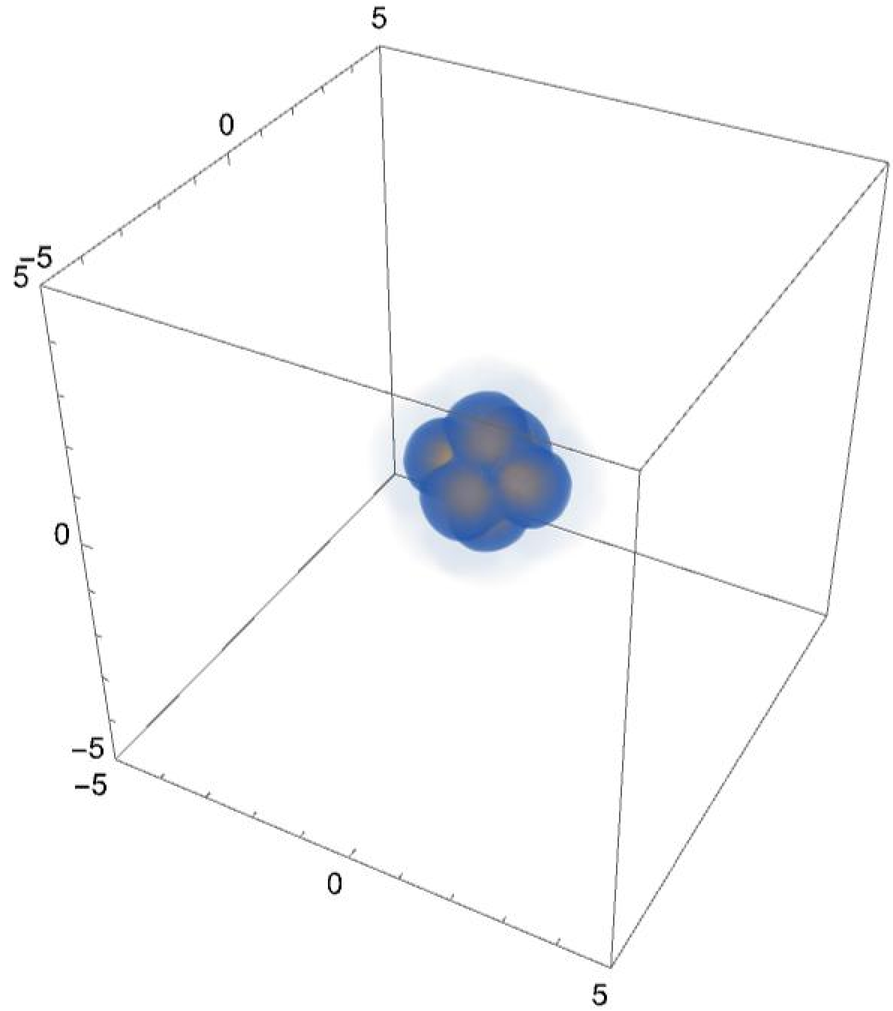


3d_{x^2-y^2}

以上是分别修改源代码，来分别绘制的它们的波函数。

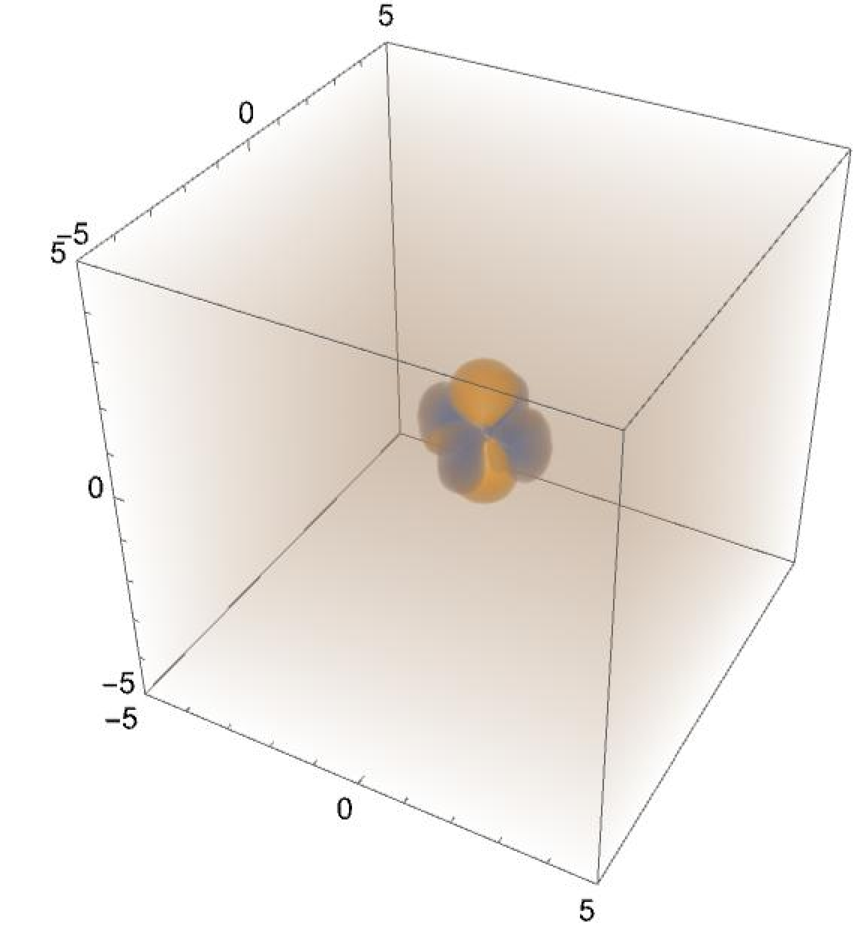
3d杂化轨道作图

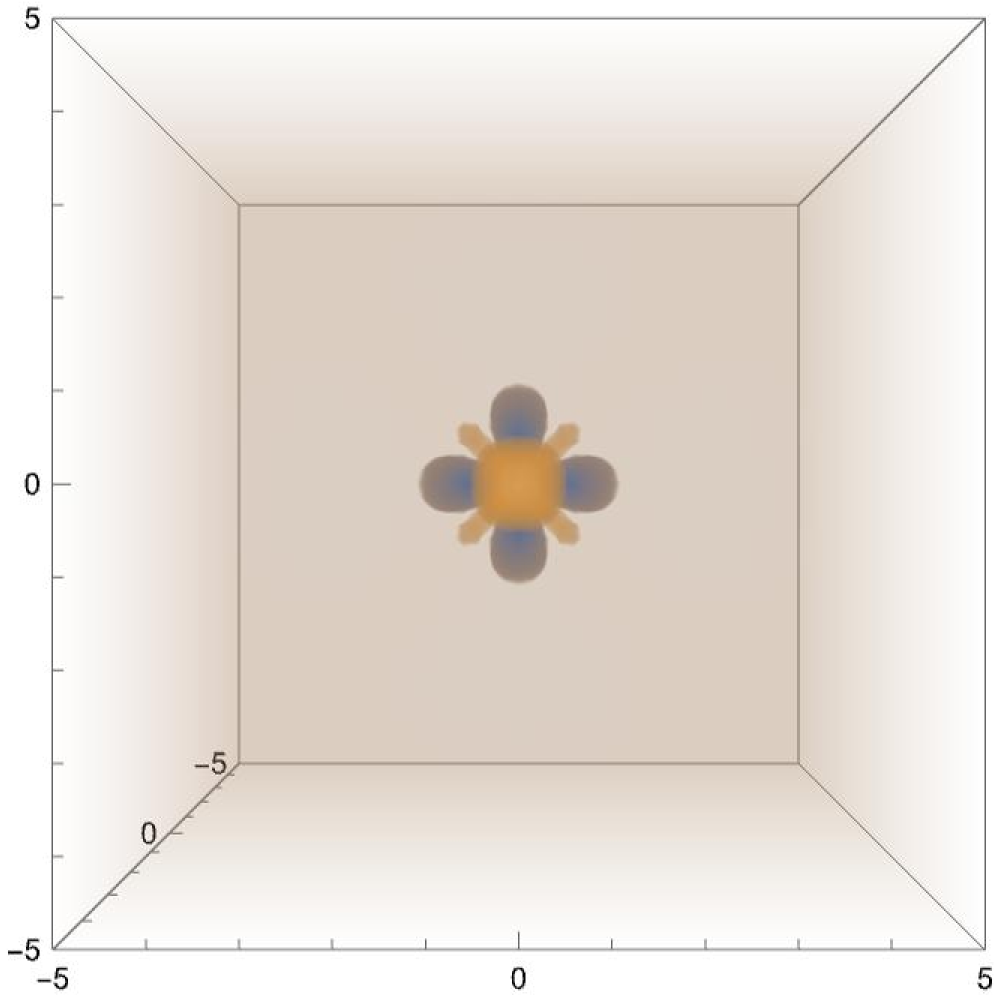
然后我们可以把它们画在一张图上。使用 Show[ ] 是不行的，会报错 Could not combine the graphcs objects 。于是我们寻求更加简单粗暴的方法：平方和。这就是直接把波函数相加而已。



$\psi_{d_{z^2}}^2+\psi_{d_{x^2-y^2}}^2$

相加和的结果自然就是这样微妙地黏在一起的三对小球。它们看上去符合正八面体对称性，或许属于 _h 点群?



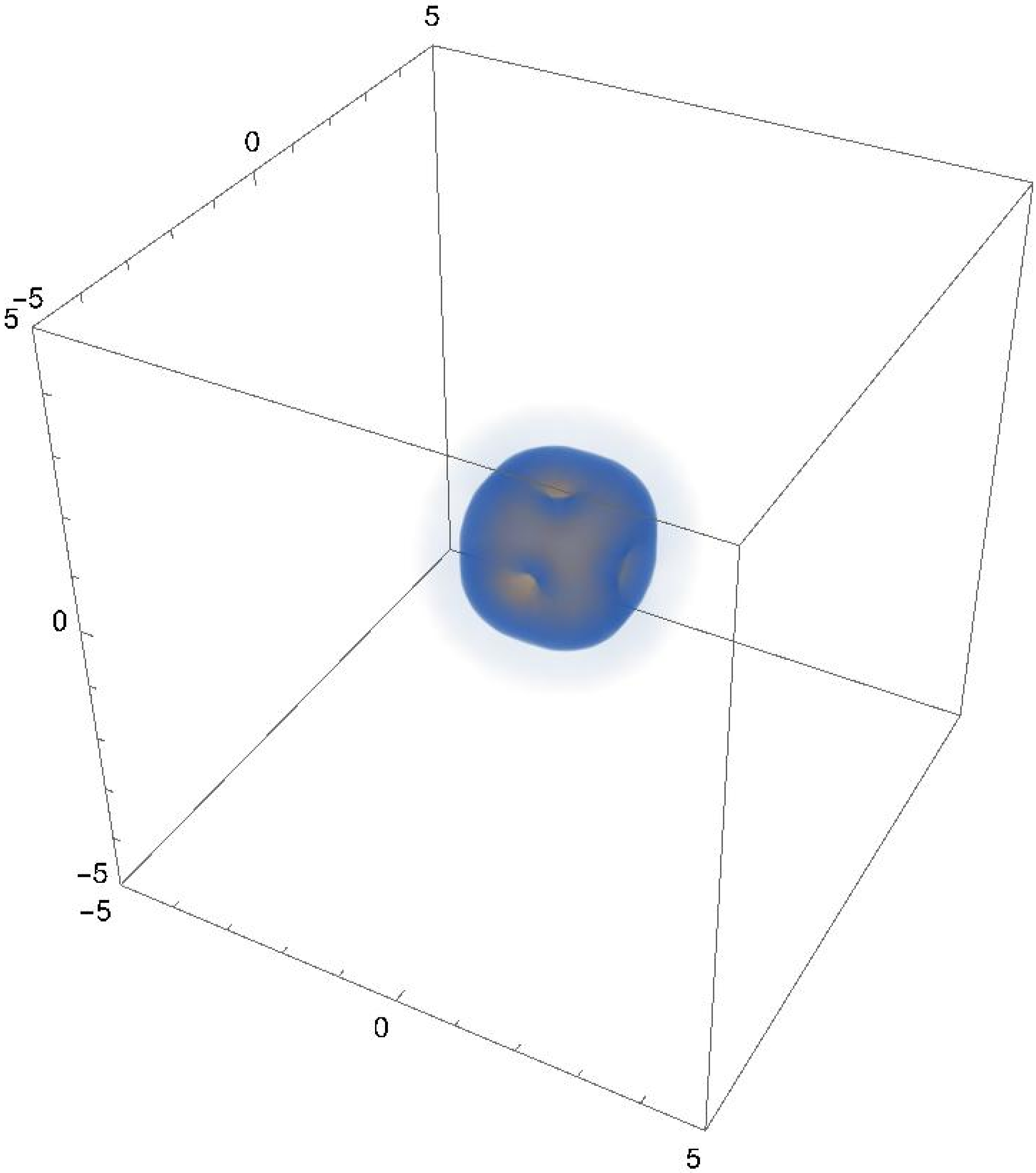


原文链接：氢原子的 d 轨道概率密度函数的三维密度图

$\psi_{d_{z^2}}^2-\psi_{d_{x^2-y^2}}^2$

波函数模长平方的线性组合也是有趣的。这里是做了个减法，不知道得到了个什么玩意（喂）。直观看上去挺复杂的，那就再画一个俯视图，依照镜面对称来简化一下图案。

懒得归一化了。归一化就是再乘一个 $\dfrac{1}{\sqrt{2}}$ ，仅此而已。



$\psi_{d_{zx}}^2+\psi_{d_{zy}}^2+\psi_{d_{xy}}^2$

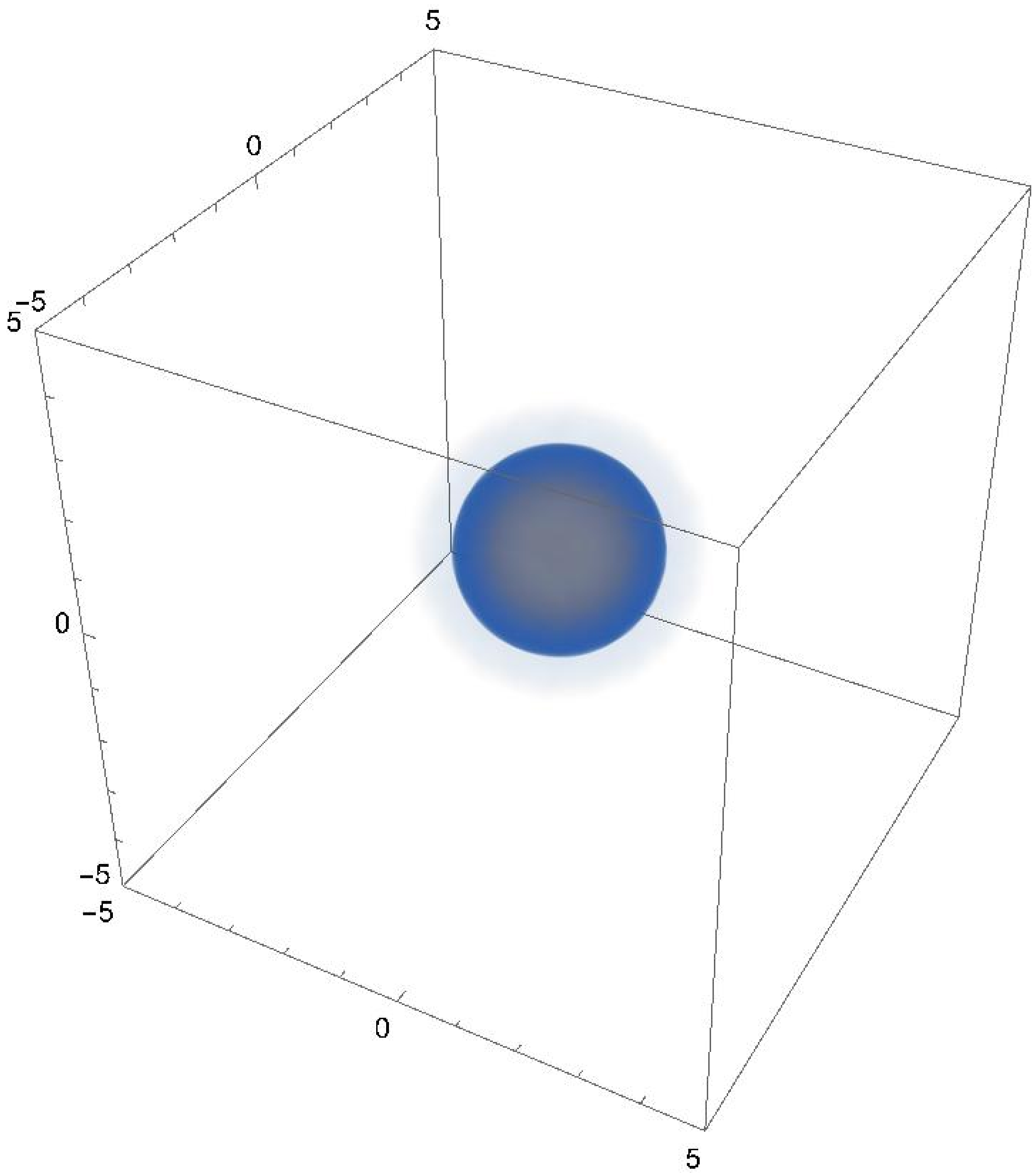
乐了。这三个加起来的图像看起来像是圆角立方体，但同时面心都凹下去。它同样是具有一个正八面的对称性（或者说立方体的对称性），或许属于 O_h 点群？那答案就呼之欲出了：

把这五个轨道按平方和这样加在一起，那答案只有一个：

球体。

```
DensityPlot3D[{(Psizx[x, y, z]^2 + Psizy[x, y, z]^2 +
    Psixy[x, y, z]^2 + Psix2y2[x, y, z]^2 + Psiz2[x, y, z]^2)/
```

```
  Sqrt[5]}, {x, -Size, Size}, {y, -Size, Size}, {z, -Size, Size}]
```



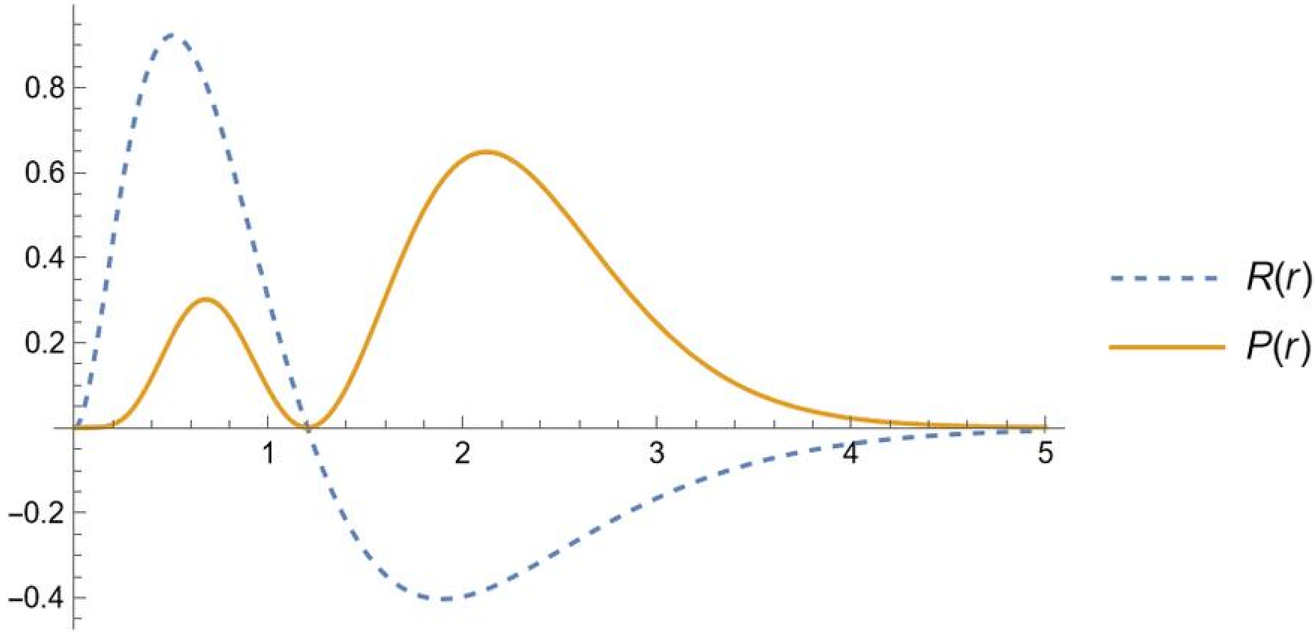
值得一提的是，更一般的杂化体系中， d^3s, sp^3d^3 等使用3个d轨道来杂化的，一般使用的就是 _{zx},d_{zy},d_{xy} 这三个轨道；sp^3d^2 等使用2个d轨道来杂化的，一般使用的就是 d_{z^2}, d_{ ^2-y^2} 这两个；而 sp^3d 这种使用1个d轨道来杂化的，一般使用的就是 d_{z^2} 。同时，正四面场和正八面体场对d轨道的吸引，也能相当清楚地表现。

4d特征轨道作图

依样画葫芦而已。

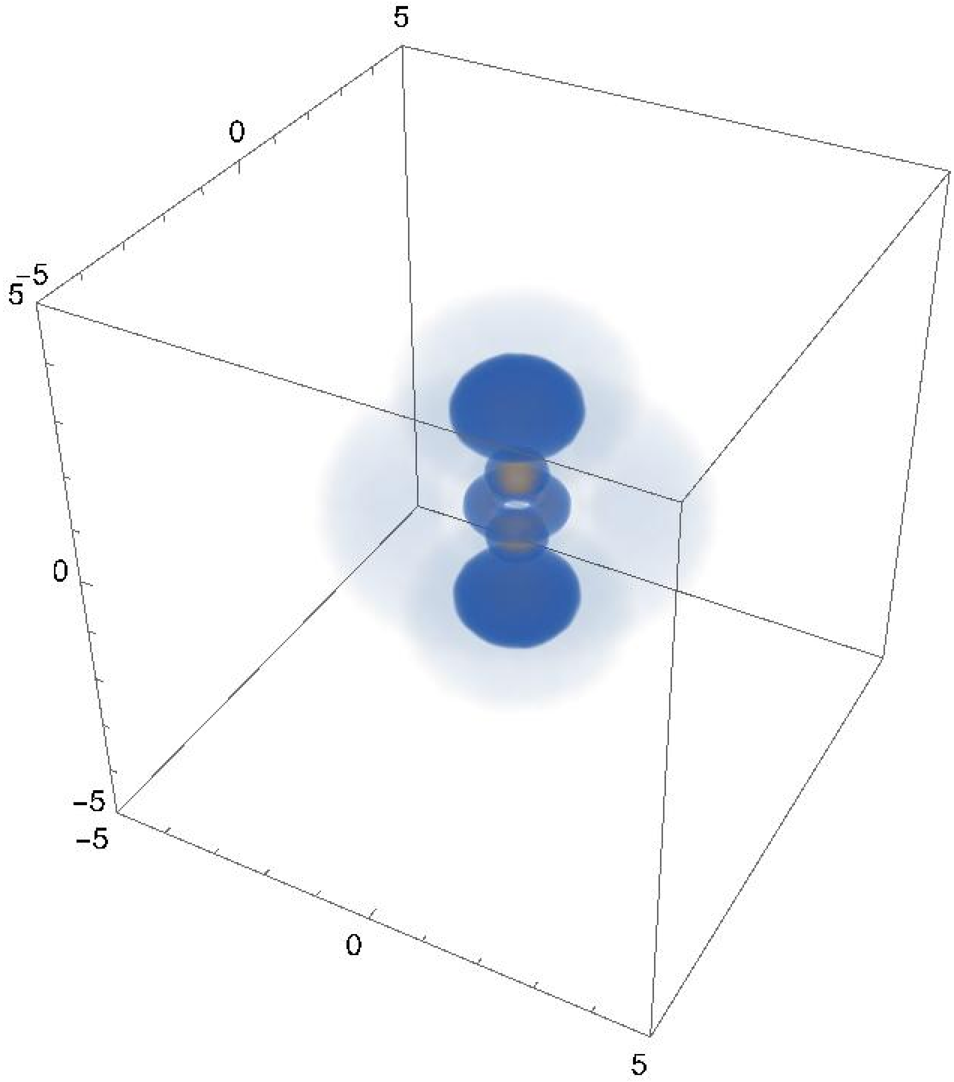
```
a = 0.1;
Ar = a^(-3/2)/(96*Sqrt[5]);
R[r_] := Ar  (6 - r/(2 a)) ((r)/(2*a))^2 Exp[-r/(4*a)];
P[r_] := R[r]^2 r^2;
Plot[{R[r], P[r]}, {r, 0, 5}, PlotStyle -> {Dashed,},
 PlotLegends -> "Expressions"]
Integrate[P[r], {r, 0, 5}]
```

原文链接：氢原子的 d 轨道概率密度函数的三维密度图

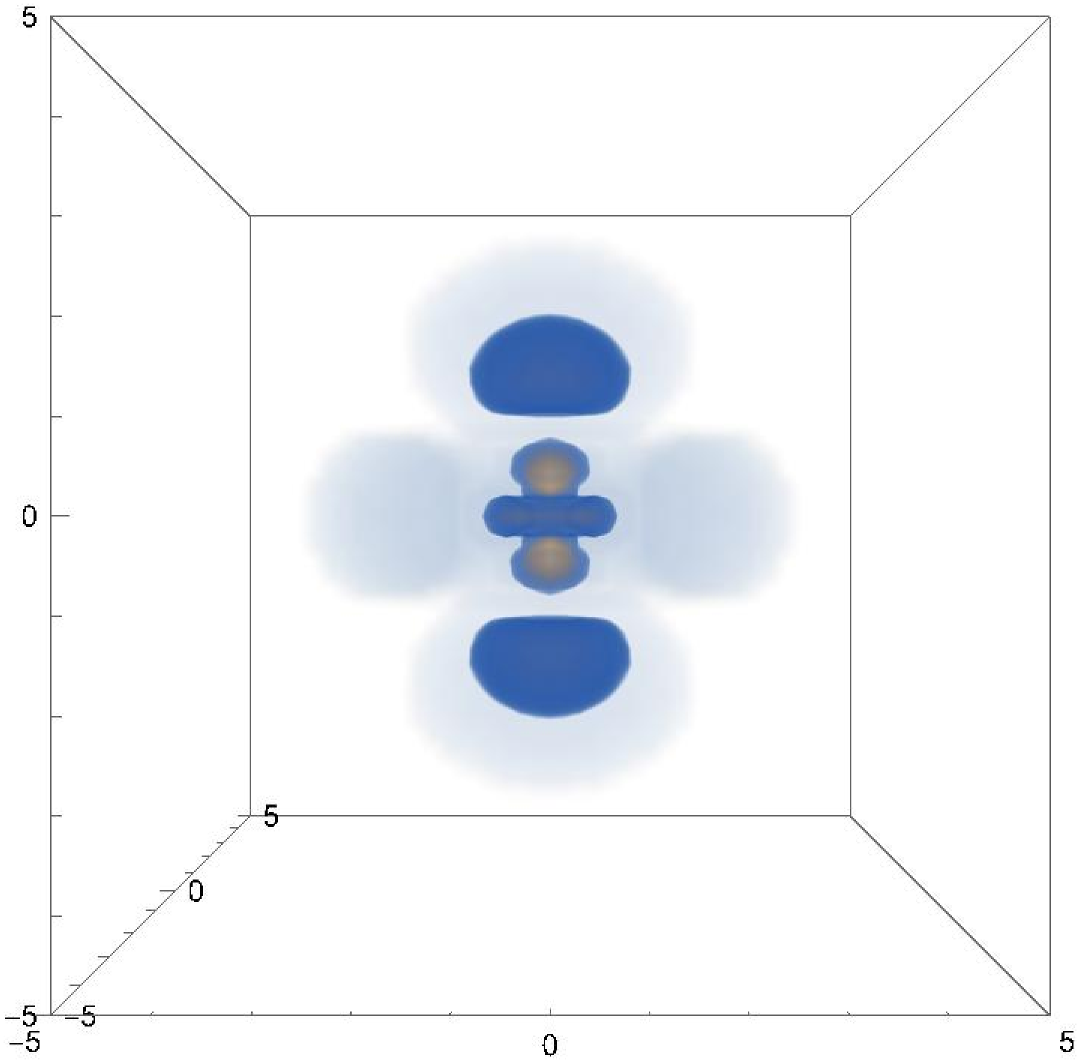


径向分布。注意有节面。

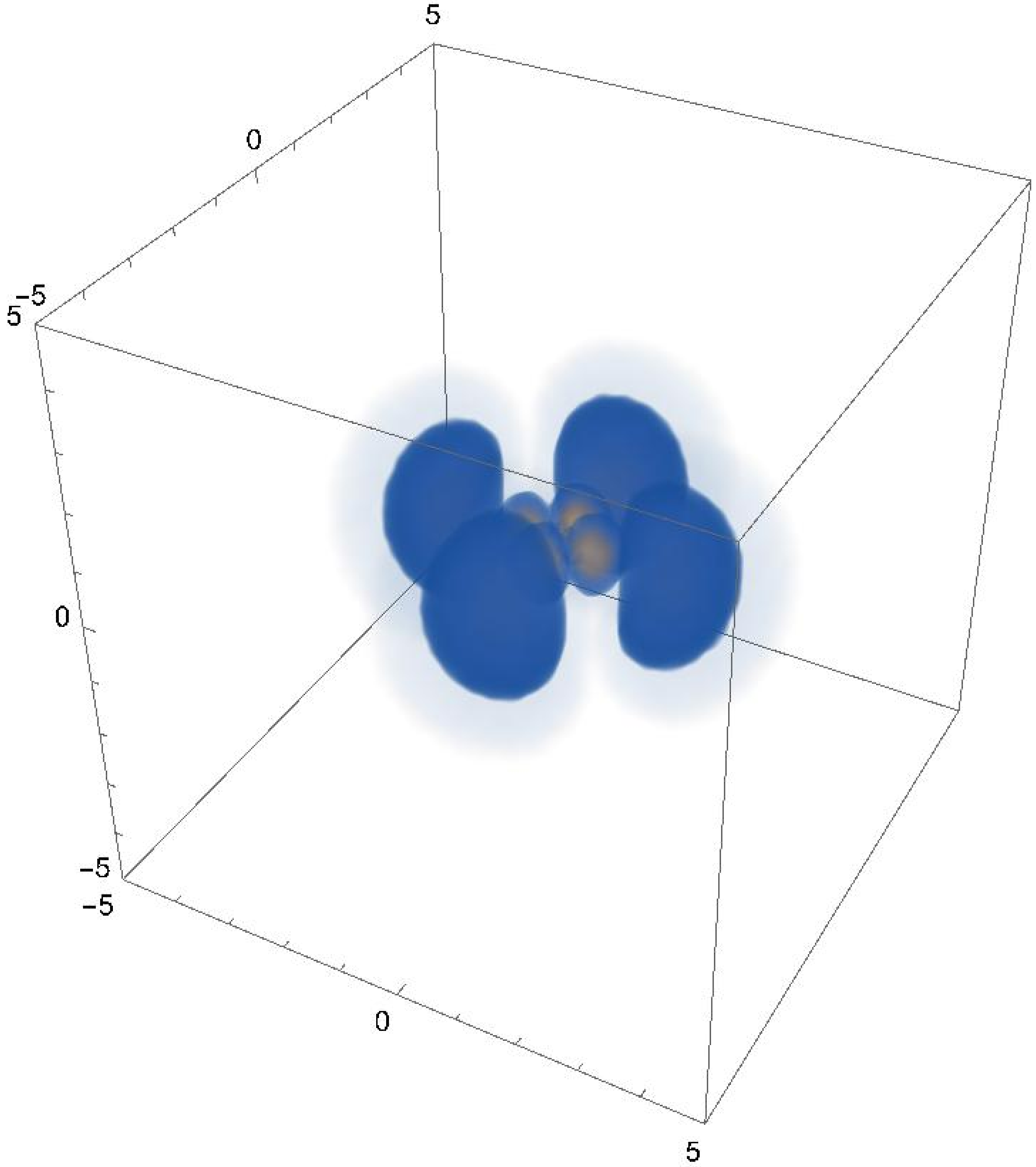
```
a = 0.1;
Ar = a^(-3/2)/(96*Sqrt[5]);
R[r_] := Ar  (6 - r/(2 a)) ((r)/(2*a))^2 Exp[-r/(4*a)];
r[x_, y_, z_] := Sqrt[x^2 + y^2 + z^2];
Ayz = Sqrt[5/(16 Pi)];
Ay = Sqrt[15/(4 Pi)];
Ayxy = Sqrt[15/(16 Pi)];
Yz2[x_, y_, z_] := Ayz ((3 z^2 - r[x, y, z]^2)/(r[x, y, z]^2));
Yx2y2[x_, y_, z_] := Ayxy ((x^2 - y^2)/(r[x, y, z]^2));
Yzx[x_, y_, z_] := Ay ((z x)/(r[x, y, z]^2));
Yzy[x_, y_, z_] := Ay ((z y)/(r[x, y, z]^2));
Yxy[x_, y_, z_] := Ay ((x y)/(r[x, y, z]^2));
Psiz2[x_, y_, z_] := R[r[x, y, z]] Yz2[x, y, z];
Psix2y2[x_, y_, z_] := R[r[x, y, z]] Yx2y2[x, y, z];
Psizx[x_, y_, z_] := R[r[x, y, z]] Yzx[x, y, z];
Psizy[x_, y_, z_] := R[r[x, y, z]] Yzy[x, y, z];
Psixy[x_, y_, z_] := R[r[x, y, z]] Yxy[x, y, z];
Size = 5;
DensityPlot3D[{(Psizx[x,y,z]^2+Psizy[x,y,z]^2+Psixy[x,y,z]^2+Psix2y2[\
x,y,z]^2+Psiz2[x,y,z]^2)/Sqrt[5]},{x,-Size,Size},{y,0,2Size},{z,-Size,\
Size}]
```



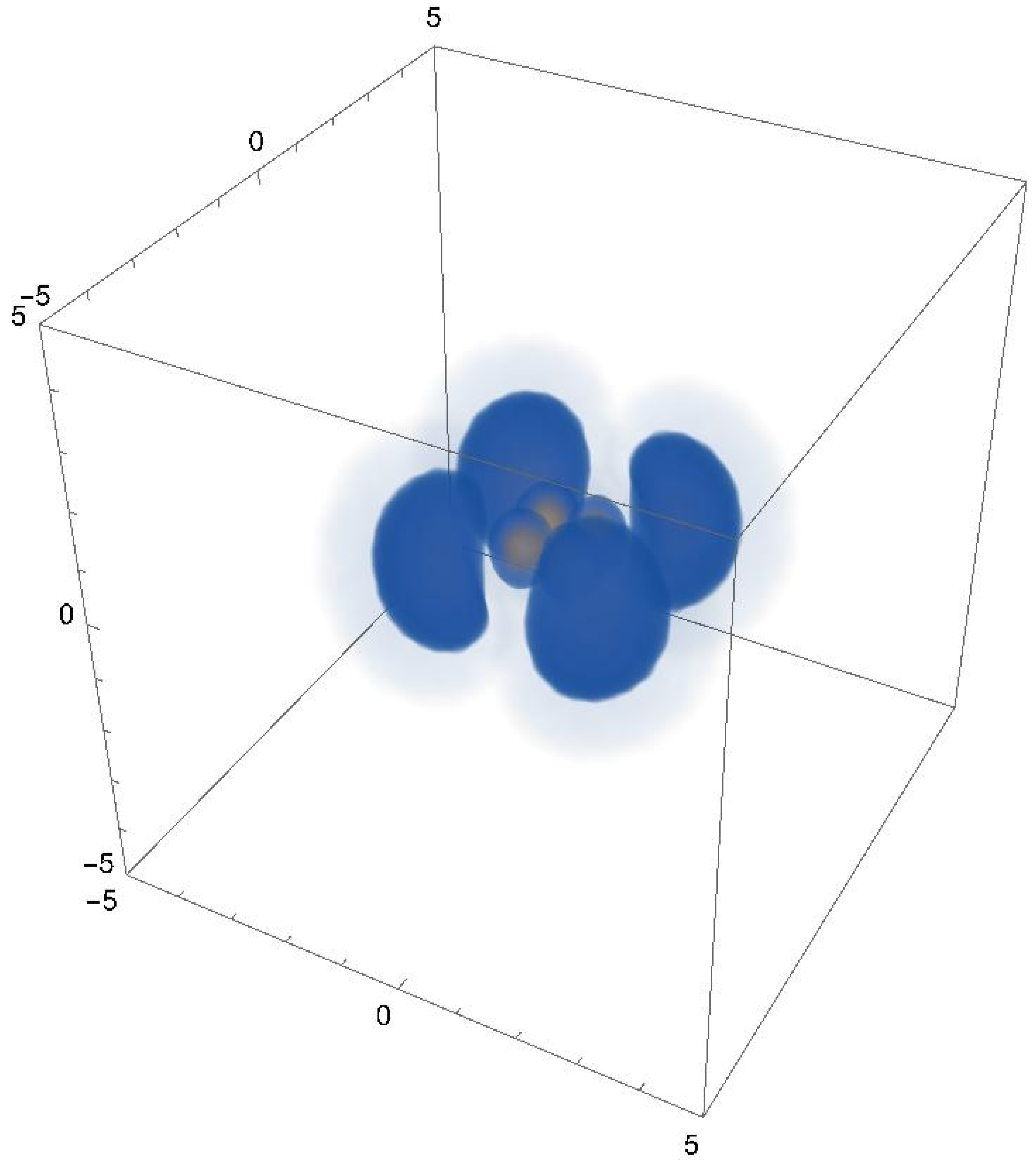
4d_{z^2}

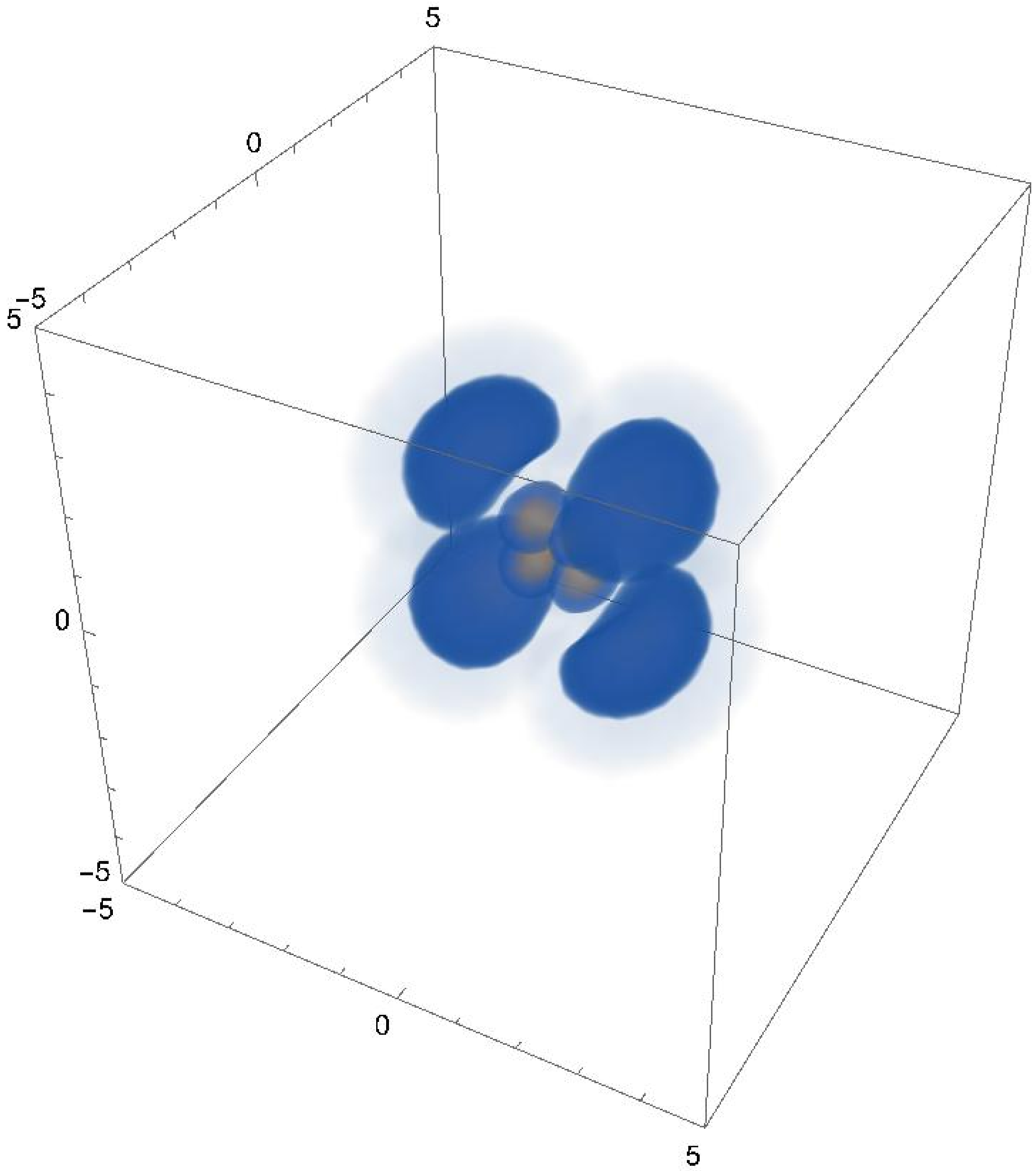


正面视图

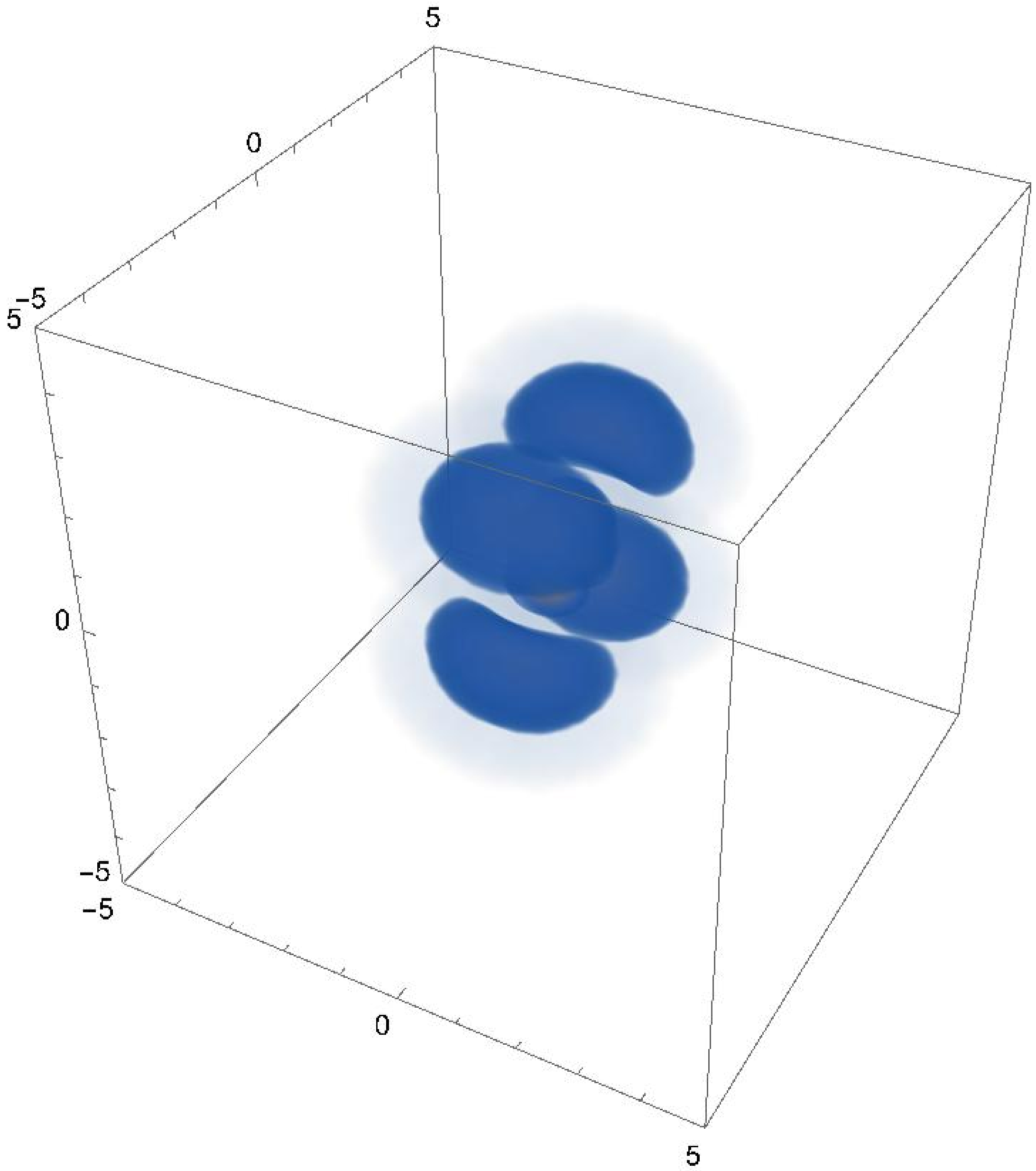


原文链接：氢原子的 d 轨道概率密度函数的三维密度图

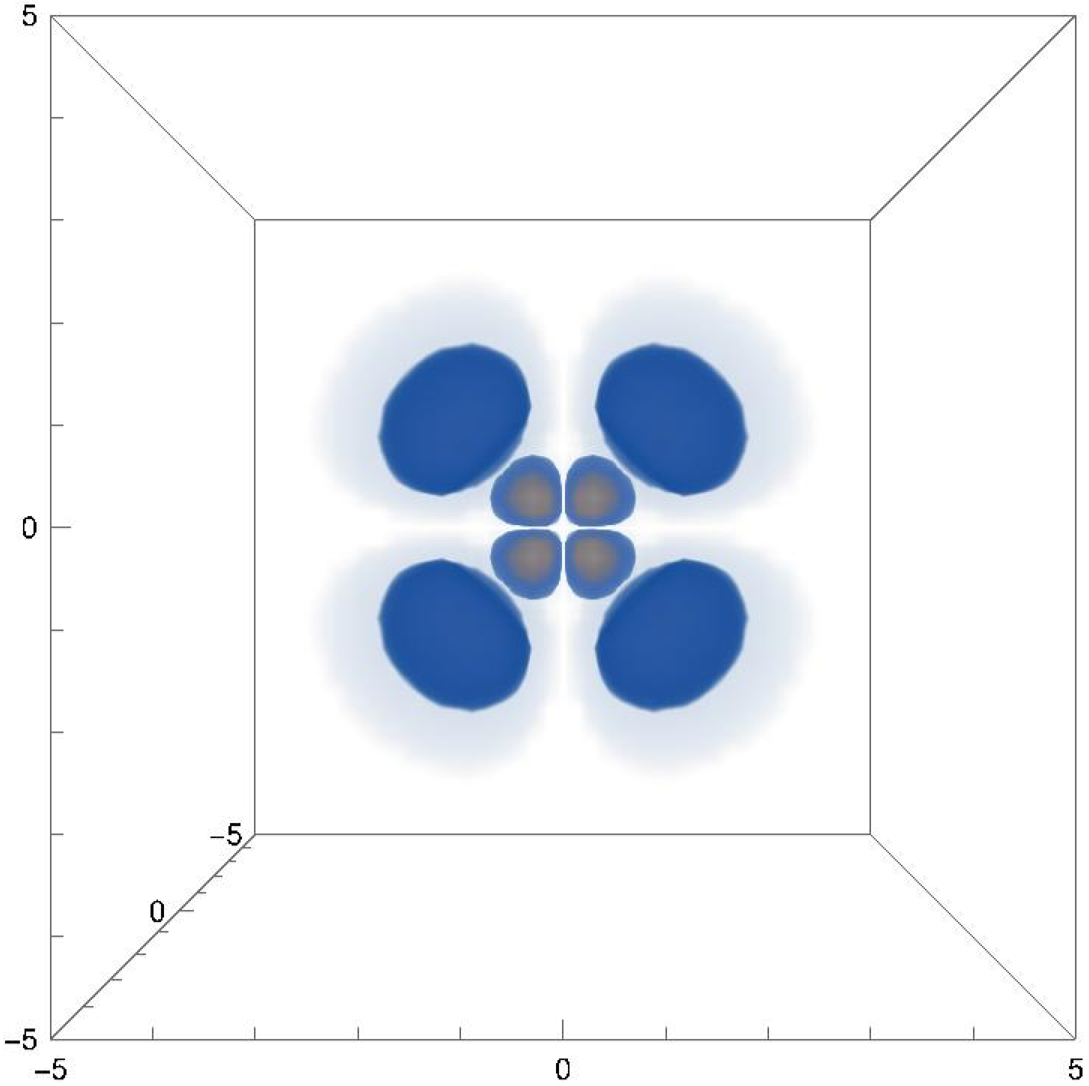

5
0
-5
5
0
-5
-5
0
5



原文链接：氢原子的 d 轨道概率密度函数的三维密度图

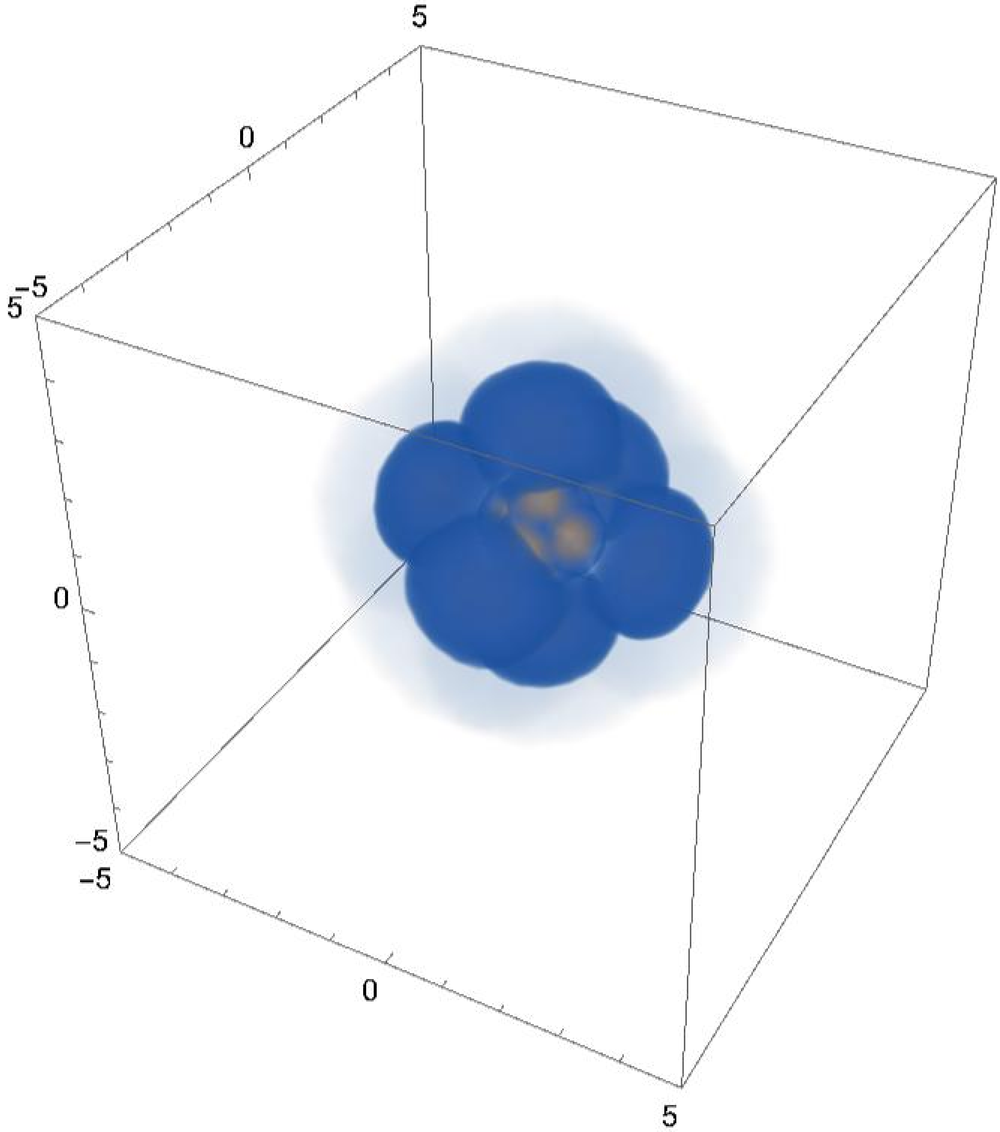


其他几个轨道波函数。

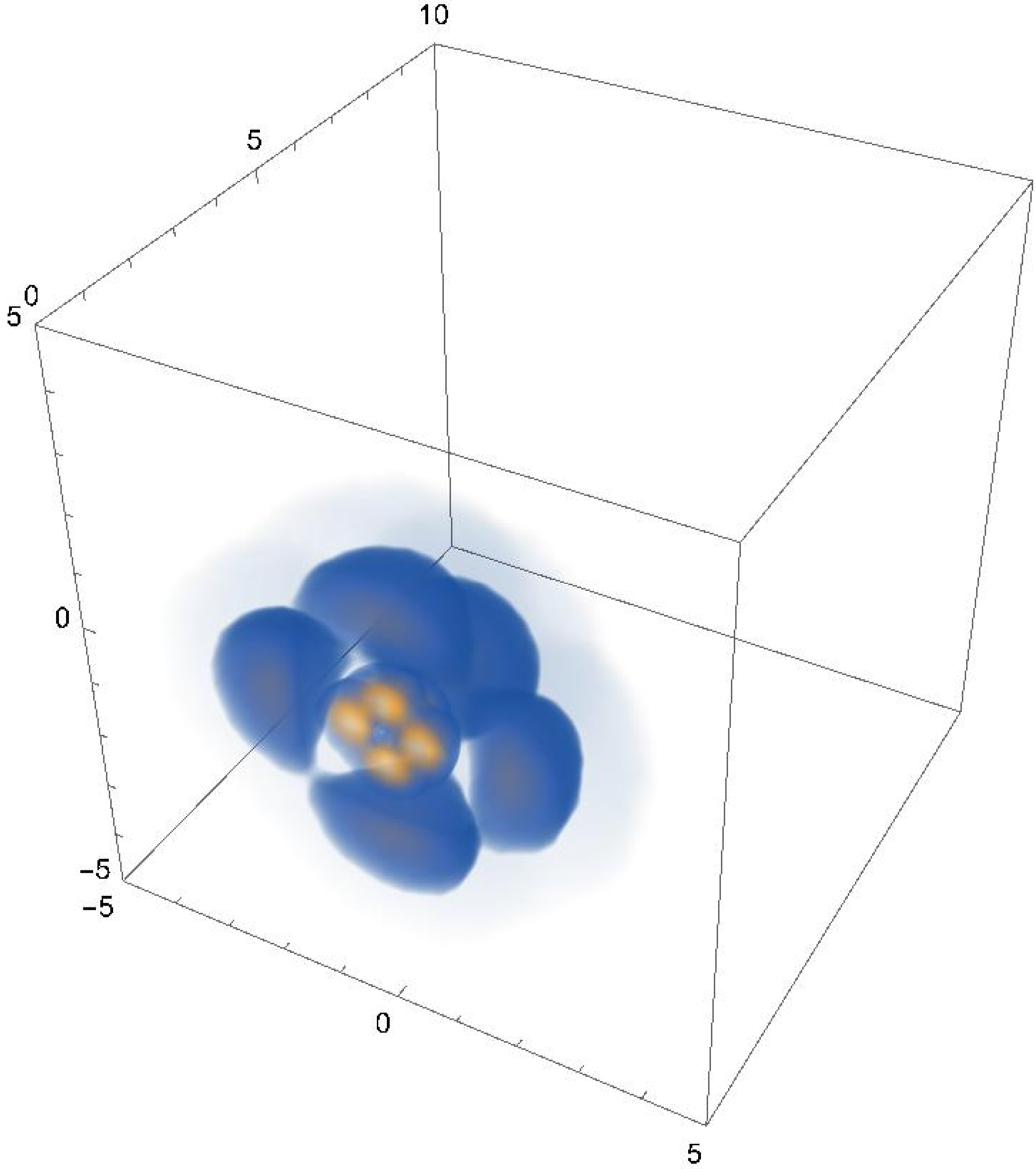


正面视图

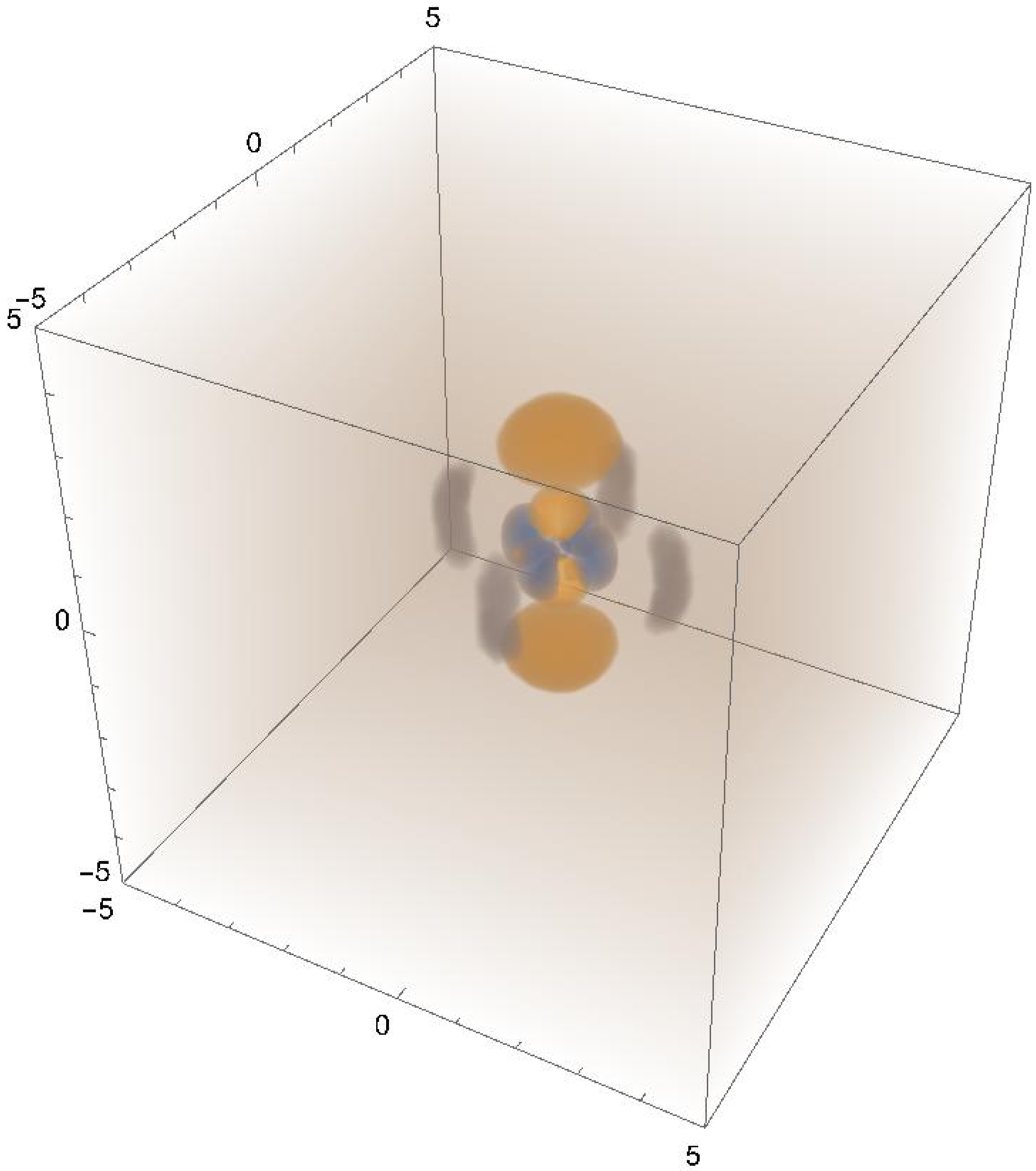
4d杂化轨道作图



原文链接：氢原子的 d 轨道概率密度函数的三维密度图

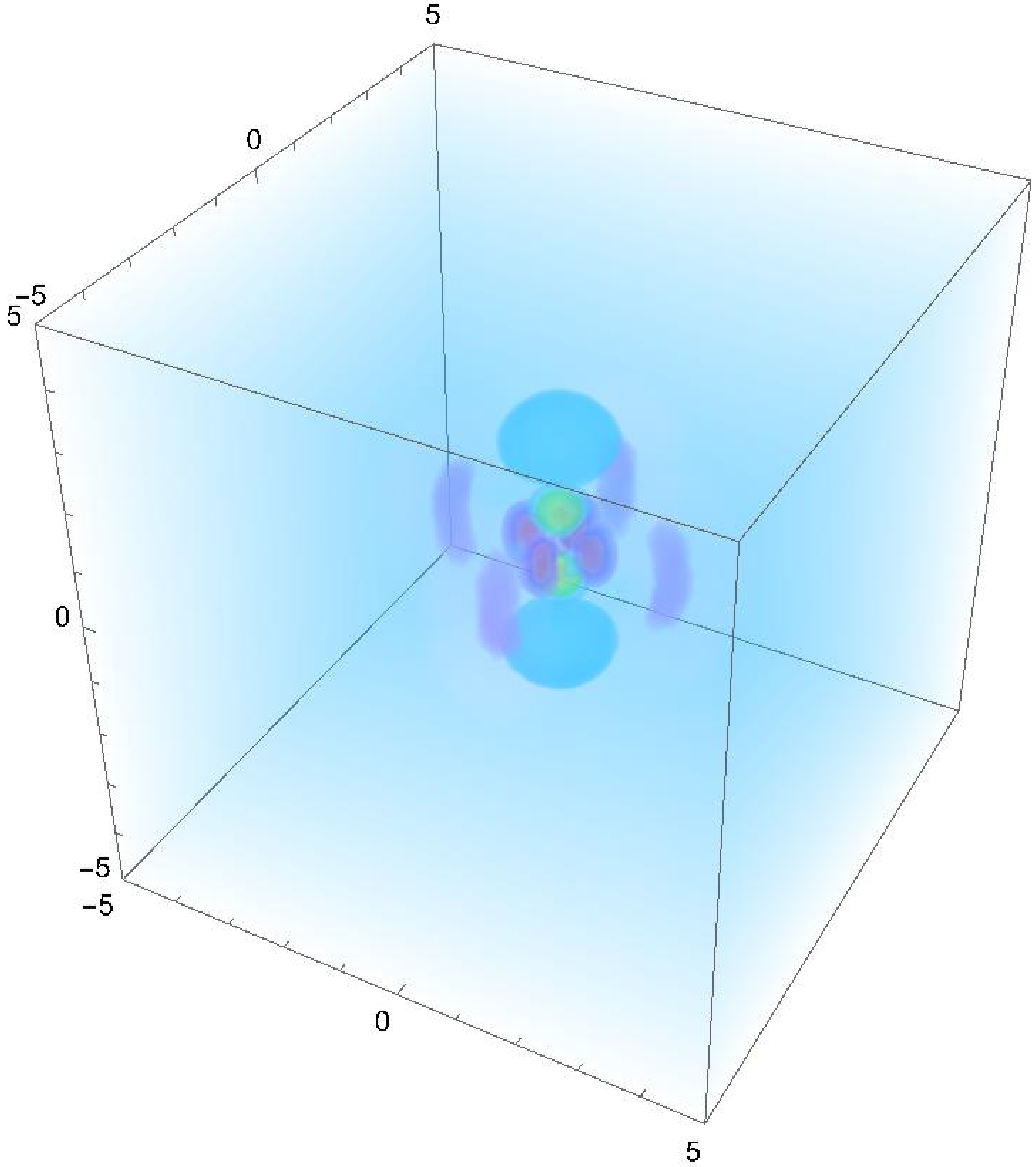


把y坐标范围改到 [0,10] ，切开图像，看到对称面上的概率密度。



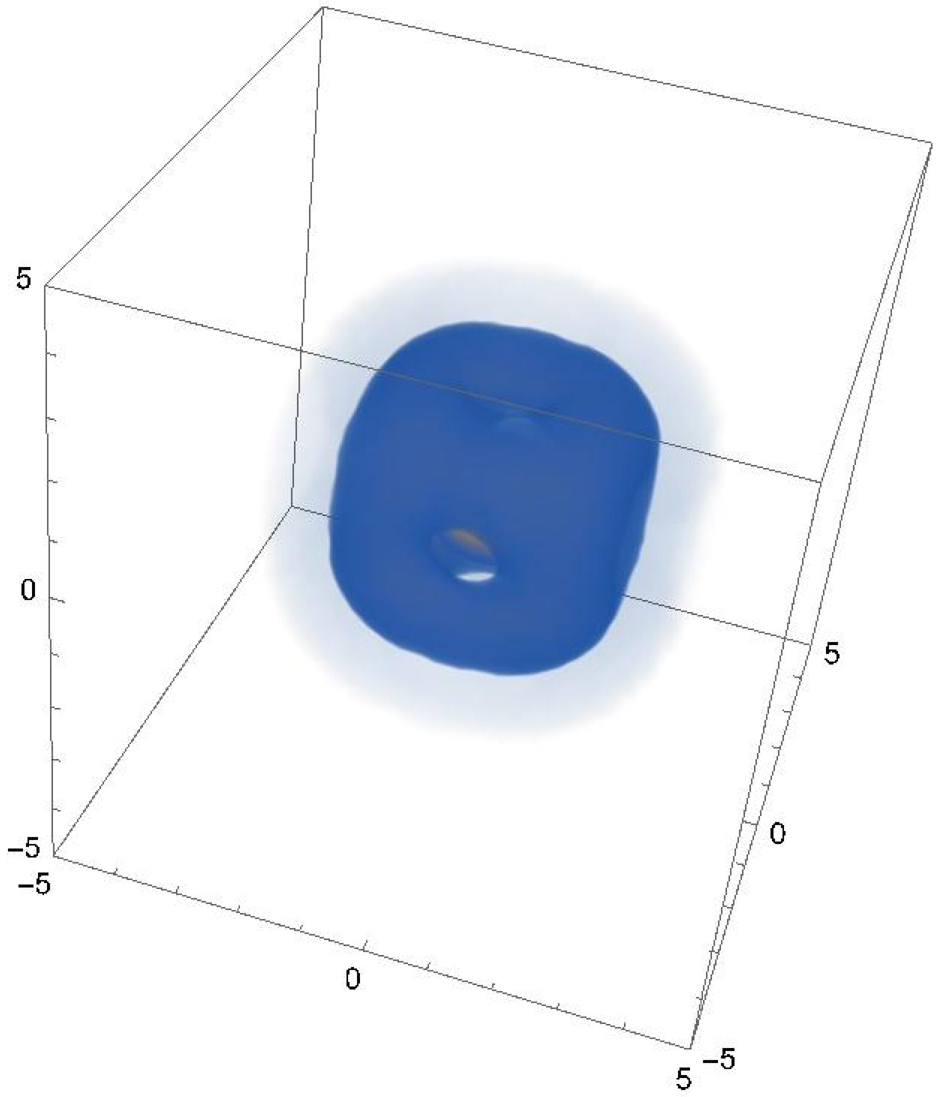
差值。有着奇妙的艺术感。于是干脆改亿下配色。

原文链接：氢原子的 d 轨道概率密度函数的三维密度图

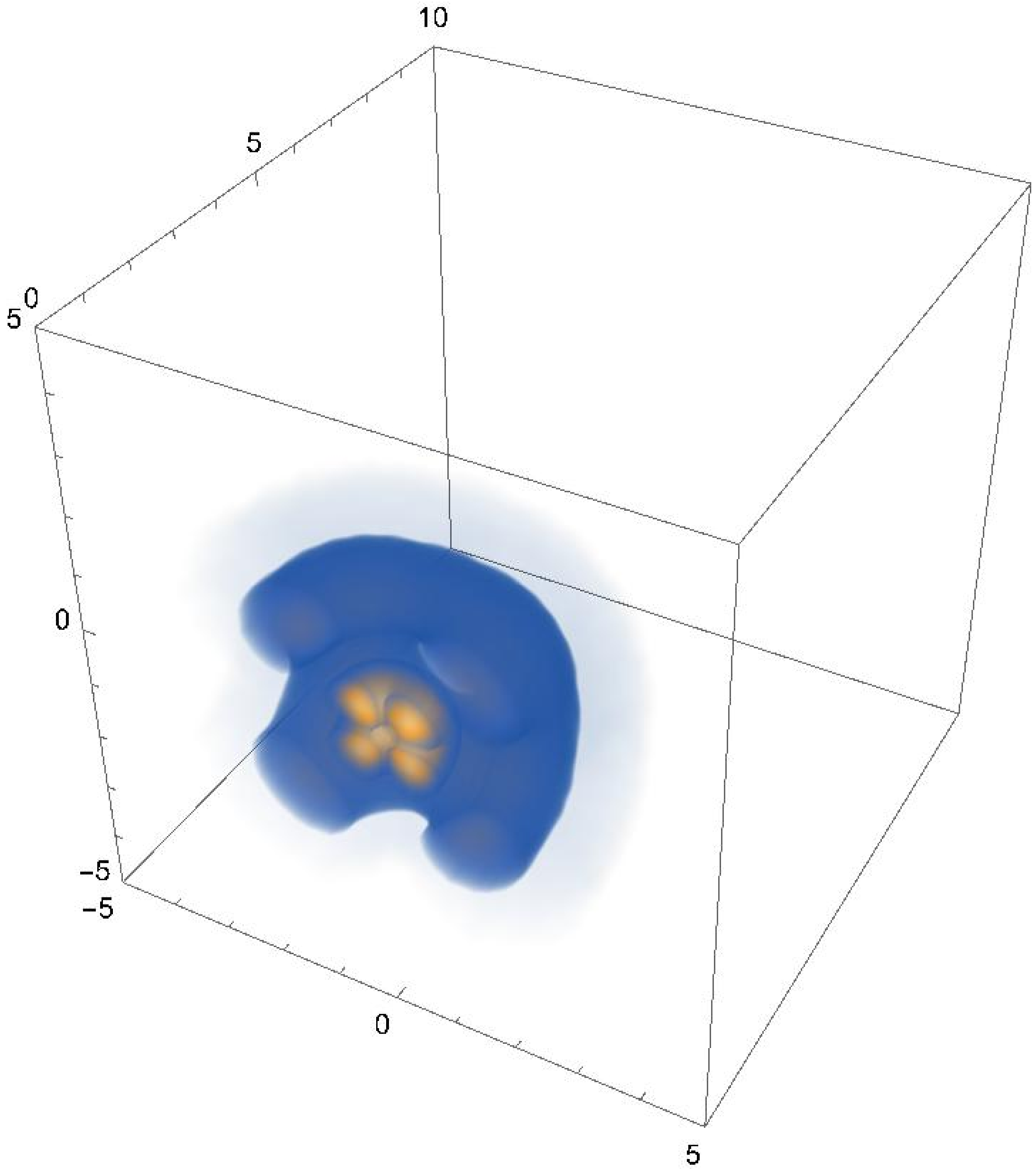


属于是糖果色了。

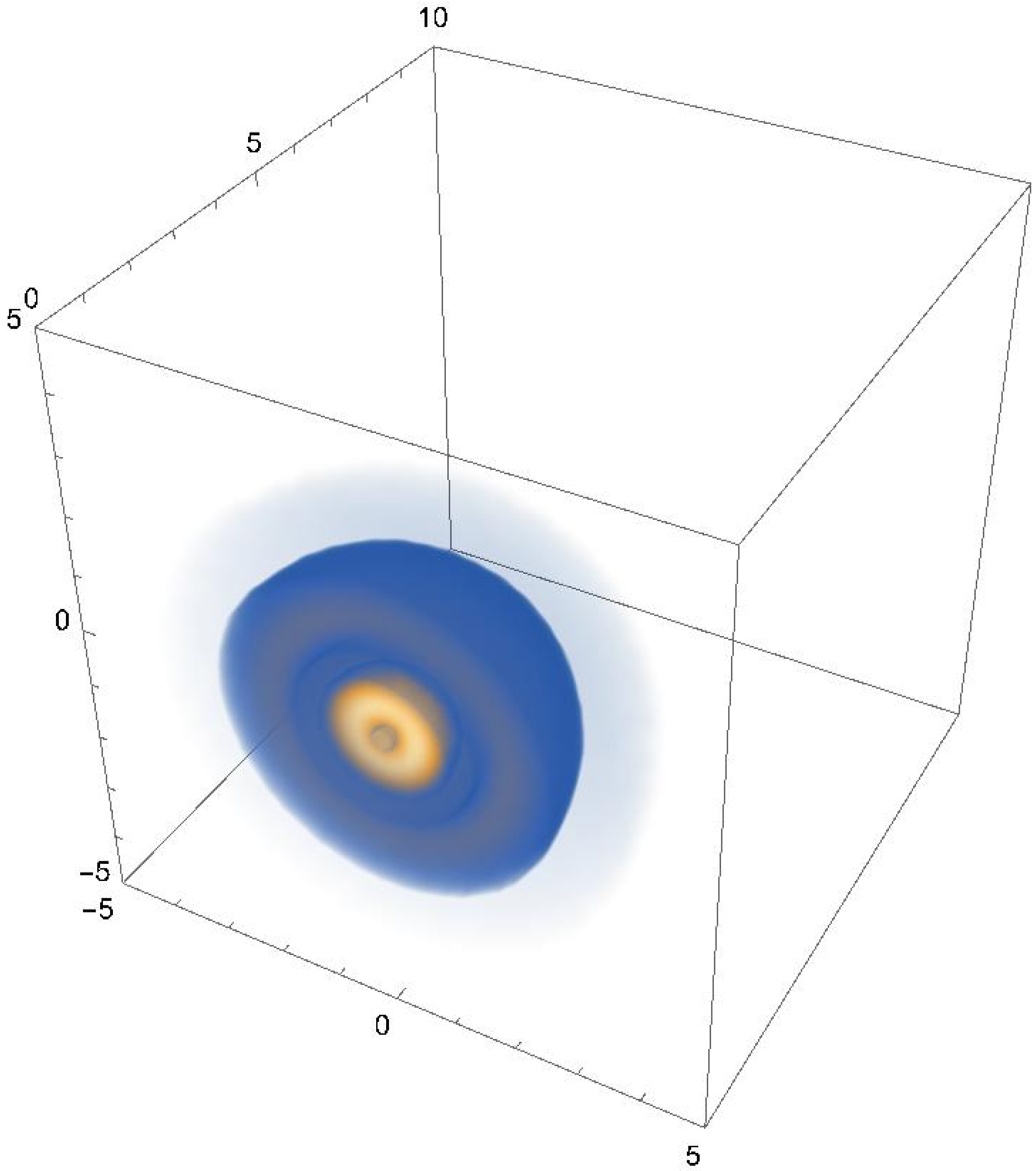
原文链接：氢原子的 d 轨道概率密度函数的三维密度图



5
0
−5
−5
0
5
−5
0
5



相当有意思的，在于外面这层圆角立方体壳层的带孔。



把五个d轨道加在一起，切开看内部的丰富壳层。

总结

DensityPlot3D[ ] 是绘制三维概率密度图的绝佳方法。但是它在中文互联网上鲜有应用。这里谨作为砖引玉。希望看到更多好看的制图。