

## 氢原子波函数的图形

薛定谔方程中的波函数  $\psi$  是描述原子处于定态时核外电子运动状态的数学函数式。为了得到合理的波函数的解，必须满足一定的条件，如  $\psi$  应是坐标的单值函数，为此引进分立值的 3 个参数，即量子数  $n$ 、 $l$ 、 $m$ （它们的取值限制及物理意义见 2.1.1）。它们是一套量子化的参数，只有  $n$ 、 $l$ 、 $m$  值的允许组合才能得到合理的波函数  $\psi_{n,l,m}$ 。例如，氢原子的基态，是在  $n=1$ ， $l=0$ ， $m=0$  的条件下，即电子处于 1s 原子轨道的状态下，解径向部分和角度部分的常微分方程得到函数：

$$R_{1,0}(r) = 2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}}e^{-r/a_0} \qquad Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

将两者相乘得 1s 轨道的波函数，

$$\psi_{1,0,0} = \psi_{1s} = R_{1,0}(r) \cdot Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}}e^{-r/a_0}$$

式中  $a_0=52.9$  pm，称为 Bohr 半径。

氢原子的一些波函数见表 2.2 所示。

表 2.2 氢原子的一些波函数 (玻尔半径  $a_0=52.9$  pm)

原子轨道	$R_{n,l}(r)$	$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$	$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$
1s	$2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}}e^{-r/a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}}e^{-r/a_0}$
2s	$\sqrt{\frac{1}{8a_0^3}}\left(2 - \frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}$		$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}}\left(2 - \frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}$
2p <sub>x</sub>	$\sqrt{\frac{1}{24a_0^3}}\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\varphi$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}}\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}\sin\theta\cos\varphi$
2p <sub>y</sub>		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\varphi$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}}\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}\sin\theta\sin\varphi$
2p <sub>z</sub>		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}}\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}\cos\theta$

由表的结果可以看出，s 态原子轨道的  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  是相同的，同样，p 态原子轨道的  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  也是相同的，说明角度分布函数与  $n$  值是无关系的。量子力学中，把原子中单电子波函数  $\psi_{n,l,m}$  称为原子轨道函数，简称为原子轨道。例如， $\psi_{1,0,0}$  表示 1s 轨道，又表示为  $\psi_{1s}$ ； $\psi_{2,1,0}$  则是 2p<sub>z</sub> 轨道或  $\psi_{2p_z}$ 。这里引用的“轨道”一词，只是量子力学借用了经典力学中的术语，它已不是 Bohr 原子模型中的固定轨道，而是指电子的一种空间运动状态，或者说是电子在核外运动的某个空间范围。

为了更形象直观地了解原子中电子的运动状态，科学家便将波函数的径向部分  $R_{n,l}(r)$  和角度部分  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  随自变量的变化规律以图的形式表达出来。例如：画出氢原子 1s 轨

道的  $R_{n,l}(r)$  和  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  图形。

因氢原子 1s 轨道的  $R_{n,l}(r)$  和  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  的函数式为：

$$R(r) = 2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}} e^{-r/a_0} \qquad Y(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

将有关计算结果列表如下：

表 2.3 氢原子 1s 轨道的  $R_{1,0}(r)$  数据

$r/a_0$	0	1	2	3	4	$\infty$
$R(r)/\sqrt{\frac{1}{a_0^3}}$	2	0.736	0.271	0.0996	0.0366	$\rightarrow 0$

根据表中数据作图，得到了氢原子 1s 轨道的径向分布  $R_{1,0}(r)$  (图 2.3) 和角度分布  $Y_{0,0}(\theta, \varphi)$  (图 2.4) 图形。氢原子的 1s 轨道的  $R_{1,0}(r)$  只与  $r$  有关，当  $r$  从 0 趋于  $\infty$  时， $R_{1,0}(r)$  由最大值  $2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}}$  呈幂函数递减并趋近于 0。

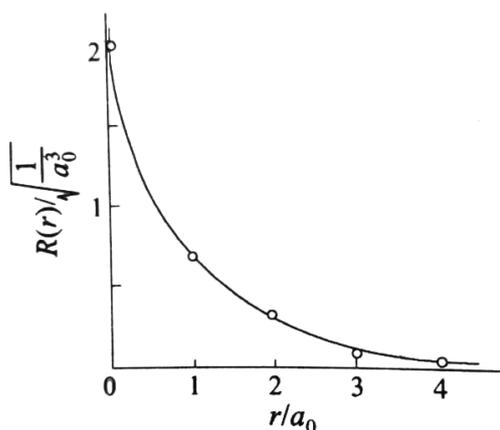


图 2.5 氢原子 1s 轨道的  $R_{1,0}(r)$  图形

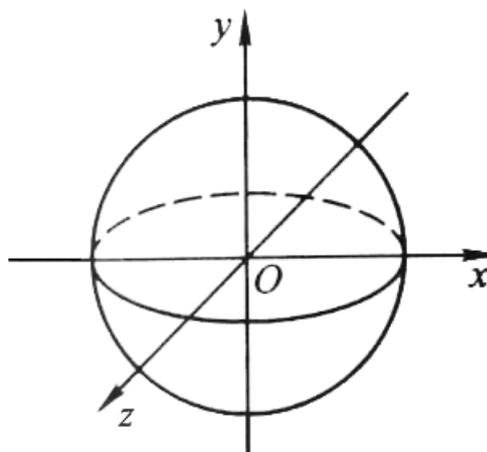


图 2.6 氢原子 1s 轨道的  $Y_{0,0}(\theta, \varphi)$  图形

当  $r$  一定时，因氢原子 1s 轨道的  $Y(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ ，是一常数，与  $\theta$ 、 $\varphi$  无关，其图形是一个以  $Y(\theta, \varphi)$  为半径的球面，即是一种球形对称的图形(图 2.6)。而 2p 轨道的  $Y(\theta, \varphi)$  随角度  $\theta$ 、 $\varphi$  的改变而变化。

$Y_p$  与  $Y_s$  不同，随角度的不同而改变，以  $Y_{p_z}$  为例，其不同  $\theta$  值对应的  $Y_{p_z}$  值列于下表。

表 2.4 2p 原子轨道的  $Y_p - \theta$  数据

$\theta$	0	30	60	90	120	150	180
$\cos\theta$	1	0.866	0.50	0	-0.50	-0.866	-1
$Y_{2,p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$	0.489	0.423	0.244	0	-0.244	-0.423	-0.489

从原点出发引出相当于各  $\theta$  值的直线，在各直线上分别截取相当于  $Y_{p_z}$  (或  $\cos\theta$  值) 数值的线段，联接这些线段的端点，便得到图 2.7(1)的图形。因为相当于同一  $\theta$  角各个方向是以  $OZ$  轴为轴的锥面[图 2.7(2)]，所以须将上述曲线绕  $OZ$  轴旋转一周，便得到上下两个封闭的立体曲面[图 2.7(3)]，这就是  $p_z$  态波函数的角度部分图形。

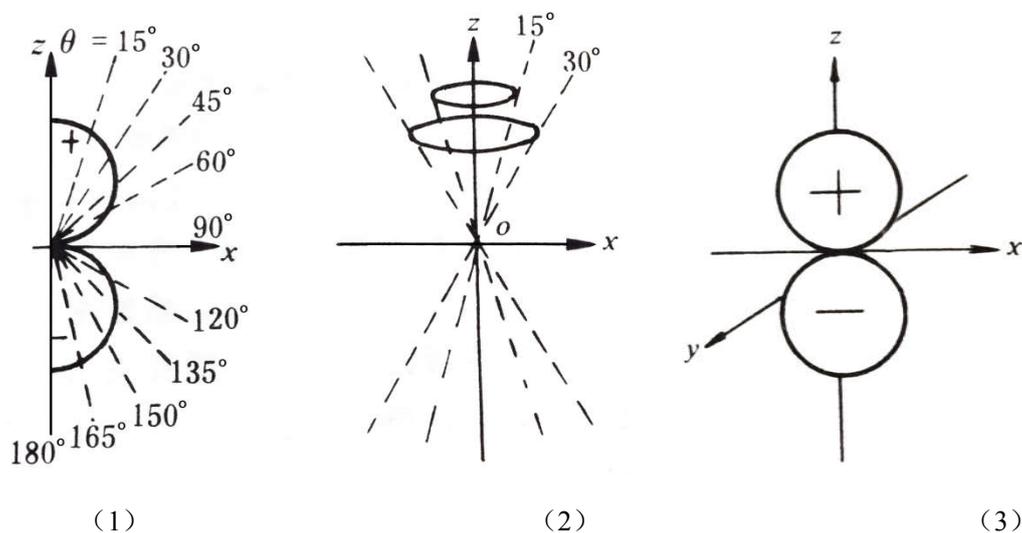


图 2.7  $p_z$  态波函数的角度部分图示

由于原子轨道的角度分布与  $n$  无关，因此，所有  $s$  原子轨道均为球型 (图 2.6)，所有  $p$  轨道由两个圆球并立而成，其对称轴为  $z$  轴时，用  $p_z$  表示，对称轴为  $x$  和  $y$  轴，分别用  $p_x$  和  $p_y$  表示，因此  $p$  轨道为三重简并轨道。