§ 2.6 单电子(H)原子—径向方程

径向方程

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\left[\frac{2m_e}{\hbar^2}(E-V(r))-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0$$

$$l=0,1,2,3,\cdots$$

径向方程与V(r) 的具体形式有关。

令 $$R(r)=\frac{\chi(r)}{r}$$

方程简化为

$$\frac{d^2\chi}{dr^2}+\frac{2m_e}{\hbar^2}\left[E-V(r)-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2}\right]\chi(r)=0$$

对于氢原子(类氢离子)

$$V(r)=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

§ 2.6 单电子(H)原子—径向方程

- 对于任何 $E>0$，方程都有有意义的解。

  因此，在 $E>0$时，我们得到的是连续谱。

- 对于 $E<0$，电子束缚在库仑势阱内。

做变换

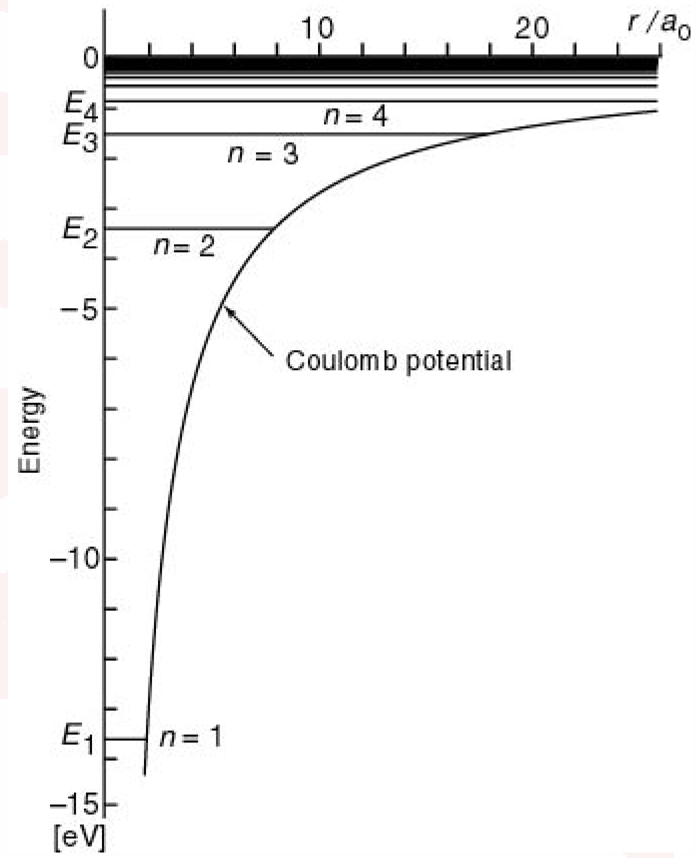
$$\rho=\left(-\frac{8m_eE}{\hbar^2}\right)^{1/2}r$$

并设

$$n=\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar}\left(-\frac{m_e}{2E}\right)^{1/2}$$

方程化为

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}+\frac{n}{\rho}-\frac{1}{4}\right]\chi(\rho)=0$$



根据波函数标准条件的要求

$$n=1,2,3,\cdots \quad 且 \quad l\le n-1$$

§ 2.6 单电子(H)原子—径向方程

方程的解

$$R(r) = R_{nl}(r) = N_{nl} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

$$\rho = \left(-\frac{8m_e E}{\hbar^2} \right)^{1/2} r$$

连带拉盖尔多项式

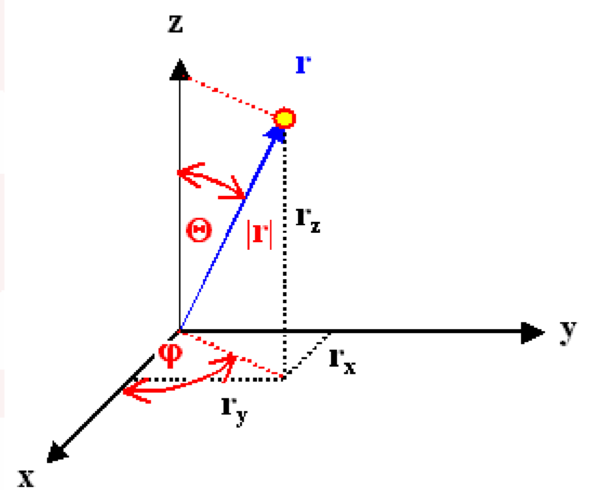
$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{v=0}^{n-l-1} (-1)^{v+1} \frac{[(n+l)!]^2 \rho^v}{(n-l-1-v)!(2l+1+v)!v!}$$

归一化

$$\int_0^\infty \left| R_{nl}(r) \right|^2 r^2 dr = 1$$

归一化系数

$$N_{n,l} = -\left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2}$$



$$d\tau = dr \cdot r d\theta \cdot r \sin\theta d\varphi$$
$$= r^2 \sin\theta d\theta d\varphi$$

§ 2.6 单电子(H)原子—径向方程

$$n = 1, 2, 3, \cdots$$

$$l = 0, 1, 2, \cdots, n-1$$

$$R_{10}(r) = 2(Z/a_0)^{3/2} \exp(-Zr/a_0)$$

$$R_{20}(r) = 2(Z/2a_0)^{3/2}(1 - Zr/2a_0)\exp(-Zr/2a_0)$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}}(Z/2a_0)^{3/2}(Zr/a_0)\exp(-Zr/2a_0)$$

$$R_{30}(r) = 2(Z/3a_0)^{3/2}(1 - 2Zr/3a_0 + 2Z^2r^2/27a_0^2)\exp(-Zr/3a_0)$$

$$R_{31}(r) = \frac{4\sqrt{2}}{9}(Z/3a_0)^{3/2}(1 - Zr/6a_0)(Zr/a_0)\exp(-Zr/3a_0)$$

$$R_{32}(r) = \frac{4}{27\sqrt{10}}(Z/3a_0)^{3/2}(Zr/a_0)^2 \exp(-Zr/3a_0)$$

§ 2.6 单电子(H)原子—H原子中电子的概率分布

$$u(\mathbf{r}) = u_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

量子数

$$n = 1, 2, 3, \cdots$$

$$l = 0, 1, 2, \cdots, n-1$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \pm l$$

归一化条件

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |u_{nlm}(r,\theta,\varphi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

$$= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

$$= \int_0^\infty R_{nl}^2(r) r^2 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= 1$$

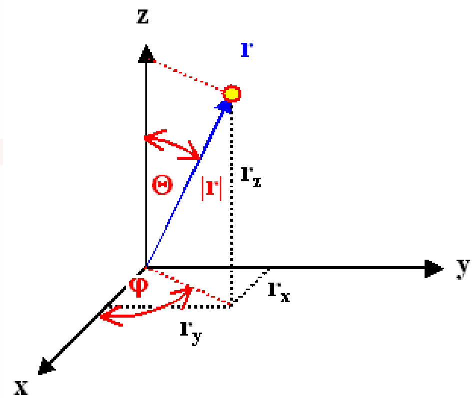
§ 2.6 单电子(H)原子—H原子中电子的概率分布

➤氢原子(类氢离子)处在束缚态 $u_{nlm}(r, \theta, \varphi)$，则在 (r, θ, φ) 点附近 dτ 体积元内电子出现的概率为：

$$\rho_{nlm}(r,\theta,\varphi)d\tau = \left|u_{nlm}(r,\theta,\varphi)\right|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

$$= R_{nl}^2(r) r^2 dr \left|Y_{lm}(\theta,\varphi)\right|^2 d\Omega$$

径向分布　　　　角向分布



角向分布函数 $W_{lm}(\theta, \varphi)$

$$d\tau = dr \cdot r d\theta \cdot r\sin\theta d\varphi = r^2 dr \frac{dS}{r^2} = r^2 dr d\Omega$$

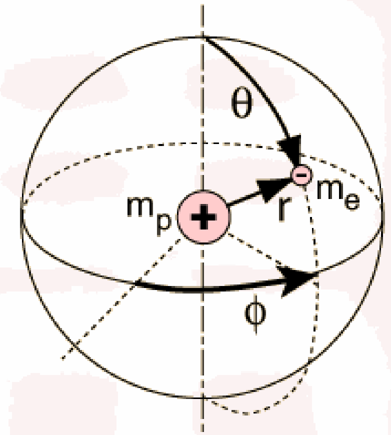
$$W_{lm}(\theta,\varphi)d\Omega = \left[\int_0^\infty \left|u_{nlm}(r,\theta,\varphi)\right|^2 r^2 dr\right] \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= \left[\int_0^\infty R_{nl}^2(r) r^2 dr\right] \left|Y_{lm}(\theta,\varphi)\right|^2 \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= \left|Y_{lm}(\theta,\varphi)\right|^2 d\Omega$$

§ 2.6 单电子(H)原子—H原子中电子的概率分布

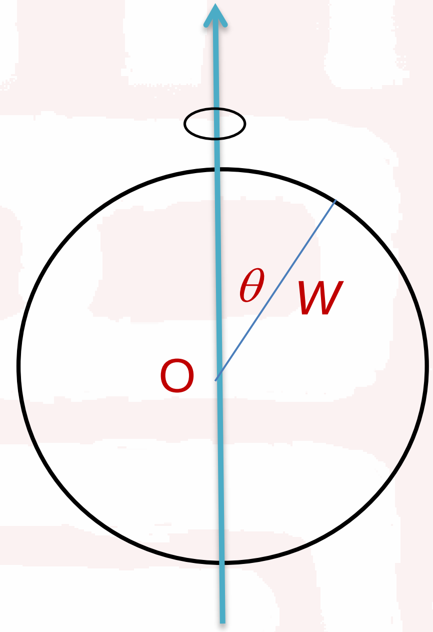
$$Y_{lm}(\theta,\varphi)=N_{lm}P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}$$



角向分布函数

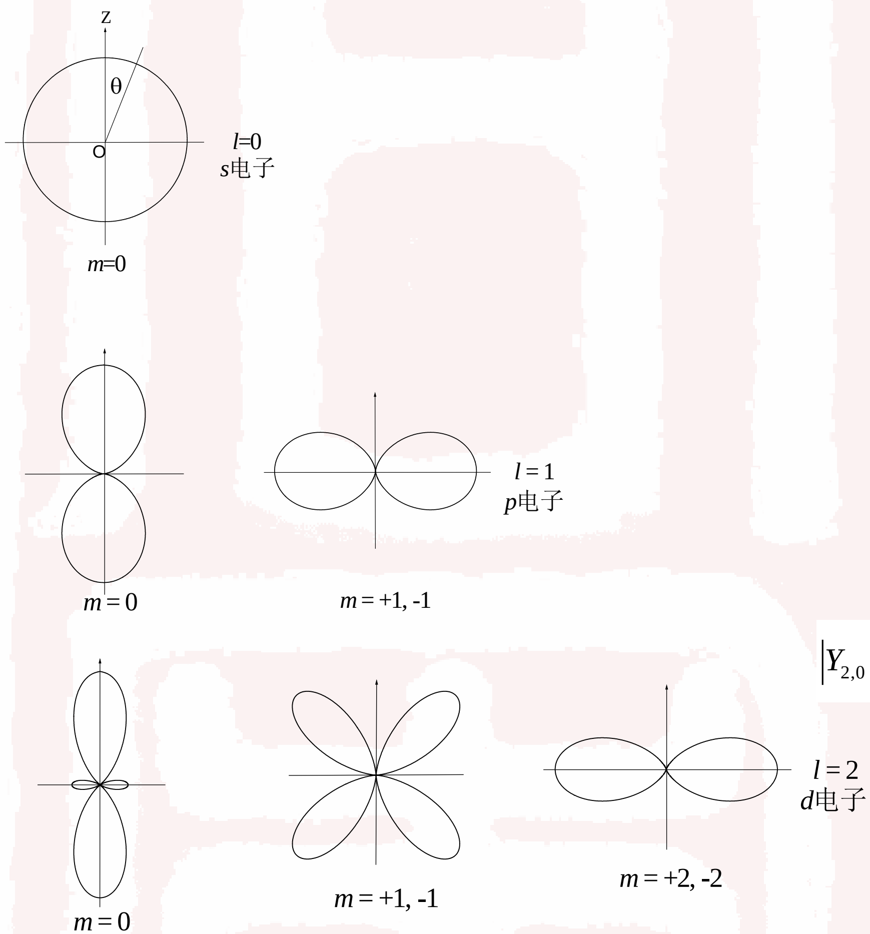
$$W_{lm}(\theta,\varphi)=\left|Y_{lm}(\theta,\varphi)\right|^2=N_{lm}^2\left|P_l^m(\cos\theta)\right|^2$$

角向分布函数表示：处在束缚态 $u_{nlm}(r,\theta,\varphi)$的氢原子(类氢离子)，在$(\theta,\varphi)$方向单位立体角内电子出现的概率。



角向分布函数与方位角无关，具有旋转对称性。

§ 2.6 单电子(H)原子—H原子中电子的概率分布



$$|Y_{0,0}|^2=\frac{1}{4\pi}$$

$$|Y_{1,0}|^2=\frac{3}{4\pi}\cos^2\theta \qquad |Y_{1,\pm1}|^2=\frac{3}{8\pi}\sin^2\theta$$

$$|Y_{2,0}|^2=\frac{5}{16\pi}(3\cos^2\theta-1)^2 \qquad |Y_{2,\pm1}|^2=\frac{15}{8\pi}\sin^2\theta\cos^2\theta$$

$$Y_{2,\pm2}=\frac{15}{32\pi}\sin^4\theta$$

$$W_{lm}(\theta,\varphi)=|Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2$$

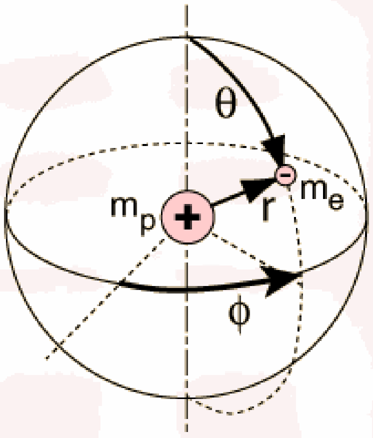
§ 2.6 单电子(H)原子—H原子中电子的概率分布

径向分布函数 $W_{nl}(r)$

$$W_{nl}(r)dr = \left[\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\left|u_{nlm}(r,\theta,\varphi)\right|^2 \sin\theta d\theta d\varphi\right] r^2 dr$$

$$= \left[\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\left|Y_{lm}(\theta,\varphi)\right|^2 \sin\theta d\theta d\varphi\right] R_{nl}^2(r) r^2 dr$$

$$= R_{nl}^2(r) r^2 dr$$

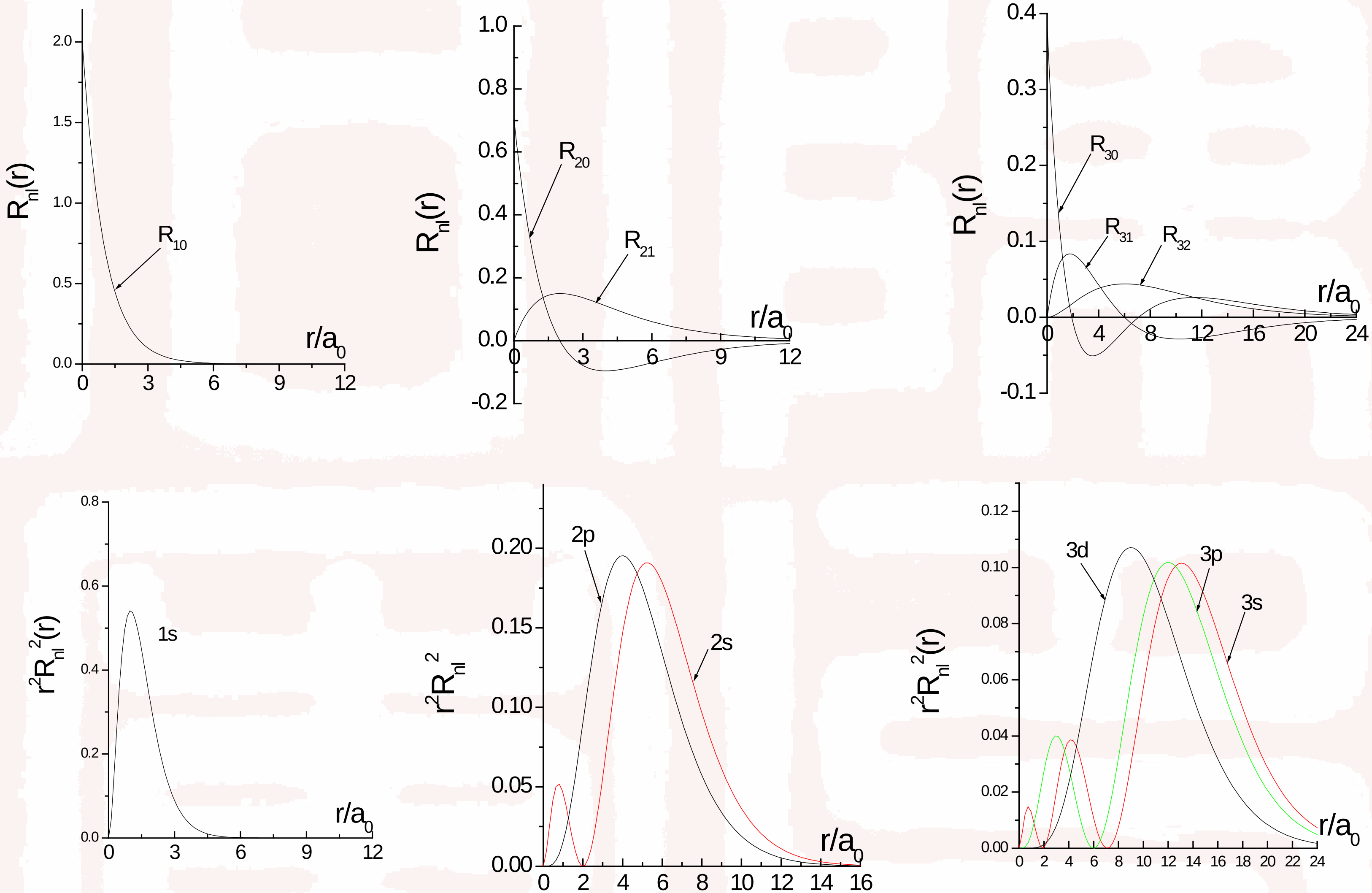


径向分布函数

$$W_{nl}(r) = R_{nl}^2(r) r^2$$

径向分布函数表示：处在束缚态 $u_{nlm}(r, \theta, \varphi)$的氢原子(类氢离子)， 在半径 r 处单位厚度球壳内电子出现的概率。

§ 2.6 单电子(H)原子—H原子中电子的概率分布



§ 2.6 单电子(H)原子—H原子中电子的概率分布

(1) 只有$l=0$的 s 态，径向波函数在$r=0$处不为零。

(2) 最可几半径

$$\frac{dW_{n,n-1}(r)}{dr}=0 \quad \Rightarrow \quad r_m=n^2a_0$$

例如：氢原子处在1s 态时，电子最可几半径为 a_0

(3) 平均半径

$$\langle r\rangle_{nlm}=\int u_{nlm}^*(\mathbf{r})ru_{nlm}(\mathbf{r})d\tau$$

$$=\int_0^\infty \left|R_{nl}(r)\right|^2 r^3dr$$

$$=\frac{n^2a_0}{Z}\left\{1+\frac{1}{2}\left[1-\frac{l(l+1)}{n^2}\right]\right\}$$

例如：氢原子处在1s 态时，电子平均半径为 $3a_0/2$

(4) 其它常用的平均值

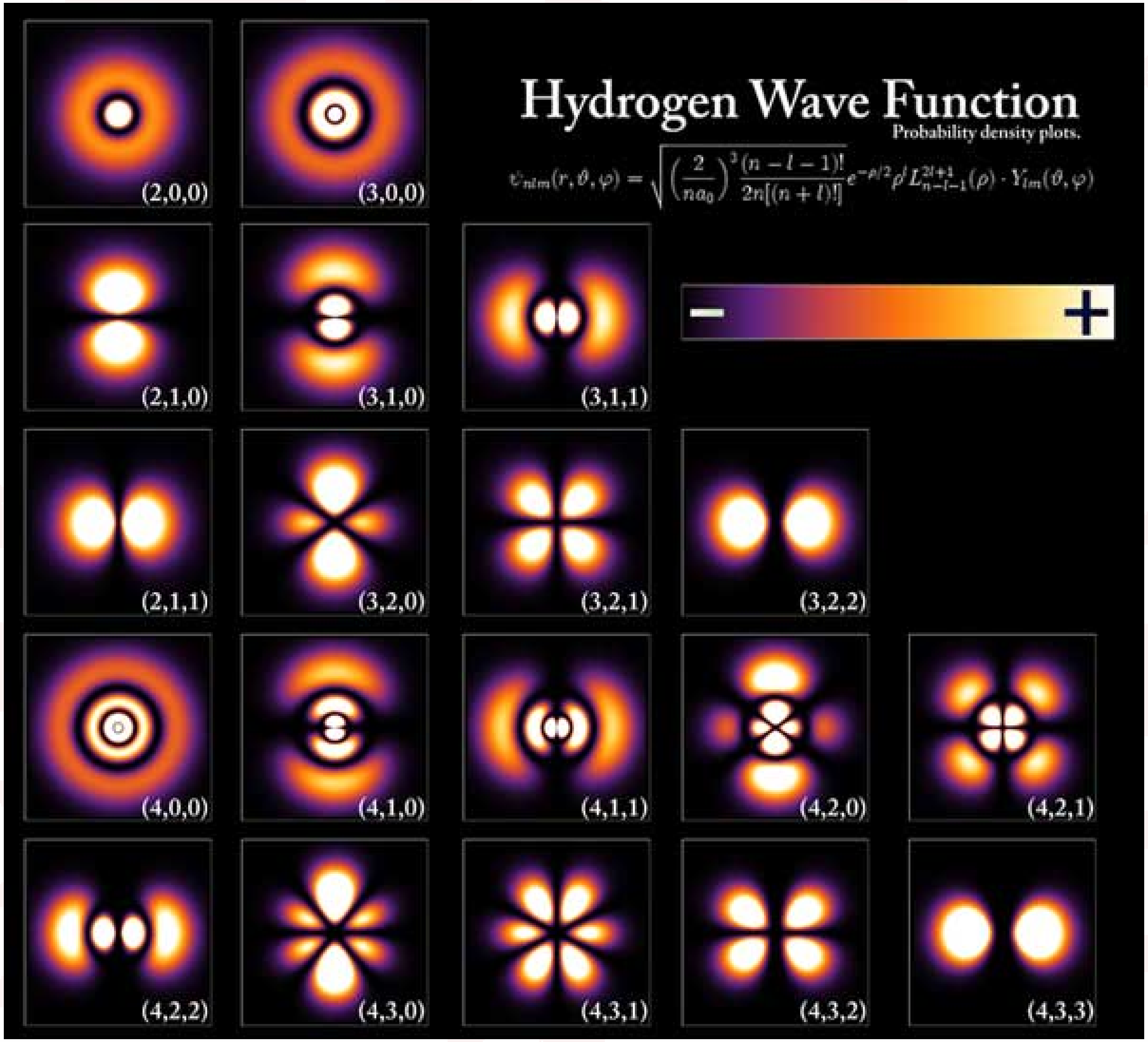
$$\langle r^2 \rangle_{nlm} = \frac{n^4 a_0^2}{Z^2}\left\{1+\frac{3}{2}\left[1-\frac{l(l+1)-1/3}{n^2}\right]\right\}$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nlm} = \frac{Z}{a_0 n^2}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nlm} = \frac{Z^2}{a_0^2 n^3 (l+1/2)}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nlm} = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)}$$

§ 2.6 单电子(H)原子—H原子中电子的概率分布



§ 2.6 单电子(H)原子—H原子中电子的概率分布

坐标空间和动量空间

对于H原子：

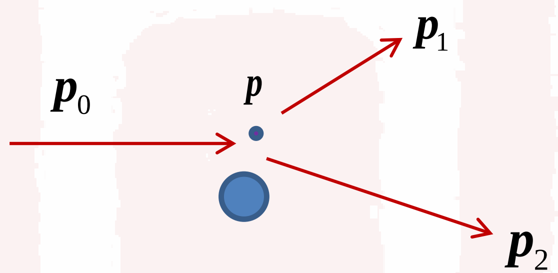
$$\psi_{1s}(r)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}$$

$$\phi_{1s}(p)=\frac{2^{3/2}}{\pi(1+p^2)^2}$$

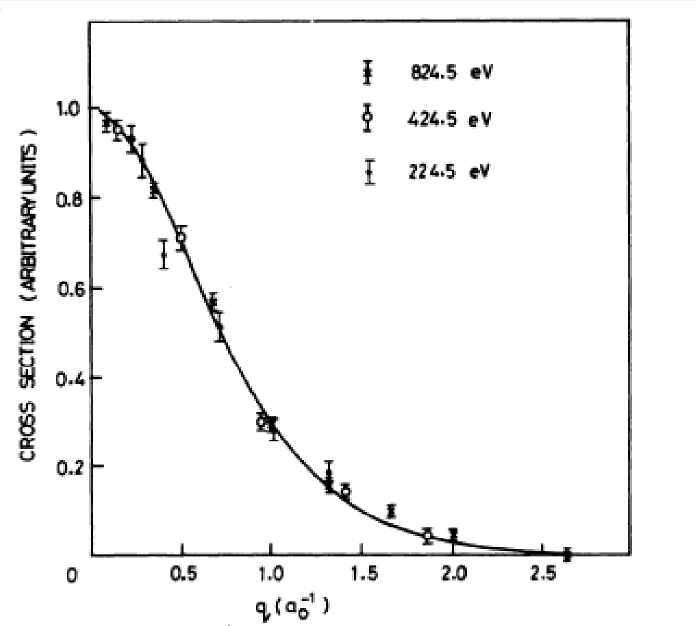
$$\left|\phi_{1s}(p)\right|^2=8\pi^{-2}(1+p^2)^{-4}$$

§ 2.6 单电子(H)原子—H原子中电子的概率分布

$e^- + A$ (atoms, molecules, …) $\rightarrow A^+ + e^-_1 + e^-_2$



$$\boldsymbol{p}_0 + \boldsymbol{p} = \boldsymbol{p}_1 + \boldsymbol{p}_2$$



Eric Weigold
(1937-)

Ian McCarthy
(1930-2005)

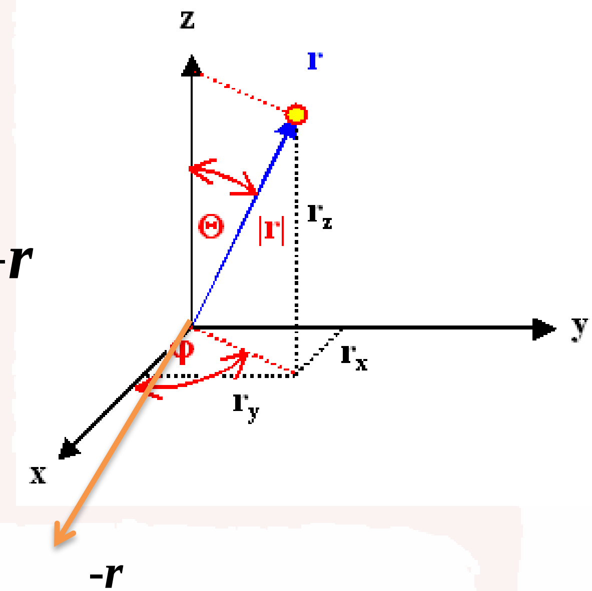
§ 2.6 单电子(H)原子—H原子波函数的宇称

宇称：空间反演的对称性。

设 $\hat{P}$ 为宇称算符，定义为：

$$\hat{P}\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(-\mathbf{r})$$

空间反演操作：$\boldsymbol{r} \to -\boldsymbol{r}$



再做一次空间反演操作，有

$$\hat{P}^2\varphi(\mathbf{r}) = \hat{P}\varphi(-\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r})$$

宇称算符的本征方程

$$\hat{P}\varphi(\mathbf{r}) = \eta\varphi(\mathbf{r})$$

$$\hat{P}^2\varphi(\mathbf{r}) = \hat{P}\left(\eta\varphi(\mathbf{r})\right) = \eta\hat{P}\varphi(\mathbf{r}) = \eta^2\varphi(\mathbf{r})$$

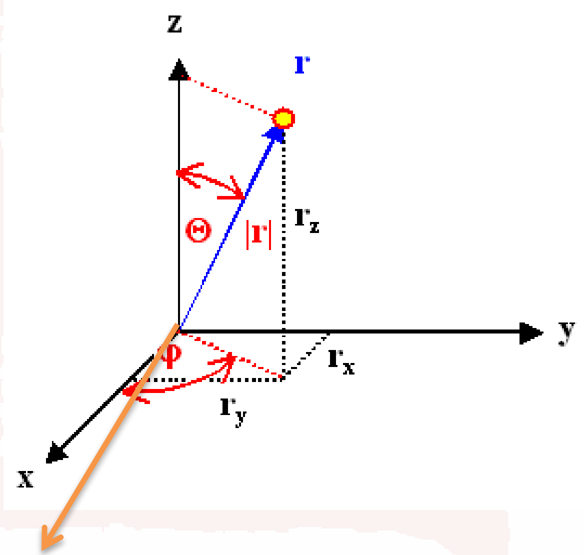
$\Rightarrow$ $\eta^2 = 1$ $\Rightarrow$ $\eta = \pm 1$

所以 $\hat{P}\varphi(\mathbf{r}) = \pm\varphi(\mathbf{r})$

§ 2.6 单电子(H)原子—H原子波函数的宇称

$\eta = +1$ 空间反演对称，体系具有偶宇称；

$\eta = -1$ 空间反演反对称，体系具有奇宇称；



在球坐标下，空间反演操作相当于变换：

$$(r, \theta, \varphi) \rightarrow (r, \pi-\theta, \pi+\varphi)$$

对于氢原子(类氢离子)波函数

$$\hat{P}\left[R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)\right] = R_{nl}(r)Y_{lm}(\pi-\theta,\phi+\pi)$$

$$= R_{nl}(r)(-1)^l Y_{lm}(\theta,\phi)$$

宇称取决于 $(-1)^l$

§ 2.6 单电子(H)原子—量子数的物理意义

$$u(\mathbf{r}) = u_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

量子数

$$n = 1, 2, 3, \cdots$$

$$l = 0, 1, 2, \cdots, n-1$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \pm l$$

(1) 主量子数 n 和氢原子能级

$$n=\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar}\left(-\frac{m_e}{2E}\right)^{1/2} \Rightarrow \quad E_n=-\frac{1}{2n^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\frac{m_e}{\hbar^2}$$

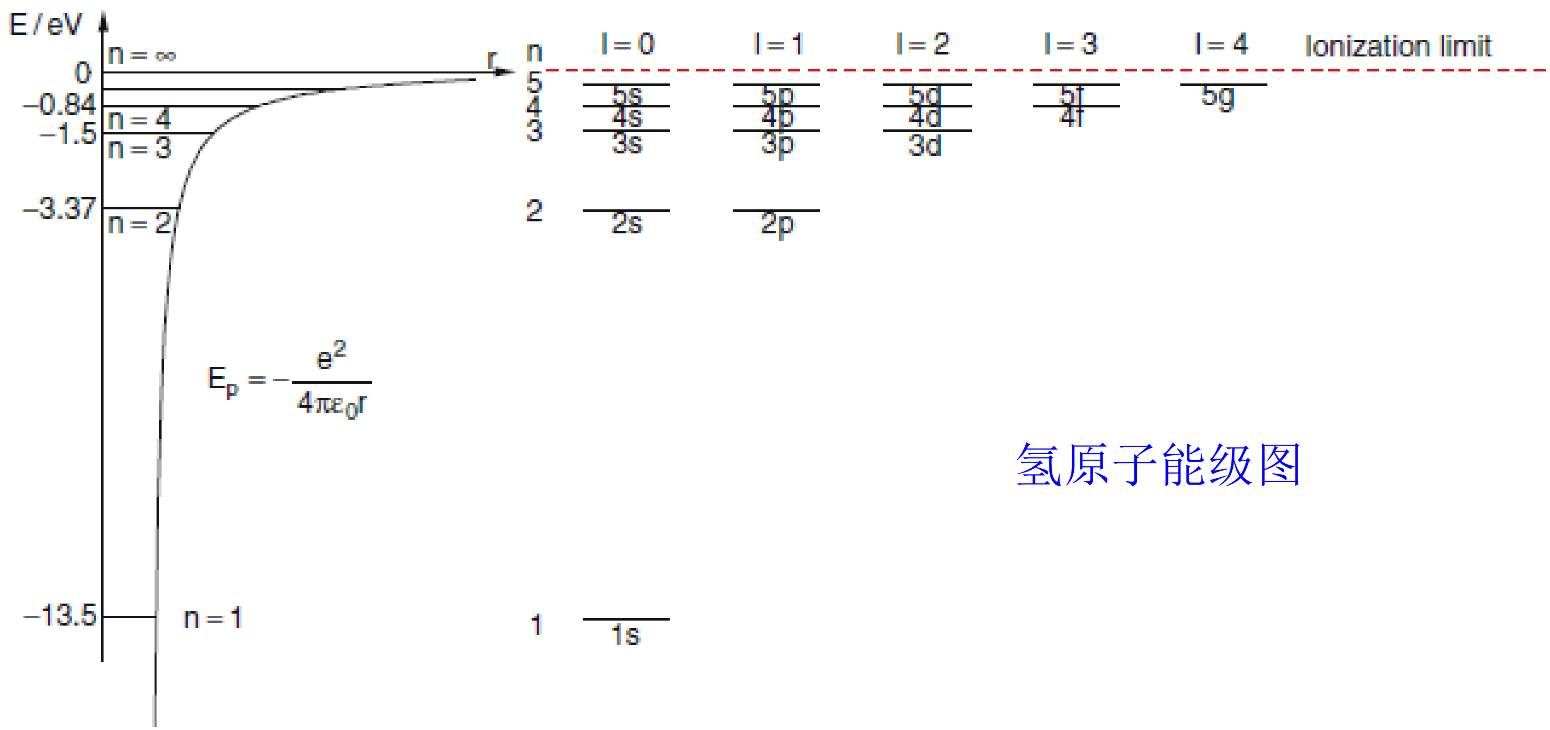
$$=-\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)a_0}\frac{Z^2}{2n^2}$$

$$=-\frac{1}{2}m_e\alpha^2c^2\frac{Z^2}{n^2} \qquad n=1,2,3,\cdots$$

氢原子能量是量子化的， 与Bohr理论结果一致；

氢原子能量取决于量子数 n，称为主量子数；

§ 2.6 单电子(H)原子—量子数的物理意义



氢原子能级图

对于给定的量子数 n，　$l = 0, 1, 2, \cdots, n-1$

对于量子数 l，　$m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \pm l$

共有：　$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2$　个不同的状态。

它们都有相同的能量，称它们是 n^2 重简并的。

(2) 轨道量子数(角量子数) l和轨道角动量的大小

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

两边同乘 $R_{nl}(r)$

$$R_{nl}(r)\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2 R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

$$\Downarrow$$

$$\hat{L}^2 R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2 R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

$$\Downarrow$$

$$\hat{L}^2 u_{nlm}(r,\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2 u_{nlm}(r,\theta,\varphi)$$

所以 $u_{nlm}(r,\theta,\varphi)$ 是 $\hat{L}^2$ 的本征态，相应的本征值为 $l(l+1)\hbar^2$

量子数 l 描述电子做轨道运动角动量的大小，称为轨道角动量量子数，
简称轨道量子数或角量子数。

$$L=\sqrt{l(l+1)}\hbar \qquad l=0,1,2,\cdots,n-1$$

角动量可以等于0

比较Bohr的量子假设：$L=n\hbar$

§ 2.6 单电子(H)原子—量子数的物理意义

(3) 磁量子数 m 与轨道动量的z分量

角向函数是球谐函数

$$Y_{lm}(\theta,\varphi)=N_{lm}P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}$$

$$\hat{L}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$\Rightarrow\quad \hat{L}_z Y_{lm}(\theta,\varphi)=m\hbar\, Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

两边同乘 $R_{nl}(r)$，得 $\hat{L}_z u_{nlm}(r,\theta,\phi)=m\hbar\, u_{nlm}(r,\theta,\phi)$

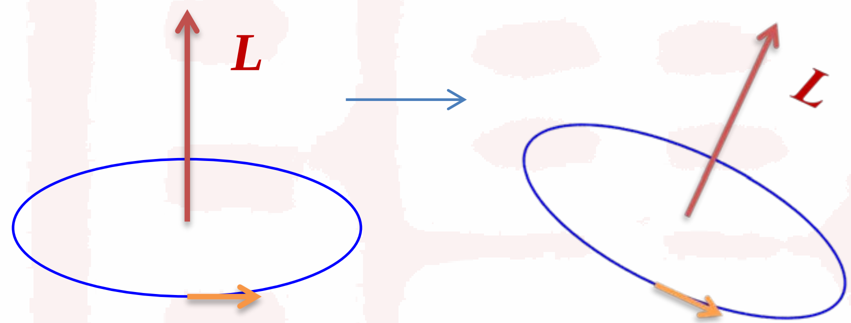
所以 $u_{nlm}(r,\theta,\varphi)$ 也是 $\hat{L}_z$ 的本征态，相应的本征值为$m\hbar$

量子数 m 描述电子轨道角动量 z 分量的大小，称为磁量子数。

$$L_z=m\hbar \qquad\qquad m=0,\pm1,\pm2,\cdots\pm l$$

(4) 角动量矢量 $\boldsymbol{L}$

经典的角动量矢量：
大小和方向可以取任意值。



经典角动量

量子的角动量矢量：

大小量子化：

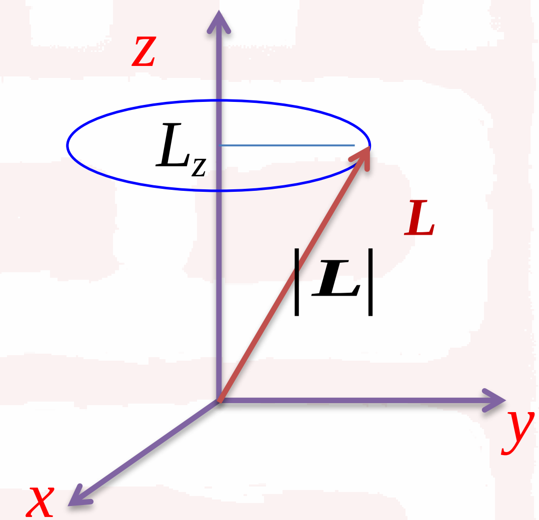
$$L=\sqrt{l(l+1)}\hbar \qquad l=0,1,2,\cdots,n-1$$

方向

$$L_z=m\hbar \qquad m=0,\pm1,\pm2,\cdots\pm l$$

但可以证明 L_x, L_y 没有确定取值

$$\langle L_x\rangle=\langle L_y\rangle=0$$

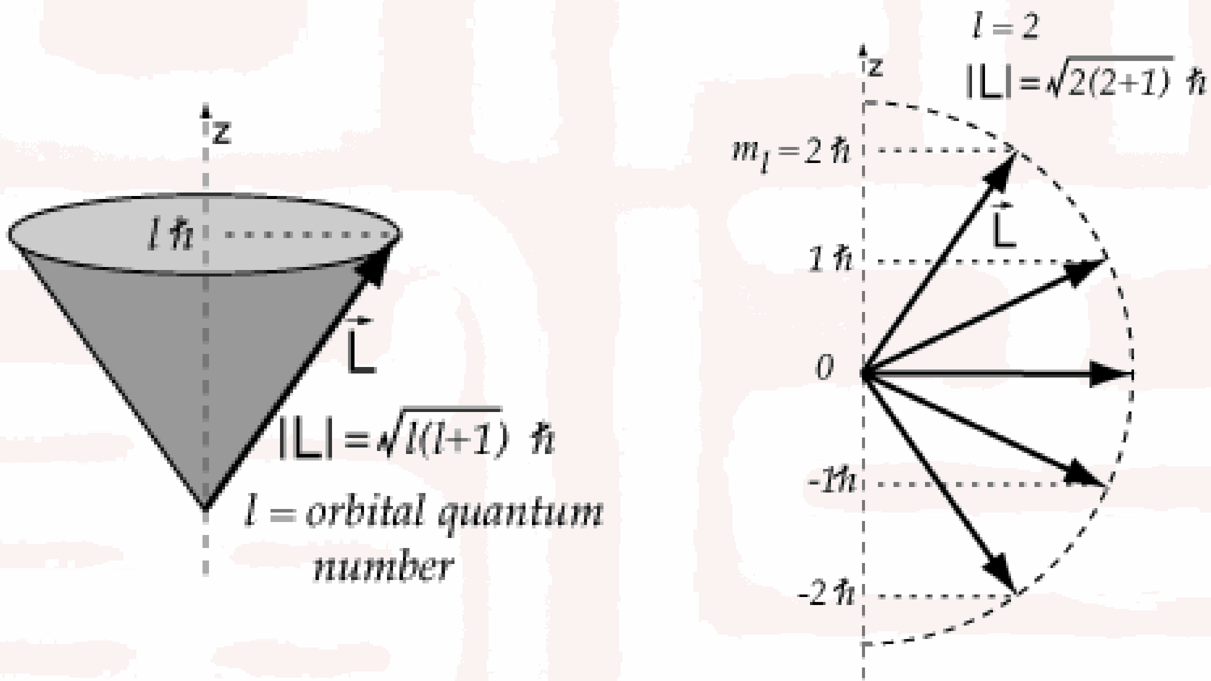


量子角动量的矢量模型

(5) 空间取向量子化

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \qquad L_z = m\hbar$$

对于给定量子数 l, $\quad m = 0, \pm1, \pm2, \cdots \pm l$



Vector Model for Orbital Angular Momentum