



波函数及原子轨道

一、实验目的：

1. 了解电子波函数的形状和运动特点。
2. 了解几种简单氢原子轨道的波函数和物理性质。

二、实验原理：

关于电子波函数，参见 OGB 教材第 4 章第 1、5、6 节，RC 教材第 7 章第 1 节。

关于氢原子轨道，参见 OGB 教材第 5 章第 1 节，RC 教材第 7 章第 3 节。


三、实验软件：

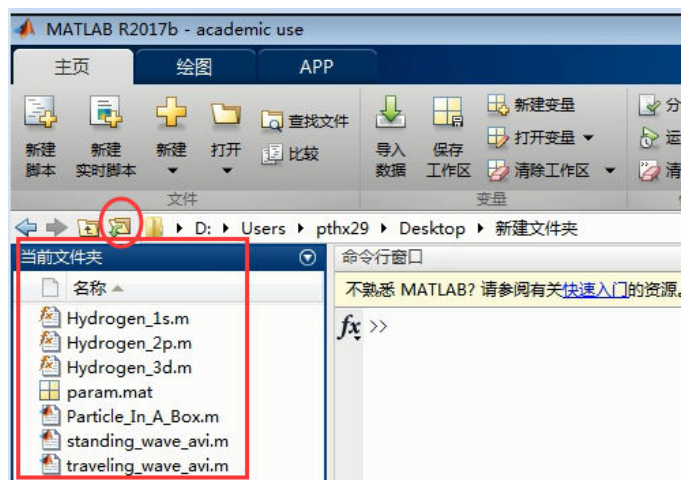
Matlab 计算软件；

波函数计算和作图程序（自编）。


四、实验内容：

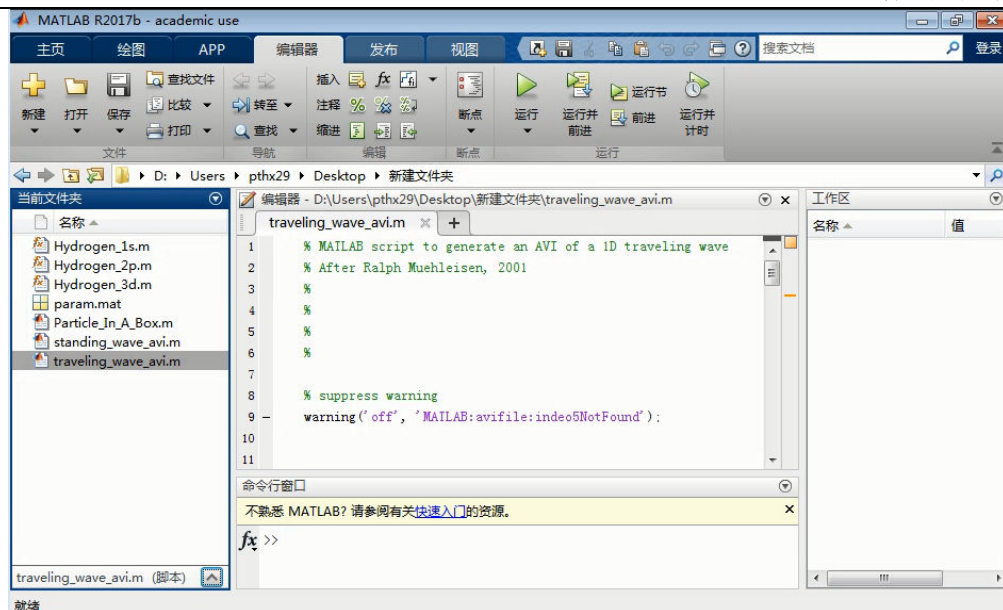
（1）行波

1. 在 Windows 桌面双击 Matlab 图标，进入 Matlab 程序。单击地址栏左侧 ，选择本次实验所需的程序文件所在的文件夹，使所有文件显示在“当前文件夹”下。



双击“当前文件夹”中的 `traveling_wave.avi.m` 程序文件。此程序将根据设定参数模拟行波的运动，并将模拟结果作为 avi 动画保存下来。

2. 点击程序编辑器中的图标  运行程序。



3. 程序运行后会弹出对话框提示选择保存 avi 文件的文件名，按回车使用默认文件名 `traveling_wave.avi` 即可。如果默认文件已经存在，则选择覆盖已有的文件。

4. 程序继续运行，在新出现的作图窗口中显示一系列行波的运动图像，持续约 5 秒后停止，运动图像保存为 `traveling_wave.avi` 文件。

5. 在文件浏览器中双击 `traveling_wave.avi` 文件观看行波的运动图像。使用秒表并根据图中显示的坐标，确定此行波的振幅 A 、波长 λ 、频率 ν 和波速 s 。

6. 回到 Matlab 软件，在程序编辑器中滚动鼠标滚轮，往下查看程序代码。此程序共有 75 行，其中第 10 至 20 行输入 avi 文件名，第 22 至 35 行设定行波的参数，第 44 至 54 行设定 avi 动画的参数，第 56 至 72 行为循环语句逐帧显示每一时刻 t 的行波图像并合成为动画。其中第 62 行为表示行波运动的关键语句：

$$y = A * \sin(2 * \pi * (x / \lambda - t / T));$$

7. 在程序编辑器中将第 62 行中的负号改为正号，并重新运行程序：

$$y = A * \sin(2 * \pi * (x / \lambda + t / T));$$

将动画保存为 `traveling_wave2.avi` 文件，观察行波运动发生的变化并解释。

8. 关闭程序编辑器，回到 Matlab 软件的主界面。

(2) 驻波

1. 双击“当前文件夹”中的 `standing_wave.avi.m` 文件并运行，按照与行波部分类似的方法，使用默认文件名 `standing_wave.avi`。

2. 程序继续运行，在新出现的作图窗口中显示一系列驻波的运动图像，持续约 5 秒后停止，运动图像保存为 `standing_wave.avi` 文件。

3. 在文件浏览器中双击 `standing_wave.avi` 文件观看驻波的运动图像。使用秒表并根据图中显示的坐标，确定此驻波的波长 λ 、频率 ν 、各个节点的位置，以及振幅 A 随横坐标 x 变化的规律。

4. 回到 Matlab 软件，在程序编辑器中滚动鼠标滚轮，往下查看程序代码，并找到表示驻波运动的关键语句：

$$y = A * \sin(2 * \pi * (x / \lambda)) * \cos(2 * \pi * (t / T));$$



将其中的 \sin 函数改为 \cos ，并重新运行程序：

$$y = A * \cos(2 * \pi * (x / \lambda)) * \cos(2 * \pi * (t / T));$$

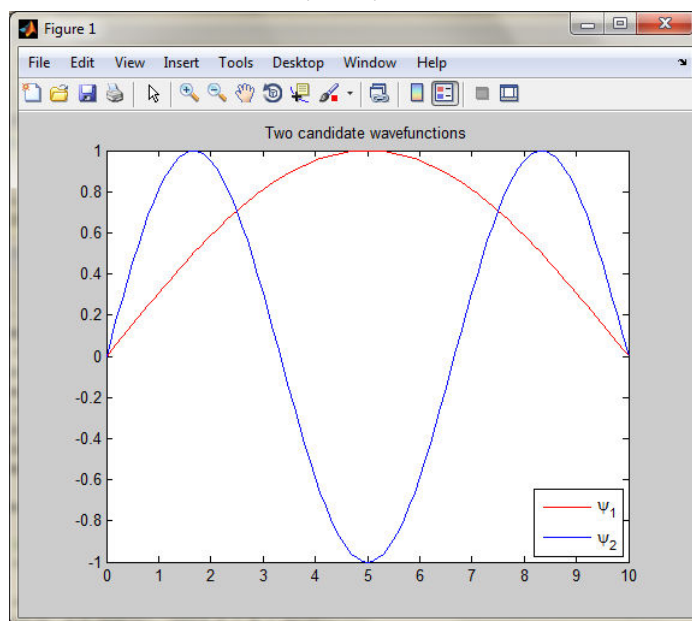
将动画保存为 `standing_wave2.avi` 文件，观察驻波运动发生的变化并解释。

5. 关闭程序编辑器，回到 Matlab 软件的主界面。

(3) 一维势阱中的定态波函数

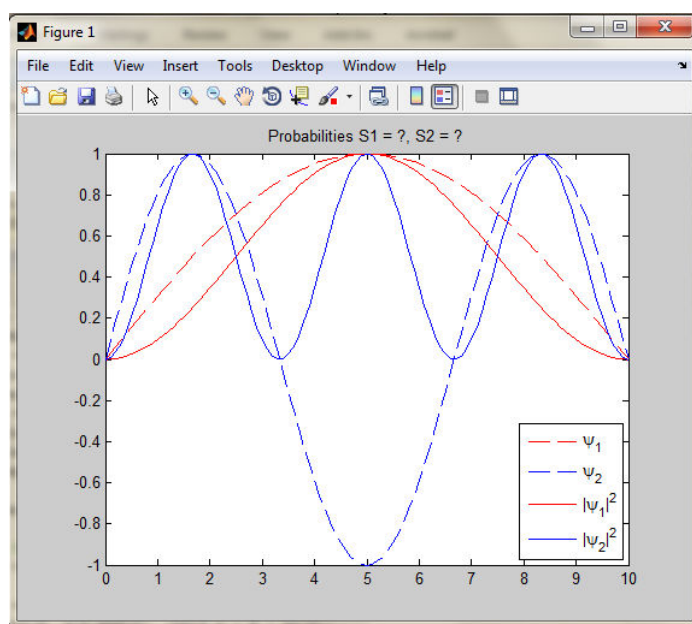
1. 双击“当前文件夹”中的 `Particle_In_A_Box.m` 文件。此程序模拟的是 OGC 教材第 172 页的一维势阱问题，并设定势阱长度 $L = 10$ 。

2. 程序运行，显示两个候选波函数 ψ_1 和 ψ_2 ，然后暂停：



观察这两个波函数并根据图中的坐标写出它们的函数形式。

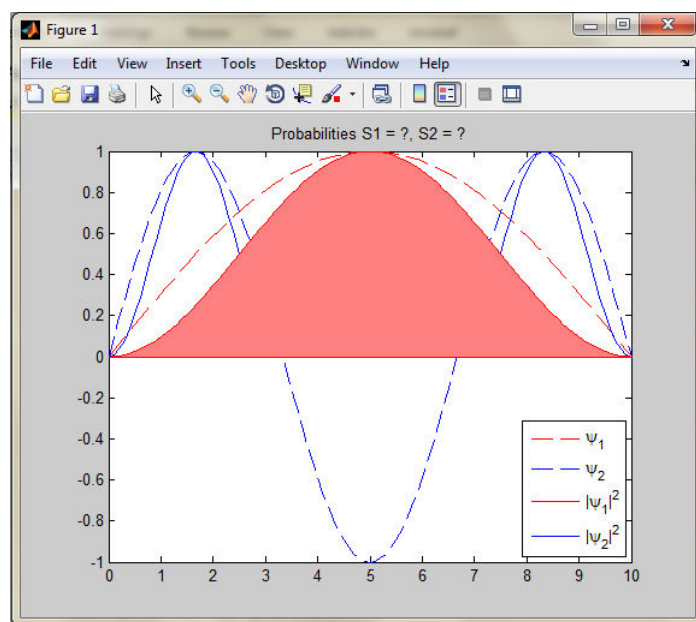
3. 按空格或回车键，程序继续。此时 ψ_1 和 ψ_2 变为虚线显示，而它们的模方 $|\psi_1|^2$ 和 $|\psi_2|^2$ 显示为实线：



观察并解释 ψ_1 和 ψ_2 与它们的模方 $|\psi_1|^2$ 和 $|\psi_2|^2$ 之间的关系。



4. 按空格或回车键继续。



红色阴影面积即为 $|\psi_1|^2$ 对横坐标 x 的积分：

$$S_1 = \int_0^L |\psi_1|^2 dx$$

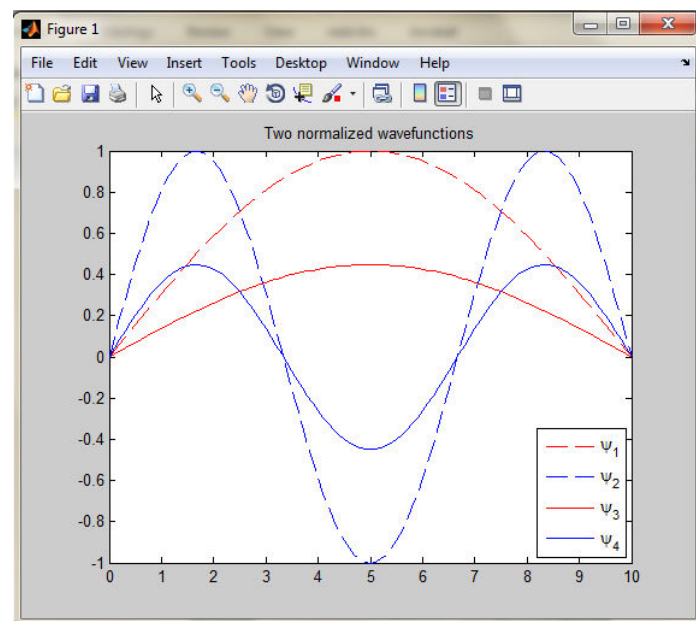
根据积分的几何意义，无需经过计算，求出 S_1 的值。

5. 按空格或回车键继续，同理求出蓝色阴影面积，也就是积分 $S_2 = \int_0^L |\psi_2|^2 dx$ 的值。

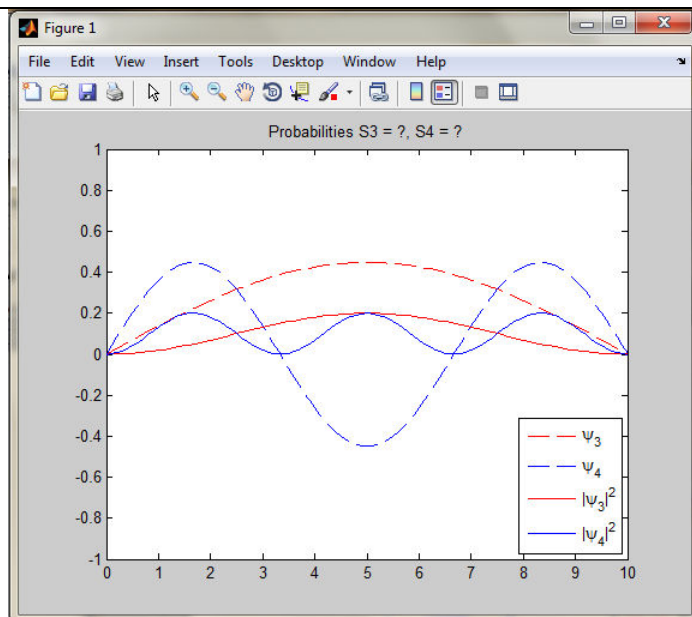
6. 按空格或回车键继续，此时 ψ_1 和 ψ_2 仍然为虚线显示，新出现的 ψ_3 和 ψ_4 分别为 ψ_1 和 ψ_2 归一化之后的波函数：

$$\psi_3 = c_1 \psi_1, \quad \psi_4 = c_2 \psi_2, \quad c_1, c_2 \in \mathbb{R}^+.$$

根据图中函数形式以及归一化的含义，计算或估算 c_1 和 c_2 的数值。 c_1 和 c_2 与 S_1 和 S_2 分别是什么关系？



7. 按空格或回车键继续，此时 ψ_3 和 ψ_4 变为虚线显示，而它们的模方 $|\psi_3|^2$ 和 $|\psi_4|^2$ 显示为实线：



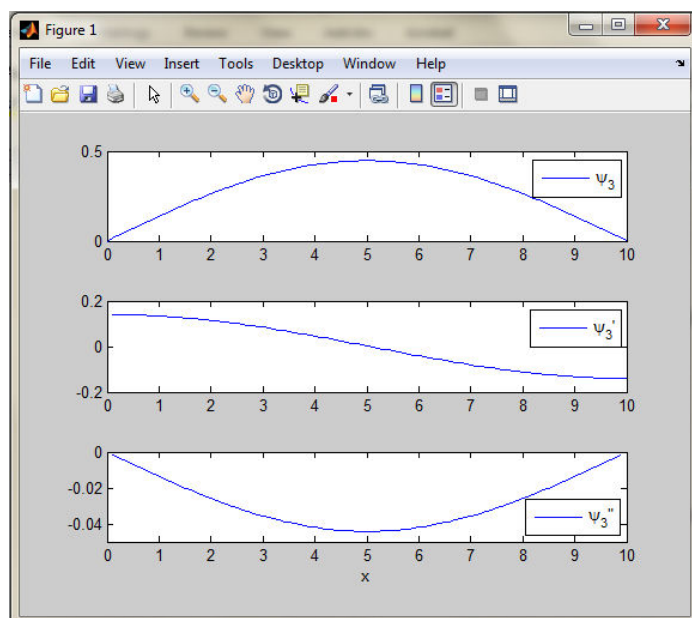
模方 $|\psi_3|^2$ 和 $|\psi_4|^2$ 的物理意义是什么？

8. 按空格或回车键继续，分别求出红色部分阴影面积 $S_3 = \int_0^L |\psi_3|^2 dx$ 和蓝色部分阴影面积 $S_4 = \int_0^L |\psi_4|^2 dx$ 。

9. 按空格或回车键继续，从上至下 3 幅图分别显示的是波函数 ψ_3 本身的值，以及其对横坐标 x 的一次和二次导数：

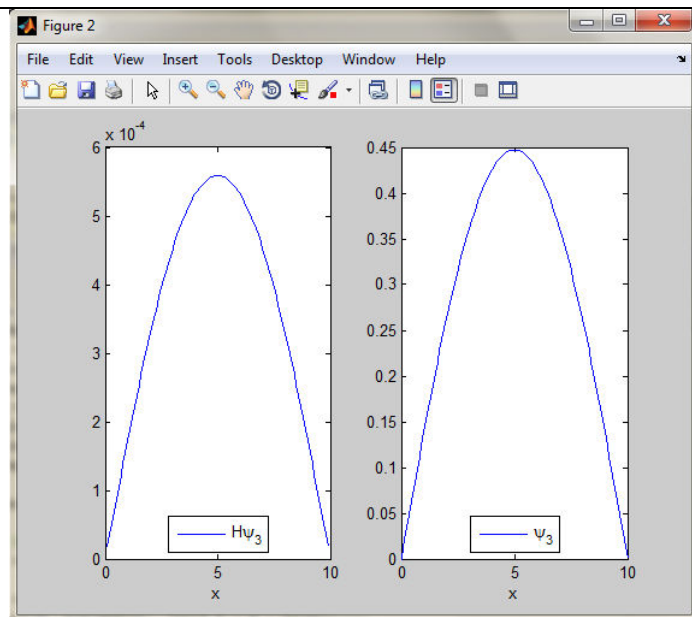
$$\psi_3' = \frac{d\psi_3}{dx}, \quad \psi_3'' = \frac{d^2\psi_3}{dx^2}.$$

无需计算，观察 ψ_3' 与 ψ_3'' 的函数形式并解释 ψ_3 、 ψ_3' 、 ψ_3'' 之间的关系。



10. 按空格或回车键继续，左半幅显示的是薛定谔方程的左手边的函数形式：

$$H\psi_3 = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi_3}{dx^2}.$$



为简洁起见，式中 m 和 h 均取值为 1。以此

$$H\psi_3 = -\frac{\psi_3''}{8\pi^2}.$$

右半幅显示的是 ψ_3 的函数形式。根据图中的纵坐标，为了使以下的薛定谔方程对不同的横坐标 x 处处成立，波函数 ψ_3 对应的能量 E_3 应该等于多少？

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi_3}{dx^2} = E_3\psi_3$$

根据 OGC 教材第 4.37 式， E_3 的计算值是多少？

11. 关闭程序编辑器，回到 Matlab 软件的主界面。

(4) 氢原子 1s 轨道波函数

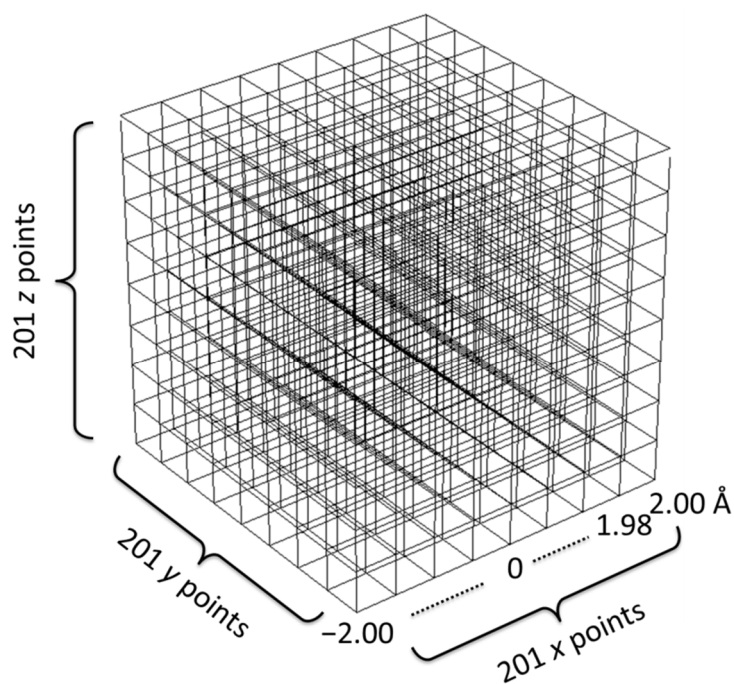
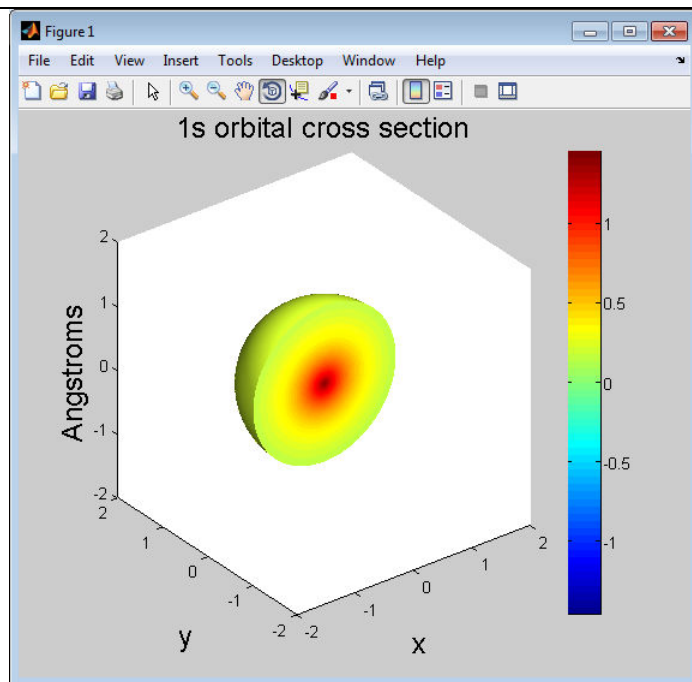
1. 在 Matlab 命令窗口的 >> 提示符后输入 `[psi,r]=Hydrogen_1s;`（注意分号）并回车：

```
fx >> [psi,r]=Hydrogen_1s;
```

程序运行约半分钟后弹出氢原子 1s 轨道的剖面图，并返回计算结果 `psi` 和 `r`。在 Matlab 右上角的 Workspace 子窗口中显示变量 `psi` 和 `r` 为三维数组，每一个维度具有 201 个数据点：

Name	Value
psi	<201x201x201 double>
r	<201x201x201 double>

这样就把三维空间中的 x,y,z 坐标从 -2 \AA 到 2 \AA 的范围分为 $-2, -1.98, -1.96, \dots, 1.96, 1.98, 2$ 等坐标点，原子核位于坐标原点 $x=y=z=0$ ，对应的数组下标是 $(101,101,101)$ 。变量 `psi` 中包括了 1s 轨道在每个三维坐标点上的数值，在显示时数值的大小以不同颜色来表示，见图中右侧的颜色标尺。观察氢原子 1s 轨道的形状和剖面图的特征。



2. 输入 $x=-2:0.02:2$; (注意分号) 并回车:

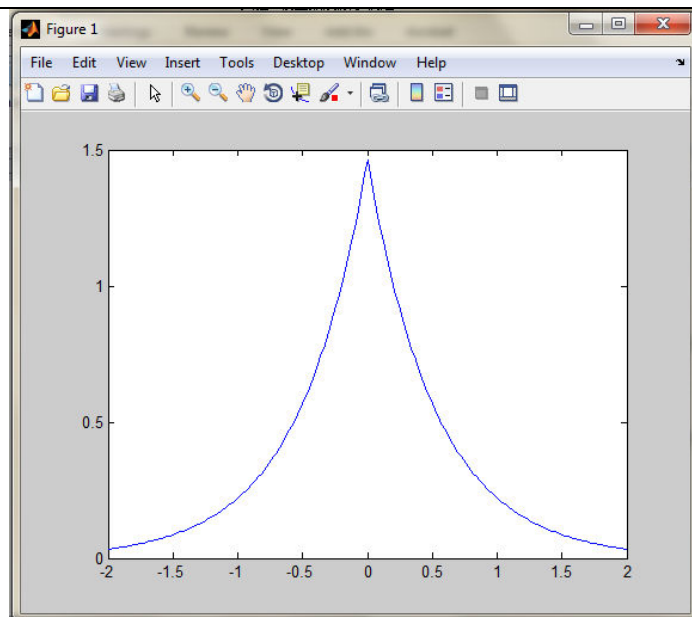
```
fx >> x=-2:0.02:2;
```

尽管没有返回结果, 这样已经定义了一组 x 轴坐标值, 从 -2 到 2 每隔 0.02 具有一个坐标点。

3. 输入 $\text{plot}(x, \text{psi}(101,:), 101))$; 并回车:

```
fx >> plot(x, psi(101,:), 101);|
```

在作图窗口显示的是当 $y = z = 0$ 时, $1s$ 轨道波函数沿 x 轴变化的规律。这幅图与教材上的哪幅图是对应的 (请写出图号, 下同)?




4. 输入 `plot(x, psi(101, :, 101).^2);`（注意^之前的点）并回车：

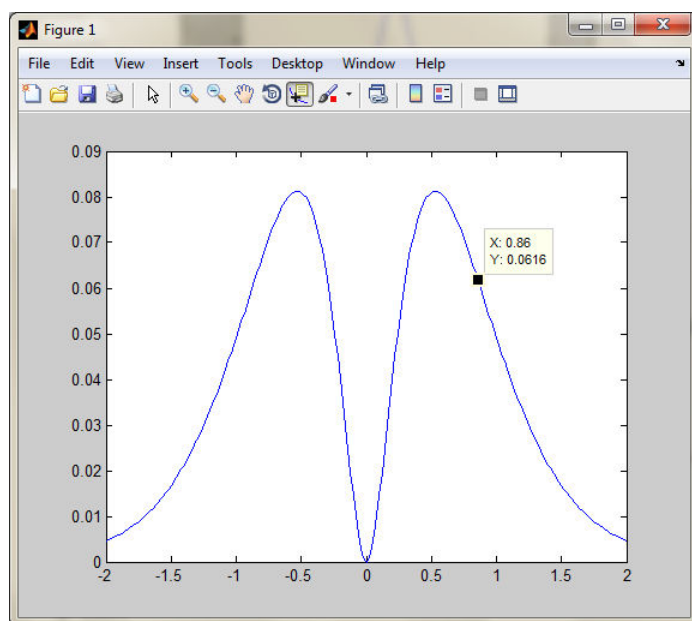
```
fx >> plot(x, psi(101, :, 101).^2);
```

在作图窗口显示的是当 $y = z = 0$ 时，1s 轨道波函数的平方沿 x 轴变化的规律。这幅图与教材上的哪幅图是对应的？

5. 输入 `plot(x, x.^2 .* psi(101, :, 101).^2);`（注意^和*之前的点）并回车：

```
fx >> plot(x, x.^2 .* psi(101, :, 101).^2);
```

在作图窗口显示的是当 $y = z = 0$ 时， $x^2\psi(x)^2$ 沿 x 轴变化的规律。这幅图与教材上的哪幅图是对应的？点击工具栏上的  按钮，用十字形鼠标在曲线上选择数据点，并配合键盘上的 $\leftarrow \rightarrow$ 箭头寻找曲线最大值。图中 $x^2\psi(x)^2$ 的最大值所对应的横坐标 x 是多少，具有什么物理意义？



6. 输入 `sum(sum(sum(psi.^2))) * 0.02^3`（注意没有分号）并回车：

```
fx >> sum(sum(sum(psi.^2))) * 0.02^3
```

返回的计算结果（ans =）是多少？这条输入语句的含义是求三维积分



$$\iiint |\psi|^2 dx dy dz$$

按照程序的坐标点设置，此处 $dx = dy = dz = 0.02$ 。此三维积分具有什么样的物理含义？无需计算，理论积分值应该为多少？

7. 输入 `sum(sum(sum(psi.^2.*r)))*0.02^3`（注意没有分号）并回车：

```
fx >> sum(sum(sum(psi.^2.*r)))*0.02^3|
```

返回的计算结果（ans=）是多少？这条输入语句的含义是求三维积分

$$\bar{r} = \iiint |\psi|^2 r dx dy dz$$

也就是将轨道在空间各位置的半径 r 按照电子在此位置出现的概率密度做加权平均，得到的是 1s 轨道的平均轨道半径 \bar{r} 。根据 OGB 教材第 5.9 式，1s 轨道的平均轨道半径理论值是多少？

（5）氢原子 2p, 3d 轨道波函数

1. 输入 `[psi,r]=Hydrogen_2p;`（注意分号）并回车即可计算 2p 轨道的波函数。根据 2p 轨道的半径，x 轴的坐标点定义为 `x=-5:0.05:5;`，坐标微元 `d=0.05`。重复（4）氢原子 1s 轨道波函数中的相关步骤。

2. 输入 `[psi,r]=Hydrogen_3d;`（注意分号）并回车即可计算 3d 轨道的波函数。根据 3d 轨道的半径，x 轴的坐标点定义为 `x=-10:0.1:10;`，坐标微元 `d=0.1`。重复（4）氢原子 1s 轨道波函数中的相关步骤。

参考资料

[1] *Principles of Modern Chemistry* by David W. Oxtoby, H. Pat Gillis, Alan Campion. Brooks/Cole, 7th Edition, 2012.

[2] 《化学原理(上下)》 印永嘉, 姚天扬, 高等教育出版社, 第 1 版, 2007 年。