结构化学习题参考答案

2025/4/2

1．已知类氢离子某一激发态的径向波函数 $R_{n.l}(r)$ 及球谐函数 $Y_{l|m|}(\theta,\varphi)$ 分别为：

$$R_{n,l}=\frac{4}{81\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6\frac{Zr}{a_0}-\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right)e^{-Zr/3a_0} \qquad Y_{l,m}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

（5）画出径向分布示意图；

（6）画出角度分布示意图；

（7）确定节面的形状、数目与位置;

(8) 分别确定以下三个极大值的位置：概率密度极大值、径向分布极大值、角度分布极大值

（9）计算轨道角动量与z轴的夹角。

（5）画出径向分布示意图；

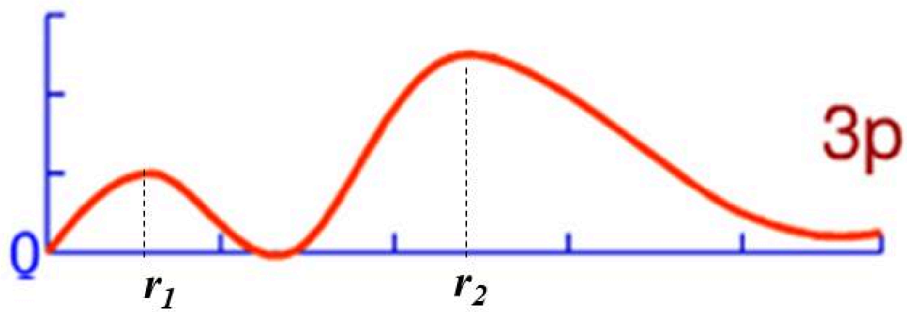
解：径向分布图（$D(r)=r^2|R_{nl}(r)|^2 \sim r$）的特点：

（1）$r \rightarrow 0$或∞时，$D(r) \rightarrow 0$

（2）有$n-l$个极大值和$n-l-1$个节面

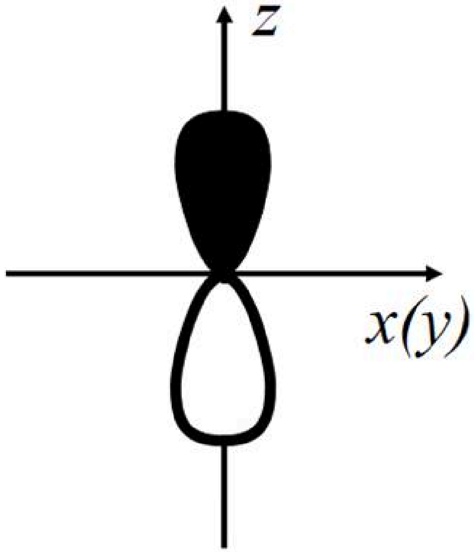
（3）离核最远的峰为主峰

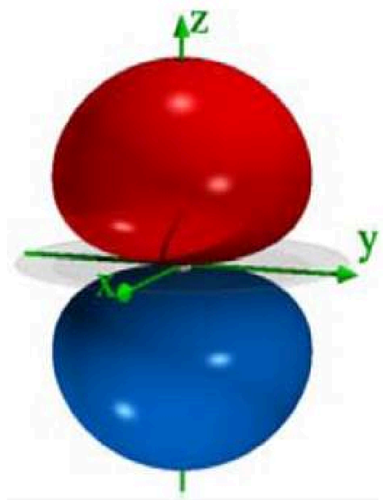
对$3p_0$（$3p_z$）轨道，径向分布有两个极大值，1个节面。



（6）画出角度分布示意图；

解：





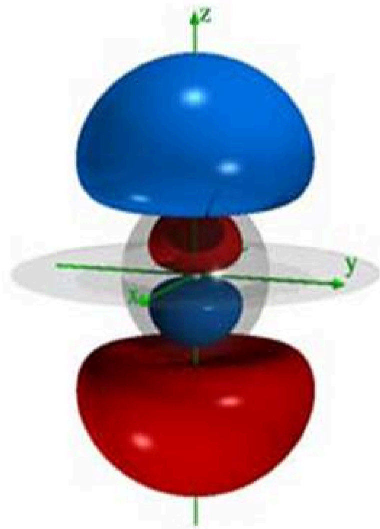
$3p_z$角度分布示意图

（7）确定节面的形状、数目与位置;

解：$3p_z$轨道共有2个节面，其中径向节面1个，角向节面1个。

径向节面为球面，位置在 $r=\dfrac{6a_0}{Z}$ 处；

角向节面为平面，在xy平面（z=0）上。



$3p_z$空间分布示意图

节面位置求解：令 $\psi_{3p_z} = RY = 0$

$$R_{n,l} = \frac{4}{81\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6\frac{Zr}{a_0} - \frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right)e^{-Zr/3a_0} = 0$$

$$Y_{l,m} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta = 0$$

得： $r = \dfrac{6a_0}{Z}$ **（径向节面位置）**

$\theta = \dfrac{\pi}{2}$ **（角向节面，即xy平面）**

(8) 分别确定以下三个极大值的位置：概率密度极大值、径向分布极大值、角度分布极大值

解：**概率密度极大值：**即对 ψ^2 求极值（一阶导数为0）。

其中，$\Psi = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$

$$\frac{dR_{nl}^2(r)}{dr} = 0$$

$$\frac{dY_{lm}^2(\theta)}{d\theta} = 0$$

$$\frac{dR_{nl}^2(r)}{dr} = \frac{d\left(6\frac{zr}{a_0} - \frac{z^2r^2}{a_0^2}\right)^2 e^{-2zr/3a_0}}{dr} = 0$$

$$6 - \frac{4zr}{a_0} + \frac{z^2r^2}{3a_0^2} = 0$$

$$r = (6 \pm 3\sqrt{2})\frac{a_0}{z}$$

概率密度极大值出现在z方向上，距离原子核为r的位置。

$$\frac{dY_{lm}^2(\theta)}{d\theta} = \frac{d\left(\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta\right)^2}{d\theta} = -\frac{3}{4\pi}\sin 2\theta = 0$$

$$\theta = 0, \quad \frac{\pi}{2}, \quad \pi \qquad (0 \le \theta \le \pi)$$

极小值

概率密度极大值和角度分布极大值出现在z轴上，极小值出现在xy平面。

径向分布极大值：即对 D(r)求极值。

$$\frac{dD(r)}{dr}=\frac{dr^2R_{nl}^2(r)}{dr}=0$$

$$\frac{dr^2R_{nl}^2(r)}{dr}=2rR_{nl}^2(r)+2r^2R_{nl}(r)\frac{dR_{nl}(r)}{dr}$$

$$R_{nl}(r)+2r\frac{dR_{nl}(r)}{dr}=0 \Rightarrow \frac{1}{3}\frac{z^2r^2}{a_0^2}-5\frac{zr}{a_0}+12=0$$

$$r_1=\frac{3a_0}{z},\quad r_2=\frac{12a_0}{z}$$

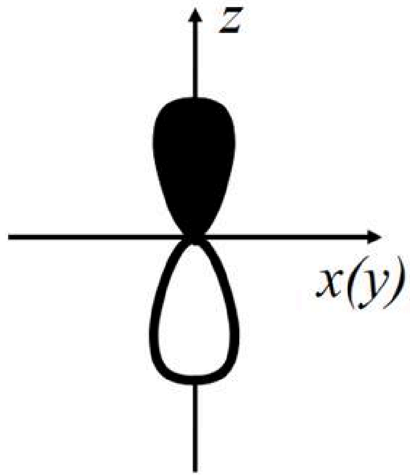
径向分布极大值出现在距离原子核为r1，r2的位置处。

角向分布极大值：即对 $Y_{l,m}(\theta)$ 求极值。

$$\frac{dY_{l,m}}{d\theta}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{d\cos\theta}{d\theta}=0$$

得： $\sin\theta=0$

$$\theta=0,\ \pi \qquad (0\le\theta\le\pi)$$



（9）计算轨道角动量与z轴的夹角。

解： $$\cos\alpha = \frac{m}{\sqrt{l(l+1)}} = 0, \quad \alpha = 90^\circ$$

2. (1)分别写出Li^{2+}离子和Li原子的薛定谔方程，说明方程中各符号与各项的意义。

（2）比较Li^{2+}离子3s，3p，3d的能量的高低；

（3）比较Li原子3s，3p，3d的能量的高低；

答：Li^{2+} : 1个电子，Z=3，单电子体系

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2-\frac{3e^2}{4\pi\xi_0 r}\right)\Psi=E\Psi$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\nabla^2$$

Li原子：3个电子，Z=3，多电子体系

$$[\sum_{i=1}^{3}(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2-\frac{3e^2}{4\pi\xi_0 r_i})+\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3}\sum_{i\neq j}^{2}\frac{e^2}{4\pi\xi_0 r_{ij}}]\psi=E\psi$$

出错地方：

（1）没有考虑e-e排斥势能

（1）动能算符写错。

如：h没有平方；拉普拉斯算符写在了分母上

$$-\frac{h}{8\pi^2 m_e}\nabla^2 \qquad\qquad -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e \cancel{\nabla^2}}$$

（2）“r为Li离子或Li原子的半径”；

单选题 5分

Li^{2+}的3*s*，3*p*和3*d*轨道的能量高低顺序为（ ）

A $E_{3s} = E_{3p} = E_{3d}$

B $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$

C $E_{3s} > E_{3p} > E_{3d}$

D $E_{3s} < E_{3p} = E_{3d}$

2025/4/2