

# 大学化学 I

量子数与电子运动状态  
的完全描述

# 电子运动的三大特性

**能量量子化：** 能量的变化是不连续的。

**波粒二象性：** 微粒也是物质波。

**统计性：** 概率波，无固定运动轨迹。



如何描述电子运动的特性呢？

# 薛定谔方程 Schrodinger Wave Equation

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m(E - V)}{h^2} \psi = 0$$

$\psi$ ——波函数（原子轨道）：

描述原子核外电子运动状态的  
一个数学函数式

} 体现波动性

$E$ ——体系的总能量  $J$

$V$ ——体系的势能  $J$

$m$ ——微粒的质量

$h$ ——普朗克常数

$x$ 、 $y$ 、 $z$ ——微粒的空间坐标

} 体现微粒性



# 薛定谔方程 Schrodinger Wave Equation

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m(E - V)}{h^2} \psi = 0$$

利用高等数学知识，求解薛定谔方程式：

解出电子每一种可能的运动状态所对应的  
**波函数 $\psi$** 及相应的**能量 $E$** 。

记为 $y_{n,l,m}(r, q, j)$ 简写成 $y(r, q, j)$ 或 $y_{n,l,m}$ 或

$y$ 。  
薛定谔方程的合理解 = 波函数 = 原子轨道



## 波函数（原子轨道）与三个量子数

在解*Schrödinger*方程时，数学上可以解得多个 $\Psi_{n, l, m}(r, \theta, \varphi)$ ，但其物理意义并非都合理；为了使解出的函数有合理的物理意义，还必须引入一套参数  $n$ 、 $l$ 、 $m$  作为限制条件。这一套参数在量子化学中称为量子数。

主量子数  $n$   
角量子数  $l$   
磁量子数  $m$

}  $\Psi_{n, l, m}(r, \theta, \varphi)$   
或简写成:  $\Psi_{n, l, m}$

## 波函数（原子轨道）与三个量子数

$n = 1, 2, 3, 4, \dots$  正整数

$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$

共可取  $n$  个值

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$

共可取  $2l + 1$  个值

通常把  $l = 0, 1, 2, 3$  的轨道  
分别叫 s、p、d、f 轨道。

## 当 $n=1, 2, 3$ 时，由三个量子数决定的原子轨道

量子数	<b>n</b>	1	2				3		
	<b>l</b>	0	0	1			0	1	2
	<b>m</b>	0	0	-1	0	+1	0	-1,0,+1	-2,-1,0,+1,+2
原子轨道	$Y_{n,l,m}$	$Y_{1,0,0}$	$Y_{2,0,0}$	$Y_{2,1,-1}$	$Y_{2,1,0}$	$Y_{2,1,1}$	$Y_{3,0,0}$	$Y_{3,1,-1}$ $Y_{3,1,0}$ $Y_{3,1,1}$	$Y_{3,2,-2}$ $Y_{3,2,-1}$ $Y_{3,2,0}$ $Y_{3,2,1}$ $Y_{3,2,2}$
轨道数量		1	4				9		
轨道名称		$Y_{1s}$	$Y_{2s}$	$Y_{2p}$			$Y_{3s}$	$Y_{3p}$	$Y_{3d}$

## 电子云

波函数描述了电子在原子核外的运动状态，无明确的物理意义。前面的电子衍射实验证明了衍射条纹的强度能够反映出电子在原子核外出现的概率密度。



如何描述电子在原子核外的概率密度分布呢



# 电子云

波恩 (M.Born) 指出:

空间某点电子波波函数值的平方 ( $\psi^2$ ) 与该点附近电子出现的概率密度成正比

$\psi^2$ 在空间各点的分布就表示了电子在空间各点出现的概率密度分布。

$\psi^2$ 在空间的分布, 也即电子在空间的概率密度分布叫做电子云。

$\psi^2$ 大的地方, 电子出现的概率密度大, 电子云密度大; 小的地方, 电子出现的概率密度小, 电子云密度小。

# 电子云的角度分布图

波函数是三个自变量的函数，为了便于作图，可对其进行因素分解变为：

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

则  $\Psi^2(r, \theta, \varphi) = R^2(r) \cdot Y^2(\theta, \varphi)$

$R^2(r)$  —— 电子云的径向部分

$Y^2(\theta, \varphi)$  —— 电子云的角度部分

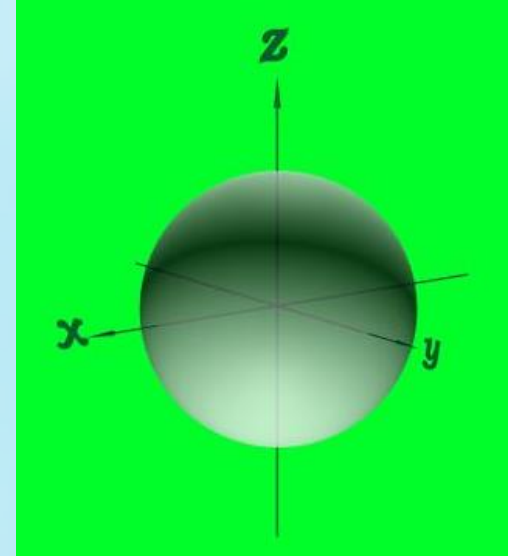
电子云的角度分布图—— $Y^2(\theta, \varphi)$ 的球坐标图

# 电子云的角度分布图

## 1) s电子云

$$Y_s = \sqrt{1/4\pi}$$

$$Y_s^2 = 1/4\pi$$



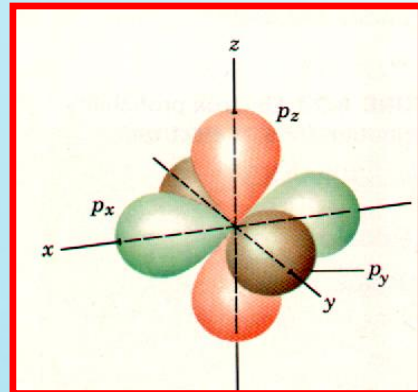
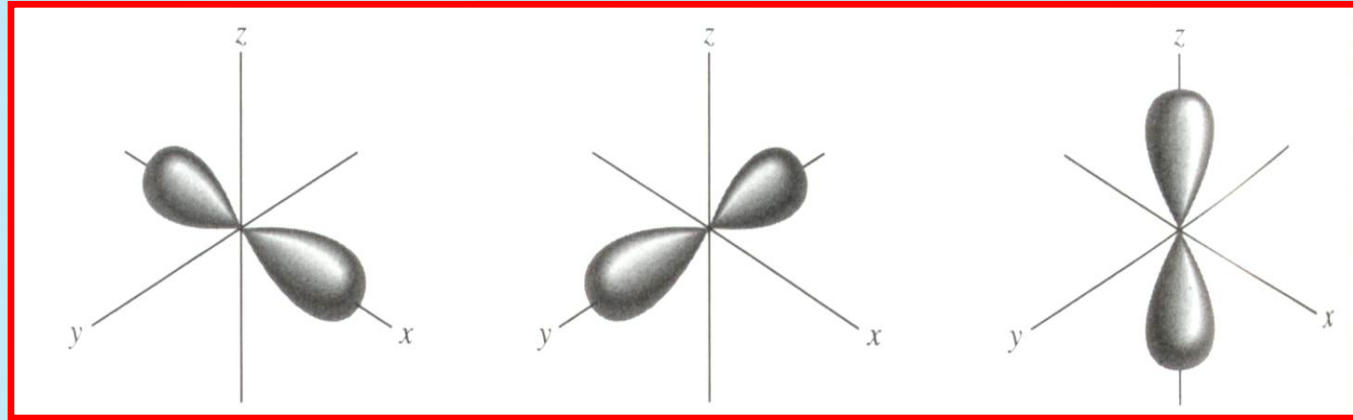
**特点：球面对称分布，无方向性**

# 电子云的角度分布图

## 2) p电子云

例  $P_z$ 电子云

$$Y_{p_z} = \sqrt{3/4\pi} \cdot \cos\theta \quad (Y_{p_z})^2 = 3/4\pi \cos^2\theta$$

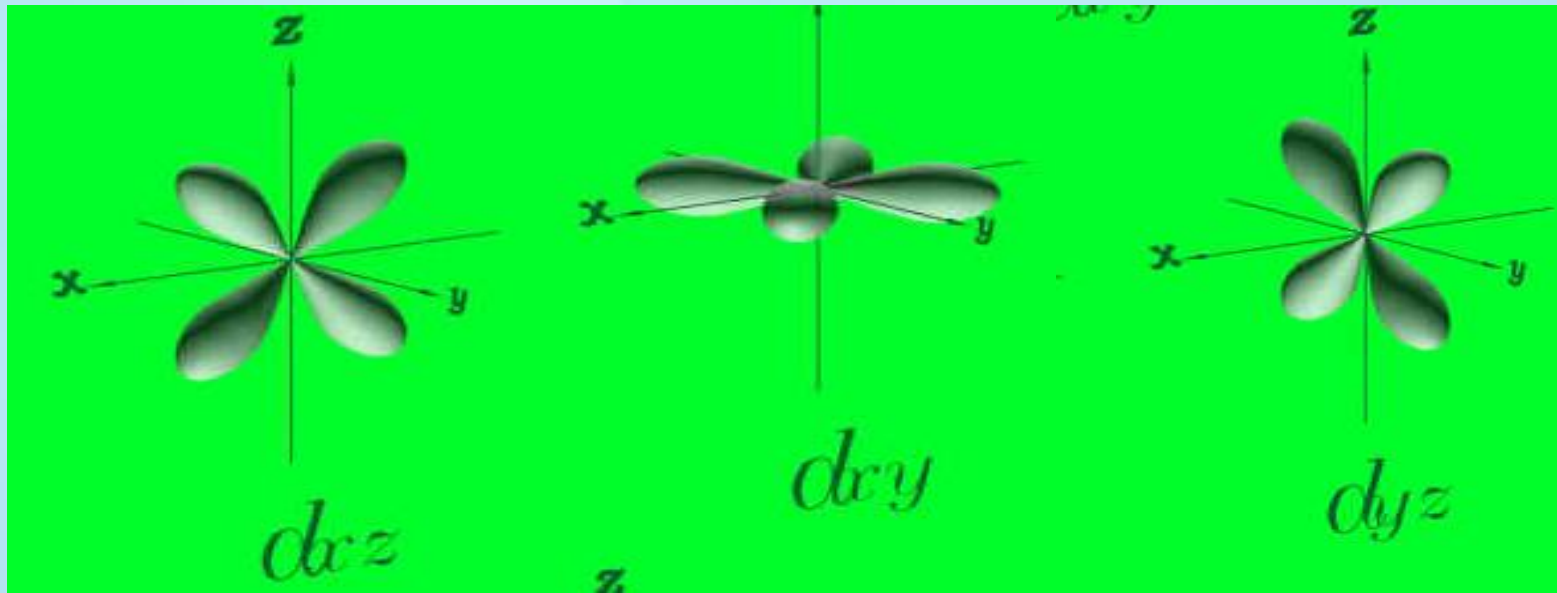


特点:

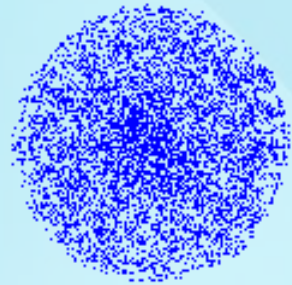
- 相交于原点的两个橄榄型曲面
- 无正负
- 有极大值

# 电子云的角度分布图

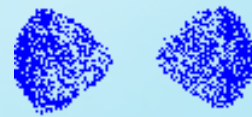
## 3) d 电子云



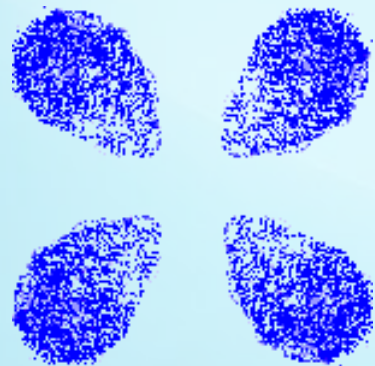
# s, p, d电子云的角度分布图的比较



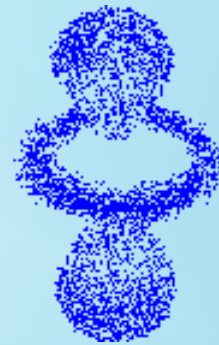
**s orbital**



**p orbital**



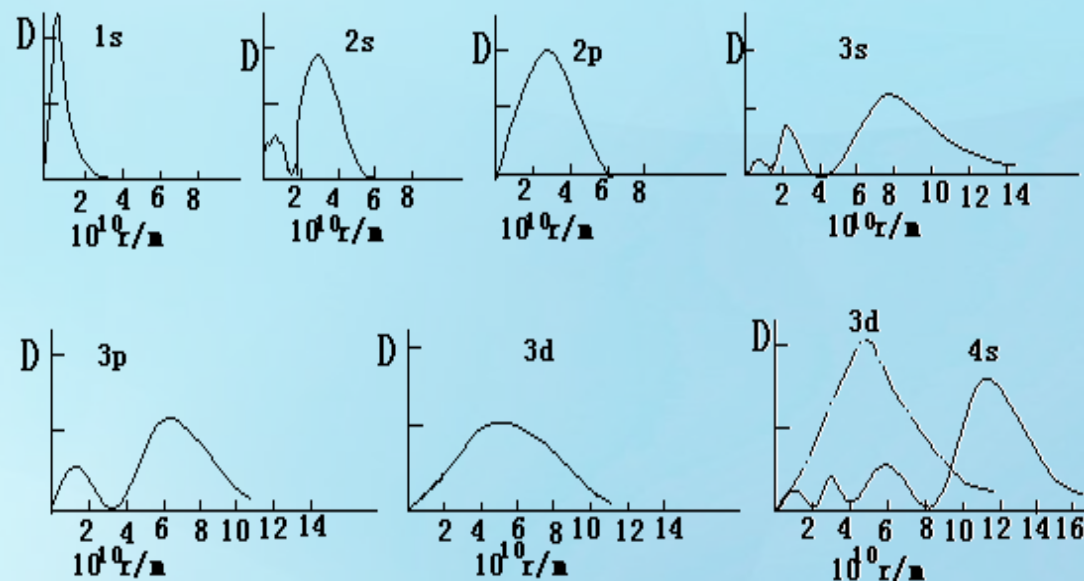
**d orbital**



# 电子云的径向分布图

$$\Psi^2 (r,\theta,\varphi) = R^2(r) \cdot Y^2(\theta,\varphi)$$

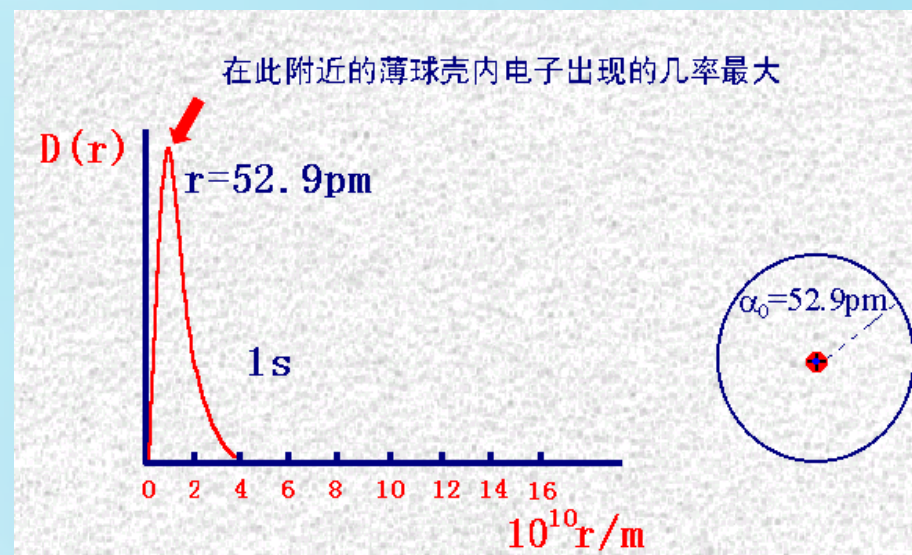
径向分布函数  $D(r) = R^2(r)$ ，  
将  $D(r)$  对  $r$  作图就反映出在  
核外空间距核不同距离的各  
薄壳内电子出现的概率的相  
对大小，这种图形叫做**电子  
云的径向分布图**。



若干电子云的径向分布图 径向分布函数  $D(r) = r^2 R^2(r)$

# 电子云的径向分布图

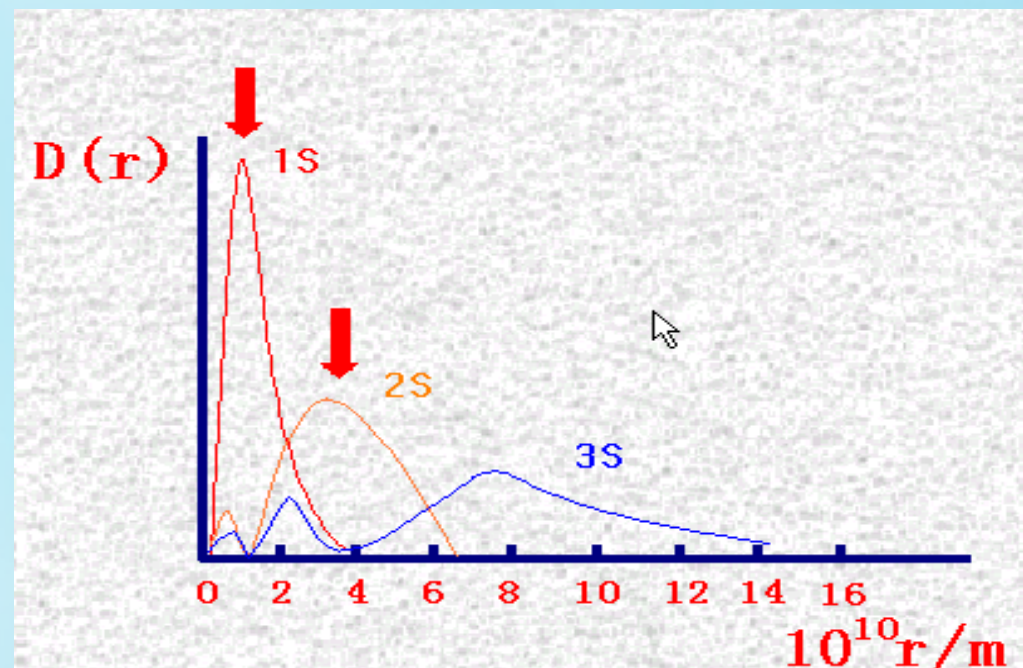
(1) **1s的特征**: 从1s态的径向分布图中可以看出, 在  $r = 52.9\text{pm}$ ,  $D(r)$ 曲线有极大值, 在此附近薄球壳中电子出现的概率最大。而玻尔理论算出氢原子基态 $a_0 = 52.9\text{pm}$ 。可见玻尔理论是量子力学研究结果的粗略相似。





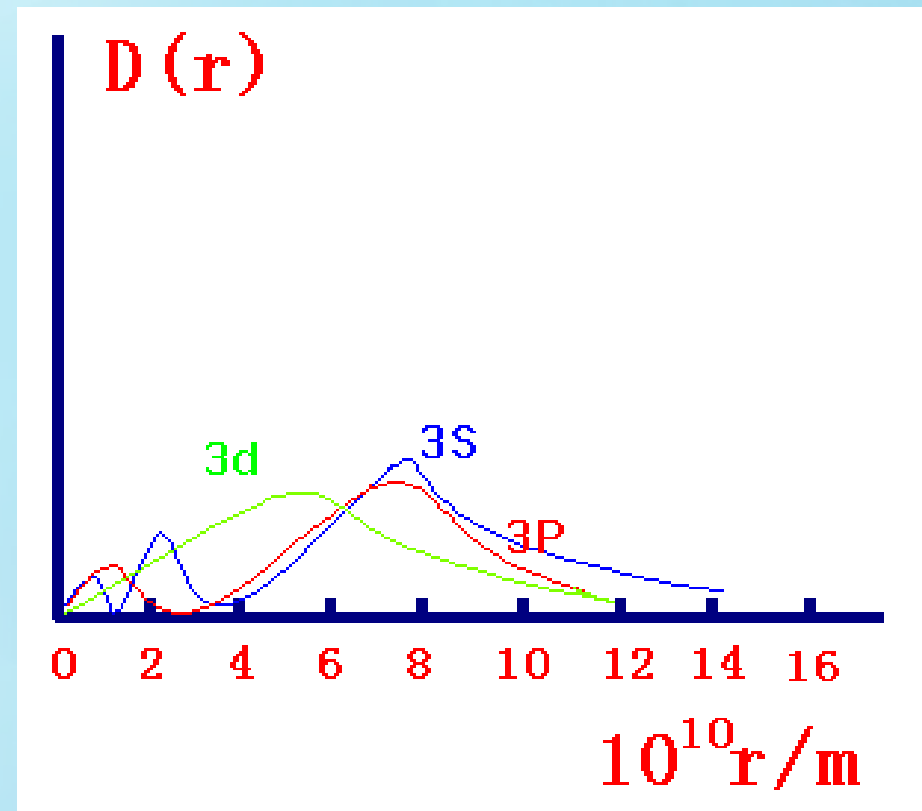
# 电子云的径向分布图

**(2) n的影响:** 比较1s, 2s, 3s各态的电子云径向分布图可以看出, 径向分布函数的**主峰距核越来越远**, 能量越来越高。3s电子出现在2s电子外侧的概率较大, 2s电子出现在1s电子外侧的概率较大, 即从径向分布看, 电子在原子内的运动确有内外层之分, 但应指出, 这里所说的内, 外层不是象玻尔理论那样绝对分层, 而是互相渗透的, 相互间没有不可逾越的鸿沟。



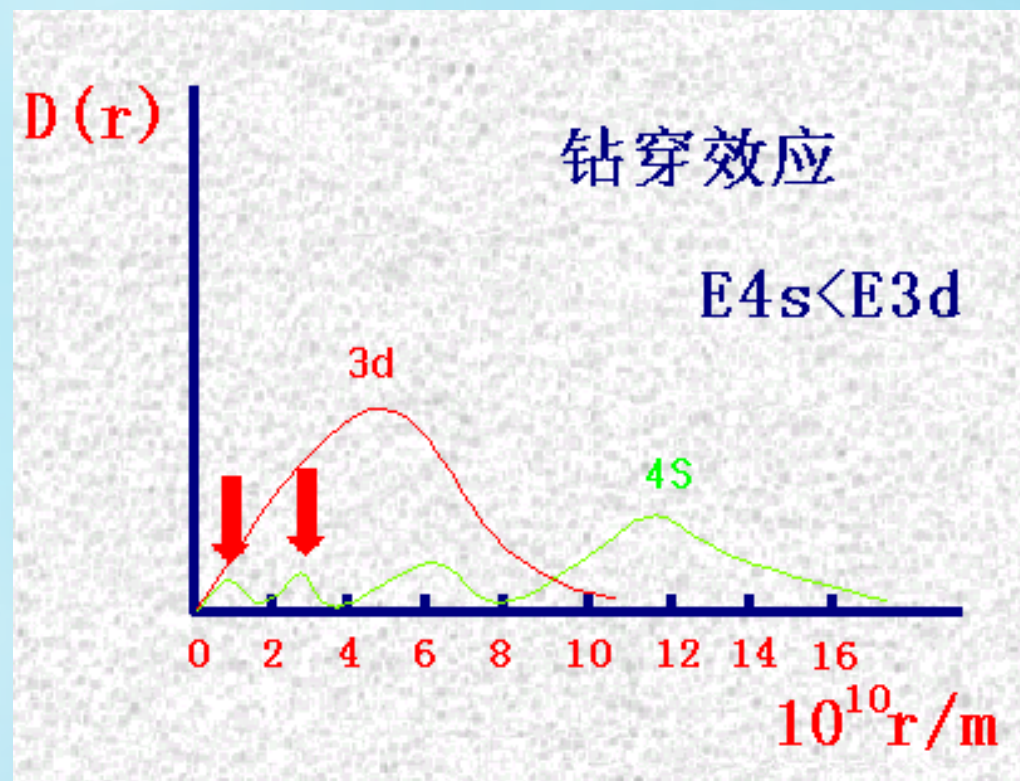
# 电子云的径向分布图

(3)  **$l$  的影响**: 比较3s, 3p, 3d各态电子云的径向分布图可以看出, 它们的径向分布函数曲线的主峰位置相差不大, 故可把主量子数  $n$  相同的各态电子归属于同一“主层”。而当角量子数越小时, 径向分布函数曲线的第1小峰距核越近, “钻”得越深, 在核附近出现的概率越大, 能量越低。所以就各态电子的能量比较  $3s < 3p < 3d$ , 同一主层的各态电子又可分为角量子数  $l$  不同, 能量不同的“亚层”。



# 电子云的径向分布图

(4) **钻穿效应**: 比较3d和4s态电子云的径向分布图可见, 4s态电子的径向分布函数曲线有两个小峰已出现在3d态主峰内侧, 这种较小的外层电子钻到内层而出现在离核较近的地方, 它所受到核电荷的作用较大, 能量较低的形象叫做“钻穿效应”。正因为这个原因, 在15到20号元素的原子中, 4s态电子的能量小于3d态电子的能量。



# 量子数的物理意义

## 1. 主量子数 $n$

描述了原子中电子出现概率最大的区离核的远近。

- $n$ 值越大，电子出现几率最大的区域离核越远，也可以说电子离核的平均距离越大。
- $n$ 值相同的各原子轨道电子离核的平均距离较接近，故常把具有相同主量子数 $n$ 的各原子轨道归并称为同一个“电子层”。
- $n=1,2,3,4,5,6$ 等正整数，电子层分别用K,L,M,N,O,P表示，称为电子层的符号。
- 在氢原子中 $n$ 值越大的电子层，电子的能量越高。但在多电子原子中，核外电子的能量则由主量子数 $n$ 和角量子数 $l$ 两者决定。

# 量子数的物理意义

## 2. 角量子数 $l$

角量子数  $l$  可表示原子轨道或电子云的形状。

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$$

- $l=0$ 时（s轨道），原子轨道或电子云呈球形分布；
- $l=1$ 时（p轨道），原子轨道的角度分布图为双球面，电子云的角度分布的图为两个交于原点的橄榄形曲面；
- $l=2$ （d轨道）及3（称f轨道）时,原子轨道的形状更为复杂。
- 角量子数就表示同一电子层 $n$ 的不同“电子亚层”。
- $n, l$ 相同的各原子轨道属于同一“电子亚层”，简称“亚层”。

# 量子数的物理意义

## 3. 磁量子数 $m$

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。

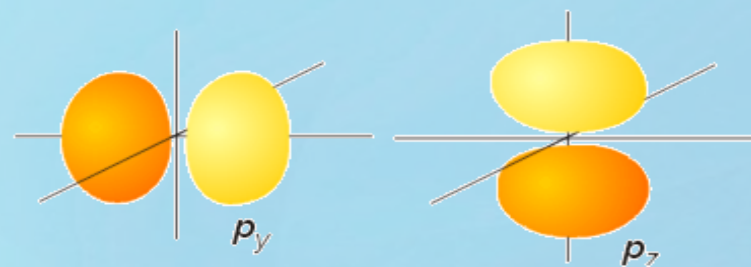
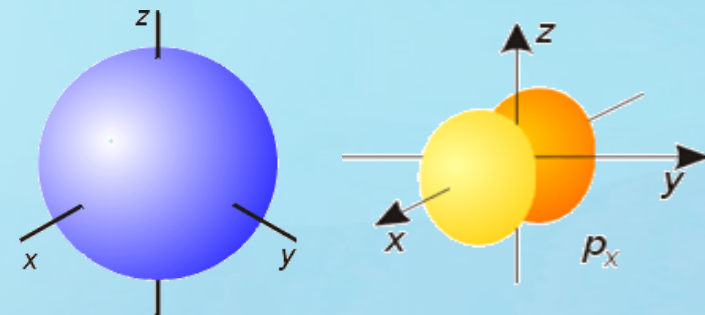
决定了原子轨道（或电子云）在空间的伸展方向。

$l=0, m=0$ ，亚层只有一个球形的s轨道，无方向性。

$l=1, m=0, \pm 1$ ，p亚层有三个不同伸展方向的p轨道，常用 $p_z, p_x, p_y$ 表示这三个不同伸展方向。

$l=2, m=0, \pm 1, \pm 2$ ，d亚层有5个不同伸展方向的d轨道。

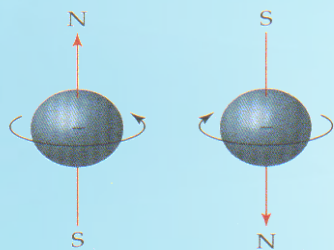
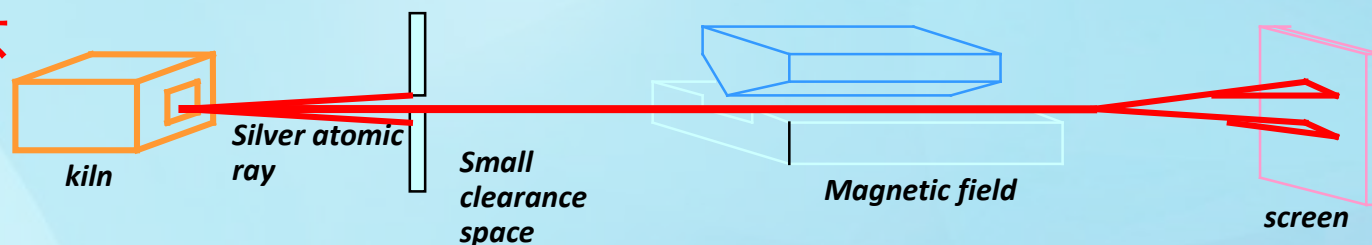
当 $n, l, m$ 都确定，就决定了是哪一个主层、什么形状的亚层、某个伸展方向的轨道。



# 量子数的物理意义

## 4. 自旋量子数 $m_s$

$n, l, m$  确定了原子轨道，是不是只要与  $\Psi_{n, l, m}$  符合的电子都具有相同的运动特征呢？



Electron spin visualized

### 电子自旋的特征

- 两种可能的自旋方向: 正向(+1/2)和反向(-1/2)
- 自旋运动使电子具有类似于微磁体的行为，产生方向相反的磁场。
- 自旋相反的一对电子，磁场相互抵消。

$m_s$  的取值只有 +1/2 和 -1/2，不依赖于  $n, l, m$  三个量子数

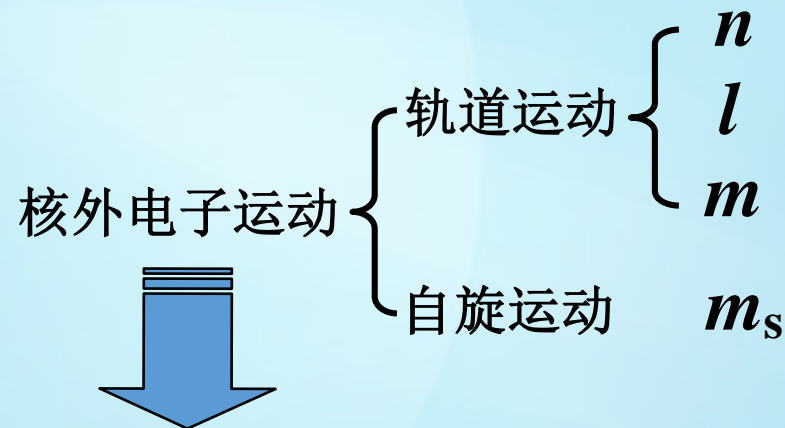
它描述了电子自旋运动的特征。

电子的自旋只有两个方向，通常称为正自旋和反自旋，或顺时针方向和反时针方向，可用向上或向下的箭头“ $\uparrow\downarrow$ ”来表示这两个不同方向的电子自旋运动状态。

由上面的讨论知道  $n, l, m$  一定, 轨道也确定

电子	0	1	2	3.....
Orbital	$s$	$p$	$d$	$f$ .....

例如:  $n=2, l=0, m=0, 2s$   
 $n=3, l=1, m=0, 3p_z$   
 $n=3, l=2, m=0, 3d_{z^2}$



与一套量子数相对应 (自然也有1个能量 $E_i$ )



# 多电子原子中电子的分布和周期系

原子中电子可能存在的各种状态  
以及各种状态所能容纳的电子数。

核外电子的具体分布状况，即这些电子在基态时究竟占据哪些可能的轨道。

原子结构和周期性的关系。