

# 第1章

## 原子结构与元素周期性质

### *Atomic Structure and Periodic Properties of Elements*

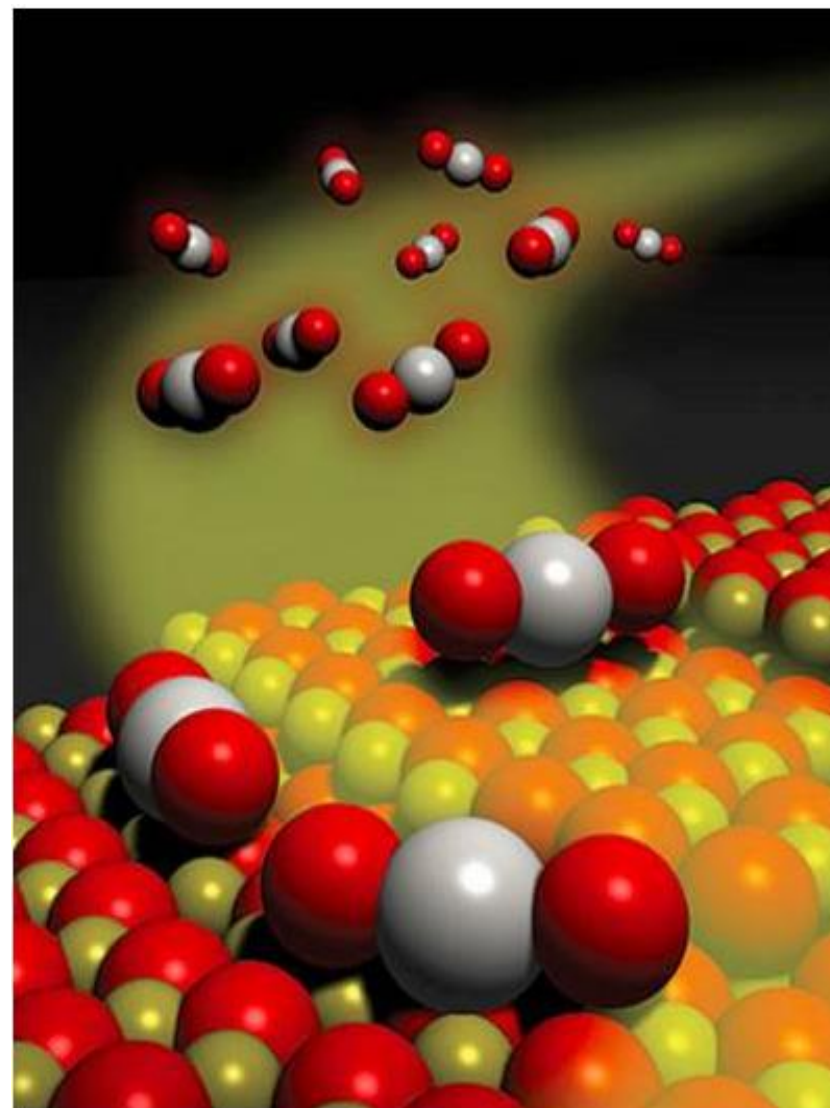
# 本章内容提要

§ 1 氢原子结构

§ 2 多电子原子结构

§ 3 原子结构与元素周期表

§ 4 元素性质的周期性



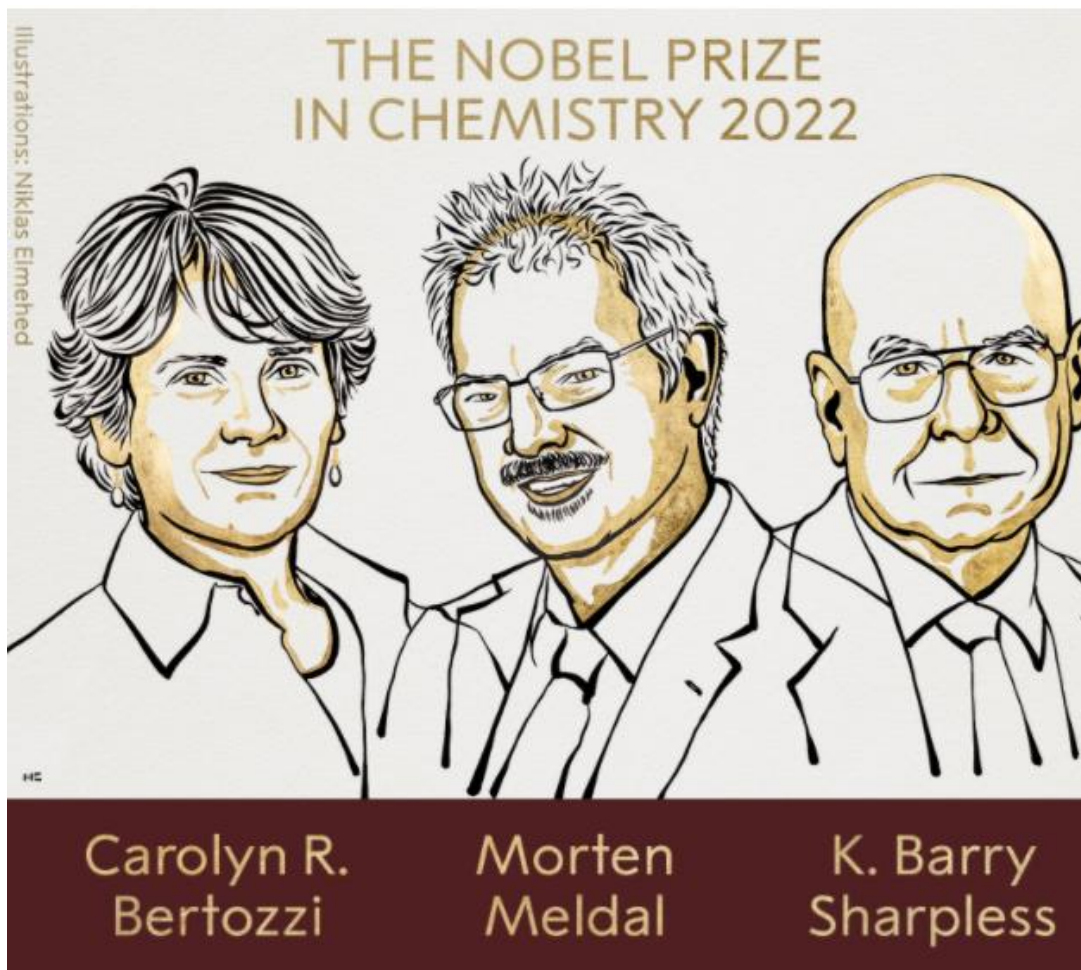
## 你为什么要学习本章内容？？？

- 原子是物质的基本组成部分。
- 原子是化学的货币，因为几乎所有对化学现象的解释都是用原子来表示的。
- 原子几乎是解释所有化学问题的基础。
- 化学运动的物质，承担者是原子。通过原子间的化合与分解而实现物质的转化。

为了了解和掌握化学运动的规律，并运用这些规律去认知和改造客观世界，就要从研究原子的结构及其运动规律入手。



## 2022年化学诺贝尔奖——点击化学与正交化学



**点击化学(Click chemistry)**，又译为“链接化学”、“速配接合组合式化学”，是由化学家**巴里·夏普莱斯**(K B Sharpless)在2001年引入的一个合成概念，主旨是通过小单元的拼接，来快速可靠地完成形形色色分子的化学合成。

尤其强调开辟以**碳-杂原子键(C-X-C)**合成为基础的**组合化学新方法**，并借助这些反应(点击反应)来简单高效地获得**分子多样性**。点击化学的代表反应为铜催化的叠氮-炔基Huisen环加成反应(Copper-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition)。

点击化学的概念对化学合成领域有很大的贡献，在药物开发和生物医用材料等的诸多领域中，它已经成为最为有用和吸引人的合成理念之一。





## 2021年化学诺贝尔奖——不对称有机催化



III. Niklas Elmehed © Nobel Prize Outreach.

Benjamin List



III. Niklas Elmehed © Nobel Prize Outreach.

David W.C. MacMillan

构建分子是一门艰难的艺术，而许多研究领域和行业都依赖于化学家构建分子的能力，这些分子或者可以形成弹性和耐用的材料，或者能够将能量储存在电池中，又或者能够用于治疗疾病。

构建分子往往需要催化剂，催化剂可以说是化学家的基本工具。

长期以来，研究人员普遍认为原则上只有两种催化剂可用：金属和酶。Benjamin List教授和David MacMillan教授在2000年相互独立地开发了第三种催化——基于有机小分子的不对称有机催化。



## 2019年化学诺贝尔奖——他们创造了一个可充电的世界



III. Niklas Elmedhed. © Nobel Media.  
John B. Goodenough  
Prize share: 1/3



III. Niklas Elmedhed. © Nobel Media.  
M. Stanley Whittingham  
Prize share: 1/3



III. Niklas Elmedhed. © Nobel Media.  
Akira Yoshino  
Prize share: 1/3

### 锂离子电池的研发

- 2019年诺贝尔化学奖授予约翰·B·古迪纳（John B. Goodenough）、斯坦利·惠廷汉（M. Stanley Whittingham）和吉野彰（Akira Yoshino），以表彰他们在开发锂离子电池方面做出的卓越贡献。
- 重量轻、可充电、功能强大的电池现在被广泛应用于手机、笔记本电脑和电动汽车等各种产品。还可储存大量太阳能和风能，使一个没有化石燃料的社会成为可能。



# 关于原子的初期描述

## 1. Dalton的原子论(18th-19th)

一切物质由不可见的、不可分割的原子组成，  
原子不能自生自灭；

同种类的原子在质量、形状和性质上完全相同；  
每一种物质都是由自己的原子组成。



- 原子论建立以后，道尔顿名震英国乃至整个欧洲(英国化学家、物理学家)。
- 恩格斯指出：化学新时代是从原子论开始的，所以道尔顿应是近代化学之父。
- 原子论揭示了一切化学现象的本质都是原子运动，明确了化学的研究对象，对化学真正成为一门学科具有重要意义。此后，化学及其相关学科得到了蓬勃发展。

**这一理论推动了19世纪化学的迅速发展。**



## 2. Rutherford的行星式模型(1911)

- 卢瑟夫和他的学生 发现了物质对 $\alpha$ 粒子奇特的衍射现象
- 对实验现象进行解释促使他于1911年提出了**核原子模型**

原子中带正电荷的原子核只是一个体积极小、质量大的核，核外电子受到核的作用在周围的空间运动，如同太阳系的行星绕太阳旋转一样。

In this model, as energy is lost through light emission, the electron is drawn ever closer to the nucleus and eventually spirals into it. The collapse of the atom would occur very quickly.

**存在问题：**由于电子运动产生电磁辐射并逐渐失去能量，最终将与原子核相撞并导致原子毁灭。

*说明此理论与电子运动规律不符。*





1. 如何描述核外电子的运动规律?
2. 科学家的处理方法?





# A Story of Atomic Theory: from Rutherford to Bohr

(原子结构的早期模型：从卢瑟夫到玻尔)

1. **Rutherford's nuclear atom** (卢瑟夫核原子模型)
2. **Particle nature of wave: a bridge from Rutherford to Bohr**

(波的微粒性：卢瑟夫模型通向玻尔模型的桥梁)

- ★ **Plank's equation** (普朗克方程)
- ★ **Photoelectric effect** (光电效应)
- ★ **Emission spectrum of hydrogen atom** (氢原子发射光谱)
- ★ **Balmer's empirical relationship** (巴尔麦经验公式)

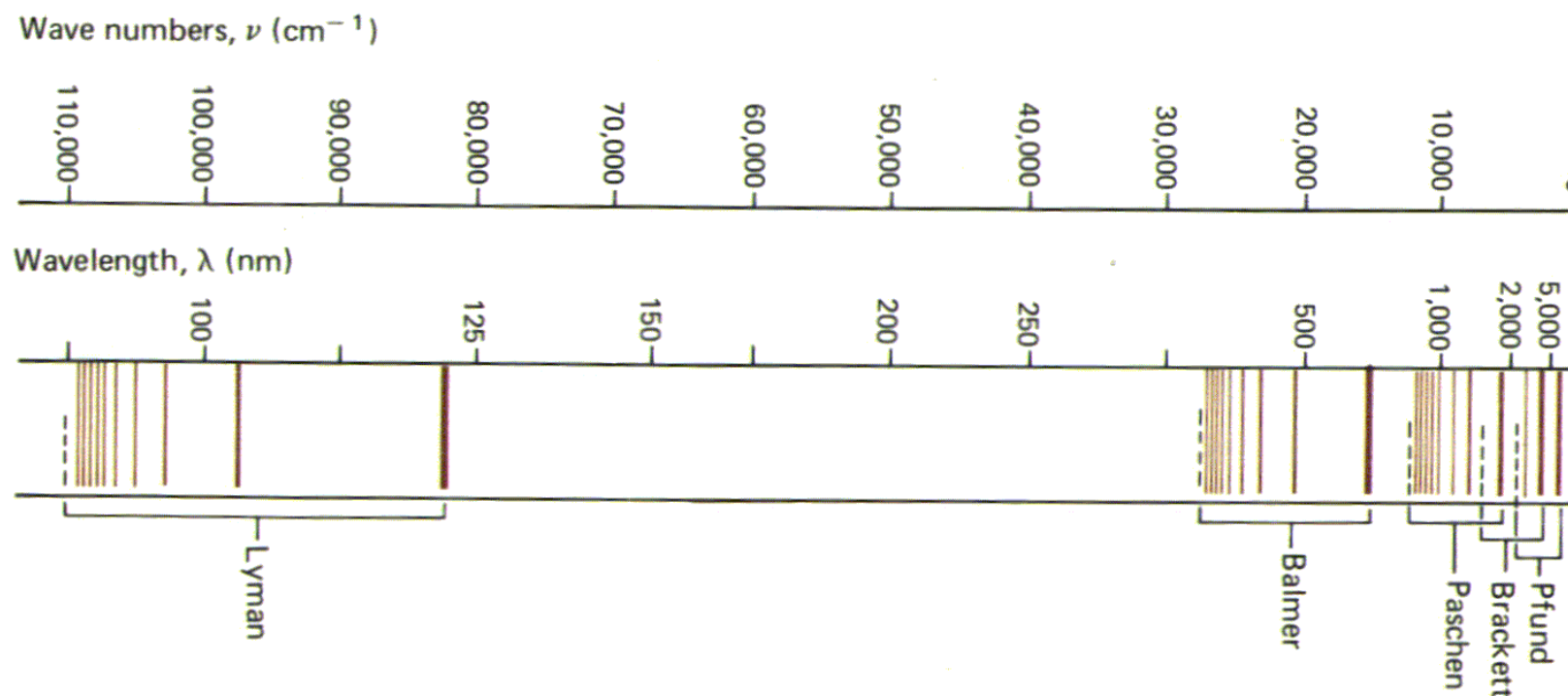
3. **Bohr Model of the hydrogen atom** (玻尔氢原子模型)



# § 1 氢原子结构

## 1. 氢原子光谱

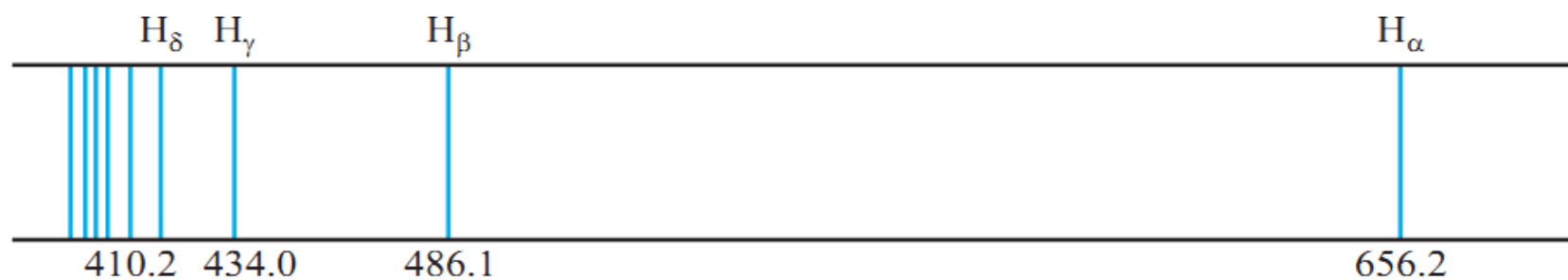
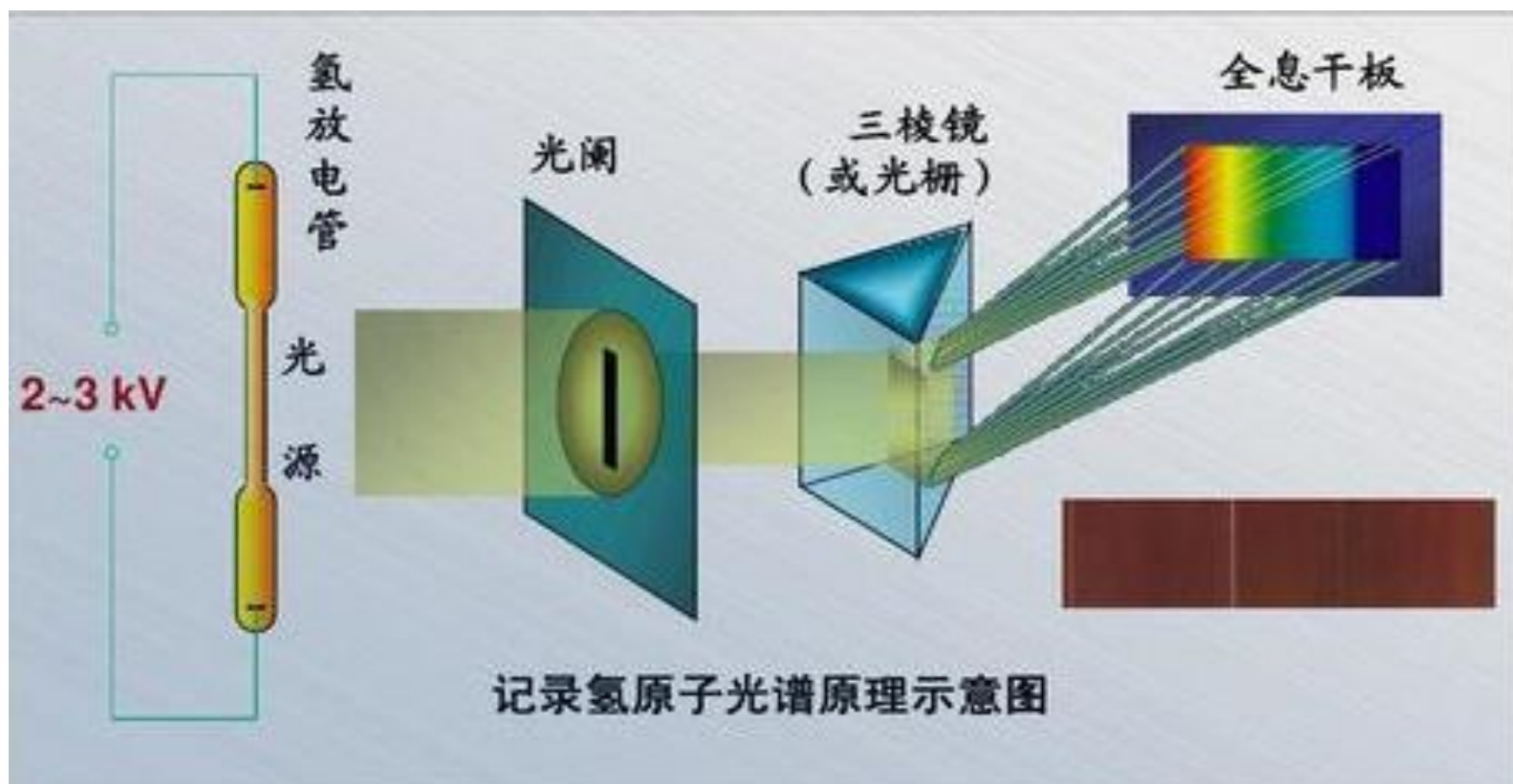
- 特点：(1) 光谱为不连续的线状光谱。  
(2) 各谱线的波长有一定的规律。



$$\tilde{\nu} = R_{\infty} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

巴尔麦经验式







✓光的发射和吸收是量子化的

## Planck's equation

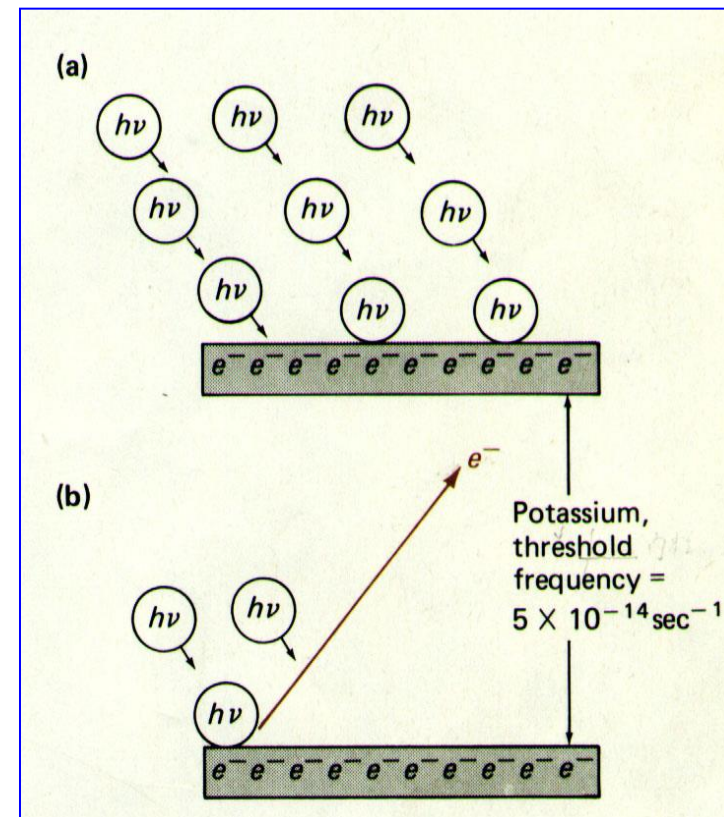
$$E = h\nu (E: \text{energy}; h: \text{Planck's constant}; \nu: \text{frequency})$$

✓光本身也是量子化的

## The photoelectric effect

In the photoelectric effect, electrons (called **photoelectrons**) are given off by certain metals when light shines on them.

光电效应是指某些金属受光照射时发射电子的现象

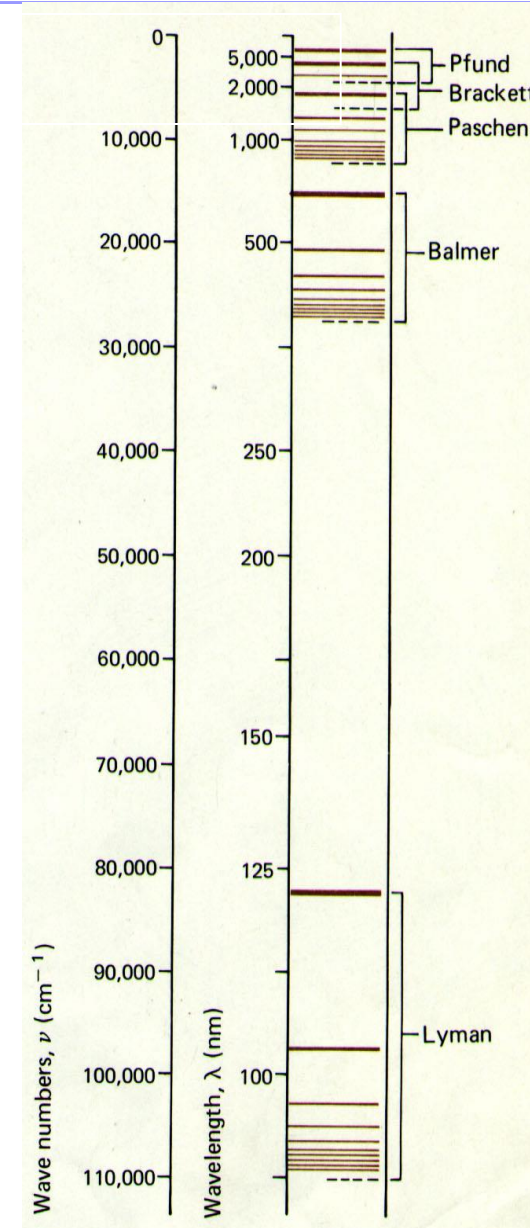


## 氢原子光谱暗示能量量子化

### The hydrogen emission spectrum

The atomic hydrogen spectrum consists of 5 series of lines:

- ★ Pfund series (in IR region)
- ★ Brackett series (in IR region)
- ★ Paschen series (in IR region)
- ★ Balmer series (in Vis region)
- ★ Lyman series (in UV region)

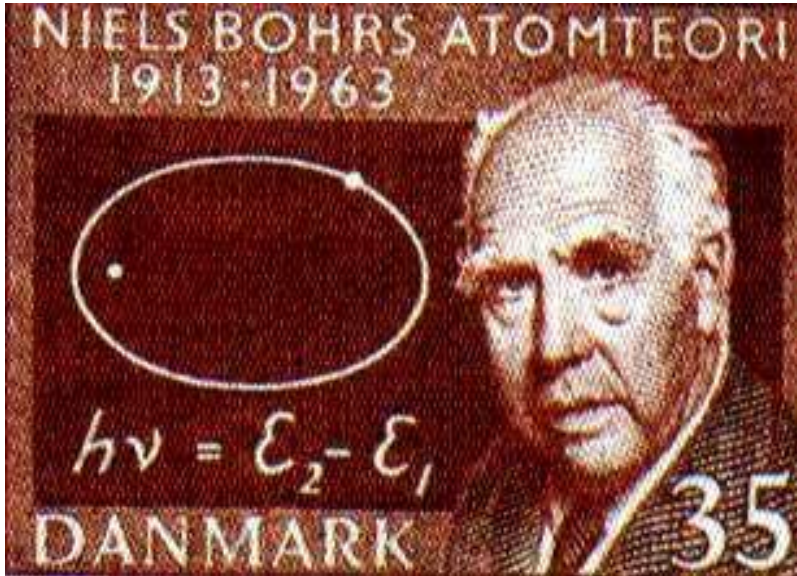


## 新原子模型的催生剂

- ★ Energy is quantized (能量是量子化的)。
- ★ Light consists of photons (光是由光子组成的)。
- ★ Spectrum of hydrogen atom consists of characteristic lines.  
(氢原子光谱是线状光谱)
- ★  $n$  in Balmer's empirical relationship are a series of integers.  
(巴尔麦经验式中的  $n$  是一些整数)



## 是水到渠成？还是此人有高明之处？



玻尔，曼彻斯特大学教授汤姆森和卢瑟夫的学生，于卢瑟夫提出核原子模型的当年获得博士学位。

离开老师回到丹麦的哥本哈根大学不久，就提出了他的氢原子模型，当时在哥本哈根大学担任理论物理教授。

★ **Niels Bohr (1885-1962)** received his doctor's degree the same year that Rutherford announced his discovery of the atomic nucleus, 1911. After studying with Thomson and Rutherford in England, Bohr formulated his model of the atom. Bohr returned to the university of Copenhagen and, as Professor of Theoretical Physics, directed a program that produced a number of brilliant theoretical physicists. He received the Nobel prize for physics in 1922.

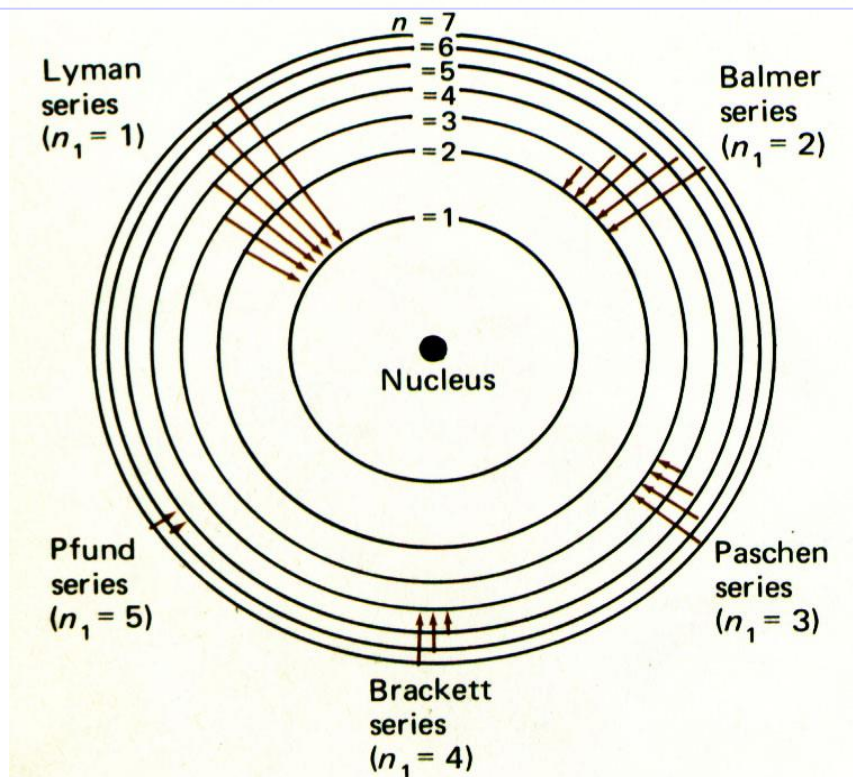


## 2. Bohr 理论: 要点 (1913)

### 1). 固定轨道概念

电子只能在若干条确定的允许轨道上运动, 这种轨道上电子的角动量( $mvr$ )是量子化的。即只能是  $h/2\pi$  的整数倍。

$$mvr = n \left( \frac{h}{2\pi} \right)$$



### 2). 轨道能量量子化概念

角动量量子化的条件同时确定了轨道能量的量子化, 任何两条轨道之间都不可能存在其它能量的轨道。

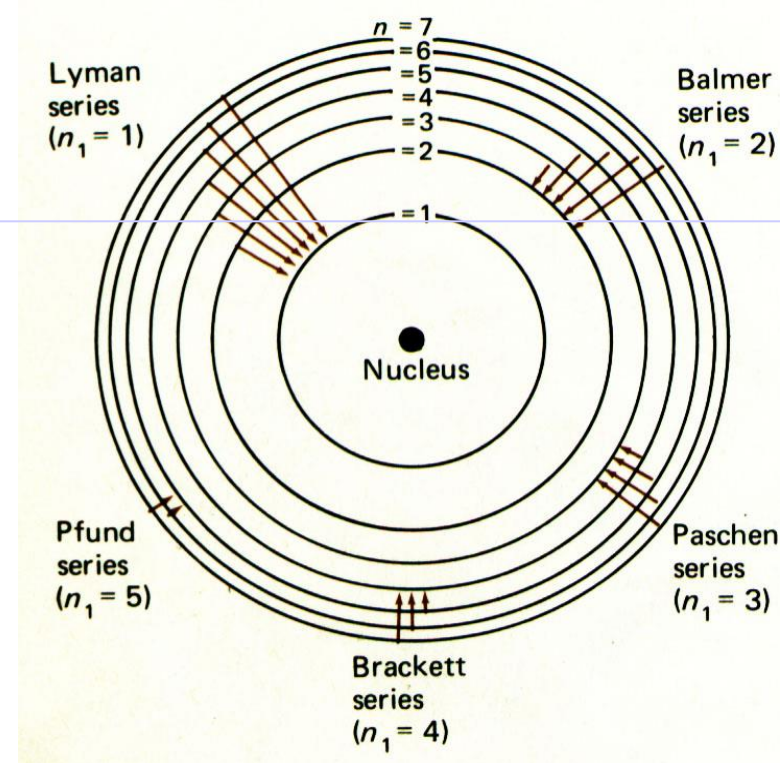
### 3). 电子在不同轨道间跃迁的概念

电子在固定轨道上运动时不辐射能量，电子从高能态向低能态跃迁时放出能量，从低能态向高能态跃迁时则需要吸收能量。

能量的吸收和辐射都是以光子的形式完成的。

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

(根据普朗克方程，跃迁中产生的光频率与相关两条轨道之间的能量差互呈正比。)



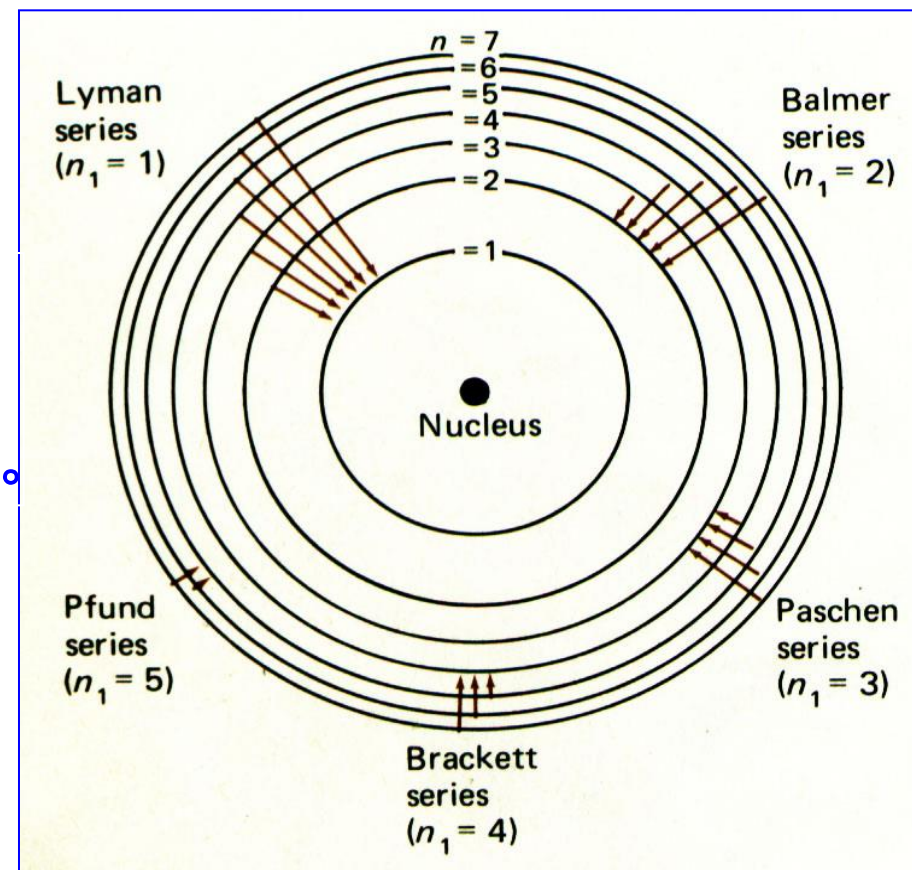
# Bohr理论解释氢原子光谱

$$L = mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

基态氢原子的电子受到激发后，随吸收的能量不同而处于各个不同的激发态，由高能态跳回低能态时，则发射出特定频率的光。

线系	$n_1$	$n_2$
莱曼系	1	2,3,4,...
巴尔麦系	2	3,4,5,...
帕邢系	3	4,5,6,...
布莱克特系	4	5,6,7,...
芬得系	5	6,7,8,...

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$



Bohr 因提出氢原子模型获得1922年诺贝尔物理学奖

## 缺点:

- ◆ 尽管它满意地解释了单电子体系(氢原子和 $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$  等类氢离子)的光谱,但对多电子体系(那怕是只有2个电子的 $\text{He}$ 原子),计算值与实验结果也存在很大出入。
- ◆ 不能解释氢原子谱线中的精细结构(多条谱线)。





### 3. 微观粒子的波粒二象性 (1924)

法国物理学家德布罗意(de Broglie Louis) 在光的波粒二象性的启发下,  
大胆地提出: 电子等微粒也具有波粒二象性的假设。

电子衍射证明了这一假设。

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

对具有波粒二象性的粒子, 是否可精确地测出它们的速度和位置???



## The Heisenberg Uncertainty Principle

*It is impossible to know simultaneously both the exact momentum and the exact position of an electron.*

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h/(4\pi)$$

$x$  , position of the moving electron

$\Delta x$  , the uncertainty in position

$p$  , momentum of the moving electron

$\Delta p$  , the uncertainty in momentum

1927年海森堡提出测不准原理，不能同时有确定的位置和动量—**测不准原理**。

测不准原理适用于包括宏观物体在内的所有物体。

(计算实例)



## 如何理解微观粒子的波粒二象性？

例：微观粒子如电子， $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{kg}$ ，半径  $r = 10^{-18} \text{m}$ ，则 $\Delta x$ 至少要达到  $10^{-19} \text{m}$ 才相对准确，则其速度的测不准量为多少？

对于 $m=10 \text{ g}$ 的子弹，它的位置可精确到 $\Delta x=0.01 \text{ cm}$ ，则其速度测不准量为多少？

电子

$$\Delta v \geq \frac{h}{4\pi m \Delta x} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{4 \times 3.14 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 10^{-19}} = 5.29 \times 10^{14} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

子弹

$$\Delta v \geq \frac{h}{4\pi m \Delta x} = \frac{6.62 \times 10^{-34}}{4 \times 3.14 \times 10 \times 10^{-3} \times 0.04 \times 10^{-2}} = 5.79 \times 10^{-29} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

可以忽略不计！



## 爱因斯坦一生所犯的两个最大的错误是：

- 1) 他不相信测不准原理，坚持认为测不准原理只能说明科学家还没有找到亚原子世界的“真实”规律，一旦找到，就能消除一切不确定性。
- 2) 他没有抓住机会证明科学界最惊人的预言，即宇宙在不断扩张。爱因斯坦原先提出的公式暗示宇宙正在扩张，由于那时的天文学家认为宇宙是静止不变的，所以爱因斯坦修改了他的公式。后来天文学家发现宇宙的确在扩张，爱因斯坦不得不承认，这是他一生中犯下的“最大错误”。





# 原子中电子的运动规律 到底采取什么方式？

原子结构的新模型：从玻尔到薛定谔



# 大转折 !!!

虽然不能确切知道原子中个别电子某时刻在什么地方出现，  
也没有确定数量，但核外电子的分布有一定规律。

电子在核外空间某区域出现的几率较大，而另一些区域电子  
出现的几率较小。

量子力学认为：

原子核外电子的运动具有按几率分布的统计性规律。

提示：原子核外电子的运动按照统计的方法进行处理！



## 4. 微粒的波动方程—Schrodinger 方程（1926）

薛定谔根据波粒二象性的概念提出了一个描述微观离子运动的基本方程——薛定谔波动方程，是一个二阶偏微分方法。

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

$\psi$ : 波函数       $m$ : 质量

$E$ : 能量       $h$ : Planck 常数

$V$ : 势能       $x, y, z$ : 空间直角坐标



分析:

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

量子力学用波函数和与其对应的能量来描述微粒运动状态。

$\psi$  是描述电子运动状态的数学表示式，而且又是空间坐标的函数， $\psi(x,y,z)$  的空间图象可以形象地理解为电子运动的空间范围——俗称“原子轨道（又称原子轨函）”。

波函数的空间图像就是原子轨道！

原子轨道的数学表示式是波函数！

波函数和原子轨道常作同义语使用





分析：

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

➤ 所谓求解薛定谔方程，就是求得描述微粒运动状态的波函数 $\psi$ 以及与该状态相对应的能量 $E$ 。

➤ 解二阶偏微分方程得到的解是一组多变量函数，即求解得到的 $\psi$ 不是具体数值，而是包括三个变量( $x, y, z$ )的函数式 $\psi(x, y, z)$ 。

因为波函数是描述核外电子运动状态的数学函数式( $\psi$ )，原子轨道是描述原子中一个电子的可能空间运动状态。那么波函数也就是原子轨道的同义词，原子轨道就是薛定谔方程的合理解。

波函数 = 薛定谔方程的合理解 = 原子轨道



## ➤ 微观粒子运动的描述方法

任何微观体系的运动状态都可以用一个波函数 $\psi$ 来描述。

$\psi$ 虽然不像经典的机械波有非常直观的物理图像，但可以从以下三点认识：

- 1)  $\psi$ 代表体系的运动状态，它既有大小，又有正负，反映了微粒的波动性。
- 2)  $\psi^2$ 反映处于 $\psi$ 状态的微粒在空间某点单位体积中出现的概率。
- 3) 从他的数学表达式可求出体系的各种性质，如能量、角动量等，即全面的规定了体系的各种物理性质。



## ➤ 微观粒子的特征

1. 粒子可以存在多种运动状态，它可以由 $\psi_1$ 、 $\psi_2$ 、 $\psi_3$ ..... $\psi_n$ 等描述。
2. 相应于每个状态能量有确定值，即粒子的能量只能为 $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$ ..... $E_n$ 等分立的数值，而不是连续分布的数值，这个特性称之为能量量子化。
3. 存在零点能。
4. 不论是何体系，处于基态时仍有一定的动能。
5. 粒子的运动不存在经典的运动轨道，而是出现概率分布。
6. 粒子分布呈现波动性， $\psi$ 可为正值、负值，也可以为零。 $\psi=0$ 的点为节点，节点对应的状态能量较高。

**这些特征统称为量子效应**



问题:

1. 波函数的物理意义是什么?
2. 精确求解薛定谔方程困难, 如何处理?





## 波函数的物理意义？

解薛定谔方程得到波函数 $\Psi(x,y,z)$ ，如果把空间某点的坐标带入方程，可求得对应数值，但 $\Psi$ 本身没有明确的物理意义。

$|\psi|^2$  有明确的物理意义:代表空间上某一点电子出现的概率密度。

电子在原子核外空间某处单位体积内出现的概率，称为概率密度(几率密度)。

掌握了概率密度，就可以掌握核外电子的运动状态。



## 精确求解薛定谔方程的处理方法

$$\Psi(x,y,z)$$

- 1) 为了便于求解薛定谔方程，需要进行坐标变换，将直角坐标换成球坐标；
- 2) 在求解薛定谔方程的过程中，为了得到有意义的合理解，波函数中必须引入三个常数项（三个量子数）。

关注处理思路及重要结论!



## 5. 量子数

### 1). 主量子数 ( $n$ )

含义：（1）描述电子层离核的远近；

（2）描述电子层能量的高低。

取值：取零以外的正整数，其中每一个数代表一个电子层（主层）。

主量子数 ( $n$ ) :	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
电子层:	第1层	第2层	第3层	第4层	第5层
电子层符号:	<b>K</b>	<b>L</b>	<b>M</b>	<b>N</b>	<b>O</b>

$n$ 值越小，电子层离核越近，能量越低。

## 2). 角量子数 ( $l$ )

含义:

- (1) 在多电子原子中与 $n$ 一起决定电子亚层的能量,  
 $l$ 值越小, 亚层能量越低。
- (2) 每一个 $l$ 值决定电子层中的一个亚层;
- (3) 每一个 $l$ 值代表一种电子云或原子轨道的形状。

取值:  $l$ 从0到 $(n-1)$ 的正整数

角量子数( $l$ ):      0      1      2      3 ...      ( $n-1$ )

电子亚层符号:    s      p      d      f ...



### 3). 磁量子数(m)

含义：描述原子轨道或电子云在空间取向。

取值：受L限制，可取 $-l, -2, -1, 0, 1, 2, +l$  (即 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ )

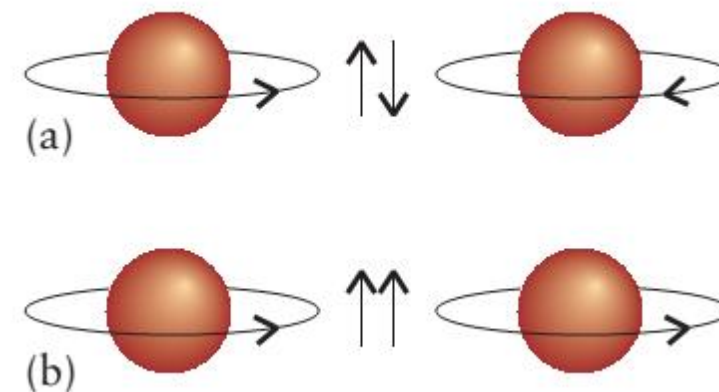
$$\begin{array}{lcl} l: & 0 & \overbrace{0, \pm 1}^1 \quad \overbrace{0, \pm 1, \pm 2}^2 \\ m: & 0 & \end{array}$$

简并轨道

### 4). 自旋量子数 (ms)

含义：描述核外电子的自旋状态  
(绕电子自身的轴旋转运动)。

$$\text{取值：} \pm \frac{1}{2}$$



原子核外的电子运动状态可用四个参数结合描述。



$\psi_{n,l,m}$  —— 原子的单电子波函数，  
又称原子轨道波函数

$$n=1, l=0, m=0$$

$$\psi_{1,0,0} = \psi_{1s}, \quad \text{即 } 1s \text{ 轨道;}$$

$$\psi_{2,0,0} = \psi_{2s}, \quad 2s \text{ 轨道;}$$

$$\psi_{2,1,0} = \psi_{2p_z}, \quad 2p_z \text{ 轨道;}$$

$$\psi_{3,2,0} = \psi_{3d_{z^2}}, \quad 3d_{z^2} \text{ 轨道;}$$



根据量子数 $n, l, m$ 的取值要求，原子轨道的数目可计算如下：

$n=1, l=0, (1s), m=0$       轨道数为 1

$n=2, l=0, (2s), m=0$   
 $l=1, (2p), m=0, \pm 1$

} 轨道数为  $4=2^2$

$n=3, l=0, (3s), m=0$   
 $l=1, (3p), m=0, \pm 1$   
 $l=2, (3d), m=0, \pm 1, \pm 2$

} 轨道数为  $9=3^2$



以波函数 $\Psi(n,l,m)$ 表示原子轨道时，正确的表示是

- A  $\Psi(3, 2, 0)$
- B  $\Psi(3, 1, 1/2)$
- C  $\Psi(3, 3, 2)$
- D  $\Psi(4, 0, -1)$



决定核外电子运动状态的量子数为

- A  $n, l$
- B  $n, m$
- C  $n, l, m$
- D  $n, l, m, m_s$



量子数 $n$ ,  $l$ 和 $m$ 不能决定

- A 原子轨道的能量
- B 原子轨道的形成
- C 原子轨道的数目
- D 电子的数目





3d轨道的磁量子数可能有

- A 1, 2, 3
- B 0, 1, 2
- C 0,  $\pm 1$
- D 0,  $\pm 1$ ,  $\pm 2$

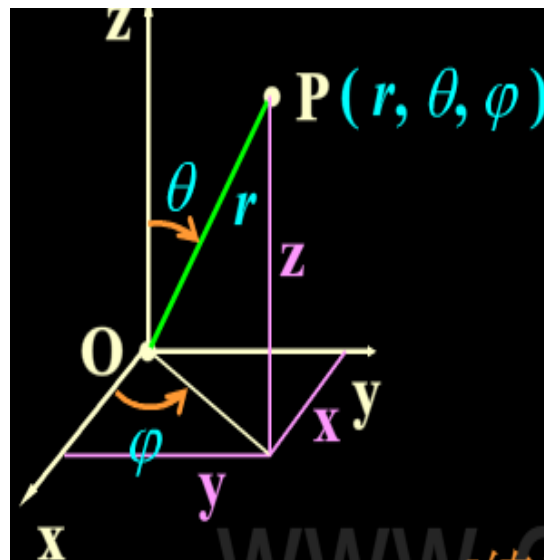
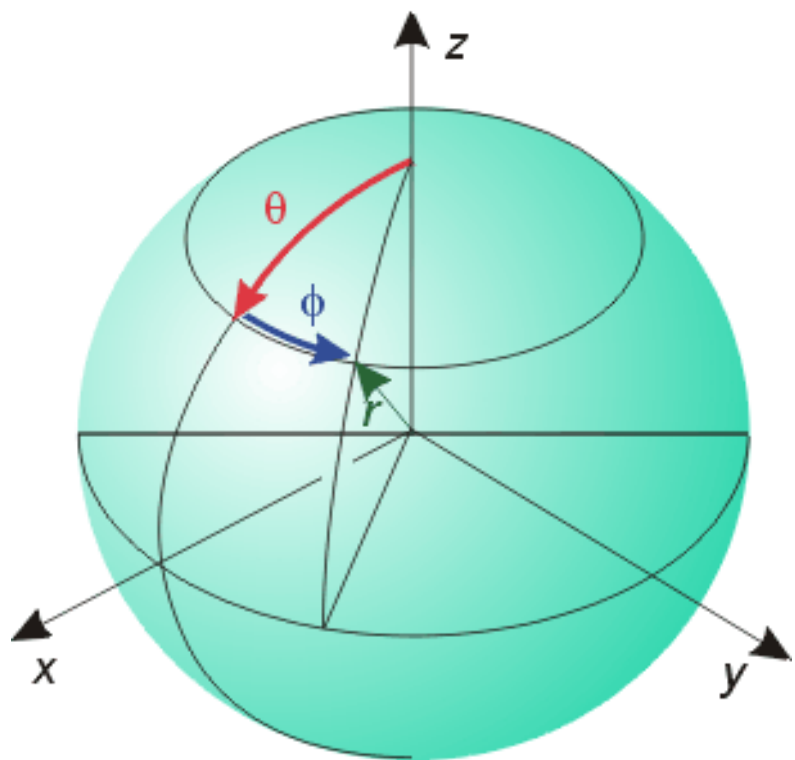


当角量子数为5时，可能的简并轨道数是

- A 6
- B 7
- C 9
- D 11
- E 13



坐标变换：球坐标  $(r, \theta, \phi)$  与直角坐标系的关系



$$z = r \cos \theta$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\theta: 0 \sim 2\pi$$

$$\phi: 0 \sim \pi$$

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$$



$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$$

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

提示:

- 通常使用波函数的空间图像而不是波函数本身。
- 轨道波函数的形象化概念对化学键的形成和分子的空间结构至关重要。



## 6. 氢原子的基态: $n=1, l=0, m=0$

$$\psi_{1s} = 2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \cdot e^{-r/a_0} \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$\psi_{1s} = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$$

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

式中,  $a_0=52.9\text{pm}$ , 称为Bohr半径。

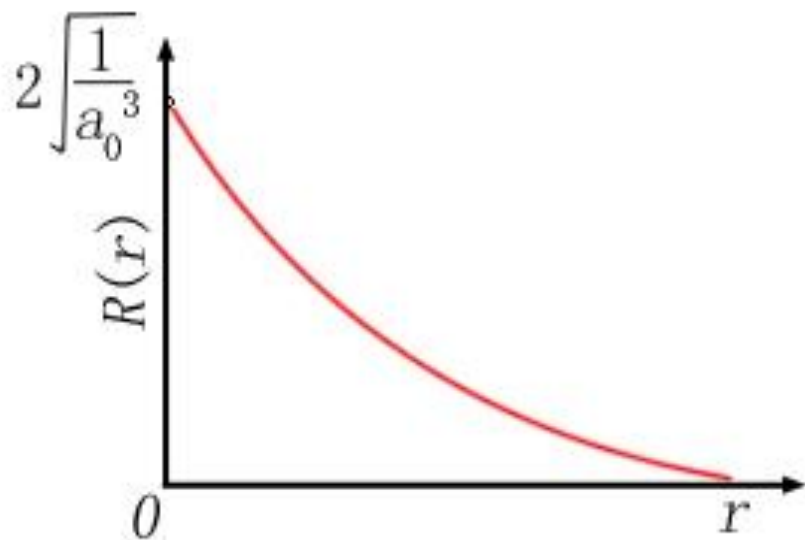
思考: 氢原子基态图形特征?





## 径向部分

$$R(r) = 2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

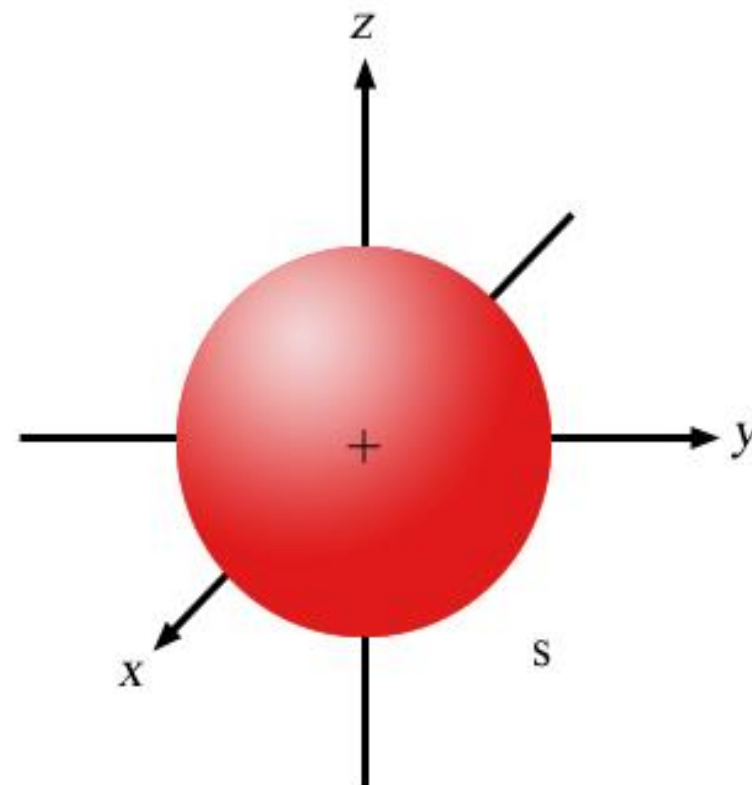


$$r \rightarrow 0 \quad R(0) = 2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}}$$

$$r \rightarrow \infty \quad R(\infty) \rightarrow 0$$

## 角度部分

$$Y(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$



球形对称



**提示：**如果对氢原子中的一个电子在核外的情况进行**多次重复观察**，并记录电子在核外空间每一瞬间出现的位置

**统计**其结果，所得到的空间图像形状就好像在原子核外笼罩着一团电子形成的云雾，形象地称其为**电子云**。

所以， $\psi^2$ 描述的是原子核外电子出现的概率密度。

电子云即电子在核外空间出现概率密度分布的形象化描述，是 $|\psi^2|$ 的**具体图像**。



# 概率密度与电子云

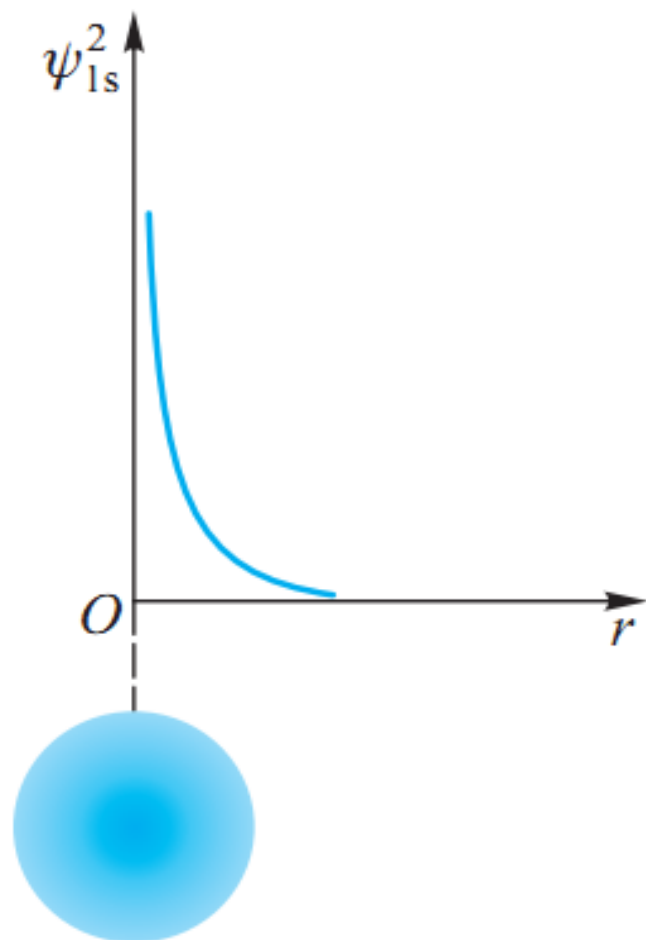
引导:

- 经典物理学中光的强度与振幅的平方成正比
- 波动力学中的  $\psi^2$  即是微粒波的强度
- 微粒波的强度与微粒在空间某点单位体积内出现的概率(即概率密度)相联系

$\psi^2$ 也就是概率密度，将概率密度的分布图称为“电子云”图像



# 1s轨道的概率密度与电子云



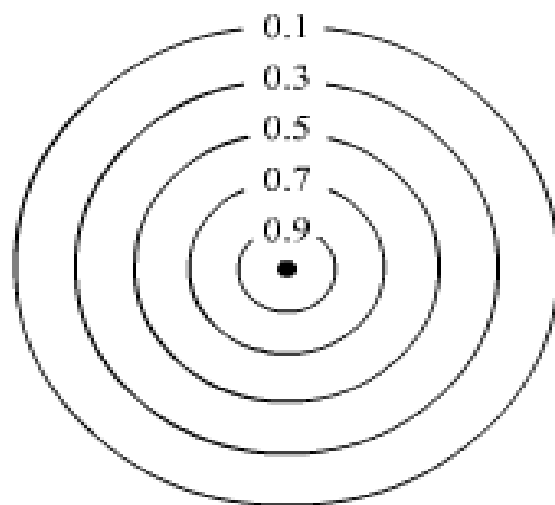
$\psi^2$  : 原子核外电子出现的概率密度。

电子云是电子出现概率密度的形象化描述。

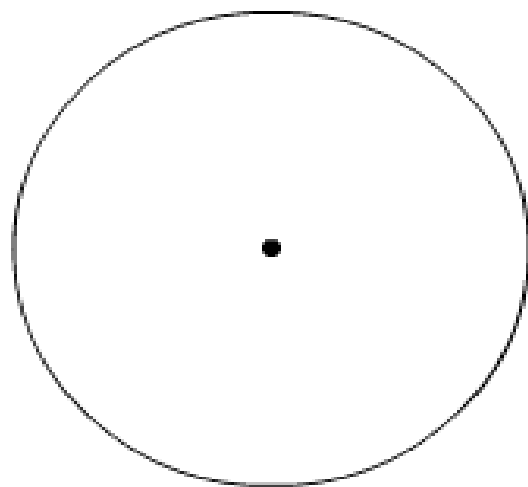
1s

节面数= $n - 1$





1s电子云的等密度面图。  
数字表示曲面上的概率密度。



1s电子云的界面图。  
界面内电子的概率  $> 90\%$ 。





➤ 电子在各轨道中运动的能量（即每一个 $\psi_n$ 对应的能量 $E_n$ 为：

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} (2.179 \times 10^{-18}) \text{ J} \quad z \text{ 为核电荷数, } n \text{ 为轨道主量子数}$$

$$z=1, n=1 \quad 2.179 \times 10^{-18} \text{ J } (= -13.595 \text{ eV})$$

$$n=2 \text{ 时} \quad E_{2s} = -\frac{1}{2^2} E_1 = -3.399 \text{ eV}$$

量子力学用波函数和其对应的能量来描述微观粒子的运动状态



量子力学中所说的原子轨道是指

- A 波函数 $\Psi_{n,l,m,m_s}$
- B 波函数 $\Psi_{n,l,m}$
- C 电子云形状
- D 几率密度



下列关于  $|\psi|^2$  说法中错误的是

- A  $|\psi|^2$  表示电子的几率
- B  $|\psi|^2$  表示电子的几率密度
- C  $|\psi|^2$  在空间分布的形象图像称为电子云
- D  $|\psi|^2$  的值大于  $\Psi$  的值



下列说法中错误的是

- A 只要 $n, l$ 相同, 径向波函数 $R(r)$ 就相同
- B 波函数的角度分布图形与主量子数无关
- C 只要 $l, m$ 相同, 角度波函数 $Y(\theta, \varphi)$ 就相同
- D  $s$ 轨道的角度分布波函数 $Y_s(\theta, \varphi)$ 也与角度 $\theta, \varphi$ 有关



关于电子云示意图中的小黑点，描述正确的是

- ☐ A 表示电子
- ☐ B 表示电子在该处出现
- ☐ C 其疏密表示电子出现的几率大小
- ☐ D 其疏密表示电子出现的几率密度大小





下列说法错误的是

- A 角量子数  $l$  决定原子轨道的形状
- B 角量子数  $l$  决定原子轨道在空间的伸展方向
- C 磁量子数  $m$  决定原子轨道在空间的伸展方向
- D  $2l+1$  等于原子轨道的数目



## 7. 氢原子的激发态

**$n=2$ 时,  $l=0,1;m=0,+1,-1$  对应 4 种组合**

$$n=2, l=0, m=0, \psi_{2s}$$

$$n=2, l=1, m=0, \psi_{2pz}$$

$$n=2, l=1, m=+1, \psi_{2px}$$

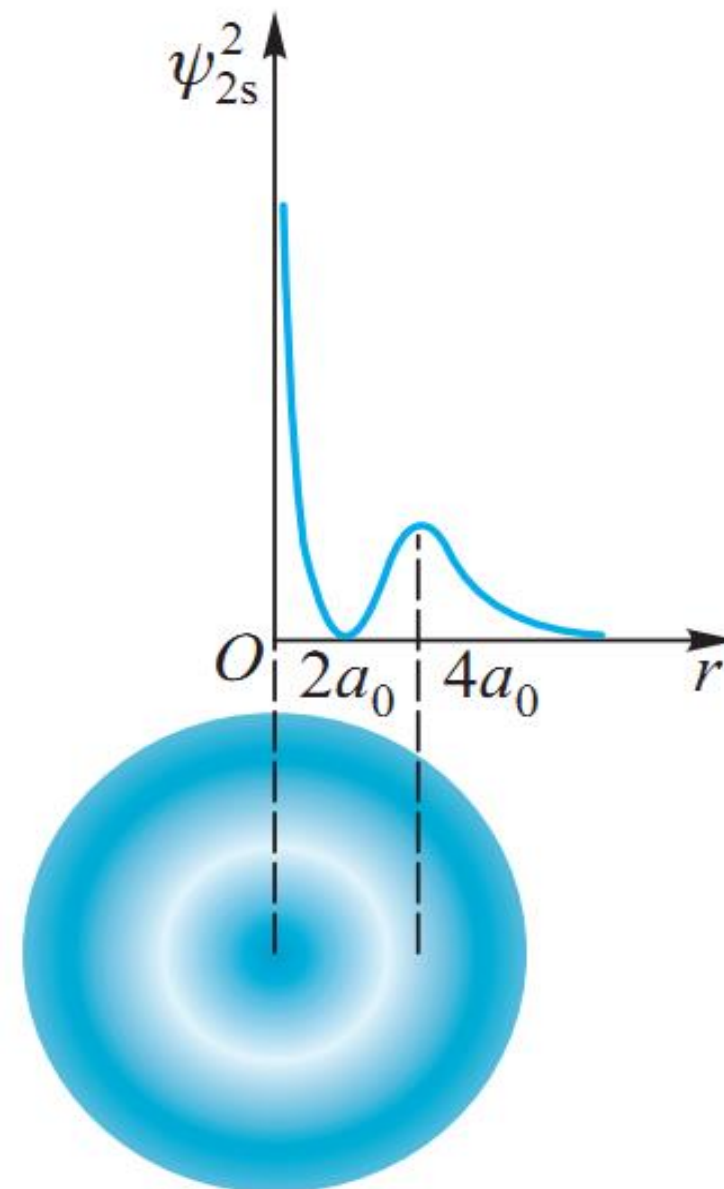
$$n=2, l=1, m=-1, \psi_{2py}$$



## n=2时的几种波函数

$$\psi_{2s} = \sqrt{\frac{1}{8a_0^3}} \cdot (2 - r/a_0)e^{-r/2a_0} \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

节面数= $n - 1$



$$n = 2, l = 1, m = 0, \psi_{2pz}$$

$$\psi_{2pz} = \sqrt{\frac{1}{24a_0^3}} \cdot (r/a_0)e^{-r/2a_0} \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos \theta$$

$$n = 2, l = 1, m = +1, \psi_{2px}$$

$$\psi_{2px} = \sqrt{\frac{1}{24a_0^3}} \cdot (r/a_0)e^{-r/2a_0} \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta$$

$$n = 2, l = 1, m = -1, \psi_{2py}$$

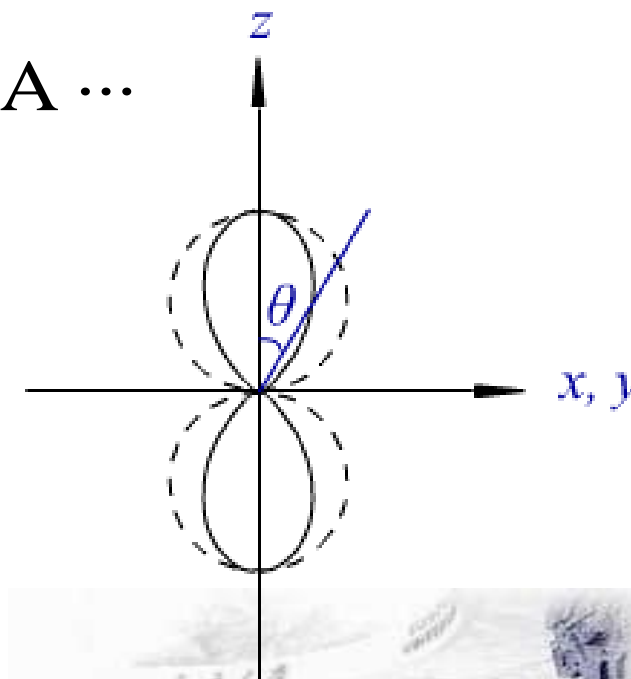
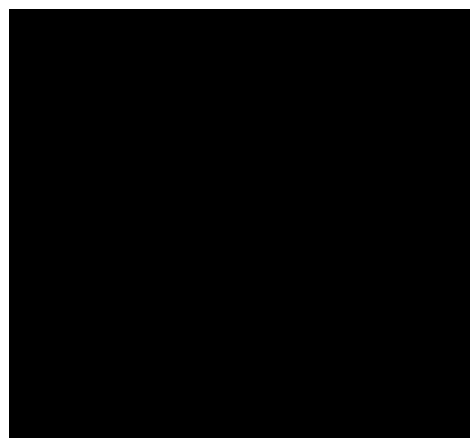
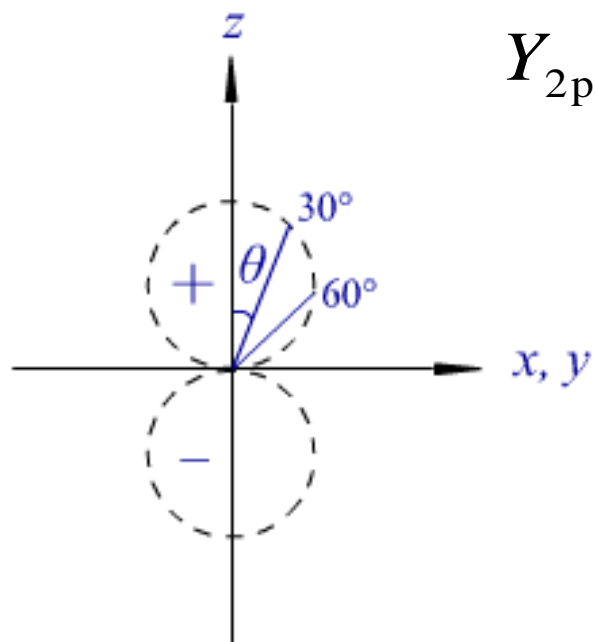
$$\psi_{2py} = \sqrt{\frac{1}{24a_0^3}} \cdot (r/a_0)e^{-r/2a_0} \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \sin \theta \cdot \sin \phi$$

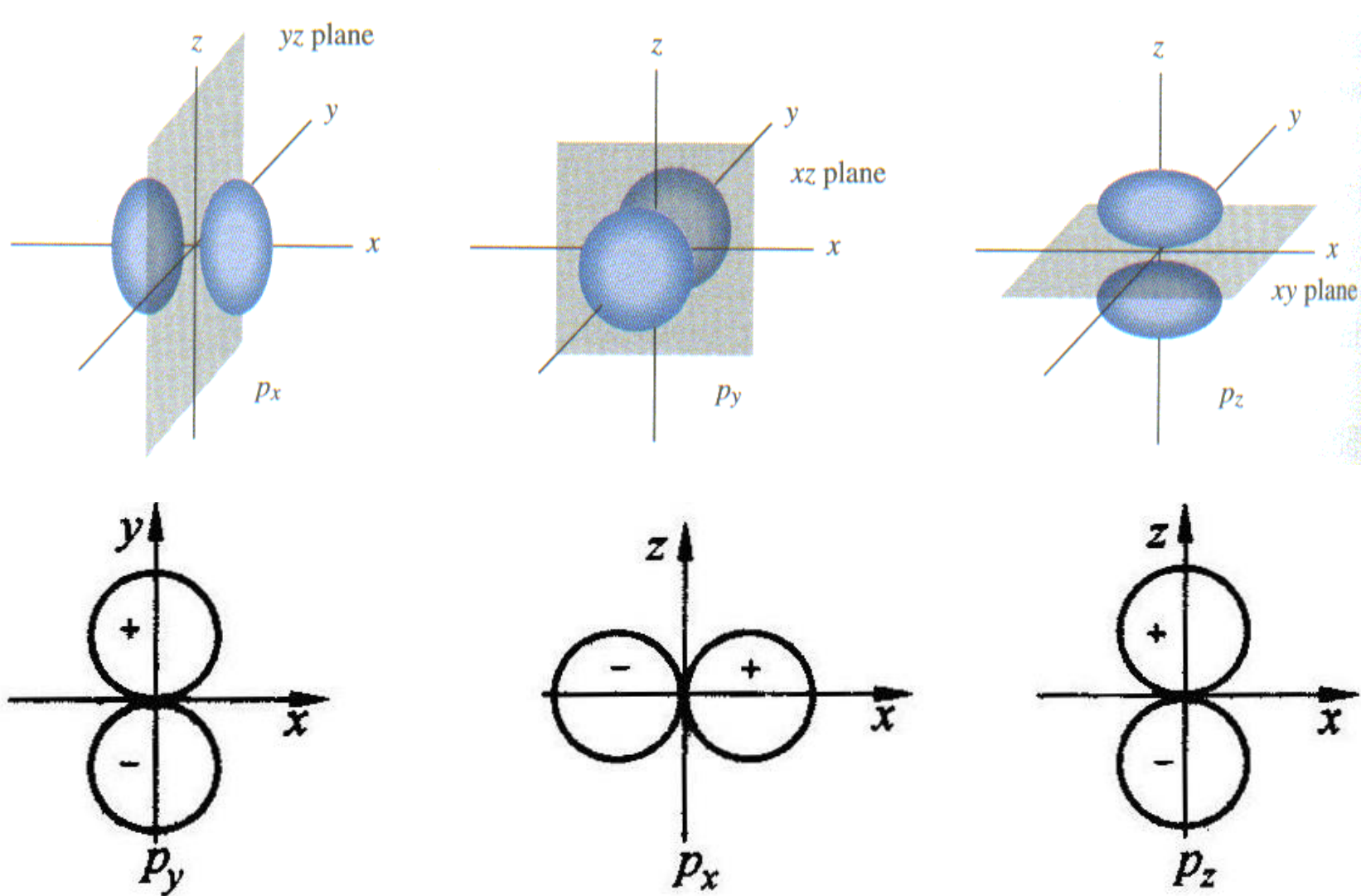


以 $2p_z$ 为例:

$$Y(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = A \cos \theta$$

$\theta$	$0^\circ$	$30^\circ$	$60^\circ$	$90^\circ$	$120^\circ$	$180^\circ \dots$
$\cos \theta$	1	0.866	0.5	0	-0.5	-1 ...
$Y_{2p_z}$	A	0.866A	0.5A	0	-0.5A	-A ...

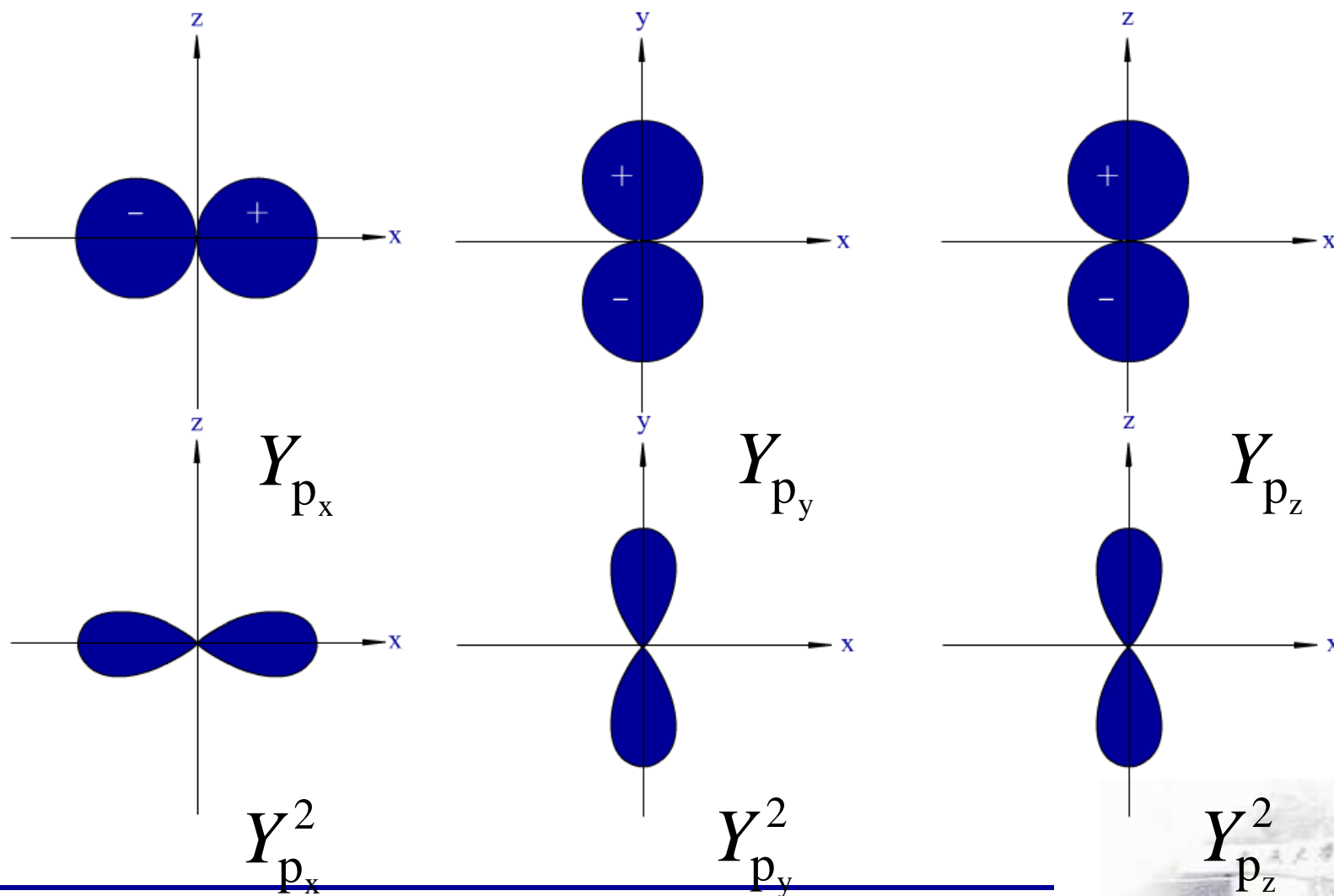




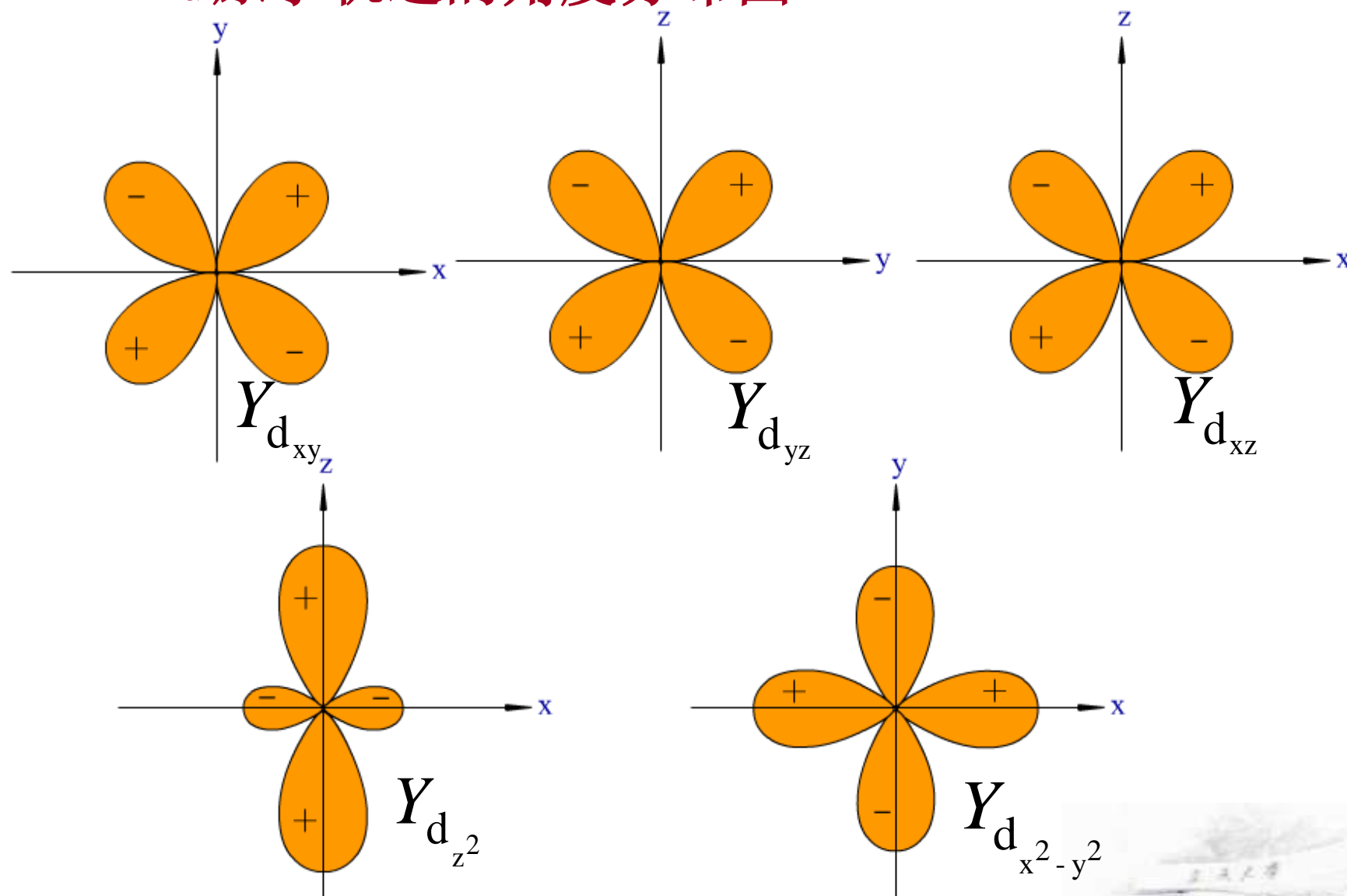
Representations of the three 2p orbitals.

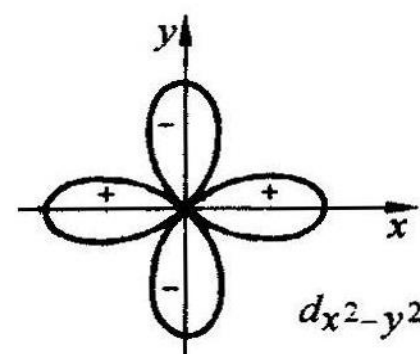
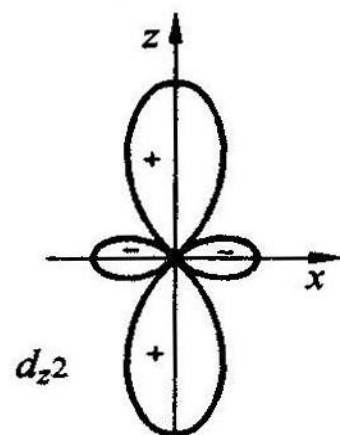
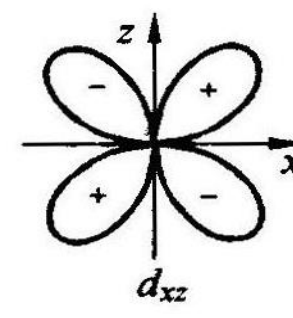
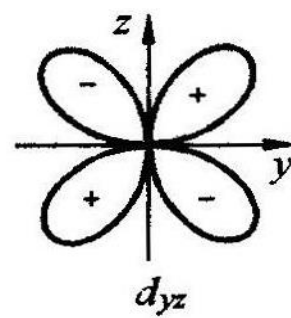
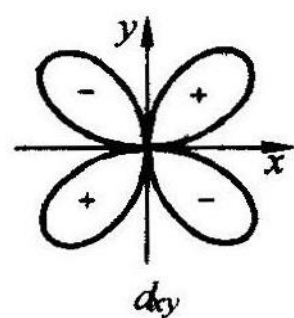
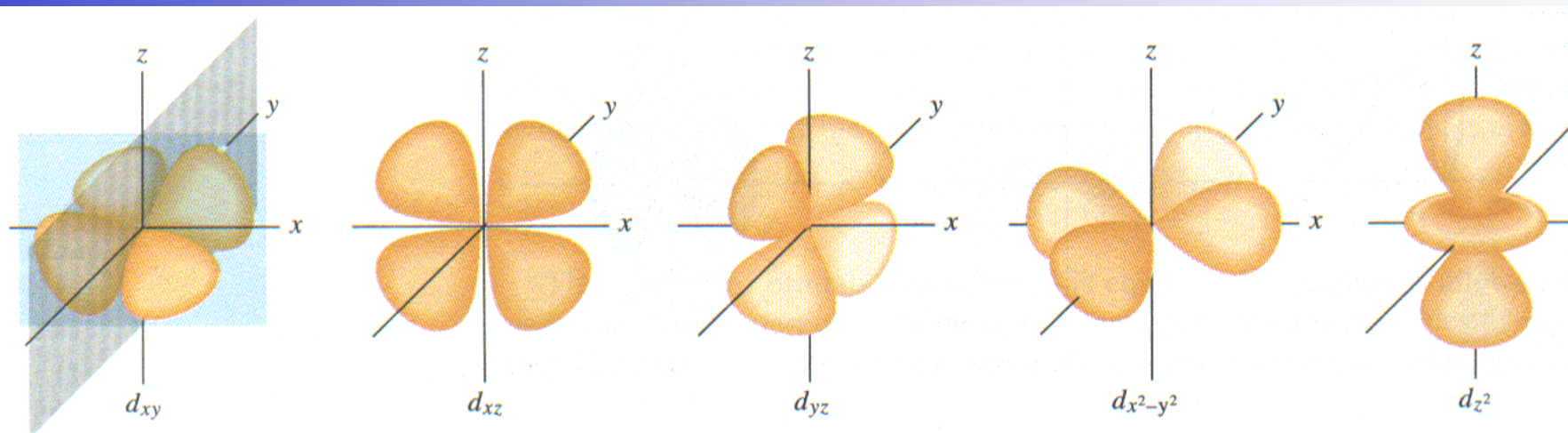


# p原子轨道和电子云的角度分布图



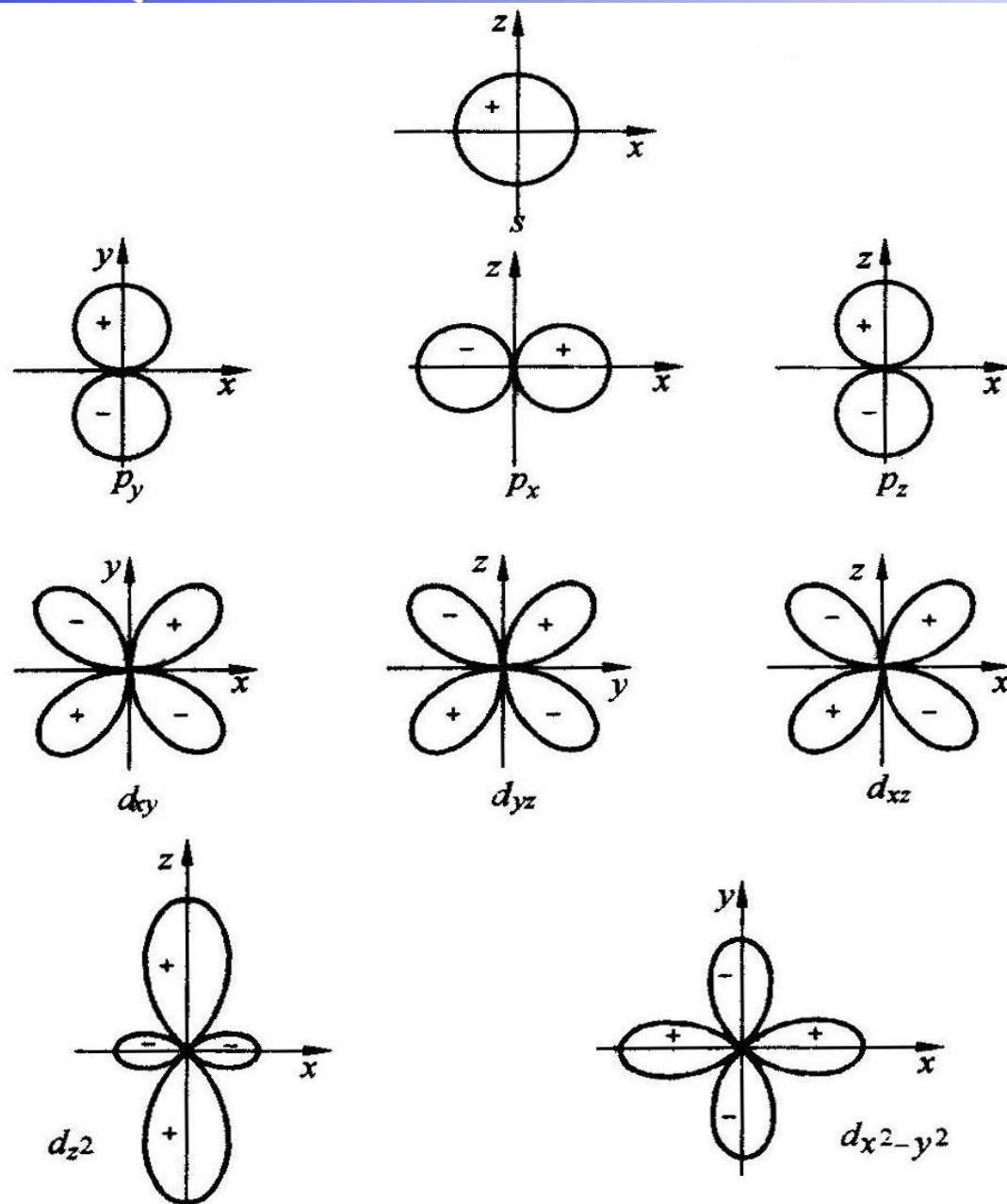
# d原子轨道的角度分布图





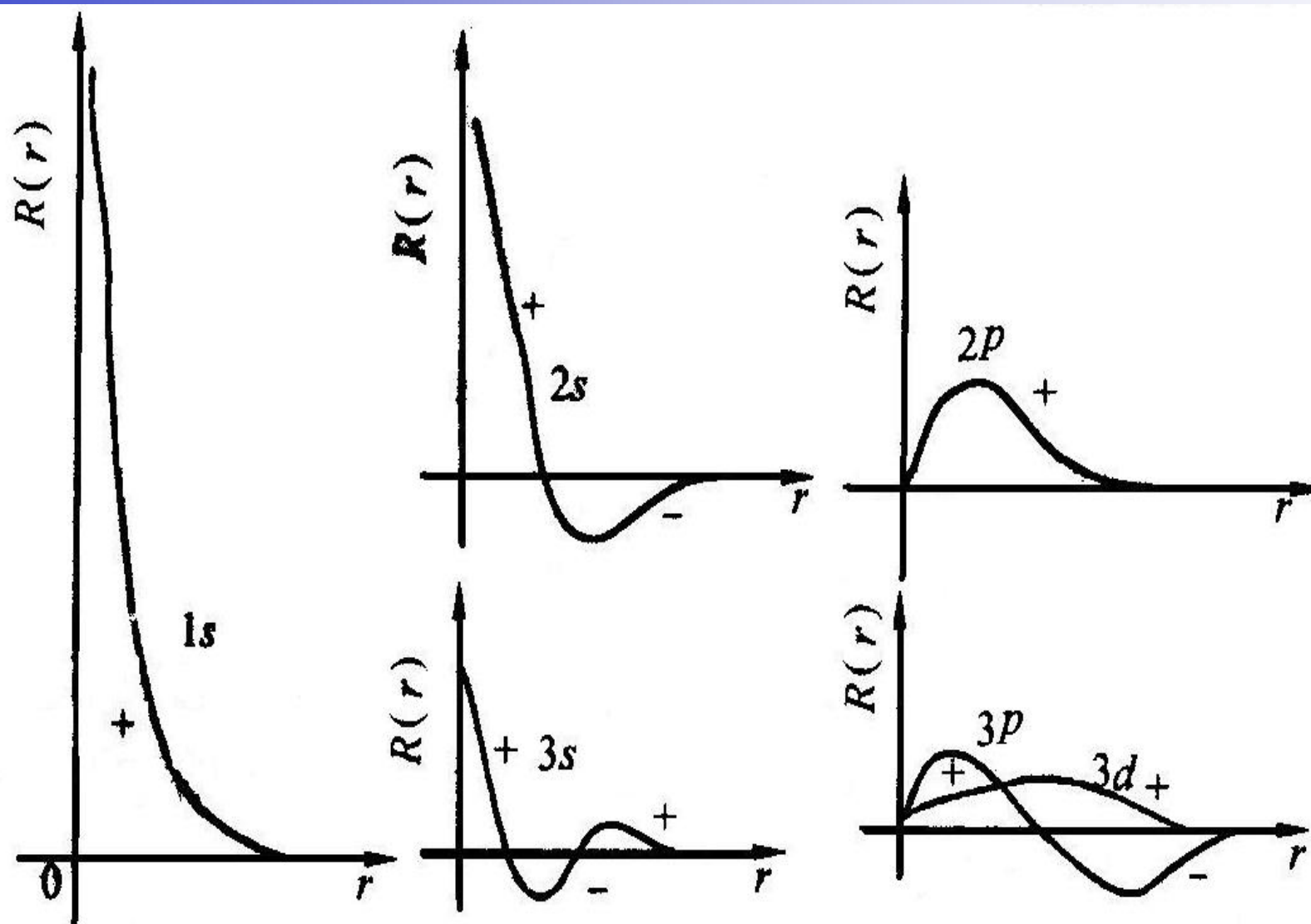
**five d orbitals.**





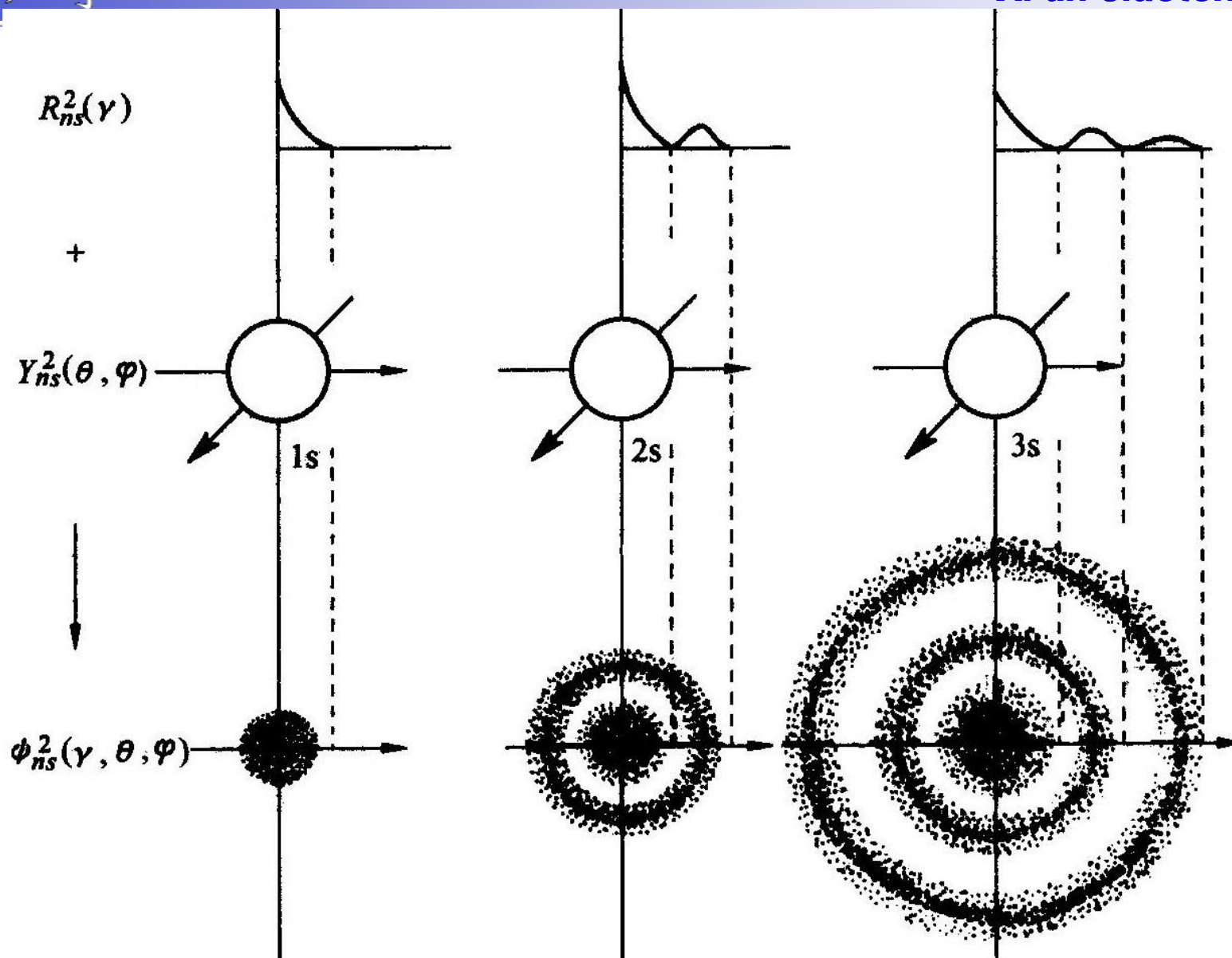
**s, p, d 轨道角度部分剖面图**





氢原子的 $R(r)$ - $r$ 图





$ns$ 电子云空间分布图



## 8. 径向分布函数

$$\text{概率} = \text{概率密度} \times \text{体积} = \psi^2 d\tau$$

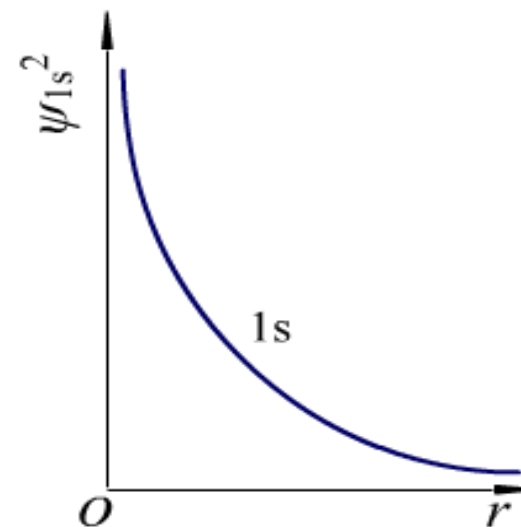
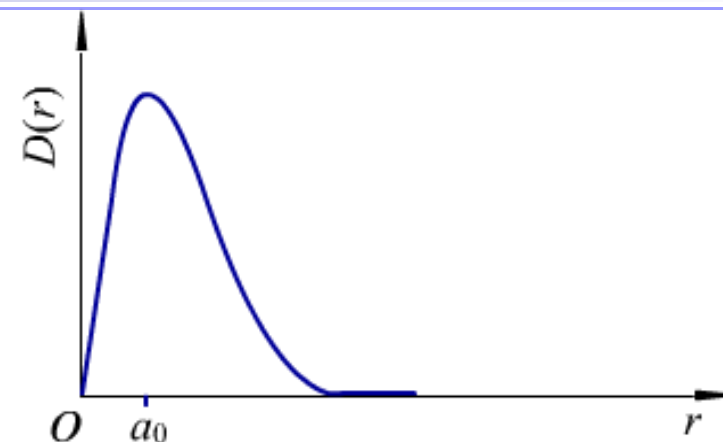
$d\tau$  空间微体积

$$d\tau = 4\pi r^2 dr$$

$$\text{概率} = \psi^2 \cdot 4\pi r^2 dr$$

$$\text{令: } D(r) = 4\pi r^2 \psi^2$$

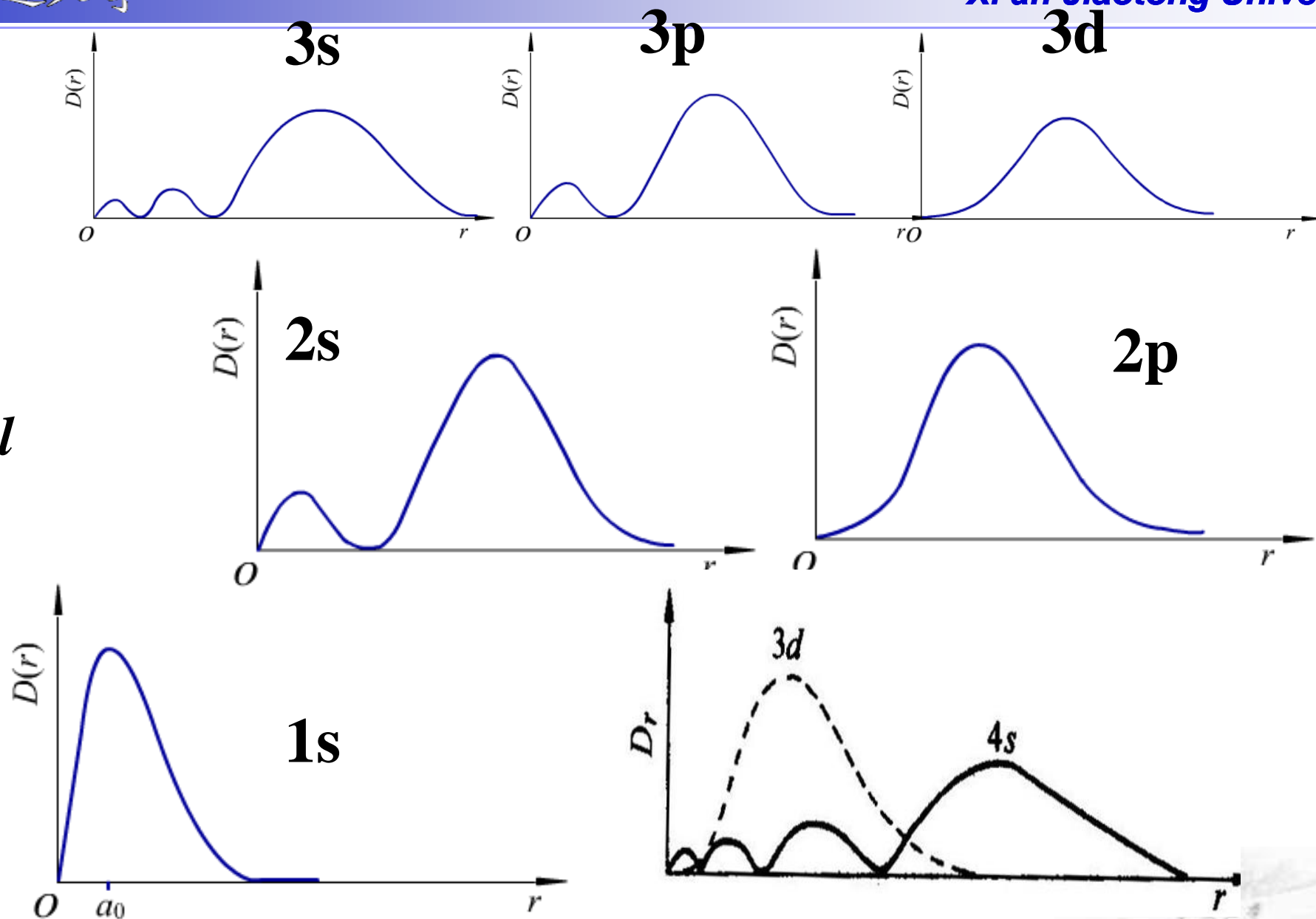
$D(r)$  径向分布函数



1s态的  $\psi^2$  最大值出现在近核处，  
1s态的  $D(r)$  最大值出现在52.9pm处。



$$N_{\text{峰}} = n - l$$



氢原子的各种状态的径向分布图

## 判断题

- 1 p轨道的空间构型为双球形，则每一个球形代表一条原子轨道。
- 2 因为在s轨道可以填充两个自旋方向相反的电子，因此s轨道必有两个不同的伸展方向，它们分别指向正和负。
- 3 不同磁量子数 $m$ 表示不同的原子轨道，因此它们所具有的能量也不相同。
- 4 每一个原子中的原子轨道需要有3个量子数才能具体确定，而每一个电子则需要4个量子数才能具体确定。
- 5 磁量子数 $m$ 决定原子轨道在空间的伸展方向。
- 6 3个p轨道的能量、形状、大小都相同，但是在空间的取向不同。



## 小结:

- 一个原子轨道可由 $n, l, m$  3个量子数确定。
- 一个电子的运动状态必须用 $n, l, m, m_s$  4个量子数描述。
  - $n$ : 决定电子云的大小
  - $l$ : 决定电子云的形状
  - $m$ : 决定电子云的伸展方向

