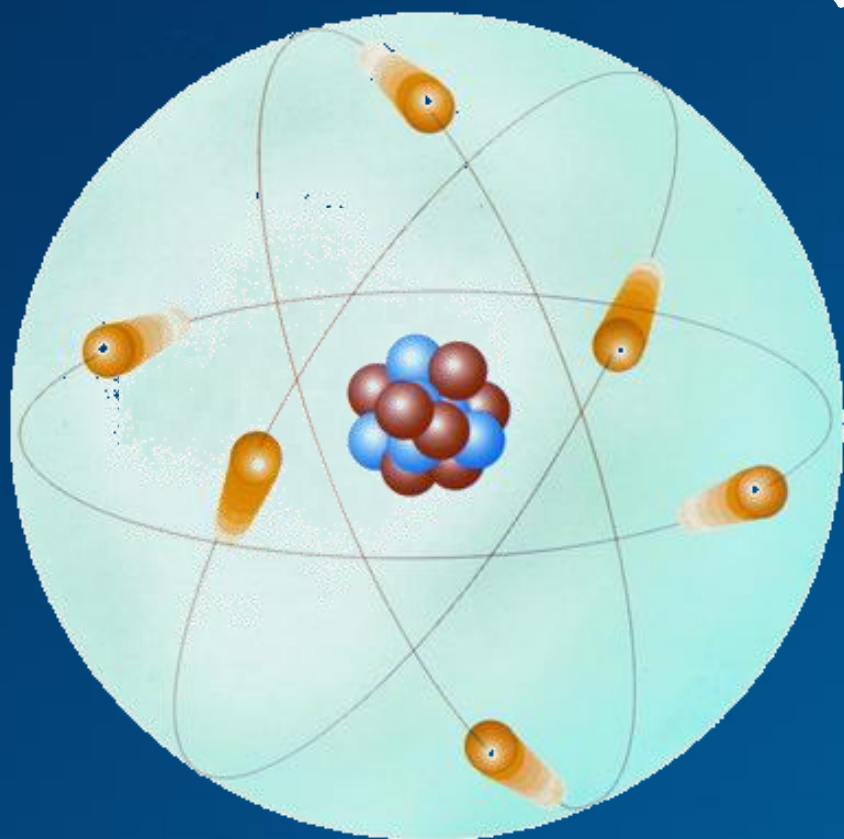


第二章

原子结构



无机化学

第二章 原子结构

- ✿ 2.1 微观粒子的运动特征
- ✿ 2.2 波函数与原子轨道的描述
- ✿ 2.3 四个量子数与电子运动状态
- ✿ 2.4 多电子原子的电子层结构
- ✿ 2.5 元素性质的周期性

无机化学

2.2 波函数与原子轨道的描述

- ★ 2.2.1 薛定谔方程与波函数
- ★ 2.2.2 波函数的空间分布
- ★ 2.2.3 概率密度和电子云
- ★ 2.2.4 概率

2.2.1 薛定谔方程与波函数

高等院校教材

1. 薛定谔方程

数学表达式

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

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

波函数

电子质量

电子总能量

空间直角坐标

Planck常数

电子势能

无机化学

主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

它是一个高等数学中的二阶偏微分方程。其物理意义是：**波函数是描述核外电子空间运动状态的数学表达式**，它实际上表示电子波的振幅与坐标的函数。

2. 波函数

21世纪高等院校教材

无机化学

波函数 ψ 就是薛定谔方程的解, 该解是三维函数. 方程每一个合理的解都表示电子运动的某一稳定状态, 能量为 E .

对于一定体系, 能量最低的状态称为基态, 能量较高的状态称为激发态. 电子由一个状态跃迁到另一状态, 能量的改变量是一定的, 不能取任意值, 即能量是量子化的.

波函数 ψ 包含三个常量和三个变量，
它的一般形式为：

$$\psi_{n, l, m}(x, y, z)$$

式中， n, l, m 为常量， x, y, z 为变量。

波函数又称原子轨道或原子轨函。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

2.2.2 波函数的空间分布

21世纪高等院校教材

1. 坐标的转换

球坐标 (r, θ, ϕ) 与直角坐标系的关系

$$z = r \cos \theta$$

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

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

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

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

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

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

科学出版社

函数分解

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 姜俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

$$\begin{aligned}\psi_{n, l, m}(x, y, z) &= \psi_{n, l, m}(r, \theta, \phi) \\ &= R_{n, l}(r) \cdot Y_{l, m}(\theta, \phi)\end{aligned}$$

式中： $R(r)$ 是波函数的**径向部分**，它只随电子离核距离(r)的不同而变化；

$Y(\theta, \phi)$ 是波函数的**角度部分**，它随角度(θ, ϕ)而变化。

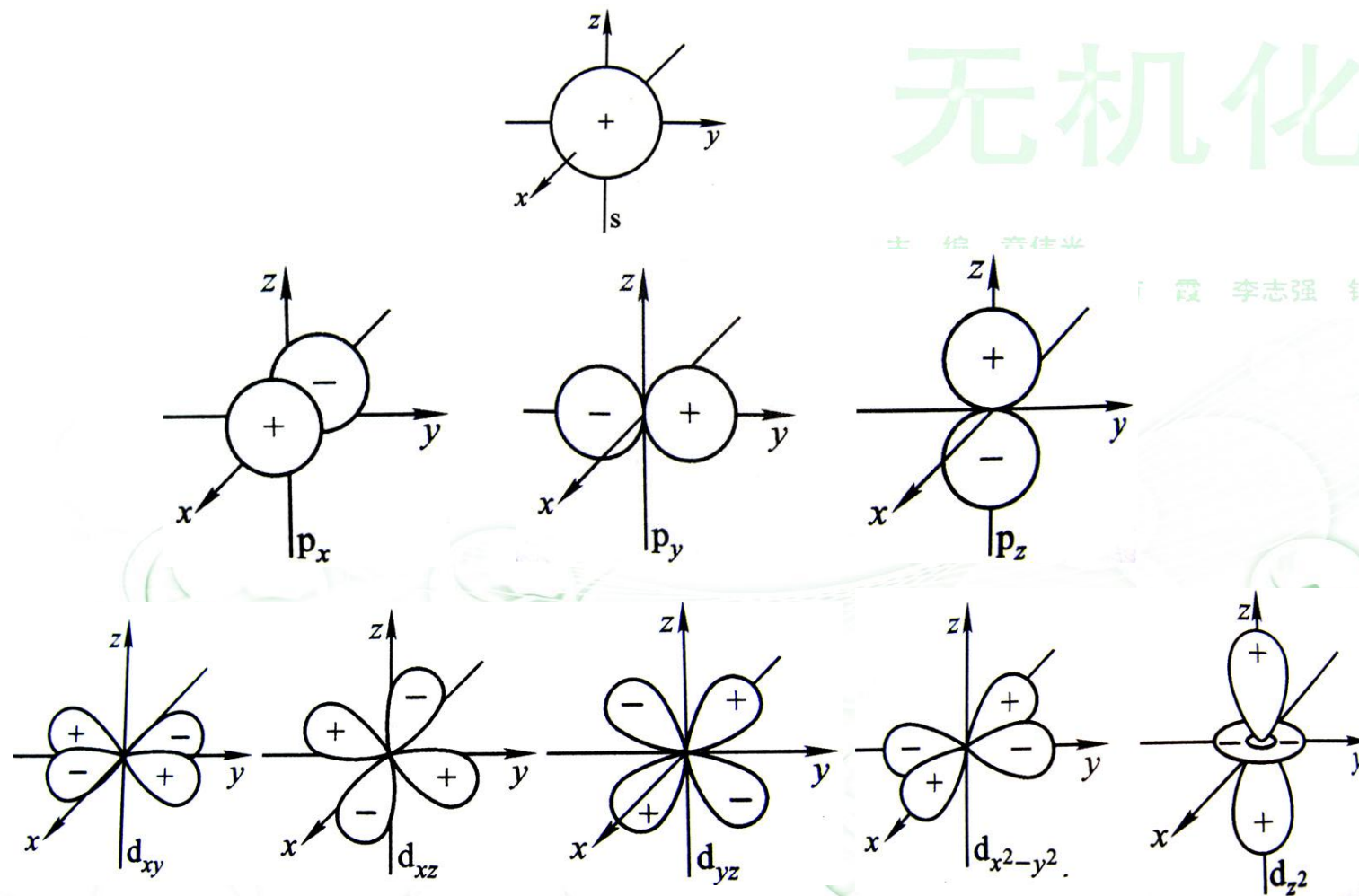
2. 波函数的角度分布

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 李志强

副主编 钟声亮 吴云影



s、p、d态原子轨道的角度分布图形

注意 (1) 波函数 (即原子轨道) 的角度分布形状与常量 n 无关;

(2) 波函数的角度分布有正负号之分, 是形成化学键的决定因素之一;

(3) 上图只代表原子轨道的角度分布图形, 并不代表原子轨道 (波函数) 的形状, 因为还需加入径向部分的结果。

思考题

21世纪高等院校教材

2.7 根据波函数的角度分布图形, 能否说s轨道上的电子在核外的运动轨迹是一个圆, 而p轨道电子走8字形? 为什么?

2.8 波函数角度分布图形中的正负号表示的是正电荷和负电荷, 对吗? 为什么?

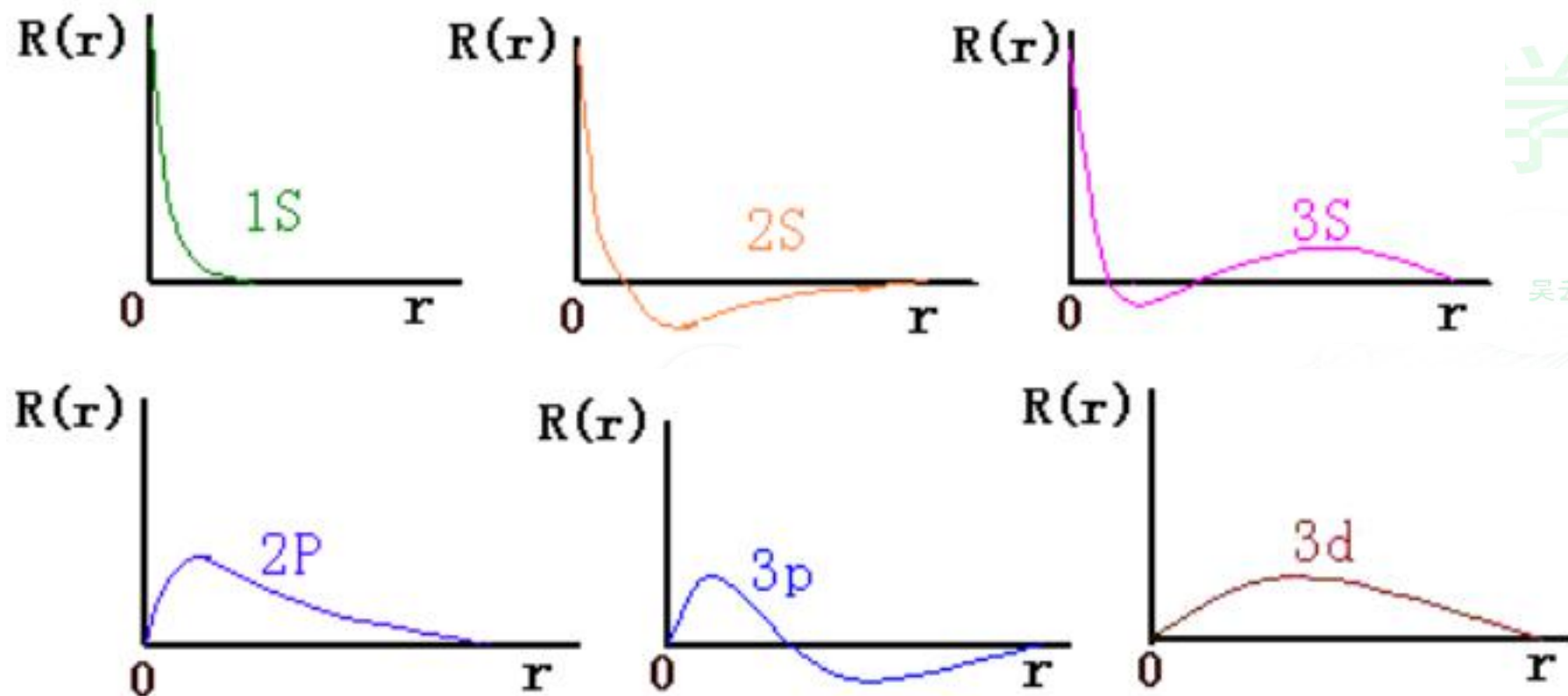
2.9 波函数及原子轨道角度分布图形代表的真正含义是什么?

科学出版社

BACK

3. 波函数的径向分布

21世纪高等院校教材



学

吴云影

氢原子轨道的径向分布函数 $R(r)$

径向分布函数 $R(r)$ 与 n 和 l 都有关.

2.2.3 概率密度和电子云

世纪高等院校教材

1. 电子云的概念

波动力学指出：

$$\text{衍射强度} \propto |\text{振幅}|^2$$

因电子波也是一种**概率波**，即：

$$\text{衍射强度} \propto |\psi|^2$$

即 $|\psi(r, \theta, \phi)|^2$ 代表电子在空间某点 (r, θ, ϕ) 出现的概率密度。人们把**电子在核外空间出现的概率密度分布的形象化描述**称为**电子云**。

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

无机化学

李志强 钟声亮 吴云影

同样进行函数的分解

$$\begin{aligned} & |\psi_{n, l, m}(r, \theta, \Phi)|^2 \\ &= |R_{n, l}(r)|^2 \cdot |Y_{l, m}(\theta, \Phi)|^2 \end{aligned}$$

$|R(r)|^2$ 和 $|Y(\theta, \Phi)|^2$ 分别表示电子云的
径向分布和角度分布函数。

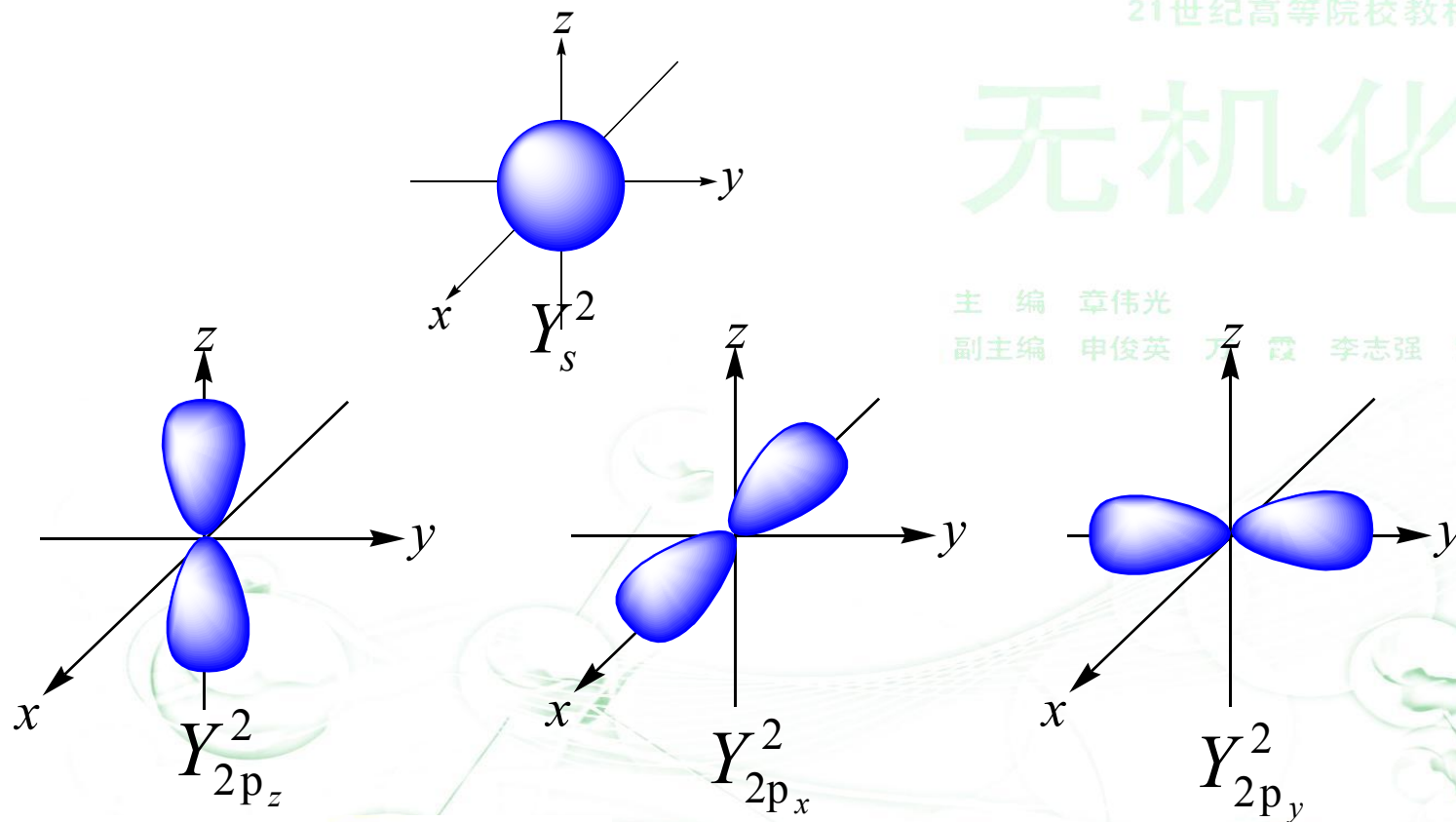
2. 电子云的角度分布图形

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 霞 李志强 钟声亮 吴云影



三条p轨道在空间的位置分布-互成 90°

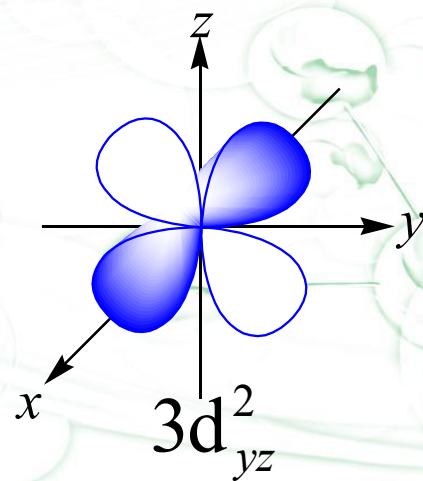
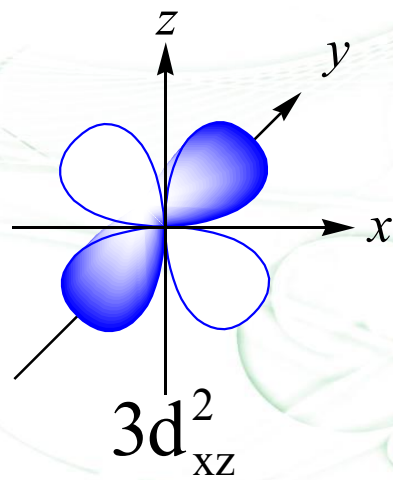
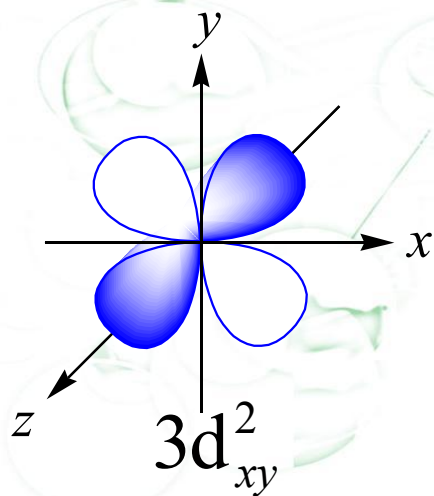
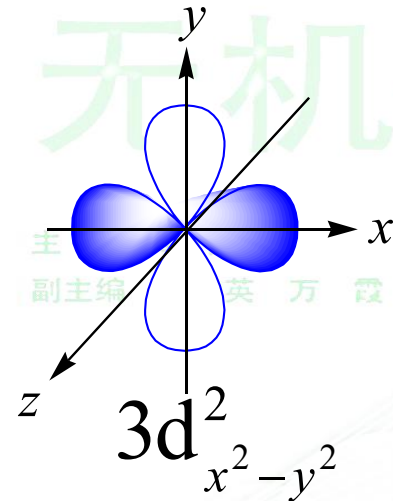
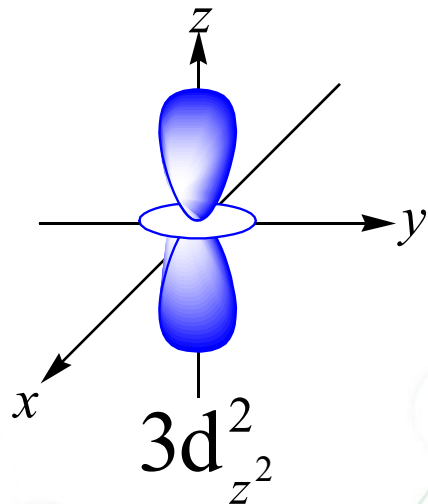
科学出版社

d电子云的角度分布图形

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影



例题

21世纪高等院校教材

无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

2.10 请比较原子轨道(也称波函数)和电子云在物理意义和角度分布图形方面的不同以及联系.

解：在物理意义方面，原子轨道是描述核外电子空间运动的数学表达式，它实际上表示电子波的振幅与坐标的函数；而电子云是电子在核外空间出现的概率密度分布的形象化描述。在角度分布图形方面，它们的图形形状基本相同，波函数图形比相应的电子云胖一些，波函数图形有正负号，而电子云都是正值。它们的联系是波函数的平方 $|\psi|^2$ 即为电子云。

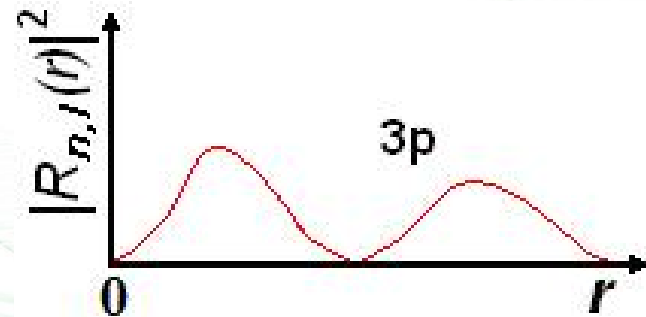
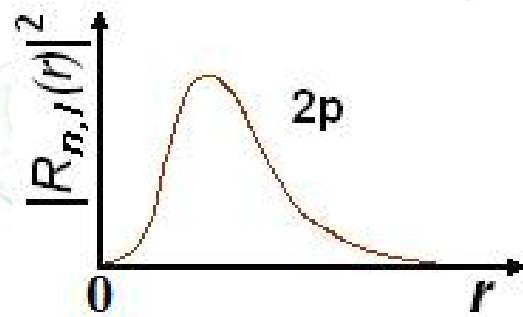
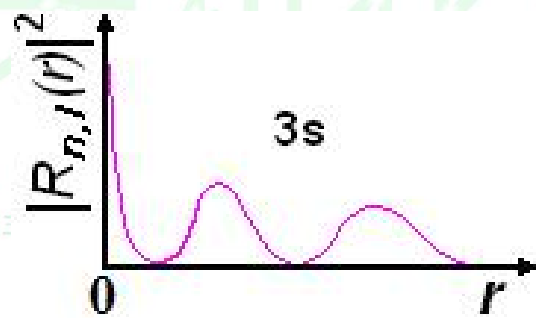
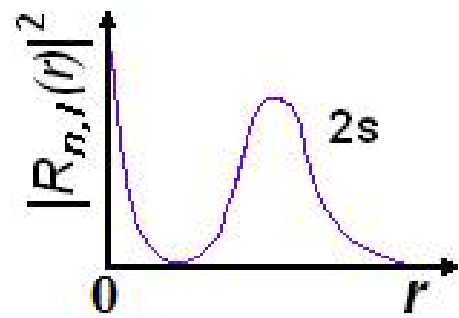
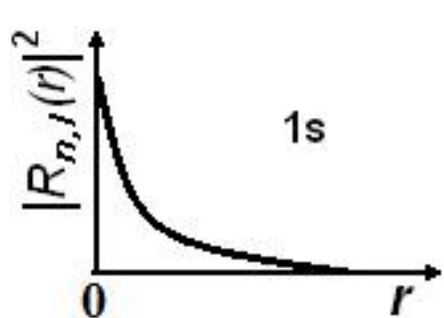
3. 电子云的径向分布图形

21世纪高等院校教材

无机化学

主副

亮 吴云影



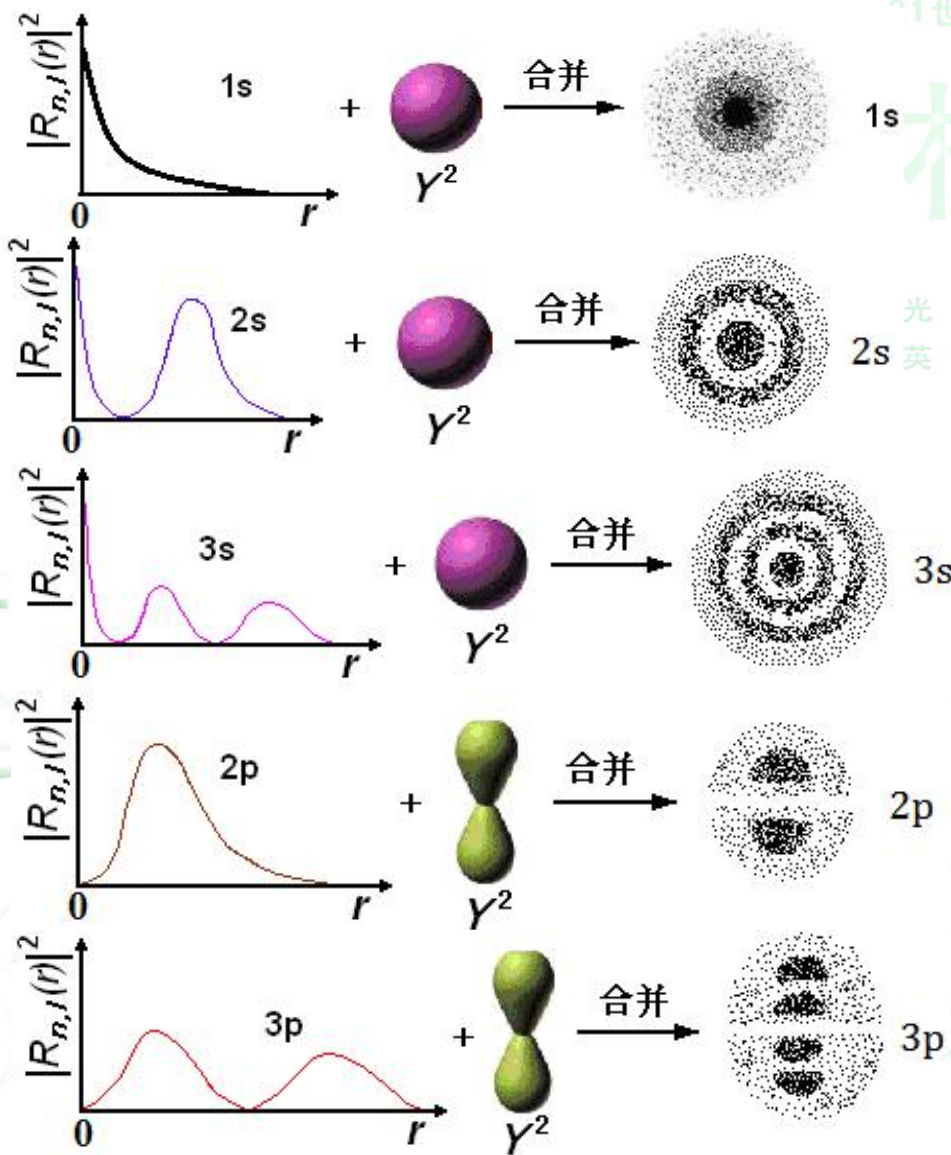
氢原子电子云的径向分布函数 $|R_{n,l}(r)|^2$

4. 电子云的分布图（黑点图）

21世纪高等院校教材

机化学

光 英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影



科学出版社

2.2.4 概率

21世纪高等院校教材

电子在核外某个区域内出现的概率:

$$d\omega = |\psi|^2 d\tau$$

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

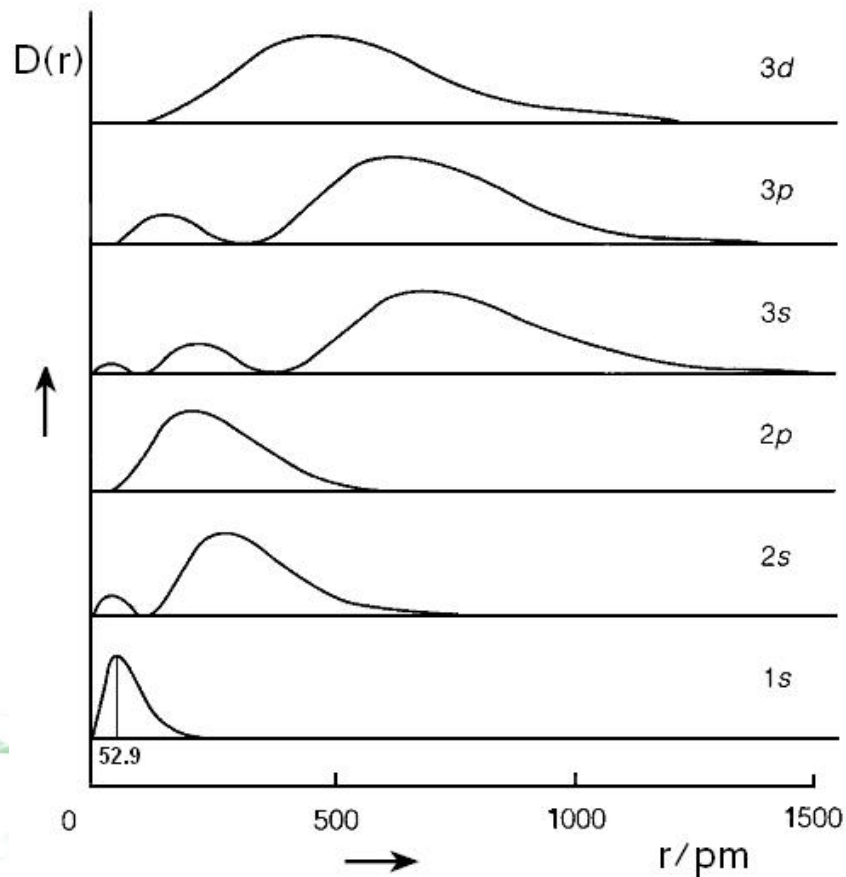
$|\psi|^2$ 代表在单位体积内发现电子的概率密度,
 $d\tau$ 表示体积

$$\text{又 } d\tau = 4\pi r^2 dr$$

$$\therefore d\omega = |\psi|^2 4\pi r^2 dr$$

$$= |R_{n,l}(r)|^2 \cdot |Y_{l,m}(\theta, \Phi)|^2 \cdot 4\pi r^2 dr$$

科学出版社



21世纪高等院校教材

无机化学

章伟光

申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

氢原子几种轨道的概率径向分布图

概率分布图中的**峰值数**等于 $(n-l)$ 个，
如3s轨道有 $3-0=3$ 个峰值，3d有 $3-2=1$ 个峰
值。

结论

21世纪高等院校教材

电子云的角度分布图表示了电子在核外空间不同角度出现的概率密度大小,从角度侧面反映了电子概率密度分布的方向性.

电子云的径向分布图反映的是概率密度在距核不同处的分布情况.

概率的径向分布图则表示电子在核外空间球壳内出现的概率随半径 r 变化的情况,从而反映了核外电子概率分布的层次及穿透性,常用来讨论多电子原子的能量效应.

科学出版社

练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

2.11 下列轨道上的电子，在 xy 平面上的电子云密度为零的是（ ）

- (A) $3p_z$ (B) $3d_{z^2}$ (C) $3s$ (D) $3p_x$

2.12 量子力学中所说的原子轨道是指（ ）

- (A) 波函数 (B) 电子云
(C) 波函数 (D) 概率密度

2.13 在 $3p$ 电子云的径向分布图中有_____个概率(几率)峰，有_____个节面。

科学出版社