



# 分子形状与结构

## (The Shape and Structure of Molecule)

### Part II--原子与分子的电子结构与化学反应

## (The Electronic Structures of Atoms and Molecules, and Chemical Reactions)

### II-A-1

Prof. Dr. Xin Lu (吕鑫)

Email: [xinlu@xmu.edu.cn](mailto:xinlu@xmu.edu.cn)

<http://pcossgroup.xmu.edu.cn/old/users/xlu/group/>

<http://pcossgroup.xmu.edu.cn/old/users/xlu/group/courses/fchem1/>



# Contents

第一章 原子结构 (The Electronic Structure of Atoms)

第二章 分子结构 (The Electronic Structure of Molecules)

第三章 化学反应 (Reaction)

**JK&PW's book**



# 引言



◆ 任何物种(原子、分子或离子)的化学反应性都归因于其电子结构。

i) 惰性气体原子 **He**、**Ne**、**Ar**、**Kr**、**Xe**、**Rn**      满壳层--价层电子组态  $ns^2np^6$

ii) **F**原子 ( $2s^22p^5$ )      仅比Ne少一个电子，但反应性极强，可与几乎所有元素形成化合物！

例如：**XeF<sub>x</sub>**( $x=2,4,6$ )、**KrF<sub>2</sub>**，**HArF<sup>[1]</sup>**..... (哪些元素暂时例外?)

iii) **F<sup>-</sup>** 离子      与惰性元素**Ne**等电子，反应性比原子弱得多！

◆ 本部分课程目标：了解原子、分子电子结构，进而预测分子的几何结构、形状及其化学反应行为。

<sup>[1]</sup> M. Räsänen et al, *Nature*, 2000, 406,874-876. (observed by IR in solid Ar matrix at 7.5 K!)



# 第一章 原子结构



## ◆ 原子核 + 核外电子云

- 电子云仅仅是描述运动电子在空间各处出现的概(几)率分布的一种形象化比喻！
- 中学课本/老师误用“原子轨道**电子云重叠**”来描述成键！！

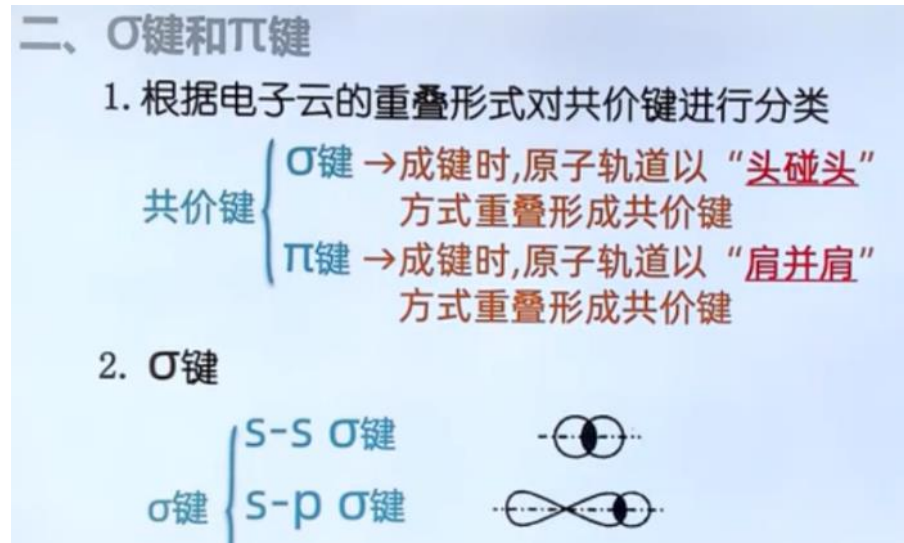
例如：B站“P老师化学课”

<https://www.bilibili.com/video/BV12E411L7R8/>

◆ 原子核：核电荷数确定了元素类型(及化学性质?)

◆ 核外电子：能量量子化，原子轨道与波函数，价层电子参与成键和化学反应！

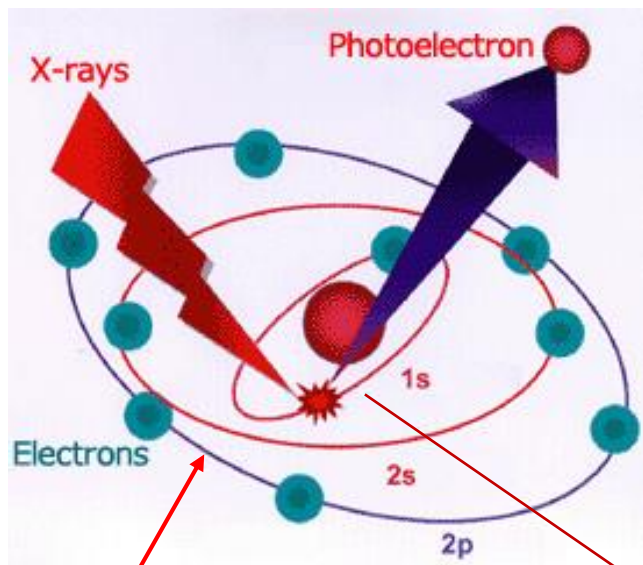
◆ 测量原子中电子的能量分布：原子光谱、光电子能谱



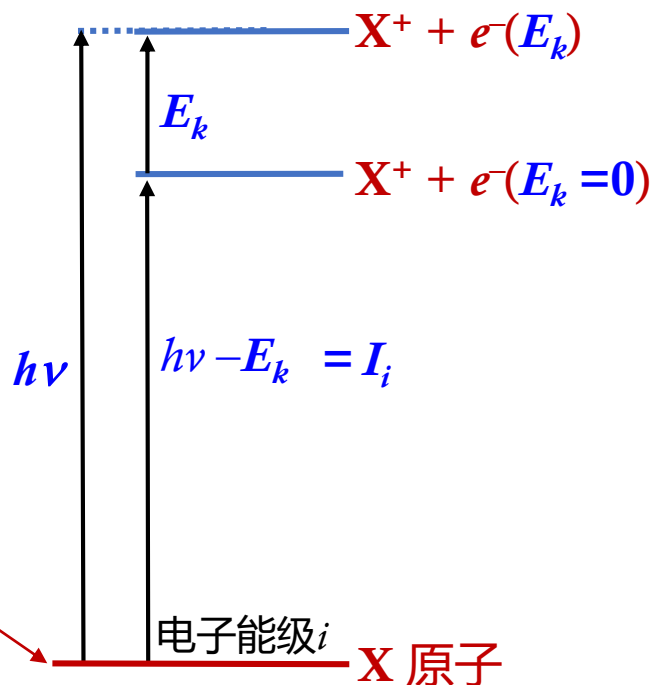


# 1.1 原子中电子能级与光电子能谱

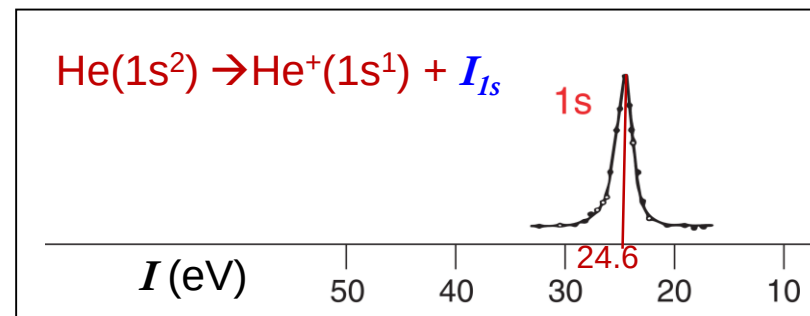
- ◆光电子能谱 (photoelectron spectroscopy, PES) 能给出原子(分子及其凝聚态)中电子的能量信息。
- ◆用合适能量的光( $x$ 射线 $\sim 10^2$ - $10^4$ eV或紫外光 $\sim 3.3$ - $10^2$ eV)照射样品, 使电子摆脱核束缚电离出来。
- ◆通过分析发射电子(亦称光电子) 的动能( $E_k$ )可获得其在原子中的能量信息。



注: 这些环线并非电子运动轨迹, 仅仅意指电子能级相对高低!



电离能(ionization energy, IE) 或电子束缚能(electron binding energy, BE): 把原子中某能级电子电离到真空所需的最低能量。



Q: 原子中电子的能级越低, 电离能越大



# He、Ne、Ar原子光电电子能谱



He

1s

He( $1s^2$ )

Q: 需要哪类光来测得该电离峰?

Ne

束缚能高

1s

Tens of eV

2s

2p

Ne( $1s^2 2s^2 2p^6$ )

$I_{2s}:I_{2p} \sim 1:3$

价层有? 个亚层能级!

价层和内层间能差?

Ar

1s

3200 eV

2s

hundreds of eV

2p

tens of eV

3s

3p

Ar

$1s^2$

$2s^2$

$2p^6$

$3s^2$

$3p^6$

能差小

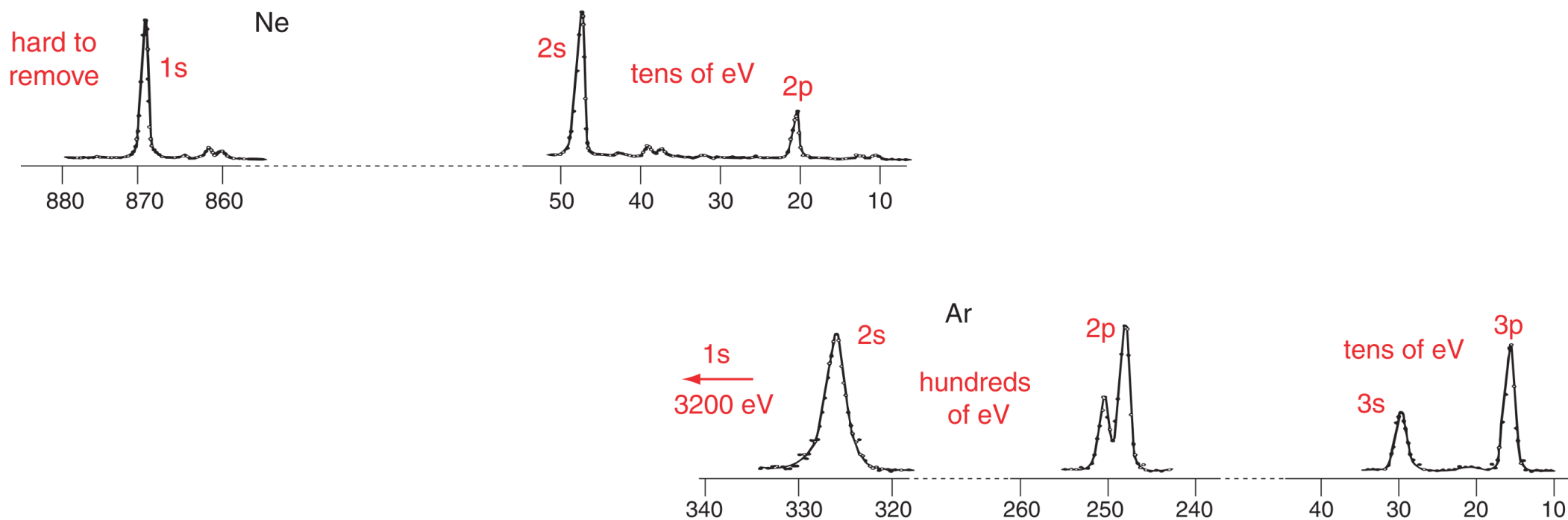
能差大

价层电子束缚能最低  
且大致相近



# 思考题（作业1）：

- 1) 氖和氩原子PES谱中电离能不同的谱峰均对应于不同能级原子轨道上电子的电离，请指出每一谱峰对应的正离子电子组态，并用示意图显示各电离峰的能量与对应的物质态的变化；
- 2) 假设电子电离能近似地与其所处原子轨道能级能量的负值相当，请根据PES谱图画出氖和氩原子中电子的能级分布图；



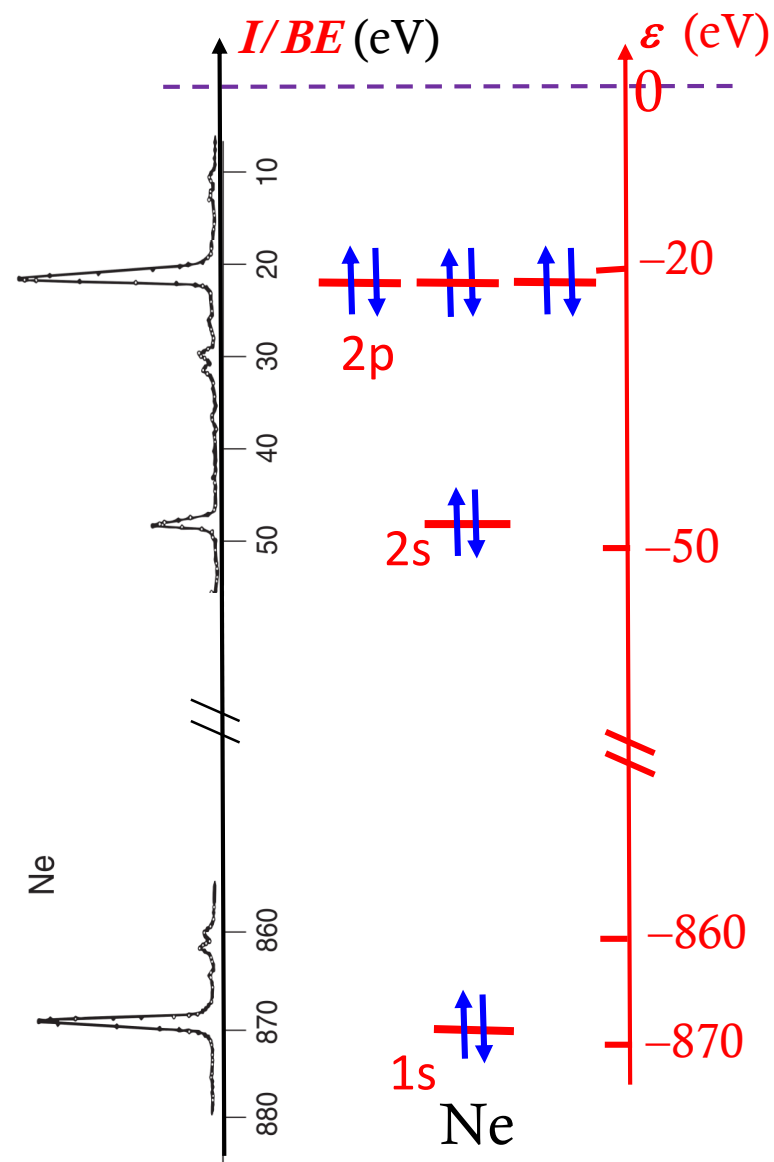




## 1.2 轨道(orbital) 与量子数(quantum number)

### 1.2.1 电子能级与轨道(orbital)

- ◆ PES显示, 多电子原子中**电子束缚能不同**, 分属**不同能级**;
- ◆ 多电子原子中**电子分别占据不同能量的轨道**:
  - 一个原子只有一个1s轨道;
  - 类似的, 2s轨道也只有一个;
  - 2p轨道有三个, 能量相同; **能量相同**的轨道谓之**简并**(degenerate)轨道;
  - 有五个能量相同(简并)的3d原子轨道(未呈现);
  - 一个原子轨道最多可以容纳两个电子。
- ◆ **量子力学中使用量子数来定义和区分各原子轨道!**







## 1.2.2 量子数(Quantum number)

- 如何区分&定义原子轨道?

|                                   | 量子数                                 | 取值范围                                                                                                   | 物理意义                                  |
|-----------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| • 所在壳(能)层                         | 主量子数 $n$                            | $1, 2, 3, \dots$                                                                                       | 主能级 ( $n\uparrow, \epsilon\uparrow$ ) |
| • 所属亚层(轨道类型): $s, p, d, f, \dots$ | 角动量量子数 $l$<br>$(0 \leq l \leq n-1)$ | $0, 1, 2, 3, 4, \dots, n-1$<br>$\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow$<br>$s, p, d, f, g, \dots$ | 亚层能级, 定义了轨道角动量大小                      |
| • 亚层中哪个AO?                        | 磁量子数 $m_l$                          | $0, \pm 1, \dots, \pm l$                                                                               | 轨道角动量方向                               |

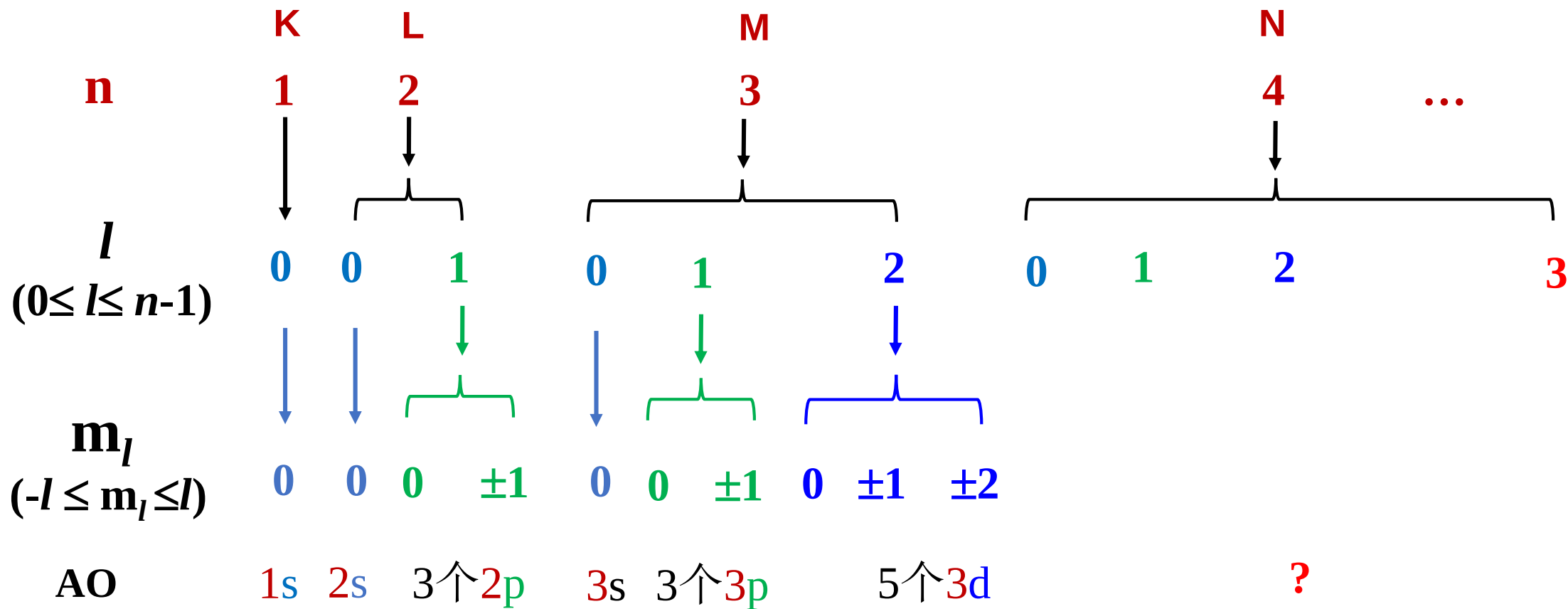
➤  $n$  – 电子运动的能量量子化!

➤  $l, m_l$  – 电子运动的空间量子化!



# 各量子数的可及取值

◆每个 AO都由一组量子数( $n, l, m_l$ )定义!



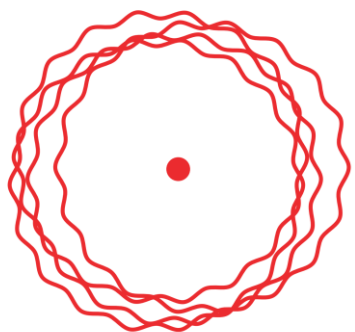
- 单个亚层( $l$ )的简并原子轨道数为  $2l+1$ .
- 单个主量子层( $n$ )的原子轨道数为  $n^2$ .

$$N(\text{AO})_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$



## 1.2.3 电子运动角动量：轨道角动量和自旋角动量

◆ 电子在某个原子轨道中(空间)**运动**具有的角动量，称为**轨道角动量**(矢量)；

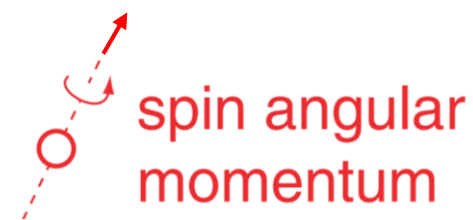


轨道  
角动量

- 电子轨道角动量大小  $|M| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$
- 轨道角动量: s ( $l=0$ ) < p ( $l=1$ ) < d ( $l=2$ ) < f ( $l=3$ ) < g ( $l=4$ )
- 轨道角动量方向与磁量子数  $m_l$  相关 ( $-l \leq m_l \leq l$ )

◆ 电子还因**自旋**而具有**内禀**的**自旋角动量** (spin angular momentum):

- 其大小由自旋量子数  $s$  来定义，单个电子  $s = 1/2$ 。
- 其方向由自旋磁量子数  $m_s$  定义，与自旋角动量在z轴(或磁场方向)的分量相关，依惯例有  $m_s = +1/2$  ( $\uparrow$ ) 和  $m_s = -1/2$  ( $\downarrow$ )。



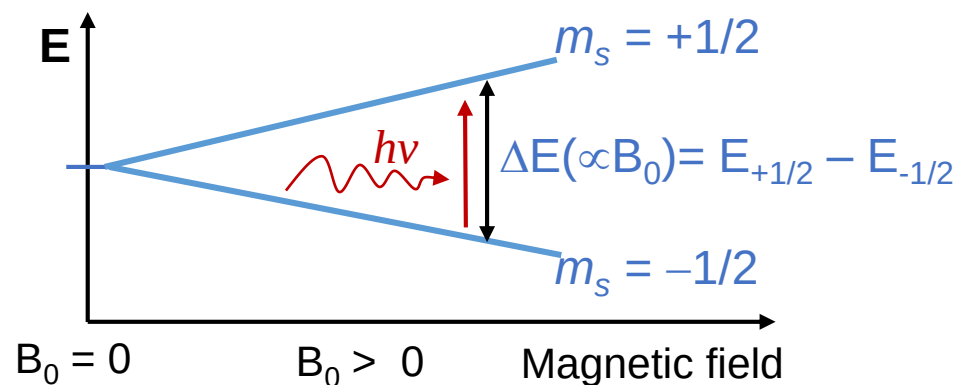
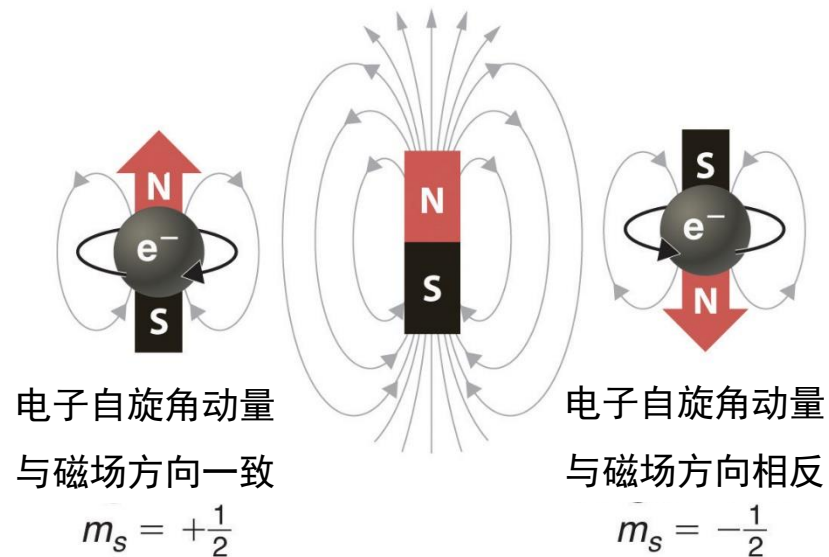
(便于理解的假想经典图像!)



## 1.2.3 电子运动角动量：轨道角动量和自旋角动量

◆电子自旋产生会**磁矩**(magnetic moment)：

- 在有外加磁场时，因电子磁矩与磁场相互作用，不同自旋角动量方向的电子发生能量分裂；
- 未成对电子受外磁场作用，具**顺磁性**(paramagnetic)，可由电子自旋共振(**ESR**)谱检测！
- 成对电子磁矩互相抵消，不产生**ESR**信号！  
— **抗磁性** (diamagnetic) ！





◆与电子自旋相似的是核自旋 (核磁共振谱**NMR**研究);

- 氢原子( $^1\text{H}$ ):

核自旋角动量的大小由核自旋量子数 **$I$** (单个质子 **$I=1/2$** ) 定义,

方向有 **$m_I = +1/2$**  ( $\uparrow$ ) 和  **$m_I = -1/2$**  ( $\downarrow$ );

核自旋同样产生磁偶极矩!

- 氘原子( $^2\text{H}$ ):

核自旋量子数 **$I = 1$** , 其 **$m_I = +1, 0, -1$** 三个可及取值。

- 核电荷数和质量数均为偶数的核 **$I = 0$** .



## 1.2.4 小结

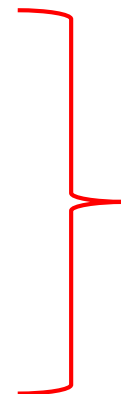
- 准确描述原子中一个电子的状态(即所谓的量子态)需要四个量子数:

$n$  (主量子数-----说明能量相对高低)

$l$  (角动量量子数-----说明轨道角动量大小)

$m_l$  (磁量子数-----说明轨道角动量方向)

$m_s$  (自旋磁量子数-----说明自旋角动量方向)



告诉我们电子所在轨道

告诉我们电子自旋状态

- 泡利不相容原理: 原子中任一电子的量子态必然与其它电子不同!

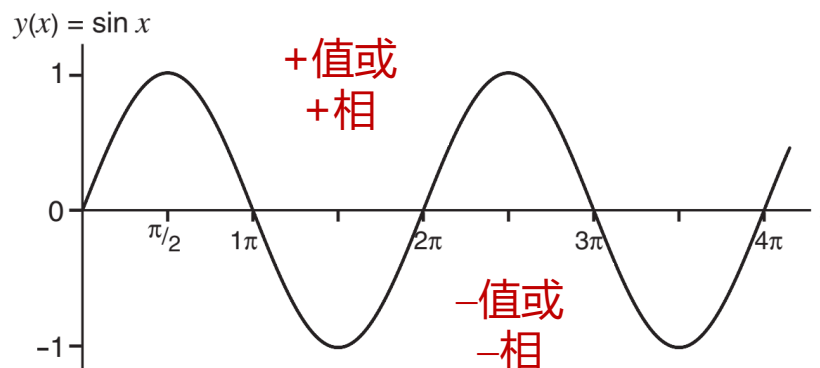
(Any electron in an atom has a *unique set* of four quantum numbers )

or 两个电子填充在同一原子轨道时自旋方向必须相反!



## 1.3 原子轨道与波函数

➤许多自然与社会现象都可以用数学函数来描述，如钟摆或全球人口变化；



描述水面波纹的正弦函数

- 量子力学提供了迄今为止对原子和分子电子结构最佳解释；
- 量子力学使用函数描述电子运动，即所谓的**波函数** $\psi$ ；
  - 它是坐标变量的函数， $\psi(x,y,z)$
  - 电子运动性质取决于其所处的原子轨道，因此，可用描述原子轨道的三个量子数来进一步定义其波函数： $\psi_{n,l,m_l}(x,y,z)$



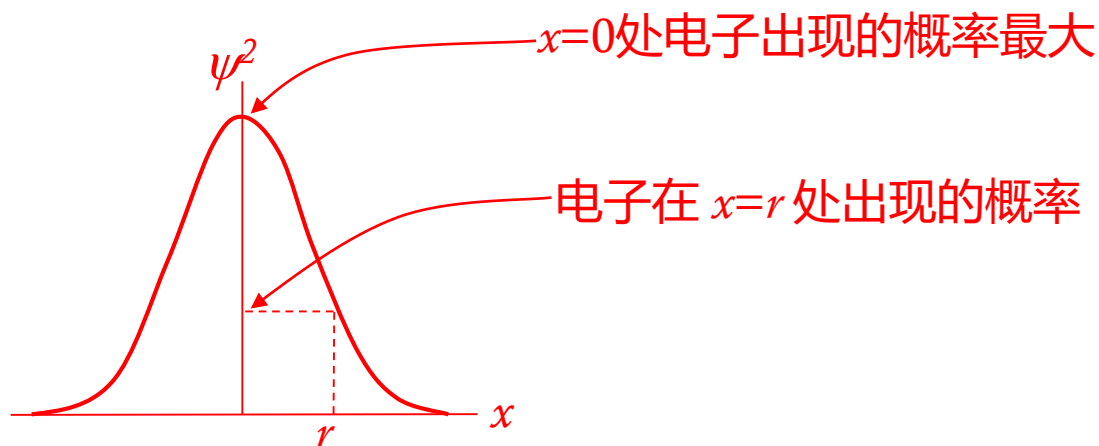


# 波函数物理意义的波恩诠释

➤ 电子(轨道)波函数 $\psi$ :  $\psi^2$ 为电子的概率密度分布函数

$\psi^2$ 定义了电子在空间各处出现的概率大小。

例：一维波函数 $\psi(x)$



注：因电子波函数可为复数形式，  
因此，更准确的几率密度分布函数表示应该为  $|\psi|^2$

➤ 电子的运动并非像波那样向空间扩散，但是其出现的概率像波！



Max Born(1882-1970)

1954诺贝尔物理奖得主，  
一大批诺奖得主的老师



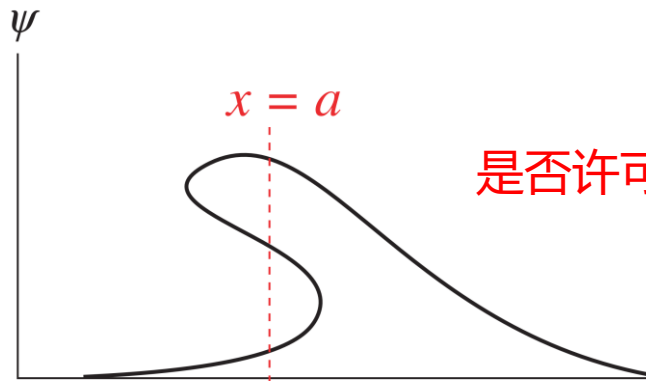


# 波函数的性质



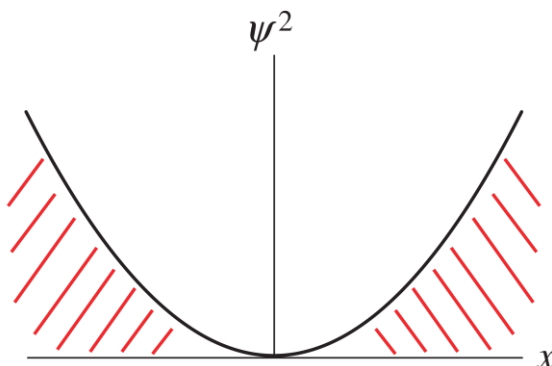
## ➤ 波函数 $\psi$ 的性质（限制条件）：

- 单值性
- 非发散（平方可积）

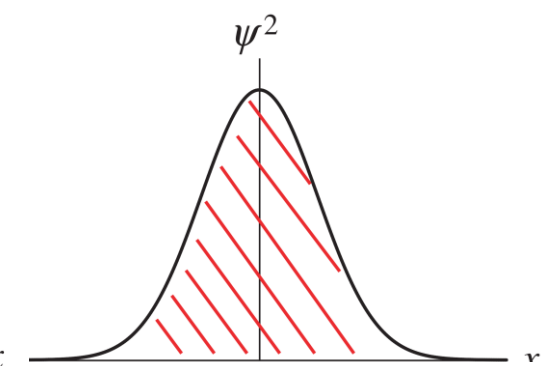


是否许可？

$x=a$  处有三个可及取值，不允许！



阴影面积无限,不好!—几率,必须有限!



阴影面积—电子在可及空间内出现的总几率—由积分得到：

$$\text{i. e., } \int \psi^2 d\tau = \infty$$

$$\text{i. e., } \int \psi^2 d\tau = A$$

$$= 1 \quad (\text{电子必然在该空间内})$$

- 归一性：某个电子的波函数 $\psi$ 的平方 $\psi^2$ 为其几率密度分布函数，满足：

$$\int \psi^2 d\tau = 1$$

则称波函数 $\psi$ 为归一化波函数！

- 每个电子波函数都有对应的能量，可以由薛定谔方程来计算其能量。



## 1.3.1 薛定谔方程 (The Schrödinger Equation)

➤ 理解一个量子力学体系的第一步 -- 建立体系的薛定谔方程!

➤ 薛定谔方程(通式):  $\hat{H}\psi = E\psi$

算符: 把一个函数转换为另一个函数, e.g.,  $\frac{d\sin x}{dx} = \cos x$

函数: 把一个数值转换为另一个数值, e.g.,  $y=f(x)$

哈密顿算符 (体系的总能量算符)  $\hat{H}$

波函数  $\psi$

波函数对应的能量(常数)  $E$

➤ “解”薛定谔方程: 找到合适的函数 $\psi$ , 且有对应常数 $E$ ,  $E$ 为与波函数 $\psi$ 相关联的能量。

➤ 薛定谔方程解的特点: 非单一解(且待下回分解!)

➤ 能量 $E$ 包含动能( $T$ )和势能( $V$ ), 哈密顿算符 $\hat{H}$ 因此也包含 $\hat{T}$ 和 $\hat{V}$ 。

H原子,  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

拉普拉斯算符:  $\nabla^2$  (pronounced 'del-squared') =  $\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$

电子的动能算符 $\hat{T}$

电子的势能算符 $\hat{V}$



## 1.3.2 氢原子薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2 \psi}{4\pi\epsilon_0 r} = E\psi$$

$\hbar$  = 约化普朗克常数,  $\hbar/(2\pi)$

$m_e$  = 电子质量 &  $e$  = 单位电量

$\epsilon_0$  = 真空介电常数

$r$  = 电子-核间距 =  $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$

➤ 可精确求解, 得到一系列由三个量子数( $n, l, m_l$ )来定义的解:  $\Psi_{n,l,m_l}(x, y, z)$

(量子数以及各量子数间的关联与范围由此得来! 核电荷为 $Z$ 的类氢离子亦有相似解)

➤ 波函数对应的能量 $E_n$ :  $E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \times \frac{Z^2}{n^2}$

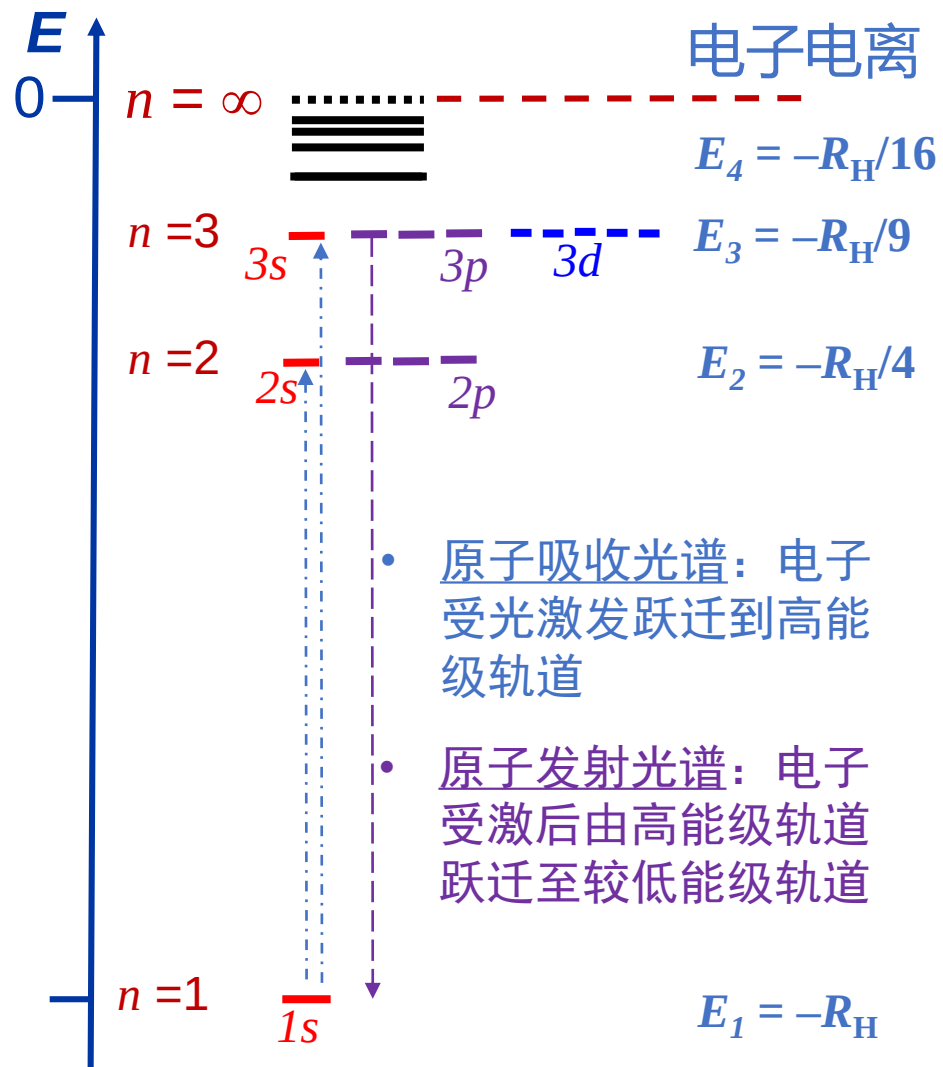
核电荷数 ( $Z=1$  for H) ←  $Z^2$   
主量子数 ←  $n^2$

可简写为:  $E_n = -R_H \times \frac{Z^2}{n^2}$        $R_H = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \sim$  里德堡(Rydberg)常数 (13.61 eV)

(与早期根据氢原子光谱所提出经验公式—里德堡公式关联! Atkins的physical chemistry, 第11版, p305)



### 1.3.3 H原子轨道能级分布与原子光谱



$$E_n = -R_H \times \frac{Z^2}{n^2}$$

$$\Psi_{n,l,m_l}(x,y,z)$$

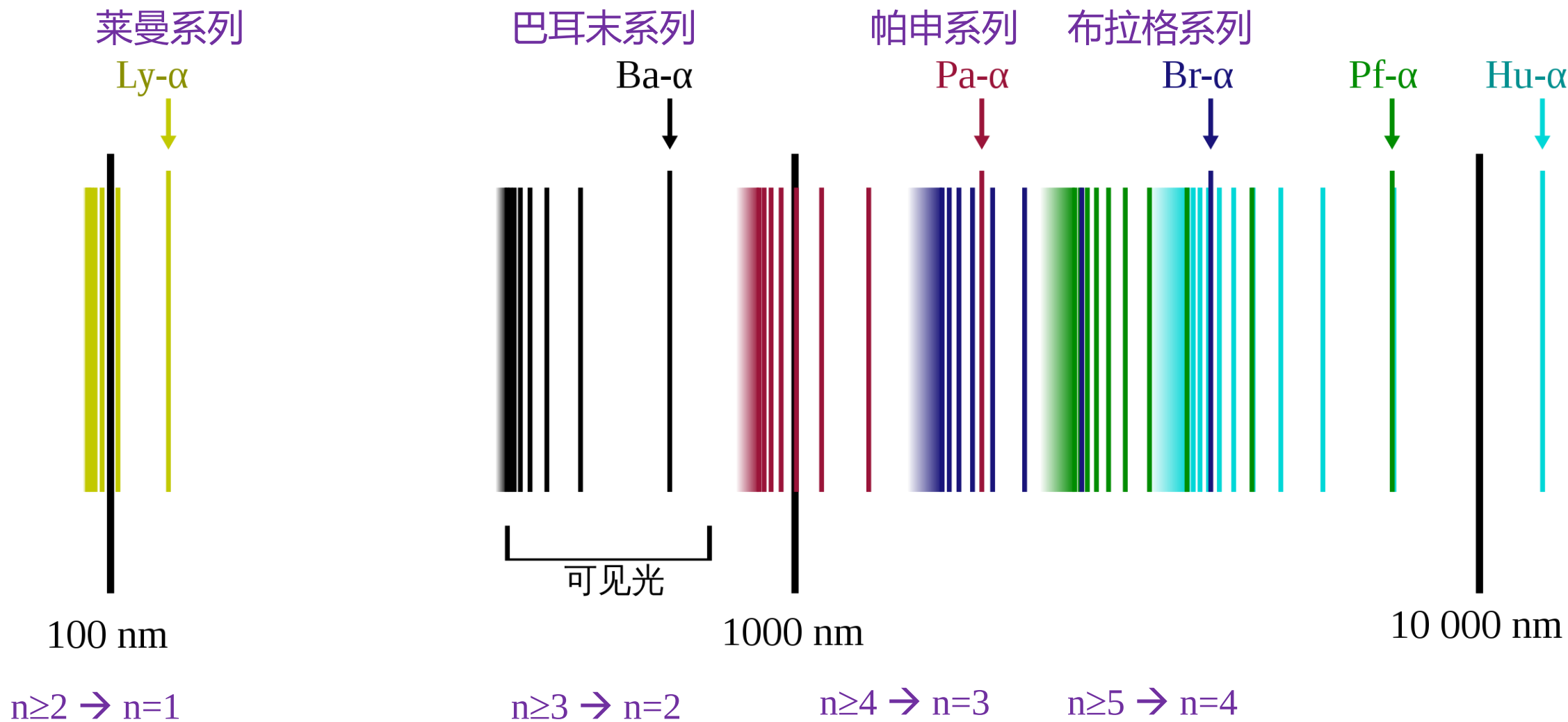
◆氢原子(或类氢离子)原子轨道能量仅与主量子数相关

- 各能级能量为负值 (物理意义?)
- 基态: 电子处于主量子数 $n=1$ 的原子轨道时, 体系能量最低, 基态能量为 $E_1$
- 主量子数越大, 能量越高, 最终趋近于零!
- 同一主量子层 ( $n>1$ ) 各轨道简并 (能级简并度 = ?)

**拓展阅读:** 现代量子力学在上世纪二三十年代的飞速发展  
的一个关键驱动力是追求对**氢原子光谱**的准确理论解释!  
请自行查阅此类早期文献!



# 氢原子的发射光谱





# 作业

- 复习: pp. 35-38, pp. 43-45, PW&JK
- 预习: pp. 39-42, pp.46-77, PW&JK
- 习题: 1-3