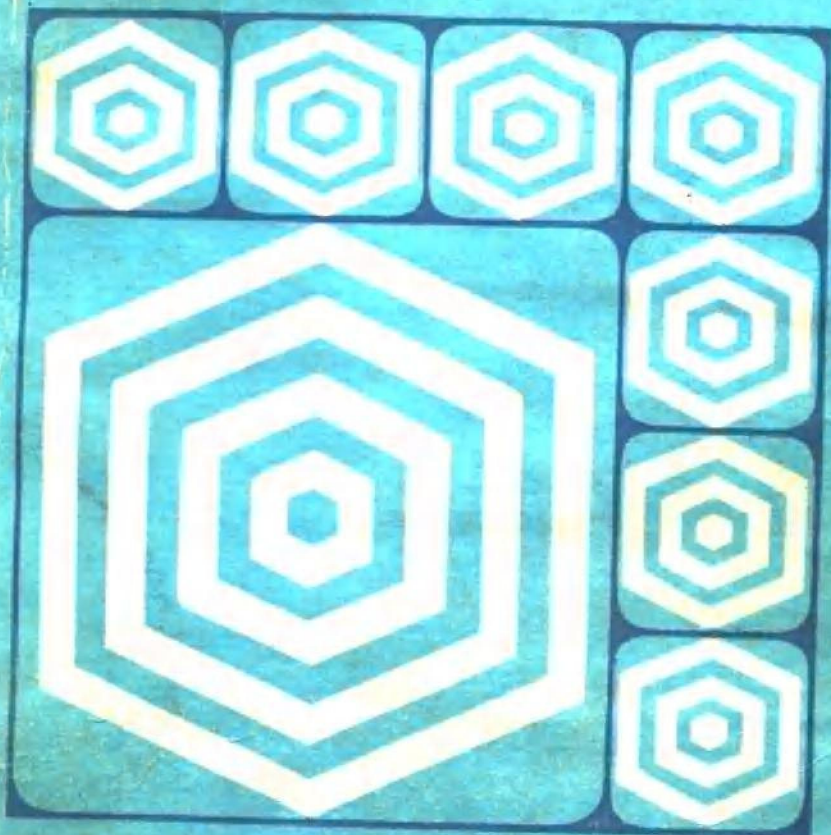




现代化学基础

第二册

丁 鑑 编

社

现代化学基础

第二册

北京大学 赵钰琳 王连波 丁 鑑 编

化学工业出版社

内 容 提 要

本书是理、工、医、农、师各类高等院校非化学、化工类专业《普通化学》和《无机化学》的通用辅导教材。

全书分三册。本册内容为原子结构、化学键与分子结构、配位化合物、元素概论、重要无机化合物、定性分析简介共六章。书中基本内容的阐述详尽易懂。基本概念和原理的表述清楚简洁，并有较多的例题，可帮助读者加深理解，并掌握解题的方法。每章有小结，及一定量的思考题和习题，书末给出习题答案和部分题解。全书有两次阶段测验，供读者检查学习情况之用。

本书可供理、工、农、医、师各类高等院校，电视大学，业余大学师生选用，也可作为参加高等教育自学考试人员的自学教材。

现 代 化 学 基 础

第 二 册

北京大学 赵钰琳 王连波 丁鑑 编

责任编辑：张文虎

封面设计：季玉芳

★

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

★

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $20^{1/8}$ 插页2 字数571千字

1988年4月第1版 1988年4月北京第1次印刷

印 数 1—4,100

ISBN 7-5025-0057-X/TQ·19

定 价 5.10元

$$\psi(x) = A \sin 2\pi \cdot \frac{l}{2l} = A \cdot \sin \pi = 0$$

$$n = 3 \quad \lambda = \frac{2}{3} l$$

$$\psi(x) = A \sin 2\pi \cdot \frac{l}{\frac{2}{3} l} = A \cdot \sin 3\pi = 0$$

如果 n 不是正整数, 假如 $n = 3.5$, 则

$$\psi(x) = A \cdot \sin 2\pi \frac{l}{\frac{2l}{3.5}} = A \sin 3.5\pi = -1$$

$\psi(x) \neq 0$, 不符合限制条件, 因此这个驻波不能产生, 见图 8-24。不难看出 (8-13) 式就是驻波波函数的量子化条件。将 (8-13) 式代入 (8-12) 式, 得

$$\psi(x) = A \sin 2\pi \frac{l}{\frac{2l}{n}} = A \cdot \sin n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots (\text{正整数})$$

该式表明, 局限于一定范围的驻波的波函数可取多个不连续值, 受量子化条件制约。原子、分子体系内的电子也处于束缚态, 被局限于核外空间运动, 所以在定态体系中, 电子波也应具有驻波的性质。

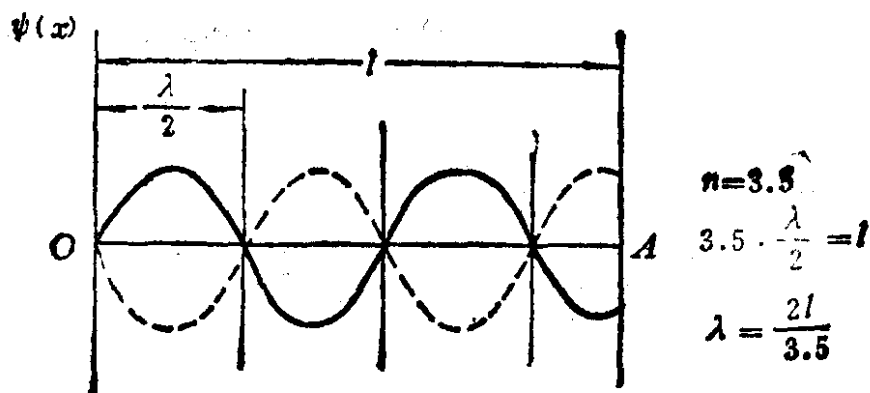


图 8-24 不能发生的驻波

(2) 驻波的波动方程 前面已经介绍, 一维驻波的波函数为

$$\psi(x) = A \sin 2\pi \frac{x}{\lambda}$$

将该式进行一阶偏微商

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{2\pi}{\lambda} A \cos 2\pi \cdot \frac{x}{\lambda} \quad (1)$$

将①式再进行一次一阶偏微商

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \left(-A \sin 2\pi \cdot \frac{x}{\lambda} \right) \\ &= - \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 A \sin 2\pi \cdot \frac{x}{\lambda} \end{aligned} \quad (2)$$

将波函数表达式代入②式中，得到

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = - \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \psi \quad (3)$$

③式为一维驻波的波动方程，它是一维驻波波函数的二阶偏微分方程。

用同样的方法，可以得到三维驻波的波动方程

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = - \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \psi \quad (8-14)$$

2. 氢原子内电子运动的稳定态薛定谔方程

(1) 稳定态薛定谔方程 由于稳定态原子内电子的波函数和驻波的波函数有相似的特征，因此可通过类比的方法由驻波的波动方程得到氢原子内电子运动的稳定态薛定谔方程。

(8-14) 式中的 λ 是驻波的波长，它是驻波波动性的表征。对电子等实物波来说，具有波粒二象性，将德布罗意关系式 $\lambda = \frac{h}{m_e v}$ 代入(8-14)式中，所得关系式即可用来描述电子的运动状态。

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = - \left(\frac{2\pi}{\frac{h}{m_e v}} \right)^2 \psi \quad (1)$$

将①式整理得

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = - \frac{4\pi^2 m_e^2 v^2}{h^2} \psi \quad (2)$$

氢原子内的总能量 E 应等于动能 E_k 和势能 E_p 之和，即

$$E = E_k + E_p \quad (3)$$

$$\text{电子的动能 } E_k = \frac{1}{2} m_e v^2 \quad (4)$$

④式代入③式

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 + E_p$$

或

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = E - E_p$$

$$m_e v^2 = 2(E - E_p) \quad (5)$$

将⑤式代入②式

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = - \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - E_p) \psi \quad (8-15)$$

(8-15) 式也可以写成

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - E_p) \psi = 0 \quad (8-16)$$

(8-15) 或 (8-16) 式是不含时间变量 (体现 ψ 不随时间而变化) 的薛定谔方程, 称定态薛定谔方程, 简称薛定谔方程。

为了减少初学者的困难, 我们采用比较简便近似的方法向读者介绍了薛定谔方程。但最初薛定谔是在德布罗意波概念的启发下, 对比波动光学方程, 大胆地提出一些假设, 并从经典力学基本方程出发建立了薛定谔方程。因此薛定谔方程并不是从数学上推导出来的, 它之所以正确, 是因为由它所推得的大量结论和实验结果相符, 从而得到了人们的承认。薛定谔方程是量子力学 (又称波动力学) 的基本方程, 它反映了微观粒子运动的基本规律, 为量子力学的发展奠定了基础, 为此, 薛定谔于1933年获诺贝尔物理奖。

(2) 氢原子和类氢离子的薛定谔方程 用量子力学或波动力学处理定态原子、分子结构问题, 首先要确定所研究体系势能函数的形式, 然后列出其薛定谔方程并求解。由于氢原子是最简单的原子, 所以在此介绍氢原子和类氢离子的薛定谔方程。

氢原子内只有一个电子 (电荷为 $-e$), 该电子受原子核 (电荷为 $+e$) 的静电吸引力, 根据电场中势能 E_p 与正负电荷乘积成正比、与正负电荷间的距离成反比的关系, 氢原子内电子的势能可表示为

$$E_p = - \frac{e^2}{r} \quad (1)$$

类氢离子中电子的势能形式为

$$E_p = - \frac{Ze^2}{r} \quad (2)$$

两式中的负号是因为规定, 当 $r = \infty$ 时, 自由电子的势能为零而引进的。原子中

的电子, 由于受核吸引, 其能量总是比自由电子的小, 所以是负值。

将②式代入 (8-16) 式

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (8-17)$$

对于类氢离子, (8-17) 式应是下述形式

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (8-18)$$

实际上氢原子的薛定谔方程是类氢离子薛定谔方程的一个特例, (8-18) 式中的 $Z=1$ 时, 即为 (8-17) 式的形式, 因此, 这两个方程可放在一起讨论。

3. 薛定谔方程的求解

求解薛定谔方程, 就是要解出方程中未知的波函数 ψ 和总能量 E 的函数形式及有关值。在本节开头就说明, 解此方程是比较复杂的工作, 在此不可能详解, 因为这不是本书的要求, 也希望读者不必在此多下功夫。为开阔视野, 现以氢原子和类氢离子的薛定谔方程为例, 将求解的要求、步骤大致介绍如下。

(1) 合理解的要求 对于一个微分方程, 只有满足一定的起始条件、边界条件等附加条件时, 所得结果在物理学上才合理。对定态薛定谔方程来说, 合理解的条件是:

① ψ 是有限的。指在全部空间中任一点波函数 $\psi(x, y, z)$ 的数值必须是有限的, 否则波函数的平方 $|\psi|^2$ 则是无限的, 即电子云出现几率无限大, 显然这是不合理的。

② ψ 是单值的。指在空间任一点波函数 $\psi(x, y, z)$ 只有一个确定值, 否则电子在空间一点附近的几率有不只一个值, 这也是不合理的。

③ ψ 是连续的。因为电子在空间各点分布的几率密度是连续的, 所以反映电子运动的波函数也是连续的。如果 ψ 不连续, 它的一阶偏微商也不连续, 相应的二阶偏微商无意义。

④ 符合归一化条件。归一化是指一个粒子在整个空间出现的几率之总和等于1。用数学式表示为

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

(2) 求解方程的步骤

① 坐标变换。(8-17) 式是含有三个自变量 (x, y, z) 的二阶偏微分方程, 数学上为求解方便, 常用变量分离法将该方程分解成三个只含一个自变量的微分方程。但在 (8-17) 式中,

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

变量不易分离, 如果将直角坐标的 x 、 y 、 z 换成球面坐标 r 、 θ 、 ϕ , 变量分离即可进行。

图8-25表示出直角坐标系与球面坐标系的关系。从图中看到, 在 $\triangle OPK$ 中,

$$\angle PKO = 90^\circ$$

$$\angle OPK = \theta$$

$$OP = r$$

$$z = PK = r \cdot \cos \theta$$

$$OK = r \cdot \sin \theta$$

在 $\triangle ONK$ 中,

$$\angle ONK = 90^\circ$$

$$x = ON = OK \cdot \cos \phi$$

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

$$y = NK = OK \cdot \sin \phi$$

$$= r \cdot \sin \theta \sin \phi$$

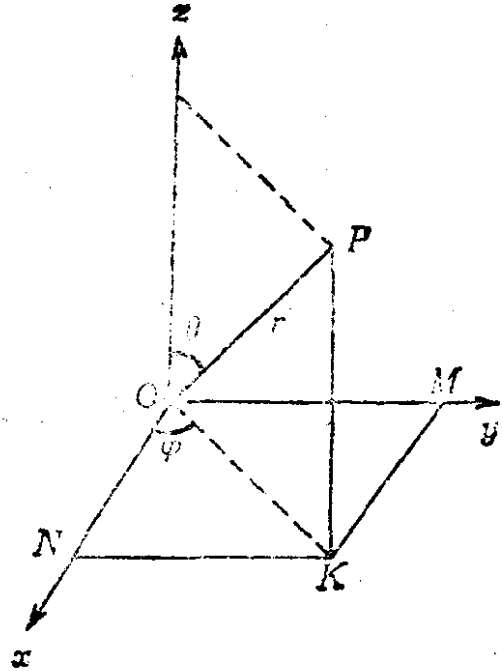


图 8-25 直角坐标和球面坐标的关系

由此得出直角坐标和球面坐标的换算式

直角坐标		球面坐标
x	$=$	$r \sin \theta \cos \phi$
y	$=$	$r \sin \theta \sin \phi$
z	$=$	$r \cos \theta$

将坐标换算式代入 (8-17) 式并加以整理, 便得到用球面坐标表示的氢原子的薛定谔方程式^①。此时波函数 $\psi(x, y, z)$ 变成 $\psi(r, \theta, \phi)$ 。

② 变数分离。应用变数分离法, 可以把用球面坐标 r 、 θ 、 ϕ 三个变量表示的薛定谔方程分解为三个各含一个变量的常微分方程 (称 R 方程、 Θ 方程和 Φ 方程^②), 这时波函数 $\psi(r, \theta, \phi)$ 为三个独立的 $R(r)$ 、 $\Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\phi)$ 函数的乘积, 即

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (8-19)$$

(8-19) 式中的 $R(r)$ 函数只是径向 r 的函数, 故称为波函数的径向部分, $\Theta(\theta)$ 、

① 各方程的具体形式较复杂, 本书从略, 需了解者可参看《结构化学》、《量子化学》有关内容。

② 此三方程的具体形式从略。

$\Phi(\varphi)$ 函数是 θ 和 φ 角的函数, 故称为波函数的角度部分, 并令角度部分为 $Y(\theta, \varphi)$, 所以

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (8-20)$$

将 (8-20) 式代入 (8-19) 式

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi) \quad (8-21)$$

③ 求解三个常微分方程。经变数分离后的 $R(r)$ 、 $\Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\varphi)$ 方程, 都是二阶线性常微分方程, 根据合理的要求, 应用线性代数知识, 就可以解出这三个函数的具体形式。 $R(r)$ 函数的具体形式即为波函数的径向部分的结果, 再将 $\Theta(\theta)$ 函数和 $\Phi(\varphi)$ 函数的具体形式代入 (8-20) 中, 即可得到波函数角度分布的结果。

(3) 方程的解 氢原子和类氢离子的薛定谔方程, 通过求解得出两个重要结果。

① 波函数 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 的具体形式。方程的解 $R(r)$ 函数受到两个参数 n 和 l 的制约, $\Theta(\theta)$ 函数受两个参数 l 、 m 的制约, $\Phi(\varphi)$ 函数受参数 m 的制约。为表示这种制约关系, 分别用下列形式表示三个函数

$$R_{n,l}(r)$$

$$\Theta_{l,m}(\theta)$$

$$\Phi_m(\varphi)$$

将上述关系代入 (8-20) 式, 得到

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$$

代入 (8-21) 式, 得到

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

n 、 l 、 m 三个参数的取值范围为

$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty \quad (\text{正整数})$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

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

这三个参数是在解微分方程时根据合理的要求引入的, 并规定了其取值范围。由于它们只能取某些分立的数值, 故叫做量子数, 其中 n 就是前面曾提到过的主量子数, l 称角量子数, m 称磁量子数^①。一定数值的 n 、 l 、 m 就构成一组量子数, 一组量子数就规定了一个波函数 $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ 的具体形式。例如,

$$n = 2 \quad l = 0 \quad m = 0$$

① n 、 l 、 m 的物理意义将在下一节中介绍。

波函数的具体形式为

$$\psi_{2,0,0}(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{z}{2a_0} \right)^{3/2} (2-\rho) e^{-\rho/2} \cdot \left(\frac{1}{4\pi} \right)^{1/2}$$

其中径向部分

$$R_{2,0}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{z}{2a_0} \right)^{3/2} \cdot (2-\rho) e^{-\rho/2}$$

角度部分

$$Y_{0,0}(\theta,\varphi) = \left(\frac{1}{4\pi} \right)^{1/2}$$

式中 $\rho = \frac{2z}{na_0} r$ $a_0 = 0.0529$ 纳米

氢原子和类氢离子的波函数 $\psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$ 的其它形式列于表8-3中。每一形式的波函数所代表的物理意义将在下一节中介绍。

② 能级公式。解氢原子和类氢离子的薛定谔方程得到电子运动状态的能级公式为

$$E_n = -\frac{z^2}{n^2} B \quad (8-22)$$

式中 $B = \frac{e^2}{2a_0} = 2.179 \times 10^{-18}$ 焦, 当 $z=1$ 时为氢原子的能级公式

$$E_n = -\frac{B}{n^2} \quad (8-22)'$$

(8-22)' 式和玻尔理论的氢原子的能级公式 (8-7) 式完全一致。值得注意的是 (8-7) 式中的 n 是人为加入的, 而 (8-22)' 式中的主量子数是解薛定谔方程的结果, 它揭示了电子运动状态的规律性, 因此薛定谔方程的建立及其正确解标志新量子论即量子力学的开端。根据 (8-22) 式计算的原子光谱波长 (或频率) 与实验测定结果一致, 这也有有力地证明了薛定谔方程建立过程中的许多基本假定和方程本身都是正确的。

思 考 题

1. 解释下列各词的概念

- | | |
|----------|-----------|
| (1) 波函数; | (2) 原子轨道; |
| (3) 电子云; | (4) 几率密度。 |

表 8-3 氢原子和类氢离子的波函数

量子数			波函数符号	$R_{n,l}(r)$	$Y_{l,m}(\theta,\varphi)$
n	l	m	$\psi_{n,l,m}$	$\left(\rho - \frac{2z}{\kappa a_0} r\right)$	$\Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\varphi)$
1	0	0	$\psi_{1,0,0}$	$2 \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
2	0	0	$\psi_{2,0,0}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} (2-\rho) e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
	1	0	$\psi_{2,1,0}$	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \rho \cdot e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$
	1	± 1	$\psi_{2,1,1}(\cos\text{型})$	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \rho \cdot e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\theta$
			$\psi_{2,1,1}(\sin\text{型})$	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \rho \cdot e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \sin\varphi$
3	0	0	$\psi_{3,0,0}$	$\frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} (6-6\rho+\rho^2) e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
	1	0	$\psi_{3,1,0}$	$\frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} (4-\rho) \rho \cdot e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$
	1	± 1	$\psi_{3,1,1}(\cos\text{型})$	$\frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} (4-\rho) \rho \cdot e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\varphi$
			$\psi_{3,1,1}(\sin\text{型})$	$\frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} (4-\rho) \rho \cdot e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \sin\varphi$
	2	0	$\psi_{3,2,0}$	$\frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 \cdot e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta-1)$
		± 1	$\psi_{3,2,1}(\cos\text{型})$	$\frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 \cdot e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{5}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\theta \cos\varphi$
			$\psi_{3,2,1}(\sin\text{型})$	$\frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 \cdot e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{15}{14\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\theta \sin\varphi$
		± 2	$\psi_{3,2,2}(\cos\text{型})$	$\frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 \cdot e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta \cdot \cos 2\varphi$
			$\psi_{3,2,2}(\sin\text{型})$	$\frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 \cdot e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta \sin 2\varphi$

2. 判断下列说法是否正确并说明理由

- (1) 波函数是描述微观粒子运动状态的数学函数;
- (2) 电子的波函数就是原子轨道;
- (3) 波函数绝对值的平方 $|\psi|^2$ 代表电子在核外空间的几率分布;
- (4) $|\psi|^2$ 是电子云;
- (5) 电子云是表示一个电子在核外空间的几率密度;
- (6) 电子几率密度大的地方, 就是电子云密集的地方;
- (7) 电子云是许多电子在核外空间的运动;
- (8) 电子云和原子轨道具有相同的意义。

*3 驻波的两个特征是什么? 驻波的波函数与原子内电子的波函数有哪些相似之处? 为什么驻波的波函数可以取不连续数值, 具有量子化特性?

*4 求解氢原子和类氢离子的薛定谔方程得到什么重要结果? 求解中得到的氢原子能级公式与玻尔理论中的氢原子能级公式有何异同?

第五节 四个量子数

由本章第四节的讨论可知, 核外电子的运动状态可用波函数来描述, 通过解量子力学的基本方程——薛定谔方程得到了由三个称为量子数的特征参数 (n 、 l 、 m) 所规定的波函数的具体形式, 因此用三个量子数就可以描述出一种波函数的特征, 亦即确定了核外电子的运动状态。除了由量子力学直接给出的描述波函数 (原子轨道) 特征的三个量子数 (n 、 l 、 m) 外, 还有一个描述电子自旋运动特征的量子数 m_s , 叫自旋磁量子数。由这四个量子数构成的一组参数, 即可具体地描述核外电子的运动状态 (包括自旋状态); 确定原子中电子的能量; 以及原子轨道、电子云的图形等。所以说了解四个量子数的物理意义、相互间的关系具有重要意义, 这是本章的重点之一。下面分别对四个量子数进行讨论。

一、主量子数 (n)

主量子数 (Principal Quantum Number) n 又叫能量量子数。

1. 取值要求

n 只能取非零正整数, 即

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

2. 物理意义

(1) 描述电子的能量 主量子数是决定核外电子能量高低的主要因素。对氢原子或类氢离子来说, 电子的能量则完全由主量子数决定, 由 (8-7) 式 $E_n = -\frac{B}{n^2}$ 看出, 主量子数 n 越大, 氢原子内电子的能量 E_n 就越高 (负值越小)。

(2) 表示电子云出现几率最大区域离核的距离 电子云出现几率最大区域离核的距离可以看成是电子与核间的平均距离, 随主量子数 n 的增大, 电子与核间的平均距离也增大。例如, $n=1$ 时, 电子离原子核最近, 也就是电子与原子核间的距离最小; $n=2$ 时, 此距离稍远, 余此类推, 当 $n=\infty$ 时, 电子离核无限远, 即电子已脱离原子核的引力场, 变成自由电子了。

(3) 代表电子层或能层 根据光谱实验结果可以推算出在原子内核外电子是分层分布的, 主量子数相同的电子, 近乎在离核同样距离的空间范围内运动, 所以, 将主量子数相同的电子称为一个电子层或能层, 有的书上也用壳层表示。 n 为 1, 2, 3, 4, 5, 6 等电子层时常用符号 K 、 L 、 M 、 N 、 O 、 P 表示。

二、角量子数 (l)

电子绕核运动时, 不仅具有一定的能量, 而且也具有一定的角动量, 由量子数 l 决定^①, 故 l 称角量子数 (Azimuthal Quantum Number)。有时又把角量子数叫副量子数。

1. 取值要求

角量子数 l 的可能取值是从零到 $(n-1)$ 的正整数, 即

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

这就是说, 角量子数只能取小于主量子数的正整数。例如, 当 $n=2$ 时, l 只能取 0、1 两个值, 当 $n=3$ 时, l 可以取 0, 1, 2 三个值。在光谱学中分别用符号 s 、 p 、 d 、 f 、 g 等表示 l 为 0、1、2、3、4

① 量子力学已经证明, 电子绕核运动角动量 L 的绝对值为

$$|L| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)} \text{ 式中 } h \text{ 为普朗克常数, } l \text{ 即为角量子数。}$$

时的数值。

2. 物理意义

(1) 描述原子轨道（或电子云）的形状 角量子数的大小与原子轨道（或电子云）的形状密切相关，角量子数不同，相应原子轨道（或电子云）的形状亦不同。图8-26中是 l 为0, 1, 2时相应原子轨道形状示意图。 $l = 0$ 时，相应电子状态称为 s 态，其原子轨道（或电子云）的形状为球形（图8-26(a)）； $l = 1$ ，相应电子状态称为 p 态，其原子轨道（或电子云）的形状为哑铃形（图8-26(b)）； $l = 2$ ，相应电子状态为 d 态，其原子轨道（或电子云）为花瓣形（图8-26(c)）； $l = 3$ ，相应电子状态称为 f 态，其原子轨道（或电子云）形状较复杂本书不予介绍。

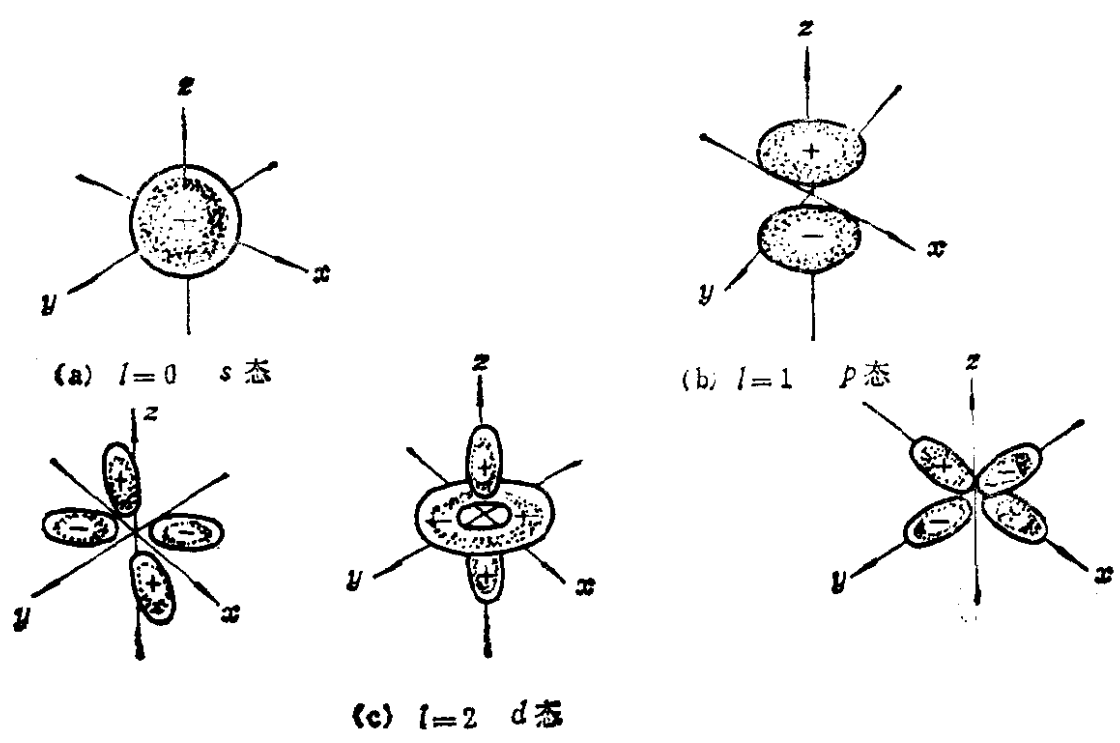


图 8-26 原子轨道形状示意图

(2) 表示电子的亚层或能级 由主量子数 n 和角量子数 l 的取值范围，可以看出，给定一个主量子数 n ，可能含有一个或几个不同状态的角量子数 l 。主量子数 n 决定电子层或能层，在 n 相同的情况下，不同状态的角量子数 l 则表示同一电子层中具有不同的亚层。亚

层不同，能量有所差异，故亚层又称为能级。

如果主量子数和角量子数均相同则称为同一能级，若其中一个量子数不同，则不属同一能级，例如3s、3p(主量子数相同，角量子数不同)，4s、5s(角量子数相同，主量子数不同)，都不是同一能级。所以某一具体能级需用两个量子数 n 、 l 表示，如

1s 能级：表示电子处于第一电子层中的 s 能级 ($l = 0$ ，又称 s 态)。

2p 能级：表示电子处于第二电子层中的 p 能级 ($l = 1$ ，又称 p 态)。

3d 能级：表示电子处于第三电子层中的 d 能级 ($l = 2$ ，又称 d 态)，等等。

现将 n 、 l 的取值及它们所表示的电子层、能级情况列入表8-4中。

表 8-4 电子层和能级

n	1	2		3			4			
电子层符号	K	L		M			N			
l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3
能级符号	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
电子层中 能级数目	1	2		3			4			

(3) 多电子体系中， l 与能量有关 前已介绍，单电子体系，如氢原子和类氢离子，电子的能量只与主量子数 n 有关，因此，凡主量子数相同，角量子数不同的各能级的电子能量相同，如

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

$$E_{4s}=E_{4p}=E_{4d}=E_{4f}$$

若主量子数 n 不同，而角量子数 l 相同，则各能级的能量随主量子数增大而升高，如

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s}$$

$$E_{2p} < E_{3p} < E_{4p} < E_{5p}$$

但对于多电子体系来说，由于各电子间的相互作用（详见第七节），使得角量子数不同的电子的能级发生分裂，一般随角量子数增大，能量升高。如，

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

$$E_{4s} < E_{4p} < E_{4d} < E_{4f}$$

由于这样的原因，描述多电子原子体系电子的能量状态需用 n 和 l 两个量子数。

现将角量子数 l 小结于下

l 取值	0	1	2	3
亚层或能级符号	s	p	d	f
轨道形状	球形	哑铃形	花瓣形	
多电子原子， n 相同， 各能级能量顺序	$s < p < d < f$			

三、磁量子数(m)

磁量子数 (Magnetic Quantum Number) 最初是从谱线分裂现象提出的。所谓谱线分裂是指在原子光谱实验中，当有外加磁场存在时，线状光谱发生分裂的现象。如图8-27所示，当磁场强度为零

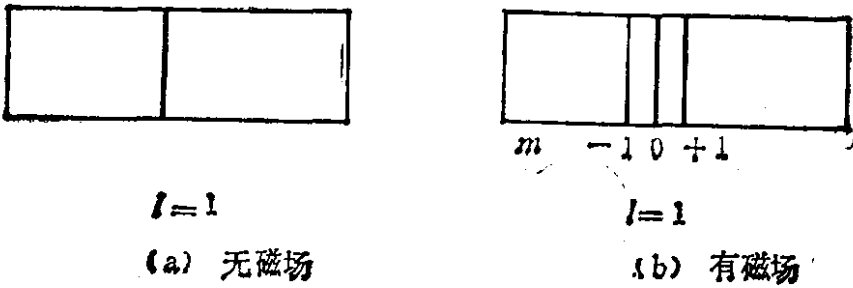


图 8-27 谱线分裂现象

时, $l=1$ 的能级只有一条谱线, 图8-27中的 (a), 在外加磁场作用下, $l=1$ 的能级分裂成三条谱线, 图8-27中的 (b)。这种在磁场作用下, 谱线分裂的现象称为塞曼 (Zeeman) 效应。磁场中谱线分裂的数目由特征参数 m 决定, 图8-27中 (b) 谱线分裂成三条, 与特征参数 m 取 0、+1、-1 三个值相对应。

量子力学已经证明, 原子中电子绕核运动的轨道角动量^①在外磁场方向(即 z 轴方向)上的分量是量子化的, 并由量子数 m 决定^②, 因此将 m 称磁量子数。

1. 取值要求

磁量子数可取 0, ± 1 , ± 2 , $\dots \pm l$, 即可取从 $-l$ 到 $+l$ 之间的一切正整数, 包括零在内。例如, $l=0$, m 只能取 $m=0$; 当 $l=1$ 时, m 可取 $-1, 0, +1$; 当 $l=2$ 时, m 可取 $-2, -1, 0, +1, +2$, 对应于一个 l 值, m 可取 $2l+1$ 个数值。

2. 物理意义

(1) 决定原子轨道在空间的伸展方向 由以上讨论我们知道, 每个原子的核外空间可分成若干个电子层(或能层), 由主量子数 n 决定, 每个电子层又分成若干个亚层(或能级), 由主量子数 n 和角量子数 l 决定, 磁量子数的物理意义在于它又使每个亚层分裂成若干个形状相同但伸展方向不同的原子轨道, 所谓伸展方向是指原子轨道在空间的取向。图8-28是 l 为 0、1 时, 即 s 态、 p 态各原子轨道图, 图8-29则为 $l=2$ 时, 即 d 态原子轨道图。

图8-28中的 (a) 是当 $l=0$ 时的 s 态, 相应之 s 轨道是球形对称的, 此时磁量子数只有一个取值, 即 $m=0$, 这表明在 s 能级上只有一个轨道, 因 s 轨道是球形对称, 所以无方向性可言。

图8-28中的 (b) 是当 $l=1$ 时的 p 态, 此时磁量子数有三个取值,

① 在量子力学中, 在原子核周围运动着的电子, 虽然没有经典概念下的轨道, 但用波函数描述的状态(习惯上仍称为轨道)仍具有角动量。

② 轨道角动量在磁场方向上的分量 L_H 和量子数的关系为

$$L_H = m \frac{h}{2\pi} \quad h \text{ 为普朗克常数, } m \text{ 磁量子数。}$$