



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)

Prof. Dr. Xin Lu (吕鑫)

Email: xinlu@xmu.edu.cn

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

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



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_x**($x=2,4,6$)、**KrF₂**, **HArF^[1]**..... (哪些元素暂时例外?)
 - iii) **F⁻** 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。

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



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



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“**彭老师化学课**”

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

◆ 原子核: 核电荷数确定了元素类型

◆ 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

Teacher-Peng-化学课 Bilibili

二、 σ 键和 π 键

1. 根据电子云的重叠形式对共价键进行分类

共价键	$\left\{ \begin{array}{l} \sigma \text{键} \rightarrow \text{成键时, 原子轨道以“头碰头”} \\ \text{方式重叠形成共价键} \\ \pi \text{键} \rightarrow \text{成键时, 原子轨道以“肩并肩”} \\ \text{方式重叠形成共价键} \end{array} \right.$
-----	--

2. σ 键

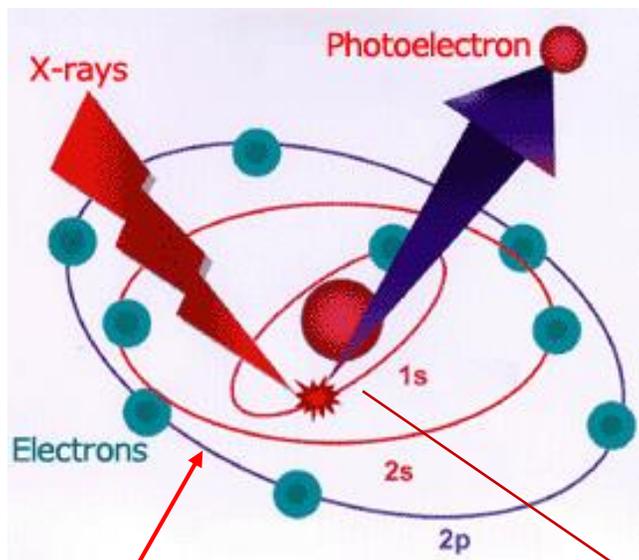
σ 键	$\left\{ \begin{array}{l} \text{S-S } \sigma \text{键} \\ \text{S-p } \sigma \text{键} \end{array} \right.$	



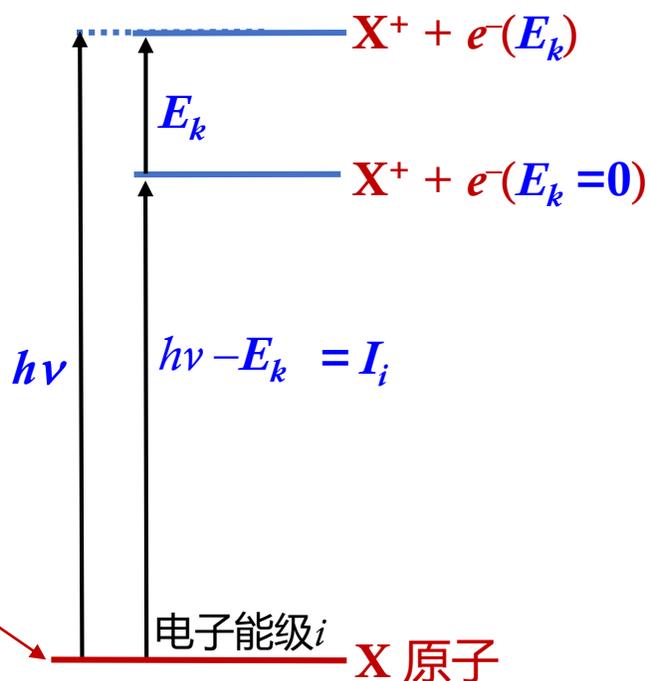


1.1 原子中电子能级与光电子能谱

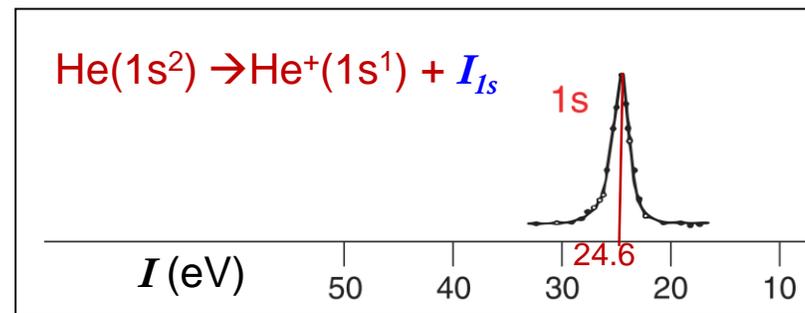
- ◆光电子能谱 (photoelectron spectroscopy, PES) 可以获取原子中电子的能量信息。
- ◆用合适能量的光(x 射线 $\sim 10^2-10^4\text{eV}$ 或紫外光 $\sim 3.3-10^2\text{eV}$)照射样品, 使电子摆脱核束缚电离出来。
- ◆通过分析发射电子(亦称光电子)的动能(E_k)可获得其在原子中的能量信息。



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。



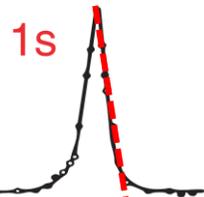
Q: 原子中电子的能级越低, 电离能越大



He、Ne、Ar原子光电电子能谱



He



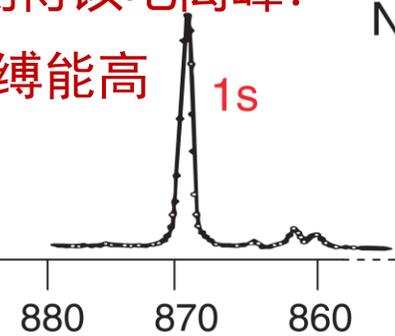
He(1s²)

Q: 需要哪类光来测得该电离峰?

Ne

束缚能高

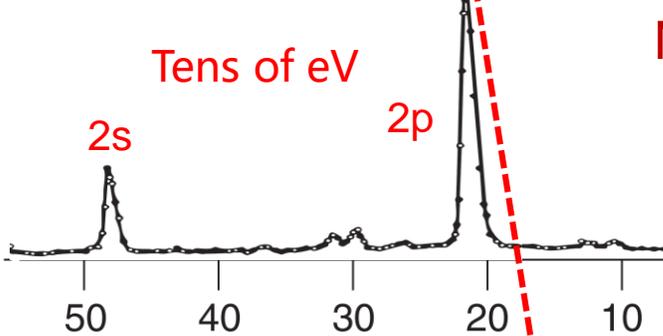
1s



Tens of eV

2s

2p



Ne(1s²2s²2p⁶)

价层有? 个亚层能级!
价层和内层间能差?

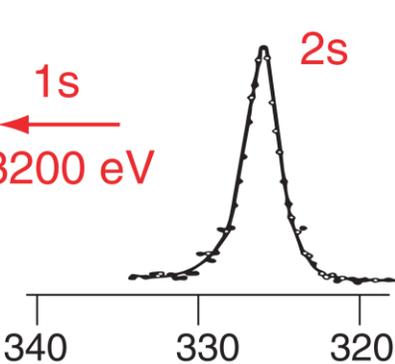
Ar

1s

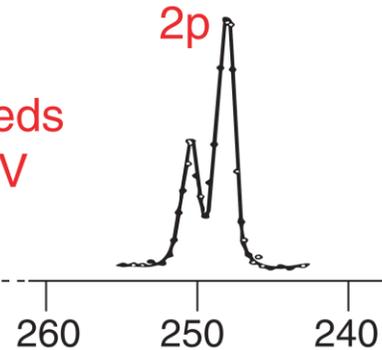
3200 eV

2s

hundreds of eV



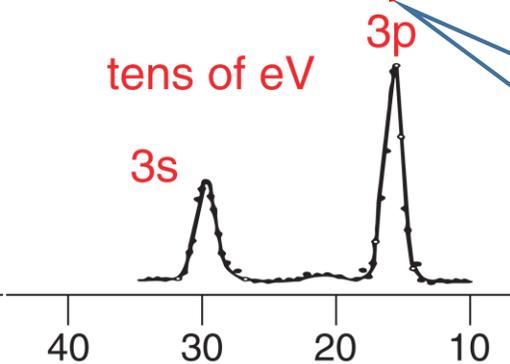
2p



tens of eV

3s

3p



Ar

1s²

2s²

2p⁶

3s²

3p⁶

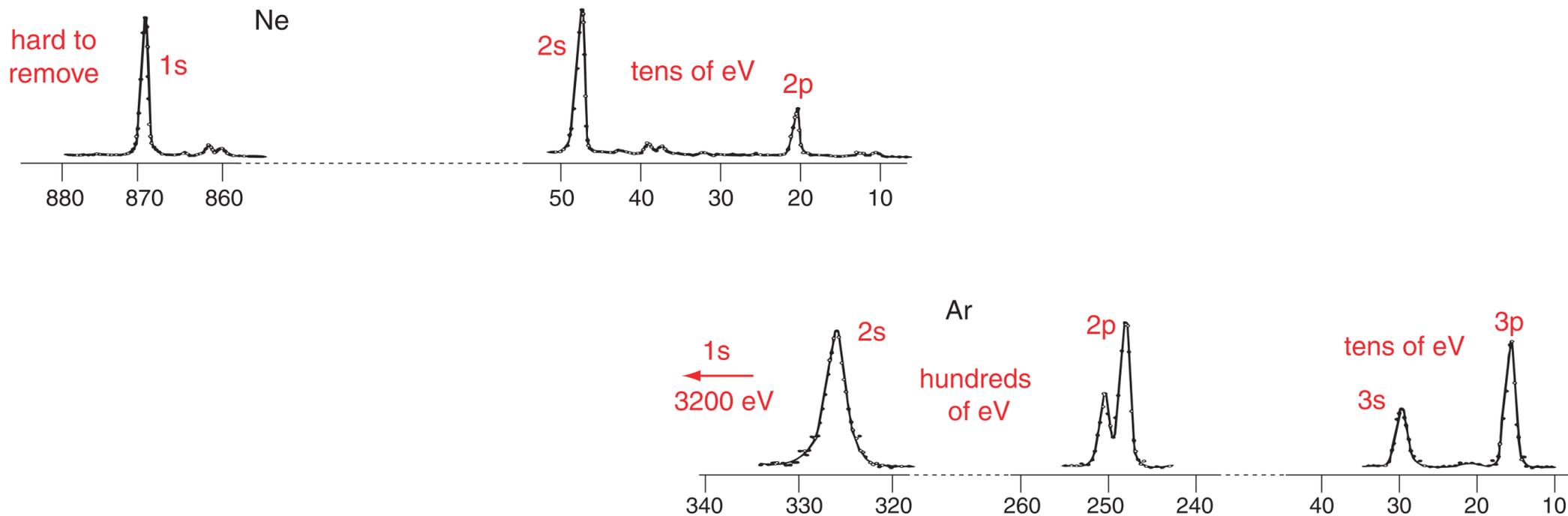


价层电子能量最高且大致相近



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;

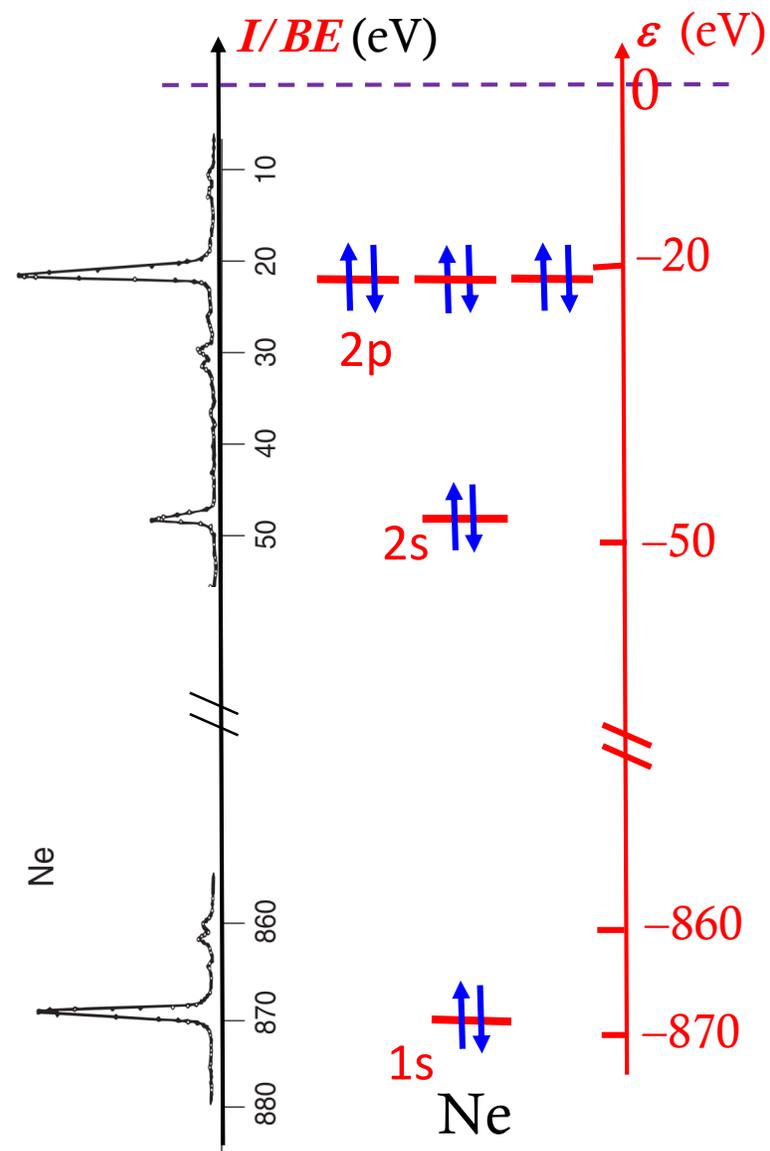




1.2 轨道(orbital) 与量子数(quantum number)

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 ($0 \leq l \leq n-1$)	$0, 1, 2, 3, 4, \dots, n-1$ $\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow$ 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

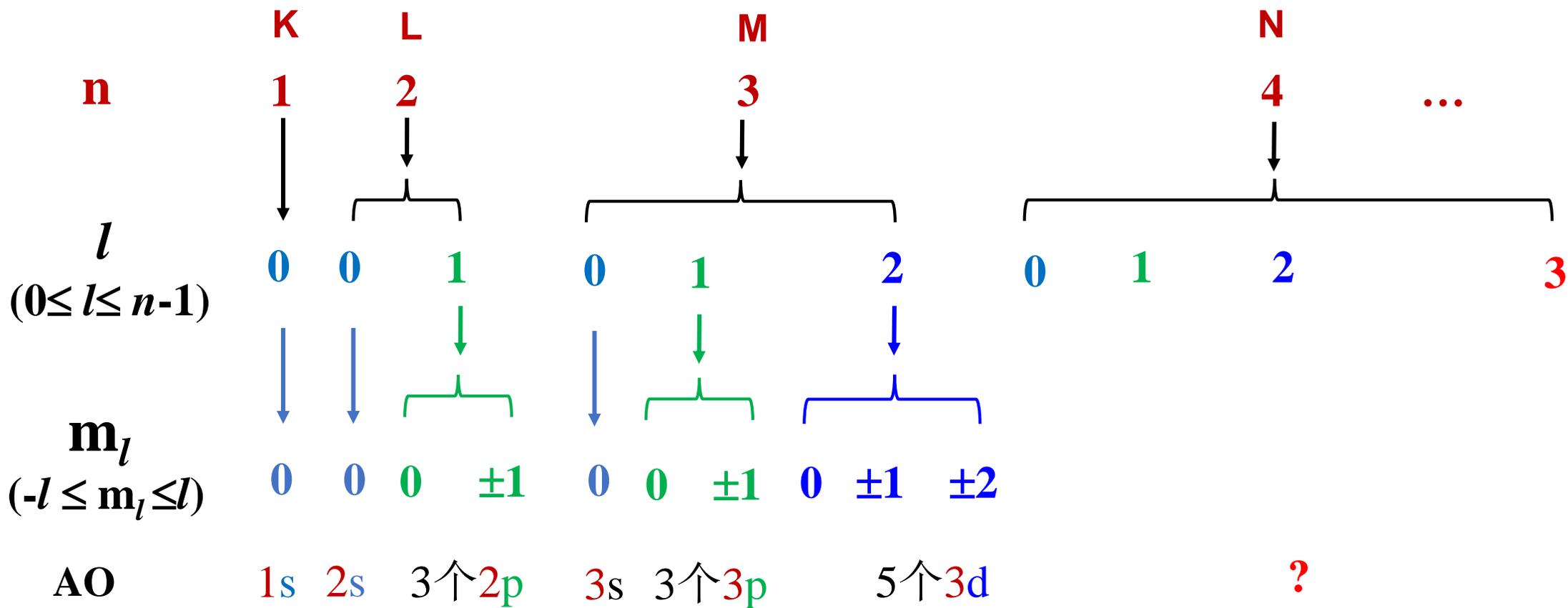
➤ n – 电子运动的能量量子化!

➤ 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!



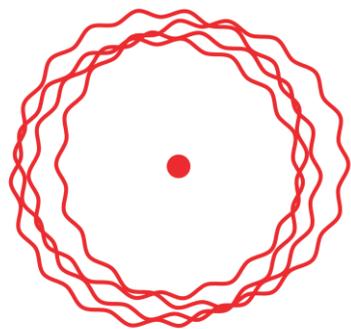
- 单个亚层(l)的简并原子轨道数为 $2l+1$.
- 单个主量子层(n)的原子轨道数为 n^2 .

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



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)；

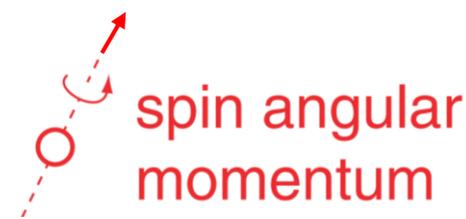


轨道
角动量

- 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)。



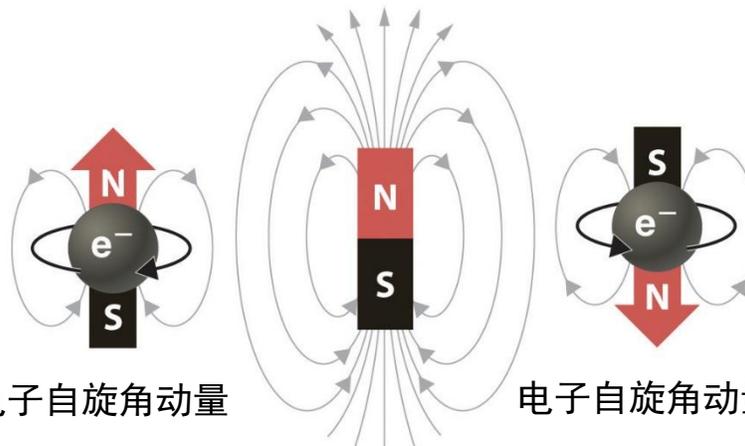
(便于理解的假想经典图像!)



1.2.3 电子运动角动量：轨道角动量和自旋角动量

◆电子自旋会产生**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) ！

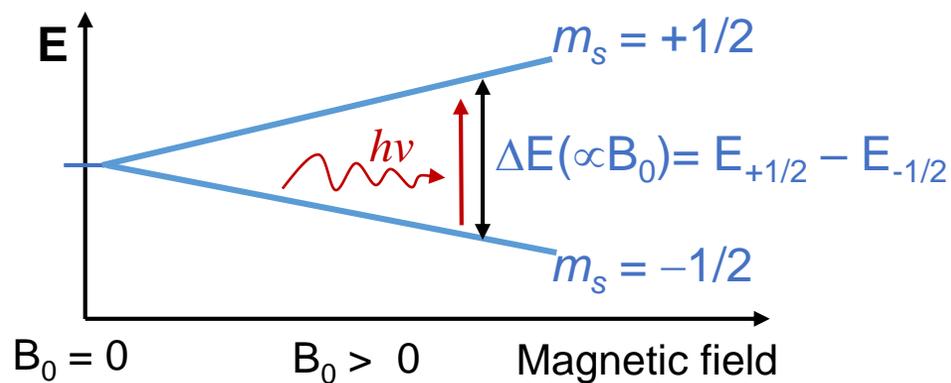


电子自旋角动量
与磁场方向一致

$$m_s = +\frac{1}{2}$$

电子自旋角动量
与磁场方向相反

$$m_s = -\frac{1}{2}$$





◆与电子自旋相似的是核自旋 (核磁共振谱**NMR**研究);

• 氢原子(^1H):

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(^2H):

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!

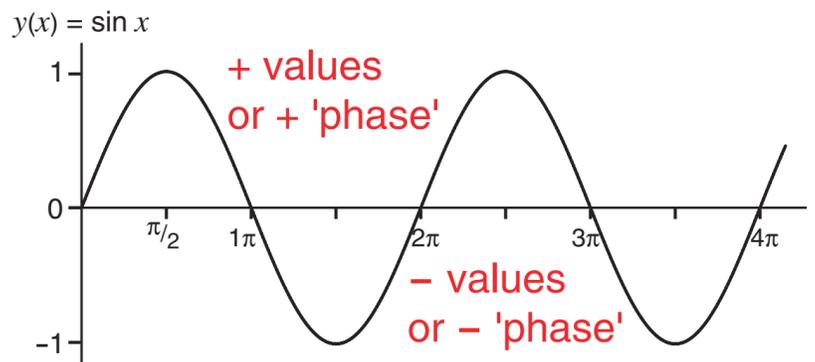
(Any electron in an atom has a *unique set* of four quantum numbers)

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** ψ ；
 - 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： $\Psi_{n,l,m_l}(x,y,z)$

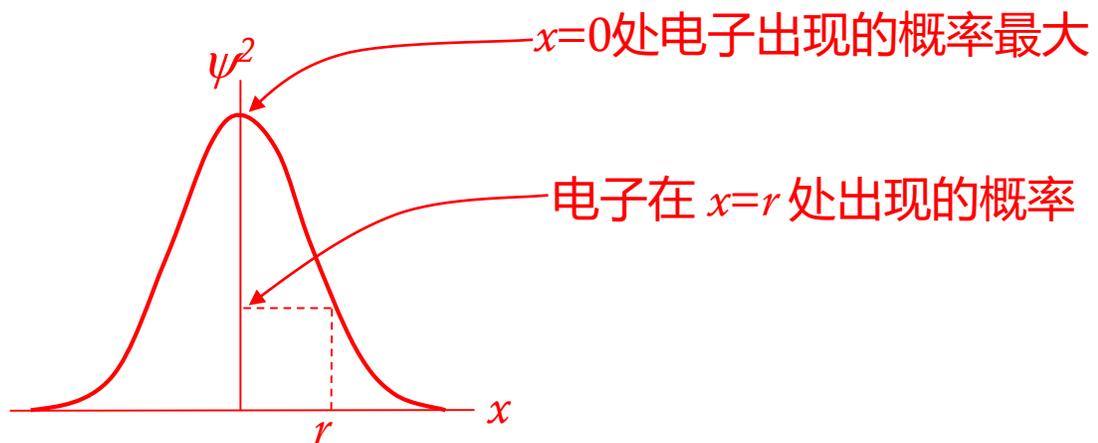


波函数物理意义的波恩诠释

➤ 电子(轨道)波函数 ψ : ψ^2 为电子的概率密度分布函数

ψ^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

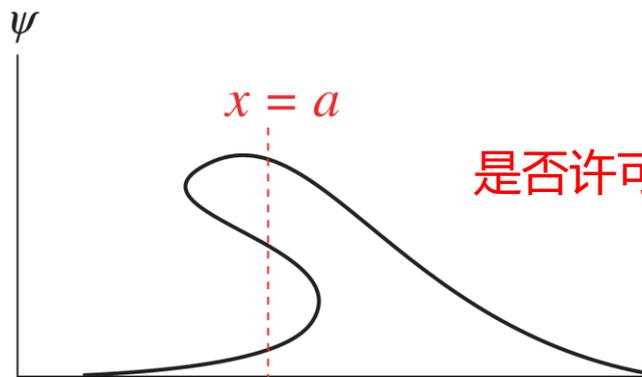


波函数的性质



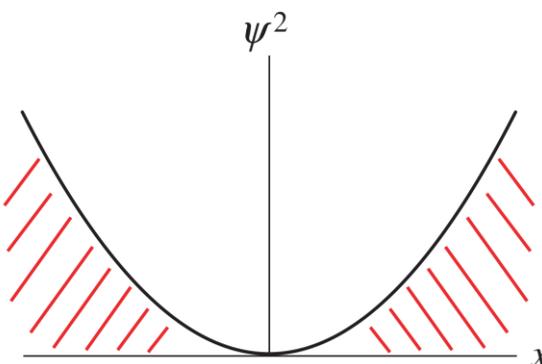
波函数 ψ 的性质 (限制条件) :

- 单值性
- 非发散 (平方可积)



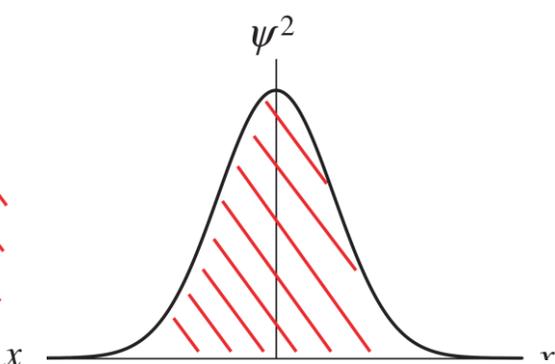
是否许可?

$x=a$ 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!

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



阴影面积—电子在可及空间内出现的总几率—由积分得到:

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

= 1 (电子必然在该空间内)

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

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

则称波函数 ψ 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

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)

波函数

波函数对应的能量(常数)

➤ “解”薛定谔方程: 找到合适的函数 ψ , 且有对应常数 E , E 为与波函数 ψ 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:

$$\nabla^2 \text{ (pronounced 'del-squared')} = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

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

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

\hbar = 普朗克常数 h 除以 2π

m_e = 电子质量 & e = 单位电量

ϵ_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： $\Psi_{n,l,m_l}(x, y, z)$ (原子轨道波函数)
(量子数由此而来！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) 主量子数

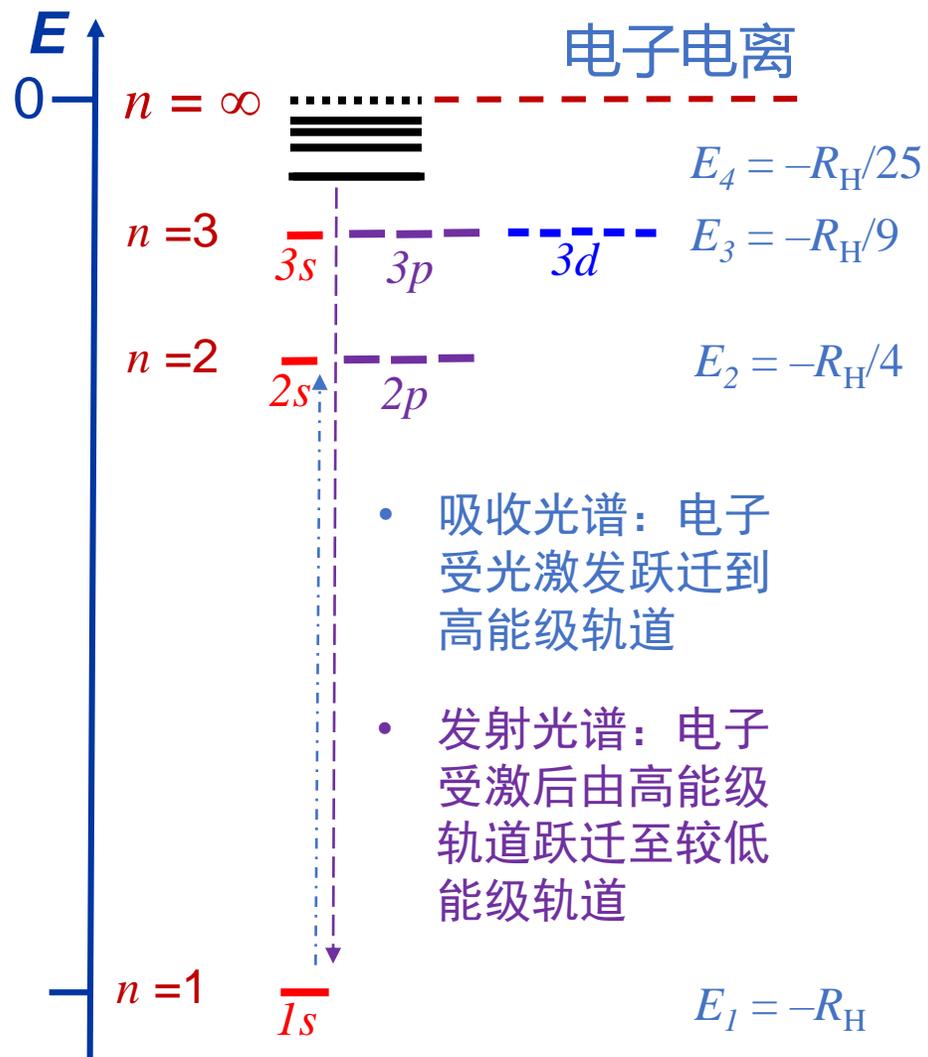
简化为： $E_n = -R_H \times \frac{Z^2}{n^2}$ $R_H = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \sim$ 里德堡(Rydberg)常数 (13.61 eV)

(该公式可以与人们早期根据氢原子光谱所提出的经验公式—里德堡公式关联！请阅读Atkins的physical chemistry, 第11版, p305)

思考题：该公式的物理意义？试画出氢原子轨道的能级分布图！



1.3.3 H原子轨道能级分布



$$E_n = -R_H \times \frac{Z^2}{n^2} \quad \Psi_{n,l,m_l}(x, y, z)$$

◆ 氢原子(或类氢离子)原子轨道能量仅与主量子数相关

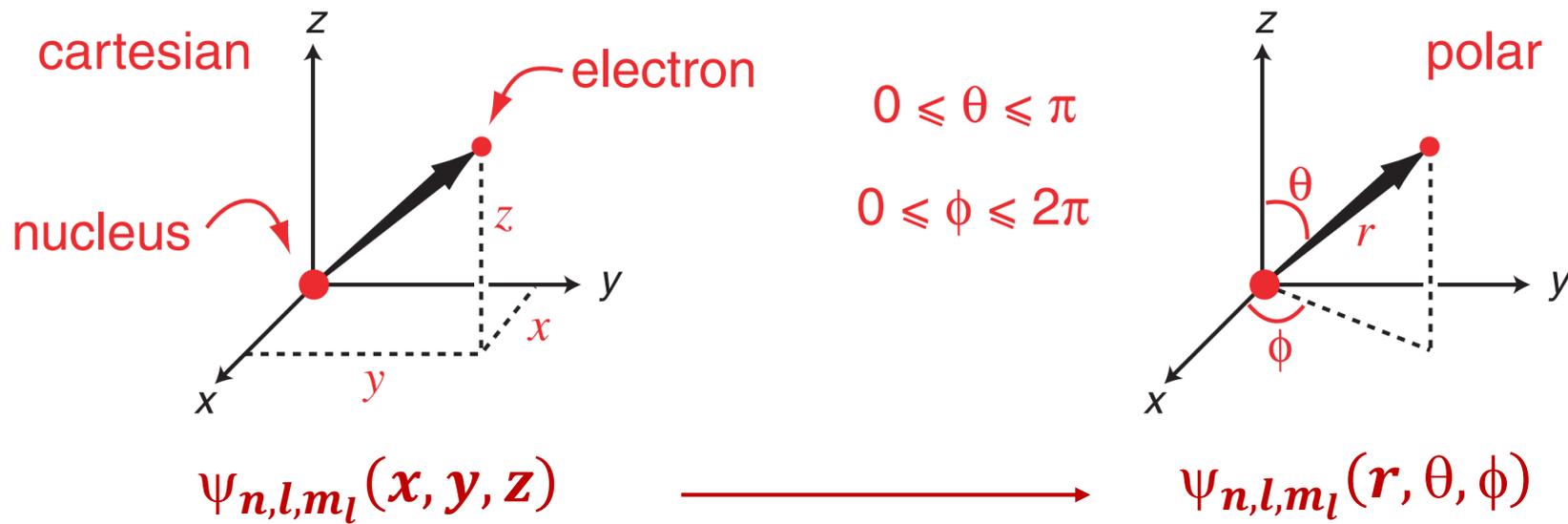
- 各能级能量为负值 (物理意义?)
- **基态**: 电子处于主量子数 $n=1$ 的原子轨道时, 体系能量最低, 基态能量为 E_1
- 主量子数越大, 能量越高, 最终趋近于零!
- 同一主量子层 ($n > 1$) 各轨道能级简并

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!



1.3.4 H原子轨道的各种表示

- 精确求解薛定谔方程得到氢原子或类氢离子的原子轨道波函数，但其数学形式相对复杂！
- 实际上，为便于解薛定谔方程及更容易理解波函数，一般采用球极坐标系表示：



解得的氢原子轨道波函数为两个独立函数（径向函数 R 和角度(球谐)函数 Y ）的乘积：

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \times Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

球谐函数(spherical harmonics) 也可表示为 $Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$

接下来将了解1s-3d 等常见AOs的波函数特征!



若干H原子轨道函数

$(\rho = r/a_0)$ (无须记忆!)

玻尔半径

type

n=1

n=2

n=3

与角度变量无关!

s $e^{-\rho}$ $(2 - \rho)e^{-\rho/2}$ $(27 - 18\rho + 2\rho^2)e^{-\rho/3}$

p_z $\rho e^{-\rho/2} \cos\theta$ $\rho(6 - \rho)e^{-\rho/3} \cos\theta$

p_x $\rho e^{-\rho/2} \sin\theta \cos\phi$ $\rho(6 - \rho)e^{-\rho/3} \sin\theta \cos\phi$

p_y $\rho e^{-\rho/2} \sin\theta \sin\phi$ $\rho(6 - \rho)e^{-\rho/3} \sin\theta \sin\phi$

d_{z^2} $\rho^2 e^{-\rho/3} (3\cos^2\theta - 1)$

d_{xz} $\rho^2 e^{-\rho/3} \sin 2\theta \cos\phi$

d_{yz} $\rho^2 e^{-\rho/3} \sin 2\theta \sin\phi$

$d_{x^2-y^2}$ $\rho^2 e^{-\rho/3} \sin^2\theta \cos 2\phi$

d_{xy} $\rho^2 e^{-\rho/3} \sin^2\theta \sin 2\phi$

径向函数 $R_{n,l}(r)$ 相同

相同 $R_{n,l}(r)$

相同 $R_{n,l}(r)$

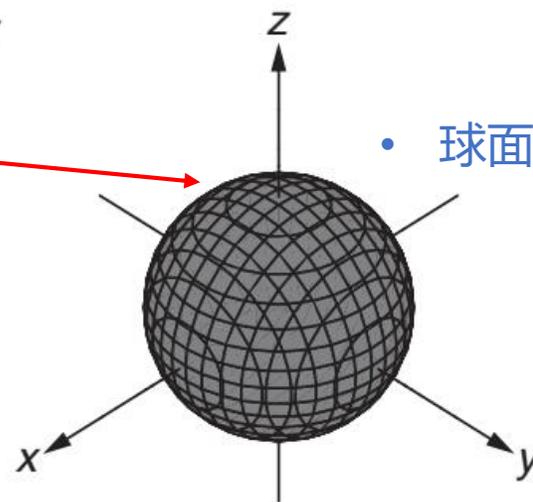
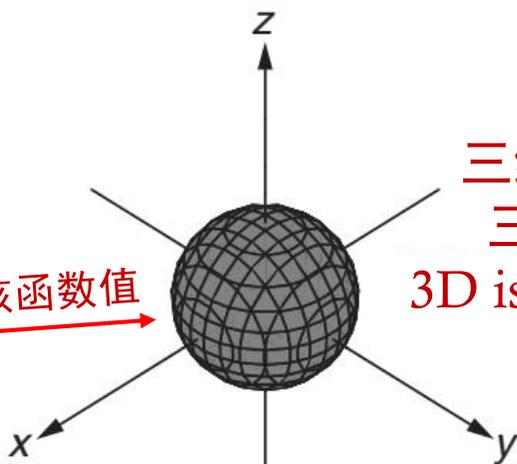
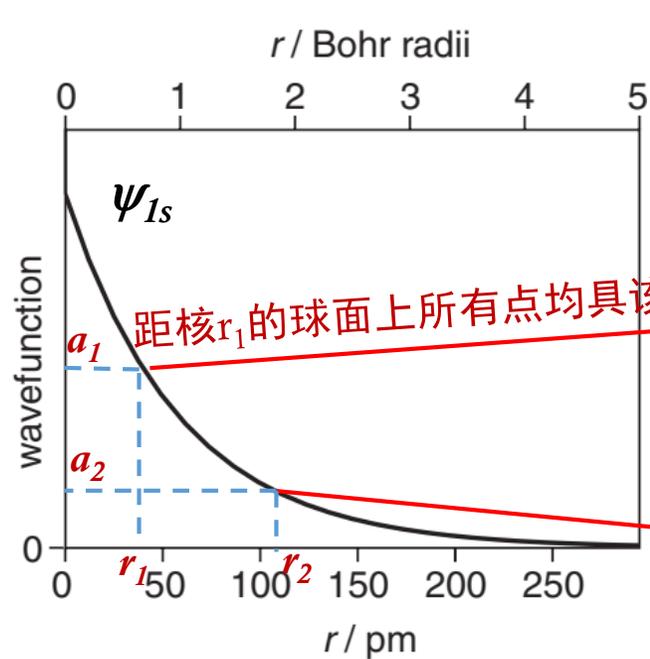


1s orbital

$Y_{0,0}$ 为常数，
与 θ 、 ϕ 无关!



$\psi_{ns}(r, \theta, \phi) = R_{n,0}(r) \times Y_{0,0}(\theta, \phi) \rightarrow \psi_{1s} = A R_{1,0}(r) \propto e^{-r} \sim$ 半径增大函数值变小!



- 等值面显示波函数一个特定值
- 深色表示波函数正值
- 1s轨道波函数球形对称!

• 球面半径越大，波函数值越小!

- 所有s型AO波函数因其角度函数 $Y_{0,0}$ 为常数，与角度变量无关，仅与径向变量 r 变化有关;
- 所有s轨道都呈球形对称。



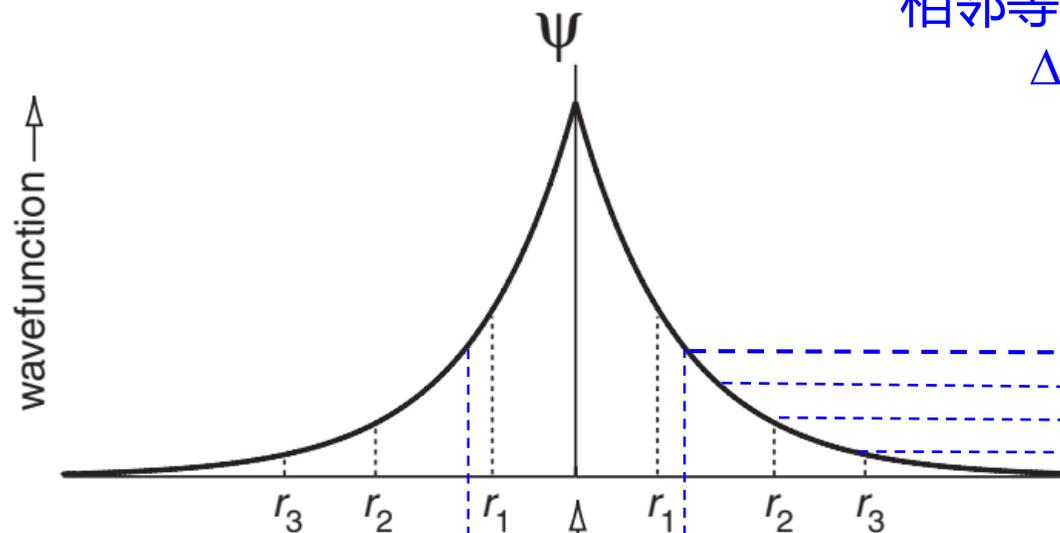
1s orbital



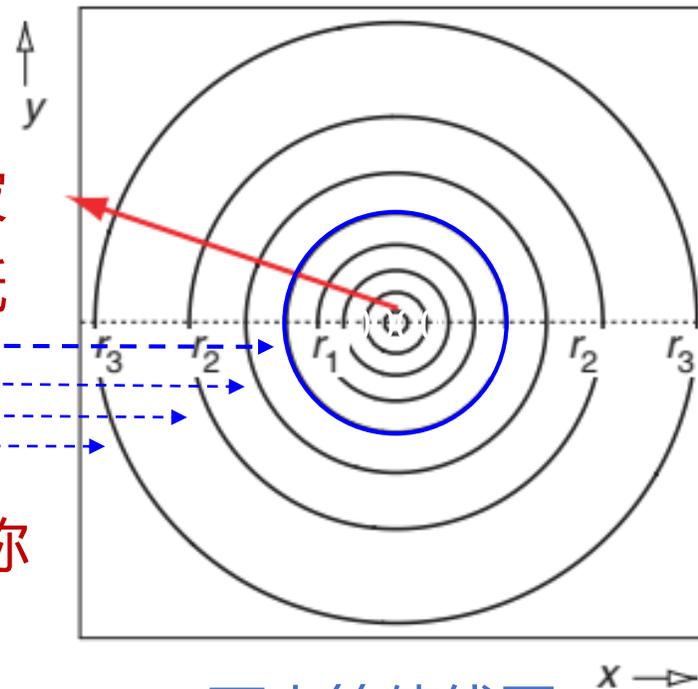
- 等值(高)线图 (contour plot)

相邻等值线间函数值差相同

$$\Delta\psi = \psi(r_2) - \psi(r_3)$$



由中心向外，波函数值依序降低



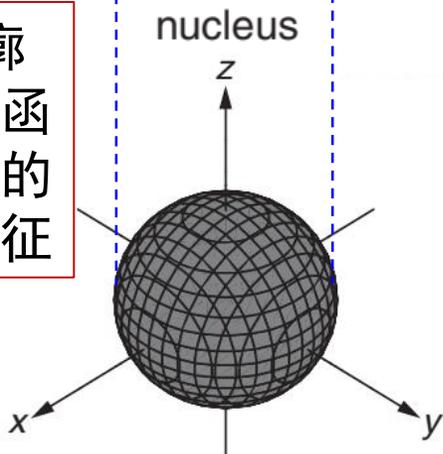
因波函数球谐对称
各等值线呈圆形!

xy面内等值线图

(单条等值线上各点的波函数值相同)

等值线间距愈疏，函数值变化愈缓!

三维等值面/轮廓图不利于体现波函数值随半径变化的幅度、趋势等特征



二维素描图

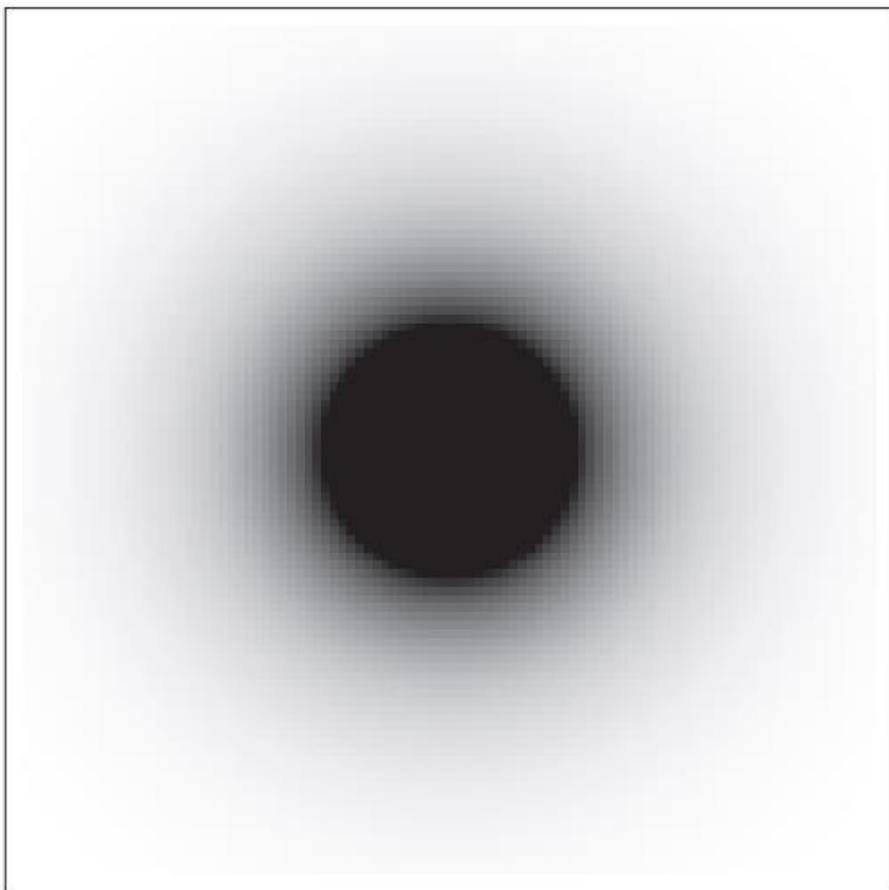
(便于日常使用)



1s orbital



- 密度分布图 (density plot)



俗称“电子云图”

- $\psi^2 \sim$ 电子的几率密度分布函数或电子在空间某处出现的几率!
- 根据 ψ^2 的值作图, 值愈大, 颜色愈深!
- 颜色越深, 电子出现几率越高!



1s orbital

• 径向分布函数 (radial distribution function, RDF)



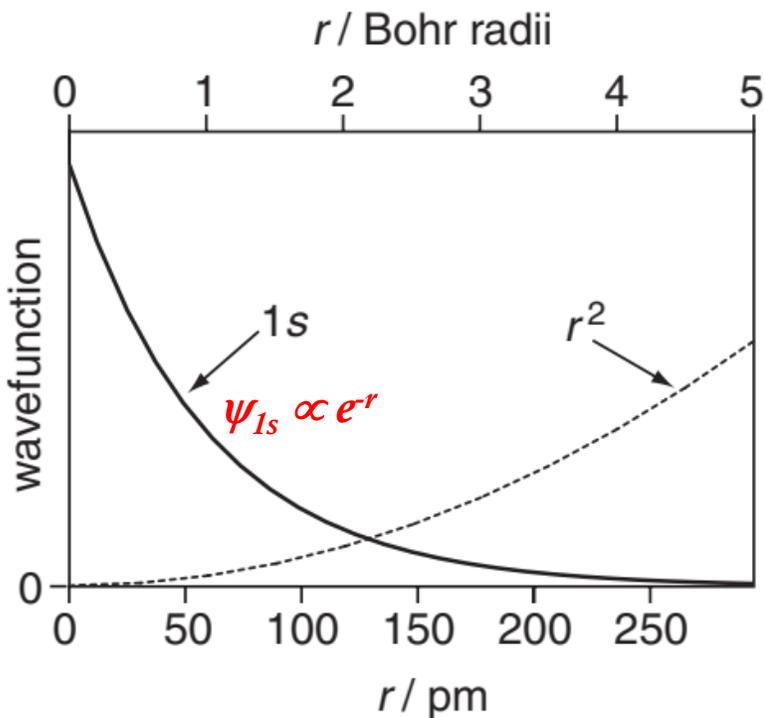
在半径为 r 、厚度为 dr 的薄球壳电子出现几率 = $[\psi_{1s}]^2 \times 4\pi r^2 dr$ 薄球壳体积

$$RDF(1s) = [\psi_{1s}]^2 \times 4\pi r^2 = [R_{1s}(r)]^2 \times r^2$$

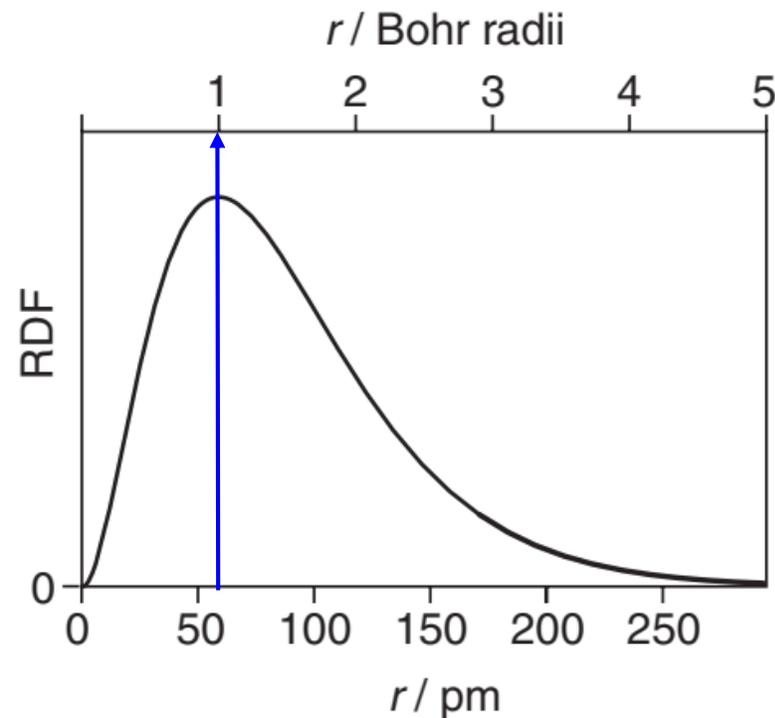
半径为 r 的球壳面积

$$RDF(AO) = [R_{n,l}(r)]^2 \times r^2$$

可推广至其它类型原子轨道



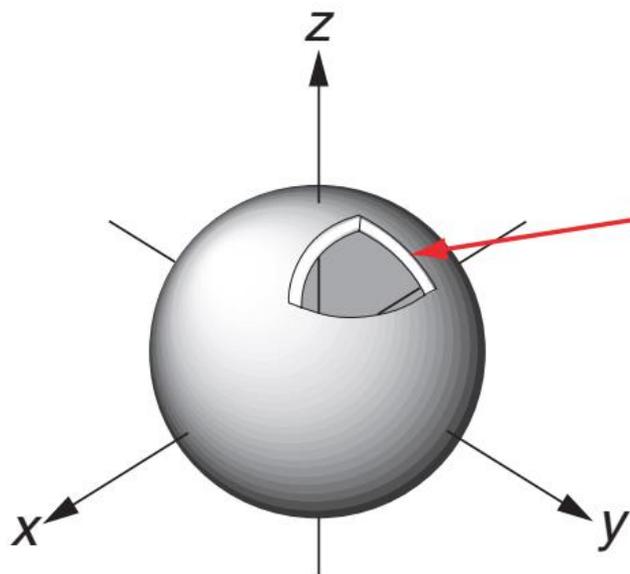
- H 1s AO的径向分布函数极值点在波尔半径处!



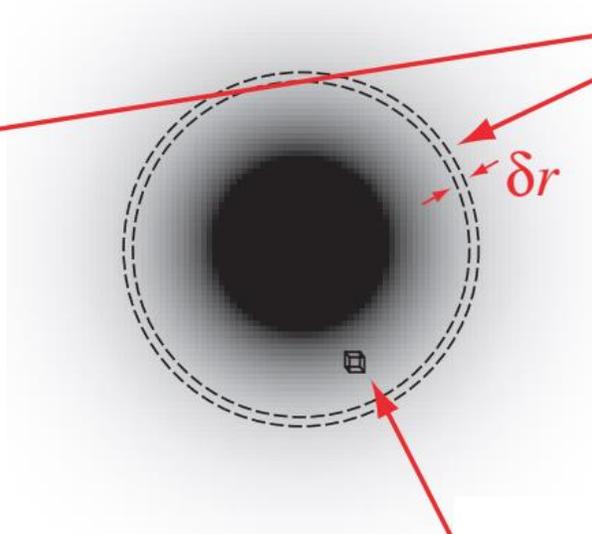


1s orbital

◆ 径向分布函数 (RDF) vs. 几率密度分布函数 ψ^2



几率密度分布图 ψ^2_{1s}



RDF定义了电子在半径为 r 、厚度为 δr 的薄球壳上出现的几率

ψ^2 定义了 (x,y,z) 处体积微元中出现电子的几率

- ψ^2 在 $r=0$ 处有极大值
- RDF在波尔半径处 ($r=a_0$) 有极大值
- RDF在 $r=0$ 处值为0

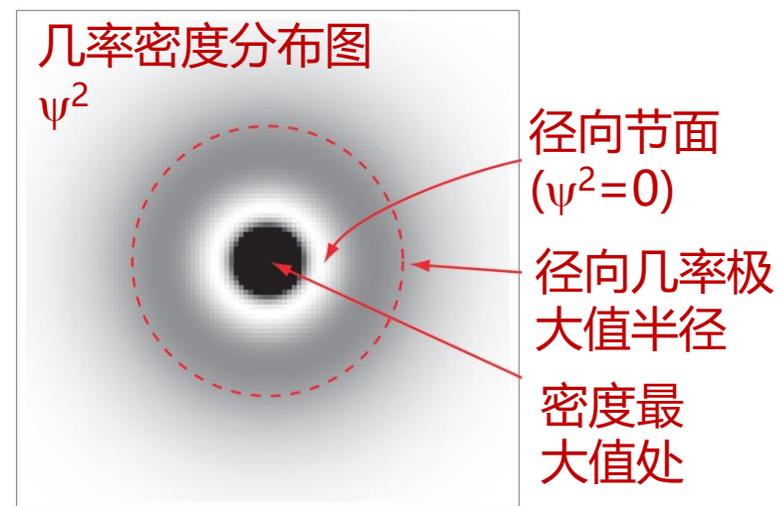
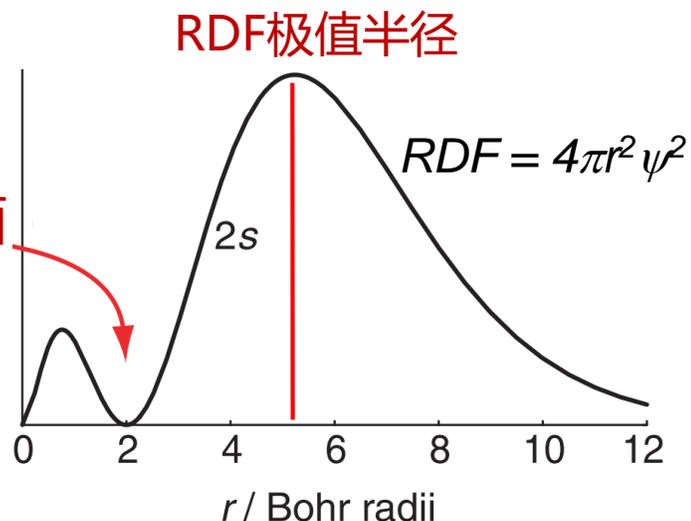
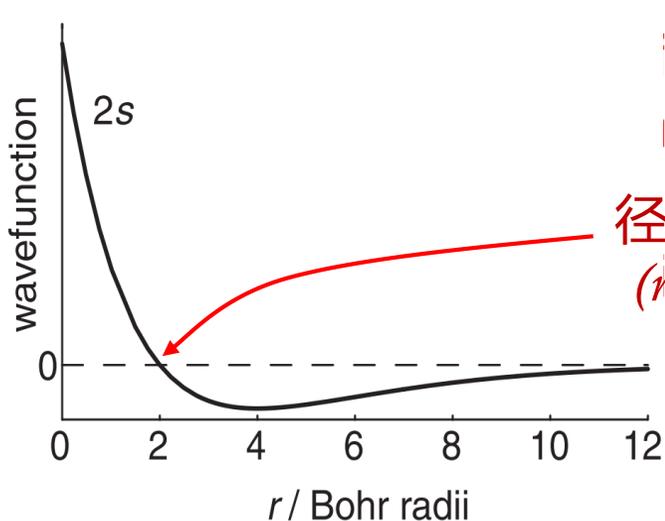


2s orbital

$$(2 - r)e^{-r/2} \quad (r \sim \text{unit in Bohr radii})$$



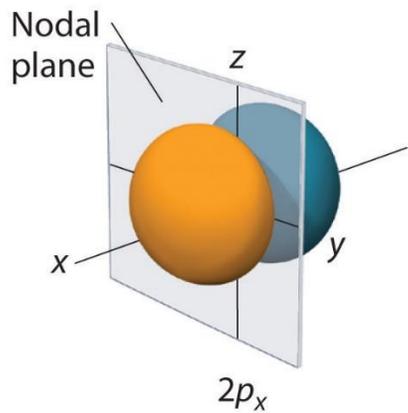
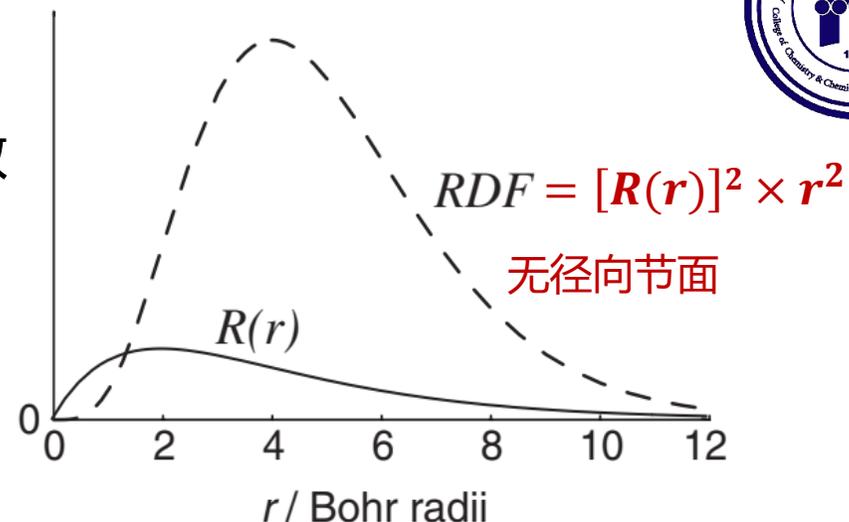
- 所有s型原子轨道 **都是球形**, 均可用**球型三维轮廓图**描述!
(波函数均不含角度变量 θ 、 ϕ , 只与径向变量 r 相关)
- 但不同主量子数的s型AO波函数并不相同;
- 2s轨道波函数值有 **+**、**-** (即相位+、-)
--函数值+、-变化处 $\psi=0$, 称为节点(面)。



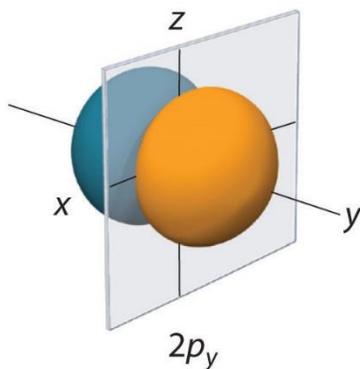


2p orbitals

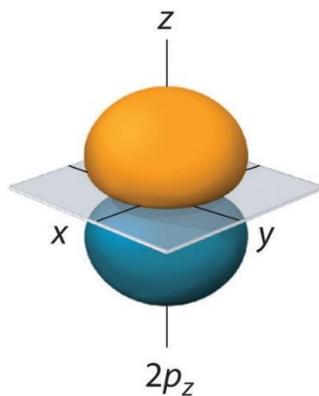
- $2p$ 轨道径向函数与磁量子数 m_l 无关, p_x 、 p_y 、 p_z 轨道的径向函数相同, 径向分布函数(RDF)亦相同。
- $2p$ 轨道角度函数与磁量子数 m_l 相关, 决定了 p_x 、 p_y 、 p_z 轨道的取向, 波函数符号(相位+/-)取决于角度函数值。



节面($\phi=90^\circ$) $\sim yz$ 面



$\phi=0^\circ \sim xz$ 面



$\theta=90^\circ \sim xy$ 面

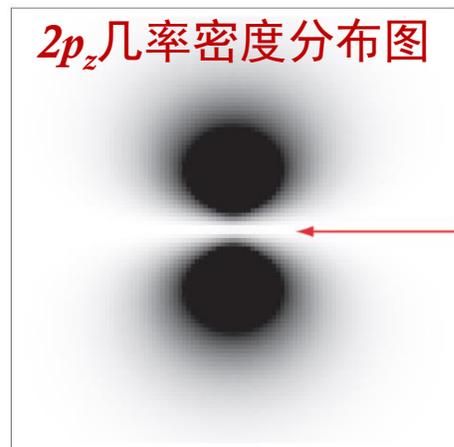
素描图



√

X

(even used in chemdraw)



角度节面

每个p轨道均有一个角度节面 (各对应哪个角度值?)



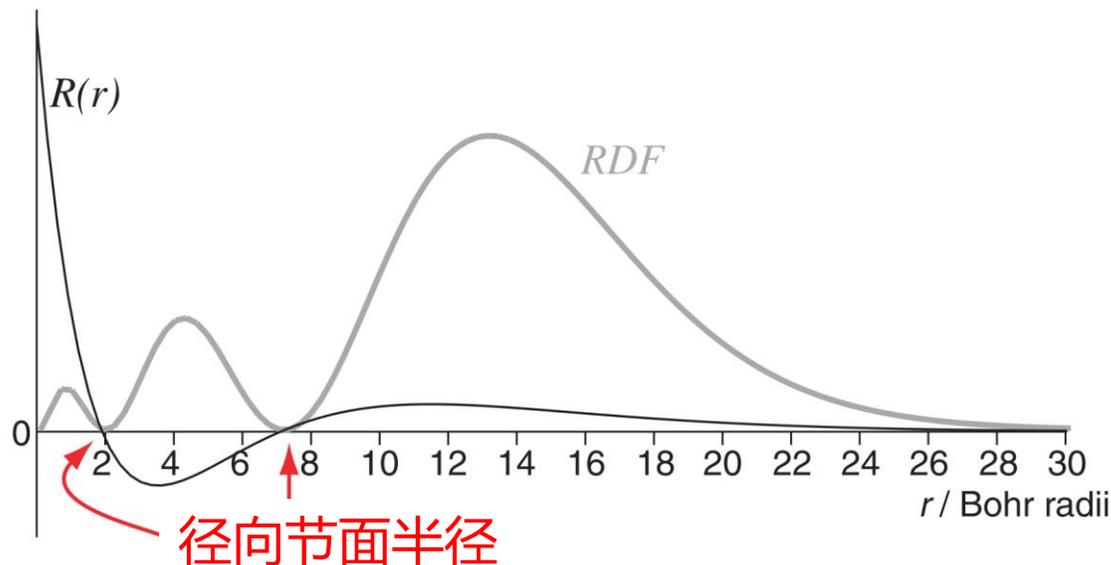
3s orbital

$$(27 - 18r + 2r^2)e^{-r/3}$$

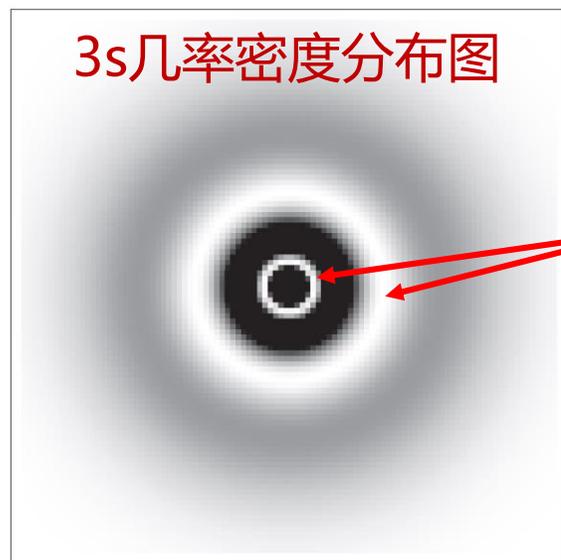
r以波尔半径为单位



- 球形对称~波函数值仅于r有关
- 径向函数值随着r的增大出现 +、-、+ 值变化 (即相位+、-、+)
- 径向函数有两个节点
→ 波函数有两个径向节面(球面)
- RDF有两个节点, 三个局域极大值点
- 几率密度分布也有两个径向节面。



3s几率密度分布图



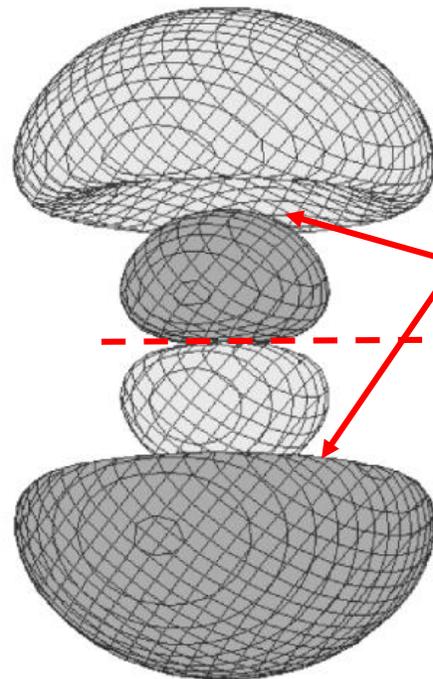
径向节面



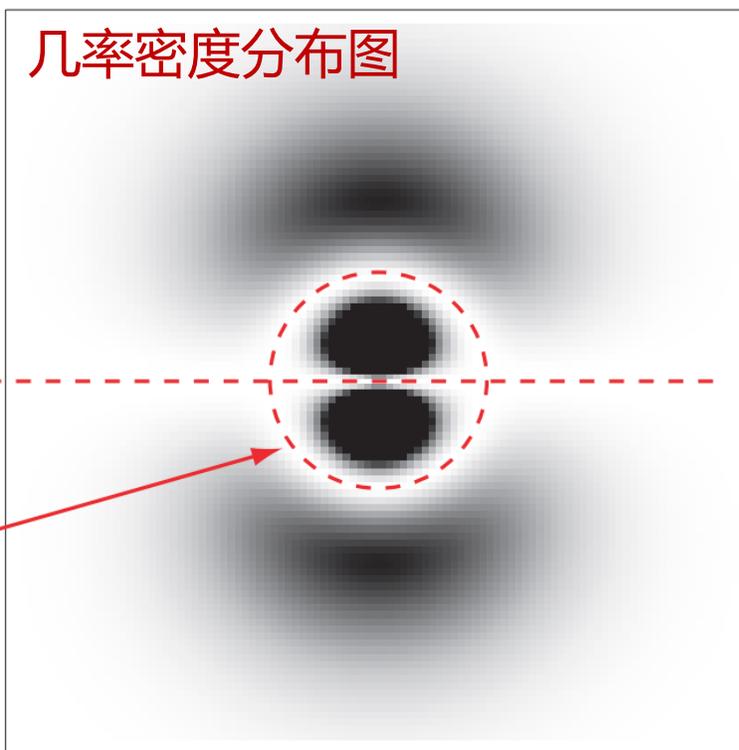
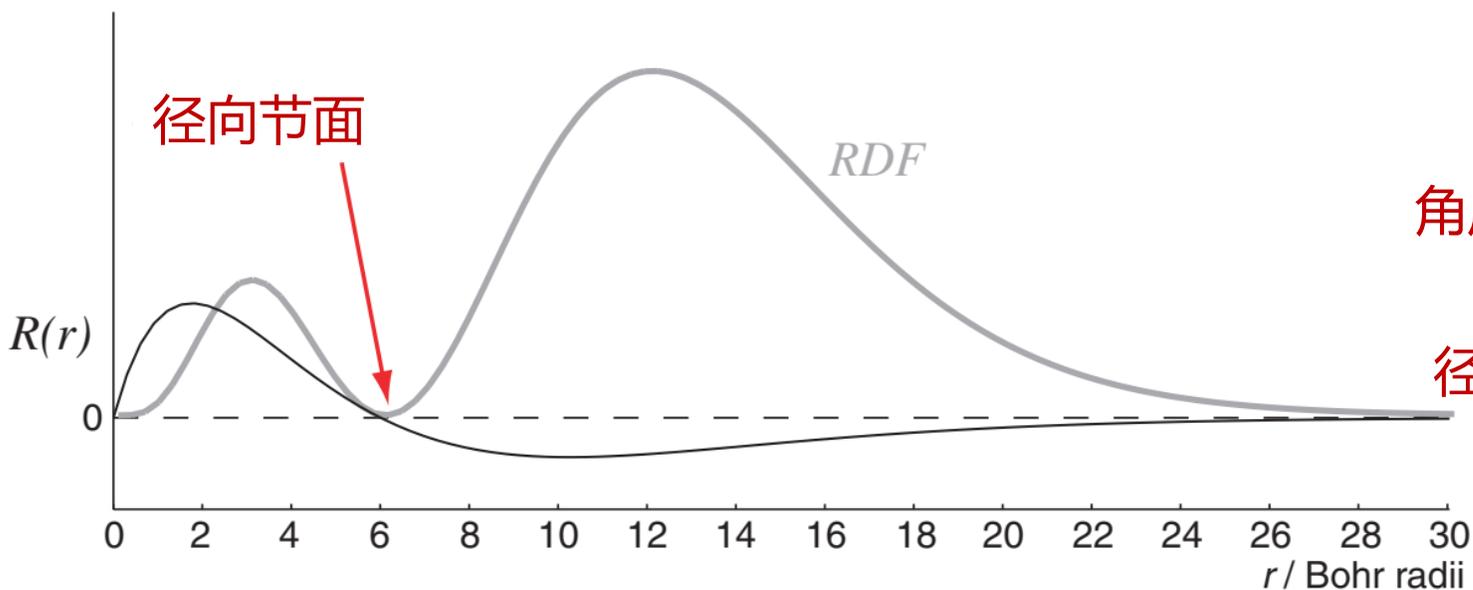
3p orbitals



- 角度函数与 $2p$ 轨道的相同, $3p_x$ 、 $3p_y$ 、 $3p_z$ 各有一个角度节面;
- 径向函数有一个节面, 有+、-值;
- RDF有一个节点, 两个局域极大值
- 几率密度分布也有一个(球形)径向节面和一个角度节面



径向节面(球面)
角度节面(平面)

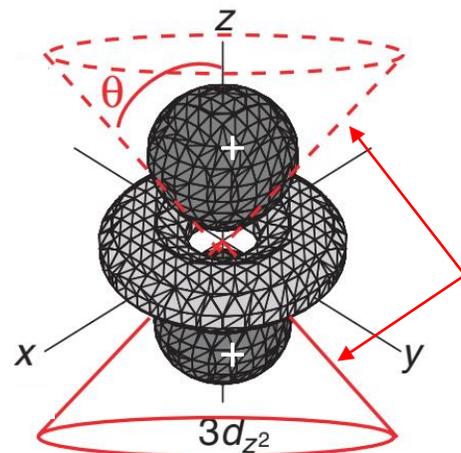
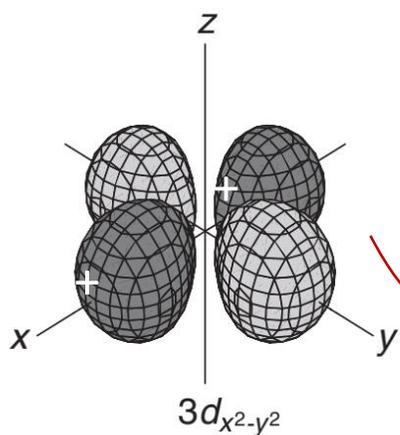
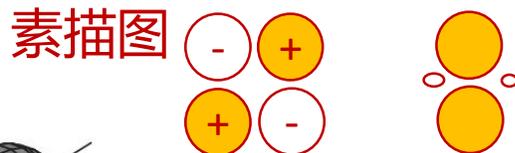
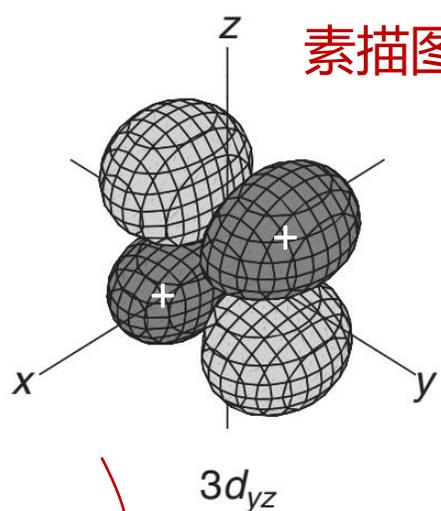
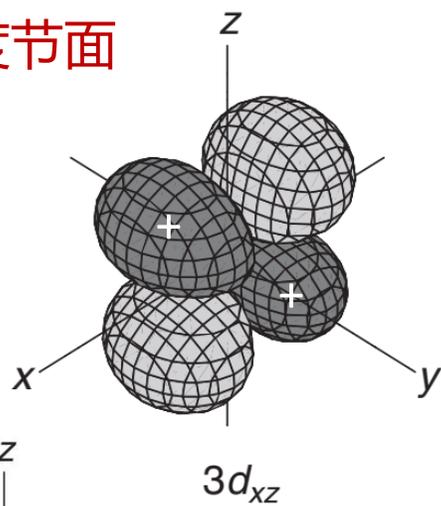
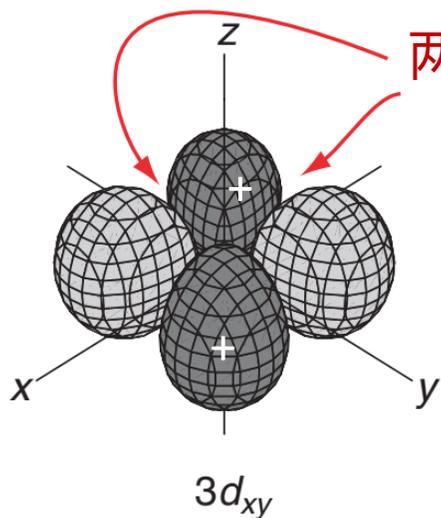
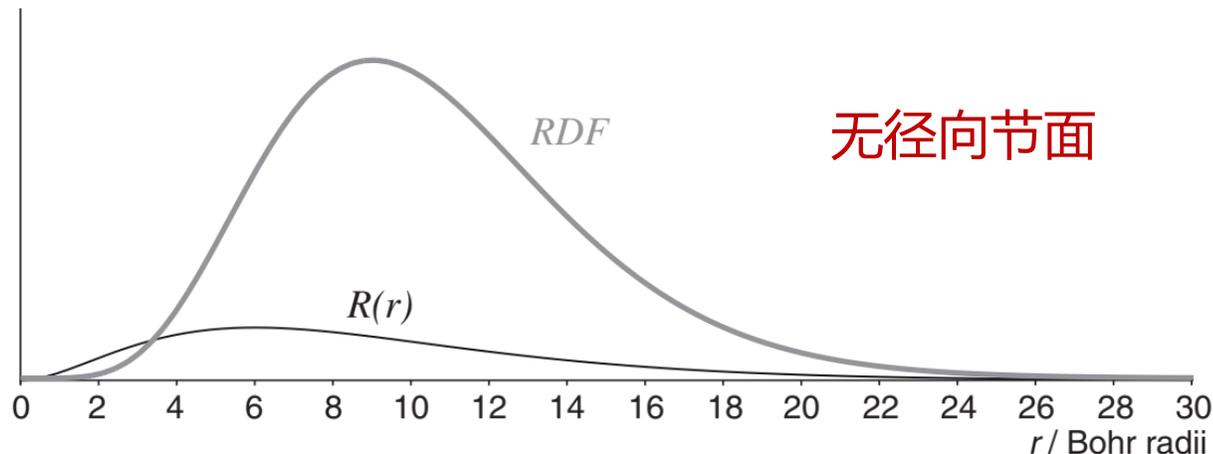




3d orbitals



- 3d原子轨道的径向函数相同，RDF有极值点；
- 角度函数的方向取决于 m_l 值；

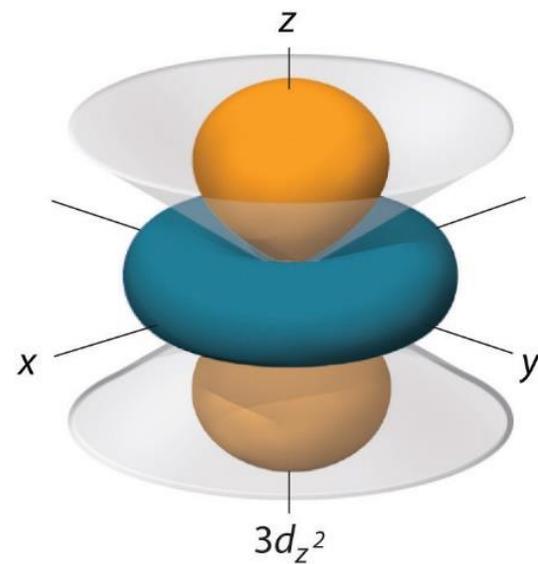
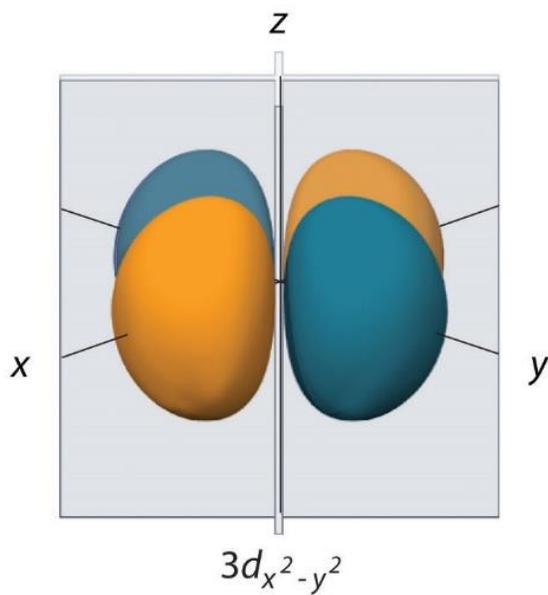
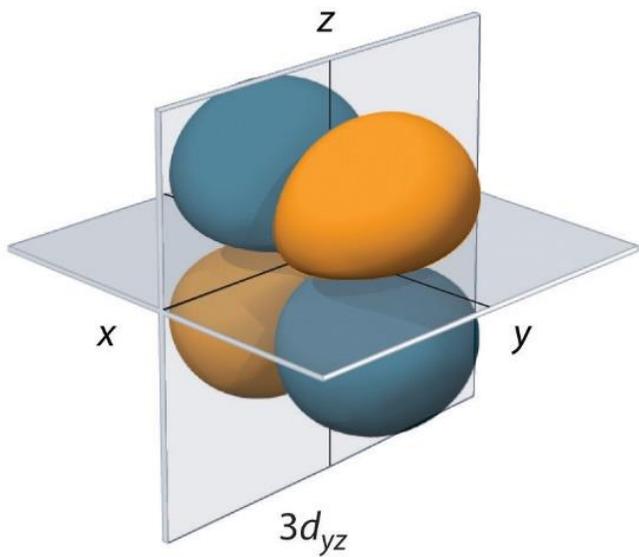
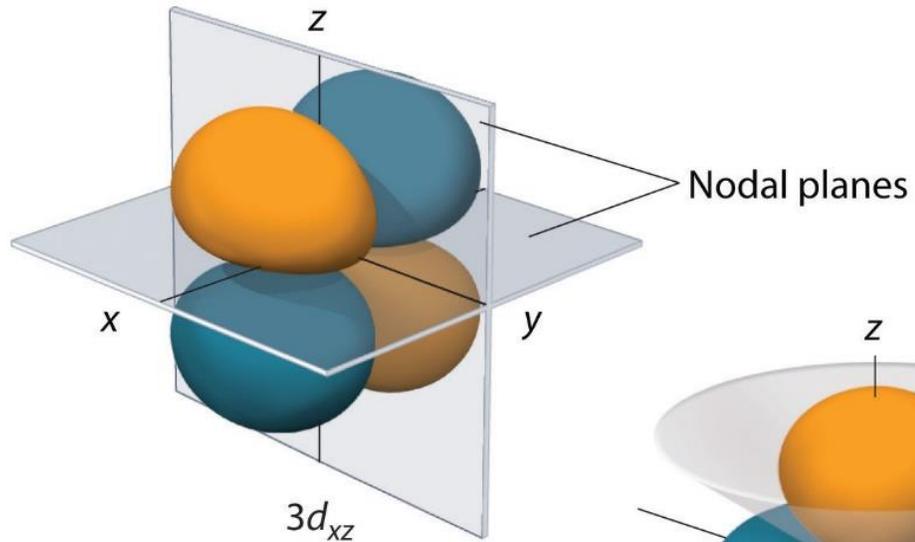
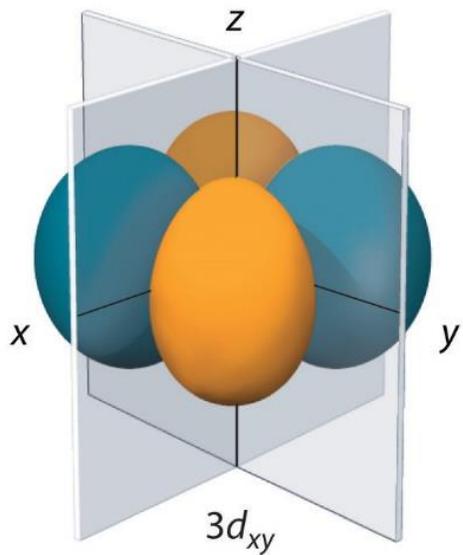


- 相位符号与轨道符号下标的坐标函数值一致

均有两个角度节面



3d orbitals

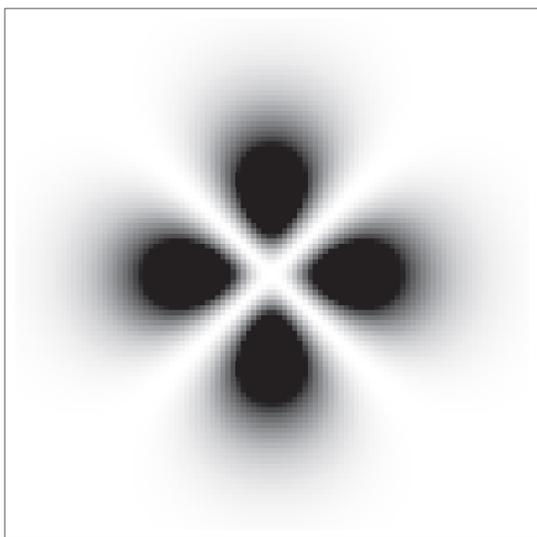




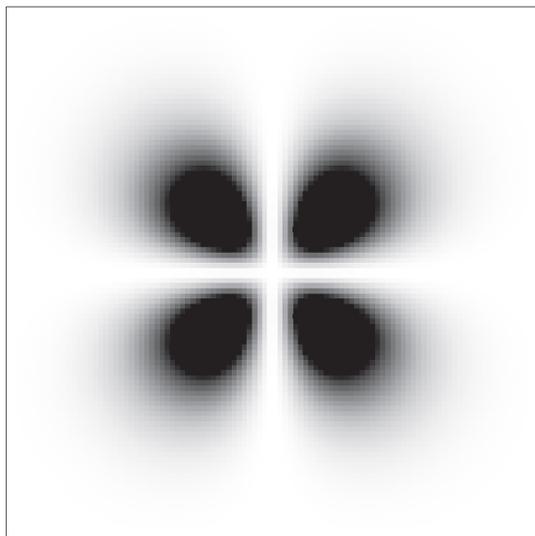
3d orbitals



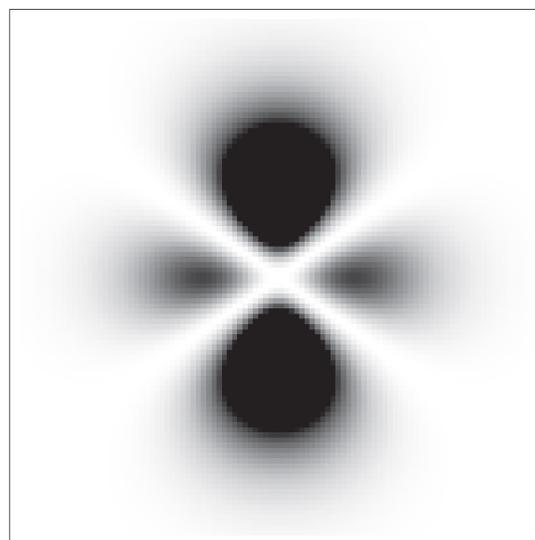
- 几率密度分布



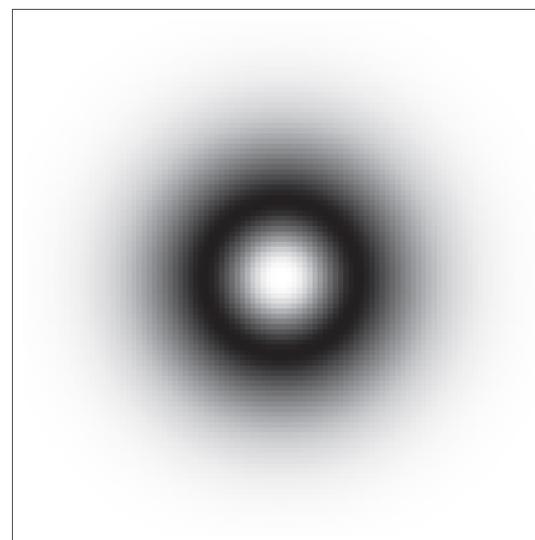
$d_{x^2-y^2}$
(xy 为横切面)



d_{xy} 或 d_{xz} 或 d_{yz}



d_{z^2}
(xz 或 yz 为横切面)



d_{z^2}
(xy 为横切面)



节面/节点 (nodes)



- H原子轨道的节面数仅取决于其主量子数 n .

总节面数 = $n-1$ = 径向函数节面数 + 角度函数节面数

角度函数节面数 = l .

s 轨道角度函数节面数 = 0.

p 轨道角度函数节面数 = 1.

d 轨道角度函数节面数 = 2.

f 轨道角度函数节面数 = 3.

→ 径向函数节面数 = $n-l-1$.

Q:

- 1) 试判断量子数(6,0,0)所定义原子轨道的节面数, 试用二维素描图勾勒出该AO的节面及相位变化情况。
- 2) 试判断原子轨道 $4p_z$ 的节面数, 试用二维素描图勾勒出该轨道的节面及相位变化情况

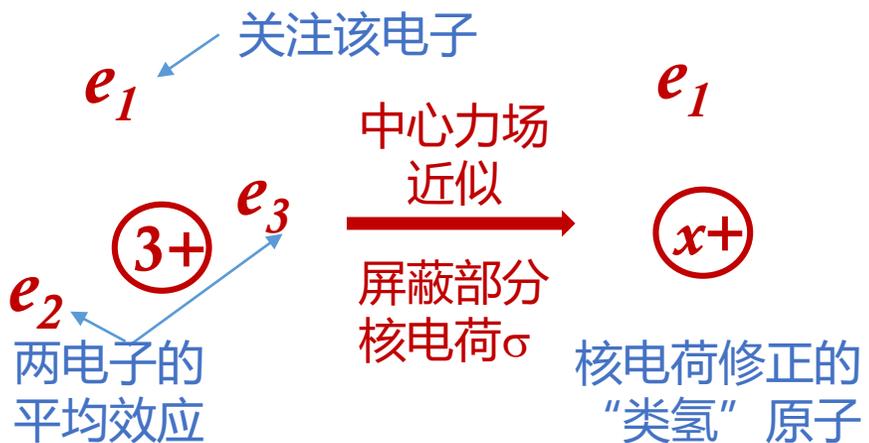


1.4多电子原子结构—借用氢原子轨道构筑

- ◆ 多电子原子的薛定谔方程难以精确求解（因其势能项中电子-电子相互作用的复杂性）。
- ◆ 获取多电子原子中电子能量的合理近似方法：**轨道近似 (orbital approximation)**

假设每个电子所受其余电子的总作用势可以平均地看成是**以核为中心的球形对称势场 (中心力场)**，**每个电子的波函数因此与氢的AO波函数形式相同**。亦称为**中心力场近似(单电子近似)**。

e.g., Li atom



- 不同AO上电子所受屏蔽效应 σ 大小不同，**有效核电荷 $x^+ = Z_{eff}$ 不亦同： $Z_{eff} = Z - \sigma$**

- Li原子中，每个1s电子感受的 $Z_{eff} = +2.7$ ：1s电子互相之间屏蔽核电荷量为0.3，但不受2s电子的屏蔽；
- 2s电子受两个1s电子屏蔽， $Z_{eff}(2s) = +1.3 (>+1)$ 。

- 对外层电子，每个内层电子对核电荷的屏蔽均 < 1 。



1.4.1 多电子体系原子轨道能级与穿透效应

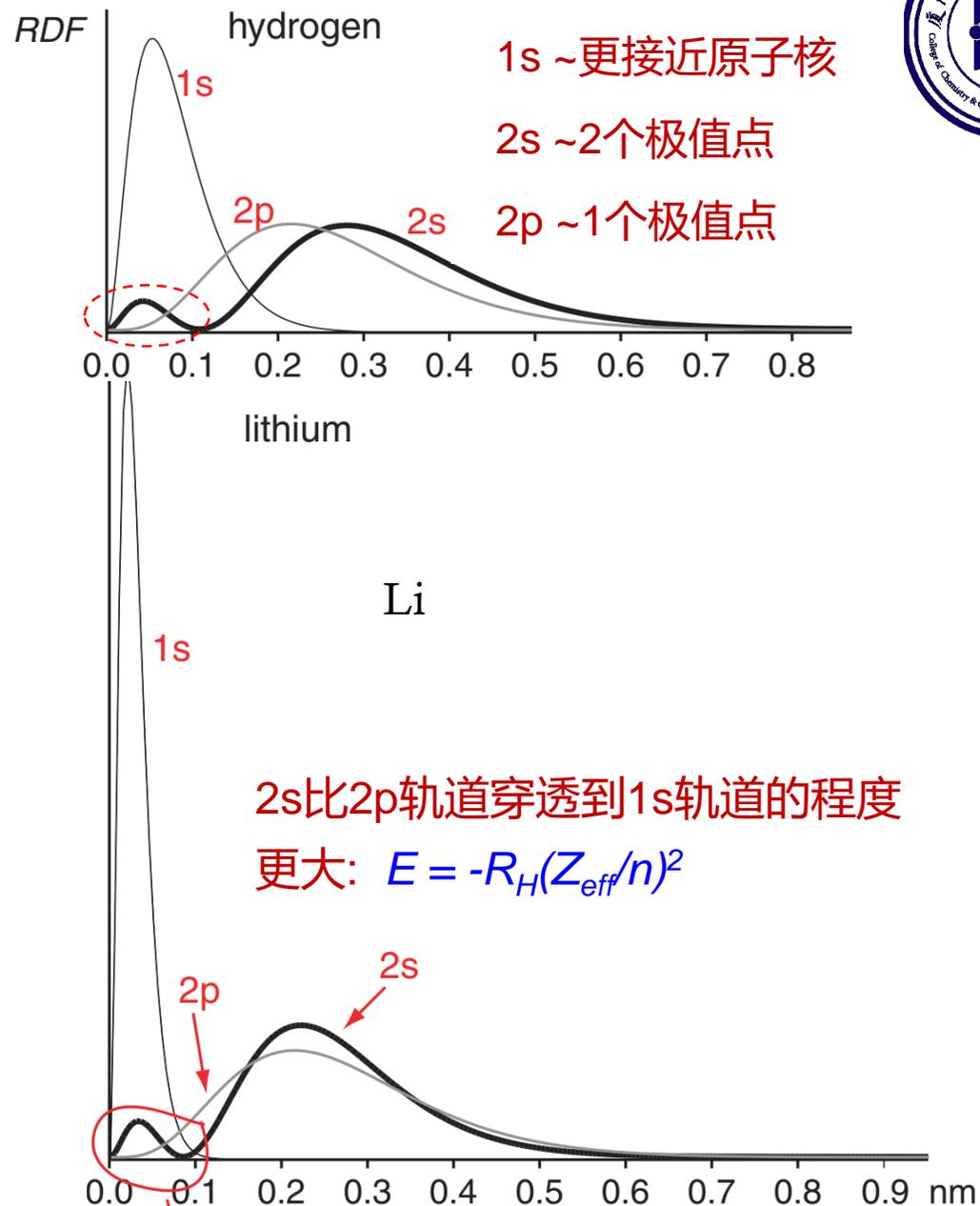
- ◆ 氢原子中相同主量子数的原子轨道能量相同;
- ◆ 多电子原子中, 主量子数相同、轨道角动量量子数不同的轨道不再简并。例: Li原子

- 各原子轨道因核电荷增多而明显收缩;
- 1s轨道收缩尤甚;
- 穿透效应 (penetration effect, 或钻穿效应):

Li原子2s轨道穿透到1s轨道的程度比2p轨道大得多, 感受到更多有效核电荷, 因而能量较低。

- 穿透效应相对强弱: $ns > np > nd > nf$

同一能层能级分裂: $ns < np < nd < nf$

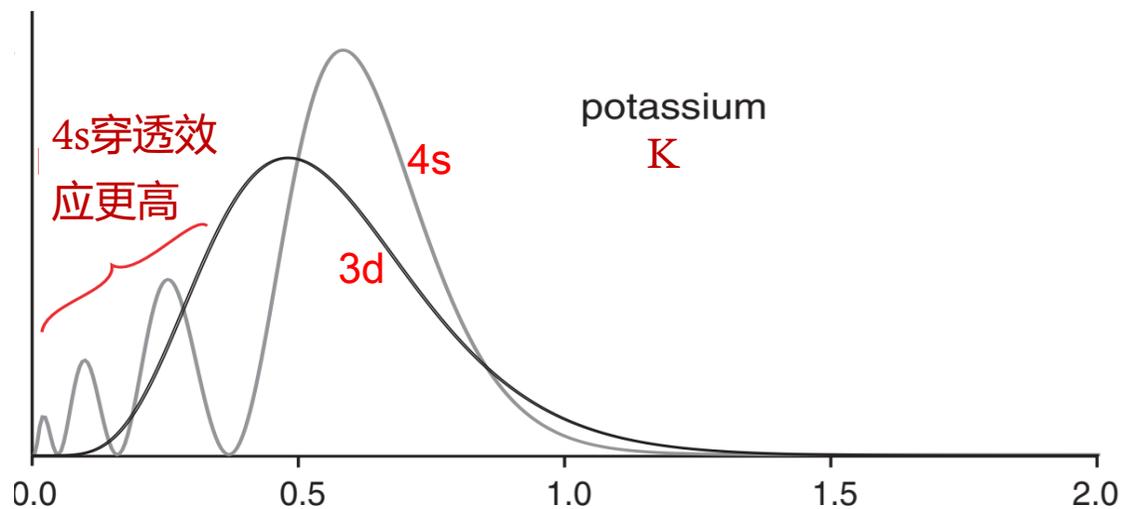
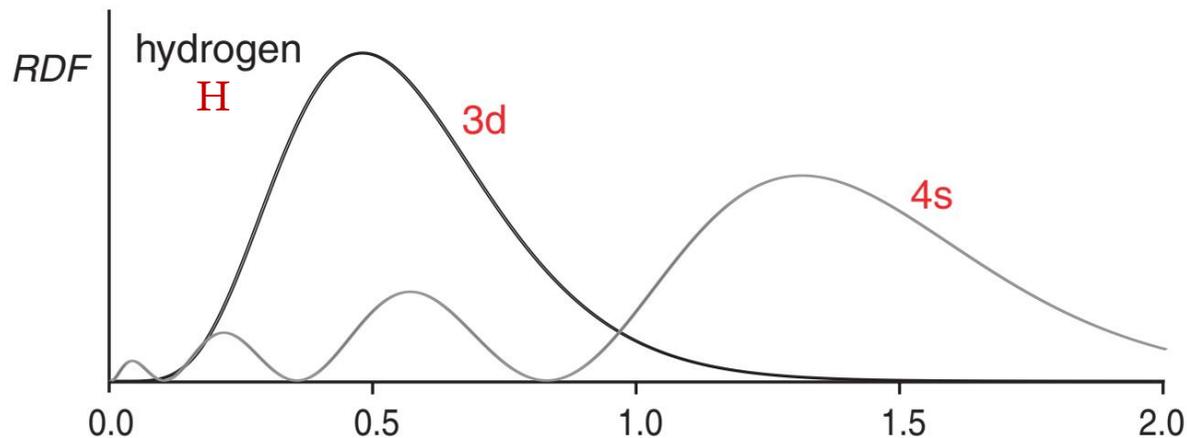




多电子体系原子轨道能级与穿透效应



- ◆ 重原子中轨道穿透效应更加突出，能级顺序因而更难预测。
- H原子中，4s轨道RDF共有三个节面和四个局域极大值，电子在4s比在3d轨道更远离原子核
- K原子中，因核电荷多导致轨道收缩，4s比3d穿透到更内层轨道的程度更大，因而能量更低。





多电子体系原子轨道能级与穿透效应



◆ H原子轨道能级顺序: $1s < 2s=2p < 3s =3p =3d < 4s = 4p = 4d =4f \dots$

◆ Li原子轨道能级顺序: $1s \ll 2s < 2p \ll 3s < 3p < 3d < 4s < 4p < 4d < 4f < 5s \dots$

亚层间的简并度消去: 能级主要取决于 n , 也受影响。

◆ Na原子轨道能级顺序: $1s \ll 2s < 2p \ll 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s \dots$

$4s < 3d$ (与周期表中填充顺序一致.)

◆ K原子轨道能级顺序: $1s \ll 2s < 2p \ll 3s < 3p < 4s < 4p < 5s < 3d \dots$

$4s, 4p, 5s$ 均低于 $3d$.

◆ Ca^+ : $1s \ll 2s < 2p \ll 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s \dots$

◆ Sc^{2+} : $1s \ll 2s < 2p \ll 3s < 3p < 3d < 4s < 4p < 5s \dots$

K, Ca^+ , 和 Sc^{2+} 等电子, 但很难预测能级顺序!

原子基态电子组态的构造原理
(aufbau principle): 基于轨道能级
由低到高顺序填充核外电子!



1.4.2 多电子原子基态电子组态(电子排布)与构造原理

- 鲍林能级图的斜线表示 (右图) -- 便于记忆!
- 历史上有过多种关于多电子原子能级的经验方法, 例如徐光宪经验公式(1956): $n + 0.7l$
- 基态原子电子排布的构造原理(aufbau principle): 基于轨道能级由低到高顺序填充核外电子!
 - 还需遵循Pauli不相容原理和洪特规则!

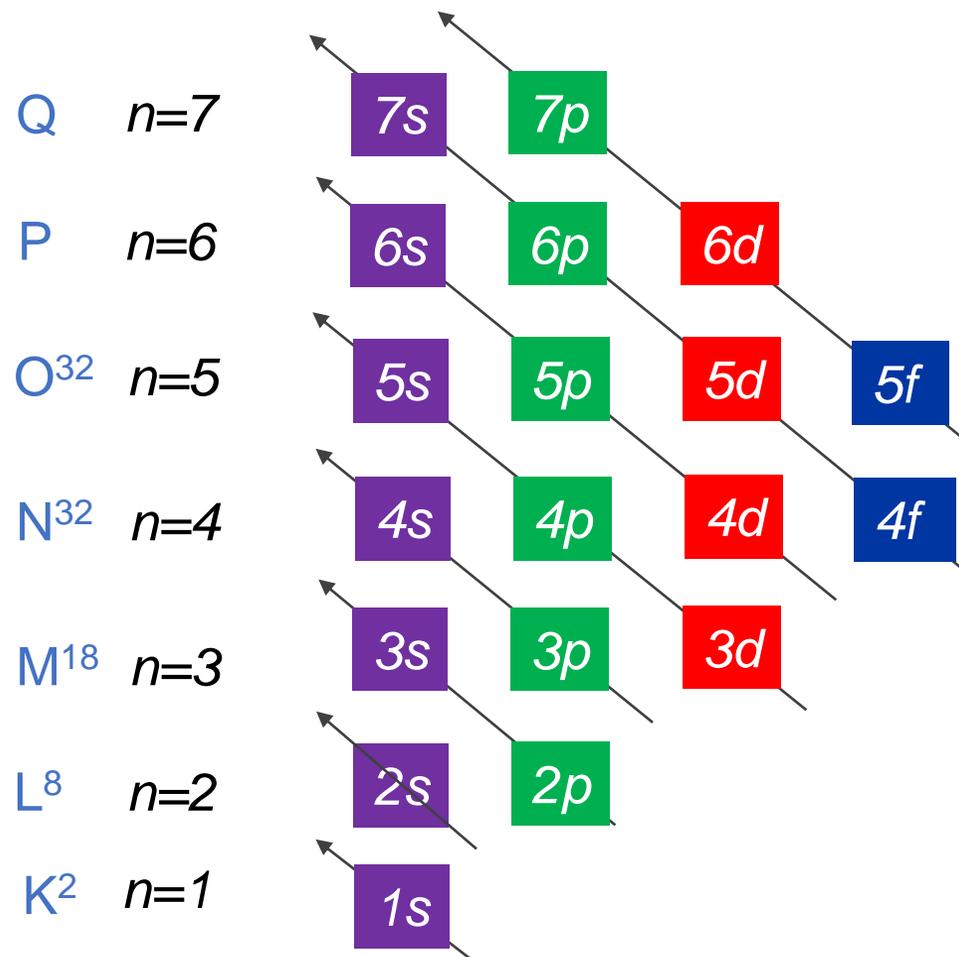
例1: Ni (Z=28) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2 \rightarrow [Ar]3d^8 4s^2$

- 过渡金属原子价层电子排布情况复杂

例2: Cr(Z=24) $[Ar]3d^4 4s^2$ Obs. $[Ar]3d^5 4s^1$

例3: Pd(Z=46) $[Kr]4d^8 5s^2$ Obs. $[Kr]4d^{10} 5s^0$

例4: Pt(Z=78) $[Xe]4f^{14} 5d^8 6s^2$ Obs. $[Xe]4f^{14} 5d^9 6s^1$



(注: 不宜用于判断空轨道能级顺序!)



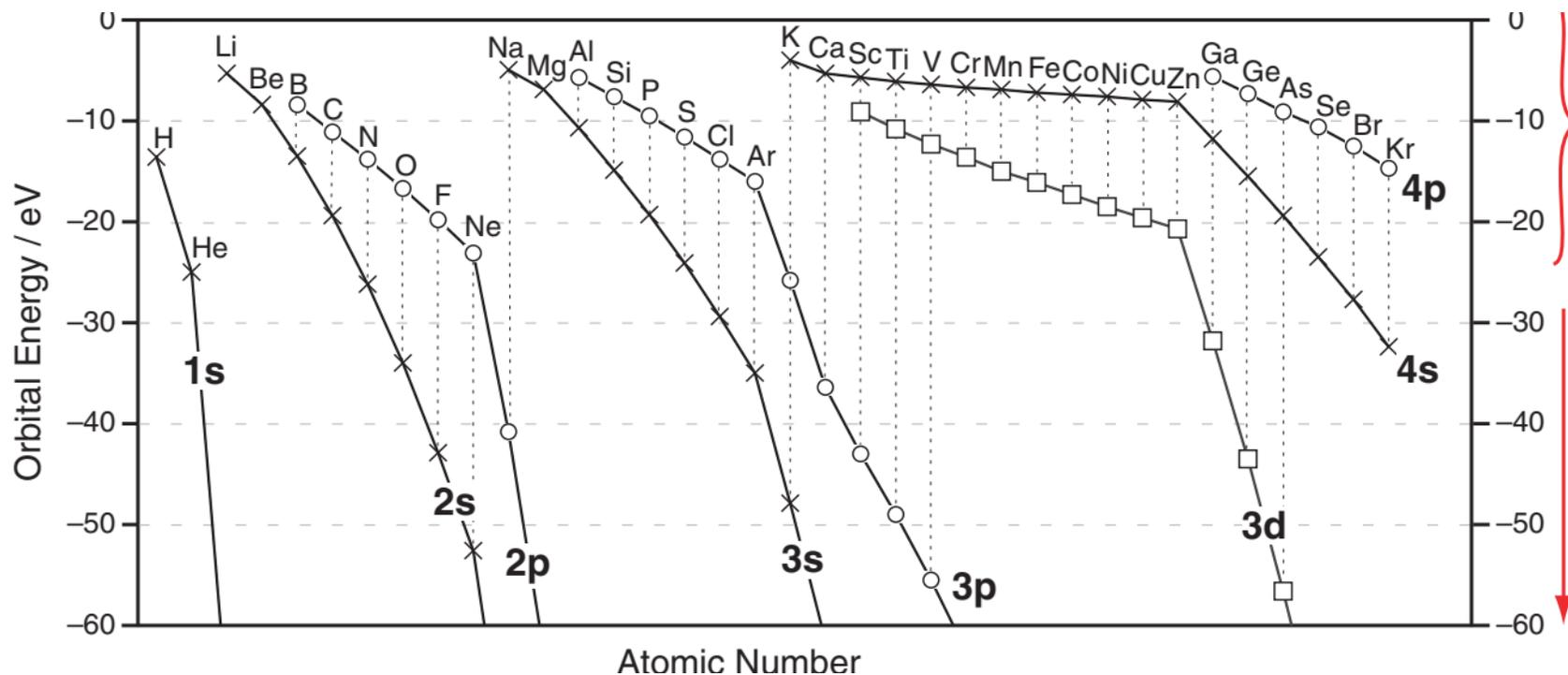
1.4.3 周期表内原子轨道能级分布规律

◆ 同一亚层内电子并不完全互相屏蔽(屏蔽30%-35%), 因此同周期内原子价层电子的有效核电荷会随核电荷增多而增多。

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
价层电子 Z_{eff}	1.3	1.9	2.5	3.2	3.9	4.5	5.2	5.8

◆ 周期表中原子轨道的能量变化趋势: Z_{eff} 变化趋势 (结合同一能层AOs的穿透效应差异)!

- 同一周期由左至右(同一亚层)原子轨道因电子有效核电荷增加而 能量降低;



电离能: 依序升高;

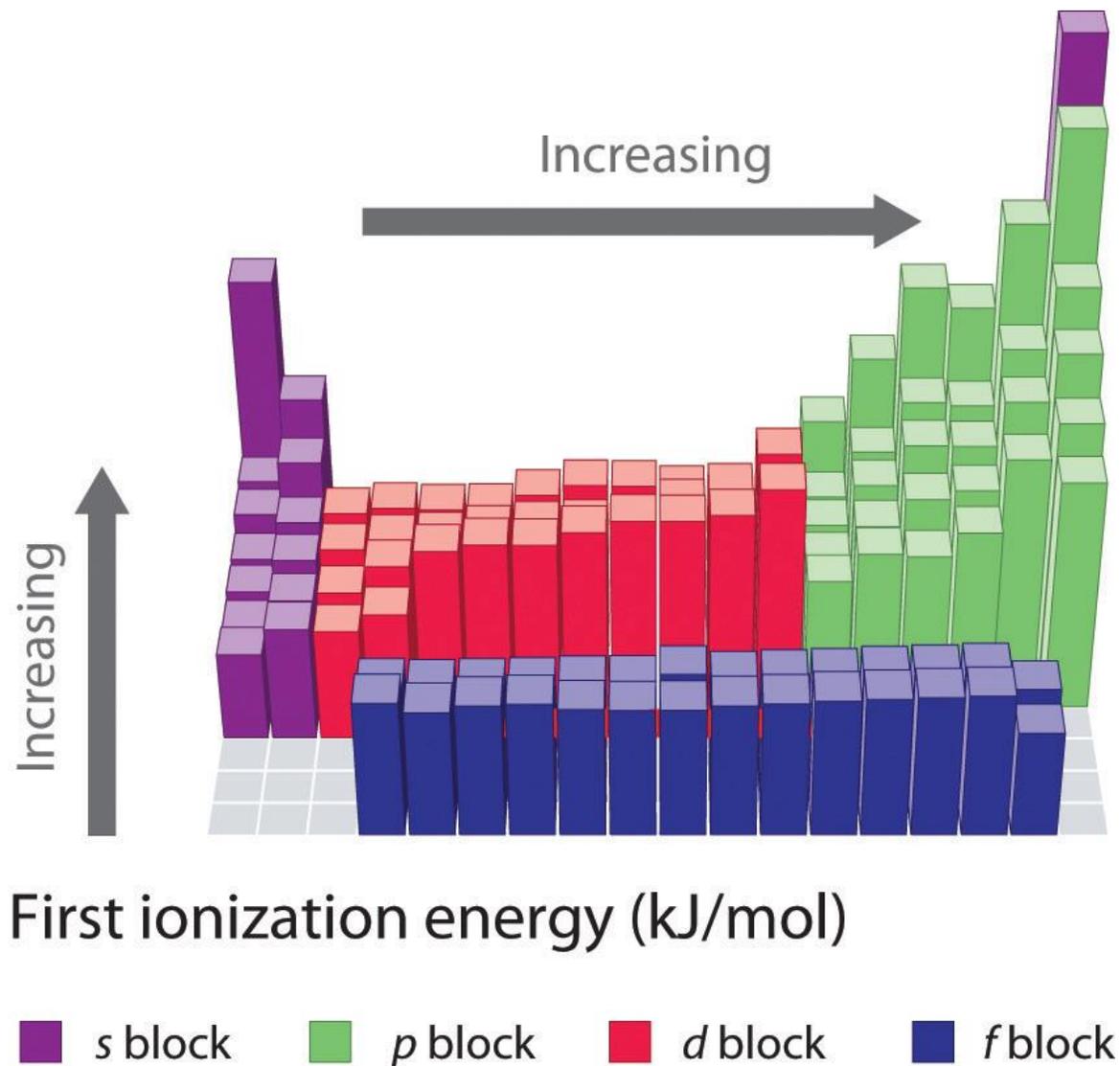
电负性: 依序增强;

原子半径: 依序缩小;

- 内层轨道电子能量 太低, 一般不参与成键和反应。
- 上述周期律会影响原子的价层轨道成键行为!

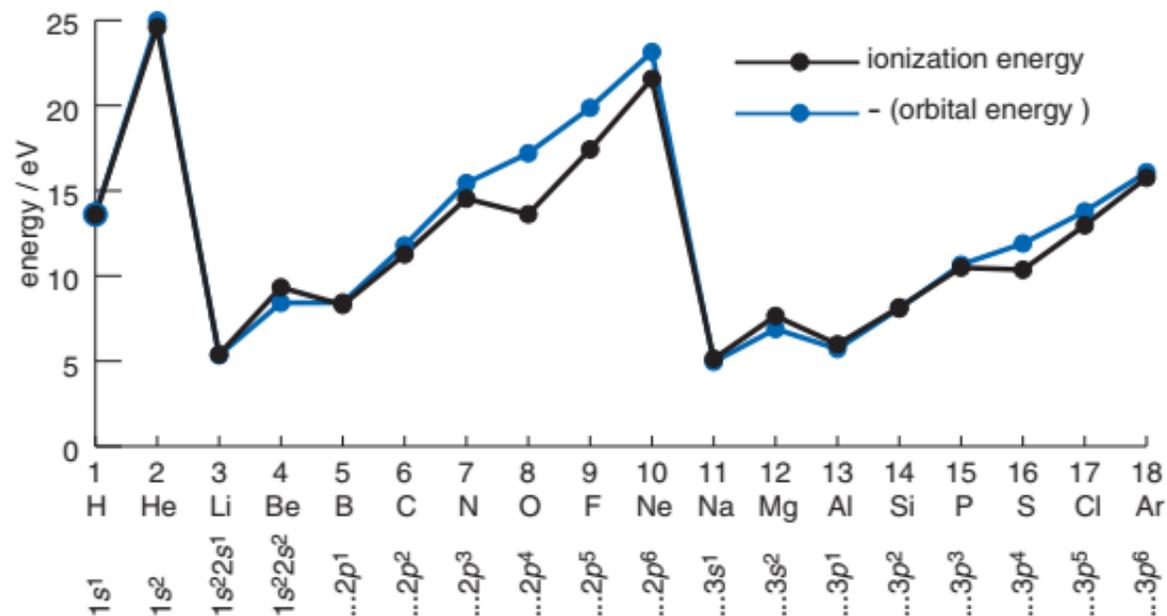


1.4.3 周期表内原子轨道能级分布规律



◆ 第一电离能变化规律

- **同一周期**: 总体上由左至右逐渐升高, 突变点位于 ns^2np^1 、 ns^2np^4 、 $ns^2(n-1)d^{10}$;
- **同一族**: 自上而下因原子半径增大而降低;
- **总的趋势**: 从左下角到右上角对角上升。





1.5 本章小结



- ◆ 原子的光电子能谱 → 核外电子能量状态分布特征—能级高低、分立分布
- ◆ 原子轨道(及能级)概念 → 量子数集、电子自旋、Pauli不相容原理
- ◆ 原子轨道波函数概念与(氢)原子薛定谔方程 → 氢原子轨道能级与波函数组成
 - 氢AO波函数特征及其2-3维图示、几率密度分布函数与径向分布函数
- ◆ 多电子原子的中心力场近似与有效核电荷 → 借用氢原子轨道波函数描述多电子原子轨道
 - 穿透效应、屏蔽效应及有效核电荷的周期性变化规律
 - 轨道能量、电离能、电负性、原子半径等的周期律



分子形状与结构

(The Shape and Structure of Molecule)

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)

Prof. Dr. Xin Lu (吕鑫)

Office: 曾成奎楼 B301、卢嘉锡楼234

Email: xinlu@xmu.edu.cn

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

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

主讲本科课程及在线资源:

1. 结构化学(2010-19):

1) 国家精品共享课在线网站:

<http://ctc.xmu.edu.cn/jiegou/wlkch/Contents/contents.htm>

2) 国家精品共享课在线视频网站:

http://www.icourses.cn/coursestatic/course_6075.html

3) 本地课程资源（双语版）:

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

主讲本科课程及在线资源:

2. 化学理论I – 中心科学实验班课程 (2020-):

本地课程资源（双语版）：

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

3. 基础化学I – 中心科学实验班课程(2021-):

本地课程资源（中文版）-- 原子、分子结构与化学反应：

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



《大学化学》杂志

