

电子云

电子云这个名词是用来描述原子或分子中电子在原子核外围各区域出现的概率的。为了直观，把电子的这种概率分布状况用图像表示时，以不同的浓淡代表概率的大小，其结果如同电子在原子核周围形成了云雾，所以叫电子云。也就是说，原子中的、受束缚的电子不是像行星绕太阳运转那样在确定的时刻处于确定的位置的。电子云是电子在原子核外空间概率密度分布的形象描述，电子在原子核外空间的某区域内出现，好像带负电荷的云笼罩在原子核的周围，人们形象地称它为“电子云”。

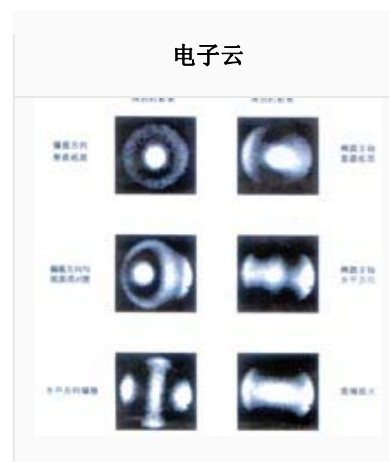
电子云-概念

对宏观物体的运动，可以用经典力学来描述。例如火车在轨道上奔驰，人造卫星按一定轨道围绕地球运行，都可以测定或根据一定的数据计算出它们在某一时刻所在的位置和速度，并能描绘出它们的运动轨迹。而在原子核外运动的电子则不同，它不遵循经典力学的规律，必须用 20 世纪初创立的量子力学理论来描述。

现在已经证明电子在核外空间所处的位置及其运动速度不能同时准确地确定，也就是不能描绘出它的运动轨迹。在量子力学中采用统计的方法，即对一个电子多次的行为或许多电子的一次行为进行总的研究，可以统计出电子在核外空间某单位体积中出现机会的多少，这个机会在数学上称为概率密度。例如氢原子核外有一个电子，这个电子在核外好像是毫无规则地运动，一会儿在这里出现，一会儿在那里出现，但是对千百万个电子的运动状态统计而言，电子在核外空间的运动是有规律的，在一个球形区域里经常出现，如一团带负电荷的云雾，笼罩在原子核的周围，人们称之为电子云。这团“电子云雾”呈球形对称，如下图所示。电子云是电子在核外空间出现概率密度分布的一种形象描述。原子核位于中心，小黑点的密疏表示核外电子概率密度的大小。

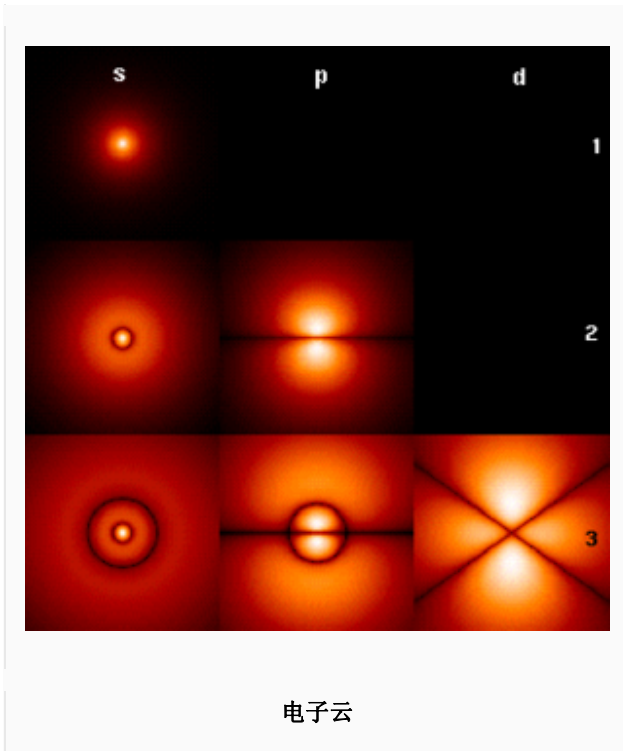
电子云-研究

电子是一种微观粒子，在原子如此小的空间(直径约 10^{-10} 米)内作高速运动，核外电子的运动与宏观物体运动不同，没有确定的方向和轨迹，只能用电子云描述它在原子核外空间某处出现机会的大小。电子云图像中每一个小黑点表示电子出现在核外空间中的一次概率(不表示一个电子!) 概率密度越大电子云图像中的小黑点越密，离核近处，黑点密度大，电子出现机会多，离核远处，电子出现机会少。电子云有不同的形状，分别用符 s、p、d、f 表示，s 电子云呈球形，在半径相同的球面上，电子出现的机会相同，p



电子云呈纺锤形(或哑铃形)，d 电子云是花瓣形，f 电子云更为复杂。

描述原子或分子中电子的概率密度在核外空间中分布的图象. 原子由原子核和核外壳层电子组成，原子的质量集中于原子核的极小体积中，因此原子的壳层电子可在一个相当广阔的空间绕核运动，原子核带有 Z 个正电荷，那么 Z 个电子绕核运动，形成电子云，从量子力学观点看，由玻尔或索末菲用旧量子论假设的壳层电子运行的经典轨道只不过是电子在这些地方出现的几率较大而已，因此电子云是一种几率云，它们“模糊”地笼罩在原子核周围并“被弥散”在整个原子空间，成为云状。在电子的振动图案中，对应于一种振动的能量空间的每一



一点上的几率密度，代表电子在该点的或然率，在距离原子很远的地方，几率密度为零，这意味着非常不可能在那里找到电子，在非常邻近核的区域，电子出现的几率也为零，则说明电子无法到达此区域。

电子在核外空间出现几率密度的形象表示。人们根据核外电子波粒二象性及测不准原理，用统计的方法来判断电子在核外空间某区域里出现机会（几率）的大小。

是氢原子的电子云。疏密的小黑点表示电子出现的几率(一个小黑点不代表一个电子)，密处表示电子出现的几率大，疏处电子出现的几率小。这些小黑点犹如一团带负电的云，所以叫电子云。

$|\psi|^2$ 表示电子在核外空间某处出现的

几率密度。几率密度与该区域总体积的乘积就是几率。电子云和核外空间某处电子出现的几率有关，即与几率密度有关。

核外电子各有自己的运动状态，每种运动状态都有相应的波函数 ψ_{1S} 、 ψ_{2S} 、 \dots 和几率密度 $|\psi_{1S}|^2$ 、 $|\psi_{2S}|^2$ 、 \dots ，这些波函数和几率密度各不相同，所以不同状态下的电子都有其各自的电子云分布。

电子云-分布状态

①s 电子云，是球形对称的，在核外半径相同处任一方向上电子出现的几率相同。

②p 电子云，主量子数 $n \geq 2$ 时出现。 $n=2$ ， $l=1$ 的 p 电子云沿着某一方向出现的几率密度最大，而在另外两个方向出现的几率密度为零。2p 电子云是无把哑铃形的，它有三种取向，即 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 。

③d 电子云， $n \geq 3$ 时出现。

④f 电子云， $n \geq 4$ 时出现。

现以 1s 电子为例，说明电子云几率分布的几种表示法：①用 ψ_{1s} 和 $|\psi_{1s}|^2$ 随 r 的变化表示，图形表明它们随 r 增大（离核远）而减小。

②电子云图，以小黑点疏密表示电子在核外空间出现的几率的大小。在核附近，电子出现的几率密度最大，离核远处电子几率密度小。

③等密度图，把 $|\psi|^2$ 相同的点连接起来即等密度图。对氢原子而言，等密度面是许多同心的球面。图中数值表示几率密度的相对大小。

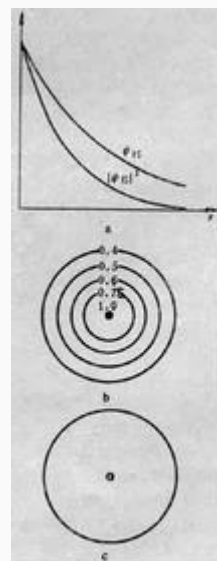


图2 电子云几率分布的几种表示法

电子云

值表示几率密度的相对大小。

④电子云界面图，在核的周围作一界面，在界面内出现该电子的几率大于 90%，界面外出现该电子的几率不足 10%。对氢原子而言，界面本身就是一个等密度面把以直角坐标表示的波函数转换为以球坐标 $\psi(r, \theta, \phi)$ 表示。

电子在任一点的运动状态可用一组 $\psi(r, \theta, \phi)$ 表示(图 3)。 ψ 有三个变数，不易用空间图象表示，但从 ψ 或 $|\psi|^2$ 与半径 r 和角度 θ 、 ϕ 两个方面的关系来讨论，即：

$$\psi(r, \theta, \phi) = D(r)Y(\theta, \phi)$$

①径向分布函数 作离核距离为 r ，厚度为 dr 的薄层球壳(图 4a)，作 $4\pi r^2 |\psi|^2$ 【以 $D(r)$ 表示】和半径 r 的对画图(图 4b)。 $D(r)$ 是 r 的函数，称为径向分布函数，它表示在离核半径为 r 的球面上单位厚度球壳中电子出现的几率。对于氢原子，在 53pm 处 $D(r)$ 有一极大值。这是因为 $r < 53\text{pm}$ 时， $4\pi r^2$ 小； $r > 53\text{pm}$ 时， $|\psi_{1s}|^2$ 小；所以 $4\pi r^2 |\psi_{1s}|^2$ 都小于极大值。

②角度分布函数 从坐标原点出发，引出方向为 (θ, ϕ) 的直线，取 Y 值，作 Y^2 随 θ 、 ϕ 变化的图，得电子云的角度分布图。

电子云-新的发现

在美国普渡大学相干与量子光学实验室，科学家汪正民博士在激光与原子体系相互作用领域发展了一项新的实验技术，在国际上首次获得原子体系连续态不同电子云影像，直接验证了量子力学的理论；通过分析实验上得到的与理论上计算的影像，首次完整地获得了连续态波函数的相对相位等三个微观原子参数，所得到的结果同时验证了量子亏损理论。汪正民与丹·埃里奥特博士合作的两篇有关论文已在《物理评论快报》和《物理评论 a 辑》上发表。随着原子物理学研究的深化，到了 20 世纪 70 年代一个重要的研究领域是通过激光与原子相互作用，使原子多光子离化来进行光电角分布的研究。这是研究原子和分子结构以及光与物

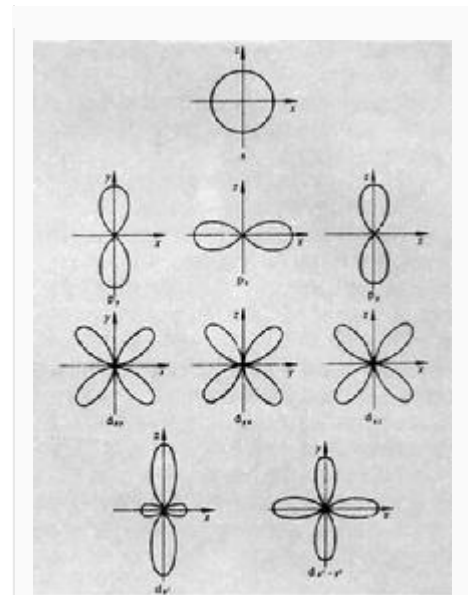
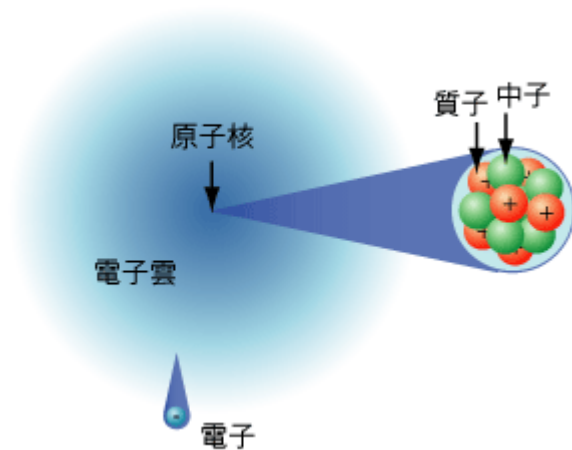


图5 电子云的角度分布图

电子云



质相互作用的有力工具。与此同时，人们也开始用这一方法研究多光子离化过程中激发到连续态的各离化通道的相对离化截面和不同波函数间的相对相位等三个原子参数。长期以来，国际上都是用线偏振光进行传统方法光电子角分布的测量。但这一方法尚需借助其他实验结果或有关假设，因此使用线偏振光这种传统的测量方法难以得到可靠而确定的参数。

汪正民发展了一项独特的实验技术成功地解决了这一难题。其试验装置的主要部分是用一特制的光电子成像系统，收集在原子多光子离化过程中在激光与原子相互作用区向全空间发射的光电子。并通过改变激光的偏振态，在光电子成像系统的荧光屏上得到不同电子云的平面影像。这些影像包含了原子跃迁的全部信息。这是该项研究在实验技术上的关键性工作。为了从实验得到的电子云影像中获得这些原子参数，他们根据量子力学的原理建立了任意偏振态激光双光子离化的光电子角分布理论。按照这一理论，可计算出椭圆偏振光与铷原子相互作用产生的光电子所得到的电子云影像。再通过对由实验得到的电子云影像与理论计算得到的电子云影像的数据处理，同时获得了原子在双光子离化过程中的三个原子参数：连续态波函数 s 波和 d 波的相对相位；连续 s 态和 d 态的相对光离化截面和连续 d 态的两个精细态之间相对离化截面。在相当宽阔的激光波长范围内，该工作得到的波函数的相位与根据量子亏损理论计算的结果极为符合，从而直接验证了量子亏损理论。

这项研究工作被国际同行称为“发展了一个完整确定原子参数，颇为有趣有前途的新方法”，“提出了研究原子多光子离化细节的新的途径”。诺贝尔化学奖获得者布朗 (herbert c. brown) 教授称赞这些成果为“激动人心的发现”。