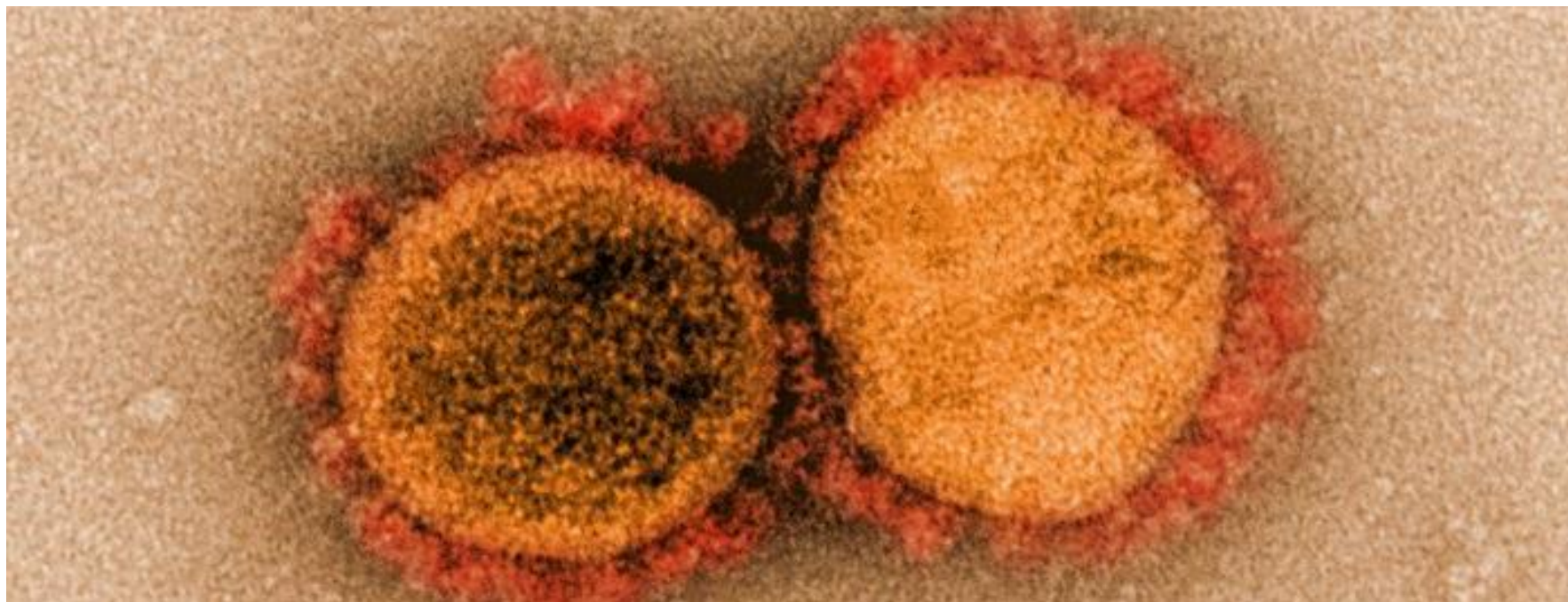


原子中的电子

JULY 9



从患者身上分离的 SARS-CoV-2 病毒颗粒的透射电子显微照片，电子显微镜利用了电子的波动性质

学习内容

- 8.1 描述波的振幅、频率和波长以及它们之间的关系。识别各种类型的电磁波及其在电磁系列中的顺序
- 8.2 讨论黑体辐射、光电效应和原子线谱的观测是如何促进量子理论发展的
- 8.3 构建氢原子的能级图，并用它来解释为什么氢原子的光谱由有限数量的波长组成
- 8.4 描述德布罗意和海森堡的两个革命性思想，导致量子力学发展
- 8.5 讨论一维箱中粒子的能级和波函数

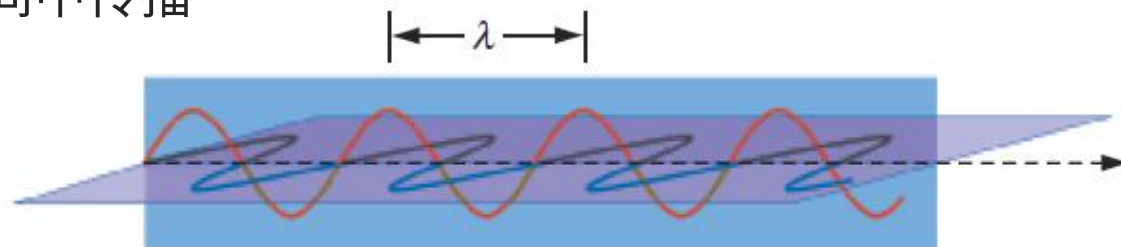
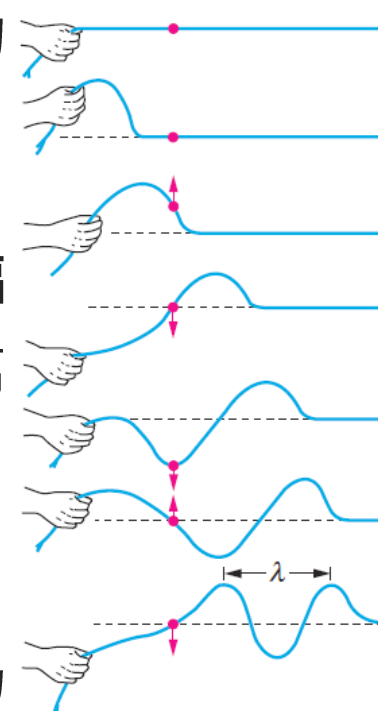
学习内容

- 8.6 解释氢原子轨道如何归类到不同能层和能级
- 8.7 描述 s 、 p 和 d 轨道在三维空间中的形状、节点和方向
- 8.8 确定用于表征电子自旋的量子数
- 8.9 解释为什么在多电子原子中，相同能层内具有不同 ℓ 值的轨道具有不同的能量
- 8.10 使用构造规则来预测原子的基态电子构型
- 8.11 通过元素在元素周期表中的位置来预测其原子的基态电子构型

8-1 电磁辐射

- **电磁辐射**是一种能量传输形式，其中电场和磁场以波的形式通过真空或介质（如玻璃）传播
- **波**是一种通过空间或物质介质传输能量的扰动
- 波在中心线上方的最大高度或下方的最大深度称为**振幅**
- 两个连续波峰的顶部（或两个波谷的底部）之间的距离称为**波长**， λ
- **频率** ν 是每单位时间通过给定点的波峰或波谷的数量，波的速度 = $\lambda\nu$
- 电磁波可看成相互垂直的电场分量（蓝色平面）和磁场（紫色平面）分量在空间中传播

在绳索上传播的波

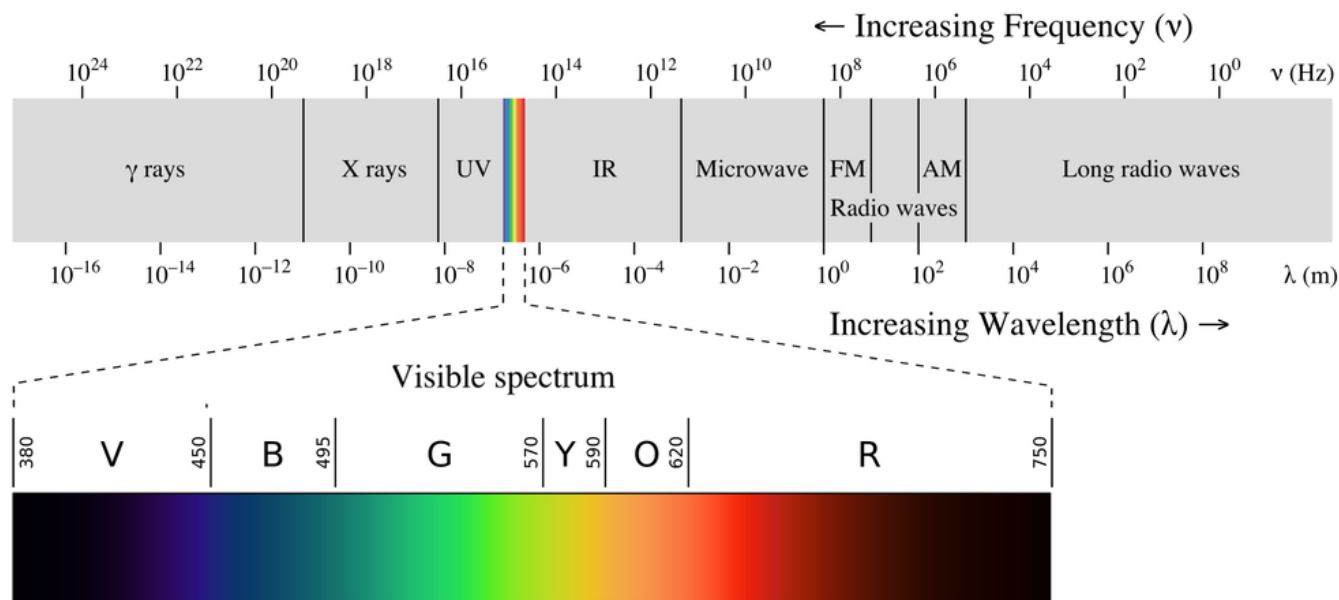


8-1 电磁辐射

- 频率的SI单位是赫兹($\text{Hz} = \text{s}^{-1}$)
- 微观世界里常用的长度单位是nm pm及埃 \AA , $1 \text{\AA} = 100 \text{ pm} = 0.1 \text{ nm}$
- 真空中电磁波速度恒定等于真空中的光速 c , $2.99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$

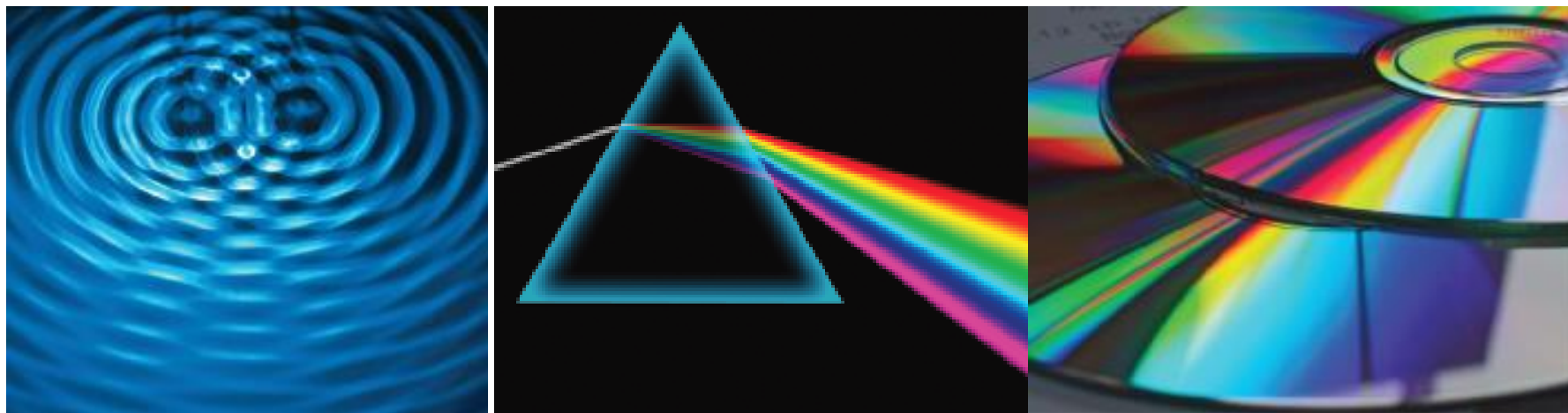
$$c = \nu \times \lambda$$

- 不同波长（频率）的电磁辐射有不同的名称



8-1 电磁辐射

- 两个波相遇，都是波峰（波谷）的地方发生相长干涉，两个波同相；而一个波峰一个波谷的发生相消干涉，两个波异相
- 白光经过三棱镜产生色散现象
- 光盘表面有细小凹槽，光通过凹槽发生干涉产生的色散现象称为衍射
- 衍射只能通过波的特性来解释



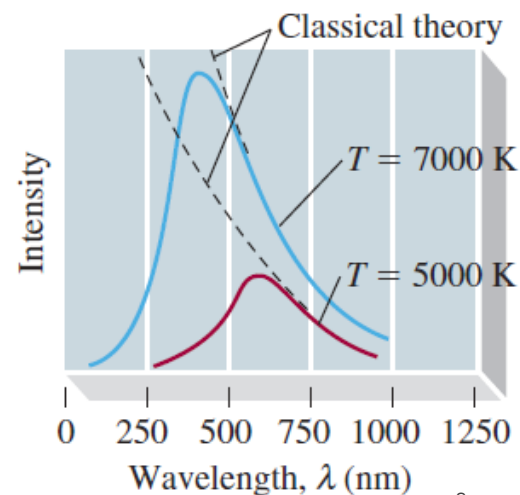
8-1 电磁辐射

- 介质中的光速度低于真空光速
- 从一种介质到另一种介质会发生折射
- 白光（如阳光）通过三棱镜分解为连续的色带，即阳光的可见光谱
- 例题：589 nm的黄光，频率是多少？



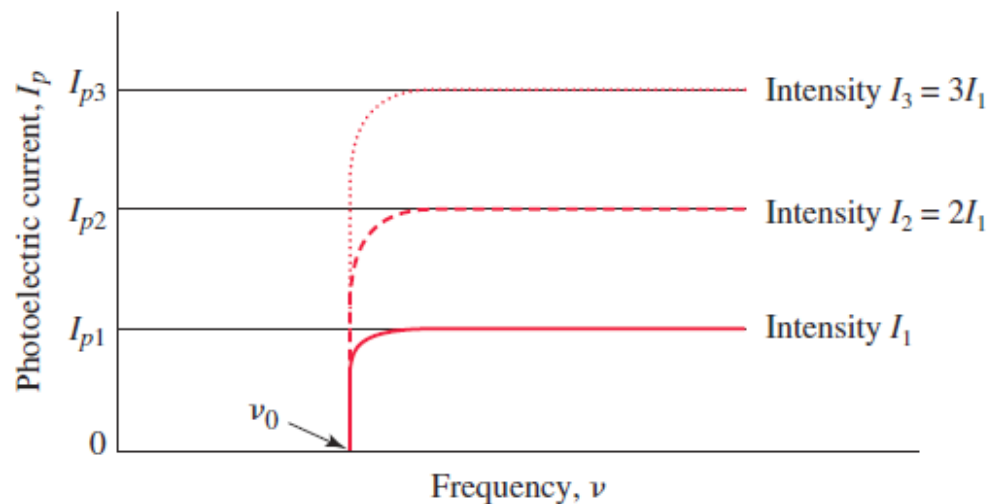
8-2 量子理论前奏

- 热的物体会发出不同颜色的光，例如烧红的铁或白炽灯，这一过程称**黑体辐射**
- 黑体辐射的光谱是连续的，如右图所示
- 经典力学预测黑体辐射的强度随着波长减少无限增加，称为紫外灾难
- 普朗克提出能量是不连续的，即量子化的，对于一组原子，能量的最小单位是 $\epsilon = nh\nu$ ， ϵ 是能量， n 是正整数， h 是**普朗克常数**， ν 是震荡频率
- h 被定义为 $6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ，通过普朗克常数进而定义质量（能量）
- 普朗克提出的量子化假说需要实验检验

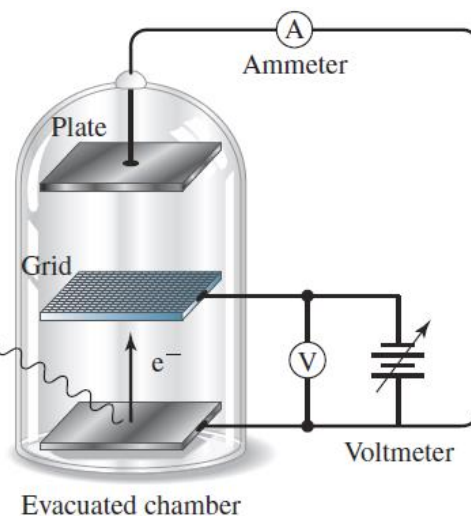


8-2 量子理论前奏

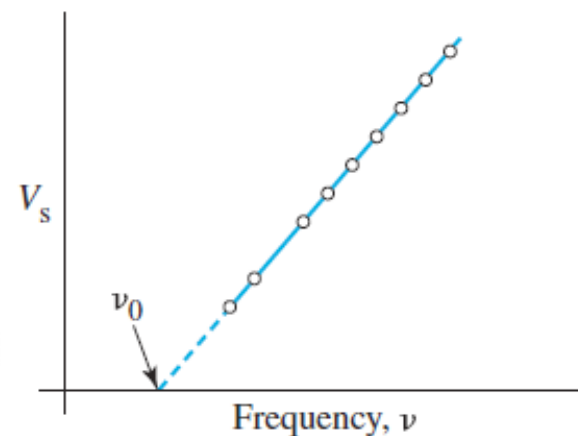
- 1888年Heinrich Hertz发现当光照射某些金属表面时，电子会被弹出，这种现象称为**光电效应**
- 光电效应的特点是照射光的频率 ν 超过某阈值 ν_0 才能产生光电流
- 发射的电子数（电流强度 I_p ）正比于入射光的强度 I
- 发射电子的动能取决于光的频率，动能正比于施加的截止电压 V_s
- 爱因斯坦认为电磁辐射具有粒子性，G. N. Lewis将其称为光子，其能量 $E_p = h\nu$



频率、光强和光电流电压的关系



光电效应实验装置



频率和截止电压的关系

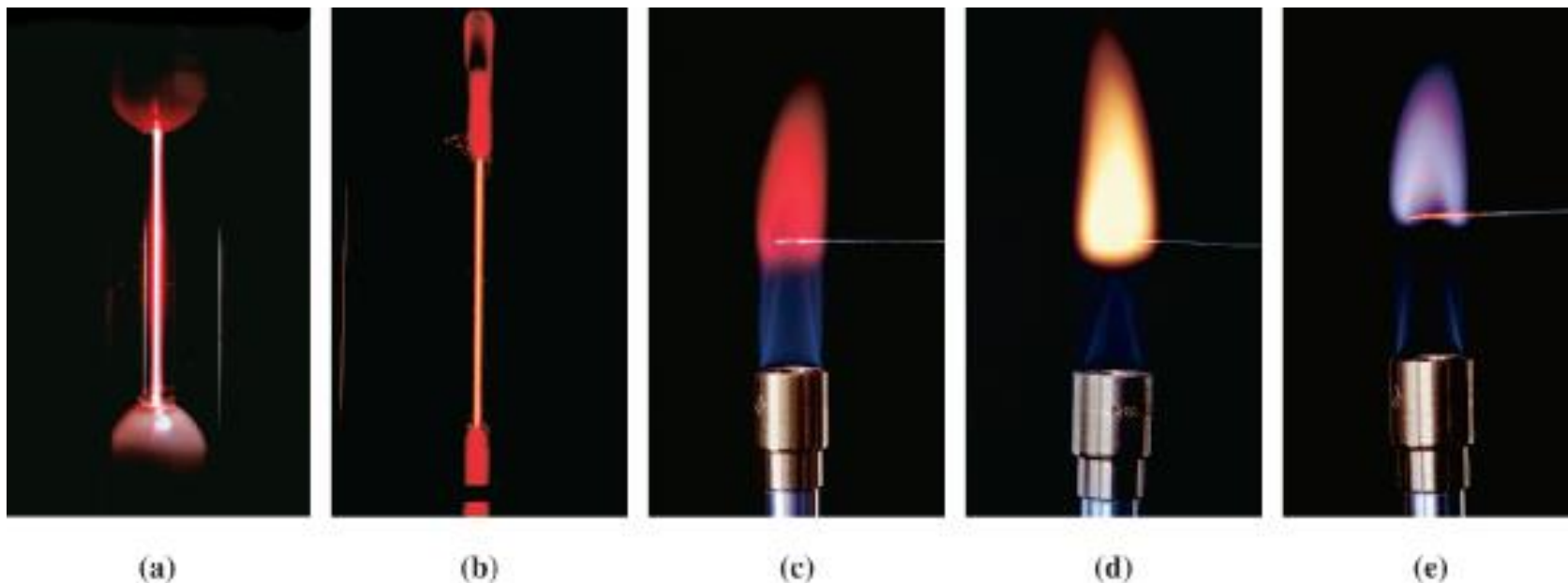
8-2 量子理论前奏

- 最低频率 ν_0 因金属而异，功函数 Φ 是从金属表面取出电子所需的最小功，其等于 ν_0 对应的光子的能量： $\Phi = h\nu_0 = eV_0$ ， V_0 是取出电子所克服的电势
- 频率高于 ν_0 的光子 $h\nu$ 撞击金属， $h\nu_0$ 的能量用于释放电子，剩下能量转化为电子的动能： $E_p = h\nu = \Phi + \frac{1}{2}mu^2$
- 如果给金属施加电压，阻止电子发射，那么所需的截止电压 V_s ： $eV_s = h\nu - eV_0$
- 例题

引起 O_2 解离的光子波长最长为242.4 nm，单个光子的能量是多少？用kJ/mol计呢？

8-2 量子理论前奏

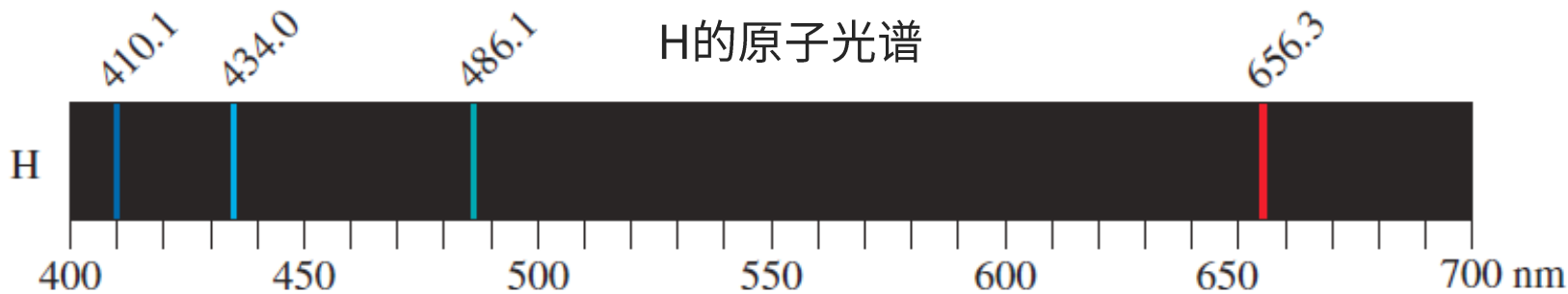
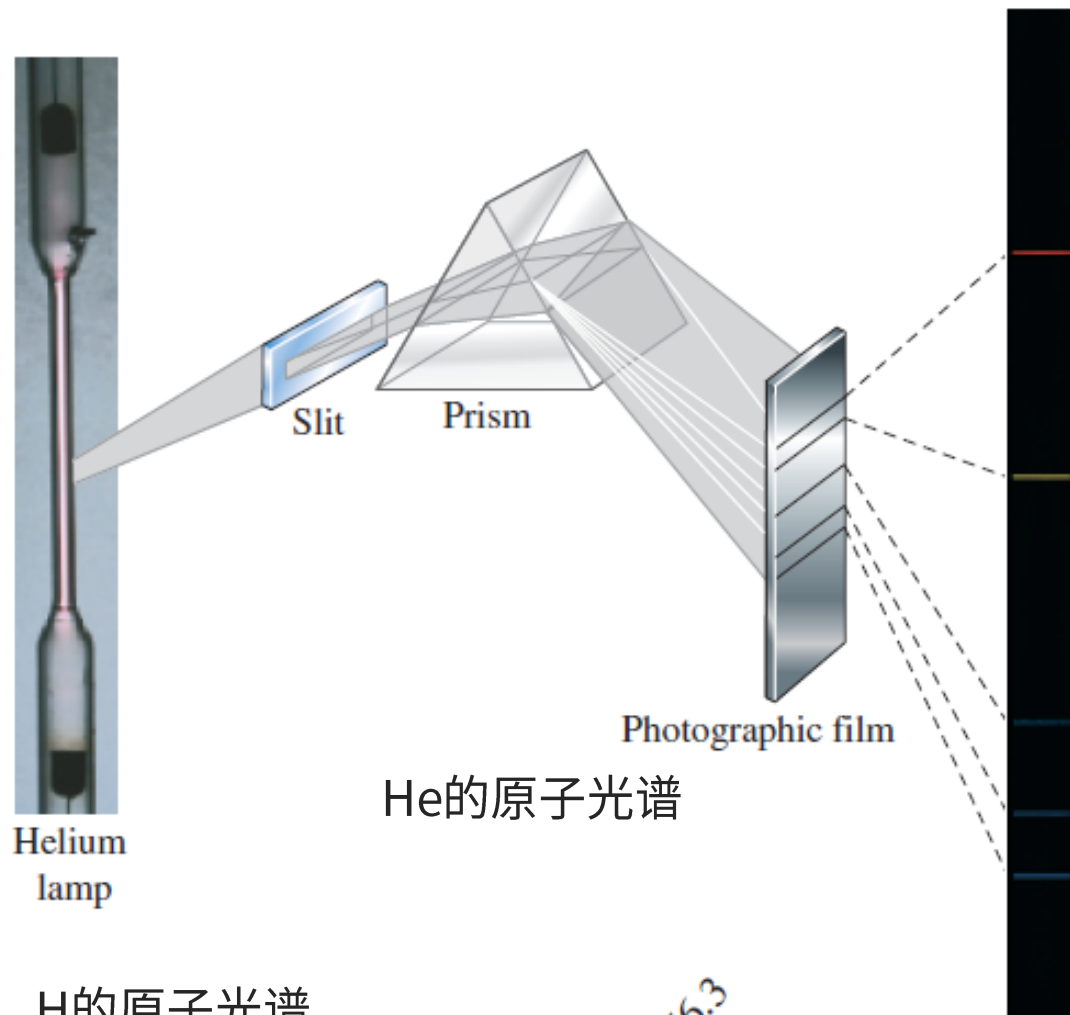
- 阳光用三棱镜色散出的可见光谱称为**连续光谱**，因为由许多波长成分组成。若光谱仅有少数波长的光，称为**不连续光谱**
- 气体放电或焰色反应产生的不连续光谱称为**原子光谱或线谱**



从左至右分别是：氢气放电、氦放电、锂的焰色、钠的焰色、钾的焰色

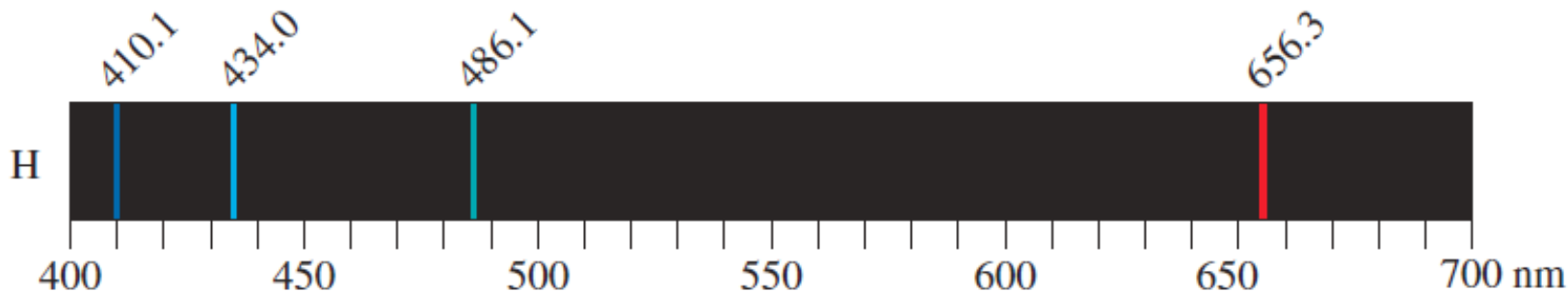
8-2 量子理论前奏

- 每个元素都有自己独特的线谱
- 利用分光棱镜识别光谱可发现新元素
- 氢原子光谱是研究最多的，可见光区包括四条



8-2 量子理论前奏

- Balmer发现谱线符合以下方程： $\lambda = \frac{Bm^2}{m^2-n^2}$ ，其中 B 是常数，值为364.6 nm，而 n 恒等于2， m 取3, 4, 5, 6分别对应红、蓝绿、蓝以及紫色谱线
- 实际上氢原子光谱在 $m > n$; $m, n \in \mathbb{Z}^+$ 均能得到， $n = 2$ 产生的谱线称为Balmer系
- 里德堡公式： $\frac{1}{\lambda} = \frac{4}{B} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$ ， R_H 被称为里德堡常数，其值为 $1.09678 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

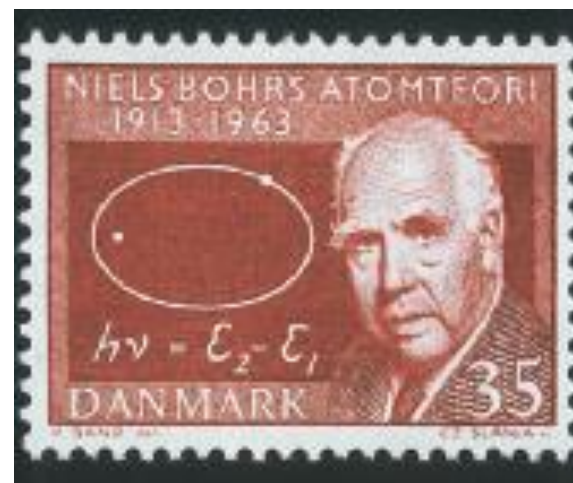


8-2 量子理论前奏

- 卢瑟福指出电子在原子核之外，但人们仍不知道电子如何排布，及如何运动
- 根据经典理论，电子绕轨道运动会辐射能量，最后掉入原子核。玻尔 (Niels Bohr) 提出以下假设：
 1. 电子在固定的圆形轨道中以速度 u 绕核运动；电子在这些轨道上不会辐射能量，每个轨道都具有固定半径 r 和固定能量 E
 2. 电子的角动量 $\ell = mur$ 是 $(h/2\pi)$ 的整数倍，即 $\ell = n(h/2\pi)$ ， $n = 1, 2, 3$ ，依此类推
 3. 当电子从较高能量和较大半径的轨道下降到较低能量和较小半径的轨道时，原子以光子的形式发射能量
- n 称为量子数，根据经典力学算出能量 $E_n = -\frac{R_y}{n^2}$ ， R_y 是里德堡能量，值为 $2.17987 \times 10^{-18} \text{ J}$

8-2 量子理论前奏

- 氢原子的能量是量子化的，其只能取特定值： $-R_H$ 、 $-(R_H/4)$ 、 $-(R_H/9)$ 、 $-(R_H/16)$ 等
- 氢原子的能量是负的，若 $n \rightarrow \infty$ ， $E \rightarrow 0$ ，电子脱离原子核
- 电子距离原子核无限远时的能量定义为0
- Bohr模型在解释氢原子光谱非常成功，但这个模型是经典力学和量子条件的混合
- 现代量子理论随后取代了Bohr模型

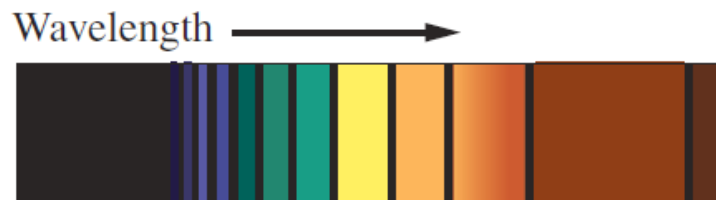
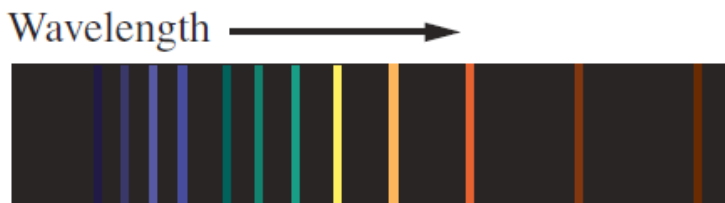


Niels Bohr (1885-1962)

除了在氢原子方面的工作外，玻尔还是哥本哈根理论物理研究所的负责人

8-3 氢原子的能级、光谱和电离能

- 通常氢原子中的电子处于最低能级， $n = 1$ ，这个最低能级被称为基态
- 两个能级之间的能量差 $\Delta E = E_f - E_i = -R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$
- 发射或吸收的光子的能量 $E_p = h\nu = |E_f - E_i| = R_H \left| \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right|$
- 例题：波长最短的氢原子光谱谱线是多长（用nm表示）？该能量用kJ/mol表示是多少？
- 原子发射光谱或原子吸收光谱用于微量元素的测定，发射光谱灵敏度更高，但吸收光谱的结果更精确



8-3 氢原子的能级、光谱和电离能

- 将氢原子从基态移除电子所需的能量称为**电离能** E_i ，氢原子的 $E_i = R_H$
- 类氢原子是原子核外只有一个电子的原子（或离子），例如 He^+ 、 Li^{2+}
- 类氢原子的能量 $E_n = -\frac{Z^2 R_H}{n^2}$ ，电离能 $E_i = Z^2 R_H$ ， Z 是核电荷数

■ 例题

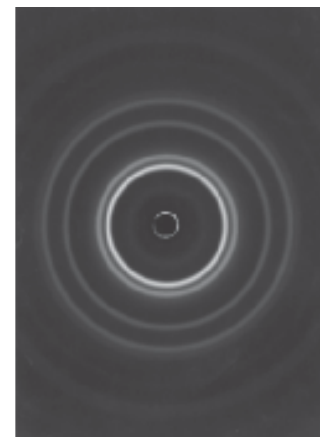
频率为 5.000×10^{16} Hz的光子将 Li^{2+} 从基态电离，计算电离出来的电子的速度

Be^{3+} 离子从 $n = 5$ 变成 $n = 3$ ，发出多长的光？

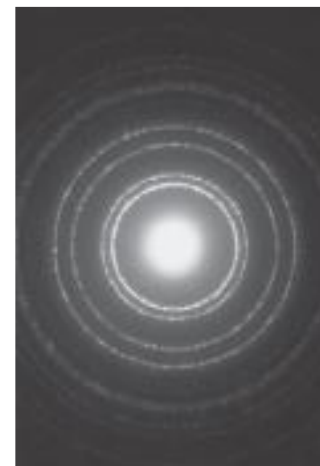
8-4 引出量子力学的两个想法

- 为了解释光电效应，爱因斯坦提出光具有粒子性，而光的色散或衍射应当用波动解释，因此光子具有双重性质
- 爱因斯坦狭义相对论提出 $E^2 = (pc)^2 + (m_0c^2)^2$ ，所以光的动量 $p = \frac{h}{\lambda}$
- 德布罗意假定物质的小颗粒可表现出波动性，即物质具有波粒二象性
- 对于以速度 u 运动的质量为 m 的粒子，其动量 $p = mu$ ；因此相位波的波长 $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mu}$
- 如今相位波被称为**物质波**，如果物质波的波长和散射波的物体间距差不多，就会发生衍射现象。C.J. Davisson和G.P. Thomson通过实验发现运动的电子可产生衍射，获得1937年诺贝尔奖

X射线衍射

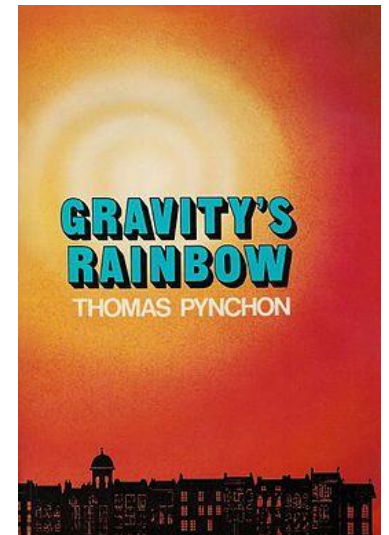


电子衍射



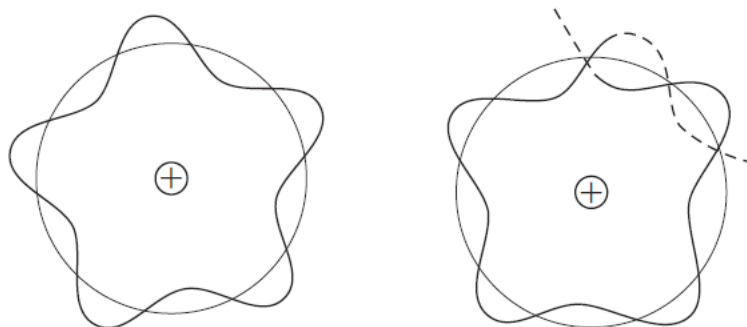
8-4 引出量子力学的两个想法

- 例题：电子以 $0.1c$ 运动，物质波的波长是多少？
- 经典力学中运动是可预测的，例如可以计算火箭发射后的确切着陆点
- 而微观粒子的行为无法精确确定——其位置 x 和动量 p 无法同时精确确定，Niels Bohr和Werner Heisenberg提出：
$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$
- 可以将粒子看成不同德布罗意波的叠加，动量越确定，构成物质的德布罗意波可能性就越少，对位置的描述就越不精确



8-5 波动力学

- 海上的波浪，波峰和波谷会传播很远的距离，这种波称为**行波**
- 琴弦振动的时候，两端被固定住，波峰和波谷出现在固定位置，这种波称为**驻波**
- 驻波的波长是量子化的，其值等于两倍路径长度 L 除以整数 n ： $\lambda = \frac{2L}{n}$
- 我们可以认为圆形轨道上的电子的物质波是驻波，其波长必须等于周长的整数分之一

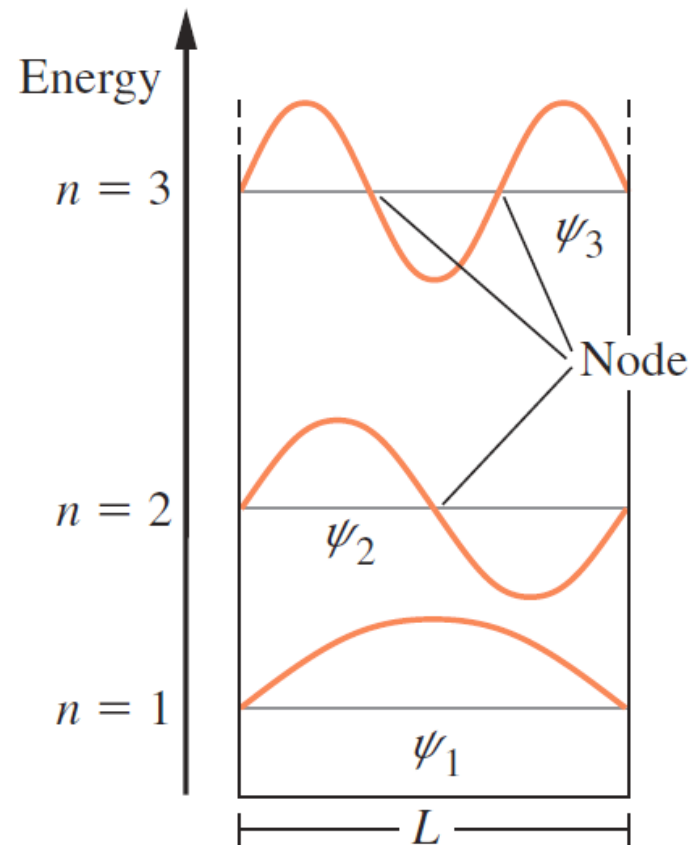


8-5 波动力学

- 1927年，Erwin Schrödinger提出，具有波动性质的电子可用称为**波函数** ψ 的数学方程描述，最简单的可以写出波函数的系统是一维箱子

- 在一个长度为 L 的一维箱子中有一个电子，这个箱中粒子的波函数应当看起来像琴弦

的波动方程： $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$, $n = 1, 2, 3 \dots$ ，对应的波长 = $2L/n$

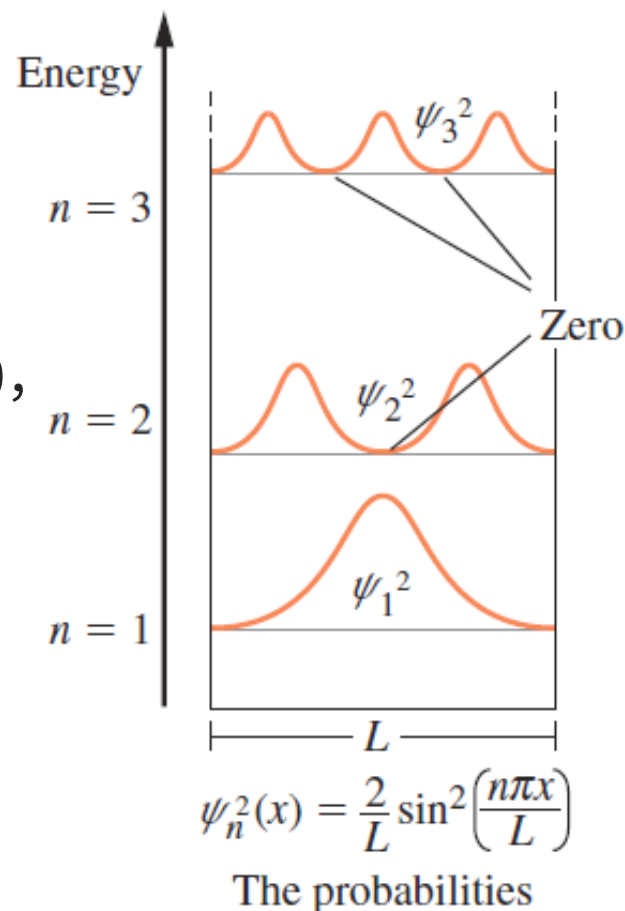


$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

The wave functions

8-5 波动力学

- 粒子的能量 $E_k = \frac{1}{2}mu^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$
- 代入 $\lambda = \frac{2L}{n}$, 有 $E_k = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$, 因此一维箱中粒子的能量由量子数决定
- $n = 1$ 时能量最低, 称作**零点能**。零点能不为0, 说明电子在箱中不静止, 符合不确定性原理
- 那么电子在箱中哪个位置? Max Born给出了答案: 在一个小空间找到电子的概率是波函数的平方 ψ^2 乘以体积, ψ^2 被称为**概率密度**
- 当 $n = 1$ 时, 电子出现在一维箱的中间概率最大, 而 $n = 2$ 时则是中部和箱壁中间



8-5 波动力学

- 三维箱的能量由三个量子数决定，当其形式和一维并无太大区别：

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8m} \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right]$$

- 有了这些基础想法后，我们可以讨论如何解决氢原子的量子力学问题
- 练习：在150 pm长的一维箱有个电子处于 $n = 5$ 的能级，此时在在0 pm和30 pm的点之间找到一个电子的概率百分比是多少？
- 一个300 pm长的一维箱有个电子处于 $n = 3$ 的能级，在哪些点不可能发现电子？
- 将2000 pm长的一维箱中的电子从基态激发到第一激发态，所需的能量对应的波长是多少？

8-6 氢原子的量子理论

- 1927年，Erwin Schrödinger提出了一个包含电子的粒子和波动性质的氢原子方程：
$$-\frac{\hbar^2}{8\pi m_e} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi$$
，好消息是我们暂时不需要学习如何求解氢原子的薛定谔方程
- 正确求解薛定谔方程会得到 $E_n = -\frac{R_H}{n^2}$ ，而 $R_H = \frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2}$ ，其中 μ 是约合质量， $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_n}$
- 方程给出的 R_H 与实验一致，说明薛定谔方程是正确的
- 求解薛定谔方程不仅给出了能级，也给出了波函数，这些波函数被称为**轨道**(orbitals)，以区别玻尔轨道(orbits)
- 氢原子的波函数最好在球坐标下表示，事实求解氢原子的薛定谔方程也是在球坐标下进行的

8-6 氢原子的量子理论

- 球坐标使用 θ 、 ϕ 和 r 代替直角坐标系中的 x, y, z

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2$$

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

$$z = r \cos \theta$$

- 球坐标下，氢原子波函数可以表示成两个因子的乘积：**径向因子** $R(r)$ 以及**角度因子** $Y(\theta, \phi)$ ： $\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \times Y(\theta, \phi)$
- 波函数的具体形式是通过三个量子数确定的，三个量子数依次被确定
- **主量子数** n 的取正整数： $n = 1, 2, 3 \dots$
- **角量子数** ℓ 的取小于 n 的非负整数： $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$
- **磁量子数** m_ℓ 的取从 $-\ell$ 到 $+\ell$ 的整数： $m_\ell = -\ell, -\ell + 1, \dots, 0, \dots, \ell - 1, \ell$

8-6 氢原子的量子理论

- 拥有相同 n 的轨道在相同能层中，而拥有相同 n 及 ℓ 的轨道在相同能级中
- n 的值与能量以及电子距核的距离有关
- ℓ 决定了轨道的角度分布，即形状
- m_ℓ 决定了轨道的方向
- $n = 1$ ，第一能层的 ℓ 和 m_ℓ 只能取0，只有一个轨道； $n = 2$ ，第二能层的 ℓ 可取0和1， m_ℓ 分别能取0以及-1, 0, +1，共四个轨道
- 能层的符号随着 n 增加依次为K L M N O P，能级的符号随着 ℓ 增加依次为 $s p d f g$
- 轨道的名称是数字+字母的形式，数字为 n ，字母是能级的符号，如 $2p$ 、 $4d$ 轨道
- 之前我们已知道 $E_n = -\frac{Z^2 R_H}{n^2}$ ，对于给定的 Z ，能量只与主量子数有关因此相同能层的不同能级的轨道能量一样，我们说这些轨道是**简并的**

8-7 氢原子轨道的解释和表示

$$\sigma = \frac{2Zr}{na_0}$$

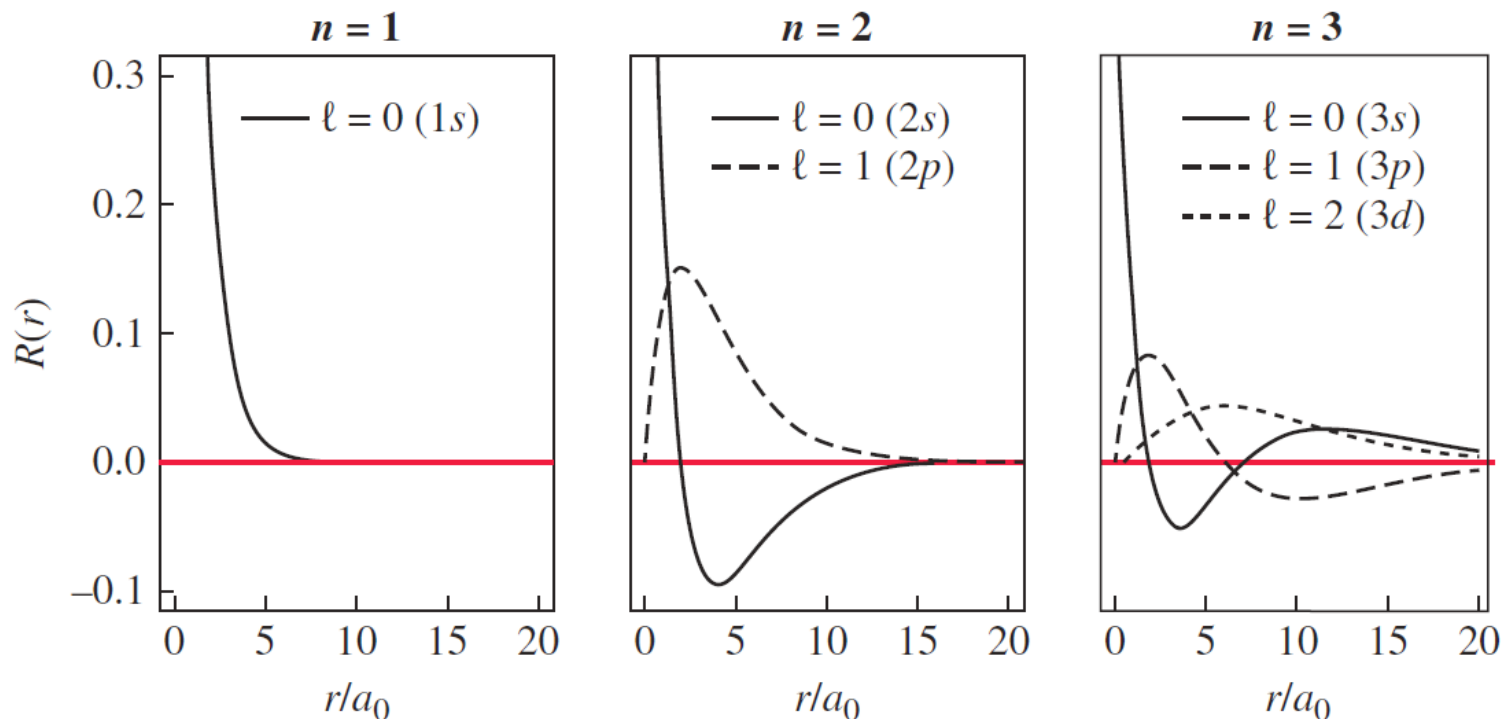
角度部分 $Y(\theta, \phi)$	角度部分 $Y(\theta, \phi)$	径向部分 $R(r)$
$Y(s) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^2$	$Y(d_{z^2}) = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$	$R_{1s} = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma/2}$
$Y(p_x) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta\cos\phi$	$Y(d_{x^2-y^2}) = \left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta\cos 2\phi$	$R_{2s} = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \sigma)e^{-\sigma/2}$
$Y(p_y) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta\sin\phi$	$Y(d_{xy}) = \left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta\sin 2\phi$	$R_{3s} = \frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6 - 6\sigma + \sigma^2)e^{-\sigma/2}$
$Y(p_z) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$	$Y(d_{yz}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta\cos\theta\sin\phi$	$R_{2p} = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2}$
	$Y(d_{xz}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta\cos\theta\cos\phi$	$R_{3p} = \frac{1}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (4 - \sigma)\sigma e^{-\sigma/2}$
		$R_{3d} = \frac{1}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/2}$

8-7 氢原子轨道的解释和表示

- 类氢原子波函数的径向部分 $R(r)$ 和角度部分 $Y(\theta, \phi)$ 如上页所示
- s 轨道波函数角度部分是定值 $\left(\frac{1}{4\pi}\right)^2$
- p, d 轨道波函数的角度部分与 n 无关
- 径向部分出现了 $\sigma = \frac{2Zr}{na_0}$ ，其中 a_0 是玻尔半径， $a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} = 52.9 \text{ pm}$
- 玻尔轨道模型中，最低能量的轨道半径是 a_0

8-7 氢原子轨道的解释和表示

- 先考虑 $n = 1, 2, 3$ 时的径向函数，如下图
- 随着 r 增加， $R(r)$ 逐步衰减为0； n 越大衰减越慢
- $R(r)$ 会穿过水平轴 $n - \ell - 1$ 次，即存在 $n - \ell - 1$ 个径向节点
- s 轨道在原子核处有非0值，且概率密度最大，而其他轨道概率密度为0



8-7 氢原子轨道的解释和表示

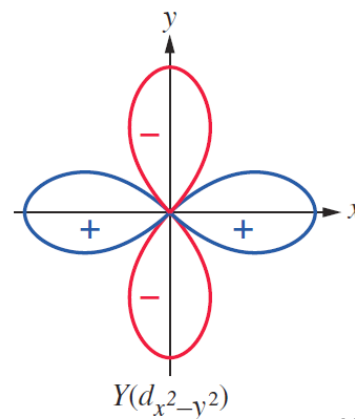
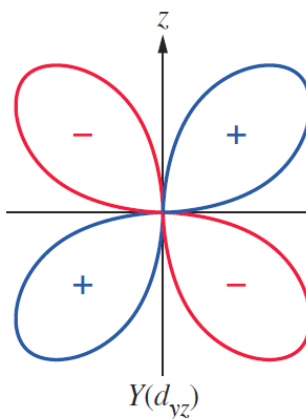
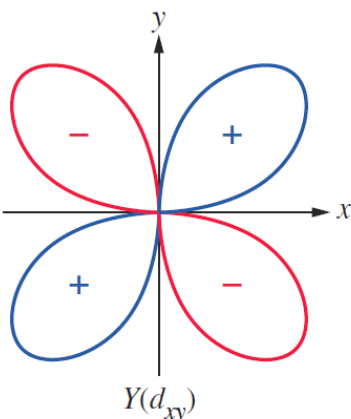
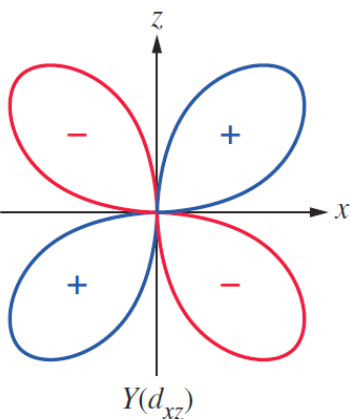
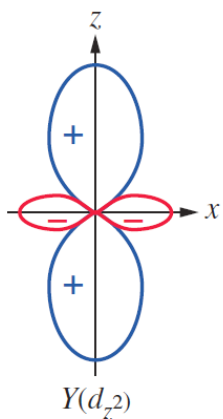
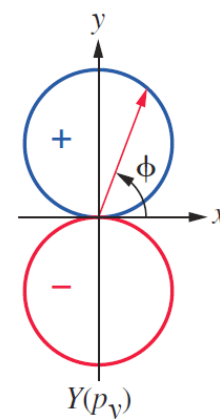
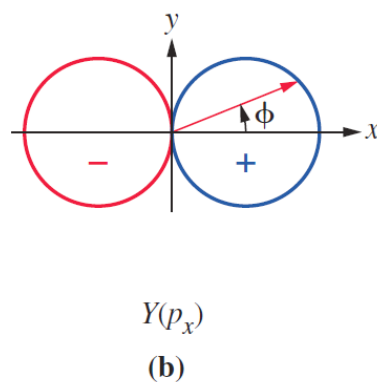
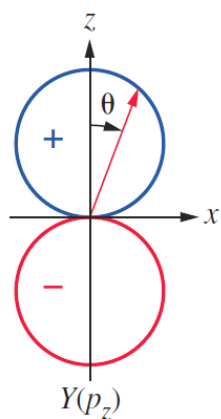
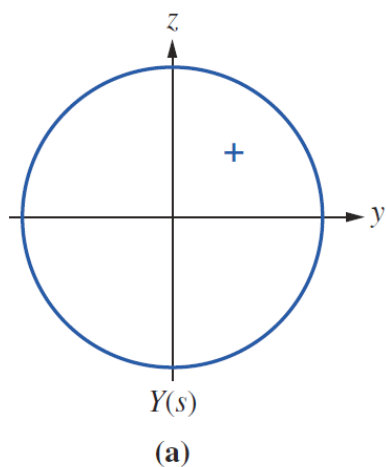
- $R(r)$ 以指数方式衰减为0，因为 $e^{-\sigma/2}$ 出现在所有的径向函数中
- $R(r)$ 存在 $n - \ell - 1$ 个径向节点，因为存在 $n - \ell - 1$ 阶多项式
- p, d 轨道 $R(r)$ 存在 σ 项，波函数在 $r = 0$ 时为0
- 径向节点出现在什么位置？以 $2s$ 为例：

$$R(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{1}{a_0^{1.5}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

- 第一个径向节点出现在 $r = 2a_0$

8-7 氢原子轨道的解释和表示

- 角函数的极坐标图如下（相当于切面）



8-7 氢原子轨道的解释和表示

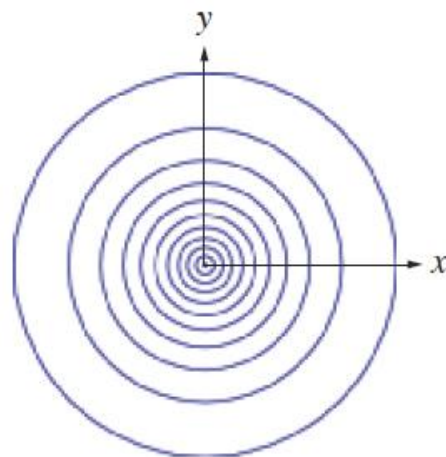
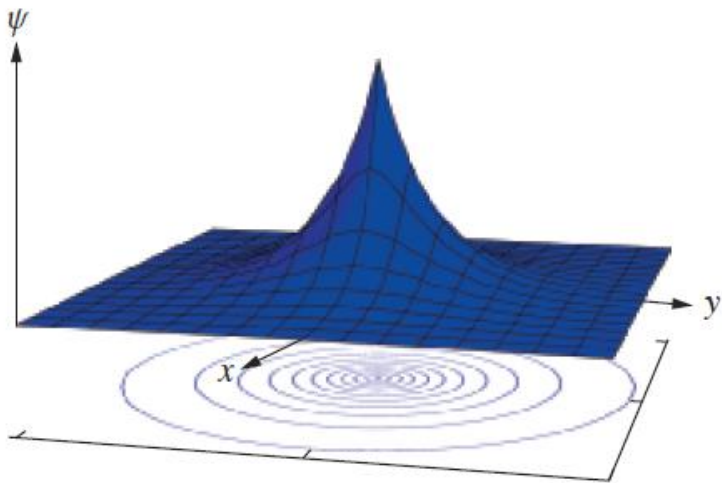
- **s轨道**：其角函数为 $\left(\frac{1}{4\pi}\right)^2$ ，极坐标下是一个圆，球坐标下是一个球。因此s轨道是圆形的
- **p轨道**：尽管三个p轨道的数学表达式不同，但它们形状相同，仅仅是方向不同。三个p轨道被标记为 p_x, p_y, p_z ，表示他们沿着 x, y, z 轴方向。p轨道的角函数在球坐标中为两个相切的球，切平面是角度节点。另外这两个球的相位（正或者负）相反，在化学键的形成中相位是很重要的因素
- **d轨道**：d轨道的角函数更加复杂， d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} 的形状相同仅方位不同， $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 不太一样。d轨道具有两个角度节点，有四个瓣它们相位交错分布
- **f, g, h轨道**的角函数相当复杂，而且不常遇到，因此不考虑其形状

8-7 氢原子轨道的解释和表示

- 完整的波函数由径向函数和角度函数乘积给出，例如1s的波函数如下

$$\psi(1s) = R(r) \times Y(\theta, \phi) = \frac{2e^{-r/a_0}}{a_0^{3/2}} \times \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \frac{e^{-r/a_0}}{\sqrt{\pi a_0^3}}$$

- 如何表示1s的波函数？一个办法是等高线图，另外可以把等高线图转化为高度图

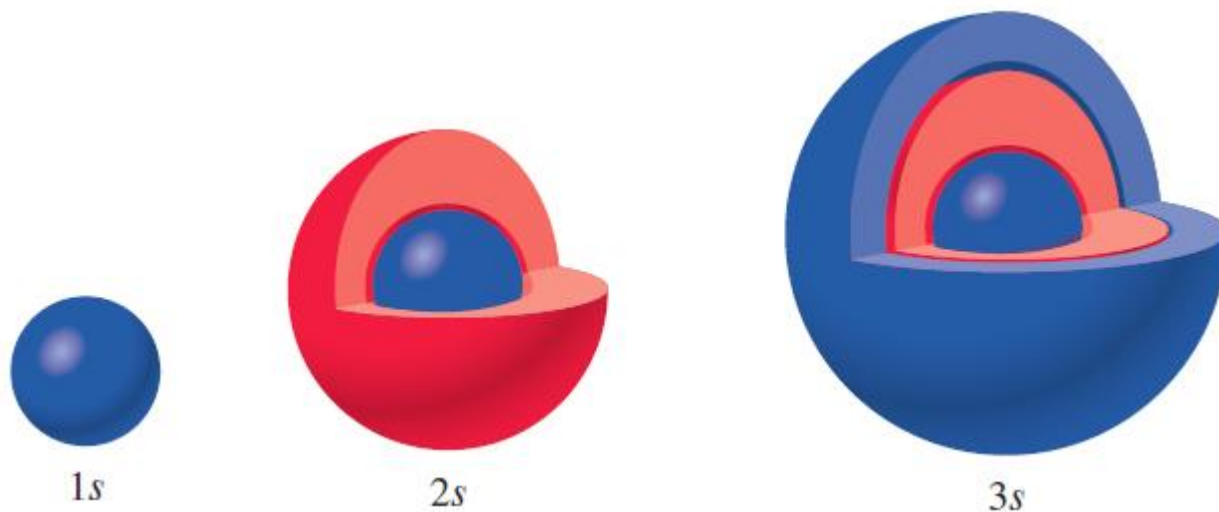


8-7 氢原子轨道的解释和表示

- $2s$ 的波函数如下

$$\psi(2s) = R(r) \times Y(\theta, \phi) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} (2 - \sigma)e^{-\sigma/2} \times \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

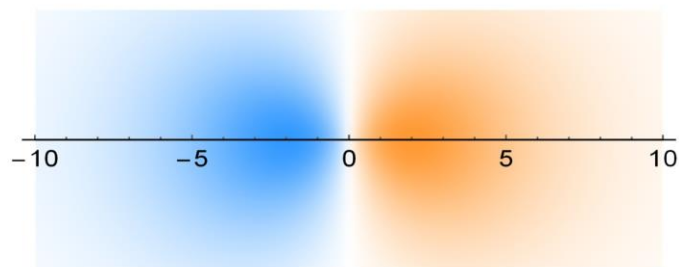
- $2s$ 在 $r = 2a_0$ 存在径向节点，而 $3s$ 存在两个径向节点



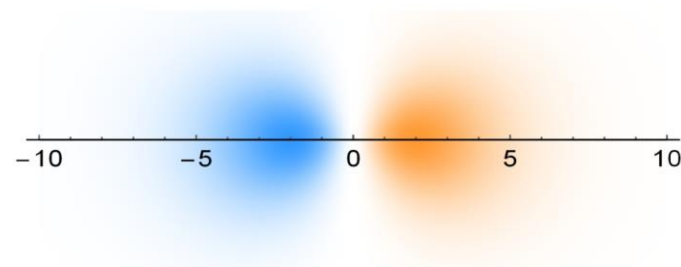
8-7 氢原子轨道的解释和表示

- $2p_x$ 的波函数如下，其没有径向节点，但存在角度节点。(b)(d)为 ψ^2

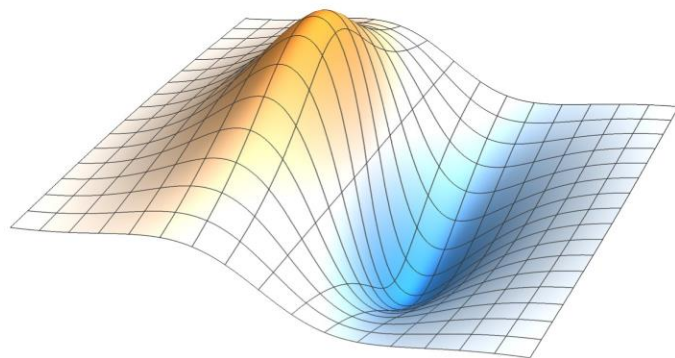
$$\psi(2p_x) = R(r) \times Y(\theta, \phi) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \sigma e^{-\frac{\sigma}{2}} \times \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta \cos\phi = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin\theta \cos\phi$$



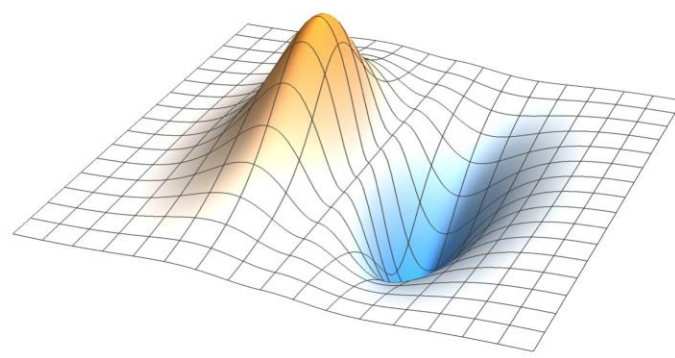
(a)



(b)



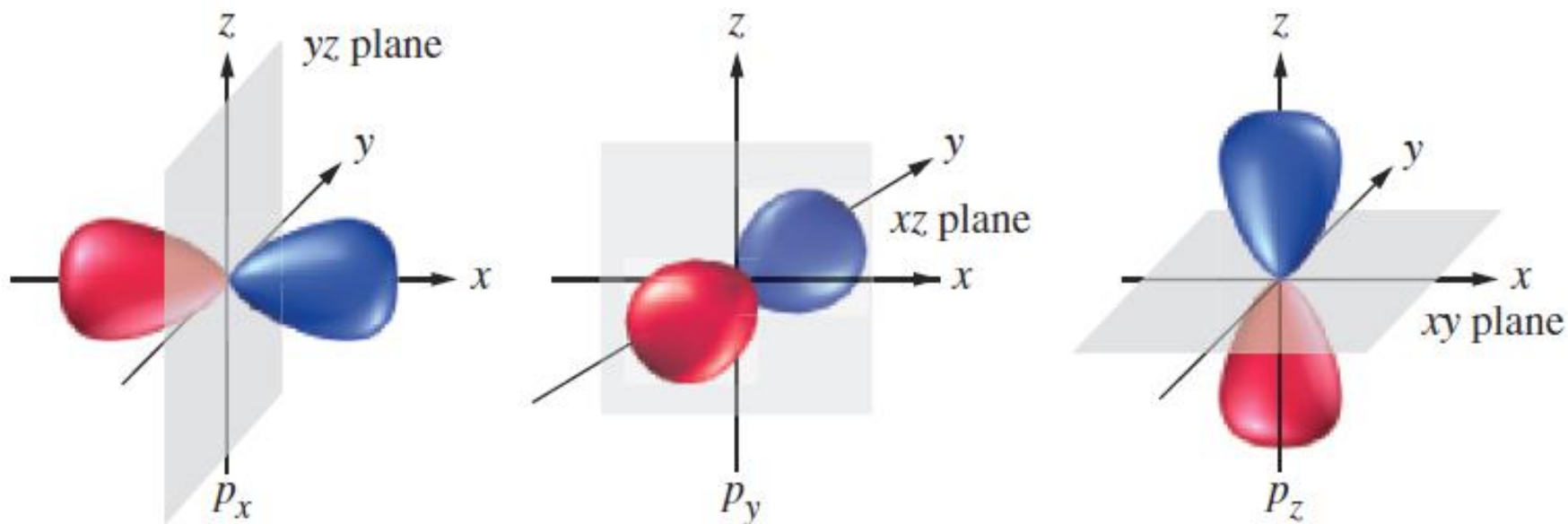
(c)



(d)

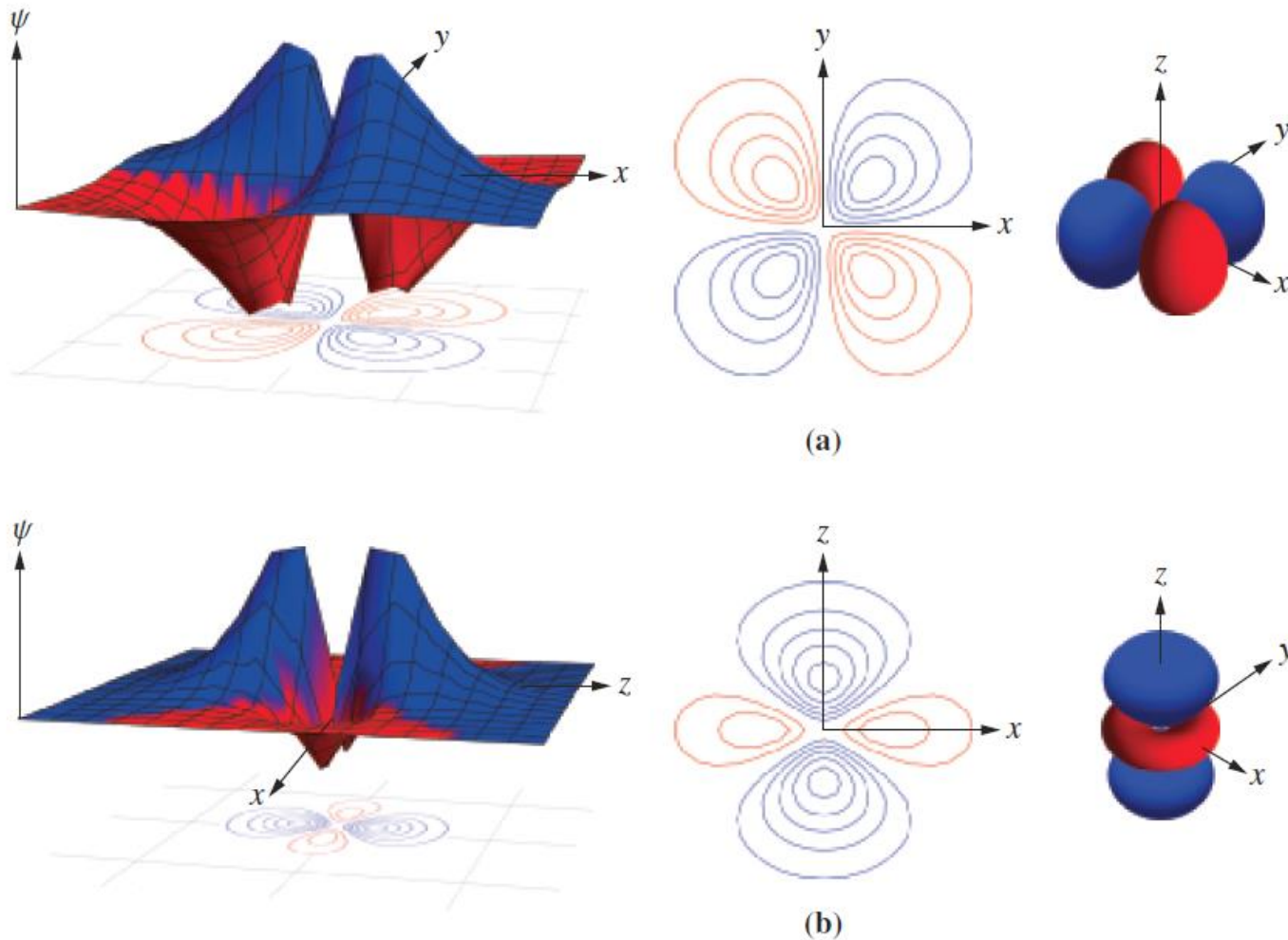
8-7 氢原子轨道的解释和表示

- 三个 $2p$ 轨道的示意图如下，注意表示方式并不符合轨道的实际形状，



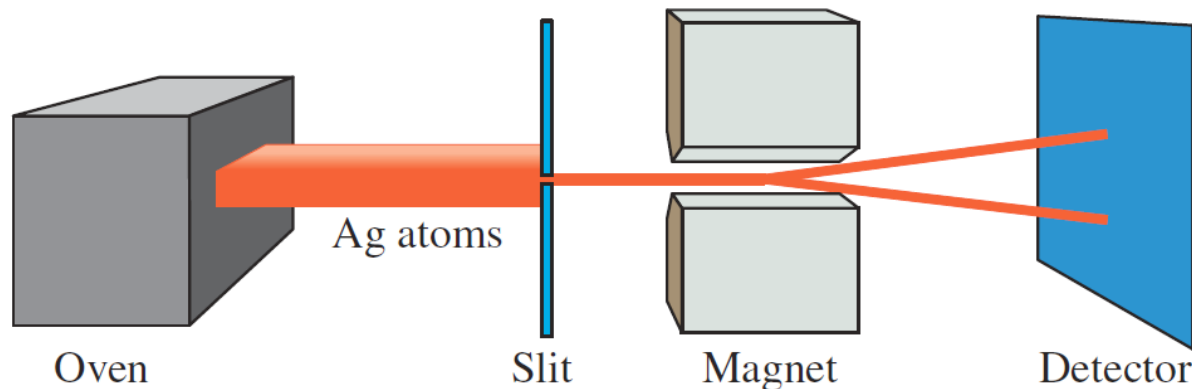
8-7 氢原子轨道的解释和表示

- 部分3d轨道的等高线图如下：



8-8 电子自旋：第四个量子数

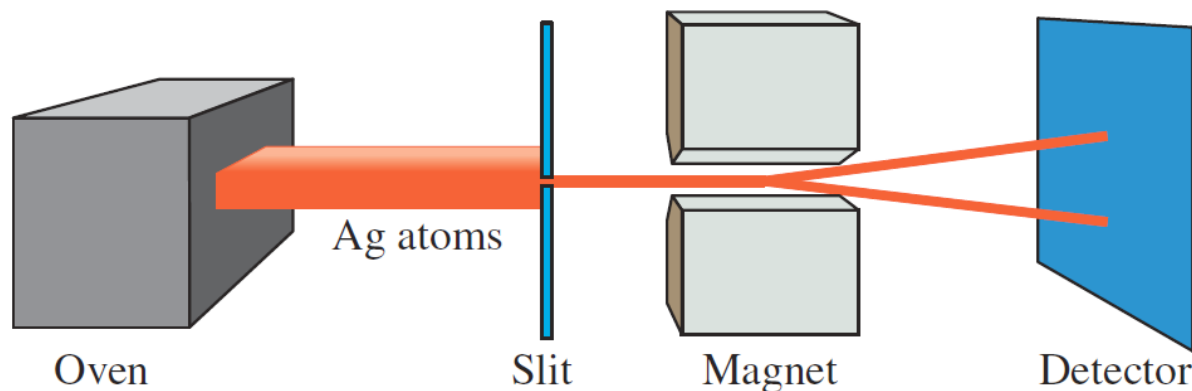
- 求解氢原子的薛定谔方程得到了三个量子数，但1925年George Uhlenbeck和Samuel Goudsmit提出电子在自转，这样可以解释氢谱的某些微小特征
- **电子自旋**有两种可能，即存在第四个量子数：自旋量子数 m_s
- 实际上粒子自旋的特征是两个量子数： s 和 m_s ， s 量子数决定产生磁场的大小，而 m_s 决定场的方向。电子的 s 量子数总是 $1/2$ ， m_s 取值范围为 $-s, -s + 1, \dots, s$ ，因此电子 m_s 取 $+1/2$ 或 $-1/2$
- 电子自旋通过Gerlach实验发现：



8-8 电子自旋：第四个量子数

■ 电子自旋通过Gerlach实验发现，简单的解释

1. 电子由于自旋而产生磁场。
2. 一对自旋相反的电子没有净磁场。
3. 处于最低能量状态的银原子只有一个未配对的电子。产生的净磁场的方向仅取决于未配对电子的自旋。
4. 在大量银原子束中，未配对电子具有 $+1/2$ 或 $-1/2$ 自旋的机会相等。银原子感应的磁场与非均匀场相互作用，银原子束分裂成两束



8-8 电子自旋：第四个量子数

- 现在我们可以通过四个量子数描述氢原子的结构了，基态氢原子的电子处于最低能级，因此 $n = 1$ ，而 ℓ 和 m_ℓ 只能取0， m_s 为 $+1/2$ 或 $-1/2$
- 化学家用 $1s^1$ 表示基态氢原子的电子，而在激发态下，例如 $n = 2$ ，电子的符号为 $2s^1$ 或者 $2p^1$
- 例题

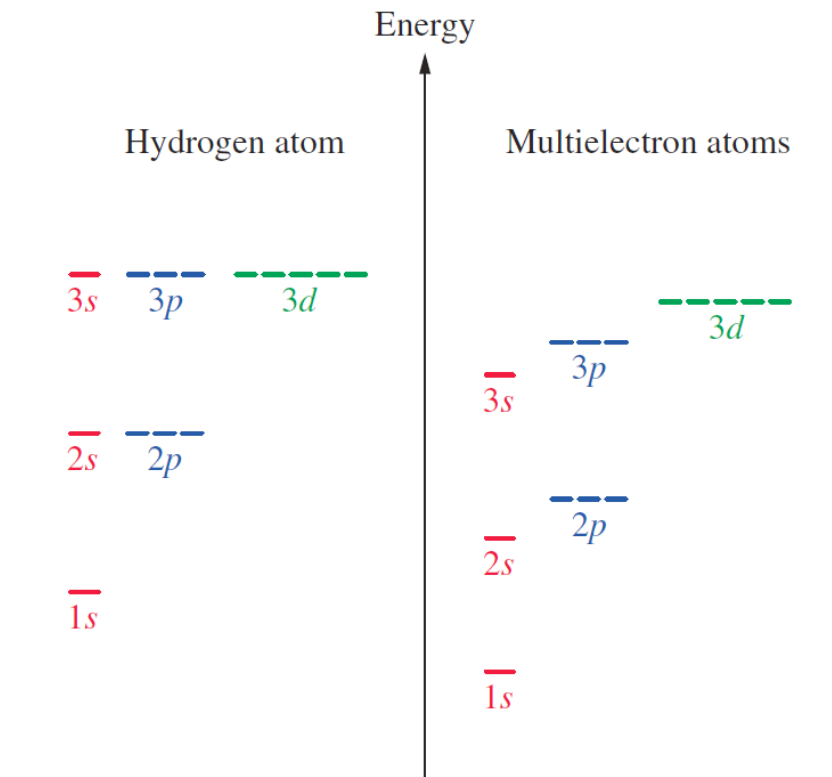
对于下面的量子数取值 (n, ℓ, m_ℓ, m_s) ，判断是否合理。若合理，写出电子的符号： $(2, 1, 0, 0)$ $(2, 0, 1, \frac{1}{2})$ $(2, 2, 0, \frac{1}{2})$ $(2, -1, 0, \frac{1}{2})$ $(2, 1, 0, -\frac{1}{2})$

8-9 多电子原子

- 多电子原子存在新的因素：电子之间的相互排斥，这直接导致多电子原子的波函数没有解析解
- 但我们可以获得数值解（近似解），大量的实验和理论证据支持以下几点概念模型：
 1. 多电子原子的波函数可以近似成轨道的叠加，每个轨道都和氢原子的轨道有相似之处；多电子原子的轨道描述了单个电子在其他电子的平均影响下的行为
 2. 具有 N 个电子的原子的总能量是 $E_a = F - G$ ，其中 F 是轨道总能量， $F = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \dots + \epsilon_N$ ，而 G 是总电子排斥。结果导致轨道能量随着 n 增加而增加，若 n 相同随着 ℓ 增加而增加
 3. 电子填充特定轨道使得 E_a 最小，但注意使得 F 最小不一定使得 E_a 最小

8-9 多电子原子

- $E_a = F - G$ 看起来有些奇怪，似乎排斥作用越大能量越低。但实际上轨道能量 ϵ_1 已经包含了1号电子和2号电子的排斥，并且会在 ϵ_2 中再次计算，所以需要 $F - G$ 来获得正确的能量
- 总之，我们可以从右图的右边为蓝图，开始一个个往里面填充电子，当然实际情况并不那么理想

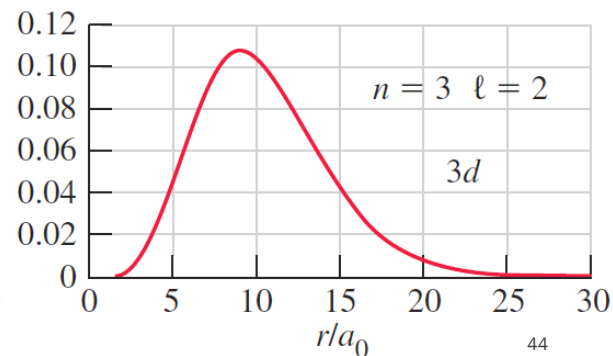
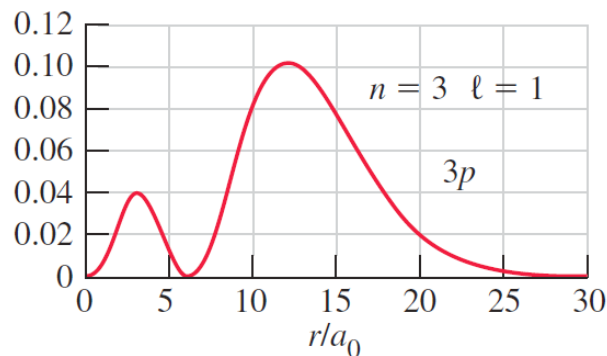
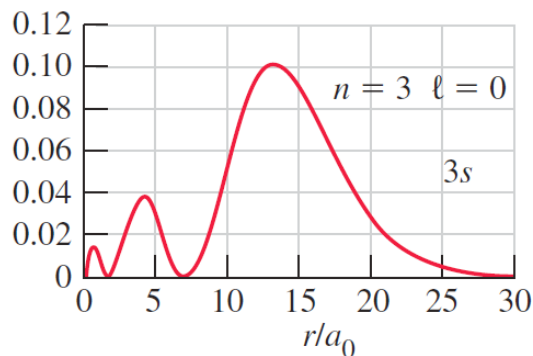
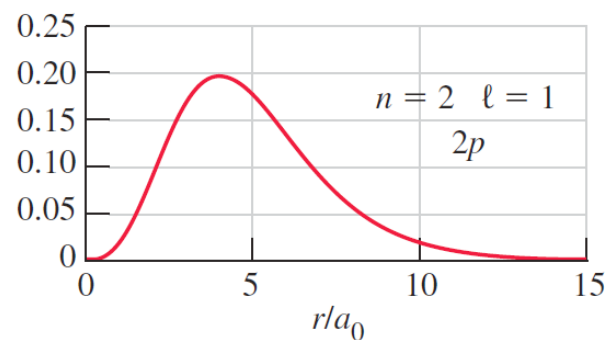
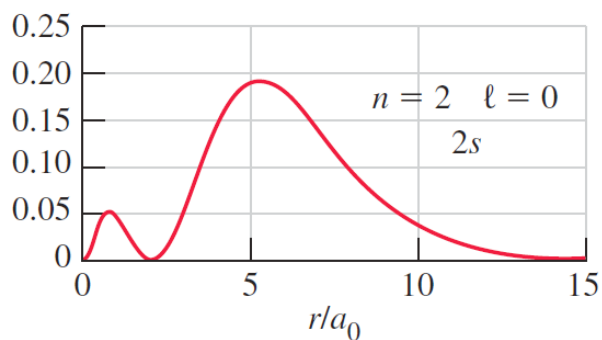
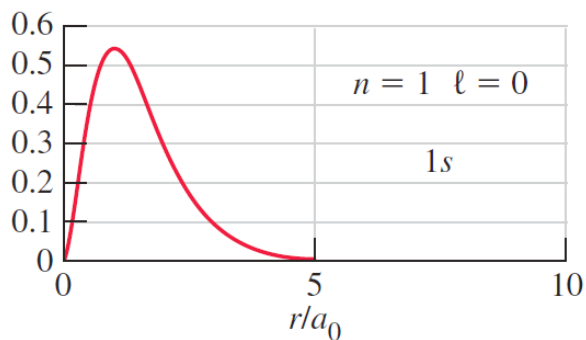


8-9 多电子原子

- 此前我们已了解， s 轨道在原子核附近具有高密度，而 p, d 轨道在原子核附近密度为0
- s 轨道电子更加接近原子核的能力称为钻穿，相比于 p, d 轨道在屏蔽核电荷方面更为有效
- 为了描述电子对原子核的钻穿，必须使用不同的概率分布来描述轨道，即电子出现在距核 r 处的概率，其等于在半径为 r 且厚度无限小的球壳中找到电子的概率
- 对于 s 轨道，这个概率与径向函数有关，为 $r^2 R(r)$ ，如何证明？
- $\psi^2(1s) = \left(\frac{1}{4\pi}\right) R^2(1s)$ ，在距核 r 至 $r + dr$ 的地方找到电子的概率是：
- $\psi^2(1s)dV_s = \left(\frac{1}{4\pi}\right) R^2(1s) \times dV_s$ ，其中 dV_s 是厚度 dr 的球壳的体积，应当等于 $4\pi r^2 dr$ ，因此概率为 $\left(\frac{1}{4\pi}\right) R^2(1s) 4\pi r^2 dr = r^2 R(r) dr$

8-9 多电子原子

- 在氢原子不同轨道的 $r^2R(r)$ 如下图
- $1s$ 电子相比 $2s$ 更加接近原子核， $2s$ 比 $2p$ 更加接近靠近原子核
- 原本电子感受到的核电荷为 Z ，因为其他电子部分屏蔽了核电荷，电子实际感受到的核的电磁力减少到 Z_{eff} ，称为**有效核电荷**

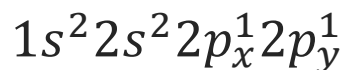
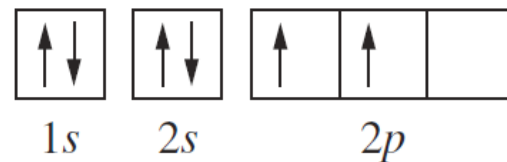
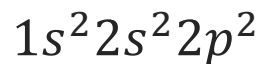


8-10 电子构型

- 原子的电子构型是指电子如何分布在能级和能层的各种轨道中
- 电子填入轨道的规则：
 1. 电子以最小化原子能量的方式占据轨道，总能量取决于轨道能量，也取决于电子电子之间的排斥。通过光谱学和磁性研究，轨道填充顺序是： $1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p\ 4s\ 3d\ 4p\ 5s\ 4d\ 5p\ 6s\ 4f\ 5d\ 6p\ 7s\ 5f\ 6d\ 7p$ 。填充顺序并不等于轨道能量高低顺序
 2. **只有两个电子可以占据相同的轨道，并且这些电子必须具有相反的自旋，即原子中不存在量子数完全相同的电子：泡利不相容原理，**
 3. **当具有相同能量的轨道（简并轨道）可用时，电子最开始单独占据这些轨道，并使得自旋平行，即具有最大平行自旋数的排列的能量低于由相同配置产生的任何其他排列：洪特规则**

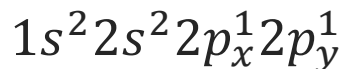
8-10 电子构型

- 电子构型有三种办法表示：*spdf*记号以及轨道图

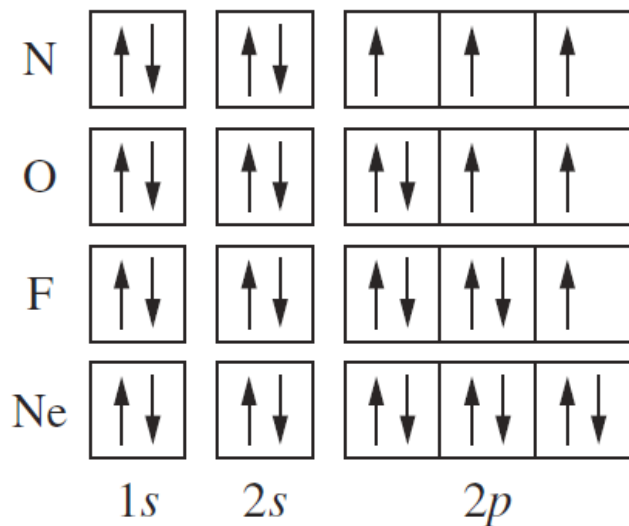


- Aufbau过程 (填充规则)** 是建立电子构型的方法，方法如下

- H $1s^1$ He $1s^2$ Li $1s^2 2s^1$ Be $1s^2 2s^2$ B $1s^2 2s^2 2p^1$ C



- N-Ne



8-10 电子构型










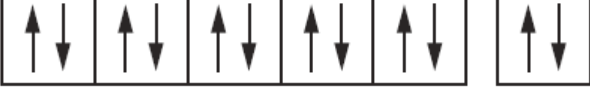
- Na-Ar 新的电子填入 $3s$ 和 $3p$ 能级，而且每个元素内部都具有 $1s^2 2s^2 2p^6$ 的构型，其和氖的构型一样，称为氖核，写成[Ne]



- K, Ca 接下来使用[Ar]表示核心，因此为[Ar] $4s^1$ 以及[Ar] $4s^2$
- Sc-Zn 过渡金属将电子填入 $3d$ 轨道，并且倾向于 d 轨道全满或半满，因此会从 $4s$ 轨道借一个电子
- 例如Cr和Cu的构型是[Ar] $3d^5 4s^1$ 以及[Ar] $3d^{10} 4s^1$

8-10 电子构型

- Sc-Zn
- Ga-Kr 正常填充 Kr:
[Ar] $3d^{10}4s^24p^6$
- Rb-Xe 正常填充 Xe:
[Kr] $4d^{10}5s^25p^6$
- Cs-Rb 正常填充 Rn:
[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$
- 其他:

Sc:	[Ar]		[Ar] $3d^14s^2$
Ti:	[Ar]		[Ar] $3d^24s^2$
V:	[Ar]		[Ar] $3d^34s^2$
Cr:	[Ar]		[Ar] $3d^54s^1$
Mn:	[Ar]		[Ar] $3d^54s^2$
Fe:	[Ar]		[Ar] $3d^64s^2$
Co:	[Ar]		[Ar] $3d^74s^2$
Ni:	[Ar]		[Ar] $3d^84s^2$
Cu:	[Ar]		[Ar] $3d^{10}4s^1$
Zn:	[Ar]		[Ar] $3d^{10}4s^2$

3d

4s

8-11 电子构型和元素周期表

- 同族元素有类似的电子构型
- 第1族，碱金属在s轨道上有1个外层电子（**价电子**），即 ns^1
- 第2族，碱土金属在s轨道上有2个外层电子，即 ns^2
- 第17族，卤素在有7个外层（价）电子，即 ns^2np^5
- 第18族，稀有气体（He除外）有8个外层电子，即 ns^2np^6
- 元素周期表分为四个区：*s*区、*p*区、*d*区和*f*区
- 根据所在的族，可以快速写出电子构型

8-11 电子构型和周期表

- 例题

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ 是什么元素？As的电子构型是什么？

锡的价电子轨道图怎么画？

Br有几个价电子？In有几个未成对电子？

- 习题：见下发的材料