

第11章 原子结构和元素周期律

The structure of the atom and the periodic properties of the elements

内容要点

1. 初步了解原子核外电子运动的近代概念、原子能级、波粒二象性、原子轨道（波函数）和电子云概念.
2. 了解四个量子数对核外电子运动状态的描述，掌握四个量子数的物理意义、取值范围
3. 熟悉 s 、 p 、 d 原子轨道的形状和方向.
4. 理解原子结构的近似能级图，掌握 s 、 p 、 d 、 f 区元素的原子结构特点.屏蔽效应、钻穿效应、核外电子排布的三原则
5. 会从原子的电子层结构了解元素性质，熟悉原子半径、电离能、电子亲和能和电负性的周期性变化.

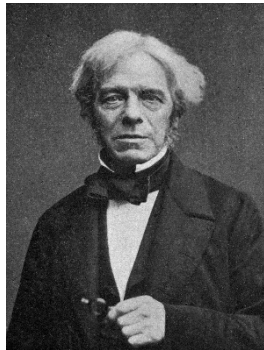
§11.1 经典有核原子模型的建立

Timeline of Atomic Theory

Democritus
~400 BC



Michael Faraday
1839



Robert Millikan
1909



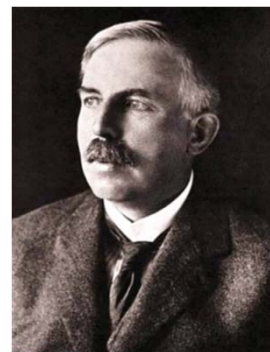
Niels Bohr
1913



John Dalton
1803



J. J. Thomson
1896



Ernest Rutherford
1909



de Broglie
1924

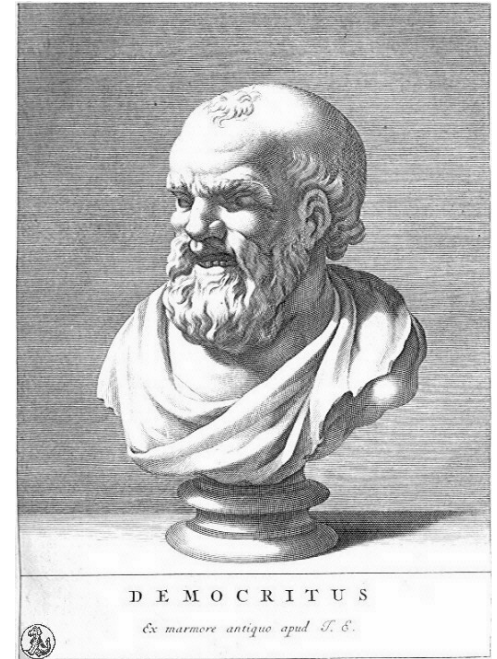


Schrödinger

Democritus

~400 BC

- He asked: Could matter be divided into smaller and smaller pieces forever, or was there a limit to the number of times a piece of matter could be divided?
- His theory: Matter could not be divided into smaller and smaller pieces forever, eventually the smallest possible piece would be obtained.
- This piece would be indivisible.
- He named the smallest piece of matter “atomos” meaning “not to be cut”.



“端，体之无序最前者也。”

—战国 《墨子》

This theory was ignored and forgotten for more than *2000* years!

Why?

- The eminent philosophers of the time, Aristotle and Plato, had a more respected, (and ultimately wrong) theory.

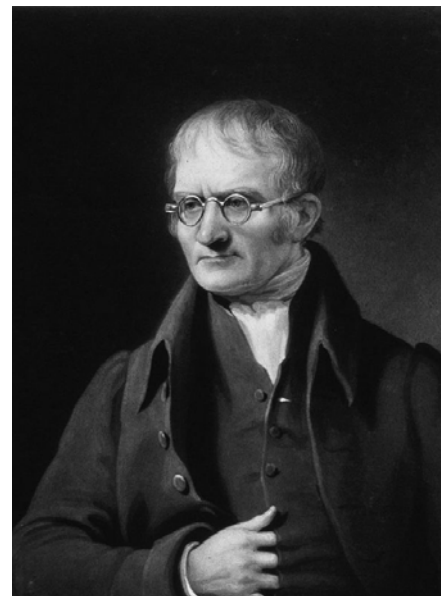


Aristotle and Plato favored the *earth, fire, air and water* approach to the nature of matter. Their ideas held sway because of their eminence as philosophers. The *atomos* idea was buried for approximately 2000 years.

Dalton's Theory

(1803年)

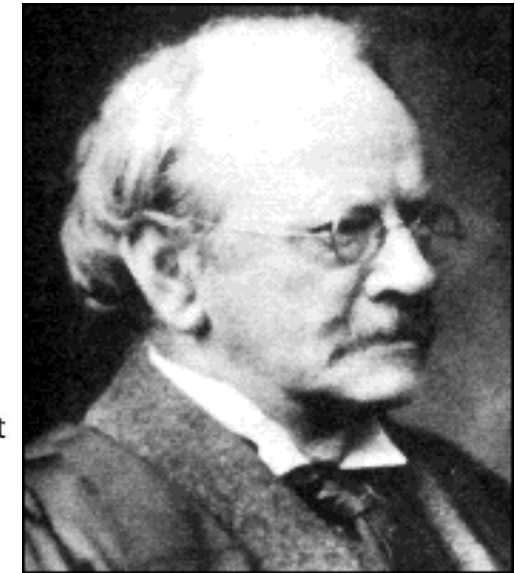
1. 元素是由非常微小的、看不见的、不可再分割的原子组成；
2. 化学反应中原子既不能创造，不能毁灭，也不能转变，所以在一切化学反应中都保持自己原有的性质。
3. 同一种元素的原子其形状、质量及各种性质都相同；不同元素的原子的形状、质量及各种性质则不相同，原子的质量(而不是形状)是元素最基本的特征。
4. 不同元素的原子以简单的数目比例相结合，形成化合物。



John Dalton
1766 - 1844

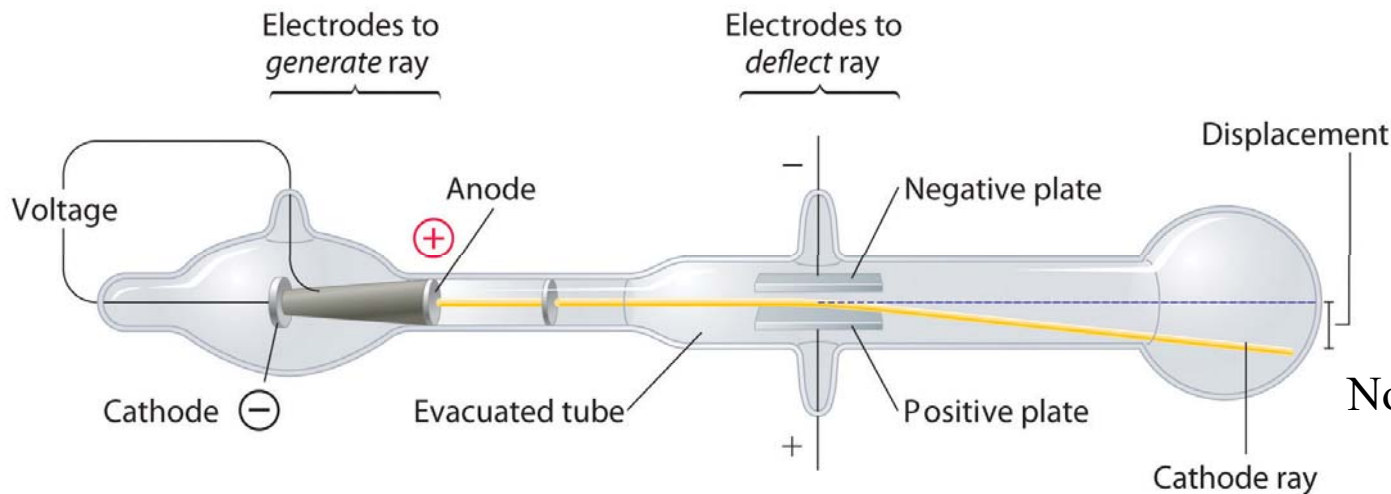
J.J. Thomson

1897



1856-1940

Nobel Prize in Physics 1906



Cathode rays could be deflected, or bent, by magnetic or electric fields--cathode rays consist of charged particles

Particles were emitted by the negatively charged cathode and repelled by the negative terminal of an electric field-- the particles had a net negative charge; these particles are now called electrons.

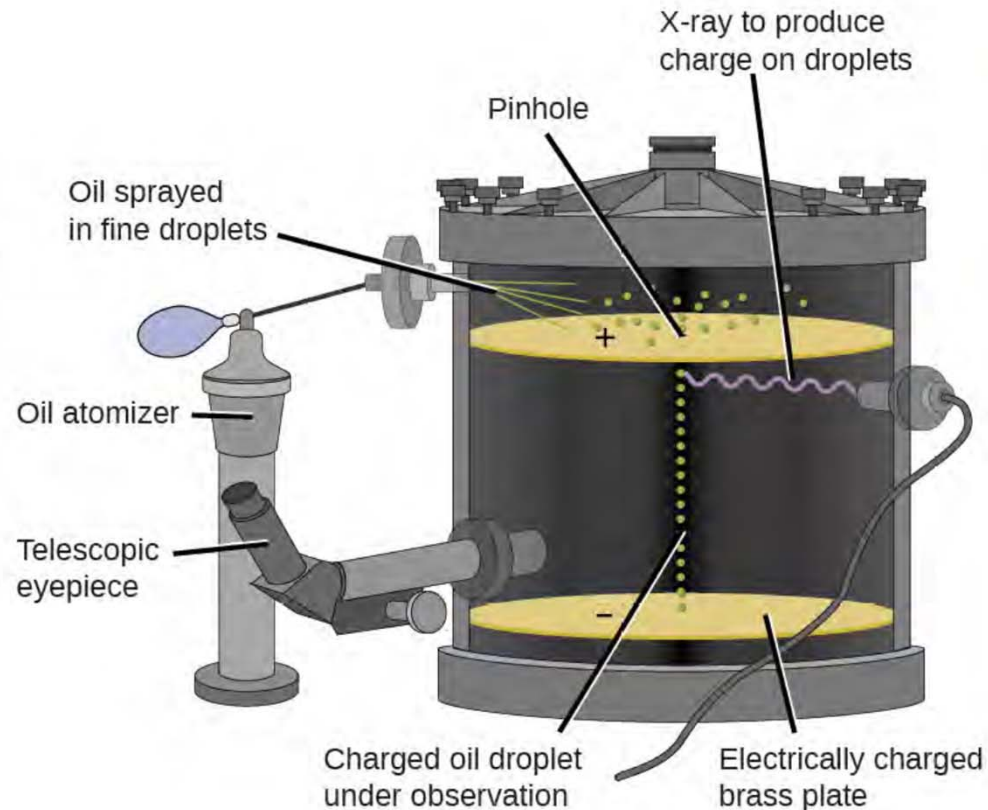
measuring the extent of the deflection of the cathode rays in magnetic or electric fields of various strengths--calculate the mass-to-charge ratio of the particles

$$e/m = 1.76 \times 10^{11} \text{ C}\cdot\text{kg}^{-1}$$

mass-to-charge ratio of cathode rays is independent of the nature of the metal electrodes or the gas--which suggested that electrons were fundamental components of all atoms

Oil drop experiment

Robert Millikan (1906)



Oil drop	Charge in coulombs (C)
A	$4.8 \times 10^{-19} \text{ C}$
B	$3.2 \times 10^{-19} \text{ C}$
C	$6.4 \times 10^{-19} \text{ C}$
D	$1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$
E	$4.8 \times 10^{-19} \text{ C}$

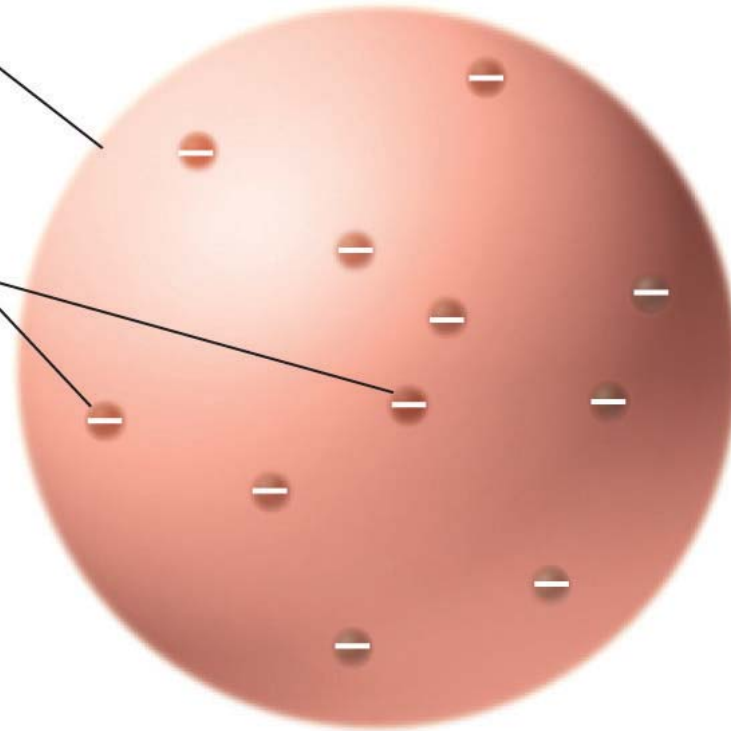
- charged oil drops in electric field →
- electric force opposed gravity – drop floats
- droplet charge in multiples of electron charge
- found electron mass by using q/m from Millikan

$$q_e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg very very small}$$

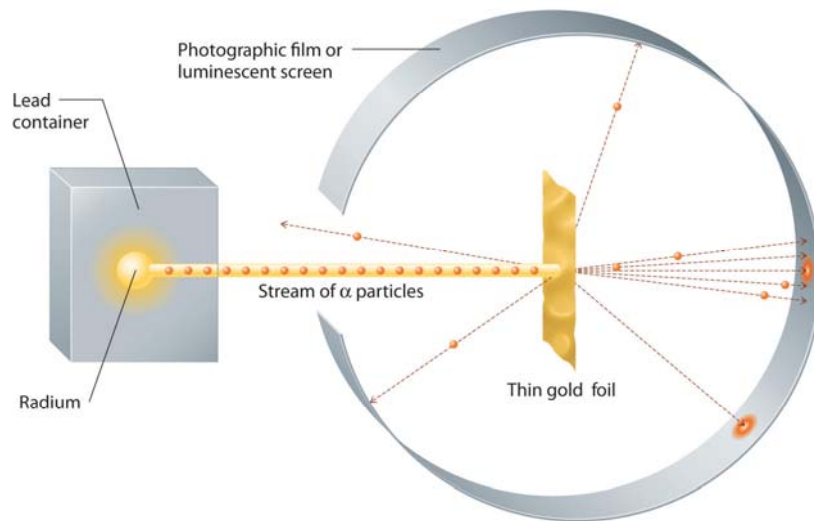
Positively
charged
matter

Negatively
charged
electrons

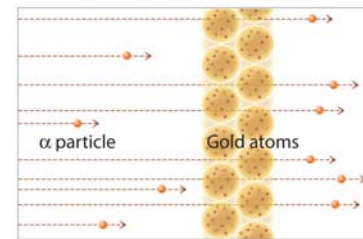


Thomson's Plum Pudding or Chocolate Chip Cookie Model of the Atom. In this model, the electrons are embedded in a uniform sphere of positive charge.

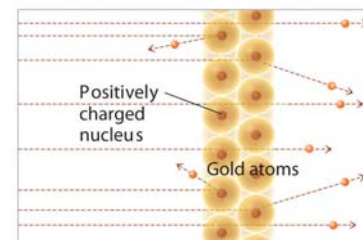
E. Rutherford



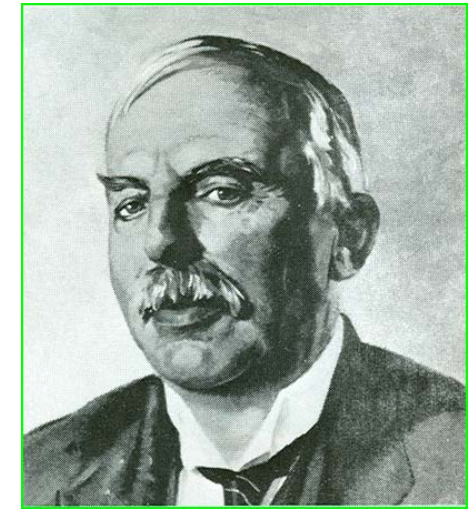
(a) Rutherford's experiment



(b) What Rutherford expected if Thomson's model were correct

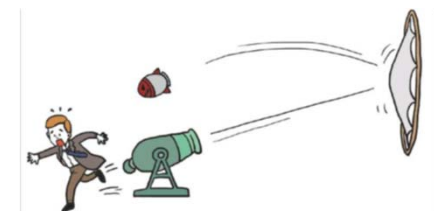


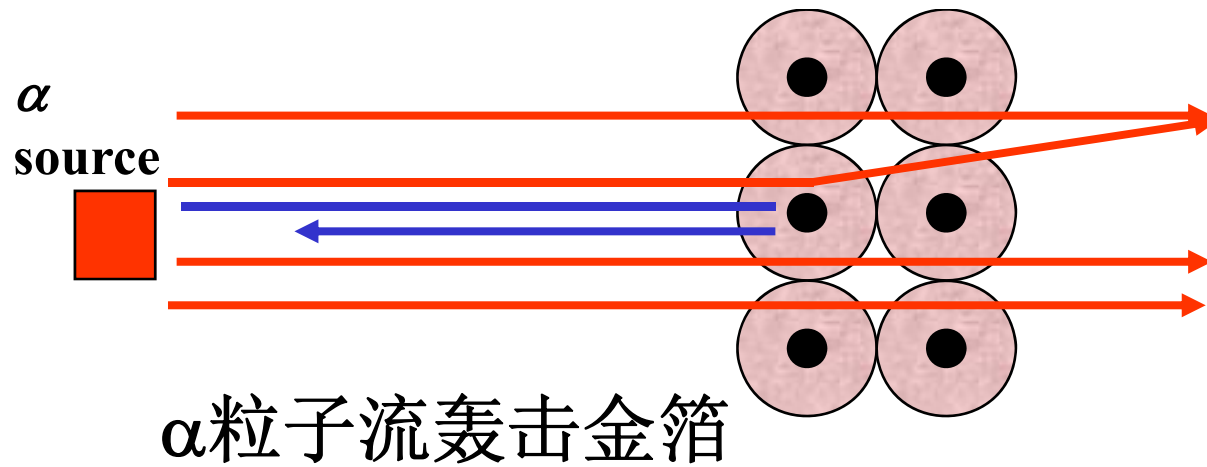
(c) What Rutherford actually observed



“It was almost as incredible as if you fired a 15-inch shell at a piece of tissue paper and it came back and hit you.”

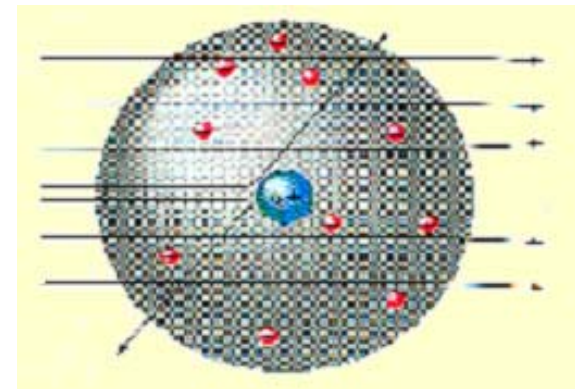
- Most of the positively charged “bullets” passed right through the gold atoms in the sheet of gold foil without changing course at all.
- Some of the positively charged “bullets,” however, did bounce away from the gold sheet as if they had hit something solid. He knew that positive charges repel positive charges.
- This could only mean that the gold atoms in the sheet were mostly open space. Atoms were not a pudding filled with a positively charged material.
- Rutherford concluded that an atom had a small, dense, positively charged center that repelled his positively charged “bullets.”
- He called the center of the atom the “nucleus”
- The nucleus is tiny compared to the atom as a whole.





大偏转的 α 粒子出现的几率为 10^{-5} ，即十万个 α 粒子中，只有一个 α 粒子发生 90° 以上的偏转→电子很小，不会阻碍 α 粒子通行。

结论：原子中的正电荷和质量集中在一个很小的核上，其余大部分是空的。



带核模型（1911年）

Rutherford 根据 α 粒子散射实验，创立了核型原子模型 其要点是：

1. 所有原子都有一个核即原子核(*nucleus*);
2. 核的体积只占整个原子体积极小的一部分;
3. 原子的正电荷和绝大部分质量集中在核上;
4. 带负电的电子在核外空间绕核高速运动。

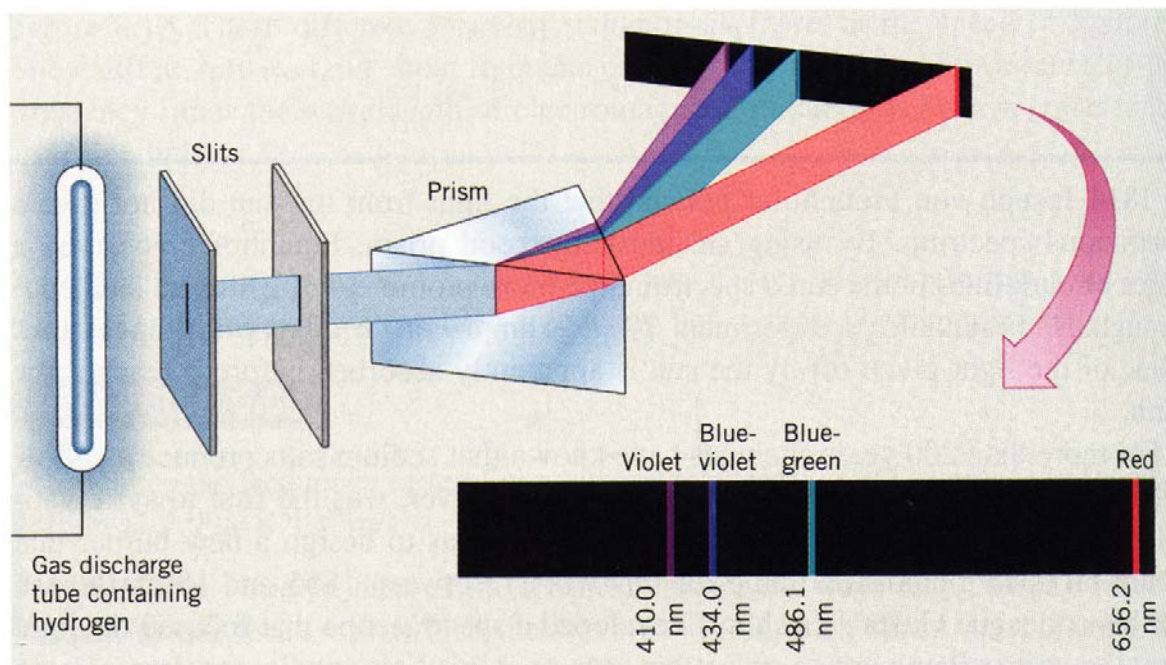
(像行星绕着太阳那样)

§11.2 氢原子光谱和Bohr氢原子理论

Hydrogen Atomic Spectrum and Bohr Hydrogen Atom Theory

一、氢原子光谱

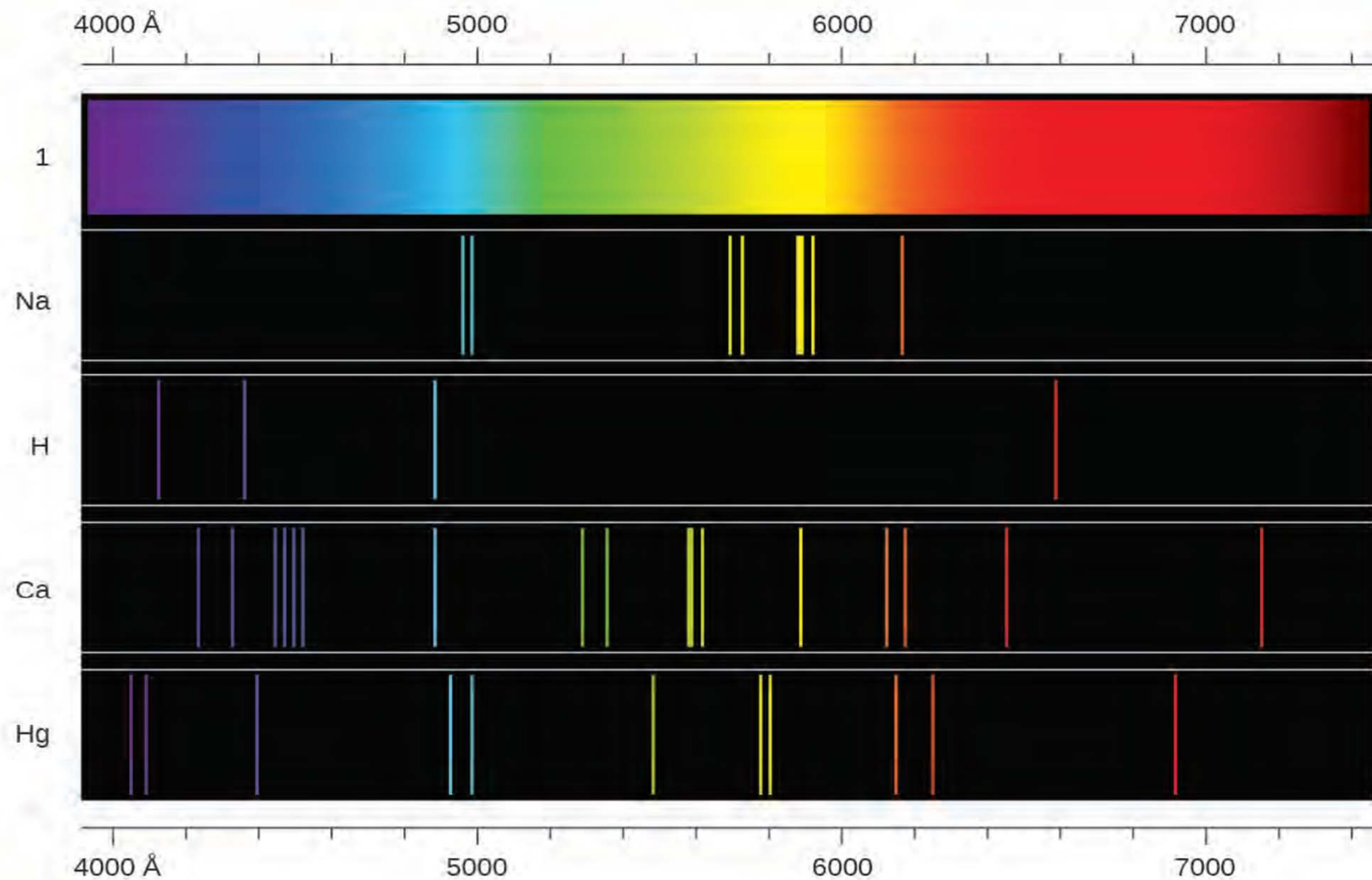
当原子、离子或分子被火焰、电弧等激发时，能够发出一系列具有一定频率独特的光谱线，反映出原子内部电子的能级信息。



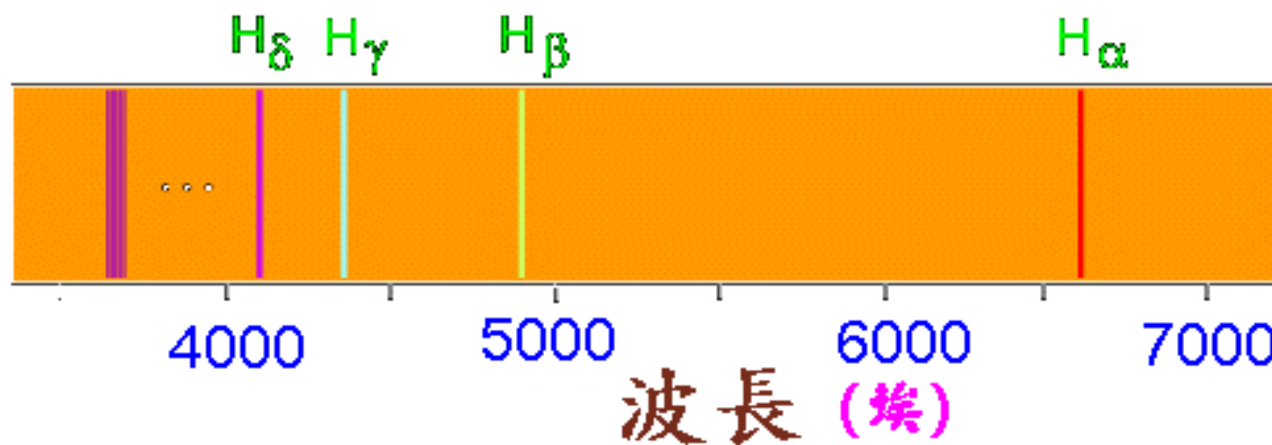
氢原子光谱特征：

- ①不连续、线状
- ②很有规律。

每种元素有特定的光谱。
(从上到下) 白光、钠、氢、钙、汞的发射光谱



巴尔麦线系



在**可见光区**，氢光谱的光谱只由几根分立的线状谱线组成，其波长和代号如下所示：

谱线	H α	H β	H γ	H δ	H ϵ ...
编号(n)	1	2	3	4	5 ...
波长/nm	656.279	486.133	434.048	410.175	397.009 ...

从红到紫，谱线的波长间隔越来越小。 $n > 5$ 的谱线密得用肉眼几乎难以区分。

1885年，瑞士的巴尔麦（J.J. Balmer 1825-1898）发现，谱线波长(λ)与编号(n)之间存在如下经验方程

$$\lambda_n = 364.56 \times \frac{n^2}{n^2 - 4} \text{ (nm)} \quad n=3,4,5,6$$

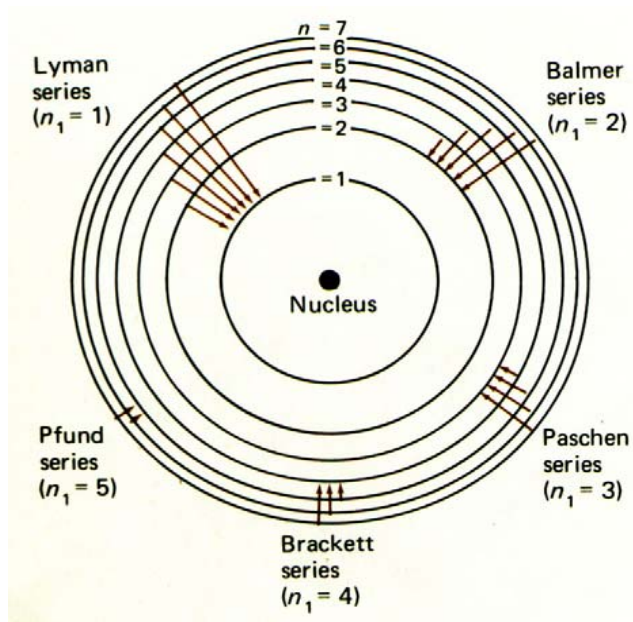
里德堡(J.R. Rydberg 1854-1919)把巴尔麦的经验方程改写成如下的形式:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$\bar{\nu}$:为波数 R:为里德堡常数

对于氢原子来说, 其值为 $1.097 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$, n_i 为正整数, 且 $n_1 < n_2$

- 氢的红外光谱和紫外光谱的谱线也符合里德堡方程, 当 $n_1=2$ 时, 所得到的是可见光谱的谱线, 称为巴尔麦系,



氢原子光谱由五组线系组成，即紫外区的莱曼(Lyman)系，可见区的巴尔麦(Balmer)系，红外区的帕邢(Paschen)系、布莱克特(Brackett)系和芬得(Pfund)系。任何一条谱线的波数(wave number)都满足简单的经验关系式：

$$\tilde{\nu} = R_{\infty} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

R 为里德堡常量, n_2 大于 n_1 , 二者都是不大的正整数。
各线系 n 的允许值见下表：

The allowed values for n in above equation

Name	n_1	n_2
Lyman series	1	2,3,4,...
Balmer series	2	3,4,5,...
Paschen series	3	4,5,6,...
Brackett series	4	5,6,7,...
Pfund series	5	6,7,8,...

例如：对于Balmer线系的处理

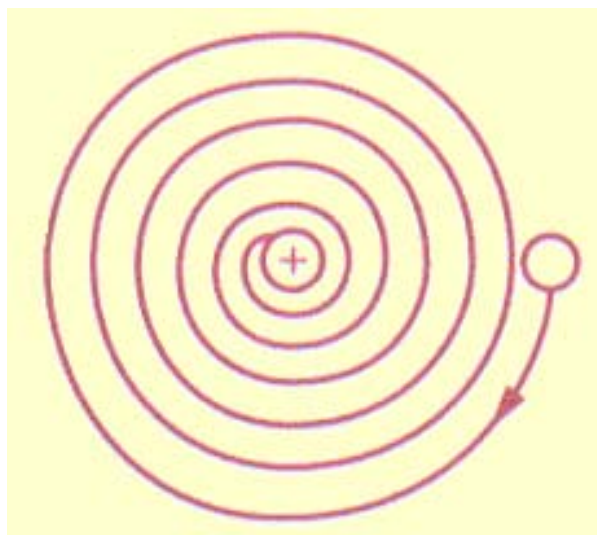
$$\nu = 3.289 \times 10^{15} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{s}^{-1}$$

- $n = 3$ 红 (H_{α})
- $n = 4$ 青 (H_{β})
- $n = 5$ 蓝紫 (H_{γ})
- $n = 6$ 紫 (H_{δ})

经典电磁理论

光谱应是连续

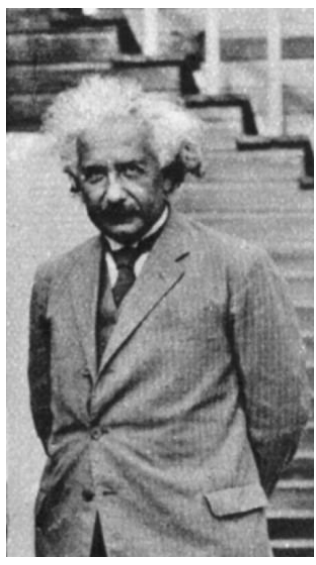
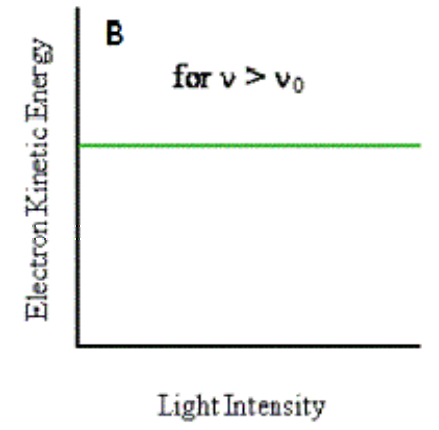
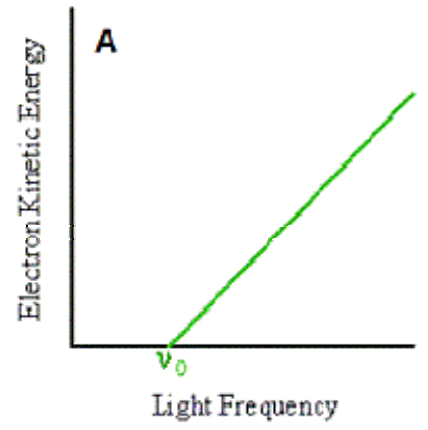
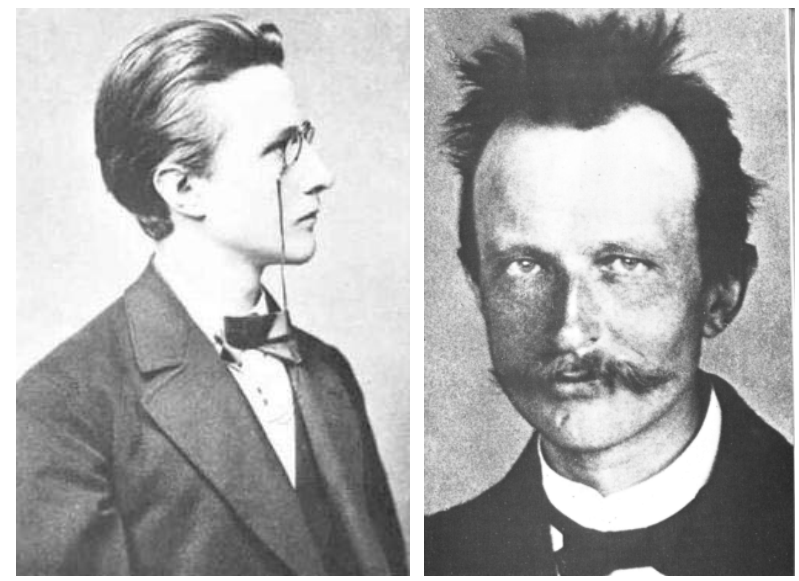
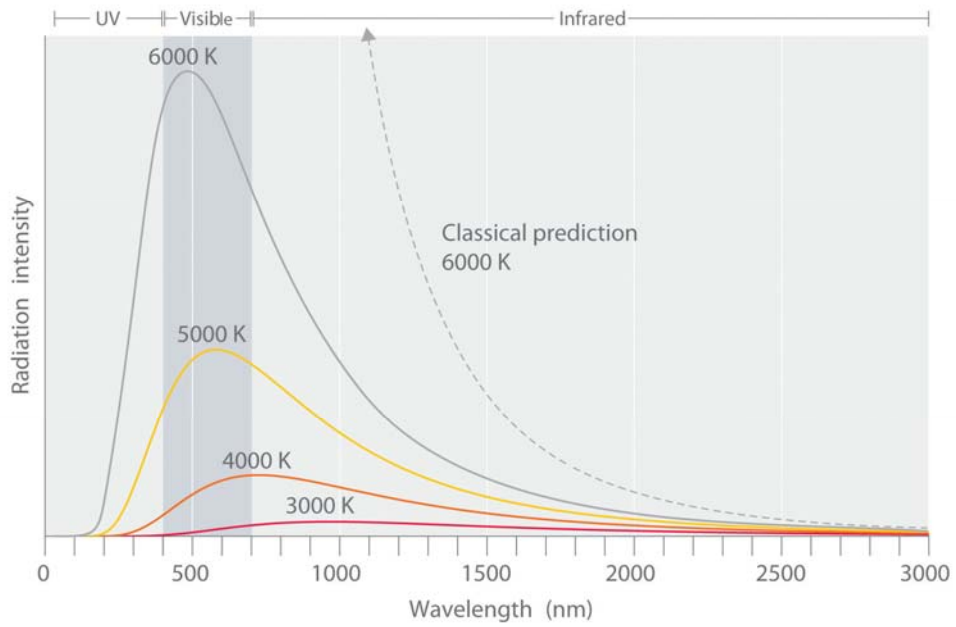
原子是不稳定体系



矛盾



- ①核外电子不会毁灭
- ②氢光谱是线状光谱



玻尔理论 (Bohr's Model, 1913)



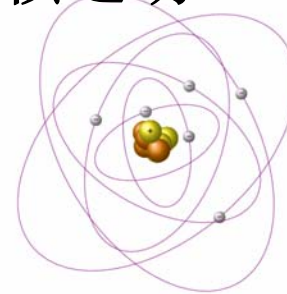
Niels Bohr

I. 定态假设

电子只能在若干圆形的固定轨道上绕核运动。

稳定状态
(定态)

- 电子作圆周运动
- 不辐射电磁波
- 这些定态的能量不连续



II. 角动量量子化假设

核外电子在上述轨道上运动时，角动量 L 是量子化的。

$$L = mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

- 式中 m 和 v 分别代表电子的质量和速度, r 为轨道半径, h 为普朗克常量, n 叫做量子数(*quantum number*), 取1,2,3,...等正整数.
- 轨道角动量的量子化意味着轨道半径受量子化条件的制约,
- 图中示出的这些固定轨道, 从距核最近的一条轨道算起, n 值分别等于1,2,3,4,5,6,7; $n = 1$ 时允许轨道的半径为 **53 pm**, 这就是著名的**玻尔半径**.

□ 定态(*stationary state*):

所有这些允许能态之统称. 核外电子只能在有确定半径和能量的定态轨道上运动, 且不辐射能量.

□ 基态(*ground state*):

n 值为 1 的定态. 通常电子保持在能量最低的这一基态. 基态是能量最低即最稳定的状态.

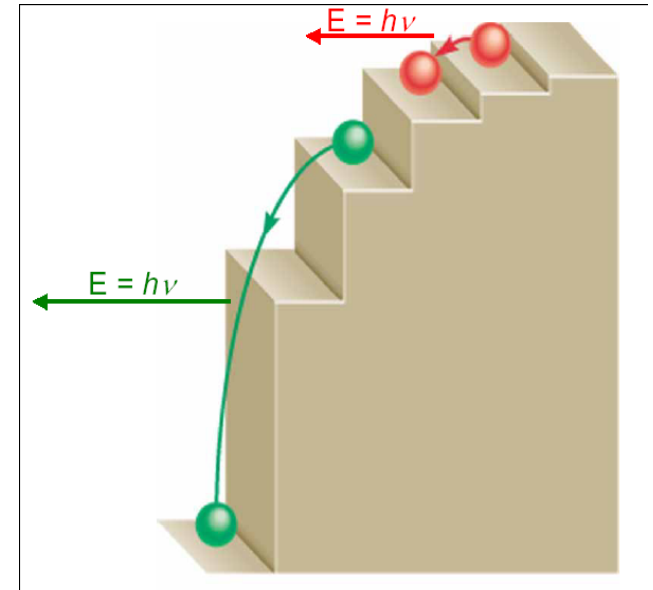
□ 激发态(*excited states*):

指除基态以外的其余定态. 各激发态的能量随 n 值增大而增高. 电子只有从外部吸收足够能量时才能到达激发态.

III. 能量的吸收和发射

玻尔模型认为，只有当电子从较高能态(E_2)向较低能态(E_1)跃迁时，原子才能以光子的形式放出能量(即定态轨道上运动的电子不放出能量)，光子能量的大小决定于跃迁所涉及的两条轨道间的能量差。根据普朗克关系式，该能量差与跃迁过程产生的光子的频率互成正比： $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$

反之，如果电子由能量为 E_1 的轨道跃至能量为 E_2 的轨道，显然应从外部吸收同样的能量。

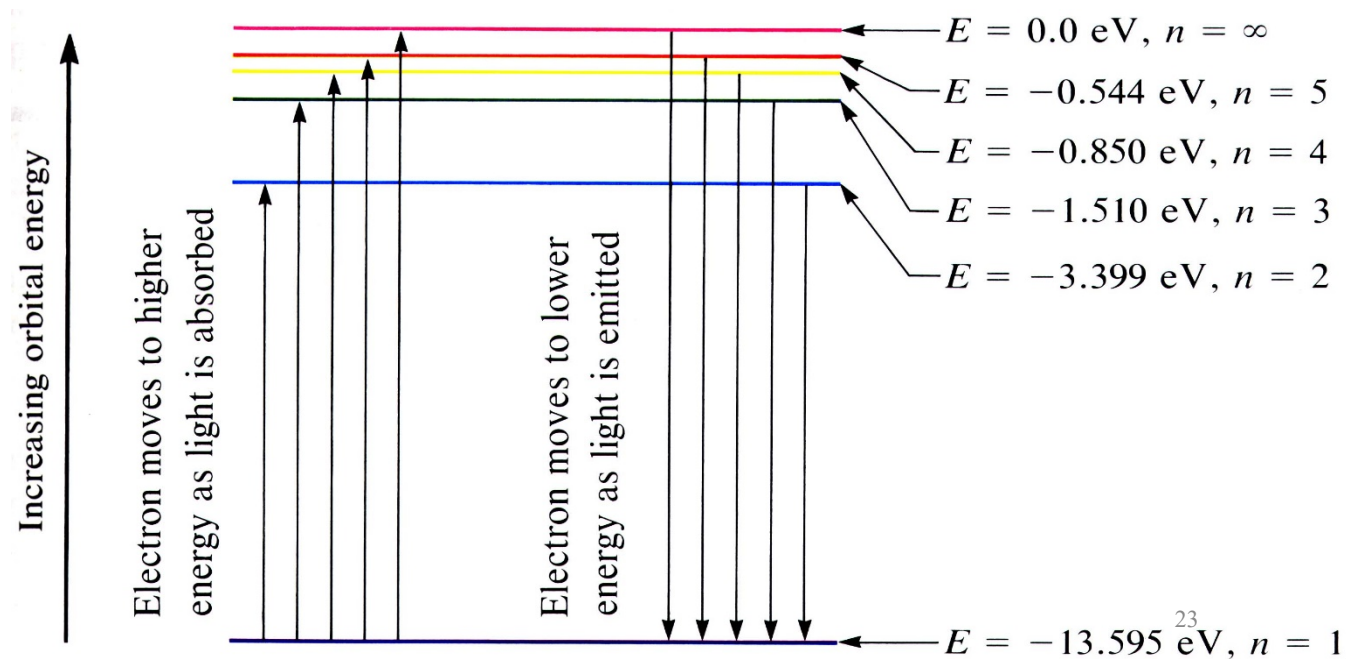


$$h\nu = E_2 - E_1$$
$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

E : 轨道的能量

ν : 光的频率

h : Planck常数



氢原子的电子轨道半径和能级

(1) 轨道量子化

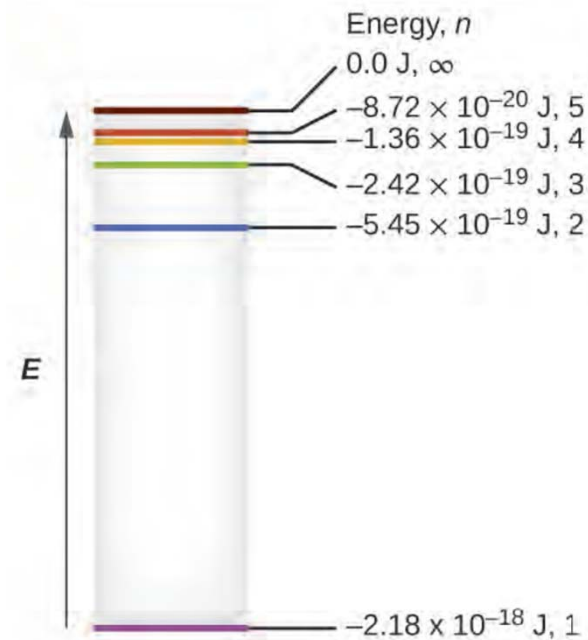
$$r_n = n^2 \left(\frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \right) = n^2 r_1, \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

其中 $r_1 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 5.29 \times 10^{-11} (m)$ **53 pm 玻尔半径**

(2) 氢原子的能级

$$E_n = \frac{1}{n^2} \left(-\frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \right) = \frac{E_1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

其中 $E_1 = -\frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} = -13.6 eV$ **基态能级**



轨道和能级都是量子化

➤ 对光谱规律解释

• 里德伯常数的理论值

$$\nu = (E_n - E_k)/h = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$R_{\text{理论值}} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = 1.0973731 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

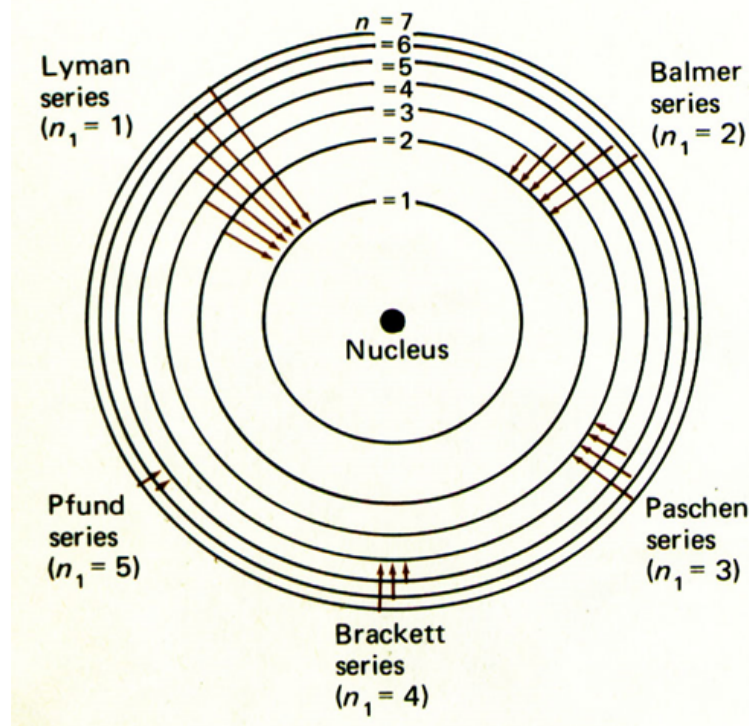
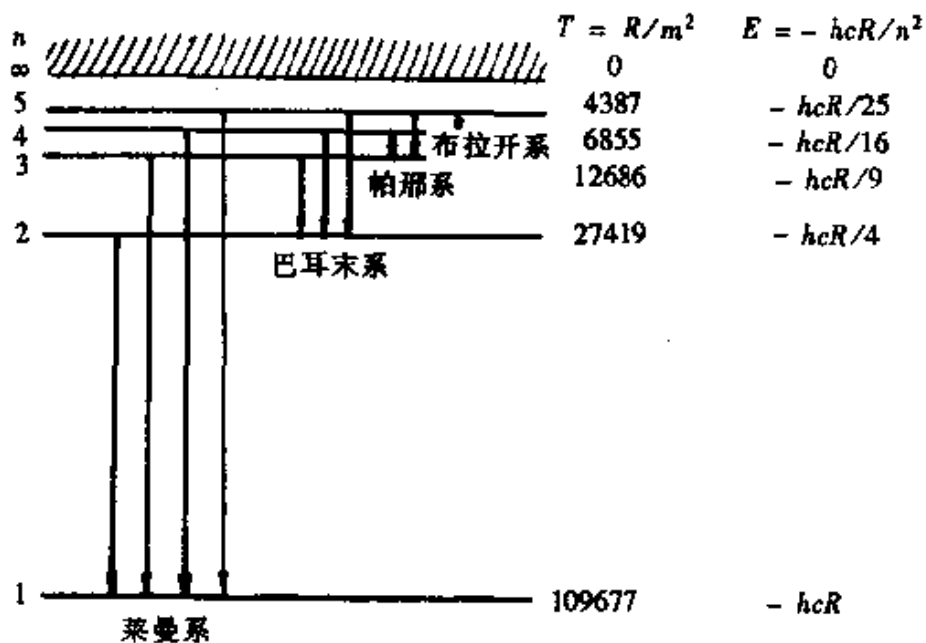
实验值 $R = 1.0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

符合得非常好！！

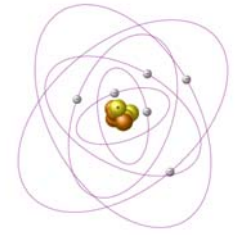
能级和光谱线系的形成

$$R_{\text{理论值}} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \quad E_1 = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \quad \longrightarrow \quad E_1 = -hcR$$

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} = -\frac{hcR}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$



玻尔理论的成功



指出了经典物理的规律不能完全适用于原子内部，提出了微观体系特有的量子规律。

(A) 计算出来的Rydberg常数 R 与实验值非常接近, 计算出来的氢原子的轨道半径及能级与实验值非常接近。

(B) 解释了氢原子光谱线是不连续的、氢原子光谱线的规律性，并提出了量子数的概念

(C) 玻尔理论能够成功地应用到**仅含一个电子**的类氢离子，如： He^+ 、 Li^{2+} 、 Be^{3+} 等离子（ \rightarrow 这些体系中**仅需考虑电子与核的作用类，而无电子间相互作用**）

玻尔理论的局限性

- (a) 不能解释多电子原子的光谱线
- (b) 不能解释氢原子光谱的精细结构
- (c) 不能计算谱线的强度

✓ 这些局限性均源于波尔模型的半量子性-半经典性实质!!!

§11.3 微观粒子特性及其运动规律

§11.3.1 微观粒子波粒二象性

1、德布罗意假设 1924年

光的波粒二象性，以此建立起来的两个关系式

$$E = h\nu, \quad P = mv = h/\lambda$$

会不会也适用于实物粒子？



例：子弹的质量为0.01kg，运动速度为1000m/s，电子质量为 9.11×10^{-31} kg，运动速度为 5×10^6 m/s，求子弹和电子的de Broglie波长。

解：

对宏观粒子子弹： $\lambda = h/mv = 6.626 \times 10^{-25}$ Å

对微观粒子电子： $\lambda = 1.46$ Å

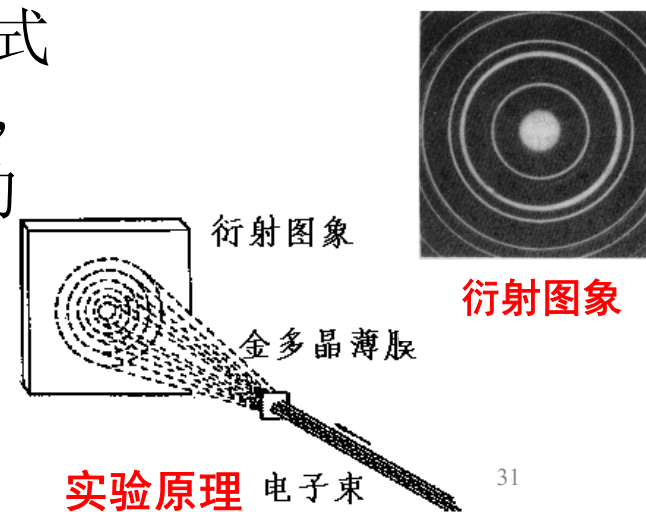
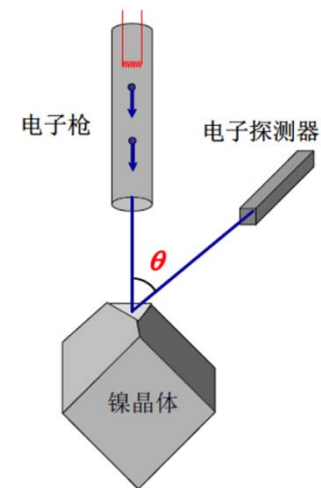
1924年11月29日， de Broglie博士论文答辩会上，答辩委员会主任佩兰提问“怎么样才能在实验上观测到你所推测的电子波？” de Broglie回答：“在电子通过一个小孔时可能会出现衍射现象...”

2. 电子衍射实验—de Broglie假设的实验验证

1925年，Davisson和Germer第一次得到了电子在单晶体中衍射的现象(Ni 氧化，单晶)，1927年他们又精确地进行了这个实验。实验发现，从衍射数据中求得的电子的物质波波长与从de Broglie 关系式中计算出的波长一致。

Thomson 1927年使用快电子通过金属箔得到电子衍射图，计算结果也与从de Broglie关系式中计算出的波长一致。加磁场衍射条纹偏移，证明是电子衍射的结果，而不是X射线造成的衍射。

Davisson和Thomson 1937年Nobel物理奖



实验原理 电子束

3. 微观粒子波粒二象性要点

(1) 实物粒子既具有粒子性，又具有波动性，是粒子性和波动性的统一

(2) 质量为 m 的自由粒子以速率 v 运动时，它的粒子性表现在具有能量 E 和动量 P ；它的波动性表现在具有频率 ν 和波长 λ

$$E = h\nu \quad P = mv = h/\lambda$$

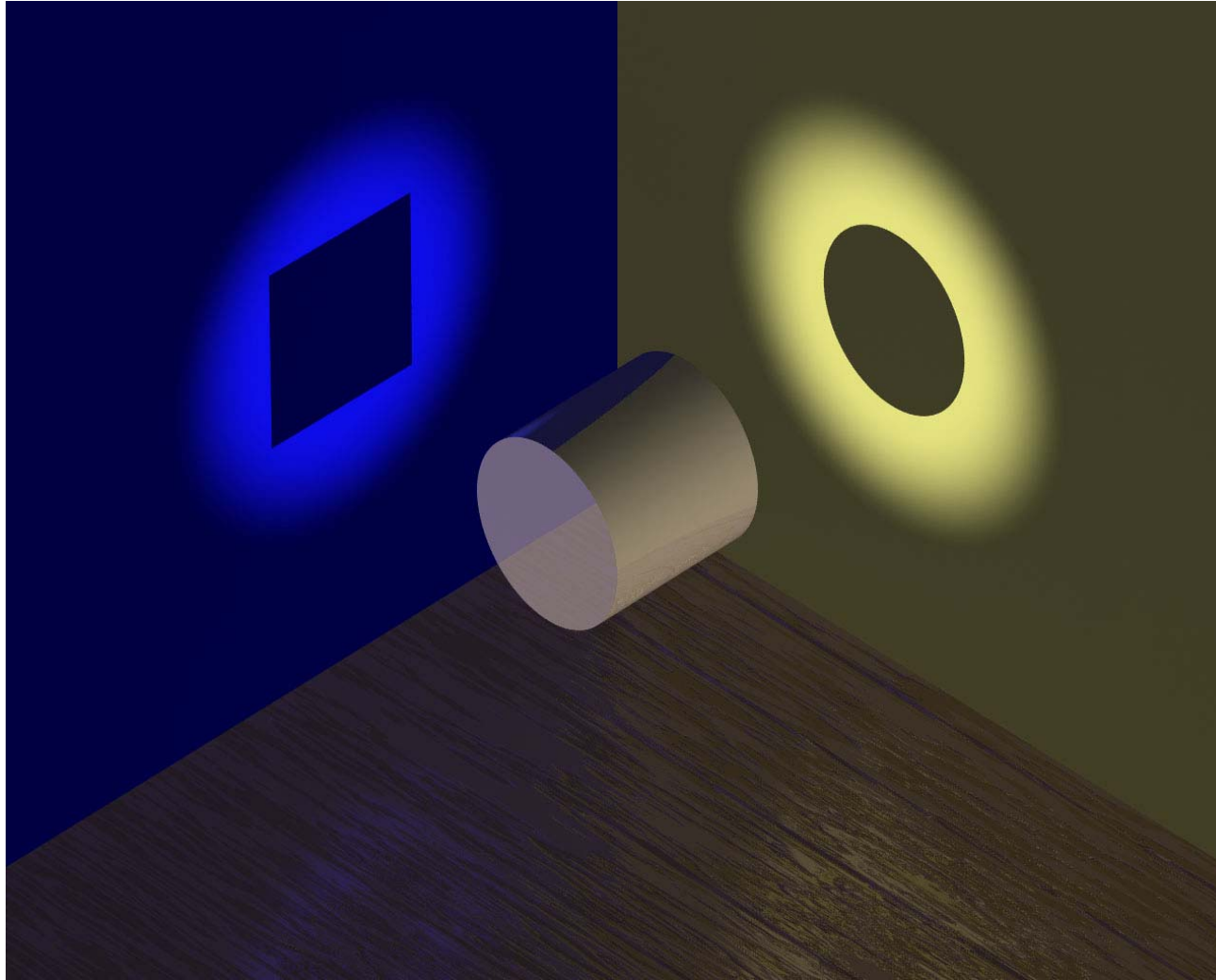
这种波称为德布罗意波(de-Broglie wave)，也叫物质波(matter wave)。

1.9g子弹， $v = 3.2 \times 10^4 \text{ cm/s}$ ， $\lambda = 1.1 \times 10^{-23} \text{ (\AA)}$

只表现出粒子性

几种物质的德布罗意波长

物质	质量/g	速度 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$	λ/m	波动性
慢速电子	9.1×10^{-28}	5.9×10^7	1.2×10^{-9}	显著
快速电子	9.1×10^{-28}	5.9×10^9	1.2×10^{-11}	显著
α 粒子	6.6×10^{-24}	1.5×10^9	1.0×10^{-15}	显著
1 g小球	1.0	1.0	6.6×10^{-29}	不明显
垒球	2.1×10^2	3.0×10^3	1.1×10^{-34}	不明显
地球	6.0×10^{27}	3.4×10^4	3.3×10^{-61}	不明显



波粒二象性示意圖說明，從不同角度觀察同樣一件物體，可以看到兩種迥然不同的圖樣。

§11.3.2 不确定原理 (The Uncertainty Principle)

宏观物体: 可用准确的位置和动量描述宏观物体的运动 (牛顿力学)

微观粒子: ?

1927年, **Heisenberg** 提出了不确定原理:



不可能同时而又准确地测定微观粒子的动量和位置, 位置的不确定程度 (Δx) 和动量的不确定程度 (ΔP) 之间有:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi} = \frac{\hbar}{2}$$

➤ 不确定原理

对于微观粒子电子 $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ Kg}$, 运动半径 $r = 10^{-10} \text{ m}$, 则 Δx 至少要达到 10^{-11} m 才相对准确, 则其速率的不确定情况

$$\begin{aligned}\Delta v &\geq \frac{h}{4\pi m \Delta x} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{4 \times 3.14 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 10^{-11}} \\ &= 5.79 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}\end{aligned}$$

因此 → 微观物体的运动不能用“轨迹”来描述

对于 $m = 10$ 克的子弹, 它的位置可精确到 $\Delta x = 0.01 \text{ cm}$, 其速率不确定值?

$$\begin{aligned}\Delta v &\geq \frac{h}{4\pi m \Delta x} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{4 \times 3.14 \times 10 \times 10^{-3} \times 0.01 \times 10^{-2}} \\ &= 5.27 \times 10^{-29} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}\end{aligned}$$

因此 → 对宏观物体, 测不准关系可以忽略。

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi} = \frac{\hbar}{2}$$

不确定性是物质的本性，不是测量技术和主观能力的问题，是量子理论中的一个重要概念。

□ 如果我们能设计一个实验准确测定微粒的位置，那就不能准确测定其动量，反之亦然。

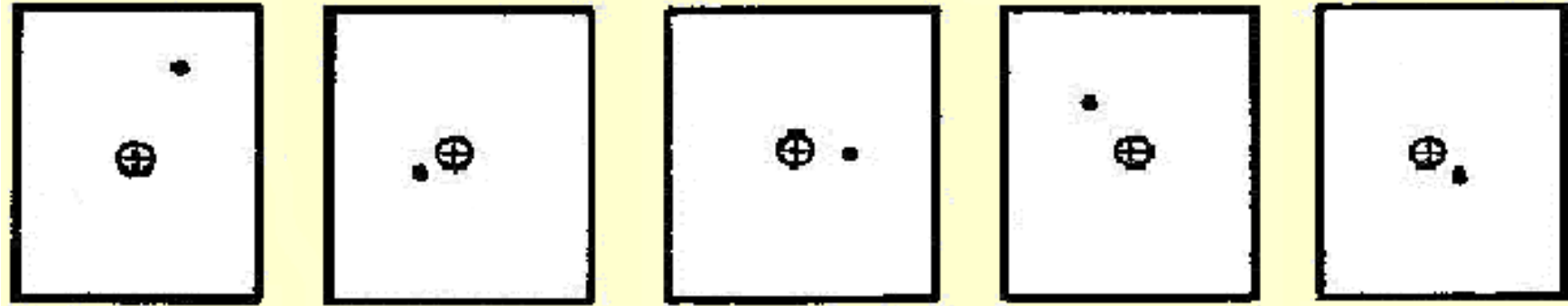
□ 如果我们精确地知道微粒在哪里，就不能精确地知道它从哪里来，会到哪里去；如果我们精确地知道微粒在怎样运动，就不能精确地知道它此刻在哪里。

□ 但是，测不准关系不是限制人们的认识限度，而是限制经典力学的适用范围，说明微观体系的运动有更深刻的规律在起作用，这就是量子力学所反映的规律。

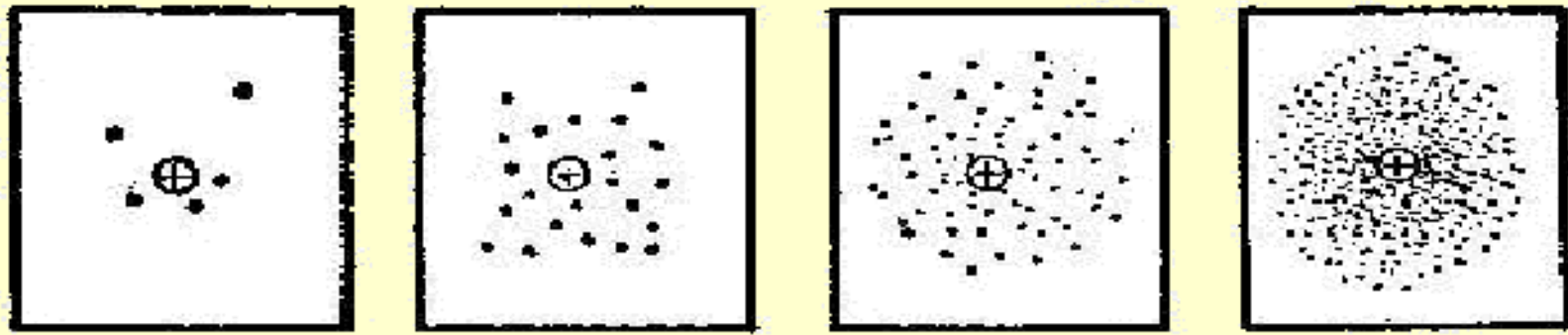
● 重要暗示——不可能存在 *Rutherford* 和 *Bohr* 模型中行星绕太阳那样的电子轨道

● 具有波粒二象性的电子，已不再遵守经典力学规律，它们的运动没有确定的轨道，只有一定的空间概率分布，即电子的波动性与其微粒行为的统计性规律相联系。因此，实物的微粒波是概率波，性质上不同于光波的一种波。波动力学的轨道概念与电子在核外空间出现机会最多的区域相联系。

电子运动的统计性



一个氢原子的5张照片



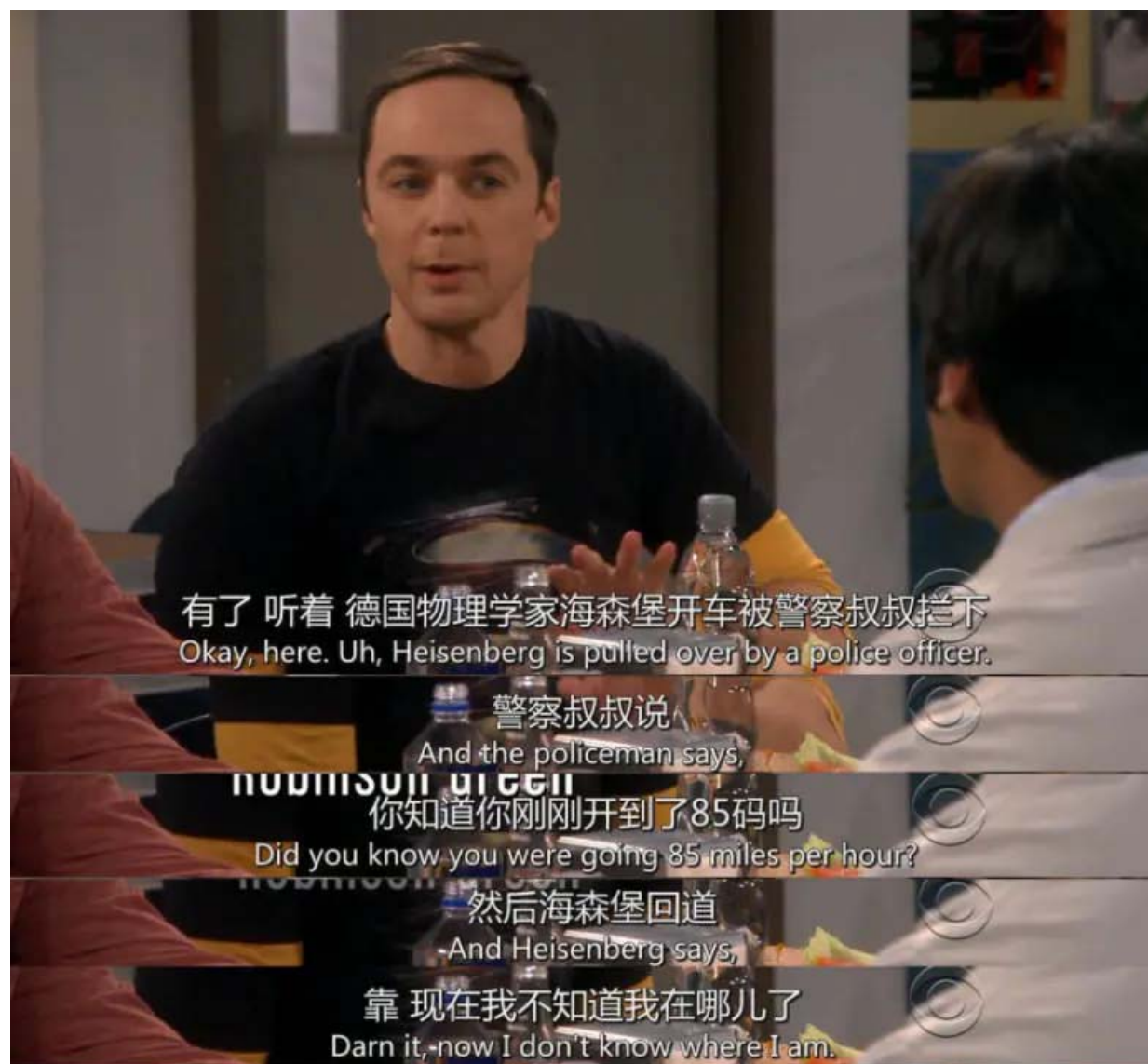
(a) 5张照片
重叠

(b) 20张照片
重叠

(c) 100张照片
重叠

(d) 1000张照片
重叠

把若干张氢原子瞬时照片重叠的结果
电子的运动没有确定的轨道, 只有一定的空间概率分布



有了 听着 德国物理学家海森堡开车被警察叔叔拦下
Okay, here. Uh, Heisenberg is pulled over by a police officer.

警察叔叔说

And the policeman says,

你知道你刚刚开到了85码吗

Did you know you were going 85 miles per hour?

然后海森堡回道

And Heisenberg says,

靠 现在我不知道我在哪儿了

Darn it, now I don't know where I am.

§11.4 氢原子的量子力学模型 (Quantum Mechanical Model of Hydrogen Atom)

§11.4.1 薛定谔方程和波函数

1926年, Schrödinger

薛定谔依据微观粒子的波粒二象性和不确定性之间的联系, 提出用波动学方程来描述原子核外电子的运动方程

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V)\psi = 0$$

Ψ : 电子波函数

E : 总能量,

V : 势能,

h : 普朗克常数

- ★ 既包含体现粒子性的物理量 m , 也包含体现波动性的物理量波函数 ψ ;
- ★ 求解薛定谔方程, 就是求得波函数 ψ 和能量 E ;
- ★ 可以解出一系列波函数 ψ , 代表电子在原子中的各种运动状态。

波函数=薛定谔方程的合理解=原子轨道(形象性名称)⁴¹

在量子力学中，用波函数和与其对应的能量来描述电子的运动状态。

Ψ 是描述电子运动状态的数学表达式， Ψ 的空间图像叫原子轨道，原子轨道的数学表达式就是波函数。

$|\psi|^2$ 的物理意义

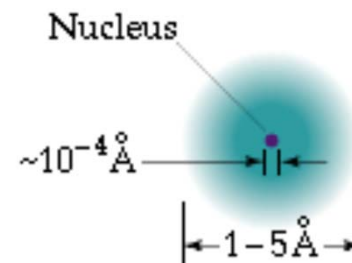
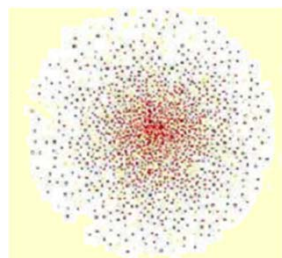
电子在原子空间上某点附近单位微体积内出现的几率。

$|\psi|^2$ 值大，表明单位体积内电子出现的几率大，即电荷密度大； $|\psi|^2$ 值小，表明单位体积内电子出现的几率小，即电荷密度小。

“电子云”：电子在空间的几率分布，即 $|\psi|^2$ 在空间的分布。

H的1s电子云

用小黑点的疏密表示电子出现概率密度的相对大小



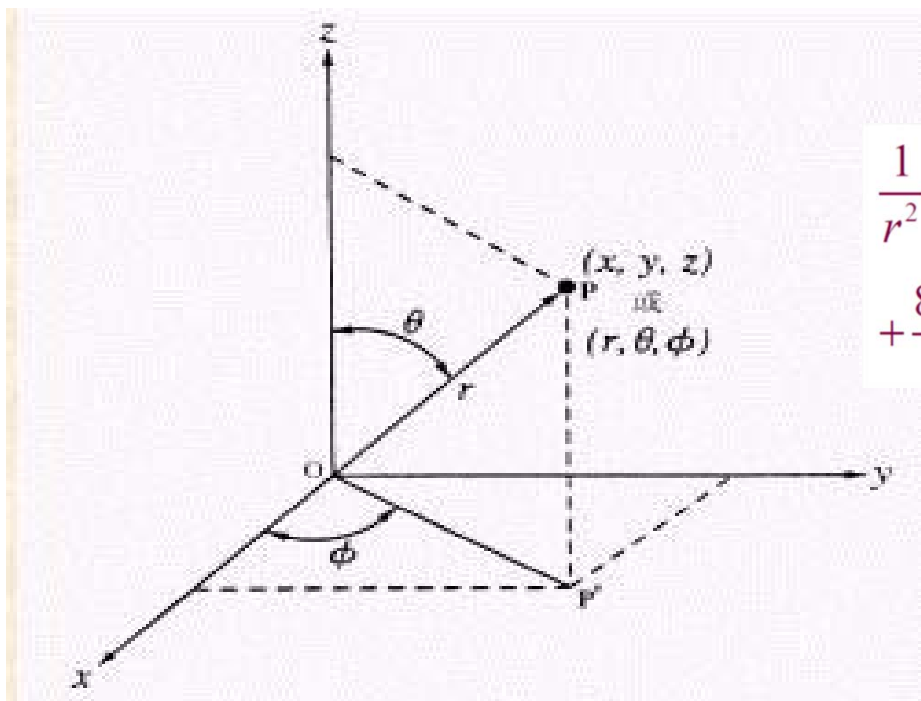
Schrodinger方程求解简介

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V)\psi = 0$$

(a) 坐标变换: (方便核-电子体系)

$$\Psi(x, y, z) \xrightarrow{\text{坐标变换}} \Psi(r, \theta, \phi)$$

$$z = r \cos \theta, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad x = r \sin \theta \cos \phi$$



$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V)\psi = 0$$

Schrodinger方程求解简介

(b) 分离变量:

$$\Psi(\mathbf{r}, \theta, \varphi) \rightarrow R(\mathbf{r}) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

$R(\mathbf{r})$: 波函数的径向部分
与主量子数和角量子数有关

$Y(\theta, \varphi)$: 波函数的角度部分
与角量子数和磁量子数有关

Schrodinger方程求解简介

(c) 为保证解的合理性，引入三个参数 (量子数): n, l, m

解得的 Ψ 不是具体的数值，而是包括三个参数 (n, l, m) 和三个变量 (r, θ, φ) 的函数式 $\Psi_{n, l, m}(r, \theta, \varphi)$ ，每一个解对应着某一种运动状态及相应的能量。

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

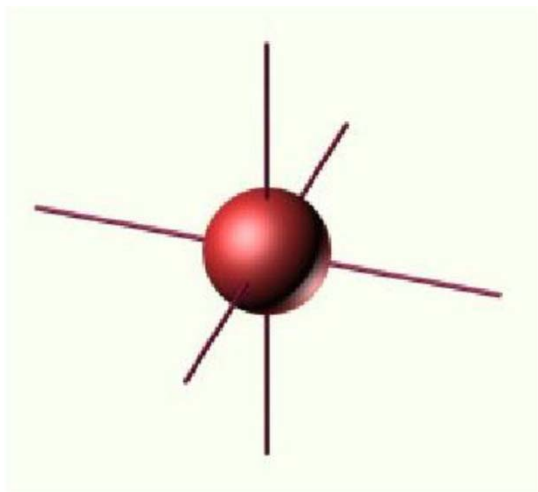
$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$$

量子数的物理意义

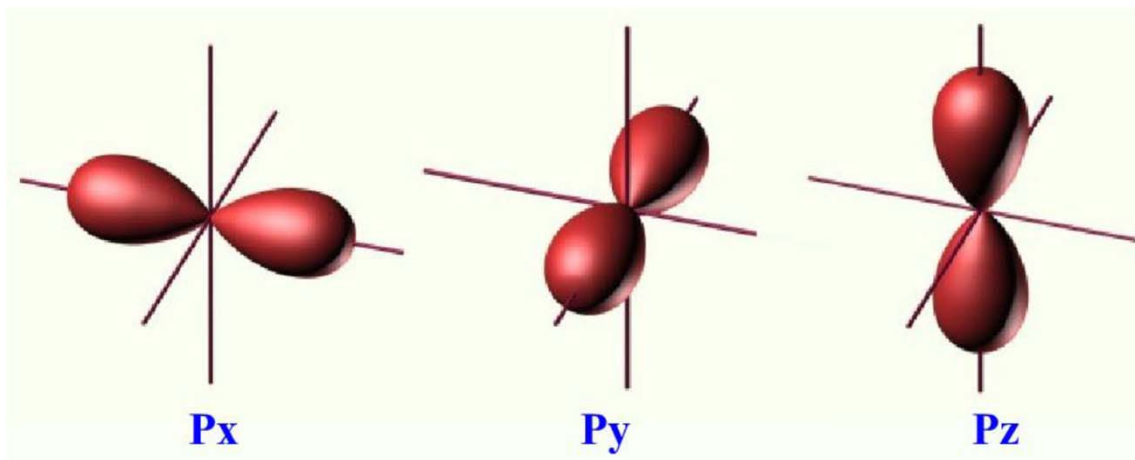
名称	符号	取值范围	意义
主量子数	n	正整数 (1, 2, 3, etc.)	离核远近, 轨道能量
角量子数	l	0 to $n - 1$ 整数	轨道形状
磁量子数	m_l	$-l$ to 0 to $+l$ 整数	轨道空间伸展方向

s 电子云 ($l = 0$ 的状态)



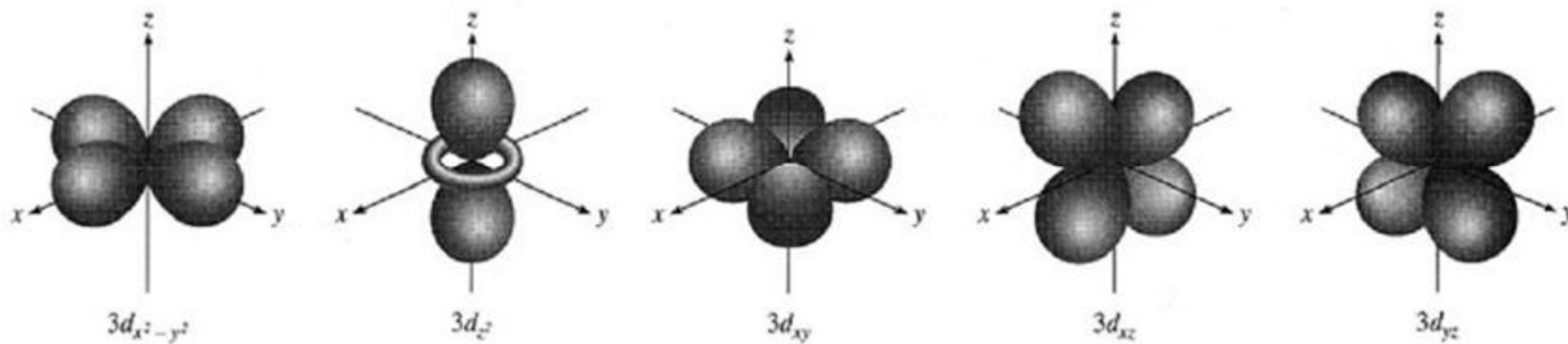
球形对称，处于s状态的电子，它在核外空间中半径相同的各个方向上出现的概率相同。

p 电子云 ($l = 1$ 的状态)



哑铃形，**3**种空间取向。

d 电子云 ($l = 2$ 的状态)



§11.4.2 波函数 Ψ 和电子云 $|\Psi|^2$ 的空间图象

分部处理

分别画出 Ψ 的径向部分和角度部分的图像

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

$$\psi^2_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R^2_{n,l}(r) \cdot Y^2_{l,m}(\theta, \phi)$$

径向部分

角度部分

例如,

$$\psi_{100}(\text{或 } \psi_{1s}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

$$\psi_{210}(\text{或 } \psi_{2p_z}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos\theta$$

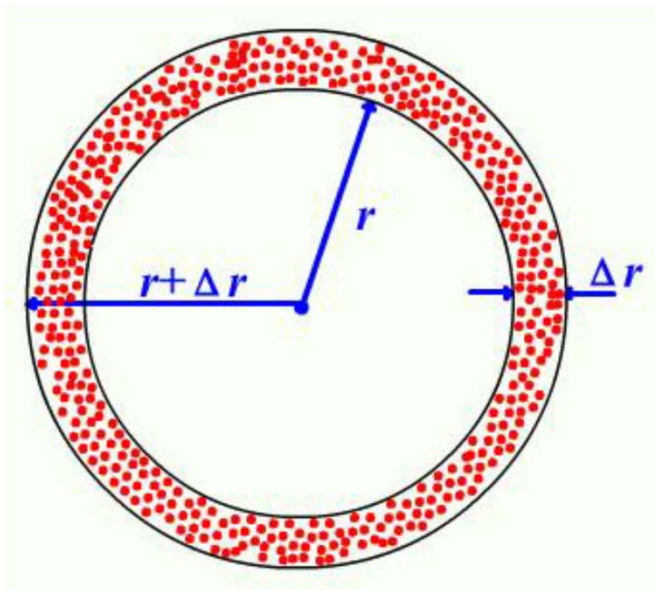
(1) 径向部分图像

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

$R_{n,l}(r) - r$ 波函数(ψ)径向分布

$R^2_{n,l}(r) - r$ 电子云 (ψ^2)**径向密度**分布

$r^2 R^2_{n,l}(r) - r$ 电子云 (ψ^2)**径向**分布



球面的面积: $4\pi r^2$

球壳薄层的体积: $4\pi r^2 \Delta r$

球壳内发现电子的概率: $4\pi r^2 R^2 \Delta r$

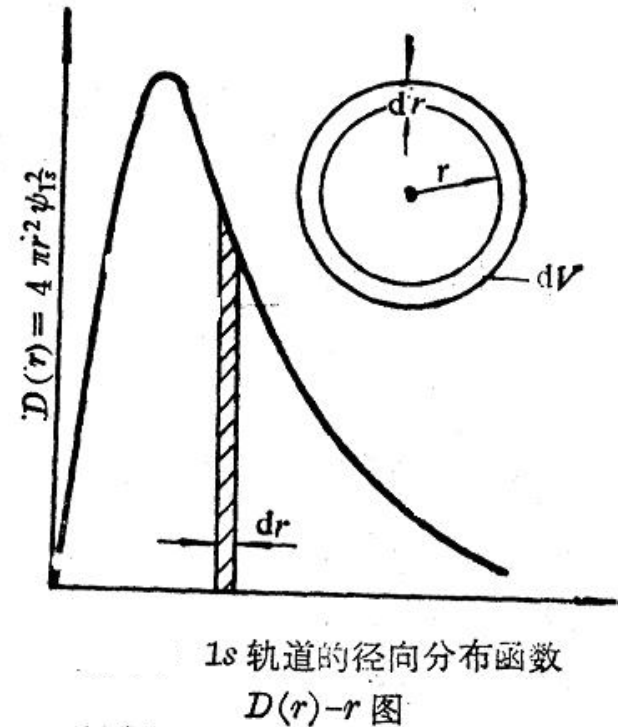
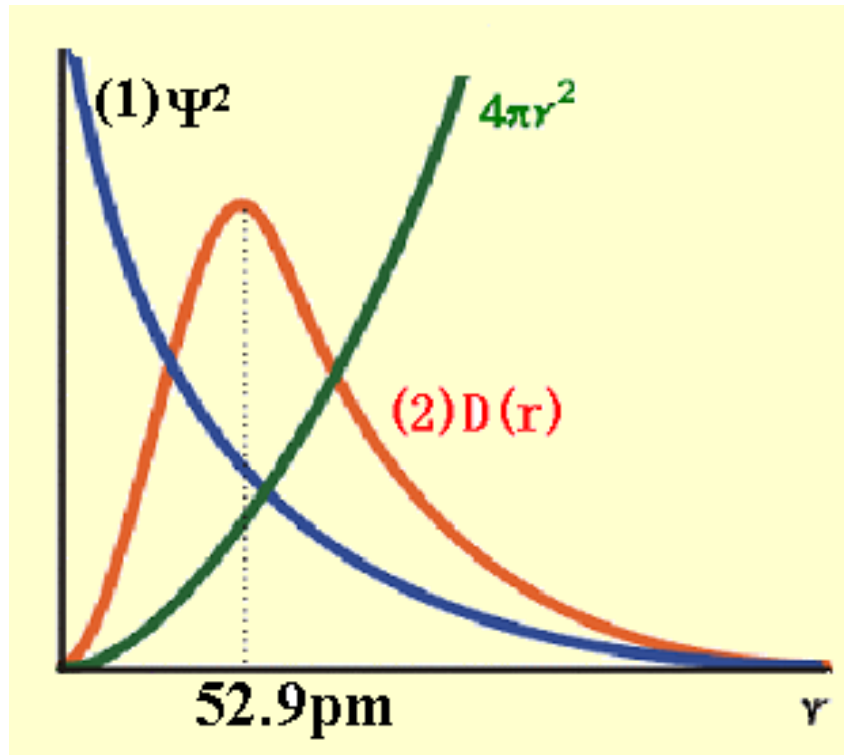
单位厚度球壳中的概率:

$4\pi r^2 R^2,$

径向分布函数 $D(r) = 4\pi r^2 R^2$

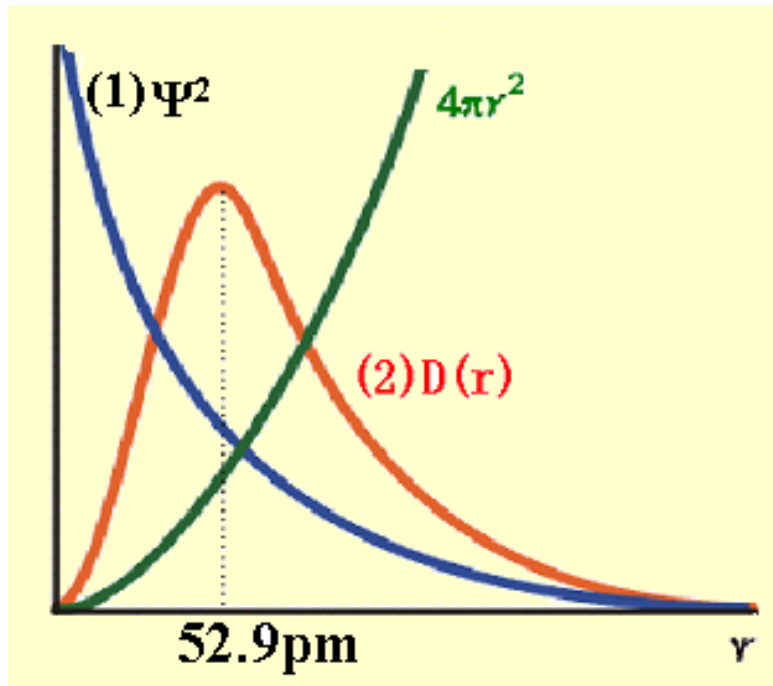
电子云的径向分布图： $D(r) = 4\pi r^2 R^2(r)$ 对 r 作图

注意：这种图形只能表示出电子出现概率大小与离核远近的关系。不能表现出电子出现的概率与角度的关系



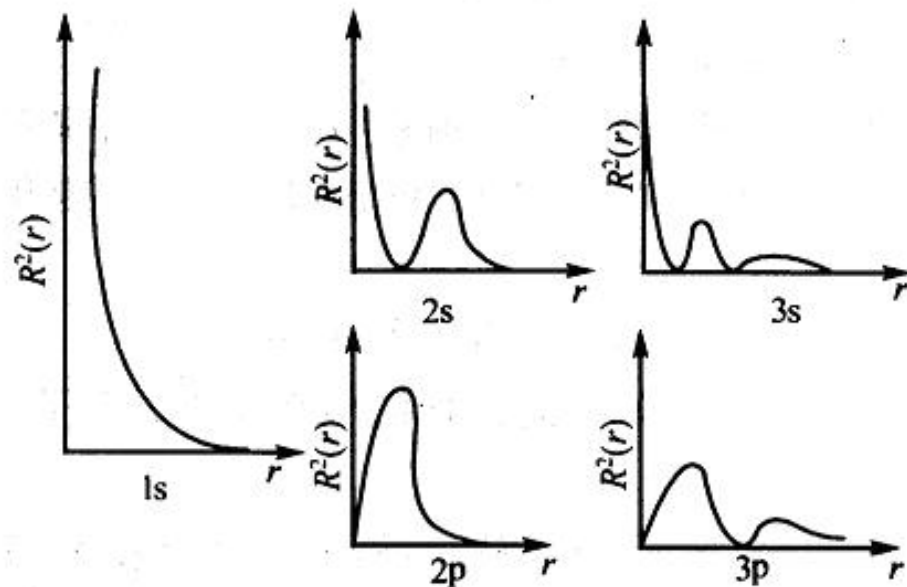
$r = 0.53 \text{ \AA}$ 时, $4\pi r^2 R^2(r) dr$ 出现了最大值- Bohr半径

？ 为什么H的电子云概率密度离核越近数值越大，而电子云径向分布函数却是在离核52.9pm处最大



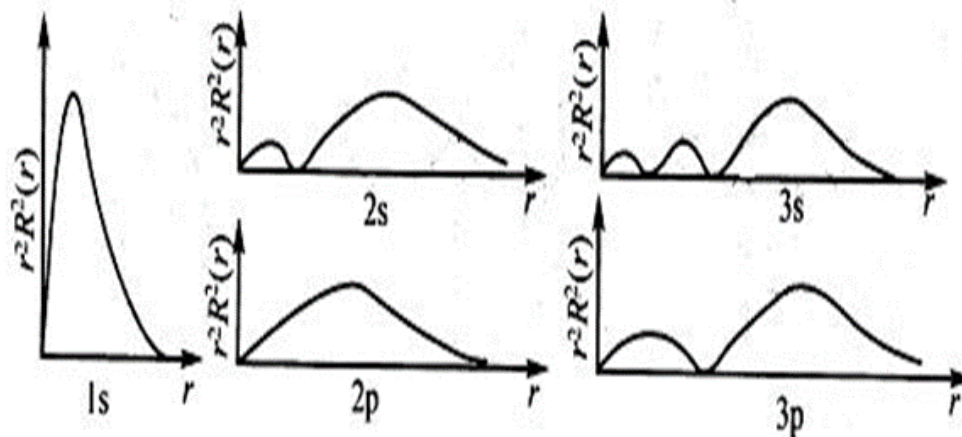
▶▶ 虽然概率密度 Ψ^2 随着 r 值增加而下降，但壳层体积 $4\pi r^2 dr$ 却随着 r 的增加而上升，这两个随 r 变化趋势相反的因素乘在一起，必然出现一个极大值

径向密度函数图



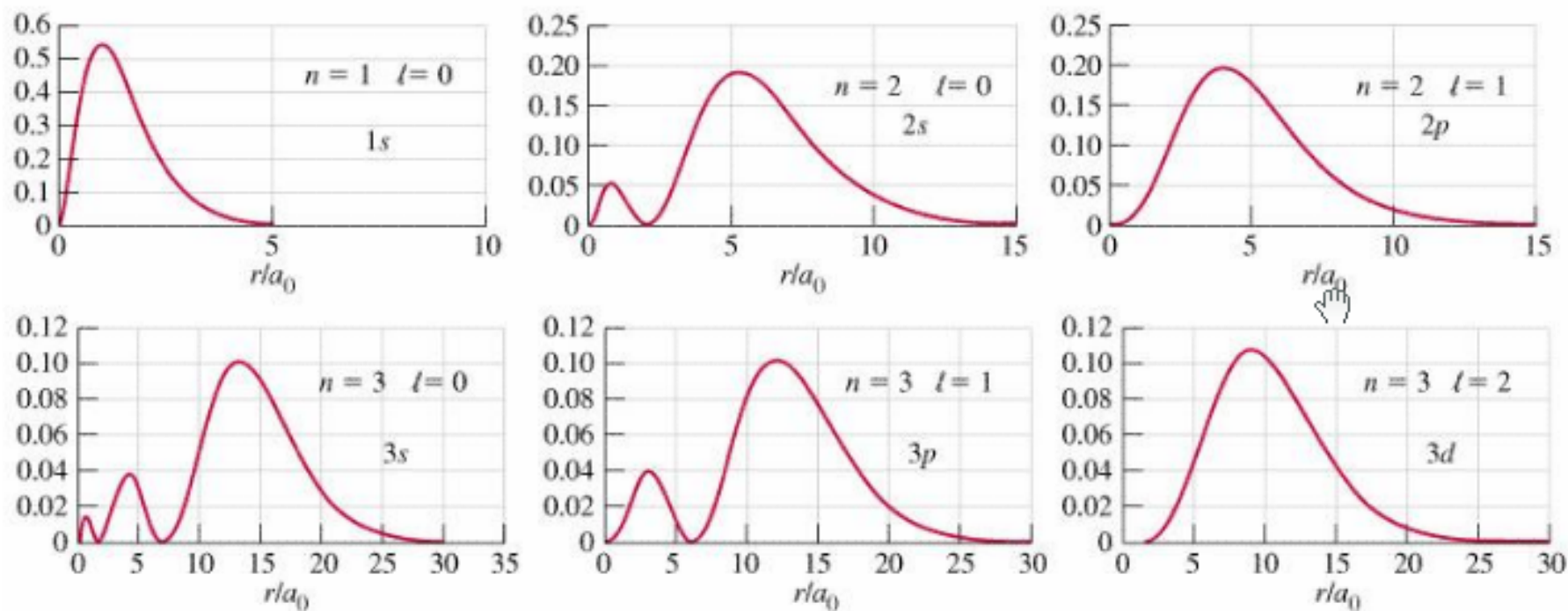
一些氢原子轨道的 $R^2(r)$ 图

电子云径向分布函数图



一些氢原子轨道的径向分布函数图

□ 若干轨道的电子云径向分布图

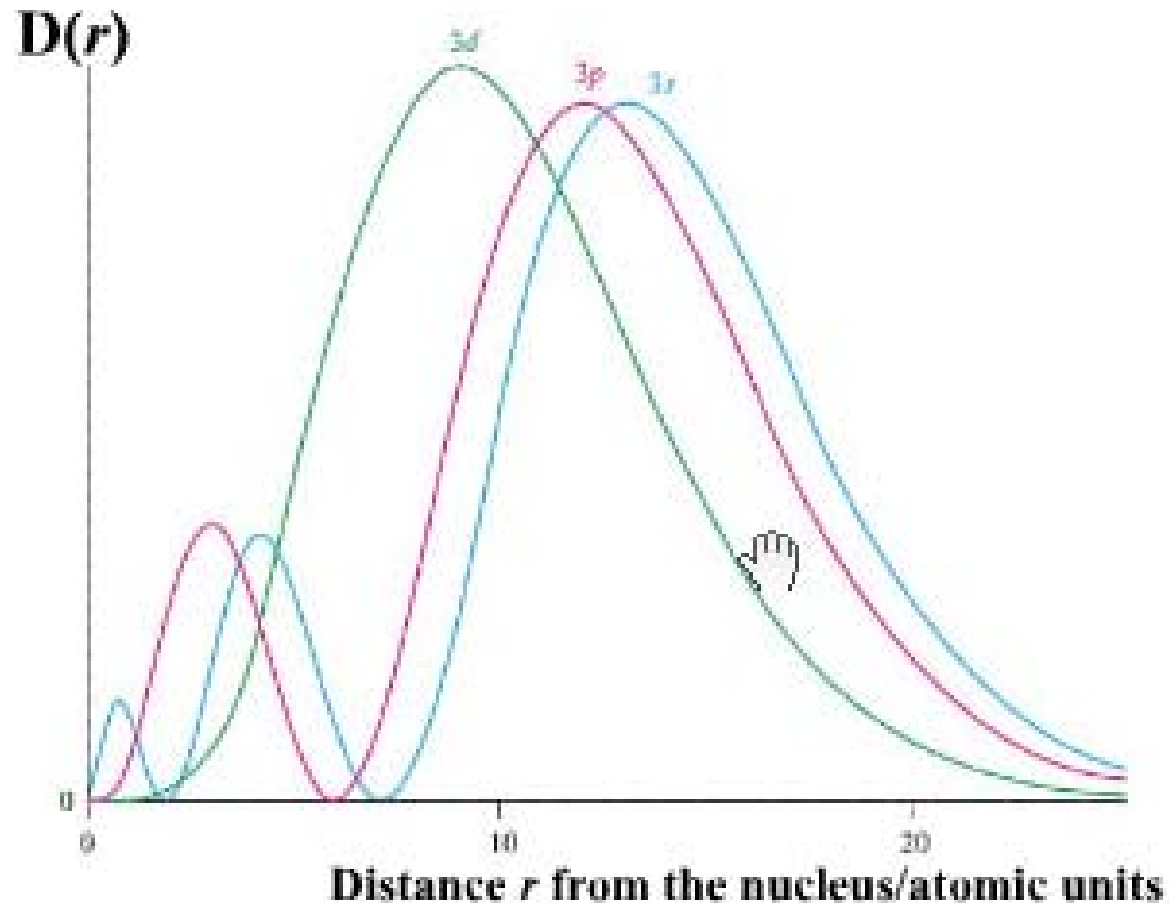


n越大，主峰离原点（核）越远。

主峰离核的距离**1s**最近，**2s**、**2p**次之，**3s**、**3p**、**3d**更次之，同理**4s**、**4p**、**4d**、**4f**更远。

对于**n**和**l**确定的轨道有**n-l**个峰,即**(n-l)**个极大值,同时有**(n-l-1)**个**节点**（电子云为零）

□ 同一层内(n 相同) 的不同 l 值得峰位比较



- l 越小，小峰越靠近原点（核）
- l 越大，主峰越靠近原点（核）

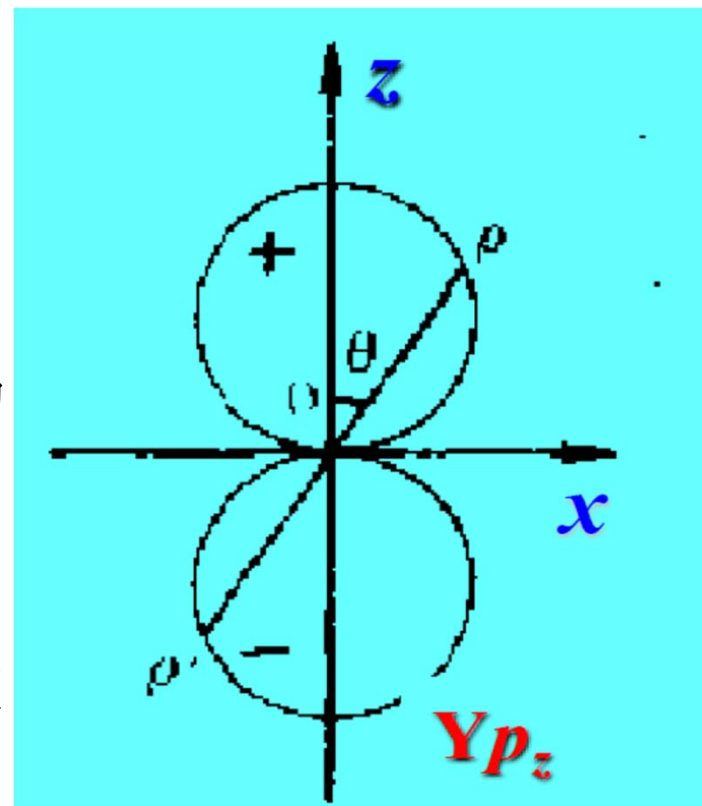
(2) 角度部分图像

I. 波函数角度分布图

a. 角度波函数 $Y(\theta, \Phi)$ 随角度 θ, Φ 变化的图形。对讨论原子间成键形成分子的过程很有用。

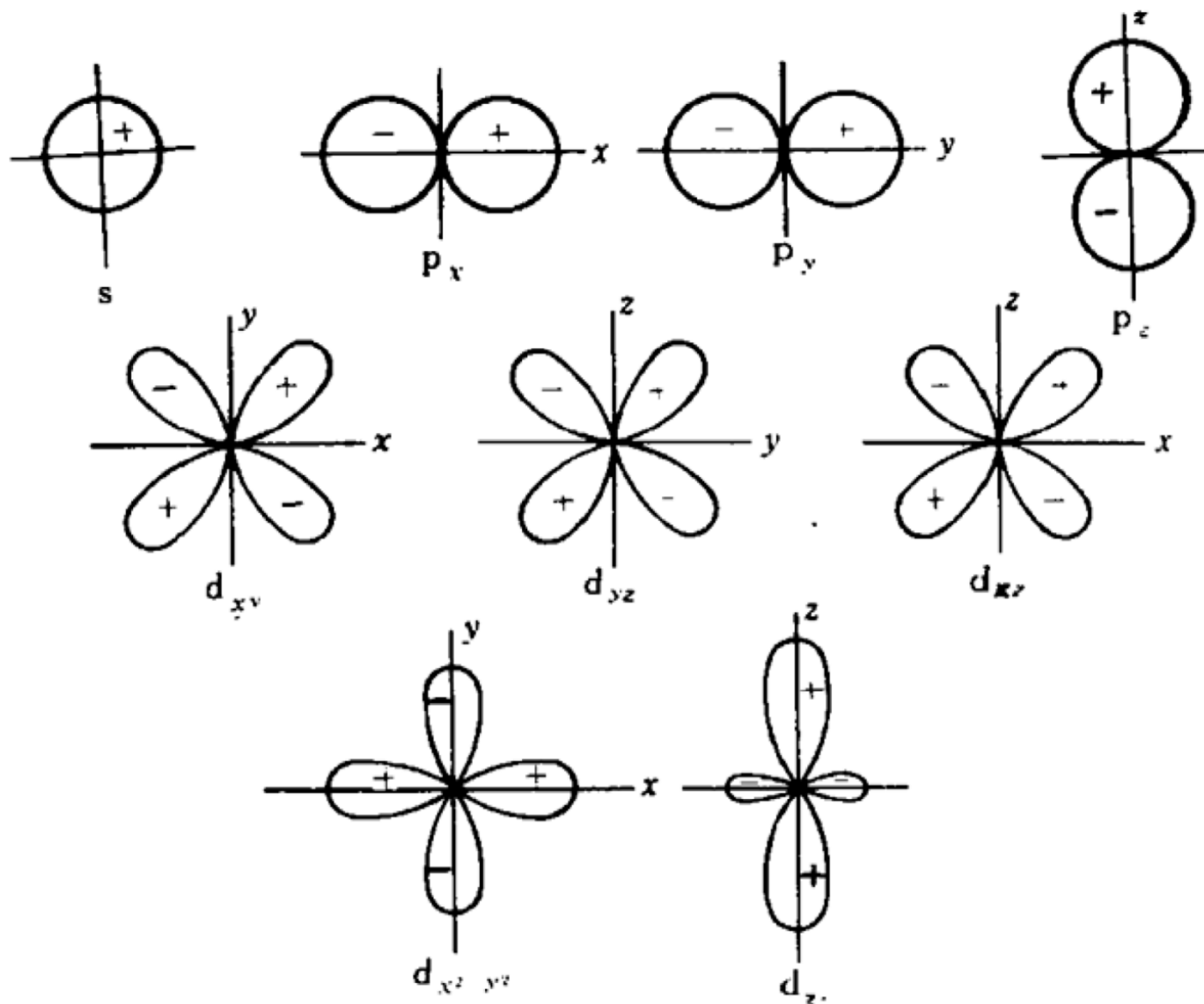
b. 绘制：以原子核为坐标原点，引出方向为 θ, Φ 的线段，取其长度为 Y 的绝对值，将所有这些线段的端点连接起来，在空间形成一个立体曲面。

c. $Y(\theta, \Phi)$ 取决于 l 及 m 量子数，与主量子数 n 无关。只要量子数 l 和 m 相同的原子轨道，它们的角度分布图相同。



例如， $l=1$ 的 np_z 态 $Y(\theta, \phi) = (3/4\pi)^{1/2} \cos\theta$

θ	0°	30°	45°	60°	90°	120°	135°	150°	180°
$\cos\theta$	1	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{2}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	-1
Y_{10}	0.489	0.423	0.346	0.244	0	-0.244	-0.346	-0.423	-0.489

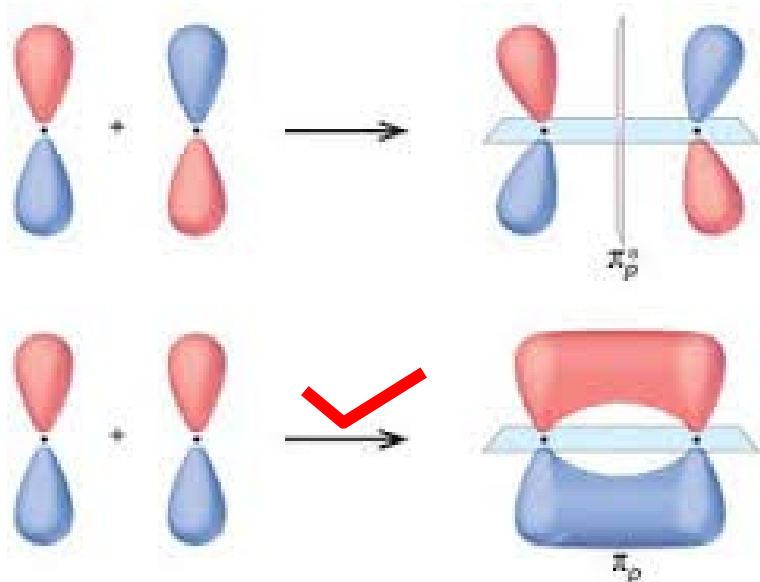


波函数角度分布图(剖面图)

该分布图主要决定于量子数 l 和 m ，而与 n 无关， s 、 p 、 d 、 f 状态的角度分布图各不相同。

原子轨道（波函数）的角度分布图包含：
原子轨道在空间伸展的极大值方向；
原子轨道的正负号（对称性）。

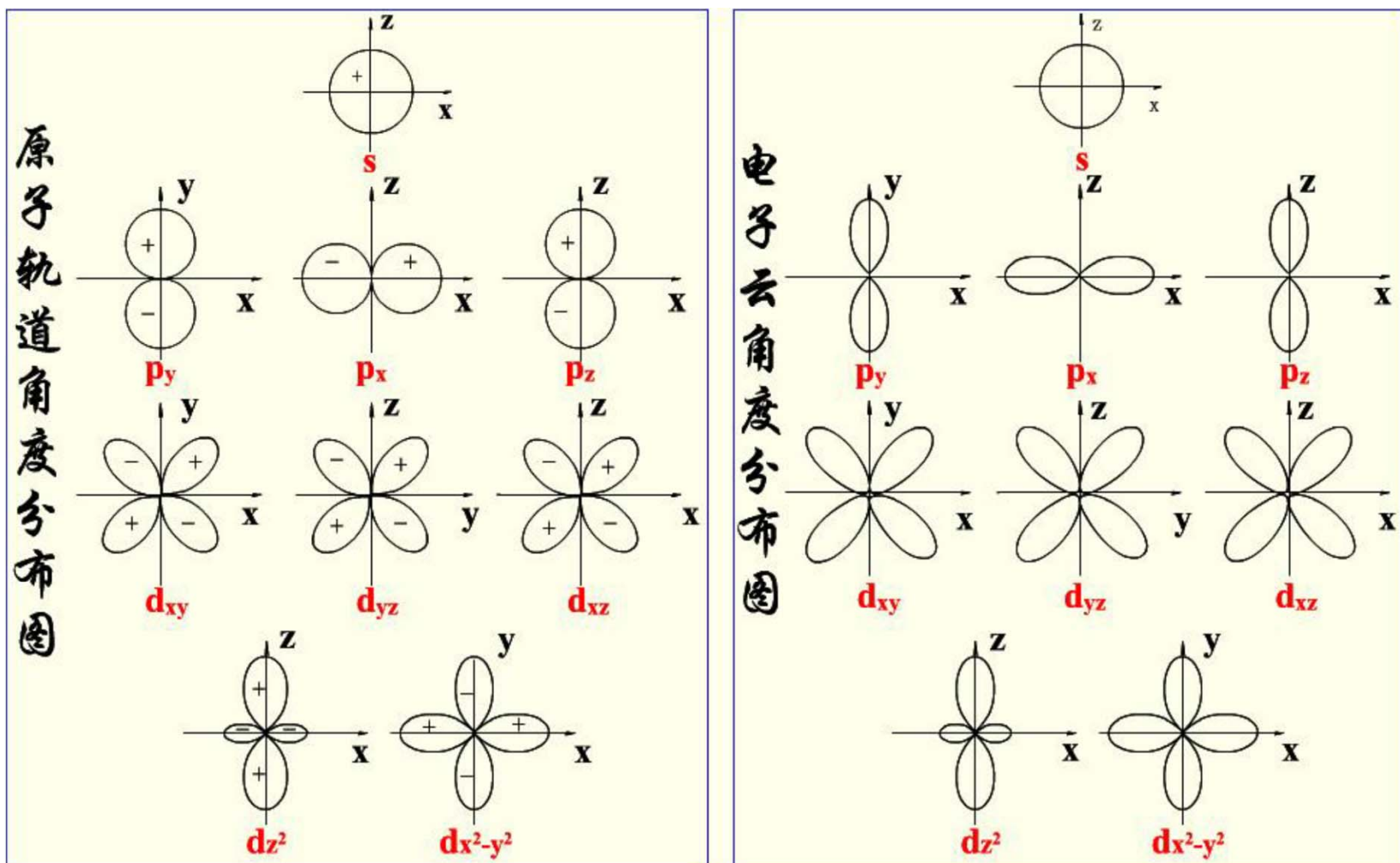
◆ 在讨论形成化学键时能否成键及成键方向有极其重要作用



同是p轨道，具有相同的符号，且取向一致，有利于成键。

II. 电子云的角度分布图

a. 即 $Y^2(\theta, \varphi)$ 随角度 (θ, φ) 变化的图形



b. 电子云角度分布图与原子轨道角度分布图的区别:

(i) 前者为正值,即无+, -之分, 后者有+, -之分;

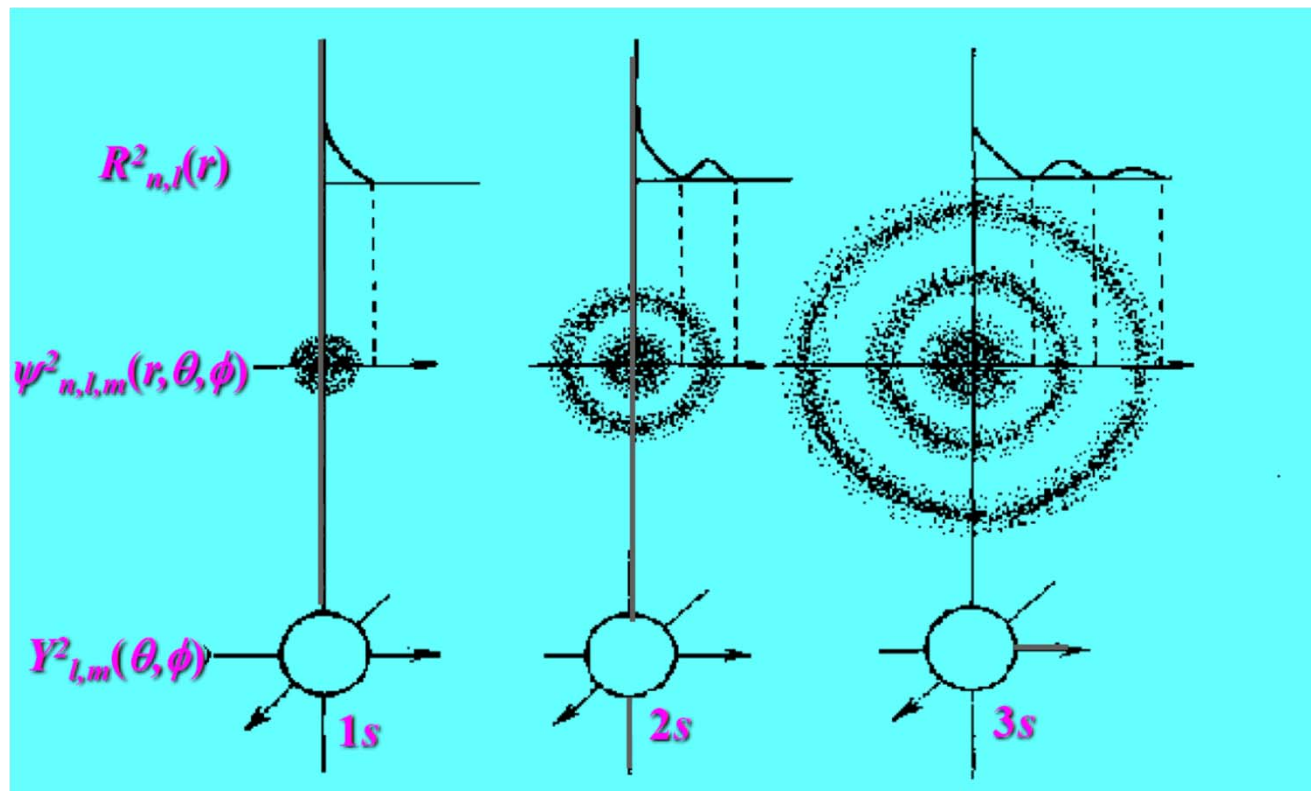
(ii) 前者、后者形状相似, 但前者更瘦一点。

c. 电子云的径向分布图和角度分布图只是反映出电子云的两个侧面, 它们都不能完整地表示出电子云的形状。

(3) 电子云空间分布图像

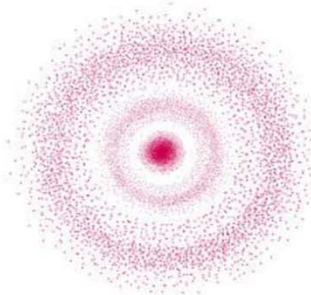
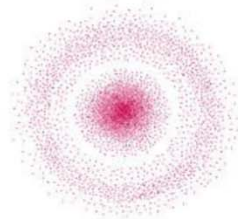
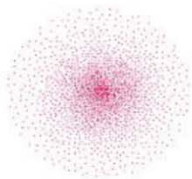
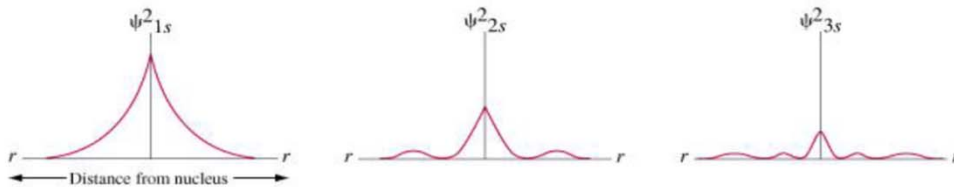
$$\psi^2_{n,l,m}(r,\theta,\phi) = R^2_{n,l}(r) \cdot Y^2_{l,m}(\theta,\phi)$$

ψ^2 的大小可以形象地用很多小黑点在空间分布稀密程度来表示，这就是所谓的电子云空间分布图，又称小黑点图，简称电子云图。它们只是一种近似的图像。



ns 电子云空间分布图

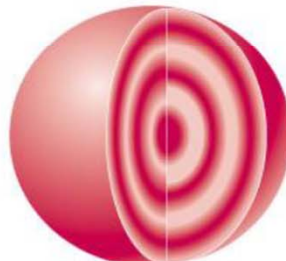
s orbitals



(a) 1s



(b) 2s



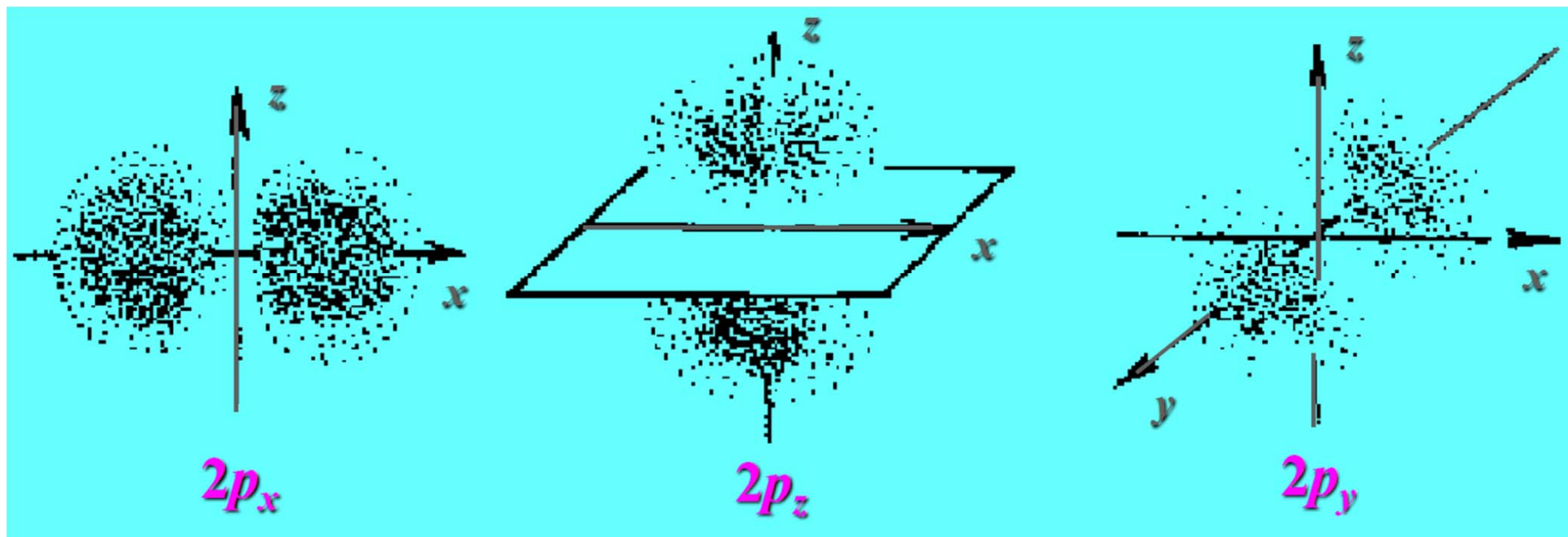
(c) 3s

Top: The electron probability Density as a function of r .

Middle: The pattern of dots represents the electron probability in a plane with the nucleus at its center. The closer the spacing between dots, the higher is the Probability of finding an electron.

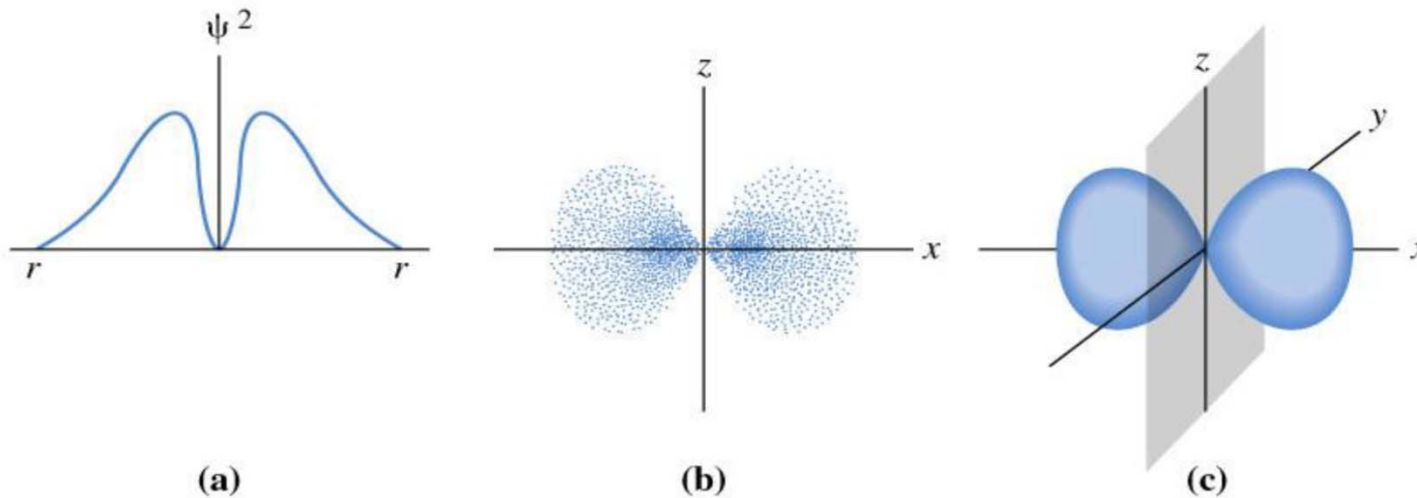
Bottom: A spherical envelope containing 90% of the electron charge density or a 90% probability of finding an electron.

2p 电子云空间分布图



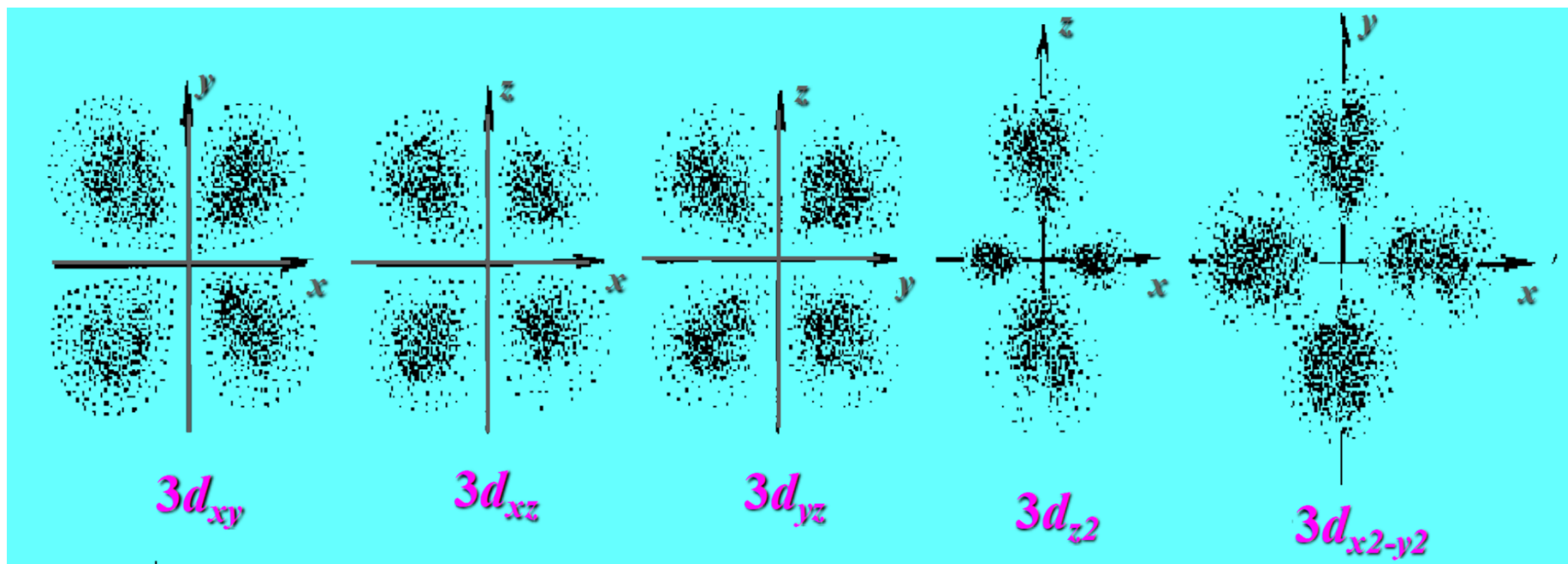
p 态的几率密度是沿着一个坐标轴(x, y或z)圆柱型对称分布的, 几率密度较高的两个“叶瓣”被一个垂直于它且密度等于零的**节面**分开。 $3p$ 、 $4p$ 等能量更高的 p 电子云在轴的两侧出现离核距离不等的更多节面。

2p orbitals



- (a) The value of ψ^2 is zero at the nucleus, rises to a maximum on either side, and then falls off with distance (r) along a line through the nucleus (*i.e.* along the x , y , or z axis).
- (b) The dots represent electron probability in a plane passing through the nucleus, *e.g.*, the xz plane.
- (c) Electron probability represented in 3D. The greatest probability of finding an electron is within the two lobes of the dumbbell-shaped region.

3d 电子云空间分布图



§11.4.3 四个量子数 (n, l, m, m_s)

量子数是解薛定谔方程时自然得到的，它并不是人为的假定。只有在取这些数的时候方程才能求解。量子数为整数或者半整数。

n, l, m 的任意一个合理的组合，对应于一个确定的波函数 $\Psi_{n,l,m}(\mathbf{r}, \theta, \varphi)$ ，以描述核外电子的运动状态

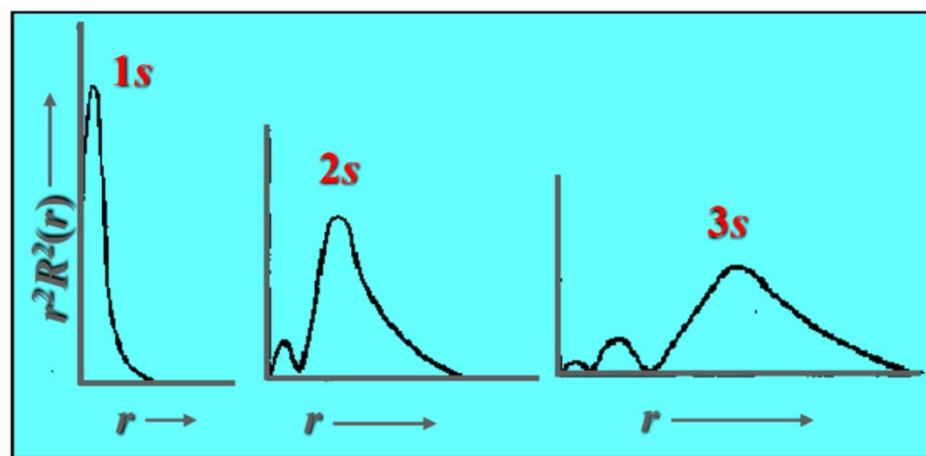
确定原子中电子的能量，原子轨道或电子云的形状和空间的伸展方向，以及多电子原子核外电子的排布非常重要。

主量子数 n

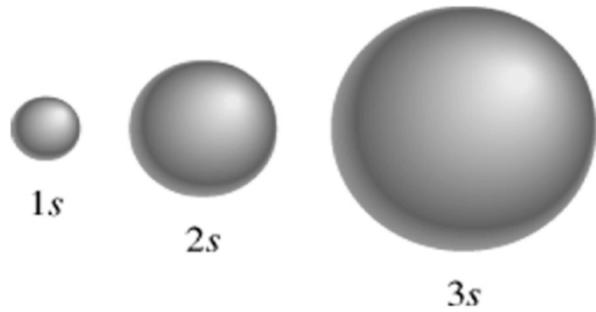
主量子数 n 规定电子出现最大概率区域离核的远近和电子能量的高低， $n=1, 2, 3, \dots$ 等正整数。

例如，主量子数不同的 s 态电子，如 $1s, 2s, 3s\dots$ 的径向分布主峰随主量子数增加而离核渐远(见右图)。

用符号**K, L, M, N, O, P, ...**来代表 $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ 电子层。凡 n 相同的电子称为**同层电子**。



电子云径向分布图【 $(r^2R^2(r))$ 】



左图是氢原子的1s, 2s, 3s轨道的“**Boundary surface diagram**”，每个球包含约**90%**的电子密度。简单地讲，轨道尺寸正比于 **n^2** 。

由**氢原子和类氢离子**的能量(eV)公式：

$$E_n = -13.6 \frac{Z^2}{n^2}$$

可见， **n** 越大电子能量越高。

同层中电子云的主要部分基本上是重合在一起的，电子各种活动状态是在大致相同的空间范围内。

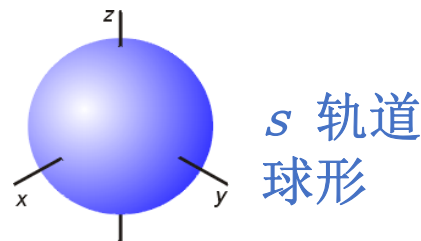
角量子数 l

l 决定电子角动量的大小，它规定了电子在空间角度分布情况，与电子云形状密切相关。

l 只能是小于 n 的正整数。 $l = 0, 1, 2, 3, \dots (n-1)$ 等共 n 个值，相应的电子称为 $s, p, d, f \dots$ 电子，即有：

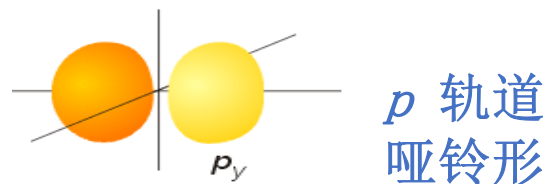
$l = 0$

s orbital



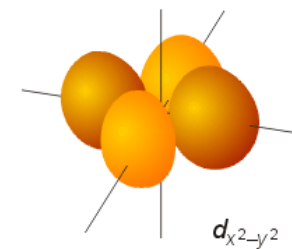
$l = 1$

p orbital



$l = 2$

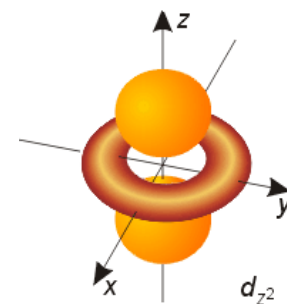
d orbital



d 轨道有两种形状

$l = 3$

f orbital



多电子原子中 l 与电子能量有关，同一层中 l 相同的电子归为同一“亚层”。

量子数 n 、 l 与电子层、分层的关系

n	电子层数	l	分层数
1	1	0	1s
2	2	0	2s
		1	2p
3	3	0	3s
		1	3p
		2	3d
4	4	0	4s
		1	4p
		2	4d
		3	4f

$n=1$	$l=0$	1s	1s电子
$n=2$	$l=0$	2s	2s电子
	$l=1$	2p	2p电子
$n=3$	$l=0$	3s	3s电子
	$l=1$	3p	3p电子
	$l=2$	3d	3d电子
$n=4$	$l=0$	4s	4s电子
	$l=1$	4p	4p电子
	$l=2$	4d	4d电子
	$l=3$	4f	4f电子

n 不同, l 相同时, n 值越大, 能量越高:

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s} < E_{5s}$$

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

n 相同, l 不同时, 同一电子层能量:

对于单电子原子

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

对于多电子原子

l 数值越大, 其电子的能量越高。

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

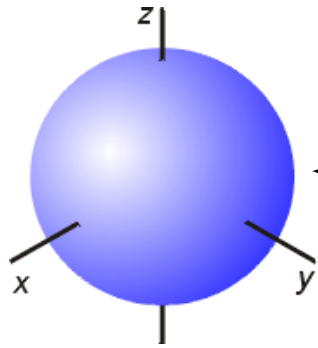
磁量子数 m

反映原子轨道在空间上的不同取向。

根据原子光谱在磁场中发生分裂的现象得知，不同取向的电子在磁场作用下能量分裂。磁量子数 m 决定在外磁场作用下，电子绕核运动的角动量在磁场方向上的分量大小。

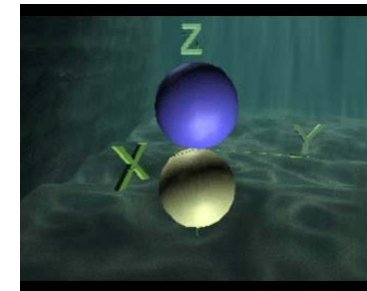
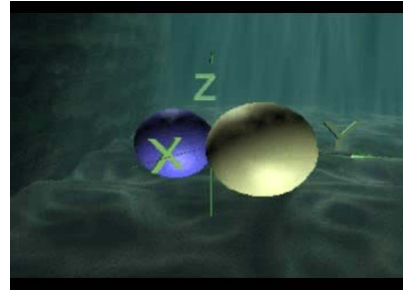
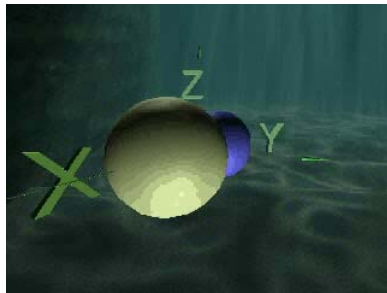
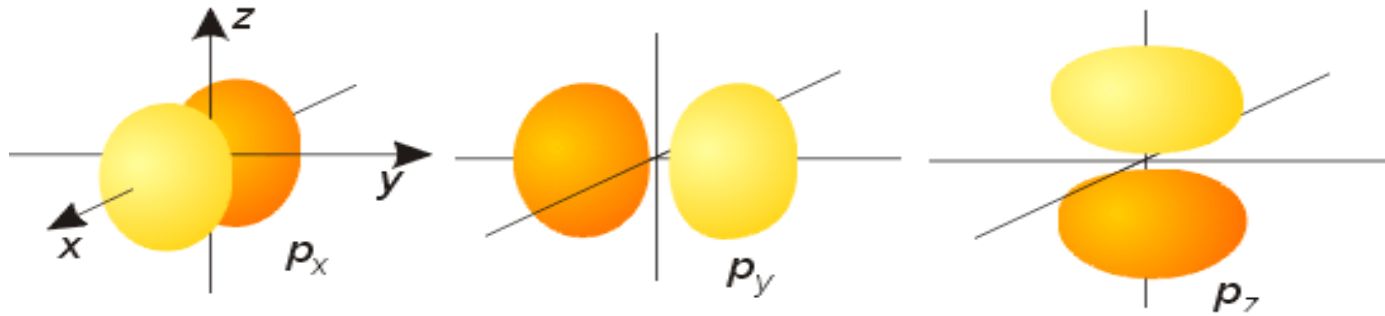
m 的允许取值由角量子数 l 决定， $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ，共 $2l + 1$ 个值。这些取值意味着“亚层”中的电子有 $2l + 1$ 个取向，每一个取向相当于一个“轨道”。

	s ($l=0$)	p ($l=1$)	d ($l=2$)
取向数	1	3	5
($2l+1$)	(s)	(p_x, p_y, p_z)	($d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$)
m取值	0	0, ± 1	0, $\pm 1, \pm 2$



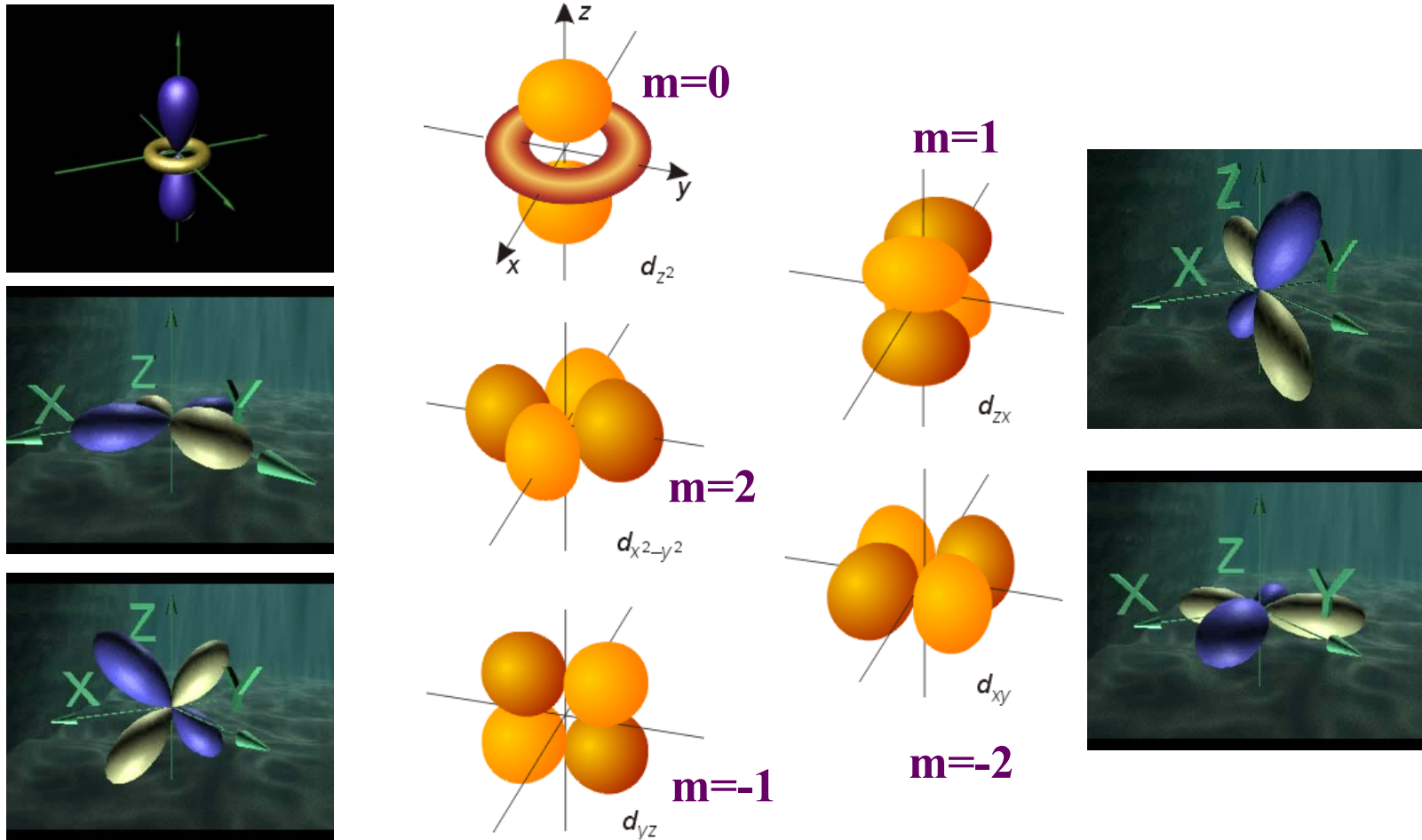
s 轨道 ($l = 0, m = 0$):

m 一种取值, 一种空间取向, 一条 s 轨道.



p 轨道 ($l = 1, m = +1, 0, -1$)

m 三种取值, 三种取向, 三条等价(简并) p 轨道.



d 轨道 ($l = 2, m = +2, +1, 0, -1, -2$):

m 五种取值, 空间五种取向, 五条等价(简并) d 轨道.



H原子中各轨道能量高低次序和各层中轨道的个数
 (图中每一个小圆圈代表一个轨道)

上图给出了氢原子中可能存在的各轨道能量高低、轨道个数和轨道类型。由图可见，氢原子中主量子数相同的轨道能量相同(称简并轨道)，主量子数越高，不仅轨道能量升高，轨道的个数也增多，而且类型(形状和取向)也更多样。

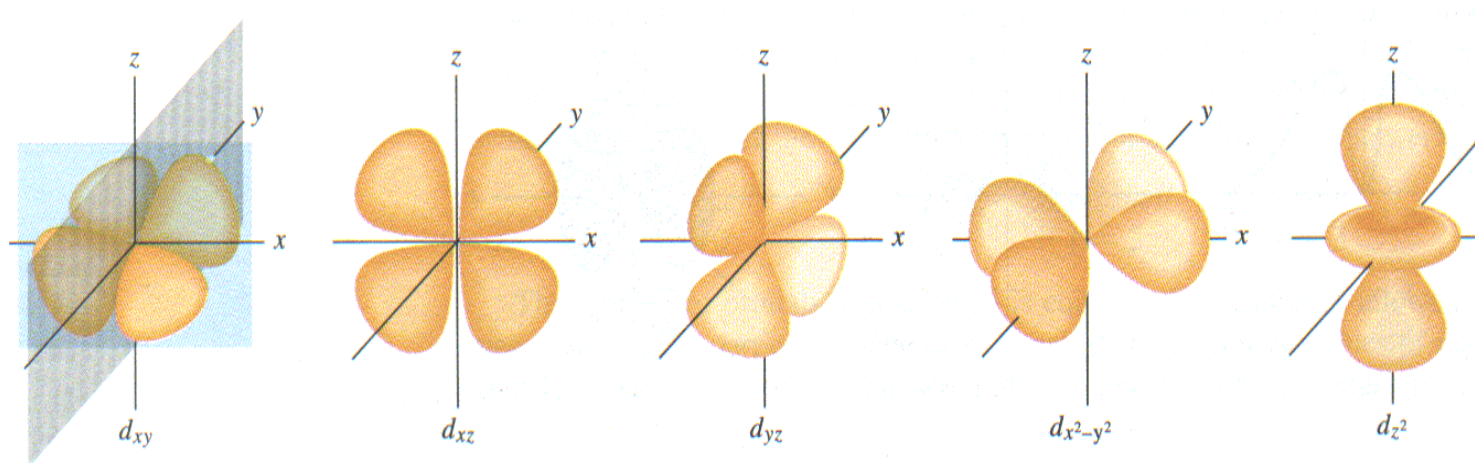
量子数的物理意义

名称	符号	取值范围	意义
主量子数	n	正整数 (1, 2, 3, etc.)	离核远近, 轨道能量
角量子数	l	0 to $n - 1$ 整数	轨道形状
磁量子数	m_l	$-l$ to 0 to $+l$ 整数	轨道空间伸展方向

- ✓ 原子中每个电子的运动状态都可以用这里介绍的三个量子数和后面要介绍的自旋量子数来描述, 我们称为量子态

? 写出与轨道量子数 $n = 4, l = 2, m = 0$ 的原子轨道名称.

原子轨道是由 n, l, m 三个量子数决定的. 与 $l = 2$ 对应的轨道是 d 轨道. 因为 $n = 4$, 该轨道的名称应该是 $4d$. 磁量子数 $m = 0$ 表示该 $4d$ 轨道是不同伸展方向的 5 条 $4d$ 轨道之一.



? 判断下列各组量子数是否合理?

$n=2, l=1, m=0$ ✓

$n=2, l=2, m=-1$ X

$n=3, l=0, m=0$ ✓

$n=3, l=1, m=2$ X

$n=4, l=0, m=-1$ X

$n=1, l=2, m=2$ X

$n = 1 \sim 7, l = 0 \sim (n-1), m = -l \sim l$

小结：

用量子力学方法描述核外电子运动状态可归纳为以下几点：

1) 电子在原子中运动服从Schrödinger方程，没有确定的运动轨道，但有与波函数对应的、确定的空间概率分布。

$\Psi^2(r, \theta, \phi)$ 是电子概率密度分布函数，可分别通过径向分布、角度分布及电子云空间分布图来描绘电子单位球壳、单位立体角以及核外空间单位体积内的概率分布情况。波函数角度分布图突出表示了轨道函数极值方向和正负号。

2) 电子的概率分布状态是与确定的能量相联系，而能量是量子化的。

在氢原子中 E 由 n 规定，在多电子原子中还与 l 有关。

3) 量子数规定了原子中电子的运动状态。

4个量子数的取值规定为：

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

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

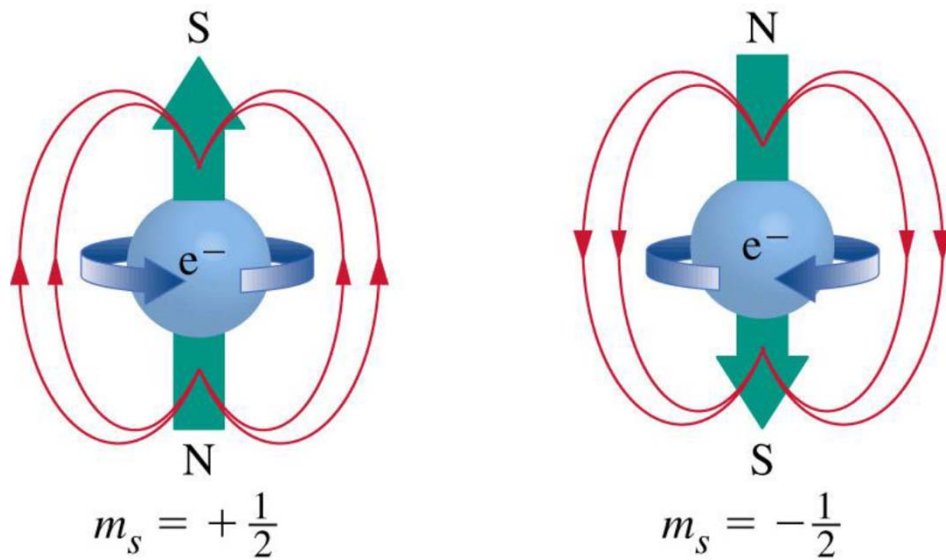
$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

对于每个 n 值，有0至 $(n-1)$ 个不同的 l 值；每个 l 值可有 $(2l+1)$ 个不同的 m 值。所以，对于每个 n 值，共有 n^2 个状态(或轨道)。

自旋量子数 m_s

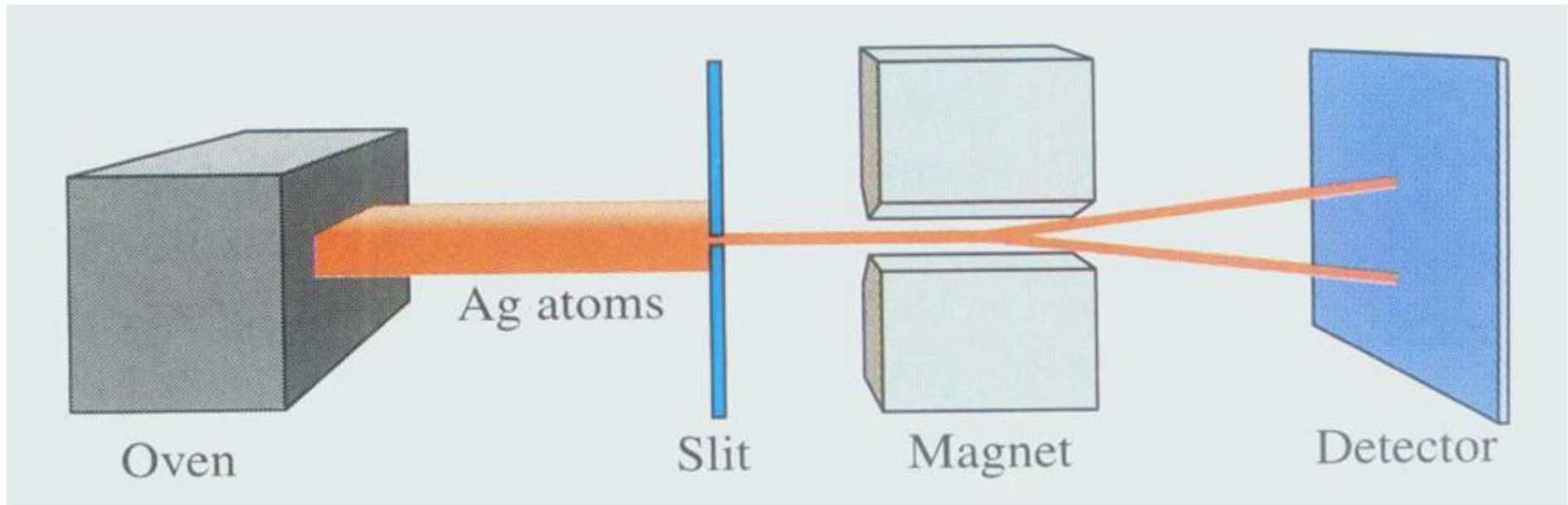
在应用高分辨率光谱仪观察氢原子光谱时，人们发现，氢原子在无外磁场时，电子由 $2p$ 能级跃迁到 $1s$ 能级时得到的不是1条谱线，而是靠得很近的2条谱线。

1925年，人们为解释此现象沿用旧量子论中习惯名词提出电子有自旋运动的假设，引出了第四个量子数，称为自旋量子数。



须指出，电子自旋并非真像地球绕轴自旋一样，它只是表示电子的两种不同状态。这两种状态有不同的“自旋”角动量，其值可取 $+1/2$ 或 $-1/2$ ，这个数字称为自旋量子数 m_s ，常用正反箭头 $\uparrow \downarrow$ 来表示。考虑自旋后，由于自旋磁矩和轨道磁矩相互作用分裂成两个相隔很近的 $2p$ 能级，因此 $2p$ 与 $1s$ 间的跃迁可得两条很接近的谱线。

电子自旋的实验证明



The Stern-Gerlach experiment (1920)

Ag atoms vaporized in the oven are collimated into a beam by the slit, and the beam is passed through a nonuniform magnetic field. The beam splits in two. (The beam of atoms would not experience a force if the magnetic field were uniform. The field strength must be stronger in certain directions than in others.)

四个量子数 n, l, m, m_s 可规定原子中每个电子的运动状态：

- 1) 主量子数 n 决定电子的能量和电子离核的远近；
- 2) 角量子数 l 决定电子轨道的形状，在多电子原子中也影响电子的能量；
- 3) 磁量子数 m 决定磁场中电子轨道在空间伸展的方向不同时，电子运动的角动量的分量大小；
- 4) 自旋量子数 m_s 决定电子自旋的方向。

四个量子数

Name 名称	Symbol 符号	Values 取值	Meaning 表示	Indicates 指明
principle 主量子数	n	1, 2, ...	shell, 电子层 energy 能层	size 尺寸
Orbital angular momentum 角量子数	l	0, 1, ..., $n-1$	subshell energy 亚层能级	shape 形状
magnetic 磁量子数	m	0, ± 1 , ± 2 , ..., $\pm l$	orbitals of subshell 亚层 轨道	direction 方向
Spin magnetic 自旋磁量子数	m_s	+1/2, -1/2	spin state 自旋状态	Spin direction 自旋方向

核外电子运动的可能状态

主量子数 n	电子层符号	角量子数 l	能级符号	磁量子数 m	轨道名称	各层原子轨道总数	电子运动状态总数
1	K	0	1s	0	1s	1	2
2	L	0	2s	0	2s	4	8
		1	2p	0, ± 1	$2p_z, 2p_x, 2p_y$		
3	M	0	3s	0	3s	9	18
		1	3p	0, ± 1	$3p_z, 3p_x, 3p_y$		
		2	3d	0, $\pm 1, \pm 2$	$3d_z^2, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{xy}$		
4	N	0	4s	0		16	32
		1	4p	0, ± 1			
		2	4d	0, $\pm 1, \pm 2$			
		3	4f	0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3$			

§11.5 电子排布和元素周期表

一、多电子原子的能级

1、类氢原子的能级

能量 $E_i = -\frac{Z^2}{n^2} \times 13.6 \text{ eV}$

半径 $r_n = \frac{0.053 \times n^2}{Z} \text{ (nm)}$

- Z 为类氢原子核电荷数

2. 中心势场模型

(1) 基本思想:

把多电子原子结构简化为单电子结构。

(2) 中心势场模型: 把多电子原子中的每一个电子都看作只受中心的有效核电荷的吸引, 而不受其它电子影响的单电子体系。

也就是将其它电子对该电子的静电排斥作用设想为相当于降低了原子核对该电子的吸引力, 形成了一个中心势场。

(3) 用有效核电荷 (effective nuclear charge)

(Z^*) 替代核电荷数(Z), 则多电子原子中第*i*个电子的基态能量:

$$E_i = -\frac{Z_i^{*2}}{n^2} \times 13.6 \text{ eV}$$

3. 屏蔽效应 (Screening effect)

(1) 在多电子原子中，由于电子间的排斥作用而减小核对电子的吸引，从而引起有效核电荷降低，这种现象称为屏蔽效应。

$$Z^* = Z - \sigma$$

Z^* —有效核电荷数

Z —核电荷数，

σ —屏蔽常数，等于N-1个电子对电子i的屏蔽作用的总和

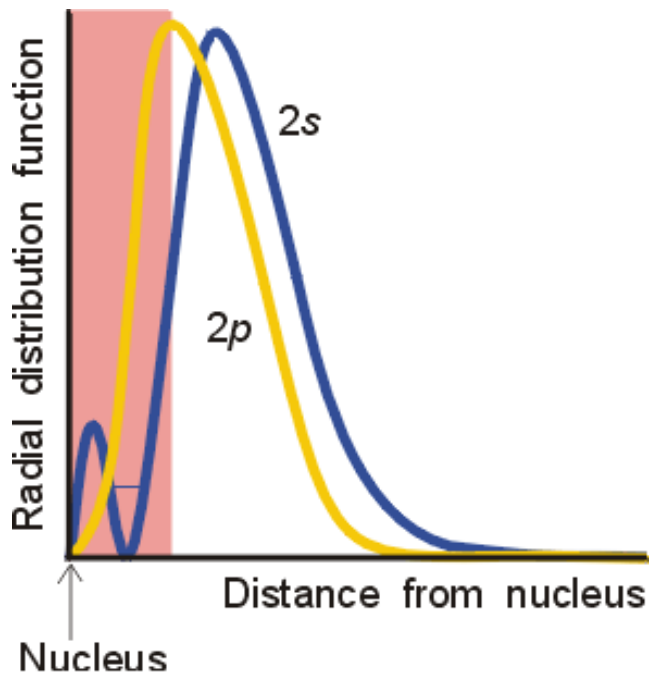
$$E = -\frac{(Z - \sigma)^2}{n^2} \times 13.6 eV$$

(2) 屏蔽常数 σ_i 的计算: 斯莱脱规则 (Slater's rule) -这部分内容供参考, 自学 P249

- a. 原子中的电子分若干个轨道组中: (1s), (2s, 2p), (3s, 3p), (3d), (4s, 4p), (4d), (4f), (5s, 5p), 每个圆括号形成一个轨道组; sp总是一组, 其它df轨道都是单成一组。
- b. 一个轨道组外面的轨道组上的电子对内轨道组上的电子的屏蔽系数 $\sigma = 0$,
- c. 同一轨道组内电子间屏蔽系数 $\sigma = 0.35$, 1s轨道上的2个电子之间的 $\sigma = 0.30$;
- d. 被屏蔽电子为ns或np轨道组上的电子时, 主量子数为(n-1)的各轨道组上的电子对ns或np轨道组上的电子的屏蔽常数 $\sigma = 0.85$, 而小于(n-1)的各轨道组上的电子, 对其屏蔽常数 $\sigma = 1.00$;
- e. 被屏蔽电子为nd或nf轨道组上的电子时, 则位于它左边各轨道组上的电子对nd或nf轨道组上电子的屏蔽常数 $\sigma = 1.00$ 。

根据斯莱脱规则计算有效核电荷不是很精确, 但可以用来了解和说明与原子参数有关的问题。

- $2s$ 价电子与 $2p$ 价电子受到的屏蔽作用相同吗？
或为什么 $2s$ 价电子比 $2p$ 价电子受到较小的屏蔽？

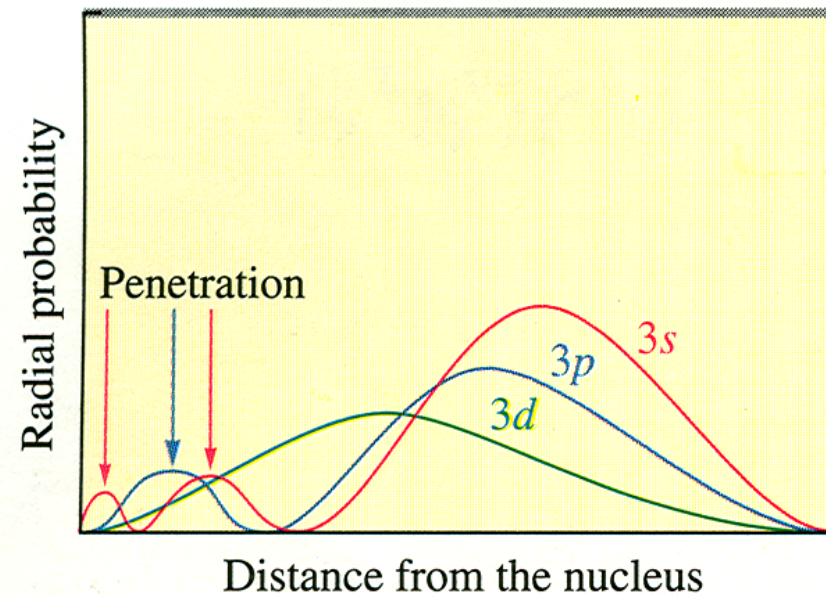
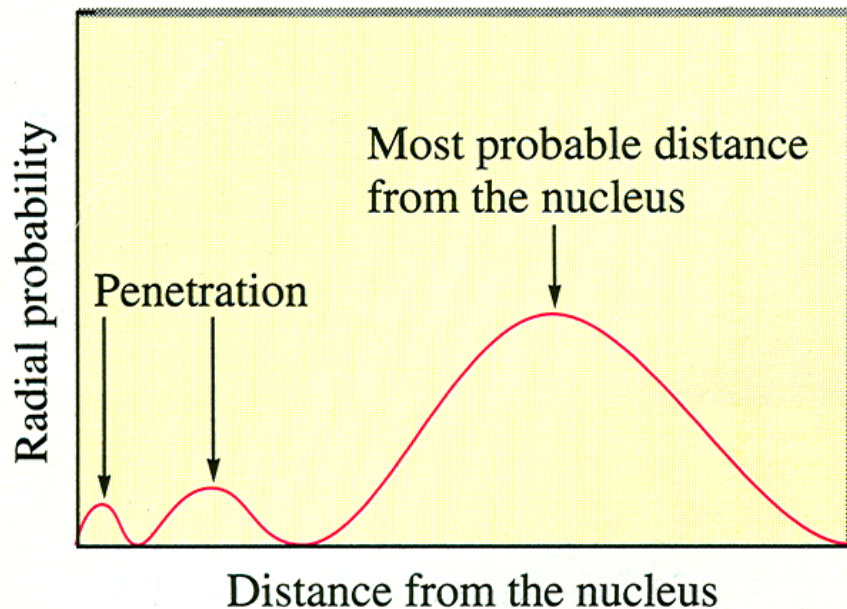
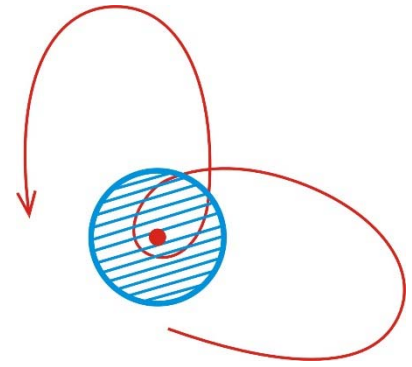


$2s$ 电子云径向分布曲线除主峰外,还有一个距核更近的小峰. 这暗示, 部分电子云钻至离核更近的空间, 从而部分回避了其它电子的屏蔽.

(钻穿效应)

4. 钻穿效应 (Penetrating effect)

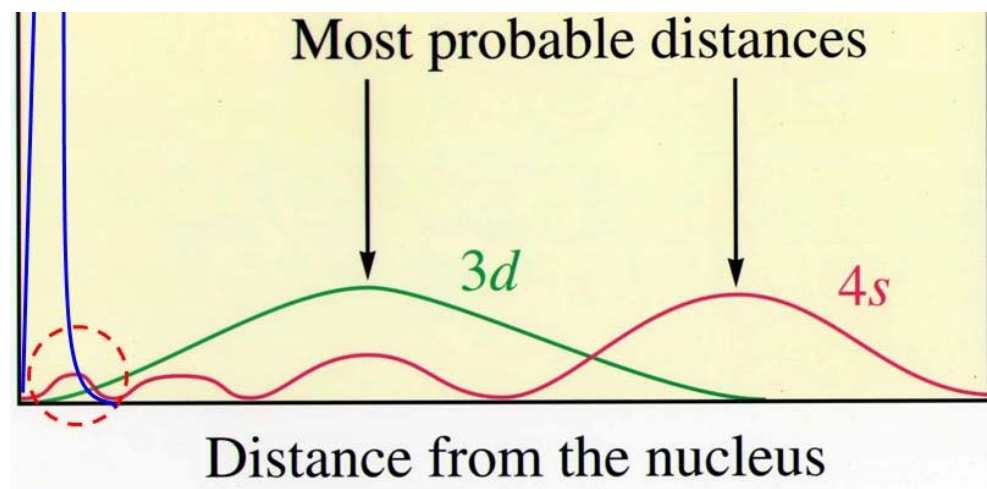
▶ 外层电子向内穿过内层电子靠近原子核的现象叫原子轨道的钻穿作用或者钻穿效应。



外部电子进入原子内部空间，受到核的较强的吸引作用。

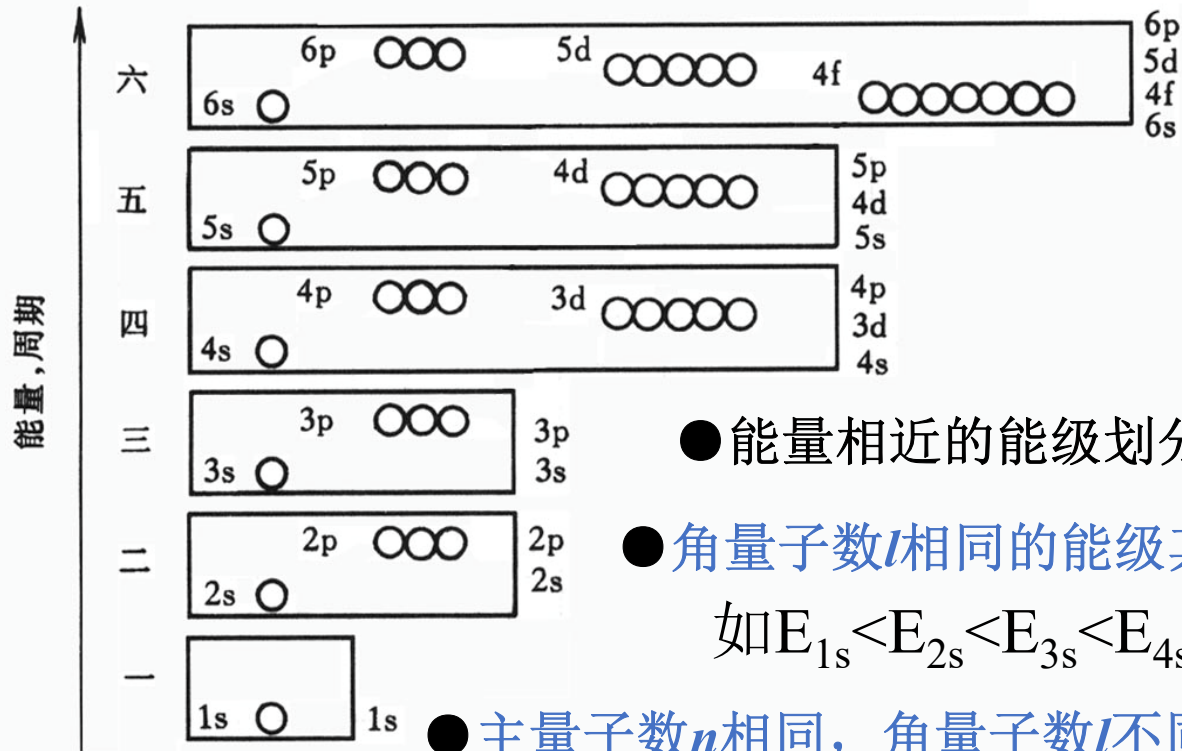
◆ 轨道的钻穿能力通常有如下顺序： $ns > np > nd > nf$ ，这意味着，亚层轨道的电子云按同一顺序越来越远离原子核，导致能级按 $E(ns) < E(np) < E(nd) < E(nf)$ 顺序分裂

◆ 如果能级分裂的程度很大，就可能与临近电子层中的亚层能级发生交错。例如，4s电子云径向分布图上除主峰外还有3个离核更近的小峰，其钻穿程度如此之大，以致其能级处于3d亚层能级之下，发生了交错。



5. 多电子原子轨道的近似能级图

(1) Pauling (1939年) 的原子轨道能级图



● 能量相近的能级划分为一组称为能级组。(方框)

● 角量子数 l 相同的能级其能量由主量子数 n 决定

如 $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s}$, $E_{2p} < E_{3p} < E_{4p} \dots$

● 主量子数 n 相同, 角量子数 l 不同的能级, 能量随 l 增大而升高。

$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$ 钻穿效应

● 能级交错: 某些主量子数较大的原子轨道其能量反而比主量子数小的原子轨道能量低的现象。

例如: $4s < 3d < 4p$, $5s < 4d < 5p$,
 $6s < 4f < 5d < 6p$ 。

钻穿效应

莱纳斯·卡尔·鲍林（英语：**Linus Carl Pauling**，1901年2月28日－1994年8月19日），[美国](#)化学家，[量子化学](#)和[结构生物学](#)的先驱者之一。1954年因在[化学键](#)方面的工作取得[诺贝尔化学奖](#)，1963年因反对核弹在地面测试的行动获得1962年度的[诺贝尔和平奖](#)，成为获得不同诺贝尔奖项的两人之一；也是唯一的一位每次都是独立地获得诺贝尔奖的获奖人。其后他主要的行动为支持[维他命C](#)在医学的功用。

鲍林被认为是20世纪对化学科学影响最大的人之一，他所撰写的《[化学键的本质](#)》被认为是化学史上最重要的著作之一。他以[量子力学](#)入手分析化学问题，结论却以直观、浅白的概念重新阐述，即便未受量子力学训练的化学家亦可利用准确的直观图像研究化学问题，影响至为深远，比如他所提出的许多概念：[电负度](#)、[共振论](#)、[价键理论](#)、[杂化轨道](#)、[蛋白质二级结构](#)等概念和理论，如今已成为化学领域最基础和最广泛使用的观念。

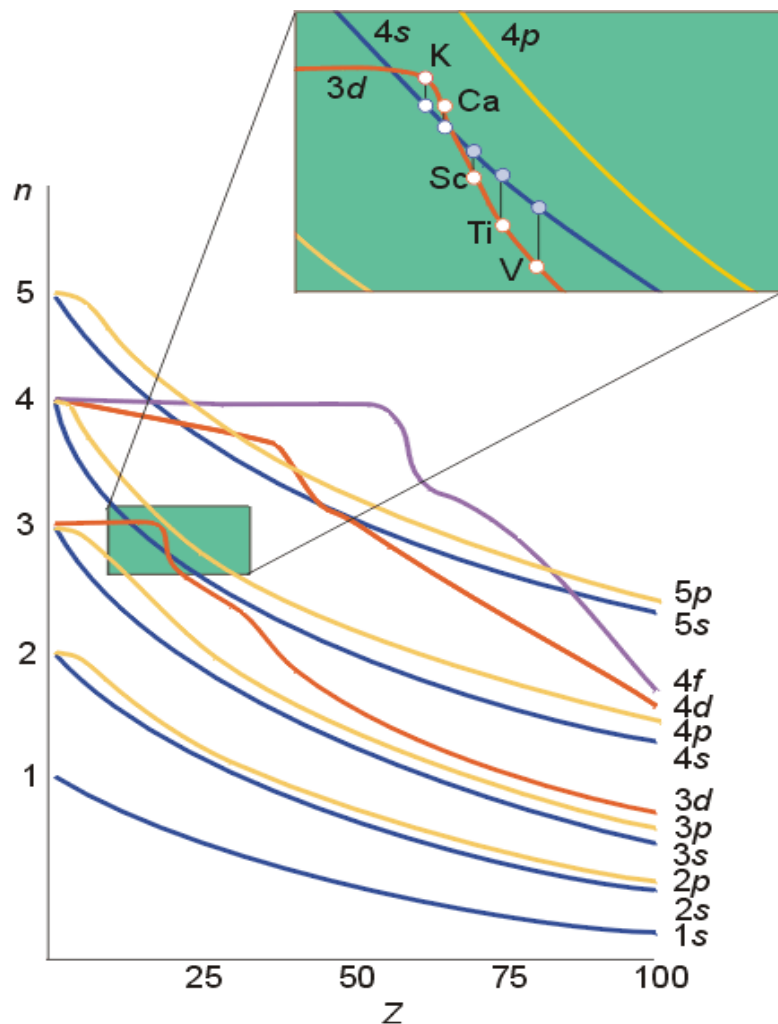
他晚年过度吹捧[营养补充品](#)的药用价值，并提倡使用高剂量的[维生素C](#)治疗感冒，给自己的声誉带来了负面影响。^[1]



Linus Pauling
(1901-1994)

From wikipedia

(2) 科顿能级图 (1962)



- ◆ H 原子轨道能量只与 n 有关
- ◆ 同名轨道能量随原子序数增大而下降。

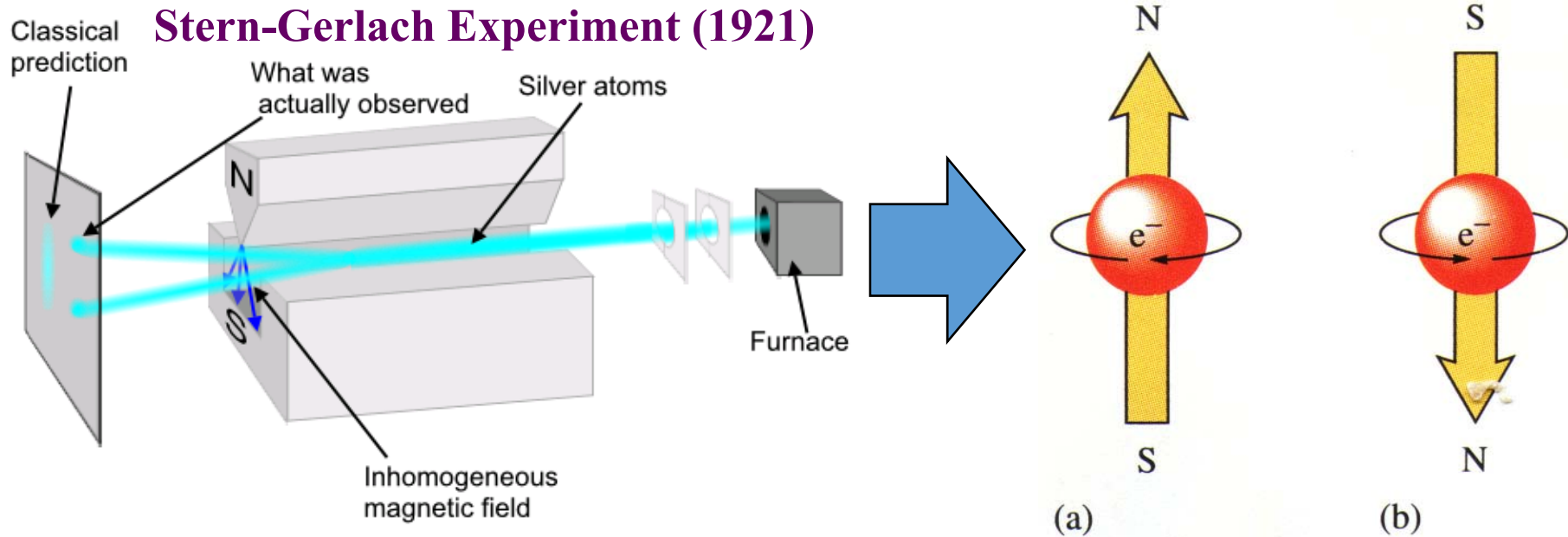
- ◆ 从Sc 开始, 第4周期元素的 $3d$ 轨道能级低于 $4s$ 。

→ $3d$ 过渡金属被氧化时, $4s$ 轨道都先于 $3d$ 轨道失去电子。

➤ 科顿能级图表明轨道上的电子受核影响后的能级高低, 可以说明失去价电子的先后次序。

二、原子核外电子的排布 (Electron Configurations in Atoms)

1. 电子的自旋 (Electron spin)



$$M_s = m_s \times \frac{h}{2\pi}$$

m_s 称为自旋量子数

(1) 电子的自旋量子数(m_s)
(electron spin quantum number)

a. 描述电子自旋的运动特征;

b. 取值, $+1/2$ 或 $-1/2$

(2) 该量子数不是Schrodinger's wave equation解的必然结果

**(3) 描述核外电子的运动状态必须用四个量子数:
 n 、 l 、 m_l 、和 m_s 。**

2. 电子排布的规则

(The principle of electron configurations)

(1) 泡利不相容原理 (the Pauli exclusion principle)

在同一原子中没有四个量子数完全相同的电子。

(同一个原子轨道上, 只能容纳自旋相反的两个电子。)

(2) 能量最低原理:

基态下原子中的电子在原子轨道上的排布方式应使整个原子能量处于最低的状态。

洪特规则 (Hund's rule)

- 规则一: 电子在能量相同的轨道上分布时, 总是尽可能以**自旋相同**的方向分占不同的轨道。
- 规则二: 能量相同的轨道组处于**半充满或全充满**时, **体系的能量最低**, 这两种状态相对比较稳定。