



第五章 原子结构

学习要求

- 1、了解核外电子运动的特殊性——波粒二象性。
- 2、能理解波函数角度分布图、电子云角度分布图和电子云径向分布图。
- 3、掌握四个量子数的量子化条件及其物理意义；
掌握电子层、电子亚层、能级和轨道等的含义。
- 4、能运用不相容原理、能量最低原理和洪特规则，写出一般元素的原子核外电子排布式和价电子构型。
- 5、理解原子结构和元素周期表的关系，元素若干性质（原子半径、电离能、电子亲和能和电负性）与原子结构的关系。



物质由什么构成？古代中国曾有阴阳五行说。

稍后，古希腊学者提出宇宙由火、气、水、土四种元素构成。

1805年，Dalton继承了古代原子论，正式提出原子假说，并在当时得到了广泛的认同；直到发现了电子、X射线和放射性现象，人们才放弃了原子不能分割的观念，开始探讨原子的组成和结构。



1909~1911年，Rutherford及其合作者完成了 α -粒子散射实验，提出了**有核原子模型**。后经Bohr、Heisenberg和Schrodinger等人的发展，综合了微观粒子的特性和统计性的概念，才逐渐形成了原子结构的近代理论。

迄今为止，已发现了112种元素。由这些元素的原子组成了千千万万种不同性质的物质。物质间进行化学反应的基本微粒是原子，而原子由带正电荷的原子核和核外带负电的电子组成。在化学变化中，原子核不发生变化，只涉及核外电子运动状态的改变。

因此，研究原子结构，主要研究核外电子的运动状态。

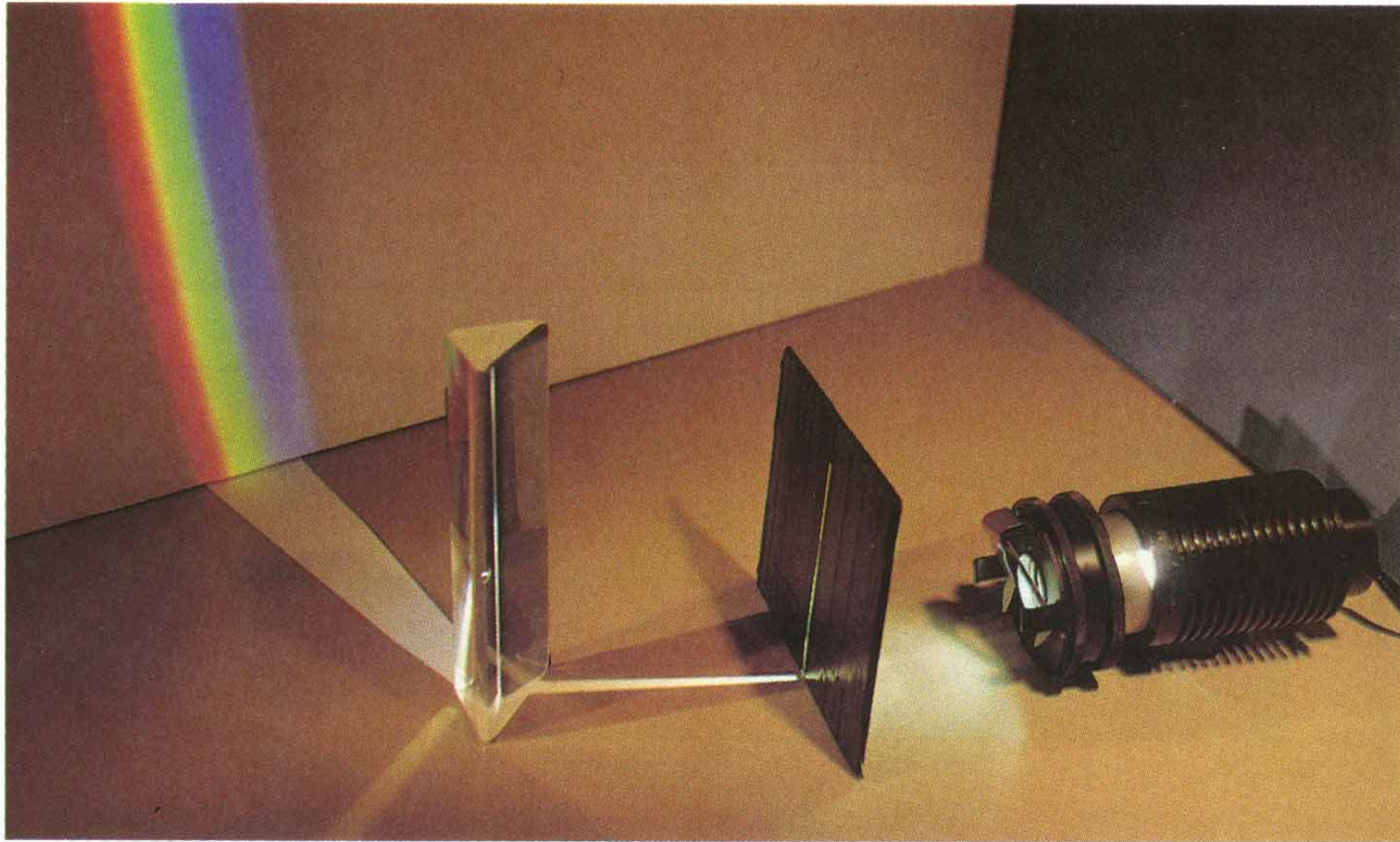


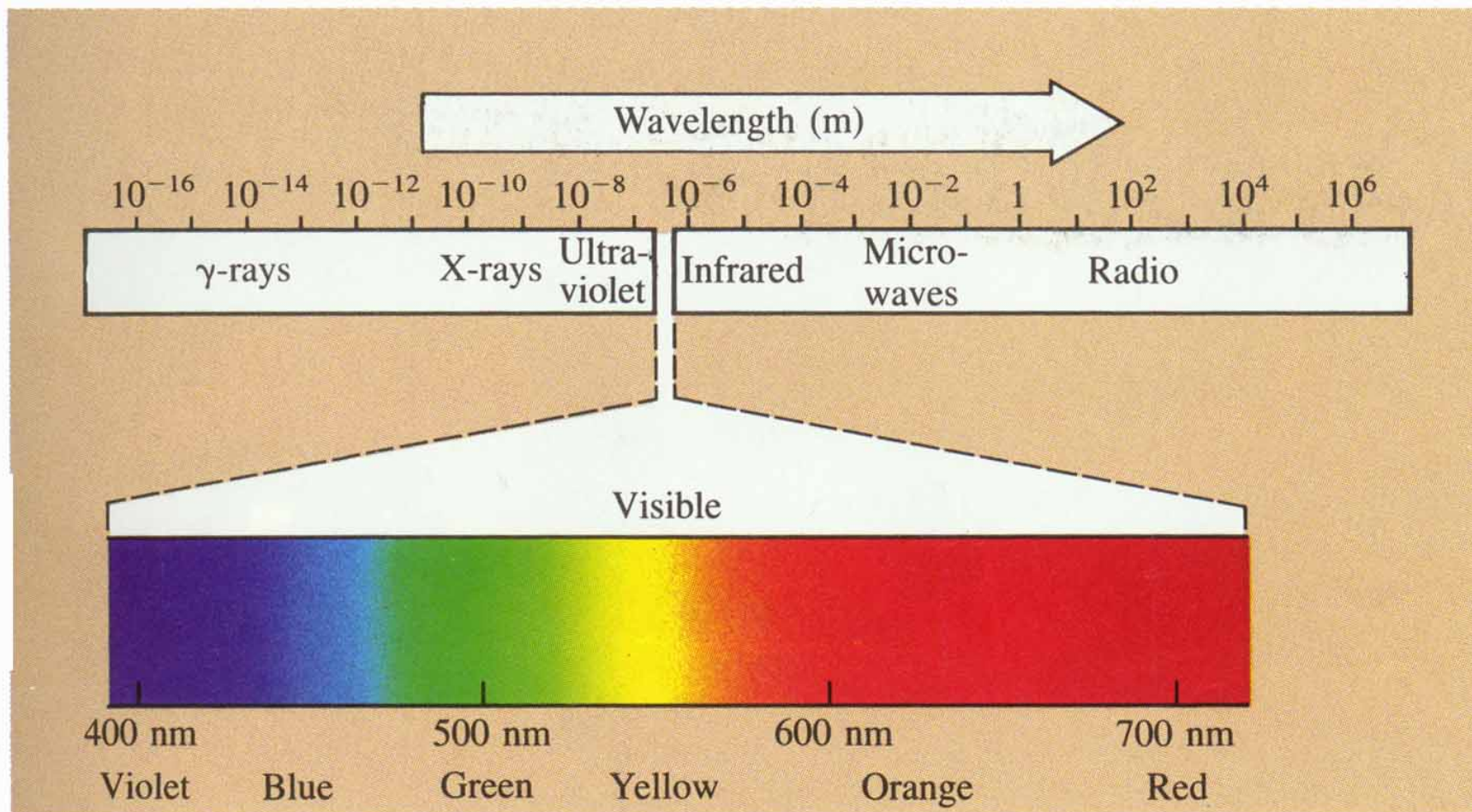
6.1 微观粒子的波粒二象性

1. 氢光谱和玻尔理论

近代原子结构理论的建立从研究最简单的氢原子光谱开始的。







200nm – 400nm为紫外光区，400nm – 760nm为可见光区，760nm – 10,000nm为红外光区。



1. **连续光谱**: 太阳光或白炽灯, 发出混合光, 经三棱镜折射, 分成红、橙、黄、绿、蓝、紫等不同波长的光。得到的光谱是连续光谱。一般白炽的固体、液体、高压下的气体能给出连续光谱。

2. **线状光谱(原子光谱)**: 将NaCl放在煤气灯火焰上灼烧, 经三棱镜分光后, 只能看到几条亮线, 是不连续光谱。实际上, 任何原子被火花、电弧火其它方法激发时, 都可以给出原子光谱, 每种原子都有其特征光谱。

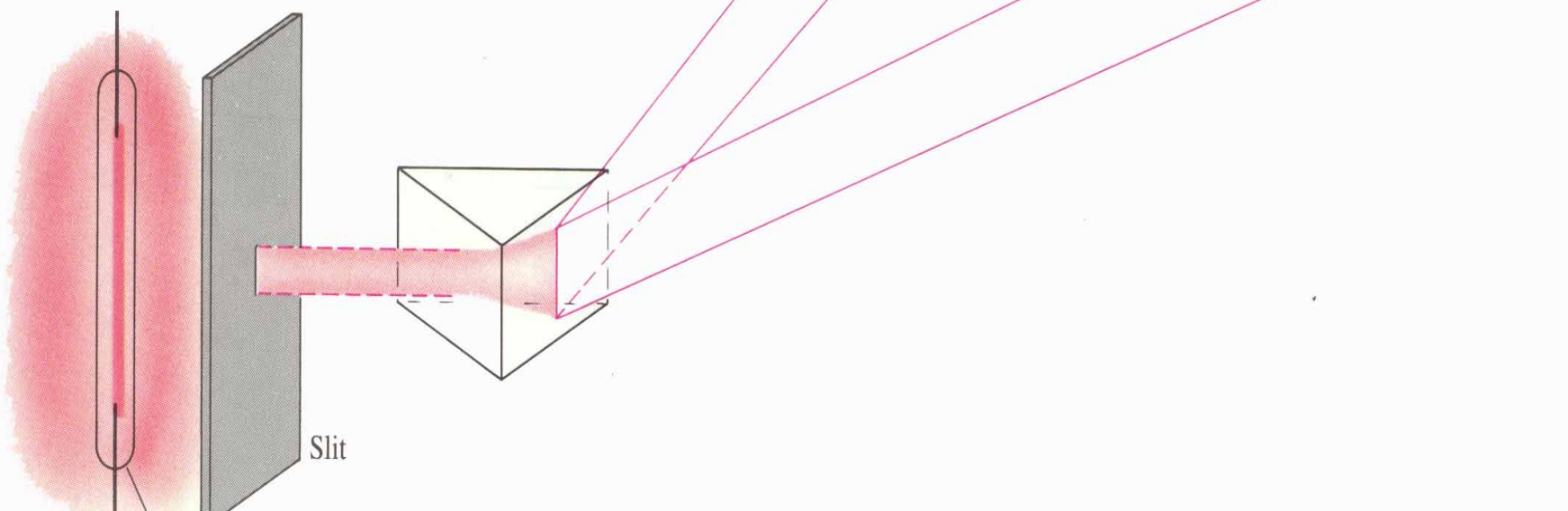
氢原子光谱: 是最简单的一种原子光谱。对它的研究比较详细。



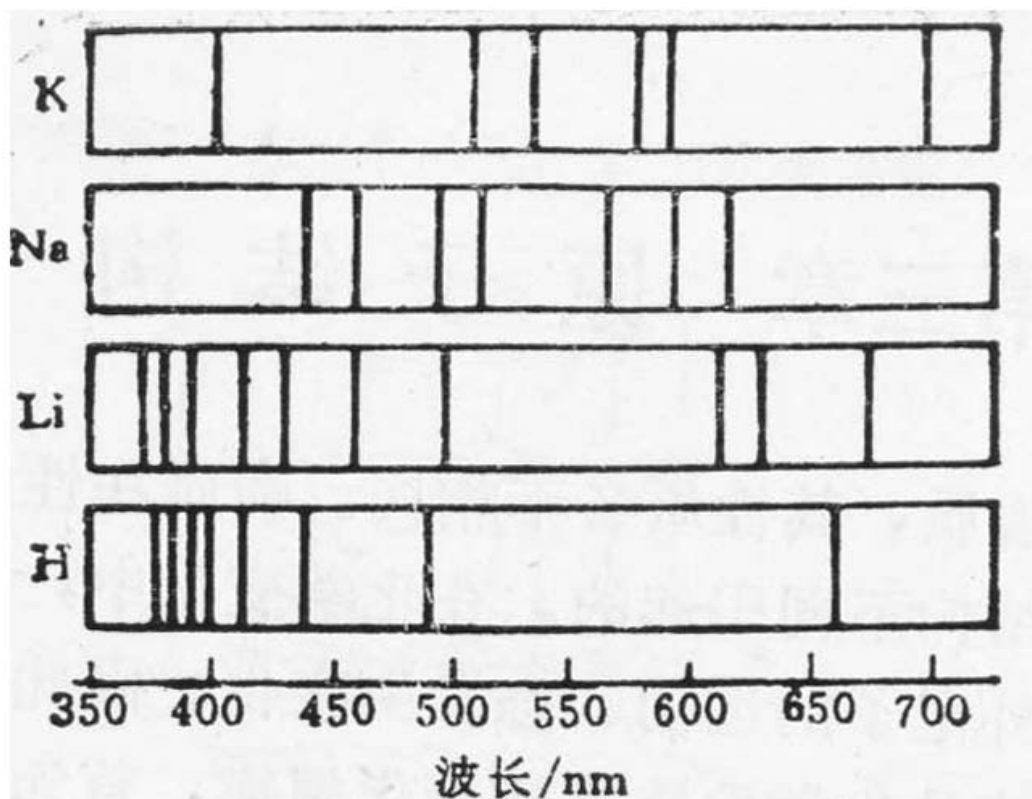
四条氢原子光谱

低
压
氢
放
电
管

通过高压电流，氢
原子受激发后，
经过三棱镜，得到
氢原子光谱。



氢原子光谱实验示意图。



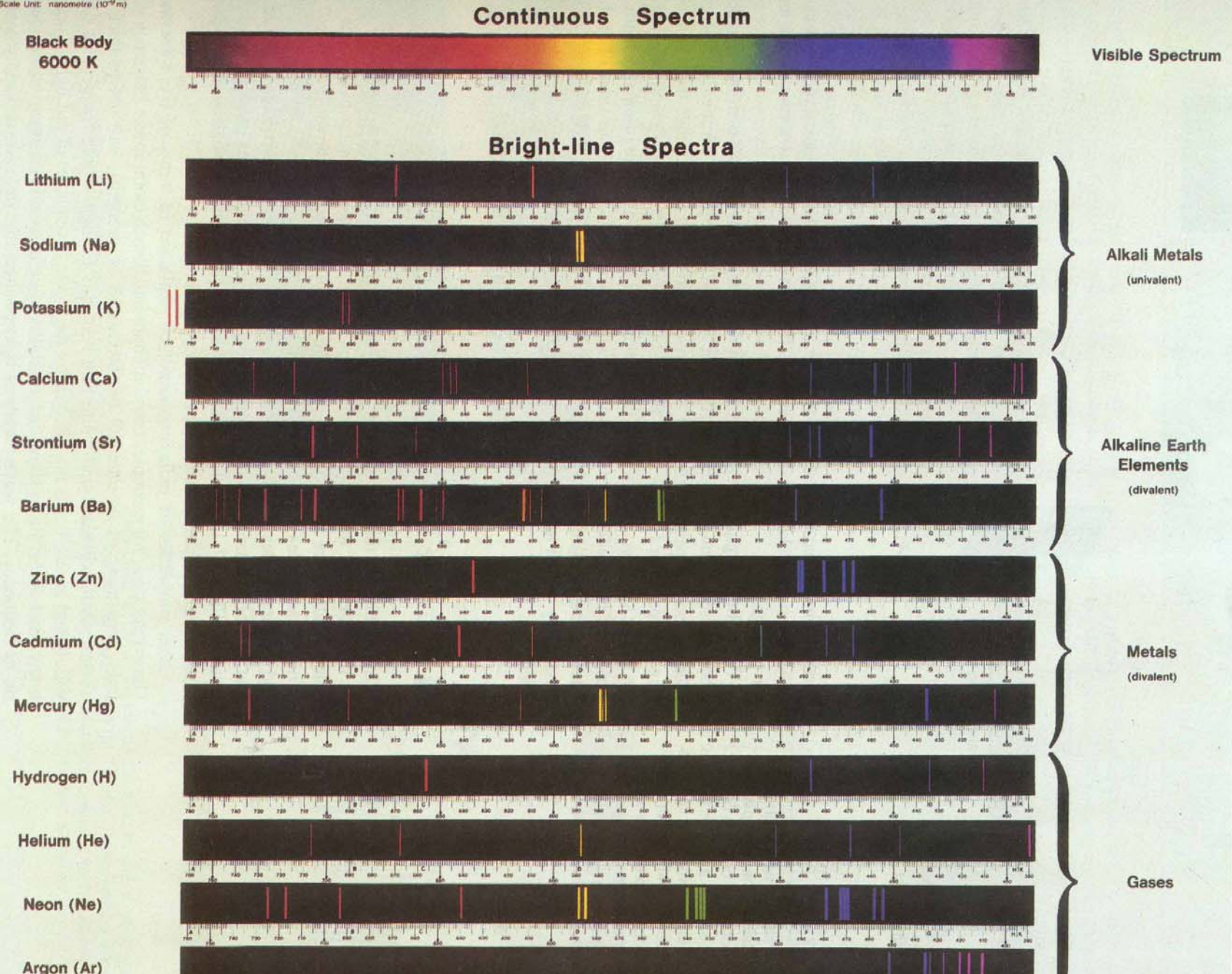
氢和某些碱金属的
可见原子光谱：
每种原子都有自己的
特征谱线。



Figure 7.6

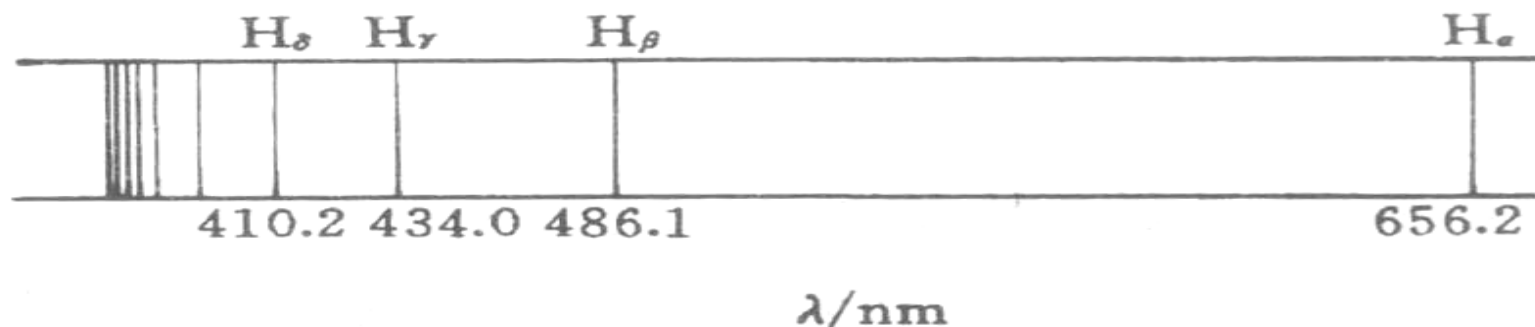
The emission spectra of various elements. The wavelength scale is in nanometers ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

Scale Unit: nanometre (10^{-9} m)





氢原子光谱是最简单的一种原子光谱。



在可见光区有四条比较明显的谱线，通常用 H_α ， H_β ， H_γ ， H_δ 来标识，其波长分别为：656.2，486.1，434.0，410.2nm。



1885年瑞士物理学家**巴尔麦**(Balmer)指出:

这些谱线的波长符合:

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

其中 R_{∞} 为里德堡常数 $1.097373 \times 10^7 \text{m}^{-1}$; n 为大于2的正整数, 当 n 分别等于3, 4, 5, 6时即可得到 H_{α} , H_{β} , H_{γ} , H_{δ} 四条谱线的波长。

随着在紫外区和红外区又分别发现了氢光谱的赖曼线系和帕邢线系，1913年瑞典物理学家里德堡(Rydberg)提出了适用于所有氢光谱的通式：

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

其中 n_1 和 n_2 为正整数，且 $n_2 > n_1$

并指出巴尔麦公式是 $n_1 = 2$ 时的一个特例。

定义波数 $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ (c:光速; ν : 频率)

对氢原子光谱的实验事实进行解释的时候，发现其与经典的电磁理论和有核原子模型发生了尖锐的矛盾：

(1) 绕核作高速旋转圆周运动的电子将以电磁波的形式发射出能量，导致电子本身能量不断降低，电子运动半径逐渐减小，最后湮灭，坠入原子核中。

$$a = \frac{v^2}{r}$$

a: 电子绕核做圆周运动的加速度

v: 运动速度; r: 圆周半径



(2) 电子能量是逐渐降低的，电子绕核旋转的频率也要逐渐改变，电子辐射电磁波的频率将随着旋转频率的改变而逐渐变化，因此原子发射的谱线应是连续的。

事实上，电子既没有湮灭，原子光谱也不是连续的



1913年，丹麦物理学家玻尔(Bohr)在德国物理学家普朗克(Planck)的量子论、爱因斯坦(Einstein)的光子学说和卢瑟福(Rutherford)的有核原子模型的基础上，提出了玻尔原子结构理论，初步解释了氢原子线状光谱产生的原因和光谱的规律性。



1900年德国物理学家普朗克 (M. Planck) 在研究黑体辐射时, 为解释辐射能量密度与辐射频率的关系, 提出能量量子化的概念。

他认为辐射物体其辐射能的放出或吸收不是连续的, 而是一份一份地放出或吸收, 总是最小单位量子能量的整数倍, 而每一份辐射能所代表的能量取决于辐射物体中原子的振荡频率 ν ,

即 $E = h\nu$ (式中 h 为普朗克常数,
等于 $6.6262 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$)



1905年德国物理学家爱因斯坦 (A.Einstein) 为解释光电效应而推广了普朗克的量子概念, 认为不仅振荡的原子能量是量子化, 而辐射能本身也是量子化的, 辐射能也是由一份一份的量子组成的, 辐射能和量子也称为光子, 提出了光子学说。建立了量子理论。



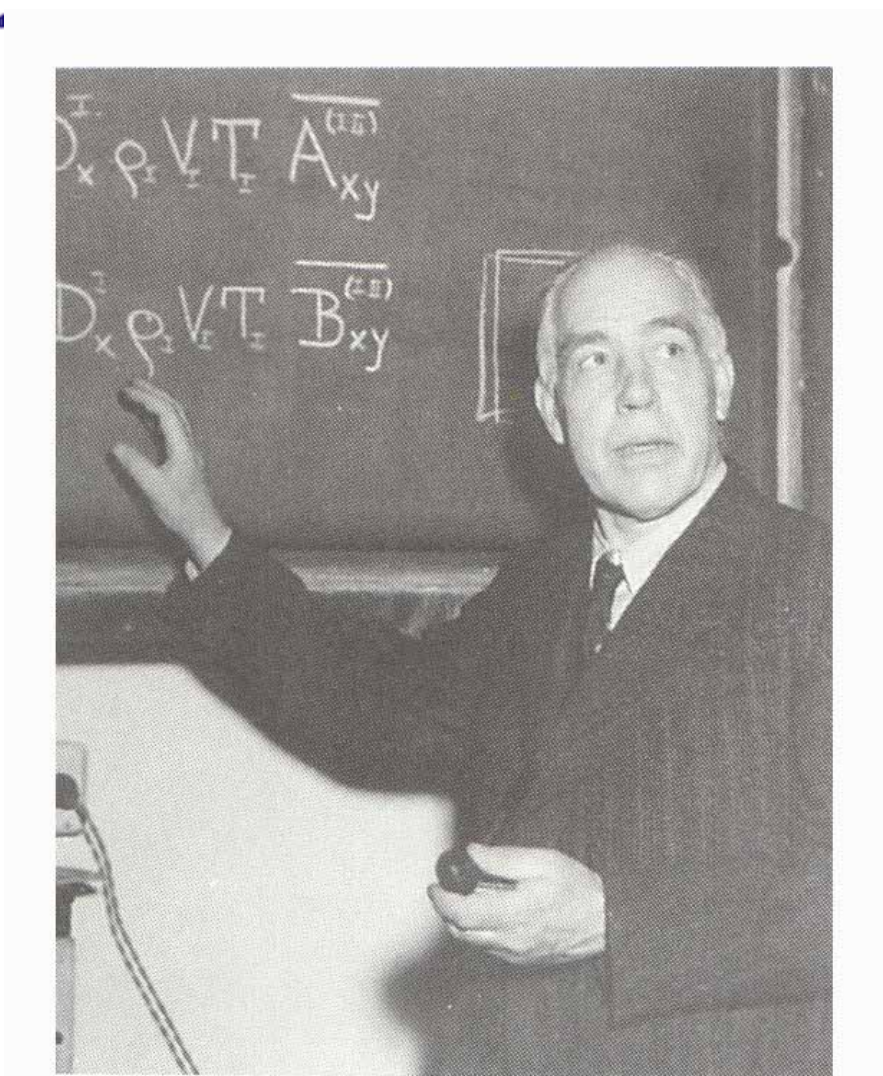
爱因斯坦的光子说：光既是一种波，又具有粒子性（光子）。

光子的能量 E 和光的频率 ν 的关系： $E = h \nu$

光子的动量 p 和光的波长 λ 的关系： $p = h / \lambda$

两公式把表征波动性的 λ 和 ν ，以及表征粒子性的 E 和 p 定量地联系在一起。

h 为普朗克常数， $6.6262 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$



玻尔(Bohr)理论的二个假设

玻尔理论，有两点假设：（定态假设和频率公式的假定）

(1)原子中的电子仅能在某些特定的轨道上运动，这些轨道上电子的角动量 M 必须是 $\frac{h}{2\pi}$ 的整数倍，即：

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

该式称为玻尔的量子化条件。 n 称为量子数，其值为1, 2, 3.....

符合量子化条件的轨道称为稳定轨道，具有固定的能量 E 。

电子在稳定的轨道上运动时，并不放出能量。



(2)在一定轨道中运动的电子具有一定的能量，称为定态。

其中能量最低的称为基态，其余的称为激发态。


处于定态的电子既不吸收能量，也不发射能量。

电子从一个定态跃迁到另一个定态的时候，要放出或吸收辐射能。辐射能的频率 ν 和两定态间的能量差 ΔE 间的关系为：

$$\nu = (E_2 - E_1) / h = \Delta E / h$$

E_2 : 电子处于较高激发态时的能量；

E_1 : 电子处于较低能量轨道的能量。

 通常情况下，原子中的各电子尽可能处于离核最近的轨道上。电子在离核越远的轨道上运动，其能量越大。

通过一些计算，可得氢原子各定态轨道半径： $r = Bn^2$

$$B = 52.9\text{pm}$$

($1\text{pm} = 10^{-12}\text{m}$) ($r_1 = 52.9\text{pm}$ 称为玻尔半径)

$$\text{能量: } E = -A/n^2 \quad A = 2.179 \times 10^{-18}\text{J}$$

随着 n 增加，电子离核越远，当量子数 $n \rightarrow \infty$ 时，意味着电子完全脱离原子核的电场的引力， $E=0$



*简单推导:

电子绕核作圆周运动的向心力是由核与电子之间的静电引力提

供的:

$$\frac{mv^2}{r} = k \frac{Ze^2}{r^2} \quad ①$$

m: 电子质量, $9.110 \times 10^{-31} \text{ kg}$

k: 静电力恒量, $8.988 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{C}^{-2}$

Z: 核电荷数

$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$

与玻尔量子化条件联立: $mvr = nh / 2\pi \quad ②$

可导出:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4k\pi^2 mZe^2} = Bn^2 = 5.29 \times 10^{-11} n^2 \quad ③$$

$$v = \frac{2k\pi Ze^2}{nh} \quad ④$$



电子的总能量 E ，可由电子的动能 $E_{\text{动}}$ 和势能 $E_{\text{势}}$ 之和求得。

将④式代入 $E_{\text{动}} = \frac{1}{2}mv^2$ 得：

$$E_{\text{动}} = \frac{1}{2}m\left(\frac{2k\pi Ze^2}{nh}\right)^2 = \frac{2k^2\pi^2mZ^2e^4}{n^2h^2} \quad \text{⑤}$$

将电子从离质子无限远处移入质子电场中距质子为 r 的轨道中，这时的功可以认为是电子的势能 $E_{\text{势}}$ ，是一个变力做功的过程，可用积分求得功。

$$E_{\text{势}} = \int_{\infty}^r \frac{kZe^2}{r^2} dr = -\frac{kZe^2}{r} \quad \xrightarrow{\text{将③式代入}}$$

$$E_{\text{势}} = \int_{\infty}^r \frac{kZe^2}{r^2} dr = -\frac{kZe^2}{r} = -\frac{4k^2\pi^2mZ^2e^4}{n^2h^2} \quad \text{⑥}$$



综合⑤⑥两式，得：

$$E = E_{\text{动}} + E_{\text{势}} = \frac{-2k^2\pi^2mZ^2e^4}{n^2h^2} = -A\frac{1}{n^2} = -\frac{13.6}{n^2}eV \quad \textcircled{7}$$

1 电子伏特 (eV) = 23.061 kcal·mol⁻¹ = 96487 kJ·mol⁻¹

1cal = 4.184J

1个电子的能量 = 1.6 × 10⁻¹⁹ J



当电子从高能量轨道跃迁到低能量轨道时，其辐射能的频率 ν 为：

$$\begin{aligned}\nu &= \Delta E / h = \frac{\left(-A \frac{1}{n_2^2}\right) - \left(-A \frac{1}{n_1^2}\right)}{h} \\ &= \frac{A}{h} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = 3.289 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)\end{aligned}$$

将 $\nu = \frac{c}{\lambda}$ 代入，得：

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{A}{hc} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

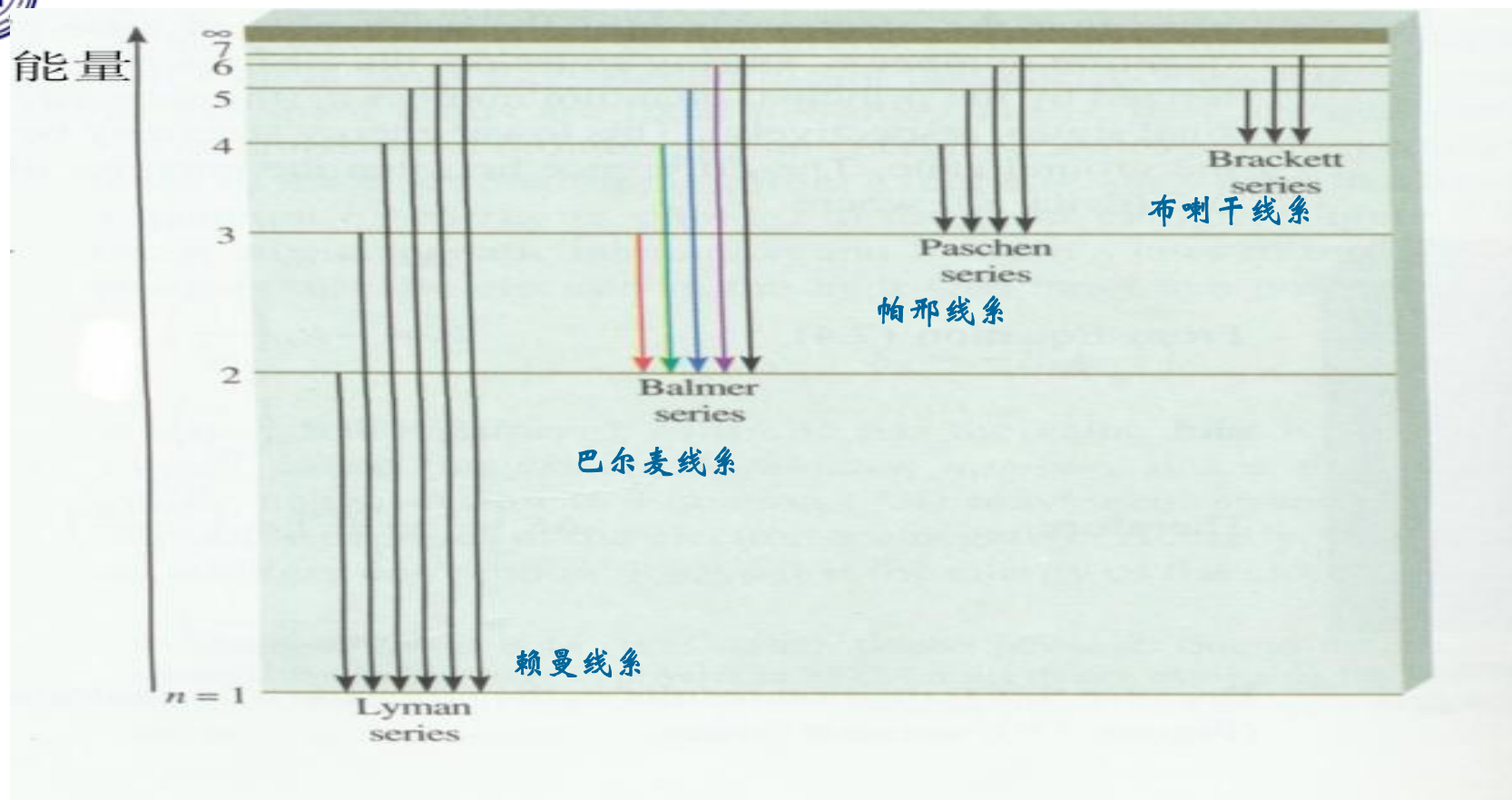
可见玻尔理论对于里德堡经验公式给予了满意的解释。

同时给予量子数 n 明确的物理意义：分别代表着不同层的轨道。



玻尔理论可用来计算电离能，即电子由
 $n=1$ 的轨道变为自由电子，相当于 $n=\infty$ ，
即电子脱离原子核的引力：

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_{\infty} - E_1 = 0 - (-A/n_1^2) \\ &= 13.6\text{eV}\end{aligned}$$



氢原子光谱中
各线系谱线产生示意图



玻尔理论对于其他发光现象，如X-光，也能给予较为满意的解释：原子获得高能量后，最内层(K层)的电子被激发跃迁到外层轨道，随后L层或M层的电子立刻跳到K层填补空位同时以光子的形式放出能量。因能量很大，波长很短，所以这种X-光不可见。

局限性： 不能解释多电子原子、分子或固体的光谱；
不能解释氢原子光谱的精细结构，因为氢光谱的
每条谱线均分裂为几条波长相差甚微的谱线。
(在磁场内，各谱线还能继续分裂为几条谱线)
更不能说明电子在一定轨道上稳定存在的原因。

局限性原因： 玻尔理论虽然人为地引入了普朗克的量子化概念，
但它继承了经典原子模型中电子绕核运动的观点，这些仍属于旧
的量子论范畴。旧量子论是不彻底的，它的基础仍然建筑在经典
物理学之上，只是在经典力学连续性概念的基础上，加上了一些
人为的量子化条件，因此它不能正确反映微粒运动的规律。



2、微观粒子的波粒二象性

新的彻底的量子力学是建立在微观世界的量子性和微粒运动规律的统计性的基础上。

(1)、光的波粒二象性:

20世纪初,人们从光的干涉、衍射和光电效应等现象认识到:光既具有波的性质,又具有粒子的性质,即波粒二象性。

$$E = h \nu \quad E = m c^2$$

$$p = m c = h / \lambda$$

将表征粒子性的能量 E 和动量 P 与表征波动性的频率 ν 和波长 λ 通过普朗克常数定量地联系起来



(2)、电子的波粒二象性

1924年法国的德布罗意(Louis de Broglie)在光的波粒二象性的启发下,大胆提出:实物粒子、电子、原子等也具有波粒二象性的假设。并预言:质量为 m , 运动速度为 v 的高速运动的粒子的波长 λ 为:

$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{mv}$$

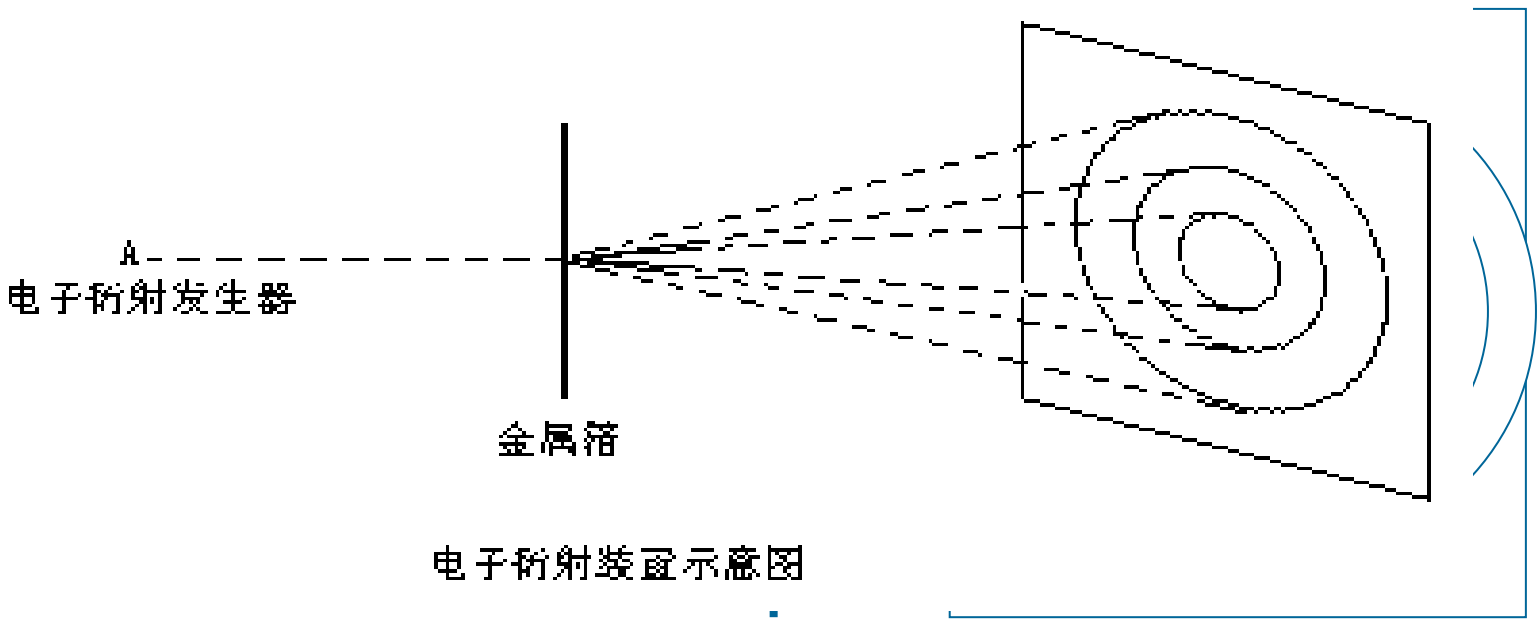
这种波通常称为物质波,或德布罗意波。1927年,这个假设被Davisson和Germer的电子衍射实验所证实。



电子衍射实验示意图

用电子枪发射高速电子通过薄晶体片射击感光荧屏，得到明暗相间的环纹，类似于光波的衍射环纹。

电子枪



薄晶体片

感光屏幕

衍射环纹

运动着的质子、中子、原子和分子等微粒也能产生衍射现象，也都有波动性。波粒二象性是微观粒子的运动特征。



例：计算 $m = 1.0\text{Kg}$, $V = 50\text{m/s}$ 的足球和 $m_e = 9.1 \times 10^{-31}\text{Kg}$,

$V = 1.5 \times 10^6\text{m/s}$ 的电子的波长。

解：足球的波长为：

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.6 \times 10^{-34}}{1.0 \times 50} = 1.3 \times 10^{-27} \text{ m}$$

电子的波长为：

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} = \frac{6.6 \times 10^{-34}}{9.1 \times 10^{-31} \times 1.5 \times 10^6} = 0.5 \text{ nm}$$

3、不确定（测不准）原理

经典力学中，可以同时测定一个宏观物体的位置和运动速度(动量)。

对于具有波粒二象性的微观粒子，量子力学认为人们不能准确地同时测定它的空间位置和运动速度。1927年，德国的 Heisenberg 提出了一个重要关系式——测不准关系：

以 Δx 表示粒子位置的测量误差，以 ΔP_x 表示粒子动量的测量误差，则同时测定二者时精确度极限为：

$$\Delta x \cdot \Delta P_x \geq \frac{h}{2\pi}$$

$$\Delta x \cdot \Delta P_x \approx h(\text{本书})$$

意义：用位置和动量来描述微观粒子的运动时，只能达到一定的近似程度，即粒子在某一方向上位置的不准确量和在此方向上动量的不准确量的乘积一定大于或等于 $h/2\pi$ 。它不能同时有确定的位置和动量，它的坐标确定的越准确，则相应的动量就越不准确。

例如：质量 $m = 10\text{g}$ 的宏观物体子弹，它的位置能准确测到

$\Delta x = 0.01\text{cm}$ ，则其速度测不准情况为：

$$\Delta v = \frac{\Delta P}{m} \geq \frac{h}{2\pi m \Delta x} = \frac{6.62 \times 10^{-34}}{2 \times 3.14 \times 10 \times 10^{-3} \times 0.01 \times 10^{-2}} = 1.054 \times 10^{-28} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

电子的 $m = 9.11 \times 10^{-31}\text{kg}$ ，原子半径的数量级 10^{-10}m ，于

是 Δx 至少要达到 10^{-11}m ，则：

$$\Delta v \geq \frac{h}{2\pi m \Delta x} = \frac{6.62 \times 10^{-34}}{2 \times 3.14 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 10^{-11}} = 1.157 \times 10^7 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$



测不准原理表明：核外电子不可能沿着一条如玻尔理论所指的固定轨道运动。核外电子的运动规律只能用统计的方法，指出它在核外某处出现的概率的大小。

测不准原理，并不是说微观粒子的运动虚无缥缈，不可认识的。

实际上，测不准原理反映了微观粒子具有波动性，它不服从由宏观物体运动规律总结出来的经典力学，而要遵循微观粒子运动的量子力学。

测不准关系，不仅没有局限我们认识客观世界的能力，反而促使我们对微观世界的客观规律有了更全面更深刻的理解和认识。



6.2 氢原子核外电子的运动状态

(1)、波函数和薛定谔方程

微观粒子的运动虽不能同时准确测出位置和动量，但它在某一空间范围内出现的几率可以用统计的方法加以描述。



量子力学用波函数 Ψ 来描述原子中电子的运动。



波函数就和它描述的粒子在空间某范围出现的几率有关。

Erwin Schrodinger ,
奥地利物理学家



1926年奥地利物理学家薛定谔(Schrödinger)提出一个二阶偏微分方程:

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

Ψ ([p'sai]): 波函数是空间坐标x,y,z的函数

E: 体系的总能量;

V: 势能, 和研究粒子的处境有关

m: 粒子的质量



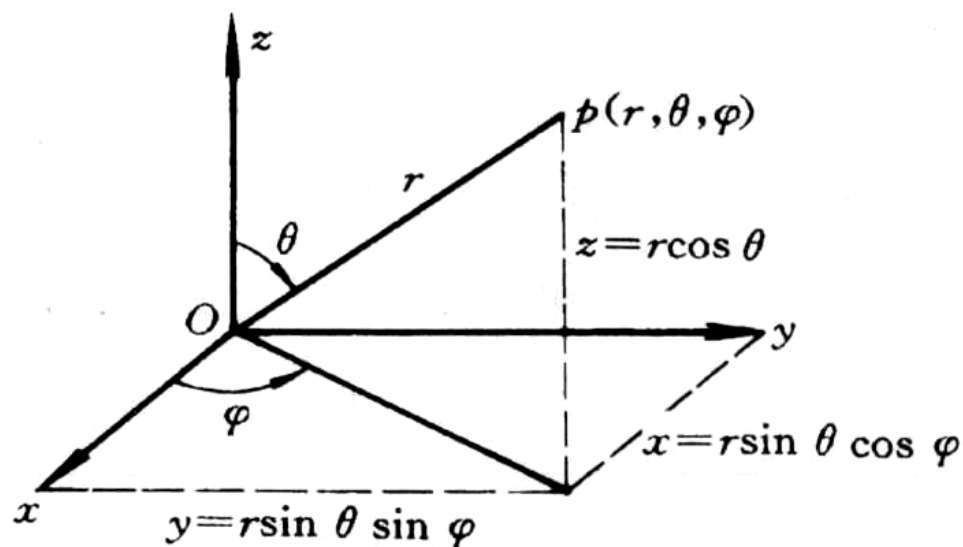
在薛定谔方程中，包含着体现粒子性(如 m 、 E 、 v)和波动性(如 ψ)的两种物理量，它能正确地反映微粒的运动状态。

解薛定谔方程的目的就是把该体系的势能 V 的表达式找出，代入薛定谔方程，求出微观粒子的运动函数 ψ 及与这一状态相对应的能量 E ，它的解将是一系列的波函数 ψ 的具体函数表达式。

薛定谔方程很难解，目前只能精确求解单电子体系(如 H ， He^+ ， Li^{2+} 等)的薛定谔方程，稍复杂一些的体系只能求得近似解。



在解方程的过程中，为了使势能涉及尽可能少的变量，以便运算简单，将直角坐标系变换成球坐标系，用 $\psi(r, \theta, \phi)$ 来表示解得的波函数。



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

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

$$z = r \cos \theta$$

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

r : 点P到球心的距离

θ : OP和z轴正向的夹角

ϕ : OP在xy平面内的投

影和x轴正向的夹角



则变换后的薛定谔方程为：

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

坐标变换后要分离变量，将一个含有三个变量的方程化成三个只含一个变量的方程，以便求解。

令 $\psi(r, \theta, \phi) = \underline{R(r)} \cdot Y(\theta, \phi)$

波函数 ψ 的径向部分，
表示该函数只随距离 r 变化

$\underline{Y(\theta, \phi)} = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$

波函数 ψ 的角度部分，
表示该函数只随角度 θ, ϕ 变化

于是得到三个只含一个变量的常微分方程：



$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 m r^2}{h^2} (E - V) = \beta$$

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \beta \sin^2 \theta = \nu$$

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = \nu$$

结果求得的波函数 ψ 就是由三个变量 r, θ, ϕ 和三个参数 n, l, m 的函数式

在解 $\Phi(\phi)$ 方程中, 为了保证解的合理性, 需引入参数 m , 且必须满足: $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

解 $\Theta(\theta)$ 方程中引入参数 l , 且满足: $l = 0, 1, 2, \dots$, 且 $l \geq |m|$

解 $R(r)$ 方程中引入参数 n , 且满足: $n = 1, 2, 3, \dots$, 且 $n - 1 \geq l$



对于一组合理的 n, l, m 值,

则有一个确定的波函数 $\psi(r, \theta, \phi)_{n,l,m}$

每种波函数对应于电子的一种运动状态, 称为一个原子轨道。

主量子数 $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$

角量子数 $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$

磁量子数 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

光谱学上把 l 为 $0, 1, 2, 3, \dots$ 分别称为 s, p, d, f, \dots 态



$n=1, l=0, m=0$ 时

$$\psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

$n=2, l=0, m=0$ 时

$$\psi_{2,0,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

$n=2, l=1, m=0$ 时

$$\psi_{2,1,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos \theta$$

a_0 是玻尔半径



表 氢原子轨道与三个量子数的关系

n^2

n	l	m	轨道名称	轨道数
1	0	0	1s	1
2	0	0	2s	1
2	1	-1, 0, +1	2p	3
3	0	0	3s	1
3	1	-1, 0, +1	3p	3
3	2	-2, -1, 0, +1, +2	3d	5
4	0	0	4s	1
4	1	-1, 0, +1	4p	3
4	2	-2, -1, 0, +1, +2	4d	5
4	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	4f	7



解薛定谔方程还可以得到电子在各轨道中运动的能量公式:

$$E = -\frac{Z^2}{n^2} (2.719 \times 10^{-18}) J$$

Z 为核电荷数

对于氢原子, $Z = 1$

各轨道能量的关系是: $E_{1s} < E_{2s} = E_{2p} < E_{3s} =$

$E_{3p} = E_{3d} \dots\dots$



(2) 波函数 ψ 的物理意义:

波函数是空间坐标 x, y, z 的函数, 常记作 $\psi(x, y, z)$, 本身没有明确的物理意义, 只是描述核外电子在空间运动状态的数学表达式。一定的波函数表示电子的一种运动状态, 借用经典力学中的“轨道”概念, 把波函数 ψ 称为“原子轨道”。原子轨道是波函数的同义词, 绝无电子沿固定轨道运动的含义!

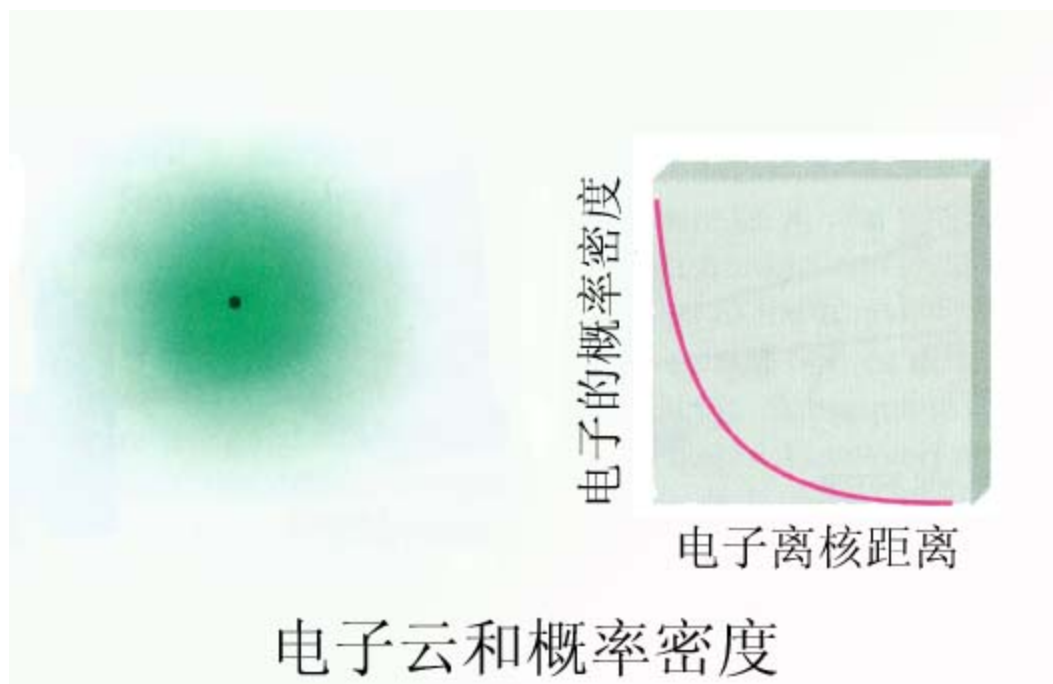
但波函数绝对值的平方 $|\psi|^2$ 具有明确的物理意义: 它表示空间某处单位微体积内电子出现的几率, 即几率密度(或概率密度)。 $|\psi|^2$ 的空间图像就是电子云的空间分布图像。

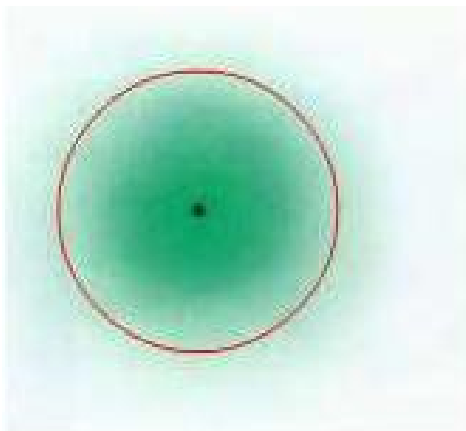
$$|\psi(x, y, z)|^2 = \frac{dP}{d\tau}$$



2、波函数和电子云图形

波函数是 ψ 随 r, θ, ϕ 变化的图形，电子云图形是电子在核外空间出现的几率密度 $|\psi|^2$ 随 r, θ, ϕ 变化的图形，用小点表示：点密集处电子的几率密度较大，点稀疏处几率密度较小。





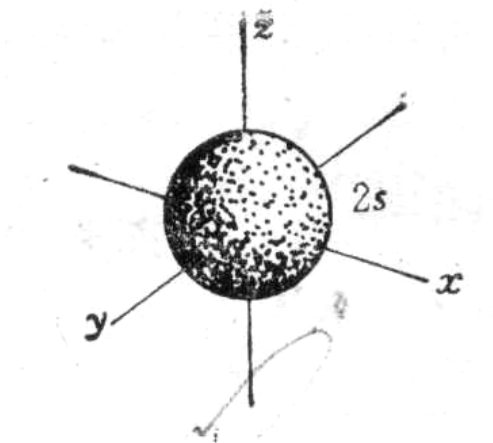
电子云界面图

将电子云密度相同的点连接起来，就围成一个曲面称为等密度面（或等值面）。把大于90%几率都包括在内的那个等值面，就叫做电子云的界面。界面以外电子出现的几率很小，可以忽略。以此界面表示电子云的形状，这样的图叫做电子云的界面图。



S 电
子云

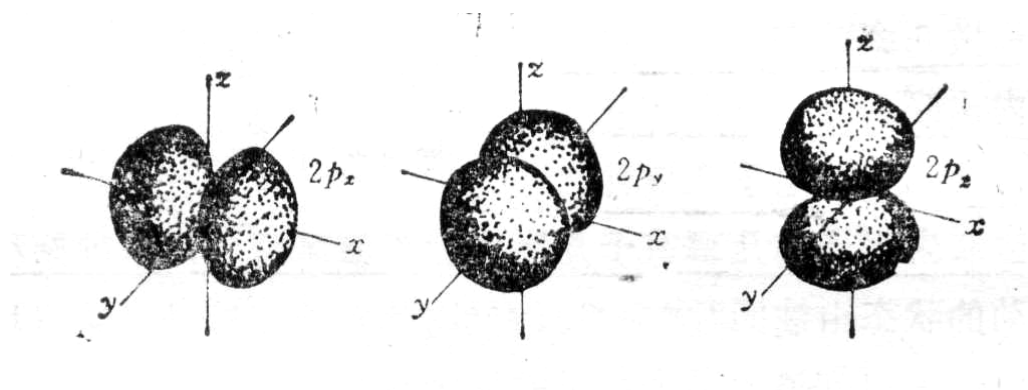
球形对称，在核外空间半径相同的各个方向上出现的
几率相同



S电子云



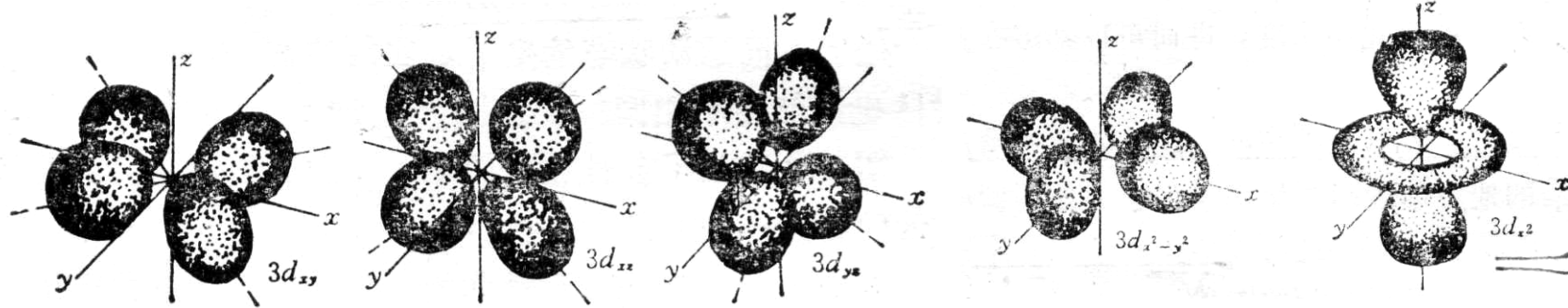
P 电 子云	无柄的哑铃型，沿某一个轴的方向上几率密度最大， 另两个轴上几率密度几乎为0，分为 P_x, P_y, P_z
-----------	---



p电子云



d 电 子 云
花瓣型， d_{xy} ， d_{yz} ， d_{xz} 的电子云彼此互相垂直，四个波瓣分别在xy，yz和xz平面内，且沿坐标轴的夹角平分线方向分布； $d_{x^2-y^2}$ 分布在xy平面内，波瓣沿坐标轴分布； d_{z^2} 沿z轴有两个较大的波瓣，围绕z轴在xy平面内有一个圆环形分布。



d电子云



直角坐标与球坐标之间的关系

$$\Psi(n, l, m)(x, y, z) \rightarrow \Psi(\gamma, \theta, \varphi)$$

$$\Psi(n, l, m)(x, y, z) = R(n, l)(r) \cdot Y(l, m)(\theta, \varphi)$$

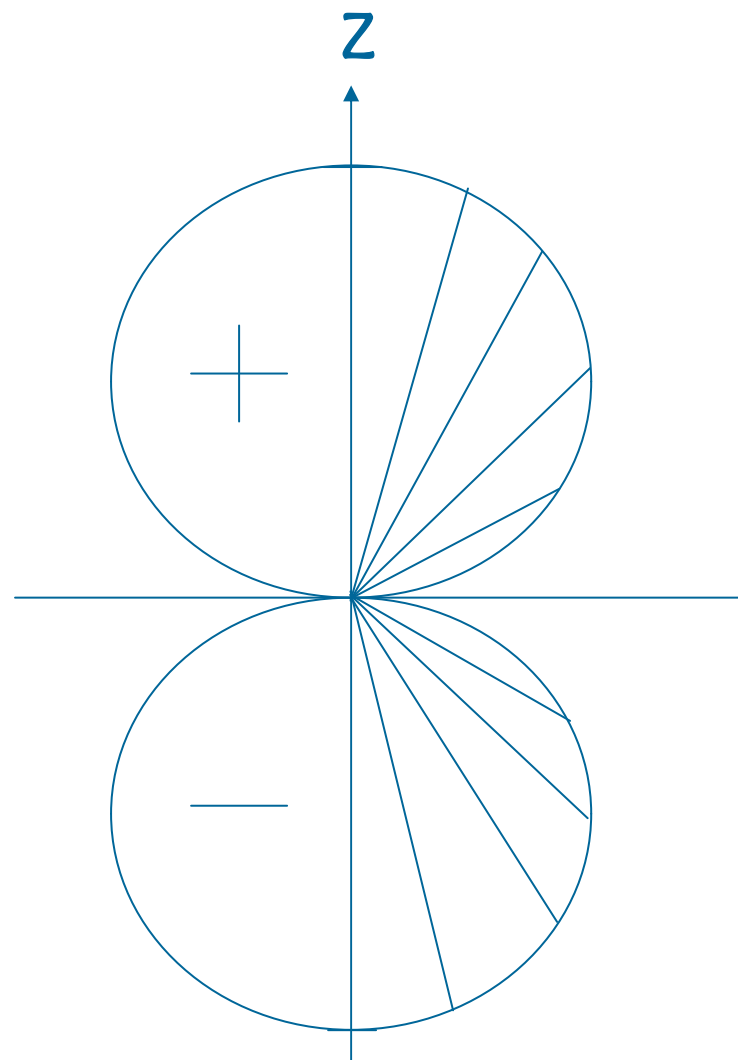
1、波函数的角度分布(又称原子轨道角度分布图)

表现 $Y(\theta, \phi)$ 值随 θ, ϕ 变化的图像

作法：从坐标原点（原子核位置）出发引出不同 θ, ϕ 角度的直线，使其长度等于该角度的 Y 值，连接这些线段的端点，在空间构成的曲面就是原子轨道的角度分布图。



$\theta / ^\circ$	$\cos\theta$	$\cos^2\theta$
0	1.00	1.00
15	0.97	0.93
30	0.87	0.75
45	0.71	0.50
60	0.50	0.25
90	0.00	0.00
120	- 0.50	0.25
135	- 0.71	0.50
150	- 0.87	0.75
165	- 0.97	0.93
180	- 1.00	1.00



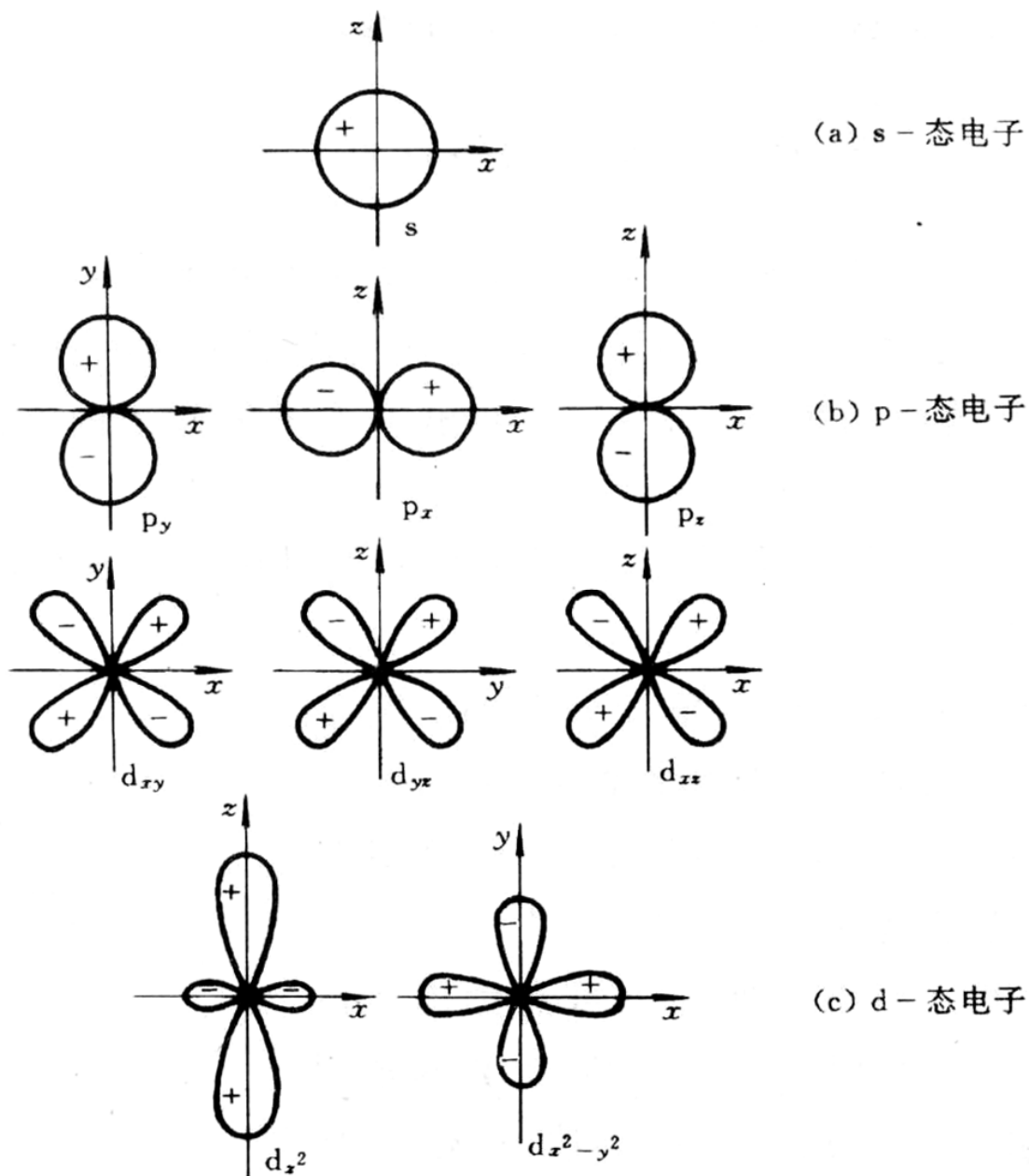
波函数的角度分布图



$Y(\theta, \phi)$ 只与量子数 l, m 有关，与主量子数 n 无关。因此只要 l, m 相同的原子轨道，它们的角度分布也一样。

如： $\psi(2, 1, 0)$ ， $\psi(3, 1, 0)$ ， $\psi(4, 1, 0)$ 的波函数

角度分布图完全相同，并统称 p_z 轨道的角度分布图，分别代表 $2p_z$ ， $3p_z$ ， $4p_z$ 。



图中的正负号以及Y的极大值的空间取向将对原子之间能否成键，以及成键的方向性起着重要的作用。

部分原子轨道角度分布图



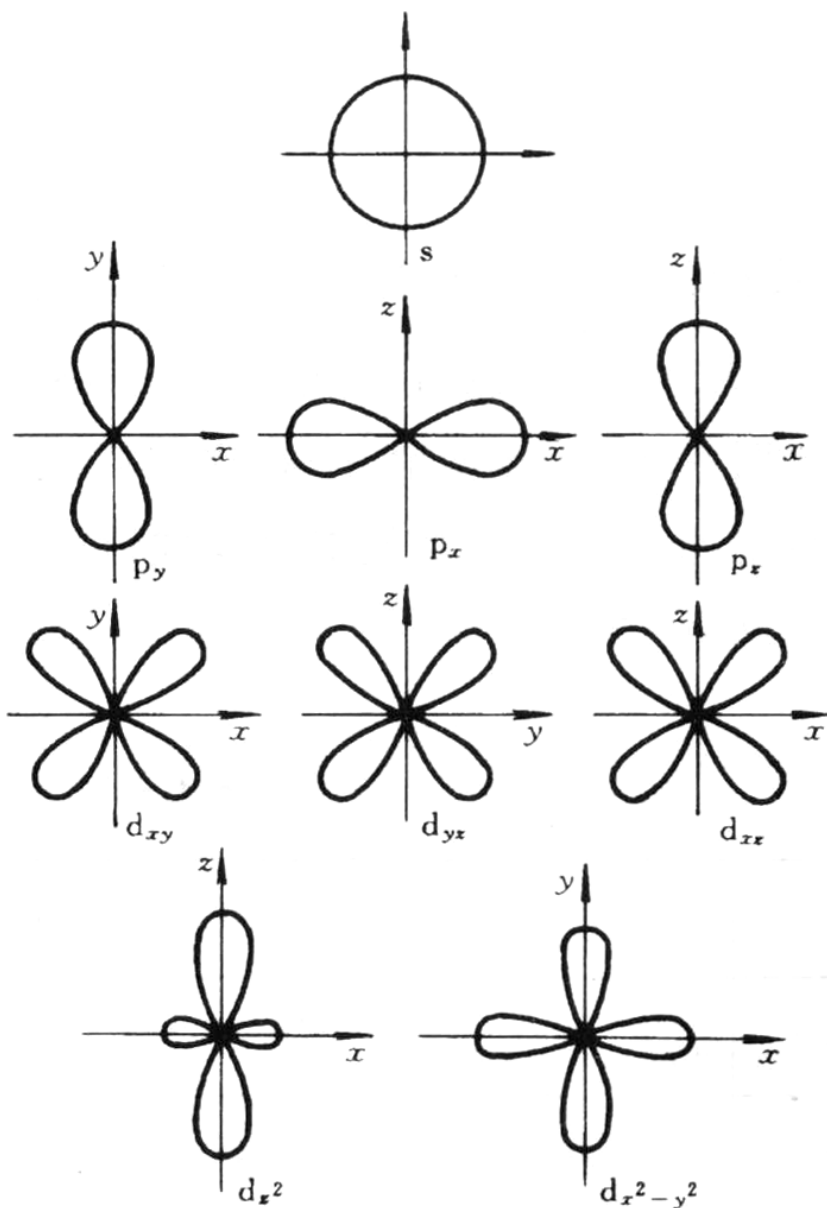
2、电子云的角度分布图

表现为 $Y^2(\theta, \phi)$ 值随 θ, ϕ 变化的图像

作法：与原子轨道角度分布图类似，不同的是用 Y^2 代替 Y 。

意义：某个角度方向上电子出现的概率密度的相对大小。

电子云的角度分布图与原子轨道的角度分布图都只是反映波函数的角度部分，而不是电子云和原子轨道的实际形状。



电子云的角度分布图

电子云的角度分布图与原子轨道的角度分布图类似，但有如下两个区别：

- (1) 原子轨道角度分布图有正负号之分，而电子云角度分布图都是正值，因为 Y 值虽有正有负，但 $|Y|^2$ 却都是正值。
- (2) 电子云的角度分布图要比原子轨道的角度分布图“瘦”一些，这是由于 Y 值小于1，而 $|Y|^2$ 值将更小的缘故。

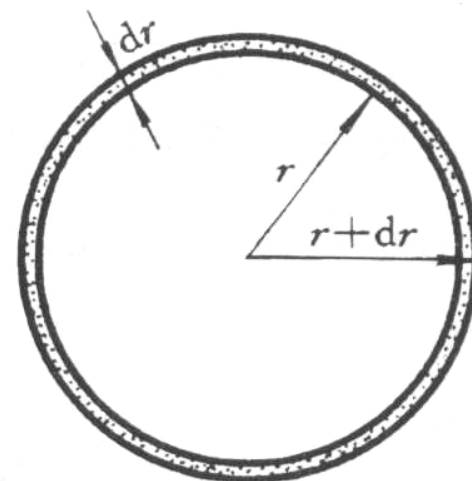


3、电子云的径向分布图

表现 $D(r) = r^2[R(r)]^2$ 值随 r 变化的图形

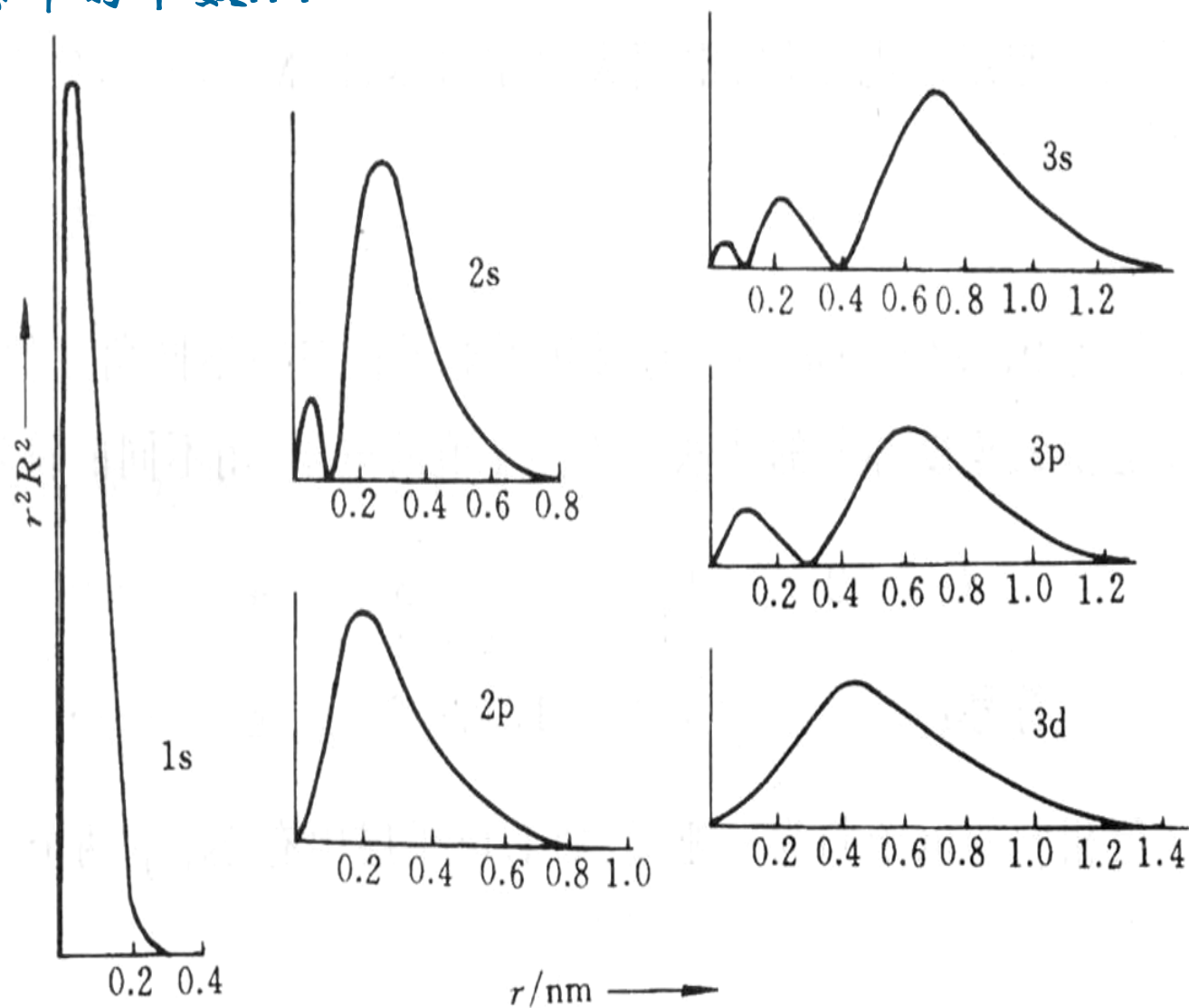
作法：以 $D(r)$ 为纵坐标， r 为横坐标作图

意义：半径为 r 的单位厚度球壳内发现电子的几率。

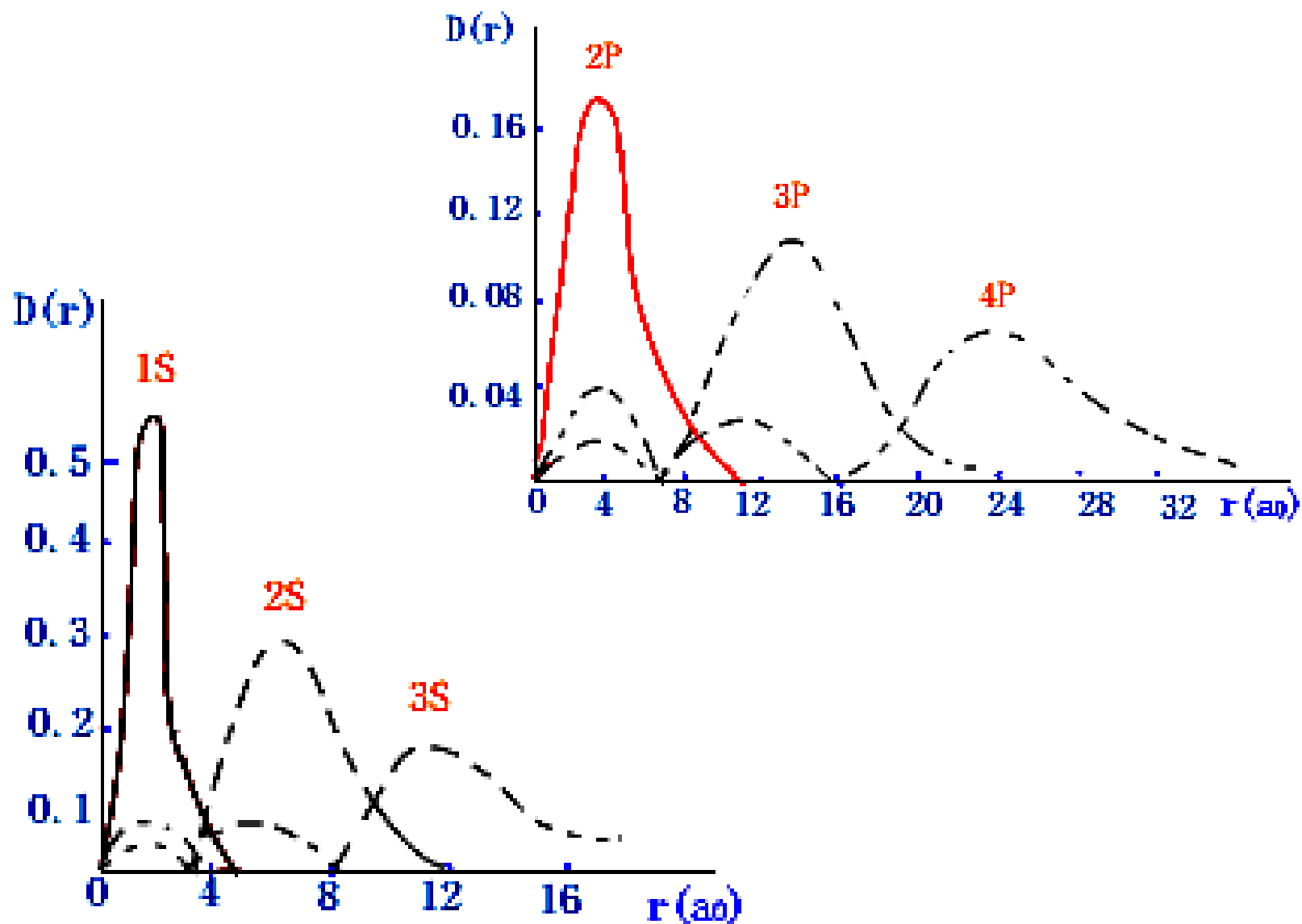


[注] $D(r)dr$ 代表在半径 r 和 $r+dr$ 的两个球面夹层内发现电

子的几率，或电子在离核半径为 r 的单位厚度的薄球壳内出现的几率，而几率密度 $|\psi|^2$ 指在核外空间某点附近单位体积内发现电子的几率，



氢原子电子云径向分布图





对于氢原子的电子云径向分布图:

(1) 对于1s轨道, 电子云径向分布图在 $r=52.9\text{pm}$ 处有极大值, 说明电子在该球壳上出现的几率最大。这也是玻尔理论中基态氢原子的轨道半径。但二者有本质的区别(确定轨道/出现几率最大)。

离核近 $|\psi|^2$ 大但 r 小,
离核远 $|\psi|^2$ 小但 r 大 } $r=52.9\text{pm}$ 出现极值

(2) 核外电子按 n 值大小分层分布, n 越大电子离核越远。

n 值决定了电子层的层数。

(3) 电子云径向分布图中, 峰的数目等于 $n-1$; ns 比 np , np 比 nd 多一个离核较近的峰, 且离核较近的峰都伸到 $(n-1)$ 各峰的内部, 而且伸入内部的程度各不相同。这种现象叫“钻穿”, 引起了多电子原子能级的分裂。



求解薛定谔方程引入的三个量子数 n, l, m 以及描述电子自旋特征的量子数 m_s (m_s 不能从求解薛定谔方程中得到)，对描述电子的能量、原子轨道或电子云的形状和空间伸展方向，以及多电子原子核外电子的排布都非常重要。



1、主量子数 n

n 的取值为1, 2, 3, …, ∞ 的正整数。它描述原子中电子出现几率最大的区域离核的远近, 或者说它是决定电子层数的。 n 越大, 电子离核平均距离越远。

光谱学上常用 K, L, M, N, O, P 代表 $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ 等电子层数。

n 还是决定电子能量高低的主要因素。对单电子原子或离子来说, n 越大电子的能量越高。对于多电子原子来说, 核外电子的能量除了主要取决于主量子数 n 以外, 还同原子轨道或电子云的形状有关。

$$E = -\frac{Z^{*2}}{n^2} (2.719 \times 10^{-18}) J$$



2. 角量子数 l

l 的取值为 $0, 1, 2, \dots, n-1$ 。它反映了电子在空间不同角度的分布情况，或者它决定了原子轨道或电子云角度部分的形状。

l : 0 1 2 3 4

光谱学符号: s p d f g

在同一电子层中 l 值相同的电子归为一个亚层， l 表示同一电子层中具有不同状态的分层。这些分层也常称为能级。如L电子层中有 $2s, 2p$ 两个亚层（或两个能级）。

对单电子体系（氢原子或类氢离子）：

n 不同， l 相同时，其能量关系为： $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s}$

n 相同， l 不同时，其能量关系为： $E_{ns} = E_{np} = E_{nd} = E_{nf}$

对多电子原子，由于原子中各电子间的相互作用，一般来说：

n 相同时， l 越大能量就越高，即： $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$ ，

表明多电子原子中电子的能量和 n, l 有关。

电子绕核运动的角动量是量子化的，其绝对值 $|M|$ 与角量子

数 l 的关系为：

$$|M| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}$$



3. 磁量子数 m

m 的取值为 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。它决定了角动量在空间给定方向上的分量的大小，即决定了原子轨道或电子云在空间的伸展方向

一种 l 下有 $2l+1$ 种不同的 m 取向。

$l=0$	s 轨道只有唯一的一种取向
$l=1$	p 轨道有三种不同取向的轨道 p_x, p_y, p_z
$l=2$	d 轨道有五种不同取向的轨道 $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, dx^2-y^2, dz^2$



线状光谱在外加强磁场的作用下发生分裂的实验表明：电子绕核运动的角动量 M ，不仅其大小是量子化的，而且其在空间给定方向 z 轴上的分量 M_z 也是量子化的。

$$M_z = m \frac{h}{2\pi}$$

l 相同时，虽因 m 不同，原子轨道可能有不同的伸展方向，但并不影响电子的能量，即磁量子数 m 与能量无关。

如 $l=1$ 的 p 轨道，因 m 不同，可能有三种不同的取向， p_x ， p_y ， p_z ，但三者的能量通常是相同的，称简并轨道或等价轨道。但在外加强磁场的的作用下，由于三者的伸展方向不同，角动量在外磁场方向上的分量大小不同，它们会显示出微小的能量差别。



4、自旋量子数 m_s

氢原子光谱具有精细结构，用分辨率较高的分光镜观察电子从2p轨道跃迁到1s轨道得到的不是一条谱线，而是靠得很近的两条谱线。这种跃迁不能用玻尔理论解释也无法用 n, l, m 三个量子数来解释。1925年，乌仑贝克(Uhlenbeck)和歌德希密特(Goudsmit)提出电子自旋的假设：即电子除绕核作高速运动之外，还有自身旋转运动。

根据量子力学计算，自旋角动量沿外磁场方向的分量：

$$M_s = m_s \frac{h}{2\pi} \quad (m_s \text{称自旋量子数, 只能取} \pm 1/2)$$

说明电子的自旋有两种状态，即自旋角动量有两种不同的取向，一般用“ \uparrow ”和“ \downarrow ”表示。

表 3-3 电子层、分层、原子轨道、运动状态
同量子数之间的关系

电子层	量子数	n	1	2	3	\dots, n
	符号		K	L	M	
分层 (能级)	量子数	n	1	2	3	\dots, n
		l	0	0, 1	0, 1, 2	0, 1, 2, \dots , $(n-1)$
	分层数		1	2	3	n
	符号		$1s$	$2s, 2p$	$3s, 3p, 3d$	ns, np, nd, \dots
原子轨道 (波函数)	量子数	n	1	2	3	n
		l	0	0, 1	0 1 2	0, 1, 2, \dots , $(n-1)$
		m	0	0; 0, ± 1	0; 0, ± 1 ; 0, $\pm 1, \pm 2$	0, $\pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$
	每层轨道数		1	4	9	n^2
符号		$1s$	$2s, 2p_x$ $2p_y, 2p_z$	$3p_x, 3d_{xy}, 3d_{yz}$ $3s, 3p_y, 3d_{xz}, 3d_{z^2}$ $3p_z, 3d_{x^2-y^2}$		
运动状态	量子数	n	1	2	3	n
		l	0	0, 1	0, 1, 2	0, 1, 2, \dots , $(n-1)$
		m	0	0; 0, ± 1	0; 0, ± 1 ; 0, $\pm 1, \pm 2$	0, $\pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$
		m_s	$\pm \frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}; \pm \frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}; \pm \frac{1}{2}; \pm \frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$
	每层状态数		2	8	18	$2n^2$
	符号*		$1s^2$	$2s^2, 2p^6$	$3s^2, 3p^6, 3d^{10}$	

* 各符号右上角的数字代表各原子轨道中不同运动状态的数目



6.3 多电子原子核外电子的运动状态

一、屏蔽效应和穿透效应

1、屏蔽效应

除氢以外其它原子核外至少有两个电子，统称为多电子原子。其薛定谔方程无法求得精确解。

中心力场模型：在多电子原子中，一个电子不仅受到原子核的引力，且受到其它电子的斥力。把多电子原子中其余电子对指定的某电子的作用近似地看作抵消一部分核电荷对该指定电子的吸引，即核电荷由原来的 Z 变成 $(Z - \sigma)$ ， σ 称屏蔽常数， $(Z - \sigma)$ 称有效核电荷，用 Z^* 表示。 $Z^* = Z - \sigma$ 由核外其余电子抵消部分核电荷对指定电子吸引的作用称屏蔽效应。



多电子原子的能量公式为:

$$E = -\frac{(z - \sigma)^2}{n^2} (2.179 \times 10^{-18}) J$$

影响屏蔽常数大小的因素很多，可用**斯莱特 (Slater) 规则**近似计算：

(1) 把原子中的电子分成几组：

(1s), (2s,2p), (3s,3p), (3d), (4s,4p), (4d), (4f), (5s,5p)

(2) 位于被屏蔽电子右边的各组电子，对被屏蔽电子的 $\sigma = 0$ ，即外层电子对内层电子没有屏蔽作用

(3) 1s 轨道电子之间的 $\sigma = 0.30$ ，其余各组组内电子之间的 $\sigma = 0.35$

(4) 被屏蔽电子为 ns 或 np 时，主量子数为 (n-1) 的各电子对它的 $\sigma = 0.85$ ，(n-2) 及更小的各电子的 $\sigma = 1.00$



(1) 把原子中的电子分成几组:

(1s), (2s,2p), (3s,3p), (3d), (4s,4p), (4d), (4f), (5s,5p)

2) 位于被屏蔽电子右边的各组电子, 对被屏蔽电子的 $\sigma = 0$, 即外层电子对内层电子没有屏蔽作用

(3) 1s 轨道电子之间的 $\sigma = 0.30$, 其余各组组内电子之间的 $\sigma = 0.35$

(4) 被屏蔽电子为 ns 或 np 时, 主量子数为 (n-1) 的各电子对它的 $\sigma = 0.85$, (n-2) 及更小的各电子的 $\sigma = 1.00$

(5) 被屏蔽电子为 nd 或 nf 时, 则位于它左边各组电子对它的 $\sigma = 1.00$

(斯莱特规则很粗略: 对于 $n \leq 4$ 的轨道准确性较好, $n > 4$ 时误差较大。)



① 一般来讲，在核电荷 Z 的主量子数 n 相同的条件下，

屏蔽常数越大，有效核电荷就越小，核对该分层电子的吸引力就越小，该分层电子的能量就越高，如 $E_{3d} \gg E_{3s}$

② 同时，同一个内层电子对 s, p 电子的屏蔽作用小，对 d, f 电子的屏蔽作用大。

③ 当角量子数 l 相同时，轨道的能量随主量子数 n 值而增大，如 $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} \dots$ 。由于 n 越大，电子离核越远，其他电子（尤其内层电子）对它的屏蔽作用也越大，使 E 的绝对值减小，能量升高。



例：计算钪原子(Sc)中 3s 和 3d 电子各自的能量。

解：电子分组情况 $(1s)^2(2s, 2p)^8(3s, 3p)^8(3d)^1(4s, 4p)^2$

3s 电子的有效核电荷：

$$Z^* = 21 - [0.35 \times 7 + 0.85 \times 8 + 1.00 \times 2] = 9.75$$

3d 电子的有效核电荷：

$$Z^* = 21 - [1.00 \times 18] = 3$$

$$E_{3s} = -13.6(Z - \sigma)^2/n^2 = -13.6 \times 9.75^2 / 3^2 = -143.7 \text{ eV}$$

$$E_{3d} = -13.6(Z - \sigma)^2/n^2 = -13.6 \times 3^2 / 3^2 = -13.6 \text{ eV}$$

说明，屏蔽常数对各分层的能量有较大影响，一般情况是，n

相同 / 不同的原子轨道，随着 l 的增大其它电子对它的屏蔽常

数也增大，从而使得它的能量升高： $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$



2、钻穿效应

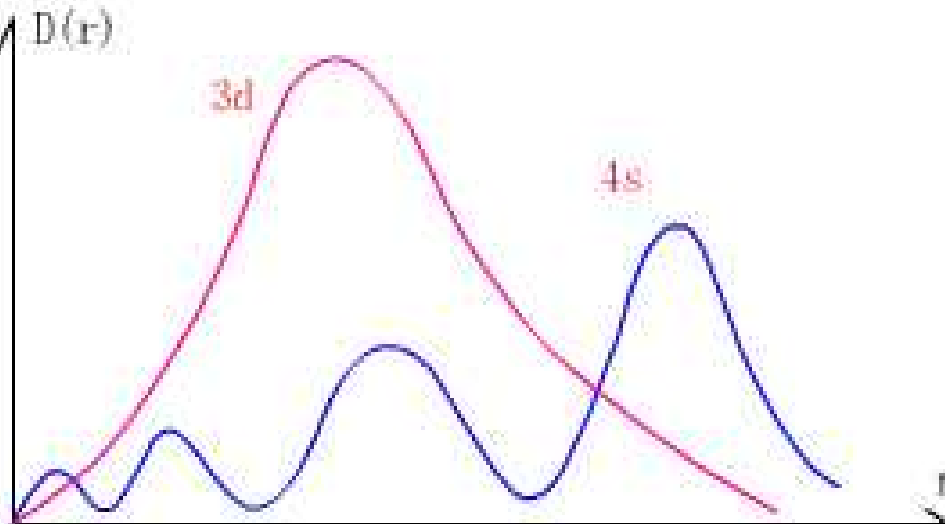
外层电子钻到内层空间而靠近原子核的现象，称为钻穿作用，如3s, 3p, 3d轨道上电子的钻穿能力依次减弱。

电子的钻穿作用越大，它受到其它电子的屏蔽作用就越小，受核的引力就越强，因而能量越低。

电子的钻穿作用不同而使它的能量发生变化的现象，称为钻穿效应(或穿透效应)。

钻穿效应主要表现在穿入内层的小峰上，峰的数目(n-1)越多，钻穿效应越大。

如n相同的各轨道能量次序为 $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$ 。



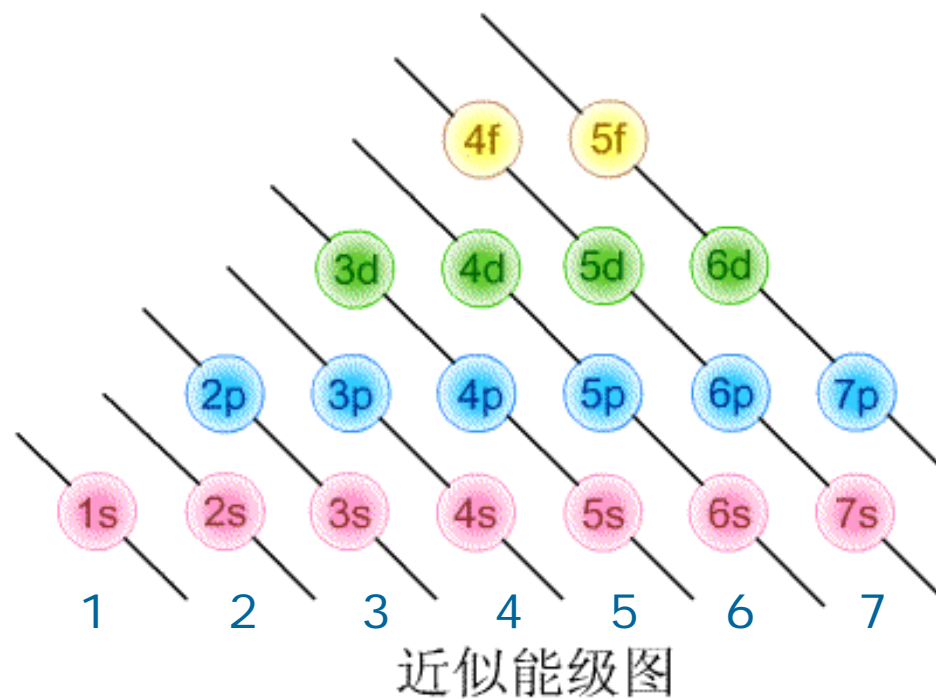
4s及3d电子云径向分布图

当主量子数和角量子数都不相同时，某些轨道还可能发生能级交错的现象。如 $E_{4s} < E_{3d}$ 。虽然4s电子的最大几率峰比3d电子的离核远得多，本应有 $E_{4s} > E_{3d}$ ；但由于4s电子的内层小几率峰出现在离核较近的地方，对降低能量起着很大的作用，因而在能级近似图中 E_{4s} 比 E_{3d} 小一些。



一般情况是，当轨道的 n 值增大对轨道能量的影响小于 l 值减少对轨道能量影响时，电子的穿透作用对轨道能量的影响起主导作用，能级交错现象即可发生。除 $E_{4s} < E_{3d}$ 外，还有 $E_{5s} < E_{4d}$ ， $E_{6s} < E_{4f} < E_{5d}$ ， $E_{7s} < E_{5f} < E_{6d}$ 。

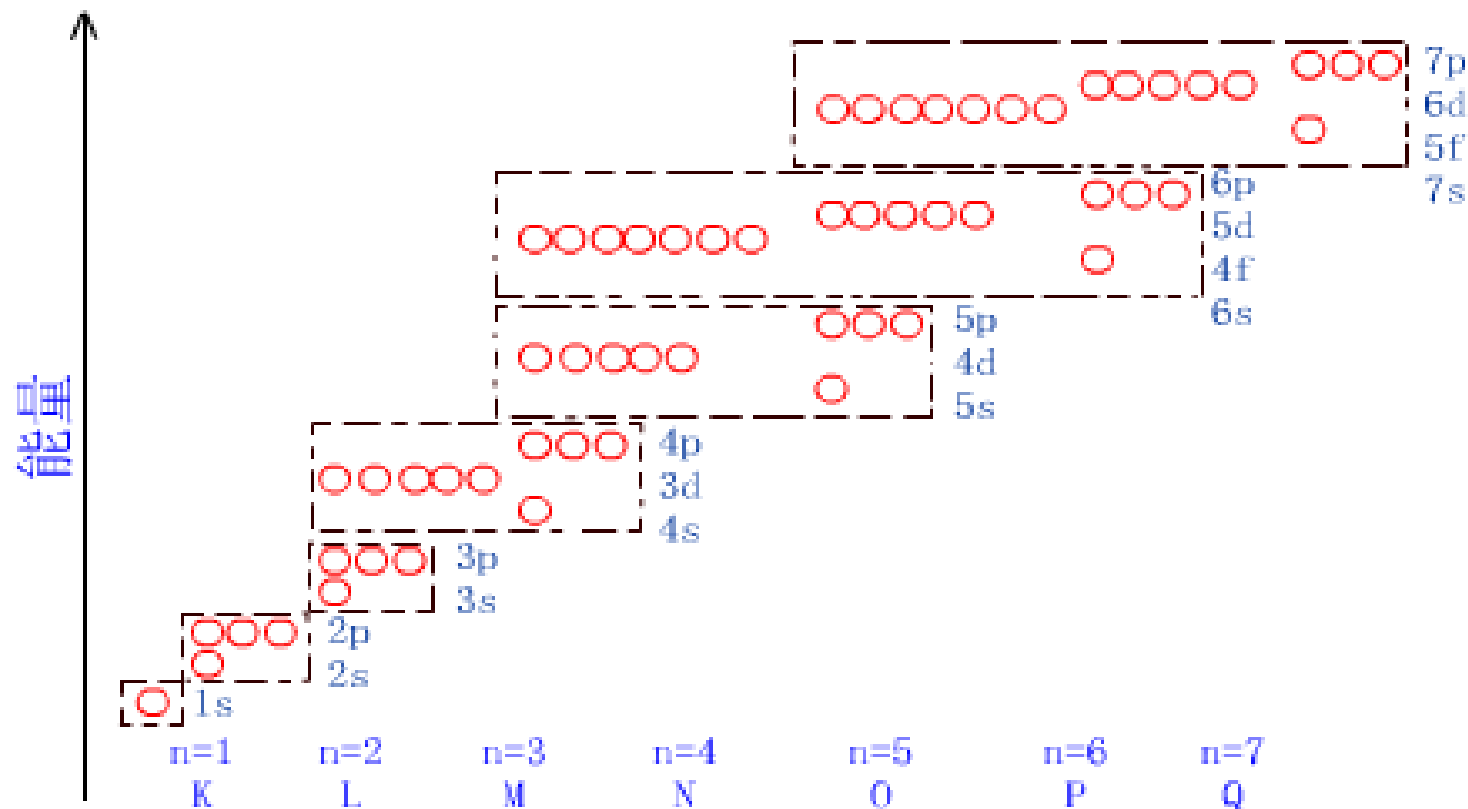
在多电子原子中的能级顺序受到多方面因素的影响，其中包括核电荷数、主量子数、角量子数、屏蔽效应、穿透效应和电子的自旋等。所以难于精确的描绘原子中电子的能级，但根据大量光谱实验数据可以总结出多电子原子的近似能级图。



鲍林(Pauling)近似能级图



鲍林(Pauling)轨道近似能级图



图中用小圆圈代表原子轨道，方框中的几个轨道能量相近，称为一个能级组。这样的能级组共有七个，各能级组均以s轨道开始，并以p轨道告终（注：第一能级组主量子数为s时，不存在p轨道）。它与周期表中七个周期有着对应关系。



角量子数 l 相同时轨道的能级只由主量子数 n 决定， n 值越大，能级越高；

若主量子数 n 相同时轨道的能级由角量子数 l 决定， l 值越大能级越高，这种现象叫**能级分裂**：

若主量子数 n 和角量子数 l 同时变动时，“**能级交错**”现象出现，这可以用屏蔽效应和穿透效应来解释。



*我国著名化学家徐光宪院士通过对光谱数据的归纳

于1956年提出如下近似规律:

① 对于原子的外层电子, $(n+0.7l)$ 值越大, 能量越高;

如 3d 电子的 $n+0.7l = 3+0.7 \times 2 = 4.4$;

4s 电子的 $n+0.7l = 4+0.7 \times 0 = 4.0$

② 对于离子的外层电子, $(n+0.4l)$ 值越大, 能量越高;

③ 深层电子的能量基本上取决于 n 。

并建议将 $(n+0.7l)$ 值的个位数相同者, 划为一个能级组, 这一分组结果与周期表完全一致。并推出随原子序数增加, 电子在轨道中填充的顺序为 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f.....



二、原子核外电子排布

原子核外电子的排布是根据光谱数据所确定的。

电子排布基本遵循三个原则：

1. 保里 (Pauli) 不相容原理
2. 能量最低原理
3. Hund规则



1、保里(Pauli)不相容原理 (1925年瑞士物理学家):

在同一原子中没有四个量子数完全对应相同的电子，或者在同一个原子中没有运动状态完全相同的电子，或每一轨道只能容纳自旋方向相反的两个电子。则：

(1) 每一个原子轨道包括两种运动状态，即每个原子轨道中最多容纳两个自旋不同的电子。

(2) s, p, d, f 各分层中的原子轨道数分别为1, 3, 5, 7, 分别最多容纳2, 6, 10, 14个电子。

(3) 每个电子层中原子轨道的总数为 n^2 个，因此各电子层最多容纳 $2n^2$ 个电子。

[注]保里原理不是从量子力学的基础上推导出来的，只是一个假定，适合于量子力学，且为实验所证实。



2、能量最低原理

在不违背保里不相容原理的前提下，电子在各轨道上的排布方式总是尽可能排布到能量最低的轨道，使整个原子能量处于最低状态。

原子能量的高低取决于轨道能量和电子之间的相互作用能等有关。

随着原子序数的增加，电子在轨道中的填充顺序为：

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p,
7s, 5f



三、洪特规则 (Hund) (又称等价轨道原理)

1925年洪特根据大量光谱实验数据，总结出：

电子分布到能量相同的等价轨道时，总是尽先以自旋相同的方向，单独占据能量相同的轨道。即在等价轨道中自旋相同的单电子越多，体系越稳定。

等价轨道(或简并轨道)：能量相同的轨道。

如3种 p 轨道，5种 d 轨道。

原因：当一个轨道中已占有一个电子时，另一个电子如果要继续填入这个轨道而同前一个电子成对，就必须克服两个电子之间的相互排斥作用，即电子成对能。



作为 Hund 规则的特例：在同一亚层的轨道上当电子全充满、半充满、全空时能量较低，体系较稳定。

如 s^2 、 p^3 、 p^6 、 d^5 、 d^{10} 和 f^7 ， f^4 等轨道，都是较稳定的。

根据上述三个规则，就可以写出绝大部分元素的原子核外电子排布式(或原子的电子层结构或电子组态)。如：

Sc(21): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ (按照电子层从内层到外层逐层书写)

为了避免电子结构式书写过长，通常把内层电子达到稀有气体结构的部分写成“原子实”，并以稀有气体的符号外加

方括号来表示，如 Sc 也可表示为 $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$

Ar(18): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (最外层电子数为 8 的结构通常比较稳定，称为稀有气体结构)



几点说明:

(1) 一些元素的原子核外电子排布比较特殊:

如 44 Ru(钌): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^7 5s^1$,

而不是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^6 5s^2$, 其它排布特殊的元素

包括镧系和锕系的元素, 以及表中元素, 说明应用三原则来对

原子核外电子进行排布并不充分。

元素	Nb (铌)	Ru (钌)	Rh (铑)	Pd (钯)	W (钨)	Pt (铂)
按三规则 排布	$4d^3 5s^2$	$4d^6 5s^2$	$4d^7 5s^2$	$4d^8 5s^2$	$5d^5 6s^1$	$5d^{10}$
实验测定 排布	$4d^4 5s^1$	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10}$	$5d^4 6s^2$	$5d^9 6s^1$



(2) 由于内层电子在化学反应中基本不变，决定元素化学性质的主要是原子的外层电子。

为了书写简便，常常只写出原子的价电子排布。

价电子：主族元素只写最外层 ns, np 轨道的电子排布；副族元素只写出 $(n-1)d, ns$ 轨道的电子排布。

(3) 原子失去电子后变成离子，离子的电子排布式取决于电子从何轨道失去。

实验和理论都证明：

原子轨道失去电子的次序是 $np, ns, (n-1)d, (n-2)f$



一、核外电子排布和周期表的关系

元素周期律是指元素的性质随着核电荷的递增而呈周期性变化的规律。

周期律产生的基础是随核电荷的递增，原子最外层电子排布呈现周期性变化，即原子的电子层结构具有周期性变化规律(最外层电子从 ns^1 开始到 ns^2np^6 结束)，与原子结构有关的一些原子的基本性质也随之呈现周期性变化。



如：德国化学家德伯顿纳的“三素组”元素分类法，

英国化学家纽兰兹 (Newlands) 的“八音律”元素分类法等。

直到1869年俄国化学家门捷列夫 (Mendeleev D) 首先成功地指出“按照原子量大小排列起来的元素，在性质上呈现明显的周期性”。并在论文中提供了化学史上第一张元素周期表。

同年，德国化学家迈耶 (Meyer L) 也发表了类似结果：元素性质是原子量的周期函数，并在论文中提供了一张原子体积随原子量变化的曲线图。

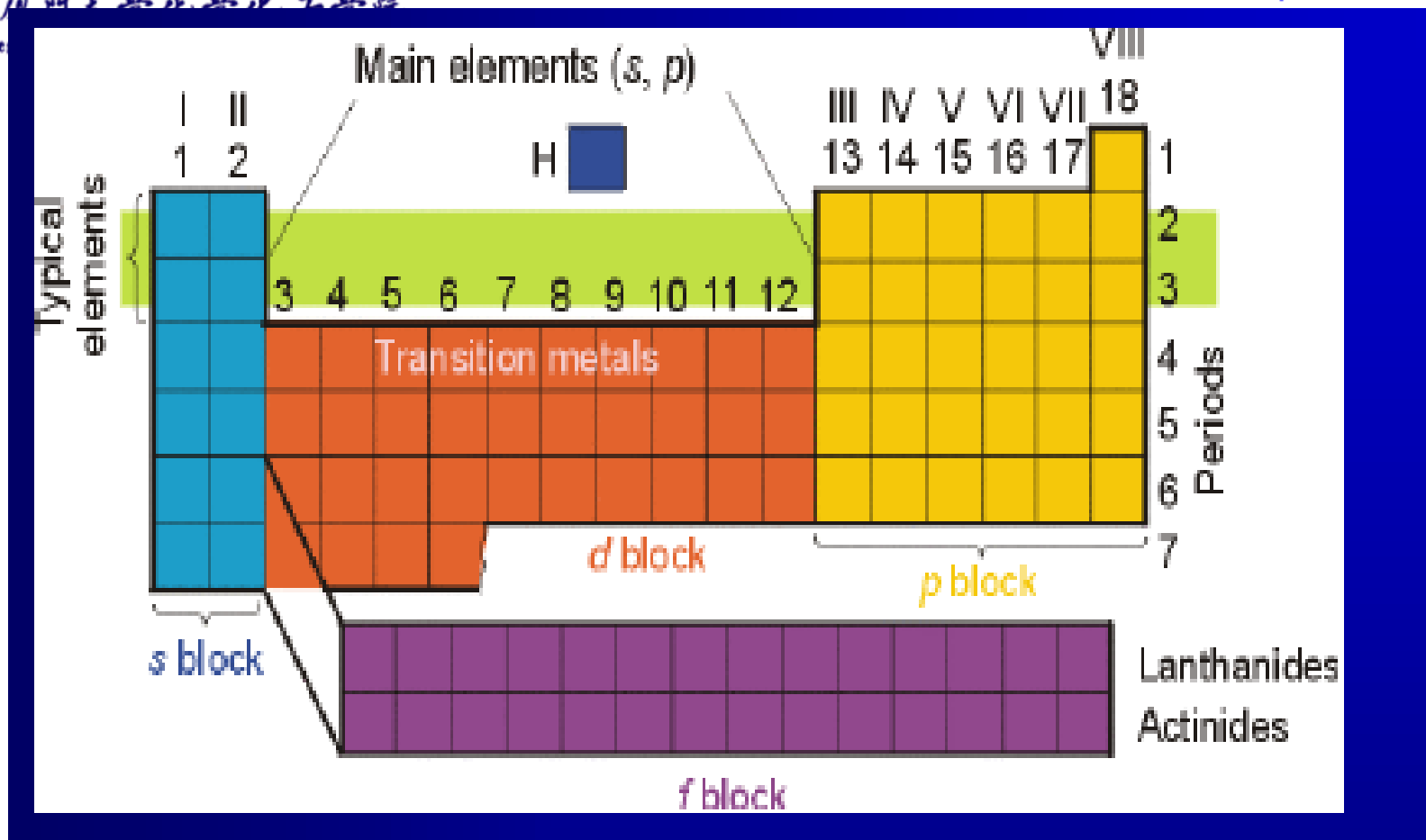


门捷列夫的元素周期表不是机械地按当时已知元素的原子量大小顺序排列，它还考虑到元素的性质和修正前人测错原子量等。还根据左邻右舍的性质对待发现的元素性质作预言，在周期表中留下空位。但由于门捷列夫所处时代的限制，使他还不可能认识到元素周期表的内在本质规律。



二十世纪初摩斯莱(Moseley)的研究成果告诉我们，周期表中元素排列顺序是以核电荷为依据，而不是原子量。元素排列的顺序称原子序数，即等于核电核数，也等于原子中的电子数。

当元素按原子序数递增的顺序依次排列成周期表时，电子填入的轨道按鲍林的能级组排成7个横行，并将各行中的同名轨道上下相对应。为使上述排列形式更加紧凑，一目了然，人们绘出现代周期表如下：



周期表中有一个特短周期（2种元素）、两个短周期（8种元素），两个长周期（18种元素），一个特长周期（32种元素）以及一个未完成的周期。



2. 元素的周期

表中横行称周期，七个周期对应于七个能级组。

元素所在的周期数与该元素的原子核外电子的最高能级

所在能级组数一致，也与原子核外电子层数一致。

周期数 = 电子层数，所以共有7个周期。

第一周期	：特短周期，	容纳电子总数	2
二、三	：短周期		8
四、五	：长周期		18
六	：特长周期		32
七	：不完整周期		未滿



表中直列称为族。长周期表把元素分成16个族，其中有七个A族，也称主族；七个B族，也称副族；稀有气体为零族，还有一个Ⅷ族，也属于副族。

族数 = 最外层电子数 (主族, 8个)
= 外围电子数 (副族, 10个)

主族元素的族数与该族元素原子的最外层电子数相等；
d区元素的族数等于最高能级组中的电子总数
(超过8的也属于Ⅷ族)；
ds区元素的族数等于最外层电子数；

1) s区: ns^{1-2} , 最后的电子填在ns上, 包括 IA, II A, 属于活泼金属,
为碱金属和碱土金属

2) p区: $ns^2 np^{1-6}$, 最后的电子填在np上, 包括 III A-VII A 以及 0 族
元素, 为非金属和少数金属

3) d区: $(n-1)d^{1-8} ns^{1-2}$, 最后的电子填在 $(n-1)d$ 上, 包括 III B-VII B 以
及 VIII 族元素, 为过渡金属 (少数例外)

4) ds区: $(n-1)d^{10} ns^{1-2}$, $(n-1)d$ 全充满, 最后的电子填在ns上, 包括
IB- II B, 为过渡金属 (d和ds区元素合起来, 为过渡元素; 过渡
元素都是金属, 也叫过渡金属)

5) f区: $(n-2)f^{1-14} (n-1)d^{0-2} ns^{1-2}$, 包括除镧和铈以外的镧系和
铈系元素, 称为内过渡元素或内过渡系。



1、原子半径 (r)——根据相邻原子的核间距测得

电子在核外各处都有可能出现，仅几率大小不同而已。因此单纯把原子半径理解成最外层电子到原子核的距离是不严格的，而且也不可能给出任何情况下都适用的原半径。

根据固体的X射线衍射和气体分子的电子衍射结果，定义了原子在不同环境下的半径：

即共价半径 (r_C)；金属半径 (r_M) 和范德华半径 (r_V)。

通常所谓原子半径，是指原子的共价半径。

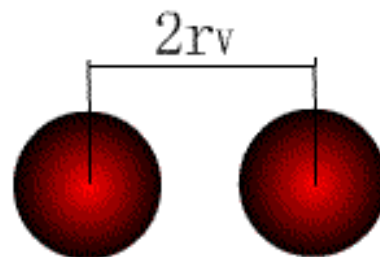
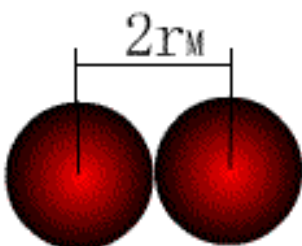
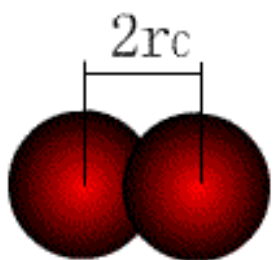
原子轨道半径：它是指自由原子最外层轨道径向分布函数的主峰位置到原子核的距离。它只适用于比较自由原子的大小。¹⁰²



同核双原子以共价单键相结合，两核间距离的一半叫做原子的共价半径。它用于比较非金属原子的大小。

金属晶体中相邻两原子核间距离的一半为原子的金属半径，它用于比较金属原子的大小。一般说 $R_M > R_C$ (10-15%)。

分子晶体中两个相邻非键合原子的核间距之半称为范德华半径，它是三种半径中最大的。



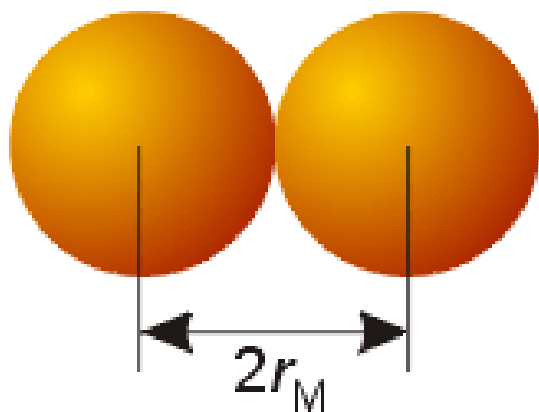
r_c : 共价半径

r_M : 金属半径

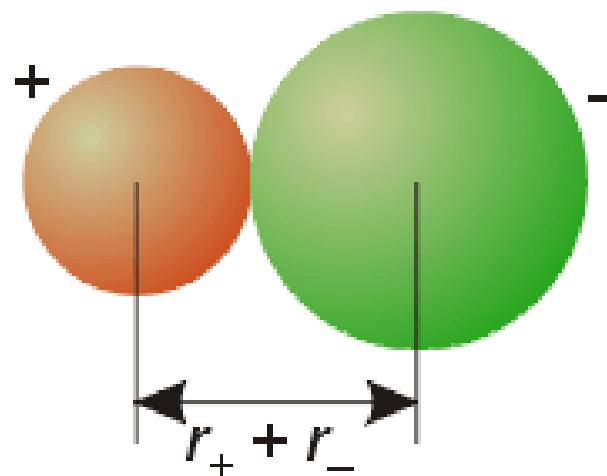
r_v : 范德华半径

轨道有重叠

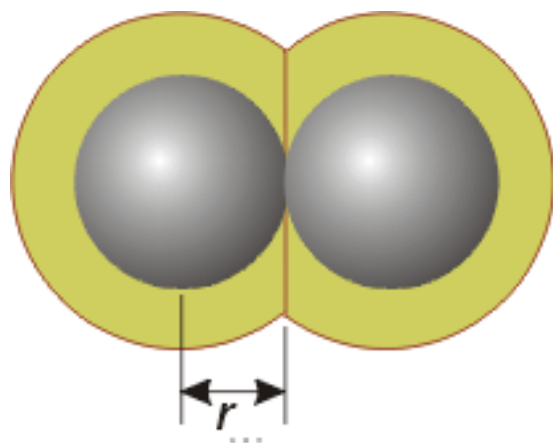
三种半径示意图



1 Metallic radius



3 Ionic radius



2 Covalent radius



原子半径在周期表中的变化规律:

同族中，从上到下，有两种因素影响原子半径的变化趋势

- ① 核电荷 Z 增加许多，对电子吸引力增大，使 r 减小；
- ② 核外电子增多，增加一个电子层，使 r 增大。

在这一对矛盾中，②起主导作用。

同族中，从上到下，原子半径增大。

主族元素	Li	123 pm	↓ r 增大
	Na	154 pm	
	K	203 pm	
	Rb	216 pm	
	Cs	235 pm	



副族元素	Ti	V	Cr
r/pm	132	122	118
	Zr	Nb	Mo
	145	134	130
	Hf	Ta	W
	144	134	130

第二过渡系列比第一过渡系列原子半径 r 增大 12 – 13 pm。

第三过渡系列和第二过渡系列原子半径 r 相近或相等。这是镧系收缩的影响结果。



同周期中从左向右，在原子序数增加的过程中，有两个因素在影响原子半径的变化

① 核电荷数 Z 增大，对电子吸引力增大，使得原子半径 r 有减小的趋势。

② 核外电子数增加，电子之间排斥力增大，使得原子半径 r 有增大的趋势。

这是一对矛盾，以哪方面为主？

以①为主。即同周期中从左向右原子半径减小。

只有当 d^5 , d^{10} , f^7 , f^{14} 半充满和全充满时，层中电子的对称性较高，这时②占主导地位，原子半径 r 增大。



	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
r/pm	154	136	118	117	110	104	99	154

Na — Cl, 7 个元素, r 减少了 55 pm。相邻元素之间, 平均减少幅度 10 pm 许。

Ar 为范德华半径, 所以比较大。

长周期的过渡元素, 以第4周期的第一过渡系列为例

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
r/pm	144	132	122	118	117	117	116	115	117	125

Sc — Ni, 8 个元素, r 减少了 29 pm。相邻元素之间, 平均减少幅度 4 pm 许。



Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
----	----	---	----	----	----	----	----	----	----

r/pm 144 132 122 118 117 117 116 115 117 125

Cu, Zn 为 d^{10} 结构，电子斥力大，所以 r 不但没减小，反而有所增加。

短周期主族元素原子半径平均减少幅度 10 pm，长周期的过渡元素平均减少幅度 4 pm。造成这种不同的原因是什么？

短周期主族元素，电子填充到外层轨道，对核的正电荷中和少，有效核电荷 Z^* 增加得多。所以 r 减小的幅度大。

长周期过渡元素，电子填充到外层轨道，对核的正电荷中和多， Z^* 增加得少，所以 r 减小的幅度小。

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
r/pm	169	165	164	164	163	162	185	162
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
r/pm	161	160	158	158	158	170	158	

Eu $4f^7 6s^2$, f 轨道半充满, Yb $4f^{14} 6s^2$, f 轨道全充满, 电子斥力的影响占主导地位, 原子半径变大。

15 种元素, r 共减小 11 pm。电子填到内层 $(n-2)f$ 轨道, 屏蔽系数更大, Z^* 增加的幅度更小。所以 r 减小的幅度很小。

将 15 镧系种元素, 原子半径共减小 11 pm 这一事实, 称为镧系收缩。



*周期表中有一些元素与其右下角紧邻的元素有相近的原子半径，例如：Li和Mg，Be和Al以及B和Si等，其原子半径大小都很接近，因此它们的电离能、电负性以及一些化学性质十分相似，这就是所谓的**对角线规则**。



2. 电离能 (I)

电离能的定义 某元素 1 mol 基态气态原子，失去最高能级的 1 个电子，形成 1 mol 气态离子 (M^+) 所吸收的能量，叫这种元素的第一电离能 (用 I_1 表示)。



1 mol 气态离子 (M^+) 继续失去最高能级的 1 mol 电子，形成 1 mol 气态离子 (M^{2+}) 所吸收的能量则为第二电离能 I_2 。



用类似的方法定义 I_3, I_4, \dots, I_n 。

电离能经常以 1 mol 原子为单位进行计算，所以电离能的物理学单位是 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。



关于电离能：

- (1) 电离能越小，说明原子在气态时越易失去电子，金属性越强。
- (2) 元素的电离能随 Z 的变化而呈现周期性的变化。



第一电离能的变化规律:

同周期中，从左向右，核电荷 Z 增大，原子半径 r 减小。核对电子的吸引增强，愈来愈不易失去电子，所以第一电离能 I_1 增大。

短周期主族元素 $I_1 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
520	900	801	1086	1402	1314	1681	2081

规律是从左向右第一电离能增大。但是有两处出现反常。

$B < Be$ 和 $O < N$

B 硼 电子结构为 $[\text{He}]2s^2 2p^1$ ，失去 $2p$ 的一个电子，达到类似于 Be 的 $2s^2$ 全充满的稳定结构。所以其 I_1 小于 Be_{194}



N 氮 电子结构为 $[\text{He}]2s^22p^3$ ， $2p^3$ 为半充满结构，比较稳定，不易失去电子。 I_1 增大明显。

O 氧 电子结构为 $[\text{He}]2s^22p^4$ ，失去 $2p^4$ 的一个电子，即可达到 $2p^3$ 半充满稳定结构。所以 I_1 有所降低，以至于小于氮的第一电离能。

Ne 氖 电子结构为 $[\text{He}]2s^22p^6$ ，为全充满结构，不易失去电子，所以其电离能在同周期中最大。

长周期副族元素 $I_1/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
631	658	650	653	717	759	758	737	746	906

总趋势上看，长周期副族元素的电离能随 Z 的增加而增加，但增加的幅度较主族元素小些。



原因是副族元素的原子半径减小的幅度较主族元素小。

Zn 的电子结构为 $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$ ，属于稳定结构，不易失去电子，所以 Zn 的 I_1 比较大。

内过渡元素第一电离能增加的幅度更小，且规律性更差。



同族中自上而下，有互相矛盾的两种因素影响电离能变化。

① 核电荷数 Z 增大，核对电子吸引力增大。| — 增大；

② 电子层增加，原子半径增大，电子离核远，核对电子吸引力减小。| — 减小。

这对矛盾中，以②为主导。

所以，同族中自上而下，元素的电离能减小。



副族元素的电离能 第二

主族	$I_1 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Be	900
Mg	738
Ca	590
Sr	550
Ba	503

↓
I 变小

过渡系列明显小于第三过渡系列。原因是第二、三过渡系的半径相近，但第三过渡系列的核电荷数要比第二过渡系列大得多。

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$I_1 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	658	650	653	717	759	758	737	746	906
	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
$I_1 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	660	664	685	702	711	720	805	731	868
	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
$I_1 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	654	761	770	760	840	880	870	890	1007



内过渡系的规律性更差。

从同周期电离能 I 增加幅度来看：主族元素 $>$ 副族元素

同族元素

主族元素从上到下，电离能减小，元素的金属性依次增强。

因为原子半径增大，虽然核电荷数也增加了，但由于内层电子数增加，屏蔽效应也愈加显著，核电荷对外层电子的引力随之减弱，使得外层电子易于丢失。

副族元素电离能的规律性较差，第五、六周期过渡元素的电离能大小“反常”。这是由于它们的半径变化不大，而核电荷却显著增大的缘故。

1 mol 某元素的基态气态原子，得到 1mol 电子，形成气态负离子 (M^-) 时所放出的能量，叫该元素的第一电子亲合能。用 E_1 表示。同样有 E_2 , E_3 , E_4 ... 等。



则 $E_1 = -\Delta H = 322 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

必须注意的是，电子亲合能定义为形成负离子时所放出的能量，所以电子亲合能 E 的符号与过程的 ΔH 的符号相反。

第一电子亲合能在周期表中的变化

若原子的核电荷 Z 大，原子半径 r 小，核对电子引力大，结合电子后释放的能量多，于是电子亲合能 E 大。

测得的电子亲合能数据不全，有些是计算出来的。



	B	C	N	O	F
E / kJ·mol ⁻¹	23	122	(- 58)	141	322

从左向右，电子亲合能 E 增大，其中氮元素的 (- 58) 是计算值。负值表示的是吸热，还是放热？为何为负值？

因为 N 的电子结构为 [He] 2s² 2p³，2p 轨道半充满，比较稳定。故 N 原子不易得电子，如果得到电子，非但不释放能量，反而要吸收能量。所以 E 为负值。

同主族	$\frac{E}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
F	322
Cl	348.7
Br	324.5
I	295

从上到下电子亲合能逐渐变小，但 F 元素反常。因为 F 的原子半径非常小，电子云密度大，排斥外来电子，不易与之结合，所以 E 反而比较小。

出于同种原因，O 元素比同族的 S 元素和 Se 元素的电子亲合能小。



电子亲合能的大小反映了原子获得电子的难易。亲合能数值越大，则气态原子结合一个电子释放的能量越多，与电子的结合越稳定，表明该元素的原子越易获得电子，故非金属性越强。反之亦然。

如果元素具有高电离能，则它也倾向于具有高电子亲合势能。

电子亲合能难于直接测定，数据的完整性远不如电离能，且有较大误差。



电离能和电子亲和能都各自从某一方面反映了原子争夺电子的能力，而电负性全面地衡量原子争夺电子的能力

1932年, Pauling 提出了电负性的概念:

电负性: 表示一个元素的原子在分子中吸引电子的能力。

元素电负性大, 则原子在分子内吸引电子的能力就强。

电负性无法直接求得, 至今提出多种方法, 结果相当接近。



1934年 Milliken (密立根) 提出了绝对电负性的概念。认为用电离能与电子亲和能之和的一半可计算出绝对的电负性数值。

$$X = 1/2 (I + E)$$

但由于 E 的数据不足, 此式在应用中有局限性。

*其他计算方法:

1957年, Allred-Rochow (阿莱-罗周), 将有效核电荷 Z^* 引入, 提出: 核对电子的引力为:

$$F = \frac{Z^* e^2}{r^2} \quad \text{则有: } X = \frac{0.359 Z^*}{r^2} + 0.744$$

式中引入两个常数, 计算结果与 Pauling 数据相吻合
电负性比较: $\chi_{\text{Cu}} = 1.9$, $\chi_{\text{Zn}} = 1.65$, 所以 Cu 比 Zn 不易失去电子, 即 Zn 的金属性更强. 此为电离能和电子亲和能的综合结果。



目前较通用的是鲍林电负性标度。是根据键的解离能数据计算得到的。

鲍林电负性标度： $D(A-B) = [D(A-A) \times D(B-B)]^{1/2} + 96.5(\chi_B - \chi_A)^2$

$D(A-B)$, $D(A-A)$, $D(B-B)$ 分别表示A-B, A-A, B-B的解离能

并规定氟(F)的电负性约为4.0, 其它元素与氟相比, 得出相应数据。

周期表中: 右上角F的电负性最大, 左下角Cs的电负性最小;

过渡元素的电负性值无明显规律。

一般情况下: 金属 $\chi < 2.0$, 非金属 $\chi > 2.0$

(此分界为经验判断, 不是绝对的!)



	Li	Be	B	C	N	O	F	
X	0.98	1.57	2.04	2.15	3.04	3.44	3.98	
							Cl	
							3.16	
							Br	
							2.96	
							I	
							2.66	

同周期中，自左向右，电负性变大，元素的非金属性增强。

同族中，自上而下，电负性变小，元素的金属性增强。



同一元素所处氧化态不同，其电负性也不同。因价高的吸引电子的能力比价低的强。如 Fe(II)和Fe(III)的电负性分别为1.7和1.8；Cr(III)和Cr(VI)电负性分别为1.6和2.4。



电负性概念还可以用来判断化合物中元素的正负化合价和化学键的类型。

电负性值较大的元素在形成化合物时，由于对成键电子吸引较强，往往表现为负氧化数；而电负性值较小者表现为正氧化数。在形成共价键时，共用电子对偏移向电负性较强的原子而使键带有极性，电负性差越大，键的极性越强。

当化学键两端元素的电负性相差很大时（例如大于1.7）所形成的键则以离子性为主。



感兴趣的阅读参考:

- 1 刘若庄. 量子化学基础(上). 化学通报, 1977, (5): 55
- 2 谢有畅. 电子云的钻穿效应和元素周期系. 化学通报, 1979, (2): 17
- 3 严成华. 原子结构的轨道概念. 化学教育, 1980, (2): 1
- 4 李笃, 李丙瑞. 原子轨道概念及其图形表示. 化学通报, 1980, (1): 37
- 5 周公度. 无机结构化学. 北京: 科学出版社, 1982: 17
- 6 刘庆郊. 原子中的电子是怎样通过界面的? 化学通报, 1982, (4): 61
- 7 李丙瑞. 对于原子轨道和电子云图形的常见误解的辨析. 化学通报, 1984, (3): 46
- 8 徐佳, 徐光宪. 中性原子的轨道能量. 化学通报, 1986, (3): 52
- 9 许林, 郭军. 电子亲和能周期性浅议. 大学化学, 1993, 8(4): 33
- 10 曹泽星, 邬国森. 电子云分布的球形对称性对核外电子构型的影响. 大学化学, 1993, 8(3): 58



- 11 张泽莹. 电负性有单位吗? 大学化学, 1994, 9(3): 43
- 12 臧祥生, 苏小云. 电子亲合能与原子的 Z^*/r 及电子构型的关系. 大学化学, 1997, 12(5): 17
- 13 武永兴. 浅谈电负性. 大学化学, 1998, 13(3): 46
- 14 汪洋. 元素电离能的若干规律. 大学化学, 1999, 14(5): 37
- 15 吴华武, 庄京. 一种描述金属原子结构参数与其单质密度间关系的数学模型. 化学通报, 1994, (7): 62
- 16 唐和清, 朱丽华等. 化学元素名称的由来. 化学通报, 1991(10): 56
- 17 郭正谊. 元素的起源和演化. 化学通报, 1979, 1总, 64
- 18 童工粟. 第110和111新元素的人工合成. 化学教育, 1995, (7): 48
- 19 何洋. 元素电离能的若干规律. 大学化学, 1999, (5): 37
- 20 何法信, 化学元素概念发展中的四个里程碑. 大学化学, 1991, (2): 59