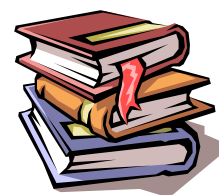


第 1 章 原子结构和元素周期表



Chapter 1 Atomic Structure and Periodic Table of Elements

教学要求

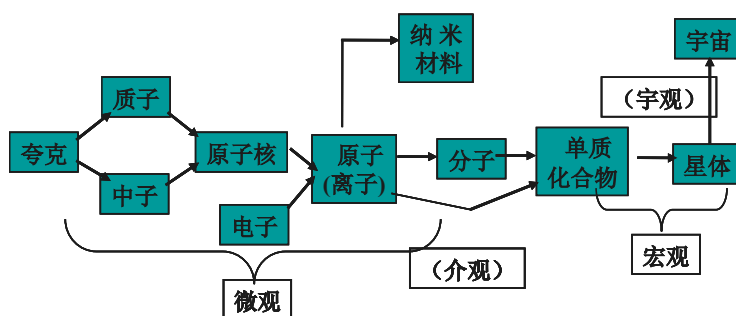
1. 初步了解原子核外电子运动的近代概念、原子能级、波粒二象性、原子轨道（波函数）和电子云概念。
2. 熟悉四个量子数对核外电子运动状态的描述，掌握四个量子数的物理意义、取值范围；
3. 熟悉 s、p、d 原子轨道的形状和方向；
4. 理解原子结构的近似能级图，掌握原子核外电子排布的一般规则和 s、p、d、f 区元素的原子结构特点；
5. 会从原子的电子层结构了解元素性质，熟悉原子半径、电离能、电子亲合能和电负性的周期性变化。

课时分配 (8 学时)

1. 原子结构理论的发展和亚原子粒子 (3 学时)
微观粒子的波粒二象性：
玻尔模型
波动力学模型
2. 原子轨道概念的图形描述及四个量子数 (3 学时)
对核外电子运动状态的描述
3. 周期表与原子结构 (2 学时)
原子参数

1.1 亚原子粒子

化学是一门发展极为迅速而其信息量又十分巨大的学科。就化学研究的对象，可分为下面的各个层次：



夸克

1963 年美国科学家盖尔曼提出质子和中子是由夸克组成的假说，在此基础上日本小林和益川教授又于 1973 年提出完整的夸克模型。夸克共有以下 6 类：

| 名称 | 下夸克 | 上夸克 | 奇夸克 | 粲夸克 | 底夸克 | 顶夸克 |
|------|---------------------|------|------|------|------|----------|
| 符号 | d | U | S | C | b | t |
| 电荷 | -1/3 | +2/3 | -1/3 | +2/3 | -1/3 | +2/3 |
| 质量 | 约为质子的 1/100 或 1/200 | | | | | 质子 200 倍 |
| 发现年代 | 1974 | | | | 1977 | 1995 |

顶夸克是 6 类夸克中最后发现的一类。1994 年 4 月 26 日发布顶夸克可能存在的实验证据，1995 年 3 月 2 日宣布发现顶夸克。

(这里要讲一下化学的任务)

原子结构理论的发展 (目的是让学生从中学的概念有个过度)

原子学说的萌芽 (公元前 500 年, 墨翟 “非半不斫则不动, 说在端”)



定量的定律 (定比、倍比定律等) 的发现。

原子学说 (1803 年, Dalton, 美国的一位中学教师, 恩格斯说 “化学的新世纪开始于原子学说”)



阴极射线, 放射性现象等的发现。

原子 “侵入模型” (Thomson, 1897 年发现电子并测定 e/m 比, 28 岁开始领导剑桥大学 Cavendish 实验室, 1906 年获 Nobel 奖)



α 质点散射现象 (Geiger、Marsden, 1911 年在曼彻斯特大学完成)

原子的 “行星式模型” (1911 年, Rutherford 成功地解释了 α 散射现象。1908 年获 Nobel 奖)



氢原子光谱

Moseley 定律 (金属的阳极产生的 X-射线的 $\sqrt{\frac{1}{\lambda}}$ -Z 成直线关系)

Plank 量子论 (quantize 量子化)

Einstein 光子学说 ($E=h\nu$)

玻尔理论 (1913 年, Bohr.N.曾就读于 Thomson、Rutherford, 1922 年获 Nobel 物理奖)



精细原子光谱

宋麦非尔理论 (椭圆形轨道)



de Broglie 波 (1924 年法国, $\lambda = \frac{h}{mv}$)

晶体衍射实验 (1927 年, Davisson t Germer)

波动力学 (Wave mechanics): 讨论微粒波动性的科学

量子学理论 (1926 年, Schrodinger E)

从上面我们可以看出:

1. 科学家要有敏锐的观察力, 一代要比一代强;

2. 每一次的理论发展都要有一次技术的发展为前提；
3. 研究的层次在逐步深入，新的更小的微粒的发现，人们认识的层次也在不断提高。

亚原子粒子 (Subatomic particles)

亚原子粒子叫基本粒子 (elementary particle): 泛指比原子核为小的物质单元。包括电子、中子、质子、光子以及在宇宙射线和高能原子核实验中发现的一系列粒子。已经发现的基本粒子有 30 余种 (参见下页“基本粒子表”，连同共振态共有三百余种)。每一种基本粒子都有确定的质量、电荷、自旋、平均寿命等；它们多数是不稳定的，在经历一定平均寿命后转化为别种基本粒子。基本粒子有的是中性的，有的带正电或负电，电量大小与电子相同。它们质量的大小有很大差别。一般可按其质量大小及其他性质的差异而把基本粒子分为光子、轻子、介子、重子 (包括核子、超子) 四类。许多基本粒子都有对应的*反粒子。基本粒子之间存在着强弱不同的*相互作用，并且按一定方式相互转化。物质是无限可分的。基本粒子的要领是随着人们对物质结构认识的进展而不断发展的，不能把它看作物质最后的、最简单的组成单元，实验结果已经显示基本粒子也还有其内部的结构。关于基本粒子的内部结构，理论上各种模型和预测，有待于进一步研究。

基本粒子表

| 分类 | 名称 | 符号 | 静止质量 (以 MeV 为 单位) | 自旋 (以 h 为 单位) | 电荷 (以电子 电荷 e 为单位) | 平均寿命 (秒) |
|-----------|---|--|---------------------------|---------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 光子 | 光子 | γ | 0($<7 \times 10^{-22}$) | 1 | 0 | 稳定 |
| 轻子 | 中微子 | $\begin{cases} \nu_s \\ \bar{\nu}_s \end{cases}$ | 0($<60\text{eV}$) | 1/2 | 0 | 稳定 |
| | | | 0($<60\text{eV}$) | 1/2 | 0 | 稳定 |
| | | $\begin{cases} \nu_\mu \\ \bar{\nu}_\mu \end{cases}$ | 0(<0.65) | 1/2 | 0 | 稳定 |
| | | | 0(<0.65) | 1/2 | 0 | 稳定 |
| | 电子 | e^- | 0.511003 | 1/2 | -1 | 稳定($>5 \times 10^{21}$ 年) |
| | 正电子 | e^+ | 0.511003 | 1/2 | +1 | 稳定($>5 \times 10^{21}$ 年) |
| μ 子 | $\begin{cases} \mu^- \\ \mu^+ \end{cases}$ | 105.6595 | 1/2 | -1 | 2.1971×10^{-6} | |
| | | 105.6595 | 1/2 | +1 | 2.1971×10^{-6} | |
| π 介子 | $\begin{cases} \pi^0 \\ \pi^+ \\ \pi^- \end{cases}$ | 134.965 | 0 | 0 | 0.83×10^{-16} | |
| | | 139.569 | 0 | +1 | 2.603×10^{-8} | |
| | | 139.569 | 0 | -1 | 2.603×10^{-8} | |
| 介子 | K介子 | $\begin{cases} K^+ \\ K^- \\ K^0 \end{cases}$ | 493.71 | 0 | +1 | 1.2371×10^{-8} |
| | | | 493.71 | 0 | -1 | 1.2371×10^{-8} |
| | | | 497.7 | 0 | 0 | 0.893×10^{-10} |
| | | $\begin{cases} K_S^0 \\ K_L^0 \end{cases}$ | 497.7 | 0 | 0 | 5.181×10^{-8} |
| η 介子 | η | 548.8 | 0 | 0 | 2.52×10^{-19} | |
| 重子 | 质子 | p | 938.28 | 1/2 | +1 | 稳定($>2 \times 10^{30}$ 年) |
| | 反质子 | \bar{p} | 938.28 | 1/2 | -1 | 稳定($>2 \times 10^{30}$ 年) |
| | 中子 | n | 939.573 | 1/2 | 0 | 918 |
| | 反中子 | \bar{n} | 939.573 | 1/2 | 0 | 918 |
| | Λ 超子 | Λ | 1115.6 | 1/2 | 0 | 2.578×10^{-10} |
| | 反 Λ 超子 | $\bar{\Lambda}$ | 1115.6 | 1/2 | 0 | 2.578×10^{-10} |
| | Σ 超子 | $\begin{cases} \Sigma^+ \\ \Sigma^0 \\ \Sigma^- \end{cases}$ | 1189.37 | 1/2 | +1 | 0.800×10^{-10} |
| 1192.47 | | | 1/2 | 0 | $<1.0 \times 10^{-14}$ | |
| 1197.35 | | | 1/2 | -1 | 1.48×10^{-10} | |

| | | | | | | |
|---|---------------|---|---------|-----|----|-------------------------|
| 子 | 反 Σ 超子 | $\left\{ \begin{array}{l} \bar{\Sigma}^- \\ \bar{\Sigma}^0 \\ \bar{\Sigma}^+ \end{array} \right.$ | 1189.37 | 1/2 | -1 | 0.800×10^{-10} |
| | | | 1192.47 | 1/2 | 0 | $<1.0 \times 10^{-14}$ |
| | | | 1197.35 | 1/2 | +1 | 1.48×10^{-10} |
| | E 超子 | $\left\{ \begin{array}{l} E^0 \\ E^+ \end{array} \right.$ | 1314.9 | 1/2 | 0 | 3×10^{-10} |
| | | | 1321.3 | 1/2 | -1 | 1.65×10^{-10} |
| | 反 E 超子 | $\left\{ \begin{array}{l} \bar{E}^0 \\ \bar{E}^+ \end{array} \right.$ | 1314.9 | 1/2 | 0 | 3×10^{-10} |
| | | | 1321.3 | 1/2 | +1 | 1.65×10^{-10} |
| | Ω 超子 | | 1672.2 | 3/2 | -1 | 1.3×10^{-10} |

1.2 波粒二象性 — 赖以建立现代模型的量子力学概念

波粒二象性 (wave-particle duality)

波的微粒性:

- (1) Plank 公式: $E=h\nu$, 提出能量量子化的概念 (微观世界有些物理量只能以最小单位或最小单位的整倍数变化)
- (2) Einstein 的光子学说 (1905.photons; 临界频率、光电效应 P5.Fig.1.2)
- (3) 电子的微粒性

微粒的波动性

- (4) de Broglie 波 (P6, Fig.1.3)

德布罗依 (de brolie L V, 1892-1987) 法国理论物理学家, 最初从巴黎大学获得历史学学士学位。他曾说道, “通过历史学考试后, 我感到我对哲学和科学更感兴趣。” 后来他转到巴黎大学并获理学博士学位。他一生经历的大部分时间都奉献于教育事业。曾任巴黎大学教授, 法兰西科学院院士, 英国皇家学会会员, 美国全国科学院院士。1924 年首先把光具有“波粒二象性”的概念加以推广, 提出微观粒子同时具有波动性, 称这种波为“物质波”, 即德布罗依波, 并建议用电子在晶体上的衍射来验证。1927 年物理学家戴维逊和盖革首先用慢电子进行电子衍射实验, 同时乔治·佩吉特·汤姆逊也独立用快电子完成了类似实验, 从而证实了德布罗依的预言。1929 年因其在电子的波动性质方面的工作而荣膺诺贝尔物理学奖。他的理论工作奠定了电子显微镜和电子衍射技术基础。著有《量子理论》、《波动力学研究导论》、《光的一种新理论》、《波动力学的新解释》等。

Question 1: 为什么说微观粒子有波粒二象性, 而宏观粒子不具有波粒二象性?

对电子: 其粒子性已知, 求其波长:

$$m=9.10 \times 10^{-31} \text{kg}, \text{ 电场加速下, } v=10^6 \sim 10^7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{由 } \lambda = \frac{h}{mv} \begin{cases} v=10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \text{ 时, } \lambda = 7.36 \times 10^{-10} \text{ m} \\ v=10^7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \text{ 时, } \lambda = 7.36 \times 10^{-9} \text{ m} \end{cases}$$

这些波长都在 X 射线的波长范围内, 通过晶体粉末时能产生衍射, 得到衍射图象。

宏观物质的质量大, v 小, λ 就小; 如对 10^{-7}kg 的物体:

$$v=10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, \text{ 则 } \lambda = 6.626 \times 10^{-28} \text{ m}.$$

没有任何仪器能够测出这样短的波长。

一些运动粒子的波长

| 物体粒子 | m/kg | $v/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ | λ/pm |
|------|---------------|----------------------------------|---------------------|
|------|---------------|----------------------------------|---------------------|

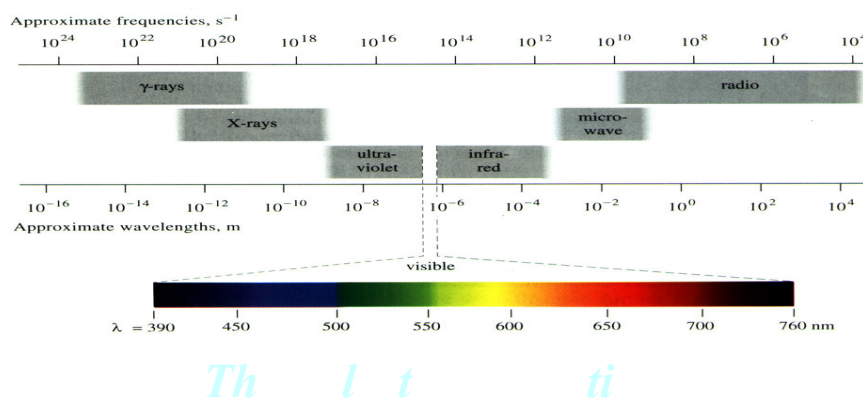
| | | | |
|------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|
| 1V 电子 | 9.1×10^{-31} | 5.9×10^5 | 1 200 |
| 10 000V 电子 | 9.1×10^{-31} | 5.9×10^7 | 12 |
| 垒 球 | 2.0×10^{-1} | 30 | 1.1×10^{-22} |
| 枪 弹 | 1.0×10^{-2} | 1.0×10^3 | 6.6×10^{-23} |

从这里可以看出 h 的重要性, h 是个很小的值, m 接近于 h 时, λ 不能忽略; 当 $m \gg h$ 时, 因 λ 很小, 波动性失去了意义。

波粒二象性对化学的重要性在于: 玻尔以波的微粒性 (即能量量子化概念) 为基础建立了他的氢原子模型; 薛定谔等以微粒波动性为基础建立起原子的波动力学模型。

薛定谔 (Schrodinger E, 1887-1961) 奥地利物理学家, 量子力学奠基人之一。出生于维也纳, 并受教于维也纳大学。历任德国、波兰和瑞士几所大学教授。自 1940 年 1956 年在爱尔兰都柏林高等研究院任教授。其主要工作在数学物理学, 特别是在原子物理学方面。在德布罗依的物质波理论的基础上, 建立了波动力学。由他所建立的薛定谔方程是量子力学中描述微观粒子 (如电子等) 运动状态的基本定律, 在粒子运动速度远小于光速的条件下适用。它在量子力学中的地位大致类似于牛顿运动定律在经典力学中的地位。因发展了原子理论, 于 1933 年与狄拉克共获诺贝尔物理学奖。1944 年薛氏著有一部极有影响的著作——《生命是什么?》。

1.3 波尔模型 (P19-P21)



(1) 连续光谱和线状光谱

- a. 光和电磁辐射
见图 1.1
- b. 氢原子光谱
见图 1.5

氢原子光谱特征: 不连续的, 线状的; 有规律

$$\nu = 3.289 \times 10^{15} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{s}^{-1} \quad \nu = 3.289 \times 10^{15} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{s}^{-1}$$

$n=3,4,5,6$ $n_2 > n_1$
 因此有里德堡方程式:

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

(2) 玻尔理论

玻尔理论的主要假设 (P19)

- 核外电子只能在有确定半径和能量的轨道上(空态 stationary states)上运动, 且不辐射能量;
- 通常保持能量最低——基态 (ground state)
- 获能量激发——激发态 (excited state)
- 从激发态回到基态释放光能

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad E: \text{轨道的能量}$$

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad \nu: \text{光的频率} \quad h: \text{Planck 常数}$$

玻尔理论的成功之处:

- 满意地解释了实验观察的氢原子光谱和类氢原子 (He^+ , Li^{2+} , B^{3+}) 光谱, 把 P9Fig.1.5 展开 (出现能级 energy level):

| 波长数据来源 | H _α | H _β | H _γ | H _δ |
|--------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 用玻尔理论的计算值/nm | 656.2 | 486.1 | 434.0 | 410.1 |
| 实验测得值/nm | 656.3 | 486.1 | 434.1 | 410.2 |

- 说明原子的稳定性;

对其他发光现象(如 X 光的形成)也能给予解释。X 光: 原子获得能量后, 最内层(K 层)的电子被激发跃迁到外层轨道, 随后 L 层或 M 层的电子立即跳到 K 层空位, 同时以光子的形式放出能量。因能量大, λ 很小, 不可见。

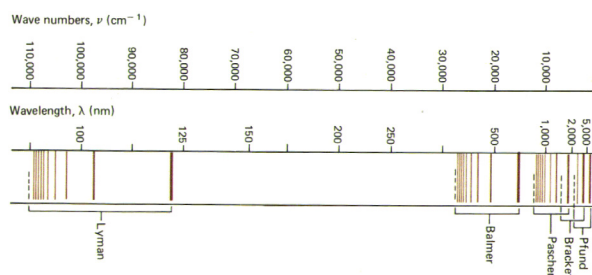
- 计算氢原子的电离能

电子由 $n=1 \rightarrow n=\infty$, 即电子脱离原子核的引力。

$$\Delta E = E_{\infty} - E_1 = 0 - \frac{2k^2 \pi^2 m z^2 e^4}{1^2 h^2} = 13.6 \text{ eV}$$

√

($13.6 \times 6.02 \times 10^{23} = 1311.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 实验值 $1312 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



$$E = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV}$$

那么, $n=1, r_1=52.9\text{pm}, E_1=-13.6 \text{ eV}$

$n=2, r_2=212\text{pm}, E_2=-3.4 \text{ eV}$

$n=3, r_3=477\text{pm}, E_3=-1.5 \text{ eV}$

\vdots

$n=\infty \quad E_\infty=0$

或者: $v=3.289 \times 10^{15} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = 3.289 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$

代入 $E=hv=3.289 \times 10^{15} \times 6.626 \times 10^{-34}$

$=2.179 \times 10^{-18} \text{ (J)}$

再乘 6.02×10^{23} 得 $1312 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

玻尔理论的局限性:

- 不能解释精细结构 (每条谱线是由二条紧邻的谱线组成)
- 不能解释原子光谱在磁场中的分裂
- 不能解释多电子原子的光谱

玻尔 (Bohr N H D, 1885-1962) 丹麦原子物理学家。1885 年 10 月 7 日出生于哥本哈根, 1911 年获物理学博士学位。随后在剑桥大学卡文迪什实验室工作。1912 年在曼彻斯特卢瑟福实验室工作。1916 年任哥本哈根大学物理学教授, 1920-1956 年任该校理论物理研究所所长。1939-1962 年, 任丹麦皇家科学院院长。还曾为丹麦原子能委员会主席和许多国家的科学院名誉院士。

他的卓越贡献是 1913 年提出玻尔原子模型, 成功地解释了氢原子光谱, 圆满地解释了元素的周期性。把化学推进到更深的层次, 使物理和化学统一到量子理论的基础上来。该模型的提出, 是原子结构理论发展史上的一个里程碑。虽然原子的波动模型出现后, 该模型已过时, 但其结果在定性方面还是正确的。1939 年还提出原子核液滴模型, 对理解裂变机理有很大帮助。

二次大战期间到美国参加原子弹研制工作。战后, 致力于原子能的和平利用。因在研究原子结构和辐射方面的贡献荣获 1922 年诺贝尔物理学奖。发表论文 115 篇。主要著作有《原子学说与自然界的描述》(1939) 和《知识的统一性》(1955)。

1.4 波动力学模型——迄今最成功的原子结构模型

1.4.1 测不准原理和波动力学模型轨道概念的形成

a. uncertainty principle (Heisenberg w)

可通俗地表达为: 不可能同时测得电子的精确位置和动量 (由于电子具有波粒二象性) $\Delta x \cdot \Delta p \approx h$

b. 从理论上讲, 任何运动物体 (包括宏观物体) 都得服从 Heisenberg principle, 但只有在处理微观世界的运动时, 才显得不可忽视。

c. **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!

d. **重要提示:** 对于电子衍射的解释, 即电子的波动性与微粒行为的统计规律相联系。人们无法知道每个电子落在感光屏的哪个位置, 但统计结果却能显示电子在不同区域出现的机会, 出现机会多 (概率较大) 的, 区域内花纹较深, 出现机会少 (概率较小) 的, 区域内

花纹较浅。

从这个意义讲，实物的微粒波是概率波——性质上不同于光波的一种波，

1.4.2 描述电子运动状态的量子数

- 电子运动的状态服从 Schrodinger E 方程（奥地利物理学家，1926）

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V)\psi \quad \text{二阶偏微分方程}$$

ψ 为描述特定微粒运动状态的波函数（wave functions），即电子在核外空间运动状态的数学表达式，是空间坐标的函数。若确定了空间坐标，波函数也就有了一定的数值。绘出波函数对空间坐标的图形，便能形象地反映出电子在核外空间运动状态。所以把一定量子化条件下的波函数看作一个原子轨道（atomic orbitals）（与玻尔的轨道 orbit 不同）。

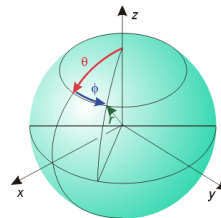
由于波强度大的地方，电子出现的几率也大，波的强度和 $|\psi|^2$ 成正比，则 $|\psi|^2 \propto$ 波的强度 \propto 电子出现的几率。

综上所述，核外电子运动状态的近代观点是：

- (1) 核外电子具有波粒二象性，它以确定的波函数形式在原子核外运动；
- (2) 电子在原子核外空间有确定的几率分布。

- 求 Schrodinger 方程的解，就是求的描述微粒运动状态的波函数 ψ 以及与该状态相对应的能量 E 。
- 解的 ψ 不是一个具体数值，而是包括三个常数项 (n, l, m) 和三个变量 (x, y, z) 的函数式，用 $y=f(x)$ $\psi_{n,l,m}(x,y,z)$ 表示。由于原子核具有球形对称的库仑场，人们更喜欢用球坐标表示： $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ 。

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi \\ z &= r \cos \theta \\ r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \end{aligned}$$



变换后的 Schrodinger 方程为：

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

坐标变换后分离变量，即将一个含有三个变量的方程化成三个只含有一个变量的方程，以便求解：

令 $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$ (径向部分，角度部分)

再令 $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$

即代入上式的三个只含一个变量的常微分方程

$$\begin{cases} \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 m r^2}{h^2} (E - V) = \beta & (1) \\ \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \beta \sin^2 \theta = \gamma & (2) \\ -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = \lambda & (3) \end{cases}$$

$n \neq 0$ ，否则 $\psi(x) = 0$ ，不合理，也不能为分数，必须是量子化的。

为了保证解的合理性（或描述电子运动状态的合理性）需引入三个常数项 (n, l, m)，它

们只能按一定的规则取值，即三个量子数，与玻尔的量子数不同：

合理性：

- (1) ψ 必须是单值的，在空间任一点 ψ 只能有一个值，否则 $|\psi|^2$ 值不只一个，显然不可能。
- (2) ψ 必须是有限的，否则 $|\psi|^2$ 是无限值，也不可能。
- (3) ψ 必须是连续的，所有的波都是连续的。

- (1) 玻尔只用了一个量子数 n ；
- (2) 玻尔引入 n 是人为假定的。

· **四个量子数** (见 P11-12)

- (1) 主量子数 (principal quantum number) n 符号

物理意义，取值范围：

- (2) 角量子数 (angular momentum quantum number) l

全称：轨道角动量子数，直观地看作轨道形状的量子数，取值 $0, 1, 2, 3, \dots$

- (3) 磁量子数 (magnetic quantum number) m

原子轨道在空间的取向 (角动量在空间的给定方向上的分量的大小) 取值 $+l \rightarrow 0 \rightarrow -l$ 间。

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 m 与能量无关。

等价轨道或简并轨道 (equivalent orbital)

简并态 degenerate state

简并度 degeneracy

差别显示在外磁场存在下的光谱图上 (Zeeman effect)

第 1 个电子 $n=1, l=0, m=0, m_s=+\frac{1}{2}$

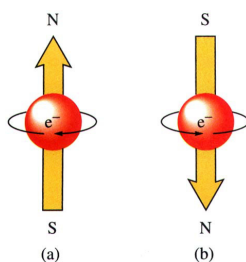
第 2 个电子 $n=1, l=0, m=0, m_s=-\frac{1}{2}$

$(1, 0, 0, +\frac{1}{2})$

$(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$

- (4) 自旋量子数 (Spin quantum number) m_s

强磁场时光谱图上的每条谱线均由两条十分靠近的谱线组成， $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ，用 \uparrow 、 \downarrow 表示。



注意：(1) 量子力学原理包括：

| |
|---------------------------------------|
| 微观粒子的波粒二象性 测不准原理 量子化 Paali原理 |
|---------------------------------------|

(2) 解氢原子的 Schrodinger 方程只能得 n, l, m

(3) 四个量子数的取值和意义

四个量子数的取值和意义

| 量子数 | 可取值 | 意义 |
|-------------|--|--|
| 主量子数 n | 1, 2, 3, …… n 正整数 | (1) 确定电子的能量。 (2) 确定电子出现几率最大处离核的距离 |
| 副量子数 l | 每一个 n , 可取 l 值为 0, 1, 2, ……($n-1$) | (1) 确定原子轨道的形状。 l 为 0, 1, 2, 3, ……所对应的 s、p、d、f 电子有一定的形状, 见教材第 243 页图 9-12。 (2) 与 n 一起确定多电子原子的轨道能量。 |
| 磁量子数 m | 每一个 l , 可取 m 值为 0, ± 1 , ± 2 , …… $\pm l$ | 确定原子轨道在空间的取向。 |
| 自旋量子数 m_s | 每一个 m_s 可取 s 值为 $\pm \frac{1}{2}$ | 描述电子绕自轴旋转的状态。 |

核外电子运动 $\left\{ \begin{array}{l} \text{轨道运动} \left\{ \begin{array}{l} n \\ l \\ m \end{array} \right. \\ \text{自旋运动} \quad m_s \end{array} \right.$ 与一套量子数相对应 (自然也各有 1 个能量 E_i)

轨道概念的图形描述

介绍波动力学模型的目的：

a、从四个量子数 → 原子中电子排布

b、建立轨道形象化概念 → 理解化学键的形成及分子结构

• 波函数的图形描述

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

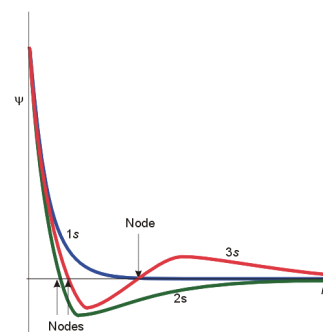
径向分布函数 (P13, 图 1.7) 角度分布函数

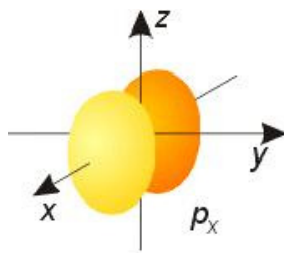
• 电子云图象：物理意义更明确 (P13~15)

ψ —— 微粒波的振幅

$|\psi|^2$ —— 概率密度

电子云 —— $|\psi|^2$ 的图象





值较大处，电子出现的概率并不等于零。但在离核几百皮米以外，电子出现的概率实际上已经很小。如将概率密度相同的各点联成一个曲面，这样的面就称为**等密度面**。为了表示电子出现的主要区域，可用能包含 95%电子云的那一个等密度面来表示电子云的形状，这样的图形称为**界面图**。

总之，s 电子云是球形对称的，p 电子云的形状像无柄的哑铃。沿着某一个轴的方向上概率密度最大，电子云主要集中在这个方向上。在另两个轴上电子云出现的概率很小，几乎为零，在核附近也几乎是零。 p_y 和 p_z 与 p_x 相似，只是方向不同。D 电子云的形状像四朵花瓣，f 电子云的形状就更加复杂了。对于这些图形，应有新的理解，它们既不是宏观上的经典轨道，也不是玻尔的量子论中的量子轨道，它们是用以表示具有波粒二象性的电子的运动状态的一种简便方法。

d 轨道和 f 轨道的形式与标记分别示于图 1.19 和图 1.20，图示的形状和位相为（实的）驻波形式。同一壳层内 7 个 f 轨道的一种图示法（有时还会遇到其他形状不同的表示法）

Question 2: 什么是测不准关系式？为什么宏观粒子的位置和速度可以测的很准确，而微观粒子却不能？

宏观粒子 $m=10^{-8}g$, $\Delta x \approx 10nm$ (已经很准确了)

$$\text{则 } \Delta v_x \approx \frac{h}{m \cdot \Delta x} \approx \frac{6.626 \times 10^{-34}}{10^{-8} \times 10^{-9}} \approx 6.626 \times 10^{-15} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

这个测不准的数值已远远超过可能的测量粒度。测不准关系式并不影响我们确定宏观粒子的坐标和速度、宏观粒子自然能遵守经典力学的规律。

原子: $v \approx 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $m=9 \times 10^{-28}g$, 因电子坐标至少精确到原子的大小范围才有意义，即 $\Delta x \approx 100 \text{ pm}$, 这时速度的测不准量为:

$$\Delta v_x = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{9 \times 10^{-28} \times 10^{-3} \times 100 \times 10^{-12}} \approx 7.3 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

几乎超过电子本身的速度，显然不能忽略了。

Question 3: 写出下列各状态的轨道符号 (s、p、d……对应于 l 的 0, 1, 2……)

- (1) $n=3, l=0$ (2) $n=5, l=4$ (3) $n=4, l=2$ (4) $n=2, l=1$
 3s 5f 4d 2p 2p_x

Question 4: 写出下列符号的轨道数 (相当于 m 的个数)

- (1) $n=2$ (2) 2p (3) 2p_x

解: (1) $n=2, l=0, 1$, 对应于 $l=0, m=0$; $l=1, m=0, \pm 1$

所以共有 4 个值, 即 4 个轨道。

(2) 2p, $l=1, m=0, \pm 1$, 共 3 个 m 值, 3 个轨道;

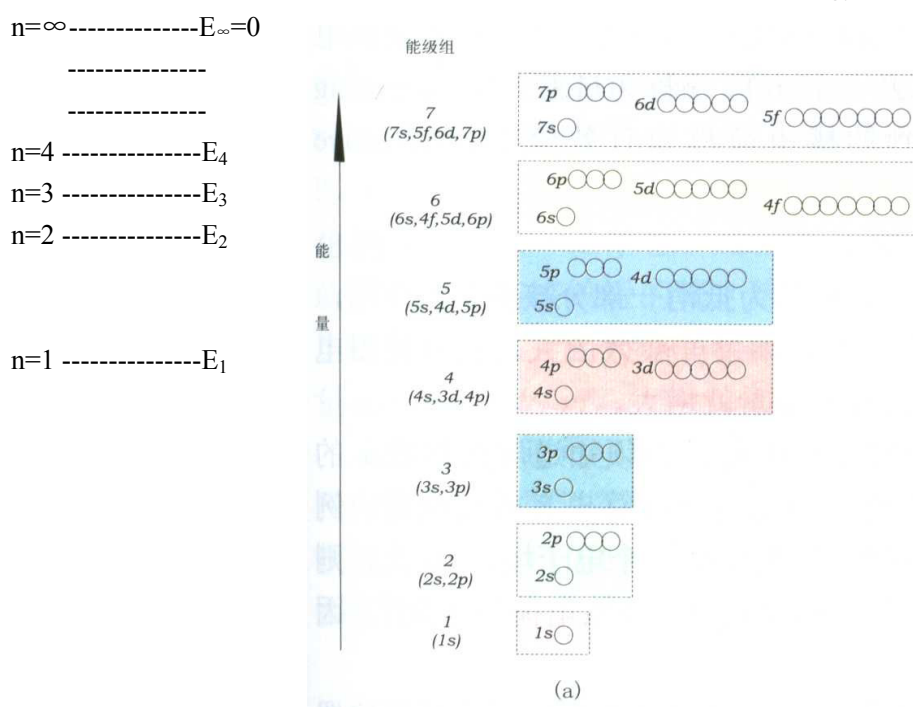
(3) 2p_x, $l=1$, 在 x 轴方向伸展, $m=0$, 只有一个 m 值, 1 个轨道。

Question 5: 判断取值对否, 习题 P31 之 1.4 题。

1.5 多电子原子轨道的能级和基态原子的核外电子排布

上节的结论:

- (1) 电子的每一运动状态都与某一确定的能量相对应, 就能量而言, 一个状态用 n 和 l 两个量子数描述也就足够了;
- (2) 各种状态的能量像阶梯一样有高有低, 因而又叫做能级 (energy levels)



- (3) 多电子的情况就复杂多了, 难以得到多电子原子波函数和能量的精确解
在光谱实验的基础上经过理论计算得到多电子原子中轨道能量的高低顺序 (线状光谱)
(近似) 能级图 (energy diagrams)

鲍林 (Pauling L C, 1901-1994) 美国化学家。1922年毕业于俄勒冈州立大学化工系。1925年获加州理工大学哲学博士学位后, 在该校工作, 1931年任化学教授。1969-1974年任斯坦福大学化学教授。他主要研究结构化学, 提出大量的离子半径、键长、键角数据。1931年他利用 X 射线衍射法研究晶体和蛋白质的结构, 同年, 用量子力学理论研究化学键的本质, 创立杂化轨道理论。1931年提出共振学说, 认为共振使分子更趋稳定。此学说曾引起科学界的争议。1950年他研究蛋白质的结构, 并提出蛋白质存在 α 和 γ 螺旋体, 为进一步研究脱氧核糖核酸 (DNA) 的形状和功能创造了条件。晚年在维生素 C 服用效果方面做了大量工作。他因对化学键本质的研究以及生物高分子结构和性能之间的关系的研究而获得 1954 年诺贝尔化学奖。在 1950-1960 年间, 他极力反对核试验, 因而于 1963 年获得诺贝尔和平奖。他是唯一两次获得诺贝尔奖者。此外, 他还获得美国国家科学奖章和前苏联 1977 年罗蒙诺索夫金质奖章等多种奖项。他曾于 1973 年和 1981 年两次到中国访问讲学。著有《量子力学导论》(1935) 和《化学键的本质》(1939)。

这里, 可以给学生介绍参考书: 华东化工学院无机化学教研室编. 无机化学教学参考书, 高教出版社, 1983

根据光谱实验结果分析总结:

- (1) Pauling 能级图
- (2) Herzberg 能级图
- (3) Kauzmann 原子轨道能量与原子序数关系图
- (4) Devault 能级图

理论计算

- (5) 根据理论计算得到的能级图 (自洽场理论) 计算的各能级就是解 Schrodinger 方程, 求 E、H 可以精确求解, 多电子原子不能, 只能近似求解, 就是建立模型 (量子力学)
- (6) Latter 原子轨道能量与原子序数关系图
- (7) Cotton 能级图 (1962 年)

概括理论和实践的结果, 定性地表明了原子序数改变时, 原子轨道能量的相对变化, ——共 7 种, 哪种好? 哪个更适用于普通化学教学?

反映的问题:

- (1) 多原子与单电子原子不同;
- (2) 这个能量与原子序数有关;
- (3) 似乎已暗示出有能级交错的问题;

1. 鲍林近似能级图 (P28, 图 1.13)

- (1) 内容介绍 P16, a: 如何表示; b: 能级分裂; c. 能级交错
- (2) 特点:
 - a. 反映了核外电子填充的一般顺序, 因为与光谱实验所得排布情况大体符合。
 - b. 简明易懂。
 - c. 能较好地说明周期系与电子层结构的关系。
- (3) 不足:
 - a. 只适用于多电子原子, 即至少含有 2 个电子的原子;
 - b. 某些元素原子的电子层结构呈例外 (Pauling 只是概括, 按更精确的排无例外)
 - c. 填充电子的顺序和失去电子的顺序不完全一致;
 - d. 假定原子轨道的能级是一成不变的 (即不受原子序数限制)
- (4) 徐光宪先生的 (n+0.7l) 规则 (P17)

• Slater 规则 (1930 年): 假定某 1 个电子在中心力场中运动时, 其波函数径向部分 $R^*(r)$ 为:

$$R^*(r) = N_n e r^{n^*-1} e^{-z^* r/n^*}$$

N_n 为不同的常数, n^* 为有效主量子数, Z^* 为有效核电荷 (i 实际经受的核电荷)

$Z^* = Z - \sigma$ σ (屏蔽常数) Shielding parameter Z^* (effective nuclear charge)

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \dots$$

计算 σ 值, 有如下规则 (P18)

先分组:

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

- 位于被屏蔽电子右边的各组，对被屏蔽电子 $\sigma = 0$ ，可以近似地认为，外层对内层电子没有屏蔽。
- 1s 轨道上 2 个电子间 $\sigma = 0.30$ ，其它的 $\sigma = 0.35$ 。
- 被屏蔽的电子为 ns 或 np 时，(n-1) 的 $\sigma = 0.85$ ，小于 (n-1) 时 $\sigma = 1.00$
- 被屏蔽的为 nd 或 nf 时， $\sigma = 1.00$

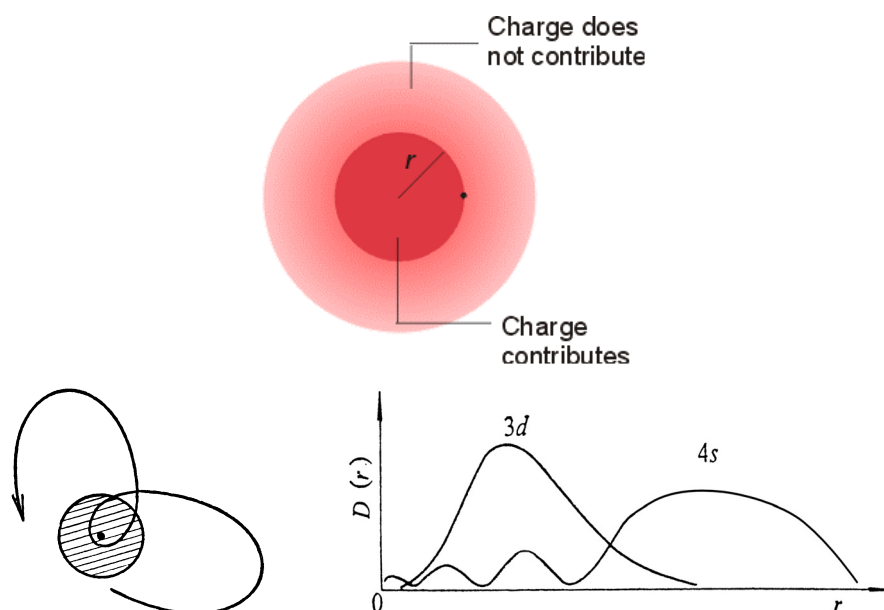
$$\text{则 } E_i = -\frac{13.6(Z - \sigma)^2}{n^2} \text{ eV}$$

• Clementi 和 Raimondi 进行修正（外层也对内层有作用）(P18)

↓ 原因解释

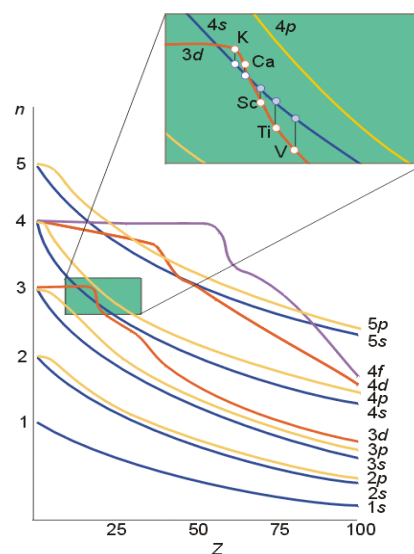
钻穿效应 (penetrating effect)

P18 图 1.14 和 P15 图 1.10



指电子具有渗入原子内部空间而更靠近核的本领，结果降低了其它电子的屏蔽作用，起到增加有效核电荷，降低轨道能量的作用，所以两个效应是互有关系的 (P19)。

2. 科顿 (Cotton FA) 原子轨道能级图 (P29, 图 1.14)



1.6 基态原子的核外电子排布 (P31)

构造原理 (building up Principle)

- (1) 能量最低原理 lowest energy principle
- (2) 保里不相容原理 Pauli exclusion principle
- (3) 洪特规则 Hund's rule

这里，主要是练习。

物质的磁性

- (a) 无外磁场时的样品
- (b) 顺磁样品受磁场吸引，磁力天平增重达到平衡
- (c) 反磁样品受磁场排斥，磁力天平减重达到平衡

钻穿效应

钻穿效应 (penetration effect) 主要是指 n 相同、 l 不同的轨道，由于电子云径向分布不同，电子穿过内层钻到核附近回避其他电子屏蔽的能力不同从而使其能量不同的现象。如图 11.21 所示：主量子数相同的 $3s$ 、 $3p$ 、 $3d$ 电子中，角量子数最小的 $3s$ 电子不仅径向分布峰的个数最多，而且在最靠近核处有一小峰（即钻得深），因此 $3s$ 电子被内层电子屏蔽得最少，平均受核吸引力较大，其能量最低；而 $3p$ 及 $3d$ 电子钻入内层的程度依次减小，内层电子对其屏蔽作用逐渐增强，故它们的能量相继增大。

图见 1.10

(图中阴影部分示意 $n=2$ 内层电子的屏蔽，箭头相当于 $n=3$ 的 Bohr 轨道半径之处)

由此可见，钻穿与屏蔽是相互联系的， n 相同、 l 不同的各个电子，钻穿回避内层电子的能力一般是：

$$ns > np > nd > nf$$

由此 $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$

这与光谱实验结果完全一致。

由图 11.20 还可以看到，各元素原子能级分裂的程度是不相同的：氢原子只有一个电子，

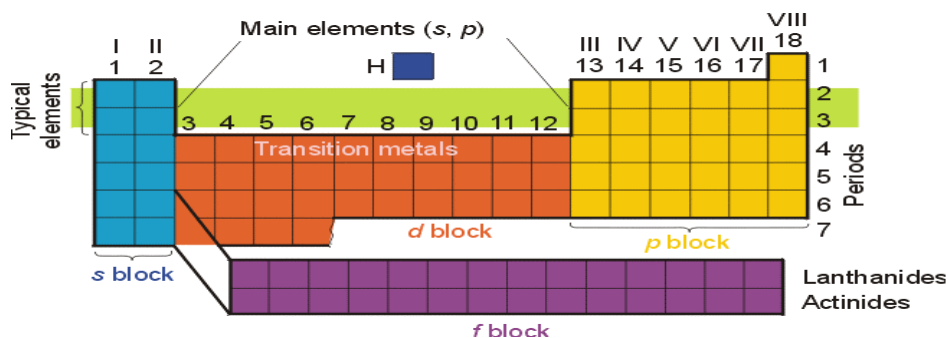
1.7 周期表与原子结构 (P31~35)

1.7.1 原子的电子结构

- 一是根据排布原则
- 二是根据光谱实验

1.7.2 原子的电子层结构与元素的分区

周期表的结构 (阴影区表示主族元素的位置)

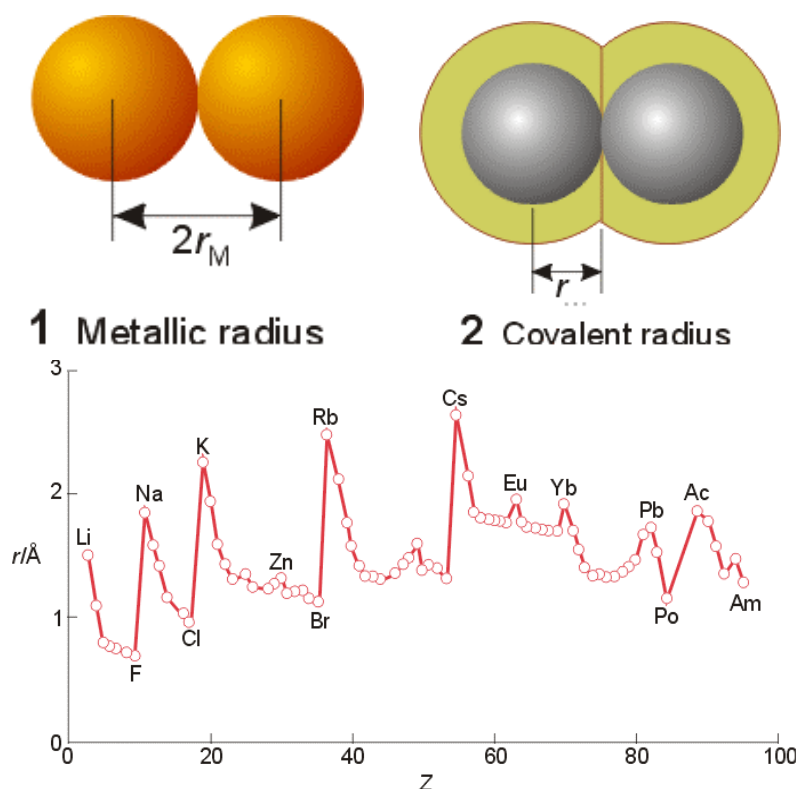


这里要讲清原子的电子层结构和周期、族的关系

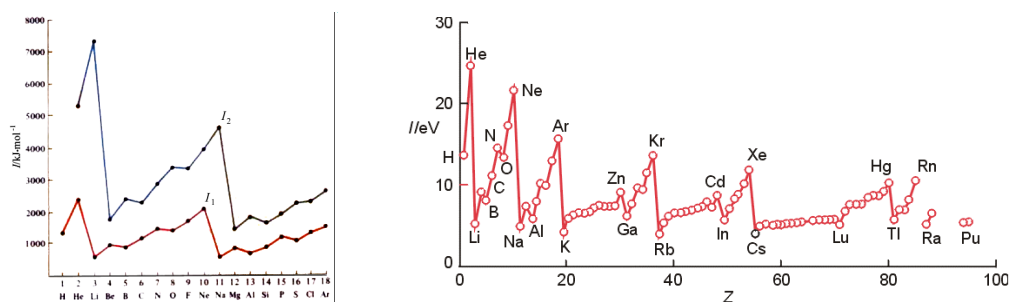
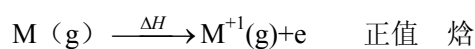
1.8 原子参数 atomic parameters (P35-40)

随 Z 呈周期性变化

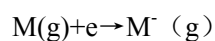
1.8.1 原子半径 atomic radins



1.8.2 电离能 ionization energy



1.8.3 电子亲和能 electron affinity



A 3D representation of the periodic table of elements, where each element is represented by a blue rectangular block. The blocks are arranged in rows and columns, with their height corresponding to their atomic number. The elements are labeled with their chemical symbols and atomic numbers.

1.8.4 电负性 electronegativity

A 3D representation of the periodic table of elements, similar to the one above, but with numerical electronegativity values printed on each element's block. The values range from 0.79 for Cesium (Cs) to 3.99 for Fluorine (F). The values generally increase from left to right and from bottom to top across the periodic table.

end

