

第一章 原子结构和元素周期系

物质的性质无论是物理性质还是化学性质都决定于物质的组成和结构。认识原子是组成物质的基本微粒经历了几千年的漫长历史。近两个世纪来,经过众多科学家的工作积累和贡献,逐步认识了原子内部结构的复杂性,才建立起原子结构的近代理论。

1803 年,英国物理学家、化学家道尔顿(Dalton J)在毕生从事大气研究的启示中,创立了原子论,明确提出了原子概念和原子量^①的测定,促进了化学家们不断地发现新元素,探索元素分类法和元素性质的规律性,并日益精确地测定出原子量,从而推动了 1869 年门捷列夫([俄]Mendeleev I)元素周期表的问世,开创了化学科学全面、系统发展的新时期。原子是电中性的,继科学家们发现并证实了原子中存在着带负电的电子后,英国物理学家卢瑟福(Rutherford E)和他的学生们经过反复的实验观测和严格的理论推导,建立了原子结构的“行星模型”,提出原子是由带正电的原子核和一定数目绕核运动的电子组成。卢瑟福的含核原子模型为近代原子结构理论的研究奠定了基础,由于他的杰出贡献使他获得了 1908 年诺贝尔化学奖。1913 年,年轻的丹麦物理学家玻尔(Bohr N)在卢瑟福含核原子模型的基础上,应用普朗克([德]Planck M)量子论和爱因斯坦([德]Einstein A)的光子学说建立了玻尔原子模型,成功地解释了氢光谱,把宏观的光谱现象和微观的原子内部电子分层结构联系起来,推动了化学科学的进一步发展。玻尔在对微观粒子运动规律的认识上没有摆脱经典力学的束缚,有很大的局限性,科学家们用量子力学^②理论研究和描述原子的内部结构,建立了原子的量子力学模型。

本章着重介绍原子结构的一些近代概念,原子核外电子的排布与元素周期表及元素性质变化的关系。为学习分子结构和晶体结构提供必要的基础。

1.1 微观粒子运动的特殊性

微观粒子指那些质量极轻,体积极小,其运动规律不服从宏观物体经典力学运动规律的微粒。原子和原子核外运动的电子都是微观粒子。在通常情况下,

① 我国国家标准 GB3100—31012—93 中将原子量确切命名为相对原子质量。

② 量子力学是描述微观粒子运动规律的科学。

化学反应不涉及原子核的变化,只是原子核外电子的运动状态发生了改变。因此,研究原子的电子层结构及核外电子的运动状态是化学领域中研究原子结构的主要内容。光谱研究是探索原子内部奥秘的有力工具。早在 19 世纪末,人们已积累了原子光谱的许多资料,发现每一种元素都能发射自身的特征光谱,这表明原子发射的特征光谱与原子结构有着内在的联系,也启示人们从光谱现象中去探索电子在原子核外空间的运动规律。

1.1.1 氢原子光谱和原子轨道能级

不同频率的光通过棱镜时有不同的折射率。当复色光射入棱镜时,由于各种单色光偏折程度不同,透过棱镜后,便会各自分散而形成光谱。例如,太阳光或白炽灯发出的白光,经过棱镜投射到屏幕上,可得到按红、橙、黄、绿、青、蓝、紫次序连续分布的彩色光谱。这种光谱中,各单色光之间没有明显的界限,是带状的,因此叫带状光谱,它又是连续的,所以也叫连续光谱。

化学元素在高温火焰、电场作用下,气态原子受激发能发光,可得到各种不同波长的光谱。实验表明,任何单原子气体在激发态时发射的光谱都是不连续的线状光谱。从谱线的颜色和位置可以知道发射光的波长 (λ) 和频率 (ν)。如果将装有高纯度、低压氢气的放电管所发射出的光通过棱镜,在屏幕上,可见光区内就可得到四条不连续的谱线 $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta$, 其频率分别为 $4.57 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (红)、 $6.17 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (青)、 $6.91 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (蓝紫) 和 $7.13 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (紫)。这四条谱线与近紫外区的若干条谱线,在氢光谱中组成一个光谱系,称为巴尔末线系。后来氢原子光谱的其它若干线系在红外区和紫外区也相继被发现。瑞典物理学家里德伯(Rydberg J R) 将氢原子各光谱线归纳成一个经验公式:

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

式(1-1)叫里德伯方程,式中 ν 是谱线的频率, n_1, n_2 都是正整数,且 $n_2 > n_1$, n_1 相同的谱线属于同一线系, R 是里德伯常数,其值见附录 II。

1900 年,德国物理学家普朗克提出了量子论,其中心思想是:物质不能连续吸收或发射辐射能,只能不连续地吸收或发射能量。这就是说,物质吸收或发射的能量,只能按一个基本定量一小份一小份地吸收或发射,或者按此基本定量的整数倍来吸收和发射,这就叫能量量子化。这一份份不连续数量的能量最小单位称为光量子,简称为光子。光子的能量 (E_0) 大小与辐射光的频率 ν 成正比:

$$E_0 = h\nu \quad (1-2)$$

h 为普朗克常量,其值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

根据普朗克量子论和卢瑟福含核原子模型，玻尔提出了原子轨道的能级概念。

(1) 原子核外电子只能在一些特定的轨道上运动，每一轨道都有一定的能量，称为能级。轨道半径越大，能级越高，电子处在该轨道上的能量也就越大。所谓特定轨道指必须符合量子化条件导出的轨道，这些轨道称为稳定轨道，电子在某个稳定轨道上运动时，没有能量的吸收和放出。在通常情况下，电子尽可能处于离核最近、能量最低的轨道，此时原子处于“基态”。但原子受激发时，吸收外界能量，电子激发到离核较远、能量较高的轨道上，此时原子处于“激发态”。

(2) 电子从能级低的轨道跳到能级高的轨道或从能级高的轨道跳回到能级低的轨道都称为跃迁。电子在两轨道之间跃迁就会吸收或发射频率 $\nu = \Delta E/h$ 的光子。 ΔE 为两轨道的能级差。电子在两轨道之间跃迁时发射或吸收光子的能量为

$$E_0 = h\nu = \Delta E = E_{\text{末}} - E_{\text{始}}$$

里德伯方程中的 n_1, n_2 ，就是玻尔理论中不同轨道的能级。对于氢原子在可见光区的四条谱线（巴尔末系），即是当 $n_1 = 2, n_2 = 3, 4, 5, 6$ 时，电子从高能级轨道跳回第二能级轨道时发射的光谱。氢原子能级及氢光谱产生示意图见图 1-1。

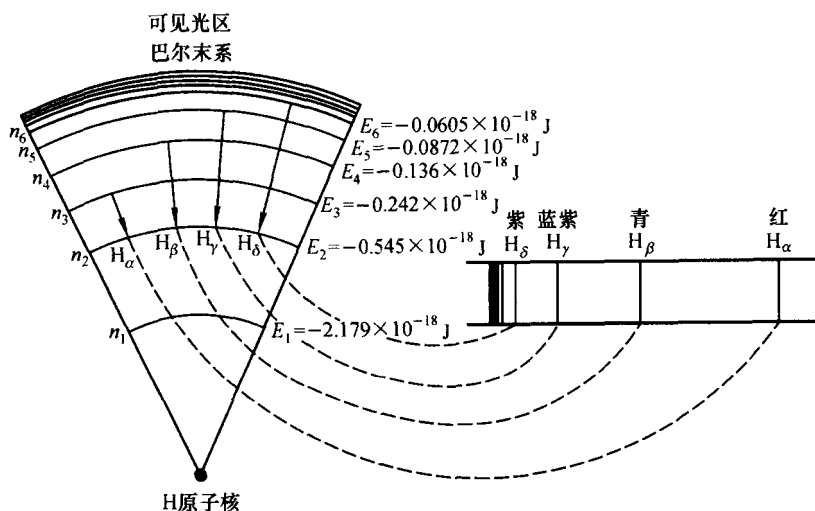


图 1-1 氢原子能级和氢原子光谱的产生示意图

氢原子核外各稳定轨道的允许能量可由下式求出：

$$E_n = \frac{-2.179 \times 10^{-18}}{n^2} \text{ J} \text{ ①} \quad (1-3)$$

式中负号表示吸引。 n 是能级的编号, n 越大,轨道离核越远,能级越高。从 n_1 至 n_6 各轨道所对应的能量见图 1-1。

[例 1.1] 计算氢原子中电子从 $n=3$ 轨道跃迁到 $n=2$ 轨道时,发射光的频率和波长是多少?

$$\text{解: } n=2 \text{ 时, } E_2 = \frac{-2.179 \times 10^{-18} \text{ J}}{2^2} = -5.45 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$n=3 \text{ 时, } E_3 = \frac{-2.179 \times 10^{-18} \text{ J}}{3^2} = -2.42 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\nu = \frac{E_3 - E_2}{h} = \frac{[-2.42 \times 10^{-19} - (-5.45 \times 10^{-19})] \text{ J}}{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = 4.57 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{4.57 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 6.56 \times 10^{-7} \text{ m} = 656 \text{ nm} \quad (\text{光速 } c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})$$

玻尔理论对巴尔末所发现的规律和里德伯方程作了理论说明,成功地解释了氢原子光谱的不连续性,明确地指出了原子轨道能级的量子化特性;但它不能解释多电子原子光谱,甚至不能解释氢光谱的精细结构,没有认识到电子运动的另一特性——波粒二象性,而把电子在核外的运动当作宏观物体在固定轨道上运动来处理,因此不能全面反映微观粒子的运动规律。

2 微观粒子运动的波粒二象性

光的干涉和衍射现象表明光具有波动性,光电效应说明光具有微粒性,爱因斯坦在他的光子论中指出,光不仅具有能量 E ,而且还具有动量 p ,对一个光子而言,其能量 E 和动量 p 分别为

$$E = h\nu$$

$$p = h/\lambda$$

式中 h 为普朗克常量, λ 是与动量为 p 的粒子相联系的波长。上述两个式子中,左端代表光的粒子性,右端代表光的波动性。这样,爱因斯坦通过普朗克常量把光的波粒二象性统一起来。

1924 年法国物理学家德布罗意 (de Broglie L) 在光的波粒二象性的启发下,提出一切微观粒子都具有波粒二象性的大胆设想。德布罗意认为电子及所有实物微粒^② 都应该与光相似,既具有粒子性,又具有波动性。每一个运动微粒都有波与之相联系。一个质量为 m ,运动速度为 v 的微粒,其动量 p 为

① $2.179 \times 10^{-18} \text{ J}$ 是氢原子的电离能。

② 实物微粒是静止质量不为零的微粒。

$$p = mv$$

与动量 p 相联系的波长为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1-4)$$

上式称为德布罗意关系式。式中 λ 代表的波称为物质波，也叫德布罗意波，微粒的动量越大，相应的波长就越短，通常电子的德布罗意波波长的数量级 ($\sim 10^{-10} \text{ m}$) 与 X 射线的波长相近。用已知能量的电子在晶体上的衍射实验证明了物质波的存在。电子衍射实验如图 1-2 所示。当电子束通过晶体时，在屏幕上产生明暗交替的衍射环。说明电子射线同 X 射线一样有衍射现象，证明了德布罗意假设的正确性，即证明了电子具有波动性。后来对 Ne 原子和 H_2 分子的研究，证明了这些分子、原子也按德布罗意的假定产生衍射，从而增强了人们对物质波具有普遍性的信念。

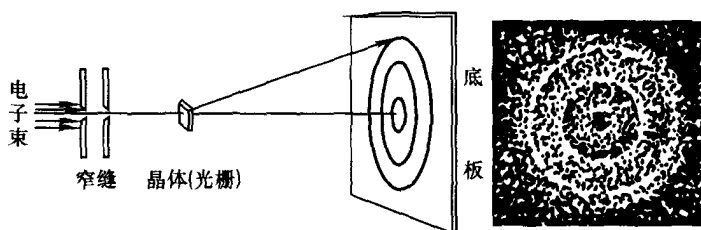


图 1-2 电子衍射和电子衍射图

1.1.3 微观粒子运动的统计规律

用经典力学来描述宏观物体的运动，可以准确地测定或计算出它们在某一时刻的位置和速度，掌握它们运动的方向和轨迹。电子是微观粒子，具有波粒二象性，质量极轻 ($9.1 \times 10^{-28} \text{ g}$)，体积极小，在原子核外空间作高速运动。它不遵循经典力学的规律，没有固定轨道，只能用统计规律来描述。德国物理学家海森伯 (Heisenberg W) 指出：对微观粒子，不能同时准确测出它在某一瞬间的运动速率（或动量）和位置。并对微观粒子运动的位置和动量的测不准量提出了量子力学的一个重要关系式：

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h \quad (1-5)$$

式中 $\Delta p = m \Delta v$ 是动量偏差， Δx 是位置偏差。

上式表明在动量 p 和位置坐标 x 这一对力学量中，一个量的偏差越小，另

一个量的偏差就越大,如 $\Delta x \rightarrow 0$, 则 $\Delta p \rightarrow \infty$, 即位置十分确定时, 则动量没有确定值, 反之亦然, 这就是海森伯不确定原理。

不确定原理是由微观粒子本性决定的物理量间相互关系的原理, 它反映了物质波的一种重要性质。物质波是一种具有统计性的概率波, 它是大量微粒运动或一个微粒的千万次运动行为所表现出来的统计性结果。它的统计规律可用概率密度表示。它的强度反映了粒子出现概率的大小。对核外运动的电子来说:

概率——在空间某一范围内电子出现的机会;

概率密度——空间某一点附近的微体积元内电子出现的概率。

从图 1-2 可以看出衍射强度大的地方电子出现的概率大, 则电子波强。因此, 原子中核外电子的运动, 没有经典力学中那样的固定轨道, 但具有按概率分布的统计规律。

1.2 单电子体系核外电子运动的近代描述

1.2.1 波函数和原子轨道

1926 年, 奥地利物理学家薛定谔 (Schrödinger E) 在德布罗意物质波理论的基础上建立了描述微观粒子运动的波动方程, 称为薛定谔方程。该方程的一般数学表达式为

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (1-6)$$

这是一个二阶偏微分方程。对于氢原子和类氢离子即单电子体系而言, 具有质量 m , 总能量 E 和势能 V (核对电子的吸引能) 的电子, 其三维空间波具有一定的振幅 ψ , ψ 是该点坐标 (x, y, z) 的函数, 称为波函数。换言之, 薛定谔波动方程中的 ψ 是一种数学函数式, 其形式为 $\psi = f(x, y, z)$ 。

在薛定谔方程中, 体现了电子的微粒性和波动性, 前者是 m, E, V , 后者是波函数 ψ , 所以它能正确反映微粒的运动状态。

解薛定谔方程的目的是求波函数 ψ

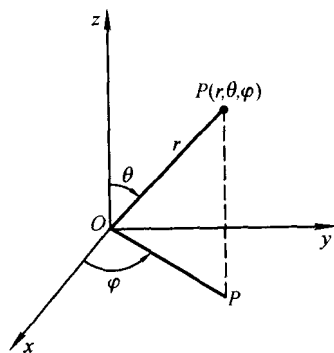


图 1-3 球极坐标与直角坐标的关系

以及与这个 ψ 相对应的能量 E 。为求解方便,常把直角坐标转变成球极坐标,使 $\psi = f(r, \theta, \varphi)$, 见图 1-3。这两套坐标的关系是:

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

ψ 本来是 x, y, z 的函数, 上述坐标变换以后, 就成了自变量 r, θ, φ 的函数, 再经过数学上的变数分离法的处理后, $\psi = f(r, \theta, \varphi)$ 函数式为

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi) \quad (1-7)$$

$R(r)$ 称为径向函数, $Y(\theta, \varphi)$ 称为角度函数。解薛定谔方程在数学上可以得到一系列波函数 ψ_i 和相应的一系列能量值 E_i 。这些解依赖一套量子化的参数 n, l, m , 统称为量子数。 $R(r)$ 方程受 n, l 值限定, $Y(\theta, \varphi)$ 方程受 l, m 值限定, 只有 n, l, m 值的允许组合得到的 $\psi(n, l, m)$ 才是合理的, 才能代表体系中电子运动的一个稳定状态 (关于量子数的物理意义及取值限定见 1.2.4)。

在量子力学中, 把原子中单电子波函数 $\psi(n, l, m)$ 称为原子轨道函数, 通俗称为原子轨道。它不同于经典力学中宏观物体的运动轨道, 也不是玻尔原子模型中的固定轨道, 而是指电子的一种空间运动状态, 或者说是电子在核外运动的某个空间范围。

对占据玻尔轨道 (见图 1-1) 的电子来说, 对应于薛定谔方程解的能量 E 和由玻尔理论求得能量值是一致的。

1.2.2 概率密度和电子云

正如光子密度与波的振幅的平方成正比一样, 在原子核外某处空间电子出现的概率密度 (ρ) 也和电子波在该处的强度 (ψ) 绝对值的平方成正比, 即 $\rho \propto |\psi|^2$ 。但研究电子在核外各处出现概率密度的整体分布时, 有实际意义的只是它在空间各处的相对密度, 而不是其绝对值本身。所以, 可不考虑 ρ 与 $|\psi|^2$ 之间的比例常数, 而直接用 $|\psi|^2$ 表示核外电子出现的概率密度。

为了形象地表示电子在核外空间出现的概率分布情况, 可用小黑点的疏密程度来表示电子在核外空间各处的概率密度 $|\psi|$ 。黑点密的地方就表示电子在那里出现的概率密度大, 黑点稀疏的地方就表示电子在那里出现的概率密度小。这种图形称为电子云图 (打点子图), 也即概率密度图。电子云是电子在核外空间各处出现概率密度大小的形象化描述。

s 电子云是球形对称的, 图 1-4 是 $1s$ 电子云的图形, 由图可见, $1s$ 电子云在原子核附近出现的概率密度最大。离核越远, 概率密度越小。

图 1-5 是 $2s$ 电子云图, $2s$ 电子云有两个概率密度大的区域, 一个离核较

近,一个离核较远,在这两个密集区之间有一个概率密度很小(接近零)的区域,称为节面。对 n_s 电子,则有 n 个概率密度大的区域,同时也有 $(n-1)$ 个节面。

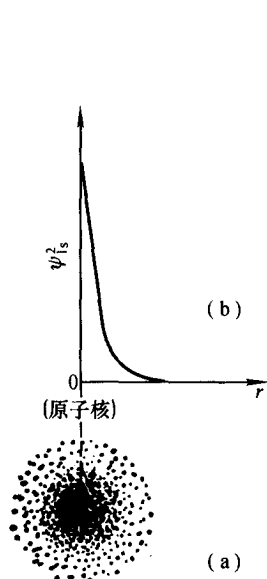


图 1-4 (a) 1s 电子云
(b) 1s 的 $\psi^2 - r$ 图

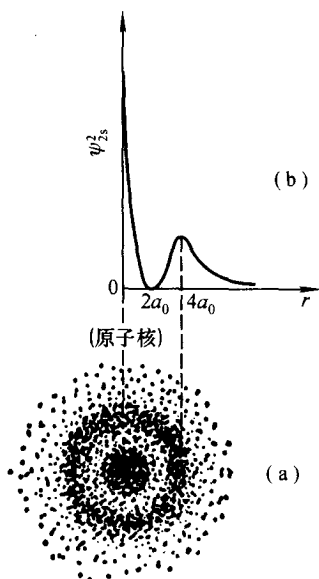


图 1-5 (a) 2s 电子云
(b) 2s 的 $\psi^2 - r$ 图

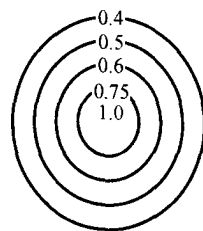


图 1-6 1s 电子云的等密度面图

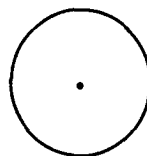


图 1-7 s 电子云的界面图

电子出现的概率除用概率密度图形象地表示外,也可以用电子云的等密度面图和界面图来表示。等密度面图中数字为曲面上概率密度的相对大小,见图 1-6。电子云界面指电子出现概率占 90% 以上这样一个区域的界面,界面以外电子出现的概率很小,仅占 5% 或 10%,显然 s 电子云的界面是一个球面,如图 1-7 所示。

2.3 原子轨道及电子云的角度分布图

由于角度波函数 Y 仅决定于方位角 θ 和 φ ,而与离核的距离 r 无关,故可用 $Y(\theta, \varphi)$ 随 θ, φ 变化的情况作图,所得图像称为原子轨道(或电子云)的角度分布图,作图方法是先从薛定谔方程解中找到某一轨道的角度波函数。例如:

$$Y_{2p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta = A \cos\theta$$

令 A 为一个长度单位。取 θ 从 0° 到 180° 之间的一些典型角度算出 Y_{2p_z} 及 $Y_{2p_z}^2$ 的值列在表 1-1 中。

表 1-1 Y_{2p_z} 及 $Y_{2p_z}^2$ 随 θ 的变化

θ	$Y = \cos\theta$	$Y^2 = \cos^2\theta$
0°	1.0	1.0
15°	0.97	0.94
30°	0.87	0.76
45°	0.71	0.60
60°	0.60	0.25
90°	0	0
120°	-0.50	0.25
135°	-0.71	0.50
150°	-0.87	0.75
165°	-0.97	0.94
180°	-1.0	1.0

由表可见,在 0° 和 180° 的方向上, Y_{2p_z} 的绝对值最大; 在 90° 的方向上 $Y_{2p_z} = 0$ 。

由表 1-1 的数据作图,在图 1-3 的球极坐标上,从极点出发引出相当于各 θ 角的射线,在各射线上分别截取相当于 Y 或 Y^2 数值的线段,连接这些线段的端点,便得到曲线。将曲线绕 z 轴旋转 360° 在空间所得曲面就是图 1-8 所示 p_z 轨道的角度分布图及图 1-9 所示的 p_z 电子云的角度分布图(界面图)。同理可作出 p_x , p_y 及 d 轨道的角度分布图。图中从极点到曲面上截距的大小,标志此方向上角度波函数值(或电子云的概率密度值)的大小。

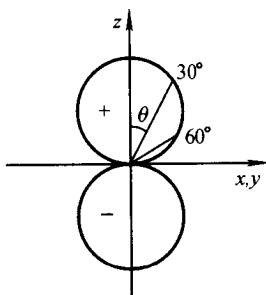


图 1-8 p_z 轨道角度分布示意图

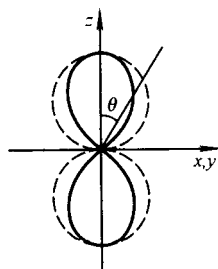


图 1-9 p_z 电子云角度分布示意图

图 1-10 及图 1-11 中分别画出了 s , p , d 轨道及 s , p , d 电子云的角度分布图, 由图可见: 原子轨道的角度分布图与电子云的角度分布图形状相似, 它们的区别是: ①由于 $Y \leq 1$, 所以 $Y^2 \leq Y$, 因此电子云的角度分布图比原子轨道的角度分布图瘦些; ②原子轨道角度部分的正负号代表 Y 值的正负, 并不代表电荷,

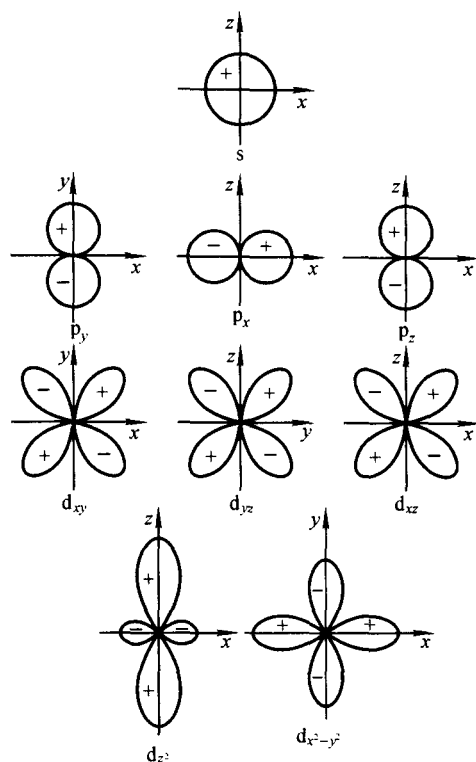


图 1-10 原子轨道的角度分布图

而且这些图像只代表波函数（或电子云）的角度部分，不能代表全波函数 ψ ，因为 $\psi = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$ 。

2.4 四个量子数

前已述及，对原子核外三维空间运动的电子，用三个量子数表征的波函数 $\psi(n, l, m)$ 就可以描述电子的轨道运动状态。电子除轨道运动外，还做自旋运动，其自旋角动量由 m_s 量子数决定。因此，要完整地描述一个核外电子运动状态需要四个量子数 n, l, m, m_s 。这四个量子数的物理意义和取值关系如下。

1. 主量子数 n

决定轨道能量的高低。取值为除零以外的正整数：1, 2, 3, 4, ..., n 越大，电子离核越远，能量越高。 n 值与电子层相对应， $n = 1$ ，表示能量最低、离核最近的第一电子层。主量子数与电子层符号的对应关系是：

主量子数 n	1	2	3	4	5	6	7	...
电子层符号	K	L	M	N	O	P	Q	...

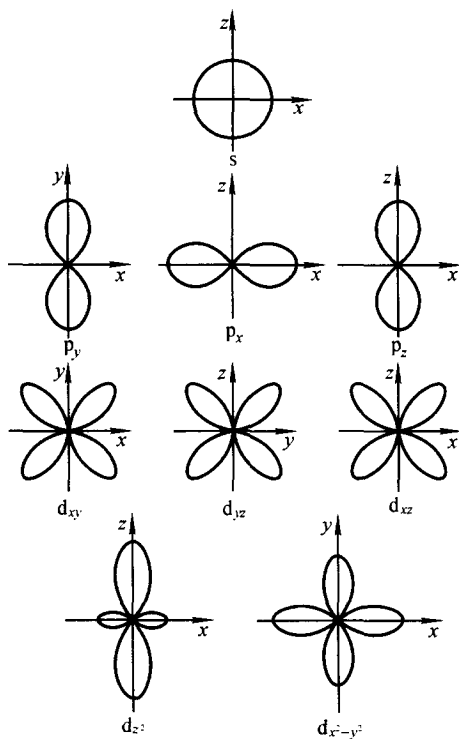


图 1-11 电子云的角度分布图

氢原子核外只有一个电子，不存在电子之间的相互作用，能量只决定于主量子数 n 。

2. 角量子数 l

决定原子轨道或电子云的形状，与电子运动的轨道角动量有关。 l 值可取零和小于 n 的正整数，即 $0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$ 。在多电子原子中，它和主量子数一起决定电子轨道运动的能量。若两个电子的 n 与 l 相同，就表示这两个电子所处轨道半径及形状相同，具有的能量也相同。 l 的每一个值代表轨道的一种形状，一个主层中 l 有多少个值就表示该层中有多少个形状不同的亚层，例如：

$n=1, l=0$ 。 l 只有一个值，有一个亚层(s 亚层)

$n=2, l=0, 1$ 。 l 有两个值，有两个亚层(s 亚层和 p 亚层)

.....

$n=n, l=0, 1, \dots, (n-1)$ 。 l 有 n 个值，有 n 个亚层。

l 值所代表的亚层轨道形状，用光谱符号 $s, p, d, f, g, h, \dots$ 表示， l 的值与亚层符号以及轨道形状的对应关系如下：

l	0	1	2	3	4	...
亚层符号	s	p	d	f	g	...
轨道形状	球形	哑铃形	花瓣形			

3. 磁量子数 m

决定电子运动轨道在空间不同伸展方向。 m 值可取 $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$ 。若 $l=1$, 表示 p 亚层轨道在空间有三个伸展方向, 即有三条不同方向的轨道, 用 $m=0, +1, -1$ 代表。

l, m 的取值与轨道名称的对应关系见表 1-2。三个量子数 n, l, m 之间的联系和限制关系归纳于表 1-3 中。

表 1-2 l, m 取值与轨道名称的关系

l	m	轨道名称	轨道符号	亚层中轨道数
0	0	s	ψ_s	1
1	0 ± 1	p_z p_x, p_y	ψ_{p_z} ψ_{p_x}, ψ_{p_y}	3
2	0 ± 1 ± 2	d_{z^2} d_{xz}, d_{yz} $d_{xy}, d_{x^2-y^2}$	$\psi_{d_{z^2}}$ $\psi_{d_{xz}}, \psi_{d_{yz}}$ $\psi_{d_{xy}}, \psi_{d_{x^2-y^2}}$	5
3	0 ± 1 ± 2 ± 3	f (略)	ψ_f (略)	7

表 1-3 表征原子轨道的三个量子数

主量子数 n (主层)	副量子数 l (亚层)	亚层 符号	亚层 层数	磁量子数 m (原子轨道)	亚层中的 轨道数	主层中 轨道数
1 或 K	0	1s	1	0	1	1
2 或 L	0 1	2s 2p	2	0 -1, 0, +1	1 3	4
3 或 M	0 1 2	3s 3p 3d	3	0 -1, 0, +1 -2, -1, 0, +1, +2	1 3 5	9
4 或 N	0 1 2 3	4s 4p 4d 4f	4	0 -1, 0, +1 -2, -1, 0, +1, +2 -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	1 3 5 7	16

当 $n=1$ 时, $l=0, m=0$, 三个量子数的组合方式只有一种, 即 $(1, 0, 0)$, 这种组合方式下的波函数表示为 $\psi_{(1,0,0)}$, 即 $n=1$, 有 1^2 种组合方式。当 $n=2$ 时, 三个量子数的组合方式有四种, $(2, 0, 0), (2, 1, 0), (2, 1, 1), (2, 1, -1)$ 即有

2^2 种组合方式, 其波函数分别表示为 $\psi_{(2,0,0)}$, $\psi_{(2,1,0)}$, $\psi_{(2,1,1)}$, $\psi_{(2,1,-1)}$ 。因为每一种组合方式确定一个 ψ , 而每一个波函数 ψ 代表一个轨道, 故在第 n 个主层上, 有 n^2 个轨道。

4. 自旋量子数 m_s

决定电子运动的自旋方向。电子自旋只有顺时针和逆时针两个方向, m_s 的取值为 $+1/2$ 和 $-1/2$ 。

m_s :	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
自旋方向:	顺时针	逆时针
箭头示意:	$\uparrow$	$\downarrow$

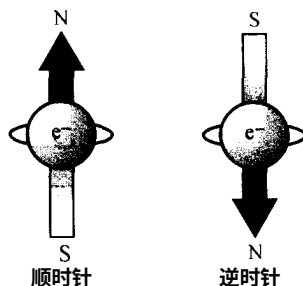


图 1-12 电子自旋图示

综上所述, 原子轨道是指由三个量子数 n , l , m 确定的电子运动区域, 而电子的运动状态则还要由 n , l , m , m_s 四个量子数来描述。

奥地利科学家泡利(Pauli W)根据光谱实验和元素周期表指出: 在同一原子中, 不可能有四个量子数完全相同的两个电子。这个结论称为泡利不相容原理, 它表明, 某一电子层中的电子数是有一定限度的。

例如, 在离核最近的 K 层上, 电子的四个量子数必须是 $n=1$, $l=0$, $m=0$, $m_s=+1/2$ 或 $-1/2$ 。因此, K 层上最大限度只能容纳 2 个电子, 因为如果再多容纳一个电子, 则其中必然有两个电子的四个量子数完全相同而违背泡利不相容原理。

同理, 同一个轨道上只能容纳 2 个电子。第 n 个主层上有 n^2 个轨道, 所以, 最多可容纳 $2n^2$ 个电子, 这叫做电子层最大容量原理。

1.3 多电子原子结构和周期表

除氢原子外, 其它元素的原子, 核外都不是一个电子, 这些原子统称为多电子原子。对于多电子原子来说, 电子在核外运动应遵守什么规律? 原子的电子层结构和周期表有什么关系? 这是本节要解决的两个主要问题。

1.3.1 多电子原子轨道能级图

1. 鲍林近似能级图

美国化学家鲍林(Pauling L)根据光谱实验结果总结出多电子原子中各轨道能级高低的近似情况并用图示方法表示出来(见图 1-13)。图中每个小圆圈代

表一个原子轨道，能量相近的轨道组成一能级组框在方格内，共七个能级组。

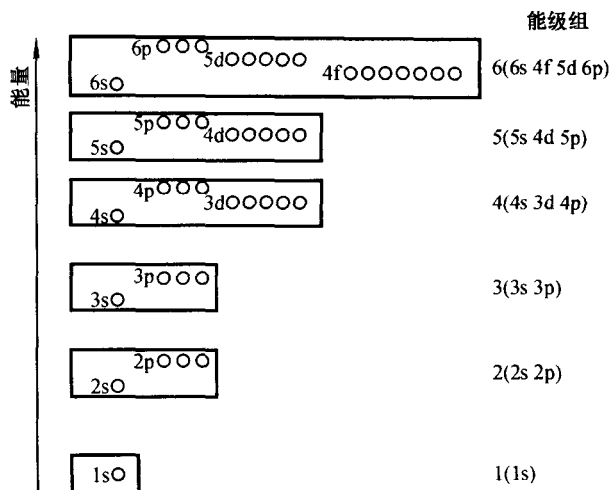


图 1-13 鲍林近似能级图

每个能级组中有一至四个亚层，例如 $n = 4$ 的能级组中有 $4s, 3d, 4p$ 三个亚层，这些亚层上分别有 1, 5, 3 个轨道，对于 n 相同， l 也相同的轨道，能量相等，叫做简并轨道或等价轨道，例如， $3d$ 亚层上有 5 个等价轨道。

随着主量子数 n 的增大，主层能级升高，即 $K < L < M < N \cdots$ ，在同一主层中各亚层的能级顺序依 l 值的增大，能量升高，所以，同一原子同一主层中各亚层能级的相对高低为

$$ns < np < nd < nf$$

同一主层中各亚层能级产生差别的现象叫做能级分裂。

第四能级组开始产生能级交错现象，即 n 小的主层中某些亚层的能级反而高于 n 大的主层中某些亚层的能级，例如：

$$\begin{aligned} E_{4s} &< E_{3d} < E_{4p} \\ E_{5s} &< E_{4d} < E_{5p} \\ E_{6s} &< E_{4f} < E_{5d} < E_{6p} \end{aligned}$$

为了确定 n, l 同时改变时，能级的相对高低和能级组的划分，我国化学家徐光宪教授总结归纳出了 $(n + 0.7l)$ 的近似规律，即对于原子的外层电子来说 $(n + 0.7l)$ 的值越大，则能级越高。把 $(n + 0.7l)$ 值的第一位数字相同的各能级合并为一组，称为能级组，并按第一位数字称为第几能级组。例如，对于

4s, 3d, 4p 电子的 $(n + 0.7l)$ 值分别是 4.0, 4.4, 4.7, 所以能级高低的顺序为 $E_{4s} < E_{3d} < E_{4p}$, 第一位数字都为 4, 所以 4s, 3d, 4p 称为第四能级组。

2. 屏蔽效应和钻穿效应

多电子原子轨道的能级为什么会产生分裂和交错呢？

(1) 屏蔽效应 对氢原子来说, 核外只有一个电子, 这个电子除受核电荷作用外, 不受别的电子作用, 电子运动的能量只与主量子数有关：

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

除 H 原子, 其它元素的原子都不止有一个电子, 因此, 在多电子原子中, 既要考虑核对各个电子吸引, 也要考虑电子之间相互排斥。例如, Li 原子是由带三个正电荷的核和三个电子构成, 其中每个电子都既受核的吸引, 又受其它两个电子的排斥, 如果要准确确定其余两个电子对所选定的任一电子的影响是很困难的, 因此, 采用一种叫做中心势场模型的近似方法来处理。中心势场模型理论认为每一个电子都在核和其余电子所构成的平均势场中运动, 其余电子对这个选定电子有排斥作用, 并把这种排斥作用看作是相当于有 σ 个电子电荷是从原子中心产生的。这样, 核对这个电子的吸引因其余电子的排斥而被减弱, 犹如核电荷数减少了 σ 个, 由原来的核电荷 z 减小为 $(z - \sigma)$, 令 $z - \sigma = z^*$, z^* 称为有效核电荷, σ 称为屏蔽常数, 相当于抵消了的正电荷数, 它的数值与其余电子的多少以及这些电子所处的轨道有关, 也同选定电子所在的轨道有关。

这种因电子之间的相互排斥而使核对外层电子的吸引被减弱的作用称为屏蔽效应(或屏蔽作用)。

考虑了屏蔽效应以后, 在多电子原子中, 每个电子允许的能量就应该是：

$$E = -2.179 \times 10^{-18} \frac{(z - \sigma)^2}{n^2} \text{J} = -2.179 \times 10^{-18} \frac{z^{*2}}{n^2} \text{J} \quad (1-8)$$

一般说来, 内层电子对外层电子的屏蔽作用较大, 外层电子对较内层电子可以近似看作不产生屏蔽。

对同一原子来说, 离核越近的主层上的电子被其它电子屏蔽的程度越小, 它对外层电子的屏蔽作用越大, 因此, 各电子层屏蔽作用大小的顺序为

$$K > L > M > N \cdots$$

电子被屏蔽程度越大 (σ 越大), 受核场的引力被减弱得越多, 故势能越高。因此, 各电子主层能级的相对高低顺序为

$$K < L < M < N \cdots$$

对不同的被屏蔽电子而言, 当主量子数 n 相同, 副量子数 l 不同时, 随着 l 值的

增大,其余电子对它的屏蔽作用也增大,即 σ 值增大。 σ 值增大,能量随之升高,从而出现 $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$ 。

(2) 钻穿效应 外层电子具有钻到内部空间而更靠近核的现象叫电子的钻穿(或穿透)。电子钻穿的结果,降低了其余电子对它的屏蔽作用,受到的有效核电荷的作用增强,从而使轨道能量降低。这种现象称为电子的钻穿效应。

同一主层不同亚层电子的钻穿情况,可以粗略地从氢原子(或类氢离子)的径向分布来说明。在 $n=3$ 时,不同 l 值电子云的径向分布见图1-14。图中电子云的径向分布函数 $D(r) = r^2 R^2(r)$, $D(r)$ 是在半径为 r 的球面上的薄球壳内电子出现的概率,称为壳层概率。在同一主层(n 相同)中, ns 电子云比 np 电子云多一个近核峰, np 电子云又比 nd 电子云多一个近核峰。峰离核越近,表明该电子在越靠近核的区域有部分出现的机会。或者说 ns 电子云比 np 电子云钻穿能力强, np 比 nd 钻穿能力强。总之, l 值越小的电子钻穿能力强;离核越近,平均受核场力的吸引力越强,能量降低越多。 l 值大的电子则相反,在核附近出现的概率小,能量降低较少。因此,同一主层不同亚层电子能量高低的顺序是:

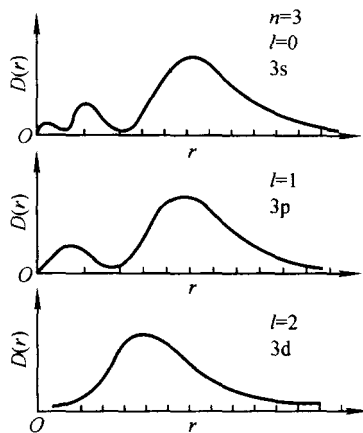


图 1-14 $n=3$, 电子云径向分布图

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

可见钻穿效应实际上就是讨论 s, p, d, f 电子云的径向分布不同所引起的能量效应。

钻穿效应不仅能解释 n 相同 l 不同时,轨道能量的高低顺序(即解释能级分裂),而且可以解释 n 和 l 都不同时有的轨道发生的能级交错现象。如图1-15所示,如果把 $4s$ 和 $3d$ 电子云的径向分布进行比较,就可以看出图中 $4s$ 最大峰虽然比 $3d$ 离核远,但它有三个小峰钻到 $3d$ 峰内而靠近核, $4s$ 电子云钻穿能力之强,致使其能量低于 $3d$,出现 $E_{4s} < E_{3d}$ 的能级交错现象。可见 $4s$ 与 $3d$ 相比, $4s$ 轨道的主量子数虽比 $3d$ 大1,但其副量子数比 $3d$ 小2,副量子数减小,钻穿效应增大

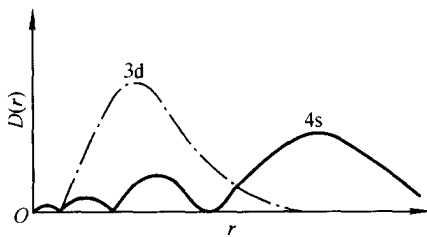


图 1-15 $4s, 3d$ 电子云的径向分布图

对轨道能量的降低作用，超过了主量子数增加对轨道能量的升高作用。

鲍林的近似能级图只能反应同一原子中原子轨道能级的相对高低，不能比较不同元素原子轨道能级的相对高低。电子的轨道能量与元素的原子序数 (Z) 有关, Z 越大核电荷数越多, 核对电子的引力越强, 电子离核越近, 轨道能量下降得越低, 电子的钻穿效应随核电荷的增大而减弱。多电子原子轨道能量相对高低与原子序数的关系可用科顿 (Cotton F A) 能级图表示。

3. 科顿能级图

科顿能级图是根据理论计算出多电子原子中各轨道的能量后再以原子轨道能量对原子序数作图得到的一种计算能级图。从图 1-16 可以看出：

(1) 原子序数为 1 的 H 原子, 每个电子层内 (主量子数相同) 的各不同亚层 (l 值不同的轨道) 能量都是相同的, 对氢原子而言: $ns = np = nd = nf$, 这表示氢原子内, 主量子数相同的轨道都是等价轨道, 见图 1-17;

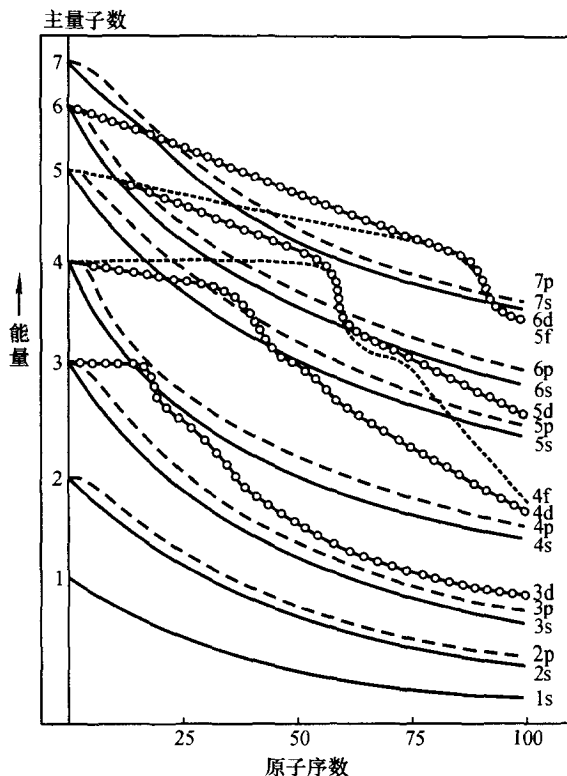


图 1-16 科顿原子轨道能级图

(引自 J J Lagowski Modern Inorganic Chemistry, P595)