

第 5 章 原子结构与元素周期系

5.1 波尔原子模型

5.2 原子的量子力学模型

5.3 多电子原子结构与元素周期系

5.4 原子结构与元素性质的关系

5.1 原子结构理论的发展概况

1803 年，英国化学家道尔顿(John Dalton)提出
原子概念：物质由原子组成，原子不可再分

认为原子是组成物质的最小部分

5.1.1 原子结构的枣糕模型



英国物理学家
汤姆森(J.J.Thomson)

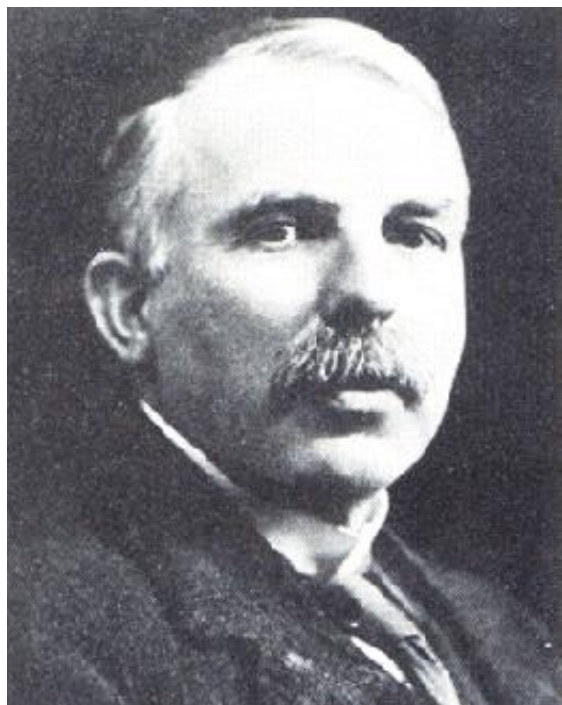
1884 年担任著名的卡文迪许实验室主任

1897 年通过阴极射线实验发现了电子

1904 年提出原子的“枣糕模型”，认为
“电子是均匀地分布在正电荷的海洋中”

1906 年获得诺贝尔物理奖

5.1.2 原子结构的含核模型



英国物理学家 卢瑟福
(E.Rutherford)

1895 年在剑桥大学攻读博士学位期间直接受到汤姆森的指导

1908 年获得诺贝尔化学奖

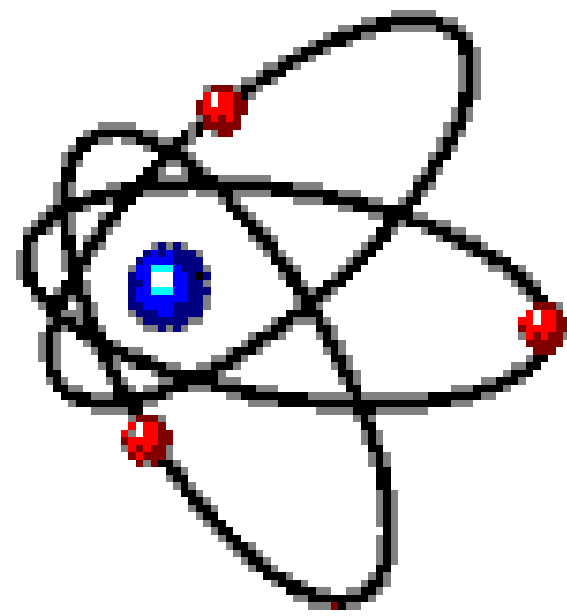
1911 年根据 α 粒子散射实验的结果提出原子的“含核模型”，也称为“行星模型”

1919年接替汤姆森担任卡文迪许实验室主任

卢瑟福是汤姆森六位获诺贝尔奖的学生之一，而他本人又指导包括玻尔在内的十一位诺贝尔奖获得者

卢瑟福 “含核模型” (或 “原子行星模型”)

- (1) 原子中大部分是空的
- (2) 原子的中心有一个带正电荷的、质量集中的核
- (3) 电子在核的周围绕核旋转



5.1.3 原子结构的玻尔模型



丹麦物理学家
玻尔 (Niels H.D.Bohr)

1885 年生于丹麦的哥本哈根

1911年获得博士学位

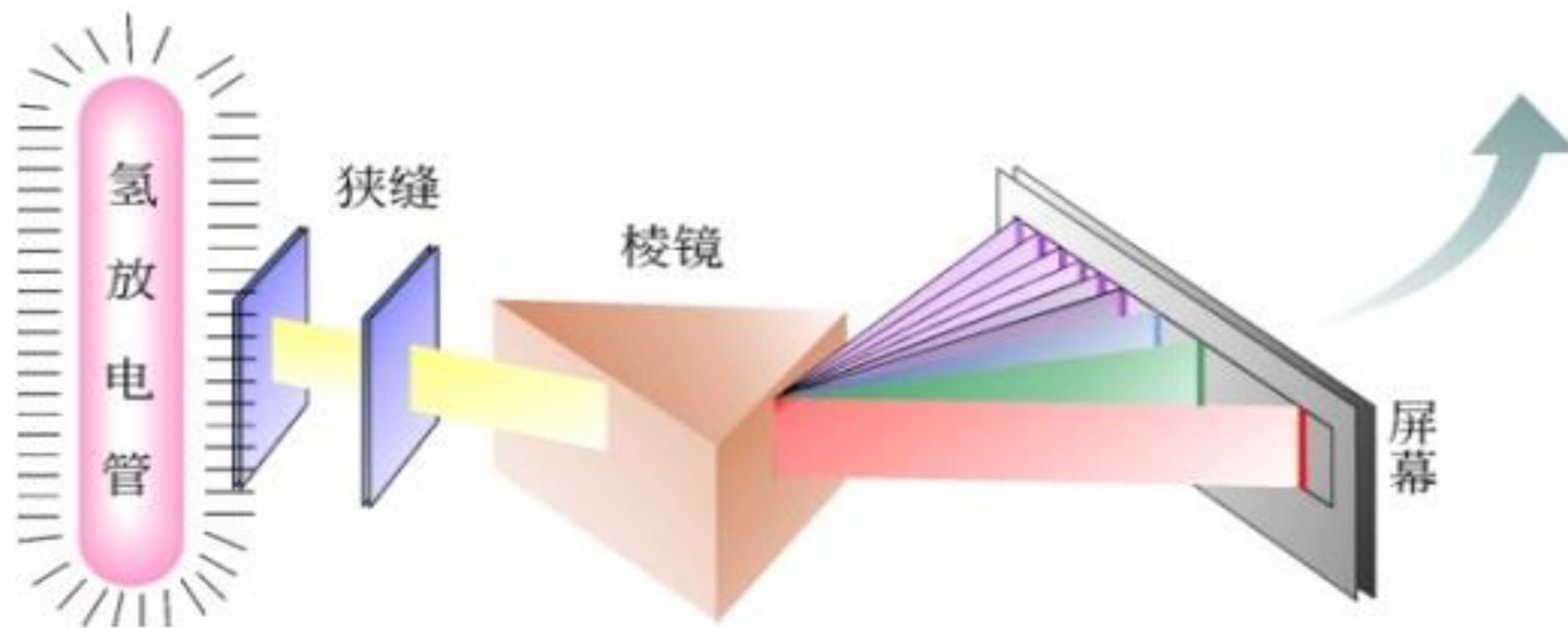
1913 年结合普朗克量子论发表了长篇论文《论原子构造和分子构造》，创立了原子结构理论

1922 年获得诺贝尔物理奖

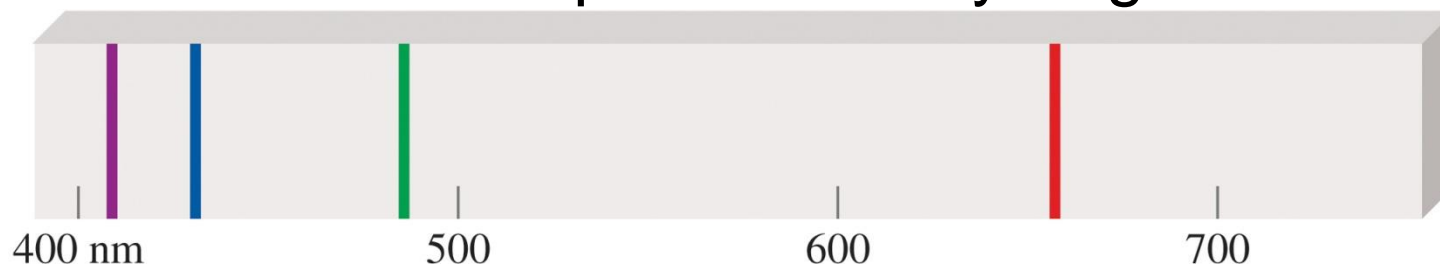
原子发射光谱：各种原子受带电粒子的撞击
或在高温时直接发出特定波长的明线光谱

任何原子被激发时，都可以给出原子光谱，
而且每种原子都有自己的特征光谱

原子光谱  原子结构



Line Emission Spectrum of Hydrogen Atoms

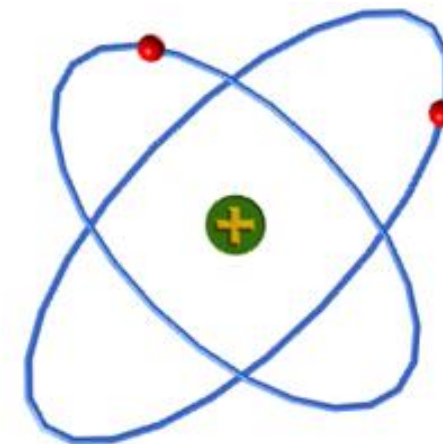


紫 (2) , 蓝 (1) , 青 (1) , 红 (1)

在可见光范围内五根明显谱线，即不连续的线状光谱

经典电磁理论及含核原子模型不能解释

原子是稳定存在的 原子光谱是线状光谱



1913 年丹麦科学家 Bohr 根据氢原子光谱的实验事实，在 Planck 量子论、Einstein 光子论和 Rutherford 有核原子模型的基础上，提出了新的原子结构理论，即著名的 Bohr 理论

普朗克量子论

在微观领域能量的放出或吸收并不是连续的，而是按照一个基本量或基本量的整数倍被物质放出或吸收，这个最小的能量单位称做**能量子**

爱因斯坦光子论

能量以光的形式传播时，其最小的单位称做**光量子**，物质以光的形式吸收和放出的能量只能是光子能量的整数倍

在微观领域中能量是量子化的

(1) 玻尔理论 —— 关于原子结构理论的三个假设

玻尔理论的核心概念： 定态、能级、基态、激发态、跃迁

a) 定态轨道

电子在有特定能量的轨道上运动，不吸收或放出能量，所有这些能态统统被称为定态。

b) 轨道能量不连续

电子在轨道上运动时所具有的能量只能取某些不连续的数值，即**电子的能量是量子化的**。电子在运动时所具有的**能量状态称为能级**。

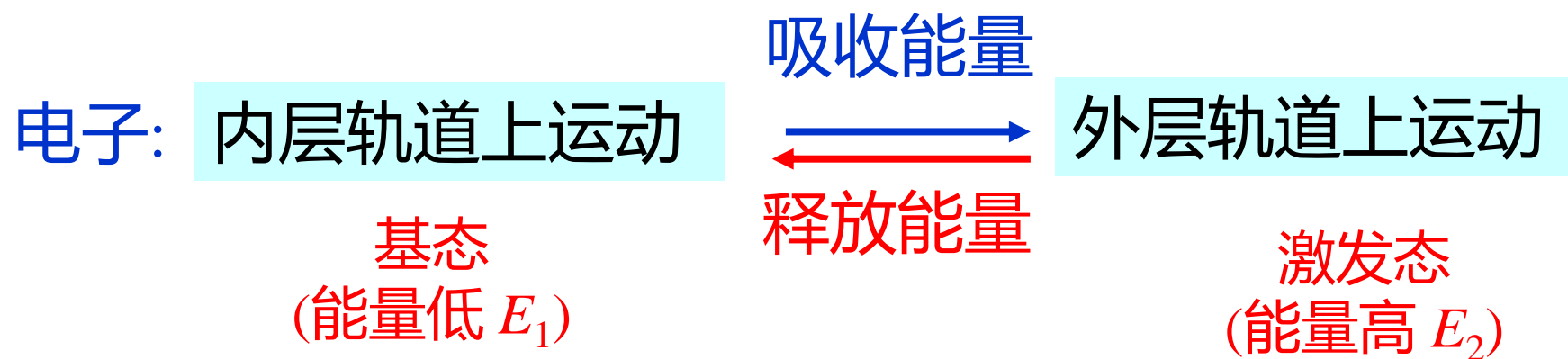
氢原子：
$$E = -\frac{2.18 \times 10^{-18}}{n^2} \text{ J} \quad n: \text{量子数}(1, 2, 3 \dots)$$

$n=1$ 时，电子离核最近，能量最低 **能量最低的定态叫基态**

$n \rightarrow \infty$ 时，电子离核无穷远，能量最高， $E = 0$
能量高于基态的定态叫激发态

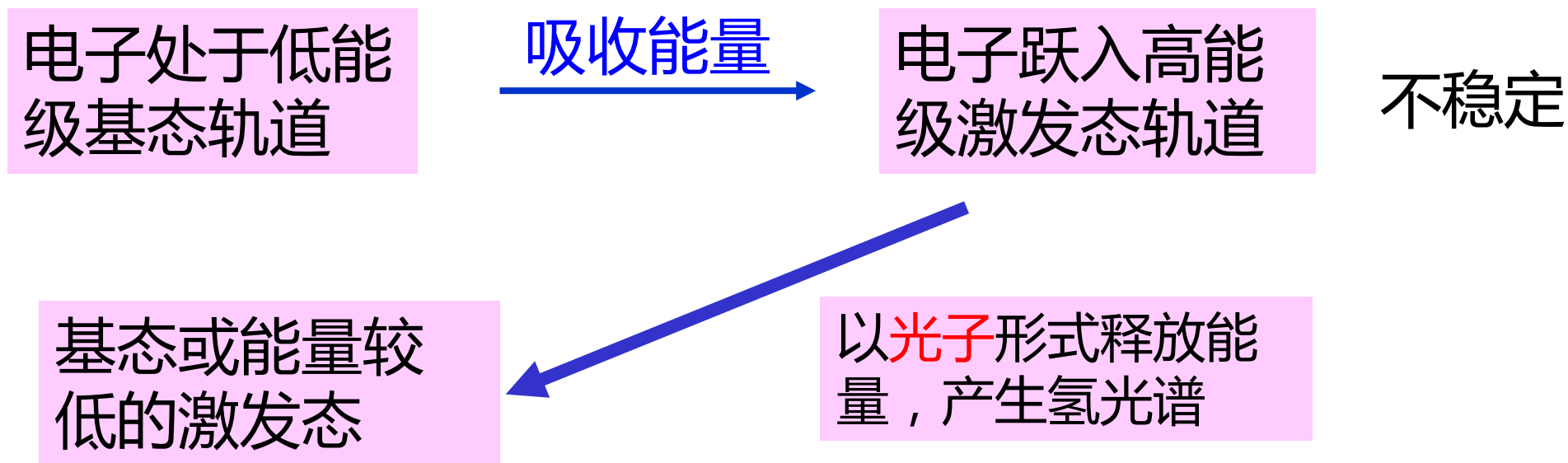
c) 能量的吸收和释放

电子在不同能级间跃迁才有能量的吸收或放出



$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad h \text{ 为普朗克常数, } 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

(2) 解释氢光谱



放出光子的频率大小由两个轨道能量差决定

由于轨道能量是量子化的，所以光谱是不连续

(3) 对玻尔模型的评价

玻尔理论解决了四个问题

- a) 表明了距原子核不同远近的电子的能量状态
- b) 说明了激发态原子为何会发射出光谱线
- c) 说明了氢原子的发射光谱为何不连续
- d) 比较好的说明了氢光谱频率的规律性

玻尔理论不足之处

1. 只限于解释氢原子或类氢离子（单电子体系）的光谱，不能解释多电子原子的光谱。也不能解释氢原子光谱的精细结构。
2. 人为地允许某些物理量（电子运动的轨道和电子能量）“量子化”，以修正经典力学

缺陷的根本原因：用经典力学理论解释量子力学

5.1.4 原子的量子力学模型



奥地利物理学家 薛定谔
(E.Schrödinger)

1926年，薛定谔在考虑实物微粒的波粒二象性的基础上，提出了描述微观粒子运动的基本方程，即著名的薛定谔方程：

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



原子内电子的运动状态

薛定谔为量子力学的奠基人之一

第 5 章 原子结构与元素周期系

5.1 波尔原子模型

5.2 原子的量子力学模型

5.3 多电子原子结构与元素周期系

5.4 原子结构与元素性质的关系

5.2.1 微观粒子的波粒二象性

1. 光的波粒二象性

1680年，**牛顿**提出光具有粒子性，认为光就是能做直线运动的微粒流。

1690年，**惠更斯**提出光具有波动性，能解释光的干涉、衍射等现象。

1905年，**爱因斯坦**用光子理论成功地解释了**光电效应**，提出光既有粒子性，又有波动性，即 **光具有波粒二象性**

2. 电子的波粒二象性



法国物理学家德布罗依

1924年，法国物理学家**德布罗依** (*Louis de Broglie*)
提出**微观实物粒子具有波粒二象性**

1924年11月他以题为《**量子理论的研究**》的论文通过
博士论文答辩，获得博士学位。在这篇论文中，包括
了德布罗意近两年取得的一系列重要研究成果，全面
论述了物质波理论及其应用，**提出了德布罗意波理论。**

德布罗依说：“整个世纪以来,在光学上,比起波动的研究方法,是过分忽略了粒子的研究方法;在实物理论上,是否发生了相反的错误呢?我们是不是把粒子图象想得太多,而过分地忽略了波的图象?”

他提出：电子、质子、中子、原子、分子、离子等**实物粒子有波粒二象性**

有波长和频率

有质量和速度

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

v ：速度

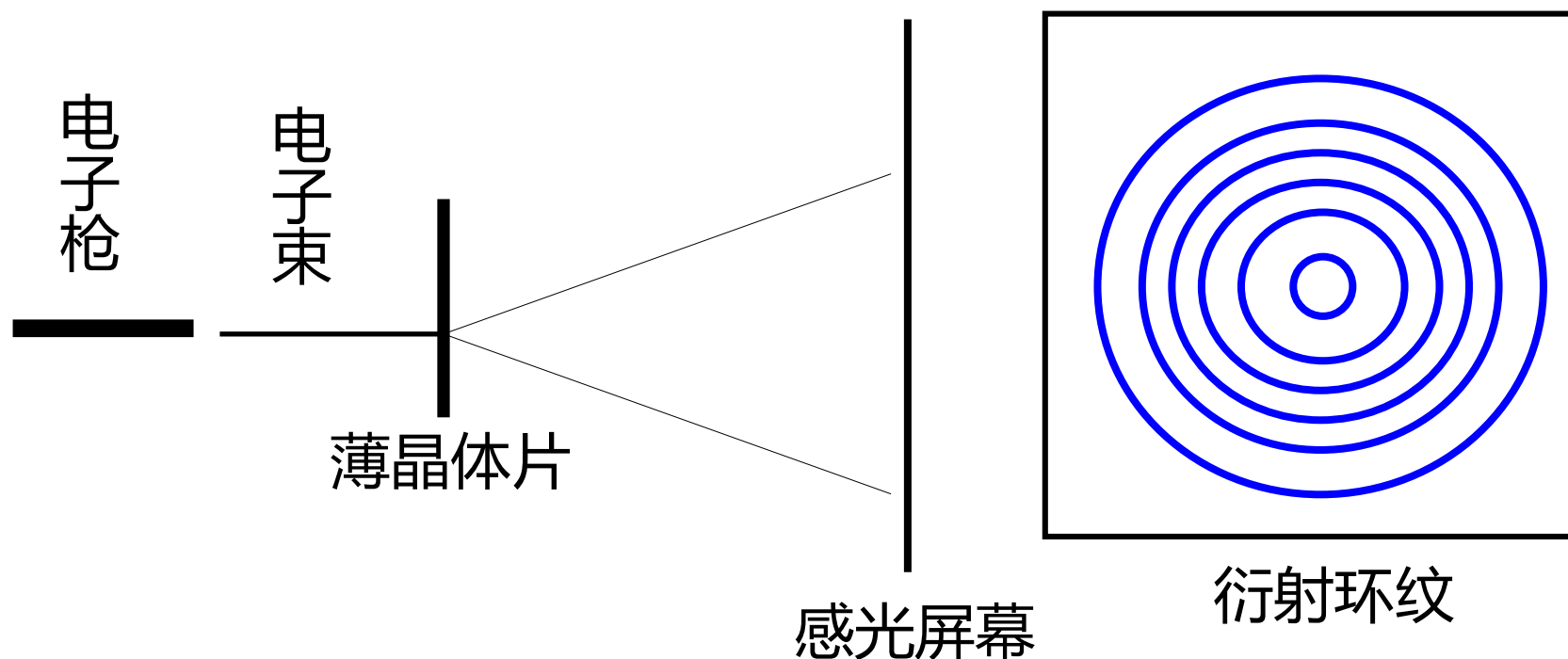
普朗克常数 $h = 6.62608 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

$$v = c/\lambda$$

ν ：频率

电子衍射实验证实了电子运动的波动性

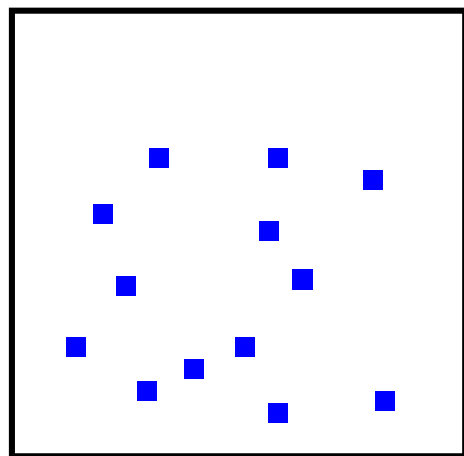
1927年 戴维逊(*C.J.Davisson*) 革麦(*L.H.Germer*)



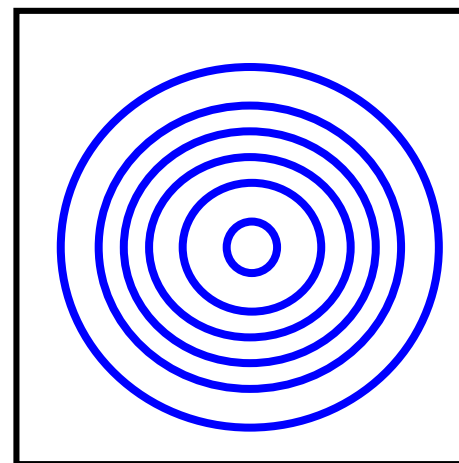
感光荧屏上得到明暗相间的环纹, 类似于光波的衍射环纹

电子衍射现象体现了**电子的波动性**, 这种物质波称为**德布罗依波**

通过电子枪一粒粒发射电子, 通过狭缝打到感光屏幕上



粒子性



波动性

电子的波动性是大量电子的粒子性的统计结果

空间任一点波的强度和微粒出现的概率成正比

5.2.2 电子的运动状态的近代描述

1. 薛定谔方程
2. 波函数与原子轨道
3. 概率密度和电子云
4. 四个量子数

5.2.2 电子的运动状态的近代描述

1. 薛定谔方程

对于微观粒子的运动，虽然不能同时准确地测出单个粒子的位置和动量，但它在空间某个区域内出现的机会的多与少，却是符合统计性规律的

电子的运动可以用统计规律进行研究
$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

ψ ：波函数“波赛”

E ：电子对核相对运动能量

V ：电子对核相对运动的势能

m ：电子的质量

h ：普朗克常数, $6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

波函数 ψ 是空间坐标 x, y, z 的函数

是描述原子核外电子运动状态的数学函数式

与波函数 ψ 的图像相关的空间区域



所描述的粒子出现的概率

简要地说明解薛定谔方程的具体步骤，了解量子力学处理原子结构问题的思路

(1) 坐标变换 直角坐标 $\psi(x, y, z)$ \longrightarrow 球坐标 $\psi(r, \theta, \varphi)$

(2) 变量分离

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \underbrace{R(r)}_{\text{波函数的径向部分}} \cdot \underbrace{\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)}_{\text{波函数的角度部分}} = R(r) \cdot \underbrace{Y(\theta, \varphi)}_{\text{波函数的角度部分}}$$

波函数的径向部分

波函数的角度部分

5.2.2 电子的运动状态的近代描述

1. 薛定谔方程
2. 波函数与原子轨道
3. 概率密度和电子云
4. 四个量子数

2. 波函数与原子轨道

为了保证薛定谔方程的解的合理性，需引入三个参数 n, l, m ，且必须满足一定的条件：



一组合理的量子数

用一组合理的参数代入方程,可得 $R(r), Y(\theta, \phi)$ ，二者相乘可得 ψ ，是一系列三变量、三参数的函数

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$$

每一个 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ 表示电子的一种运动状态

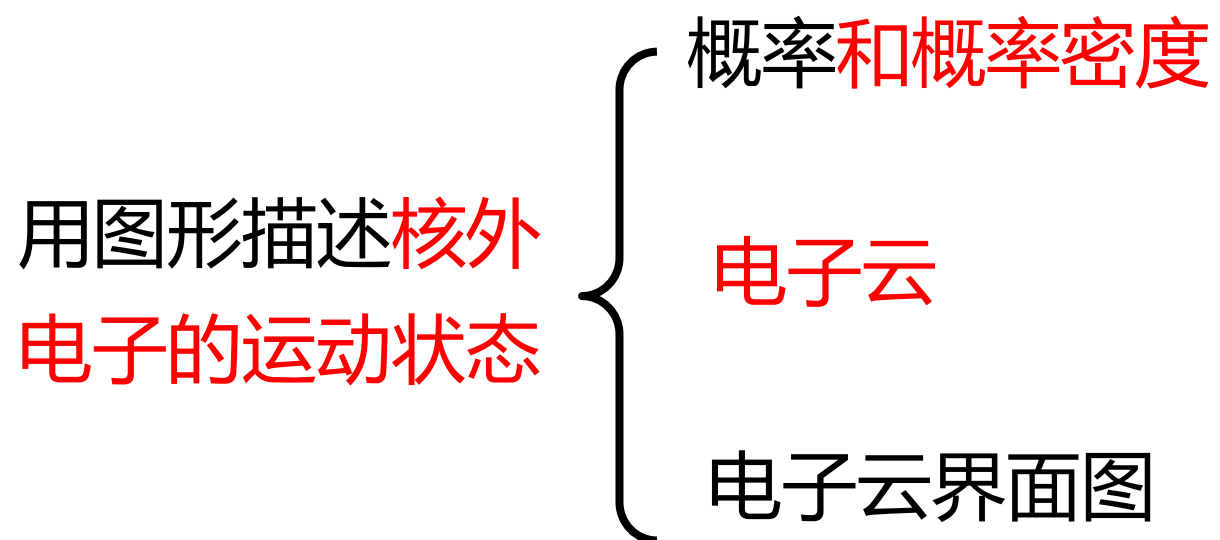
由薛定谔方程解出来的描述电子运动状态的波函数 ψ ，在量子力学上叫做原子轨道

原子轨道和波函数是同义词，但原子轨道只是借用玻尔理论中的概念，无固定轨迹之意，而只是反映核外电子运动状态表现出的波动性和统计性规律

5.2.2 电子的运动状态的近代描述

1. 薛定谔方程
2. 波函数与原子轨道
3. 概率密度和电子云
4. 四个量子数

3. 概率密度和电子云



ψ 是描述原子核外电子运动状态的数学函数式

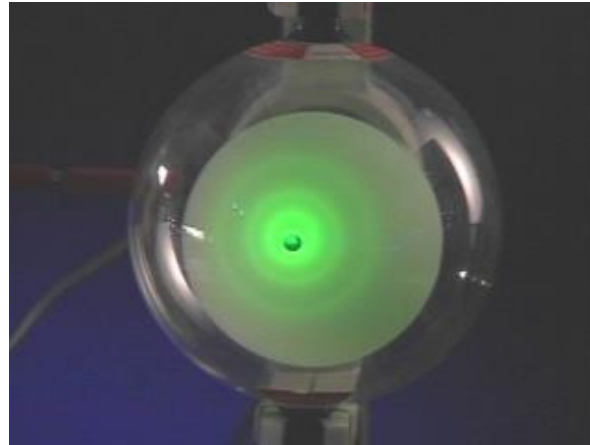
ψ 代表一个原子轨道，即代表原子核外电子的一种运动状态，波函数实际上是一种概率的量度

ψ^2 表示电子在核外空间某单位体积出现的几率，为概率密度

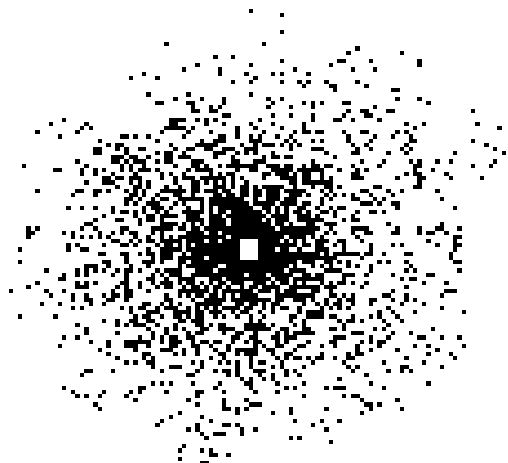
电子云是电子在核外各处出现的概率密度大小的形象化描绘

概率和概率密度

概率：电子在核外空间某一区域出现的机会

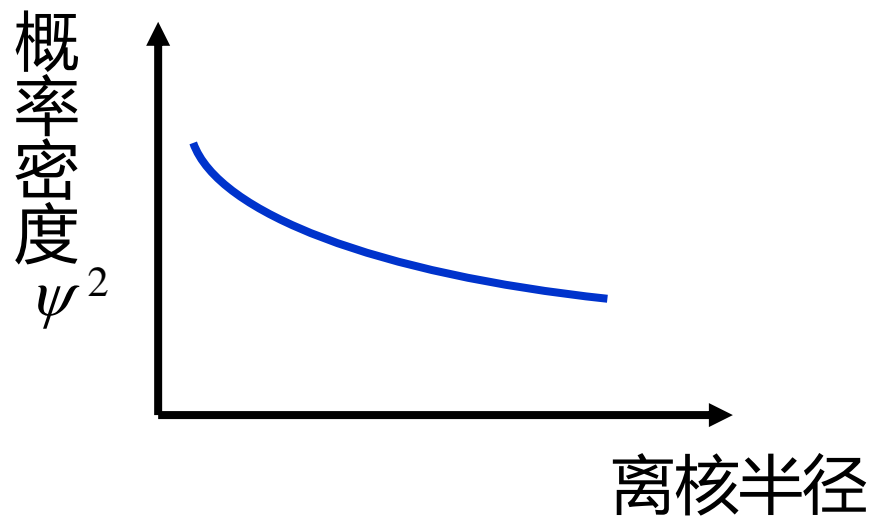


概率密度：电子在核外某处**单位体积**
内出现的概率称为该处的概率密度 ψ^2



氢原子1s 电子云图

电子云图是电子在核外各处出现的概率密度大小的形象化描绘, 电子云图是 ψ^2 的图象



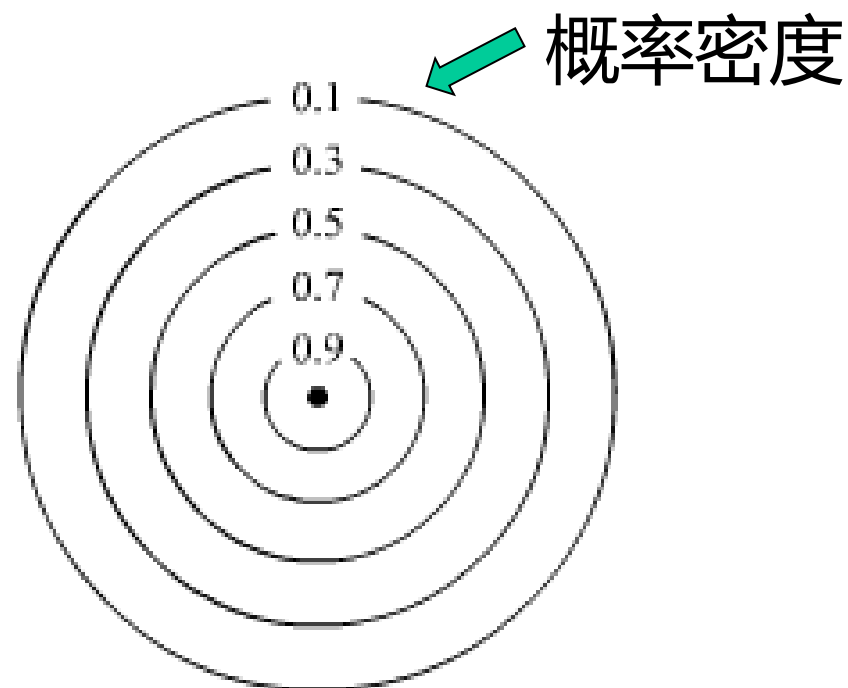
氢原子 1s 电子 ψ^2 的值随 r 变化

电子的概率密度
又称电子云密度

等(概率)密度面

等(概率)密度面：电子云密度相同的各点连成的曲面

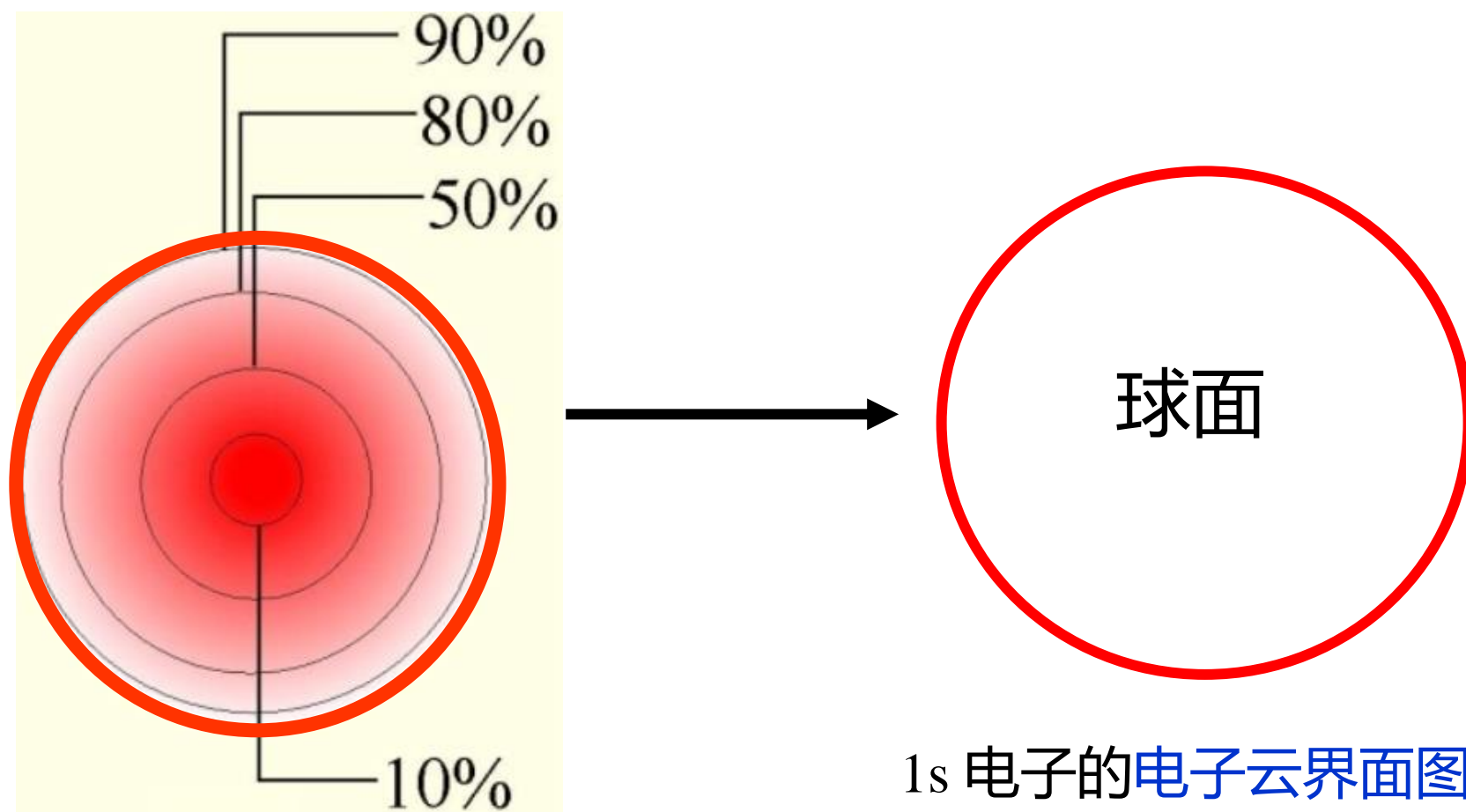
1s 电子的等概率密度面是一系列的同心球面, 球面上标的数值是概率密度的相对大小



1s 电子云的等密度面图

电子云界面图

画出一个等密度面，使电子在该界面以内的空间区域出现的概率达到 90%



5.2.2 电子的运动状态的近代描述

1. 薛定谔方程
2. 波函数与原子轨道
3. 概率密度和电子云
4. 四个量子数

4. 四个量子数☆☆(重点掌握)

- (1) 主量子数(n) (*Principal Quantum Number*)
- (2) 角量子数(l) (*Azimuthal Quantum Number*)
- (3) 磁量子数(m) (*Magnetic Quantum Number*)
- (4) 自旋量子数(m_s) (*spin quantum number*)

(1) 主量子数 n

取值范围	正整数 , $n = 1, 2, 3, \dots$
光谱学符号	K , L , M , N , O , ...
意义	<p>a. 决定 <u>H 原子</u> 和 <u>类 H 离子</u> 中电子的能量。 n 越大 , E 越高</p> <p>b. 表示核外电子出现概率最大区域离核的远近 , 或者 电子所在的层数</p>

单电子体系（ $Z=1$ ），能量完全由 n 决定

$$E = -\frac{B}{n^2} Z^2$$

$n = 1$ 表示第一层（K 层），电子离核最近

n 越大电子离核越远，且具有的能量越高

(2) 角量子数 (l)

取值范围	受主量子数 n 限制 $0, 1, 2, 3, 4, 5 \dots \dots (n - 1)$
光谱学符号	s, p, d, f, g.....
意义	a. 描述原子轨道的 形状 b. 在 多电子原子 中, 和 n 一起决定电子的能量

4. 四个量子数☆☆(重点掌握)

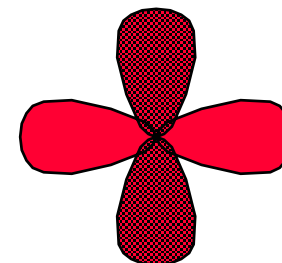
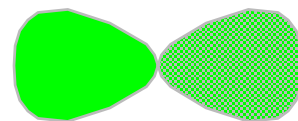
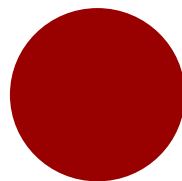
- (1) 主量子数(n) (*Principal Quantum Number*)
- (2) 角量子数(l) (*Azimuthal Quantum Number*)
- (3) 磁量子数(m) (*Magnetic Quantum Number*)
- (4) 自旋量子数(m_s) (*spin quantum number*)

(1) 主量子数 n

取值范围	正整数 , $n = 1, 2, 3, \dots$
光谱学符号	K , L , M , N , O , ...
意义	<p>a. 决定 <u>H 原子</u> 和 <u>类 H 离子</u> 中电子的能量。 n 越大 , E 越高</p> <p>b. 表示核外电子出现概率最大区域离核的远近 , 或者 电子所在的层数</p>

a. l 描述原子轨道的形状

主量子数 n	3		
角量子数 l	0	1	2
光谱学符号	3s	3p	3d
亚层(分层) 名称及形状	3s 球形	3p 哑铃形	3d 花瓣形



b. 在多电子原子中, l 和 n 一起决定电子的能量

在多电子原子中 n 相同, l 不同的原子轨道, 角量子数 l 越大, 其能量 E 越大

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

但是单电子体系, 其能量 E 不受 l 的影响, 只和 n 有关

对于氢原子 $E_{4s} = E_{4p} = E_{4d} = E_{4f}$

从能量角度看, l 和 n 一起决定的电子分层也常称为能级

练习

l 可取 $0 \sim n-1$ 之间的整数

n	l	亚层数	亚层符号
1	0	1	1s
2	0, 1	2	2s, 2p
3	0, 1, 2	3	3s, 3p, 3d
4	0, 1, 2, 3	4	4s, 4p, 4d, 4f



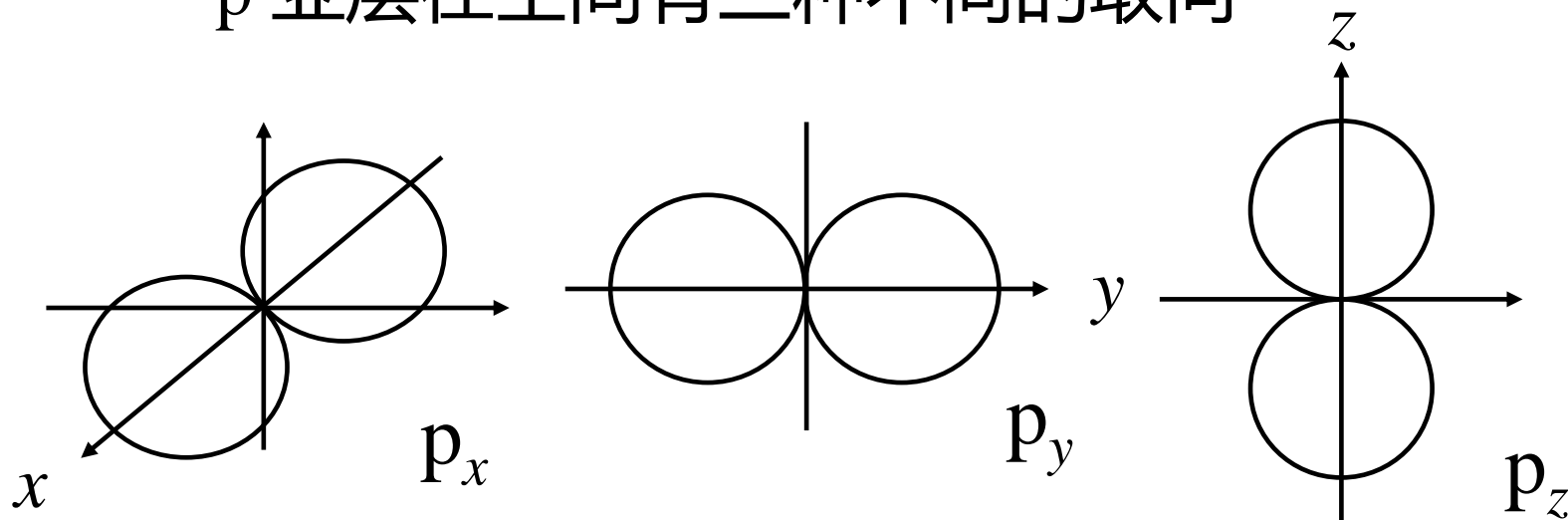
(3) 磁量子数(m)

取值范围	受角量子数 l 限制: $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$ 共 $2l+1$ 个
意义	<p>a. 描述原子轨道的空间取向</p> <p>b. 与原子轨道的能量无关</p>

a. m 描述原子轨道在核外空间的取向

角量子数 l	1
亚层名称及形状	p 哑铃形
磁量子数 m	0 1 -1

p 亚层在空间有三种不同的取向



b. m 与原子轨道的能量无关

n, l 相同的几个原子轨道能量相同

等价轨道 *or* 简并轨道

如: $2p_x, 2p_y, 2p_z$ 3个不同取向的 $2p$ 轨道能量相同

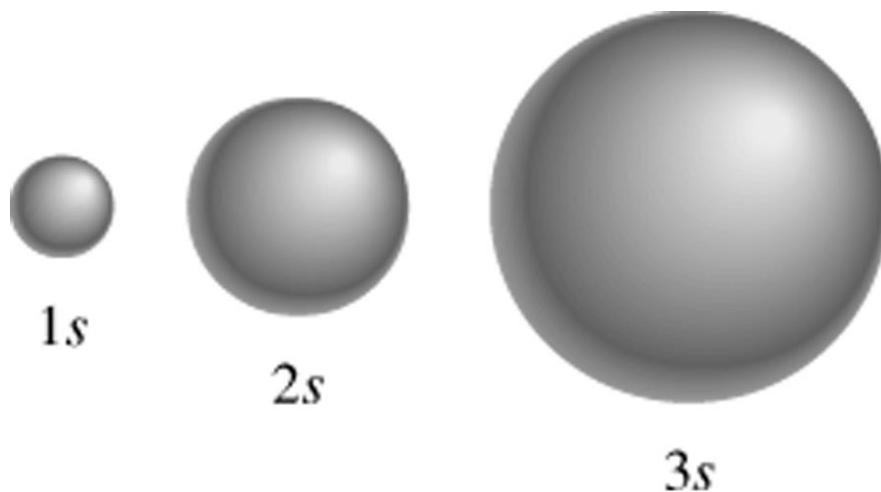
p 轨道是 3 重简并的

p 轨道的简并度为 3

原子轨道的图形

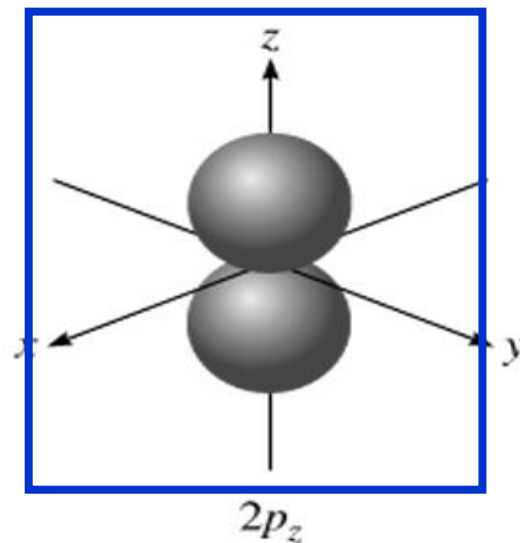
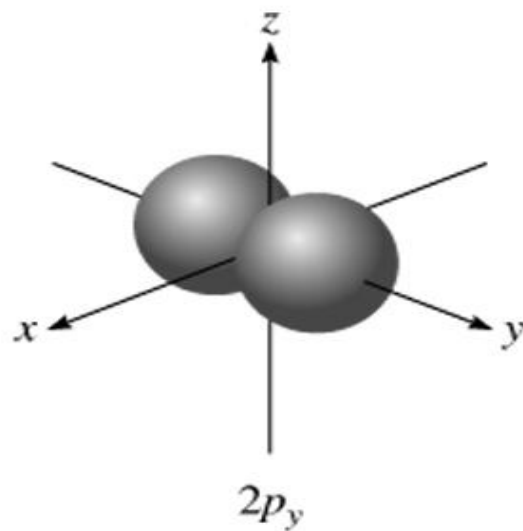
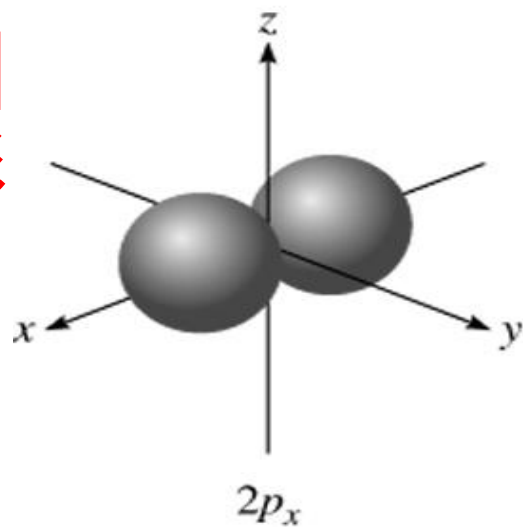
$l = 0$ (s亚层有一个 s 轨道)

$m = 0$



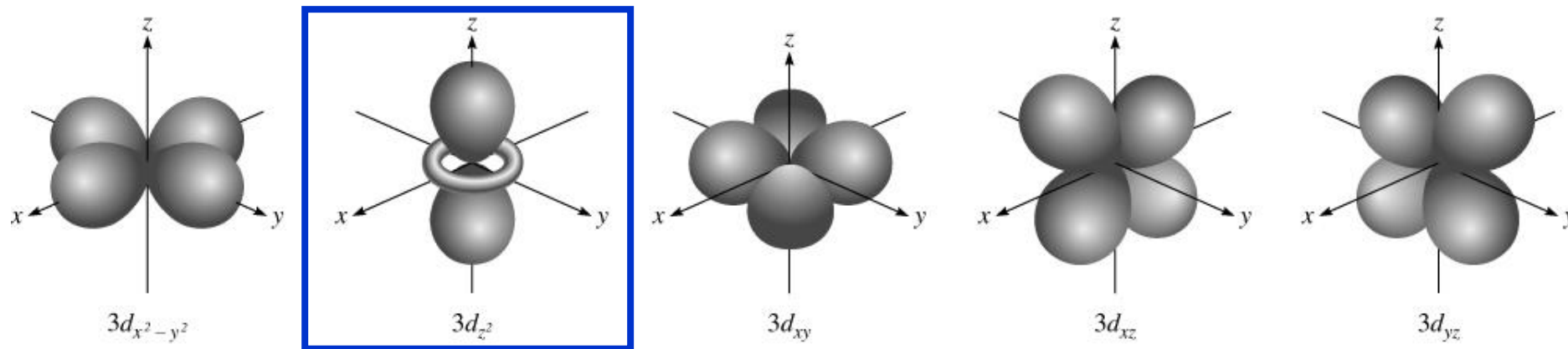
$l = 1$ (p 亚层有三个 p 轨道)

$m = -1, 0, 1$



$l = 2$ (d 亚层有五个 d 轨道)

$m = -2, -1, 0, 1, 2$



$l = 3$ (f 亚层有七个 f 轨道)

$m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$

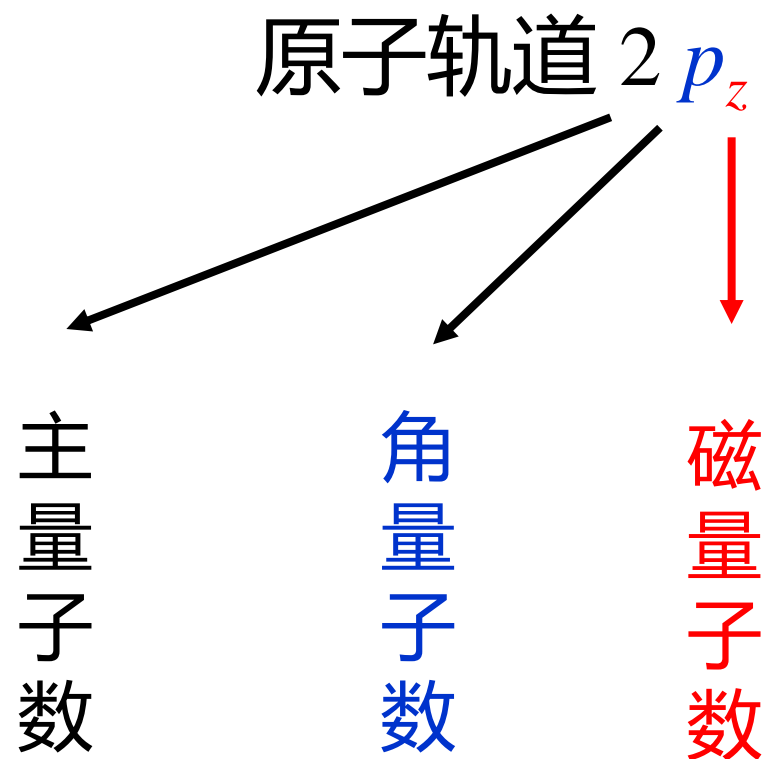
由 n, l, m 三个合理的量子数可得到一个波函数，用符号 $\psi_{n l m}$ 表示

$\psi_{n l m}$ 的 3 个量子数 n, l, m 表明：

- (1) n ：轨道在原子核外的层数，即轨道中的电子距离核的远近；
- (2) l ：轨道的几何形状
- (3) m ：轨道在空间的伸展方向

把 n, l, m 都确定的电子运动状态称为原子轨道

如: $n=2$, $l=1$, $m=0$ ————→ 波函数 ψ_{210}



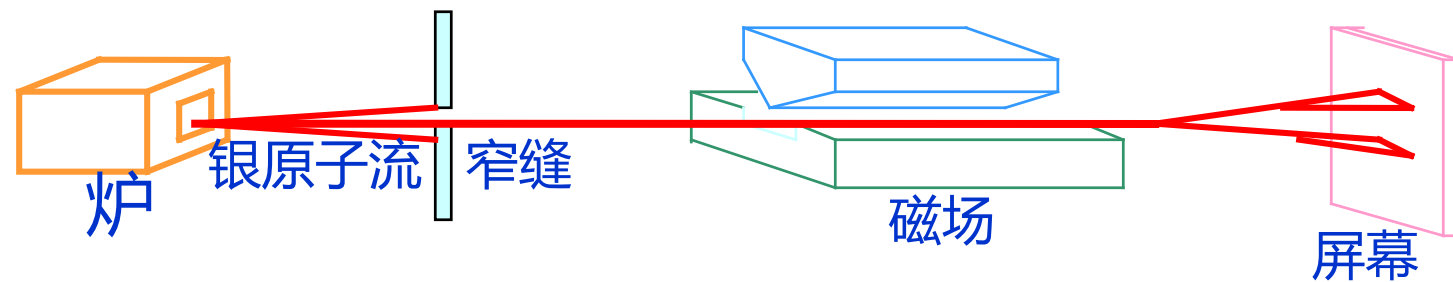
例1：推算 $n = 3$ 的原子轨道数目，并分别用 3 个量子数 n, l, m 加以描述

解：

n	3								
l	0	1			2				
m	0	0	1	-1	0	1	-1	2	-2
轨道数	1	2	3	4	5	6	7	8	9

故轨道数目共 9 个 (n^2)

4. 自旋量子数 (m_s)



a. 取值： $+1/2$ 和 $-1/2$

b. 自旋方向：用 “ \uparrow ” 或 “ \downarrow ” 来表示

四个量子数小结

n 相同的电子: 同一 电子层 的电子;
能级

n 和 l 相同的电子: 同一 亚层 的电子;
分层

n, l 和 m 相同的电子: 同一 原子轨道 的电子

n, l, m 和 m_s 相同的电子: 同一 运动状态 的电子

例2：用 4 个量子数描述 $n = 4$, $l = 3$ 的所有电子的运动状态

解： $l = 3$ 对应的有 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$, 共 7 个值 , 即有 7 条轨道

每条轨道中容纳两个自旋量子数 m_s 分别为 $\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 的自旋方向相反的电子

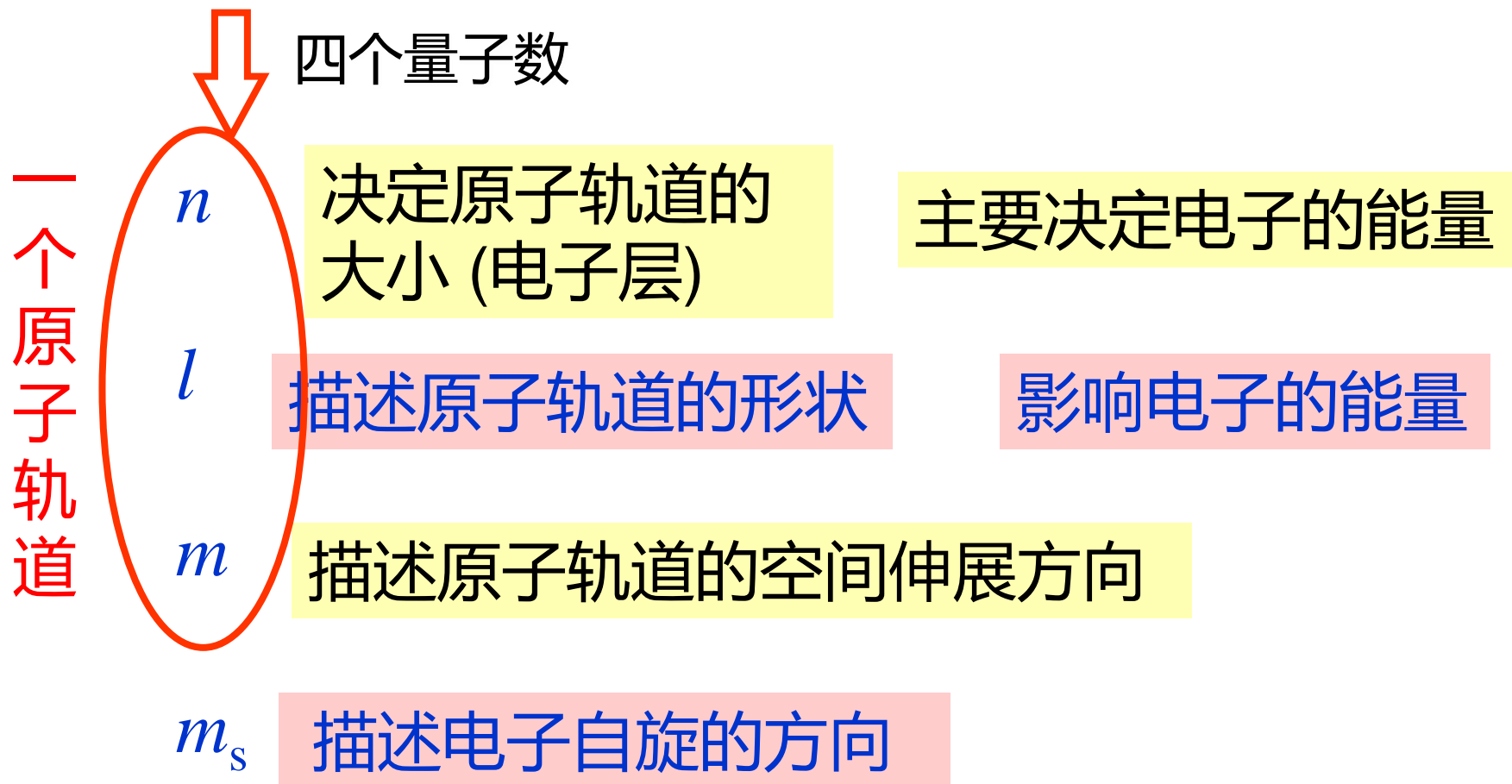
所以有 $2 \times 7 = 14$ 个运动状态不同的电子

分别用 n, l, m, m_s 描述如下：

n	l	m	m_s	n	l	m	m_s
4	3	0	$+\frac{1}{2}$	4	3	0	$-\frac{1}{2}$
4	3	-1	$+\frac{1}{2}$	4	3	-1	$-\frac{1}{2}$
4	3	1	$+\frac{1}{2}$	4	3	1	$-\frac{1}{2}$
4	3	-2	$+\frac{1}{2}$	4	3	-2	$-\frac{1}{2}$
4	3	2	$+\frac{1}{2}$	4	3	2	$-\frac{1}{2}$
4	3	-3	$+\frac{1}{2}$	4	3	-3	$-\frac{1}{2}$
4	3	3	$+\frac{1}{2}$	4	3	3	$-\frac{1}{2}$

小结

多电子原子 中每个电子的运动状态



5.2 原子的量子力学模型

5.2.1 微观粒子的波粒二象性

5.2.2 电子的运动状态的近代描述

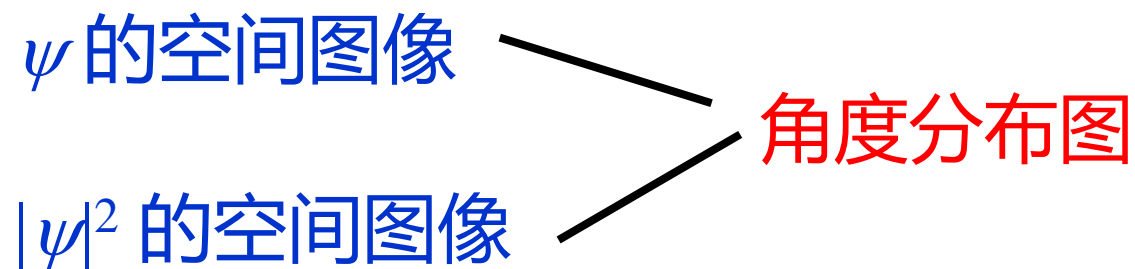
5.2.3 原子轨道和电子云的角度分布

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

$R(r)$: 波函数的径向部分 由量子数 n, l 决定

$Y(\theta, \varphi)$: 波函数的角度部分 由量子数 l, m 决定

由于角度分布对化学键的形成和分子构型都很重要



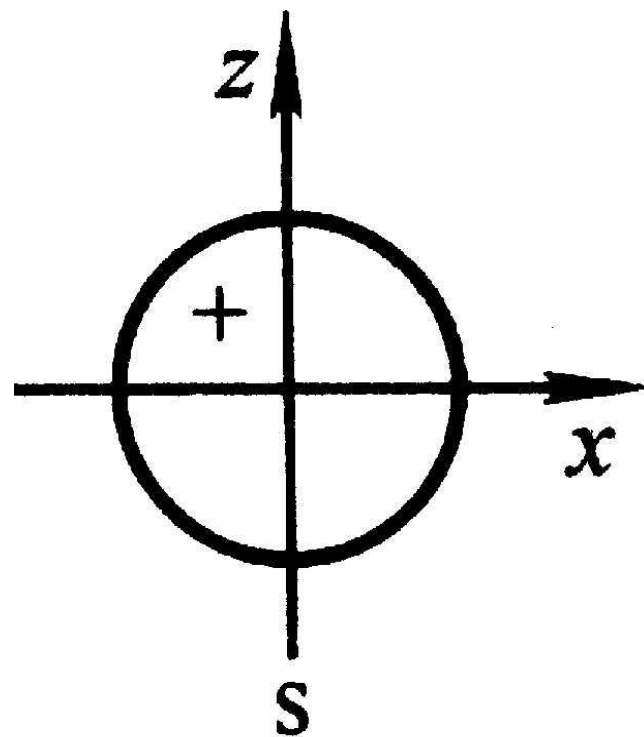
原子轨道(波函数) 的角度分布图

画法：

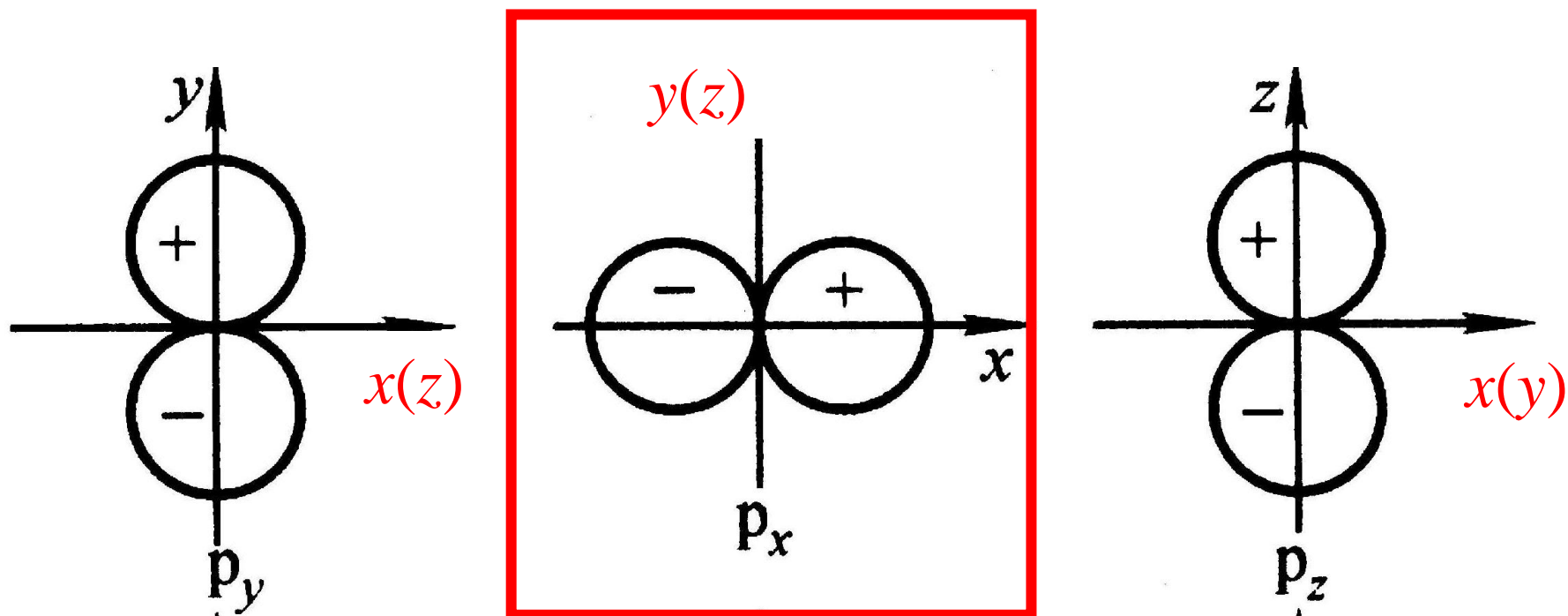
将一组合理的 n, l, m $\xrightarrow{\text{代入}}$ 微粒波动方程
 $\xrightarrow{\text{求解}}$ $\psi_{(n,l,m)}$ $\xrightarrow{\text{分离变量}}$ $R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$

$Y(\theta, \varphi)$ 对 θ, φ 作图 \longrightarrow 波函数的角度分布图

s 原子轨道的角度分布剖面图



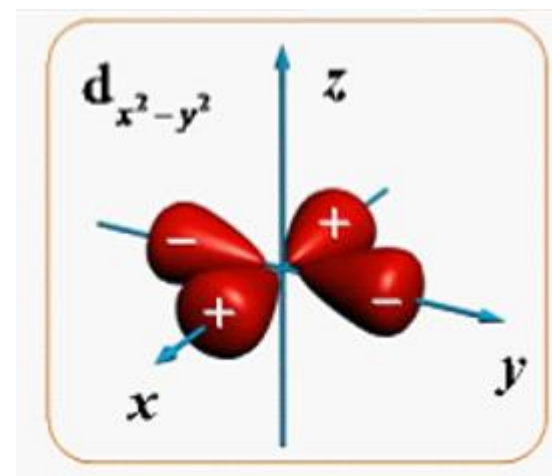
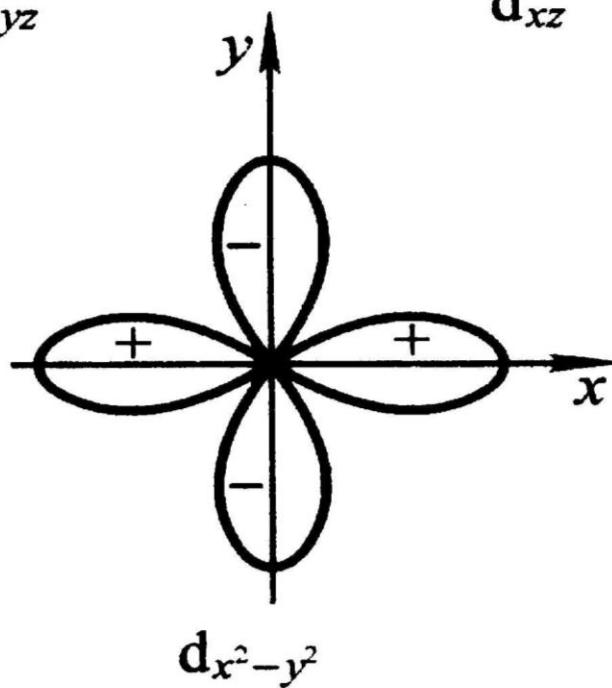
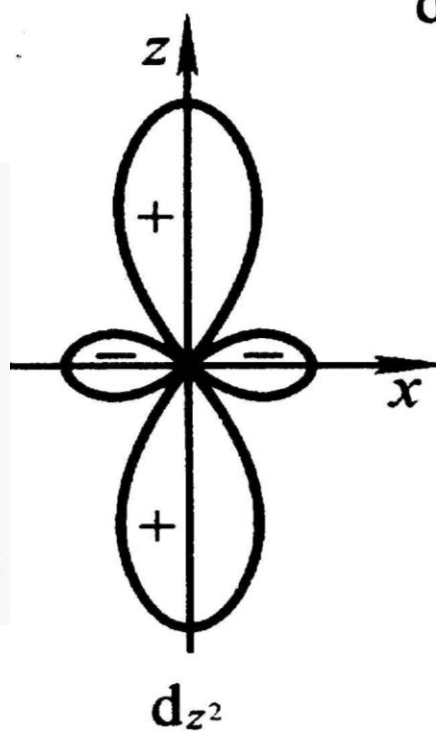
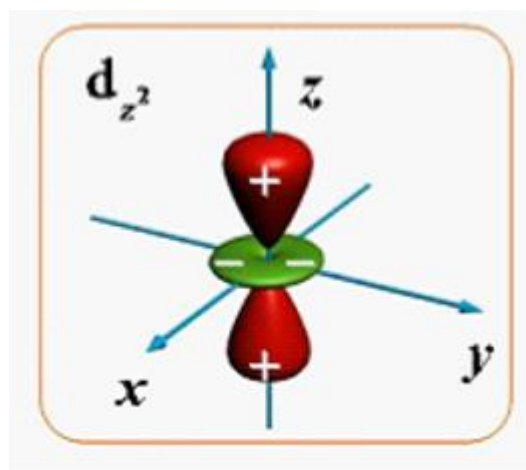
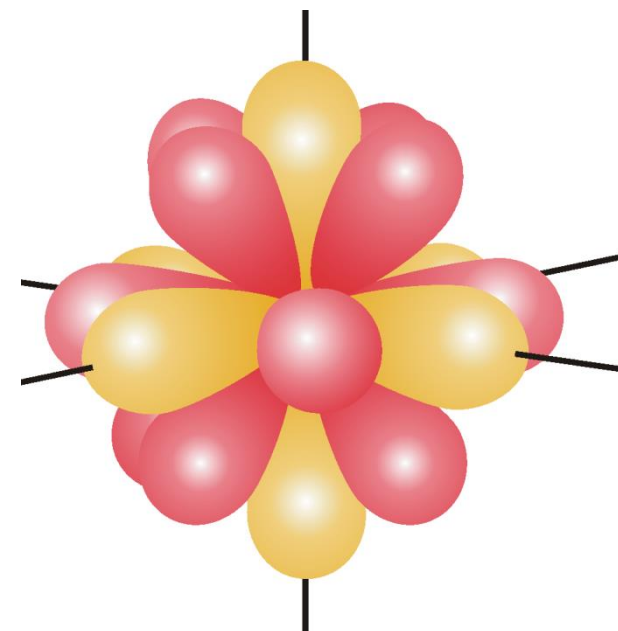
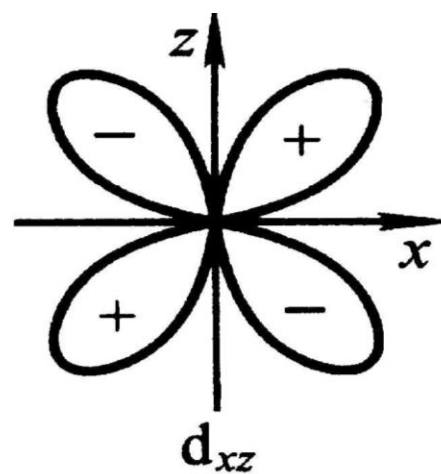
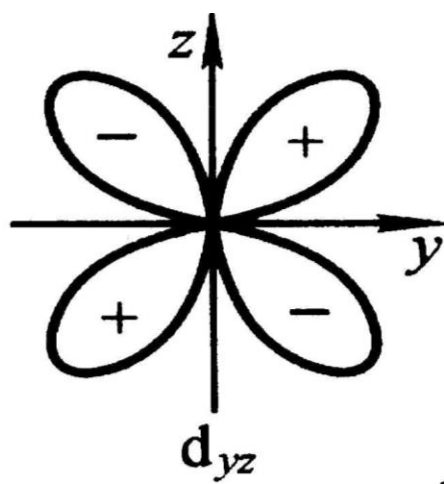
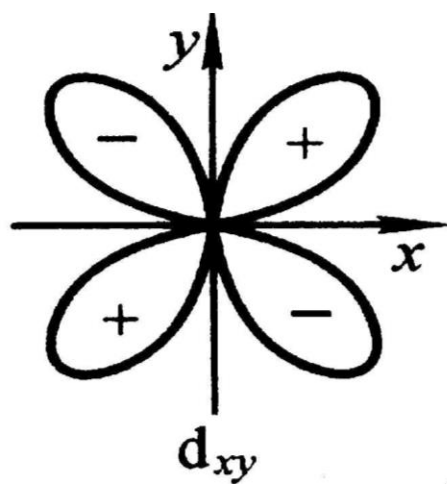
p 原子轨道的角度分布剖面图



在 x 轴上出现极值

在 $yo z$ 平面上 $Y = 0$, 这样的平面叫**节面**

d 原子轨道的角度分布剖面图



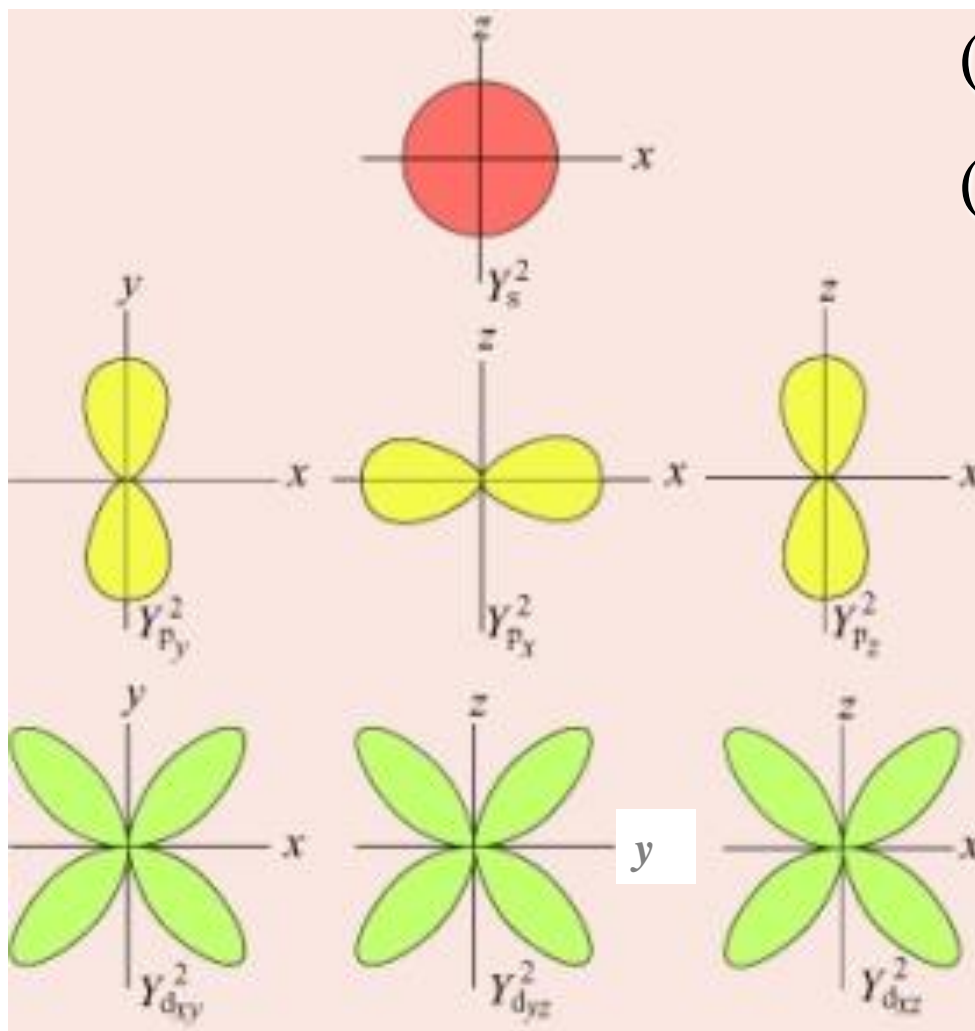
电子云 (概率密度) 的角度分布图

画法： 将一组合理的 n, l, m $\xrightarrow{\text{代入}}$ 微粒波动方程

$$\xrightarrow{\text{求解}} \psi_{(n, l, m)} \xrightarrow{\text{分离变量}} R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

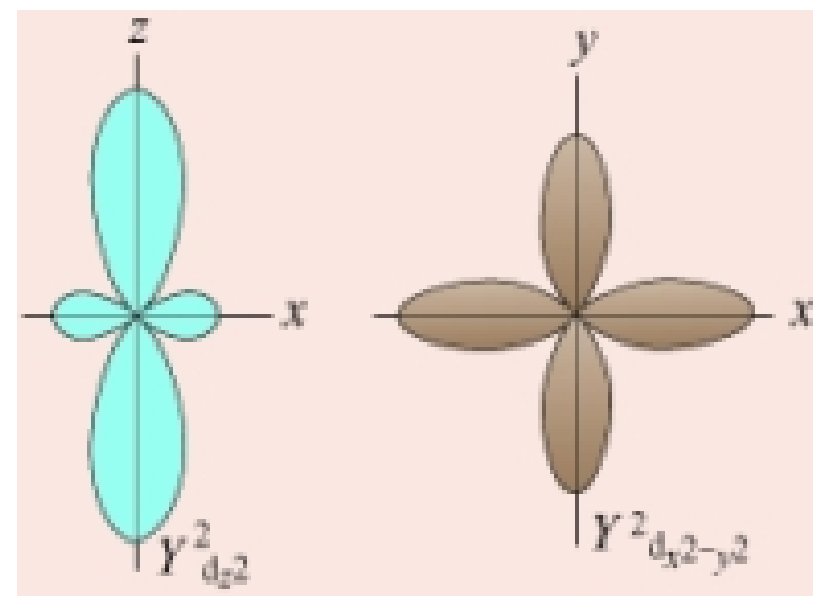
$Y^2(\theta, \varphi)$ 对 θ, φ 作图 \longrightarrow 电子云的角度分布图

s, p, d 电子云的角度分布剖面图

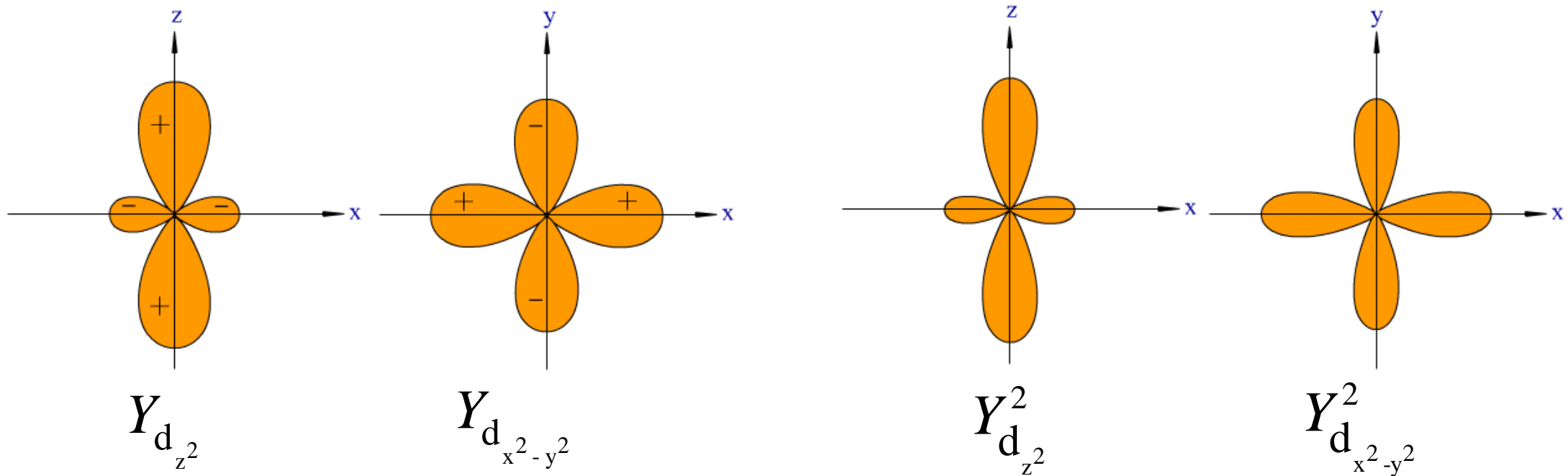


(1) 极值方向

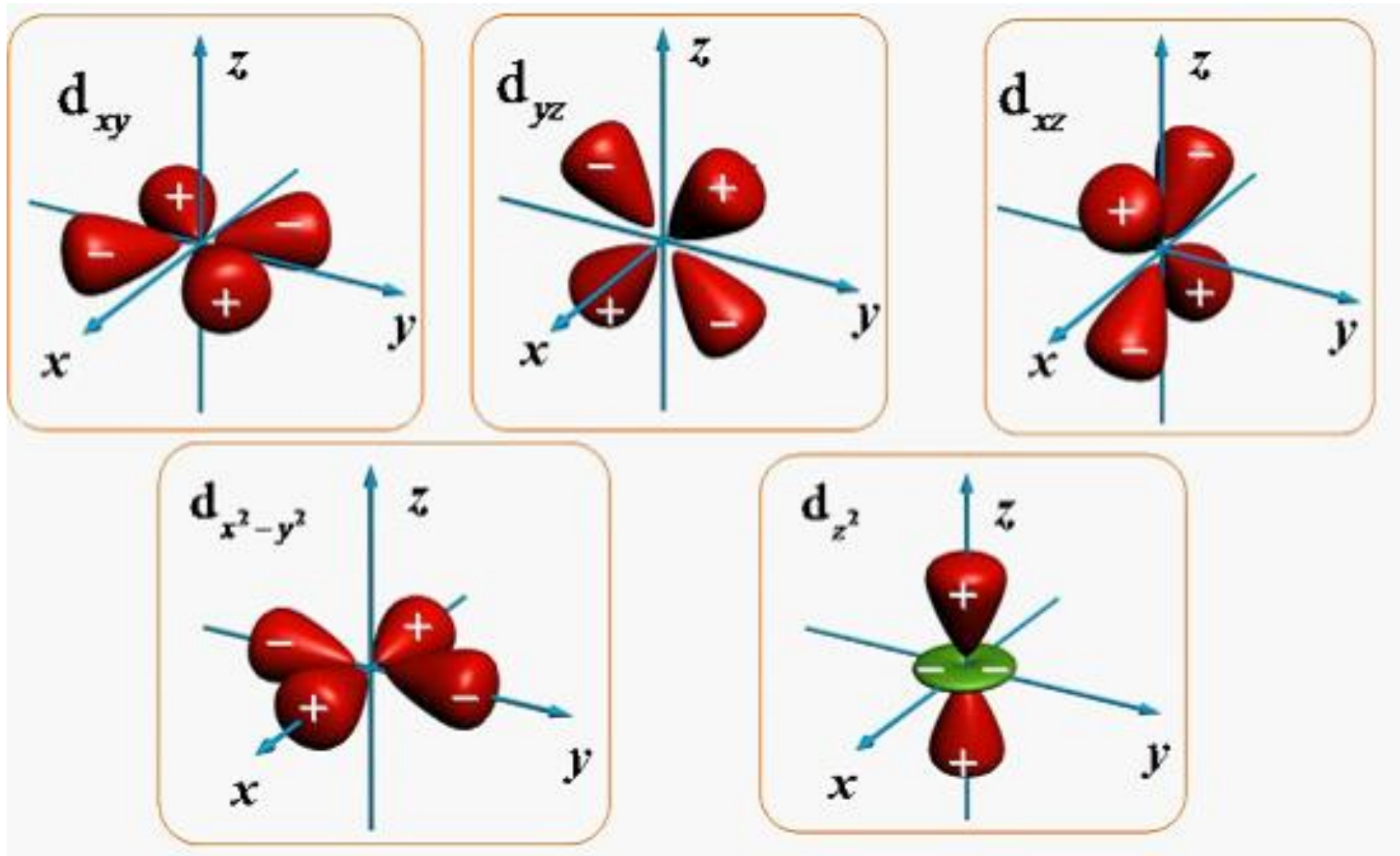
(2) 节面：在此平面上 $Y^2 = 0$



原子轨道和电子云的角度分布图对比



	原子轨道角度分布	电子云角度分布
图形	胖 (Y)	瘦 (Y^2)
图形符号	有正负	均为正



对角度分布图的几点说明

1. 原子轨道的角度分布图中的 “+” 、 “-” 号仅表示作图时函数值 (Y 值) 的正、负(也反映电子的波动性), **并非所带电荷的正负**
2. 要求掌握各原子轨道和电子云的角度分布图形状, 记住原子轨道角度分布图中各个波瓣的 “+” 、 “-” 号

原子的量子力学模型小结

1. 用统计方法得出电子运动的规律

用微粒波动方程式描述电子运动的特征

2. 四个量子数, 一组合理的量子数的取值要求

3. ψ , ψ^2 的空间图象 (角度分布图)