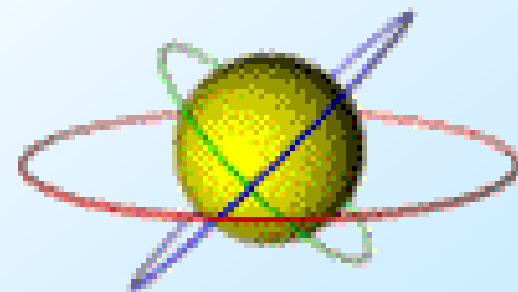


# 第十章 原子结构

## *Chapter 10 Atomic Structure and Periodic Table of Elements*



# 第一节 氢原子光谱和Bohr理论

人类认识原子结构的简史：

- ★ 古代朴素的原子论
- ★ 19世纪初，Dalton的原子论
- ★ Rutherford原子结构的行星模型
- ★ Bohr氢原子结构模型——Bohr 理论
- ★ 量子力学模型

# 一、Rutherford提出原子结构的行星模型

1. 所有原子都有一个核即原子核；
2. 核的体积只占整个原子体积极小的一部分；
3. 原子的正电荷和绝大部分质量集中在核上；
4. 电子像行星绕着太阳那样绕核运动

# 二、Bohr氢原子结构模型

(一) 氢原子光谱

(二) Bohr 理论

(1) 定态

原子中电子在一些符合一定条件的轨道上运动。既不放出能量，也不吸收能量。

## (2) 量子化

在一定轨道上运动的电子能量一定，不同轨道上电子能量不同，是不连续的。氢原子符合量子化条件的核外原子轨道的能量为：

$$E_n = -2.18 \times 10^{-18} \frac{Z^2}{n^2} (\text{J}) = -13.6 \times \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV})$$

基态、激发态

## (3) 能级跃迁

电子从能量为 $E_2$ 的能级跃迁到能量为 $E_1$ 的能级，吸收或辐射电磁波的频率符合：

$$h\nu = |E_2 - E_1|$$

## 第二节 微观粒子的运动特征

### 一、微观粒子的波粒二象性

de Broglie关系式:

$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{m v}$$

### 二、不确定原理

无法同时准确地测定微观粒子的位置和动量

$$\Delta x \bullet \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

### 第三节 核外电子运动状态的描述

#### 一. 波函数和原子轨道

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

$m$   $E$   $V$ : 微粒性

$\psi$ : 波动性

量子数:

- ☞ 在量子力学中引入 **Schrödinger** 方程求解波函数  $\psi$  的特定参数
- ☞ 取值均为整数，是不连续的，即是量子化的
- ☞ 是表征核外电子运动状态的特定参数

## 二. 量子数及其物理意义

### (一) 主量子数 $n$

取值:  $n$  可取任意正整数, 即  $n = 1, 2, 3, \dots$ ,

✱ 决定电子能量的主要因素

✱ 反映电子在核外空间出现概率最大的区域  
离核的远近  $n$  也称为电子层 (shell)。

## (二) 轨道角动量量子数 $l$

取值：受主量子数限制，只能取小于 $n$ 的正整数和零，即 $0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$

- ✱ 决定原子轨道（或电子云）的形状
- ✱ 在多电子原子中，是决定电子能量的次要因素
- ✱ 表示同一电子层中有不同状态的亚层  
 $s, p, d, f$



### (三) . 磁量子数 $m$

取值：受轨道角动量量子数的限制，可取值包括 $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$

✱ 决定原子轨道和电子云在空间的伸展方向  
( $2l+1$ 个方向)

等价轨道（简并轨道）： $n, l$ 相同， $m$ 不同的轨道

### (四) 自旋角动量量子数 $m_s$

取值： $-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$

✱ 描述核外电子自旋运动的方向

### 三. 原子轨道和电子云的角度分布和径向分布

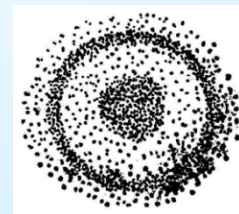
#### (一) 概率密度和电子云

$|\psi|^2$  的物理意义:

表示在原子核外空间某点电子出现的**概率密度** (probability density), 即在该点附近单位体积中电子出现的概率

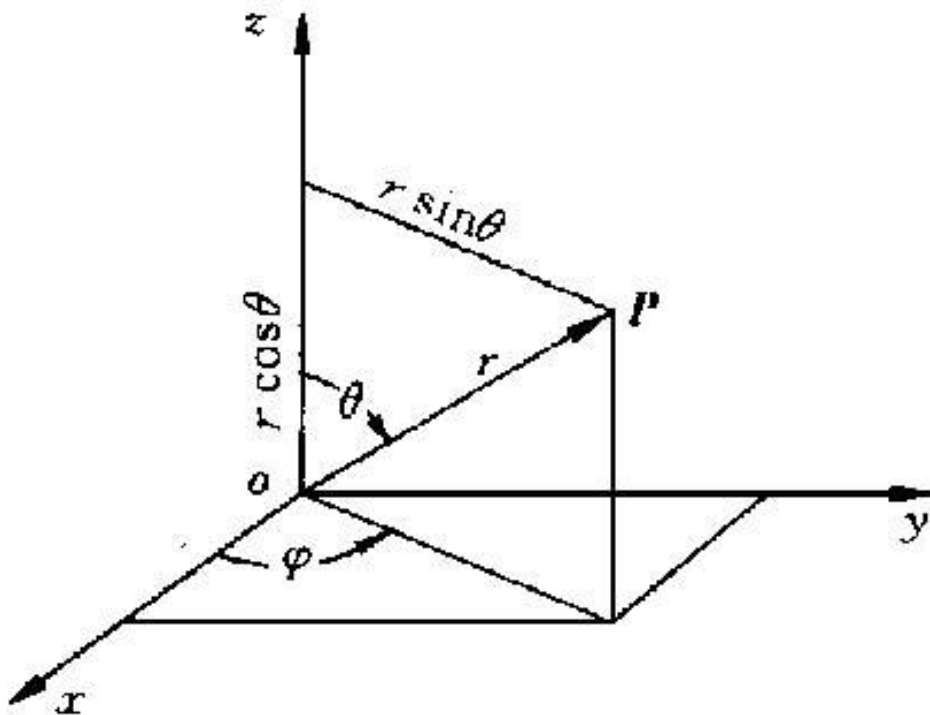
**电子云:**

通常用小黑点的疏密程度来表示空间各点电子出现概率密度的大小



## (二) 原子轨道的径向分布和角度分布

坐标变换:



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

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

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

$$\psi(x, y, z) \longrightarrow \psi(r, \theta, \varphi)$$

变量分离:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi)$$



径向部分  
径向波函数



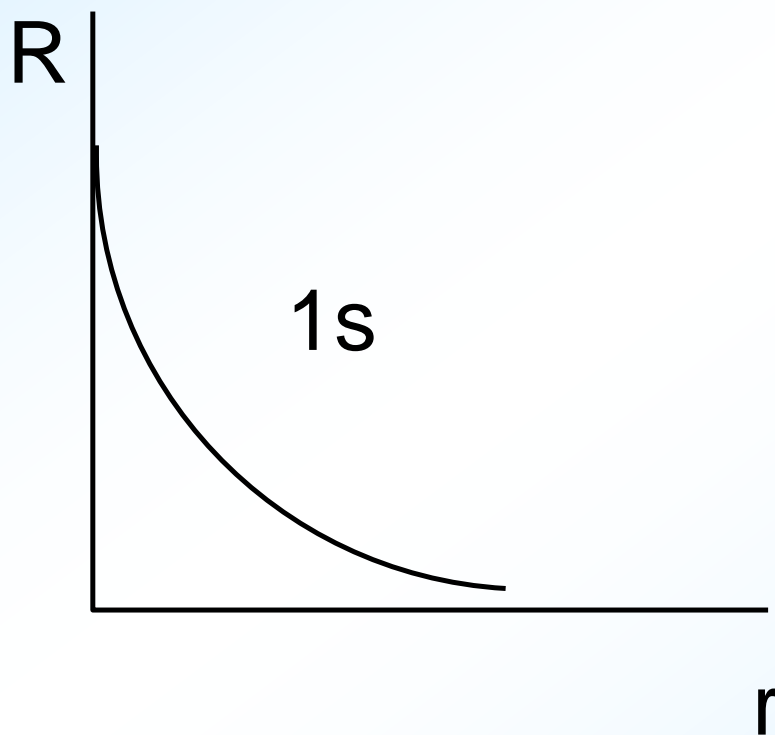
角度部分  
角度波函数

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

# 1. 原子轨道的径向分布

$R(r) \sim r$  作图

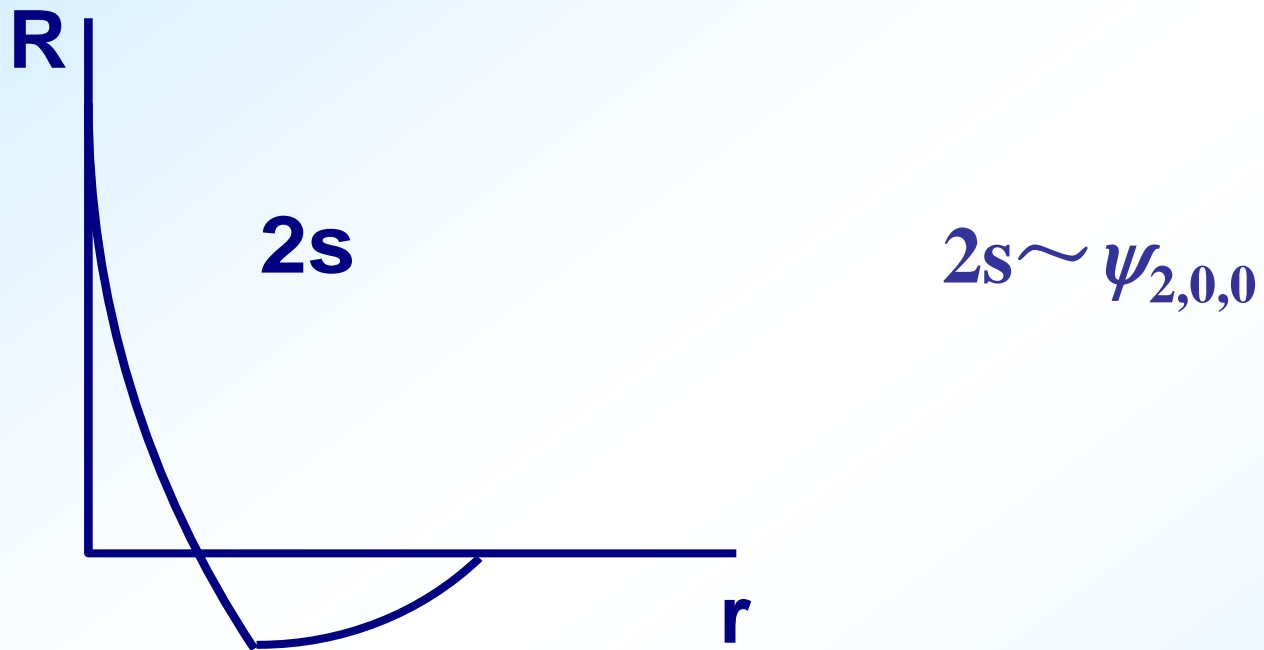
1s轨道的径向分布图



$1s \sim \psi_{1,0,0}$

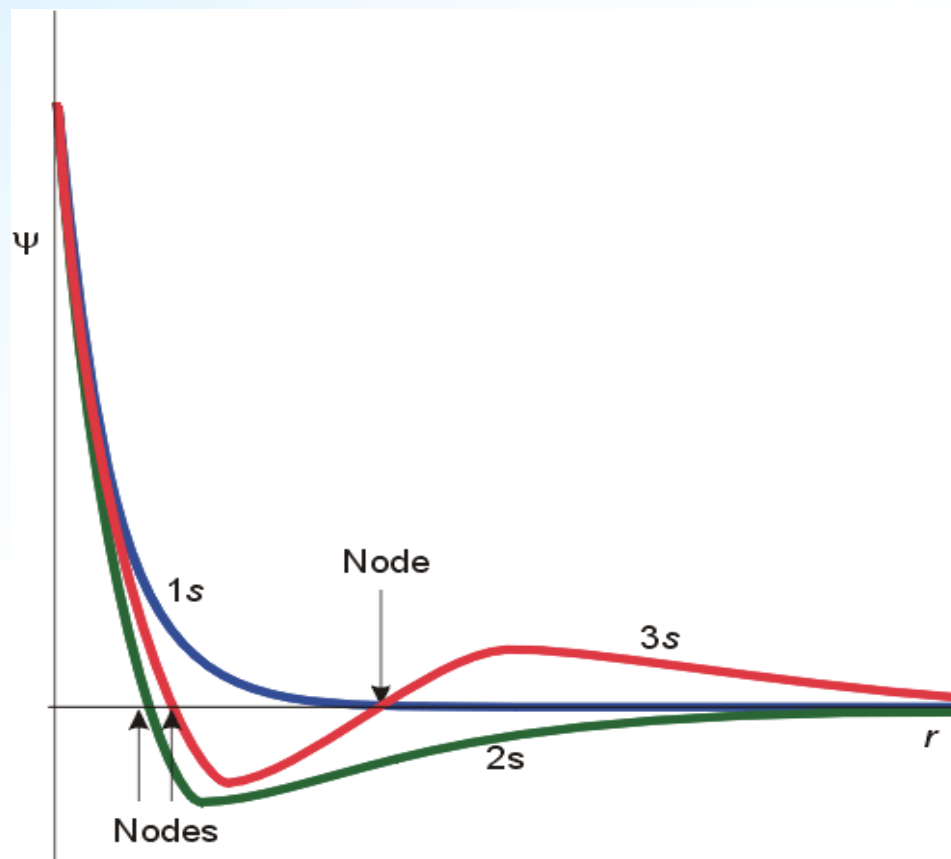
$$R_{1,0}(r) = 2\left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{z}{a_0}r}$$

## 2s轨道径向分布图



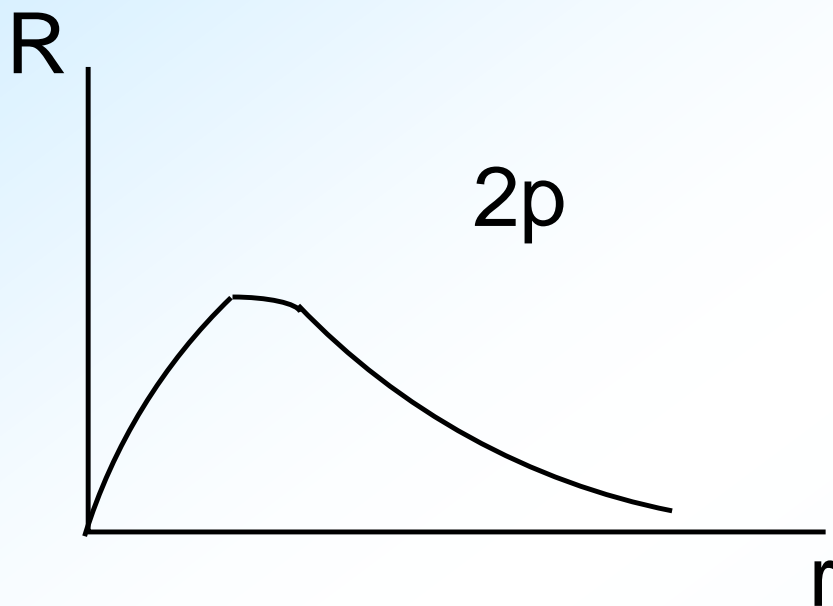
$$R_{2,0}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{z}{a_0} r\right) e^{-\frac{zr}{2a_0}}$$

$$R(r)$$



氢原子的1s, 2s, 3s 轨道的径向分布

## 2p轨道的径向分布图



$$2p \sim \psi_{2,1,0}$$

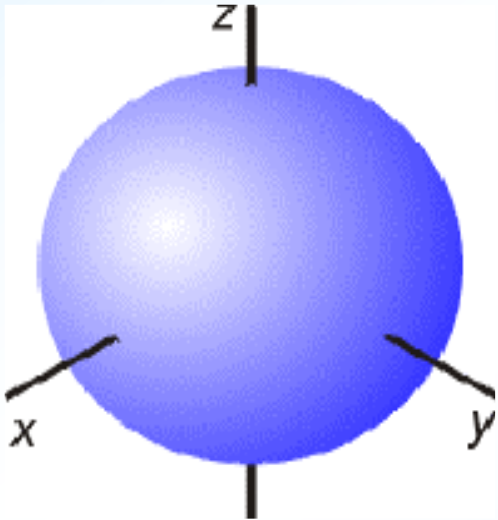
$$R_{2,1}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{zr}{a_0}\right) e^{-\frac{zr}{2a_0}}$$



## 2. 原子轨道的角度分布

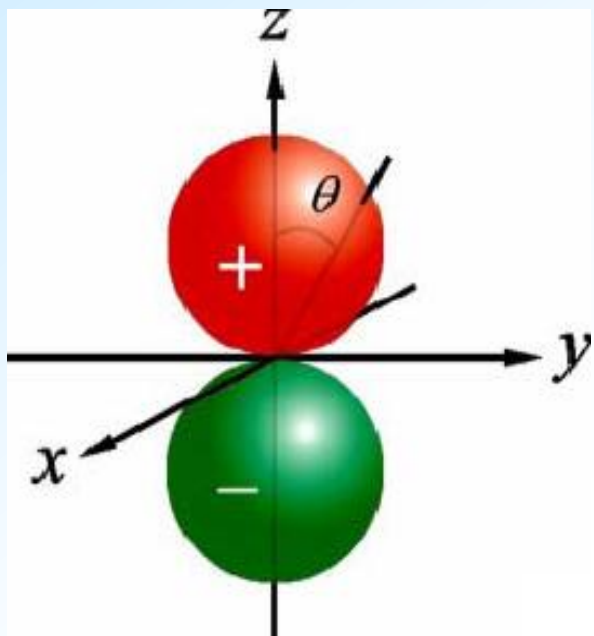
$Y(\theta, \phi) \sim \theta, \phi$  作图

### (1) s轨道的角度分布

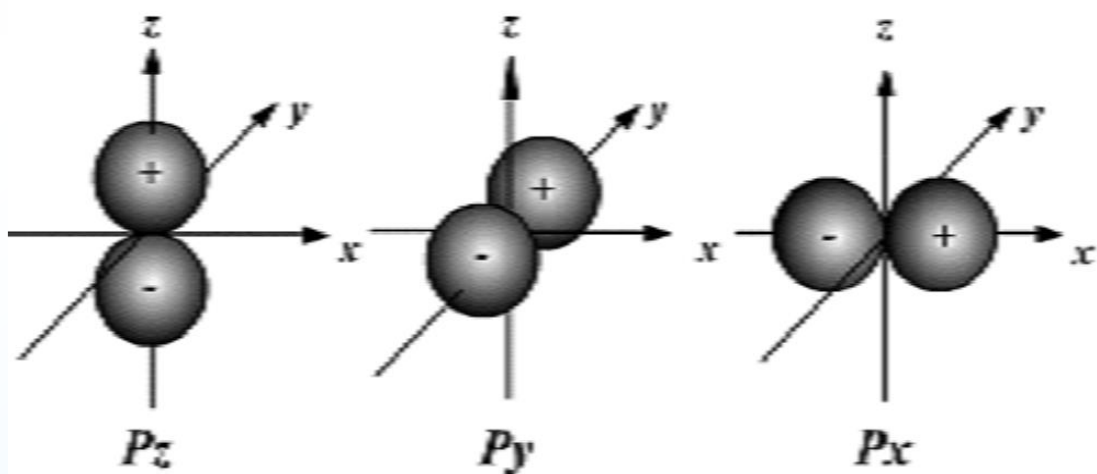


$$Y_{0,0} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} = 0.282$$

## (2) p轨道的角度分布

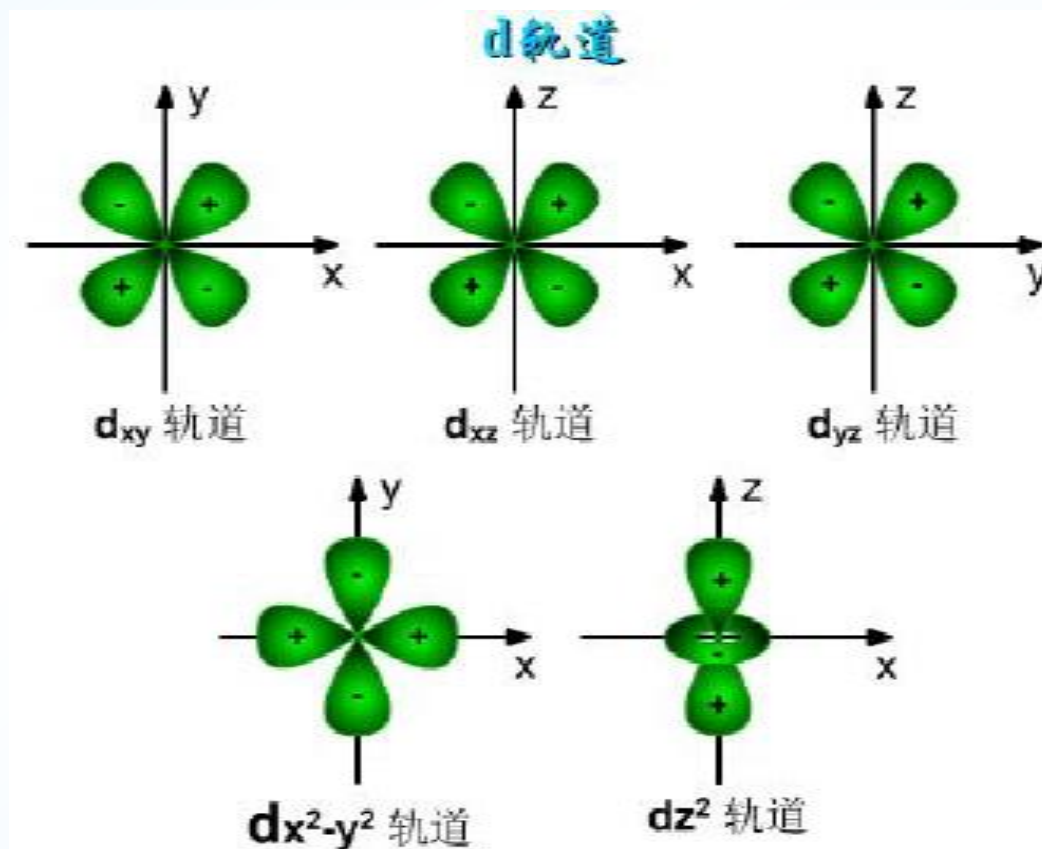
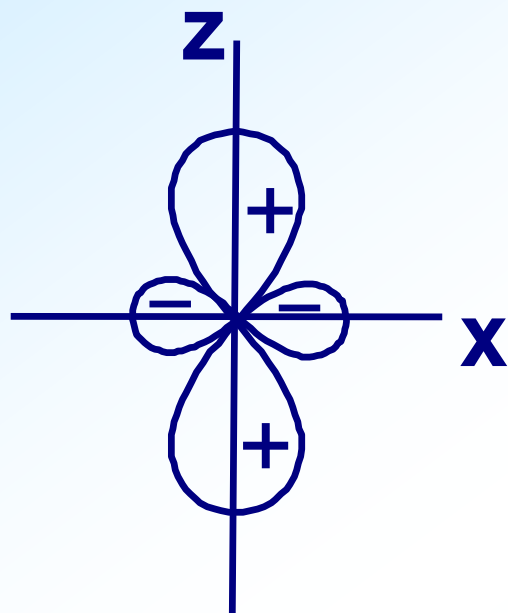


$$Y_{1,0} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta = 0.489 \cos\theta$$

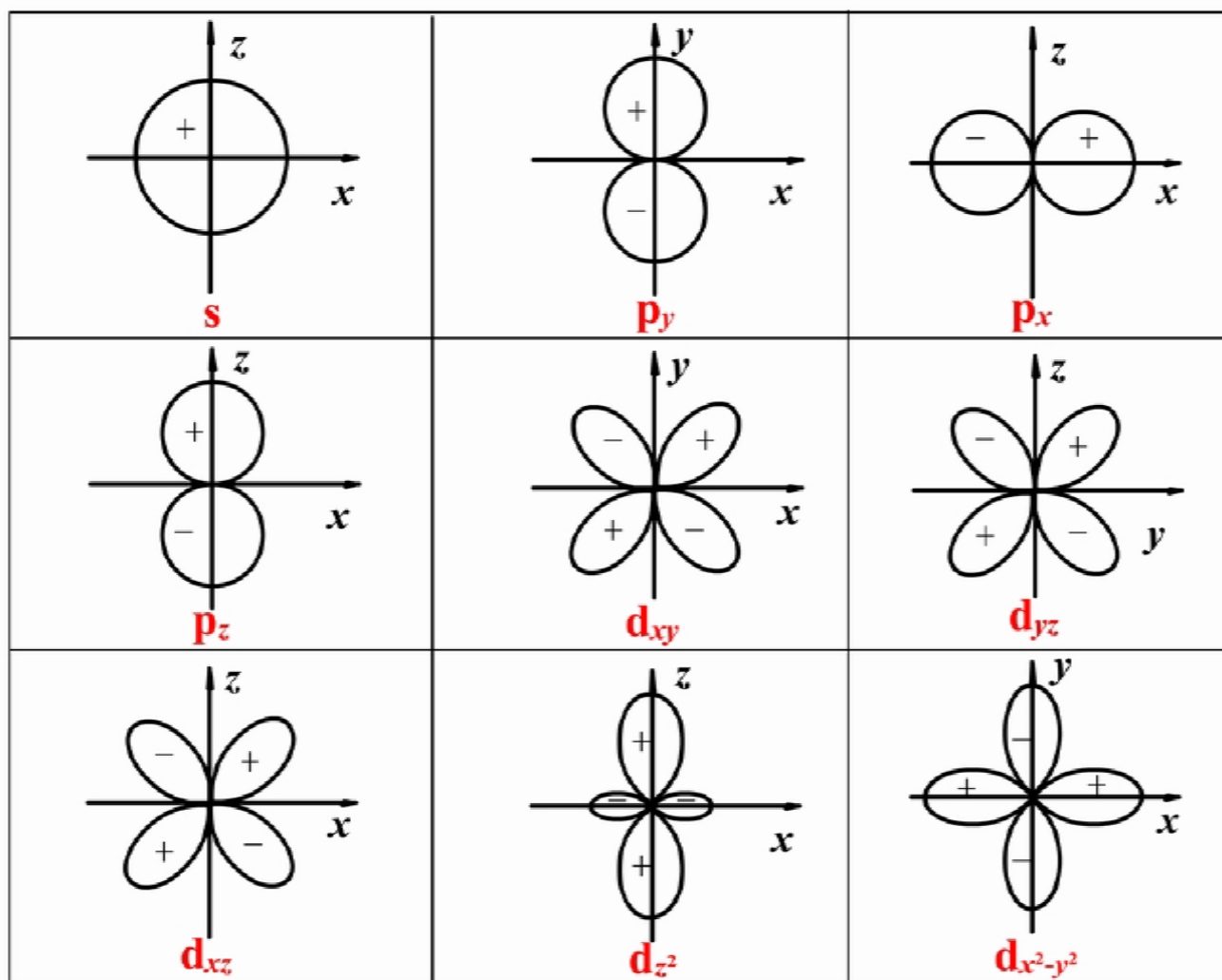


### (3) d轨道的角度分布

$$d_{z^2}: Y_{2,0} = \frac{1}{4} \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{\pi}} (3\cos^2 \theta - 1) = 0.315(3\cos^2 \theta - 1)$$



## 原子轨道的角度分布图

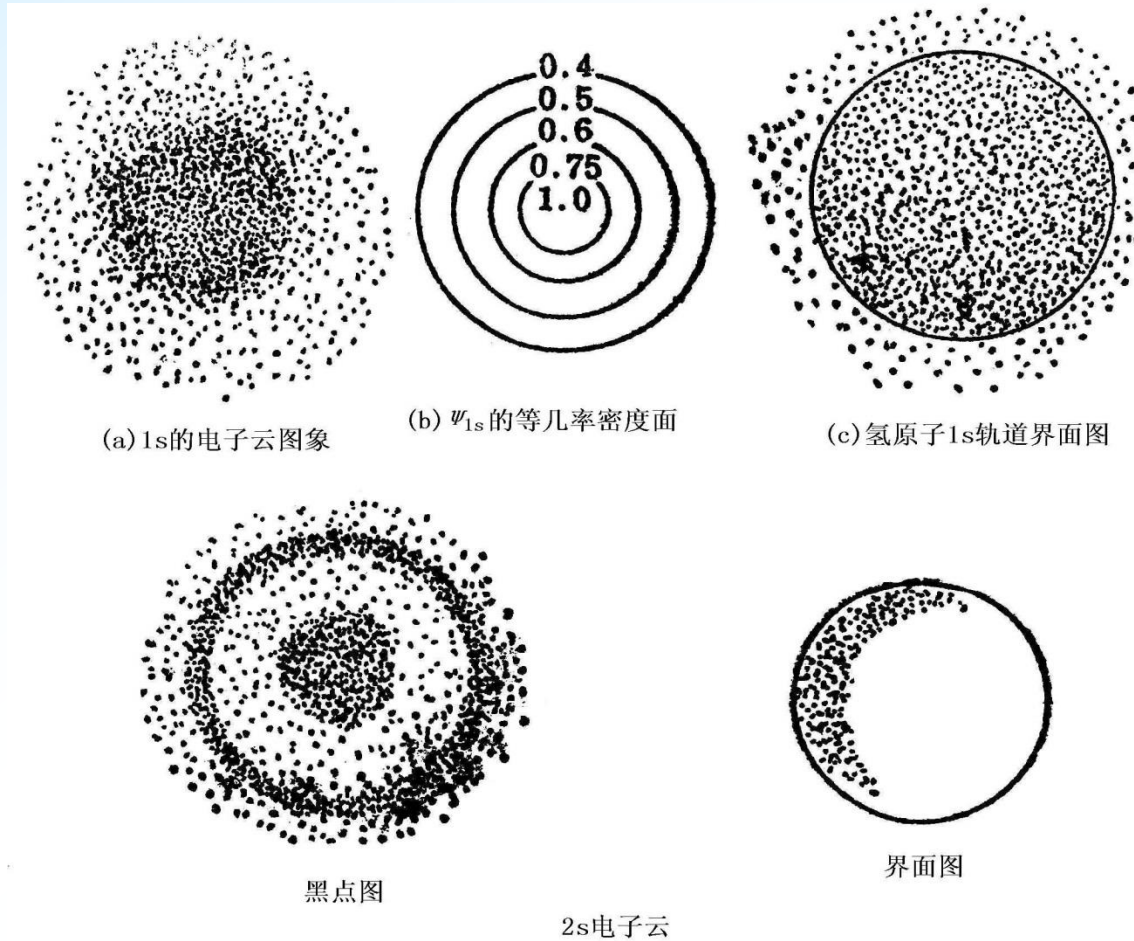


注意：

- ① 原子轨道角度分布图只与 $l$ ， $m$ 有关，与 $n$ 无关，因此只要 $l$ 和 $m$ 相同的原子轨道，它们的角度分布图相同。
- ② 除s轨道外，p、d等轨道的角度分布图都有“+”“-”之分，正负号不表示正负电荷，而表示的是波函数角度部分 $Y(\theta, \varphi)$ 取值的正负。

# (三) 电子云的图形表示、径向分布和角度分布

## 1. 电子云、等密度面与界面图



## s电子云、等密度面与界面图

变量分离：

$$|\psi(r, \theta, \varphi)|^2 = R^2(r) Y^2(\theta, \varphi)$$



径向部分

密度径向分布函数



角度部分

密度角度分布函数

## 2. 电子云的径向分布图

✱电子云的**概率密度**径向分布图： $R^2(r) \sim r$

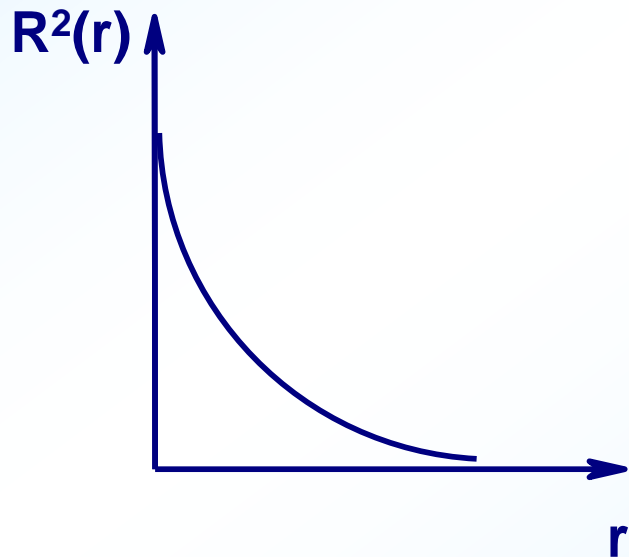
✱电子云的**概率**径向分布图： $4\pi r^2 R^2(r) \sim r$



(1) 电子云的概率密度径向分布图:  $R^2(r) \sim r$

表示距核半径为 $r$ 的某点单位体积内电子出现的概率密度

1s电子云的概率密度径向分布图

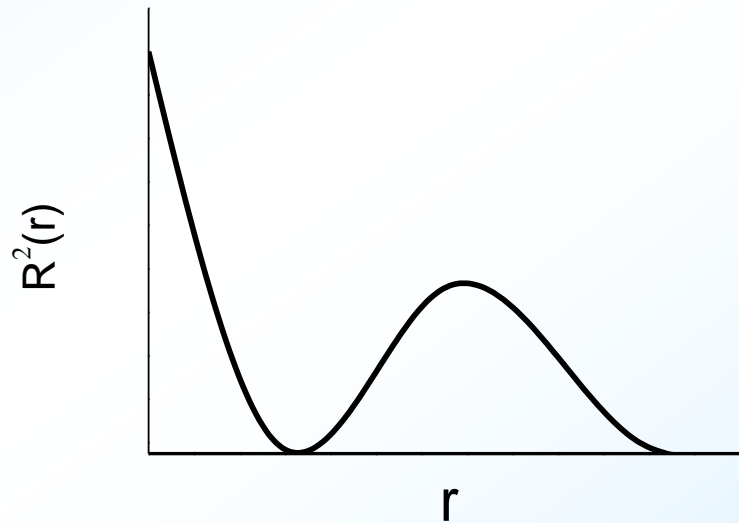


$$R_{1,0} = 2\left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{zr}{a_0}}$$

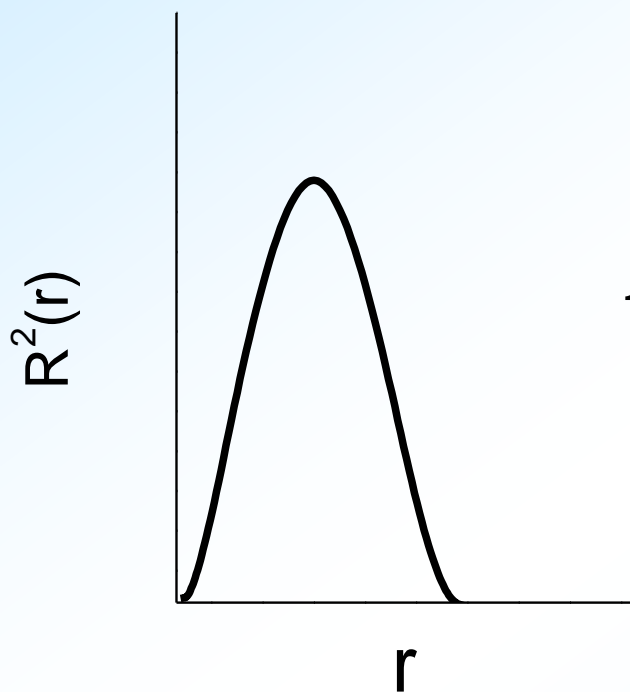
$$R_{1,0}^2 = 4\left(\frac{z}{a_0}\right)^3 e^{-\frac{2zr}{a_0}}$$

## 2s电子云的概率密度径向分布图

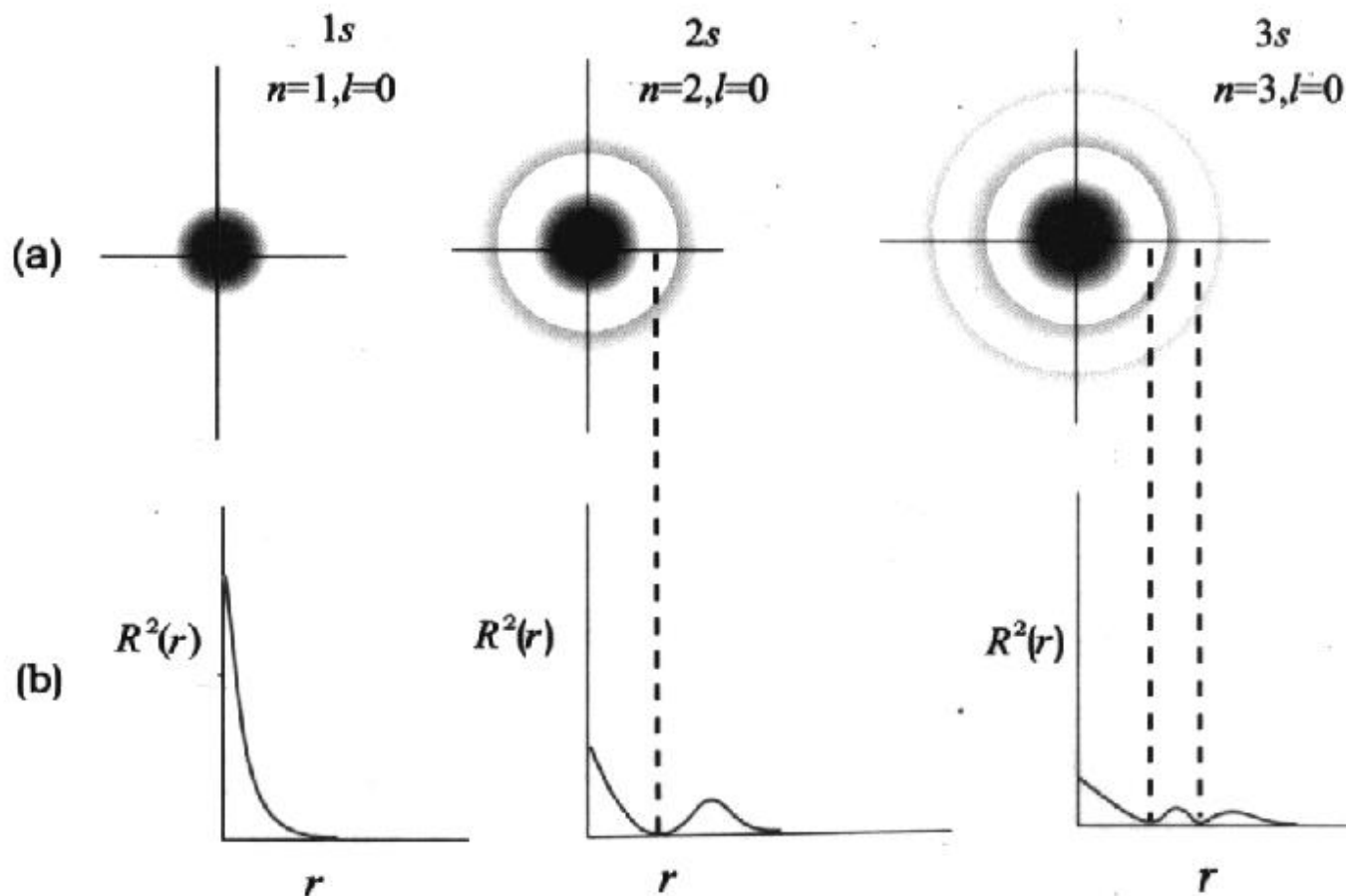
$$R_{2,0}^2 = \frac{1}{8} \left( \frac{z}{a_0} \right)^3 \left( 2 - \frac{zr}{a_0} \right)^2 e^{-\frac{zr}{a_0}}$$



## 2p电子云的概率密度径向分布图



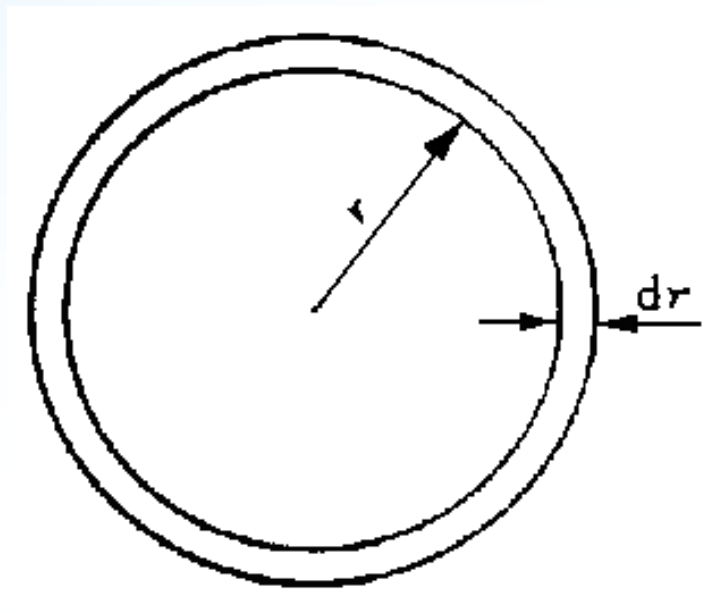
$$R_{2,1}^2(r) = \frac{1}{24} \left( \frac{z}{a_0} \right)^5 r^2 e^{-\frac{zr}{a_0}}$$



$ns$ 轨道电子云的概率密度径向分布图  
和 $ns$ 电子云的对比

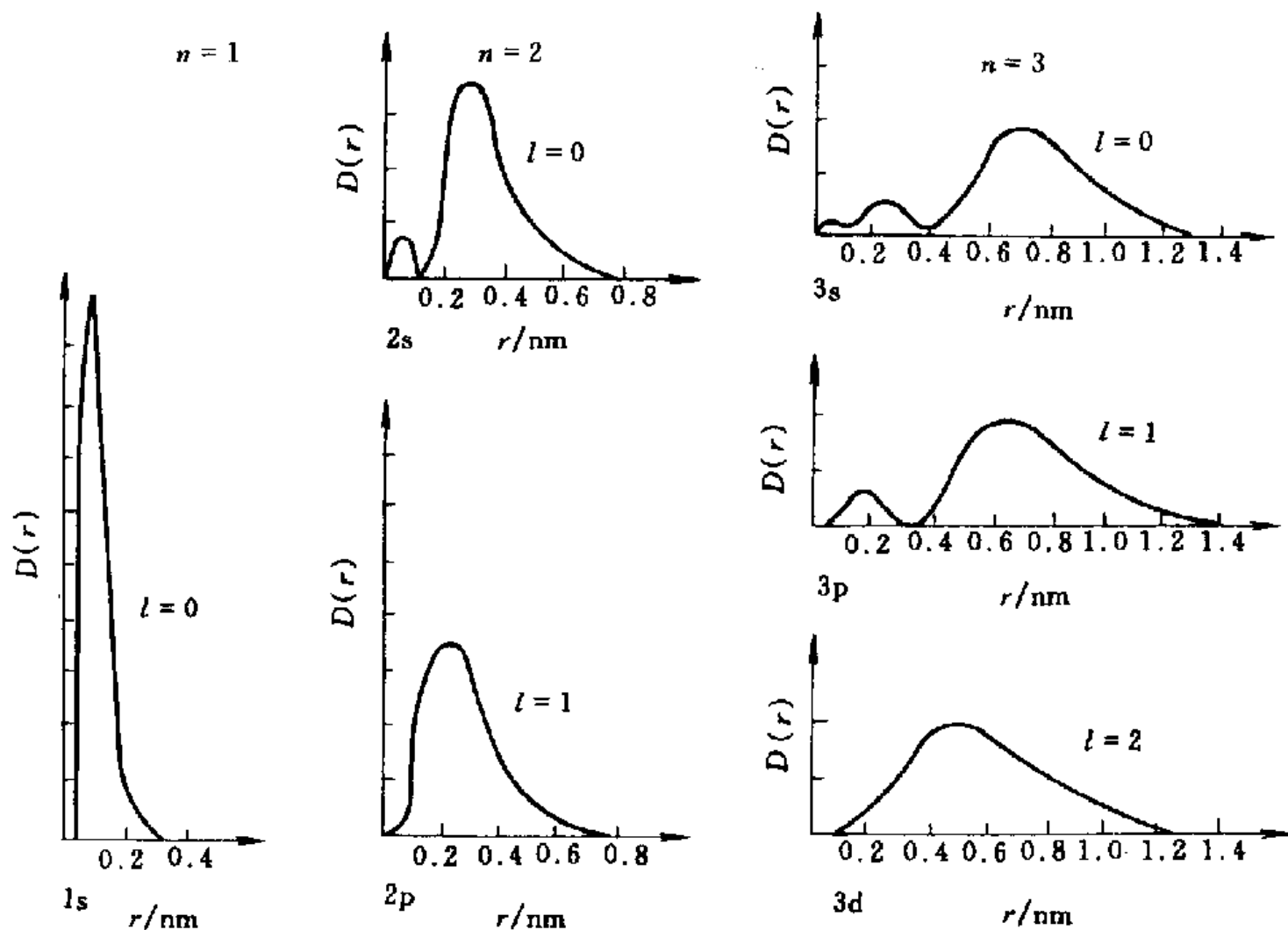
## (2) 电子云的概率径向分布图: $D(r) \sim r$

反映电子在距核为 $r$ 的单位厚度球壳内出现的概率随 $r$ 的变化

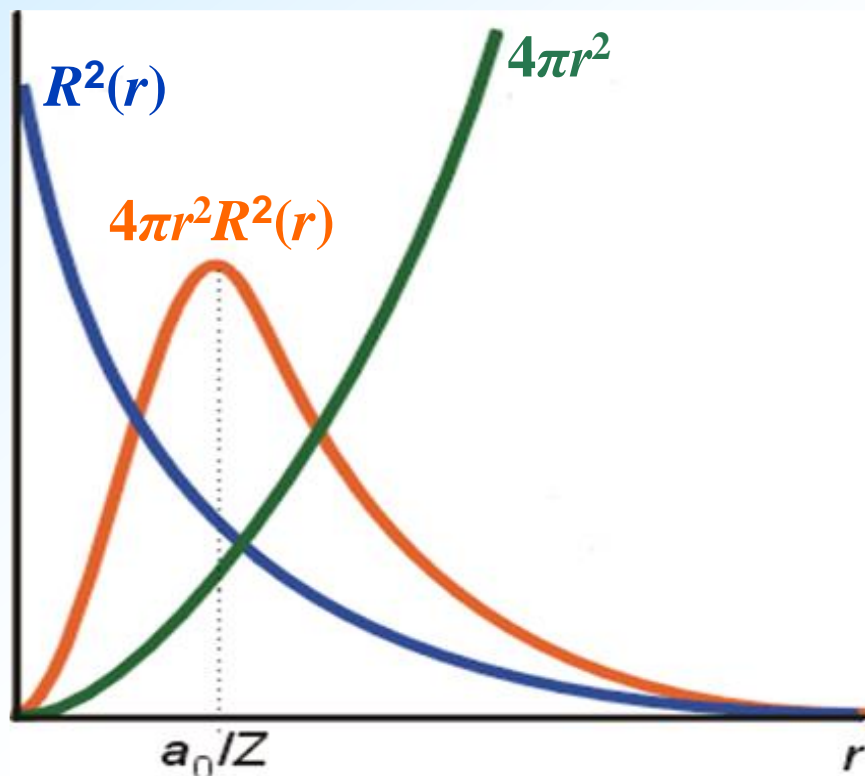


球壳中电子出现的概率:  $|\psi|^2 \cdot 4\pi r^2 dr$

电子云概率径向分布函数:  $D(r) = 4\pi r^2 R^2(r)$



氢原子各轨道的电子云概率径向分布图



1s电子云径向分布图的两种表示方法

电子云概率密度径向分布图（蓝色曲线）

电子云概率径向分布图（橙色曲线）

## 关于电子云概率径向分布图的说明：

✱ 概率极大值与概率密度极大值并不一致

✱ 电子云概率径向分布图极大值峰数为  $(n-1)$  个

$ns$ 轨道,  $n-0=n$ 个峰,  $1s$ 轨道1个峰,  $2s$ 轨道2个峰

$np$ 轨道,  $n-1$ 个峰,  $2p$ 轨道1个峰,  $3p$ 轨道2个峰

$nd$ 轨道,  $n-2$ 个峰,  $3d$ 轨道1个峰,  $4d$ 轨道2个峰

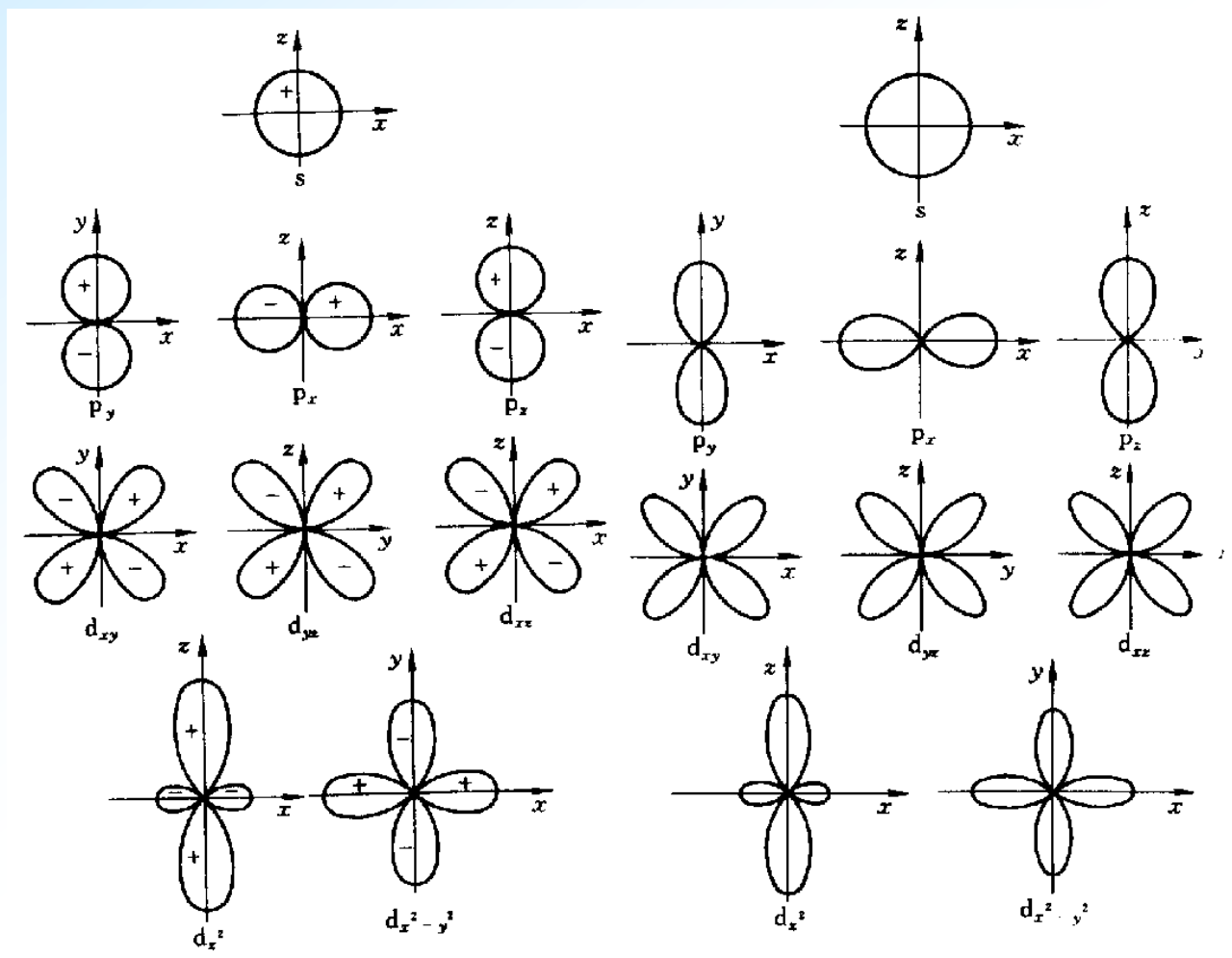
$ns$ 比 $np$ 多一个峰,  $np$ 比 $nd$ 多一个峰



✱  $n$ 相同时，电子活动区域相近。 同一电子层中， $l$ 越小，**第一个峰**离核越近，距核的距离为： $ns < np < nd < nf$ 。说明 $l$ 小的电子有较大的钻穿到核附近的能力。

✱  $n$ 不同时，电子活动区域不同； $n$ 越大，电子云径向分布的**最大峰**离核越远，电子距核平均距离也越大，能量也越大。

### 3. 电子云的角度分布图: $Y^2(\theta, \phi) \sim \theta, \phi$



原子轨道角度分布图与相应的电子云角度分布图

✱ 电子云角度分布图与相应的原子轨道角度分布图相似。

✧ 原子轨道角度分布有正、负，电子云角度分布图没有正负。

✧ 电子云角度分布图比原子轨道角度分布图瘦。

## 第四节 多电子原子的核外电子排布

### 一. 屏蔽效应和钻穿效应

#### (一). 屏蔽效应

**屏蔽效应 (shielding effect)**：多电子原子中其余电子对指定电子的排斥作用使得部分核电荷抵消的作用

**屏蔽常数  $\sigma$** ：抵消的核电荷数，表示电子间排斥作用将原有核电荷削弱的程度

**有效核电荷  $Z^*$** ：剩余的核电荷

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

主要考虑指定电子的内层和同层电子对其的屏蔽作用，其中尤以内层电子的屏蔽作用较强。

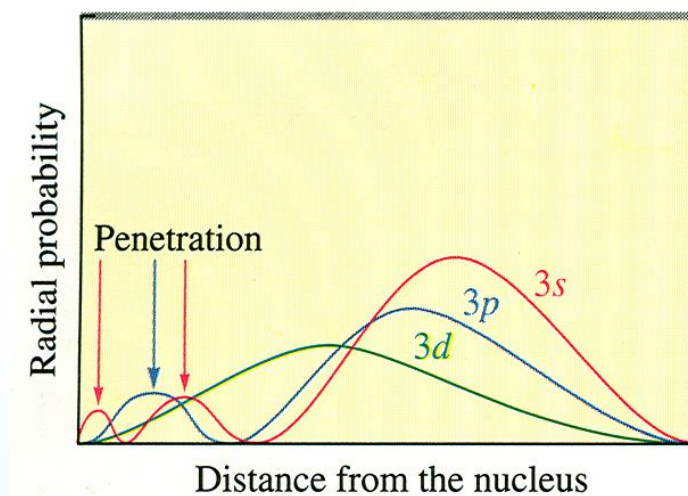
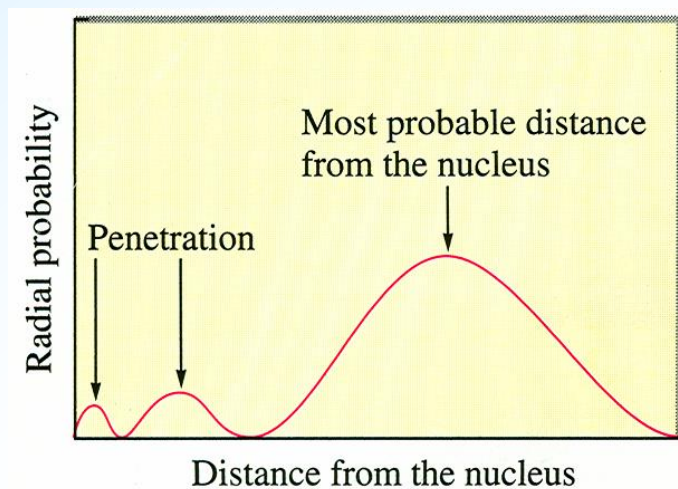
（Slater 经验规则）

## (二) . 钻穿效应

$n$ 相同,  $l$ 不同时:

电子云概率径向分布的第一个峰离核距离:

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



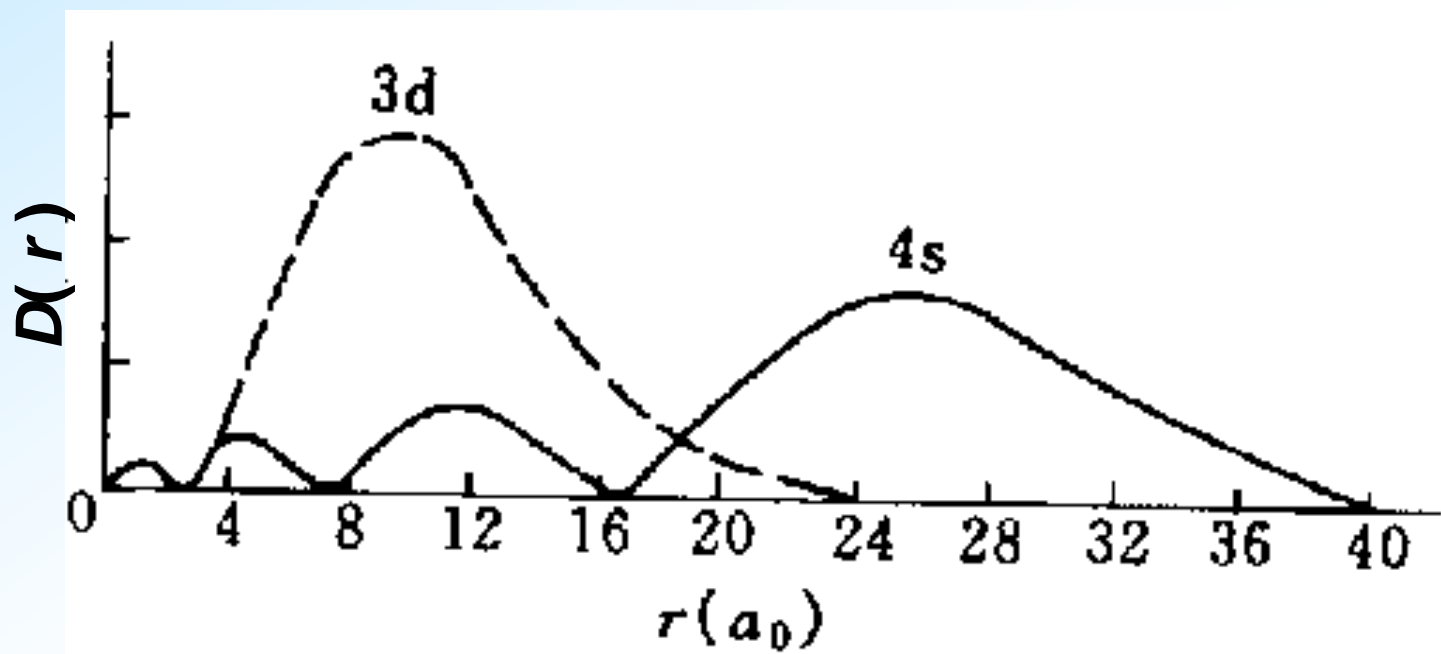
原子轨道能量顺序:

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

## 钻穿效应（Penetration effect）：

主量子数 $n$ 较大而角量子数 $l$ 较小的外层电子穿过内层电子，钻到原子核附近，使屏蔽效应减弱，有效核电荷增加，电子能量降低的现象。

$n, l$  都不同时:



能级交错:  $E_{4s} < E_{3d}$

能级交错现象往往发生在钻穿能力强的 $ns$ 轨道与钻穿能力较弱的 $(n-1)d$  或 $(n-2)f$  轨道之间, 遵循:

$$E_{ns} < E_{(n-2)f} < E_{(n-1)d} < E_{np}$$



多电子原子电子的能级与 $n, l$ 的关系如下:

①  $l$  相同,  $n$  不同时,  $n$  越大, 轨道能量越高。

$$E_{ns} > E_{(n-1)s} > E_{(n-2)s} \cdots$$

$n$  越大, 电子离核的平均距离越大, 受内层电子的屏蔽作用增大, 核对指定的电子引力小, 故能量高。

②  $n$  相同,  $l$  不同时,  $l$  越大, 轨道能量越高。

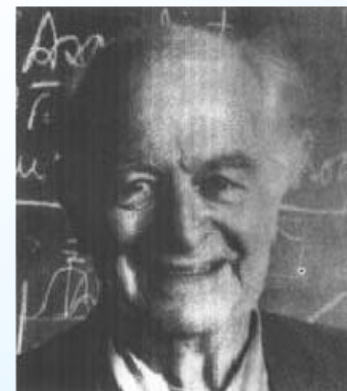
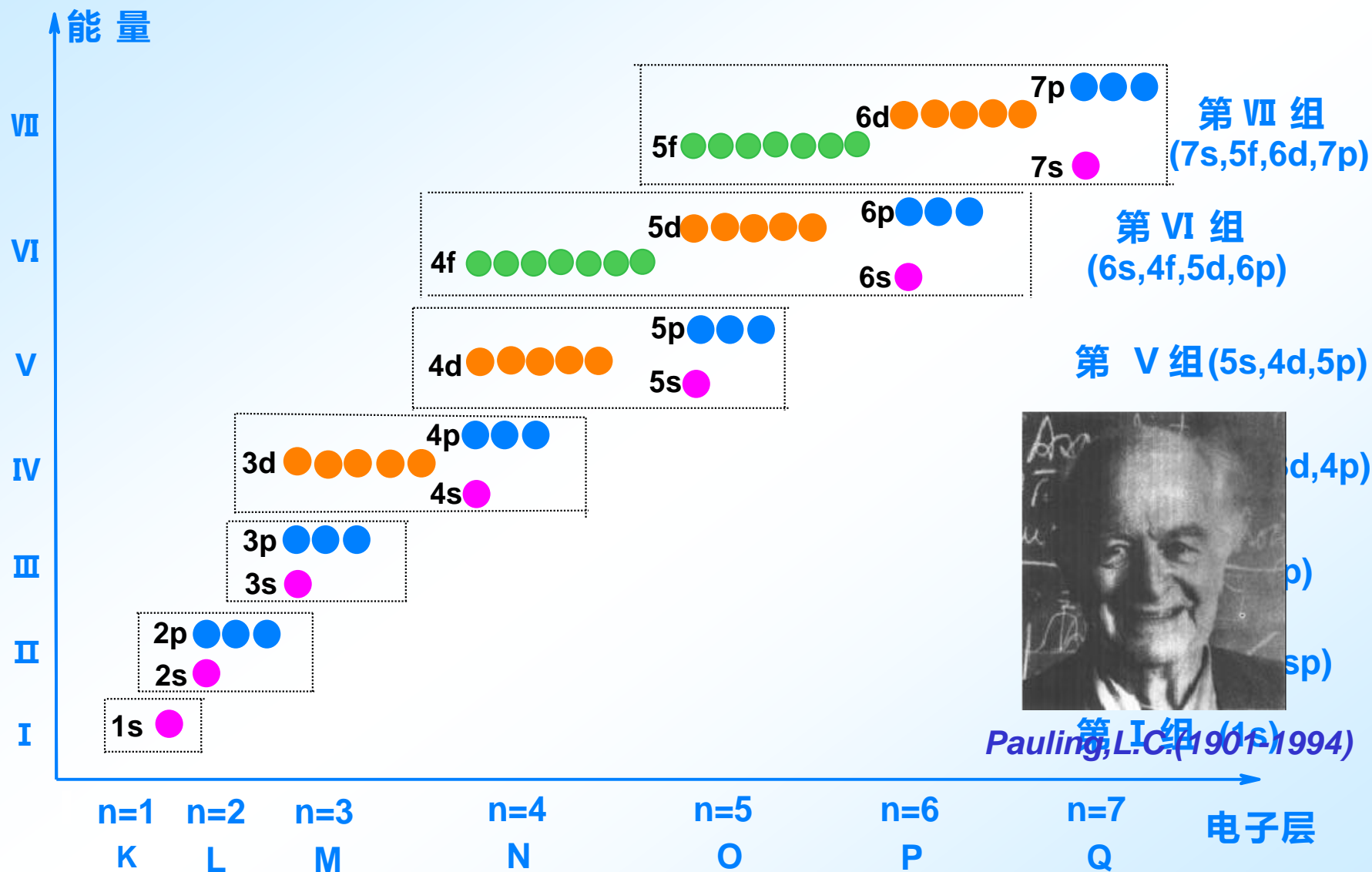
$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$$

$l$  越小的电子在径向分布上第一个峰越靠近核, 钻穿效应越明显, 回避其它内层电子的屏蔽作用强, 轨道能量越低。反之亦然。

③ 当  $n$  和  $l$  都不相同时, 可能出现能级交错。

$$E_{ns} < E_{(n-2)f} < E_{(n-1)d} < E_{np}$$

## 二. 多电子原子轨道的能级



Pauling, L.C. (1901-1994)

Pauling原子轨道能级图

## $(n+0.7l)$ 规则：

$(n+0.7l)$  数值大小顺序对应于轨道能量的高低顺序，原子轨道的  $(n+0.7l)$  值越大，能级越高；

将  $(n+0.7l)$  第一位数字相同的能级划分为一个能级组，并按照第一位数字称为第几能级组。



徐光宪

4s

3d

4p

4.0

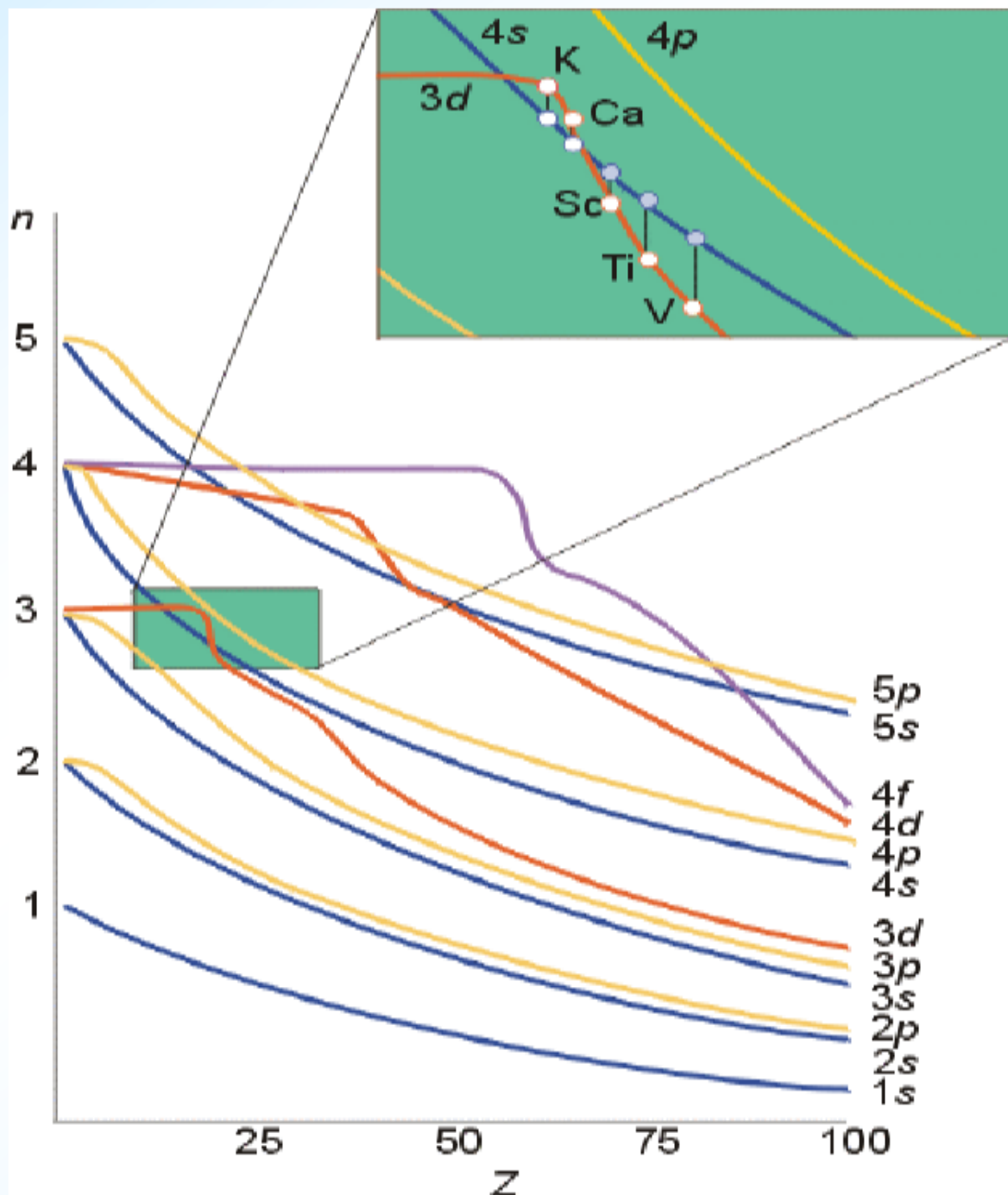
4.4

4.7

第IV能级组

# Cotton原子 轨道能级图

- ★同名原子轨道的能量随着原子序数的增加而递减；
- ★不同轨道的能量递减的幅度不同



例如:  $\text{Fe} (3d^6 4s^2) \rightarrow \text{Fe}^{2+} (3d^6 4s^0) + 2e^-$

而不是  $\text{Fe}^{2+}(3d^4 4s^2)$ , 由此表明Fe中  $E_{3d} < E_{4s}$

## 三、基态原子的核外电子排布

### (1) Pauli不相容原理

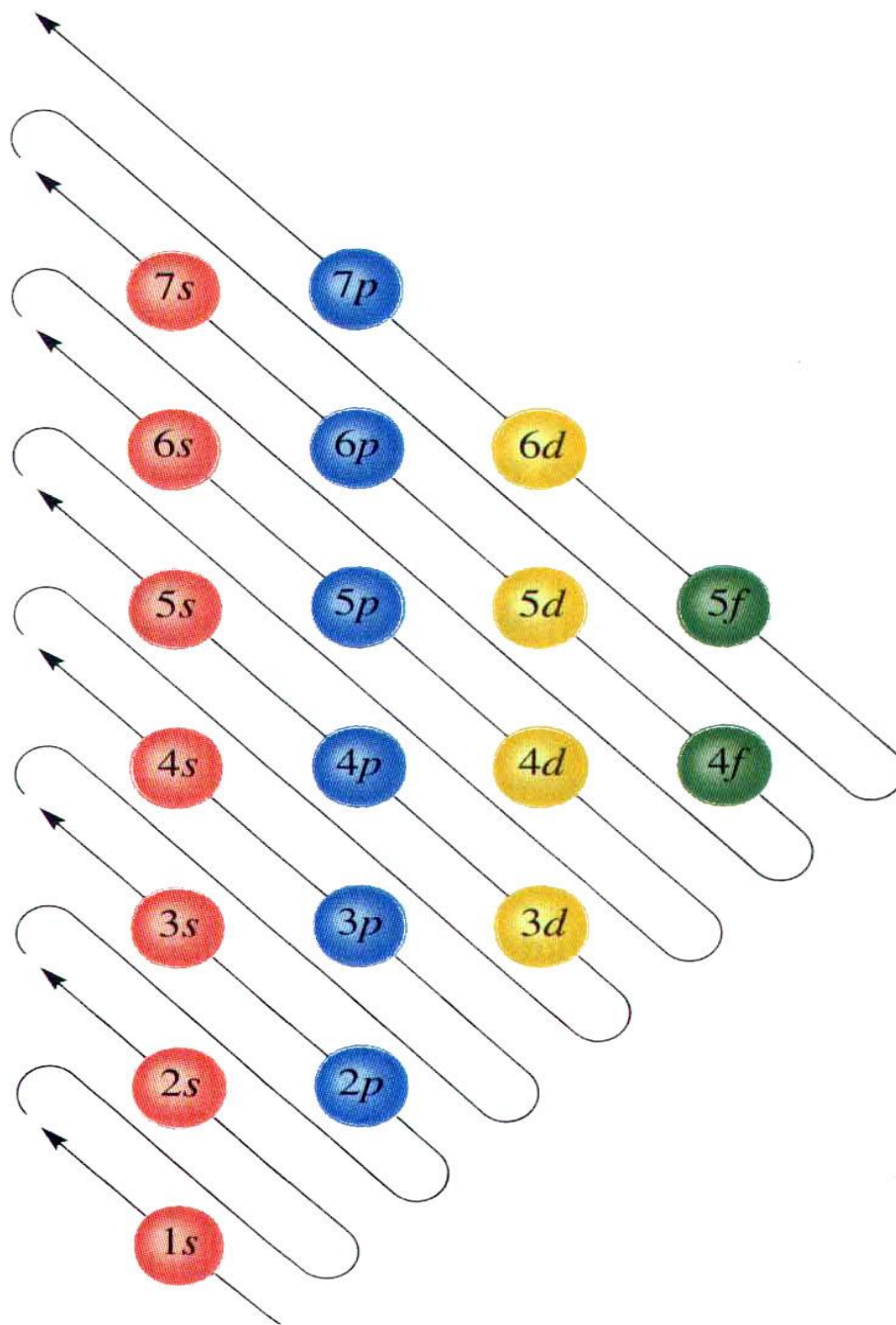
一个原子轨道中最多只能容纳两个电子，且两电子自旋方向相反。

### (2) 能量最低原理

在不违背Pauli原理的前提下，核外电子应尽可能先占据能量最低的轨道，然后按照原子轨道能级图的次序，依次填入能量较高的轨道。



# 电子排布顺序

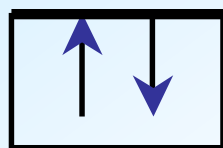




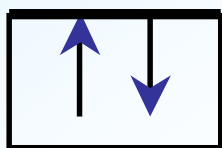
### (3) 洪特规则

电子在等价轨道上排布时，将尽可能占据不同的轨道，且自旋方向相同。

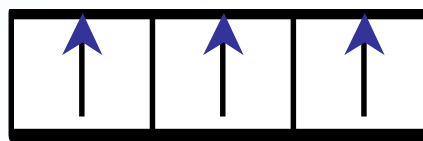
${}^7\text{N}$ :



1s

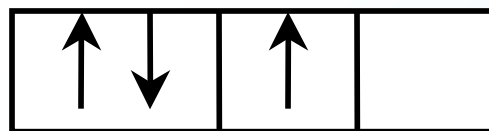
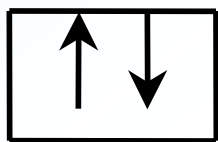
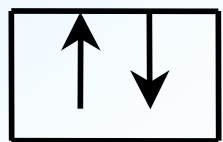


2s



2p

✓



✗

特例：等价轨道全满、半满或全空的状态比较稳定



## 原子的电子排布式：

- ★ 根据以上核外电子排布的三原则和原子序数，可以写出元素的电子排布式。
- ★ 电子排布式通常仅表现电子层结构而不表示填充顺序，故书写时通常先写3d，后写4s。
- ★ 为书写方便起见，常将内层电子分布式用相同电子数的稀有气体符号加括号表示，成为原子芯。

$_{26}\text{Fe}$ 的电子排布式： $[\text{Ar}]3\text{d}^64\text{s}^2$

原子芯 $[\text{Ar}]$ 表示 $1\text{s}^22\text{s}^22\text{p}^63\text{s}^23\text{p}^6$