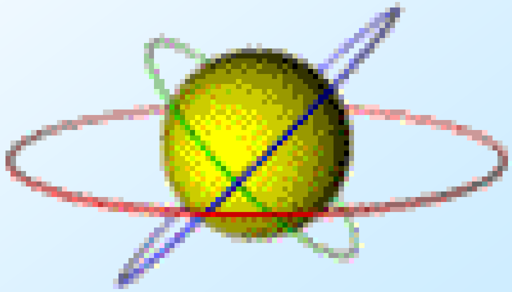
第十章　　原子结构

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

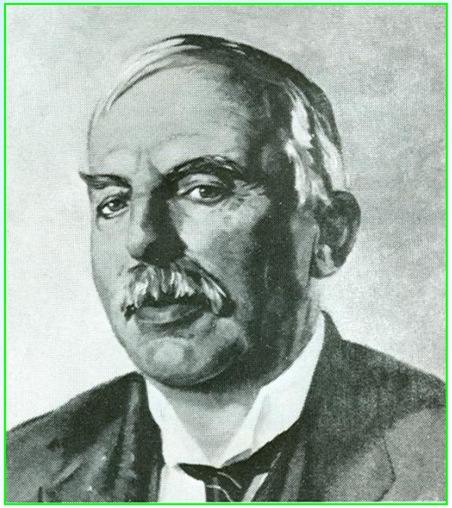
★ 19世纪初，Dalton的原子论

★ 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



该模型认为：

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：

在原子中，电子不是在任一轨道上绕核运动，而是在一些符合一定条件的轨道上运动。

在这些轨道上运动的电子处于稳定状态，既不放出能量，也不吸收能量，这些状态叫做**原子的定态**。

（2）量子化：

核外一定轨道上运动的电子能量是不连续的，轨道的角动量*L*必须等于*h*/2π的整数倍。

$$L = n \cdot \frac{h}{2\pi}$$

离核最近的轨道上的电子能量最低，轨道离核越远，其上运动的电子能量就越高，氢原子符合量子化条件的核外原子轨道的能量为：

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

*n*取正整数，称为量子数（quantum number）

*Z*为核电荷数

- **基态 (ground state):** 电子位于能量最低的轨道
- **激发态（excited state）：** 当原子从外界吸收能量，电子可以跃迁到离核较远的轨道上去，此时原子和电子所处的状态

（3）能级跃迁：

当电子从能量为E_2的能级跃迁到能量为E_1的能级时，会吸收或者辐射电磁波，电磁波的频率符合下式：

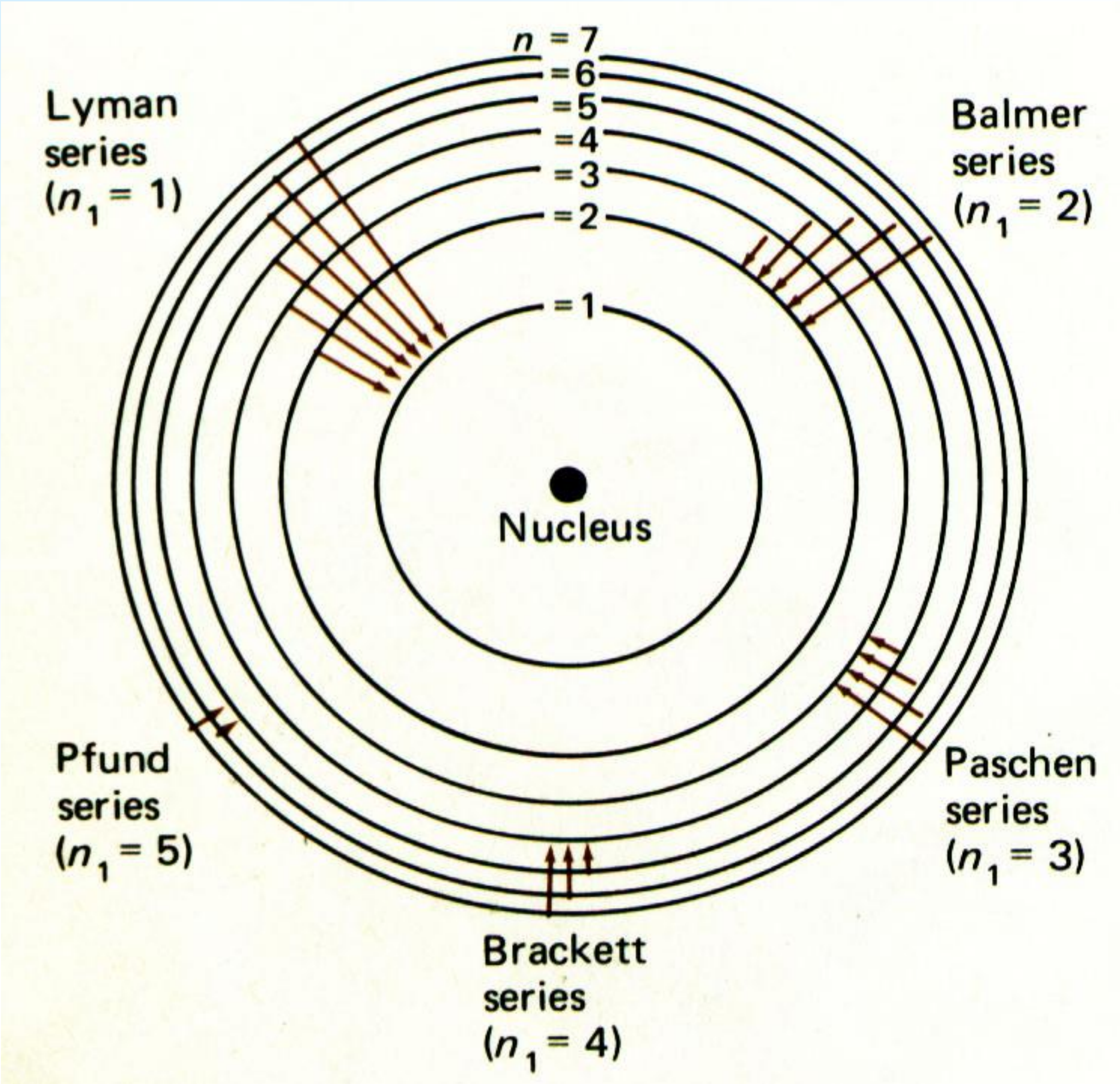
$$h\nu = |E_2 - E_1|$$

$$\nu = \frac{|E_2 - E_1|}{h}$$

ν：电磁波的频率

E：电子所处轨道的能量

h：Planck常量，6.626×10^{-34} J•S



n = 7
= 6
= 5
= 4
= 3
= 2
= 1
Nucleus
Lyman series (n_1 = 1)
Balmer series (n_1 = 2)
Paschen series (n_1 = 3)
Brackett series (n_1 = 4)
Pfund series (n_1 = 5)

玻尔理论的成功之处:

- 解释了H原子的线状光谱

Wave type	H_α	H_β	H_γ	H_δ
Calculated value/nm	656.2	486.1	434.0	410.1
Experimental value/nm	656.3	486.1	434.1	410.2

- 说明了原子的稳定性
- 计算氢原子的电离能

获1922年诺贝尔物理学奖

玻尔理论的不足之处：

☹ 不能解释氢原子光谱的精细结构

☹ 不能解释氢原子光谱在磁场中的分裂

☹ 不能解释多电子原子的光谱

忽视了电子
的波动性

第二节　　微观粒子的运动特征

(*Wave-particle duality and uncertainty principle*)

一、微观粒子的波粒二象性

(*Wave-particle duality*)

de Broglie关系式：

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

波动性

粒子性

de Broglie关系式的证实：

Davisson和Gemer（美）、G.P.汤姆森用电子束在晶体或金属箔片表面进行衍射实验

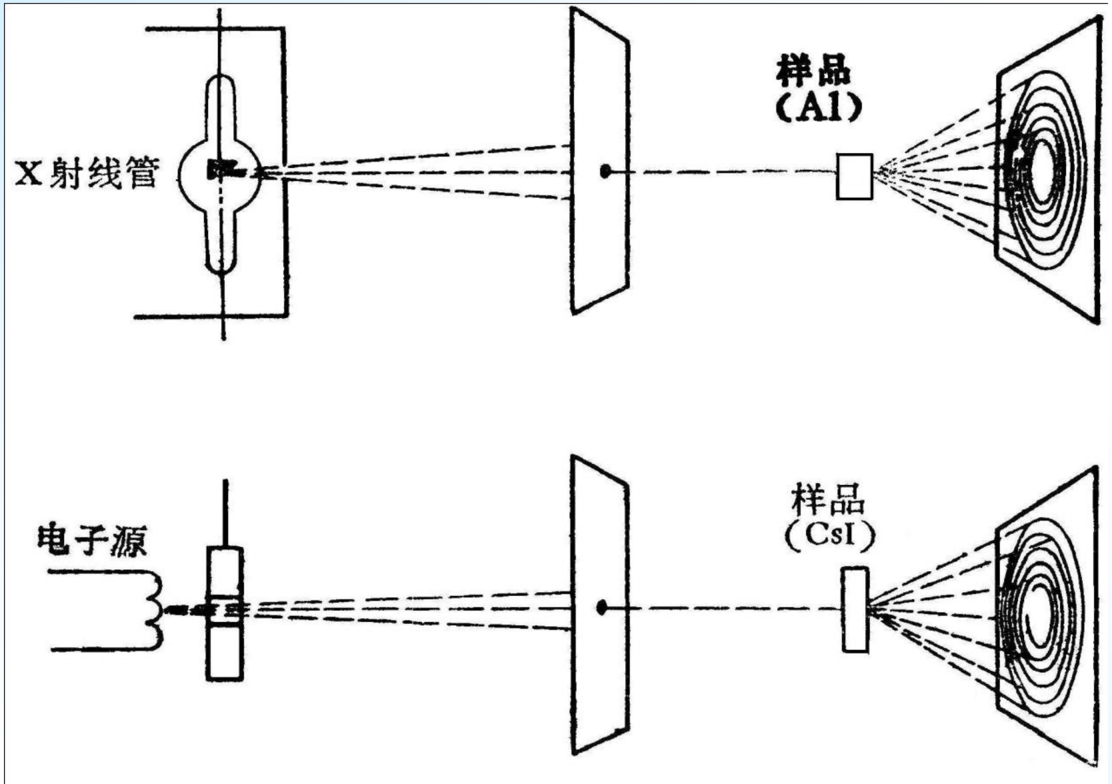
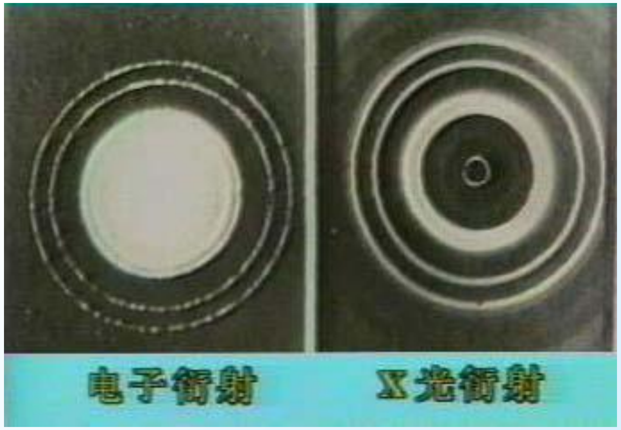
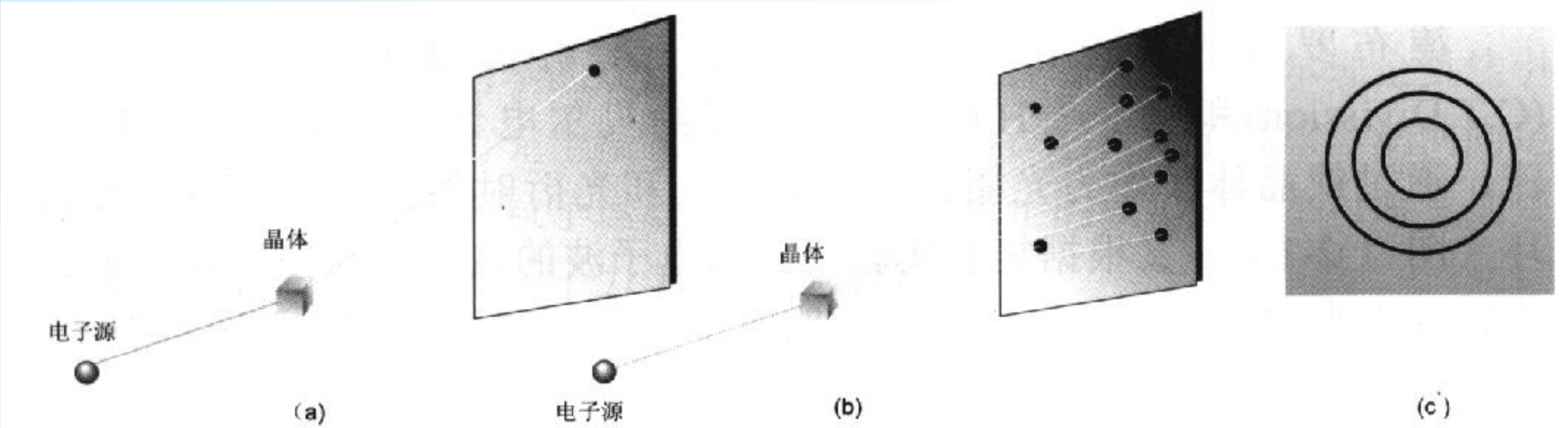


图5-2　电子衍射实验



Schematic drawings of diffraction patterns by X- rays and electrons



单个电子
穿过晶体

多个电子
穿过晶体

电子衍射
累计结果

电子波：反映电子在空间出现的概率

例 1： 设电子运动速率为光速的一半，$v=1.5\times10^{8}\mathrm{m\cdot s^{-1}}$，电子质量$m=9.11\times10^{-31}\mathrm{kg}$，普朗克常量$h=6.626\times10^{-34}\mathrm{J\cdot S}$。试计算该电子的德布罗意波长。

解：$1\mathrm{J}=1\mathrm{kg\cdot m^{2}\cdot s^{-2}}$, $h=6.626\times10^{-34}\ \mathrm{kg\cdot m^{2}\cdot s^{-1}}$

根据德布罗意关系式:

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

$$=\frac{6.626\times10^{-34}\mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}^{2}\cdot\mathrm{s}^{-1}}{9.11\times10^{-31}\mathrm{kg}\times1.5\times10^{8}\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^{-1}}=4.85\times10^{-12}\mathrm{m}$$

例2：(1)电子在1V电压下的速度为5.9×10^{5} m•s^{-1}，电 子 质 量 $m=9.11\times10^{-31}$kg ， 普 朗 克 常 量 $h=6.626\times10^{-34}$J•S， 电 子 波 的 波 长 是 多 少 ？

（2）质量1.0×10^{-8}kg的沙粒以1.0×10^{-2}m•s^{-1}的速度运动，波长是多少？

解：（1）根据德布罗意关系式:

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

$$=\frac{6.626\times10^{-34}\mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}^{2}\cdot\mathrm{s}^{-1}}{9.11\times10^{-31}\mathrm{kg}\times5.9\times10^{5}\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^{-1}}=12\times10^{-10}\mathrm{m}$$

(2) $$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{m\upsilon}$$

$$= \frac{6.626\times10^{-34}\,\mathrm{kg\cdot m^{2}\cdot s^{-1}}}{1.0\times10^{-8}\,\mathrm{kg}\times1.0\times10^{-2}\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}}$$

$$= 6.6\times10^{-24}\,\mathrm{m}$$

二、不确定原理(*uncertainty principle*)

Heisenberg测不准原理（1927年）：

无法同时准确地测定微观粒子的位置和动量

其数学表达式为：

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

Heisenberg W

Δx为粒子的位置不确定量，Δp为动量不确定量

例：电子在原子核附近运动的速度约为$6\times10^{6}\mathrm{m\cdot s^{-1}}$，电子质量为$9.11\times10^{-31}\mathrm{kg}$，原子半径约为$10^{-10}\mathrm{m}$。若速度误差为±1%，电子的位置误差$\Delta x$有多大?

解：　$\Delta v = 6\times10^{6}\mathrm{m\cdot s^{-1}}\times0.01 = 6\times10^{4}\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$

根据测不准原理　$\Delta x\bullet\Delta p\geq\frac{h}{4\pi}$

有：　$$\Delta x\geq\frac{h}{4\pi\bullet\Delta p}=\frac{h}{4\pi m\Delta\upsilon}$$

$$=\frac{6.626\times10^{-34}kg\cdot m^{2}\cdot s^{-1}}{4\pi\times9.1\times10^{-31}kg\times6\times10^{-4}m\cdot s^{-1}}$$

$$=1\times10^{-9}m$$

怎样把波动性和粒子性统一起来呢？

玻恩物质波的“统计规律”（**1926**）：

- 在空间某一点波的强度（波振幅的绝对值的平方）和粒子出现的概率密度（单位体积的概率）成正比，粒子在空间出现的概率可以由波的强度表现出来，因此微观粒子波（物质波）又叫概率波
- 统计性是微观粒子运动的又一特征

第三节　核外电子运动状态的描述

一．波函数和原子轨道

Schrödinger Equation :

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

Ψ：波函数，Schrödinger方程的解

m：微粒的质量；

E：体系的总能量（动能势能之和）；

V：体系的势能（核和电子的吸引能）；

h：Planck常量；x,y,z：电子的位置坐标

$m\ E\ V$：微粒性　　ψ：波动性

波函数ψ的物理意义：

✹表示在核外空间一个质量为m，位置为（x, y, z）的电子在核电场势能作用下的运动状态

✹ ψ是坐标x, y, z的函数，没有直观的物理图像，习惯上称为原子轨道，二者含义相同

✹ ψ^2表示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

量子数（quantum number）：

- ☞ 在量子力学中引入Schrödinger方程求解波函数ψ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*（*principal quantum number*）

取值：*n*可取任意正整数，即$n = 1, 2, 3, \ldots,$

- 决定电子能量的主要因素

氢原子各电子层中电子的能量为：

$$E_n = -\frac{2.179\times10^{-18}}{n^2}$$

- 反映电子在核外空间出现概率最大的区域离核的远近，或者说决定电子离核的平均距离，*n*也称为电子层（**shell**）。

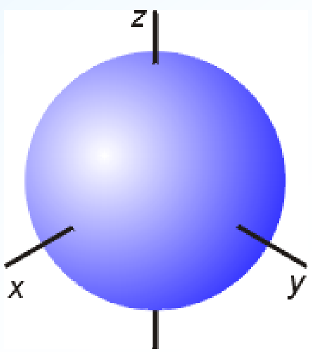
电子层符号	K	L	M	N	O	P	Q …
n	1	2	3	4	5	6	7 …

（二）. 轨道角动量量子数 l

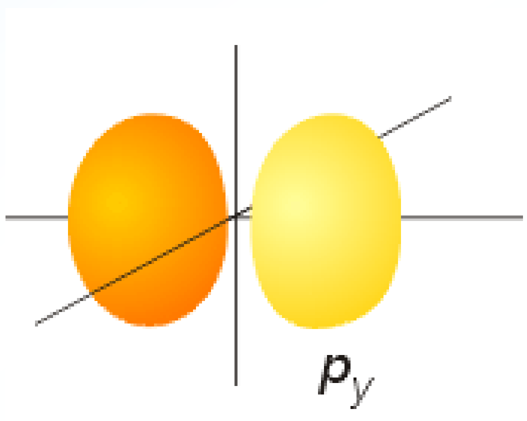
（*orbital angular momentum quantum number*）

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, … ,（n-1）

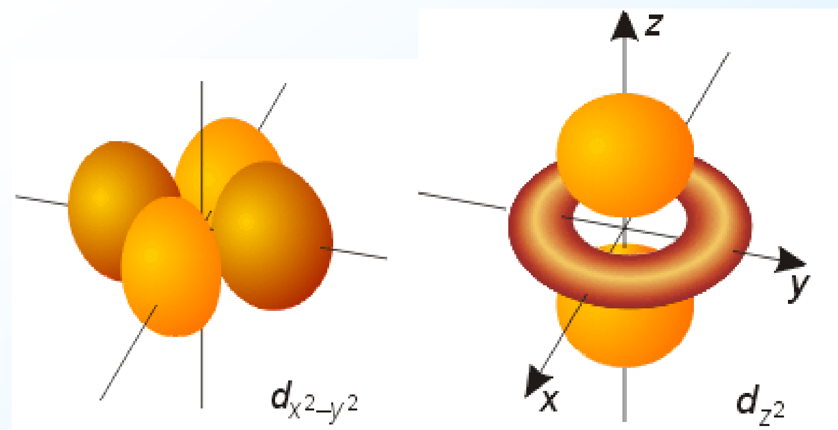
✸ 决定原子轨道（或电子云）的形状



s 轨道
l=0



p 轨道
l=1



d 轨道
l=2

- 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

n	l				
1	0				
2	0	1			
3	0	1	2		
4	0	1	2	3	
5	0	1	2	3	4
电子亚层符号	s	p	d	f	g…

（三）．磁量子数 *m*

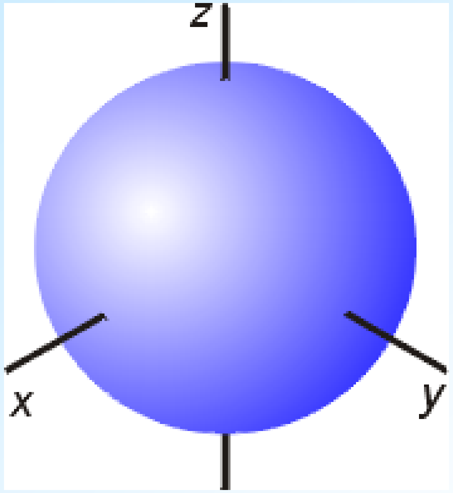
（*magnetic quantum number*）

取值：受轨道角动量量子数的限制，可取值包括0, ±1, ±2, ±3, …, ±*l*

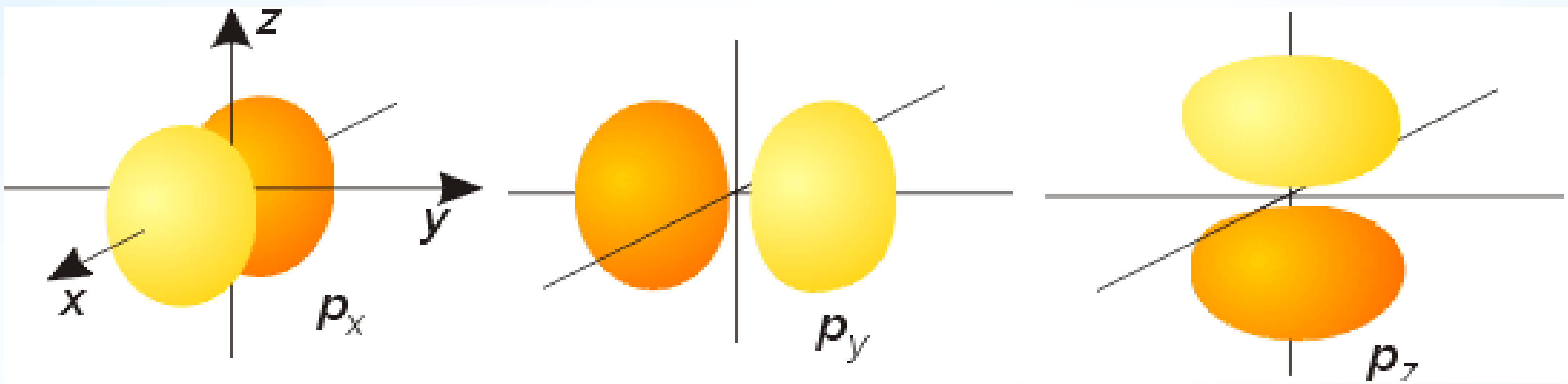
✸ 决定原子轨道和电子云在空间的伸展方向（$2l+1$个方向）

等价轨道（简并轨道）：*n*，*l*相同，*m*不同的轨道

简并数：简并轨道的数目

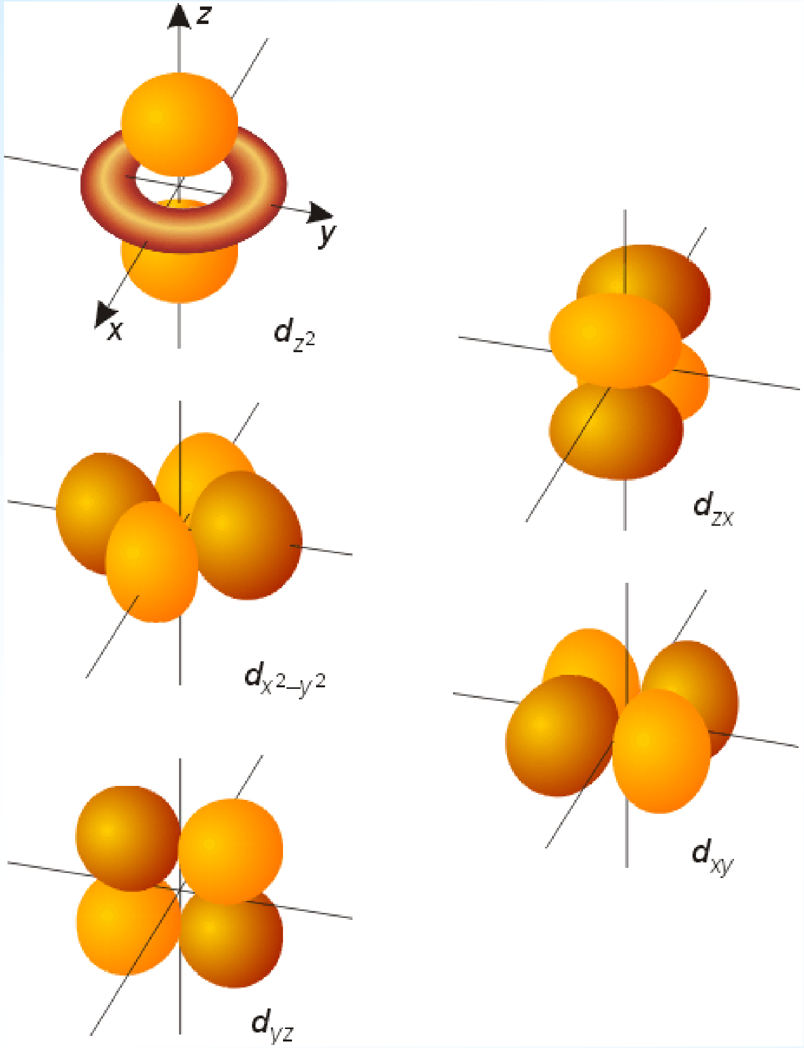


s 轨道(l = 0, m = 0) ,一种取向



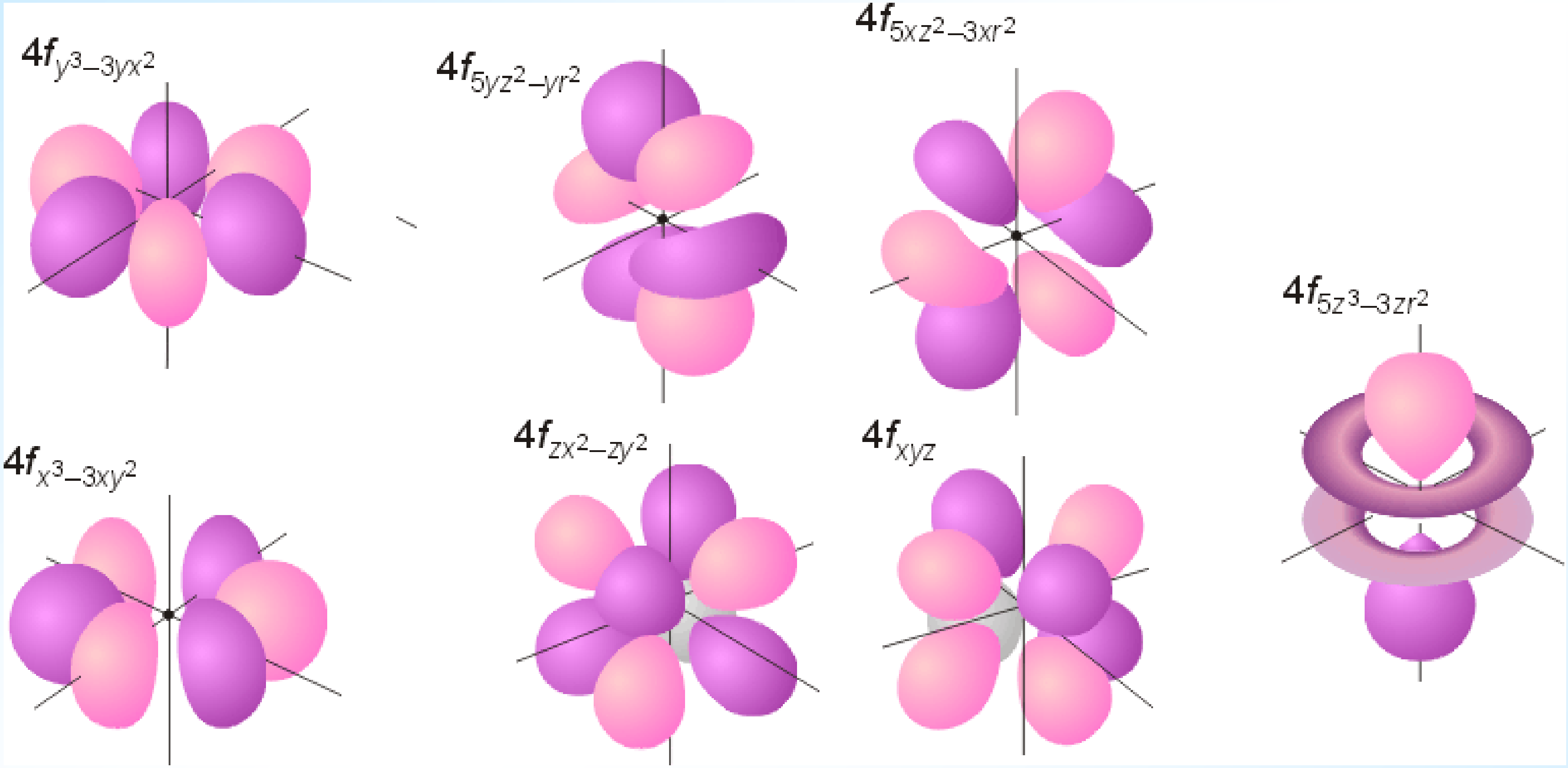
p 轨道(l = 1, m = +1, 0, -1)

三种取向, 三条等价(简并) *p* 轨道



***d* 轨道(l = 2, m = +2, +1, 0, -1, -2)：**

空间五种取向, 五条等价(简并) *d* 轨道



轨道 (l = 3, m = +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3) :
空间七种取向, 七条等价(简并) f 轨道

电子层、电子亚层、原子轨道与*n*, *l*, *m*间的关系

n	电子层	*l*	电子亚层	*m*	各状态的轨道数	各电子层的轨道数(n^2)	各电子层的电子数($2n^2$)
1	K	0	1s	0	1	1	2
2	L	0	2s	0	1	4	8
		1	2p	-1,0,+1	3		
3	M	0	3s	0	1	9	18
		1	3p	-1,0,+1	3		
		2	3d	-2,-1,0,+1,+2	5		
4	N	0	4s	0	1	16	32
		1	4p	-1,0,+1	3		
		2	4d	-2,-1,0,+1,+2	5		
		3	4f	-3,-2,-1,0,+1,+2,+3	7		

（四）自旋角动量量子数 m_s

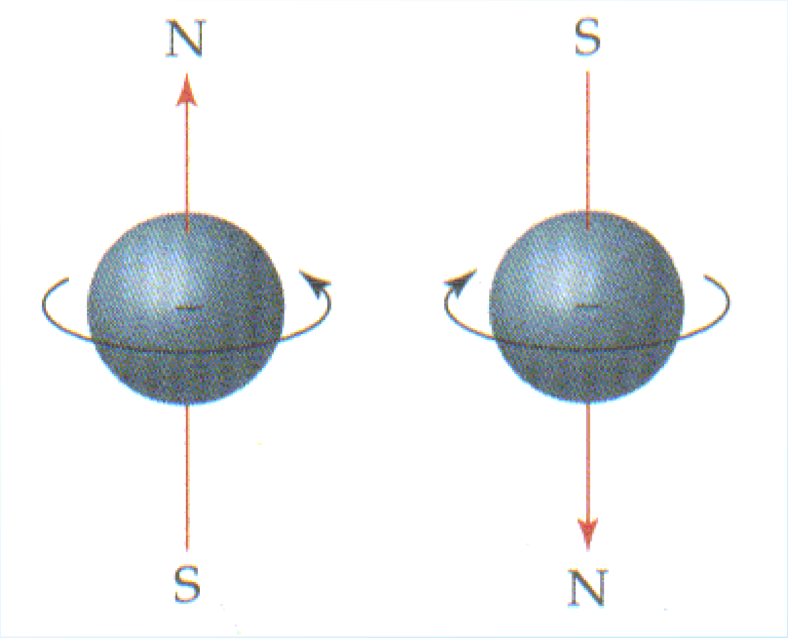
（*spin angular momentum quantum number*）

取值： $-\dfrac{1}{2}$ ， $+\dfrac{1}{2}$

✸ 描述核外电子自旋运动的方向

可用“↑”和“↓”表示

electron spin visualized



例：(1) n=3的原子轨道可有哪些轨道角动量量子数和磁量子数？该电子层有多少原子轨道？

（2）Na原子的最外层电子处于3s亚层，试用n, l, m, m_s来描述它的运动状态。

解：（1）当n=3时，l=0，1，2

当l＝0时，m＝0

当l＝1时，m＝-1，0，+1

当l＝2时，m＝ -2，-1，0，+1，+2

共有9个原子轨道

（2）3s亚层电子的n=3，l=0，m=0

运动状态可以表示为3，0，0，$+\frac{1}{2}$（或 $-\frac{1}{2}$ ）

	n	l	m	m_s
√	2	1	0	+1/2
×	2	2	-1	-1/2
√	3	0	0	+1/2
√	3	1	1	+1/2
×	2	0	-1	-1/2
×	2	3	2	+1/2