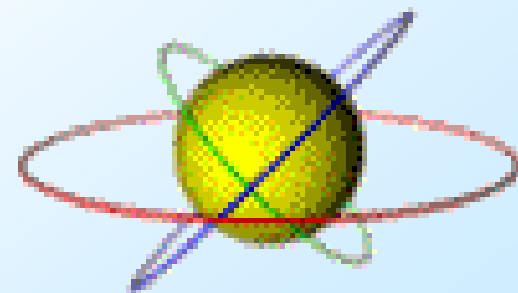


第十章 原子结构

Chapter 10 Atomic Structure and Periodic Table of Elements



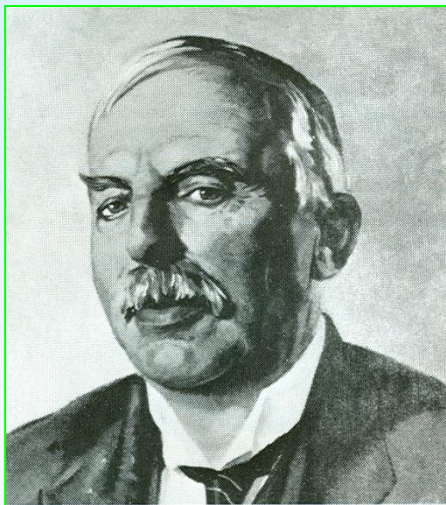
第一节 氢原子光谱和Bohr理论

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 $h/2\pi$ 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：

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

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：

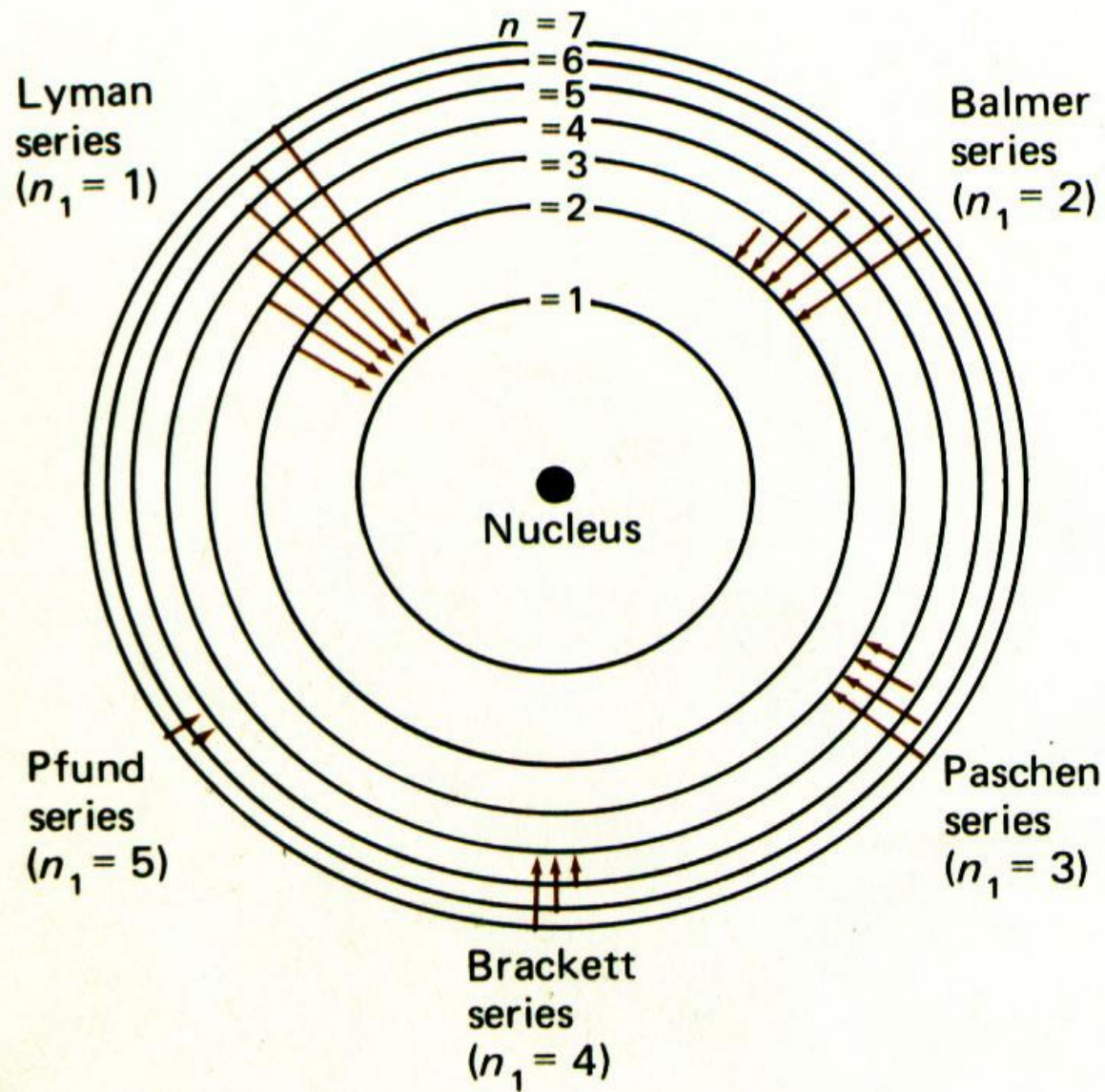
$$h\nu = |E_2 - E_1|$$

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

ν : 电磁波的频率

E : 电子所处轨道的能量

h : Planck常量, $6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$



玻尔理论的成功之处:

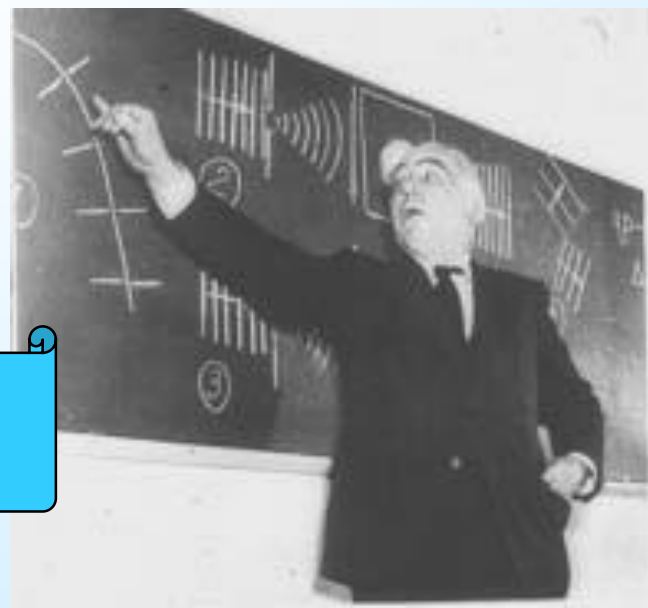
☺ 解释了H原子的线状光谱

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:

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

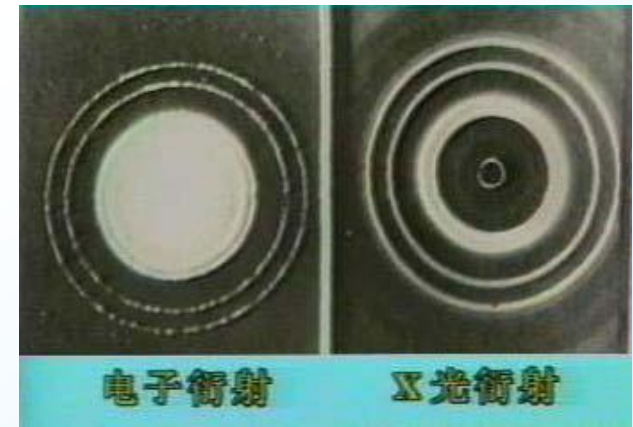
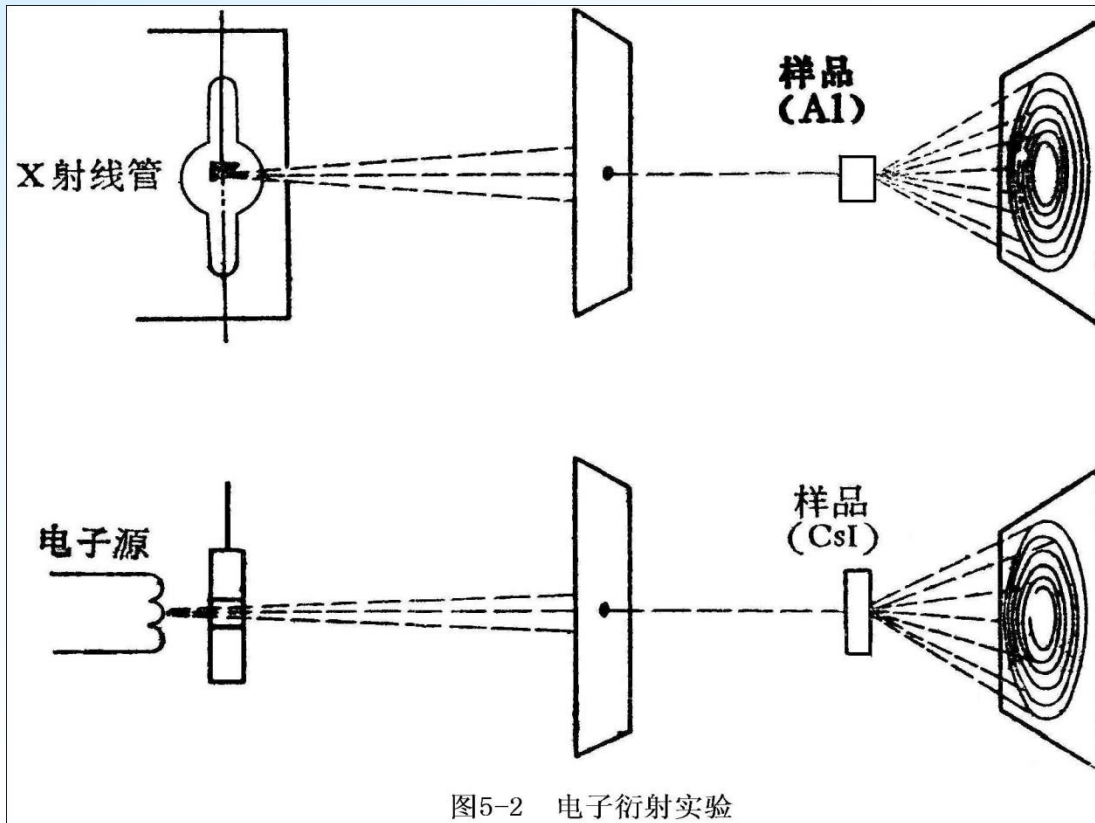
波动性

粒子性

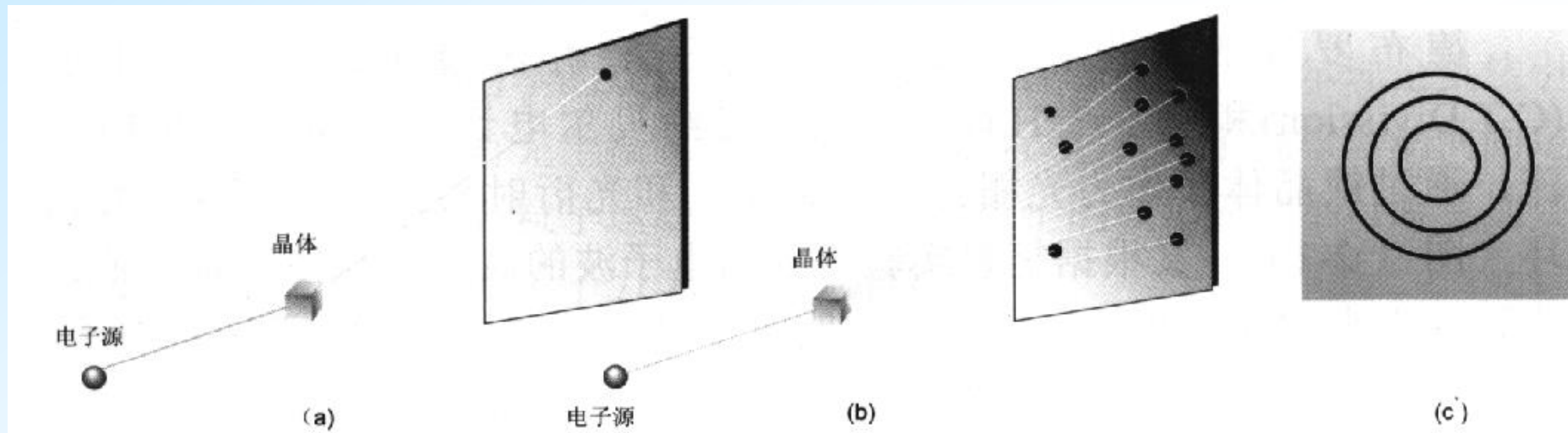


de Broglie关系式的证实:

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



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， $v=1.5 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，电子质量 $m=9.11 \times 10^{-31} \text{kg}$ ，普朗克常量 $h=6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{S}$ 。试计算该电子的德布罗意波长。

解： $1 \text{J}=1 \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$, $h=6.626 \times 10^{-34} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

根据德布罗意关系式：

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

$$= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{9.11 \times 10^{-31} \text{kg} \times 1.5 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}} = 4.85 \times 10^{-12} \text{m}$$

例2: (1)电子在1V电压下的速度为 $5.9 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,
电子质量 $m=9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$, 普朗克常量
 $h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{S}$, 电子波的波长是多少?

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

解: (1) 根据德布罗意关系式:

$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{m v}$$
$$= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 5.9 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 12 \times 10^{-10} \text{ m}$$

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

$$= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{1.0 \times 10^{-8} \text{ kg} \times 1.0 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}$$

$$= 6.6 \times 10^{-24} \text{ m}$$

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 $6 \times 10^6 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，电子质量为 $9.11 \times 10^{-31} \text{kg}$ ，原子半径约为 10^{-10}m 。若速度误差为 $\pm 1\%$ ，电子的位置误差 Δx 有多大？

解： $\Delta v = 6 \times 10^6 \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \times 0.01 = 6 \times 10^4 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

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

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

$$\begin{aligned} &= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{4\pi \times 9.1 \times 10^{-31} \text{kg} \times 6 \times 10^4 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}} \\ &= 1 \times 10^{-9} \text{m} \end{aligned}$$

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 $n = 1, 2, 3, \dots$,

✱ 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:

$$E_n = -\frac{2.179 \times 10^{-18}}{n^2}$$

- ✱ 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）。

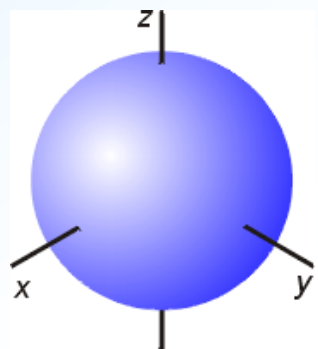
电子层符号	K	L	M	N	O	P	Q ...
n	1	2	3	4	5	6	7 ...

(二) . 轨道角动量量子数 l

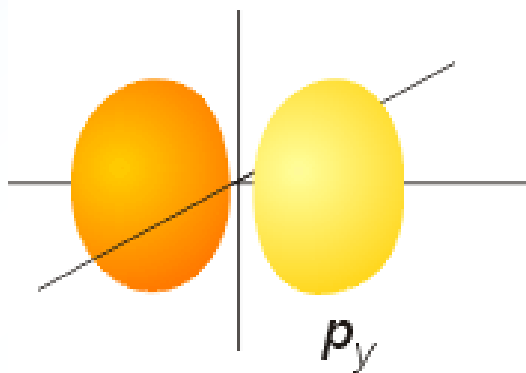
(*orbital angular momentum quantum number*)

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

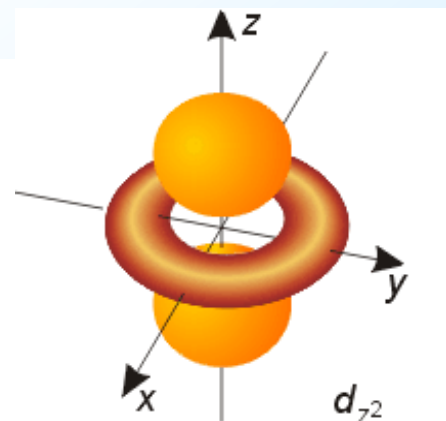
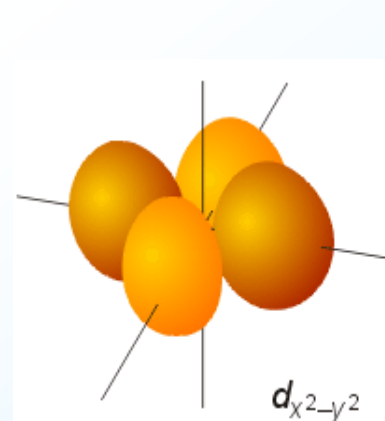
✱ 决定原子轨道（或电子云）的形状



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

<i>n</i>	<i>l</i>				
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

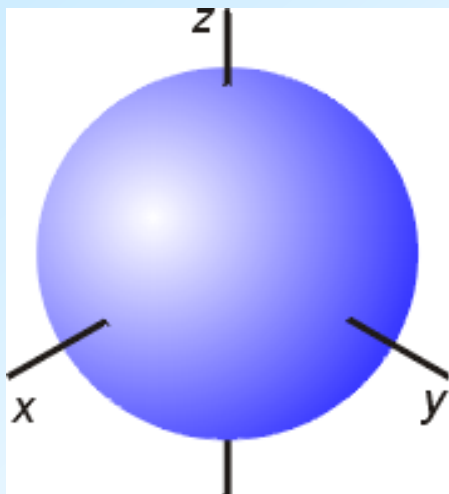
(*magnetic quantum number*)

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

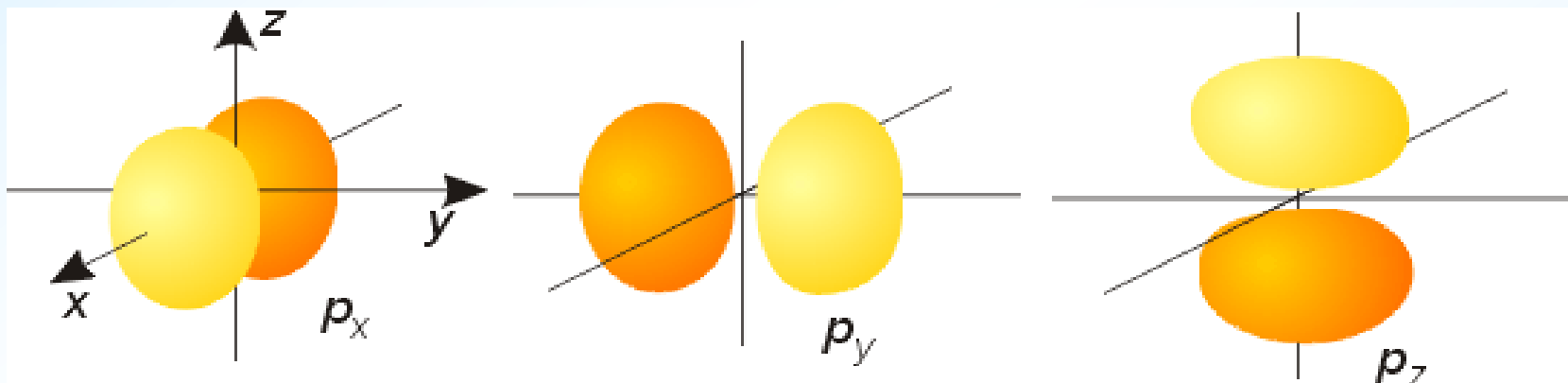
✱ 决定原子轨道和电子云在空间的伸展方向
($2l+1$ 个方向)

等价轨道（简并轨道）： n, l 相同， m 不同的轨道

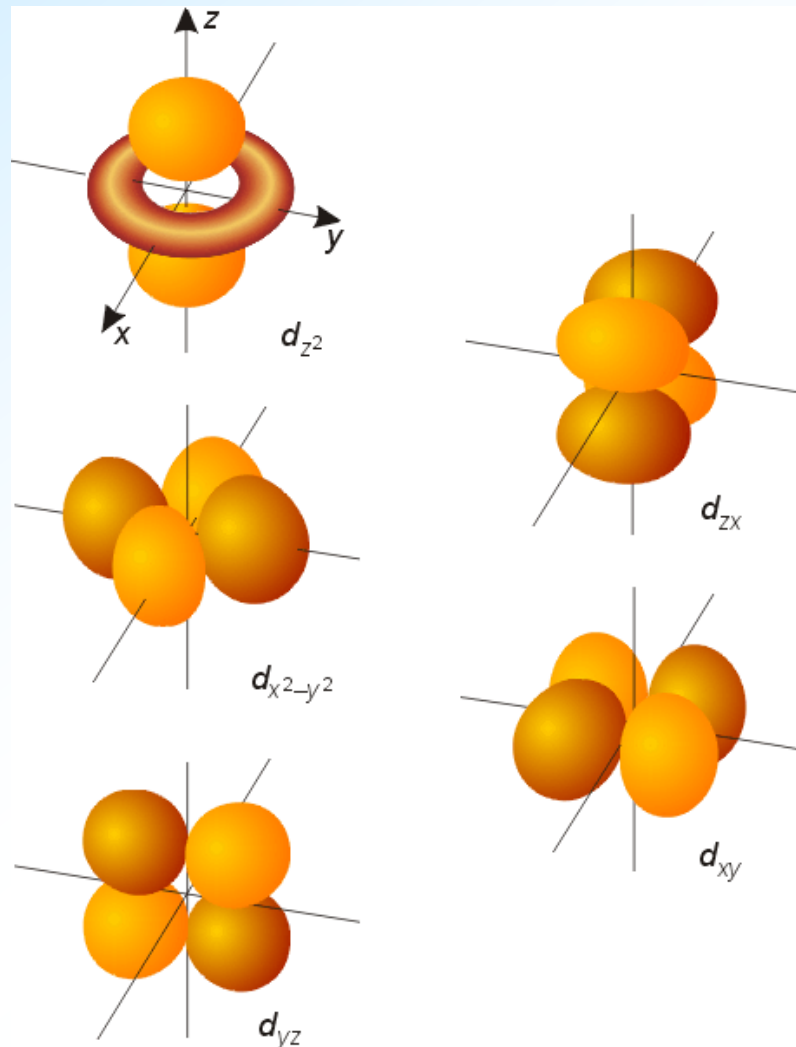
简并数：简并轨道的数目



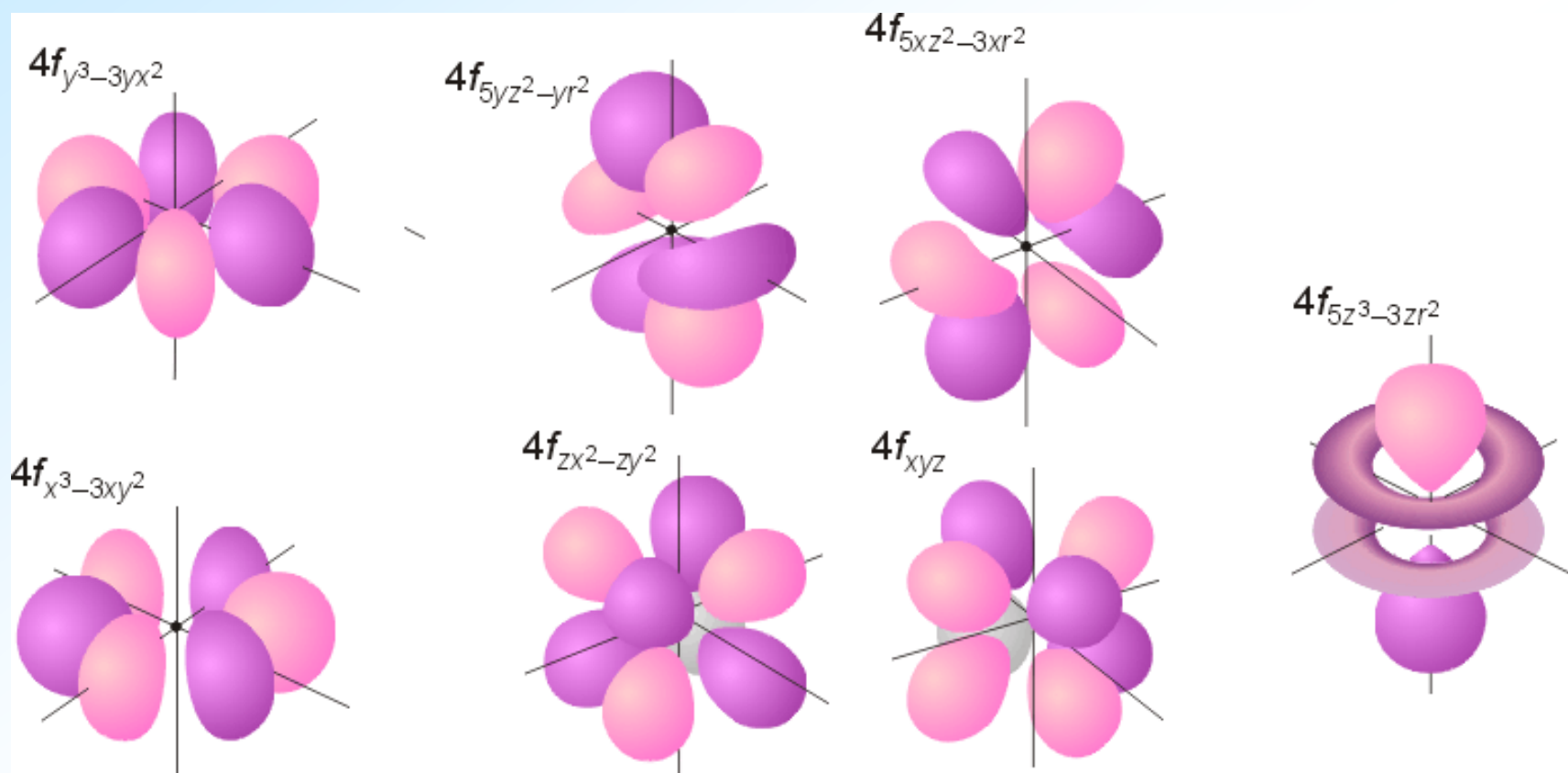
s 轨道($l = 0, m = 0$), 一种取向



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		

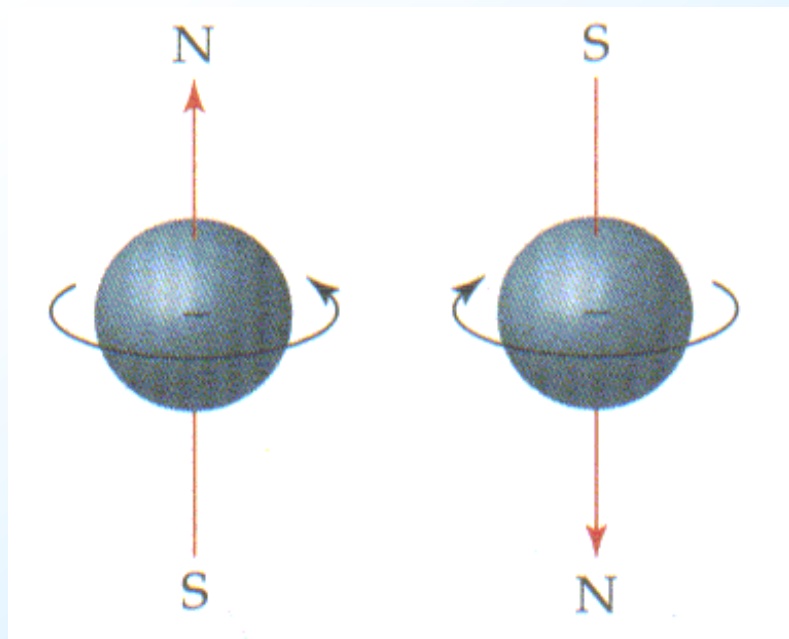
(四) 自旋角动量量子数 $\underline{m_s}$
(*spin angular momentum quantum number*)

取值: $-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$

✳ 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