

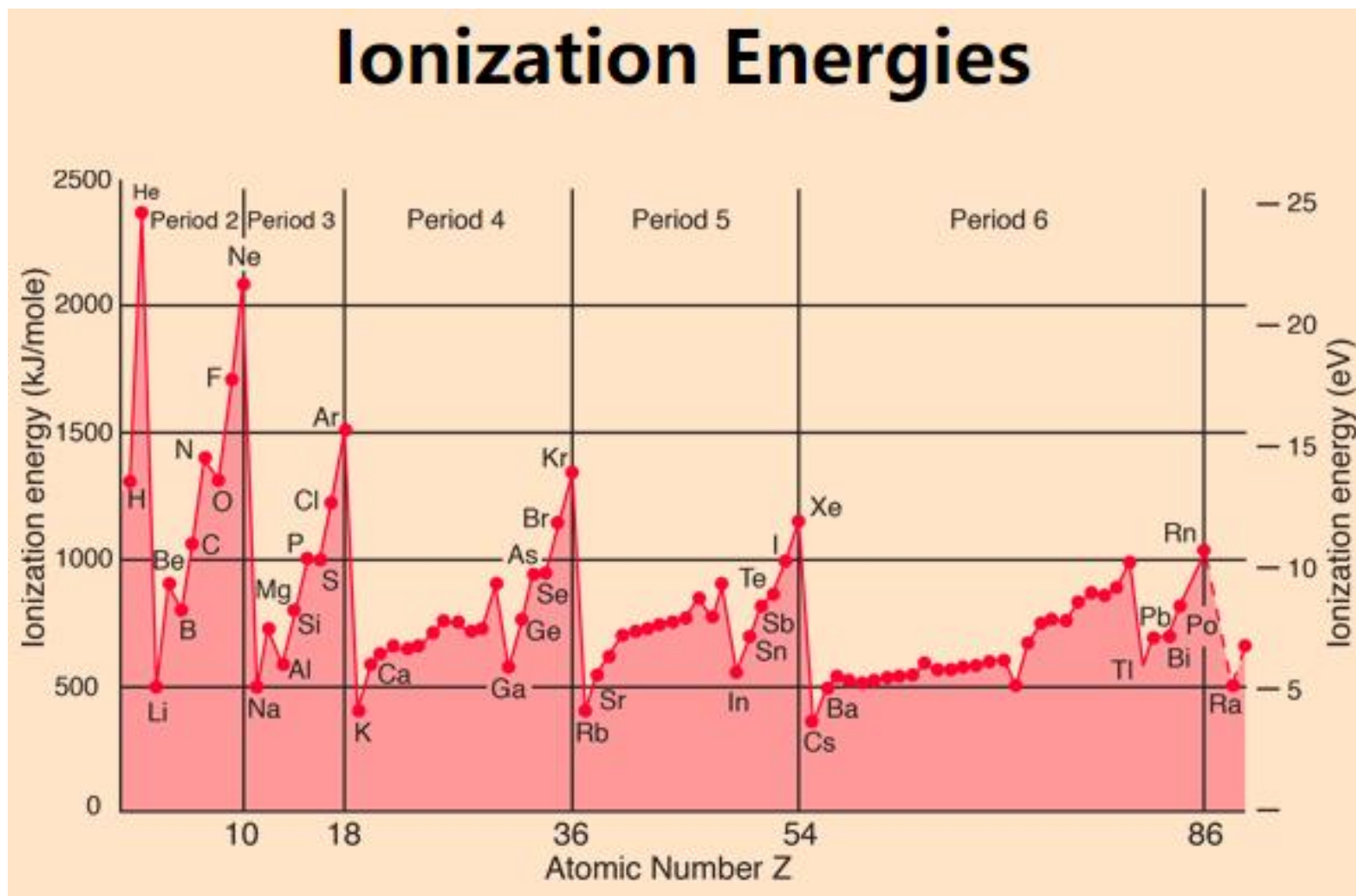
4.5 元素的周期律

- 1869年提出元素周期表——元素按原子序数排列元素的物理、化学性质随着原子序数的变化呈现出周期性的规律

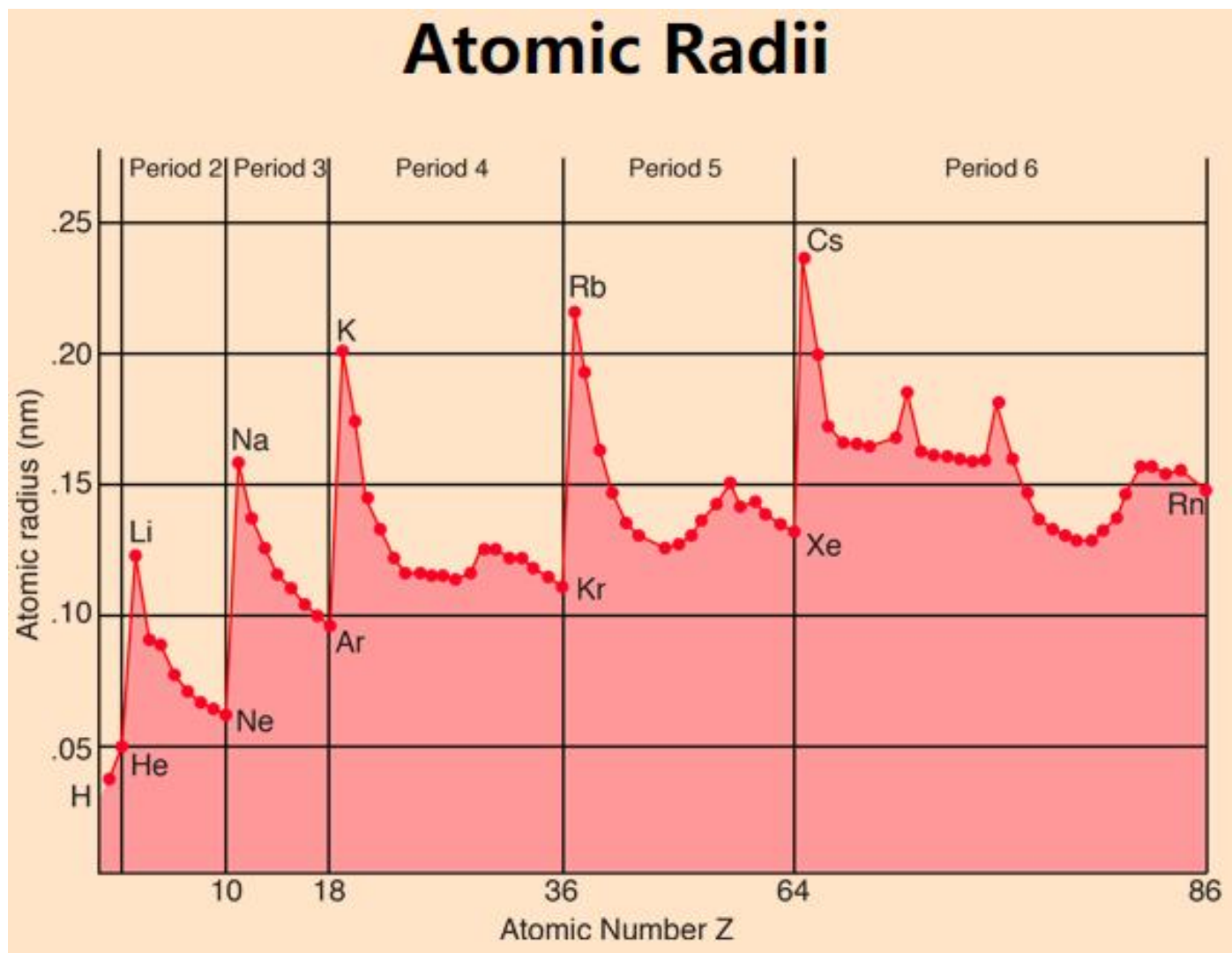
光谱、电离电势、原子半径

宏观性质，如力学性质等

第一电离电势随原子序数的周期性



原子半径随着原子序数的周期性



力学性质的周期性变化

原子序数Z

压缩系数 $\times 10^7$

体胀系数 $\times 10^6$

原子体积 $\times 10^{-24} \text{cm}^3$

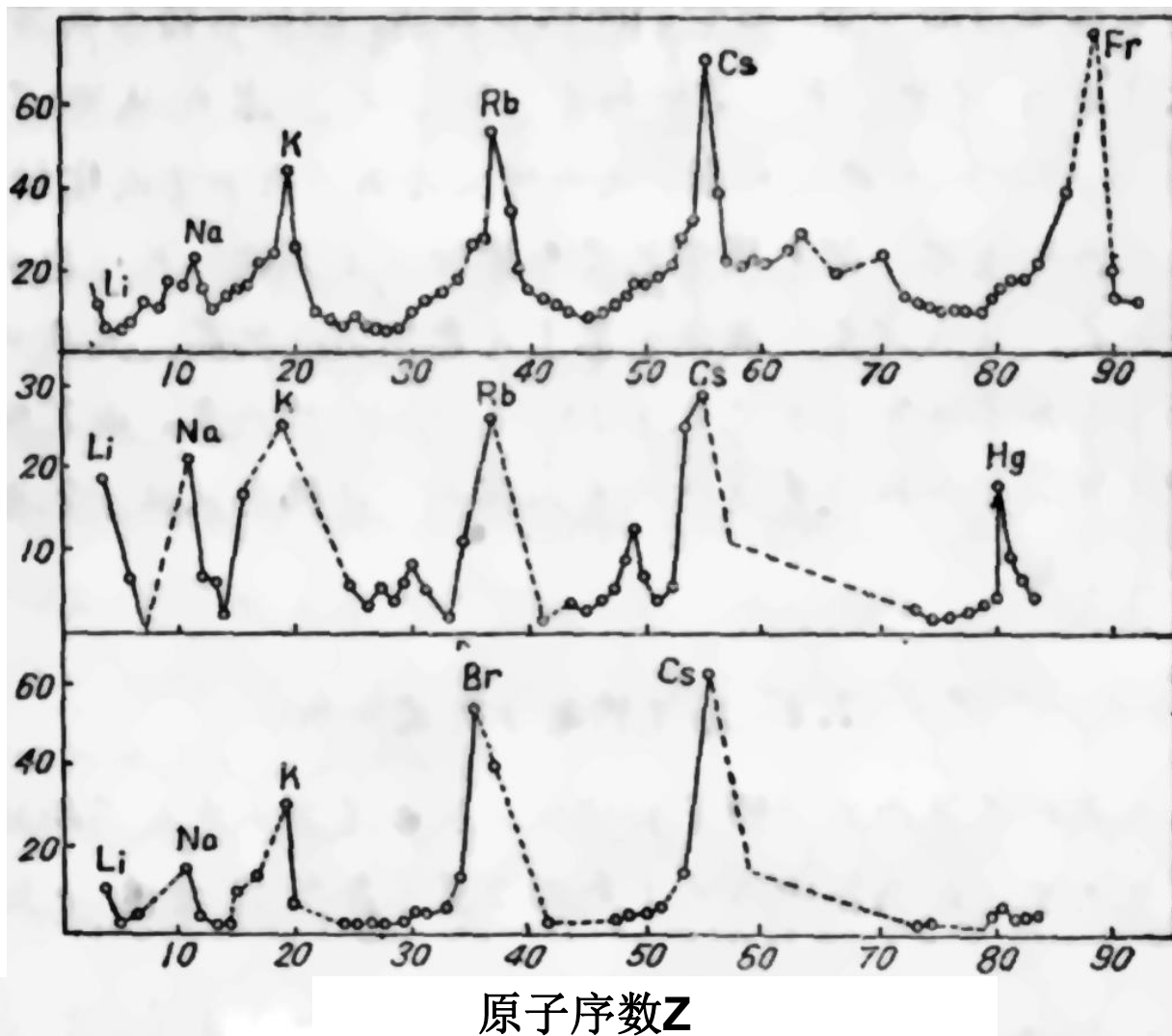


表5.6.1 元素周期表^[1]

	I A	原子序数 → 25 Mn ← 元素符号 锰 ← 中文名称															VIIA			
1	1H 氢 1.00797 79	II A	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	原子量 → 54.93805 124 ← 原子半径/fm					I B	II B	III A	IV A	V A	VIA	VII A	2He 氦 4.002602 128
2	3Li 锂 6.941 152	4Be 铍 9.012182 113.3						5B 硼 10.811 1.17	6C 碳 12.011 0.91	7N 氮 14.00674 0.75	8O 氧 15.9994 0.65	9F 氟 18.9984 0.57			10Ne 氖 20.1797 0.51					
3	11Na 钠 22.989768 144.4	12Mg 镁 24.3050 160						13Al 铝 26.981539 1.82	14Si 硅 28.0855 1.46	15P 磷 30.973762 1.23	16S 硫 32.066 1.09	17Cl 氯 35.4527 0.97			18Ar 氩 39.948 0.88					
4	19K 钾 39.0983 227	20Ca 钙 40.078 197.3	21Sc 钪 44.955912 160.8	22Ti 钛 47.867 144.8	23V 钒 50.9415 132.1	24Cr 铬 51.9961 124.9	25Mn 锰 54.93805 124	26Fe 铁 55.845 124.1	27Co 钴 58.93320 124.3	28Ni 镍 58.6934 124.6	29Cu 铜 63.546 127.8	30Zn 锌 65.39 133.2	31Ga 镓 69.723 122.1	32Ge 锗 72.61 122.5	33As 砷 74.92159 125	34Se 硒 78.96 117	35Br 溴 79.904 115	36Kr 氪 83.80 189		
5	37Rb 铷 85.4678 247.5	38Sr 锶 87.62 215.1	39Y 钇 88.90585 181	40Zr 锆 91.224 160	41Nb 铌 92.90638 142.9	42Mo 钼 95.94 136.2	43 Tc 锝 98.9063 135.8	44Ru 钌 101.07 134	45 Rh 铑 102.90550 134.5	46Pd 钯 106.42 138	47Ag 银 107.8682 144	48Cd 镉 112.411 148.9	49In 铟 114.818 162.6	50Sn 锡 118.710 140.5	51Sb 锑 112.760 142	52Te 碲 127.60 143.2	53I 碘 126.90447 133.3	54Xe 氙 131.29 218		
6	55Cs 铯 132.90543 265.4	56Ba 钡 137.327 217.3	57~71 镧系	72Hf 铪 178.49 156.4	73Ta 钽 180.9479 143	74W 钨 183.5 137.0	75Re 铼 186.207 137.0	76Os 锇 190.2 135	77Ir 铱 192.22 135.7	78Pt 铂 195.09 138	79Au 金 196.9665 144	80Hg 汞 200.59 160	81Tl 铊 204.37 170.4	82Pb 铅 207.2 175.0	83Bi 铋 208.9804 155	84Po 钋 209 167	85At 砹 210 -	86Rn 氡 222 -		
7	87Fr 钫 223 270	88Ra 镭 226.0254 223	89~103 锕系	104Rf 𬬻 261 -	105 Db 262 -	106 Sg 263 -	107 Bh 262 -	108 Hs 265 -	109 Mt 265 -	110 Ds - -	111 Rg - -	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo		

镧系	57La 镧 140.12 182.5	58Ce 铈 140.115 182.5	59Pr 镨 140.90765 182.8	60Nd 钕 144.24 182.1	61Pm 钷 144.9127 181.0	62Sm 钐 150.36 180.2	63Eu 铕 151.965 204.2	64Gd 钆 157.25 180.2	65Tb 铽 158.9253 178.2	66Dy 镝 162.50 177.3	67Ho 钬 164.93032 176.6	68Er 铒 167.26 175.7	69Tm 铥 168.93421 174.6	70Yb 镱 173.04 194	71Lu 镥 174.967 173.4
锕系	89Ac 锕 (227) 187.8	90Th 钍 232.0381 179.8	91Pa 钷 231.0359 160.6	92U 铀 238.029 138.5	93Np 镎 237.0482 131	94Pu 钷 (244) 131	95Am 镅 (243) 184	96Cm 锔 (247) 170	97Bk 锫 (247) -	98Cf 锿 (251) ~186	99Es 镄 (254) ~186	100Fm 镆 (257) -	101Md 钔 (258) -	102No 锘 (259) -	103Lr 铹 (260) -

^[1]原子量和原子半径数值取自A Periodic Table of Los Alamos National Laboratory所公布的数据。

- 周期性是原子结构规律的表现
- 1925年提出不相容原理，才对元素周期表有了物理上得深刻认识！
- 周期性主要源于原子中电子组态（即价电子）的周期性，与电子在核外的排列密切相关！
- 是Pauli原理最直接最有力的证明

一、原子的壳层结构

电子运动状态的描述（量子数）

1. 主量子数 n ：电子距核远近，轨道大小
2. 轨道角动量量子数 l ：轨道形状
3. 轨道取向量子数（磁量子数） m_l ：轨道的空间取向
4. 自旋角动量取向量子数 m_s ：电子自旋取向

1. 电子径向几率有一定的分布

核外电子离原子核的平均距离及几率最大位置

$$\begin{aligned}\bar{r} &= \int \psi_{nlm}^* r \psi_{nlm} d^3 r = \int_0^\infty |r R_{nl}|^2 r dr \\ &= \frac{n^2 a_0}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\} = \frac{a_0}{2Z} [3n^2 - l(l+1)]\end{aligned}$$

$$\frac{d}{dr} |r R_{nl}|^2, \Rightarrow r_{\max} = r(n, l)$$

2. 电子的壳层结构

(n, l) 不同，径向几率最大值的位置不同！

可用**主壳层**(n)和**支壳层**(l)结构形象地表示电子的分布情况

主壳层：主量子数 n 相同的电子构成主壳层

同一主壳层的电子，到核的距离相差不大

次壳层(支壳层)：角量子数 l 相同的电子，构成次壳层。

主壳层 $n = 1, 2, 3, 4, 5 \dots$

K, L, M, N, O ...

支壳层 $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, n-1$

s, p, d, f, g, ...

3. 各壳层可容纳的最大电子数

对于给定的主壳层 n 和支壳层 l

- 每一个次壳层 l 中，可以有 $2l+1$ 种轨道（空间取向）。
即 $2l+1$ 个 m_l
- 每一个轨道上，可以有两个自旋方向相反的电子。
即 $2s+1=2$ 个 m_s
- 支壳层 l 中最多可以容纳的电子数为 $N_l = 2(2l+1)$
- 主壳层 n 中最多可以容纳的电子数为

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2 \times \frac{(1+2n-1)n}{2} = 2n^2$$

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots,$$

$$N_n = 2, 8, 18, 32, \dots \quad N_l = 2, 6, 10, 14, 18, \dots$$

各个主壳层及其次壳层的电子数

主壳层, n	1	2		3			4				5					6					
最多电 子数 $2n^2$	2	8		18			32				50					72					
次壳层, l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4	5
符号	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6d	6f	6g	6h
最多电 子数 $2(2l+1)$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	2	6	10	14	18	22

4. 电子壳层的能级次序

核外电子排列的原则：

(1) Pauli原理

(2) 能量最小原理

经验规律：1) $n \rightarrow$ 大, $E \rightarrow$ 大 $\left\{ \begin{array}{l} n \text{ 较小时, } E \text{ 增大的快} \\ n \text{ 较大时, } E \text{ 增大的慢} \end{array} \right.$

2) n 相同时, E 随 l 的增大而增大

3) 电子排布次序会交差——能级交错

(由光谱测量定出)

1s	2s2p	3s3p	4s3d4p
5s4d5p	6s4f5d6p	7s5f6d...	

元素周期及电子在各个壳层的排布

1. 第一周期 H: $1s^1$, He: $1s^2$

2. 第二周期 Li, $1s^2 2s^1$, Be: $1s^2 2s^2$

- B~Ne的6种元素 $1s^2 2s^2 2p^{1\sim6}$

3. 第三周期 Na, Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^{1\sim2}$

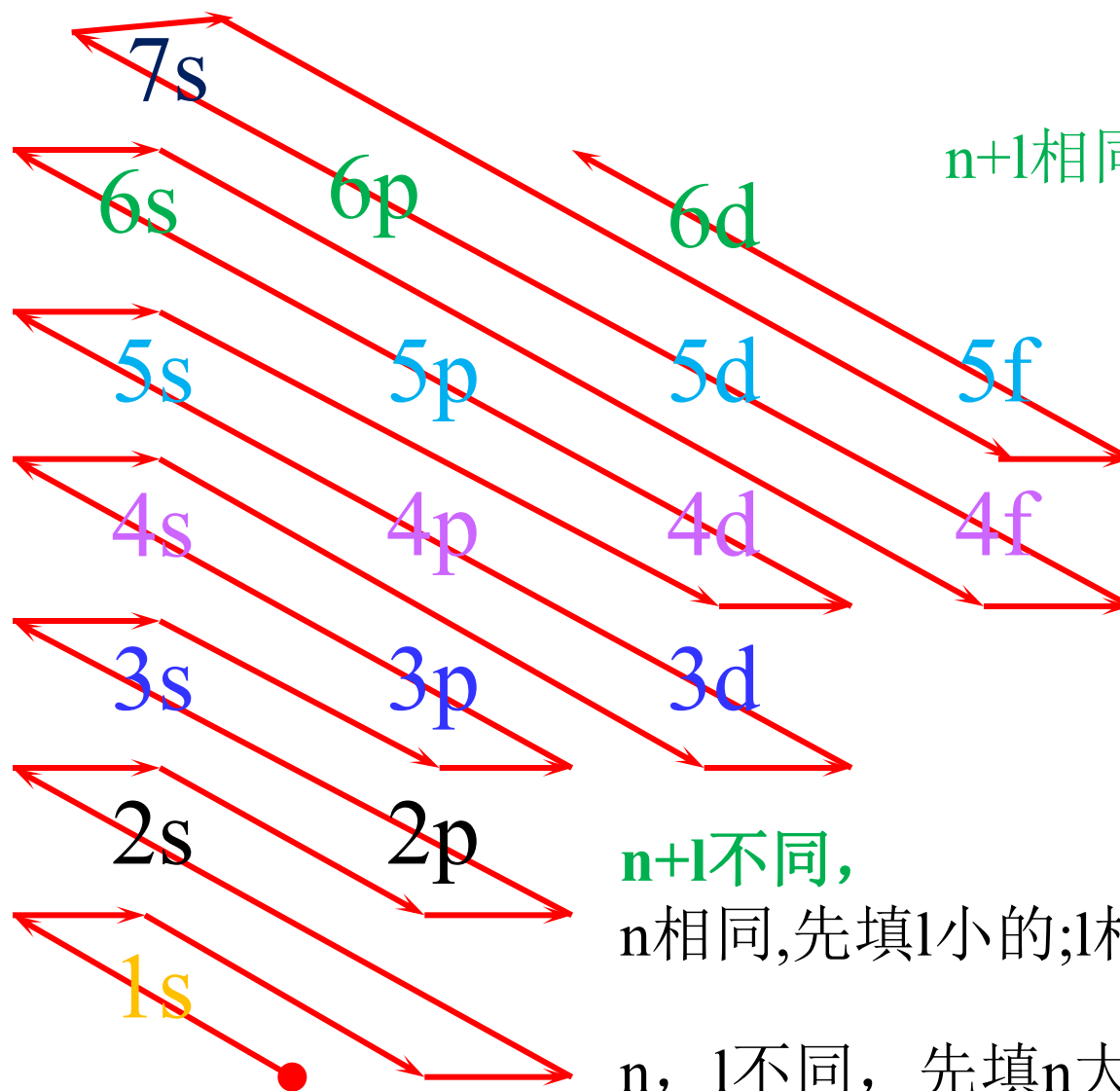
- Al~Ar的6种元素 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^{1\sim6}$

4. 第四周期 $_{19}\text{K}$, $_{20}\text{Ca}$: $[\text{Ar}]4s^{1\sim2}$

- $_{21}\text{Sc}\sim_{30}\text{Zn}$: $[\text{Ar}]4s^2 3d^{1\sim10}$. **$\text{Cu}3d^{10}4s$** , $\text{Zn}3d^{10}4s^2$

$_{31}\text{Ga}\sim_{36}\text{Kr}$: $[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^{1\sim6}$

核外电子排布次序



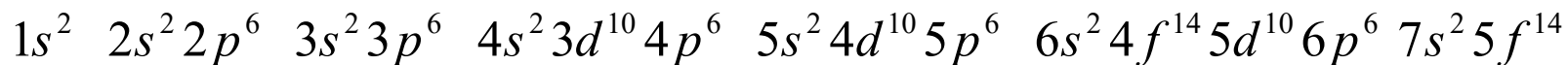
$n+1$ 相同, 先填 n 小的

$n+1$ 不同,
 n 相同, 先填 l 小的; l 相同, 先填 n 小的

n , l 不同, 先填 n 大的(3d和4s)

北大的徐光宪院士总结出一个经验规律：

电子的能量随它的量子数 $(n + 0.7l)$ 的值增大而增加，因此，电子填入壳层的填充原则是 $(n + 0.7l)$ 小的先填，具体次序为：



二、基态原子的电子组态

1. 电子组态决定原子的状态，即能态
2. 能量最低时核外电子的排布称基态原子的电子组态。

相同的电子组态可以得到不同的原子态

$$Z=1, \text{H}: 1s^1$$

$$Z=2, \text{He}: 1s^2$$

$$Z=6, \text{C}: 1s^2 2s^2 2p^2, (\text{He})2s^2 2p^2$$

$$Z=18, \text{Ar}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6, (\text{Ne})3s^2 3p^6$$

$$Z=27, \text{Co}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2, (\text{Ar})3d^7 4s^2$$

三、基态原子态

原子基态就是原子处于能量最低的状态

按Hund定则

1. 在次壳层内， S 大能级低
 - 各个电子的**自旋平行**时，该状态能量低
2. L 大能级低，
 - 各个电子尽量**取最大的 m_l** ，状态能量低
3. J 值与能量的关系

$(nl)^v$ 和 $(nl)^{N-v}$ 有相同原子态

v : 价电子数

$$N = 2(2l + 1)$$

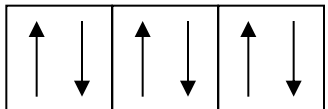
满壳层电子数

- 次壳层的电子数**小于半满** ($2l + 1$) 时，
 J 最小的能量最低。**正常次序**
- 次壳层的电子数**大于半满** 时，
 J 最大的能量最低。**倒转次序**

◆ 满（闭合）支壳层的基态原子态

1) ${}_2\text{He}:1s^2$ 同科电子 $1s^2$ $L=0$
 (n, l, m_l, m_s) $(0^+, 0^-)$ $S=0$ 基态原子态 1S_0
 $J=0$

2) ${}_{10}\text{Ne}:1s^2 2s^2 2p^6$ 同科电子 $2p^6$ $(1^+, 1^-, 0^+, 0^-, -1^+, -1^-)$

$m_l = \begin{matrix} 1 & 0 & -1 \end{matrix}$


$M_L = \sum_i m_{l_i} = 0$
 $M_S = \sum_i m_{s_i} = 0$

$L=0$
 $S=0$
 $J=0$

基态原子态 1S_0

闭合支壳层的角动量为零



闭合主壳层的角动量为零

轨道和自旋角动量
分量都正负抵消。

闭合壳层原子的基态原子态为 1S_0

电子组态形成原子态只要考虑价电子耦合！

◆ 一个价电子原子的基态原子态

闭合壳层的角动量为零

$$3) \quad {}_{19}\text{K}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 \quad \Rightarrow \quad \text{等同于一个 } 4s^1$$

$${}_{19}\text{K}: \text{价电子 } 4s^1 \quad \Rightarrow \quad {}^2S_{1/2}$$

$$4) \quad {}_{23}\text{V}: \text{外壳层 } 4s^2 3d^3 \quad m_l = \begin{array}{ccccc} 2 & 1 & 0 & -1 & -2 \\ \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow & & \end{array}$$

$$\text{自旋平行: } M_S = 3/2$$

$$\text{按Pauli原理: } M_L = 2 + 1 + 0 = 3$$

$$L = 3, S = 3/2 \Rightarrow {}^4F_{9/2, 7/2, 5/2, 3/2}$$

按Hund定则: 小于半满, 正常次序, J 取最小值

$${}^4F_{3/2}$$

例：给出氧原子基态谱项（原子态）

$$Z=8 \quad 1s^2 2s^2 2p^4$$

价电子 $2p^4$ 原子态与 $2p^2$ 的相同

$$2l+1=3$$

↓
倒转次序

↓
正常次序

$2p^2$ 的原子态为 $^1S_0, ^3P_{2,1,0}, ^1D_2$

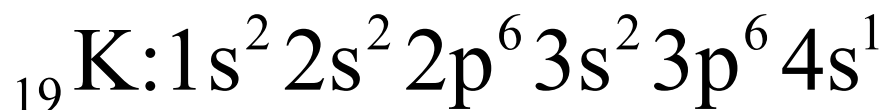
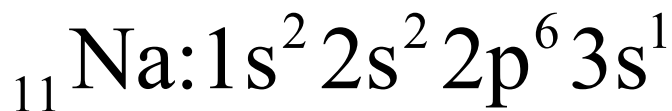
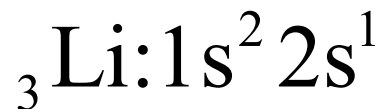
定则1 \rightarrow S 大能级低 $^3P_{2,1,0}$

定则3 \rightarrow 倒转次序
 J 最大的能量最低 3P_2

四、电子组态的周期性与其原子性质的周期性

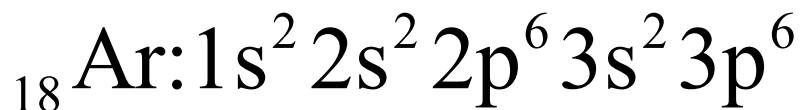
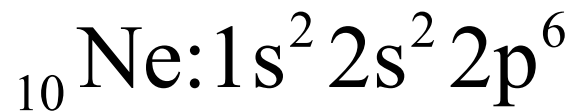
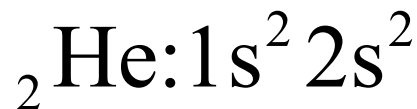
1. 化学性质

碱金属原子



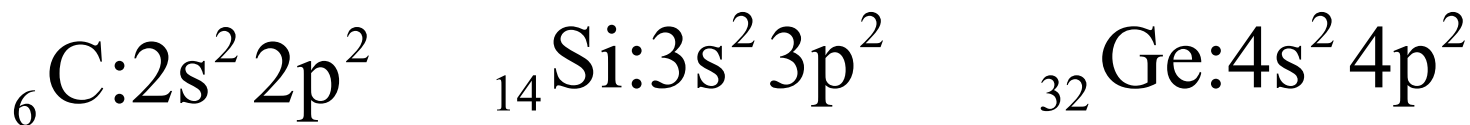
化学性质活泼

惰性气体原子



化学性质稳定

2. 单质化合物



具有相似的结构和性质

五、复杂原子的能级和光谱

实验观察到的一般规律

1、光谱和能级的位移律

- 电中性 Z 原子与 $Z+1$ 原子的正一价离子光谱和能级相似
- **原因**：有相同的电子数及电子组态，所以有相同的原子态

2、多重性的交替律

- 按元素周期表的次序交替出现奇偶多重态

$_{19}\text{K}$	$_{20}\text{Ca}$	$_{21}\text{Sc}$	$_{22}\text{Ti}$	
二重	一重 三重	二重 四重	一重 三重 五重	

4.6 X射线的发现及测量

一、X射线的发现

- 1895年11月8日，德国 W.K.Röntgen 在阴极射线管的放电实验中首次发现了X射线。
- 用黑纸包裹的射线管使得铂氰酸钡 $\text{BaPt}(\text{CN})_6$ 发出荧光。
- 1901年获得第一届诺贝尔物理学奖



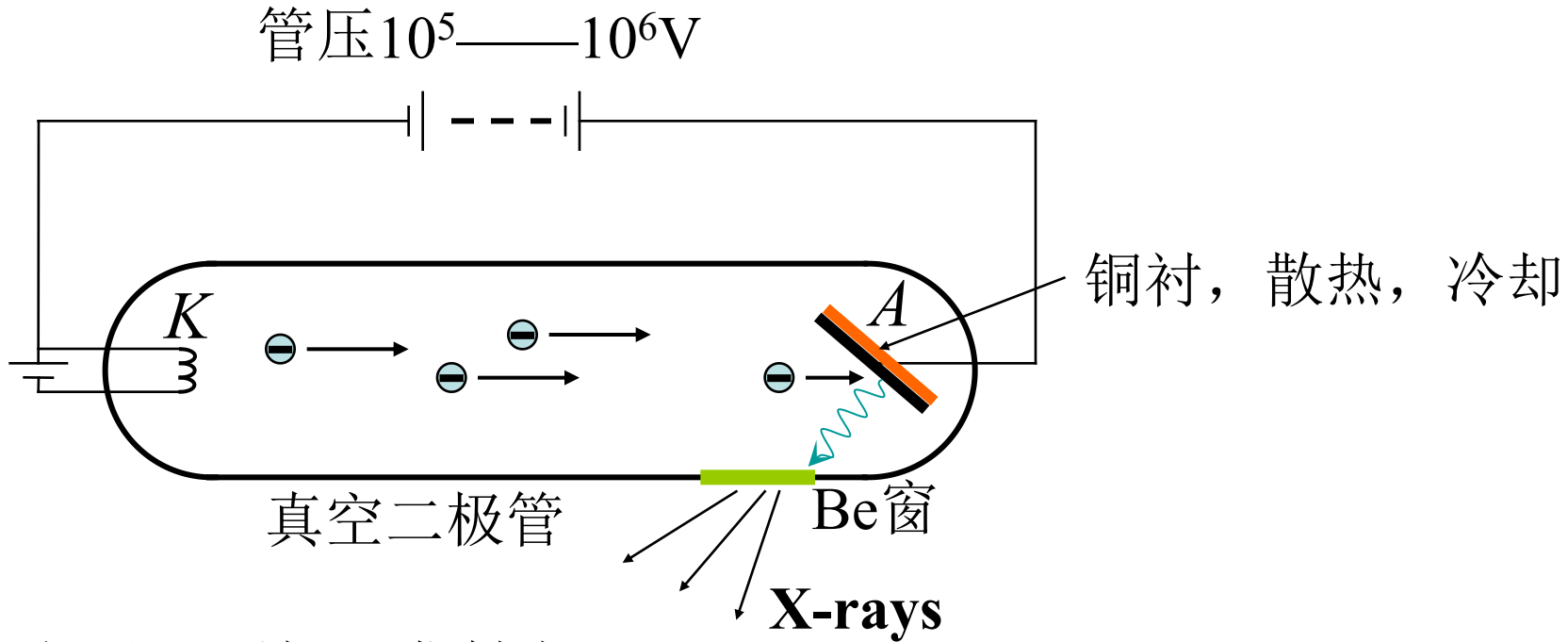
伦琴, W.K.

第一张X射线照片

- 1895年12月22日，伦琴为他的夫人拍摄了历史上第一张X射线照片。



二、X射线的产生



K: 灯丝, 阴极, 发射电子

A: 阳极, 靶, 受加速电子轰击发出X射线

高速电子轰击靶, 产生X射线

三、X射线的性质

- 起初，W.L.Bragg认为X射线是粒子束流
- 1905年，Barkla(英)发现了X射线的偏振，认为X射线具有波动性，是横波
- 巴克拉X射线双散射实验
- 1912年，M.T.F. von Laue (德) 提出X射线是波长很短的电磁波，可在晶体中的衍射。W.Fredrich和Knipping证实X射线是电磁波，并首次测出其波长。

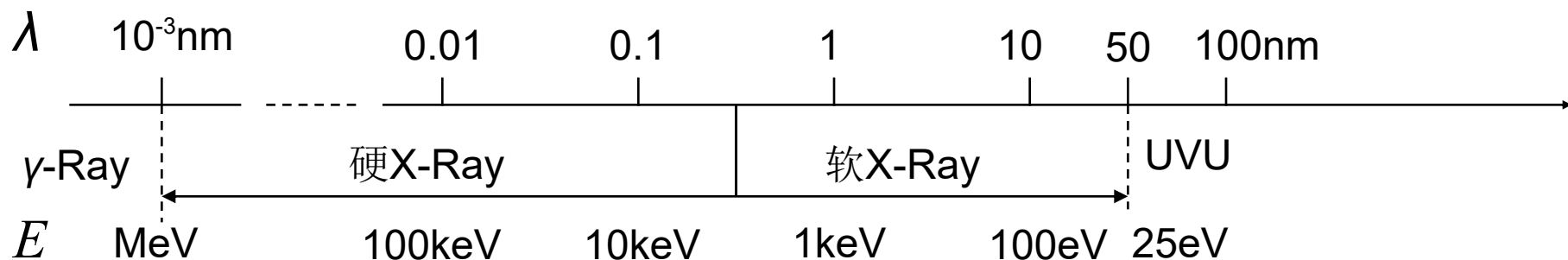
X射线在晶体中的衍射

- 测量晶体的晶格常数，确定晶体的结构
- 标定X射线的波长

X射线的特性

具有显著的波粒二象性

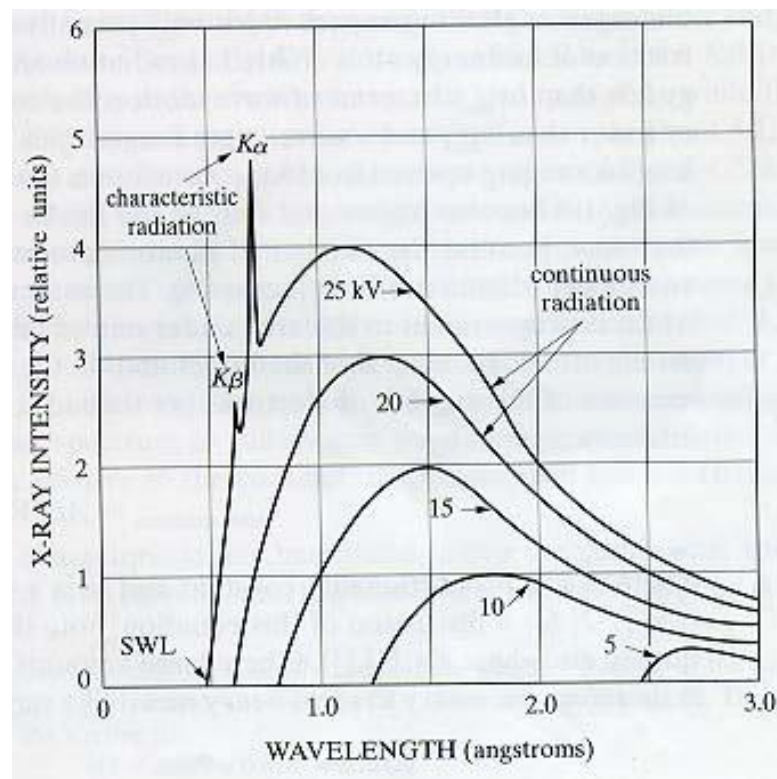
- **波动性**：干涉、衍射、散射、反射、折射.....
- **粒子性**：光电效应、Compton效应、单光子记录.....



四、X射线的光谱

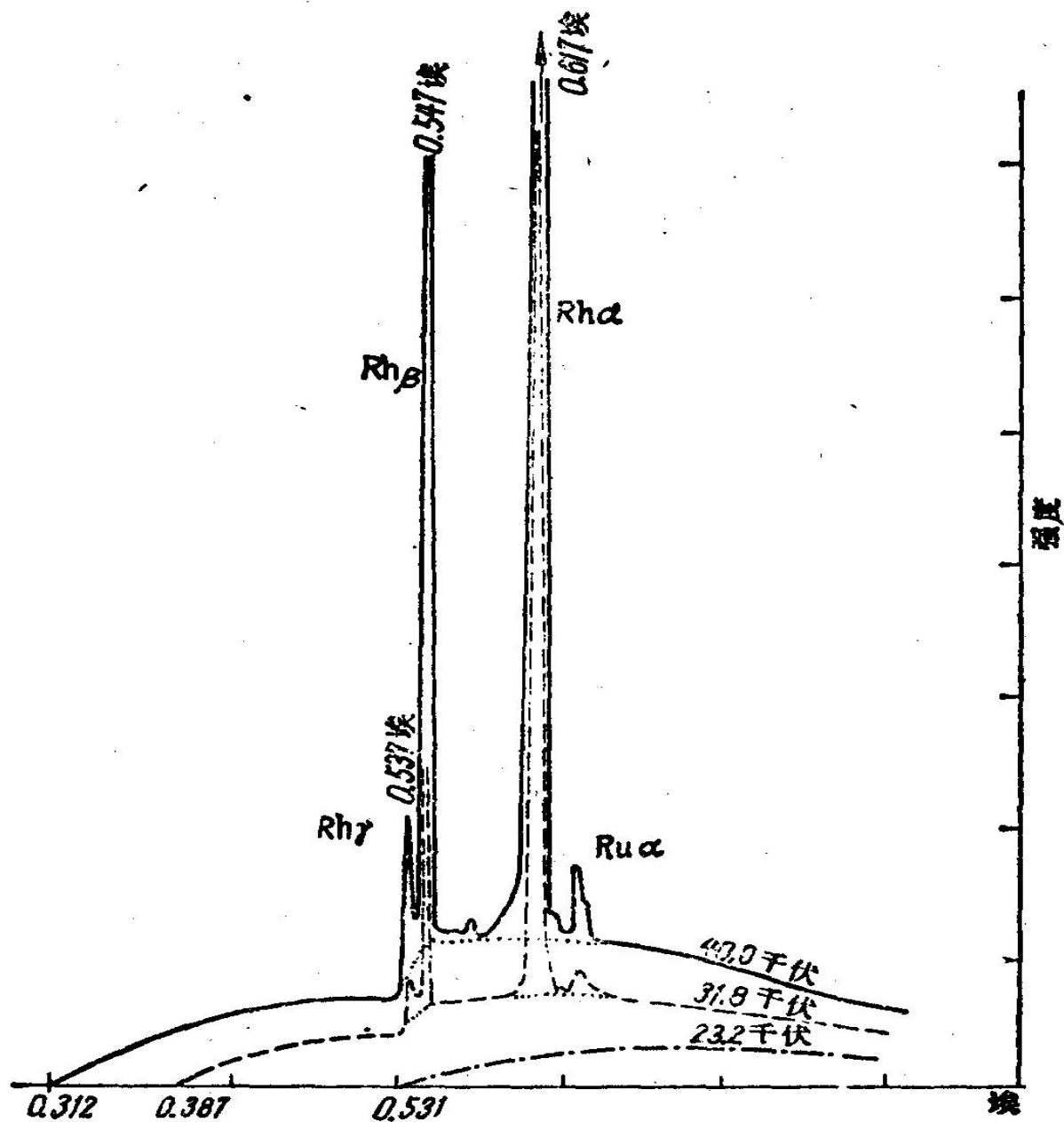
- 由带状的**连续谱**和细锐的**线状谱**（特征谱、标识谱）**组成**

1. **连续谱**：波长连续变化，谱的强度也随之变化。存在一个由管压决定的**短波限**，随管压的升高而变短，与阳极靶的材料无关，谱的形状相似。



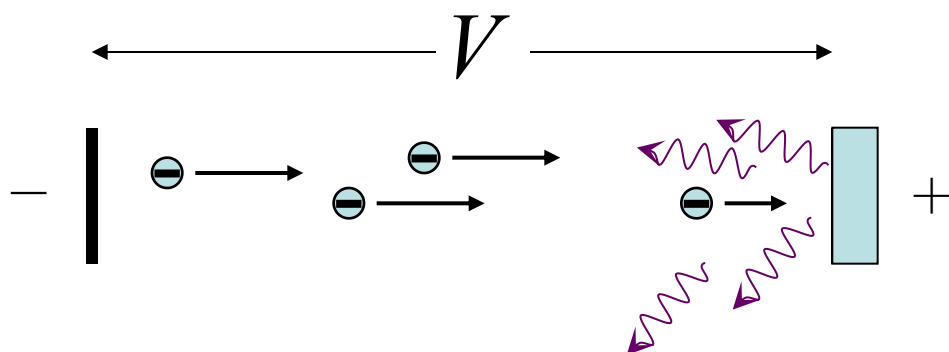
X-ray spectrum of molybdenum as a function of applied voltage

- 产生的机制是**轫致辐射**（刹车辐射）：由于高速电子与原子（原子核）碰撞，突然减速而将其动能全部或部分转化为辐射（X射线）。轫致辐射的强度反比于入射带电粒子的质量平方。



铑靶所发的射线。图中显示 K 系标识谱和连续谱

连续谱（轫致辐射谱）



T 为入射电子的动能
 T' 为碰撞后的动能

$$T - T' = h\nu_0$$

若 $T' = 0$

$$eV = h\nu_0$$

短波限

$$\lambda_0 = \frac{c}{\nu_0} = \frac{hc}{h\nu_0} = \frac{hc}{eV} = \frac{12.4}{V(\text{kv})} \text{ \AA}$$

由于减速是一个过程，所以同时产生较长波长的连续谱。

X射线光子波长不同于电子的de Broglie波长

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_k}} = \frac{h}{\sqrt{2m_e eV}} = \frac{12.25}{\sqrt{V}} \text{ \AA}$$

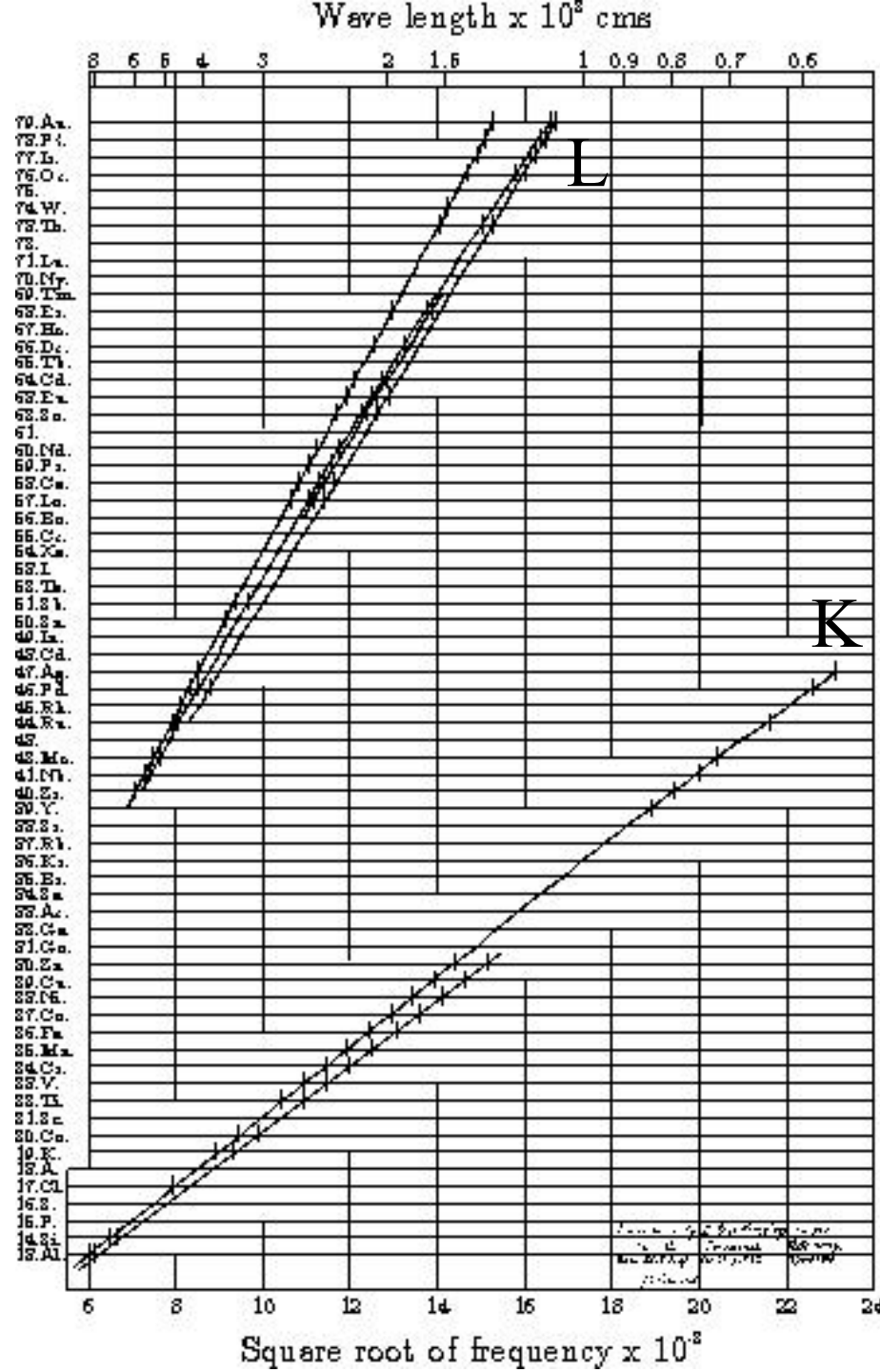
2. 标识谱

- 在管压达到一定值时产生，与阳极靶材料有关。
- 可以分为几个谱线系，按辐射硬度（波长的长短）记为K, L, M, N,
- 莫塞莱(Moseley, 英)定律（1913年发现，26岁）

$$K_{\alpha} \quad \tilde{\nu} = R(Z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$
$$L_{\beta 1} \quad \tilde{\nu} = R(Z-7.4)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right)$$

各元素的K系或L系都有相似的结构

谱线的频率随原子序数的增加而缓慢增加



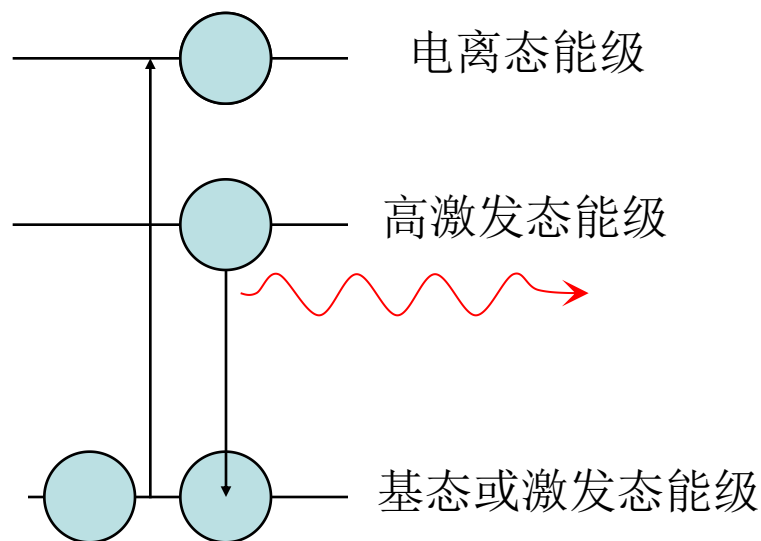
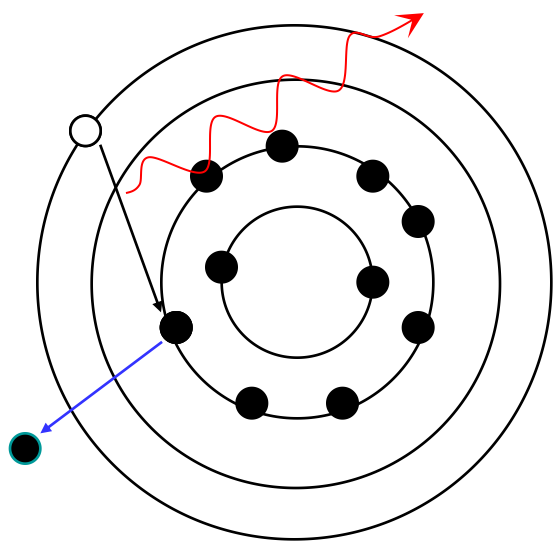
Wavelength $\times 10^9$ cm

X射线的莫塞莱标绘

Al-Au, 38种

Square root of frequency $\times 10^8$

- 从Al到Au，X射线标识谱的规律
- 不同元素的相应谱线位置依次变化，没有周期性——**非价电子跃迁辐射**；
- 谱线系的结构与元素所处的化学环境无关——因为内壳层电子受到外层电子的屏蔽
- 可以推断由**内壳层电子跃迁**产生





H.G.J.Moseley

标识谱的发射机理：电子在内壳层间的跃迁

- K线系：n=1壳层的一个电子被电离，而产生一个空位，同时原子被激发到电离态的高能级；然后一个外壳层电子跃迁填补此空位，多余的能量以X射线光子辐射。
- n=1共有2个电子，产生一个空位时，对于外壳层电子的有效核电荷数为Z-1

$$K_{\alpha} \quad \tilde{\nu} = R(Z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$

- L线系：n=2壳层一个电子被电离。对于L β 1系，有效电荷数为Z-7.4

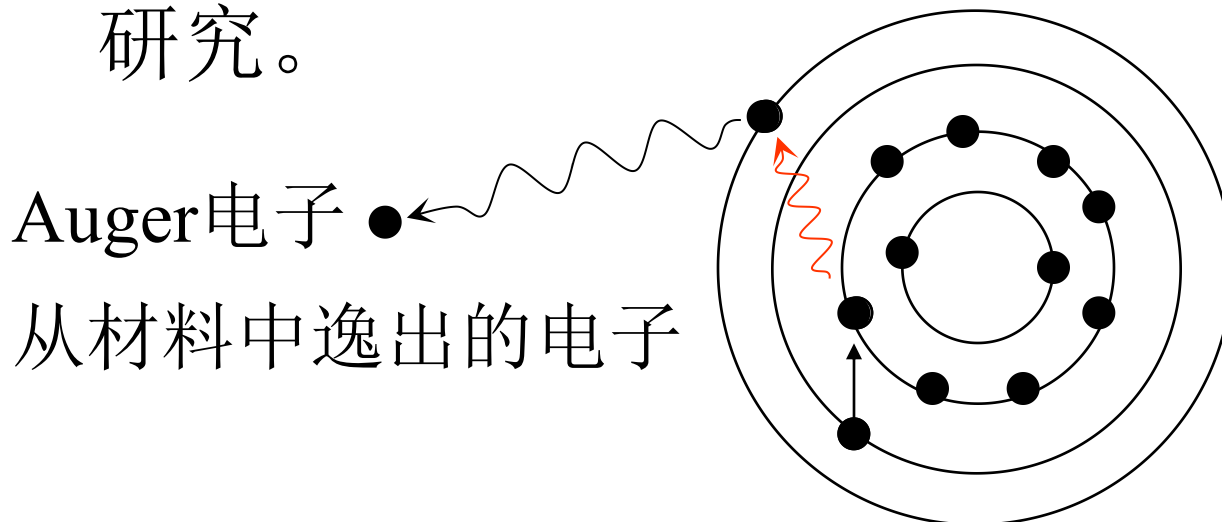
$$L_{\beta 1} \quad \tilde{\nu} = R(Z-7.4)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right)$$

- 内层电子跃迁的选择定则，
相当于单电子跃迁：

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta L = \pm 1 \\ \Delta J = 0, \pm 1 \end{array} \right.$$

4. Auger（俄歇）效应

- 电子跃迁补空时，不发射出X射线光子，而是使内壳层的另一个电子被电离。
- 被电离出的电子称为Auger电子。
- 由于只有表面处的Auger电子才能从材料中射出，所以该效应被用作材料表面成分的研究。



本章小结

一、氢原子的能级与光谱特征

二、微观粒子的全同性、波函数的交换对称性

Pauli原理、交换效应

三、电子组态、原子态

四、角动量耦合的一般规则、**LS**耦合、**jj**耦合、

同科电子组态

五、**Lauder**间隔定则、**Hund**定则、跃迁选择定则

六、原子的壳层结构（主壳层 n 、支壳层 l ）

基态原子的电子组态、基态原子态

七、X射线谱的产生

谱线特征：连续谱和标识谱 机理