

## 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

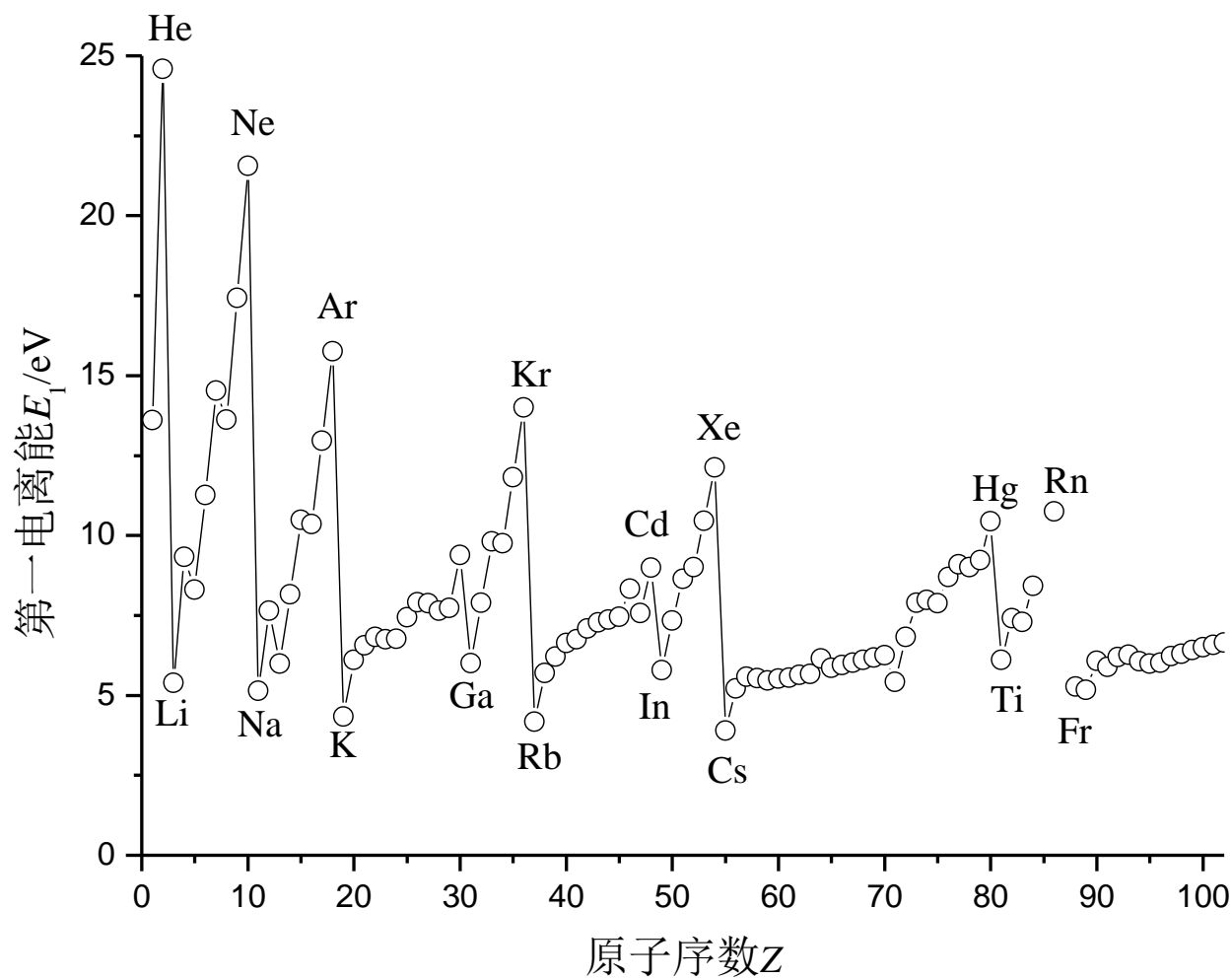
表5.6.1 元素周期表<sup>[1]</sup>

	I A	原子序数 → 25 Mn ← 元素符号 锰 ← 中文名称																VIII A	
1	1H 氢 1.00797 79	II A					原子量 → 54.93805 124 ← 原子半径/fm							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 44.955910 160.1	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 -	

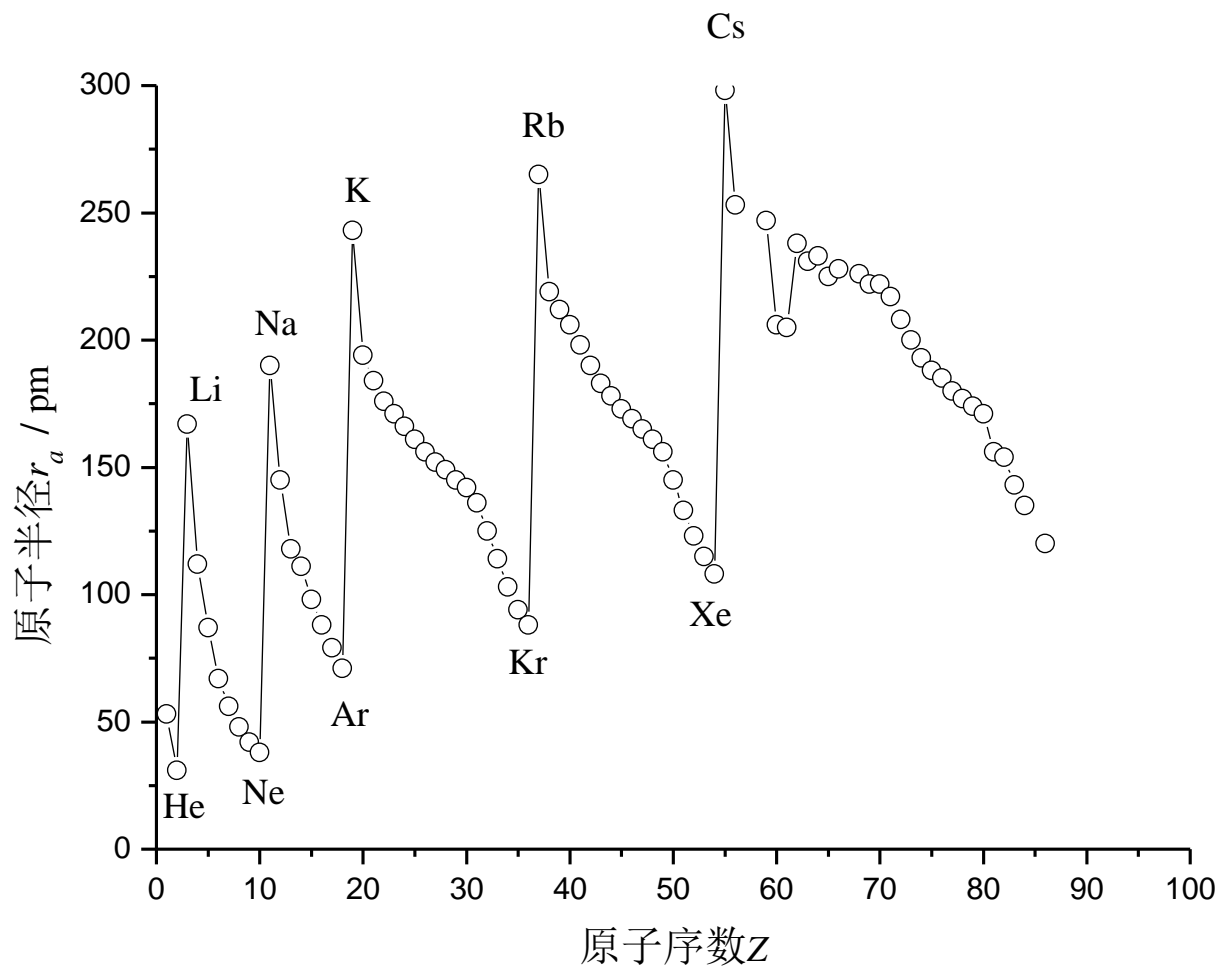
镧系	57La 镧 140.12 182.5	58Ce 铈 140.115 182.5	59Pr 镨 140.90765 182.8	60Nd 钕 144.24 182.1	61Pm 钷 144.9127 181.0	62Sm 钐 150.36 180.2	63Eu 铕 151.965 204.2	64Gd 钆 157.25 180.2	65Tb 铽 158.9253 178.2	66Dy 镝 162.50 177.3	67Ho 钬 164.93032 176.6	68Er 铒 167.26 175.7	69Tm 铥 168.93421 174.6	70Yb 镱 173.04 194	71Lu 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) -

<sup>[1]</sup>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。

# 第一电离电势随原子序数的周期性

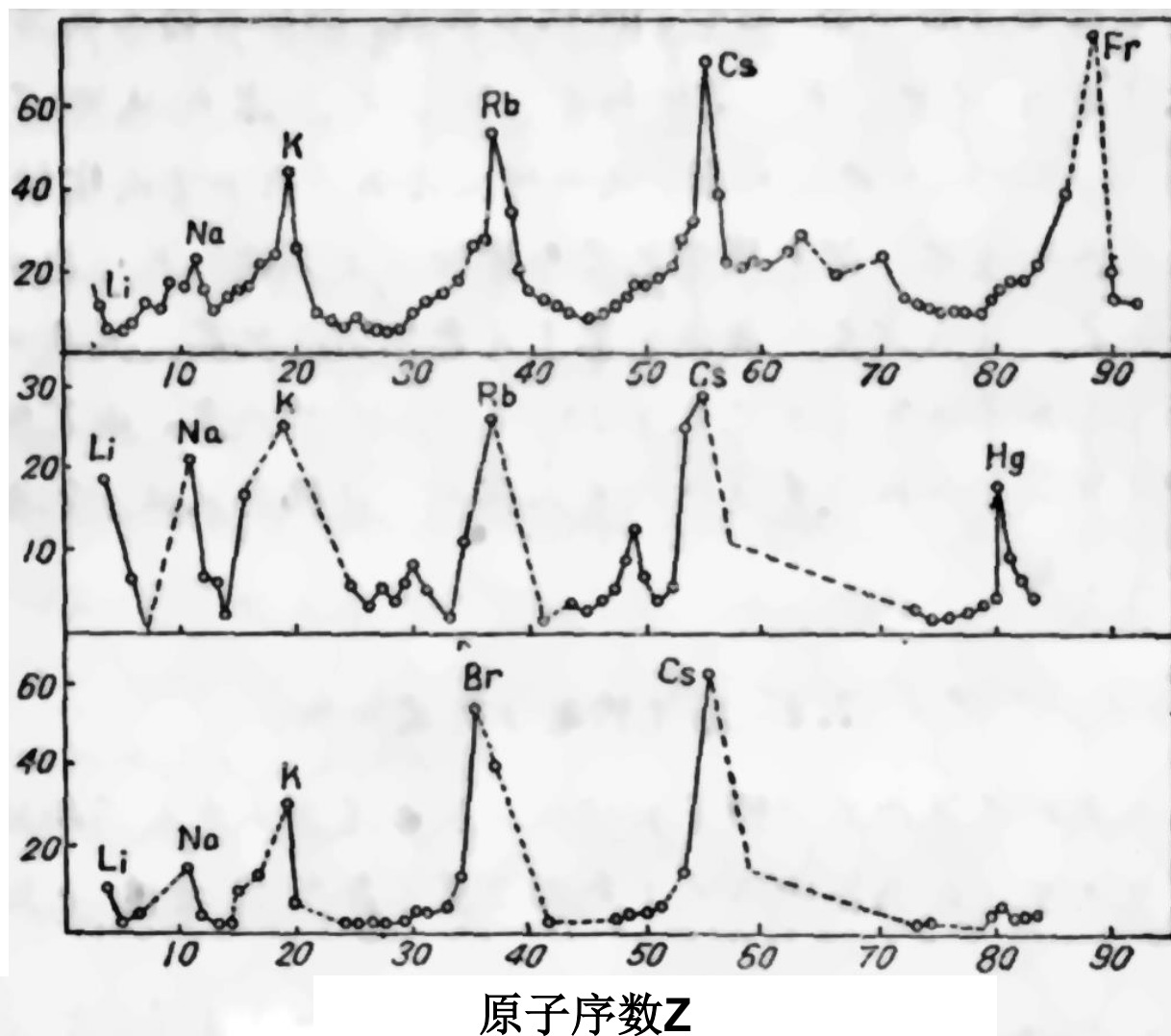


# 原子半径随着原子序数的周期性



# 力学性质的周期性变化

压缩系数  $\times 10^7$  体胀系数  $\times 10^6$  原子体积  $\times 10^{-24} \text{cm}^3$



- 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

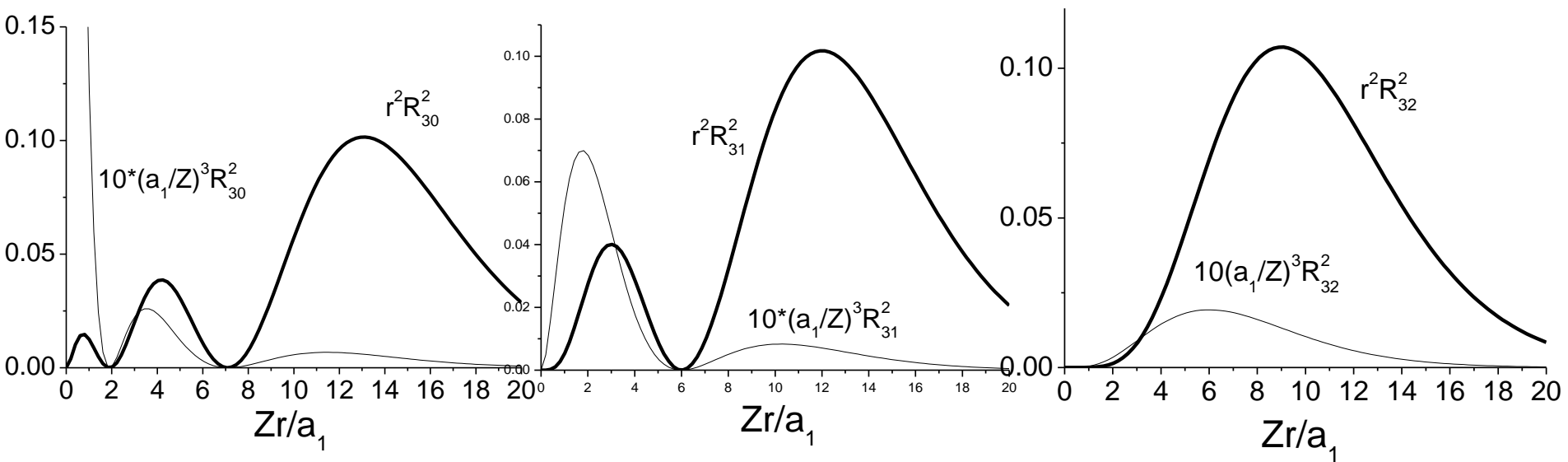
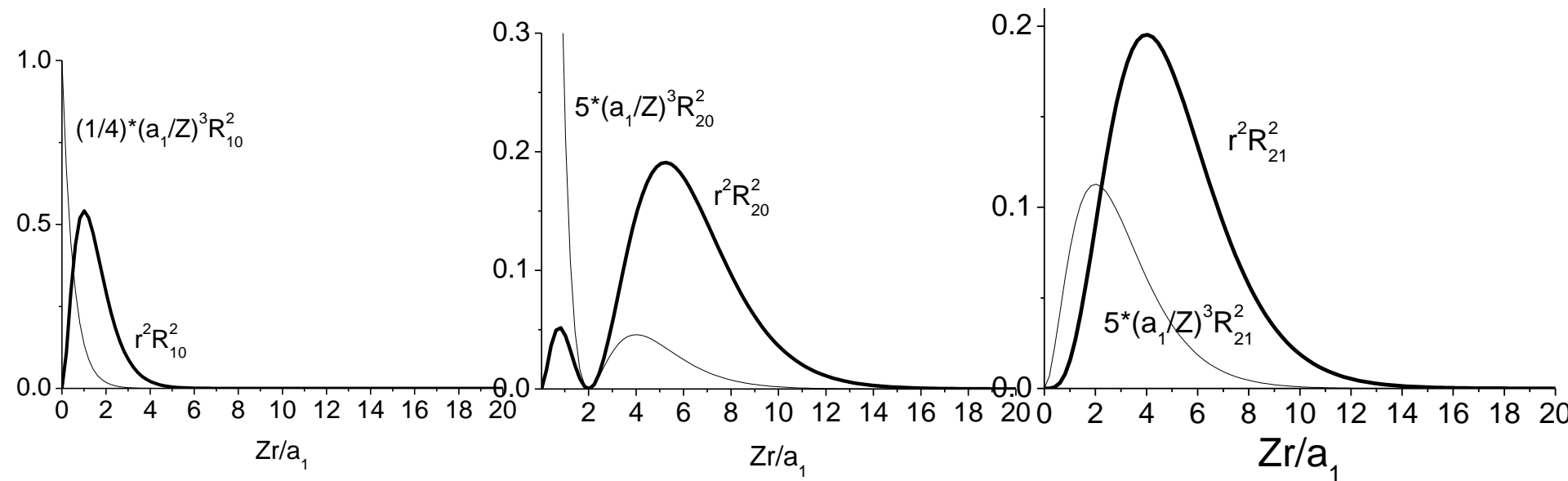
# 1. 电子径向几率有一定的分布

核外电子离原子核的平均距离及几率最大位置

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

$$\frac{d}{dr} \int_0^\infty |R_{nl}|^2 r dr = 0, \Rightarrow r_{\max} = r(n, l)$$





## 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。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:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^{1\sim2}$

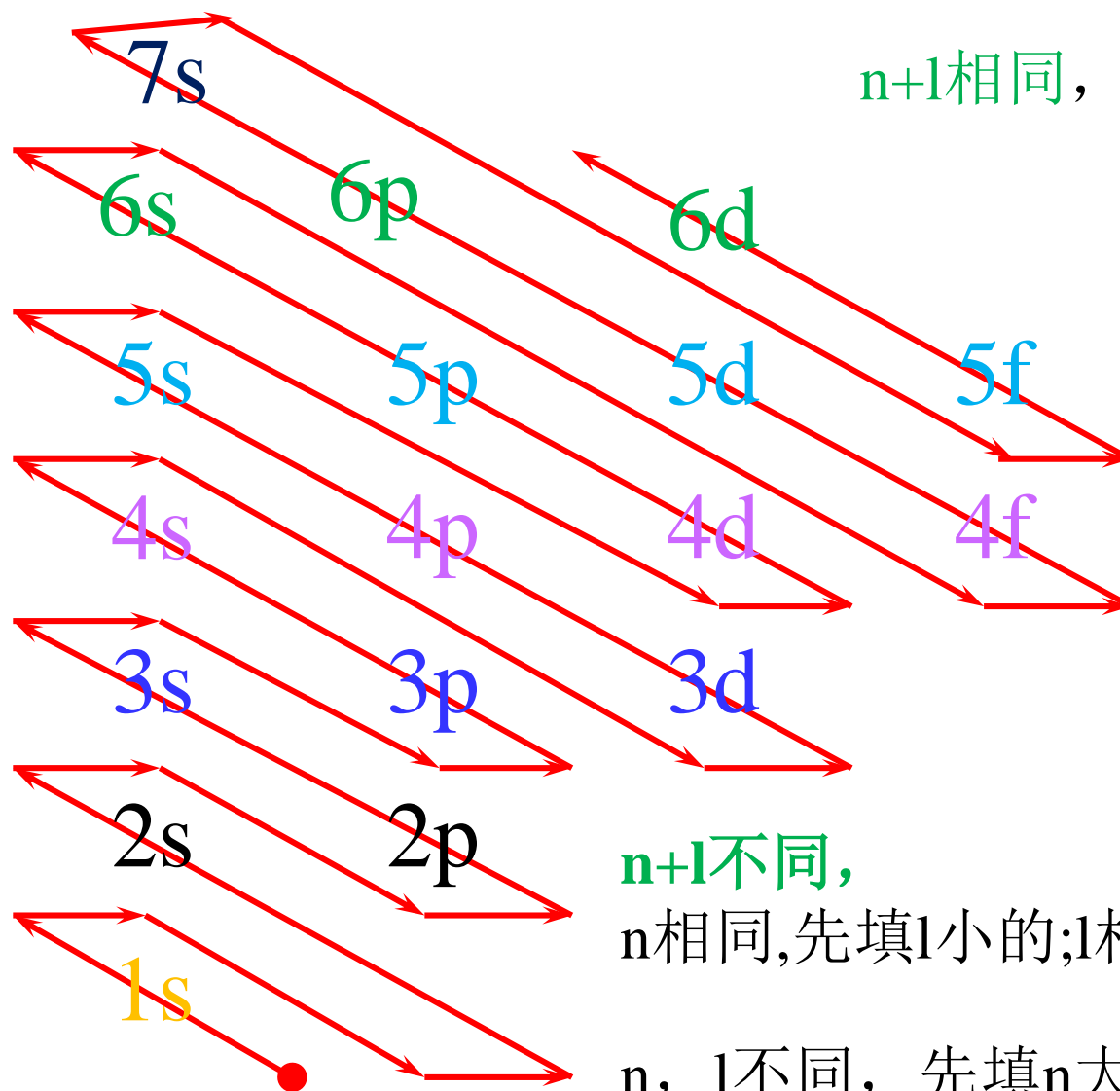
- Al~Ar的6种元素  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^{1\sim6}$

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



$n+l$ 相同, 先填 $n$ 小的

$n+l$ 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)

## 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  $2s^2$        $L=0$   
 $(n, l, m_l, m_s)$        $(0^+, 0^-)$        $S=0$       基态原子态  ${}^1S_0$   
 $J=0$

2)  ${}_{10}\text{Ne}:1s^2 2s^2 2p^6$       同科电子  $2p^6$        $(1^+, 1^-, 0^+, 0^-, -1^+, -1^-)$   
 $L=0$   
 $S=0$       基态原子态  ${}^1S_0$   
 $J=0$

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

↑↓	↑↓	↑↓
----	----	----

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

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

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

4)  $_{23}\text{V}: \text{外壳层 } 4s^2 3d^3$

$m_l =$

2	1	0	-1	-2
↑	↑	↑		

自旋平行:  $M_S = 3/2$

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  $^1S_0, ^3P_{2,1,0}, ^1D_2$

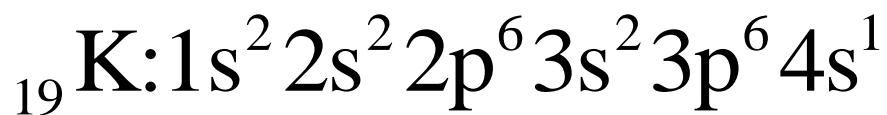
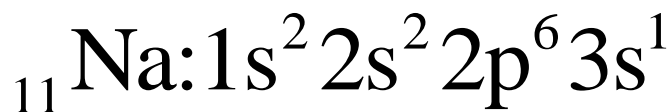
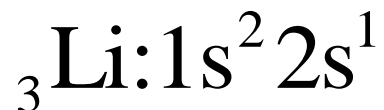
定则1  $\rightarrow$   $S$  大能级低  $^3P_{2,1,0}$

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

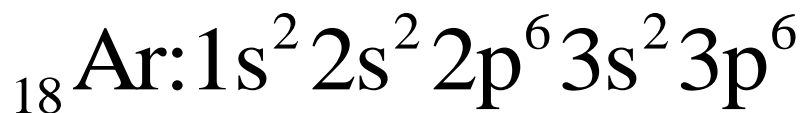
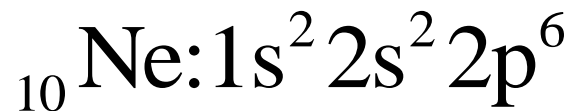
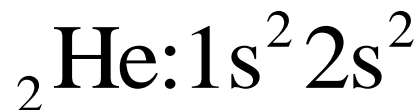
### 1. 化学性质

碱金属原子



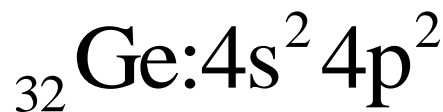
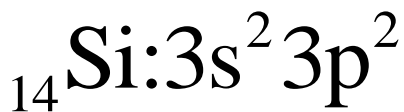
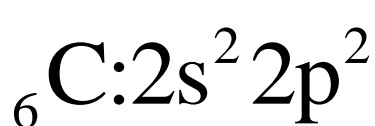
化学性质活泼

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.

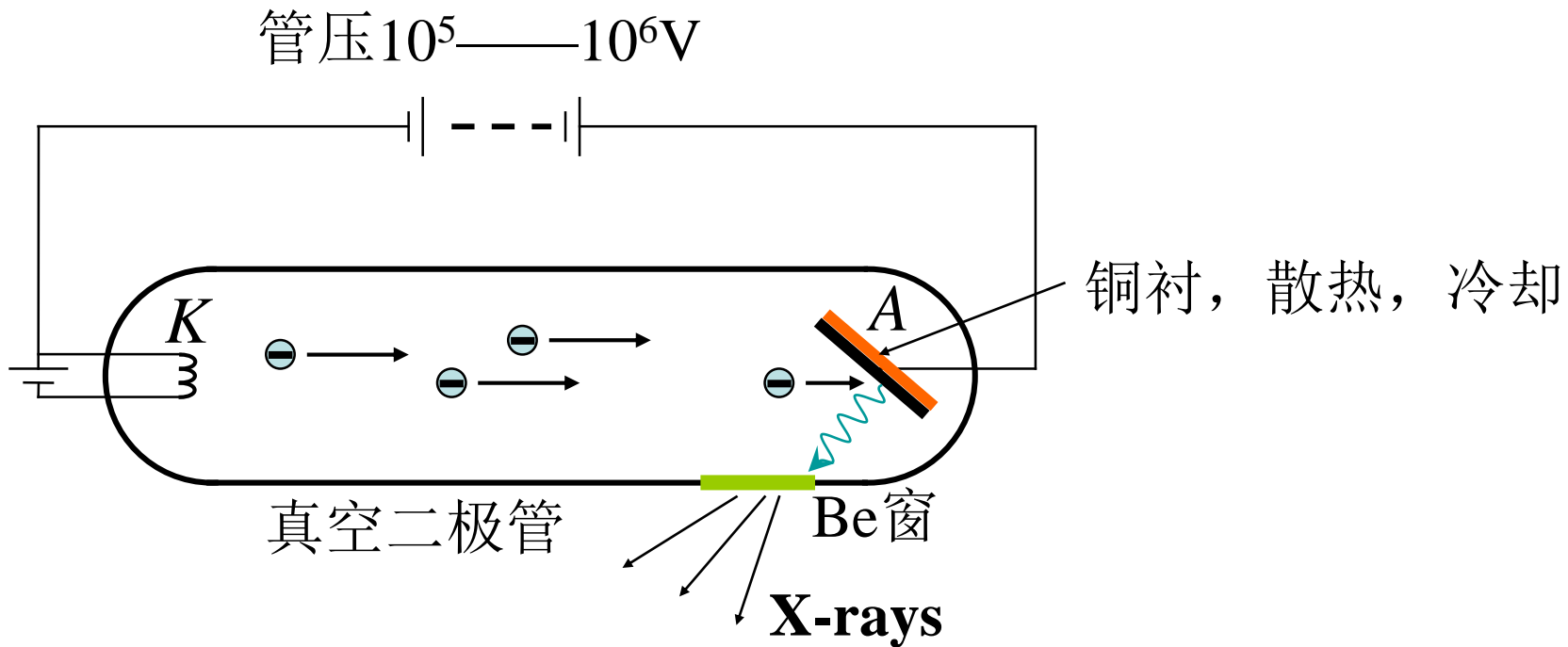


# 第一张X射线照片

- 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。

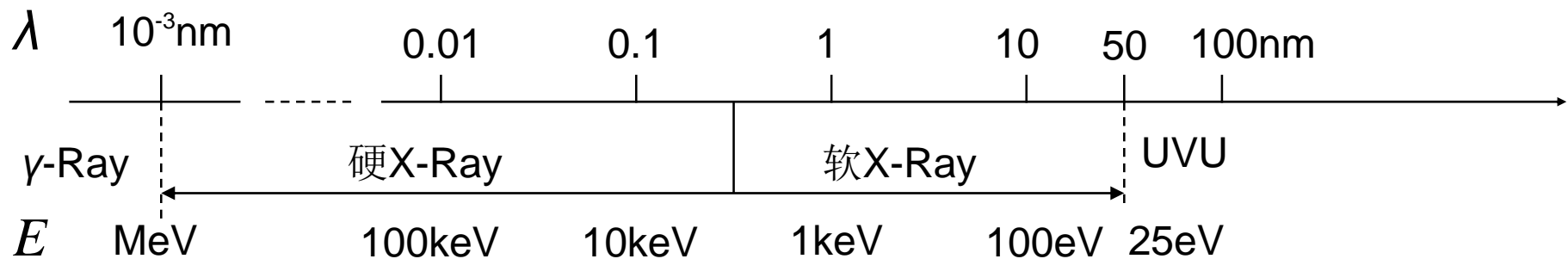
#### X射线在晶体中的衍射

- 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

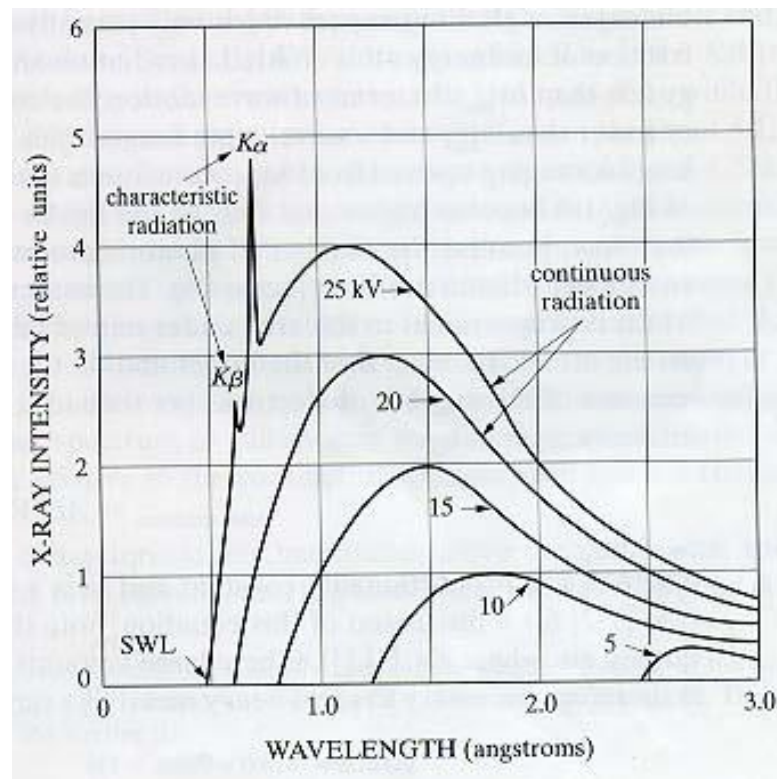
- **波动性**：干涉、衍射、散射、反射、折射.....
- **粒子性**：光电效应、Compton效应、单光子记录.....



## 四、X射线的光谱

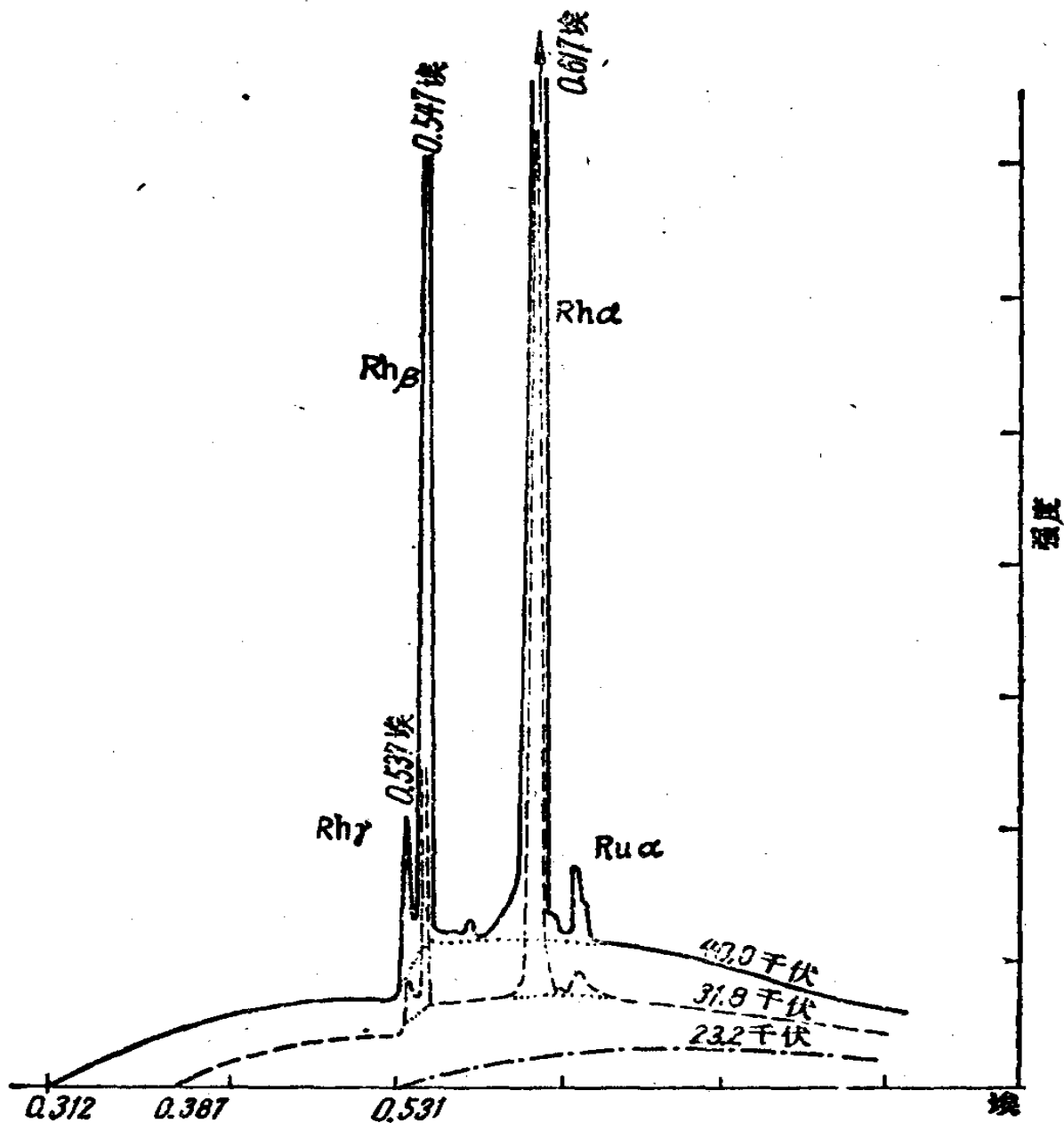
- 由带状的**连续谱**和细锐的**线状谱**（特征谱、标识谱）组成

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。



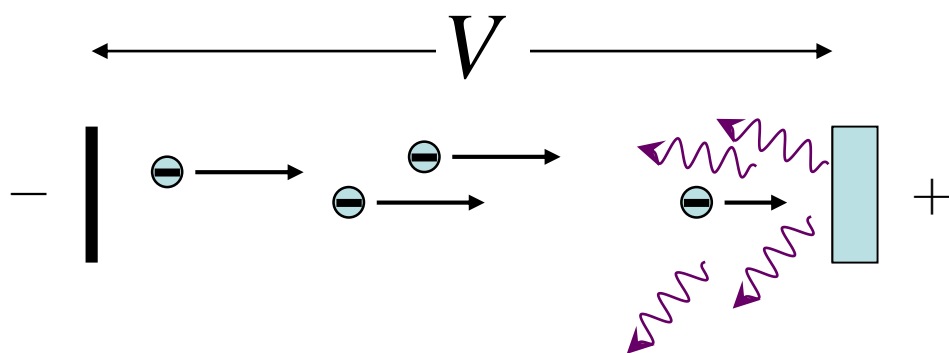
X-ray spectrum of molybdenum as a function of applied voltage

- 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

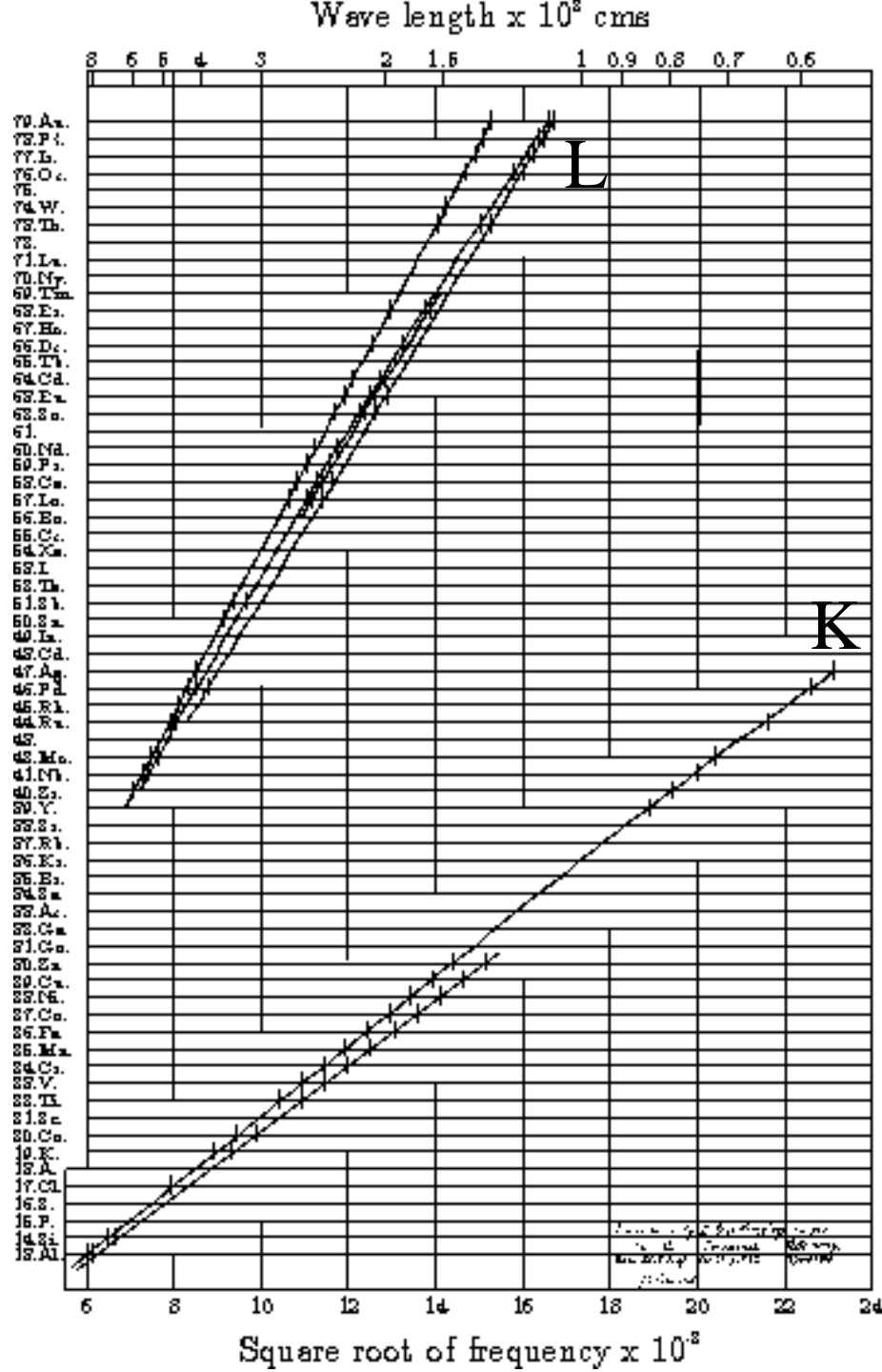
- 在管压达到一定值时产生，与阳极靶材料有关。
- 可以分为几个谱线系，按辐射硬度（波长的长短）记为K, L, M, N, .....
- 莫塞莱(Moseley, 英)定律（1913年发现，26岁）

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

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

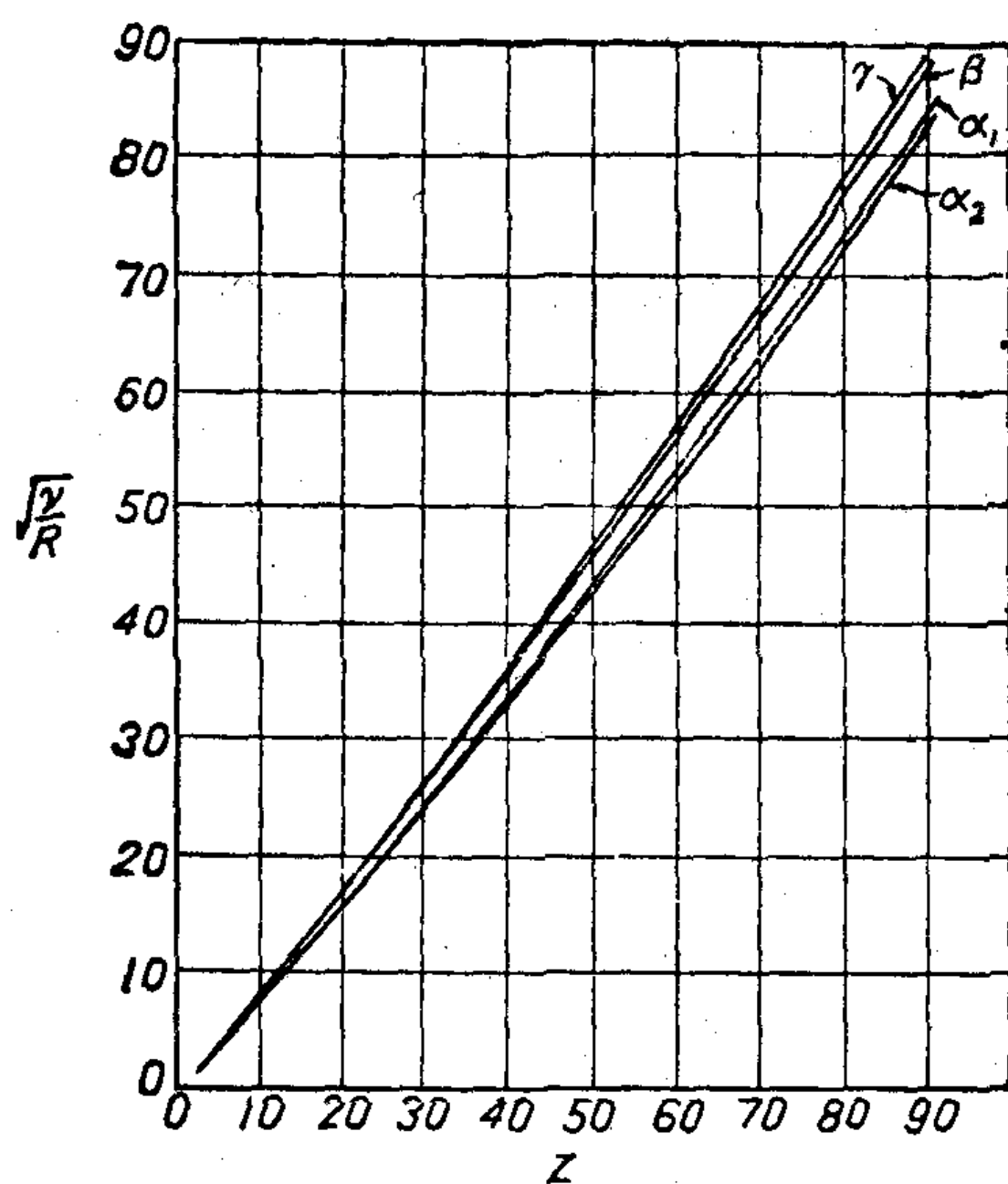




Wavelength  $\times 10^9$  cm

X射线的莫塞莱标绘

Al-Au, 38种



$K_{\alpha}$

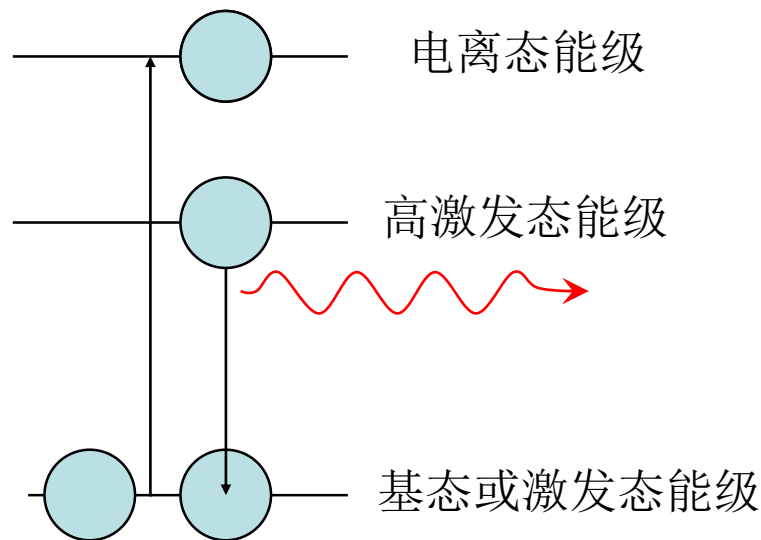
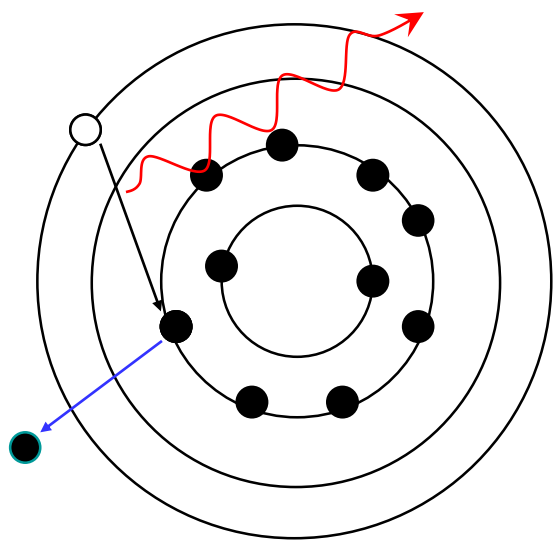
$$\tilde{\nu} = 0.248 \times 10^{16} (Z - b)^2 \text{ Hz}$$

$$b \cong 1$$

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

X射线 K 线系的莫塞莱图

- 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

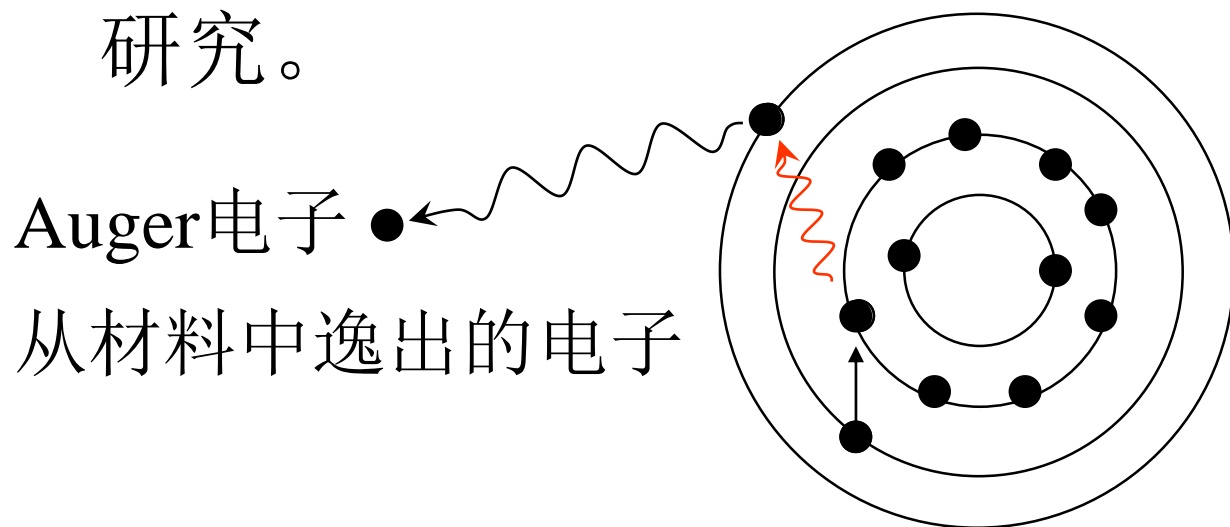
- K线系：n=1壳层的一个电子被电离，而产生一个空位，同时原子被激发到电离态的高能级；然后一个外壳层电子跃迁填补此空位，多余的能量以X射线光子辐射。
- n=1共有2个电子，产生一个空位时，对于外壳层电子的有效核电荷数为 $Z-1$
- L线系：n=2壳层一个电子被电离。对于 $L_{\beta 1}$ 系，有效电荷数为 $Z-7.4$

- 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

**谢 谢 大 家！**