

# 元素周期律与对称性

孙 婷 雅

(北京大学物理学院 北京 100871;重庆市涪陵师范学院 重庆 408000)

元素周期律是俄罗斯化学家门捷列夫 1869 年在对自然界中各种元素的化学和物理性质的大量实验资料进行分析比较后,发现元素的性质随着各元素的原子量大小顺序呈现周期性变化而得出的规律。性质相似的元素组成一族。例如惰性气体元素,按原子量大小,依次为氦(He)、氖(Ne)、氩(Ar)、氪(Kr)、氙(Xe)等,这些元素的原子的电离能特别大(见图 1),不易与其他原子结合,在自然界中以单原子分子的形式稳定存在,所以称为惰性气体,在周期表中属于零族元素。又例如氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)、碘(I),性质非常相近,称为卤族元素;锂(Li)、钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)的性质非常相近,称为碱金属元素。元素周期律的发现,是化学发展史中一个重大里程碑,它使化学成为一门系统的科学。它对化学实验工作有很强的指导性,特别是它能可靠地预言一些(尚未发现的)元素的性质(后来在实验中都得到证实)。但应该承认,人们对元素周期性的认识还只是经验性的概括,尚停留在唯象描述阶段。

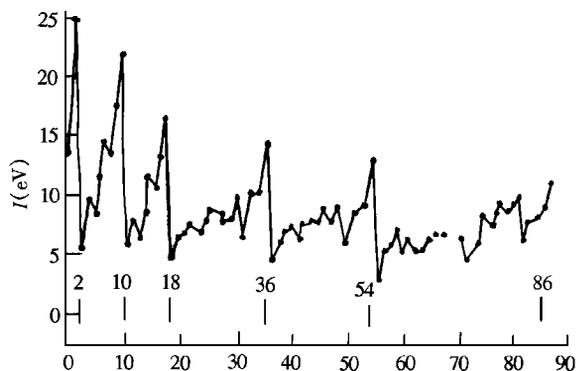


图 1 原子的电离能的周期性

特别应该提到,如完全按照元素的原子量的大小顺序来排列,在个别情况下会出现不规则的情况。例如,元素碘(原子量 126.9045)与碲(Te,原子量 127.60),如按原子量大小,碘应排在碲之前,但按照化学性质的相似性,碘应排在碲之后。此外,氫(原子量 39.948)与钾(原子量 39.098),钴(Co,原子量 58.9332)与镍(Ni,原子量 58.70)的排列也有类似的问题。这个问题的澄清,应该归功于莫斯莱。他于 1913 年,在测量从铝(Al)到金(Au)共 38 个元素的 X 光谱之后,将各元素的 X 射线频率的平方根进行

排列,发现其排列的顺序数竟与周期表中元素位置的排列顺序相符合。他把这个顺序数命名为原子序数。当时正好玻尔的量子论提出,他采用卢瑟福的原子模型成功地说明了氢原子光谱。由此莫斯莱认识到,元素在周期表的位置排列的顺序数就是原子核的正电荷数  $Z$ (单位  $e$ )。这样,原来按照原子量大小来编序出现的反常现象就得以消除,例如,碲的序数等于 52,而碘的序数等于 53,即碲在周期表中的位置应在碘之前,而不是在碘之后。类似,钴( $Z=27$ )应排在镍( $Z=28$ )之前;氫( $Z=18$ )应排在钾( $Z=19$ )之前。对于个别元素,按原子量大小进行编序与按原子核正电荷数  $Z$  进行编序之所以不同,是由于元素的不同同位素在自然界中的相对丰度不同所致。莫斯莱的发现是理解元素周期律的一个里程碑。元素周期律即是:元素的性质随着元素的原子序数(即原子核的电荷数  $Z$ )增加而呈现出周期性变化的规律。

然而对元素周期律的本质的认识,是在量子力学提出以后的事。这里不仅涉及量子力学规律本身的特点(束缚定态能量的量子化等),还涉及原子体系的对称性及破缺。这一点在原子物理学的常见教材中尚未见到较系统的表述。本文的目的是希望弥补这方面的不足。这里主要涉及库仑引力场的动力学对称性及破缺,以及泡利不相容原理反映出的全同费米子体系的交换反对称性。

按照氢原子的量子力学理论,处于原子核的库仑引力势  $V(r) = -Ze^2/r$  中的电子的束缚态能级由下式给出:

$$E_n = -\frac{me^4 Z^2}{2h^2 n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

式中  $m$  为电子约化质量;  $-e$  为电子电荷,  $h = h/2\pi$ ,  $h$  为普朗克常数,  $n$  为主量子数,  $n = n_r + l + 1$ ,  $n_r, l = 0, 1, 2, \dots, n_r$  是电子的径向波函数的节点数,  $l$  是电子的轨道角动量量子数。对于给定能级(即给定  $n$ ),  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ , (光谱学中分别用  $s, p, d, f, g, \dots$  标记), 而刻画轨道角动量沿  $Z$  轴方向分量的磁量子数  $m = l, l-1, \dots, -l$ , 共有  $(2l+1)$  个可能取值。再考虑到电子具有自旋(内禀角动量)

$s = \hbar/2$ , 相应的自旋磁量子数  $m_s = \pm 1/2$ , 要对电子的量子态做出完全的描述, 必须考虑电子的自旋态 (即  $m_s$  的取值)。换言之, 原子中的电子的量子态的完全描述需要用  $(n, l, m, m_s)$  4 个量子数。所以, 对给定能级  $E_n$ , 电子态的数目 (即能级  $E_n$  的简并度) 为:

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

根据泡利原理, 每一个量子态上最多只允许一个电子占据, 因此  $E_n$  能级中最多可以容纳的电子数就是  $f_n = 2n^2$ 。所以, 按照库仑引力场中的能级分布, 最低几条能级可容纳的电子数如下:

$n$	1	2	3	4	5
$nl$	1s	2s, 2p	3s, 3p, 3d	4s, 4p, 4d, 4f	5s, 5p, 5d, 5f, 5g
$f_n$	2	8	18	32	50

$f_n$  就应为元素周期表中第  $n$  个周期中元素的数目。而从实验资料总结出来的周期表中各周期中之元素的数目依次为 2, 8, 8, 18, 18, 32, .....。可以看出, 第 1 和第 2 周期的元素的数目能够很满意地说明, 但对以后几个周期的元素的数目, 就难以解释了。问题出在何处?

按量子力学理论, 元素周期律反映原子中电子能级出现壳结构。所谓壳结构, 就是电子束缚能级的分布中出现集束现象。对于氢原子, 电子受到的原子核库仑吸引势  $V(r) = -Ze^2/r$ , 不仅具有一般的中心力场中所具有三维空间旋转对称性 (各向同性, 数学上称之为  $SO_3$  对称性), 还具有  $V(r) \propto 1/r$  这种特殊的函数关系所带来的动力学对称性 (对于束缚态情况, 数学上称之为  $SO_4$  对称性)。它表现为, 除了能量和角动量守恒之外, 还存在另外的守恒量, 称为 Runge-Lenz 矢量

$$R = \frac{1}{mZe^2} p \times l - r/r$$

式中  $r$  是电子的坐标,  $p$  是电子动量,  $l = r \times p$  是电子的轨道角动量。大家知道, 电子在库仑场中运动的轨道是椭圆。可以证明,  $R$  的指向就是椭圆的长轴的指向,  $R$  的大小就是椭圆的偏心率。 $R$  守恒意味着椭圆长轴的指向和偏心率都不随时间改变, 因而能保证轨道是闭合的。库仑场的这种动力学对称性导致了能级的  $l$  简并。在一般中心引力场中, 束缚能级  $E_{nl}$  既依赖于径向波函数的节点数  $n_r$ , 也依赖于角动量量子数  $l$ 。而对于在库仑引力场中, 能级  $E_n$  只依赖于  $n_r$  与  $l$  的一种特定的组合, 即主量子数  $n = n_r + l + 1$ , 因而出现更高的简并性。

按前面的分析, 对于较轻的元素 (第 1, 2 周期) 的周期律, 可以用库仑势中的能级 ( $SO_4$  对称性) 较满意地说明。对于往上各周期的元素的数目, 则不能说明。可以想到, 这是由于在多电子原子中电子能级分布发生了变化, 并导致电子壳层结构的重组, 因而导致每个周期内元素数目有所改变。分析表明, 如图 2 所示的能级壳层结构, 就可以相当满意地说明元素周期律。

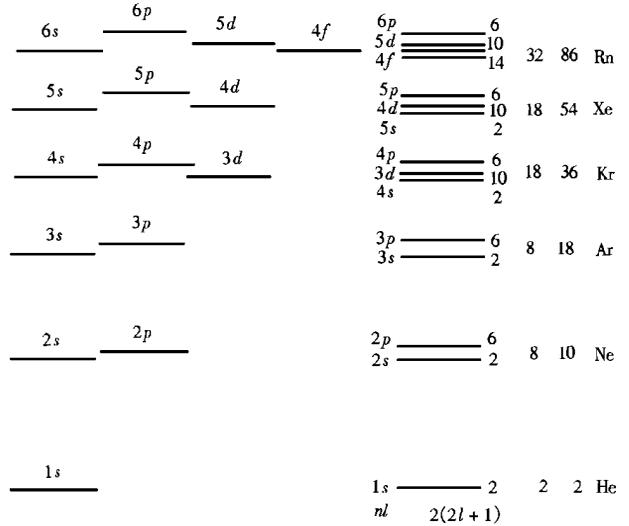


图 2 原子中电子能级的壳层结构示意图

这个能级壳层结构改变的特点是: 角动量  $l$  较大的能级  $d(l=2)$ ,  $f(l=3)$  相对于  $s(l=0)$  和  $p(l=1)$  能级, 出现了上移。其中  $3d$  能级上移到与  $4s$  和  $4p$  相邻,  $4d$  能级上升与  $5s$  和  $5p$  能级相邻。这样, 第 3 壳中只剩下  $3s$  和  $3p$ , 它们能容纳电子数为  $2 + 6 = 8$ , 这就形成了第 3 周期 ( $_{11}\text{Na} \sim _{18}\text{Ar}$ ), 而第 4 壳包含  $4s, 3d, 4p$  能级, 能容纳  $2 + 10 + 6 = 18$  个电子, 这就构成第 4 周期中的 18 个元素 (从  $_{19}\text{K} \sim _{36}\text{Kr}$ ), 其中  $_{21}\text{Sc} \sim _{30}\text{Zn}$  的 10 个元素是价电子逐步填充  $3d$  能级形成的, 称为过渡元素。类似, 第 5 壳中包含  $5s, 4d, 5p$  能级, 也能容纳 18 个电子, 就构成了第 5 周期中的 18 个元素 (从  $_{37}\text{Rb} \sim _{54}\text{Xe}$ ), 其中  $_{39}\text{Y} \sim _{48}\text{Cd}$  的 10 个元素是价电子逐步填充  $4d$  能级形成的过渡元素。第 6 壳中则包含有  $6s, 4f, 5d, 6p$  诸能级, 可容纳  $2 + 14 + 10 + 6 = 32$  个电子, 就构成第 6 周期 (从  $_{55}\text{Cs} \sim _{86}\text{Rn}$ ), 其中  $_{57}\text{La} \sim _{71}\text{Lu}$  共 14 个元素, 是价电子逐步填充  $4f$  能级所形成的镧系元素。更重的元素就进入第 7 周期, 属于放射性元素, 其中  $_{89}\text{Ac} \sim _{103}\text{Lr}$  共 14 个元素, 是价电子逐步填充  $5f$  能级所形成的锕系元素。

是什么原因导致多电子原子中电子能级分布不

同于氢原子？或者说什么原因导致电子壳层结构的重组？从物理上讲，是由于多电子原子中每个电子感受到的不仅是原子核的库仑引力，同时还受到其他电子对它的库仑斥力。这是一个具有相互作用的多粒子体系，实际上无法严格求解，人们只能采用近似模型和方法来研究它。其中，最有成效的是哈特利-福克自洽场方法。在此方法中，单个电子受到的原子核和其他电子对它的作用，近似用一个平均场来代替。显然，这个平均场不同于原子核提供的纯库仑引力势，物理上可以理解为由于其他电子的库仑斥力，核库仑引力势被削弱，或者说受到屏蔽。从数学上来讲，这就意味着纯库仑引力势的  $SO_4$  动力学对称性发生破缺，因而导致能级的  $l$  简并的解除，即对于给定的主量子数  $n$ ，角动量  $l$  不同（径向量子数  $n_r$  不同）的能级将会分裂。对于较轻的原子， $SO_4$  动力学对称性的破缺较小，所以第 1, 2 周期的周期律仍可以用库仑引力势的能壳结构给予较好说明。但到第 3（以及以上）周期，随电子数目增大，电子之间的库仑斥力的影响就足以使电子壳层结构发生重组，如图 3 所示。

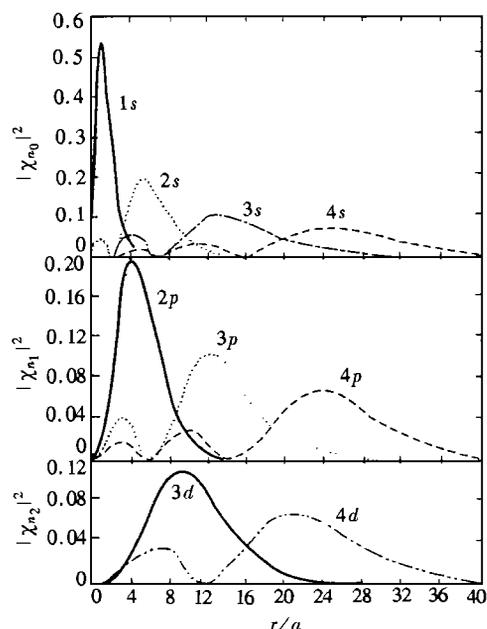


图 3 电子的径向几率分布

在纯库仑引力场中，给定  $n = n_r + l + 1$ ,  $l(n_r)$  不同的诸量子态是简并的。以  $n = 3$  为例，在考虑屏蔽效应后，为什么  $l$  较大的  $3d$  能级相对于  $l$  较小的能级 ( $3s$  和  $3p$ ) 发生上移的现象？按照量子力学理论，尽管  $3s$  和  $3p$  电子的最可几半径（径向波函数的最大峰值所在）较  $3d$  电子大，但  $3s$  ( $n_r = 2$ ) 和

$3p$  ( $n_r = 1$ ) 分别还有 2 个和 1 个小峰（图 3），因此相对  $3d$  电子而言， $3s$  和  $3p$  有较大几率靠近原子核，因而所受屏蔽效应较小，即核库仑引力作用较强，所以相对  $3d$  能级来讲  $3s$  与  $3p$  能级较低。 $3s$  与  $3p$  电子所受的屏蔽效应相近 ( $3s$  电子略小)，这两条能级很接近而形成壳层结构，这就是第 3 周期形成的原因。 $3d$  电子角动量最大，径向波函数无节点 ( $n_r = 0$ )，从经典力学来看，其椭圆轨道最接近于圆形，所以称为圆轨道。而  $3s$  和  $3p$  电子相应的椭圆轨道的偏心率较大（扁椭圆），它们可以运动到很靠近原子核的区域中去，人们通俗地称之为钻穿效应。 $l$  愈小， $n_r$  愈大，钻穿效应愈大，能级相应也较低。基于同样的原因，尽管  $4s$  电子的最可几半径比  $3d$  电子大得多， $4s$  电子以及  $4p$  电子轨道是很扁的椭圆，其钻穿效应远大于  $3d$  电子，在多电子原子中， $4s$  和  $4p$  受到的屏蔽效应比  $3d$  能级小得多，因而  $4s, 3d, 4p$  能级很靠近，形成第 4 电子壳，这就是第 4 周期出现的原因。类似的讨论，适用于更高的电子壳层和更高的周期。

由此可知，多电子原子中电子的能级壳结构与氢原子不同，原因在于多电子原子中电子之间的库仑斥力，电子所受到的引力势不再是简单的纯库仑势，表现为屏蔽效应。而对于不同电子 ( $l$  和  $n_r$  不同)，屏蔽效应也不相同，从而导致  $SO_4$  对称性在不同程度上发生破缺和电子能级壳层的重组，进而影响到元素周期的变动。概括起来说，元素周期律的本质，只有在量子力学理论中才能得以阐明，它是电子波函数的交换反对称性和库仑引力势  $SO_4$  对称性及其在多电子原子中部分破缺的反映。

## 科苑快讯

### 人造“原子”——纳米团簇问世

近日，中科院物理所表面物理国家重点实验室研制成功纳米新材料——纳米团簇。从很多性质上来讲，纳米团簇是一种人造“原子”。如果它能够像晶体中具有内在特定原子序数的原子一样具有自己特定的大小并自发地排列成周期排列的有序结构，这就构成了一种自然界不存在的新的凝聚态物质形式。它在纳米电子学、超高密度信息储存、纳米催化、量子计算和信息处理等很多方面有着潜在的重要应用价值。