

原子构造原理与过渡元素原子的价电子组态

刘承东

(山东师范大学化学系, 济南 250014)

关键词: 原子构造原理 过渡元素 价电子组态
分类号: O611.2

众所周知, 元素周期系过渡元素基态原子价电子组态的多样化是已往的原子构造理论无论是从定性还是从定量方面都是迄今难以给出圆满理论解释的原子构造现象之一^[1-11]。本文介绍新近提出的原子构造的对称性原理以及依据这一原理对上述原子构造现象所作的系统理论解释。

1 关于原子的构造原理

原子构造的对称性理论认为, 原子作为核与核外电子相互作用的对立统一体, 其构造涉及两个方面的基本问题, 这就是核与电子 (包括电子与电子) 之间的相互作用及其它们之间相互作用的作用方式。这二者在其自然表现形式上实际上是分属于“能量”和“对称性”两条基本自然法则支配的, 其中“能量原理”是使核外电子的轨道分布要尽可能地优先占据能量最低的轨道, 并使整个原子体系保持其尽可能低的能量。这一自然法则在以往的原子构造理论中被称之为原子构造的“能量最低原理”。而“对称性原理”对原子构造所起的支配作用则是使核外电子及其自旋态的轨道分布要尽可能地排布成对核场 (及组态自身) 都具有相对最高对称作用的组态形式, 以使整个原子体系 (核与轨道电子及轨道电子与轨道电子之间) 的电磁相互作用达到尽可能高的作用平衡^[12]。但这一原理在以往的原子构造理论中并没有被从原本意义上加以揭示, 事实上已被确认的有关原子构造的诸多理论及经验规则其物理实质都是这一原理对原子构造所起支配作用的自然反映。如, 所谓的“Pauli 不相容原理”^{*}、“Hund 规则”及“全、半满组态尤为稳定”等所分别反映的就是在单一原子轨道、单一能级 (多个等价) 轨道及多能级 (非等价) 轨道等不同条件下电子组态对其结构对称性的自然要求。其中“Pauli 不相容原理”表征的是原子构造与能量不相关的一个自然现象, 即电子在单一轨道中的分布不管其轨道的能级高低, 也不管其轨道的空间 (电子电荷密度) 大小, 每一轨道都最多只能容纳两个 (且自旋相反) 的电子, 因为在同一轨道空间内填充多于两个电子时从原子电子组态结构的对称性来讲是不能允许的。而“Hund 规则”及“全、半满组态尤为稳定”表征的则是原子构造中“作用能”与“作用方式”在影响整个原子体系的稳定性方面存在着内在统一性的自然现象。即在上述两规则限定的条件下, 原子构造的电子组态对称性越高, 原子体系的能量一般也就相应地越低, 从而也就越有利于原子的稳定。由此人们曾一直认为是“能量最低原理”决定了上述两条原子构造规则的存

收稿日期: 2001-01-08。收修改稿日期: 2001-04-04。

* 通讯联系人。

作者: 刘承东, 男, 46岁, 副教授; 研究方向: 无机及量子化学。

在,而实际上这是对原子构造基本原理的一种误解。事实上“对称性原理”是独立于“能量最低原理”之外的基本自然法则之一,并且正是这一原理与“能量最低原理”一起构成了原子构造的基本原理。据此我们就不难对元素周期系过渡元素基态原子价电子组态的多样化问题作出全面统一的理论解释。

2 原子轨道的能量分布与原子构造的对称性特征

在运用上述原子构造的基本原理解释过渡元素基态原子价电子组态的形成机制时,首先要详细了解原子构造中原子轨道的能量分布特点及不同类型轨道(电子)对核场作用的对称性差异。就原子轨道的能量分布而言,原子构造的事实指出(1)原子构造中存在着: $\varepsilon_{1s} < \varepsilon_{2s} < \varepsilon_{2p} < \varepsilon_{3s} < \varepsilon_{3p} < \varepsilon_{3d} < \varepsilon_{4s} < \varepsilon_{4p} < \varepsilon_{4d} < \varepsilon_{5s} < \varepsilon_{5p} < \varepsilon_{4f} < \varepsilon_{5d} \cdots$ 的原子轨道能级序列^[13]。这一轨道能级序列表明原子轨道能级高低的排列遵从如下规律,即轨道角量子数(l)值相同及相邻(l 值只相差 1)的轨道其能量的相对高低皆以轨道的主量子数(n)值的大小为序;而主量子数相同的轨道其能量的相对高低则是以轨道角量子数(l)值的大小为序。(2)轨道主量子数(n)值越大轨道间的能量差则越小。(3)原子轨道的能级不是固定不变的,即不同元素原子轨道的能级随其元素原子序数的递增是逐渐“收缩”下降的^[14]。并且在原子轨道能级的这一“收缩”变化中,不同能级的轨道其能量随元素原子序数递增而“收缩”下降之幅度也并非是完全相同的。一般而言,轨道的主量子数(n)值越大(则意味着轨道空间离核的平均距离越远轨道电子与核之间的库仑作用越弱)其轨道能级随原子序数的递增所产生的“收缩”效应则越弱,反之则越强。另一方面,各能级组态中轨道电子数目的增多则是有利于强化轨道能级“收缩”的因素,但对于主量子数(n)值较小的轨道来说,因其轨道空间相对较小,其轨道的电子电荷密度随轨道电子数的增多会急剧升高,由此所引起的轨道电子间互斥作用的增强将使轨道能级的“收缩”明显受阻。此外,内层轨道电子对外层轨道的屏蔽排斥作用也是引起外层轨道能级不能与内层轨道能级同步“收缩”的重要因素之一,内层轨道电子数增多其自身能级“收缩”下降的要快一些,而同时却对外层轨道产生越来越大的屏蔽排斥作用而使其能级“收缩”下降变缓;关于原子结构的对称性特征(在一般场合下)可如下评价:(1)原子中核场结构是球形对称的。(2)因核场结构的球形对称性使得原子中单一原子轨道对核场球形作用的对称性呈 $s > p > d > f$ 的递变趋势。(3)不同类型电子组态对称性的相对高低取决于组态中等价态(轨道)电子数目的多少。组态中等价态(轨道)电子数越多其组态的对称性则越高,其中全、半满组态为对称性最高组态。

3 过渡元素基态原子价电子组态形成的物理机制

元素周期系过渡元素包括 d 、 f 两区元素,对于 d 区元素来说,其基态原子的价电子组态(见表 1)共可分为: $(n-1)d^{x-2}ns^2$ 、 $(n-1)d^{x-1}ns^1$ 和 $(n-1)d^xns^0$ 三种类型,其中后两种组态可以看作是由 ns 电子依次向 $(n-1)d$ 轨道“迁移”后形成的。原子构造的对称性理论认为,上述 ns 电子向 $(n-1)d$ 的“迁移”必须遵从“能量”和“对称性”两个基本原理的支配,即只有当 $\varepsilon_{(n-1)d} < \varepsilon_{ns}$,并且 ns 电子“迁移”向 $(n-1)d$ 后所得电子组态的对称性不低于 ns 电子“迁移”前的组态对称性时, ns 电子才能“迁移”向 $(n-1)d$,否则这一电子“迁移”过程便不能发生。根据 ns 电子向 $(n-1)d$ “迁移”的这一规律性我们便可对 d 区三个过渡系元素基态原子价电子组态中的所谓“例外”电子组态及其出现的数目与位置的不同作出全面的理论解释。具体来说

表1 d 区元素基态原子的价电子组态Table 1 Valence Electron Configurations of Ground State Atoms of the d -Block Elements

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	<u>$3d^5 4s^1$</u>	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	<u>$3d^{10} 4s^1$</u>	$3d^{10} 4s^2$
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
$4d^1 5s^2$	$4d^2 5s^2$	<u>$4d^4 5s^1$</u>	<u>$4d^5 5s^1$</u>	$4d^5 5s^2$	<u>$4d^7 5s^1$</u>	<u>$4d^8 5s^1$</u>	<u>$4d^{10} 5s^0$</u>	<u>$4d^{10} 5s^1$</u>	$4d^{10} 5s^2$
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
$5d^1 6s^2$	$5d^2 6s^2$	$5d^3 6s^2$	$5d^4 6s^2$	$5d^5 6s^2$	$5d^6 6s^2$	$5d^7 6s^2$	<u>$5d^9 6s^1$</u>	<u>$5d^{10} 6s^1$</u>	$5d^{10} 6s^2$

就是,自第一过渡系起该过渡系所在的第四元素周期的首位元素是19号元素K,由于在18号元素原子Ar的基础上增加一个核电荷生成的 $[\text{Ar}]^+$ 其有效核势场结构具有与 H^+ 等价的球形对称性,那么由原子构造的对称性原理可知,尽管 $\varepsilon_{4s} > \varepsilon_{3d}$,但基态钾原子的第19个电子依然只能进入4s轨道,(因为在一个球形对称作用场中令电子轨道运动的几率分布作出除s态以外的任一其他特定取向的角度分布是不可能的,其他IA元素的价电子均优先填充ns轨道亦是同一道理)。其后基于单一价轨道(4s)电子组态结构的对称性要求,20号元素钙的新增电子亦须进入4s轨道使Ca生成 $4s^2$ 价组态。在Ca之后从21号元素Sc起进入第一过渡系,由于至Ca处4s轨道已构成完美对称性组态(即按以往理论解释的所谓已填满),21号及其后续元素的新增电子便开始依次进入能量较低的3d轨道,并相应生成 $3d^{x-2} 4s^2$ 型价组态。但如前所述,原子轨道的能级是随元素原子序数的递增而逐渐“收缩”下降的。其中 $(n-1)d$ 作为较内层的轨道其能级随原子序数递增“收缩”下降的较外层ns要快一些, $(n-1)d$ 与ns的这一非同步“收缩”使得本来就 $\varepsilon_{ns} > \varepsilon_{(n-1)d}$ 的两个价轨道其能量差将越拉越大,这便使ns电子越来越倾向于往 $(n-1)d$ “迁移”。而第一过渡系元素轨道能级“收缩”变化的具体情况是,如果单从3d轨道是距核最近的d轨道考虑,在同样增加单位核电荷的条件下3d轨道的能级“收缩”效应应该还是比较强的,但因第一过渡系是元素周期系的第一个长周期元素,其起始元素Sc的原子序数尚太小,核的总势场较弱,这一因素使得3d在半满之前的能级“收缩”比较平缓,其结果是第一过渡系直到24号元素Cr处,其4s电子才在“总轨道能趋低”和“组态对称性趋高”双重效应的驱动下“迁移”向了3d轨道,使Cr生成了 $3d^5 4s^1$ 价组态。 $(3d^5 4s^1)$ 组态对核场球形作用的对称性较 $3d^4 4s^2$ 要高)。在Cr之后4s电子继续向3d“迁移”虽在能量效应方面应是允许的,但在组态对称性效应方面则是受阻的。所以接下来25号元素Mn的价组态是 $3d^5 4s^2$ 而不是 $3d^6 4s^1$ (因为前者对核场球形作用的对称性远高于后者)**。Mn之后Fe、Co、Ni的4s电子向3d的“迁移”从组态的对称性角度看并不太有利于组态的稳定,因为在上述情况下4s的一个电子“迁移”向3d,生成的 $4s^1$ 不如 $4s^2$ 稳定,并且3d处也构不成全、半满稳定组态,再者3d作为轨道空间相对最小的d轨道半满后其轨道电子几率密度随原子序数增高急剧增大,轨道电子间的互斥作用显著增强,因而使3d半满后的能级“收缩”也再次趋缓。所以第一过渡系元素在Cr之后就仅有Cu一种元素的4s电子“迁移”向了3d轨道。很显然Cu原子的4s电子向3d的“迁移”与Cr一样同是在弱的能级“收缩”效应持续累积及4s电子“迁移”向3d后可形成相对最高对称稳定组态的双重作用下方才实现的。不难看出,第一过渡系发生ns电子向 $(n-1)d$ “迁移”的元素在其出现位置上是呈对称分布的。这一点是由3d轨道半满前后其能级的对称“收缩”趋势决定的;与第一过渡系元素相比较,第三过渡系元素前半部ns电子向 $(n-1)d$ 的“迁移”要困难得多,这主要是由以下两个因素决定的。其一是因为 $E_{3d} < E_{6s}$ 二者之差原本要比 $E_{3d} < E_{4s}$ 二者之差小得多。其二是第三过渡系元素5d轨道的能级“收缩”所遇

到的矛盾与第一过渡系 $3d$ 的情况恰好相反。即第三过渡系起始元素(La)的原子序数已较高,核的总势场较强,这是有利于 $5d$ 能级“收缩”的一个重要因素,但由于 $5d$ 轨道距核甚远,同样是增加单位核电荷所增加的核场力作用于 $5d$ 上的强度实际上是比较弱的,并且较之 $5d$ 离核较近的 $4f^{14}$ 组态对其产生有较强的屏蔽作用,因而使 $5d$ 的能级“收缩”在开始时将是十分微弱的,以至于第三过渡系直到 W 处 $5d$ 能级“收缩”所累积的能量效应仍不足以使 $6s$ 电子“迁移”向 $5d$ 轨道,故 W 的价电子组态是 $5d^4 6s^2$ 而不是 $5d^5 6s^1$ 。(即在能量效应优势不大, $5d^4$ 对称性只略低于 $5d^5$ 的情况下,保持 $6s^2$ 对核场全满态的球形对称作用将使系统更稳定一些)。在 $5d$ 半满之后,随原子序数的递增 $5d$ 能级“收缩”是持续增强的,这是因为 $5d$ 轨道空间较 $3d$ 大得多,但 $5d$ 总共也只填充 10 个电子。因而 $5d$ 半满后并不像 $3d$ 那样存在着轨道电子几率密度过高电子间互斥作用太强而使轨道能级“收缩”受阻的矛盾。所以该过渡系在 $5d$ 半满之后(比第一过渡系相应位置提前处)引起了 $6s$ 电子向 $5d$ 的“迁移”,从而使 Pt 生成了 $5d^9 6s^1$ 的价组态,并继而使紧跟其后的 Au 也生成了 $6s$ 电子向 $5d$ “迁移”型的价组态($5d^{10} 6s^1$);对第二过渡系元素来说,由于该过渡系是第二个长周期元素,故该周期起始元素(Y)已具有较高的原子序数,核总场势已较强,再加上 $4d$ 轨道离核的距离比 $5d$ 要近的多,而又不存 $(n-2)f^{14}$ 组态对它的强屏蔽作用,所以第二过渡系元素 $4d$ 轨道的能级“收缩”从一开始就十分强,并且因 $4d$ 轨道空间较 $3d$ 大,组态中 d 电子数的增多对能级“收缩”的阻滞效应不突出,这就有利于 $4d$ 能级的强“收缩”趋势一直持续到了该过渡系之末。其结果便是第二过渡系在其较靠前的位置 Nb 处就发生了 $5s$ 电子向 $4d$ 的“迁移”,并在其后又接连有 Mo、Ru、Rh、Pd、Ag 等五种之多的元素发生了 $5s$ 电子向 $4d$ 的“迁移”,以至于还使其中的 Pd 生成了 $4d^{10} 5s^0$ 型价组态。

对 f 区元素基态原子价组态形成机制的物理解释涉及的主要是 $(n-1)d$ 电子向 $(n-2)f$ “迁移”的问题(见表 2)。因为仅从原子构造的“能量最低原理”及 $E_{ns} > E_{(n-1)d} > E_{(n-2)f}$ 的轨道能级序列考虑, f 区元素基态原子价轨道的电子填充顺序应是最先填充 $(n-2)f$ 轨道,而后再填充 $(n-1)d$ 和 ns 轨道。而事实上该区元素基态原子价电子组态亦表现有 $(n-2)f^{m-2} (n-1)d^2 ns^2$ 、 $(n-2)f^{m-1} (n-1)d^1 ns^2$ 与 $(n-2)f^m (n-1)d^0 ns^2$ 三种类型(m 为价组态中 d 、 f 轨道中的电子总数),其中后两种类型的电子组态也可以看作是由 $(n-1)d$ 电子依次向 $(n-2)f$ “迁移”后形成的。与 d 区元素相比较, f 区元素基态原子价电子组态的形成中同样都要优先填充 ns 轨道。所不同的是,由于 f 区元素 $(n-1)d$ 与 ns 之间的能量差较小, $(n-1)d$ 的能级“收缩”又受到了离核较近的 $(n-2)f$ 组态的较强阻滞,故 f 区元素中 ns 电子向 $(n-1)d$ 的“迁移”无论是从对称性效应还是从能量效应来说都是困难的。而另一方面 ns 电子若要向 $(n-2)f$ “迁移”则势必严重破坏整个价组态对核场球形作用的对称性。 $(f$ 比 d 需要更多的电

表 2 f 区元素基态原子的价电子组态Table 2 Valence Electron Configurations of Ground State Atoms of the f -Block Elements

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
lanthanides	<u>$4f^0 5d^1 6s^2$</u>	<u>$4f^1 5d^1 6s^2$</u>	$4f^3 5d^0 6s^2$	$4f^4 5d^0 6s^2$	$4f^5 5d^0 6s^2$	$4f^6 5d^0 6s^2$	$4f^7 5d^0 6s^2$
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am
actinides	<u>$5f^0 6d^1 7s^2$</u>	<u>$5f^1 6d^1 7s^2$</u>	<u>$5f^2 6d^1 7s^2$</u>	$5f^3 6d^1 7s^2$	$5f^4 6d^1 7s^2$	$5f^6 6d^0 7s^2$	$5f^7 6d^0 7s^2$
	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
	<u>$4f^7 5d^1 6s^2$</u>	$4f^9 5d^0 6s^2$	$4f^{10} 5d^0 6s^2$	$4f^{11} 5d^0 6s^2$	$4f^{12} 5d^0 6s^2$	$4f^{13} 5d^0 6s^2$	$4f^{14} 5d^0 6s^2$
	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
	<u>$5f^6 6d^1 7s^2$</u>	$5f^9 6d^0 7s^2$	$5f^{10} 6d^0 7s^2$	$5f^{11} 6d^0 7s^2$	$5f^{12} 6d^0 7s^2$	$(5f^{13} 6d^0 7s^2)$	$(5f^{14} 6d^0 7s^2)$
							Lr
							$(5f^{14} 6d^0 7s^2)$

子才能构成全、半满组态球形对称作用场)故 f 区元素 ns 电子向 $(n-2)f$ “迁移”是受对称性效应强烈排斥的。所以在 f 区元素基态原子的价组态中 ns^2 组态是被完全稳定下来的。 $(n-2)f$ 与 $(n-1)d$ 比较,在能量方面, $(n-1)d$ 要比 $(n-2)f$ 略高,而在对核场球形对称作用方面 $(n-1)d$ 也是略高于 $(n-2)f$ 。但前一因素将使电子倾向于优先填充 $(n-2)f$ 轨道,而后一因素则将使电子倾向于先填充 $(n-1)d$ 轨道。基于 $[\text{Ba}]^+$ 与 $[\text{Ra}]^+$ 有效核势场趋于甚高的球形对称性,这使得紧跟其后的 La 与 Ac 两元素的新增电子优先遵从“对称性原理”的支配填充进了 $(n-1)d$ 轨道,结果就是 La 与 Ac 分别生成了 $4f^0 5d^1 6s^2$ 和 $5f^0 6d^1 7s^2$ 价组态。其后对于镧系元素来说,在 La 之后由于随元素原子序数的递增 $4f$ 的能级“收缩”效应持续累积,使 $4f$ 能级低于 $5d$ 的能量差进一步拉大,因而使后续元素的新增电子不能继续优先填充只在对称性方面略高于 $(n-2)f$ 的 $5d$ 轨道,而是从 58 号元素 Ce 开始填充 $4f$ 轨道。并且随原子序数的进一步递增,持续的能级“收缩”所累积的能量效应继而在 59 号元素处引发了 $5d$ 电子向 $4f$ 的“迁移”,并使其后的 Pr、Nd、Pm、Sm 和 Eu 等的价组态中均不再有 $5d$ 电子出现。63 号元素 Eu 的价组态是由半满的 $4f^7$ 与全满的 $6s^2$ 组成的球形对称组态,这使得 $[\text{Eu}]^+$ 将与 $[\text{Ba}]^+$ 有效场的高对称性对 La 生成 $5d^1 6s^2$ 价组态的影响相类似, $[\text{Eu}]^+$ 有效场的高对称性亦使后续 64 号元素 Gd 的新增电子再次优先进入对称性略高的 $5d$ 轨道使 Gd 的价组态为 $4f^7 5d^1 6s^2$ 而不是 $4f^8 5d^0 6s^2$ (前者对核场作用的球形对称性高于后者)。 $4f$ 轨道半满后其能级“收缩”持续得到增强,所产生的能量效应驱动 $5d$ 电子在 $4f$ 半满后较前的位置上实现了向 $4f$ 的“迁移”,从而使 65 号元素 Tb 的价组态为 $4f^9 5d^0 6s^2$,并在其后直至 71 号元素 Lu 处 ($6s, 4f$ 全都填满之后)新增电子才又重新开始填充 $5d$ 轨道; 锕系元素基态原子价电子组态的形成情况与镧系基本相似,不同之处在于锕系元素比镧系又高出一个周期,这意味着锕系元素原子的价轨道比镧系元素原子的价轨道要离原子核更远一些,且价轨道间的能量差相应更小一些。可以预见这两个因素都将使锕系元素随原子序数的递增其价轨道的能级“收缩”及产生的能量效应较镧系要更弱一些,因而应使锕系元素价组态形成中 ($5f$ 轨道半满前) 电子填充进 $5f$ 轨道及 $6d$ 电子向 $5f$ “迁移”的元素出现的位置较之镧系都要相应地后移。而其事实也恰恰如此,如锕系元素在与镧系 58 号元素 Ce 相应位置上的 90 号元素 Th 其价组态为 $5f^0 6d^2 7s^2$,而不是与 Ce 相类似生成 $5f^1 6d^1 7s^2$ 价组态。并且其后 $6d$ 电子向 $5f$ 的完全“迁移”直至 94 号元素 Pu ($5f$ 已趋于半满)时才得以实现。在 95 号元素 Am 处形成 $5f^7 7s^2$ 球形对称组态后,96 号元素 Cm 则基于与镧系相应元素 Gd 同样的原因生成了 $5f^7 6d^1 7s^2$ 价组态。自 97 号元素起至 102 号元素 No 的价组态中也均不再出现 $6d$ 电子,这同理可视为是价轨道能级“收缩”所产生的能量效应使 $6d$ 电子向 $5f$ “迁移”的结果。锕系之末在 $5f, 7s$ 全满的情况下后续元素的新增电子亦又重新填充 $6d$ 轨道。

*: Pauli 不相容原理并不是量子力学的一个基本原理,实际上这只是全同性原理用于费米子体系所得到的一个推论。

** : 并且在全周期元素中没有一种元素的原子能够取得 $(n-1)d^6 ns^1$ 价组态。

参 考 文 献

- [1] Vangquickenborne L. G., Pierloot K., Devoghel D. *J. Chem. Educ.*, **1994**, **71**(6), 469.
- [2] XU Jia(徐 佳), XU Guang-Xian(徐光宪) *Huaxue Tongbao(Chinese Chemistry Bulletin)*, **1986**, **3**, 46.
- [3] YAO Shi-Bing(姚士冰), GU Xue-Min(顾学民) *Huaxue Tongbao(Chinese Chemistry Bulletin)*, **1987**, **3**, 46.
- [4] Mingos D. M. P. *Essential Trends in Inorganic Chemistry*, Oxford University Press: Oxford, **1998**, p7.
- [5] Norman N. C. *Periodicity and the s- and p-Block Elements*, Oxford University Press: Oxford, **1997**, p11.
- [6] Sharpe A. G. *Inorganic Chemistry*, 3rd Ed., John Wiley and Sons. Lnc.: New York, **1992**, p63.
- [7] Butler I. S., Harrod J. F. *Inorganic Chemistry(Principles and Application)*, Benjamin/Cummings Publishing Company Lnc., **1989**, p33.
- [8] Shriver D. F., Atkins P. W., Langford C. H. *Inorganic Chemistry*, 3rd Ed., Oxford University Press: Oxford, **1999**, p17.
- [9] Pilar F. L. *J. Chem. Educ.*, **1978**, **55**(1), 3.
- [10] Carton T. S. *J. Chem. Educ.*, **1979**, **56**(11), 767.
- [11] Pilar F. L. *J. Chem. Educ.*, 1979, 56(11), 767.
- [12] LIU Cheng-Dong(刘承东) *Huaxue Jiaoyu(Chinese J. Chem. Educ.)*, **1998**, **11**, 35.
- [13] LIU Cheng-Dong(刘承东), TANG Bo(唐 波) *Huaxue Tongbao(Chinese Chemistry Bulletin)*, **1999**, **8**, 51.
- [14] Cotton F. A., Wilkinson G. *Basic Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons. Lnc., **1976**, 39.

Principles of Atomic Structure and the Valence Electron Configurations of the Transition Elements

LIU Cheng-Dong

(Department of Chemistry, Shandong Normal University, Jinan 250014)

According to the Aufbau build-up principle and the order of filling atomic orbits, the valence electron configuration of ground state atoms of the d -block transition elements seems only to be $(n-1)d^{x-2}ns^2$ (x here denotes the number of the electron in $(n-1)d$ and ns orbits). But the result of the spectra test shows that the atomic electron structure of the d -block transition elements also has the configurations $(n-1)d^{x-1}ns^1$ and $(n-1)d^xns^0$. These two types of electron configurations are usually considered as “out of the ordinary”. In addition, the another important phenomenon is that the electronic structure of the atoms for all of the elements can not attain the configuration $(n-1)d^6ns^1$. The reasons why these exceptional electron configurations can be formed and why the configuration $(n-1)d^6ns^1$ can not exist are not properly understood and at present no theory of the many-electron atom structure is entirely satisfactory^[1-7]. For this, it seems that the theoretical difficulty lies in accounting for the diversification of electron configurations and for the non-existence of configuration $(n-1)d^6ns^1$ as we did not pay more attention to the control effect of symmetry principle in atom structure. We know that the stability of a mass system depends on the mechanics conservation law in the system and each conservation law is always relative to the invariance of the certain symmetry. In atom structure, the main interaction is the electromagnetic interaction. So the stability of atom structure system must be bounded up with the symmetry of the electromagnetic interaction in the atom system. The direct expression of this interconnection is that, when the electrons are allotted to the orbits with energy equivalent or close to one another in many-electron atoms, they would always distribute themselves in such a way that there is a relative highest symmetry configuration. That is to say, the way of the distribution of electrons(include electron spin states) in orbits is limited not only by the energy of orbits but also by the symmetry of the electron configuration. Therefore, this leads to the diversification of the electron configuration of d - and f -blocks elements and the experiment fact pointed out by Hund's first rule. We call the connection between the atom structure and symmetry “rule of electron configuration symmetry of atomic structure” or “symmetry principle of atomic structure”. In this paper the discussion of the control effect of symmetry principle in atomic structure has been given in detail.

Keywords: atom structure principle transition element valence electron configuration