

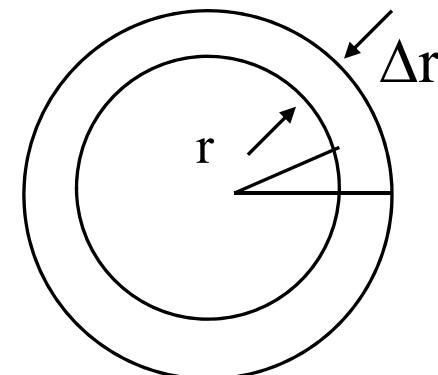
- s :球形, p: 双纺锤形, d:拉长的花瓣形
- 电子云无 “+， -”号。
- 电子云的角度分布图与 n 无关。

电子云的径向分布图

$$\text{几率} = \psi^2 \times \text{体积} = 4\pi r^2 \Delta r R^2(r)$$

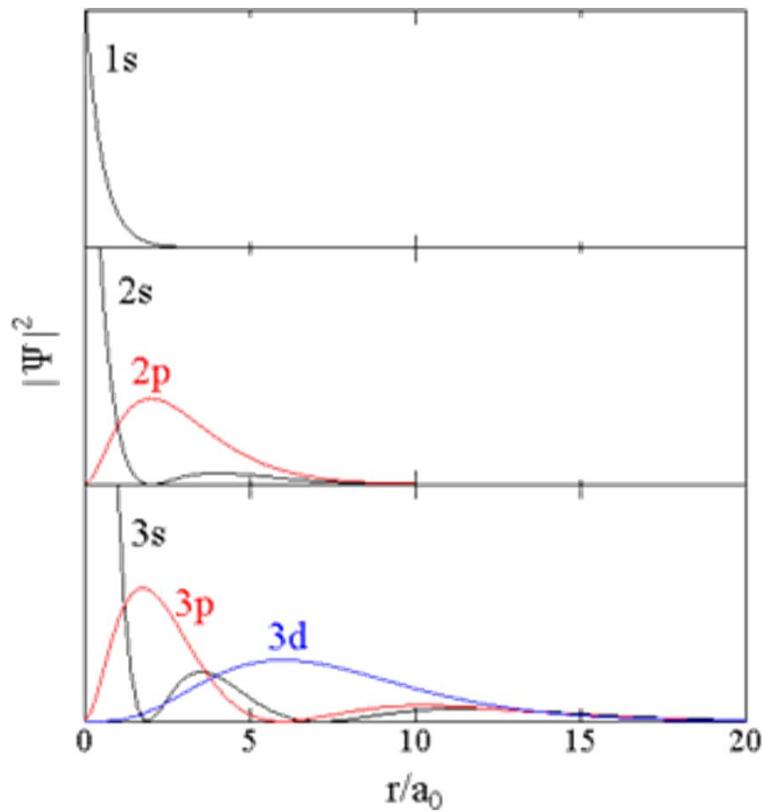
$$\text{定义函数: } D(r) = 4\pi r^2 R^2(r)$$

反应电子在距离原子核距离为 r 的单位厚度的球壳内出现几率的大小

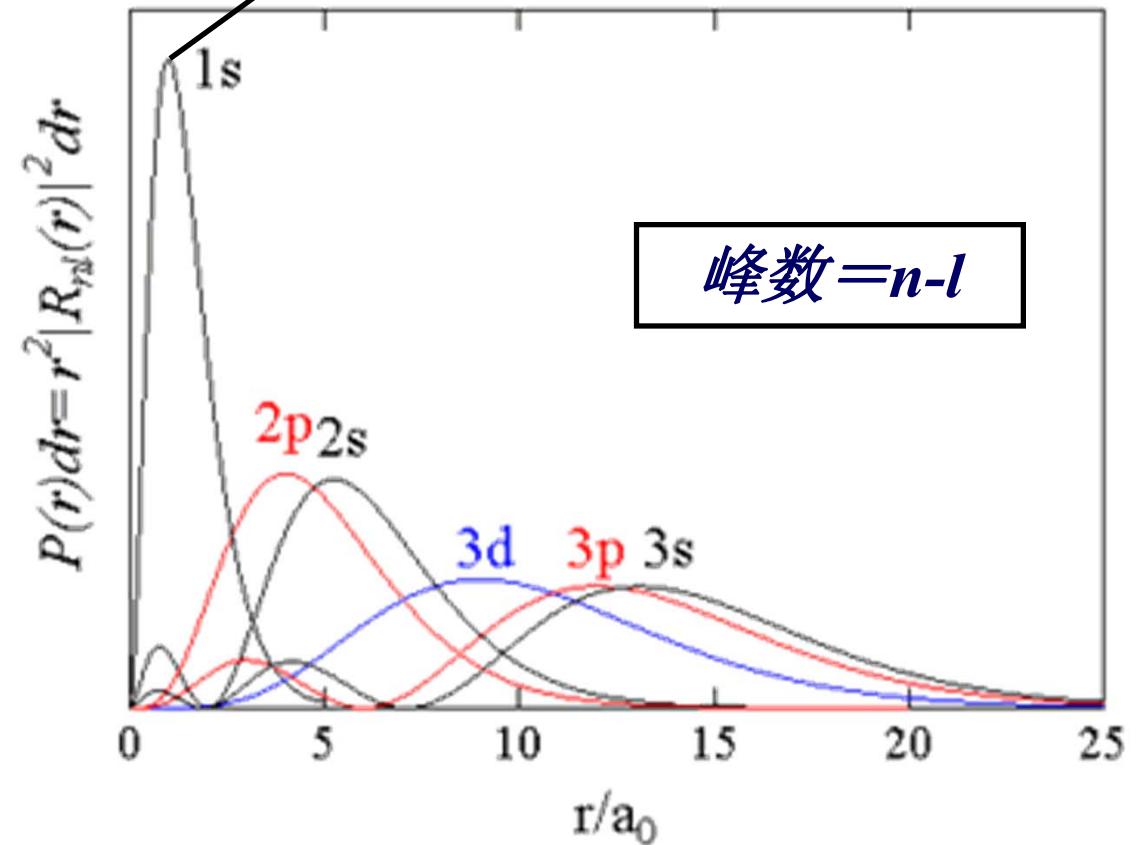


以 $D(r)$ 或 $r^2 R^2(r)$ 对 r 作图，可得电子云的径向分布图

氢原子，53pm，波尔半径

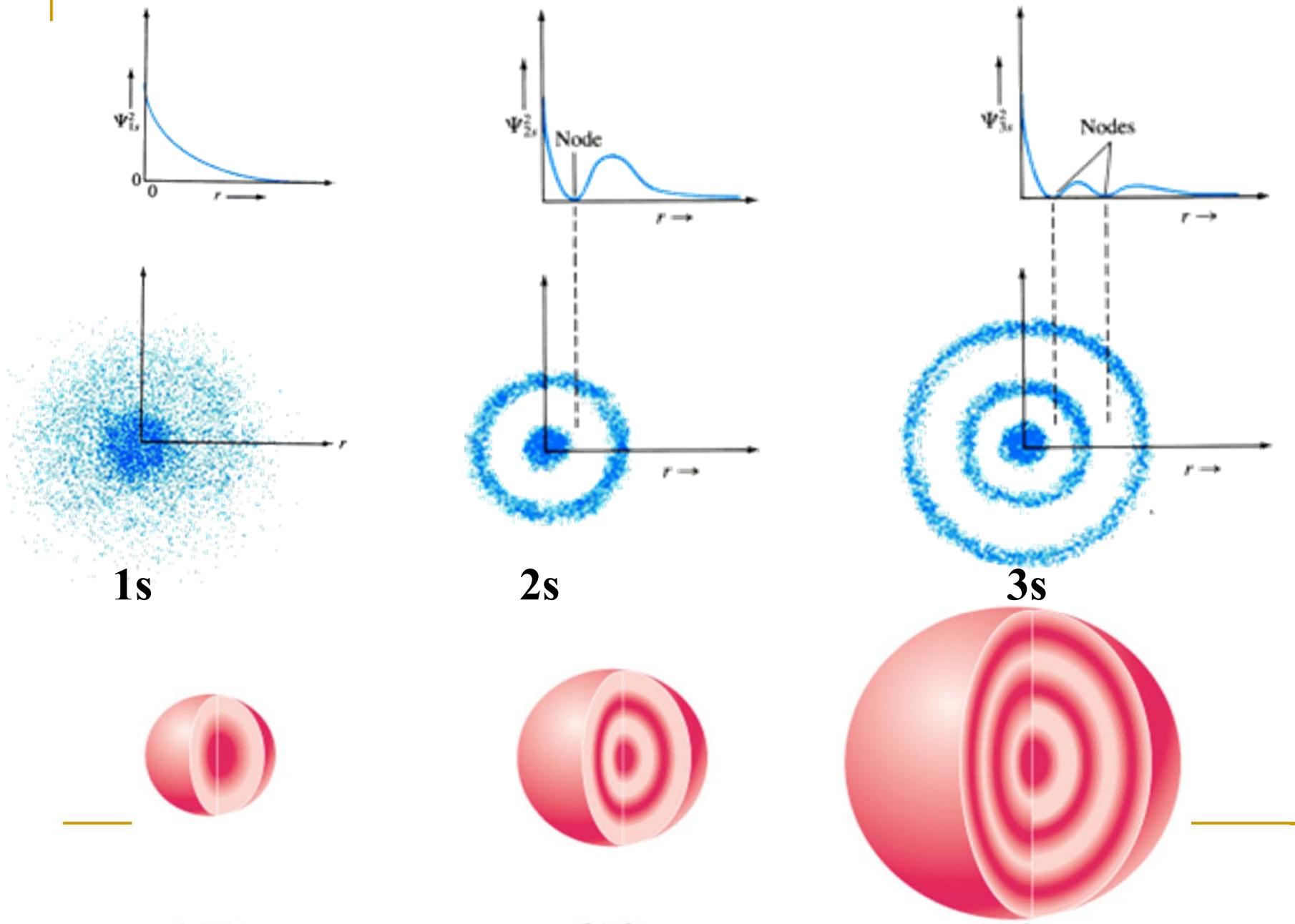


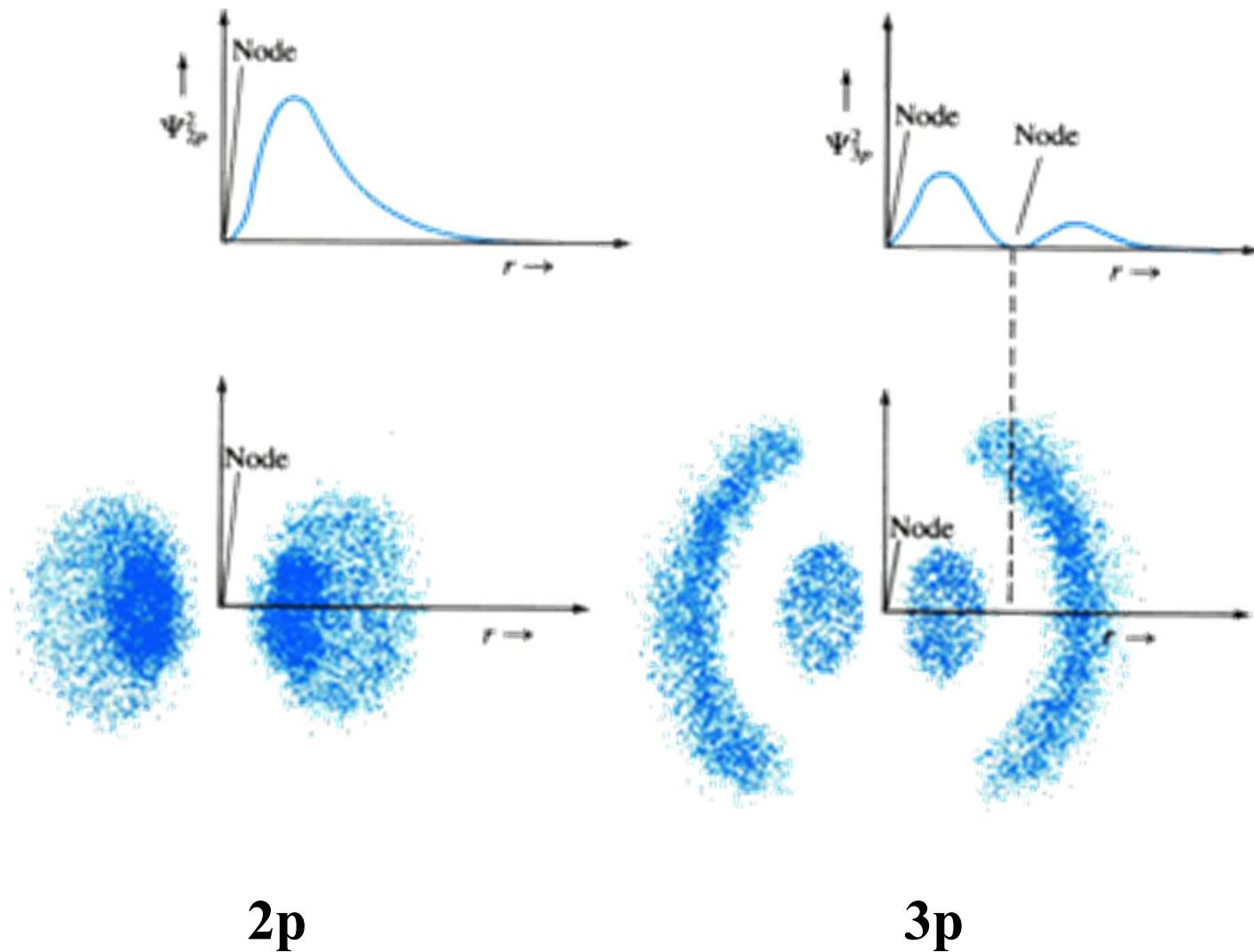
以 ψ^2 或 R^2 对 r 作图
几率密度



以 $D(r)$ 或 $r^2 R^2(r)$ 对 r 作图
几率

电子云的实际形状





Hydrogen Electron Orbitals

Probability Density

$$\psi_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi) = \sqrt{\left(\frac{\rho}{r}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!}} e^{-\rho/2} \rho^\ell L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho) \cdot Y_\ell^m(\vartheta, \varphi)$$

$$\rho = 2r/na_0 \quad \text{darksilverflame.deviantart.com}$$



(2,0,0)



(2,1,0)



(2,1,1)



(3,0,0)



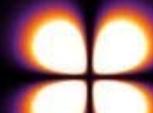
(3,1,0)



(3,1,1)



(3,2,0)



(3,2,1)



(3,2,2)



(4,0,0)



(4,1,0)



(4,1,1)



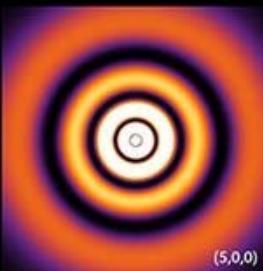
(4,2,0)



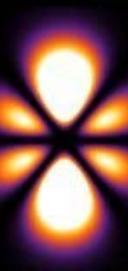
(4,2,1)



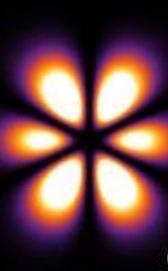
(4,2,2)



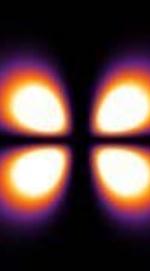
(5,0,0)



(4,3,0)



(4,3,1)



(4,3,2)



(4,3,3)



(15,4,0)

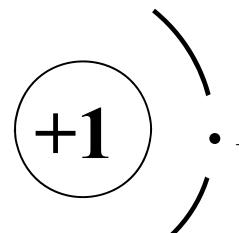
6.4 核外电子排布

一 多电子原子的能级

单电子原子 H:

E 只取决于 n 的大小

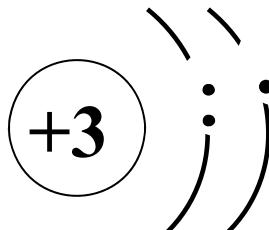
$$E_{3s} = E_{3p} = E_{3d}$$



类H离子: He^+ 、 Li^{2+}

外层电子只受
原子核的吸引

多电子原子 Li:



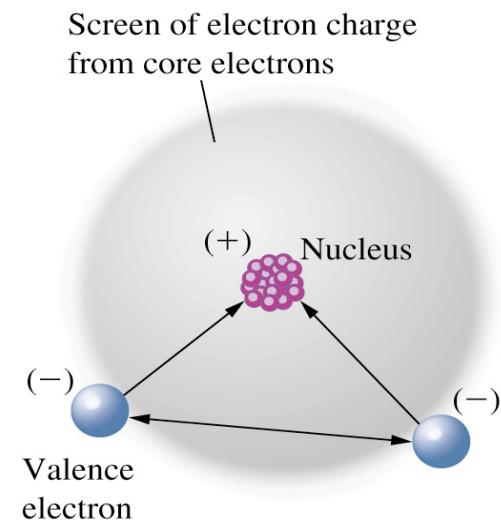
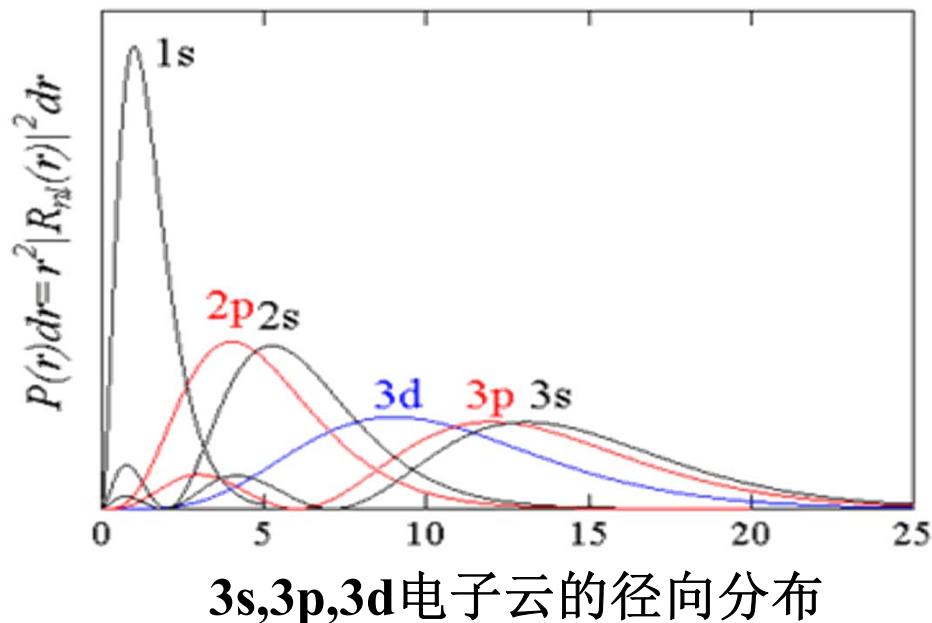
外层电子受核吸引，
又受其它电子的排斥

E 由 n 、 l 共同决定(但 n 是主要影响因素。)

$$E = \frac{-13.6(Z^*)^2}{n^2} \text{ eV}$$

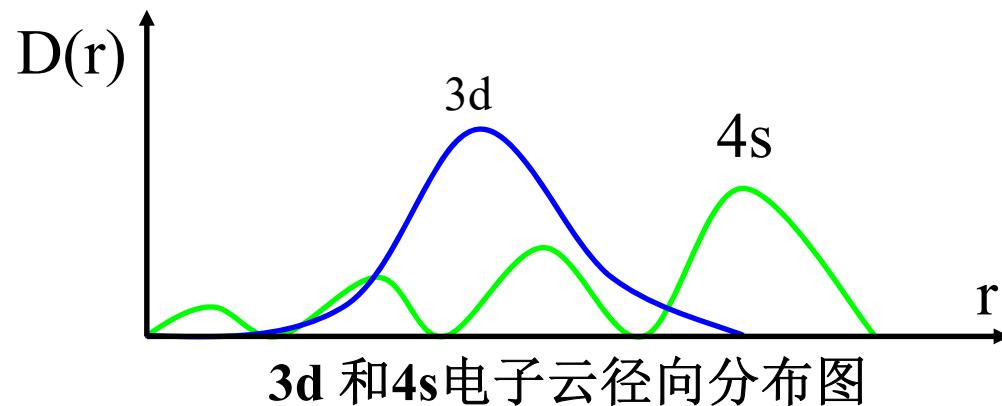
屏蔽效应和钻穿效应

对多电子原子，由于其它电子对某一电子的排斥作用，相当于降低部分核电荷对指定电子的吸引力，这种由核外电子云抵消部分核电荷的作用称为屏蔽效应。



$$\text{有效核电荷 } Z^* = Z - \sigma \quad \sigma \text{叫屏蔽常数}$$

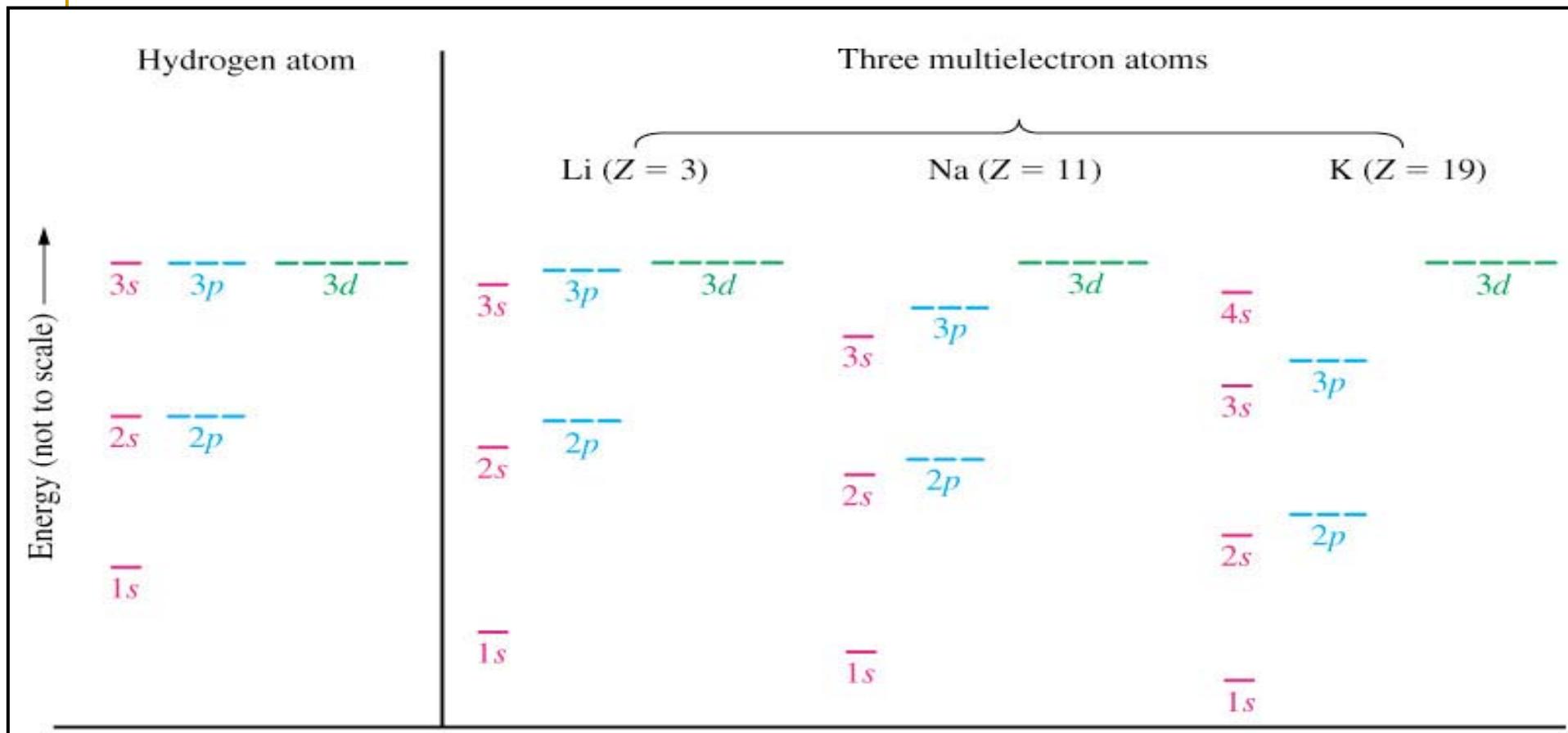
钻穿效应: 主要是指 n 相同、 l 不同的轨道，由于电子云径向分布不同，电子穿过内层钻穿到核附近回避其它电子屏蔽的能力不同从而使其能量不同的现象。



钻穿效应结果: $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$, $E_{3d} > E_{4s}$

角量子数 l 越小，几率的径向分布钻到核附近的机会越大，电子的能量降低。

屏蔽效应和钻穿效应导致的能级分裂和能级交错



- (1) 单电子原子，无屏蔽效应和钻穿效应问题
- (2) 多电子原子，由于内层电子的屏蔽效应和外层电子的钻穿效应，产生了能级分裂和能级交错

屏蔽效应和钻穿效应导致的能级分裂和能级交错

(1) n 不同, l 相同, n 越大, 则E越高 (屏蔽效应)

$$E_{2s} < E_{3s} < E_{4s} < E_{5s}$$

$$E_{2p} < E_{3p} < E_{4p} < E_{5p}$$

(2) n 相同, l 不同, l 大, 则E越高 (钻穿效应)

$$E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$$

$$E_{4s} < E_{4p} < E_{4d} < E_{4f}$$

(3) n 和 l 均不同: 可能发生 能级交错

N~Ca (原子序数7~20) : $E_{3d} > E_{4s}$

— Sc (原子序数21) 以后的元素: $E_{3d} < E_{4s}$

轨道能量的计算：

多电子原子轨道能量：

$$E = \frac{-13.6(Z^*)^2}{n^2} = \frac{-13.6(Z - \sigma)^2}{n^2} \text{ eV}$$

屏蔽常数 σ 由Slater规则计算：

- (1) 分组: (1s), (2s2p), (3s3p), (3d), (4s4p), (4d), (4f), (5s5p)....
- (2) 右边各组对左边电子: $\sigma=0$ (无屏蔽作用);
- (3) 同一组电子间: $\sigma = 0.35$ (1s : $\sigma = 0.30$);
- (4) ($n-1$)层的每个电子对 n 层电子的 σ 为0.85, 更内层则为1.00;
- (5) d或f轨道上的电子, 前面轨道组的每一个电子对它的 $\sigma=1.00$ 。

例6.3 计算基态钾原子的4s和3d电子的能量

解:已知, K(19): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, 或 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$

根据分组: (1s), (2s2p), (3s3p), (3d), (4s4p)...

$$\sigma(4s) = 8 \times 0.85 + 10 \times 1.00 = 16.80$$

$$E_{4s} = \frac{-13.6(Z - \sigma)^2}{n^2} eV = \frac{-13.6(19 - 16.8)^2}{4^2} eV = -4.11 eV$$

$$\sigma(3d) = 8 \times 1.00 + 10 \times 1.00 = 18$$

$$E_{3d} = \frac{-13.6(Z - \sigma)^2}{n^2} eV = \frac{-13.6(19 - 18)^2}{3^2} eV = -1.51 eV$$

$$E_{4s} < E_{3d}$$

例6.4 23号元素钒(V)的电子层结构为
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \textcolor{red}{3d}^3 4s^2$, 试计算其3d和4s电子的能量。

解: 根据分组: (1s), (2s2p), (3s3p), (3d), (4s4p)...

$$\sigma(3d) = 18 \times 1.00 + 2 \times 0.35 = 18.7$$

$$E_{3d} = \frac{-13.6(Z - \sigma)^2}{n^2} eV = \frac{-13.6(23 - 18.7)^2}{3^2} eV = -27.94 eV$$

$$\sigma(4s) = 1 \times 0.35 + 11 \times 0.85 + 10 \times 1.00 = 19.7$$

$$E_{4s} = \frac{-13.6(Z - \sigma)^2}{n^2} eV = \frac{-13.6(23 - 19.7)^2}{4^2} eV = -9.26 eV$$

★ $E_{3d} < E_{4s}$, 当3d排布电子后, 对4s电子有屏蔽作用, 使4s电子能量升高

— V²⁺离子的电子结构: $\checkmark 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$,
 $\times 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$