

三. 原子轨道和电子云的角度分布和径向分布

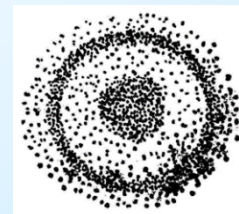
(一) 概率密度和电子云

$|\psi|^2$ 的物理意义:

表示在原子核外空间某点电子出现的**概率密度** (probability density), 即在该点附近单位体积中电子出现的概率

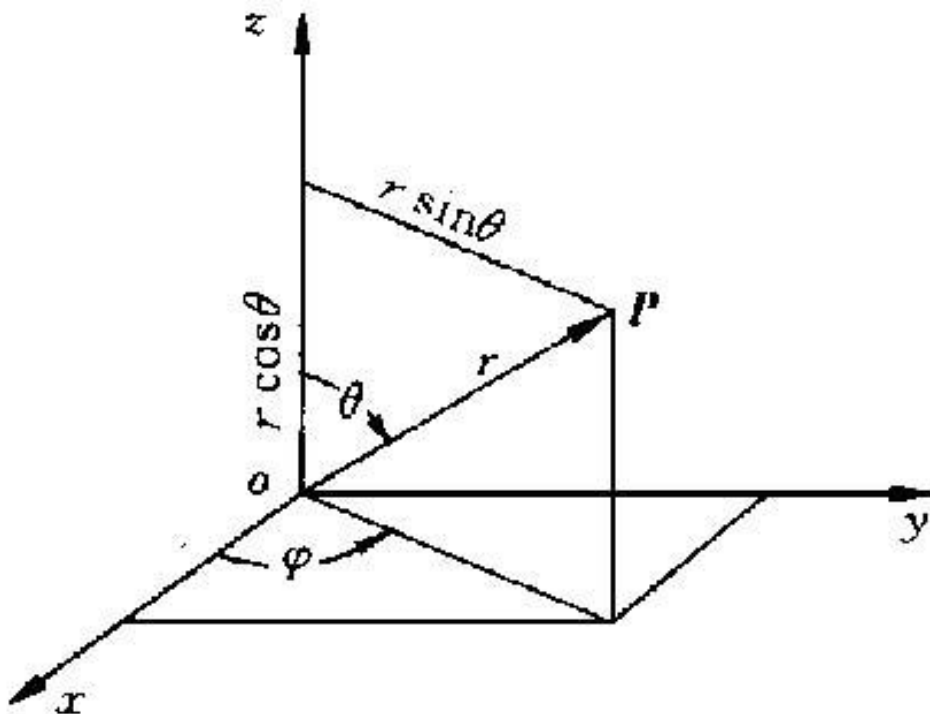
电子云:

通常用小黑点的疏密程度来表示空间各点电子出现概率密度的大小



(二) 原子轨道的径向分布和角度分布

坐标变换:



$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

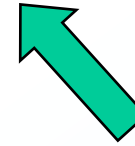
$$\psi(x, y, z) \longrightarrow \psi(r, \theta, \varphi)$$

变量分离:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi)$$



径向部分
径向波函数



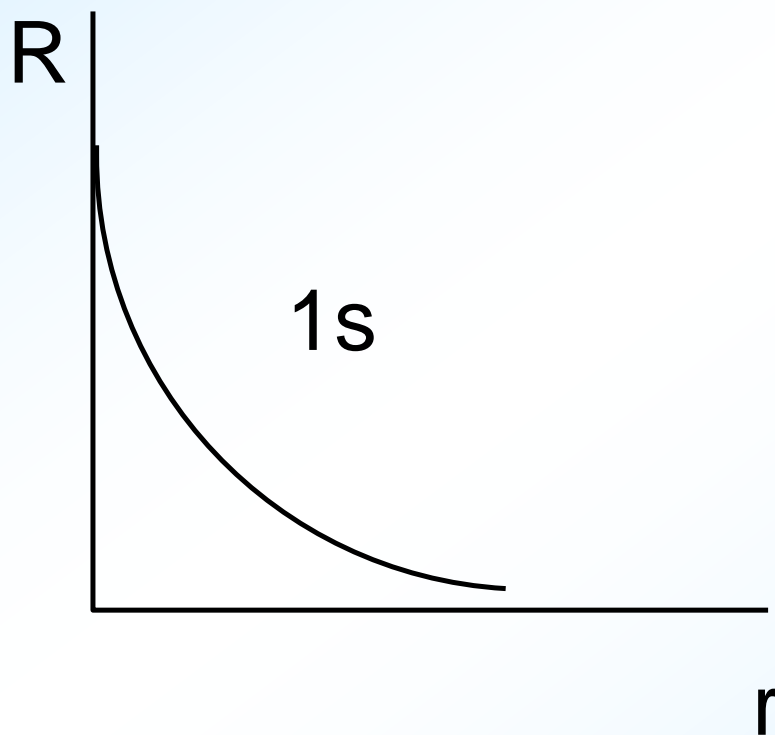
角度部分
角度波函数

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

1. 原子轨道的径向分布

$R(r) \sim r$ 作图

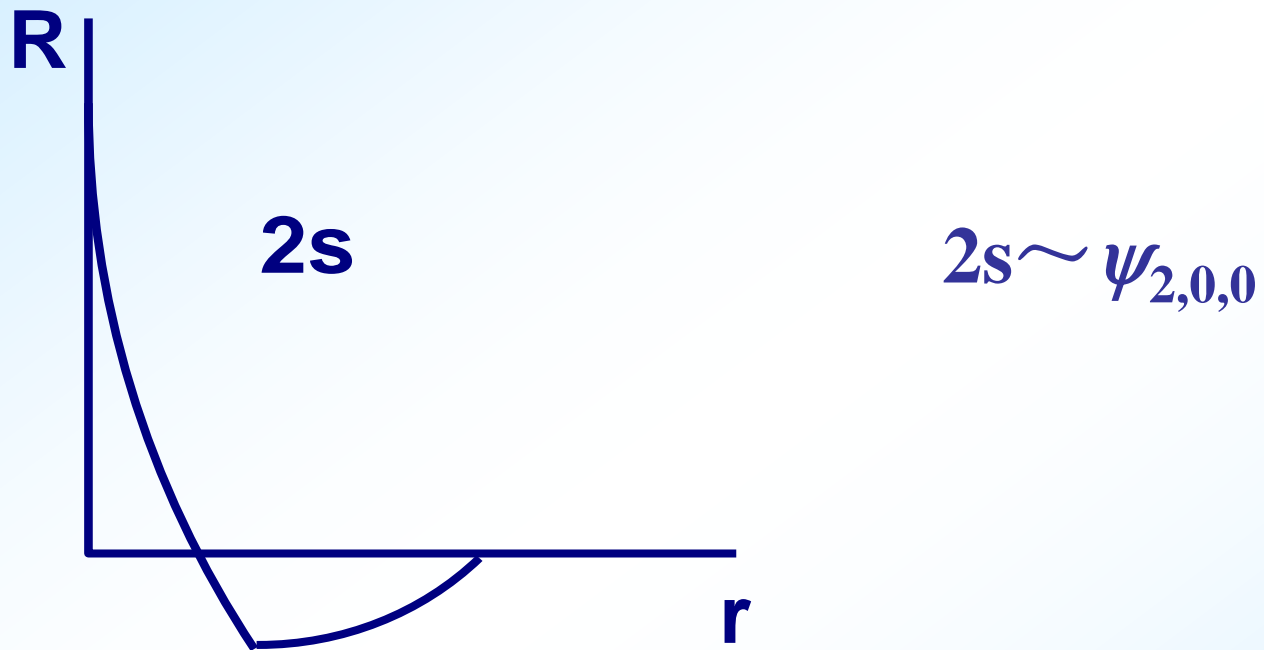
1s轨道的径向分布图



$1s \sim \psi_{1,0,0}$

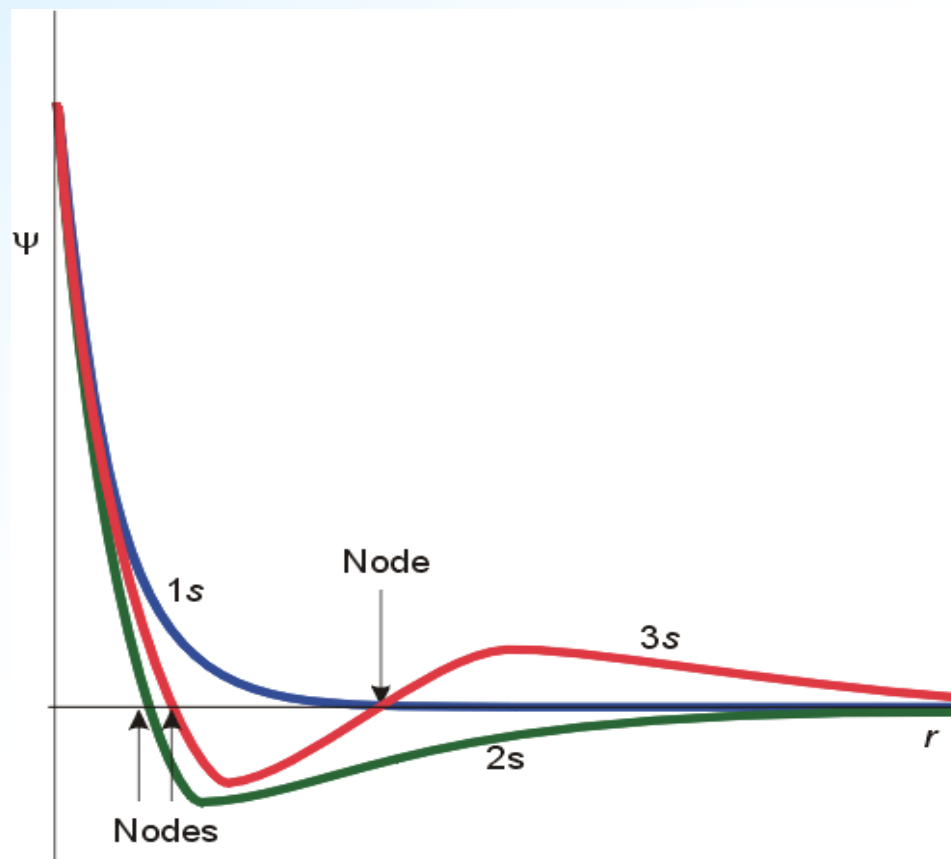
$$R_{1,0}(r) = 2\left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{z}{a_0}r}$$

2s轨道径向分布图



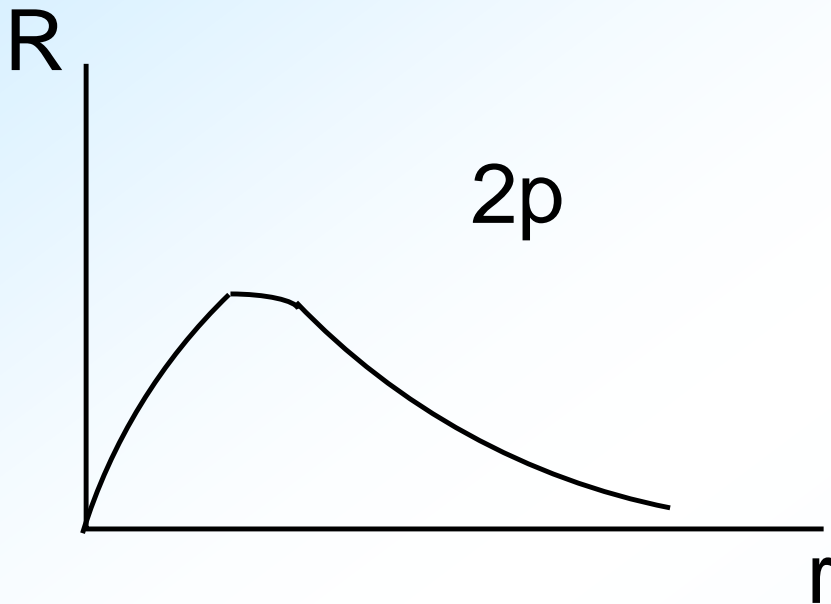
$$R_{2,0}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{z}{a_0} r\right) e^{-\frac{zr}{2a_0}}$$

$$R(r)$$



氢原子的1s, 2s, 3s 轨道的径向分布

2p轨道的径向分布图



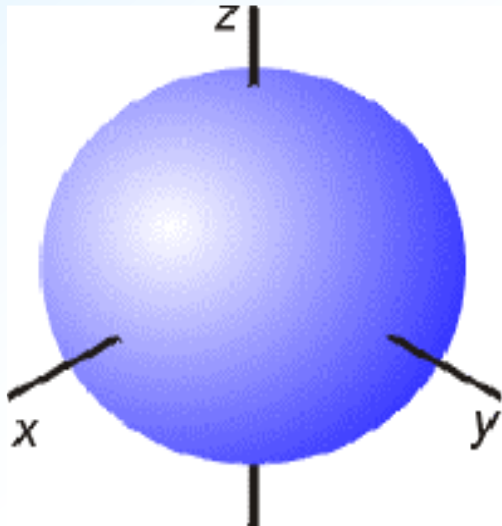
$$2p \sim \psi_{2,1,0}$$

$$R_{2,1}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{zr}{a_0}\right) e^{-\frac{zr}{2a_0}}$$

2. 原子轨道的角度分布

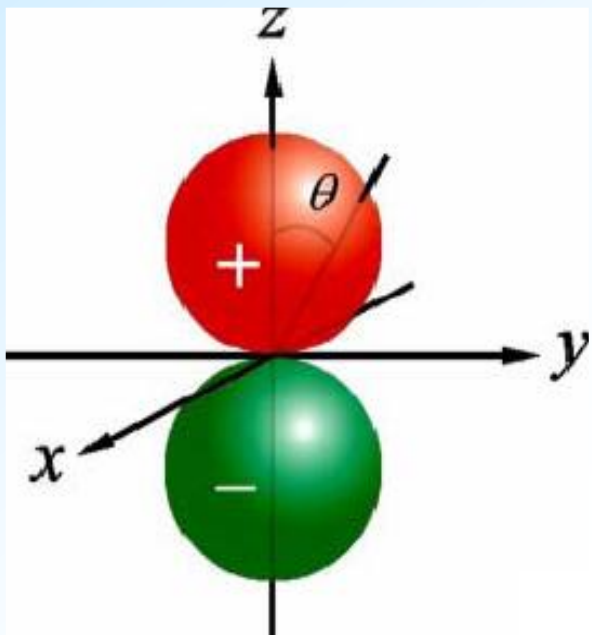
$Y(\theta, \phi) \sim \theta, \phi$ 作图

(1) s轨道的角度分布

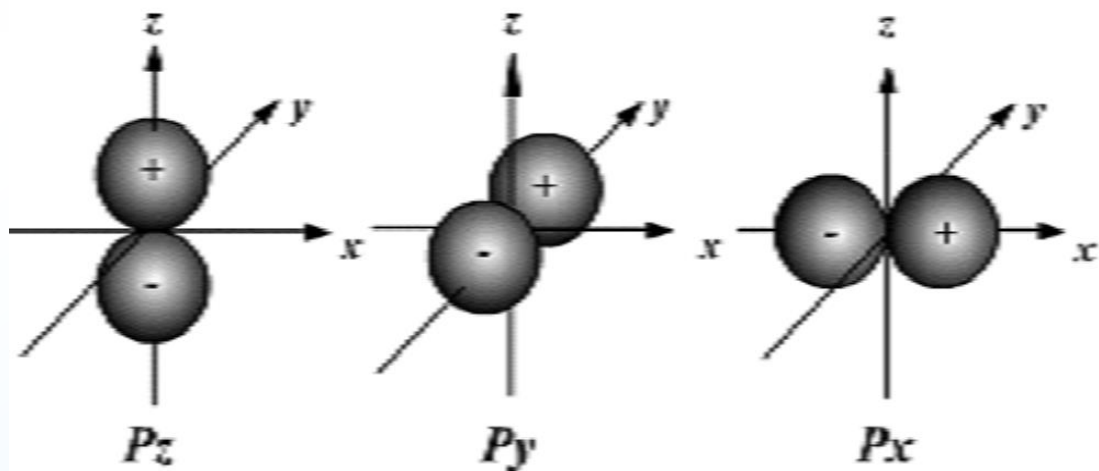


$$Y_{0,0} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} = 0.282$$

(2) p轨道的角度分布

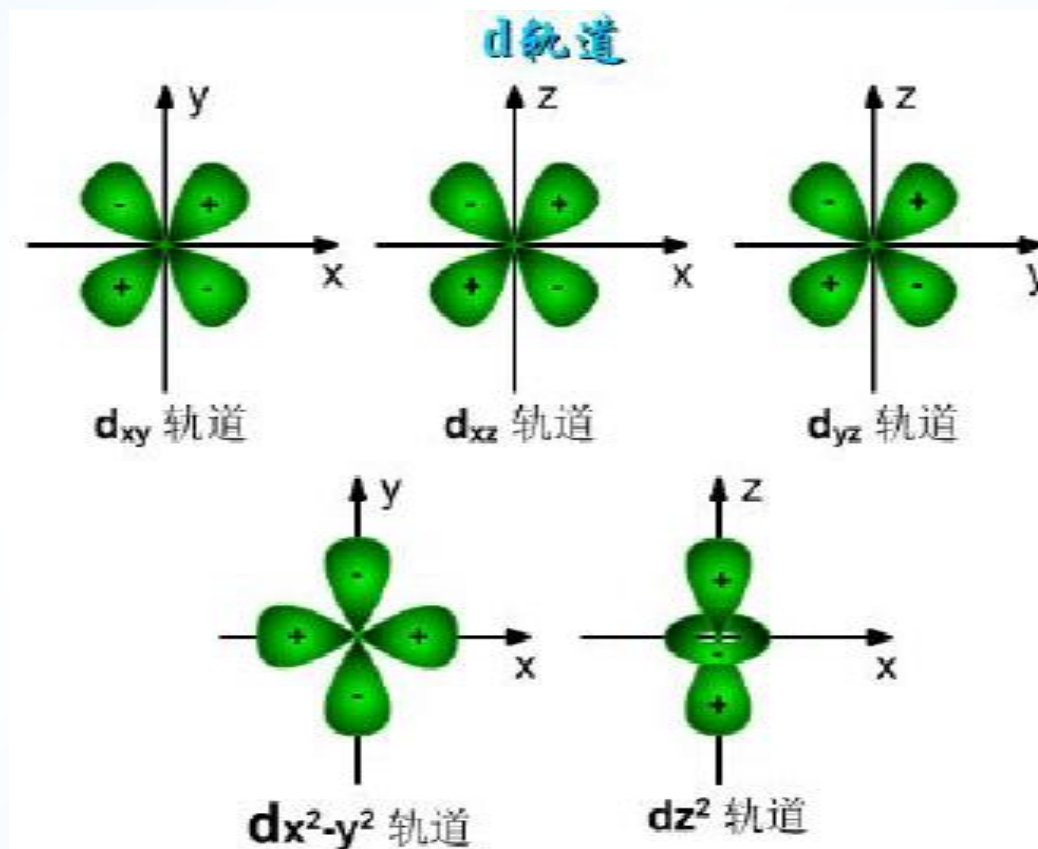
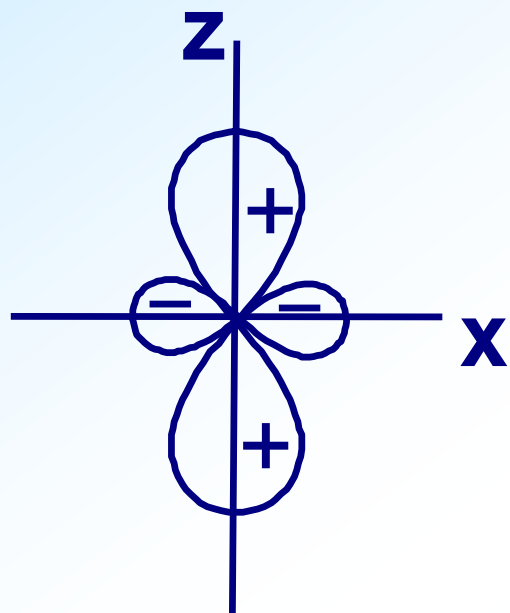


$$Y_{1,0} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta = 0.489 \cos\theta$$

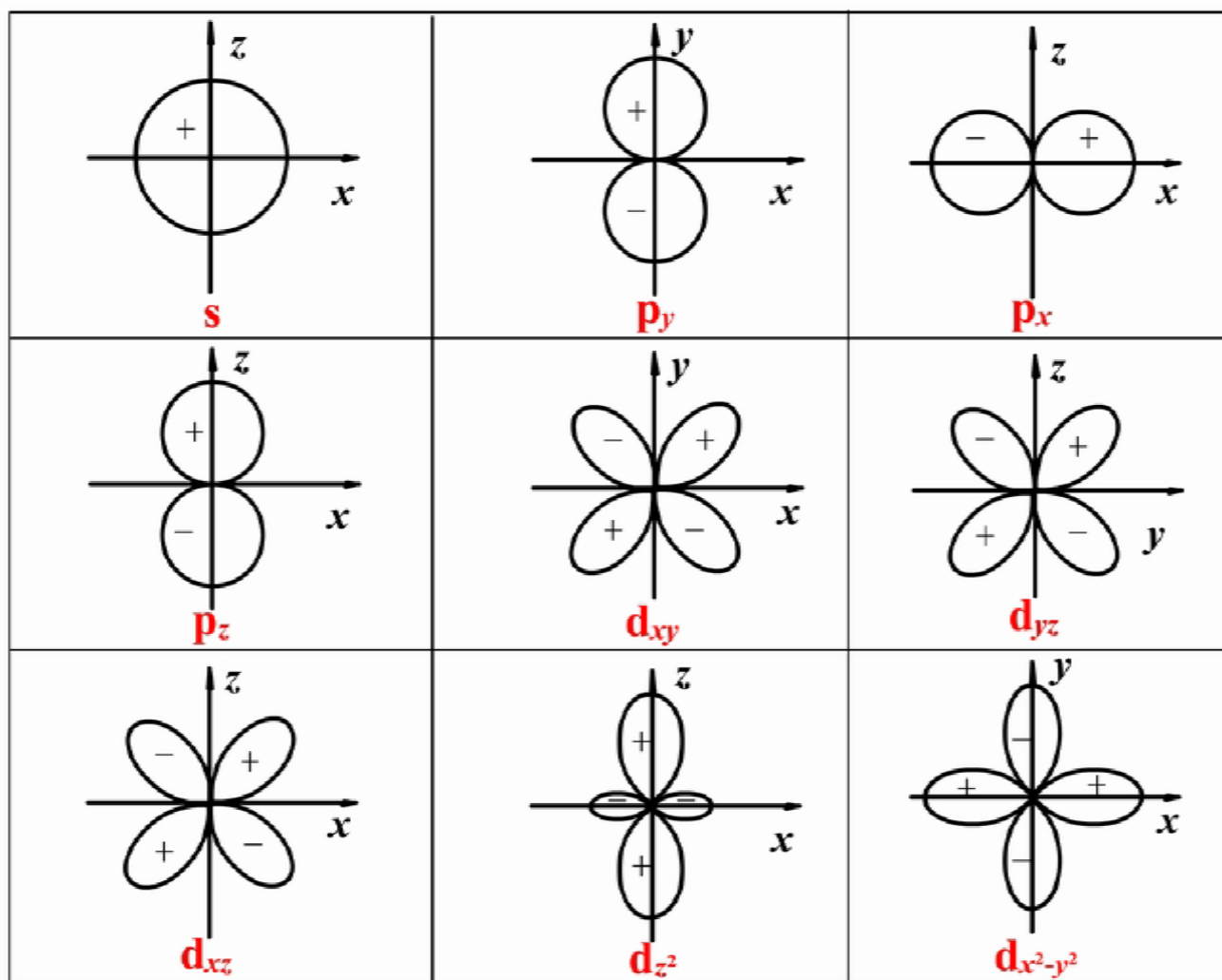


(3) d轨道的角度分布

d_{z^2} : $Y_{2,0} = \frac{1}{4} \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{\pi}} (3\cos^2 \theta - 1) = 0.315(3\cos^2 \theta - 1)$



原子轨道的角度分布图



注意：

- ① 原子轨道角度分布图只与 l ， m 有关，与 n 无关，因此只要 l 和 m 相同的原子轨道，它们的角度分布图相同。
- ② 除s轨道外，p、d等轨道的角度分布图都有“+”“-”之分，正负号不表示正负电荷，而表示的是波函数角度部分 $Y(\theta, \varphi)$ 取值的正负。

(三) 电子云径向分布、角度分布和图形表示

变量分离：

$$|\psi(r, \theta, \varphi)|^2 = R^2(r) Y^2(\theta, \varphi)$$



径向部分

密度径向分布函数



角度部分

密度角度分布函数

1. 电子云的径向分布图

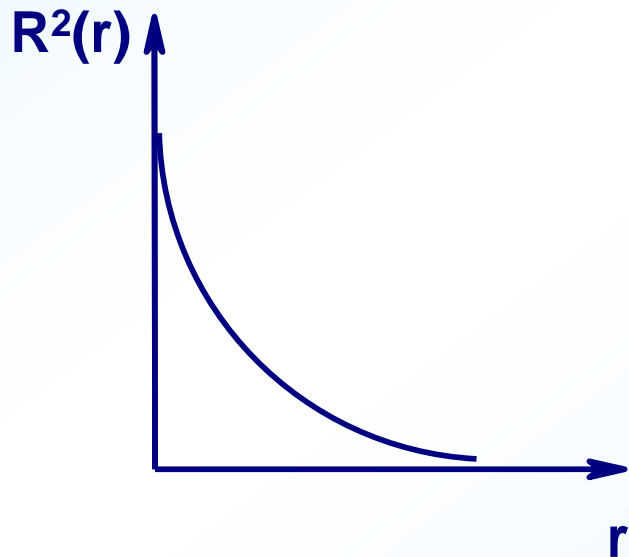
✱电子云的**概率密度**径向分布图： $R^2(r) \sim r$

✱电子云的**概率**径向分布图： $4\pi r^2 R^2(r) \sim r$

(1) 电子云的概率密度径向分布图: $R^2(r) \sim r$

表示距核半径为 r 的某点单位体积内电子出现的概率密度

1s电子云的概率密度径向分布图

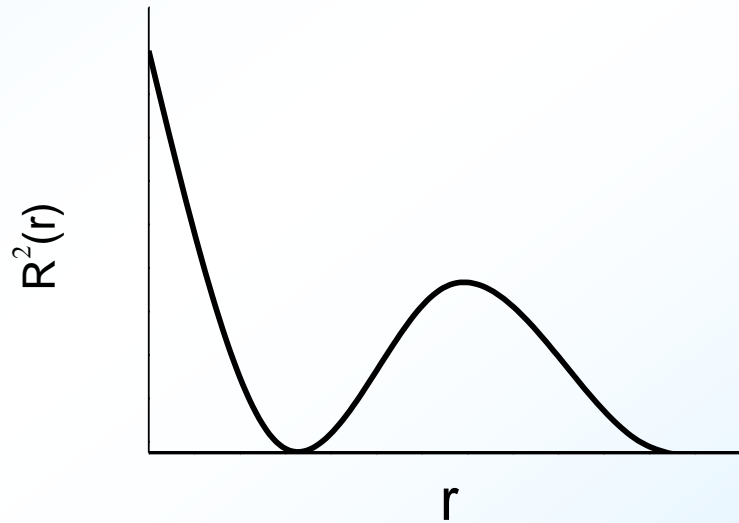


$$R_{1,0} = 2\left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{zr}{a_0}}$$

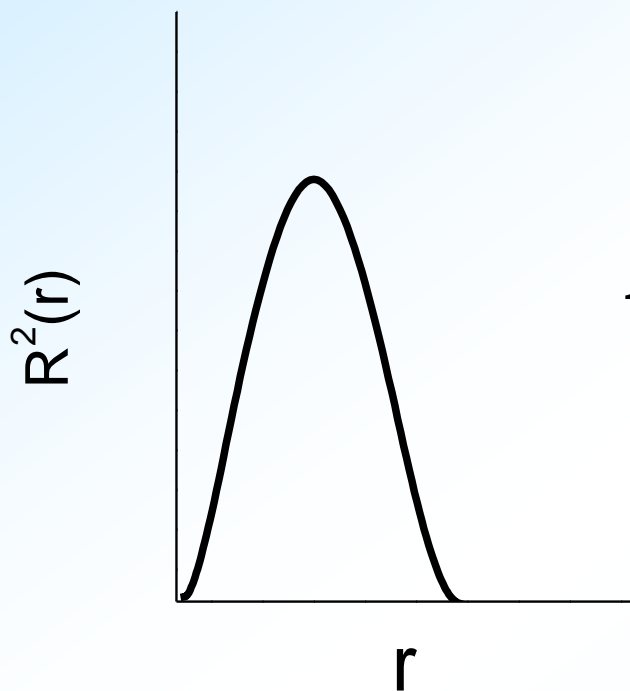
$$R_{1,0}^2 = 4\left(\frac{z}{a_0}\right)^3 e^{-\frac{2zr}{a_0}}$$

2s电子云的概率密度径向分布图

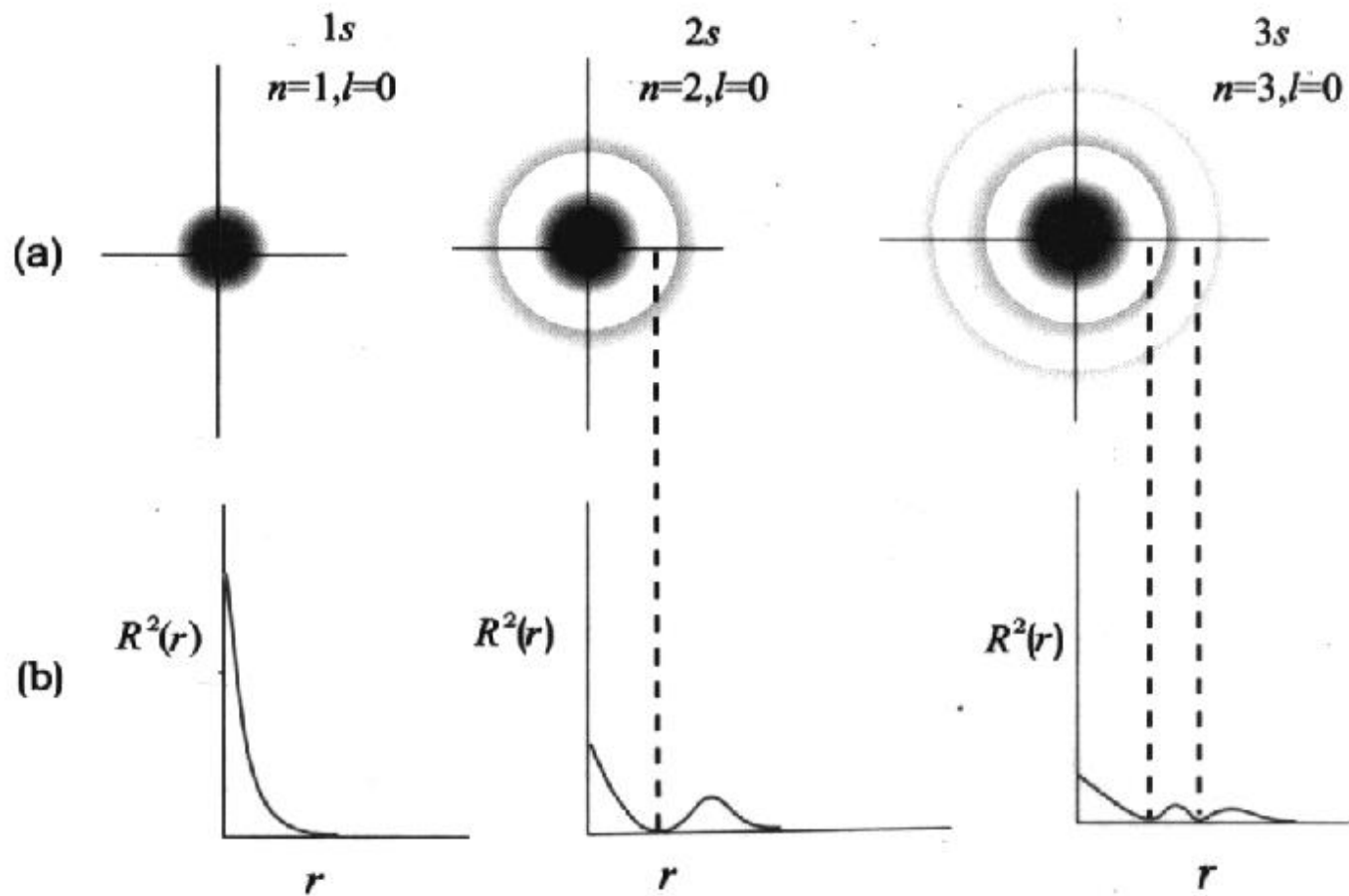
$$R_{2,0}^2 = \frac{1}{8} \left(\frac{z}{a_0} \right)^3 \left(2 - \frac{zr}{a_0} \right)^2 e^{-\frac{zr}{a_0}}$$



2p电子云的概率密度径向分布图



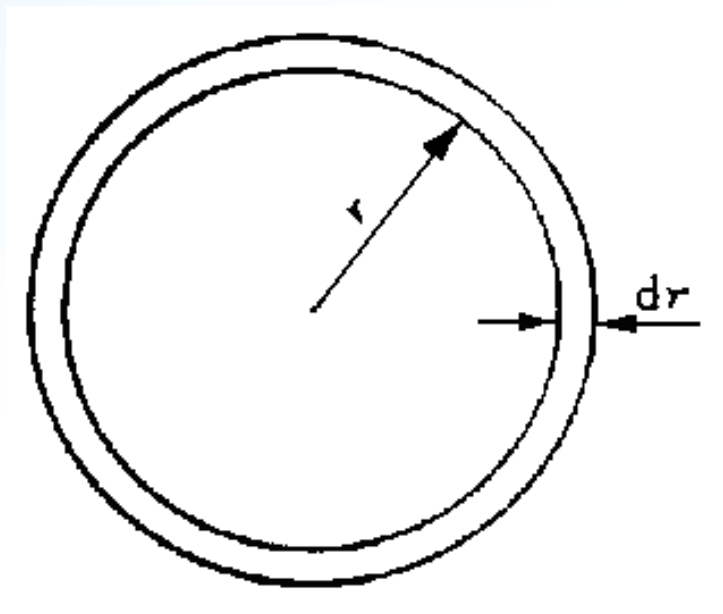
$$R_{2,1}^2(r) = \frac{1}{24} \left(\frac{z}{a_0} \right)^5 r^2 e^{-\frac{zr}{a_0}}$$



ns 轨道电子云的概率密度径向分布图
和 ns 电子云的对比

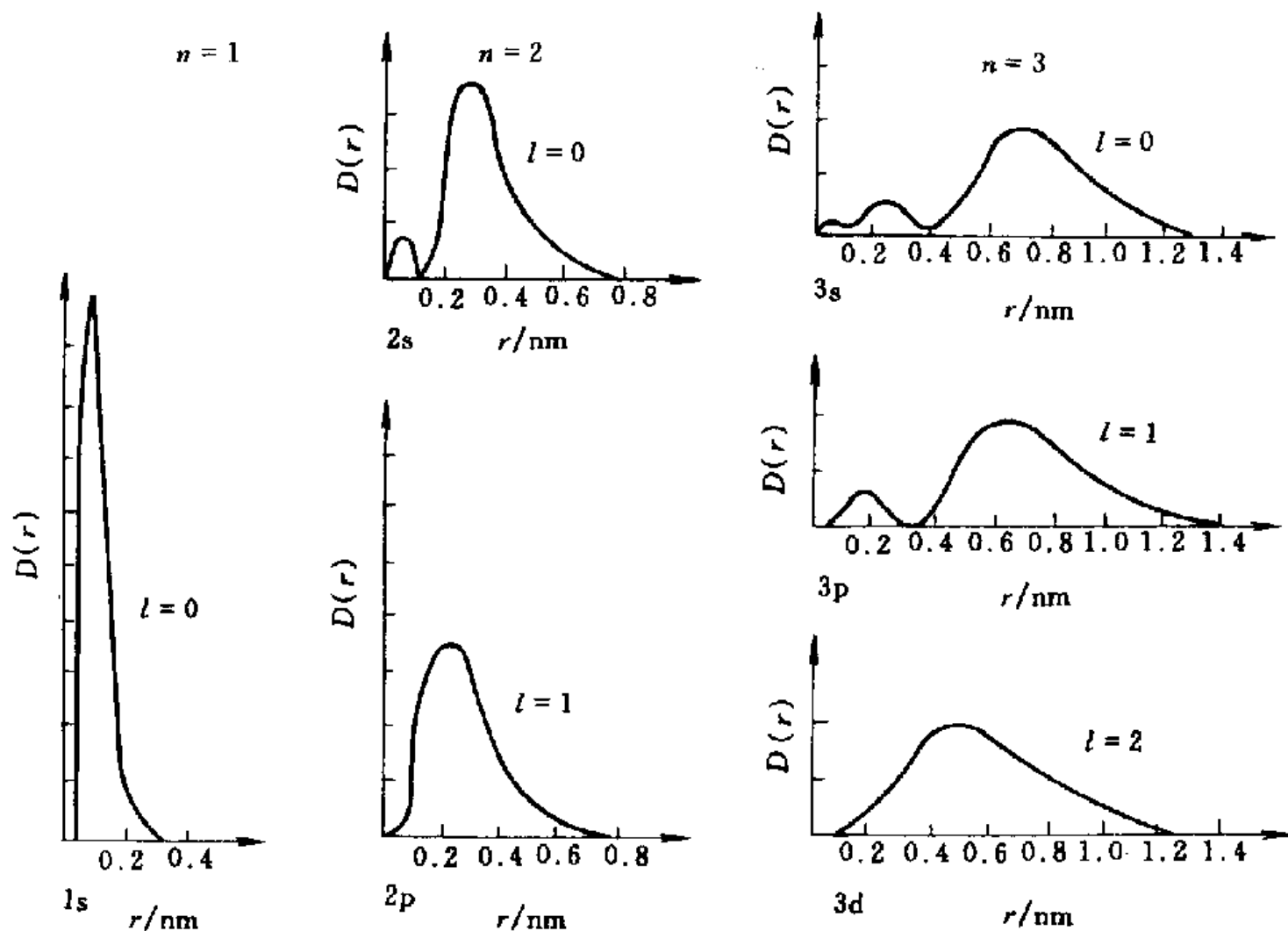
(2) 电子云的概率径向分布图: $D(r) \sim r$

反映电子在距核为 r 的单位厚度球壳内出现的概率随 r 的变化

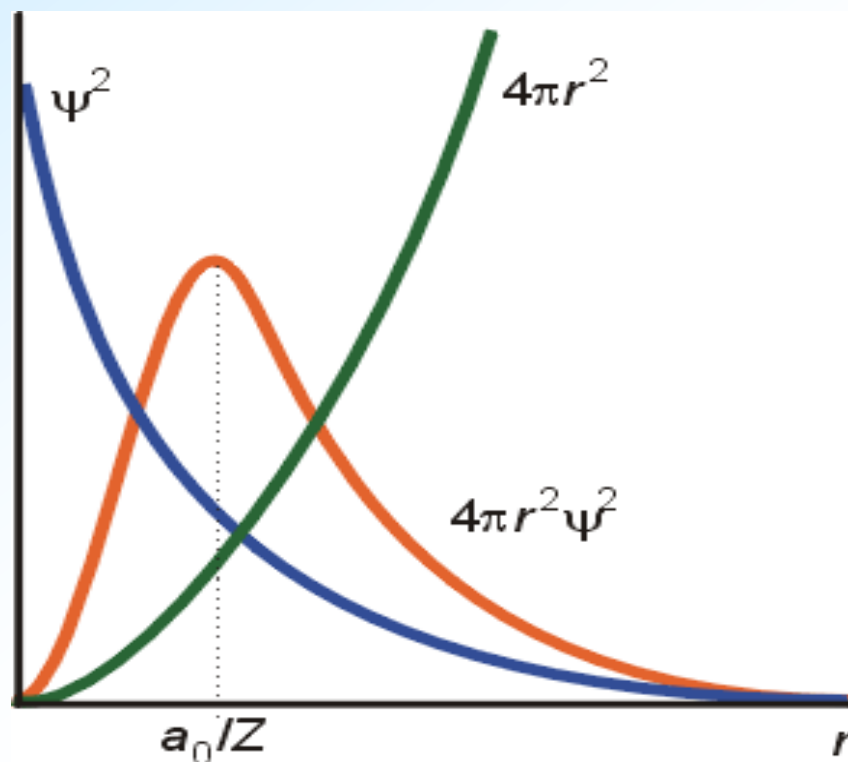


球壳中电子出现的概率: $|\psi|^2 \cdot 4\pi r^2 dr$

电子云概率径向分布函数: $D(r) = 4\pi r^2 R(r)^2$



氢原子各轨道的电子云概率径向分布图



1s电子云径向分布图的两种表示方法

电子云概率密度径向分布图（蓝色曲线）

电子云概率径向分布图（橙色曲线）

关于电子云概率径向分布图的说明：

✱ 概率极大值与概率密度极大值并不一致

✱ 电子云概率径向分布图极大值峰数为 $(n-1)$ 个

ns 轨道, $n-0=n$ 个峰, $1s$ 轨道1个峰, $2s$ 轨道2个峰

np 轨道, $n-1$ 个峰, $2p$ 轨道1个峰, $3p$ 轨道2个峰

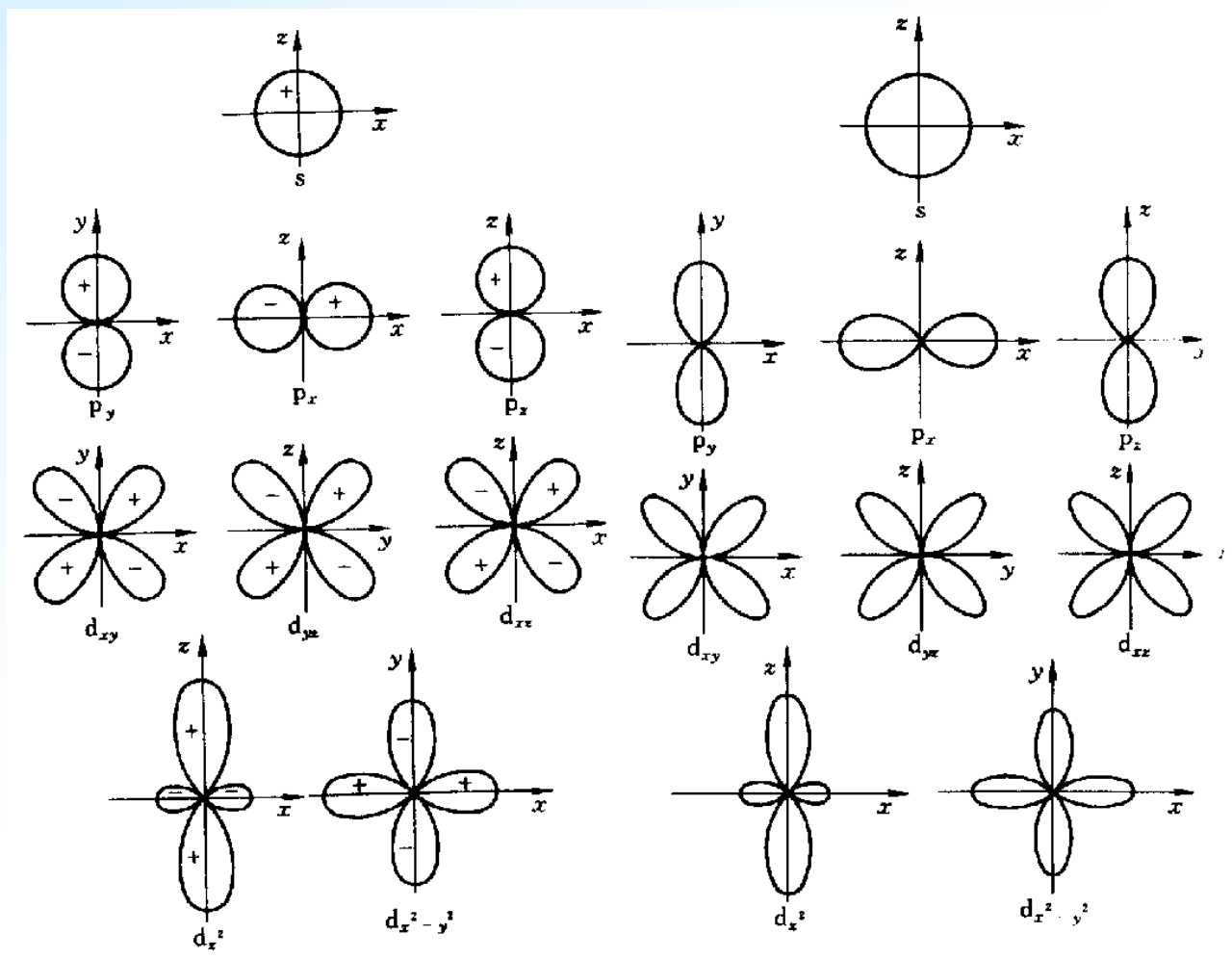
nd 轨道, $n-2$ 个峰, $3d$ 轨道1个峰, $4d$ 轨道2个峰

ns 比 np 多一个峰, np 比 nd 多一个峰

✱ n 相同时，电子活动区域相近。 同一电子层中， l 越小，**第一个峰**离核越近，距核的距离为： $ns < np < nd < nf$ 。说明 l 小的电子有较大的钻穿到核附近的能力。

✱ n 不同时，电子活动区域不同； n 越大，电子云径向分布的**最大峰**离核越远，电子距核平均距离也越大，能量也越大。

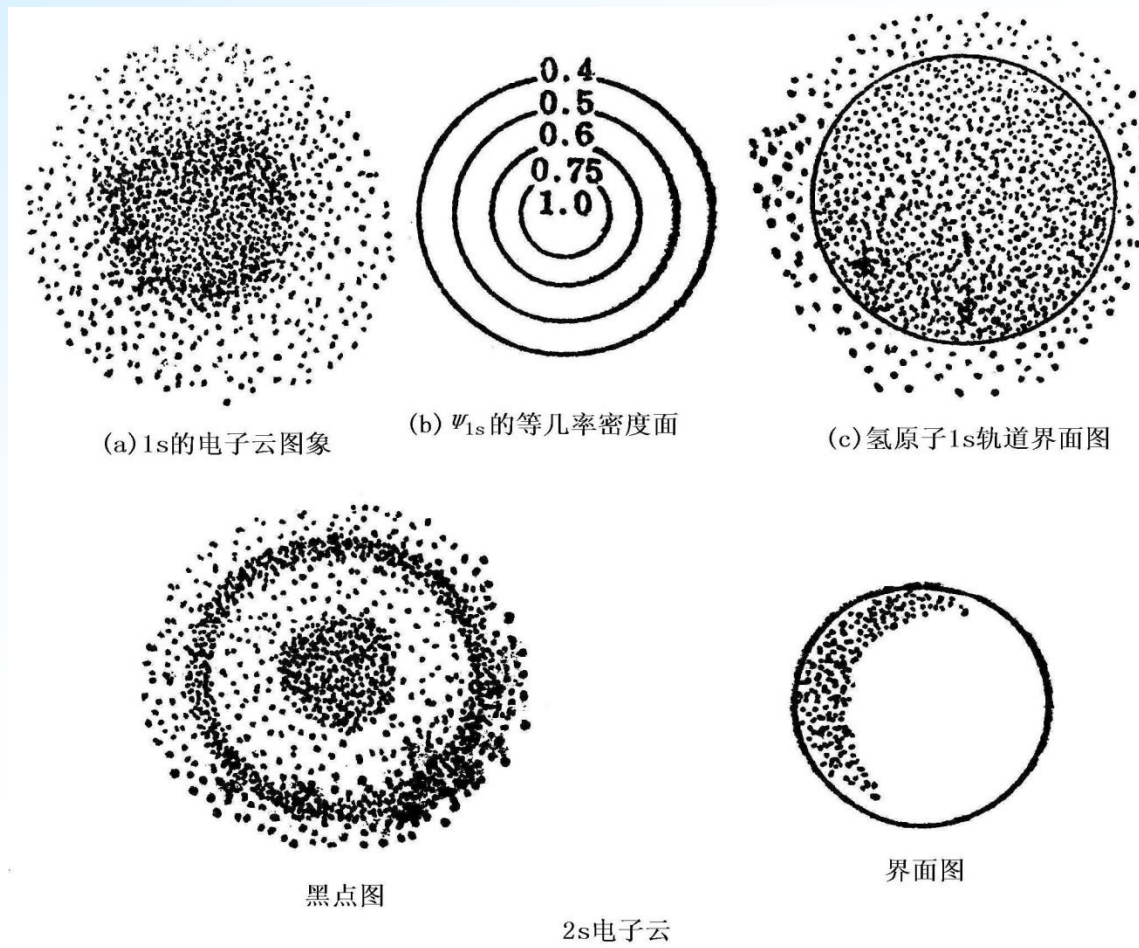
2. 电子云的角度分布图: $Y^2(\theta, \phi) \sim \theta, \phi$



原子轨道角度分布图与相应的电子云角度分布图

- ✱ 电子云角度分布图与相应的原子轨道角度分布图相似。
- ✧ 原子轨道角度分布有正、负，电子云角度分布图没有正负。
- ✧ 电子云角度分布图比原子轨道角度分布图瘦。

3. 电子云、等密度面与界面图



s电子云、等密度面与界面图

第四节 多电子原子的核外电子排布

一. 屏蔽效应和钻穿效应

(一). 屏蔽效应

屏蔽效应 (shielding effect)：多电子原子中其余电子对指定电子的排斥作用使得部分核电荷抵消的作用

屏蔽常数 σ ：抵消的核电荷数，表示电子间排斥作用将原有核电荷削弱的程度

有效核电荷 Z^* ：剩余的核电荷

$$Z^* = Z - \sigma = Z - \sum \sigma_i$$

主要考虑指定电子的内层和同层电子对其的屏蔽作用，其中尤以内层电子的屏蔽作用较强。

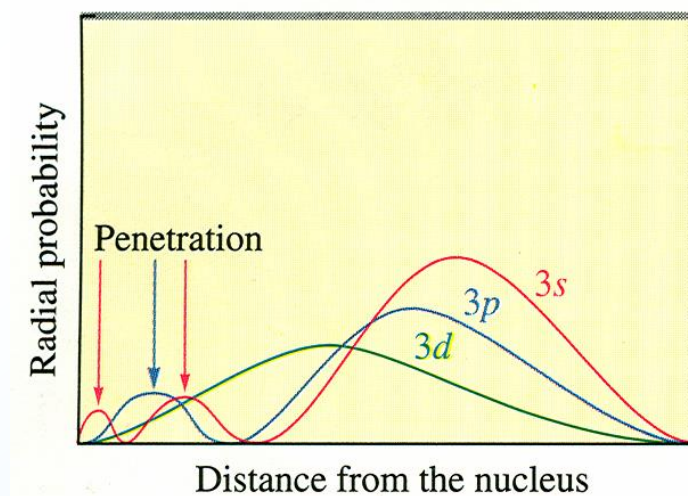
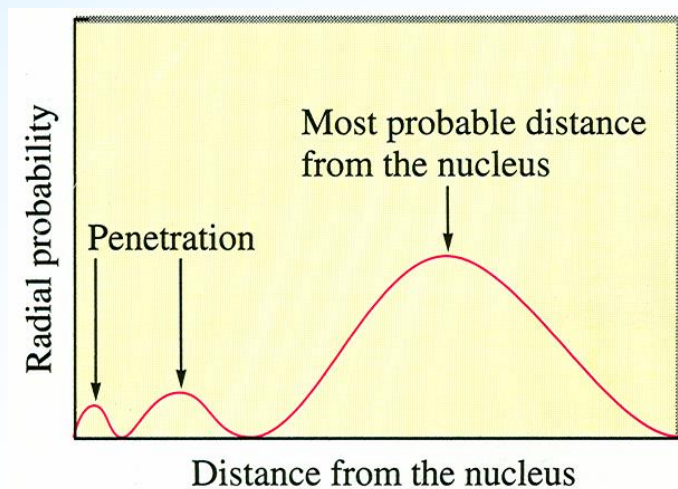
（Slater 经验规则）

(二) . 钻穿效应

n 相同, l 不同时:

电子云概率径向分布的第一个峰离核距离:

$$r_{ns} < r_{np} < r_{nd} < r_{nf}$$



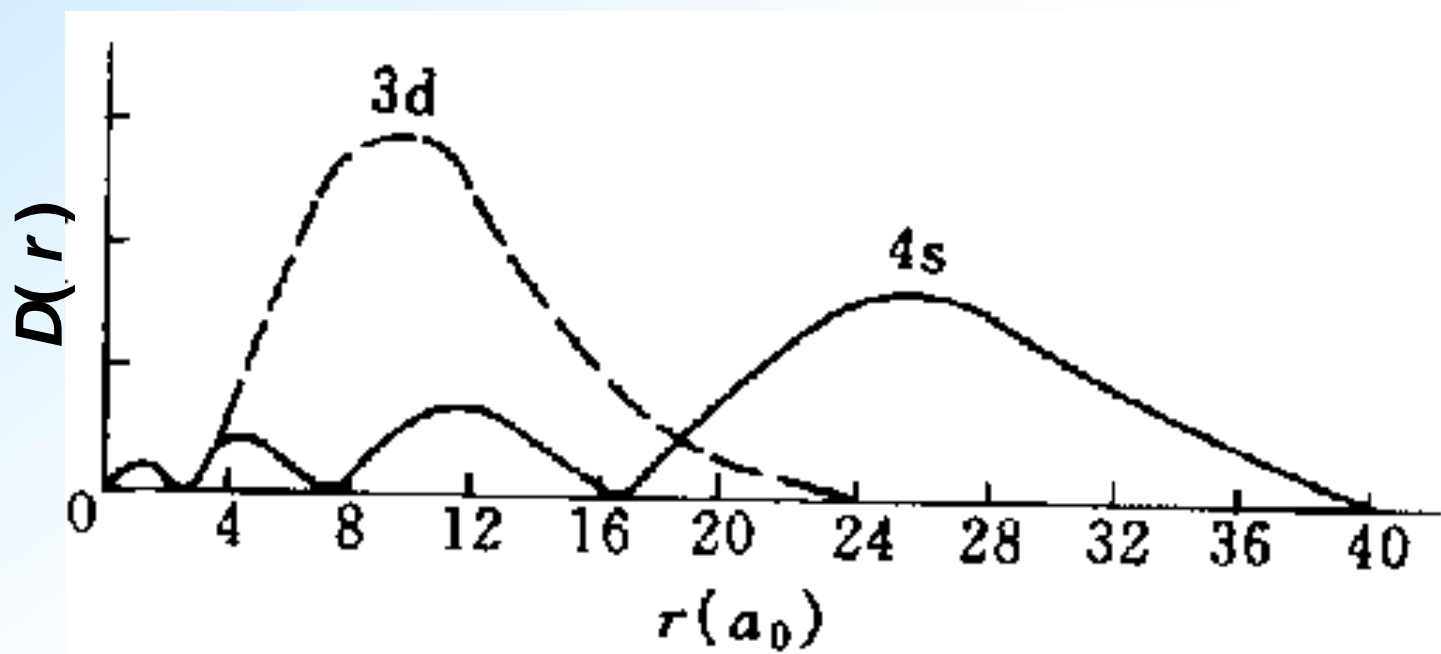
原子轨道能量顺序:

$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$$

钻穿效应（Penetration effect）：

主量子数 n 较大而角量子数 l 较小的外层电子穿过内层电子，钻到原子核附近，使屏蔽效应减弱，有效核电荷增加，电子能量降低的现象。

n, l 都不同时:



能级交错: $E_{4s} < E_{3d}$

能级交错现象往往发生在钻穿能力强的 ns 轨道与钻穿能力较弱的 $(n-1)d$ 或 $(n-2)f$ 轨道之间, 遵循:

$$E_{ns} < E_{(n-2)f} < E_{(n-1)d} < E_{np}$$

多电子原子电子的能级与 n, l 的关系如下:

① l 相同, n 不同时, n 越大, 轨道能量越高。

$$E_{ns} > E_{(n-1)s} > E_{(n-2)s} \cdots$$

n 越大, 电子离核的平均距离越大, 受内层电子的屏蔽作用增大, 核对指定的电子引力小, 故能量高。

② n 相同, l 不同时, l 越大, 轨道能量越高。

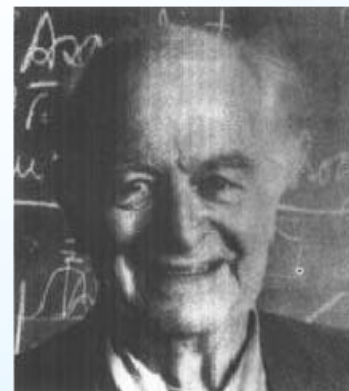
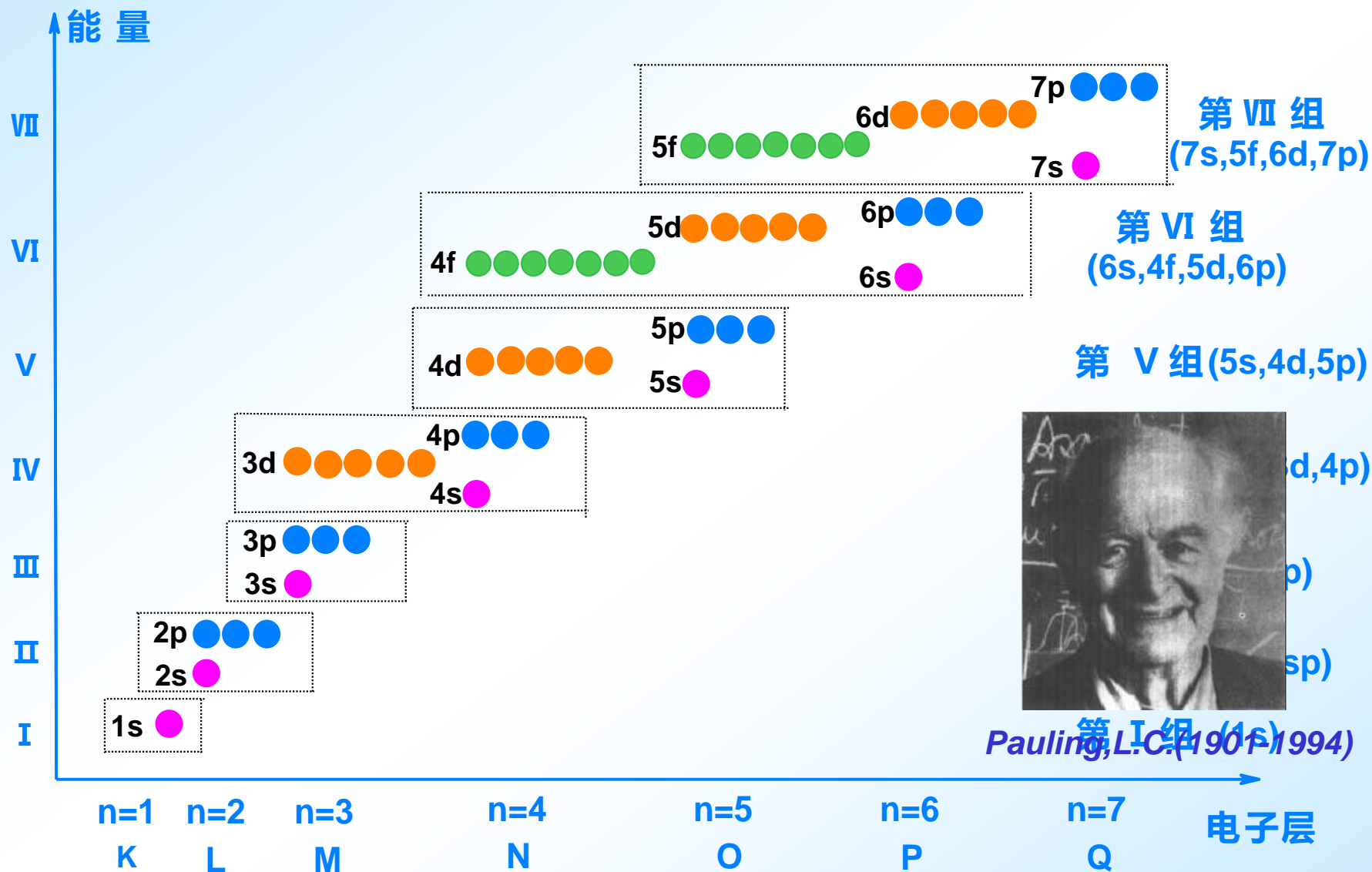
$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$$

l 越小的电子在径向分布上第一个峰越靠近核, 钻穿效应越明显, 回避其它内层电子的屏蔽作用强, 轨道能量越低。反之亦然。

③ 当 n 和 l 都不相同时, 可能出现能级交错。

$$E_{ns} < E_{(n-2)f} < E_{(n-1)d} < E_{np}$$

二. 多电子原子轨道的能级



第 I 组 (1s)
Pauling, L.C. (1901-1994)

Pauling原子轨道能级图

$(n+0.7l)$ 规则：

$(n+0.7l)$ 数值大小顺序对应于轨道能量的高低顺序，原子轨道的 $(n+0.7l)$ 值越大，能级越高；

将 $(n+0.7l)$ 第一位数字相同的能级划分为一个能级组，并按照第一位数字称为第几能级组。



徐光宪

4s

3d

4p

4.0

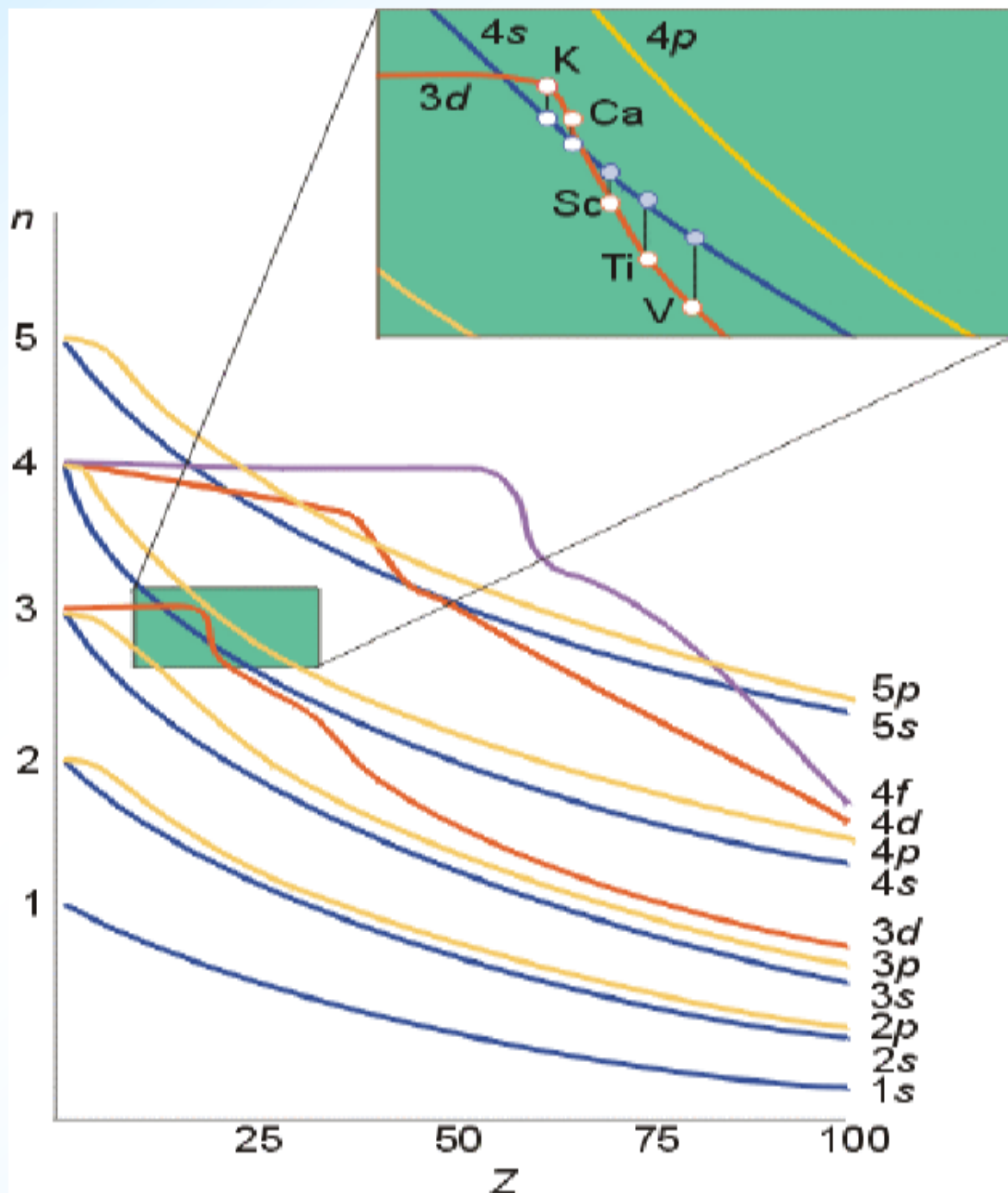
4.4

4.7

第IV能级组

Cotton原子轨道能级图

- ★ 同名原子轨道的能量随着原子序数的增加而递减；
- ★ 不同轨道的能量递减的幅度不同



例如: $\text{Fe} (3d^6 4s^2) \rightarrow \text{Fe}^{2+} (3d^6 4s^0) + 2e^-$

而不是 $\text{Fe}^{2+}(3d^4 4s^2)$, 由此表明Fe中 $E_{3d} < E_{4s}$

三、基态原子的核外电子排布

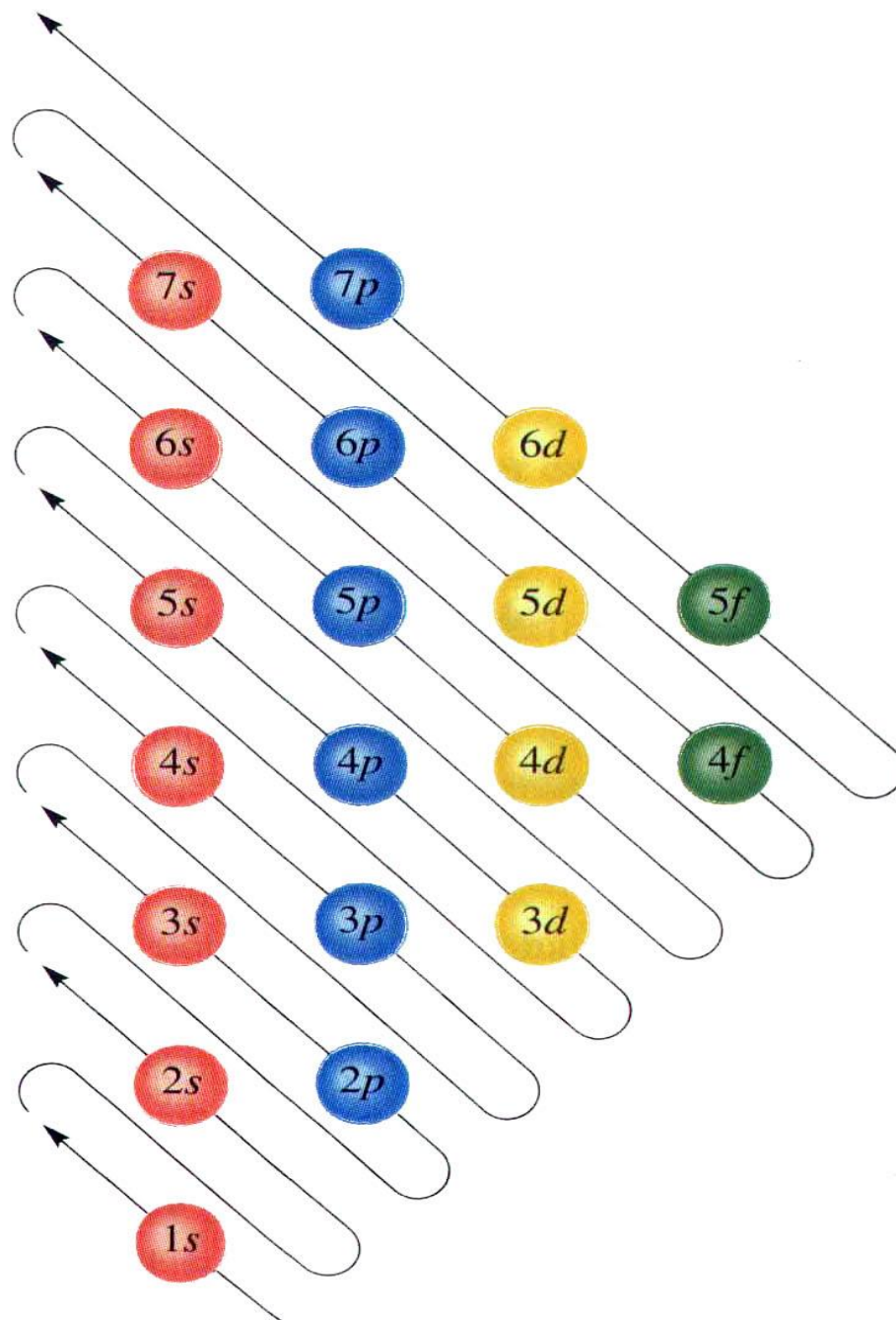
(1) Pauli不相容原理

一个原子轨道中最多只能容纳两个电子，且两电子自旋方向相反。

(2) 能量最低原理

在不违背Pauli原理的前提下，核外电子应尽可能先占据能量最低的轨道，然后按照原子轨道能级图的次序，依次填入能量较高的轨道。

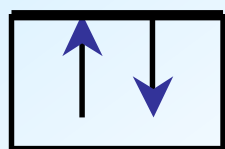
电子排布顺序



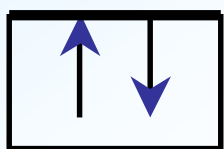
(3) 洪特规则

电子在等价轨道上排布时，将尽可能占据不同的轨道，且自旋方向相同。

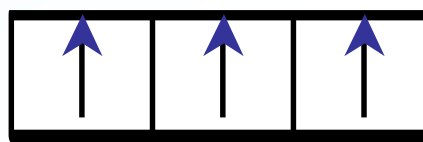
${}^7\text{N}$:



1s

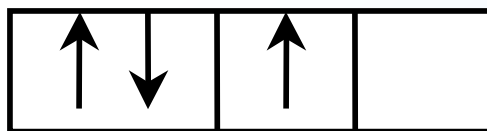
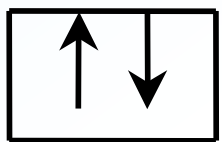
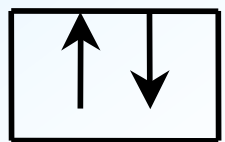


2s



2p

✓



✗

特例：等价轨道全满、半满或全空的状态比较稳定



原子的电子排布式：

- ★ 根据以上核外电子排布的三原则和原子序数，可以写出元素的电子排布式。
- ★ 电子排布式通常仅表现电子层结构而不表示填充顺序，故书写时通常先写3d，后写4s。
- ★ 为书写方便起见，常将内层电子分布式用相同电子数的稀有气体符号加括号表示，成为原子芯。

$_{26}\text{Fe}$ 的电子排布式： $[\text{Ar}]3\text{d}^64\text{s}^2$

原子芯 $[\text{Ar}]$ 表示 $1\text{s}^22\text{s}^22\text{p}^63\text{s}^23\text{p}^6$