

2.19 试用计算说明 Rb 原子第 37 个电子应填充在 5s 轨道, 而不是 4d 或 4f 轨道.

解:

解法一: 根据徐光宪先生总结的 $n + 0.7l$ 规则得到轨道能量顺序为:

$$5s < 4d < 4f$$

故, Rb 原子的电子构型为 $[\text{Rb}]5s^1$.

解法二:

根据 Slater 规则:

- (1) 将电子由内向外分层 $1s|2s, 2p|3s, 3p|3d|4s, 4p|4d|4f|5s, 5p|\dots$ 每层具有不同的屏蔽常数 σ 。
- (2) 对所考虑的壳层, 外层电子不产生影响。
- (3) 同一层其他电子每个贡献 0.35 (1s 层每一电子 0.30)
- (4) 对 s、p 层, (n-1) 内层每个电子贡献 0.85, 更内层每个电子为 1.00。
- (5) 对 d 层或 f 层, 每一内层电子均贡献 1.00。

原子轨道的能量: $E = -R \frac{(Z - \sigma)^2}{n^{*2}} \quad (n \leq 3, n^* = n; n = 4, n^* = 3.7; n = 5, n^* = 4.0)$

Rb 原子的电子组态为: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$

$$E_{5s} = -R \frac{(37 - 0.85 \times 8 - 1.0 \times 28)^2}{4^2} = -13.6 \times \frac{2.2^2}{4^2} = -4.114 \text{ eV}$$

$$E_{4d} = -R \frac{(37 - 1.0 \times 36)^2}{4^2} = -13.6 \times \frac{1}{4^2} = -0.993 \text{ eV}$$

$$E_{4f} = -R \frac{(37 - 1.0 \times 36)^2}{3.7^2} = -13.6 \times \frac{1}{3.7^2} = -0.993 \text{ eV}$$

故有 $E_{5s} < E_{4d} = E_{4f}$

即有 Rb 原子第 37 个电子应填充在 5s 轨道, 而不是 4d 或 4f 轨道.

2.20 根据 Slater 规则, 计算 Sc 原子 4s 和 3d 轨道能量。

解:

根据 Slater 规则:

- (1) 将电子由内向外分层 $1s|2s,2p|3s,3p|3d|4s,4p|4d|4f|5s,5p|\dots$ 每层具有不同的屏蔽常数 σ 。
- (2) 对所考虑的壳层, 外层电子不产生影响。
- (3) 同一层其他电子每个贡献 0.35 (1s 层每一电子 0.30)
- (4) 对 s、p 层, (n-1) 内层每个电子贡献 0.85, 更内层每个电子为 1.00。
- (5) 对 d 层或 f 层, 每一内层电子均贡献 1.00。

原子轨道的能量: $E = -R \frac{(Z - \sigma)^2}{n^{*2}}$ ($n \leq 3, n^* = n; n = 4, n^* = 3.7; n = 5, n^* = 4.0$)

Sc 原子的电子构型: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$

$$\text{故: } E_{4s} = -R \frac{(21 - 0.35 \times 1 - 0.85 \times 9 - 1.0 \times 10)^2}{3.7^2} = -13.6 \times \frac{3^2}{3.7^2} = -8.94 eV$$

$$E_{3d} = -R \frac{(21 - 1.0 \times 18)^2}{3^2} = -13.6 \times \frac{3^2}{3^2} = -13.6 eV$$

2.23 计算 Al 原子第一、二电离能。

解: Al 原子的电子构型为: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ 。

Al 原子的第一、二电离能计算表达式为: $I_1 = E_{Al^+} - E_{Al}, I_2 = E_{Al^{2+}} - E_{Al^+}$

$$\therefore E_{Al^+} = 2E_{1s} + 8E_{2s,2p} + 2E_{3s,3p} \quad E_{Al} = 2E_{1s} + 8E_{2s,2p} + 3E_{3s,3p}$$

$$\therefore I_1 = E_{Al^+} - E_{Al} = 2E_{3s,3p}' - 3E_{3s,3p} = -R \left[2 \times \frac{(13 - 0.35 - 8 \times 0.85 - 2 \times 1)^2}{3^2} - 3 \times \frac{(20 - 0.35 \times 2 - 8 \times 0.85 - 2 \times 1)^2}{3^2} \right]$$
$$= 10.74 eV$$

$$\text{又 } \therefore E_{Al^{2+}} = 2E_{1s} + 8E_{2s,2p}$$

$$\therefore I_2 = E_{Al^{2+}} - E_{Al^+} = E_{3s,3p}'' - 2E_{3s,3p}' = -R \left[\frac{(13 - 8 \times 0.85 - 2 \times 1)^2}{3^2} - 2 \times \frac{(20 - 0.35 - 8 \times 0.85 - 2 \times 1)^2}{3^2} \right]$$
$$= 18.14 eV$$

2.24 给出 O 原子在下列情况下的光谱项, 并排出能量高低

- (1) 只考虑电子相互作用
- (2) 考虑自旋-轨道相互作用
- (3) 外磁场存在情况

解:

O 原子的电子构型为: $1s^2 2s^2 2p^4$, 根据互补组态具有相同的光谱项, 知 p^4 和 p^2 光谱项相同。

(1) 只考虑电子相互作用 (p^2)

(1)只考虑电子相互作用 (p^2)

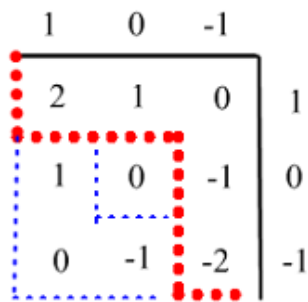
矢量加和: $l_1 = l_2 = 1, s_1 = s_2 = 1/2 \implies L = 2, 1, 0; S = 1, 0$

由于 Pauli 原理的限制, 只有当 $L+S$ 等于偶数时, 光谱项才存在, 故光谱项为:

- ① $L = 2, S = 0$ 对应谱项为 1D
- ② $L = 1, S = 1$ 对应谱项为 3P
- ③ $L = 0, S = 0$ 对应谱项为 1S

故, O 原子的光谱项为 3P 、 1D 、 1S 。

- i. 当然可以列出 p^2 所有的 $C_6^2 = 15$ 种电子可能的微观状态, 再对其进行光谱项归属的指认。
- ii. 利用老师课上提到的对角线法: (只适用于等价双电子组态的原子光谱项的书写)



如图所示, 将矩阵分成三块, 其中包含对角元素的总自旋角量子数 $S=0$; 否则总自旋角量子数 $S=1$ 。
故: $L=2$ 或 $L=0$ 时 $S=0$; $L=1$ 时 $S=1$
所以 p^2 的光谱项为 3P 、 1D 、 1S 。

(2) 考虑自旋-轨道相互作用 (旋轨耦合)

对于 $^3P (L=1, S=1, J=2, 1, 0)$ 分裂为 3P_2 、 3P_1 、 3P_0

$^1D (L=2, S=0, J=2)$ 光谱支项为 1D_2

$^1S (L=0, S=0, J=0)$ 光谱支项为 1S_0

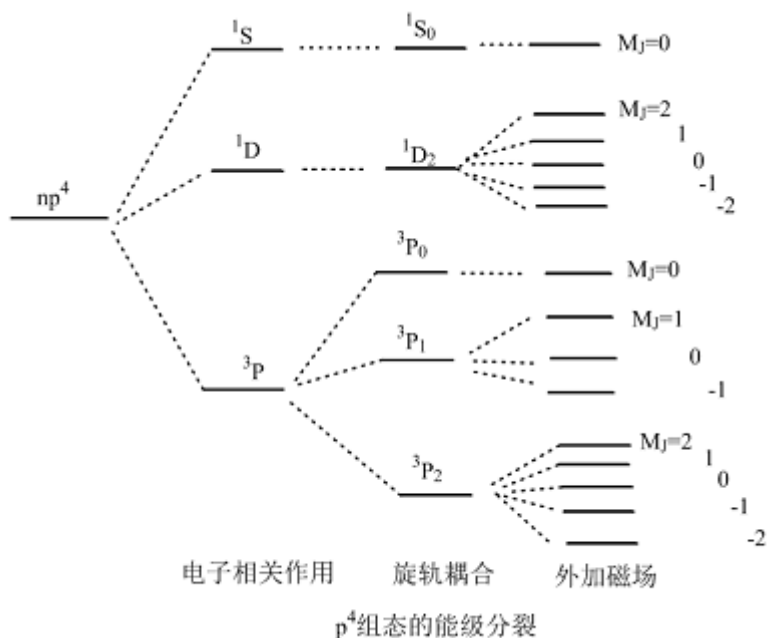
O 原子的光谱支项为 3P_2 、 3P_1 、 3P_0 、 1D_2 、 1S_0

(3) 外磁场存在情况 (塞曼效应)

$^3P_2 (M_J = 0, \pm 1, \pm 2)$, $^3P_1 (M_J = 0, \pm 1)$, $^3P_0 (M_J = 0)$

$^1D_2 (M_J = 0, \pm 1, \pm 2)$, $^1S_0 (M_J = 0)$

其能级分裂如下图所示:



2.25 已知 N 原子的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^3$

- (1) 叙述其电子云分布特点;
- (2) 写出 N 的基态光谱项与光谱支项;
- (3) 写出激发态 $2p^2 3s^1$ 的全部光谱项。

解:

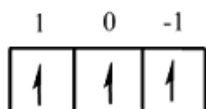
(1) N 原子价电子层半充满, 电子云呈球状分布。

(2) 根据 Hund 规则和 Pauli 不相容原理, 利用图解法可到:

N 的基态光谱项为 4S , 基态光谱支项为 $^4S_{3/2}$

对于 p^3 的基态光谱项:

①Hund 第一规则: i. 同一组态中, S 最大的光谱项能级最低; ii. S 相同时, L 值较大的光谱项, 能级较低。故对于基态光谱项, S、L 均最大。



故 $S_{\max}=3/2, L_{\max}=0$ 即 N 的基态光谱项为 4S 。

②Hund 第二规则: 组态电子少于、等于半满时, J 值越小, 能量越低; 反之, 若组态电子大于半满, J 值越大, 能量越低。由于 $|S-L|=3/2$, 故相应的基态光谱支项: $^4S_{3/2}$

(3) 由上题知 p^2 光谱项为 3P 、 1D 、 1S ; s^1 光谱项为 2S

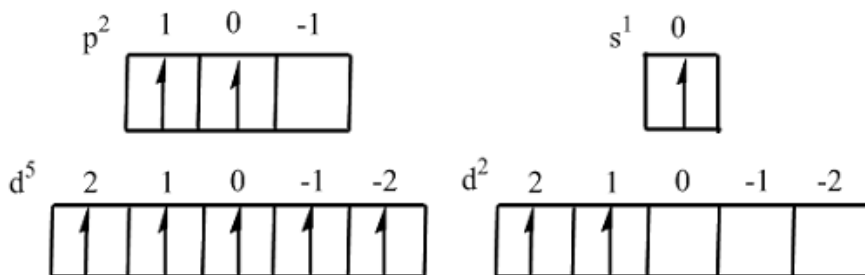
L-S 耦合后得到: 4P 、 2P 、 2D 、 2S

2.28 写出下列序号原子的基态电子组态、基态光谱项与基态光谱支项:

14 25 29 40

解:

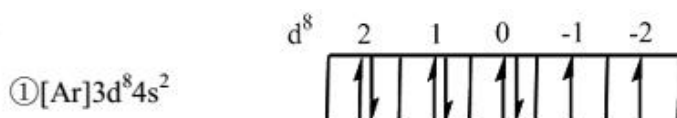
参照 2.25 基态光谱项和基态光谱支项的书写总结。



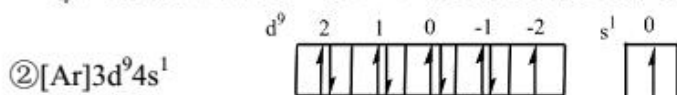
原子序号	元素	基态电子组态	基态光谱项	基态光谱支项
14	Si (硅)	$[\text{Ne}]3s^23p^2$	3P	3P_0
25	Mn (锰)	$[\text{Ar}]3d^54s^2$	6S	$^6S_{5/2}$
29	Cu (铜)	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$	2S	$^2S_{1/2}$
40	Zr (锆)	$[\text{Kr}]4d^25s^2$	3F	3F_2

2.31 基态 Ni 原子可能的电子组态为 $[\text{Ar}]3d^84s^2$ 或 $[\text{Ar}]3d^94s^1$ 。由光谱实验测定能量最低的光谱支项为 3F_4 ，试判断其属于哪种组态。

解：



根据 Hund 第一和第二规则以及 Pauli 不相容原理，知 d^8 对应的基态光谱支项为 3F_4 ，故电子组态为 $[\text{Ar}]3d^84s^2$ 的基态光谱支项也为 3F_4 。



根据 Hund 第一和第二规则以及 Pauli 不相容原理，知 d^9 对应的基态光谱项为 2D ， s^1 对应的基态光谱项为 2S ，故电子组态为 $[\text{Ar}]3d^94s^1$ 的基态光谱项 3D ，相应的光谱支项为 3D_3 。

又因为光谱实验测定能量最低的光谱支项为 3F_4 ，所以可以判断基态 Ni 原子的电子组态为 $[\text{Ar}]3d^84s^2$ 。