

## 第七章 原子的壳层结构

7.1 有两种原子，在基态时其电子壳层是这样填充的：(1)  $n=1$  壳层、 $n=2$  壳层和  $3s$  次壳层都填满， $3p$  次壳层填了一半。(2)  $n=1$  壳层、 $n=2$  壳层、 $n=3$  壳层及  $4s$ 、 $4p$ 、 $4d$  次壳层都填满。试问这是哪两种原子？

解：每个壳层上能容纳的最多电子数为  $2n^2$ ，每个次壳层上能容纳的最多电子数为  $2(2l+1)$ 。

$$(1) \ n=1 \text{ 壳层、} n=2 \text{ 壳层填满时的电子数为：} 2 \times 1^2 + 2 \times 2^2 = 10$$

$$3s \text{ 次壳层填满时的电子数为：} 2(2 \times 0 + 1) = 2$$

$$3p \text{ 次壳层填满一半时的电子数为：} \frac{1}{2} \times 2(2 \times 1 + 1) = 3$$

此种原子共有 15 个电子，即  $Z=15$ ，是 P(磷)原子。

(2) 与 (1) 同理： $n=1, 2, 3$  三个壳层填满时的电子数为 28 个

$4s$ 、 $4p$ 、 $4d$  次壳层都填满的电子数为 18 个。

所以此中原子共有 46 个电子，即  $Z=46$ ，是 Pd(钯)原子。

7.2 原子的  $3d$  次壳层按泡利原理一共可以填多少电子？为什么？

答：根据泡利原理，在原子中不能有两个电子处在同一状态，即不能有两个电子具有完全相同的四个量子数。对每一个次壳层  $l$ ，最多可以容纳  $2(2l+1)$  个电子。 $3d$  次壳层的  $l=2$ ，所以  $3d$  次壳层上可以容纳 10 个电子，而不违背泡利原理。

7.3 Na 原子的 S、P、D 项的量子修正值  $\Delta_s = 1.35, \Delta_p = 0.86, \Delta_d = 0.01$ 。把谱项

表达成  $\frac{R(Z-\sigma)^2}{n^2}$  形式，其中  $Z$  是核电荷数。试计算  $3S$ 、 $3P$ 、 $3D$  项的  $\sigma$  分别为

何值？并说明  $\sigma$  的物理意义。

解：用量子数亏损表征谱项时 形式为  $\frac{R}{n^{*2}} = \frac{R}{(n-\Delta)^2}$

$$\text{用有效电荷表征时 形式为 } \frac{RZ^{*2}}{n^2} = \frac{R(Z-\sigma)^2}{n^2}$$

两种形式等价。令二者相等，则得到  $\Delta$  与  $\sigma$  之间的关系

$$Z - \sigma = \frac{n}{n - \Delta} \quad \sigma = Z - \frac{n}{n - \Delta}$$

用  $Z = 11$  和  $n = 3$  代入上式得  $3S$ 、 $3P$ 、 $3D$  项的  $\sigma$  值分别为：

$$\sigma_s = 11 - \frac{3}{3-1.35} = 9.18 \quad \sigma_p = 11 - \frac{3}{3-0.86} = 9.6 \quad \sigma_d = 11 - \frac{3}{3-0.01} \approx 10$$

$\sigma$  代表因内层电子对核电荷的屏蔽效应、价电子的轨道贯穿效应和原子实的极化效应而使价电子感受到的核电荷数的亏损。 $Z-\sigma$  为价电子感受到的平均有效电荷。

对于钠原子，核电荷数为 11。由于 10 个内层电子的电荷屏蔽，价电子感受到的有效核电荷数为 1。价电子的轨道贯穿效应和原子实的极化效应又进一步使价电子感受到的核电荷数有所增加。特别是，价电子的轨道越扁，价电子轨道贯穿进入原子实的几率就越大，并因此越大幅度地抵消了内层电子的电荷屏蔽，使得价电子感受到的核电荷数亏损程度降低，感受到的有效电荷增加。由于 S 轨道最扁，所以 3S 电子感受到的有效核电荷数最大。

#### 7.4 原子中能够有下列量子数相同的最大电子数是多少？

(1)  $n, l, m_l$ ;      (2)  $n, l$ ;      (3)  $n$ 。

答：(1)  $n, l, m_l$  相同时， $m_s$  还可以取两个值： $m_s = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}$ ；所以此时最大电子数为 2 个。

(2)  $n, l$  相同时， $m_l$  还可以取  $2l+1$  个值，而每一个  $m_s$  还可取两个值，所以  $n, l$  相同的最大电子数为  $2(2l+1)$  个。

(3)  $n$  相同时，在 (2) 基础上， $l$  还可取  $n$  个值。因此  $n$  相同的最大电子数是：
$$N = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$$

#### 7.5 从实验得到的等电子体系 K I、Ca II ... 等的莫塞莱图解，怎样知道从钾 $Z=19$ 开始不填 3d 而填 4s 次壳层，又从钪 $Z=21$ 开始填 3d 而不填 4s 次壳层？

解：该等电子体系在核外具有 19 个电子，前 18 个电子构成原子实。最后一个价电子决定着原子的能级和光谱。该等电子体系的光谱项可表达为

$$T = \frac{R(Z-\sigma)^2}{n^2}。此公式可变形为 \sqrt{\frac{T}{R}} = \frac{1}{n}(Z-\sigma)。等电子体系中的每个原子或$$

者离子的 3D、4S 光谱项都可以通过实验测量出来。利用实验结果作  $\sqrt{\frac{T}{R}} \sim Z$  关

系图，即莫塞莱图。理论上，等电子体系的相同原子态给出的关系曲线应近似构成一条直线，且直线的斜率约为  $1/n$ 。从实验测量给出的结果图（参见教材 215 页图 7.3）中可以看到， $3^2D$  和  $4^2S$  曲线斜率不同，两者交叉于  $Z=20$  和 21 之间。

在  $Z \leq 20$  时， $3^2D$  曲线位于  $4^2S$  曲线下方； $Z \geq 21$  时情况相反。由图 7—1 所示的莫塞莱图可见， $3^2D$  和  $4^2S$  相交于  $Z=20$  与 21 之间。当  $Z=19$  和 20 时， $4^2S$  的

谱项值大于 $3^2D$ 的值，由于能量同谱项值有 $E = -hcT$ 的关系，可见从钾 $Z=19$ 起到钙 $Z=20$ 的 $4^2S$ 能级低于 $3^2D$ 能级，所以钾和钙从第19个电子开始不是填 $3d$ 而填 $4s$ 次壳层。从钪 $Z=21$ 开始， $4^2S$ 谱项低于 $3^2D$ 谱项，也就是 $3^2D$ 能级低于 $4^2S$ 能级，所以，从钪 $Z=21$ 开始填 $3d$ 而不填 $4s$ 次壳层。