

屏蔽系数 σ 的经验估算方法

斯莱特根据光谱数据归纳出一套估算屏蔽系数 σ 的经验规律。

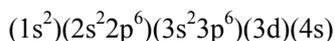
首先把各能级按下面方法分成若干组(同一括号内的能级处于同一组)
(1s)、(2s、2p)、(3s、3p)、(3d)、(4s、4p)、(4d)、(4f)、(5s、5p)、(5d)以此类推。这些组被认为是从核向外依次排列的(即能量依次升高)。

1. 处在被屏蔽电子(又称目标电子)的轨道外面的轨道组的 σ 为零, 即近似认为外轨道组电子对内轨道组电子没有屏蔽作用。
2. 与被屏蔽电子处在同一轨道组的电子其 σ 为 0.35 (1s 组除外, 它是 0.30)。
3. 如果被屏蔽电子处在 ns 或 np 轨道上, 则 $(n-1)$ 轨道组的每个电子的 σ 为 0.85, 而更内的轨道组上的电子的 σ 则为 1.00。
4. 如果被屏蔽电子处在 nd 或 nf 轨道上, 则位于它左边各轨道组上的电子的 σ 均为 1.00。

由上述经验数据可估算出某原子中其它电子对该电子的 σ 值, 从而计算出该电子对应的有效核电荷 Z^* 值以及电子或轨道的能量。

【例题 2.1】通过计算说明基态钾原子($Z=19$)的最后一个电子是排布在 4s 轨道还是 3d 轨道上?

解: 钾原子的核外电子排布分组如下:



如果最后一个电子填充在 4s 上, 则:

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

$$\therefore Z^* = Z - \sigma = 19 - 16.80 = 2.20$$

$$\therefore E_{4s} = -\frac{13.6 \times 2.20^2}{4^2} = -4.11(\text{eV})$$

如果最后一个电子填充在 3d 上, 则:

$$\sigma = (2+8+8) \times 1.00 = 18.00$$

$$\therefore Z^* = Z - \sigma = 19 - 18.00 = 1.00$$

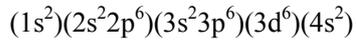
$$\therefore E_{3d} = -\frac{13.6 \times 1.00^2}{3^2} = -1.51(\text{eV})$$

因 E_{4s} 的能量低于 E_{3d} , 按能量最低原则, 电子应填充在能量低的轨道上, 所以钾原子的最后一

个电子是填充在 4s 轨道上的。

【例题 2.2】 估算基态铁原子($Z=26$)的 4s 和 3d 轨道上的一个电子的 σ 值, Z^* 和轨道能量 E 。

解: 基态铁原子的核外电子排布分组如下:



对于 4s 上的一个电子

$$\sigma=(1\times 0.35)+(14\times 0.85)+(10\times 1.00)=22.25$$

$$\therefore Z^*=Z-\sigma=26-22.25=3.75$$

$$\therefore E_{4s}=-\frac{13.6\times 3.75^2}{4^2}=-11.95(\text{eV})$$

对于 3d 上的一个电子

$$\sigma=(5\times 0.35)+(18\times 1.00)=19.75$$

$$\therefore Z^*=Z-\sigma=26-19.75=6.25$$

$$\therefore E_{3d}=-\frac{13.6\times 6.25^2}{3^2}=-59.03(\text{eV})$$

由上述计算结果看出, 当 3d 能级上填充上电子后, 3d 电子的能量反而低于 4s 电子。

由例 2.1 和 2.2 的计算可以得出结论: Pauling 能级图是对外层电子而言。当 3d 上无电子时, 对 4s 产生屏蔽效应的内层电子共有 18 个, 这时 E_{4s} 的能量低于 E_{3d} , 所以电子应先填充 4s 能级。而一旦 3d 轨道中有电子填入, 即使是一个电子, 这时对 4s 产生屏蔽效应的内层电子增至 19 个(或更多), 即 σ 值增大, 导致 E_{4s} 能量增加, 反而高于 E_{3d} 。所以, 对于较深内层的电子来说, 能级能量的高低基本上由 n 决定。