

§ 2.4 IA、IB和IIIA族原子



1	2	New Notation Previous IUPAC Form CAS Version										13	14	15	16	17	18	Shell
Group IA	IIA											IIIB IIIA	IVB IVA	VB VA	VIB VIA	VII B VIIA	VIII A VIII	
1 H 1.00794 1																	2 He 4.002602 2	K
3 Li 6.941 2-1	4 Be 9.012182 2-2											5 B 10.811 2-3	6 C 12.0107 2-4	7 N 14.0067 2-5	8 O 15.9994 2-6	9 F 18.9984032 2-7	10 Ne 20.1797 2-8	K-L
11 Na 22.989770 2-8-1	12 Mg 24.3050 2-8-2											13 Al 26.981538 2-8-3	14 Si 28.0855 2-8-4	15 P 30.973761 2-8-5	16 S 32.065 2-8-6	17 Cl 35.453 2-8-7	18 Ar 39.948 2-8-8	K-L-M
19 K 39.0983 -8-8-1	20 Ca 40.078 -8-8-2	21 Sc 44.955910 -8-9-2	22 Ti 47.867 -8-10-2	23 V 50.9415 -8-11-2	24 Cr 51.9961 -8-12-2	25 Mn 54.938049 -8-13-2	26 Fe 55.845 -8-14-2	27 Co 58.933200 -8-15-2	28 Ni 58.6934 -8-16-2	29 Cu 63.546 -8-18-1	30 Zn 65.409 -8-18-2	31 Ga 69.723 -8-18-3	32 Ge 72.64 -8-18-4	33 As 74.92160 -8-18-5	34 Se 78.96 -8-18-6	35 Br 79.904 -8-18-7	36 Kr 83.798 -8-18-8	L-M-N
37 Rb 85.4678 -18-8-1	38 Sr 87.62 -18-8-2	39 Y 88.90585 -18-9-2	40 Zr 91.224 -18-10-2	41 Nb 92.90638 -18-12-1	42 Mo 95.94 -18-13-1	43 Tc (98) -18-13-2	44 Ru 101.07 -18-15-1	45 Rh 102.90550 -18-16-1	46 Pd 106.42 -18-18-0	47 Ag 107.8682 -18-18-1	48 Cd 112.411 -18-18-2	49 In 114.818 -18-18-3	50 Sn 118.710 -18-18-4	51 Sb 121.760 -18-18-5	52 Te 127.60 -18-18-6	53 I 126.90447 -18-18-7	54 Xe 131.293 -18-18-8	M-N-O
55 Cs 132.90545 -18-8-1	56 Ba 137.327 -18-8-2	57* La 138.9055 -18-9-2	72 Hf 178.49 -32-10-2	73 Ta 180.9479 -32-11-2	74 W 183.84 -32-12-2	75 Re 186.207 -32-13-2	76 Os 190.23 -32-14-2	77 Ir 192.227 -32-15-2	78 Pt 195.078 -32-17-1	79 Au 196.96655 -32-18-1	80 Hg 200.59 -32-18-2	81 Tl 204.3833 -32-18-3	82 Pb 207.2 -32-18-4	83 Bi 208.98038 -32-18-5	84 Po (209) -32-18-6	85 At (210) -32-18-7	86 Rn (222) -32-18-8	N-O-P
87 Fr (223) -18-8-1	88 Ra (226) -18-8-2	89** Ac (227) -18-9-2	104 Rf (261) -32-10-2	105 Db (262) -32-11-2	106 Sg (266) -32-12-2	107 Bh (272) -32-13-2	108 Hs (277) -32-14-2	109 Mt (276) -32-15-2	110 Ds (281) -32-16-2	111 Rg (280) -32-18-1	112 Cn (285) -32-18-2	113 Uut (284) -32-18-3	114 Uuq (289) -32-18-4	115 Uup (288) -32-18-5	116 Uuh (292) -32-18-6		118 Uuo (294) -32-18-8	O-P-Q
* Lanthanides		58 Ce 140.116 -19-9-2	59 Pr 140.90765 -21-8-2	60 Nd 144.24 -22-8-2	61 Pm (145) -23-8-2	62 Sm 150.36 -24-8-2	63 Eu 151.964 -25-8-2	64 Gd 157.25 -25-9-2	65 Tb 158.92534 -27-8-2	66 Dy 162.500 -28-8-2	67 Ho 164.93032 -29-8-2	68 Er 167.259 -30-8-2	69 Tm 168.93421 -31-8-2	70 Yb 173.04 -32-8-2	71 Lu 174.967 -32-9-2			N-O-P
** Actinides		90 Th 232.0381 -18-10-2	91 Pa 231.03588 -20-9-2	92 U 238.02891 -21-9-2	93 Np (237) -22-9-2	94 Pu (244) -24-8-2	95 Am (243) -25-8-2	96 Cm (247) -25-9-2	97 Bk (247) -27-8-2	98 Cf (251) -28-8-2	99 Es (252) -29-8-2	100 Fm (257) -30-8-2	101 Md (258) -31-8-2	102 No (259) -32-8-2	103 Lr (262) -32-8-3			O-P-Q

The new IUPAC format numbers the groups from 1 to 18. The previous IUPAC numbering system and the system used by Chemical Abstracts Service (CAS) are also shown. For radioactive elements that do not occur in nature, the mass number of the most stable isotope is given in parentheses. Elements 113-116 and 118 have been reported but not yet confirmed.

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)



Chemical Abstract Service (CAS)



§ 2.4 IA、IB和IIIA族原子



1 Group IA	2 IIA	New Notation Previous IUPAC Form CAS Version										13 IIIB IIIA	14 IVB IVA	15 VB VA	16 VIB VIA	17 VIIB VIIA	18 VIIIA	Shell
1 H 1.00794 +1 -1																	2 He 4.002602 0	K
3 Li 6.941 2-1 +1	4 Be 9.012182 2-2 +2											5 B 10.811 2-3 +3	6 C 12.0107 2-4 +4	7 N 14.0067 2-5 +5	8 O 15.9994 2-6 +6	9 F 18.9984032 2-7 +7	10 Ne 20.1797 2-8 0	K-L
11 Na 22.989770 2-8-1 +1	12 Mg 24.3050 2-8-2 +2											13 Al 26.981538 2-8-3 +3	14 Si 28.0855 2-8-4 +4	15 P 30.973761 2-8-5 +5	16 S 32.065 2-8-6 +6	17 Cl 35.453 2-8-7 +7	18 Ar 39.948 2-8-8 0	K-L-M
19 K 39.0983 8-8-1 +1	20 Ca 40.078 8-8-2 +2	21 Sc 44.955910 8-9-2 +3	22 Ti 47.867 8-10-2 +4	23 V 50.9415 8-11-2 +5	24 Cr 51.9961 8-12-1 +6	25 Mn 54.938049 8-13-2 +7	26 Fe 55.845 8-14-2 +8	27 Co 58.933200 8-15-2 +9	28 Ni 58.6934 8-16-2 +10	29 Cu 63.546 8-18-1 +11	30 Zn 65.409 8-18-2 +12	31 Ga 69.723 8-18-3 +13	32 Ge 72.64 8-18-4 +14	33 As 74.92160 8-18-5 +15	34 Se 78.96 8-18-6 +16	35 Br 79.904 8-18-7 +17	36 Kr 83.798 8-18-8 0	L-M-N
37 Rb 85.4678 18-8-1 +1	38 Sr 87.62 18-8-2 +2	39 Y 88.90585 18-9-2 +3	40 Zr 91.224 18-10-2 +4	41 Nb 92.90638 18-12-1 +5	42 Mo 95.94 18-13-1 +6	43 Tc (98) 18-13-2 +7	44 Ru 101.07 18-15-1 +8	45 Rh 102.90550 18-16-1 +9	46 Pd 106.42 18-18-0 +10	47 Ag 107.8682 18-18-1 +11	48 Cd 112.411 18-18-2 +12	49 In 114.818 18-18-3 +13	50 Sn 118.710 18-18-4 +14	51 Sb 121.760 18-18-5 +15	52 Te 127.60 18-18-6 +16	53 I 126.90447 18-18-7 +17	54 Xe 131.293 18-18-8 0	M-N-O
55 Cs 132.90545 18-8-1 +1	56 Ba 137.327 18-8-2 +2	57 La 138.9055 18-9-2 +3	72 Hf 178.49 32-10-2 +4	73 Ta 180.9479 32-11-2 +5	74 W 183.84 32-12-2 +6	75 Re 186.207 32-13-2 +7	76 Os 190.23 32-14-2 +8	77 Ir 192.227 32-15-2 +9	78 Pt 195.078 32-17-1 +10	79 Au 196.96655 32-18-1 +11	80 Hg 200.59 32-18-2 +12	81 Tl 204.3833 32-18-3 +13	82 Pb 207.2 32-18-4 +14	83 Bi 208.98038 32-18-5 +15	84 Po (209) 32-18-6 +16	85 At (210) 32-18-7 +17	86 Rn (222) 32-18-8 0	N-O-P
87 Fr (223) 18-8-1 +1	88 Ra (226) 18-8-2 +2	89 Ac (227) 18-9-2 +3	104 Rf (261) 32-10-2 +4	105 Db (262) 32-11-2 +5	106 Sg (266) 32-12-2 +6	107 Bh (272) 32-13-2 +7	108 Hs (277) 32-14-2 +8	109 Mt (276) 32-15-2 +9	110 Ds (281) 32-16-2 +10	111 Rg (280) 32-18-1 +11	112 Cn (285) 32-18-2 +12	113 Uut (284) 32-18-3 +13	114 Uuq (289) 32-18-4 +14	115 Uup (288) 32-18-5 +15	116 Uuh (292) 32-18-6 +16		118 Uuo (294) 32-18-8 0	O-P-Q
* Lanthanides		58 Ce 140.116 19-9-2 +3	59 Pr 140.90765 21-8-2 +3	60 Nd 144.24 22-8-2 +3	61 Pm (145) 23-8-2 +3	62 Sm 150.36 24-8-2 +2	63 Eu 151.964 25-8-2 +3	64 Gd 157.25 25-9-2 +3	65 Tb 158.92534 27-8-2 +3	66 Dy 162.500 28-8-2 +3	67 Ho 164.93032 29-8-2 +3	68 Er 167.259 30-8-2 +3	69 Tm 168.93421 31-8-2 +3	70 Yb 173.04 32-8-2 +2	71 Lu 174.967 32-9-2 +3			N-O-P
** Actinides		90 Th 232.0381 18-10-2 +4	91 Pa 231.03588 20-9-2 +5	92 U 238.02891 21-9-2 +6	93 Np (237) 22-9-2 +6	94 Pu (244) 24-8-2 +6	95 Am (243) 25-8-2 +5	96 Cm (247) 25-9-2 +5	97 Bk (247) 27-8-2 +3	98 Cf (251) 28-8-2 +3	99 Es (252) 29-8-2 +3	100 Fm (257) 30-8-2 +3	101 Md (258) 31-8-2 +2	102 No (259) 32-8-2 +3	103 Lr (262) 32-8-3 +3			O-P-Q

The new IUPAC format numbers the groups from 1 to 18. The previous IUPAC numbering system and the system used by Chemical Abstracts Service (CAS) are also shown. For radioactive elements that do not occur in nature, the mass number of the most stable isotope is given in parentheses. Elements 113–116 and 118 have been reported but not yet confirmed.

§ 2.4 IA、IB和IIIA族原子--碱金属IA族



碱金属IA族原子最外层有一个价电子，里面是由原子核与内层满支壳层电子组成的+1价原子实，它们的基态电子组态如下：

锂 ${}^3\text{Li}(1s^2 2s)$

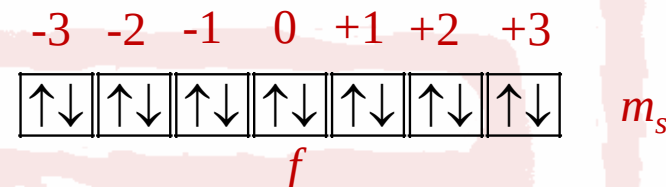
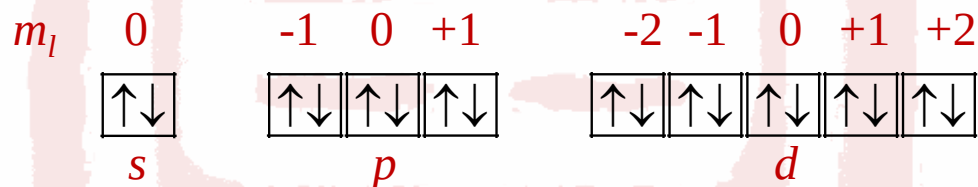
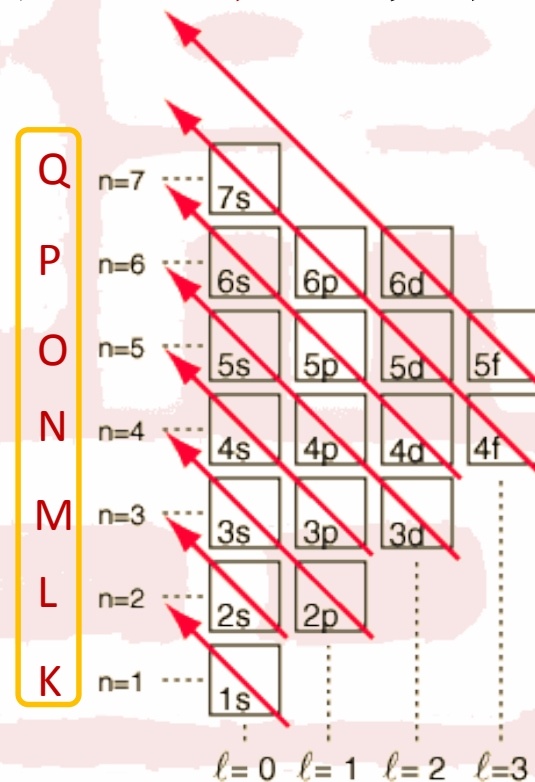
钠 ${}^{11}\text{Na}(K 2s^2 2p^6 3s)$

钾 ${}^{19}\text{K}(KL 3s^2 3p^6 4s)$

铷 ${}^{37}\text{Rb}(KLM 4s^2 4p^6 5s)$

铯 ${}^{55}\text{Cs}(KLM 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s)$

钫 ${}^{87}\text{Fr}(KLMN 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 7s)$



m_s

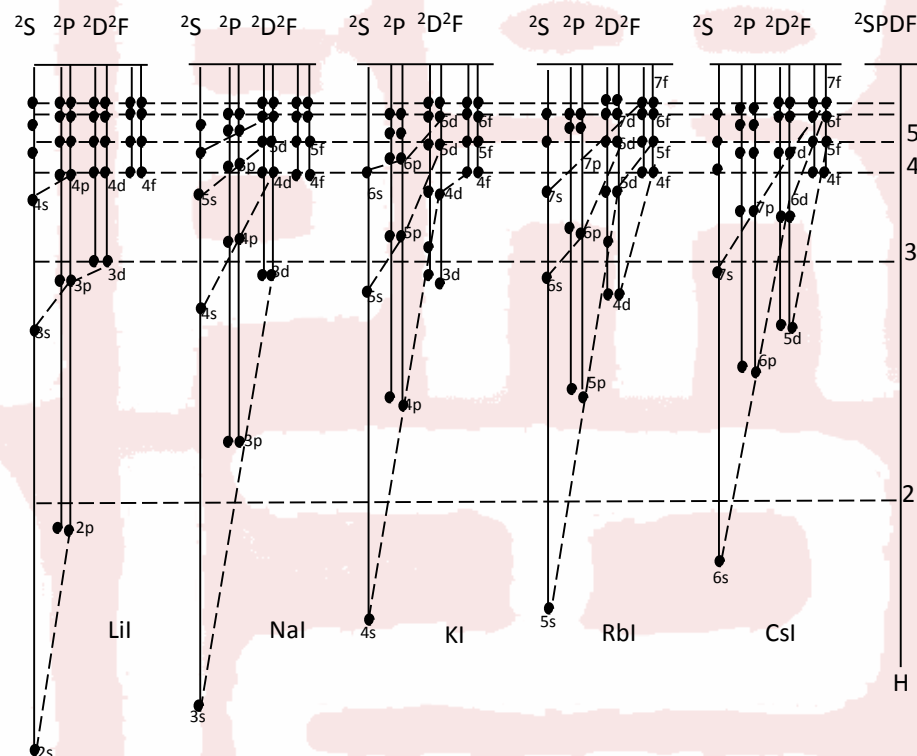
§ 2.4 IA、IB和IIIA族原子--碱金属IA族



$$\sum_{m_l=-l}^{+l} Y_{lm_l}^*(\theta, \phi) Y_{lm_l}(\theta, \phi) = \frac{2l+1}{4\pi}$$

满壳层电子云为球对称分布，价电子受到的是一静电有心力作用，因此能级与氢原子能级有相似之处，基态为 2S 。

这个价电子跃迁到轨道 $s, p, d, \dots$ 后即形成相应的原子态 $^2S, ^2P, ^2D, \dots$ 。



碱金属原子的能级和谱项图

轨道贯穿效应

有效核电荷

价电子激发到不同 l 量子数的轨道看到的有效核电荷 Z^* 不同, 且 $Z^* > 1$

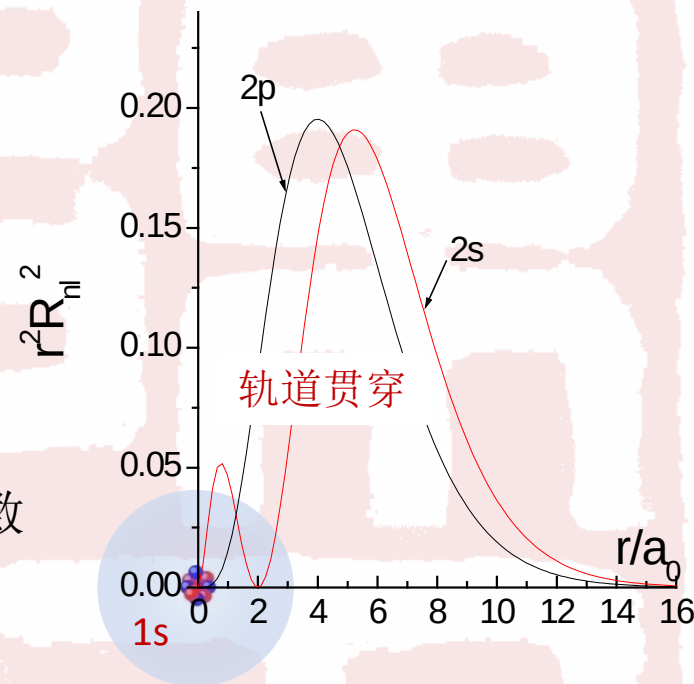
对应激发态能级不同程度下降

$$E_{nl} = -\frac{Z_{nl}^{*2} R h c}{n^2} \quad R \text{ 是里德堡常数}$$

量子数亏损

经常使用量子数亏损 Δ_{nl} 这一概念来描述这一由于轨道贯穿而使能级移动的效应。

$$E_{nl} = -\frac{R h c}{n^{*2}} = -\frac{R h c}{(n - \Delta_{nl})^2}$$



锂 ${}^3\text{Li}(1s^2 2s)$ 轨道贯穿示意图

§ 2.4 IA、IB和IIIA族原子--碱金属IA族



钠原子的各个能级能量、精细劈裂和量子数亏损 ($E_\infty=5.1391\text{eV}$)

l	原子态		$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$	$n=8$
0	$^2S_{1/2}$	$E(\text{eV})$	0	3.1913	4.1164	4.5096	4.7129	4.8315
		$\delta E(\text{meV})$	0	0	0	0	0	0
		Δ_{nl}	1.373	1.358	1.354	1.352	1.351	1.351
1	$^2P_{3/2}$	$E(\text{eV})$	2.1044	3.7533	4.3448	4.6243	4.7785	4.8725
		$\delta E(\text{meV})$	2.13	0.70	0.31	0.16	0.09	0.06
		Δ_{nl}	0.883	0.867	0.862	0.860	0.859	0.858
2	$^2D_{5/2}$	$E(\text{eV})$	3.6170	4.2835	4.5920	4.7594	4.8613	4.9258
		$\delta E(\text{meV})$	0.006	0.003	0.003	0.002	0.000	0.000
		Δ_{nl}	0.0110	0.0134	0.0145	0.0156	0.0161	0.0155
3	$^2F_{7/2}$	$E(\text{eV})$		4.2884	4.5946	4.7610	4.8613	4.9264
		$\delta E(\text{meV})$		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
		Δ_{nl}		0.0019	0.0026	0.0029	0.0036	0.0043

Δ_{nl} 与 l 关系较大, 与 n 关系较小, Δ_{nl} 表征能级移动大小

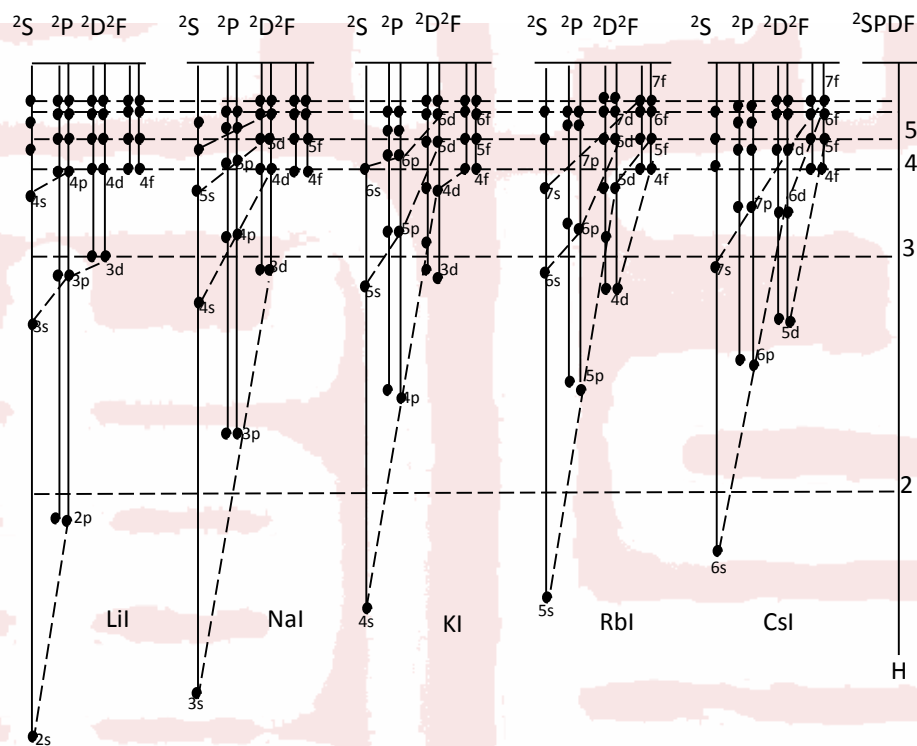
$$\Delta_s \approx 1.36, \Delta_p \approx 0.87, \Delta_d \approx 0.01, \Delta_f \approx 0.00$$

§ 2.4 IA、IB和IIIA族原子--碱金属IA族



碱金属原子和氢原子的最低激发 $2P$ 态的参量和电离能、第一激发能

原子	谱项	$\delta E(\text{meV})$	n^*	Δ_{nl}	Z	电离能(eV)	第一激发能(eV)
1H	2^2P	$4.5 \cdot 10^{-2}$	2	0	1	3.400	1.889
3Li	2^2P	$4.2 \cdot 10^{-2}$	1.959	0.041	0.967	5.3917	1.848
11Na	3^2P	2.13	2.117	0.883	2.73	5.1391	2.102
19K	4^2P	7.16	2.232	1.768	3.85	4.3406	1.610
37Rb	5^2P	29.5	2.279	2.721	5.57	4.1772	1.560
55Cs	6^2P	68.8	2.329	3.671	7.00	3.8939	1.386



§ 2.4 IA、IB和IIIA族原子--碱金属IA族



如何得到量子数亏损?

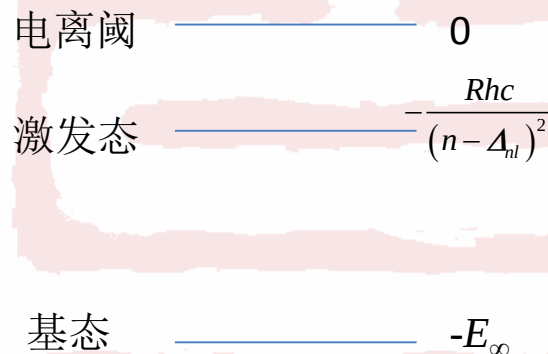
$$E_{nl} = -\frac{Rhc}{n^{*2}} = -\frac{Rhc}{(n - \Delta_{nl})^2} \quad (\text{以电离阈能量为零})$$

实验上以基态能量为零更方便

$$E_{nl} = E_{\infty} - \frac{Rhc}{n^{*2}} = E_{\infty} - \frac{Rhc}{(n - \Delta_{nl})^2}$$

如已知电离能 E_{∞} , 某个能级的量子数亏损可以通过测到的激发能由下列公式求出

$$\Delta_{nl} = n - \left(\frac{Rhc}{E_{\infty} - E_{nl}} \right)^{1/2} = n - \left(\frac{13.598\text{eV}}{E_{\infty} - E_{nl}} \right)^{1/2}$$



$$E_{nl} = E_{\infty} - \frac{Rhc}{(n - \Delta_{nl})^2}$$

§ 2.4 IA、IB和IIIA族原子--碱金属IA族



钠原子的各个能级能量、精细劈裂和量子数亏损 ($E_\infty=5.1391\text{eV}$)

l	原子态		$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$	$n=8$
0	$^2S_{1/2}$	$E(\text{eV})$	0	3.1913	4.1164	4.5096	4.7129	4.8315
		$\delta E(\text{meV})$	0	0	0	0	0	0
		Δ_{nl}	1.373	1.358	1.354	1.352	1.351	1.351
1	$^2P_{3/2}$	$E(\text{eV})$	2.1044	3.7533	4.3448	4.6243	4.7785	4.8725
		$\delta E(\text{meV})$	2.13	0.70	0.31	0.16	0.09	0.06
		Δ_{nl}	0.883	0.867	0.862	0.860	0.859	0.858
2	$^2D_{5/2}$	$E(\text{eV})$	3.6170	4.2835	4.5920	4.7594	4.8613	4.9258
		$\delta E(\text{meV})$	0.006	0.003	0.003	0.002	0.000	0.000
		Δ_{nl}	0.0110	0.0134	0.0145	0.0156	0.0161	0.0155
3	$^2F_{7/2}$	$E(\text{eV})$		4.2884	4.5946	4.7610	4.8613	4.9264
		$\delta E(\text{meV})$		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
		Δ_{nl}		0.0019	0.0026	0.0029	0.0036	0.0043

$$\Delta_{nl} = n - \left(\frac{Rhc}{E_\infty - E_{nl}} \right)^{1/2} = n - \left(\frac{13.598\text{eV}}{E_\infty - E_{nl}} \right)^{1/2}$$

$$\Delta_{3s} = 3 - \left(\frac{13.598\text{eV}}{5.1391\text{eV} - 0} \right)^{1/2} = 1.373$$

$$\Delta_{4s} = 4 - \left(\frac{13.598\text{eV}}{5.1391\text{eV} - 3.1913\text{eV}} \right)^{1/2} = 1.358$$

作业2.10: 计算Na原子3p和4p能级的量子数亏损。

§ 2.4 IA、IB和IIIA族原子--碱金属IA族



钠原子的各个能级能量、精细劈裂和量子数亏损 ($E_\infty=5.1391\text{eV}$)

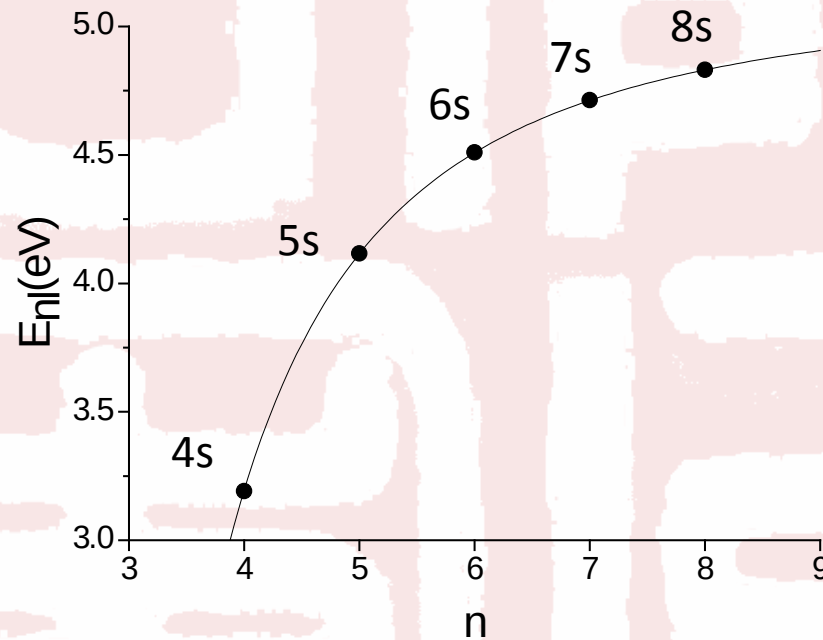
l	原子态		$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$	$n=8$
0	$^2S_{1/2}$	$E(\text{eV})$	0	3.1913	4.1164	4.5096	4.7129	4.8315
		$\delta E(\text{meV})$	0	0	0	0	0	0
		Δ_{nl}	1.373	1.358	1.354	1.352	1.351	1.351
1	$^2P_{3/2}$	$E(\text{eV})$	2.1044	3.7533	4.3448	4.6243	4.7785	4.8725
		$\delta E(\text{meV})$	2.13	0.70	0.31	0.16	0.09	0.06
		Δ_{nl}	0.883	0.867	0.862	0.860	0.859	0.858
2	$^2D_{5/2}$	$E(\text{eV})$	3.6170	4.2835	4.5920	4.7594	4.8613	4.9258
		$\delta E(\text{meV})$	0.006	0.003	0.003	0.002	0.000	0.000
		Δ_{nl}	0.0110	0.0134	0.0145	0.0156	0.0161	0.0155
3	$^2F_{7/2}$	$E(\text{eV})$		4.2884	4.5946	4.7610	4.8613	4.9264
		$\delta E(\text{meV})$		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
		Δ_{nl}		0.0019	0.0026	0.0029	0.0036	0.0043

如果电离能不知道, 可以通过测 l 一定、 n 变的里德伯系列的激发能 E_{nl} (至少三个能级以上), 公式内二个未知量中一个 E_∞ 是常数, 另一个 Δ_{nl} 是缓变量, 通过拟合而得到 E_∞ 和一系列 Δ_{nl} 。

§ 2.4 IA、IB和IIIA族原子--碱金属IA族

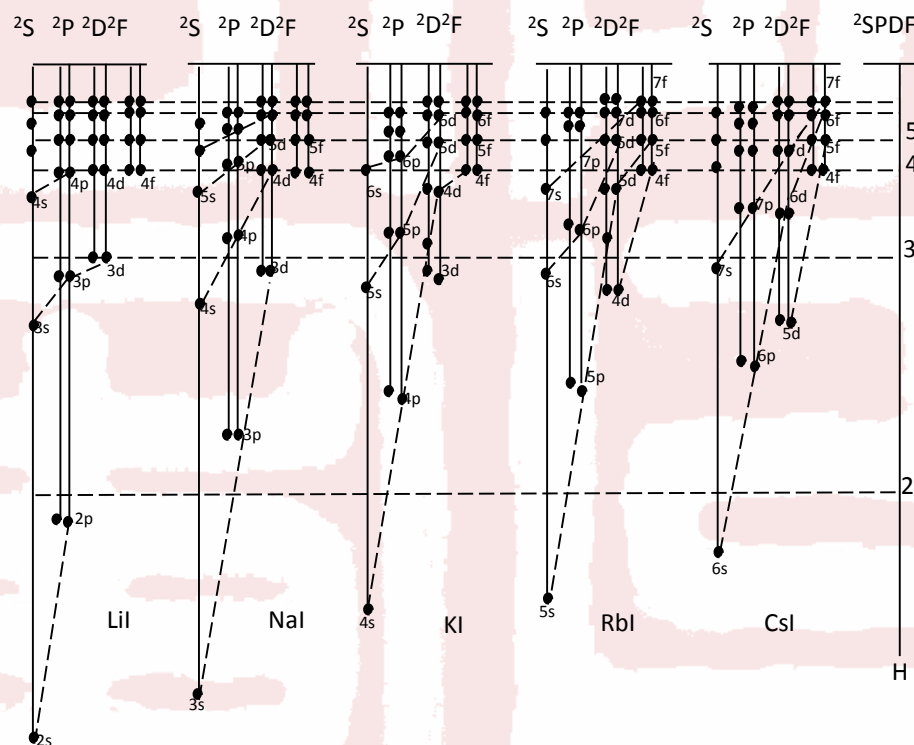


$$E_{nl} = E_{\infty} - \frac{Rhc}{(n - \Delta_l)^2} \quad \Rightarrow \quad E_{\infty} = 5.139\text{eV}$$



碱金属原子能级的精细结构

象氢原子一样, 相对论质量效应使 $S, P, D, \dots$ 能级下降, 达尔文项和兰姆移位使 S 能级上升, 自旋轨道耦合使能级进一步一分为二。



$l \neq 0$

自旋轨道相互作用使能级产生精细结构劈裂

$$E_{ls} = \frac{mc^2 \alpha^4 Z_{ls}^{*4}}{2n^{*3}} \cdot \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{2l(l+1/2)(l+1)}$$

Z_{ls}^* 已经不是前面意义上的有效核电荷数，那已经反映到量子数亏损或 n^* 中，这儿的 Z_{ls}^* 是相对论效应引起的能级移动对应的电子感受到的有效电荷数。

精细劈裂 的大小

$$\delta E_{ls} = E_{ls} \left(j = l + \frac{1}{2} \right) - E_{ls} \left(j = l - \frac{1}{2} \right) = \frac{\mu c^2 \alpha^4 Z_{ls}^{*4}}{2n^{*3} l(l+1)}$$

§ 2.4 IA、IB和IIIA族原子--IB族



IB族原子的基电子组态如下：

铜 $_{29}\text{Cu}$ (KL3s²3p⁶3d¹⁰4s¹)

银 $_{47}\text{Ag}$ (KLM4s²4p⁶4d¹⁰5s¹)

金 $_{79}\text{Au}$ (KLM4s²4p⁶4d¹⁰5s²5p⁶4f¹⁴5d¹⁰6s¹)

钾 $_{19}\text{K}$ (KL3s²3p⁶4s¹)

铷 $_{37}\text{Rb}$ (KLM4s²4p⁶5s¹)

铯 $_{55}\text{Cs}$ (KLM4s²4p⁶4d¹⁰5s²5p⁶6s¹)

基态和 ns 价电子的激发态能级与碱金属原子类似

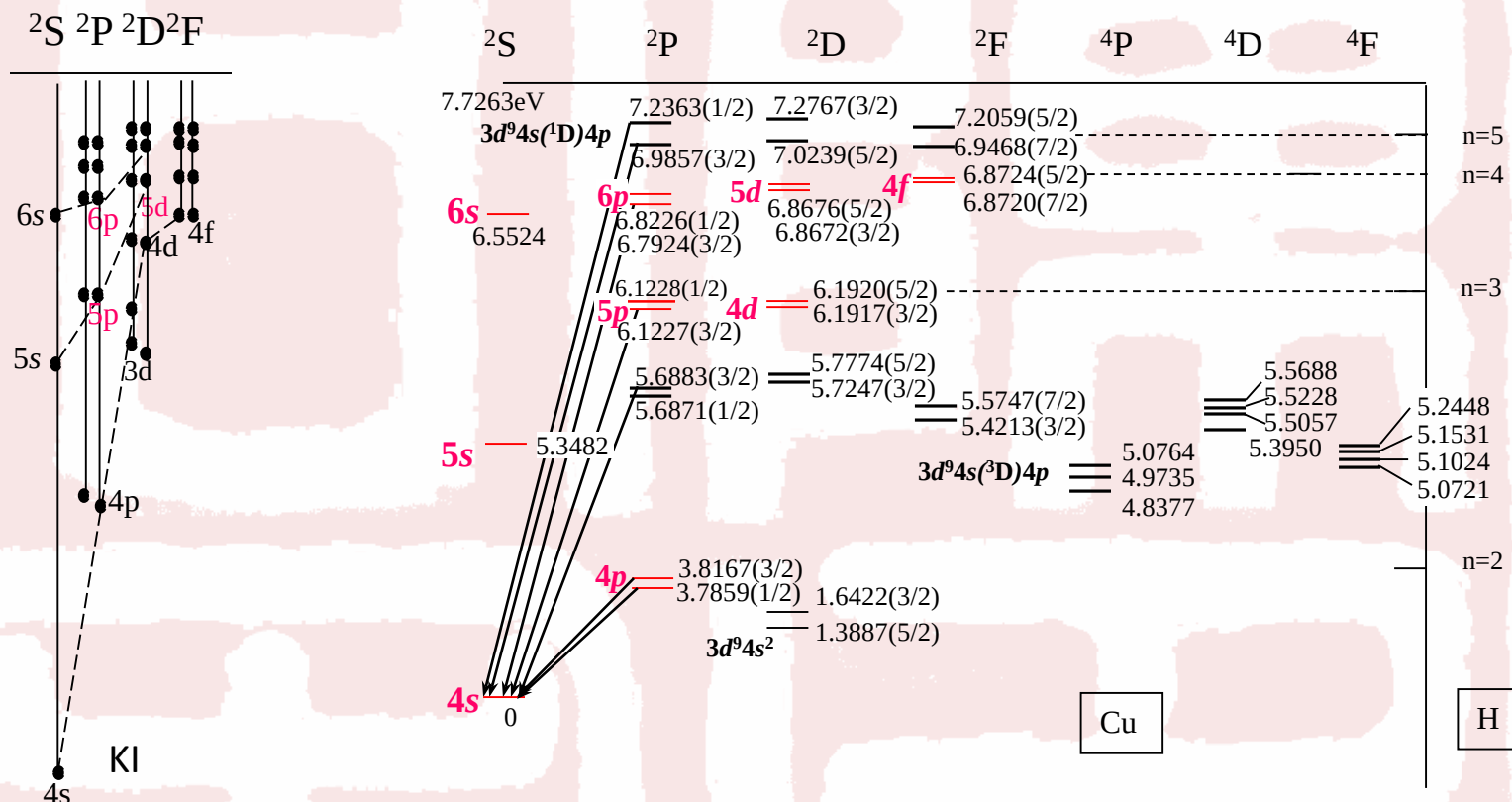
基态： 2S

ns 价电子的激发态：

ns 电子跃迁到轨道 $s, p, d, \dots$ ，形成相应的电子态能级： $^2S, ^2P, ^2D, \dots$ 。

由于自旋轨道相互作用，能级的精细结构也是二重的。

§ 2.4 IA、IB和IIIA族原子--IB族



铜原子能级图

- (1) Cu没有3d激发态;
- (2) 自旋轨道劈裂比IA族原子大:

$$\delta E_{ls} = E_{ls} \left(j = l + \frac{1}{2} \right) - E_{ls} \left(j = l - \frac{1}{2} \right) = \frac{mc^2 \alpha^4 Z_{ls}^{*4}}{2n^{*3} l(l+1)}$$

§ 2.4 IA、IB和IIIA族原子--IB族



铜 $_{29}\text{Cu}$ (KL3s²3p⁶3d¹⁰4s¹)

银 $_{47}\text{Ag}$ (KLM4s²4p⁶4d¹⁰5s¹)

金 $_{79}\text{Au}$ (KLM4s²4p⁶4d¹⁰5s²5p⁶4f¹⁴5d¹⁰6s¹)

存在(n-1)d 和(n-2)f 轨道，能量与价电子ns相近，其激发能与价电子激发能相当，所以要考虑(n-1)d 和(n-2)f 的激发。

例如：Cu原子的3d电子跃迁到4s，形成3d⁹4s² ²D_{3/2, 5/2}态，其激发能分别为1.389 eV (²D_{5/2}) 和1.642 eV (²D_{3/2})，比4s → 4p激发能3.8167 eV (²P_{3/2})和3.7859 eV (²P_{1/2})还要小。



§ 2.4 IA、IB和IIIA族原子--IB族



对于Cu，较低的3d激发态还有 $3d^9 4s 4p$ ，

其电离极限谱项为： $3d^9 4s$ 3D 和 1D

3D 是第二次出现的偶宇称的极限谱项 【第一次是基态 $3d^{10} (^1S) 4s$ 】，电子组态记做 $3d^9 4s (^3D) 4p'$ ，相应的谱项有：

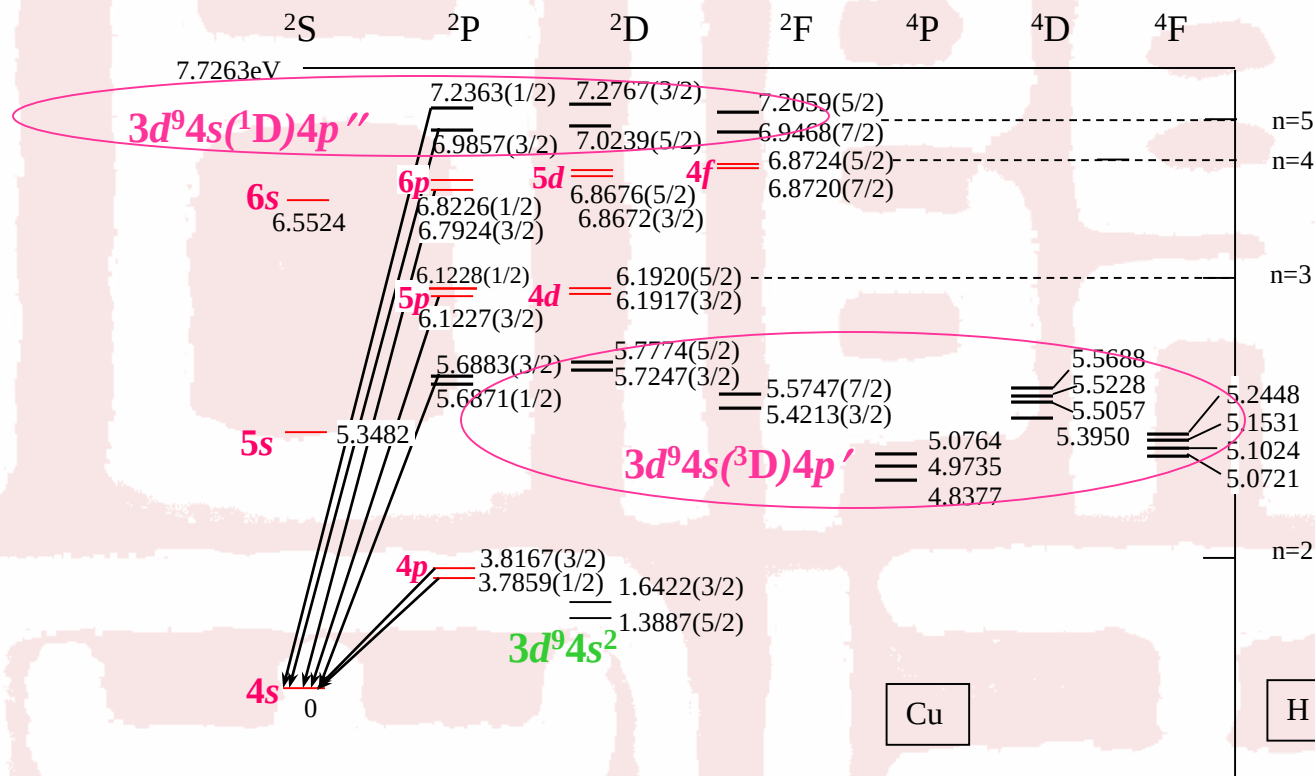
$$4p' \ ^4P^o_{5/2, 3/2, 1/2}, \ 4p' \ ^4F^o_{9/2, 7/2, 5/2, 3/2}, \ 4p' \ ^4D^o_{7/2, 5/2, 3/2, 1/2},$$

$$4p' \ ^2F^o_{5/2, 7/2}, \ 4p' \ ^2P^o_{1/2, 3/2}, \ 4p' \ ^2D^o_{3/2, 5/2}$$

1D 则是第三次出现的偶宇称的极限谱项，电子组态记做 $3d^9 4s (^1D) 4p''$ ，相应的谱项有：

$$4p'' \ ^2F^o_{7/2, 5/2}, \ 4p'' \ ^2P^o_{3/2, 1/2}, \ 4p'' \ ^2D^o_{5/2, 3/2}$$

§ 2.4 IA、IB和IIIA族原子--IB族



3d还能激发到更高的5s, 5p, 4d等, 但均超过了Cu的电离能7.7263 eV

基电子组态

硼 ${}_5\text{B}$ ($1s^2 2s^2 2p^1$)

铝 ${}_{13}\text{Al}$ (KL $3s^2 3p^1$)

镓 ${}_{31}\text{Ga}$ (KL $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$)

铟 ${}_{49}\text{In}$ (KLM $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$)

铊 ${}_{81}\text{Tl}$ (KLMN $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^1$)

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6p^1$

1个外价 p 电子，2个内价 s 电子，谱项： $np^2 P^{\circ}_{1/2, 3/2}$ ，基态能级存在自旋-轨道劈裂，按照洪特定则 $2P^{\circ}_{1/2}$ 能级最低。

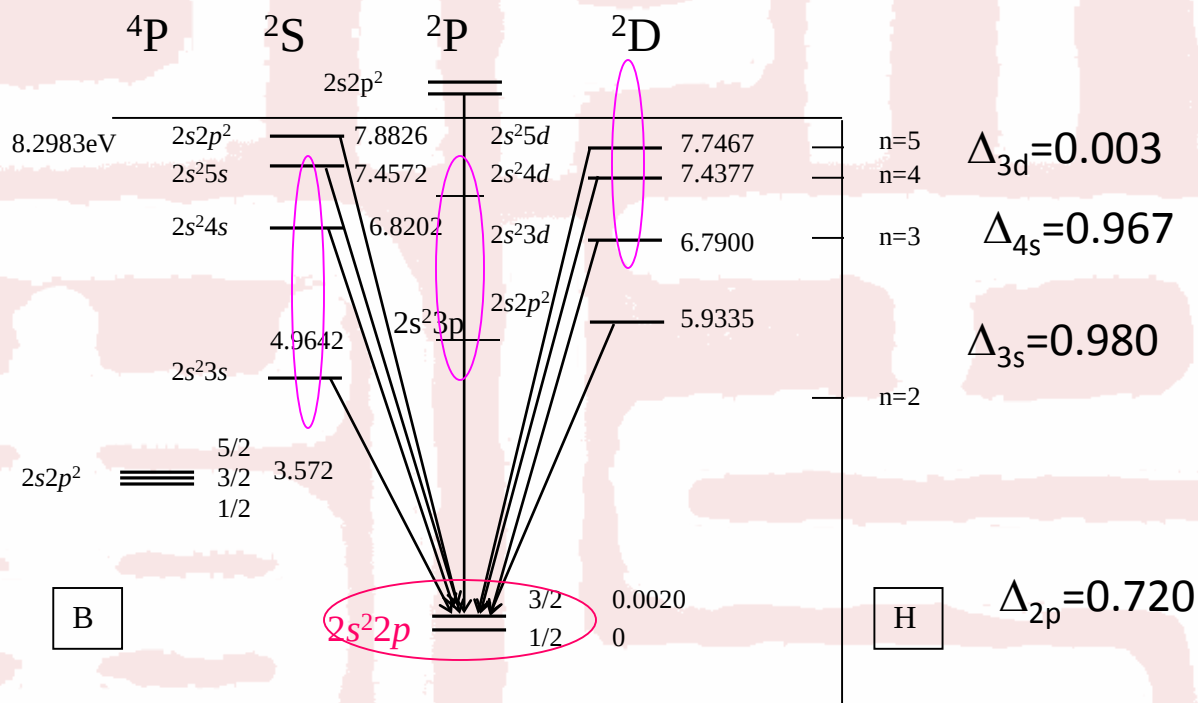


§ 2.4 IA、IB和IIIA族原子--IIIA族



np 外价电子跃迁到轨道 $s, p, d, \dots$, 形成相应的电子态能级:
 $^2S, ^2P, ^2D, \dots$ 。

由于自旋轨道相互作用, 能级的精细结构也是二重的(S态除外)。



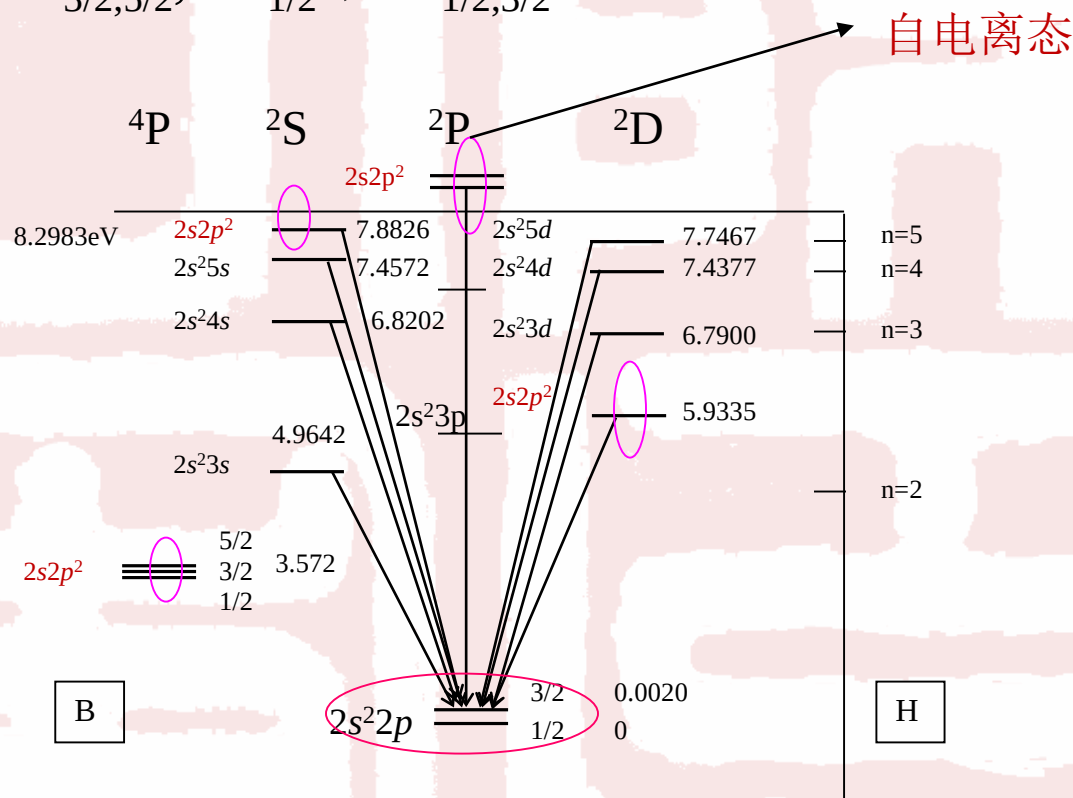
硼原子能级图

§ 2.4 IA、IB和IIIA族原子--IIIA族



同样，内价 ns 电子的跃迁也可以形成较低的激发态，

例如： ns 电子激发到 np 形成： $nsnp^2$ 组态，形成的原子谱项有 $^4P_{1/2,3/2,5/2}$ ， $^2D_{3/2,5/2}$ ， $^2S_{1/2}$ 和 $^2P_{1/2,3/2}$



硼原子能级图

等效电子组态 np^2 可形成的原子态为 $^3P, ^1S, ^1D$