p.29 例題 2-1　差替え版

各原子の主量子数 n の電子が感じる有効核電荷数 Z^*は，遮蔽定数σを見積もって $Z^*=Z-\sigma$により求めることができる。遮蔽定数を見積もる際の基本的な考え方を，第 2 周期の元素を例に確かめよう。着目する殻（主量子数 n）の電子の数を N_a，それよりも 1 つ内側の殻（主量子数 $n-1$）の電子の数を N_bとする。このとき，着目する殻（主量子数 n）の電子に対する遮蔽定数σは，定数 a, b を用いて，

$\sigma=(N_a-1)\,a+N_b\,b$　・・・＊

で表されるものとする。表２.２の Li, C, F について a, b を求めて検証せよ。また，定数 a, b の平均の値をそれぞれ求めよ。ただし，表２.２の同じ殻の電子が感じる有効核電荷数は s 電子と p 電子で値が異なるが，計算にはそれらを平均した値を用いよ。

解　各元素について，1s 電子に対する遮蔽定数と 2s, 2p 電子に対する遮蔽定数を求める。

Li の K 殻の電子（1s 電子）が感じる有効核電荷数は、K 殻の他の電子（1s 電子）による遮蔽効果で決まる（K 殻より内側の殻は無い)。

よって，$\sigma=(2-1)\,a=Z-Z^*(1s)=3-2.69$　　∴ $a=0.31$

Li の L 殻の電子（2s, 2p 電子）が感じる有効核電荷数は、L 殻の他の電子（2s,2p 電子）による遮蔽効果と 1 つ内側にある K 殻の電子（1s 電子）による遮蔽効果で決まる。

よって，$\sigma=(1-1)\,a+2b=\mathrm{Z}-Z^*(2s)=3-1.28$　　∴ $b=0.86$

C の 1s 電子については，$\sigma=(2-1)\,a=Z-Z^*(1s)=6-5.67$　　∴ $a=0.33$

C の 2s,2p 電子については，$\sigma=(4-1)\,a+2b=Z-Z^*$(2s, 2p の平均) $=6-(3.22+3.14)/2$　　∴ $b=0.92$

F の 1s 電子については，$\sigma=(2-1)\,a=Z-Z^*(1s)=9-8.65$　　∴ $a=0.35$

F の 2s,2p 電子については，$\sigma=(7-1)\,a+2b=Z-Z^*$(2s, 2p の平均) $=9-(5.13+5.10)/2$　　∴ $b=0.8925$

以上より，定数と仮定した a, b の値は３つの元素についてほぼ同じであったことから，＊式が成り立つことがわかる。その平均値は，それぞれ，$a=(0.31+0.33+0.35)/3=0.33$，$b=(0.86+0.92+0.8925)/3=0.89$ となる。

注　この例題では，定数 a がどの殻においても同じであるとして遮蔽定数を大まかに見積もる方法を考えているが，実際に有効核電荷数を求める際に用いるスレータ則はより厳密で，定数 a を 1s 電子とそれ以外の軌道の電子で区別する。