

Δραστικό Πυρηνικό Φορτίο και Κανόνες του Slater

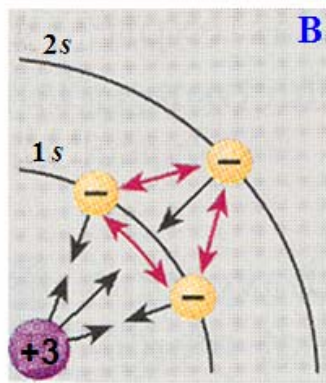
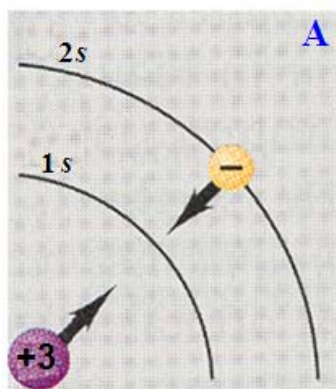
Γνωρίζουμε ότι οι ηλεκτρονικές δομές των ατόμων δείχνουν μια περιοδική μεταβολή με αυξανόμενο **ατομικό αριθμό Z** (πυρηνικό φορτίο). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα στοιχεία να παρουσιάζουν περιοδικές μεταβολές στη φυσική και χημική συμπεριφορά τους. Ο **περιοδικός νόμος** ορίζει ότι, όταν τα στοιχεία ταξινομούνται κατ' αύξοντα ατομικό αριθμό, οι φυσικές και χημικές τους ιδιότητες μεταβάλλονται περιοδικά

Υπάρχουν τρεις φυσικές ιδιότητες των ατόμων που είναι πολύ σημαντικές στην περιγραφή του χημικού δεσμού. Πρόκειται για την **ατομική ακτίνα**, την **ενέργεια ιοντισμού** και την **ηλεκτρονική συγγένεια**. Οι τρεις αυτές, περιοδικά μεταβαλλόμενες ιδιότητες, σχετίζονται τόσο μεταξύ τους, όσο και με τη γενική συμπεριφορά των στοιχείων.

Ο καθοριστικός παράγοντας για τον τρόπο μεταβολής των τριών αυτών ιδιοτήτων μέσα στον Περιοδικό Πίνακα είναι το *δραστικό πυρηνικό φορτίο*.

1. Τι είναι το δραστικό πυρηνικό φορτίο;

Τα ηλεκτρόνια συγκρατούνται στο άτομο από την ηλεκτροστατική έλξη που ασκεί επάνω τους ο θετικά φορτισμένος ατομικός πυρήνας. «Αισθάνονται» όμως την ίδια έλξη όλα τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου; Ας δούμε το πολύ απλό παράδειγμα του ατόμου του λιθίου (Li, με $Z = 3$) (Σχήμα 1).



Σχήμα 1

Στο Σχήμα 1A, έχουμε το υδρογονοειδές ιόν Li^{2+} , με ένα και μοναδικό ηλεκτρόνιο στο τροχιακό 2s να δέχεται επάνω του όλη την έλξη του φορτίου +3 του πυρήνα.

Στο Σχήμα 1B, έχουμε το άτομο του Li με τα τρία ηλεκτρόνιά του, τα οποία έλκονται ταυτόχρονα από τον θετικό πυρήνα, αλλά και απωθούνται μεταξύ τους, λόγω των ομοειδών τους φορτίων. Από αυτά, τα δύο ηλεκτρόνια 1s που παρεμβάλλονται μεταξύ πυρήνα και ηλεκτρονίου 2s στο άτομο Li μειώνουν αισθητά την ελκτική δράση του πυρηνικού φορτίου πάνω στο ηλεκτρόνιο 2s. Ο πυρήνας, έχοντας μπροστά του το νέφος των δύο ηλεκτρονίων 1s, έπαψε να «βλέπει» καθαρά το ηλεκτρόνιο 2s και να ασκεί επάνω του την πλήρη έλξη που ασκούσε πριν. Έτσι, το προστατευμένο από την παρεμβολή των δύο άλλων ηλεκτρονίων, ηλεκτρόνιο 2s αισθάνεται να δρα επάνω του ένα σαφώς μειωμένο πυρηνικό φορτίο. Αυτό το

μειωμένο πυρηνικό φορτίο ονομάζεται **δραστικό πυρηνικό φορτίο** (Z_{eff} ή Z^*) για το ηλεκτρόνιο $2s$ και δίνεται από τον τύπο

$$Z_{eff} = Z - S$$

Το Z είναι ο ατομικός αριθμός, δηλαδή ο αριθμός των πρωτονίων του πυρήνα, και S είναι μια εμπειρική σταθερά που ονομάζεται **σταθερά προάσπισης** ή **θωράκισης** και εκφράζει το σύνολο των συμμετοχών όλων των ηλεκτρονίων στην προάσπιση ενός δεδομένου ηλεκτρονίου.

2. Πώς υπολογίζεται η σταθερά S ;

Η σταθερά S υπολογίζεται με εφαρμογή διαφόρων κανόνων, από τους οποίους οι απλούστεροι είναι γνωστοί ως κανόνες του Slater, από το όνομα του Αμερικανού φυσικού και θεωρητικού χημικού John Clark Slater (1900 – 1976).

3. Ποιοι είναι και πώς εφαρμόζονται οι κανόνες του Slater στον υπολογισμό της σταθεράς S ;

Οι εμπειρικοί κανόνες που διατύπωσε ο Slater το 1930 για τον υπολογισμό της σταθεράς S και κατ' επέκταση του δραστικού πυρηνικού φορτίου Z_{eff} , είναι οι εξής:

1. Αναγράφουμε την ηλεκτρονική δομή του στοιχείου με τα τροχιακά του ομαδοποιημένα κατά την ακόλουθη σειρά:



2. Για τον υπολογισμό της σταθεράς S ενός δεδομένου ηλεκτρονίου X , αθροίζουμε τις συμμετοχές όλων των υπολοίπων ηλεκτρονίων ως εξής:

(α) Ηλεκτρόνια που βρίσκονται πιο έξω από το ηλεκτρόνιο X (δηλαδή στα δεξιά του στην παραπάνω σειρά) δεν συνεισφέρουν στη σταθερά προάσπισης.

(β) Κάθε ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στην ίδια ομάδα με το X συνεισφέρει κατά 0,35 μονάδες πυρηνικού φορτίου, εκτός από το ηλεκτρόνιο $1s$, το οποίο θωρακίζει το άλλο ηλεκτρόνιο $1s$ κατά 0,30 μονάδες.

(γ) Αν το ηλεκτρόνιο X βρίσκεται σε υποφλοιό ns ή np , τότε η συμμετοχή για κάθε ηλεκτρόνιο των υποφλοιών $(n-1)s$, $(n-1)p$ και $(n-1)d$ είναι 0,85 μονάδες, ενώ για κάθε ηλεκτρόνιο που βρίσκεται ακόμα πιο κοντά στον πυρήνα, η συμμετοχή είναι 1,00.

(δ) Αν το ηλεκτρόνιο X βρίσκεται σε d ή f υποφλοιό, τότε η συμμετοχή για κάθε ηλεκτρόνιο των προηγούμενων ομάδων είναι 1,00.

4. Παραδείγματα

Να υπολογισθεί το δραστικό πυρηνικό φορτίο Z_{eff} για:

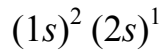
(α) το ηλεκτρόνιο $2s$ στο άτομο του Li

(β) ένα ηλεκτρόνιο σθένους στο άτομο του Cl

(γ) ένα ηλεκτρόνιο $4s$ και ένα ηλεκτρόνιο $3d$ στο άτομο του Zn

Απάντηση

(α) Γράφουμε ομαδοποιημένη την ηλεκτρονική δομή του Li:



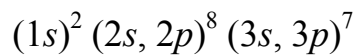
Σύμφωνα με τον Κανόνα 2(γ), η σταθερά S για το ηλεκτρόνιο $2s$ θα είναι

$$S = (2 \times 0,85) = 1,7$$

Οπότε $Z_{eff} = Z - S = 3 - 1,7 = 1,3$

Αυτό σημαίνει ότι, στο άτομο του Li, το ηλεκτρόνιο $2s$ δεν αισθάνεται επάνω του την έλξη 3 πρωτονίων αλλά ενός θετικού φορτίου που αντιστοιχεί σε 1,3 πρωτόνια.

(β) Γράφουμε ομαδοποιημένη την ηλεκτρονική δομή του Cl:

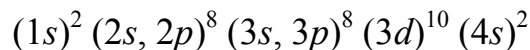


Σύμφωνα με τους Κανόνες 2(β) και 2(γ), η σταθερά S για καθένα από τα επτά ηλεκτρόνια σθένους, θα είναι

$$S = (6 \times 0,35) + (8 \times 0,85) + (2 \times 1,00) = 10,9$$

Οπότε $Z_{eff} = Z - S = 17 - 10,9 = 6,1$

(γ) Γράφουμε ομαδοποιημένη την ηλεκτρονική δομή του Zn:



Σύμφωνα με τους Κανόνες 2(β) και 2(γ) και 2(δ), η σταθερά S για καθένα από τα δύο ηλεκτρόνια $4s$, θα είναι

$$S = (1 \times 0,35) + (18 \times 0,85) + (10 \times 1,00) = 25,65$$

Οπότε $Z_{eff} = Z - S = 30 - 25,65 = 4,35$

Η σταθερά S για καθένα από τα δέκα ηλεκτρόνια $3d$, θα είναι

$$S = (9 \times 0,35) + (18 \times 1,00) = 21,15$$

Οπότε $Z_{eff} = Z - S = 30 - 21,15 = 8,85$

Σε αυτό το παράδειγμα βλέπουμε ότι τα ηλεκτρόνια $3d$ έλκονται ισχυρότερα από τα ηλεκτρόνια $4s$. Γι' αυτό, κατά τον ιοντισμό του Zn απομακρύνονται τα χαλαρότερα συνδεδεμένα ηλεκτρόνια $4s$ και όχι τα $3d$, που θα νόμιζε κανείς, εσφαλμένα, με βάση την αρχή της δόμησης, όπου πρώτα συμπληρώνονται τα $4s$ και κατόπιν τα $3d$.