

ΔΡΑΣΤΙΚΟ ΠΥΡΗΝΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ (Z_{eff})

Άτομο H και υδρογονοειδή άτομα (1 ηλεκτρόνιο) :
Ακριβείς λύσεις της εξίσωσης Schrödinger \Rightarrow
πλήρης περιγραφή των ενεργειακών καταστάσεων.

Γιατί για τα πολυηλεκτρονικά άτομα η κατάσταση
είναι αδύνατον να αναλυθεί επακριβώς;

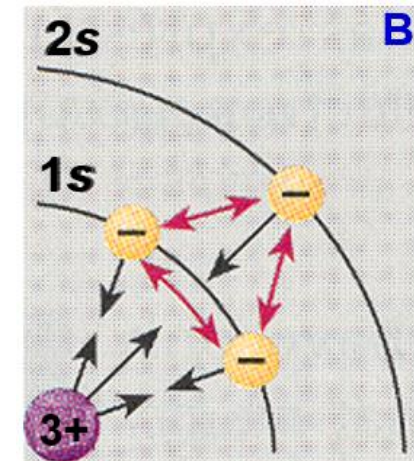
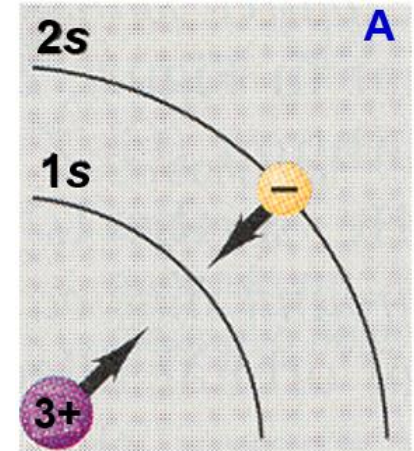
1. Κάθε e έλκεται από τον πυρήνα και ταυτόχρονα
απωθείται από τα υπόλοιπα e \Rightarrow πολλές απώσεις
e-e, οι οποίες λειτουργούν αντίθετα προς την έλξη
του πυρήνα.

2. Κάθε e που παρεμβάλλεται ανάμεσα σε ένα
συγκεκριμένο ηλεκτρόνιο A και στον πυρήνα (Π)
του ατόμου μειώνει την ελκτική δράση του Π πάνω
στο A.

Τι είναι το φαινόμενο της θωράκισης ή προάσπισης;

Το φαινόμενο της "προστασίας" ενός e από την ελκτική δράση του
συνολικού φορτίου του Π μέσω της παρουσίας εσώτερων e.

Η θωράκιση ενός ηλεκτρονίου ισοδυναμεί με ελάττωση του
πυρηνικού φορτίου Z του ατόμου.



ΔΡΑΣΤΙΚΟ ΠΥΡΗΝΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ (Z_{eff})

Τι είναι το δραστικό πυρηνικό φορτίο Z_{eff} ;

Είναι το καθαρό πυρηνικό φορτίο που έλκει τελικά ένα e .

Από πού εξαρτάται η αποτελεσματικότητα της θωράκισης ενός e ;

Από τον τύπο του τροχιακού στο οποίο βρίσκεται το e λόγω e , δηλαδή από τη μορφή της ηλεκτρονικής κατανομής ή αλλιώς την πυκνότητα ηλεκτρονικού φορτίου πλησίον του πυρήνα.

Πώς μεταβάλλεται η πυκνότητα ηλεκτρονικού φορτίου του πυρήνα, π.χ. για τους υποφλοιούς $3s$, $3p$, $3d$;

Πυκνότητα ηλεκτρονικού φορτίου: $3s > 3p > 3d$

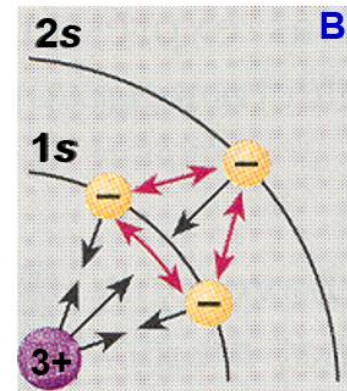
Η δεισδυτικότητα (penetrating) του $3s > 3p > 3d$

Τι σημαίνει αυτή η σειρά;

ότι ένα ηλεκτρόνιο $3s$ "αισθάνεται" επάνω του την έλξη ενός μεγαλύτερου Z_{eff} σε σχέση με ένα $3p$ ηλεκτρόνιο και αυτή, με τη σειρά της είναι μεγαλύτερη σε σχέση με ένα $3d$ ηλεκτρόνιο

Πώς κατατάσσονται ενεργειακά οι υποφλοιοί $3s$, $3p$, $3d$

Ενεργειακά: $3s < 3p < 3d$



ΔΡΑΣΤΙΚΟ ΠΥΡΗΝΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ (Z_{eff})

Σε ένα πολυηλεκτρονικό άτομο, η ενέργεια ενός υποφλοιού, εκτός από τον κύριο κβαντικό αριθμό n , εξαρτάται και από τον δευτερεύοντα κβαντικό αριθμό ℓ . Πώς εξηγείται αυτό;

Είδαμε ότι ενεργειακά: $3s < 3p < 3d$

Για τον s υποφλοιό $\ell=0$, για τον p είναι $\ell=1$ και για τον d είναι $\ell=2$

Συμπέρασμα: καθώς η τιμή του ℓ αυξάνεται, το Z_{eff} ελαττώνεται και η ενέργεια του τροχιακού αυξάνεται.

Γενικά, για τα πολυηλεκτρονικά άτομα ισχύει ο κανόνας:
η ενέργεια ενός υποφλοιού είναι ανάλογη του αθροίσματος $n + \ell$.

Όταν το άθροισμα είναι το ίδιο για δύο ή περισσότερους υποφλοιούς (π.χ. $7s$, $6p$, $5d$, $4f$), τότε υψηλότερη ενέργεια έχει ο υποφλοιός με το μεγαλύτερο n .

$$7s > 6p > 5d > 4f$$

Ενέργειες τροχιακών (υποφλοιών) πολυηλεκτρονικών ατόμων

Πώς αυξάνονται οι ενέργειες των τροχιακών στο άτομο H;

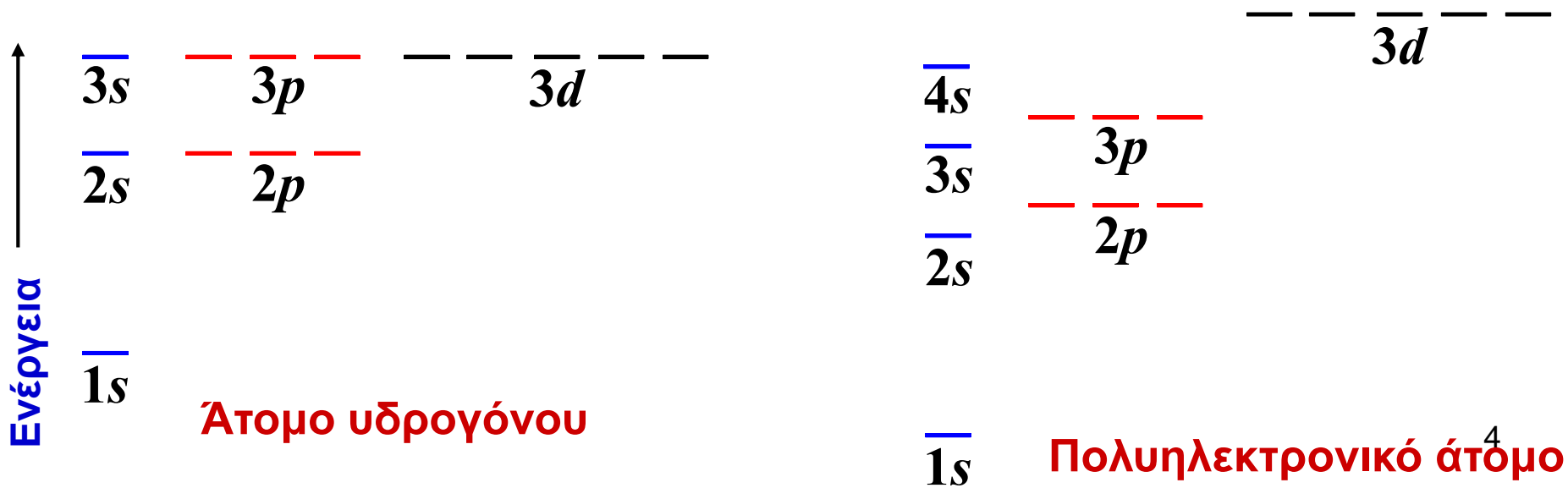
Η ενέργεια του ηλεκτρονίου στο άτομο H εξαρτάται μόνο από τον $n \Rightarrow 1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d$ (τροχιακά ενεργειακώς εκφυλισμένα)

Τι ισχύει για τα πολυηλεκτρονικά άτομα;

Εδώ η ενέργεια ενός e σε ένα άτομο εξαρτάται κυρίως από τον n (φλοιό), αλλά και από τον ℓ (υποφλοιό)

Πιο συγκεκριμένα από το άθροισμα $n + \ell \Rightarrow$

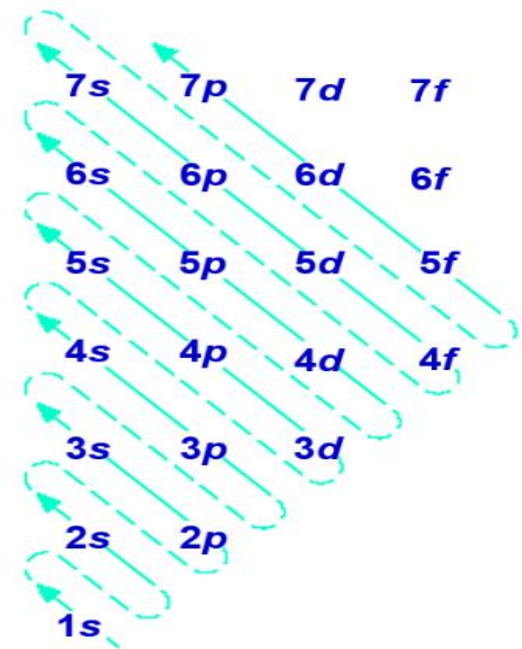
διαχωρισμός των επιπέδων ενέργειας των υποφλοιών καθενός φλοιού = άρση εκφυλισμού (π.χ. $3s < 3p < 3d$)



Σειρά δόμησης των τροχιακών (υποφλοιών) πολυηλεκτρονικών ατόμων

Μνημονικό διάγραμμα
για τη σειρά δόμησης

!! Διαγωνίως ίδιο $n + \ell$



1s, 2s, 2p, 3s, 3p, **4s**, **3d**, 4p, **5s**, **4d**, 5p, **6s**, **4f**, **5d**, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p

"αναστροφές"

Η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου σε έναν υποφλοιό δίνεται από τον τύπο:

$$E_n = -hcR \left(\frac{Z_{eff}}{n} \right)^2 \Rightarrow E_n = -R_H \frac{Z_{eff}^2}{n^2}$$

Για το Η-άτομο $Z_{eff} = Z = 1$ και ο τύπος γίνεται

$$E_n = -\frac{R_H}{n^2}$$

Γενικά:

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

(Z το πυρηνικό φορτίο και s η σταθερά θωράκισης ή προάσπισης)

(α) Μονάδες μέτρησης των Z_{eff} και s ; (β) Ποιος ο τύπος της E_n για το Li^{2+} ;

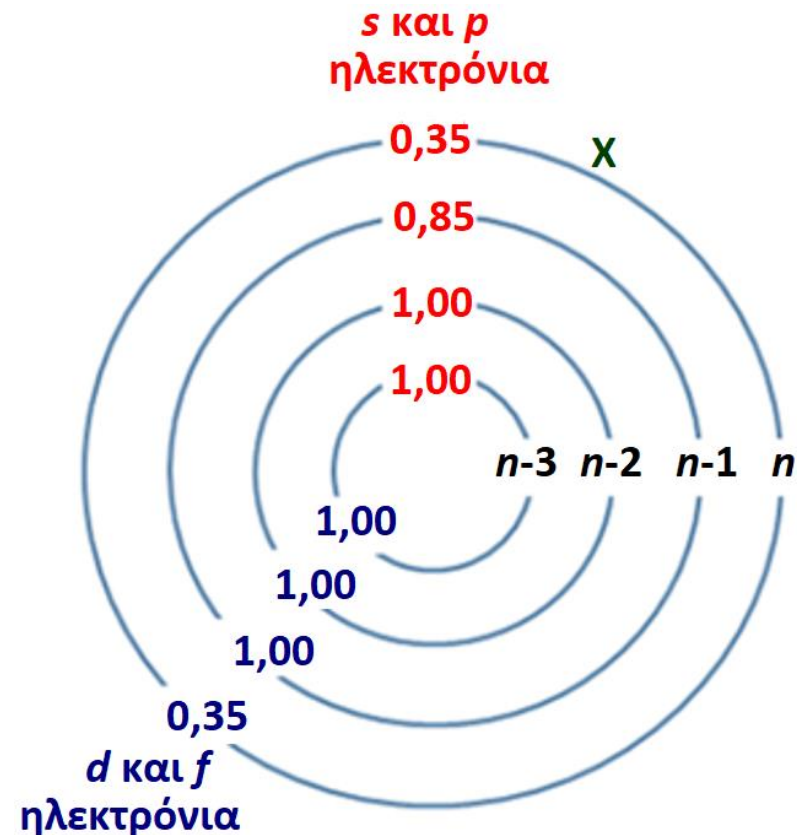
Υπολογισμός της σταθεράς s βάσει των κανόνων του Slater

Λεπτομέρειες στο **Site NK: "Χημειοθεραπεία"** \Rightarrow **Εμβαθύνσεις** \Rightarrow **Slater Rules**

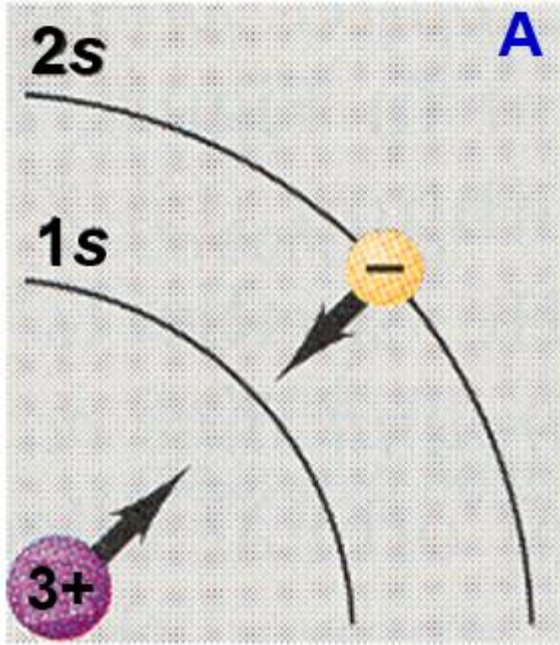
Αναγράφουμε την ηλεκτρονική δομή του στοιχείου με τα τροχιακά του ομαδοποιημένα κατά την ακόλουθη σειρά:

$(1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p) \dots$

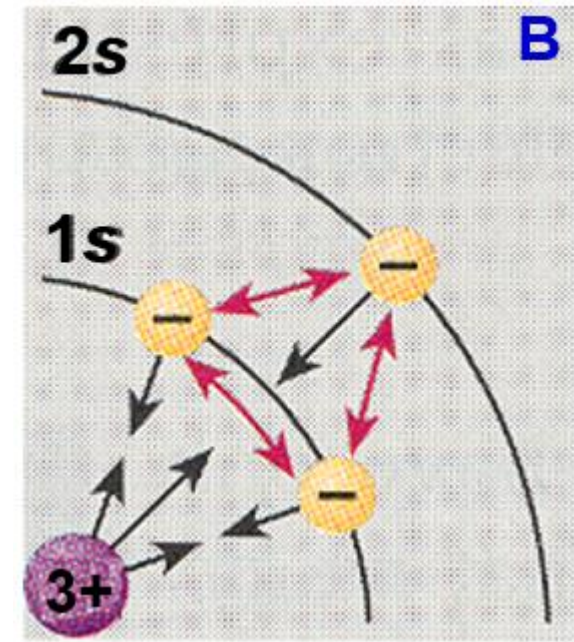
Υπολογίζουμε τη σταθερά s ενός δεδομένου ηλεκτρονίου X , αθροίζοντας τις συμμετοχές στη σταθερά s όλων των υπολοίπων ηλεκτρονίων σύμφωνα με το διπλανό σχήμα:



Παράδειγμα 1. Υπολογίστε το Z_{eff} για το ηλεκτρόνιο σθένους του Li



A. Το μοναδικό e του Li^{2+} «αισθάνεται» επάνω του **όλη** την έλξη του φορτίου +3 του πυρήνα.



B. Τα δύο e 1s που παρεμβάλλονται μεταξύ πυρήνα και e 2s στο άτομο Li μειώνουν αισθητά την ελκτική δράση του πυρηνικού φορτίου πάνω στο 2s e.

Το **καθαρό** πυρηνικό φορτίο που έλκει τελικά ένα **προστατευμένο ή θωρακισμένο** e (όπως το 2s) ονομάζεται **δραστικό πυρηνικό φορτίο (Z_{eff})**.

$$Z_{eff} = Z - s = 3 - 2(0,85) = 3 - 1,70 = 1,30$$

Παράδειγμα 2 (Ερμηνεία αναστροφών)

Επιβεβαιώστε ότι η πειραματικά παρατηρούμενη ηλεκτρονική δομή του καλίου (K) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ είναι ενεργειακά σταθερότερη από την ηλεκτρονική δομή $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$

Ομαδοποίηση τροχιακών

$$(1s)^2 (2s, 2p)^8 (3s, 3p)^8 (3d)^0 (4s, 4p)^1$$

Υπολογίζουμε τη σταθερά s για το ηλεκτρόνιο $4s$:

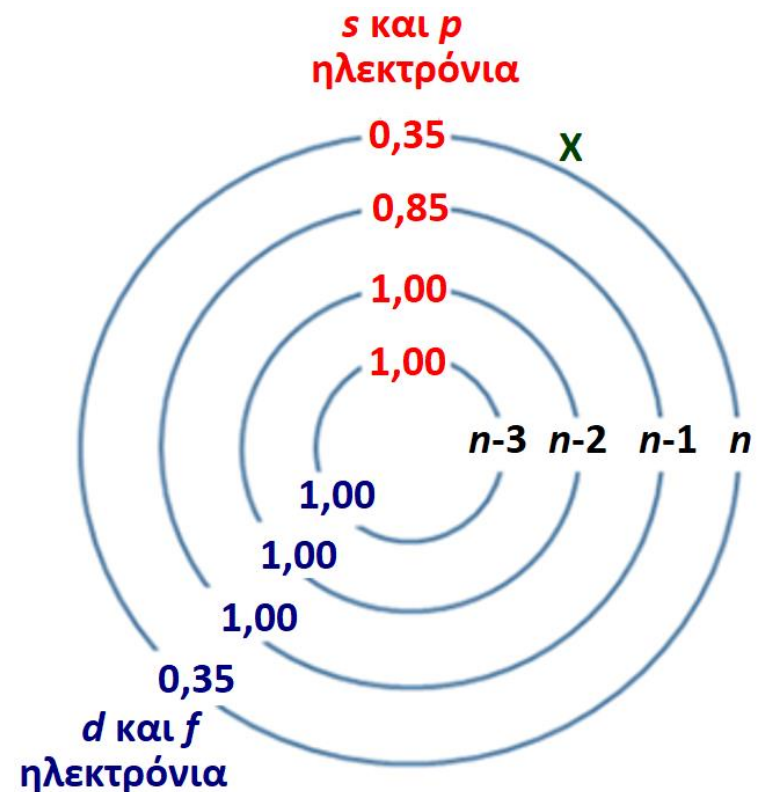
$$s = (8 \times 0,85) + (10 \times 1,00) = 16,80 \Rightarrow$$

$$Z_{\text{eff}} = Z - s = 19 - 16,80 = 2,20$$

Υπολογίζουμε τη σταθερά s για το ηλεκτρόνιο $3d$:

$$s = 18 \times 1,00 = 18,00 \Rightarrow$$

$$Z_{\text{eff}} = Z - s = 19 - 18,00 = 1,00$$



Έτσι, ένα e στον υποφλοιό $4s$ βρίσκεται υπό την επίδραση μεγαλύτερου δραστικού πυρηνικού φορτίου από ό,τι στον $3d$ και συνεπώς η δομή $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ είναι σταθερότερη και ο υποφλοιός $4s$ συμπληρώνεται πριν από τον $3d$.

Παράδειγμα 3 (Ερμηνεία αναστροφών)

Γιατί στα μεταβατικά μέταλλα ο υποφλοιός 3d έχει μικρότερη ενέργεια από τον υποφλοιό 4s; (Παράδειγμα τιτανίου)

Ομαδοποίηση τροχιακών για το Ti



Υπολογίζουμε τη σταθερά s για ένα ηλεκτρόνιο 4s :

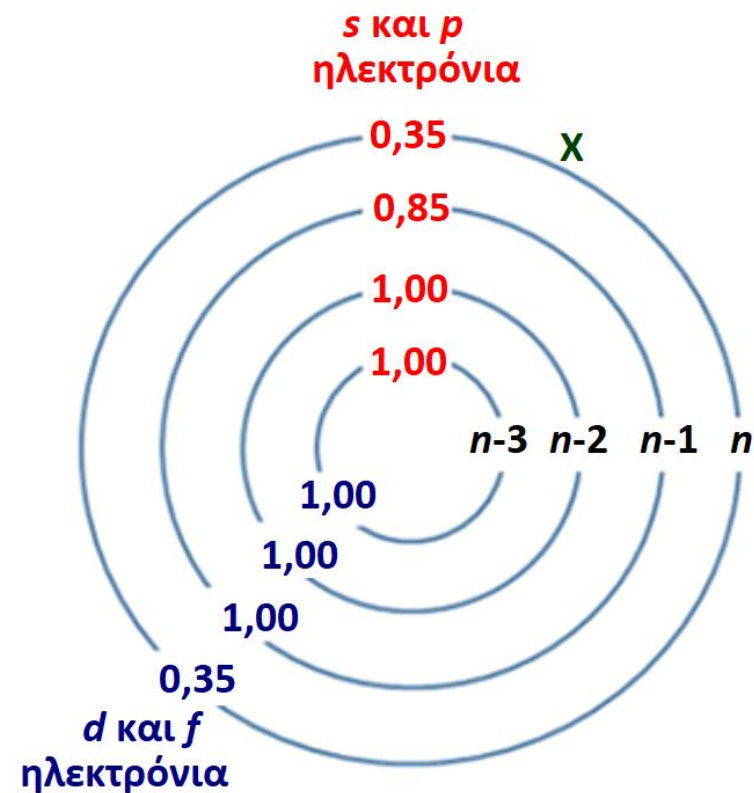
$$s = (1 \times 0,35) + (10 \times 0,85) + (10 \times 1,00) = 18,85 \Rightarrow$$

$$Z_{eff} = Z - s = 22 - 18,85 = 3,15$$

Υπολογίζουμε τη σταθερά s για ένα ηλεκτρόνιο 3d :

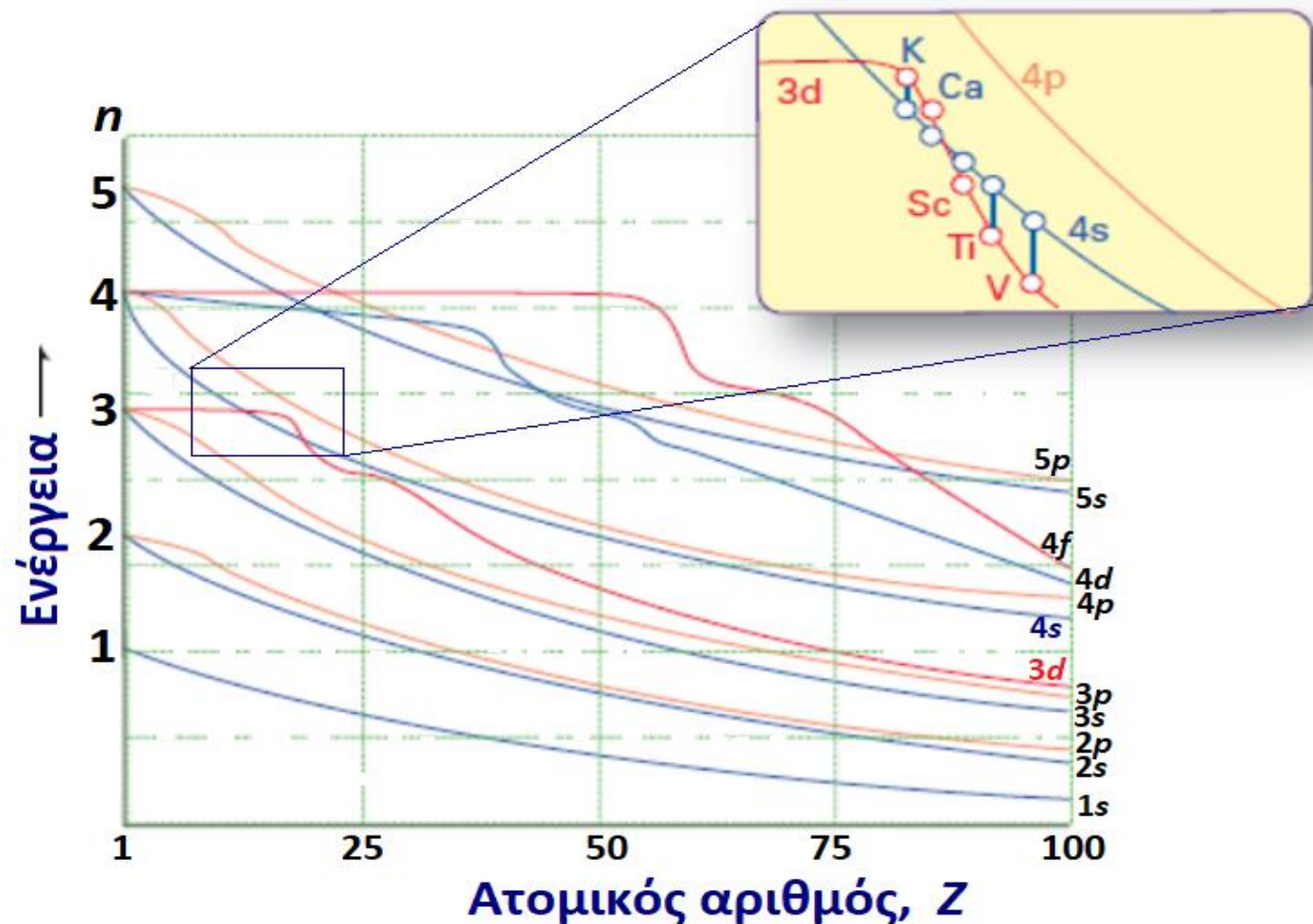
$$s = (1 \times 0,35) + (18 \times 1,00) = 18,35 \Rightarrow$$

$$Z_{eff} = Z - s = 22 - 18,35 = 3,65 > 3,15$$



Έτσι, μετά τη συμπλήρωση του 4s, ο υποφλοιός 3d χαμηλώνει ενεργειακά και αρχίζει η συμπλήρωσή του με ηλεκτρόνια.

Μεταβολή των ενεργειών των υποφλοιών σε συνάρτηση με τον ατομικό αριθμό.



Παρατηρήστε την
"αναστροφή"
4s – 3d
σε μεγέθυνση

$$E_n = -R_H \frac{Z_{ff}^2}{n^2}$$

Παρατηρούμε ότι καθώς ο ατομικός αριθμός μεγαλώνει, οι ενέργειες των υποφλοιών τείνουν να χαμηλώσουν, σύμφωνα με τον παραπάνω τύπο της ενέργειας των υποφλοιών.

Παράδειγμα 4

Σύγκριση ενεργειών υποφλοιών πολυηλεκτρονικών ατόμων

Από τους παρακάτω υποφλοιούς, ποιος συμπληρώνεται τελευταίος με ηλεκτρόνια;

(α) $5f$ (β) $5d$ (γ) $6s$ (δ) $7s$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Αυτός που έχει την υψηλότερη ενέργεια.

Στα πολυηλεκτρονικά άτομα, η ενέργεια ενός υποφλοιού είναι ανάλογη του αθροίσματος $n + \ell$.

Για τους δεδομένους υποφλοιούς έχουμε:

	$7s$	$5d$	$6s$	$5f$
$n + \ell$	$7+0$	$5+2$	$6+0$	$5+3$

Το μεγαλύτερο άθροισμα (8) έχουμε για τον υποφλοιό $5f$.

Σωστό είναι το (α).

Παρατήρηση: Όταν το άθροισμα είναι το ίδιο για δύο ή περισσότερους υποφλοιούς (π.χ. $6p$, $5d$, $4f$), τότε υψηλότερη ενέργεια έχει ο υποφλοιός με το μεγαλύτερο n .