

# 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;

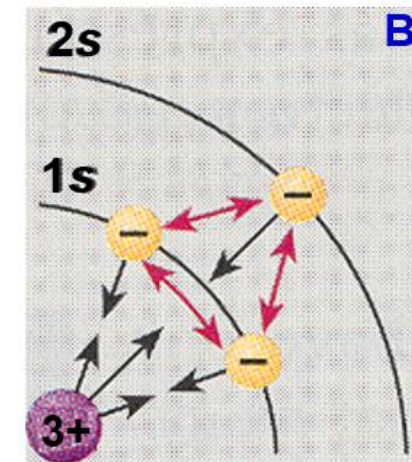
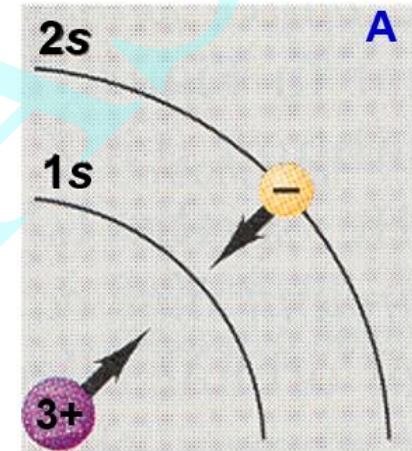
1. Κάθε e έλκεται από τον πυρήνα και ταυτόχρονα  
απωθείται από τα υπόλοιπα e  $\Rightarrow$  πολλές απώσεις  
e-e, οι οποίες λειτουργούν αντίθετα προς την έλξη  
του πυρήνα.

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 εν 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:  $3s > 3p > 3d$

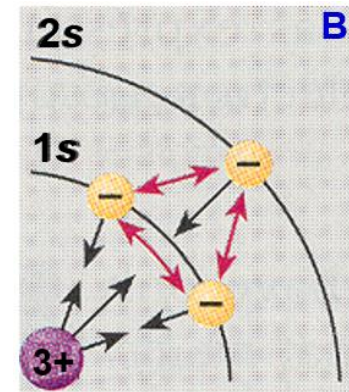
Η δεισδυτικότητα (penetrating) του  $3s > 3p > 3d$

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  $\ell$ . 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  $\ell$  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;

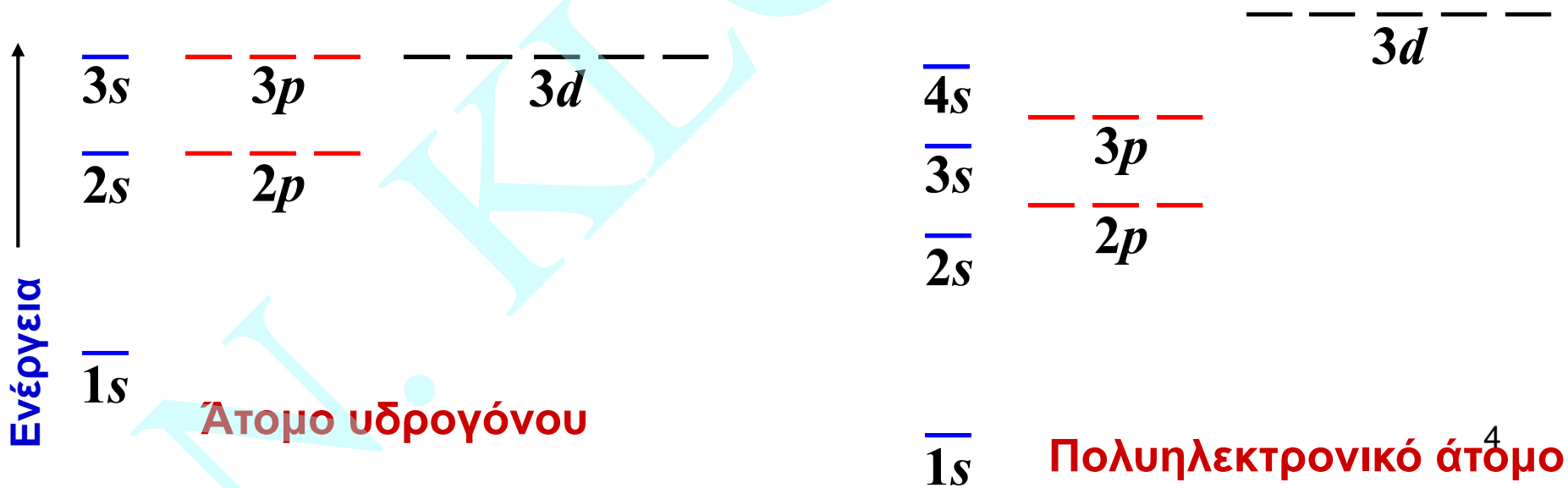
Η ενέργεια του ηλεκτρονίου στο άτομο H εξαρτάται μόνο από τον  $n \Rightarrow 1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d$  (τροχιακά ενεργειακώς εκφυλισμένα)

## Τι ισχύει για τα πολυηλεκτρονικά άτομα;

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

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

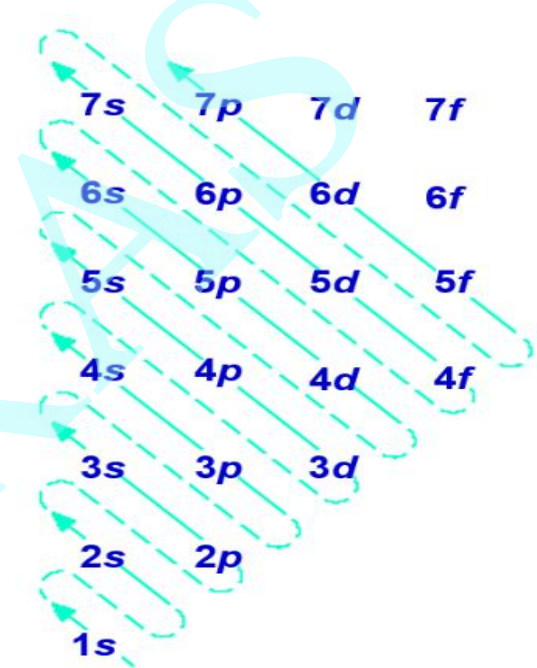
διαχωρισμός των επιπέδων ενέργειας των υποφλοιών καθενός φλοιού = άρση εκφυλισμού (π.χ.  $3s < 3p < 3d$ )



# Σειρά δόμησης των τροχιακών (υποφλοιών) πολυηλεκτρονικών ατόμων

Μνημονικό διάγραμμα  
για τη σειρά δόμησης

!! Διαγωνίως ίδιο  $n + l$



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:

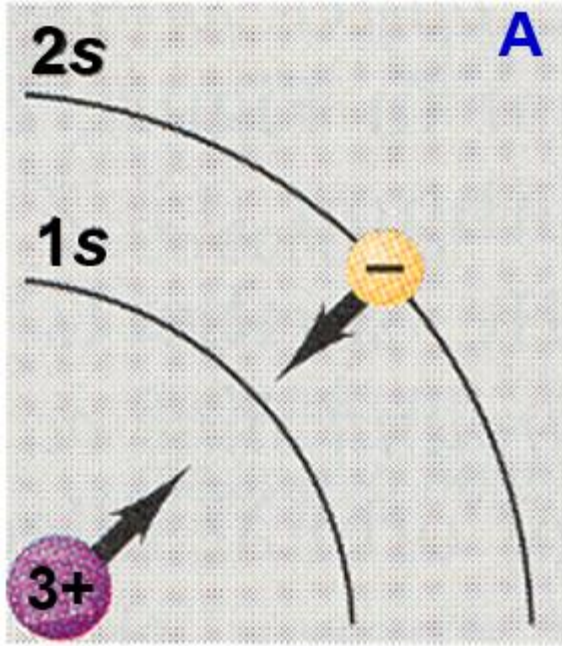
$(1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p) \dots$

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

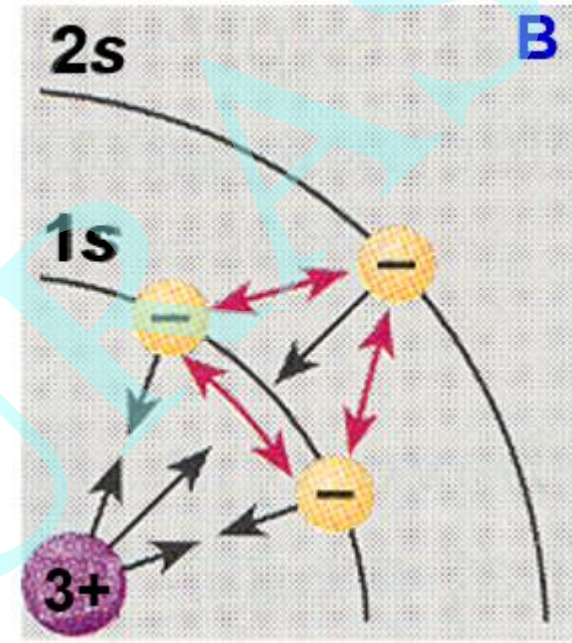




# Παράδειγμα 1. Υπολογίστε το $Z_{eff}$ για το ηλεκτρόνιο σθένους του Li



A. Το μοναδικό e του  $\text{Li}^{2+}$  «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  $4s$ :

$$s = (8 \times 0,85) + (10 \times 1,00) = 16,80 \Rightarrow Z_{eff} = Z - s = 19 - 16,80 = 2,20$$

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

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



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

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

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

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

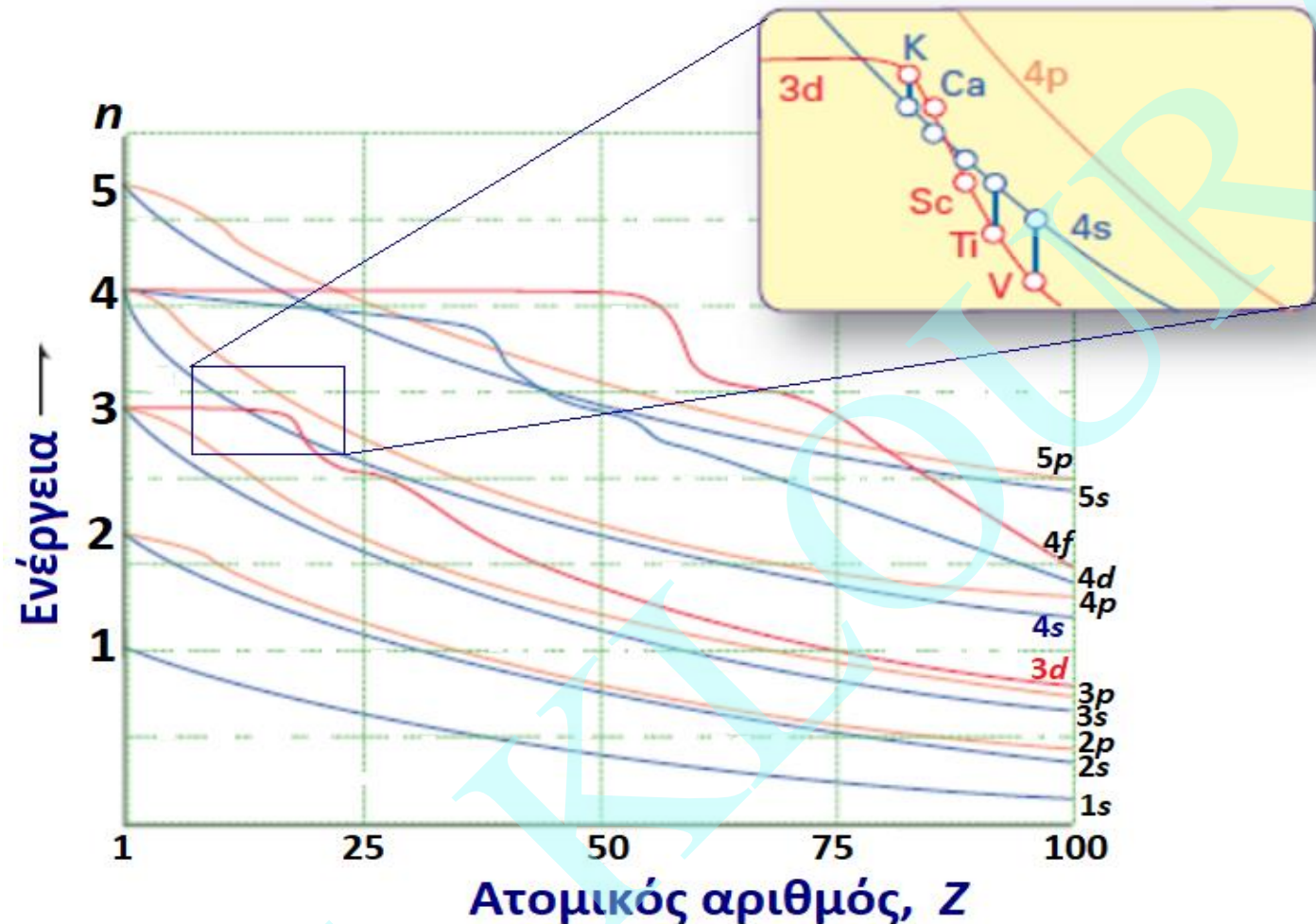
Υπολογίζουμε τη σταθερά  $s$  για ένα ηλεκτρόνιο 3d :

$$s = (1 \times 0,35) + (18 \times 1,00) = 18,35 \Rightarrow$$
$$Z_{eff} = Z - s = 22 - 18,35 = 3,65 > 3,15$$



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  $n + l$ .

Για τους δεδομένους υποφλοιούς έχουμε:

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

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  $n$ .