

اثر پوششی لایه‌های الکترونی و قاعده تجربی اسلیتر:

همانطور که لایه‌های ابر مانع نفوذ کامل نور خورشید به سطح زمین است، لایه‌های الکترونی نیز از نفوذ اثر جذب هسته بر هر یک از الکترونها می‌کاهند. اثر کاهش‌دهنده سایر الکترونها اتم را برابر هسته مؤثر بر یک الکترون، اثر پوششی یا اثر حاصل و یا اثر S ، می‌نامند. می‌توان بار مؤثر هسته Z^* را که بر یک الکترون معین وارد می‌شود، از کسر کردن اثر حاصل برای سایر الکترونها از کل بار هسته (عدد اتمی Z) بدست آورد. مقدار Z^* همیشه از Z کمتر است.

مثال. محاسبه بار مؤثر هسته بر سطحی ترین الکترون در پتاسیم.

این مقادیر برای الکترون $4s$ در پتاسیم عبارت است از: $Z^* = Z - S$

$$Z = 19 \quad S = 16/8$$

$$19 - 16/8 = 2/2$$

است. به عبارت دیگر، الکترون $4s$ در پتاسیم اثر می‌گذارد برابر $2/2$ پروتون و نه 19 پروتون را احساس می‌کند!

چون بار مؤثر هسته در بسیاری از بررسیهای کمی به ویژه، تعیین شعاع اتمی و یونی، انرژی الکترون، انرژی یونیزاسیون، الکترونگاتیوی عناصر، دخالت داشته و در روند تغییرات این خواص نقش اساسی دارد. با وجود این، برای محاسبه آن روش کاملاً دقیقی وجود ندارد. البته دو روش برای محاسبه آن ارائه شده است که نتایج حاصل از آنها کم یا بیش تقریبی است.

روش اسلیتر:

این روش که توسط اسلیتر در سال 1930 ارائه شد، روشی قدیمی، تجربی و تقریبی است. نتایج

حاصل از این روش، فقط در مورد اتم هلیم دقیق است و برای عناصر دوره دوم نسبتاً دقیق ولی برای

عناصر دوره سوم به بعد تقریبی است. از این رو، فقط در بررسیهای کیفی و مقایسه‌ای و توجیه روند

تغییرات خواص عناصر، می‌توان از این روش استفاده کرد. در مورد تقریبی بودن نتایج این روش، می‌توان

دو علت زیر را برشمرد:

۱. اسلیتر، نقش الکترونهایی را که در تراز بالاتر از الکترون مورد نظر، قرار دارند، از نظر اثر

پوششی نادیده گرفته بود.

۲. وی فقط عدد کوآنتمومی اصلی (n) به بیانی دیگر فقط ترازهای اصلی انرژی اتم را مورد

توجه قرار داد. یعنی، بین الکترونهای ترازهای فرعی مربوط به یک تراز اصلی انرژی

تفاوتی قابل نشان نداشت. مثلاً، برای تمام الکترونهای ترازهای فرعی $3s$ ، $3p$ و $3d$ ، ثابت

پوششی برابری در نظر گرفته بود.

اسلیتر برای محاسبه بار مؤثر هسته، قواعدی به شرح زیر وضع کرده بود:

آرایش الکترونی را به ترتیب گروه‌بندی زیر می‌نویسیم:

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

۱. اگر الکترون مورد نظر در ترازهای s یا p قرار داشته باشد، برای هر الکترون پوشش

دهنده که:

۲. نسبت به الکترون مورد نظر، در تراز بالاتری قرار دارد، ثابت پوششی برابر صفر است.

۲ در همان تراز اصلی الکترون مورد نظر قرار دارد، ثابت پوششی برابر $0/35$ است (مگر

در مورد تراز 1c که برابر $0/30$ در نظر گرفته می‌شود).

۳ در تراز اصلی ماقبل تراز اصلی الکترون مورد نظر قرار دارد، ثابت پوششی برابر $0/85$

است.

۴ در ترازهای اصلی پایین‌تر از تراز ماقبل تراز الکترون مورد نظر قرار داشته باشد،

ثابت پوششی برابر واحد است.

. اگر الکترون مورد نظر در ترازهای d و f قرار داشته باشد،

با رعایت قاعده **۱** از بند I:

۱. برای هر الکترون پوشش دهنده که در همان تراز فرعی d (یا f) قرار دارد، ثابت

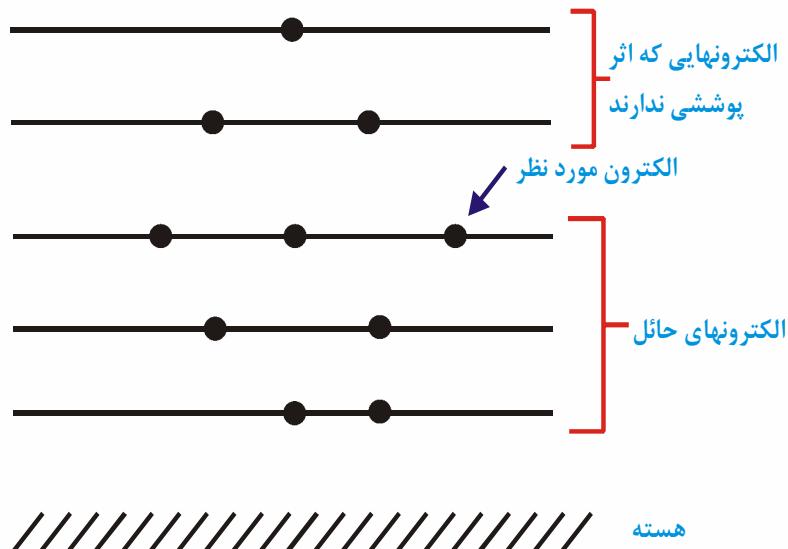
پوششی $0/35$ در نظر گرفته می‌شود.

۲ برای هر یک از الکترونهای باقیمانده دیگر، مقدار ثابت پوششی برابر واحد منظور

می‌شود.

شکل و جدول زیر به نحوی، قواعد نامبرده فوق را مجسم می‌کنند.





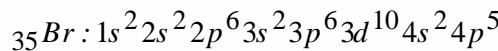
اثر حائل الکترونهاي دیگر روی الکtron موردنظر

	$1s$	$2s$ $2p$	$3s$ $3p$	$3d$	$4s$ $4p$	$4d$	$4f$	$5s$ $5p$
$1s$	0/31							
$2s$ $2p$	0/85	0/35						
$3s$ $3p$	1	0/85	0/35					
$3d$	1	1	1	0/35				
$4s$ $4p$	1	1	0/85	0/85	0/35			
$4d$	1	1	1	1	1	0/35		
$4f$	1	1	1	1	1	1	0/35	
$5s$ $5p$	1	1	1	1	0/85	0/85	0/85	0/35

مثال ۱. بار مؤثر هسته اتم Br و یون Br^- را برای الکترون لایه ظرفیت آنها به روش اسلیتر

حساب کنید.

حل. با توجه به آرایش الکترونی اتم برم یعنی:



اگر، یکی از الکترونها لایه ظرفیت آن را به عنوان الکترون مورد نظر کنار بگذاریم، شش

الکترون همتراز در لایه ظرفیت، 18 الکترون در لایه ماقبل و 10 الکترون در لایه‌های داخلی باقی

می‌ماند. از این رو، می‌توان نوشت:

$$\begin{cases} s = 6 \times 0 / 35 + 18 \times 0 / 85 + 10 \times 1 / 40 = 27 / 40 \\ Z^* = Z - s = 35 - 27 / 40 = 7 / 60 \end{cases}$$

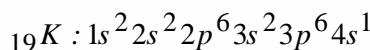
در مورد Br^- که یک الکترون اضافی در لایه ظرفیت دارد، می‌توان نوشت.

$$\begin{cases} s = 7 \times 0 / 35 + 18 \times 0 / 85 + 10 \times 1 / 75 = 27 / 75 \\ Z^* = 35 - 27 / 75 = 7 / 25 \end{cases}$$

همانطور که ملاحظه می‌شود، بار مؤثر هسته اتم خنثی، همواره از بار مؤثر هسته آبیون مربوطه، بیشتر است.

مثال 2 بار مؤثر هسته را برای الکترون لایه ظرفیت در اتم K و یون K^+ به روش اسلیتر حساب کنید.

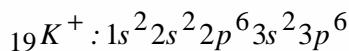
حل. با توجه به توضیحی که در مثال قبل داده شد، در مورد اتم پتانسیم می‌توان نوشت:



$$s = 0 \times 0 / 35 + 8 \times 0 / 85 + 10 \times 1 / 8 = 16 / 8$$

$$Z^* = Z - s = 19 - 16 / 8 = 2 / 2$$

در مورد یون K^+ نیز داریم:



$$s = 7 \times 0 / 35 + 8 \times 0 / 85 + 2 \times 1 = 11 / 25$$

$$Z^* = Z - s = 19 - 11 / 25 = 7 / 75$$

ملاحظه می‌شود که بار مؤثر هسته برای الکترونها از آخرين تراز در یون K^+ نسبت به اتم خنثی

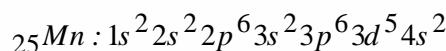
پتانسیم خیلی بیشتر است. اصولاً بر همین اساس است که انرژی دومین یونیزاسیون پتانسیم که در واقع،

انرژی لازم برای جدا شدن الکترون از یون K^+ است (729 کیلوکالری بر مول) از انرژی اولین

یونیزاسیون پتانسیم (99 کیلوکالری بر مول) خیلی بیشتر است.

مثال 3. بار مؤثر هسته را برای الکترونها تراز $4s$ و $3d$ در اتم منگنز حساب کنید.

حل. ابتدا آرایش الکترونی اتم منگنز را می‌نویسیم:



در مورد محاسبه بار مؤثر هسته برای الکترونها تراز $4s$ ، مطابق قواعد بند I، می‌توان نوشت:

$$s_{(4s)} = 1 \times 0 / 35 + 13 \times 0 / 85 + 10 \times 1 = 21 / 4$$

$$Z^*_{(4s)} = 25 - 21 / 4 = 3 / 6$$

برای محاسبه بار مؤثر هسته برای الکترونها تراز $3d$ ، مطابق قواعد بند II، می‌توان نوشت:

$$s_{(3d)} = 2 \times 0 + 4 \times 0 / 35 + 18 \times 1 = 19 / 4$$

$$Z^*_{(3d)} = 25 - 19 / 4 = 5 / 6$$

ملاحظه می‌شود که بار مؤثر هسته برای الکترونها تراز d نسبت به الکترونها تراز s لایه

ظرفیت در اتم منگنز و بطور کلی در اتم هر عنصر واسطه دیگر، بیشتر است. در نتیجه جاذبه هسته نیز

در آنها بر الکترونهای تراز d لایه ظرفیت بیشتر است. بر همین اساس است که به هنگام یونیزاسیون

عناصر واسطه، الکترونهای تراز s لایه ظرفیت زودتر از الکترونهای تراز d این لایه، از اتم جدا می‌شوند.

شناخت رشد - شناخت مدل‌سازی درس ایران

