

## روشهای جدید محاسبه بار مؤثر هسته:

اسلیتر قواعد خود را بنا بر محاسبات مکانیک کوانتومی و بر مبنای اتم ییدروژن، فرموله کرد. یک هدف مهم آن بود که قواعد ساده‌ای برای محاسبه در اختیار قرار دهد. در عمل و هنگام کار با اتمهای چند الکترونی، دیده می‌شود که این قواعد ساده، گاهی ایجاد اشتباه می‌کند.

## روش کلماتی و ریموندی:

این روش در سال 1963، توسط دو دانشمند بنامهای کلماتی و ریموندی، ارائه شد که نتایج حاصل از آن در مورد عناصر سبک (از هلیم تا کریپتون)، نسبتاً دقیق است. در این روش علاوه بر تعداد کل الکترونهاى اتم (البته غیر از الکترون مورد نظر) و عدد کوآنتومی اصلی، عدد کوآنتومی فرعی نیز در محاسبه ثابت پوششی، دخالت داده می‌شود. به بیانی دیگر، برعکس روش اسلیتر، ثابت پوششی یکسانی برای تمام الکترونهاى یک تراز اصلی انرژی، در نظر گرفته نمی‌شود. بلکه تنها برای الکترونهاى هر تراز فرعی (که اعداد کوآنتومی اصلی و فرعی برابری دارند)، ثابت پوششی، برابر فرض می‌شود. برای نمونه، در این روش، ثابت پوششی الکترونهاى ترازهای فرعی  $ns$  و  $np$ ، یکسان در نظر گرفته نمی‌شوند. علاوه بر آن، برخلاف روش اسلیتر، الکترونهاىی که نسبت به الکترون مورد نظر از هسته دورترند و در تراز بالاتری قرار دارند، در اثر پوششی دخالت داده می‌شوند. زیرا، به هر حال، مقداری از بار مثبت هسته برای نگهداشتن آنها در اتم، اختصاص دارد. هر چند که مقدار آن ناچیز باشد، در محاسبات باید منظور شود. مگر در مواردی که فاصله تراز بالاتر نسبت به الکترون مورد نظر نسبتاً زیاد باشد. که در آن صورت،

اثر پوششی منفی برای الکترونهاى آن تراز در نظر گرفته می‌شود. مثلاً الکترونهاى تراز  $4p$  بر الکترونهاى  $4s$  اثر پوششی مثبت ولى بر الکترونهاى تراز  $3d$  که بسیار درونى است، اثر پوششی منفى دارند.

در این روش، برای محاسبه ثابت پوششی کل الکترونهاى پوشش دهنده، بسته به اینکه الکترون مورد نظر در کدام تراز فرعى قرار داشته باشد، براساس محاسبات مبتنى بر معادلات موجى، معادله مجزایی پیشنهاد شده است. برای نمونه، صورت این معادلات در مورد ترازهاى انرژی  $1s$  تا  $3s$ ، در زیر، نشان داده شده است، که در آنها،  $N$  تعداد الکترونهاى موجود تراز فرعى مورد نظر است.

$$S_{1s} = 0.3(N_{1s} - 1) + 0.0072(N_{2s} + N_{2p}) + 0.0158(N_{3s,p,d} + N_{4s,p})$$

$$S_{2s} = 1.7208 + 0.3601(N_{2s} - 1 + N_{2p}) + 0.2062(N_{3s,p,d} + N_{4s,p})$$

$$S_{2p} = 2.5787 + 0.3326(N_{2p} - 1) - 0.0773N_{3s} - 0.0161(N_{3p} + N_{4s}) - 0.0048N_{3d} + 0.0085N_{4p}$$

$$S_{3s} = 8.4927 + 0.2501(N_{3s} - 1 + N_{3p}) + 0.0778N_{4s} + 0.3382N_{3d} + 0.1978N_{4p}$$

مقدار بدست آمده برای بار مؤثر هسته در مورد هر اتم (یا یون) در روش کلمانتی - ریموندی،

همواره از مقداری که با روش اسلیتر بدست می‌آید، بیشتر است (به ویژه برای اتمهای سنگینتر).

جدول زیر بار مؤثر هسته‌ای عناصر 1 تا 36 را بر الکترون ترازهای انرژی مربوطه نشان می‌دهد.



مقادیر بار مؤثر هسته برای الکترونهاى اتم عناصر سه دوره اول جدول تناوبى

عنصر	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p
H	1.000							
He	1.688							
Li	2.691	1.279						
Be	3.685	1.912						
B	4.680	2.576	2.421					
C	5.673	3.217	3.136					
N	6.665	3.847	3.834					
O	7.658	4.492	4.453					
F	8.650	5.128	5.100					
Ne	9.642	5.758	5.758					
Na	10.626	6.571	6.802	2.507				
Mg	11.619	7.392	7.826	3.308				
Al	12.591	8.214	8.963	4.117	4.066			
Si	13.575	9.020	9.945	4.903	4.285			
P	14.558	9.825	10.961	5.642	4.886			
S	15.541	10.629	11.977	6.367	5.482			
Cl	16.524	11.430	12.993	7.068	6.116			
Ar	17.508	12.230	14.008	7.757	6.764			
K	18.490	13.006	15.027	8.680	7.726	3.495		
Ca	19.473	13.776	16.041	9.602	8.658	4.398		
Sc	20.457	14.574	17.055	10.340	9.406	4.632	7.120	
Ti	21.441	15.377	18.065	11.033	10.104	4.817	8.141	
V	22.426	16.181	19.073	11.709	10.785	4.981	8.983	
Cr	23.414	16.984	20.075	12.368	11.466	5.133	9.757	
Mn	24.396	17.794	21.084	13.018	12.109	5.283	10.528	
Fe	25.381	18.599	22.089	13.676	12.778	5.434	11.180	
Co	26.367	19.405	23.092	14.322	13.435	5.576	11.855	
Ni	27.353	20.213	24.095	14.961	14.085	5.711	12.530	
Cu	28.339	21.020	25.097	15.594	14.731	5.858	13.201	
Zn	29.325	21.828	26.098	16.219	15.369	5.965	13.878	
Ga	30.309	22.599	27.091	16.996	16.204	7.067	15.093	6.222
Ge	31.294	23.365	28.082	17.760	17.014	8.044	16.251	6.780
As	32.278	24.127	29.074	18.596	17.850	8.944	17.378	7.449
Se	33.262	24.888	30.065	19.403	18.705	9.758	18.477	8.287
Br	34.247	25.643	31.056	20.218	19.571	10.553	19.559	9.028
Kr	35.232	26.398	32.047	21.033	20.434	11.316	20.626	9.769

چند مثال.

1. بار مؤثر هسته‌ای را بر الکترون 4s پتاسیم مطابق قواعد اسلیتر وارد می‌شود برابر با 2/2

بود. اما رقم تصحیح شده آن در جدول به 3/495 می‌رسد.

2. حال بار مؤثر هسته‌ای را که بر الکترون 4s و 3d در آهن به روش اسلیتر بدست می‌آید،

با جدول مقایسه می‌کنیم:

روش اسلیتر

روش کلمانتی و ریموندی

3/75

5/434

میزان بار مؤثر هسته‌ای بر الکترون  $4s$  در  $Fe$

6/25

11/180

میزان بار مؤثر هسته‌ای بر الکترون  $3d$  در  $Fe$

3 در سری عناصر واسطه  $Sc$  تا  $Zn$  باید دقت بیشتری مبذول شود. در هر 10 عنصر دیده

می‌شود که تراز انرژی  $4s$  قبل از ورود الکترون در آنها کمتر از  $3d$  است. به همین دلیل

الکترون‌ها ابتدا وارد  $4s$  می‌شوند. ولی از آنجا که به موازات وارد شدن الکترون‌ها در  $4s$ ،

پروتون‌ها نیز در هسته افزایش پیدا می‌کنند، از این رو اثر جذب هسته افزایش می‌یابد و

به دلایلی، تراز انرژی  $3d$  به طور قابل توجهی افت می‌کند و به پایین‌تر از  $4s$  می‌رسد.

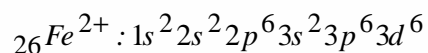
بدیهی است هنگام خروج الکترون و تشکیل یون آهن ( $II$ ) نیز از همین استدلال استفاده

می‌شود. برای مثال، بار مؤثر هسته‌ای بر الکترون  $4s$  در اتم آهن مطابق داده‌های کلمانتی و ریموندی به

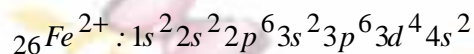
5/434 و در مورد  $3d$  به 11/800 می‌رسد. به عبارت دیگر الکترون  $4s$  تحت اثر جذبی کمتر قرار گرفته و

اتصال آن سست‌تر از  $3d$  خواهد شد. در نتیجه، هنگام خروج الکترون در یونیزاسیون، دیده می‌شود که

آرایش یون آهن ( $II$ ) به صورت زیر در می‌آید:



و نه به صورت:



4 هرگاه تفاوت میان عددهای اتمی مؤثر روی الکترون‌های  $4s$  و  $3d$  را برای 10 عنصر

واسطه  $Sc$  تا  $Zn$  مقایسه کنیم، به نتیجه جالبی می‌رسیم. این تفاوت در عناصر اولیه کم

است، به همین دلیل درگیری اوربیتالهای  $d$  آنها در شرکت با اوربیتالهای  $s$  جهت تشکیل انواع عددهای اکسیداسیون زیاد است. برای مثال، عناصر وانادیم، کروم و منگنز با کسب انرژی مختصری، هم اوربیتالهای  $4s$  و هم اوربیتالهای  $3d$  خود را در واکنشهای شیمیایی شرکت می‌دهند. تفاوت میان عددهای اتمی مؤثر، در نیمه دوم سری عناصر واسطه رو به افزایش می‌گذارد و تنوع در عددهای اکسیداسیون آن کمتر می‌شود. (مانند  $Ni$ ،  $Cu$ ). در مورد  $Zn$ ، باید گفت که مقاومت اوربیتالهای  $d$  برای شرکت در والانس به اندازه‌ای زیاد است که فقط عدد اکسیداسیون  $+2$  را پیدا می‌کند که مربوط به خروج دو الکترون از  $4s$  است.

