

**PRZYBLIŻENIE JEDNOELEKTRONOWE
ATOM WIELOELEKTRONOWY**

Układy wieloelektronowe - atomy i cząsteczki zawierające dwa i więcej elektronów; układy krystaliczne.

W przybliżeniu jednoelektronowym, zwanym także modelem cząstek niezależnych, każdemu elektronowi w atomie, cząsteczce lub kryształzie przyporządkujemy jednoelektronową funkcję falową zwaną spinorbitalem.

W samej idei przybliżenia jednoelektronowego leży błąd. Przypisanie poszczególnych elektronów odrębnym funkcjom jednoelektronowym uniezależnia ruch dowolnie wybranego elektronu od aktualnego położenia pozostałych elektronów. Mówimy, że ruch elektronów nie jest skorelowany.

Jednym z ważniejszych zadań chemii kwantowej jest opracowywanie nowych metod obliczeniowych umożliwiających bardzo dokładne wyznaczenie energii korelacji, która jest miarą niedoskonałości przybliżenia jednoelektronowego (tzw. modelu cząstek niezależnych) gdyż w rzeczywistości z powodu kulombowskiego odpychania elektrony nie poruszają się niezależnie i stan każdego z nich zależy od aktualnego a nie uśrednionego położenia wszystkich pozostałych elektronów. Mówimy wówczas, że ruchy elektronów w układzie wieloelektronowym są skorelowane.

Konstrukcja wieloelektronowej funkcji falowej w ramach przybliżenia jednoelektronowego

Funkcja opisująca elektrony (nieodróżnialne fermiony) musi spełniać zakaz Pauliego. Właściwą propozycją jest **wyznacznik Slatera**:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \cdots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

lub w skrócie:

$$\Psi = \det|\psi_1\psi_2\cdots\psi_N|$$

albo

$$\Psi = |\psi_1\psi_2\cdots\psi_N|$$

Czynnik $\frac{1}{\sqrt{(N!)}}$ przed wyznacznikiem gwarantuje unormowanie funkcji Ψ .

Spin w ramach jednowyznacznikowej funkcji falowej

Uwzględniając fakt, że każda funkcja jednoelektronowa jest iloczynem części przestrzennej i spinowej:

$$\psi_i = \phi_i \alpha$$

lub

$$\psi_i = \phi_i \beta$$

Czyli spinorbitale można przedstawić w postaci iloczynu części konfiguracyjnej, zwanej orbitalem (np. ϕ_1, ϕ_2 itd.) i funkcji spinowej α lub β . Przyjąć można skrócony zapis ϕ_1^+, ϕ_2^- , gdzie znak nad orbitalem określa znak składowej zetowej spinu elektronu, a tym samym rodzaj wymaganej funkcji spinowej α lub β .

Zakaz Pauliego:

- spinorbital opisuje ruch jednego elektronu lub
- orbital opisuje ruch dwóch elektronów

**STRUKTURA ELEKTRONOWA ATOMU
WIELOELEKTRONOWEGO**

Sferyczna symetria atomu powoduje, że orbital opisujący i -ty elektron w atomie przyjmuje postać iloczynu części radialnej $R_{nl}(r)$ i części kątowej $Y_{lm}(\theta, \phi)$

$$\Psi_{n_i l_i m_i} = R_{n_i l_i}(r) * Y_{l_i m_i}(\theta, \phi) \quad (1)$$

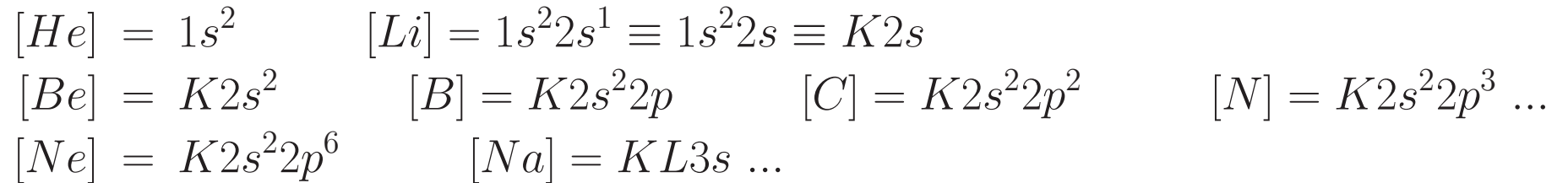
Część kątowa orbitalu w atomie wieloelektronowym jest dokładnie taka sama jak orbitali wodoropodobnych. Zatem opisując strukturę elektronową atomów będziemy posługiwać się tym samym zbiorem liczb kwantowych jakie pojawiły się przy opisie atomu wodoru i jonów wodoropodobnych.

Powłoka atomowa: zbiór wszystkich stanów elektronowych lub elektronów w tych stanach, dla których liczba kwantowa główna przyjmuje taką samą wartość; dla $n=1$ powłoka K, $n=2$ - L, $n=3$ - M, $n=4$ - N, etc.

Podpowłoka atomowa: zbiór wszystkich stanów elektronowych lub elektronów w tych stanach, o takich samych wartościach pary liczb kwantowych n i l ; podpowłoka 2s, 2p, 3s, 3d, 4s, etc. .

Powłoki (główna liczba kwantowa)	K	L	M	N	O	P	Q
	1	2	3	4	5	6	7
Podpowłoki w danej powłoce	s	s+3p	s+3p+5d	s+3p+5d+7f			
Maksymalna liczba elektronów na danej powłoce	2	$2+3*2=8$	$2+3*2+5*2=18$	$2+3*2+5*2+7*2=32$			

Konfiguracja elektronowa atomu: przyporządkowanie elektronów określonym podpowłokom:



Atom zamkniętopowłokowy: wszystkie podpowłoki są całkowicie zapełnione.

Atom otwartopowłokowy: zawiera podpowłokę niecałkowicie zapełnioną.

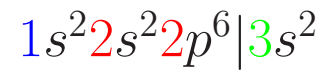
Kolejność zajmowania poszczególnych poziomów jest następująca:



Zabudowa elektronowa atomu

Pierwiastki o otwartej podpowłoce d: **pierwiastki przejściowe**.

Pierwiastki o otwartej podpowłoce f: **pierwiastki wewnętrzno-przejściowe** - lantanowce (4f) i aktynowce (5f).

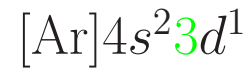


rdzeń [Ne] elektrony walencyjne





rdzeń [Ar] elektrony walencyjne



Reguła Hunda: w przypadku degeneracji orbitalnej najniższą energię ma stan o najwyższej multipletowości.

Czyli na podpowłokach pary elektronów powstają dopiero po wypełnieniu każdego poziomu orbitalnego przez jeden elektron oraz elektrony niesparowane na poziomach orbitalnych mają jednakowy spin.

Reguła Hunda odgrywa pewną rolę także w przypadku energii bliskich, np.



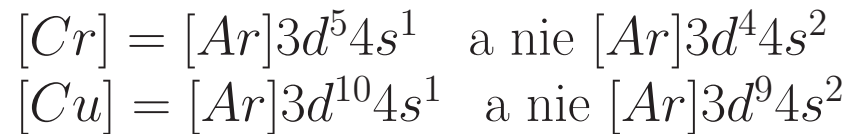
zamiast



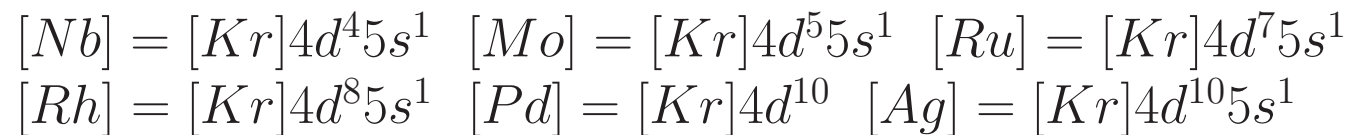
Dla pierwiastków bloku d korzystne dla atomu jest jeśli powłoka d ma konfigurację d^5 lub d^{10}

Zmiana kolejności zapełnienia powłok dla niektórych pierwiastków np.:

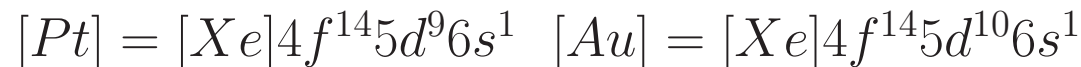
4 okres:



5 okres:



6 okres:



Konfiguracja elektronowa jonów dodatnich

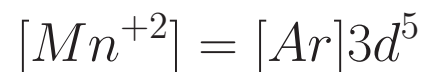
Dla kationów liczbę elektronów atomu zmniejszamy o ładunek kationu.

Konfiguracja metali jonów *d*-elektronowych.

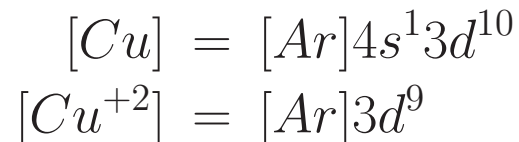
Elektrony usuwane są najpierw z powłoki *s* a następnie z powłoki *d*.
Inwersja poziomów: 4*s* i 3*d*; 5*s* i 4*d*; 6*s* i 5*d*. Np.



natomiast



Podobnie:



W miarę wzrostu stopnia utlenienia o energii decyduje główna liczba kwantowa *n*.

Konfiguracja elektronowa jonów ujemnych

Dla anionów liczbę elektronów atomu zwiększamy o ładunek jonu i umieszczamy je na orbitalach zgodnie z regułami.

Np.



Zakaz Pauliego: żadne dwa elektrony nie mogą być opisane taką samą funkcją jednoelektronową.

Równoważnie:

Zakaz Pauliego: żadne dwa elektrony nie mogą być opisane tymi samymi wartościami czterech liczb kwantowych: n, l, m, m_s .

1. Omówić zakaz Pauliego.
2. Zapisać N-elektrową funkcję falową w ramach przybliżenia jednoelektronowego.
3. Omówić przybliżenie jednoelektronowe.
4. Podać po dwa przykłady pierwiastków o niezapełnionej podpowłoce f należących do różnych okresów w tablicy Mendelejewa.
5. Omówić wyjątki od reguły zabudowy atomu.