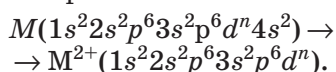


Образование катионов d-элементов

Д. И. Мычко, кандидат химических наук,
доцент кафедры неорганической химии БГУ

Переходные элементы 4-го периода образуют двухзарядные катионы, теряя два 4s-электрона:



Это верно и для последующих периодов — ns^2 -электроны отрываются раньше, чем $(n-1)d$ - или $(n-2)f$ -электроны, что приводит к обычной для переходных элементов степени окисления +2 (например, Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} и др.).

На первый взгляд может показаться, что этот экспериментально установленный факт находится в противоречии с правилом заполнения энергетических уровней в атоме. Ведь, как известно, если заполнение электронами атомных орбиталей происходит в соответствии с *принципом минимума энергии* (т. е. первыми должны заполняться орбитали, имеющие более низкую по значению энергию), то отрыв электронов при ионизации должен происходить в обратном порядке: первыми должны удаляться электроны с тех орбиталей, которые имеют более высокую энергию. Это естественно, так как чем выше по энергии орбиталь, тем слабее электрон, находящийся на ней, будет взаимодействовать с ядром. Поэтому, если в соответствии с указанным принципом атомные орбитали по мере роста значений их энергии располагаются в ряд:

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s \approx 4f \approx 5d < 6p < 7s \approx 5f \approx 6d < 7p$,
можно ожидать, что отрыв электронов с указанных орбиталей должен происходить в обратном порядке. Так, первыми должны удаляться 3d-электроны, а не 4s, как происходит на самом деле. В рамках принципа минимума энергии

не совсем понятным является также тот факт, что электронные конфигурации атомов Cr и Cu соответственно равны $3d^5 4s^1$ и $3d^{10} 4s^1$ (а не $3d^4 4s^2$ и $3d^9 4s^2$). Как объяснить наблюдаемые закономерности? Прежде всего, следует иметь в виду, что атомная орбиталь — это характеристика энергетического состояния электрона в атоме. Возможные собственные значения энергии электрона находятся из решения уравнения Шредингера. Это уравнение связывает суммарную (потенциальную плюс кинетическую) энергию электрона с волновой функцией, которая собственно и называется **атомной орбиталью**. Именно из решений этого уравнения и следуют теоретические предположения о порядке заполнения электронами атомных орбиталей в атоме. Точное решение этого уравнения возможно только для водородоподобного атома (т. е. атома, имеющего положительно заряженное ядро, величина заряда которого соответствует порядковому номеру элемента, и один единственный электрон, взаимодействующий с этим ядром). Для многоэлектронного атома это уравнение не имеет точного решения. Причина — принципиальная трудность учёта в расчётах всей сложности тех взаимодействий, которые существуют между всеми частицами, составляющими атом. Здесь требуется учитывать не только взаимодействие электрона с ядром, но и силы отталкивания со стороны других электронов. Поэтому существующие расчёты приближительны. Как на практике учитывают влияние этих факторов при решении уравнения Шредингера? Естественно, в данной статье мы не можем остановиться на деталях, которые очень

сложны, а лишь отметим наиболее существенные моменты.

Прежде всего напомним, что вид волновой, или ψ (пси), функции, определяемый в результате решения уравнения Шредингера, может быть представлен в виде двух её составляющих — радиальной (R) и угловой (Y):

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = r^2 R_{n,l}^2(r) Y_{l,m}(\theta,\varphi).$$

При решении уравнения получают целочисленные параметры n , l и m , которые получили название квантовых чисел (соответственно главное, орбитальное и магнитное квантовые числа). Как известно, по отношению к электрону как к частице физический смысл имеет не сама волновая функция, а её квадрат $|\psi|^2$, которому придан смысл распределения вероятности нахождения электрона в определённом объёме пространства. Каждая точка этого пространства устанавливается в соответствии с координатами r , θ , φ , а параметры n , l и m определяют энергию электрона. В соответствии с этим квадрат радиальной составляющей волновой функции характеризует изменение этой вероятности с расстоянием от ядра атома. Если эту вероятность измерить в шаровом слое толщиной dr , где r — расстояние от ядра до шарового слоя, то функцию

$$W(r) = r^2 R_{n,l}^2(r) dr,$$

можно определить как *плотность вероятности нахождения электрона* или просто как электронную плотность на определённом расстоянии от ядра. Из-

менение электронной плотности с расстоянием от ядра представлено на рисунке 1.

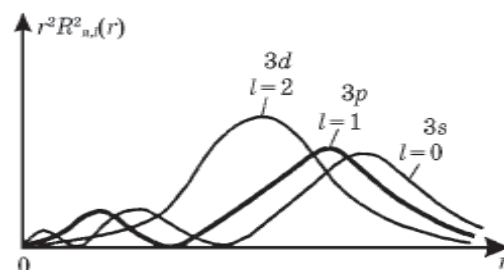


Рис. 1. Вид функций радиального распределения вероятности нахождения электрона в атоме для $3s$ -, $3p$ -и $3d$ -орбиталей

Каждая точка на изображённых графиках соответствует величине вероятности обнаружить электрон (соответственно s , p или d) на определённом расстоянии от ядра. Поэтому максимумы на кривых соответствуют наиболее вероятному нахождению электрона в атоме. Анализ этих зависимостей позволяет заключить, что s -орбитали последнего энергетического уровня экранированы от ядра электронами предыдущих уровней. Суть этого экранирования заключается в том, что происходит как бы уменьшение величины положительного заряда ядра. В результате притяжение валентных электронов обусловлено лишь частью общего заряда ядра. Эта часть заряда называется *эффективным зарядом ядра* $Z_{\text{эфф}}$. Существует несколько подходов к вычислению величины $Z_{\text{эфф}}$.

Таблица 1. Величина эффективного заряда ядра атома, действующего на электроны, находящиеся на различных орбиталях

Элемент	Орбитали						
	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d
K	18,490	13,006	15,027	8,680	7,726	3,435	—
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
Cr	23,414	16,984	20,075	12,368	11,466	5,133	9,757

Результаты одного из них приведены в таблице 1 для ряда элементов 4-го периода.

Как видно из таблицы, величина $Z_{\text{эфф}}$ для $3d$ -электронов выше, чем для $4s$. Отсюда следует, что $4s$ -электроны должны слабее удерживаться, чем $3d$. Поэтому они и удаляются первыми при

образовании катионов d -металлов. Принимая во внимание это объяснение, мы должны вернуться к вопросу о причине первоначального заполнения не на $3d$ -, а на $4s$ -подуровне. Интерпретация этого факта (который подтверждают электронные спектры и химические свойства элементов) может быть связана с тем, что

энергетическое состояние электрона в атоме определяется не только эффектом экранирования, но и так называемым эффектом проникновения его электронной плотности под экран из других электронов (на рисунке это представлено несколькими максимумами, расположенными на различном расстоянии от ядра). Как видно, *s*-орбитали являются более проникающими к ядру, чем, например, *p*- и *d*-орбитали, и поэтому имеют меньшую энергию. Вероятно, этим и следует объяснять первоначальную заселённость 4*s*-подуровня в атомах.

Отметим, что отнесение многоэлектронного атома к определённой электронной конфигурации весьма условно. Это связано с тем, что различия в значениях энергий ближайших подуровней (например, 4*s* и 3*d*) сопоставимы с погрешностью самих вычислений этих значений. Поэтому вид электронных конфигураций на практике имеет в большей степени не квантово-химическое, а «химическое» обоснование, основанное на периодической системе химических элементов. При решении вопроса о последовательности заселённости электронами атом-

ных орбиталей удобно пользоваться правилом Клечковского: заполнение электронами уровней и подуровней энергии в нейтральных атомах, находящихся в основном состоянии, происходит с увеличением порядкового номера элементов последовательно от групп уровней с меньшим значением $n + l$ к группам с большим значением $n + l$. В пределах каждой группы $n + l$ заполнение происходит от атомных орбиталей с меньшим значением числа n к атомным орбиталиям с большим его значением. Так, для 4*s*-электронов $n + l = 4$ ($n = 4, l = 0$), а для 3*d*-электронов $n + l = 5$ ($n = 3, l = 2$). Поэтому, согласно этому правилу, первой заполняется 4*s*-орбиталь.

В заключение хотелось бы подчеркнуть, что правило Клечковского нельзя использовать для объяснения характера заполнения электронами атомных орбиталей. Оно не раскрывает причин этого заполнения, а лишь констатирует закономерность в последовательности заполнения электронами атомных орбиталей, замеченную на основе анализа зависимости энергии электрона от порядкового номера химического элемента.