

الإلكترونات في الذرات

Electrons in Atoms

تتضمن الرابطة الكيميائية الاشتراك في الإلكترونات ، لذا لفهم كيفية تكون الروابط ؛ نحتاج معرفة أين تقع الإلكترونات وماذا تفعل ؛ سنبدأ هذه العملية بالحديث أولاً عن الإلكترونات في الذرات. من المحتمل أنكم تعرفون الكثير عن ذلك مسبقاً ، حيث إنها تصف ترتيب الإلكترونات داخل الذرة بصورة ملء المدارات *orbitals* . لكل مدار طاقة محددة وشكل معين ، وسوف نرى أنه عند شرح كيف تتكون الروابط فإن هذه الخصائص ستكون مهمة. لذا ؛ فإن مادة هذا الفصل ستكون حيوية لفهم الروابط الكيميائية.

إن الأساس النظري الذي نحتاجه لوصف سلوك الإلكترونات داخل الذرات والجزئيات هو ميكانيكا الكم *quantum mechanics* . نحن بالتأكيد لا نملك متسعاً في هذا الكتاب للغوص في خلفية النظرية وصيغها الرياضية. وبدلاً من ذلك ، سنقدم ببساطة الأفكار الرئيسية ثم نقدم نتائج حسابات ميكانيكا الكم بشكل تصويري *pictorial way* . ستؤدي بنا هذه الطريقة ، بسرعة وبدون جهد كبير ، لمعرفة النقاط المهمة ، وهي أشكال وطاقات المدارات.

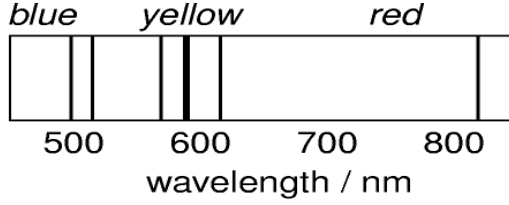
يبدو الكثير من أفكار ميكانيكا الكم غريباً، وحتى مغيراً للتوقعات. وهذا بسبب أن الموضوع الذي نختبره يخضع مباشرة لقوانين نيوتن (الميكانيكا التقليدية classical mechanics)، والتي تختلف تماماً عن مبادئ ميكانيكا الكم التي تطبق على جسيمات ضئيلة مثل الإلكترونات. الآن، سنطلب منكم ببساطة قبول بعض غرائب عالم ميكانيكا الكم. إذا مضيتم قدماً في دراسة هذا الموضوع بتفصيل أكثر، ستعرفون من أين أتت هذه الأفكار، وكيف أن التوقعات الناتجة عن النظرية فحصت تجريبياً وتبين صوابها.

(١, ٤) مستويات الطاقة الذرية

Atomic Energy Levels

أحد أهم توقعات ميكانيكا الكم هو أن طاقة الإلكترون في الذرة أو الجزيء لا يمكن أن تأخذ أي قيمة ولكنها مقيدة بمجموعة قيم معينة؛ ويقال بأن الطاقة محددة القيمة *quantized*. هذا التوقع مخالف كلياً لتعاملنا المباشر مع الواقع. فمثلاً، نتوقع عند ركوبنا الدراجة أن نستطيع الانطلاق بأي سرعة (وهذا يعني، أن نحصل على أي طاقة حركية). لا نتوقع أن نجد سرعتنا، وكذلك طاقتنا، مقيدة بقيم معينة - ولكن هذا ما يحدث للإلكترون بالضبط. كل قيمة من الطاقة مسموح للإلكترون الانتقال إليها تسمى مستوى طاقة *energy level*، ونحن نتخيل أن إلكتروننا ما "يحتل" أحد هذه المستويات.

الدليل المباشر لوجود مستويات الطاقة الذرية يأتي من دراسة الأطياف الذرية، التي تتضمن قياس طول موجة الضوء المنبعث من الذرات المثارة. توضح هذه الأطياف أن الضوء ينبعث فقط عند أطوال موجات معينة، وهذه الأطوال توضح خصائص الذرة المدروسة بشكل كبير. يوضح الشكل رقم (٤,١) جزءاً من طيف انبعاث من الصوديوم؛ مثل هذه الأطياف، غالباً ما تسمى الأطياف الخطية *line spectra* لتوضيح أن الانبعاثات محصورة في عدد قليل من أطوال الموجات الواضحة المعالم.



الشكل رقم (١، ٤). طيف انبعاث تخطيطي من ذرة الصوديوم، كما سيرى عند مرور الضوء من لمبة صوديوم مفرغة خلال موشور أو عكس الضوء خلال محزوز الحيود **diffraction grating**. الشيء الأكثر تميزاً هو أن الانبعاثات تحدث عند سلسلة من أطوال موجات معرفة بدقة. في حالة الصوديوم، فإن الخط هو الخط الأصفر عند ٥٨٩ نانومتر.

لفهم كيف يعطي خط الطيف دليلاً على كمية الطاقة المحددة، يتوجب علينا

استحضار العلاقة بين طول موجة الضوء λ ، وترددها ν :

$$\lambda\nu = c$$

حيث c هي سرعة الضوء. يمكن اعتبار الضوء مجموعة من الفوتونات ذات

الطاقة E ، بالاعتماد على ترددها بالطريقة التالية :

$$E = h\nu$$

حيث h ثابت بلانك. وبالتالي؛ فإن العلاقة بين طاقة الفوتون وطول موجته

يتحدد كالتالي :

$$E = h \frac{c}{\lambda}$$

لذا؛ فإن الضوء ذو طول موجة معينة ينبثق منه فوتونات ذات طاقة معينة.

تفسيرنا للاطيف الذرية الخطية أن الإلكترون الموجود في ذرة مثارة يهبط من

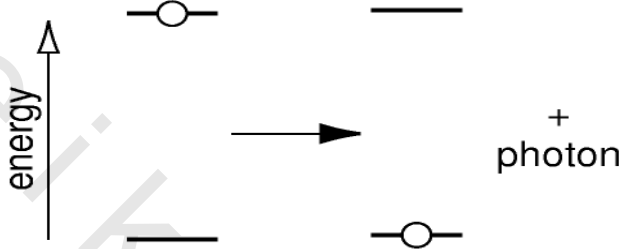
مستوى طاقة إلى آخر مطلقاً فوتونا طاقته تعادل الفرق بين مستويي الطاقة (الشكل

رقم ٢، ٤). وكما أن الفوتونات التي تنبعث من ذرة معينة تكون عند طاقات محددة

معينة، فإن طاقات المستويات نفسها يجب أن يكون لها قيم ثابتة. إذا سمح

للإلكترونات في ذرة أن تأخذ أي طاقة فإن أي تغيير في طاقة الإلكترون سيكون ممكننا

وبالتالي سينبعث الضوء عند كل أطوال الموجات. لذا؛ فإن مشاهدة الأطياف الذرية الخطية سيكون دليلا مباشرا على وجود مستويات الطاقة الذرية.



الشكل رقم (٢, ٤). تنتج أطياف الانبعاث الذري عندما يهبط إلكترون، (ممثل في الدائرة)، من مستوى طاقة أعلى إلى مستوى أقل. وهذا يطلق فوتونا عندما طاقته مع الفرق في الطاقة بين المستويين. وبالتالي تعتمد طاقة الفوتون على طاقة المستويات في الذرة. ومشاهدة أن الفوتونات التي لها طاقة محددة هي فقط التي تنتج سيكون دليلا على وجود مستويات الطاقة.

المدارات الذرية Atomic orbitals

تسمى مستويات الطاقة التي يمكن أن يشغلها الإلكترون في الذرة، المدارات الذرية *atomic orbitals*. يتولد الترتيب الإلكتروني *electronic configuration* لذرة ما بملء المدارات، بدءا من المستوى الأقل طاقة ثم الأعلى حتى استهلاك الإلكترونات؛ يستوعب كل مدار إلكترونين، الأول يغزل spin لأعلى والآخر لأسفل. المستوى الأقل طاقة هو $1s$ ، وهذا المدار المنفرد يكون الغلاف shell الأول، أو الغلاف K . يستطيع هذا الغلاف استيعاب إلكترونين لهما الترتيب $1s^1$ و $1s^2$ والتي تمثل الهيدروجين والهيليوم على التوالي.

الغلاف التالي في الطاقة هو L ، والذي يحتوي على المدار $2s$ والمدارات الثلاثة $2p$. يحتوي الليثيوم (له العدد الذري ٣ ، $Z=3$) على الترتيب الإلكتروني $1s^2, 2s^1$ ، وللنيون (العدد الذري ١٠ ، $Z=10$) ، حيث الغلاف L ممتلئ ، الترتيب الإلكتروني $1s^2, 2s^2, 2p^6$.

يسمى الغلاف التالي M ويحتوي على مدار $3s$ وثلاثة مدارات $3p$ وخمسة مدارات $3d$. يتضمن الترتيب الإلكتروني للعناصر في الصف الثالث من الجدول الدوري ملء هذا الغلاف.

سوف نرى في القسم التالي أننا نستطيع باستخدام نوع خاص من المطيافية spectroscopy إيجاد دليل مباشر على وجود هذه المدارات وقياس طاقتها. بعدها ، وفي القسم الذي يليه ، سوف ننظر عن قرب وبالضبط لنرى ما هو المدار ، وماذا تعني العلامات $2s, 3p$ وهكذا.

(٢، ٤) المطيافية الضوئية

Photoelectron Spectroscopy

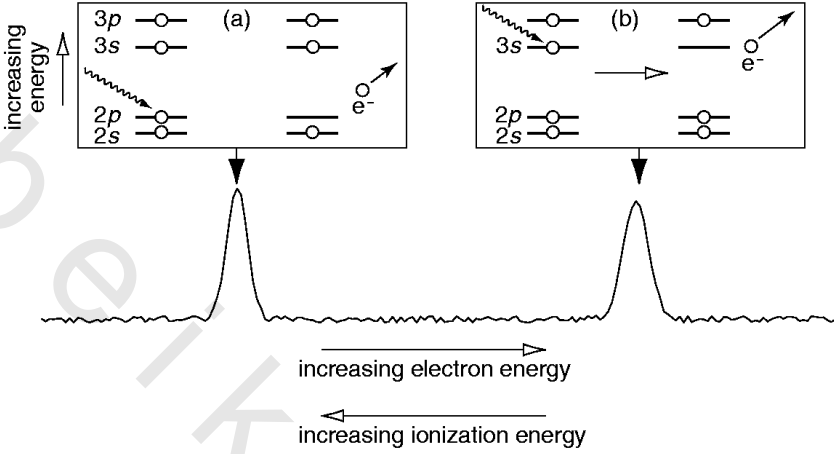
تقدم المطيافية الإلكترونية

طريقة مباشرة خاصة لسبر غور مستويات طاقة الإلكترونات في الذرات والجزيئات. يمكن الحصول على مثل هذه الأطياف بتشيع irradiating العينة بواسطة ضوء له تردد ثابت ذي طاقة كافية لتأيين الإلكترونات من العينة ؛ وما نقيسه بالتحديد هو طاقات هذه الإلكترونات المؤينة. وحسب قانون حفظ الطاقة ، فإن ذلك يؤدي إلى :

$$\text{طاقة الفوتون} = \text{طاقة الإلكترون المؤين} + \text{طاقة تأيين ذلك الإلكترون}$$

لذا فكلما زادت طاقة الإلكترون المنزوع ، قلت طاقة تأيين ذلك الإلكترون.

يوضح (الشكل رقم ٤.٣) مجمل العملية.



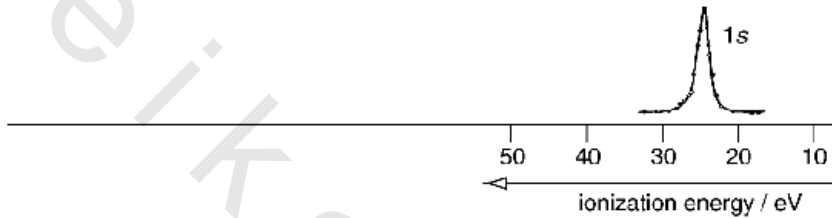
الشكل رقم (٤,٣) تمثيل تخطيطي لكيفية الحصول على طيف ضوئي. نرى في المستطيل a قدوم الفوتون (ممثل بالخط المعقد) مسبباً تأين الإلكترون (e^-) من المدار $2p$. في المستطيل b يؤين فوتون له نفس الطاقة الكترونًا من المدار $3s$ والذي ليس مرتبطاً بقوة بالنواة. ونتيجة لذلك، فإن هذا الإلكترون له طاقة أعلى من الإلكترون في الحالة a؛ ولذا فإن خط الطيف الخاص به يظهر عند طاقة إلكترونية أعلى.. لاحظ أن تدريج الطيف يمكن أن يكون بوحدات طاقة الإلكترون أو طاقة التأين، وهذان التدرجان متعاكسان في الاتجاه.

ما نراه في الطيف الضوئي المثالي هو عدد من خطوط الطيف عند طاقات إلكترونية مختلفة والتي فسرناها كعلاقة تأين الإلكترونات من مستويات طاقة مختلفة للذرة. من المهم فهم أن خطوط الطيف هذه ليست بسبب تعاقب تأين الإلكترونات لتعطي الأيونات M^+ ، M^{2+} ، M^{3+} ... وهكذا، ولكنها بسبب تكون M^+ بسبب تأين الإلكترونات من مستويات طاقة مختلفة.

من المعتاد قياس طاقات الإلكترون وطاقات تأينها بوحدات الإلكترون-فولت، والتي تعطى الرمز eV، وهو وحدة الطاقة، حيث $1\text{eV} = 1.60 \times 10^{-19}$ جول أو $96,5$ كيلو جول مول $^{-1}$.

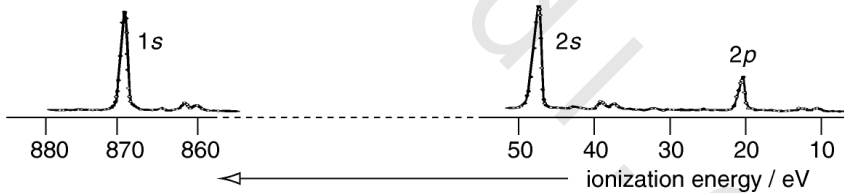
الأطياف الضوئية للذرات Photoelectron spectra of atoms

يوضح الطيف الضوئي للهيليوم، (الشكل رقم ٤,٤)، خط طيف أحادي عند حوالي ٢٥ إلكترونًا-فولت، وهذا يعادل تأين إلكترون من المدار $1s$. وليس هناك خطوط طيف أخرى، وهذا منطقي لأنه ليس هناك مدارات أخرى مشغولة.



الشكل رقم (٤,٤). طيف ضوئي للهيليوم مسجل باستخدام فوتونات الأشعة السينية كشعاع مؤين.

(مقتبس من المصدر: Fig. 4.1 of *ESCA Applied to Free Molecules* by Siegbahn *et al.*, p. 24, Copyright (1969), with permission from Elsevier Science.)



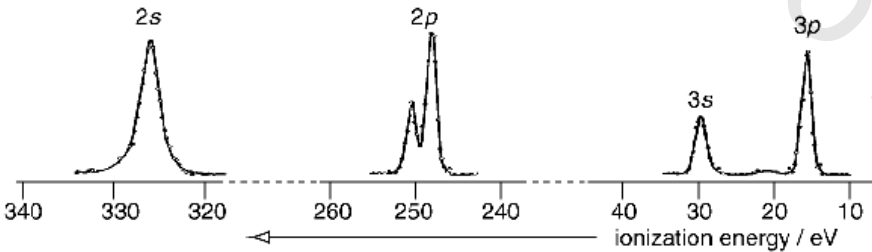
الشكل رقم (٤,٥). طيف ضوئي للنيون (مقتبس من نفس المصدر في (الشكل رقم ٤,٤)).

ملاحظة: لا يمكن تفسير ارتفاعات خطوط الطيف في الأطياف الضوئية ببساطة.

يحتوي الطيف الضوئي للنيون، (الشكل رقم ٤,٥) على خطوط طيف أكثر، ويمكن تفسير ذلك كما يلي: يأتي خط الطيف الأعلى في طاقة التأين من إلكترونات المدار $1s$ ؛ حيث هذه الإلكترونات هي الأكثر ارتباطًا بالذرة. طاقة تأين إلكترونات المدار $1s$ في

النيون أكبر من طاقة تأين إلكترونات المدار $1s$ في الهيليوم؛ لأن للنيون شحنة نووية أعلى بكثير، وبالتالي تجذب إلكترونات المدار $1s$ بشكل أقوى. يعزى خطأ الطيف عند حوالي ٤٩ و ٢١ إلكترون-فولت إلى تأين إلكترونات من المدارين $2s$ و $2p$ على التوالي. فسرنا خطوط الطيف بهذه الطريقة لتوقعنا أن الإلكترونات في المدار $2s$ مرتبطة بالنواة أكثر من الإلكترونات في المدار $2p$. في الحقيقة، يعطي هذا الطيف دليلاً مباشراً على أن طاقتي المدارين $2s$ و $2p$ مختلفتان. وهو التفسير الذي سنعطيه لاحقاً في هذا الباب.

أخيراً، نرى في طيف الأرجون، شكل ٤.٦، خطوط طيف تعود لإلكترونات المدارين $2s$ و $2p$ عند حوالي ٣٢٥ و ٢٥٠ إلكترون-فولت على التوالي. تقع هذه الخطوط عند طاقات تأين أعلى بكثير من شبيهاتها من إلكترونات النيون بسبب زيادة الشحنة النووية للأرجون. عند طاقات أقل بكثير، هناك خطوط طيف تعود للمدارين $3s$ و $3p$. ينقسم خط الطيف عند حوالي ٢٥٠ إلكترون-فولت إلى خطين؛ ويتضح أن هذا بسبب وجود غزل إلكتروني، ولكن هذه مسألة معقدة نوعاً ما، والتي لن نخوض فيها هنا. سيبدو خط الطيف الخاص بالإلكترونات المدار $1s$ عند طاقة تأين أكبر بكثير جداً (حوالي ٣٠٠٠ إلكترون-فولت) ولا يظهر هنا. توضح لنا الأطياف الضوئية بطريقة مباشرة كيف تملأ الإلكترونات المدارات المختلفة والطريقة التي تختلف بها طاقات هذه المدارات من عنصر لآخر.



الشكل رقم (٤، ٦). الطيف الضوئي للأرجون (مقتبس من نفس المصدر في (الشكل رقم ٤، ٤)).

(٤,٣) ميكانيكا الكم

Quantum Mechanics

ميكانيكا الكم هي النظرية التي تمكننا من التنبؤ بمستويات الطاقة، إضافة إلى أكثر من ذلك بكثير، للإلكترونات في الذرات والجزيئات. يرافق كل مستوى طاقة دالة موجية *wave function* والتي بدورها يمكن التنبؤ بها بواسطة النظرية. الدوال الموجية هذه الدوال الموجية مهمة جداً، فعند استخدامها يمكن حساب أي خاصية للنظام. سوف نركز على كيفية التنبؤ بالتوزيع المكاني للإلكترونات بواسطة الدوال الموجية - وهو شيء حاسم لفهم الروابط الكيميائية.

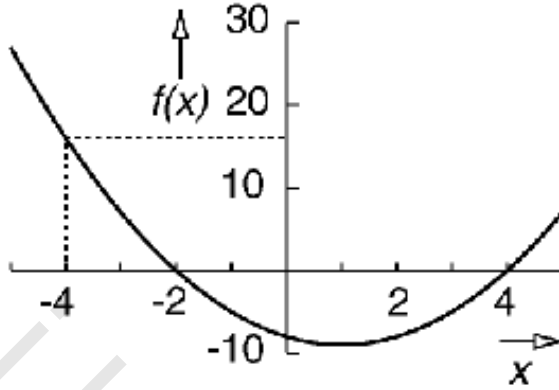
ما الدالة الموجية وبماذا تنبؤنا؟

What is a wave function and what does it tell us?

قبل البدء بالتفكير بالدوال الموجية يجدر بنا تذكير أنفسنا، ما الدالة الرياضية؟ دعنا نأخذ الدالة التربيعية $f(x)$ كمثال:

$$(٤,١) \quad f(x) = ax^2 + bx + c$$

تعني العلاقة $f(x)$ أن f هي دالة المتغير x ؛ و a, b, c هي مجرد أرقام، وفي بعض الأحيان تدعى معاملات *coefficients*. إذا رسمنا العلاقة بين $f(x)$ مقابل x سيعتمد ظهور الرسم البياني على قيم هذه المعاملات. يوضح (الشكل رقم ٤,٧) رسماً بيانياً في حالة $a = 1$ و $b = -2$ بينما $c = -8$ ؛ مع هذه القيم فإن الدالة تكون صفراً، عندما $x = 4$ و $x = -2$.

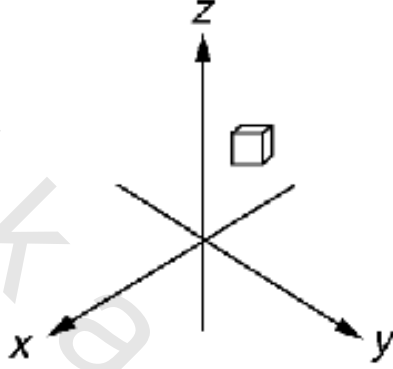


الشكل رقم (٤,٧). رسم بياني للدالة التربيعية المعطاة في المعادلة رقم (١, ٤) للقيم الخاصة للمعاملات $(a = 1, b = -2, c = -8)$. يمكن تقدير الدالة لأي قيمة لـ x لتعطي رقماً؛ مثلاً عندما $x = -4$ ، فإن قيمة الدالة تساوي ١٦.

إذا كانت قيم a, b, c معروفة، فإن أي قيمة لـ x يمكن أن تكون بديلاً في الطرف الأيمن للمعادلة رقم (٤,١) وبالحساب، نستطيع تقدير قيمة المعادلة لتعطي رقماً؛ لذا فإن $f(x)$ تعطي رقماً لأي قيمة للمتغير x . يمكن سحب نفس الفكرة على دالة لمتغيرات إضافية، على سبيل المثال، يمكن تقدير قيمة الدالة $g(x, y, z)$ عند أي قيم للمتغيرات x, y, z لتعطينا رقماً.

تنبأ ميكانيكا الكم بأن لذرة الهيدروجين مجموعة من مستويات الطاقة ولكل مستوى دالة موجية مصاحبة في الحقيقة، هذه الدوال الموجية هي المدارات المألوفة، وليس مفاجئاً أن هذه الدوال الموجية ثلاثية الأبعاد وتعتمد على أبعاد x, y, z عن النواة. إذن، ماذا تعطينا الدالة الموجية؟ أحد التفسيرات، ويدعى تفسير بورن *Born interpretation* على النحو التالي: تخيل صندوقاً صغيراً جداً يحوم في الفراغ ويتركز عند نقطة لها الإحداثيات (x, y, z) ، (الشكل رقم ٨,٤). إن احتمال إيجاد

الإلكترون في هذا الصندوق الصغير يتناسب مع مربع الدالة الموجية عند هذه النقطة. وكلما زادت قيمة الدالة الموجية، زادت إمكانية إيجاد الإلكترون في الصندوق.



الشكل رقم (٨,٤). يتناسب احتمال إيجاد إلكترون في صندوق صغير يتركز في نقطة (x, y, z) مع مربع الدالة الموجية عند هذه النقطة. توجد النواة في مركز نظام الإحداثيات وحجم الصندوق مبالغ فيه جدا من أجل الوضوح.

يجب أن نفكر "بصندوق صغير جدا" حتى لا نقلق بشأن قيمة تغير الدالة الموجية من جهة معينة لجهة أخرى. إذا كان لكم إلمام بحساب التفاضل والتكامل فسوف تعرفون أنه يمكن وصف الصندوق الصغير جداً بعنصر الحجم *volume element*. الشيء الغريب في وصف ميكانيكا الكم للإلكترون أن النظرية تصف احتمال وجود الإلكترون في صندوق صغير عند موقع معين، بدلا من القول إن الإلكترون موجود في موقع معين. ربما تكونون واجهتم نموذج بور Bohr model للذرة، حيث يدور الإلكترون حول النواة عند مسافة محددة تحسب بواسطة الطاقة. تصور ميكانيكا الكم مختلف تماما عن هذا؛ لا يوجد هناك مدارات محددة، ولكن، فقط، احتمال أن يوجد

الإلكترون عند مسافة معينة من النواة. يمكن وصف مربع الدالة الموجية بشكل صحيح بأنه الكثافة المحتملة *probability density*. وذلك بسبب أن احتمال إيجاد الإلكترون في صندوقنا الصغير يساوي مربع الدالة الموجية مضروباً في حجم الصندوق:

احتمال وجود الإلكترون في الصندوق = (الدالة الموجية)² × حجم الصندوق (٤,٢)

وهذا منطقي، إننا لو زدنا حجم الصندوق؛ فإننا نتوقع زيادة احتمال إيجاد الإلكترون. تشبه المعادلة رقم (٤,٢) تلك التي سنستخدمها لحساب كتلة جسم معلوم الحجم والكثافة:

الكتلة = الكثافة × الحجم (٤,٣)

بمقارنة المعادلتين ٤,٢ و ٤,٣، نستطيع إدراك أن مربع الدالة الموجية تأخذ دور كثافة المادة - بسبب وصف مربع الدالة الموجية أنه الكثافة المحتملة.

(٤,٤) تمثيل المدارات

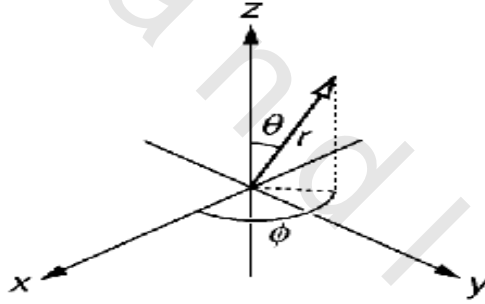
Representing Orbitals

الدوال الموجية لذرة الهيدروجين (المدارات) هي دوال ثلاثية الأبعاد؛ لذا هناك صعوبة بعض الشيء لتمثيلها على الورق. من المهم جداً فهم أشكال المدارات لأن دورها حاسم عند عمل الروابط. لذا؛ فإننا في هذا القسم، سنقضي بعض الوقت لمناقشة الطرق المختلفة لتمثيل المدارات على الورق والصعوبات التي تواجه كل طريقة. سنبدأ بالدالة الموجية للمدار $1s$ والذي يعتبر، مثل كل المدارات الذرية للهيدروجين، دالة موقع للفراغ ثلاثي الأبعاد. يتضح، أنه في حالة الذرات، من الأفضل في الموقع، ليس بدلالة x, y, z ، ولكن بدلالة r ، وهي المسافة عن النواة

(r دائما موجبة)، وكذلك بدلالة الزاويتين θ و ϕ ، كما في (الشكل رقم ٩، ٤). هاتان الزاويتان مثل خطي العرض والطول على التوالي. تدعى الإحداثيات r, θ, ϕ الإحداثيات القطبية الكروية *spherical polar coordinates* . وبالتعبير رياضيا عن هذه الإحداثيات من الدالة الموجية للمدار $1s$ ، فإن ، $\psi_{1s}(r)$.

$$\psi_{1s}(r) = A e^{-Br}$$

لا تعتمد هذه الدالة الموجية الخاصة على θ أو ϕ . تعتمد قيم A و B على قيم فيزيائية أساسية بطريقة تحدد بواسطة النظرية ؛ وقيمها الدقيقة لا نهمنا هنا.



الشكل رقم (٩، ٤). في الذرات، من المريح تحديد موقع الإلكترون في الفراغ باستخدام r ، المسافة عن النواة، والزاويتين θ (التي تشبه خط العرض) و ϕ (التي تشبه خط الطول). هذه تدعى الإحداثيات القطبية الكروية *spherical polar coordinates* .

عندما تكون $r = 0$ (بمعنى على النواة)، فإن $e^{-Br} = 1$ (حيث $e^0 = 1$) ، ولذلك فإن قيمة الدالة الموجية تساوي A . كلما زادت r فإن e^{-Br} تتناقص من واحد وتتجه إلى الصفر، كلما كبرت r بما فيه الكفاية. يمكن مشاهدة هذه الخصائص في الرسم البياني لـ $\psi_{1s}(r)$ كدالة لـ r ، كما في (الشكل رقم ١٠، ٤).



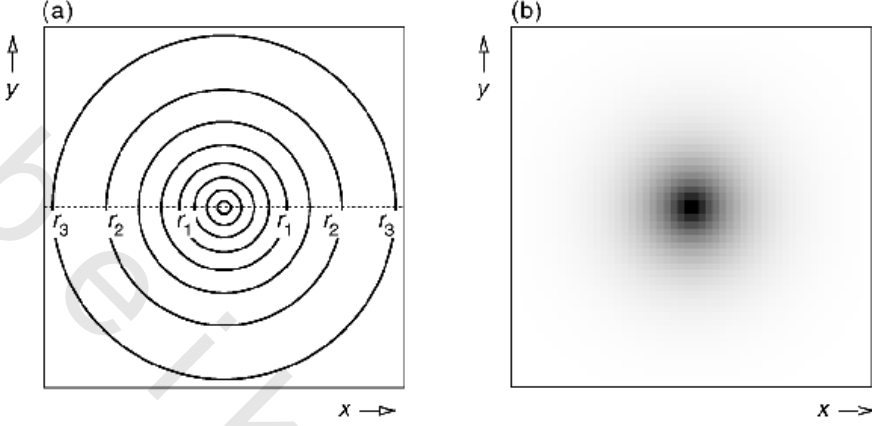
الشكل رقم (٤,١٠). رسم بياني للدالة الموجية للمدار 1s مقابل المسافة عن النواة r . تذكروا أن r دائماً موجبة.

تتناقص قيمة الدالة الموجية كلما ابتعدنا عن النواة، وهذا صحيح أيضاً لمربع الدالة الموجية، لذا فالخلاصة أنه كلما ابتعدنا عن النواة فإن احتمال إيجاد الإلكترون يتناقص؛ وفي نهاية المطاف يصل لمستوى يمكن إهماله. لا ينحاز الإلكترون لمنطقة معينة ولا يدور في مدار معين؛ ولكنه تائه في الفراغ.

الرسومات البيانية المخططة و المظللة Contour plots and shaded plots

طريقة أخرى لتمثيل الدالة الموجية هي عمل رسم بياني (كفاي) مخطط a *contour plot* لمقطع عرضي خلال الدالة الموجية. لتتخيل أخذ دالة موجية ثلاثية الأبعاد ثم تقطع شريحة خلالها، ولتكن المستوى xy . بعدها، وعلى سطح مستوي، نرسم خطوطاً تصل بين النقاط التي لها نفس قيمة الدالة الموجية. وهي نفس فكرة تمثيل ارتفاع سطح الأرض باستخدام الخطوط المخططة على الخريطة.

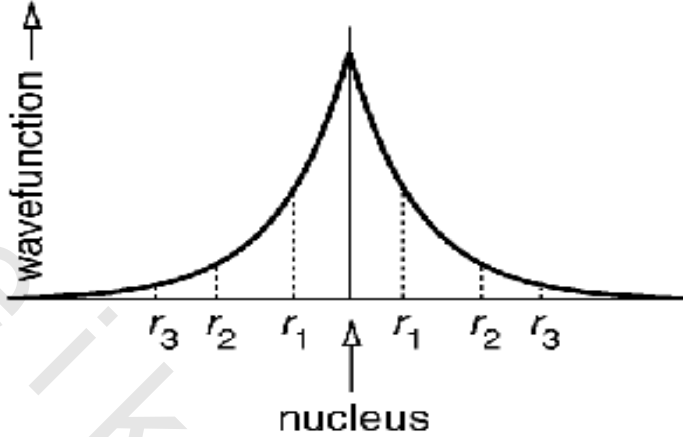
يوضح (الشكل رقم ٤,١١) (a) رسماً بيانياً مخططاً للدالة الموجية للمدار 1s. نستطيع رؤية النقاط التي لها نفس قيمة الدالة الموجية. وهي تبدو كدوائر على الرسم البياني. وهذا ما نتوقعه لأن قيمة الدالة الموجية تعتمد فقط على البعد عن النواة.



الشكل رقم (٤, ١١). تمثيلان مختلفان للمدار $1s$. كل نقطة على الرسم البياني مأخوذة خلال المستوى xy ومتركرة على النواة. في الرسم (a)، رسمت الخطوط بحيث تصل بين النقاط التي يمثل نفس قيمة الدالة الموجية؛ وعلمت المسافات r_1, r_2, r_3 على طول الخط المنقط، راجع الشكل ٤, ١٢. في الرسم (b)، مثلت قيمة الدالة الموجية بالمقياس الرمادي، وكلما كان الظل الرمادي أعمق زادت قيمة الدالة الموجية.

يوضح (الشكل رقم ٤, ١٢) كيفية العلاقة بين الدالة الموجية كدالة لنصف القطر (r) وبين رسم الخطوط المخططة. هنا يشار إلى ثلاث مسافات (r_1, r_2, r_3) ونفس المسافات هذه مشار إليها في الرسم البياني المخطط. تتناقص قيمة الدالة الموجية بوضوح إذا انتقلنا من r_1 إلى r_2 إلى r_3 ؛ لذا فإن الخطوط الدائرية ذات الأنصاف الأقطار الأكبر تشير إلى القيم الأقل للدالة الموجية.

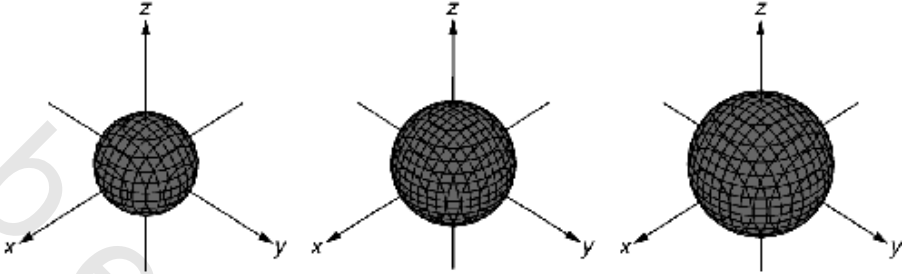
طريقة أخرى لتمثيل هذه الشريحة ثنائية الأبعاد هي تظليل الرسم البياني بالتناسب مع قيمة الدالة الموجية؛ يوضح (الشكل رقم ٤, ١١) (b) هذا التمثيل للمدار $1s$. كلما كان الظل الرمادي أعمق كانت قيمة الدالة الموجية أكبر. تعطي مثل هذه الرسومات البيانية المظللة غالباً صورة تقديرية أسهل للدالة الموجية مما تعطيها الرسومات المخططة.



الشكل رقم (٤, ١٢). رسم بياني يوضح قيمة الدالة الموجية للمدار 1s عند ثلاثة أبعاد، (r_1, r_2, r_3) عن النواة. يشير (الشكل رقم ٤, ١١) إلى نفس المسافات. يوضح هذا الرسم أيضا أن الدالة الموجية تعتمد فقط على المسافة r عن النواة؛ الاتجاه الذي نقيس به r ليس مهما.

الرسومات البيانية السطحية Surface Plots

التمثيل الأخير الذي سنأخذه بعين الاعتبار هو النسخة ثلاثية الأبعاد للرسم البياني المخطط، والذي يسمى أحيانا الرسم البياني السطحي *surface plot*؛ يوضح (الشكل رقم ٤, ١٣) أمثلة للمدار 1s. لتتخيل أننا نرسم شبكة فوق الدالة ثم نسحبها بشكل محكم لدرجة أن كل نقطة على الشبكة تصبح في موقع له نفس قيمة الدالة الموجية. الشبكة ثلاثية الأبعاد تكافئ خطا على الرسم البياني المخطط. يستخدم برنامج حاسب آلي لجعل الشبكة تبدو صلبة وتزودنا بأشكال مثل تلك الموضحة في (الشكل رقم ٤, ١٣).



الشكل رقم (٤,١٣). رسم بياني سطحي للمدار $1s$. تتناقص قيمة الدالة الموجية عند رسم السطح مروراً من اليمين إلى الشمال، وقد اختير الرسم الأيمن بحيث إن ٩٠٪ من كثافة الإلكترون موجودة بداخله. المسافة القصوى على طول أي من المحاور هي ٢٦٥ بيكو متر من النواة.

كما هو متوقع، فإن الرسم البياني السطحي للمدار $1s$ يتحول إلى شكل كروي؛ لأن الدالة الموجية تعتمد فقط على البعد عن النواة. يعتمد حجم الكرة على قيمة الدالة الموجية عند اختيارنا لسحب الشبكة. في حالة الدالة الموجية للمدار $1s$ ، فاختيارنا للقيمة الأقل يؤدي إلى تكون كرة أكبر، كما هو موضح في (الشكل رقم ٤,١٣). طريقة أخرى لاختيار القيمة عند سحب الشبكة، هي تعيين هذه القيمة بحيث تكون بعض الأجزاء، لنقل ٩٠٪، من كثافة الإلكترونات داخل الشبكة؛ هذا ما عُمل في الرسم البياني الأيمن في (الشكل رقم ٤,١٣). يعطينا مثل هذا الرسم فكرة عن حجم منطقة الفراغ التي من المرجح أن يوجد فيها الإلكترون معظم الوقت.

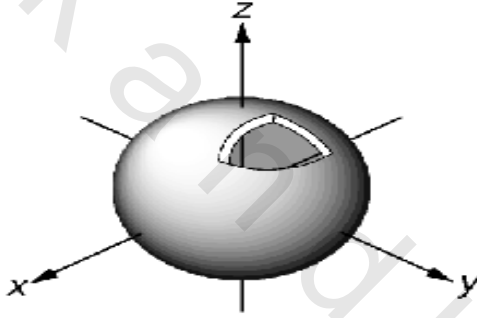
(٤,٥) دوال التوزيع نصف القطرية

Radial Distribution Functions

من المفيد غالباً معرفة الاحتمال الكلي لإيجاد الإلكترون عند مسافة معطاة من النواة، بدلاً من احتمال إيجاد الإلكترون في صندوق صغير في موقع معين. والطريقة

لعمل هذا هي تخيل وجود قوقعة كروية رقيقة ذات نصف قطر r على النواة، (شكل ٤,١٤). الاحتمال الكلي لإيجاد الإلكترون عند المسافة r تساوي مربع قيمة الدالة الموجية عند هذه المسافة مضروباً في حجم القوقعة:

احتمال وجود الإلكترون في القوقعة = (الدالة الموجية)² X حجم القوقعة
من المهم فهم أن الحجم الذي نتحدث عنه ليس هو حجم داخل القوقعة، ولكنه حجم القوقعة نفسها.



الشكل رقم (٤,١٤). بدلاً من التفكير في احتمال إيجاد الإلكترون في صندوق صغير، من المفيد أحياناً التفكير في احتمال إيجاد الإلكترون في قوقعة رقيقة ذات نصف قطر r . يوضح المخطط هذه القوقعة بالإضافة إلى جزء مقطوع حتى نستطيع رؤية داخلها.

عندما فكرنا في احتمال إيجاد الإلكترون في صندوق صغير ادعينا أن هذا الاحتمال يتناسب مع حجم الصندوق. ولنفس الأسباب، فإن احتمال إيجاد الإلكترون في القوقعة يتناسب مع حجم القوقعة. وهذا يقودنا لنقطة مهمة، وهي أننا إذا حافظنا على سمك القوقعة ثابتاً، فإن حجمها يزداد كلما ازداد نصف قطرها r . نحتاج لأخذ هذا في الحسبان عند العمل على إيجاد احتمال وجود الإلكترون في القوقعة.

كما افترضنا بأن القوقعة رقيقة جداً، فإن حجمها ببساطة هو مساحة سطح الكرة مضروباً في سمك القوقعة. وبمعرفة أن مساحة سطح الكرة هو $4\pi r^2$ نستطيع أن نكتب:

$$\text{احتمال وجود الإلكترون في القوقعة} =$$

$$(٤,٤) \quad [X \cdot 4\pi r^2 \cdot \text{سمك القوقعة}] \cdot X^2 \quad (\text{الدالة الموجية})$$

حيث القيمة بين القوسين المربعين تساوي حجم القوقعة.
والآن نعرف دالة التوزيع نصف القطرية بأنها

$$(٤,٥) \quad \text{دالة التوزيع نصف القطرية} = (\text{الدالة الموجية}) \cdot X^2 \cdot 4\pi r^2$$

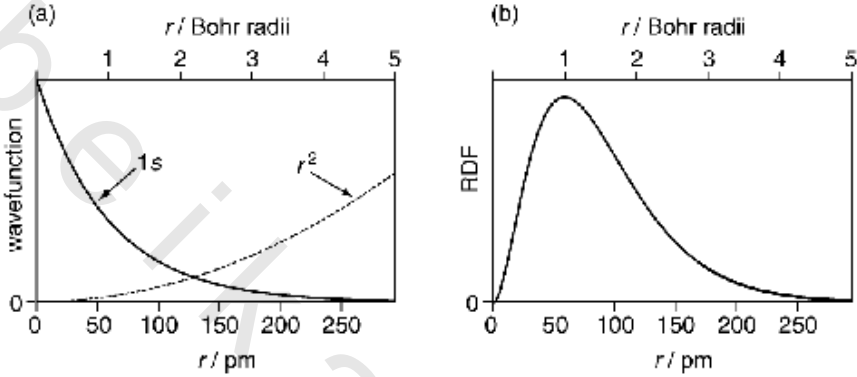
بمقارنة المعادلتين رقمي (٤,٤ و ٤,٥) يتضح أن:

احتمال وجود الإلكترون في القوقعة = دالة التوزيع نصف القطرية \times سمك القوقعة.

وهذا يؤدي إلى أن دالة التوزيع نصف القطرية تخبرنا عن احتمال وجود الإلكترون في قوقعة رقيقة ذات نصف قطر r . أنها الدالة الأكثر فائدة لمناقشة كيفية اختلاف الكثافة الإلكترونية باختلاف المسافة عن النواة.

يقارن الشكل رقم (٤,١٥) الدالة الموجية للمدار $1s$ مع دالة التوزيع نصف القطرية؛ الرسمان مختلفان تماماً. أول ما نلاحظه هو أن دالة التوزيع نصف القطرية تصل إلى الصفر، النواة ($r=0$)، ورغم ذلك فإن الدالة الموجية لا تساوي صفرًا عند هذه النقطة. أن العامل r^2 في تعريف دالة التوزيع نصف القطرية معادلة رقم (٤,٥) الذي يجبر الدالة الموجية للوصول إلى الصفر عندما $r=0$. لنضع طريقاً أخرى، إن وجود العامل r^2 هو لحساب حجم القوقعة؛ كلما تناقصت قيمة r فإن حجم القوقعة

يتناقص، حتى يصل للصفر عندما $r = 0$ صفرًا؛ مما يجعل دالة التوزيع نصف القطرية تساوي صفرًا عند هذه النقطة.



الشكل رقم (٤, ١٥). رُسمت الدالة الموجية للمدار $1s$ في المستطيل (a) للدالة للمسافة عن النواة، r ، بوحدات البيكومتر (pm)، (١ بيكومتر = 10^{-12} متر)؛ رُسم الخط المنقط (على مقياس عمودي مختلف) للدالة r^2 . يُظهر الرسم البياني (b) دالة التوزيع نصف القطرية لنفس المدار؛ كما هو موضح في النص، تعطي دالة التوزيع نصف القطرية احتمال إيجاد الإلكترون في قوقعة رقيقة عند مسافة r من النواة. أكثر ما يلفت النظر لدالة التوزيع نصف القطرية هو قيمتها القصوى عندما $r = 53$ بيكو متراً؛ تدعى هذه المسافة نصف قطر بور Bohr radius. في أعلى الرسمين البيانيين، أُعطي مقياس r بوحدات نصف قطر بور.

الشيء الآخر الواجب ملاحظته أنه بينما تهوي الدالة الموجية من قيمتها القصوى عندما $r = 0$ صفرًا، فإن دالة التوزيع نصف القطرية تبلغ قيمتها القصوى عند 53 بيكو متراً من النواة. بلوغ القيمة القصوى يأتي بسبب، أنه على الرغم من أن مربع الدالة الموجية يهوي كلما زادت قيمة r ، فإن العامل r^2 (من حجم القوقعة) يزداد (يظهر هذا كخط منقط في (a) الشكل رقم ٤, ١٥). عند قيم صغيرة لـ r فإن

المصطلح r^2 هو المهيمن ؛ ولذا فإن دالة التوزيع نصف القطرية تزداد بازدياد r ؛ وعند قيم كبيرة لـ r يهيمن الانخفاض الأسّي للدالة الموجية مجبراً دالة التوزيع نصف القطرية للوصول إلى الصفر. والمحصلة النهائية هي الوصول إلى القيمة القصوى.

تحدث القيمة القصوى عندما $r = 0.53$ بيكو متراً، وهو نفس نصف قطر المدار في طاقته الدنيا في نموذج بور للذرة ؛ لهذا السبب فإن هذه المسافة تدعى غالباً نصف قطر بور *Bohr radius*. من الآن فصاعداً، سنرسم الدوال الموجية ودوال التوزيع نصف القطرية مقابل المسافة معبراً عنها بوحدات نصف قطر بور. من المهم عكس هذه الصورة، والتي تعطينا الدالة الموجية مع نموذج بور. تقول الصورة الأخرى إن الإلكترون في المدار $1s$ يدور في مدار نصف قطره 0.53 بيكو متراً، بينما تقول ميكانيكا الكم ببساطة إن الإلكترون يوجد غالباً عند نصف قطر 0.53 بيكو متراً.

(٤, ٦) مدارات الهيدروجين

Hydrogen Orbitals

سوف نصف في هذا الفصل المدارات الذرية التي ستكون مهمة في عملية الربط. وللبداء بذلك سنأخذ بعين الاعتبار مدارات الهيدروجين فقط. وبعدها، وفي الفصول اللاحقة، سنرى كيف يمكن توظيف ذلك لوصف مدارات ذرات أخرى.

باستخدام ميكانيكا الكم، يمكننا حساب الصيغة الرياضية للدوال الموجية (المدارات) للهيدروجين بالإضافة إلى الطاقات المصاحبة. يتضح أن هذه الصيغ تحدد بواسطة مجموعة من ثلاثة أرقام الكم *quantum numbers*. هذه الأرقام هي مجرد أعداد صحيحة (١، ٢، ٣، ...) - وربما من المستغرب - يتضح أنه يمكننا قول الكثير عن الشكل والطاقة لمدار ما من مجرد معلومات من هذه الأرقام.

لقد استخدمنا من قبل أرقام الكم، ولكن ربما بدون إدراك ذلك، كما أن الأسماء المألوفة للمدارات، مثل $1s$ و $2p$ ، تعطي قيم أرقام الكم، وإن كان ذلك بطريقة مشفرة إلى حد ما والتي سنصفها باختصار.

إن أرقام الكم الثلاثة اللازمة لوصف مدار ما هي:

رقم الكم الرئيسي، n

رقم كم الزخم الزاوي المداري، l

رقم الكم المغناطيسي، m_l

كل واحد من هذه الأرقام هو عدد صحيح يمكن أن يأخذ مجموعة من القيم؛ وعلى كل حال، سنرى أن القيم التي يمكن لأرقام الكم أخذها تعتمد بعض الأحيان على بعضها بعضاً.

نستطيع رسم مقارنة بين أرقام الكم هذه وبين المعاملات a ، b و c في الدالة التربيعية للمعادلة رقم (٤،١) في الصفحة ٧٩. تحدد قيم هذه المعاملات بالضبط شكل الرسم البياني للدالة $f(x)$ مقابل x ، بمعنى أين يقطع المنحنى نقطة الصفر وموقع القيمة الصغرى. وبنفس الطريقة، تكمننا المعلومات عن قيم أرقام الكم لنقول الكثير عن شكل الدالة الموجية المقابلة. سوف نناقش معنى كل من أرقام الكم هذه فيما بعد.

رقم الكم الرئيسي The principal quantum number

يأخذ رقم الكم الرئيسي قيماً صحيحة تبدأ بالرقم واحد: $n = 1, 2, 3, \dots$ وتحدد

قيمته طاقة المدار، E_n :

$$E_n = -R_H / n^2$$

R_H هو ثابت رديبيرغ *Rydberg constant* والذي تحدد قيمته بواسطة النظرية والتي تم التأكد منه بواسطة التجربة.

هناك شيئان يجب ملاحظتهما حول هذا التعبير عن الطاقة. الأول، أن الطاقات سالبة؛ وهذا بسبب أنها قيسَت نزولاً *downwards* من طاقة الإلكترون عندما يكون بعيداً تماماً عن النواة، بمعنى تم تأيينه.

السبب الثاني، أنه كلما زادت قيمة n تزداد الطاقات (تصبح أقل سلبية). لذا؛ فالمدار الذي له طاقة أقل له $n = 1$ والتالي له $n = 2$ وهكذا. يوضح الشكل رقم (٤, ١٦) كيف تتفاوت طاقات هذه المدارات بتفاوت n . عند وصف مدار بأنه $1s$ ، $2p$ أو $3d$ ، فإن الرقم يمثل قيمة رقم الكم الرئيسي n .



الشكل رقم (٤, ١٦). تعتمد طاقات مدارات الهيدروجين فقط على قيمة رقم الكم الرئيسي، n ، وتقاس نزولاً من طاقة الإلكترون المؤين، ومثلة بالخط المنقط. يوضح الرسم البياني طاقات المدارات التي لها $n = 1$ إلى ٦، وهو مسحوب للتدرج.

رقم كم الزخم الزاوي المداري The orbital angular momentum number

يأخذ رقم كم الزخم الزاوي المداري، l ، قيمةً من $(n - 1)$ نزولاً إلى الصفر بأعداد صحيحة. يلخص الجدول قيم l الممكنة المصاحبة عادة لبعض قيم رقم الكم الرئيسي، n .

رقم الكم الرئيسي (n)	رقم كم الزخم الزاوي المداري (l)
١	صفر
٢	صفر، ١
٣	صفر، ١، ٢

تتمثل قيمة l عادة بواسطة الحرف: $l = 0$ صفرًا للدلالة على المدار s و $l = 1$ للدلالة على المدار p و $l = 2$ للدلالة على المدار d . لذا؛ عندما نتكلم عن المدار $3d$ فإننا نقصد مداراً له $n = 3$ و $l = 2$ ؛ كذلك المدار $2s$ له $n = 2$ و $l = 0$ صفرًا. وباعتبارها معاً، فإن قيم n و l تخبرنا عن الشكل ثلاثي الأبعاد للمدار، والذي يمكننا مناقشته في هذا القسم لاحقاً.

l	0	1	2	3
Letter	s	p	d	f

يوضح الجدول الحروف المستخدمة للدلالة على القيم المختلفة لرقم كم الزخم الزاوي للمدار، l .

رقم الكم المغناطيسي The magnetic quantum number

أخيراً، هناك رقم الكم المغناطيسي m_l ، والذي يأخذ القيم من l إلى $-l$ بأعداد صحيحة. هذا يعني أن هناك قيمةً منفصلة تساوي $(2l + 1)$ لرقم الكم m_l ؛ من هذه الأرقام، هناك l موجبة و l سالبة بالإضافة إلى $l = 0$ صفرًا.

على سبيل المثال، إذا كانت $l = 1$ ، فإن قيم m_l هي ١، صفر، و -١؛ وإذا كانت $l = 2$ صفرًا، فإن القيمة الوحيدة لـ m_l هي صفر. تجربنا قيمة m_l عن توجيه المدار في الفراغ. بما أن قيمة رقم الكم الرئيسي n ، تحدد الطاقة، فمن الطبيعي التفكير بأن المدارات التي لها نفس قيمة n بأنها تكون حجرة *shell*. والأغلفة التي لها قيمة $n = 1, 2, 3$ تدعى أحياناً الأغلفة K, L, M على التوالي. سنناقش الآن المدارات في كل من هذه الأغلفة تباعاً.

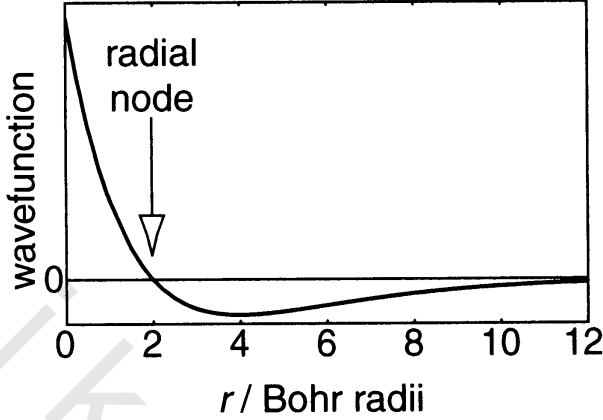
الغلاف $K (n = 1) (l = 0)$ Shell $K (n = 1)$

للغلاف K ، $n = 1$ ؛ للقيمة هذه من رقم الكم الرئيسي، فإن القيمة الوحيدة لـ l هي الصفر؛ ولذا فإن القيمة الوحيدة أيضاً لـ m_l هي الصفر. لهذا فإن لدينا مداراً واحداً له $n = 1$ ، $l = 0$ صفرًا و $m_l = 0$ صفرًا وهو المدار $1s$. وقد صُور هذا المدار بالتفصيل في القسم رقم (٤,٤) (الشكل رقم ٤,١١ و ٤,١٣) في صفحة ٨٢-٨٥ و صفحة ٨٧ على التوالي.

الدالة الموجية للمدار $1s$ كروية (تعتمد فقط على r)، وقد رأينا مسبقاً في (الشكل رقم ٤,١٥) في الصفحة ٩٠ أن دالة التوزيع نصف القطرية لها نهاية عظيمة واحدة عند نصف قطر بور.

الغلاف $L (n = 2) (l = 1)$ Shell $L (n = 2)$

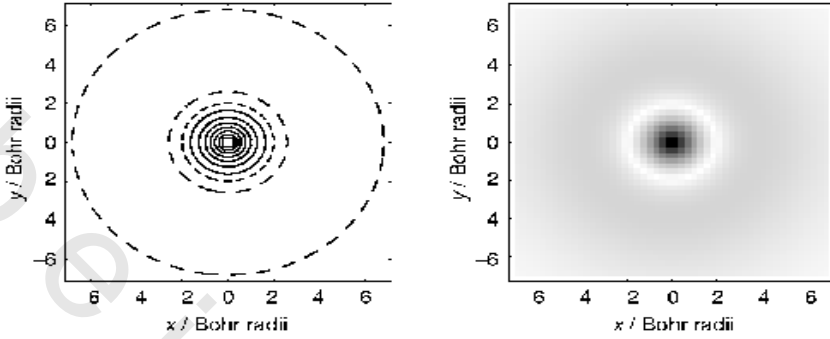
للغلاف L ، $n = 2$ ؛ وهذا يعني أن l يمكن أن تكون صفرًا أو ١. المدار الذي له $l = 0$ صفرًا هو المدار $2s$ ، وفي هذه الحالة فإن القيمة المقابلة الوحيدة لـ m_l هي الصفر. وكما هو الحال في المدار $1s$ فإن المدار $2s$ لا يعتمد على الزاويتين θ و ϕ ؛ لذا فمن الممكن رسم العلاقة البيانية بين الدالة الموجية والمسافة r كما هو موضح في (الشكل رقم ٤,١٧).



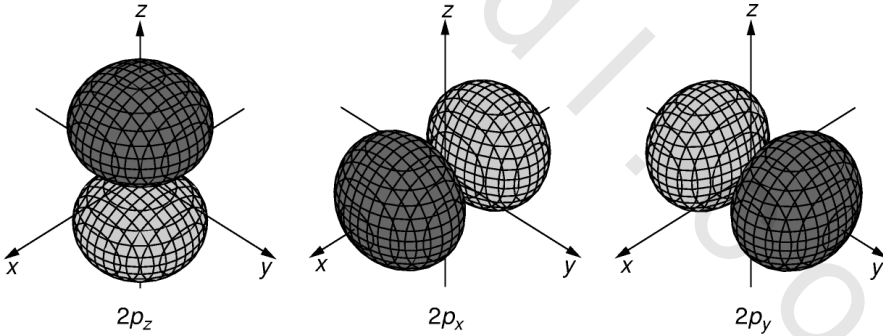
الشكل رقم (٤, ١٧). رسم بياني للدالة الموجية $2s$ مقابل المسافة عن النواة، r . لاحظ العقدة نصف القطرية، وهي النقطة عندما تتحول الدالة الموجية إلى الصفر، وعندما $r = 2$ نصف قطر بور.

الخاصية الجديدة التي نراها هنا هي العقدة نصف القطرية $radial\ node$ ؛ وهي قيمة r (في حالة 2 نصف قطر بور) وهي عندما تكون الدالة الموجية صفراً. هذه العقدة نصف القطرية يمكن أن تشاهد أيضاً في الرسوم البيانية المخططة والمظللة كما هو موضح في (الشكل رقم ٤, ١٨).

عندما تكون $n = 2$ ، عندها أيضاً فإن $l = 1$ ، ولهذه القيمة من l فإن هناك ثلاث قيم ممكنة لـ l هي: 1 ، صفر و -1 . وهذه هي المدارات الثلاثة $2p$ ، الموصوفة كرسوم بيانية سطحية في (الشكل رقم ٤, ١٩). بالمقارنة مع $1s$ و $2s$ ، فإن الخاصية الجديدة للمدارات $2p$ أن الدوال الموجية لم تعد كروية، ولكنها تعتمد على الزاويتين θ و φ .



الشكل رقم (٤، ١٨). الرسم البياني المخطط والمظلل للدالة الموجية $2s$. القيم الموجبة للدالة الموجية في الرسم المخطط موضحة بالخط المتصل والقيم السالبة موضحة بالخط ذي الشرط الطويلة؛ أما الخطوط المخططة التي تمثل القيمة صفر للدالة الموجية (العقدة نصف القطرية) فموضحة بالخط ذي الشرط القصيرة. في الرسم المظلل، لا يوجد تمييز بين القيم الموجبة والسالبة للدالة الموجية؛ يمكن رؤية العقدة نصف القطرية بوضوح كدائرة بيضاء حول الجوف المركزي الكثيف.



الشكل رقم (٤، ١٩). رسم بياني سطحي للمدارات الثلاثة $2p$. يوضح اللون الرمادي الغامق المظلل قيمة موجبة للدالة الموجية، بينما يوضح اللون الفاتح القيمة السالبة. تشير المدارات الثلاثة على طول محاور x ، y ، و z ، ولذلك فهي تدعى $2p_x$ ، $2p_y$ و $2p_z$ على التوالي. كل منها له فص إيجابي وفص سلبي. يساوي المدار $2p_y$ صفرًا في كل مكان على المستوى yx ؛ وهذا يدعى المستوى العُقدي *nodal plane* أو العقدة الزاوية *angular node*. وبالمثل، فإن لكل من المدارين الآخرين مستوى عُقديًا.

المدار $2p_y$ موجب عندما تكون قيم إحداثيات المحور z موجبة، وسالب عندما تكون z سالبة. عندما تكون z صفراً، فإن الدالة الموجية تكون صفراً لكل قيم x و y ؛ لذلك، فإن المستوى xy يدعى المستوى العُقدِي *nodal plane*. طريقة أخرى لوصف هذا المستوى العُقدِي هو النظر إلى (الشكل رقم ٤.٩) في صفحة ٨٣، وملاحظة أن المستوى الذي فيه الدالة الموجية للمدار $2p_z$ تساوي صفراً هو المستوى الذي له $\theta = 90^\circ$ بينما تأخذ ϕ أي قيمة. يمكن أن يدعى هذا المستوى العُقدة الزاوية *angular node* حيث يمثل زاوية (الزاوية θ هنا) تكون عندها الدالة الموجية تساوي صفراً (قارن هذا مع العقدة نصف القطرية، حيث المسافة نصف القطرية r ، عندما تكون الدالة الموجية صفراً).

حيث إن الكثافة الإلكترونية تعتمد على مربع الدالة الموجية (المدار)، فإن إشارة الدالة الموجية ليس لها أية أهمية معينة. على كل حال، كما سنرى في الفصل القادم، فإن الإشارة مهمة جداً عندما نبدأ بالسماح للمدارات بالتداخل مع بعضها، وهو ما يحدث عند تكون الروابط.

الصيغة الرياضية للدالة للدالة الموجية $2p_z$ هي:

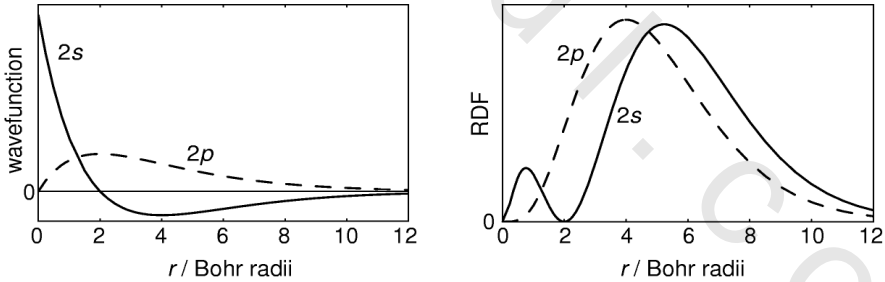
$$(٤.٦) \quad \psi_{2p_z} = C [\cos \theta] [r e^{-Dr}]$$

حيث C و D ثوابت تعطى بواسطة ميكانيكا الكم. يمكن أن نرى من هذا أنه إذا كانت $\theta = 90^\circ$ ، فإن $\cos \theta = 0$ ؛ لذا؛ فإن ψ_{2p_z} تساوي صفراً؛ وهذا هو منشأ العقدة الزاوية.

عندما تكون θ أكبر من صفر وأقل من 90° ، فإن $\cos \theta$ يكون موجباً؛ وهذا يوافق الفص الموجب للمدار $2p_z$ والذي يشير على طول المحور $+z$. عندما تكون θ أكبر من 90° ولكن أقل من 180° ، فإن $\cos \theta$ يكون سالباً؛ وهذا يوافق الفص السالب للمدار $2p_z$ والذي يشير على طول المحور $-z$.

الدالة الموجية $2p_z$ ψ هي نتاج جزئين: الجزء الزاوي (معطى في القوسين المربعين الأولين في المعادلة رقم (٤,٦)) والذي يعتمد فقط على الزاويتين θ و ϕ . والجزء نصف القطري (معطى في القوسين المربعين التاليين) والذي يعتمد فقط على المسافة r . وهذا يؤدي إلى أن كل المدارات قابلة للانقسام بهذه الطريقة إلى جزء نصف قطري وجزء زاوي.

تختلف المدارات الثلاثة $2p$ فقط في أجزاءها الزاوية - كلها لها نفس الجزء نصف القطري -، كما هو مرسوم في الشكل ٤,٢٠ جنباً إلى جنب الجزء نصف القطري للمدار $2s$. بينما يوضح المدار $2s$ عقدة نصف قطرية عند $r = 2$ ، فليس للمدار $2p$ أي عقدة نصف قطرية. علاوة على ذلك، فإن المدار $2s$ ليس صفراً عند النواة ($r = 0$) بينما المدار $2p$ يكون صفراً عند هذه النقطة؛ نلاحظ أنه عندما تكون الدالة الموجية تساوي صفراً على النواة فإنها لا تعد كعقدة نصف قطرية.



شكل رقم ٤,٢٠ الرسم على اليسار يمثل الجزئين نصف القطريين للمدارين $2s$ و $2p$ ؛ نلاحظ أنه بينما يظهر للمدار $2s$ عقدة نصف قطرية عندما $r = 2$ ، فليس للمدار $2p$ عقدة نصف قطرية. عندما تكون $r = 0$ صفراً، فإن المدار $2s$ ليس صفراً ولكن المدار $2p$ يساوي صفراً (على كل حال، لا تعد هذه عقدة نصف قطرية). تظهر دوال التوزيع نصف القطرية على اليمين؛ نلاحظ ظهور هاتين عظمتين للمدار $2s$ وواحدة فقط للمدار $2p$. تعود النهاية الصغرى في دالة التوزيع نصف القطرية للمدار $2s$ عند $r = 2$ نصف قطر بور إلى العقدة نصف القطرية في الدالة الموجية.

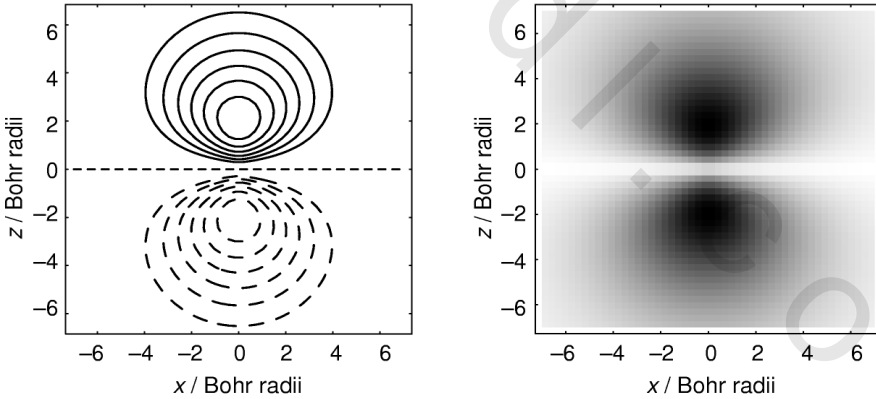
يوضح (الشكل رقم ٤.٢٠) أيضاً دوال التوزيع نصف القطرية للمدارين $2s$ و $2p$ مرة أخرى، هناك فروق جوهرية. للمدار $2s$ ، لدالة التوزيع نصف القطرية نهاية عظمى رئيسية عند ٥.٢ نصف قطر بور، وهناك أخرى فرعية عند ٠.٧٦ نصف قطر بور؛ وهناك أيضاً نهاية صغرى عند ٢ نصف قطر بور تعود للعقدة نصف القطرية في الدالة الموجية. في المقابل، توضح دالة التوزيع نصف القطرية للمدار $2p$ نهاية عظمى واحدة فقط عند ٤ نصف قطر بور.

بالرجوع إلى القسم ٤.٥، صفحة ٨٧، نجد أن دالة التوزيع نصف القطرية تعطي احتمال إيجاد الإلكترون في أي مكان في قوقعة رقيقة. يعني هذا التعريف أن الاحتمال يجب أن ينسحب على كل القيم الممكنة للزاويتين θ و ϕ . لذلك، يمكننا التحدث عن دالة التوزيع نصف القطرية للمدار $2p$ مع أن مثل هذه المدارات تعتمد على الزاويتين θ و ϕ ، حيث إن طريقة حساب دالة التوزيع نصف القطرية تتضمن مجموع جميع الزوايا.

بمقارنة (الشكل رقم ٤.٢٠) مع الرسم المقابل للمدار $1s$ (الشكل رقم ٤.١٥ في صفحة ٩٠)، يتضح بجلاء مقدار ضخامة المدارين $2s$ و $2p$ عند مقارنتهما بالمدار $1s$. من المهم أيضاً ملاحظة أن النهاية العظمى الرئيسية للمدار $2s$ على مسافة أبعد من النواة من تلك التي للمدار $2p$ ، والتي ربما تقودنا إلى الاستنتاج (خطأً) أنه إذا كان الإلكترون في المدار $2s$ فإنه سيكون أقل ارتباطاً عما لو كان في المدار $2p$ بناء على القاعدة أن إلكترون المدار $2s$ "أبعد" عن النواة. في الحقيقة، في الهيدروجين (وفي الهيدروجين فقط) فإن للمدار $2s$ وللمدارات الثلاثة $2p$ بالضبط نفس الطاقة؛ كما وصفنا في الصفحة ٨٩ أن الطاقة تعتمد فقط على قيمة رقم الكم الرئيسي، n .

المدارات المميزة التي لها نفس الطاقة، يقال بأنها منحلّة *degenerate*؛ لذا، ففي الغلاف L أربعة مدارات منحلّة هي: $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$. هذا الانحلال للمدارين $2p$ و $2s$ هو نتيجة أن هناك إلكترونات واحداً فقط موجوداً في الهيدروجين؛ سوف نرى لاحقاً أن المدارين $2p$ و $2s$ ليسا منحلين في الذرات التي تحوي أكثر من إلكترون واحد. على كل حال، فإنه حتى في مثل هذه الذرات، فإن المدارات الثلاثة $2p$ ستكون منحلّة.

إذا أردنا تمثيل المدارات $2p$ باستخدام الرسم البياني المخطط أو المظلل فيجب أن نكون حذرين في اختيار أي المقاطع العرضية. مثلاً، إذا رسمنا المستوى xy للمدار $2p_z$ سوف لا نرى شيئاً! يوضح (الشكل رقم ٤.٢١) المقطع العرضي المأخوذ في المستوى xy (عند $y = 0$ صفراً) خلال المدار $2p_z$. يمكن رؤية الفصين بوضوح، كما هو المستوى العقدي.



شكل رقم ٤،٢١ رسم بياني مخطط ومظلل للدالة الموجية $2p_z$ مأخوذة خلال المستوى xy (عند $y = 0$ صفراً)؛ الترميز (التشفير) للرسم المخطط كما هو في (الشكل رقم ٤،١٨) لاحظوا الفصين الموجب والسالب، والمستوى العقدي (موضح بالخط المخطط عند الصفر المنقط بالشرط القصيرة). في الرسم المظلل، لا يوجد فرق بين الجزء الموجب والسالب للدالة الموجية.

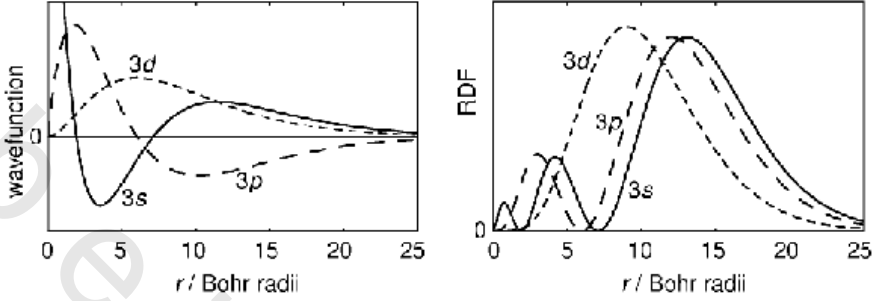
للمدار $2s$ عقدة نصف قطرية واحدة وليس له عقد زاوية، بينما للمدار $2p$ عقدة زاوية واحدة وليس له عقد نصف قطرية. لذا؛ فإن كل المدارات التي لها $n = 2$ ، لها عقدة واحدة من نوع ما؛ هذا مثال للقاعدة العامة أن مجموع أعداد العقد (الزاوية ونصف القطرية) تساوي $(n - 1)$.

الغلاف M ($n = 3$) $The M$ shell ($n = 3$)

عندما تكون $n = 3$ ، فإن هناك ثلاث قيم لـ l : صفر، ١، و ٢ والتي تعزى إلى المدارات $3s$ ، $3p$ و $3d$ على التوالي. كما في السابق، هناك مدار واحد $3s$ وثلاث مدارات $3p$. للمدار $3d$ ، هناك قيم ممكنة لـ m_l هي: ٢، ١، صفر، -١، -٢، مما يعطي خمسة مدارات. بما أن للمدارات $3s$ ، $3p$ و $3d$ جميعاً نفس رقم الكم الرئيس، فإن لها جميعاً نفس الطاقة - أي أنها منحلة (في حالة ذرة الهيدروجين).

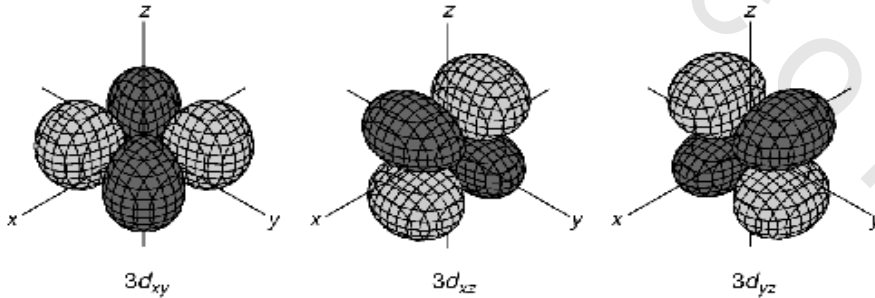
يقارن (الشكل رقم ٤.٢٢) الأجزاء نصف القطرية للمدارات $3s$ ، $3p$ و $3d$ ؛ بمقارنة هذه الرسومات مع الرسومات الموضحة في (الشكل رقم ٤.٢٠) في صفحة ٩٩ يوضح أن المدارات التي لها $n = 3$ تعتبر أوسع من تلك التي لها $n = 2$.

بالنظر لكلا الرسمين، يبدأ ظهور نموذج: للمدار $3s$ عقدتان نصف قطريتين، وللمدار $3p$ عقدة واحدة، وليس للمدار $3d$ عقد. بمقارنة هذه مع المدارات في الحجرة L (الشكل رقم ٤.٢٠، الصفحة ٩٩) نرى أن عدد العقد ازداد بمقدار واحدة للمدارين s و p . هناك أيضاً نموذج ملحوظ لدوال التوزيع نصف القطرية: يُظهر المدار $3s$ ثلاث نهايات عظمى ويُظهر المدار $3p$ نهايتين، وهناك نهاية عظمى واحدة فقط للمدار $3d$. لاحظ أن موقع النهاية العظمى يتحرك نحو النواة زادت l ، بالضبط مثلما حصل في حالة $2s$ و $2p$.



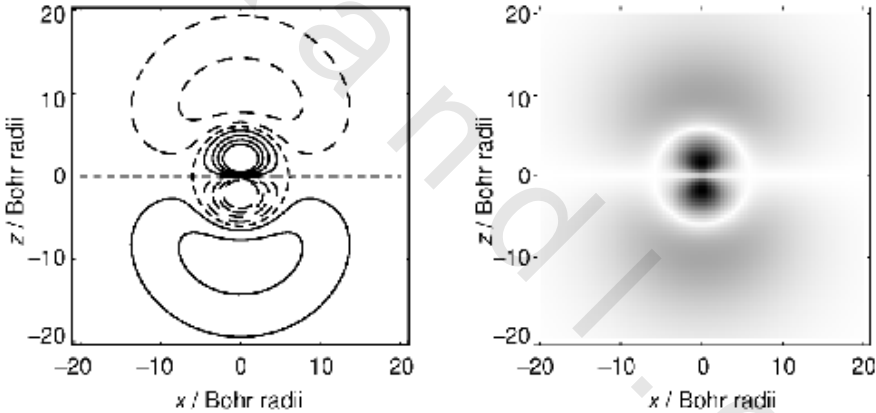
الشكل رقم (٤,٢٢). يوضح الشكل في اليسار الأجزاء نصف القطرية للمدارات التي لها $n = 3$. وعلى اليمين دوال التوزيع نصف القطرية لها؛ تتجه الدالة الموجية $3s$ إلى مالا نهاية عند $r = 0$ ، ولكن هذا غير موضح في الرسم. لاحظ أن عدد العقد نصف القطرية للمدارات $3s$ ، $3p$ ، و $3d$ هي ٢، ١ و صفر على التوالي. تتحرك القيم العظمى لدوال التوزيع نصف القطرية بشكل أقرب للنواة كلما زادت؛ على الرغم من هذا، لكل المدارات في الهيدروجين نفس الطاقة.

كما في السابق، تُعزى النهايات الصغرى لدوال التوزيع نصف القطرية لقيم r التي عندها يتجه الجزء نصف القطري للدالة الموجية إلى الصفر. في الوسط، هناك نهايتان صغرتان يجب أن تكونا بالطبع عظيمتين في دالة التوزيع نصف القطرية؛ وهي خاصية نستطيع مشاهدتها بوضوح من الشكل رقم (٤,٢٢).



الشكل رقم (٤,٢٣). رسم بياني مخطط ومظلل للمدار $3s$ ؛ المدار متناظر كروياً، والعقدتان نصف القطريتين تظهران بوضوح في الرسم الأيمن.

يُظهر الشكل رقم (٤.٢٣). بوضوح التناظر الكروي للمدار $3s$ ؛ يمكن مشاهدة العقدتين نصف القطريتين بوضوح في الرسم المظلل. يوضح الشكل رقم (٤.٢٤) هيئة المدار $3p_z$ ؛ لهذا المدار، كما للمدار $2p_z$ ؛ عقدة زاوية (المسوى xy). على كل حال، وعلى النقيض من المدار $2p$ ، فإن للمدار $3p$ أيضاً عقدة نصف قطرية، تشاهد بوضوح كحلقة بيضاء في الرسم المظلل. يظهر الفصان مرة أخرى داخل هذه العقدة نصف القطرية. يتشابه المداران الآخران $3p$ مع $3p_z$ ما عدا أنهما يشيران على طول المحورين x و y .



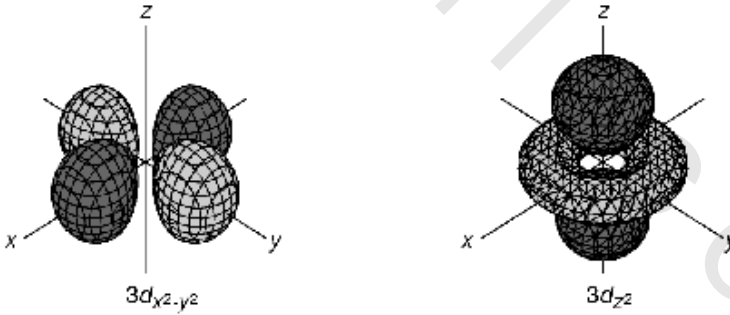
الشكل رقم (٤.٢٤). رسم بياني مخطط ومظلل للمدار $3p_z$. كما في حالة المدار $2p$ ، فإن المدار $3p$ أساساً له فص موجب وفص سالب، تفصلهما عقدة مستوية. هذا بالإضافة إلى أن للمدار $3p$ عقدة نصف قطرية أقرب إلى النواة؛ تظهر هذه العقدة بوضوح كدائرة بيضاء في الرسم المظلل.

أخيراً، لدينا المدارات $3d$ الخمسة، والتي تظهر كرسوم بياني سطحي في الشكلين رقمي (٤.٢٥ و ٤.٢٦). تأتي هذه المدارات الخمسة في مجموعتين. تظهر المجموعة الأولى في الشكل رقم (٤.٢٥)، تتألف من ثلاثة مدارات يكمن كل منها في

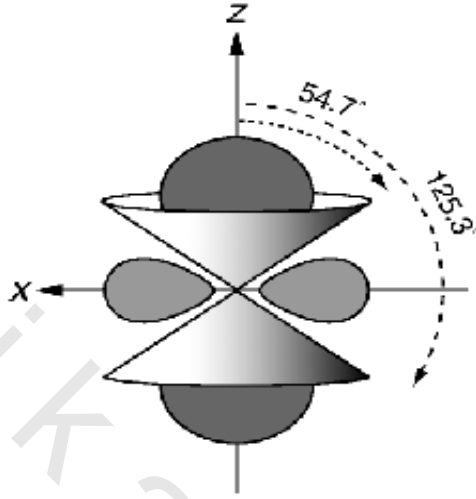
مستوى خاص وتشير فصوصها بين المحاور. مثلاً، لنأخذ المدار $3d_{xy}$: يقع هذا المدار في المستوى xy وله عقدتان نصف قطريتين (أو عقدتان زاويتان): المستوى xz والمستوى yz . المداران الأخران في هذه المجموعة الأولى يشابهان المدار $3d_{xy}$ ، ما عدا أنهما يقعان في المستويين xz و yz .

تتألف المجموعة الثانية، الموضحة في (الشكل رقم ٤,٢٦)، من مدارين يشير فصاهما على طول المحاور. يقع المدار $3d_{x^2-y^2}$ في المستوى xy وله فص موجب يشير على طول المحور x وفص سالب يشير على طول المحور y . كما في المدار $3d_{xy}$ ، فلهذا المدار مستويان عقديان، ولكن في هذه الحالة يشطران المستويين xz و yz .

يشير المدار $3d_{z^2}$ على طول المحور z . العقدتان الزاويتان لهذا المدار ليستا مستويتين ولكنهما تأخذان شكل القمعين حول المحور z وتحدهما الزاويتان $\theta = 54,7^\circ$ و $125,3^\circ$ وتأخذ ϕ أي قيمة، كما هو موضح في (الشكل رقم ٤,٢٧).



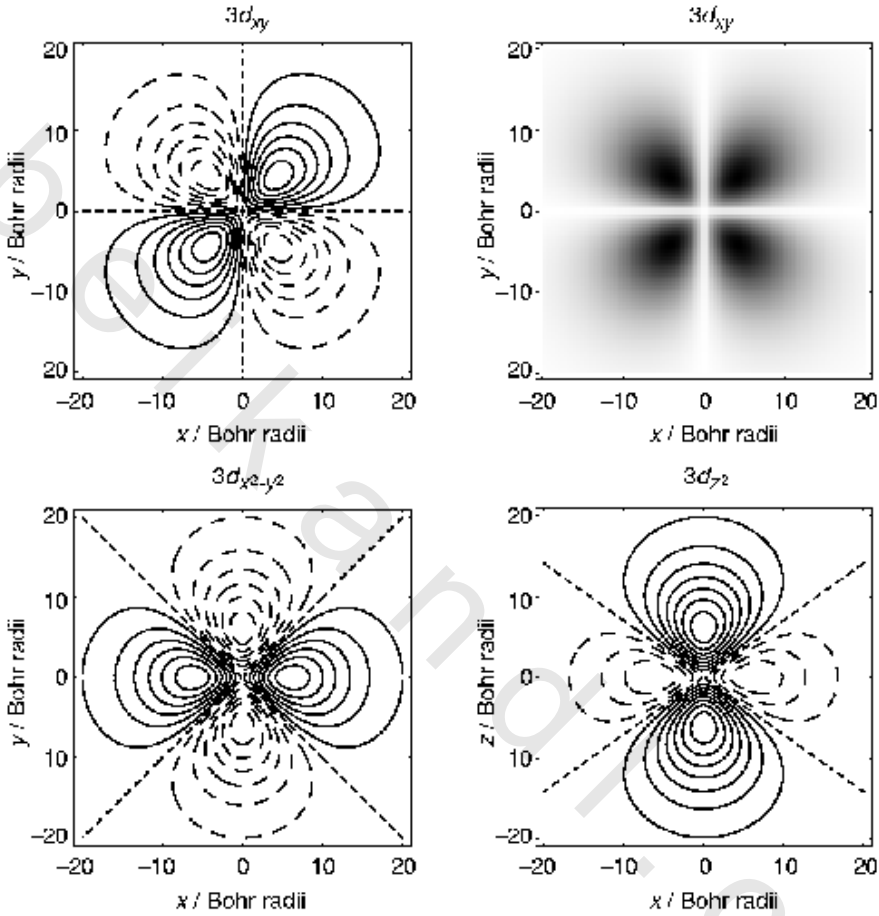
الشكل رقم (٤,٢٦). رسم بياني سطحي للمدارين $3d$ اللذين يشير فصاهما على طول المحاور.



الشكل رقم (٢٧، ٤). توضيح للعقدتين الزاويتين الموجودتين في المدار $3d_z^2$. تأخذ هاتان العقدتان شكل القمعين بزاويتين $54,7^\circ$ و $125,3^\circ$ ؛ يظهر الفصان وحلقة المدار بشكل مقطع عرضي.

نرى، وبحسب القاعدة التي تقول إن العدد الكلي للعقد يساوي $(n - 1)$ ، أنه للمدارات التي لها $n = 3$ فكل مدار عقدتان من نوع ما. يجب ألا تقلقوا بشأن أسماء مدارات d - فهي في الحقيقة مشتقة من الصيغ الرياضية لهذه الدوال في حالة التعبير عنها بالإحداثيات الديكارتية (وهي الإحداثيات x, y, z)

أخيراً، يوضح (الشكل رقم ٢٨، ٤) الرسوم البيانية المخططة والمظللة لمجموعة مختارة من مدارات $3d$. نماذج "أوراق البرسيم" "clover leaf" التي تكونها فصوص المدارين $3d_{xy}$ و $3d_x^2 - y^2$ يمكن رؤيتها بوضوح، كما في حالة المستويين العُقديين. كما لاحظنا سابقاً، تأخذ العقدتان الزاويتان للمدار $3d_z^2$ شكل القمعين بدل شكل المستويين، كما هو مشاهد بوضوح.

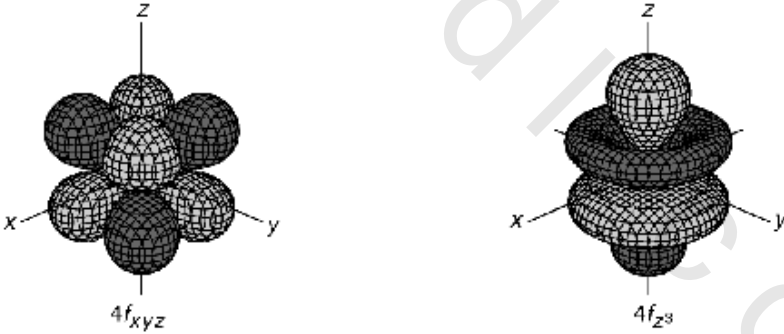


الشكل رقم (٢٨، ٤). في الأعلى، يشاهد الرسم المخطط والمظلل للمدار $3d_{xy}$. يمكن مشاهدة نموذج "أوراق البرسيم" "clover leaf" للفصوص الأربعة بوضوح، كما هو في حالة المستويين العُقديين (هنا المستويان xz و yz). في الأسفل، يشاهد الرسم المخططان للمدارين $3d_x^2 - y^2$ و $3d_z^2$. المدار الأول موضح أيضا بنموذج أوراق البرسيم؛ أما الثاني فالعقدتان الزاويتان اللتان تصنعان زاويتين بمقدار $54,7^\circ$ و $125,3^\circ$ مع المحور z مشاهدتان بوضوح بواسطة الرسم المخطط ذي القيمة صفر (الخطوط قصيرة الشرط).

النموذج (النمط) العام $The\ general\ pattern$

إذا نظرنا إلى هذه المدارات، سنجد أن هناك نموذجاً للطريقة التي بها تحدث العُقد نصف القطرية والزاوية. عدد العُقد الزاوية (المستويات العُقدية) هو l وعدد العُقد نصف القطرية هو $(n - l - 1)$ ؛ ولهذا، فإن العدد الكلي للعُقد نصف القطرية والزاوية هو $(n - 1)$.

باستخدام الأفكار العامة، نستطيع تكوين حدس (تخمين) جيد لما يمكن أن تكون عليه المدارات الأخرى. مثلاً، سيكون للمدار $4s$ ثلاث عُقد نصف قطرية وليس له عُقد زاوية؛ لهذا، فهو متناظر كروياً مثله مثل بقية مدارات s . سيكون للمدار f_4 ، الذي له $l = 3$ ، ثلاث عُقد زاوية وليس له عقد نصف قطرية؛ يمكن مشاهدة ذلك بوضوح من الرسم البياني السطحي لمدارين من مدارات $4f$ في الشكل رقم (٤.٢٩).



الشكل رقم (٤.٢٩). رسم بياني سطحي لمدارين من مدارات $4f$ ، ولكل مدار ثلاث عُقد زاوية. بالنسبة للمدار الموضح على الشمال، هذه العُقد الزاوية هي المستويات (yz, xy, xz) ؛ لهذا، فإن المدار مقسم إلى ثمانية فصوص. وبالنسبة للمدار الموضح على اليمين، يكون القمعان عند الزاويتين ٤١° و ١٣٩° على محور z اثنتين من العُقد الزاوية، ويكون المستوى xy العقدة الثالثة.

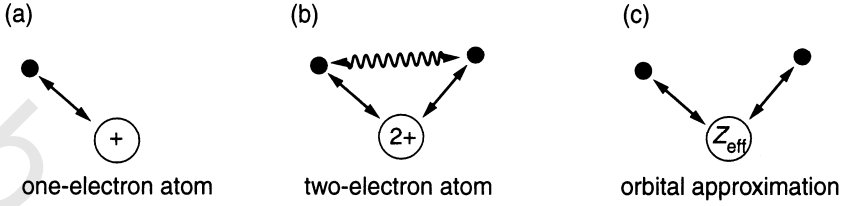
هذه العُقدة الثلاث للمدار $4 f_{xyz}$ ، هي المستويات xy ، xz و yz ؛ لهذا ، فإن المدار مقسم إلى ثمانية فصوص. من المهم مقارنة هذا المدار مع المدار $3d_{xy}$ (الموضح بالشكل رقم ٤,٢٥) حيث العقدتان الزاويتان فيه هما المستويان xz و yz . يقسم هذان المستويان المدار $3d_{xy}$ إلى أربعة فصوص ؛ بالنسبة للمدار $4 f_{xyz}$ ، يعتبر المستوى xy عقدة زاوية إضافية تقسم هذه الفصوص الأربعة إلى ثمانية فصوص أخرى.

المدار $4 f_z^3$ ، الموضح أيضاً في الشكل رقم (٤,٢٩) ، يعتبر مذكراً بالمدار $3d_z^2$ الموضح بالشكل رقم (٤,٢٦). على كل حال ، فإن زاويتي القمعين للمدار $4 f$ تختلف عن تلك التي للمدار $3d_z^2$. " تقطع " العقدة الزاوية الإضافية (المستوى xy) بفعالية المدار $3d_z^2$ من المنتصف.

(٤,٧) الذرات بأكثر من إلكترون

Atoms with More than one Electron

كل ما قلناه حتى الآن ينطبق على الذرات التي بها إلكترون واحد فقط ، مثل الهيدروجين أو الأيونات مثل He^+ أو Li^{2+} . في الذرة ذات الإلكترون الواحد ، التداخل الوحيد الذي نحتاج لأخذه بعين الاعتبار عند معالجة المسألة بميكانيكا الكم هو التجاذب الإلكترونيستاتيكي بين النواة والإلكترون (الشكل رقم ٤,٣٠ (a)) ؛ مع ذلك ، عند وجود الكترونين (في حالة الهيليوم) ، نحتاج أيضاً أخذ التنافر الإلكترونيستاتيكي بين الشحنات المتشابهة في الاعتبار (الشكل رقم ٤,٣٠ (b)). لسوء الحظ ، عند الانتقال ببساطة من ذرة بها إلكترون واحد إلى أخرى بها إلكترونين يغير المسألة من واحدة يمكن لميكانيكا الكم التعامل معها بالضبط إلى واحدة لا يمكن حلها "على الورق" (برغم أن حسابات الكمبيوتر يمكنها حل المسألة بدقة عالية). نريد أن نتمكن من الاحتفاظ بالصورة البسيطة التي توفرها لنا مدارات الهيدروجين بدلاً من استعادة حسابات الكمبيوتر ، ومن ذلك يأتي التقريب المداري *orbital approximation* .



الشكل رقم (٤, ٣٠). في ذرة ذات إلكترون واحد (a)، التداخل الوحيد الذي نحتاج لأخذه بعين الاعتبار هو التجاذب الإلكتروستاتيكي بين النواة الموجبة والإلكترون السالب (مثل بالدائرة المليئة). في ذرة ذات إلكترونين (b)، نحتاج أيضاً لأخذ التنافر الإلكتروستاتيكي بين الإلكترونين (مثل بالخط المجعد). يعتبر التقريب المداري (c)، أن كل إلكترون في ذرة متعددة الإلكترونات يواجه فقط شحنة نووية فعالة، Z_{eff} ، والتي تأخذ قيمتها باعتبار التأثير التنافر الإلكتروني - الإلكتروني. لذا؛ فإن كل إلكترون يكون بفعالية ذرة ذات إلكترون واحد، حيث ليس هناك تنافر إلكتروني - إلكتروني بشكل واضح.

التقريب المداري The Orbital Approximation

الفكرة التي تكمن خلف التقريب المداري هي عمل ذرة متعددة الإلكترونات "تشبه" ذرة ذات إلكترون واحد. إذا أنجزنا ذلك، عندها من السهل إيجاد الدوال الموجية، حيث أن المسألة عند ذلك أساساً مثلها مثل ذرة الهيدروجين. نتذكر أن إيجاد الدوال الموجية مسألة حاسمة، وحالما نعرف ذلك، نستطيع إيجاد التوزيع المحتمل للإلكترونات والطاقات وهكذا.

نركز في التقريب المداري على واحد من الإلكترونات فقط. بعدها، بدلا من الأخذ بعين الاعتبار تفاصيل تداخلاته التنافرية مع كل الإلكترونات الأخرى، نتخيل أن تأثير هذه التداخلات سيكون بسيطا على شحنة النواة المشاهدة من الإلكترون المعني، بحيث تتغير من القيمة الفعلية للقيمة "الفعالة".

على سبيل المثال، في حالة الهيليوم، فإن شحنة النواة الفعلية هي $+2$. مع ذلك، عندما يتنافر الإلكترونان، فلن يكونا مرتبطين بالنواة بالقوة المتوقعة على اعتبار فقط أن شحنة النواة هي $+2$. لمراعاة هذا الارتباط المنخفض للإلكترونين، سنتخيل أن الإلكترونين مرتبطان بشحنة نووية فعالة *effective nuclear charge* أقل قليلاً من $+2$ (الشكل رقم ٤.٣٠(c)).

يسمح لنا التقريب الإلكتروني باعتبار الإلكترون كما لو كان موجوداً بمفرده (نظام الإلكترون الواحد) ويواجه شحنة نووية فعالة. يتبين من هذا، أنه في مثل هذا الوضع، فإن المدارات (الدوال الموجية) للإلكترون ستكون كما هو الحال في الهيدروجين. ولكن بطاقات وأحجام معدلة بطريقة بسيطة بحيث تعتمد فقط على الشحنة النووية الفعالة (Z_{eff}).

رأينا في الصفحة ٩٢ أن طاقة المدارات في الهيدروجين دالة لرقم الكم الرئيسي، n . إذا كانت الشحنة الفعالة هي Z_{eff} ، فإن هذه الطاقة تصبح:

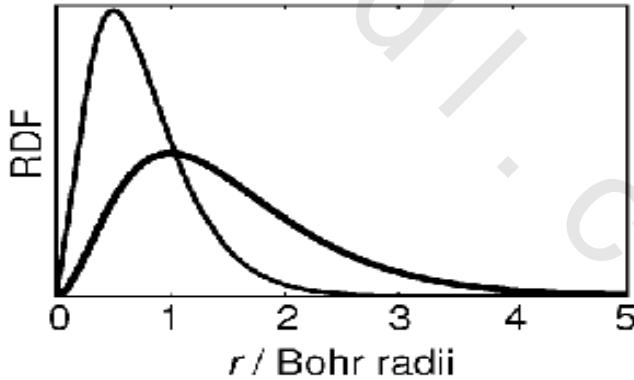
$$(٤,٧) \quad E_n = -Z_{\text{eff}}^2 R_H / n^2$$

يعبر عن ثابت ريديغ بشكل ملائم بوحدة الإلكترون - فولت (eV) ويأخذ القيمة ١٣,٦ إلكترونياً - فولت. نلاحظ من المعادلة رقم (٤,٧) أن زيادة الشحنة النووية الفعالة يجعل الطاقة سالبة أكثر، وهذا يعني أن الإلكترون أكثر ارتباطاً بالنواة - وهذا بالضبط ما يجب أن نتوقعه.

نستطيع استخدام قيم طاقات المدار المحسوبة بالكمبيوتر في الذرات المتعددة الإلكترونات لتتعود على أنواع القيم التي تأخذها الشحنة النووية الفعالة. مثلاً، طاقة المدار $1s$ في الهيدروجين تساوي - ١٣,٦ إلكترونياً - فولت، ولهذا، وحسب ما سوف

نتوقع، فإن قيمة Z_{eff} المحسوبة باستخدام المعادلة رقم (٤,٧) هي ١. طاقة إلكترون المدار $1s$ في الهيليوم تساوي - ٢٥ إلكترونًا - فولت، وباستخدام المعادلة رقم (٤,٧)، نستطيع أن نجد أن قيمة $Z_{\text{eff}} = 1.4$ ؛ تعتبر هذه القيمة أقل بكثير من القيمة الحقيقية للشحنة النووية التي تساوي ٢، عند الأخذ بعين الاعتبار تأثير التنافر الإلكتروني - الإلكتروني.

تغير قيمة Z_{eff} يؤثر أيضاً على حجم المدارات إضافة إلى طاقاتها. تتسبب زيادة الشحنة النووية الفعالة في انكماش المدارات، والذي لا يعتبر مفاجأة كبيرة لنا، حيث إننا نتوقع أن زيادة التجاذب الناتجة عن شحنة نووية أعلى سوف تسحب الإلكترونات للداخل. وهذا يؤدي إلى أن التأثير يتناسب عكسياً مع Z_{eff} ، لذا، مثلاً، كما هو موضح في (الشكل رقم ٤,٣١)، تحدث النهاية العظمى للدالة التوزيع نصف القطرية للمدار $1s$ عند (a_0/Z_{eff}) ، حيث a_0 هي نصف قطر بور. تتم كل قياسات المدارات بهذه الطريقة البسيطة.



الشكل رقم (٤,٣١). توضيح لتأثير زيادة الشحنة النووية على شكل المدار $1s$. يوضح الخط السميك دالة التوزيع نصف القطرية لمدار $1s$ بشحنة نووية تساوي ١؛ يوضح الخط الأرفع دالة التوزيع نصف القطرية لنفس المدار ولكن بشحنة نووية تساوي ٢. لاحظ كيف تنتقل النهاية العظمى من ١ نصف قطر بور عندما تكون الشحنة النووية تساوي ١ إلى ٠,٥ نصف قطر بور عندما تكون الشحنة ٢.

الترتيب الإلكتروني Electronic Configuration

يسمح لنا التقريب المداري تخيل أن كل إلكترون يتصرف كما لو كان في نظام الإلكترون الواحد؛ ولذا فإن الدوال الموجية (المدارات) لكل إلكترون هي نفسها التي للهيدروجين، ولو أنها معدلة للأخذ بعين الاعتبار الشحنة النووية الفعالة. لذا؛ فإنه يمكن تحديد كل إلكترون بتشابهه مع مدار الهيدروجين. هذه هي الأسس لبعض الأشياء التي تم عملها، والتي تسمى ترتيب *configurations* للذرات المتعددة الإلكترونات.

عندما نكتب الترتيب الإلكتروني للهيليوم بأنه $1s^2$ ، فإننا نعني أن كلا الإلكترونين موجودان في مدار يشبه مدار الهيدروجين $1s$. كما تعلمون، فإنه يمكننا وضع الكترونين في المدار الواحد، بشرط تعاكس الغزل $spin$ ، بمعنى أن غزل أحد الإلكترونين "للأعلى" والآخر "للأسفل".

لليثيوم ($Z = 3$)، حيث الترتيب الإلكتروني هو $1s^2, 2s^1$ ؛ لا نستطيع وضع الإلكترون الثالث في المدار $1s$ حيث إنه مليء مسبقاً بالإلكترونين متعاكسي الغزل؛ لذا لا بد من وضعه في المدار التالي الأقل طاقة، وهو المدار $2s$. ونستطيع بناءً على هذه الطريقة وضع الترتيب الإلكتروني لأي عنصر.

نعرف أن الترتيب الإلكتروني للحالة المستقرة لليثيوم هي $1s^2, 2s^1$ وليس $1s^2, 2p^1$ بسبب معرفتنا أن المدار $2s$ أقل طاقة من المدار $2p$. على كل حال، قلنا سابقاً (في صفحة ٩٩) أن المدارين $2s$ و $2p$ لهما نفس الطاقة - مالذي تغير إذن؟ النقطة الحاسمة هنا هي، أنه بعكس الهيدروجين، لم يعد المداران $2s$ و $2p$ في الذرة متعددة الإلكترونات منفصلين (منحلين). سنستطلع في القسم القادم سبب ذلك.

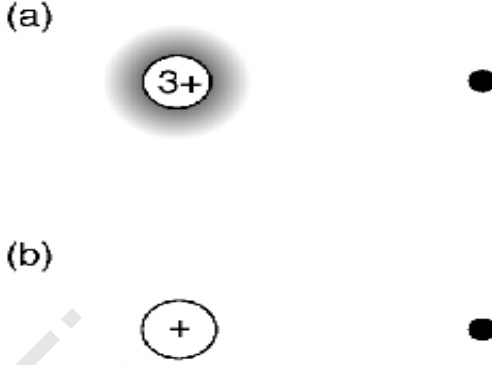
طاقات المدار في النظم متعددة الإلكترونات

Orbital energies in multi-electron system

نرى من المعادلة ٤.٧ (صفحة ١١١) أن طاقة مدار ما تعتمد على رقم الكم الرئيسي والشحنة النووية الفعالة؛ يجب أن نتذكر أيضاً أن هذه الشحنة النووية الفعالة هي نتيجة التوازن بين الشحنة النووية الفعلية والتنافر للإلكترونات-الإلكترونات.

رأينا مسبقاً أن الشحنة النووية الفعالة في الهيليوم هي ١.٤، وهي قيمة أقل من الشحنة النووية الفعلية بشكل ملحوظ. طاقة المدار $2s$ في الليثيوم هي -5.3 إلكترونات-فولت؛ إذا افترضنا أن هذا الإلكترون له $n = 2$ ، نستطيع استخدام المعادلة ٤.٧ لحساب الشحنة النووية الفعالة بأنها ١.٣. ما يمكن ملاحظته أولاً أن هذه القيمة أقل بكثير من قيمة الشحنة النووية الحقيقية وهي ٣ إلكترونات-فولت. وهذا يخبرنا أن إلكترون المدار $1s$ يتنافر مع الإلكترون الخارجي بشكل كبير جداً.

الطريقة المقننة لوصف تأثير هذا التنافر هي استخدام مفهوم الحجب *screening*. دعونا نفكر في الإلكترون الخارجي لليثيوم-ماذا يرى؟ هناك النواة بشحنة قدرها ٣ إلكترونات-فولت وهي محاطة بإلكترونات المدار $1s$ ، وكل منهما له شحنة سالبة أحادية. إذا كان الإلكترون الخارجي بعيداً بما فيه الكفاية، عندها نفترض منطقياً أنه "سيرى" شحنة نووية فعالة تساوي $+1$ ؛ أي $+3$ من النواة و -1 من كل إلكترون في المدار $1s$ ، وهذا يساوي إجمالاً $+3$. هذه الفكرة موضحة في (الشكل رقم ٤.٣٢).



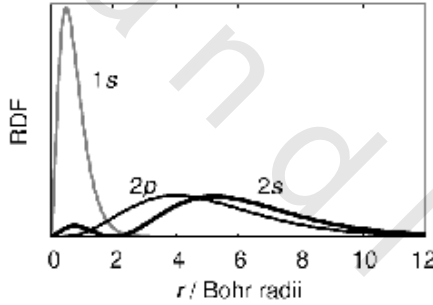
الشكل رقم (٤,٣٢). توضيح لمفهوم الحجب *screening*. في القطاع (a)، تتمثل ذرة الليثيوم في إلكترون خارجي (الدائرة المليئة)، نواة بشحنة قدرها ٣ إلكترونات - فولت وإلكترونات بالمدار 1s (المنطقة المظلمة بالقرب من النواة). إذا كان الإلكترون الخارجي بعيداً عن النواة بما فيه الكفاية، فإنه يتعرض لشحنة نووية فعالة مقدارها ١ إلكترون - فولت، كما هو موضح في القطاع (b). نقول إن الإلكترونين الخارجيين يحجبان الإلكترون الخارجي من الشحنة النووية. عملياً، الحجب ليس مثالياً؛ ولذلك فإن الشحنة النووية الفعالة ستكون أكبر من ١ إلكترون - فولت.

نقول إن الكتروني المدار 1s يمسخان الإلكترون الخارجي من الشحنة النووية. إذا أديا حجباً مثالياً، فإن الشحنتين السالبتين لإلكترونين المدار 1s سيلغيان شحنتين موجبتين من النواة، لتصبح الشحنة الفعالة للنواة تساوي +١ إلكترون-فولت.

في الواقع، نحن نعرف أن Z_{eff} لليثيوم تساوي ١,٣، وهذا يدلنا على أن الحجب الذي قام به إلكترونين المدار 1s الداخليان ليس مثالياً. وهذه يجب ألا تكون مفاجأة، حيث إن التمثيل المعطى في (الشكل رقم ٤,٣٣) لا ينسجم مع وجهة نظر ميكانيكا الكم التي تقول إن الإلكترون لا يتمركز في مدار، ولكنه ينتشر في الفضاء. يمكن أن نبحث كيف يؤثر هذا على الحجب *shielding* بمقارنة *دوال* التوزيع نصف القطرية للمدارات 1s، 2s و 2p؛ وهذه موضحة (بالشكل رقم ٤,٣٣).

لعمل هذه الرسومات ، افترضنا أن الشحنة النووية الفعالة المتعرضة للإلكتروني المدار $1s$ تساوي ٢ إلكترون-فولت. ما تفعلة قيمة Z_{eff} هذه هو انكماش مدارات $1s$ ، وهذا واضح من (الشكل رقم ٤.٣٣) حيث تكون دالة التوزيع نصف القطرية للمدار $1s$ خطأ مضغوطاً قريباً من النواة.

يرينا (الشكل رقم ٤.٣٣) بوضوح أن معظم الكثافة المحتملة للإلكترونات المدارين $2s$ و $2p$ تقع تماماً خارج المنطقة المشغولة بالإلكتروني المدار $1s$. لهذا ، فليس مفاجئاً أن يؤدي إلكترونياً المدار $1s$ هذا الحجب الجيد للشحنة النووية ، وهي صورة قريبة جداً من تلك الصورة العامة في (الشكل رقم ٤.٣٢).



الشكل رقم (٤,٣٣). رسم بياني لدوال التوزيع نصف القطرية للمدارات $1s$ ، $2s$ و $2p$ ، وكلها بنفس التدرج. أخذت الشحنة النووية الفعالة للمدار $1s$ على أنها تساوي ٢ إلكترون-فولت محاكاة الشحنة المشابهة التي تتعرض لهذه الإلكترونات في الليثيوم؛ وأخذت الشحنة النووية الفعالة لبقية المدارات على أنها تساوي ١ إلكترون-فولت. تقع معظم الكثافة الإلكترونية للمدارين $2s$ و $2p$ خارج المنطقة المشغولة بالإلكتروني المدار $1s$ ؛ لذا فإن المدارين $2s$ و $2p$ محجوبين جيداً عن النواة. ومع ذلك ، هناك بعض الاحتمال أن إلكترونات المدارين $2s$ و $2p$ تدخل إلى داخل المدار $1s$ ، والاحتمال أقوى في حالة $2s$ منه في حالة $2p$. وهذا يفسر لماذا طاقة المدار $2s$ أقل من $2p$.

ومع ذلك ، هناك بعض الاحتمال أن تكون إلكترونات المدارين $2s$ و $2p$ داخل المنطقة المشغولة بالإلكتروني المدار $1s$. عندما تكون الإلكترونات داخل هذه المنطقة ، فسوف تتعرض لشحنة نووية أكبر مما لو كانا أبعد من ذلك. نصف هذا التأثير بالقول إن الإلكترون الخارجي *penetrates* الحجب المتكون بواسطة إلكترونات المدار $1s$ وبالتالي يتعرض لشحنة نووية أكبر. هذا هو تفسير لماذا تكون Z_{eff} للإلكترون الخارجي في الليثيوم أكبر من ١ إلكترون-فولت.

يقدم (الشكل رقم ٤.٣٣) أيضاً تفسيراً لماذا يكون المدار $2s$ أقل في الطاقة من المدار $2p$. يوضح البحث الدقيق في *دوال التوزيع نصف القطرية* إن للمدار $2s$ قيمة أكبر من المدار $2p$ داخل المنطقة المشغولة بالمدار $1s$ ؛ عندها يقال أن المدار $2s$ أكثر اختراقاً للحجب *more penetrating* من المدار $2p$. الشحنة النووية الفعالة التي يتعرض لها المدار $2s$ أكبر من تلك التي للمدار $2p$ ، وهذا هو سبب أن المدار الأول أقل طاقة. الشيء الحاسم حول المدار $2s$ والذي يجعله أكثر اختراقاً من المدار $2p$ هو وجود نهاية عظمى فرعية صغيرة قريبة من النواة. في الواقع ، تقع النهاية العظمى الأساسية للمدار $2s$ أبعد من تلك التي للمدار $2p$.

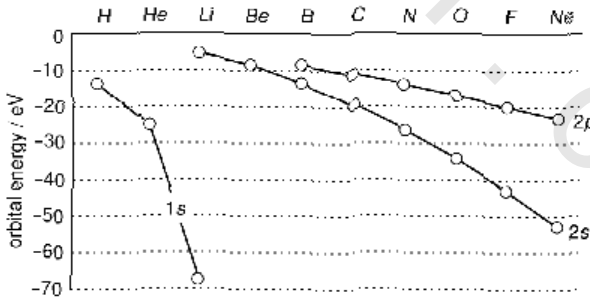
إذا قارنا *دوال التوزيع نصف القطرية* للمدارات $3s$ ، $3p$ و $3d$ (شكل رقم ٤.٢٢) (صفحة ١٠٣) ، سنجد نموذجاً (نمطاً) مشابه. للمدار $3s$ نهاية عظمى فرعية قريبة من النواة ، كما هو الحال للمدار $3p$ ، ولكن هذا الأخير لا يكون قريباً من النواة كما هو قرب الأول. لهذا ، ليس مفاجئاً أن يكون المدار $3s$ أكثر اختراقاً من المدار $3p$ ، الذي هو بالتالي أكثر اختراقاً من المدار $3d$. ولهذا فإن المدار $3s$ هو الأقل طاقة ، يليه المدار $3p$ ، ثم المدار $3d$.

باختصار، فإن طاقات إلكترونات الذرات متعددة الإلكترون تتأثر بشكل أقوى بقيمة رقم الكم الرئيسي، n . ضمن حجرة معطاة (قيمة n معطاة)، يعتمد ترتيب المدارات على درجة الاختراق التي يبديها كل مدار، والمدارات التي لها قيمة l أقل تكون أكثر اختراقاً، وبالتالي الأقل طاقة.

(٤,٨) طاقات المدارات

Orbital Energies

نستطيع أن نجمع كل ما تعلمناه حول الذرات متعددة الإلكترون لمناقشة الاتجاهات في الطاقات المدارية للعناصر بداية من الهيدروجين (H) حتى النيون (Ne)؛ القياسات معطاة في الشكل ٤.٣٤. لتتذكر أن هذه الطاقات المدارية سالبة، حيث إنها مقاسة نزولاً من طاقة الإلكترون المؤن الذي يأخذ القيمة صفر (انظر الشكل رقم ٤.١٦، صفحة ٩٣). لذا؛ فكلما انخفضت الطاقة - يعني أكثر سلبية - ارتبط الإلكترون بالنواة أكثر.



الشكل رقم (٤,٣٤). رسم بياني يوضح طاقات المدارات المشغولة للعناصر من الهيدروجين (H) إلى النيون (Ne). قياسات إلكترون المدار 1s موضحة فقط للعناصر الثلاثة الأولى، حيث تُمطط الطاقات بعد ذلك بشكل حاد جداً. ليس للخطوط التي تصل النقاط أي مغزى؛ هي فقط تلقي الضوء على الاتجاهات.

بالنظر إلى قيم المدار $1s$ أولاً ، نرى أن الطاقة للهيليوم أقل مما هي للهيدروجين. ناقشنا مسبقاً لم يحدث هذا؟ زادت الشحنة النووية إلى اثنين. وعلى الرغم من أن التنافر الإلكتروني-الإلكتروني أدى إلى أن تكون الشحنة النووية الفعالة تساوي 1.4 ، فإن هذه أكبر بشكل ملحوظ من تلك التي للهيدروجين. لهذا ؛ فإن طاقة المدار $1s$ للهيليوم أقل مما هي للهيدروجين.

بالذهاب من الهيليوم للثيوم ، نرى أن طاقة المدار $1s$ تهبط بحدة. يمكن أن نعزي هذا إلى الحقيقة التي تقول إن الإلكترون الثالث في الليثيوم ، في المدار $2s$ ، لا يجب إلكترون المدار $1s$ عن النواة. كما لاحظنا ، فإن معظم الكثافة الإلكترونية للإلكترونات المدار $1s$ تكون أقرب للنواة من تلك التي للمدار $2s$ ؛ لذا فإن الأخير ليس في وضع يمكنه من تقديم أي حجب. أما بالنسبة لبقية العناصر ، فإن طاقة المدار $1s$ تهبط حتى لمستوى أقل من ذلك وأيضاً ، كما سنرى ، فمثل هذه الإلكترونات مرتبطة بشدة بالنواة لدرجة أنها من الصعوبة أن تشارك في الربط.

وبالالتفات الآن لطاقات المدار $2s$ ، نستطيع أن نشاهد هبوطاً عاماً عندما نمضي عبر الصف الأول من الجدول الدوري. وهذا بسبب زيادة الشحنة النووية مما يؤدي إلى ارتباط أكثر للإلكترون بالنواة. بالطبع ، في كل مرة تزداد فيها الشحنة النووية ، تزداد عدد الإلكترونات المضافة ، ولكن لأن هذه الإلكترونات تذهب للحجرة $n=2$ ، لا يجب بعضها بعضاً كما تفعل إلكترونات المدار $1s$ حيث تحجب إلكترونات الغلاف $n=2$. وهذا بسبب أن إلكترونات الغلاف $n=2$ تشغل نفس المنطقة من الفضاء على نطاق واسع ، بينما تكون إلكترونات المدار $1s$ تماماً داخل المنطقة المشغولة بالإلكترونات المدارين $2s$ و $2p$. كما ناقشنا في الصفحة ١١٥ ، المدار $2s$ أقل في الطاقة من المدار $2p$ ؛ لذا فالمدار $2s$ يُشغل أولاً. ما هو إلا بحلول الوقت سنصل

إلى البورون حيث المدار $2p$ يشغل لأول مرة. عندها، وكما حدث للمدار $2s$ ، تهبط طاقة المدار $2p$ باطراد كلما مضينا عبر الصف الأول من الجدول الدوري. هذا الهبوط هو لنفس السبب الذي أوردناه في حالة المدار $2s$.

بالنظر إلى (الشكل رقم ٤،٣٤)، يدهشنا كيفية زيادة فرق الطاقة بين المدارين $2s$ و $2p$ كلما مضينا عبر الصف الأول. وتفسير هذا أنه بما أن المدار $2s$ أكثر اختراقاً من المدار $2p$ ، فإن تأثير زيادة الشحنة النووية كلما سرنا من عنصر للذي يليه على المدار $2s$ أكبر من $2p$. لذا؛ بينما تهبط طاقة المدارين، فإن طاقة المدار $2s$ تهبط بشكل أكبر من $2p$. سوف نرى في الفصل التالي أن فرق الزيادة هذا للمدارين $2s$ و $2p$ له تبعات مباشرة في حالة الربط.

كما يمكن أن تتوقعوا، فإن طاقة المدار $3s$ في الصوديوم تساوي 5 إلكترونات-فولت، وهي أقل سلبية بكثير مما للمدار $2p$ في النيون؛ الشحنة النووية الفعالة لهذا الإلكترون هي 1.8 . الإلكترون الخارجي في الصوديوم الآن في الغلاف $n = 3$ ، وقلنا إنه معزول جيداً عن النواة بواسطة الإلكترونات في الحجرين $n = 1$ و $n = 2$. كلما تابعدنا المسير عبر الصف الثاني للجدول الدوري، نجد نموذجاً مقارباً جداً لما هو موضح في (الشكل رقم ٣،٣٤) للصف الأول.

(٤،٩) السالبية الكهربية

Electronegativity

إذا كانت لدينا رابطة كيميائية بين عنصرين مختلفين، نتوقع أن الرابطة مستقطبة. مثلاً، الرابطة O-H في الماء مستقطبة تجاه الأكسجين؛ نقول إن الأكسجين له شحنة سالبة جزئية (تكتب غالباً هكذا δ^-) وللهيدروجين شحنة موجبة جزئية (δ^+).

في الرابطة توصف الذرة التي تجذب أغلب الكثافة الإلكترونية بأنها أكثر سالبية كهربية ؛ لذا نقول إن الأكسجين أكثر سالبية كهربية من الهيدروجين ، على أساس قطبية الروابط بين الذرتين.

المشكلة أنه لا يوجد قيمة يمكن قياسها تتعلق مباشرة بالسالبية الكهربائية. اقترحت عدة مقاييس عديدة ، على أساس كميات مثل طاقة التأين ، شدة الرابطة وطاقة المدار ؛ عادة ماتكون هذه المقاييس فضفاضة وتبين الاتجاهات نفسها. عادة ، نجد أن السالبية الكهربائية تزداد كلما سرنا عبر الصف الأول من الجدول الدوري. مثلاً ، الأكسجين أكثر سالبة كهربية من النيتروجين والذي بدوره أكثر سالبية كهربية من الكربون.

سوف نرى في الفصل التالي أن قطبية الرابطة بين ذرتين تعتمد على الطاقات النسبية لمداراتها الذرية. عموماً ، ستؤول الذرة التي لها طاقة مدارات أقل إلى شحنة سالبة جزئية ، بمعنى آخر ، العنصر الأكثر سالبية كهربية هو الأقل في طاقة مداراته. بالنظر إلى (الشكل رقم ٤.٣٤) ، صفحة ١١٨ ، نرى أن طاقات المدار تتناقص كلما سرنا عبر الصف الأول ، والذي يعني أننا سنتوقع أن تزداد السالبية الكهربائية ، وهو بالضبط ما يحصل.

السالبية الكهربائية هي نتيجة لطاقات المدارات - كلما نقصت طاقة المدار زادت السالبية الكهربائية للعنصر. إذا كنا نحاول استنباط أي الذرتين لها طاقة مدارات أقل ، فإن من الملائم في بعض الأحيان ، أن نربط ذلك بالمفهوم المألوف للسالبية الكهربائية ونلاحظ أن العنصر الأكثر سالبية كهربية له طاقة المدارات الأقل. على كل حال ، من المهم أن ندرك أن السالبية الكهربائية هي نتيجة لطاقات المدار ، وليس العكس.