الفصل الثالث

المكانيك الموجي

I. مقدمة :

تمكنت نظرية بور-سومرفيلد من تفسير بعض النتائج الخاصة بذرة الهيدروجين و أشباهه و لكنها عجزت عن تفسير ظواهر الذرات الأكثر تعقد.

II. ازدواجية المادة و الموجة: (dualité onde-corpuscule)

1. حالة الضوء :

علمنا أن للضوء طبيعة موجية حيث أن الإشعاع الناتج عنه ينتشر في الفراغ بسرعة $C=3\times10^8 m/s$ و طول موجة λ. كما أن الطبيعة الجسيمية للضوء قد أثبتت من طرف اينشتاين (الفعل الكهروضوئي) حيث يقترح بان الضوء عبارة عن فوتونات تحمل طاقة ضوئية قدرها $h\partial$.

إذن إذا كان للفوتون كتلة m_0 يمكن حساب الطاقة الضوئية بالعلاقة : $\mathbf{E = m_0c^2}$

و لدينا أيضا : $E = h\partial$

$$h\partial = m_0c^2$$

$$h\frac{c}{\lambda} = m_0c^2$$

$$\boxed{\lambda = \frac{h}{m_0c}}$$

2. حالة المادة: (نظرية Debroglie)

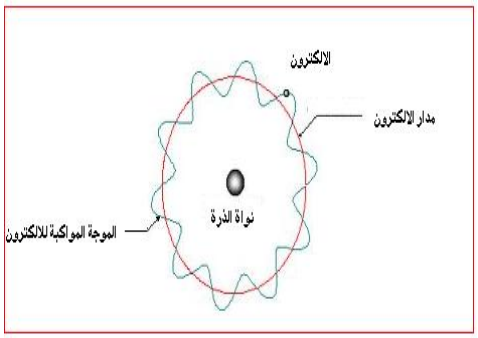
كل جسم متحرك ذو كتلة m و ينتقل بسرعة v تواكبه موجة طولها λ تعطى بالعلاقة :

$$\boxed{\lambda = \frac{h}{mv}}$$

هذه النظرية أثبتت تجريبيا سنة **1927** و فكرته للموجة المواكبة كانت الحجر الأول في ***المكانيك الموجي*** .

3. الازدواجية موجة-جسيم بالنسبة للإلكترون :

بور يقترح بان الإلكترون يدور في مدار دائري مستقر إذن فالموجة المواكبة له يجب أن تكون مستقرة.



لدينا محيط المسار الدائري يعطى يساوي $2\pi r$ ويحيط به عدد طبيعي n من طول الموجة λ . إذن :

$$2\pi r = n\lambda \quad \text{و} \quad \lambda = \frac{h}{mv}$$

و منه :

$$2\pi r = \frac{nh}{mv}$$

و من هنا نستنتج شرط التكميم لبور : $\boxed{mvr = \frac{nh}{2\pi}}$

III. مبدأ عدم التاكد لهيزنبارغ :(Principe d'incertitude d'Heisenberg)

في الميكانيك الكلاسيكي يمكن معرفته بما يلي :

- موضع المتحرك عند زمن معين.
- سرعة المتحرك أو كمية حركته عند زمن معين.

في الميكانيكا الموجي نستطيع تعيين حركة جسم بما يلي:

- الطاقة الكلية.
- الموجة المواكبة.

و لكن تجريبيا لا يمكن تعيين موضع جسم و سرعته بدقة تامة في آن واحد . نرتكب خطأ Δx على موضع الجسم و ينتج عنه خطأ في كمية الحركة ΔQ أو $\Delta(mv)$. أي أن محاولة التقليل من الخطأ الأول يؤثر على الخطأ الثاني بالزيادة و العلاقة بينهما هي :

$$\Delta Q \cdot \Delta x \geq h$$

مثال :

1. ما هو الارتياب المطلق على السرعة لكرة كتلتها 10g و سرعتها 10600m/s إذا علم موضعها بتقريب $\Delta x=\pm 1$ cm.
2. ما هو الارتياب المطلق على سرعة إلكترون يتحرك بسرعة v=2200m/s إذا علمت وضعيته بتقدير $\Delta x=\pm 2$Å

الحل:

$\Delta v_{\text{الكرة}} = 6.62\times10^{-30}$ و $\Delta v_{\text{الإلكترون}} = 3447$

نلاحظ إذن بان مبدأ هايزنبارغ ليس له معنى في السلم الميكروسكوبي فالبحث عن وضعية الإلكترون بدقة ليس لها معنى مما يجعلنا نتخلى عن هذه الفكرة و نتكلم عن فكرة جديدة و هي معرفة احتمال وجود الإلكترون في مجال معين . و هكذا استبدل الميكانيك الكلاسيكي بالمكانيك الموجي.

IV. معادلة شرودينجر Schrödinger :

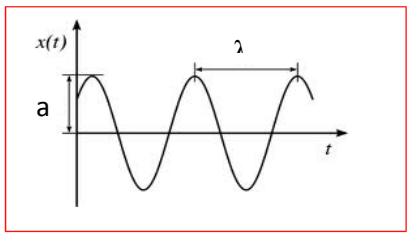
تعطى معادلة الحركة الاهتزازية لجسم تواكبه موجة طولها λ بالعلاقة التالية :

$$\Psi(x,t) = a \sin 2\pi(\partial t - x/\lambda$$

λ: طول الموجة

∂: التواتر

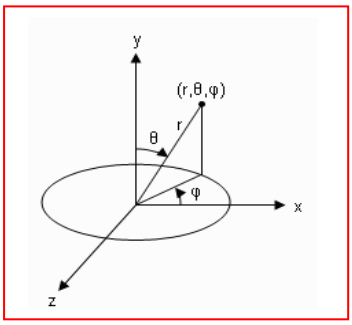
a : السعة



معادلة شرودنجر هي المبدأ الأساسي في المكانيك الموجي و هي تمثل الحركة الاهتزازية لإلكترون ذو كتلة m و تواكبه موجة طولها λ حيث تكتب هذه المعادلة في الفضاء بالنسبة لذرة الهيدروجين كمايلي:

$$\Delta\Psi(r,\theta,\varphi) + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + k\frac{e^2}{r}\right)\Psi(r,\theta,\varphi) = 0$$

r, θ, φ تمثل الإحداثيات الكروية للإلكترون في اللحظة t . حلول هذه المعادلة يكون من الشكل التالي:



$$\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = R_{n,l}(r).\theta_{l,m}(\theta).\varphi_m(\varphi)$$

الدالة Ψ هي دالة مستمرة و منتهية و ليس لها معنى فيزيائي فهي توصف فقط الموجة المواكبة للإلكترون لكن Ψ^2 في نقطة من الفضاء يحدد باحتمال وجود الالكترون dp في حجم dV حول هذه النقطة حيث :

$$\Psi^2 = \frac{dp}{dv}$$

Ψ^2 تسمى كثافة احتمال وجود إلكترون في نقطة معينة.

حتى يكون احتمال وجود الإلكترون اكبر ما يمكن يجب أن يكون (شرط التسوية) :

$$\int dp = \Psi^2 \int dV = 1$$

1. حلول معادلة شرودينجر لبعض المحطات الذرية لذرات شبيهة الهيدروجين :

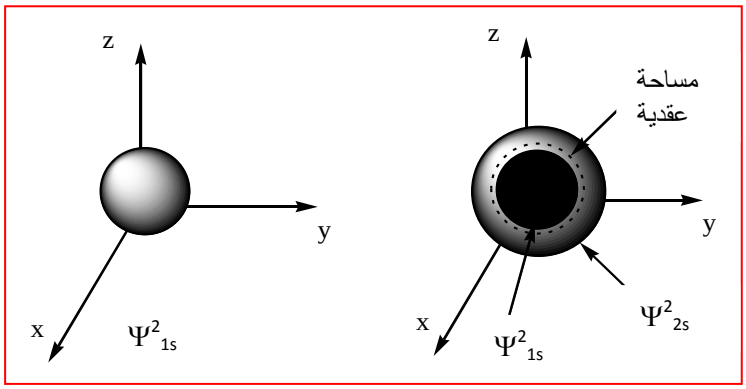
$\Psi_{n,l,m}$	المحط الذري	R(r)	Y(θ,φ)
Ψ_{100}	1s	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-Zr}{a_0}}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$
Ψ_{200}	2s	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{\frac{-Zr}{a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
Ψ_{21+1}	$2p_x$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{\frac{-Zr}{2a_0}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\sin\theta\cos\varphi$
Ψ_{210}	$2p_z$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{\frac{-Zr}{2a_0}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\sin\theta\cos\varphi$
Ψ_{21-1}	$2p_y$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{\frac{-Zr}{2a_0}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\sin\theta\sin\varphi$

2. التمثيل الذري الفراغي للاربيطالات الذرية :

لتمثيل المحطات الذرية نرسم الدالة Ψ^2 و التي تمثل كثافة احتمال وجود الإلكترون في مستوى طاقوي معين.

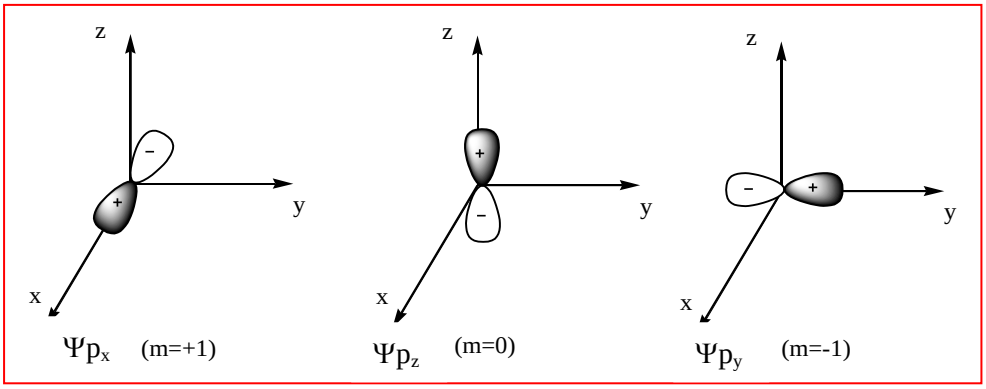
A. المحطات الذرية s :

يعطى بالدالة : $\Psi_{ns} = R(r) . cst$ و هي تمثل مساحة كرة.

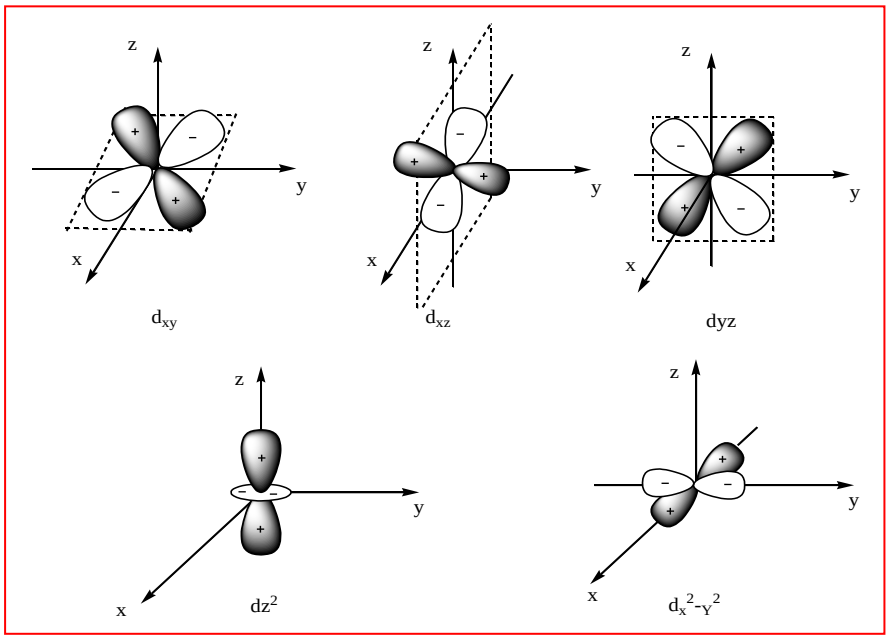


❖ المساحة العقدية تعني عندما كثافة احتمال وجود الإلكترون تساوي الصفر أي أن : $\Psi^2 = 0$

B. المحطات الذرية p : الطبقة الفرعية Ψ_P تتكون من ثلاث محطات p_x, p_y, p_z .



C. المحطات الذرية d : في تحت الطبقة d لدينا 5 قيم : d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-Y^2}$, d_{Z^2}



V. تعميم على الذرات متعددة الالكترونات:

في حالة ذرة متعددة الالكترونات من غير الممكن حل معادلة شرودنجر بالتدقيق و ذالك لان المسافة بين إلكترونين غير معروفة.

- المحطات الذرية في هذه الحالة تحتفظ بنفس مميزات حالة الهيدروجين و أشباهه.
- طاقة المحطات الذرية بالنسبة للهيدروجين و أشباهه هي نفسها لأنها مرتبطة بالعدد الكمي **n** . أما في حالة الذرات متعددة الالكترونات فان هذه الطاقة تتوقف على الاعداد الكمية n و ℓ حيث نميز المستويات الطاقوية بالمجموع $n+\ell$ **(قاعدة كليشكوفسكي Klechkowski)** .

1. قاعدة Klechkowski :

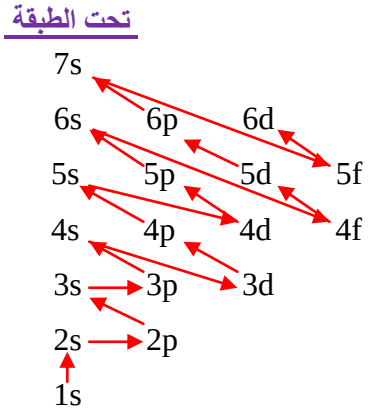
تملا تحت الطبقات حسب الترتيب التصاعدي للمجموع $n+\ell$ أي أن تحت الطبقة ذات المجموع $n+\ell$ الأصغر تملا الأولى. و في حالة تساوي المجموع لتحت طبقتين فان الطبقة ذات n الأصغر تملا أولا.

2. توزيع مستويات و تحت مستويات الطاقة :

$$0 \leq \ell \leq n-1$$

n	ℓ	$n+\ell$	تحت الطبقة
1	0	1	1S
2	0	2	2S
2	1	3	2P
3	0		3S
3	1		3P
4	0	4	4S
3	2		3d
4	1	5	4P
5	0		5S
4	2		4d
5	1	6	5P
6	0		6S
4	3		4f
5	2	7	5d
6	1		6P
7	0		7S

تمثل المستويات الطاقوية كمايلي:



3. تمثيل الاوربيطالات الذرية بالحجيرات الكمية:

تمثل الاوربيطالات الذرية بحجيرات كوانتية معرفة بثلاث أعداد كمية هي : n, ℓ, m.

- نرمز لكل الكترون بسهم اتجاهه يبين اتجاه اللف الذاتي للالكترون *(S)* .
- كل حجيرة تحتوي إلكترونين على الأكثر ممثلين بسهمين ضد متوازيين.

➢ $\ell=0$ ⇐ تحت الطبقة s ⇐   حجيرة كمية واحدة.

m = 0

➢ $\ell = 1$ ⇐ تحت الطبقة p ⇐   ثلاث حجيرات كمية.

m = -1 0 +1

➢ $\ell=2$ ⇐ تحت الطبقة d ⇐   خمس حجيرات كمية.

m = -2 -1 0 +1 +2

➢ $\ell=3$ ⇐ تحت الطبقة f ⇐   سبعة حجيرات كمية.

m = -3 -2 -1 0 +1 +2 +3

العدد الاعظمي للالكترونات التي يمكن أن تحتل هذه الاوربيطالات هو **$2(2\ell+1)$** .

4. قواعد ملئ الاوربيطالات:

1) مبدأ الاستبعاد لـPauli :

لا يمكن يكون لإلكترون داخل حجيرة كوانتية نفس الأعداد الكمية n, ℓ, m, S . يمكن أن يكون لهما نفس n, ℓ, m و يختلفان في S .

مثال : نكتب   و ليس   أو

2) قاعدة Hund :

في تحت الطبقة تشغل الالكترونات اكبر عدد ممكن من الحجيرات قبل أن تتزاوج و عندما تكون هذه الالكترونات عازبة تكون لها نفس S.

مثال : نكتب   و ليس

VI. تمثيل البنية الالكترونية للذرة:

1) التوزيع الالكتروني:

هو توزيع الكترونات ذرة على المستويات الطاقوية حسب قاعدة كلشكوفسكي أو حسب ترتيب $n+\ell$.

ملاحظة: لاختصار كتابة التوزيع الالكتروني نستبدل مجموع الطبقات الثانوية المملوءة برمز الغاز الخامل الذي يوافقها.

2) التشكيل الالكتروني:

هو توزيع الكترونات الذرة على المستويات الطاقوية حسب الترتيب التصاعدي للعدد الكمي الرئيسي n أو هو إعادة كتابة التوزيع الالكتروني حسب تزايد n .

مثال : $_{26}Fe$

التوزيع الالكتروني : $_{26}Fe : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

للاختصار نكتب: $_{26}Fe : {}_{18}[Ar]\ 4s^2 3d^6$

التشكيل الالكتروني: $_{26}Fe : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

VII. تعاريف عامة :

1. الكترونات التكافؤ :

هي الالكترونات التي تشغل الطبقات الثانوية التي تأتي بعد الغاز الخامل في التشكيل الالكتروني. هذه الالكترونات هي التي تحدد الخواص الكيميائية لعنصر لأنها تدخل في تشكيل الروابط الكيميائية.

- نسمي الطبقات الثانوية التي تحتوي على الكترونات التكافؤ بالبنية الالكترونية المحيطة.

2. الكترونات القلب :

هي الالكترونات التي تشغل الطبقات الثانوية المملوءة و التي تكون التوزيع الالكتروني للغاز الخامل.

مثال : $_{26}Fe$

$_{26}Fe : {}_{18}[Ar]\ 4s^2 3d^6$

الكترونات القلب — الكترونات التكافؤ (البنية الالكترونية المحيطة)

ملاحظة :

إذا كانت تحت الطبقات d و f مملوءة و تأتي بعد الغاز الخامل فالكتروناتها تعتبر الكترونات قلب و لا تدخل في الكترونات التكافؤ.

مثال : $_{31}Ga$

$_{31}Ga : {}_{18}[Ar]\ 4s^2 3d^{10} 4p^1$

$_{31}Ga : {}_{18}[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2 4p^1$

الكترونات القلب — الكترونات التكافؤ (البنية الالكترونية المحيطة)

3. تحت الطبقات الخارجية و الداخلية :

- **تحت الطبقات الخارجية :**

هي تحت الطبقات الثانوية ns و np ذات عدد كمي n اكبر ما يمكن في التشكيل الالكتروني.

مثال : $_{17}Cl$

$_{17}Cl : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

تحت الطبقات الخارجية

➢ **تحت الطبقات الداخلية :**

هي تحت الطبقات الثانوية nd و nf ذات عدد كمي n اكبر ما يمكن في التشكيل الالكتروني

مثال : $_{26}Fe$

$$_{26}Fe : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underbrace{3d^6} 4s^2$$

تحت الطبقات الخارجية

قاعدة تاين الذرات :

تتاين الذرات عندما تفقد الكتروناتها الخارجية أي الكترونات الطبقة الثانوية ذات المجموع $n+\ell$ الأكبر هي التي تنزع أولا.

ملاحظة :

للبحث عن البنية الالكترونية لايونات متعددة الذرات نكتب أولا التوزيع ثم التشكيل الالكتروني للذرة غير المؤينة ثم ننزع الكترونات الطبقة الخارجية ثم الداخلية.

مثال : $_{26}Fe^{2+}$

التوزيع الالكتروني : $_{26}Fe : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

للاختصار نكتب: $_{26}Fe : {}_{18}[Ar]\ 4s^2 3d^6$

التشكيل الالكتروني: $_{26}Fe : {}_{18}[Ar] 3d^6 4s^2$

ومنه $_{26}Fe^{2+} : {}_{18}[Ar] 3d^6 4s^0$