

الفصل الرابع

الميكانيك 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 $C=3 \times 10^8 \text{m/s}$ 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 $h\nu$.

إذن إذا كان للفوتون كتلة m_0 يمكن حساب الطاقة الضوئية بالعلاقة :

$$E = m_0 c^2$$

$$E = h\nu$$

$$h\nu = m_0 c^2$$

$$h \frac{c}{\lambda} = m_0 c^2$$

$$\lambda = \frac{h}{m_0 c}$$

2. حالة المادة: (نظرية Debroglie)

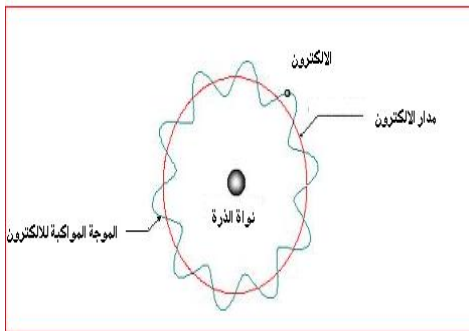
كل جسم متحرك ذو كتلة m و ينتقل بسرعة v تواكبه موجة طولها λ تعطى بالعلاقة :

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

هذه النظرية أثبتت تجريبيا سنة 1927 و فكرته للموجة الماكنة كانت الحجر الأول في الميكانيك الموجي.

3. الازدواجية موجة-جسيم بالنسبة للإلكترون :

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



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

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

و منه :

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

و من هنا نستنتج شرط التكميم لبور :

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

III. مبدأ عدم التاكيد 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 المواقبة.

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 :

$$\Delta Q . \Delta x \geq h$$

مثال :

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

الحل:

$$\Delta v_{\text{الكرو}} = 6.62 \times 10^{-30} \quad \text{و} \quad \Delta v_{\text{الإلكترون}} = 3447$$

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 بالميكانيك الموجي.

IV. معادلة شرودينجر Schrödinger :

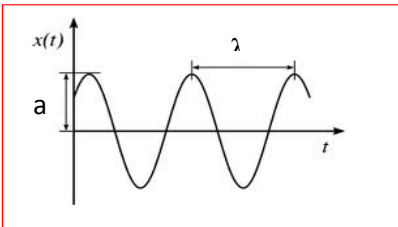
تعطى معادلة الحركة الاهتزازية لجسم تواقبه موجة طولها λ بالعلاقة التالية :

λ : طول الموجة

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

θ : التواتر

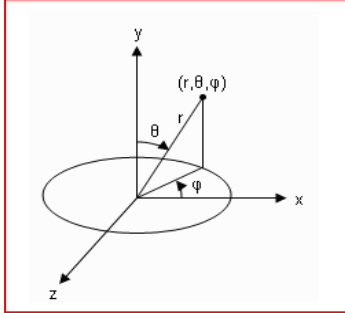
a : السعة



معادلة شرودنجر هي المبدأ الأساسي في الميكانيك الموجي و هي تمثل الحركة الاهتزازية للإلكترون ذو كتلة m و تواجبه 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:



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

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

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

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

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

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

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

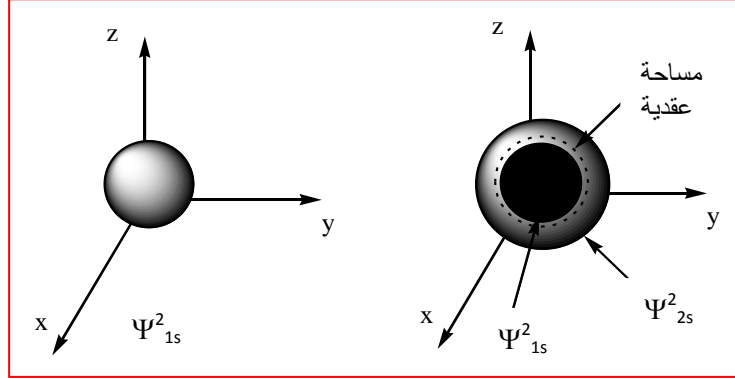
$\Psi_{n,l,m}$	المحط الذري	$R(r)$	$Y(\theta, \varphi)$
Ψ_{100}	1s	$2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$	$\left(\frac{1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$
Ψ_{200}	2s	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
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 :

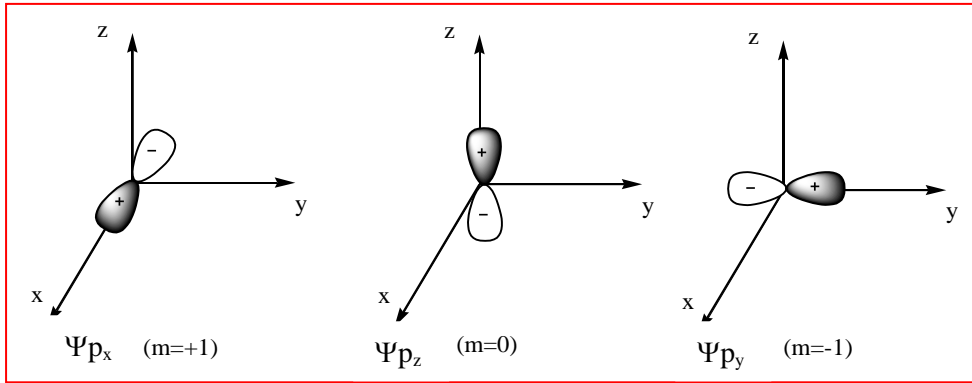
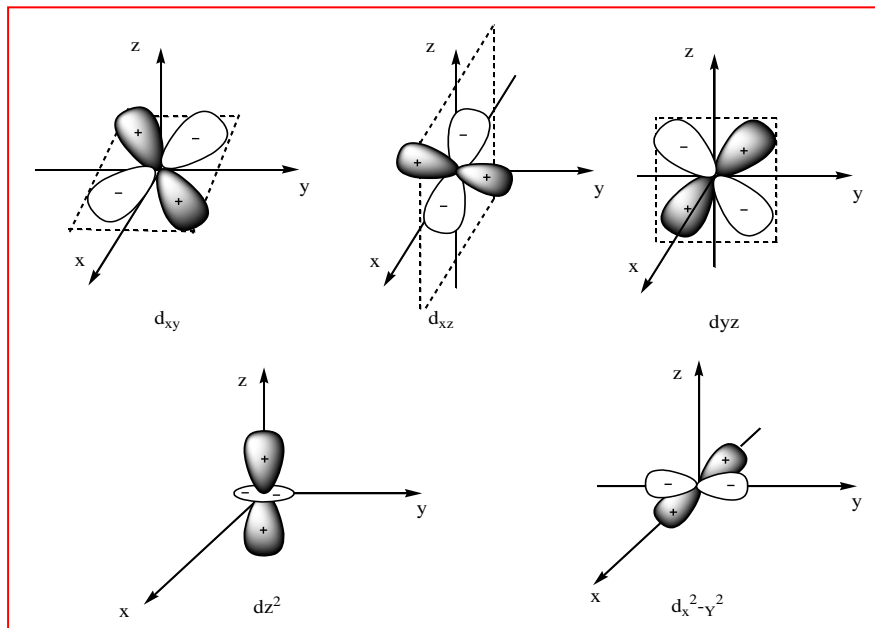
لتمثيل المحطات الذرية نرسم الدالة Ψ^2 و التي تمثل كثافة احتمال وجود الإلكترون في مستوى طاقي معين.

A. المحطات الذرية s :

يعطى بالدالة : $\Psi_{ns} = R(r) \cdot \text{cst}$ 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 : $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{yz}, d_{xz}, d_{xy}$ 

V. تعميم على الذرات متعددة الإلكترونات:

في حالة ذرة متعددة الإلكترونات من غير الممكن حل معادلة شرودنجر بالتدقيق و ذلك 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 الإلكترونات فان هذه الطاقة تتوقف على الاعداد الكمية n و l حيث نميز المستويات الطاقوية بالمجموع $n+l$ (قاعدة كليشوفسكي Klechkowski).

1. قاعدة Klechkowski :

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

2. توزيع مستويات و تحت مستويات الطاقة :

$$0 \leq l \leq n-1$$

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

تمثل المستويات الطاقوية كمايلي:

الطبقة

Q(n=7)

P(n=6)

O(n=5)

N(n=4)

M(n=3)

L(n=2)

K(n=1)

تحت الطبقة

7s

6s

5s

4s

3s

2s

1s

6p

5p

4p

3p

2p

1s

6d

5d

4d

3d

2p

1s

6d

5d

4d

3d

2p

1s

6d

5d

4d

3d

2p

1s

6d

5d

4d

3d

2p

1s

6d

5d

4d

3d

2p

1s

6d

5d

4d

3d

2p

1s

6d

5d

4d

3d


2p


1s

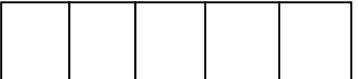
3. تمثيل الاوربيطالات الذرية بالحجيرات الكمية:


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

- نرسم 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 \leftarrow  حجيرة كمية واحدة.
m = 0

➤ $\ell=1$ تحت الطبقة p \leftarrow  ثلاث حجيرات كمية.
m = -1 0 +1

➤ $\ell=2$ تحت الطبقة d \leftarrow  خمس حجيرات كمية.
m = -2 -1 0 +1 +2

➤ $\ell=3$ تحت الطبقة f \leftarrow  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 ل Pauli :

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 $\uparrow\downarrow$ وليس $\uparrow\uparrow$ أو $\downarrow\downarrow$

(2) قاعدة Hund :

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

مثال : نكتب $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ وليس $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$

VI. تمثيل البنية الالكترونية للذرة:

(1) التوزيع الالكتروني:

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

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

(2) التشكيل الإلكتروني:

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

مثال : $_{26}\text{Fe}$

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

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

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

VII. تعريف عامة :**1. الكترونات التكافؤ :**

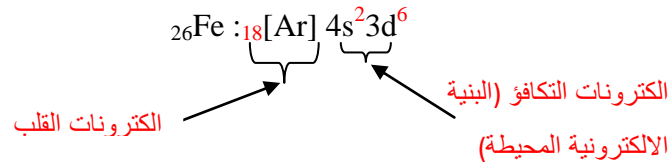
هي الإلكترونات التي تشغل الطبقات الثانوية التي تأتي بعد الغاز الخامل في التشكيل الإلكتروني. هذه الإلكترونات هي التي تحدد الخواص الكيميائية لعنصر لأنها تدخل في تشكيل الروابط الكيميائية.

➤ نسمي الطبقات الثانوية التي تحتوي على الكترونات التكافؤ بـ **البنية الإلكترونية المحيطة**.

2. الكترونات القلب :

هي الإلكترونات التي تشغل الطبقات الثانوية المملوءة و التي تكون التوزيع الإلكتروني للغاز الخامل.

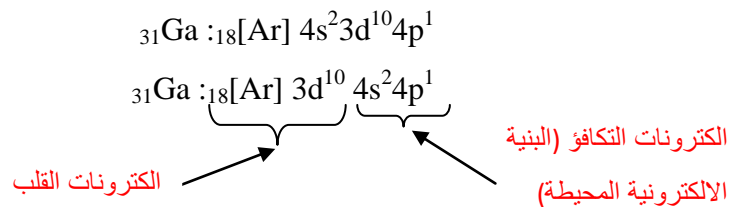
مثال : $_{26}\text{Fe}$



ملاحظة :

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

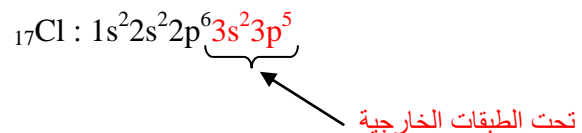
مثال : $_{31}\text{Ga}$

**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 الإلكتروني.

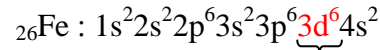
مثال : $_{17}\text{Cl}$



➤ تحت الطبقات الداخلية :

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

مثال : ${}_{26}\text{Fe}$



تحت الطبقات الخارجية

قاعدة تايين الذرات :

تتايين الذرات عندما تفقد الكتروناتها الخارجية أي الكترونات الطبقة الثانوية ذات المجموع $n+l$ الأكبر هي التي

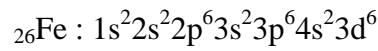
تنزع أولاً.

ملاحظة :

للبحث عن البنية الالكترونية لايونات متعددة الذرات نكتب أولاً التوزيع ثم التشكيل الالكتروني للذرة غير المؤينة

ثم ننزع الكترونات الطبقة الخارجية ثم الداخلية.

مثال : ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$



التوزيع الالكتروني :



للاختصار نكتب :



التشكيل الالكتروني :



ومنه