

قام العالم الفيزيائي الفرنسي لويس دي برولي Louis de Broglie عام 1924 بدراسة لطبيعة الضوء والمادة وقد وضع فرضيته التي اشار فيها الى ان الدقائق الصغيرة للمادة (الجسيمات المادية) تمتلك خواصاً موجية (Wave) كما يمتلك الضوء خواصاً جسيمية (particle) وتنتقل الجسيمات المادية هذه بواسطة موجات مصاحبة لها ذات طول موجي تحدده المعادلة التالية:

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

حيث تمثل  $mv$  (الكتلة × السرعة) زخم الجسيم المتحرك  $p$  وهو مقياس القصور الذاتي او ميل الدقيقة للبقاء في حالة حركة.

ان نتائج دراسة العالمين دافيسون Davisson وجيرمر Germer في الحيوان الالكتروني باستعمال البلورات عام 1927 بطريقة مماثلة لحيود الاشعة السينية (X - rays diffraction) دعمت فرضية دي برولي للموجات المادية. وهكذا اثبتت التجارب الحديثة بأن الصفات الموجية والصفات الجسيمية من خصائص جميع المواد وهذا يصح ايضاً على الكترون مدار بور الذي يمتلك خواصاً جسيمية بنفس الوقت الذي يمتلك فيه الخواص او الطبيعة الموجية وبدلاً من ان نفكّر بوجود الكترون يدور في مدار ثابت ، علينا ان نفكّر بوجود سلسلة من الامواج تتحرك ضمن هذا المدار شكل (19-1) ، ولما ان يكون المدار مستقراً لابد من افتراض اساسي وهو ان الامواج بعضها يقوى البعض بحيث تكون موجة واقفة . ولكي يحدث ذلك ضمن مدار نصف قطره (r) ، لابد ان يشمل محيط المدار عدداً صحيحاً من طول الموجة اي ان :

$$2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{p}$$

وعند اعادة صياغة هذه المعادلة نحصل على :

$$mvT = n \frac{h}{2}$$

وهذه هي احدى فرضيات بور الاعتباطية في حساب الزخم الزار للالكترون دعمت من قبل نظرية الميكانيك الموجي .

مثال : ما هو الطول الموجي المصاحب للكترون يتحرك بمعدل واحد مائة من سرعة الضوء ؟

الحل :

كتلة الالكترون مقاسة بالكيلوغرام

سرعة الالكترون

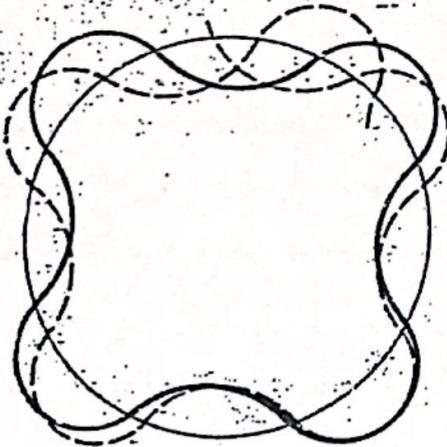
ثابت بلانك

$$J = 1 \text{ kg m}^2 \text{s}^{-2}$$

نعرض في المعادلة :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{s}^{-2} \cdot \text{s}}{(9.11 \times 10^{-31} \text{ kg})(3.0 \times 10^8 \text{ m/s})}$$

$$= 2.42 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.242 \text{ nm}$$



شكل 19-1 : تمثيل لwave الكترون . الخط الصلب يمثل موجة مستقرة ، بينما يمثل الخط المنقط الطريقة التي تتحطم بها موجة ذات اطوال موجية مختلفة نتيجة للتداخل .

### The Uncertainty Principle

### قاعدة اللادقة

في مبدأ اللادقة الذي تقدم به هايزنبرك عام 1927 أورد نصا مفاده استحالة معرفة سرعة ( او اي صفة ذات علاقة بها مثل الطاقة او الزخم ) وموقع اي جسم ( مثل الالكترون ) ، لايota درجة من الدقة في آن واحد . وهذا يعني بتفسير اعم ، انه يسبب الطبيعة المزدوجة ، الموجية والجسيمية ، للالكترون نجد ان اي تحديد لموضع الالكترون سيعني بالضرورة عدم تحديد لكمية حركته والعكس . ويبين هايزنبرك انه اذا كان  $(\Delta X)$  يمثل مقدار الشك او عدم الدقة الذي يتضمنه تعين موقع الالكترون وكان  $(\Delta P)$  يمثل الشك او عدم الدقة الذي يتضمنه تعين كمية الحركة ، فعندهـ :-

$$\Delta X \cdot \Delta P \geq \frac{h}{2\pi}$$

ولهذا يوصف اوربيتال الالكترون بكونه حجماً معيناً يحتمل وجود الالكترون ضمنه .

## Schrodinger Equation

معادلة شروdonکر

لقد كان شروdonker أول من استغل عام 1925 فرضية دي بروولي لـ تفسير لبنية الذرة . وقد انطلق شروdonker من فكرة امتلاك الالكترونات الموجية حيث تمكّن من وصف سلوكه بدلالة الموجة ( $\psi$ ) التي تزداد احداثيات الموضع وكذلك الزمن الذي يتواجد فيه الكترون ما في اوربما . وتمثل هذه الدالة الحل الصحيح لمعادلة الموجة التي تصف سعة الالكترون . أما قيمة مربع دالة الموجة ( $\psi^2$ ) فهي مقياس مباشر لل確 المحتملة للالكترون في اي موقع من فضاء الذرة . وبعبارة اخرى يـ احتمال وجود الالكترون في منطقة ما بازدياد قيمة السعة الموجية  $\psi$  تلك المنطقة .

لقد وضعت العلاقة التي تربط بين طاقة الالكترون في ذرة الهيدروجينية الاولى لـ Schrodinger . ان العلاقة التي تعتمد على نظرية ميكانيك الكم الحديثة تعرف بعد شرودنكر لوصف الحركة الموجية للالكترون في الذرة . ويمكن ان نرمي الي :-

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi \mu}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

وتمثل بـ الكتلة المصححة Reduced mass للالكترون :

$$\mu = \frac{mM}{m+M}$$

حيث  $M$  = كتلة النواة و  $m$  = كتلة الالكترون . و تتمثل  $E$  الطاقة الـ

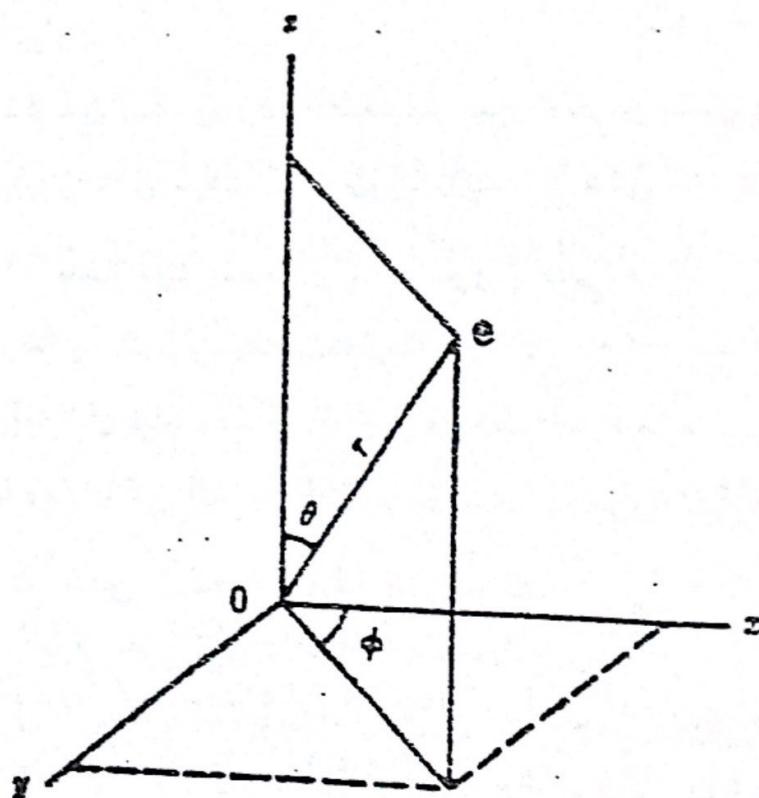
للانكرون بقسميها الطاقة الكامنة  $V$  والطاقة الحركية  $(\frac{1}{2} mv^2)$

يمكننا الحصول على حلول مقبولة لمعادلة شروبنكر كالة موجية مبasing على المعادلة التالية:

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \phi, \theta) = R_{nl}(r) \cdot \phi_l(\phi) \cdot \Theta_{ml}(\theta)$$

نجد أن المعادلة السابقة قد تكتب بدلالة المحاور القطبية Polar-Co-ordinates  $r, \theta, \phi$  ، حيث تعتمل بعد الالكترون عن النواة (نصف القطر)  $r$  و هي مثلاً الزاوية المحسورة بين موقع الالكترون ( $e$ ) ومحاور ديكارت شكل (20-1).

اما  $r$  و  $\theta$  و  $\phi$  فهمي تعتمل اعداد الكم الرئيسي والثانوي والمتناهيني على التوالي . وهذا ما يجعل معادلة الموجة تنقسم الى دالة قطبية للموجة  $R_{nlm}$  وتعتمد على بعد الالكترون من النواة ولها حلول محددة بمقادير  $n$  و  $l$  فقط . وذلتين زاوية للموجة  $(\theta)$  و  $(\phi)$  وتعتمدان على الموقع الفضائي للالكترون ولهما حلول مقبولة ومحددة بمقادير  $m_l$  و  $m_\phi$  فقط بالنسبة للدالة الاولى ومقادير  $m_\theta$  فقط بالنسبة للدالة الثانية .



شكل 20-1 : يوضح موقع الالكترون e نسبية الى المحاور القطبية .

ويمكننا الحصول على عدد لامتناه من الحلول لمعادلة شروdonker ، الا ان  
الحلول المعقولة هي تلك التي تفي بالشروط الثلاثة الآتية :-

١- يجب ان تكون قيمة دالة الموجة ( $\psi$ ) محددة ومستمرة . وان لا تأخذ القيمة مالا نهاية ( $\infty$ ) ، ولكن يمكنها ان تأخذ القيمة صفر .

٢- يجب ان يكون هناك قيمة واحدة للحل .

3- يجب ان تكون الاحتمالية الكلية لوجود الالكترون ضمن مجموع الفضاء المحيط بالنواة (من الصفر الى مالانهاية) مساوياً الواحد الصحيح،

اي ان  $\int_0^{\infty} \psi^2 d\tau = 1$ ) تمثل وحدة الحجم التي يتواجد فيها الالكترون . وهذا

يدل على أن قيمة دالة الموجة ( $\psi$ ) تقرب من الصفر كلما ابتعد الالكترون عن النواة.

انه لمن الضروري التمييز بين الاوربيتال وبين احتمالية انتشار الالكترون . ان شكل اي اوربيتال يعتمد على تغيير لا نسبة الى  $\alpha$  في حين تعتمد احتمالية انتشار الالكترون على تغير  $\psi^2$  مع  $\alpha$  وهذه من المك تصورها بشكل غيمة مشحونة .

فلاوربيتال  $\Psi$  يتخذ كل من الاوربيتال واحتمالية انتشار الالكترون شكل كرويا وذلك لأن الحلول المقبولة لمعادلة شرودنكر لا تعتمد على  $\theta$  و  $\phi$  وإن تعتمد على  $\tau^2$  فقط . ولما كان المقدار  $\tau^2 \Psi$  (الممثل لاحتمالية وجود

الالكترون) لا يعتمد على الاتجاه الزاوي لذلك يكون شكل الاوربيتال  $\delta$  تماثلاً كروي حول النواة شكل (21-1a). وتكون احتمالية وجود الالكترون على غلاف الكرة اكبر من 90% شكل (21-1c,b) من الاحتمالية الكلية. نصف قطر الاوربيتال  $\delta$  الذي يتضمن 100% من الاحتمالية الكلية فيه

الى الlanهية كما يتبيّن من العلاقة  $(1 = \int_0^{\infty} \psi^2 d\tau)$ . واما بالنسبة

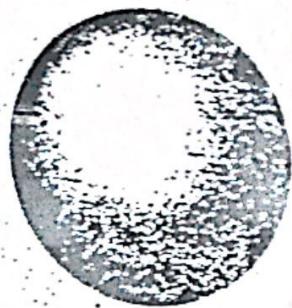
للاحتمالية 90% تكون العلاقة  $\int_0^{\infty} \psi^2 d\tau = 0.90$  حيث  $a$  تمثل

نصف القطر الاختياري للكرة الممثلة للأوربيتال ونستطيع توضيح الوصف الفيزيائي للأوربيتال  $s$  من خط بياني يبين العلاقة بين المقدار  $(4\pi r^2 \psi^2)$  وبين المسافة  $r$  من النواة . ويمثل هذا الخط البياني احتمالية

التوزيع القطري Radial probability distribution الذي يمثل احتمالية وجود الالكترون ضمن غلاف كروي رقيق للغاية سماكه  $a$  يبعد بمسافة  $r$  من النواة شكل (22-1).

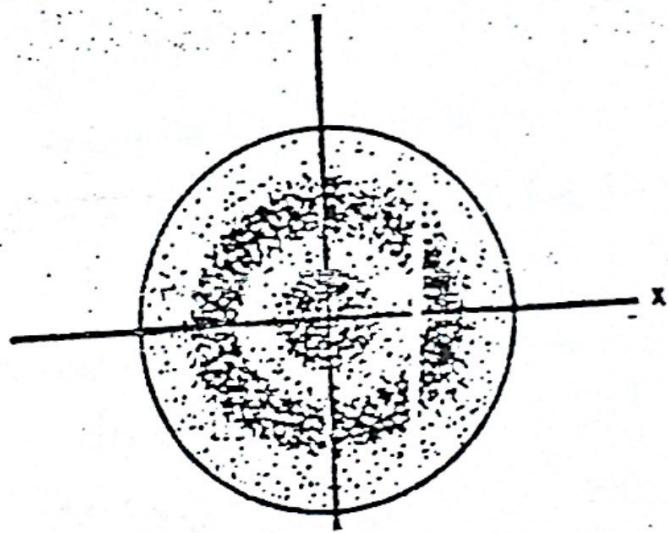
اما بالنسبة الى اوربيتالات  $p$  و  $d$  التي تعتمد دالة الموجة فيها ليس فقط على مقدار  $r$  (كما في حالة الاوربيتال  $s$ ) بل تعتمد ايضا على مقداري  $\theta$  و  $\phi$  اللتان تعتمدان بدورهما على قيم  $m_l$  و  $m_s$ . فان اشكال اوربيتالات  $p$  الثلاثة و  $d$  الخمسة ليس لها تمايز كروي وانما تتكون من عدد من الفصوص المتعامدة على بعضها البعض .

عندما ( $l = 1$ ) يكون للمستوى الثانوي  $p$  (كما لاحظنا سابقا) ثلاثة قيم لعدد الكم المغناطيسي  $m_l$  وهي (+1, 0, -1) وهذا يدل على ان هناك ثلاثة اوربيتالات  $p$  متشابهة تماما في كل مستوى كمي رئيسي واحد . وتتخذ الكثافة الالكترونية لاوربيتالات  $p$  شكلان ثانوي الفص شكل (23-1) متمركزة على ثلاثة محاور عمودية  $x$  و  $y$  و  $z$  بحيث تقع النواة في نقطة التقاطع . وتدعى هذه اوربيتالات  $p_x$  ،  $p_y$  و  $p_z$  على التوالي شكل (24-1) وتكون



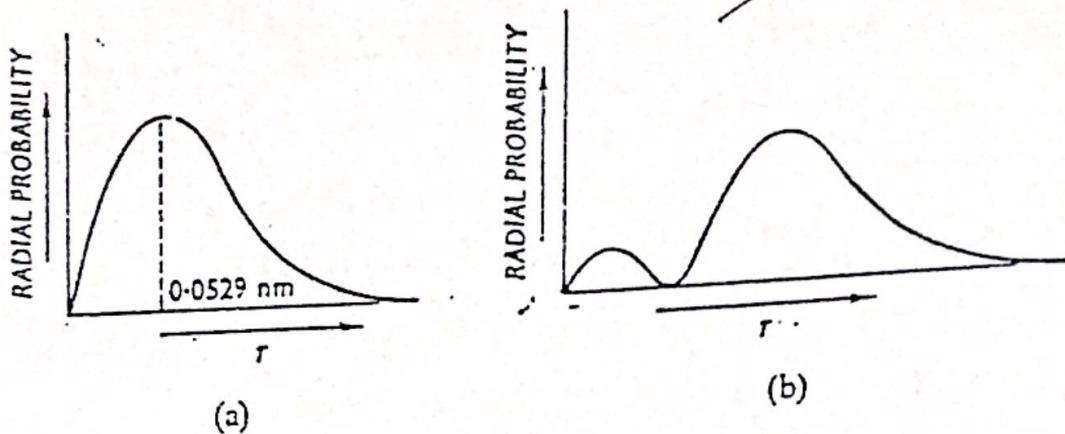
(a)

(b)



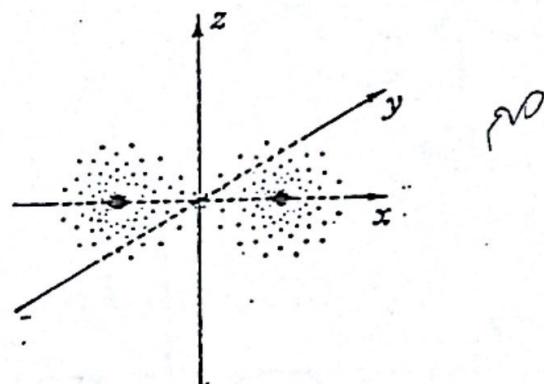
(c)

شكل 21-1 : (a) الشكل الكروي للأوربيتال  $s$  . (b) احتمالية وجود الالكترون في الاوربيتال  $1s$  . (c) مقطع عرضي في ذرة الهيدروجين يظهر التوزيع الالكتروني  $2s$  .



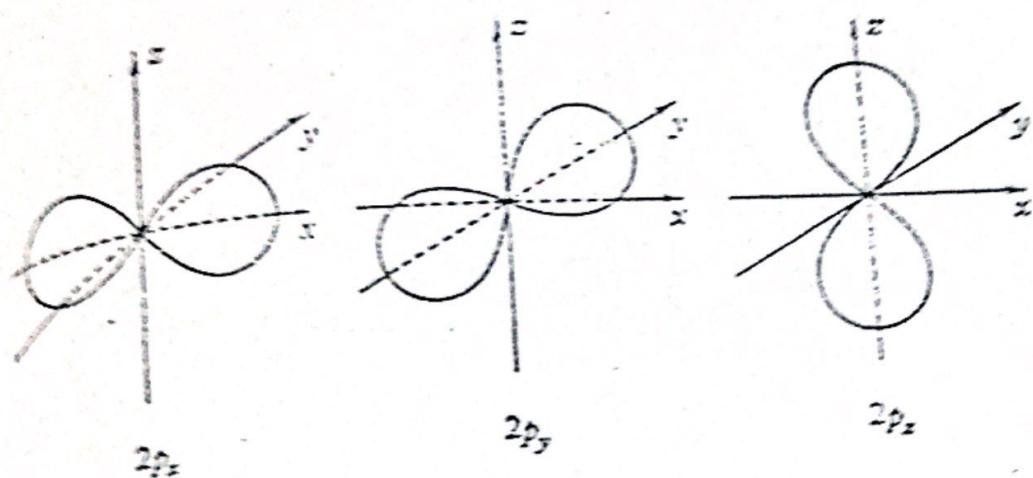
شكل 22-1 : تغير الدالة القطرية مع  $r$  لـ (a) اوربيتال  $1s$  (b) اوربيتال  $2s$   
 في (a) نجد ان اعلى احتمالية قطرية يمكن الحصول عليها عندما  $r = 0.0529 \text{ nm}$  ، حيث يشير الى نصف القطر الاكثر احتمالا للحالة المستقرة في ذرة بور .

طاقة اوربيتالات الثلاثة اعلى قليلا من طاقة اوربيتال  $s$  العائد لنفس عدد الكم الرئيسي .

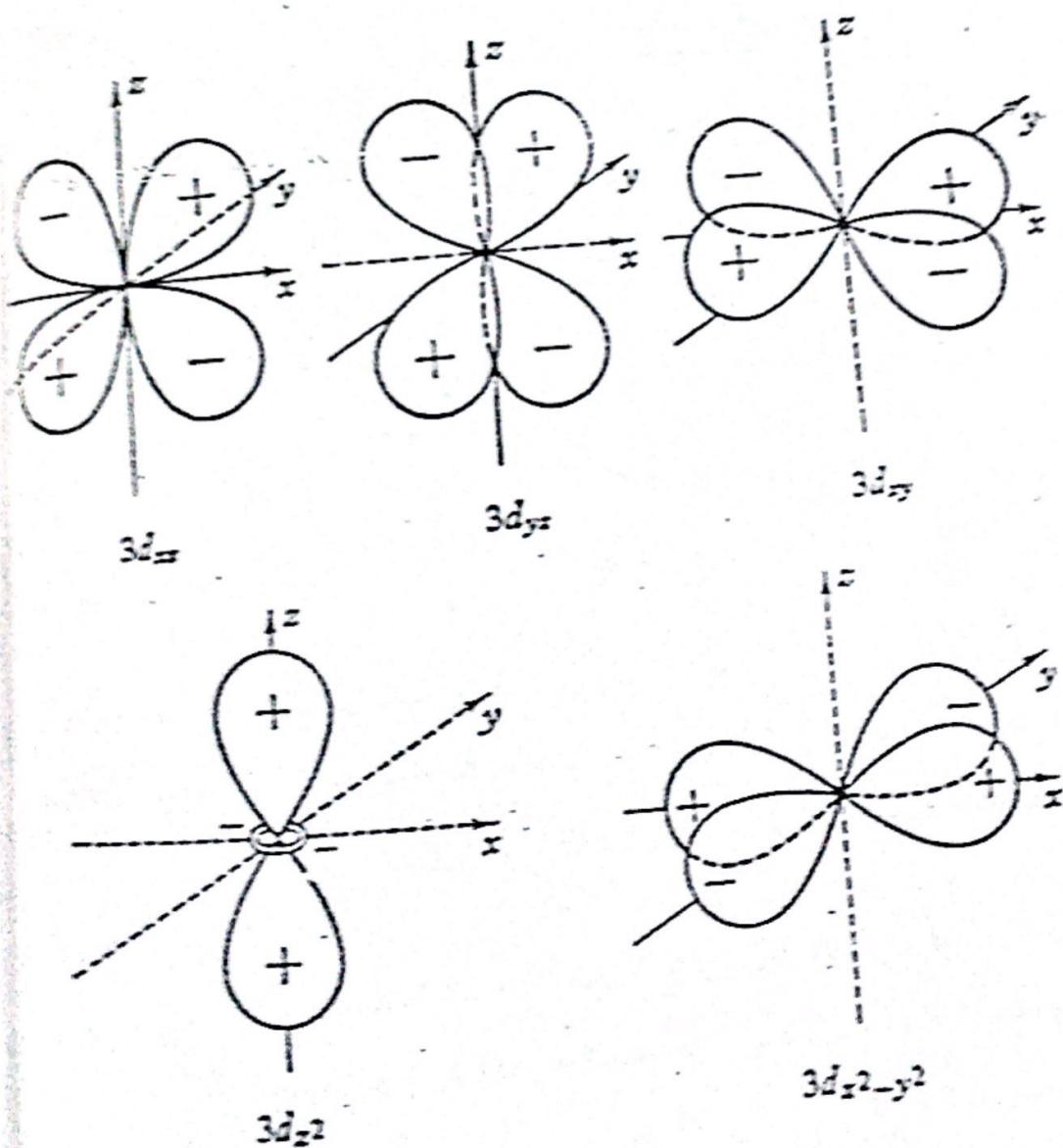


شكل 23-1 : الكثافة الالكترونية لاوربيتال  $2p_x$  .

وعندما ( $l = 1$ ) نتوقع ان يكون للغلاف الثنائي  $5d$  خمسة اوربيتالات بسبب وجود القيم الخمسة لعدد الكم المغناطيسي  $m_l$  وهذه اوربيتالات هي  $d_{xx}, d_{yy}, d_{zz}, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$  و تكون عادة اكثرا تعقيدا من اوربيتالات  $s$  و  $p$  كما يتضح من الشكل (25-1) .



شكل ٢٤-١ : اوربيتالات  $2p$ .

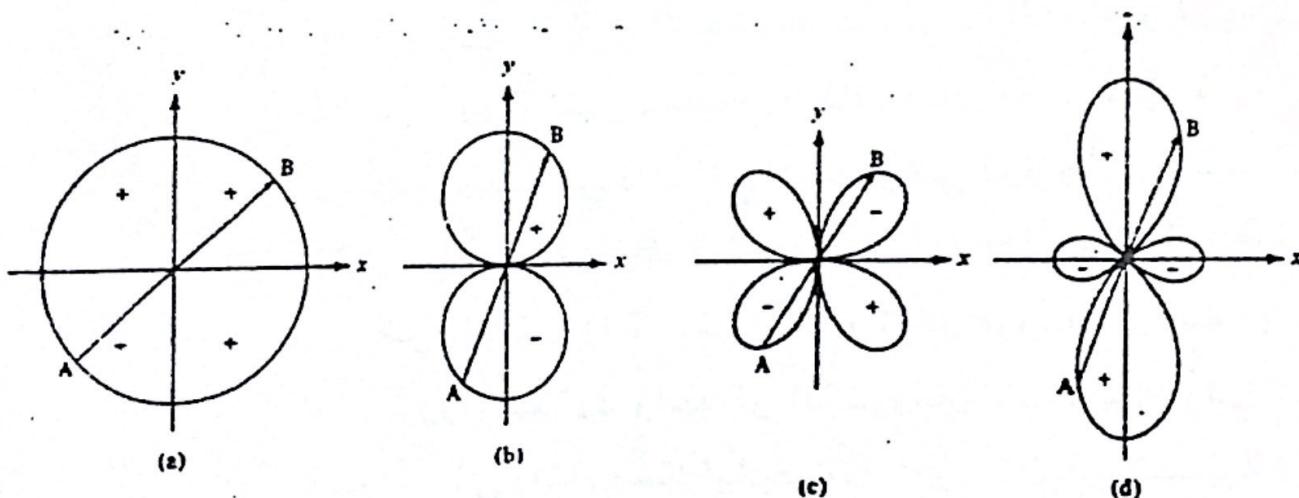


شكل ٢٥-١ : اوربيتالات  $3d$ .

## الاوربيتالات المتماثلة وغير المتماثلة

يعتبر اوربيتال  $s$  الكروي المنتظم متماثلاً اذا ان اشارة الدالة الموجية الزاوية هي نفسها في كل مكان . فانا اوصلنا خط مستقيماً بين نقطة على سطح اوربيتال  $s$  ونقطة اخرى تقع على نفس بعد في النواة مروراً بالنواة ، نجد ان لدالة الموجة في المنطقة الثانية نفس المقدار ونفس الاشارة الموجية . يدعى اوربيتال الذي له هذه الخاصية بأنه اوربيتال متماثل او ذات تماثل منتظم (gerade) ويرمز له بالحرف (g) .

وتعد اوربيتالات  $d$  متماثلة ايضاً . اما اوربيتالات التي تختلف اشارة دالة الموجة عند نهايتي الخط المستقيم فيها فتدعى بـ اوربيتالات غير المتماثلة او ذات التماثل غير المنتظم (ungerade) ويرمز لها بالحرف (u) كما في اوربيتالات  $p$  و  $m$  . ويبين الشكل (1-26) مخططات للجزء الزاوي من الدوال الموجية في هذه الاتجاهات .



شكل 1-26 : الدوال الموجية الزاوية لاوربيتالات  $s$  ،  $p$  و  $d$  التي توضح التماثل المنتظم وغير المنتظم (a) اوربيتال  $s$  منتظم (b) اوربيتال (u) غير منتظم (c,d) اوربيتالات  $p_{xy}$  و  $d_{z^2}$  وكلاهما منتظم .

## سلسل مستويات الطاقة الثانوية

ان الترتيب الالكتروني الاكثر استقراراً في ذرة ما في الحالة الطبيعية او المستقرة (ground state) هو الذي يجعل طاقتها اقل ما يمكن

ضمن الحدود المقبولة لاعداد الكلم الاربعة آنفة الذكر .

لقد تم تحديد مستويات الطاقة للأغلفة الثانوية المختلفة التي يمكن تشغيل من قبل الكترون معين بواسطة معلومات طيفية . ويمكن التور في بناء الترتيب الإلكتروني للذرات اعتمادا على مستويات الطاقة وعلى موقع الذرة المعنية في الجدول الدوري بالإضافة إلى المعلومات التي توفرها أعداد الكم الاربعة . إن الطاقة النسبية للمستويات الثانوية ذرة معينة ، كما وجدت من القياسات الطيفية في الشكل (27-1) .

يتغير موقع اي مستوى ثانوي نسبه الى المستوى الثاني الا  
بتغيير العدد الذري ( $Z$ ) للعنصر . فمثلا يكون تسلسل طاقة المستويات  
الثانوية المختلفة في ذرة الهيدروجين كالتالي :

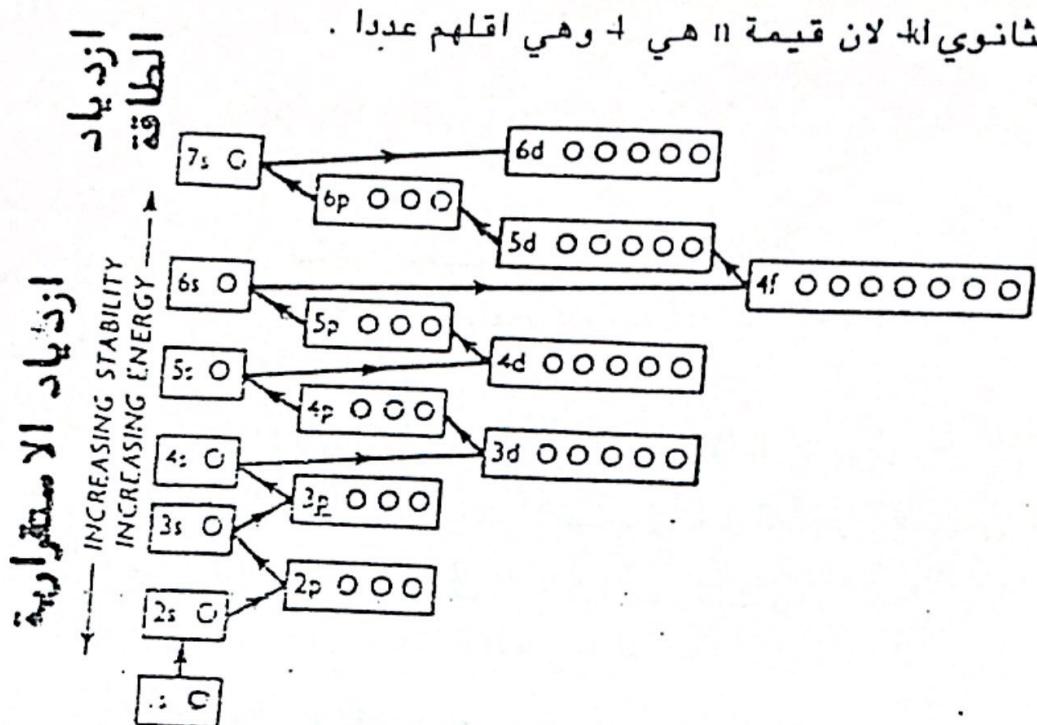
$$1s < (2s = 2p) < (3s = 3p = 3d) < (4s = 4p = 4d = 4f) < \dots$$

اما في ذرة متعددة الالكترونات كذرات العناصر الاخرى فلا يحتفظ غلاف ثانوي بنفس مستوى الطاقة الذي يكون عليه في ذرة الهيدروجين ويعود السبب في ذلك الى التغيير في قوة جذب النواة لالكترونات كتغير الشحنة الموجبة على النواة .

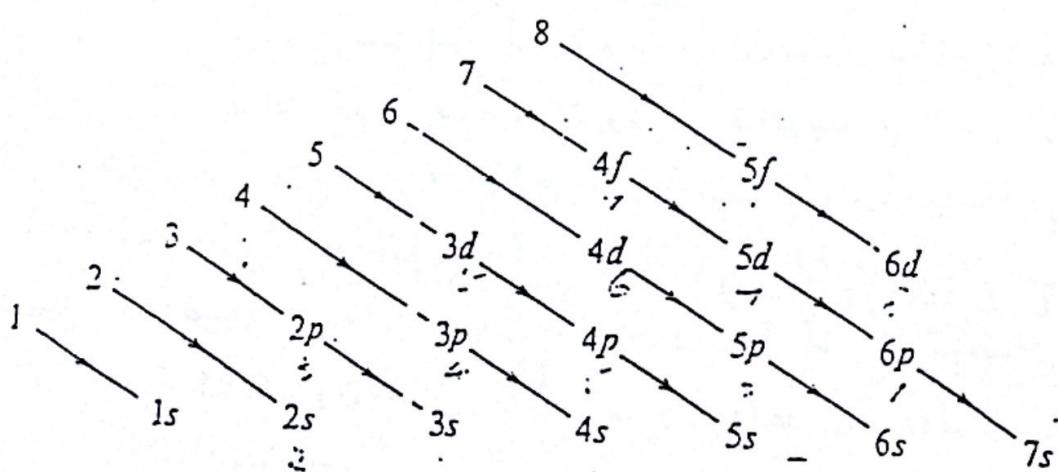
في الشكل (27-1) كل دائرة تمثل اوربيتال معين يمكن ان يشتمل على مجموع عددی الكم الرئيسي والثانوي وكما يلي :

بالكترون منفرد واحد او الكترونین متعاكسين في البرم . تقع الدوائر في داخل مستطيلات تمثل اوربيتالات متساوية في الطاقة . عند المرور خلال الجدول الدوري للعناصر فان الالكترونات تتدفق في مستويات الطاقة بالطريقة التي يؤشر بها السهم في الشكل (1-27) . الترتيب الصحيح الذي يكون ربما اكثرا سهولة في التذكر هو الموضح بالشكل (28-1) ويمكن تذكر هذا التسلسل بتطبيق القاعدة التي تنص على مجموع عددی الكم الرئيسي والثانوي وكما يلي :

اما مستويات الطاقة الثانوية  $s$ ,  $5p$  و  $4d$  فلها نفس قيمة  $(n + l)$   
 وهي 6، وبتطبيق النصف الثاني من القاعدة المذكورة اعلاه، نجد ان  
 المستوى الثانوي  $5s$  هو اعلاهم طاقة لان قيمة  $n + l$  له تساوي 6 ويتبع  
 المستوى الثانوي  $4p$  لكون قيمة  $n + l$  هي 5، واقلهم طاقة هو المستوى  
 الثانوي  $4s$  لان قيمة  $n + l$  هي 4 وهي اقلهم عدداً.

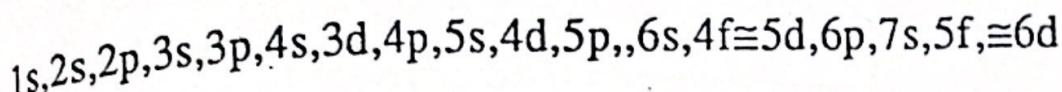


شكل 27-1 : المستويات النسبية التقريرية لطاقة الاوربيتالات في ذرة معينة .



شكل 28-1 : الطاقة النسبية للمستويات الثانوية لذرة متعددة الالكترونات .

ان عملية بناء الذرات المتعددة الالكترونات هذه تعود الى قاعدة بناء  
بقاعدة البناء (Anfbau principle) وتنص على ان احسن موقع هو الذي يتيح  
اولاً واستناداً الى ذلك فان ملء مستويات الطاقة الثانوية لذرة من  
الالكترونات يتم وفقاً للترتيب التالي :



## ترتيب الالكترونات في الذرات

### The Arrangement of Electrons in Atoms

ان التوزيع الالكتروني الحقيقي لذرة ما يتعين بعدد الكتروناتها و  
يستند الى قاعدتين يمكن اعتبارهما الحجر الاساس تقريباً لـ  
التركيب الذري وطريقة توزيع الالكترونات وهم :-

#### 1- قاعدة باولي للاستبعاد

##### Pauli's Exclusion Principle

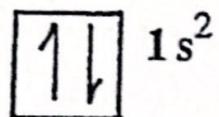
تنص هذه القاعدة على انه ليس هناك كترونان في ذرة واحد  
يمكن ان يكون لهما نفس اعداد الكم الاربعة من هذا يمكن القول ان جب  
الالكترونات في اي ذرة يجب ان تكون متميزة عن بعضها . وهكذا  
اعداد الكم الاربعة للكتروني ذرة الهيليوم ( $Z=2$ ) في الحالة المستقرة تكون  
كالتالي :-

$$\text{للإلكترون الأول : } n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$$

$$\text{للإلكترون الثاني : } n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$$

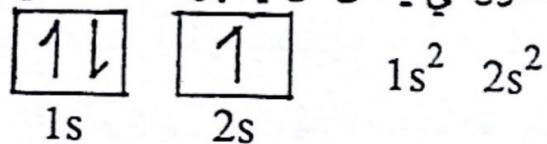
ومنه يتبين لنا بأن للكتروني ذرة الهيليوم في الاوربيتال  $1s^2$   
مختلف ولا يتعارض وصفهما مع مبدأ باولي ، وسنختصر التركيز

الكتروني الاوربيتالي للهيليوم  $1s^2$  بالتمثيل التالي :-



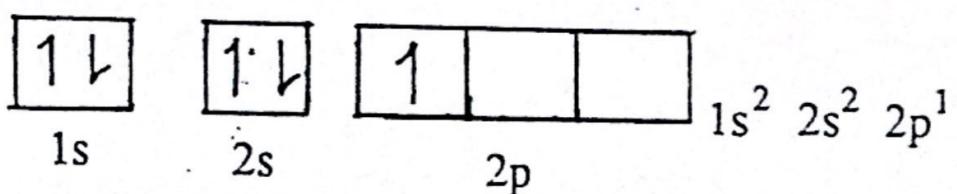
حيث يمثل المربع ( او يرسم على شكل دائرة) الاوربيتال ، وتمثل الاسهم عدد الالكترونات التي يحتويها الاوربيتال . اما اتجاه السهم فأنه يمثل عدد كم البرم للالكترون على اعتبار ان قيمة  $m_s$  لرأس السهم الموجه الى الاعلى هي  $(\frac{1}{2} +)$  وان قيمة  $m_s$  لرأس السهم الموجه الى الاسفل هي  $(\frac{1}{2} -)$

وعندما نتطرق الى ذرة الليثيوم ذات العدد الذري 3 فأننا سنصادف مشكلة اخرى سببها امتلاء المستوى الثانوى  $1s$  كليا بالالكترونات ولذلك فان الالكترون الثالث يجب ان نضعه في احد الاوربيتالات التالية والتابعة للمستويات الثانوية لعدد الكم ( $n=2$ ) . ولأن بهذا العدد مستويات ثانوية متعددة هي  $2s$  و  $2p$  وفقا لقيم عدد الكم  $m_s$  فلابد ان نتسائل أياً من هذه الاوربيتالات يجب ان نختار ؟ لغرض الاجابة على هذا السؤال علينا ان نتذكر الفروق القليلة في طاقة المستويات الثانوية  $s, p, d, f$  العائدة الى نفس عدد الكم الرئيسي . وبالعودة الى الشكل (28-1) يصبح باستطاعتنا القول ان المستوى الثانوى  $2s$  هو أوطأ طاقة في وضع استقرارها سيحتل الاوربيتال الوحيد في المستوى الثانوى  $2s$  . اي ان الترتيب الالكتروني يمكن ان يعبر عنه كما يلي :-

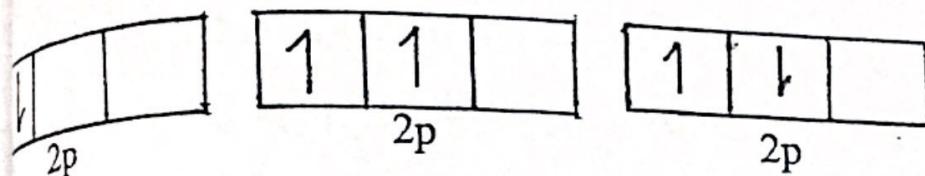


ويتملىء المستوى الثانوى  $2s$  بالعدد المطلوب من الالكترونات في ذرة البريليوم التي عددها الذري ( $Z=4$ ) . أما ذرة البورون التي عددها الذري ( $Z=5$ ) فسيكون لها الكترون خامس يحتل احد اوربيتالات المستوى

الثانوى  $2p$  كالتالي



وبزيادة العدد الذري الى 6 ، حيث ذرة الكربون فان لنا الاختيار في تحديد الاوربيتال الذي سيدخله هذا الالكترون بسبب توفر عدّة الترتيبات الممكنة في اوربيتالات  $2p$  الثلاثة . ومن بين هذه الترتيبات الاحتمالات الثلاثة التالية :



ومع ان جميع هذه الترتيبات المحتملة تتفق ومبادأ باولي وتفضي غير ان هناك سؤالا يطرح نفسه يتمثل في اي من الترتيبات بالضبط هي المعبرة عن الحالة المستقرة لذرة الكربون ؟ ان الاختيار يدور ان يتم بالاستشهاد وتطبيق قاعدة اخرى تسمى بقاعدة هوند .

### Hund's First Rule      قاعدة هوند

لقد وضع هوند عددا من القواعد تنص الاولى منها على ان الالكترونات تتوزع باسلوب منفرد في اوربيتالات المتساوية الطاقة قدر المستطاع وحيث ان الالكترونات سالبة الشحنة ، فان لها ميلا طبيعياً لان تتنازع بعضها ، لذلك فهي توزع انفسها بين اوربيتالات المتوفرة ذات الطاقة المتساوية بطريقة بحيث تكون بعيدة عن بعضها جهد الامكان ، لذلك في الترتيب الالكتروني الذي يحتوي على اكثير عدد من البرم المتوازي ينطوي تنافر الكتروني . ولهذا فعند ملء اوربيتالات الثلاثة في والخمسة في  $2p$  والسبعة في  $3p$  المحددة بنفس عدد الكم الرئيسي ، تنازع الالكترونات في اوربيتالات المتوفرة بصورة مفردة اولا ، ثم يدّعى الازدواج بعد ان تمتلىء اوربيتالات .

وفي ضوء ما تقدم فأن الترتيب الاكثر استقرارا لذرة الكربون سيكون

