

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 :

$$E = m_0 c^2$$

و لدينا أيضا :

$$E = h\nu$$

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

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

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

2. حالة المادة: (نظرية Debroglie)

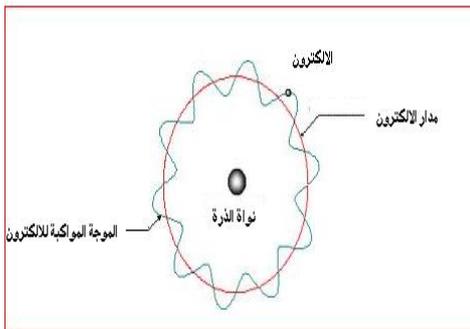
كل جسم متحرك ذو كتلة m و ينتقل بسرعة v تواكبه موجة طولها λ تعطى بالعلاقة :

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

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

3. الازدواجية موجة-جسيم بالنسبة للإلكترون :

بور يقترح بان الإلكترون يدور في مدار دائري مستقر إذن فالموجة الماكنبة 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 :

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

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

في الميكانيك الكلاسيكي يمكن معرفة :

- 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 :

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

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 $\Delta x = \pm 2 \text{ \AA}$.

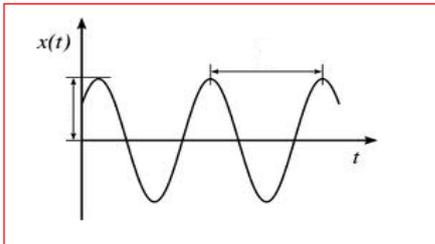
الحل:

$$\Delta v_{\text{كرة}} \geq 6.62 \times 10^{-30} \text{ m/s} \quad \text{و} \quad \Delta v_{\text{إلكترون}} \geq 3447 \times 10^7 \text{ m/s}$$

نلاحظ إذن بان مبدأ هايزنبارغ ليس له معنى في السلم الميكروسكوبي فالبحت 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 :



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

λ : طول الموجة

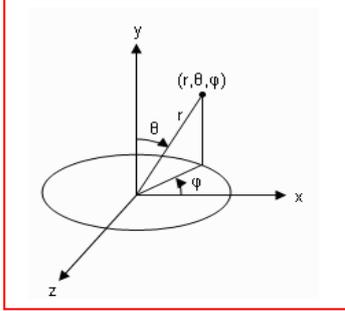
∂ : التواتر

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:

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

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 المواقبة 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 :

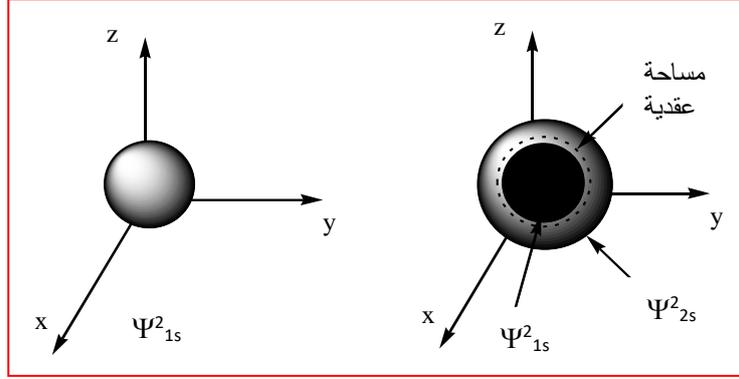
$\Psi_{n,l,m}$	المحط الذري	$R(r)$	$Y(\theta, \varphi)$
Ψ_{100}	1s	$2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$	$\left(\frac{1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$
Ψ_{200}	2s	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{a_0}}$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

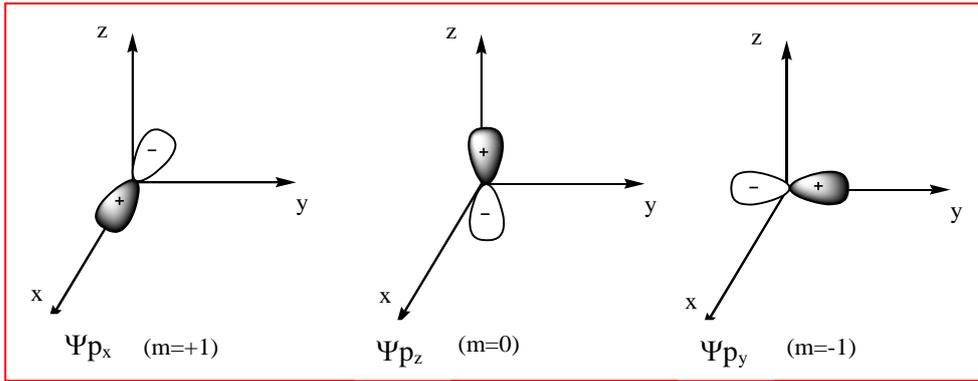
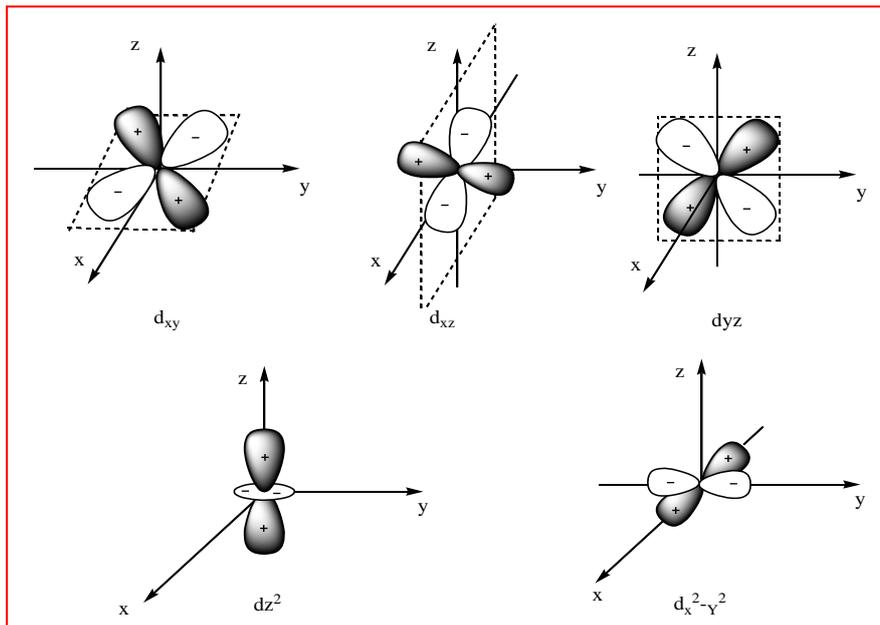
لتمثيل المحطات الذرية نرسم الدالة Ψ^2 و التي تمثل كثافة احتمال وجود الإلكترون في مستوى طاقي معين.

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 : $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{yz}, d_{xz}, d_{xy}$ 

التمرين

1- صنف التوابع الموجية التالية الى الصحيحة منها والخاطئة

$$\Psi_{0,1,0}, \Psi_{1,-1,0}, \Psi_{2,1,1}, \Psi_{2,-1,0}, \Psi_{0,1,0}, \Psi_{1,-1,0}, \Psi_{3,1,1}, \Psi_{1,-1,0}$$

2- مثل المحط الذري 100Ψ

3- الى اي طبقة تحتية ينتمي المحط الذري Ψ_{210} ماهي المحطات الاخرى التي تنتمي الى نفس الطبقة التحتية ومثلها على نفس المخطط.

V. تعميم على الذرات متعددة الالكترونات:

في حالة ذرة متعددة الالكترونات 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 الالكترونات فان هذه الطاقة تعتمد على الأعداد 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 تملا الأولى. و في حالة تساوي المجموع لتحت طبقتين فان الطبقة ذات n الأصغر تملا 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:



3. تمثيل الاوربيطالات الذرية بالحجيرات الكمية:

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

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

حجيرة كمية واحدة. $\square \leftarrow \text{تحت الطبقة } s \leftarrow l=0$ \rightarrow
 $m = 0$

ثلاث حجيرات كمية. $\square \square \square \leftarrow \text{تحت الطبقة } p \leftarrow l=1$ \rightarrow
 $m = -1 \quad 0 \quad +1$

خمس حجيرات كمية. $\square \square \square \square \square \leftarrow \text{تحت الطبقة } d \leftarrow l=2$ \rightarrow
 $m = -2 \quad -1 \quad 0 \quad +1 \quad +2$

سبعة حجيرات كمية. $\square \square \square \square \square \square \square \leftarrow \text{تحت الطبقة } f \leftarrow l=3$ \rightarrow
 $m = -3 \quad -2 \quad -1 \quad 0 \quad +1 \quad +2 \quad +3$

العدد الاعظمي للإلكترونات التي يمكن أن تحتل هذه الاوربيطالات هو $2(2l+1)$.

4. قواعد ملئ الاوربيطالات:

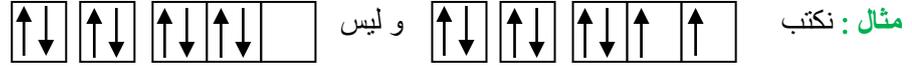
(1) مبدأ الاستبعاد ل Pauli :

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

(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.

**.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 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 : ${}_{26}\text{Fe}$

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

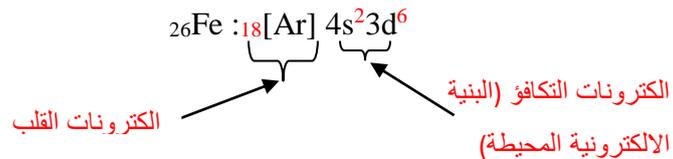
هي الالكترونات التي تشغل الطبقات الثانوية التي تأتي بعد الغاز الخامل في التشكيل الالكتروني. هذه الالكترونات هي التي تحدد الخواص الكيميائية لعنصر لأنها تدخل في تشكيل الروابط الكيميائية.

➤ 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.

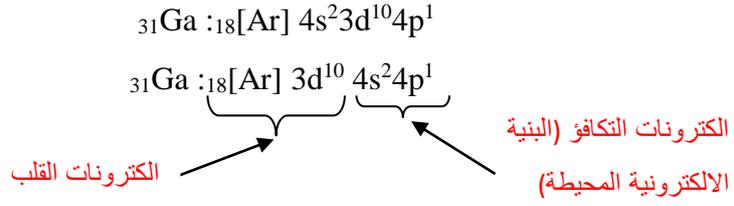
مثال : ${}_{26}\text{Fe}$



ملاحظة :

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

مثال : ^{31}Ga

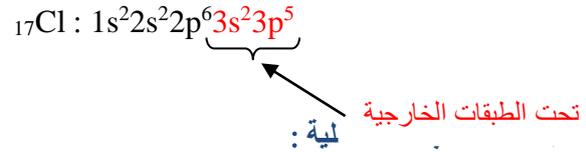


3. تحت الطبقات الخارجية و الداخلية :

➤ تحت الطبقات الخارجية :

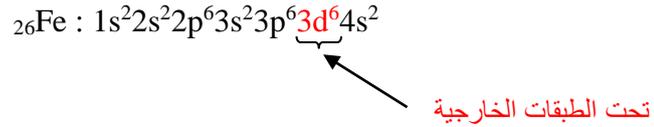
هي تحت الطبقات الثانوية ns و np ذات عدد كمي n اكبر ما يمكن في التشكيل الالكتروني.

مثال : ^{17}Cl



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

مثال : ^{26}Fe



قاعدة تاين الذرات :

تتاين الذرات عندما تفقد الكروونات الخارجية أي الكروونات 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 الكروونات الطبقة الخارجية ثم الداخلية.

مثال : $^{26}\text{Fe}^{2+}$

