

الباب الخامس

ذرة الهيدروجين والعزم الزاوي في كيمياء الكم

ذرة الهيدروجين :

ذرة الهيدروجين هي أبسط الأنظمة الذرية . وسوف ننظر هنا إلى ذرة الهيدروجين للأينوات الشبيهة بالهيدروجين (مثل Li^{2+} , He^+ وغير ذلك) على أساس أنها مجموعة واحدة .

وهذه تختلف بعضها عن البعض الآخر فقط بعدد شحنتها النووية وهي تمتلك نواة شحنتها $+Ze'$ ، وتكون Z للهيدروجين مساوية واحد ، وكتلة M وإلكتروننا شحنته $-e'$ وكتلته m .

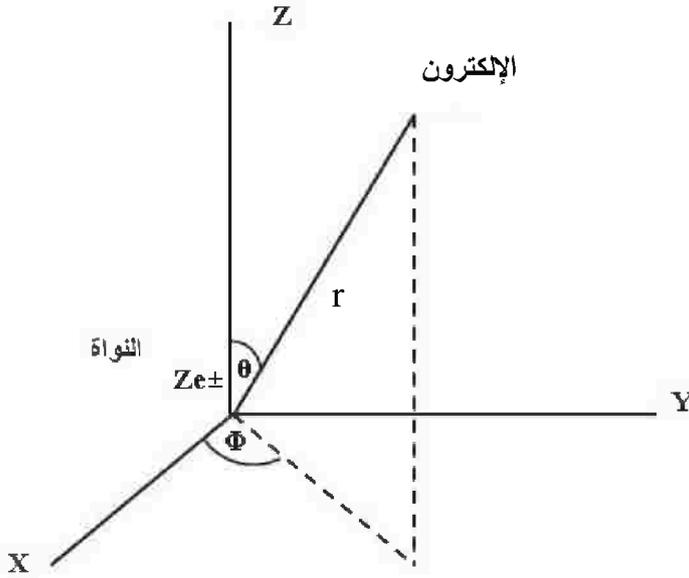
إن وجود الفتحة فوق e أعلاه تشير إلى وحدات جاوس (جم سم ثا) ونكتب هنا شحنة البروتون :

$$e' = 4.8032 \times 10^{-10} \text{ stat C} , e = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$$

حيث إن النظام المذكور أعلاه هو موضح بالشكل التالي حيث يكون مركز النظام الأحداثي عند النواة .

أما الكتلة المصححة **reduced mass** μ لذرة الهيدروجين فتساوي تقريباً لكتلة الإلكترون حيث إن كتلة النواة (M) تساوي 1846 مرة لكتلة الإلكترون e وبالتالي فإن μ :

$$\mu = \frac{mM}{m + M} = \frac{m (1846 m)}{m + (1846 m)} = \frac{1846 m}{1846} \approx m$$



نظام الإحداثيات الكروية لموضوع ذرة الهيدروجين وأشباه الهيدروجين

وبهذا يمكننا تقريب صورة النظام إلى ذلك النظام الذي فيه يتحرك إلكترون في مجال متماثل كروي ناشئ من النواة عند مركز النظام الإحداثي والآن سنعمل على تركيب معادلة شرودنجر لهذا النظام :

إن طاقة الجهد هنا هي طاقة الجذب بين الإلكترون والنواة وتكتب :

$$V = - \frac{Ze'^2}{r} \quad \dots (106)$$

حيث r هي المسافة بين النواة والإلكترون . وعندئذ نكتب المؤثر

الهاملتوني كالتالي :

$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze'^2}{r} \quad \dots (107)$$

وتصبح معادلة شرودنجر بالصيغة التالية :

$$\nabla^2 \psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze'^2}{r} \right) \psi = 0 \quad \dots (108)$$

ومن أجل حل هذه المعادلة ينبغي أولاً تحويلها إلى صيغة إحداثيات قطبية كروية حيث يسهل حلها بدلالة الإحداثيات القطبية ومن ثم تطبيق طريقة فصل المتغيرات عليها ، أما الدالات الموجية المسموحة الناتجة فتمتلك الصيغة التالية :

$$\psi = R_{n,l}(r) (\Theta)_{l,m}(\theta) \phi_m(\Phi) \quad \dots(109)$$

وبما أنه توجد ثلاثة متغيرات ، فإن الحلول ستتضمن على ثلاثة أعداد كم هي :

عدد الكم الرئيسي , n Principle quantum number

عدد الكم الزاوي , l Angular – momentum quantum number

عدد الكم المغناطيسي , m magnetic quantum number

ولدالات ψ مقبولة تتحدد قيم أعداد الكم كالتالي :

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1)$$

$$m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$$

إن العامل نصف القطري $R_{n,l}(r)$ radial factor في المعادلة (109) هو دالة للمسافة r وطبيعته تعتمد على عددي الكم l, n في حين يعتمد العامل الزاوي ثيتا $(\hat{H})_{l,m}(\theta)$ theta factor على m, l وإن العامل الزاوي فاي $\Phi_m(\Phi)$ phi factor يعطي بـ :

$$\Phi_m(\Phi) = (2\pi)^{-1/2} e^{im\Phi} \quad \dots(110-5)$$

حيث إن $i \sqrt{-1} =$

وغالباً ما تستعمل الحروف لتحديد قيمة l لاكترون كما بالجدول التالي :

قيمة	٠	١	٢	٣	٤	٥
الحرف المستخدم	s	p	d	f	g	h

إن قيمة n توضع قبل الحرف المدونة أدناه أما قيمة m فتوضع أسفلها .

فمثلاً يشير $2s$ إلى حالة $l=0$, $n=2$

وإن $2p_{-1}$ تشير إلى حالة $l=1$, $n=2$, $m=-1$

إن حل معادلة شرودنجر (108) يعطي أيضاً مستويات الطاقة

المسموحة التالية :

$$E = \frac{-\mu z^2 E'^4}{2n^2 \hbar^2} = - \frac{Z^2}{n^2} \frac{e'^2}{2a} \quad \dots (111)$$

حيث إن : $a \equiv \frac{\hbar}{\mu e'^2}$

كما أن $n = 1, 2, 3, \dots$ وكذلك تكون جميع قيم $E \geq 0$ مسموحة وهي تعود إلى ذرة متأينة .

فعندما تكون المسافة بين الإلكترون والنواة لانهائية لها (أي $r = \infty$)

فإن دالة طاقة الجهد $\frac{Ze'^2}{r}$ في معادلة (107) ستأخذ المستوى حيث الطاقة

صفر . وهكذا فالحالات التي فيها يبقي الإلكترون مرتبطاً أو منجذباً للنواة فهي تمتلك طاقات سالبة .

وإن طاقات الحالة الارتباطية هذه هي معطاة في المعادلة

(111) أما الشكل التالي فيوضح بعض المستويات الطاقية المسموحة

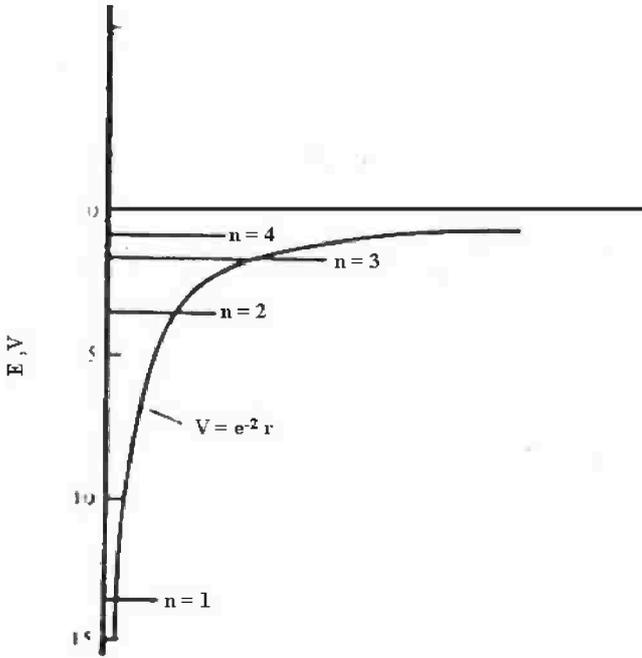
ودالة طاقة الجهد .

إن a الموجودة في معادلة (111) لها أبعاد الطول ولذرة الهيدروجين

فإنها تساوي 0.5295 \AA بعد التعويض عن القيم العددية لـ \hbar^2 , e'^2 , μ

وإذا استبدلنا الكتلة المصححة μ في تعريف a بـ كتلة الإلكترون m فإننا

سنحصل على نصف قطر بوهر a_0 .



المستويات الطاقية ودالة طاقة الجهد لذرة الهيدروجين

$$a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.5392 \text{ \AA} \quad \dots (112)$$

حيث a_0 هو نصف قطر بوهر لمدار $n = 1$ دائري في نظرية بوهر .
 وإذا جعلنا $Z = 1, n = 1$ في معادلة (111) فإننا سنحصل على طاقة
 الحالة المستقرة E_{gs} لذرة الهيدروجين :

$$E_{gs} = - \frac{e'^2}{2a} = - \frac{(4.803 \times 10^{-10} \text{ stat C})^2}{2(0.5295 \times 10^{-8} \text{ cm})} = - 2.179 \times 10^{-11} \text{ erg}$$

وإذا أردنا حساب E_{gs} بوحدة دولية فنستخدم ϵ_0 حيث $e' = \frac{e}{4\pi\epsilon_0^{1/2}}$
 هي سماحية الفراغ **permittivity of vacuum** وتساوي
 $8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$ وكالاتي :

$$E_{gs} = - \frac{(1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{4\pi(8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1})^2 (0.5295 \times 10^{-10} \text{ m})}$$

$$= - 2.179 \times 10^{-18} \text{ J} \quad \text{وبما أن :}$$

$$1 \text{ ev} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J} = 1.6022 \times 10^{-12} \text{ erg} .$$

عندئذ تكون :

$$E_{gs} = - \frac{e'^2}{2a} = - 13.6 \text{ ev} \quad \dots (113)$$

إن $| E_{gs} |$ هي أقل طاقة مطلوبة لإزالة الإلكترون من ذرة الهيدروجين وهي تمثل طاقة التأين لذرة الهيدروجين هو 13.6 eV ويمكننا الآن كتابة معادلة المستويات الطاقية (111) بالصيغة التالية :

$$E = - \left(\frac{Z^2}{n^2} \right) (13.6 \text{ eV}) \quad \dots (114)$$

ويسمى العلماء في مجال كيمياء الكم نظام وحدات جديد يسمى بالوحدات الذرية **atomic units** الذي تعطى فيه الطاقات بوحدات الهارترى **hartree** والمسافات بالبور **Bohr** وتعرف هذه الوحدات كما يلي :

$$1 \text{ bohr} \equiv a_0 = 0.5292 \text{ A}^0$$

$$1 \text{ hartree} \equiv e'^2 / a_0 = 27.212 \text{ eV} .$$

وبذلك فإن E_{gs} للذرة H تساوي $\frac{1}{2} \text{ hartree}$ - عندما تؤخذ a_0 على أساس أنها تساوي a_0 .

والآن نرجع إلى الدالات الموجية في معادلة (109) ونذكر

هنا بعضا من العوامل $R_{n,l}(r)$, $\Theta_{l,m}(\theta)$ الأولى في الدالات الموجية لذرة الهيدروجين حيث $Z = 1$ المعطاة في معادلة (109) .

$$R_{1,2} \equiv R_{1s} = 2 \left(\frac{1}{a} \right)^{3/2} e^{-r/a}$$

$$R_{2,0} \equiv R_{2s} = \left(\frac{1}{2a} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a} \right) e^{-r/2a}$$

$$R_{2,1} \equiv R_{2p} = \left(\frac{1}{3} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{2a} \right)^{3/2} \frac{r}{a} e^{-r/2a}$$

$$R_{3,0} \equiv R_{3s} = \frac{2}{27} \left(\frac{1}{3a} \right)^{3/2} \left[27 - \frac{18r}{a} + 2 \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right] e^{-r/3a}$$

$$R_{3,1} \equiv R_{3p} = \frac{1}{81(3)^{1/3}} \left(\frac{2}{a} \right)^{3/2} \left(6 - \frac{r}{a} \right) e^{-r/3a}$$

$$\Theta_{0,0} \equiv \Theta_{s0} = 1 / \sqrt{2}$$

$$\Theta_{1,0} \equiv \Theta_{p0} = \left(\frac{3}{2} \right)^{1/2} \cos \theta$$

$$\Theta_{1,\pm 1} \equiv \Theta_{p+1} = \Theta_{p-1} = \left(\frac{3}{4} \right)^{1/2} \sin \theta$$

$$\Theta_{2,0} \equiv \Theta_{d0} = \left(\frac{5}{8} \right)^{1/2} (\cos^2 \theta - 1)$$

$$\Theta_{2,\pm 1} \equiv \Theta_{d+2} = \Theta_{d-1} = \left(\frac{15}{4} \right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta$$

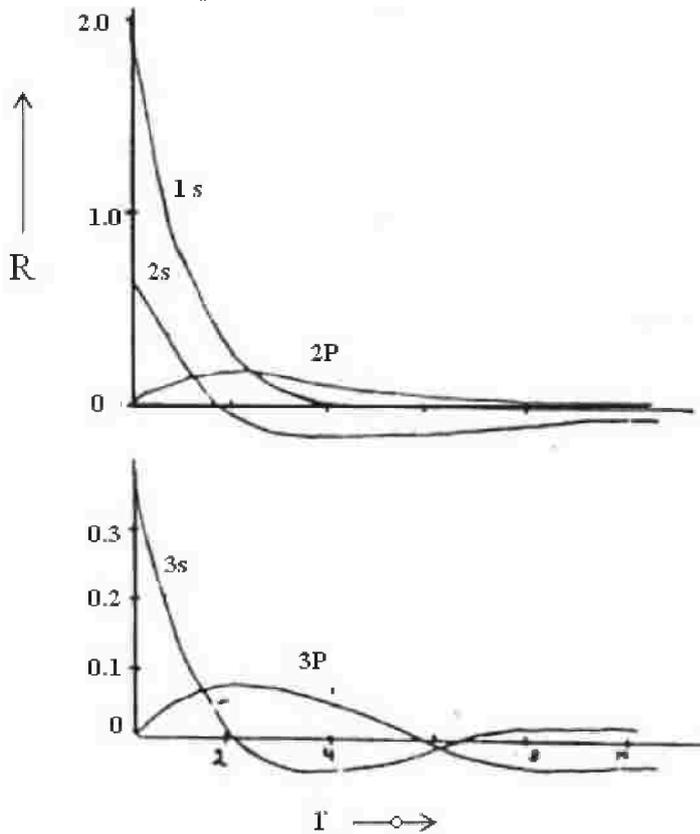
$$\Theta_{2,\pm 2} \equiv \Theta_{d+2} = \Theta_{d-2} = \left(\frac{15}{16} \right)^{1/2} \sin^2 \theta$$

أما العامل الزاوي فاي $\Phi_m(\theta)$ فيتعين من معادلة (110) وبالنسبة لحالات

s (حيث $l = 0$) فإن معادلة (110) تعطي عامل فاي المقدار $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$.

وبالتالي فإن العامل الزاوي (أي : $\Phi_m(\theta)$) $\Theta_{l,m}(\theta)$ لحالات s
يساوي المقدار $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ وهو لا يعتمد على θ ، وبذا فإن الدالات ψ
لحالات s تعتمد فقط على r وبالتالي يقال عنها بأنها متماثلة
كروياً **spherically symmetric** .

أما لحالات $l \neq 0$ فإن العامل الزاوي لا يساوي كمية ثابتة ،
وأن Φ ليست متماثلة كروياً وإذا رسمنا $R_{n,l}(r)$ مقابل r للحالات
 $n=1,2,3$ لذرة الهيدروجين فسنحصل على الشكل التالي:



الدالات القطرية للحالات $n = 1,2,3$ لذرة الهيدروجين (حيث إن r هي لوحدات a)

وفي هذا الشكل نلاحظ أن $R_{n,l}(r)$ (وبالتالي ψ) لا تساوي صفراً عند النواة (الأصل حيث $r = 0$) لحالات s . وكذلك نلاحظ من الشكل المثبت أنفاً أن عدد العقد هو $n - l - 1$ (ولا يكون بضمنها العقد $r = \infty, r = 0$)

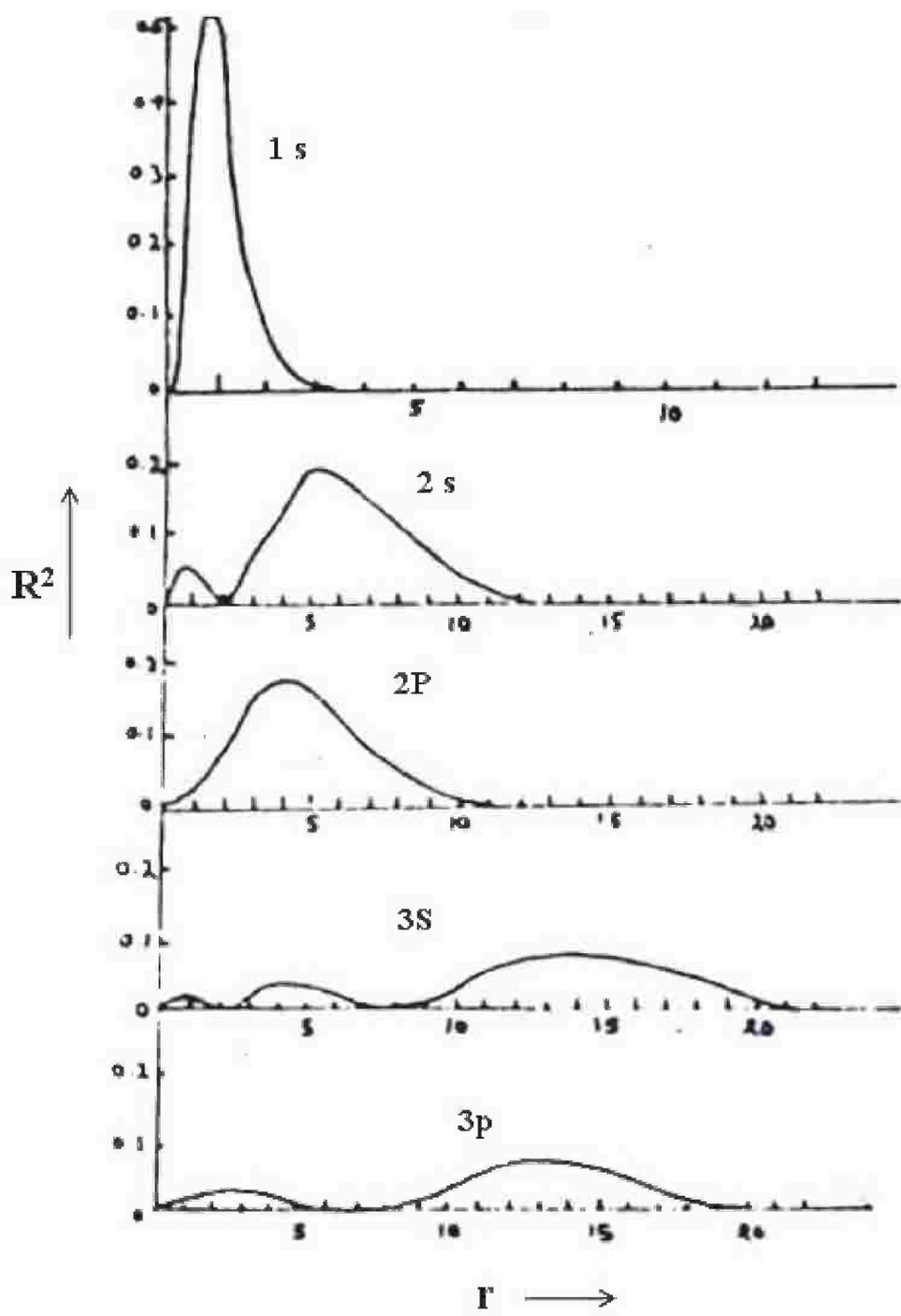
ومن المفيد هنا أن تعرف احتمالية إيجاد إلكترون عند مسافة معينة r من النواة ولأجل عمل ذلك نرسم دالة الاحتمالية $r^2 R^2$ مقابل r وكما هو مبين في الشكل التالي حيث إن معدل المسافة r' للإلكترون من النواة يعطى بالمعادلة التالية :

$$r' = \int \psi^* r \psi d\tau = \int_0^{\infty} [R_{n,l}(r)]^2 r^3 dr$$

وبالنسبة لذرة الهيدروجين ($Z = 1$) في أقل حالة (حيث $l = 0, n = 1$) يكون معدل المسافة كما يلي :

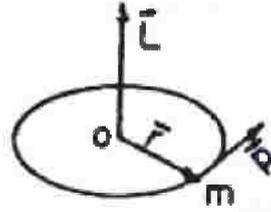
$$r' = \frac{4}{a^3} \int_0^{\infty} e^{-r/a} r^3 dr = \frac{4}{a^3} \left[3! \left(\frac{a}{2} \right)^4 \right] = \frac{3}{2} a$$

أي أن معدل المسافة للإلكترون من النواة هي ثلاثة أنصاف قطر المدار الأول في نظرية بوهر القديمة لذرة الهيدروجين .



العزم الزاوي Angular momentum :

إن أي جسيم في حركة على خط منحن سيصاحبه عزم زاوي \vec{L} كما هو مبين في الشكل التالي :



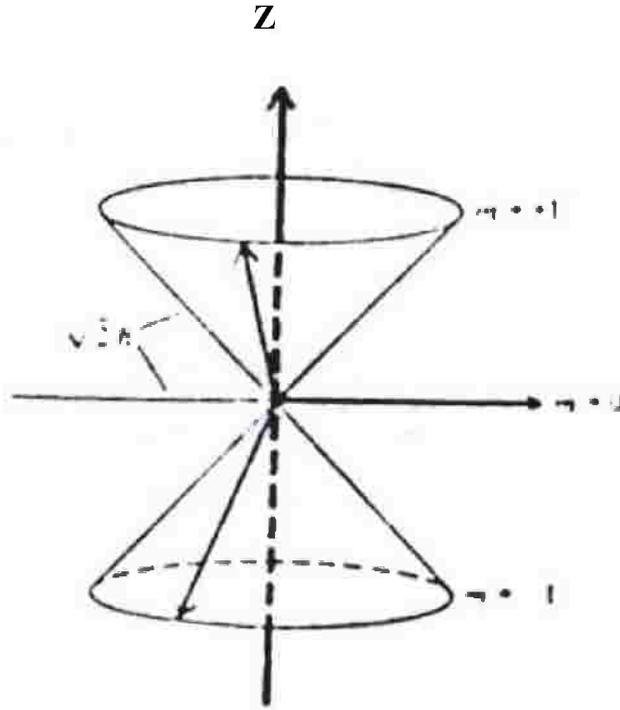
العزم الزاوي \vec{L} المصاحب لجسيم كتلته m يتحرك حول O أما \vec{P} فهو العزم الخطي الجسيم . أما \vec{P} فهو العزم (الخطي) للجسيم ويساوي سرعة الجسيم في كتلته . أما \vec{L} فهو العزم الزاوي للجسيم واتجاهه يكون عمودياً علي كل من \vec{r} ، \vec{P} .

وفي ميكانيكا الكم يوجد نوعان من العزم الزاوي هما العزم الزاوي المداري **orbital angular momentum** (وهو مماثل العزم الزاوي \vec{L} المذكور أعلاه) ويعود إلى حركة الجسيم في الفراغ . والنوع الثاني هو العزم البرمي **Spin angular momentum** وهو نتيجة لبرم الجسيم حول محوره .

وإن عددي الكم m, l يرتبطان بالعزم الزاوي للإلكترون . وقد وجد أن مقدار عزم الإلكترون الزاوي المداري \vec{L} حول النواة يساوي $\hbar [l(l+1)]^{1/2}$.

وإن مقدار مركبة \bar{L} حول المحور Z (أي L_z) تساوي $m \hbar$. إن مقدار عزم الإلكترون الزاوي المداري لحالات s (حيث $l = 0$) يساوي صفراً ولحالات P (حيث $l = 1$) يساوي $\sqrt{2} \hbar$ (أما L_z لحالات P فتساوي \hbar أو صفراً أو $-\hbar$) .

إن الاتجاهات الممكنة الثلاثة لعزم الزاوي المداري \bar{L} لحالات P هي مبينة في الشكل التالي :



التوجيهات الفراغية الممكنة لعزم الزاوي المداري الإلكتروني لحالة $l = 1$

الدالات الموجية الحقيقية : Real wave functions :

إن الدالة ψ في معادلة (109) وأيضاً في معادلة (110) هي دالة معقدة **Complex function** وغالباً يجد الكيميائيون التعامل مع دالات

حقيقية يكون أيسر من التعامل مع دالات معقدة . ومن أجل الحصول على دالات حقيقية نستخدم الفرض التالي :

" إن أي اتحاد خطي **Linear combination** لدالتين موجبتين لهما نفس الطاقة هو دالة موجية مقبولة لتلك الطاقة نفسها " . وإذا أخذنا $2p$ مثلاً لنا فإننا سنكتب الآتي :

$$\psi_{2p} = R_{2,1}(r) \Theta_{1,0\pm 1}(\theta) \Phi_{0,1}(\phi)$$

أو بعد التعويض وأخذ الحالات $2p+1$, Sp_0 , Sp_{-1} كل على حدة نكتب ما يلي :

$$\psi_{2p+1} = b e^{-Zr/2a} r \sin \theta e^{i\phi} \quad \dots (115)$$

$$\psi_{2p-1} = b e^{-Zr/2a} r \sin \theta e^{-i\phi} \quad \dots (116)$$

$$\psi_{2p0} = c e^{-Zr/2a} r \cos \theta \quad \dots (117)$$

حيث إن :

$$C \equiv \left(\frac{1}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{Z}{2a} \right)^{5/2} , \quad b \equiv \left(\frac{1}{8\pi^{1/2}} \right) \left(\frac{Z}{2a} \right)^{5/2}$$

يتضح من المعادلات الثلاث السابقة أن الدالة ψ_{2p0} هي دالة حقيقية في حين ψ_{2p+1} , ψ_{2p-1} هما دالتان معقدتان وكما هو مبين سابقاً أن :

$$Z = r \cos \theta , \quad y = r \sin \theta \sin \phi , \quad x = r \sin \theta \cos \phi \quad \dots (118)$$

عندئذ نكتب معادلة (117) بالشكل التالي :

$$\psi_{2p0} = c z e^{-Zr/2a} \equiv \psi_{2pz} \quad \dots (119)$$

ويرجى الانتباه إلى عدم الخلط بين Z , z حيث الأولي هي إحداثي فراغي (أما الدالتان ψ_{2p+1} , ψ_{2p-1} فهما ذاتيتان للمؤثر الهاملتوني ولهما نفس القيمة الذاتية . لذا يمكننا أخذ أي اتحاد خطي لهما ، وسيكون دالة موجية مقبولة . وفي البدء نكتب العلاقة التالية :

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta \quad \dots(120)$$

وكذلك :

$$e^{-i\theta} = (e^{i\theta})^* = \cos \theta - i \sin \theta \quad \dots(121)$$

ونعرف هنا أيضاً الاتحاد الخطي ψ_{2px} وكذلك الاتحاد الخطي

ψ_{2py} كالآتي :

$$\psi_{2px} = (\psi_{2p+1} + \psi_{2p-1}) / \sqrt{2} \quad \dots(122)$$

$$\psi_{2py} = (\psi_{2p+1} + \psi_{2p-1}) / i \sqrt{2} \quad \dots(123)$$

(إن العامل $\frac{1}{\sqrt{2}}$ في المعادلتين أعلاه يمثل عامل التناسق لتلك الدالات)

والآن لنأخذ معادلة (122) ونعوض فيها عن ψ_{2p+1} من معادلة (115)

وعن ψ_{2p-1} من معادلة (116) ومن ثم نستعين بالمعادلتين (120) ، (121)

للتعويض عن $e^{i\theta}$ ، $e^{-i\theta}$ فسوف ينتج لنا :

$$\psi_{2px} = \sqrt{2} b e^{-Zr/2a} r \sin \theta \cos \theta \quad \dots(124)$$

وبالاستعانة بعلاقة x في معادلة (118) نكتب المعادلة أعلاه كالآتي :

$$\psi_{2px} = \sqrt{2} b x e^{-Zr/2a} = c x e^{-Zr/2a} \quad \dots(125)$$

حيث إن $\sqrt{2} b = c$

وبنفس الطريقة أعلاه يمكننا كتابة معادلة (123) بالصيغة التالية :

$$\psi_{2py} = c y e^{-Zr/2a} \quad \dots(126)$$

(ملاحظة أن الرموز السفلية الموجودة مع الأوربيبتالات P

(مثلاً P_x ، P_y ، P_z) توضح أن الأجزاء الزاوية لهذه الدالات الموجبة تمتلك

أقصى القيم على طول الاتجاهات x ، y ، z على التوالي) .

: Orbitals الأوربيتالات

الأوربيتال هو دالة موجية فراغية أحادية الإلكترون . وطالما أن الهيدروجين وأشباهه يمتلك إلكترونًا واحدًا ، لذا فإن جميع دالاته الموجية هي أوربيتالات .

يحدد شكل أوربيتال على أساس سطح ذي تركيز احتمالية **Probability Density** ثابت والذي كون منغلقاً (أو متضمناً) على جزء كبير (حوالي / 90) من احتمالية إيجاد الإلكترون .

إن تركيز الاحتمالية هو $|\psi|^2$. وعندما يكون $|\psi|^2$ ثابتا فإن $|\psi|$ ستكون أيضاً وعندئذ فإن $|\psi|$ تكون ثابتة على سطح كرة مركزها عند النواة. وهكذا فإن أوربيتال s يمتلك شكلا كرويا .
وإذا أخذنا تركيز احتمالية الذي يتضمنه هذا الشكل فإننا سنكتب الآتي :

$$\int |\psi|^2 d\tau = 0.9 \quad \dots(127)$$

إن $d\tau$ في النظام الإحداثي القطبي الكروي تعطى كالآتي :

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad \dots(128)$$

وإذا أخذنا r_{1s} على أساس أنه نصف قطر الأوربيتال 1s فإننا سنكتب المعادلة (127) بالشكل التالي :

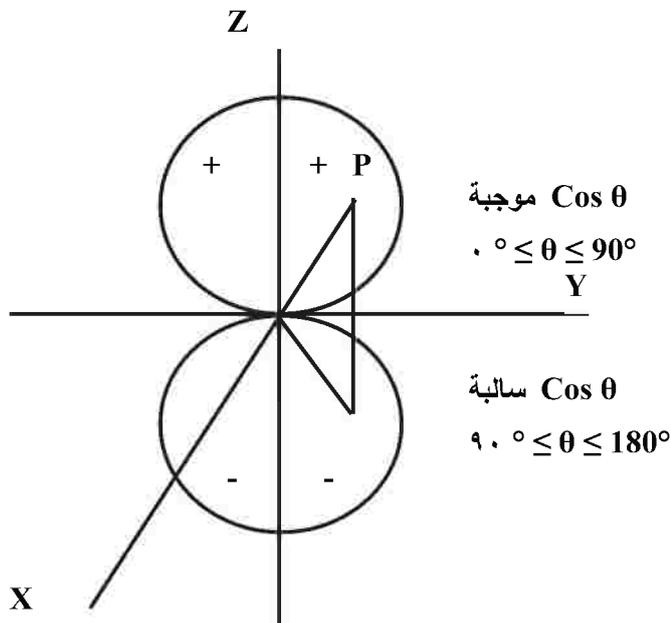
$$\int_0^{1s} |R_{1s}(r)|^2 r^2 dr \int_0^\pi |\Theta_{1s}(\theta)|^2 d\theta \int_0^{2\pi} |\Phi_{1s}(\phi)|^2 d\phi = 0.9 \quad \dots(129)$$

ومنها يمكننا أن نحصل على $r_{1s} = 1.4 \text{ \AA}$ لذرة الهيدروجين وسوف لا ندخل في تفاصيل أكثر عن أشكال الأوربيتالات حيث هي مألوفة وليست غريبة ولكن الذي ينبغي ذكره هنا الإشارات **signs** التي تأخذها هذه الدالات أي الأوربيتالات .

فالأوربيبتالات s تكون الإشارة موجبة في كل مكان في حين تظهر إشارات موجبة وسالبة للأوربيبتالات الأخرى . ولتوضيح كيف تحدث القيم السالبة والموجبة نأخذ أوربيبتال $2P_z$ الذي يعطي ولا بد النظر في معادلتني (117) و (119) كآلآتي :

$$\Psi_{2P_z} = c e^{-Zr/a} r \cos \theta = cae^{-Zr.2a} \dots (130)$$

إن هذه الدالة تكون صفراً عند المستوى xy (حيث $z = 0$) وتكون موجبة فوق هذا المستوى (لأن $\cos \theta$ هنا تكون موجبة) وسالبة تحته (حيث تكون $\cos \theta$ هنا سالبة) كما هو مبين في الشكل التالي :



مخطط يوضح كيفية امتلاك دالة $2p_z$ إشارات مختلفة في مناطق من الفراغ

وتعتبر إشارات الدالة مهمة عندما نتكلم عن تماثل الأوربيبتالات **symmetry of orbitals** وأيضاً في دراسات الترابط الكيميائي عندما نريد مناقشة تراكب أو تداخل الأوربيبتالات **overlap of orbitals** .

البرم الإلكتروني :

البرم هو العزم الزاوي الذاتي **intrinsic angular momentum** التي تمتلكه الجسيمات الأساسية (وهذا العزم إضافة إلى العزم الزاوي المداري (الذي مر علينا سابقاً) يمتلكهما الجسيم نتيجة لحركته في الفراغ . ويميل التصور عن العزم الزاوي البرمي على أساس أنه ناشئ من برم الجسيم حول محوره .

لقد بين ميكانيكا الكم أن مقدار العزم الزاوي المداري \bar{L} لأي جسيم يمكن أن يتحدد بـ $h^+ [l(l+1)]^{1/2}$ حيث $l = 0, 1, 2, \dots$ وإن مركبة z (أي L_z) فنأخذ القيم mh حيث $m = -l, \dots, +l$.

أما الآن فلنعطي متجه العزم الزاوي البرمي الرمز \bar{S} لجسيم أساسي . وبصورة مشابهة للعزم الزاوي المداري نفترض أن مقدار العزم الزاوي البرمي يتحد $h [s(s+1)]^{1/2}$ وإن S_z نأخذ القيم $m_s h$ حيث إن :
 $m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s$

إن عدد كم العزم الزاوي البرمي s , m_x يناظران عددي كم العزم الزاوي المداري l , m على التوالي .

إن هذا التناظر ليس كاملاً حيث لوحظ لنوع معين من جسيمات أساسية يمكنها أن تمتلك قيمة واحدة من s وهي إما أن تكون نصف عدد صحيح (أي $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$) أو عدد صحيح (أي $0.1, \dots$) :

وقد بينت التجارب بأن الإلكترون والبروتون والنيوترون هي جسيمات أساسية تهم الكيميائيين كثيراً (وجميعها تمتلك $s = \frac{1}{2}$ وبذا فإن m_s لهذه الجسيمات :

$$m_s = \frac{1}{2}, + \frac{1}{2}$$

وتستعمل في بعض الأحيان العلامتان \uparrow و \downarrow لتشيراً إلى $m_s = + \frac{1}{2}$ و $m_s = - \frac{1}{2}$ على التوالي . إن الدالة الموجية يفترض بها أن تصف حالة نظام بصورة كاملة قدر الإمكان . والإلكترون يمتلك حالتين برميتين هما $m_x = + \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2}$.

والدالة الموجية ينبغي أن تشير إلى أية حالة برمية يوجد فيها الإلكترون وبذلك نفترض وجود دالة برميتين α , β حيث الأولى تعني $m_x = + \frac{1}{2}$ والثانية $m_x = - \frac{1}{2}$ ولنظام أحادي الإلكترون نضرب الدالة الموجية الفراغية $\psi (x,y,z)$ بإحدى الدالتين البرميتين α , β من أجل الحصول على دالة موجية كاملة تتضمن البرم وهذه الدالات تسمى بالدالات المدارية - البرمية .

الترتيب الإلكتروني والجدول الدوري :

إن أحد الإمكانات المهمة لميكانيك الكم هو تفسير التركيب للجدول الدوري بدلالة حلول مسألة ذرة الهيدروجين . فعلى فرض أن كل إلكترون في ذرة عديدة الإلكترونات يمكن وصفه بدلالة أعداد الكم الأربعة n, l, m, m_s .

وإن نظام المستويات الطاقية هو مشابه لذلك العائد لذرة الهيدروجين ، فإنه يمكننا توضيح تركيب الجدول الدوري . وقبل الدخول في هذا المجال لابد أن نذكر أولاً نص مبدأ باولي للاستثناء

Pauli exclusion principle وهو لا يوجد إلكترونان في نفس الذرة
لهما نفس أعداد الكم الأربع .

والآن ومن أجل تركيب الجدول الدوري نستخدم مبدأ البناء **Aufbau principle** وكما يلي :

(أ) نوصف كل إلكترون في ذرة عديدة الإلكترونات بواسطة أعداد الكم الأربعة n, l, m, m_s وهي تلك المحصل عليها من حل المعادلة الموجية لذرة الهيدروجين .

(ب) يكون ترتيب المستويات الطاقية في ذرة عديدة الإلكترونات مشابهاً لما هو عليه في ذرة الهيدروجين .

فالمستويات الإلكترونية تترتب حسب الطاقة والإلكترونات تضاف بشكل إلكترون في كل مرة لأقل مستوى طاقي متوفر وعلى أن يراعى مبدأ باولي للاستثناء .

وبهذه القواعد يمكننا كتابة الترتيب الإلكتروني لأي عنصر ونذكر هنا بأن المستويات الطاقية ذات قيمة معلومة من n يمكن تحديدها لغلاف **shell** ذي مجموعة من الأغلفة الثانوية **subshells** محددة بواسطة قيم l المسموحة .

فمثلا غلاف له : $n = 4$ فإن قيم l الممكنة هي $0, 1, 2, 3$ وهذه القيم تعود إلى الأغلفة الثانوية s, p, d, f على التوالي . أما قيم m فهي معطاة في الجدول التالي :

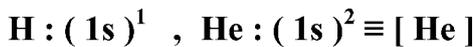
تحت الغلاف	ℓ	m	m_s	أقصى عدد
s	0	0 -1	$\pm\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$	2
p	1	0 1 -2 -1	$\pm\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$	6
d	2	0 1 2 -3 -2 -1	$\pm\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$	10
f	3	0 1 2 3	$\pm\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$	14

بناءً على ذلك يمكننا وصف الجدول الدوري كما يلي :

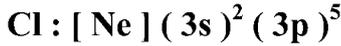
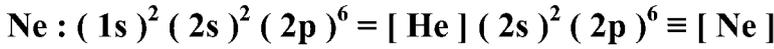
فالمجموعتان الأوليتان تعودان بـ $l = 0$ والمجاميع في الوسط تعود لـ $l = 2$ أما مجاميع السنة الأخيرة فهي لإلكترونات P ولها يكون $l = 1$.

وتبقى مجاميع f (حيث $l = 1$) فقد وضعت في أسفل الجدول الدوري وإن كل مجموعة في الجدول الدوري تنتهي بغاز نبيل له غلاف مشبع ، ويعتبر الترتيب الإلكتروني لهذا الغاز النبيل الأساس للمجموعة الثانية .

وهكذا نكتب الإلكترونات الخارجية فقط (ما لم تكن هناك شذوذ) ولنأخذ بعض الأمثلة :



حيث إن [He] يعرف على أساس أنه غلاف $n = 1$ مشبع .



ويوجد بعض الاستثناءات نتيجة للسلوك الشاذ كما هو الحال مع **Cu** في العناصر الانتقالية التي تمتلك الترتيب الإلكتروني : $[\text{Ar}] (4s)^1 (3d)^{10}$ وينبغي أن لا يثير هذا دهشتنا طالما أنه يتطلب العديد من القربيات في إيجاد ترتيب المستويات الطاقية .

كما أن العناصر التي تقع في نفس المجموعة ولكنها في دورات مختلفة تمتلك توزيعات متماثلة للإلكترونات الخارجية ، وبما أن الأغلفة الداخلية المشبعة لها تأثيرات ثانوية على خواص العناصر لذا فإن التوزيع المتماثل للإلكترونات الخارجية سيعطي خواصا متشابهة .

أنصاف الأقطار الذرية : Atomic Radii :

يتغير نصف القطر الذري بصورة ملحوظة عبر الجدول الدوري . فعند مقارنة أنصاف أقطار الذرات في المجموعة الواحدة نرى أنها في تزايد كلما اتجهنا نحو أسفل المجموعة .

فمثلاً : يدخل إلكترون الليثيوم الخارجي إلى غلاف دي $n = 2$ (هنا يدخل إلى $2s$) ويدخل إلكترون البوتاسيوم الخارجي إلى $4s$ ($n = 4$) وللسيزيوم يدخل الإلكترون الخارجي إلى $6s$.

وكما مر سابقاً كلما زادت قيمة n فإن منطقة أقصى احتمالية لإيجاد إلكترون ستكون أبعد وأبعد من النواة وهكذا فإن معدل الحجم للذرة المحددة بمنطقة أقصى احتمالية سيزداد بزيادة n .

أما ضمن دورة معلومة : (لـ $n = 2, n = 3$) فإن نصف القطر يتناقص بصورة غير منتظمة خلال الدورة . أما لـ $n = 4$ فإن العناصر الانتقالية تعوق هذا التغير . وعندما يتم ملء أوربيبتالات d فإن نصف القطر بصورة عامة سيتناقص ففي كل حالة يوجد اتجاهان :

إن إضافة إلكترونات ضمن دورة معينة سيتسبب في زيادة الشحنة النووية هذه الزيادة الأخيرة تحاول سحب الإلكترونات باتجاه النواة وبذلك تؤدي إلى تقليص نصف القطر .

وبنفس الوقت إن الإلكترونات الإضافية تزيد من تنافر إلكترون - إلكترون وبالتالي سيؤدي إلى زيادة في حجم الذرة وإن الموازية بين هذين الاتجاهين هي التي تحدد السلوك الملحوظ لتغير نصف القطر ضمن الدورة .

طاقة التأين : Ionization Energy :

تقيس طاقة التأين القوة التي بها يرتبط الإلكترون بذرة . وهي تكافئ الطاقة اللازمة لإزالة الإلكترون من قيمة معلومة لـ n إلى $n = \infty$. والذرة تمتلك عدة طاقات تأين حيث توجد طاقة تأين لكل إلكترون موجود .

ويتضح لنا من قيم السالبية الكهربائية ما يلي :

(أ) تظهر طاقة التأين الثانية أكبر من الأول والثالثة أكبر من الثانية وهكذا .

(ب) في حالة الترتيبات المتشابهة للغلاف الخارجي (مثل الصوديوم والليثيوم حيث يوجد إلكترون واحد في الغلاف الخارجي) تتناقص طاقة التأين كلما زاد العدد الذري .

(ج) تمتلك الغازات النبيلة قيمةً عاليةً من طاقة التأين .

(د) تزداد طاقة التأين بصورة حادة عندما يتضمن هذا التأين مع غلاف ثانوي جديد فمثلاً في حالة البريليوم **Be** نلاحظ أن طاقة التأين الثاني وهو إزالة الإلكترون الثاني من الغلاف **2s** تساوي **18.2eV** . أما طاقة التأين الثالث أي التأين الذي يتضمن غلاف ثانوي جديد هو **1s** فتساوي **153.8eV** .

الألفة الإلكترونية : **Electron Affinity** :

وهي الطاقة التي تتحرر عندما تربط ذرة ما إلكترونًا لها ($A + e^- \rightarrow A^-$) ويتضح لنا من قيم الألفة الإلكترونية للعناصر أن العناصر التي تحتوي أغلفتها الخارجية على سبعة إلكترونات (كالهالوجينات) تمتلك أعلى ألفة إلكترونية وذلك لحاجتها لإلكترون لتصل إلى غلاف خارجي مشبع .

* * *