

الفصل السابع

نظرية الكم والتركيب الإلكتروني للذرات

تتيح نظرية الكم فهم وتوقع الدور المهم الذي تلعبه الإلكترونات في الكيمياء. حيث تطرح دراسة الذرات عدد من الأسئلة:

- 1- كم عدد الإلكترونات الموجودة في كل ذرة.
 - 2- ماهي الطاقة التي يحملها كل إلكترون من الإلكترونات الموجودة في الذرة.
 - 3- أين يوجد الإلكترون في الذرة.
- وتحمل الإجابة على كل هذه التساؤلات تفسيرات مباشرة لسلوك المواد المختلفة في تفاعلاتها الكيميائية.

٧. ١ من الفيزياء التقليدية إلى نظرية الكم

لم تلق المحاولات التي بذلت في القرن التاسع عشر الميلادي أي نجاحا في مجال فهم سلوك الذرات والجزيئات. حيث كان الافتراض هو معالجة الذرات والجزيئات على أساس أنها كرات مترابطة وذلك لتفسير الخواص العيانية *macroscopic properties* للمواد مثل ضغط الغازات، ولكن هذه النظرة لم تكن قادرة على تفسير خواص المادة على مستوى الجسيمات الصغيرة المكونة للوحدات الأساسية لها (الجزيئات والذرات) وقد استغرق الأمر وقتا طويلا ليستوعب العلماء أن سلوك هذه الجسيمات المتناهية الصغر ليس محكوما بقوانين الفيزياء التي تفسر سلوك الأجسام الكبيرة.

ومع الدراسات التي قام بها العالم الشاب (آنذاك) ماكس بلانك Max Planck في مجال دراسة الإشعاعات التي تنبعث من الأجسام حين يتم تسخينها لدرجات مختلفة بدأ عهد جديد للفيزياء. فقد وجد بلانك أن الذرات والجزيئات تبعث الطاقة فقط عند قيم معينة سماها كمات الطاقة *quantum* بعكس الفكرة السائدة من أن الطاقة هي كمية متصلة بمعنى أن انبعاث الطاقة من أي مادة يمكن أن يكون بأي قيمة. وهذا ما جعل نظرية بلانك للكُم تقبل أسس الفيزياء رأسا على عقب وجعل نظرة العلماء وأبحاثهم اللاحقة في هذا المجال تغير المفاهيم القديمة للفيزياء التقليدية إلى الأبد.

خواص الموجات Properties of waves

لنفهم نظرية بلانك للكُم علينا أولا أن نعرف الأشياء الأساسية المتعلقة بخواص الموجات *waves*. تُعرف الموجة بأنها اضطراب ينشأ في الوسط بما يسمح بانتقال الطاقة. ويمكن فهم الخواص الأساسية للموجات عن طريق مراقبة ما يحدث في الموجات المتولدة على سطح الماء (الشكل ٧. ١). فالتغيرات المنتظمة في القمم والقيعان المكونة للموجات تمكننا من فهم كيفية سريانها.

تتميز الموجات بواسطة طولها وارتفاعها وكذلك بعدد الموجات التي تمر في نقطة واحدة لكل وحدة زمنية (ثانية) – الشكل ٧. ٢. يُعرف **الطول الموجي λ the wavelength** بأنه المسافة بين أي نقطتين متماثلتين في موجتين متعاقبتين فلو حددنا نقطة على قمة أي موجة فإن الطول الموجي هو المسافة بين هذه القمة وقمة الموجة التي تليها مباشرة. ويُعرف **التردد ν the frequency** بأنه عدد الموجات التي تمر في نقطة ما في ثانية واحدة. أما **سعة الموجه $amplitude$** فإنه مقدار ارتفاع الموجة أو انخفاضها عن السطح المستوي الأساسي الموجود قبل حدوث الاضطراب.

وتعتبر السرعة أيضا من الخواص المهمة للموجات وهذه الخاصية تعتمد على نوع الموجة وعلى طبيعة الوسط الذي تمر به الموجة (أي إن كانت الموجة تسير في الهواء أو الماء أو الفراغ). وتحسب سرعة الموجة على أنها حاصل ضرب الطول الموجي في التردد حسب العلاقة ٧. ١. ويمكن تفسير هذه العلاقة على أساس أن λ تعني طول الموجة أي المسافة بالنسبة للموجة *distance/wave* أما التردد ν فهو عدد الموجات التي تمر في هذه النقطة في كل ثانية أي أنها الموجة بالنسبة للزمن *wave/time* وبضرب هذه القيم الجديدة المعبرة عن الطول الموجي والتردد نحصل على قيمة فيزيائية تمثل *distance/time* وهذا هو تعريف السرعة كما نعرفه.

تعطى وحدات الطول الموجي باستخدام وحدات المتر أو أجزاءه (عادة السنتيمتر *cm* والنانومتر *nm*). ويعبر عن التردد بوحدات الهيرتز Hertz التي تساوي مقلوب وحدة الزمن أي حسب نظام SI تساوي sec^{-1} . المثال ٧. ١ يوضح كيفية تطبيق هذه العلاقات.

الإشعاع الكهرومغناطيسي Electromagnetic Radiation

هناك أنواع عديدة من الموجات مثل الموجات التي تتولد على سطح الماء أو الموجات الصوتية أو الموجات الضوئية. وقد اقترح العالم جيمس كلارك ماكسويل في العام 1873م أن الضوء المرئي يتكون من موجات كهرومغناطيسية magnetic waves. وعلى حسب نظرية ماكسويل تتكون الموجة الكهرومغناطيسية من مجال كهربائي ومجال مغناطيسي متعامدين على بعضهما بحيث أن لهما نفس الطول الموجي والتردد أي لهما نفس السرعة كما في الشكل ٧. ٣. وقد ظهرت أهمية نظرية ماكسويل في أنها أعطت تفسيراً رياضياً للسلوك العام للضوء. حيث أنها قدمت تفسيراً لكيفية اختراق الأشعاعات الضوئية للفضاء على هيئة مجالات كهربية ومغناطيسية متذبذبة. وبذلك فإن الإشعاع الكهرومغناطيسي هو انبعاث وانتقال الطاقة على هيئة موجات كهرومغناطيسية. تسير الموجات الكهرومغناطيسية في الفراغ بسرعة 3×10^8 متر/ثانية (بعد التقريب). وتختلف هذه السرعة باختلاف الأوساط التي يمر خلالها الضوء (ولكنه اختلاف لا يؤثر على الحسابات بمستوى الدقة التي نحتاجها في هذه المرحلة التعليمية). وقد تم الاصطلاح على استخدام الرمز c للتعبير عن سرعة الموجات الكهرومغناطيسية وهو الثابت الذي نسميه عادة بسرعة الضوء speed of light. تعطى قيم الأطوال الموجية عادة بوحدات النانومتر nm خاصة لتلك التي تقع في الجزء المرئي والتي تسمى الضوء المرئي Visible light الذي كما يتضح من الشكل ٧. ٤. يمثل جزءاً صغيراً من الإشعاع الكهرومغناطيسي والذي يقسم إلى مناطق تختلف باختلاف أطوالها الموجية وتردداتها.

تستخدم محطات الإرسال هوائيات طويلة حتى يمكنها أن تبعث موجات الراديو التي طولها الموجي كبير يصل إلى بضعة أمتار. أما الأشعة المرئية ذات الأطوال الموجية الأقصر فهي تنبعث من حركة الإلكترونات في الذرات والجزيئات. أما أشعة جاما γ ذات الأطوال القصيرة جداً والطاقة العالية جداً فهي تنتج من حركة الجسيمات المكونة للنواة.

نظرية الكم للعالم بلانك Planck's Quantum Theory

عندما يتم تسخين المواد الصلبة فإنها تبعث اشعاعات كهرومغناطيسية على مدى واسع من الأطوال الموجية. ومن أمثلة هذه الظاهرة هي احمرار السلك الكهربائي حين تسخينه والضوء الأبيض اللامع الذي يصدر عن سلك التنجستن الموجود في لمبة الإضاءة العادية.

وقد أظهرت القياسات التي أجريت في فترة نهاية القرن التاسع عشر الميلادي أن كمية الطاقة التي يشعها جسم ما عند درجة حرارة معينة تعتمد على طول الموجة. وقد واجهت المحاولات التي بذلت لتفسير هذه الظاهرة على ضوء النظرية الموجية وأسس الديناميكا الحرارية المعروفة في وقتها هذا نجاحاً محدوداً جداً. فقد نجحت أحد النظريات في تفسير ما يحدث عند الأطوال الموجية القصيرة ولم تكن قادرة على تفسير ما يحدث عند الأطوال الموجية الطويلة، بينما كانت النظرية الثانية أقدر على تفسير ما يحدث عند الأطوال الموجية الأطول. وقد بدا أن هناك شيئاً ما أساسياً مهماً لفهم ما يحدث ولكنه لم يكن مفهوماً حينها.

وقد استطاع العالم بلانك أن يحل المشكلة بفكرة مختلفة كلية عن الأفكار التي كانت سائدة في تلك الأيام. حيث تفترض الفيزياء الكلاسيكية أن الذرات والجزيئات يمكنها أن تمتص أو تبعث أي كمية من الطاقة. ولكن نظرية بلانك تفترض أن امتصاص أو انبعاث الطاقة يجب أن يتم بكميات محددة فقط وكأنها طرود أو صناديق صغيرة وقد أطلق بلانك على هذه القطع الصغيرة من الطاقة اسم كمات **quantum** والتي تعني أصغر كمية من الطاقة يمكن أن تبعثها أو تمتصها المادة بصورة إشعاع كهرومغناطيسي. وقد وضع بلانك المعادلة الآتية التي تعطي طاقة الإشعاع الكهرومغناطيسي

$$E = h\nu$$

حيث h ثابت بلانك ν هو تردد الإشعاع. وتبلغ قيمة ثابت بلانك 6.63×10^{-34} J. s حيث

$$\nu = c/\lambda$$

وبذلك تصبح معادلة بلانك على الصورة

$$E = h c/\lambda$$

وبحسب نظرية الكم فإن الطاقة يجب أن تبعث دائماً على هيئة مضاعفات صحيحة للقيمة $h\nu$ بمعنى أن المضاعفات المسموحة هي $2h\nu$ و $3h\nu$ و $4h\nu$ وهكذا ولكن القيمة $1.67h\nu$ أو القيمة $4.98h\nu$ غير مسموحتان. ورغم نجاح هذا التفسير إلا أن بلانك لم يكن قادراً على إعطاء السبب الذي يجعل الطاقة تبعث على الشكل المكمي هذا. ولكن هذه النظرية لاقت نجاحاً كبيراً في تفسير النتائج التجريبية.

٢.٧ التأثير الكهروضوئي The Photoelectric Effect

في العام ١٩٠٥م وبعد مرور خمس سنوات على طرح بلانك للنظرية الكمية استخدم العالم أينشتين هذه النظرية لحل مشكلة أخرى كانت تواجه علماء الفيزياء في تلك الأيام، وهي الظاهرة الكهروضوئية التي هي خروج الإلكترونات من سطح الفلزات حين تتعرض لضوء ذو تردد معين يسمى التردد الحدي $threshold\ frequency$ الشكل ٧. ٥. ويتناسب عدد الإلكترونات المنطلقة مع شدة الضوء الساقط ولكن طاقة الإلكترونات المنطلقة لا تعتمد على شدة الضوء الساقط. وعند تردد أقل من التردد الحدي لا تنطلق الإلكترونات مهما كانت شدة الضوء الساقط.

هذا السلوك لم يمكن تفسيره حسب النظرية الموجية، ولكن أينشتين قدم التفسير لهذه الظاهرة على أساس أن الشعاع الضوئي مكون من سيل من الجسيمات أطلق عليها اسم الفوتونات $photons$ وعلى ضوء نظرية بلانك أعطى أينشتين لكل فوتون طاقة تعطى بمعادلة بلانك

$$E = hv$$

حيث v هي تردد الضوء. حيث تظل الإلكترونات مرتبطة بسطح الفلز بقوة الجذب ويتطلب اخراجها من الفلز ضوءا ذو تردد يكفي للتغلب على قوى الجذب بالسطح. وكأن العملية هي توجيه الجسيمات الضوئية (الفوتونات) على ذرات الفلز. فإذا كان للفوتون تردد كاف ليعادل طاقة ربط الإلكترون بالفلز فإنه بذلك سيكون قادرا على اخراج الإلكترون لينطلق بحرية. وإذا كان للضوء الساقط تردد أعلى فإن الإلكترونات لن تنطلق فقط بل انها سوف تكتسب طاقة حركية أعلى، وهذا الوضع يمكن أن نعبر عنه بالمعادلة

$$hv = KE + BE$$

حيث KE هي الطاقة الحركية للإلكترون المنطلق. و BE هي طاقة ربط الإلكترون بالفلز. وتعديل المعادلة ٧. ٤ يصبح

$$KE = hv - BE$$

وإذا كان لدينا شعاعين ضوئيين لهما نفس التردد (بقية أعلى من قيمة التردد الحدي) ولكن للشعاعين شدتين مختلفين فإن الشعاع الضوئي الأكثر شدة هو الذي يحتوي على عدد أكبر من الفوتونات بما يعني أنه يستطيع أن يطلق الكترونات أكثر من الإلكترونات التي تنطلق من الشعاع الضوئي الأقل شدة وفي كلا الحالتين يكون للإلكترونات نفس مقدار الطاقة الحركية. ولكن زيادة تردد الشعاع الساقط سيؤدي إلى زيادة الطاقة الحركية للإلكترونات المنطلقة.

٣.٧ نظرية بور لذرة الهيدروجين Bohr's Theory of the Hydrogen Atom

بعد نجاح تفسير أينشتين للظاهرة الكهروضوئية انفتح الطريق أمام حل معضلة أخرى من أهم المعضلات التي واجهت الفيزيائيين في القرن التاسع عشر وهي ظاهرة طيف الانبعاث الذري.

طيف الانبعاث Emission Spectra

كان نيوتن هو أول من أوضح أن ضوء الشمس يتكون من عدة ألوان حين تتحد هذه الألوان مع بعضها يتكون الضوء الأبيض. ومن هذه المشاهدات نشأت دراسة خصائص طيف الانبعاث، وهو عبارة عن طيف خطي أو مستمر ينبعث عن الجسيمات حين تتفاعل مع الضوء. ينطلق طيف الانبعاث من أي مادة حين يتم اثارتها بطاقة ذات قدر مناسب (مثل تفريغ كهربائي عالي الجهد). ومن أمثلة هذه الظاهرة الإحمرار أو اللون الأبيض الذي ينتج عن تسخين قضيب من الحديد. تمثل هذه الألوان جزء من الإشعاعات التي تصدر عن فلز الحديد وهي الجزء الذي يمكن أن تستشعره العين البشرية وهناك بالمقابل أجزاء لا تستشعرها العين وهي التي تقع في المدى تحت الأحمر $infrared\ region$. ومن أهم خواص هذا النوع من الانبعاث أنه مستمر $continuous$ مثل الطيف الشمسي بمعنى أن الطيف يتمثل بجميع الأطوال الموجية بشكل متصل بدون انقطاع الشكل ٧. ٤.

أما طيف الانبعاث الخاص بالذرات في حالتها الغازية فهو ليس متصلا ولكنه يظهر على هيئة خطوط مضيئة في أجزاء مختلفة من المنطقة المرئية من الطيف الكهرومغناطيسي. يمثل هذا الطيف الخطي انبعاثا ضوئيا عند أطوال موجية محددة. يوضح الشكل ٧. ٦ مخطط تمثيلي لتركيبة أنبوبة التفريغ المستخدمة لدراسة طيف الانبعاث وفي الشكل ٧. ٧ تظهر الخطوط الضوئية الأربع التي تنبعث من ذرة الهيدروجين في أنبوبة التفريغ.

يتميز كل عنصر بطيف الانبعاث الخاص به والمميز له. والخطوط المميزة في الطيف الذري يمكن أن تستخدم كتحليل نوعي للتعرف على أي فلز مجهول بشكل يشبه استخدام بصمات الاصبع للتعرف على الأشخاص. وعندما تتفق الخطوط المكونة لطيف انبعاث عنصر مجهول مع تلك الخاصة بعنصر معلوم فإن هذا يعني أنهما نفس العنصر.

طيف الانبعاث لذرة الهيدروجين

في العام ١٩١٣ استطاع العالم الدنماركي نيلز بور Niels Bohr أن يقدم تفسيراً للخطوط الظاهرة في طيف الانبعاث لذرة الهيدروجين. ورغم أهمية هذا التفسير والفرضيات والاستنتاجات التي قدمها فيما يتعلق بتركيب ذرة الهيدروجين في ذلك الوقت إلا أن النظرية اليوم تعتبر غير مقبولة في الكثير من جوانبها وتكمن أهميتها الحالية في التفسير الذي قدمه لطبيعة الخطوط الطيفية.

كانت النظرة إلى التركيب الذري في ذلك الوقت تتضمن وجود إلكترونات تدور بسرعة هائلة في مسارات دائرية حول النواة المحتوية على البروتونات بشكل يشبه حركة الكواكب السيارة حول الشمس. وفي هذا الطرح تعمل قوى الجذب الكهروستاتيكية على جذب الإلكترون نحو النواة المخالفة له في الشحنة بينما تعمل قوة الطرد المركزية الناتجة من دوران الإلكترون حول النواة على إبعاد الإلكترون عن أن يسقط في النواة وأن هاتين القوتين متعادلتين بشكل يضمن حفظ الإلكترون مستقراً في مداره الدائري حول النواة.

وفي تصور بور للتركيب الذري افترض أن الإلكترون يجب أن يوجد في أماكن محددة من مساره الدائري. وذلك لأن كل مدار يحمل طاقة خاصة محددة له وأن هذه الطاقة يجب أن تكون محددة ومكماً (حسب نظرية بلانك). وبحسب نظرية بور يحدث الانبعاث الضوئي حين ينزل الإلكترون من مدار عالي الطاقة إلى مدار أقل طاقة ليبيعت كمية من الطاقة quantum of energy أو فوتون ضوئي photon of light كما في الشكل ٧.٩. وباستخدام عدد من المعالجات الرياضية المبنية على أساس التفاعلات الكهروستاتيكية وقوانين نيوتن للحركة وضع المعادلة الرياضية الآتية لحساب طاقة الإلكترون في ذرة الهيدروجين

$$E_n = -R_H \left(\frac{1}{n^2} \right)$$

حيث R_H هي ثابت رايدبرج Rydberg constant الذي له القيمة 2.18×10^{-18} Joule، أما n فهي تمثل أعداد صحيحة تسمى عدد الكم الرئيس principle quantum number الذي يأخذ القيم من ١، ٢، ٣، ... وتدل الإشارة السالبة في المعادلة ٧.٥ على أن طاقة الإلكترون في الذرة يجب أن تكون أقل من طاقة الإلكترون الحر البعيد بشكل لانهائي عن النواة. وقد اصطلح على إعطاء الإلكترون الحر طاقة بقيمة صفرية وهذه التي تقابل رياضياً عدد كم رئيس بقيمة لانهاية ∞ في المعادلة ٧.٥ أي عندما

$$E_\infty = 0$$

وكما ازداد اقتراب الإلكترون من النواة وذلك بنقصان قيمة n كلما زادت القيمة المطلقة للقيمة E_n أي زادت قيمتها السالبة. وبذلك فإن أعلى قيمة سالبة هي عندما $n = 1$ وهي حالة الطاقة الأكثر استقراراً وهي التي تسمى الحالة الأرضية ground state أو المستوى الأرضي ground level، وهي الحالة الأقل طاقة في النظام (الذي هو الذرة في هذه المناقشة). وتقل طاقة الإلكترونات كلما زادت قيمة n التي عندما تأخذ القيم ٢، ٣، ... تظهر الحالات التي يطلق عليها اسم الحالات المثارة excited states أو المستويات المثارة excited levels وهي التي طاقتها أكبر من طاقة الحالة أو المستوى الأرضي. وبحسب نظرية بور يعتمد نصف قطر كل مدار دائري على قيمة n^2 حيث أن القيمة المربعة تعني أن نصف القطر يزداد بشكل كبير، وكلما ازداد ابتعاد الإلكترون عن النواة كلما قل ارتباطه بها.

تمكن بور في نظريته أن يعطي تفسيراً للخطوط الظاهرة في طيف الهيدروجين، تتسبب الطاقة الإشعاعية الممتصة بواسطة الذرة تحرك الإلكترون من مستوى طاقة أقل (قيمة n له صغيرة) إلى مستوى طاقة أعلى (قيمة n له كبيرة) وبعد ذلك يتم انبعاث الطاقة الإشعاعية (في صورة فوتونات) حين يعود الإلكترون مرة أخرى إلى المستوى الأرضي. تشبه حركة الإلكترون من مستوى إلى آخر حركة كرة التنس على درجات السلم صعوداً أو هبوطاً كما في الشكل ٧.١٠. حيث أن الكرة تنتقل من درجة إلى أخرى ولكنها لن تكون أبداً في المناطق بين الدرجات. وتعتبر النقلة إلى الدرجة الأعلى عملية متطلبية للطاقة والعكس. والطاقة اللازمة لكل انتقال يعتمد على المسافة بين المرحلة الابتدائية والنهائية. وبالمثل تعتمد الطاقة اللازمة لتحريك الإلكترون بين المدارات في ذرة بور على الفرق في الطاقة بين الحالتين البدائية والنهائية.

ولتطبيق المعادلة ٧.٥ على عملية الانبعاث في ذرة الهيدروجين فإننا يجب أن نفترض أولاً أن الإلكترون في الحالة المثارة n_i وعندما ينزل الإلكترون إلى المستوى الأقل طاقة n_f الذي يمكن أن يكون هو

المستوى الأرضي أو مستوى مثار ولكنه أقل طاقة من المستوى n_i . والفرق في الطاقة بين هذين المستويين يعطى بالمعادلة

$$\Delta E = E_f - E_i$$

$$E_f = -R_H \left(\frac{1}{n_f^2} \right)$$

$$E_i = -R_H \left(\frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\Delta E = \left(\frac{-R_H}{n_f^2} \right) - \left(\frac{-R_H}{n_i^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

ولأن هذا الانتقال ينتج عنه انبعاث للفوتونات التي لها التردد ν وبالتالي فإن طاقتها $h\nu$ نستطيع أن نكتب

$$\Delta E = h\nu = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

وعندما ينبعث الفوتون فإن $n_i > n_f$. وعليه فإنه عندما تكون القيمة داخل الأقواس سالبة فإن هذا سيؤدي إلى قيمة طاقة سالبة أي أن الطاقة تنطلق من النظام. أما عندما يتم امتصاص الطاقة أي أن $n_i < n_f$ يصبح الحد داخل الأقواس موجبا. يقابل كل خط طيفي في طيف الانبعاث انتقال مقابل في مستويات الطاقة لذرة الهيدروجين. ويعتمد مدى وضوح الخطوط الطيفية على عدد الفوتونات التي تنبعث عند نفس الطول الموجي.

يتضمن طيف الانبعاث لذرة الهيدروجين مجموعات من الخطوط تقع في مناطق مختلفة من الطيف الكهرومغناطيسي تتراوح ما بين منطقة فوق البنفسجي (متسلسلة ليمان Lyman serie) إلى المنطقة المرئية (متسلسلة بالمر Balmer serie) والمنطقة تحت الحمراء (متسلسلة باشن Bachen وبراكت Brakett وفوند Pfound) والجدول ١. ٧ يوضح هذه المتسلسلات وقيمة n_i الخاصة بكل متسلسلة وقيم n_f التي يمكن أن تصل إليها. تمثل الأسماء ليمان وبالمر وبراکت وباشن وفوند أسماء العلماء اللذين قاموا بدراستها. وقد كان بالمر هو أول من قام بالدراسة حيث أن السلسلة الخاصة به هي التي تقع في المنطقة المرئية مما جعل دراستها سهلا. يوضح الشكل ٧. ٩ الخطوط الخاصة بكل متسلسلة في حالة عملية الانبعاث والمثال ٧. ١١ يوضح كيفية حساب طاقة الانتقالات بين المستويات المختلفة.

٤. ٧ الطبيعة المزدوجة للإلكترون

جعلت نظرية بور العلماء والفيزيائيين يتساءلون عن السبب الذي يجعل الإلكترون يظهر سلوكا كيميا بمعنى لماذا يكون للإلكترون في مداره حول النواة طاقة كمها ومدارات ذات ابعاد محددة؟ وهذه تساؤلات ظلت لفترة ١٠ سنوات دون أن تجد اجابات منطقية ولاحتى من بور نفسه. وأخيرا قدم الفيزيائي الفرنسي لويس دي بروجلي Louis de Broglie حلا لهذه المعضلة حين افترض أن الإلكترون يظهر طبيعة موجبة إلى جانب كونه جسيما أي أنه مثل الموجات الكهرومغناطيسية التي تحمل طبيعة مزدوجة حين تنصرف كجسيمات ضوئية التي عرفناها بأنها الفوتونات. وبذلك فإن الإلكترون المرتبط بالنواة يتصرف كأنه موجة موقوفة **standing wave**. والموجات الموقوفة أو الثابتة هي التي تشبه الموجات المتولدة على الأوتار أي التي تهتز في مكانها دون أن ترتحل (مثل الموجات المتولدة من تحريك أوتار العود أو الجيتار). ومن الملاحظ أن بعض النقاط على الوتر تظل بدون حركة أي تكون عقدا **nodes** أي انها النقاط التي تساوي سعة الموجة فيها صفرا. كما أن ان نهايتي الوتر تمثل عقدا أيضا. وكلما زاد تردد الاهتزاز كلما قل الطول الموجي للموجة الموقوفة وزاد عدد العقد. يمثل الشكل ٧. ١٢ أن هناك أطوال موجية محددة فقط هي المسموح بها لكل حركة على الوتر.

وقد وضح دي بروجلي أنه إذا كان الإلكترون يتصرف كموجة موقوفة في ذرة الهيدروجين فإن طوله الموجي يجب أن يتطابق تماما مع محيط المدار (كما بالشكل ٧. ١٣). وإذا لم تكن الموجة كذلك فإنها سوف تلغي نفسها وكأنها ليست موجودة. والعلاقة بين محيط المدارات المسموحة ($2\pi r$) والطول الموجي (λ) للإلكترون تعطي بالمعادلة

$$2\pi r = n \lambda$$

حيث r هو نصف قطر المدار، λ الطول الموجي لموجة الإلكترون. وأن $n = 1, 2, 3, \dots$ لأن n لاتأخذ إلا قيم صحيحة. وأن r لاتأخذ إلا قيما معينة تزداد بزيادة n . ولأن طاقة الإلكترون تعتمد على حجم المدار (أو قيمة نصف القطر r) فإن قيمة الطاقة أيضا يجب أن تكون كمها.

وقد أدى استنتاج دي بروجلي إلى أن الموجات أيضا تتصرف كجسيمات كما أن الجسيمات تتصرف كموجات. وضع دي بروجلي فرضيته الشهيرة على صورة علاقة رياضية تمثل قيمة الطول الموجي المصاحب لحركة الإلكترون أو أي جسيم آخر

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

حيث λ و m و u تمثل على التوالي الطول الموجي والكتلة والسرعة للجسيم المتحرك. توضح هذه العلاقة أن الجسيم المتحرك يمكن أن يعامل كموجة وأن الموجة يمكن أن تظهر خواصا جسيمية. لاحظي أن الجانب الأيسر من هذه المعادلة يتضمن الطول الموجي أي الجانب الممثل لخواص الموجية أما الجانب الأيمن يظهر فيه الكتلة التي تمثل الجانب الممثل لخواص الجسيم.

يوضح المثال ٧ . ٥ أنه رغم امكانية تطبيق معادلة دي بروجلي على أنظمة مختلفة إلا أن الخاصية الموجية لا تظهر إلا على الجسيمات في المستوى الذري وهذا بسبب صغر قيمة ثابت بلانك.

وقد استطاع كل من دايفيدسون وجيرمر وجورج طومسون (ابن طومسون صاحب التجربة المشهورة) أن يثبتوا بالتجربة العملية أن الإلكترون يظهر فعليا خواصا موجية وذلك ببرهان تجريبي. حيث قاموا بتسليط شعاع من الإلكترونات على رقاقة من الذهب. وقد أظهر هذا الشعاع نمط حيود عبارة عن دوائر متعاقبة من الإنارة والظلمة متحدة المركز تماما مثل نمط الحيود الذي تظهره الأشعة السينية في تجربة مماثلة. (وهذه الظاهرة هي أساس تقنية المجهر الإلكتروني في الوقت الحاضر).

٧ . ٥ ميكانيكا الكم

لم يستطع بور في نظريته أن يعطي تفسيرات أطياف الانبعاث للعناصر التي تمتلك أكثر من إلكترون مثل الهيليوم والليثيوم كم أنه لم يكن قادرا على تفسير السبب في ظهور خط طيفي جديد في طيف الهيدروجين حين تتعرض لمجال مغناطيسي خارجي. هذا إلى جانب أن فرضية الطبيعة المزدوجة للإلكترون طرحت تساؤلا جديدا هو كيف يمكن تحديد مكان وجود الموجة المتولدة عن حركة الإلكترون؟ وهذا ما عجز بور عن تقديم اجابة له حيث أن الموجات من خواصها الانتشار فكيف السبيل إلى تحديد مكانها بالضبط.

وقد كان العالم هايسنبرج هو من حل مشكلة تحديد مكان الجسيم الذي يتحرك حركة موجية حين قدم صياغة لمبدأ **عدم التأكد uncertainty principle** والتي تنص على أنه "من المستحيل أن نحدد بدقة تامة عزم ومكان وجود الإلكترون في نفس الوقت". والصياغة الرياضية لها المبدأ

$$\Delta x \Delta p = (\Delta x) \times m(\Delta u) \geq \frac{h}{4\pi}$$

حيث $p = mu$ تمثل العزم الذي هو حاصل ضرب كتلة الإلكترون m في سرعته u ، Δp الخطأ في تحديد قيمة العزم. h ثابت بلانك

Δx الخطأ في تحديد موضع وجود الإلكترون

تعني المعادلة ٧ . ٩ أنه إذا استطعنا قياس عزم الجسيم بدقة (أي أصبحت قيمة Δp صغيرة جدا) فإن معرفتنا بمكان وجود الإلكترون تصبح أقل دقة (أي يصبح Δx قيمة أكبر)، والعكس بالعكس.

ويمكن تمثيل الوضع بالمثال التشبيهي الآتي اننا إذا أردنا أن نلتقط صورة فوتوغرافية لسيارة تتحرك بسرعة كبيرة فإن أمامنا أحد طريقتين الأولى لأن نضبط غالق الكاميرا على سرعة بطيئة وبذلك نحصل على صورة مشوشة للسيارة ولكنها كافية لتعطي الانطباع بسرعة حركتها، والطريقة الأخرى أن نضبط غالق الكاميرا على سرعة كبيرة وفي هذه الحالة سنحصل على صورة واضحة المعالم للسيارة ولكن ليس فيها أي أثر للحركة. وهكذا بتطبيق هذه الفكرة على حالة الإلكترون نجد أن الإلكترون ليس كما تصور بور أنه يلف في مدار دائري محدد الملامح وإلا لكان من الممكن أن نحدد بدقة كبيرة مكان وجوده أي موضعه (من مواصفات المدار الذي يشغله) وعزمه (من قيمة طاقة حركته) ولكن هذا مستحيل حسب مبدأ عدم التأكد.

ورغم أن فكرة الطاقة المكملة لحركة الإلكترون في الذرة كانت فكرة ناجحة إلا أن نظرية بور لم تكن قادرة على اعطاء وصف كاف لسلوك الإلكترون في الذرة. وفي العام ١٩٢٦ م قدم العالم النمساوي ايرون شرودنجر معادلة تفاضلية لوصف حركة الإلكترون في الذرة بناء على معالجة رياضية معقدة أخذنا في الاعتبار قوانين نيوتن للحركة والمعادلات الموجية وفرضية دي بروجلي للطبيعة الموجية للإلكترون مع الاحتفاظ بحد الذي يعبر عن الطبيعة الجسيمية للإلكترون وهو قيمة كتلته m . عن الخاصية الموجية في معادلة شرودنجر بالدالة بساي ψ التي تعبر عن موضع الإلكترون في الذرة.

ليس للدالة ψ أي معنى فيزيائي مباشر ولكن مربعها ψ^2 يدل على احتمالية وجود الإلكترون في حيز معين من الفضاء المحيط بالنواة. وقد جاء هذا الفرض من النظرية الموجية التي تربط قيمة ψ التي هي عبارة

عن مربع سعة الموجة بتناسب طردي مع كثافة الضوء. حيث أن أكثر الأماكن احتمالية لوجود الفوتون هي حين تكون الكثافة الإلكترونية أكبر ما يمكن. وبالمثل تمثل قيمة ψ^2 احتمالية وجود الإلكترون في المنطقة المحيطة بالنواة.

وقد كانت معادلة شرودنجر بداية لعصر جديد في الفيزياء والكيمياء وبدأ معه علم جديد يسمى علم ميكانيكا الكم أو الميكانيكا الموجية التي أساسها النظري هو نظرية الكم quantum theory.

استخدام الميكانيكا الكمية لوصف ذرة الهيدروجين

تحدد معادلة شرودنجر مستويات الطاقة الممكن أن يشغلها الإلكترون في ذرة الهيدروجين ومنها يعرف الدالة الموجية ψ^2 المقابلة لكل مستوى. وتتميز مستويات الطاقة هذه بمجموعة من أعداد الكم التي يمكننا أن نضع نموذجاً وأفياً لتركيبة ذرة الهيدروجين.

وعلى الرغم من أن معالجات الميكانيكا الموجية لا تمكننا من أن نحدد مكان ذرة الهيدروجين بالضبط إلا أنها تحدد لنا المنطقة التي تحتمل وجود الإلكترون بها عند زمن معين. ومن هنا يظهر مفهوم السحابة الإلكترونية electron density الذي يعني احتمالية وجود الإلكترون عند منطقة معينة من الذرة. حيث تحدد مربع الدالة ψ^2 توزيع السحابة الإلكترونية في الفضاء ثلاثي الأبعاد المحيط بالنواة. وتمثل المناطق ذات السحابة الإلكترونية عالية الكثافة المناطق الأكثر احتمالاً لوجود الإلكترون والمناطق ذات الكثافة الإلكترونية المنخفضة تمثل المناطق الأقل احتمالاً لوجود الإلكترون.

وللتفرقة بين مفاهيم الميكانيكا الكمية ووصف بور للذرة فمن المتعارف عليه استخدام مصطلح فلك ذري atomic orbital للدلالة على دالة الإلكترون الموجية في الذرة بدلاً من مصطلح مدار orbit الذي وضعه بور لوصف المدارات ثنائية الأبعاد في نظريته. وعندما نتحدث عن إلكترون في فلك محدد فإننا نعني بالقول توزيع الكثافة الإلكترونية أو احتمالية وجود الإلكترون في الفضاء الذي تحده مربع الدالة الموجية ψ^2 في الذرة. وبذلك يكون للفلك الذري طاقة محددة وتوزيع محدد للسحابة الإلكترونية الخاصة به. وقد نجحت معادلة شرودنجر في إعطاء وصف دقيق لحركة الإلكترون في ذرة الهيدروجين المحتوية على إلكترون وبروتون أما الذرات المحتوية على أكثر من إلكترون فإن الحلول الدقيقة غير ممكنة ولكننا نلجأ لطرق تقريبية لمحاولة الحل وهذه الطرق تعطي نتائج مرضية إلى حد كبير.

٦.٧ أعداد الكم Quantum Numbers

حسب معطيات ميكانيكا الكم يلزمنا ثلاث أعداد كمية لوصف الإلكترون الوحيد الموجود في ذرة الهيدروجين تنتج هذه الأعداد الكمية من حل معادلة شرودنجر رياضياً. تتضمن هذه الأعداد:

عدد الكم الرئيسي principle quantum number

عدد الكم الثانوي أو عدد كم العزم الزاوي angular momentum quantum number

عدد الكم المغناطيسي magnetic quantum number

تستخدم أعداد الكم هذه في وصف الإلكترون والفلك الذي يشغله. أما عدد الكم الرابع فهو يصف حركة الإلكترون تحت ظرف محدد وهو مهم لإعطاء الوصف الكامل للإلكترون.

عدد الكم الرئيسي n

يعطى بقيم صحيحة تأخذ قيم تتراوح ما بين ١ إلى ٧ وهي نفس أعداد الكم التي اقترحها بور في المعادلة ٧ . ٥ وهي في ذرة الهيدروجين تمثل البعد عن النواة وطاقة الفلك الذي يشغله (هذا لا ينطبق تماماً على الذرات الأخرى غير ذرة الهيدروجين) فمن المعروف أنه كلما زادت قيمة n كلما زاد بعد الإلكترون عن النواة وكلما زادت طاقته وصار يشغل فلكا أكبر حجماً.

عدد كم العزم الزاوي (ℓ) angular momentum quantum number

يحدد عدد كم العزم الزاوي ℓ شكل الفلك الذي يتخذه الإلكترون في دورانه حول النواة. وتعتمد القيم التي يتخذها على قيمة عدد الكم الرئيسي n ، ففي حالة قيمة معينة من n يتخذ عدد كم العزم الزاوي القيم من الصحيحة من صفر حتى أعلى قيمة له التي يجب أن لا تتجاوز $n-1$. فإذا كان عدد الكم الرئيسي $n=1$ فإن قيم ℓ هي 0 فقط وإذا كانت $n=2$ فإن قيم ℓ هي 0 و 1 وإذا كانت قيمة $n=3$ فإن ℓ يأخذ القيم 0 و 1 و 2 وهكذا. ولكل قيمة من ℓ يوجد حرف مقابل يمثل الرمز الطيفي الخاص بشكل الفلك حسب الجدول الآتي

ℓ	0	1	2	3	4	5
Name of orbital	s	p	d	F	g	H

لاحظي انها تمثل بالأحرف الصغيرة small letters، وهذا يعني عندما $\ell = 0$ فإن الفلك هو s وعندما $\ell = 1$ فإن الفلك هو p (وليس P بالحرف الكبير). تمثل هذه الرموز شكل الخطوط الطيفية لطيف الانبعاث كما تم رصدها من العلماء الذين قاموا بدراسة طيف الهيدروجين. حيث

$s = \text{sharp}$	تعني حاد
$p = \text{principle}$	تعني رئيسي
$d = \text{diffuse}$	تعني مشوش
$f = \text{fundamental}$	تعني أساسي

أما الرموز التالية لهذه الأربعة فهي تتبع الترتيب الأبجدي g, h, i, j, k, \dots . وعندما يكون لدينا عدد من الأفلاك التي لها نفس عدد الكم الرئيس فإنه يقال أنها تمثل غلافا shell رئيسيا. أما الأفلاك الممتلئة بالقيم المختلفة من ℓ فهي تمثل أغلفة فرعية subshells. فعلى سبيل المثال الغلاف الرئيس $n = 2$ يمتلك غلافان فرعيان هما $2s$ و $2p$.

وتوضح أيضا قيمة عدد الكم هذا عدد المستويات العقدية التي تظهر في السحابة الإلكترونية الممتلئة لحركة الإلكترون حول النواة ففي حالة ما يتخذ القيمة 0 فإن الفلك يظهر بدون مستويات عقدية ويكون له الشكل الكروي وهذه حالة الفلك s . أما حين يتخذ القيمة 1 فإن هذا يعني أن الفلك يمتلك مستوى عقدي واحد وتمثل السحابة الإلكترونية على شكل فصين يفصل بينهما منطقة تبلغ قيمة الكثافة الإلكترونية فيها صفر أي أنها منطقة قيمة احتمال وجود الإلكترون فيها صفر وهذه هي المستوى العقدي nodal plane وهي حالة الفلك p . أما في الفلك d حيث $\ell = 2$ فإنه يحتوي على مستويين عقديين وبذلك تمثل السحابة الإلكترونية على هيئة أربعة فصوص. وثمانية فصوص في الفلك f الذي قيمة $\ell = 3$ وله ثلاث مستويات عقدية.

عدد الكم المغناطيسي m_ℓ The magnetic quantum number

يمثل عدد الكم هذا اتجاه الفلك في الفضاء في الغلاف الفرعي وتعتمد قيمته على قيمة ℓ فهو يأخذ قيمه الصحيحة السالبة والموجبة مرورا بالصفر. ولكل قيمة ℓ هناك عدد من القيم لعدد الكم المغناطيسي تساوي $2\ell + 1$ بمعنى إذا كانت $\ell = 0$ أي حالة الفلك s فإن لدينا عدد 0 من قيم m_ℓ . وإذا كانت $\ell = 1$ أي حالة الفلك p فإن لدينا عدد $3 = 2(1) + 1$ من قيم m_ℓ . وإذا كانت $\ell = 2$ أي حالة الفلك d فإن لدينا عدد $5 = 2(2) + 1$ من قيم m_ℓ . والجدول ٧-٢ يوضح القيم المقابلة من m_ℓ لكل قيمة ℓ .

عدد الكم المغزلي m_s The spin quantum number

أظهرت التجارب على طيف الانبعاث لكل من الهيدروجين والصوديوم أن وجود تأثير لمجال مغناطيسي خارجي يؤدي إلى أن ينشطر كل خط طيفي من الطيف الظاهر لهما. وكان التفسير الوحيد المقبول لهذه الظاهرة هو أن كل إلكترون يتصرف كأنه مغناطيس صغير وهذا لا يحدث إلا لو كان الإلكترون يغزل حول محوره كما تدور الأرض حول محورها. فعلى حسب النظرية الكهرومغناطيسية تتولد المجالات المغناطيسية من حركة الغزل للشحنات أو الجسيمات المشحونة ويوضح الشكل ٧-١٦ الاحتمالين الممكنين لحركة الغزل للإلكترون الأولى دوران مع عقارب الساعة clockwise والثانية ضد عقارب الساعة counterclockwise ومن هنا يحتم علينا ادخال عدد كم جديد رابع لوصف هذه الحركة المغزلية وهو العدد m_s الذي يمكن أن يأخذ القيم $+\frac{1}{2}$ أو $-\frac{1}{2}$. وقد جاء الدليل القاطع على وجود حركة مغزلية للإلكترون على يد العالمين أوتو سترن ووالتر جيرلوش في العام ١٩٢٤م بالتجربة الموضحة في الشكل ٧-١٧ حيث يسري شعاع من الذرات الغازية المسخنة المتولدة في فرن لتمر عبر مجال مغناطيسي غير متجانس هنا ظهر أن التفاعل بين الإلكترونات والمجال المغناطيسي قد أدى إلى انحراف الذرات عن مسارها المستقيم وحيث أن الحركة المغزلية حركة عشوائية فقد حدث أن انحرف نصف الذرات إلى اتجاه وانحرف النصف الثاني إلى الاتجاه الثاني.

٧ . ٧ الأفلاك الذرية

يوضح الجدول ٧ . ٢ العلاقات المختلفة التي تربط اعداد الكم الأربع ببعضها في تركيب الذرة وعلاقتها بأشكال الأفلاك الذرية كما يأتي:

أفلاك s - orbitals من اهم ما يطرح من أسئلة في هذا المقام هو الآتي : ما هو شكل الفلك الذي يتخذه الإلكترون؟ والاجابة أن الفلك ليس له شكل محدد لأن الدالة الموجية المحددة للفلك تمتد من النواة وحتى اللانهاية

مما يجعل وصف شكل الفلك صعبا. وبالمقابل فإنه من المفيد التفكير في أن الأفلاك لها أشكال محددة خاصة عندما نريد أن نصف كيفية حدوث الترابط الكيميائي.

ولحل هذا التناقض فإننا نقول أنه من الصحيح أن الإلكترون يمكن أن يوجد في أي مكان في الذرة وبالقرب من النواة إلا أن كثافة السحابة الإلكترونية المتخلفة من حركته تختلف من منطقة لأخرى وهذه في حالة الفلك $1s$ تتمدد من داخل الذرة إلى خارجها بمعنى أنها تكون كثيفة جدا بالقرب من النواة ثم تقل كثافتها بشكل متجانس كلما ابتعدت إلى اللانهاية التي عندها تصبح الكثافة صفرا. وبالتقريب يمكننا أن نقول أن الإلكترون يقضي ٩٠% من وقته بالقرب من النواة في محيط كروي له نصف قطر يبلغ ١٠٠ بيكومتر. وبذلك يصبح التمثيل برسم دائري أو كروي يعني أن هذه هي الحدود السطحية التي تغلف المنطقة التي تمثل ٩٠% من السحابة الإلكترونية الكلية الناتجة عن حركة الإلكترون في الفلك $1s$.

يوضح الشكل ٧ . ١٩ الحدود السطحية لأفلاك $1s$ و $2s$ و $3s$ لذرة الهيدروجين وجميعها عبارة عن أفلاك كروية الشكل spherical shapes ولكنها تختلف في أحجامها حيث يزداد الحجم بزيادة عدد الكم الرئيسي. ومن الملاحظ أن هذا النوع من التمثيل يفتقد إلى تفاصيل توزيع الكثافة الإلكترونية ولكنه في ذات الوقت مفيد لتخيل كيفية شكل الفلك وكذلك حجمه النسبي مقارنة بغيره في الذرة.

أفلاك p orbitals p يبدأ ظهور أفلاك p في الغلاف الثاني أي أن أول غلاف فرعي من p له العدد الكمي الرئيسي $n = 2$ أي أنه $2p$. وفي هذه الحالة عدد الكم المغناطيسي يأخذ ثلاث قيم هي $0, -1, +1$ مما يعني أن الفلك p يمكن أن يأخذ ثلاث توجهات فراغية على المحاور الكارتيزية أي انه ينقسم إلى ثلاث أفلاك هي الموضحة بالشكل ٧ . ٢٠ وهي التي تسمى p_x, p_y, p_z تعني الرموز الصغيرة الموجودة مع كل حرف من p الاتجاه الذي يتخذه الفلك في الفراغ أو المحور الكارتيزي الذي توجد حوله السحابة الإلكترونية الخاصة بالفلك. هذه الأفلاك الثلاثة متماثلة تماما في الشكل والحجم وهذا يعني أن الإلكترون الذي يشغلها له نفس القدر من الطاقة.

وكما وضحنا سابقا أن الاختلاف بين الأفلاك $1s$ و $2s$ و $3s$... يكون فقط في الحجم وفي حال بالمثل بين الأفلاك $2p$ و $3p$ و $4p$... تختلف فقط في أحجامها التي تزيد بزيادة قيمة عدد الكم الرئيسي الذي يعني زيادة الطاقة أي أنه كلما كبر حجم الفلك كلما زادت طاقة الإلكترون الذي يشغله.

أفلاك d والأفلاك الأعلى طاقة d orbitals and other higher energy orbitals. عندما نتخذ القيمة 2 هذا يكون ابتداء من الغلاف الرئيسي الثالث أي الفلك $3d$ الذي له خمس قيم من عدد الكم المغناطيسي هي $2, +1, 0, -1, -2$ وهي الممثلة بالشكل ٧ . ٢١ بالأسماء الموضحة في الشكل. وكما في حالة أفلاك p فإن الاختلافات في أفلاك d يكون فقط في اتجاه الفلك ولكن الإلكترونات فيها لها نفس القدر من الطاقة. واختلاف أفلاك $3d$ و $4d$ و $5d$... عن بعضها يكون فقط في الحجم وليس في الشكل.

تظهر أهمية أفلاك f عند دراسة عناصر الكتلة f من الجدول الدوري التي هي الفلزات المعروفة باسم اللانثانيدات والأكتينيدات مثل فلزي الثوريوم $90Th$ و اليورانيوم $92U$ وهذه الأفلاك السبعة لها أشكال معقدة نوعا ما وهي في الوقت الحالي خارجة عن اطار دراستنا.

طاقات الأفلاك

الآن وبعد أن حددنا الفروقات بين الأفلاك المختلفة في حجمها وأشكالها أصبح من المهم أن نحدد مقادير طاقاتها النسبية لمعرفة كيفية تأثير ترتيب الإلكترونات في الذرة بمستويات الطاقة المتاحة. وعلى حسب المعادلة ٧ . ٥ فإن طاقة الإلكترون في ذرة الهيدروجين تتأثر بشكل حصري بقيمة عدد الكم الرئيسي n وبالتالي فإن طاقة الأفلاك في ذرة الهيدروجين تزيد حسب الترتيب الآتي:

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

ومن هذا يتضح أنه رغم أن شكل السحابة الإلكترونية تختلف في حالي الفلك $2s$ عن الفلك $2p$ إلا أن الإلكترون في كلاهما له نفس القدر من الطاقة. وأن الفلك $1s$ يمثل أكثر أقل طاقة ممكنة للإلكترون أي أنه الحالة الأكثر استقرارا أي الحالة الأرضية ground state. والإلكترون الموجود في هذا الفلك هو الأكثر ارتباطا بالنواة فهو الأقرب لها، أما حين يوجد الإلكترون في المستويات الأعلى طاقة فإنه طاقة تزيد وتصبح الذرة في الحالة المثارة.

أما بالنسبة للذرات الأكبر من الهيدروجين فإن صورة مستويات الطاقة المتاحة للإلكترونات تصبح أكثر تعقيدا ويدخل عامل الحركة الزاوية المتمثلة في عدد كم العزم الزاوي ليحدد طاقة إلى جانب اعتمادها على قيمة عدد الكم الرئيسي، والشكل ٧ . ٢٣ يحدد الطاقات المختلفة للمستويات الفرعية والرئيسية في ذرة متعددة الإلكترونات ومنها يتضح أن الفلك $3d$ له طاقة متقاربة جدا مع طاقة الفلك $4s$. وتعتمد قيمة الطاقة الكلية للذرة ليس فقط على مجموع طاقات الأفلاك المشغولة ولكن أيضا على قيم طاقات التنافر بين الإلكترونات التي تشغل هذه الأفلاك مع التنكير بأن طاقة استيعاب كل فلك من أفلاك المستويات الفرعية يبلغ الكترونيين فقط، وهذا ما يجعل في هذه

الحالة من المحيد أن يتم ملء الفلك $4s$ أولاً بالكترونين لأنهما أقصى استيعاب له ومن ثم يتم ملء الأفلاك الخمسة للمستوى $3d$. يوضح الشكل ٧ . ٢٤ الترتيب الذي تملأ به الأفلاك الخمسة حسب تزايدها في الطاقة وهذا هو ما يعرف بمبدأ البناء الصاعد Aufbau principle.

٧ . ٨ التركيب الإلكتروني

تسمح معرفة الأعداد الكمية الأربعة لأي إلكترون بأن نستطيع تحديد هذا الإلكترون بدقة في فلك محدد في الذرة بمعنى أن هذه الأعداد الكمية تمثل ما يشبه العنوان الدقيق للإلكترون. فعلى سبيل المثال الأعداد الكمية الأربعة لأحد إلكترونات الفلك $2s$ هي الآتي:

$$n = 2, \ell = 0, m_\ell = 0 \text{ and } m_s = +1/2 \text{ or } -1/2$$

وهذه الأعداد عادة ما يشار إليها بطريقة مبسطة كالتالي $(2, 0, 0, -1/2)$ أو $(2, 0, 0, +1/2)$ حيث الأرقام من اليسار إلى اليمين تمثل الأعداد الكمية الأربعة n و ℓ و m_ℓ و m_s على التوالي. ومن الواضح أن قيمة عدد الكم المغزلي m_s لا تؤثر على شكل ولا حجم الفلك مما يعني أنها لا تؤثر على طاقته. يوضح المثال ٧ . ٨ كيفية تعيين أعداد الكم لأحد إلكترونات الفلك $3p$.

تعتبر ذرة الهيدروجين أبسط ذرة معروفة وتركيبها الإلكتروني يتضمن وجود الإلكترون الوحيد في الفلك $1s$ عندما تكون الذرة في حالتها المستقرة أو يكون في أحد الأفلاك الأعلى طاقة عندما تكون الذرة في حالتها المثارة. أما بالنسبة للذرات الأكبر من الهيدروجين **فإن تحديد تركيبها الإلكتروني هو أمر على جانب كبير من الأهمية وهو طريقة لوصف كيفية توزيع الإلكترونات في الأفلاك الذرية المختلفة الأمر الذي يعطى تأثيراً مباشراً على كيفية سلوكها الكيميائي.**

اكتبي التوزيع الإلكتروني للذرات التي لها الأعداد الذرية من ٢ وحتى ١٨، وانظري الكتاب صفحة ٢٩٣ لمعرفة طريقة الكتابة العادية للتوزيع الإلكتروني وطريقة المربعات لتوضيح طريقة عزل الإلكترون.

قاعدة باولي للاستبعاد Pauli Exclusion Principle

تطبق هذه القاعدة للذرات المحتوية على أكثر من إلكترون وتنص على أنه من المستحيل أن يتفق إلكترونين في نفس الذرة في أعدادهم الكمية الأربعة فإذا اتفق الإلكترونات في الأعداد الكمية الثلاثة الأولى فمن الواجب أن يكون لكل منهما عزل مختلف عن الآخر وبعبارة أخرى أن كل فلك يجب أن يشغل فقط بالكترونين على شرط أن يكونا متعاكسين في الغزل. انظري الكتاب صفحة ٢٩٤ لطريقة توزيع الإلكترونين في ذرة الهيليوم ^2He .

الخاصية البارامغناطيسية والخاصية الديامغناطيسية

تعتبر قاعد باولي للاستبعاد من أهم أسس ميكانيكا الكم، وما يجعلها قاعدة وليست نظرية هي أنها مدعومة بمشاهدة تجريبية قاطعة فلو كان الإلكترونين الموجودان في الفلك $1s$ لذرة الهيليوم متوازيين في الغزل لكان المجموع الكلي للعزم الناتج عن حركتيهما المغزلية مساوياً لمجموع ما يساهم به كل إلكترون حيث أنهما يعززان بعضهما بسبب غزلهما في نفس الاتجاه ولكن الحقيقة التجريبية تظهر أنهما ليسا كذلك مما يؤكد أنهما موجودان في الحالة المستقرة بشكل متعاكس في الغزل أي أن كلاهما يلغي العزم الناتج من حركة الآخر وبذلك تعتبر ذرة الهيليوم ذرة ديامغناطيسية أي ذرة لا تحتوي على إلكترونات منفردة. أما ذرة الهيدروجين بالمقابل فهي ذرة بارامغناطيسية لأنها تحتوي على إلكترون وحيد منفرد.

وبصفة عامة تعرف المواد البارامغناطيسية paramagnetic substances بأنها المواد التي تنجذب إلى خطوط القوى الناشئة عن مجال مغناطيسي خارجي نتيجة لوجود إلكترونات منفردة في تركيبها الإلكتروني.

أما المواد الديامغناطيسية diamagnetic substances فهي المواد التي تتنافر مع خطوط القوى الناشئة عن مجال مغناطيسي خارجي وهذا راجع لأن تركيبها الإلكتروني يحتوي فقط على إلكترونات مزدوجة.

ومن قياس الخواص المغناطيسية للعناصر نحصل على أكثر الدلائل التجريبية المباشرة على كيفية ترتيب الإلكترونات في الأفلاك. وقد ساهمت التطورات الكبيرة التي طرأت على تقنيات أجهزة القياس في تمكين العلماء من تعيين التوزيع الإلكتروني وتحديد عدد الإلكترونات المنفردة لكل العناصر. وبصفة عامة يمكننا القول أن أي ذرة تحتوي على عدد ذري فردي هي ذرة ذات خواص بارامغناطيسية راجعة لوجود إلكترون أو أكثر في صورة منفردة. ولكننا بالمقابل لا نستطيع أن نقول أن الذرات ذات العدد الذري الزوجي تكون دائماً ديامغناطيسية فهي من الممكن أن تحتوي توزيعها على إلكترونين أو أكثر في صورة منفردة وهذا كما في حالة ذرة الأكسجين O ذات العدد الذري الزوجي ولكنها تحتوي كما دلت القياسات التجريبية على إلكترونين منفردين كما سيظهر في المناقشة اللاحقة.

تأثير الحجب في الذرات عديدة الإلكترونات

وجد عمليا أن الفلك $2p$ أعلى طاقة بقليل من الفلك $2s$ للذرات متعددة الإلكترونات، لذلك فإنه لعمل توزيع إلكتروني لذرة تحتوي على ٣ إلكترونات التوزيع الأقل طاقة هو $1s^2 2s^1$ وليس $1s^2 2p^1$ وهذا يفسر بناء على ما يعرف بتأثير الحجب للأفلاك القريبة من النواة. يوضح الشكل ٧ . ٢٧ رسم بياني لكيفية توزيع دالة الاحتمال القطري للأفلاك $1s$ و $2s$ و $2p$ ومن الشكل يظهر أنه نظرا لكبير حجم كل من $2s$ و $2p$ مقارنة بالفلك $1s$ فإن الإلكترونات فيهما سوف تقضي وقتها بعيدا عن النواة بشكل أكبر من حالة الإلكترونات في الفلك $1s$ ، والفلك $1s$ كروي الشكل وقريب من النواة مما يجعل ارتباط الإلكترونين اللذان يشغلانه أكبر ما يمكن الأمر الذي يؤدي إلى حجب تأثير النواة جزئيا عن الإلكترونات في الفلكين $2s$ و $2p$ الأبعد عن النواة يقلل التجاذب الإلكترونياتيكي بين الإلكترونات فيهما وبين الشحنة الموجبة على النواة مقارنة بوضع إلكترونات الفلك $1s$.

والأمر الذي يجعل الفلك $2s$ أقل طاقة من الفلك $2p$ رغم أنهما من نفس الغلاف الرئيس يرجع إلى طبيعة توزيع الكثافة الإلكترونية في كلاهما فكما يتضح من الشكل ٧ . ٢٧ أن حجم الفلك $2s$ أكبر من نظائره في $2p$ ولكن الكثافة الإلكترونية له بالقرب من النواة أكبر من الكثافة الإلكترونية لأفلاك $2p$ يتضح هذا من الجزء الصغير من دالة الاحتمال القطري للفلك $2s$ الأمر الذي يجعله فلكا أكبر اختراقا للجزء الداخلي من الذرة القريب من النواة وبذلك يصبح أقل حجبا بواسطة $1s$ مقارنة بالفلك $2p$. وبصفة عامة فإن قدرة الفلك على الاختراق للمنطقة الداخلية من الذرة تقل كلما زادت قيمة l للأفلاك التي لها نفس عدد الكم الرئيس n بمعنى أن الترتيب سيكون كالآتي

$$s > p > d > f > \dots$$

وحيث أن ثبات الإلكترون يتحدد بمدى ارتباطه بالنواة (أي قربه منها) فإن هذا سيؤدي إلى الإلكترونات في الفلك $2s$ أقل طاقة من إلكترونات الفلك $2p$. أو بعبارة أخرى يتطلب نزع الإلكترونات من أفلاك $2p$ طاقة أقل من اللازمة لنزع إلكتروني الفلك $2s$ التي تعاني من تأثير حجبها عن النواة بواسطة الفلكين $1s$ و $2s$ الأقرب للنواة. وأخيرا يمكننا أن نقول أن الإلكترون الوحيد في ذرة الهيدروجين لا يعاني من أي تأثير حجب. راجعي الكتاب صفحة ٢٩٦ لكيفية توزيع ذرات ${}^4\text{Be}$ و ${}^5\text{B}$ بطريقة الكتابة وطريقة المربعات.

قاعدة هوند Hund's Rule

التي تنص على أن أكثر الطرق ثباتا لعمل التوزيع الإلكتروني للإلكترونات التي تحتل نفس الغلاف الفرعي هي أن تشغله بشكل متوازي الغزل أو لا حتى تحقق أكبر عدد ممكن من الإلكترونات المنفردة ولا تبدأ في الإزدواج إلا حين لا يصبح أمامها خيار آخر. ولأمثلة على تطبيق هذه القاعدة انظري الكتاب صفحة ٢٩٦ لكيفية عمل التوزيع الإلكتروني لكل من ذرات ${}^6\text{C}$ و ${}^7\text{N}$ و ${}^8\text{O}$ بطريقة المربعات. ومن هنا نجد لماذا يحتوي الأكسجين على إلكترونين منفردين كما دلت القياسات التجريبية للخواص المغناطيسية التي ذكرناها سابقا. يوضح الكتاب أيضا في صفحة ٢٩٧ التوزيع الإلكتروني أيضا لذرات الفلور ${}^9\text{F}$ والنيون ${}^{10}\text{Ne}$. ومنه تظهر الخواص الدينامغناطيسي لذرة النيون التي أكدت القياسات التجريبية. القواعد العامة لتوزيع الإلكترونات والأفلاك الذرية

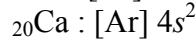
- ١- لكل غلاف رئيس قيمته n هناك عدد n أيضا من الأغلفة الفرعية أي للغلاف $n=2$ هناك غلافان فرعيان هما $2s$ و $2p$.
 - ٢- كل غلاف فرعي له القيمة l يحتوي على عدد $(2l+1)$ من الأفلاك مثلا الغلاف الفرعي p يحتوي على ٣ أفلاك.
 - ٣- لا يمكن أن يوجد أكثر من إلكترونين في كل فلك ذري وبالتالي فإن أقصى عدد للإلكترونات في كل غلاف فرعي هي ضعف عدد أفلاكه.
 - ٤- يمكن تعيين العدد الأقصى من الإلكترونات في كل غلاف رئيس حسب العلاقة $2n^2$.
- يوضح المثالين ٧ . ٩ و ٧ . ١٠ هذه القواعد.

٧ . ٩ مبدأ البناء الصاعد

وهو ما يعرف بمبدأ أوفباو aufbau أي البناء باللغة الألمانية، والذي ينص على كما يتزايد العدد الذري للعناصر بزيادة عدد البروتونات في النواة فإن الإلكترونات أيضا يتزايد عددها تدريجيا بزيادة العدد الذري للعناصر وتضاف تدريجيا للأفلاك حسب تزايد طاقتها. وهذا هو المبدأ الأساسي الذي به يتم عمل التوزيع الإلكتروني للعناصر وهو العامل الأساسي المؤثر على الخواص الكيميائية واختلافها في العناصر المختلفة كما سنرى لاحقا.

يوضح الجدول ٧ . ٣ التوزيع الإلكتروني للعناصر بادأ من الهيدروجين $1H$ وحتى عنصر الروتنجنيوم $111Rg$ (نسبة للعالم رونجن) ويمثل الجدول طريقة كتابة التوزيع الإلكتروني باستخدام قلب الغاز الخامل (باستثناء عنصري الهيدروجين والهيليوم) أي أن القوس المربع تحتوي على رمز الغاز الخامل الذي يمثل عدد الإلكترونات التي هي القلب الخامل للذرة والتي لا تدخل في التفاعلات الكيميائية ولا في الترابط، والتوزيع المكتوب هو فقط للإلكترونات التي تشغل الأفلاك الأعلى طاقة والأبعد عن النواة. ومن الملاحظ أن طريقة الكتابة هذه تحتم استخدام الغاز الخامل الذي يسبق العنصر ويقل عنه في العدد الذري بمعنى أننا كي نعمل التوزيع الإلكتروني لعنصر الصوديوم $11Na$ علينا أن نكتبه بدلالة عنصر النيون $10Ne$ وليس الأرجون $18Ar$ وكذلك لعنصر الكلور $17Cl$ فإننا أيضا نستخدم الدلالة بعنصر النيون $10Ne$. استخدام هذه الطريقة يحتم على الطالب أن يحفظ الأعداد الذرية لجميع الغازات الخاملة عن ظهر قلب.

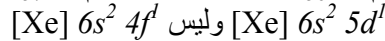
وعند عمل التوزيع الإلكتروني لعنصر البوتاسيوم $19K$ فإن الدلالة تكون لعنصر الأرجون $18Ar$ الذي له التركيب الإلكتروني $3p^6 3s^2 [10Ne]$ ومنه يضاف الإلكترون التاسع عشر إلى الفلك $4s$ وليس $3d$ كما شرحنا سابقا. ليصبح التوزيع الإلكتروني لعناصر البوتاسيوم $19K$ والكالسيوم $20Ca$ كالتالي:



هذه الطريقة في التوزيع الإلكتروني يدعمها حقيقة التشابه الكبير في الخواص الكيميائية بين فلز البوتاسيوم والصوديوم والليثيوم اللذان لهما تركيب إلكتروني في الغلاف الأخير مشابه لتركيب الغلاف الأخير للبيوتاسيوم. وبالمثل يتشابه كل من التوزيع الإلكتروني للغلاف الأخير والخواص الكيميائية للكالسيوم مع المغنسيوم. وابتدأ من العنصر الذي له العدد الذري ٢١ وهو السكندريوم Sc وحتى عنصر النحاس $29Cu$ تظهر العناصر الانتقالية التي يتم فيها الملء التدريجي للفلك $3d$ وبذلك تعرف العناصر الانتقالية بأنها العناصر التي تحتوي على غلاف داخلي d غير مكتمل أو أن التركيب الإلكتروني لأكثر كاتيوناتها ثابتا تحتوي على غلاف d غير مكتمل. مرة أخرى يجب مراعاة تطبيق قواعد هوند عند عمل التوزيع الإلكتروني لعنصري الكروم $24Cr$ والنحاس $29Cu$ ، انظري الكتاب صفحة ٢٩٩.

وبعد عنصر الزنك $30Zn$ تأتي ٦ عناصر يتم فيها الملء التدريجي للفلك $4p$ حتى نصل إلى نهاية الدورة الرابعة الممثلة بالغاز الخامل الكريبتون $36Kr$ وبعده يظهر في بداية الدورة الخامسة عنصر الروبيديوم $37Rb$ الذي له التركيب الإلكتروني $5s^1 [Kr]$ المشابه لتركيب البوتاسيوم. ومن ثم السترونشيوم $38Sr$ الذي له التركيب الإلكتروني $4s^2 [Kr]$ ثم تظهر العناصر الانتقالية مرة أخرى إذ أن العناصر ذات الأعداد الذرية من ٣٩ وحتى ٤٧ (الفضة Ag) تمثل أيضا الملء التدريجي للفلك $4d$ مما يجعل التعريف السابق للعناصر الانتقالية ينطبق عليها. مع وجوب تطبيق قواعد هوند على عنصري المولبدنم $42Mo$ والفضة $47Ag$. وبعد ذلك عنصر الكاديوم $48Cd$ ثم العنصر الستة التي يتم فيها الملء التدريجي للفلك $5p$ والتي تنتهي بغاز الزينون $54Xe$.

بعد عنصري السيزيوم $55Cs$ والباريوم $56Ba$ يظهر عنصر اللانثانم $57La$ الذي له التركيب الإلكتروني



ولكن ابتداء من عنصر السيريوم $58Ce$ يبدأ ملء الفلك $4f$ لتظهر متسلسلة من ١٤ عنصر تلي عنصر اللانثانم حتى عنصر اللوتيتيوم $71Lu$ تعرف باسم عناصر اللانثانيدات نظرا لتشابهها الكيميائي مع عنصر اللانثانم وكذلك يطلق عليها اسم العناصر الأرضية النادرة. وبعد هذه العناصر تعود العناصر الانتقالية مرة أخرى للظهور ابتداء من عنصر الهافنيوم $72Hf$ حتى الذهب $79Au$ ثم عنصر الزئبق $80Hg$ ثم ستة عناصر يتم فيها ملء الفلك $6p$ تدريجيا لتنتهي الدورة السادسة بالغاز الخامل الرادون $86Rn$.

تبدأ الدورة السابعة بعنصر الفرانسيوم $87Fr$ ثم عنصر الراديوم $88Ra$ ثم عنصر الأكتينيوم $89Ac$ الذي يتشابه تركيبه الإلكتروني مع اللانثانم وبعده عنصر الثوريوم $90Th$ الذي هو بداية متسلسلة الأكتينيدات وهي أيضا الأربعة عشر عنصرا التي تلي الأكتينيوم والتي تتشابه معه في الخواص الكيميائية والتي تنتهي بعنصر اللورنسيوم.

وأخيرا من الواجب التنويه على النقطتين التاليتين.

- ١- العناصر التي تلي عنصر اليورانيوم $92U$ ليس لها وجود في الطبيعة وهي عناصر صناعية حضرت في معامل أبحاث الدراسات النووية. وكذلك عنصري التكنيتيوم $43Tc$ والبروميثيوم $61Pm$.
- ٢- العناصر التي لها عدد ذري أكبر من ٨٣ أي العناصر ما بعد اليزموت $83Bi$ ليس لها أي نظير مستقر أي أنها جميعا عناصر مشعة حتى تلك التي تسبق اليورانيوم فهي عناصر موجودة في الطبيعة ولكنها مشعة.

انتهى