جامعة الإخوة منتوري قسنطينة 1

كلية العلوم الدقيقة

هيكل علوم المادة

محاضرات مادة الكيمياء 1

الجزء الثالث

الميكانيك الموجي

للأستاذ كمال مجروبي

2020 -2021

النموذج الموجي

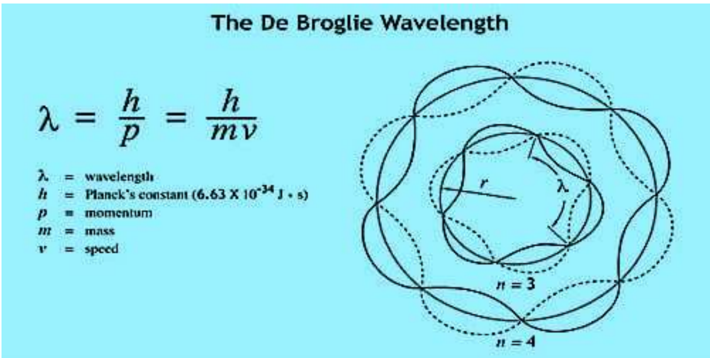
1. المظهر الموجي للمادة

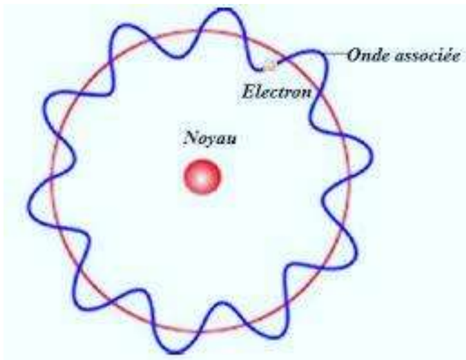
هناك مظهران للضوء: موجي (λ) و جسيمي $(E = h\upsilon)$، أرفق de Broglie لكل دقيقة متحركة موجة طولها $\lambda = \frac{h}{mv}$ وبالتالي عمم الازدواجية: موجة - جسيم .

Louis de Broglie
1892 - 1987

	الضوء	الدقيقة
الطبيعة الموجية	λ, υ	$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$
الطبيعة الجسيمية	$E = h\upsilon$	$E_C = \frac{1}{2}mv^2$

يمكننا أن نرفق لكل إلكترون موجة . هذه الفرضية تسمح بإيجاد شرط التكميم الذي وضعه بور. من أجل مدار دائري نصف قطره n $r_n = 0,53\ n^2$. الموجة المواكبة لابد أن تكون مستقرة.





طول الدائرة يساوي :

$$2\pi r_n = n\lambda$$

$$2\pi r_n = n\lambda = n\frac{h}{mv}$$

$$mvr_n = n\frac{h}{2\pi}$$ (فرضية بور)

Niels Bohr
1885 - 1962

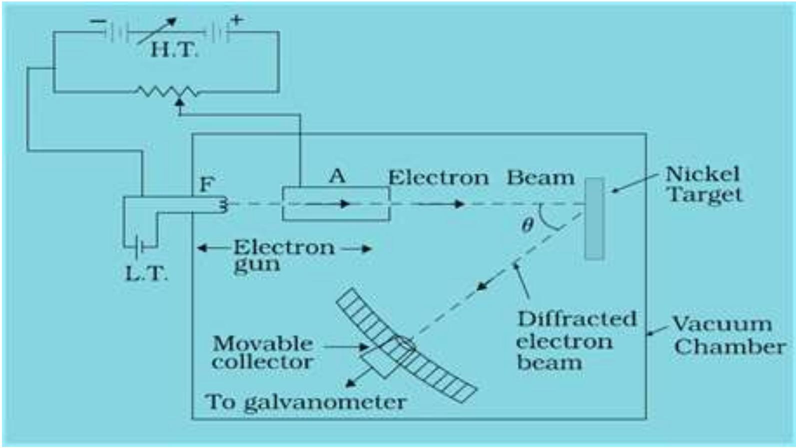
في حالة موجة مستقرة كل نقاط الوسط ترتد بطور ثابت $\varphi = \frac{\pi}{2}$ بسعات مختلفة. كل نقطة تحتفظ بحركتها حيث لا يكون انتشار للحركة و لا يكون انتقال للطاقة.

2. التحقق التجريبي لفرضية Louis de Broglie :

تجربة: Davison و Germer

Davisson - Germer
1881 – 1958 1896 – 1971

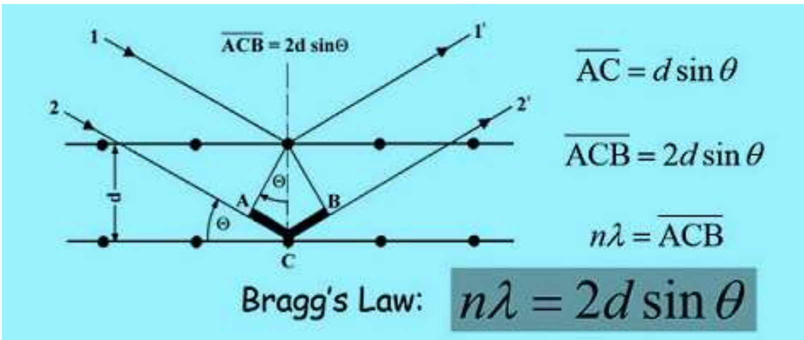
حقق Davison و Germer سنة 1927 تجربة انعراج الإلكترونات بواسطة بلورة Ni وبينا أن حزمة الإلكترونات لها مظهر موجي. تجربة الانعراج هذه مماثلة لتجارب انعراج أشعة X حيث نعلم أنها موجات كهرومغناطيسية.



تعليق على التجربة: تصطدم حزمة من الإلكترونات ببلورة Ni، لو كان للإلكترونات مظهر جسيمي فقط لأضحى مسارها مستقيما.
تحليل الحزمة المنعرجة وفق θ تبين وجود قيمة عظمى تحقق علاقة Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Lawrence Bragg
1890 - 1971



d هي المسافة بين مستوى الشبكات المتوازية، n عدد صحيح و λ طول الموجة المرافقة للإلكترونات المحسوب بعلاقة de Broglie

$$U = 100\ \text{volt};\ \frac{1}{2} = mv^2 = eU \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2eU}{m}}$$

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mU}} = 1,23.10^{-10}\ m = 1,23\ \text{Å}$$

هذا الطول يوافق أطوال الأمواج الكهرومغناطيسية لأشعة X وللبلورات إلى المسافات العادية بين الأيونات في الشبكة البلورية.

ملاحظة: هذا لا يدل أن الإلكترونات تارة تكون دقائق وتارة أخرى تكون موجة أو تكون موجة و دقيقة، ولكن في غياب نظرية موحدة في شأنها نعتبرها إما دقائق وإما موجات حسب الظواهر المدروسة.

3. مبدأ الارتياب: Heisenberg

على خلاف الميكانيك الكلاسيكي حيث في مسار دقيقة الوضعية والسرعة معلومتان بدقة عند اللحظة t ، يرتكز الميكانيك الموجي على مبدأ الارتياب : لا يمكن معرفة في آن واحد وضعية وكمية الحركة لدقيقة بدقة متناهية.

دقيقة تتحرك على المحور ox (p = mv: كمية الحركة). وضع Heisenberg المتراجحات التالية :

$$\Delta p . \Delta x \geq \frac{h}{2\pi}$$

$$\Delta E . \Delta t \geq \frac{h}{2\pi}$$

Werner Heisenberg
1901 – 1976

- نلاحظ أن هذا المبدأ ليس له أهمية في السلم العياني لصغر قيمة h وله معنى في السلم المجهري.
- مفهوم الارتياب غير مرتبط بأخطاء القياس أو بطرق القياس ولا بالأجهزة المستعملة ولكن تفرضه الطبيعة الفيزيائية للظاهرة (ازدواجية موجة - جسيم).
- نستنتج من هذا المبدأ أن مفهوم المسار الإلكتروني لا يمكن أن يتواجد في السلم الذري لأن $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ معدومة (النقطة M مثبتة عند اللحظة t) فإن هذا يؤدي إلى قيم v_x , v_y, v_z غير محددة.

مثال: انطلاقا من نموذج بور للهيدروجين في حالته الأساسية حدد طول الموجة المواكبة للإلكترون، الارتياب على السرعة إذا علمت ان $\Delta x = 0,001$. ماذا تستنتج؟

$$\lambda = 2\pi r_n \; ; \;\; n = 1; \; r_1 = 0,53 \text{Å}$$
$$\lambda = 2 \times 3,14 \times 0,53 = 3,3 \text{ Å}$$
$$\Delta x . \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}; \;\; p = mv \Rightarrow \Delta(mv) = m\Delta v + v\Delta m = m\Delta v \;\; ; \;\; (\Delta m = 0)$$
$$\Delta x . m\Delta v \geq \frac{h}{2\pi} \Rightarrow \Delta v \geq \frac{h}{2\pi m \Delta x} = \frac{6,62.10^{-34}}{2 \times 3,14 \times 9,1.10^{-31} \times 10^{-13}}$$

$$\Delta v \geq 1,1.10^{9} \; m.s^{-1} \text{ !!!!!!}$$

قيمة الارتياب على السرعة تتعدى قيمة سرعة الضوء وهذا مستحيل بالطبع.

4. دالة الموجة

دالة رياضية يرمز لها $\psi = (x, y, z, t)$ ، تميز سلوك الإلكترون عند النقطة $M(x, y, z)$ ، عند اللحظة t .

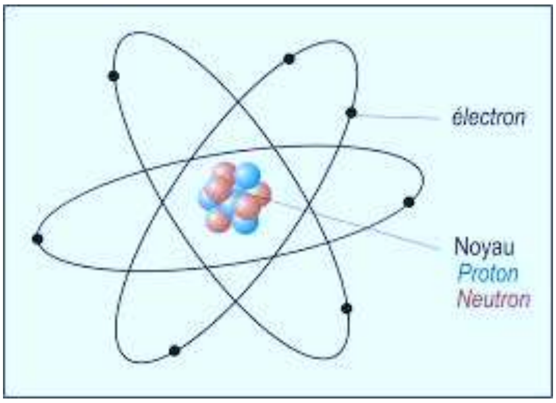
4-1- مربع دالة الموجة ψ^2

له معنى فيزيائي، حيث $dP = \psi^2 dV$ تمثل احتمال وجود الإلكترون عند اللحظة t في الحجم العنصري $dV = dxdydz$ حول النقطة $M(x, y, z)$. ψ^2 هي كثافة احتمال وجود الإلكترون. يجب على الدالة ψ^2 أن تحقق بعض الشروط الفيزيائية.

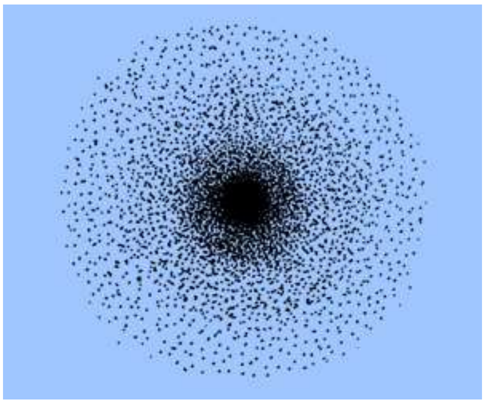
- تكون مستقرة
- تكون نظامية (شرط التسوية): احتمال وجود الإلكترون في كل الفضاء يساوي: $\iiint \psi^2 dV = 1$

4-2- التفسير الفيزيائي لهذا المفهوم

في الميكانيك الموجي ليس للإلكترون مدار ولكن فقط احتمال الوجود في نقطة ما من الفضاء. إذا افترضنا أنه يمكن أن نصور لعدة مرات ذرة الهيدروجين في حالتها الأساسية مثلا ذرة بور فإن هذا يؤدي إلى مشاهدة مدار دائري، بينما في حالة الذرة الكمية فإن هذا يؤدي إلى مشاهدة سحابة إلكترونية شدتها هو تمثيل لكثافة احتمال وجود الإلكترون ψ^2.



ذرة بور



الذرة الكمية

مثال فيمان

Richard Feynman
1918 - 1988

عندما تحوم فراشة حول مصباح مشتعل لا تكون دائما على نفس المسافة منه ولكن دوما قريبة منه. نستطيع أن نقوم بأخذ عدة صور فوتوغرافية للفراشة والمصباح ثم نقوم بفرزها ووضع معا تلك التي تكون فيها الفراشة على مسافة معينة من المصباح (5 سم ، 10 سم ، 15 سم). نجد أن كل ما كانت المسافة صغيرة كلما كانت الصور كثيرة. مسار الفراشة غير منتظم وغير متوقع ولكن احتمال وجودها عند لحظة معينة على مسافة ما من المصباح يكون كبيرا كلما كانت هذه المسافة صغيرة. إذا كانت 150 صورة فوتوغرافية على 1000 المتحصل عليها تبين أن الفراشة على 10 سم من المصباح فإن احتمال وجودها على هذه المسافة هو 1000:150 = 0,15 (هناك 15% من الحظ لإيجادها). احتمال وجودها على 25 سم من المصاح سيكون يساوي 0,02 (% 2) فقط إذا كانت هناك 20 صورة فوتوغرافية متحصل عليها من 1000 على هذه المسافة. احتمال وجود الفراشة داخل حجم معين يؤول إلى الواحد إذا كان هذا الحجم كبيرا. بصفة مماثلة في النموذج الموجي للذرة نكتفي فقط بمعرفة احتمال وجود الإلكترون في نقطة معطاة من الفضاء حول النواة.

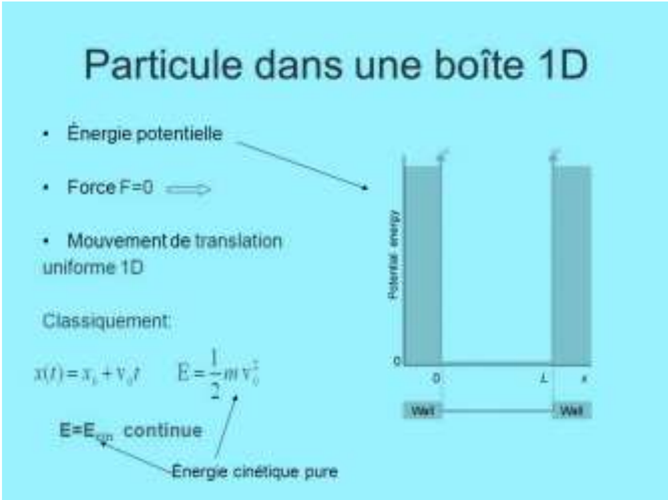
5- معادلة Schrödinger : المحطات الذرية

Schrödinger
1887-1961

- **الميكانيك الكلاسيكي: حركة دقيقة داخل علبة طولها L**

في كل لحظة وضعية الدقيقة محددة بدقة، تقوم الدقيقة بحركة ذهاب وإياب داخل علبة طولها L تنتقل بأية سرعة v وطاقتها الحركية E_C تستطيع أن تأخذ أي قيمة معطاة بالعلاقة:

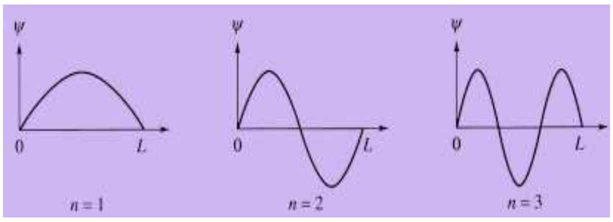
$$E_C = \frac{1}{2}mv^2$$

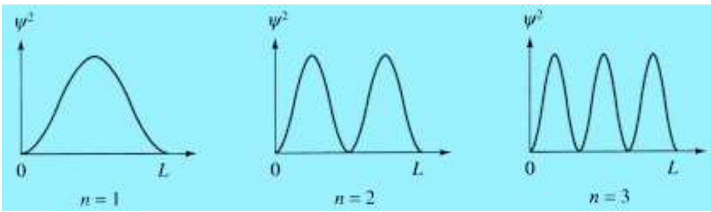


حركة دقيقة داخل علبة طولها L

- **الميكانيك الكمي**

نمثل الدقيقة بموجة دالتها الرياضية ψ وبالتالي وضعيتها غير محددة عند لحظة معينة.





الدالة ψ **الدالة ψ^2**

تعليق: في الميكانيك الكلاسيكي اللغة كانت دقيقة و المعلومات على الدقيقة كانت كاملة، بينما في الميكانيك الموجي اللغة صارت احتمالية و المعلومات على الدقيقة اصبحت ناقصة. ما يهم الان هو معرفة المناطق من الفضاء التي تكون فيها ψ^2 منعدمة، فلا داعي اذن للبحث عن الالكترون فيها ، و تلك التي تكون فيها ψ^2 لها قيمة كبيرة، اي ان احتمال وجود الالكترون فيها يكون كبيرا.

دراسة معادلة Schrödinger لدقيقة تتحرك على محور ox:

الدالة الرياضية للموجة المواكبة للدقيقة تكون من الشكل:

$$\psi(x) = A \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \cos \omega t$$

نشتق مرتين هذه الدالة:

$$\frac{d\psi(x)}{d(x)} = \frac{2\pi}{\lambda} A \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \cos \omega t$$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} A \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \cos \omega t$$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi(x)$$

نعوض λ بما يساويها في علاقة *de Broglie*: $\lambda = \frac{h}{mv}$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi(x) = -\frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \psi(x)$$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} == -\frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(\frac{1}{2} m v^2\right) \psi(x)$$

الطاقة الحركية تكتب بدلالة الطاقة الكلية و الكامنة: $\frac{1}{2} m v^2 = E - V$

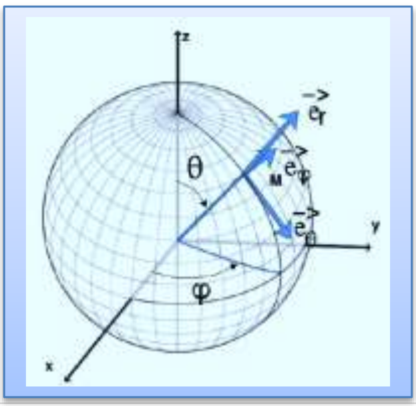
$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi(x)$$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi(x) = 0$$

حل هذه المعادلة المطبق على ذرة الهيدروجين يظهر عدد مسموح للثنائية ψ_i و E_i حلولا مميزة بواسطة أعداد كمية. حلول دوال الموجة ψ_i تدعى محطات ذرية مربعها يمثل كثافة احتمال وجود الإلكترون الموافقة لمستوى طاقوي E_i.

1-5 المستويات الطاقوية - المحطات الذرية.

نظرا لهندسة الذرة نستعمل الإحداثيات الكروية r, θ, φ حيث $\psi(x, y, z)$ تتحول إلى $\psi(r, \theta, \varphi)$. حل معادلة Schrödinger يكون بدقة فقط الا في حالة الهيدروجين وأشباهه.



r : المسافة من المبدأ (طول OM من 0 إلى ∞)

θ : زاوية OM مع المحور oz (تتغير θ من 0 إلى π)

φ : زاوية مسقط OM في المستوى xoy مع المحور ox(تتغير φ من 0 إلى 2π)

في هذه الشروط عبارة دالة الموجة $\psi(r,\theta,\varphi)$ توضع على شكل جداء طرفين مستقلين :

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r).Y(\theta,\varphi)$$

R(r) تتعلق فقط بالمتغير r هي دالة أو مركبة قطرية و $Y(\theta,\varphi)$ تتعلق فقط بالمتغيرين θ و φ هي دالة أو مركبة زاوية. لكل محط ذري O.A نرفق له طاقة :

$$E_n = -\frac{13{,}6\, Z^2}{n^2}\, ev$$

2-5 الاعداد الكمية:

- العدد الكمي الاساسي n : يعرف حجم المحط الذري (السحابة الالكترونية) او طبقة الكترونية. طاقة المستويات الطاقوية تتعلق بالعدد الكمي n $n = 1, 2, 3, \dots \dots \dots \dots \dots \infty$
- العدد الكمي الثانوي l: يعرف شكل المحط الذري (شكل السحابة الالكترونية) او تحت الطبقة الالكترونية يتعلق بالعدد الكمي الاساسي حيث:

$$0 \le l \le n-1$$

$$n = 1, l = 0;\ \ n = 2, l = 0, l = 1$$

في النموذج الموجي العزم الحركي الزاوي يتعلق بالعدد الكمي الثانوي l ، في نظرية بور كان العزم الحركي الزاوي يتعلق بالعدد الكمي n.

العدد الكمي الثانوي l يمكن ان يأخذ القيمة صفر، و عليه يكون العزم الحركي لذرة الهيدروجين في الحالة الاساسية منعدما.

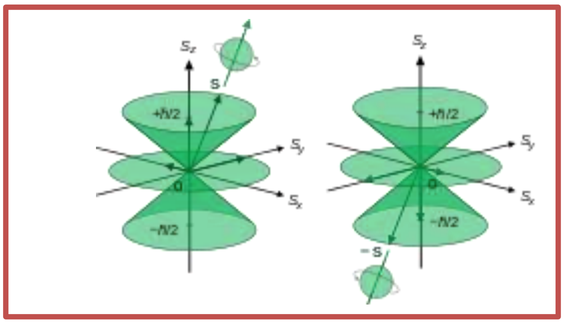
- العدد الكمي المغناطيسي m: يعرف عدد اتجاهات المحطات الذرية في الفضاء. يتعلق بالعدد الكمي الثانوي حيث:

$$-l \le m \le +l$$

من اجل كل قيمة للعدد الكمي الثانوي l هناك $2l+1$ قيمة للعدد الكمي المغناطيسي.

$l = 0, m = 0$: قيمة واحدة

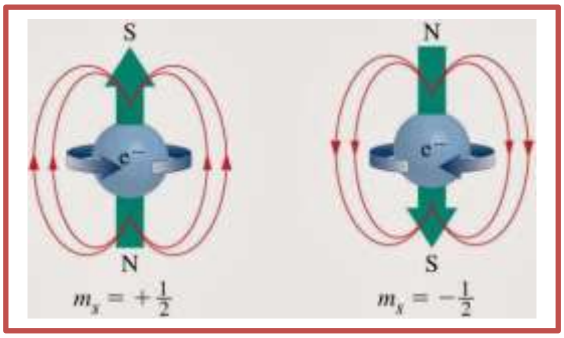
$l = 1, m = -1, 0, +1$: ثلاث قيم



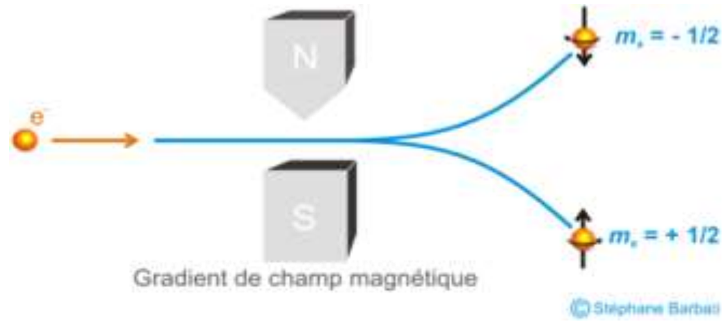
اتجاهات المحطات الذرية 2p

- العدد الكمي المغزلي s: لهذا العدد قيمتان $s = -½$ او $s = +½$

الإلكترون له حركة حول نفسه في نفس اتجاه حركته حول النواة $s = +½$، و حركة حول نفسه عكس اتجاه حركته حول النواة $s = -½$. مقام هذا الكسر يعبر عن حالتين وبسطه يعبر عن حالة من هاتين الحالتين.



- تجربة Stern et Gerlach



1889 -1979 & 1888 - 1969

نمرر على ذرات الفضة حقلا مغناطيسيا غير منتظم وفي الاتجاه الشاقولي. ذرات الفضة في حالتها الاساسية لها عزم حركي وعزم مغناطيسي مداري معدومين وعليه حزمة ذرات الفضة لن تتأثر بالحقل المغناطيسي، ولكن التجربة تبين ان هذه الحزمة تنفصل الى قسمين (كما هو موضح في الشكل اعلاه) يعزى ذلك الى وجود عزم حركي ذاتي للإلكترون.

- ملاحظة: الثلاثية n, l, m تعرف محطا ذريا، $\psi_{n,l,m}$ تصف حالة الذرة.

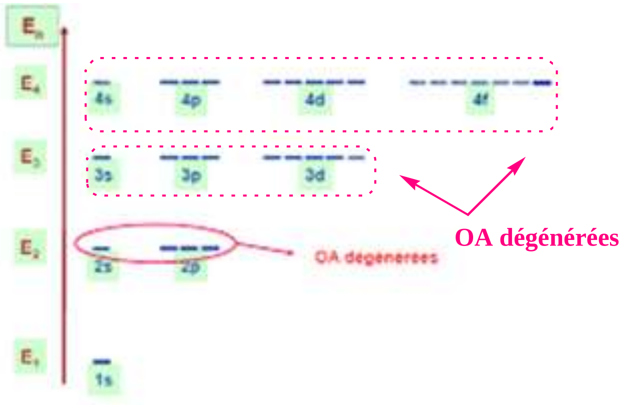
5-3 تسمية المحطات الذرية:

$l = 0$ المحط الذري s، $l = 1$ المحط الذري p، $l = 2$ المحط الذري d، $l = 3$ المحط الذري f

مثال:

دالة الموجة	اسم المحط الذري	m	l	n
$\psi_{1,0,0}$	1s	0	0	1
$\psi_{2,0,0}$	2s	0	0	2
$\psi_{2,1,0}$	$2p_z$	0	1	
$\psi_{2,1,-1}$	$2p_y$	-1		
$\psi_{2,1,+1}$	$2p_x$	+1		

اصطلاحا: (m = -1 المحط p_y), (m = 0 المحط p_z), (m = +1 المحط p_x)



ملا حظة : بمأن طاقة المستويات تتعلق فقط بالعدد الكمي الاساسي n في حالة الهيدروجين واشبا هه فإن عدة حالات مختلفة للذرة (n, l, m) يمكن أن تكون لها نفس الطاقة، نقول أن هذه الحالات متدنية(États dégénérés). كل قيمة للعدد n هناك n^2 حالة ممكنة (أو محط ذري)

(n = 4 ; 4^2 = 16 O.A)،(n = 3 ; 3^2 = 9 O.A)،(n = 2 ; 2^2 = 4 O.A)، (n =1 ; 1 O.A)

قيم n	قيم l	اسم تحت الطبقة الالكترونية	قيم m	عدد المحطات الذرية $O.A$ (التدني)	عدد المحطات الذرية $O.A$ لذرة الهيدروجين
1	0	1s	0	1	1
2	0	2s	0	1	
	1	2p	-1, 0, +1	3	4
3	0	3s	0	1	
	1	3p	-1, 0, +1	3	9
	2	3d	-2,-1, 0, +1, +2	5	
4	0	4s	0	1	
	1	4p	-1, 0, +1	3	16
	2	4d	-2,-1, 0, +1, +2	5	
	3	4f	-3,-2,-1, 0, +1, +2, +3	7	

4-5 العبارة التحليلية للمحطات الذرية:

معالجة معادلة Schrödinger تعطينا العبارات التحليلية للمحطات الذرية لذرة الهيدروجين و اشباهه على شكل

$$\psi\,(r,\theta,\varphi) = R(r).Y(\theta,\varphi)$$

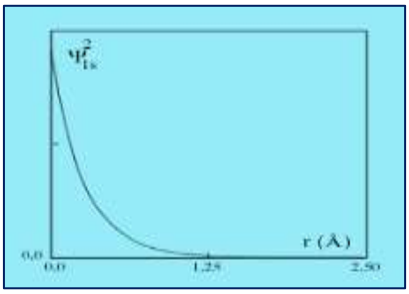
Orbitale	$\psi\,(r,\theta,\varphi)$	R(r)	$Y(\theta,\varphi)$
1s	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}.\frac{1}{\sqrt{\pi}}.e^{\frac{-Zr}{a_0}}$	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}.e^{\frac{-Zr}{a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2s	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{1}{\sqrt{32\pi}}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right).e^{\frac{-Zr}{2a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right).e^{\frac{-Zr}{2a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
$2p_z$	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{1}{\sqrt{32\pi}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right).e^{\frac{-Zr}{2a_0}}.\cos\theta$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right).e^{\frac{-Zr}{2a_0}}$	$\left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{1}{2}}.\cos\theta$

6المحطات s لذرة الهيدروجين واشباهه.

نلاحظ أن الدالة الزاوية للمحطات s ثابتة. قيم الدالة ψ لهذه المحطات مستقلة عن θ و φ وتتعلق فقط بالمتغيرr، لها نفس القيم في كل الاتجاهات على مسافة r معطاة عن النواة أو في كل نقاط كرة نصف قطرها r متمركزة على النواة. المحطات s تمثل تناظر كروي.

1-6 المحط 1s

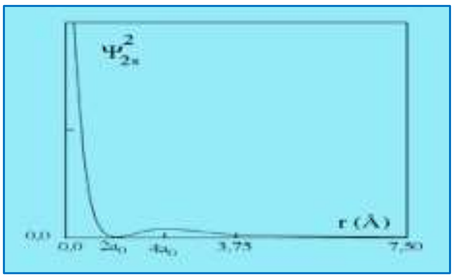
كثافة احتمال الوجود لإلكترون 1s عظمى على النواة وتتناقص بصفة مستمرة حتى ∞ .



ψ^2_{1s} لذرة الهيدروجين

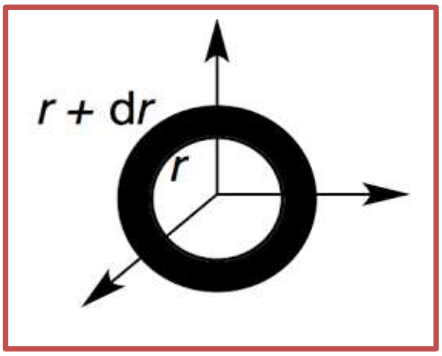
2-6 المحط 2s

عبارة دالة الموجة ψ للمحط 2s تبين أن المركبة الزاوية مثل المحط 1s ثابتة مثل كل المحطات ns والتي تمثل تناظر كروي. كثافة احتمال الوجود لإلكترون 2s عظمى على النواة ومنعدمة في ∞ و $r = \dfrac{2a_o}{Z}$ على هذه المسافة من النواة الدالة تمثل عقدة. الكرة التي نصف قطرها $r = \dfrac{2a_o}{Z}$ هي كرة عقدية. بالنسبة لذرة الهيدروجين $r = 2a_0$ تمثل نقطة عقدية أو الكرة التي نصف قطرها $r = 2a_0$ تمثل كرة عقدية.



ψ^2_{2s} لذرة الهيدروجين

7- الكثافة القطرية :



عوض أن نبحث عن احتمال وجود الإلكترون في نقطة معينة على مسافة r من النواة،
بإمكاننا أن نتساءل عن احتمال وجوده في أي نقطة على مسافة r من النواة
(أو في أي نقطة من مساحة كرة نصف قطرها r متمركزة على النواة).
هذه المعلومة مهمة اثناء تكوين رابطة بين ذرتين تقترب
كل واحدة من الأخرى في أي اتجاه. احتمال وجود الإلكترون داخل الحجم
العنصري dv بين كرتين نصف اقطارها r وr + dr

$$dP = \psi^2 dV$$

$$V = \frac{4\pi r^3}{3} \Rightarrow dV = 4\pi r^2 dr$$

$$dP = \psi^2 . 4\pi r^2 dr$$

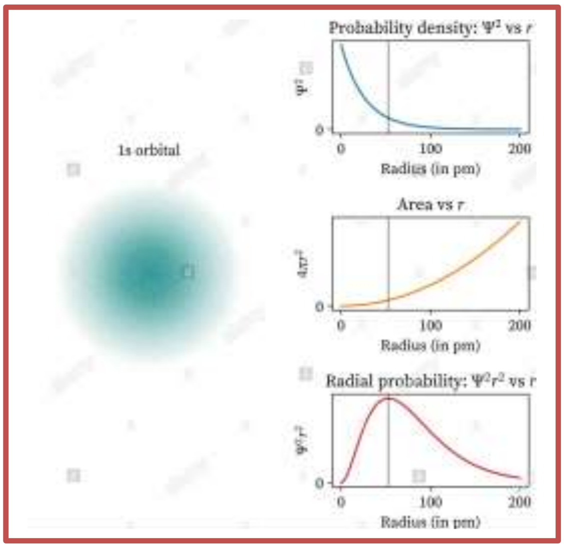
$$\frac{dP}{dr} = \psi^2 . 4\pi r^2 dr$$

$$D(r) = \frac{dP}{dr} = \psi^2 . 4\pi r^2$$

$D(r)$ تدعى الكثافة القطرية لاحتمال الوجود.

ψ^2 و $4\pi r^2$ تتغير في إتجاه معاكس بدلالة r. $4\pi r^2$ تنعدم من أجل r = 0 و ψ^2 تنعدم من أجل $r = \infty$. الكثافة القطرية منعدمة على النواة وفي ∞ لكن بين هاتين القيمتين توجد قيمة عظمى $r = a_{0/z}$

بالنسبة لذرة الهيدروجين $Z = 1, r_p = a_0 = 0,53$ Å



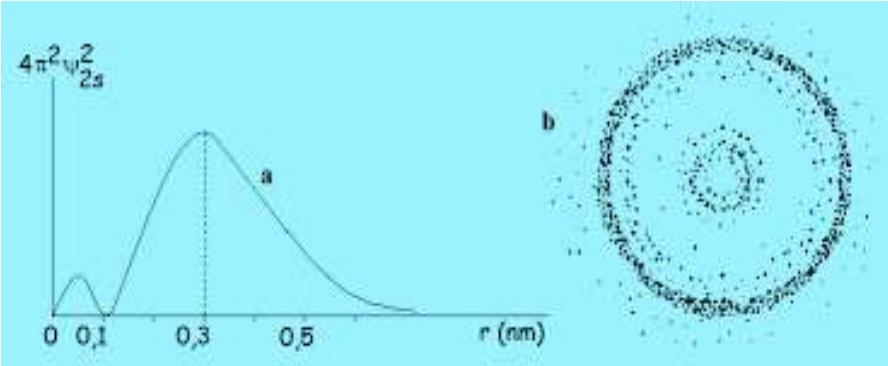
الكثافة القطرية للمحط 1s لذرة الهيدروجين :

$$D(r) = 4\pi r^2 . \psi_{1s}^2$$

الكثافة القطرية للمحط 2s لذرة الهيدروجين :

$$D(r) = 4\pi r^2 . \psi_{2s}^2$$

الكثافة القطرية منعدمة على النواة و في ∞ و منعدمة ايضا على الكرة العقدية التي نصف قطرها $r = 2a_0$ وتوجد قيمتان عظمتان، واحدة داخل والأخرى خارج الكرة العقدية. توجد منطقتين في الفضاء احتمال وجود الإلكترون كبيرا.



ملاحظة :

توجد مساحات عقدية وهي مساحات كروية ذات نصف قطر معرف من أجل:

$$\frac{dP}{dr} = 0$$

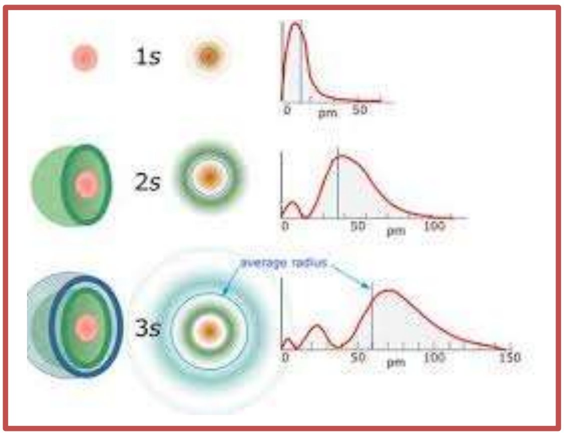
عدد المساحات العقدية القطرية يساوي $n - l - 1$.

مثال :

بالنسبة للمحط 1s لا توجد مساحة عقدية: $n = 1, l = 0 \Rightarrow 1 - 0 - 1 = 0$

بالنسبة للمحط 2s توجد مساحة عقدية واحدة : $n = 2, l = 0 \Rightarrow 2 - 0 - 1 = 1$

بالنسبة للمحط 3s توجد مساحتان عقديتان: $n = 3, l = 0 \Rightarrow 3 - 0 - 1 = 2$



8- المحطات p

1-8 المحط $2p_z$

المركبة الزاوية تتعلق فقط بالمتغير θ و مستقلة عن φ ومنه احتمال وجود الإلكترون ليس نفسه في كل الاتجاهات حول النواة. وله تناظر محوري حول المحور oz . المركبة $Y(\theta,\varphi)$ تتعلق بالمتغير φ إذن لها نفس القيمة في كل النقاط الموافقة للعرض θ لكل معطاة مهما كان الطول φ .

لدينا :
$$Y_{1,0}(\theta,\varphi)=\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}.\cos\theta$$

$$\theta=0^o \;;\; Y_{1,0}(0^o,\varphi)=0{,}48 \;;\; Y_{1,0}^2(0^o,\varphi)=0{,}23$$

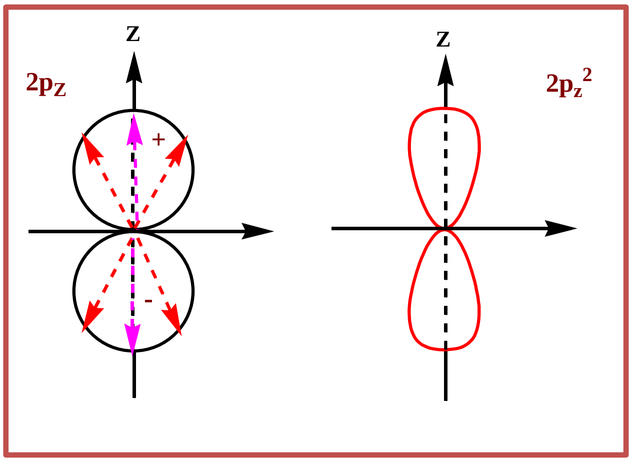
$$\theta=10^o \;;\; Y_{1,0}(10^o,\varphi)=0{,}47 \;;\; Y_{1,0}^2(10^o,\varphi)=0{,}22$$

$$\theta=90^o \;;\; Y_{1,0}(90^o,\varphi)=0 \;;\; Y_{1,0}^2(90^o,\varphi)=0$$

$$\theta=180^o \;;\; Y_{1,0}(180^o,\varphi)=-0{,}48 \;;\; Y_{1,0}^2(180^o,\varphi)=0{,}23$$

كل قيمة للمركبة $Y(\theta,\varphi)$ أو $Y_{1,0}^2(\theta,\varphi)$ توافق طويلة شعاع، نوصل رؤوس الأشعة ببعضها فنتحصل فصين كرويين كما هو موضح في الشكل ادناه.

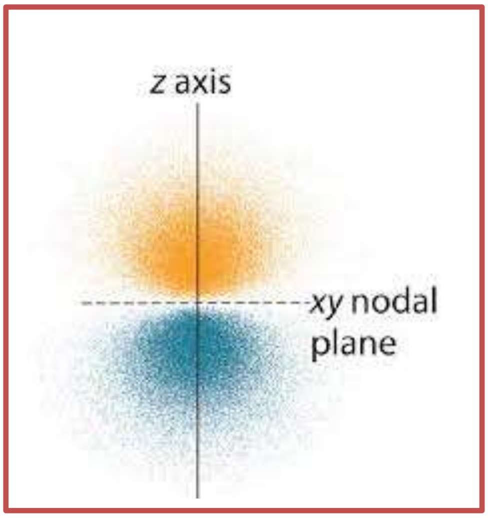
قيم $Y_{1,0}^2(\theta,\varphi)$ اقل من قيم $Y(\theta,\varphi)$ ومنه حجم المحط $2P_z^2$ اقل من حجم المحط $2P_z$



من أجل $\theta=\frac{\pi}{2}$ ، $Y_{1,0}^2(\theta,\varphi)=0$ المستوى العقدي (plan nodal) هو المستوى xoy العمودي على محور التناظر oz

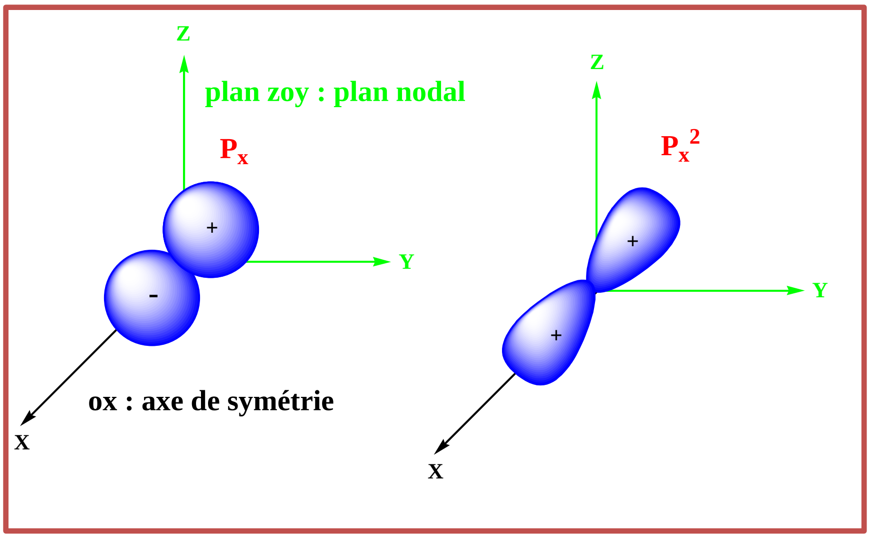
(Axe de symétrie oz)

احتمال وجود لإلكترون المحط $2P_z$ تكون عظمى على المحور oz (θ =0°,θ = π)، وتقل على جانبي هذا المحور ومعدومة على المستوى العمودي على المحور oz.



2-8 المحط $2p_x$

المركبة الزاوية لهذا المحط من الشكل: $Y_{1,1}(\theta,\varphi) = A\sin\theta\cos\varphi$ حيث $A = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$



يمثل المحور ox محورا للتناظر بالنسبة للمحط P_x

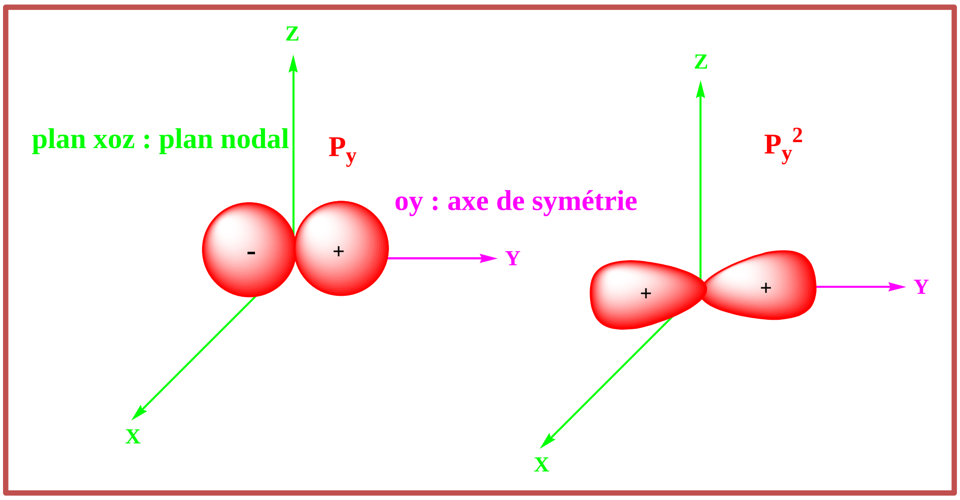
$$Y_{1,0}^2(\theta,\varphi) = A^2\sin^2\theta\cos^2\varphi = 0$$

ومنه إما: $\cos\varphi = 0 \Rightarrow \varphi = \frac{\pi}{2}$ أو $\sin\theta = 0 \Rightarrow \theta = 0$

المستوى zoy العمودي على المحور ox هو مستوى عقدي.

3-8 المحط $2p_y$

$Y_{1,-1}(\theta,\varphi) = B\sin\theta\sin\varphi$: **حيث:** $B = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$

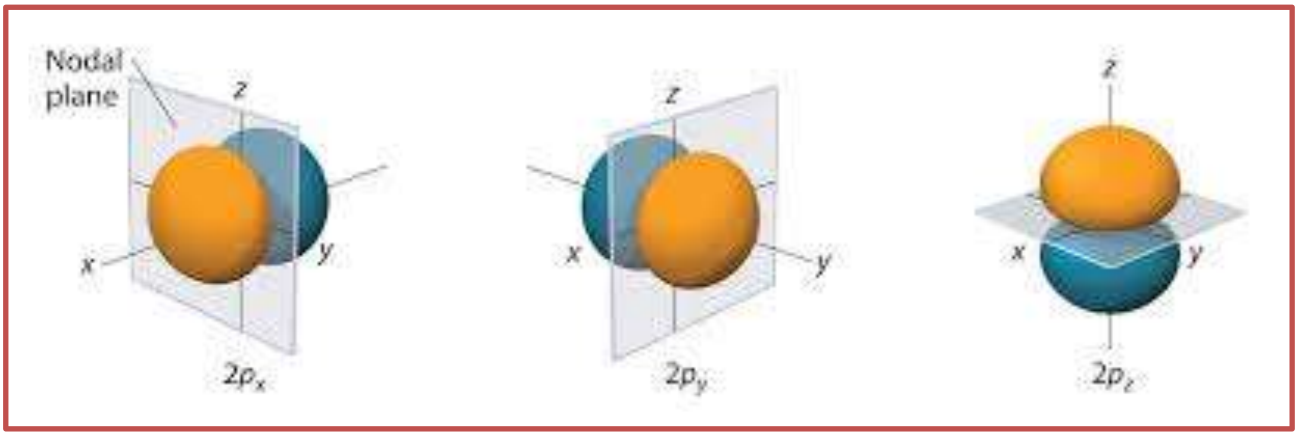


يمثل المحور oy محورا للتناظر بالنسبة للمحط P_y

$$Y^2_{1,-1}(\theta,\varphi) = B^2\sin^2\theta\sin^2\varphi = 0$$

ومنه إما: $\sin\theta = 0 \Rightarrow \theta = 0$ أو $\sin\varphi = 0 \Rightarrow \varphi = 0$

المستوى xoz العمودي على المحور oy هو مستوى عقدي.



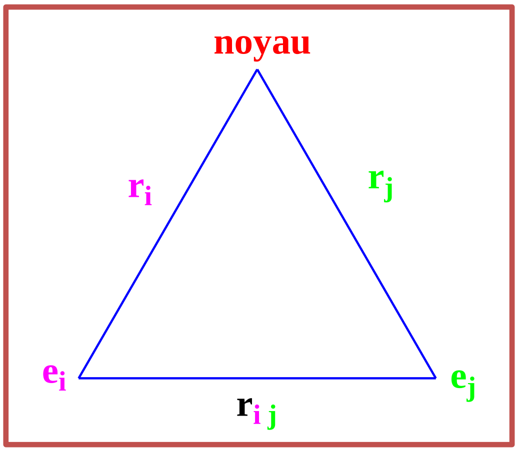
المحطات الذرية 2p

9 - ذرة عديدة الإلكترونات:

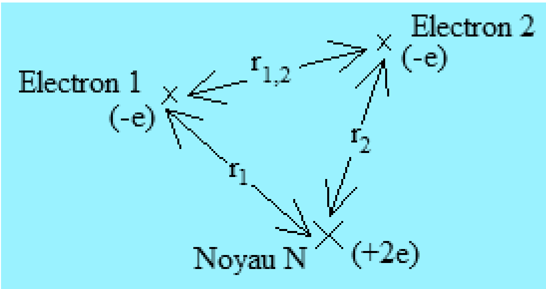
- صعوبة المشكلة :

- تأثير نواة (+Ze) - إلكترون i بدلالة r_i
- تأثير نواة (+Ze) - إلكترون j بدلالة r_j
- تأثير الإلكترون i - الإلكترون j بدلالة r_{ij}

حتى في حالة ذرة الهيدروجين لا تحل معادلة Schrödinger بدقة بسبب r_{ij}



- حالة ذرة الهليوم (نظاما يتكون من الكترونيين)



لدينا دالة الموجة $\psi_{1,2} = \psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$

$$dP = \psi_{1,2}^2 dV_1 dV_2$$

r_{12} يمنعنا من فصل المتغيرات على شكل

$$dP = \psi_1^2(x_1, y_1, z_1) dV_1 . \psi_2^2(x_2, y_2, z_2) dV_2$$

وبالتالي العودة إلى دوال موجة وحيدة الإلكترونات.

1. التقريب الأول : إهمال التدافعات الإلكترونية.

نفرض أن الإلكترونات مستقلة عن بعضها :

$$dP = dP_1 dP_2 = \psi_1^2 . dV_1 . \psi_2^2 . dV_2$$

$$\psi_{1,2} = \psi_1(1) . \psi_2(2)$$

$$E_{1,2} = E_1 + E_2$$

$$E = -\frac{13,6 . Z^2}{n^2}$$

هذه الطريقة التقريبية أدت إلى قيم للمستويات الطاقوية بعيدة جدا عن القيم التجريبية

2. التقريب الثاني : توسيط التدافعات الإلكترونية : طريقة Slater

John Clarke Slater
1900 – 1976

1-9 مفهوم فعل الحجب

نمر من الهيدروجنويد He^+ إلى الذرة He نأتي من اللانهائي بإلكترون الثاني

يخضع هذا الإلكترون الثاني في كل لحظة إلى قوة جذب مكافئة لشحنة فعلية

Z_{eff} حيث: $1 < Z_{eff} < 2$

نعرف:

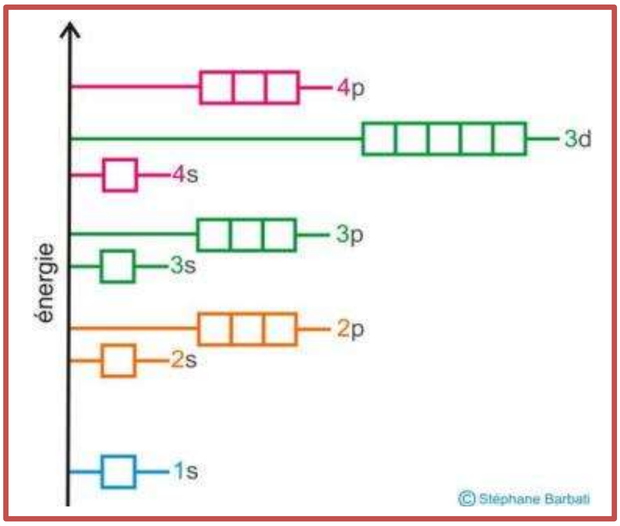
$$Z_{eff}(i) = \sum_{i \neq j} \sigma_j$$

حيث σ : فعل الحجب للإلكترونات j للإلكترون i

- الشحنة الفعلية: هي شحنة نواة خيالية التي تمارس على الإلكترون i في غياب الآخرين (الالكترونات الاخرى، الكترونات j) نفس تأثير المجموعة (نواة حقيقية + الإلكترونات الأخرى).

2-9 المحطات الذرية والمستويات الطاقوية

$$E_{n,l} = -\frac{13,6\, Z_{eff}^2}{n^2}(ev)$$



نلاحظ في حالة الذرات متعددة الالكترونات ان طاقة المستويات الطاقوية تتعلق: بالعدد الكمي n و الشحنة الفعلية تتعلق بالعدد الكمي l (فمثلا من اجل n = 2 ، لدينا قيمتين للعدد الكمي الثانوي $l = 0$ يعرف المحط 2s و $l = 1$ يعرف المحط 2p وعليه طاقة المحط 2s لا تساوي طاقة المحط 2p، هناك رفع جزئي للتدني.

عكس حالة الهيدروجنويد فإن الطاقة تتعلق فقط بالعدد الكمي n

9 -2 قواعد Slater لحساب الشحنة الفعلية

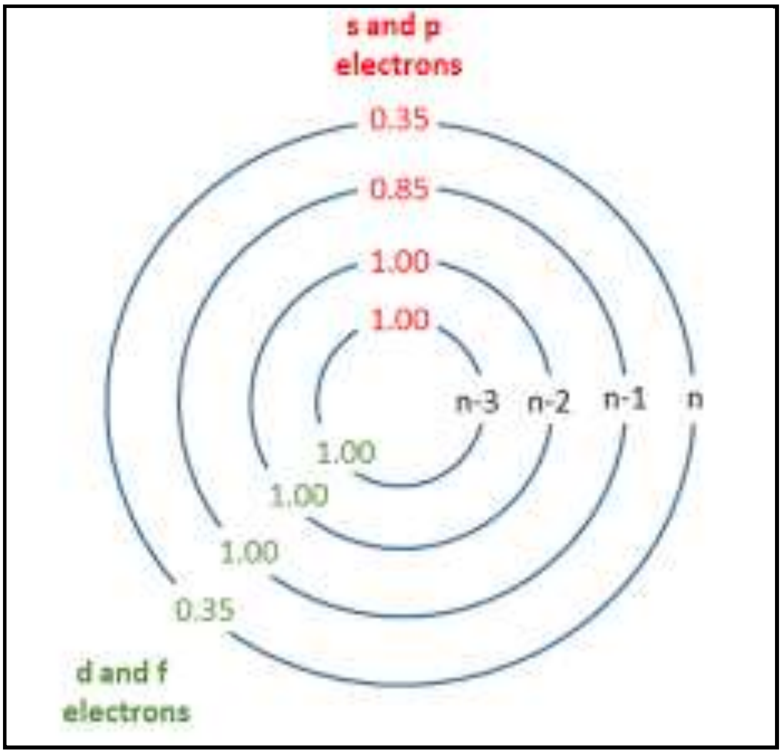
بتفكير متشابه لذرة تحتوي على Z إلكترون، كل إلكترون i يعتبر مستقلا عن الآخرين بشرط تعويض الشحنة الحقيقية Ze للنواة بشحنة فعلية Z_{eff}.

- إلكترون الطبقة n = 1 يخضع لفعل حجب ضعيف مقارنة بإلكترون الطبقة العليا.
- إلكترونان لنفس الطبقة (نفس n) لا يخضعان لنفس فعل الحجب إذا كانا ينتميان لمحطات مختلفة (l مختلف) وبالتالي Z_{eff} هي دالة للعددين n, l

المجموعة الأصلية للإلكترون	إلكترونات الطبقات n -2, n - 3	إلكترونات الطبقة n - 1	للطبقة n s, p	الأخرى d	إلكترونات f	إلكترونات الطبقات n + 1, n +2
s, p	1,00	0,85	0,35	0	0	0
d	1,00	1,00	1,00	0,35	0	0
f	1,00	1,00	1,00	1,00	0,35	0

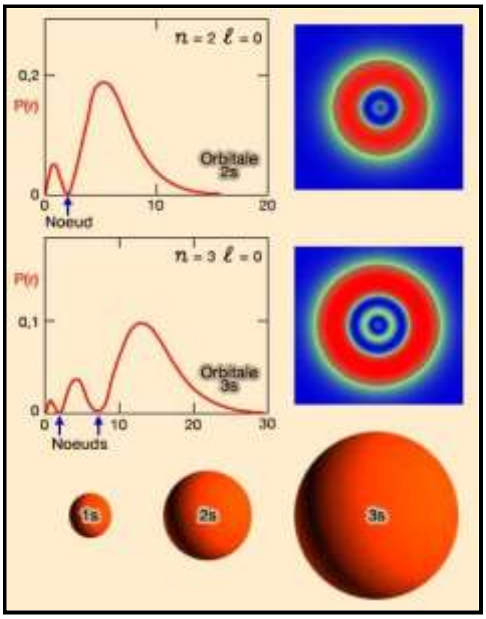
تقسم المحطات الذرية الى مجموعات :

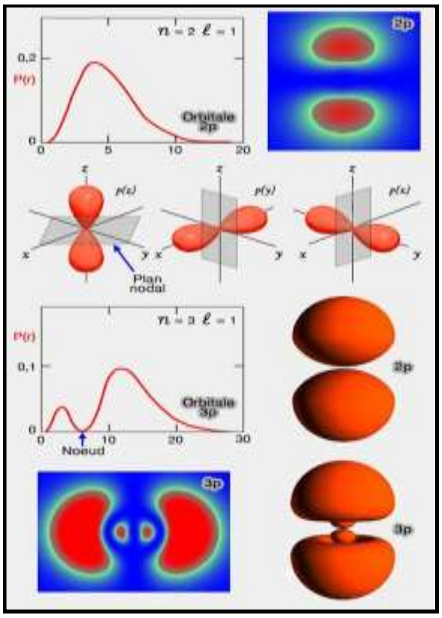
المجموعات هي: (1s), (2s, 2p), (3s, 3p), (3d), (4s, 4p), (4d), (4f)...



ملاحظة :

- **كل المحطات الذرية ns للذرات متعددة الالكترونات لها تناظر كروي.**
- **كل المحطات الذرية np للذرات متعددة الالكترونات لها تناظر محوري.**





المحطات الذرية ns

المحطات الذرية np

تمارين تطبقيه

التمرين الأول

.I

1. احسب سرعة الإلكترون على المدار الثاني لبور لذرة الهيدروجين.
2. ما هو طول الموجة المصاحبة لهذا الإلكترون.
3. احسب الارتياب على وضعية هذا الإلكترون اذا قيست السرعة بارتياب نسبي قدره 1/100 .

.II واحد غرام من جسم X سرعته m/s 50.السرعة قيست بارتياب نسبي قدره 8%. احسب طول الموجة المواكبة لهذا الجسم والارتياب على وضعيته.

الحل:

.I

1. حساب سرعة الإلكترون

$$v_2 = \frac{2{,}19.10^6}{2} = 1{,}09.10^6\ m/s$$

2. حساب طول الموجة

$$2\pi r_n = n\lambda \qquad n = 2 \qquad \Rightarrow \lambda = \frac{2\pi r_2}{2}$$

$$\lambda = 6{,}66\ \text{Å}$$

3. حساب الارتياب على وضعية

$$\Delta x . m\Delta v \geq \frac{h}{2\pi} \Rightarrow \Delta x = \frac{h}{2\pi . m\Delta \mathrm{v}}$$

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{1}{100} = 0.01 \Rightarrow \Delta v = 0.01v$$

$$\Delta x = \frac{h}{2\pi . m\Delta \mathrm{v}} = \frac{h}{2\pi . m . 0.01v}$$

$$\Delta x = \frac{6{,}62.10^{-34}}{2 \times 3{,}14 \times 9{,}01.10^{-31} \times 0.01 \times 1{,}09.10^6} = 106.3\text{Å}$$

الإلكترون موجود على المدار الثاني وعليه: $r_2 = 0{,}53.2^2 = 2.12\ \text{Å}$

الارتياب على الوضعية اكبر بكثير من قيمة r_2، ومنه لا يمكن تحديد وضعية الالكترون، طالما حددت سرعته بدقة.

.II

- حساب طول الموجة

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6{,}62.10^{-34}}{10^{-3} \times 50} = 1{,}32.10^{-32}\text{Å}$$

قيمة طول الموجة ليس له معنى الفيزيائي في المظهر العياني.

- حساب الارتياب على وضعية

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{8}{100} = 0.08 \Rightarrow \Delta v = 0.08v$$

$$\Delta x = \frac{h}{2\pi m \Delta v} = \frac{6,62.10^{-34}}{2 \times 3,14 \times 10^{-3} \times 50 \times 0,08} = 2,6.10^{-32}\ m$$

هذه القيمة ليس لها معنى الفيزيائي في المظهر العياني.

نتيجة: مبدأ الارتياب ليس له معنى الفيزيائي في المظهر العياني.

التمرين الثاني

-I

1. نعتبر إلكترونا في الحالة $4s^1$ ، ما هي الأعداد الكمية الأربعة التي تمثل هذه الحالة ؟
2. ما هي الأعداد الكمية n, l, m للمحطات الذرية التالية لذرة الهيدروجين : Ψ_{2s} و Ψ_{2pz} ؟
3. اذكر محور التناظر والمستوى العقدي للمحط Ψ_{2pz}.
4. احسب الطاقة الموافقة للمحطات Ψ_{2s} و Ψ_{2pz} لذرة الهيدروجين .

-II

الدالة الموجية للمحط الذري 1s للهيدرجنويد $^{A}_{Z}X^{(Z-1)+}$ عبارتها الرياضية $\psi_{1s} = 2\sqrt{\frac{Z^3}{4\pi a^3}}\, e^{-\frac{Zr}{a}}$

1. اعط عبارة الكثافة القطرية *D(r)*
2. اعط عبارة $\frac{dD(r)}{dr}$
3. استنتج نصف القطر الأكثر احتمالا.

الحل:

.I

.1

$$n = 4\ ;\ \ell = 0\ ;\ m = 0\ ;\ s = \frac{1}{2}\ \text{ou}\ s = -\frac{1}{2}$$

.2

$\Psi_{2s}: n=2; \ell=0; m=0 \quad ; \quad \Psi_{2pz}: n=2; \ell=1; m=0$

.3

محور التناظر المحط: ψ_{2pz} هو المحور oz، المستوى العقدي لهذا المحط: xoy

.4

المستويات 2s و $2p_z$ لهما نفس الطاقة $E_2 = -\frac{13,6}{2^2} = -3,4\ ev$

-II

1. اعط عبارة الكثافة القطرية *D(r)*

$$D(r) = \frac{4Z^3 r^2 e^{-\frac{2Zr}{a}}}{a^3}$$

2. عبارة $\frac{dD(r)}{dr}$

$$\frac{dD(r)}{dr} = \frac{8Z^3 r e^{-\frac{2Zr}{a}}}{a^3}\left(1 - \frac{Zr}{a}\right)$$

3. نصف القطر الأكثر احتمالا

$$\frac{dD(r)}{dr} = 0 \Rightarrow r_p = \frac{a}{Z}$$