

چند سخن پیرامون بند شیمیایی

نوشته

دکتر فرخ فرحان

استاد دانشکده فنی

این مقاله بزبانی ساده نوشته شده و روی سخن آن با دانشجویان گرامی میباشد تا بلکه آنها را در شناختن بند شیمیایی و چگونگی پیدایش ملکولها طبق نگرش های امروزی اندکی یاری کند.

یادآوری

خصلت دوگانه الکترون - لوئی دو بروی Louis de Broglie در ۱۹۲۳ خاصیت دوگانه نور را که هم سرشت موجی دارد و هم خصلت ذره ای، به ذرات بسیار کوچک دیگر تعمیم داده مکانیک موجی را وضع کرد. وی چنین استدلال کرد که چون فوتون یا ذره نور حداقل دارای انرژی $E = h\nu$ است (ν فرکانس یا بسامد موج نور است و h پایای پلانک و برابر است با 6.624×10^{-27} ارگ ثانیه) و از سوی دیگر طبق نظریه نسبیت اینشتین ماده و انرژی بهمدیگر تبدیل شدنی بوده میان آنها رابطه $E = mc^2$ (c سرعت فوتون و m جرم آنست) برقرار است پس جرم فوتون معادل است با $\frac{h\nu}{c^2} = \frac{h}{\lambda c}$ زیرا طبق تعریف $\lambda = \frac{c}{\nu}$ میباشد. حال اگر p مقدار حرکت یعنی سرعت ضربدر جرم باشد برای فوتون رابطه $p = \frac{h}{\lambda}$ بدست میآید. این رابطه معادله دو بروی نامیده میشود. وی پیشنهاد کرد که برای ذرات دیگری که با سرعت زیاد در حرکت هستند همین رابطه صادق بوده و حرکت سریع هر ذره بسیار کوچک همراه است با موجی بطول $\frac{h}{mv}$. Davisson و Germer سه سال بعد صحت این رابطه را برای الکترون اثبات کردند. این دو دانشمند الکترونی را که تا انرژی معین تسریع شده بود بر سطح یک بلور نیکل تابانده مشاهده کردند که الکترون ها مانند پرتو x منعکس شده تداخل و تفرق موجی دارند و طول موج آن را اندازه گرفتند. بعدها با استفاده از شعاع الکترونی میکروسکوپ الکترونی ساخته شد که درشت نمایی آن تا صدهزار رسید. پس دیده میشود که الکترون دارای دوچهره است یکی آنرا بصورت ذره ای کوچک و به بار منفی می نمایاند و دیگری به پیکر ابری موج مانند و دارای الکتریسیته منفی. طول موجهایی که از روی رابطه نامبرده برای ذرات متحرک بدست میآید طول موجهای دو بروی نامیده میشود در جدول ۱ طول موجهای چند نوع ذره را که دارای سرعت های متفاوت هستند حساب کرده ایم.

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{جدول ۱ - طول موجهای دوبروی ازروی}$$

ذره	جرم بحسب گرم	تندی بحسب سانتیمتر بر ثانیه	طول موج بحسب انگسترم
الکترن در 30.0° مطلق	9.1×10^{-28}	1.7×10^7	۶۱
الکترن در میدان یک ولتی	»	5.9×10^7	۱۲
الکترن در میدان صدولتی	»	5.9×10^8	۱۲
اتم He در 30.0° مطلق	6.6×10^{-24}	1.4×10^5	۰.۷۱
اتم Xe در »	2.2×10^{-22}	2.4×10^4	۰.۱۲

از جدول بالا چنین برمیآید که هر اندازه سرعت و جرم ذره بیشتر باشد طول موج حاصل کمتر است و از اینرو ذرات ماکروسکوپیکی دارای موج بسیار کوتاه بوده تفرق و تداخل موج آنها را باهیچ وسیله فیزیکی نتوان دید بالعکس طول موج الکترن در حدود فواصل بین اتمها در بلورها میباشد. پس فوتون و الکترن هر دو خصالت دوگانه داشته گاهی ذره بسیار کوچک بوده و گاهی دیگر به مثال موج مادی رفتار میکنند.

اصل قطعی نبودن - در مکانیک کلاسیک چنین فرض میکنیم که سرعت و مکان هر جسم کوچکی را میتوان با اندازه گیری مختصات x ، y و z با دقتی هرچه بیشتر مشخص کرد ولی برای ذراتی کوچکتر از اتم که سرعت زیاد و خاصیت موجی دارد چنین کاری ممکن نیست. مثلاً اگر بخواهیم مکان ذره ای مانند الکترن را در زیر میکروسکوپی که با نوری به طول موج λ روشن میشود اندازه بگیریم، بر طبق قوانین اپتیک

هندسی Δx خطای اندازه گیری روی محوری عمود بر محور میکروسکوپ تقریباً برابر است با $\pm \frac{\lambda}{\sin \epsilon}$

(ϵ زاویه ورودی اشعه به اژکتیف است) زیرا بعلت خاصیت تموجی نور و بعلت تفرق، حد تفکیک بیشتر از λ نخواهد بود. ظاهراً چنین پنداشته میشود که با اختیار نوری با بسامد زیاد λ را بتوان هرچه بیشتر کوچک کرد و دقت اندازه گیری را افزود ولی اینکار نیز محدود است زیرا هر اندازه فرکانس فوتون بیشتر شود طبق

رابطه $p = \frac{h}{\lambda}$ مقدار حرکت و سرعت آن افزایش خواهد یافت. برای اینکه الکترن رویت شود باید حداقل

بایک فوتون برخورد کند. در این برخورد فوتون اجباراً تمام یا بخشی از انرژی خود را به الکترن خواهد داد.

و حتی ممکن است مقدار حرکت الکترن (سرعت \times جرم) تا اندازه $p = \frac{h}{\lambda}$ تغییر کند. پس مقدار

حرکت الکترن بر روی محور x با دقتی برابر با $\pm \frac{h}{\lambda} \sin \epsilon$ معلوم خواهد شد. یعنی اگر بخواهیم موقعیت

الکترن را روی محور x ها با دقتی معادل $\pm \frac{\lambda}{\sin \epsilon}$ اندازه بگیریم سرعت یا مقدار حرکت آن دارای خطای

$$\pm \frac{h}{\lambda} \sin \epsilon \text{ خواهد بود. پس}$$

$$\Delta p \times \Delta x \sim h.$$

با این رابطه اصل قطعی نبودن هایزنبرگ Heisenberg بیان میشود. و این معادل است با رابطه دوم $\Delta E \times \Delta t \sim h$ که میگوید نمیتوان هم انرژی و هم زمان عبور الکترون را با دقتی بالاتر از همین رابطه مشخص کرد. اصل هایزنبرگ عمومیت داشته برای همه ذرات بسیار کوچک صدق میکند. بموجب این اصل دانستن موقعیت و سرعت (یا مقدار حرکت) الکترون یا اتم هر دو با هم با دقت زیاد میسر نیست. اگر مختصات آنرا دقیقاً بدانیم سرعت نامعلوم خواهد بود و اگر سرعت آن بدقت معلوم باشد مکانش نامشخص خواهد بود. و نیز میتوان گفت که هنگامی انرژی یک ذره کوچک در حالت معینی بخوبی معلوم خواهد بود که مدت زمانی در آن حال بماند.

روشن است که برای مشخص بودن مسیر الکترون باید هم موقعیت و هم سرعت آن در هر لحظه در دست باشد ولی اصل قطعی نبودن بما میگوید که دقت تعیین دو کمیت توانماً محدود است. حال با ذکر مثالی به بینیم دقت تعریف مدار الکترون تا چه اندازه است:

چون قطر اتم بطور متوسط یک انگسترم است (انگسترم مساویست با 10^{-8} سانتیمتر) برای تشخیص مدار الکترون کافی است مختصات آنرا با دقت 0.5×10^{-10} انگسترم یا 5×10^{-11} سانتیمتر بدانیم (قطر خود الکترون $10^{-10} \times 4$ انگسترم است). طبق رابطه هایزنبرگ این خطای طولی نظیر است با:

$$\Delta p = \frac{h}{\Delta x} = \frac{6.6 \times 10^{-27}}{5 \times 10^{-11}} \sim 10^{-17} \text{ g.cm/sec}$$

چون جرم الکترون مساویست با 9.1×10^{-28} گرم پس خطای اندازه گیری سرعت آن برابر است با:

$$\Delta v = \frac{\Delta p}{m} \sim \frac{10^{-17}}{9.1 \times 10^{-28}} \sim 10^{11} \text{ cm/sec}$$

یعنی Δv در حدود سرعت نور در خلا است (3×10^{10} سانتیمتر در ثانیه) و خطای تعیین سرعت الکترون از مقدار احتمالی سرعت آن بیشتر است و این نشان میدهد که اگر بخواهیم مکان الکترون را با دقت 0.5 انگسترم بدانیم سرعت آن کاملاً نامشخص بوده مسیر آن را بهیچوجه نمیتوان رسم کرد. پس تئوری بور در این باره ناقص است و مدارهایی به شکل منحنی های هندسی برای الکترون از حقیقت بدور است و بر طبق اصل قطعی نبودن نمیتوان منحنی مسیر را بطور ریاضی نشان داد. در مکانیک موجی مدار الکترون جای خود را به مناطق پخش شده ای (یا ابرهایی) که وجود الکترون در آنها محتمل است میدهد و آنها را اربیتال نامند و میتوان مقدار احتمال وجود الکترون در اربیتال را از روی معادله Schrödinger پیدا کرد.

معادله شرودینگر - همانطوریکه مکانیک اجسام ماکروسکوپیک بر پایه قوانین نیوتن استوار است در مکانیک موجی بیشتر روابط از روی معادله شرودینگر بدست میآید. این معادله یک تابع موجی است همانند معادلات موجهای صوتی و الکترو مغناطیسی و میدانیم که تابع موجی یک معادله دیفرانسیلی است شامل مشتقات ثانی و متغیرهای مطلق زمان و فاصله (x) . جوابهای تابع موج صوتی تغییرات فشار هوا را بصورت

تابعی از زمان و فاصله بما میدهد و همچنین جوابهای تابع موجی الکترو مغناطیسی تغییرات شدت میدانهای الکتریکی و مغناطیسی را بحسب t و x نشان میدهد. بهمین سان جوابهای معادله شرودینگر توابع غیر دیفرانسیلی هستند بنام تابع های ψ (پسی). معنی فیزیکی تابع ψ با فشارها یا شدت میدان اختلاف بسیار دارد. میدانیم که در امواج نوری یا صوتی شدت موج متناسب است با مربع دامنه و چون در تئوری ذره ای نور شدت متناسب با تعداد فوتون ها باید باشد پس بطور عمومی تر میتوان گفت که تعداد ذره موجود در ناحیه ای از فضا متناسب است با مربع دامنه موج (principe des interférences) ویا توان گفت که ψ^2 عبارت است از چگالی احتمال الکترون. از اینرو مقدار $\psi^2 \Delta v$ با احتمال وجود در حجم کوچک Δv نسبت مستقیم دارد. بطوریکه در اصل قطعی نبودن یادآور شدیم مختصات الکترون را نمیتوان دقیقاً حساب کرد ولی میتوان احتمال بودن آنرا در حجم کوچکی از فضا برآورد کرد.

معادله شرودینگر از ترکیب رابطه «دوبروی» با معادله عمومی امواج ساکن

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial q^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} \right)$$

بارعایت اینکه انرژی کل ذره برابر با مجموع انرژی های پتانسیلی و جنبشی است و با حذف متغیر زمان بدست میآید، و اگر V انرژی پتانسیلی الکترون باشد معادله شرودینگر بصورت زیر است:

$$-\frac{\mathbf{h}^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + V\psi = E\psi$$

که در آن m جرم الکترون و \mathbf{h} ثابت پلانک است. از ترازهای انرژی E آنها بی مجازند که جوابهای ψ برای آنها دارای شرایط زیرین باشد:

۱- ψ اتصالی و دارای یک جواب باشد،

۲- مشتقات اولیه اتصالی باشند،

۳- انتگرال $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 dv$ مقدار معین داشته باشد.

تابع موجی ψ باید اتصالی باشد تا در احتمال وجود الکترون درون یک حجم معلوم هیچگونه انفصال پیش نیاید. همچنین جواب ψ باید یکی بیش نباشد تا ابهام پیش نیاید، احتمال بودن الکترون

در حجم کوچک Δv برابر است با $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 dv$ پس مخرج نباید هرگز بینهایت شود (شرط ۳).

معمولاً برای حل معادله شرودینگر آنرا به مختصات قطبی (شعاع r وزوایای θ و ϕ) میبرند. در اینجا از انتگراسیون این معادله که اعمال ریاضی پیچیده ای در بردارد بحثی نمیکنیم. ولی میگوئیم که عده جوابهای مجاز زیاد است و همه توابعی هستند از r (شعاع اتم) وزوایای θ و ϕ . از روی تغییرات ψ^2

که احتمال وجود الکترون را در نقطه‌ای به فاصله r از هسته می‌نمایاند، به‌حسب متغیر r ، منظره فیزیکی اربیتال یا لایه‌های الکترونی بدست می‌آید و هر جواب معادله شرودینگر برابر است با یک اربیتال جداگانه. باید متوجه بود که تابع ψ^2 چگالی احتمال الکترون و یا بدیگر سخن چگالی خود الکترون را در فضا بما میدهد پس اربیتال‌ها به‌پیکر ابرومه بوده حدود آنها مبهم است. اربیتال حجمی را که الکترون با احتمال قوی درون آن زندگی خواهد کرد نشان میدهد و ممکن است پرباشد یا تهی، اما همواره میتوان سطح سزری را که احتمال وجود الکترون در آن مقدار ثابتی مثلاً 0.9 دارد بطور هندسی نشان داد و منظره بیرونی اربیتال را بدست آورد.

مکانیک موجی اتم هیدروژن - از روی مکانیک موجی و معادله شرودینگر توانسته‌اند خواص اتم هیدروژن یا اتم یک الکترونی دیگر (مانند He^+ و Li^{++}) را دقیقاً محاسبه کرده ترازهای انرژی و اربیتال‌ها را بدست آورند. نتایج حاصل با مشاهدات و آزمایش‌های بخوبی سازگار است. اهمیت این محاسبات تئوریک در اینست که هم فرضیه‌های مکانیک موجی را عملاً اثبات میکنند و هم میتوان از روی آن خواص اتم‌های بزرگتر را پیش‌بینی کرد. پس برای پی‌بردن به خاصیت دوره‌ای اتمها و طبیعت بند شیمیایی لازم است رفتار الکترون را در اتم هیدروژن دقیقاً بررسی کنیم.

در تئوری Bohr شماره‌های کوانتیک الکترون را بصورت یک postulat (اصولی مسلمی که اثبات نکرده پذیرفته‌ایم) قبول کردیم. اکنون اگر معادله شرودینگر بتواند خواص الکترون یا هر ذره بسیار کوچک دیگر را بدرستی نمایش دهد در آنصورت شماره‌های کوانتیک بطور طبیعی به‌پیکر پارامترهایی در جوابهای معادله شرودینگر پدیدار میشوند و این شماره‌ها دیگر اختیاری و دلخواه نخواهد بود. بدین سان چهار شماره کوانتیک یا پارامتر بدست می‌آید که ترازهای انرژی و اربیتال‌های مربوطه را مشخص میدارند بشرح زیرین:

۱ - شماره کوانتیک بنیادی n - عدد صحیح و مثبت مخالف باصفر میباشد. مهمتر از دیگران بوده انرژی الکترون و شعاع اربیتال را معین میکند. مقدار انرژی الکترون برای هیدروژن یا هراتم یک الکترونی دیگر از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$E = \frac{-\pi^2 m e^4 Z^2}{n^2 \hbar^2}$$

m و e جرم و بار الکترون و Z عدد پرتونهای هسته است. هرچند این رابطه با آنچه که از تئوری بور حاصل میشود یکسان است ولی بطوریکه یادآور شدیم چون رابطه بالا از حل کردن معادله شرودینگر بدست آمده n بطور طبیعی پیش‌آمده است.

۲ - شماره کوانتیک سمتی یا زاویه‌ای l (angular - momentum quantum number) مقدار حرکت زاویه‌ای mvr الکترون را نشان میدهد و شکل اربیتال را مشخص میدارد. چون انرژی جنبشی زاویه‌ای نمیتواند از انرژی کل الکترون فزونی‌تر باشد پس مقادیر l محدود به مقادیر n میباشد. از اینرو l فقط میتواند مقادیر صحیح از صفر تا $n-1$ را داشته باشد. مثلاً اگر $n=4$ باشد، شماره‌های l ، 1 ، 2 و 3 خواهد بود.

۳ - شماره کوانتیک مغناطیسی m - اگر الکترون دارای سرعت زاویه‌ای باشد به‌مانند یک جریان

الکتريکی بوده ميدان مغناطیسی وجود میاورد . شماره کوانتیک m این ميدان مغناطیسی را مشخص میدارد و نیز سوی (جهت) اربیتال را نشان میدهد . چون m بستگی دارد به مقدار حرکت زاویه ای پس باید با l شماره کوانتیک زاویه ای ارتباط داشته باشد . m میتواند همه مقادیر صحیح میان $-l$ و $+l$ و نیز صفر را بخود بگیرد . پس برای هر l ، $2l+1$ مقدار از m ممکن است . مثلاً اگر $l=2$ باشد شماره های m عبارتند از

$$+2, +1, 0, -1, -2$$

۳ - شماره کوانتیک اسپین spin - علاوه بر حرکت زاویه ای الکترون میتواند بدور خویش چرخیده میدان مغناطیسی پدید آورد . میگویند الکترون دارای اسپین میباشد . شماره کوانتیک نظیر با اسپین $+\frac{1}{2}$ و یا $-\frac{1}{2}$ و بجز این دوتا نیست .

دیده میشود که شماره های کوانتیک الکترون بستگی نزدیکی با n شماره بنیادی دارد . اربیتال هارا از روی n و l نامگذاری میکنند . معمولاً n را بصورت عددی صحیح پیش از l مینویسند و بجای l مساوی صفر ، ۱ ، ۲ ، ۳ ، ۴ ، حروف s, p, d, f, g را بکار میبرند و این حروف را از روی شکل اربیتال گزیده اند . در شیمی بیشتر اربیتال های s, p, d و تا اندازه ای f مورد استفاده است . در جدول زیر اربیتال های مهم را با شماره های کوانتیک وابسته نمایانده ایم .

جدول ۲ - اربیتال ها و شماره کوانتیک آنها

عدده حالات	s	m	نام اربیتال	l	n
۲	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	۰	۱s	۰	۱
۸ {	«	۰	۲s	۰	۲
		$-1, 0, +1$	۲p	۱	۲
۱۸ {	«	۰	۳s	۰	۳
		$-1, 0, +1$	۳p	۱	۳
		$-2, -1, 0, +1, +2$	۳d	۲	۳
۳۲ {	«	۰	۴s	۰	۴
		$-1, 0, +1$	۴p	۱	۴
		$-2, -1, 0, +1, +2$	۴d	۲	۴
		$-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$	۴f	۳	۴

اکنون بدون شرح انتگراسیون چندتا از جوابهای معادله شرودینگر را برای اتم یک الکترونی در

جدول زیرین ذکر میکنیم . معادلات در دستگاه مختصات قطبی است ، r فاصله الکترون از هسته اتم و هسته منطبق بر مبدأ مختصات است .

جدول ۳ - جوابهای معادله شرودینگر برای اتم يك الکترون

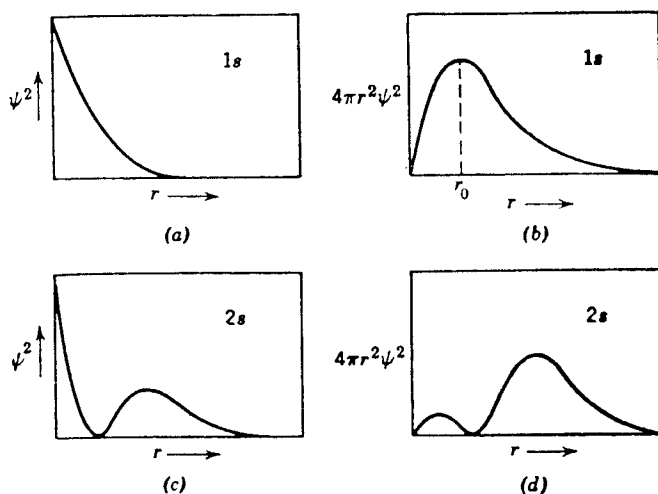
$$\begin{aligned}\psi(1s) &= \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \\ \psi(2s) &= \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0} \\ \psi(2p_x) &= \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0} \sin \theta \cos \phi \\ \psi(2p_y) &= \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0} \sin \theta \sin \phi \\ \psi(2p_z) &= \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0} \cos \theta \\ a_0 &= \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.529 \times 10^{-8} \text{ cm}\end{aligned}$$

بطوریکه دیده شد $|\psi|^2$ احتمال وجود الکترون را در نقطه‌ای با فاصله r از هسته بمانیگوید . مثلاً

برای الکترون $1s$ داریم :

$$\psi^2(1s) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{-\frac{2Zr}{a_0}}$$

e پایه لگاریتم نبری است و $a_0 = 0.529 \times 10^{-8} \text{ cm}$ میباشد . منحنی‌های شکل ۱ برای $Z = 1$ رسم شده و منحنی (a) تغییرات $\psi^2(1s)$ را بحسب متغیر r نشان میدهد . دیده میشود که احتمال بودن الکترون در نزدیکی هسته از همه جا بیشتر است ولی آنچه که برای مامهم تراست دانستن احتمال وجود الکترون درون



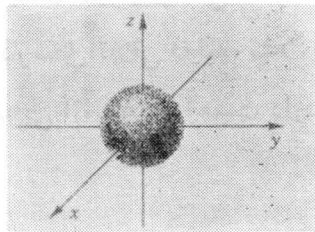
شکل ۱ - تغییرات چگالی احتمال الکترون در اوربیتال‌های $1s$ و $2s$ هیدروژن در طول شعاع

یک پوسته کروی در پیرامون هسته ، با فاصله r از آن ، و به ضخامت dr میباشد . حجم این پوسته کروی

برابر است با $4\pi r^2 dr$ ، پس احتمال بودن الکترون درون این پوسته متناسب است با $\psi^2 r^2 dr$. منحنی (b) تغییرات این احتمال را در طول شعاع نشان میدهد . برخلاف منحنی (a) در اینجا به ازاء $r = r_0 = 0.029$ ما کمزیمی در منحنی دیده میشود و این شعاع نظیر با چگالی بیشینه میباشد . این مقدار همانست که در تئوری بور برای $n = 1$ بدست میآید ولی منظره اربیتال در منحنی (b) با مسیر خطی الکترون و مدارهایی نظیر سیارات فرق بسیار دارد . بموجب تئوری موجی ، الکترون میتواند در حجم بزرگی پیرامون هسته زندگی کند و حتی میتواند در فاصله دوری از هسته باشد ولی احتمال وجود الکترون با افزایش r بسرعت کاسته میشود .

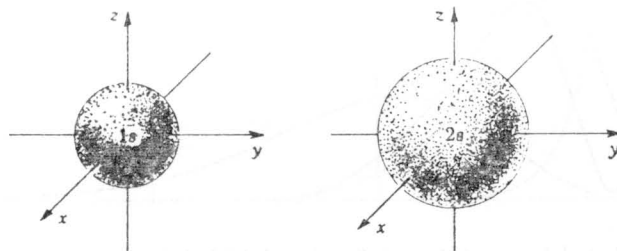
شکل (c) نمایش تغییرات ψ^2 برای اربیتال $2s$ است و منحنی (d) احتمال بودن الکترون $2s$ درون پوسته کروی میباشد . دیده میشود که پس از افزایش شماره کوانتیک بنیادی از 1 به 2 الکترون بیشتر وقت خود را دورتر از هسته میگذراند و نیز در توزیع شعاعی احتمال ، دو تا ما کمزیم پدیدار میشود . ولی در هر صورت هر دو آنها تقارن کروی در پیرامون هسته دارند . احتمال اینکه در درجه حرارت متعارفی الکترون هیدروژن برانگیخته شده به حالت $2s$ درآید بسیار اندک است زیرا انرژی لازم برای این کار بسیار بزرگتر است از kT که در درجه حرارت معمولی در دسترس اتم ها میباشد .

بهتر است بجای نمودارهای چگالی الکترون که اربیتال را به پیکر ابری سه آلود و پخش شده نشان میدهد (شکل 2) سطوح مرزی را که درون آن احتمال وجود الکترون از مقدار معینی کمتر نبوده و الکترون مثلاً 90٪



شکل 2 - اربیتال $1s$ بصورت ابر کروی

وقت خود را در داخل آن سطح میگذراند ($\psi^2 = C^2$) نمایش دهیم . شکل 3 با این ترتیب برای اربیتال های $1s$ و $2s$ بدست آمده است . از روی توابع موجی اربیتال های s ، روشن است که این اربیتال تقارن کروی

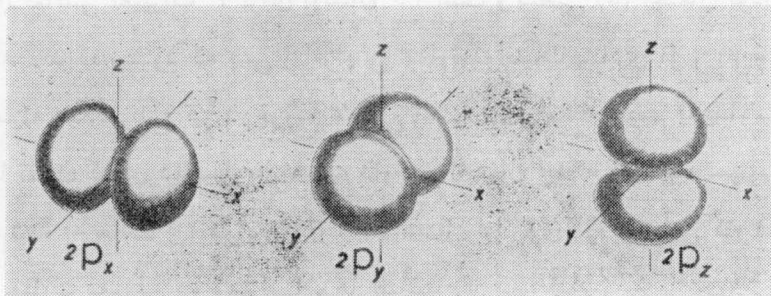


شکل 3 - سطوح مرزی اربیتال های $1s$ و $2s$

پیرامون هسته داشته (θ و φ در تابع دیده نمیشود) و آنرا میتوان با کره ای در اطراف هسته نشان داد . ولی نباید فراموش کرد که درون سطوح مرزی چگالی الکترون متغیر است .

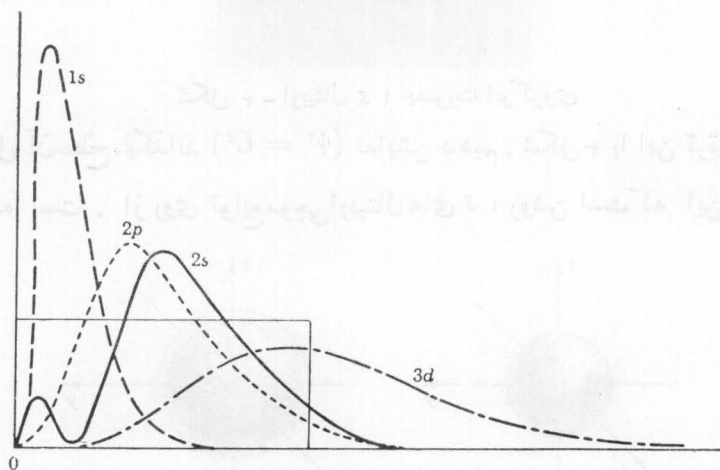
اربیتالهای $2p$ ($l = 1, n = 2$) دارای انرژی مساوی با اربیتال $2s$ است

ولی شکل آن متفاوت بوده دارای سه راستای عمود برهم میباشد . بطوریکه از معادلات موجی اربیتالهای $2p$ پیداست (جدول ۳) ، ψ^2 هم بستگی با r دارد و هم با مقدار زوایای θ و ϕ مربوط است و امتدادهای مشخصی به اربیتال میدهد . چون برای $l = 1$ ، m میتواند $+1$ ، 0 ، یا -1 باشد پس سه گونه اربیتال $2p$ خواهیم داشت . منظره این سه اربیتال با هم یکسان بوده سطح مرزی به شکل گلابی دوار نزدیک پکره میباشد (شکل ۴) هر کدام دارای محور دورانی منطبق بر یکی از سه محور راستگزر بوده از اینرو آنها را p_x ، p_y و p_z نامند و اینها به ترتیب برابرند با شماره کوانتیک مغناطیسی $+1$ ، -1 و صفر . هر اربیتال



شکل ۴ - اربیتالهای $2p$ در اتم هیدروژن

$2p$ دارای دو لبه است و در منحنی تغییرات چگالی الکترون درون این اربیتال ماکزیمی دیده میشود (شکل ۵) برخلاف s اربیتال $2p$ دارای صفحه ایست نظیر با چگالی صفر که صفحه گرهی (nodal plane) نامیده میشود و عمود است بر راستای اربیتال در محل تلاقی دو لبه، مثلاً برای $2p_z$ صفحه گرهی xy میباشد . این سطوح گرهی در تمایز گونه های بند شیمیایی از یکدیگر اهمیت دارد . همچنین بطوریکه خواهیم دید بندهای



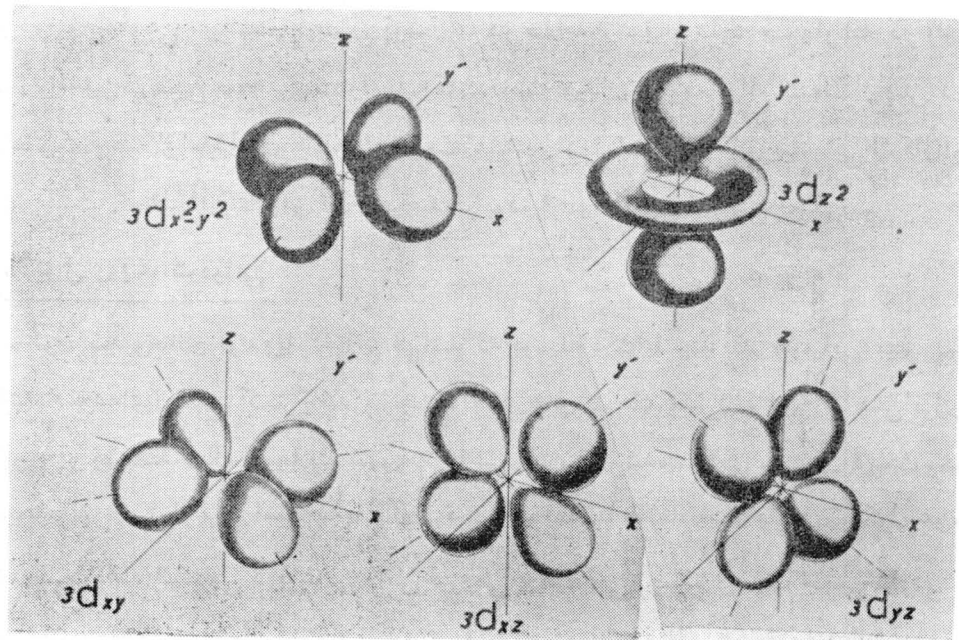
شکل ۵ - تغییرات چگالی الکترون در اربیتالهای مختلف و در طول شعاع اتم

حاصل از $2p$ ها عیناً مانند خود آنها دارای سه راستای عمود برهم میباشد .

برای $n = 3$ ، l میتواند صفر ، 1 یا 2 باشد . پس وجود اربیتالهای $3s$ ، $3p$ و $3d$ همه امکان

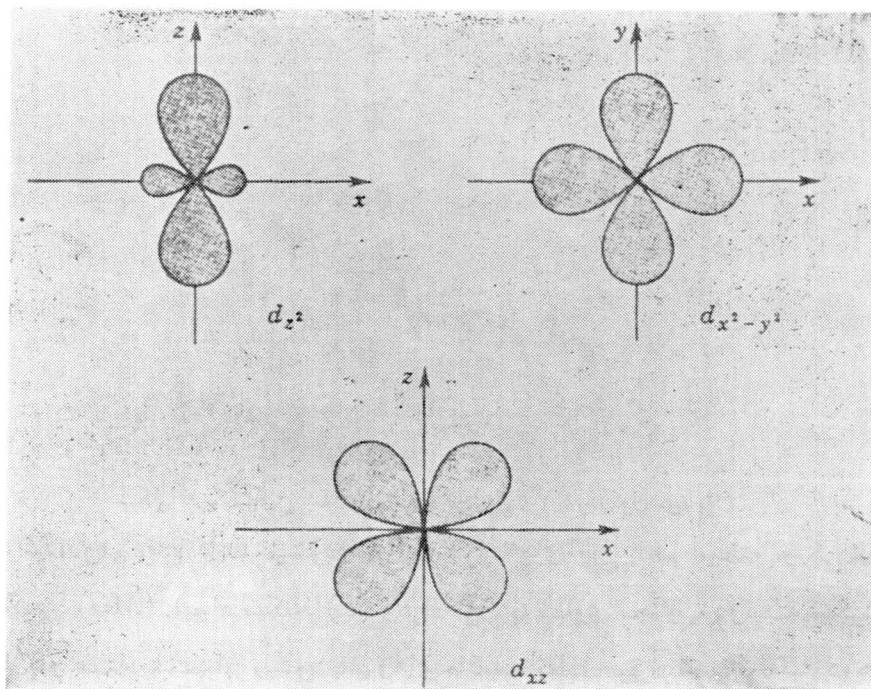
دارد . برای $l = 2$ ، m پنج مقدار بخود میگیرد (جدول ۲) ، پس پنج گونه $3d$ خواهیم داشت که آنها را $3d_{z^2}$ ، $3d_{x^2-y^2}$ ، $3d_{xy}$ ، $3d_{yz}$ و $3d_{xz}$ نامیده اند .

منظره تقریبی آنها در (شکل ۶) نمایانده شده است و (شکل ۷) مقطع همین هارا نشان میدهد.



شکل ۶ - اربیتال های $3d$ در اتم هیدروژن

دو تا از $3d$ ها منطبق بر محورها و سه تای دیگر در فاصله میان محورها واقعند. نام این اربیتال ها از روی محورها و سطوحی که ما کزیمم چگالی را شاملند گزیده شده است. شکل بیرونی d_{z^2} با چهار



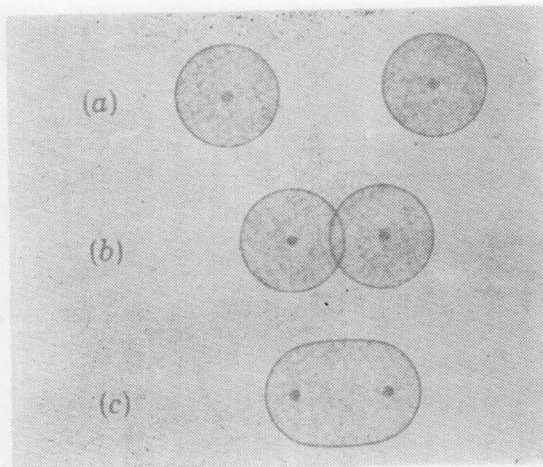
شکل ۷ - مقطع های اربیتال های $3d$

تای دیگر فرق دارد و بیشتر چگالی در امتداد محور z ها (محور تقارن) میباشد. این اربیتال تا اندازه ای شبیه

p_z است که یک ابر حلقه آسا آنرا در میان گرفته . چهار d دیگر به شکل برگ شبدر است که هر کدام دارای چهار لobe و دو صفحه گرهی میباشد . اربیتال $d_{x^2-y^2}$ در صفحه xy قرار دارد و چهار لobe در راستای x و y میباشد . d_{xy} نیز در همین صفحه است ولی لobe ها در فاصله میدان محورها واقع شده اند . پس دیده میشود که الکترون های d هر کدام دارای سه یا چهار قسمت هستند . در شناسایی بندهای شیمیایی اشکال اربیتال های d و p ، s مهم است . منظره اربیتال های f و g پیچیده تر بوده از آنها در اینجا سخنی نمیگوئیم .

ملکول و بند شیمیایی

ملکول مجموعه ای از دو یا چند اتم میباشد که بوسیله یک یا چند بند شیمیایی بهم پیوسته اند . هروقت انرژی مجموعه ای از اتم ها کمتر باشد از مجموع انرژی های اتم های جدا گانه و این کاهش انرژی دست کم ده کیلو کالری برسل باشد میان اتمها بند شیمیایی یا اتصال برقرار شده ملکول مستقلمی درست خواهد شد . واکنش شیمیایی در حقیقت فرآمدی است که طی آن ترتیب و هویت بندها (یا اتصال ها) در ملکول عوض میشود . پس شناسایی معنی بند شیمیایی در بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی اجسام اهمیت اساسی دارد . ساده ترین ملکولهای H_2 است و باید دید به چسانی میان دو اتم هیدروژن بند ثابتی درست میشود . بدین منظور دو اتم هیدروژن را که هر کدام یک الکترون s دارد به هنگام نزدیک شدن به یکدیگر مطالعه میکنیم (شکل ۸) . موقعیکه دو اتم باهم تماس میگیرند ابرهای s درهم میروند (b) و ربایش میان هر الکترون دو هسته

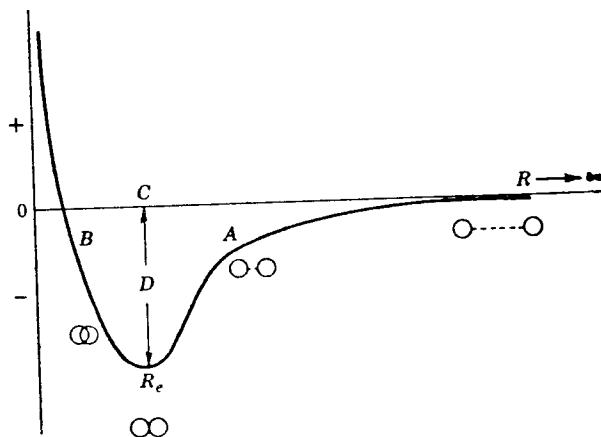


شکل ۸ - تشکیل بند σ از دو اربیتال s در ملکول هیدروژن

اتم دیگر بیشتر شده درهم رفتن کاملتر میشود و سرانجام اربیتال های اتمی باهم آمیخته و یکی شده ابر بزرگتری بنام اربیتال ملکولی (MO) ایجاد میکنند (c) و هر الکترون به تساوی مجذوب دو هسته میگردد . هنگامیکه نیروی دافعه میان دو هسته مثبت برابر میشود بانبروهای جاذبه ، تعادل برقرار شده فاصله بین دو هسته دیگر تغییر نمیکند . دستگاه حاصل از دو هسته و دو الکترون بسیار پایدار تر است از دو اتم H تنها و علت ایجاد ملکول

H_2 همین است .

شکل ۹ منحنی تغییرات انرژی به هنگام نزدیک شدن دوتا H به یکدیگر بحسب R فاصله میان دو هسته میباشد. وقتی که R بسیار زیاد است انرژی سیستم با انرژی دوتا اتم تنها فرق چندانی ندارد. اگر انرژی این حالت را صفر بگیریم هر حالت پایدارتر از آن باید دارای انرژی منفی باشد. هر قدر R کاهش یابد پایداری فزون تر میشود زیرا هر الکترون بجای یکی، از طرف دو هسته جذب میشود. در نقطه ای بفاصله R_e که فاصله تعادلی است پایداری به حداکثر میرسد و انرژی به حداقل. برای فواصل کوچکتر از R_e دافعه شدید هسته ها انرژی را سریعاً بالا میبرد.



شکل ۹ - تغییرات انرژی پتانسیلی در تشکیل مولکول دواتمی

چنین منحنی را گاهی اوقات «چاه پتانسیلی» نامند. زیرا خاصیت سیستم مورد نمایش شبیه است به رفتار یک توپ لاستیکی در چاهی بهمین شکل. اگر توپ را از نقطه A ول کنیم بطرف پایین غلطیده در نقطه R_e میایستد. بهمین سان اگر ملکول را با رساندن انرژی کافی منبسط کرده به نقطه A بیاوریم همینکه نیروهای اثرکننده را حذف کردیم ملکول (یا توپ) به درون چاه یا حالت تعادل باز خواهد گشت برای ملکولهای فشرده شده تا نقطه B نیز همینطور است. برای اینکه توپ از چاه بیرون آید باید آنرا تا نقطه C بلند کرده و انرژی D را به آن داد. بهمین سان دادن انرژی D کافیهست که ملکول از حالت تعادلی خود در چاه پتانسیلی بیرون آید. D تقریباً برابر است با انرژی دیسوسیاسیون ملکول و این انرژی لازم برای تفکیک به اتم های مشکله میباشد.

در اربیتال ملکولی هیبرژن دو الکترون به تساوی و به اشتراک میان دو هسته تقسیم شده است. و دیگر نمیتوان یکی از آنها را به یکی از دو هسته نسبت داد. این اشتراک الکترون بین دو اتم را بند کووالانسی یا بند اشتراکی نامند. واضح است که احتمال وجود جفت الکترون اشتراکی در نقاط میان دو هسته زیادتر است. پس چگالی الکترون میان دو هسته بیشتر است. از اینرو منحنی مرزی اربیتال ملکولی اندکی بموازات خط میان دو هسته پاریکتر شده و در مرکز ملکول پهن تر شده است یعنی اینکه نمیتوان منحنی MO (اربیتال ملکولی) را از پهلوی هم گذاشتن دوتا AO (اربیتال اتمی) بدست آورد.

چنین اربیتال ملکولی را یک بند سیگما (σ) می نامند و بهتر است آنرا با σ_1 نمایش دهیم زیرا

از اتحاد دو تا $1s$ حاصل شده است. نوشتن اندیس در بندهای سیگما مهم است زیرا بطوریکه خواهیم دید میتوان بند سیگما را از اتحاد $1s$ با $2p$ ، دو تا $2p$ ، دو تا $3d$ و غیره نیز بدست آورد. پس ملکول هیدروژن درحالت بنیادی بصورت زیر است: σ_{1s}^2

دراربیتهالهای ملکولی نیز اصل انحصار Pauli صادق است از اینرو دو تا الکترون H_2 درحالت بنیادی سپینهای مخالف دارند. بندهای سیگمای حاصل از اربتهالهای $2s$ ، $2p$ و غیره ناپایدارتر میباشند.

مانده در شماره بعد