

اتم های چند الکترونی

اصول حاکم بر بررسی اتمهای چند الکترونی، چه از لحاظ تجربی و چه از لحاظ نظری، تقریباً مشابه با اصول مربوط به اتم ئیدروژن است. اطلاعات حاصل از طیفهای بصری و اشعه X ، مهمترین داده‌های تجربی را برای مطالعه اتمهای چند الکترونی فراهم می‌نماید.

با وجود این، نباید این ساده‌نگری را داشت که می‌توان با مطالعه طیف اتمهای گوناگون، معادله شرودینگر را برای آنها نوشت و آن را به قسمتهای شعاعی و زاویه‌ای تفکیک نمود و روابط به دست آمده را حل کرد. متأسفانه واقعیت چیز دیگری را می‌رساند. در اینجا عامل مهم اثرات متقابل الکترونها بر یکدیگر مطرح است. به همین دلیل برای توجیه طیف اتمی عناصر و پی‌بردن به ساختمان درونی اتمها، بیشتر، از روشهای نسبتاً کیفی یا نیمه کمی بسیار پیچیده و کامپیوتری استفاده می‌کنند که تا حدودی تقریبی می‌باشند. جالب اینجاست که نتایج حاصل از این بررسی‌های پیچیده با پیشگویی‌های نظری ما که از راه تعمیم دادن ساختمان اتم ئیدروژن به اتمهای دیگر به دست می‌آید، مطابقت می‌کند. اضافه بر این، این پیشگویی‌ها با خواص عناصر و جدول تناوبی همخوانی دارد.

با این ترتیب نیاز مبرمی به بررسی یک‌یک اتمهای چندالکترونی از دیدگاه محاسبات پیچیده مکانیک موج نداریم و می‌توانیم از تعدادی نظام و اصول کلی مبتنی بر داده‌های تجربی برای توصیف ساختمان اتمهای چندالکترونی استفاده کنیم.

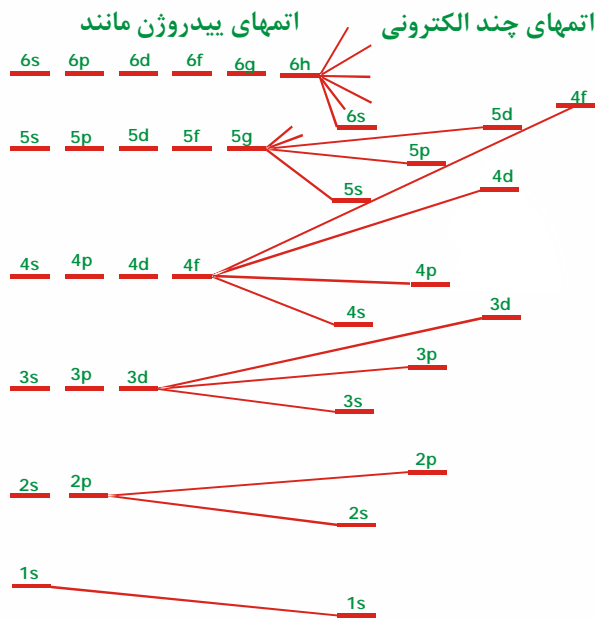
به طور کلی تفاوت مهم میان اتم ئیدروژن در حالتهای پایه و برانگیخته آن با اتمهای چندالکترونی در آن است که انرژی کلیه اربیتال‌های d, p, s ... وابسته به یک سطح اصلی انرژی،

مطابق آنچه که از حل معادله شرودینگر برای اتم هیدروژن مانند به دست می‌آید. یکسان است (شکل). در صورتی که می‌بینیم که در اتم چند الکترونی چنین نیست و مثلاً انرژی الکترون $2p$ در

اتمهای چند الکترونی بیش از الکترون $2s$ و انرژی $3p$ بیش از انرژی $3s$ می‌باشد.

نکته دیگر آن است که تمام اربیتالها در اتمهای چند الکترونی به علت افزایش بار هسته، تا

اندازه‌ای منقبض می‌شوند.



بنابراین مطابق معادله شرودینگر، به هر اربیتال مقدار مشخصی انرژی وابسته است. مهمترین

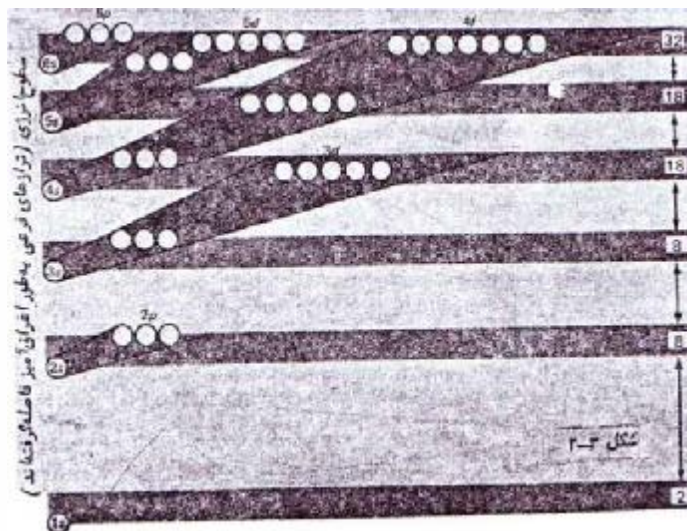
عامل موثر بر مقدار این انرژی، بار هسته است. اثر متقابل الکترونها بر یکدیگر نیز نقش خود را دارند.

در کتابهای مختلف با نمودارها و شکل‌های متعددی برخورد می‌کنیم که ترتیب صعودی انرژی اربیتالها

را به عنوان راهنمایی برای چگونگی پر شدن آنها، نشان می‌دهند. این نمودارها از یکسو بحث و

بررسی را آسان می‌کنند و از سوی دیگر، سردرگمی‌های فراوانی به بار می‌آورند. مثال این نمودارها

شکل زیر است.



این نمودار انرژی مطلق ترازها را نشان نمی‌دهد. همچنین، این نمودار تقریبی چنین می‌رساند

که سطح انرژی اربیتالهای $4s$ همیشه از $3d$ پایین‌تر است! در صورتی که واقعیت چیز دیگری است.

انرژی اربیتال در هر مورد ویژه‌ای، مقدار خاصی دارد که به بار هسته و اثرات متبادل الکترونها

بر یکدیگر مربوط می‌شود. بنابراین به جاست که از نمودار دقیق‌تری که مبتنی بر مطالعات محاسبه‌ای

و مقایسه‌ای کمی است، استفاده کنیم تا بتوانیم به بررسی‌های عمیق‌تری در شیمی پیشرفته به زبان

ساده نائل آییم. نمودار شکل بعد برای این کار مناسب است.

چند نکته مهم در این نمودار جلب توجه می‌کند:

1. ترازهای انرژی در قشرهای الکترونی بالاتر پرازدحام است. این ازدحام در

اربیتالهای $4s$ و $3d$ آغاز می‌گردد که در قلمرو عددهای اتمی $20 < Z < 30$

30 شدت داشته و تداخل آشکاری را نشان می‌دهد. نظیر همین ازدحام، کم و بیش

در اربیتالهای $5s$ و $4d$ و $6s$ و $5d$ نیز دیده می‌شود.

2. ترتیب نسبی ترازهای انرژی تابعی از عدد اتمی Z است. مثال بارز، مجدداً همان انرژی

ترازهای $3d$ است، که در اتم ساده ئیدروژن مانند برابر با $3s$ و $3p$ بوده ولی در این

اتمهای چند الکترونی دچار دگرگونی‌هایی می‌شود. مثلاً تراز $3d$ بر حسب اثرات بار

هسته و اثرات متقابل بین الکترونها، در اتمهایی که عدد اتمی آنها بین 6 و 20 است،

حتی از $4s$ نیز بالاتر می‌باشد. انرژی اربیتال $3d$ بعد از آن، مجدداً به سطح اصلی $3s$ و

$3p$ افت می‌کند.

3. در یک سطح انرژی معین (مثلاً $n = 4$)، انرژی اربیتالها به ترتیب زیر است:

$$s < p < d < f$$

همان طور که گفته شد، انرژی یک اربیتال معین ارتباط مستقیمی با بار هسته دارد و انواع

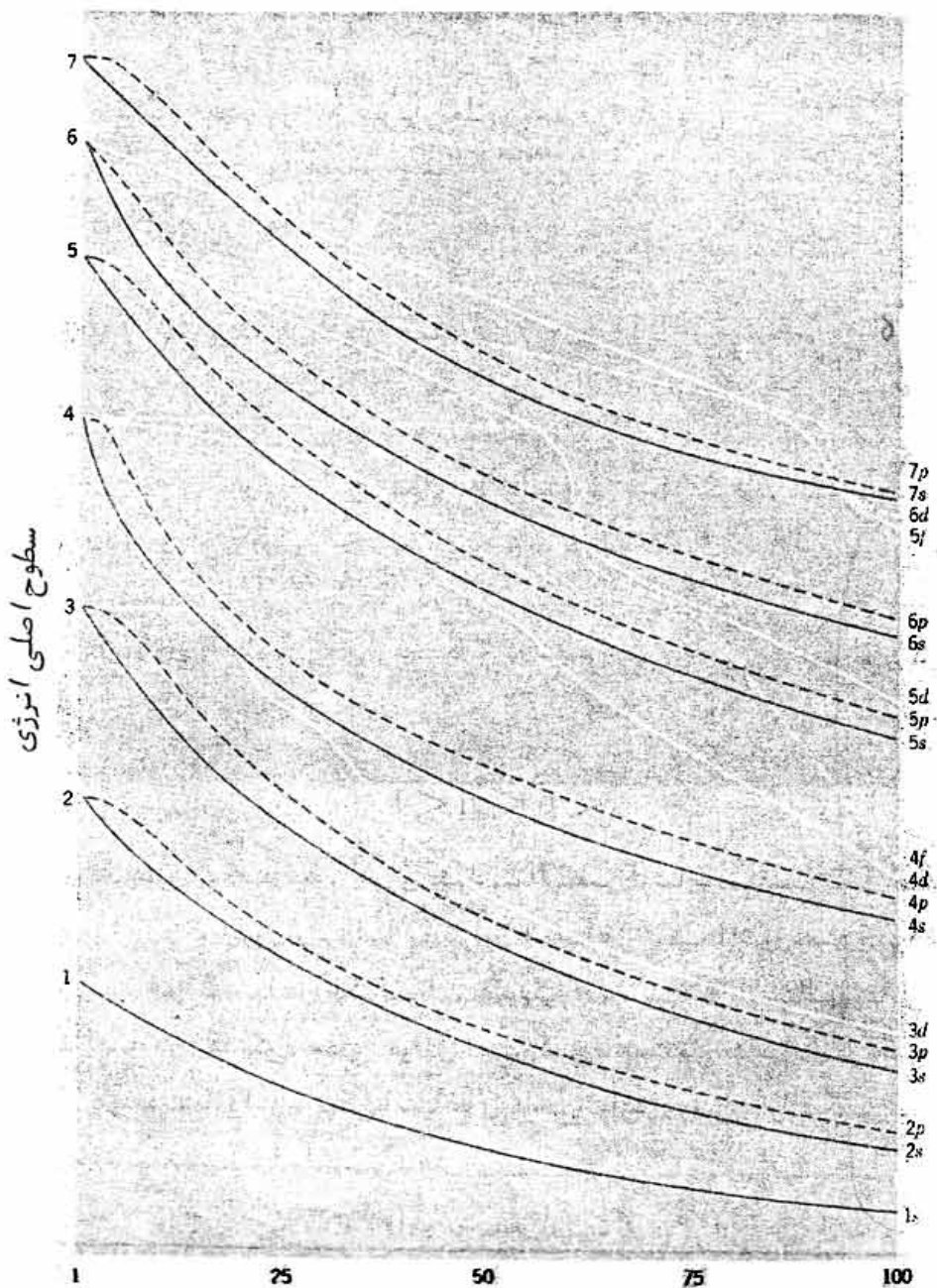
گوناگون اربیتالها به درجات مختلفی تحت تاثیر هسته خود قرار می‌گیرند. اثرات متبادل الکترونها بر

یکدیگر، همچنین شکل اربیتالها و قابلیت نفوذ آنها در یکدیگر، همگی عوامل تعیین‌کننده هستند.

بنابراین کوچکترین تغییر در ساختمان اتم، ممکن است جای برخی ترازهای انرژی را معکوس نماید و

ترتیب پر شدن آنها را تغییر دهد.





شکل: تغییرات انرژی اوربیتال‌های اتمی به ازای افزایش عدد اتمی در اتم‌های خنثی (انرژیها به دقت با مقیاس

درجه‌بندی مطابقت نمی‌کند)

به جاست از یک مثال عددی برای بیان نقش مهمترین عامل تعیین کننده انرژی اوربیتال، یعنی

بار هسته، استفاده کنیم.

جدول زیر انرژیهای لازم برای جدا شدن یک الکترون از اربیتال $3s$ را، در حالات مختلف زیر

نشان می‌دهد:

	تعداد پروتونها Z	جدا شدن الکترون از اربیتال: $3s^1$ (حالت برانگیخته)	انرژی مصرف شده $Kcal/mole$
H	1	$3s^1$ (حالت برانگیخته)	34/8
Na	11	$3s^1$ لایه خارجی	119
Mo	42	$3s^1$ لایه درونی	11761

در این مثال، سه کمیت بسیار متفاوت از انرژیهای یونیزاسیون مربوط به یک الکترون موجود

در اربیتال $3s$ ارائه دادیم. این تفاوت‌های فاحش انعکاسی از تفاوت‌های زیاد در انرژی اربیتال $3s$ وابسته به هر یک از اتم‌های نامبرده است.

بدیهی است که انرژی جدا شدن الکترون از اربیتال $3s^1$ ئیدروژن نقشی در شیمی ئیدروژن

نداشته، ولی در بررسی‌های طیفی اهمیت دارد. در صورتی که همین انرژی یونیزاسیون برای الکترون

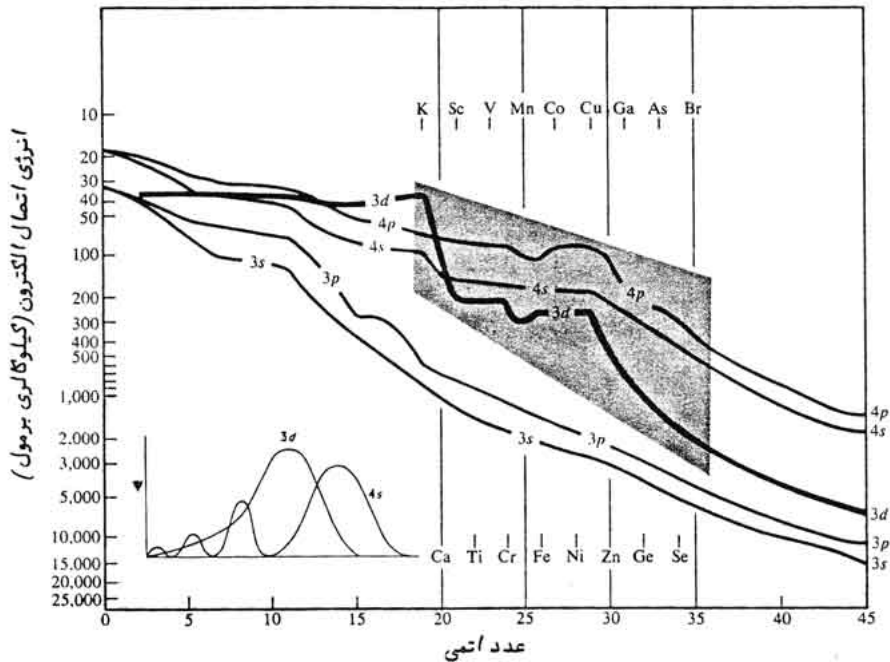
اربیتال $3s^1$ اتم سدیم اهمیت فراوانی در مطالعه خواص فلز سدیم و تبدیل آن به یون Na^+ دارد.

بالاخره همین انرژی نقشی در خواص شیمیایی مولیبدن نداشته و بیشتر در بررسی‌های طیف مربوط

به اشعه x پرنرژی مورد توجه قرار می‌گیرد.

به نمودار شکل زیر که از نتایج بررسی‌های طیفی و مقایسه انرژی اتصال الکترون‌ها در حالت‌های

پایه و برانگیخته به دست آمده است، توجه کنید.



دگرگونیهای تراز $3d$ که به صورت تابعی از عدد اتمی بیان شده، خیلی گویاست. این دگرگونیها

ظاهراً مشمول بی‌نظمی‌های متعددی بوده و همواره سؤال آفرین هستند.

به جاست که نوعی مقایسه را از ابتدا انجام دهیم. برای اتم ئیدروژن (عدد اتمی 1)، ترازهای

انرژی $3s$ ، $3p$ و $3d$ همسان بوده و برای یونیزه کردن و جدا نمودن یک الکترون $3d$ به $34/8$

کیلوکالری نیاز داریم. برای لیتیم (عدد اتمی 3)، انرژی $3d$ هنوز در حدود 35 کیلوکالری است ولی

انرژی $3s$ در حدود 10 کیلوکالری افت می‌کند. انرژی $3p$ نیز در حدود 2 کیلوکالری تنزل می‌کند. در

مورد آهن (عدد اتمی 26)، دیده می‌شود که انرژی یک الکترون $3d$ در حدود 275 کیلوکالری است. در

صورتی که کاهش تراز انرژی $3s$ و $3p$ نسبت به $3d$ در این ناحیه به بیش از 1000 کیلوکالری می‌رسد.

تراز $4s$ نیز تقریباً تا تراز $3d$ افت می‌کند. برای عددهای اتمی بالاتر، انرژی تراز $3d$ ، از این بیشتر نیز

افت می‌کند. به طوری که ترازهای $3s$ ، $3p$ و $3d$ تقریباً به انرژی مشابهی می‌رسند. می‌دانیم ترازهای

3d نقش اربیتال ظرفیتی را در واکنشهای شیمیایی ایفا می کنند و همراه با اربیتال 4s، در پیدایش

عدههای اکسیداسیون گوناگون در عناصر واسطه سهیم هستند.

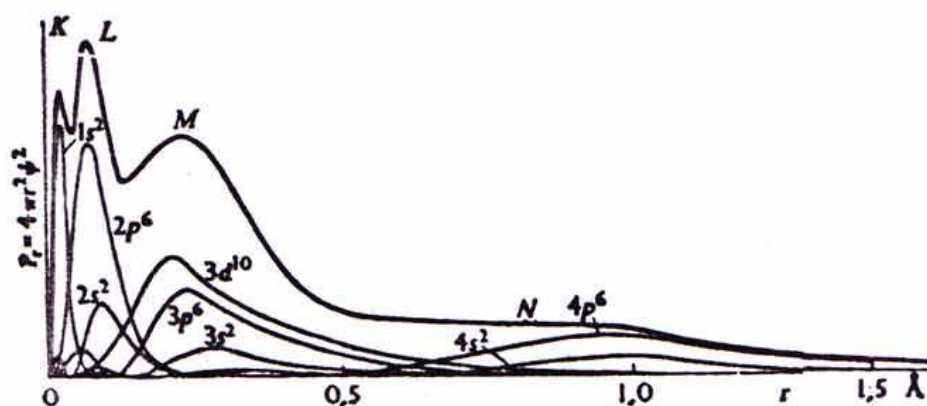
بنابراین در مورد اتمهای چند الکترونی، پتانسیل دافعه الکتروستاتیکی بین الکترونها در معادله

موج وارد می شود و انرژی الکترون علاوه بر عدد کوآنتومی اصلی به عدد کوآنتومی فرعی l نیز

وابستگی پیدا می کند. در نتیجه، همترازی سطوح فرعی انرژی مربوط به هر سطح انرژی از بین

می رود. در این صورت، هر چه نفوذ تراز فرعی به سمت هسته بیشتر باشد، یعنی مطابق شکل نمودار

تابع احتمال شعاعی آن گسترش بیشتری به سمت هسته اتم داشته باشد،



سطح انرژی آن پایین تر و در نتیجه پایداری آن بیشتر خواهد بود. با توجه به اینکه هر چه

مقدار عدد کوآنتومی فرعی ترازی کوچکتر باشد، نفوذ آن به سمت هسته بیشتر است، پس می توان

دریافت که هر تراز فرعی که l مربوط به آن کوچکتر است، پایداری بیشتری دارد. از این رو، همان طور

که در شکل بعد نشان داده شده است، در مورد سومین سطح انرژی چند الکترونی، ترتیب

پایداری ترازهای فرعی چنین است:

$$4s > 4p > 4d > 4f$$

با توجه به اینکه هر چه اعداد کوآنتومی n (که فاصله‌تر از انرژی تا هسته را مشخص می‌کند) و

l (که نفوذ تراز فرعی را مشخص می‌کند) کوچکتر باشند، بر پایداری تراز فرعی افزوده می‌شود. برای

مقایسه میزان پایداری ترازهای فرعی انرژی، می‌توان مجموع اعداد کوآنتومی n و l را در مورد هر

یک از آنها معین کرد. ترازهای که مجموع مقدار این دو عدد کوآنتومی در مورد آن کوچکتر باشد،

پایدارتر است. چنانچه در مورد دو تراز، این مجموع برابر باشد، ترازهای که مقدار n برای آن کوچکتر

است، پایدارتر است. این موضوع به قاعده کلچکووسکی موسوم است، مثلاً در مقایسه پایداری

ترازهای فرعی $4p$ ، $4s$ و $3d$ می‌توان نوشت:

		3d	4s	4p
n	:	3	4	4
l	:	2	0	1
«n+l» :		5	4	5

چون در مورد تراز $4s$ مجموع n و l کوچکتر است، پس پایدارتر است ولی این مجموع در مورد

دو تراز دیگر برابر است. چون مقدار n برای تراز $3d$ کوچکتر است، پس تراز $3d$ از تراز $4p$ پایدارتر

است. در شکل زیر پایداری نسبی و ترتیب پرشدن ترازها، براساس قاعده کلچکووسکی و نیز طرح

انگل ویگلی در مورد ترتیب پر شدن ترازهای انرژی اتمهای نشان داده شده است.

براساس این قاعده برای 20 عنصر سبک اول جدول تناوبی (یعنی تا کلسیم)، می‌توان ترتیب

زیرا را در مورد پایداری نسبی ترازهای انرژی در نظر گرفت:

$$1s > 2s > 2p > 3s > 3p > 4s > 3d > 4p > 5s > 4d > 5p > 6s >$$

$$5d > 4f > 6p > 7s > 6d > 5f$$

این ترتیب در مورد عناصر سنگین تر فقط از نظر محل قرار گرفتن آخرین الکترون (یعنی الکترون متمایزکننده) در لایه ظرفیت براساس اصل بناگذاری، اعتبار و کاربرد دارد. مثلاً در روبیدیم، الکترون متمایزکننده، ترازهای $5s$ و $4d$ را در اختیار دارد. ولی از آنجایی که سطح تراز $5s$ در این اتم از سطح تراز $4d$ پایین تر است پس در تراز $5s$ وارد می‌شود.

