

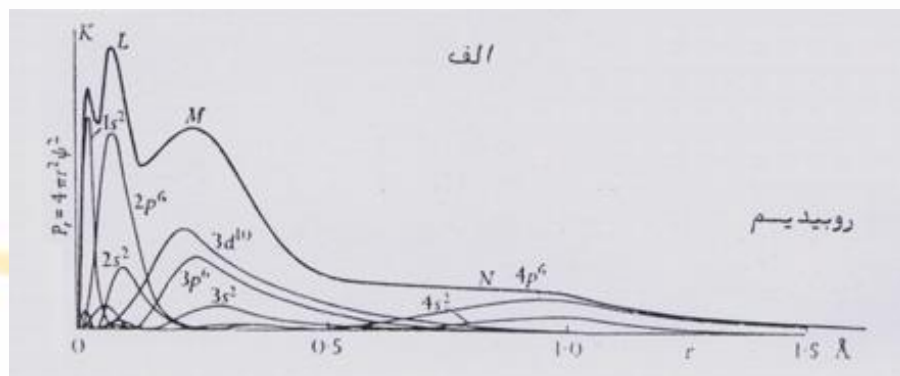
## اندازه اوربیتالها و حجم اتمها:

گسترده‌ترین بررسیهای ما به انرژی الکترونها در اتم اختصاص داده شده است. در صورتیکه ضرورت دارد که به حجم و شکل اوربیتالها نیز توجه شود.

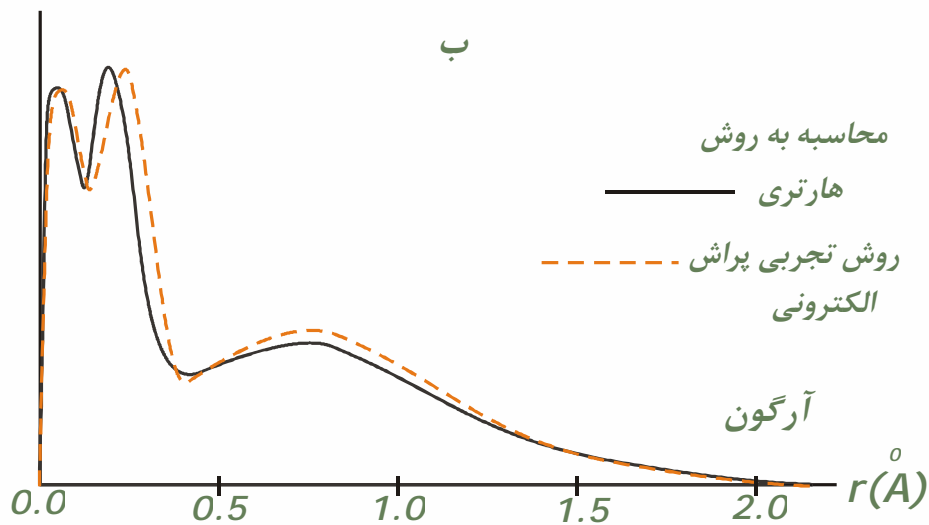
در این بررسی وارد تعریفهای پیچیده مربوط به شعاع اتمها و یونها نمی‌شویم و مسئله را فقط از این دیدگاه بررسی می‌کنیم که یک معیار خوب برای تعیین حجم نسبی اوربیتالها، بهره‌گیری از فاصله ماکزیمم احتمال وجود الکترون از هسته است. همانطور که می‌دانیم این فاصله‌ها و اندازه گیریها از طریق محاسبه بدست آمده و روشهای تجربی خاصی برای رسیدن به آنها وجود ندارد.

شکل(الف) توزیع کلی الکترون را برای قشر میانی اتم روبیدیم  $Rb$  که به روش محاسبه بدست آمده

نشان می‌دهد. شکل(ب) نیز مقایسه‌ای میان توزیع کلی الکترون آرگون که از طریق محاسبه بدست آمده با مقدار استنباط شده از طریق تجربی پراش الکترونی، نشان می‌دهد.



$$P_r = 4\pi r^2 y^2$$



جدول زیر نیز شعاعهای محاسبه شده برای ماکزیمم تراکم بار الکترونی اوربیتالهای مختلف از

نیدروژن تا کریپتون را نشان می دهد.



عنصر	K	L		M			N	
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
H	0.53							
He	0.30							
Li	0.20	1.50						
Be	0.143	1.19						
B	0.112	0.88	0.85					
C	0.090	0.67	0.66					
N	0.080	0.50	0.53					
O	0.069	0.48	0.45					
F	0.061	0.41	0.38					
Ne	0.055	0.37	0.32					
Na	0.050	0.32	0.28	1.55				
Mg	0.046	0.30	0.25	1.32				
Al	0.042	0.27	0.23	1.16	1.21			
Si	0.040	0.24	0.21	0.98	1.06			
P	0.037	0.23	0.19	0.88	0.92			
S	0.035	0.21	0.18	0.78	0.82			
Cl	0.032	0.20	0.16	0.72	0.75			
Ar	0.031	0.19	0.155	0.66	0.67			
K	0.029	0.18	0.145	0.60	0.63		2.20	
Ca	0.028	0.16	0.133	0.55	0.58		2.03	
Sc	0.026	0.16	0.127	0.52	0.54	0.61	1.80	
Ti	0.025	0.150	0.122	0.48	0.50	0.55	1.66	
V	0.024	0.143	0.117	0.46	0.47	0.49	1.52	
Cr	0.023	0.138	0.112	0.43	0.44	0.45	1.41	
Mn	0.022	0.133	0.106	0.40	0.41	0.42	1.31	
Fe	0.021	0.127	0.101	0.39	0.39	0.39	1.22	
Co	0.020	0.122	0.096	0.37	0.37	0.36	1.14	
Ni	0.019	0.117	0.090	0.35	0.36	0.34	1.07	
Cu	0.019	0.112	0.085	0.34	0.34	0.32	1.03	
Zr	0.018	0.106	0.081	0.32	0.32	0.30	0.97	
Ga	0.017	0.103	0.078	0.31	0.31	0.28	0.92	1.13
Ge	0.017	0.100	0.076	0.30	0.30	0.27	0.88	1.06
As	0.016	0.097	0.073	0.29	0.29	0.25	0.84	1.01
Se	0.016	0.095	0.071	0.28	0.28	0.24	0.81	0.95
Br	0.015	0.092	0.069	0.27	0.27	0.23	0.76	0.90
Kr	0.015	0.090	0.067	0.25	0.25	0.22	0.74	0.86

کاهش پیش بینی شده شعاع اوربیتال الکترون که بر اثر افزایش بار هسته صورت می‌گیرد، در داده‌های

این جدول کاملاً مشهود است. بنابراین کاهش مستمری در حجم اشغال شده به وسیله الکترونهای سطح

خارجی (سطح ظرفیت یا والانس) در طول هر یک از دوره‌های جدول تناوبی وجود دارد.

چنین کاهش نیز در لایه‌های زیرین (مانند  $2p$  سدیم و آرگون یا  $3p$  پتاسیم و کریپتون) دیده

می‌شود. برخی از داده‌های جدول، تقریبی و از طریق امتداد دادن نمودارهای مربوط بدست آمده است. دقت

اندازه‌ها برای الکترونهای سطح خارجی خیلی زیاد نیست.

کاهش شعاع قشر میانی بویژه در امتداد دوره‌های بلند به خوبی مشهود است (برای مثال  $0/58A^0$ )

برای کلسیم  $0/32A^0$  (برای روی). در صورتیکه از لحاظ ظاهری و "رسمی" معتقد به تشابه طرح ساختمانی

گروه‌های عناصر  $B, A$  هستیم (کلسیم در گروه  $IIA$  و روی در گروه  $IIB$  قرار دارند).

در ابتدای هر دوره یک عدد کوانتومی اصلی جدید (یک سطح انرژی اصلی جدید) ارائه می‌شود که

همراه با افزایش حجم اوربیتال اتمی است. بدیهی است که تغییر در عدد کوانتومی اصلی به اندازه‌ای زیاد

است که به همان نسبت قابل جبران به وسیله افزایش بار هسته نمی‌باشد. برای مثال اوربیتال الکترون سطح

خارجی  $19K$  بزرگتر از  $11Na$  بوده و این یکی بزرگتر از  $3Li$  می‌باشد.

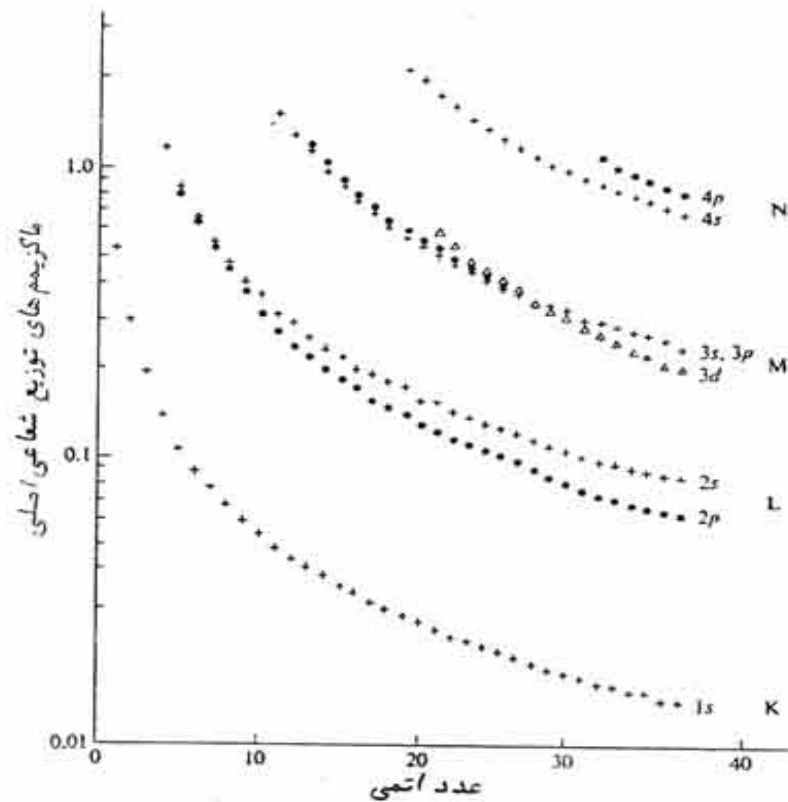
بنابراین، نوعی افزایش کلی در حجم اتمهای مشابه در دوره‌های تناوبی متوالی وجود دارد.

با نمودارهای توزیع احتمال شعاعی و ماکزیممهای بزرگ آنها آشنا شده‌ایم. هرگاه کل داده‌های بدست

آمده قبلی را یکجا بررسی کنیم، به نموداری مطابق شکل زیر می‌رسیم.



نمودار حجم‌های نسبی اتمها در حالت پایه



این نمودار چند نکته مهم را می‌رساند:

1. نمودارهای ماکزیمم‌های شعاعی تراکم الکترون برای اوربیتالهایی که وابسته به یک سطح

انرژی اصلی هستند (ترازهای فرعی وابسته به یک عدد کوانتومی اصلی)، خیلی به یکدیگر

نزدیک می‌باشند. برای مثال مجموعه‌های  $2p, 2s$  نزدیک به یکدیگر بوده و

مجموعه‌های  $3d, 3p, 3s$  نیز کم و بیش در کنار یکدیگر قرار دارند. در اینجا به این نکته

میرسیم که حجم اوربیتال وابسته به  $n$ ، یا شماره سطح انرژی اصلی است (هر چه  $n$  بزرگتر

شود، اوربیتال نیز حجم بیشتری اشغال می‌کند). این نکته به ما امکان می‌دهد که اصطلاح "لایه‌ها یا قشرهای الکترونی" را برای مجموعه اوربیتالهای وابسته به یک سطح اصلی، به کار بریم. مطابق نمودار، ماکزیممهای شعاعی وابسته به  $3d, 3p, 3s$  در یک قشر قرار گرفته‌اند.

2. انقباض حجم اوربیتال ناشی از افزایش بار هسته (افزایش عدد اتمی)، قابل پیش‌بینی می‌باشد. زیرا نیروهای جاذبه میان هسته و الکترونها (نیروهای کولمبی)، نقش خود را ایفا می‌کنند. انقباض حاصل، قشرها را به هسته نزدیک می‌کند و در نتیجه، سطح انرژی اوربیتالهای درونی پایین می‌آید. به همین دلیل انرژی یونیزاسیون الکترونها آنها خیلی افزایش می‌یابد. بدیهی است که در اینجا، مسئله اثر پوششی یا اثر حائل مطرح است و به جای بار هسته  $Z$  باید صحبت از بار مؤثر هسته ( $Z^*$ ) کرد. در مجموع می‌توان رابطه کمی زیر را میان اثر بار هسته بر یک اوربیتال، و ماکزیمم احتمال شعاعی آن در نظر گرفت.

$$r_{\max} = \frac{C}{Z^*}$$

← (عدد ثابت)  
← (بار مؤثر هسته بر الکترون)

مطابق این رابطه، هر چه بار مؤثر هسته بیشتر شود، شعاع ماکزیمم اوربیتال و فاصله آن تا هسته، کاهش می‌یابد.

3. موازی بودن تقریبی نمودار قشرهای گوناگون، می‌رساند که تفاوت در حجم اوربیتالها، کم و

بیش با تغییرات انرژی آنها، همخوانی دارد. این نکته در لایه‌های الکترونی اولیه که سطح

انرژی آنها پایین است، کاملاً مشهود می‌باشد. برای مثال، سطح انرژی قشر  $K$  پایین‌ترین

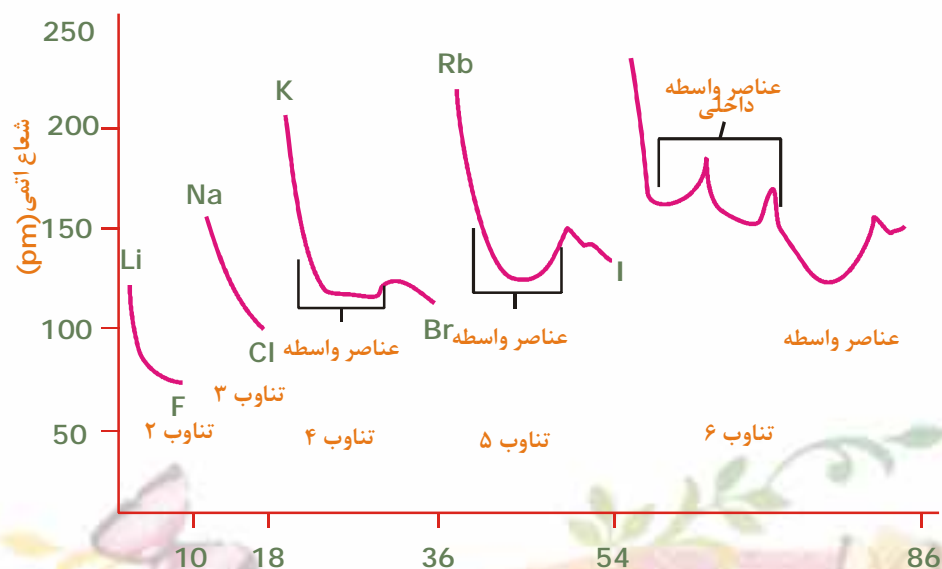
است. سپس نوبت به قشرهای  $M, L$  می‌رسد.

البته نوعی رفتار غیرعادی در مورد اوربیتالهای  $3d$  که وابسته به سری اول عناصر واسطه است، دیده

می‌شود. این اوربیتالها از نظر شعاع، تقریباً مشابه اوربیتالهای  $3p, 3s$  بوده ولی از نظر انرژی، تقریباً در موضع

اوربیتالهای بسیار بزرگتر  $4s$  می‌باشند. علت مهم، تفاوت فاحش میان شکل این اوربیتالها است.

به جدول تناوبی باز گردیم، شکل زیر تغییرات شعاع اتمی برحسب عدد اتمی را نشان می‌دهد:



شعاعهای اتمی عناصر برحسب پیکومتر ( $1\text{pm} = 10^{-12}\text{m}$ )

پس به طور خلاصه، تغییرات شعاع باید در دو جهت مورد توجه قرار گیرد:

1. در هر گروه جدول تناوبی، شعاع اتمی از بالا به پایین افزایش می‌یابد. در هر گروه افزایش

شعاع اتمی از عنصری به عنصر پایینتر کاملاً مشهود است. چنین روالی غیر منتظره نیست.

زیرا در هر گروه، هر اتم زیرین نسبت به اتم بالاتر خود، یک تراز الکترونی اضافه دارد،

بنابراین حجم آن و در نتیجه شعاع آن بزرگتر است.

2. شعاع اتمی عناصر نماینده در هر دوره از چپ به راست یعنی با افزایش عدد اتمی کاهش

می‌یابد. در یک دوره، از اتمی به اتم عنصر بعدی، یک الکترون به همان پوسته (در اینجا

$n=2$ ) و نیز یک پروتون به هسته افزوده می‌شود. با توجه به اینکه الکترونها پوششی

یعنی الکترونها بین پوسته آخر و هسته افزایش پیدا نکرده است و نیز اثر پوششی هر

الکترون در یک پوسته بر الکترون دیگر در همان پوسته ناچیز است، لذا افزایش تعداد

پروتون عامل تعیین کننده خواهد بود. افزایش جاذبه ناشی از افزایش تعداد پروتون در یک

دوره، کاهش تدریجی اندازه اتمی و در نتیجه شعاع اتمی را سبب می‌شود.

