الباب الثالث

نظرة وصفية للرابطة الكيميائية

A Qualitative Description of Chemical Bond

■ تصنيف التأثير المتبادل بين الذرات ■ الرابطة الأيونية ■ عزوم ثنائي القطبية والاستقطاب ■ تجاذب فان دير فالس ■ تمارين

يمكن النظر إلى الجزيء على أنه مجموعة من الأنوية الذرية والتي تحاط بطريقة ما بالإلكترونات. وحيث إن هذه الأنوية كلها موجبة فهي تتنافر مع بعضها البعض وتتجاذب مع الإلكترونات. و تتنافر الإلكترونات بدورها مع بعضها البعض. ويعتبر هذا التجمع ثابتا فقط إذا ما تغلبت أو على الأقل تساوت قوى التجاذب بين الأنوية والإلكترونات على قوى التنافر بين الأنوية بعضها البعض، والإلكترونات بعضها البعض. وبالإضافة إلى ذلك فإن هذا التجمع من الجسيمات المتبادلة التأثير ليس بتجمع إستاتيكي. فالأنوية في حركة مستمرة اهتزازية و دورانية والتجمع ككل في حركة انتقالية عشوائية مستمرة. أي أن هذه الخلية الديناميكية تبدو لأول وهلة وكأنها تشكل معضلة معقدة جدا لا سبيل لميكانيكا الكم لحلها أو حتى لوصفها وصفا دقيقا.

وسوف نقدم في هذا الباب دراسة وصفية للقوى المسببة لتكوين الرابطة الكيميائية. وسنحاول أن نتفهم المعنى الكمي لتكوين الجزيئات من الذرات الحرة وفي هذا السبيل سنتعرض لأنواع مختلفة من الجزيئات والقوى المختلفة التي يمكن على أساسها تصنيف الروابط الكيميائية. وسوف ننتقل في الباب القادم إلى المعاملة الكمة والاستنباط الرياضي للتركيب الإلكتروني للجزيئات.

٣-١ تصنيف التأثير المتبادل بين الذرات

Classification of Interaction Between atoms

حيث إن الذرات مكونة من جسيمات مشحونة (موجبة أو سالبة) فإننا نتوقع أن يكون التأثير المتبادل بين الذرات له الصفة الإلكتروستاتيكية وعلى ذلك فهذا التأثير المتبادل يعتمد على: ١) شحنة الذرة (من كونها ذرة متعادلة أو أيون).

٢) التركيب الإلكتروني للذرة (أو الأيون).

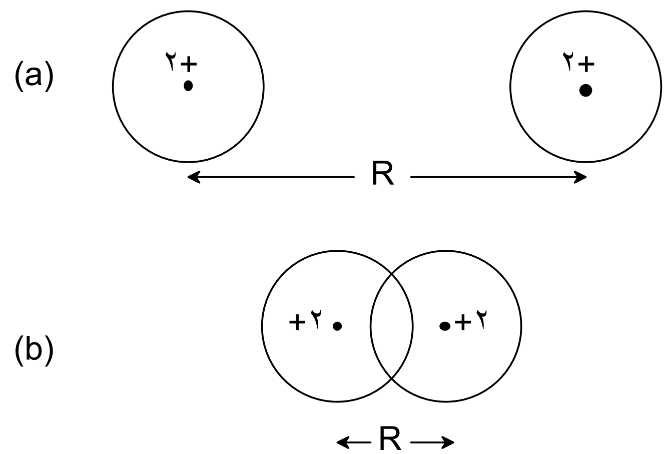
ويبدوا انه من المفيد لنا ونحن في سبيل اشتقاق تصور للربط الكيميائي أن نصنف الذرات (أو الأيونات) حسب الغلاف الخارجي لها. فإذا كان الغلاف الخارجي للذرة ممتلئا بالكامل فإن هذه النوعية من الذرات يطلق عليها "ذرات

الغلاف المغلق" closed - shell atoms . أما إذا كان الغلاف الإلكتروني الخارجي غير مكتمل فإن الذرة (أو الأيون) يطلق عليها "ذرة الغلاف المفتوح" open shell atoms. ومن أمثلة الذرات ذات الغلاف المغلق جميع ذرات الغازات الخاملة والأيونات التي لها التركيب الإلكتروني للغاز الخامل مثل Li^{+} , Na^{+} , Mg^{2+} , F^{-}.... وهكذا . أما الذرات مثل H , C , Mg , F فهي كلها تتمتع بغلاف مفتوح.

ومن السهل إثبات أن التأثير المتبادل بين الذرات ذات الغلاف المغلق لابد وأن يكون مختلفا في طبيعته عن التأثير بين الذرات ذات الغلاف المفتوح. ولتوضيح هذه النقطة نأخذ مثالا لكل نوع ونحاول أن نتفهم نوعية التأثير المتبادل في كل حالة. ولنبدأ بذرتي هيليوم على مسافة متباعدة جدا عن بعضهما البعض. كلا الذرتين لها التركيب الإلكتروني $1s^{2}$ أي غلاف كروي مغلق متماثل حول النواة. وباقتراب الذرتين من بعضهما البعض فإن السحابتين الإلكترونيتين حول نواتي الذرتين تبدآن في التداخل (شكل (٣-١)). مما يؤدي إلى اقتراب إلكترونات إحدى الذرتين من نواة الذرة الأخرى متمتعة بالتجاذب الإضافي وبالتالي يزداد الثبات النسبي للمجموعة ككل. ولكن وطبقا لقاعدة باولي فإن الغلاف K (فلك 1s) سعته القصوى هي إلكترونان فقط. مما يعني أن التداخل وما يتبعه من دخول إلكترونات ذرة في المجال الداخلي لذرة أخرى لابد وأن يعني أن هذه الإلكترونات سوف تشغل فلكا آخر أعلى في الطاقة (n = ٢). هذا السلوك يؤدي إلى نتيجة هامة وهي أن الإلكترونات أصبحت في فلك أقل ثباتا مما يؤدي إلى زيادة الطاقة الكلية للنظام. أو بمعنى أكثر دقة زيادة قوى التنافر بين ذرتي الهيليوم.

دعنا ندرس التأثير المتبادل بين ذرتي هيدروجين (غلاف مفتوح). باقتراب ذرتي الهيدروجين من بعضهما البعض، يزداد التداخل وبالتالي تزداد احتمالية وجود كلا الإلكترونين في المجال الداخلي قرب نواة أي من الذرتين.

وحيث إن التركيب الإلكتروني (١s) لذرة الهيدروجين هو تركيب مفتـوح فـإن اقتراب الإلكترونين من نواة ذرة معينة لا يشكل أي حيود عن قاعدة باولي طالما كانت المغزلية غير متوازية. أي انه عكس الحالة He - He فإنـه فـي حالـة H - H لا يؤدي اقتراب الذرتين إلى عدم ثبات ولا زيادة التنافر. والعكس هو الصحيح حيث يزداد التجاذب وبالتالي ثبات المجموعة ككل.



شكل (٣-١) : التأثير المتبادل بين ذرتي هيليوم:
(a) مسافة بينية كبيرة لا تسمح بالتداخل.
(b) مسافة بينية صغيرة تؤدي إلى تداخل بين السحب الإلكترونية.

قدمنا هذه المناقشة حتى نخلص إلى الاستنتاج بأن نوعية التأثير المتبادل بـين الذرات(أو الأيونات) تتوقف بقدر كبير على توزيعها الإلكترونـي، وبالـذات التركيب الإلكتروني لغلافها الخارجي. ويبدو أنه من المناسب تقـديم التـصنيف التالي لأنواع التأثير المتبادل بين الذرات والذي يسهل لنا دراسة أنواع الـروابط الكيميائية المختلفة:

١) تأثير متبادل بين أيون موجب وأيون سالب كلاهما يتمتع بغـلاف خـارجي مغلق مثل Na^+ , Cl^- مما يؤدي إلى تكوين الرابطة الأيونية ionic bond.

٢) تأثير متبادل بين ذرتين ذات غلاف مغلق He - He وهذا يؤدي إلى تـأثير فان دير فالس المتبادل Van der Waals Interaction .

٣) تأثير متبادل بين أيون ذو غلاف مفتوح (عادة موجب الشحنة) مع واحد أو أكثر من الأيونات ذات الغلاف المغلق (عادة سالب الشحنة). وهـذا مـا يحدث في حالة متراكبات العناصر الانتقالية.

٤) تأثير متبادل بين ذرتين ذات غلاف مفتوح مثل H - H وهذا يؤدي إلى تكون الرابطة التساهمية Covalent bond.

ويجدر بنا أن ننوه في هذا المقام بأن هذا التصنيف ليس قاطعا (مع أنـه مفيـد ويؤدي إلى تعمق أكثر في دراسة أنواع القوى المختلفة في كل حالة). بمعنـى أنه يمكن أن تكون هناك رابطة تساهمية بها نسبة من الطبيعة الأيونية مثلا. إن هناك دائما وأبدا تأثيرا متبادلا غالبا وهو يندرج تحت التصنيف المتقدم ولكن هذا لا يمنع وجود تأثير متبادل ثانوي من نوع آخر بين نفس الذرات.

٣-٢ الرابطة الأيونية

Ionic Bond

لقد رأينا في الجزء الأول من هذا الكتاب كيف أن طاقة التأين للعناصر القلويـة صغيرة جدا في حين أن الألفة الإلكترونية للهلوجينات عالية جدا. وبالتالي فإنـه من السهل جدا تكوين الأيونات الموجبة K^+ , Na^+, Li^+. والأيونـات الـسالبة F^- , Cl^- , Br^- ... وعند اقتراب إحدى تلك الأيونات الموجبـة مـن إحـدى الأيونات السالبة فإنهما يؤثران على بعضهما البعض بتـأثير قـوي متبـادل ذو طبيعة أيونية في الدرجة الأولى. ولندرس مثلا عملية تكوين جـزيء $Na^+ Cl^-$ والذي يمر بالخطوات التالية:

$$Na(1s^2 2s^2 2p^6 3s^1) \rightarrow Na^+(1s^2 2s^2 2p^6) + e^- \qquad \Delta E = 5.14 \ eV$$
$$e^- + Cl(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5) \rightarrow Cl^-(1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6) \qquad \Delta E = -3.65 \ eV$$
$$Na^+ + Cl^- \rightarrow Na^+Cl^- \qquad \Delta E_\infty = 1.49 \ eV$$

حيث في الخطوة الأولى تم استهلاك طاقة التأين للصوديوم وفي الخطوة الثانيـة تم انبعاث طاقة تعادل الألفة الإلكترونية للكلور. ويلاحظ أنه حتى في هذه الحالة والتي نتعامل فيها مع أيونات سهلة التكوين فإننا احتجنـا إلـى طاقـة قـدرها ١,٤٩ eV لتكوين الجزيء (٣٤,٤ k cal / mole).

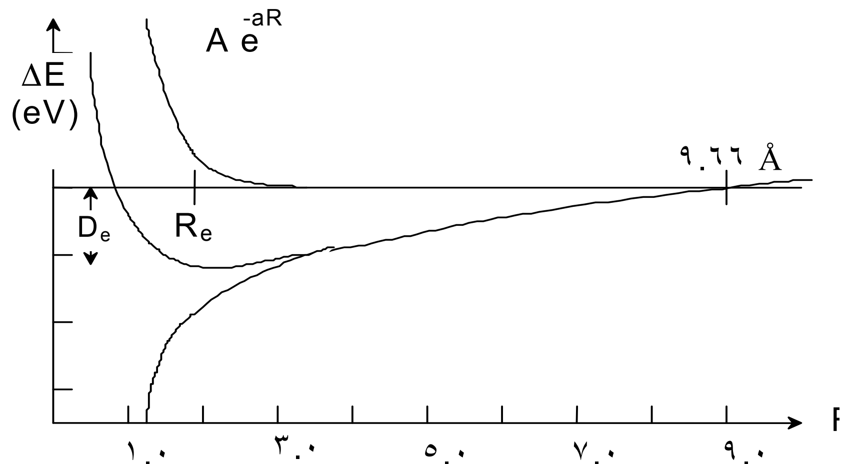
عند حسابنا لهذه الطاقة فإننا لم نأخذ في اعتبارنا قوى التجاذب الأسـتاتيكي بين الأيونات. أي أن ١,٤٩ eV هي الطاقة اللازمة لتكوين زوج الأيونات وهما على مسافة لانهائية من بعضهما البعض. ولكن باقتراب الأيونات من بعـضهما البعض فإن تأثيرهما المتبادل يؤدي إلى ثبـات نـسبي أكبـر نتيجـة للتفاعـل الالكتروستاتيكي فيما بينهما. وحيث أن كلا الأيونين يتمتعان بتماثل كروي فإننا يمكن أن نعاملهما كنقاط شحنة (ليس لها حجم). وبالتالي فـإن الطاقـة الكليـة للتأثير المتبادل يمكن التعبير عنها بالصورة.

$$\Delta E(R) = \frac{-e^2}{R} + \Delta E(\infty) \qquad (1-3)$$

وفي هذه المعادلة يعبر الحد الأول عن التجاذب الكولومي بين الأيونين (شـحنة موجبة e+ و شحنه سالبة e-) حيث R هي المسافة بين الأيونين interionic separation . والآن سندرس تغير ΔE(R) مع المسافة (R) . فعند مسافات كبيرة جدا فإن الحد الأول ($-e^2/R$) يؤول تقريبا إلى الصفر وتـصبح ΔE(R) مقدار ثابتا و موجبا.

$$\Delta E(R) = \Delta E(\infty) = 1.49 \ eV$$

ولكن باقتراب الأيونين فإن الحد الأول في المعادلة (١ - ٣) يبدأ في الزيادة السريعة وتصبح $\Delta E(R)$ سالبة عند مسافات بينية $R <$ ٩,٦٦ Å . وتزداد قيمة $\Delta E(R)$ سالبيه كلما اقترب الأيونين من بعضهما البعض. و يوضح الشكل (٣-٢) سلوك $\Delta E(R)$ المشتق من المعادلة (١ - ٣) .



شكل (٣-٢): طاقة التأثير المتبادل بين الزوج الأيوني Na^+, Cl^- كدالة في المسافة البينية R

مثال ٣-١:

أوجد المسافة البينية R التي تتعادل عندها قوى التجاذب و قوى التنافر طبقا لمعادلة طاقة الوضع (١- ٣) .

الحل :

يعبر الحد الثاني من (١- ٣) عن طاقة التنافر (لاحظ الإشارة الموجبة)

$\Delta E_\infty =$ ١,٤٩ eV

ويعبر الحد الأول عن طاقة التجاذب الكولومي وعند تساوي القوتين فإن

$$١.٤٩ = \frac{-e^{٢}}{R} = \frac{-(٤.٨٠٢٩٨x١٠^{-١٠})^{٢}}{R} = \frac{-٢٣.٠٦٨٦١٧x١٠^{-٢٠}}{R}$$

$$R = \frac{-٢٣.٠٦٨٦١٧x١٠^{-٢٠}}{١.٤٩x١.٦٦٢٢x١٠^{-١٢}} = ٩.٦٦x١٠^{-٨} \quad cm$$

$$= ٩,٦٦ \ \text{Å}$$

و السؤال الآن هو هل تعبر المعادلة (١ - ٣) عن السلوك الحقيقي لتكوين جزيء كلوريد الصوديوم ؟ أو بصورة أكثر وضوحا فإننا يمكن أن نتساءل هل أخـذت المعادلة (١ - ٣)) في اعتبارها كل القوى المتبادلة بين الأيـونين ؟ و الإجابـة القاطعة على هذا السؤال هي لا . حيث أننا نعلم أن كلا الأيونين لهمـا غـلاف خارجي مغلق والتداخل يؤدي بالطبع إلى حيود عن قاعدة بـاولي ممـا يجبـر الإلكترونات لشغل أفلاك فارغة أعلى في الطاقة مثـل ٣d , ٣p , ٣s لأيـون الصوديوم أو ٤p , ٤s , ٣d لأيون الكلور. وبالتالي فإن طاقة الزوج الأيـوني ترتفع بزيادة التداخل بين السحب الإلكترونية. وهذا التأثير المتبادل التنافري لابد وان يعبر عنه في المعادلة (١ – ٣) وحيث إن الأفلاك الذرية تتناسب تناسبا أسيا مع المسافة من النواة فإنه من المتوقع أن يكون مقدار التداخل وبالتـالي طاقـة التنافر هي أيضا تعتمد اعتمادا أسيا على المسافة R . ويمكن تمثيل هذا التنافر بداله أسية لها الصورة البسيطة Ae^{-aR} وبذلك تكتب طاقة التأثير المتبادل بـين الأيونين بالصورة :

$$\Delta E_{(R)} = Ae^{-aR} - \frac{e^{٢}}{R} + \Delta E_{(\infty)} \qquad (٣ - ٢)$$

ويمكن تعيين الثوابت a , A إما نظريا من الدالة الموجة مباشرة أو عمليا عـن طريق توفيق(ملاءمة) fitting بعض خـواص جـزيء NaCl أو بلـورة NaCl. إن دالة طاقة الوضع (٢-٣) لها الـشكل العـام المبـين فـي شـكل (٢-٣) حيث تتبع قانون كولوم عند المسافات الكبيرة. ولها الطبيعة التنافرية عند المسافات الصغيرة. وتظهر نهاية صغرى minimum عند مـسافة بينيـة R_e

وعند هذه النقطة أي عند $R = R_e$ فإن قوى التجاذب تتعادل تمامـا مـع قـوى التنافر وبالتالي فإن منحنى طاقة الوضع يظهر ميلا مساويا للصفر. وإذا رمزنا إلى ΔE عند R_e بالرمز $-D_e$ فإن مقدار الطاقة D_e هو طاقة الرابطة الأيونيـة Bond Energy وهي تعبر عن الطاقة اللازمة لتفكـك الجـزيء إلـى ذرات متعادلة.

$$NaCl \rightarrow Na + Cl$$
$$\Delta E = E_{(Na)} + E_{(Cl)} - E_{(NaCl)} = D_e$$

ولكن يتضح من الشكل (٣ -٢) أنه لكي نفكك جزيء Na Cl إلى أيوناته فإننا نحتاج إلى طاقة إضافية تعادل (IP - EA) = ١,٤٩ eV

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$
$$\Delta E = E_{\left(Na^+\right)} + E_{\left(Cl^-\right)} - E_{(NaCl)}$$
$$= D_e + IP - EA$$
$$= D_e + ١.٤٩ \quad eV$$

وحتى نقيم هذا النموذج المبسط للرابطة الكيميائية يجب أن نقـارن بـين قيمـة الطاقة المعينة طبقا لهذا النموذج وتلك المعينة عمليـا (أفـضل قيمـة للطاقـة $D_e =$ ٤,٢٢eV تم تعيينها عمليا من دراسات الكيمياء الحرارية). وللوصـول لهذا الهدف فإننا يجب أن نعين الثوابت a , A في المعادلة (٢ - ٣) أولا. وبإلقاء نظرة على الجزء الأوسط من منحنى طاقة الوضع المبينة فـي الـشكل (٣-٢) يتضح التماثل القائم بين الرابطة الكيميائية وسلوك المهتز التوافقي harmonic oscillator حيث العلاقة بين تردد المهتز وثابت قوة الرابطة k تعطى بالمعادلة (راجع الجزء الأول الباب الخامس).

$$\nu = \frac{١}{٢\pi}\left(\frac{k}{\mu}\right)^{\frac{١}{٢}} \qquad (٣ - ٣)$$

حيث μ هي الكتلة المختزلة للجزيء و ν هو تردد المهتز. وبالنسبة لجزيء كلوريد الصوديوم فإن $\nu = ١.٠٩٣\times١٠^{١٣}s^{-١}$ g $\mu = ٢,٣٠٣١٤x١٠^{-٢٣}$

وبالتالي فإن ثابت القوه k يساوي $k = ١,٠٨٦x١٠^{١٥}$ erg/cm

$= ٦,٧٨٠$ eV/Å

وعندنا الآن ثلاث قيم عملية معروفة وهي D_e , k و المسافة عند الاتزان $R_e = ٢,٣٦٠٩$ Å . ويمكن استخدام أي زوج منها لتعيين الثوابت المجهولة A , a . وعند مسافة $R = R_e$ فإن ميل دالة طاقة الوضع يساوي الصفر (الشكل ٣-٢) أي أن $\frac{dE}{dR} = ٠$ عند $R = R_e$ وعلى ذلك فتفاضل المعادلة (٢ - ٣) بالنسبة إلى R يمكن كتابته بالصورة :

$$\left(\frac{dE}{dR}\right)_{R=R_e} = -aA\exp(-aR_e) + \frac{e^{٢}}{R_e^{٢}} = ٠ \qquad (٣ - ٤)$$

وبحل هذه المعادلة بالنسبة للثابت A فإن :

$$A = \left(\frac{e^{٢}}{aR_e^{٢}}\right)\exp(aR_e) \qquad (٣ - ٥)$$

وبالتعويض بالمعادلة (٥ - ٣) في معادلة الطاقة الأصلية (٢ - ٣) فإن :

$$\Delta E_{(R)} = \left(\frac{e^{٢}}{aR_e^{٢}}\right)\exp[-a(R - R_e)] - \frac{e^{٢}}{R} + \Delta E_{\infty} \qquad (٣ - ٦)$$

والآن إذا تذكرنا أن طاقة الوضع للمهتز التوافقي هي $E=\frac{١}{٢}kx^{٢}$ فإن التفاضل الثاني للطاقة بالنسبة للإزاحة $\left(\frac{\partial^{٢}E}{\partial x^{٢}}=k\right)$ يساوي ثابت القوة k . وعلى ذلك فإننا نفاضل المعادلة (٦ - ٣) مرتين بالنسبة للمسافة R

$$\left(\frac{d^{٢}\Delta E}{dR^{٢}}\right)_{R=R_e}=\frac{e^{٢}}{R_e^{٢}}\left(aR_e-٢\right)=k \qquad (٣ - ٧)$$

وبإعادة الترتيب فإن :

$$\begin{aligned}aR_e &= ٢+\frac{kR_e^{٢}}{e^{٢}}\\ &= ٢+\frac{\left(١.٠٨٦\times ١٠^{٥}\right)\left(٢.٣٦٠٩\times ١٠^{-٨}\right)^{٢}}{\left(٤.٨٠٢٩٨\times ١٠^{-١٠}\right)^{٢}}\\ &= ٨.١٩٥\end{aligned}$$

وبالتالي فإن الثابت a يساوي $٣,٤٧\ \text{Å}^{-١}$. ويمكن الآن تعيين قيمة الثابت A من المعادلة (٣-٥) . بعد التعويض بالقيم المعروفة فإن قيمة الثابت هي $A=٢٧٠٠\ eV$ وبالتعويض في المعادلة (٢ - ٣) فإن :

$$\begin{aligned}D_e &= -\Delta E_{(R_e)}=-A\exp\left(-aR_e\right)+\frac{e^{٢}}{R_e}-\Delta E_{\infty}\\ &= -٠.٧٤٤+٦.٠٩٩-١.٤٩=٣.٨٧ \qquad eV\end{aligned}$$

ومن ذلك يتضح أن النموذج المبسط والذي قدمناه في هذا الفصل للرابطة الأيونية في جزيئ NaCl أعطى طاقة ربط أقل من تلك المعينة عمليا بما لايتجاوز٨ % فقط. وبتطبيق هذا النموذج على هاليدات العناصر القلوية الأخرى أمكن الحصول على طاقة ربط في نفس الجودة والدقة مما يدل على أن هذا النموذج يعبر عن اغلب القوى الرئيسية المتبادلة بين الأزواج الأيونية. ولكن

ثبات نسبة الخطأ في قيمة طاقة الربط المعينة توحي بأن هناك بعض التـأثيرات المتبادلة الأخرى بـين الأزواج الأيونيـة ولـم يعبـر عنهـا فـي المعادلـة (٢ - ٣) . ويعرض الفصل التالي لخاصية من خواص الجزيئات الأيونية وهي عزم ثنائي القطب dipole moment والتي لم يعبر عنها بصورة واضحة فـي المعادلة (٢ - ٣) .

٣-٣ عزوم ثنائي القطبية والاستقطاب

Dipole moments and Polarizability

في النموذج الذي قدمناه في الفصل السابق اعتبرنا الأيون وكأنه شحنة في نقطة point charge وفي هذا الفصل نود أن ندرس مدى ملاءمـة وصـحة هـذه الصورة لتوزيع الشحنة الإلكترونية. و لا تصلح الطاقة بالرغم من إنها أعطـت نتائج متوافقة مع القيم العملية لمثل هذه الدراسة وإنما يجب أن ندرس خاصـية أخرى تعتمد أساسا على توزيع كثافة الشحنة. وهذه الخاصية هي خاصية عـزم ثنائي القطب μ_{el} dipole moment .

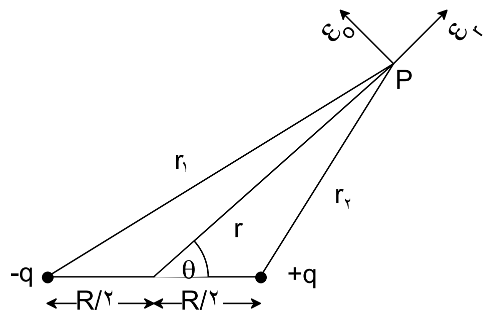
٣-٣-١ عزم ثنائي القطب الكهربي

Electric dipole moment

يمكن تعريف عزم ثنائي القطب الناتج عن انتقال شحنة q مسافة r بأنه

$$\mu_{el} = q.r$$

ووجود عزم ثنائي القطب ينتج عنه مجال كهربي في الحيز الذي يشغله يـسمى هذا المجال بمجال ثنائي القطب Dipole field . و لتفهم هذا التأثير لنفتـرض شحنه ±q موجودة في حيز ما وبالتالي فـإن الجهـد الإلكتروسـتاتيكي عنـد نقطة P تبعد مسافة r عن هذه الشحنة هو ±q / r وعلى ذلـك فـان المجـال الكهربي المؤثر على P هو $\pm q / r^2$.



شكل (٣-٣) : مركبات المجال الكهربي عند نقطه P نتيجة لوجود عزم ثنائي القطب.

ويوضح الشكل (٣-٣) نقطة P تبعد مسافة r عن مركز ثنائي القطب. وإذا أردنا أن نحسب الجهد الأستاتيكي عند هذه النقطة فان

$$V = \frac{q}{r_١} + \left(-\frac{q}{r_٢} \right) = q\left(\frac{r_١ - r_٢}{r_١ r_٢} \right) \qquad (٩ - ٣)$$

ويمكن التعبير عن هذا الجهد بقيم θ و r و R باستخدام قانون جيوب التمام the law of cosines حيث :

$$r_١^٢ = r^٢\left(١ + \rho\cos\theta + \frac{١}{٤}\rho^٢ \right)$$
$$r_٢^٢ = r^٢\left(١ - \rho\cos\theta + \frac{١}{٤}\rho^٢ \right) \qquad (١٠ - ٣)$$

حيـث $\rho = R / r$ و $R << r$. بأخـذ الجـذر التربيعـي للمعـادلات (١٠ - ٣) وبتمديد الجذور حول $\rho = ٠$ نحصل على :

$$r_١ = r\left(١ + \frac{١}{٢}\rho\cos\theta + ... \right)$$
$$(١١ - ٣)$$
$$r_٢ = r\left(١ - \frac{١}{٢}\rho\cos\theta + ... \right)$$

وبالاحتفاظ بالحدين الأولين فقط في المعادلة (١١ - ٣) وبالتعويض في (٩ - ٣) فإن :

$$V = q\frac{(r_١ - r_٢)}{r_١ r_٢} \cong q\frac{R\cos\theta}{r^٢} = \mu\frac{\cos\theta}{r^٢} \qquad (٣ - ١٢)$$

حيث عند $r >> R$ فإنه يمكن التقريب $r^٢ = r_١ r_٢$. ويمكن تحليل هذا المجـال الكهربائي إلى مركبات في اتجاه r وفي الاتجاه العمودي عليه أي أن :

$$\varepsilon_r = \frac{-\partial V}{dr} = ٢\mu\frac{\cos\theta}{r^٣} \qquad (٣ - ١٣)$$

$$\varepsilon_\theta = -\frac{١}{r}\frac{\partial V}{\partial\theta} = \mu\frac{\sin\theta}{r^٣} \qquad (٣ - ١٤)$$

ومن تعريف عزم ثنائي القطب فإن أبعاده هي الشحنة بالوحدات الكهروستاتيكيه (esu) x المسافة بالسنتيمتر (cm). ولكن الوحدة الأكثر تداولا هي وحدة الديباي Debye (ويرمز لها بالرمز D) وهي نسبه إلى العالم بيتر ديباي الذي سـاهم بمجهود وافر في تأسيس علم كيمياء المحاليل. والعلاقة بين وحدتي عزم ثنـائي القطب هي $١\ D = ١٠^{-١٨}\ esu.\ cm$

٢-٣-٣ عزم ثنائي القطب لكلوريد الصوديوم و استقطابية الأيونات

Dipole moment of NaCl and polarizability of ions

من واقع الصورة الأيونية البسيطة لجزيء $Na^+\ Cl^-$ حساب عزم ثنائي القطب للجزيء يمكن حسابه حيث :

$$\mu_{el} = (٤.٨٠٣\times١٠^{-١٠}\ esu)(٢.٣٦٠٩\times١٠^{-٨}\ cm)$$
$$= ١١.٣٤\ D$$

وهذه القيمة أكبر من القيمة العملية لعزم ثنائي القطب لكلوريد الصوديوم (D ٩,٠٠٢) بحوالي ٣٠٪ ولتفسير هذا الاختلاف سندرس التغيرات التي تطرأ على توزيع الكثافة الإلكترونية عند اقتراب الأيونات بعضها لبعض. فمن المعروف أن كثافة الشحنة الإلكترونية لها توزيع كروي متماثل حول النواة في غيبة أي مؤثر خارجي. وفي حالة التداخل بين السحب الإلكترونية للأيونين فإن الاختلال يكون مهيمنا عليه قاعدة باولي كما قدمنا. ولكن على مسافة أكبر من R_e وعندما يكون التداخل صغير جدا بين السحب الإلكترونية فإنه تبدأ عملية استقطاب. حيث تنجذب السحب الإلكترونية السالبة حول ذرة الكلور إلى أيون الصوديوم الموجب. وفي نفس الوقت تتنافر السحابة الإلكترونية لأيون الصوديوم مع أيون الكلور السالب. وتؤدي هذه العملية إلى انبعاج وحيود توزيع الكثافة الإلكترونية عن التماثل الكروي مما يؤدي إلى تكون عزم قطبي جديد يسمى عزم ثنائي القطب المستحث induced dipole moment (μ_{ind}) .
وحيث إن سحابة الشحنة لأيون الكلور أكبر من تلك لأيون الصوديوم. كما أن إلكترونات الفلك ٣p اقل ارتباطا بالنواة من إلكترونات الفلك ٢p في ذرة الصوديوم فإن الانبعاج وبالتالي μ_{ind} لأيون الكلور يكون أكبر من ذلك لأيون الصوديوم. وفي كل الأحوال فإن μ_{ind} يكون في اتجاه معاكس لعزم ثنائي القطب الدائم permanent dipole moment للجزيء. ويعرف μ_{ind} على أنه الفرق بين μ_{el} للجزيء محسوبا على أساس نقاط الشحنة و μ_{exp} . وبالنسبة لجزيء NaCl فإن

$$\mu_{ind} = ١١.٣٤ - ٩.٠٠ = ٢.٣٤\,D$$

ولتعيين شدة المجال الناشئ عند كل أيون نتيجة لاستقطاب الأيون الآخر فإننا نعوض عن μ_{ind} للأيون الآخر في المعادلات (١٣ - ٣) أو (١٤ - ٣) وبالنسبة لجزيء NaCl فإن كلا μ_{ind} في اتجاه المحور الواصل بين الأيونين ($\theta =$ ٠

وبالتالي $\varepsilon_\theta = ٠$) وبالتالي فالمطلوب حساب ε_r فقط. ويمكن التعبير عن ذلـك كالآتي :

$$\varepsilon_{Na^+} = \frac{q}{R^٢} + \frac{٢\mu_{Cl^-}}{R^٣} \qquad (١٥ - ٣)$$
$$\varepsilon_{Cl^-} = \frac{q}{R^٢} + \frac{٢\mu_{Na^+}}{R^٣}$$

وحتى يمكننا استخدام المعادلات (١٥ - ٣) فإننا يجـب أن نعـين أولا العـزوم المستحثة. ولأول وهلة فإننا يمكن أن نشتق علاقة تناسب بين عزم ثنائي القطب المستحث وبين شدة المجال حيث :

$$\mu_{ind} = \alpha\varepsilon \qquad (١٦ - ٣)$$

حيث ثابت التناسب α يسمى الاستقطابية Polarizability وطبعـا بالنـسبة لأيون الصوديوم فإن α_{Na^+} صغيرة جدا و يمكن إهمال أي تأثير لها على عزم ثنائي القطب للجزيء. أما بالنسبة لأيون الكلور فإن :

$$\mu_{ind} = \mu_{Cl^-} = \alpha_{Cl^-}\varepsilon_{Cl^-} = q\frac{\alpha_{Cl^-}}{R^٢} \qquad (١٧ - ٣)$$

وبالتعويض في هذه المعادلة الأخيرة ($٢,٩٧٤\ \text{Å}^٢$) α_{Cl^-}= عنـد $R = R_e$ فإن:

$$\mu_{ind} = \frac{(٤.٨٠)(٢.٩٧)}{(٢.٣٦)^٢} = ٢.٥٦D$$

وهذه القيمة قريبة جدا من تلك التي حسبناها (D ٢,٣٤) على أساس الفرق بين القيمة العملية وقيمة عزم ثنائي القطب الدائم.

وقبل أن نختتم هذا الفصل لعلنا نتساءل عن ماهية تأثير عملية الاسـتقطاب هذه على الطاقة $\Delta E_{(R)}$ لجزيء كلوريد الصوديوم ؟ أن الطاقة المصاحبة لعملية الاستقطاب هذه لها شقان رئيسيان وهما:

١- طاقة الشغل اللازمة لحث عزم ثنائي القطب μ_{ind} في أيون الكلور بواسطة مجال $(q/R^{٢})$ أيون الصوديوم. ولنرمز لهذه الطاقة بـالرمز $E_{١}$. وهـذه الطاقة في حد ذاتها تؤدي إلى زيادة عدم الثبات لجزيء NaCl .

٢- طاقة التأثير المتبادل بين أيون الصوديوم وعزم ثنائي القطـب المـستحث لأيون الكلور ولنرمز لها بالرمز $E_{٢}$ وهي طاقة تجاذب تؤدي بالطبع إلـى زيادة الثبات النسبي لجزيء NaCl .

جدول (٣-١) : بعض الثوابت اللازمة لحساب طاقة التأثير المتبـادل لهاليـدات العناصـر القلوية* .

M	$IP_{١}$ (eV)	$IP_{٢}$ (eV)	α_{+} (Å^{٣})
Li	٥,٣٩٠	٧٥,٦١٩	٠,٠٢٨٦
Na	٥,١٣٨	٤٧,٢٩٠	٠,٢٥٥٠
K	٤,٣٣٩	٣١,٨١٠	١,٢٠١٠
Rb	٤,١٧٦	٢٧,٥٠٠	١,٧٩٧٠
Cs	٣,٨٩٣	٢٥,١٠٠	٣,١٣٧٠
X	EA (eV)		α_{-} (Å^{٣})
F	٣,٤٠ (٣,٤٤٨)		٠.٧٥٩
Cl	٣,٦١٣		٢,٩٧٤
Br	٣,٣٦٣		٤,١٣٠
I	٣,٠٦٣ (٣,٠٧٦)		٦,١٩٩

وطاقة الشغل اللازم لكي يستحث عزم ثنائي القطب μ_{ind} يعطى بالتكامل:

$$E_{١} = \int_{٠}^{\varepsilon} \mu_{ind} d\varepsilon = \alpha_{Cl^-} \int_{٠}^{\varepsilon} \varepsilon d\varepsilon = \frac{١}{٢} \alpha_{Cl^-} \varepsilon^{٢}$$

$$= \frac{١}{٢} \alpha_{Cl^-} \left(\frac{q}{R^{٢}} \right)^{٢} = \frac{١}{٢} \frac{q^{٢} \alpha_{Cl^-}}{R^{٤}} \qquad (١٨ - ٣)$$

* مرجع رقم ٦ بقائمة المراجع.

ومن المعادلات (١٢ - ٣) , (١٧ - ٣) فـإن الجهـد عنـد أيـون الـصوديوم $(r = R , \theta = \pi)$ والناتج من عزم ثنائي القطب المستحث يعطى بالتعبير:

$$\upsilon = -\frac{\mu_{ind}}{R^{٢}} = -\frac{q\alpha_{Cl^-}}{R^{٤}} \qquad (٣ - ١٩)$$

وبالتالي فإن طاقة التأثير المتبادل هي:

$$E_{٢} = q\upsilon = \frac{-q^{٢}\alpha_{Cl^-}}{R^{٤}} \qquad (٣ - ٢٠)$$

وبذلك تصبح طاقة الاستقطاب الكلية هي :

$$\Delta E_{pol} = E_{١} + E_{٢} = -\frac{١}{٢}\frac{q^{٢}\alpha_{Cl^-}}{R^{٤}} \qquad (٣ - ٢١)$$

والآن فإن المعادلة (٢ - ٣) الأصلية للطاقة يمكن تطويرها لتصبح :

$$\Delta E_{(R)} = Ae^{-aR} - \frac{e^{٢}}{R} - \frac{١}{٢}\frac{e^{٢}\alpha_{Cl^-}}{R^{٤}} + \Delta E_{(\infty)} \qquad (٣ - ٢٢)$$

وبحساب D_e لجزيء كلوريد الصوديوم من هذه المعادلة (بعد إعـادة تعيـين الثوابت a , A مرة أخرى) فإننا نحصل على القيمة eV ٤,٠٧ وهي أكثر دقة واقترابا من النتيجة العملية (eV ٤,٢٢) .

ونخلص من هذا الفصل بأن النمـوذج الالكتروسـتاتيكي المبـسط الـذي استخدمناه هنا لشرح الرابطة الأيونية قادر على التعبير عن أكثر من % ٩٦ من القوى المسببة للرابطة وهو نجاح ملموس بالمقارنـة مـع بـساطة الحـسابات المستخدمة. وبغض النظر عن القيم والأرقام المحسوبة في هذا الفـصل فإننـا نستنتج أن القوى الرئيسية بين الأيونـات ذات الغـلاف المغلـق هـي قـوى

إلكتروستاتيكية في المقام الأول وهذه القوى هي المسئولة عن تكـون الرابطـة الكيميائية في هذه الحالة وهي المسئولة عن ثبات الجزيء .

وقد أمكن تطوير المعادلة (٢٢ - ٣) لتصبح صالحة للتطبيق علـى جميـع هاليدات العناصر القلوية وتأخذ في الاعتبار استقطاب كلا الأيونين وكذلك قوى فان ديرفالس (انظر الفصل القادم). ويمكن كتابة هذه المعادلة بالصورة :

$$\Delta E_{(R)} = Ae^{-aR} - C_{٦}R^{-٦} - \frac{e^{٢}}{R} - \frac{١}{٢}e^{٢}\frac{\alpha_{+} + \alpha_{-}}{R^{٤}}$$

$$- ٢e^{٢}\frac{\alpha_{+}\alpha_{-}}{R^{٧}} + \Delta E_{(\infty)} \qquad (١٣-٢٣)$$

حيث α_{+} , α_{-} هي استقطابية الأيون الموجب والسالب على الترتيب.

وقد طبق ريتنر Rittner هذه المعادلة واستطاع الحصول على قيم للطاقة فـي غاية التطابق مع القيم العملية لجميع هاليـدات العناصـر القلويـة. والجـداول (٣-١) و (٣-٢) تحتوي على جميع الثوابت اللازمة لحساب $\Delta E_{(R)}$ لجميـع هاليدات العناصر القلوية.

٣-٤ تجاذب فان ديرفالس

The van der Waals attraction

في الفصل السابق قمنا بدراسة القوى المسببة للرابطة الكيميائية بين أيون موجب وآخر سالب كلاهما متمتع بغلاف خارجي مغلق. وقد تبين أن الحد الكولـومي أعطى مقدارا كافيا من الطاقة ليعلل تكوين جزيء ثابت. وسوف ندرس في هذا الفصل التأثير المتبادل والقوى المسببة للارتباط بين ذرتين ذوات غلاف خارجي مغلق مثل ذرتي الهيليوم. في حالة الذرات المتعادلة فإن الحد المعبر عن التأثير الكولومي المتبادل، وكذلك الحد المعبر عن تأثير الشحنة، وعزم ثنائي القطـب المستحث (المعادلة (٢٢-٣) الحد الثاني والثالث) ليس لها وجود. ولكن الحـد المعبر عن التنافر يظل وبالطبع مؤثرا (الحد الأول فـي المعادلـة (٢٢-٣)).

حيث أن التداخل بين السحب الإلكترونية للذرتين عند اقترابهما مـن بعـضهما البعض سوف يؤدي إلى تنافر بغض النظر عن كون الذرات مشحونة (أيونات) أو متعادلة. وفي الحقيقة فإن هذا الحد المعبر عن التنافر هو الحد الوحيد المتبقي في المعادلة (٢٢ - ٣) حيث $\Delta E_{\infty} =$ ٠ في الذرات المتعادلة. وكما سـبق وأن وضحنا فإن قيم الثوابت A , a تعين نظريا لكل حالة على حدة.

وبإجراء دراسات مستفيضة لعلاقات الضغط - الحجم - درجة الحـرارة لغـاز الهيليوم أمكن إثبات وجود قوى تجاذب ضعيفة بين ذرات الهليوم بعـضها مـع بعض. هذه القوى تسمى تجاذب فان ديرفـالس van der Waals attraction أو في بعض الأحيان قوى لندن للتشتيت London dispersion forces نـسبة إلى العالمين فان ديرفالس ولندن اللذان قدما الكثير من الأبحاث في هذا المجال. وحيث إن هذه القوى قائمة بالفعل بين أي نوع من الذرات فإننا سنحاول فيما يلي دراسة منشأ هذه القوة على نموذج مكون من زوج من ذرات ذات إلكترون واحد فقط. وبالإضافة إلى ذلك وحيث إن قوى التشتيت هـذه تعتمـد أساسـا علـى استقطاب الذرات فإنه يجدر بنا أن نتبنى نموذج المهتز المتوافق حتـى يتيـسر وصفها.

جدول (٣-٢): بعض خواص هاليدات العناصر القلوية.

M	x	[a] $C_{٦}$ (eV $Å^{٦}$)	[b] R_e (Å)	[b] ω_e ($cm^{-١}$)	μ_{el} (D)	[c] D_e (eV)
Li	F	٠,٥	١,٥٦٣٩	٩١٠,٣	٦,٣٢٤٨	٥,٩٩
.	Cl	١,٢	٢,٠٢٠٧	٦٤١,٠	٧,١٢٨٩	٤,٨٥
.	Br	١,٦	٢,١٧٠٤	٥٦٣,٠	٧,٢٦٨٠	٤,٣٦
.	I	٢,١	٢,٣٩١٩	٤٩٨,٠	٦,٢٥٠٠	٤,٣٦٦
Na	F	٢,٨	١,٩٢٦٠	٥٣٦,١	٨,١٥٥٨	٤,٩٤
.	Cl	٧,٠	٢,٣٦٠٩	٣٦٤,١	٩,٠٠٢٠	٤,٢٢
.	Br	٨,٧	٢,٥٠٢٠	٢٩٨,٥	٩,١١٨٣	٣,٧٤
.	I	١١,٩	٢,٧١١٤	٢٥٩,٢	٩,٢٣٥٧	٣,٤٣
K	F	١٢,٢	٢,١٧١٦	٤٢٦,٠	٨,٥٩٢٦	٥,٠٨
.	Cl	٣٩,٠	٢,٦٦٦٨	٢٧٩,٨	١٠,٢٦٩٠	٤,٣٧
.	Br	٥٢,٠	٢,٨٢٠٨	٢١,٩,٢	١٠,٦٢٨٠	٣,٩٢
.	I	٧٦,٠	٣,٠٤٧٨	١٨٦,٥	١١,٠٥٠٠	٣,٤٥
Rb	F	١٩,٠	٢,٢٧٠٤	٣٧٣,٣	٨,٥٤٦٥	٥,٠٢
	Cl	٤٩,٠	٢,٧٨٦٩	٢٢٣,٣	١٠,٥١٥٠	٤,٣١
	Br	٦٢,٠	٢,٩٤٤٧	١٦٩,٥	---	٣,٨٩
	I	٨٤,٠	٣,١٧٦٨	١٣٨,٥	---	٣,٣١
Cs	F	٣٢,٠	٢,٣٤٥٥	٣٥٢,٦	٧,٨٨٣٩	٥,١٧
	Cl	٨٠,٥	٢,٩٠٦٤	٢١٤,٢	١٠,٣٨٧٠	٤,٥٩
	Br	١٠٢,٠	٣,٠٧٢٢	١٤٩,٥	--	٤,١٩
	I	١٤٠,٠	٣,٣١٥٢	١١٩,٢	---	٣,٥٧

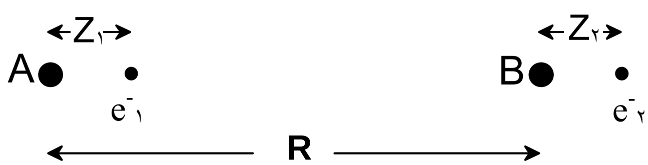
a معامل فان درفال J. E. Mayer, J. Chem. Phys., ١, ٢٧٠ (١٩٣٣)

b J. R. Rusk and W. Gordy, Phys. Rev., ١٢٧, ٨١٧ (١٩٦٢),
P. L. Clauser and W. Gordy, ibid., ١٣٤, A٨٦٣ (١٩٦٤),
S. E. Veazey and W. Gordy, ibid., ١٣٨, A١٣٠٣ (١٩٦٥)

c L. Brewer and E. Brackett. Chem. Rev., ٦١, ٤٢٥ (١٩٦١)

افترض أن الذرتين (ذات البعد الواحد) قد سمح لهما بالاقتراب إلى المسافة R حيث يمكن للإلكترونات أن تؤثر على بعضها البعض بـدون حـدوث تـداخل ملموس يؤدي إلى تنافر بين السحب الإلكترونية. وفي هذه الحالة (انظر الشكل (٣-٤)) فإن جهد التأثير المتبادل $V^{\backslash}$ بين الذرتين ما هو إلا مجموعة الجهـد الالكتروستاتيكي أي أن :

$$V^{\backslash}_{(z_{١},z_{٢})} = e^{٢}\left(\frac{١}{R}+\frac{١}{R+z_{٢}-z_{١}}-\frac{١}{R-z_{١}}-\frac{١}{R+z_{٢}}\right) \quad (٣ - ٢٤)$$



شكل (٣-٤) : التوزيع الفراغي في بعد واحد (محور z) المعبر عن التأثير المتبادل بين ذرتين A , B

حيث اعتبرنا المحور z هو المحور الواصل بين النواتين وأخذنا فـي الاعتبـار التأثير المتبادل بين الإلكترون $e_{١}$ والنواة B وبين الإلكتـرون $e_{٢}$ والنـواة A. ويجب طبعا إضافة الحد المعبر عن التجاذب بـين الإلكتـرون $e_{١}$ والنـواة A وكذلك إلكترون $e_{٢}$ والنواة B حتى يصبح الجهد كاملا. ويمكـن كتابـة مـؤثر الهملتونين الكامل لهذا النظام ذو البعد الواحد في الصورة :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^{٢}}{٢m}\frac{\partial^{٢}}{\partial z_{١}^{٢}}+\frac{١}{٢}kz_{١}^{٢}-\frac{\hbar^{٢}}{٢m}\frac{\partial^{٢}}{\partial z_{٢}^{٢}}+\frac{١}{٢}kz_{٢}^{٢}+V^{\backslash}_{(z_{١},-z_{٢})} \quad (٣ -٢٥)$$

والآن وحيث إن R كبيرة جدا بالنسبة للمتغيرين $z_١$, $z_٢$ فإننا يمكن أن نكتـب (٢٤ - ٣) بالصورة (بعد تحليل $V^\backslash$ حول $z_١ = z_٢ = ٠$)

$$V^\backslash_{(z_١,z_٢)} = e^٢\left[\frac{١}{R} + \left\{R\left(١+\frac{z_٢ - z_١}{R}\right)\right\}^{-١} - \left\{R\left(١-\frac{z_١}{R}\right)\right\}^{-١} - \left\{R\left(١+\frac{z_٢}{R}\right)\right\}^{-١}\right]$$

$$= e^٢\left\{\frac{١}{R} + \frac{١}{R}\left[١-\left(\frac{z_٢ - z_١}{R}\right)+\left(\frac{z_٢ - z_١}{R}\right)^٢....\right] - \frac{١}{R}\left[١+\frac{z_١}{R}+\left(\frac{z_١}{R}\right)^٢...\right] - \frac{١}{R}\left[١-\frac{z_٢}{R}-\left(\frac{z_٢}{R}\right)^٢...\right]\right\}$$

$$= \frac{-٢e^٢ Z_١ Z_٢}{R^٣} + ...$$

حيث أهملنا الحدود في $R^{-١}$ و$R^{-٢}$ وقربنا $V^\backslash$ إلى أول حد لا يـساوي الـصفر. وبالتالي فإن مؤثر الهملتونين (٢٥ - ٣) يصبح بالصورة:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^٢}{٢m}\left(\frac{\partial^٢}{\partial z_١^٢} + \frac{\partial^٢}{\partial z_٢^٢}\right) + \frac{١}{٢}k\left(z_١^٢ + z_٢^٢\right) - \frac{٢e^٢}{R^٣} z_١ z_٢ \qquad (٢٦ - ٣)$$

وهذا الهملتونين كما هو واضح مؤثر لمهتز توافقي في اتجاهين ويمكـن حلـه بسهولة لولا الحد الأخير المحتوي على $z_٢$ $z_١$ والذي لا يسمح بفصل (٢٦ - ٣) إلى معادلتين كل منهما في متغير واحد وللتغلب على هذه النقطة فإننا نـستحدث متغيرين جديدين هما

$$\eta = z_٢ - z_١ \qquad , \qquad \zeta = z_١ + z_٢$$

وبالتعويض بهذين المتغيرين في (٢٦ - ٣) فإننا نحصل على :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^٢}{٢\mu}\frac{\partial^٢}{\partial \eta^٢} + \frac{١}{٤}\left(k + \frac{٢e^٢}{R^٣}\right)\eta^٢ - \frac{\hbar^٢}{٢\mu}\frac{\partial^٢}{\partial \zeta^٢} + \frac{١}{٤}\left(k - \frac{٢e^٢}{R^٣}\right)\zeta^٢ \qquad (٣-٢٧)$$

وبهذه الإحداثيات الجديدة فإن $\hat{H}$ يمكن فصله إلى معادلتين كل منها تعبـر عـن مهتز توافقي الأول له ثابت قوة

$$k_{١} = \frac{١}{٢} k\left(١ + ٢e^{٢} / kR^{٣}\right)$$

والثاني له ثابت قوة

$$k_{٢} = \frac{١}{٢} k\left(١ - ٢e^{٢} / kR^{٣}\right)$$

وحيث إن تردد المهتز التوافقي يعطى بالتعبير:

$$\nu = \frac{١}{٢\pi}\left(\frac{k}{\mu}\right)^{\frac{١}{٢}}$$

فإن تردد المهتز الأول هو :

$$\nu_{١} = \frac{١}{٢\pi}\left(\frac{k_{١}}{\mu}\right)^{\frac{١}{٢}} = \frac{١}{٢\pi}\left(\frac{k}{m}\right)^{\frac{١}{٢}}\left(١ + \frac{٢e^{٢}}{kR^{٣}}\right)^{\frac{١}{٢}} \qquad (٢٨ - ٣)$$

في حين أن تردد المهتز الثاني هو :

$$\nu_{٢} = \frac{١}{٢\pi}\left(\frac{k_{٢}}{\mu}\right)^{\frac{١}{٢}} = \frac{١}{٢\pi}\left(\frac{k}{m}\right)^{\frac{١}{٢}}\left(١ - \frac{٢e^{٢}}{kR^{٣}}\right)^{\frac{١}{٢}} \qquad (٢٩ - ٣)$$

وحيث إن R مسافة كبيرة فإننا يمكن أن نحدد الجذور حول $\frac{١}{R}$ كالتالي :

$$\left(١ \pm \frac{٢e^{٢}}{kR^{٣}}\right)^{\frac{١}{٢}} = \left[١ \pm \frac{e^{٢}}{kR^{٣}} - \frac{١}{٨}\left(\frac{٢e^{٢}}{kR^{٣}}\right)^{٢} + ...\right]$$

وبالتالي فإن (٢٩ - ٣) , (٢٨ - ٣) تصبحان :

$$\nu_{١} = \nu\left[١ + \frac{e^{٢}}{kR^{٣}} - \frac{١}{٨}\left(\frac{٢e^{٢}}{kR^{٣}}\right)^{٢} + ...\right]$$

$$\nu_{١} = \nu\left[١ - \frac{e^{٢}}{kR^{٣}} - \frac{١}{٨}\left(\frac{٢e^{٢}}{kR^{٣}}\right)^{٢} + ...\right]$$

حيث ν يعبر عن تردد المهتزات في غيبة أي تأثير متبادل فيما بينهـا أي هـي المهتزات في التعبير (٣٥ - ٣) بعد إهمال الحد المحتوي على $z_1 z_2$.

وتعطى طاقة المهتزات في الحالة المستقرة (تسمى طاقة نقطـة الـصفر Zero - point energy) بالتعبير :

$$E_{٠} = \frac{١}{٢}h(\nu_{١} + \nu_{٢})$$

وبالتعويض عن $\nu_{١}$ و $\nu_{٢}$ فإن طاقة الحالة المستقرة هي :

$$E_{٠} = h\nu - \frac{١}{٢}h\nu\frac{e^{٤}}{k^{٢}R^{٦}} + ...$$

ويعبر الحد الأول في الطرف الأيمن عن طاقة المهتزات التوافقية الذريـة فـي حالة عدم وجود أي تأثير متبادل بينهما. أما طاقة التأثير المتبادل وتـسمى فـي حالتنا هذه طاقة التشتت dispersion energy في أبسط صورة تقريبية هي :

$$\Delta E_{(R)_{dis}} = -\frac{١}{٢}h\nu\frac{e^{٤}}{k^{٢}R^{٦}} \qquad (٣ - ٣١)$$

وكما هو واضح فهي طاقة تجاذب . وحيث إن الإستقطابية في حالـة الحركـة التوافقية البسيطة (التابعة لقانون هـوك) تعطـى بـالتعبير $\alpha = e^{٢}/k$ فـإن (٣١ - ٣) يمكن كتابتها بالصورة :

$$\Delta E_{(R)_{dis}} = -\frac{١}{٢}h\nu\frac{\alpha^{٢}}{R^{٦}} \qquad (٣ - ٣٢)$$

ونستنتج من هذا التعبير الأخير أن طاقة التشتت تتناسـب طرديـا مـع مربـع الإستقطابية وعكسيا مع الرتبة السادسة للمسافة. وقد أمكن تقديم تفسير فيزيـائي

لطاقة التشتت على أنها نتيجة للتجاذب بين عزوم ثنائي القطب اللحظيـة بـين الذرات (أو الجزيئات). هيا بنا نفحص هذا التفسير فحصا دقيقا. فذرة الهيليـوم متماثلة كرويا وعزم ثنائي القطب الدائم permanent dipole moment لها يساوي الصفر. ولكن في لحظة ما فإن الإلكترون يكون على بعـد مـن النـواة وبالتالي يسبب عزم ثنائي قطب لحظي instantaneous dipole moment. وهذا العزم بدوره يؤثر على ذرة الهيليوم الأخرى المجاورة فيؤدي إلى تكـون عزم ثنائي قطب مستحث induced dipole moment فيها. والتجاذب بـين هذه العزوم القطبية يؤدي إلى ثبات النظام ككل. وطاقة التـشتت dispersion energy ما هي إلا طاقة التجاذب بين عزوم ثنائي القطب اللحظية في جميـع الاتجاهات. ومن المتوقع طبعا أن تكون هذه الطاقة صغيرة جدا حيث إنها تعكس عزوم قطبية لحظية صغيرة ومتقلبة (هذه العزوم تسمى بعزوم ثنـائي القطبيـة المتقلبة Fluctuating Dipoles).

وفي معالجتنا في هذا الفصل لتجاذب فان ديرفالس فإننا افترضنا الحركـة في اتجاه واحد فقط. أما إذا ما سمحنا بالحركة الحرة في جميع الاتجاهات فـإن المعادلة (٣٢ - ٣) تصبح في الصورة الأكثر شمولا وهي :

$$\Delta E_{(R)_{dis}} = -\frac{٣}{٤} h\nu \frac{\alpha^{٢}}{R^{٦}} \qquad (٣ - ٣٣)$$

ومن وجهة النظر الكلاسيكية البحتة فإن طاقة المهتز التـوافقي فـي الحالـة المستقرة تساوي الصفر. وعلى ذلك فإنه لن يكون هناك طاقة للتـأثير المتبـادل بين المهتزات (الذرات) في حالتها الأرضية أي أن (٣٣ - ٣) تساوي الـصفر. ومن هذا نستطيع أن نستنتج أن طاقة التشتت ما هي إلا تأثير كمـي ميكـانيكي quantum mechanical effect. و تنبع أساسا من طاقة نقطة الصفر والتـي هي انعكاس لقاعدة عدم التأكد لهيزنبرج. وقد تم وضع معادلة اكثر واقعية لطاقة التشتت تستبدل فيها طاقة المهتز التوافقي بطاقة التأين للذرة أي أن :

$$\Delta E_{(R)_{dis}} = -\frac{٣}{٤}(IP)\frac{\alpha^{٢}}{R^{٦}}$$

أما في حالة ذرتين مختلفتين فإن :

$$\Delta E_{(R)_{dis}} = -\frac{٣}{٢}\frac{(IP)_A(IP)_B}{(IP)_A+(IP)_B}\frac{\alpha_A\alpha_B}{R^{٦}} \qquad (٣ - ٣٥)$$

وهذا التعديل الأخير ادخل بمعرفة العالم لندن London وعادة ما يكتـب فـي صورة :

$$\Delta E_{(R)_{dis}} = -C_{٦}/R^{٦} \qquad (٣ - ٣٦)$$

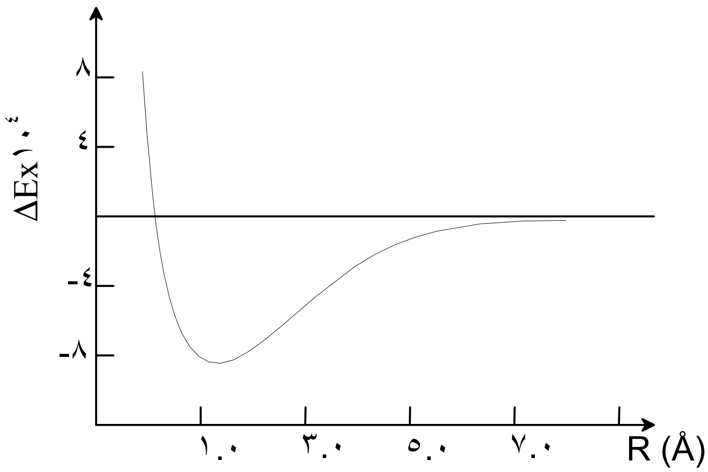
حيث يسمى الثابت $C_{٦}$ بمعامل فان ديرفالس Van der Waals Coefficient.

ويمثل الشكل (٣-٥) المنحنى الكامل لطاقة الوضع لـذرتين متعـادلتين ذوات غلاف مغلق. وقد تم حساب هذا المنحنى على أساس طاقة التأثير المتبادل الكلية (٣ - ٣٧):

$$\Delta E_{(R)} = Ae^{-aR} - \frac{C_{٦}}{R^{٦}} \qquad (٣ - ٣٧)$$

وقد تم حساب المنحنى (٣-٥) على أساس قيم a و A المعينة عمليا وهـي $a = ٥,٠٤ \text{ Å}^{-١}$, $A = ١,٦٥٧$ eV وقيمة $C_{٦}$ المحسوبة كالآتي:

$$\text{Å}^{٦} C_{٦} = \frac{٣}{٤}(IP)^{٢}\alpha^{٢} = \frac{٣}{٤}(٢٤.٦)^{٢}(٠.٢٠٥) = ٠.٧٨ \text{ eV}$$



شكل (٣-٥): طاقة الوضع لذرتين متعادلتين ذوات غلاف مغلق.

وحيث إن التأثير المتبادل بين ذرتي الهيليوم مكون من شقين أحدهما تجـاذب و الآخر تنافر فإن السؤال الذي يطرح نفسه في هذا المقام هو هل يمكن أن يتكون جزيء $He_٢$ ثابت ؟ وبالطبع فإنه يمكن الإجابة على هـذا الـسؤال باسـتخدام المعادلة (٣٧ – ٣) أو الصورة الأكثر دقة في المعادلة (٣٨ – ٣) وهي معادلـة تستخدم تنافرا من النوع الذي عرفه العالم بورن Born - Type repulsion

$$\Delta E(R) = BR^{-١٣} - CR^{-٦} \qquad (٣ - ٣٨)$$

حيث $B = ٨٣٧\ eV.\ Å^{١٣}$, $C = ٠{,}٨٧٩\ eV.\ Å^{٦}$ وهذه الدالة لهـا نهايـة صغرى مساوية $eV\ ٠{,}٦٨ \times ١٠^{-٣}$ عند $R = ٢{,}٩٨\ Å$. وحتى نجيـب علـى السؤال المطروح لابد و أن نقارن بين طاقة الثبات النسبي لجزيء فان ديرفالس وهي في حالتنا هذه هي $D_e = ٠{,}٦٨ \times ١٠^{-٣}\ eV$ وطاقة الاهتزاز الكامنة في الجزيء. وهي في حالتنا هذه تساوي الطاقة الحرارية عند درجة حرارة الغرفة.

$$E_V = kT$$
$$= (١{,}٣٨ \times ١٠^{-٢٣})(٣٠٠\ K) = ٤١٤ \times ١٠^{-٢٣}\ J$$
$$= ٢{,}٦ \times ١٠^{-٢}\ eV$$

أي أن E_{vib} أكبر من طاقة الربط D_e لجزيء فان ديرفالس وبالتالي فـإن He_2 لا يمكن رصده عمليا. ومثل هذا الجزيء من المتوقع أن يتفكك في زمن مـساوٍ لزمن اهتزاز واحد أي 10^{-12} s. ونخلص من هذا الفصل بأنه في حالة الذرات المتعادلة ذات الغلاف الخارجي المغلق فإن قوى التأثير المتبـادل هـي قـوى التشتت أو تجاذب فان ديرفالس أساسا. أما في حالة الذرات أو الأيونـات ذات الأغلفة المفتوحة فإنه يمكن أن تتواجد قوى تجاذب أخرى أقوى مـن تجـاذب فان ديرفالس ولها طبيعة أخرى مختلفة ومتعددة. ولكن وفي جميع الأحوال فإن قوى التشتت موجودة دائما وفي جميع الظروف بغض النظر عن طبيعة الـربط بين الذرات أو الجزيئات.

تماريـــــن

١ - اشتق تعبيرا لطاقة الوضع الناتجة من وجود شحنة $+q$ على مسافة r من مركز ثنائي الأقطاب μ بحيث يصنع الخط الواصل من q إلى μ زاوية قدرها θ مع محور ثنائي الأقطاب.

٢ - من المعادلات (١٥ - ٣) و (١٦ - ٣) أثبت أن العزوم القطبية المستحثة μ_+ و μ_- للأيونات M^+ و X^- على الترتيب في الجزيء الأيوني MX يمكن أن تعطى بالتعبير :

$$\mu_+ = e(\alpha_+ R^{٤} + ٢\alpha_+\alpha_- R)/R^{٦} - ٤\alpha_+\alpha_-$$

و

$$\mu_- = e(\alpha_- R^{٤} + ٢\alpha_+\alpha_- R)/R^{٦} - ٤\alpha_+\alpha_-$$

حيث R هي المسافة بين الأيونين و α_- و α_+ هي الاستقطابية للأيونين M^+ و X^- على الترتيب.

٣ - مع أنه من السهل التعليل النظري للحد الأسي المعبر عن التنافر في المعادلة (٢ - ٣) إلا انه من الأيسر استخدام حد له الصورة العامة $B\ r^{-n}$ للتعبير عن التنافر بين الأيونات. أوجد قيما عددية للثوابت n , B والتي تتفق مع القيم العملية للمسافة R_e والتردد ν لجزيء NaCl . (أهمل α_+).

٤ - من ناحية المبدأ فإن جزيء $He_٢$ ممكن أن يتكون بنفس الطريقة التي يتكون بها جزيء NaCl أي انتقال كامل للإلكترون وتكوين He^+ , He^- حيث يتم التجاذب بينهما. إذا استخدم تعبيرا له الصورة B / R° للتعبير عن قوى التنافر بين الأيونات (حيث $B = ٣٫٥\ eV . Å^5$). احسب قيمة R والتي تكون عندها الطاقة أقل ما يمكن. واحسب طاقة التأثير المتبادل عند هذه المسافة آخذا نقطة الصفر للطاقة لتكون هي طاقة ذرتي الهيليوم المتعادلتين على مسافة متناهية في البعد. هل هذه الميكانيكية الأيونية تؤدي

إلى تكوين جزيء $He_٢$ ثابت. (افترض أن EA صغيرة جدا بالنسبة لطاقة التأين IP لذرة الهيليوم).

٥ – أمكن من التجارب على تشتت الأشعة الجزيئية تقريب جهد التنـافر بـين ذرتي He بالتعبير BR^{-n}.وقيم الثوابت B , n للقيم المختلفة للمسافة R هي كالآتي :

R (Å) range	B (eV . Å^n)	n
٠,٥٢ ـ ١,٠٢	٢,٨٨	١,٧٩
٠,٩٧ ـ ١,٤٨	٣,٤٧	٥,٠٣
١,٢٧ ـ ١,٥٩	٤,٧١	٥,٩٤

ارسم جهد التنافر بين ذرتي He في المجال من ٠,٥ إلى ١,٦ Å ثم اختر قيما للثوابت A , a والتي تجعل العلاقة النظرية $A\,e^{-aR}$ للتنافر تتوافق مع سلوك جهد التنافر المعين عمليا.

(ملحوظة: إن رسم العلاقة بين ΔE و R تعطى تقاطع للخـط المـستقيم يساوي C_n وميل يساوي a)

٦ - احسب R_e و D_e و W_e وكذلك طاقة الاهتزاز hν لجزيء $He_٢$ بافتراض أن طاقة التأين يمكن التعبير عنها بالمعادلة (٣٨ - ٣) وقيمة

$$C = ٠,٨٧٩ \text{ eV. Å}^{٦} \qquad B = ٨٣٧ \text{ eV . Å}^{١٣}$$