



# جفت شدن الکترونی،

درآمد

جفت الکترون‌ها در توصیف

کیفی پیوند شیمیایی، خواص فیزیکی و

ساختار مواد اهمیت ویژه‌ای دارند. به

کمک مدل‌هایی شناخته شده می‌توان

پیوندهای شیمیایی را بر اساس

توزیع جفت الکترون‌های ظرفیتی

تعریف کرد که از آن جمله می‌توان به

قانون هشتایی لوویس و مدل VSEPR اشاره

کرد. برای آن که تعریف تجسمی این مبحث به مکانیک

کوانتومی بسط یابد باید چند مفهوم و اصطلاح تازه نیز معرفی

شود. این چالش علمی مفاهیمی چون معادله‌ی شرودینگر، اصل طرد

پاولی، تابع موجی ضدتقارن، همبستگی الکترون و ... را در برمی‌گیرد.

چکیده

در این نوشتار، ساده‌ترین مدل ارایه می‌شود که با جفت الکترون‌ها سروکار دارد، آن چنان که

به کمک مبحث تقارن و الکتروستاتیک کلاسیک، اثرهای میان هسته‌ها و دو الکترون را مانند یک

جفت در دسترس قرار می‌دهد و یک تابع موج دو الکترونی تقریبی، جفت الکترون همبسته را توصیف

می‌کند.

ما می‌توانیم به کمک این مدل پیشنهاد شده - که شبیه به یک مولکول سه اتمی متقارن خطی است -

معادله‌ی شرودینگر مناسب را حل کنیم. انرژی کل، از تعریف عبارت انرژی پتانسیل پیروی می‌کند. بنا به این

مدل، حرکت دو الکترون به شدت همبسته بوده، باید به ناچار حرکتی ناموازی نسبت به هم داشته باشند. در پایان

این نوشتار، نمونه‌هایی از جفت الکترون‌های همبسته که در فیزیک و شیمی اهمیت دارند، معرفی می‌شوند.

برخی از برتری‌های این مدل از دید آموزشی به این قرار است: درک مفاهیم گوناگونی هم چون قاعده‌ی نیمه تجربی

اسلیتر درباره‌ی جفت الکترون به کمک بار کاهش یافته‌ی هسته و مفهوم الکترون خواهی. از آن جا که می‌توان به طور

مستقیم معادله‌ی شرودینگر را برای اتم هیدروژن حل کرد، حتی فراگیری که تفکر ریاضی ندارند می‌توانند استفاده از این

روش را در پیش گیرند.

کلید واژه‌ها: همبستگی الکترون، معادله‌ی شرودینگر، انرژی الکترونی، برانگیختگی، ابررسانایی

مدل پیشنهادی

بنا به روش مکانیک کوانتومی، نخستین گام تنظیم مدل

مکانیک کلاسیک برای ذره‌های سامانه‌ی مورد نظر، و معرفی

انرژی کل سامانه به عنوان مجموع انرژی پتانسیل و انرژی جنبشی

است،  $E_{kin}$  و  $E_{pot}$ . گام بعدی آن است که این عبارت را به کمک

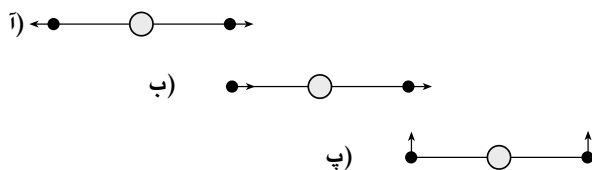
یک عملگر قراردادی به یک معادله‌ی شرودینگر تبدیل کنیم. اتم هلیم سه ذره دارد که دو ذره از آن از هر نظر، به هم شبیه‌اند (با بار و جرم مشابه) و یکی که با بار  $Z=2$  در مرکز قرار گرفته است. ذره‌ی سوم چنان سنگین است که می‌توان نسبت به

# دافعه و همبستگی

## رویکردی ساده شده

نوشته: ال - اف اولسون وال - کلو  
ترجمه: زهرا شاهی

معادله‌ی شرودینگر در اثر وارونگی باید زوج یا فرد باشد. بهتر است که حرکت ذره‌ها را مانند حرکت در مولکول سه‌اتمی خطی در نظر بگیریم. بنابراین، حرکت دو الکترون با این حالت‌ها ارایه می‌شود: ارتعاش‌های کششی کاملاً متقارن، ارتعاش‌های کششی نامتقارن و دو ارتعاش خمشی هم‌تراز، شکل ۱.



شکل ۱ سه حالت ارتعاش در اطراف هسته:  
(آ) ارتعاش کششی متقارن (ب) ارتعاش نامتقارن و (پ) ارتعاش خمشی.

از آن‌جا که پیکربندی مدل فرضی ما درباره‌ی اتم He، تنها می‌تواند از ارتعاش کششی متقارن به دست آید، هیچ محدودیتی برای دامنه‌ی ارتعاش آن وجود ندارد و در همه‌ی فاصله‌ها

الکترون‌ها، جرم آن را نامحدود در نظر گرفت (این تقریب در مکانیک کوانتومی به عنوان تقریب بورن-اوپنهایمر شناخته می‌شود). همه‌ی نیروها شناخته شده‌اند؛ نیروی الکتروستاتیکی کولنی بار مرکزی هر دو الکترون را جذب می‌کند و میان الکترون‌ها نیروی دافعه وجود دارد. بنابراین هر یک از الکترون‌ها تا آن‌جا که ممکن است به هسته نزدیک و از الکترون دیگر دور می‌شود. بهترین پیکربندی هندسی که می‌توان فرض کرد حالت خطی است که در آن دو الکترون، به علت دافعه‌ی الکتروستاتیکی در دو جهت مخالف نسبت به هسته قرار می‌گیرند در حالی که با هسته فاصله‌ی برابر دارند. یادآوری می‌شود که بحث الکتروستاتیک در مدل VSEPR نیز، در مورد مولکول‌های سه‌اتمی خطی مانند  $\text{BeH}_2$  به کار می‌رود. این به آن معنی است که مدل مکانیک کلاسیک که ما برای اتم He فرض کرده‌ایم شبیه مدل مولکول سه‌اتمی خطی است که در آن دو اتم یکسان در دو جهت مخالف با فاصله‌ی یکسان از اتم مرکزی وجود دارند. هرچه بار اتمی ( $Z_e$ ) که  $Z$  همان عدد اتمی است) بیش‌تر باشد، مدل ما بهتر کار می‌کند؛ با افزایش  $Z$ ، جاذبه (میان هسته با الکترون‌ها) بیش‌تر شده، فاصله‌ی بین الکترونی کاهش و دافعه افزایش می‌یابد. در این مدل، گروه تقارن اتم هلیم  $D_{\infty h}$  است. پاسخ

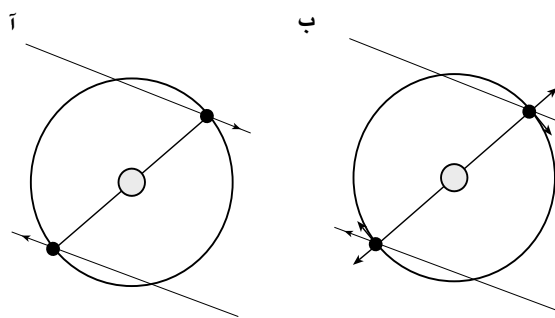
امکان پذیر است. اما برای دو حالت ارتعاشی دیگر باید دامنه‌ی ارتعاش را کوچک در نظر بگیریم. تغییر فاصله میان ذره‌ها در حرکت کششی متقارن نسبت به دو حرکت دیگر اثر بیش تری در انرژی پتانسیل دارد.

هر تغییری در فاصله‌ی میان هسته با الکترون‌ها،  $r$ ، هم روی انرژی پتانسیل جاذبه و هم روی انرژی پتانسیل دافعه اثر می‌گذارد. انرژی جاذبه به صورت  $\frac{Z}{r}$  و انرژی دافعه به صورت

$\frac{1}{r^2}$  تغییر می‌کند. دامنه‌ی تغییر  $Z$  از ۱ تا ۱۰۰ است و اگرچه که با افزایش  $Z$ ، اثر وابسته به انرژی دافعه کم می‌شود اما هر دو انرژی از درجه‌ی اهمیت یکسانی برخوردارند.

ارتعاش‌های خمشی و کششی نامتقارن سهم نسبتاً کوچکی در انرژی داشته، رفتار ریاضی خودسرانه‌ای از خود نشان می‌دهند. از این رو، ما تنها ساده‌ترین حالت یعنی ارتعاش‌های کششی متقارن را در نظر می‌گیریم. اگر الکترون‌ها تنها با ارتعاش‌های متقارن حرکت می‌کردند، پیکربندی فرضی حفظ می‌شد. این امر در مورد حرکت ناموازی دو الکترون در اطراف یک هسته‌ی بسیار سنگین صدق می‌کند، شکل ۲-آ.

این حرکت ناموازی دو جزء را در برمی‌گیرد؛ یکی، ارتعاش



شکل ۲ (آ) حرکت ناموازی و (ب) مولفه‌های آن: ارتعاش کششی متقارن کل و حرکت چرخشی.

کششی کاملاً متقارن و دیگری، چرخش دو الکترون در اطراف هسته. یعنی گشتاور خطی این دو حرکت ناموازی با هم برابر بوده، علامت‌های مخالف یک دیگر دارند. برای هر فاصله‌ی مشخص،  $r$ ، این چرخش در یک کره روی می‌دهد. نکته‌ی مهم در این جا این است که معادله‌ی شرودینگر در مختصات کروی ( $r$ ) و زاویه‌های  $\theta$

و  $\Phi$ ) نوشته می‌شود اما انرژی پتانسیل، تنها تابع  $r$  است.

از آن جا که فرض کرده‌ایم دو الکترون حرکت ناموازی دارند و از ارتعاش‌های کششی نامتقارن و خمشی چشم‌پوشی کرده‌ایم، این مدل بیش از اندازه بر همبستگی دو الکترون که آرایشی خطی و حالت ترانس دارند، تاکید می‌کند و این دقیقاً با مدلی که در آن دو الکترون بدون هر نوع اثر دافعه بر یک دیگر حرکت می‌کنند، تفاوت دارد. اگر این مدل را که هر الکترون در آن مستقل از دیگری عمل می‌کند برای اتم هلیم در نظر بگیریم، انرژی حالت پایه‌ی این اتم، برابر با انرژی دو اتم هیدروژن است و مقدار  $108/8eV$  - برای آن به دست می‌آید که نسبت به انرژی حالت پایه‌ی تجربی ( $-79/003eV$ )،  $30\%$  خطا دارد. این مقدار، از نظر عددی برابر با کاری است که برای جدا کردن دو الکترون از اتم هلیم لازم است:



که با مجموع دو انرژی یونش در این فرایند برابر است (همراه با علامت منفی):

$$\text{He} \longrightarrow \text{He}^+ + e^- \quad I_1 = 24/587eV \quad (2-A)$$

$$\text{He}^+ \longrightarrow \text{He}^{2+} + e^- \quad I_2 = 54/416eV \quad (2-B)$$

بنابراین انرژی دافعه‌ی بین الکترونی، در انرژی کل الکترونی

سهم چشم‌گیری دارد و حدود  $\frac{1}{3}$  آن برآورد می‌شود.

### انرژی‌های جنبشی و پتانسیل

انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل، به طور مستقیم از مدل فرضی یاد شده به دست می‌آیند، شکل ۲.

حرکت دو الکترون مشابه، اما در خلاف جهت یک دیگر است. پس ارتباط میان گشتاورهای خطی الکترون‌ها یعنی  $p_1$  و  $p_2$

چنین است:  $p_1 = -p_2$ ، یعنی:

$$p_{1z} = -p_{2z} \text{ و } p_{1y} = -p_{2y}, \quad p_{1x} = -p_{2x}$$

برابر است با:

$$E_{kin} = \left(\frac{p_1^2}{2m}\right) + \left(\frac{p_2^2}{2m}\right)$$

پس می‌توان آن را چنین نوشت:

$$E_{kin} = \frac{2p^2}{2m} \quad (3)$$

که در آن  $p = -i\left(\frac{h}{2\pi}\right)\nabla$  و  $p = p_1 = -p_2$  است.

فاصله‌ی میان الکترون‌ها با هسته، یعنی  $r_1$  و  $r_2$  با هم برابر

است. پس فاصله‌ی میان دو الکترون برابر با  $(r_1 + r_2)$  است. انرژی پتانسیل به این قرار است:

$$E_{\text{pot}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_1 + r_2} \quad (4-1)$$

که با  $r = r_1 = r_2$  داریم:

$$E_{\text{pot}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Z}{r} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2r} = 2 \left[ -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left( Z - \frac{1}{4} \right) \right] \quad (4-ب)$$

در رابطه‌ی تابع انرژی پتانسیل، سهم دافعه‌ی بین الکترونی به طور چشم گیر، از راه کاهش ساده‌ی بار  $Ze$  روی هسته‌ی مرکزی، تا حدود  $0.25e$  اعمال شده است.

#### معادله‌ی شرودینگر

معادله‌ی شرودینگر از معادله‌های ۳ و ۴ به دست می‌آید:

$$\nabla^2 \psi + 2 \left[ -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left( Z - \frac{1}{4} \right) \right] \psi = E \psi \quad (5)$$

$$-\frac{\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2}{2m} \nabla^2 \psi + \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left( Z - \frac{1}{4} \right) \psi = \frac{1}{2} E \psi \quad (6)$$

که در این جا  $\nabla^2$ ، عملگر لاپلاسین، و برابر با مجموع مشتق‌های دوم است.

#### انرژی الکترونی

معادله‌ی ۶، شبیه معادله‌ی شرودینگر هیدروژن است که به

جای بار هسته  $(Ze)$ ، عبارت  $\left( Z - \frac{1}{4} \right)$  در آن آمده است. پس

عبارت ترازهای انرژی جفت الکترون (اسپین جفت شده)،  $E_n$ ، همان عبارتی است که برای اتم‌های هیدروژن مانند داده می‌شود

در حالی که تنها در آن، به جای  $Z$  از  $\left( Z - \frac{1}{4} \right)$  استفاده شده

است:

$$E_n = -2 \times 13.6 / n^2 \left( \frac{Z - \frac{1}{4}}{Z} \right)^2 \quad (7)$$

در این رابطه انرژی، بر حسب eV به دست می‌آید.

#### نمونه‌ها

انرژی حالت پایه ( $n=1$ ) محاسبه شده برای اتم هلیم برابر با  $83.337 \text{ eV}$  است.

این مقدار نسبت به مقدار تجربی که  $79.003 \text{ eV}$  است،  $5.7\%$  خطا دارد. برای اتم کلسیم،  $Z$  ده بار از هلیم بیش تر است. مقدار انرژی برای این اتم با استفاده از معادله‌ی ۷،  $10.614 \text{ eV}$  است که نسبت به مقدار انرژی تجربی یونش برای دو الکترون  $1s^2$ ، که  $10.599 \text{ eV}$  است، حدود  $1.4\%$  خطا دارد:



این مقدار، بیش تر به مقدار تجربی نزدیک است تا مقداری که بنا به مدل مستقل در نظر گرفتن الکترون‌ها به دست می‌آید. این مقدار برای  $Z=20$ ،  $10.885 \text{ eV}$  محاسبه شده است (با  $2.7\%$  انحراف). این همان چیزی است که ما انتظار داریم؛ هرچه  $Z$  بیش تر باشد، مدل ترانس یاد شده بهتر است.

نمونه‌ی دیگر، محاسبه‌ی انرژی الکترونی اتم هیدروژن است. انرژی حالت پایه‌ی اتم هیدروژن  $13.605 \text{ eV}$  است. انرژی حالت پایه برای یون هیدرید،  $H^{-1}$  (با استفاده از معادله‌ی ۷، برابر با  $15.306 \text{ eV}$  است. اختلاف میان این دو،  $1.7 \text{ eV}$  است. این مقدار برابر با مقدار انرژی اتم است که اتم هیدروژن از دست می‌دهد تا ۱ الکترون بگیرد:



اگرچه که این مقدار ۲ برابر مقدار تجربی، یعنی  $0.75 \text{ eV}$  است اما مرتبه‌ی بزرگی آن درست است. بنا به این مدل، اتم هیدروژن می‌تواند با جذب  $1e^-$ ، یون هیدرید پایدار تشکیل دهد.

با قرار دادن  $Z$  به جای  $(Z-1)$  در تابع‌های موجی اوربیتال‌های هیدروژن مانند می‌توان تابع‌های موجی جفت الکترون را به دست آورد. با این روش می‌توان تابع موجی اوربیتال‌های هیبریدی، اوربیتال‌های مولکولی پیوندی، اوربیتال‌های مولکولی ناپیوندی و ضدپیوندی را به دست آورد.

#### پدیده‌ی جفت الکترون در شیمی

افزون بر اثرهای فضایی جفت الکترون‌های آزاد یا پیوندی در مدل VSEPR و مدل‌های شبیه به آن، الکترون‌های همبسته نیز در فرایندهای شیمیایی و فیزیکی اهمیت فراوان دارند. در این

زمینه به چند نمونه اشاره می شود:

#### آ- جفت الکترون های فضا فعال و بی اثر

شیمی ساختاری عنصرهای سنگین تر گروه های ۱۳ تا ۱۵ جدول تناوبی به گونه ای چشم گیر از جفت الکترون های فضا فعال اثر می بیند. نمونه هایی در این زمینه وجود دارد که از آن جمله ساختار لایه ای PbO است. با این که اثرهای نسبی اثر، جفت الکترون غیرفعال را در عنصرها شرح می دهد، اما نمی تواند اثر جفت بی اثر ویژه ای را تأیید کند.

#### ب- فرایندهای برانگیختگی و کاهش دو الکترونی

فرایندهای کاهش که واکنش های آلی و معدنی را در بر می گیرند، معمولاً در نتیجه ی تغییری در حالت اکسایش مربوط به انتقال کامل دو الکترون است. این فرایندها، فرایند دوای و آلانی خوانده می شوند و نمونه ای از آن ها به این قرار است:



معمولاً در مرحله ی تعیین کننده ی سرعت، الکترون توسط لیگاند پل ساز منتقل می شود. در این جا نکته ی جالب دانستن این واقعیت است که این انتقال به شکل مرحله به مرحله است یا هر دو با هم روی می دهد. بنا به یک نظریه ی ایستایی، انتقال تدریجی الکترون در یک ترکیب شامل دو فلز، مانند  $(NC)_5Pt - TI(CN)_n^{n-}$  که در آن ۳ و ۲ و ۱ n است، با تغییر تعداد لیگاندهای سیانید در سمتی که فلز TI قرار دارد، مشخص نیست. به نظر می رسد که انتقال دو الکترون در دو مرحله ی جداگانه و با فاصله ی کم از یک دیگر روی می دهد. با این حال روشن است که انتقال دو الکترون، به شدت فرایندی همبسته است.

فرایندهای برانگیختگی الکترون در فضاها ی مولکولی، فرایندهایی به شدت وابسته اند. اهمیت یک چندگانگی اسپین ابقاء شده، در قاعده های انتخاب برای انتقال الکترون دیده می شود چنان که، به طور آشکار مشاهده شده است که برانگیختگی دو الکترون به طور همبسته انجام می گیرد. از این رو، برانگیختگی های دوگانه در فرمول بندی مدل های همبستگی الکترون و جفت الکترون مورد بررسی قرار گرفته است.

#### پ- ابر رسانایی

ابر رسانایی جیوه برای نخستین بار در سال ۱۹۱۱ کشف شد. نظریه ی مربوط به این پدیده تا سال ۱۹۵۷ که مدل BCS ارایه

شد، چندان رواج نیافت. در این پدیده، دو الکترون جفت شده ی همبسته با پیکربندی اسپین مخالف که حامل بار اصلی بودند، به عنوان یک جفت همیار معرفی شدند. ترکیب های نافلزای دیگر که رفتار ابررسانایی از خود نشان می دهند، در قرن حاضر چالشی واقعی را برای نظریه ی BCS پدید آوردند. اثر جفت الکترون همبسته در اکسیدهای سرامیکی و سامانه هایی هم چون بوریدها که به تازگی کشف شده اند، کم تر از اثر آن ها در سامانه های فلزی است. در همه ی مدل های پیشنهاد شده یک شبکه اسپین صفر برای جفت الکترون همبسته در نظر گرفته می شود.

#### نتیجه گیری

در مدلی که در این جا پیشنهاد شد، حرکت الکترون به طور کامل، همبسته در نظر گرفته شده است. در این مدل بسیار ساده، از نیروی دافعه بیش از مدل های دیگر چشم پوشی می شود. هم چنین، می توان انرژی دافعه را با ترفندی ساده به صورت کاهش دربار هسته یا اثر پوششی کوچکی در آن، به مدل افزود. مرتبه ی بزرگی برای چنین ثابت های پوششی برابر ۰٫۲۵ بوده است. افزون بر این، این مدل شکل ساده ای از انرژی پتانسیل را ارایه می دهد که تنها به فاصله ی میان هسته با الکترون ها وابسته است و نه به زاویه های  $\theta$  و  $\phi$ ، بی آن که نیازی به حل معادله ی شرودینگر باشد. هم چنین این مدل نشان می دهد که حالت پایه ی دو الکترون در اتم هلیم، به جای دو تابع موجی، دارای یک تابع موجی است که همان تابع موجی مربوط به اوربیتال ۱s اتم هیدروژن است. در واقع، ابر الکترونی اطراف هسته ی هلیم ماهیتی تکی دارد و بار کلی آن برابر ۲e است. یعنی دو الکترون دارای یک توجیه مکانیک کوانتومی هستند. سرانجام این که، برای آن که دو الکترون، یک جفت پایدار تشکیل دهند، به نیروی یک بار مثبت، بیش از ۰٫۲۵ نیاز است زیرا تنها در این حال است که انرژی پتانسیل منفی است.



\* معلم شیمی شهر ری

