



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية

المادة : الكيمياء الكمومية

المحاضرة : الخامسة/ نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

21

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

الفصل الخامس

الذرات متعددة الإلكترونات

Many-Electron Atoms

1-5 تقريب الإلكترونات المستقلة

The Independent Electron Approximation

لقد درسنا في الفصول السابقة حركة جسيم وحيد في حقول كمونية متنوعة. سندرس الآن حركة أكثر من جسيم واحد، أي المسائل الجديدة التي تتطلب طرائق جديدة، وسناقش بعض هذه الطرائق في هذا الكتاب.

سنفترض، في أثناء كتابة المؤثر الهاملتوني لذرة متعددة الإلكترونات، أن النواة ساكنة (ثابتة)، وسنهمل الخطأ المرتكب من استخدام كتلة الإلكترون بدلاً من الكتلة المختزلة. سيضم هذا المؤثر مؤثر الطاقة الحركية لكل إلكترون، وحدود الطاقة الكامنة للتأثيرات الكهربائية الساكنة المتنوعة التجاذبية والتنافعية في الجملة. لنرمز إلى عدد الإلكترونات بالرمز n ، وإلى العدد الذري بالرمز Z ، عندئذ يكتب المؤثر الهاملتوني (في الواحدات الذرية) على النحو الآتي:

$$\hat{H}(1,2,3,\dots,n) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \left(\frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.5)$$

يشير الرقم في الطرف الأيسر للعلاقة (1.5) إلى إحداثيات خاصة لكل إلكترون من الإلكترونات n . فمثلاً يشير الرقم 1 إلى الإحداثيات x_1, y_1, z_1 ، أو r_1, θ_1, ϕ_1 ، إلخ. سنستخدم هذه الرموز تكراراً عبر هذا الكتاب. نظراً لكون دراستنا غير مرتبطة

بالوصف الكمومي للحركة الانسحابية للذرة، لا توجد ضرورة لضم مؤثر الطاقة الحركية للنوى في العلاقة (1.5). يشير الرمز i إلى رقم الإلكترون، ولذلك يلاحظ أن العلاقة (1.5) تضم مؤثر الطاقة الحركية الموافق لكل إلكترون، وحدود التجاذب الكهربائي الساكن لكل إلكترون، وكذلك حدود التدافع الكهربائي الساكن من لكل زوج إلكترونين مميز. لاحظ أن رمز المجموع يكفل عدم ظهور الحدود مرتين، مثل $1/r_{12}$ و $1/r_{21}$ ، وكذلك التدافع الذاتي مثل $1/r_{22}$ ، ولذلك يستخدم عادة الرمز المضاعف للمجموع [انظر الشكل (1-5)].

تصبح العلاقة (1.5) من أجل ذرة الهليوم على النحو الآتي:

$$\hat{H}(1,2) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (2.5)$$

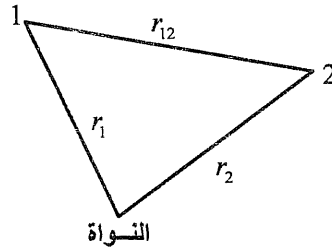
يمكن أيضاً كتابة هذا الهاملتون بالعلاقة الآتية:

$$\hat{H}(1,2) = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + 1/r_{12} \quad (3.5)$$

إذ إن:

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{2}{r_i} \quad (4.5)$$

لقد جمعنا في العلاقة (3.5) هاملتونين عاتدين لمؤثرين لإلكترون وحيد ومؤثر ثنائي الإلكترون. لا توجد أية طريقة لفصل الهاملتون فصلاً كاملاً إلى مؤثرات وحيدة الإلكترون دون أن يؤثر هذا في دقة المعالجة. على الرغم من ذلك، إذا أردنا الحصول على هاملتون تقريبي لذرة الهليوم، فيجب علينا إهمال حد التدافع بين



الشكل (1-5): الإحداثيات الداخلية بين الجسيمات من أجل جملة ثلاثية الجسيم، التي تضم إلكترونين ونواة.

الإلكترونات، لتصبح العلاقة (3.5) على النحو الآتي:

$$\hat{H}_{\text{approx}}(1,2) = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) \quad (5.5)$$

عند ذلك سيعالج الهاملتون التقريبي \hat{H}_{approx} الطاقة الحركية والطاقة الكامنة لحركة كل إلكترون معالجة كاملة ومستقلة عن موضع إلكترون آخر، ولهذا السبب تعد هذه المعالجة غير صحيحة ضمن التقريبات الإلكترونية المستقلة. لاحظ أن كل مؤثر هاميلتوني مستقل وحيد الإلكترون (4.5) يمثل الهاملتون لشاردة شبيهة بالهيدروجين تماماً، ولذلك فهو يتمتع بالتتابع 1s، و 2s، و 2p، إلخ بصفتها تابع خاصة مع $Z=2$ (الفصل الرابع). لذلك يطلق على هذه التتابع وحيدة الإلكترون مصطلح التتابع الذرية، وبإعادة تمثيلها بوساطة الرمز ϕ_i (مثل $\phi_1 = 1s$ ، و $\phi_2 = 2s$ ، و $\phi_3 = 2p_x$ ، إلخ)، يمكن أن نكتب:

$$\hat{h}(1)\phi_i(1) = \mathcal{E}_i\phi_i(1) \quad (6.5)$$

إذ يشير الرمز \mathcal{E}_i إلى طاقة المدار، أو طاقة وحيدة الإلكترون من أجل المدار الذري ϕ_i . كما وجدنا في الفصل الرابع، تعطى \mathcal{E}_i بالواحدات الذرية بالعلاقة الآتية:

$$\mathcal{E}_i = -\frac{1}{2}Z^2/n^2 \quad (7.5)$$

إذ يمثل n العدد الكمومي الرئيس من أجل ϕ_i ، و Z الشحنة النووية. يشير الرقم "1" في العلاقة (6.5) إلى أن $\phi_i(1)$ يمثل ذلك التابع لتلك المتحولات العائدة لموضع الإلكترون 1.

سنبين الآن أن جداء مدارين ذريين ϕ يمثل تابعاً خاصاً للمؤثر \hat{H}_{approx} ، لذلك نأخذ الجداء العام للمدرات الذرية من أجل الهليوم بكتابته بالشكل $\phi_i(1)\phi_j(2)$. عندئذ:

$$\hat{H}_{\text{approx}}\phi_i(1)\phi_j(2) = [\hat{h}(1) + \hat{h}(2)]\phi_i(1)\phi_j(2) \quad (9.5)$$

$$= \hat{h}(1)\phi_i(1)\phi_j(2) + \hat{h}(2)\phi_i(1)\phi_j(2) \quad (9.5)$$

ولكن لا يضم $\hat{h}(1)$ أي متحول من متحولات $\phi_j(2)$ ، ولا يضم أيضاً $\hat{h}(2)$ أي متحول من متحولات $\phi_i(1)$ ، ولذلك:

$$\begin{aligned}
H_{\text{approx}} \phi_i(1) \phi_j(2) &= \phi_j(2) h(1) \phi_i(1) + \phi_i(1) h(2) \phi_j(2) \\
&= \phi_j(2) \mathcal{E}_i \phi_i(1) + \phi_i(1) \mathcal{E}_j \phi_j(2) \\
&= (\mathcal{E}_i + \mathcal{E}_j) \phi_i(1) \phi_j(2) = E \phi_i(1) \phi_j(2)
\end{aligned} \tag{10.5}$$

إذ استخدمنا العلاقة (6.5) في الخطوة الثانية. وهكذا يمثل $\phi_i(1) \phi_j(2)$ تابعاً خاصاً للمؤثر \hat{H}_{approx} ، وتمثل القيمة الخاصة E مجموع طاقات المدارات. تمثل هذه النتائج أمثلة أخرى على القواعد العامة المطروحة في الفقرة 2-7 من أجل فصل الهاملتونات. في الحقيقة، بعد أن تعرفنا على فصل \hat{H}_{approx} ، سندرج هذه النتائج أدناه. بما أن المصطلحات والنتائج المذكورة أعلاه مهمة لفهم العديد من الحسابات الكمومية، سنلخصها هنا:

1. لا يمكن فصل الهاملتون من أجل الجمل متعددة الإلكترونات إلى أجزاء وحيدة الإلكترون دون طرح بعض التقريبات.
2. يمثل إهمال مؤثرات التدافع بين الإلكترونات إحدى وسائل الفصل.
3. تمثل المؤثرات وحيدة الإلكترون في الهاملتون التقريبي مؤثرات لشاردة شبيهة بالهيدروجين، وتدعى التوابع الخاصة الموافقة المدارات الذرية.
4. يمثل حاصل جداء المدارات الذرية توابع خاصة للمؤثر التقريبي.
5. تساوي الطاقة الكلية للذرة وفقاً للتقريب المذكور مجموع طاقات إلكتروناتها.

مثال 5-1: ما الطاقة الإلكترونية بحسب التقريب السابق لذرة الليثيوم في حالتها الأساسية؟ وما القيمة التجريبية للطاقة الإلكترونية الكلية، إذا كانت طاقة كل من التشرد الأول والثاني هي 0.198 a.u. و 2.778 a.u. على الترتيب؟.

الحل: نعلم أن الترتيب الإلكتروني لذرة الليثيوم هو $1s^2 2s^1$ ، ولذلك فإن:

$$\begin{aligned}
E_{\text{approx}} &= 2\mathcal{E}_{1s} + \mathcal{E}_{2s} = -\frac{1}{2} \left(\frac{2Z^2}{n_1^2} + \frac{Z^2}{n_2^2} \right) = -\frac{Z^2}{2} \left(\frac{2}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \\
&= -\frac{3^2}{2} \left(\frac{2}{1^2} + \frac{1}{2^2} \right) = -10.125 \text{ a.u.}
\end{aligned}$$

إن القيمة التجريبية يجب أن تساوي القيمة السالبة لمجموع طاقات التشرد الثلاثة. ولكن نحتاج إلى القيمة الثالثة لطاقة التشرد، التي تحسب نظرياً على النحو الآتي:

$$I E_3 = -E_{Li^{2+}} = -\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{Z^2}{n_1^2}\right)\right] = \frac{1}{2}\left(\frac{3^2}{1}\right) = 4.500 \text{ a.u.}$$

وهكذا فإن:

$$E_{\text{exp}} = -(I E_1 + I E_2 + I E_3) = -(0.198 + 2.778 + 4.500) = -7.476 \text{ a.u.}$$

واضح أن القيمة التقريبية يجب أن تكون أقل من القيمة التجريبية، وذلك بسبب إهمال حدود التدافع، التي تمثل في حد ذاتها قيمة موجبة.

2-5 الجداءات البسيطة وتناظر التبديل الإلكتروني

Simple Products and Electron Exchange Symmetry

لقد عبرنا عن التابع الموجي للسوية الأخفض طاقة لذرة الهليوم بالعبرة $1s(1)1s(2)$ (حاصل جداء تابعين ذريين)، لأنه يتمتع بأخفض مجموع محتمل لطاقتين وحيدة الإلكترون. يرمز للترتيب الإلكتروني لهذه الحالة بالرمز $1s^2$ ؛ إذ يشير الدليل 2 إلى عدد الإلكترونات في المدار $1s$. كيف يمكن كتابة الترتيب الإلكتروني لأدنى حالة مثارة؟ الجواب هو $1s2s$ (لاحظ الدليل يساوي الواحد ضمناً) (سنلاحظ لاحقاً أن التشكيل $1s2s$ أخفض من التشكيل $1s2p$ ، وذلك بالاعتماد على دراسة لاحقة متعلقة بالجمال متعددة الإلكترونات). وبناءً على ذلك نكتب:

$$\psi(1,2) = 1s(1)2s(2) \equiv \underbrace{\sqrt{8/\pi} \exp(-2r_1)}_{\text{He}^+ 1s} \underbrace{\sqrt{1/\pi} (1-r_2) \exp(-r_2)}_{\text{He}^+ 2s} \quad (11.5)$$

إذا حسبنا \bar{r}_1 ؛ المسافة المتوسطة من النواة للإلكترون 1، باستخدام هذا التابع، حصلنا على القيمة $\frac{3}{4} \text{ a.u.}$ المنسجمة مع الحالة $1s$ لشاردة الهليوم. أما من أجل الإلكترون 2، لوجدنا أن القيمة المتوسطة \bar{r}_2 تساوي 3 a.u. المميزة للحالة $2s$. هل تتوافق هذه القيم مع تلك المحددة تجريبياً؟ قبل الإجابة على هذا السؤال، يجب التذكير أنه توجد مسائل خاصة مرتبطة بقياس خصائص أية جملة ذرية. فمثلاً إذا قمنا بتحديد موضع الإلكترون بدقة كافية، فهذا لا يضمن أن يبقى الإلكترون في الحالة نفسها بعد القياس. لالتفاف حول المسألة، لنفترض أنه لدينا عدد من ذرات الهليوم، وقمنا بقياس دقيق

لمواضع الإلكترونات في كل ذرة. يفترض أن تكون القيم الوسطية اللحظية للمتحول r من أجل بليون جملة، مماثلة للقيم الوسطية لـ r في جملة وحيدة غير مضطربة.

عند دراسة قياس القيم الوسطية من أجل r_1 و r_2 في الهليوم، سنصادف مباشرة مسألة أخرى. لنفترض أنه استطعنا أن نظهر القياس اللحظي لبعدها الإلكترونيين عن النواة في ذرة الهليوم الأولى. سنرمز إليهما بالزوج r_1 و r_2 ، وأخذنا متوسطهما. ثم انتقلنا إلى الذرة الثانية، وقسنا r_1 و r_2 من أجلها. ولكن يتضح أنه لا توجد وسيلة تستطيع أن تميز أحد هذين الإلكترونين عن أحد الإلكترونين للزوج الآخر. لا يوجد أي رابط بين r_1 من أجل إحدى الذرات و r_1 من أجل الأخرى؛ لأن الإلكترونات متماثلة (متشابهة)، وإذا أردنا معرفة \bar{r} ، يجب أخذ متوسطهما.

ينتج مما سبق أن التابع الموجي (11.5) لا يعد مقبولاً تماماً؛ لأنه يخولنا إلى النتيجة $\bar{r}_1 \neq \bar{r}_2$ ، وهذا من المستحيل قياسه مبدئياً. إذاً نحتاج إلى تحسين التابع الموجي الذي يؤدي إلى قيمة متوسطة لكل من r_1 و r_2 (أو من أجل أي مقدار) مستقلة عن اختيارنا لترقيم الإلكترون. هذا يعني أن الكثافة الإلكترونية في حد ذاتها المعطاة بالمقدار $|\psi(1,2)|^2$ يجب أن تكون مستقلة عن مخطط ترقيم الإلكترونات.

توجد فقط وسيلتان لترتيب الترقيم "1" و "2" في التابع الوحيد الحاصل من أجل الجمل ثنائية الإلكترون، مثل الهليوم. فمثلاً من أجل الجداء $1s2s$ ، يمكن أن نكتب:

$$2s(1)1s(2) \text{ أو } 1s(1)2s(2) \quad (12.5)$$

ويعطي مربعهما تابعين مختلفين؛ بدقة التابعين الآتين:

$$\begin{aligned} 1s^2(1)2s^2(2) &= (8/\pi) \exp(-4r_1)(1/\pi)(1-2r_2+r_2^2) \exp(-2r_2) \\ 2s^2(1)1s^2(2) &= (8/\pi) \exp(-4r_2)(1/\pi)(1-2r_1+r_1^2) \exp(-2r_1) \end{aligned} \quad (13.5)$$

فهما مختلفان لأنهما يعطيان توزيعات مختلفة من أجل الإلكترون 1 على سبيل المثال. يبقى التابعان (12.5) مختلفين عند تبديل الدليلين، أو تبديل إحداثيات الإلكترونين (لأن رقم الإلكترون يشير إلى إحداثيات موضعه، وتوافق عملية تبديل الدلائل في الصيغ الرياضية عملية تبديل الإلكترونات في النموذج الفيزيائي)، ولكي يكون $|\psi|^2$ غير متغير عند هذا التبديل، يتطلب أن يكون ψ في حد ذاته إما متناظراً، وإما مضاداً

للتناظر عند التبديل الإلكتروني. هذا يعني أنه إذا كان \hat{P} يمثل مؤثر التبديل، مثل

$$\hat{P}f(1,2) = f(2,1) \quad \text{بحيث يكون:}$$

$$\hat{P}\psi = \pm\psi \quad (14.5)$$

وبناءً على ذلك نجد أن:

$$\hat{P}(\psi^2) = \hat{P}(\psi)^2 = (\pm\psi)^2 = \psi^2$$

ويمكن الحصول على مثل هذا التابع بأخذ مجموع التابعين (12.5):

$$\psi_s = (1/\sqrt{2})[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)] \quad (15.5)$$

لأن:

$$\hat{P}\psi_s = (1/\sqrt{2})[1s(2)2s(1) + 2s(2)1s(1)] = \psi_s$$

إذ يضمن العامل $1/\sqrt{2}$ تنظيم التابع (عامل التنظيم). وهكذا يعد التابع (15.5) متناظراً عند التبديل الإلكتروني. هل تمثل العلاقة (15.5) تابعاً خاصاً تماماً للمؤثر \hat{H}_{approx} ؟ نعم؛ لأن التابعين الخاصين (12.5) متوالدين (يتمتع كل منهما بالطاقة $E = \mathcal{E}_{1s} + \mathcal{E}_{1s}$)، ولذلك يمثل تركيبهما تابعاً خاصاً تماماً، ويعطى التركيب الخطي المضاد للتناظر على النحو الآتي:

$$\psi_a = (1/\sqrt{2})[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \quad (16.5)$$

وهكذا نلاحظ أنه نستطيع الحصول على تابعين خاصين متعددين للمؤثر \hat{H}_{approx} من الجداء البسيط للمدارات الذرية من أجل الترتيب $1s2s$ ، وأن هذين التابعين يتمتعان بالخصائص التناظرية المطلوبة بالنسبة إلى تبديل الإحداثيات الإلكترونية. على هذا النحو يمكن تشكيل تابعين خاصين للمؤثر \hat{H}_{approx} ، الأول متناظر والآخر مضاد للتناظر، على الترتيب، بالنسبة إلى تبديل الإحداثيات الإلكترونية، وذلك بأخذ مجموع أو فرق جداءين بسيطين، بحيث يصبح $|\psi|^2$ ثابتاً بالنسبة إلى هذا التبديل الإلكتروني. توجد وسيلة أخرى تستطيع أن توضح أن التوابع الخاصة لذرة الهليوم يجب أن تكون إما متناظرة، وإما مضادة للتناظر بالنسبة إلى التبديل الإلكتروني. وقد بينا في الفصل الثاني أن التوابع الخاصة غير المتوالدة يجب أن تكون إما متناظرة وإما مضادة

للتناظر من أجل أية عملية مؤدية إلى عدم تغير الهاملتون، وأن التوابع الخاصة المتوالدة يمكن جمعها معا في تركيب ما بحيث تصبح متناظراً أو مضاداً للتناظر، وينتج من ذلك، من أجل الحالة المدروسة (ذرة الهليوم)، أن الهاملتون يبقى غير متغير عند تبديل الإلكترونات.

لندرس أولاً المؤثر التقريبي \hat{H}_{approx} :

$$P\hat{H}_{\text{approx}} = P[\hat{h}(1) + \hat{h}(2)] = \hat{h}(2) + \hat{h}(1) = \hat{H}_{\text{approx}} \quad (17.5)$$

نستنتج من ذلك أن الهاملتون التقريبي ثابت بالنسبة إلى التبديل الإلكتروني، ولذلك أي تابع خاص غير متوالد يجب أن يكون إما متناظراً، وإما مضاداً للتناظر بالنسبة إلى تبديل ترقيم الإلكترونات (أو مواضعها). لما كان الترتيب 1s2s يعزى إلى التوابع الخاصة المتوالدة، فيمكن استعماله لإيجاد التوابع الخاصة غير المتناظرة الشبيهة بالعلاقة (12.5). تذكرنا هذه الحالة بجملة جسيم على دائرة التي نوقشت في الفصل الثاني؛ إذ يمكن جمع التوابع الأسية الخاصة المتناظرة المتوالدة لتشكيل توابع خاصة مثلثية غير متناظرة متوالدة.

لندرس الآن المؤثر الكلي \hat{H} :

$$P\hat{H}(1, 2) = P[\hat{h}(1) + \hat{h}(2) + 1/r_{12}] = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + 1/r_{21} = \hat{H}(1, 2) \quad (18.5)$$

لما كان r_{21} و r_{12} يمثلان البعد نفسه، فمن الواضح أن \hat{H} لا يتغير بالنسبة إلى تبديل الترقيم الإلكتروني. وهكذا نجد أن اللجوء إما إلى المناقشة الفيزيائية، وإما إلى عدم تغيير \hat{H} و \hat{H}_{approx} بالنسبة إلى تبديل الترقيم الإلكتروني، يتطلب منا معرفة شروط التناظر الضرورية للتوابع الموجية.

يمكن تلخيص النقاط الأساسية لهذه الفقرة على النحو الآتي:

1. أي تابع ناتج عن حاصل جداء تابعين ذريين من النمط $1s(1)2s(2)$ يخولنا لحساب قيم مختلفة للمتوسط \bar{r} من أجل الإلكترون 1 و 2، ولا تقدم أي معنى فيزيائي؛ لأن الإلكترونات جسيمات متماثلة، ولذلك لا يمكن تمييزهما فيزيائياً.

2. إن التوابع الموجية التي تتغلب على هذه الصعوبة يجب أن تكون إما متناظرة، وإما مضادة للتناظر بالنسبة إلى تبديل الترقيم الإلكتروني (أو الإحداثيات).
3. يجب أن لا يتغير \hat{H} (وكذلك \hat{H}_{approx}) عند هذا التأثير التبادلي.

3-5 سبين الإلكترون ومبدأ الاستبعاد

Electron Spin and the Exclusion Principle

تشير الشواهد الكيميائية والطيفية إلى أنه يمكن تصور معادن المجموعتين IA و IB للجدول الدوري بالترتيب الإلكتروني الذي يشغل فيه الإلكترون التكافوي المدار s، وتشغل جميع الإلكترونات الأخرى زوجاً زوجاً المدارات ذات الأعداد الكمومية الرئيسية الأصغر. وهكذا يكون للليثيوم الترتيب الإلكتروني $1s^2 2s$ ، وللصوديوم الترتيب الإلكتروني $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ، وللنحاس الترتيب $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^6 3d^{10} 4s^1$ (إن الترتيب يشير إلى أن مجموعة المدارات المشغولة مرتين ذات قيم محددة للعددين n و l لا تخلف وراءها أي إلكترون آخر، وتدعى هذه المجموعة أحياناً الطبقة المكتملة أو المغلقة). وهكذا في الأمثلة المذكورة أعلاه، يضم كل منها طبقة مكتملة زائد إلكترون s تكافوي). إن التعليق القائل "إن كل مدار ذري في كل ترتيب إلكتروني يشغل بأكثر من إلكترونين" لم يكن له تفسير نظري في زمن ما.

عند وضع ذرة شبيهة بذرة الصوديوم في حقل مغناطيسي خارجي، ما العزم المغناطيسي للذرة الناشئ عن الحركة الإلكترونية المدارية؟ لن تسهم إلكترونات s بأي شيء؛ لأن $l = 0$ ، بحسب تعريف s، لذلك يكون العدد الكمومي المغناطيسي مساوياً للصفر ($m = 0$) من أجل كل إلكترون، وقد يتمتع كل إلكترون في أي مدار p بعزم مغناطيسي مداري، ولكن إذا كانت المدارات p جميعها ($l = 1$ ، $m = +1, 0, -1$) مشغولة انشغالاً متساوياً، فإن العزم المغناطيسي الكلي سيساوي الصفر. ولهذا السبب يتوقع أن لا تمتلك الذرات في المجموعتين IA و IB عزماً مغناطيسياً ناشئاً عن الحركة الإلكترونية المدارية. فضلاً عن ذلك، وجد العالمان Stern و Gerlach، عند دراستهما لعبور حزمة من ذرات الفضة غير المثارة عبر حقل مغناطيسي غير متجانس، أنها تنشط إلى مركبتين في الحقل المطبق (في الحقل المغناطيسي غير

المتجانس يعاني القطبان الشمالي والجنوبي من قوى معاكسة ولكنها غير متساوية، محدثةً بذلك ثنائي قطب تام مسرع عبر الفراغ، وموجه). واقترح بعض الباحثون بصورة مستقلة أن يسلك الإلكترون سلوك جسيم بنصف قطر محدد، يدور حول مركز ثقله، ويتمتع هذا الجسيم الدوار تقليدياً بعزم زاوي، ويلزمه عزم مغناطيسي؛ لأنه مشحون.

إذا وافقنا على هذا النموذج السبيني (اللف الذاتي) الإلكتروني، يمكن تفسير الحقائق التجريبية إذا افترضنا أن الإلكترون يستطيع أن يتخذ إحدى الحالتين الممكنتين للسبين، ويمكن أن يحقق ذلك بالوسيلة الآتية. إذا خصصنا سبينين معاكسين للإلكتروني $1s$ ، وليكن لذرة الفضة، فإن عزمهما يحذفان بعضهما. بصورة مشابهة، لا تسهم جميع الإلكترونات التي تنقسم المدار نفسه بأي شيء إذا كانت السبينات معاكسة، بل يبقى فقط العزم السبيني للإلكترون السطحي ($5s$) مغايراً للصفر. يمكن أن يحدث توجهان لانشطار الحزمة إلى مركبتين كما هو مكتشف، وتتطلب الظاهرة إدخال مفهوم السبين الإلكتروني لتصبح التوابع الموجية المذكورة في الفقرات السابقة كاملة.

نحتاج إلى التوابع الموجية التي لا تقتصر على تحديد احتمال وجود الإلكترون عند إحداثيات معطاة (r, θ, ϕ) في الفراغ ثلاثي البعد فحسب، بل احتمال وجوده في إحدى الحالتين السبينيتين أو الأخرى أيضاً. على عكس الوصف الرياضي المفصل لتابعي حالة السبين، سنرمز إليهما بالرمزين α و β . إذاً، يعني التابع $\phi(1)\alpha(1)$ أن الإلكترون رقم 1 يقع في المدار الفضائي ϕ ، ومتمتع بالسبين α . يدعى هذا التابع التابع المداري - السبيني، ويكتب هذا التابع (يضم الجزء الفراغي والأجزاء السبينية) من أجل الإلكترون التكافؤ للفضة بمخطط إلكتروني مستقل إما بالترتيب $5s(1)\alpha(1)$ ، وإما $5s(1)\beta(1)$. إن هذين الاحتمالين يحدثان في الحزمة الذرية، ويتأثران مع الحقل المغناطيسي غير المتجانس تأثيراً مختلفاً.

نستطيع الآن دراسة تأثير السبين في تناظر التوابع. إن جميع الإلكترونات متماثلة تماماً، ولذلك يجب أن لا يتغير توزيعنا الجسيمي باختيارنا للترقيم. إن هذه المعالجة تكافئ قولنا السابق، وهو أن ψ يجب أن يكون إما متناظراً، وإما مضاداً للتناظر بالنسبة إلى تبديل الفراغ الإلكتروني والإحداثيات السبينية. لندرس هذه المسألة في حالة

الوضع الأساسي لذرات الهليوم والليثيوم. يكتب الترتيب الإلكتروني لأخفض طاقة في التقريب الإلكتروني المستقل للهليوم بالشكل $1s^2$ ، ونكتب الآن التراكيب السبينية المتنوعة والملائمة لهذا الترتيب:

$$\left. \begin{array}{l} 1s(1)\alpha(1)1s(2)\alpha(2) \\ 1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) \\ 1s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2) \\ 1s(1)\beta(1)1s(2)\beta(2) \end{array} \right\} = 1s(1)1s(2) \left\{ \begin{array}{l} \alpha(1)\alpha(2) \\ \alpha(1)\beta(2) \\ \beta(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (19.5) \\ (20.5) \\ (21.5) \\ (22.5) \end{array}$$

واضح أن الحد الفراغي المشترك $1s(1)1s(2)$ متناظر بالنسبة إلى تبديل الإلكترونات. وبطريقة مماثلة، يعد كل من $\alpha(1)\alpha(2)$ و $\beta(1)\beta(2)$ متناظراً، ولذلك تمثل العلاقتان (19.5) و (22.5) تابعين موجبين متناظرين تماماً. تعد الأجزاء السبينية للعلاقين (20.5) و (21.5) غير متناظرة (ولا نعني هنا مضادة للتناظر) بالنسبة إلى التبديل الإلكتروني، ولذلك يعد هذان التابعان غير مقبولين. ولكن يمكن أخذ مجموع العلاقتين (20.5) و (21.5) وفرقهما للحصول على التابعين:

$$1s(1)1s(2) \left\{ \begin{array}{l} (1/\sqrt{2})[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \\ (1/\sqrt{2})[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (23.5) \\ (24.5) \end{array}$$

إذ يمثل $1/\sqrt{2}$ عامل التنظيم. إذا افترضنا أن α و β قد يكونا متعامدين، نجد أن:

$$\int \alpha^*(1)\alpha(1)d\omega(1) = \int \beta^*(1)\beta(1)d\omega(1) = 1 \quad (25.5)$$

$$\int \alpha^*(1)\beta(1)d\omega(1) = \int \beta^*(1)\alpha(1)d\omega(1) = 0 \quad (26.5)$$

هنا استخدمنا التكاملات وعنصر التفاضل $d\omega$ في الإحداثيات السبينية ω . يضم التابع (23.5) الجزأين الفراغي والسبيني، ولذلك فهو يعد متناظراً تماماً، في حين يضم التابع الموجي (24.5) الجزء الفراغي المتناظر مضروباً بالجزء السبيني المضاد للتناظر، أي بالجزء $[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$ ، لذلك فهو يعد مضاداً للتناظر. يكون لدينا، في المحصلة، أربعة توابع موجية للترتيب $1s^2$ المتمتع بتناظر تام بالنسبة إلى التبديل الإلكتروني: ثلاثة منها، العلاقات (19.5)، و (22.5)، و (23.5)، متناظرة، ومعادلة واحدة، العلاقة (24.5)، مضادة للتناظر. تجريبياً، نعلم أن الوضع الأساسي

للhelium أحادي (singlet)؛ أي يوجد فقط سوية واحدة. هذا يوحي أن التابع الموجي يجب أن يكون مضاداً للتناظر بالنسبة إلى التبدلين الفراغي والسبيني.

بافتراض أن $1s^3$ يمثل التشكيل الإلكتروني للسوية الأخفض طاقة لذرة الليثيوم، وبفرض عدم ضرورة مبدأ الاستبعاد، سنبين أن هذه الفرضية ستؤدي إلى نتائج غير موافقة للمعطيات التجريبية. وبذلك يمكن كتابة تسعة جداءات مدارية فراغية - سبينية:

$$1s(1)1s(2)1s(3) \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) & (27.5) \\ \alpha(1)\alpha(2)\beta(3) & (28.5) \\ \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) & (29.5) \\ \beta(1)\alpha(2)\alpha(3) & (30.5) \\ \alpha(1)\beta(2)\beta(3) & (31.5) \\ \beta(1)\alpha(2)\beta(3) & (32.5) \\ \beta(1)\beta(2)\alpha(3) & (33.5) \\ \beta(1)\beta(2)\beta(3) & (34.5) \end{cases}$$

يكون التابع الأول والأخير متناظرًا بالنسبة إلى جميع التبديلات الإلكترونية، ويبقى ستة توابع غير متناظرة بالنسبة إلى تبدلين إلكترونيين ممكنين. هل نستطيع الحصول على تراكيب خطية ملائمة لهذه التوابع كما أجرينا من أجل الهليوم؟ لنحاول بذلك. يمكن تبسيط المسألة إذا بدأنا بمدارين α ومدار β واحد، سنحصل على عدد من المدارات α والمدارات β ، أي على العلاقات (28.5)، و(29.5)، و(30.5)، أو العلاقات (31.5)، و(32.5)، و(33.5). لنأخذ مجموع العلاقات (28.5)، و(29.5)، و(30.5)، بإهمال عامل التنظيم (للتبسيط)، للحصول على التابع السبيني:

$$\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) + \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + \beta(2)\alpha(1)\alpha(3) \quad (35.5)$$

يؤدي التبدل الإلكتروني للإحداثيات السبينية إلى النتيجة:

$$\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) + \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + \beta(2)\alpha(1)\alpha(3)$$

إذ قمنا بإعادة ترتيب كل جداء، لتبدو هذه العلاقة شبيهة بالعلاقة (35.5). يمكن الحصول على النتيجة نفسها من تبديل 1 و 3 أو 2 و 3، ولذلك تعد العلاقة (35.5) متناظرة من أجل جميع التبديلات. في حين يكون مجموع العلاقات (31.5)، و(32.5)،

و(33.5) متناظراً أيضاً. هل نستطيع الحصول على تلك التوابع المضادة للتناظر تماماً؟ ثمة بضع محاولات لهذه الغاية تبين أنه من المستحيل الحصول على تركيب خطي مضاد للتناظر بالنسبة إلى جميع التبديلات الإلكترونية، وقد وجد تجريبياً أنه لا توجد حالة لليتيوم موافقة للترتيب $1s^3$.

وجدنا، في النتيجة من أجل الترتيب $1s^2$ ، أنه يمكن كتابة ثلاثة توابع موجية متناظرة، وتابع موجي واحد مضاد للتناظر عند تبديل الإحداثيات الإلكترونية السبينية والفراغية، أما من أجل الترتيب $1s^3$ ، فيمكن تكوين توابع موجية متناظرة أو غير متناظرة، ولا نحصل على أي تابع مضاد للتناظر. تظهر الاكتشافات الفيزيائية أن الذرة لا يمكن أن توجد في حالة واحدة فقط متمتعة بالبنية الإلكترونية المتمثلة تقريباً بالترتيب $1s^2$ ، ولا توجد أية حالة متمتعة بالترتيب $1s^3$. أدت هذه الاكتشافات الفيزيائية إلى نشوء مبدأ الاستبعاد: "إن التوابع الموجية يجب أن تكون مضادة للتناظر بالنسبة إلى تبديل الإحداثيات السبينية والفراغية للإلكترونات". وبناءً على مبدأ الاستبعاد تم استثناء جميع الترتيبات $1s^3$ ، والتوابع الموجية الثلاثة التي استنتجت من أجل الوضع الأساسي للهيليوم، ويبقى التابع (24.5) بصفته تابعاً موجياً مقبولاً فيزيائياً فقط.

لقد وجدنا أن الترتيب الإلكتروني للوضع الأساسي لليتيوم لا يمكن أن يمثل $1s^3$. هل يتحقق مبدأ الاستبعاد من أجل الترتيب الإلكتروني الذي يليه $1s^2 2s$ ؟ في الحقيقة يوجد تابع وحيد يكون مضاداً للتناظر بالنسبة إلى تبديل جميع الإحداثيات الإلكترونية السبينية والفراغية، ولذلك فإن هذا الترتيب يحقق مبدأ الاستبعاد، ولكن يوجد وسائل بسيطة لاستنتاج هذا التابع (سنتعرف إليها في الفقرة الآتية)، وسنذكر هنا النتيجة فقط:

$$1s1s2s\alpha\beta\alpha \xrightarrow{1\rightleftharpoons 2} 1s1s2s\beta\alpha\alpha \quad (36.5)$$

$$\frac{1}{\sqrt{6}}[1s1s2s(\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha) + 1s2s1s(\beta\alpha\alpha - \alpha\alpha\beta) + 2s1s1s(\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha)] \quad (37.5)$$

إذ توضح العلاقة (36.5) عملية تبديل الإلكترونين 1 و 2 (لقد أھملنا ترقيم الإلكترونات للتبسيط)، فينتج عن ذلك تابع مضاد للتناظر. نلاحظ أيضاً أن التابع (37.5) مضاد للتناظر من أجل جميع التبديلات الإلكترونية السبينية والفراغية.

نستنتج مما سبق أن التوابع الموجية التي تضم التوابع السبينية، ومقارنتها مع الظواهر التجريبية تشير إلى أن الحالات توجد فقط مع التوابع الموجية التي تحقق مبدأ الاستبعاد.

4-5 معينات سلايتر ومبدأ باولي

Slater Determinants and the Pauli Principle

أشار العالم سلايتر أنه يوجد ثلاث وسائل لكتابة التوابع الموجية تضمن أن تكون مضادة للتناظر بالنسبة إلى تبديل الإحداثيات الإلكترونية السبينية والفراغية: نكتب إحدى الوسائل التابع الموجي بشكل معين. فمن أجل الترتيب $1s^2 2s$ لليتيوم، نكتب:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) & 2s(3)\alpha(3) \\ 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) & 2s(3)\beta(3) \\ 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) & 2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix} \quad (38.5)$$

يؤدي نشر هذا المعين إلى التابع الآتي:

$$\begin{aligned} \psi = \frac{1}{\sqrt{6}} [& 1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2)2s(3)\alpha(3) + 2s(1)\alpha(1)1s(2)\alpha(2)1s(3)\beta(3) \\ & + 1s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2)2s(3)\alpha(3) - 2s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2)1s(3)\alpha(3) \\ & + 1s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2)2s(3)\alpha(3) - 1s(1)\alpha(1)2s(2)\alpha(2)1s(3)\beta(3)] \end{aligned} \quad (39.5)$$

إذ ضرب هذا التابع بعامل التنظيم، ليصبح مشابهاً للتابع الموجي (37.5) المذكور في الفقرة السابقة.

تستخدم الرموز المبسطة بهدف نزع رموز المدارات السبينية α و β ، ويوضع فوق المدار السبيني خط ليخصص إلى السبين β ، أما المدار السبيني من دون خط، فيخصص إلى السبين α . تبعا لهذه الرموز يمكن كتابة العلاقة (38.5) على النحو الآتي:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(1) & 1s(2) & 1s(3) \\ \bar{1s}(1) & \bar{1s}(2) & \bar{1s}(3) \\ 2s(1) & 2s(2) & 2s(3) \end{vmatrix} \quad (40.5)$$

إن الوصف العام المتبع في كتابة التابع الموجي بشكل معين سلايتر بسيط جداً، ويعتمد على الإجراءات الآتية:

1. نختار الترتيب الإلكتروني الممثل، وليكن $1s1\bar{s}2s$ المستخدم أعلاه (هنا نكتب $1s1\bar{s}2s$ بدلاً من $1s^22s$ الذي يدل ضمناً على أن إلكترون المدار s يشغله بسبينين مختلفين). فمن أجل الأمثلة العامة، لنرمز إلى المدار السبيني العام بالرمز U_i ، ونأخذ مثلاً بأربعة إلكترونات ذات الترتيب $U_1U_2U_3U_4$.

2. من أجل n إلكترون، نصمم المعين من المرتبة $n \times n$ مضروباً بـ $(n!)^{-1/2}$ بصفته عامل التنظيم. يشغل كل موضع في السطر الأول بالمدار السبيني الأول للترتيب الإلكتروني، ويشغل كل موضع في السطر الثاني بالمدار السبيني الثاني، وهكذا. نشير إلى الإلكترونات بحيث تكون جميع المواضع في العمود الأول مشغولة بالإلكترون 1، والثاني مشغول بالإلكترون 2، وهكذا. ثم يوضع فوق المدار U_i خط ليخصص إلى السبين β ، في حين يخصص المدار من دون خط إلى السبين α .

فمن أجل أربعة إلكترونات، نكتب الترتيب الإلكتروني $1s1\bar{s}2s2\bar{s}$ ، ثم نكتب المعين تبعاً للبند 2:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{4}} \begin{vmatrix} 1s(1) & 1s(2) & 1s(3) & 1s(4) \\ 1\bar{s}(1) & 1\bar{s}(2) & 1\bar{s}(3) & 1\bar{s}(4) \\ 2s(1) & 2s(2) & 2s(3) & 2s(4) \\ 2\bar{s}(1) & 2\bar{s}(2) & 2\bar{s}(3) & 2\bar{s}(4) \end{vmatrix} \quad (41.5)$$

إن هذا التابع المضاد للتناظر عائد إلى ذرة البيريلايوم ($Z=4$). لاحظ أن القطر الأساسي يضم الترتيب الإلكتروني المفترض $1s(1)1\bar{s}(2)2s(3)2\bar{s}(4)$.

يعد هذا التقيد (مبدأ الاستبعاد) للترتيبات الإلكترونية المسموح بها معروفة جيداً بالنسبة إلى الكيميائيين باسم مبدأ باولي: تعين الإلكترونات في مداراتها الذرية بمخطط إلكتروني مستقل بحيث لا يسمح لإلكترونين أن يتمتعا بجميع الأعداد الكمومية الأربعة (n, l, m_l, m_s) . يحل مبدأ الاستبعاد محل مبدأ باولي عند تطبيقها على حالات خاصة لتقريب المدار إلى التابع الموجي.

5-5 الأوضاع الأحادية والثلاثية من أجل الترتيب 1s2s للهليوم

Singlet and Triplet States for the 1s2s Configuration of Helium

بينا في الفقرة 2-5 أنه يوجد تابعان فراغيان متمتعان بتناظر فراغي تام من أجل الترتيب 1s2s، أحدهما متناظر [العلاقة (15.5)]، والآخر مضاد للتناظر [العلاقة (16.5)]. سنجد الآن أن التوابع السبينية يجب أن تضم إلى توابعنا الموجية بوسيلة تجعل النتيجة النهائية مضادة للتناظر. يمكن تحقيق ذلك بضرب التابع الفراغي المتناظر بتابع سبيني مضاد للتناظر، وسنرمز إلى النتيجة بالرمز $\psi_{s,a}$:

$$\psi_{s,a}(1,2) = (1/\sqrt{2})[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)](1/\sqrt{2})[\alpha(1)\beta(2) - \beta(2)\alpha(1)] \quad (42.5)$$

وبطريقة بديلة، يمكن ضرب الحد الفراغي المضاد للتناظر بأحد الحدود السبينية المتناظر الثلاثة الممكنة:

$$\psi_{s,a}(1,2) = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)[1s(1)2s(2) - 1s(2)1s(1)] \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) & (43a.5) \\ \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] & (43b.5) \\ \beta(1)\beta(2) & (43c.5) \end{cases}$$

تحقق هذه التوابع الموجية الأربعة جميعها مبدأ الاستبعاد، ويعد كل منها مستقلاً خطياً بالنسبة إلى الآخر، وهذا يشير إلى ظهور أربع حالات فيزيائية مميزة للترتيب 1s2s. يوجد عدد من النقاط الهامة يمكن توضيحها باستخدام هذه التوابع الأولى مرتبطة بمعينات سلايتر. لنكتب أدناه عبارة معين سلايتر الموافقة للتابع الموجي (43a.5)؛ إذ يشير الترتيب $1s(1)\alpha(1)2s(2)\alpha(2)$ من دون خط فوق المدار s في معين سلايتر إلى إنه مخصص إلى α :

$$\psi_{s,a}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1) & 1s(2) \\ 2s(1) & 2s(2) \end{vmatrix} \quad (44.5)$$

الذي يعطي العلاقة (43a.4) عند نشره. إذا حاولنا بالعملية نفسها الحصول على العلاقة (43b.5)، سنصادف صعوبات. يعزى الترتيب $1s(1)\alpha(1)2s(2)\beta(2)$ إلى معين من

النوع 2×2 ، الذي عند نشره، يعطي حدين ناتجين، في حين تضم العلاقة (43b.5) أربع حدود ناتجة. في الحقيقة، إن التابعين الموجبين بشكل معين سلايتر الموافقين للعلاقتين (42.5) و (43.b) هما:

$$\psi_{s,a}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1) & 1s(2) \\ 2\bar{s}(1) & 2\bar{s}(2) \end{vmatrix} \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1\bar{s}(1) & 1\bar{s}(2) \\ 2s(1) & 2s(2) \end{vmatrix} \right\} \quad (45.5)$$

نستنتج من ذلك أن معيناً وحيداً لسلايتر لا يمكن أن يصف دائماً التناظر كلياً ضمن تابع موجي صحيح (في هذه الحالة التطبيقية، يقيد أحد المعينين المدارات الذرية بالسبين α ، والآخر بالسبين β ، الذي يمثل قيداً زائفاً أو مصطنعاً).

سنتحقق الآن من طاقات الحالات كما هي موصوفة بواسطة هذه التوابع. لقد أشرنا سابقاً أن هذه التوابع تمثل توابع خاصة متعددة للمؤثر \hat{H}_{approx} ، ولكن سندرس الآن تأثيراتها مع الهاملتون الكلي (2.5). لما كانت توابعنا غير خاصة لهذا الهاملتون، لا نستطيع مقارنة القيم الخاصة. بدلاً من ذلك يجب أن نحسب القيم المتوسطة للطاقة من أجل كل تابع باستخدام العبارة:

$$\bar{E} = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (46.5)$$

يشير الرمز $d\tau$ إلى مجال التكامل بالنسبة إلى الإحداثيات الفراغية والسبينية للإلكترونات: $d\tau = dv d\omega$. ولما كان كل من الجزأين الفراغي والسبيني للتوابع الموجية منظمة، فإن بسط العلاقة (46.5) يساوي الواحد، ولذلك يمكن تحديد الطاقة بالعبارة:

$$\bar{E} = \int \psi^* \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right] \psi d\tau \quad (47.5)$$

لاحظ أن مؤثر الطاقة \hat{H} لا يضم، ولا يؤثر في التوابع α و β (تظهر مثل هذه الحدود عند سوية عالية للمعالجة، ولكن لن نعالجها هنا). عندئذ يمكن مكاملة الحدود السبينية للتابع ψ بصورة منفصلة، ولما كانت جميع عوامل السبين في العلاقتين

(42.5) و (43.5) منظمة، فإن هذا يجعل البسط مساوياً للواحد في جميع الحالات، وهذا يعني أن الطاقات الوسطية ستحدد كلياً بواسطة الأجزاء الفراغية للتوابع الموجية، وهذا بدوره يعني أن جميع الحالات الثلاثة (43.5)، التي تتمتع بالحد الفراغي نفسه، ستنتمتع بالطاقة نفسها، ولكن قد تتمتع الحالة المقربة بوساطة التابع (42.5) بطاقة مختلفة. إذا كان تقريبنا لتمثيل التوابع الخاصة صحيحاً واقعياً وفيزيائياً، يتوقع أن يظهر الهليوم طاقتين لسويتين مئارتين في مجال الطاقة الموافق للتشكل $1s2s$. فضلاً عن ذلك يتوقع أن تكون إحدى طاقات السويات الثلاثة ثلاثية التوالد. فآية سوية من هاتين السويتين أعلى؟ الأحادية، أم الثلاثية؟ لتحديد هذا يتطلب نشر عبارة الطاقة (47.5) من أجل تابعين فراغيين (42.5) و (43.5):

$$\begin{aligned} \bar{E}_{1,3} = \frac{1}{2} \iint [1s^*(1)2s^*(1) \pm 1s^*(1)2s^*(1)] & \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 \right. \\ & \left. - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right] [1s(1)2s(1) \pm 1s(1)2s(1)] dv(1)dv(2) \end{aligned} \quad (48.5)$$

يعزى الدليل السفلي لمتوسط الطاقة \bar{E} إلى توالد سوية الطاقة: أحادي (1) أو ثلاثي (3)، وتضم هذه العبارة عدداً كبيراً من الحدود، ويمكن كتابة التكاملات بالنسبة إلى مؤثر وحيد الإلكترون بصفتها جداء تكاملين بالنسبة إلى كل إلكترون، ولكن يؤدي استخدام شرط التعامد والتنظيم إلى تبسيط العلاقة (48.5)، لتصبح على النحو الآتي:

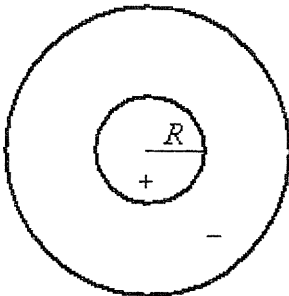
$$\begin{aligned} \bar{E}_{1,3} = & \left\{ \int 1s^*(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] 1s(1) dv(1) + \int 1s^*(1) \left[-2/r_1 \right] 1s(1) dv(1) + \right. \\ & + \int 2s^*(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] 2s(1) dv(1) + \int 2s^*(1) \left[-2/r_1 \right] 2s(1) dv(1) + \\ & + \iint 1s^*(1)2s^*(2) (1/r_{12}) 1s(1)2s(2) dv(1)dv(2) \\ & \left. \pm \iint 1s^*(1)2s^*(2) (1/r_{12}) 1s(2)2s(1) dv(1)dv(2) \right\} \end{aligned} \quad (49.5)$$

لاحظ أن $(-\frac{1}{2} \nabla^2 - 2/r_1)$ يمثل الهاملتون للشاردة He^+ ، ولذلك يضم أول تكاملين للعلاقة (49.5) الطاقة المتوسطة في وضعها $1s$ ، ويعطي الزوج الثاني طاقة He^+ في الوضع $2s$. وبناءً على ذلك يمكن كتابة العلاقة (49.5) على النحو الآتي:

$$\bar{E}_{1,3} = E_{1s} + E_{2s} + J_{1s2s} \pm K_{1s2s} \quad (50.5)$$

إذ يمثل J_{1s2s} و K_{1s2s} التكاملين الأخيرين في العلاقة (49.5). لاحظ أنه لا يوجد خط فوق E_{1s} أو E_{2s} ، لأنهما يشيران إلى القيم الخاصة من أجل المؤثر الهاملتوني للشاردة He^+ . يشير التكامل J_{1s2s} إلى الإلكترون 1 و 2 بصفتها سحابتين مشحونتين موصوفتين بوساطة $1s^*1s$ و $2s^*2s$ على الترتيب، ويعطي المؤثر $(1/r_{12})$ طاقة التدافع الكهربائي الساكن لهاتين السحابتين، ولما كانت السحابتان سالبتي الشحنة في كل مكان، فإن التأثيرات جميعها تدافعية، ومن الضروري أن يكون التكامل الكولوني J موجباً. فضلاً عن ذلك، يمكن إظهار أن التابعين $1s^*1s$ و $2s^*2s$ ، و $1/r_{12}$ في كل مكان مقادير موجبة، ولذلك يكون التكامل J في كل مكان مقدراً موجباً، ولذلك يجب أن يكون موجباً.

يدعى التكامل K التكامل التبادلي بسبب اختلاف جداء التوابع في التكامل الناشئ عن تبديل الإلكترونات، ويعطي هذا التكامل التأثير المتبادل بين توزيع الإلكترون الموصوف بالتابع $1s^*2s$ ، والإلكترون الآخر في التوزيع نفسه، ويوضح الشكل (2.5) التابع $1s2s$. لما كان للمدار $2s$ عقدة قطرية، سيكون للتابع $1s2s$ عقدة قطرية أيضاً. وهكذا فإن التابع $1s(1)2s(1)1s(2)2s(2)$ يكون موجباً مهما كانت قيم المتحولين r_1 و r_2 ، ويصبح صغيراً إذا كان r_1 و r_2 كبيرين، وبناءً على ذلك لا يمكن أن يؤثر في إشارة التكامل. ولكن إذا كانت إحدى القيم للمتحول r صغيرة، تصبح قيمة R والقيمة الأخرى كبيرتين، وتبعاً لوجود الإلكترونات عند الأطراف المعاكسة للسطح العقدي،

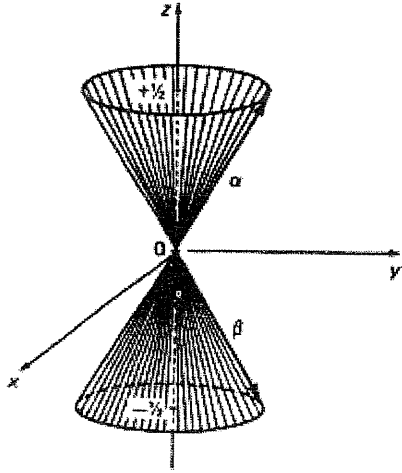


الشكل (2-5): التابع الناتج عن ضرب مدارين ذريين $1s$ و $2s$ لأيون شبيه بالهيدروجين. يمثل R نصف قطر السطح العقدي الكروي.

يعد الجداء $1s(1)2s(1)1s(2)2s(1)$ سالباً. إن هاتين الإسهاميتين الموجبة والسالبة في K تظهر بحسب التابع $1/r_{12}$ ، الذي يكون دائماً موجباً، ولذلك لا يستطيع أن يؤثر في إشارة التكامل. ولكن عندما يكون $1/r_{12}$ صغيراً، فهذا يعني أن الإلكترونين بعيدان جداً عن بعضهما، مما يعني أن $1/r_{12}$ يقلل من الإسهامات عندما يكون الإلكترونان في أطراف معاكسة للعقدة (أي الإسهامات السالبة)، ولذلك تكون قيمة K موجبة (على الرغم من إنه ليس كبيراً مقارنة بقيمة J التي لا يمكن أن تكون سالبة). لما كان التكامل K موجباً، يمكن أن نلاحظ من العلاقة (50.5) أن سوية الطاقة ثلاثية التوالد يجب أن تقع أسفل سوية الطاقة أحادية التوالد، وتبلغ المسافة بينهما $2K$.

تتفق الملاحظات التجريبية نوعياً مع هذه النتائج، إذ توجد طاقتان لوضعين مرتبطين بالترتيب $1s2s$. عند وضع الذرة في حقل مغناطيسي خارجي، تنشطر سويات الطاقة الدنيا إلى ثلاث سويات. يدعى الوضع (أو الحالة) المتمتعة بتعدد مساو الواحد الوضع الأحادي (أو السوية الأحادية)، في حين يدعى الوضع المتمتع بتعدد مساو الثلاثة الوضع الثلاثي.

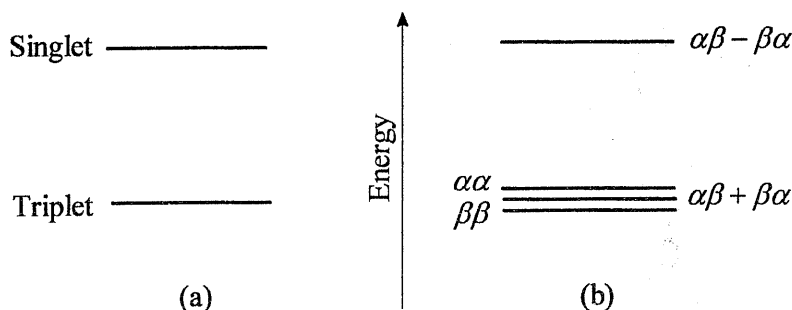
يفضل استخدام مناقشة الأشعة المتمثلة في الفصل الرابع لفهم لماذا ينشطر الوضع الثلاثي إلى ثلاث سويات مختلفة بوجود حقل مغناطيسي متجانس. لندرس أولاً حالة إلكترون وحيد. لقد أشرنا سابقاً أنه توجد حالتان ممكنتان للسبين، وأشرنا إليهما بالرمزين α و β ، وبوجود حقل مغناطيسي، تبادل متجهات العزوم الزاوية بالدوران حول محور الحقل كما هو مبين في الشكل (3.5). تكون المركبة z لمتجهات العزوم الزاوية ثابتة، ولكن لا تكون المركبتان x و y ثابتتين. لما كانت المركبتان z المسموح بهما دائماً مختلفتين في الحالات العامة بمقدار مساو وحدة ذرية واحدة (هذا الأمر لم يبرهن في الفصل الرابع)، وبما أنه يوجد دائماً قيمتان مسموح بهما (كما هو الحال في انشطار حزمة الفضة إلى مركبتين)، وبسبب وجود نمطين مضادين للحالة متأثرين بالحقل المغناطيسي، نستنتج من ذلك أن المركبتين z للعزم الزاوي (سنرمز لها بالرمز m_z) تساوي $+\frac{1}{2}$ a.u. و $-\frac{1}{2}$ a.u. من أجل α و β على الترتيب. ينتج عن استخدام علاقات العزوم الزاوية المدارية بصفتها نموذجاً، الفرضية: إن العدد الكمومي



الشكل (3-5): متجهات العزم الزاوي من أجل α و β المترنحة حول محور z الحقل المغناطيسي. إن المركبتين z لهاتين المتجهتين ثابتتان، وتتمتع بالقيمة $+\frac{1}{2}$ a.u. و $-\frac{1}{2}$ a.u. على الترتيب.

السبيني s يساوي المركبة z العظمى للعزم الزاوي السبيني في واحدة a.u.، وأن متجهة العزم الزاوي السبيني s تتمتع بالطول $\sqrt{s(s+1)}$ a.u.، وتساوي درجة التوالد 2، $g_s = 2s + 1$ ، التي تتناغم مع التوجهين المبينين في الشكل (3.5). كما أشرنا في الفصل الرابع، توافق الأعداد الكمومية النصف صحيحة التتابع الخاصة التي لا يمكن التعبير عنها بصفاتها توافقات كروية (لا نتساءل هنا عن العبارات التفصيلية من أجل α و β).

لنحاول الآن دراسة جملة ثنائية الإلكترون. لنفترض أن العزم المغناطيسية للإلكترونين متأثرة متأثراً مستقلاً مع الحقل الخارجي، وهذا الافتراض يتجاهل حقيقة أن كل إلكترون يشعر بإسهام قليل من الحقل المغناطيسي الناشئ عن العزم المغناطيسي للإلكترون الآخر. ثمة عامل آخر أيضاً يؤثر في الحقل المغناطيسي الذي يشعر به العزم السبيني، وهو العزم المغناطيسي الناشئ عن الحركات المدارية للإلكترونات، على الرغم من عدم وجوده إذا اتخذت الإلكترونات المدارات الذرية s . فمن أجل إلكترونين، يمكن تصور أربع حالات: $\alpha\alpha$ ، و $\alpha\beta$ ، و $\beta\alpha$ ، و $\beta\beta$. لقد أشرنا سابقاً (الفقرة 4-5)، من أجل جملة مقيدة ببضع أجزاء متحركة، أن العزم الزاوي الكلي يمثل مجموع المركبات z المستقلة. فمن أجل الحالات الأربعة المذكورة أعلاه، هذا يعني أن المركبات z الكلية للعزم الزاوي السبيني (سنرمز له بالرمز M_s) هي $+1$ ،



الشكل (4-5): طاقات السويات الثلاثية للهليوم $1s2s$ بغياب الحقل المغناطيسي (a)، ووجود الحقل المغناطيسي (b).

و 0، و 0، و -1 على الترتيب. يمثل الترتيب السبيني $\alpha\beta + \beta\alpha$ [من الثلاثية (43b.5)]، و $\alpha\beta - \beta\alpha$ [من الأحادية (42.5)] تركيباً خطياً لـ $\alpha\beta$ و $\beta\alpha$. ولكن، لما كان هذان التابعان متمتعين بالقيمة نفسها لمركبة z العزم الزاوي (الصفر)، فإن تركيبهما الخطي يجب أن يتمتع بتلك القيمة. ينتج من ذلك أن المركبات z لعزمين زاويين سبنيين للحالات الثلاثية (43.5) هي +1، و 0، و -1 (في الواحدات الذرية)، أما من أجل الحالة الأحادية (52.5)، فهي تساوي الصفر، ولما كانت الإلكترونات جسيمات مشحونة، فإن عزومها الزاوية السبينية متوافقة مع العزوم المغناطيسية السبينية، التي تتأثر تأثيراً مختلفاً بالحقل المغناطيسي المطبق، فينتج عن ذلك انشطار الثلاثية [انظر الشكل (4-5)]. عادة تنسب الحالات السبينية الثلاثة في (43.5) إلى الحالات المتمتعة بسبينات موازية على الرغم من أن مخطط المتجهات من أجل الحالة (43b.5) لا تتوافق مع هذا الاقتراح. أما من أجل الحالة الأحادية، تكون السبينات معاكسة، أو غير موازية.

6-5 حقل التنسيق الذاتي، ومدارات نوع سلايتر، ومبدأ البناء

The Self-Consistent Field, Slater-Type Orbitals, and the Aufbau Principle

استخدمنا حتى الآن التوابع الموجية التي تمثل التوابع الخاصة للمؤثر الهاملتوني الفعلي الناشئ عن إهمال مؤثر التدافع الإلكتروني $1/r_{ij}$. أي أن هذه التوابع الخاصة قد

تكون صحيحة تماماً إذا كانت الإلكترونات في الهليوم منجذبة بالنواة، ولكن لا تتفرع بعضها بعضاً. لهذا السبب، أشرنا إليها بصفقتها ناتجة عن التقريب الإلكتروني المستقل، وبسبب إهمال ذلك التدافع، لا يمكن أن نتوقع أن يعطي هذا التابع الموجي تنبؤات عددية جيدة لكثافة الشحنة أو الطاقة، وتبين مقارنة طاقة الهليوم في الوضع $1s^2$ (الأساسي) المتوقعة باستخدام التابع الموجي التقريبي و \hat{H}_{approx} (-108.84 eV) مع القيمة التجريبية (-79.0143 eV) [نظر الجدول (1-5)]، أن القيمة المحسوبة أقل بكثير، ويفهم من ذلك أن طاقة التدافع الإلكتروني المهملة مهمة (وهي قيمة موجبة). ولكن لا يمكن معرفة مقدار هذه الطاقة من القيمة المتوسطة المحسوبة للطاقة باستخدام \hat{H} (بضم $1/r_{12}$) بدلاً من \hat{H}_{approx} ، والتي تساوي -74.83 eV (أكبر بقليل من القيمة التجريبية). على الرغم من أننا أخذنا التدافع الإلكتروني بالحسبان، نلاحظ أن الكثافات الإلكترونية المتنبأ بها أكبر بالقرب من النواة. في الحقيقة، يعمل التدافع الإلكتروني على تقليل الكثافة الإلكترونية.

ابتكرت طرائق للتغلب على هذه المشكلة مع الاحتفاظ بالصيغة الملائمة لجداء المدارات، ولكنها تعدل الصيغ من أجل المدارات ذاتياً لجعلها أكثر انتشاراً. لذلك سندرس الوضع الأساسي للهليوم بصفته مثلاً، ولنأخذ تابعاً موجياً إلكترونياً مستقلاً اختيارياً بصفته تابعاً تقريبياً أولاً، وليكن:

الجدول (1-5): القيم المتوسطة للطاقة المحسوبة باستخدام التوابع الموجية التقريبية^a من أجل ذرة الهليوم في وضعها الأساسي.

$\bar{E}(\text{eV})$	وصف التابع الموجي
-74.83	1. جداء مدارين لشاردة الهليوم He^+ .
-74.48	2. جداء مدارين هيدروجينيين مع \hat{H} مستنتجة بالطريقة SCF.
-74.870917	3. أفضل جداء تابعين موجيين.
-79.00946912	4. تابع غير مداري مستنتج من قبل Pakeries. يضم هذا التابع الموجي توابع للمتحولات r_1 ، r_2 ، و r_{12} بصفقتها إحداثيات، ويشكل تركيب خطي لحدود آسية بحدود قدرها 1078.

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau / \int \psi^* \psi d\tau \quad \text{a} \quad \text{إذ يعطى } \hat{H} \text{ بالعلاقة (2.5).}$$

$$1s(1)1s(2) \equiv \sqrt{8/\pi} \exp(-2r_1) \sqrt{8/\pi} \exp(-2r_2) \quad (51.5)$$

تعد هذه المدارات الذرية صحيحة فقط إذا لم يسهم الإلكترونان 1 و 2 بالتدافع الإلكتروني، لكنهما في الحقيقة يدفعان بعضهما بعضاً، ويمكن تقريب هذا التدافع بفرض أن الإلكترون 2 يصادف الإلكترون 1 بصفته سحابة لشحنة متوسطة لحظية بدلاً من شحنة نقطية متحركة بسرعة موجودة بالفعل، ويمثل المربع المطلق للمدار الذري الأولي المشغول بالإلكترون 2، $[1s(2)]^2$ ، الوصف الأولي لهذه السحابة المشحونة. يتلخص الآن تقريبنا في أن الإلكترون 1 المتحرك في حقل النوى الموجبة مطوق بسحابة كروية بشحنة سالبة. وهكذا فمن أجل هذا الإلكترون، تكون الشحنة النووية الموجبة محجوبة بواسطة الإلكترون 2. وبناء على ذلك يشغل الإلكترون 1 المدار، ويفقد تمركزه حول النواة. لذلك نكتب هذا المدار الجديد بالصيغة الآتية:

$$1s'(1) = \sqrt{\zeta^3/\pi} \exp(-\zeta r_1) \quad (52.5)$$

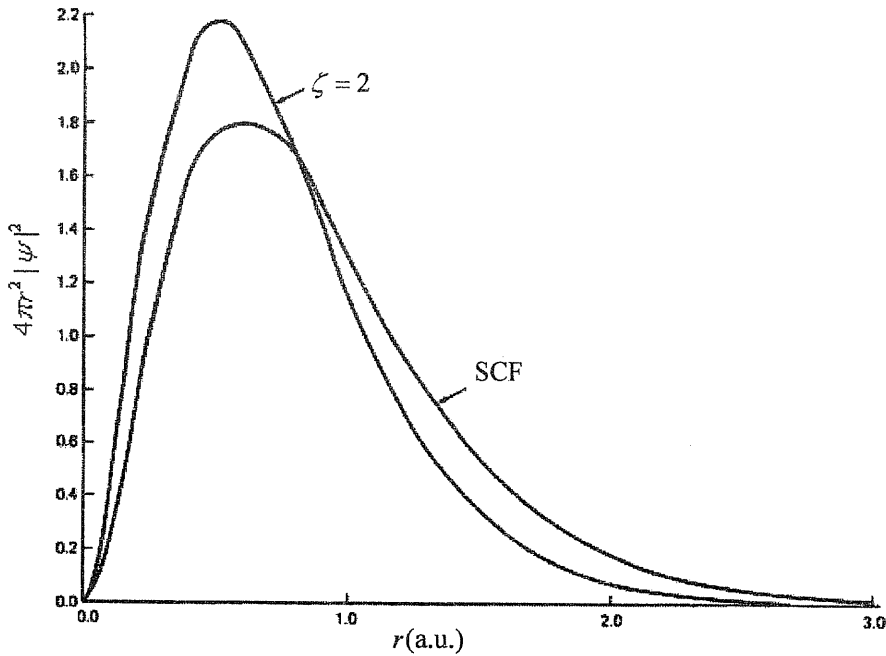
إذ يمثل ζ الشحنة النووية الفعالة التي يصادفها الإلكترون 1، وسنشرح الطريقة الرياضية لتقدير ζ لاحقاً في هذا الكتاب.

لنعالج الإلكترون 2، الذي نسمح له بالتحرك في حقل النواة المحجوبة بواسطة السحابة المشحونة الناشئة عن الإلكترون 1، والمتوضعة في مداره المنتشر. نحصل، كما في الحالة السابقة، على مدار جديد من الشكل (52.5) من أجل الإلكترون 2. ولكن يجب أن يكون مختلفاً عن ذلك المدار للإلكترون 1؛ لأن حجب النواة الناشئ عن الإلكترون 1 يختلف عن الحجب الناشئ عن الإلكترون 2 بحسب مرحلتنا السابقة. لذلك لدينا الآن توزيعاً جديداً من أجل الإلكترون 2، ولكن هذا يعني أنه يجب إعادة تحديد المدار من جديد من أجل الإلكترون 1، لأن هذا المدار ملائماً للحجب الناشئ عن الإلكترون 2 في مداره القديم. بعد تعديل المدار من أجل الإلكترون 1، يجب تعديل المدار من أجل الإلكترون 2. يكرر هذا الإجراء ذهاباً وإياباً بين الإلكترون 1 والإلكترون 2 إلى أن تقترب قيمة ζ إلى قيمة غير متغيرة (إلى أن يشغل الإلكترونان 1 و 2 في نهاية الأمر مدارات متمتعة بالقيمة نفسها لـ ζ). عندئذ يكون المدار من

أجل كل إلكترون متناغماً مع الكمون الناشئ عن النوى والسحابة المشحونة للإلكترون الآخر، ويقال إن الإلكترونات تتحرك في حقل منسق ذاتياً (SCF).

تمثل نتيجة هذا الحساب التابع الموجي بتقريب متناغم مع توزيعات كثافة الشحنة الفعالة للذرات بصورة أفضل من الإهمال الكامل للتدافع الإلكتروني. يوضح الشكل (5-5) مخطط توزيعات الكثافة الإلكترونية في الهليوم المحددة بواسطة التابع الموجي (51.5)، والتابع الموجي الشبيه مع القيمة المثلى للمتحول ζ . لما كان كل إلكترون يتحسس فقط بسحابة لشحنة متوسطة لحظية للإلكترون الآخر، فإن هذا التقريب يعالج الإلكترون معالجة مستقلة تماماً. من سمات هذه المعالجة الإلكترونية المستقلة هو أن التابع الموجي يضم فقط جداء توابع وحيدة الإلكترون؛ فهو لا يضم توابع، مثل r_{12} ، التي تجعل التابع ψ متعلقاً بالمسافة اللحظية بين الإلكترونين 1 و 2.

تدعى المدارات الذرية التي تمثل توابع خاصة، من أجل الشاردة وحيدة الإلكترون الشبيهة بالهيدروجين (من أجل القيم المصححة للعدد Z وغير المصححة)، المدارات



الشكل (5-5): التوزيع الإلكتروني في الهليوم المحدد بواسطة SCF وبالتقريب الإلكتروني المستقل غير المحجوب.

الشبيهة بالهيدروجين. ولقد لاحظنا في الفصل الرابع أنه يوجد العديد من المدارات الشبيهة بالهيدروجين متمتعة بعقد قطرية، وتصادف، في التطبيقات الفعلية، الإجراءات الرياضية تعقيدات في حل التكاملات في حسابات الكيمياء الكمومية.

تدعى المدارات المعدلة الأكثر ملائمة للحسابات مدارات من نمط سلايتر (STO)، فهي تختلف عن المدارات الشبيهة بالهيدروجين في أنها لا تتمتع بعقد قطرية، ويشار إلى الحدود الزاوية بنمطين من المدارات، ويكتب الحد القطري غير المنظم من أجل STO على النحو الآتي:

$$R(n, Z, s) = r^{(n-1)} \exp[-(Z - \sigma)r / n] \quad (53.5)$$

إذ تمثل Z الشحنة النووية في الواحدات الذرية، و n العدد الكمومي الرئيس، و σ ثابت أو عامل الحجب الذي يتمتع بتابع يخفض الشحنة النووية Z التي يتحسس بها الإلكترون. وقد وضع سلايتر قواعد لتحديد قيمة σ التي تعطي مدارات STO متوافقة مع تلك الناشئة عن الحسابات SCF، وهذه القواعد الملائمة للإلكترونات حتى السوية 3d هي:

1. تقسم الإلكترونات في الذرة إلى المجموعات الآتية:

$$(1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d), \dots$$

2. يمثل عامل الحجب σ من أجل أي مدار مرتبط مع أي مجموعة من المجموعات السابقة مجموع الإسهامات الآتية:

- (a) لا تشارك الإلكترونات الواقعة على يمين المجموعة المدروسة بالحجب (بحسب الترتيب المذكور أعلاه، تدرس المجموعات بدءاً من اليسار إلى اليمين).
- (b) كل إلكترون واقع في المجموعة المدروسة نفسها يشارك بحجب قدره 0.35 (ماعدا المجموعة 1s، فهو يشارك بالمقدار 0.30).

(c) إذا وقع الإلكترون المدروس في المدارات ns أو np ، فإن كل إلكترون يقع في السوية $(n-1)$ يشارك بحجب قدره 0.85، وتشارك جميع الإلكترونات التي تقع في السويات $(n-2)$ ، و $(n-3)$ ، ... إلخ، بمقدار 1.00.

(d) إذا وقع الإلكترون المدروس في المدارات nd أو nf فتشارك جميع

الإلكترونات التي تقع قبلها بحجب قدره 1.00.

لندرس مثلاً على ذلك، وليكن ذرة النتروجين ذات الترتيب الإلكتروني للوضع الأساسي الآتي: $1s^2 2s^2 2p^3$ ، والمتمتع بالجزء القطري من أجل المدارات STO لـ $2p$ و $2s$. يعطى $n=2$ ، و $Z=7$ ، و $\sigma = 4 \times 0.35 + 2 \times 0.85 = 3.1$ من أجل هذه المدارات، التي تكتب على النحو الآتي:

$$R_{2s,2p}(2, 7, 3.1) = r^{(2-1)} \exp[-(-7-3.1)r/2] = r \exp(-1.95r) \quad (54.5)$$

ومن أجل السوية $1s$ ، نجد أن $n=1$ ، و $Z=7$ ، و $\sigma = 0.30$ ، ويكتب التابع القطري على النحو الآتي:

$$R_{1s} = \exp(-6.7r) \quad (55.5)$$

بمقارنة المدارات الأسية، نلاحظ أن سحابة الشحنة $1s$ مضغوطة بصورة أكثر بإحكام حول النوى مقارنة بسحابة المدارات التكافؤية $2s$ و $2p$. تستخدم مدارات نمط سلايتز تكراراً في الكيمياء الكمومية؛ لأنها تقدم لنا مدارات قريبة جداً من المدارات الذرية للحل التنسيق الذاتي (SCF-AO) المجهد.

لا تتمتع المدارات STO بعقد قطرية، وهذا ما يجعلها تفقد خاصية التعامد، وتعطي الحدود الزاوية خاصة التعامد بين المدارات المتمتعة بأعداد كمومية l أو m مختلفة، ولكن تكون المدارات STO المختلفة في عددها الكمومي n غير متعامدة. وهكذا تكون المدارات $1s$ ، و $2s$ ، و $3s$ ، إلخ، غير متعامدة، وكذلك الأمر بالنسبة إلى $2p_z$ ، و $3p_z$ ، ... أو $4d_{xy}$ ، $3d_{xz}$ ، إلخ. تطبيقاً، يمكن معالجة هذه القضية بسهولة، وتظهر المشكلة الحقيقية فقط إذا تغاضينا عن هذه الخاصة التعامدية عند إجراء حسابات محددة، وعند إجراء الحسابات لـ SCF على ذرات متعددة الإلكترونات، نلاحظ أن الطاقات المدارية للتوابع $2s$ و $2p$ لا تمثل نفسها، وكذلك الأمر بالنسبة إلى المدارات $3s$ ، و $3p$ ، و $3d$ غير المتعامدة؛ إذ تعد هذه المدارات متوالدة في الجملة وحيدة الإلكترون الشبيهة بالهيدروجين، التي تكون فيها الطاقة تابعة للعدد n وليس للعددين l و m . لماذا تكون هذه الطاقات المدارية غير متوالدة في الحسابات متعددة الإلكترونات؟ يمكن التوصل

إلى تفسير صائب بدراسة المقارنة الفعلية لحجب المدارات 3s أو 3p عن النواة الذي يبيده الزوج الإلكتروني للمدار 1s. تبين مقارنة صيغ المدارات 3s، و 3p، و 3d الشبيهة بالهيدروجين، المبينة في الجدول (2-4)، أن المدار 3s متناهي عند النواة، ويؤدي هذا إلى تناقصه عند القيم الصغيرة للمتحول r . تنعدم المدارات 3p عند النوى، ولكن تكبر مع r من أجل القيم الصغيرة للمتحول r . تنعدم أيضاً المدارات 3d عند النوى، ولكنها تزداد مع r^2 عند القيم الصغيرة للمتحول r . ونتيجة لذلك يتبدد الإلكترونون s وبكميات أكبر عند لحظة اقترابه من النواة أكثر مما هو الحال من أجل الإلكترونون p ذي العدد الكمي الرئيسي نفسه. وبناءً على ذلك يتغلغل الإلكترونون s في الغمامة أو السحابة ضمناً بفعالية أكبر، ولذلك يفقد حجبها الفعلي عن النواة. لما كان الإلكترونون s يشعر بالشحنة النووية الفعالة شعوراً أكبر، تصبح طاقته أخفض من طاقة الإلكترونون p (إن هذه الظاهرة لا تلاحظ في المدارات STO؛ لأن المدارين 3s-STO و 3p-STO متمتعان بالتابع القطري نفسه، الذي ينعدم عند النوى، ولكن يعكس STO من أجل 3d الخاصة بالاعتمادية؛ لأن قواعد سلايتر تقدم له عامل حجب مختلف عن 3s أو 3p).

يؤدي ميل ارتباط القيم الكبيرة للعدد l بطاقات مدارية أعلى إلى الترتيب المداري الآتي:

$$1s \ 2s \ 2p \ 3s \ 3p \ 4s \ 3d \ 4p \ 5s \ 4d \ 5p \ 6s \ 5d \ 4f \ 6p \ 7s \ 6d \ 5f \quad (56.5)$$

عندما نصل إلى العدد الكمي الرئيسي 3 والأعلى، تصبح الطاقة مختلفة بين القيم المختلفة للعدد l من أجل القيمة نفسها للعدد n بسبب الاختلاف القابل للمقارنة بين السويات n المختلفة. وبناءً على ذلك، تمثل السوية 4s على الأغلب السوية 3d نفسها في بعض الذرات، ويمكن التأكد من صحة التوزيع السابق للطاقة، بحساب طاقة ذرة البوتاسيوم ($Z=19$) باستخدام العلاقة الآتية:

$$E_n = -\frac{1}{2} \left(\frac{Z}{n} \right)^2 \text{ a.u.} \quad (57.5)$$

الشبيهة بالعلاقة (7.5)، ولكن مع فارق بسيط هو أن ζ تمثل الشحنة النووية الفعالة التي تحدد من العلاقة:

$$\zeta = Z - \sigma \quad (58.5)$$

[انظر العلاقة (53.5)]. لنحدد طاقة الترتيب الإلكتروني $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ لذرة البوتاسيوم في وضعها الأساسي. يمكن حساب طاقة هذا الوضع بتحديد ζ بتطبيق قواعد سلايتر على هذا الترتيب:

$$1s: \zeta_{1s} = Z - \sigma = 19 - (0.3 \times 1) = 18.7$$

$$2s2p: \zeta_{2s2p} = Z - \sigma = 19 - (0.35 \times 7 + 0.85 \times 2) = 14.85$$

$$3s3p: \zeta_{3s3p} = Z - \sigma = 19 - (0.35 \times 7 + 0.85 \times 8 + 1 \times 2) = 7.75$$

$$4s: \zeta_{4s} = Z - \sigma = 19 - (0.85 \times 8 + 1 \times 10) = 2.2$$

يؤدي تعويض هذه القيم في عبارة الطاقة إلى النتيجة الآتية:

$$E_n = -\frac{1}{2} \left(\frac{2(18.7)^2}{1^2} + \frac{8(14.85)^2}{2^2} + \frac{8(7.75)^2}{3^2} + \frac{(2.2)^2}{4^2} \right) \text{ a.u.}$$

$$= -597.058 \text{ a.u.}$$

أما في حالة الترتيب $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$ ، فنجد:

$$1s: \zeta_{1s} = Z - \sigma = 19 - (0.3 \times 1) = 18.7$$

$$2s2p: \zeta_{2s2p} = Z - \sigma = 19 - (0.35 \times 7 + 0.85 \times 2) = 14.85$$

$$3s3p: \zeta_{3s3p} = Z - \sigma = 19 - (0.35 \times 7 + 0.85 \times 8 + 1 \times 2) = 7.75$$

$$3d: \zeta_{3d} = Z - \sigma = 19 - (1 \times 18) = 1.0$$

ومن هذه القيمة نحصل على طاقة هذا الوضع:

$$E_n = -\frac{1}{2} \left(\frac{2(18.7)^2}{1^2} + \frac{8(14.85)^2}{2^2} + \frac{8(7.75)^2}{3^2} + \frac{(1.0)^2}{3^2} \right) \text{ a.u.}$$

$$= -596.938 \text{ a.u.}$$

لاحظ أن طاقة الوضع الأول أخفض من طاقة الوضع الثاني بنحو 0.1 a.u. وعلى هذا النحو حسبت جميع طاقات الذرات، أو طاقات المدارات الذرية، ورتبت بالترتيب المذكور أعلاه.

لاحظ العالم هوند (Hund)، بعد جمع المعطيات حول الأوضاع الأساسية للذرات، أن الاستقرار الأعظمي للذرة يحصل عندما تكون المدارات الذرية في مجموعة متعددة نصف مشغولة بالإلكترونات قبل أن يكتمل أحدها، ويدعى هذا "قاعدة هوند"، ويكتب أحياناً بصيغة أخرى: إن الحالات المرتبطة بترتيب الوضع الأساسي لذرة أو شاردة هي تلك الحالات ذات التوالد السبيني الأعظمي العائد لأدنى طاقة. وقد وجد الكيميائيون الصيغة الأخيرة لتكون أكثر ملائمة من الصيغة الطيفية السابقة، وسناقش سبب التكافؤ لهذه المعالجات في هذا الكتاب.

مثال 4-5: تتمتع ذرة الحديد (Fe) غير المثارة بالترتيب الإلكتروني $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$. ما قيمة التوالد السبيني؟

الحل: تكون جميع الإلكترونات قبل $3d^6$ متزاوجة بالسبين في مداراتها، ولذلك لن تشارك في القيمة العظمى M_s . أما في $3d^6$ ، فنجد أربعة إلكترونات، ويستطيع كل إلكترون أن يشغل المدار $3d$ بمفرده. إذا اتبعنا قاعدة هوند، سنحافظ على القيمة العظمى للتوالد السبيني، وسنجعل سبينات الإلكترونات الأربعة نفسها (أي α)، عندئذ فإن القيمة العظمى لـ M_s ، وقيمة التوالد السبيني $2S+1$ ، هما:

$$2S+1=5 \quad \text{و} \quad M_s = \sum_i s_i = \frac{1}{2} \times 4 = 2$$

أي أن الذرة تتمتع بوضع أساسي خماسي التوالد (أي بخمس سويات).

يسمح لنا مخطط ترتيب الطاقة (56.5) المناظر لمبدأ باولي أو مبدأ الاستبعاد، وقاعدة هوند بوضع قاعدة بسيطة لكتابة الترتيب الإلكتروني للذرات، وتدعى هذه القاعدة قاعدة البناء (قاعدة أوف باو، كلمة ألمانية تعني البناء) المألوفة للكيميائيين، وتعزى عموماً إلى الرابط بين البنية الإلكترونية والجدول الدوري، ويتلخص الإجراء بوضع جميع الإلكترونات للذرة في المدارات الذرية، بحيث يشغل المدار إلكترونين بدءاً من أخفض طاقة بحسب الترتيب (56.5) (أي من اليسار إلى اليمين). فضلاً عن ذلك، عند تعبئة مجموعة السويات المتعددة، مثل السويات $3d$ الخمسة، تشغل جميع

السويات بالإلكترونات فرداً فرداً بسبينات موازية قبل انشغال أي سوية منها، وتخولنا هذه القاعدة بتخمين الترتيب الإلكتروني لأية ذرة إذا علمنا العدد الذري لها، إلا إذا حصل لها التباس في منطقة ما، عندها تكون السويات المختلفة متمتعة بالطاقة نفسها (يستنتج الترتيب الإلكتروني من أجل هذه الذرات من الخصائص الكيميائية، والطيفية، والفيزيائية المحددة تجريبياً).

تجدر الإشارة إلى أن الترتيب المداري (56.5) المستخدم في قاعدة البناء غير ثابت، ويتعلق بالعدد الذري، ولا يكون الترتيب في (56.5) محققاً في جميع الحالات. فمثلاً يبين الترتيب أن 5s يشغل قبل المدار 4d، ويعد هذا صحيحاً من أجل العنصر 38 (السترونتيوم)، المتمتع بالترتيب $4p^6 5s^2 4d^0$... أما العنصر 46 (البلاديوم)، فيتمتع بالترتيب $4p^6 4d^{10} 5s^0$... للوضع الأساسي، ويخفض تأثير إضافة بروتونات وإلكترونات السوية 4d أكثر من السوية 5s.

7-5 العزم الزاوي الإلكتروني الكلي في الذرات

Total Electron Angular Momentum in Atoms

لقد وجهنا اهتمامنا إلى تناظر التابع الموجي والطاقة إلى حد كبير، ولكن لفهم علم الأطياف الذرية أو التأثيرات المتبادلة داخل الذرة (في التفاعلات أو التشتتات) يتطلب الاهتمام بالعزم الزاوي الناشئ عن الحركة المدارية والسبينية الإلكترونية. لذلك سندرس في هذه الفقرة الاحتمالات التي تظهر من أجل العزوم الزاوية الإلكترونية الكلية للذرات، وكيف يمكن الإشارة إلى السويات المتنوعة برموز خاصة.

لقد صادفنا سابقاً (الفقرة 4-5) أن العزم الزاوي الكلي لجلمة تقليدية يمثل مجموع متجهات العزوم الزاوية لأجزائه، وإذا تأثرت الجلمة بحقل موجه على المحور z، تبادر متجهة العزم الزاوي الكلي بالدوران حول المحور z، وتبقى المركبة z مصونة، وتبقى مساوية إلى مجموع المركبات لأجزاء الجلمة. ولما كانت الجلمة الكمومية الشبيهة بالهيدروجين خاضعة إلى علاقات العزم الزاوي بصورة مشابهة للجلمة التقليدية المترنحة، فإن المحور z يسلك السلوك نفسه، الذي ركزنا عليه سابقاً، عند البحث عن طبيعة العزم الزاوي الكلي، وتركيبه من أجزاء مدارية وسبينية.

لما كان العزم الزاوي الكلي مصاناً في الجمل التقليدية متعددة المكونات، فإن هذا العزم يجب أن يحقق القواعد الكمومية، التي وصفناها سابقاً من أجل المركبات السبينية والمدارية، وإذا درسنا جملة بالإلكترون وحيد، يمكن ربط العزم الزاوي المداري - السبيني الموحد بعدد كمومي آخر يرمز له بالرمز j ($j = s + l$) (مماثل للعديدين s و l). عندئذ، سنلاحظ مباشرة أن المركبات z المسوح بها للعزم الزاوي الكلي، في الواحدات الذرية، هي $m_j = \pm j, \pm(j-1), \dots$ ، وأن طول المتجهة هو $\sqrt{j(j+1)} \text{ a.u.}$.

إن العزم الزاوي الكلي بوصفه كمية أساسية مكممة، كما للعزم المداري والسبينية على انفراد، يحقق القواعد الكمومية، رغم أن s و l لا يمثلان أعداداً كمومية جيدة، ولكنها، من أجل ذرات ذات عدد ذري منخفض تكون جيدة تماماً، وبدقة من أجل الحالات بأخفض طاقة.

1-7-5 العزم الزاوي - السبيني الكلي لشوارد وحيدة الإلكترون

Total Spin-Orbital Angular Momentum for One-Electron Ions

يتلخص أساس فهم المناقشة الآتية في تذكر أن العدد الكمومي l ، أو s ، أو j يكشف لنا عن ثلاثة أمور:

1. فهو يساوي القيمة العظمى للعدد m_l ، أو m_s ، أو m_j على الترتيب. إذا كان $l = 2$ ، فإن القيمة العظمى المسوح بها للعدد m_l هي 2، والمركبة z العظمى للعزم الزاوي المداري تساوي 2 a.u.

2. يسمح لنا بمعرفة طول متجهة العزم الزاوي الموافق، l أو s أو j في الواحدة a.u. فمن أجل j ، يعطى الطول بالمقدار $\sqrt{j(j+1)}$ ، وإذا كان $j = 2$ ، فإن طول متجهة العزم الزاوي الكلي j يساوي $\sqrt{6} \text{ a.u.}$.

3. يسمح لنا بمعرفة درجة التوالد (أو التوالد باختصار)، g ، لسوية الطاقة الناشئة عن الحالات المتمتعة بهذا العزم الزاوي. فمن أجل s ، فإن التوالد يساوي $2s + 1$ ، وإذا كان $s = 1/2$ ، فإن $g_s = 2$. تبعاً لقيمة l ، يمكن ترتيب التعداد $(2l + 1)$ لـ s ، p ، d ، و f على النحو 1، 3، 5، 7 على الترتيب.

لندرس ذرة الهيدروجين بصفقتها مثلاً لتحديد العزم الزاوي الإلكتروني الكلي في الحالة الأساسية (1s). فنجد أن: $l = 0$ ، و $s = \frac{1}{2}$ ، هذا يعني أن:

$$m_j = \pm \frac{1}{2} \text{ و } j = l + s = 0 + \frac{1}{2}$$

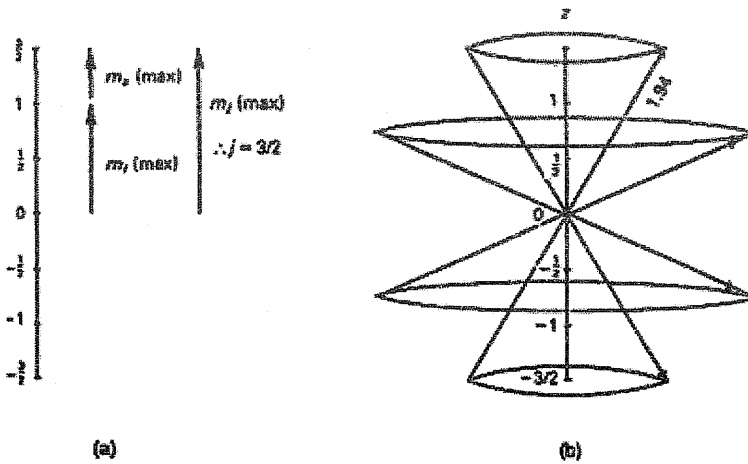
ويوضح الشكل (6-5) مخطط المتجهة j الذي يدل ضمناً على المتجهة s . تعد الحالة المثارة هي الأهم، ولتكن الحالة p . عندئذ لدينا $l = 1$ و $s = 1/2$ ، وبناءً على ذلك نجد أن:

$$j = l + s = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$$

أو

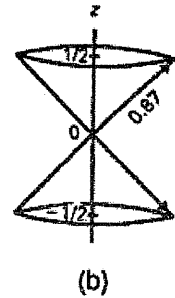
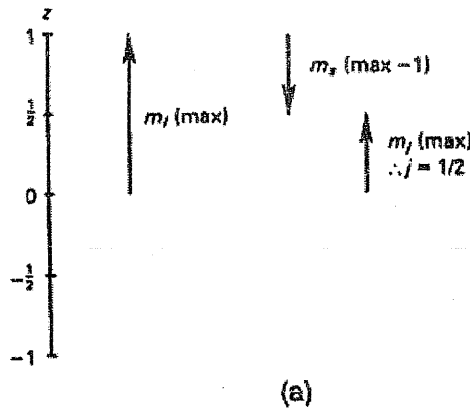
$$m_l = 1, m_s = \frac{1}{2}, m_j = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2} \text{ (in a.u.)}$$

هذا يعني أن المركبة العظمى للعدد j تساوي $\frac{3}{2}$ ، ولذلك تساوي طولية المتجهة j المقدار $\sqrt{(3/2)(5/2)} = 1.94 \text{ a.u.}$ ، ويوجد $2j+1=4$ توجهاً للعدد j المحددة بالمساقط m_j المذكورة أعلاه على المحور z (في الواحدة a.u.) [الشكل (6-5)].



الشكل (6-5): (a) المركبات z العظمى للعزوم الزاوية السبينية والمدارية من أجل الإلكترون المؤدية إلى المركبة z الكلية $3/2$. (b) من أجل الحالات الأربعة الموافقة للمتجهة $j = 3/2$ المفترضة واستقراراتها الممكنة على المحور z $(3/2, 1/2, -1/2, -3/2)$.

ولكن يوجد احتمال آخر لتوحيد l و s للحصول على مركبة z أعظمية أخرى للعدد j ، وهو $m_s = -\frac{1}{2}$ و $m_l = 1$ ، ونحصل في هذه الحالة على $m_j = \frac{1}{2}$ ، و $\sqrt{(1/2)(3/2)}$ a.u. [الشكل (7-5)]، ولكن هذا الاحتمال موجود ضمناً في الحالات المحددة سابقاً، وكل منها موجهة بمركبة z أعظمية، ويبقى فقط أن ندرك أنه يوجد توجهات أخرى محددة موافقة للاستقرارات z ، وهي: $m_j - 2$ ، $m_j - 1$ ، m_j ، $m_j + 1$ ، $m_j + 2$ ، ...، $m_j + 2s+1$.
يشار إلى الحالات العائدة إلى أجزاء العزم الزاوي التي وجدناها بالرمز $l_j^{m_j}$ ، إذ يمثل الرمز الأساسي (l) الحروف s ، و p ، و d ، و f ، و g ، إلخ، تبعاً لقيمة l ، ويشير الدليل على يسار الحرف من الأعلى التوالد السبيني $(2s+1)$ ، في حين يشير الدليل على يمين الحرف من الأسفل إلى z ، والدليل من الأعلى إلى قيمة m_j ، وإذا كان الحد المستقل لمجموعة الحالات يمتلك القيمة نفسها للعدد z ، ينوه إلى ذلك؛ إذ يعين بوضع قيمة m_j الموافقة له. وهكذا يمكن العودة إلى الحالات الستة المناقشة أعلاه بصفتها الحالات $2p$ ، وتوجد مجموعتان متممتتان بعزم زاوي كلي مختلف، ويشار إليهما بالرمزين $^2p_{3/2}$ و $^2p_{1/2}$ ، ويرمز إلى إحدى الحالات الأربعة في المجموعة السابقة بالرمز $^2p_{3/2}^{-1/2}$.



الشكل (7-5): (a) $j=1/2$ الناتج عندما نكون المتجهة l موجهة باستقراء z أعظمي، و s موجهة بتوجه آخر. (b) حالتان موافقتان للمتجهة $j=1/2$ تبعاً لاستقراراتها z الممكنة $(1/2, -1/2)$.

إن سبب التمييز بين الحدين $^2p_{1/2}$ و $^2p_{3/2}$ ، هو أنهما يظهران عند طاقات مختلفة قليلاً، وهذا الاختلاف في الطاقة ناتج عن التأثيرات المتبادلة بين العزوم المغناطيسية الناشئة عن الحركات السبينية والمدارية. فمثلاً إذا أدى تراوج l و s إلى الحصول على قيمة عظمى للعدد z ، فهذا يعني أن عزمهما المغناطيسي الموافقين موجهان على امتداد واحد وبجهة واحدة، ويكون هذا الترتيب بطاقة أعلى من الحالة التي تؤدي إلى الحصول على قيمة صغرى للعدد z ، وهي توافق حالة توجههما متجهاً موازياً. ولذلك تكون طاقة $^2p_{1/2}$ أخفض من طاقة $^2p_{3/2}$ من أجل ذرة الهيدروجين.

مثال 5-5: من أجل ذرة هيدروجين ذات $n=3$ ، و $l=2$ ، ما قيم z الممكنة، وما عدد الحالات الممكنة؟ بين أطوال المتجهات \vec{z} في الواحدة a.u. ما رموز الحدود الموافقة؟

الحل: إذا كان $l=2$ (الحالات d)، يوجد خمس مدارات ذرية، وسببتان ممكنان، وبناءً على ذلك يتوقع أن يكون العدد الكلي للحالات الممكنة مساوياً 10 حالات. إن القيم العظمى الممكنة للمركبة z للعزم الزاوي من أجل المدار والسبين تساوي 2 و $1/2$ على الترتيب. وهكذا فإن القيمة العظمى المساوية $5/2$ تعطي طول متجهة \vec{z} قدرها $\sqrt{35/4}$ a.u.، وست مساقط z ممكنة $2j+1=6$ ، وبناءً على ذلك يوجد ست حالات، ورمز الحد هو $^2d_{5/2}$ ، والقيم الممكنة المتبقية لـ z هي: $3/2=2-1/3$ ، وهذا يعطي طولاً لهذه المتجهة قدره $\sqrt{15/4}$ a.u.، وأربع حالات ممكنة، ويرمز للحد بالرمز $^2d_{3/2}$.

5-7-2 العزم الزاوي السبيني - المداري الموحد للذرات متعددة

الإلكترونات

Combined Spin-Orbital Angular Momentum for Many-Electron Atoms

تستخدم في حالة الذرات متعددة الإلكترونات الأحرف الكبيرة L ، و S ، و J للإشارة إلى الأعداد الكمومية، ويصبح رمز الحد الذري تبعاً لقيمة L على النحو الآتي:

قيمة L : 0 1 2 3 4

رمز الحد: S P D F G

في حين يرمز إلى القيم العظمى للأعداد الكمومية بالرموز M_S ، و M_L ، و M_J ، وتساوي طول المتجهة للعدد J المقدار $\sqrt{J(J+1)}$ a.u.، ويكون لها $2J+1$ توجه. تسلك المتجهتان S و L سلوكاً مشابهاً. لكن كيف يمكن تحديد قيم M_S و M_L التي تسمح لنا بكتابة رموز الحدود؟ توجد حالتان مختلفتان لتحقيق هذا التحديد تبعاً لتقريباتهما. سندرس فقط حالة الإلكترونات اللاتكافؤية.

الإلكترونات اللاتكافؤية: سندرس في هذه الحالة ذرة الكربون في ترتيبها الإلكتروني $1s^2 2s^2 2p^3$. ليس من الصعب إظهار أن الإلكترونين في المدار $2s$ لا يسهمان في العزم الزاوي الكلي، ولذلك يمكن إهمالهما: إذ يشطب كل سبين الآخر، ولا تتمتع المدارات الذرية من النمط s بعزم زاوي، ولذلك لا تشارك في العزم الكلي. ولكن لا يمكن أن تشارك المدارات p، و d، إلخ، إذا كانت ممثلة؛ لأن أي عزم مداري متمتع باستقراء على المحور z، أي m_l ، يحذف الآخر $-m_l$. وتجدر الإشارة إلى أن الطبقات الثانوية الممثلة لا تشارك في العزم الزاوي المداري أو السبيني. يبقى الإلكترونان $2p$ و $3p$ ، اللذين يشغلان مدارين ذريين مختلفين، ولذلك تدعى الإلكترونات اللاتكافؤية.

لما كانت هذه الإلكترونات غير واقعة في المدار الذري نفسه، لن تكون مقيدة بالسبينات المعاكسة عند أية لحظة - إذ يكون المدار الذري والسبين مستقلين، ويوجد ثلاث خيارات (p_1, p_0, p_{-1}) وسبينان - أي ستة احتمالات - من أجل كل إلكترون، ولذلك يكون لدينا 36 احتمالاً، ويجب ضم هذه الحالات (36) في الحدود النهائية.

سنحدد أولاً قيم L الممكنة. تساوي m_l من أجل كل إلكترون 1 أو 0 أو -1. سنركز على المتجهة L الطويلة، بإعطاء القيمة العظمى $m_l(1) = +1$ ، وعلى المتجهة الثانية L في جميع الوسائل الممكنة، بإعطاء $m_l(2) = +1, 0, -1$ (لأن المتجهات تتمتع بأطوال متساوية في هذه الحالة، ولا يوجد لدينا خياراً لاختيار الطويلة أو القصيرة). إن القيم الكلية لـ M_L هي +2، و +1، و 0، وهذا يعني أن قيم L الممكنة هي 2، و 1،

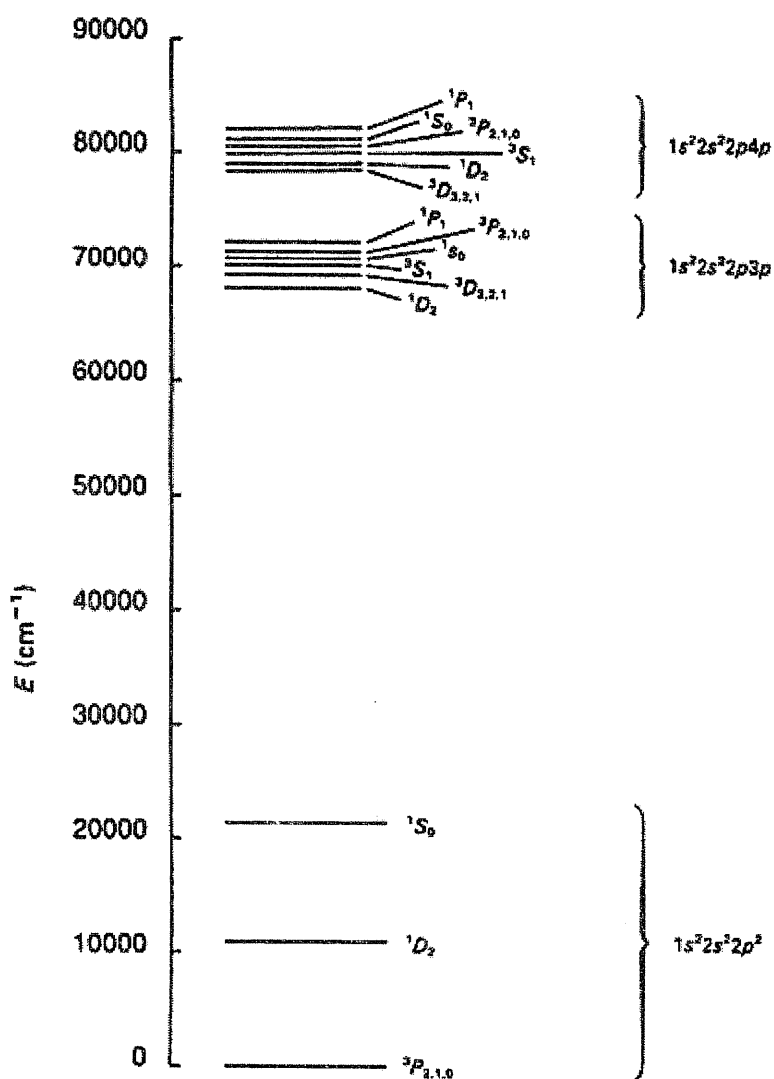
و0، وتؤدي المعالجة المماثلة لقيم m_s إلى $M_s = 1, 0$ ، ولذلك $S = 1, 0$. حصلنا في النتيجة على ثلاثة متجهات L ومتجهتين S ، وسنوجد (سنجمع) كل زوج (L, S) . في كل حالة، كالعادة، ونأخذ الأطول في الموضع الأعظمي لتلاقيهما عند z ، ونجمعه مع الأقصر في جميع توجهاتها. وهذا يعطي قيم للعدد J المبينة في الجدول (2-5). نحصل على الرموز الحدية المخصصة من قيم L ، و S ، و J في كل حالة. وهكذا، فإن رموز الحدود الطيفية هي: 3D_3 ، 3D_2 ، 3D_1 ، 3P_3 ، 3P_2 ، 3P_1 ، 3S_1 ، 3S_0 من أجل الحالات الكلية: $36 = 1 + 3 + 3 + 1 + 3 + 5 + 5 + 3 + 7$.

تظهر هذه الحالات (36)، بغياب الحقول الخارجية، في عشرة سويات طاقة، ولهذه الأوضاع طاقات مختلفة لأسباب متنوعة. لقد وجدنا سابقاً في مناقشة الحالة $1s2s$ للهليوم، أن التوالد السبيني المختلف مرتبط بالتناظر المختلف للتوابع الموجية، وهذا ما يدل على أن الجزء الفراغي للتوابع الموجية مختلف بالتناظر أيضاً، وهذا ما يؤثر في الطاقة تأثيراً واضحاً، فمثلاً تتمتع الحالتان 1S و 3S بطاقتين مختلفتين من نوع آخر، وتبدي أيضاً القيم المختلفة للعدد L ضمن المدارات الذرية المختلفة المشغولة تأثيراً في التوابع الموجية الفراغية، لذلك تتمتع الحالتان بطاقتين مختلفتين. وأخيراً، وجدنا سابقاً أن القيم المختلفة لـ J توافق توجهات مختلفة نسبياً لمتجهات العزم

الجدول (2-5): قيم L و S من أجل الإلكترونات اللاتكافؤية، والقيم الناتجة للعدد J ، ورموز الحدود.

L	S	J	Term
2	1	3	3D_3
		2	3D_2
		1	3D_1
2	0	2	1D_2
		1	3P_2
		0	3P_0
1	1	2	3P_2
		1	3P_1
		0	3P_0
1	0	1	1P_1
0	1	1	3S_1
0	0	0	1S_0

الزاوي المداري والسبيني، وكذلك الأمر بالنسبة إلى العزوم المغناطيسية، ومن أجل الذرات الخفيفة، يحصل تأثير صغير، ولذلك تكون سويات الطاقة للحالات 3P_1 و 3P_2 و 3P_0 مختلفة قليلاً. يوضح الشكل (8-5) الطاقات الناتجة من أجل حالات الكربون في الترتيبات الإلكترونية $1s^2 2s^2 2p^2$ ، و $1s^2 2s^2 2p^3 p$ ، و $1s^2 2s^2 2p^4 p$.



الشكل (8-5): سويات الطاقة من أجل ذرة الكربون الناشئة عن الترتيبات الإلكترونية $1s^2 2s^2 2p^2$ ، و $1s^2 2s^2 2p^3 p$ ، و $1s^2 2s^2 2p^4 p$.

أسئلة وتمارين

- 1-5 اكتب المؤثر الهاملتوني لذرة الليثيوم في الوحدة a.u.
- 2-5 احسب قيم \bar{r}_1 و \bar{r}_2 باستخدام التابع الموجي للهليوم (He) المعطى بالعلاقة (11.5).
- 3-5 احسب طاقة الفوتون (في eV) بطول موجة 0.1 a.u. قارن هذه النتيجة مع طاقة التشرد (في eV) لذرة الهيدروجين في وضعها الأساسي. ماذا تستنتج من هذه المقارنة؟
- 4-5 بين أن التابع الموجي (16.5) مضاداً للتناظر بالنسبة إلى تبديل الإحداثيات الإلكترونية؟
- 5-5 اكتب التابع الموجي تبعاً لمعين سلايتر من أجل الترتيب $1s1\bar{s}2p_z$.
- 6-5 يمثل التابع الموجي الآتي المقترح للحالة المثارة لذرة الليثيوم:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1\bar{s}(1) & 1\bar{s}(2) & 1\bar{s}(3) \\ 2\bar{s}(1) & 2\bar{s}(2) & 2\bar{s}(3) \\ 3\bar{s}(1) & 3\bar{s}(2) & 3\bar{s}(3) \end{vmatrix}$$

- هنا يمثل $1s$ ، و $2s$ ، و $3s$ التوابع الخاصة من أجل الهاملتون العائدة إلى Li^{2+} .
- (a) هل يحقق هذا التابع الموجي مبدأ الاستبعاد لباولي؟ وضع ذلك.
- (b) اكتب المؤثر الهاملتوني \hat{H} لذرة الليثيوم في الوحدة الذرية a.u.
- (c) هل يمثل ψ تابعاً خاصاً لهذا المؤثر؟
- (d) إذا أهملنا حدود التدافع بين الإلكترونات في \hat{H} ، ما الطاقة الملازمة للتابع ψ في a.u.؟
- (e) ما المركبة - z للعزم الزاوي السبيني والمداري (في a.u.) يمكن توقعها من أجل هذه الذرة في هذه الحالة مع إهمال المساهمات النووية؟
- 7-5 اكتب التابع الموجي المنظم على شكل معين سلايتر من أجل البيريليوم في ترتيبه الإلكتروني $1s^2 2s^2$. لا تتشر التابع.

8-5 اكتب ترتيب الوضع الأساسي لذرة الفلور. استخدم قواعد سلايتر لتحديد العامل الآسي $\zeta = (Z - \sigma)/n$ من أجل المدارات 1s، و 2s، و 2p، ثم احسب طاقة هذه الذرة تبعا لقواعد سلايتر.

9-5 بين جميع رموز الحدود المسموح بها من أجل ذرة الهيدروجين (a) في السوية $n = 1$ ، (b) في السوية $n = 2$.

10-5 ما عدد الحالات التي تظهر من أجل الترتيب spd؟

11-5 تثار ذرات الكالسيوم إلى الترتيب الإلكتروني [Ar]4s4p:

(a) ما عدد الحالات في هذه الحالة؟

(b) ما رموز الحدود الذرية؟

اختر الجواب الصحيح:

12-5 ما التابع الموجي التقريبي (غير المنظم) المقبول من أجل وضع ذرة الهليوم؟

(a) $[1s(1)1s(2) - 1s(1)1s(2)]\alpha(1)\alpha(2)$

(b) $1s(1)1s(2)[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$

(c) $[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)]\alpha(1)\alpha(2)$

(d) $[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)][\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$

(e) ولا تابع من التوابع المذكورة أعلاه.

13-5 إن التوالد السبيني لذرة في وضعها الأساسي المتمتعة بترتيب $4s^2 3d^7$ لطبقها

الخارجية يساوي: (a) 19، (b) 15، (c) 7، (d) 5، (e) ولا رقم صحيح.

14-5 ما التصريح الوحيد غير الصحيح من التصريحات الآتية من أجل الوضع

الأساسي لذرة الهليوم؟

(a) أن حجم الذرة (المقاس بوساطة r_{av}) أكبر من حجم He^{2+} في الحالة 1s.

(b) يعد الوضع الأساسي أحادي التعدد.

(c) تعد طاقة المدار $2p_0$ أكبر من طاقة المدار 2s.

(d) تعد الشحنة النووية الفعالة التي تتحسس بها الإلكترونات أقل من 2.

(e) تبلغ الطاقة الإلكترونية للذرة نحو -108.8 eV .



مكتبة أ إلى ز