



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية



المادة : الكيمياء الكهرومائية

المحاضرة : الخامسة/نظري/

{{{ A to Z مكتبة }}}}

مكتبة A to Z Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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

# الفصل الخامس

## الذرات متعددة الإلكترونات

### Many-Electron Atoms

#### 5-1 تقرير الإلكترونات المستقلة

##### The Independent Electron Approximation

لقد درسنا في الفصول السابقة حركة جسيم واحد في حقول كمونية متعددة. سدرس الآن حركة أكثر من جسيم واحد، أي المسائل الجديدة التي تتطلب طرائق جديدة، وسنناقش بعض هذه الطرائق في هذا الكتاب.

سنفترض، في أثناء كتابة المؤثر الهايبلتوني لذرة متعددة الإلكترونات، أن النواة ساكنة (ثابتة)، وسنهمل الخطأ المرتكب من استخدام كتلة الإلكترون بدلاً من الكتلة المختللة. سيضم هذا المؤثر مؤثر الطاقة الحركية لكل إلكترون، وحدود الطاقة الكامنة للتأثيرات الكهربائية الساكنة المتعددة التجاذبية والتدافعية في الجملة. لنرمز إلى عدد الإلكترونات بالرمز  $n$ ، وإلى العدد الذري بالرمز  $Z$ ، عندئذ يكتب المؤثر الهايبلتوني (في الوحدات 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  $z_1, x_1, y_1, r_1, \theta_1, \phi_1$ ، 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  $r$  إلى رقم الإلكترون، ولذلك يلاحظ أن العلاقة (1.5) تضم مؤثر الطاقة الحركية الموافق لكل إلكترون، وحدود التجاذب الكهربائي الساكن لكل إلكترون، وكذلك حدود التجاذب الكهربائي الساكن من لكل زوج إلكتروني مميز. لاحظ أن رمز المجموع يكفل عدم ظهور الحدود مرتين، مثل  $1/r_{12}$  و  $1/r_{21}$ ، وكذلك التجاذب 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:

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

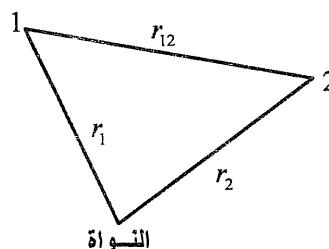
يمكن أيضاً كتابة هذا الهايملتون بالعبارة الآتية:

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

إذ إن:

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

لقد جمعنا في العلاقة (3.5) هاميلتونين عائدين لمؤثرين لإلكترون وحيد ومؤثر ثانوي والإلكترون. لا توجد أية طريقة لفصل الهايملتون فصلاً كاملاً إلى مؤثرات وحيدة الإلكترون دون أن يؤثر هذا في دقة المعالجة. على الرغم من ذلك، إذا أردنا الحصول على هاميلتون تقريري لذرة الهليوم، فيجب علينا إهمال حد التجاذب بين



الشكل (1-5): الإحداثيات الداخلية بين الجسيمات من أجل جملة ثلاثة جسيم، التي تضم الإلكترونين 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 الهايملتون التقريري  $\hat{H}_{\text{approx}}$  الطاقة الحركية والطاقة الكامنة لحركة كل إلكترون معالجة كاملة ومستقلة عن موضع إلكترون آخر، ولهذا السبب تعد هذه المعالجة غير صحيحة ضمن التقريرات الإلكترونية المستقلة. لاحظ أن كل مؤثر هايملتوني مستقل وحيد الإلكترون (4.5) يمثل الهايملتون لشاردة شبيهة بالهيدروجين  $Z=2$  تماماً، ولذلك فهو يتمتع بالتواجد  $1s$ ، و  $2s$ ، و  $2p$ ، إلخ بصفتها توابع خاصة مع  $Z=2$  (الفصل الرابع). لذلك يطلق على هذه التوابع وحيدة الإلكترون مصطلح التوابع الذرية، وبإعادة تمثيلها بوساطة الرمز  $\phi_i$  (مثلاً  $\phi_1 = 1s$ ،  $\phi_2 = 2s$ ، 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  $\phi_i$ . كما وجدنا في الفصل الرابع، تعطى  $\mathcal{E}_i$  بالوحدات الذرية بالعلاقة الآتية:

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

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

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

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

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

ولكن لا يضم  $(1)\hat{h}(1)$  أي متحول من متحولات  $(2)\phi_j$ ، ولا يضم أيضاً  $(2)\hat{h}(2)$  أي متحول من متحولات  $(1)\phi_i$ ، 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  $(2) \phi_i(1) \phi_j(2)$  تابعاً خاصاً للمؤثر  $\hat{H}_{\text{approx}}$ ، وتمثل القيمة الخاصة  $E$  مجموع طاقات المدارات. تمثل هذه النتائج أمثلة أخرى على القواعد العامة المطروحة في الفقرة 2-7 من أجل فصل الهايملتونات. في الحقيقة، بعد أن تعرفنا على فصل  $\hat{H}_{\text{approx}}$ ، سندرج هذه النتائج أدناه. بما أن المصطلحات والنتائج المذكورة أعلاه مهمة لفهم العديد من الحسابات الكمومية، سنلخصها هنا:

1. لا يمكن فصل الهايملتون 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 الهايملتون التقريري مؤثرات لشاردة شبيهة بالهيدروجين، وتدعى التوابع الخاصة الموافقة المدارات الذرية.
4. يمثل حاصل جداء المدارات الذرية توابع خاصة للمؤثر التقريري.
5. تساوي الطاقة الكلية للذرة وفقاً للتقرير المذكور مجموع طاقات الإلكتروناتها.

مثال 5-1: ما الطاقة الإلكترونية بحسب التقرير السابق لذرة الليتيوم 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 الليتيوم هو  $1s^2 2s^1$ ، ولذلك فإن:

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

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:

$$IE_3 = -E_{\text{Li}^{2+}} = -\left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{Z^2}{n_1^2} \right) \right] = \frac{1}{2} \left( \frac{3^2}{1} \right) = 4.500 \text{ a.u.}$$

وهكذا فإن:

$$E_{\text{exp}} = -(IE_1 + IE_2 + IE_3) = -(0.198 + 2.778 + 4.500) = -7.476 \text{ a.u.}$$

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

## 5-2 الجداءات البسيطة وتناظر التبديل الإلكتروني

### Simple Products and Electron Exchange Symmetry

لقد عبرنا عن التابع الموجي للسوية الأخفض طاقة لذرة الهليوم بالعبارة  $1s(1)1s(2)$  (حاصل جداء تابعين ذريين)، لأنه يقتضي بأخفض مجموع محتمل لطاقات وحيدة الإلكتروني. يرمز للترتيب الإلكتروني لهذه الحالة بالرمز  $1s^2$ ، إذ يشير الدليل 2 إلى عدد الإلكترونات في المدار  $1s$ . كيف يمكن كتابة الترتيب الإلكتروني لأنني حالة مثارة؟ الجواب هو  $1s2s$  (لاحظ الدليل يساوي الواحد ضمنياً) (سنلاحظ لاحقاً أن التشكيل  $1s2s$  أخفض من التشكيل  $1s2p$ ، وذلك بالاعتماد على دراسة لاحقة متعلقة بالجمل 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، لحصلنا 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. للاتفاق حول المسألة، لنفترض أنه لدينا عدد من ذرات الهليوم، وقمنا بقياس دقيق

لما وضع الإلكترونات في كل ذرة. يفترض أن تكون القيم الوسطية اللحظية للمتحول  $r$  من أجل بليون جملة، مماثلة لقيم الوسطية  $r$  في جملة وحيدة غير مضطربة. عند دراسة قياس القيم الوسطية من أجل  $r_1$  و  $r_2$  في الهليوم، سنصادف مباشرةً مسألة أخرى. لنفترض أنه استطعنا أن نظهر القياس اللحظي بعد الإلكترونات 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 الإلكترونات عن أحد الإلكترونات للزوج الآخر. لا يوجد أي رابط بين  $r_1$  من أجل إحدى الذرات و  $r_2$  من أجل الأخرى؛ لأن الإلكترونات مماثلة (متشابهة)، وإذا أردنا معرفة  $\bar{r}$ ، يجبأخذ متوسطهما.

ينتج مما سبق أن التابع الموجي (11.5) لا يعد مقبولاً تماماً؛ لأنه يخولنا إلى النتيجة  $\bar{r}_2 \neq \bar{r}_1$ ، 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  $^2|(1,2)\psi|$  يجب أن تكون مستقلة عن مخطط ترقيم الإلكترونات.

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

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

ويعطي مربعهما التابعين مختلفين؛ بدقة التابعين الآتيين:

$$1s^2(1)2s^2(2) = (8/\pi) \exp(-4r_1)(1/\pi)(1-2r_2+r_2^2) \exp(-2r_2) \quad (13.5)$$

$$2s^2(1)1s^2(2) = (8/\pi) \exp(-4r_2)(1/\pi)(1-2r_1+r_1^2) \exp(-2r_1)$$

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

للتناظر عند التبديل الإلكتروني. هذا يعني أنه إذا كان  $\hat{P}$  يمثل مؤثر التبديل، مثل  $\hat{P}f(1,2) = f(2,1)$ ، فنحتاج إلى  $\psi$  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:

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

إذ يضمن العامل  $\sqrt{2}/1$  تنظيم التابع (عامل التنظيم). وهكذا يعد التابع (15.5) متناهراً عند التبديل الإلكتروني. هل تمثل العلاقة (15.5) تابعاً خاصاً تماماً للمؤثر  $\hat{H}_{\text{approx}}$ ? نعم؛ لأن التابعين الخاصين (12.5) متوازدين (يتمتع كل منها بالطاقة  $E = E_{1s} + E_{2s}$ )، ولذلك يمثل تركيبهما تابعاً خاصاً تماماً، ويعطى التركيب الخطى المضاد للتناظر على النحو الآتى:

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

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

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

لدرس أولاً المؤثر التقريري  $\hat{H}_{\text{approx}}$  :

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

نستنتج من ذلك أن الهاملتون التقريري ثابت بالنسبة إلى التبديل الإلكتروني، ولذلك أي تابع خاص غير متواالد يجب أن يكون إما متاظراً، وإما مضاداً للتاظر بالنسبة إلى تبديل ترقيم الإلكترونات (أو مواضعها). لما كان الترتيب  $1s2s$  يعزى إلى التوابع الخاصة المتواالدة، فيمكن استعماله لإيجاد التوابع الخاصة غير المتاظرة الشبيهة بالعلاقة (12.5). تذكرنا هذه الحالة بجملة جسيم على دائرة التي نوقشت في الفصل الثاني؛ إذ يمكن جمع التوابع الأساسية الخاصة المتاظرة المتواالدة لتشكيل توابع خاصة متماثلة غير متاظرة متواالدة.

لدرس 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  $r_{12}$  و  $r_{21}$  يمثلان بعد 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  $\hat{H}$  بالنسبة إلى تبديل الترقيم الإلكتروني، يتطلب مننا معرفة شروط التاظر الضرورية للتوابع الموجية.

يمكن تلخيص النقاط الأساسية لهذه الفقرة على النحو الآتي:

- أي تابع ناتج عن حاصل جداء تابعين ذريين من النمط (2)(1)  $1s(2s)$  يخولنا لحساب قيم مختلفة للمتوسط  $\bar{r}$  من أجل الإلكترون 1 و 2، ولا نقدم 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 متاظرة، وإما مضادة للتقاطر بالنسبة إلى تبديل الترقيم الإلكتروني (أو الإحداثيات).
3. يجب أن لا يتغير  $\hat{H}$  (وكذلك  $\hat{H}_{\text{approx}}$ ) عند هذا التأثير التبديل.

### 5- سببين الإلكترونين وبدأ 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 التكافؤ المدار  $s$ ، وتشغل جميع الإلكترونات الأخرى زوجاً زوجاً المدارات ذات الأعداد الكمية الرئيسية الأصغر. وهكذا يكون لليتيوم الترتيب الإلكتروني  $1s^2 2s^1$ ، وللصوديوم الترتيب الإلكتروني  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ، وللنحاس الترتيب  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$  (إن الترتيب يشير إلى أن مجموعة المدارات المشغولة مرتين ذات قيم محددة للعدين  $n$  و  $l$  لا تختلف وراءها أي إلكترون آخر، وتدعى هذه المجموعة أحياناً الطبقة المكتملة أو المغلقة). وهكذا في الأمثلة المذكورة أعلاه، يضم كل منها طبقة مكتملة زائد إلكترون  $s$  تكافؤياً). 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 تسمم الإلكترونات  $s$  بأي شيء؛ لأن  $l = 0$ ، بحسب تعريف  $s$ ، لذلك يكون العدد الكمي المغناطيسي متساوياً الصفر ( $m = 0$ ) من أجل كل إلكترون، وقد يتمتع كل إلكترون في أي مدار  $p$  بعزم مغناطيسي مداري، ولكن إذا كانت المدارات  $p$  جميعها ( $m = +1, 0, -1$ ) مشغولة انتشاراً متساوياً، فإن العزم المغناطيسي الكلي سيتساوي الصفر. ولهذا السبب يتوقع أن لا تمتلك الذرات في المجموعتين IA و IB عزماً مغناطيسياً ناشئاً عن الحركة الإلكترونية المدارية. فضلاً عن ذلك، وجد العلماً Gerlach و Stern، عند دراستهما لعبور حزمة من ذرات الفضة غير المثارة عبر حقل مغناطيسي غير متجانس، أنها تتشطر إلى مركبتين في الحقل المطبق (في الحقل المغناطيسي غير

المتجانس يعاني القطبان الشمالي والجنوبي من قوى معاكسة ولكنها غير متساوية، محدثةً بذلك ثالثي قطب تام مسرع عبر الفراغ، وموجه). واقتراح بعض الباحثون بصورة مسلسلة أن يساك الإلكترون سلوك جسيم بنصف قطر محدد، يدور حول مركز تقله، ويتمتع هذا الجسيم الدوار تقليدياً بعزم زاوي، ويلازمه عزم مغناطيسي؛ لأنَّه مشحون.

إذا وافقنا على هذا النموذج السبياني (اللف الذاتي) الإلكتروني، يمكن تفسير الحقائق التجريبية إذا افترضنا أن الإلكترون يستطيع أن يتذبذب إحدى الحالتين الممكنتين للسبين، ويمكن أن يتحقق ذلك بالوسيلة الآتية. إذا خصصنا سبيين معاكسين ل الإلكتروني  $1s$ ، وليكن لذرة الفضة، فإن عزمها يختلفان بعضهما. بصورة مشابهة، لا تسهم جميع الإلكترونات التي تتقاسم المدار نفسه بأي شيء إذا كانت السبيينات معاكسة، بل يبقى فقط العزم السبياني للإلكترون السطحي ( $5s$ ) مغایراً للصفر. يمكن أن يحدث توجهان لانشطار الحزمة إلى مركبتين كما هو مكتشف، وتنطلب الظاهرة إدخال مفهوم السبيين الإلكتروني لتصبح التوابع الموجية المذكورة في الفرات السابقة كاملة.

نحتاج إلى التوابع الموجية التي لا تقتصر على تحديد احتمال وجود الإلكترون عند إحداثيات معطاة ( $\phi, \theta, r$ ) في الفراغ ثلاثي البد فحسب، بل احتمال وجوده في إحدى الحالتين السبيينيتين أو الأخرى أيضاً. على عكس الوصف الرياضي المفصل لتابعى حالة السبيين، سنرمز إليهما بالرموز  $\alpha$  و  $\beta$ . إذاً، يعني التابع  $(1)\alpha(1)\beta$  أن الإلكترون رقم 1 يقع في المدار الفضائي  $\phi$ ، ومتمنع بالسبين  $\alpha$ . يدعى هذا التابع التابع المداري - السبياني، ويكتب هذا التابع (يضم الجزء الفراغي والأجزاء السبيانية) من أجل الإلكترون التكافؤ للفضة بمخطط الإلكتروني مستقل إما بالترتيب  $(1)\alpha(1)\beta$ ، وإما  $(1)\beta(1)\alpha$ . إن هذين الاحتمالين يحدثان في الحزمة الذرية، ويتأثران مع الحقل المغناطيسي غير المتجانس تأثيراً مختلفاً.

نستطيع الآن دراسة تأثير السبيين في تناهُر التابع. إن جميع الإلكترونات متماثلة تماماً، ولذلك يجب أن لا يتغير توزعنا الجسيمي باختيارنا للترقيم. إن هذه المعالجة تكافئ قولنا السابق، وهو أن  $\psi$  يجب أن يكون إما متناهراً، وإما مضاداً للتناهُر بالنسبة إلى تبديل الفراغ الإلكتروني والإحداثيات السبيانية. لندرس هذه المسألة في حالة

الوضع الأساسي لذرات الهليوم والليتيوم. يكتب الترتيب الإلكتروني لأخفف طاقة في الترتيب الإلكتروني المستقل للهليوم بالشكل  $1s^2$ ، ولنكتب الآن التراكيب السببية 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  $1s(1)1s(2)$  متاخر بالنسبة إلى تبديل الإلكترونات. وبطريقة مماثلة، يعد كل من  $\alpha(1)\alpha(2)$  و  $\beta(1)\beta(2)$  متاخرًا، ولذلك تمثل العلاقات  $(19.5)$  و  $(22.5)$  تابعين موجبين متاخرين تماماً. تعد الأجزاء السببية للعلاقتين  $(20.5)$  و  $(21.5)$  غير متاخرة (ولا يعني هنا مضادة للتأخر) بالنسبة إلى التبديل الإلكتروني، ولذلك يعد هذان التابعين 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  $\alpha$  و  $\beta$  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 السببية  $\omega$ . يضم التابع  $(23.5)$  الجزأين الفراغي والسببي، ولذلك فهو يعد متاخرًا تماماً، في حين يضم التابع الموجي  $(24.5)$  الجزء الفراغي المتاخر مضروبًا بالجزء السببي المضاد للتأخر، أي بالجزء  $[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$ ، لذلك فهو يعد مضاداً للتأخر. يكون لدينا، في المحصلة، أربعة توأمة موجية للتترتيب  $1s^2$  المتمنع بتناول تام بالنسبة إلى التبديل الإلكتروني: ثلاثة منها، العلاقات  $(19.5)$ ،  $(22.5)$ ، و  $(23.5)$ ، متاخرة، ومعادلة واحدة، العلاقة  $(24.5)$ ، مضادة للتأخر. تجريبياً، نعلم أن الوضع الأساسي

للهليوم أحادي (singlet)؛ أي يوجد فقط سوية واحدة. هذا يوحي أن التابع الموجي يجب أن يكون مضاداً للتناظر بالنسبة إلى التبديلين الفراغي والسيبوني.

بافتراض أن  $1s^3$  يمثل التشكيل الإلكتروني للسوية الأخضر طاقة لذرة الليتيوم، ويفرض عدم ضرورة مبدأ الاستبعاد، سنبين أن هذه الفرضية ستؤدي إلى نتائج غير موافقة للمعطيات التجريبية. وبذلك يمكن كتابة تسعه جداءات مدارية فراغية - سيبينية:

$$\left. \begin{array}{ll} \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) & (27.5) \\ \alpha(1)\alpha(2)\beta(3) & (28.5) \\ \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) & (29.5) \\ \beta(1)\alpha(2)\alpha(3) & (30.5) \\ \alpha(1)\beta(2)\beta(3) & (31.5) \\ \beta(1)\alpha(2)\beta(3) & (32.5) \\ \beta(1)\beta(2)\alpha(3) & (33.5) \\ \beta(1)\beta(2)\beta(3) & (34.5) \end{array} \right\} 1s(1)1s(2)1s(3)$$

يكون التابع الأول والأخير متاظراً بالنسبة إلى جميع التبديلات الإلكترونية، ويبقى ستة توابع غير متاظرة بالنسبة إلى تبديلين إلكترونيين ممكنين. هل نستطيع الحصول على تراكيب خطية ملائمة لهذه التوابع كما أجرينا من أجل الهليوم؟ لنجاول بذلك. يمكن تبسيط المسألة إذا بدأنا بمدارين  $\alpha$  ومدار  $\beta$  واحد، سنجصل على عدد من المدارات  $\alpha$  والمدارات  $\beta$ ، أي على العلاقات (28.5)، و(29.5)، و(30.5)، أو العلاقات (31.5)، و(32.5)، و(33.5). لأخذ مجموع العلاقات (28.5)، و(29.5)، و(30.5)، بإهمال عامل التنظيم (للتبسيط)، للحصول على التابع السيبوني:

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

يؤدي التبديل الإلكتروني للإحداثيات السيبينية 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) متاظرة من أجل جميع التبديلات. في حين يكون مجموع العلاقات (31.5)، و(32.5)،

و (33.5) متناظرًا أيضًا. هل نستطيع الحصول على تلك التوابع المضادة للتناظر تماماً؟ ثمة بعض محاولات لهذه الغاية تبين أنه من المستحيل الحصول على تركيب خطى مضاد للتناظر بالنسبة إلى جميع التبديلات الإلكترونية، وقد وجد تجريبيًا أنه لا توجد حالة للليتيوم موافقة للترتيب  $1s^3$ .

وجدنا، في النتيجة من أجل الترتيب  $1s^2$ ، أنه يمكن كتابة ثلاثة توابع موجية متناظرة، وتتابع موجي واحد مضاد للتناظر عند تبديل الإحداثيات الإلكترونية السينية والفراغية، أما من أجل الترتيب  $1s^3$ ، فيمكن تكوين توابع موجية متناظرة أو غير متناظرة، ولا نحصل على أي تتابع مضاد للتناظر. تظهر الاكتشافات الفيزيائية أن الذرة لا يمكن أن توجد في حالة واحدة فقط متمتعة بالبنية الإلكترونية المتمثلة تجريبيًا 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 السينية والفراغية للإلكترونات". وبناءً على مبدأ الاستبعاد تم استثناء جميع الترتيبات  $1s^3$ ، والتتابع الموجية الثلاثة التي استتاجت من أجل الوضع الأساسي للهيليوم، ويبقى التابع (24.5) بصفته تابعًا موجيًا مقبولاً فيزيائياً فقط.

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

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

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

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

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

#### 4-5 معينات سلايترو و مبدأ باولي

##### Slater Determinants and the Pauli Principle

أشار العالم سلايتر أنه يوجد ثلاثة وسائل لكتابية التوابع الموجية تضمن أن تكون مضادة للتناظر بالنسبة إلى تبديل الإحداثيات الإلكترونية السبيينية والفراغية: تكتب إحدى الوسائل التابع الموجي بشكل معين. فمن أجل الترتيب  $1s^2 2s^2$  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 السبيينية  $\alpha$  و  $\beta$ ، ويوضع فوق المدار السبييني خط ليخصص إلى السبين  $\beta$ ، أما المدار السبييني من دون خط، فيخصص إلى السبين  $\alpha$ . تبعاً 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 المتبعة في كتابة التابع الموجي بشكل معين سلاليتر بسيط جداً، ويعتمد على الإجراءين الآتيين:

1. نختار الترتيب الإلكتروني الممثل، ولتكن  $1s1\bar{s}2s$  المستخدم أعلاه (هنا نكتب

$1s1\bar{s}2s$  بدلاً من  $1s^22s$  الذي يدل ضمنياً على أن الإلكتروني المدار  $s$  يشغلانه

بسينين مختلفين). فمن أجل الأمثلة العامة، لنرمز إلى المدار السيني العام

بالرمز  $U$ ، 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  $-\frac{1}{(n!)^2}$

بصفته عامل التنظيم. يشغل كل موضع في السطر الأول بالمدار السيني الأول

للترتيب الإلكتروني، ويشغل كل موضع في السطر الثاني بالمدار السيني الثاني، وهكذا. نشير إلى الإلكترونات بحيث تكون جميع المواقع في العمود

الأول مشغولة بالإلكترون 1، والثاني مشغول بالإلكترون 2، وهكذا. ثم يوضع

فوق المدار  $U$  خط ليخصص إلى السينين  $\beta$ ، في حين يخصص المدار من دون

خط إلى السينين  $\alpha$ .

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 البيريليوم ( $Z = 4$ ). لاحظ أن القطر الأساسي يضم الترتيب الإلكتروني المفترض  $(4)1s(1)1\bar{s}(2)2s(3)2\bar{s}(4)$ .

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 يتمتعان بجميع الأعداد الكومومية الأربع ( $n, l, m_l, m_s$ ). 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

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

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

وبطريقة بديلة، يمكن ضرب الحد الفراغي المضاد للمتناظر بأحد الحدود السينية المتناظر الثلاثة الممكنة:

$$\begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) & (43a.5) \\ \end{cases}$$

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

$$\begin{cases} \beta(1)\beta(2) & (43c.5) \end{cases}$$

تحقق هذه التوابع الموجية الأربع 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 سلايتير. لنكتب أدناه عبارة معين سلايتير الموافقة للتابع الموجي (43a.5)؛ إذ يشير الترتيب  $(2)\alpha(2)\alpha(1)2s(2)\alpha(1)1s(1)$  من دون خط فوق المدار s في معين سلايتير إلى إنه مخصص إلى  $\alpha$  :

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

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

النوع  $2 \times 2$ ، الذي عند نشره، يعطي حدين ناتجين، في حين تضم العلاقة (43b.5) أربع حدود ناتجة. في الحقيقة، إن التابعين الموجيين بشكل معين سلايت الموقفين للعلاقتين (42.5) و (43.b) هما:

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

نستنتج من ذلك أن معيناً وحيداً سلايت لا يمكن أن يصف دائمًا التمازج كلياً ضمن التابع موجي صحيح (في هذه الحالة التطبيقية، يقيد أحد المعينين المدارات الذرية بالسبعين  $\alpha$ ، والآخر بالسبعين  $\beta$ ، الذي يمثل قياداً زائفًا أو مصطنعاً).

سنتحقق الآن من طاقات الحالات كما هي موصوفة بوساطة هذه التوابع. لقد أشرنا سابقاً أن هذه التوابع تمثل توابع خاصة متعددة للمؤثر  $\hat{H}_{\text{approx}}$ ، ولكن سندرس الآن تأثيراتها مع الهايملتون الكلي (2.5). لما كانت توابعنا غير خاصة لهذا الهايملتون، 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 الجزيئين 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  $\alpha$  و  $\beta$  (تظهر مثل هذه الحدود عند سوية عالية للمعالجة، ولكن لن نعالجها هنا). عندئذ يمكن مكاملة الحدود السبينية للتتابع  $\psi$  بصورة منفصلة، ولما كانت جميع عوامل السبين في العلاقتين

(42.5) و (43.5) منظمة، فإن هذا يجعل البسط مساوياً الواحد في جميع الحالات، وهذا يعني أن الطاقات الوسطية ستحدد كلياً بوساطة الأجزاء الفراغية للتوازع الموجية، وهذا بدوره يعني أن جميع الحالات الثلاثة (43.5)، التي تتمتع بالحد الفراغي نفسه، ستتمتع بالطاقة نفسها، ولكن قد تتمتع الحالة المقربة بوساطة التابع (42.5) بطاقة مختلفة. إذا كان تقريرنا لتمثيل التوازع الخاصة صحيحاً واقعياً وفيزيائياً، يتوقع أن يظهر الهليوم طاقتين لسوبيتين مثارتين في مجال الطاقة الموقعة للتشكيل  $1s2s$ . فضلاً عن ذلك يتوقع أن تكون إحدى طاقات السويات الثلاثة ثلاثة التوالي. 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) :

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

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:

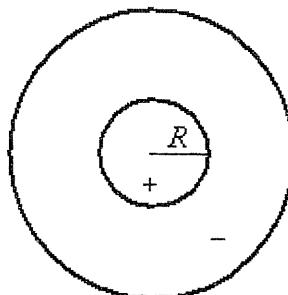
$$\begin{aligned} \bar{E}_{1,3} = & \left\{ \int 1s^*(1) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] 1s(1) dv(1) + \int 1s^*(1) \left[ -2/r_1 \right] 1s(1) dv(1) + \right. \\ & + \int 2s^*(1) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] 2s(1) dv(1) + \int 2s^*(1) \left[ -2/r_1 \right] 2s(1) dv(1) + \\ & + \iint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

لاحظ أن  $(-2/r_1 - \frac{1}{2} \nabla_1^2)$  يمثل الهاملتون للشاردة  $\text{He}^+$ ، ولذلك يضم أول تكاملين للعلاقة (49.5) الطاقة المتوسطة في وضعها  $1s$ ، ويعطي الزوج الثاني طاقة  $\text{He}^+$  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 الآخرين في العلاقة (49.5). لاحظ أنه لا يوجد خط فوق  $E_{1s}$  أو  $E_{2s}$  لأنهما يشيران إلى القيم الخاصة من أجل المؤثر الهايماطي الشاردة  $\text{He}^+$ . يشير التكامل  $J_{1s2s}$  إلى الإلكترون 1 و 2 بصفتهما سhabitين مشحونتين موصوفتين بوساطة  $1s^* 1s$  و  $2s^* 2s$  على الترتيب، ويعطي المؤثر  $(1/r_{12})$  طاقة التدافع الكهربائي الساكن لهاتين السhabitين، ولما كانت السhabitان سالبي الشحنة في كل مكان، فإن التأثيرات جميعها تدافعية، ومن الضروري أن يكون التكامل الكوليوني  $J$  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 مقداراً موجباً، ولذلك يجب أن يكون موجباً.

يدعى التكامل التبادلي بسبب اختلاف جداء التوابع في التكامل الناشئ عن تبديل الإلكترونات، ويعطي هذا التكامل التأثير المتبادل بين توزع الإلكترون الموصوف بالتتابع  $2s^* 2s$ ، والإلكترون الآخر في التوزع نفسه، ويوضح الشكل (2.5) التابع  $1s2s$ . لما كان للمدار  $2s$  عقدة قطبية، سيكون التابع  $1s2s$  عقدة قطبية أيضاً. وهكذا فإن التابع  $(2s^* 2s)(1s^* 1s)$  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 يؤثرَا في إشارة التكامل. ولكن إذا كانت إحدى القيم للمتحول  $r$  صغيرة، تصبح قيمة  $R$  والقيمة الأخرى كبيرة، وتبعاً لوجود الإلكترونات عند الأطراف المعاكسة للسطح العقدي،

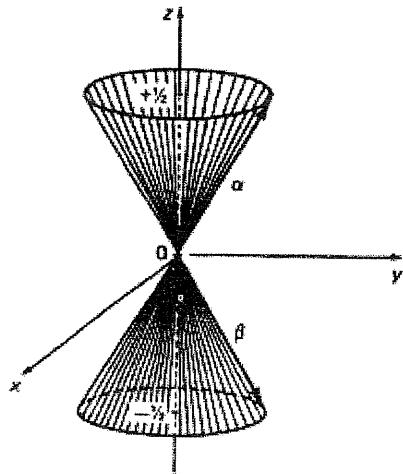


الشكل (2-5): التابع الناتج عن ضرب مدارين ذريين  $1s$  و  $2s$  لأيون شبيه بالهيدروجين. يمثل  $R$  نصف قطر السطح العقدي الكروي.

بعد الجداء  $(1)1s(2)2s(1)1s(2)2s(1)1s(1)2s(1)1s(1)2s(1)1s$  سالباً. إن هاتين الإسهاميتين الموجبة والسلبية 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 السلبية)، ولذلك تكون قيمة  $K$  موجبة (على الرغم من إنه ليس كبيراً مقارنة بقيمة  $R$  التي لا يمكن أن تكون سالبة). لما كان التكامل  $K$  موجباً، يمكن أن نلاحظ من العلاقة (50.5) أن سوية الطاقة ثلاثة التوالي يجب أن تقع أسفل سوية الطاقة أحادية التوالي، وتبلغ المسافة بينهما  $2K$ .

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

يفضل استخدام مناقشة الأشعة المتمثلة في الفصل الرابع لفهم لماذا ينشطر الوضع الثلاثي إلى ثلاثة سويات مختلفة بوجود حقل مغناطيسي متجانس. لندرس أولاً حالة الإلكترون وحيد. لقد أشرنا سابقاً أنه توجد حالتان ممكنتان للسبعين، وأشارنا إليهما بالرمزين  $\alpha$  و  $\beta$ ، وبوجود حقل مغناطيسي، تبادر 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  $x$  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 متاثرين بالحقل المغناطيسي، نستنتج من ذلك أن المركبتين  $z$  للعزوم الزاوي (سُنمز لها بالرمز  $m_z$ ) تساوي  $\frac{1}{2}$  a.u. و  $-\frac{1}{2}$  a.u. من أجل  $\alpha$  و  $\beta$  على الترتيب. ينتج عن استخدام علاقات العزوم الزاوية المدارية بصفتها نموذجاً، الفرضية: إن العدد الكمومي

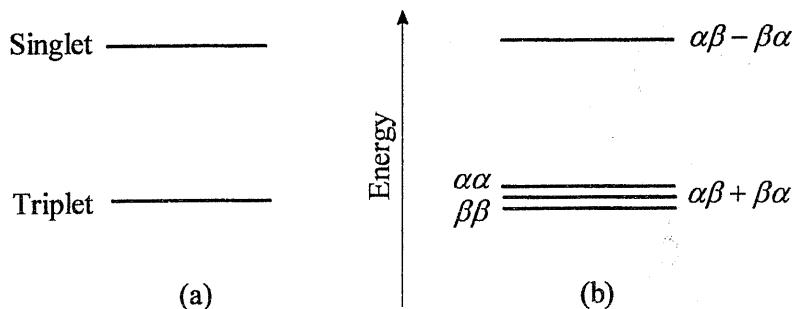


الشكل (3-5): متجهات العزم الزاوي من أجل  $\alpha$  و  $\beta$  المترنحة حول محور z الحقل المغناطيسي. إن المركبتين  $z$  لهما المتجهتين ثابتتان، وتتمتع بالقيمة  $+ \frac{1}{2} a.u$  و  $-\frac{1}{2} a.u$  على الترتيب.

السيوني  $s$  يساوي المركبة  $z$  العظمى للعزم الزاوي السيوني في واحدة  $a.u$ ، وأن متجهة العزم الزاوي السيوني  $s$  تتمتع بالطول  $\sqrt{s(s+1)} a.u$ ، وتساوي درجة التوالد  $2s+1 = g$ ، التي تتناغم مع التوجهين المبينين في الشكل (3.5).

كما أشرنا في الفصل الرابع، توافق الأعداد الكمومية النصف صحيحة التوابع الخاصة التي لا يمكن التعبير عنها بصفتها توافقات كروية (لا نتسائل هنا عن العبارات التفصيلية من أجل  $\alpha$  و  $\beta$ ).

لنجاول الآن دراسة جملة ثنائية الإلكترون. لنفترض أن العزم المغناطيسيية للإلكترونين متأثرة تأثراً 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 السيوني، 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:  $\alpha\alpha$ ،  $\alpha\beta$ ،  $\beta\alpha$ ، و  $\beta\beta$ . لقد أشرنا سابقاً (الفقرة 4-5)، من أجل جملة مقيدة ببعض أجزاء متحركة، أن العزم الزاوي الكلي يمثل مجموع المركبات  $z$  المستقلة. فمن أجل الحالات الأربع المذكورة أعلاه، هذا يعني أن المركبات  $z$  الكلية للعزم الزاوي السيوني (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-1 على الترتيب. يمثل الترتيب السبيئي  $\alpha\beta + \beta\alpha$  [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 لمركب  $z$  العزم الزاوي (الصفر)، فإن تركيبيهما الخطى يجب أن يتمتع بتلك القيمة. ينبع من ذلك أن المركبات  $z$  لعزمين زاويين سبيئيين للحالات الثلاثية (43.5) هي +1، و 0، و-1 (في الوحدات الذرية)، أما من أجل الحالة الأحادية (52.5)، فهي تساوي الصفر، ولما كانت الإلكترونات جسيمات مشحونة، فإن عزومها الزاوية السبيئية متوافقة مع العزوم المغناطيسية السبيئية، التي تتأثر تأثيراً مختلفاً بالحقل المغناطيسي المطبق، فينبع عن ذلك انشطار الثلاثية [انظر الشكل (4-5)]. عادة تنسب الحالات السبيئية الثلاثية في (43.5) إلى الحالات المتمتعة بسبعينات موازية على الرغم من أن مخطط المتجهات من أجل الحالة (43b.5) لا تتوافق مع هذا الافتراض. أما من أجل الحالة الأحادية، تكون السبيئات معاكسة، أو غير موازية.

## 5-6 حقل التنسيق الذاتي، ومدارات نهط سلاتر، ومبادأ البناء

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

استخدمنا حتى الآن التوابع الموجية التي تمثل التوابع الخاصة للمؤثر الهماتلدوني الفعلي الناشئ عن إهمال مؤثر التدافع الإلكتروني  $\frac{1}{r}$ . أي أن هذه التوابع الخاصة قد

تكون صحيحة تماماً إذا كانت الإلكترونات في الهليوم منجذبة بالنواة، ولكن لا تفتر بعضها بعضاً. لهذا السبب، أشرنا إليها بصفتها ناتجة عن التقريب الإلكتروني المستقل، وبسبب إهمال ذلك التدافع، لا يمكن أن نتوقع أن يعطي هذا التابع الموجي تبعواات عدديّة جيّدة لكتافة الشحنة أو الطاقة، وتبيّن مقارنة طاقة الهليوم في الوضع  $1s^2$  (الأساسي) المتوقعة باستخدام التابع الموجي التقريري و  $\hat{H}_{\text{approx}}$  ( $-108.84 \text{ eV}$ ) مع القيمة التجريبية ( $-79.0143 \text{ eV}$ ) [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  $\hat{H}_{\text{approx}}$ ، والتي تساوي  $-74.83 \text{ eV}$  (أكبر بقليل من القيمة التجريبية). على الرغم من أننا أخذنا التدافع الإلكتروني بالحسبان، نلاحظ أن الكثافات الإلكترونية المتباينة بها أكبر بالقرب من النواة. في الحقيقة، يعمل التدافع الإلكتروني على تقليل الكثافة الإلكترونية.

ابتكرت طرائق للتغلب على هذه المشكلة مع الاحتفاظ بالصيغة الملائمة لجذاء 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 تقريرياً أولياً، ولكن:

الجدول (1-5): القيم المتوسطة للطاقة المحسوبة باستخدام التابع الموجي التقريري<sup>2</sup> من أجل ذرة الهليوم في وضعها الأساسي.

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

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau / \int \psi^* \psi d\tau^a$$

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

تعد هذه المدارات الذرية صحيحة فقط إذا لم يسهم الإلكترونان 1 و 2 بالتدافع الإلكتروني، لكنهما في الحقيقة يدفعان بعضهما بعضاً، ويمكن تفريغ 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 الأولى المشغول بالإلكترون 2،  $[1s(2)]^2$ ، الوصف الأولى لهذه السحابة المشحونة. يتلخص الآن تفريغنا في أن الإلكترون 1 المتحرك في حقل النوى الموجبة مطوق بسحابة كروية بشحنة سالبة. وهكذا فمن أجل هذا الإلكترون، تكون الشحنة النووية الموجبة محجوبة بوساطة الإلكترون 2. وبناء على ذلك يشغل الإلكترون 1 المدار، ويفقد تمركزه حول النواة. لذلك نكتب هذا المدار الجديد بالصيغة الآتية:

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

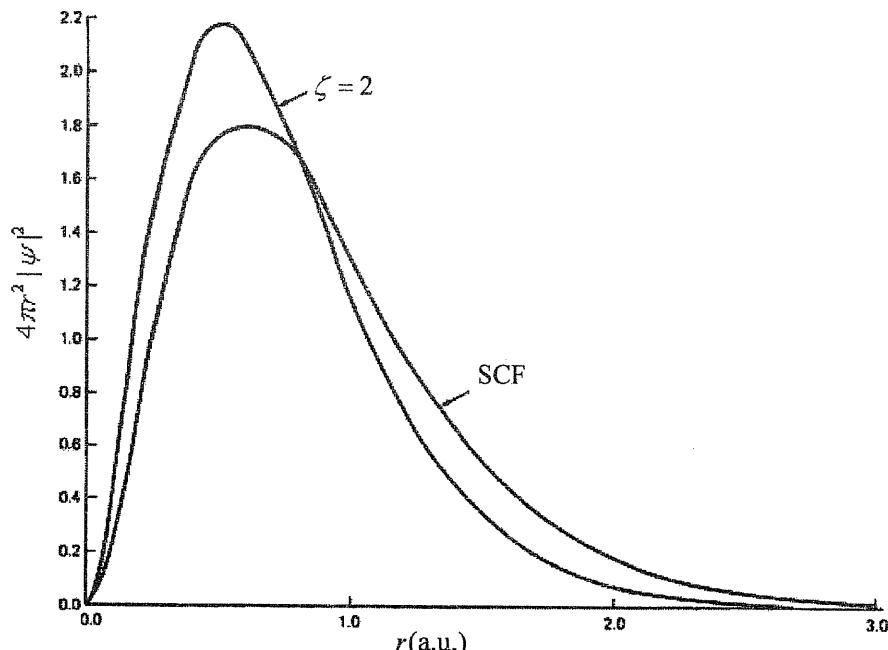
إذ يمثل  $\gamma$  الشحنة النووية الفعالة التي يصادفها الإلكترون 1، وسنشرح الطريقة الرياضية لتقدير  $\gamma$  لاحقاً في هذا الكتاب.

لنعالج الإلكترون 2، الذي نسمح له بالتحرك في حقل النوى المحجوبة بوساطة السحابة المشحونة الناشئة عن الإلكترون 1، والمتوسطة 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 النوى الناشئ عن الإلكترون 1 يختلف عن الحجب الناشئ عن الإلكترون 2 بحسب مرحلتنا السابقة. لذلك لدينا الآن توزعاً 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  $\gamma$  إلى قيمة غير متغيرة (إلى أن يشغل الإلكترونان 1 و 2 في نهاية الأمر مدارات ممتنعة بالقيمة نفسها  $\gamma$ ). عندئذ يكون المدار من

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

تمثل نتيجة هذا الحساب التابع الموجي بتقرير متناغم مع توزعات كثافة الشحنة الفعالة للذرات بصورة أفضل من الإهمال الكامل للتدافع الإلكتروني. يوضح الشكل (5-5) مخطط توزعات الكثافة الإلكترونية في الهليوم المحدد بوساطة التابع الموجي (51.5)، والتابع الموجي الشبيه مع القيمة المثلثي للمتحول  $\zeta$ . لما كان كل إلكترون يتحسن فقط بسحبة لشحنة متوسطة لـ الإلكترون الآخر، فإن هذا التقرير 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  $\psi$  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): التوزع الإلكتروني في الهليوم المحدد بوساطة SCF وبالتقريب الإلكتروني المستقل غير الممحوب.

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

تدعى المدارات المعدلة الأكثر ملائمة للحسابات مدارات من نمط سلايتر (STO)، وهي تختلف عن المدارات الشبيهة بالهيدروجين في أنها لا تتمتع بعد 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 الوحدات الذرية، و  $n$  العدد الكمومي الرئيس، و  $\sigma$  ثابت أو عامل الحجب الذي يتمتع بتابع يخفي الشحنة النووية  $Z$  التي يتحسّس بها الإلكترونون. وقد وضع سلايتر قواعد لتحديد قيمة  $\sigma$  التي تعطي مدارات STO متوافقة مع تلك الناشئة عن الحسابات SCF، وهذه القواعد الملائمة للإلكترونات حتى السوية مع  $3d$  هي:

1. تقسم الإلكترونات في الذرة إلى المجموعات الآتية:

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

2. يمثل عامل الحجب  $\sigma$  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 بمقدار 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، وتشترك جميع الإلكترونات التي تقع في السويات  $(2-n)$ ، و  $(3-n)$ ، ... إلخ، بمقدار 1.00.

(d) إذا وقع الإلكترون المدروس في المدارات  $nd$  أو  $nf$  فتشارك جميع الإلكترونات التي تقع قبلها بحجب قدره 1.00.

لدرس مثلاً على ذلك، ول يكن ذرة النتروجين ذات الترتيب الإلكتروني للوضع الأساسي الآتي:  $1s^2 2s^2 2p^3$ ، والمتمتع بالجزء القطري من أجل المدارات  $2p$   $2s$ . يعطى  $\sigma = 4 \times 0.35 + 2 \times 0.85 = 3.1$ ، و  $Z = 7$ ، و  $n = 2$ . 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 الأساسية، نلاحظ أن سحابة الشحنة  $1s$  مضغوطة بصورة أكثر بإحكام حول النوى مقارنة بسحابة المدارات التكافؤية  $2s$  و  $2p$ . تستخدم مدارات نمط سلايت تكراراً في الكيمياء الكهمومية؛ لأنها تقدم لنا مدارات قريبة جداً من المدارات الذرية للحقل التنسيق الذاتي (SCF-AO) المجهدة.

لا تتمتع المدارات  $STO$  بعقد قطري، وهذا ما يجعلها تفقد خاصية التعامد، وتعطي الحدود الزاوية خاصة التعامد بين المدارات المتمتعة بأعداد كهمومية  $l$  أو  $m$  مختلفة، ولكن تكون المدارات  $STO$  المختلفة في عددها الكهموي  $n$  غير متعامدة. وهكذا تكون المدارات  $1s$ ، و  $2s$ ، و  $3s$ ، إلخ، غير متعامدة، وكذلك الأمر بالنسبة إلى  $2p_z$ ،  $3p_z$ ، ... أو  $3d_{xy}$ ،  $4d_{xz}$ ، إلخ. تطبيقياً، 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 للتواجد  $2s$  و  $2p$  لا تمثل نفسها، وكذلك الأمر بالنسبة إلى المدارات  $3s$ ،  $3p$ ، و  $3d$  غير المتعامدة؛ إذ تعد هذه المدارات متواالدة في الجملة وحيدة الإلكترون الشبيهة بالهيدروجين، التي تكون فيها الطاقة تابعة للعدد  $n$  وليس للعددين  $l$  و  $m$ . لماذا تكون هذه الطاقات المدارية غير متواالدة 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  $3s$ ،  $3p$ ، و  $3d$ ، الشبيهة بالهيدروجين، المبينة في الجدول (4-2)، أن المدار  $3s$  متاهي عند النواة، ويؤدي هذا إلى تناقصه عند القيم الصغيرة للمتحول  $r$ . تبعد المدارات  $3p$  عند النوى، ولكن تكبر مع  $r$  من أجل القيم الصغيرة للمتحول  $r$ . تبعد أيضاً المدارات  $3d$  عند النوى، ولكنها تزداد مع  $r^2$  عند القيم الصغيرة للمتحول  $r$ . ونتيجة لذلك يتبدد الإلكترون  $s$  وبكميات أكبر عند لحظة اقترابه من النواة أكثر مما هو الحال من أجل الإلكترون  $p$  ذي العدد الكومي الرئيس نفسه. وبناءً على ذلك يتغلل الإلكترون  $s$  في الغمامه أو السحابة ضمئياً بفعالية أكبر، ولذلك يفقد حجبه الفعلي عن النواة. لما كان الإلكترون  $s$  يشعر بالشحنة النووية الفعالة شعوراً أكبر، تصبح طاقته أخفض من طاقة الإلكترون  $p$  (إن هذه الظاهرة لا تلاحظ في المدارات STO؛ لأن المدارين  $3s$ -STO و  $3p$ -STO ممتنعان بالتتابع القطري نفسه)، الذي ينعدم عند النوى، ولكن يعكس STO من أجل  $3d$  الخاصة اللاتعادمية؛ لأن قواعد سلايتز تقدم له عامل حجب مختلف عن  $3s$  أو  $(3p)$ .

يؤدي ميل ارتباط القيم الكبيرة للعدد  $l$  ببطاقات 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 الكومي الرئيس  $3$  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 التأكيد 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  $\zeta$  تمثل الشحنة النتروية 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  $\zeta$  بتطبيق قواعد سلابير 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، وترتيب 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 التوالي السيني الأعظمي العائد لأنى طاقة. وقد وجد الكيميائيون الصيغة الأخيرة لتكون أكثر ملائمة من الصيغة الطيفية السابقة، وسيناقش سبب التكافؤ لهذه المعالجات في هذا الكتاب.

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

الحل: تكون جميع الإلكترونات قبل  $3d^6$  متزوجة بالسينين 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 للتوكالد السيني، وسنجعل سينيات الإلكترونات الأربع نفسها (أي  $\alpha$ )، عندئذ فإن القيمة العظمى لـ  $M_s$ ، وقيمة التوكالد السيني  $2S+1$ ، هما:

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

أي أن الذرة تتمتع بوضع أساسى خماسي التوكالد (أى بخمس سويات).

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

السويات بالإلكترونات فرداً فرداً بسبعينات موازية قبل انشغال أي سوية منها، وتخولنا هذه القاعدة بتحميم الترتيب الإلكتروني لأية ذرة إذا علمنا العدد الذري لها، إلا إذا حصل لها التباس في منطقة ما، عندها تكون السويات المختلفة ممتعة 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  $4d$ ، وبعد هذا صحيحاً من أجل العنصر 38 (السترونتيوم)، الممتع بالترتيب  $4p^6 5s^2 4d^0 \dots$ ، أما العنصر 46 (البلاديوم)، فيتمتع بالترتيب  $4p^6 4d^{10} 5s^0 \dots$  للوضع الأساسي، ويخفض تأثير إضافة بروتونات وإلكترونات السوية  $4d$  أكثر من السوية  $5s$ .

## 5-7 العزم الزاوي الإلكتروني الكلي في الذرات

### Total Electron Angular Momentum in Atoms

لقد وجهنا اهتمامنا إلى تناول 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 الزاوي الإلكتروني الكلية للذرات، وكيف يمكن الإشارة إلى السويات المتنوعة برموز خاصة.

لقد صادفنا سابقاً (الفقرة 5-4) أن العزم الزاوي الكلي لجملة تقليدية يمثل مجموع متجهات العزوم الزاوي لأجزائه، وإذا تأثرت الجملة بحقل موجه على المحور  $z$ ، تبادر متجهة العزم الزاوي الكلي بالدوران حول المحور  $z$ ، وتبقى المركبة  $z$  مصونة، وتبقى مساوية إلى مجموع المركبات لأجزاء الجملة. ولما كانت الجملة الكمية الشبيهة بالهيدروجين خاصة إلى علاقات العزم الزاوي بصورة مشابهة للجملة 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 مصانًا في الجمل التقليدية متعددة المكونات، فإن هذا العزم يجب أن يحقق القواعد الكمومية، التي وصفناها سابقاً من أجل المركبات السينية والمدارية، وإذا درسنا جملة بالكترون وحيد، يمكن ربط العزم الزاوي المداري - السيني الموحد بعدد كمومي آخر يرمز له بالرمز  $z = s + l$  ( $j = s + l$ ) (مما يمثل للعددين  $s$  و  $l$ ). عندئذ، سنلاحظ مباشرةً أن المركبات  $z$  المسووح بها للعزم الزاوي الكلي، في الوحدات الذرية، هي  $\dots, \pm(j-1), \pm j, \pm(j+1)$ ، وأن طول المتجهة هو  $\sqrt{j(j+1)}$  a.u.

إن العزم الزاوي الكلي يوصفه كمية أساسية مكتملة، كما للعزم المدارية والسينية 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.

**5-7-1 العزم الزاوي - السيني الكلي لشوارد وعيادة الإلكتروني**  
**Total Spin-Orbital Angular Momentum for One-Electron Ions**  
 يلخص أساس فهم المناقشة الآتية في تذكر أن العدد الكمومي  $l$ ، أو  $s$ ، أو  $z$  يكشف لنا عن ثلاثة أمور:

1. فهو يساوي القيمة العظمى للعدد  $m_l$ ، أو  $m_s$ ، أو  $m_z$  على الترتيب. إذا كان  $l = 1$ ، فإن القيمة العظمى المسووح بها للعدد  $m_l$  هي 2، والمركبة  $z$  العظمى للعزم الزاوي المداري تساوي 2 a.u.
2. يسمح لنا بمعرفة طول متجهة العزم الزاوي المواقف،  $l$  أو  $s$  أو  $z$  في الواحدة a.u. فمن أجل  $z$ ، يعطى الطول بالمقدار  $\sqrt{j(j+1)}$  a.u. وإذا كان  $l = j$ ، فإن طول متجهة العزم الزاوي الكلي  $z$  يساوي  $\sqrt{6}$  a.u.
3. يسمح لنا بمعرفة درجة التوأد (أو التوأد باختصار)،  $g$ ، لسوية الطاقة الناشئة عن الحالات المتمتعة بهذا العزم الزاوي. فمن أجل  $s$ ، فإن التوأد يساوي  $2s+1$ ، وإذا كان  $l = 1/2$ ، فإن  $g = 2$ . تبعاً لقيمة  $l$ ، يمكن ترتيب التعدد لـ  $s$ ، و  $p$ ، و  $d$ ، و  $f$  على النحو 1، 3، 5، 7 على الترتيب.

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

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

ويوضح الشكل (5-6) مخطط المتجهة  $\mathbf{j}$  الذي يدل ضملياً على المتجهة  $s$ .

تعد الحالة المثارة هي الأهم، ولتكن الحالة  $p$ . عندئذ لدينا  $l = 1$  و  $s = 1/2$  ،

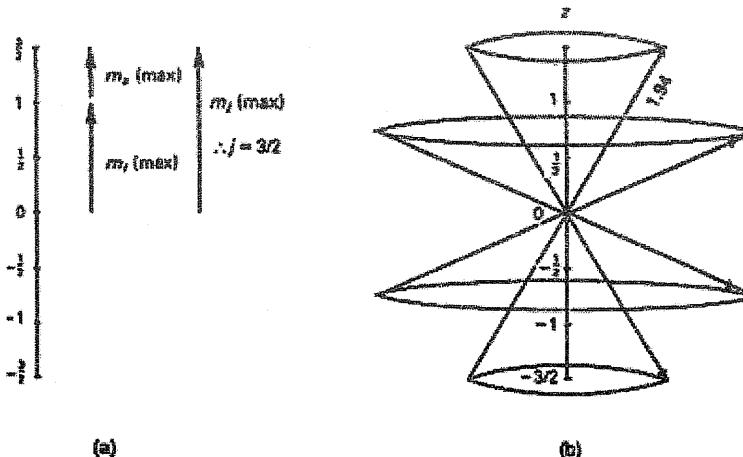
وبناءً على ذلك نجد أن:

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

أو

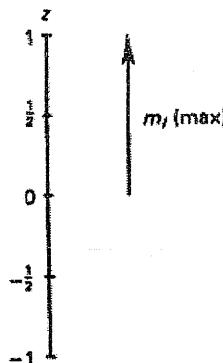
$$m_l = 1, \quad m_s = \frac{1}{2}, \quad m_j = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \quad (\text{in a.u.})$$

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

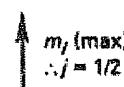


الشكل (5-6): (a) المركبات  $z$  العظمى للعزم الزاوي السينية والمدارية من أجل الإلكترون  
المؤدية إلى المركبة  $z$  الكلية  $3/2$ . (b) من أجل الحالات الأربع المواقعة للمتجهة  
 $j = 3/2$  المفترضة واستقراءاتها الممكنة على المحور  $z$  ( $3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ ).

ولكن يوجد احتمال آخر لتوحيد  $l$  و  $s$  للحصول على مركبة  $z$  أعظمية أخرى للعدد  $j$ ، وهو  $m_j = -\frac{1}{2}$  و  $m_j = 1$ ، 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 ضمنياً في الحالات المحددة سابقاً، وكل منها موجهة بمركبة  $z$  أعظمية، ويبقى فقط أن ندرك أنه يوجد توجهات أخرى محددة موافقة للاستقراءات  $z$ ، وهي:  $-2, m_j - 1, \dots, m_j, 2s+1/m_j$ ، يشار إلى الحالات العائدة إلى أجزاء العزم الزاوي التي وجدناها بالرمز  $l$ ، إذ يمثل الرمز الأساسي ( $l$ ) الحروف  $s$ ،  $p$ ،  $d$ ،  $f$ ،  $g$ ، إلخ، تبعاً لقيمة  $l$ ، ويشير الدليل على يسار الحرف من الأعلى التوالي السيني  $(2s+1)$ ، في حين يشير الدليل على يمين الحرف من الأسفل إلى  $j$ ، والدليل من الأعلى إلى قيمة  $m_j$ ، وإذا كان الحد المستقل لمجموعة الحالات يمتلك القيمة نفسها للعدد  $j$ ، بنوه إلى ذلك؛ إذ يعين بوضع قيمة  $m_j$  الموافقة له. وهكذا يمكن العودة إلى الحالات الستة المناقشة أعلاه بصفتها الحالات  $2p$ ، وتوجد مجموعتان متمتعتان بعزم زاوي كلي مختلف، ويشار إليهما بالرموز  $^2p_{1/2}$  و  $^2p_{3/2}$ ، ويرمز إلى إحدى الحالات الأربع في المجموعة السابقة بالرمز  $^2p_{3/2}^{-1/2}$ .



(a)



(b)

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

إن سبب التمييز بين الحدين  $p_{3/2}^2$  و  $p_{1/2}^2$ ، هو أنهما يظهران عند طاقات مختلفة قليلاً، وهذا الاختلاف في الطاقة ناتج عن التأثيرات المتبادلة بين العزوم المغناطيسية الناشئة عن الحركات السبيينية والمدارية. فمثلاً إذا أدى تزاجر  $l$  و  $d$  إلى الحصول على قيمة عظمى للعدد  $z$ ، فهذا يعني أن عزمهما المغناطيسى الموافقين موجهان على امتداد واحد وبجهة واحدة، ويكون هذا الترتيب بطاقة أعلى من الحالة التي تؤدي إلى الحصول على قيمة صغرى للعدد  $z$ ، وهي تتوافق حالة توجههما توجهاً موازياً. ولذلك تكون طاقة  $p_{1/2}^2$  أخفض من طاقة  $p_{3/2}^2$  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  $z$  في الواحدة a.u. ما رمز الحدود الموافقة؟

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

---

## 7-5 العزم الزاوي السبييني - 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  $M_s$ ،  $M_L$ ،  $M_J$ ، و  $M_J$ ، وتساوي طول المتجهة للعدد  $J$  المقدار  $\sqrt{J(J+1)}$  a.u.، ويكون لها  $2J+1$  توجهاً. تساك المتجهتان  $S$  و  $L$  سلوكاً مشابهاً. لكن كيف يمكن تحديد قيم  $M_L$  و  $M_s$  التي تسمح لنا بكتابة رموز الحدود؟ توجد حالاتان مختلفتان لتحقق هذا التحديد تبعاً لتقريبيهما. سندرس فقط حالة الإلكترونات الالاتكافية.

**الإلكترونات الالاتكافية:** سندرس في هذه الحالة ذرة الكربون في ترتيبها الإلكتروني  $1s^2 2s^2 2p^3 3p^1$ . 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 ممتهلة؛ لأن أي عزم مداري ممتهن باستثناء على المحور  $z$ ، أي  $m_l$ ، يحذف الآخر  $-m_l$ . وتجدر الإشارة إلى أن الطبقات الثانوية الممتهلة لا تشارك في العزم الزاوي المداري أو السبيئي. يبقى الإلكترونان  $2p$  و  $3p$ ، اللذين يشغلان مدارين ذريين مختلفين، ولذلك تدعى الإلكترونات الالاتكافية.

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

سنحدد أولاً قيمة  $L$  الممكنة. تساوي  $m_l$  من أجل كل إلكترون 1 أو 0 أو -1.

سنركز على المتجهة  $L$  الطويلة، بإعطاء القيمة العظمى  $+1 = (1, 0, -1)$ ، وعلى المتجهة الثانية  $L$  في جميع الوسائل الممكنة، بإعطاء  $-1 = (1, 0, -1)$  ( $m_l$  لأن المتجهات تتمتع بأطوال متساوية في هذه الحالة، ولا يوجد لدينا خياراً لاختيار الطويلة أو القصيرة). إن القيم الكلية  $L$  هي  $+2, +1, 0, -1, -2$ ، وهذا يعني أن قيمة  $L$  الممكنة هي 2، و1،

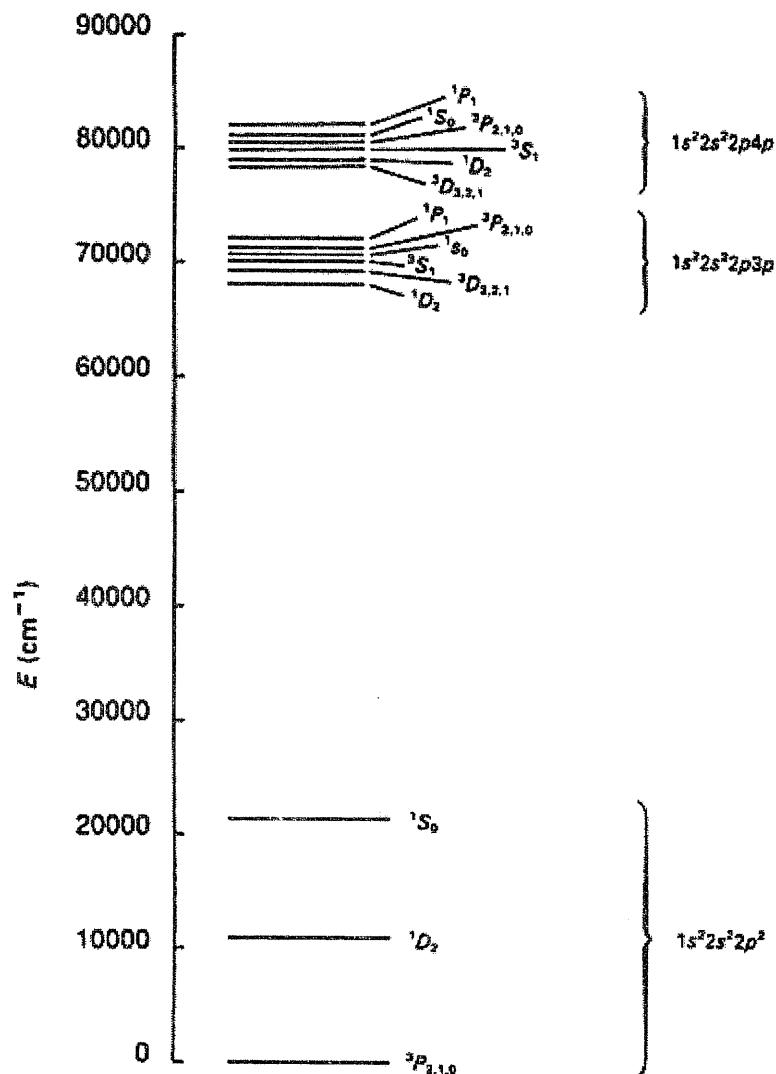
و، ونؤدي المعالجة المماثلة لقيم  $m_s = 1, 0$  ، ولذلك  $S = 1, 0$  . حصلنا في النتيجة على ثلاثة متجهات  $L$  ومتجهتين  $S$ ، وسنوحد (سنجمع) كل زوج  $(L, S)$ . في كل حالة، كالعادة، ونأخذ الأطول في الموضع الأعظمي لتلاقيهما عند  $z$ ، ونجمعه مع الأقصر في جميع توجهاتها. وهذا يعطي قيم للعدد  $J$  المبينة 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:  $^3D_3, ^3D_2, ^3D_1, ^1D_2, ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0, ^1P_1, ^3S_1, ^3S_0$  من أجل الحالات الكلية:  $7 + 5 + 3 + 5 + 3 + 1 + 3 + 3 + 1 = 36$

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 التوالي السيني المختلف مرتبط بالانتظار المختلف للتواجد الموجية، وهذا ما يدل على أن الجزء الفراغي للتواجد الموجية مختلف بالانتظار أيضاً، وهذا ما يؤثر في الطاقة تأثيراً واضحاً، فمثلاً تتمتع الحالات  $^1S$  و  $^3S$  بطاقيتين مختلفتين من نوع آخر، وتبيّن أيضاً القيم المختلفة للعدد  $L$  ضمن المدارات الذرية المختلفة المشغولة تأثيراً في التواجد الموجية الفراغية، لذلك تتمتع الحالات بطاقيتين 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 اللاكتاكافية،  
والقيم الناتجة للعدد  $J$ ، ورموز الحدود.

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

الزاوي المداري والسيباني، وكذلك الأمر بالنسبة إلى العزوم المغناطيسية، ومن أجل الذرات الخفيفة، يحصل تأثير صغير، ولذلك تكون سويات الطاقة للحالات  $^3P_2$ ،  $^3P_1$ ، و  $^3P_0$  مختلفة قليلاً. يوضح الشكل (8-5) الطاقات الناتجة من أجل حالات الكربون في الترتيبات الإلكترونية  $1s^22s^22p^2$ ،  $1s^22s^22p^3$ ، و  $1s^22s^22p4p$ .



الشكل (8-5): سويات الطاقة من أجل ذرة الكربون الناشئة عن الترتيبات الإلكترونية  $1s^22s^22p^2$ ،  $1s^22s^22p^3$ ، و  $1s^22s^22p^4p$

## أسئلة وتمارين

- 1-5 اكتب المؤثر الهايماتوني لذرة الليتيوم 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 التسرب (في eV) لذرة الهيدروجين في وضعها الأساسي. ماذا تستنتج من هذه المقارنة؟

- 4-5 بين أن التابع الموجي (16.5) مضاداً للانتظار بالنسبة إلى تبديل الإحداثيات الإلكترونية؟

- 5-5 اكتب التابع الموجي تبعاً لمعين سلايت من أجل الترتيب  $1s1\bar{s}2p_z$ .

- 6-5 يمثل التابع الموجي الآتي المقترن للحالة المثارة لذرة الليتيوم:

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

هذا يمثل  $1s$ ،  $2s$ ، و  $3s$  التوابع الخاصة من أجل الهايماتون العائد إلى  $Li^{2+}$ .

(a) هل يحقق هذا التابع الموجي مبدأ الاستبعاد لبواولي؟ وضح ذلك.

(b) اكتب المؤثر الهايماتوني  $\hat{H}$  لذرة الليتيوم في الوحدة الذرية a.u.

(c) هل يمثل  $\psi$  تابعاً خاصاً لهذا المؤثر؟

(d) إذا أهملنا حدود التدافع بين الإلكترونات في  $\hat{H}$ ، ما الطاقة الملازمة للتابع  $\psi$  في a.u.؟

(e) ما المركبة  $-z$  للعزم الزاوي السبياني والمداري (في a.u.) يمكن توقعها من أجل هذه الذرة في هذه الحالة مع إهمال المساهمات التنووية؟

7-5 اكتب التابع الموجي المنظم على شكل معين سلايت من أجل البيريليوم في ترتيبه الإلكتروني  $1s^22s^2$ . لا تنشر التابع.

- 8- اكتب ترتيب الوضع الأساسي لذرة الفلور. استخدم قواعد سلايتر لتحديد العامل الأساسي  $(Z - \sigma)/n$  من أجل المدارات  $1s$ ،  $2s$ ، و  $2p$ ، ثم احسب طاقة هذه الذرة تبعاً لقواعد سلايتر.
- 9- بين جميع رموز الحدود المسموحة بها من أجل ذرة الهيدروجين (a) في السوية  $n = 1$  ، (b) في السوية  $n = 2$ .
- 10- ما عدد الحالات التي تظهر من أجل الترتيب  $spd$ ؟
- 11- تشار ذرات الكالسيوم إلى الترتيب الإلكتروني  $:[Ar]4s4p$  (a) ما عدد الحالات في هذه الحالة؟  
(b) ما رموز الحدود الذرية؟
- اختار الجواب الصحيح:  
12- ما التابع الموجي التقريبي (غير المنظم) المقبول من أجل وضع ذرة الهليوم؟  
 .  $[1s(1)1s(2) - 1s(1)1s(2)]\alpha(1)\alpha(2)$  (a)  
 .  $1s(1)1s(2)[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$  (b)  
 .  $[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)]\alpha(1)\alpha(2)$  (c)  
 .  $[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)][\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$  (d)  
 (e) ولا تابع من التوابع المذكورة أعلاه.
- 13- إن التوأد السبياني لذرة في وضعها الأساسي المتمتعة بترتيب  $4s^23d^7$  لطبقتها الخارجية يساوي: (a) 19، (b) 15، (c) 7، (d) 5، (e) ولا رقم صحيح.
- 14- ما التصريح الوحيد غير الصحيح من التصريحات الآتية من أجل الوضع الأساسي لذرة الهليوم؟  
 (a) أن حجم الذرة (المقياس بواسطة  $r_{av}$ ) 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  $-108.8 \text{ eV}$ .



مكتبة  
A to Z