

الفصل الرابع

الذرات المتعددة الإلكترونات

-1 . العزوم الزاوية

1-1 العزم المداري

2-1 العزم السبيني

3-1 العزم الزاوي الكلي

-2 البنية الإلكترونية للذرة

1-2 حالة ذرة الهليوم

2-2 حالة الذرات القلوية

1- العزوم الزاوية

فسر بور خطوط طيف ذرة الهيدروجين على أساس الطاقة الإلكترونية للاوربياتات (أو الأغلفة) ذات الطاقة المحددة، وقد افترض ان ترقيم هذه الأغلفة يبدأ من اقربها إلى النواة. فالغلاف الأول يأخذ الرقم (1) والغلاف الثاني يأخذ الرقم (2) و الغلاف (n) يأخذ الرقم (n) ، هذه الأرقام تعرف بأعداد الكم الرئيسية أو الأساسية. ان نظرية الكم اعتمدت على عدد الكم الأساسي n بالإضافة إلى ثلاثة أعداد كم أخرى للتعبير عن حالة الإلكترون. لقد اصبح معروفا حسب مبدأ عدم التحديد (اللدقة) لهايزنبرغ، انه من غير الممكن معرفة مكان وسرعة الإلكترون في ان واحد. ان نظرية الكم الحديثة أصبحت تبحث عن احتمال وجود الإلكترون في المجال المحيط بالنواة، تعرف المنطقة حول النواة التي يحتمل وجود الإلكترون فيها بالاوربياتال، ان حجم وشكل طاقة الاوربياتال تتأثر بأعداد الكم الأتية:

1-1 العزم المداري للذرة

1-1-1 الدراسة الكلاسيكية

كمية الحركة الزاوية المدارية كمية شعاعية ويطبق عليها نظام المتجهات أين نكتب:

$$\vec{A} \times \vec{B} = |\vec{A}| |\vec{B}| \sin \theta \quad (1)$$

وتعطى كمية الحركة الزاوية لجسم يتحرك على مسار ما بالنسبة إلى نقطة مرجعية بالعلاقة التالية:

$$\vec{r} \times \vec{p} = \vec{r} \times (m\vec{v}) = \vec{L} \quad (2)$$

$$\vec{L} = m(\vec{r} \times \vec{v})$$

2-1-1 الدراسة الكمية:

تعطى معادلة شرودنغر بالنسبة لذرة الهيدروجين بالعلاقة:

$$H\psi = E\psi$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \psi = E\psi \quad (3)$$

حيث $-\frac{\hbar^2}{2} \nabla^2$:يمثل الطاقة الحركية للذرة في جملة مركز الكتل حيث m هي الكتلة الإلكترونية.

$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$: يمثل طاقة التفاعل الكهروستاتيكي بين الإلكترون والبروتون.
 ψ هي دالة الموجة و هي حل لهذه المعادلة حيث تصف الحالات المستقرة بقيمة معلومة للطاقة E

تكتب دالة الموجة باستعمال الإحداثيات الكروية بالشكل التالي:

$$\psi = \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (4)$$

حيث : $R_{nl}(r)$ هي دالة الموجة القطرية ، و $Y_l^m(\theta, \phi)$ هي دالة الموجة التوافقية الكروية.

و $R_{nl}(r)$ هي حل لمعادلة شرودينجر:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R = 0 \quad (5)$$

- إذا كانت $E > 0$ فإن حلول هذه المعادلة مستمرة و منتهية من أجل أي قيمة لـ E و l
- إذا كان $E < 0$ فإن حلول هذه المعادلة ممكنة عند بعض القيم المتقطعة للطاقة E .

$$E = -\frac{1}{2} \frac{Z^2 \mu e^4}{n^2 \hbar^2} \quad (6)$$

n : هو العدد الكمي الرئيسي.

l : هو العدد الكمي المداري و يحدد عن طريق الشروط الحدية لحل معادلة شرودينجر.

من أهم نتائج حل الجزء القطري هو قيم الطاقة المكممة كدالة للعدد الكمي n و تأخذ الشكل:

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{13.6}{n^2} eV \quad (7)$$

وهي على توافق مع نظرية بور.

من نتائج حلول الجزء الزاوي من معادلة شرودينجر نجد:

$$\widehat{L}^2 = -\hbar^2 P(\theta)F(\phi) = l(l+1)\hbar^2 \psi(\theta, \phi) \quad (8)$$

وعليه يمكن استنتاج القيم الذاتية لكمية الحركة المدارية بالشكل التالي:

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2$$

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (9)$$

• ملاحظة

هذا التكميم الجديد يتناقض مع فرضية بور وبالتالي فهو تفسير جديد لما عجزت عنه النظريات السابقة.

- بالعودة إلى المؤثر \hat{L} على المحور z لكمية الحركة الزاوية المدارية نحصل على:

$$\hat{L}_z F(\varphi) = m_l \hbar F(\varphi) \quad (10) -$$

ومنه القيم الذاتية للمؤثر L_z تعطى بالعلاقة:

$$L_z = m_l \hbar \quad (11)$$

يسمى m_l بالعدد الكمي المغناطيسي المداري لكمية الحركة المدارية ويساعد هذا العدد في فهم توجهات كمية الحركة الزاوية المدارية في وجود حقل مغناطيسي موجه نحو المحور z

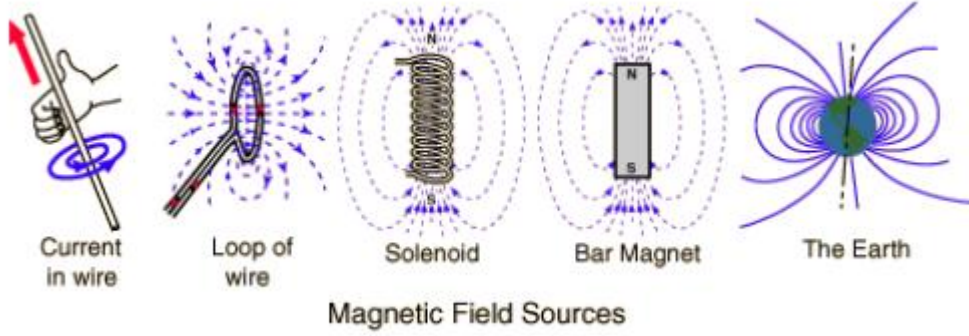
1-1-3 أثر المجال المغناطيسي الخارجي على كمية الحركة المدارية.

1- مقدمة:

نعلم أن التيار الكهربائي ينشأ عن حركة الشحنة الكهربائية وفق توجه محدد , و حسب تجربة اورستد ينشأ عن التيار مجال مغناطيسي له عزم ثنائي قطب مغناطيسي (مغناطيس باللغة العامية)(راجع الكهرباء و المغناطيسية في الحال) يتعلق بحركة الإلكترونات,و إذا كان التيار على كشل لفة أو عدة لفات(وشيعية) فإنه ستولد مجال مغناطيسي يتحدد توجهه وفق قاعدة أمبير(أصابع اليد اليمنى مع جهة التيار و الإبهام العمودي على مستوي الأصابع يحدد جهة المجال) و ينشأ مغناطيس له اصطلاحا قطبين أحدهما شمالي (جهة الإبهام) و الآخر جنوبي له عزم مغناطيسي يعطى بالعلاقة التالية:

$$\vec{\mu} = NIA \vec{A} \quad (12)$$

حيث N عدد اللفات I شدة التيار المستمر , A مساحة اللفة الواحدة الشكل (1) يحدد توجيهات المجال المغناطيسي لعدة حالات و دراستنا تتعلق بالشكل الثاني من اليسار.

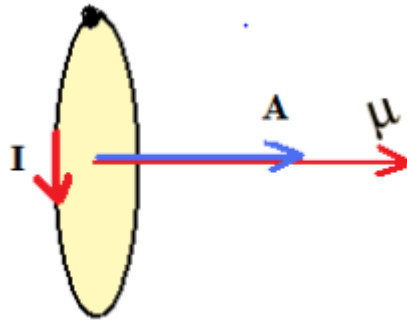


الشكل (1-4): توجهات المجال المغناطيسي لعدة حالات

ب- الدراسة الكلاسيكية:

حسب فرضية بور فإن الإلكترون في الذرة و بشحنته المتحركة ينشأ عنه تيار كهربائي (لفة واحدة) و هذا التيار سينشأ عنه مجال مغناطيسي و سنكون هنا أما لفة تقليدية لها تيار شدته I مساره يحيط بدائرة ((مسار بور) حيث أنه ليس كل المسارات دائرية عموماً) مساحتها A و سينشأ عنها مجال مغناطيسي له عزم ثنائي قطب مغناطيسي له العلاقة (13) و عدد لفاته لفة واحدة الشكل (1-4) و تصبح العلاقة:

$$\vec{\mu}_t = I\vec{A} \quad (13)$$



الشكل (2-4): شكل تخطيطي لحركة إلكترون بور

و مشكلتنا هنا تخيلية أي أننا لا نستطيع قياس شدة التيار مباشرة و لذلك سنلجأ إلى الطرق الغير المباشرة لحساب شدة التيار و ذلك وفق الخطوات التالية:

1- التيار الكهربائي الذي تسببه شحنة كهربائية واحدة خلال فترة زمنية تساوي دورة واحدة له العلاقة التالية:

$$I = \frac{q}{T} \quad (14)$$

حيث T الزمن الدوري للحركة q الشحنة المتحركة و هنا هي شحنة الإلكترون.

2- في الحركة الدائرية السرعة الخطية v ترتبط مع السرعة الزاوية ω و مع نصف قطر المسار r بالعلاقة التالية:

$$v = \omega r$$

$$\omega = \frac{2\pi}{T} \Rightarrow v = \frac{2\pi}{T} r \Rightarrow T = \frac{2\pi r}{v} \quad (15)$$

نعوض العلاقة (15) في العلاقة (14) فنجد:

$$I = \frac{qv}{2\pi r} \quad (16)$$

و هذه علاقة شدة التيار بدلالة كميات يمكن حسابها.

نعوض العلاقة (15) في العلاقة (13) فنجد:

$$\vec{\mu}_l = I\vec{A} = \frac{qv}{2\pi r}\vec{A} \quad (17)$$

و هذه علاقة عزم ثنائي القطب المغناطيسي المداري عموماً لإلكترون يدور حول النواة.

إن المساحة A عموماً ليست مساحة دائرة (مسار بور دائرة) وإذا لم تكن دائرة تحسب بطريقة التكامل (راجع تكامل سطح إهلينج) و بما أننا انطلقنا من نموذج بور فإن مساحة الدائرة خلال دورة تساوي إلى:

$$A = \int_0^A dA = \pi r^2 \quad (18)$$

نعوض العلاقة (18) في العلاقة (17):

$$u_l = IA = \frac{qv}{2\pi r}\pi r^2 = \frac{qvr}{2} \quad (19)$$

السؤال المطروح هنا هل يمكن ربط العلاقة (19) بكمية الحركة الزاوية المدارية التي درست تفصيلاً سابقاً ???

بالعودة إلى كمية الحركة الزاوية المدارية الكلاسيكية نحصل منها على vr في العلاقة (19) و منه بالعلاقة التالية:

$$L = mvr \Rightarrow vr = \frac{L}{m} \quad (20)$$

نعوض العلاقة (20) في العلاقة (19) فنحصل على علاقة رائعة تربط عزم ثنائي القطب المغناطيسي المداري مع كمية الحركة الزاوية المداري بالشكل التالي:

$$\mu_l = \frac{qvr}{2} = \frac{q}{2m} L$$

$$q = -e \Rightarrow \mu_l = \frac{-e}{2m} L$$

$$\vec{\mu}_l = \frac{-e}{2m} \vec{L} \quad (21)$$

العلاقة (21): تربط عزم ثنائي القطب المغناطيسي المداري مباشرة مع كمية الحركة الزاوية المدارية و بشكل كامل و إشارة السالب تعني أن وجهة العزم المغناطيسي معاكسة مباشرة لجهة كمية الحركة و هذا يعني لا فرق في الدراسة سواء درسنا كمية الحركة أو العزم المغناطيسي فنصل إلى نفس النتيجة الفيزيائية مع الفارق في الاتجاه و الوحدات. بالإضافة لما سبق فإننا هنا لا نحتاج لمعرفة مسار الإلكترون لأن معرفتنا له معرفتنا له معرفة احتمالية.

تسمى النسبة $\left| \frac{-e}{2m} \right|$ في العلاقة (10) بالنسبة الجيرومغناطيسية (gyro magnetic ratio) و تساوي عددياً إلى العزم المغناطيسي مقسوماً على كمية الحركة الزاوية المدارية أي:

$$\frac{\mu_l}{L} = \left| \frac{-e}{2m} \right| \quad (22)$$

عند ضرب العلاقة (22) بثابت بلانك نحصل على ثابت يسمى مغنطون ون بور (the bohr magneton) و يرمز له بالرمز μ_B و

يساوي إلى:

$$\mu_B = \frac{eh}{2m} = 9.247 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2 = 9.247 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$$

السؤال الآن هل عزم ثنائي القطب المغناطيسي المداري (العزم المغناطيسي) مكتمل؟؟؟؟

وجدنا مما سبق أن القيمة السلمية لكمية الحركة الزاوية المدارية مكتملة وقد أعطت القيم التالية:

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2$$

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (23)$$

حيث l هو العدد الكمي المداري ويرتبط بالعدد الكمي الرئيسي n بالعلاقة: $l < n$

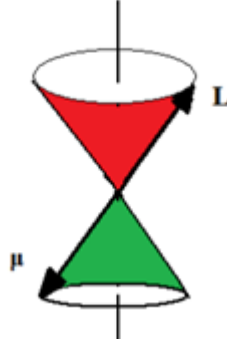
نعوض العلاقة (23) في العلاقة (22) فنجد:

$$\mu_l = \frac{-e}{2m} L = \frac{-e}{2m} \sqrt{l(l+1)} h$$

$$\mu_l = -\sqrt{l(l+1)} \frac{eh}{2m} = -\sqrt{l(l+1)} \mu_B$$

$$\mu_l = -\sqrt{l(l+1)} \mu_B \quad (24)$$

العلاقة (24) تعطي قيمة العزم المغناطيسي المكتم العددية و تقاس بوحدات مغنطون بور و إشارة السالب تعني أن العزم المغناطيسي يعاكس كمية الحركة في الاتجاه انظر الشكل (3-4).



الشكل (3-4): العلاقة بين كمية الحركة و العزم المغناطيسي

نؤكد من جديد أن كل دراسات كمية الحركة الزاوية المدارية ترتبط مع العزم المغناطيسي الذي يرافق كمية الحركة دوما و لكن في جهة المعاكسة. و الآن نعطي لأنفسنا العذر لماذا ندرس دوما كمية الحركة الزاوية دون التطرق للعزم المغناطيسي أحيانا.

انظر العلاقة التكافئية التالية:

$$L = \sqrt{l(l+1)} h \Leftrightarrow -\sqrt{l(l+1)} \mu_B \quad (25)$$

ماذا يحصل عند تطبيق مجال مغناطيسي خارجي؟

لقد وجدنا فيما سبق أنه اذا كان المجال المغناطيسي B في الاتجاه Z فإن مسقط L على المحور Z قد أعطي بالعلاقة التالية:

$$L_z = m_l h$$

$$m_l = -l, -l+1, \dots, \dots, \dots, +l \quad (26)$$

و بإسقاط العلاقة (24) على المحور Z و تعويض العلاقة (22) فيها فنجد:

$$\mu_l = \frac{-e}{2m} L \Rightarrow \mu_z = \frac{-e}{2m} L_z = -m_l \frac{eh}{2m}$$

$$\mu_z = -m_l \mu_B \quad (27)$$

في العلاقة (27) لاحظ أن مسقط العزم المغناطيسي على المحور Z هو من مضاعفات مغنطون بور. قارن بين العلاقتين في (26) و (27) و لاحظ أنه إذا كانت إحداهما موجبة فالأخرى سالبة من خلال المقارنة التالية:

$$L_z = m_l h \Leftrightarrow \mu_z = m_l \mu_B$$

$$m_l = -l, \dots, +l$$

$$L=0,1,2,3,\dots,n-1 \quad (28)$$

مثال: بين توجهات العزم المغناطيسي عندما يكون العدد الكمي المداري يساوي 2.

الحل

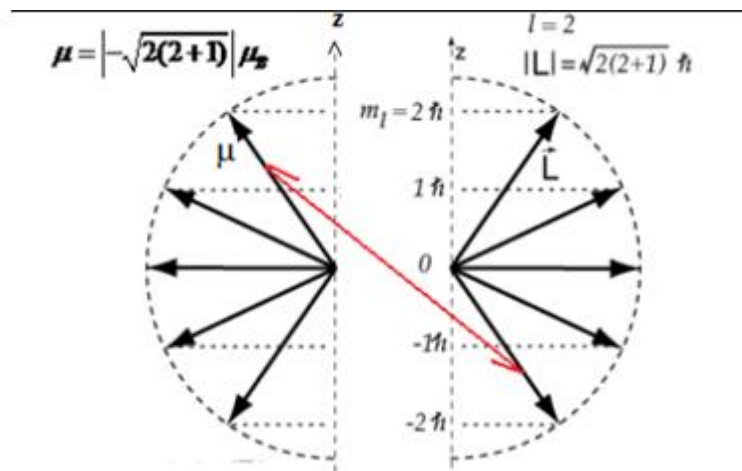
عندما:

$$l = 2 \Rightarrow m_l = -2, -1, 0, 1, 2$$

أي انه لدينا خمسة احتمالات لمسقط العزم المغناطيسي على المحور Z و هي:

$$\mu_z = - \begin{vmatrix} -2 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \\ 2 \end{vmatrix} \quad \mu_B = \begin{vmatrix} -2 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \\ 2 \end{vmatrix} \mu_B \quad \Leftrightarrow L_z = \begin{vmatrix} -2 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \\ 2 \end{vmatrix} h$$

و الشكل (4-4) يوضح المقارنة بين المسقطين. و لكن ماذا على مستوى مستويات الطاقة؟؟؟؟ هل مستوى الطاقة هذا ينشطر إلى خمسة مستويات؟؟؟؟



الشكل (4-4): مقارنة بين مسقط العزم المغناطيسي و مسقط كمية الحركة الزاوية

ولا اعتبارات طيفية أخذت الأرقام التابعة للعدد l شكل رموز أي:
 $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$

0 يرمز له ب s

1 يرمز له ب p

2 يرمز له ب d

3 يرمز له ب f

وهناك بعض الكتب أعطت تلك الرموز تسميات نسبة إلى السلاسل الطيفية.

- المتسلسلة الرئيسية (Principal): وتتم فيها الانتقالات من الحالات المثارة P إلى الحالة الأساسية S .
- المتسلسلة الحادة (Sharp): وتتم فيها الانتقالات من الحالات المثارة S إلى الحالة الأرضية P .
- المتسلسلة المنتشرة (Diffuse): وتتم فيها الانتقالات من الحالات المثارة D للحالة الأرضية P .
- المتسلسلة الأولية (Fundamental): وتتم فيها الانتقالات من الحالات المثارة F للحالة الأرضية (الأساسية).

ملاحظة:

- الأحرف الكبيرة تعبر عن الحدود الطيفية.
- حتى تتم الانتقالات من الحالات المثارة إلى الحالات الأساسية فهي تخضع إلى شروط صارمة وتسمى قواعد الانتقاء.

بالرجوع إلى وصف الظاهرة الفيزيائية الناتجة عن وجود مجال مغناطيسي خارجي يؤثر على الذرة يمكن القول أن المغناطيسية متأصلة في الذرة من خلال الوصف البسيط التالي:

إن الإلكترون في مداره حول النواة يشكل دائرة كهربائية صغيرة وعليه تنتشر حولها مجال مغناطيسي يشبه مجال ثنائي القطب المغناطيسي (مغناطيس دو قطبين شمالي وجنوبي). ويحدد اتجاهه حسب قاعدة الأصابع لليد اليمنى وفي حال وجود مجال مغناطيسي خارجي \vec{B} فهو سوف يتفاعل مع دائرة الإلكترونات مما يؤثر على توجهات كمية الحركة الزاوية المدارية \vec{L} . والملفت للنظر أن مركبات \vec{L} على اتجاه \vec{B} مكممة.

$$L_z = m_l \hbar \quad (29)$$

حيث: $-l < m_l < +l$

1-2- العزم الحركي للـف السبيني

أثبتت التجارب الطيفية ذات الدقة العالية للمجرة على مستويات طاقة قوية للذرات داخل حقل مغناطيسي أن عدد هذه المستويات تكون أكثر مما نتوقعه باستعمال الأعداد المكممة لـ l و m_l . و حتى في حقل مغناطيسي معدوم فإن الخطوط الطيفية متكونة من زوج للخطوط المتقاربة ثنائية. ان الزخم الزاوي للإلكترون كمية متجهة، ولذلك يتطلب تحديد قيمته واتجاهه. ان عدد الكم المغناطيسي m_l يحدد مركبة الزخم الزاوي L باتجاه المجال المغناطيسي الخارجي المسلط على الذرة، والقيم المسموحة لـ m_l التابعة لقيمة معينة لـ l .

ان الإلكترون يمتلك زخما زاويا ذاتيا بالإضافة إلى زخمه الزاوي الاوربييتالي. وهذا الزخم الذاتي للإلكترون ناتج من دوران الإلكترون حول محوره. ان الشحنة الإلكترونية عند دورانها حول محورها تولد مجالا مغناطيسيا كما ان الإلكترونات ذات الحركة الدورانية المتعاكسة تتجاذب بالرغم من التنافر الكبير بينهما بسبب تماثل الشحنات.

ان هذه النتائج أدت إلى التفكير بأن الإلكترون لا يملك عزما حركيا مداريا فقط، بل يملك كذلك عزما حركيا ذاتيا. وباستعمال هذه الاعتبارات أمكن شرح كل مفعول ملاحظ تجريبيا باستعمال العزم القطبي المتعلق بحركة الإلكترون المدارية وبلغه السبيني. يعطى العزم الزاوي للـف السبيني لجسيم بالعلاقة:

$$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar \quad (30)$$

حيث: S هو العدد الكمي للـف السبيني

بالنسبة للإلكترون- البروتون و النترون فإن $s = \frac{1}{2}$ اما الفوتون فإن $s = 0$

في دراستنا للبنية الذرية فإننا ندخل عادة الإسقاط S_z للعزم S على المحور z و نكتب:

$$S_z = m_s \hbar \quad (31)$$

حيث: $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

تسمى حالات السبين $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ حالات اللف السبيني (Up) و (Down) وعليه فكل حالة معرفة l, n, m_l تكون مضاعفة وهذا ناتج عن قيم $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$. فاللف السبيني أو سبين الإلكترون قد رفع اللبس الناتج عن الملاحظات التجريبية للتحليل الطيفي أين شوهدت ثنائية الخطوط الطيفية.

1-2-1 العزم المغناطيسي للسبين

نعرف ان لجسيم معين يدور في مداره الدائري قطب مغناطيسي متناسب مع العزم الحركي المداري للجسيم. نفس الشيء فانه لشحنة تدور حول نفسها كذلك عزم قطبي مغناطيسي μ_s متناسب مع عزمها الحركي السبيني S .
بالنسبة للإلكترونات تعطى عبارة العزم المغناطيسي بالشكل:

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m} \vec{S} \quad (32)$$

حيث: g_s معامل لاندي

1-3-1 العزم الحركي الزاوي الكلي

1-3-1 نموذج المتجه

يعرف العزم الزاوي الكلي للإلكترونات على انه مجموع الكميتين: المتجه لكمية الحركة المدارية مع كمية الحركة الذاتية (السبين) . وهو عبارة عن محصلة المتجهين وبأخذ العبارة التالية:

$$\vec{j} = \vec{L} + \vec{S} \quad (33)$$

1-3-2 النموذج الكمي

لدينا:

$$\hat{J}^2 \psi(\theta, \varphi) = j(j+1) \hbar^2 \psi(\theta, \varphi) \quad (34)$$

$$J = \sqrt{j(j+1)} \hbar \quad (35)$$

حيث: j هو العدد الكمي الزاوي الكلي و يأخذ قيمه من العدد الكمي المداري و العدد الكمي السبيني وفقا للعلاقة:

$$j = |l \pm s| = \left| l \pm \frac{1}{2} \right|$$

1-3-3 اثر المجال المغناطيسي الخارجي

في حال وجود مجال مغناطيسي خارجي موجه وفق z فان معادلة القيم الذاتية او الخاصة تعطي بالشكل :

$$J_z = m_j \hbar \quad (36)$$

حيث ان: $-j \leq m_j \leq +j$
وبما ان:

$$J_z = L_z + S_z \quad (37)$$

$$J_z \psi = (L_z + S_z) \psi$$

$$m_j \hbar = m_l \hbar + m_s \hbar$$

$$m_j \hbar = (m_l + m_s) \hbar$$

$$m_j = m_l + m_s$$

وعليه فان:

$$J_z = m_j \hbar \quad (38)$$

1-3-4 العزم المغناطيسي الكلي

تعطى علاقة العزم المغناطيسي الكلي للإلكترون بالشكل:

$$\vec{\mu}_j = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S \quad (39)$$

$$\vec{\mu}_j = -\frac{e}{2m} (\vec{L} + g\vec{S}) \quad (40)$$

حيث g هو معامل لاندي

2- . البنية الإلكترونية للذرة

1-2 مقدمة:

تتموضع الإلكترونات حول النواة وفق مستويات طاقة محددة تسمى عادة بالمدارات أو الطبقات الذرية التي يمكن اعتبارها سلسلة من كرات لها مركز واحد وكل كرة يمكنها أن تحتوي عدداً عظيماً محددًا من الإلكترونات. ترقم مستويات الطاقة اعتباراً من أقرب مستوى للنواة.

2-2 الأعداد الكمية المعتمدة في بناء الذرة:

- العدد الكمي الرئيسي: ويمثل مستويات الطاقة الأساسية بدون أي انشطار.
- العدد الكمي المداري: ويمثل مستويات الطاقة الفرعية أي المتفرعة من المستويات الأساسية.
- العدد الكمي المغناطيسي: وهو شرط آخر لانشطار كل حالة من حالات العدد الكمي المداري وبالتالي زيادة عدد التفرعات للمستويات الأساسية.
- العدد الكمي المغناطيسي السبيني: أين يشطر كل حالة من حالات العدد الكمي المغناطيسي إلى مستويين طاقيين.

. مبدأ باولي: وينص على أنه لا يمكن لإلكترونين في الذرة أن يملكا نفس الأعداد الكمية فإذا اتفقا في واحد اختلفا في الآخر.

. قاعدة هوند: تؤكد على أن التوزيع الإلكتروني على مستويات الطاقة يكون بأكبر عزم مغناطيسي ذاتي (سبيني).

2-3 بناء الذرة بالإلكترونات:

للتبسيط نأخذ كل مستوي أساسي على حده و كما يلي:

- مستوى الطاقة الأول: ويسمى عادة بالمستوى K وفيه :

$$n = 1 , l = 0 , m_l = 0 , m_s = \pm \frac{1}{2}$$

يوجد هنا مستويي طاقة حسب العدد الكمي المغناطيسي وبالتالي يكون الاستيعاب الأعظمي للإلكترونات حسب مبدأ باولي في هذا المستوى 2 إلكترون.

يأخذ هذا المستوى الترميز التالي للتوزيع الإلكتروني $1s^2$ ويعني أننا في المستوى الرئيسي الأول والحالة المدارية s حيث العدد الكمي المداري يساوي الصفر والأس 2 يعني الاستيعاب الأعظمي للإلكترونات وهو وصف كامل ودقيق لوضع الإلكترون الطاقوي في الذرة.

• مستوى الطاقة الثاني: ويسمى عادة بالمستوى L و فيه :

$$n = 2 , l = 0, 1,$$

$$m_l = m_0 = 0$$

$$m_l = m_1 = -1, 0, +1$$

كل حالة من الحالات السابقة لقيم m_l تنتشر الى حلتين وفق العدد الكمي المغناطيسي

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

وعليه يكون عدد الحالات المنشطرة من الحالة الأساسية ثمانية و عدد مستويات الطاقة الجاهزة لاستقبال الإلكترونات حسب مبدأ باولي هو ثمانية.

يأخذ هذا المستوى الترميز التالي للتوزيع الإلكتروني $2s^2 2p^6$.

• مستوى الطاقة الثالث: ويسمى M و فيه :

$$n = 3 , l = 0, 1, 2,$$

$$m_l = m_0 = 0,$$

$$m_l = m_1 = -1, 0, +1,$$

$$m_l = m_2 = -2, -1, 0, +1, +2,$$

كل حالة من الحالات السابقة لقيم m_l تنتشر الى حلتين وفق العدد الكمي المغناطيسي

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

وعليه يكون عدد الحالات المنشطرة من الحالة الأساسية هو 18 وعدد مستويات الطاقة الجاهزة لاستقبال الإلكترونات حسب مبدأ باولي هو ثمانية عشر.

يأخذ هذا المستوى الترميز التالي للتوزيع الإلكتروني $3s^2 3p^6 3d^{10}$

• مستوى الطاقة الرابع: ويسمى N و فيه:

$$n = 4 , l = 0, 1, 2, 3$$

$$m_l = m_0 = 0,$$

$$m_l = m_1 = -1, 0, +1,$$

$$m_l = m_2 = -2, -1, 0, +1, +2,$$

$$m_l = m_3 = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3,$$

كل حالة من الحالات السابقة لقيم m_l تنتشر الى حلتين وفق العدد الكمي المغناطيسي

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

وعليه يكون عدد الحالات المنشطرة من الحالة الأساسية هو (32).

التوزيع الإلكتروني يأخذ الشكل: $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$

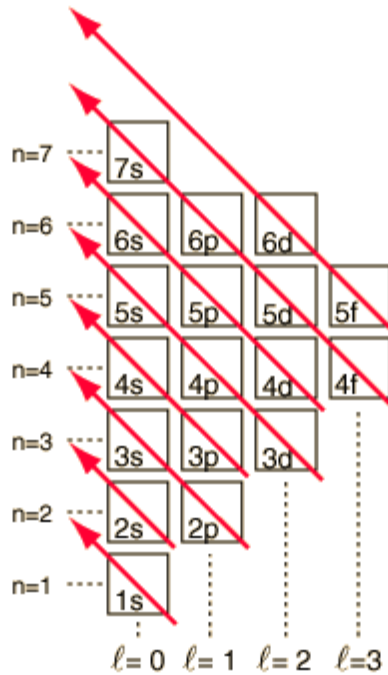
وهكذا بالنسبة لبقية الحالات. و الجدول الموالي يوضح كافة الحالات.

n	s	p	d	f	g	h	k	عدد الالكترونات الكلي في الطبقة $N_n = 2n^2$	رمز الطبقة
1	$1s^2$							2	K
2	$2s^2$	$2p^6$						8	L
3	$3s^2$	$3p^6$	$3d^{10}$					18	M
4	$4s^2$	$4p^6$	$4d^{10}$	$4f^{14}$				32	N
5	$5s^2$	$5p^6$	$5d^{10}$	$5f^{14}$	$5g^{18}$			50	O
6	$6s^2$	$6p^6$	$6d^{10}$	$6f^{14}$	$6g^{18}$	$6h^{22}$		72	P
7	$7s^2$	$7p^6$	$7d^{10}$	$7f^{14}$	$7g^{18}$	$7h^{22}$	$7k^{26}$	98	Q

جدول (4-1) : جدول تفصيلي لكافة حالات الامتلاء لمستويات الطاقة الفرعية

4-2 البناء الكلي للذرة بالإلكترونات:

نظرا لصعوبة حفظ التوزيع الإلكتروني والخاضع لحالات الشذوذ فقد وضع الفيزيائيون والكيميائيون عدة مخططات ترشد لعملية التوزيع على مستويات الطاقة. وهذا المخطط يمثل أحد هذه المخططات والذي يمكن من كتابة التوزيع الإلكتروني للذرة مهما كان عدد الإلكترونات.



الشكل (4-5): عملية امتلاء مستويات الطاقة وفق توجه الأسهم

5-2 الحالة الذرية أو الرموز الطيفية للذرة

يمكن تحديد الحالة الذرية أو الهيئة الإلكترونية للذرة من خلال الأعداد الكمية التالية :

L ---- العدد الكمي المداري الكلي

S ---- العدد الكمي اللفي الكلي

J ---- العدد الكمي الزاوي الكلي

وتوصف الحالة الذرية عن طريق الرمز الطيفي كما يلي :

$$2s+1L_j$$

حيث :

$$L = 0 \rightarrow S$$

$$L = 1 \rightarrow P$$

$$L = 2 \rightarrow D$$

$$L = 3 \rightarrow F$$

ونكتب :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \dots = \sum_i \vec{l}_i$$

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \dots = \sum_i \vec{s}_i$$

حيث ان \vec{l}_i و \vec{s}_i هي اشعة مكعبة لانها تاخذ كل الاتجاهات في الفضاء وأطوالها هي على التوالي :

$$\sqrt{l_i(l_i + 1)}\hbar \text{ و } \sqrt{s_i(s_i + 1)}\hbar \text{ و نكتب اصطلاحا :}$$

$$L = l_1 + l_2 + l_3 + \dots$$

وطول الشعاع هو

$$L = \sqrt{l(l + 1)}\hbar$$

6-2- الحالة الأساسية للذرات التي بها إلكترون تكافؤ وحيد

• ذرة الهيدروجين أو الذرات القلوية

يكون إلكترون التكافؤ عند ns^1

حيث:

$$L = l = 0 , \quad S = s = \frac{1}{2}$$

$$|L - S| \leq J \leq |L + S| \Rightarrow \frac{1}{2} \leq J \leq \frac{1}{2} \Rightarrow J = \frac{1}{2}$$

وعليه فان الرمز الطيفي للحالة الأساسية لذرة الهيدروجين أو أي ذرة قلوية هو $^2S_{\frac{1}{2}}$

• الحالات المثارة للذرات القلوية

1- انتقال إلكترون التكافؤ من الطبقة s الى الطبقة p
 $L = l = 1$

$$\Rightarrow J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \Rightarrow {}^2P_{\frac{1}{2}}, {}^2P_{\frac{3}{2}}$$

$$S = s = \frac{1}{2}$$

2- الانتقال من الطبقة s الى الطبقة d

$$L = l = 2$$

$$\Rightarrow J = \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \Rightarrow {}^2D_{\frac{3}{2}}, {}^2D_{\frac{5}{2}}$$

$$S = s = \frac{1}{2}$$

7-2 حالة ذرة الهليوم

تتكون ذرة الهليوم من نواة شحنتها $+Ze = +2e$ و إلكترونين لهما الشحنة $q = -e$ ، و تعطى معادلة شرودينجر لذرة الهليوم في وحدة الكتل الذرية بالعلاقة :

$$\left\{ -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{Z}{r_1} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right\} \psi = E \psi \quad (41)$$

حيث : r_1 و r_2 موضعي الإلكترونين الأول والثاني على الترتيب و $|r_1 - r_2| = r_{12}$ هي المسافة بين الإلكترون الأول والثاني و التنافر الكهروستاتيكي للإلكترونات متناسب مع $1/r_{12}$ ، بإهمال هذا التنافر و بفصل دالة الموجة بالشكل :

$$\psi(r_1, r_2) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \quad (42)$$

تكتب المعادلة (25) على الشكل :

$$\left(-\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{Z}{r_1} \right) \psi_1(r_1) = E_1 \psi_1(r_1)$$

$$\left(-\frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{Z}{r_2} \right) \psi_2(r_2) = E_2 \psi_2(r_2)$$

$$E = E_1 + E_2 \quad \text{حيث:}$$

كل من هاتين المعادلتين مماثلة لمعادلة شرودينجر لذرة الهيدروجين، و باستعمال هذا التقريب حيث $Z = 2$ يتم الحصول على طاقة الحالة الأساسية $n = 1$ للهليوم باعتبار استقلالية حركة الإلكترونين عن بعضهما. قيمة الطاقة المحسوبة غير مقاربة للقيمة التجريبية

للحالة الأساسية لذرة الهليوم، لهذا فإن هذا التقريب بعيد جدا عن النتائج المتحصل عليها تجريبيا، إذ يتوقع أن طاقة المستوي الأساسي تقارب القيمة 108.8 eV - في حين أن القيمة التجريبية تقارب 79 eV - لذا وجب اللجوء لطرق تقريبية أنجع.

السلسلة 4

الذرات المتعددة الإلكترونات

التمرين الأول:

لتكن ذرة الهيدروجين في حالة المثارة $n=3$

1. أكتب معادلتى القيم الخاصة ل: L_z و L^2 و كذا الشروط التي تربط الأعداد الكمية $n; l; m$
2. أعطي تمثيل بياني في الفضاء للقيم الخاصة المرفقة ب: L_z و L^2 وبالنسبة للحالات المرفقة للمستوى المثار $n=3$

التمرين الثاني:

لتكن ذرة هيدروجين في المستوى المثار n .

1. أوجد عدد حلول معادلة القيم الخاصة للعزم الحركي المداري في حالة معطاة.
2. كم هي عدد الحالات بالنسبة لمستوى طاقة n .
3. أحسب عدد حلول معادلة القيم الخاصة للهاميلتوني بالنسبة لمستوى n معين؟ ماذا يمثل هذا العدد؟

التمرين الثالث :

أوجد بالنسبة لذرة الهيدروجين، الأعداد الكمية n, l, s, j, m_j المنسوبة للحالات الذرية الممثلة بالرموز الطيفية التالية:

$$1^2S_{1/2}; \quad 2^2S_{1/2}; \quad 2^2P_{1/2}; \quad 2^2P_{3/2}; \quad 3^2P_{1/2}$$

التمرين الرابع:

1. انطلاقاً من مخطط التشكيل الإلكتروني للذرات، أعطي الحالات المشغولة من قبل ذرات Si , Cl , As , وكذا الحالة الأساسية للتشكيل من أجل كل ذرة.
2. . أكتب التشكيل الإلكتروني و كذا الحدود الأساسية لكل ذرة من الذرات السابقة.

التمرين الخامس:

حدد التوزيع الإلكتروني باستعمال الخانات الكمية (مخطط التوزيع الإلكتروني) للأيونات التالية:

$$Na^+(Z=11); \quad Mg^{2+}(Z=12); \quad K^+(Z=19); \quad S^{2-}(Z=16)$$

التمرين السادس:

أوجد الزاوية بين الشعاعين \vec{L} و \vec{S} من اجل الكرتون تكافؤ وحيد في ذرة تصفها الحالة $^2P_{3/2}$

التمرين السابع:

أوجد طوليلة العزم الزاوي المداري \vec{L} و العزم الزاوي لللف السبين \vec{S} و العزم الزاوي الكلي \vec{J} و الزاوية بين الشعاعين \vec{L} و \vec{S} من اجل الكرتون تكافؤ وحيد في ذرة موجود في الطبقة d .