الباب الثامن

الذرة متعددة الالكترونات The many electron atons

نموذج المتجهات للذرة The vector model

لاى الكترون يدور حول النواه كمية حركة زاوية $\frac{l\,h}{2\pi}$

حيث l كمية متجهة تأخذ القيم 0 ، 1 ، 2 ، ...

وله ايضا كمية حركة زاويةمغزلية $\frac{s\,h}{2\pi}$ حيث $S = \pm \frac{1}{2}$

تكون محصلة كمية الحركةالزاوية للمتجهين S & l هى

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{S}$$

$$\therefore \quad j = l \pm \frac{1}{2}$$

اى انه لكل قيمة من قيم l يوجد قيمتان لمحصلة كمية الحركة الزاوية j . عند وجود مجال مغناطيسى تميل هذه المتجهات بتاثير المجال بحيث تصنع مساقطها على اتجاه المجال (الأعداد الكمية المغناطيسية m_s ، m_l) اعدادا صحيحة او نصف صحيحة
integers or half integers

الربط بين الالكترونات electron coupling

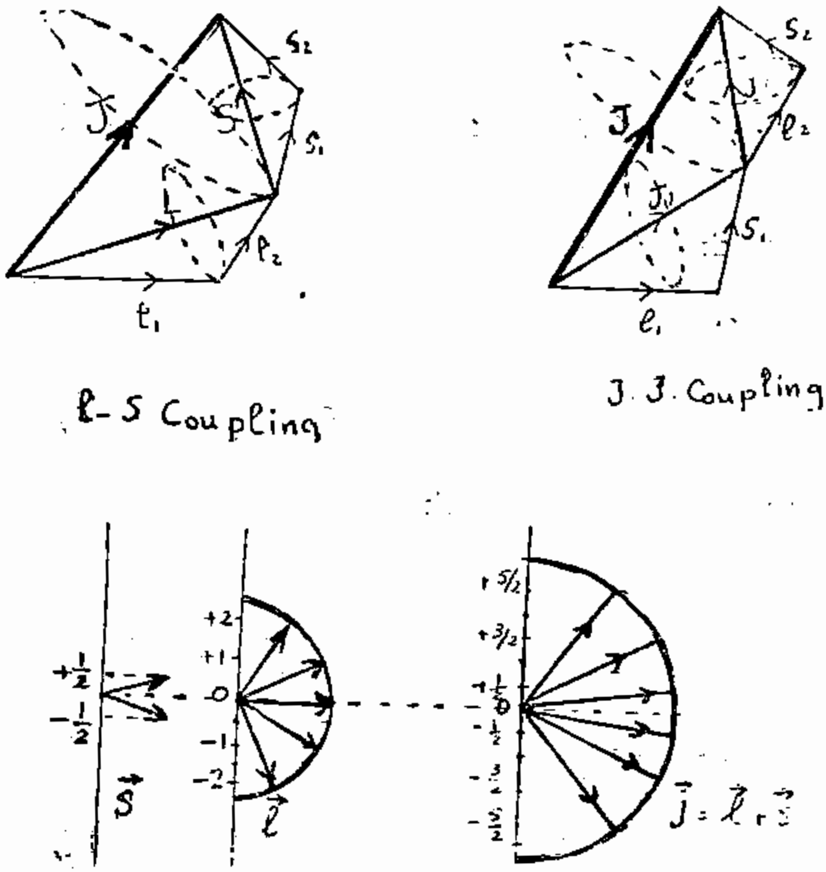
الفعل البينى للالكترونات فى الذرة متعددة الالكترونات يحدد صفات

التركيب الالكترونى electron configuration وبالتالى يحـدد مستويات الطاقة فى الذرة .

يوجد نوعان من الربط (طريقتان للربط)

(١) نربط اولا بين متجهات l للالكترونات المختلفة فنحصل على

$$L = \sum_i l_i$$



شكل (٨ — ١)

وبالمثل بالنسبة للمتجهات s فتكون المحصلة $S = \sum_i S_i$

فاذا حصلنا S & L نحصل على المتجهة J حيث

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

ويسمى هذا الربط بربط L –S L — S coupling

(٢)اذا حصلنا متجهات $\vec{l}$ ، $\vec{S}$ لكل الكترون على حده لنحصل على

$$\vec{j_1} = \vec{l_1} + \vec{S_1}$$

ثم نحصل المتجهات $\vec{j}$ لجميع الالكترونات حيث تسمى هذه الطريقة بـــ L — S coupling. « Russels — Saunders coupling »

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}$$

وتوجد طرق اخرى لتحصيل هذه المتجهات ولكن الطريقة الاكثر استعمالا هى طريقة جمع المتجهات S & L

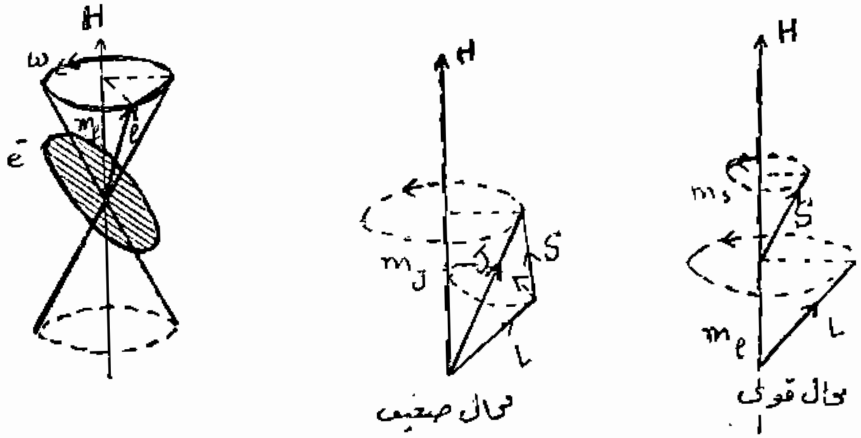
حركة الكترون الذرة فى مجال مغناطيسى : Larmour precession

اذا اثرنا بمجال مغناطيسى على ذرة ما فان محاور حركة الالكترونات تـــدور حول المجـــال بسرعة زاوية ω_L تساوى حســـب النظرية الكهرمغناطيسية :

$$\omega_L = \frac{e\,H}{2mc}$$

حيث e شحنة الالكترون m كتلته ، c سرعة الضوء . ويكون تردد لارمور :

$$f_L = \frac{e H}{4\pi mc}$$



شكل (٨ — ٢)

نعتبر الان ثلاث حالات :

(أ) فى ذرة معزوله يكون المتجه J ثابت الاتجاه والمقدار ولكن يدور كل من L , S حول المتجه L وذلك بسبب المجال المغناطيسى الذاتى لحركة الالكترون والذى يسبب هذا الفعل البينى المغزلى المدارى
spin - orbit interaction

(ب) فى وجود مجال مغناطيسى ضعيف

تستمر حركة L , S حول J ولكن يدور المتجه J أيضا حول اتجاه المجال المغناطيسى H ويوصف عادة الالكترون فى هذه الحالة بالاعداد الكمية الاتية : n , l , j , mj

(د) فى وجود مجال مغناطيسى قوى :

يتلاشى نسبيا أو يتضاءل تأثير الفعل البينى المغزلى المدارى فى وجود مغناطيسى قوى اذ يكون عندئذ مجال الالكترون الذاتى صغير جدا نسبيا . ولذلك فان المتجه J (محصلة L S) يكون غير قائما ويدور كل من L S على انفراد حول المجال H

وتوصف حالة الالكترون عندئذ بالاعداد الكمية m_s ، n, l, m_l

تأثير المجال المغناطيسى على مستويات الطاقة فى الذرة :

نعتبر أولا الكترون واحد ممن فى الذرة . حركته المدارية تكسبه عزم مغناطيسيا m_l ويكافىء فى تأثيره مغناطيس يتعامد محوره مع مستوى المدار للالكترون

$$Ml = I.A. = -\frac{ev}{2\pi rc} \cdot \pi r^2$$

$$= -\frac{evr}{2c}$$

للالكترون ايضا كمية حركة زاوية :

$$Pl = m v r$$

وبحذف السرعة v من المعادلتين السابقتين نحصل على :

$$\therefore \vec{M}_l = -\frac{e}{2mc} \cdot \vec{P}_l$$

حيث يكون المتجهين $\vec{P}_l$ $\vec{M}_l$ متعاكسين اتجاها لأن الالكترون شـــحنة ســـالبة .

عندما ندخل فى الاعتبار الحركة المغزلية للالكترون نجد حسب النظرية الكهرمغناطيسية عزما مغناطيسيا M_s مصاحبا لهذه الحركة المغزلية كذلك كمية حركة زاوية P_s ويمكن اثبات أن

$$\vec{M}_s = - \frac{e}{mc} \vec{P}_s$$

ويلاحظ هنا ان النظرية تعطى عزما مغناطيسيا للحركة المغزلية يعادل ضعف العزم المغناطيسى الناشىء عن الحركة المدارية نفرض اننا اثرنا بمجال مغناطيسى H فى اتجاه Z مثلا تكون مركبتا P_l ، P_s فى اتجاه المجال هما P_{SH} ، P_{lH} ويكون متوسط العزم المغناطيسى فى اتجـاه المجـال هو

$$M = - \frac{e}{2mc} \left(P_{lh} + 2 P_{sh} \right)$$

عندما يكون هناك عددا كبيرا من الالكترونات فى الذرة الواحدة يكون هذا العزم المتوسط فى اتجاه H هو :

$$\vec{M} = - \frac{e}{2mc} \left(\Sigma P_{lh} + 2\Sigma P_{sh} \right)$$

اذا كان هذا العزم المتوسط فى اتجاه المجال المغناطيسى فان الذرة تكون **بارا مغناطيسيه** paramagnetic

اذا كانت الحركة المغزلية الالكترونية فى الذرات المختلفة فى المادة

تترتب متراصة فى اتجاه المجال المغناطيسى كانت هذه المادة **فيرو مغناطيسية**
Ferro-magnetic

نظرية الطاقة المغناطيسية : Theory of magnetic energy

عنــد التأثير بمجــال مغناطيسى H على مغناطيس عزمه M يكون للمغناطيس طاقة موضع تساوى $- MH \cos \Theta$ حيث Θ هى الزاوية بين H , M فى حالة ذرة متعددة الالكترونات يكون التغير فى مستوى الطاقة الذرية الناشىء عن المجال المغناطيسى هــو

$$\Delta E_H = - \overline{M} . H$$

حيث $M = M \text{ cas}$

وتساوى مركبه العزم المغناطيسى فى اتجاه H

$$\therefore \Delta E_H = \frac{e H}{2 m c} \Sigma (P_{lh} + 2 P_{sh})$$

عندما يكون المجال قويا تتعرف حالة الالكترونات بالاعداد الكمية n , l , ml , ms وتكون مركبتا كمية الحركة الزاوية المداريه والمغزلية P_{sH} ، P_{lH} على الترتيب فى اتجاه المجال هما

$$P_{lH} = ml . \frac{h}{2\pi}$$

$$P_{sH} = m_s . \frac{h}{2\pi}$$

ويكون عندئذ التغير فى الطاقة المغناطيسية هــو

$$\Delta E_H = \frac{eh}{4\pi mc}\Sigma(m_l + 2m_s) \cdot H$$

ويتم الجمع Σ على جميع الكترونات الذرة .

اذا كان مستوى الطاقة هو En قبل التأثير بالمجال ثم أصبح E_H بعدالمجـــال فان

$$\Delta E = E_H - E_n$$

$$\therefore E_H = E_n + \frac{e\,h}{4\pi\,mc}\Sigma(m_l + 2m_s) \cdot H$$

ولما كان تغير $(m_l + 2m_s)$ دائما باعداد صحيحة integral لذلك فان كل مستوى أصلى واحد للطاقة الالكترونية E_n ينقسم الى عدد من المستويات E_H تميزها القيم الصحيحة $ml + 2\,ms$ والتى تأخذ القيم من $(l + 1)$ عندما تكون $ms = +\frac{1}{2}\ \&\ ml = l$ الى $-(l + 1)$ عندما تكون $ms = -\frac{1}{2}\ \&\ ml = -l$. وتبعد عن بعضها بمقادير متساوية من الطاقة equally spaced الفرق بين أى مستويين متتاليين هو $\frac{eh}{4\pi\,mc} \cdot H = B.\,H$ أى حاصل ضرب بوهر ماجنتون فى شـــــدة المجال المغناطيسى .

فى حالة مجال مغناطيسى قوى « تأثير زيمان المعتاد »

اذا اعتبرنا مستويين من الطاقة E_1 ، E_2 يميزهما $n = 1$ ، $n = 2$ يكون تردد خط الطيف بينهما هو $\nu_o = (E_2 - E_1)/h$

وعند التأثير بالمجال المغناطيسى يكون ....

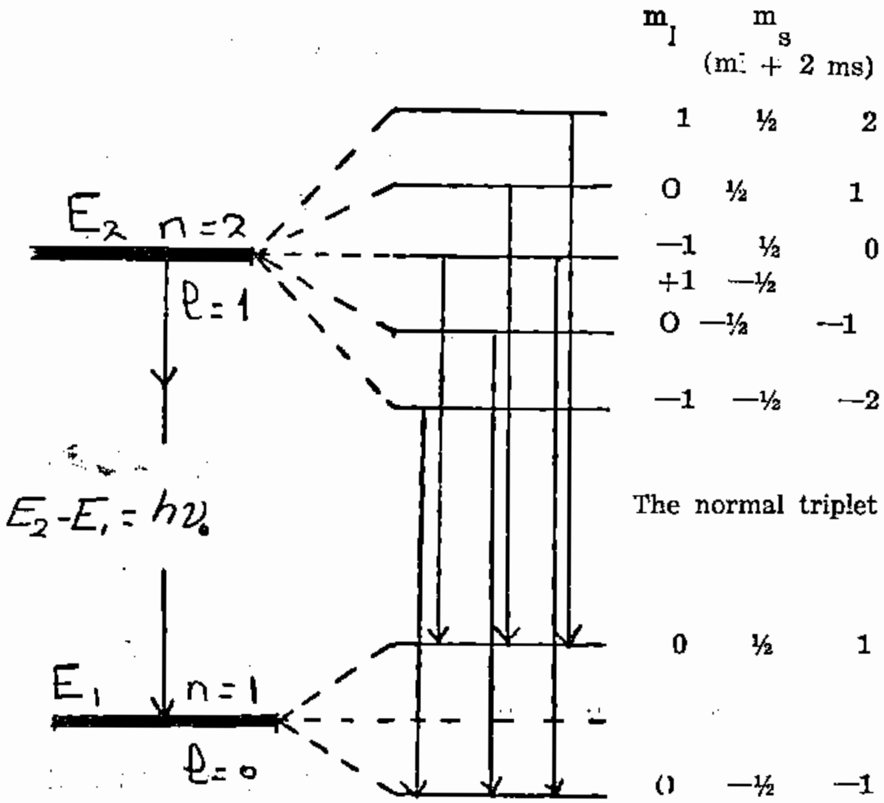
$$E_2 - E_1 = (E_2 - E_1) + \frac{eh}{4\pi mc}(m_l + 2m)H$$

حيث

$$\Delta ml = ml - ml \quad \& \quad \Delta ms = ms - ms.$$

(النجمة هنا تعنى وجود المجال المغناطيسى)

$$\therefore hv = hv + \frac{eh}{4\pi mc}(\Delta m_l + 2\Delta m_s).H$$



شكل (٨ ـ ٣)

$$\therefore\ v = v_\circ + \frac{eH}{4\pi me}(\Delta m_l + 2\Delta m_s)$$

وتعطى قاعدة الاختيار selection rule الشرط اللازم لكى يقفز الالكترون من المستوى المرتفع للمنخفض وهذه هى : —

$$\Delta l = \pm 1 ,\ \Delta (ml) = \pm 1 \ \text{or}\ 0 ;\ \Delta\ ms = 0$$

∴ الترددات الممكنة عند وجود المجال هى : —

$$\text{(i)}\ \Delta M = 0 \qquad \therefore\ v = v^o$$

$$\text{(ii)}\ \Delta M = -1 \qquad \therefore\ v = v^o + \frac{eH}{4\pi mc}$$

$$\text{(iii)}\ \Delta M = +1 \qquad \therefore\ v = v^o - \frac{eH}{4\pi mc}$$

وهذا يدل على أن الخط الواحد v^o قد انقسم الى ثلاثة تسمى بالثلاثى المعتاد Nnormal triplet ، وهذا يفسر تأثير زيمان المعتاد Normal Zeeman effect فى حالة المجالات القوية .

اثر زيمان الشـــاذ :

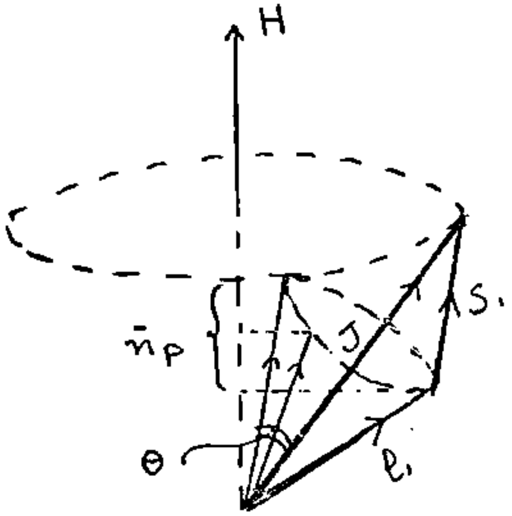
اما فى حالة المجالات الضعيفة فقد وجد أن الخط الواحد ينقسم الى عدد أكبر من الخطوط وسمى هذا بتأثير زيمان الشاذ
Anomalous Zeeman's effect.

فى حالة المجال المغناطيسى الضعيف يستمر الفعل البينى المدارى

المغزلى ويكون لذلك العدد الكمى J مناسبا spin — orbit interaction للاستعمال فى هذه الحالة .

تتحدد الطاقة المغناطيسية بالقيم المتوسطة لكميات الحركة الزاوية المدارية والمغزلية فى المجال اتجاه المغناطيسى مركبات المتجهات (s ، l) لكل الكترون فى اتجاه عمودى على المحصلة J تتلاشى حيث ان الشكل من l ، s يدور حول J بدون التأثير عليه .

∴ مركبات l ، S فى اتجاه J هى التى يكون لها التأثير فقط وتعطى مركبات هذه المركبات فى اتجاه المجال H القيم المتوسطة لمركبات كمية الحركة الزاوية الالكترونية فى اتجاه المجال المغناطيسى .



شكل ٨ — ٤

اذا كان M هو العدد الكمى الكلى المغناطيسى Tolal magnetic quantum numberوهو يتناسب مع cos Θ حيث Θ هى الزاوية بين اتجاه المحصلة J مع المجال H فان

$$\overline{P}_{lH} = g_1 M \frac{h}{2\pi}$$

$$\overline{P}_{sH} = g_2 M \frac{h}{2\pi}$$

حيث g ، g_1 هى مقادير ثابتة (ثوابت التناسب) ولا تتوقف على قيمة M . وبالتجميع على كل الكترونات الذرة فان .

$$\Sigma \overline{P}_{lH} + 2 \Sigma \overline{P}_{sH} = g M \frac{h}{2\pi}$$

حيث

$$g = \Sigma g_1 + \Sigma g_2$$

وبذلك نحصـــل على طاقة مستوى معين ، J مثلا

$$E_{HJ} = E_{OJ} + \frac{eh}{4\pi m c} g MH$$

حيث E_{HJ} ، E_{oJ} هما طاقتى المستوى J فى وجود وفى عدم وجود المجال H

من المعادلة السابقة يظهر انه فى حالة التاثير بمجال مغناطيسى ضعيف ينقسم مستوى الطاقة J الى عدد من المستويات تفصل بينهما قيم متساوية من الطاقة . ويتوقف العدد على القيم المختلفة التى تاخذها M

وقيمة المعامل g تتغير مع تغير المستوى J ويسمى g بمعامل لاندى للانقسام Landé splitting factor

اذا اعتبرنا مستويين للطاقة J_1 , J_2 فان

$$E_{HJ_1} = E_{OJ_1} + \frac{eh}{4\pi mc} H \; g_1 M_1$$

$$E_{HJ_2} = E_{OJ_2} + \frac{eh}{4\pi mc} H \; g_2 \; M_2$$

وبالطرح وبالقسمة على hc لايجاد الاعداد الموجبه

$$\frac{1}{hc}\left(E_{HJ_2} - E_{HJ_1}\right) = \frac{1}{hc}\left(E_{OJ_2} - E_{OJ_1}\right) + \frac{eH}{4\pi mc^2}(g_2M_2 - g_1M_1)$$

or

$$\bar{\nu} = \bar{\nu_0} + (g_2M_2 - g_1M_1) \; . \; L$$

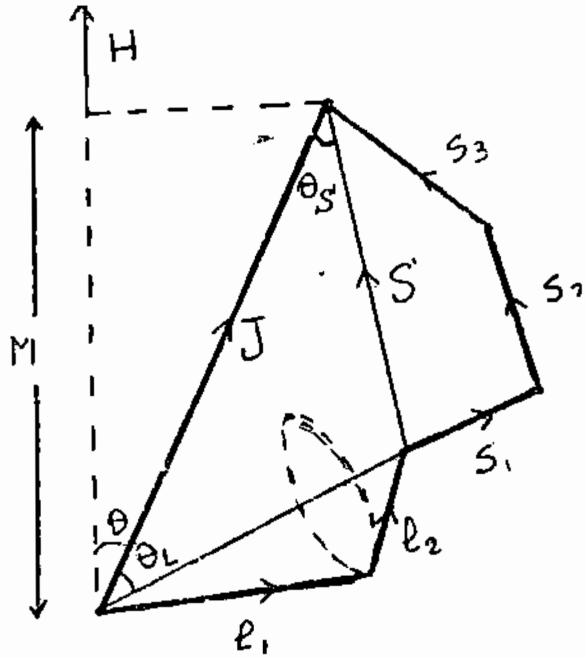
حيث L تساوى $\frac{eH}{4\pi mc^2}$

وتعطى المعادلة السابقة جميع خطوط زيمان للمستويين J_2 , J_1 عند وجود مجال مغناطيسى ضعيف . ويلاحظ أن M_1 تأخذ القيم من $+J_2$ الى $-J_2$ وتاخذ M_2 من $+J_1$ الى $-J_1$

ويخضع المقدار بين القوسين $(g_2M_2 - g_1M_1)$ الى قاعدة الاختيار Selection rule

$$\Delta M = M_2 - M_1$$

$$= 0 \text{ or } 1$$



شكل (٨ ـــ ٥)

حســـاب معامل لاندى للانقســـام :

اعتبر رابطة LS كما في مجال مغناطيسي ضعيف . يبين شكل (٨ ـ ٥) حالة ذرة ذات ٣ الكترونات حيث $l_3 = 0$

يتوقف أطوال مساقط المتجهات l ، s في اتجاه المجال المغناطيسي H على شدة المجال .

المركبات العمودية على L لكل من (l_1 , l_2) تتلاشى عند تجميعها في جميع الأوضـــــاع .

مجموع مساقط المتجهات l في اتجاه المجال H هى نفسها مسقط المتجه L فى اتجاه H اى ان

$$\sum l_H = L \cos \Theta_L \cos \Theta$$

حيث Θ_L هى الزاوية بين (J , L)

، Θ هى الزاوية بين (J , H)

بالمثل بالنســـبة للمتجهات S

$$\sum S_H = S \cos \Theta_s \cos \Theta$$

حيث Θ_s هى الزاوية بين (J , S)

من هندسة الشـــكل

$$M = J \cos\Theta$$

$$S^2 = J^2 + L^2 - 2 LJ \cos\Theta_L$$

$$L^2 = J^2 + S^2 - 2 J S \cos\Theta_s$$

$$\sum l_H = \frac{M}{2 J^2} (J^2 + L^2 - S^2)$$

$$\Sigma S_H = \frac{M}{2J^2} (J^2 + S^2 - L^2) .$$

ونظرا لأن نموذج المتجهات للذرة يمثل بشكل ما كميــات الحركة الزاوية لذلك تكون مركبات كمية الحركه الزاوية المدارية والمغزلية فى اتجاه H هى

$$\Sigma P_{lH} = \frac{h}{2\pi} \Sigma l_H$$

$$\Sigma P_{sH} = \frac{h}{2\pi} \Sigma S_H$$

وباستبدال الأعداد الكمية J^2 ، L^2 ، S^2 بالمقادير $J(J+1)$ ، $L(L+1)$ ، $S(S+1)$ كما اثبتت النظرية الكمية ، نجد ان

$$\Sigma P_{lH} + 2\Sigma P_{sH}$$

$$= \frac{Mh}{4\pi \; J(J+1)} \Big[(3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1) \Big]$$

$$= \frac{Mh}{2\pi} \Big[(1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \Big]$$

$$= g \frac{Mh}{2\pi}$$

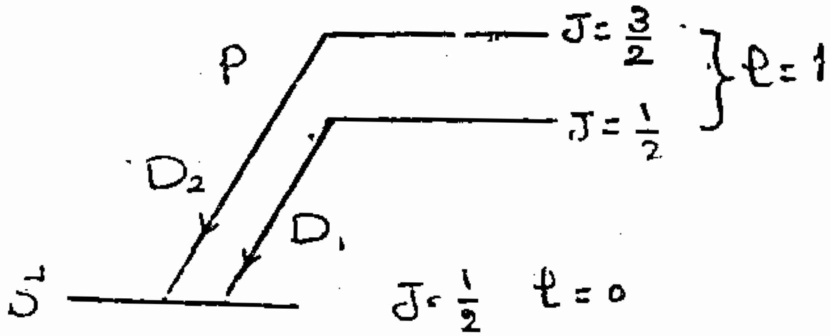
حيث g هو ثابت لاندى للانقسام ويعطى بالمقدار

$$g = \left[(1 + \frac{J(J+1)+S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right]$$

$$= 3/2 + \frac{S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}$$

حساب تاثير زيمان الشاذ لخطى الصوديوم :

يظهر فى طيف الصوديوم خطان D_1 ، D_2 فى اللون الاصفر 5896A° 5890 A' وقد اظهر التحليل الطيفى انهما ناشئان عن انتقال الالكترون من p — state حيث الاعداد الكمية الداخلية هى $l = 1$ ، $J = ½$ ، $J = 3/2$ الى الحالة s (S — state) حيث الاعداد الكمية هى $j = ½$ ، $l = 0$ (كما فى شكل (٨ — ٦)



شكل (٨ — ٦)

اولا نحسب قيم g

لكل من المســـــتويات الثلاثة :

١ — $g_1 = 2 \quad \therefore \quad j = ½ \;,\; l = 0$

٢ — $j = ½ \;,\; l = 1$

$$g_2 = 3/2 + \frac{½ \times 3/2 - 1 \times 2}{2 \times ½ \times 3/2}$$

$$\therefore \quad g_2 = ⅔$$

٣ — $\therefore\; g_3 = 4/3 \qquad j = 3/2 \;.\; l = 1$

لايجاد مواضع خطوط الطيف الجديدة فى مجال مغناطيسى ضعيف نكون جدولا كما يأتى : ـــ

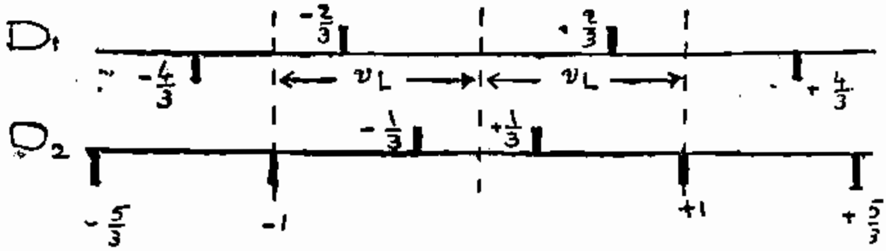
D_1 transition	g - factor	$M = -1/2 \quad M = +1/2$
$\underbrace{l = 1 \quad j = 1/2}$ ↓ $\overbrace{l = 0 \quad j = 1/2}$	$g_2 = 2/3$ $g_1 = 2$	$gM = -1/3 \quad +1/3$ $gM = -1 \quad +1$

D_2 transition	g - factor	$-\frac{3}{2} \quad -\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{3}{2}$
$\underbrace{l = 1 \quad j = \frac{3}{2}}$ ↓ $\overbrace{l = 0 \quad j = \frac{1}{2}}$	$g_3 = \frac{4}{3}$ $g_1 = 2$	$-2 \quad -\frac{2}{3} \quad +\frac{2}{3} \quad +2$ $-1 \quad +1$

شكل (٨ — ٧)

$\Delta M = 1$ selection rules

$\Delta M = \pm 0$



شكل (٨ — ٨)

شكل يبين انقسام خطى

الصوديوم فى مجال مغناطيسى ضعيف