الباب السابع

ذرة الالكترون الواحد Field emission

يتحرك الالكترون فى ذرة الايدروجين حول النواه فى مجالُ قوة كهربائى F

$$F = -\frac{Ze^2}{r^2} \qquad (Z = 1 \text{ for } H_2)$$

اذا كان V هو جهد الالكترون

$$\therefore F = -\frac{dV}{dr}$$

$$\because dV = -F\,dr = \frac{e^2}{r^2}\,dr$$

$$\therefore V = -\frac{e^2}{r}$$

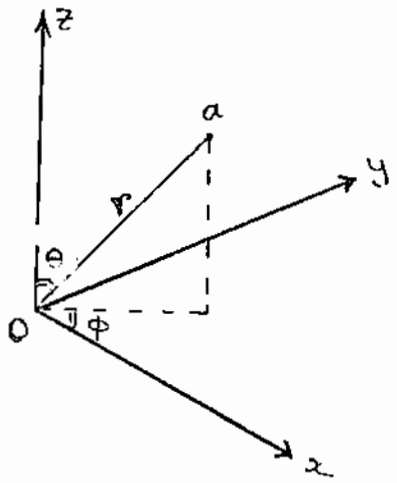
حيث r هو بعد الالكترون عن النواه (ويساوى بالاحداثيات المتعامدة $(x^2 + y^2 + Z^2)^{1/2}$ ، تصبح معادلة شرودنجر لالكترون ذرة الايدروجين : —

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E + e^2 (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}) \Psi = 0$$

يعطى حل هذه المعادلة قيمة الداله الموجيه Ψ بدلالة x, y, z فى أى مكان حول النواه . يكون احتمال وجود الالكترون كبيرا كلما زادت قيمة $I\Psi I^2$

ويستخدم عادة لحل المعادلة السابقة الاحداثيات القطبية الكرية spherical polar coordinates, $r \quad \varphi \quad \theta$

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$$



وباستبدال الاحداثيات x, y, z بالاحداثيات القطبية $r \quad \varphi \quad \theta$ فى معادلة شرودنجر نجدها قد انفصلت الى ثلاثة معادلات تفاضلية معتادة : —

شكل (٧ — ١)

$$\left\{\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right) - \frac{\lambda}{r^2}\right\} R = 0 \quad \ldots(a)$$

$$\left\{\frac{d^2}{d\theta^2} + \cot\theta \frac{d}{d\theta} + \lambda - \frac{m^2_l}{\sin^2\theta}\right\} \Theta = 0 \quad \ldots(b)$$

$$\left\{\frac{d^2}{d\phi^2} + m^2_l\right\} \varphi = 0 \quad \ldots\ldots(c)$$

حيث λ يسمى separation parameter عامل الانفصال وحيث الدوال $R \quad \Theta \quad \varphi$ تبين تغير الدالة الموجية فى هذه الاتجاهات $r \quad \theta \quad \phi$

اولا : حل المعادلة الثالثة (c)سهل ويعطى دالة جيب او جيب تمام أى:

$$\varphi = e^{i m_l \phi}$$

حيث m_l يجب ان يكون صحيحا integer والا كانت الدالة الموجية φ متعددة القيمة . ويسمى m_l **بالعدد الكمى المغناطيسى** .

ثانيا : قيم المتغير λ التى لاتعطى حلولا للمعادلة (b) بحيث تكون الدالة الموجية Θ محدودة ومتصلة وأحادية القيمة هى :

$$\lambda = l\,(l+1)$$

ويكون بذلك عدد المعاملات التى لا تتوقف على بعضها هى $(2\,l+1)$

وهذه تناظر القيم المقبولة من العدد الكمى المغناطيسى m_l

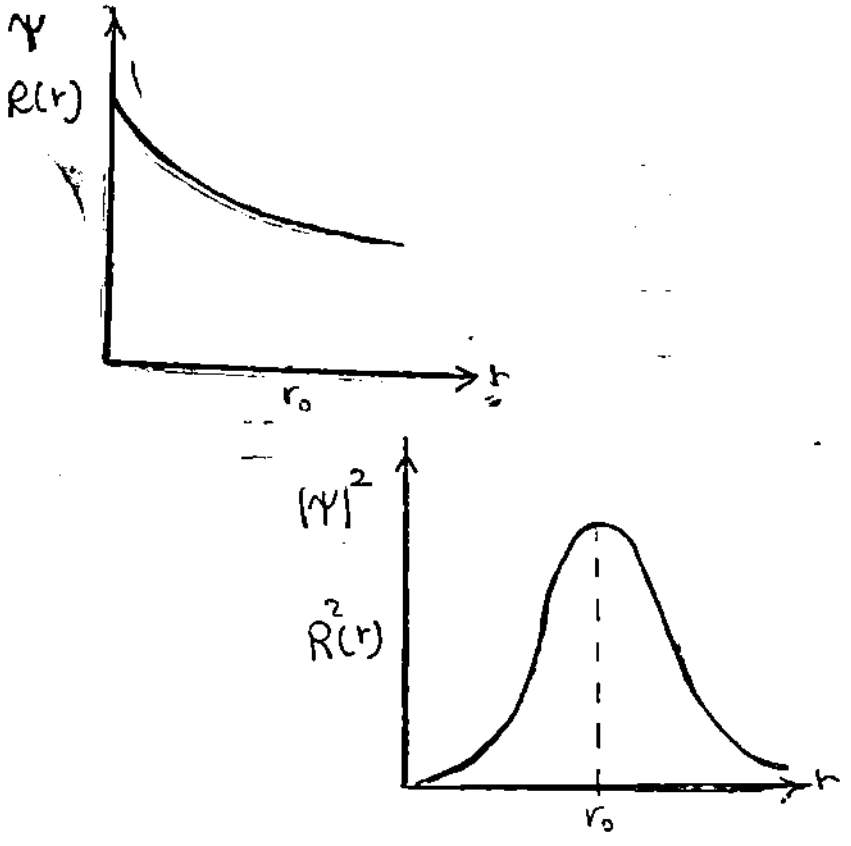
ثالثا : حل المعادلة الأولى (a) يشبه حل بئر الجهد القائم .

اى اننا لا نجد قيما مقبولة للدالة الموجية اذا خضعت طاقة الالكترون E للمعادلة : —

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \qquad n = 1,2,3, \ldots\ldots$$

وهذه هى نفس معادلة الطاقة التى تحصل عليها بوهر من نظريته الخاصة بالمسارات الالكترونية .

اى أن الميكانيكا الموجية أعطت نفس مستويات الطاقة الالكترونية ولكن لم يعد العدد الكمى النصف قطرى n radial q.N. يصف مسار معينا ولكنه يعبر عن كثافة الاحتمال (احتمال لوحدة الحجوم) لوجود الالكترونات على ابعاد مختلفة من النواه .



شكل (٧ — ٢)

مثال : | عند $n = 1$ |

$$R(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$$

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \;،\; R^2 = \;;\; \frac{4}{a_0^3} e^{-2r/a_0}$$

∴ لكل قيمة من قيم n اى لكل حل من المعادلة (a) يوجد حل او اكثر للمعادلة (b) وتوصف هذه الحلول بعدد كمى آخر l يأخذ القيم

$$l = o, 1, 2, ..., (n-1) .$$

ويعين هذا العدد مدى تغير الدالة الموجية φ مع الزاوية θ عند ثبوت r . فكلما كبرت قيمة l تتغير قيمة φ بسرعة مع الزاوية θ ولذلك فان احتمـــال وجود الالكترون بالقرب من النواة يكون قليـــلا

وبالمثل وجد انه لكل قيمة من قيم l اى لكل حل من حلول المعادلة (b) يوجد حل أو اكثر للمعادلة c . وتعطى هذه الحلول المختلفة بعدد كمى آخر m_l يمكن ان تأخذ القيم

$$m_l = -l , -(l-1) , -(l-2) , ..., 1, 0, 1, ..., l.$$

وتصف الدالة الموجيه φ كيفية تغير الدالة الموجيه الكلية بغير الزاوية ϕ

∴ يمكن وصف الحالة الكمية quantum state للالكترون فى الذرة بثلاثة اعداد كمية n ، l ، m_l ويكون بذلك قد تحدد تماما تغير الدالة الموجية الكلية من نقطة الى اخرى فى الفراغ .

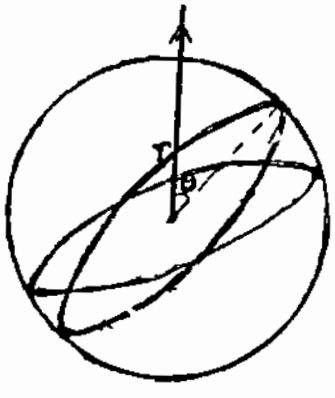
التعبير الطيفى spectroscopic notation

تسمى الحالات الالكترونية المقابلة للعدد الكمى

l = 0	1	2	3
S	p	d	f

مثلا :

1 S تكافىء n = 1 ; l = o



شـــكل (٧ ـ ٣)

وهكذا

3 d تكافىء $n = 3 \; ; \; l = 2$

المعنى الطبيعى للاعداد الكمية m_l , l, n :

(١) يحدد العدد الكمى n مستوى الطاقة كما فى معادلة بوهر :

$$En = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} \qquad n = 0, 1, 2, 3, ...$$

وتغيير l ، m_l عند ثبوت قيمة n لايغير من مستوى طاقة المجموعة وأن كان يسبب تحلل المستوى Degeneracy

(٢) يحدد العدد الكمى المسارى لكمية الحركة الزاوية l يحـــدد orbital angular momentum quantum number كمية الحركة الزاوية L لحركة الجسيم حول المركز الجاذب . حيث

$$L = l \frac{h}{2\pi}$$

وتأخذ l القيم من o الى n — 1

(٣) يرتبط العدد الكمى المغناطيسى m_l بمركبه متجهه كميه الحركة الزاوية L على المحور الرأسى z

∴ مركبه L على الرأسى هى

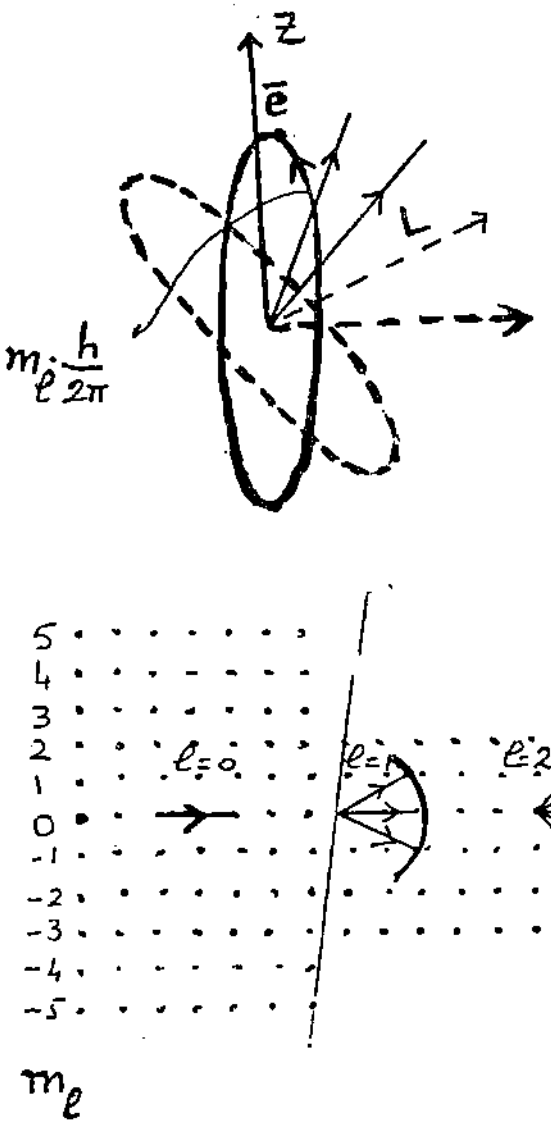
$$L_z = m_l \cdot \frac{h}{2\pi}$$

اتجاه متجه كمية الحركة الزاوية :

من حل معادلة شرودنجر نجد أن عندما تكون قيمة l = 1 يمكن

لمتجه كمية الحركة الزاوية L أن يأخذ ثلاثة أوضاع فى الفراغ تكون مركباتها على محور z هى

$$+\frac{h}{2\pi} \quad , \quad 0 \quad , \quad -\frac{h}{2\pi}$$



شـــكل (٧ — ٤)

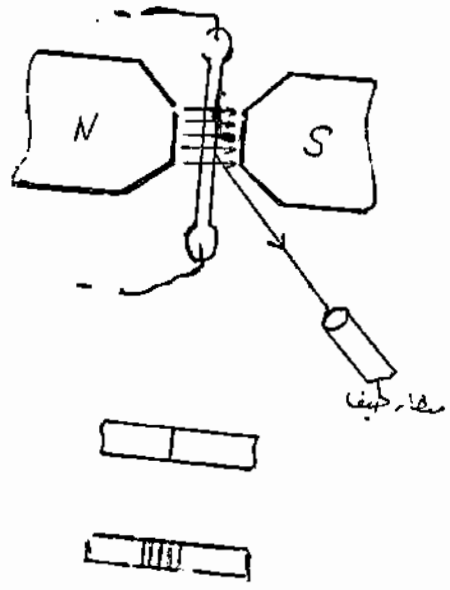
اى ان $m_l = +1, 0, -1$.

وهذا يعنى ان لكل l يوجد $(2l + 1)$ طريقة لوضع المتجه L فى الفراغ وهذا يعنى ان هناك أوضاع معينة فقط فى الفراغ يمكن ان يأخذها L وهذه الأوضاع هى فقط التى يكون فيها مسقط L على الراسى z عددا صحيحا 0 ، ± 1 ، ± 2 ... ويسمى ذلك

التحديد بكمية الفراغ
Space quantization

وذلك لان ليس كل اتجـــاه فى الفراغ ممكنا للمتجه L

واثبات مبدا كمية الفراغ نحصل عليه بدراسة تأثير المجال المغناطيسى على خطوط الطيف كما فى تأثير زيمان
Zeeman's effect



شـــكل (٧ ــ ٥)

وضع زيمان أنبوبة تفريغ كهربائى فى مجال مغناطيسى وفحص الضوء بواسطة مطياف له قوة تفريق كبير . وجد ان خطوط الطيف قد انفلقت الى عدة خطوط متقاربة ومقدار الانفلاق magnitude of splitting يتوقف على شدة المجال المغناطيسى .

ولتفســير ظاهرة زيمان Zeeman effect

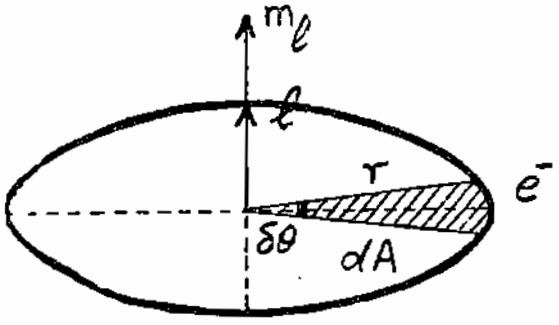
نفرض الكترون سرعته v يتحرك فى مسار نصف قطره r ويعمل عدد من الدورات فى الثانية $= \frac{v}{2\pi r}$ هذه الحركة تكافىء تيارا كهربائيا I يمر فى اتجاه مسار الالكترون

$$\therefore \quad I = \frac{-e\,v}{2\pi r\,c} = \frac{-e}{cT} \qquad \left(\frac{v}{2\,\pi r} = \frac{1}{T}\right)$$

فيتكون مجال مغناطيسى عمودى على مستوى المسار

ويمكننا اعتبار وجود مغناطيس محوره عمودى على مستوى المسار عزمه المغناطيسى $M_l = I.\,A$ ويعطى نفس التاثير .

مساحة المسار A تساوى :



شكل (٧ — ٦)

$$A = \int_{o}^{2\pi} \tfrac{1}{2}\, r^2\, d\Theta = \int_{o}^{T} \tfrac{1}{2}\, r^2 \frac{d\,\Theta}{dt}\, dt$$

حيث T هو زمن الدوره فى المسار .

ولكن كمية الحركة الزاوية $m\ v\ r$ تخضع للمبدأ الكمى . اى ان

$$m\ v\ r = m\ r^2 \dot{\theta} = l\ \frac{h}{2\pi}$$

∴ تكون مساحة المسار

$$A = \int_0^T \frac{l\ h}{4\pi\ m}\ dt = \frac{l\ h}{4\pi m}\ .\ T.$$

ويكون العزم المغناطيسى المصاحب لحركة الالكترون

$$\overline{M_l} = -\ \frac{e}{c.T}\ .\ \frac{l\ h}{4\pi\ m}\ .\ T$$

$$\therefore\ \overrightarrow{M_l} = \frac{-\ e\ h}{4\pi\ m\ c}\ .\ l = -\ B.\overrightarrow{l}$$

حيث B هو **ماجنتون بوهر** Bohr magneton ويساوى **العزم المغناطيسى الناتج عن الكترون يدور فى المسار الاول لذرة الايدروجين**

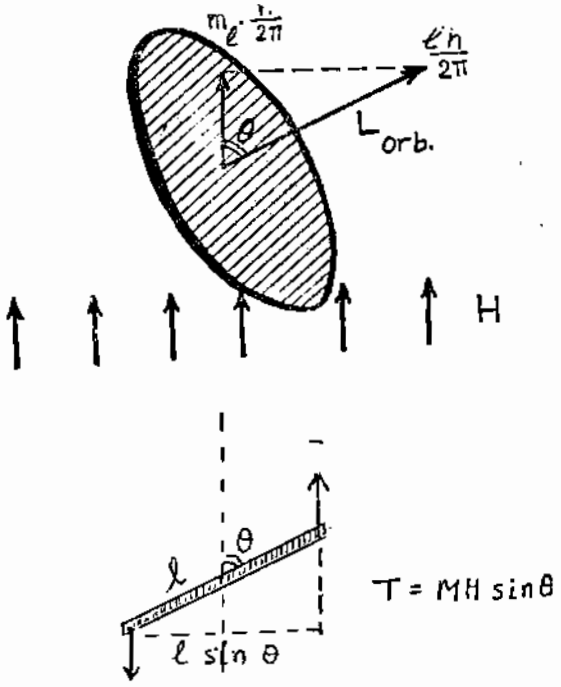
(وهو **وحدة العزم** المغناطيسى) كمية حركته الزاوية هى $\frac{h}{2\pi}$.

$(B = 9.27 \times 10^{-24}\ amp/m^2)$

ولما كان $\overrightarrow{MI}$ كمية متجهة عمودية على مستوى المسار ، ولما كانت $\overrightarrow{B}$ مقدار ثابت لذلك يجب أن يكون l كمية متجهة .

طاقة الموضع المغناطيسية :

عند التأثير بمجال مغناطيسى خارجى يدور مستوى الملف وتتوقف طاقة الموضع المغناطيسية على مقدار زاوية الميل θ بين اتجاه المجال المغناطيسى والعمودى على مستوى الملف .



شـــكل (٧ ــ ٧)

اذا كان T هو الازدواج المؤثر على المغناطيس الجزيئى عندما تؤثر بمجال مغناطيسى H يكون

$$T = MH \sin\Theta$$

حيث θ هى زاوية الميل مع اتجاه المجال

اذا حركنا المغناطيس زاوية صغيرة θ يتغير الجهد المغناطيسى بمقدار

$$dV = T \, d\Theta$$

وبفرض اننا بدانا التاثير بالمجال عندما كان محور المغناطيس الجزيئى متعامدا مع المجال (اى ان مستوى المسار للالكترون فى اتجاه المجال) يكون الجهد المغناطيسى لادارة محور المغناطيس ليصنع زاوية Θ مع المجال

$$V = \int_{\frac{1}{2}\pi}^{\Theta} T \, d\Theta$$

$$= \int_{1\frac{1}{2}\pi}^{\Theta} MH \sin\Theta \, d\Theta = - MH \cos\Theta$$

ولكن

$$\cos\Theta = ml \cdot \frac{h}{2\pi} \quad L \text{ (orb.)} \qquad = ml / l$$

$$\therefore \; V = - M H ml \frac{h}{2\pi} \cdot L \text{ orb.}$$

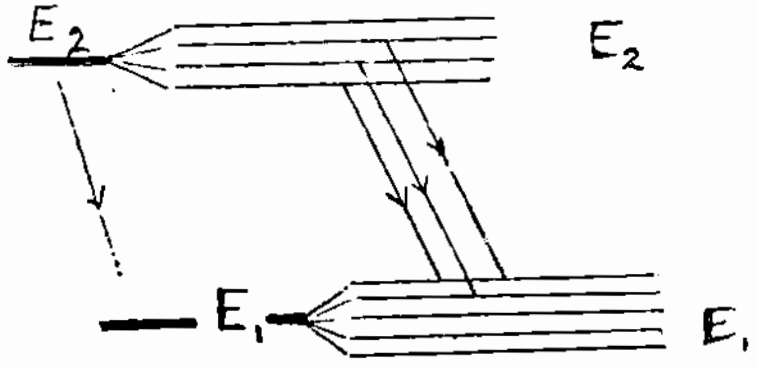
$$= + \frac{eh}{4\pi mc} \cdot H \cdot ml$$

$$V = B \cdot ml \cdot H$$

حيث B هو بوهر ماجنتون ، ml هو العدد الكمى المغناطيسى ولما كانت قيم ml اعداد صحيحة فقط يكون التغير فى الجهد المغناطيسى على مراحل ولايكون التغير متصلا .

ونتيجة لذلك ما يأتى : —

عند التأثير بمجال مغناطيسى خارجى على الالكترون فى ذرة ما فان كل مستوى من مستويات الطاقة يتحلل degenerates الى عدد من المستويات مما يتسبب عنها ظهور عدة خطوط طيفية مكان الخط الواحد الذى كان يميز مستوى الطاقة $E_2 - E_1 = hf$ قبل ادخال المجال المغناطيسى .



شكل (٧ — ٩)

وبالرغم من أن هذه النظرية قد فسرت عدداً من خطوط الطيف الدقيقة الا انها عجزت عن تفسير الجميع ولذلك بدأ التفكير فى حركة الالكترون مغزليا بالاضافة لحركته المداريه .

حركة الالكترون مغزليا Electron spin

حسب النظرية الكلاسيكية للكهرومغناطيسية ، اذا اديرت كره عليها شحنة منتظمة فى حركة مغزلية يكون لها عزم مغناطيسى اذ يمكن اعتبارها كأنها مغطاه بتيارات كهربائية ويكون لها ايضا كمية حركة زاوية بسبب كمية حركة المجال الكهرومغناطيسى المحيط بها .

وعلى هذا الاساس فرض أوهلنبك وجود سميت حركة الالكترونات حركة مغزلية اما موازية أو عكس موازية للمجال المغناطيسى .
parallel or anti parallel

ويمكن اثبات ان كمية الحركة الزاوية المصاحبة للحركة المغزلية هى

$$P_s = S \cdot \frac{h}{2\pi}$$

حيث S هو العدد الكمى المغزلى ويساوى $\pm \frac{1}{2}$ ويكون العزم المغناطيسى المصـــــاحب هو

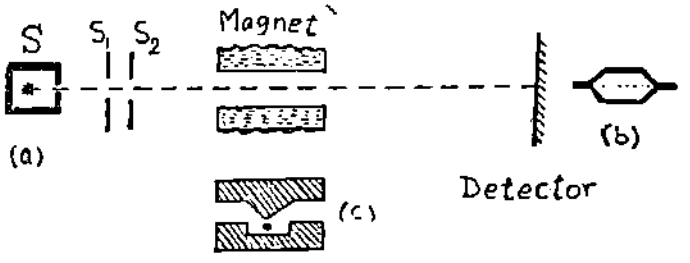
$$\frac{eh}{2\pi mc} \cdot S$$

وبادخال العدد الكمى المغزلى تكون حالة الالكترون قد عينت تماما باربعة اعداد كمية هى n , l , m_l , S

تحقيق وجود الحركة المغزلية للالكترون عمليا :

تجربة شتيرن وجيرلاخ Stern & Gerlach

تمرر حزمه من ذرات الفضـة المتعادلة ذات الطاقة الواحدة بين قطبى مغناطيسى قوى مفرق « diverging » غير منتظم .



شـــكل (٧ ــ ١٠)

وقد صممت الاقطاب بحيث تحرف الذرات التى تحتوى على عزم مغناطيسى .

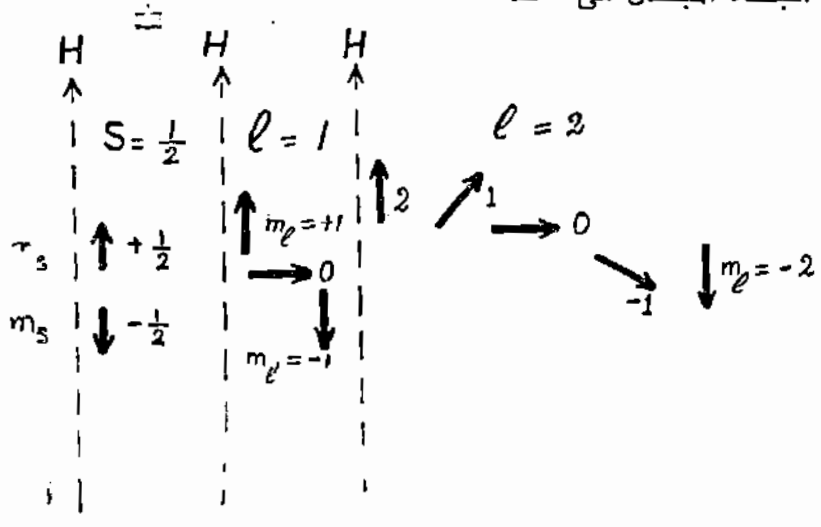
وجد أن عدد من هذه الذرات قد انحرف الى اعلى بينما انحرف الباقى الى أسفل وظهر الشعاع على حاجزا الوميض وكأنه اثنين منفصلين كما وجد أن الازاحه الى أعلى تساوى تماما الازاحه لأسفل .

ولما كانت ذرات الفضة هنا متعادلة فان هذا الانحراف قد نشأ عن الالكترون الوحيد فى المسار الخارجى.single-valence electron فالتجربة تثبت أن تركيب هذه الالكترونات ليست واحدة بدليل الاختلاف فى اتجاه الانحراف .

وبفرض الحركة المغزلية للالكترون يمكن اعتبارها كثنائى قطب dipole يدور فى الاتجاه الموجب أو فى الاتجاه السالب حول المجال المغناطيسى . parallel or anti-parallel

وبذلك يؤثر المجال المفرق على الالكترونات بقوة تعتمد فى اتجاهها على اتجاه الحركة المغزلية للالكترون وبالتالى فهو ينحرف اما الى أعلى او الى أسفل .

وقد امكن اثبات بالتجربة أن مركبه الحركة الزاوية المغزلية للالكترون فى اتجاه المجال هى : —



شكل (٧ — ١١)

$$P_{SH} = S \frac{h}{2\pi} \; ; \; S = \pm ½$$

ومن نتائج هذه التجربة أيضا اثبات فكرة كمية الفراغ space quantization.

مبــدا باولى : Pauli exclusion principle

تعالج جميع الحالات السابقة حالة جسيم واحد فى المجموعة مثلا الكترون واحد فى مسار حول نواه . ولكن ليست هذه هى الحالة العامة

فى حالة الذرة متعددة الالكترونات يعالج كل الكترون على حده ثم تجمع الحلول للحصول على حل عام . وتكون طاقة الذرة هى مجموع طاقات الالكترون فى حالاتها المختلفة . ولما كان هناك عددا من الالكترونات فقد وجد باولى انه **لايمكن لاكثر من الكترون واحد ان يكون على حالة كمية واحدة .** اى انه **لايمكن لأى الكترونين ان يشتركا فى نفس الاعداد الكمية الاربعة** n, l, m, s وهذا يعنى أن مستوى الطاقة الأول يشغله الكترونان فقط $S = \pm ½$ اذا وجد اكثر من الكترونين فى الذرة فان الثالث يأخذ مكانه فى مستوى الطاقة الاعلى وبعد أن يتم شغل هذا المستوى أيضا ننتقل للمستوى التالى وهكذا .

ومن الجدير بالذكر ان مبدأ باولى قد تم اكتشافه قبل تطور ميكانيكا الكم والتى اثبتته فيما بعــد .

الجــدول الدورى : Shells and subshells :
The periodic table :

اعتبر ذرة متعادلة بها عدد Z من الالكترونات فى مستويات الطاقة المنخفضـــة lowest states

اول الكترونين يشغلان 1 S وهى الحالة الكمية الاولى التى يعرفها

$$(n = 1 ; l = o ; m_l = o , S = \pm ½)$$

وباعتبار مبدأ باولى لايجوز أن يتواجد فى هذه الحالة اكثر من هذين الالكترونين . ولكن يمكن للالكترونات أن توجد على مستويات الطاقة الاعلى $n > 1$

تكون الالكترونات التى يكون لها نفس العدد الكمى n مايسمى صدفه Shell .

تنقسم كل صدفه shell الى تحت صدفات subshells حسب قيمة l **وعدد الالكترونات التى توجد فى كل** subshell **تحت** صدفه هو $Nl = 2 (2 l + 1)$ لأن ml تأخذ القيم

$$— l, — (l — 1) \ . \ . \ . \ ; — 1, 0, + 1, \ . \ . \ . + l$$

وهذه تعطى عدد $(1 + 2 l)$ قيما مختلفة لقيم ml المختلفة وبما أن فى كل حالة قيمة $S = \pm ½$ لذلك تكون عدد الالكترونات الكلية فى الـ (subshell) تحت صدفه هو $2 (2 l + 1)$

«S = 2 ; p = 6 ; d = 10 ; f = 14 . . . . »

عدد الالكترونات الكلى الذى يوجد فى الصدفه shell **هو** $2 n^2$

ونحصل على هذه القيمة بتجميع الكترونات الـ sub shells تحت الصدفات لجميع قيم l

$$\therefore \ Nn = \sum_{l=o}^{l = n - 1} Nl$$

$$= \sum_{l = o}^{n - 1} 2 (2l + 1) = 4 \sum_{o}^{n - 1} l + 2 \sum_{o}^{n - 1} 1$$

لكن المتسلسله

$$\sum_{o}^{n-1} 1 = 0 + 1 + 2 + \ldots + (n-1)$$

وبما أن عدد المتسلسلة n ومتوسط قيمة الحد $\frac{n-1}{2}$ يكون مجموع المتسلسله هو

$$\sum_{o}^{n-1} 1 = n \left(\frac{n-1}{2} \right)$$

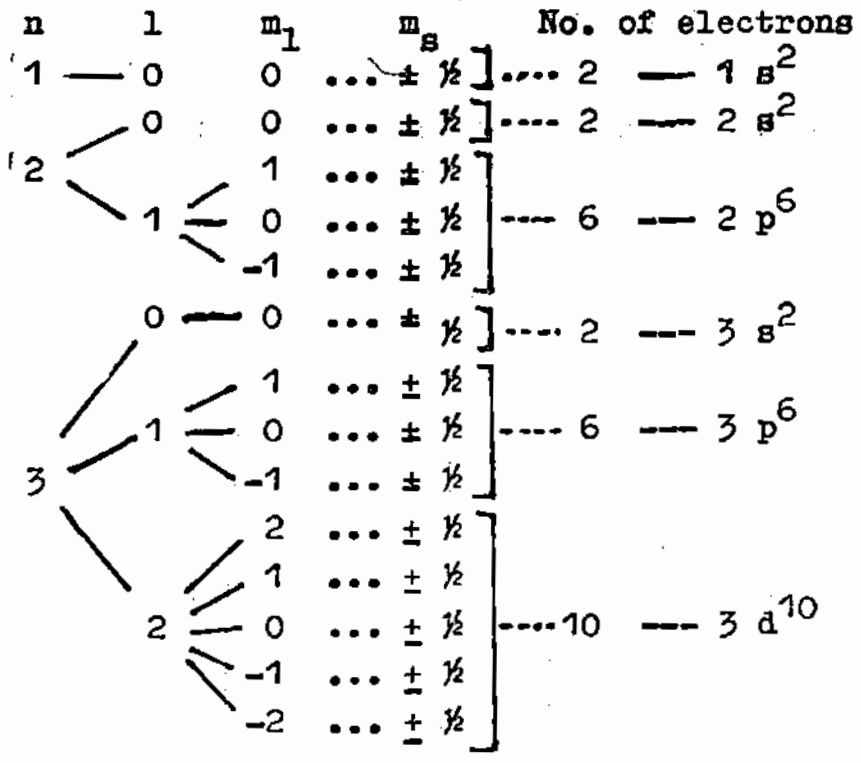
ايضا

$$\sum_{o}^{n-1} 1 = n \times 1$$

وبالتعويض فى معادلة Nn :

$$\therefore \quad Nn = 4 \frac{n(n-1)}{2} + 2n = 2n^2$$

ويبين الجدول الآتى اعداد الالكترونات فى مستويات الطاقة المختلفة : ـ



شـــكل (٧ ــ ١٢)

وبترتيب العناصر حسب اعدادها الذرية اى حسب عدد الالكترونات الموجودة بكل ذرة نحصل على مايسمى **بالجدول الدورى**

اذا بدانا بالايدروجين $Z = 1$ ويشغل الالكترون الوحيد هنا المستوى الاول $n = 1$ ويكون رمز الالكترون هو ى $1S^1$ بالنسبة للهيليوم يوجد الكترونين $1S^2$ ويصبح مستوى الطاقة الاول $n = 1$ عندئذ مشبعا اى لايقبل اى الكترون اضافى ويكون شكل الدالة الموجبه Ψ فى هذه الحالة كرى تقريبا ولذلك لايقبل الهيليوم الاتحاد مع اى عنصر آخر

(inert gas) ولذلك يسمى خامل ، وكذلك الحال كلما امتلات احد مستويات الطاقة عن آخرها فاننا نصل الى عنصر خامل ، التالى بعد الهيليوم هو النيون ويحتوى على (1s2 + 2s2 + 2 p 6) ١٠ الكترونات لكل ذرة ، والتالى هو الارجون ويحتوى ٢٨ ويطلق عادة على الأغلفة الأولى الحروف

K ;	L ;	M ;	N ;
(n = 1)	(n = 2)	(N = 3)	(n _ 4)

الجدول الدورى

N	M			L		K		
	3 d l = 2	3 p l = 1	3 s l = 0	2 p l = 1	2 s l = 0	1 s l = 0		
First shost perisd						1	H	1
						2	He	2
					1	2	Li	3
					2	2	Be	4
				1	2	2	B	5
				2	2	2	C	6
				3	2	2	N	7
				4	2	2	O	8
				5	2	2	F	9
				6	2	2	Ne	10
second shost per.od			1	6	2	2	Na	11
			2				Mg	12
		1	2	Neon core			Al	13
		2	2				Si	14
		3	2				P	15
							S	16
							Cl	17
							A	18