الباب الثامن

الذرة متعددة الإلكترونات The many electron atom

نموذج المتجهات للذرة The Vector model

لأى إلكترون يدور حول النواة كمية حركة زاوية $\frac{\ell h}{2\pi}$ حيث ℓ كمية متجهة تأخذ القيم $0 , 1 , 2 , \ldots$

وله أيضا كمية حركة زاوية مغزلية $\frac{s h}{2\pi}$ حيث $S = \pm 1/2$. تكون محصلة كمية الحركة الزاوية للمتجهين ℓ & S هى :

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

$$\therefore \; j = \ell \pm 1/2$$

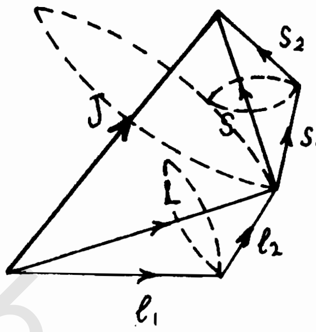
أى إنه لكل قيمة من قيم ℓ يوجد قيمتان لمحصلة كمية الحركة الزاوية j . عند وجود مجال مغنطيسى تميل هذه المتجهات بتأثير المجال بحيث تصنع مساقطها علي اتجاه المجال (الأعداد الكمية المغنطيسية m_ℓ , m_S) أعدادا صحيحة أو نصف صحيحة integers or half integers

الربط بين الإلكترونات electron coupling :

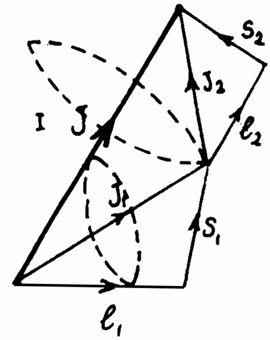
الفعل البينى للإلكترون فى الذرة متعددة الإلكترونات يحدد صفات التركيب الإلكترونى electron configuration ، وبالتالى يحدد مستويات الطاقة فى الذرة .

يوجد نوعان من الربط (طريقتان للربط) . شكل (٨ - ١)

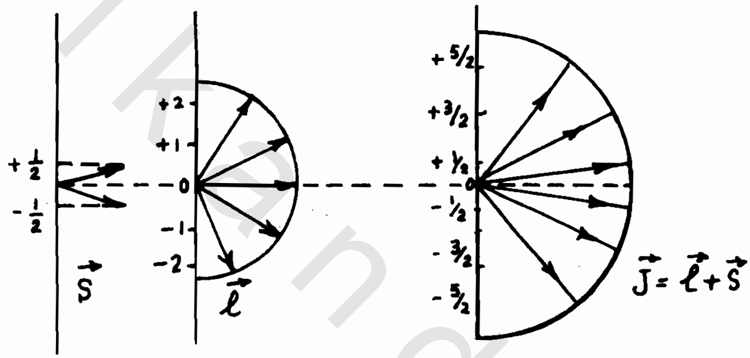
١ - نربط أولا بين متجهات ℓ للإلكترونات المختلفة فنحصل على $L = \Sigma_i \ell_i$



L - S coupling



J - J . coupling



شكل (٨ – ١)

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

فإذا حصلنا L & S نحصل على المتجهة J حيث :

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

ويسمى هذا الربط بربط L - S L - S coupling

٢ – إذا حصلنا متجهات $\vec{\ell}$, $\vec{S}$ لكل إلكترون على حدة لنحصل على :

$$\vec{j_1} = \vec{\ell_1} + \vec{S_1} \quad ; \quad \vec{j_2} = \vec{\ell_2} + \vec{S_2} \; , \ldots$$

ثم نحصل المتجهات $\vec{j}$ لجميع الإلكترونات حيث تسمى هذه الطريقة بـ « Russels - Saunders coupling »

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

وتوجد طرق أخرى لتحصيل هذه المتجهات ولكن الطريقة الأكثر استعمالا هى طريقة جمع المتجهات S & L .

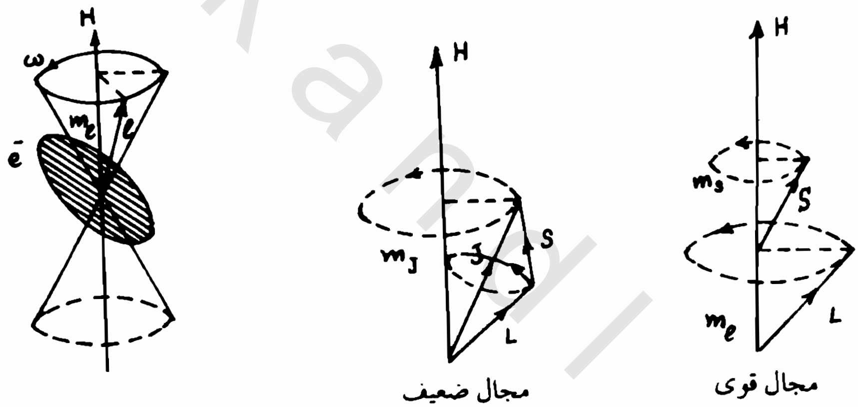
حركة إلكترون الذرة فى مجال مغنطيسى : Larmor precession :

إذا أثرنا بمجال مغنطيسى على ذرة ما فإن محاور حركة الإلكترونات تدور حول المجال بسرعة زاوية ω_L تساوى حسب النظرية الكهرمغنطيسية :

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

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

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



شكل (٨ - ٢)

نعتبر الان ثلاث حالات : [انظر شكل (٨ - ٢)]

أ - **فى ذرة معزولة** يكون المتجه J ثابت الاتجاه والمقدار ، ولكن يدور كل من S , L حول المتجه L وذلك بسبب المجال المغنطيسى الذاتى لحركة الإلكترون ، والذى يسبب ذلك هو الفعل البينى المغزلى المدارى spin - orbit interaction

ب - فى وجود مجال مغنطيسى ضعيف :

تستمر حركة L , S حول J ولكن يدور المتجه J أيضا حول اتجاه المجال المغنطيسى H ويوصف عادة الإلكترون فى هذه الحالة بالأعداد الكمية الآتية : n , ℓ, j , m_j .

جـ - فى وجود مجال مغنطيسى قوى :

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

وتوصف حالة الإلكترون عندئذ بالأعداد الكمية n , ℓ , m_ℓ , m_S

تأثير المجال المغنطيسى على مستويات الطاقة فى الذرة :

نعتبر أولا إلكتروناً واحداً ممن فى الذرة . حركته المدارية تكسبه عزم مغنطيسيا m_ℓ ويكافىء فى تأثيره مغنطيس يتعامد محوره مع مستوى المدار للإلكترون :

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

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

للإلكترون أيضا كمية حركة زاوية :

$$P_\ell = m v r$$

وبحذف السرعة v من المعادلتين السابقتين نحصل على :

$$\therefore \overrightarrow{M_\ell} = - \frac{e}{2mc} . \overrightarrow{P_\ell}$$

حيث يكون المتجهان $\overrightarrow{P_\ell}$ ، $\overrightarrow{M_\ell}$ متعاكسين اتجاها لأن الإلكترون شحنة سالبة .

عندما ندخل فى الاعتبار الحركة المغزلية للإلكترون نجد حسب النظرية الكهرمغنطيسية عزما مغنطيسيا M_S مصاحبا لهذه الحركة المغزلية كذلك كمية حركة زاوية P_S ويمكن إثبات أن

$$\overrightarrow{M_S} = - \frac{e}{mc} \overrightarrow{P_S}$$

ويلاحظ هنا أن النظرية تعطى عزما مغنطيسيا للحركة المغزلية يعادل ضعف العزم المغنطيسى الناشىء عن الحركة المدارية نفرض أننا أثرنا بمجال مغنطيسى H فى اتجاه Z مثلا تكون مركبتا P_ℓ ، P_S فى اتجاه المجال هما P_{SH} ، $P_{\ell H}$ ويكون متوسط العزم المغنطيسى فى اتجاه المجال هو :

$$M = - \frac{e}{2mc} \left(P_{\ell H} + 2 P_{sH}\right)$$

عندما يكون هناك عدد كبير من الإلكترونات فى الذرة الواحدة يكون هذا العزم المتوسط فى اتجاه H هو :

$$\overrightarrow{M} = - \frac{e}{2mc} \left(\Sigma P_{\ell H} + 2 \Sigma P_{sH}\right)$$

إذا كان هذا العزم المتوسط فى اتجاه المجال المغنطيسى فإن الذرة تكون بارا مغنطيسية paramagnetic .

إذا كانت الحركة المغزلية الإلكترونية فى الذرات المختلفة فى المادة تترتب متراصة فى اتجاه المجال المغنطيسى كانت هذه المادة فيرومغنطيسية Ferro-magnetic .

نظرية الطاقة المغنطيسية : Theory of magnetic energy

عند التأثير بمجال مغنطيسى H علي مغنطيس عزمه M يكون للمغنطيس طاقة موضع تساوى $- MH \cos \theta$ حيث θ هى الزاوية بين M , H فى حالة ذرة متعددة الإلكترونات يكون التغير فى مستوى الطاقة الذرية الناشىء عن المجال المغنطيسى هو :

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

حيث

$$\overline{M} = M \cos \theta$$

وتساوى مركبة العزم المغنطيسى فى اتجاه H

$$\therefore \Delta E_H = \frac{e H}{2 m c} \Sigma (P_{\ell h} + 2 P_{Sh})$$

عندما يكون المجال قويا تتعرف حالة الإلكترونات بالأعداد الكمية n , m_ℓ , m_s وتكون مركبتا كمية الحركة الزاوية المدارية والمغزلية P_{SH} ، $P_{\ell H}$ على الترتيب فى اتجاه المجال هما:

$$P_{\ell H} = m_\ell \cdot \frac{h}{2\pi}$$

$$P_{SH} = m_S \cdot \frac{h}{2\pi}$$

ويكون عندئذ التغير فى الطاقة المغنطيسية هو :

$$\Delta E_H = \frac{eh}{4\pi mc} \Sigma (m_\ell + 2 m_S) . H$$

ويتم الجمع Σ على جميع إلكترونات الذرة .

إذا كان مستوى الطاقة هو E_n قبل التأثير بالمجال ، ثم أصبح E_H بعد المجال فإن :

$$\Delta E = E_H - E_n$$

$$\therefore E_H = E_n + \frac{eh}{4\pi mc} \Sigma (m_\ell + 2 m_S)) . H$$

ولما كان تغير $(m_\ell + 2 m_S)$ دائما بأعداد صحيحة integral ، لذلك فإن كل مستوى أصلى واحد للطاقة الإلكترونية E_n ينقسم إلى عدد من المستويات E_H تميزها القيم الصحيحة $m_\ell + 2 m_S$ ، والتى تأخذ القيم من $(\ell + 1)$ عندما تكون $m_s = + 1/2 \;\&\; m_\ell = 1$ إلى $- (\ell +1)$ عندما تكون $m_s = - 1/2 \;\&\; m_\ell = - 1$. وتبعد عن بعضها بمقادير متساوية من الطاقة equally spaced . الفرق بين أى مستويين متتاليين هو $B . H = \frac{eh}{4 \pi mc} . H$ أى حاصل ضرب بوهر ماجنتون في شدة المجال المغنطيسى.

فى حالة مغنطيسى قوى « تأثير زيمان المعتاد » :

إذا اعتبرنا مستويين من الطاقة E_1 ، E_2 يميزهما $n = 1$ ، $n = 2$ يكون تردد خط الطيف بينما هو : $\upsilon_0 = (E_2 - E_1 / h)$

انظر شكل (٨ – ٣)

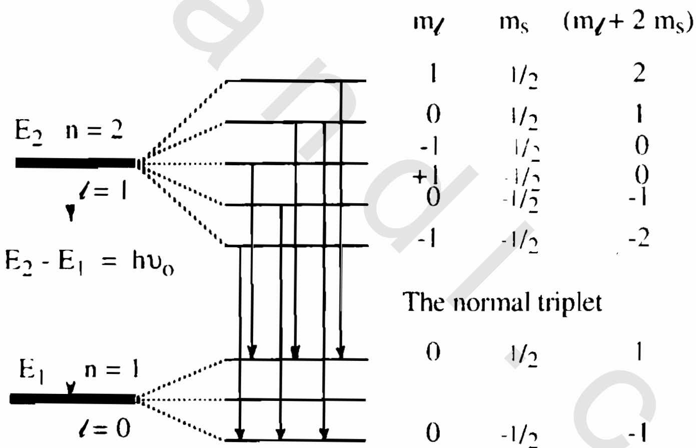
وعند التأثير بالمجال المغنطيسى يكون :

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

حيث : $\Delta m_l = m_l^* - m_l \ \& \ \Delta m_S = m_s^* - m_S$

(النجمة هنا تعنى وجود المجال المغنطيسى)

$$\therefore h\upsilon^{\prime} = h\upsilon + \frac{eh}{4\pi mc} (\Delta m_l + 2 \Delta m_S) . H$$



شكل (٨ – ٣)

$$\therefore \upsilon^{\prime} = \upsilon + \frac{eH}{4 \pi me} (\Delta m_l + 2 \Delta m_S)$$

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

$$\Delta \ell = \pm 1 \ , \ \Delta (m_\ell) = \pm 1 \text{ or } O \ ; \Delta \ m_S = 0$$

∴ الترددات الممكنة عند وجود المجال هى :

(i) $\Delta M = 0 \qquad \therefore \upsilon^1 = \upsilon$

(ii) $\Delta M = -1 \qquad \therefore \upsilon^1 = \upsilon + \dfrac{eH}{4\pi \, mc}$

(iii) $\Delta M = +1 \qquad \therefore \upsilon^1 = \upsilon - \dfrac{eH}{4\pi \, mc}$

وهذا يدل على أن الخط الواحـد υ قد انقسم إلى ثلاثة تسمى بالثلاثى المعتاد Normal triplet ، وهذا يفسر تأثير زيمان المعتاد Normal Zeeman effect فى حالة المجالات القوية .

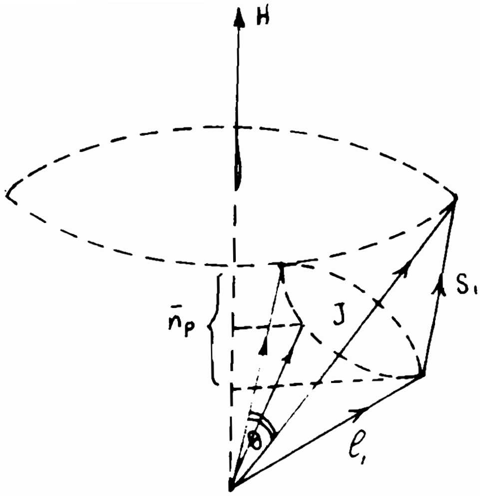
أثير زيمان الشاذ :

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

فى حالة المجال المغنطيسى الضعيف يستمر الفعل البينى المدارى المغزلى ، ويكون العدد الكمى J مناسبا للإستعمال فى هذه الحالة spn - obit interaction . شكل (٨-٤)

. تتحدد الطاقة المغنطيسية بالقيم المتوسطة لكميات الحركة الزاوية المدارية والمغزلية فى اتجاه المجال المغنطيسى . مركبات المتجهات (ℓ ؛ S) لكل إلكترون فى اتجاه عمودى على المحصلة J تتلاشى ، حيث إن الشكل من ℓ ، S يدور حول J بالفعل البينى اللف المدارى .

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



شكل ٨ - ٤

إذا كان M هو العدد الكمى الكلى المغنطيسى Total magnetic quantum number

وهو يتناسب مع $\cos\theta$ حيث θ هى الزاوية بين اتجاه المحصلة J مع المجال H فإن :

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

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

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

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

حيث : $g = \Sigma\ g_1 + \Sigma\ g_2$

وبذلك نحصل على طاقة مستوى معين ، J مثلا

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

حيث E_{HJ} . E_{OJ} هما طاقتا المستوى J فى وجود وفى عدم وجود المجال H على الترتيب .

من المعادلة السابقة يظهر أنه فى حالة التأثير بمجال مغنطيسى ضعيف ينقسم مستوى الطاقة J إلى عدد من المستويات تفصل بينهما قيم متساوية من الطاقة . ويتوقف

العددعلى القيم المختلفة التى تأحذها M .

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

إذا اعتبرنا مستويين للطاقة J_1 , J_2 فإن :

$$E_{HJ1} = E_{OJ1} + \frac{eh}{4 \pi m c} H \; g_1 M_1$$

$$E_{HJ2} = E_{OJ2} + \frac{eh}{4 \pi m c} H \, g_2 \; M_2$$

وبالطرح وبالقسمة على hc لإيجاد الأعداد الموجية :

$$\frac{1}{hc} (E_{JH2} - E_{HJ1}) = \frac{1}{hc} (E_{OJ2} - E_{OJ1}) + \frac{eH}{4 \pi m c^2} (g_2 M_2 - g_1 M_1)$$

or

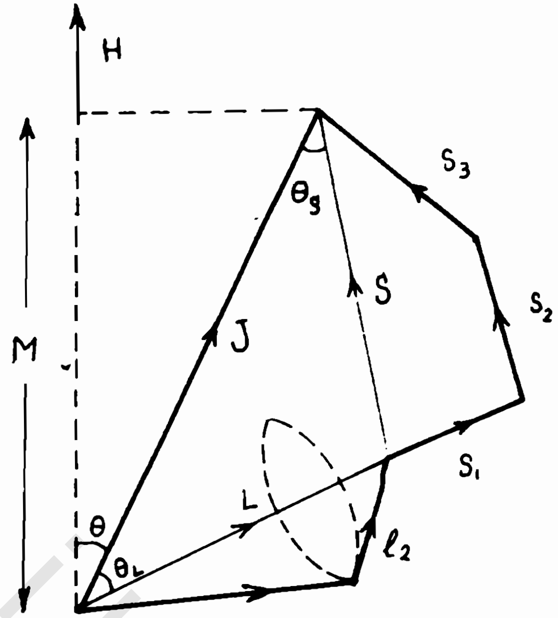
$$\bar{\upsilon} = \bar{\upsilon}_0 + (g_2 M_2 - g_1 M_1) \, . L$$

حيث L تساوى $\dfrac{eH}{4 \pi m c^2}$

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

ويخضع المقدار بين القوسين $(g_2 M_2 - g_1 M_1)$ إلى قاعدة الاختيار Selection rule .

$$\Delta M = M_2 - M_1$$
$$= 0 \text{ or } 1$$



شكل (٨ – ٥)

حساب معامل لاندى للانقسام :

اعتبر رابطة LS في مجال مغنطيسى ضعيف . يبين شكل (٨ – ٥) حالة ذرة ذات ٣ إلكترونات حيث $\ell_3 = 0$

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

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

مجموع مساقط المتجهات ℓ في اتجاه المجال H هي نفسها مسقط المتجه L في اتجاه H أي أن :

$$\Sigma\ \ell_H = L \cos\ \theta_L\ \ \cos\ \theta$$

حيث θ_L هى الزاوية بين (J , L)

، θ هى الزاوية بين (J , H)

بالمثل بالنسبة للمتجهات S

$$\Sigma\ S_H = S\ \cos\theta_S\ \ \cos\theta$$

حيث θ_S هى الزاوية بين (J , S)

من هندسة الشكل :

$$M = J \cos \theta$$

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

$$L^2 = J^2 + S^2 - 2\,J\,S \cos \theta_S$$

$$\Sigma \ell_H = \frac{M}{2J^2}\left(J^2 + L^2 - S^2\right)$$

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

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

$$\Sigma P_{\ell H} = \frac{h}{2\pi}\;\Sigma \ell_H$$

$$\Sigma p_{SH} = \frac{h}{2\pi}\;\Sigma S_H$$

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

$$\Sigma P_{\ell H} + 2\Sigma P_{SH}$$

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

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

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

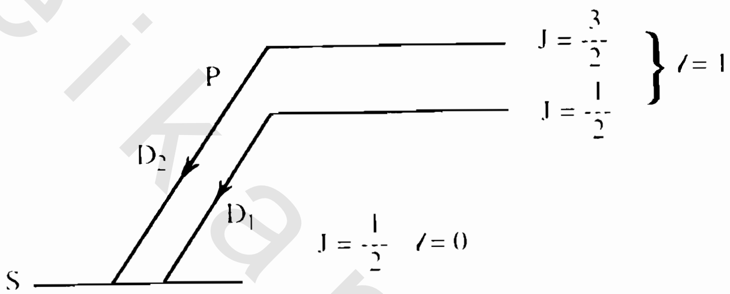
حيث g هو ثابت لاندى للانقسام ويعطى بالمقدار :

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

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

حساب تأثير زيمان الشاذ لخطى الصوديوم :

يظهر فى طيف الصوديوم خطان D_1 ، D_2 فى اللون الأصفر $5896\ A^\circ$ ، 5890 A وقد أظهر التحليل الطيفى أنهما ناشئان عن انتقال الإلكترون من p - state حيث الأعداد الكمية الداخلية هى $\ell = 1$, $J = 1/2$, $J = 3/2$ إلى الحالة S (S - state) حيث الأعداد الكمية هى $j = 1/2$ ، $\ell = 0$ (كما فى شكل ٨ – ٦)



شكل (٨ – ٦)

أولا نحسب قيم g لكل من المستويات الثلاثة :

١ – $g_1 = 2 \quad \therefore \quad j = 1/2 \ , \ \ell = 0$

٢ – $j = 1/2 \ , \ \ell = 1$

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

$$\therefore \quad g_2 = 2/3$$

٣ – $\therefore \quad g_3 = 4/3 \quad j = 3/2 \ . \ \ell = 1$

لإيجاد مواضع خطوط الطيف الجديدة فى مجال مغنطيسى ضعيف نكون جدولا كما يأتى :

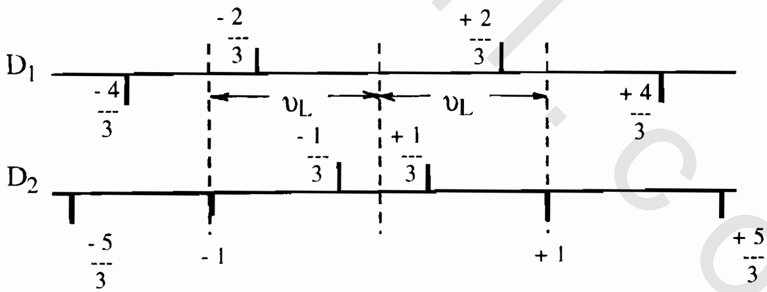
D_1 transition	g = factor	M = - 1/2 M = + 1/2
$\ell = 1$ $j = 1/2$ $\ell = 0$ $j = 1/2$	$g_2 = 2/3$ $g_1 = 2$	g M = - 1/3 + 1/3 g M = - 1 + 1

D_2 transition	g = factor	-3/2 -1/2 1/2 3/2
$\ell = 1$ $j = 3/2$ $\ell = 1$ $j = 1/2$	$g_3 = 4/3$ $g_1 = 2$	-2 -2/3 +2/3 +2 -1 +1

شكل (٨ – ٧)

$\Delta M = 1$ selection rules

$\Delta M = \pm 0$



شكل (٨ – ٨)

ويبين شكل (٨ – ٨) انقسام خطى طيف الصوديوم فى مجال مغنطيسى ضعيف .