

## الباب الثامن

الذرة متعددة الإلكترونات The many electron atom

نموذج المتجهات للذرة The Vector model

لأي إلكترون يدور حول النواة كمية حركة زاوية  $\frac{\ell h}{2\pi}$  حيث  $\ell$  كمية متجهة تأخذ

القيم  $0, 1, 2, \dots$

وله أيضا كمية حركة زاوية مغزلية  $\frac{s h}{2\pi}$  حيث  $S = \pm 1/2$ . تكون محصلة كمية

الحركة الزاوية للمتجهين،  $S$  & هي :

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

$$\therefore J = \ell \pm 1/2$$

أى إنه لكل قيمة من قيم  $\ell$  يوجد قيمتان لمحصلة كمية الحركة الزاوية  $J$ . عند وجود

مجال مغنطيسي تميل هذه المتجهات بتأثير المجال بحيث تصنع مساقطها على اتجاه

المجال (الأعداد الكمية المغنطيسية  $m_r, m_s$ ) أعدادا صحيحة أو نصف صحيحة

integers or half integers

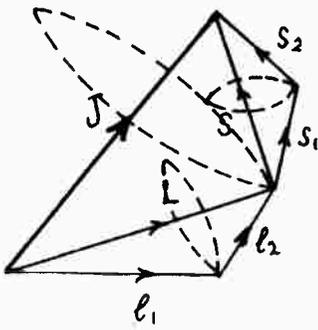
الربط بين الإلكترونات electron coupling :

الفعل البيني للإلكترون في الذرة متعددة الإلكترونات يحدد صفات التركيب الإلكتروني

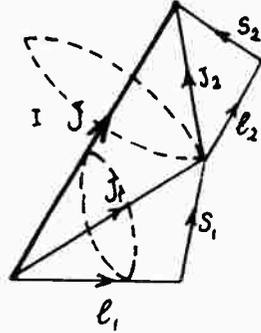
electron configuration، وبالتالي يحدد مستويات الطاقة في الذرة.

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

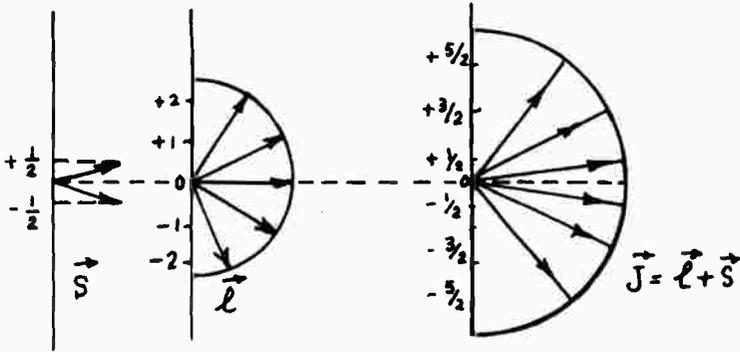
$$L = \sum_i \ell_i \quad ١ - \text{نربط أولا بين متجهات } \ell \text{ للإلكترونات المختلفة فنحصل على}$$



L - S coupling



J - J . coupling



شكل ( ٨ - ١ )

$$S = \sum_i S_i$$

وبالمثل بالنسبة للمتجهات s فتكون المحصلة

فإذا حصلنا S & L نحصل على المتجهة J حيث :

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

ويسمى هذا الربط بربط L - S

٢- إذا حصلنا متجهات  $\vec{l}$  ,  $\vec{s}$  لكل إلكترون على حدة لنحصل على :

$$\vec{j}_1 = \vec{l}_1 + \vec{s}_1 \quad ; \quad \vec{j}_2 = \vec{l}_2 + \vec{s}_2 \quad , \dots$$

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

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

« Saunders coupling

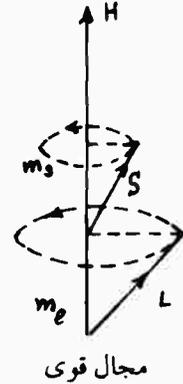
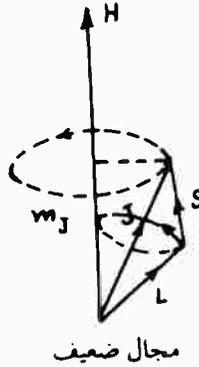
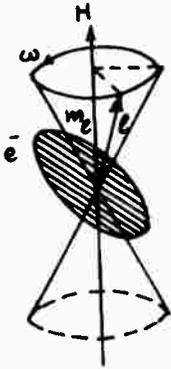
وتوجد طرق أخرى لتحصيل هذه المتجهات ولكن الطريقة الأكثر استعمالاً هي طريقة جمع المتجهات S & L .

**حركة إلكترون الذرة في مجال مغنطيسي : Larmor precession :**  
 إذا أثرتنا بمجال مغنطيسي على ذرة ما فإن محاور حركة الإلكترونات تدور حول المجال بسرعة زاوية  $\omega_L$  تساوي حسب النظرية الكهرمغنطيسية :

$$\omega_L = \frac{e H}{2 m c}$$

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

$$f_L = \frac{e H}{4 \pi m c}$$



شكل ( ٨ - ٢ )

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

١ - في ذرة معزولة يكون المتجه L ثابت الاتجاه والمقدار ، ولكن ينور كل من S ، L حول المتجه L وذلك بسبب المجال المغنطيسي الذاتى لحركة الإلكترون ، والذي 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 :  $n$  ,  $l$  ,  $m_l$  ,  $m_s$  .

### ج - فى وجود مجال مغنطيسى قوى :

. يتلاشى نسبيا أو يتضاعل تأثير الفعل البينى المغزلى المدارى فى وجود مغنطيسى قوى ، إذ يكون عندئذ مجال الإلكترون الذاتى صغير جدا نسبيا . ولذلك فإن المتجه  $J$  (محصول  $S L$ ) 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 مغنطيسى  $m_l$  ويكافىء فى تأثيره مغنطيس يتعامد محوره مع مستوى المدار للإلكترون :

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

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

للإلكترون أيضا كمية حركة زاوية :

$$P_l = m v r$$

ويحذف السرعة  $v$  من المعادلتين السابقتين نحصل على :

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

حيث يكون المتجهان  $\vec{M}_l$  ،  $\vec{P}_l$  متعاكسين اتجاهها لأن الإلكترون شحنة سالبة .  
عندما ندخل فى الاعتبار الحركة المغزلية للإلكترون نجد حسب النظرية الكهرمغنطيسية عزم مغنطيسى  $M_s$  مصاحبا لهذه الحركة المغزلية كذلك كمية حركة زاوية  $P_s$  ويمكن إثبات أن

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

ويلاحظ هنا أن النظرية تعطي عزمًا مغنطيسيا للحركة المغزلية يعادل ضعف العزم المغنطيسي الناشئ عن الحركة المدارية نفرض أننا أثرنا بمجال مغنطيسي H فى اتجاه Z مثلا تكون مركبتا  $P_S$  ،  $P_{SH}$  فى اتجاه المجال هما  $P_{SH}$  ،  $P_{SH}$  ويكون متوسط العزم المغنطيسى فى اتجاه المجال هو :

$$M = - \frac{e}{2mc} (P_{SH} + 2 P_{SH})$$

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

$$\vec{M} = - \frac{e}{2mc} \left( \sum P_{SH} + 2 \sum P_{SH} \right)$$

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

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

### نظرية الطاقة المغنطيسية : Theory of magnetic energy

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

$$\Delta E_H = - \vec{M} \cdot \vec{H} .$$

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

حيث

وتساوى مركبة العزم المغنطيسى فى اتجاه H

$$\therefore \Delta E_H = \frac{eH}{2mc} \sum ( P_{SH} + 2 P_{SH} )$$

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

$$P_{rH} = m_l \cdot \frac{h}{2\pi}$$

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

ويكون عندئذ التغير فى الطاقة المغنطيسية هو :

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

ويتم الجمع  $\Sigma$  على جميع إلكترونات الذرة .

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

$$\Delta E = E_H - E_n$$

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

ولما كان تغير  $( m_l + 2 m_s )$  دائما بأعداد صحيحة integral ، لذلك فإن كل

مستوى أعلى واحد للطاقة الإلكترونية  $E_n$  ينقسم إلى عدد من المستويات  $E_H$  تميزها القيم

الصحيحة  $m_l + 2 m_s$  ، والتي تأخذ القيم من  $( l + 1 )$  عندما تكون

$m_s = + 1/2$  &  $m_l = 1$  إلى  $( l + 1 )$  - عندما تكون  $m_s = - 1/2$  &  $m_l = - 1$  . وتبعد عن

بعضها بمقادير متساوية من الطاقة equally spaced . الفرق بين أى مستويين متتاليين هو

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

أى حاصل ضرب بوهر ماجنتون في شدة المجال المغنطيسى .

في حالة مغنطيسي قوى « تأثير زيمان المعتاد » :

إذا اعتبرنا مستويين من الطاقة  $E_2$  ،  $E_1$  يميزهما  $n = 2$  ،  $n = 1$  يكون تردد خط

$$\nu_0 = (E_2 - E_1 / h) \quad \text{الطيف بينما هو :}$$

انظر شكل ( ٣ - ٨ )

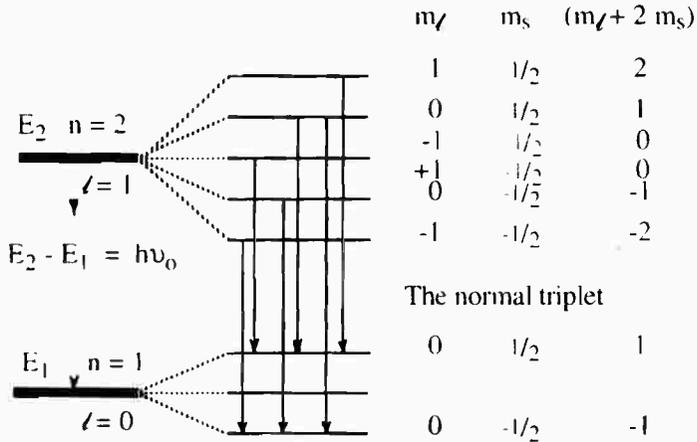
وعند التأثير بالمجال المغنطيسي يكون :

$$E_2^1 - E_1^1 = (E_2 - E_1) + \frac{eh}{4\pi mc} (m_l + 2 m_s) H$$

$$\Delta m_l = m_l^* - m_l \quad \& \quad \Delta m_s = m_s^* - m_s \quad \text{حيث :}$$

( النجمة هنا تعنى وجود المجال المغنطيسى )

$$\therefore h\nu^1 = h\nu + \frac{eh}{4\pi mc} (\Delta m_l + 2 \Delta m_s) . H$$



شكل ( ٣ - ٨ )

$$\therefore \nu^1 = \nu + \frac{eH}{4\pi mc} (\Delta m_l + 2 \Delta m_s)$$

وتعطي قاعدة الاختيار selection rule الشرط اللازم ، لكي يقفز الإلكترون من

المستوى المرتفع للمنخفض وهذه هي : -

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

∴ الترددات الممكنة عند وجود المجال هي :

$$(i) \Delta M = 0 \quad \therefore \nu^1 = \nu$$

$$(ii) \Delta M = -1 \quad \therefore \nu^1 = \nu + \frac{eH}{4\pi mc}$$

$$(iii) \Delta M = +1 \quad \therefore \nu^1 = \nu - \frac{eH}{4\pi mc}$$

وهذا يدل على أن الخط الواحد  $\nu$  قد انقسم إلى ثلاثة تسمى بالثلاثي المعتاد

Normal triplet ، وهذا يفسر تأثير زيمان المعتاد Normal Zeeman effect في حالة المجالات القوية .

### أثير زيمان الشاذ :

أما في حالة المجالات الضعيفة ، فقد وجد أن الخط الواحد ينقسم إلى عدد أكبر من

الخطوط ، وسمى هذا بتأثير زيمان الشاذ Anomalous Zeeman's effect .

في حالة المجال المغنطيسي الضعيف يستمر الفعل البيئي المداري المغزلي ، ويكون

العدد الكمي  $J$  مناسباً لـ spin - orbit interaction للإستعمال في هذه الحالة . شكل (٨-٤)

تتحدد الطاقة المغنطيسية بالقيم المتوسطة لكميات الحركة الزاوية المدارية والمغزلية في

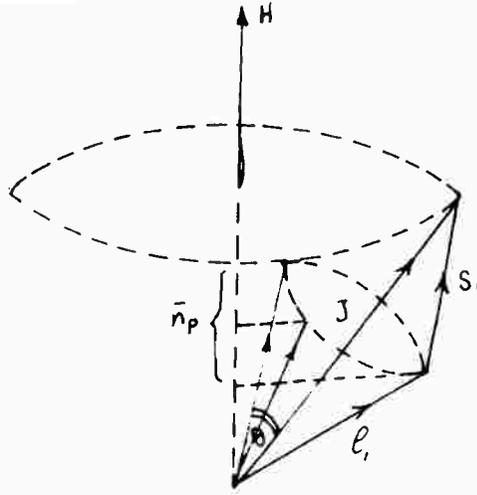
اتجاه المجال المغنطيسي . مركبات المتجهات  $( S ; l )$  لكل إلكترون في اتجاه عمودي على

المحصلة  $J$  تتلاشى ، حيث إن الشكل من  $l$  ،  $S$  يدور حول  $J$  بالفعل البيئي اللف المداري .

∴ مركبات  $l$  ،  $S$  في اتجاه  $J$  هي التي يكون لها التأثير فقط ، وتعطي مركبات هذه

المركبات في اتجاه المجال  $H$  القيم المتوسطة لمركبات كمية الحركة الزاوية الالكترونية في

اتجاه المجال المغنطيسي .



شكل ٨ - ٤

إذا كان  $M$  هو العدد الكمي الكلي المغنطيسي Total magnetic quantum number

وهو ينتاسب مع  $\cos \theta$  حيث  $\theta$  هي الزاوية بين اتجاه المحصلة  $J$  مع المجال  $H$  فإن :

$$\bar{P}_{LH} = g_1 M \frac{h}{2\pi}$$

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

حيث  $g_1$  و  $g_2$  هي مقادير ثابتة ( ثوابت التناسب ) ولا تتوقف على قيمة  $M$ . وبالتجميع

على كل الكترونات الذرة فإن :

$$\Sigma \bar{P}_{LH} + 2 \Sigma \bar{P}_{SH} = g M \frac{h}{2\pi}$$

$$g = \Sigma g_1 + \Sigma g_2 \quad \text{حيث :}$$

وبذلك نحصل على طاقة مستوى معين ،  $J$  مثلاً

$$E_{HJ} = E_{0J} + \frac{eh}{4\pi mc} g MH$$

حيث  $E_{0J}$  ،  $E_{HJ}$  هما طاقنا 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

العدد على القيم المختلفة التي تأخذها  $M$ .

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

. splitting factor

إذا اعتبرنا مستويين للطاقة  $J_1, J_2$  فإن :

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

$$E_{HJ2} = E_{OJ2} + \frac{eh}{4\pi mc} H g_2 M_2$$

وبالطرح وبالقسمة على  $hc$  لإيجاد الأعداد الموجية :

$$\frac{1}{hc} (E_{HJ2} - E_{HJ1}) = \frac{1}{hc} (E_{OJ2} - E_{OJ1}) + \frac{eH}{4\pi mc^2} (g_2 M_2 - g_1 M_1)$$

or

$$\nu = \nu_0 + (g_2 M_2 - g_1 M_1) \cdot L$$

$$\text{حيث } L \text{ تساوى } \frac{eH}{4\pi mc^2}$$

وتعطى المعادلة السابقة جميع خطوط زيمان للمستويين  $J_1, J_2$  عند وجود مجال

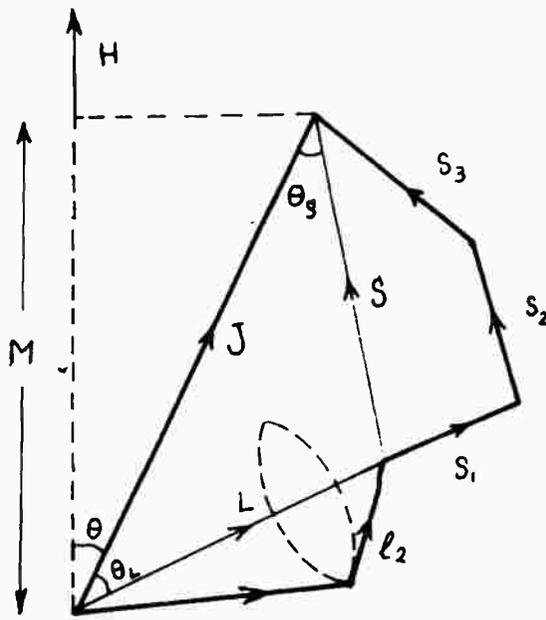
مغناطيسي ضعيف . ويلاحظ أن  $M_1$  تأخذ القيم من  $J_2 +$  إلى  $J_2 -$  وتأخذ  $M_2$  من  $J_1 +$

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 فى مجال مغنطيسى ضعيف . يبين شكل ( ٨ - ٥ ) حالة ذرة ذات

٢ إلكترونات حيث  $l_3 = 0$

يتوقف أطوال مساقط المتجهات  $s, l$  فى اتجاه المجال المغنطيسى H على شدة

المجال.

المركبات العمودية على L لكل من  $(l_1, l_2)$  تتلاشى عند تجميعها فى جميع

الأوضاع.

مجموع مساقط المتجهات  $l$  فى اتجاه المجال H هى نفسها مسقط المتجه L فى اتجاه

H أى أن :

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

حيث  $\theta_L$  هى الزاوية بين  $(J, L)$

$\theta$  , هى الزاوية بين  $(J, H)$

بالمثل بالنسبة للمتجهات S

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

حيث  $\theta_S$  هى الزاوية بين  $(J, S)$

من هندسة الشكل :

$$M = J \cos \theta$$

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

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

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

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

ونظرا لأن نموذج المتجهات للذرة يمثل بشكل ما كميات الحركة الزاوية ، لذلك تكون

مركبات كمية الحركة الزاوية المدارية والمغزلية فى اتجاه H هي :

$$\Sigma P_{\iota H} = \frac{h}{2\pi} \Sigma \iota_H$$

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

وباستبدال الأعداد الكمية  $J^2$  ،  $L^2$  ،  $S^2$  بالمقادير  $J(J+1)$  ،  $L(L+1)$  ،  $S(S+1)$

(  $S+1$  ) كما أثبتت النظرية الكمية ، نجد أن

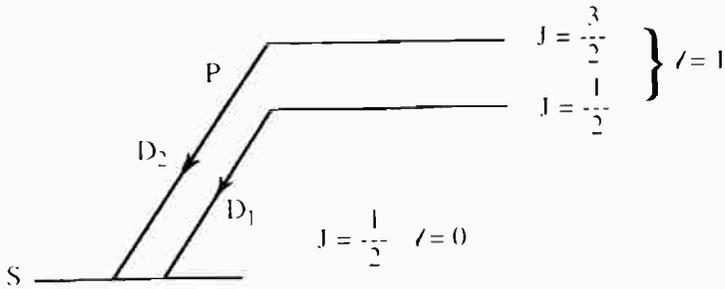
$$\begin{aligned} \Sigma P_{\iota H} + 2 \Sigma P_{S_H} &= \frac{Mh}{4\pi J(J+1)} [(3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1))] \\ &= \frac{Mh}{2\pi} \left[ \left( 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right) \right] \\ &= g \frac{Mh}{2\pi} \end{aligned}$$

حيث g هو ثابت لاندى للانقسام ويعطى بالمقدار :

$$\begin{aligned} g &= \left[ \left( 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right) \right] \\ &= 3/2 + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \end{aligned}$$

### حساب تأثير زيمان الشاذ لخطى الصوديوم :

يظهر فى طيف الصوديوم خطان  $D_1$  ،  $D_2$  فى اللون الأصفر  $5890$  ،  $5896 \text{ \AA}$  وقد أظهر التحليل الطيفى أنهما ناشئان عن انتقال الإلكترون من  $p$  - state حيث الأعداد الكمية الداخلية هي  $l = 1$  ،  $J = 1/2$  ،  $J = 3/2$  إلى الحالة  $S$  (  $S$  - state ) حيث الأعداد الكمية هي  $l = 0$  ،  $j = 1/2$  ( كما فى شكل ٨ - ٦ )



شكل ( ٨ - ٦ )

أولا نحسب قيم  $g$  لكل من المستويات الثلاثة :

$$g_1 = 2 \quad \therefore j = 1/2 , l = 0 \quad - ١$$

$$j = 1/2 , l = 1 \quad - ٢$$

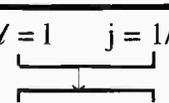
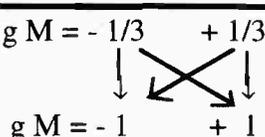
$$g_2 = 3/2 + \frac{1/2 \times 3/2 - 1 \times 2}{2 \times 1/2 \times 3/2}$$

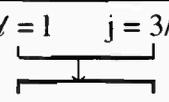
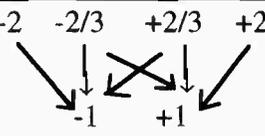
$$\therefore g_2 = 2/3$$

$$\therefore g_3 = 4/3 \quad j = 3/2 , l = 1 \quad - ٣$$

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

يأتى :

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

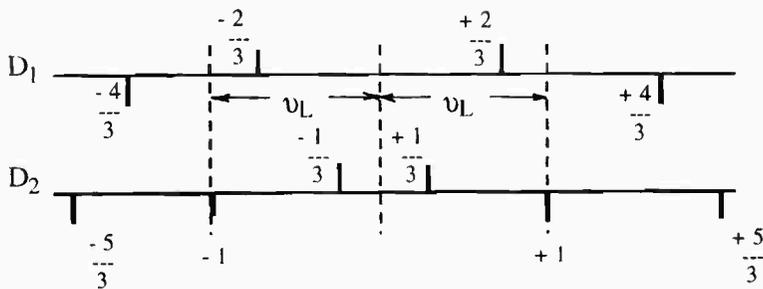
$D_2$ transition	$g = \text{factor}$	$-3/2 \quad -1/2 \quad 1/2 \quad 3/2$
$l = 1 \quad j = 3/2$ 	$g_3 = 4/3$	$-2 \quad -2/3 \quad +2/3 \quad +2$ 
$l = 1 \quad j = 1/2$	$g_1 = 2$	$-1 \quad +1$

شكل (٧ - ٨)

$$\Delta M = 1$$

selection rules

$$\Delta M = \pm 0$$



شكل (٨ - ٨)

ويبين شكل (٨ - ٨) انقسام خطي طيف الصوديوم في مجال مغنطيسي ضعيف .