307 ف

الفصل الخامس: (التركيب الدقيق لخطوط الطيف)

"Fine Structure of Spectral Lines"

م.د. عقيل هاشم حسين

الأعداد الكمية وحالة الإلكترون في الذرة

* عند تطبيق معادلة شرودنجر على حركة الإلكترون في الذرة، نجد أن الحالة الكمية أو دالة الموجة لهذا الإلكترون تتميز بأربعة أعداد كمية وهي كما يلي :-

* العدد الكمي الرئيسي (n) : ويحدد طاقة الإلكترون الكلية في الذرة ومعدل بعده عن النواة ويتخذ القيم $n = 1, 2, 3, \ldots$ ومع ازدياد قيمة هذا العدد تزداد طاقة الإلكترون.

* العدد الكمي المداري (l) : ويحدد هذا العدد الزخم الزاوي المداري للإلكترون في الذرة وحسب العلاقة التالية :-

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

ولقيمة معينة للعدد الكمي n هناك قيم للعدد الكمي المداري (l) هي :

$$l = 0, 1, 2, \ldots, (n-1)$$

ويعطى هذا العدد شكل التوزيع الاحتمالي، وكما يرمز للإلكترونات التي لها

$$l = 0, 1, 2, 3, \ldots$$

بالحروف $s, p, d, f, \ldots$ على التوالي.

* العدد الكمي المغناطيسي (m_l) : حيث أن قيمة الزخم الزاوي l لا تتخذ كل الاتجاهات في الفضاء وإنما يكون هناك اتجاهات معينة مسموح بها ويسمى هذا المظهر للمتجه l بالفضاء المكمم (تكميم الفضاء) ويكون الترتيب المسموح به لهذا المتجه هو الذي يعطي طول مركبة l باتجاه المجال (المحور Z) القيمة التالية :-

$$|l_z| = m_l \hbar$$

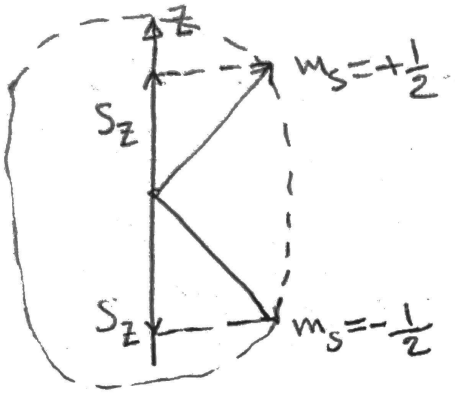
حيث m_ℓ تعرف بالعدد الكمي المغناطيسي وياخذ القيم من $+\ell$ إلى $-\ell$ مروراً بالصفر بحيث تكون عدد قيم ℓ هي $(2\ell+1)$. فيزيائياً / يعني هذا أن شحنة الزخم الزاوي المداري يرسم مخروطاً في الفضاء حول المحور z ومسقط هذا المتجه $|\vec{L}|$ على هذا المحور هو القيم المتوقعة لمركبات المتجه في اتجاهي محوري x و y تساوي صفراً.

* العدد الكمي المغزلي (m_s) : بينت نظريات Q.M أن الالكترون يمتلك زخم زاوي مغزلي ذاتي $\vec{S}$ ومقداره

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\,\hbar$$

حيث S سمي بالعدد الكمي المغزلي وله قيمة $(\frac{1}{2})$ بينما يكون للمتجه $\vec{S}$ اتجاهين فقط ويكون مسقط هذا المتجه حول المحور z كما يلي :-

$$|S_z| = m_s\hbar = \pm s\hbar = \pm\frac{1}{2}\hbar$$



الشكل (9): القيم المسموحة لمسقط العدد الكمي البرمي

وهكذا توصف حالة الالكترون في الذرة بأربعة اعداد كمية m_s و m_ℓ و ℓ و n .

فمثلاً للحالة ذات العدد الكمي الرئيسي $n=1$ فان $\ell=0$, $m_\ell=0$, $m_s=\pm\frac{1}{2}$
ولهذا العدد الكمي الرئيسي حالتان لوجود قيمتين $\pm\frac{1}{2}$:

$$n=1,\ \ell=0,\ m_\ell=0,\ m_s=+\frac{1}{2}$$

$$n=1,\ \ell=0,\ m_\ell=0,\ m_s=-\frac{1}{2}$$

ووفقاً لقاعدة باولي تشغل كل حالة بالكترون واحد فقط .

* ان الحالة التي لها نفس n تسمى بالقشرة shell وهذه القشر لها رموز وهكذا...

n	1	2	3	4	5	...
shell	K	L	M	N	O	...

* تحوي القشرة K ($n=1$) على حالتين كميتين (لوجود عددين $m_s=\pm\frac{1}{2}$) والكترونين.
* تسمى الحالات الكمية التي لها نفس قيم l بالقشرة الفرعية subshell وعليه فان الحالتان السابقتين تشكلان أيضاً قشرة فرعية لان ($l=0$) ويرمز للقشور الفرعية كما يلي :-

العدد الكمي l	0	1	2	3	4	5
رمز القشرة الفرعية	s	p	d	f	g	h

* يكون للقشرة K فقط قشرة فرعية هي s (لان $l=0$)
* لذلك مثال ثاني للعدد الكمي الرئيسي $n=2$ فان

$l=0$ و 1

وتكون القيم المسموحة لهذه الأعداد الكمية على النحو التالي :-

n	l	m_l	m_s	Quantum state	
2	0	0	$+\frac{1}{2}$	$(2,0,0,\frac{1}{2})$	①
2	0	0	$-\frac{1}{2}$	$(2,0,0,-\frac{1}{2})$	②
2	1	-1	$+\frac{1}{2}$	$(2,1,-1,\frac{1}{2})$	③
			$-\frac{1}{2}$	$(2,1,-1,-\frac{1}{2})$	④
2	1	0	$+\frac{1}{2}$	$(2,1,0,\frac{1}{2})$	⑤
			$-\frac{1}{2}$	$(2,1,0,-\frac{1}{2})$	⑥
2	1	1	$+\frac{1}{2}$	$(2,1,1,\frac{1}{2})$	⑦
			$-\frac{1}{2}$	$(2,1,1,-\frac{1}{2})$	⑧

نلاحظ أن القشرة L ($n=2$) تحوي على 8 حالات موزعة على قشرة فرعية واحدة وعلى ثلاث مستويات فرعية P

أي أن هنالك ثمان حالات كمية وسميت كل زوج من الحالات الكمية من القشرة الفرعية المختلفة في الاعداد الكمية المغزلية فقط بالاوربيتال (المدار) اي ان القشرة الفرعية S تحوي على مدار واحد (اوربيتال واحد) والقشرة الفرعية P تحوي على ثلاث مدارات (اوربيتالات) ويرمز لها بالرموز P_x و P_y و P_z وهكذا لباقي الحالات ذات قيم n المختلفة .

* ويمكن ايجاد عدد الالكترونات في قشرة ما بالعلاقة التالية :-

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2[1+3+5+\cdots+(2n-1)] = 2\left[\frac{n}{2}(1+(2n-1))\right] = 2n^2$$

70. فللقشرة M ($n=3$) مثلاً صنالك 18 الكترون تحتوي هذه القشرة .

* يمكن استنتاج معادلة أيجاد عدد الالكترونات في قشرة ما بصورة عامة لكل n صنالك .

قيم لـ (l) هي ($0 \rightarrow (l-1)$) ولكل قيمة من هذه القيم يوجد $(2l+1)$ لـ m_l

ولكل قيمة لـ m_l صنالك قيمتان لـ m_s هما $(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$.

* ان الحالات الكمية المقابلة للعدد الكمي الرئيسي ($n=3$) تلخص بالجدول التالي :-

n	l	m_l	m_s	Quantum states
3	0	0	+1/2	(3 و 0 و 0 و 1/2)
			-1/2	(3 و 0 و 0 و -1/2)
	1	-1	1/2	(3 و 1 و -1 و 1/2)
			-1/2	(3 و 1 و -1 و -1/2)
		0	1/2	(3 و 1 و 0 و 1/2)
			-1/2	(3 و 1 و 0 و -1/2)
		1	1/2	(3 و 1 و 1 و 1/2)
			-1/2	(3 و 1 و 1 و -1/2)
	2	-2	1/2	(3 و 2 و -2 و 1/2)
			-1/2	(3 و 2 و -2 و -1/2)
		-1	1/2	(3 و 2 و -1 و 1/2)
			-1/2	(3 و 2 و -1 و -1/2)
		0	1/2	(3 و 2 و 0 و 1/2)
			-1/2	(3 و 2 و 0 و -1/2)
		1	1/2	(3 و 2 و 1 و 1/2)
			-1/2	(3 و 2 و 1 و -1/2)
		2	1/2	(3 و 2 و 2 و 1/2)
			-1/2	(3 و 2 و 2 و -1/2)

الحالات الكمية للقشرة M ($n=3$)

التوزيع الالكتروني (التركيب الالكتروني) للذرات

* تتحكم في توزيع الالكترونات في الذرات القواعد التالية :-

① قاعدة أوف باو "Aufbau Principle"

وفقاً لهذه القاعدة أن أول الكترون في الذرة يقوم باشغال الحالة الكمية ذات الطاقة المنخفضة المتاحة ثم يقوم الالكترون الثاني بأشغال الحالة الكمية التالية الأعلى في الطاقة وهكذا ... حتى يكون تسلسل (تتابع) مستويات الطاقة بترتيب متزايد من الطاقة كما يلي :-

$$1S < 2S < 2p < 3S < 3p < 4S < 3d < 4p < 5S < 4d < 5p < 6S < 4f$$

and $4f < 5d$.

② مبدأ الاستثناء لباولي

وضح العالم الالماني باولي هذه القاعدة لتوزيع الالكترونات في الذرات المعقدة وتنص على ما يلي : (لا يمكن لالكترونات التواجد في مستويات الطاقة اذا كانا بنفس الحالة الكمية) . اي أنه يكون لهما نفس الاعداد الكمية الاربعة

③ قاعدة هاند (Hund's rule)

يحدث اشغال الالكترون في مدارات القشر الفرعية وفقاً لقاعدة هاند والتي تنص على ان الالكترون يفضل اشغال المدارات المتفرقة لكي تكون لها برم متوازي وبعبارة أخرى / يحدث توزيع الالكترونات في مدارات في أي قشرة فرعية متاحة عندما يكون فيها الكترون واحد . وفقاً لهذه القاعدة يكون التوزيع الالكتروني في ذرات الكربون والنيتروجين والاوكسجين مثلاً كما يلي :-

C	↿⇂	↿⇂	↿	↿	
6	1S	2S	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
N	↿⇂	↿⇂	↿	↿	↿
7	1S	2S	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
O	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿	↿
8	1S	2S	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$

نظرية لارمور (Larmor Theorem)

لنفترض أن الكترونا يتحرك في مسار دائري فتكون العلاقة بين الزخم الزاوي المداري l والعزم المغناطيسي المقابل M_l كما يلي :-

$$M_l = -\frac{e}{2m} l$$

وعند تسليط مجال مغناطيسي B على هذا الالكترون فان هذا المجال يؤثر عليه بعزم ازدواج (Torque) يساوي :

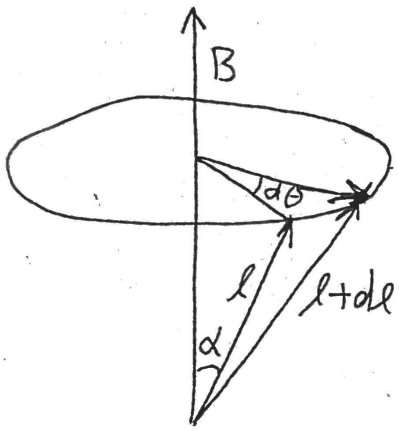
$$\tau = M B \sin\alpha$$

حيث أن α هي الزاوية بين l واتجاه المجال المغناطيسي B .

* أن هذا الازدواج يجعل المتجه l والمتجه M_l يرسمان (يخرلان) حول أتجاه المجال المغناطيسي B بسرعة برم زاوية تسمى (تردد لارمور) ويرمز لها بالرمز W_l ولايجاد هذا التردد نفرض أن عزم الازدواج تسبب تغيراً في الزخم الزاوي l مقداره dl في زمن dt ومن قوانين الحركة الدائرية نحصل على :

$$dl = \tau\, dt$$

واعتماداً على الشكل التالي يكون مقدار التغير في الزخم الزاوي كالتالي :-



الشكل (10) : برم المتجه l حول المتجه B

$$dl = l \sin\alpha\, d\theta$$
$$\tau\, dt = l \sin\alpha\, d\theta$$
$$M B \sin\alpha\, dt = l \sin\alpha\, d\theta$$
$$\therefore \frac{d\theta}{dt} = \frac{eB}{2m}$$
$$\therefore W_l = \frac{eB}{2m}$$

هذه النتيجة لـ W_l تعرف بنظرية لارمور.

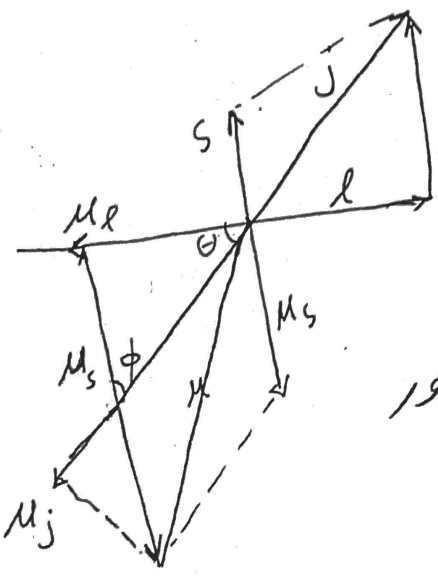
العزم المغناطيسي ومعامل ج لاند لذرات أحادية التكافؤ

* توزع الالكترونات في القشر الفرعية للذرات وفقاً لقاعدة ياولي وقاعدة هاند ويوجد لكل الكترون زخم زاوي مداري وزخم زاوي مغزلي.
* في القشور الفرعية المغلقة (المبهمة) يقترن كل الكترون مع الكترون آخر بزخوم زاوية مدارية ومغزلية بشكل معاكس لبعضها البعض وعليه تكون محصلة هذه الزخوم في هذه القشور الفرعية المغلقة تساوي صفراً. ويبقى الكترون التكافؤ الذي هو خارج هذه القشور المغلقة هو المسهم (المسبب) الوحيد للزخم الزاوي الكلي والعزم المغناطيسي للذرة.
وتعزى الخواص الجهرية للذرات الى هذه الالكترونات التكافؤية فقط. وتكون العزوم المغناطيسية المصاحبة لحركتي هذا الالكترون (المدارية والمغزلية) التكافؤي والمنفرد كالتالي:-

$$M_\ell = -\left(\frac{e}{2m}\right)\ell$$

$$M_s = -\left(\frac{e}{2m}\right)s$$

والشكل (١١) يوضح المخطط للعزوم المغناطيسية M_s و M_ℓ والمتجهات s و ℓ



الشكل (١١) جمع متجهات M_s و M_ℓ و s و ℓ

* نلاحظ من الشكل أنه بسبب مغناطيسية البرم المزدوج لا يكون متجه العزم المغناطيسي M_s على استقامة المتجه المحصل j كما ينتج عن تفاعل البرم - المدار ربط متجه ℓ مع متجه s لتكوين متجه محصل هو j كما يقوم هذان المتجهان بالف (البرم) حول هذا المتجه المحصل بتردد يساوي تردد لارمور
* ونتيجة لهذا البرم تكون فقط مركبة M_s المعاكسة للمتجه j هي الساهمة في عزم الذرة المغناطيسي أما محصلة المركبة المتعامدة فتكون صفراً!

ولهذا فان :

$$M_j = M_\ell \cos\theta + M_s \cos\phi$$

$$\therefore M_j = \left(-\frac{e}{2m}\right)|\ell|\cos\theta + \left(-2\frac{e}{2m}\right)|s|\cos\phi$$

44

$$\therefore \mu_j = -\left(\frac{e}{2m}\right)\left[\sqrt{l(l+1)}\,\hbar\cos\theta + 2\sqrt{s(s+1)}\,\hbar\cos\phi\right]$$

حيث تكون جيوب التمام للزوايا ϕ و θ حسب الشكل كالتالي :-

$$\cos\theta = \frac{|j|^2+|l|^2-|s|^2}{2|j||l|} = \frac{j(j+1)+l(l+1)-s(s+1)}{2\sqrt{j(j+1)}\sqrt{l(l+1)}}$$

$$\cos\phi = \frac{|j|^2+|s|^2-|l|^2}{2|j||s|} = \frac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2\sqrt{j(j+1)}\sqrt{s(s+1)}}$$

بتعويض $\cos\theta$ و $\cos\phi$ بعلاقة μ_j أعلاه ينتج (العلاقة مطلوبة):

$$\mu_j = -\frac{e\hbar}{2m}\left[1+\frac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)}\right]\sqrt{j(j+1)} \qquad \text{H.W}$$

$$\mu_j = -\frac{e\hbar}{2m}\, g\sqrt{j(j+1)}$$

$$\therefore \mu_j = -\mu_B\, g\sqrt{j(j+1)}$$

where

$$g = 1+\frac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)}$$

ويكون العزم المغناطيسي للذرة كما يلي :-

$$\mu_j = -\frac{e}{2m} g|j|$$

$$= -\frac{e\hbar}{2m} g\sqrt{j(j+1)}$$

$$\mu_j = -\mu_B g\sqrt{j(j+1)}$$

ويكون مسقط μ_j في اتجاه المحور z كما يلي :-

$$(\mu_j)_z = -\frac{e}{2m} g|j_z| = -\frac{e\hbar}{2m} g m_j = -\mu_B g m_j$$

حيث $m_j = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ اي ان m_j تأخذ قيم صحيحة بين القيم $+j$ و $-j$ وتسمى m_j بالعدد الكمي المغناطيسي.

* النموذج الأتجاهي للذرة

* أستطاعت نظرية Q.M أعطاء تفسيراً مرضياً لمعظم الظواهر الذرية
* تطبيق هذه النظرية (Q.M) لتفسير المظهر المحير للأطياف الذرية أظهر تعقيدات رياضية كبيرة
* قبل مجيئ (Q.M) طور لاندا نموذج ذري عرف بالنموذج الاتجاهي (vector model) وذلك لتفسير الملاحظات التجريبية وسلوك الذرات في المجال المغناطيسي ويعتمد هذا النموذج على افكار وقواعد كلاسيكية لاتستند على تبريرات نظرية في ذلك الوقت.
* بعد مجئ (Q.M) حصلت تبريرات لاندا على قواعد نظرية حيث استطاع هذا النموذج تزويد الفيزياء بتفسيرات مرضية الكل والكثير من الأطياف الذرية بدقة متناهية وقدم تنبؤات لعدة ظواهر والتي اكتشفت فيما بعد.

* في النموذج الاتجاهي للذرة يتم التعامل مع العزوم الزاوية المدارية والمغزلية على انها متجهات وترتبط هذه العزوم تحت تأثير نوعان من التفاعلات لتكون عزوم زاوية محصلة في الذرة ككل. حيث أن هذه التفاعلات هي المسؤولة عن اقتران (أزدواج) (Coupling) هذه العزوم الزاوية. ولذلك يوجد نوعان من الاقتران (الازدواج) بين العزوم الزاوية

① أقتران راسل - سانديرس أو أقتران (L-S).

---

* عند معالجة التأثير المتبادل بين الالكترونات بسبب التجاذب الكهربائية المتماثلة نظرياً (Q.M) تظهر نتائج غير متوقعة.

* تحتوي طاقة النظام على حدين الأول تفاعل كولوم الكلاسيكي والثاني تفاعل التبادل (exchange interaction) حيث يلعب قوى التبادل دوراً مهماً في النظرية الذرية. ومن تأثير هذه القوى الاقتران بين متجهات العزوم المختلفة S_i معاً لتكون متجه محصل هو S وبالمثل تقترن العزوم الزاوية l_i معاً تحت تأثير القوى الكهروستاتيكية لتعطي متجه محصل L وتعرف هذه الطريقة في اقتران العزوم المتجاذبة باسم اقتران راسل - سانديرز أو اقتران (L-S).

* وبفعل التفاعل المداري - المغزلي فان الزخم الزاوي المداري المحصل L يقترن مع الزخم الزاوي المغزلي S ليكون زخم زاوي كلي محصل J للذرة بالكامل.

* يمكن تلخيص أحداث L-S كما يلي :

① أحداث الزخوم الزاوية المدارية :

في الذرات الخفيفة المحتوية لعدد من الكترونات التكافؤ، يكون التفاعل الكهروستاتيكي بين هذه الالكترونات كبير لدرجة تجعل الزخوم الزاوية المدارية لهذه الالكترونات تضاف الى بعضها وتشكل الزخم المحصل L كالتالي :-

$$l_1 + l_2 + l_3 + \cdots = \sum_i l_i = L$$

حيث l_i تمثل الزخوم الزاوية المدارية لالكترونات التكافؤ كما يلي :-

$$|l_1| = \sqrt{l_1(l_1+1)}\ \hbar$$
$$|l_2| = \sqrt{l_2(l_2+1)}\ \hbar$$

الخ ...

ويعطى مقدار المجه المحصل كما يلي :-

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

حيث L العدد الكمي المداري الكلي ويحدد كما يلي :-

$$L = l_1 \oplus l_2 \oplus l_3 \oplus \cdots$$

حيث l_3, l_2, l_1 تمثل الاعداد الكمية المدارية لالكترونات التكافؤ

$\oplus$ يمثل جمع المجهات الكمية .

مثال : تصرف ذرة ما بها الكترونين تكافؤ في الحالة الرئيسية P حيث $l_1 = 1$ و $l_2 = 1$

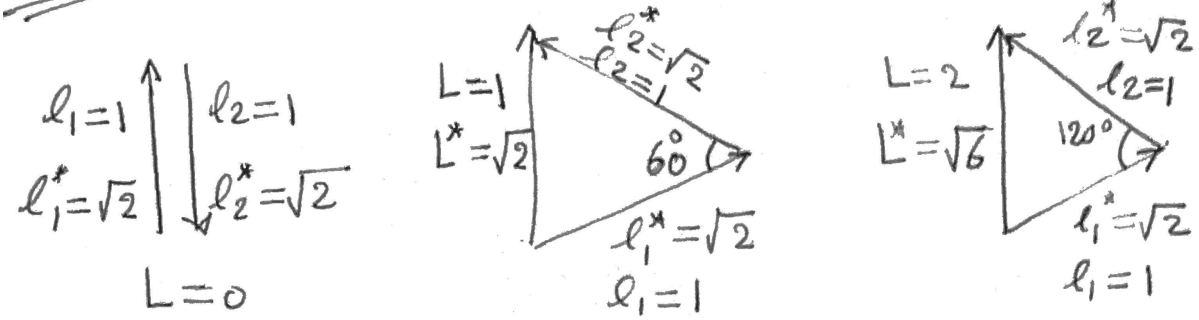
$$\therefore\ L = l_1 \oplus l_2 = 1 \oplus 1 = 0 \text{ و } 2$$

حيث نأخذ $(l_1 \oplus l_2)$ جميع القيم الصحيحة ما بين $|l_1 - l_2|$ أي $(l_1 + l_2)$

وعليه تكون القيم المسموحة لمقدار الزخم الزاوي المداري لهذين الالكترونين :

$$l = |L| = \sqrt{0(0+1)}\ \hbar \text{ و } |L| = \sqrt{1(1+1)}\ \hbar = \hbar \text{ و } |L| = \sqrt{2(2+1)}\ \hbar$$

77 وهندسياً / تكون اضافة هذين الالكترونين (جمع الالكترونين الاعتيادي) كما يلي :-



$$l_1^*=\sqrt{l(l+1)}\ ,\ l_2^*=\sqrt{l_2(l_2+1)}\ ,\ L^*=\sqrt{L(L+1)}$$

الشكل (12) توضيح هندسي لإضافة (جمع) الزخوم الزاوية المدارية لإلكترونين تكافؤ.

مثال آخر على جمع المتجهات للزخوم الزاوية المدارية نفرض أن أحد الكترونات التكافؤ موجود في القشرة الفرعية P بينما الإلكترون الثاني موجود في القشرة الفرعية d أي أن :

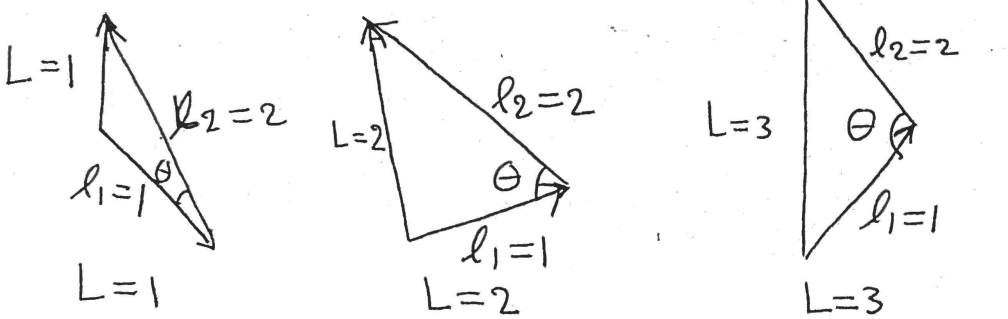
$l_1=1$ ، $l_2=2$

فيكون الجمع كالتالي :-

$$L=l_1 \oplus l_2 = 1 \oplus 2 = 1\text{ و }2\text{ و }3$$

$$|L|=\sqrt{L(L+1)}\,\hbar=\sqrt{2}\,\hbar\ ,\sqrt{6}\,\hbar\ ,\sqrt{12}\,\hbar$$

وتكون الإضافة الهندسية لهذه الزخوم الزاوية المدارية بالصورة التالية :-



$\cos 30=\frac{\sqrt{3}}{2}$ $\qquad$ $\cos\theta=\frac{1}{2\sqrt{12}}$ $\qquad$ $\cos\theta=-\frac{1}{\sqrt{3}}$

الشكل (13) أضافة الزخوم الزاوية المدارية لإلكترونين تكافؤ بين حيث $l_1=1$ و $l_2=2$

ويكون طبيعة الزخم الزاوي الكلي المداري L تكميمات معينة في الفضاء وهذا يؤدي الى ان مسقط هذا المتجه في اتجاه ثابت (محور z) تكون له قيم منفصلة (متقطعة):

$$|L_z| = m_l \hbar$$

وتسمى m_l بالعدد الكمي المغناطيسي المداري الكلي ويأخذ هذا العدد القيم الصحيحة ما بين $[l + \text{و} l-]$ ويكون عدد هذه القيم $(2l+1)$ قيمة.

② اقتران الزخوم الزاوية المغزلية

بسبب تفاعل التبادل تقترن الزخوم الزاوية المغزلية لالكترونات التكافؤ لتكون متجه زخم زاوي مغزلي محصل S أي ان

$$S = S_1 + S_2 + S_3 + \cdots$$

ويكون مقدار هذا المتجه المحصل كمياً ويعطى بالعلاقة:-

$$|S| = \sqrt{S(S+1)}\ \hbar$$

حيث S الرقم (العدد) الكمي المغزلي ويحصل عليه بالجمع الكمي التالي

$$S = S_1 \oplus S_2 \oplus S_3 \oplus \cdots$$

$$S = \frac{1}{2} \oplus \frac{1}{2} \oplus \frac{1}{2} \oplus \cdots$$

كما ان اتجاه هذا المتجه S يكون كمياً ومسقطه على اتجاه ثابت له قيم منفصلة تعطى كما يلي:-

$$|S_z| = m_s \hbar$$

حيث m_s هو العدد الكمي المغزلي المغناطيسي الكلي.

* لنفرض وجود حزمة الكترونات تكافؤ في ذرة ما. وعليه تكون الترتيبات الممكنة للبرم والقيم المقابلة للعدد الكمي البرمي (المغزلي) الكلي S كما يلي:-

↑↑↑↑↑ $\quad S = \frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2} = \frac{5}{2} \xrightarrow{m_s} -\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$

↑↑↑↑↓ $\quad S = \frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}-\frac{1}{2} = \frac{3}{2} \xrightarrow{m_s} -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$

↑↑↑↓↓ $\quad S = \frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}-\frac{1}{2} = \frac{1}{2} \xrightarrow{m_s} -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

③ اقتران L مع S

* يتم التداخل (التفاعل) بين الزخم الزاوي المداري الكلي L مع الزخم الزاوي البرمي (المغزلي) الكلي من خلال العزوم المغناطيسية المرافقة لكل منهما لتشكل المحصلة J الذي يعرف بمتجه الزخم الزاوي الكلي للذرة. ويعرف هذا الاقتران (الازدواج) بالاقتران المداري - المغزلي (spin-orbit coupling):

$$L+S=J$$

$$|J|=\sqrt{J(J+1)}\,\hbar$$

ويكون مقدار المتجه مكمماً ويعطى بالعلاقة:-

حيث J يعرف بالعدد الكمي للزخم الزاوي الكلي للذرة.

* تعطى القيم المسموحة لـ J بالعلاقة الرياضية

$$J=L\oplus S$$

وتأخذ J القيم الصحيحة ما بين $L+S$ الى $|L-S|$ كما يكون اتجاه J مكمماً ويعطى مسقطه على أي محور كما يلي:-

$$|J_z|=m_j\hbar$$

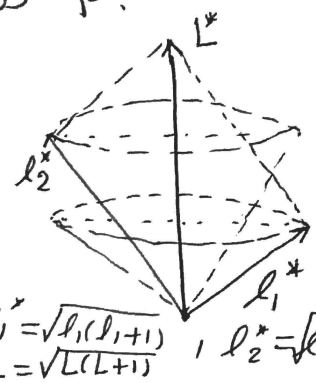
حيث m_j العدد الكمي المغناطيسي الكلي للذرة.

* يأخذ m_j القيم الصحيحة $\vec{j}\longrightarrow -\vec{j}$ حيث يكون عددها $\vec{j}$ هو $(2J+1)$.

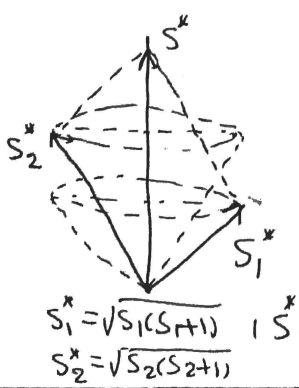
* في غياب المجال المغناطيسي الخارجي يكون الزخم الزاوي الكلي $\vec{J}$ محفوظاً في المقدار والاتجاه كما يكون تأثير العزوم الداخلية يجعل المتجهات L و S تتغزل (تبرم) حول اتجاه المتجه المحصل لهما J

* بوجود المجال المغناطيسي الخارجي B فان المتجه المحصل J يبرم حول B بينما المتجهات S و L تستمر بالبرم (التغزل) حول المتجه المحصل J.

* اذا تمكنا من حساب مركبة J حول اتجاه معين مثل محور Z، تكون هذه المركبة ذات قيمة معرفة بشكل جيد well-defined ولكن تكون باقي مركبات هذا المتجه المحصل غير محددة (Uncertain) وهذا يعني أن المتجهات S و L تبرم حول J كما مبين بالشكل (14) و (15):

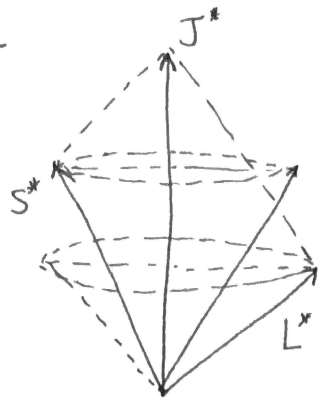


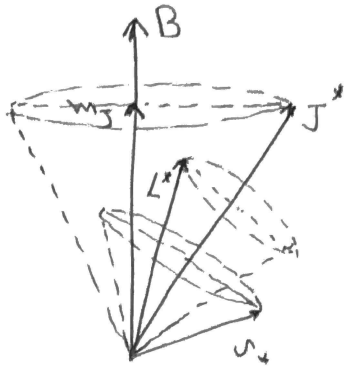
$l_1^*=\sqrt{l_1(l_1+1)}$, $l_2^*=\sqrt{l_2(l_2+1)}$
$L=\sqrt{L(L+1)}$



$S_1^*=\sqrt{S_1(S_1+1)}$, $S^*=\sqrt{S(S+1)}$
$S_2^*=\sqrt{S_2(S_2+1)}$

الشكل (14): يبرم المتجهات l_1 و l_2 حول المحصلة L و يبرم S_1 و S_2 حول المحصلة S





الشكل (15) : يبين المتجهات S و L حول المتجه المحصل J ويدور $\vec{J}$ حول المجال المغناطيسي B .

* من الشكل (14) 8

if $L=2$ and $S=1$ then $J = L \oplus S = 2 \oplus 1 = 1, 2, 3$

if $L=2$ // $S=\frac{3}{2}$ then $J = L \oplus S = 2 \oplus \frac{3}{2} = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$

* اقتران ز-ز

* كلما زادت كتلة النواة تزداد قوى البرم-المدار لتهيمن على التفاعل الكهروستاتيكي حتى ينهار اقتران L-S تحت تأثير تفاعل البرم-المدار القوي (الكبير).

* تقترن الزخوم المدارية والمغزلية لكل الكترون لتكون زخم زاوي محصل ز ويرتبط هذا الزخم الزاوي المحصل لكل الكترون بمتجه محصل J يمثل متجه الزخم الزاوي الكلي للذرة وهذا الاقتران يعرف باقتران ز-ز ويمكن تلخيصه كما يلي :-

$$l_i + S_i = j_i$$

$$j_1 + j_2 + \cdots = \sum j_i = J$$

حيث على هذا الاقتران لنفترض التركيب الالكتروني pd حيث للالكترون p له الاعداد الكمية $l_1 = 1$ و $S_1 = \frac{1}{2}$ وعليه فان $j = \frac{1}{2}$ و $\frac{3}{2}$ وللالكترون d له الاعداد الكمية $l_2 = 2, S_2 = \frac{1}{2}$ وعليه فان $j = \frac{3}{2}$ و $\frac{5}{2}$.

الان يمكن ربط j_1 مع j_2 باربعة طرق يمكن وصفها كالتالي :-

(i) $j_1=\frac{1}{2}$ و $j_2=\frac{3}{2}$ $\Rightarrow J=j_1\oplus j_2=1$ و 2

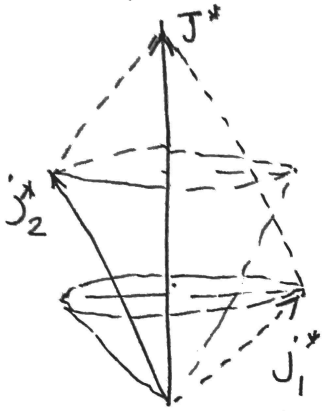
(ii) $j_1=\frac{1}{2}$ و $j_2=\frac{5}{2}$ $\Rightarrow J=j_1\oplus j_2=2$ و 3

(iii) $j_1=\frac{3}{2}$ و $j_2=\frac{3}{2}$ $\Rightarrow J=j_1\oplus j_2=0$ و 1 و 2 و 3

(iv) $j_1=\frac{3}{2}$ و $j_2=\frac{5}{2}$ $\Rightarrow J=j_1\oplus j_2=1$ و 2 و 3 و 4

ونلاحظ أن اقترانات L-S واقترانات j-j يعطيان نفس عدد الحدود ونفس قيم J كما يرمز للحد الطيفي في اقترانات j-j بالرمز (j_2, j_1, J).

* يوضح الشكل (16) يرم j_2, j_1, J حول محصلتها J :



شكل (16) يرم j_1, j_2, J حول محصلتها J

* وتكون قاعدة الأنتقاء للقفز بين المستويات الناتجة من هذا الأقتران كما يلي :-

$$\Delta j=0, \pm 1$$

* رموز الحالة الذرية (رموز الحدود الطيفية)

أن حالة الذرة تتميز بالاعداد الكمية J و S و L وتمثل بالرموز وفقاً للمخطط التالي :

L	0	1	2	3	4	5
symbol	S	P	D	F	G	H

وتكتب J كدليل سفلي للحالة (الرمز) بينما تكتب r كدليل علوي يسبق الرمز J حيث تكون قيمة r كما يلي :-

$r=2S+1$ if $S \leqslant L$

او

$r=2L+1$ if $L<S$

82

مثال: اكتب رمز الذرة المميزة بالأعداد الكمية التالية: $L=2, S=\frac{3}{2}, J=\frac{5}{2}$

الحل ⟸ $r=2S+1$ (لأن $S \leqslant L$)

$r=2(\frac{3}{2})+1=4$

$L=2$ (تقابل الرمز D)

$4 \leftarrow r=2S+1$

$D \leftarrow L=2$

$\frac{5}{2} \leftarrow J$

وعليه يكون رمز الحالة الذرية هي : ${}^4D_{5/2}$ لأن:

الحالة الأرضية للذرات أحادية التكافؤ (ذرات الصوديوم والذرات القلوية)

* وهي الذرات التي تحتوي على قشرة تكافؤ يكون فيها الكترون واحد فقط يعدر كهربي ($l=0$) ويكون باقي الأعداد الكمية كالتالي :-

$L=l=0$

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

$J=L \oplus S=0 \oplus \frac{1}{2}=\frac{1}{2}$

$r=2L+1=2(0)+1=1$ (لأن $S > L$)

r تسمى المتضاعفة وتساوي عدد الحزم الطيفية المختلفة عن بعضها في قيم J وعليه يكون رمز الحالة الأرضية كالتالي :- ${}^2S_{1/2}$ ولكن عادة ما يكتب بالصورة التالية ${}^2S_{1/2}$ بسبب أن هذا الخط يسمى لنظام مزدوج ثنائي doublet. وفي حالة الإثارة (التهيج) يذهب (ينتقل) الكترون التكافؤ إلى القشرة الطيفية p أو أي حزم طيفية أخرى ويكون لجميع حالات الإثارة $S < L$ وعليه تكون المتضاعفة r كالتالي $r=2S+1=2(\frac{1}{2})+1=2$. ولتحديد هذه الحقيقة يعبر عن الحالة الأرضية لنهاية لنظام على شكل حالة مستثارة مزدوجة بالصورة (الرمز) ${}^2S_{1/2}$

حالات الاستثارة للذرات القلوية

* في حالات الاستثارة ينتقل الالكترون التكافؤ في الذرات القلوية من القشرة الفرعية S الى القشرة الفرعية P أو الى حالات أعلى. فاذا كان هذا الالكترون في الحالة P اذن تكون الاعداد الكمية على النحو التالي :-

$$L = l_1 = 1$$
$$S = s_1 = \frac{1}{2}$$
$$r = 2S+1 = 2(\tfrac{1}{2})+1 = 2$$
$$J = L \oplus S = 1 \oplus \tfrac{1}{2} = \tfrac{3}{2}, \tfrac{1}{2}$$

وعليه يكون الرمز الطيفي على النحو التالي : $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$

* أما أذا انتقل الكترون التكافؤ الى الحالة d (القشرة الفرعية d) فتحصل على التالي :

$$L = l_1 = 2$$
$$S = s_1 = \frac{1}{2}$$
$$J = L \oplus S = 2 \oplus \tfrac{1}{2} = \tfrac{5}{2}, \tfrac{3}{2}$$
$$r = 2S+1 = 2$$

وعليه يكون الرمز الطيفي هو : $^2D_{3/2}$ و $^2D_{5/2}$

العددية "multiplet"

* بسبب التفاعل بين حركتي المدار والبرم spin-orbit interaction ينشطر كل مستوى حيز (محدد) بقيمة L الى مجموعة من المستويات الفرعية تعرف باسم مستويات البناء الدقيق (التركيب الدقيق) (البنية الدقيقة) وهذا التجمع لمستويات البناء الدقيق التابع لقيمة L المعطاة تعرف باسم العددية .

الحدود الطيفية لذرات ثنائية الكاموك (ذرة الهليوم وذرات العناصر الارضية - القلوية)

① اقتران (L-S)

* حالة الكترونات غير متكافئة (n و l مختلفة) :

في حالة هذه الذرات تكون جميع الاعداد الكمية غير متماثلة ، هناك بعض الامثلة على طريقة كتابة الحدود (الرموز) الطيفية

① صيغة (نظام) SP : في هذه الحالة نجد أن

$l_1 = 0$ ، $l_2 = 1$ ، $L = l_1 \oplus l_2 = 0 \oplus 1 = 1$

$S_1 = 1/2$ ، $S_2 = 1/2$ ، $S = S_1 \oplus S_2 = \frac{1}{2} \oplus \frac{1}{2} = 0$ و 1

∴ للحالة ($S=0$) : $J = L \oplus S = 1 \oplus 0 = 1 \Rightarrow$ الحد الطيفي : $^1P_1$

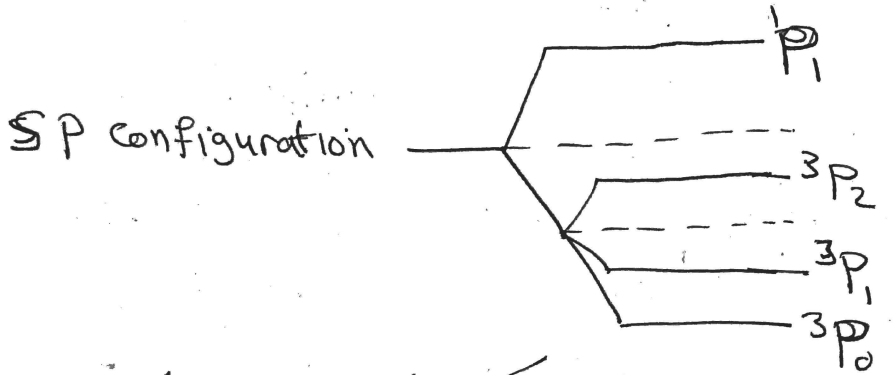
للحالة ($S=1$) : $J = L \oplus S = 1 \oplus 1 = 0$ و 1 و 2 $\Rightarrow$ الحدود الطيفية : $^3P_{0\text{ و }1\text{ و }2}$

* تسمى الحالة $S=0$ الحالة المفردة Singlet state

تسمى الحالة $S=1$ الحالة الثلاثية Triplet state

والشكل ⑰ يبين مخطط البناء الرصيف (البنية الدقيقة) (التركيب الرصيف) (Fine structure)

لحالة (بنية) (صيغة) SP



الشكل ⑯ : التركيب الرصيف لمستويات نظام SP