

البَابُ التَّاسِعُ

ذرة الهيليوم

The Helium Atom

- الحالة المستقرة لذرة الهيليوم
- الأفلاك المغزلية
- قاعدة باولي للاستبعاد
- الدالة غير المتماثلة للحالة المستقرة لذرة الهيليوم
- الحالة المثارة لذرة الهيليوم
- تمارين

مقدمة

تم اكتشاف الخواص الدورية للعناصر قبل معرفة التركيب الذري بمدة طويلة. وقد لوحظ إن الطيف الذري لعناصر المجموعة الواحدة تتشابه إلى درجة كبيرة، مما أوحى بأن التركيب الذري لهذه العناصر هو أيضا متشابه. ومن ثمة فإن معرفة التركيب الإلكتروني الذري للعناصر ضروري لفهم الخواص الدورية والقوى المؤثرة فيها.

قدمنا في الباب السابع الحل الكامل لمعادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين والتي تعتبر وحدة البناء لكل الذرات الأكبر منها. وقد استخدمنا هذا الحل لفهم الخواص الإلكترونية لجميع الذرات والأيونات التي تتصرف وكأن بها إلكترون واحد. وفي الباب الحالي فإننا سنبدأ في الاستفادة من الحل الذي قدمناه لذرة الهيدروجين وتطبيق هذا الحل لتبسيط وتسهيل وصولنا إلى تفهم للتركيب الإلكتروني للذرات عديدة الإلكترونات. ووحدة البناء لهذا النوع من الذرات هي ذرة الهيليوم، والتي وإن كانت لا تمثل أي أهمية خاصة من وجهة النظر الكيميائية، إلا أننا سنقدم أثناء معالجتنا للتركيب الإلكتروني الذري لهذه الذرة مفاهيم جديدة عن أسس التركيب الإلكتروني للذرات عديدة الإلكترونات. كما أن سهولة التعامل مع إلكترونين فقط تمكننا من التركيز على المفاهيم الفيزيائية بدلا من غوصنا في معالجة رياضية مطولة للذرات الأكثر تعقيدا.

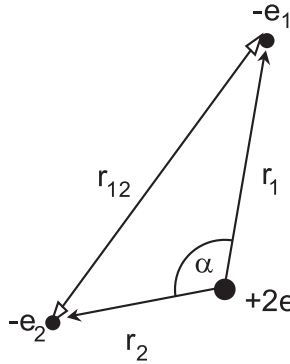
٩-١ الحالة المستقرة لذرة الهيليوم

The Ground State of the Helium Atom

تتمتع ذرة الهيليوم بنواة ذات شحنة مقدارها $(+2e)$ يدور حولها إلكترونان

وسنفترض في معالجتنا هنا أن النواة في حالة سكون، وسنضع مركز الإحداثيات (نقطة الأصل) على النواة وسنميز إحداثيات الإلكترونين (1, 2) كما هو موضح في الشكل (١-٩). ويجب أن نكون حذرين عند هذه النقطة، حيث إن الإلكترونات لا يمكن التمييز بينهم (indistinguishable) وأن استخدام الأرقام (1, 2) للتعريف وليس للتمييز، وبتطبيق قانون كولوم، فإن طاقة الوضع لهذا النظام تعطى بمعرفة المسافات البينية بين الشحنات الثلاثة كالآتي:

$$V = -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (١-٩)$$



شكل (١-٩): إحداثيات ذرة الهيليوم.

وإذا استخدمنا شحنة النواة (Ze) بدلا من ($2e$) حتى يكون الحل عامًا لكل الأيونات المشابهة لذرة الهيليوم (H^- , Li^+ , Be^{2+})، فإن طاقة الوضع تصبح بالوحدات الذرية* كالآتي:

$$V = -\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (٢-٩)$$

حيث يمثل الحدان الأول والثاني التجاذب بين النواة وكل من إلكترون "1" وإلكترون "2". في حين يمثل الحد الثالث التنافر بين الإلكترونين. والمطلوب الآن هو الحالات

❖ في الوحدات الذرية فإن الشحنة والكتلة تنسب إلى شحنة وكتلة الإلكترون أي إن $m = 1$; $e = -1$ وتقاس العزوم بوحدات \hbar .

المتاحة للذرة والطاقات المصاحبة لها. وللوصول إلى هذا الهدف، فإننا يجب أن نحل معادلة شرودنجر لهذا النظام ($\hat{H}\Psi = E\Psi$)، والتي بعد التعويض بقيمة \hat{H} تأخذ الصورة:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right) \Psi = E\Psi \quad (٣-٩)$$

حيث E هي الطاقة الكلية للذرة، والدالة Ψ هي الدالة الموجية في المتغيرات الست الخاصة بالإلكترونين.

$$\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) \quad (٤-٩)$$

ويمكن التعبير عن المسافة المتغيرة (r_{12}) بنظام الإحداثيات الكرتيزية كالآتي:

$$r_{12} = \left[(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \right]^{1/2} \quad (٥-٩)$$

المعادلة (٣-٩) هي المعادلة المطلوب حلها لإيجاد قيمتي (Ψ, E). والسبيل الذي تعلمناه لحل مثل هذه المعادلة التفاضلية في عدة متغيرات هو محاولة فصل المتغيرات وتحويل هذه المعادلة إلى عدة معادلات تعتمد كل منها على متغير واحد. ولكن وللأسف الشديد فإن المعادلة (٣-٩) لا يمكن فصلها، ولا يمكن بالتالي حلها حلاً تحليلياً، وذلك بسبب وجود الحد ($1/r_{12}$). وكما هو واضح من المعادلة (٥-٩) فإن هذا الحد يعتمد على ستة متغيرات ولا يمكن فصله.

هذه النتيجة يجب أن لا تحبطنا، حيث إننا قد قدمنا في الباب الثامن آليات تمكننا من التغلب على مثل هذه العقبات، فيمكننا أن نستخدم طريقة الاضطراب أو طريقة التعديل للوصول إلى حل تقريبي لدوال الحالة والطاقة لذرة الهليوم. ويمكننا بعد ذلك أن نقيم هذا الحل في ضوء مقارنته بالنتائج العملية المتوفرة. ويجب أن نوضح هنا أن حل معادلة شرودنجر وتقديم مفهوم كمي للتركيب الإلكتروني لذرة الهليوم كان يشكل التحدي الحقيقي لنظرية الكم في الربع الأول من القرن العشرين. حيث إن نظرية بوهر قد نجحت في تقديم تصور جيد للتركيب والخواص الإلكترونية لذرة الهيدروجين، ولكنها فشلت عند تطبيقها على ذرة الهليوم. مما

شكل عبئاً نفسياً على العلماء المعنيين بنظرية الكم، وجعل شغلهم الشاغل هو تأكيد سيادة هذه النظرية بإيجاد حل متوافق إلى درجة كبيرة مع النتائج العملية. وقد نجحوا بالفعل في هذا الأمر، لدرجة أنه في بعض الحسابات تمكن العلماء من تعيين قيمة طاقة الحالة المستقرة لذرة الهيليوم بنسبة خطأ عن القيمة العملية لا تتعدى واحد في عشرة ملايين ($10^7 / 1$) وسوف نقدم فيما يلي معالجتين لذرة الهيليوم، الأولى معتمدة على نظرية الاضطراب والثانية معتمدة على مبدأ التعديل.

٩-١-١ معالجة مبنية على مبدأ الاضطراب

Perturbation Treatment

حتى يمكننا استخدام طريقة الاضطراب، لا بد من فصل الهملتونين إلى قسمين \hat{H}^0 , \hat{H}^1 حيث \hat{H}^0 يمثل الهملتونين للنظام غير المضطرب و \hat{H}^1 يمثل مقدار الاضطراب.

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1 \quad (٦-٩)$$

ولعلنا نستطيع أن نكتب:

$$\begin{aligned} \hat{H}^0 &= -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} \\ &= \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1}\right) + \left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2}\right) \end{aligned} \quad (٧-٩)$$

حيث جمعنا الحدود المعتمدة على إحداثيات الإلكترون "1" في القوس الأول وتلك المعتمدة على إحداثيات الإلكترون "2" في القوس الثاني، وبالتالي فإن مقدار الاضطراب يكون:

$$\hat{H}^1 = \frac{1}{r_{12}} \quad (٨-٩)$$

ولو تدارسنا الهملتونين (٧-٩)، فإننا نخلص إلى أن النظام غير المضطرب هو ذرة هليوم تحتوي على إلكترونين مستقلين تماماً عن بعضهما البعض، ولا يوجد أي تفاعل بينهما. ومع العلم بأن هذا النموذج لذرة الهيليوم هو نموذج تخيلي، إلا

إنه يقدم لنا نقطة البداية لحل المعادلة (٩-٣). وفي الحقيقة فإن المعادلة (٩-٧) ما هي إلا مجموع لحدين يمثل كل منهما هملتونين لذرة هيدروجين. أي إن:

$$\hat{H}^{\circ} = \hat{H}_1^{\circ} + \hat{H}_2^{\circ} \quad (٩-٩)$$

حيث

$$\hat{H}_i^{\circ} = \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) \quad \text{حيث } i=1,2 \quad (٩-١٠)$$

وبالتالي فإنه يمكننا أن نستخدم الحل الذي توصلنا إليه في الباب السابع لذرة الهيدروجين ونكتب

$$\begin{aligned} \hat{H}_1^{\circ} \Psi(1) &= E_1^{\circ} \Psi(1) \\ \hat{H}_2^{\circ} \Psi(2) &= E_2^{\circ} \Psi(2) \\ \Psi^{\circ} &= \Psi(1) \Psi(2) \\ E^{\circ} &= E_1^{\circ} + E_2^{\circ} \end{aligned} \quad (٩-١١)$$

حيث تمثل $(E^{\circ}, \Psi^{\circ})$ دالة الموجة والطاقة معدلة للدرجة صفر. أي إننا افترضنا أن مقدار الاضطراب مساو للصفر. أو بمعنى آخر فإن E° هي طاقة ذرة الهيليوم إذا ما أهملنا مقدار الاضطراب (٩-٨) تمامًا وافترضنا عدم وجود تفاعل متبادل بين الإلكترونين، وعلى ذلك فإن دالة الموجة Ψ° هي حاصل ضرب دالتين كل منهما تمثل دالة "1s" لذرة الهيدروجين (حتى يمكننا الحصول على تقريب للحالة الأرضية)، ويمكن كتابة دالة الموجة للرتبة صفر بالصورة:

$$\Psi_{1s^2}^{\circ} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr_1/a_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr_2/a_0} \quad (٩-١٢)$$

حيث يدل الرمز $(1s^2)$ على أن الإلكترونين يوصفان بدالة موجة من النوع "1s" لذرة الهيدروجين. وحيث إننا نستطيع أن نعين طاقة ذرة الهيدروجين في أي مستوى بصورة دقيقة، فإن الطاقة الكلية للرتبة صفر لذرة الهيليوم هي:

$$E^{\circ} = \left(-\frac{Z^2}{2n_1^2} \right) + \left(-\frac{Z^2}{2n_2^2} \right) \quad (١٣-٩)$$

وحيث إن $(n_1 = n_2 = 1)$ في الحالة الأرضية وشحنة النواة هي $(Z = 2)$ لذرة الهيليوم فإن $(١٣-٩)$ تصبح:

$$E^{\circ} = -4H = -108.8 \text{ eV}$$

والآن علينا أن نقيم هذه النتيجة التي توصلنا إليها. وحتى يكون حكمنا أكثر شمولاً، فلنحسب مقدار طاقة التأين لذرة الهيليوم أيضاً، حيث إنه من الخواص التي يمكن تعيينها عملياً بدقة عالية. إن عملية التأين لذرة الهيليوم يمكن تمثيلها بالمعادلة:



وبالتالي فإن طاقة التأين (ionization energy) هي طاقة هذا التفاعل أو

$$\text{I.E.}_{\text{He}} = E_{\text{He}^+}^{\circ} - E_{\text{He}} \quad (١٤-٩)$$

وحيث إن أيون الهيليوم He^+ هو أيون يحتوي على إلكترون واحد، فإنه يمكن حساب طاقته بدقة متناهية.

$$E_{\text{He}^+} = -\frac{Z^2}{2n_1^2} = -2H = -54.4 \text{ eV}$$

وبذلك فإن طاقة التأين الأولى لذرة الهيليوم تكون 54.4 eV . وإذا علمنا أن القيم العملية المعينة للطاقة وطاقة التأين هي (-78.98 eV) و (24.6 eV) على الترتيب، فإن ذلك يدل على أن الطاقة المحسوبة للرتبة صفر (E°) تحتوي على نسبة خطأ في حدود ٣٨٪، وهذه النتيجة لا بد وأن نكون قد توقعناها. حيث إننا افترضنا عدم وجود قوى تنافر بين الإلكترونات، وأهملنا الحد $(1/r_{12})$ بالكامل وبالطبع هذا تقريب ينقلنا من الحقيقة إلى الخيال. والآن يجدر بنا حساب مقدار الاضطراب \hat{H}^1 ، وحتى يتم لنا ذلك، فإن تكامل الاضطراب:

$$E^1 = \langle \Psi^0 | \hat{H}^1 | \Psi^0 \rangle \quad (١٥-٩)$$

يجب أن يحل لنحصل على التصحيح من الرتبة الأولى للطاقة:

$$E^1 = \left\langle \Psi_{1s}(1)\Psi_{1s}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi_{1s}(1)\Psi_{1s}(2) \right\rangle \quad (١٦-٩)$$

وهذا النوع من التكاملات يسمى تكاملات التنافر بين الإلكترونات (electron repulsion integrals)، وهو في أي حسابات كمية متقدمة يعتبر العامل المحدد للسرعة وحتى للقدرة على الحل. وفي حالتنا هذه، فإن حل هذا التكامل تفصيلاً سوف نقدمه في ملحق رقم (٢) وسوف نكتفي في الوقت الحاضر بإعطاء نتيجة هذا الحل.

$$E^1 = \frac{5}{8}Z \quad (١٧-٩)$$

وعلى ذلك فإن الطاقة الكلية معدلة للرتبة الأولى لذرة الهيليوم في الحالة المستقرة هي:

$$\begin{aligned} E &= E^0 + E^1 \\ E &= \left(-\frac{Z^2}{2n_1^2} - \frac{Z^2}{2n_2^2} \right) + \frac{5}{8}Z \\ E &= \left(-4 + \frac{5}{4} \right)H = -\frac{11}{4}H = -74.8 \text{ eV} \end{aligned} \quad (١٨-٩)$$

وبالتالي فإن طاقة التأين الأولى معدلة للرتبة الأولى أيضاً تصبح:

$$I.E_{(\text{He})} = -54.4 - (-74.8) = 20.4 \text{ eV}$$

وهذه النتائج الأخيرة تحتوي على خطأ في الطاقة لا يتجاوز 5%، وفي طاقة التأين لا يتجاوز 17%، وهذا يعتبر تحسناً حقيقياً ولموسماً عن النتائج السابقة (رتبة الاضطراب صفر). ويمكننا طبعاً الاستمرار في تحسين هذه النتيجة بحساب التصحيح من الدرجة الثانية E^2 والثالثة E^3 وهكذا. وقد قام العالم هيلارس (Hylleraas) بحساب طاقة ذرة الهيليوم المعدلة للدرجة الثالثة:

$$E \cong -108.8 + 34.0 - 4.3 + 0.1 = -79.0 \text{ eV}$$

التي تتوافق مع النتيجة العملية بنسبة خطأ (0.02%) وأمكن حساب التعديل أيضاً للرتبة الثالثة عشر وتطابقت النتيجتان النظرية والعملية تطابقاً يكاد يكون كاملاً.

ومما سبق يتضح لنا أن طريقة الاضطراب مكنتنا بمجهود بسيط أن نصل إلى الطاقة الكلية (بنسبة خطأ أقل من 5%) وبدون أن نفقد قدرتنا على تفهم المعنى الفيزيائي للحل.

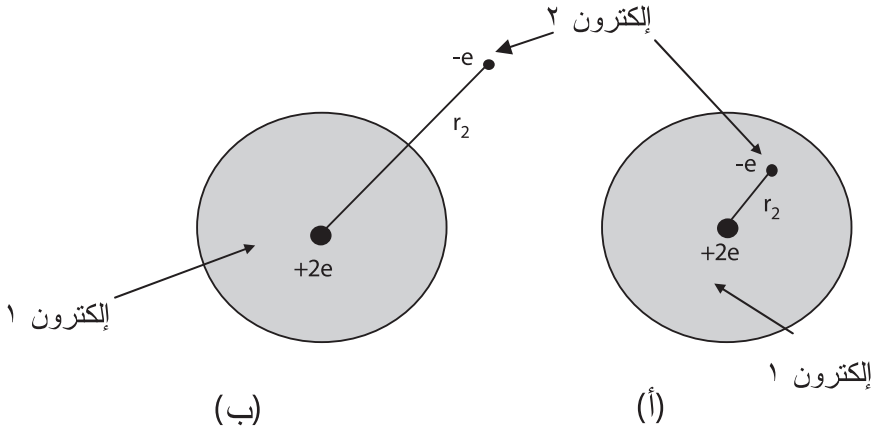
٩-١-٢ معالجة مبنية على مبدأ التعديل Variation Treatment

إن نقطة البداية في أي معالجة من هذا النوع تكمن في اختيار الدالة التجريبية ولعل هذه النقطة تعتبر ميسرة في حالة ذرة الهيليوم، حيث يمكننا اختيار الدالة Ψ_{1s}^2 (معادلة ٩-١٢) كدالة تجريبية. ولكن إذا ما استخدمنا (٩-١٢) كما هي، فإننا سوف نحصل على نفس الطاقة المعدلة للرتبة الأولى التي حصلنا عليها في الفصل السابق. ويجب إذن أن نبحث عن معامل تعديل (variation parameter) في هذه الدالة على أن نحاول تعديله لإيجاد أقل قيمة للطاقة. وبمنظرة فاحصة لدالة الموجة (٩-١٢) نجد أنه لا يوجد ما يصلح كمعامل تعديل إلا شحنة النواة Z . والسؤال الآن هل Z هي مقدار ثابت؟ أم متغير؟ وإذا كان متغيراً فما علاقة هذا التغير بطاقة الإلكترونات الخارجية؟

وللإجابة على هذه الأسئلة، فإنه يلزمنا أن نتطرق إلى ما يعرف بالحجب المتبادل بين الإلكترونات (mutual shielding). ويجب في هذا المقام أن نفهم معنى وجود الحد $(1/r_{12})$. افترض مثلاً الإلكترون "1" حيث تتوزع كثافة الشحنة الإلكترونية حول النواة بطريقة متماثلة ومعتمدة على r (المسافة من النواة). ولنتخيل الإلكترون "2" في أي لحظة من الزمن على بعد r_2 (أكبر من r_1) من النواة. في هذه الحالة فإن e_2 سوف يتأثر بقوة التجاذب مع النواة بمقدار $(-Z/r_2)$ وفي نفس الوقت يتأثر بمقدار قوى التنافر مع الإلكترون e_1 (من خلال الحد $(1/r_{12})$). أي إن تمتع e_2 بالتجاذب مع النواة سوف يكون أقل من لو أنه كان بمفرده في هذه الذرة. وعلى ذلك فإن e_2 يتأثر بقوة جذب تقل عن تلك الناتجة عن شحنة نواه قدرها Z . أو بمعنى آخر فإن الإلكترون e_1 قد حجب جزءاً من شحنة النواة Z عن الإلكترون "2"، وبالتالي فإن e_2 لا يتأثر بمقدار "Z" وإنما يتأثر بشحنة قدرها

$$Z' = Z - S \quad (١٩-٩)$$

حيث S يسمى معامل الحجب. وبما أن الإلكترونات لا يمكن التمييز بينها، فإن نفس المناقشة تنطبق على الإلكترون "1" أيضاً. ويوضح الشكل رقم (٩-٢) عملية الحجب المتبادل بين الإلكترونات. وفي المعادلة (٩-١٩)، تسمى Z' شحنة النواة المؤثرة (effective nuclear charge).



شكل (٩-٢): الحجب المتبادل بين الإلكترونات. (أ) إلكترون 2 داخل النطاق الكروي لشحنة الإلكترون 1. (ب) إلكترون 2 خارج النطاق الكروي لشحنة الإلكترون 1.

وفي حالة ذرة الهيليوم، فإن Z' تتراوح بين "2" في حالة عدم وجود حجب نهائياً ($S=0$) و "1" عندما يكون الحجب كاملاً أي أن:

$$1 \leq Z' \leq 2 \quad (٢٠-٩)$$

ويصبح كل ما علينا الآن هو التعويض بهذه الشحنة المؤثرة Z' بدلا من Z في المعادلة (٩-١٢) لتصبح الدالة التجريبية لها الصورة

$$\Psi_{1s^2}^{\circ} = f_1 f_2 \quad (٢١-٩)$$

أو بصورة أكثر تفصيلاً:

$$\Psi_{1s^2}^{\circ} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z'}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Z' r_1 / a_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z'}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Z' r_2 / a_0} \quad (٢٢-٩)$$

والآن فإن القيمة المتوقعة للطاقة هي:

$$E = \langle \Psi^0 | \hat{H} | \Psi^0 \rangle \quad (٢٣-٩)$$

ويجب أن نحل هذا التكامل لإيجاد قيمة Z التي تعطى أقل قيمة للطاقة E . ويمكننا الوصول إلى ذلك إما بالحل الكامل أو بحل تقريبي وضعي* (empirical solution) ولحل تكامل التعديل (variation integral) (٢٢-٩) فإننا يمكن أن نكتب \hat{H} في الصورة:

$$\hat{H} = \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \right) + \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} \right) + \frac{(Z' - Z)}{r_1} + \frac{(Z' - Z)}{r_2} + \frac{1}{r_{1,2}} \quad (٢٤-٩)$$

حيث في (٢٤-٩) أضفنا وطرحنا $(Z'/r_2, Z'/r_1)$ والحددين الأول والثاني في الطرف الأيمن يمثلان هملتونين لذرة مشابهة لذرة الهيدروجين ذات شحنة نواة Z ، وبالتالي فإنه عندما نستخدم هذين الحدين مع الدالة Ψ (٢١-٩) فإننا نحصل على:

$$\left[\left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \right) + \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} \right) \right] \Psi = E^0 \Psi \quad (٢٥-٩)$$

حيث الطاقة E^0 في هذا التعبير هي:

$$E^0 = -\frac{(Z')^2}{2} + \frac{(-Z')^2}{2} = (-Z')^2$$

وبالتعويض بالمعادلتين (٢٤-٩) و (٢٥-٩) في (٢٣-٩) فإن:

$$\begin{aligned} \langle \Psi^0 | \hat{H} | \Psi^0 \rangle &= E^0 \int \Psi^0 \Psi^0 d\tau + (Z' - Z) \int \frac{\Psi^0 \Psi^0}{r_1} d\tau + \\ &\quad (Z' - Z) \int \frac{\Psi^0 \Psi^0}{r_2} d\tau + \int \frac{\Psi^0 \Psi^0}{r_{1,2}} d\tau \end{aligned} \quad (٢٦-٩)$$

❖ تعتمد الطرق التقريبية لتعيين القيمة العددية لأي متغير على استخدام بعض القيم العملية. وفي حالتنا هذه فإن

القيمة العملية التي يمكن استخدامها هي طاقة التأين لذرة الهيليوم

ويمكن كتابة التعبير الآتي $(I.E)_{He} = (Z')^2 / 2$ والتقريب يأتي في استخدام هذه المعادلة بالطبع. وعلى العموم فإن

$$(I.E)_{He} = (Z')^2 \cdot (I.E)_{H}$$

$$24.6 / 13.6 = Z'^2$$

وبالتالي فإن $Z' = 1.34$ وهي قيمة مقبولة تحقق المعادلة (٢٠-٩).

ولتبسيط حل المعادلة (٢٦-٩) هيا بنا نعوض عن الدالة Ψ^0 بالتعبير المبسط في المعادلة (٢١-٩)

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi^0 | \hat{H} | \Psi^0 \rangle &= E^0 \int f_1 f_2 f_1 f_2 d\tau + (Z' - Z) \int \frac{f_1 f_2 f_1 f_2}{r_1} d\tau + \\
 &\quad (Z' - Z) \int \frac{f_1 f_2 f_1 f_2}{r_2} d\tau + \int \frac{f_1 f_2 f_1 f_2}{r_{1,2}} d\tau \\
 &= E^0 \int f_1 f_1 d\tau \int f_2 f_2 d\tau + (Z' - Z) \frac{\int f_1 f_1 d\tau \int f_2 f_2 d\tau}{r_1} + \quad (٢٧-٩) \\
 &\quad (Z' - Z) \frac{\int f_2 f_2 d\tau \int f_1 f_1 d\tau}{r_2} + \frac{\int f_1 f_2 f_1 f_2 d\tau}{r_{1,2}} \\
 \langle \Psi^0 | \hat{H} | \Psi^0 \rangle &= E^0 + 2(Z' - Z)Z' + \frac{5}{8}Z'
 \end{aligned}$$

حيث عوضنا عن قيمة تكامل التناظر بين الإلكترونات (الحد الأخير) بالقيمة التي سبق وأن أوجدناها في المعادلة (١٦-٩)، وهي $(\frac{5}{8}Z')$ ، وعوضنا عن التكاملات:

$$\int \frac{f_1 f_1}{r_1} d\tau = \int \frac{f_2 f_2}{r_2} d\tau = Z'$$

وهذا التعبير الأخير (٢٧-٩) يمكن كتابته بالصورة:

$$\begin{aligned}
 \langle E \rangle &= -Z'^2 + 2Z'^2 - 2ZZ' + \frac{5}{8}Z' \\
 &= Z'^2 - 2ZZ' + \frac{5}{8}Z' \quad (٢٨-٩)
 \end{aligned}$$

والمطلوب الآن هو إيجاد قيمة شحنة النواة المؤثرة Z' التي تجعل E أقل ما يمكن. أي إن المطلوب هو أن تكون E نهاية صغرى بالنسبة للمتغير Z' . وبتفاضل (٢٨-٩) فإن:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial Z'} \right) = 0 = 2Z' - 2Z + \frac{5}{8}$$

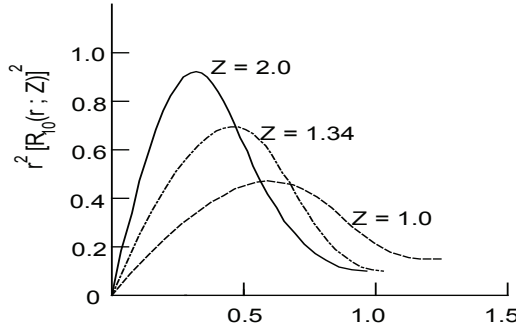
وبالتعويض بقيمة $Z = 2$ فإن:

$$Z' = \frac{27}{16} = 1.687$$

وبالتعويض في المعادلة (٩-٢٨)، فإن نتيجة أقل طاقة يمكن الحصول عليها من هذه المعالجة هي ($E = -77.5 \text{ eV}$) والقيمة العملية هي (-78.98 eV) أي إن الخطأ لا يتعدى 1.9% كما أن طاقة التأين الأولى في هذه الحالة هي ($I.P = 23.1 \text{ eV}$) بالمقارنة مع القيمة العملية (24.6 eV) فإن نسبة الخطأ أيضاً مقبولة. ويوضح الجدول رقم (٩-١) قيم الطاقة للحالة المستقرة لذرة الهيليوم محسوبة بمستويات مختلفة من معالجات اضطرابية ومعالجات تعديلية، كما يبين الشكل (٩-٣) تغير الاحتمالية القطرية بتغير شحنة النواة المؤثرة. ويجب هنا، وحتى لا يضيع منا الهدف، تحليل النتائج التي توصلنا إليها ومحاولة التعرف على المعنى الفيزيائي المرتبط بها.

جدول (٩-١): طاقة الحالة المستقرة لذرة الهيليوم*.

طريقة الحساب	الطاقة (a . u)	طاقة التأين (a . u)
١- حسابات مبنية على مبدأ الاضطراب		
إهمال الحد المعبر عن التناثر الإلكتروني	- 4.00	2.00
حساب الاضطراب من الدرجة الأولى	- 2.75	0.75
حساب الاضطراب من الدرجة الثانية	- 2.91	0.91
حساب الاضطراب من الرتبة الثالثة عشر	- 2.9037	0.904
٢- حسابات مبنية على مبدأ التغير		
$Z' = 1.6875$ حيث ($1s^2$)	- 2.7477	0.848
هارتري - فوك	- 2.8617	0.862
هيلارس (١٠ معاملات تغير)	- 2.90363	0.904
النتائج العملية	- 2.9033	0.904



شكل (٩-٣): تغير الاحتمالية القطرية للفلك الذري 1s مع تغير شحنة النواة Z.

في معالجتنا السابقة لذرة الهيليوم، وفي كلا الطريقتين الاضطرابية والتعديلية، اخترنا دالة موجة عبارة عن حاصل ضرب دالتين Ψ_{1s} كل منهما تعبر عن إلكترون واحد بصفة مستقلة:

$$\Psi^0 = \Psi_{1s}^{(1)} \Psi_{1s}^{(2)} \quad (٩-٢٩)$$

فإننا نصل إلى نهاية يمكن أن توصف بأنها عملية ونظرية في آن واحد. عند هذه النهاية فإن $(E = -2.8617\text{au})$ وطاقة التأين $(IE = 0.8617\text{au})$ أو $[23.4\text{eV}]$ مقارنة بأحسن قيمتين تعديلتين $[0.904\text{au} ; 2.9037\text{au}]$ على التوالي. لقد وجد أن قيمة الطاقة عند هذه النهاية هي أحسن قيمة للطاقة يمكن إيجادها عبر استخدام الدالة (٩-٢٩)، ولذا تسمى بنهاية هاتري-فوك (Hartee-Fock limit).

وبالطبع فإنه يمكننا تطوير اختيارنا لهذه الدالة وحيدة الأس (قيمة Z متساوية للإلكترونين) والسماح مثلاً بتغير قيمة Z لكل إلكترون بحرية تامة مع تعديل "n" رقم الكم الرئيسي أيضاً. ويؤدي هذا إلى تحسن طفيف في الطاقة. ويمكن أن نحسن طريقة وصفنا لسلوك الإلكترونات في ذرة الهيليوم. فالمعادلة (٩-٢٩) تقتضى أن سلوك إلكترون في ذرة الهيليوم يمكن وصفه باستخدام دالة من النوع "1s" لذرة الهيدروجين. ولكن إذا استخدمنا دالة بالصورة:

$$\Psi^1 = N(C_1 e^{-\alpha r} + C_2 e^{-\beta r} + \dots) \quad (٩-٣٠)$$

حيث N هو ثابت التطبيع و α و β هما معاملي تعديل الحجب، فإننا يمكن أن

نحسب الطاقة الدنيا بتعديل كل من الثابتين C_1 , C_2 ومعاملتي تعديل الحجب α , β , وهكذا. وبالطبع كلما زاد التمدد (٩-٣٠) كلما حصلنا على طاقة أقل. فكل مهمتنا إذا إضافة حدود أكثر إلى (٩-٣٠)، ولكن سيأتي وقت تصل فيه الطاقة إلى مرحلة لا تقل بعدها أبداً مهما زاد التمدد (٩-٣٠) ومهما أضفنا من حدود إليه. هذه الطاقة النهائية تسمى طاقة هارترى - فوك (Hartree - Fock energy) وهي تمثل النهاية الصغرى للطاقة التي يمكن الوصول إليها بدالة من النوع (٩-٢٩). وتسمى الدالة التي أوصلتنا إلى هذه النهاية بدالة المجال ذاتي الانسجام (self-consistent field function) (SCF).

٩-١-٣ معالجة مبنية على طريقة المجال ذاتي الانسجام

Self-Consistent Field Method (SCF)

تتمثل ضربة البداية لطريقة هارترى - فوك لذرة الهيليوم بكتابة الدالة الموجية للإلكترونين كما في المعادلة (٩-٢٩). وأن الطاقة الكامنة التي يمتلكها إلكترون (1) عند النقطة (r_1) بسبب وجود إلكترون (2) هي:

$$U_1(r_1) = \int \Psi_{1s}^{*(2)} \frac{1}{r_{12}} \Psi_{1s}^{(2)} dr_2 \quad (٩-٣١)$$

ومن ثم فإن المؤثر الهاميلتوني للإلكترون واحد هو:

$$H_1(r_1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} + U_1(r_1) \quad (٩-٣٢)$$

ولذا فإن معادلة شرودنجر الناتجة من هذا المؤثر الهاميلتوني هي:

$$H_1(r_1) \Psi_{1s}^{(1)} = E_1 \Psi_{1s}^{(1)} \quad (٩-٣٣)$$

المعادلة (٩-٣٣) هي معادلة هارترى - فوك لذرة الهيليوم، ولذا فإن حلها يعطي أحسن دالة موجية لذرة الهيليوم.

لقد استنتجنا المعادلة (٩-٣٣) غير نقاش فيزيائي، ومن الممكن استنتاجها أيضاً عبر استخدام قاعدة التعديل لحساب طاقة ذرة الهيليوم:

$$E = \iint \Psi_{1s}^{*(1)} \Psi_{1s}^{*(2)} \hat{H} \Psi_{1s}^{(1)} \Psi_{1s}^{(2)} dr_1 dr_2 \quad (٣٤-٩)$$

حيث (\hat{H}) هو المؤثر الهاميلتوني لذرة الهيليوم الذي يعطى بالعلاقة:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (٣٥-٩)$$

إذا ما عوضنا بالمعادلة (٣٥-٩) في المعادلة (٣٤-٩) فإننا نحصل على:

$$E = I_1 + I_2 + J_{12} \quad (٣٦-٩)$$

حيث إن:

$$\left. \begin{aligned} I_1 &= \int \Psi_{1s}^{*(1)} \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \right] \Psi_{1s}^{(1)} dr_1 \\ I_2 &= \int \Psi_{1s}^{*(2)} \left[-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} \right] \Psi_{1s}^{(2)} dr_1 \\ J_{12} &= \int \int \Psi_{1s}^{*(1)} \Psi_{1s}^{*(2)} \frac{1}{r_{12}} \Psi_{1s}^{(1)} \Psi_{1s}^{(2)} dr_1 dr_2 \end{aligned} \right\} \quad (٣٧-٩)$$

حيث (J_{1s}) هو تكامل كولومب (Coulomb integral). يمكن الحصول على المعادلة (٣٣-٩) عبر إيجاد الحد الأدنى للطاقة (E) بدلالة الدالة الموجية (Ψ_{1s}) والتي تأخذ الشكل:

$$\Psi_{1s} = R_{(r)} Y^m(\theta, \phi) \quad (٣٨-٩)$$

حيث ($R_{(r)}$) هي الدالة نصف القطرية الواجب تحديدها وأن $[Y^m(\theta, \phi)]$ هي الدالة المتوافقة كروياً. إذا عوضنا بالمعادلة (٣٨-٩) في المعادلة (٣٣-٩) فنحصل على:

$$\left[-\frac{1}{2r_1^2} \frac{d}{dr_1} \left(r_1^2 \frac{d}{dr_1} \right) - \frac{Z}{r_1} + \frac{(+1)}{2r_1^2} + U_{1(r1)} \right] R_{(r)} = E_1 R_{(r)} \quad (٣٩-٩)$$

يبدو هنا أن هذه معادلة تفاضلية عادية جاهزة للحل، ولكن هنالك صعوبة كامنة. تذكر أن $[U_1(r_1)]$ تعتمد على $[\Psi_{1s}^{(2)}]$ أو $[R_{(r_2)}]$ كما في المعادلة (٣٥-٩). عند هذا الحد يجب أن نكون عاملين بحل المعادلة (٣٩-٩) حتى قبل علمنا بالمؤثر الكمي.

إن طريقة حل أي معادلة مثل المعادلة (٩-٣٩) تسمى بطريقة المجال ذاتي - الانسجام (self-consistent-field method). نخمن أولاً شكل الدالة $[\Psi_{ls}(r)]$. ثم نستخدم الدالة $[\Psi_{ls}(r)]$ لحساب الطاقة الكامنة $[U_1(r_1)]$ عبر المعادلة (٩-٣١). نحل بعد ذلك المعادلة (٩-٣٩) عبر تعويض قيمة $[\Psi_{ls}(r_1)]$ الجديدة. عادة، بعد دورة واحد مثل هذه، فإن الدالة $[\Psi_{ls}(r)]$ التي استخدمت كتخمين تختلف عن الدالة $[\Psi_{ls}(r_1)]$ الناتجة. ثم نستخدم القيمة الجديدة للدالة $[\Psi_{ls}(r_1)]$. تستمر هذه العملية التكرارية حتى تتساوى قيمتي الدالة الداخلة مع الدالة الناتجة من حل المعادلة (٩-٣٩) أي إنهما قد صارتا منسجمتين ذاتياً (self-consistent).

عملياً يستخدم الجمع الخطى لدوال سلاتر (Slater orbitals) عند التعويض عن الدالة $[\Psi_{ls}(r)]$ ، ومن ثم تعديل المعاملات في دوال سلاتر حتى تصل إلى نقطة الالتقاء (convergence). بالنسبة لذرة الهيليوم، فإن دوال سلاتر كانت:

$$\left. \begin{aligned} \Psi_{ls}(r_1) &= \sum_{j=1}^5 N_j C_j e^{-\alpha_j r_1} \\ \Psi_{ls}(r_2) &= \sum_{j=1}^5 N_j C_j e^{-\beta_j r_2} \end{aligned} \right\} \quad (٩-٤٠)$$

حيث (N_j) هي ثوابت التطبيع و C_j, α, β هي معاملات تعديل.

إنه لمن المشوق جداً فحص الدلالة الفيزيائية للقيمة الذاتية (E_1) الناتجة من حل المعادلة (٩-٣٣). يسمى المقدار (E_1) بطاقة الفلك (orbital energy). إذا ما ضربنا المعادلة (٩-٣٣) من اليسار بالدالة $[\Psi_{ls(r_1)}^{(1)}]$ ثم أجرينا عملية التكامل فنحصل على:

$$\int \Psi_{ls(r_1)}^{(1)} H_1(r_1) \Psi_{ls}^{(1)} dr_1 = E_1 \quad (٩-٤١)$$

إذا عوضنا عن $[H_1(r_1)]$ بقيمته في المعادلة (٩-٣٢) وبقيم (J_{12}, I_2, I_1) في المعادلة (٩-٣٧) فنحصل على:

$$E_1 = I_1 + J_{12} \quad (٩-٤٢)$$

نلاحظ أولاً أن الطاقة الكلية لذرة الهيليوم ليست هي مجموع طاقتين فلكيتين نظراً لأن:

$$E_1 + E_2 = (I_1 + J_{12}) + (I_2 + J_{12}) = I_1 + I_2 + 2J_{12} \neq E$$

بمقارنة المعادلة (٩-٩٢) بالمعادلة (٩-٣٦) نرى أن:

$$E_1 = E - I_2 \quad (٩-٤٣)$$

ولكن وفقاً للمعادلة (٩-٣٧)، فإن (I_2) هي طاقة أيون الهيليوم المحسوبة بدالة دالة هاتري-فوك $[\Psi_{1s}(r_2)]$. إلى هنا فإن المعادلة (٩-٤٣) توحى بأن طاقة الفلك (E_1) تقارب طاقة التآين لذرة الهيليوم:

$$IE \simeq E_1 \quad (٩-٤٤)$$

تعرف المعادلة (٩-٤٤) بنظرية كويمان (Koopman's Heonem). حتى من داخل تقريب هارترى - فوك، فإن نظرية كويمان تعتمد على التقريب الذي يقول بأنه يمكن استخدام نفس الأفلاك لحساب طاقة الذرة المتعادلة وطاقة الأيون. لقد وجد كليمنتي أن E_1 تساوى (0.917796 au) مقارنة بالقيمة العلمية التي تساوى (0.904 au).

ويتبادر إلى أذهاننا سؤال لماذا لا نستطيع أن نصل إلى القيمة الحقيقية للطاقة؟ والإجابة تكمن في أننا في لحظة اختيارنا لدالة تجريبية من النوع (٩-٢٩) فإننا قد اخترنا تقريباً لا يسمح في أحسن حالته بالوصول إلى الطاقة الحقيقية. وهذا التقريب هو أننا تبيننا فكرة الاستقلالية للإلكترونين، فكل إلكترون تم وصفه بدالة مستقلة Ψ_{1s} وكأنه موجود بمفرده في الذرة، ويمكننا أن نسمي هذا النموذج بنموذج الإلكترون المستقل (independent-electron model). وحيث إن الهملتونين لذرة الهيليوم يحتوي على الحد $(1/r_{12})$ فإنه لا يمكن فصله إلى معادلتين إحداهما في إحداثيات الإلكترون "1" والآخر في إحداثيات الإلكترون "2". ومع ذلك تخيرنا دالة موجة منفصلة بهذه الصورة. وهذا التضارب بين طبيعة الهملتونين وطبيعة دالة الموجة هو مكمّن التقريب.

وحتى يمكننا أن نتعدى طاقة الهارترى - فوك فإنه يلزمنا استخدام دالة

موجة تأخذ في اعتبارها التأثير المتبادل بين الإلكترونات بصورة تفصيلية. وتسمى هذه العملية بـ "التلازم الإلكتروني" (electron-correlation) وتعني رغبة كل إلكترون في تجنب الفراغ الذي يشغله الإلكترون الآخر، ليس فقط بصورة عامة، ولكن بصورة لحظية أيضاً. وقد أجرى العلماء هيلارس (Hylleraas) و كينوشيتا (Kinoshita) و بيركيرس (Perkeris) حسابات معقدة جداً على ذرة الهيليوم وأمكنهم الوصول إلى طاقة تفوق في دقتها بحوالي اثني عشر مرة ما نشر نظرياً من قبل. مما أضفى الشرعية المطلوبة على نظرية الكم في بداية هذا القرن الميلادي (١٩٢٨-١٩٣٠) وأكد سيادتها على جميع النظريات الأخرى، ولكن هل هذا هو المطلوب؟ هل المطلوب هو الوصول إلى طاقة دقيقة لدرجة تقترب من التطابق مع النتائج العملية؟ والإجابة تكمن فيما قدمناه في المناقشة السابقة عن ذرة الهيليوم، فاستخدام الدالة (٩-٢٩) بشحنة نواة مؤثرة ودالة موجة من النوع "1s" أوصلنا إلى تصور فيزيائي بسيط متوافق مع مفاهيمنا الكيميائية، ولكن بقيمة للطاقة ليست متطابقة تماماً مع النتائج العملية. في حين أن استخدامنا لدالة موجة كتلك التي استخدمها بيركيرس (Perkeris) (تحتوي على 1078 متغيراً) فإن تلك الصورة الفيزيائية البسيطة ستختفي ونحصل على طاقة دقيقة ومجموعة لا نهائية من الأرقام تدل على احتمالية وجود الإلكترون في أماكن مختلفة في الفراغ، ولكن بدون معنى فيزيائي يمكننا الوصول إليه. هذا النوع من الصراع أي التوفيق بين الدقة اللانهائية والصورة الفيزيائية المطلوبة هو المحور الرئيسي لكيمياء الكم.

مثال ٩-١

احسب طاقة التأين لذرة الهيليوم باستخدام طاقة هاتري-فوك لذرة الهيليوم والطاقة المضبوطة لأيون الهيليوم.

الحل

تعطى طاقة التأين (IE) بالعلاقة:

$$IE = E_{\text{He}^+} - E_{\text{He}}$$

حيث (E_{He^+}) هي الطاقة المضبوطة لأيون الهيليوم، والتي يمكن حسابها من العلاقة:

$$E_{\text{He}^+} = -\frac{z^2}{2} = -\frac{2 \times 2}{2} = -2\text{au}$$

حيث إن ($z = 2$) لذرة الهيليوم:

لحساب طاقة هارترى-فوك (E_{He}) لذرة الهيليوم نعوض في العلاقة

$$E = \int \int \Psi_{1s}^{*(1)} \Psi_{1s}^{*(2)} \hat{H} \Psi_{1s}^{(1)} \Psi_{1s}^{(2)} dr_1 dr_2$$

بالتقييم:

$$\Psi_{1s}^{(1)} = \sum N_j C_i e^{-\alpha r_1} \quad ; \quad \Psi_{1s}^{(2)} = \sum N_j C_i e^{-\beta r_2}$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_1} + \frac{1}{r_{12}}$$

ثم نكامل لنحصل على قيمة (E):

$$E_{\text{He}} = -2.86168 \text{ au}$$

إذن للحصول على طاقة التأين (IE):

$$IE = -2 + 2.86168 = 0.86168 \text{ au} = 23.4 \text{ eV}$$

٩-٢ الأفلاك المغزلية Spin Orbitals

وضحنا في الباب السابق أن الإلكترون يتمتع بحركة دوران مغزلية بالإضافة إلى حركته الدورانية حول النواة. وفي حين أن الحركة الدورانية مصرح لها بعدة قيم إلا أن مغزلية الإلكترون (s) لا يمكن أن تأخذ إلا قيمة واحدة فقط، وهي ($s = 1/2$). ففي الحقيقة إن المغزلية هي خاصية للجسيم تتوقف قيمتها على نوعه. فالإلكترونات والبروتونات والنيوترونات كلها لها مغزلية ($s = 1/2$)، وتسمى مثل هذه الجسيمات

فرميونات* (fermions) نسبة إلى العالم (Fermi) ويقابل هذه القيمة للمغزلية ($s = 1/2$) قيمتان لرقم الكم المغزلي (m_s) وهما ($1/2, -1/2$) وهاتان القيمتان تحددان اتجاهين في الحيز مسموح للمغزلية بالتوجه فيهما. أو بمعنى أكثر دقة، فإن قيمتا (m_s) ما هي إلا القيمتين الذاتيتين للمؤثر (\hat{S}_z).

$$\left. \begin{aligned} \hat{S}_z \alpha &= \frac{1}{2} \hbar \alpha \\ \hat{S}_z \beta &= -\frac{1}{2} \hbar \beta \end{aligned} \right\} \quad (٤٥-٩)$$

حيث إن (β, α) هما دالتا المغزلية الذاتية (spin eigen functions) ويمكن أن يتبادر إلى أذهاننا في هذا المقام سؤال - ما هو المتغير الذي تعتمد عليه الدالتين β, α ؟ ففي دراستنا السابقة على دوال الموجة Ψ علمنا بأنها دوال في إحداثيات النظام (x, y, z). وفي بعض الأحيان يقال أن α (أو β) هي دوال في الإحداثيات المغزلية بدون أدنى تحديد لنوع هذه الإحداثيات، وفي أحيان أخرى نفترض أن α (أو β) هي دوال في رقم الكم m_s أي $\alpha = \alpha(m_s)$ و $\beta = \beta(m_s)$ (مع غرابة هذا الفرض بالطبع). عموماً β و α هما دالتين مغزليتين تحققان الشروط العامة للدوال التي نص عليها الافتراض الأول لنظرية الكم. أي أنهما مطبعتين ومتعامدتين:

$$\left. \begin{aligned} \int \alpha^* \alpha \, d\sigma &= \int \beta^* \beta \, d\sigma = 1 \\ \int \alpha \beta \, d\sigma &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (٤٦-٩)$$

والآن وإذا ما عدنا للخلف قليلاً وحاولنا كتابة دالة الحالة المستقرة لذرة الهيدروجين بصورة كاملة، فإننا يجب أن نحدد جزءها الحيزي (spatial part)، وهو المعتمد على الإحداثيات (x, y, z) وأيضاً جزءها المغزلي (spin part) فوجود الإلكترون في أقل مستوى يعني وجوده في الحالة الموجية (Ψ_{100})، وهو ما اتفقنا على تسميته بالحالة أو الفلك "1s" وتواجهه في هذه الحالة الحيزية يمكنه أن يكون في

❖ الجسيمات التي تتمتع بمغزلية تعطى بعدد صحيح كالفوتونات ($s = 0$) أو الباي-ميزون ($s = 1$) تسمى بوزونات basons نسبة إلى العالم Bose.

الحالة المغزلية α أو الحالة المغزلية β ، أي إن هناك حالتين محتملتين للإلكترون في الحالة المستقرة لذرة الهيدروجين وهما:

$$\Psi_{100-1/2}(1s\beta) \text{ أو } \Psi_{100-1/2}(1s\alpha) \quad (٤٧-٩)$$

والسؤال الآن هو، ما هو تأثير المغزلية على الطاقة ؟ وللإجابة على هذا السؤال هيا بنا نفحص الهملتونين لذرة الهيدروجين (معادلة ٧-٥) فحسباً جيداً. سنلاحظ أنه يعتمد على الإحداثيات الحيزية ولا يعتمد بأي صورة على الإحداثيات المغزلية، وبالتالي فإن (٤٧-٩) تعني فصل الجزء الحيزي عن الجزء المغزلي للدالة، حيث إن \hat{H} ليس له أي تأثير على هذا الأخير.

$$\begin{aligned} \hat{H} \Psi(x, y, z) g(m_s) &= g(m_s) \hat{H} \Psi(x, y, z) \\ &= E \Psi(x, y, z) g(m_s) \end{aligned} \quad (٤٨-٩)$$

حيث $g(m_s)$ هي الدالة α (أو β) المعتمدة على رقم الكم المغزلي m_s ، وبالتالي فإن الحالتين (٤٧-٩) هما حالتان منقسمتان، مما يعني أنه بأخذ المغزلية في الحسبان ترتفع درجة الانقسامية لمستويات الطاقة في ذرة الهيدروجين من n^2 ، كما وضعنا سابقاً، إلى $2n^2$ ، ويطلق على $1s\alpha$ أو $1s\beta$ بالفلك المغزلي (spin orbitals). وهو كما هو واضح يتحدد بأربعة أرقام كم. ثلاث منها تحدد الحيز الذي يشغله الإلكترون والرابع يحدد مغزلية الإلكترون.

٣-٩ قاعدة باولي للاستبعاد Pauli Exclusion Principle

إن الإلكترونات جميعها متشابهة لدرجة أنه لا يمكن التمييز بينها، أي إنه في حالة وجود نظام مكون من عدد كبير من الإلكترونات، فإنه لا يمكن ولا يجب أن يميز أحد هذه الإلكترونات بأي طريقة كانت (كإعطائه رقم أو رمز مثلاً). وهذه القاعدة الأساسية من قواعد ميكانيكا الكم، والتي تختلف فيها اختلافاً أساسياً عن الميكانيكا الكلاسيكية - تنبع أساساً من مبدأ عدم التأكد، وعلى ذلك فذوال الموجة لنظام مكون من مجموعة من الجسيمات المتشابهة لا يجب أن تميز بين أي منها،

وسوف نحاول في هذا الفصل وضع هذه الجملة الإنشائية (الخاصة بدوال الموجة) في صورة رياضية تقدم لنا شروط اختيار دوال الموجة في مثل هذه الحالات.

افترض نظام يمكن وصفه بدالة الموجة:

$$\Psi = \Psi(q_1, q_2, q_3, \dots) \quad (٩-٤٩)$$

حيث q_i تمثل إحداثيات $(x_i, y_i, z_i, \sigma_i)$ الجسم i . والآن وإذا ما أثرنا على هذه الدالة بالمؤثر (\hat{P}_{12}) ويسمى مؤثر التبديل (permutation operator) وهذا المؤثر له مهمة واحدة فقط وهو تبديل إحداثيات الجسمين 1 و 2 أي:

$$\hat{P}_{12} \Psi(q_1, q_2, q_3, \dots) \rightarrow \Psi(q_2, q_1, q_3, \dots)$$

وإذا ما أثرنا على دالة ما مرتين متتابتين بالمؤثر (\hat{P}_{12}) فإننا نحصل على نفس الدالة مرة أخرى (أي بدون أي تغيير)

$$\hat{P}_{12}^2 \Psi(q_1, q_2, q_3, \dots) = \Psi(q_1, q_2, q_3, \dots)$$

أي إن القيمة الذاتية للمؤثر (\hat{P}_{12}) هي الواحد الصحيح. ومن قوانين المؤثرات فإن أي مؤثر يتمتع مربعه بقيمة ذاتية مقدارها واحد صحيح، فإن القيمة الذاتية للمؤثر ذاته هي إما ± 1 أي إن:

$$\hat{P}_{12} f(q_1, q_2, \dots) = f(q_2, q_1, \dots) \quad / \quad (٩-٥٠)$$

$$\hat{P}_{12} f^-(q_1, q_2, \dots) = -f^-(q_2, q_1, \dots)$$

في هذه الحالة فإن $f(q_1, q_2)$ هي دالة ذاتية للمؤثر (\hat{P}_{12}) بقيمة مميزة $(+1)$ ويطلق على $f(q_1, q_2)$ أنها دالة متماثلة بالنسبة لتبديل الإحداثيات (أو متماثلة) في حين أن f^- هي دالة ذاتية لها القيمة المميزة -1 أي إنها غير متماثلة بالنسبة لتبديل الإحداثيات (أو غير متماثلة فقط). والآن إذا ما عدنا إلى دالة الموجة (٩-٤٩) لنظام مكون من العديد من الجسيمات المتشابهة، فإننا يمكن أن نكتب:

$$\hat{P}_{ij} \Psi(q_i, q_j, \dots) = C \Psi(q_j, q_i, \dots) \quad (٩-٥١)$$

حيث C هو إما $(+1)$ أو (-1) ، ونستنتج من ذلك أن دوال الموجة لنظام مكون من جسيمات متشابهة تكون إما متماثلة (symmetric) أو غير متماثلة (antisymmetric) بالنسبة لتبديل الإحداثيات، أي جسيمين متشابهين i, j . ولكن الأدلة العملية أكدت أنه بالنسبة للجسيمات ذات المغزلية ($s = 1/2$) (الفرميونات) فإن الدوال غير المتماثلة هي فقط المقبولة. ولذلك فإنه يمكننا أن نقدم الافتراض السابع من افتراضات نظرية الكم في الصورة:

إن دالة الموجة لنظام مكون من إلكترونات عديدة لا بد وأن تكون غير متماثلة بالنسبة لتبديل إحداثيات أي زوج من هذه الإلكترونات.

قدم هذا الافتراض العالم باولي (Pauli)، ولذلك سميت قاعدة باولي للاستبعاد (Pauli exclusion principle). وفيما يلي سوف نقدم أهم تداعيات قاعدة باولي. اختيارنا للدالة غير المتماثلة يعني:

$$\Psi(q_1, q_2, q_3, \dots) = -\Psi(q_2, q_1, q_3, \dots) \quad (52-9)$$

والآن افترض أن الإلكترونين 1 و 2 لهما نفس الإحداثيات (يشغلان نفس الفراغ) أي:

$$x_1 = x_2 \quad y_1 = y_2 \quad z_1 = z_2 \quad m_{s1} = m_{s2}$$

وبالتعويض في (52-9) بقيمة $q_1 = q_2$ فإن:

$$\begin{aligned} \Psi(q_1, q_1, q_3, \dots) &= -\Psi(q_1, q_1, q_3, \dots) \\ 2\Psi &= 0 \end{aligned} \quad (53-9)$$

$$\Psi(q_1, q_1, q_3, \dots) = 0$$

أي إن احتمال وجود أي إلكترونين لهما نفس المغزلية في نفس النقطة في الحيز يساوي الصفر (ونعني بكلمة نفس المغزلية أن قيمة m_s متساوية). فالمعادلة (53-9) تعني أنه لا توجد أدنى احتمالية لوجود إلكترونين في نفس النقطة في الحيز إذا ما تساوت مغزليتهما - أي إن قاعدة باولي للاستبعاد تؤكد على أن الإلكترونات التي لها نفس المغزلية يجب أن تشغل أجزاء مختلفة في الحيز (تبعد عن بعضها البعض).

٩-٤ الدالة غير المتماثلة للحالة المستقرة لذرة الهيليوم

Antisymmetric wave Function of the Ground State Helium Atom

يمكننا الآن إعادة النظر في دالة الحالة المستقرة لذرة الهيليوم من منظور قاعدة باولي. إن المعادلة (٩-١٢)، والتي تدل على أن الإلكترونين في ذرة الهيليوم كل يشغل فلك "1s" لا تعتبر كاملة، إذ لابد وأن نضيف إليها دالة تعبر عن مغزلية هذه الإلكترونات. وحيث إن دالة المغزلية إما أن تكون α ($ms = 1/2$) أو β ($ms = -1/2$) فإن دالة الحالة المستقرة لذرة الهيليوم يمكن كتابتها في الصور الآتية:

$$\left. \begin{aligned} \Psi_1 &= \Psi_{1s}(1) \Psi_{1s}(2) \alpha(1)\alpha(2) \\ \Psi_2 &= \Psi_{1s}(1) \Psi_{1s}(2) \alpha(1)\beta(2) \\ \Psi_3 &= \Psi_{1s}(1) \Psi_{1s}(2) \beta(1)\alpha(2) \\ \Psi_4 &= \Psi_{1s}(1) \Psi_{1s}(2) \beta(1)\beta(2) \end{aligned} \right\} \quad (٩-٥٤)$$

كل هذه الدوال لها نفس الموقع من الحيز ولكن بمغزلية مختلفة في كل حالة. ومن الناحية الرياضية، فجميع الدوال (٩-٥٤) مقبولة رياضياً ومنقسمة (لها نفس الطاقة) إلا إن الدالتين Ψ_2 , Ψ_3 غير مقبولتين فيزيائياً. فالدالة Ψ_2 مثلاً حددت أن إلكترون "1" له المغزلية α في حين إلكترون "2" له المغزلية β . وحيث إن الإلكترونات لا يمكن التمييز بينها، فتعتبر هذه الدالة غير مقبولة، وبالمثل الدالة Ψ_3 ، وعموماً فلنطبق قاعدة باولي على هذه الدوال لنختار الدالة غير المتماثلة منها، وبالتأثير بمؤثر التبديل (\hat{P}_{12}) عليها يتضح أن:

$$\left. \begin{aligned} \hat{P}_{12} \Psi_1 &= \Psi_1 & ; & & \hat{P}_{12} \Psi_4 &= \Psi_4 \\ \hat{P}_{12} \Psi_2 &= \Psi_3 & ; & & \hat{P}_{12} \Psi_3 &= \Psi_2 \end{aligned} \right\} \quad (٩-٥٥)$$

الدالتان (Ψ_4 , Ψ_1) هما دوال ذاتية لمؤثر التبديل (\hat{P}_{12}) بقيم مميزة (+1) أي إن (Ψ_4 , Ψ_1) هي دوال متماثلة بالنسبة لتبديل الإحداثيات، وبالتالي فهما غير مقبولتين. أما الدالتين (Ψ_3 , Ψ_2) فهما ليستا ذاتيتين للمؤثر (\hat{P}_{12}) أصلاً.

وحيث إن الدوال (٩-٥٤) هي كل الاحتمالات الممكنة، فإنه يبدو أن حصولنا على دالة الحالة المستقرة لذرة الهيليوم يستوجب البحث في إمكانية التجميع الخطي لهذه الدوال، وقد سبق وأوضحنا في الباب الثاني أنه في حالة وجود الدالتين f_1 , f_2 منقسمتين ويمثلان حل لنفس المعادلة، فإن جمعهما أو طرحهما المعايير $f_{\pm} = N(f_1 \pm f_2)$ يقدم الدالتين جديدتين منقسمتين مع f_1 , f_2 وهاتان الدالتان الجديدتان f_{\pm} هما أيضاً حلان لنفس المعادلة. وعلى ذلك فلنجرّب التجميع الخطي للدالتين Ψ_2 , Ψ_3 :

$$\left. \begin{aligned} \Psi_+ &= N[\Psi_{1s}(1)\Psi_{1s}(2)\alpha(1)\beta(2) + \Psi_{1s}(1)\Psi_{1s}(2)\alpha(2)\beta(1)] \\ &= N\{\Psi_{1s}(1)\Psi_{1s}(2)[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]\} \\ \Psi_- &= N\{\Psi_{1s}(1)\Psi_{1s}(2)[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]\} \end{aligned} \right\} \quad (٩-٥٦)$$

حيث N هو ثابت التطبيع. والآن فلنؤثر بمؤثر التبديل \hat{P}_{12} على الدالتين (٩-٥٥):

$$\begin{aligned} \hat{P}_{12}\Psi_+ &= \Psi_+ \\ \hat{P}_{12}\Psi_- &= -\Psi_- \end{aligned} \quad (٩-٥٧)$$

أي إن جميع الدوال التي اشتققناها للحالة المستقرة لذرة الهيليوم هي دوال متماثلة، وبالتالي غير مقبولة، إلا الدالة Ψ_- غير متماثلة بالنسبة لتبديل الإحداثيات، وبالتالي تحقق قاعدة باولي. ويتبقى فقط تعيين قيمة ثابت التطبيع N حتى تكتمل هذه الدالة. والمثال التالي يعالج هذه المشكلة.

مثال ٩-٢

عين قيمة ثابت التطبيع N في الدالة Ψ_- .

الحل

لتعيين ثابت التطبيع، فإننا نلجأ لشرط التطبيع $\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$ ، وحيث إن Ψ_{1s} هي دالة فلك $1s$ لذرة الهيدروجين، وهذه الدوال مطبوعة، فإننا سنطبق شرط التطبيع أساساً على الجزء الخاص بالمغزلية:

$$\begin{aligned}
 N^2 \int [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]^* [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] d\sigma &= 1 \\
 N^2 \int [\alpha(1)\beta(2)]^2 - 2[\alpha(1)\beta(2)\alpha(2)\beta(1)] + [\alpha(2)\beta(1)]^2 d\sigma &= 1 \\
 N^2 \left\{ \int |\alpha(1)|^2 d\sigma \int |\beta(2)|^2 d\sigma - 2 \int \alpha(1)\beta(2) d\sigma \int \alpha(2)\beta(1) d\sigma + \int |\alpha(2)|^2 d\sigma \int |\beta(1)|^2 d\sigma \right\} &= 1 \\
 N^2 \{1+1\} &= 1 \\
 2N^2 &= 1 \\
 N &= \frac{1}{\sqrt{2}}
 \end{aligned}$$

حيث استخدمنا شرطاً التعامد والتطبيع (٤٦٦-٩).

وعلى ذلك فالصورة النهائية لدالة الموجة المعبرة عن الحالة المستقرة لذرة الهيليوم هي:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{1s}(1) \Psi_{1s}(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (٥٨-٩)$$

وحيث إن مؤثر الهاملتونين \hat{H} لا يحتوي على أي حد يعتمد على المغزلية، فإن طاقة (٥٨-٩) هي نفسها التي سبق وعيناها في المعالجة التبديلية لذرة الهيليوم (الفقرة ٩-١-٢) وهذه الدالة مكونة من جزء متماثل (وهو الجزء الحيزي) وجزء غير متماثل (وهو الجزء المغزلي). وحاصل ضربهما يحقق قاعدة باولي في أن الدالة الكلية غير متماثلة بالنسبة لتبديل الإحداثيات.

٩-٥ الحالات المثارة لذرة الهيليوم Excited States of Helium

إن وجود إلكترونين في ذرة الهيليوم في نفس الفلك $1s$ يعني أن كمية التحرك الزاوية الكلية تساوي صفراً ($L = \ell_1 + \ell_2 = 0$)، وبالتالي فالحالة المستقرة رمزها S . وحيث إن أحد هذين الإلكترونين له مغزلية a ($m = \frac{1}{2}$) والآخر له مغزلية β ($m = -\frac{1}{2}$) فإن المغزلية الكلية ($S = 0$)، وبالتالي فإن التكرارية (multiplicity) ($2S+1$) تساوي واحداً. أي إن الحالة المستقرة فردية (1S). وينبغي لنا إذاً إيجاد قيمة العزم الزاوي الكلي J ، وهو كما سبق وأن أوضحنا، له مركبات J تأخذ كل القيم من $(L+S)$ إلى $(L-S)$. وحيث إن $(0 = S = L)$

في حالتنا هذه، فإن قيمة J الوحيدة هي الصفر، وعلى ذلك فإن الرمز الحدي للحالة المستقرة لذرة الهيليوم هو (1S_0). وفي الحقيقة فإن جميع الذرات (العناصر القلوية الأرضية) والأيونات التي لها التركيب الإلكتروني العام (ns^2) تتمتع كلها بحالة مستقرة لها هذا الرمز الحدي.

وحيث إننا استخدمنا دوال موجة هي في الحقيقة تمثل إلكترون في ذرة الهيدروجين، فإننا نتوقع أن تتحقق بينها قواعد الانتقاء التي سبق واشتققناها في حالة ذرة الهيدروجين، وهي ($\Delta m = 0, \pm 1$) و ($\Delta \ell = \pm 1$) وبالطبع ($O m_s = 0$) ، وبالتالي فإن انتقال إلكترون من فلك $1s$ إلى (ns) ($n > 1$) في ذرة الهيليوم هو انتقال غير مسموح به، في حين أن انتقال الإلكترون إلى الفلك ($n p$) هو انتقال مسموح به. وعلى ذلك فإنه يمكن كتابة التوزيع الإلكتروني لأول حالة مثارة يمكن الانتقال إليها من الحالة المستقرة (1S_0) لذرة الهيليوم على الصورة ($1s 2p$) والرمز الحدي لهذه الحالة يمكن اشتقاقه بنفس الطريقة السابقة. فأولاً ($L = 0 + 1 = 1$) ، وعلى ذلك فهذه حالة لها الرمز العام (P)، وحيث إن هناك إلكترونين لهما مغزلية مختلفة، أي إن ($S = -1/2 + 1/2 = 0$) (راجع قواعد الانتقاء) وبالتالي فإن التكرارية ($2S + 1 = 1$) أي إن الحالة فردية 1P . ويتبقى (J) الذي يمكن أن يأخذ كل القيم من ($L + S$) إلى ($L - S$)، أي القيمة (1)، وعلى ذلك فإن الحالة المثارة الأولى لذرة الهيليوم يمكن كتابتها بالصورة (1P_1)، وبذلك يصبح الانتقال الإلكتروني الأول في ذرة الهيليوم هو:

$$^1S_0 \rightarrow ^1P_1$$

إذا ما كانت مغزلية الإلكترونين (في الحالة $1s 2p$) متوازية، فإن المغزلية الكلية تساوي ($S = 1/2 + 1/2 = 1$)، وبالتالي تكون التكرارية ($2S + 1 = 3$)، أي إن الحالة ثلاثية. ويمكن كتابة رمزها الحدي بالصورة 3P . أما كمية التحرك الزاوية الكلية J فيمكن أن يأخذ القيم من أول $|L + S| = 2$ إلى $|L - S| = 0$ ، وبالتالي فإن الحالة الثلاثية يمكن كتابة ثلاثة رموز حدية لها هي:

$$^3P_2 \quad ^3P_1 \quad ^3P_0$$

ومما سبق يتضح أن التركيب الإلكتروني للحالة المثارة للهيليوم ($1s 2p$) يؤدي إلى ظهور أربعة رموز حدية مختلفة (تعبّر عن أربع حالات مختلفة) ثلاثة منها ثلاثية، وبالتالي لا يسمح بالانتقال إليها من الحالة المستقرة، حيث إن هذه الأخيرة فردية (1S_0). وسوف ندرس في الباب القادم كيفية تحديد الثبات النسبي لهذه الحالات المختلفة.

والآن فلنحاول كتابة دالة الموجة المعبرة عن الحالات المثارة لذرة الهيليوم، وفي الحقيقة فإن القواعد التي استخدمناها في اشتقاق دوال الموجة للحالات المستقرة هي نفسها التي سوف نستخدمها للحالات المثارة. ولنفترض مثلاً الحالة ($1s 2p$) فإننا يمكن أن نكتب داله الموجة بالصورة العامة:

$$\Psi = \Psi_{1s}(1)\Psi_{2p}(2) \quad (٥٩-٩)$$

والاحتمالية الكلية المقابلة لهذه الدالة هي:

$$\rho_{(1,2)} = \Psi^2 = \Psi_{1s}^2(1) \Psi_{2p}^2(2) \quad (٦٠-٩)$$

أو

$$\rho_{(1,2)} = \Psi_{1s}^2(1) \Psi_{2p}^2(2) dv_1 dv_2 \quad (٦١-٩)$$

حيث هذا التعبير الأخير (٦١-٩) يعبر عن الاحتمالية المتزامنة لوجود الإلكترون "1" في الحيز dv_1 والإلكترون "2" في الحيز dv_2 . أما إذا حاولنا التركيز على أحد الإلكترونات، وليكن إلكترون "1" مثلاً. وحاولنا معرفة احتمالية وجوده في حيز معين dv_1 بغض النظر عن احتمالية وجود إلكترون "2"، فإن ذلك يعني أننا يجب أن نجمع (أو بالأحرى نكامل) كل احتمالات وجود إلكترون "2" في الحيز. أي إن احتمالية إلكترون "1" هو:

$$\begin{aligned} \rho_{(1)} &= \int \Psi_{1s}^2(1) \Psi_{2p}^2(2) dv_2 \\ &= \Psi_{1s}^2(1) \int \Psi_{2p}^2 dv_2 = \Psi_{1s}^2(1) \end{aligned} \quad (٦٢-٩)$$

وبالمثل فإن:

$$\begin{aligned}\rho_{(2)} &= \int \Psi_{1s}^2(1) \Psi_{2p}^2(2) dv_1 \\ &= \Psi_{2p}^2 \int \Psi_{1s}^2 dv_1 = \Psi_{2p}^2(2)\end{aligned}\quad (٦٣-٩)$$

أي إن الدالة (٩-٥٩) أعطت توزيعين مختلفين ومميزين للإلكترونين "1" و "2"، أي إنها خالفت مبدأ عدم التمييز بين الإلكترونات، وبالتالي فهي غير مقبولة. ولكن إذا ما كتبنا دالة الموجة المعبرة عن الحالة $1s2p$ بالصورة:

$$\Psi_+ = \Psi_{1s}(1) \Psi_{2p}(2) + \Psi_{1s}(2) \Psi_{2p}(1) \quad (٩-٦٤-أ)$$

$$\Psi_- = \Psi_{1s}(1) \Psi_{2p}(2) - \Psi_{1s}(2) \Psi_{2p}(1) \quad (٩-٦٤-ب)$$

فإننا نكون قد تغلبنا على قصور (٩-٥٩). الدالتان (٩-٦٤) تعطيان احتمالين متساويين لكل من الإلكترون "1" و الإلكترون "2" في الحيز. ومن خبرتنا السابقة عن قاعدة باولي، فإن دوال الموجة للإلكترونات لا بد وأن تكون غير متماثلة لتبديل الإحداثيات. فإذا من الممكن أن نقفز إلى الاستنتاج بأن الدالة (٩-٦٤-ب) هي دالة غير متماثلة، وبالتالي مقبولة وتعبّر عن الحالة المثارة ($1s\ 2p$) لذرة الهيليوم. ولكن هذا الاستنتاج متسرع قليلاً، حيث إن الدالتين (٩-٦٤) تمثل الجزء الحيزي فقط، ولا بد من ضربها في الجزء المغزلي حتى تتكامل الصورة. ومن الناحية المغزلية، فإن هناك أربعة احتمالات لمغزلية الإلكترونين في هذه الحالة وهي:

$$\alpha(1)\alpha(2) \quad \beta(1)\beta(2) \quad \alpha(1)\beta(2) \quad \alpha(2)\beta(1)$$

أو بطريقة لا تخالف مبدأ عدم التمييز فإننا نكتب:

$$\begin{aligned}\alpha(1)\alpha(2) & , \quad \beta(1)\beta(2) \\ \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) & , \quad \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\end{aligned}$$

وجميع هذه الحالات ممكنة ومسموح بها (حيث إن الإلكترونين يشغلان حيزين مختلفين $1s$ و $2p$ فإنه مسموح أن يكون لهما نفس المغزلية). ومن هذه الدوال الأربعة، فإن الثلاث الأولى متماثلة أما الرابعة فهي غير متماثلة. وحتى يمكننا كتابة

الدالة الكاملة للحالة (1s 2p) في صورة غير متماثلة، فإننا نضرب الجزء الفراغي المتماثل مع الجزء المغزلي غير المتماثل والعكس صحيح. وهذا يؤدي إلى:

$$\left. \begin{aligned} \Psi_1 &= \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} [1s(1)2p(2) + 1s(2)2p(1)] \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\ \Psi_2 &= \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} [1s(1)2p(2) - 1s(2)2p(1)] \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \Psi_3 &= \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} [1s(1)2p(2) - 1s(2)2p(1)] \alpha(1)\alpha(2) \\ \Psi_4 &= \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} [1s(1)2p(2) - 1s(2)2p(1)] \beta(1)\beta(2) \end{aligned} \right\} \quad (٩-٦٥)$$

حيث $(1/2)^{1/2}$ هو ثابت التطبيع. أي إنه بالنسبة للتركيب الإلكتروني (1s2p) فإن هناك ثلاث دوال موجبة جزئها الحيزي غير متماثل (Ψ_2, Ψ_3, Ψ_4) ودالة واحدة لها جزء حيزي متماثل. وحيث إن الطاقة الكلية تعتمد أساساً على الجزء الحيزي للدالة فإن الدوال (Ψ_2, Ψ_3, Ψ_4) هي دوال منقسمة. وحيث إنها مختلفة عن بعضها البعض في المغزلية، فإنه يقال أنها تكون ثلاثية مغزلية (spin triplet) أو ببساطة فإن لها تكرارية ثلاثية. في حين Ψ_1 لها تكرارية مفردة (singlet).

وإذا ما أهمل الحد $(1/r_{12})$ من الهاملتونين، فإن الطاقة الكلية لأي من هذه الدوال الأربع تصبح $(E_0 = E_{1s} + E_{2p})$ ، وهذه الطاقة تمثل الطاقة المعدلة للترتبة صفر. أما لو أخذنا في الاعتبار التنافر المتبادل بين الإلكترونات كاضطراب يؤثر على النظام، فإنه يصبح من المؤكد أن تختلف طاقة الحالات الثلاثية عن الحالة الفردية. وفي الحقيقة فإن الحالة الثلاثية $3p$ أكثر ثباتاً من الحالة الفردية $1p$ بمقدار 0.76 eV. وفيما يلي سوف نقدم تحليلاً كيفياً حتى يمكننا تفهم السبب وراء ذلك.

افتراض حالة الدوال عندما يشغل الإلكترونان نفس الحيز؛ أي عندما تكون جميع إحداثيات الإلكترون الأول متساوية تماماً مع إحداثيات الإلكترون الثاني. في هذه الحالة يمكن أن نكتب الجزء الحيزي (المؤثر في حسابات الطاقة) للدالة الفردية بالصورة:

$${}^1\Psi_{1,1} = \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} [1s(1)2p(1) + 1s(1)2p(1)] \quad (٦٦-٩)$$

$${}^1\Psi_{(1,1)} = \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} 2[1s(1)2p(1)]$$

أما الدوال الثلاثية (Ψ_2, Ψ_3, Ψ_4) فإن الجزء الحيزي منها يمكن كتابته بالصورة:

$${}^3\Psi_{(1,1)} = \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} [1s(1)2p(1) - 1s(1)2p(1)] \quad (٦٧-٩)$$

$$= 0$$

يتضح مما تقدم أن الدالة الثلاثية ${}^3\Psi$ تتلاشى في كل مكان في الفراغ عندما تتطابق إحداثيات الإلكترونين 1 و 2، أي إنه كلما اقترب الإلكترونان من بعضهما البعض تصاغرت قيمة ${}^3\Psi$ ، وبالتالي قيمة الاحتمالية إلى أن تصل إلى الصفر تمامًا عندما يتطابق الإلكترونان. ونستنتج من ذلك أن احتمالية اقتراب الإلكترونين من بعضهما البعض هي أقل في حالة ${}^3\Psi$ عن ${}^1\Psi$. وبالتالي فإن القيمة المتوقعة للحد $(1/r_{12})$ هي أيضا أقل في حالة ${}^3\Psi$ عن ${}^1\Psi$. ويعبر عن هذا السلوك بأن كل إلكترون يتحاشى الاقتراب من الإلكترون الآخر، وبهذه الطريقة فإن ${}^3\Psi$ تختزل طاقة التنافر بين الإلكترونين. ولحساب الطاقة الكلية للحالة الفردية معدلة للدرجة الأولى، فإننا يجب أن نحسب قيمة تكامل الاضطراب:

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \left\langle {}^1\Psi_{1,2} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| {}^1\Psi_{1,2} \right\rangle$$

$$= \frac{1}{2} \left\langle [1s(1)2p(2) + 1s(2)2p(1)]^2 \frac{1}{r_{12}} \right\rangle \quad (٦٨-٩)$$

$$= \frac{1}{2} \int [1s^2(1)2p^2(2) + 1s^2(2)2p^2(1) + 2(1s(1)1s(2)2p(2)2p(1))] \frac{1}{r_{12}} d\tau$$

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \frac{1}{2} \int 1s^2(1) \frac{1}{r_{12}} 2p^2(2) d\tau + \frac{1}{2} \int 1s^2(2) \frac{1}{r_{12}} 2p^2(1) d\tau +$$

$$\int 1s(1)2p(1) \frac{1}{r_{12}} 2p(2)1s(2) d\tau = J + K \quad (٦٩-٩)$$

وبالتالي فإن الطاقة الكلية للحالة الفردية $^1\Psi$ هي:

$$^1E = E^0 + J + K \quad (٧٠-٩)$$

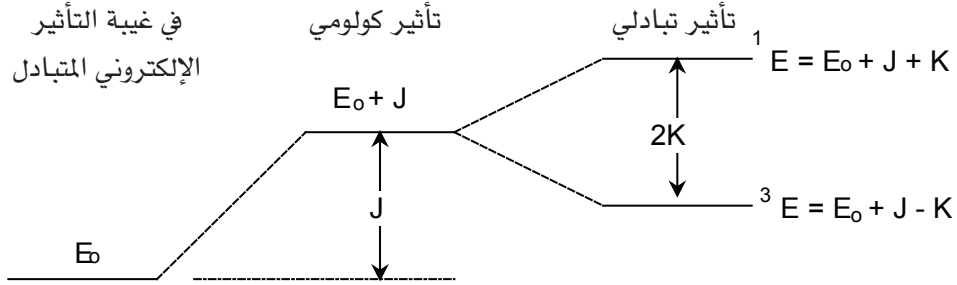
حيث $(E^0 = E_{1s} + E_{2p})$ وهي طاقة الرتبة صفر. وقد رمزنا للتكاملين الأول والثاني في (٦٧-٩) بالرمز J ، ويلاحظ أنهما متساويان، حيث إن قيمة التكامل لا تتأثر بتبديل الأرقام المميزة لمتغيرات التكامل، وقد رمزنا للتكامل الثالث بالرمز K .

ويمكننا تتبع نفس الطريقة لحساب طاقة الحالة الثلاثية، ويمكن كتابتها

بالصورة:

$$^3E = E_0 + J - K \quad (٧١-٩)$$

ويسمى التكامل J بتكامل كولوم الذري (atomic coulomb integral) حيث إنه يمثل التنافر الإلكترونياتكي بين سحابتي الشحنة (charge clouds) $(1s, 2p)$ ، أما التكامل K فهو لا يمثل مثل هذا التنافر حيث إن $1s(1) 2p(1)$ و $1s(2) 2p(2)$ لا يمثلان كثافة احتمالية بالطريقة المعتادة إنما هي عملية تبادل بين الإلكترونين في الحيزين $1s$ و $2p$ ، ولذلك يطلق على التكامل K بتكامل التبادل (exchange integral)، وهو كما هو واضح ليس له نظير كلاسيكي إنما هو منتج كمي بحت. ويمكننا بالطبع حل التكاملات (J و K) لتعيين قيمة الطاقة الكلية. والذي يعني هنا هو أن J دائماً وأبداً موجب الإشارة. في حين أن K يمكن أن يأخذ إشارة سالبة أو إشارة موجبة، ولكن الأخيرة هي الغالبة في حالتنا هذه (سوف نحلل قيم وإشارة هذه التكاملات تفصيلاً في الباب القادم). وعلى ذلك فإن الطاقة الكلية للحالتين ($^1\Psi$ و $^3\Psi$) ستفصم عن بعضها البعض بمقدار $2K$ كما هو واضح من الشكل (٩-٤). وهذا السلوك (أي أن الحالة الثلاثية تكون دائماً وأبداً أكثر ثباتاً من الحالة الفردية المناظرة لها) هو سلوك عام لجميع الحالات المثارة.



شكل (٩-٤): انفصام الحالتين الفردية والثلاثية الناتجة من الحالة المثارة الأولى ($1s\ 2p$) لذرة الهيليوم.

وقبل أن نختم هذا الباب يجب أن نوضح هنا أن الحالات المثارة التي تعرضنا لها حتى الآن هي حالات ينتقل فيها إلكترون واحد فقط من الفلك "1s" إلى أي فلك آخر أعلى منه. وهذه الحالات تسمى حالات الإثارة الفردية (single excited states) بغض النظر عن كون تكراريتها ثلاثية (3P) أو منفردة (1P). أما لو حدثت إثارة متزامنة للإلكترونين للوصول مثلاً إلى التركيب الإلكتروني ($2s^2$) لذرة الهيليوم، فإن هذه الحالة تسمى إثارة مزدوجة (double excitation)، وهذا النوع من الإثارة يستهلك طاقة أكبر من طاقة تأين ذرة الهيليوم (79 eV)، وبالتالي فإن جميع حالات الإثارة المزدوجة للهيليوم تتحول بمجرد تكوينها إلى أيون He^+ وإلكترون حر. وتسمى هذه العملية بعملية التأين الذاتي (أو التلقائي) (autoionization). وهذه العملية لها تأثير واضح على طيف ذرة الهيليوم.

تمارين

- ١- احسب بوحدات (cm/sec) جذر متوسط مربع السرعة (r.m.s) للإلكترون في فلك 1s لذرة شحنة نواتها هي Z (اهمل أي تأثير لعملية الحجب). ما هي قيمة Z التي تجعل هذا الإلكترون يتحرك بسرعة الضوء؟
- ٢- اكتب دالة الموجة لذرة الهيليوم في حالتها المستقرة ووضح الجزء الفراغي والجزء المغزلي وعاير هذه الدالة للواحد الصحيح.
- ٣- افترض مهتز في بعد واحد يتحرك تحت تأثير طاقة وضع هي: $V_{(x)} = \frac{1}{2}kx^2 + bx^4$ حيث $bx^2 \ll k$
اثبت أن وجود الحد bx^4 يؤدي إلى رفع طاقة هذا المهتز فوق طاقة المهتز التوافقي.
- ٤- اثبت أن كلاً من (٩-٥٥) هي دالة ذاتية للمعادلة (٩-٧) بطاقة كلية تساوي:
 $E^0 = E_{1s} + E_{2p}$
- ٥- احسب السرعة (cm / sec) للإلكترون نتج عن عملية التأين الذاتي لذرة هيليوم في الحالة (2s 4d) افترض أن التناظر بين الإلكترونات اتخذ أقصى قيمة للحجب للإلكترون 4d بواسطة الإلكترون 2s.
- ٦- بين أن كل تركيب إلكتروني يؤدي إلى الرموز الحدية الموضحة أمامه.
(أ) $ns \ np : {}^1P \text{ و } {}^3P$
(ب) $np \ n\ d \text{ أو } np \ n\ d : {}^1P \text{ و } {}^1F \text{ و } {}^1D \text{ و } {}^3F \text{ و } {}^3D \text{ و } {}^3P$
- ٧- (أ) استنبط طاقة الوضع المؤثرة للإلكترون "1" في ذرة مكونة من إلكترونين وشحنة نواة Z إذا علمت أن كثافة الاحتمالية للإلكترون "2" تعطى بمربع دالة الموجة المطبوعة:
$$\phi_2(r_2) = \left(\frac{Z_2^3}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp(-Z_2 r_2)$$

حيث Z هي الشحنة المؤثرة على الإلكترون "2".

(ب) استخدم نتائج الجزء (أ) لبناء مؤثر الطاقة (الهملتونين) (\hat{H}_1) لإلكترون "1".

(ج) حل معادلة شرودنجر $H_1 \phi_1(r_1) = E_1 \phi_1(r_1)$ بطريقة التعديل وباستخدام الدالة التجريبية: $\phi_1(r_1) = \left(\frac{Z_1^3}{\pi}\right) \exp(-Z_1 r_1)$ حيث Z_1 هو معامل تعديل.

(د) احسب القيمة المشتركة للمتغيرين Z_1, Z_2 للحالة المستقرة لهذه الذرة بالتعويض بقيمة $Z_1 = Z_2 = Z$

٨- استنبط تعبيراً عاماً لكثافة الاحتمالية المطبوعة لإلكترون "1" بغض النظر عن المكان الذي يشغله إلكترون "2" لدالة الموجة وأيضاً (٩-٤٦-أ) لدالة الموجة (٩-٤٦-ب). أعد الحسابات لتعين كثافة الاحتمالية للإلكترون "2" تحت نفس الظروف. هل يمكننا التمييز بين إلكترونين لهما توزيعين حيزين مختلفان ؟

٩- اثبت أنه بالنسبة للدالة: $\Psi_{1,2} = 1s \alpha(1) 1s \beta(2) - 1s \alpha(2) 1s \beta(1)$

$$\int \Psi_{1,2}^* \Psi_{1,2} d\tau_1 d\tau_2 = 2$$

فإن التكامل: $\int \Psi_{1,2}^* \Psi_{1,2} d\tau_1 d\tau_2 = 2$ هذا إذا ما كان الجزء الحيزي من الدالة مطيع للواحد الصحيح.