

## درس بیستم: اتم های چند الکترونی

### ۱ مقدمه

در درس شیمی دبیرستان و احتمالاً در درس شیمی مقدماتی دانشگاه دیده ایم که ساختمان الکترونی اتم های مختلف چگونه توصیف می شود. بعنوان مثال ساختمان الکترونی سبک ترین اتم ها به صورت زیر است:

$H :$	$1S^1$
$He :$	$1S^2$
$Li :$	$1S^2 2S^1$
$Be :$	$1S^2 2S^2$
$B :$	$1S^2 2S^2 2P^1$
$C :$	$1S^2 2S^2 2P^2$

.....

(1)

معنای این حرف ها آن است که مثلاً هیدروژن یک الکترون در لایه  $1S$  دارد و یا هلیوم دو الکترون در لایه  $1S$  دارد. به همین نحولیتیم دو الکترون در لایه  $1S$  و یک الکترون در لایه  $2S$  دارد. ساختمان الکترونی اتم ها به شکلی که در بالا آمده است تمام خواص شیمیایی اتم ها را تعیین می کند. این ساختار الکترونی تعیین می کند که یک اتم از نظر شیمیایی خنثی است یا فعال و در صورت شرکت در واکنش تا چند الکترون خود را می تواند از دست بدهد و یا از اتم های دیگر الکترون بگیرد. هم چنین این ساختار الکترونی تعیین می کند که چرا در خواص شیمیایی اتم های یک نوع تناوب که در جدول تناوبی عناصر آن را مشاهده می کنیم وجود دارد. به طور خلاصه تمام خواص شیمیایی عناصر از این ساختار الکترونی ناشی می شود. از طرفی در درسهای گذشته دیده ایم که چگونه تعیین ترازهای انرژی ساده ترین اتم یعنی اتم هیدروژن تا چه اندازه دشوار است. بنابراین می توان حدس زد که تعیین ترازهای انرژی یک اتم چند الکترونی یعنی حل معادله شرودینگر به طور کامل به طور دقیق تقریباً کاری غیرممکن است. با این وجود باید بتوانیم با حل تقریبی معادله شرودینگر هم که شده ترازهای انرژی یک اتم چند الکترونی را پیدا کنیم. باید ربط این ساختار الکترونی را به ترازهای انرژی بفهمیم، انرژی ترازها و خواص کلی آنها را به طور تقریبی تعیین کنیم و نهایتاً ساختمان تناوبی عناصر را بفهمیم.

## ۲ روش هارتری برای مطالعه اتم های چند الکترونی

اتمی با که هسته آن بار الکتریکی  $Ze$  دارد با هامیلتونی زیر توصیف می شود:

$$H = \sum_{i=1}^Z \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2)$$

این هامیلتونی نشان دهنده برهم کنش هرالکترون با هسته اتم و تمامی الکترون ها بایکدیگر است. درنوشتن این هامیلتونی تنها برهم کنش کولومبی بین ذرات را درنظر گرفته ایم و از انواع برهم کنش های دیگری که بین این ذرات وجود دارد نظیر برهم کنش اسپین مدار بین الکترون ها و هسته و الکترون ها بایکدیگر صرف نظر کرده ایم. باین وجود بدست آوردن طیف این هامیلتونی به طور دقیق غیرممکن است و تنها به روش های تقریبی می توان تراز های انرژی آن را پیدا کرد. نقطه شروع روش هارتری استفاده از یک تابع موج آزمایشی است. این تابع موج به صورت حاصلضرب توابع تک ذره ای نوشته می شود:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_Z(\mathbf{r}_Z). \quad (3)$$

دراین مرحله شکل توابع موج تک ذره ای کاملاً آزاد است. تنها شرطی که داریم این است که این توابع بهنجار هستند یعنی

$$\int \phi_i^*(r_i)\phi_i(r_i)d^2r_i = 1 \quad \forall i. \quad (4)$$

حال مطابق با روش وردشی متوسط هامیلتونی را برای این تابع آزمایشی فرینه می کنیم. البته دراین فرینه کردن می بایست قید های بهنجاری بودن توابع تک ذره ای را رعایت کنیم. این کار را می توان با استفاده از ضرایب لاگرانژ که آنها را با  $\epsilon_i$  نشان می دهیم انجام داد. دریک نقطه فرین می بایست تغییرات درجه اول تابع زیر برابر با صفر باشد. مطابق با آنچه که در درس مربوط به روش وردشی دیدیم، روش وردشی منجر به این می شود که توابع تک ذره ای در معادلات زیر صدق کنند:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + e^2 \sum_{j \neq i} \int d^3\mathbf{r}_j \frac{|\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \phi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i), \quad (5)$$

و یا

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_i) \right] \phi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i), \quad (6)$$

که در آن  $V(\mathbf{r}_i)$  پتانسیل موثر تک ذره ای است:

$$V_i(\mathbf{r}_i) := -\frac{Ze^2}{r_i} + e^2 \sum_{j \neq i} \int d^3\mathbf{r}_j \frac{|\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (7)$$

بنابراین هرکدام از توابع تک ذره ای دریک معادله شرودینگر تک ذره ای صدق می کند. پتانسیل این معادله شرودینگر چیزی نیست جز پتانسیل ناشی از هسته که به آن پتانسیل دافعه همه الکترون های دیگر اضافه شده است. پتانسیل فوق دارای

تقارن دورانی نیست. می توان آن را با یک پتانسیل متوسط که داری تقارن دورانی باشد جایگزین کرد. به این ترتیب که تعریف کنیم:

$$V_i^{av}(r_i) = \frac{1}{4\pi} \int V(\mathbf{r}_i) d\Omega_i. \quad (8)$$

پتانسیل  $V_i(r_i)$  دارای تقارن دورانی است.

تمرین: به طور دقیق ثابت کنید که پتانسیل 8 دارای تقارن دورانی است.

باید در نظر داشت که در پتانسیل  $V_i(r_i)$  شکل تمام توابع موج تک ذره ای دیگر نیز دخالت دارد. بنابراین می بایست این معادلات را به شکل یک دستگاه معادلات وابسته نگاه کرد. برای حل این دستگاه از معادلات انتگرال-دیفرانسیل تنها می توان از روش های عددی استفاده کرد. بهترین روش برای حل آن روش تکرار است به این معنا که نخست  $V_i(r_i)$  را برابر با صفر قرار می دهیم و معادلات را حل می کنیم. جواب های بدست آمده چیزی جز حالت های اتم شبه هیدروژن نیستند. این جواب ها را در پتانسیل های  $V_i$  قرار داده و دوباره معادلات را حل می کنیم که توابع موج جدیدی بدست آید و توابع موج جدید را در پتانسیل ها قرار می دهیم و این کار را آنقدر تکرار می کنیم تا جواب ها به حد قابل قبولی از همگرایی برسند.

حال به چند نکته اساسی باید توجه کنیم:

۱ - می دانیم که در روش وردشی اگر عمل فرینه سازی را روی تمام فضای توابع انجام بدهیم به ویژه حالت ها و ویژه انرژی های دقیق هامیلتونی دست پیدا می کنیم. از آنجا که در روش هارتری عمل فرینه سازی را روی زیر فضای کوچکی از تمام توابع یعنی توابع ضربی انجام می دهیم، ممکن است که نتوانیم به نقاطی دست پیدا کنیم که تغییرات درجه اول هامیلتونی به ازای وردش تابع موج در همه جهات صفر باشد. ولی روی هم رفته انرژی هایی که بدست می آوریم تقریب خوبی از انرژی های واقعی هستند. این ادعا را می توان با حل عددی معادله شرودینگر برای اتم های با عدد اتمی پایین تایید کرد.

۲ - پتانسیل  $V_i(r_i)$  دیگر شکل  $\frac{1}{r}$  ندارند و به همین جهت نیز انرژی ها بستگی به هر دو عدد کوانتومی  $n$  و  $l$  دارند ولی با توجه به تقارن دورانی انرژی ها همچنان مستقل از عدد کوانتومی  $m$  هستند. به همین ویژه حالت های یک اتم  $Z$  الکترونی را می توان به شکل زیر نشان داد:

$$\Psi_{\mathbf{n},\mathbf{l},\mathbf{m}} = \phi_{n_1,l_1,m_1} \cdots \phi_{n_Z,l_Z,m_Z}, \quad E_{\mathbf{n},\mathbf{l}} = \sum_{i=1}^Z \epsilon_{n_i,l_i} \quad (9)$$

۳ - در روش هارتری از اصل طرد پاولی صرف نظر کرده ایم. هرگاه این اصل را در نظر بگیریم حالت پایه اتم حالتی است که تمام اعداد کوانتومی  $n_i$  برابر با یک و اعداد کوانتومی  $l_i$  و در نتیجه  $m_i$  برابر با صفر است. به عبارت دیگر حالت پایه حالتی خواهد بود که در آن تمام الکترون ها در اوربیتال 1S جای گرفته اند. این نتیجه ساختمان تمام اتم ها را شبیه به هم می کند و اگر چنین بود هیچ نوع تنوعی در ساختمان ماده به چشم نمی خورد. در روش هارتری اصل طرد پاولی به طریق ساده ای اعمال می شود به این ترتیب که الکترون ها را یک به یک در ترازهای اتمی می چینیم و در هر تراز نیز حد اکثر دو الکترون با

$S$	$l = 0$	2
$P$	$l = 1$	6
$D$	$l = 2$	10
$F$	$l = 3$	14

اوربیتال های مختلف و ظرفیت الکترونی آنها. ردیف آخر ظرفیت را نشان می دهد. 1:

اسپین های مخالف قرار می دهیم. به این ترتیب حالت پایه اتم ها شبیه به چیزی می شود که در مقدمه این درس دیدیم.

۴ - می دانیم که انرژی هر تراز تک ذره ای یعنی  $\epsilon_{n,l}$  به هر دو عدد کوانتومی  $n$  و  $l$  بستگی دارد و دیگر واگنی ای که در اتم هیدروژن دیدیم در این جا وجود ندارد. می دانیم که هم چنان با افزایش عدد  $n$  انرژی  $\epsilon_{n,l}$  زیاد می شود. با افزایش عدد کوانتومی  $l$  نیز این انرژی زیاد خواهد شد. دلیل این امر آن است که هرچه که  $l$  زیاد تر باشد به این معناست که الکترون تکانه زاویه ای بیشتری دارد و به همین علت به طور متوسط از هسته اتم دورتر است. این موضوع باعث می شود که دیگر الکترون ها بتوانند مقداری از بار منفی هسته را که باعث جذب این الکترون به هسته می شود بپوشانند. بنابراین، الکترون مزبور بار موثری که از هسته می بیند کمتر و در نتیجه انرژی اش بیشتر است.

این افزایش انرژی هم با  $n$  و هم با  $l$  باعث می شود که در رشته اوربیتال های اتم های هیدروژن گونه یعنی رشته

$$1S, 2S, 2P, 3S, 3P, 3D, 4S, 4P, 4D, 4F, \quad (10)$$

اختلالهایی پیش بیاید. این اختلال برای اتم های با عدد اتمی بالاتر بیشتر است.

۴ - تعداد الکترونهايي که در هر تراز انرژی  $(n, l)$  قرار می گیرند با احتساب اسپین الکترون ها برابر است با  $2(2l + 1)$ . بنابراین ظرفیت اوربیتال های مختلف به شکل نشان داده شده در جدول ۲ است: وقتی که به تعداد ظرفیت یک لایه در آن الکترون قرار می گیرد می گوئیم که آن لایه پر شده است. در چنین حالتی چگالی بار الکتریکی در این لایه برابر است با:

$$\rho(r) = -2e \sum_{m=-l}^l R_{n,l}(r) |Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2 \quad (11)$$

امامی توان ثابت کرد که عبارت بالا به دلیل خاصیت هارمونیک های کروی هیچ نوع بستگی زاویه ای ندارد. درحقیقت می توان ثابت کرد که

$$\sum_{m=-l}^l |Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2 = \frac{2l + 1}{4\pi}. \quad (12)$$

و در نتیجه چگالی بار کاملاً تقارن کروی دارد به این معنا که تنها به  $r$  بستگی دارد. بنابراین هر لایه پر شده لایه ای است با تقارن کامل کروی.

تمرین: الف: ثابت کنید که عملگر زیر یک عملگر اسکالراست:

$$A_l := \sum_{m=-l}^l |l, m\rangle \langle l, m|. \quad (13)$$

ب: با استفاده از قسمت الف ثابت کنید که عبارت  $\sum_{m=-l}^l |Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2$  بستگی به  $\theta$  و  $\phi$  ندارد و مقدار آن فقط یک ثابت است که به  $l$  بستگی دارد. این مقدار ثابت را  $K_l$  بنامید. بنابراین

$$\sum_{m=-l}^l |Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2 = K_l. \quad (14)$$

برای پیدا کردن مقدار ثابت  $K_l$  از دو طرف روی تمام زاویه‌ها انتگرال بگیرید و نشان دهید که  $K_l = \frac{2l+1}{4\pi}$ .  
 ۵ - یک اتم ساده مثل اتم هلیوم را در نظر بگیرید. حالت پایه این اتم با دو الکترون که هر دو در حالت  $(1, 0)$  یا به اصطلاح  $1s$  قرار گرفته اند مشخص می شود. بنابراین ساختار الکترونی اتم هلیوم یا به عبارت بهتر آرایشی از الکترون ها که حالت پایه اتم هلیوم را می سازد (یا به آن نزدیک است چون به هرحال ما با تقریبی از حالت پایه سروکار داریم) به صورت زیر است:

$$He = (1s)(1s) = (1s)^2. \quad (15)$$

در درس مربوط به هلیوم دیدیم که در حالت پایه می بایست حالت اسپینی را به صورت *Singlet* در نظر گرفت. بنابراین صرف اینکه بگوییم آرایش الکترونی حالت پایه هلیوم  $(1s)(1s)$  یا  $(1s)^2$  است برای تعیین حالت پایه کافی نیست. بلکه باید بگوییم که این دو الکترون در کدام یک از حالت های فوق قرار گرفته اند. در این جا توجه به یک نکته مهم ضروری است. در هامیلتونی یک اتم چند الکترونی، آنچنانکه در ابتدای این فصل آمده است، اثری از عملگرهای اسپین دیده نمی شود. بنابراین ممکن است فکر کنیم که تمام حالت های مختلف اسپینی برای دو الکترون درون اتم هلیوم یعنی حالت های  $(+, +)$ ,  $(+, -)$ ,  $(-, +)$ ,  $(-, -)$  و  $(-, -)$  یک انرژی دارند. اگر اصل طرد پاولی وجود نداشت این تصور صحیح بود ولی بنابراین اصل تابع موج کل الکترون ها می بایست پاد متقارن باشد. علاوه بر این در اتم های چند الکترونی نیز درست مثل اتم هیدروژن اثرات دیگری مثل اثر جفتیدگی اسپین - مدار یا اسپین - اسپین وجود دارد که آنها را به عنوان اختلال هایی بر هامیلتونی 2 در نظر می گیریم. البته محاسبه تفصیلی برای این نوع اختلال ها انجام نمی دهیم اما مطمئن هستیم که به هرحال هامیلتونی نهایی در فضای مختصات و اسپین دارای تقارن دورانی است و بنابراین ویژه حالت های انرژی می بایست تکانه زاویه ای کل مشخصی داشته باشند. به همین جهت حالت های اسپینی مثل حال های چهارگانه فوق به دلیل این که تکانه زاویه ای مشخصی ندارند نمی توانند ویژه حالت انرژی باشند و می بایست ترکیب هایی از آن ها تشکیل داد که تکانه زاویه ای مشخص دارند.

به طور کلی وقتی که با یک اتم چند الکترونی سر و کار داریم طبیعی ترین سوال این است که در حالت پایه اسپین کل الکترون ها، تکانه زاویه ای اوربیتالی آنها و هم چنین تکانه زاویه ای کل آنها چقدر است. برای این کار می بایست با دقت از قواعد جمع تکانه زاویه ای استفاده کنیم و امکانات مختلفی را که برای هر کدام اسپین کل، تکانه اوربیتالی کل، و تکانه زاویه ای

$L = 0$	$S$
$L = 1$	$P$
$L = 2$	$D$
$L = 3$	$F$
$L = 4$	$H$
$L = 5$	$I$
$L = 6$	$K$
$L = 7$	$L$

نمایش طیف نگاری برای تکانه زاویه ای اوربیتالی 2:

کل وجود دارد پیدا کنیم و با استفاده از ملاحظات فیزیکی که نمونه اش را در اتم هلیوم دیده ایم، قضاوت کنیم که کدام یک از این حالات کمترین انرژی را دارد.

در مورد هلیوم اسپین کل برابر است با 0. تکانه زاویه ای اوربیتالی برابر است با 0 زیرا هر دو الکترون در اوربیتال  $S$  هستند و بنابراین تکانه زاویه ای آنها  $l = 0$  است که از جمع آن نیز فقط صفر حاصل می شود. سرانجام این که مجموع تکانه زاویه ای اوربیتالی 0 و تکانه زاویه ای اسپینی 1 تنها منجر به تکانه زاویه ای کل یعنی  $J = 1$  می شود. برای این کاریک نمایش طیف نگاری ابداع شده است که اطلاعات مربوط به سه کمیت فوق را برای حالت پایه اتم با نماد زیر نشان می دهد:

$${}^{2S+1}L_J \quad (16)$$

در این نماد طیف نگاری  $S$ ،  $L$  و  $J$  به ترتیب نشان دهنده اسپین کل، تکانه زاویه اوربیتالی کل و هم چنین تکانه زاویه ای کل الکترون هاست. البته برای تکانه زاویه ای اوربیتالی بجای عدد  $L$  از حرف لاتین متناظر با آن مطابق با جدول ۲ استفاده می شود.

در این جا باید به موضوع مهمی اشاره کنیم و آن اهمیت و فایده نمایش طیفی است. گذار الکترون بین لایه های اتمی باعث پیدایش طیف جذبی و نشری اتم ها می شود. داشتن اطلاعات درباره شدت، فرکانس و قطبش خطوط طیفی به ما اطلاعات باارزشی درباره لایه های اتمی و مشخصات دقیق آنها می دهد. در فصل های آینده خواهیم دید که قانون بقای تکانه زاویه ای یک شرط محدود کننده روی لایه های ابتدایی و انتهایی که باعث جذب یا نشر فوتون می شوند اعمال می کند. این شرط ها عبارتند از:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta S = 0, \quad \Delta J = \pm 1, 0 \quad (No \quad 0 \rightarrow 0 \quad Transition). \quad (17)$$

بنابراین با دانستن مشخصات طیف از یک طرف و مشخصات طیفی حالت پایه می توان تقریباً تمام اطلاعات ممکن در باره لایه های دیگر یک اتم را بدست آورد. حال یک بار دیگر ساختار الکترونی و نمایش طیفی اتم های سبک را بررسی می کنیم.

## ۱.۲ اتم هیدروژن

ساختار الکترونی هیدروژن بسیار ساده است. نمایش طیفی آن نیز به سادگی بدست می آید، زیرا در حالت پایه یک الکترون با اسپین  $\frac{1}{2}$  در حالت  $S$  قرار دارد. بنابراین برای هیدروژن داریم  $(L, S, J) = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  و در نتیجه:

$$H = 1s \quad {}^2S_{\frac{1}{2}} . \quad (18)$$

## ۲.۲ اتم هلیوم

ساختار الکترونی و طیفی اتم هلیوم را در درس قبلی مشخص کرده ایم. در حالت پایه دو الکترون در حالت  $1S$  قرار دارند و اسپین کل آنها برابر است با 0. بنابراین برای هلیوم داریم  $(L, S, J) = (0, 0, 0)$

$$He = (1s)^2 \quad {}^1S_0 . \quad (19)$$

تمرین: فرض کنید که دو ذره یکی تابع موج  $u(x_1)$  و دیگری تابع موج  $v(x_2)$  دارد. این دو تابع موج بهنجار و بریکدیگر عمود هستند. در این صورت اگر این دو ذره یکسان نباشند، تابع موج دو ذره ای آنها به شکل زیر خواهد بود:

$$\psi(x_1, x_2) = u(x_1)v(x_2). \quad (20)$$

اگر این دو ذره یکسان باشند تابع موج فضایی آنها می بایست متقارن یا پادمقارن باشد. این دو تابع به شکل زیر خواهند بود:

$$\psi_s(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(u(x_1)v(x_2) + v(x_1)u(x_2)), \quad (21)$$

$$\psi_a(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(u(x_1)v(x_2) - v(x_1)u(x_2)). \quad (22)$$

الف: احتمال این که دو ذره هر دو در نقطه ی  $x$  قرار گیرند در هر کدام از سه حالت چقدر است. پاسخ خود را معنا کنید.

ب: به انتخاب خود دو تابع دلخواه ولی متعامد (مثل دو ویژه حالت مختلف ذره در جعبه، یا دو ویژه حالت نوسانگر هارمونیک) را اختیار کنید و احتمال آن که ذرات در نزدیکی هم قرار گیرند را در سه حالت

فوق با هم مقایسه کنید. می توانید از نرم افزارهای *Mathematica* یا *Maple* برای رسم شکل ها و محاسبات خود استفاده کنید.

تمرین: با استفاده از این اصل که تابع موج کل برای دو الکترون می بایست پادمتقارن باشد نشان دهید که دو الکترون با حالت های اسپینی یکسان نمی توانند در یک تراز انرژی قرار گیرند.

تمرین: دو الکترون در لایه ی  $2P$  قرار گرفته اند. تمام توابع موجی که این دو الکترون می توانند داشته باشند را بنویسید. منظور از تابع موج، تابع موج کل فضایی و اسپینی است.

تمرین: دو الکترون در لایه ی  $2S$  قرار گرفته اند. تمام توابع موجی که این دو الکترون می توانند داشته باشند را بنویسید. منظور از تابع موج، تابع موج کل فضایی و اسپینی است.

تمرین: ۳ الکترون در لایه ی  $2P$  قرار گرفته اند. تمام توابع موجی که این سه الکترون می توانند داشته باشند را بنویسید. منظور از تابع موج، تابع موج کل فضایی و اسپینی است.

تمرین: ۳ الکترون در لایه ی  $2S$  قرار گرفته اند. تمرین پیشین را برای این حالت تکرار کنید. چه نتیجه ای می گیرید؟

## ۳.۲ اتم لیتیم

با افزایش یک الکترون به این اتم به اتم لیتیم یعنی  $Li$  می رسیم. الکترون اضافه در لایه  $2S$  قرار می گیرد. برای اینکه نمایش طیف نگاری اتم لیتیم را پیدا کنیم به نمایش طیف نگاری هلیوم دقت می کنیم که نشان می دهد برای حالت پایه اتم هلیوم اعداد کوانتومی  $(J, L, S)$  عبارت اند از:

$$(L, S, J) = (0, 0, 0). \quad (23)$$

حال با افزایش یک الکترون در لایه  $2S$  معلوم است که  $S$  برابر با  $1/2$  و  $L$  برابر با 0 خواهد بود که در نتیجه آن  $J$  برابر با  $1/2$  خواهد شد. بنابراین برای لیتیم خواهیم داشت

$$(L, S, J) = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}). \quad (24)$$

و در نتیجه برای لیتیم خواهیم داشت

$$Li = (1s)^2(2s) \quad 2S_{\frac{1}{2}}. \quad (25)$$



## ۴.۲ اتم بریلیوم

حال به اتم بریلیوم می پردازیم که دارای چهار الکترون است. این آرایش با افزودن یک الکترون دیگر در لایه  $2S$  به اتم لیتیم بدست می آید. از آنجا که اسپین لیتیم برابر بود با  $\frac{1}{2}$  اسپین بریلیوم می تواند دو مقدار 0 یا 1 را اختیار کند. چون لایه پر شده  $(1s)^2$  دارای تقارن دورانی کامل است بنابراین دو الکترون اضافی می بایست از نظر اسپینی در یک حالت پاد متقارن با  $S = 0$  قرار بگیرند زیرا امکان دیگری یعنی اینکه تابع موج اسپینی آنها متقارن باشد منجر به یک تابع موج کاملاً پاد متقارن می شود که در این حالت خاص برابر با صفر است. (دقت کنید که هر دو الکترون در حالت  $2S$  هستند.) بنابراین برای اتم بریلیوم داریم

$$(L, S, J) = (0, 0, 0) \rightarrow Be = (1s)^2(2s)^2 \quad {}^1S_0. \quad (26)$$

## ۵.۲ اتم بور

حال به اتم بور می پردازیم که دارای پنج الکترون است. این آرایش با افزودن یک الکترون دیگر در لایه  $2P$  به اتم بریلیوم بدست می آید. از آنجا که اسپین بریلیوم برابر بود با 0 اسپین بور برابر است با  $\frac{1}{2}$ . چون الکترون اضافی در لایه  $2P$  است و مقدار  $L$  برای بریلیوم برابر بود با صفر، مقدار  $L$  برای بور برابر خواهد بود با 1. بنابراین برای بور داریم

$$S = \frac{1}{2}, \quad L = 1, \quad \rightarrow J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}. \quad (27)$$

اما برهم کنش اسپین مدار که با یک ضریب مثبت متناسب است با  $J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)$  باعث می شود که حالت پایه دارای  $J = \frac{1}{2}$  باشد. بنابراین داریم

$$(L, S, J) = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}). \quad (28)$$

بنابراین آرایش الکترونی اتم بور برابر خواهد بود با:

$$B = (1s)^2(2s)^2 2P, \quad {}^2P_{\frac{1}{2}}. \quad (29)$$

## ۶.۲ اتم کربن

ساختار الکترونی برابر است با

$$C = (1s)^2(2s)^2(2p)^2. \quad (30)$$

مقادیر ممکن  $S$  عبارتند از 0 و 1. چون هر دو الکترون در اوربیتال  $P$  هستند مقادیر ممکن  $L$  برابر است با 0, 1, 2. بنابراین برای اتم کربن داریم

$$S = 1, \quad L = 0, 1, 2, \quad \rightarrow J = 0, 1, 2. \quad (31)$$

از طرفی باید بخاطر داشته باشیم که دو الکترون لایه  $P$  به یک لایه پر یعنی  $(2S)^2$  که دارای تقارن کروی کامل است اضافه شده اند. بنابراین برای آنکه تابع موج کل پاد متقارن باشد می بایست شرط زیر برآورده شود:

$$\begin{aligned} S = 0 (\text{singlet} = \text{antisymmetric}) &\rightarrow L = \text{even} = 0, 2 \\ S = 1 (\text{triplet} = \text{symmetric}) &\rightarrow L = 1. \end{aligned} \quad (32)$$

اسپین صفر مربوط به یک حالت منفرد یا *Singlet* و اسپین یک مربوط به یک حالت سه گانه یا *Triplet* است. در درس مربوط به هلیوم دیدیم که در حالت های برانگیخته (وقتی که تابع موج پاد متقارن امکان وجود داشته باشد) انرژی حالت سه گانه یا *Triplet* از انرژی حالت منفرد یا *Singlet* کمتر است. دلیل فیزیکی آن نیز این بود که در حالت سه گانه تابع موج فضایی می بایست پاد متقارن باشد. این امر باعث می شد که الکترون ها دور تر از هم قرار بگیرند و بنابراین انرژی کولونی بین آنها که مثبت است کمتر باشد. این قاعده یک قاعده کلی است که در مورد دیگر اتم ها نیز صدق می کند و به قاعده اول هوند *Hund* مشهور است.

قاعده اول هوند: هرگاه همه اعداد کوانتومی دیگر مساوی باشند حالت های با اسپین بالاتر انرژی کمتری دارند. بنابراین برای اتم کربن خواهیم داشت

$$S = 1, \quad L = 1 \rightarrow J = 2, 1, 0. \quad (33)$$

حال سوال این است که مقدار  $J$  در حالت پایه چقدر است. پاسخ این سوال با مطالعه شکافت انرژی حالت ها در اثر برهم کنش اسپین مدار داده می شود. نتیجه این مطالعه در قاعده دوم هوند خلاصه می شود:

قاعده دوم هوند: هرگاه نیمی از حالت های یک لایه و یا کمتر از آن پر باشد، در این صورت حالتی که تکانه زاویه ای کل آن برابر با  $J = |L - S|$  است، کمترین انرژی را دارد. در غیر این صورت حالتی که تکانه زاویه ای کل آن برابر با  $J = L + S$  باشد کمترین انرژی را خواهد داشت.

بنابراین برای اتم کربن از آنجا که تنها ۲ حالت از ۶ حالت لایه  $2P$  پر شده است حالت پایه دارای  $J = 0$  خواهد بود و ساختار الکترونی اتم کربن به شکل زیر خواهد بود:

$$C = (1s)^2(2s)^2(2p)^2 \quad {}^3P_0. \quad (34)$$

تمرین: ۴ الکترون در لایه  $2P$  قرار گرفته اند. تمام توابع موجی که این چهار الکترون می توانند داشته باشند را بنویسید. منظور از تابع موج، تابع موج کل فضایی و اسپینی است.

## ۷.۲ اتم نیتروژن

ساختار الکترونی برابر است با

$$C = (1s)^2(2s)^2(2p)^3. \quad (35)$$

مقادیر ممکن  $S$  عبارتند از  $1/2$  و  $3/2$ . بنابراین حالت اول هوند حالت با اسپین بالاتر انرژی کمتری دارد. مقادیرهای مجاز  $L$  برابر است با  $0, 1, 2, 3$ . چون حالت  $S = 3/2$  کاملاً متقارن است، حالت تکانه زاویه ای اوربیتالی می بایست کاملاً پاد متقارن باشد. بهتر است که این موضوع را با دقت بررسی کنیم. می خواهیم یک حالت کاملاً پاد متقارن از سه ذره که دارای تکانه زاویه ای  $l = 1$  هستند بسازیم. کمی تامل نشان می دهد که این حالت می بایست از حالت های  $|1, m\rangle$  با  $m$  های مختلف ساخته شده باشد وگرنه نمی توان آن را کاملاً پاد متقارن کرد. بنابراین شکل کلی این حالت عبارت است از:

$$\begin{aligned} |\chi\rangle &= a|1, 1\rangle|1, 0\rangle|1, -1\rangle + b|1, 1\rangle|1, -1\rangle|1, 0\rangle \\ &+ c|1, 0\rangle|1, 1\rangle|1, -1\rangle + d|1, 0\rangle|1, -1\rangle|1, 1\rangle \\ &+ e|1, -1\rangle|1, 0\rangle|1, 1\rangle + f|1, -1\rangle|1, 1\rangle|1, 0\rangle \end{aligned} \quad (36)$$

پاد تقارن نسبت به جابجایی اولین و دومین ذره و هم چنین جابجایی دومین و سومین ذره نتیجه می دهد که حالت بالا می بایست به شکل زیر باشد:

$$\begin{aligned} |\chi\rangle &= |1, 1\rangle|1, 0\rangle|1, -1\rangle - |1, 1\rangle|1, -1\rangle|1, 0\rangle \\ &- |1, 0\rangle|1, 1\rangle|1, -1\rangle + |1, 0\rangle|1, -1\rangle|1, 1\rangle \\ &+ |1, -1\rangle|1, 0\rangle|1, 1\rangle - |1, -1\rangle|1, 1\rangle|1, 0\rangle \end{aligned} \quad (37)$$

چنین حالتی یک ویژه بردار  $L_z$  با مقدار ویژه  $M = 0$  است. برای آنکه ببینیم آیا ویژه بردار  $L^2$  نیز هست یا نه عملگر  $L_+$  را روی آن اثر می دهیم. یک محاسبه ساده نشان می دهد که

$$L_+|\chi\rangle = 0. \quad (38)$$

بنابراین این حالت، بالاترین بردار یک نمایش است و در نتیجه ویژه بردار  $L^2$  با مقدار صفر است. بنابراین یافتیم که حالت کاملاً پاد متقارن حالتی است با  $L = 0$ .

از آنجا که  $S = 3/2$  و  $L = 0$  است،  $J = 3/2$  خواهد بود و در نتیجه ساختار الکترونی نیتروژن عبارت است از:

$$N = (1s)^2(2s)^2(2p)^3 \quad {}^4S_{\frac{3}{2}}. \quad (39)$$

در این مرحله بهتر است که بجای پرداختن به اتم اکسیژن نخست اتم نئون را مطالعه کنیم.

## ۸.۲ اتم نئون

ساختار الکترونی اتم نئون برابر است با

$$C = (1s)^2(2s)^2(2p)^6, \quad (40)$$

که نشان دهنده آن است که لایه  $2p$  کاملاً پر شده است. چنانکه می دانیم یک لایه پر تقارن کامل کروی دارد و بنابراین تکانه زاویه ای آن برابر با صفر است. بنابراین ساختار طیفی نئون بسیار ساده است و برابر است با:

$$Ne = {}^1S_0.$$

حال می توان نمایش طیفی اتم های فلور و اکسیژن را به سادگی بدست آورد.

## ۹.۲ اتم فلور

عدد اتمی فلور برابر است با ۹. می توان تصور کرد که این اتم با افزودن یک حفره (یک ذره مجازی که عیناً مثل الکترون است با این تفاوت که بار آن مثبت است) به اتم نئون بدست می آید. ساختار الکترونی آن برابر است با:

$$F = (1s)^2(2s)^2(2p)^5 \quad (41)$$

چون مشخصات حفره از نظر تکانه زاویه ای و اسپین درست مثل الکترون است و این حفره به لایه  $p$  اضافه می شود برای این اتم خواهیم داشت

$$L = 1, \quad S = \frac{1}{2}, \quad J \in \left\{ \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\}. \quad (42)$$

حال از قاعده دوم هوند استفاده می کنیم. چون لایه  $p$  از نیمه بیشتر پر شده است، حالت پایه حالتی است که  $J = L + S$  باشد. بنابراین  $J = \frac{3}{2}$ . در نتیجه نمایش طیفی فلور برابر است با

$$F = {}^2 P_{\frac{3}{2}}$$

### ۱۰.۲ اتم اکسیژن

اتم اکسیژن با افزودن دو حفره به لایه  $p$  در اتم نئون ساخته می شود. ساختار الکترونی آن برابر است با:

$$O = (1s)^2(2s)^2(2p)^4. \quad (43)$$

از آنجا که دو حفره به لایه  $P$  اضافه شده اند داریم

$$L \in \{0, 1, 2\}, \quad S \in \{0, 1\}. \quad (44)$$

مطابق با قاعده اول هوند داریم  $S = 1$ . از آنجا که حالت اسپینی متقارن است حالت اوربیتالی می بایست پاد متقارن باشد. کمی محاسبه نشان می دهد که حالت پاد متقارن دارای  $L = 1$  است. بنابراین  $J \in \{0, 1, 2\}$ . از قاعده دوم هوند نتیجه می گیریم که  $J = 2$ . بنابراین

$$O = {}^3 P_2. \quad (45)$$

### ۳ بقیه اتم ها

تا کنون ردیف های اول و دوم جدول تناوبی را مطالعه کرده ایم. از چند نکته اساسی در بدست آوردن ساختار الکترونی و نمایش طیفی استفاده کرده ایم.

۱ - حالت کل که ناشی از اسپین و تکانه زاویه ای اوربیتالی است می بایست کاملاً پاد متقارن باشد.

۲ - قواعد اول و دوم هوند که خلاصه ای هستند از ملاحظات مربوط به جفتیدگی اسپین - مدار بیان می کنند که چه مقادیری از  $S$  و  $J$  مجاز هستند.

۳ – و بالاخره مهم ترین نکته آن است که یک لایه کاملاً پرتقارن کامل دورانی دارد و می توان آن را به مثابه حالتی با تکانه زاویه ای صفر در نظر گرفت.

در نتیجه با پرشدن هر لایه می توان کار محاسبه نمایش طیفی را دوباره از سر گرفت درست مثل اینکه با اتم های سبکی سرو کار داریم که در این درس به تفصیل درباره ساختمان طیفی آنها سخن گفته ایم. این کار باعث پیدایش یک ساختار تناوبی در جدول عناصر شیمیایی می شود. در این جا می بایست به یک نکته اساسی دیگر اشاره کنیم و آن اینکه

۴ – طیف انرژی حالت های تک ذره ای که از روش هارتری بدست می آید، یک طیف ثابت و مستقل از تعداد ذرات نیست، چرا که در روش هارتری طیف انرژی تک ذرات با حل خود سازگار معادلاتی بدست می آید که تعداد ذرات در آنها دخیل است. بنابراین با افزایش تعداد ذرات انرژی لایه ها تغییر می کند. این پدیده باعث می شود که بسته به تعداد الکترون ها انرژی حالت های  $4s$  پایین تر و یا بالاتر از حالت های  $3d$  قرار بگیرد. جدول ۳ ساختار الکترونی و نمایش طیفی چند ردیف اول جدول تناوبی را که به این طریف بدست آمده اند نشان می دهد.

Atomic Number	Atom	Electronic Structure	Spectral representation
1	H	$(1s)^1$	$^1S_{\frac{1}{2}}$
2	He	$(1s)^2$	$^1S_0$
3	Li	$(He)(2s)^1$	$^2S_{\frac{1}{2}}$
4	Be	$(He)(2s)^2$	$^2S_0$
5	B	$(He)(2s)^2(2p)^1$	$^2P_{\frac{1}{2}}$
6	C	$(He)(2s)^2(2p)^2$	$^3P_0$
7	Ni	$(He)(2s)^2(2p)^3$	$^4S_{\frac{3}{2}}$
8	O	$(He)(2s)^2(2p)^4$	$^3P_2$
9	F	$(He)(2s)^2(2p)^5$	$^2P_{\frac{3}{2}}$
10	Ne	$(He)(2s)^2(2p)^6$	$^1S_0$
11	Na	$(Ne)(3s)$	$^2S_{\frac{1}{2}}$
12	Mg	$(Ne)(3s)^2$	$^1S_0$
13	Al	$(Ne)(3s)^2(3p)$	$^2P_{\frac{1}{2}}$
14	Si	$(Ne)(3s)^2(3p)^2$	$^3P_0$
15	P	$(Ne)(3s)^2(3p)^3$	$^4S_{\frac{3}{2}}$
16	S	$(Ne)(3s)^2(3p)^4$	$^3P_2$
17	Cl	$(Ne)(3s)^2(3p)^5$	$^2P_{\frac{3}{2}}$
18	Ar	$(Ne)(3s)^2(3p)^6$	$^1S_0$
19	K	$(Ar)(4s)$	$^2S_{\frac{1}{2}}$
20	Ca	$(Ar)(4s)^2$	$^1S_0$
21	Sc	$(Ar)(4s)^2(3d)$	$^2D_{\frac{3}{2}}$
22	Ti	$(Ar)(4s)^2(3d)^2$	$^3F_2$
23	V	$(Ar)(4s)^2(3d)^3$	$^4F_{\frac{3}{2}}$
24	Cr	$(Ar)(4s)^2(3d)^4$	$^7S_3$
25	Mn	$(Ar)(4s)^2(3d)^5$	$^6S_{\frac{5}{2}}$
26	Fe	$(Ar)(4s)^2(3d)^6$	$^5D_4$
27	Co	$(Ar)(4s)^2(3d)^7$	$^4F_{\frac{9}{2}}$
28	Ni	$(Ar)(4s)^2(3d)^8$	$^3F_4$
29	Cu	$(Ar)(4s)^2(3d)^9$	$^2S_{\frac{1}{2}}$
30	Zn	$(Ar)(4s)^2(3d)^{10}$	$^1S_0$
31	Ga	$(Ar)(4s)^2(3d)^{10}(4p)^1$	$^2P_{\frac{1}{2}}$
32	Ge	$(Ar)(4s)^2(3d)^{10}(4p)^2$	$^3P_0$
33	As	$(Ar)(4s)^2(3d)^{10}(4p)^3$	$^4S_{\frac{3}{2}}$
34	Se	$(Ar)(4s)^2(3d)^{10}(4p)^4$	$^3P_2$
35	Br	$(Ar)(4s)^2(3d)^{10}(4p)^5$	$^2P_{\frac{3}{2}}$
36	Kr	$(Ar)(4s)^2(3d)^{10}(4p)^6$	$^1S_0$

3: ساختار الکترونی و نمایش طیفی اتم های سبک در جدول تناوبی