

به جمله، به دست می آوریم [www.arsanjan.blogfa.com](http://www.arsanjan.blogfa.com)

$$\sum_i \int d^3r_i \left[ \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \lambda f_i(\mathbf{r}_i) + \lambda f_i^*(\mathbf{r}_i) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}_i) \right] \quad (۷-۱۹)$$

$$= \lambda \sum_i d^3r_i \left\{ f_i(\mathbf{r}_i) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \right] + f_i^*(\mathbf{r}_i) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \phi_i(\mathbf{r}_i) \right] \right\}$$

برای به دست آوردن این نتیجه، دوبار انتگرال جزء به جزء گرفته ایم و از این واقعیت استفاده کرده ایم که  $f_i(\mathbf{r}_i)$  باید در بینهایت صفر شود تا وردش قابل قبولی برای تابع انتگرال پذیر مجذوری باشد. سپس داریم

$$-\lambda \sum_i \int d^3r_i \left[ f_i^*(\mathbf{r}_i) \frac{Ze^2}{r_i} \phi_i(\mathbf{r}_i) + \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \frac{Ze^2}{r_i} f_i(\mathbf{r}_i) \right] \quad (۸-۱۹)$$

و سرانجام،

$$\lambda e^2 \sum_{i>j} \sum_j \int d^3r_i \int d^3r_j \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \{ [f_i^*(\mathbf{r}_i) \phi_i(\mathbf{r}_i) + f_i(\mathbf{r}_i) \phi_i^*(\mathbf{r}_i)] |\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2 + [f_j^*(\mathbf{r}_j) \phi_j(\mathbf{r}_j) + f_j(\mathbf{r}_j) \phi_j^*(\mathbf{r}_j)] \phi_i(\mathbf{r}_i) \}^2 \quad (۹-۱۹)$$

نمی توان این سه جمله را صرفاً با هم جمع کرد و این مجموع را برابر با صفر قرار داد، زیرا  $f_i(\mathbf{r}_i)$  تحت قید ۶-۱۹ هستند. راه مناسب برای منظور کردن این قید استفاده از ضرایب لاگرانژ است، یعنی هر یک از رابطه های قیدی ۶-۱۹ را در یک ثابت ("ضریب") ضرب می کنیم و مجموع اینها را به سه جمله قبل اضافه می کنیم. اکنون می توان این مجموع جدید را برابر صفر قرار داد، زیرا قیدهای روی  $f_i(\mathbf{r}_i)$  ها به حساب آمده اند. با کمی آینده نگری در نمادنگاری، ضرایب را با  $\epsilon_i -$  نشان می دهیم، و در نتیجه به دست می آوریم

$$\sum_i \int d^3r_i \left\{ f_i^*(\mathbf{r}_i) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \phi_i(\mathbf{r}_i) \right] - f_i^*(\mathbf{r}_i) \frac{Ze^2}{r_i} \phi_i(\mathbf{r}_i) \right\}$$

$$+ e^2 \sum_{i \neq j} \sum_j \int \int d^3r_i d^3r_j f_i^*(\mathbf{r}_i) \frac{|\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \phi_i(\mathbf{r}_i)$$

$$- \epsilon_i \int d^3r_i f_i^*(\mathbf{r}_i) \phi_i(\mathbf{r}_i) + (\text{جمله همیوغ مختلط}) = 0 \quad (۱۰-۱۹)$$

در به دست آوردن سطر دوم، ابتدا جمع دوگانۀ  $\sum_{i \neq j} \sum_{j \neq i}$  را به  $\sum_{i \neq j} \sum_{j \neq i}$  تبدیل کرده‌ایم، که قیدی روی آن نیست مگر این شرط که باید  $i \neq j$  و سپس از این واقعیت استفاده کرده‌ایم که جمله زیر انتگرال در ۹-۱۹ نسبت به  $i$  و  $j$  متقارن است. اکنون  $f_i(\mathbf{r}_i)$ ‌ها کاملاً بدون قید هستند، و در نتیجه می‌توان  $f_i(\mathbf{r}_i)$  و  $f_i^*(\mathbf{r}_i)$  را کاملاً مستقل از یکدیگر در نظر گرفت (هر یک از آنها یک قسمت حقیقی و یک قسمت انگراری دارد). علاوه بر این، آنها کاملاً اختیاری هستند بجز اینکه باید انتگرالپذیر مجذوری باشند، و در نتیجه برای اینکه ۱۰-۱۹ برقرار باشد باید ضرایب مربوط به  $f_i(\mathbf{r}_i)$  و  $f_i^*(\mathbf{r}_i)$  جداگانه در هر نقطه  $\mathbf{r}_i$  صفر شوند، زیرا می‌توان وردشهای موضعی در توابع  $f_i(\mathbf{r}_i)$  و  $f_i^*(\mathbf{r}_i)$  ایجاد کرد. بدین ترتیب، به رابطه زیر می‌رسیم

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + e^2 \sum_{j \neq i} \int d^3 \mathbf{r}_j \frac{|\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \phi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (11-19)$$

و رابطه همیوغ مختلط آن.

معادله ۱۱-۱۹ تعبیر روشنی دارد: این معادله عبارت است از یک معادله ویژه مقدراری انرژی برای الکترون "i" واقع در  $\mathbf{r}_i$  که در پتانسیل زیر حرکت می‌کند

$$V_i(\mathbf{r}_i) = -\frac{Ze^2}{r_i} + e^2 \sum_{j \neq i} \int d^3 \mathbf{r}_j \frac{|\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (12-19)$$

که تشکیل شده است از یک پتانسیل جاذبه کولنی ناشی از هسته‌ای با بار  $Z$  و یک پتانسیل دافعه ناشی از چگالی بار تمام الکترونهاي دیگر. البته چگالیهای بار

$$\rho_j(\mathbf{r}_j) = -e|\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2 \quad (13-19)$$

مربوط به تمام الکترونهاي دیگر را نمی‌دانیم، و از این رو باید یک مجموعه خودسازگار از  $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ ‌ها به دست آوریم که با جاگذاری آنها در پتانسیل بالا به ویژه تابعی برسیم که خودشان را باز تولید می‌کنند. معادله ۱۱-۱۹ معادله انتگرالی نسبتاً پیچیده‌ای است، اما هر چه باشد دست‌کم یک معادله سه‌بعدی است (و می‌توان در آن متغیر  $\mathbf{r}_i$  را با  $\mathbf{r}$  تعویض کرد) و این محاسبه عددی را بسیار ساده‌تر می‌کند، و حتی از این هم ساده‌تر خواهد شد اگر به جای  $V_i(\mathbf{r})$  متوسط زاویه‌ای آن را قرار دهیم:

$$V_i(r) = \int \frac{d\Omega}{4\pi} V_i(\mathbf{r}) \quad (14-19)$$

زیرا پتانسیل خودسازگار با این تعویض مرکزی می‌شود، و می‌توان جوابهای خودسازگار را به توابع

زاویه‌ای و شعاعی تجزیه کرد، یعنی تابعی که می‌توان با  $m_i, l_i, n_i$  و  $\sigma_i$  که این یکی به حالت اسپینی (با  $s_{iz} = \pm 1/2$ ) مربوط می‌شود، مشخص کرد.

در تابع موج آزمون ۱۹-۲ اصل طرد منظور نشده است. این اصل نقش مهمی دارد، زیرا اگر تمام الکترون‌ها می‌توانستند در حالت کوانتومی یکسان باشند انرژی وقتی کمینه می‌شد که تمام الکترون‌ها در "اوربیتال"  $l = 0, m = 1$  باشند. آنها چنین ساختار ساده‌ای ندارند. برای به حساب آوردن اصل طرد، به توابع موج آزمون ۱۹-۲ قاعده زیر را اضافه می‌کنیم: اگر حالت‌های اسپینی در نشانگذاری دخالت داشته باشند، هر الکترون باید در حالت متفاوتی باشد. یک راه پیچیده‌تر برای منظور کردن خودبه‌خود اصل طرد این است که به جای ۱۹-۲ از یک تابع موج آزمون به صورت دترمینان اسلیتر (رابطه ۸-۶) استفاده کنیم. تفاوت معادله‌های حاصل با ۱۹-۱۱ در اضافه شدن یک جمله تبادلی است. معادله‌های جدید هارتری-فوک دارای ویژه‌مقدارهایی هستند که، به دلیل وضعیت ناشی از اصل طرد، ۱۰ تا ۲۰ درصد با ویژه‌مقدارهای حاصل از معادله‌های هارتری تفاوت دارند. بحث درباره فیزیک ساختار اتمی با استفاده از دیدگاه هارتری کمی آسانتر است، و از این رو معادله‌های هارتری-فوک را بررسی نخواهیم کرد.

پتانسیل ۱۹-۱۴ دیگر به صورت  $1/r$  نیست، و در نتیجه برای هیچ یک از حالتها با یک مقدار معین  $n$  و  $l \leq n - 1$  دیگر واگنی نخواهیم داشت. اما می‌توان پیش‌بینی کرد، دست‌کم برای  $Z$  های کوچک، که شکافتگی به‌ازای مقادیر مختلف  $l$  با یک مقدار معین  $n$  کوچکتر از شکافتگی به‌ازای مقادیر مختلف  $n$  خواهد بود، و در نتیجه الکترون‌های واقع در اوربیتالهای  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f, \dots$  متوالیاً بستگی ضعیفتری خواهند داشت. اثرات استتار این وضعیت را تشدید می‌کنند: در حالی‌که اوربیتالهای  $s$  به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای در ناحیه  $r$  های کوچک واقع می‌شوند، و از این رو تحت جاذبه هسته‌ای کامل قرار دارند، اوربیتالهای  $p, d, \dots$  را سد مرکزگریزی به‌خارج می‌رانند، و تحت جاذبه‌ای کمتر از جاذبه کامل هستند. این اثر چنان شدید است که سبب می‌شود انرژی الکترون‌های  $3d$  بسیار نزدیک به انرژی الکترون‌های  $4s$  باشد، و در نتیجه ترتیب پیش‌بینی شده گاهی به هم می‌خورد. همین وضعیت برای الکترون‌های  $4d$  و  $5s$ ، الکترون‌های  $4f$  و  $6s$ ، و غیره نیز صادق است. چنانکه در بحث جدول تناوبی خواهیم دید، وقتی به مقادیر بزرگتر  $Z$  می‌رسیم غلبه وابستگی به  $l$  بر وابستگی به  $n$  اهمیت بیشتری می‌یابد.

تعداد الکترونیایی که می‌توانند در اوربیتالهای مربوط به یک زوج معین  $(n, l)$  قرار گیرند  $(2l + 1)2$  است، زیرا به‌ازای یک مقدار معین  $m$  هر الکترون می‌تواند دو حالت اسپینی داشته باشد. وقتی تمام این  $(2l + 1)2$  حالت پر شدند، می‌گوییم یک پوسته بسته داریم. چگالی بار

۱. این نمادنگاری همان است که برای هیدروژن به‌کار می‌رود. یک نمادنگاری گویاتر، که فیزیکدانهای هسته‌ای ساختار پوسته‌ای به‌کار می‌برند، قرار دادن  $n - l$  به جای  $n$  است که دقیقاً مشخصی است که ترتیب مربوط به یک حالت معین  $l$  را نشان می‌دهد. بنابراین، به‌جای شروع از حالت‌های  $3d$ ، برای مثال، بهتر است که پایینترین حالت  $d$  را حالت  $1d$  بنامیم، و غیره. با این همه، باز هم از همان نمادنگاری مرسوم استفاده خواهیم کرد، اگرچه مقدار  $n$  کار چندانی با ترتیب ترازهای آنها بزرگ- $Z$  ندارد.

www.arsanjan.blogfa.com برای یک پوسته بسته به صورت

$$-e \sum_{m=-l}^l |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \quad (15-19)$$

است که تقارن کروی دارد، زیرا هماهنگهای کروی دارای این خاصیت اند که

$$\sum_{m=-l}^l |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi} \quad (16-19)$$

## اصل تشکیل

در این بخش درباره تشکیل آنها با افزودن تدریجی الکترونها به هسته بحث، که نقش آن با تقریب خوب تنها فراهم آوردن بار مثبت  $Ze$  است، بحث می‌کنیم

هیدروژن ( $Z=1$ ). در اینجا فقط یک الکترون داریم، و پیکربندی حالت پایه ( $1s$ ) است. انرژی یونش برابر است با  $13.6\text{eV}$ ، و انرژی لازم برای برانگیختن به اولین حالت بالای حالت پایه  $10.2\text{eV}$  است. شعاع اتم  $0.5\text{\AA}$  است، و توصیف طیف نمایی آن  $2S_{1/2}$  است.

هلیوم ( $Z=2$ ). پایینترین حالت دو الکترونی، چنانکه در فصل ۱۸ دیدیم، حالتی است که در آن هر دو الکترون در اوربیتال ( $1s$ ) هستند. این پیکربندی را با  $(1s)^2$  نشان می‌دهیم. در نمادنگاری طیف نمایی، حالت پایه یک حالت تکتابی اسپینی  $l=0$ ، یعنی  $1S_0$  است زیرا با اثر تبادل سازگار است. انرژی بستگی کل برابر است با  $79\text{eV}$ . پس از جدا شدن یک الکترون، الکترون باقی‌مانده در اوربیتال ( $1s$ ) حول هسته  $Z=2$  خواهد بود. بنابراین، انرژی بستگی آن برابر است با  $54.4\text{eV} = 13.6Z^2\text{eV}$ . بدین ترتیب، انرژی لازم برای جدا کردن اولین الکترون، انرژی یونش، برابر است با  $24.6\text{eV} = 54.4 - 79$ . یک برآورد تقریبی از انرژی اولین حالت برانگیخته، با پیکربندی  $(1s)(2s)$ ، از رابطه زیر به‌آزای  $Z=2$  و  $n=2$  به دست می‌آید

$$-13.6Z^2 - 13.6(Z-1)^2/n^2 \approx -58\text{eV}$$

در این رابطه استتار در جمله دوم منظور شده است. بنابراین، انرژی برانگیختگی عبارت است از  $21\text{eV} \approx 58\text{eV} - 79\text{eV}$ . بدین ترتیب، در هر واکنشی با یک ماده دیگر، حدود  $20\text{eV}$  برای بازآرایی الکترونها لازم می‌شود، و از این رو هلیوم به لحاظ شیمیایی بسیار غیرفعال است. تمام اتمهایی که الکترونها آنها پوسته‌های بسته می‌سازند همین ویژگی را دارند، اما انرژی لازم

۲. این یک برآورد خام است که در آن از دافعه الکترون-الکترون و اثرات تبادل صرف نظر شده‌اند. اختلاف  $21\text{eV}$  و  $24.6\text{eV}$  بین ۴ تا ۵ الکترون ولت است که وقتی اتم برانگیخته به حالت پایه خود افت می‌کند آزاد می‌شود (شکل ۱۸-۲).

مخصوصاً برای هلیوم زیاد است [www.arsanjan.blogfa.com](http://www.arsanjan.blogfa.com)

لیتیم ( $Z = 3$ ). اصل طرد پیکربندی  $(1s)^2$  را ممنوع می‌کند، و پیکربندی الکترونی با کمترین انرژی  $(1s)^2(2s)$  است. بنابراین، به پوستهٔ بسته یک الکترون می‌افزاییم، و چون این پوسته در حالت  $1S_0$  است، توصیف طیف نمایی حالت پایه، درست مانند مورد هیدروژن،  $2S_{1/2}$  است. اگر استتار کامل بود، انرژی بستگی  $34eV -$  می‌شد (زیرا  $n = 2$ ). استتار کامل نیست، و مخصوصاً چون الکترون ظرفیت خارجی در حالت  $s$  است، تابع موج آن همپوشی قابل ملاحظه‌ای با هسته در  $r = 0$  دارد. می‌توان بار مؤثر را از انرژی یونش اندازه‌گیری شده  $54eV$  برآورد کرد، و نتیجه عبارت است از  $Z^* = 1.3$ . برای برانگیختن اتم لیتیم به انرژی بسیار کمی نیاز داریم. شش حالت الکترونی  $(2p)$  درست کمی بالاتر از حالت  $(2s)$  قرار می‌گیرند، و این حالت‌های  $(2p)$  وقتی اشغال شوند اتم را از لحاظ شیمیایی فعال می‌کنند (بحث گسترده‌تر مربوط به کربن را ببینید). لیتیم، مانند هر عنصر دیگری که یک الکترون در خارج از پوستهٔ بسته دارد، عنصر بسیار فعالی است. بریلیم ( $Z = 4$ ). مکان طبیعی برای الکترون چهارم فضای خالی در اوربیتال  $(2s)$  است، و در نتیجه پیکربندی به صورت  $(1s)^2(2s)^2$  خواهد بود. باز هم یک پوستهٔ بسته داریم و نمادنگاری طیف نمایی  $1S_0$  است. تا آنجا که به انرژی مربوط می‌شود، وضعیت بسیار شبیه به مورد هلیوم است. اگر استتار کامل بود، انتظار یک انرژی بستگی مانند انرژی بستگی هلیوم را داشتیم، زیرا الکترونها داخلی بار مؤثر را به مقداری مانند  $Z = 2$  کاهش می‌دهند. چون  $n = 2$ ، انرژی یونش  $62eV = 6n^2$  را باید پیش‌بینی کنیم. وضعیت استتار تا اندازه‌ای مانند مورد لیتیم است، و اگر برای انرژی بستگی افزایشی حدود  $50\%$  درصد حدس بزنیم تقریباً مقدار  $9eV$  به دست می‌آوریم. مقدار تجربی  $93eV$  است. اگرچه پوسته بسته است، برانگیزش یکی از الکترونها به اوربیتال  $(2p)$  به انرژی چندان زیادی احتیاج ندارد. بنابراین، در حضور یک عنصر دیگر با آزایی الکترونها می‌تواند انرژی کافی برای شکستن پوستهٔ بسته فراهم کند. در نتیجه، پیش‌بینی می‌کنیم که بریلیم به اندازهٔ هلیوم خنثی نباشد. واقعیت این است که به‌طور کلی اتم‌هایی که در آنها اسپین‌های الکترونها خارجی در حالت‌های تکتابی "جفت‌شده" اند کمتر واکنش‌پذیر هستند.

بور ( $Z = 5$ ). پس از بسته شده پوستهٔ  $(2s)$ ، الکترون پنجم می‌تواند یا به اوربیتال  $(3s)$  برود یا به اوربیتال  $(2p)$ . اوربیتال  $(2p)$  از لحاظ انرژی پایتتر است، و در نتیجه پوستهٔ  $(2p)$  از بور به بعد شروع به پر شدن می‌کند. پیکربندی به صورت  $(1s)^2(2s)^2(2p)$  و نمادنگاری طیف نمایی این حالت  $2P_{1/2}$  است. این مورد نیاز به توضیح دارد: اگر اسپین  $1/2$  را به حالت مداری  $l = 1$  اضافه کنیم، مقدار  $J$  می‌تواند  $3/2$  یا  $1/2$  باشد. این حالتها با برهم‌کنش اسپین-مدار زیر شکافته شده‌اند

$$\frac{1}{2m^2c^2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} = \frac{1}{2m^2c^2} [J(J+1) - L(L+1)] - S(S+1) \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (17-19)$$

که نتیجه آن انرژی بیشتر [www.arsanjan.blogfa.com](http://www.arsanjan.blogfa.com) انتظاری  $(1/r)(dV/dr)$  باز هم مثبت است، اگرچه دیگر با مقدار رابطه ۱۶-۱۷ برابر نیست. این نتیجه بستگی به این دارد که پوسته تا چه حد پر شده باشد، که مشخصاً با قاعده‌های هوند داده می‌شود. این قاعده‌ها را در بخش بعد بررسی می‌کنیم. انرژی یونش برابر است با ۸۳eV، که با این پیش‌بینی که این انرژی باید اندکی کمتر از انرژی یونش بریلیم باشد، زیرا انرژی حالت  $2p$  تا اندازه‌ای بیشتر از انرژی اوربیتال  $2s$  است، توافق دارد.

کربن ( $Z = 6$ ). پیکربندی برای کربن به صورت  $1s^2(2s)^2(2p)^2$  است. دو الکترون آخر می‌توانستند در یک حالت  $\eta$ ، با یک زوج اسپین بالا-پایین، باشند. اما برای این الکترون‌ها بهتر این است که سر راه یکدیگر قرار نگیرند و در نتیجه دافعه بین آنها کاهش یابد. این کار شدنی است زیرا حالت‌های ممکن  $l = 1$  (یعنی  $Y_{11}$ ،  $Y_{10}$  و  $Y_{1-1}$ ) ترکیب‌های خطی  $\sin \theta \sin \phi$ ،  $\sin \theta \cos \phi$  و  $\cos \theta$  را، که به ترتیب با محورهای  $x$ ،  $y$  و  $z$  هم‌راستا هستند، امکان‌پذیر می‌سازند. وقتی دو الکترون در بازوهای متعام قرار می‌گیرند، همپوشی کمینه می‌شود و دافعه کاهش می‌یابد. این الکترون‌ها در حالت‌های فضایی مختلفی هستند و در نتیجه لازم نیست اسپین‌های آنها پادموازی باشند. شاید انتظار داشته باشیم که کربن دوظرفیتی باشد. اما به دلیل ظرافتهای ناشی از ترازهای انرژی کم‌فاصله چنین نیست. برای بردن یکی از الکترون‌های  $(2s)$  به سومین حالت اشغال‌نشده  $l = 1$  انرژی بسیار کمی لازم است. پیکربندی  $1s^2(2s)(2p)^2$  چهار الکترون "جفت‌نشده" دارد، و انرژی حاصل از تشکیل چهار پیوند با اتم‌های دیگر بیش از انرژی لازم برای برانگیختن الکترون  $(2s)$  است. کاهش دافعه باعث انرژی یونش بیشتری نسبت به بور می‌شود:  $113eV$ . توصیف طیف نمایی حالت پایه  $^2P_0$  است. اسپین کل دو الکترون  $2p$  می‌تواند  $0$  یا  $1$  باشد، و چون دو حالت  $l = 1$  را جمع می‌کنیم تکانه زاویه‌ای مدار کل می‌تواند  $0$ ،  $1$  یا  $2$  باشد. از حالت‌های مختلف،  $^1S_0$ ،  $^3P_{1,1,0}$  و  $^1D_2$ ، حالتی که اسپین بزرگتری دارد دارای انرژی کمتری است (به بحث مربوط به هلیوم مراجعه کنید) و بنابه یکی دیگر از قاعده‌های هوند انرژی حالت  $^2P_0$  از همه کمتر است.

نیتروژن ( $Z = 7$ ). در اینجا پیکربندی  $1s^2(2s)^2(2p)^3$  است، که گاهی برای اختصار با  $(2p)^3$  توصیف می‌شود (پوسته‌ها و زیر پوسته‌های بسته حذف می‌شوند). سه الکترون آخر می‌توانند همگی در حالت‌های ناهمپوش  $p$  باشند، و از این رو انتظار داریم افزایش انرژی یونش برابر با افزایش از بور به کربن باشد، و این با مقدار اندازه‌گیری شده  $145eV$  توافق دارد.

اکسیژن ( $Z = 8$ ). پیکربندی را می‌توان به صورت مختصر  $(2p)^4$  نوشت، و بیشتر از نصف پوسته پر است. چون در اینجا چهار الکترون وجود دارند، به نظر می‌رسد که تعیین وضعیت طیف نمایی حالت پایه بسیار مشکل باشد. اما می‌توان به صورت دیگر به این پوسته نگرست. می‌دانیم که اگر دو الکترون دیگر اضافه کنیم تا یک پیکربندی  $(2p)^6$  به وجود آید پوسته پر می‌شود، و برای حالت کل داریم  $L = S = 0$ . بنابراین، می‌توان اکسیژن را به صورت یک پوسته بسته  $2p$  با دو

حفره در آن در نظر گرفت. [www.arsanjan.blogfa.com](http://www.arsanjan.blogfa.com) می‌توان پیکربندیهای دوحفره‌ای را بررسی کرد. این پیکربندی همان پیکربندی دو الکترونی است زیرا اسپین حفره‌ها نیز  $1/2$  است. بنابراین، مانند مورد کربن، حالت‌های ممکن که با پادتقارن تابع موج دو فرمیونی (دوحفره‌ای) سازگار هستند عبارت‌اند از  $^1S$ ،  $^3P$  و  $^1D$ ، و آن چهار الکترون باید در حالت‌های یکسان باشند، زیرا همراه با دستگاه دوحفره‌ای مقادیر  $S = 0$  و  $L = 0$  را می‌دهند. بیشترین اسپین عبارت است از  $S = 1$ ، و از این رو باید یک حالت  $^3P$  داشته باشیم. قاعده هوند، که در بخش بعد به آن می‌پردازیم حالت  $^3P_2$  را می‌دهد. وقتی الکترون چهارم به پیکربندی نیتروژن اضافه شد باید به اوربیتالی با یک مقدار  $m$  برود که قبلاً اشغال شده است. در نتیجه دو تا از توابع موج الکترونی روی هم می‌افتند، و این به واسطه دافعه باعث زیاد شدن انرژی می‌شود. بنابراین، تعجب‌آور نیست که انرژی یونش به  $13.6eV$  کاهش می‌یابد.

فلوئور ( $Z = 9$ ). در اینجا پیکربندی به صورت  $(2p)^5$  است. افزایش یکنوای انرژی یونش از سر گرفته می‌شود: مقدار تجربی  $17.4eV$  است. فلوئور به لحاظ شیمیایی بسیار فعال است، زیرا می‌تواند یک الکترون "بگیرد" و یک پوسته بسته،  $(2p)^6$ ، تشکیل دهد که بسیار پایدار است. چون اضافه کردن یک الکترون با  $s = 1/2$  و  $l = 1$  یک حالت  $^1S$  می‌سازد، پوسته با حفره موجود در آن باید دارای  $s = 1/2$  و  $l = 1$  باشد. بنابراین، یک حالت  $^3P$  داریم و بنابه قاعده هوند، چنانکه خواهیم دید، این حالت  $^3P_{2/2}$  است.

نون ( $Z = 10$ ). با  $Z = 10$  پوسته  $(2p)$  پر است، و تمام الکترون‌ها جفت شده هستند. انرژی یونش برابر است با  $21.6eV$ ، که نشان می‌دهد روند یکنوا ادامه دارد. در اینجا، همچون در هلیوم، اولین حالت اشغال نشده‌ای که یک الکترون می‌تواند به آن برانگیخته شود حالتی است که  $n$  بزرگتری داشته باشد، و از این رو انرژی بسیار زیادی برای مختل کردن اتم لازم است. نون، مانند هلیوم، یک گاز بی‌اثر است.

در این مرحله، برای اضافه کردن یک الکترون دیگر باید به مداری با یک  $n$  بزرگتر ( $n = 3$ ) برویم. بنابراین، نون نیز مانند هلیوم نشانه پایان یک دوره در جدول تناوبی است. دوره بعد نیز هشت عنصر دارد. ابتدا پوسته  $(3s)$ ، با سدیم ( $Z = 11$ ) و منیزیم ( $Z = 12$ )، پر می‌شود و سپس پوسته  $(3p)$ ، که به ترتیب آلومینیم ( $Z = 13$ )، سیلیسیم ( $Z = 14$ )، فسفر ( $Z = 15$ )، گوگرد ( $Z = 16$ )، کلر ( $Z = 17$ ) و آرگون ( $Z = 18$ )، با پوسته بسته، را در بردارد. این عناصر به لحاظ شیمیایی بسیار شبیه به رشته لیتیم، ...، نون هستند و حالت‌های پایه آنها همان توصیف طیف نمایی را دارند. تنها تفاوت در این است که، چون  $n = 3$ ، انرژی‌های یونش آنها با توجه به جدول تناوبی در آخر این فصل تا اندازه‌ای کمترند.

ممکن است کمی عجیب به نظر برسد که این دوره به آرگون ختم می‌شود، زیرا پوسته  $(3d)$ ، شامل ده عنصر، هنوز پر نشده است. واقعیت این است که پتانسیل خودسازگار به صورت  $1/r$  نیست، و شکافتگی درون پوسته‌ای در اینجا به اندازه کافی بزرگ است که بتواند حالت  $(4s)$  را، هر چند به مقدار کم، پایینتر از حالت  $(3d)$  قرار دهد. بنابراین، رقابتی به وجود می‌آید، و در دوره

بعد به ترتیب داریم  $(4s)^1(3d)^1$ ،  $(4s)^1(3d)^2$ ،  $(4s)^1(3d)^3$ ،  $(4s)^1(3d)^4$ ،  $(4s)^1(3d)^5$ ،  $(4s)^2(3d)^0$ ،  $(4s)^2(3d)^1$ ،  $(4s)^2(3d)^2$ ،  $(4s)^2(3d)^3$ ،  $(4s)^2(3d)^4$ ،  $(4s)^2(3d)^5$  و آنگاه پوسته  $4p$  شروع به پر شدن می‌کند تا اینکه دوره با کریپتون ( $Z = 36$ ) به پایان می‌رسد. خواص شیمیایی عناصر در شروع و پایان این دوره شبیه به خواص عناصر در شروع و پایان دوره‌های دیگر است. برای مثال، پتاسیم با تک الکترون ( $4s$ ) مانند سدیم با تک الکترون ( $3s$ ) در خارج از یک پوسته بسته، فلزات قلیایی هستند. برم با پیکربندی  $(4p)^5(3s)^1(4s)^2$  یک حفره در پوسته  $p$  دارد و در نتیجه به لحاظ شیمیایی مانند کلر و فلوئور است. رشته عناصری که در آنها حالت‌های ( $3d$ ) در حال پر شدن هستند همگی خواص شیمیایی نسبتاً مشابهی دارند، و علت آن باز هم به جزئیات پتانسیل خودسازگار مربوط می‌شود. شعاع این مدارها<sup>۲</sup> اندکی کوچکتر از شعاع مدار الکترونیهای ( $4s$ ) است، و در نتیجه وقتی پوسته  $4s$  پر است این الکترونها الکترونیهای ( $3d$ ) را، به هر تعداد هم که باشند، در برابر تأثیرات خارجی محافظت می‌کنند. وقتی پوسته  $(4f)$ ، درست پس از اینکه پوسته  $(6s)$  پر شد، در حال پر شدن است، همین اثر روی می‌دهد. عناصر مربوط به این مورد را خاک‌های کمیاب می‌نامند.

## توصیف طیف نمایی حالت‌های پایه

در بررسی اتم‌های سبک غالباً توصیف طیف نمایی حالت‌های پایه، به‌عنوان مثال  ${}^2P_{1/2}$  برای اکسیژن،  ${}^2P_{3/2}$  برای فلوئور، و غیره را بیان کردیم. دانستن  $S$ ،  $L$  و  $J$  برای حالت‌های پایه اهمیت دارد، زیرا قاعده‌های گزینش تعیین این کمیته را برای حالت‌های برانگیخته آنها امکانپذیر می‌سازند. در تعیین این حالت‌ها از قاعده‌های هوند نام بردیم، و این قاعده‌ها موضوع بحث این بخش هستند.

آنچه اعداد کوانتومی حالت پایه را تعیین می‌کند تأثیر متقابل جفت‌شدگی اسپین-مدار و اثر تبادل است که در ارتباط با هلیوم در فصل ۱۸ بیان کردیم. برای اتم‌های سبکتر ( $Z < 40$ )، که در آنها حرکت الکترونها غیرنسبیتی است، اثرات دافعه الکترون-الکترون مهمتر از جفت‌شدگی اسپین-مدار هستند. بنابراین، با تقریب بسیار خوب می‌توان  $L$  و  $S$  را جداگانه اعداد کوانتومی خوب در نظر گرفت: تمام اسپین‌ها را با هم جمع می‌کنیم تا یک  $S$  به‌دست آید و تمام تکانه‌های زاویه‌ای مدار الکترونها را با هم جمع می‌کنیم تا یک  $L$  به‌دست آید و آنگاه از جفت‌شدن این دو یک  $J$  کل به‌دست می‌آید. برای اتم‌های سنگینتر، تقریب بهتر این است که ابتدا اسپین و تکانه زاویه‌ای مدار الکترون را با هم جفت کنیم تا یک تکانه زاویه‌ای کل برای آن الکترون به‌دست آید، و سپس تمام این  $J$ ها را با هم جفت می‌کنیم. مورد اول را جفت‌شدگی راسل-ساندروز و مورد دوم را جفت‌شدگی  $J$ - $J$  می‌نامند. فریدریش هوند برای جفت‌شدگی راسل-ساندروز نتایج محاسبات



مختلف را در مجموعه‌ای از قاعده‌ها، خلاصه کرده که اعداد کوانتومی کل را برای پایینترین حالتها تعیین می‌کنند. این قاعده‌ها عبارت‌اند از

۱. حالتی که دارای بزرگترین  $S$  است از همه پایینتر قرار می‌گیرد.

۲. برای یک مقدار معین  $S$ ، حالتی که بزرگترین  $L$  را دارد از همه پایینتر است.

۳. به‌ازای مقادیر معین  $S$  و  $L$ ، اگر پوستهٔ ناکامل بیش از نیمه پر نباشد پایینترین حالت دارای مقدار کمینهٔ  $J = |L - S|$  است؛ اگر این پوسته بیشتر از نیمه پر باشد حالت کمترین انرژی دارای  $J = L + S$  است.

در به کار بردن این قاعده‌ها، اصل پاؤلی نباید نقض شود.

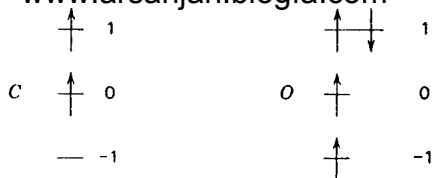
اولین قاعدهٔ هوند به‌آسانی قابل درک است: حالت مربوط به بزرگترین  $S$  نسبت به تمام اسپینها متقارن است (زیرا شامل حالت  $S_z = S_{\max}$  می‌شود که برای آن تمام اسپینها موازی هستند) و در نتیجه تابع موج فضایی پادمقارن است، که همپوشی الکترونی و از این رو مقدار انتظاری پتانسیلهای دافعه را کمینه می‌کند.

قاعدهٔ دوم به‌طور کیفی ناشی از این واقعیت است که هر چه مقدار  $L$  بزرگتر باشد تابع موج، چنانکه در شکل ۱۲-۳ نشان داده شده است، از قطعه‌های بیشتری تشکیل می‌شود. این به الکترونها امکان می‌دهد که دور از یکدیگر قرار گیرند، و اثر دافعهٔ کولنی را کاهش می‌دهد.

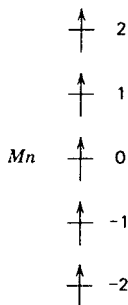
قاعدهٔ سوم پیامد جفت‌شدگی اسپین-مدار است. چون مقدار انتظاری  $(\nabla/r)dV(r)/dr$  مثبت است، اختلال ناشی از جفت‌شدگی اسپین-مدار باعث می‌شود حالت‌های واگن  $J$ ، (به‌ازای مقادیر معین  $L$  و  $S$ ) تفکیک شوند، و از ۱۹-۱۷ واضح است که کمترین مقدار  $J$ ، پایینترین حالت را تعیین می‌کند. وقتی به مرحله‌ای برسیم که پوسته‌ای داشته باشیم که بیشتر از نصف پر باشد، بهتر است اتم را دارای یک پوستهٔ پر با تعدادی حفره در نظر بگیریم، چنانکه در توصیف اکسیژن گفتیم. این حفره‌ها به‌گونه‌ای رفتار می‌کنند که انگار بار مثبت دارند، و برای برهم‌کنش اسپین-مدار حفره‌ها علامت  $(\nabla/r)dV(r)/dr$  عوض می‌شود. بنابراین، چندتایی وارون می‌شود، یعنی در اینجا بزرگترین مقدار  $J$ ، پایینترین حالت را به‌دست می‌دهد.

کاربرد قاعده‌های هوند در آنها، و لزوم رعایت اصل پاؤلی، را با مثال توضیح می‌دهیم. اعداد کوانتومی کربن  $(2p)^2$ ، اکسیژن  $(2p)^4$  و منگنز  $(3d)^5$  را بررسی می‌کنیم. در دو مورد اول با حالت‌های  $p$  سروکار داریم؛ بنابراین، می‌توان یک رشته "ناقچه" متناظر با  $L_z = 1, 0, -1$  ترسیم کرد. الکترونها را تا جایی که ممکن است، برای کمینه کردن دافعه، در ردیف‌های مختلف قرار می‌دهیم. برای کربن، آنها را در ردیف‌های مربوط به حالت‌های  $L_z = 1$  و  $L_z = 0$  می‌گذاریم. بنابه قاعدهٔ اول هوند، اسپینها موازی خواهند بود (شکل ۱۹-۱). به‌بیان دقیق، آنها در یک حالت سه‌تایی هستند. بنابراین، بزرگترین مقدار ممکن  $S_z$  برابر با ۱ است، و یک حالت سه‌تایی به‌دست می‌آوریم. بزرگترین مقدار ممکن  $L_z$  مقدار  $L$  را تعیین می‌کند، که ۱ است. آنگاه از قاعدهٔ سوم معلوم می‌شود که  $J = |L - S| = 0$ ، و یک حالت  $^2P_0$  به‌دست می‌آوریم. برای مورد  $(2p)^4$ ، در هر ردیف یک الکترون قرار می‌دهیم و سپس ردیف مربوط به یکی از حالتها مثلاً  $L_z = 1$  را با الکترون

www.arsanjan.blogfa.com



شکل ۱-۱۹



شکل ۲-۱۹

چهارم بر می‌کنیم. اصل پاولی ایجاب می‌کند که این دو الکترون در حالت  $L_z = 1$  یک تکتایی تشکیل دهند. بنابراین، تنها با دو الکترون دیگر سروکار داریم، و چون  $S_z = 1$  پس  $S = 1$ . مقدار بیشه  $L_z$  عبارت است از  $1 = [2 + 0 + (-1)]$ ، و در نتیجه  $L = 1$ . اما اکنون پوسته‌ای داریم که نصف بیشتر آن پر است، و از این رو بنابه قاعده سوم هوند  $J = L + S = 2$ ، و اکسیژن دارای حالت پایه  ${}^2P_2$  است.

برای منگنز "ناقچه‌ها" متناظر با  $L_z = 2, 1, 0, -1, -2$  هستند (شکل ۲-۱۹). پنج الکترون وجود دارند، و در نتیجه هر الکترون در یک ردیف قرار می‌گیرد. با اسپینهای موازی، به دست می‌آوریم  $S_z = 5/2$ ، که ایجاب می‌کند  $S = 5/2$ . مقدار کل  $L_z$  برابر با صفر است، و از این رو یک حالت  $S$  داریم. بنابراین، حالت پایه  ${}^6S_{5/2}$  است.

محدودیت حجم کتاب مانع از بررسی مفصلتر جدول تناوبی می‌شود، اما تذکر چند نکته دیگر ضرورت دارد.

(الف) در ساختار اتمی چیزی که تعداد عنصرها را محدود کند وجود ندارد. دلیل اینکه در طبیعت اتمهایی با  $Z \gtrsim 100$  یافت نمی‌شوند این است که برای هسته‌های سنگین شکافت خودبه‌خود روی می‌دهد. اگر هسته‌های (شبه) پایدار فوق سنگین جدیدی کشف شوند اتمهای مربوط به آنها نیز به احتمال زیاد وجود خواهند داشت و ساختار آنها باید با پیش‌بینی رهیافت تشکیل اتمها که در این فصل بیان کردیم مطابقت داشته باشد.

(ب) انرژیهای یونش اتم  $\text{www.arsanjan.blogfa.com}$  الکترون ولت هستند. دلیل این وضعیت این است که با وجود افزایش تعداد الکترونها، خارجی ترین الکترونها باری را "می بینند" که در گستره  $Z = 1$  تا  $Z = 2$  قرار دارد. علاوه بر این، به علت انحراف از توزیع بار نقطه‌ای، وابستگی انرژی دیگر به صورت  $1/n^2$  نیست. در نتیجه، توابع موج خارجی ترین الکترونها از تابع موج الکترون اتم هیدروژن چندان فراتر نمی روند. اتمها کم و بیش اندازه یکسانی دارند!

(ج) تعیین اعداد کوانتومی  $S$ ،  $L$  و  $J$  برای حالت‌های پایه عناصر مختلف، چنانکه دیدید، کار پردردسری است. علت توجه به این اعداد کوانتومی آن است که در طیف نمایی به دلیل قاعده‌های گزینش

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = \pm 1 \quad (18-19)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (no \ 0 - 0)$$

که بعداً آنها را به دست می آوریم، این اعداد دارای اهمیت خاصی هستند، و به علاوه برای تعیین اعداد کوانتومی حالت‌های برانگیخته به کار می آیند. طیف نمایی اتمها، از هیدروژن و هلیوم که بگذریم، بسیار پیچیده است. به عنوان یک مثال نسبتاً ساده، چند حالت اول کربن را در نظر بگیرید که تشکیل شده اند از پیکربندیهای مختلف دو الکترون که خارج از پوسته بسته در اوربیتالهای  $(2p)^2$  قرار دارند. چنانکه قبلاً گفتیم، حالت‌های ممکن عبارت‌اند از  $^1S_0$ ،  $^3P_{2,1,0}$  و  $^1D_2$ . حالت  $^3P_0$  از همه پایینتر است، اما حالت‌های دیگر نیز وجود دارند. اولین حالت برانگیخته را می توان با اوربیتالهای  $(3s)(2p)$  توصیف کرد. در اینجا  $S$  برابر است با 0 یا 1، اما  $L$  تنها برابر با 1 است. چون مقادیر  $n$  مختلف‌اند، اصل طرد حالتها را به هیچ وجه محدود نمی کند، و تمام حالت‌های  $^1P_1$  و  $^3P_{2,1,0}$  ممکن هستند، اما حالت‌های برانگیخته‌ای که از اوربیتالهای  $(3s)(2p)$  ناشی می شوند می توانند دارای  $S = 0$  و  $L = 2, 1, 0$  باشند، که تمام حالت‌های  $^1D_2$ ،  $^1P_1$ ،  $^1S_0$ ،  $^3P_{2,1,0}$  و  $^3S_1$  را به وجود می آورند. حتی با محدودیتهای ناشی از قاعده‌های گزینش، تعداد زیادی گذار وجود دارند. احتیاجی به گفتن ندارد که مرتب کردن این ترازها موازنه ظریفی را بین اثرات رقیب گوناگون نشان می دهد، و پیش بینی طیفهای پیچیده تر بسیار دشوار است. این کار واقعاً مورد توجه ما نیست، زیرا هدف عمده ما این است که نشان دهیم مکانیک کوانتومی توضیح کیفی و کمی مفصلی از خواص شیمیایی اتمها و طیفهای آنها را، بدون در نظر گرفتن برهم کنشی غیر از برهم کنش الکترومغناطیسی بین ذرات باردار، فراهم می آورد. در مواردی باز هم به مبحث طیفها باز می گردیم.

| $z$ | عنصر | پیکربندی   | جمله طیفی * | پتانسیل یونش (eV) | شعاع ** (Å) |
|-----|------|--|-------------|-------------------|-------------|
| ۱   | H    | (۱s)   | $^2S_{1/2}$ | ۱۳٫۶              | ۰٫۵۳        |
| ۲   | He   | (۱s) <sup>۲</sup>  | $^1S_0$     | ۲۴٫۶              | ۰٫۲۹        |
| ۳   | Li   | (He)(۲s)   | $^2S_{1/2}$ | ۵٫۴               | ۱٫۵۹        |
| ۴   | Be   | (He)(۲s) <sup>۲</sup>                                      | $^1S_0$     | ۹٫۳               | ۱٫۰۴        |
| ۵   | B    | (He(۲s) <sup>۲</sup> (۲p)                                  | $^2P_{1/2}$ | ۸٫۳               | ۰٫۷۸        |
| ۶   | C    | (He)(۲s) <sup>۲</sup> (۲p) <sup>۲</sup>                    | $^3P_0$     | ۱۱٫۳              | ۰٫۶۲        |
| ۷   | N    | (He)(۲s) <sup>۲</sup> (۲p) <sup>۳</sup>                    | $^4S_{3/2}$ | ۱۴٫۵              | ۰٫۵۲        |
| ۸   | O    | (He)(۲s) <sup>۲</sup> (۲p) <sup>۴</sup>                    | $^3P_2$     | ۱۳٫۶              | ۰٫۴۵        |
| ۹   | F    | (He)(۲s) <sup>۲</sup> (۲p) <sup>۵</sup>                    | $^2P_{3/2}$ | ۱۷٫۴              | ۰٫۴۰        |
| ۱۰  | Ne   | (He)(۲s) <sup>۲</sup> (۲p) <sup>۶</sup>                    | $^1S_0$     | ۲۱٫۶              | ۰٫۳۵        |
| ۱۱  | Na   | (Ne)(۳s) <sup>۲</sup> (۳p)                                 | $^2S_{1/2}$ | ۶٫۰               | ۱٫۷۱        |
| ۱۲  | Mg   | (Ne)(۳s) <sup>۲</sup>                                      | $^1S_0$     | ۷٫۶               | ۱٫۲۸        |
| ۱۳  | Al   | (Ne)(۳s) <sup>۲</sup> (۳p)                                 | $^2P_{1/2}$ | ۶٫۰               | ۱٫۳۱        |
| ۱۴  | Si   | (Ne)(۳s) <sup>۲</sup> (۳p) <sup>۲</sup>                    | $^3P_0$     | ۸٫۱               | ۱٫۰۷        |
| ۱۵  | P    | (Ne)(۳s) <sup>۲</sup> (۳p) <sup>۳</sup>                    | $^4S_{3/2}$ | ۱۱٫۰              | ۰٫۹۲        |
| ۱۶  | S    | (Ne)(۳s) <sup>۲</sup> (۳p) <sup>۴</sup>                    | $^3P_2$     | ۱۰٫۴              | ۰٫۸۱        |
| ۱۷  | Cl   | (Ne)(۳s) <sup>۲</sup> (۳p) <sup>۵</sup>                    | $^2P_{3/2}$ | ۱۳٫۰              | ۰٫۷۳        |
| ۱۸  | Ar   | (Ne)(۳s) <sup>۲</sup> (۳p) <sup>۶</sup>                    | $^1S_0$     | ۱۵٫۸              | ۰٫۶۶        |
| ۱۹  | K    | (Ar)(۴s)   | $^2S_{1/2}$ | ۴٫۳               | ۲٫۱۶        |
| ۲۰  | Ca   | (Ar)(۴s) <sup>۲</sup>                                      | $^1S_0$     | ۶٫۱               | ۱٫۶۹        |
| ۲۱  | Sc   | (Ar)(۴s) <sup>۲</sup> (۳d)                                 | $^2D_{3/2}$ | ۶٫۵               | ۱٫۵۷        |
| ۲۲  | Ti   | (Ar)(۴s) <sup>۲</sup> (۳d) <sup>۲</sup>                    | $^3F_2$     | ۶٫۸               | ۱٫۴۸        |
| ۲۳  | V    | (Ar)(۴s) <sup>۲</sup> (۳d) <sup>۳</sup>                    | $^4F_{3/2}$ | ۶٫۷               | ۱٫۴۰        |
| ۲۴  | Cr   | (Ar)(۴s) <sup>۲</sup> (۳d) <sup>۵</sup>                    | $^5S_2$     | ۶٫۷               | ۱٫۴۵        |
| ۲۵  | Mn   | (Ar)(۴s) <sup>۲</sup> (۳d) <sup>۵</sup>                    | $^6S_{5/2}$ | ۷٫۴               | ۱٫۲۸        |
| ۲۶  | Fe   | (Ar)(۴s) <sup>۲</sup> (۳d) <sup>۶</sup>                    | $^5D_4$     | ۷٫۹               | ۱٫۲۳        |
| ۲۷  | Co   | (Ar)(۴s) <sup>۲</sup> (۳d) <sup>۷</sup>                    | $^4F_{3/2}$ | ۷٫۸               | ۱٫۱۸        |
| ۲۸  | Ni   | (Ar)(۴s) <sup>۲</sup> (۳d) <sup>۸</sup>                    | $^3F_4$     | ۷٫۶               | ۱٫۱۴        |
| ۲۹  | Cu   | (Ar)(۴s) <sup>۲</sup> (۳d) <sup>۱۰</sup>                   | $^2S_{1/2}$ | ۷٫۷               | ۱٫۱۹        |
| ۳۰  | Zn   | (Ar)(۴s) <sup>۲</sup> (۳d) <sup>۱۰</sup>                   | $^1S_0$     | ۹٫۴               | ۱٫۰۷        |
| ۳۱  | Ga   | (Ar)(۴s) <sup>۲</sup> (۳d) <sup>۱۰</sup> (۴p)              | $^2P_{1/2}$ | ۶٫۰               | ۱٫۲۵        |
| ۳۲  | Ge   | (Ar)(۴s) <sup>۲</sup> (۳d) <sup>۱۰</sup> (۴p) <sup>۲</sup> | $^3P_0$     | ۸٫۱               | ۱٫۰۹        |
| ۳۳  | As   | (Ar)(۴s) <sup>۲</sup> (۳d) <sup>۱۰</sup> (۴p) <sup>۳</sup> | $^4S_{3/2}$ | ۱۰٫۰              | ۱٫۰۰        |
| ۳۴  | Se   | (Ar)(۴s) <sup>۲</sup> (۳d) <sup>۱۰</sup> (۴p) <sup>۴</sup> | $^3P_2$     | ۹٫۸               | ۰٫۹۲        |
| ۳۵  | Br   | (Ar)(۴s) <sup>۲</sup> (۳d) <sup>۱۰</sup> (۴p) <sup>۵</sup> | $^2P_{3/2}$ | ۱۱٫۸              | ۰٫۸۵        |
| ۳۶  | Kr   | (Ar)(۴s) <sup>۲</sup> (۳d) <sup>۱۰</sup> (۴p) <sup>۶</sup> | $^1S_0$     | ۱۴٫۰              | ۰٫۸۰        |

| z  | عنصر | بیکر بندی  | جمله طیفی *    | پتانسیل یونش (eV) | شعاع ** (Å) |
|----|------|--|----------------|-------------------|-------------|
| ۳۷ | Rb   | (Kr)(5s)   | ${}^2S_{1/2}$  | ۴٫۲               | ۲٫۲۹        |
| ۳۸ | Sr   | (Kr)(5s) <sup>۲</sup>                                      | ${}^1S_0$      | ۵٫۷               | ۱٫۸۴        |
| ۳۹ | Y    | (Kr)(5s) <sup>۲</sup> (۴d)                                 | ${}^2D_{3/2}$  | ۶٫۶               | ۱٫۶۹        |
| ۴۰ | Zr   | (Kr)(5s) <sup>۲</sup> (۴d) <sup>۲</sup>                    | ${}^3F_2$      | ۷٫۰               | ۱٫۵۹        |
| ۴۱ | Nb   | (Kr)(5s) <sup>۲</sup> (۴d) <sup>۴</sup>                    | ${}^6D_{1/2}$  | ۶٫۸               | ۱٫۵۹        |
| ۴۲ | Mo   | (Kr)(5s) <sup>۲</sup> (۴d) <sup>۵</sup>                    | ${}^5S_2$      | ۷٫۲               | ۱٫۵۲        |
| ۴۳ | Tc   | (Kr)(5s) <sup>۲</sup> (۴d) <sup>۵</sup>                    | ${}^6S_{5/2}$  | نامعلوم           | ۱٫۳۹        |
| ۴۴ | Ru   | (Kr)(5s) <sup>۲</sup> (۴d) <sup>۷</sup>                    | ${}^5F_5$      | ۷٫۵               | ۱٫۴۱        |
| ۴۵ | Rh   | (Kr)(5s) <sup>۲</sup> (۴d) <sup>۸</sup>                    | ${}^4F_{1/2}$  | ۷٫۷               | ۱٫۳۶        |
| ۴۶ | Pd   | (Kr)(۴d) <sup>۱۰</sup>                                     | ${}^1S_0$      | ۷٫۳               | ۰٫۵۷        |
| ۴۷ | Ag   | (Kr)(5s)(۴d) <sup>۱۰</sup>                                 | ${}^2S_{1/2}$  | ۷٫۶               | ۱٫۲۹        |
| ۴۸ | Cd   | (Kr)(5s) <sup>۲</sup> (۴d) <sup>۱۰</sup>                   | ${}^1S_0$      | ۰                 | ۱٫۱۸        |
| ۴۹ | In   | (Kr)(5s) <sup>۲</sup> (۴d) <sup>۱۰</sup> (۵p)              | ${}^2P_{1/2}$  | ۵٫۸               | ۱٫۳۸        |
| ۵۰ | Sn   | (Kr)(5s) <sup>۲</sup> (۴d) <sup>۱۰</sup> (۵p) <sup>۲</sup> | ${}^3P_0$      | ۷٫۳               | ۱٫۲۴        |
| ۵۱ | Sb   | (Kr)(5s) <sup>۲</sup> (۴d) <sup>۱۰</sup> (۵p) <sup>۳</sup> | ${}^4S_{3/2}$  | ۸٫۶               | ۱٫۱۹        |
| ۵۲ | Te   | (Kr)(5s) <sup>۲</sup> (۴d) <sup>۱۰</sup> (۵p) <sup>۴</sup> | ${}^3P_2$      | ۹٫۰               | ۱٫۱۱        |
| ۵۳ | I    | (Kr)(5s) <sup>۲</sup> (۴d) <sup>۱۰</sup> (۵p) <sup>۵</sup> | ${}^2P_{3/2}$  | ۱۰٫۴              | ۱٫۰۴        |
| ۵۴ | Xe   | (Kr)(5s) <sup>۲</sup> (۴d) <sup>۱۰</sup> (۵p) <sup>۶</sup> | ${}^1S_0$      | ۱۲٫۱              | ۰٫۹۹        |
| ۵۵ | Cs   | (Xe)(۶s)   | ${}^2S_{1/2}$  | ۳٫۹               | ۲٫۵۲        |
| ۵۶ | Ba   | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup>                                      | ${}^1S_0$      | ۵٫۲               | ۲٫۰۶        |
| ۵۷ | La   | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۵d)                                 | ${}^2D_{3/2}$  | ۵٫۶               | ۱٫۹۲        |
| ۵۸ | Ce   | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f)(۵d)                             | ${}^2H_5$      | ۶٫۹               | ۱٫۹۸        |
| ۵۹ | Pr   | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۲</sup>                    | ${}^3I_{1/2}$  | ۵٫۸               | ۱٫۹۴        |
| ۶۰ | Nd   | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۴</sup>                    | ${}^5I_7$      | ۶٫۳               | ۱٫۹۲        |
| ۶۱ | Pm   | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۵</sup>                    | ${}^6H_{5/2}$  | نامعلوم           | ۱٫۸۸        |
| ۶۲ | Sm   | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۶</sup>                    | ${}^7F_0$      | ۵٫۶               | ۱٫۸۴        |
| ۶۳ | Eu   | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۷</sup>                    | ${}^8S_{7/2}$  | ۵٫۷               | ۱٫۸۳        |
| ۶۴ | Gd   | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۷</sup> (۵d)               | ${}^4D_2$      | ۶٫۲               | ۱٫۷۱        |
| ۶۵ | Tb   | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۹</sup>                    | ${}^6H_{15/2}$ | ۶٫۷               | ۱٫۷۸        |
| ۶۶ | Dy   | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۱۰</sup>                   | ${}^5I_8$      | ۶٫۸               | ۱٫۷۵        |
| ۶۷ | He   | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۱۱</sup>                   | ${}^7I_{15/2}$ | نامعلوم           | ۱٫۷۳        |
| ۶۸ | Er   | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۱۲</sup>                   | ${}^3H_6$      | نامعلوم           | ۱٫۷۰        |
| ۶۸ | Er   | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۱۲</sup>                   | ${}^3H_6$      | نامعلوم           | ۱٫۷۰        |
| ۶۹ | Tm   | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۱۳</sup>                   | ${}^2F_{7/2}$  | نامعلوم           | ۱٫۶۸        |
| ۷۰ | Yb   | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۱۴</sup>                   | ${}^1S_0$      | ۶٫۲               | ۱٫۶۶        |
| ۷۱ | Lu   | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۱۴</sup> (۵d)              | ${}^2D_{3/2}$  | ۵٫۰               | ۱٫۵۵        |
| ۷۲ | Hf   | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۱۴</sup> (۵d) <sup>۲</sup> | ${}^3F_2$      | ۵٫۵               | ۱٫۴۸        |
| ۷۳ | Ta   | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۱۴</sup> (۵d) <sup>۳</sup> | ${}^3F_{3/2}$  | ۷٫۹               | ۱٫۴۱        |
| ۷۴ | W    | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۱۴</sup> (۵d) <sup>۴</sup> | ${}^5D_0$      | ۸٫۰               | ۱٫۳۶        |

لاتینها

| z   | عنصر          | پیکربندی  | جمله طیفی *                                  | پتانسیل یونش (eV)              | شعاع ** (Å) |  |
|-----|---------------|---|--|--------------------------------|-------------|--|
| ۷۵  | Re            | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۱۴</sup> (۵d) <sup>۵</sup>                    | <sup>۶</sup> S <sub>۵/۲</sub>                | ۷٫۹                            | ۱٫۳۱        |  |
| ۷۶  | Os            | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۱۴</sup> (۵d) <sup>۶</sup>                    | <sup>۵</sup> D <sub>۴</sub>                  | ۸٫۷                            | ۱٫۲۷        |  |
| ۷۷  | Ir            | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۱۴</sup> (۵d) <sup>۷</sup>                    | <sup>۴</sup> F <sub>۹/۲</sub>                | ۹٫۲                            | ۱٫۲۳        |  |
| ۷۸  | Pt            | (Xe)(۶s)(۴f) <sup>۱۴</sup> (۵d) <sup>۹</sup>                                  | <sup>۳</sup> D <sub>۳</sub>                  | ۹٫۰                            | ۱٫۲۲        |  |
| ۷۹  | Au            | (Xe)(۶s)(۴f) <sup>۱۴</sup> (۵d) <sup>۱۰</sup>                                 | <sup>۲</sup> S <sub>۱/۲</sub>                | ۹٫۲                            | ۱٫۱۹        |  |
| ۸۰  | Hg            | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۱۴</sup> (۵d) <sup>۱۰</sup>                   | <sup>۱</sup> S <sub>۰</sub>                  | ۱۰٫۴                           | ۱٫۱۳        |  |
| ۸۱  | Tl            | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۱۴</sup> (۵d) <sup>۱۰</sup> (۶p)              | <sup>۲</sup> P <sub>۱/۲</sub>                | ۶٫۱                            | ۱٫۳۲        |  |
| ۸۲  | Pb            | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۱۴</sup> (۵d) <sup>۱۰</sup> (۶p) <sup>۲</sup> | <sup>۳</sup> P <sub>۰</sub>                  | ۷٫۴                            | ۱٫۳۳        |  |
| ۸۳  | Bi            | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۱۴</sup> (۵d) <sup>۱۰</sup> (۶p) <sup>۳</sup> | <sup>۲</sup> S <sub>۳/۲</sub>                | ۷٫۳                            | ۱٫۳۰        |  |
| ۸۴  | Po            | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۱۴</sup> (۵d) <sup>۱۰</sup> (۶p) <sup>۴</sup> | <sup>۲</sup> P <sub>۲</sub>                  | ۸٫۴                            | ۱٫۲۱        |  |
| ۸۵  | At            | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۱۴</sup> (۵d) <sup>۱۰</sup> (۶p) <sup>۵</sup> | <sup>۵</sup> P <sub>۲</sub>                  | نامعلوم                        | ۱٫۱۵        |  |
| ۸۶  | Rn            | (Xe)(۶s) <sup>۲</sup> (۴f) <sup>۱۴</sup> (۵d) <sup>۱۰</sup> (۶p) <sup>۶</sup> | <sup>۱</sup> S <sub>۰</sub>                  | ۱۰٫۷                           | ۱٫۰۹        |  |
| ۸۷  | Fr            | (Rn)(۷s)  |  | نامعلوم                        | ۲٫۴۸        |  |
| ۸۸  | Ra            | (Rn)(۷s) <sup>۲</sup>   | <sup>۱</sup> S <sub>۰</sub>                  | ۵٫۳                            | ۲٫۰۴        |  |
| ۸۹  | اکتیوها<br>Ac | (Rn)(۷s) <sup>۲</sup> (۶d)  | <sup>۲</sup> D <sub>۳/۲</sub>                | ۶٫۹                            | ۱٫۹۰        |  |
| ۹۰  |               | Th  | (Rn)(۷s) <sup>۲</sup> (۶d) <sup>۲</sup>      | <sup>۳</sup> F <sub>۲</sub>    |             |  |
| ۹۱  |               | Pa  | (Rn)(۷s) <sup>۲</sup> (۵f) <sup>۲</sup> (۶d) | <sup>۴</sup> K <sub>۱۱/۲</sub> |             |  |
| ۹۲  |               | U   | (Rn)(۷s) <sup>۲</sup> (۵f) <sup>۳</sup> (۶d) | <sup>۵</sup> L <sub>۶</sub>    |             |  |
| ۹۳  |               | Np  | (Rn)(۷s) <sup>۲</sup> (۵f) <sup>۴</sup> (۶d) | <sup>۶</sup> L <sub>۱۱/۲</sub> |             |  |
| ۹۴  |               | Pu  | (Rn)(۷s) <sup>۲</sup> (۵f) <sup>۶</sup>      | <sup>۷</sup> F <sub>۰</sub>    |             |  |
| ۹۵  |               | Am  | (Rn)(۷s) <sup>۲</sup> (۵f) <sup>۷</sup>      | <sup>۸</sup> S <sub>۷/۲</sub>  |             |  |
| ۹۶  |               | Cm  | (Rn)(۷s) <sup>۲</sup> (۵f) <sup>۷</sup> (۶d) | <sup>۹</sup> D <sub>۲</sub>    |             |  |
| ۹۷  |               | Bk  | (Rn)(۷s) <sup>۲</sup> (۵f) <sup>۹</sup>      | <sup>۶</sup> H <sub>۱۵/۲</sub> |             |  |
| ۹۸  |               | Cf  | (Rn)(۷s) <sup>۲</sup> (۵f) <sup>۱۰</sup>     | <sup>۵</sup> I <sub>۸</sub>    |             |  |
| ۹۹  |               | Es  | (Rn)(۷s) <sup>۲</sup> (۵f) <sup>۱۱</sup>     | <sup>۴</sup> I <sub>۱۵/۲</sub> |             |  |
| ۱۰۰ |               | Fm  | (Rn)(۷s) <sup>۲</sup> (۵f) <sup>۱۲</sup>     | <sup>۳</sup> H <sub>۶</sub>    |             |  |
| ۱۰۱ | Md            | (Rn)(۷s) <sup>۲</sup> (۵f) <sup>۱۳</sup>                                      | <sup>۲</sup> F <sub>۷/۲</sub>                |                                |             |  |
| ۱۰۲ | No            | (Rn)(۷s) <sup>۲</sup> (۵f) <sup>۱۴</sup>                                      | <sup>۱</sup> S <sub>۰</sub>                  |                                |             |  |

\* جمله طیفی مترادف با نمادنگاری طیف‌نمایی است.

\*\* شعاع با قله توزیع بار محاسبه شده برای خارجی‌ترین اوربیتال تعریف می‌شود.

## مسائل

۱-۱۹ حالت‌های طیف‌نمایی (به صورت <sup>۲S+۱</sup>L<sub>J</sub>) حاصل از ترکیب‌های زیر را بنویسید

$$S = ۱/۲, L = ۳$$

$$\text{www.arsanjan.blogfa.com}$$

$$S_1 = 1/2, S_2 = 1, L = 4$$

$$S_1 = 1, S_2 = 1, L = 3$$

$$S_1 = 1/2, S_2 = 1/2, L = 2$$

اگر ذرات یکسان باشند، از موارد دو اسپینی چه حالت‌هایی طرد می‌شوند؟  
۱۹-۲ مقادیر مختلف  $J$  مربوط به هر یک از حالت‌های زیر را تعیین کنید.

$${}^1D, {}^2P, {}^4F, {}^3G, {}^4D, {}^2H$$

۱۹-۳ حالت‌های  ${}^1D, {}^2P, {}^2S, {}^5G, {}^5P, {}^5S$  را در نظر بگیرید. با فرض اینکه هر یک از این حالتها به دو ذره با بزرگترین اسپین ممکن آنها مربوط می‌شود، حالت‌هایی را تعیین کنید که بنا به اصل طرد مجاز نیستند.

۱۹-۴ با استفاده از قاعده‌های هوند، توصیف طیف نمایی حالت‌های پایه اتمهای زیر را به دست آورید

$$N(Z = 7), K(Z = 19), Sc(Z = 21), Co(Z = 27)$$

پیکربندیهای الکترونی را تا جایی که می‌توانید تعیین کنید.  
۱۹-۵ با استفاده از قاعده‌های هوند، اعداد کوانتومی  $(S, L, J)$  را برای عناصر  $Z = 14, 15, 24, 30, 34$  و ارسی کنید.  
۱۹-۶ با استفاده از رابطه

$$\text{پتانسیل یونش} = \frac{13.6 Z_{\text{eff}}^2}{n^2} \text{eV}$$

$Z_{\text{eff}}$  را برای الکترونهای ظرفیت تعریف کنید، و آن را برای  $Z = 1$  تا  $Z = 40$  بنویسید و درباره نقشهایی که می‌بینید بحث کنید.

۱۹-۷ عنصر  $Z = 11$  را در نظر بگیرید. انتظار دارید  $L, Z$  و  $J$  برای اولین حالت برانگیخته چه مقادیری داشته باشند؟ مقادیر ممکن این اعداد کوانتومی را تعیین کنید. با استفاده از برآوردهای سد مرکزگریزی و مقدار  $Z_{\text{eff}}$  که در مسئله ۱۹-۶ به دست آورده‌اید، انرژی برانگیختگی را برآورد کنید. [راهنمایی: توجه کنید که شکستن پوسته بسته  $Z = 10$  به انرژی زیادی احتیاج دارد.]

۱۹-۸ پتانسیلهای یونش را که در جدول تناوبی داده شده‌اند برحسب  $Z$  ترسیم کنید. قله‌هایی را که نشاندهنده ساختار پوسته‌ای اتمها هستند در نظر بگیرید.

مقادیری داشته باشند؟ مقادیر ممکن این اعداد را تعیین کنید. با استفاده از برآوردهای سد مرکزگریزی و مقدار  $Z_{\text{eff}}$  که در مسئله ۱۹-۶ به دست آورده‌اید، انرژی برانگیختگی را برآورد کنید. [راهنمایی: توجه کنید که شکستن پوسته بسته  $Z = 10$  به انرژی زیادی احتیاج دارد.]

۱۹-۸ پتانسیل‌های یونش را که در جدول تناوبی داده شده‌اند برحسب  $Z$  ترسیم کنید. قله‌هایی را که نشاندهنده ساختار پوسته‌ای آنها هستند در نظر بگیرید.

## مراجع

یک بررسی مقدماتی عالی درباره ساختار اتمی را می‌توانید در کتاب زیر ببینید

G Herzberg, *Atomic Spectra and Atomic Structure*, Dover, New York, 1944.

برای یک بررسی پیشرفته و قاطع به کتاب زیر مراجعه کنید

I I Sobelman, *Introduction to the Theory of Atomic Spectra*, Pergamon Press, New York, 1972.

این کتاب بسیار پیشرفته است.



# ۲۰

## مولکولها

همچنانکه هر اتم تجمعی از الکترونها و یک هسته است، مولکولها نیز از الکترونها و چند هسته تشکیل شده‌اند. مولکولها در پایینترین حالت انرژی خود پایدار هستند، یعنی برای تجزیه آنها به مؤلفه‌هایشان باید مقداری انرژی صرف شود. چون وقتی انرژی کافی به مولکول داده شود مولکول بیش از هر چیز به اتمهای تشکیل‌دهنده خود تجزیه می‌شود، می‌توان مولکولها را حالت‌های مقید اتمها نامید، اگرچه خواهیم دید که این توصیف بسیاری از ویژگیهای ساختار مولکولها را پنهان می‌کند. هدف این فصل آن است که نشان دهد مکانیک کوانتومی در توصیف خواص و رفتار مولکولها موفق است.

ساده‌ترین مولکولها آنهایی هستند که شامل دو هسته‌اند، یعنی از دو اتم تشکیل شده‌اند. حتی اینها نیز نسبت به اتمها دستگاههای پیچیده‌تری هستند، زیرا پس از تثبیت مرکز جرم در فضا هسته‌ها هنوز می‌توانند حرکت کنند، و این به معنای افزایش تعداد درجات آزادی است. به‌عنوان مثال، برای ساده‌ترین مولکول، یعنی  $H_2^+$  که از دو پروتون و یک الکترون تشکیل شده است، باز هم شش درجه آزادی باقی می‌ماند که سه تا به الکترون و سه تا به حرکت نسبی دو پروتون مربوط‌اند. همچون مورد اتمها، بررسی مسئله دینامیک مولکولها به روش مستقیم، یعنی حل عددی معادله شرودینگر چندبعدی، امکانپذیر است. برای اهداف ما، رهیافتهای ابتدایی اما فیزیکی‌تر آموزنده‌تر هستند.

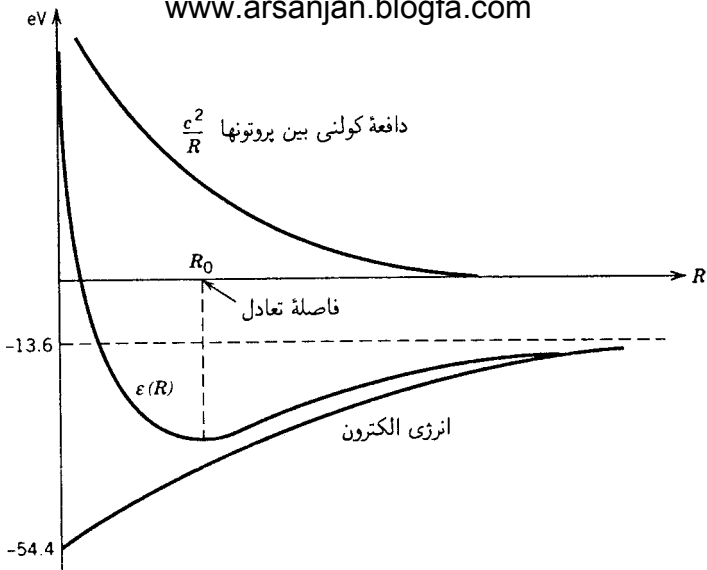
با استفاده از این واقعیت که هسته‌ها بسیار سنگین‌تر از الکترون‌ها هستند ( $M/m_e \gg 10^3$ ) در نتیجه حرکت آنها بسیار کندتر است، می‌توان بینشی دربارهٔ دینامیک مولکولها به دست آورد. برای بررسی حرکت الکترون‌ها می‌توان هسته‌ها را در فضا ثابت فرض کرد. از طرف دیگر، حرکت هسته‌ها در یک میدان متوسط ناشی از الکترون‌ها صورت می‌گیرد. به‌ازای یک مجموعهٔ معین از مختصات هسته‌ای، یک هامیلتونی برای الکترون‌ها خواهیم داشت. کمترین ویژه‌مقدار این هامیلتونی تابع این مختصات است، و مقدار کمینهٔ آن مکان هسته‌ها را تعیین می‌کند. این تصویر را باید برای هسته‌هایی که جرم چندانی ندارند کمی تغییر داد، زیرا اینها هم می‌توانند حرکت کنند. حرکت این هسته‌ها به الکترون‌ها وابسته است، اما آنها تنها یک توزیع بار متوسط ناشی از حرکت سریع الکترون‌ها را "می‌بینند"، و در تقریب اول در یک پتانسیل سهموی حول مکانهایی حرکت می‌کنند که از کمینهٔ انرژی الکترون‌ها به دست می‌آیند.

## مولکول $H_2^+$

بررسی مولکولها را از ساده‌ترین آنها، که یون  $H_2^+$  است و از دو پروتون و یک الکترون تشکیل شده است، شروع می‌کنیم. در دستگاه مرکز جرم دو هسته، هسته‌ها در  $\mathbf{R}/2$  و  $-\mathbf{R}/2$  قرار دارند، و انرژی جنبشی هسته‌ای با  $\nabla_{\mathbf{R}}^2 (h^2/2M^+)$  توصیف می‌شود که در آن  $M^+$  جرم کاهیدهٔ دو پروتون است ( $M^+ = M/2$ ). مکان الکترون را با  $\mathbf{r}$  نشان می‌دهیم. معادلهٔ ویژه‌مقداری انرژی به صورت زیر است

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2M^+} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|} + \frac{e^2}{R} \right) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (۱-۲۰)$$

اولین جمله انرژی جنبشی پروتون‌ها و دومین جمله انرژی جنبشی الکترون است. دو جملهٔ بعد نشاندهندهٔ جاذبهٔ میان الکترون واقع در  $\mathbf{r}$  و دو پروتون واقع در  $\pm \mathbf{R}/2$  هستند، و آخرین جمله معرف دافعهٔ بین دو پروتون است که به فاصلهٔ  $R = |\mathbf{R}|$  از یکدیگر قرار دارند. شکل ۱-۲۰ ویژگیهای کیفی پتانسیل را نشان می‌دهد. به‌ازای مقادیر بزرگ  $R$ ، الکترون به یکی از پروتون‌ها وابسته است، و انرژی دستگاه  $13.6 \text{ eV}$  - یعنی انرژی یک اتم هیدروژن است. وقتی  $R \rightarrow 0$ ، دافعهٔ پروتون-پروتون را کنار بگذاریم، الکترون به یک هستهٔ  $Z = 2$  وابسته خواهد بود، و انرژی بستگی برابر است با  $54.4 \text{ eV}$  -  $13.6 \text{ eV} Z^2 = -54.4 \text{ eV}$ . انرژی الکترون برحسب  $R$  بین این دو مقدار به صورت هموار تغییر می‌کند. اگر این انرژی را با انرژی دافعهٔ  $e^2/R$  جمع کنیم منحنی  $E(R)$  به دست می‌آید. این منحنی از انرژی بستگی یک الکترون به یک پروتون پایین‌تر می‌رود، و این نشان می‌دهد انرژی دستگاه متشکل از دو پروتون و یک الکترون از انرژی یک پروتون و یک اتم



شکل ۲۰-۱ اجزاء "پتانسیل هسته‌ای". از ترکیب دافعه کولنی و انرژی الکترون یک منحنی به دست می‌آید که در  $R_0$  کمینه است.

هیدروژن جدا از آن کمتر است. این فرورفتگی همیشه وجود ندارد، و از این رو چنانکه به زودی خواهیم دید بعضی از آنها مولکول تشکیل نمی‌دهند. برای به دست آوردن  $E(R)$  باید معادله ویژه مقدراری انرژی الکترون را حل کنیم:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|} + \frac{e^2}{R} \right) u(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E(R)u(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2-20)$$

این معادله را می‌توان در مختصات بیضوی حل کرد، اما با استفاده از اصل وردشی با توابع موج آزمونی که از شهود فیزیکی نسبت به دستگاه ناشی می‌شوند می‌توان بینش بیشتری به دست آورد.

### اوربیتالهای مولکولی

یک تابع موج آزمونی مناسب عبارت است از یک ترکیب خطی از  $u_{100}(r_1, \mathbf{R})$  و  $u_{100}(r_2, \mathbf{R})$  که توابع موج پایه الکترون وابسته به هر یک از پروتونها هستند، و در نتیجه  $r_1 = |\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|$  و  $r_2 = |\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|$ . چون هسته‌ها یکسان‌اند، هامیلتونی نسبت به انعکاس در صفحه عمود منصف خط واصل آنها متقارن است، یعنی تحت تبدیلهای  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$  و  $\mathbf{R} \rightarrow -\mathbf{R}$  ناوردا است. بنابراین، می‌توان ترکیبهایی را انتخاب کرد که ویژه‌تابعهای پارته هم باشند. اینها ترکیبهای زوج و فرد از توابع

$$u_{100}(r_1, \mathbf{R}) \equiv \psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-|r-\mathbf{R}/2|/a_0} \quad (3-20)$$

و

$$u_{100}(r_2, \mathbf{R}) \equiv \psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-|r+\mathbf{R}/2|/a_0} \quad (4-20)$$

توابع موج آزمونی ما الکترون را به هر یک از پروتونها وابسته می‌کنند، و آنها را اوربیتالهای مولکولی ( $MO$ ) می‌نامند.

می‌نویسیم<sup>۱</sup>

$$\begin{aligned} \psi_g(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= C_+(R)[\psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \\ \psi_u(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= C_-(R)[\psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \end{aligned} \quad (5-20)$$

ضرایب بهنجارش با رابطه‌های زیر داده می‌شوند

$$\begin{aligned} \frac{1}{C_{\pm}^2} &= \langle \psi_1 \pm \psi_2 | \psi_1 \pm \psi_2 \rangle \\ &= 2 \pm 2 \int d^3r \psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (6-20)$$

انتگرال بالا را انتگرال همپوشی می‌نامند، و می‌توان آن را محاسبه کرد. محاسبه

$$\begin{aligned} S(R) &= \int d^3r \psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3r e^{-|r-\mathbf{R}/2|/a_0} e^{-|r+\mathbf{R}/2|/a_0} \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3r' e^{-|r'-\mathbf{R}/2|/a_0} e^{-r'/a_0} \end{aligned} \quad (7-20)$$

سراسر است اما پرزحمت است. نتیجه عبارت است از

$$S(R) = \left( 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2} \right) e^{-R/a_0} \quad (8-20)$$

۱. این نشانگذاری جنبه تاریخی دارد:  $g$  از واژه آلمانی "gerade" به معنای زوج گرفته شده است و  $u$  از "ungerade" به معنای فرد.

برای مقدار انتظاری  $H_0$  در دو حالت داریم

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_{g,u} &= \frac{1}{2[1 \pm S(R)]} \langle \psi_1 \pm \psi_2 | H_0 | \psi_1 \pm \psi_2 \rangle \\ &= \frac{1}{2[1 \pm S(R)]} \{ \langle \psi_1 | H_0 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_2 | H_0 | \psi_2 \rangle \\ &\quad \pm \langle \psi_1 | H_0 | \psi_2 \rangle \pm \langle \psi_2 | H_0 | \psi_1 \rangle \} \quad (9-20) \\ &= \frac{\langle \psi_1 | H_0 | \psi_1 \rangle \pm \langle \psi_2 | H_0 | \psi_2 \rangle}{1 \pm S(R)} \end{aligned}$$

که در آن از تقارن تحت  $\mathbf{R} \rightarrow -\mathbf{R}$  استفاده کرده‌ایم. صورت کسر را می‌توان محاسبه کرد:

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | H_0 | \psi_1 \rangle &= \int d^3r \psi_1^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left( \frac{p_c^2}{2m} - \frac{e^{\gamma}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|} - \frac{e^{\gamma}}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|} + \frac{e^{\gamma}}{R} \right) \\ &\quad \times \psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ &= E_1 + \frac{e^{\gamma}}{R} - e^{\gamma} \int d^3r \frac{|\psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{R})|^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|} \quad (10-20) \end{aligned}$$

جمله اول درست انرژی اتم هیدروژن منفرد است:  $E_1 = -13.6 \text{ eV}$ ؛ جمله دوم دافعه پروتون-پروتون است، و جمله سوم انرژی پتانسیل الکتروستاتیکی مربوط به توزیع بار الکترون حول یک پروتون است که به پروتون دیگر نیز جذب شده است. این انتگرال را می‌توان محاسبه کرد، و در نهایت داریم

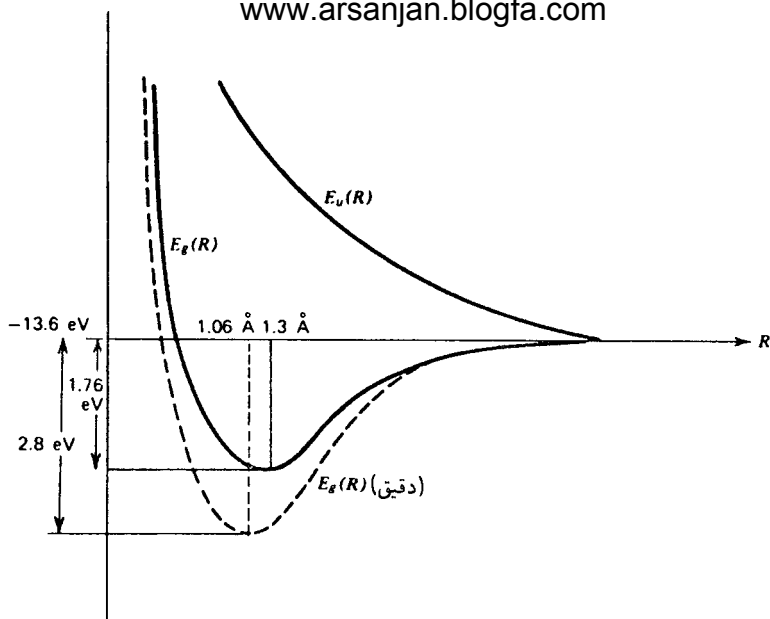
$$\langle \psi_1 | H_0 | \psi_1 \rangle = E_1 + \frac{e^{\gamma}}{R} \left( 1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-\gamma R/a_0} \quad (11-20)$$

به همین ترتیب، می‌نویسیم

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | H_0 | \psi_2 \rangle &= \int d^3r \psi_1^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left( E_1 + \frac{e^{\gamma}}{R} - \frac{e^{\gamma}}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|} \right) \psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ &= \left( E_1 + \frac{e^{\gamma}}{R} \right) S(R) - e^{\gamma} \int d^3r \frac{\psi_1^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|} \quad (12-20) \end{aligned}$$

آخرین جمله انتگرال تبادلی است، که آن را نیز می‌توان محاسبه کرد:

$$e^{\gamma} \int d^3r \frac{\psi_1^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|} = \frac{e^{\gamma}}{a_0} \left( 1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-R/a_0} \quad (13-20)$$



شکل ۲۰-۲ نتایج محاسبه وردشی برای  $H_2^+$ .

از مجموع نتایج بالا، با استفاده از  $R/a_0 = y$  و  $E/a_0 = -2E_1$  به دست می آوریم

$$\langle H \rangle_{g,u} =$$

$$E_1 \frac{1 - (2/y)(1+y)e^{-2y} \pm \{ (1 - 2/y)(1+y + y^2/3)e^{-y} - 2(1+y)e^{-y} \}}{1 \pm (1+y - y^2/3)e^{-y}} \quad (14-20)$$

شکل ۲۰-۲ این انرژیها را برحسب  $R = a_0 y$  نشان می دهد.

جواب دقیق، که بنابه اصل وردشی باید پایتتر از منحنیهای به دست آمده قرار گیرد، تفاوت اندکی با کمینه دارد. در این تقریب می بینیم که جواب زوج مقید است، اما جواب فرد مقید نیست. تفاوت میان جوابهای زوج و فرد این است که برای جواب زوج الکترون به احتمال زیاد بین دو پروتون، جایی که سهم جاذبه بیشینه است، قرار دارد؛ برای جواب فرد، که یک گره در فاصله میان دو پروتون دارد، الکترون می خواهد از این ناحیه دور باشد.

فاصله بین پروتونها که از آزمایش به دست آمده است  $1.06 \text{ \AA}$  است، و انرژی بستگی تجربی  $13.6 \text{ eV}$  است. محاسبات مبتنی بر  $1.3 \text{ \AA}$  فاصله  $11.84 \text{ eV}$  و انرژی بستگی  $11.84 \text{ eV}$  را به دست می دهند. بنابراین، تابع موج ما به اندازه ای که باید دقیق نبوده است. دلیل آن این است که وقتی  $R$  کوچک است، این تابع موج باید به تابع موج یون  $He^+$  نزدیک شود و  $20-5$  چنین

نیست. می‌توان با معرفی یک بار مؤثر برای پروتون و تعیین کردن  $\langle H_0 \rangle_{10}$  نسبت به این پارامتر، علاوه بر  $R$ ، مانند آنچه در بررسی اتم هلیم انجام دادیم، محاسبه را بهتر کرد. چون بیشتر به درک کیفی مسئله توجه داریم تا به اصلاح محاسبه وردشی، این نظر را دنبال نمی‌کنیم. اوربیتالهایی که در نظر گرفته‌ایم به زاویه سمتی حول محور مولکول بستگی ندارند. چون هامیلتونی تحت چرخشهای حول این محور ناوردا است، می‌توان جوابها را از روی مؤلفه تکانه زاویه‌ای در راستای این محور دسته‌بندی کرد. اگر راستای  $\mathbf{R}$  را محور  $z$  بگیریم، ویژه‌حالتهای ما ویژه‌حالتهای همزمان  $L_z$  خواهند بود. جوابها به‌طور کلی دارای وابستگی  $e^{im\phi}$ ، با  $\pm 1, \pm 2, \dots$  و  $m = 0$  هستند. اینها را، نظیر  $S, P, D, \dots$ ، با  $\sigma, \pi, \delta, \dots$  نشانگذاری می‌کنیم. نشانهای  $g$  و  $u$  نیز هستند، که برای تمام مولکولهای دواتمی با اتمهای یکسان (مولکولهای هم‌هسته) به‌کار می‌روند. بنابراین، در مثال کنونی، می‌توان حالت پایه را با  $1s\sigma_g$  و حالت پادمقارن را با  $1s\sigma_u$  نشان داد، که در آن ستاره به معنای نامقید بودن حالت است. حالتهای برانگیخته مولکول  $H_2^+$  را می‌توان با اوربیتالهای بالاتر تشکیل داد.

## مولکول $H_2$

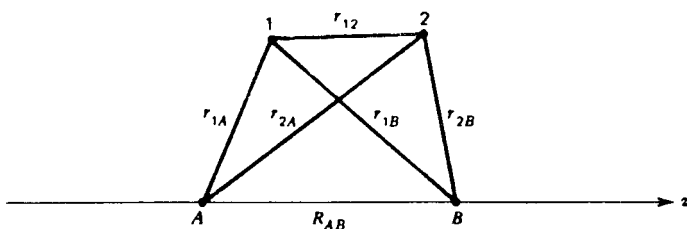
اکنون مولکول  $H_2$  را به تفصیل بررسی می‌کنیم، زیرا در اینجا (برخلاف مولکول  $H_2^+$ ) دو الکترون داریم و ملاحظات اصل طرد و اسپین الکترون برای نخستین بار ظاهر می‌شوند. مانند مورد مولکول  $H_2^+$ ، هسته‌ها را ثابت می‌گیریم.

هسته‌ها (پروتونها) را با  $A$  و  $B$  و الکترونها را با  $1$  و  $2$  نشان می‌دهیم (شکل ۲-۳) هامیلتونی به صورت زیر است

$$H = H_1 + H_2 + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{AB}} \quad (15-20)$$

که در آن جمله‌های

$$H_i = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{e^2}{r_{Ai}} - \frac{e^2}{r_{Bi}} \quad (i = 1, 2) \quad (16-20)$$



شکل ۲-۳ نشانهای مختصاتی در بررسی مولکول  $H_2$ .

تنها به مختصات الکترون  $i$  نسبت به مرکزهای اتمی  $A$  و  $B$  داریم. در اینجا نیز با محاسبه مقدار انتظاری  $H$  با استفاده از یک تابع موج آزمونی، یک کران بالا برای  $E(R_{AB})$  به دست می آوریم. از اینکه هامیلتونیهای

$$\tilde{H}_i = H_i + \frac{e^2}{R_{AB}} \quad (17-20)$$

درست هامیلتونی مولکول  $H_2^+$  هستند (معادله ۲۰-۲) پی می بریم که تابع موج آزمونی را به صورت حاصلضرب دو تابع  $1s\sigma_g$  (معادله ۲۰-۵) برای مولکول  $H_2^+$  انتخاب کنیم:

$$\psi_g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2[1 + S(R_{AB})]}} [\psi_A(\mathbf{r}_1) + \psi_B(\mathbf{r}_1)][\psi_A(\mathbf{r}_2) + \psi_B(\mathbf{r}_2)] \chi_{\text{تکتابی}} \quad (18-20)$$

حالت اسپینی الکترون تکتابی است زیرا قسمت فضایی تابع موج را متقارن گرفته ایم. در این تابع موج آزمونی، هر الکترون وابسته به دو پروتون است، یعنی تابع موج آزمونی حاصلضرب اوربیتالهای مولکولی است. توصیف برحسب اوربیتالهای مولکولی را گاهی روش  $MO$  می نامند. از محاسبه  $\langle \psi_g | H | \psi_g \rangle$  به دست می آوریم

$$\begin{aligned} & \left\langle \psi_g \left| \left( \tilde{H}_1 - \frac{e^2}{R_{AB}} \right) + \left( \tilde{H}_2 - \frac{e^2}{R_{AB}} \right) + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{AB}} \right| \psi_g \right\rangle \\ &= E(R_{AB}) + E(R_{AB}) + \left\langle \psi_g \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \psi_g \right\rangle - \frac{e^2}{R_{AB}} \quad (19-20) \\ &= 2E(R_{AB}) - \frac{e^2}{R_{AB}} + \left\langle \psi_g \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \psi_g \right\rangle \end{aligned}$$

که در آن  $E(R_{AB})$  انرژی مولکول  $H_2^+$  است که در ۲۰-۱۴ محاسبه شد. جمله دافعه الکترون-الکترون مرتبه اول را نیز می توان محاسبه کرد، و هنگامی که انرژی کل حاصل را نسبت به فاصله  $R_{AB}$  کمینه کنیم، برای انرژی بستگی و فاصله بین مولکولی به دست می آوریم

$$\begin{aligned} E_b &= -2,68 \text{ eV} \\ R &= 0,85 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (20-20)$$



$$E_b = -۴,۷۵ \text{ eV} \\ R = ۰,۷۴ \text{ \AA} \quad (۲۱-۲۰)$$

بدیهی است که این تقریب زیاد خوب نیست. در بحث مولکول  $H_2^+$  متذکر شدیم که آن توابع موج آزمونی ( $MO$ ها) برای فاصله‌های کوچک پروتون-پروتون دقت ندارند، و گستردگی بیش از حد فضایی اوربیتالهای مولکولی اثر خود را در اعداد بالا نشان می‌دهد. این تابع موج آزمونی همچنین ویژگیهای نامطلوبی برای مقادیر بزرگ  $R_{AB}$  دارد. قسمت فضایی  $۱۸-۲۰$  را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$[\psi_A(\mathbf{r}_1) + \psi_B(\mathbf{r}_1)][\psi_A(\mathbf{r}_2) + \psi_B(\mathbf{r}_2)] \\ (۲۲-۲۰) \\ = [\psi_A(\mathbf{r}_1)\psi_A(\mathbf{r}_2) + \psi_B(\mathbf{r}_1)\psi_B(\mathbf{r}_2)] + [\psi_A(\mathbf{r}_1)\psi_B(\mathbf{r}_2) + \psi_A(\mathbf{r}_2)\psi_B(\mathbf{r}_1)]$$

جمله اول را جمله "یونی" می‌نامند زیرا دو الکترون وابسته به این یا آن پروتون را توصیف می‌کند. جمله دوم، که جمله "کووالانسی" نامیده می‌شود، توصیفی برحسب ترکیبهای خطی اوربیتالهای اتمی (LCAO) است. این تابع موج آزمونی ایجاب می‌کند که، چون دو جمله با وزن مساوی ظاهر می‌شوند، برای مقادیر بزرگ  $R_{AB}$  احتمال اینکه مولکول به یونهای  $H^+$  و  $H^-$  یا به دو اتم هیدروژن تجزیه شود یکسان است و این پیش‌بینی به وضوح غلط است.

### روش پیوند والانسی

مشکل بالا را می‌توان با استفاده از روش پیوند والانسی (یا هایتلر-لندن) که در آن ترکیبهای خطی اوربیتالهای اتمی به‌کار برده می‌شوند، برطرف کرد. تابع موج تکتایی را که در محاسبه وردشی به‌عنوان تابع موج آزمونی به‌کار می‌رود به‌صورت زیر انتخاب می‌کنیم

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left\{ \frac{1}{2[1 + S^2(R_{AB})]} \right\}^{1/2} [\psi_A(\mathbf{r}_1)\psi_B(\mathbf{r}_2) + \psi_A(\mathbf{r}_2)\psi_B(\mathbf{r}_1)] \chi_{\text{تکتایی}} \\ (۲۳-۲۰)$$

که در آن، مانند قبل،  $\psi_A(\mathbf{r}_i)$ ها توابع موج هیدروژنی برای نامین الکترون حول پروتون  $A$  هستند. اصولاً می‌توان یک جمله سه‌تایی به این تابع موج آزمونی وردشی اضافه کرد. اما تابع موج سه‌تایی باید از لحاظ فضایی پادمقارن باشد و احتمال اندکی برای اینکه الکترونها در ناحیه بین پروتونها واقع شوند به‌دست می‌دهد. در بحث مولکول  $H_2^+$  دیدیم که درست همین پیکربندی به کمترین

انرژی منجر شد. اگرچه بلافاصله واضح نیست که چگونه این پیکربندی با دو الکترون که بکدیگر را دفع می‌کنند باز هم از همه بزرگتر باشد، اما در واقع چنین است. نتایج محاسبهٔ وردشی با تابع موج آزمونی پیوند والانس ( $VB$ ) عبارت‌اند از

$$E_b = -3,14 \text{ eV} \quad (24-20)$$

$$R = 0,87 \text{ \AA}$$

این پیشرفت قابل ملاحظه‌ای نسبت به نتایج اوربیتالهای مولکولی ( $MO$ ) نیست، به این دلیل ساده که نارسایی توابع موج آزمونی برای مقادیر کوچک  $R_{AB}$  تأثیر بیشتری دارد. نباید تردیدی دربارهٔ موفقیت‌های کمی مکانیک کوانتومی در فیزیک مولکولی وجود داشته باشد. باید از توابع موج آزمونی پیچیده‌تری استفاده کنیم. به عنوان مثال، یک تابع موج آزمونی  $50^\circ$  جمله‌ای باعث سازگاری کامل با مشاهدات مربوط به مولکول  $H_2$  می‌شود، اما این تابع، برخلاف  $MO$  و  $VB$ ، درکی کیفی دربارهٔ آنچه بین اتمها می‌گذرد به دست نمی‌دهد. در زیر، به جستجوی ارتباط این رهیافتها با درک کیفی بعضی از جنبه‌های شیمی می‌پردازیم.

مقدار انتظاری  $H$  برای مولکول  $H_2$  در رهیافت  $VB$  با رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \frac{1}{2(1+S^2)} \langle \psi_{A1}\psi_{B2} + \psi_{A2}\psi_{B1} | H | \psi_{A1}\psi_{B2} + \psi_{A2}\psi_{B1} \rangle$$

$$= \frac{1}{1+S^2} \left\langle \psi_{A1}\psi_{B2} \left| \left( T_1 + T_2 - \frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{B2}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \right. \right.$$

$$\left. \left. + \frac{e^2}{R_{AB}} \right| \psi_{A1}\psi_{B2} + \psi_{A2}\psi_{B1} \right\rangle \quad (25-20)$$

که در آن  $T_i$  انرژی جنبشی الکترون  $i$ ام است، و چون

$$\left( T_1 - \frac{e^2}{r_{A1}} \right) \psi_{A1} = E_1 \psi_{A1}$$

و غیره، می‌توان آن را به صورت ساده‌تر زیر درآورد

$$\frac{1}{1+S^2} \left( \left\langle \psi_{A1}\psi_{B2} \left| 2E_1 - \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{A2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{AB}} \right| \psi_{A1}\psi_{B2} \right\rangle \right.$$

$$\left. + \left\langle \psi_{A1}\psi_{B2} \left| 2E_1 - \frac{e^2}{r_{B2}} - \frac{e^2}{r_{A1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{AB}} \right| \psi_{A2}\psi_{B1} \right\rangle \right)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{1+S^2} \left\{ \left( \frac{\text{www.arsanjan.blogfa.com}}{2E_1 + \frac{1}{R_{AB}}} \right) (1+S^2) - 2e^{\tau} \left\langle \psi_{A1} \left| \frac{1}{r_{B1}} \right| \psi_{A1} \right\rangle \right. \\
&\quad - 2e^{\tau} S \left\langle \psi_{A1} \left| \frac{1}{r_{A1}} \right| \psi_{B1} \right\rangle + e^{\tau} \iint \frac{|\psi_{A1}|^2 |\psi_{B2}|^2}{r_{12}} \\
&\quad \left. + e^{\tau} \iint \frac{\psi_{A1}^* \psi_{B1} \psi_{B2}^* \psi_{A2}}{r_{12}} \right\} \quad (26-20)
\end{aligned}$$

در به دست آوردن این رابطه از تقارن نیز استفاده کرده‌ایم. جمله‌هایی که می‌توانند این رابطه را منفی ترکند عبارت‌اند از

$$\left\langle \psi_{A1} \left| \frac{1}{r_{B1}} \right| \psi_{A1} \right\rangle \quad \text{و} \quad \frac{S}{1+S^2} \left\langle \psi_{A1} \left| \frac{1}{r_{A1}} \right| \psi_{B1} \right\rangle$$

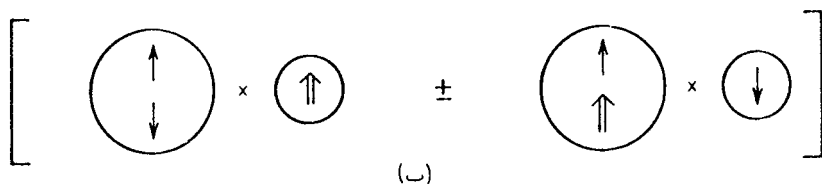
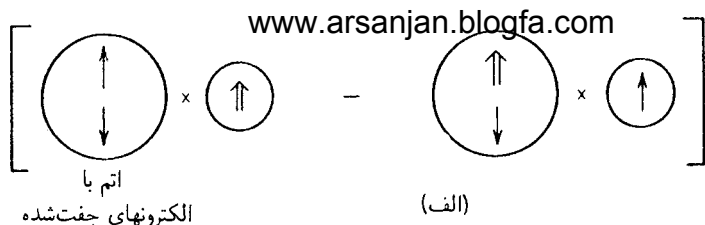
اولی صرفاً جذب ابرالکترونی حول یک پروتون به پروتون دیگر است؛ دومی همپوشی دو الکترون (با وزن  $1/r_{A1}$ ) است. اگر این جمله بزرگ باشد بستگی وجود خواهد داشت. اما این دو الکترون تنها وقتی می‌توانند همپوشی قابل ملاحظه‌ای داشته باشند که اسپینهای آنها پادموازی باشند؛ این پیامدی است از اصل طرد. ناحیه همپوشی بین دو هسته قرار دارد، و در این ناحیه جذب به هسته‌ها به‌طور کلی بر دافعه الکتروستاتیک بین الکترونها غلبه دارد.

در روش *MO* نیز یک جمله همپوشی وجود دارد — آخرین جمله در  $20-12$  — که برای پیوند بسیار مهم است، و باز هم پیوند به این دلیل روی می‌دهد که توزیع بار الکترون بین هسته‌ها بزرگ است. بنابراین، اگرچه در اینجا اوربیتالها به تمام مولکول تعلق دارند و نه به اتمهای منفرد، اما دلیل فیزیکی برای پیوند یکی است.

باید توجه کرد که به‌طور کلی هسته‌ها می‌توانند چندین حالت مقید، متناظر با پیکربندیهای مختلف الکترونی، داشته باشند. به‌عنوان مثال، اگر در  $20-23$  تابع موج  $\psi(r_2)$  را ویژه‌تابع  $u_{200}$  بگیریم، در حالی که  $\psi(r_1)$  باز هم ویژه‌تابع  $u_{100}$  است، همپوشی می‌تواند چنان باشد که یک حالت مقید دوم با پیوند ضعیفتر برای پروتونها ایجاد کند. این بحث را ادامه نمی‌دهیم، و تنها این واقعیت مهم را متذکر می‌شویم که  $E(R)$  برای هر حالت الکترونی تفاوت دارد.

## اهمیت الکترونیهای ظرفیت جفت‌نشده

بعضی از مولکولها را با استفاده از این دو رهیافت برای توصیف توزیع بار الکترون بررسی می‌کنیم. این بررسی بسیار ساده است زیرا لازم نیست تمام الکترونها را عملاً به حساب آوریم. در ساختن اوربیتالها، خواه ظرفیتی باشند خواه مولکولی، تنها خارجی‌ترین الکترونیایی که در پوسته‌های



شکل ۲-۴ نمایش اینکه چرا الکترونیهای جفت شده باعث پیوند نمی شوند. (الف) اگر الکترونیهای موازی تبادل کنند، تابع موج به لحاظ فضایی پادمقارن است. (ب) اگر الکترونیهای پادموازی تبادل کنند، یک جمله در تابع موج دارای الکترونیهایی در حالت اسپینی یکسان است، و می تواند به مداری با انرژی زیادتر برود.

بسته نیستند، یعنی الکترونیهای ظرفیت، می توانند در پیوند مؤثر باشند. الکترونیهای داخلی، که به هسته نزدیکترند، کمتر تحت تأثیر وجود اتم مجاور قرار می گیرند.<sup>۲</sup> علاوه بر این، تمام الکترونیهای ظرفیت سهم مساوی ندارند: اگر دو الکترون در حالت اسپینی  $\uparrow$  باشند — آنها را الکترون جفت شده می نامیم — باعث پیوند نمی شوند. برای اینکه ببینیم چرا در این مورد پیوند نداریم، بررسی می کنیم که وقتی اتمی با یک الکترون ظرفیت به اتمی با دو الکترون جفت شده نزدیک می شود چه پیش می آید. در اینجا دو وضعیت را باید در نظر گرفت (شکل ۲-۴).

(الف) اگر الکترونیهایی که موازی هستند تحت تبادل قرار گیرند (یعنی به صورتی مانند ۲-۲۳ با علامت  $\pm$  بین جمله ها درآیند) باید در یک حالت سه تایی باشند، و در نتیجه تابع موج فضایی این زوج باید پادمقارن باشد. این باعث کاهش همپوشی می شود، و معلوم می شود که انتگرال تبادل یک سهم دافعه در انرژی دارد.

(ب) اگر الکترونیهایی که پادموازی هستند تبادل کنند، یکی از آنها برای مدتی دارای دو الکترون است که در یک حالت اسپینی هستند. این حالت اولیه اتم غالباً نمی تواند تداوم داشته باشد، و یکی از الکترونها باید به یک اوربیتال اتمی دیگر صعود کند. گاهی این کار به انرژی بسیار کمی نیاز دارد،

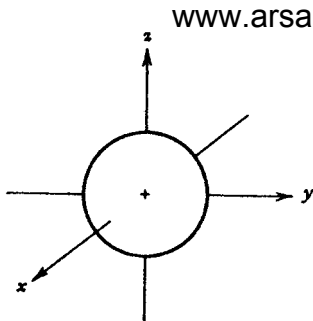
۲. ممکن است در اتمها حتی الکترونیهای ظرفیت نسبتاً به هسته نزدیک باشند. این وضعیت برای خاکهای کمیاب صدق می کند. نتیجه این واقعیت که الکترونیهای خارجی تر در پوسته های  $d$  و  $f$  نزدیک به هسته قرار دارند آن است که خاکهای کمیاب به لحاظ شیمیایی کمتر از فلزات واسطه ( $Z \approx 20$  تا  $30$ ) فعال هستند.

اما معمولاً این طور نیست و باز هم پیوندی حاصل نمی‌شود. فعالیت شیمیایی به وجود الکترونیهای خارجی جفت‌نشده بستگی دارد. مثالی در این مورد، یافت نشدن مولکول  $H - He$  است. هلیوم دو الکترون در حالت  $1s$  دارد؛ صعود یکی از آنها به یک حالت  $2s$  به مقدار زیادی انرژی نیاز دارد. به همین دلیل است که اتمهایی که پوسته خارجی آنها بسته است بی‌اثر هستند. تمام الکترونیهای جفت‌نشده اهمیت یکسانی ندارند. چنانکه قبلاً گفتیم، الکترونیهای جفت‌نشده  $d$  و  $f$  در عناصر واسطه می‌خواهند به هسته نزدیک باشند، و در نتیجه غیرفعال هستند. بنابراین، عمدتاً الکترونیهای  $s$  و  $p$  در پوسته‌های خارجی در فعالیت شیمیایی شرکت می‌کنند. اثر جفت‌شدگی همچنین مسبب چیزی است که "اشباع نیروهای بستگی شیمیایی" نامیده می‌شود: وقتی دو الکترون جفت‌نشده از اتمهای مختلف یک حالت تکتابی تشکیل می‌دهند (و پیوند به وجود می‌آورند) جفت می‌شوند؛ الکترون اتم سوم باید یک الکترون جفت‌نشده در جای دیگر پیدا کند، یعنی در پیوند دیگری شرکت کند. یک پیامد دیگر این است که مولکولها در اکثر موارد اسپین  $^{\circ}$  دارند.

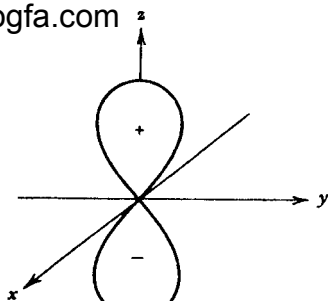
### بررسی چند مولکول ساده

اکنون به بررسی فرایندی شبیه تشکیل پوسته‌های الکترونی در اتمها می‌پردازیم. در شکل ۲-۵ تصویر اوربیتالهای اتمی، مشخصاً اوربیتال  $s$  ( $Y_{00}$ ) و اوربیتالهای  $p$ ، نشان داده شده‌اند. برای اوربیتالهای  $p$  ترکیبهای خطی  $(Y_{11} + Y_{1,-1})p_x$  و  $(Y_{11} - Y_{1,-1})p_y$  علاوه بر  $(Y_{10})p_z$  ترسیم شده‌اند. نمودارهای مربوط به اوربیتالهای  $d$ ، یعنی نمودارهای  $d_{x^2-y^2}$ ،  $d_{xy}$ ،  $d_{xz}$ ،  $d_{yz}$  و  $d_{zz}$  نشان داده نشده‌اند، زیرا الکترونیهای  $d$  نقشی در این بحث ندارند. شکل ۲-۶ نشان می‌دهد که وقتی اوربیتالهای اتمی به هم نزدیک شوند و تبادل روی دهد چه پیش می‌آید. به عنوان مثال، دو اوربیتال اتمی  $1s$  می‌توانند در یک اوربیتال مولکولی متقارن فضایی (و از این رو با اسپین  $^{\circ}$ ) یا در یک اوربیتال مولکولی پادمقارن فضایی، که ضد پیوندی است، زیرا تابع موج بین هسته‌ها کوچک است، ترکیب شوند. به همین ترتیب، تشکیل اوربیتالهای مولکولی پیوندی و ضد پیوندی از اوربیتالهای  $p$  در شکل نمایش داده شده‌اند. توجه کنید که (۱) پاریته‌های "g" و "u" را می‌توان از روی نمودارها تشخیص داد، زیرا علامت تابع موج در این نمودارها نشان داده شده است؛ توزیعی که تحت انعکاس در صفحه  $xy$ ، که با خط قائم نمایش داده شده است، تغییر علامت می‌دهند فرد هستند؛ (۲) چون اوربیتالهای  $p_x$  و  $p_y$  دارای  $m_l = \pm 1$  هستند، اوربیتال مولکولی حاصل از آنها یک اوربیتال  $\pi$  است. باید تأکید کنیم که در این شکل تنها دو توزیع بار را گرد هم نمی‌آوریم بلکه دامنه احتمال حاصل از ترکیب توابع موج یعنی اوربیتالهای مولکولی مانند  $\psi_{1s}(A) \pm \psi_{1s}(B)$  و  $\psi_{2p_x}(A) \pm \psi_{2p_x}(B)$  را به‌ازای مقادیر کوچک و بزرگ  $R_{AB}$  نشان می‌دهیم. با استفاده از این اوربیتالهای مولکولی می‌توان خواص چند مولکول دو اتمی هم هسته را بررسی کرد.

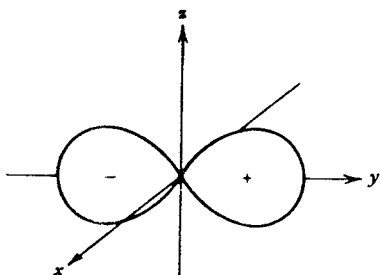
$H_2$  درباره این مولکول نسبتاً به تفصیل بحث کردیم. تنها تکرار می‌کنیم که دو الکترون می‌توانند



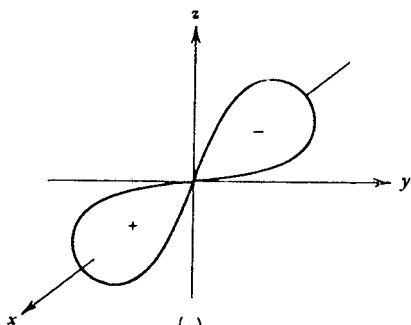
(الف)



(ب)



(ج)



(د)

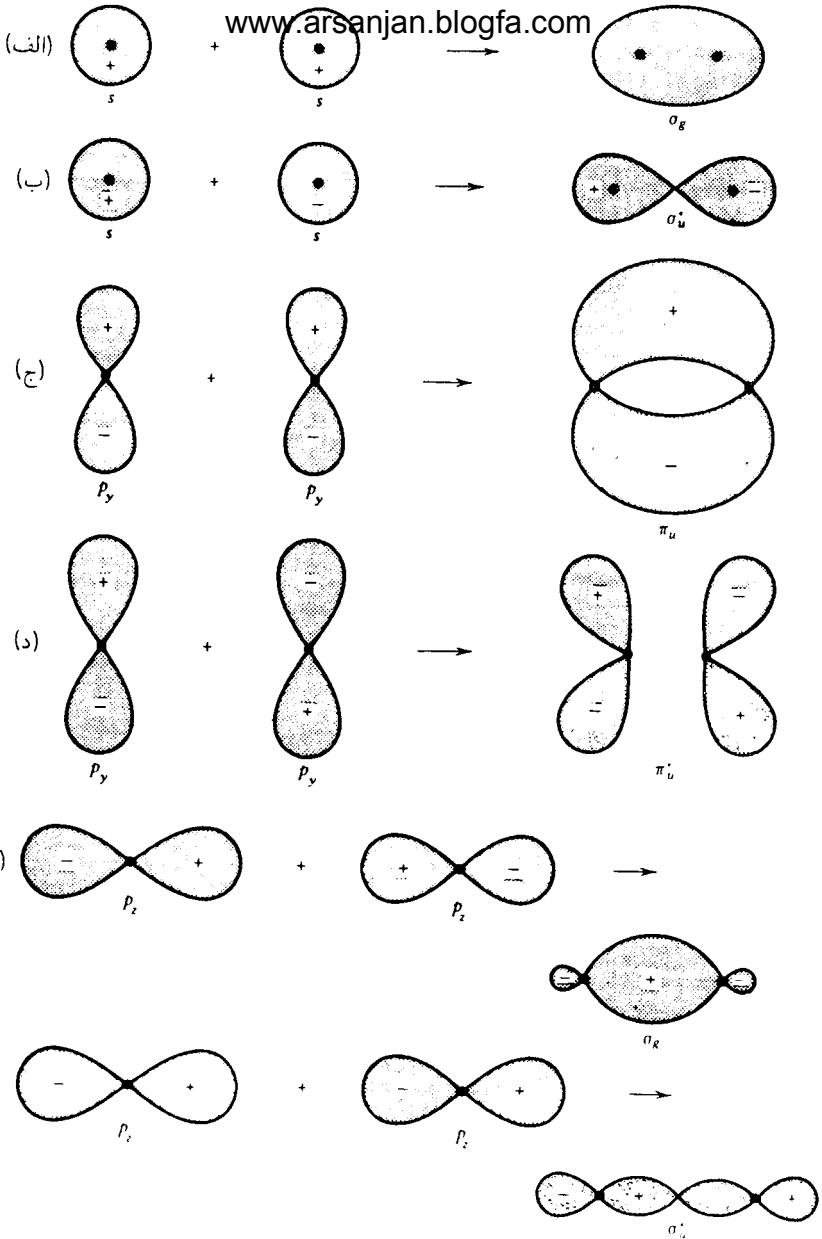
شکل ۵-۲۰ نمایش نمودار (الف) اوربیتال  $s$ ، و اوربیتالهای (ب)  $(Y_{10})p_z$ ، (ج)  $(Y_{11} - Y_{1,-1})p_y$ ، و (د)  $(Y_{11} + Y_{1,-1})p_x$ . علامت تابع موج در ناحیه‌های مربوط نیز مشخص شده است.

به یک اوربیتال مولکولی  $1s\sigma_g$  بروند، و چون انرژی این اوربیتال از انرژی اوربیتالهای اتمی جداگانه  $1s$  کمتر است پایداری وجود دارد.

از چهار الکترون، تنها دو الکترون می‌توانند به اوربیتال پیوندی  $1s\sigma_g$  بروند؛ دو الکترون دیگر باید یک اوربیتال ضد پیوندی  $1s\sigma_u^*$  تشکیل دهند. انرژی کل از انرژی اتمی جداگانه  $He$  بیشتر است، و در نتیجه این مولکول تشکیل نمی‌شود. بنابه دیدگاه پیوند ظرفیتی، هر دو اتم الکترونهای جفت شده دارند، و نتیجه یکسان است. به‌طور کلی، الکترونها در اوربیتالهای پیوندی و اوربیتالهای ضد پیوندی می‌خواهند یکدیگر را خنثی کنند. چون در یک پیوند کامل دو الکترون دخیل‌اند، می‌توان یک عدد پیوند به‌صورت زیر تعریف کرد

$$(\text{عدد پیوند}) = \frac{1}{2} \left[ (\text{الکترونهای اوربیتال پیوندی}) - (\text{الکترونهای اوربیتال ضد پیوندی}) \right]$$

این عدد برای  $He_2$  صفر است.



شکل ۲۰-۶ اوربیتالهای مولکولی حاصل از گردآمدن دو اوربیتال اتمی. (الف) از ترکیب دو اوربیتال s اوربیتال مولکولی متقارن فضایی  $\sigma_g$  به وجود می آید که باعث پیوند می شود. (ب) از ترکیب دو اوربیتال s اوربیتال مولکولی بادمقارن فضایی ضدپیوندی  $\sigma_u$  تشکیل می شود. (ج) و (د) نمایش پیوند و ضد پیوند از اوربیتالهای اتمی  $p_y$ . (ه) و (و) نمایش پیوند و ضد پیوند از اوربیتالهای  $p_z$ . محور z در امتداد خط واصل هسته ها، که با نقطه های سیاه نشان داده شده اند، قرار دارد.

$Li_2$  ساختار اتمی  $Li$  به صورت  $(1s)^2(2s)^1$  است. بنابراین، الکترونهای  $2s$  جفت نشده هستند، و می‌توانند اوربیتالهای پیوندی  $2s\sigma_g$  تشکیل دهند. در نتیجه انتظار داریم این مولکول وجود داشته باشد، اما به دلیل مقدار  $n = 2$  برای این اوربیتال انتظار داریم که انرژی بستگی به طور قابل ملاحظه‌ای کمتر از مورد مولکول  $H_2$  باشد.

$Be_2$  ساختار اتمی در اینجا  $(1s)^2(2s)^2$  است؛ الکترون جفت‌نشده‌ای وجود ندارد، و از این رو انتظار داریم مولکولی وجود نداشته باشد. در واقع همین‌طور است.

$B_2$  ساختار اتمی نشان می‌دهد که در هر اتم یک الکترون جفت‌نشده وجود دارد. این الکترون می‌تواند در هر یک از حالت‌های  $2p_x$ ،  $2p_y$  یا  $2p_z$  باشد. این حالتها می‌توانند در یک اوربیتال مولکولی  $2p\pi_u$  یا  $2p\sigma_g$  ترکیب شوند. اولی انرژی کمتری دارد، و از این رو در اینجا حالت پایه یک سه‌تایی است. این نتیجه با قاعده هوند توافق دارد: حالتی که بیشترین چندگانگی را دارد دارای کمترین انرژی است.

دلیل اینکه چرا  $2p\sigma_g$  انرژی بیشتری دارد وجود اوربیتالهای  $2s\sigma_g$  است. هرگاه حالت‌هایی با اعداد کوانتومی یکسان داشته باشیم، "آمیختگی" صورت می‌گیرد، و حالت‌های تقریباً واگن می‌خواهند یکدیگر را دفع کنند. حالتی که عمدتاً  $2p\sigma_g$  است صعود می‌کند. می‌بینیم پیچیدگی‌هایی نظیر آنچه در بحث ساختار اتمی دیدیم ظاهر می‌شوند.

$C_2$  ساختار اتمی  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$  است، یعنی هر اتم دو الکترون جفت‌نشده دارد. چون هر الکترون می‌تواند در یکی از سه حالت  $p$  باشد، دو اوربیتال مولکولی پیوندی می‌توانند تشکیل شوند. توصیف اوربیتال مولکولی به صورت  $(2p\pi_u)(2p\sigma_g)$  است.

$N_2$  در اینجا وضعیت بسیار شبیه به مورد  $C_2$  است بجز اینکه سه اوربیتال مولکولی پیوندی می‌توانند تشکیل شوند. توصیف اوربیتال مولکولی به صورت  $(2p\pi_u)(2p\sigma_g)$  است.

$O_2$  در اینجا وضعیت تا اندازه‌ای جالب‌تر است، زیرا ساختار اتمی به صورت  $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$  است، یعنی چهار الکترون ظرفیت وجود دارند. برحسب اوربیتالهای مولکولی، همچون در  $N_2$ ، سه پیوند می‌توانند تشکیل شوند، و در نتیجه دو الکترون باقی می‌ماند که نمی‌توانند اوربیتال پیوندی تشکیل دهند. کم‌ضررتین اوربیتال ضد پیوندی کدام است؟ این دو الکترون باید تا جایی که ممکن است از یکدیگر دوری کنند، و این را می‌توان با یک حالت سه‌تایی انجام داد که در آن الکترونها در اوربیتالهای متعامد، برای مثال یکی در یک حالت  $p_x$  و دیگری در یک حالت  $p_y$  با قسمتهای فضایی پادمقارن شده، قرار دارند. در این مورد، اسپین  $O_2$  برابر با ۱ است، و این یک استثنا بر تمایل قوی به اسپین صفر است که قبلاً متذکر شدیم.

در تصویر پیوند ظرفیتی، دو الکترون از چهار الکترون ظرفیت باید جفت‌شده باشند، و در نتیجه دو پیوند وجود دارند که بر هم عمودند، مانند  $p_x$  و  $p_z$ . می‌توان تأثیر این راستایی بودن را در مولکولی مانند  $H_2O$  دید. هر  $H$  یک پیوند را به‌کار می‌برد، و باید انتظار داشت که مولکول به شکل یک  $L$ ، با زاویه  $90^\circ$  بین بازوهای مساوی، باشد. در عمل، هسته‌های دو هیدروژن یکدیگر را دفع می‌کنند، و می‌توان پیش‌بینی کرد که این زاویه اندکی بزرگتر از  $90^\circ$  است. مقدار تجربی آن در



www.arsanjan.blogfa.com  
 حدود  $10^5$  است. این راستایی بودن اوربیتالهای  $p$  است که شکل مولکولهای ساده را توضیح می‌دهد. با وجود بزرگتر بودن گستره امکانات در ساختار مولکولها، اما آن را حتی کمتر از مورد آنها بررسی کرده‌ایم.

## چرخش مولکولها

مولکولها را باز هم در تقریب استاتیک در نظر می‌گیریم. این ساختار صلب، که در آن توزیع الکترونی هسته‌ها را ثابت نگه می‌دارد، می‌تواند بچرخد. برای مثال، توزیع جرمی مولکول  $H_2$  مانند یک دمبل است، با دو جرم نقطه‌ای که به فاصله  $R_{AB}$  از یکدیگر قرار گرفته‌اند. این دستگاه دو درجه آزادی چرخشی دارد: اگر خط واصل هسته‌ها را محور  $z$  بگیریم، دستگاه می‌تواند حول محورهای  $x$  و  $y$  بچرخد. تکانه زاویه‌ای حول محور  $z$  وجود ندارد، یعنی  $L_z = 0$ . نوعاً می‌توان نوشت

$$E_{\text{چرخشی}} = \frac{L_x^2 + L_y^2}{2\mathcal{I}} = \frac{L^2 - L_z^2}{2\mathcal{I}} = \frac{L(L+1)\hbar^2}{2\mathcal{I}} \quad (27-20)$$

که در آن  $\mathcal{I}$  گشتاور لختی مولکول است. برای مولکولهای همقطب داریم  $\mathcal{I} = MR^2/2$ . چون  $R \approx 2a_0$ ، به دست می‌آوریم

$$E_{\text{چرخشی}} \simeq (m/M)E_{\text{الکترونی}} \quad (28-20)$$

یعنی شکافتگی چرخشی حدود سه مرتبه بزرگی کوچکتر از شکافتگی الکترونی و نوعاً در حدود چند میلی الکترون ولت است. بنابراین، طول موج تابش گسیل شده در گذارهای میان ترازهای چرخشی از مرتبه  $10^7 \text{ \AA} = 1 \text{ mm}$  است.

بیش از این به جزئیات طیفهای چرخشی مولکولها نمی‌پردازیم، و تنها متذکر می‌شویم که اصل پاؤلی نقش مهمی در مولکولهای همقطب دارد. برای مثال، مولکول  $H_2$  را در نظر بگیرید که در آن دو هسته یکسان هستند و هر یک اسپین  $1/2$  دارند. بنابراین، تابع موج کل باید تحت تعویض دو هسته پادمتقارن باشد. دو پروتون در این مثال می‌توانند در حالت اسپینی پادمتقارن تکتابی ( $S=0$ ) باشند، که در نتیجه حالت چرخشی باید با یک تابع متقارن توصیف شود، و از این رو تکانه زاویه‌ای زوج است. اگر دو پروتون در حالت اسپینی متقارن سه‌تابی ( $S=1$ ) باشند، تکانه زاویه‌ای چرخش باید فرد باشد. برخوردهای میان مولکولهای  $H_2$  در گاز هیدروژن توزیع حالت‌های اسپینی را کاتوره‌ای می‌کنند، و با فرض اینکه آنها دارای احتمالهای مساوی هستند تعداد مولکولها در یک حالت اسپینی معین متناسب با مرتبه واگنی  $(2S+1)$  است. بنابراین، تعداد مولکولهای  $H_2$  که برای آنها  $L$  فرد است سه برابر تعداد مولکولهایی

است که برای آنها  $L$  زوج است. این نسبت انرژی‌ها را می‌توان به صورت  $\frac{E_L}{E_{L+1}} = \frac{L(L+1)}{(L+1)(L+2)}$  نوشت. این نسبت ثابت می‌ماند و به ازای مقادیر  $L$  مجاور (برای سازگاری ترازهای چرخشی ظاهر می‌شود. به‌طور کلی، اگر اسپین هر هسته  $I$  باشد، حالت‌های اسپینی  $2I, 2I-2, 2I-4, \dots$  و حالت‌های اسپینی  $1-2I, 3-2I, \dots$  تقارن مخالف خواهند داشت. برای مثال، اگر  $I$  عدد درست باشد، رشتهٔ اول حالت‌های اسپینی به تکانهٔ زاویه‌ای مداری زوج مربوط می‌شود، زیرا هسته‌ها در این مورد بوزون هستند. تعداد کل آنها برابر است با

$$\begin{aligned}
 \sum_{k=0}^I [2(2I-2k)+1] &= (4I+1)(I+1) - \frac{4I(I+1)}{2} \quad (29-20) \\
 &= (2I+1)(I+1)
 \end{aligned}$$

در حالی که بقیهٔ حالتها با تعداد

$$(2I+1)^2 - (2I+1)(I+1) = (2I+1)I \quad (30-20)$$

به تکانهٔ زاویه‌ای مداری فرد مربوط می‌شوند. بنابراین، به‌ازای مقادیر درست  $I$ ، نسبت شدتهای  $L$  زوج به  $L$  فرد برای یک مقدار معین  $L$  برابر با  $(I+1)/I$  است. برای فرمیونها این نسبت برعکس است.

انرژی حالت‌های چرخشی با رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$E_L = \frac{\hbar^2 L(L+1)}{2\mathcal{I}} \quad (31-20)$$

که در آن  $\mathcal{I}$  گشتاور لختی مولکول هم‌هسته است. گذارهای بین مقادیر مجاور  $L$  (برای سازگاری با قاعدهٔ گزینش  $\Delta L = \pm 1$ )، که به‌دست خواهیم آورد) تابشهایی با بسامدهای زیر تولید می‌کنند

$$\begin{aligned}
 \omega(L+1 \rightarrow L) &= \frac{\hbar}{2\mathcal{I}} [(L+1)(L+2) - L(L+1)] \\
 &= \frac{\hbar}{\mathcal{I}} (L+1) \quad (32-20)
 \end{aligned}$$

## ارتعاش هسته‌ها در مولکولها

تا کنون هسته‌ها را در مولکولها ثابت در نظر گرفته‌ایم. این توزیع ثابت بارهای مثبت باعث یک توزیع الکترونی می‌شود که تابع موقعیت هسته‌ها است. الکترونها بسیار سریعتر از هسته‌ها حرکت می‌کنند،  $v_e/v_N \approx M/m$ ، و توزیع الکترونی می‌تواند خود را با هر حرکت هسته‌ها به‌صورت

بی دررو تطبیق دهد. بنابراین،  $E(R)$  تغییر کند، اگرچه هسته‌ها مکان خود را حول کمیته منحنی  $E(R)$  به‌کندی تغییر می‌دهند. مخصوصاً، یک تغییر کند در موقعیت هسته‌ها حالت الکترونی را تغییر نخواهد داد. بسامد مربوط به تغییر  $\Delta R$  در مکان هسته‌ها از مرتبه  $\nu \approx v_N/\Delta R$  است، در حالی‌که بسامد مربوط به تغییر در انرژی الکترونی از مرتبه  $\nu_e \approx \alpha c/a_0$  است. چون  $\Delta R$  از همان مرتبه بزرگی  $a_0$  است و  $v_N/\alpha c \approx 10^{-4}$ ، تغییر حرکت هسته برحسب زمان نمی‌تواند سبب گذار بین حالت‌های الکترونی شود. درک جامع‌تر این نکات از مطالعه فصل ۲۱ به‌دست می‌آید.

در تقریب بی‌دررو، می‌توان  $E(R)$  را به‌صورت یک پتانسیل ثابت در نظر گرفت که هسته‌ها در آن حرکت می‌کنند. مخصوصاً، حرکت دور از  $R_0$  که مکان کمیته  $E(R)$  است هماهنگ ساده خواهد بود:

$$E(R) \approx E(R_0) + \frac{1}{2}(R - R_0)^2 \left( \frac{\partial^2 E(R)}{\partial R^2} \right)_0 \quad (33-20)$$

زیرا در  $R = R_0$  داریم  $\partial E(R)/\partial R = 0$ . بنابراین، برای جابه‌جایی‌های کوچک، هسته‌ها به‌صورت یک نوسانگر هماهنگ حرکت می‌کنند که بسامد زاویه‌ای آن عبارت است از

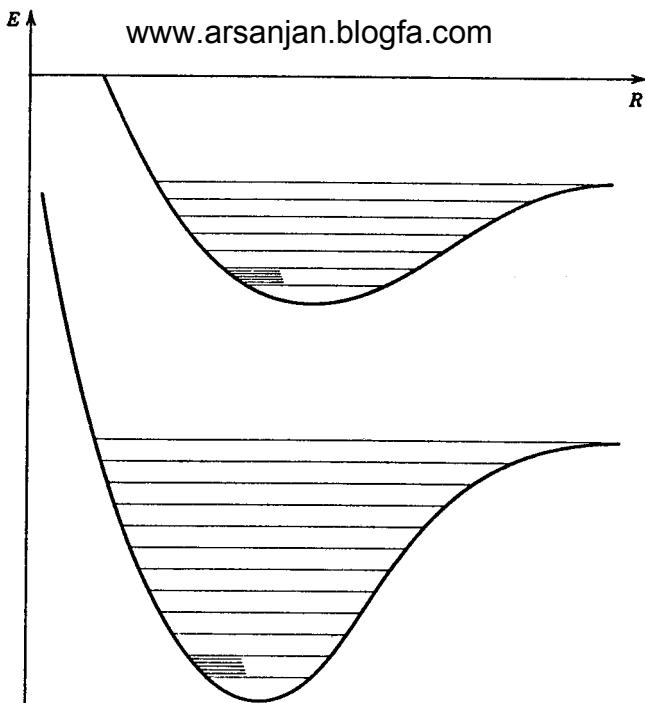
$$\omega = \sqrt{\frac{1}{M} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial R^2} \right)_0} \quad (34-20)$$

برای مولکولهای همقطب، این حرکت یک‌بعدی است و در راستای خط واصل دو هسته صورت می‌گیرد، و ویژه‌مقدارهای انرژی برای این حرکت عبارت‌اند از

$$E_{\text{ارتعاشی}} = \left( n_v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (35-20)$$

که در آن  $n_v = 0, 1, 2, 3, \dots$ . از روی شکل ۱-۲۰ می‌توان این انرژی را برآورد کرد. در حوالی کمیته،  $E(R)$  عبارت است از مجموع  $e^2/R$  و انرژی الکترونی کند تغییر که می‌توان آن را در نزدیکی کمیته به‌صورت  $\kappa(R = R_0)$  در نظر گرفت. بنابراین، مشتق دوم عمدتاً ناشی از جمله  $e^2/R$  است، و از این رو

$$\left( \frac{\partial^2 E(R)}{\partial R^2} \right)_0 \approx \frac{2e^2}{R^3} \quad (36-20)$$



شکل ۷-۲۰ ترازهای ارتعاشی که بر روی دو تراز الکترونی یک مولکول دو اتمی نهاده شده‌اند. ترازهای چرخشی مربوط به پایینترین تراز ارتعاشی نیز ترسیم شده‌اند. توجه کنید که هیچ یک از اینها به مقیاس نیستند.

چون  $R_0 \approx 2a_0$ ، به دست می‌آوریم

$$hw \approx \sqrt{\frac{\hbar^2 e^2}{4Ma_0^3}} \approx \sqrt{\frac{m}{M}} \quad (37-20)$$

که نشان می‌دهد طول موج تابش ناشی از گذار میان ترازهای ارتعاشی از مرتبه  $10^5 \text{ \AA}$  است. طیفهای مولکولی سلسله مراتب ترازها را نشان می‌دهند. فاصله ترازهای انرژی الکترونی از مرتبه الکترون ولت است. بر روی هر تراز انرژی الکترونی یک رشته ترازهای ارتعاشی وجود دارند که با انرژیهای از مرتبه چند ده میلی‌الکترون ولت از هم جدا شده‌اند، و به هر تراز الکترونی مجموعه‌ای از ترازهای انرژی چرخشی وابسته است. شکل ۷-۲۰ ساختار مرکب طیف انرژی مولکولی را نشان می‌دهد. در بحث بالا، این ترازها را کاملاً جدا از هم گرفته‌ایم، اما در واقع یک جفت‌شدگی ضعیف بین تمام آنها وجود دارد. برای مثال، حرکت چرخشی باعث یک واپیچش مرکزگریزی (مشابه با برآمدگی استوایی در چرخش زمین) می‌شود که عملاً روی ترازهای انرژی چرخشی تأثیر می‌گذارد، زیرا  $R_0$  تغییر می‌کند (مسئله ۴-۲۰). شکل  $E(R)$  برای هر تراز الکترونی تفاوت می‌کند، و از این رو نقش

خطوط طیفی (که تنها با قاعده  $\Delta v = \pm 1$  ساده شده است) واقعاً پیچیده است. از تقریب بی دررو که در اینجا به کار بردیم فراتر نخواهیم رفت. راهکار بورن-اپنهایمر روش منظمی برای بهتر کردن تقریبها فراهم می آورد، اما این روش فراتر از اهداف این کتاب است.

## مسائل

۱-۲۰ در HCl تعدادی خط جذبی با اعداد موج  $۱۰۳۷۳, ۸۳۰۳, ۱۰۳۷۳, ۱۲۴۳۰, ۱۴۵۰۳$  (برحسب  $\text{cm}^{-1}$ ) مشاهده شده اند. این خطها گذارهای ارتعاشی هستند یا چرخشی؟ اگر ارتعاشی هستند، بسامد مشخصه را تعیین کنید. اگر چرخشی هستند، به چه مقادیری از  $J$  مربوط می شوند؟ در این مورد، گشتاور لختی HCl را به دست آورید، و فاصله بین هسته ها را برآورد کنید. (در تابش، اعداد کوانتومی به اندازه یک واحد تغییر می کنند).

۲-۲۰ گازی از مولکولهای HCl در دمای  $300\text{K}$  است. نسبت تعداد مولکولها در حالت  $J = 10$  به تعداد مولکولها در حالت  $J = 0$  را به دست آورید.

۳-۲۰ بسامد ارتعاش مولکول CO در پایینترین حالت برابر است با  $2 \times 10^{12} \text{Hz}$ . طول موج تابشی ناشی از پایینترین برانگیختگی ارتعاشی را تعیین کنید. اگر دما  $300\text{K}$  باشد، احتمال اینکه CO در اولین حالت برانگیخته ارتعاشی باشد نسبت به احتمال اینکه در حالت پایه ارتعاشی باشد چقدر است؟

۴-۲۰ انرژی ارتعاشی و چرخشی یک مولکول را در تقریب زیر در نظر بگیرید

$$E_J(R) = \frac{1}{2} m \omega^2 (R - R_0)^2 + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2mR^2}$$

مکانی را که در آن انرژی کمینه است به دست آورید. اگر گشتاور لختی این مولکول را با استفاده از فاصله میان-هسته ای جدید محاسبه کنیم، نشان دهید انرژی چرخشی را می توان به صورت زیر نوشت

$$E_J = AJ(J+1) + B[J(J+1)]^2 + \dots$$

ضرایب  $A$  و  $B$  را تعیین کنید ( $B$  معرف تأثیر واپیچش مرکزگریزی است).

## مراجع

این فصل تا اندازه زیادی براساس بحث مولکولها در کتاب زیر نوشته شده است

G Baym, *Lectures on Quantum Mechanics*, W A Benjamin. New York, 1969.

www.arsanjan.blogfa.com  
خواننده علاقه مند می تواند برای اطلاعات بیشتر به کتابهای زیر مراجعه کند

M Karplus and R N Porter, *Atoms and Molecules*, W A Benjamin New York, 1970.

M W Hanna, *Quantum Mechanics in Chemistry*, W A Benjamin, New York, 1969.

U Fano and L Fano, *Physics of Atoms and Molecules*, Chicago University Press, Chicago, 1972.

G W King, *Spectroscopy and Molecular Structure*, Holt, Rinehart & Winston, New York, 1964.

البته دهها کتاب درباره شیمی کوانتومی، ساختار مولکولی و طیف نمایی مولکولی وجود دارند، و کتابهای بالا صرفاً آنهایی هستند که مؤلف می شناسد. برای مراجع مناسبتر، بهتر است با شیمی-فیزیکدانها مشورت کنید.

# ۲۱

## تابش اتمی

در مطالعه طیفها، یعنی مطالعه گذارهای بین ترازهای اتمی که با گسیل یا جذب تابش همراه است، با برهم‌کنش بین اتمها و میدان الکترومغناطیسی سروکار داریم. چون میدان تابش نوسان می‌کند وابسته به زمان است. بنابراین، لازم است اثر اختلالهای وابسته به زمان را بررسی کنیم.

### نظریهٔ اختلال وابسته به زمان

مسئله این است که با داشتن مجموعهٔ کامل جوابهای معادلهٔ

$$H_0 \phi_n = E_n^0 \phi_n \quad (1-21)$$

$\psi(t)$  را که در معادلهٔ زیر صدق می‌کند به دست آوریم

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = [H_0 + \lambda V(t)] \psi(t) \quad (2-21)$$

راهکار متعارف عبارت است از [www.arsanjan.ir/blogfa.com](http://www.arsanjan.ir/blogfa.com) که کامل حالتها:

$$\psi(t) = \sum_n c_n(t) e^{-iE_n^\circ t/\hbar} \phi_n \quad (۳-۲۱)$$

وابستگی زمانی مربوط به  $\phi_n$  به صراحت در این بسط گنجانده شده است، به طوری که اگر  $V(t) = 0$  آنگاه  $c_n(t)$  ها باید ثابت باشند. ضرایب بسط  $c_n(t)$  در مجموعه‌ای از معادله‌هایی صدق می‌کنند که می‌توان آنها را با قراردادن ۳-۲۱ در معادلهٔ شرودینگر وابسته به زمان ۲-۲۱ به دست آورد. در نتیجه داریم

$$\begin{aligned} \sum_n \left[ i\hbar \frac{dc_n(t)}{dt} + E_n^\circ c_n(t) \right] e^{-iE_n^\circ t/\hbar} \phi_n &= H\psi(t) \\ &= \sum_n [E_n^\circ + \lambda V(t)] c_n(t) e^{-iE_n^\circ t/\hbar} \phi_n \end{aligned}$$

یا

$$i\hbar \sum_n \frac{dc_n(t)}{dt} e^{-iE_n^\circ t/\hbar} \phi_n = \lambda \sum_n V(t) c_n(t) e^{-iE_n^\circ t/\hbar} \phi_n \quad (۴-۲۱)$$

از ضرب زده‌ای با  $\phi_m$  و با استفاده از راست‌هنجاری  $\phi_m$ ، یعنی

$$\langle \phi_m | \phi_n \rangle = \delta_{mn} \quad (۵-۲۱)$$

پس از حذف عامل  $e^{-iE_m^\circ t/\hbar}$  به مجموعهٔ معادله‌های زیر می‌رسیم

$$i\hbar \frac{dc_m(t)}{dt} = \lambda \sum_n c_n(t) e^{i(E_m^\circ - E_n^\circ)t/\hbar} \langle \phi_m | V(t) | \phi_n \rangle \quad (۶-۲۱)$$

این معادله‌ها را تا مرتبهٔ اول برحسب پارامتر  $\lambda$  حل خواهیم کرد. به‌عنوان یک شرط اولیه در  $t = 0$ ، دستگاه را در یک حالت خاص  $\phi_k$  می‌گیریم، و در نتیجه  $\psi(0) = \phi_k$ ، یعنی

$$c_n(0) = \delta_{nk} \quad (۷-۲۱)$$

گاهی حالت اولیه در گذشتهٔ دور مشخص می‌شود. در این مورد، ۷-۲۱ به صورت زیر درمی‌آید

$$\lim_{t_0 \rightarrow -\infty} c_n(t_0) = \delta_{nk}$$



چون هر انحرافی از این مقادیر در زمانهای بعد به  $\lambda$  بستگی دارد، برای یک محاسبه مرتبه اول می توان ۷-۲۱ را در طرف راست ۷-۲۱ قرار داد. در نتیجه معادله دیفرانسیل زیر (با  $m \neq k$ ) به دست می آید

$$i\hbar \frac{dc_m(t)}{dt} = \lambda e^{i(E_m^\circ - E_k^\circ)t/\hbar} \langle \phi_m | V(t) | \phi_k \rangle \quad (۸-۲۱)$$

که به آسانی حل می شود:

$$c_m(t) = \frac{\lambda}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i(E_m^\circ - E_k^\circ)t'/\hbar} \langle \phi_m | V(t') | \phi_k \rangle \quad (۹-۲۱)$$

احتمال اینکه در زمان بعدی  $t$  حالت  $\psi(t)$  یک ویژه حالت  $H_0$  با انرژی  $E_n^\circ$ ، یعنی  $\phi_n$ ، باشد بنابه قضیه بسط برابر است با

$$P_n(t) = |\langle \phi_n | \psi(t) \rangle|^2 = |c_n(t)|^2 \quad (۱۰-۲۱)$$

این نتیجه کلی را تنها در صورتی می توان مشخص تر کرد که  $V(t)$  معلوم باشد.

مثال: یک اتم هیدروژن در حالت پایه در میدان الکتریکی زیر که قطع و وصل می شود قرار دارد

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-t^2/\tau^2}$$

احتمال این را به دست آورید که اتم هیدروژن پس از یک مدت طولانی ( $t \gg \tau$ ) در حالت  $m=0, l=1, n=2$  باشد.

حل: از ۱۶-۳۲ می بینیم که اختلال به صورت زیر است

$$\lambda V(t) = eE_0 z e^{-t^2/\tau^2}$$

چون  $t \gg \tau$ ، می توان حدود بالا و پایین انتگرال زمانی در ۹-۲۱ را به ترتیب  $\infty$  و  $-\infty$  گرفت. بنابراین

$$\begin{aligned} c_{210}(\infty) &= \frac{eE_0}{i\hbar} \langle \phi_{210} | z | \phi_{100} \rangle \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{i(E_{210} - E_{100})t'/\hbar} e^{-t'^2/\tau^2} \\ &= \frac{eE_0}{i\hbar} \langle \phi_{210} | z | \phi_{100} \rangle \tau \sqrt{\pi} e^{-\omega^2 \tau^2/4} \end{aligned}$$

که در آن کمیت  $E_{100}/\hbar$  زاویه‌ای فوتونی که در گذار  $(1, 0, 0) \rightarrow (2, 1, 0)$  گسیل می‌شود. احتمال عبارت است از مجذور قدرمطلق نتیجه بالا:

$$P = \frac{e^2 E_0^2 \tau^2 \pi}{\hbar^2} |\langle \phi_{210} | z | \phi_{100} \rangle|^2 e^{-\omega^2 \tau^2 / 2}$$

توجه کنید که به ازای  $\tau \rightarrow \infty$  داریم  $P \rightarrow 0$ . وقتی میدان الکتریکی به آرامی برقرار شود، احتمال گذار به صفر میل می‌کند، یعنی اتم خود را به طور بی‌دررو با میدان الکتریکی برقرار شده سازگار می‌کند، بدون اینکه برای انجام دادن گذار "تکان" بخورد.

## تغییر زمانی هماهنگ پتانسیل

در بسیاری از مثالها، وابستگی زمانی پتانسیل به صورت زیر است

$$V(t) = V e^{-i\omega t} + V^\dagger e^{i\omega t} \quad (11-21)$$

که در آن  $V$  و  $V^\dagger$  عملگرهایی هستند که وابستگی صریح به زمان ندارند. در این مورد،

$$c_m(t) = \frac{\lambda}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i\omega_{mk} t'} [e^{-i\omega t'} \langle \phi_m | V | \phi_k \rangle + e^{i\omega t'} \langle \phi_m | V^\dagger | \phi_k \rangle] \quad (12-21)$$

که در آن  $\omega_{mk} = (E_m^0 - E_k^0)/\hbar$ . در اکثر موارد با  $t \rightarrow \infty$  سروکار داریم. انتگرالهای زمانی را محاسبه می‌کنیم:

$$\int_0^t dt' e^{i(\omega_{mk} - \omega)t'} = \frac{e^{i(\omega_{mk} - \omega)t} - 1}{i(\omega_{mk} - \omega)} = e^{i(\omega_{mk} - \omega)t/2} \frac{\sin(\omega_{mk} - \omega)t/2}{(\omega_{mk} - \omega)/2} \quad (13-21)$$

انتگرال دوم را می‌توان با تعویض  $\omega \rightarrow -\omega$  به دست آورد. اکنون باید کمیت زیر را محاسبه کنیم

$$\begin{aligned} & |e^{i(\omega_{mk} - \omega)t/2} \frac{\sin(\omega_{mk} - \omega)t/2}{(\omega_{mk} - \omega)/2} \langle \phi_m | V | \phi_k \rangle \\ & + e^{i(\omega_{mk} - \omega)t/2} \frac{\sin(\omega_{mk} + \omega)t/2}{(\omega_{mk} + \omega)/2} \langle \phi_m | V^\dagger | \phi_k \rangle|^2 \end{aligned} \quad (14-21)$$

از محتوای این کمیت می‌توان استنباط کرد که تنها وقتی  $\omega = \pm \omega_{mk}$  جمله‌ها مهم خواهند بود. سه جمله داریم: یکی از آنها عبارت است از

$$\left( \frac{\sin(\omega_{mk} - \omega)t/2}{(\omega_{mk} - \omega)/2} \right)^2 |\langle \phi_m | V | \phi_k \rangle|^2 \quad (15-21)$$

و جمله دوم برابر است با جمله بالا که در آن  $\omega \rightarrow -\omega$ ؛ جمله سوم دارای وابستگی زمانی به صورت زیر است

www.arsanjan.blogfa.com

$$e^{i\omega t} \frac{\sin(\omega_{mk} - \omega)t/2}{(\omega_{mk} - \omega)/2} \frac{\sin(\omega_{mk} + \omega)t/2}{(\omega_{mk} + \omega)/2} + \text{همیوگ مختلط} \quad (۱۶-۲۱)$$

با استفاده از یک قضیه ریاضی که لم ریمن- لِبگ نامیده می‌شود، می‌توان نشان داد وقتی  $t \rightarrow \infty$  آنگاه  $t^n \sin \alpha t$  سریعتر از هر توان  $t$  به صفر میل می‌کند، و همچنین است برای  $t^n \cos \alpha t$ . وقتی این نتیجه را برای جمله‌های ۱۶-۲۱ به کار ببریم، می‌بینیم تنها یک جمله مستقل از  $t$  باقی می‌ماند (مسئله ۹-۲۱)، اما این جمله نسبت به جمله‌هایی مانند آنچه در ۱۵-۲۱ ظاهر می‌شوند و چنانکه نشان خواهیم داد به طور خطی با  $t$  افزایش می‌یابد قابل چشمپوشی است. این جمله‌ها به صورت زیر هستند

$$F(t) = \frac{4}{\Delta^2} \sin^2 \frac{t\Delta}{2} \quad (۱۷-۲۱)$$

که در آن

$$\Delta = \frac{E_m^\circ - E_k^\circ \mp h\omega}{\hbar} \quad (۱۸-۲۱)$$

شکل ۱۷-۲۱ رفتار این تابع را نشان می‌دهد. به ازای مقادیر بزرگ  $t$ ، این تابع در  $\Delta = 0$  یک قله تیز دارد، و دور از  $\Delta = 0$  به سرعت نوسان می‌کند. این نوع رفتار را به تابع دلتا نسبت می‌دهیم. در واقع، اگر  $f(\Delta)$  تابع همواری از  $\Delta$  باشد، به ازای مقادیر بزرگ  $t$  داریم

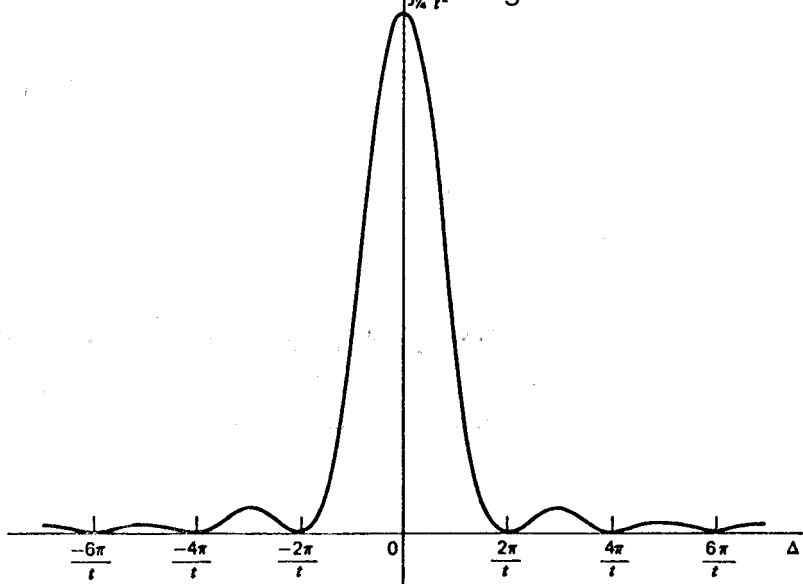
$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\Delta) \frac{4}{\Delta^2} \sin^2 \frac{t\Delta}{2} d\Delta \approx f(0) \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta \frac{4}{\Delta^2} \sin^2 \frac{t\Delta}{2} \quad (۱۹-۲۱)$$

$$= 2\pi t f(0) \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{1}{y^2} \sin^2 y = 2\pi t f(0)$$

یعنی به ازای مقادیر بزرگ  $t$ ،

$$\frac{4}{\Delta^2} \sin^2 \frac{t\Delta}{2} \rightarrow 2\pi t \delta(\Delta) = 2\pi h t \delta(E_m^\circ - E_k^\circ \mp h\omega) \quad (۲۰-۲۱)$$

بنابراین، احتمال گذار در ۱۴-۲۱ به طور خطی با زمان زیاد می‌شود، و جمله تداخلي که مستقل از  $t$  است در زمانهای طولانی اهمیت کمتری می‌یابد. بدین ترتیب، برای احتمال گذار در واحد زمان



شکل ۲۱-۱ نمودار تابع  $(\sqrt{\Delta}) \sin^2 \Delta / 2$  بر حسب  $\Delta$ .

به دست می آوریم

$$\Gamma_{k \rightarrow m} = \frac{\sqrt{2}\pi}{\hbar} |\langle \phi_m | V | \phi_k \rangle|^2 \delta(E_m^\circ - E_k^\circ - \hbar\omega) + \frac{\sqrt{2}\pi}{\hbar} |\langle \phi_m | V^\dagger | \phi_k \rangle|^2 \delta(E_m^\circ - E_k^\circ + \hbar\omega) \quad (21-21)$$

چون  $E_m^\circ - E_k^\circ$  ثابت است، تنها یکی از دو جمله می تواند به ازای یک مقدار ثابت  $\omega$  مؤثر باشد. توابع دلتا تضمین می کنند که اگر  $E_k^\circ > E_m^\circ$ ، یعنی اگر اتم گذاری از یک حالت انرژی بیشتر به یک حالت انرژی کمتر داشته باشد، آنگاه تنها جمله دوم مؤثر خواهد بود، و این تنها به شرطی است که  $\hbar\omega = E_k^\circ - E_m^\circ$ . اگر جمله پتانسیل مربوط در ۲۱-۱۱ به صورت زیر بود

$$\lambda V(t) = \int_0^\infty d\omega' V(\omega') e^{-i\omega't} + \int_0^\infty d\omega' V^\dagger(\omega') e^{i\omega't}$$

آنگاه تابع دلتا جمله دوم را، که برای آن  $\hbar\omega'$  برابر است با  $\Delta E = E_k^\circ - E_m^\circ$ ، انتخاب می کرد.

معادله ۶-۶۷ با  $A = H$  نشان می‌دهد که [www.arsanjan.blogfa.com](http://www.arsanjan.blogfa.com)

$$\left\langle \frac{dH}{dt} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial H}{\partial t} \right\rangle \quad (22-21)$$

و در نتیجه با پتانسیل وابسته به زمان، انرژی یک ثابت حرکت نیست. در اینجا با صراحت بیشتری می‌بینیم که پتانسیل وابسته به زمان چه مقدار انرژی می‌تواند جذب یا گسیل کند.

### جفت‌شدگی اتمها به میدان الکترومغناطیسی

هامیلتونی توصیف‌کنندهٔ برهم‌کنش الکترون در پتانسیل استاتیک  $V(r)$  با یک میدان الکترومغناطیسی که با پتانسیل برداری  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  توصیف می‌شود، چنانکه در فصل ۱۳ دیدیم، به صورت زیر است

$$H = \frac{[\mathbf{p} + (e/c)\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)]^2}{2m} + V(r) \quad (23-21)$$

بنابراین، با

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(r) \quad (24-21)$$

نتیجه می‌گیریم که

$$\lambda V(t) = \frac{e}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{p} \quad (25-21)$$

در به دست آوردن رابطهٔ بالا پیمانه را به گونه‌ای مشخص کرده‌ایم که

$$\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (26-21)$$

در این شرایط،  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ ، و جملهٔ درجهٔ دوم برحسب  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  را حذف کرده‌ایم. اگر بار الکترون  $e$  را به عنوان پارامتر کوچکی  $\lambda$  در نظر بگیریم، جملهٔ  $\mathbf{A}^2$  یک جملهٔ مرتبهٔ دوم خواهد بود. خواهیم دید که جملهٔ  $\mathbf{A}^2$  در پراکندگی نور توسط اتم و در گذار همراه با گسیل دو فوتون مؤثر است، اما در گذار همراه با گسیل (یا جذب) یک فوتون تأثیری ندارد. در احتمال گذار دو فوتونی عامل  $(e^2)^2$  دخیل است، در حالی که احتمال گذار تک فوتونی متناسب با  $e^2$  است. با یادآوری اینکه عدد بدون بعد مناسبی که شامل  $e^2$  باشد عبارت است از  $1/137 \cong \alpha = e^2/\hbar c$ ، توجه به گذارهایی که با گسیل تنها یک فوتون همراه هستند موجه است.

برای توجیه واقعی ارتباط [www.arsanjan.blogfa.com](http://www.arsanjan.blogfa.com) فوتون — به طوری که توانهای بالاتر  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  وجود فوتونهای بیشتری را ایجاب کند — باید میدان الکترومغناطیسی را به زبان مکانیک کوانتومی بیان کرد، یعنی میدان در هر نقطه  $\mathbf{r}$  را عملگر در نظر گرفت. این کار اصولاً چندان پیچیده نیست، اما خارج از اهداف این کتاب است. بنابراین، حکمهای زیر را بدون استدلال می‌پذیریم.  
اگر بنویسیم

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0^*(\mathbf{r}) e^{i\omega t} + \mathbf{A}_0(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \quad (27-21)$$

آنگاه در گسیل فوتون تنها جمله اول، با وابستگی زمانی  $e^{i\omega t}$ ، را باید در  $\lambda V(t)$  دخالت داد، در حالی که در جذب فوتون فقط جمله دوم، با وابستگی زمانی  $e^{-i\omega t}$ ، ظاهر می‌شود. این پیامدی است از ارتباط کلی  $\mathbf{A}_0^*(\mathbf{r})$  با ایجاد فوتون و  $\mathbf{A}_0(\mathbf{r})$  با نابودی فوتون، و وابستگی زمانی دقیقاً همان است که باید از نوسانگر هماهنگ ۶۷-۷ انتظار داشت. شباهت با مسئله نوسانگر هماهنگ اتفاقی نیست، زیرا در کوانتس میدان الکترومغناطیسی آنچه انجام می‌شود تجزیه مد بهنجار است که بنابر آن درمی‌یابیم میدان واقعاً مجموعه‌ای از نوسانگرهای هماهنگ ساده است؛ و اینها نیز کوانتیده هستند. “عدد اشغال”  $n$ ، که نشان بردار حالت نوسانگر هماهنگ است، را می‌توان به تعداد فوتونها مربوط کرد، و در نتیجه  $\mathbf{A}_0^*$  تعداد فوتونها را یکی زیاد می‌کند و  $\mathbf{A}_0$  تعداد فوتونها را یکی کم می‌کند.

در توصیف کمی‌تر  $\mathbf{A}_0^*(\mathbf{r})$  و  $\mathbf{A}_0(\mathbf{r})$ ، خوشبختانه به ابزارهای کامل الکترودینامیک کوانتومی نیازی نیست. بنابراین می‌توان با استدلالهای مبتنی بر اصل تطابق این کمیتها را به دست آورد، و سپس تنها تغییرات کوانتوم مکانیکی را منظور کرد. میدان الکترومغناطیسی در نقاط دور از چشمه رفتار فضایی بسیار ساده‌ای دارد. با جاگذاری ۲۷-۲۱ در ۱۳-۱۴، به دست می‌آوریم

$$-\nabla^2 \mathbf{A}_0(\mathbf{r}) - \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{A}_0(\mathbf{r}) = 0 \quad (28-21)$$

که جواب آن به صورت زیر است

$$\mathbf{A}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (29-21)$$

که در آن

$$\mathbf{k}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \quad (30-21)$$

انتخاب پیمانه ۲۱-۲۶ ایجاب می‌کند که  
www.arsanjan.blogfa.com

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}_0 = 0 \quad (31-21)$$

میدانهای الکتریکی و مغناطیسی مربوط به این پتانسیل برداری عبارت‌اند از

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = \frac{i\omega}{c} \mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \text{همیوگ مختلط} \quad (32-21)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} = i\mathbf{k} \times \mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \text{همیوگ مختلط}$$

جگالی انرژی این میدان الکترومغناطیسی با رابطه زیر داده می‌شود

$$\frac{1}{8\pi} (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) = \frac{1}{8\pi} \left[ 2 \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{A}_0^* + 2(\mathbf{k} \times \mathbf{A}_0) \cdot (\mathbf{k} \times \mathbf{A}_0^*) + \text{جمله‌های نوسانی} \right] \quad (33-21)$$

اگر نسبت به زمان میانگین بگیریم، که در نتیجه جمله‌های نوسانی حذف می‌شوند، و از این واقعیت استفاده کنیم که با توجه به ۳۱-۲۱

$$(\mathbf{k} \times \mathbf{A}_0) \cdot (\mathbf{k} \times \mathbf{A}_0^*) = k^2 \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{A}_0^* \quad (34-21)$$

و همچنین  $k^2 = \omega^2/c^2$ ، به دست می‌آوریم

$$\frac{1}{8\pi} (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) = \frac{\omega^2}{4\pi c^2} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{A}_0^* \quad (35-21)$$

اگر دستگاه در جعبه‌ای به حجم  $V$  محبوس باشد، انرژی کل در میدان الکترومغناطیسی برابر است با

$$\int d^3r \frac{1}{8\pi} (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) = \frac{\omega^2 V}{4\pi c^2} |\mathbf{A}_0|^2 \quad (36-21)$$

با فرض اینکه این انرژی توسط  $N$  فوتون، هر یک با انرژی  $\hbar\omega$ ، حمل می‌شود، داریم

$$\frac{\omega^2 V}{4\pi c^2} |\mathbf{A}_0|^2 = N\hbar\omega \quad (37-21)$$

جهت  $\mathbf{A}_0$  را قطبش میدان الکترومغناطیسی در رابطه  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$  نشان می‌دهیم. این بردار یکه در رابطه‌های زیر صدق می‌کند

$$\mathbf{e} \cdot \mathbf{e} = 1 \quad (38-21)$$

$$\mathbf{e} \cdot \mathbf{k} = 0$$

بنابراین، به دست می‌آوریم

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \left( \frac{2\pi c^2 N \hbar}{\omega V} \right)^{1/2} \mathbf{e} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (39-21)$$

تغییر کوانتوم الکترودینامیکی به صورت زیر است: برای اینکه ذره باردار یک کوانتوم نور از حالت اولیه‌ای که  $N$  فوتون با بسامد زاویه‌ای  $\omega$  دارد جذب کند، می‌نویسیم

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \left( \frac{2\pi c^2 N \hbar}{\omega V} \right)^{1/2} \mathbf{e} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (40-21)$$

و برای گسیل یک کوانتوم نور توسط یک ذره باردار به یک حالت نهایی با  $N + 1$  کوانتوم، یعنی از حالت اولیه‌ای با  $N$  کوانتوم با بسامد زاویه‌ای  $\omega$ ، می‌نویسیم

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \left[ \frac{2\pi c^2 (N + 1) \hbar}{\omega V} \right]^{1/2} \mathbf{e} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (41-21)$$

در نتیجه، برای گسیل یک فوتون با بسامد  $\omega$  از حالتی که هیچ فوتونی ندارد، بنابه ۲۱-۲۵ به دست می‌آوریم

$$\lambda V(t) = \frac{e}{mc} \left( \frac{2\pi c^2 \hbar}{\omega V} \right)^{1/2} \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (42-21)$$

اکنون آهنگ گذار در واحد زمان ۲۱-۲۱ را در نظر می‌گیریم و فرض می‌کنیم  $E_k^0 > E_m^0$ ، یعنی گذار مورد نظر به گسیل یک فوتون با انرژی  $\hbar\omega$  مربوط می‌شود. آهنگ گذار به صورت زیر است

$$\Gamma_{k \rightarrow m} = 2\pi \hbar \frac{2\pi e^2}{m^2 \hbar \omega V} |\langle \phi_m | e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \phi_k \rangle|^2 \delta(E_k^0 - E_m^0 - \hbar\omega) \quad (43-21)$$



در این وضعیت، خواننده بدون شک احساس بی‌اعتمادی می‌کند. عملیاتی که به ۲۱-۲۱ منجر شدند مسلماً سراسر نیستند. اولاً، در آنها مفاهیم مبهمی مانند "مقادیر بزرگ  $t$ " دخیل اند که نمی‌توان آنها را چندان جدی گرفت، زیرا احتمال‌گذاری که به‌طور خطی با زمان زیاد می‌شود دیر یا زود از ۱ می‌گذرد. ثانیاً، به یک فرمول بی‌معنی می‌رسیم که بنابه آن یک کمیت کاملاً منطقی مانند آهنگ گذار با یک تابع دل‌تا متناسب است. بحث رضایت‌بخش‌تری را می‌توانید در مبحث ویژه طول عمر، پهنای خط و تشدید ببینید. در اینجا تنها نشان می‌دهیم که ۲۱-۴۳ اگر به‌صورت مناسب به‌کار رود درست است.

بدین منظور، متذکر می‌شویم که  $\Gamma_{k \rightarrow m}$  در واقع احتمال گذار اتم در واحد زمان از حالت  $\phi_k$  به حالت  $\phi_m$  همراه با گسیل یک فوتون با انرژی  $h\omega$  است. تابع دل‌تا، با وجود ناخوشایند بودنش، می‌گوید که انرژی باید پایسته باشد، یعنی

$$h\omega = E_k^{\circ} - E_m^{\circ} \quad (۴۴-۲۱)$$

در واقع روی تابع دل‌تا انتگرال گرفته می‌شود، زیرا انرژی فوتون  $h\omega$  به‌تنهایی حالت فوتون را مشخص نمی‌کند. فوتون به‌طور کلی در یک بازهٔ تکانه  $(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \Delta\mathbf{k})$  در حوالی  $|\mathbf{k}| = \omega/c$  آشکارسازی می‌شود، و آهنگ‌گذاری که اندازه‌گیری می‌شود عملاً به‌صورت زیر است

$$R_{k \rightarrow m} = \sum_{\Delta\mathbf{k}} \Gamma_{k \rightarrow m} \quad (۴۵-۲۱)$$

که در آن روی تمام حالت‌های ممکن فوتون در این بازه جمع زده می‌شود. توجه کنید که حالت‌های نهایی مختلف در بازه  $\Delta\mathbf{k}$  اصولاً تمایز پذیرند، و در نتیجه این احتمالها هستند که جمع زده می‌شوند. خواهیم دید که مجموع ۲۱-۴۵ کاملاً معین است، زیرا در واقع شامل انتگرال روی یک تابع دل‌تا و یک تابع هموار است. این جمع را در بخش بعد محاسبه می‌کنیم.

## فضای فاز

اکنون تعداد حالت‌های فوتون در بازهٔ تکانه  $(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \Delta\mathbf{k})$ ، یعنی چگالی حالت‌های فوتون، را محاسبه می‌کنیم. برای این منظور، پتانسیل برداری  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  را به‌صورت زیر می‌نویسیم

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \mathbf{a} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \text{همیوگ مختلط} \quad (۴۶-۲۱)$$

که در آن  $V$  حجم محفظه‌ای است که محاسبه در آن انجام می‌شود. این "جعبه" صرفاً وسیله‌ای است برای رهایی از زحمت کار با بسته‌های موج برای ذرات آزاد (در اینجا فوتونها) — به فصل ۴

مراجعه کنید). شکل آن و شرایط [www.arsanjan.blogfa.com](http://www.arsanjan.blogfa.com) را در نظر بگیرید، اما جعبه باید بزرگ باشد. در پایان، حد  $V \rightarrow \infty$  را می‌گیریم. بهتر است جعبه را مکعبی به ضلع  $L$  بگیریم، و شرایط مرزی دوره‌ای را تحمیل کنیم، یعنی

$$\mathbf{A}(x + L, y, z, t) = \mathbf{A}(x, y, z, t) \quad (۴۷-۲۱)$$

و غیره. در نتیجه، اعداد موج و تکانه‌ها، همچون مسئله ذره در جعبه یک‌بعدی، کوانتیده خواهند بود. رابطه ۴۶-۲۱ ایجاب می‌کند که

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1 \quad (۴۸-۲۱)$$

یعنی اعداد موج باید به صورت زیر باشند

$$k_x = \frac{2\pi}{L}n_x \quad k_y = \frac{2\pi}{L}n_y \quad k_z = \frac{2\pi}{L}n_z \quad (۴۹-۲۱)$$

که در آنها  $n_x, n_y, n_z$  اعداد درست هستند. همچنین داریم

$$\Delta \mathbf{k} = \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z \quad (۵۰-۲۱)$$

و

$$\omega = |\mathbf{k}|c = \frac{2\pi c}{L}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2} \quad (۵۱-۲۱)$$

در رابطه‌ای مانند ۴۵-۲۱، روی تمام مقادیر  $(n_x, n_y, n_z)$  در گستره‌ای که با ۵۰-۲۱ مشخص می‌شود و با قید تابع دل‌تا سازگار است جمع می‌زنیم. بنابراین،

$$R_{k \rightarrow m} = \sum_{\Delta \mathbf{k}} \Gamma_{k \rightarrow m} \quad (۵۲-۲۱)$$

در این فصل حجم  $V$  را بسیار بزرگ می‌گیریم، و در نتیجه حالتها بسیار چگال می‌شوند و جمع در ۵۰-۲۱ را می‌توان به انتگرال تبدیل کرد. در این مورد داریم

$$\begin{aligned} R_{k \rightarrow m} &= \int d^3 \mathbf{n} \Gamma_{k \rightarrow m} = \int \frac{L^3 d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \Gamma_{k \rightarrow m} \\ &= \int \frac{V d^3 \mathbf{p}}{(2\pi \hbar)^3} \Gamma_{k \rightarrow m} \end{aligned} \quad (۵۳-۲۱)$$