



كلية العلوم

القسم : الفيزياء

السنة : الثانية

المادة : المحاضرة ٩

A to Z مكتبة

Facebook Group : A to Z مكتبة



كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية



يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

الفصل الرابع

نماذج البناء الذري

Atomic Structure Models

1 - مقدمة:

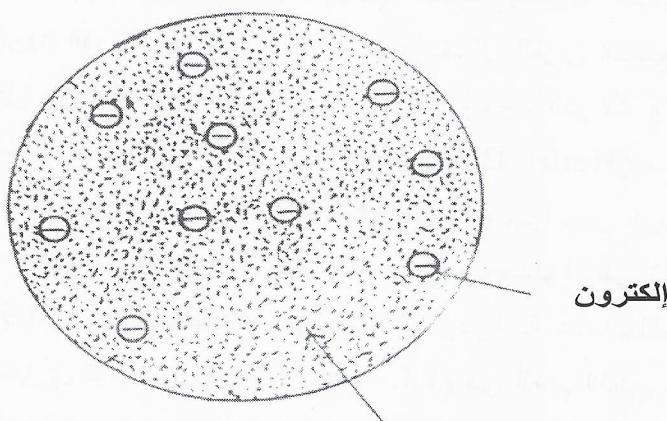
بدأت المحاولات لفهم تركيب المادة منذ القديم وكان العالم دالتون (Dalton) أول من افترض في بداية القرن التاسع عشر (1808م) أن المادة تتكون من وحدات أساسية أو ذرات لا يمكن تقسيمها وأن ذرات العناصر المختلفة تختلف عن بعضها في حين تتمثل ذرات العنصر الواحد. قال العالم بروت (Prout) عام (1815م) بأن ذرات العناصر تتركب من عدد صحيح من ذرات الهيدروجين واعتمد بفرضيته هذه على القيمة الصحيحة لكتلة الذرية للعنصر إذا ما قورنت بالكتلة الذرية للهيدروجين لكن كتلة الكلور الذرية (وهي 35.5) أطاحت بنظرية العالم بروت. استمرت النظرية الذرية في الرسوخ والتطور خلال القرن التاسع عشر حيث ظهرت الكثير من الدلائل التجريبية التي تثبت وجود الذرات والجزيئات. اكتشف العالم الفرنسي هنري بكريل (Henri Becquerel) مع العالمين الفرنسيين أيضاً ماري كوري (Marie Curie) وزوجها بيير كوري (Pierre Curie) عام 1896 ظاهرة النشاط الإشعاعي وحصلوا على ثالث جائزة نوبل عام 1903 تقديرأً لجهودهم في اكتشاف دراسة هذه الظاهرة. واكتشف العالم الإنكليزي تومسون (J.J. Thomson) في العام التالي أول الجسيمات الأولية وأكثرها شهرة وهو الإلكترون. ثم بين بعد ذلك أن جميع الذرات تحتوي على إلكترونات وأن كتلة هذه الإلكترونات صغيرة جداً مقارنة بكتلة الذرة. وبما أن شحنة الإلكترون سالبة فإن الذرة كي تحافظ على تعادلها الكهربائي لا بد

وأن تحتوي على شحنة كهربائية موجبة مساوية لشحنة الإلكترونات، لكن توزع هذه الشحنة وكذلك الكتلة داخل النواة بقي مجهولاً.

2- نماذج الذرة:

2-1- نموذج تومسون:

لقد وضع تومسون في عام (1898م) العام التالي لاكتشاف الإلكترون، أول نموذج لتركيب الذرة، وبالتالي لتوزع الشحنة والكتلة داخل الذرة. فقد فرض العالم تومسون أن الذرات عبارة عن كرات مصممة مشحونة إيجابياً بشكل متجانس والإلكترونات تتوزع بشكل منتظم داخل الكرة، وذلك بسبب التناقض فيما بينها، شكل (1). وتكون طاقة الذرة حسب هذا النموذج أقل ما يمكن - أي في حالتها الأولية أو الأرضية - عندما تكون الإلكترونات في مواضع اتزانها، وعندما تشار الذرة باكتسابها طاقة معينة فإن الإلكترونات تهتز أو تتنبذب حول مواضع اتزانها.

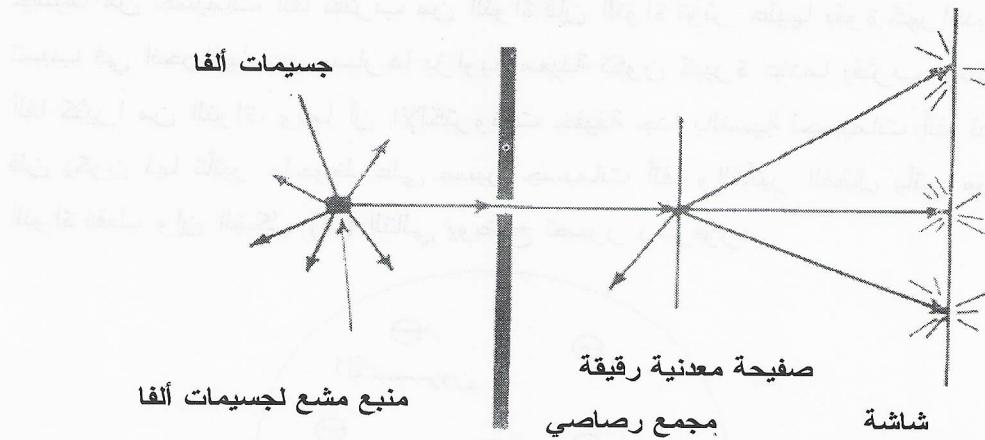


الشكل (1): نموذج تومسون للذرة.
مادة مشحون إيجابياً

إن التوزع المستمر للشحنة الكهربائية الموجبة على جميع حجم الذرة (وقد كان معروفاً أن نصف قطر الذرة في حدود الأنغستروم) يؤدي لجعل المجال الكهربائي لهذه الشحنة صغيراً نسبياً. وتكون القوة التي يؤثر بها هذا المجال على قذيفة مشحونة (جسيمات α مثلاً) صغيرة ولا تسبب إلا انحرافاً صغيراً في مسارها.

1-2 - نموذج رذرفورد:

إن التجربة التي قام بها كل من غاير ومارسدن (Geiger & Marsden) في عام 1911م بناء على اقتراح العالم رذرفورد (Rutherford) أثبتت عكس نموذج العالم تومسون، وبينت أن الذرة تتتألف من نواة صغيرة تحمل الشحنة الموجبة ويتركز فيها معظم كتلة الذرة ويدور حول هذه النواة الإلكترونات، أي أن الذرة تتتألف من فراغ لا تشغله النواة والإلكترونات إلا جزءاً صغيراً من حجمها والتجربة موضحة بالشكل (2).

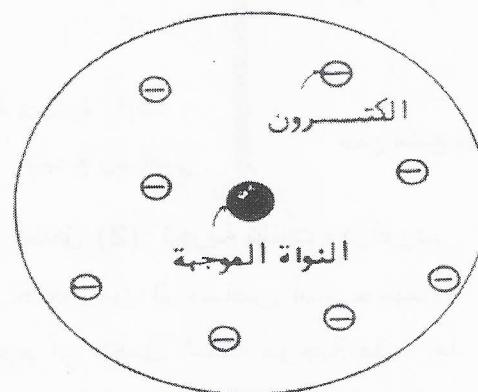


الشكل (2): تجربة تشتت رذرفورد.

حيث يوضع حاجز من الرصاص أمام جسيمات α (جسيمات α عبارة عن أنوية الهليوم أي تحمل شحنة موجبة مقدارها $+2e$) المنطلقة من مادة مشعة. ويحوي الحاجز على تقب صغير لتأمين حزمة ضيقة من

جسيمات α تسلط على ورقة رقيقة جداً من الذهب ويوضع خلفها حاجز متحرك من (ZnS) يمكن أن يتلألق، أي يعطي مضة ضوئية إذا اصطدمت به جسيمات ألفا (α). وقد أثبتت هذه التجربة أن الغالبية العظمى من جسيمات ألفا (α) قد اختارت ورقة الذهب دون أي انحراف وعدها قليلاً تشتت بزاوية معينة (انحراف) وقسمًا ضئيلاً ارتد بالاتجاه المعاكس تماماً. بما أن جسيمات ألفا ثقيلة نسبياً إذ أن كتلتها أكبر بحوالي (7000) مرة من كتلة الإلكترون وأن سرعتها كبيرة أيضاً فلا بد من أن قوى كبيرة موجودة بالذرات سبب بتشتت جسيمات ألفا وحتى بارتدادها أحياناً.

وعلى هذا الأساس كان تصور رذرفورد للذرة بأنها مكونة من فراغ وأن النواة، التي تحمل الشحنة الإيجابية وتتركز فيها معظم كتلة الذرة والإلكترونات لا يشغلان إلا جزءاً صغيراً من حجم الذرة. وعندما يصدق أن جسيماً من جسيمات ألفا يقترب من النواة فإن النواة تؤثر عليها بقوة كهراكديّة تسبب في انحرافها عن مسارها بزاوية معينة تكون كبيرة عندما يقترب جسيم ألفا كثيراً من النواة. وبما أن الإلكترونات خفيفة جداً بالنسبة لجسيمات ألفا لذا فلن يكون لها تأثير ملحوظ على مسیر جسيمات ألفا والتأثير الفعال يأتي من النواة فقط، وإن الشكل (3) التالي يوضح تصور رذرفورد.



الشكل (3): نموذج رذرفورد للذرة.

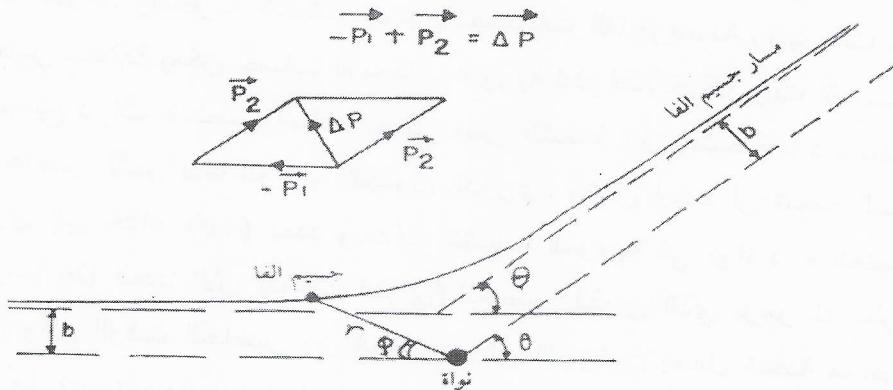
لنقارن الآن قيمة الحقل الكهراكتي في كل من نموذجي تومسون ورذرفورد، وإذا أهملنا تأثير الإلكترونات على جسيمات ألفا فإن شدة الحقل الكهراكتي على الذرة (تبعاً لنموذج تومسون) له قيمة عظمى تبلغ $10^{13} V/m$. أما شدة الحقل تبعاً لنموذج رذرفورد حيث الشحنة الموجبة تتركز في النواة فقط فتبلغ على السطح $10^{21} V/m$. وهكذا نرى أن قيمة شدة الحقل تبعاً لنموذج رذرفورد أكبر بحوالي 10^8 مرة من قيمته تبعاً لنموذج تومسون.

لذا فإن هذه القيمة الكبيرة للحقل تبعاً لنموذج رذرفورد يمكنها أن تحرف جسيمات ألفا التي تقترب منها أو حتى تعكسها كلية. وقد بيّنت التجارب أن انحراف جسيمات ألفا التي تسير قريباً من النواة يتغير تبعاً لقيمة شحنة النواة. وبمقارنة التشتت النسبي لجسيمات ألفا بواسطة وريقات من عناصر مختلفة يمكن حساب الشحنات النووية للذرات. كذلك بيّنت التجارب أن جميع ذرات العنصر الواحد تعطي نفس الشحنة وأن الشحنة تردد بانتظام من عنصر لآخر تبعاً لترتيب الجدول الدوري. وتبيّن أيضاً أن شحنة الذرة تساوي إلى جداء $(+e)$ بعدد وحدات الشحنة الموجبة في نواة ذرة العنصر، ويعرف هذا العدد الآن (بالعدد الذري) للعنصر الذي يرمز له بالرمز (z). وفي الوقت الحاضر من المعروف أن البروتون يحمل شحنة موجبة مقدارها $(+e)$ وهو المسؤول عن شحنة النواة ولذا فإن عدد البروتونات في النواة يساوي العدد الذري لعنصر ما.

٢-١-٢-١- تشتت جسيمات ألفا:

لقد افترض العالم رذرفورد أن الإلكترونات لا تؤثر على جسيمات ألف وذلك لصغر كتلتها مقارنة مع كتلة جسيمات ألفا (كتلة جسيما ألفا α أكبر بحوالي 7000 مرة من كتلة الإلكترون). وافتراض كذلك أن كتلة نواة

الرقاقة المعدنية أكبر كثيراً من كتلة جسيم ألفا وبالتالي فإن النواة لا تغير مكانها بسبب التصادم وأن جسيم ألفا والنواة صغيرة الحجم ويمكن معالجتها على أساس أنها جسيمات نقطية. إن التفاعل الكهروستاتيكي (الكهراكتيكي) هو التفاعل الوحيد بينهما، وتناسب قوة التناول بين جسيم ألفا (شحنته $+2e$) والنواة (شحنتها $+ze$) تناوباً عسكرياً مع مربع المسافة اللحظية بينهما. ويكون مسار جسيمات ألفا على صورة قطع زائد تقع النواة في محرقه الخارجي. ويوضح الشكل (4) تشتت جسيم ألفا (كتلته m) بتفاعلاته مع النواة (كتلتها M). ويمكن استخدام الإحداثيات القطبية (φ, r) لوصف مسار حركة جسيمات ألفا حيث يمكن اعتبار أن النواة الساكنة نقطة أصل لمحاور القياس.



الشكل (4): تشتت جسيم ألفا بتفاعلاته مع نواة الذرة.

عندما يكون جسيم ألفا بعيداً جداً عن النواة فتكون قوة التناول بينهما معدومة وتكون سرعته ثابتة مقداراً واتجاهها. يتحرك وبالتالي في خط مستقيم [انظر الشكل (4)]. ويعرف وسيط الصدم (b) بأنه أصغر مسافة يقترب بها جسيم ألفا من النواة في حال عدم تناوله معها (أي إذا ما استمر بحركته بخط

مستقيم). أما زاوية التشتت (θ) فهي الزاوية الممحورة بين خط الاقتراب من النواة الثابت الاتجاه - قبل تفاعلهما معاً - وخط الابتعاد عن النواة في خط مستقيم بعد نهاية التفاعل. ويمكن استخدام الميكانيك الكلاسيكي لإثبات أن العلاقة بين زاوية التشتت (θ) ووسيل الصدم يمكن أن تكتب على الشكل الآتي:

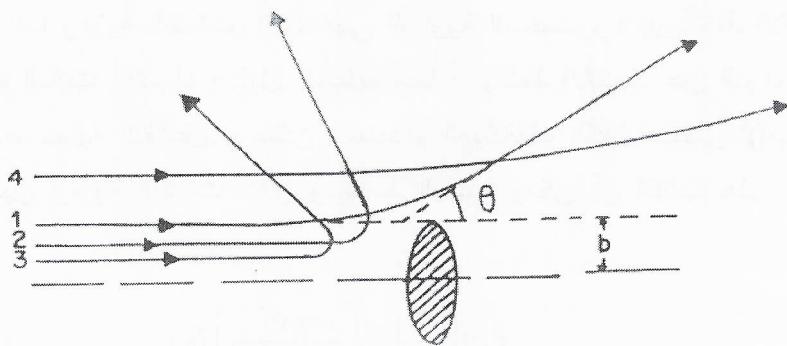
$$\cot\left(\frac{\theta}{2}\right) = \left(\frac{mv^2}{2KZe^2}\right) \cdot b \quad (1)$$

$$\text{حيث } K = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)$$

وبدلالة طاقة حركة جسيمات ألفا ($T = mv^2/2$) تصبح العلاقة السابقة على الشكل التالي:

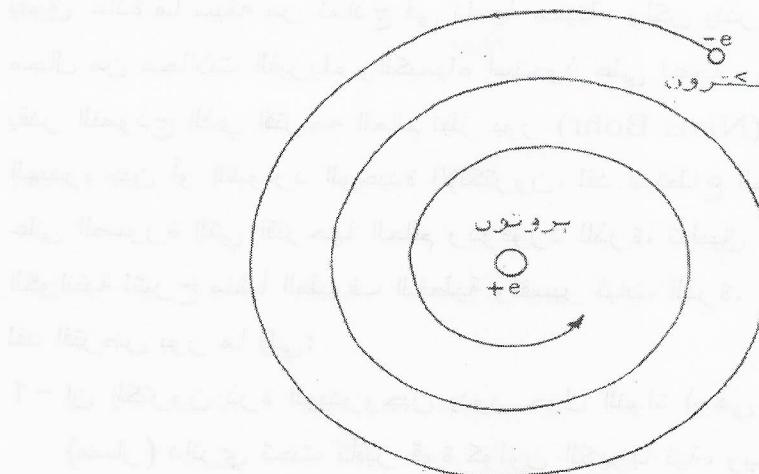
$$\cot\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{T}{KZe^2} \cdot b \quad (2)$$

عندما تكون طاقة جسيمات ألفا ثابتة وعند استخدام نفس الرقاقة المعدنية أي نفس (Z) فإن الجسيمات التي يكون وسليط صدمها (b) تكون زاوية شتتها (θ) معطاة بالمعادلة السابقة (مثل جسيم 1 في الشكل 5). أما بالنسبة للجسيمات التي يكون وسليط صدمها أقل من (b) (مثل جسيم 2 وجسيم 3 في الشكل 5) فإن زاوية شتتها تكون أكبر من (θ). ويمكن بالتالي القول بأن جميع الجسيمات التي يكون وسليط صدمها بين الصفر و (b) تكون زاوية شتتها مساوية لزاوية (θ) أو أكبر منها. أما الجسيمات التي يكون وسليط صدمها أكبر من (b) (مثل جسيم 4) فإن زاوية شتتها أصغر من زاوية (θ) المعطاة بالمعادلة (2).



الشكل (5): تعلق زاوية التشتت بمسار الجسيمات.

إن نموذج رذرфорد أفضل من نموذج تومسون لأن توزع الشحنة الموجبة والسلبية فيه يتفق مع التشتت الملاحظ تجريبياً لجسيمات ألفا، ولكن رغم ذلك فقد صادف هذا النموذج أيضاً بعض الصعوبات الكبيرة. فالإلكترونات يستهيل عدها ثابتة وذلك لأن اختلاف شحنة الإلكترون عن شحنة النواة يؤدي إلى سقوطه عليها. من ناحية ثانية إذا قلنا بأن الإلكترونات تتحرك حول النواة برزت الصعوبة التالية: عندما يخضع جسيم مشحون كهربائياً إلى تسارع فهو يصدر أو يشع طاقة. فإذا تصورنا أن الإلكترونات تتحرك حول النواة فهي تخضع إلى تسارعات مركزية وتبعاً لمبادئ النظرية الكهرومغناطيسية فالإلكترونات لا بد وأن تشع أو تصدر طاقة. والمصدر الوحيد لهذه التغذية المستمرة من الطاقة هي الذرة ذاتها ونتيجة لذلك فإن الإلكترون لا بد وأن يتتخذ مساراً حلزونياً يسقط في نهايته على النواة شكل (6) وتخترب الذرة. وبما أنه ليس لدينا أي دليل يشير إلى أن الذرات تخترب فنحن مضطرون إلى الإستنتاج بأن نموذج رذرفورد ليس النموذج النهائي للذرة.



الشكل (6).

لم تكن المشاكل التي عالجتها البنية الذرية مقصورة على توزع الإلكترونات والنواة في الذرة وإنما كان لا بد من معرفة كيف يمكن للذرة أن تشكل خطوطاً طيفية منفصلة.

ما كان تومسون ولا رذرфорد بقادرين على حل هذه المشكلة بصورة ملائمة. ولعل أول إسهام هام في هذا الشأن هو الذي قام به العالم كونوي (Conway) عام (1907) حيث حاول للمرة الأولى شرح هذه الظاهرة بالاعتماد على المفاهيم الكوانتية. لقد استنتاج كونوي دون الاستعانة بنموذج ذري، أن الذرة تشكل خطوطاً طيفية بحيث لا تتشكل في الوقت الواحد أكثر من خط واحد ولذا فإن الطيف الكامل في رأيه ينتج عن عدد كبير للغاية من الذرات التي تحتوي كل منها إلكتروناً واحداً في سوية متعرضة.

3-2- نموذج بور في البناء الذري:

كما هو الحال في أي مجال من مجالات الفيزياء والكيمياء فإن نماذج نظرية عديدة افترضت لبنيّة الذرة والعدد بكل تأكيد في ازدياد. وكل نموذج

يُفوق عادة ما سبقه من نماذج في ناحية معينة، ولكن يندر أن نموذجاً في أي مجال من مجالات الفيزياء والكيمياء استحوذ على إعجاب واعتراف العلماء بقدر النموذج الذي اقترحه العالم نيلز بور (Niels Bohr) عام 1913م لذرة الهيدروجين أو الشوارد الوحيدة الإلكترون. لقد استطاع العالم بور، بالإعتماد على الصورة التي اقترحها العالم رذرфорد للذرة، تطبيق مفاهيم النظرية الكوانتية لشرح منشأ الطيف الخطية وتفسير ثبات الذرة.

لقد افترض بور ما يلي:

- 1- إن الإلكترون ذرة الهيدروجين يدور حول النواة (وهي بروتون) في مدار (مسار) دائري تحت تأثير قوة كولون الكهربائية، ويحقق الإلكترون في دورانه قوانين الميكانيك الكلاسيكي (قوانين نيوتن).
- 2- يمكن للإلكترون أن يتواجد في مسارات دائرية معينة فقط تجعل قيمة اندفعه الزاوي L متساوية لأحد مضاعفات \hbar . أي أن كمية حركة الإلكترون الزاوية تعطى بالعلاقة التالية:

$$L = mvr = n\hbar \quad (3)$$

حيث n عدد صحيح أي $n = 1, 2, 3, \dots$

إن هذا الشرط عبارة عن قيد على كمية حركة الإلكترون وسوف نجد أن هذا يؤدي لتكميم طاقة الإلكترون.

3- تكون طاقة الإلكترون في مداره المسوف مقداراً ثابتاً، هذا يعني أن الإلكترون في أثناء دورانه حول النواة لا يصدر إشعاعاً كهرطيسيّاً. وهذا يعني أن الإلكترون لا يحقق بعض قوانين النظرية الكهربائية وعلى الخصوص ذلك القانون الذي يفترض أن الجسيمات المشحونة المتتسارعة تصدر إشعاعاً كهرطيسيّاً يتناسب مع مربع تسارعها.

4- يمكن أن تتغير طاقة الإلكترون عند انتقاله من مدار مسsov لآخر. فإذا كان الإلكترون في مدار طاقته E_i ثم انتقل لمدار طاقته E_f فإن

الإلكترون يصدر إشعاعاً كهروطيسياً أو فوتون يعطى تردد ν بالعلاقة التالية:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_i - E_f}{h} \quad (4)$$

ويلاحظ هنا أن هذه العلاقة هي في الحقيقة علاقة أينشتاين التي افترض فيها أن طاقة الفوتون تتناسب مع تردد ν ويمثل ΔE طاقة الفوتون الصادر.

يلاحظ أن فرضيات بور هي عبارة عن مزج من الفيزياء الكلاسيكية (قوانين نيوتون وكولون) والفيزياء الكمية (الفوتون وتمثيل كمية الحركة الزاوية). وسوف نستخدم هذه الفرضيات وكما فعل بور للحصول على طاقة الإلكترون في مداراته المختلفة وتفسير طيف ذرة الهيدروجين.

نفرض أن كتلة الإلكترون (m) وشحنته (e) بينما كتلة النواة (M) وشحنتها $(+Ze)$. ونفرض أيضاً للسهولة أن النواة ساكنة لا تتحرك لأن كتلتها كبيرة مقارنة مع كتلة الإلكترون. إن قانون كولون يعطي قوة التجاذب الكهرا كدي بين البروتون والإلكترون على الشكل التالي:

$$F_1 = \frac{(Ze)e}{r^2} \quad (5)$$

حيث (K) ثابت كولون، وقد اعتبر كل من النواة والإلكترون شحنة نقطية. وتكون قوة الطرد المركزي المؤثرة على الإلكترون هي على الشكل التالي:

$$F_2 = ma = m \frac{v^2}{r} = mr\omega^2 \quad (6)$$

حيث (v) هي السرعة الخطية و (ω) السرعة الزاوية للإلكترون على مساره الدائري. وفي حالة استقرار الذرة يكون:

$$m \frac{v^2}{r} = K \frac{Ze^2}{r^2} \quad (7)$$

ويمكنا الحصول من هذه العلاقة على نصف قطر المسار:

$$r = K \frac{Ze^2}{mv^2} \quad (8)$$

الآن من المعادلتين (3) و (7) يمكننا الحصول على الآتي:

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{K m Z e^2} \quad (9)$$

وتكون السرعة الخطية (v) من العلاقة (3) على الشكل:

$$v = \frac{n \hbar}{mr} = K \frac{Z e^2}{n \hbar} \quad (10)$$

وبالتالي نحصل على طاقة حركة الإلكترون بالشكل التالي:

$$T = \frac{1}{2} m V^2 = \frac{1}{2} m \left(K \frac{Z e^2}{n \hbar} \right)^2 = \frac{m}{2} \left(K \frac{Z e^2}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{n^2} \quad (11)$$

وعلى افتراض أن طاقة الإلكترون الكامنة تكون معدومة عندما يكون الإلكترون بعيداً جداً عن النواة فيمكن حساب طاقة الإلكترون الكامنة على بعد (r) من النواة بتكامل عمل قوة كولون بإزاحة الإلكترون من لانهاية (∞) ولغاية الموضع (r) وتكون الطاقة الكامنة (V) على الشكل التالي:

$$V = -K \int_r^\infty \frac{Z e^2}{r^2} dr = -K \frac{Z e^2}{r} \quad (12)$$

والطاقة الكامنة سالبة لأن قوة كولون هي قوة تجاذب.

أما بالنسبة لنصف قطر المسار في ذرة الهيدروجين حيث ($Z=1$) ومن أجل المدار الأول حيث ($n=1$) نجد أن:

$$r = r_0 = \frac{\hbar^2}{K m e^2} = \frac{4 \pi \epsilon_0 \hbar^2}{m e^2} = 0,53 \cdot 10^{-10} m = 0,53 A^\circ$$

يدعى (r_0) بنصف القطر الأول لبور. ويمكننا أن نضع r_n بدلاًلة r_0 كما يلي:

$$r_n = r_0 \frac{n^2}{Z} \quad (13)$$

أما عبارة الطاقة الكلية للإلكترون فيمكن الحصول عليها من التذكر بأن

الطاقة الكلية تساوي إلى مجموع الطاقتين الكامنة والحركية أي:

$$E = T + V = \frac{1}{2}mv^2 - K \frac{Ze^2}{r} = \frac{m}{2} \left(\frac{Ze^2 K}{\hbar n} \right)^2 - m \left(\frac{Ze^2 K}{\hbar n} \right)^2$$

$$\Rightarrow E_n = -\frac{m}{2} \left(\frac{Ze^2 K}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{n^2} = -\frac{13,6}{n^2} \quad (14)$$

أما بالنسبة للسرعة الزاوية للإلكترون على مداره فتحسب كما يلي:

$$\omega = \frac{v}{r} = \left(\frac{KZe^2}{n\hbar} \right) \left(\frac{KmZe^2}{n^2\hbar^2} \right)$$

$$\omega = \frac{me^4 K^2}{\hbar^3} \frac{Z^2}{n^3} \quad (15)$$

يلاحظ من المعادلة (14) أن الطاقة الكلية للإلكترون تأخذ قيمًا محدودة فقط تبعاً لقيمة الثابت (n) الذي هو العدد الكوانتي الرئيسي، ويمكن توضيح طاقة المنظومة (المكونة من ارتباط إلكترون ببروتون) من خلال ما يعرف بمخطط سويات الطاقة له. ويلاحظ من المعادلة السابقة أن الطاقة تتاسب عكسياً مع مربع العدد (n) وتعدم الطاقة وبالتالي ($E = 0$) عندما يكون ($n = \infty$). وفي الحقيقة فإن مستوى الطاقة الصفرية هذا يفصل بين حالات الطاقة المستقرة للمنظومة (حالات تكون طاقتها سالبة) والحالات التي ينفصل فيها الإلكترون عن البروتون (حالات تكون طاقتها موجبة) ويعدُّ الإلكترون حرّاً في هذه الحالات. ويمكن حساب حالات المنظومة المستقرة بوضع ($n = 1, 2, 3, \dots$) في المعادلة (14). وللحصول على مخطط مستويات الطاقة يرسم أو لا خط أفقى يمثل حالة الطاقة الصفرية ثم ترسم أسفل هذا الخط خطوط أفقية موازية وعلى بعد يتاسب مع طاقة الحالات. فمثلاً عندما ($n = 1$) وبوضع ($n = 1$) و ($z = 1$) نجد أن الطاقة تساوي:

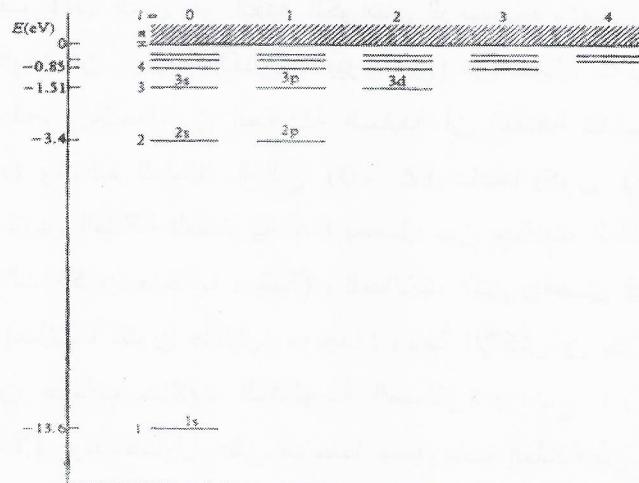
$$E = -\frac{13,6}{1} = -13,6 eV$$

ويمكن بالتالي تمثيل هذه العلاقة بخط أفقى أسفل مستوى حالة الطاقة

الصفرية وعلى بعد (13,6 cm) منها. وفي حالة المستوى الثاني يكون لدينا: (n = 2)

$$E = -\frac{13,6}{4} = -3,4 \text{ eV}$$

ويمكن تمثيله أيضاً بخط أفقي أسفل مستوى الطاقة الصفرية وعلى بعد (3,4 cm) منه، وهكذا يمكننا الحصول على مخطط مستويات المنظومة كما في الشكل (7) ويتوارد الإلكترون في الحالة الطبيعية في المستوى الذي يجعل طاقة المنظومة أقل ما يمكن أي في المستوى (n = 1) ويعرف هذا المستوى أو الحالة بالحالة الأولية أو الحاله الأرضيه للمنظمه. أما الحالات الأخرى والتي يكون لها (n > 1) فهى حالات مثاره.



الشكل (7): منطط مستويات الطاقة لذرة الهيدروجين حسب نموذج بور.

2-3-1- طاقة تشرد ذرة الهيدروجين:

عندما تتصس الذرة طاقة من الخارج تزداد طاقة الإلكترون وينتقل

إلى مدار أعلى، وفي حال كون هذه الطاقة كافية فإن بإمكان الإلكترون أن ينتقل إلى مدار خارج الذرة ويصبح إلكتروناً حرّاً ونحصل بذلك على ذرة متشردة.

تحسب طاقة ذرة الهيدروجين في السويات المختلفة من العلاقة (14)

أي:

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} eV$$

$$\text{حيث بدلنا عن } (Z=1) \text{ و } K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

نلاحظ أنه من أجل ($n=1$) يكون ($E = -13,6eV$) أي أن طاقة الذرة عندما تكون في الحالة الأرضية (السوية الأرضية) تساوي إلى ($-13,6eV$) وعندما تكون في سوية أعلى أي ($n=2$) تكون طاقتها E متساوية إلى ($-3,4eV$).

إذا أردنا أن ننقل الإلكترون من السوية الأرضية إلى السوية الأولى (السوية المحرضة الأولى) يجب أن نعطي للإلكترون طاقة مقدارها:

$$E_2 - E_1 = -3,4eV + 13,6eV = 10,2eV$$

لكننا إذا أردنا تشد ذرة الهيدروجين يجب إبعاد الإلكترون عن الذرة إلى لانهاية بحيث تصبح طاقة ارتباطه بالذرة متساوية للصفر أي ($E_{\infty} = 0$ ،)، أي يجب علينا إعطاء الإلكترون طاقة مقدارها:

$$\Delta E = E_{\infty} - E_1 = 0eV + 13,6eV = 13,6eV$$

وهي عبارة عن طاقة تشد ذرة الهيدروجين. انظر الشكل (7).

2-3-2- تفسير طيف ذرة الهيدروجين:

يمكن الآن استخدام العلاقة (14) والفرض الرابع لبور لتفسير طيف ذرة الهيدروجين. فإذا كان الإلكترون في الحالة (E_i) ثم انتقل للحالة (E_f)

فيكون تردد الإشعاع الصادر هو:

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h} = \frac{m}{2h} \left(\frac{Ze^2 K}{\hbar} \right)^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (16)$$

$$\nu = \frac{me^4 Z^2 K^2}{4\pi\hbar^3} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

وبدلالة العدد الموجي ($\bar{\nu} = 1/\lambda$) يكون:

$$\bar{\nu} = \frac{me^4 K^2}{4\pi\hbar^3 c} Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = R_\infty Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (17)$$

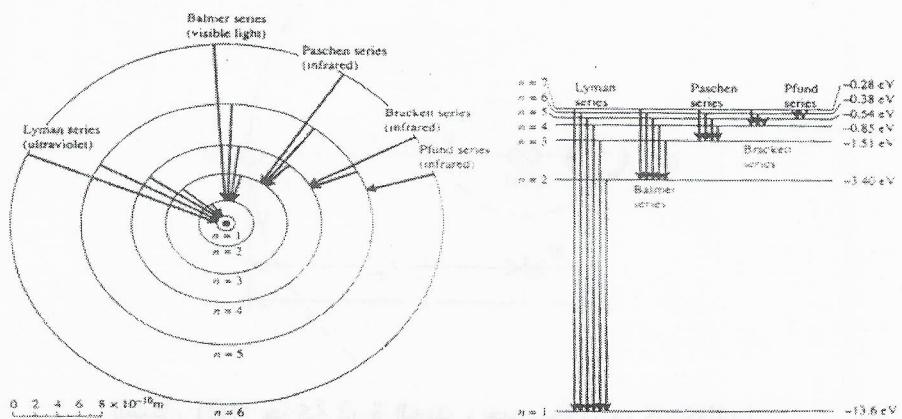
حيث:

$$R_\infty = \frac{me^4 K^2}{4\pi\hbar^3 c} \quad (18)$$

وفي حالة ذرة الهيدروجين يكون ($z=1$)، وبالتالي فالمعادلة (17) هي معادلة بالمر من أجل ($n_f = 2$) و ($n_i = 3, 4, 4, \dots$) وكذلك عندما ($R_H = R_\infty = R$) (ثابت رايدبرغ)، ونحصل على السلسلة الطيفية لذرة الهيدروجين كما يلي:

- $n_i > n_f$ لأن $\bar{\nu}$ هو موجب دوماً وبالتالي يكون لدينا:
فإن ($n_f = 1$) ونحصل على سلسلة ليمان.
- $n_f = 2$ فإن ($n_i = 3, 4, 5, \dots$) ونحصل على سلسلة بالمر.
- $n_f = 3$ فإن ($n_i = 4, 5, 6, \dots$) ونحصل على سلسلة باشن.
- $n_f = 4$ فإن ($n_i = 5, 6, 7, \dots$) ونحصل على سلسلة براكيت.
- $n_f = 5$ فإن ($n_i = 6, 7, 8, \dots$) ونحصل على سلسلة بفوند.

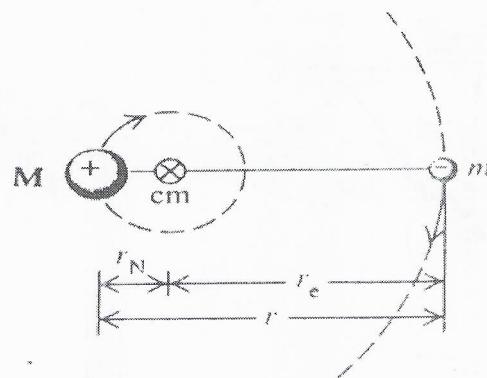
انظر الشكل (8).



الشكل (8): بعض التحولات بين سويات الطاقة والتي تؤدي إلى نشوء السلسلات الطيفية لذرة الهيدروجين.

والثابت ($R = R_\infty = R_H$) المحسوب من العلاقة (18) يساوي إلى (109737 cm^{-1}) وهي قيمة تتفق بشكل جيد مع القيمة التجريبية ($109677,58 \text{ cm}^{-1}$). إن هذا الاتفاق الرائع بين القيمة النظرية لثابت رايدبرغ وقيمه التجريبية يعتبر نصراً حاسماً لنظرية بور.

يمكن زيادة الإنفاق بين قيميتي (R) النظرية والتجريبية إذا أخذنا بعين الاعتبار حركة النواة أيضاً، تلك الحركة التي كنا نهملها لاعتبارنا أن كتلة النواة كبيرة بالنسبة لكتلة الإلكترون. وعند توخي الدقة يكن فقط إهمال حركة النواة واعتبارها واقعة في مركز الذرة إذا كانت – أي النواة – كبيرة للغاية أو لانهائية بالنسبة لكتلة الإلكترون. لكن من أجل نواة ذات كتلة محددة (M) لا بد منأخذ حركتها وحركة الإلكترون بعين الاعتبار حول مركز لا يقع في النواة كما يظهر ذلك الشكل (9).



الشكل (9): حركة ذرة الهيدروجين حول مركز كتلتها.

وتنتبدل عندئذ (m) في العلاقة (18) بالكتلة المختلفة للجملة حيث يكون:

$$\mu = \frac{mM}{m+M} \quad (19)$$

وبالتالي يصبح ثابت ريدبرغ معطى بالعلاقة التالية:

$$R = \frac{K^2 e^4 \mu}{4\pi\hbar^3 c}$$

أو بالشكل:

$$R = \frac{K^2 e^4 m}{4\pi\hbar^3 c} \cdot \frac{M}{m+M} \quad (20)$$

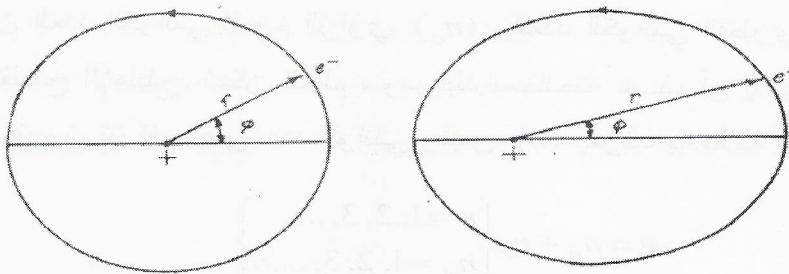
وباستخدام العلاقة السابقة نجد أن قيمة (R) تساوي إلى (109681 cm^{-1}) وهي على اتفاق أفضل مع قيمة (R) التجريبية المعطاة سابقاً.

3- تعديل نظرية بور:

لقد صادفت نظرية بور نجاحات كثيرة مثل حسابها لتوافرات الخطوط الطيفية في ذرة الهيدروجين أو الشوارد الوحيدة الإلكترون، ولكنها في نفس الوقت صادفت بعض الصعوبات التي كانت إحداها تفسير البنية

الدقيقة للخطوط الطيفية السابقة. لقد فسرت نظرية بور سبب وجود الخطوط المختلفة ولكنها تنبأت فقط بوجود خطوط مفردة كما كان يلاحظ في تلك الأيام. ولكن مع تطور الأجهزة إن بعض الخطوط التي كانت تظهر في القديم مفردة هي في الواقع مجموعة من خطوط متقاربة جداً من بعضها البعض. هذا يعني أن هناك حالات يكون فيها لكل عدد كوانتي (n) سويتان أو أكثر من سويات الطاقة القريبة من بعضها بدلاً من وجود سوية طاقة مفردة. وبكلام آخر يتطلب تفسير هذه الخطوط المتقاربة وجود أعداد كوانتية جديدة وليس في نظرية بور مجال أو طريقة مباشرة للحصول عليها.

لقد حلّت هذه المشكلة جزئياً على يد العالم سومرفيلد (Sommerfield) الذي اقترح وجود المدارات الإهليجية ودرس حركة الإلكترونات عليها دراسة مفصلة. لقد أشار العالم بور في نظريته إلى إمكانية وجود مدارات إهليجية ولكن دون أن يهتم بدراستها. وفي حالة مدار دائري للإلكترون تكون الإحداثية الوحيدة التي تتغير هي زاوية الدوران (φ) بينما في حالة مدار إهليجي يتغير كل من (φ) والبعد (r) كما يظهر في الشكل (10).



الشكل (10): تأثير مدار إهليجي على المتحولين (r) و (φ).

إن وجود درجتي الحرية هاتين (أي φ و r) يجعل من الممكن نشوء شرطين كوانتيين. وبغية تطبيق القيود الكواントية على كل من الدرجتين

عمم العالم سومرفيلد الشرط الكوانتي الذي أخذ به العالم بور (وهو $L = n\hbar$) بالشرط التالي:

$$\int p_i dp_i = n_i \hbar \quad (21)$$

حيث يمثل (p_i) العزم المقابل للحركة باستخدام إحداثية معينة (q_i) مثل (φ) و (r) ويمثل (n_i) عدد كوانتي. يمكن باستعمال المتحوّلين (φ) و (r) كتابة الشرط السابق بالشكل:

$$\int p_r dr = n_r \hbar \quad (22)$$

$$\int L \cdot d\varphi = n_\varphi \hbar \quad (23)$$

حيث يؤخذ التكامل لدورة كاملة من الحركة. وبما أن العزم الزاوي (L) لجملة معزولة ثابت فإن تكامل العزم الزاوي يعطي نفس النتيجة التي حصل عليها العالم بور أي:

$$L = n_\varphi \hbar \quad (24)$$

حيث يعرف العدد الكوانتي (n_φ) بالعدد الكوانتي السمتى أو بالعدد الكوانتي للعزم الزاوي.

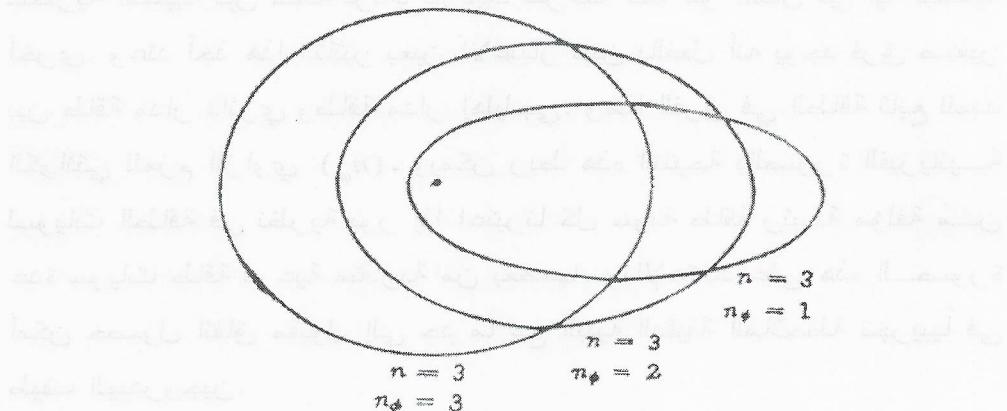
إن التكامل النصف قطري ليس بسهولة التكامل الزاوي والحل يعطي علاقة بين العدد الكوانتي للعزم الزاوي (n_φ) والعدد الكوانتي القطري (n_r) ومقدار تفطح الإهليج. تمكن العالم سومرفيلد بمعالجته هذه أن يظهر أن طاقة الإلكترون تتوقف على عدد كوانتي رئيس (n) يعرف بالعلاقة التالية:

$$n = n_\varphi + n_r \begin{cases} n = 1, 2, 3, \dots \\ n_\varphi = 1, 2, 3, \dots, n \end{cases} \quad (25)$$

لقد بين العالم سومرفيلد أن العدد الكوانتي الرئيس (n) يأخذ أية قيمة صحيحة موجبة مثل العدد الكوانتي الذي استعمله العالم بور، وأن العدد الكوانتي للعزم الزاوي (n_φ) يأخذ القيم من (1) إلى (n) ، كما بين أن

النسبة (n/n_φ) تساوي نسبة نصف القطر الكبير للإهليج إلى نصف قطره الصغير.

من أجل ($n = 3$) مثلاً يكون ($n_\varphi = 1, 2, 3$). تشير القيمة ($n_\varphi = 3$) إلى مدار دائري و ($n_\varphi = 2$) إلى إهليج و ($n_\varphi = 1$) إلى إهليج أكثر تفططاً كما يظهر واضحًا في الشكل (11). أما القيمة ($n_\varphi = 0$) فقد استبعدت على أساس أنها تتطلب أن تكون حركة الإلكترون خطية مارة بالنواة.



الشكل (11): المدارات الممكنة للإلكترون من أجل ($n = 3$).

لقد تبيّن أنه باستعمال العدد الكوانتي الرئيس (n) المعطى بالعلاقة (25) تنتج نفس علاقة الطاقة التي توصل إليها العالم بور باستعمال عدد (n) وافتراض مدارات دائيرية. وهكذا فإن إدخال عدد كوانتي جديد لا يعطي علاقات جديدة لطاقة وإنما يعين عدد المدارات الممكنة من أجل ($n = 1$) يكون ($n_\varphi = 1$) يوجد مدار واحد دائري الشكل، ومن أجل ($n_\varphi = 1, 2$) يوجد مداران أحدهما دائري الشكل والآخر إهليجي الشكل.

إذا كان يكفي عدد كوانتي واحد لتعيين سويات الطاقة لجملة لها درجتي حرية أو أكثر يقال أن سويات طاقة الجملة متوازدة (Degenerate).

ولكن وجود البنية الدقيقة في طيف الهيدروجين او طيف الشوارد وحيدة الإلكترون دليل على عدم وجود هذا التوالي. وبكلام آخر لا بد من وجود عددين كوانتين على الأقل في علاقة الطاقة. وجد العالم سومرفيلد أنه يمكن التخلص من التوالي في نموذجه الذري إذا أخذ بعين الاعتبار تغير كتلة الإلكترون بتغير سرعته خلال دورانه حول النواة، فالإلكترون في دورانه حول النواة تتغير سرعته باستمرار وذلك تبعاً للتغير بعده عن النواة، وتبعاً للنظرية النسبية فإن كتلته تزداد بازدياد سرعته كما هو الحال في أية جسمية أخرى. وعند أخذ هذا التأثير بعين الاعتبار تبين بالفعل أنه يوجد فرق صغير بين طاقة مدار دائري وطاقة مدار إهليجي. وهذا الفرق في الطاقة تابع للعدد الكوانتي للعزم الزاوي (n). ويمكن ربط هذه النتيجة بالصورة الفيزيائية لسويات الطاقة في نظرية بور إذا اعتبرنا كل سوية طاقة رئيسة مؤلفة من عدة سويات طاقة فرعية متقاربة من بعضها. وبالاعتماد على هذه الصورة يمكن حصول اتفاق مقبول إلى حد ما مع البنية الدقيقة الملاحظة تجريبياً في طيف الهيدروجين.

عند وضع ذرات عنصر ما في مجال مغناطيسي خارجي قوي لوحظ أن الخطوط الطيفية التي تعطى فيها تتشطر إلى عدد أكبر من الخطوط. يُعرف هذا المفعول بمفعول زيمان (Zeeman effect). من أجل شرح هذه الظاهرة لا بد من إدخال عدد كوانتي ثالث (m) يُعرف بالعدد الكوانتي المغناطيسي. لتحديد مكان الإلكترون في الفراغ تحتاج إلى ثلاثة إحداثيات وبالتالي فإن له ثلاثة درجات حرية مما يتوجب وجود ثلاثة أعداد كوانتية لتعيين طاقته. فعند عدم وجود مجال مغناطيسي خارجي يمكن لمستوى مدار الإلكترون أن يأخذ أوضاعاً مختلفة اختيارية لها جميعاً نفس الطاقة مما يجعل درجة الحرية الثالثة هذه متواالدة. ولكن في حالة وجود مجال مغناطيسي خارجي فإن مستوى مدار الإلكترون يأخذ اتجاهات محددة بالنسبة لاتجاه

المجال المغناطيسي الخارجي تعينها قيم (m) وبالتالي يزول التوالي المذكور.
لقد وجد أن المركبة (L_z) للعزم الزاوي على اتجاه المجال تُعطى بالعلاقة التالية:

$$L_z = m\hbar = m \frac{h}{2\pi} \quad (26)$$

لا يعنينا في هذا المقام تقديم (أو إعطاء) فكرة عن قيم (m) لأنها تتعلق كما هو معلوم من حل معادلة شرودينغر لذرة الهيدروجي - بالعدد الكوانتي للعزم الزاوي (l) الذي يعجز نموذج العالم سومرفيلد عن إعطاء قيمة بشكل صحيح، وإنما يعنينا الآن أولاً شعورنا بالحاجة إلى استعمال ثلاثة أعداد كواントية لمعرفة طاقة الإلكترون، وثانياً أن كل عدد كوانتي استعمل حتى الآن كان قد أدخل لنفسه الحقائق التجريبية. وحتى في حالة استعمال ثلاثة أعداد كواントية لم يمكننا تقديم تفسير كامل للطيف الذري. فمثلاً باستخدام مجال مغناطيسي ضعيف لا يكون تأثير زيمان نظامياً وهذا أمر لا يمكن لنظرية العالم بور وسومرفيلد أن تشرح سببه. يضاف إلى هذا العجز أن هناك نقاطاً أخرى كثيرة يعجز عن تفسيرها نموذج بور الأصلي أو نموذجه المعدل. ومن بين أهم هذه الأمور عدم كفاءة هذا النموذج للتطبيق على الذرات المتعددة الإلكترونات. ويكفي ذلك ايسحاً الإشارة إلى أن تطبيق نظرية بور على ذرة بسيطة مثل ذرة الهيليوم كان فاشلاً تماماً كما أن جميع الجهود التي بذلت لفهم الأساس الذي يقوم عليه التصنيف الدوري في ضوء نظرية بور كانت غير ناجحة أيضاً كما أن نموذج العالم بور لم يتعرض لشدة الخطوط الطيفية. يتضح مما سبق أن معالجة العالم بور كانت صحيحة فقط من أجل جملة تحتوي على إلكترون واحد فقط، لكن هذا الاختصار على ذرة واحدة غير منطقي، وبالتالي كانت الأمور تقتضي ظهور نظرية أفضل فكان نظرية الكم الحديثة.