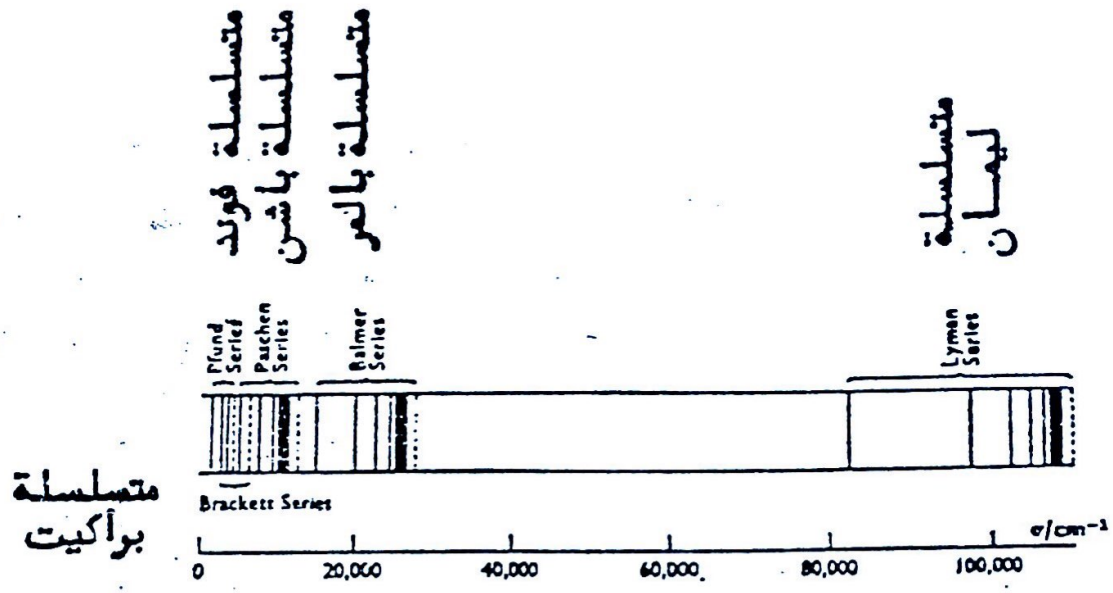
5 – متسلسلة فوند (Pfund) التي تقع خطوطها في منطقة من الطيف تلي متسلسلة براكيت .

$$\bar{\upsilon} = R_H \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad n_2 = 6,7,8,9,....$$




شكل 1-11 : الخطوط الرئيسية في طيف ذرة الهيدروجين

## ذرة بور Bohr Atom

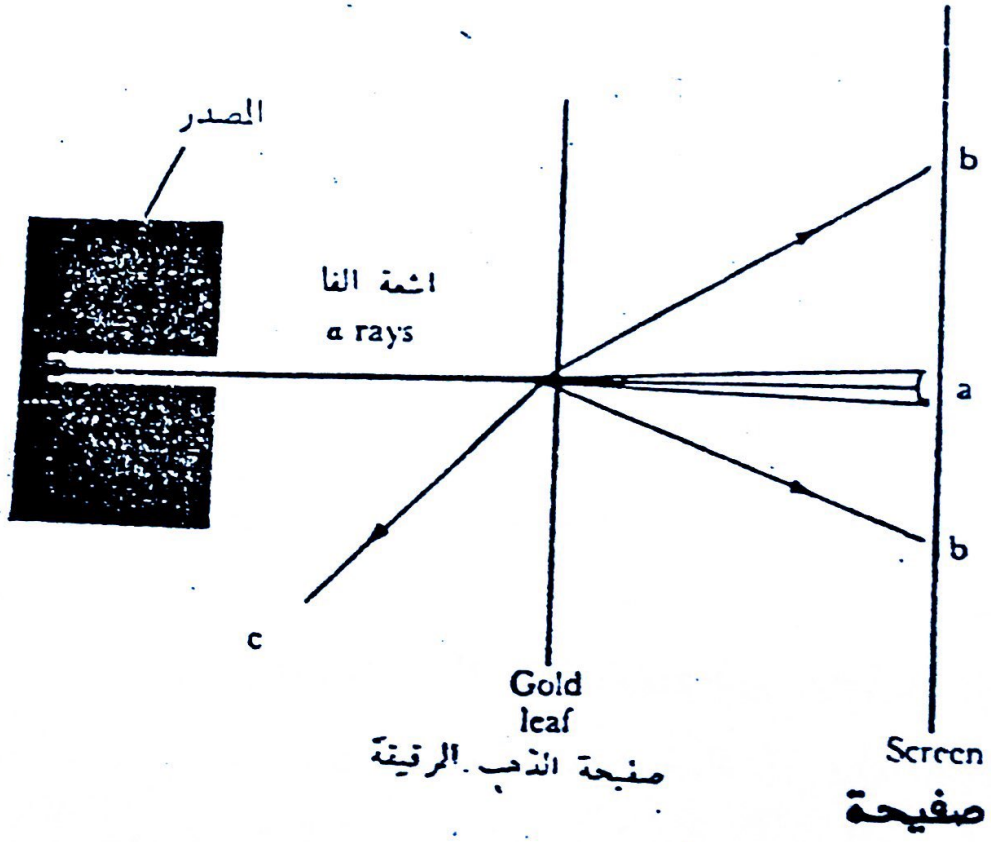
تبين التجارب التي نوقشت في بداية هذا الفصل ان الذرات تحتوي على جسيمات موجبة واخرى سالبة . وقد افترض ثومسون ان الذرات عبارة عن كرات تتوزع فيها الشحنات الموجبة بانتظام وتتحرك بينها الالكترونات الصغيرة السالبة الشحنة الا ان التوزيع الحقيقي للجسيمات الاساسية في الذرة قد اوضحه العالمان كايگر H.Geiger ومارسدن E.Marsden اللذان افادا بان جسيمات الفا (α-particles) ، وهي عبارة عن نواة ذرة الهيليوم $^4_2He^{2+}$ ، تتشتت عندما تمر من خلال صفيحة



Scanned with CamScanner

معدنية رقيقة . (المقصود بالتشتت هو مرور قسم من الاشعة بصورة مستقيمة خلال الصفيحة الرقيقة مع ارتداد قسم منها وانحراف القسم الباقي بزوايا معينة) . وتبين النتائج التي توصل اليها العالمان ان جسيمات الفا تتشتت بشدة عندما تمر خلال مادة كثيفة . كما ان درجة التشتت تعتمد على الوزن الذري للفلز المصنوع منه الصفيحة الرقيقة .

اقترح رذرفورد Rutherford نموذجا للذرة النووية المقبول حاليا عام 1911 ليفسر نتائج تجارب كايگر ومارسدن من خلال التجربة التي قام بتنفيذها لمعرفة ماذا كان بعض دقائق الفا ستنحرف عن مسارها بزوايا كبيرة اذا ماستعملت بقصف صفيحة رقيقة من الذهب . ويتضمن الشكل (1-12) الجهاز المستخدم لغرض هذه التجربة .




**شكل 1-12 : تجربة رذرفورد لقياس تشتت دقائق الفا الساقطة على صفيحة رقيقة من الذهب .**

Scanned with CamScanner

وقد استعمل عنصر الراديوم المشع كمصدر لهذه الدقائق ، بعد ان وضع في داخل كتلة رصاصية لحماية المحيط من الاشعاعات ولضمان خروجها بخط مستقيم كحزمة ضوئية .

اما النتائج التي حصل عليها رذرفورد من خلال تجربته هذه فقد وجد ، وكما كان يتوقع ، ان 99% من دقائق الفا قد مرت من خلال الصفيحة الفلزية بعد ان عانت انحرافا بسيطا في مسارها (الخط a) . والقليل منها انحرفت عن مسارها بزوايا كبيرة (الخط b) ، كذلك فان البعض الاخر ارتد من الصفيحة (الخط c) .

لقد كان من الغريب حقا تفسير ارتداد دقائق الفا ذات الكتلة والسرعة العاليتين من صفيحة ذهب رقيقة قد يصل سمكها الى ( $6\times10^{-5}$ سم) فلو كانت الكتلة والشحنة الموجبة متوزعة بصورة متساوية وموحدة في جميع الفلز لما نفذت معظم دقائق الفا الموجبة الشحنة من خلال الصفيحة . وبذلك فان الاقتراح الوحيد الذي وضعه رذرفورد كتفسير سريع الى النتائج التي حصل عليها هو ان ارتداد القليل من الاشعة يعني تمركز كتلة الذرة وشحنتها الموجبة في حجم صغير جدا اذا ماقورنت بحجم الذرة الكلي .

كذلك فان الشحنة الموجبة المتمركزة هذه تكون عادة ثابتة وغير متحركة وذلك بسبب كتلتها العالية . كما ان من المعروف ان الشحنات المتماثلة تتنافر فيما بينها وقد يكون التنافر كبير جدا بحيث يكون كافيا لارتداد اشعة الفا الى مسارها الاصلي .

ان هذه النتائج جعلت رذرفورد يصنع نموذجا لبنية الذرة المقبول حاليا فقد اقترح ان الذرة تتكون من نواة متناهية في الصغر (نصف قطرها في حدود $10^{-12}$ سم) من حجم الذرة الكلي (نصف قطرها $10^{-8}$ سم) وتتركز فيها كثافة الشحنات الموجبة وتتمثل فيها كتلة الذرة . اما الالكترونات فانها تمثل الاجزاء السالبة في الذرة ، حيث تدور بسرعة



Scanned with CamScanner

فائقة حول النواة . وقد شبه رذرفورد حركة الالكترونات حول النوا
بحركة الافلاك حول الشمس .

ان صورة ذرة ماتحتوي على نواة موجبة الشحنة محاطة بالكترونا
سالبة الشحنة تمثل مسألة مهمة . وبسبب كون الشحنات متعاكسة فان
الالكترونات تنجذب الى النواة ، ولو كانت الالكترونات ساكنة لسقط
في النواة ولهذا يجب ان نفترض بان للالكترونات نوعا معينا من الحرك
يعاكس عملية جذبها بواسطة النواة . وقد فسر رذرفورد استقرار مثل
هذا النظام بان القوة الطاردة المركزية الناتجة عن الحركة الدائري
للالكترونات تتساوى في المقدار وتتعاكس في الاتجاه مع قوة الجذب
الكهروستاتيكي بين النواة الموجبة والالكترونات السالبة وعلى كل حال
اذا كانت الالكترونات في حالة حركة مستمرة فانها ستفقد طاقتها عل
شكل طيف خطي مستمر . وهذا الفقدان في الطاقة ينتج عنه شل حرك
الالكترون مما يجعله اقل قابلية على تحمل جذب النواة فيقترب من النوا
في مسار حلزوني الى ان يسقط في النهاية وبذلك تتحطم صورة الذرة
ولما كانت صورة الذرات لاتتحطم لذلك فمن المتوقع ان يكون هناك خط
في تفسير الظاهرة اعلاه استنادا الى النظرية الكهرومغناطيسية القدي

اعتمادا على نظرية الكم التي تعطي تفسيرا عن سبب عدم تحط
الذرات وعن سبب وجود الاطياف الخطية ، اقترح العالم الفيزيا
الدانيماركي نيل بور Niels Bohr عام 1913 على ان الطاقة الكل
المكتسبة والمفقودة للالكترون في ذرة ما تمتلك قيم محددة او كمي
($E=h\upsilon$) كما ان نظرية الكم لاتعترف بفقدان وامتصاص الطاقة بصور
مستمرة ، بل على هيئة كميات محددة وثابتة . والطريق الوحيد الذ
يستطيع الالكترون فيه تغيير طاقته هو الانتقال من مستوى طاقة مح
الى مستوى طاقة اخر . ولايكون الانتقال بشكل تدريجي ، بل يجب
يحدث جميعه كحالة واحدة (اي تردد محدد) . واذا لم يتوفر مستوى طا

Scanned with CamScanner

اقل فان الالكترون لايستطيع ان يبعث طاقة ولهذا السبب فان الذرات لاتتحطم او تنهار .

اما اذا توفر مستوى طاقة اقل فان الالكترون يستطيع ان يشع طاقة ولكن بكمية محددة فقط ، وهذه الكمية من الطاقة يجب ان تكون مساوية تماما الى الفرق بين مستوى طاقة ومستوى طاقة اخر . اي ان :

$$E_2 - E_1 = h\upsilon$$

اما في حالة الحصول على الاطياف الخطية فان الالكترونات ترتفع الى مستويات طاقة عالية بواسطة الطاقة الحرارية للهب ، وعند عودة الالكترونات الى مستويات الطاقة الواطئة ينبعث اشعاع مميز .

ويمكن تلخيص الافتراضات التي استند اليه بور في تفسير نظريته كالاتي:-

1- يمكن للالكترونات في اي ذرة تتواجد ضمن عدد من المدارات (Orbits) وتدور ضمن كل مدار حول النواة دون انبعاث اشعة .

2- لكل من هذه المدارات نصف قطر محدد وطاقة معينة .

3- من العدد اللانهائي المحتمل للمدارات يدور الالكترون فقط في تلك التي تتميز بان الزخم الزاوي (Angular momentum) للالكترون فيها هو احد مضاعفات المقدار الثابت $(\frac{h}{2\pi})$ .

اي ان :

$$mvr = n\frac{h}{2\pi}$$

حيث n هو عدد صحيح يمثل رقم المدار ويساوي .....3،2،1 ويدعى بعدد الكم الرئيسي (Principal quantum number) وتمثل v سرعة الالكترون . اما r فهو نصف قطر المدار .

4- تبعث الاشعة فقط عند انتقال الالكترون من حالة استقرار معينة الى حالة استقرار اخرى ذات طاقة اقل . ويصاحب هذا الانتقال انبعاث مقدار من الطاقة يساوي (hυ) . ان افتراض بور كان البداية الاساسية لميكانيك الكم (quantum mechanic) والذي يختص بدراسة قوانين الحركة التي تتحكم بسلوك الدقائق الصغيرة .



Scanned with CamScanner

## تفسير بور لخطوط الطيف الذري للهيدروجين

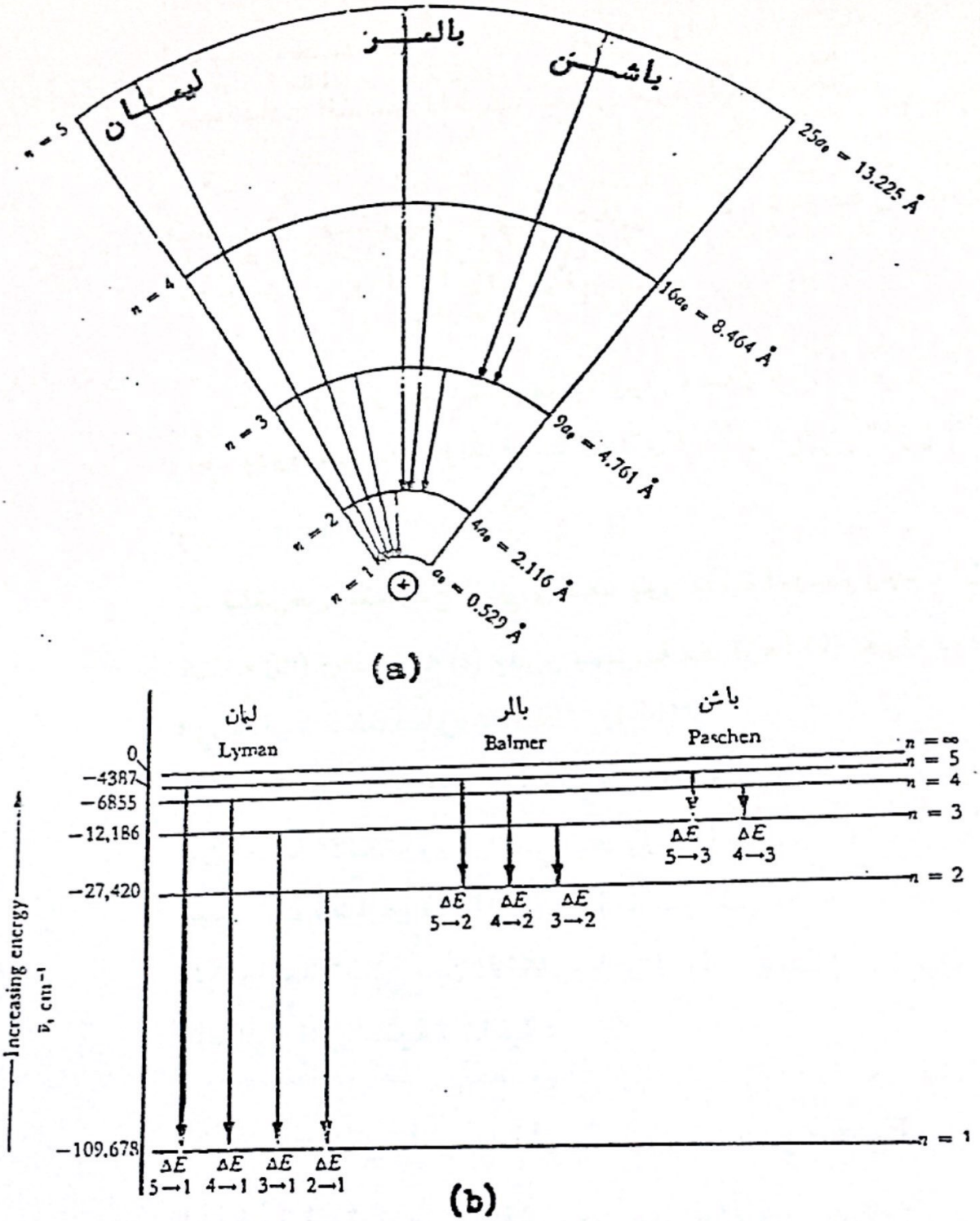
لقد باءت بالفشل جميع المحاولات التي اجريت في العقد الاول من القرن العشرين لتفسير هذا الطيف وللتوصل الى اسلوب نظري افضل لتطبيق معادلة ريد برك . وقد كان السبب الاول لفشل هذه المحاولات يعود لكونها تتم وفقا لمفهوم رذرفورد انف الذكر للذرة . ذلك المفهوم الذي يتلخص في ان الذرة مكونة من نواة مركزية موجبة الشحنة محاطة بعدد من الالكترونات كاف لمعادلة شحنة النواة تدور حول النواة باسلوب مماثل لدوران توابع الشمس حولها .

ولقد استطاعت نظرية بور ان تعطي تفسيرا مقبولا لخطوط الطيف الذري للهيدروجين بدلالة مدارات الذرة ومستويات الطاقة التي يوضحها الشكل (1-13) على انها تمثل الطاقة المنبعثة نتيجة لانتقال الالكترونات في مدارات ذات طاقة مرتفعة الى مدارات ذات طاقة منخفضة . وتحدد هذه المدارات بواسطة اعداد الكم الرئيسية .....,3,2,1

فالكترون ذرة الهيدروجين الذي يشغل المدار (n=1) يكون في اوطأ مستوى للطاقة ولذلك فان ذرة الهيدروجين تكون اكثر الحالات استقرارا ويسمى مستوى طاقتها هذا بالحالة المستقرة للذرة (Ground state) . ومن الممكن ان ينتقل الكترون ذرة الهيدروجين من مستوى طاقة استقراره (n=1) الى مستوى طاقة اعلى اذا ماأعطي الطاقة الكافية لذلك (قد تكون طاقة ضوئية او حرارية) وعندها تكون ذرة الهيدروجين قلقة وغير مستقرة (ذرة محفزة) تسعى دائما الى حالة الاستقرار عن طريق عودة الالكترون الى مستويات الطاقة الادنى ، حيث يحرر الطاقة الفائضة على شكل اشعاع .

وفي ضوء ذلك فان متسلسلة ليمان تمثل جميع قيم الطاقة المنبعثة عند عودة الالكترونات المهيجة من اي مدار الى المدار الاول ، حيث (n=1) . ومتسلسلة بالمر تمثل عودة الالكترونات المهيجة الى المدار الثاني ، حيث (n=2) .

Scanned with CamScanner




شكل 1-13 : مدارات ومستويات الطاقة لذرة الهيدروجين (a) المتسلسلات الطيفية الخمسة في طيف ذرة الهيدروجين . (b) التغيير في طاقة الالكترون الساقط بين مستوى طاقة في حالة التهيج الي مستويات طاقة اقل وتمثل ΔE الفرق بين الطاقتين .



Scanned with CamScanner

اما متسلسلة باشن فتمثل عودة الالكترون من اي مدار الى المدار الثالث (n=3) وبراكيت الى المدار الرابع ، حيث (n=4) ، وفند الى المدار الخامس ، حيث (n=5) . ويبين الشكل (1-13) الانتقالات الالكترونية خلال المتسلسلات الخمسة للطيف الخطي لذرة الهيدروجين .

## تطبيق نظرية بور على ذرة الهيدروجين والذرات الشبيهة بالهيدروجين

يقصد بالذرات الشبيهة بالهيدروجين هي التي تتكون من الكترون واحد يدور في مدار دائري حول النواة مثل $He^{+}$ , $Li^{2+}$ .

يفترض النموذج الذي وضعه بور لذرة الهيدروجين ان الالكترون الذي كتلته (m) وشحنته (e) يدور بسرعة مقدارها (v) حول نواة شحنتها ($Ze^{+}$) في مدار نصف قطره r الشكل (1-14) .

لكي يكون المدار مستقرا فان القوة العمركزية (Centerifugal force) الناجمة عن حركة الالكترون والتي يحاول بواسطتها التحرر من مداره الدائري يجب ان تساوي في المقدار وتعاكس في الاتجاه القوى المركزية للتجاذب الكهروستاتيكي بين الالكترون والنواة . ويمكن التعبير عن القوة المركزية بالعلاقة الرياضية التالية :

$$F_0 = \frac{mv^2}{r} \qquad .....(1)$$

ان قوة الجذب بين الالكترون والنواة فهي مكونة من مجموع القوتين التاليتين :

القوة الكهربائية للتجاذب بين الكترون شحنته ($e^{-}$) وعلى بعد (r) من النواة شحنتها ($Ze^{+}$) ويعبر عنها :

Scanned with CamScanner

$$F_e = -\frac{Ze^2}{r^2} \qquad .....(2)$$

حيث (Fe) هي القوى الكهربائية للتجاذب (القوة الكهروستاتيكية (Electrostatic force of attretion .

ب) قوة التعجيل الارضي للتجاذب

ومن هاتين القوتين تكون القوة الكهربائية للتجاذب هي السائدة لدرجة كبيرة . وبامكاننا اهمال قوة التعجيل الارضي

ولكي يبقى المدار مستقرا فان مجموع القوتين $F_c$ و $F_o$ يجب ان تساوي صفرا :

$$\frac{mv^2}{r} + (-\frac{Ze^2}{r^2}) = 0$$

اي ان

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2} \qquad .....(3)$$

ان الالكترون في الذرة يمتلك نوعين من الطاقة وهما :

الطاقة الكامنة (potential energy) وتتمثل بالمعادلة التالية :

$$E_{pot.} = -\frac{Ze^2}{r} \qquad .....(4)$$

والطاقة الحركية (Kinetic energy) وتتمثل بالمعادلة التالية :

$$E_k = \frac{1}{2} mv^2 \qquad ....(5)$$

وبذلك تكون الطاقة الكلية للالكترون (E) عبارة عن مجموع الطاقتين الحركية والكامنة :

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{r}$$



Scanned with CamScanner

اي ان :

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{Ze^2}{r} \qquad ....(6)$$

ولما كان شرط المدار المستقر يتمثل بالمعادلة :

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2}$$

اي ان

$$mv^2 = \frac{Ze^2}{r} \qquad .....(7)$$

وعليه فبالتعويض عن $mv^2$ في المعادلة (6) يصبح لدينا :

$$E = \frac{1}{2}\frac{Ze^2}{r} - \frac{Ze^2}{r}$$

$$= -\frac{Ze^2}{2r} \qquad .....(8)$$

ولحساب طاقة الالكترون نحتاج تحديد نصف قطر المدار (r) فقط .

ويتضح من الاشارة السالبة في المعادلة رقم (8) ان الالكترون يحرر باستمرار طاقة كلما قلت قيمة (r) او بمعنى اخر يمكن القول انه بزيادة الطاقة ينتقل الالكترون من مدار داخلي ، حيث (r) صغيرة الى مدار خارجي حيث (r) اكبر .

وللحفاظ على الالكترون من تباطؤ حركته وبالتالي سقوطه في النواة نتيجة فقدانه لطاقته اقترح بور اقتراحه الجديد وهو ان الزخم الزاوي للالكترون يمتلك قيما محددة ومعينة فقط تتمثل بالمعادلة :

$$mvr = n\frac{h}{2\pi} \qquad .....(9)$$

وبحل هذه المعادلة نحصل على قيمة v اعتمادا على كتلة الالكترون ونصف قطر مداره كما يلي :



Scanned with CamScanner

الموجبة لمقدار الطاقة المحتسبة وفقا للمعادلة (14) . وعليه كلما زادت هذه الطاقة زاد استقرار الالكترون في ذلك المدار . لذلك فان اكثر المدارات استقرارا هو المدار الذي تكون قيمة n فيه مساوية الى الواحد الصحيح .
ويمكن تطبيق المعادلة (14) على ذرة الهيدروجين ، حيث ان قيمة (Z) لها مساوية الى واحد فتكون :

$$E_H = \frac{-2\pi^2 me^4}{n^2h^2} \qquad .....(15)$$

واستنادا الى فرضية بور الرابعة فان للالكترون القدرة على الانتقال من مستوى طاقة معين الى مستوى طاقة اعلى اذا مازود بالكمية اللازمة من الطاقة لهذا الانتقال .

وتنبعث هذه الطاقة مجددا على شكل اشعاع عند عودة الالكترون من مدار خارجي $n_2$ الى مدار داخلي $n_1$ . اي الى وضع اكثر استقرارا من حالة الاستقرار الاولى .

اما طاقة الاشعاع المنبعث فيمكن تمثيلها بالمعادلة :

$$\Delta E = E_{n2} - E_{n1} = \frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad .....(16)$$

ومن الشائع عمليا ان يعبر عن الاشعاع المنبعث بدلالة التردد ($\upsilon$) او العدد الموجي ($\bar{\upsilon}$) استنادا الى المعادلات التالية :

$$\upsilon = \frac{E}{h}$$

$$\therefore \upsilon = \frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{h^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad .....(17)$$

Scanned with CamScanner

$$v = \frac{nh}{2\pi mr} \qquad .....(10)$$

كذلك نستطيع معرفة v اعتمادا على شحنة النواة من المعادلتين (3 و 10)، نحصل على :

$$v = \frac{2\pi e^2 Z}{nh} \qquad .....(11)$$

وبالتعويض عن قيمة v من المعادلة (10) في معادلة شرط المدار المستقر (معادلة 3 ) نحصل على :

$$\frac{mn^2h^2}{4\pi^2 m^2 r^2} = \frac{Ze^2}{r} \qquad .....(12)$$

او ان :

$$r = \frac{n^2h^2}{4\pi^2 mZe^2} \qquad .....(13)$$

يتضح من المعادلة (13) ان نصف قطر المدار يتناسب طرديا مع مربع عدد الكم الرئيسي (n) وبذلك يمكننا استعمال هذه المعادلة لحساب نصف قطر المدارات الممكنة للالكترون في ذرة الهيدروجين (Z=1) او في الذرات الشبيهة بالهيدروجين بدلالة (n) .

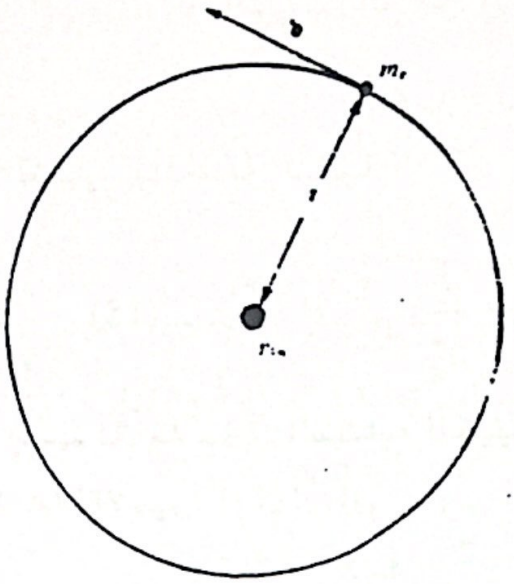
وبالتعويض عن قيمة r بما يساويها في المعادلة (8) نحصل على طاقة الالكترون الكلية في المدار النوني $n^{th}$

هي :-

$$E_n = \frac{-2\pi^2 Ze^2 me^4}{n^2h^2} \qquad .....(14)$$

يتبين من المعادلة (14) ان 'لقيمة السالبة لطاقة الالكترون تتناسب عكسيا مع مربع عدد الكم الرئيسي . وبتعبير اخر يمكن القول ان الطاقة اللازمة لازاحة الالكترون من مداره ذي عدد الكم n الى مالانهاية تساوي القيمة

Scanned with CamScanner



**شكل 1-14 : نموذج بور لذرة الهيدروجين**

**الحل** : لغرض كتابة المعادلة (19) بدلالة υ تكون :

$$\upsilon_H = R_H\, c\, (\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2})$$

$$R_H = 109678\ cm^{-1}$$

$$c = 3\times 10^{10}\ cm.sec^{-1}$$

$$\upsilon_H = (109678\ cm^{-1})\ (3\times10^{10}\ cm.sec^{-1})(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{6^2})$$

$$= 3.290\times10^{15}\ sec^{-1}\ (\frac{1}{4} - \frac{1}{36}) \quad = 7.3068 \times 10^{14}\ sec^{-1}$$

$$\lambda = \frac{c}{\upsilon} = \frac{3 \times 10^{10}\ cm.sec^{-1}}{7.3068 \times 10^{14}\ sec^{-1}}$$

$$= 4.103 \times 10^{-9}\ cm$$

$$= 4.103 \times 10^{-7}\ m$$

$$= 410.3\ nm$$



Scanned with CamScanner

اما العدد الموجي ($\bar{\upsilon}$) الذي يرتبط مع التردد بالعلاقة :

$$\upsilon = \bar{\upsilon}\, c$$

فيمكن التعبير بالمعادلة التالية :

$$\bar{\upsilon} = \frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{h^3 c}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad .....(18)$$

يمكننا بسهولة ملاحظة التشابه الكبير بين معادلة ريدبرك انفة الذكر وبين المعادلة الاخيرة (18) اي ان

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^3 c}$$

ولذرة الهيدروجين (Z=1) فان :

$$R_H = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c}$$

حيث $R_H$ هو ثابت ريدبرك ويمكن حسابه بمعرفة القيم (h) ، (c) ، (m) و (e) .

وبذلك يكون

$$\bar{\upsilon}_H = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad .....(19)$$

وللذرات الشبيهة بالهيدروجين :

$$\bar{\upsilon} = RZ^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad .....(20)$$

**مثال** : احسب الطول الموجي للخط الرابع (n=6) في متسلسلة بالمر لذرة الهيدروجين .

Scanned with CamScanner

**مثال :** احسب نصف قطر مدار بور الاول لذرة الهيدروجين (Z=1) .

**الحل :** يمكن حساب نصف قطر مدار بور الاول مباشرة من المعادلة (13) .

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 me^2}$$

بما ان المدار المطلوب حساب نصف قطره هو المدار الاول :

$$\therefore n = 1$$

بالتعويض في قيم الثوابت الاخرى نحصل على :

$$r = \frac{(1)^2(6.6238 \times 10^{-27}\ \text{erg. sec.})^2}{4(3.1416)^2(9.1072 \times 10^{-28}\ \text{g})(4.8032 \times 10^{-10}\ \text{e.s.u})^2} = 0.529 \times 10^{-8}\ \text{cm} = 0.529\ A^{\circ}$$

( 1 انكستروم $(A^{\circ}) = 10^{-8}$ سم)

ويشار الى نصف قطر بور (Bohr's radius) لعدد الكم (n=1) لذرة الهيدروجين فقط ، يشار اليه بالخرف $(a_0)$ .

وبتطبيق نفس العلاقة واعطاء قيم لـ n تساوي 2 , 3 , 4 ,..... يمكننا الحصول على انصاف اقطار المدارات الاخرى لذرة الهيدروجين باتباع القانون $(a_0 n^2)$ وبذلك فان نصف قطر المدار الثاني يساوي :

$$2^2 \times a_0 = 4 \times 0.529 \times 10^{-8}\ \text{cm}$$

ونصف قطر المدار الثالث لذرة الهيدروجين يساوي

$$3^2 \times a_0 = 9 \times 0.529 \times 10^{-8}\ \text{cm}$$

وهكذا يتضح من نظرية بور ان طاقة الالكترون تحدد بعدد الكم (n) .



Scanned with CamScanner

**مثال :** احسب سرعة الالكترون في مدار بور الاول في ذر
الهيدروجين؟

**الحل :**

$$v = \frac{nh}{2\pi mr}$$

بما ان

$$n = 1$$

$$r = a_o = 0.529 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$v = \frac{(1)\ (6.6238 \times 10^{-27} \text{ erg. sec.})}{2(3.1416)(9.1072 \times 10^{-28} \text{ g})(0.529 \times 10^{-8} \text{ cm})}$$

$$= 2.188 \times 10^{8} \text{ cm sec}^{-1}$$

**مثال :** احسب طاقة الالترون في المدارين الاول والثاني في ذر
الهيدروجين ؟

**الحل :**

$$E = \frac{-2\pi^2 me^4}{n^2 h^2}$$

عندما تكون (n=1) فان

$$r = a_o = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2}$$

اي ان

$$\frac{1}{2a_o} = \frac{2\pi^2 me^2}{h^2}$$

Scanned with CamScanner

$$\therefore E_{n=1} = -\frac{e^2}{2a_o} = -\frac{(4.8032 \times 10^{-10}\ \text{e.s.u.})^2}{2(0.529177 \times 10^{-8}\ \text{cm})}$$

$$= -2.17987 \times 10^{-11}\ \text{erg.}$$

يعبر عادة عن الطاقة بوحدات الكترون فولت . ولما كان الارك الواحد يساوي $6.2419 \times 10^{11}$ الكترون فولت (eV) :

$$\therefore E = -(2.17987 \times 10^{-11}\ \text{erg})(6.2419 \times 10^{11})$$

$$= -13.606\ \text{eV}$$

أما طاقة الالكترون في المدار الثاني (n=2) فتساوي :

$$E_{n=2} = -\frac{e^2}{2a_o n^2} = \frac{E_{n=1}}{n^2}$$

$$= -\frac{13.606}{2^2} = -3.4015\ \text{eV}$$

## تحوير نظرية بور

لاقت نظرية بور نجاحا ملحوظا في وصف الذرات الشبيهة لذرة الهيدروجين ولكنها فشلت في تفسير اطياف منظومات ذرية تحتوي على اكثر من الكترون واحد ويضاف الى ذلك ان هناك مشاهدات طيفية لايمكن تفسيرها بنظرية بور البسيطة ، مثلا ، يلاحظ ان بعض خطوط طيف الهيدروجين اذا تعرض لمطياف ذي تحليل عال فانها تظهر كمجموعة من الخطوط الدقيقة والمتقاربة جدا تشير الى انتقالات الكترونية بين مستويات ثانوية ذات فرق صغير جدا في الطاقة ، وكذلك ينقسم بعض هذه الخطوط الى عدد من الخطوط اذا ماوضع مصدر الاشعاع في مجال



Scanned with CamScanner

مغناطيسي قوي وقد عرفت هذه الظاهرة بأسم تأثير زيمان Zeeman effect . وهذه الحقيقة غير قابلة للتطبيق بنظرية بور البسيطة ومع ذل
فقد كان الفيزيائي الالماني سومرفيلد Sommerfeld ، قادرا على انقاذ النظر
البسيطة وقتيا مفترضا امكان تجزئة مستويات الكم الرئيسية ال
مدارات اهليلجية اضافة الى المدار الدائري للالكترون .

وقد فسرت نظرية بور - سومرفيلد تأثير زيمان بشكل جيد . ولك
عجزت ايضا عن تفسير اطياف الذرات المتعددة الالكترونات . كما اخفق
في استنباط الخواص الدورية للعناصر الكيميائية ، وهكذا استبعد
فكرة المدار الاهليجي فيما بعد لتحل محلها نظرية جديدة للحر
الالكترونية مبنية على اساس الميكانيك الموجي . وسنتناول بالشر
والتفصيل لكل مما يلي :

1- نظرية سومرفيلد للمدارات الاهليلجية .
2- تأثير زيمان .
3- تأثير برم الالكترون .

## 1- نظرية سومرفيلد Sommerfeld Theory

ادخل سومرفيلد اول تطوير لنظرية بور عام 1915 باقتراحه مدار
اهليلجية (Elliptical orbits) اضافة الى المدارات الدائرية (rcular orbits)
شكل (1-15) لتفسير التركيب الدقيق لخطوط الطيف (ne Structure)
بدلالة الانتقالات الالكترونية بين المستويات الثانوية . اما الفرق
عملية دوران الالكترون في مدار دائري ودورانه في مدار اهليلجي هو
في الحالة الاولى تتغير فقط زاوية الدوران $\phi$ بينما في الحالة الثا
يتغير كل من زاوية الدوران $\phi$ ونصف قطر المدار r شكل (1-16) وقد او
هذا الاقتراح ضرورة ادخال عدد كم ثانوي يرمز له بالرمز (k) ويسمى
الكم السمتي (Azimuthal quantum number) ويتعين شكل المدار الاهلي
بعدد الكم (n) و (k) وبالاسلوب الاتي :

Scanned with CamScanner

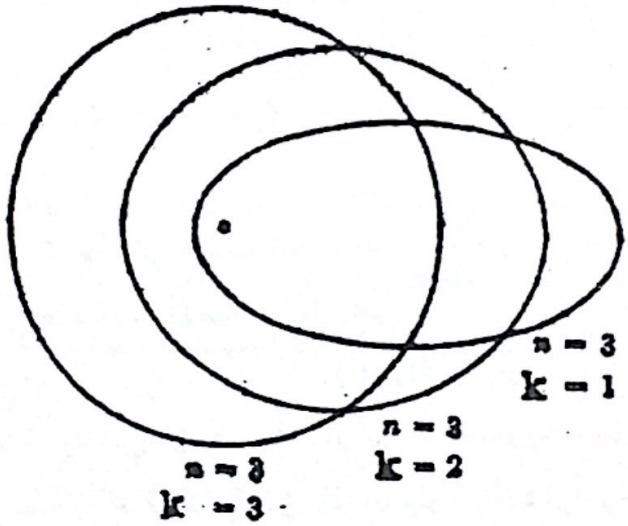
القطر الكبير للشكل الاهليلجي

$$\frac{\text{القطر الكبير للشكل الاهليلجي}}{\text{القطر الصغير للشكل الاهليلجي}} = \frac{n}{k}$$

وقد اثبت سومرفيلد انه لكل قيمة من قيم n تأخذ k قيما صحيحة من 1 الى n ويمثل شكل (15-1) مستوى الطاقة (n=3) ، حيث تأخذ k القيم 3,2,1 وحيث ان قيم k تتحدد بقيم n كالتالي :

$$k = 1,2,3,4, \ldots\ldots\ldots n$$

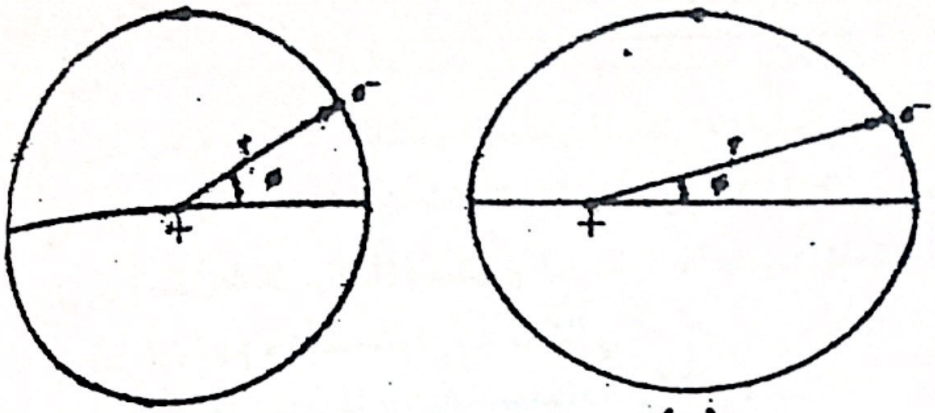
عليه فأن المدار الدائري الشكل عبارة عن حالة خاصة اي عندما يكون (k=n) ولقد استثنيت القيمة صفر لعدد الكم k نظرا لانها تعني تحرك الالكترون ضمن خط مستقيم ماراً بالنواة . ولقد اتضح ان المدارات التي تختلف في عدد الكم k وتتشابه في عدد الكم n تختلف في طاقتها اختلافا قليلاً ، وان انتقال الالكترون من او الى مدارات كهذه يتسبب في تكوين خطوط طيف اضافية .




شكل 15-1 : المدارات الممكنة للالكترون الناتجة من عدد الكم (n=3) .



Scanned with CamScanner



(a) (b)

شكل 1-16 : (a) دوران الالكترون في مدار دائري (b) وفي مدار اهليلج

لقد عجزت نظرية سومرفيلد عن تفسير اطياف الذرات المتعد
الالكترونات كما اخفقت في استنباط الخواص الكيميائية الدور
للعناصر . ولهذا استبعدت فكرة المدار الاهليلجي فيما بعد ، وعليه ن

استعيض عن عدد الكم k بعدد الكم الثانوي( ℓ ) (econdary quantum number)

بحيث يكون (ℓ= k-1) . ويحدد عدد الكم ℓ مدى بيضاوية المدار (ش
المدار) .

ان القيم التي يأخذها عدد الكم الثانوي ℓ تعتمد حسب تحوير سومرف
على عدد الكم الاساسي n وهي :

$$\ell = 0,1,2,3,....(n-1)$$

وهذا يعني ان عدد المدارات المتساوية تقريبا في طاقتها تحدّد بق
العدد n فاذا كان (n=1) يوجد مداراً واحداً فقط من مدارات بو
سومرفيلد وقيمة ℓ فيه تساوي صفر . وعندما يكون (n=2) يوجد مدا
من مدارات بور – سومرفيلد وقيمة ℓ فيها هي 1,0 وهكذا .
كذلك يشار الى الخطوط الدقيقة الممثلة بعدد الكم الثانوي ℓ بتسم
معينة مقابل القيم المختلفة لـ ℓ وهي :-



Scanned with CamScanner

عندما (0 = ℓ) يدعى المستوى الثانوي s(Sub orbit)

عندما (1 = ℓ) يدعى المستوى الثانوي p .

عندما (2 = ℓ) يدعى المستوى الثانوي d .

عندما (3 = ℓ) يدعى المستوى الثانوي f .

وقد جاءت هذه الاحرف من الكلمات sharp (حاد) principal (رئيسي) ، diffuse (منتشر) ، fundamental (اساسي)

يمكننا الان ان نتصور مستوى الطاقة الرئيسي في نظرية بور وقد انقسم الى مستويات طاقة ثانوية متقاربة جدا .

## 2- تأثير زيمان Zeeman effect

ان ظهور خطوط الطيف الاخرى عند وضع الذرات الباعثة للاشعاع ضمن مجال مغناطيسي قوي تعرف بظاهرة زيمان . ولأجل تفسير هذا الانفصام في مستويات الطاقة ادخل عدد كم ثالث يصف الاتجاه الذي يأخذه المستوى الثانوي (Sub orbit) بالنسبة لاتجاه المجال المغناطيسي الخارجي وبذلك فهو لايؤثر على حجم او شكل الذرة وانما على توجيه وتنظيم المستويات الثانوية في فضاء الذرة . وقد سمي عدد الكم هذا بعدد الكم المغناطيسي (magnetic quantum number) ويرمز له بالرمز $m_\ell$

وتعتمد القيم التي يأخذها m على قيم عدد الكم الثانوي ℓ ، حيث ان لكل قيمة من ℓ يأخذ $m_\ell$ جميع القيم العددية الصحيحة التالية بما في ذلك الصفر :

$$(+\ell) , \ldots\ldots\ldots 2 , 1 , 0 , \ldots\ldots , (\ell+1) , (-\ell)$$

فاذا كانت قيمة (0 =ℓ) فأن قيم ($m_\ell$ =0) ايضا . واذا كانت قيمة (1= ℓ) فأن قيم $m_\ell$ هي (+1 , 0 , -1) . اما اذا كانت قيم (2+) فأن قيم التي يأخذها m هي (+2 , 1 , 0 , 1 , 2) وهكذا .

ويمكن القول كذلك ان عدد القيم التي يأخذها $m_\ell$ تساوي (1+ 2ℓ) وهكذا

Scanned with CamScanner

فان قيم اعداد الكم الثلاث تحدد بصورة مبسطة المستوى الثانوي للالكترون .

## 3- تأثير برم الالكترون

يؤثر المجال المغناطيسي الخارجي علي حركة الالكترون في اوربيتال (orbital) بما يودي لحركة برمية حول محوره بأتجاهين شكل (17-1) . ان ظاهرة البرم الالكتروني هذه استخدمت كتفسير جيد لوجود بعض خطوط الطيف المزدوجة في اطياف الفلزات القلوية ، ويتطلب هذا استخدام عدد كم رابع اطلق عليه عدد كم البرم (Spin quanum number) واعطي الرمز ($m_s$) . ويمكن وصف برم الالكترون بالاستناد الى القيم التي يأخذها عدد كم البرم $m_s$ وهذه القيم هي $+\frac{1}{2}$ أو $-\frac{1}{2}$ .

ان ذلك يعني ان للالكترون عزما مغناطيسيا كما انه من الممكن لطاقة الالكترون مهما كان مستواها ان تنفصم الى طاقتين مختلفتين قليلا وذلك اعتمادا على اتجاه عزم الالكترون ، او بعبارة اخرى اعتمادا على اتجاه دوران الالكترون حول نفسه وبذلك امكن تفسير ظهور الخطوط المزدوجة في اطياف العناصر الذي يصاحب برم الالكترون فيمثل بالمقدار ($m_s \cdot \frac{h}{2\pi}$) اي انه سيتحدد بالقيمتين ($+\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$) عندما تكون الحركة البرمية للالكترون معززة للمجال المغناطيسي الخارجي او ان تكون ($-\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$) عندما تكون الحركة البرمية للالكترون معاكسة لاتجاه المجال المغناطيسي الخارجي . وهكذا يلاحظ الان ضرورة استخدام اربعة اعداد كم لوصف طاقة الالكترون وقد حددت معادلة شرودنكر التي سيأتي ذكرها لاحقا ، القيم التي تأخذها اعداد الكم الاربعة هذه وهي :

Scanned with CamScanner

## 1- عدد الكم الرئيسي (n) Principal Quantum Number

وهو يحدد الطاقة الكلية للغلاف الرئيسي الذي يدور فيه الالكترون وبعد هذا الغلاف عن النواة ويتخذ الاعداد الصحيحة (1,2,3,4.....∞) وبذلك فان الغلاف الرئيسي الداخلي القريب من النواة في اي ذرة يمتلك عدد كم رئيسي مساويا الى 1 ، والذي يليه يمتلك عدد كم رئيسي مساويا الى 2 وهكذا . وقد استعملت بعض الاحرف الموازية لهذه الارقام والتي يمكن ان يستدل منها على رقم الغلاف مثل استخدام الحرف (K) للاستدلال على الغلاف الرئيسي الاول ، والحرف (L) للغلاف الرئيسي الثاني والحرف (M) للغلاف الرئيسي الثالث وهكذا .

ان عدد الالكترونات التي تمتلك نفس عدد الكم الرئيسي في الذرة محدد ويتمثل بقيمة المقدار ($2n^2$) حيث n هو عدد الكم الرئيسي وبذلك يكون :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| عدد الكم الرئيسي (n) | 1 | 2 | 3 | 4 |
| الاحرف المعّبرة | K | L | M | N |
| العدد الاقصى للالكترونات | 2 | 8 | 18 | 32 |

## 2- عدد الكم الثانوي (ℓ) Secondary quantum number

وهو يحدد شكل الاغلفة الثانوية المتواجدة ضمن الغلاف الرئيسي الواحد ولهذا سمي هذا العدد ايضا بعدد الكم الشكلي للغلاف الثانوي

ويتخذ القيم :

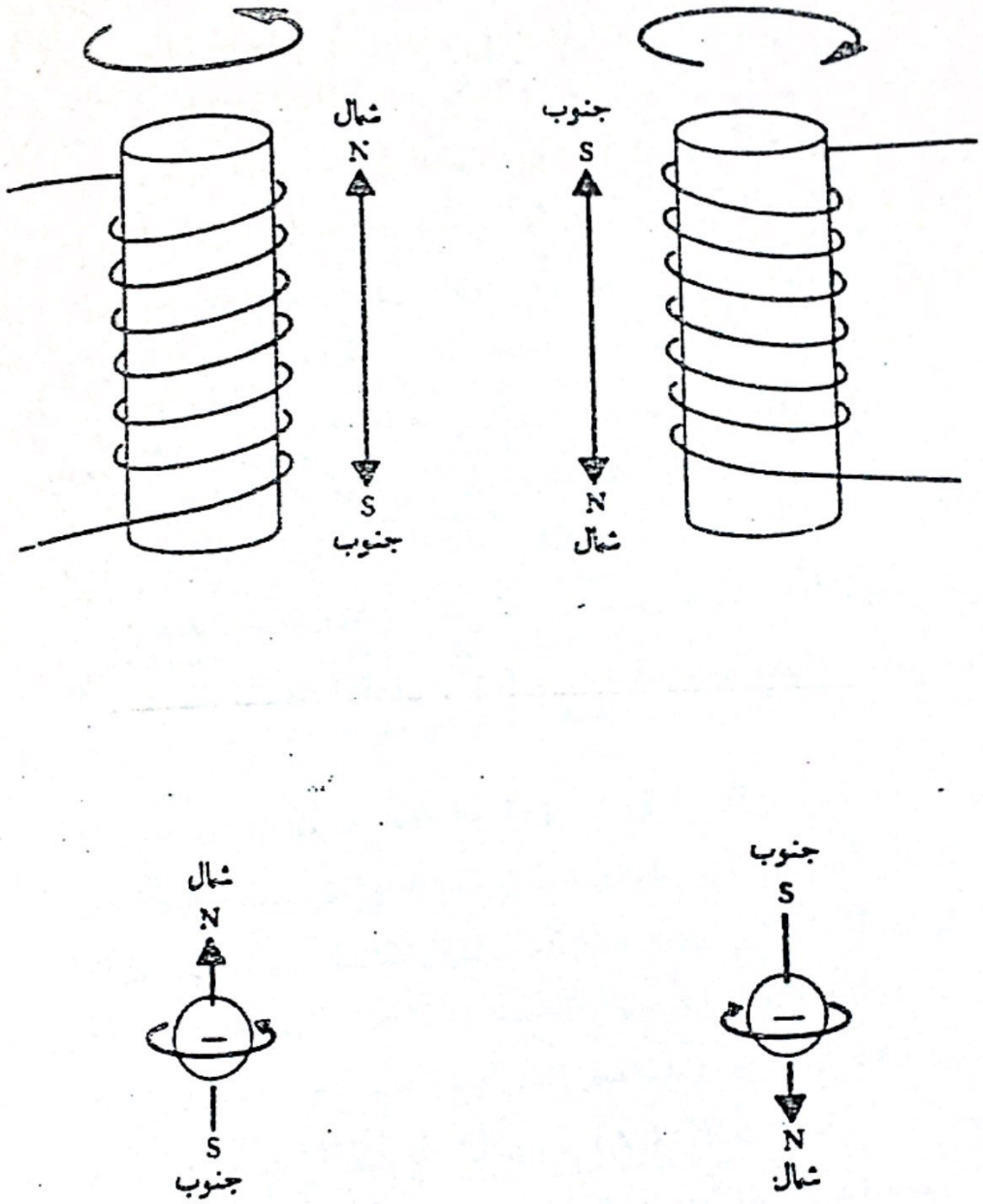
$$\ell = 0,1,2,3,\ldots\ldots, (n-1)$$

لكل قيمة من n .

ويمكن استخراج قيمة الزخم الزاوي للالكترون في مستوى ثانوي معين بدلالة عدد الكم الثانوي من العلاقة التالية :

$$\text{angular momentum} = \sqrt{\ell(\ell+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$$

Scanned with CamScanner




شكل 1-17 : بزم الالكترون في المجال المغناطيسي

ويتضح من ذلك ان المستوى الثانوي S الذي قيمة ℓ له تساوي صفر، سيكون الزخم الزاوي له مساويا الي صفر ايضا . ويجب التأكيد على ان الالكترون في هذه الحالة لايكون في حالة السكون وان القيمة صفر تعني احتمالية تحركه في الاتجاه المضاد بحيث تكون محصلة الزخم الزاوي مساوية الي صفر .

Scanned with CamScanner

اما بالنسبة الى الغلاف الثانوي الذي تكون فيه قيمة (ℓ=1) فان الزخم الزاوي له سيكون مساويا الى $(\sqrt{2} \cdot \frac{h}{2\pi})$ .

## 3- عدد الكم المغناطيسي $(m_\ell)$

**Magnetic quantum number**

وهو يحدد اتجاه الاوربيتال نحو المجال المغناطيسي الخارجي ويعتمد في قيمه على عدد الكم الثانوي ℓ فيتخذ القيم :

$$(+\ell) \ , \ldots\ldots 2 \ , 1 , 0 , (-\ell+1) \ , (-\ell)$$

اما الزخم الزاوي للالكترون في اوربيتال معين فيمكن استخراجه بدلالة عدد الكم المغناطيسي من العلاقة :

$$m_\ell \cdot \frac{h}{2\pi}$$

فاذا كانت قيمة (ℓ =1) ، الغلاف الثانوي P ، يكون لـ ℓ m القيم , 0 , 1+) (1- اي ان هناك قيم للزخم الزاوي بدلالة ℓ m وهي :

$$(+1) \cdot \frac{h}{2\pi} \ , (0) \cdot \frac{h}{2\pi} \ , (-1) \cdot \frac{h}{2\pi}$$

وتمثل هذه الاعداد مكونات الزخم الزاوي في اتجاه المجال المغناطيسي ويمكن توضيحها بالشكل (1-18) .

اما اذا كانت قيمة (ℓ = 2) ، الغلاف الثانوي d ، فيكون الزخم الزاوي بدلالة ℓ مساويا الى $(\sqrt{6} \cdot \frac{h}{2\pi})$ وتكون قيم $m_\ell$ (2- , 1- , 0 , 1+ , 2+) وان اعلى قيمة للزخم الزاوي بدلالة ℓm هي $(2+ \cdot \frac{h}{2\pi})$ وأوطأها هي $(2- \cdot \frac{h}{2\pi})$ بالاضافة الى المكونات الثلاثة الاخرى . وبذلك فان هناك خمسة اتجاهات

Scanned with CamScanner

أما $m_s$ فيمكن ان تكون له قيمتان هما $+\frac{1}{2}$ او $-\frac{1}{2}$ . وهذا يعني امكانية وجود الكترونين في هذا المستوى .

وفي مستوى الطاقة الثاني $n = 2$

لذلك $\ell = 0 , 1$

عندما يكون $\ell = 0$

فأن $m\ell = 0$

و $m_s = \pm \frac{1}{2}$

∴ يحتمل وجود الكترونين

وعندما يكون $\ell = 1$

فأن $m_\ell = +1 , 0 , -1$

وفي كل حالة يكون $m_s$ مساويا الى $+\frac{1}{2}$ او $-\frac{1}{2}$ عندئذ يمكن وجود (6) الكترونات وبالتالي يصبح عدد الكترونات المستوى الثاني (8) الكترونات. وبطريقة مماثلة يمكن ان نجد (18) الكترونا في مستوى الطاقة الثالث و (32) الكترونا في المستوى الرابع .... الخ . كما مبين في الجدول (1-1) .

يتضح من الجدول اعلاه ان النهاية العظمى لعدد الكترونات كل غلاف ثانوي من نوع s , p , d أو f هي (2) , (6) , (10) و (14) الكترونا على التوالي بغض النظر عن الغلاف الرئيسي . لذا يمكن ان نستنتج بأن هذه الالكترونات تنتظم في الاغلفة الرئيسية كالتالي :-



Scanned with CamScanner

للغلاف الثانوي d نحو المجال المغناطيسي الخارجي أما اقل الاوربيتالات طاقة بين هذه الاوربيتالات الخمسة هو الذي يكون باتجاه المجال المغناطيسي الخارجي ($m_\ell = +2$) واكثرهم طاقة هو ($m_\ell = -2$) الشكل (18-1)

## 4- عدد كم البرم ($m_s$) Spin quantum number

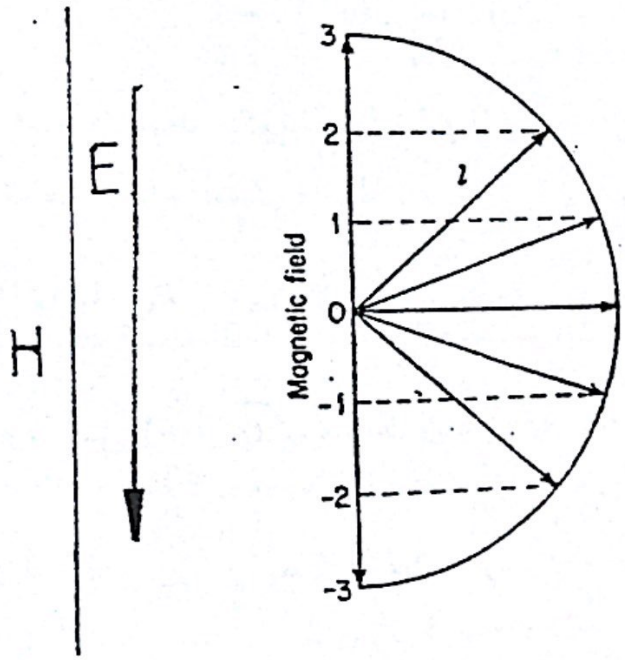
وهو يحدد اتجاه دوران الالكترون حول نفسه وقد سبق ان تناولنا بالشرح القيم التي يتخذها وكذلك الزخم الزاوي للالكترون بدلالة عدد كم البرم .

ان اعداد الكم الاربعة $n, \ell, m_\ell, m_s$ تعطي عدد الالكترونات التي يمكن ان تنتظم في كل مستوى طاقة .

ففي المستوى الطاقة الاول $n = 1$

لذلك فان $\ell = 0$

و $m_\ell = 0$




**شكل 18-1 :** اتجاه الاوربيتالات عند توفر مجال مغناطيسي خارجي (H)

Scanned with CamScanner

| | |
|---|---|
| في الغلاف K (او n=1) | $1s^2$ |
| في الغلاف L (او n=2) | $2s^2\ 2p^2$ |
| في الغلاف M (او n=3) | $3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}$ |
| في الغلاف N (او n=4) | $4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 4f^{14}$ |
| في الغلاف O (او n=5) | $5s^2\ 5p^6\ 5d^{10}\ 5f^{14}\ 5g^{18}$ |

جدول 1-1 : توزيع الالكترونات بين مستويات الكم

| الغلاف الرئيسي | n | ℓ | $m_ℓ$ | عدد الالكترونات الموزعة | المجموع |
|---|---|---|---|---|---|
| K | 1 | 0(s) | 0 | 2 | 2 |
| L | 2 | 0(s) | 0 | 2 | 8 |
| | | 1(p) | +1, 0 , -1 | 6 | |
| M | 3 | 0(s) | 0 | 2 | 18 |
| | | 1(p) | +1 , 0 ; -1 | 6 | |
| | | 2(d) | +2,+1,0,-1,-2 | 10 | |
| N | 4 | 0(s) | 0 | 2 | 32 |
| | | 1(p) | +1,0,-1 | 6 | |
| | | 2(d) | +2,+1,0,-1,-2 | 10 | |
| | | 3(f) | +3,+2,+1,0,-1,-2,-3 | 14 | |
| O | 5 | 0(s) | 0 | 2 | 50 |
| | | 1(p) | +1,0,-1 | 6 | |
| | | 2(d) | +2,+1,0,-1,-2 | 10 | |
| | | 3(f) | +3,+2,+1,0,-1,-2,-3 | 14 | |
| | | 4(g) | +4,+3,+2,+1,0,-1,-2,-3,-4 | 18 | |

Scanned with CamScanner