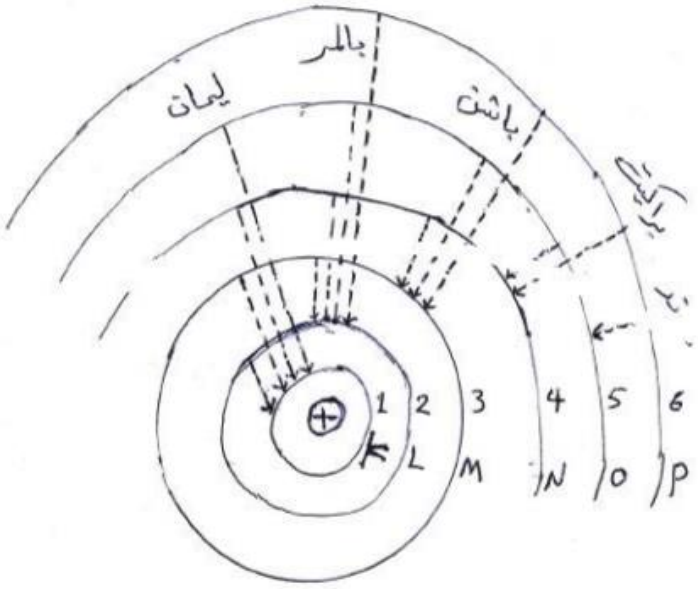


شكل يوضح المستويات الطيفية الخمس لطيف ذرة الهيدروجين.

نظرية رذرفورد: Rutherford theory

كان رذرفورد قد قام بعدة تجارب على سلوك اشعة الفا عند سقوطها على رقائق من الذهب بسمك 10^{-6} م واقترح استنادا إلى النتائج التي حصل عليها ما يأتي:

١- تتكون الذرة من نواة متناهية في الصغر وفي الدقة (نصف قطرها بحدود 10^{-12} سم).
٢- تحوي هذه النواة كل الشحنة الموجبة للذرة ومعظم كتلة الذرة.
٣- نصف قطر الذرة بحدود 10^{-8} سم تدور الالكترونات بسرعة فائقة حول النواة.
٤- شبّه روذرفورد دوران الالكترونات حول النواة بحركة الافلاك حول الشمس.
٥- استقرار هذا التركيب (النظام) يأتي القوة الطاردة المركزية الناتجة عن الحركة الدائرية للالكترونات تساوي في المقدار وتضاد في الاتجاه قوة الجذب الكهروستاتيكي بين النواة الموجبة والالكترونات السالبة.

لكن بتطبيق القوانين الكلاسيكية للكهرومغناطيسية يتبين أن حركة دقائق مشحونة (الالكترونات) حول دقائق تعاكسها في الشحنة (النواة) بتعجيل معين يؤدي الى انبعاث طاقة وبأن دوران الالكترونات حول النواة سيؤدي الى انبعاث طاقة وهذا سيؤدي الى انخفاض طاقة الالكترونات وانخفاض سرعتها وبالنتيجة تضطر هذه الالكترونات الى الانتقال الى مستويات طاقة أوطأ مما كانت عليه وكلما استمرت هذه الحركة سوف تفقد الالكترونات جزء من طاقتها

الالكترونات وانخفاض سرعتها وبالنتيجة تضطر هذه الالكترونات الى الانتقال الى مستويات طاقة أوطأ مما كانت عليه وكلما استمرت هذه الحركة سوف تفقد الالكترونات جزء من طاقتها
وتقترب من النواة وبذلك تصبح هذه الحركة للالكترونات ليست مقتصرة على مدار ثابت

وانما يصبح المدار حلزوني Spiral إلى أن تسقط الالكترونات في النواة عند النهاية . ولهذا السبب فشل رذرفورد في تفسير البناء الذري أو تركيب الذرة .

نظرية بور : Bohr theory

لما كانت نظرية الكم لاتعترف بفقدان وامتصاص الطاقة بصوره مستمرة بل على هيأة كمّات محدده (منفصلة) فقد قام العالم بور 1913 بأعطاء صوره ديناميكية عن الذرة مستخدماً مفاهيم نظرية الكم الحديثة .

اقترح بور مايأتي :

١- الالكترون لايشع طاقته باستمرار أي لايتخذ الالكترون مساراً حلزونياً حول النواة وهذا يعني وجود حالات ، ومسارات ثابتة في الذرة تثبت فيها طاقة الالكترون .

٢- بوجود هذه الحالات الثابتة فأن الطاقة تنبعث من الذرة فقط عند انتقال الالكترون من احدى هذه الحالات الى أخرى أقل طاقة وبذلك تكون الطاقة المنبعثة لهذه العملية هي

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

وتنشأ مجموعات الخطوط الطيفية من الاجتمالات المتوقعة من انتقال الالكترون في الذرة .

أما فرضيات نظرية بور فهي :

١- تدور الالكترونات بمدارات دائرية حول النواة

٢- لكل مدار من هذه المدارات نصف قطر محدد

٣- لكل مدار طاقة محددة تختلف عن طاقة المدارات الاخرى .

٤- من العدد اللانهائي المحتمل للمدارات يدور الإلكترون فقط في تلك المدارات التي تتميز بأن الزخم الزاوي للإلكترون angular momentum يساوي مضاعف صحيح للمقدار $\frac{h}{2\pi}$ أي أن:

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

حيث: n عدد صحيح يمثل رقم المدار وتسمى n عدد الكم.

الزخم الزاوي = mVr

h ثابت بلانك، π النسبة الثابتة

r نصف المدار، m كتلة الإلكترون، V سرعة الإلكترون.

٥- تفقد الذرة أو تكتسب الطاقة بكميات محددة عندما ينتقل الإلكترون من مستوى طاقة محدد إلى مستوى آخر محدد. أي أن الإلكترون إما أن يقفز من مدار أعلى إلى مدار أقل فعندما يمتص الإلكترون h الذي وهو موجود في n - يعطي له: يصل إلى مدار داخلي (مدار) أقل فرق الطاقة أعلى، وبالعكس فالفرق بين طاقة المدارين يمثل طاقة امتصاص، وطاقة انبعاث أيضاً

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

لقد توصل العالم بور لحساب نصف المسار (المدار) للإلكترون وطاقة الإلكترون في ذرة H والذرات الشبيهة، وكذلك حساب ثابت رايدبيرغ، وذلك من القوانين الآتية:

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

n رقم المدار، h ثابت بلانك

π النسبة الثابتة

m كتلة الإلكترون $= 9.1\times10^{-31}$ kg

e شحنة الإلكترون $= 1.6\times10^{-19}$

Z العدد الذري، r نصف قطر المدار.

٤- من العدد اللانهائي المحتمل للمدارات يدور الإلكترون فقط في تلك المدارات التي تتميز بأن الزخم الزاوي للإلكترون angular momentum يساوي مضاعف صحيح للمقدار $\frac{h}{2\pi}$ أي أن:

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

حيث: n عدد صحيح يمثل رقم المدار وتسمى n عدد الكم.

الزخم الزاوي = mVr

h ثابت بلانك، π النسبة الثابتة

r نصف المدار، m كتلة الإلكترون، V سرعة الإلكترون.

٥- تفقد الذرة أو تكتسب الطاقة بكميات محددة عندما ينتقل الإلكترون من مستوى طاقة محدد إلى مستوى آخر أي من مدار إلى مدار آخر.

فعندما يمتص الإلكترون h الذي وهو موجود في n- يسطع أنه: صعد إلى مدار داخلي (مدار) ذو طاقة أعلى، وبالعكس فالفرق بين طاقة المدارين تمثل طاقة امتصاص أو طاقة انبعاث أي أن

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

لقد توصل العالم بور لحساب نصف المسار (المدار) للإلكترون وطاقة الإلكترون في ذرة H والذرات الشبيهة وكذلك حساب ثابت رايدبيرغ وذلك من القوانين الآتية:

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

n رقم المدار، h ثابت بلانك

π النسبة الثابتة

m كتلة الإلكترون $= 9.1\times10^{-31}$ kg

e شحنة الإلكترون $= 1.6\times10^{-19}$

Z العدد الذري، r نصف قطر المدار.

$$r = n^2 \frac{n}{4\pi^2 me^2 \times 1} = n^2 a_0 \qquad Z=1 \text{ for H atom}$$

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} = 0.529 \times 10^{-8}\ cm = 0.529\ A^\circ$$

$\therefore\ r = n^2 a_0$ for H atom.

$$r = \frac{n^2 a_0}{Z}$$ للذرات الشبيهة بـ H

أما حساب طاقة الإلكترون في مدار معين فتكون كما يأتي

$$E_p = -\frac{Ze^2}{r} \quad ، \quad E_K = \frac{1}{2}mV^2$$

تمثل: E_K الطاقة الحركية للإلكترون في مدار معين.

" " E_p = الكامنة " " " .

$$E_T = \frac{-Ze^2}{r} + \frac{mV^2}{2}$$ تمثل E_T الطاقة الكلية للإلكترون في مدار معين

وبالتعويض عن سرعة الإلكترون V وكتلة الإلكترون m تصبح طاقة الإلكترون الكلية في مدار معين n بالشكل الآتي:

$$E_n = \frac{-2\pi^2 me^4 Z^2}{n^2 h^2}$$ E_n طاقة الإلكترون في مدار معين n

وعندما ينتقل الإلكترون من مدار خارجي n_2 إلى مدار داخلي n_1 فإن الطاقة المنبعثة E تحسب بالشكل الآتي:

$$E = E_{n_2} - E_{n_1} = \frac{2\pi^2 me^4 Z^2}{h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$E = h\nu$: ولما كانت

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

$\nu = \bar{\nu} c$: ولما كان

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

$$\therefore \boxed{\bar{\nu} = R Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)}$$

حيث $\bar{\nu}$ العدد الموجي ويمثل طاقة الإلكترون بوحدة cm^{-1} في مدار معين.

R ثابت رايدبيرج ، Z العدد الذري للذرة.

إذ عمليات انبعاث خطوط الطيف في ذرة H في السلسلات هي عبارة عن مرور ت الطاقة ت حالة الاستقرار ground state لذرة H حيث $n = 1$ وإذا سلط ضوء أبيض مثلاً سوف ينتقل هذا الإلكترون إلى مستوى طاقة أعلى نتيجة امتصاص الطاقة.

Example :- Calculate the first five Bohr radii for Hydrogen atom?

Solution: $r = n^2 a_0$

1- $n=1 \therefore r = 1^2 \times 0.529 = 0.529\ A^\circ$

2- $n=2 \therefore r = 2^2 \times 0.529 = 2.116\ A^\circ$

3- $n=3 \therefore r = 3^2 \times 0.529 = 4.761\ A^\circ$

أكمل الحل علماً $n = 4$ ، $n = 5$

Example :- Calculate the five lowest energy levels of the Hydrogen atom (in erg units)

Solution :-

$$E_n = \frac{-2\pi^2 m e^4 Z^2}{n^2 h^2}$$

1- $n=1$ $\therefore E_1 = \frac{-2(3.14)^2 \times 9.1\times10^{-31} \times (1.6\times10^{-19})^4 \times 1^2}{1^2 \times (6.62\times10^{-27})^2}$

$$E_1 = \frac{-1.176 \times 10^{-107}}{43.82 \times 10^{-54}}$$

$$E_1 = -26.83 \times 10^{-53} \text{ erg.}$$

2- $n=2$ $\therefore E_2 = \frac{-2(3.14)^2 \times 9.1\times10^{-31} \times (1.6\times10^{-19})^4 \times 1^2}{2^2 \times (6.62\times10^{-27})^2}$

3- $n=3$
4- $n=4$
5- $n=5$

} . أكمل الحل

Example :- Calculate the wave number $\bar{\nu}$ of photon of light will excited on electron from $n=1$ to $n=4$ energy levels of H atom ?

Solution: $\bar{\nu} = RZ^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$

for H atom $Z = 1$

$\therefore \bar{\nu} = 109677 \times 1^2\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{4^2}\right)$

$= 109677\left(\frac{1}{1} - \frac{1}{16}\right)$

$= 109677 \times 0.9375$

$= 102822.187 \text{ cm}^{-1}$

Example: Calculate the wave number and the frequency of the first lyman transition?

$\bar{\nu} = RZ^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$

$= 109677 \times 1^2\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right)$

$= 109677 \times 0.75$

$= 82257.75 \text{ cm}^{-1}$

$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = \frac{1}{82257.75} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}$

$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{10}}{1.2 \times 10^{-5}} = 2.5 \times 10^{15} \text{ Hz}$

Example: Calculate the ionization energy of the He^+ when $n_1 = 1$, $n_2 = \infty$

Solution:

$$\bar{\upsilon} = R Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$= 109677 \times 2^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2}\right)$$

$$= 438708 \,(1 - 0)$$

$$= 438708 \ cm^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\upsilon}} = \frac{1}{438708} = 2.28 \times 10^{-6} \ cm$$

$$\upsilon = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{10}}{2.28 \times 10^{-6}} = 1.31579 \times 10^{16}$$

$$\upsilon = 131579 \times 10^{11} \ Hz$$

$$E = h\upsilon = 6.62 \times 10^{-27} \times 131579 \times 10^{11}$$

$$E = 871053 \times 10^{-16} \ erg.$$

ow $E = hc\bar{\upsilon} = 6.62 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10} \times 438708$

$$E = 8712740.8 \times 10^{-17} \ erg.$$

$$= 871274.08 \times 10^{-16} \ erg.$$

Example: what is the radius of the first Bohr orbit for He^+? $Z=2$

Solution: $r = \frac{n^2 a_0}{Z} = \frac{1 \times 0.529}{2}$

$r = 0.2645\ A^\circ$

نظرية بور المطوّرة:

رغم النجاح الذي حققته نظرية بور في حساب تردد الخطوط في طيف ذرة H والذرات الشبيهة إلّا أن النظرية لاقت بعض الصعوبات وكان أولها تفسير ظاهرة التراكيب الدقيقة fine structures في طيف الخطي للذرات الشبيهة بذرة H فقد تبيّن عند استخدام أجهزة طيفية أكثر تطوراً وأكثر دقة ولها قدرة عالية في تحليل خطوط الطيف (طيف الانبعاث) لذرة H، أن خطوط الطيف الذي التي فسرتها نظرية بور ليست خطوطاً مفردة بل يتكون خط الطيف الواحد من مجموعة خطوط دقيقة ومتقاربة وهذا يعني أن الخط الرئيسي أو عدد الكم الرئيسي principle quantum number (n)

principle عدد الكم الرئيسي هو عبارة عن مجموعة خطوط ثانوية quantum number (n)
أي أن مستوى الطاقة الرئيسي n هو عبارة عن مستويات ثانوية من الطاقة وهذا يدل على أن الإلكترون ينتقل مابين هذه الخطوط المتقاربة بالطاقة، كما لوحظ عند وضع الذرات في مجال مغناطيسي إنفصال هذه الخطوط بعضها عن البعض الآخر أي تنفصل خطوط طيف الانبعاث الواحد عن الآخر وتؤلف بمجموع أخرى وهذا يعرف

بتأثير زيمان Zeeman effect.
إن هذه النتائج تتناقض ونظرية بور التي حددت الانتقالات الالكترونية وجعلتها محصورة مابين $n_1, n_2, n_3 \ldots$
أي مابين الأغلفة الرئيسة أو مستويات الطاقة الرئيسة وبالنتيجة حددت زخم الالكترون.
لذلك سنتناول دراسة الظواهر الآتية التي تمثل نظرية بور المطورة:

١- التراكيب الدقيقة ونظرية زومرفلد Sommerfeld
٢- تأثير زيمان Zeeman effect
٣- تأثير برم الالكترون electron spin effect

١- التراكيب الدقيقة ونظرية زومرفلد

فسر زومرفلد التراكيب الدقيقة في طيف الانبعاث لذرة H على أن الالكترون لا يدور في مدارات دائرية فقط بل يدور في مدارات اهليلجية elliptical أيضاً.
والفرق بين عملية دوران الالكترون في مدار دائري ودورانه في مدار اهليلجي هو أنه في الحالة الأولى تتغير زاوية الدوران ϕ فقط ولا يتغير نصف القطر r بينما في الحالة الثانية تتغير ϕ و r

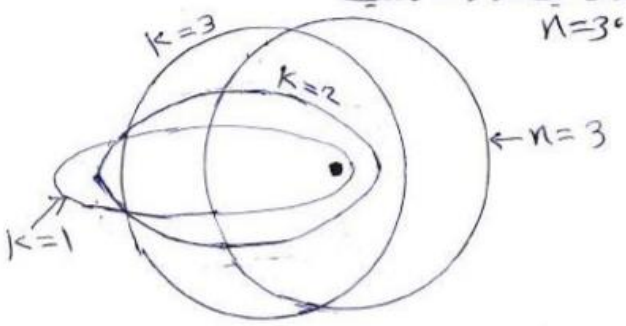
وبذلك تتحدد طاقة الالكترون أو يتحدد زخم الزاوي
يعرفين كم هما: عدد الكم الرئيسي (n) principle quan. no.
وعدد الكم السمتي (K) azimuthal quan. no.

وقد أثبت زومرفلد أن لكل قيمة من قيم n تأخذ K عدد مساوي لها من القيم الصحيحة من 1 إلى n

$(K=1 \rightarrow n)$ فعندما $n=3$ ∴ $K=1, 2, 3$

وعليه فإن المدار الدائري هو عندما $K=n$. أي هناك 3 إحتمالات :- الأول : دوران الالكترون في مدار دائري $K=3$ و $n=3$

الثاني : دوران الالكترون في مدار اهليلجي $K=2$ ، $n=3$. الثالث : دوران الالكترون في مدار اهليلجي $n=3$، $K=1$



المدارات الدائرية والاهليلجية عند $n=3$

إذ يمكننا أن نتصور مستوى الطاقة الرئيسي في نظرية بور وقد إنقسم إلى مستويات ثانوية وأو sublevels متقاربة جداً في طاقتها مما يفسر ظاهرة التراكيب (الخطوط) الدقيقة في الطيف الخطي لذرة H والذرات الشبيهة مثل He^+ ولكنها فشلت في تفسير أو تحليل خطوط طيف الانبعاث الخطي للذرات الحاوية على عدد كبير من الالكترونات لذلك أستعيض عن عدد الكم الرئيسي K بعدد كم آخر هو عدد الكم الثانوي ℓ وكل قيمة من n يأخذ ℓ القيم من صفر (٥) الى $(n-1)$. أي ٥، ١، ٢، ٣ ـــ $(n-1)$.

* لا يمكن أن تأخذ K المقدار صفر أي أن $n \neq$ صفر وهذا يعني أن حركة الالكترون تكون خط مستقيم يمر بالنواة وهذا غير ممكن.

٢- تأثير زيمان:

الصعوبة الثانية التي واجهتها نظرية بور هي حدوث ثمة إنقسام آخر لخطوط الطيف الذري (الطيف الخطي) عند وضع غاز الهيدروجين في مجال مغناطيسي أي عند تسليط مجال مغناطيسي على خطوط الطيف سوف تنفصل الخطوط بعضها عن البعض الآخر وهذا يعني أن المستويات الثانوية تنفصل إلى مستويات أكثر دقة ولذلك أدخل العالم زيمان عدد كم ثالث هو عدد الكم المغناطيسي m أو m_l Magnatic

quan. no. وهو العدد الذي يحدد مستوى الحدار الذي يدور فيه الإلكترون نسبة إلى اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي. وقد وجد أن قيمة m تعتمد على قيمة عدد الكم الثانوي l.

عدد قيم $m = 2l+1$ وأن: $m = +l \cdots 0 \cdots -l$

when $n=1$ $\quad l = n-1 = 1-1 = 0$

$m = +l \cdots 0 \cdots -l = +0 \cdots 0 \cdots -0$

$\therefore m = 0$

when $n=2$ $\quad l = 0 \longrightarrow n-1$

$l = 0 \longrightarrow 2-1$

$l = 0 \longrightarrow 1$

$l = 0, 1$

when $l=0 \Longrightarrow m=0$

when $l=1 \Longrightarrow m = +l \cdots 0 \cdots -l$

$m = +1, 0, -1$

when $n=3$ $\quad \ell = 0 \longrightarrow n-1$

$= 0 \longrightarrow 3-1$

$= 0 \longrightarrow 2$

$= 0, 1, 2$

when $\ell = 0 \Longrightarrow m = 0$

$\ell = 1 \Longrightarrow m = +1, 0, -1$

$\ell = 2 \Longrightarrow m = +\ell - 0 \cdots -\ell$

$m = +2, +1, 0, -1, -2$

لأن عدد قيم $m = 2\ell + 1 = 2 \times 2 + 1 = 5$ قيم عندما $\ell = 2$

٧- تأثير برم الالكترون Electron Spin effect

فسّر العالمان كود شميدت وأهلنبك (1925)
الخطوط المزدوجة double line في طيف الانبعاث
لذرات العناصر القلوية alkali metals بأنه إضافة
الى الحركة المدارية للالكترون حول النواة فأنه يبرم حول
محوره أيضاً وينتج عن كل من هاتين الحركتين
مجال مغناطيسي، وهناك احتمالان فقط:

أ- المجال المغناطيسي الناتج عن برم الالكترون يعزز المجال
الناتج عن حركته المدارية.

ب- المجال المغناطيسي الناتج عن برم الالكترون يضعف
المجال الناتج عن حركته المدارية.

وحركة برم الالكترون حول محوره زخم زاوي يمثله
المقدار $m_s \cdot \frac{h}{2\pi}$ حيث m_s هو عدد كم البرم
Spin quantum No. الذي يأخذ القيمتين $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

∴ قيمة الزخم $= \pm \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$