

الفصل الثاني : الذرات ونموذج بور

د. عجل ها شم

* تم تقديم مفهوم الذرة بواسطة جوت دالتون عام ١٨٠٣ لتوضيح التركيب الكيميائي للعناصر المكونة مركبات.

* حصلت فكرة دالتون على مزيد من التأكيد عندما تم تطوير النظرية الحركية لتوضيح سلوك الغازات. ومع ذلك أصبح الفهم الحقيقي لبنية الذرة ممكنًا بعد اكتشاف الإلكترون بواسطة تومسون عام ١٨٩٧ وأدراك أن جميع الذرات تحتوي على الإلكترونات هي أن الإلكترون عبارة عن جسيم حالي الشحنة وله كتلة صغيرة جدًا مقارنة بكتلة الذرة. * ولذلك يجب أن تحتوي الذرة أيضًا على مادة موجبة الشحنة متعادلة الشحنة مع الشحنة سالبة للإلكترونات. * لذلك يجب أن تكون الذرة بأكملها تقريبًا متعادلة الشحنة.

* اقترح تومسون نموذجًا للذرة (بودنغ البرقوق) ^{ملون المحو} (Plum-pudding) والتي يوصفها تكون الإلكترونات موزعة في كرة موجبة الشحنة متعادلة الشحنة مع الشحنة سالبة للإلكترونات. الذرة ككل متعادلة الشحنة.

تجربة تشتت الفا

* من أجل اختبار نموذج تومسون، أجرى رذرفورد ومارسدن التجربة لثابتية عام ١٩٠٨ تحت إشراف رذرفورد. تم موازنة جسيمات الفا (جسيمات موجبة) من مصدر مع شيفر تم السماح لها بالسقوط على رقاقة معدنية رقيقة تم الكشف عن جسيمات الفا المستتة في اتجاهات مختلفة وقد وجد أن

أ - معظم جسيمات الفا مرت عبر رقاقة الذهب دون أن تنحرف ملحوظة

ب - عانت بعض جسيمات الفا من انحرافات كبيرة إلى حد ما وفي الزوايا تراجم عدد كبير في كل من موقع عن مسارها.

نموذج رذرفورد النووي (الكوكبي)

* أن النتائج أعلاه لا يمكن تفسيرها على أساس نموذج تومسون حيث أن الملاحظة (أ) تتطلب أن تكون معظم المادة الموجودة في الرقاقة المعدنية مائعة. والملاحظة (ب) تتطلب أن المادة ذات الشحنة الموجبة الموجودة في الذرة لا يمكن

ان تتوزع بكل مستظم بل يجب ان تتركز في هجم صغير. وبناء على هذه المقاسة
* المقترح رذرفورد نموذجاً هيدروجينياً يعرف بالنموذج النوي أو النموذج الكوكبي ووفقاً لهذا
النموذج فان كابل الشحنة الموجبة التي تحمل تقريباً كامل كتلة الذرة تتركز في نواة مركزية
صغيرة نسبياً النواة وتكون الإلكترونات حول النواة في مدارات تاركة معظم حجم الذرة شاغراً
المجموعات في نموذج رذرفورد

لا يمكن قبول نموذج رذرفورد (الذرة النوية) بسبب
١) يتعارض الإلكترون الذي يتحرك في دائرة بكل مستمر نحو النواة ووفقاً للنظرية الكهرومغناطيسية
الكلاسيكية فان الشحنة المتسارعة تبعط طاقة كهرومغناطيسية على هذا النحو فان طاقة
الإلكترون ستخفف باستمرار ويصبح مداره أصغر فأصغر وفي النهاية سيجه نحو
النواة. لكننا نعلم ان هذا لا يحدث وأن الذرات مستقرة
٢) وفقاً للنظرية الكلاسيكية فان تردد الإشعاع المنبعث من الإلكترون يساوي تردد الدوران
المحيزه بالمدار ولذلك فان الإلكترون ^{المعزول} ^{بمسار حلزوني} المستطرد سوف يصدر إشعاعات ذات تردد متزايد
باستمرار حتى يسقط في النواة ومع ذلك فان الذرات لا تبعط الا اذا كانت متسارعة وفي هذه
الحالة ستبعط ترددات منخفضة وليست مستمرة.

الطيف الذري

* جميع العناصر في الحالة الذرية تنبعث منها أطيف خطية. يتكون الطيف الخطي من خطوط
ضيقة ومترقة مفصولة بفواصل دائرية. وهي خاصية (صغيرة) ذرات العناصر التي
تبعثها. وهذا يجعل التحليل الطيفي أداة مهمة جداً للتحليل الكيميائي لأن قياس
الأطوال الموجية المنبعثة من المادة يسمح لنا بتحديد العناصر الموجودة فيها حتى بكميات
صغيرة جداً.
* تطور التحليل الطيفي التجريبي بسرعة خلال النصف الأخير من القرن التاسع عشر، وبداية الأطياف
بعبارة واحدة هي الأطوال الموجية الموجودة في الطيف الذري لعنصر ما تقع في مجموعات
تظهر نمطاً محدداً نسبياً هذه المجموعات بالسلسلة الطيفية.

٥
 * يمكن التعبير عن الأطوال الموجية في كل سلسلة بصيغة تجريبية. كما أنه صيغ
 السلسلة المختلفة لعنصر ما متشابهة جداً، ويكون الهيدروجين أبسط العناصر وكان
 أول عنصر تمت دراسته بالتفصيل.

* في عام ١٨٨٥ أظهر بوهان بالمر أنه الأطوال الموجية لجميع الخطوط البنية لذرة
 الهيدروجين المعروفة يمكن التعبير عنها بالعلاقة :

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad \text{--- (1)}$$

حيث R يعرف بجابت ريدبرك صيغة ساري ($1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$) وتقع هذه المجوعة من
 الخطوط في الجزء المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي وتسمى سلسلة بالمر.

* أطول طول موجي للسلسلة هو $6563 \text{ \AA}$ ويسمى خط H_α يقابل $n=3$
 * أقصر طول موجي " " " " $3646 \text{ \AA}$ ويسمى هذا السلسلة يقابل $n=\infty$

* بعد ذلك تم اكتشاف سلسلة أخرى من الخطوط لذرة الهيدروجين في مناطق مختلفة من
 الطيف الكهرومغناطيسي وتعرف باسم مكتشفها سلسلة ليمان / بايكن / براكيت / برونر
 حيث تم تحصيل هذه الخطوط من خلال العلاقات التالية :-

① Lyman Series : سلسلة ليمان

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 2, 3, 4, \dots \quad \text{--- (2)}$$

② سلسلة بايكن : المجموعة تحت الحمراء

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 4, 5, 6, \dots \quad \text{--- (3)}$$

③ سلسلة براكيت : المجموعة تحت الحمراء

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 5, 6, 7, \dots \quad \text{--- (4)}$$

④ سلسلة برونر : المجموعة تحت الحمراء

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 6, 7, 8, \dots \quad \text{--- (5)}$$

* والعلاقة العامة لهذه الصيغ من الخطوط الصيفية

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{--- (6)}$$

* حيث n_1 و n_2 أعداد صحيحة موجبة مع $n_1 < n_2$ و $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$
 * العلاقة (6) تعرف بمعادلة ريدبرك-ريتر (Rydberg-Ritz).

كذلك
$$T_n = \frac{R}{n^2} \quad / n = 1, 2, \dots \quad \text{--- (7)}$$

* أساساً ريتزر Ritz إلى أنه يمكن الحصول على الخطوط الصيفية لجميع العناصر من خلال الفرق بين هذين كالتالي :-

$$\left\{ \frac{1}{\lambda} = T_2 - T_1 \right\} \quad \text{--- (8)}$$

* كل عنصر صوري (عنصر) لذرة خاصة معينة وتسمى هذه الحالة (البان) أو اسم مبدأ الجميع لريتزر
 * النسبة للذرات الأخرى تسمى T_2 أو T_1 بشكل عام تكون أكثر تعقيداً مما هو لذرة الهيدروجين
 نموذج بور لذرات الهيدروجين

* أمتح بور أن النظرية الكهرومغناطيسية الكلاسيكية لا تنطبق على العمليات على المقاييس الذرية (الأبعاد الذرية). ثم قام بدمج نموذج رذرفورد النووي مع فكرة الكم لبلانك وآينشتاين لتطوير نظرية الذرات الهيدروجينية.

* نستخدم مصطلح "هيدروجيني" لجميع ذرات الإلكترون الواحد أي ذرة الهيدروجين وتلك الأيونات التي تحتوي على إلكترون واحد فقط على سبيل المثال H^+ و Li^{++} و Be^{+++} وتسمى بالذرات البسيطة بالهيدروجين.

* كانت النظرية ناجحة بكل ملحوظ في تفسير طيف الهيدروجين الملاحظ

* على الرغم من أن نظرية بور غير صحيحة ولم تستبدلها بمحاكاة ميكانيك الكم إلا أنها لا تزال صحيحة في معظم الفيزياء الحديثة وهذا الظهور أن يفهمها الطالب قبل الانتقال إلى النظريات الأحدث.

يقتضي نموذج بور على فرضيات التالية :

- ١- يمكن للإلكترون أن يدور حول النواة في مدارات دائرية معينة مسموح بها ذات طاقة محددة وفي هذه المدارات لا يشع الإلكترون. وتسمى هذه المدارات بالمدارات المسموحة (المستقرة).
- ٢- الزخم الزاوي للإلكترون في مدار ثابت (مستقر) هو مضاعفات $\hbar = h/2\pi$ حيث h هو ثابت بلانك فالزخم هو :

$$L = mvr = n\hbar \quad (9)$$

m : كتلة الإلكترون و v سرعته و r نصف قطر المدار و n عدد صحيح موجب.

- ٣- يمكن للإلكترون أن ينتقل من مدار إلى آخر. ويحدث انبعاث الإشعاع كهفوتون واحد عندما "يقفز" الإلكترون من مدار أعلى إلى مدار أقل. ويطلق تردد الفوتون باليلاعة :

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad (10)$$

E_1 و E_2 طاقات الإلكترون في المدارات العليا والسفلى (الواطئة) على التوالي. ^{حيث} h هو ثابت بلانك. والإلكترون في المدار السفلي يمكن أن يفيض إلى المدار الأعلى عن طريق امتصاص فوتون بهذا التردد.

* أقتصر نموذج فرضيات على المدارات الدائرية فقط من أجل البساطة على الرغم من أن المدارات الإهليلجية (البهريجة) ممكنة أيضاً.

* تحدد الفرضية الثانية المدارات المسموحة المتقطعة من حيث تكبير الزخم الزاوي وهذا يؤدي إلى تكبير الطاقة.

* تحدد الفرضية الثالثة وتقسيم الجوانب الانبعاث والامتصاص للذرات وتسمى قاعدة تردد بور.

* تحدد فرضيات البنية القيم الممكنة لأضواء نظام المدارات الدائرية المسموح بها والطاقة المرتبطة بهذه المدارات على افتراض أن الإلكترون يتحرك حول نواة ثابتة وهذا افتراض معقول لأن النواة كوفها ثقيلة جداً مقارنة بالإلكترون فيمكننا افتراض أن لها كتلة لا نهائية.

* لكن Z تمثل العدد الذري للنواة فإذا كانت Z شحنة الإلكترون فإن شحنة النواة ستكون Ze . أن التجيل المركزي للحركة الدائرية يعطينا بواسطة تجاذب كولوم بين الإلكترون والنواة. لذلك :

$$\frac{mv^2}{r^2} = \frac{k(Ze)e}{r^2}$$

٢٢٠ باستخدام النظام العالمي للوحدات (SI Units) فإن

$$k = 9 \times 10^9 \frac{\text{Nm}^2}{\text{C}^2} \xrightarrow[\text{ويستبدل إلى}]{\text{يتحول}} \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

حيث ϵ_0 سماحية الفراغ وتطابق القيمة لهذا فإن $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \frac{\text{C}^2}{\text{Nm}^2}$

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} \quad (11)$$

من (9) و (11) نجد أن:

$$r_n = \frac{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2 n^2}{Ze^2 m} \quad (12) \quad n=1, 2, \dots \text{ رقم المدار}$$

$$U_n = \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)\hbar n} \quad (13) \quad \text{سرعة الإلكترون في المدار } n$$

حيث n يسير بالعدد الكمي وبالتحديد عند ϵ_0 و $\hbar$ و e و m نجد أن

$$r_n = 0.53 \frac{n^2}{Z} (\text{\AA}) \quad (14)$$

$$U_n = 2.18 \times 10^6 \frac{Z}{n} \text{ (m/sec)} \quad (15)$$

* مدار بور الأول حيث $n=1$ و $Z=1$ (يسمى بالحالة الأرضية) فإن:

$$r_1 = 0.53 \text{\AA}$$

$$U_1 = 2.18 \times 10^6 \text{ m/sec}$$

* نصف قطر مدار بور الأول لذرة الهيدروجين ~~يسمى بالمدار الأول~~ يسمى بالمدار الأول حيث $n=1$ و $Z=1$ (يسمى بالحالة الأرضية) فإن:

$$a_0 = \frac{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2}{me^2} \quad (16)$$

* طاقة الإلكترون في المدار n لبور

* الدالة الطاقة الكلية E_n للإلكترون هي مجموع الطاقات الحركية والكامنة:

$$E_n = \frac{1}{2} m U_n^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0) r_n}$$

* أن العدد الموجب $\bar{v}$ هو معكوس الطول الموجي λ المقابل له :

$$\bar{v} = \frac{1}{\lambda} = \frac{m}{4\pi c h^3} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (21)$$

$$\bar{v} = \frac{1}{\lambda} = R_{\infty} Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (22)$$

حيث R_{∞} :

$$R_{\infty} = \frac{m}{4\pi c h^3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \quad (23)$$

* العلاقة (22) تمتلك نفس شكل علامة رايدبرك - ريتزر المعطاة بالمعادلة (6) والثابت R_{∞} هو ثابت رايدبرك العلاقة ∞ بثابت رايدبرك للأشعة الخفية لهذا الاستنتاج سيتم تقريب الكتلة النووية اللافتة .

* بتعويض الثوابت بالمعادلة (23) فإن ثابت رايدبرك : $R_{\infty} = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

وهذه النسبية لثابت رايدبرك جداً مقارنة للنتيجة العملية المستخرجة لهذا الثابت وهذا يدل على دقة نموذج بور . كذلك فإن الواقع أن معادلة رايدبرك - ريتزر (23) مرتبطة مع طاقات الحالات المستقرة والتي تأخذ فقط القيم المنفصلة .

توضيح لطيف الهيدروجين

* من العلاقة (22) إذا وضعنا $Z=1$ و

$$n_1 = 1$$

$$n_2 = 2, 3, 4, \dots, \infty$$

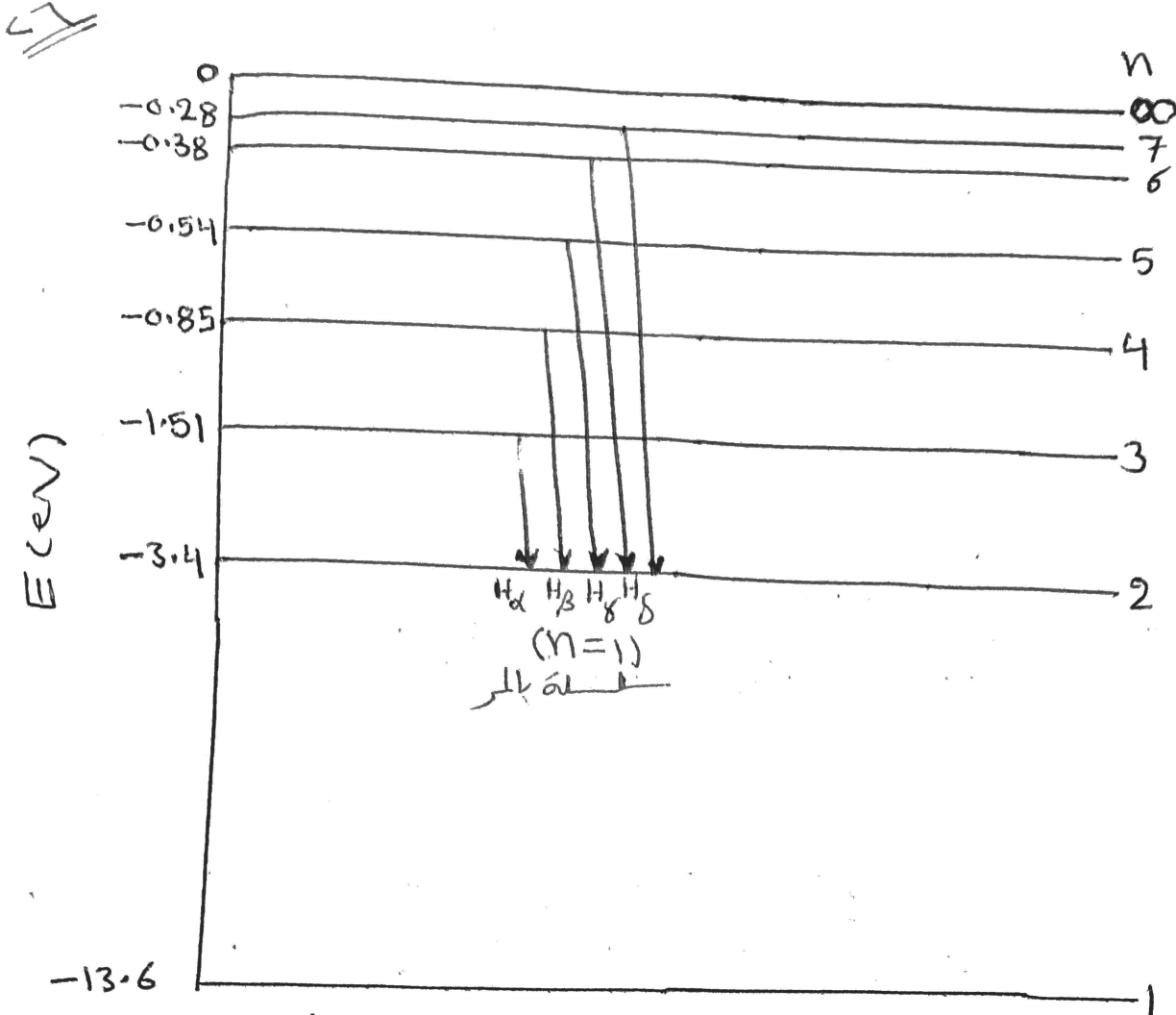
فأنا نجد أن قيم λ تتفق مع النتائج العملية الملاحظة للأطوال الموجية في سلسلة ليمان لهذا فإن السلسلة الطيفية ليمان تحصل عندما الإلكترون يقفز من أي مدار عالي إلى المدار الأول ($n=1$)

* بالتعويض فإن عندما $n_1 = 2, 3, 4, 5$ نحصل على السواري $n_2 = 3, 4, 5, 6, 7, 8, \dots$ سلسلة طيف بالمر وباشن وبراكيت وبغوند . حيث وجد بكل حالات أن قيم λ المحسوبة تتفق مع القيم العملية المقابلة لها .

* الانتقال للمدار (الثاني) $n_1 = 2$ من $n_2 = 3, 4, 5, 6$ على السواري يعطي

خطوط الطيف لسلسلة بالمر وهي خطوط $H_{\alpha}, H_{\beta}, H_{\gamma}, H_{\delta}$ على السواري

* الشكل (1) يبين حالات الانتقال وصيغ لثابت الطيف لذرة الهيدروجين .



شكل (1) : مخطط مستويات الطاقة لذرة الهيدروجين.

الآيونات الهيدروجينية

* عند وضع $Z=2, 3, 4, \dots$ وجد بأن نموذج بور ينطبق (يعطي) مستويات طاقة ومخطوط طيفية صحيحة ومضبوطة لكل الآيونات التي تحتوي على إلكترون واحد وأنت إلا طوال الموجة المحسوبة تتفق بدقة مع القيم التجريبية الملاحظة كد هراي $Z=20$.

مثال : إذا كانت طاقة ذرة الهيدروجين الممتصة 3.4 eV أجب الزخم الزاوي للإلكترون مطلقاً لنظرية بور ؟

الحل : أنت طاقة الإلكترون في المدار n هي $E_n = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV}$

$$\therefore n^2 = \frac{-13.6}{E_n} = \frac{-13.6}{-3.4} = n$$

$$\text{الزخم الزاوي} = L = n\hbar = \frac{nh}{2\pi} = \frac{2 \times 6.63 \times 10^{-34}}{2 \times 3.14} = 2.11 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

مثال = طاقة الحالة الأرضية لذرة الهيدروجين هي 13.6 eV - أو بدلالة الفوتون المنبعث
 في حالة الانتقال من $n=4$ إلى $n=2$

الحل =

$$E_{4 \rightarrow 2} = 13.6 \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right] = 2.55 \text{ eV}$$

مثال: أنة خط H_α للخط المرئى على عليه من الانتقال من $n=3$ (الطاقة -1.5 eV) وإلى $n=2$ (الطاقة -3.4 eV) أو بدلالة الطول المرئى لهذا الخط المرئى
 الحل =

$$h\nu = h \frac{c}{\lambda} = E_3 - E_2$$

$$\therefore \lambda = \frac{hc}{E_3 - E_2} = \frac{6.6 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{[-1.5 - (-3.4)] \times 1.6 \times 10^{-19}} = 6.513 \times 10^{-7} \text{ m} = 6513 \text{ \AA}$$

تجميع الكتلة النووية المحدودة

* لقد افترضنا اننا النواة طاقته لا نهائية وبالتالي تفصل نسبة متفرقة. لان الكتل النووية
 اكبر بكثير من الكتلة الالكترونية مع ذلك هناك بعض التفاصيل الدقيقة للأطراف التي تعتمد
 على الكتلة الفعلية للنواة. وبما ان النواة لها كتلة محدودة فانه كل من الالكترون والنواة
 يتحركان حول مركز كتلة مشترك بنفس السرعة الزاوية.

* يمكن توضيح باستخدام ميكانيك نيوتن بان الحركة النووية (حركة النواة) وحركة الالكترون حول
 مركز كتلة مشترك باستخدام الكتلة المختلطة بدلاً من الكتلة الالكترونية m حيث ان
 وان سرعة الكتلة النووية عندها ستؤخذ بنظر الاعتبار

$$M = \frac{mM}{m+M} \quad (24)$$

حيث M كتلة النواة. ويكون ثابت رايدرلج للهيدروجين

$$R_H = \frac{M_H}{m+M_H} R_\infty = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m}{M_H}} \quad (25)$$

ولاي ذرة مجردة مماثلة فان:

$$R_x = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m}{M_x}} \quad (26)$$

حيث ان M_x كتلة نواة الذرة x وكذا فان:

$$\frac{R_x}{R_H} = \frac{1 + \frac{m}{M_H}}{1 + \frac{m}{M_x}} \quad (27)$$

٢٨

* أنة القيمة العملية للثابت $R_{\infty} = 1.09678 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

والقيمة التجريبية للثابت $R_{\infty} = 1.096776 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

* على الرغم من ان النسبة $\frac{R_{\infty}}{R_x}$ تقترب من الواحد ($R_{\infty} \approx R_x$) إلا ان اختلاف

البسط له بعض النسخ المتشابهة للصيغة والتي يمكن تلخيصها طبعاً، اثنان منها كالآتي:

اولاً: في حالة H_e^+ حسب العلاقة (22) (علاقة العدد الموجي) والتي تحتوي على R_{∞}

وبالتالي فهي مستقلة (لا تعتمد) عن الكتلة النووية (كتلة النواة) ولذلك ينبغي بان

لـ n_1 و n_2 فان العدد الموجي لا يخط الخط الطيفي لأيون الهيليوم He^+ منفرداً يجب

ان يكون أكبر بدرجة اضعاف من الرقم الموجي (العدد الموجي) من الخط الطيفي المقابل

للهدروجين في حين ان الخط الطيفي لـ He^+ يتساوى والذي قرر بالآخذ بنظر

الاعتبار الكتلة النووية المحدودة.

ثانياً: في حالة الديوتيريوم H^2 وهو احد نظائر الهيدروجين يمتلك كتلة ضعف كتلة الهيدروجين

حسب العلاقة (22) فان كتلة H^2 و H^1 يجب ان يمتلكان طيف متطابق في حين

انجست التجارب ان خطوط طيف H^2 هي نوعاً ما أعلى من خطوط طيف H^1 . بحيث ان

نسبة الترددات الخطوط المقابلة (1.00027) وهي نسبة صغيرة ولكن يمكن اكتشافها

تم ايجات وجود الديوترون بواسطة العالم يوري وزملائه من خلال هذه التجربة (التي لا راحة

(الزيادة) (الفروقات الطولية).

فكانت نتيجة رايدر للهدروجين هو $1.09678 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ وللهدروجين المتأين منفرداً هو $1.09722 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

فاذا علمت ان كتلة نواة الهيليوم أكبر بدرجة مرات من كتلة الهيدروجين احسب النسبة

بين كتلة الإلكترون الى كتلة البروتون

الحل: نواة الهيدروجين هي بروتون لذلك من العلاقة (27)

بحال ان $M_H = 4M_H$ و

$$\frac{R_{He}}{R_H} = \frac{1 + \frac{m}{M_H}}{1 + \frac{m}{M_{He}}} = \frac{1 + \frac{m}{M_H}}{1 + \frac{m}{4M_H}}$$

$$\therefore R_{He} \neq R_H \frac{m}{4M_H} = R_H + R_H \frac{m}{M_H}$$

$$\therefore \frac{m}{M_H} = \frac{R_{He} - R_H}{R_H - (R_{He}/4)} = \frac{1.09722 - 1.09678}{1.09678 - (1.09722/4)} = \frac{1}{1869}$$

* على الرغم من النجاح الباهر الذي حققته نظرية بور في تفسيرها على القيم الصحيحة لثابت رايدبرك والأطوال الموجية للخطوط الطيفية للذرات الهيدروجينية. إلا أن النموذج كان فيه حدود (عيوب) وعيوب ظهيرة :

أولاً : لا يمكن تجميعه لتوضيح تركيب الذرات وأطيافها لتلك التي تحتوي على الكترونين فأكثر
ثانياً : لا يوضح الفروقات بين المدارات للخطوط الطيفية.

ثالثاً : تظهر أجهزة قياس الطيف ذات الدقة التحليلية العالية أن بعض الخطوط الطيفية تكون في الواقع من مجموعة من الخطوط المتقاربة. حيث لا يمكن لنظرية بور توضيح هذا التركيب الدقيق للخطوط الطيفية.

رابعاً : لا يمكن أن يطبق نموذج بور على الأنظمة غير المتعدية (Unbound system) ومائل/مستطارة
* كانت افتراضات بور للمدارات الدائرية تبسيطاً بالغاً فيه لأن المدارات البيضاوية تكون ممكنة تحت تأثير قوة كولوم ذات التربع العكسي. لقد استبدل وليون عام ١٩١٥ وسوبرفيلد (١٩١٦) تكهيم بور للزخم الزاوي بفرضية عامة استخدمها سوبرفيلد لتطوير نظرية أكثر عمومية تتضمن المدارات البيضاوية. أن الفرضية الجديدة تكتمل تكامل الطول (Phase Integral) :

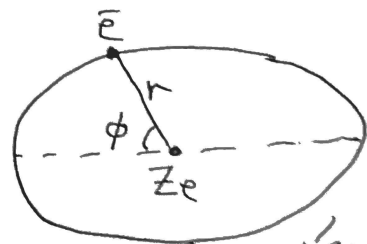
$$\oint p_z dq_z = n_z h \text{ و } n_z = 0, 1, 2, \dots \quad (28)$$

حيث p_z الزخم المرافق للاحداثي q_z والتكامل يؤخذ على الفترة الكلية للحركة.

* لاكتون يتحرك في مدار بيضاوي حول النواة كما هي مبينة في الشكل (3) فالعلاقة (28) تعطينا :

$$\oint p_r dr = n_r h \quad (29) \text{ أ}$$

$$\oint p_\phi d\phi = n_\phi h \quad (29) \text{ ب}$$



الشكل (3) حركة الإلكترون في مدار بيضاوي

حيث p_ϕ الزخم الزاوي وصورتنا بذلك فانه (29) ب تعطينا :

$$p_\phi (2\pi) = n_\phi h$$

$$p_\phi = n_\phi \hbar$$

(فرضية بور الثانية)

n_p : العدد الكمي السمتي (الزاوي)

n_r : العدد الكمي القطري

$$n = n_r + n_p \quad (30)$$

ومجموع العددين يعطي العدد الكمي الرئيسي :-

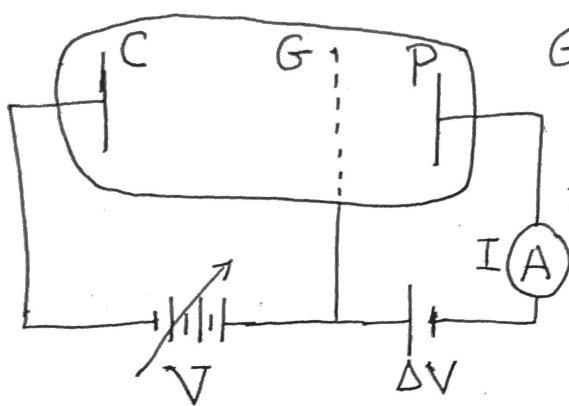
* وجد سومرفيلد أن علاقة طامة بور (17) تنطبق على المدارات الرئيسية (الاهليجية) مع كون n هو العدد الكمي الرئيسي وهذا يعني أن الطامة تعتمد فقط على n . الآن لعدد n هناك عدة مدارات تقابل تلك ذات القيم n_r و n_p حيث $n = n_r + n_p$ خارج هذه المدارات هناك مدار دائري وهو المدار الذي عليه $n_r = 0$ و $n_p = n$ وهذا يوضح ويفسر لماذا عوّج بور الذي اعتبر المدارات هي فقط مدارات دائرية كان خاطئاً.

* إذا كانت لعدد من الحالات الكمية نفس الطامة فيقال أنها حالات (متوابع) متناهية وهكذا فإن هناك كل المستويات (الحالات) التي لها نفس العدد الكمي الرئيسي هي متناهية عام سومرفيلد محاولاً إزالة هذا الالتباس ومن ثم توضح وشرح للتركيب الدقيق للخطوط الطيفية مع الإخذ بنظر الاعتبار تغير الكثافة النسبية للإلكترون ومع ذلك سرعان ما تم أدراك أن نظرية سومرفيلد ليست التفسير الصحيح للتركيب الدقيق. تحت تعلم الآن أن ذلك يرجع إلى حقيقة أن الإلكترون له برم ذاتي يؤدي إلى زيادة تفاعل البرم-المدار.

* تعرف نظرية بور-سومرفيلد الآن بنظرية الكم القديمة ويمكن تطبيقها فقط على بعض الأنظمة الدورية وسرعان ما تم استبدالها بواسطة ميكانيكا الكم التي طورها شرودينجر وهايزنبرك وبورن وآخرون اعتماداً على اكتشاف الطبيعة الموجية للمادة بواسطة دي-برولي.

* تبدأ نظرية بور بوجود مستويات طاقة متفصلة في الذرات وبعد وقت معين من فترة بور في عام ١٩١٤ قدم فرانك و هيرتز تأكيداً تجريبياً مباشراً لوجود مستويات طاقة متفصلة في الذرات. حيث أثبتوا بطريقة بسيطة أن الطاقة عند تفككها الذرات في كتمات متفصلة.

* الشكل (٤) يظهر الرسم التخطيطي للجهاز المستخدم في التجربة.

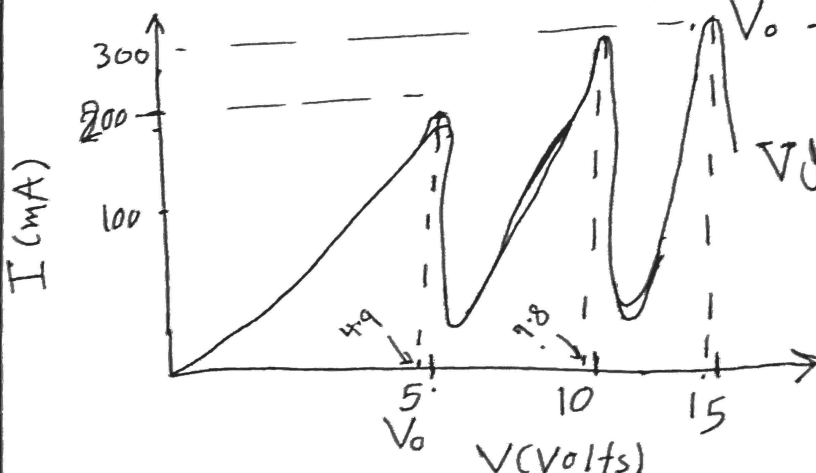


* يتألف الجهاز من أنبوب فيه كاثود C وشبكة لتسارع G ولوحة تجميع (صفية تجميع) P

* يدير الكاثود الكرومات عند سخنيته كهربائياً وتقع شبكة التجميع (التسارع) بالقرب من اللوحة حيث يتم تطبيق جهد متغير V بين الكاثود والشبكة مما يجعل الشبكة موصلة بالنسبة للكاثود لذلك فإن الإلكترونات تتجمل نحو الشبكة ويتم إعطاء (تطبيق) جهد صفيق للوحة P مقداره ΔV بالنسبة للشبكة G وهذا يمنع الإلكترونات ذات الطاقة الحركية المنخفضة من الوصول إلى لوحة التجميع P بحيث هذه الإلكترونات لا تساهم في التيار الناتج (سيار لوحة التجميع).

* كان الأنبوب مملوء بخار الزئبق وعند زيادة جهد التجميع (التسارع) V تدريجياً من الصفر ويتم قياس التيار بشكل مستمر. يظهر الرسم البياني بين I و V من الشكل (5).

* عند تزايد جهد التجميع V فإن التيار أيضاً يزداد وإلى حد معين معين محدودة عند $V_0 = 4.97 \pm 0.4$ عندها التيار يهبط ويتوقف بشكل حاد ثم يبدأ بالزيادة مرة أخرى. هذا السلوك يكرر عند المضاعفات الصحيحة لـ V_0 .



* الشكل (5) : التغير بالتيار I كدالة لثقلية التجميع V

٣٢
يمكن تفسير هذه الظاهر على النحو التالي :-

* مع زيادة الجهد من الصفر خات سرية الإلكترونات تزداد ويزداد السيار تبعاً لذلك ، وبطبيعة الحال فان الإلكترونات في طريقها الى لوحة الجميع تصطدم الإلكترونات بكل صرعة مع ذرات الزيت ولكون الذرات ثقيلة نسبياً تفقد الإلكترونات طاقة حركية ضئيلة نسبية المتصادم وعند حد معين للجهد لا تصبح الطاقة الحركية للإلكترون مساوية تماماً للفرق في الطاقة بين الحالة الأرضية والحالة المثارة الأولى للزيت فالإلكترون عندها يفقد كل طاقته لأثارة الذرة وعندها سينخفض (يصط) السيار بكل حاد. عند ذلك سيمر لك الإلكترون ليصبح (يسارع) عبر الأنبوب مرة أخرى وستكرر العملية عندما يكسب مرة أخرى طاقة مقدارها 4.9 فولت.

* الآن بمجرد إثارة الذرة فانها ستعود الى الحالة الأرضية عن طريق أبعائها فوتون في هذه الحالة ستكون طاقة الفوتون 4.9 eV والذي يقابل طول موجي $2536 \text{ \AA}$ وهذا هو خط هيرتز لأنه عندما كان جهد السيار أقل من 4.9 فولت لم يتم ملاحظة أي خطوط في صيف الزيت وفوق هذا الجهد فانه يظهر خط أبعاء عوي طول موجي $2536 \text{ \AA}$ وهكذا أكدت تجربة فرانك-هيرتز وجود مستويات طاقة متصلة في الذرات ،
صبراً القابل

* صاغ بور مبدأ القابل عام ١٩٢٣ ليكون بمثابة الدليل على تطوير نظرية الكم ونص على أن نظرية الكم يجب أن تتفق مع الفيزياء الكلاسيكية في الحد الذي تصبح به التأثيرات الكمية غير ذات أهمية.

* لصياغة المبدأ رياضياً ، نلاحظ أن الحد الكلاسيكي يتم تحقيقه عندما تكون المتغيرات الكمية أكبر بكثير من الحد الأدنى لقيمها الكمية. لتفهم حالة ذرة الهيدروجين في نموذج بور حيث أن الزخم الزاوي للإلكترون هو $n\hbar$ حيث n عدد صحيح ، أن الحد الأدنى للكم الكمي هو $\hbar$. وأن الحد الكلاسيكي يعني أن $\hbar \gg 1$ وهو ما يعني فعلياً أن n كبير ، وبما أن طاقة بور تتناسب مع $\frac{1}{n^2}$ ولقيم كبيرة لـ n فان مستويات الطاقة تكون قريبة جداً من بعضها البعض بحيث لا يمكن تمييزها ويمكن اعتبارها تمتلك نطاق مستمر من القيم وهكذا يمكن إعادة صياغة مبدأ القابل رياضياً على النحو التالي : يجب أن تقترب النظرية الكمية من النظرية الكلاسيكية في الحد $n \rightarrow \infty$ حيث n عدد كمي .

٢٣. لقد ألهم مبدأ القابل معظم أعمال بور ولعب دوراً مهماً في تطوير الأدي لنظرية الكم حتى أنه ساعد وحفز هايزنبرك في تطوير نسخة من ميكانيك الكم.

* أتت أقدم المستويات المهمة لمبدأ القابل هو استطاعت واستخلاص قواعد الاختيار والتي تنقيد نوع الانتقالات التي تجريها الذرة. حيث نقرض انتقال من حالة (مستوى) مع عدد كم $n+k$ إلى حالة مع عدد كم n . حسب نظرية بور فإن تردد الفوتون المنبعث (20) :

$$\nu = \frac{m}{4\pi\hbar^3} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+k)^2} \right)$$

ولقيم n كبيرة يجب $k \gg n$ فإن

$$\frac{1}{(n+k)^2} \approx \frac{1}{n^2(1 + \frac{k}{n})^2}$$

$$= \left(\frac{1}{n^2} \right) \left(1 - \frac{2k}{n} \right)$$

$$= \frac{1}{n^2} - \frac{2k}{n^3}$$

$$\therefore \nu = \frac{m}{4\pi\hbar} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{2k}{(n\hbar)^3}$$

نعوض عن $l = n\hbar$ حيث l يمثل الزخم الزاوي للإلكترون في المستوى n :

$$\nu = \frac{m}{2\pi l^3} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 k \quad \text{--- (31)}$$

ووفقاً للنظرية الحركية الكهربائية الكلاسيكية فإن الجسم المشحون الدوار يصدر إشعاعاً يتحدد بياوي تردد الدوران وبالمثل فإن التردد الكلاسيكي للإشعاع المنبعث من الإلكترون يدور بسرعة ν في مدار دائري نصف قطره r يعطى بالعلاقة :

$$\nu_{cl} = \frac{v}{2\pi r}$$

باستخدام العلاقة (12) و (13) ينتج :-

$$\nu_{cl} = \frac{m}{2\pi l^3} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \quad \text{--- (32) (عاجب)}$$

وبمقارنة (31) و (32) نجد أن $\nu = \nu_{cl}$ بشرط أن $k=1$ وهكذا نجد أنه بالنسبة

لـ n عندما تكون كبيرة فإن الانتقالات تكون ممكنة فقط بين الحالات (المستويات) المتجاورة.

٣٦ * باستخدام النتائج السابقة كدليل أذكر بورائى كل الانقالات بفرض النظرية
نمية ٧ تخضع للقاعدة $\Delta n = 1$ وبالتالي فان مبدأ التقابل يعودنا الى قاعدة
الاختيار الصحيح.

٨ اذا عمتنا بتحليل السلسلة الطيفية للمصدر وجين نبدأ الانقالات لى صافية بقاعدة
الاختيار هذه ومع ذلك اذا نظرنا الى شدة الخطوط الطيفية نجد ان الخطوط المتعابلة
لـ $(\Delta n = 1)$ من الانقالات تكون الاكثر كثافة (شدة) (قوة) وبالتالي فان قاعدة
الاختيار التى تم اى صول عليها باستخدام مبدأ التقابل تتفق مع التجربة تقريباً.