الفيزياء الذرية

لطلاب الفرقة الرابعة -كليه التربية

شعبه الطبيعة

2023

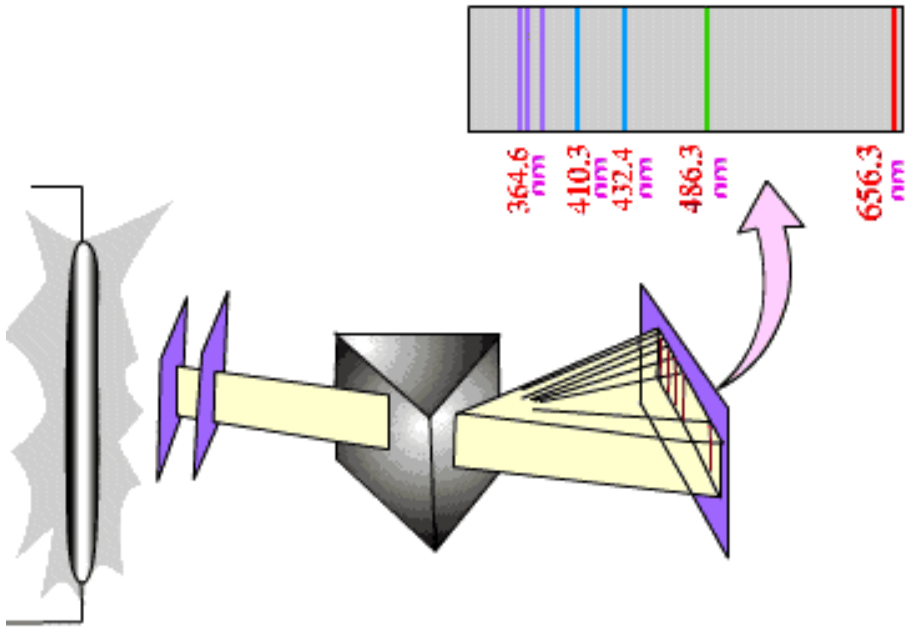
استاذ المقرر

د. مصطفى سعد على عبيد

الطيف الذرى

Atomic Spectrum

علم الطيف هو دراسة الإشعاع الممتص أو المنبعث من الذرة و هو له من الاهمية قدرا كبيرا و يعتبر تقنية مهمة للتعرف على العناصر المختلفة حيث أن لكل عنصر من العناصر الموجودة في الطبيعة طيف كهرومغناطيسي خاص به ولا يوجد عنصرين لهما نفس الطيف. ويقصد بدراسة الطيف هو توزيع الشدة الضوئية للطيف الكهرومغناطيسي كدالة في التردد أو الطول الموجي و تعد دراسة الأطياف من أهم الطرق لدراسة التركيب الذري و في الدراسات الفلكية حيث تستخدم النتائج لمعرفة خواص النجوم و المواد المكونة لها و درجة حرارتها و ايضا معرفة خواص طبقات الغلاف الجوي للأرض. ولدراسة الطيف الكهرومغناطيسي نحتاج معمليا إلى المطياف (كما موضح بالشكل) لقياس الطيف و للمطياف أنواع متعددة و جميعها لها نفس الأساس حيث يتكون من ثلاث أجزاء هى مصدر ضوئي (ذرات المادة) و المحلل الطيفي (إما بواسطة المنشور prism أو بواسطة محزوزة الحيود diffraction grating) و الذي يقوم بفصل إلى عناصره إى إلى الترددات المختلفة و الجزء الثالث هو جهاز يسجل الشدة الضوئية لكل الترددات التى تم تحليلها و المكونة للضوء الأصلي.



و تعتبر دراسة الاشعاعات التى تنبعث من العنصر او تلك التى يمتصها من الدراسات الهامة و التى يستعين بها الباحث فى تعيين التركيب الذرى للعناصر. و قد تم التعرف على العناصر الموجودة في الشمس و النجوم و غيرها بواسطة تحليل الضوء القادم منها. وقد تعرض الهيدروجين و هو ابسط العناصر جميعا لبحوث تجريبية و نظرية مستفيضة لدراسة الطيف و التى مكنت العلماء من وضع تصور انجح للتركيب الذرة.

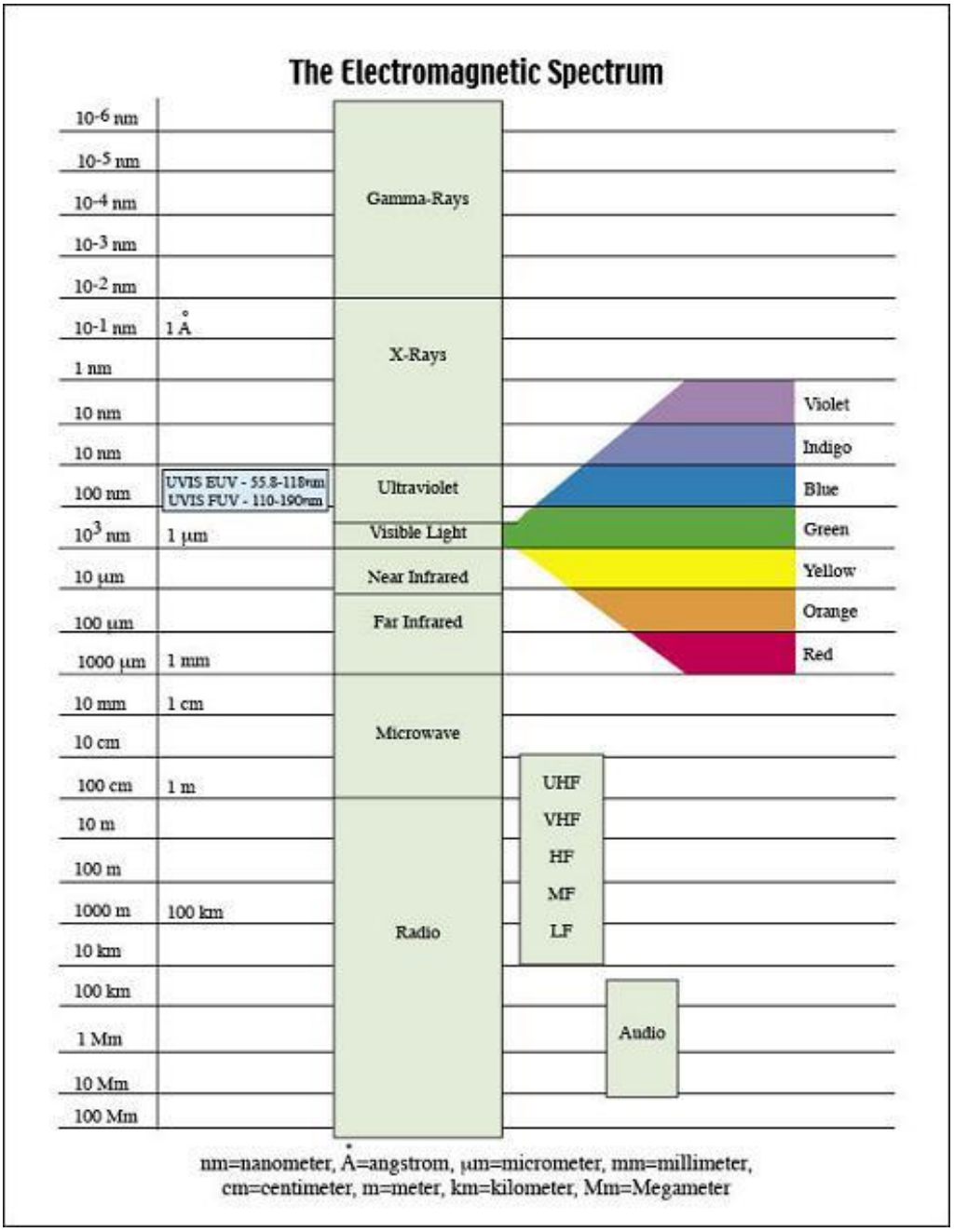
لدراسة الطيف يتم إثارة ذرات العنصر مثل الهيدروجين من خلال التفريغ الكهربي electric discharge حيث يوضع الغاز عند ضغط منخفض في انبوبة زجاجية مفرغة وبتطبيق فرق جهد كهربي على طرفى الأنبوبة الزجاجية، تحدث تصادمات بين الإلكترونات وذرات الغاز داخل الأنبوبة وتعمل على اثارة هذه الذرات إلى مستويات طاقة عالية ما تلبث إلى أن تعود الذرة إلى الحالة المستقرة وتنطلق طاقة على شكل شعاع كهرومغناطيسى يحمل فرق الطاقة بين مستوى الطاقة الأعلى و مستوى الطاقة الأقل ليخرج الشعاع على شكل طيف كهرومغناطيسي ليسقط على المنشور والذي يعمل على تحليله على أساس أن لكل طول موجي زاوية انحراف معينة ويتم استقبال الضوء المتحلل على شاشة ويسمى العلم الذي يدرس الطيف الكهرومغناطيسي بـ Spectroscopy والجهاز المستخدم لتحليل الضوء بالمطياف Spectrograph .

الطيف الكهرومغناطيسي

يمكن تقسيم الطيف الكهرومغناطيسي إلى عدة مناطق أو أقسام و ذلك حسب طول الموجة في هذا الطيف (أو حسب تردد الموجة و هو المفهوم المرتبط بطول الموجة أيضا) ومن خلال تقسيمه ينتج لدينا العديد من أنواع الأمواج الكهرومغناطيسية حيث يبدأ الطيف الكهرومغناطيسي بالأمواج الأقل طولا (و الأكثر ترددا بالطبع) ثم يتدرج باستمرار فيزداد طول الموجة و يتناقص ترددها و يمكننا تقسيم الطيف إلى ما يلي :

منطقة الطيف	التردد (Hz)	الطول الموجي (Å)
أشعة جاما Gamma rays	$> 3x10^{19}$	< 0.1
الأشعة السينية X-Rays	$3x10^{17}$- $3x10^{19}$	10 – 0.1

4000 - 10	$7.5x10^{14}$ - $3x10^{17}$	الأشعة الفوق بنفسجية Ultraviolet
7000 - 4000	$4.3x10^{14}$ – $7.5x10^{14}$	الضوء المرئي Visible
10^{6} - 7000	$3x10^{12}$ – $4.3x10^{14}$	الأشعة تحت الحمراء Infrared
10^{6} – 10^{9}	$3x10^{9}$ – $3x10^{12}$	الأشعة الميكروفية Microwave
> 10^{9}	< $3x10^{9}$	موجات الراديو Radio

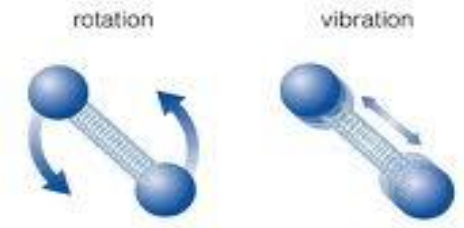


يمكن تصنيف الطيف الكهرومغناطيسي معتمدا على حالة المادة التي تبعث أو تمتص الطيف حيث يؤثر ذلك على تباعد أو تقارب الخطوط الطيفية وبالتالي يكون هناك نوعين للطيف الكهرومغناطيسى فالطيف الكهرومغناطيسي يكون إما طيف خطى Line Spectrum أو طيف متصل continuous spectrum

1- الطيف الخطي:

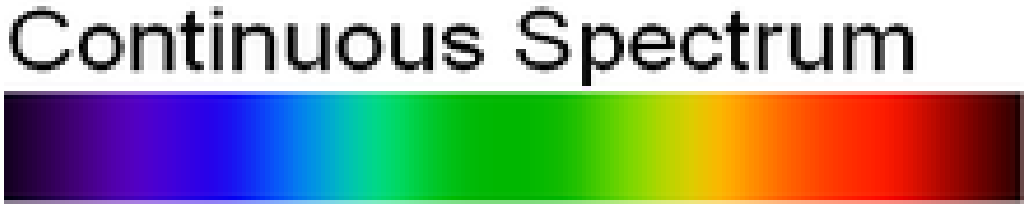
ويتألف من خطوط مضيئة على خلفية مظلمة (إذا كان طيف انبعاث) أو خطوط مظلمة على خلفية مضيئة (إذا كان طيف امتصاص) و تكون الخطوط مقابلة لترددات محددة يمكن تمييزها. تباعد الخطوط عن بعضها يعتمد على حالة المادة فإذا كانت المادة عبارة عن ذرات مفردة فاننا نحصل على خطوط طيفية متباعدة و تنتج الخطوط عندما تنتقل الإلكترونات في الذرة بين مستويات الطاقة المختلفة للذرة و تنبعث موجات كهرومغناطيسية طاقتها مساوي الفرق بين طاقة المستويات و تقابل تردد محدد هو تردد الخط الطيفي. مثل طيف مصباح النيون أو طيف مصباح الصوديوم.

أما إذا كانت المادة جزيئية أى عبارة عن جزيئات فان الخطوط تكون متقاربة جدا و تكون على شكل حزم من الخطوط الطيفية و تنتج الموجات الكهرومغناطيسية المكونة للطيف الجزيئي إما من دوران ذرات الجزيئات حول محور معين أو من اهتزازها حول موضع اتزانها.



2- <u>الطيف المتصل أو مستمر:</u>

يحتوي على كل الترددات وهي متدرجة بشكل مستمر بحيث لا يمكن تمييز حد فاصل بينها أى يمثل هذا الطيف عدد كبير من الترددات أو الأطوال الموجية. و ينتج هذا النوع من الأجسام الصلبة التي تصدر أشعة و من الغازات أو الأبخرة ذات الكثافة العالية.



ويمكن للطيف الكهرومغناطيسي بنوعيه أن يكون طيف امتصاص أو انبعاث حيث يمكن للمادة أن تمتص ترددات معينة تعمل على اثارة الذرات إلى مستويات طاقة أعلى أو تعمل على زيادة طاقة اهتزاز أو دوران الجزيئات فنحصل على طيف الامتصاص حيث نحصل على طيف يحتوي على جميع الترددات ماعدا الخطوط الممتصة و التي تظهر على هيئة خطوط مظلمة و عندما تفقد المادة الطاقة الممتصة فإنها تبعث الطيف الكهرومغناطيسي على هيئة خطوط مضيئة على خلفية مظلمة.

طيف الهيدروجين و علاقة رايدبرج

تعتبر محاولة بالمر Balmer في عام 1885 هى أولى المحاولات للتعرف على طبيعة الخطوط الطيفية لذرة الهيدروجين حيث قدم العلاقة التجريبية و التي تربط بين الأطوال الموجية لخطوط الطيف المرئي لذرة الهيروجين وهي الإنتقالات التي يحدثها الإلكترون في ذرة الهيدروجين من مستويات طاقة n ≥ 3 إلى مستوى الطاقة n = 2 و هى:

$$\lambda = G\frac{n_2^2}{n_2^2 - n_1^2}$$

حيث $n_1 = 2$ و $n_2 = 3, 4, 5, \ldots$ و $G = 3645.6\ A^o$

وبهذه القيم وجد بالمر اتفاقا شديدا بين القيم المحسوبة و القيم المقاسة عمليا و الجدول التالى يوضح ذلك:

Transition الانتقال $n_2 \longrightarrow n_1$	Line Name أسم الخط الطيفى	Calculated Value (λ) القيمة المحسوبة	Measured Value القيمة المقاسة
$3 \longrightarrow 2$	H_α	6562.08	6562.10
$4 \longrightarrow 2$	H_β	4860.80	4860.74
$5 \longrightarrow 2$	H_γ	4340.00	4340.10
$6 \longrightarrow 2$	H_δ	4101.30	4101.20

تلى ذلك دراسة مجموعات آخرى من الخطوط الطيفية لذرة الهيدروجين و بالتالي يكون هناك مجموعات أو سلاسل طيفية معروفة و هى :

1- سلسلة ليمان Lyman وهي في مدى الأشعة فوق البنفسجية و نحصل عليها من انتقال الإلكترون من أى مدار إلى المدار الأول $(n_f = 1)$.
2- سلسلة بالمر Balmer وهي في مدى الضوء المرئي و نحصل عليها من انتقال الإلكترون من أى مدار إلى المدار الثاني $(n_f = 2)$.
3- سلسلة باشن Paschen وهي في مدى الأشعة تحت الحمراء و نحصل عليها من انتقال الإلكترون من أى مدار إلى المدار الثالث $(n_f = 3)$.

4- سلسلة براكت Bracket وهي في مدى الأشعة تحت الحمراء و نحصل عليها من انتقال الإلكترون من أى مدار إلى المدار الرابع $(n_f = 4)$.

5- سلسلة بيفوند Pfund وهي في مدى الأشعة تحت الحمراء و نحصل عليها من انتقال الإلكترون من أى مدار إلى المدار الخامس $(n_f = 5)$.

وقد وضعت العديد من المعادلات التي تحسب هذه المجموعات من الأطوال الموجية وفي العام 1890 توصل العالم ريدبيرج Rydberg إلى معادلة واحدة لحساب كل الأطوال الموجية لكل الأنتقالات المتوقعة من الذرة و هى.

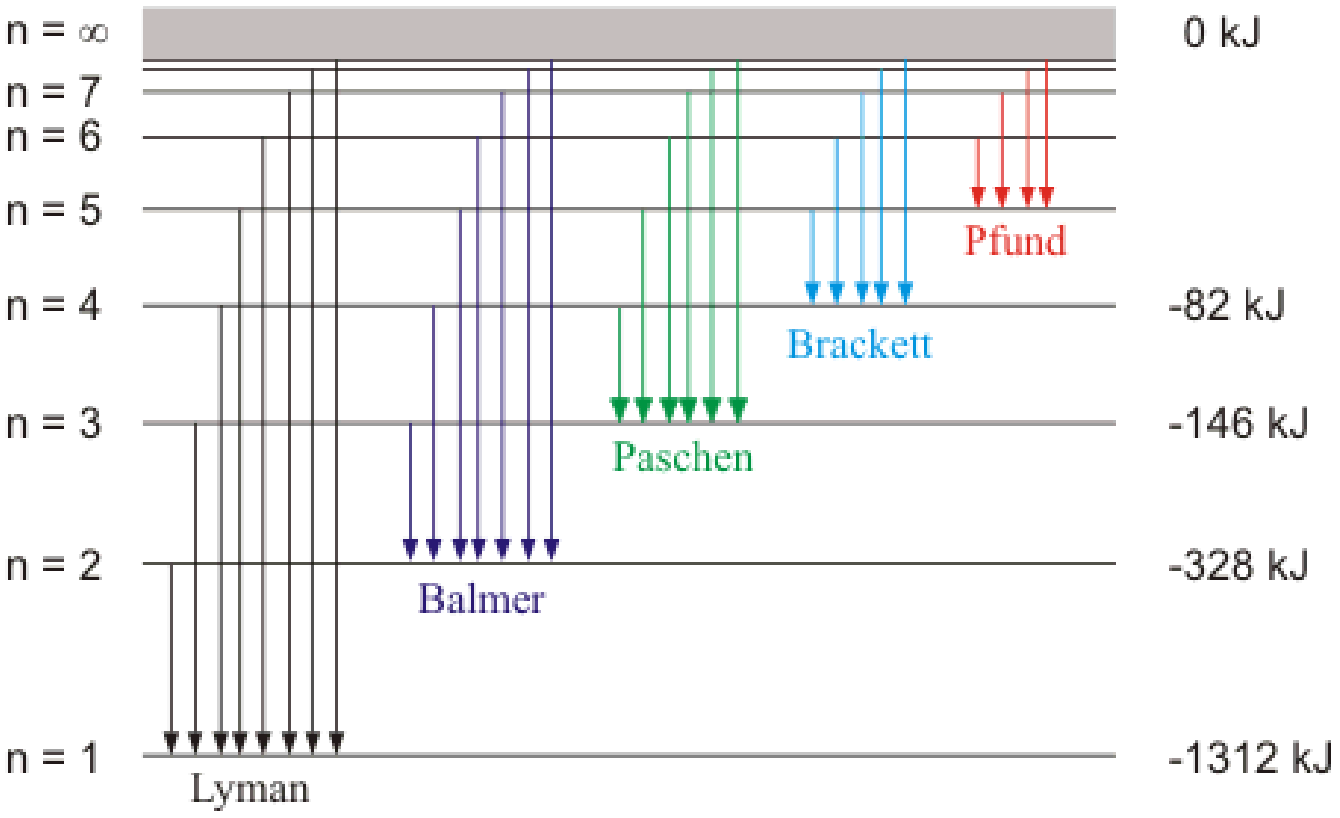
$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

والجدول التالى يوضح المجموعات المختلفة لخطوط طيف الهيدروجين

The Hydrogen Series

Names	Wavelength Ranges	Formulas	
Lyman	Ultraviolet	$\kappa = R_H\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right)$	$n = 2, 3, 4, \ldots$
Balmer	Near ultraviolet and visible	$\kappa = R_H\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$	$n = 3, 4, 5, \ldots$
Paschen	Infrared	$\kappa = R_H\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right)$	$n = 4, 5, 6, \ldots$
Brackett	Infrared	$\kappa = R_H\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right)$	$n = 5, 6, 7, \ldots$
Pfund	Infrared	$\kappa = R_H\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2}\right)$	$n = 6, 7, 8, \ldots$

الرسم التوضيحى ايضا يوضح المجموعات المختلفة لخطوط طيف الهيدروجين



نموذج بور للذرة

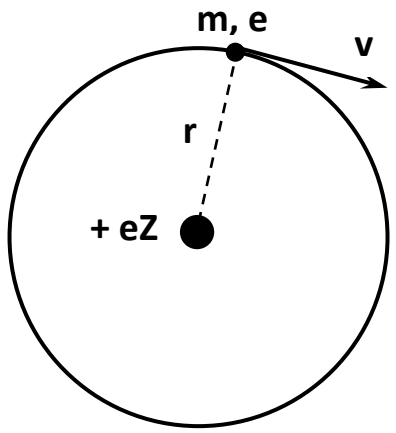
Bohr’s Atomic Model

حاول بور وضع نموذج متكامل لتركيب الذرة عام 1912 و لقد اتخذ بور نموذج رذرفورد للذرة اساسا لنظريته حيث صور أن الذرة متعادلة كهربياً بها نواة صغيرة موجبة الشحنة توجد فى مركز الذرة و تدور الإلكترونات حول النواة فى مدارات دائرية. كما استخدم أفكار ماكس بلانك في تكمية الإشعاع الكهرومغناطيسي المنبعث من الذرة. كما أن بور أول من توصل بنظريته عن ذرة الهيدروجين إلى استنتاج كمى صحيح لمعادلة بالمر.

فروض نظرية بوهر

1- الفرض الأول

تدور الإلكترونات حول النواة في مدارات دائرية لها طاقات كمية منفصلة حول النواة. للإلكترون أثناء حركته حول النواة طاقة معينة تتوقف على بعد مستوى طاقته عن النواة حيث تزداد طاقة المستوى كلما زاد نصف قطره. يتأثر الالكترون بقوتين قوة جذب النواة (قانون كولوم) وقوة طرد مركزية (قوانين الحركة الدائرية). نصف قطر المدار و تردد الإلكترون و طاقته أو طاقة المستوى يمكن حسابهم كما يلي:



أ. نصف قطر المدار (r)

كما موضح بالشكل يدور الالكترون ذو الشحنة (e) و الذى له كتلة (m) حول النواة التى لها شحنة (eZ) فى مدار نصف قطره (r) و بسرعة (v).

- تتساوى قوة الجذب الكهربى مع قوة الطرد المركزى حيث:

$$k_e \frac{e^2 Z}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

$$v^2 = k_e \frac{e^2 Z}{mr} \qquad 3.1$$

- من المعروف ان الطاقة الكلية تساوى مجموع طاقتى الوضع و الحركة.

$$Total\ energy = K\ .E + P\ .E$$

$$Total\ energy = \frac{1}{2} mv^2 + \left(-k_e \frac{e^2 Z}{r}\right)$$

$$Total\ energy = k_e \frac{e^2 Z}{2r} - k_e \frac{e^2 Z}{r}$$

$$Total\ energy\ = -k_e \frac{e^2 Z}{2r} \qquad 3.2$$

- نلاحظ ان الطاقة الكلية تساوى طاقة حركة الالكترون لكن باشارة سالبة

المدار الذي يسكنه الإلكترون حول النواة هو المدار الذي تكون فيه كمية التحرك الزاوية orbital angular momentum (L) تساوي عدد صحيح من ثابت بلانك مقسوم على 2π أي

$$L = mvr = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar \qquad 3.3$$

where n = 1, 2, 3, …

بالتعويض عن قيمة السرعة لايجاد نصف القطر

$$(mvr)^2 = (n\hbar)^2$$

$$m^2 \left(k_e \frac{e^2 Z}{mr}\right) r^2 = (n\hbar)^2$$

$$\boxed{r = \frac{n^2(\hbar)^2}{k_e m e^2 Z}} \qquad 3.4$$

ب. تردد الإلكترون (ν)

بالتعويض عن السرعة في المعادلة 3.1 بدلالة السرعة الزاوية حيث $v = \omega r$

$$\omega^2 r^2 = k_e \frac{e^2 Z}{mr}$$

$$\omega^2 = k_e \frac{e^2 Z}{mr^3} = 4\pi^2 \nu^2$$

$$\nu^2 = \frac{1}{4\pi^2} k_e \frac{e^2 Z}{mr^3}$$

و بالتالي يكون التررد هو

$$\boxed{\nu = \frac{e}{2\pi}\sqrt{\frac{k_e Z}{mr^3}}} \qquad 3.5$$

ت. طاقة المدار أو الإلكترون (E_n)

و بالتعويض عن قيمة (r) فى معادلة الطاقة الكلية لتصبح:

$$Total\ energy = -k_e \frac{e^2 Z}{2\left(\frac{n^2(\hbar)^2}{k_e m e^2 Z}\right)}$$

$$E_n = -k_e^2 \frac{m e^4 Z^2}{2\, n^2 \hbar^2}$$

$$\boxed{E_n = -\left(\frac{k_e^2\, m\, e^4 Z^2}{2\, \hbar^2}\right)\frac{1}{n^2}} \qquad 3.6$$

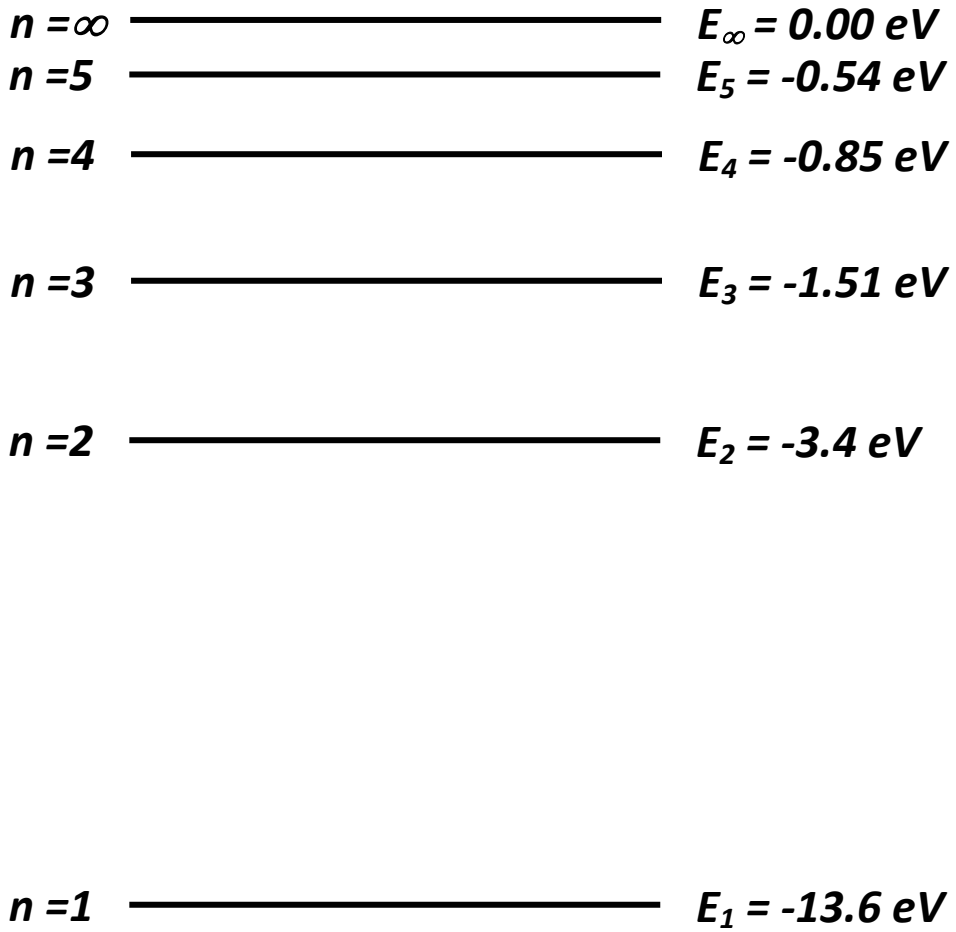
و هذه المعادلة تدل على ان طاقة الالكترون مكماه و هذا يعنى ايضا ان طاقة المستوى مكماة بمعنى ان لكل مستوى طاقة محددة تعتمد على رقم كم رئيسى و هو (n) و المناطق بين المستويات تعتبر مناطق محرمة على الالكترونات حيث يتواجد الإلكترون فى مدار أو مستوى ما اذا امتلك الطاقة التى تساوى طاقة هذا المستوى.

بالتعويض عن القيم الموجودة فى المعادلة السابقة نجد أن:

$$E_n = -\frac{2.18 \times 10^{-18}}{n^2} \qquad joules$$

$$E_n = -\frac{13.6}{n^2} \qquad eV$$

من هذه المعادلة يمكن تعيين طاقة المستويات الخاصة بذرة الهيدروجين كما يلى:



2- الفرض الثاني

المدارات هى الأماكن المسموحة فقط لتواجد الإلكترونات حيث تكون طاقتها مقدارا ثابتا و هذا يعني أنه لا يتولد عن حركة الإلكترون حول النواة إشعاعات كهرومغناطيسية بخلاف النظرية الكلاسيكية.

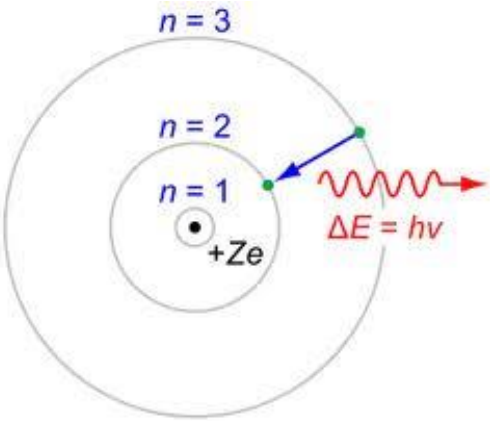
3- الفرض الثالث

يمكن للإلكترون أن يصدر إشعاعا كهرومغناطيسيا (الفوتونات) عندما ينتقل من مستوى طاقة أعلى (مستوى الطاقة الإبتدائي E_i) إلى مستوى طاقة أقل (مستوى الطاقة النهائي E_f) حيث تكون طاقة الفوتون المكون للإشعاع الكهرومغناطيسي مساويا الفرق بين طاقة المستوين.

$$h\nu = \Delta E = E_i - E_f$$

$$h\frac{c}{\lambda} = E_i - E_f$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{ch}\left(E_i - E_f\right)$$



وبالتعويض عن قيمة طاقة المستوى المعطاه فى معادلة 3.6 ينتج

$$\frac{1}{\lambda} = -\frac{1}{ch}\,\frac{k_e^2\, m\, e^4 Z^2}{2\hbar^2}\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{k_e^2\, m\, e^4 Z^2}{4\pi\, \hbar^3\, c}\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

و بالمعادلة السابقة استطاع بور حساب الطول الموجي لأى خط طيفي ينبعث من الذرة نتيجة انتقال الإلكترون من مدار إلى آخر و بالتالي نجح في تقديم تفسير واضح و محدد لإنبعاث الخطوط الطيفية من الذرات.

يفضل في دراسة الأطياف التعبير عن الطول الموج بالعدد الموجي و هو مقلوب الطول الموجي و بالتالي تصبح المعادلة السابقة كما يلي:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{k_e^2\, m\, e^4}{4\pi\, \hbar^3\, c} . Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

$$\boxed{\bar{\nu} = R_\infty\ Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)} \qquad 3.7$$

حيث R_∞ هو ثابت و قد وضح بور أن هذا الثابت مساويا لثابت رايدبيرج حيث

$$R_\infty = \frac{k_e^2\, m\, e^4}{4\pi\, \hbar^3\, c} = 10973700\, m^{-1} = 1.09737 \times 10^{-3}\ \text{Å}^{-1}$$

وبهذه المعادلة استطاع بور حساب الأطوال الموجية للخطوط الطيفية المكونة للسلاسل الطيفية المعروفة لذرة الهيدروجين.

جهد التأين (I_P)

من المعروف أن جهد التأين هو الطاقة اللازمة لتحرير الإلكترون من الذرة و طبقا لنموذج بور فإن جهد التأين لذرة الهيدروجين هو الفرق في الطاقة لانتقال الإلكترون من المستوى الأول إلى المستوى اللانهائي أى من $n = 1$ إلى $n = \infty$ أو نفس قيمة العكس. لذلك استطاع بور حساب جهد التأين للذرات الهيدروجينية (الأيونات إحادية الإلكترون مثل He^+ , Li^{++}).

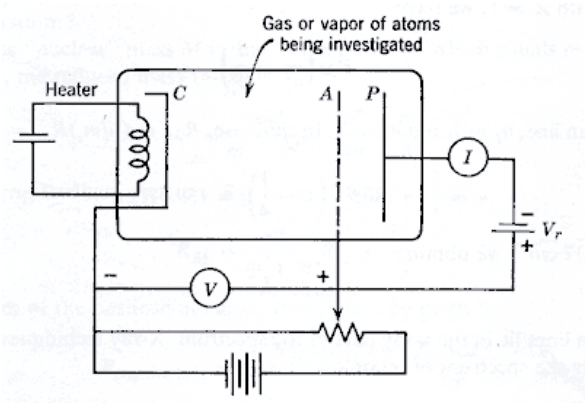
$$I_P = \frac{k_e^2\, m\, e^4 Z^2}{2\, \hbar^2}$$

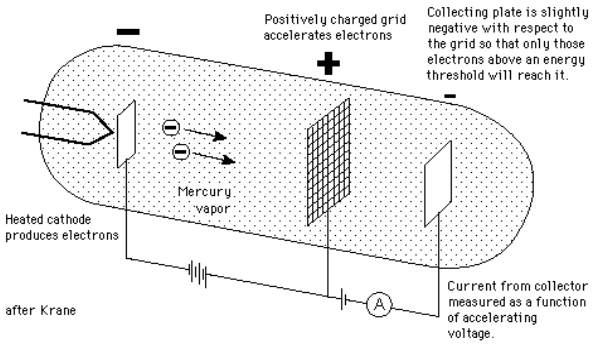
مع العلم أن طاقة المستوى يمكن أن تكتب على الصورة الآتية

$$E_n = -\frac{I_P}{n^2}$$

تجربة فرانك و هيرتز

لقد تبين في نموذج بور أن مستويات الطاقة للذرة مكممة أى أن مستويات الطاقة التي يمكن للألكترون لها قيم محددة لتواجد الإلكترون فيها و قد استطاع كل من فرانك وهيرتز 1913 من اثبات ذلك عمليا من خلال تجربتهما العملية و المعروفة بتجربة فرانك وهيرتز و التى يتضح تصميمها في الشكل التالي:



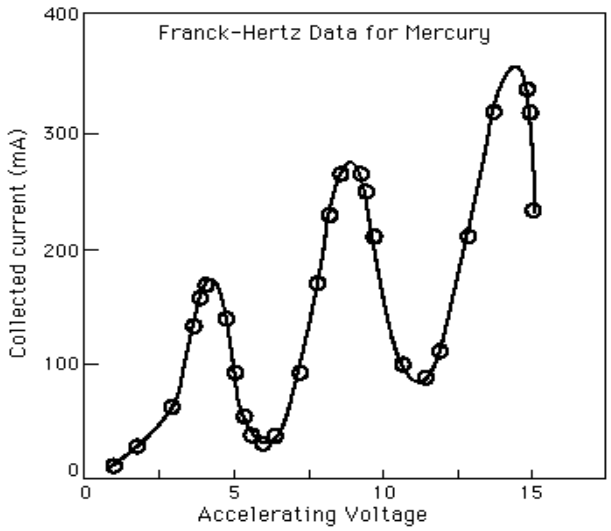


والتي تتكون من انبوبة مفرغة من الهواء وبها غاز الزئبق عند ضغط منخفض، مصدر للإلكترونات و هو الكاثود C ذو الجهد السالب و الذي يتم تسخينه عن طريق فتيلة يمر بها تيار كهربي ، و الأنود A ذو الجهد الموجب و الذي يتكون من من شبكة معدنية و تنتهي الأنبوبة بلوح باتجاه لوح P (the collector) ذو جهد سالب متصل بأميتر لقياس شدة التيار الناتج عن الألكترونات التي تصطدم بهذا اللوح.

فكرة عمل التجربة

يعتمد الأساس العلمي للتجربة على التصادم بين الإلكترونات و الذرات حيث تفقد الإلكترونات جزءا من طاقتها إلى الذرات و التي بدورها تنتقل من مستويات إلى مستويات أعلى و قد يؤدي هذا التصادم إلى تأيين الذرات إذا كانت طاقة الإلكترونات عالية بما يكفي.

تنطلق الإلكترونات المنبعثة من الكاثود باتجاه الأنود تحت تأثير فرق جهد التعجيل الذي يكسب الإلكترونات طاقة حركة فانها تنفذ من خلال شبكة الأنود متجها إلى اللوح P وإذا كانت طاقة حركة الإلكترونات كافية للتغلب على الجهد السالب للوح فإنها تعبر في الدائرة الكهربية و تظهر على شكل تيار كهربي يمكن قياسه بواسطة الأميتر. أما إذا فقدت الإلكترونات جزءا من طاقتها نتيجة اصطدامها بذرات الزئبق فانها لا تستطيع التغلب على الجهد السالب للوح و بالتالي تقل شدة التيار الكهربي و قد لوحظ أن زيادة الجهد الموجب للأنود يعمل على زيادة شدة التيار و عند جهد معين أى طاقة إلكترونات معينة تناسب مستويات طاقة ذرات الزئبق تنتقل هذه الطاقة إليها فتقل شدة التيار و تتكرر هذه العملية مع زيادة الجهد الموجب كما موضح بالرسم التالي و الذي يوضح العلاقة بين شدة التيار و جهد النود.



و تدل نتيجة التجربة على أن الذرات لا تمتص إلا طاقات محددة مما يدل على أن الطاقة مكممة و قد اجريت هذه التجربة على غازات مختلفة و جميعها أعطت نفس النتيجة مؤكدة على الطبيعة الكمية لمستويات الطاقة في الذرة.

موجات دي برولي

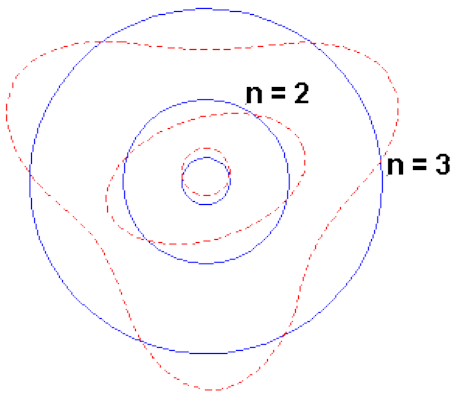
لقد أشار بور في فرضه الأول أن كمية التحرك الزاوية $(L = mvr = n\hbar)$ تتحدد برقم المدار (n) و بتطبيق مبدأ دي برولي و الذي ينص على أن أى جسم متحرك تصاحبه موجة لها طول موجي يعتمد على كمية تحركه والذي يعطى بـ

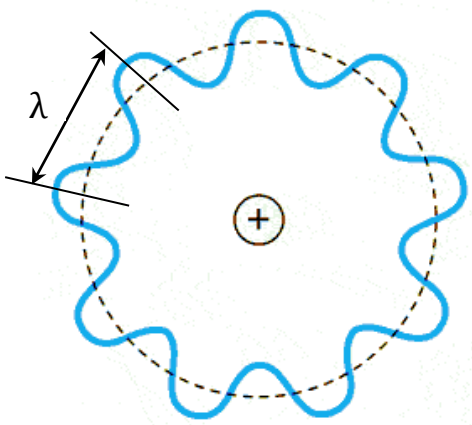
$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\left(\frac{n\hbar}{r}\right)} = \frac{2\pi r}{n}$$

$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\left(\frac{n\hbar}{r}\right)} = \frac{2\pi r}{n}$$

$$2\pi r = n\lambda \qquad 3.8$$

و تدل المعادلة السابقة على أنه يكون لدينا مدار يجب ان يكون طول محيط المدار يساوي عدد صحيح من الاطوال الموجية للموجة الموقوفة المصاحبة للإلكترون كما في الشكل التوضيحي التالي





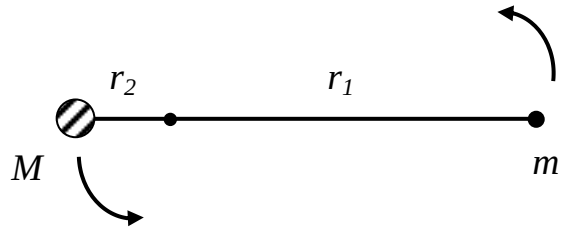
قصور نموذج بور

1- لم يستطع شرح طيف الذرات متعددة الإلكترونات.
2- لم يقدم طريقة لحساب شدة الخطوط الطيفية.
3- لم يستطع تفسير التركيب الدقيق للخطوط الطيفية حيث أثبتت الأجهزة المطيافية ذات القدرة العالية أن الخط الطيفي يتكون من خطين متقاربين أو أكثر.

إن نموذج بور المبسط عن ذرة الهيدروجين قد نجح نجاحا كبيراحيث اسهم بشكل كبير في التوضيح الكمي لمتسلسلات طيف ذرة الهيدروجين ، كما أنه كان حافزا على ادخال بعض التحسينات على هذا النموذج و أيضا بعض المقترحات و التي قد ينظر البعض إليها على انها نماذج جديدة ، وسوف نتناولها على قدر الإمكان.

تاثير حركة النواة

لقد أعتبر أن كتلة النواة لانهائية بالنسبة لكتلة الإلكترون و هذا يجعل أن النواة تكون ملازمة مكانا ثابتا عند مركز المدارات الدائرية ، ولكن لما أن كتلة النواة محدودة بالمقدار M فإن كلا من النواة و الإلكترون يدورا حول مركز ثقل مشترك و بسرعة زاوية ω مشتركة و يقع محور الدوران على الخط الواصل بين النواة و الإلكترون بحيث يقسم بنسبة عكسية لكتلتيهما. فإذا كان بعدى الإلكترون و النواة عن محور الوران هما r_2 , r_1 كما موضح بالرسم



$$r = r_1 + r_2 \qquad \frac{r_1}{r_2} = \frac{M}{m}$$

$$\frac{r_1}{r_1 + r_2} = \frac{M}{m + M} \rightarrow r_1 = r\ \frac{M}{m + M}$$

$$\frac{r_1 + r_2}{r_2} = \frac{m + M}{m} \rightarrow r_2 = r\ \frac{m}{m + M}$$

السرعة الخطية = نصف القطر × السرعة الزاوية

$$v_1 = r_1\omega \quad \& \quad v_2 = r_2\omega$$

$$K.E = \frac{1}{2}Mv_2^2 + \frac{1}{2}mv_1^2 = \frac{1}{2}Mr_2^2\omega^2 + \frac{1}{2}mr_1^2\omega^2$$

$$K.E = \frac{1}{2}Mr^2 \left(\frac{m}{m+M}\right)^2 \omega^2 + \frac{1}{2}mr^2 \left(\frac{M}{m+M}\right)^2 \omega^2$$

$$K.E = \frac{1}{2}r^2\omega^2 \frac{mM}{(m+M)^2}.(m+M)$$

$$K.E = \frac{1}{2}\left(\frac{mM}{m+M}\right)r^2\omega^2 = \frac{1}{2}\mu r^2\omega^2$$

أى أنهما يتحركا بكتلة مختزلة μ و بالتالى تصبح المعادلة 3.7 التي تعطي العدد الموجي هى

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \left(\frac{mM}{m+M}\right)\frac{e^4k^2}{4\pi\hbar^3C} Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

$$\boxed{\bar{\nu} = \left(\frac{M}{m+M}\right) R_\infty Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)} \qquad 3.9$$

و يمكن أن تكتب على الصورة الآتية

$$\bar{\nu} = R_M Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

حيث أن المقدار R_M تتغير قيمته بتغير نواة الذرة حيث

$$R_M = \left(\frac{M}{m+M}\right) R_\infty$$

الأنظمة الهيدروجينية

المقصود بالانظمة الهيدروجينية هى الذرات المتأينة و التى تحتوي بعد تأينها على إلكترون واحد لذلك يطلق عليها أيضا بشبيهات الهيدروجين و بالتالي يمكن أن نطبق عليها المعادلة السابقة لحساب الأطوال الموجية للخطوط الطيفية الصادرة منها مع الأخذ في الإعتبار اختلاف كل من العدد الذري و كتلة النواه لها عن الهيدروجين ، مثال لذلك أيون الهيليوم إحادي التأين (He^{+}) و كذلك أيون الليثيوم ثنائي التاين (Li^{++}).

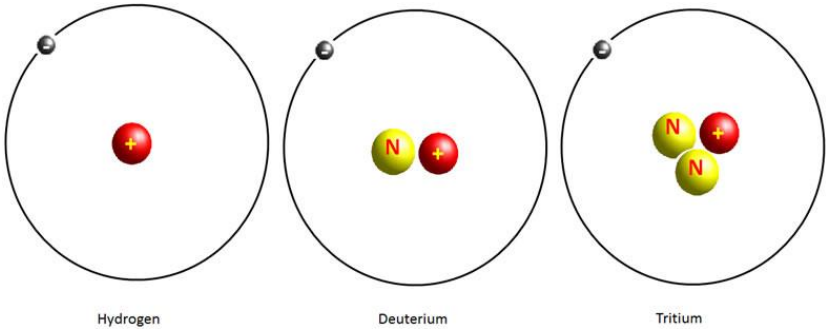
نظائر الهيدروجين

النظائر هى ذرات نفس العنصر و التى لها نفس العدد الذري و تختلف في العدد الكتلي و لعنصر الهيدروجين ثلاث نظائر هم

1. البروتيوم (H^{1})
هو أكثر نظائر الهيدروجين شيوعا وله ويوجد بنسبة تفوق 99.98% و يسمى بهذا الأسم لأن نواته تتكون من بروتون وحيد.

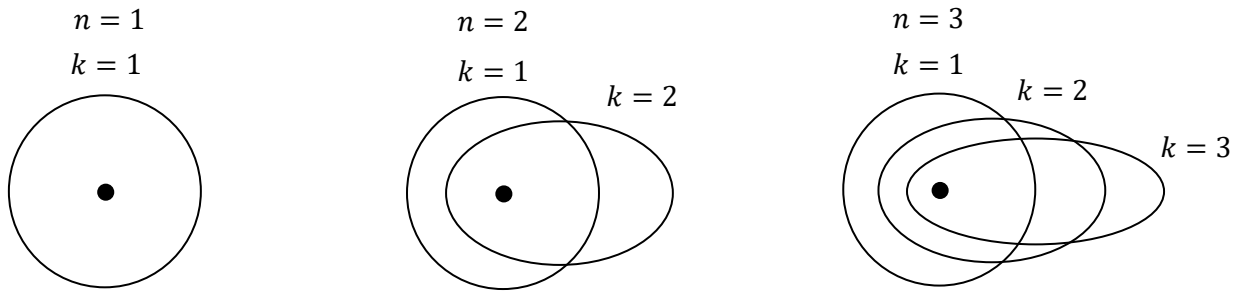
2. الديوتيريوم (H^{2})
هو النظير الثاني المستقر للهيدروجين ويعرف باسم الديوتيريوم و تتكون نواته من بروتون واحد ومن نيوترون واحد.

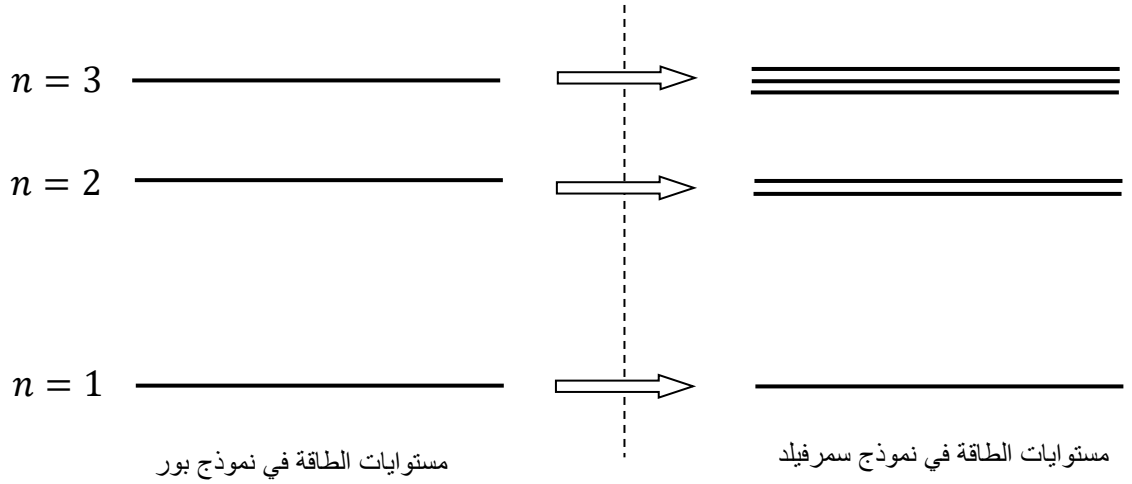
3. التريتيوم (H^{3})
هو النظير الثالث و تتكون وتتألف نواته من بروتون واحد ونيوترونان اثنان وهو نظير مشع أى غير مستقر.



تعديلات سمرفيلد

لقد طور العالم الألماني أرنولد سمرفيلد نموذج بور في محاولة منه لتفسير التركيب الدقيق لخطوط الطيف (تشقق الخط الطيفي إلى أكثر من خط) حيث افترض سمرفيلد أن الإلكترونات تدور حول النواة في مدارات بيضاوية أى على شكل قطع ناقص تقع النواة في أ حد بؤرتيه و يكون المسار الدائري هو حالة خاصة لهذا المدار البيضاوي. من المعروف القطع الناقص له محوران ، المحور الأكبر و المحور الأصغر أى هناك درجتين من درجات الحرية و بالتالي يستلزم وجود شرطان كميان و لهذا أدخل سمرفيلد عدد كم آخر (k) بخلاف عدد الكم الرئيسي و الذي اقترحه بور و لقد أسماه عدد الكم الثانوي أو عدد الكم السمتي. وقد اثبتت المعادلات التي حصل عليها سمرفيلد أن نصف قطر المحور الأكبر يتحدد بعدد الكم الرئيسي (n) بينما يتحدد نصف القطر الأصغر بعدد الكم السمتي و الذي يأخذ بدوره قيم تتوقف عل قيمة (n) حيث ($k = 1 \longrightarrow n$) و يعني ذلك أن زيادة (n) تؤدي إلى زيادة عدد المدارات البيضاوية المختلفة في الشكل و الأبعاد و التي تختلف بدورها في مقدار الطاقة. وهذا يعني ان مستوى الطاقة الرئيسي يمكن أن ينشق إلى عدد معين من المستويات المختلفة في الطاقة و أن انتقال الإلكترون بين هذه المستويات و مستويات آخرى يظهر على هيئة انشقاق في الخطوط الطيفية.





أمثلة محلولة

مثالـــــ 1

إذا كان جهد التأين لذرة الهيدروجين هو ، احسب نصف قطرهذه الذرة.

$$I_P = 13.6\ eV = 13.6 \times 1.6 \times 10^{-19} J = 2.2 \times 10^{-18} J$$

$$I_P = \frac{k_e^2\ m\ e^4 Z^2}{2\ \hbar^2} \qquad , \qquad r = \frac{n^2(\hbar)^2}{k_e m e^2 Z} = \frac{(\hbar)^2}{k_e m e^2 Z} \quad (n = 1)$$

$$I_P = \frac{k_e\ Z\ e^2}{2\left(\frac{\hbar^2}{k_e m e^2 Z}\right)} = \frac{k_e\ Z\ e^2}{2(r)}$$

$$r = \frac{k_e\ Z\ e^2}{2(I_P)} = \frac{9 \times 10^9 \times 1 \times (1.6 \times 10^{-19})^2}{2 \times 2.2 \times 10^{-18}}$$

$$r = 5.24 \times 10^{-11}\ m = 0.524\ \text{Å}$$

مثالـــــ 2

عين جهد التأين لذرة الهيدروجين إذا كان أقصر طول موجي له في سلسلة بالمر هو 3650 Å.

أقصر طول موجي للخط الطيفي في سلسلة بالمر ناتج من إنتقال الإلكترون من $n_i = \infty$ إلى $n_f = 2$.

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E_i - E_f$$

$$\frac{hc}{\lambda} = \text{o} - \frac{I_P}{2^2}$$

$$I_P = \frac{4hc}{\lambda} = \frac{4 \times 6.625 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{3650 \times 10^{-10}}$$

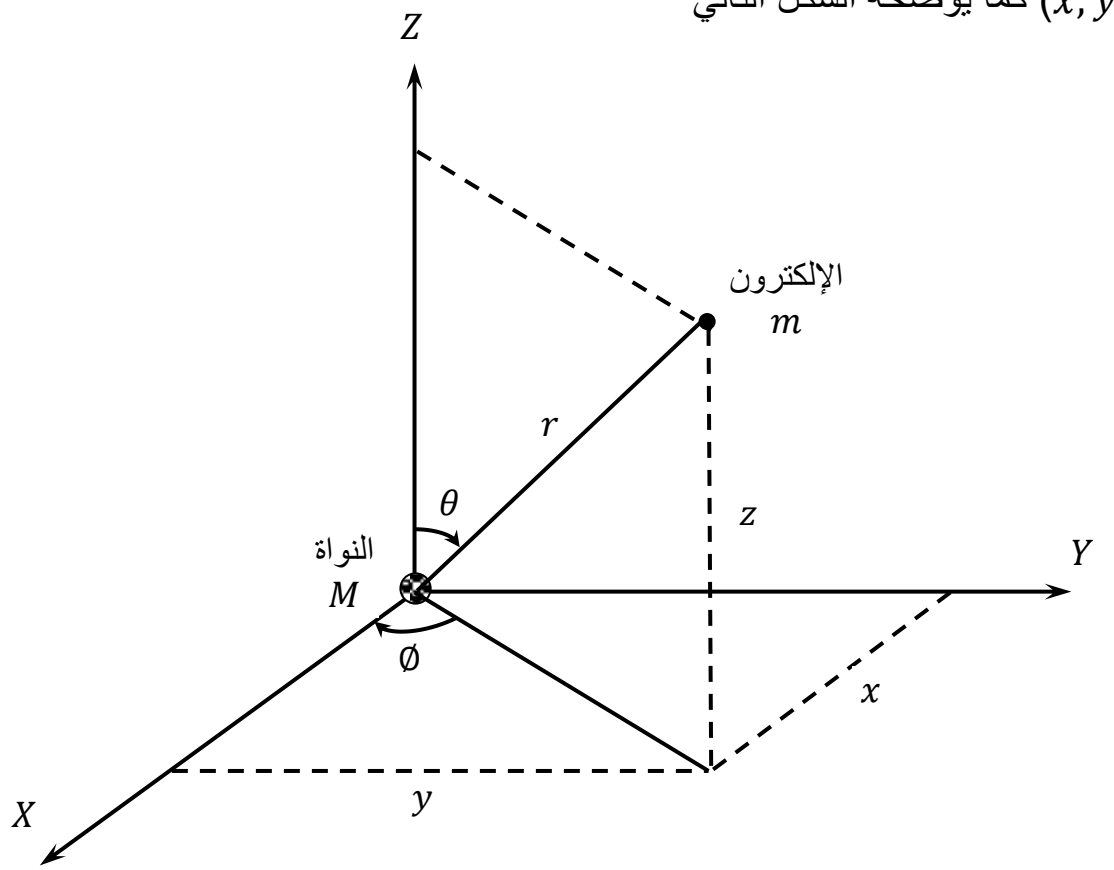
$$I_P = 2.18 \times 10^{-18} J = \frac{2.18 \times 10^{-18}}{1.6 \times 10^{-19}} = 13.6\ eV$$

المعالجة الكمية لذرة الهيدروجين

Quantum Theory of Hydrogen Atom

ذرة الهيدروجين (أو شبيهات ذرة الهيدروجين) هى أبسط أنواع الذرات ، تتكون من جسيمين فقط: إلكترون يدور حول النواة منجذباً إليها بواسطة قوة الجذب الكهربية الكولومية. لمعرفة صفات هذا الإلكترون المختلفة (الطاقة، السرعة، المكان الذي يتواجد فيه، ....الخ) يجب علينا القيام بحل معادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين.

بفرض أن النواة لذرة الهيدروجين و التي لها كتلة (M) و شحنة (Ze) تقع في نقطة الأصل ، أما الإلكترون ذو الكتلة (m) و شحنة (e) يوجد في الفراغ عند نقطة لها احداثيات (x, y, z) كما يوضحه الشكل التالي



و نلاحظ من الشكل ما يلي:

$$x = r\,sin\theta\,cos\emptyset \qquad , \qquad y = r\,sin\theta\,sin\emptyset \qquad , \qquad z = r\,cos\theta$$

و تكون معادلة شرودنجر في الأبعاد الثلاثة لهذه الحالة هى

$$\nabla^2\psi + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0 \qquad (1)$$

حيث $\psi = \psi(x, y, z)$ هى الدالة الذاتية للإلكترون و $\mu = \frac{Mm}{M+m}$ هى الكتلة المختزلة للإلكترون و النواة و ∇^2 هو مؤثر لابلاس و الذي يعطى بالعلاقة:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

و حيث أن الإلكترون يتحرك تحت جهد كولوم فإن الجهد V يعطى بالعلاقة

$$V = -k_e \frac{Ze^2}{r}$$

و بالتالي تكتب معادلة شرودنجر على الشكل التالي

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + k_e\frac{Ze^2}{r}\right)\psi = 0$$

و بالتعويض عن قيمة كل من x و y و z بدلالة r و θ و $\emptyset$ تصبح معادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين في الإحداثيات القطبية هى

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2 sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\emptyset^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + k_e\frac{Ze^2}{r}\right)\psi = 0 \qquad (2)$$

لتبسيط هذه المعادلة لحلها يجب استخدام طريقة فصل المتغيرات أى تحويلها إلى ثلاث معادلات مختلفة و يتم ذلك بفرض أن الدالة الموجية ψ تتكون من حاصل ضرب ثلاث دوال آخرى ، الأولى $\mathcal{R}$ و هى دالة فى r فقط و الثانية Θ و هى دالة فى θ فقط و الثالثة Φ و هى دالة فى ϕ فقط حيث

$$\psi(r, \theta, \phi) = \mathcal{R}(r)\,\Theta(\theta)\,\Phi(\phi)$$

و بالتالى يكون

$$\frac{\partial\psi}{\partial r} = \Theta\,\Phi\frac{\partial\mathcal{R}}{\partial r} \quad , \quad \frac{\partial\psi}{\partial\theta} = \mathcal{R}\,\Phi\frac{\partial\Theta}{\partial\theta} \quad , \quad \frac{\partial\psi}{\partial\phi} = \mathcal{R}\,\Theta\,\frac{\partial\Phi}{\partial\phi}$$

بالتعويض عن ذلك في معادلة شرودنجر في الإحداثيات القطبية و القسمة على $\mathcal{R}\,\Theta\,\Phi$ ينتج

$$\left[\frac{1}{r^2}\frac{1}{\mathcal{R}}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\mathcal{R}}{\partial r}\right)\right] + \left[\frac{1}{r^2 sin\theta}\frac{1}{\Theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)\right] + \left[\frac{1}{r^2 sin^2\theta}\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\emptyset^2}\right] + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + k_e\frac{Ze^2}{r}\right) = 0$$

بالضرب في $r^2 sin^2\theta$ و إعادة ترتيب المعادلة نحصل على

$$-\frac{sin^2\theta}{\mathcal{R}}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\mathcal{R}}{\partial r}\right) - \frac{sin\theta}{\Theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right) - r^2 sin^2\theta\,\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + k_e\frac{Ze^2}{r}\right) = \frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\emptyset^2}$$

نلاحظ في المعادلة السابقة أن الطرف الأيسر دالة في هى دالة فى r و θ فقط و الطرف الأيمن دالة فى ϕ فقط و يتحقق ذلك بتساوي الطرفين لمقدار ثابت و الذي وضع ليكون $-m_l^2$ و بالتالي نحصل على

$$\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\emptyset^2} = -m_l^2$$

$$\frac{sin^2\theta}{\mathcal{R}}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\mathcal{R}}{\partial r}\right) + \frac{sin\theta}{\Theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right) + r^2 sin^2\theta\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + k_e\frac{Ze^2}{r}\right) = m_l^2$$

بالقسمة على $sin^2\theta$ و إعادة ترتيب المعادلة السابقة نحصل على

$$\frac{1}{\mathcal{R}}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\mathcal{R}}{\partial r}\right) + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + k_e\frac{Ze^2}{r}\right) = \frac{m_l^2}{sin^2\theta} - \frac{1}{\Theta sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)$$

نلاحظ ايضا في المعادلة السابقة أن الطرف الأيسر دالة في هى دالة فى r و الطرف الأيمن دالة فى θ فقط و يتحقق ذلك بتساوي الطرفين لمقدار ثابت و الذي وضع ليكون $l(l+1)$ و بالتالي نحصل على

$$\frac{1}{\mathcal{R}}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial \mathcal{R}}{\partial r}\right)+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+k_e\frac{Ze^2}{r}\right)=\ell(\ell+1)$$

$$\frac{m_\ell^2}{sin^2\theta}-\frac{1}{\Theta sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)=\ell(\ell+1)$$

و بالتالى تم فصل المعادلة الرئيسية لشرودنجر إلى ثلاث معادلات منفصلة كل معادلة دالة في متغير مختلف كما يلي

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\mathcal{R}}{dr}\right)+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E+k_e\frac{Ze^2}{r}-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right]r^2\,\mathcal{R}=0 \qquad (3)$$

$$\frac{1}{sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\left[\ell(\ell+1)-\frac{m_\ell^2}{sin^2\theta}\right]\Theta=0 \qquad (4)$$

$$\frac{d^2\Phi}{d\emptyset^2}+m_\ell^2\Phi=0 \qquad (5)$$

و يعتبر حل الثلاث معادلات السابقة هو حل لمعادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين و تعتبر المعادلة الأولى دالة فى نصف القطر لذلك تسمى المعادلة القطرية (Radial equation) ، أما المعادلتين الاخرتين فهما دالتين فى الزوايا و يعرفتا بالمعادلات الزاوية (Angular equations)

1- حل المعادلة القطرية Solution of radial equation

بعد إجراء التفاضل الموضح فى الحد الأول للمعادلة و الأخذ فى الاعتبار الخصائص العامة للمستوى الأرضى للطاقة (ground state) و على أن $(\ell=0)$ تتحول المعادلة على النحو التالي

$$r^2\frac{d^2\mathcal{R}}{dr^2}+2r\frac{d\mathcal{R}}{dr}+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E+k_e\frac{Ze^2}{r}\right]r^2\,\mathcal{R}=0$$

$$\frac{d^2\mathcal{R}}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d\mathcal{R}}{dr}+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E+k_e\frac{Ze^2}{r}\right]\mathcal{R}=0$$

و تعتبر $\mathcal{R}$ دالة اسية يمكن كتابتها عل الشكل التالي

$$\mathcal{R}(r)=C\,e^{-r/a_0}$$

حيث C و a_0 مقداران ثابتان حيث لـ a_0 وحدات الطول

$$\frac{d\mathcal{R}}{dr}=-\frac{C}{a_0}e^{-r/a_0}=-\frac{\mathcal{R}}{a_0}$$

$$\frac{d^2\mathcal{R}}{dr^2}=\frac{C}{a_0^2}e^{-r/a_0}=\frac{\mathcal{R}}{a_0^2}$$

بالتعويض عن ذلك في المعادلة نحصل على

$$\left[\frac{1}{a_0^2}-\frac{2}{r}\frac{1}{a_0}+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+k_e\frac{Ze^2}{r}\right)\right]\mathcal{R}=0$$

و حيث $\mathcal{R}$ لا يمكن ان تكون صفر فان ما بين الأقواس يساوي صفر و الذى يعاد ترتيبه على النحو التالي

$$\left(\frac{1}{a_0^2}+\frac{2\mu}{\hbar^2}E\right)+\left(\frac{2\mu k_eZe^2}{\hbar^2}-\frac{2}{a_0}\right)\frac{1}{r}=0$$

و هذه المعادلة تتحقق لكل قيم r من 0 إلى ∞ بتساوى مابين الأقواس بالصفر ، و بالنسبة للقوس الأول نحصل على

$$E=-\frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2}=-\frac{\mu k_e^2Z^2e^4}{2\hbar^2}=-13.6\,eV=E_1$$

و هى نفس قيمة طاقة المستوى الأول المحسوبة بواسطة بور و على ذلك يكون الشكل العام للعلاقة التي تعطي طاقة المستويات لذرة الهيدروجين و شبيهاتها هى

$$E_n = -\frac{\mu k_e^2 Z^2 e^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$$

حيث n هو عدد كم يسمى **"عدد الكم الرئيسي Principal Quantum Number"** ويأخذ

$$\boldsymbol{n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots, \infty}$$

و بالنسبة للقوس الثاني نحصل على

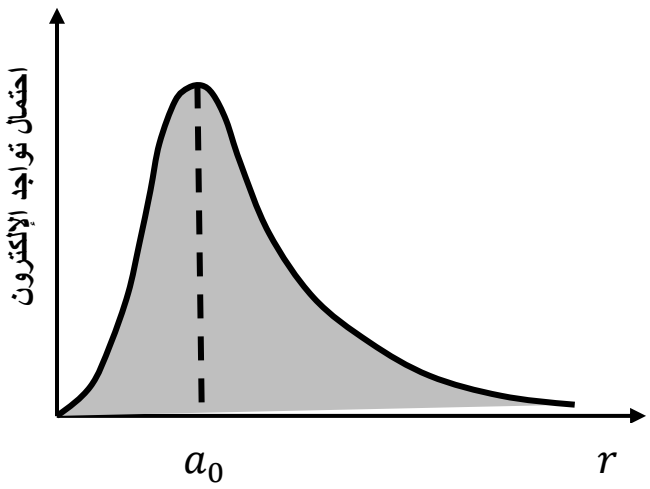
$$\frac{2}{a_0} = \frac{2\mu k_e Z e^2}{\hbar^2}$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu k_e Z e^2} = 0.53\text{Å} = r_1$$

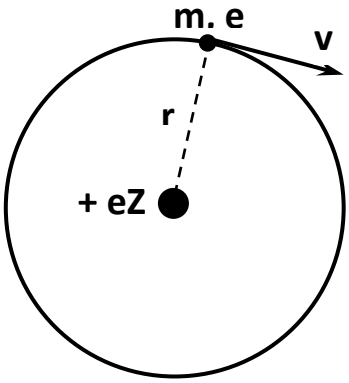
و هى نفس القيمة المحسوبة بواسطة بور للمدار الأول لذرة الهيدروجين و بالمثل تكتب العلاقة العامة و التي تعطي انصاف الأقطار لمستويات ذرة الهيدروجين بـ

$$a_n = \frac{n^2\hbar^2}{\mu k_e Z e^2}$$

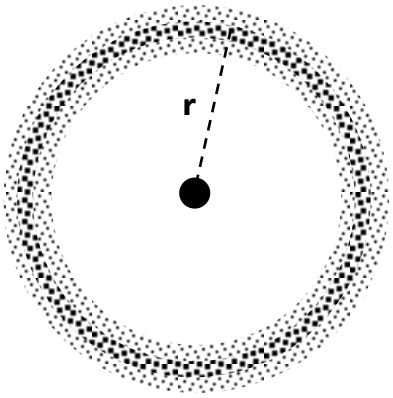
تم أيضا باستخدام ميكانيكا الكم حساب احتمال تواجد الإلكترون في مكان ما و قد بينت الحسابات بالنسبة للمدار الأول على سبيل المثال أن احتمال تواجد الإلكترون متاح لقيم r من 0 إلى ∞ و تبلغ اقصى قيمة لها عند a_0 و يوضح الشكل المقابل توزيع احتمال تواجد الإلكترون مع المسافة.



و بمقارنة هذه النتيجة مع النتيجة التي حصل عليها بور ، نلاحظ كما يتضح من الشكل التالي أن الإلكترون في نموذج بور له مسار محدد نصف قطره a_0 لكن مع ميكانيكا الكم يحتمل للإلكترون أن يتواجد في أماكن عدة و تبلغ اقصاها عند a_0 و هذا ما يعرف بالسحابة الإلكترونية.



نظرية بور



ميكانيكا الكم

2- حل المعادلات الزاوية Solution of angular equations

يمكن حل معادلة (4) بوضع قيم لـ ℓ تبدأ من 0 إلى $n-1$ أى

$$\boldsymbol{\ell = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots, (n-1)}$$

وهذا يعطي عدد n من الحلول للدالة الزاوية Θ لكل حل نصف قطري للدالة $\mathcal{R}$ و يعرف العدد ℓ بـ **"عدد الكم المداري Orbital Quantum Number"** أو **"عدد كم كمية التحرك الزاوي المداري Angular Momentum Quantum Number"** و يحدد هذا العدد الكمي مدى تغير الدالة الموجية الرئيسية ψ بتغير الزاوية θ لقيم ثابتة من $r,\ \phi$ حيث يكون التغير فى الدالة ψ شديد للقيم الكبيرة من ℓ و يكون التغير بطئ للقيم الصغير من ℓ أما $\ell = 0$ فتعني أن الدالة ψ لا تتغير مع الزاوية θ و بالتالي تكون للدالة $\Theta(\theta)$ نفس القيمة في جميع الاتجاهات.

ولقد جرت العادة في علم الطيف استخدام رموز خاصة للدلالة على حالات الطاقة حيث يكتب العدد الكم الرئيسي n متبوعا بأحد الحروف الآتية و التي تدل على عدد كم كمية التحرك الزاوي المداري ℓ .

$$\boldsymbol{\ell = 0\ ,\ 1\ ,\ 2\ ,\ 3\ ,\ 4\ ,\ 5}$$

$$\mathbf{s\ ,\ p\ ,\ d\ ,\ f\ ,\ g\ ,\ h}$$

ولقد اشتقت هذه الحروف من تصنيف الأطياف إلى مجموعات طيفية هى كما يلي:

sharp حادة $\rightarrow$ **s**   **principal** رئيسية $\rightarrow$ **p**

diffused منتشرة $\rightarrow$ **d**   **fundamental** أساسية $\rightarrow$ **f**

و هى مجموعات ظهرت قبل وضع النموذج الذري ، اما الحروف الآخرى **g , h** هى الحروف التالية للحرف **f** في الترتيب الأبجدي. بالتالي يمكن التعبير عن مستوى الطاقة بكتابة الرقم الدال على عدد الكم الرئيسي على يسار الحرف الدال على عدد كم كمية التحرك الزاوي المداري. فمثلا

3s تدل على أن عدد الكم الرئيسي $\boldsymbol{n = 3}$ ، و عدد الكم المداري $\boldsymbol{\ell = 0}$

2p تدل على أن عدد الكم الرئيسي $\boldsymbol{n = 2}$ ، و عدد الكم المداري $\boldsymbol{\ell = 1}$

$\boldsymbol{4d}$ تدل على أن عدد الكم الرئيسي $\boldsymbol{n = 4}$ ، و عدد الكم المداري $\boldsymbol{\ell = 2}$

أما بالنسبة للمعادلة (5) و التي لها معادلة تفاضلية يكون حلها بسيط على النحو التالي

$$\Phi(\emptyset) = Ae^{im_\ell \emptyset}$$

حيث A مقدار ثابت و الذي يمكن معرفة قيمته بتطبيق شرط إحادية القيمة (التعادل) كما يلي :

$$\int_0^{2\pi} \Phi^*(\emptyset).\Phi(\emptyset)\, d\emptyset = 1 \qquad \int_0^{2\pi} Ae^{-im_\ell \emptyset}.\ Ae^{im_\ell \emptyset}\, d\emptyset = 1$$

$$A^2 \int_0^{2\pi} d\emptyset = 1 \qquad A^2(2\pi) = 1 \qquad A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

نلاحظ أننا في التكامل أعلاه جعلنا حدود التكامل من 0 إلى 2π ، لأن هذه هي الحدود التي تتحرك فيها الزاوية $\emptyset$ ، و حيث أن الحركة متكررة كل دورة و أن الدالة الموجية يجب أن تكون أحادية القيمة، فإن قيمة الدالة Φ عند الزاوية $\emptyset$ يجب أن تكون مساوية لقيمتها عند الزاوية $\emptyset + 2\pi$ ، لأنهما في حقيقة الأمر نفس الزاوية. رياضيا و يكتب ذلك كما يلي:

$$\Phi(\emptyset) = \Phi(\emptyset + 2\pi)$$

$$Ae^{im_\ell \emptyset} = Ae^{im_\ell (\emptyset + 2\pi)} = Ae^{im_\ell \emptyset}.e^{im_\ell 2\pi}$$

$$e^{im_\ell 2\pi} = 1$$

$$\cos\left(2\pi m_\ell\right) + i\ \sin\left(2\pi m_\ell\right) = 1$$

$$\cos\left(2\pi m_\ell\right) = 1$$

$$\therefore m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$$

و يتضح من قيم m_ℓ أنه عدد كم و يعرف بـ **"عدد الكم الممغناطيسي المداري Magnetic Orbital Quantum Number"** و القيمة المطلقة $|m_\ell|$ له يجب أن تكون اقل من أو تساوي l لذلك يكتب على الشكل

$$\boldsymbol{m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm \ell}$$

$$\boldsymbol{m_\ell = -\ell, -(\ell-1), -(\ell-2), \dots, -1, 0, 1, \dots, (\ell-1), \ell}$$

و تعني القيم الكبيرة لقيمة $|m_\ell|$ المطلقة أن الدالة ψ تتغير بشدة مع $\emptyset$ و القيم الصغيرة تعني انها تتغير ببطء أما $m_\ell = 0$ فتعني أن الدالة لا تتغير.

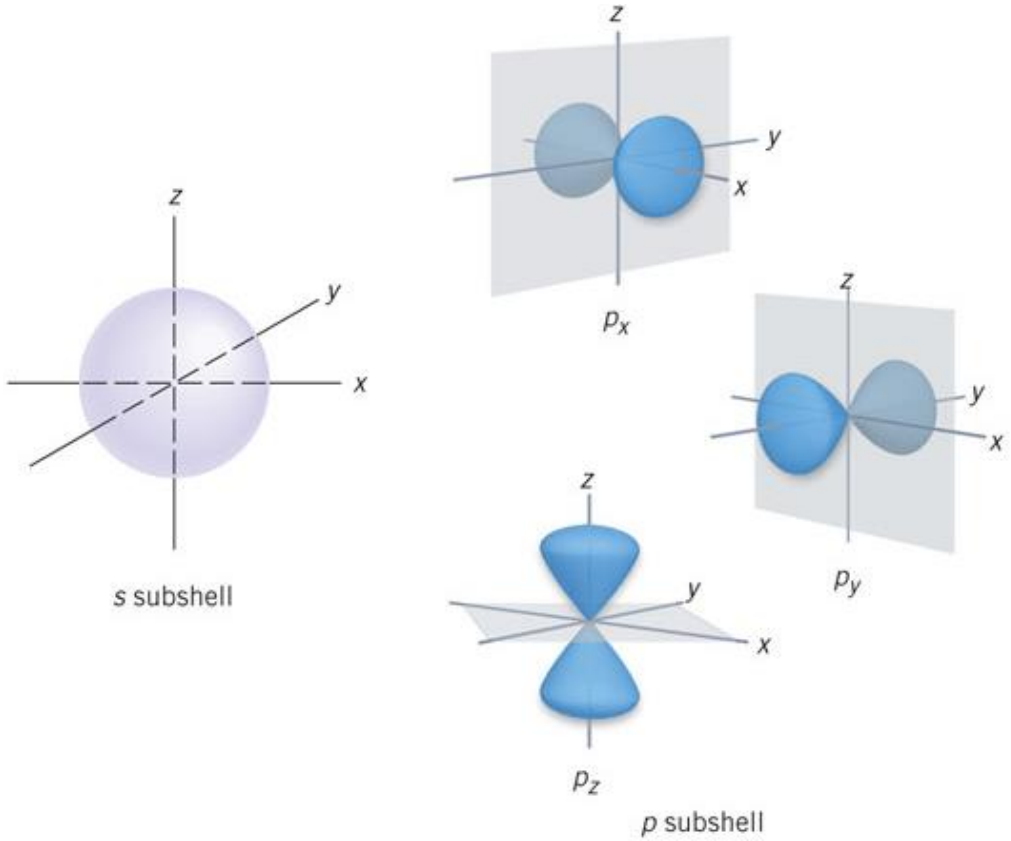
وبالتالي فإن دراسة ذرة الهيدروجين باستخدام ميكانيكا الكم قد قدمت ثلاث اعداد كم $\boldsymbol{n, \ell, m_\ell}$ بدلا من عدد الكم الرئيسي $\boldsymbol{n}$ في نظرية بور. و نلاحظ مما سبق أن ميكانيكا الكم أوضحت أن لكل قيمة من $\boldsymbol{n}$ عدد $\boldsymbol{n}$ من قيم $\boldsymbol{\ell}$ و لكل قيمة من $\boldsymbol{\ell}$ عدد $\boldsymbol{(2\ell+1)}$ من $\boldsymbol{m_\ell}$ و هذا يعني أن لكل قيمة من $\boldsymbol{n}$ عدد $\boldsymbol{n^2}$ من الحلول للدالة الموجية و عدد الحلول يعني أن مستوى الطاقة الرئيسي يتفسخ إلى عدد من مستويات الطاقة الفرعية مساوي لعدد الحلول كما يوضحه الجدول التالي.

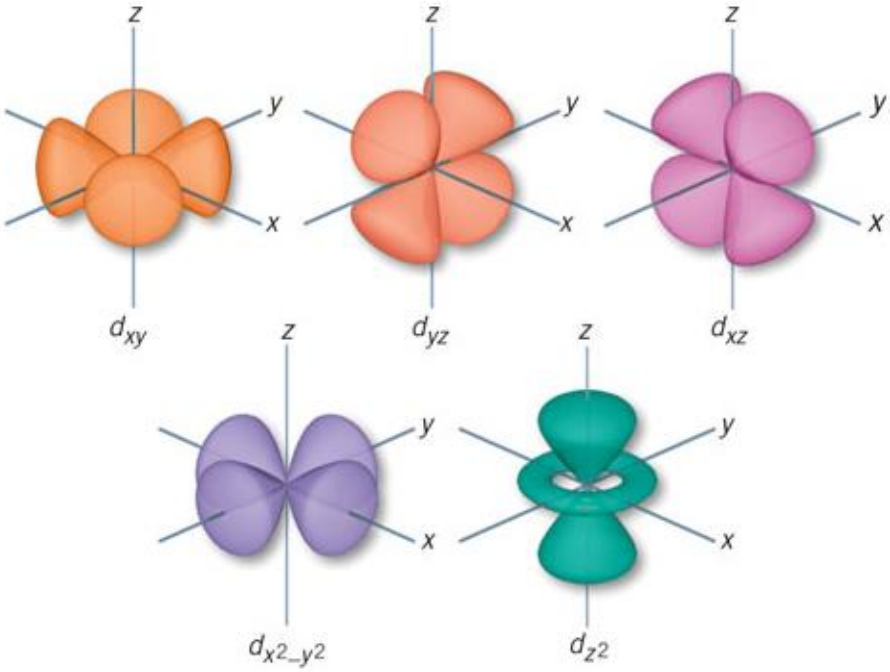
n	ℓ	m_ℓ	(n, ℓ, m_ℓ)	العدد الكلي لمستويات الطاقة
1	**0**	**0**	**(1, 0, 0)**	**1**
2	**0** **1**	**0** **-1, 0, 1**	**(2, 0, 0)** **(2, 1, -1), (2, 1, 0), (2, 1, 1)**	**4**
3	**0** **1** **2**	**0** **-1, 0, 1** **-2, -1, 0, 1, 2**	**(3, 0, 0)** **(3, 1, -1), (3, 1, 0), (3, 1, 1)** **(3, 2, -2), (3, 2, -1), (3, 2, 0), (3, 2, 1), (3, 2, 2)**	**9**
4	**0** **1** **2** **3**	**0** **-1, 0, 1** **-2, -1, 0, 1, 2** **-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3**	**(4, 0, 0)** **(4, 1, -1), (4, 1, 0), (4, 1, 1)** **(4, 2, -2), (4, 2, -1), (4, 2, 0), (4, 2, 1), (4, 2, 2)** **(4, 3, -3), (4, 3, -2), (4, 3, -1), (4, 3, 0), (4, 3, 1), (4, 3, 2), (4, 3, -3)**	**16**

كثافة الاحتمال (السحابة الإلكترونية)

تصور بور في نموذجه الذري أن الإلكترون يدور حول النواة في مسار دائري ثم اقترح سمرفيلد أن هذا المدار يكون على شكل قطع ناقص وأن الدائرة حالة خاصة و يعني ذلك أنه

كان من الممكن تحديد كل من مكان و كمية تحرك الإلكترون معا و في نفس اللحظة ، و لكن هذا يتعارض مع ميكانيكا الكم و التي قامت على عدة مبادئ و التي منها مبدأ اللايقين لهيزنبرج (Uncertainty Principal, Werner Heisenberg) و الذى أوضح أنه من المستحيل تحديد مكان و كمية تحرك الإلكترون في نفس الوقت. لذلك تم دراسة مكان الإلكترون بحساب احتمال وجود الإلكترون في مكان ما أى حساب كثافة الشحنة السالبة حول النواة و التي تعرف **بالسحابة الإلكترونية** و التي تتكون من مواضع وجود الإلكترون حول النواة. ولقد تم استخدام الدوال الموجية لحساب كثافة الاحتمال على أبعاد مختلفة من النواة و عند زوايا مختلفة ولقد وجد أن هذه الكثافة أو السحابة تتخذ أشكالا مختلفة و يسمى الفراغ المحيط بالنواة و الذي يتواجد فيه هذه الكثافة الإلكترونية العالية **بالاوربيتالات** فمثلا و كما ذكرنا سابقا أنه عند $\ell = 0$ و $m_\ell = 0$ فأن الدالة الموجية ψ لا تتوقف على الزوايا θ و $\emptyset$ ، لذلك يكون الاوربيتال **s** كرويا في الشكل و متماثل حول النواة بينما في الأوربيتال **p** تتخذ فيه الكثافة الإلكترونية شكل كمثريتين متقابلتين عند الرأس. أما باقي الاوربيتالات فتأخذ أشكلالا متباينة في الفراغ حول النواة كما يوضحه الشكل التالي كمثال لبعض الاوربيتالات.





d subshell

مغزلية الإلكترون

لقد قدمت ميكانيكا الكم ثلاث اعداد كم $(\boldsymbol{n}, \boldsymbol{\ell}, \boldsymbol{m_\ell})$ لشرح التركيب الذري لكن استمرار العلماء لتفسير الطيف الذري وجدوا أن الثلاث اعداد الكم غير كافية لتفسير كل الانتقالات الملاحظة عمليا فعلى سبيل المثال كان يعتقد أن العديد من الانتقالات هى عبارة عن خطوط طيفية مفردة لكن باستخدام مطياف ذو قوة تحليلية عالية أن الخطوط ليست مفردة بل مزدوجة أى تتكون من خطين متقاربين جدا في الطول الموجي مثل خطين الـ D في طيف الصوديوم و اللذان لهما طول موجي متقارب $(\boldsymbol{\lambda_1 = 5890\text{Å}}, \boldsymbol{\lambda_2 = 5896\text{Å}})$ وهو ما يعرف بالتركيب الدقيق للخطوط الطيفية و قد أوضحت القياسات الطيفية أن هذ يحدث دون تسليط مجال مغناطيسي خارجي على الذرة مما يعني وجود خاصية آخرى في البنية الذرية لا يمكن وصفها بالأعداد الكمية الثلاثة $(\boldsymbol{n}, \boldsymbol{\ell}, \boldsymbol{m_\ell})$.

لذلك اقترح كل من Goudsmit و Uhlenbeck عام 1925 و فى نفس التوقيت و بشكل منفص كل من Bichowsky و Urey وجود حركة مغزلية للإلكترون حول نفسه أى أن الإلكترون يدور أو يلف حول محوره إما في اتجاه عقارب الساعة أو عكس عقارب الساعة كما موضح في الشكل التخطيطي التالي.

و هذا يعني أن للإلكترون كمية تحرك زاوية مغزلية **Spin Angular Momentum** إلى جانب كمية الحركة الزاوية المدارية و تعتمد على عدد كم m_s يسمى **"عدد الكم المغناطيسي المغزلي" Spin Magnetic Quantum Number** ويأخذ قيمتين فقط

$$m_s = +\frac{1}{2} \ , -\frac{1}{2}$$

أعداد الكم الأربعة

يتضح مما سبق أننا لدينا حتى الآن اربع أعدادا من الكم و التي تتحكم في وصف التركيب الذري و هم كما يلي:

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

هو عدد الكم الذي يحدد رقم **"غلاف الطاقة الرئيسي"** أو **"مستوى الطاقة الرئيسي"** و يأخذ القيم التالية:

$$\boldsymbol{n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots, \infty}$$

(2) عدد الكم المداري (ℓ) Orbital Quantum Number

هو عدد الكم الذي يحدد عدد **"مستويات الطاقة الفرعية"** أو **"تحت الأغلفة الرئيسية"** و يأخذ القيم التالية:

$$\boldsymbol{\ell = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, (n-1)}$$

و يمكن التعبير عن القيم المختلفة له بالحروف التالية.

$$\boldsymbol{\ell = 0 \ , \ 1 \ , \ 2 \ , \ 3 \ , \ 4 \ , \ 5}$$

$$\mathbf{s \ , \ p \ , \ d \ , \ f \ , \ g \ , \ h}$$

(3) عدد الكم الممغناطيسي المداري (m_ℓ) Orbital Magnetic Quantum Number

هو عدد الكم الذي يحدد عدد **"الاوربيتالات"** أو **"الأفلاك"** في مستوى الطاقة الفرعي و يأخذ القيم التالية:

$$\boldsymbol{m_\ell = -\ell, -(\ell-1), -(\ell-2), \dots, -1, 0, 1, \dots, (\ell-1), \ell}$$

حيث أن عدد الاوربيتالات في المستوى الفرعي يساوي $(2\ell + 1)$ و عدد الاوربيتالات في الغلاف الرئيسي هو (n^2).

(4) عدد الكم المغناطيسي المغزلي (m_s) Spin Magnetic Quantum Number

هو عدد الكم الذي يحدد اتجاه لف الإلكترون حول نفسه و يأخذ القيم التالية:

$$m_s = +\frac{1}{2}\ ,-\frac{1}{2}$$

عدد الاوربيتالات فى الغلاف الرئيسي (n^2)	اسم الاوربيتالات	عدد الاوربيتالات فى المستوى الفرعي $(2\ell + 1)$	عدد الكم المغناطيسي (m_ℓ)	عدد الكم المداري (ℓ)	عدد الكم الرئيسي (n)
1	1s	1	0	0	1
4	2s 2p	1 3	0 -1, 0, 1	0 1	2
9	3s 3p 3d	1 3 5	0 -1, 0, 1 -2, -1, 0, 1, 2	0 1 2	3
16	4s 4p 4d 4f	1 3 5 7	0 -1, 0, 1 -2, -1, 0, 1, 2 -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	0 1 2 3	4

النموذج المتجهي للذرة

The Vector Model of Atom

لقد درسنا في الفصول السابقة النماذج المختلفة للذرة و المقترحة من علماء الفيزياء متبوعا بالمعالجة الكمية للذرة و قد اتت المحاولات بثمارها حيث أنهم قدموا تصور واضح المعالم للتركيب الذري و لكن مع ذلك كان هناك العديد من الاعتراضات و الأسئلة المطروحة و التي تحتاج إلى التفسير فمثلا ما هى القواعد التي تحكم الانتقالات المختلفة بين مستويات الطاقة ؟ هل كل الانتقالات المحتملة مسموحة أم لا ؟

لذلك تم استخدام النموذج المتجهي للذرة للتعبير عن قواعد الانتقاء (الاصطفاء) ، و التي وضعت أصلا على أساس تجريبي بواسطة الميكانيكا الموجية ، بدلالة التغيرات الممكنة في أعداد الكم المتصلة أتصالا وثيقا بالتركيب الذري. هذه الطريقة المبسطة للتعبير عن قواعد الانتقاء مكنتنا أن نحصل على أفضل التفسيرات لكثير من النقاط المتعلقة بالظواهر الذرية المختلفة.

1- كمية التحرك الزاوية المدارية Orbital Angular Momentum

لقد اشار بور أن الإلكترون في ذرة الهيدروجين يتحرك في مسار دائري بسرعة زاوية (ω) و التي تعتبر كمية متجهه و تمثل بمتجه ينطبق على محور الدوران و عموديا على مستوى المدار و بالتالي يكون للإلكترون كمية تحرك زاوية و التي تعطى طبقا لفروض بور بالعلاقة:

$$L = I\omega = mvr = n\hbar$$

أى أن كمية التحرك الزاوية طبقا لفرض بور عبارة عن مضاعفات لثابت بلانك المختزل.

كمية التحرك الزاوية أيضا كمية متجهه و تمثل بمتجه ينطبق على محور الدوران و قد وضحت ميكانيكا الكم أنها تمثل بعدد الكم المداري بالعلاقة التالية:

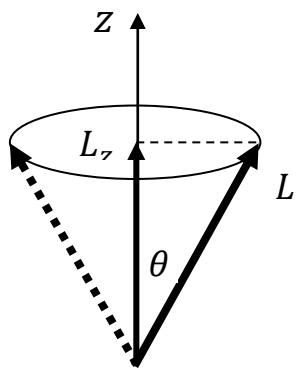
$$L = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$$

تدل المعادلة السابقة أن كمية التحرك الزاوية المدارية تكون بدلالة l و ليس n كما أوضح بور و هذا يعني أن L المحسوبة طبقا لنظرية بور لها قيمة واحدة لكل قيمة من n بينما لها عدد n من القيم لكل قيمة من l.

أوضحت ميكانيكا الكم ايضا أن مركبة كمية الحركة الزاوية المدارية للإلكترون في اتجاه z مكماه و تأخذ قيما محددة فقط هى $m_l\hbar$ و هو ما يعرف بتكميم المكان أو التكميم الفراغي لكمية التحرك الزاوية *space quantization of the angular momentum*.

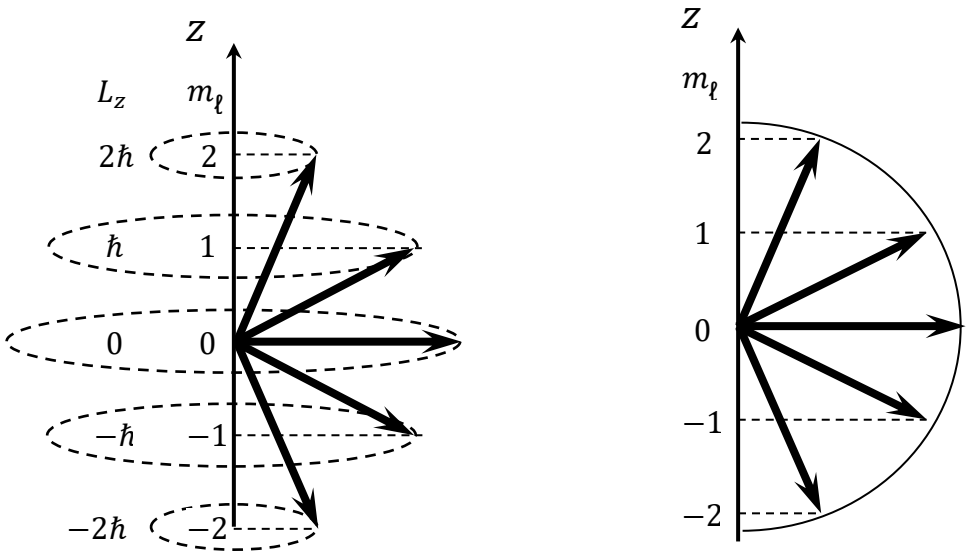
$$\mathbf{L_z} = m_l\hbar$$

إذا كان المتجه $\mathbf{L}$ يدور حول محور z صانعا زاوية θ كما موضح في الرسم المقابل فان الزاوية تعطى بالعلاقة



$$cos\theta = \frac{L_z}{L} = \frac{m_l\hbar}{\sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar} = \frac{m_l}{\sqrt{\ell(\ell+1)}}$$

و حيث ان m_l تأخذ عدد من القيم تساوي $(2\ell+1)$ فأن متجه كمية التحرك الزاوية $\mathbf{L}$ يأخذ عدد $(2\ell+1)$ من التوجيهات الفراغية و التي لها نفس العدد من المساقط L_z و يوضح الرسم التالي ذلك لـ $\ell = 2$.

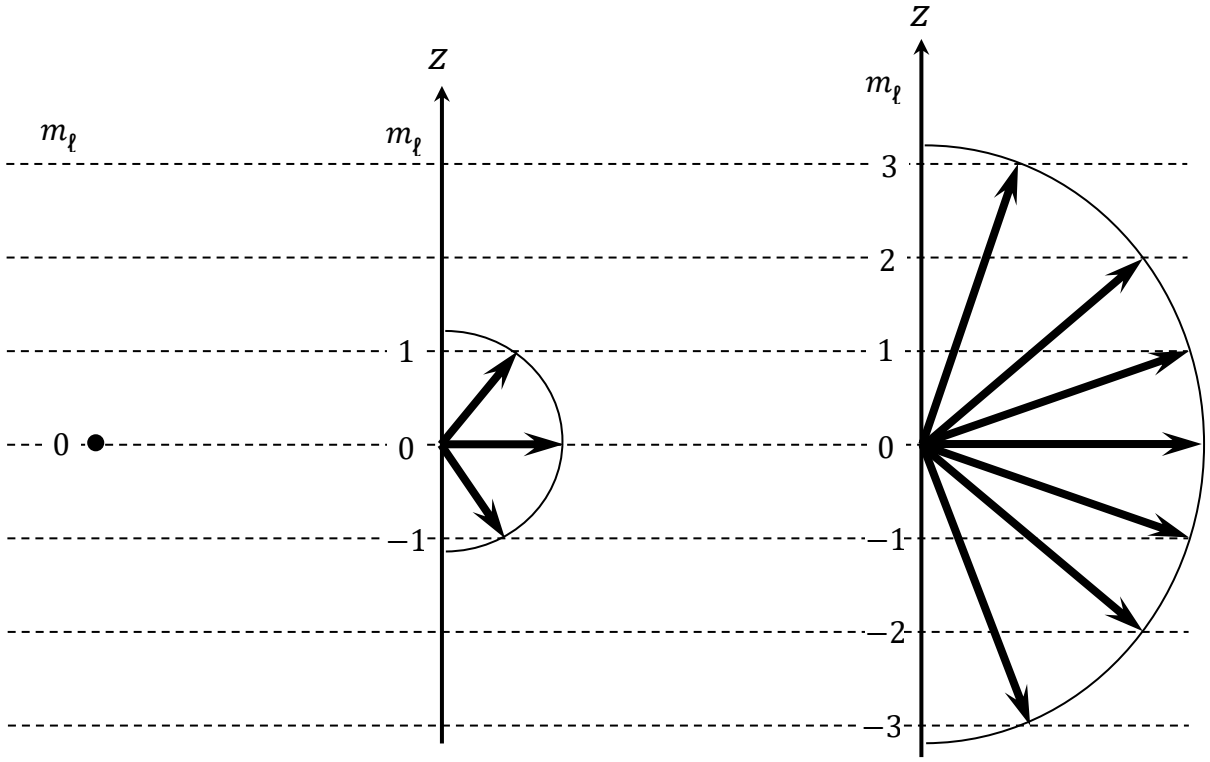


مثالـــ (1)

أوجد قيم كمية التحرك الزاوية المدارية للقيم $\ell = 0, 1, 2, 3$ ثم وضحي بالرسم التوجيهات الفراغية لها في كل حالة.

$$L = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$$

$\ell = 0$	$\ell = 1$	$\ell = 3$
$L = 0$	$L = \sqrt{2}\hbar$	$L = \sqrt{12}\hbar$



حل الجزء الخاص بـ $\ell = 2$ قد تم رسمه سابقا قبل المثال و تكون $L = \sqrt{6}\hbar$

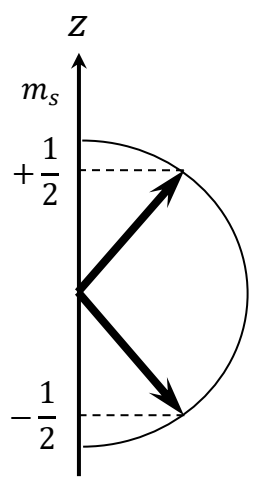
2- كمية التحرك الزاوية المغزلية Spin Angular Momentum

لقد أثبت ديراك 1928 نظريا بمعالجته الكمية باستخدام ميكانيكا الكم وجود مغزلية الإلكترون و بصورة مطابقة للوجود الافتراضي و الذي افترضه جودسميث و قد وجد أن القيمة العددية لمتجه كمية التحرك الزاوية المغزلية **S** يعطى بعلاقة مشابهة للعلاقة التي تعطي القيمة العددية لمتجه كمية التحرك الزاوية المدارية **L** حيث

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$

حيث s هو عدد الكم المغزلي ***spin quantum number*** و بالتالي فان القيمة العددية للمتجه **S** تساوي $(S = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar)$ و بالمثل كما في حالة كمية التحرك الزاوية المدارية أوضحت ميكانيكا الكم ايضا أن مركبة كمية الحركة الزاوية المغزلية للإلكترون في اتجاه z مكماه و تأخذ قيما محددة فقط هى $m_s\hbar$ و هو أيضا تكميم فراغي لكمية التحرك الزاوية المغزلية *space quantization of the spin angular momentum*.

$$S_z = m_s\hbar$$



ويوضح الرسم المقابل التوجيه الفراغي لكمية التحرك الزاوية المغزلية و تكون القيمة هى

$$S = \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$$

مثالـــ (2)

احسب التوجيهان الفراغيان المتاحان لمتجه كمية التحرك الزاوية المغزلي S بالنسبة لاتجاه المجال المغناطيسي

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar \qquad \text{where } s = \frac{1}{2}$$

Also $$S_z = m_s\hbar \qquad \text{where } m_s = \pm\frac{1}{2}$$

و يمكن حساب الزاوية التي تعطي التوجيه الفراغي من العلاقة :

$$cos\theta = \frac{S_z}{S} = \frac{m_s\hbar}{\sqrt{s(s+1)}\hbar} = \frac{m_s}{\sqrt{s(s+1)}}$$

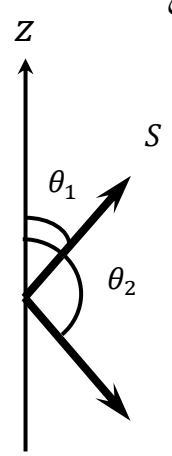
For $m_s = +\frac{1}{2}$

$$cos\theta_1 = \frac{\frac{1}{2}}{\sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)}} = \frac{1}{\sqrt{3}} = 0.577 \qquad \rightarrow \qquad \theta_1 = 54^{\circ}45^{/}$$

For $m_s = -\frac{1}{2}$

$$cos\theta_2 = \frac{-\frac{1}{2}}{\sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)}} = \frac{1}{\sqrt{3}} = -0.577 \qquad \rightarrow \qquad \theta_2 = 125^{\circ}15^{/}$$

و بالتالي يكون التوجيه الفراغي كما بالشكل التالي



3- كمية التحرك الزاوية الكلية Total Angular Momentum

عندما نتحدث عن كمية التحرك الزاوية لذرة ما فإنه يجب الحديث عن كميات التحرك الزاوية للإلكترونات التي تدور حول النواة بنوعيها المدراية و المغزلية و هذا يعني أن كمية التحرك الزاوية الكلية لأى ذرة هى عبارة عن مجموع كمية التحرك الزاوية المدراية و كمية التحرك الزاوية المغزلية للإلكترونات. و بالتالي يكون متجه كمية التحرك الزاوية الكلية للذرة **J** (**Total Angular Momentum vector**) هو عبارة عن مجموع متجه كمية التحرك الزاوية المدارية **L** و متجه كمية التحرك الزاوية المغزلية **S** كما توضحه المعادلة التالية :

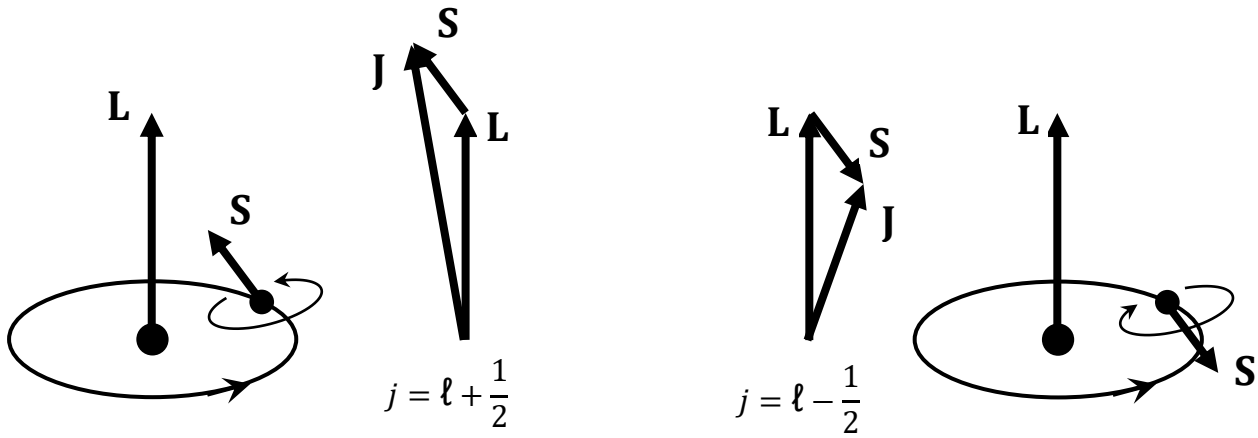
$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

و بالمثل تعطى القيمة العددية للمتجه **J** بمعادلة مماثلة للقيم العددية للمتجهات **L** و **S** كما يلي:

$$J = \sqrt{j(j+1)}\hbar$$

حيث يسمى j بعدد كم كمية التحرك الزاوية الكلية (***total angular momentum quantum number***) مما يدل على أن المتجه **J** ياخذ قيم محددة أى مكمم مثل **L** و **S.**

الرسم التالي يوضح التمثيل و الجمع الاتجاهي لمتجه كمية التحرك الزاوية المدارية **L** و متجه كمية التحرك الزاوية المغزلية **S** .



ويكون عدد الكم كمية التحرك الكلية يساوي المجموع الجبري لعدد الكم المغزلي و عدد الكم المداري.

$$j = \ell + \frac{1}{2} \qquad\qquad j = \ell - \frac{1}{2}$$

1- For $\ell = 1$, $j = \frac{3}{2}$ or $j = \frac{1}{2}$

2- For $\ell = 2$, $j = \frac{5}{2}$ or $j = \frac{3}{2}$

و يوضح ذلك أن المستويات المقابلة لـ ℓ و التي كان يفترض انها مستويات فردية تكون مستويات مزدوجة ماعدا المستوى s و الذي له $\ell = 0$ و عندها تكون $j = \frac{1}{2}$

كما استخدمت القيمة المعبرة عن j في الرموز المعبرة عن مستويات الطاقة كما يلي

$n = 1$, $\ell = 0$, $j = \frac{1}{2}$ the state will be $1S_{1/2}$

$n = 2$, $\ell = 0$, $j = \frac{1}{2}$ the state will be $2S_{1/2}$

$n = 2$, $\ell = 1$, $j = \frac{3}{2}$ or $\frac{1}{2}$ the state will be $2P_{3/2}$ and $2P_{1/2}$

و لمتجه كمية التحرك الزاوية الكلية توجيه فراغي ايضا و له مسقط في اتجاه المجال و يكون مكمم أيضا بالعلاقة الآتية

$$J_z = m_j \hbar$$

حيث m_j هو عدد الكم المغناطيسي لكمية التحرك الزاوية الكلية ***magnetic total angular momentum quantum number*** و هو يحدد القيم العددية لمسقط المتجه **J** في اتجاه المجال و يأخذ عدد $(2j + 1)$ من القيم لكل قيمة من j أى من $+j$ إلى $-j$ و غير متضمنة القيمة الصفرية كما يلي

$$m_j = -j, (-j + 1), \dots (+j - 1), +j$$

و بتطبيق قانون الجتا لايجاد المتجه المحصلة **J** للمتجهين **L** و **S** يمكن حساب الزاوية بين المتجهين **L** و **S** .

$$\mathbf{J^2 = L^2 + S^2 + 2LS\cos\theta}$$

$$J^2 = j(j+1)\hbar^2 \qquad L^2 = \ell(\ell+1)\hbar^2 \qquad S^2 = s(s+1)\hbar^2$$

$$j(j+1)\hbar^2 = \ell(\ell+1)\hbar^2 + s(s+1)\hbar^2 + 2\sqrt{\ell(\ell+1)}\sqrt{s(s+1)}\,\hbar^2 cos\theta$$

$$cos\theta = \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)}{2\sqrt{\ell(\ell+1)}\sqrt{s(s+1)}}$$

مثالـــ

بالنسبة لإلكترون موجود في المستوى الفرعي d لذرة احادية الإلكترون ، احسب ما يلي:

أ- قيمة كل من ℓ و s و j
ب- قيمة كل من L و S و J
ت- الزوايا الممكنة بين **L** و **S**

الحلـــــ

أ- للمستوى الفرعي d نجد

$$\ell = 2 \quad , \quad s = \frac{1}{2} \quad \Rightarrow \quad \therefore j = 2 + \frac{1}{2} = \frac{5}{2} \quad \text{and} \quad j = 2 - \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$$

معنى ذلك أن هناك مستوين ، مستوى لـ $j = \frac{5}{2}$ ومستوى آخر لـ $j = \frac{3}{2}$

ب- العلاقات التي تعطي كل من L و S و J

$$J = \sqrt{j(j+1)}\hbar \qquad L = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar \qquad S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$

$$\text{For} \quad \ell = 2 \qquad L = \sqrt{2(2+1)}\hbar = \sqrt{6}\hbar$$

For $s = 1/2$ $\quad S = \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$

For $j = \frac{5}{2}$ $\quad J = \sqrt{\frac{5}{2}\left(\frac{5}{2}\&+1\right)}\hbar = \frac{\sqrt{35}}{2}\hbar$

For $j = \frac{3}{2}$ $\quad J = \sqrt{\frac{3}{2}(\frac{3}{2}+1)}\hbar = \frac{\sqrt{15}}{2}\hbar$

ت- لايجاد الزوايا يجب أن نطبق معادلة الزاوية و هى

$$cos\theta = \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)}{2\sqrt{\ell(\ell+1)}\sqrt{s(s+1)}}$$

For $l = 2$, $s = \frac{1}{2}$, $j = \frac{5}{2}$

$$cos\theta = \frac{\frac{5}{2}\left(\frac{5}{2}+1\right) - 2(2+1) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}{2\sqrt{2(2+1)}\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}} = \frac{\sqrt{2}}{3}$$

$$\therefore\ \theta = cos^{-1}\frac{\sqrt{2}}{3} = 42^{\circ}$$

For $\ell = 2$, $s = \frac{1}{2}$, $j = \frac{3}{2}$

$$cos\theta = \frac{\frac{3}{2}\left(\frac{3}{2}+1\right) - 2(2+1) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}{2\sqrt{2(2+1)}\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}} = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\therefore\ \theta = cos^{-1}\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right) = 135^{\circ}$$

ترابط كمية التحرك الزاوية *Spin-Orbit Coupling*

هو ترابط مغزلي مداري أو ترابط العزم المغزلي بالعزم المداري أى هي عملية ترابط العزم المغزلي للإلكترون بالعزم المغزلي لمداره في الذرة لتكوين محصلة تشكل العزم الزاوي الكلي. و هناك نوعين من الترابط أو الاقتران و التي تتراكب بها متجهات كميات التحرك للإلكترونات لتعطي المتجهات الممثلة للذرة ككل و هما

1- ترابط $\mathbf{L-S}$

2- ترابط $\mathbf{J-J}$

1- ترابط $\mathbf{L-S}$ (ترابط راسل ساندرز)

يحدث هذا النوع من الترابط في الذرات الخفيفة (وهي بصفة عامة ذات عدد ذري أقل من 30) حيث

- تتراكب جميع متجهات العزوم المغزلية للإلكترونات s_i ليكونوا سويا محصلة للعزم المغزلي الكلي $\mathbf{S}$.

$$\mathbf{S} = \sum_{\boldsymbol{i}} \boldsymbol{s_i} = \boldsymbol{s_1} + \boldsymbol{s_2} + \boldsymbol{s_3} + \cdots$$

- تتراكب ايضا جميع متجهات العزوم المدارية للإلكترونات l_i ليكونوا سويا محصلة للعزم المداري الكلي $\mathbf{L}$.

$$\mathbf{L} = \sum_{\boldsymbol{i}} \boldsymbol{L_i} = \boldsymbol{L_1} + \boldsymbol{L_2} + \boldsymbol{L_3} + \cdots$$

- ثم يتراكب المتجهان الكليان $\mathbf{S}$ و $\mathbf{L}$ لتكوين المتجه الكلي $\mathbf{J}$ و الذي يمثل متجه كمية التحرك الزاوية الكلية للذرة حيث.

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

$$\mathbf{J} = (\boldsymbol{L_1} + \boldsymbol{L_2} + \boldsymbol{L_3} + \cdots) + (\boldsymbol{s_1} + \boldsymbol{s_2} + \boldsymbol{s_3} + \cdots)$$

2- ترابط $J - J$

يكون الوضع في حالة في الذرات الثقيلة مختلف ، ففي الذرات ذات العدد الذري الكبير أى ذات شحنة كبيرة في النواة يكون التفاعل كمية التحرك المغزلية و كمية التحرك المدارية لكل إلكترون على حده أشد من التفاعل بين الإلكترونات وبعضها ، في تلك الحالة ، تميل كل كمية تحرك مدارية للإلكترون $\boldsymbol{l_i}$ إلى الارتباط بكمية التحرك المغزلية $\boldsymbol{s_i}$ لنفس الإلكترون مكونا كمية تحرك زاوية كلية خاصة بهذا الإلكترون $\boldsymbol{j_i}$ وتتحد مع بعضها مكونة كمية تحرك زاوية كلية **J** للذرة.

$$\mathbf{J} = \sum_i \boldsymbol{j_i} = \sum_i (\boldsymbol{L_i} + \boldsymbol{s_i})$$

$$\mathbf{J} = [(\boldsymbol{L_1} + \boldsymbol{s_1}) + (\boldsymbol{L_2} + \boldsymbol{s_2}) + (\boldsymbol{L_3} + \boldsymbol{s_3}) + \cdots]$$

و نلاحظ ما يلي

أ- قيمة المتجه **L** تأخذ دائما عدد صحيح حيث أن $\boldsymbol{L}$ تأخذ اعدادا صحيحة

ب- قيمة المتجه **S** يمكن أن تكون عدد صحيح أو نصف عدد صحيح متوقفا على عدد الإلكترونات ، فإذا كان عدد الإلكترونات زوجى فإن **S** تكون عدد صحيح و إذا كان عدد الإلكترونات فردي فإن **S** تكون عدد نصف صحيح كما يتضح من الجدول التالي

عدد الإلكترونات	إلكترونين (عدد زوجي)		ثلاث إلكترونات (عدد فردي)		أربع إلكترونات (عدد زوجي)		
التمثيل الاتجاهي لمتجه كمية التحرك المغزلي	↑ ↑	↓ ↑	↑ ↑ ↑	↑ ↑ ↓	↑ ↑ ↑ ↑	↑ ↑ ↑ ↓	↑ ↑ ↓ ↓
قيمة **S**	**1**	**0**	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	**2**	**1**	**0**

ت- لذلك فإن قيمة المتجه **J** يمكن أن تكون عدد صحيح أو نصف عدد صحيح متوقفا على عدد الإلكترونات ايضا ، فإذا كان عدد الإلكترونات زوجى فإن **J** تكون عدد صحيح و إذا كان عدد الإلكترونات فردي فإن **J** تكون عدد نصف صحيح

قواعد الاختيار (الانتقاء) للانتقالات الإلكترونية

وجد عمليا أن الانتقالات المحتملة للإلكترونات بين مستويات الطاقة المختلفة لاتظهر كخطوط طيفية مما يعني أن هناك انتقالات تحدث و انتقالات لا تحدث أى هناك انتقالات مسموحة و آخرى غير مسموحة و قواعد الاختيار هى التي تحكم الانتقالات المسموحة و الانتقالات الغير مسموحة. و يوجد ثلاث قواع اختيار تخص أعداد كم كل من كمية التحرك الزاوية المغزلية **S** و المدارية **L** و الكلية **J**.

1- قواعد اختيار أعداد كم كمية التحرك الزاوية المغزلية

الانتقال المسموح هو الانتقال الذي يكون مصحوب بالتغير الآتي

$$\Delta s = 0 \qquad or \qquad \Delta m_s = 0$$

معنى ذلك أن الإلكترون الذي يتحرك حركة مغزلية في اتجاه معين (في اتجاه عقارب الساعة أو عكسها) ينتقل من مستوى طاقة إلى آخر بحيث لا يتغير اتجاه حركته المغزلية.

2- قواعد اختيار أعداد كم كمية التحرك الزاوية المدارية

الانتقال المسموح هو الانتقال الذي يكون مصحوب بالتغير الآتي

$$\Delta \ell = \pm 1 \qquad or \qquad \Delta m_\ell = 0, \pm 1$$

- امثلة لانتقالات مسموحة

$$s \rightarrow p \quad , \quad p \rightarrow d \quad , \quad d \rightarrow f$$

- امثلة لانتقالات غير مسموحة

$$s \rightarrow s \quad , \quad s \rightarrow d \quad , \quad p \rightarrow f \quad , \quad s \rightarrow f$$

3- قواعد اختيار أعداد كم كمية التحرك الزاوية الكلية

الانتقال المسموح هو الانتقال الذي يكون مصحوب بالتغير الآتي

$$\Delta j = 0, \pm 1 \qquad or \qquad \Delta m_j = 0, \pm 1$$

- امثلة لانتقالات مسموحة

$$2p_{1/2} \rightarrow 3d_{3/2}$$

- امثلة لإنتقالات غير مسموحة

$$2p_{1/2} \rightarrow 3d_{5/2}$$

و يجب الإشارة إلى انه لا يوجد قيود في الانتقال على العدد الكمي الرئيسي n

التأثير المتبادل بين الذرات و المجال المغناطيسي

العزوم المغناطيسية

يمكن التحقق من التوجيهات الفراغية المكممة للمتجهات **L** و **S** و **J** وذلك بوضع الذرات في مجال مغناطيسي خارجي و الذي يأخذ الاتجاه الافتراضي في اتجاه محور z . لا يتم قياس **L** بشكل مباشر و لكن عن طريق قياس التفاعل بين ثنائي العزم المغناطيسي μ الناتج من حركة الإلكترونات في الذرة مع المجال المغناطيسي الخارجي . لدراسة ذلك يجب معرفة العزوم المغناطيسية للذرة اولا كما يلي.

1- <u>عزم ثنائي القطب المغناطيسي المداري للإلكترون</u>

يتحرك الإلكترون حول النواة في مداره و حيث أنه جسيم مشحون فإن دورانه يؤدي لظهور تيار كهربائي تعطى شدته بالعلاقة الآتية

$$I = \frac{e}{T}$$

حيث e هى شحنة الإلكترون و T هو زمن دورانه في مداره ، ويعطى عزم ثنائي القطب المغناطيسي بحاصل ضرب شدة التيار و مساحة المدار المستو الذي يدور فيه الإلكترون A كما يلي

$$\mu_\ell = IA = \frac{e}{T}A$$

و لتقدير قيمة هذا العزم المغناطيسي نفترض أن الإلكترون أثناء دورانه يدور في مسار دائري نصف قطره r كما افترض بولر للتبسيط حيث تكون المساحة السطحية لهذا المدار هى $A = \pi r^2$ فيكون عزم ثنائي القطب المغناطيسي هو

$$\mu_\ell = \frac{e}{T}\pi r^2 = \frac{ev}{2\pi r}\pi r^2 = \frac{e}{2}vr$$

$$\mu_\ell = \frac{e}{2m}mvr = \frac{e}{2m}L$$

وحيث أن ميكانيكا الكم أشارت أن كمية التحرك الزاوية المدارية تساوي $\sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$ فان ثنائي العزم يصبح

$$\mu_l = \frac{e\hbar}{2m}\sqrt{\ell(\ell+1)}$$

و بالتالي فان ثنائي العزم المغناطيسي ياخذ قيم مختلفة حسب قيمة l كما يلي

For $\ell = 0$ $\mu_l = 0$

For $\ell = 1$ $\mu_l = \frac{e\hbar}{2m}\sqrt{2}$

For $\ell = 2$ $\mu_l = \frac{e\hbar}{2m}\sqrt{6}$

و نلاحظ أن النسبة $\frac{e\hbar}{2m}$ تحتوي على ثوابت كونية و موجودة لأى قيم لثنائي العزم لذلك تستخدم كوحدة للعزم المغناطيسي و تسمى بـ **"ماجنتون بور *Bohr magneton*"** و يرمز له بالرمز μ_B حيث

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 0.927 \times 10^{-23}\, joule/weber/m^2$$

و بالتالي يمكن إعادة كتابة μ_l على النحو التالي

$$\mu_\ell = -\frac{\mu_B}{\hbar}L$$

الاشارة السالبة توضح أن اتجاه العزم المغناطيسي عكس اتجاه كنية التحرك الزاوية المدارية ، و باعادة كتابة المعادلة كما يلي

$$\frac{\mu_\ell/\mu_B}{L/\hbar} = -1 = g_\ell$$

و g_ℓ هو معامل يسمى "معامل لانديه المداري *Orbital Lande g factor*"

$$\mu_\ell = \frac{g_\ell\,\mu_B}{\hbar}L$$

$$\mu_\ell = g_\ell\,\mu_B\sqrt{\ell(\ell+1)}$$

2- عزم ثنائي القطب المغناطيسي المغزلي للإلكترون

نتيجة حركة الإلكترون حول نفسه يتولد عزم مغناطيسي μ_s و يكوم اتجاهه ايضا معاكس لاتجاه كمية التحرك الزاوية المغزلية و بالمثل يمكن ايجاد عزم ثنائي القطب المغناطيسي ليكون

$$\mu_s = -\frac{\mu_B}{\hbar} S$$

و يمكن ايضا اعادة كتابة المعادلة كما يلي

$$\frac{\mu_s/\mu_B}{S/\hbar} = -1 = g_s$$

و g_s هو معامل يسمى "معامل لانديه المغزلي *Spin Lande g factor*"

$$\mu_S = \frac{g_s\, \mu_B}{\hbar} S$$

$$\mu_s = g_s\, \mu_B \sqrt{s(s+1)}$$

3- عزم ثنائي القطب المغناطيسي لكمية تحرك الإلكترون الزاوية الكلية

عند وجود إلكترون في ذرة ما و له كل من كمية التحرك الزاوية المدارية **L** و كمية التحرك الزاوية المغزلية **S** فيجب أن ندرس عزم ثنائي القطب الكلي μ_j و المقابل ل كمية التحرك الزاوية الكلية **J**

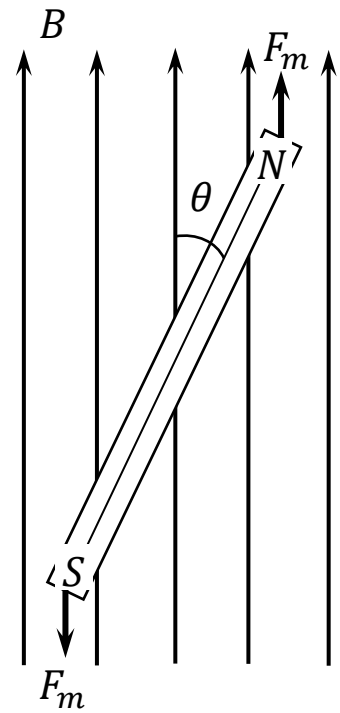
و يمكن ايضا صياغة μ_j بعلاقات مشابهه للعلاقات التي صيغت لـ μ_ℓ و μ_s لكن مع اختلاف قيمة معامل لانديه حيث أن معامل لانديه الكلي *Total Lande g factor* (g_j) و يعطى معامل لانديه الكلي بالمعادلة التالية

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)}$$

$$\mu_j = g_j\, \mu_B \sqrt{j(j+1)}$$

4- تأثير المجال المغناطيسي الخارجي على الذرة

عندما نتحدث عن التفاعل بين الذرة و المجال المغناطيسي الخارجي فإننا نقصد أن هناك تغير ، ΔE ، في طاقة الإلكترون أو الذرة عند وضعها في هذا المجال الخارجي فعند وضع الذرة في مجال مغناطيسي خارجي B فإن عزم ثنائي القطب المغناطيسي المداري μ_ℓ على سبيل المثال يعمل كما لوكان مغناطيس قضيبي موضوع في مجال مغناطيسي كما موضح بالرسم المقابل حيث يتولد عزم محرك يعمل على تعديل وضعه بالنسبة للمجال و يكون العزم المغماطيسي هو



$$\tau = \mu_\ell \times B$$
$$\tau = \mu_\ell B \sin\theta$$

ويكون التغير في الطاقة نتيجة تغيير وضع ثنائي القطب هو

$$\Delta E = \int_{90}^{\theta} \tau \, d\theta = \int_{90}^{\theta} \mu_\ell B \sin\theta \, d\theta$$

$$\Delta E = \mu_\ell B \int_{90}^{\theta} sin\theta \, d\theta = - \mu_\ell B \, cos\theta$$

$$\Delta E = - \mu_\ell \, . B$$

و بالتالي يمكن كتابة التغير في الطاقة نتيجة تفاعل المجال المغناطيسي الخارجي مع العزم المغناطيس المداريو المغزلي و الكلي كما يلي

$$\Delta E_\ell = - \mu_\ell \, . B = - \mu_\ell B \, cos\theta$$
$$\Delta E_s = - \mu_s \, . B = - \mu_s B \, cos\theta$$
$$\Delta E_j = - \mu_j \, . B = - \mu_j B \, cos\theta$$

تأثير زيمان

تأثير زيمان هو ظاهرة انشقاق الخطوط الطيفية الصادرة من ذرات مصدر معين عند التأثير عليها بمجال مغناطيسي خارجي و يمكن دراسة هذه الظاهرة بدراسة التأثير المتبادل بين المجال المغناطيسي الخارجي و العزوم المغناطيسية للذرات و التي أوضحنا فيها تغير طاقة المستوى بمقدار يعتمد على شدة المجال الخارجي B و العزوم المغناطيسية للذرات μ_ℓ, μ_s, μ_j حيث يكون مقدار التغير مكمم أى معتمدا على أعداد الكم. هناك نوعين لظاهرة زيمان معتمدة على شدة المجال المغناطيسي.

1- ظاهرة زيمان العادية *Normal Zeeman Effect*

تحدث عندما يكون المجال المغناطيسي الخارجي قويا جدا و تكون طاقة التفاعل بينه و بين العزوم المغناطيسية للذرات كبيرة جدا مقارنة لطاقة التفاعل بين العزم المداري مع العزم المغزلي و و للتبسيط إذا كان لدينا ذرة لها كمية تحرك زاوي مداري فقط فيكون التغير أو الإزاحة في الطاقة تعطى بالعلاقة الآتية :

$$\Delta E = \mu_B B \, (m_\ell)$$

و يتضح أن الفرق في الطاقة بين المستويات بعد التشقق يعتمد على m_ℓ و الذي بدوره يحدد عدد المستويات بعد التشقق و يمكن توضيح ذلك من خلال الحالة الآتية

في حالة المستوى الرئيسي الثالث أى $n = 3$ يكون لدينا ثلاث مستويات فرعية هى:

$$\ell = 0 \quad \rightarrow \quad m_\ell = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta E = 0$$

معنى ذلك أن المستوى الفرعي s لا يحدث له تشقق و يظل منفردا

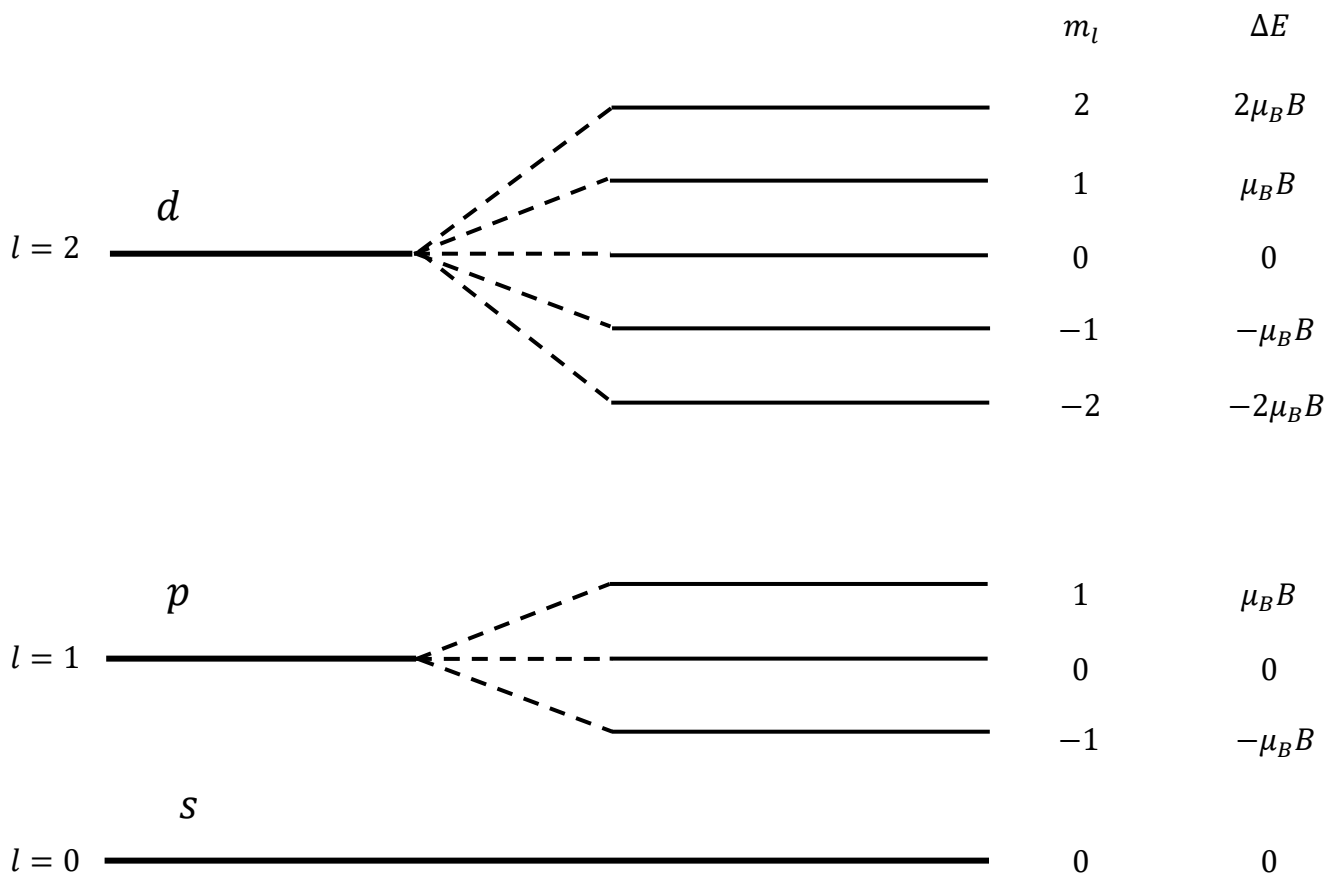
$$\ell = 1 \quad \rightarrow \quad m_\ell = 1, 0, -1$$
$$m_\ell = 1 \quad \rightarrow \quad \Delta E = \mu_B B$$
$$m_\ell = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta E = 0$$
$$m_\ell = -1 \quad \rightarrow \quad \Delta E = -\mu_B B$$

معنى ذلك أن المستوى الفرعي p يتشقق إلى ثلاث مستويات مستوى بطاقة مساوية لطاقة المستوى الأصلي و مستوى آخر بطاقة أكبر من طاقة الأصلي بفرق $\mu_B B$ اما المستوى الثالث بطاقة اقل من الأصلي بنفس المقدار $\mu_B B$.

$$\ell = 2 \quad \rightarrow \quad m_\ell = 2, 1, 0, -1, -2$$
$$\Delta E = 2\mu_B B \,,\, \Delta E = \mu_B B, \Delta E = 0 \,,\, \Delta E = -\mu_B B, \Delta E = -2\mu_B B$$

معنى ذلك أن المستوى الفرعي d يتشقق إلى خمس مستويات مستوى بطاقة مساوية لطاقة المستوى الأصلي و مستوى آخر بطاقة أكبر من طاقة الأصلي بفرق $\mu_B B$ و مستوى ثالث بطاقة أكبر من طاقة الأصلي بضعف الفرق $\mu_B B$ اما المستويين الرابع و الخامس بطاقة اقل من الأصلي بالمقدار $\mu_B B$ و ضعف نفس المقدار.

و يمكن توضيح ما سبق بالرسم التوضيحي التالي

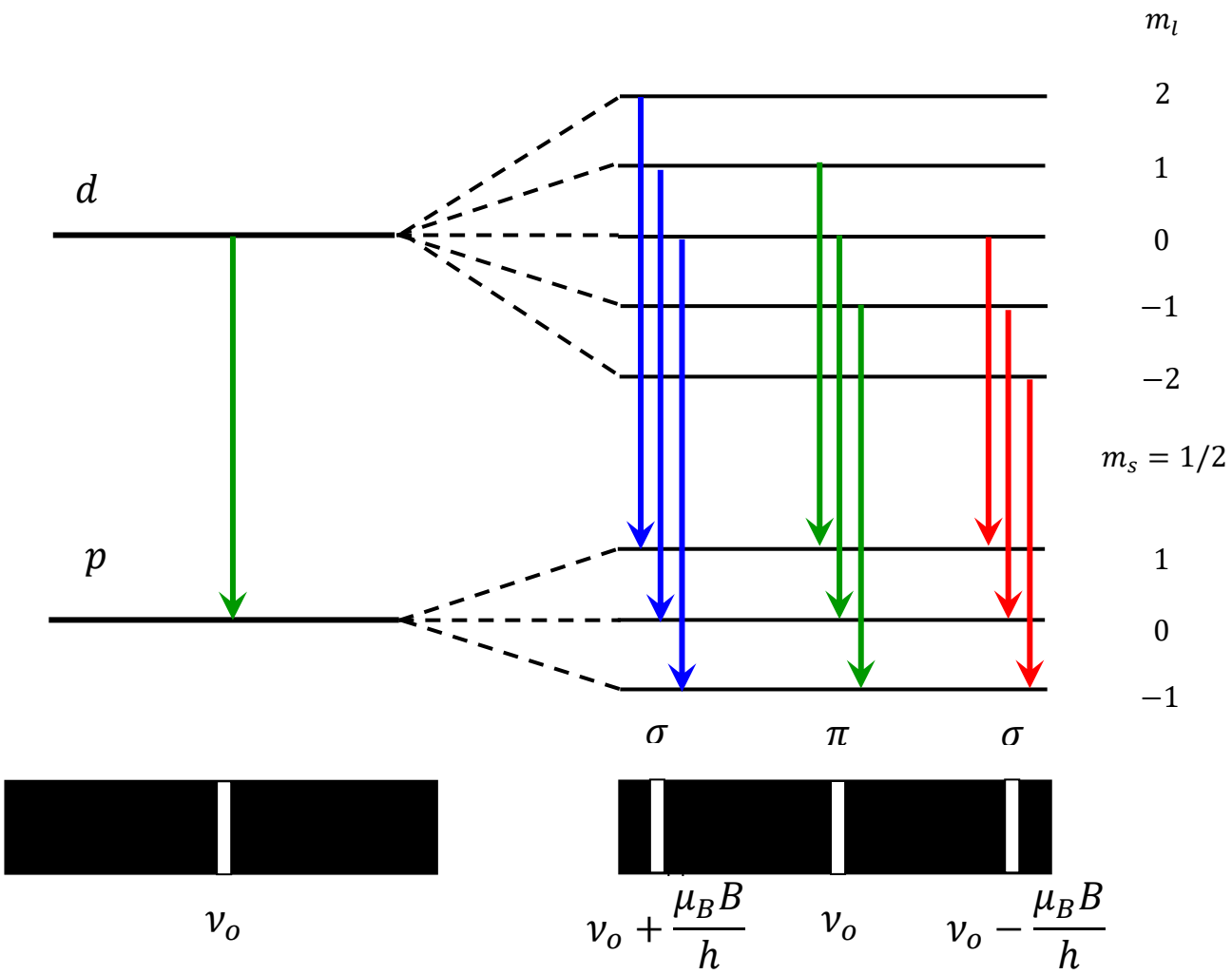


و يمكن توضيح التشقق الحادث في الخطوط الطيفية من خلال المثال التالي

مثالـــ

أشرح التشقق الحادث في الخط الطيفي للانتقال من المستوى d إلى المستوى p إذا وضعت الذرة في مجال مغناطيسي قوي و ذلك في حالة $m_s = 1/2$ إذا علمت أن قواعد الاختيار التي تحكم الانتقالات هى $\Delta m_s = 0$ و $\Delta m_\ell = 0, \pm 1$

ينشق الخط الطيفي للانتقال من المستوى d إلى المستوى p إلى تسعة خطوط فرعية كما واضح في الرسم لكل ثلاثة خطوط نفس التردد و بالتالي يظهر ثلاث خطوط طيفية.



و نلاحظ ما يلي:

1- الخط الأول له طاقة مساوية لطاقة الخط الصلى أى له نفس التردد و يتحقق هذا الخط بقاعدة الاختيار $\Delta m_l = 0$ و يسمى بالخط π.

2- الخطان الآخران يتحققا بقاعدة الاختيار $\Delta m_l = \pm 1$ و يكون لأحدهما طاقة أكبر من طاقة الخط الصلى أى له تردد أكبر من تردد الخط الأصلى بفارق يسوي $\frac{\mu_B B}{h}$ أما الآخر فله طاقة أقل من طاقة الخط الصلى أى له تردد ينقص عن تردد الخط الأصلى بفارق يساوي $\frac{\mu_B B}{h}$ و يسمى الخطان بخطى σ.

2- ظاهرة زيمان الشاذ *Anomalous Zeeman Effect*

تحدث هذه الظاهرة عند استخدام مجال مغناطيسي ضعيف و في حالة $S \neq 0$ حيث تكون الطاقة الناتجة من التفاعل بين العزم المداري مع العزم المغزلي كبيرة مقارنة مع طاقة التفاعل بين المجال المغناطيسي الخارجي و العزوم المغناطيسية للذرات. و تكون الخطوط الطيفية الناتجة من التشقق كبيرة مقارنة مح حالة زيمان العادية و لذلك سميت هذه الظاهرة بظاهرة زيمان الشاذة.

و يكون التغير أو الإزاحة في الطاقة تعطى بالعلاقة الآتية

$$\Delta E = g_j \, \mu_B B \, (m_j)$$

و يتضح أن الفرق في الطاقة بين المستويات بعد التشقق يعتمد على m_j و معامل لانديه g_j الذي بدوره يعتمد على ℓ, s, j .

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)}$$

و قد اوضحنا سابقا أن عدد كم كمية التحرك الزاوية الكلية j تأخذ قيمتين $\left(\ell + \frac{1}{2}\right)$ و $\left(\ell - \frac{1}{2}\right)$ و هذا يعني أن التغير في الطاقة له معادلتين مختلفتين مما يعني أن التغير في الطاقة يكون مختلف لنفس المستوى الفرعي كما يلي

For $j = \ell + \frac{1}{2}$ and $s = \frac{1}{2}$

$$\therefore g_j = \frac{2\ell+2}{2\ell+1} \quad \rightarrow \quad \Delta E = \frac{2\ell+2}{2\ell+1} \, \mu_B B \, (m_j)$$

For $j = \ell - \frac{1}{2}$ and $s = \frac{1}{2}$

$$\therefore g_j = \frac{2\ell}{2\ell+1} \quad \rightarrow \quad \Delta E = \frac{2\ell}{2\ell+1} \, \mu_B B \, (m_j)$$

يتضح أيضا أن عدد إزاحات الطاقة يعتمد على عدد الكم المغناطيسي m_j لكمية التحرك الكلية حيث يأخذ قيم

$$m_j = -j, (-j+1), \ldots, (+j-1), +j$$

فمثلا بالنسبة للمستوى الفرعي $p\ (\ell = 1)$ و الذي له حالتين $P_{1/2}$ و $P_{3/2}$ و الناتجتين من ترابط كمية الحركة المدارية و المغزلية ، تنشق كل حالة إلى عدد من المستويات كما يلي

For $\quad j = \ell + \frac{1}{2} \quad \rightarrow \quad j = \frac{3}{2}$

$$\therefore m_j = \frac{3}{2},\ \frac{1}{2},\ -\frac{1}{2},\ -\frac{3}{2}$$

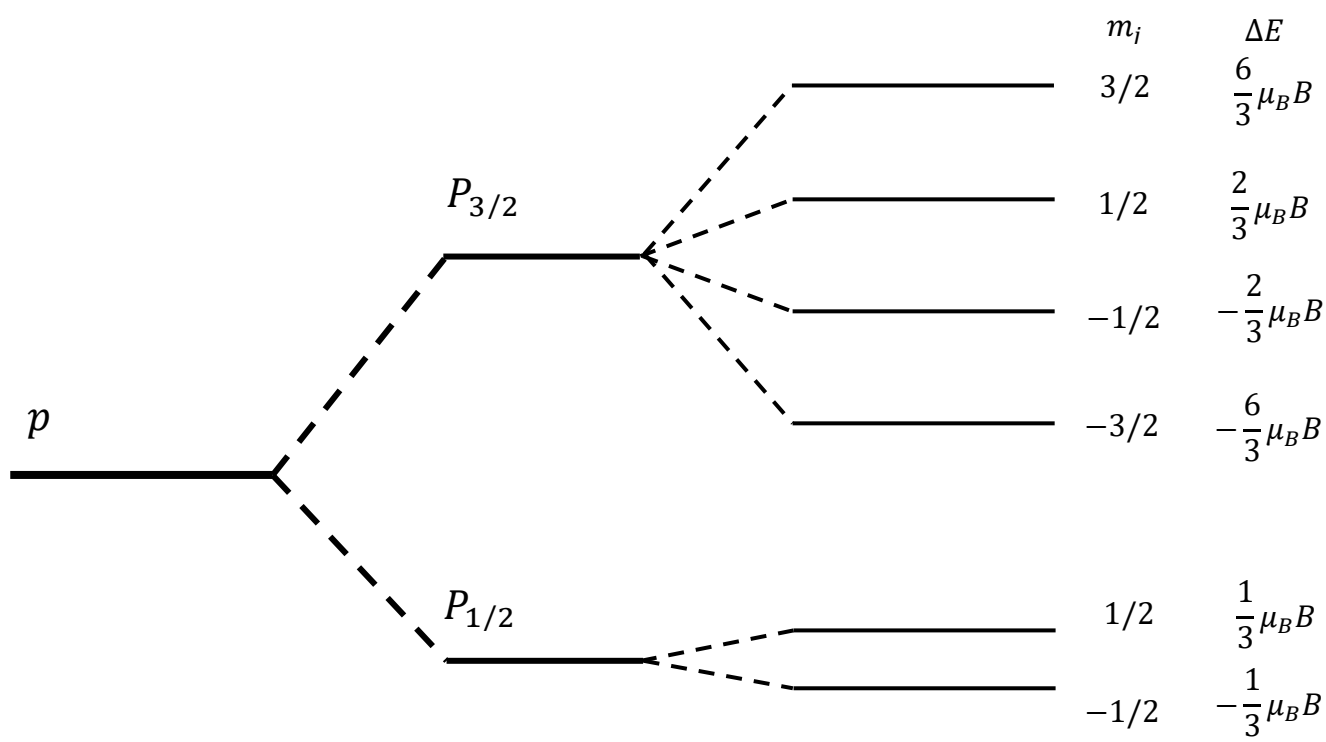
$$\Delta E = \frac{2\ell+2}{2\ell+1}\ \mu_B B\ (m_j) \ \rightarrow \quad \therefore \Delta E = \frac{6}{3}\ \mu_B B,\ \frac{2}{3}\ \mu_B B,\ -\frac{2}{3}\mu_B B,\ -\frac{6}{3}\ \mu_B B$$

For $\quad j = \ell - \frac{1}{2} \quad \rightarrow \quad j = \frac{1}{2}$

$$\therefore m_j = \frac{1}{2},\ -\frac{1}{2},$$

$$\Delta E = \frac{2\ell}{2\ell+1}\ \mu_B B\ (m_j) \ \rightarrow \quad \therefore \Delta E = \frac{1}{3}\ \mu_B B,\quad -\frac{1}{3}\mu_B B,$$

و يوضح ذلك أن الحالة $P_{3/2}$ تنشق إلى أربع مستويات بينما تنشق الحالة $P_{1/2}$ إلى مستويين كما مبين من الرسم التالي



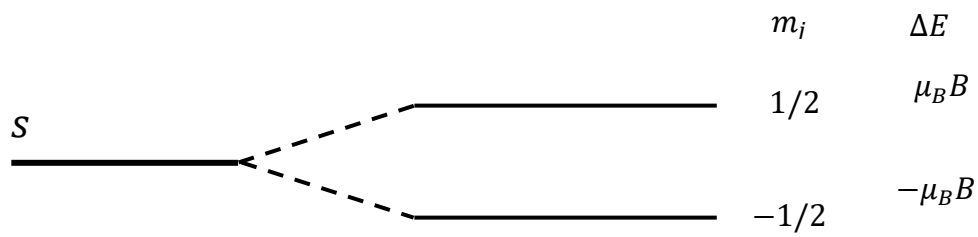
و بالثل بالنسبة للمستوى الفرعي $s\ (\ell = 0)$ و ينشق إلى مستويين كما يلي

For $\quad j = \ell + \frac{1}{2} \qquad \rightarrow \qquad j = \frac{1}{2}$

$$\therefore m_j = \frac{1}{2}, \quad -\frac{1}{2}$$

$$\Delta E = \frac{2\ell + 2}{2\ell + 1}\, \mu_B B\ (m_j)$$

$$\therefore \Delta E = \mu_B B, \qquad -\mu_B B$$

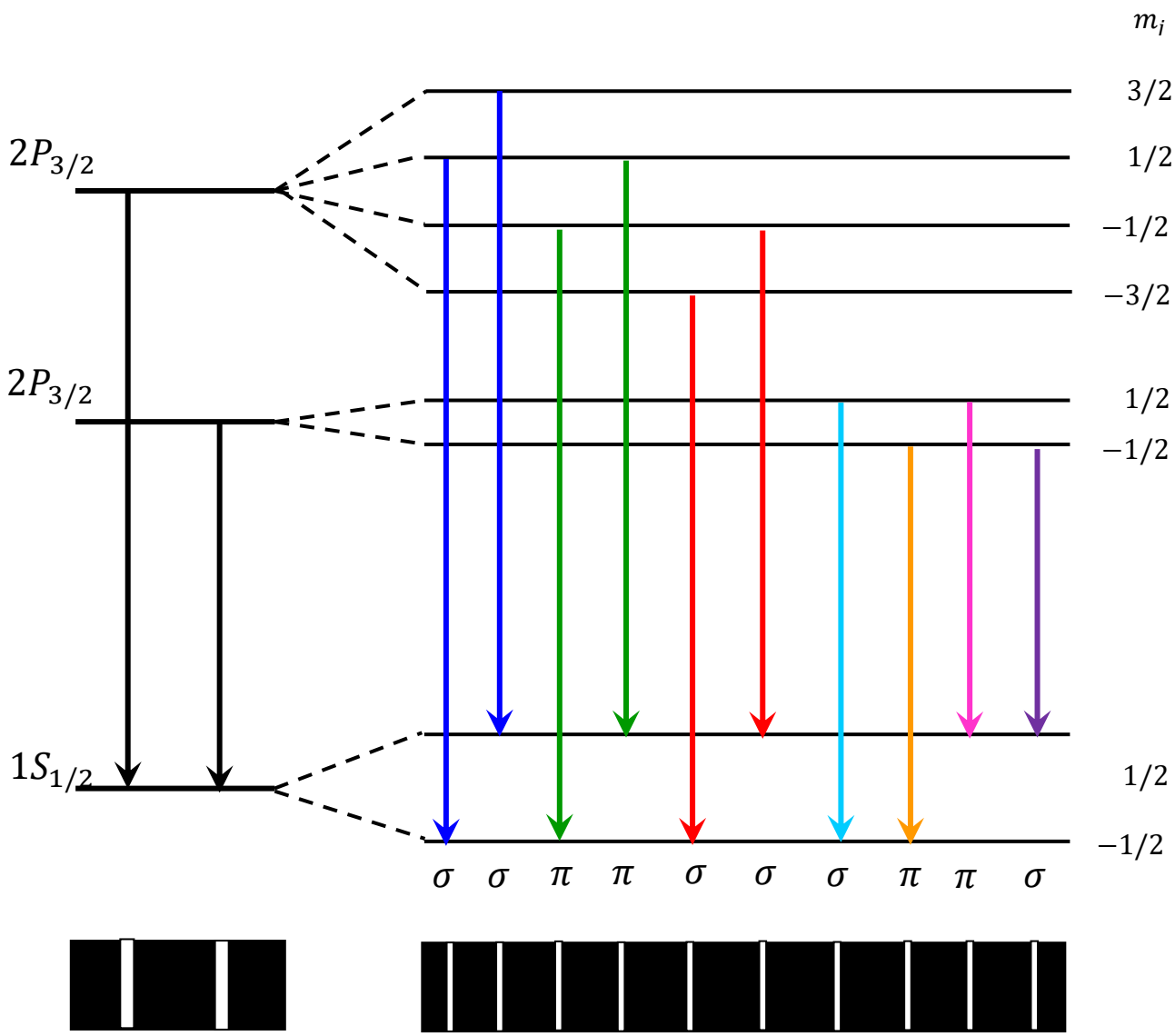


و يمكن توضيح التشقق الحادث في الخطوط الطيفية من خلال المثال التالي

مثالـــ

أشرحي التشقق الحادث في الخط الطيفي للانتقال من المستوى $2p$ إلى المستوى $1s$ إذا وضعت الذرة في مجال مغناطيسي ضعيف إذا علمتي أن قواعد الاختيار التي تحكم الانتقالات هى $\Delta\ell = \pm 1$ و $\Delta m_j = 0, \pm 1$

نحن نعلم أن المستوى $2p$ له حالتين ، الأولى $2\mathrm{P}_{3/2}$ و تنشق إلى أربع مستويات و الثانية $2\mathrm{P}_{1/2}$ والتي تنشق إلى مستويين بينما ينشق المستوى $1s$ إلى مستويين و بالتالي نحصل على المستويات المبينة في الرسم التالي.



و نلاحظ ما يلي:

1- الانتقالات الأساسية قبل تسليط المجال الخارجي تعطي خطان طيفيان لكن بعد وجود المجال الخارجي و بتطبيق قواعد الاختيايير نحصل على عشر انتقالات مسموحة و تعطي عدد كبير من الخطوط الطيفية أى انشق الخطان إلى عدد أكبر مما تم الحصول عليه فى ظاهرة زيمان العادية أى أن ظاهرة زيمان الشاذة نحصل على عدد انشقاقات أكبر من الظاهرة العادية.

2- يمكن تسمية الخطوط الطيفية حسب قيمة التغير في Δm_j فإذا كان $\Delta m_j = 0$ يسمى الخط بـ π و إذا كان $\Delta m_j = \pm 1$ و يسمى الخط بـ σ.

تأثير شتارك

تأثير شتارك هو ظاهرة إنشقاق خطوط الطيف للذرات تحت تأثير مجال كهربائي خارجي ، و سميت هذه الظاهرة بهذا الاسم تبعا للعالم الألماني جوهانس شتارك و هو أول من اكتشف تأثير المجال الكهربائي على الطيف وكان ذلك في عام 1913 ، و احيانا تسمى ظاهرة شتارك و لوسوردو و ذلك لأن الظاهرة تم اكتشافها فى نفس العام و بشكل منفصل على يد العالم الايطالي لوسوردو ، و هذا التأثير مشابه لتأثير زيمان الذي يظهر فيه إنشقاق خطوط الطيف للذرات تحت تأثير مجال مغناطيسي خارجي ، ويُعتبر هذا التأثير من الظواهر المتعلقة بتركيب الذرة، وهو أحد الظواهر التي ساعدت على فهمنا للتركيب الإلكتروني للذرة.

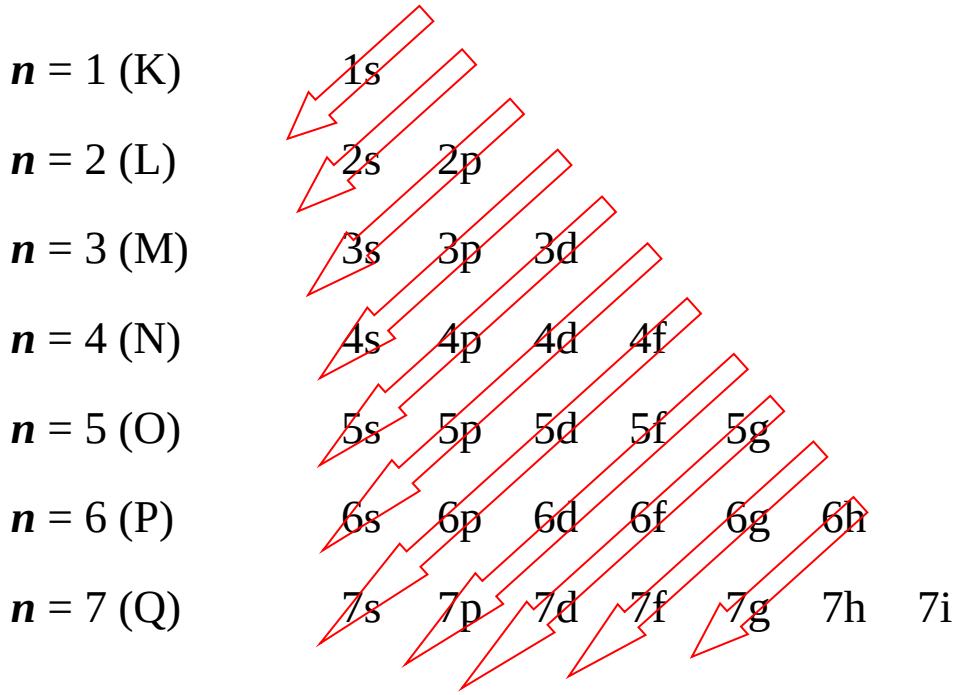
عند وضع ذرات المادة في مجال كهربي فإن المجال يعمل على إبعاد الإلكترونات عن النواة وتتأثر طاقة مستوى الإلكترون سوف تتأثر بقابلية انجذاب الإلكترون في إتجاه المجال أو عكسه حيث يمكن أن تزداد أوتقل طاقة المستوى ، و تتأثر إلكترونات المدارات الخارجية أكثر من إلكترونات المدارات الداخلية.

التوزيع الإلكتروني

يمكن فهم الشكل الإلكتروني للذرة وكيفية توزيع الإلكترونات على أفلاكها من خلال القواعد الآتية.

أولا: **قاعدة أوف باو:**

في الحالة الأرضية للذرة (الحالة التى توجد عليها بطبيعتها) يتبع التوزيع الإلكتروني قاعدة أوف باو . وطبقا لهذه القاعدة تدخل الإلكترونات في مستويات الطاقة الفرعية ذات الطاقة المنخفضة أولا ثم تملأ الأعلى منها بعد ذلك ، والترتيب الذى يتم ملئ المستويات الفرعية به كالتالي:



ثانيا : **مبدأ الاستبعاد "قاعدة باولي":**

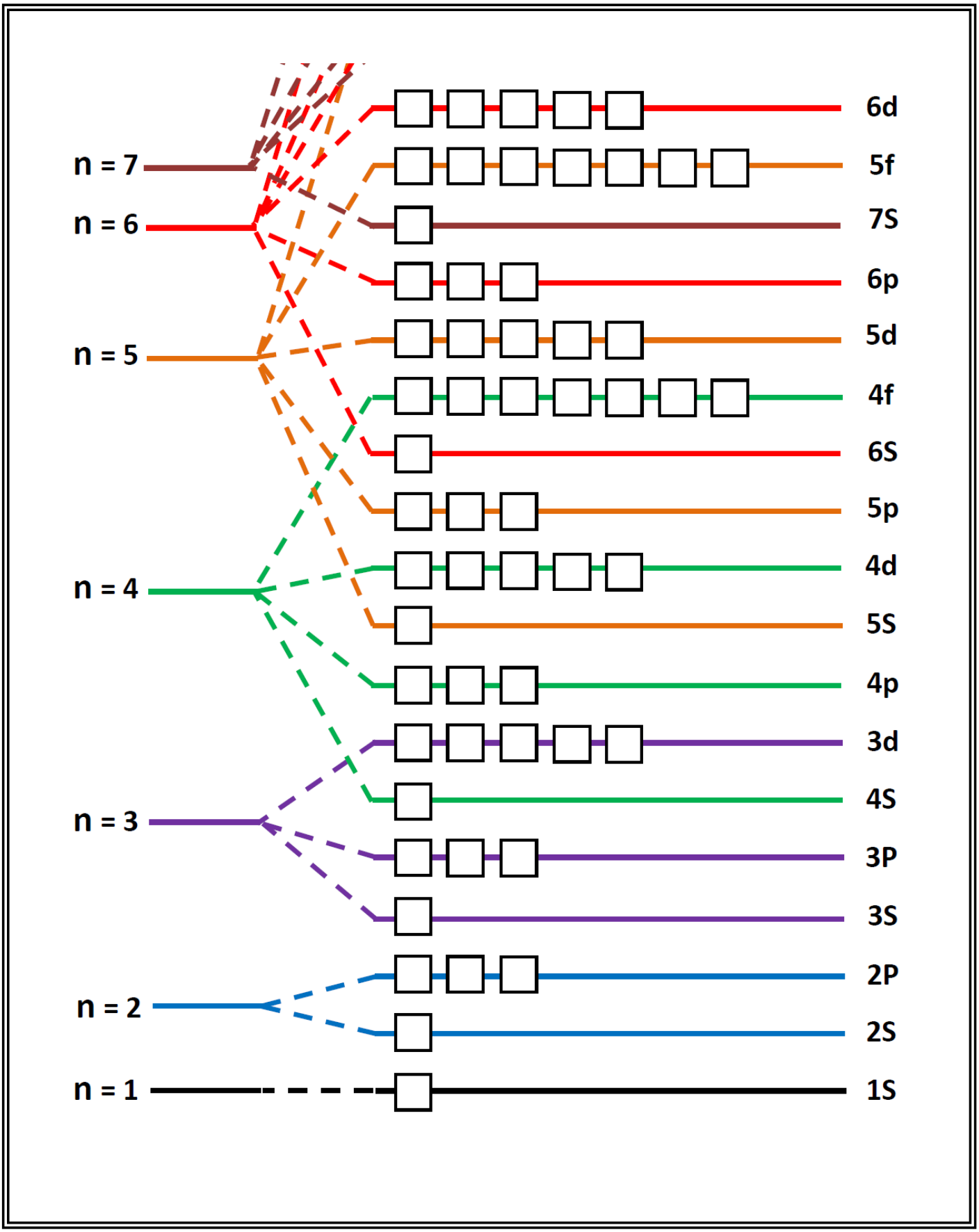
وضع باولي عام 1925 مبدأ هام يحكم توزيع الالكترونات حول أنويه الذرات وينص على أنه
"لا يمكن لإلكترونين أو أكثر في نفس الذره امتلاك نفس قيم أعداد الكم الأربعة بينما يمكن أن يشتركا في رقم واحد أو رقمين أو ثلاثة أرقام فقط"

ثالثا : **قاعدة هوند:**

استطاع العالم هوند لدى دراسة الخواص المغناطيسية أن يضع قاعدته التي وضح فيها بأن الإلكترونات لا تتزاوج في اوربيتالات المستوى الفرعي الواحد إلا إذا كان عددها أكبر من عدد هذه الأوربيتالات ، أي تتوزع الالكترونات على أوربيتالات المستوى الفرعي الواحد فرادى على أن تكون متشابهه في اتجاه الغزل ثم تصبح متزاوجة بعد أن يصبح الفلك نصف ممتلئ وتنص القاعدة على ما يلي "تكون حالة الذرة أكثر ثباتا عندما يتم توزيع إلكترونات المستوى الفرعي الواحد على أكبر عدد ممكن من اوربيتالات ذلك المستوى بنفس اتجاه الغزل قبل البدء بعملية الإزدواج"

1- أوجد أكبر عدد من الإلكترونات التي يمكن ان تشغل المستوى الفرعي p مع توضيح أعداد الكم المختلفة لكل إلكترون في جدول.
2- باستخدام نموذج التوزيع الإلكتروني، وضح التوزيع الإلكتروني للذرات الآتية:

N^{7}, O^{8}, Si^{14}, P^{15}, S^{16}, Cl^{17}, Sc^{21}, Ti^{22}, V^{23}, Mn^{25}, Fe^{26}, Co^{27}, Ni^{28} and Zn^{30}


n = 7
n = 6
n = 5
n = 4
n = 3
n = 2
n = 1
6d
5f
7S
6p
5d
4f
6S
5p
4d
5S
4p
3d
4S
3P
3S
2P
2S
1S