الفصل العاشر/ النظرية الكمية لذرة الهيدروجين

النظرية الكمية لذرة الهيدروجين

<u>مقارنة بين نظرية بوهر والنظرية الكمية في تحديد موقع الإلكترون في الذرة</u>-

كما ذكرنا في الفصل الخاص بالتركيب الذري فإن نموذج بوهر للذرة يفترض أن تتكون الذرة من نواة ذات شحنة موجبة وأن الالكترونات تدور بمدارات دائرية حولها بدلاً من أن تعمل غيمة إلكترونية حول النواة وحسب نموذج رذرفورد واستنادا إلى بوهر أصبح بالإمكان حساب نصف قطر المدار الدائري للإلكترون والذي يحدد بالمعادلة:-

$$r = \frac{\epsilon_o^2\ \hbar^2}{\pi\ m_e\ Z_e^2}\ \ n^2$$

ويلاحظ هنا أن إنصاف أقطار المدارات الذرية المسموح بها تتناسب طردياً مع القيمة (n^2) وأنها تتزايد بنسب (1، 4، 9، 16، ....) من مدار إلى آخر ومنها يتم طبعاً حساب نصف قطر المدار الأرضي لذرة الهيدروجين أي عندما يكون الإلكترون في أوطأ مستوى طاقي له. وهي الحالة الطبيعية غير المتهيجة للذرة والذي يحدد بالقيمة:-

$$r = 0.529\times10^{-10}m$$
$$= 0.529A^o$$

حيث $n = 1$.

ومن الممكن أن يأخذ مدار الإلكترون القيم ($2.116A^o$) و($4.761A^o$) و ($8.464A^o$،...... الخ حسب تغير العدد الكمي (n).

أما عن اعتماد النظرية الكمية فهناك اختلافين رئيسين **<u>أولهما</u>** أنه لا يمكن تحديد إحداثيات الإلكترون ($\phi,\ \theta,\ \psi$) ولكن بالإمكان إعطاء احتمالية وجود الإلكترون في موقع ما يحدد بالقيم ($r,\ \phi,\ \theta$) وذلك لأن الصفة الموجية للإلكترون ترتبط بتغير هذه القيم. **أما <u>الاختلاف الثاني</u>** فإنه مادام موقع الإلكترون يحدد بالقيم ($r,\ \phi,\ \theta$) ومادامت هذه القيم متغيرة مع الزمن لذلك لا يمكن تحديد مدارات تقليدية ثابتة في أية لحظة زمنية ولتوضيح ذلك يمكن استخدام دالة موجة الإلكترون (ψ) في ذرة الهيدروجين وكمايلي:-

أن معادلة شرودنكر للإلكترون في ذرة الهيدروجين في ثلاثة أبعاد هي:-

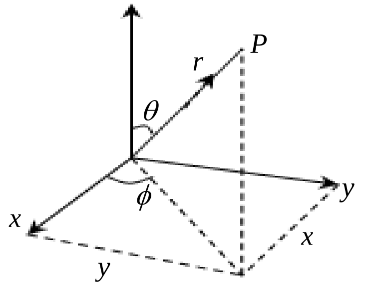
$$\frac{\partial^2\ \psi}{\partial\ x^2} + \frac{\partial^2\ \psi}{\partial\ y^2} + \frac{\partial^2\ \psi}{\partial\ Z^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - V\right]\ \psi = 0$$

في هذه المعادلة تمثل(V) الطاقة الكامنة الالكتروستاتيكية و(E) الطاقة الكلية. وفي حالة ذرة الهيدروجين التي تتكون من بروتون ذي شحنة (e+) وإلكترون ذي شحنة (e-). فأن الطاقة الكامنة الالكتروستاتيكية (V) يمكن أن تكتب:-

$$V = \frac{e^2}{4\pi\ \ \epsilon_o\ r} \text{ ...... الطاقة الكامنة}$$

حيث (r) هي المسافة بين الشحنتين ويمكن أن يكتب:-

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + Z^2} \text{ ......}(\ P^+,\ e^-\ ) \text{ المسافة بين الشحنتين}$$



** أن الشكل الأخير يمثل الإحداثيات النقطية التي يمكن بواسطة تبسيط المسألة:-

r = طول أو بعد موقع النقطة (الإلكترون) ويدعى (Radius Vector).

θ = زاوية الاتجاه (زاوية الرأس أو الزاوية السمتية (Zenith angle).

ψ = تسمى زاوية الزوال (Azimuth angle).

والعلاقات الرياضية التي تربط الكميات هي كمايلي:-

$$r=\left(x^2+y^2+Z^2\right)^{1/2}$$

$$\cos\ \theta=\frac{1}{\left(x^2+y^2+Z^2\right)^{1/2}}$$

$$Tan\ \phi=\frac{y}{x}$$

** لقد وجد انه عند استخدام الإحداثيات التطبيقية فأن معادلة شرودنكر ستأخذ الشكل التالي:-

$$\sin^2\ \theta\frac{\partial}{\partial\ r}\left(r^2\frac{\partial\ \psi}{r}\right)+\sin\ \theta\frac{\partial}{\partial\ \theta}\left(\sin\ \theta\frac{\partial^2\psi}{\partial\ \theta}\right)$$

$$+\frac{\partial^2\psi}{\partial\ \psi^2}+\frac{2m\ r^2\ \sin^2\theta}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\ \in_o\ r}+E\right)\psi=0$$

وهي معادلة تفاضلية جزئية من الدرجة الثانية لدالة الموجية (ψ)، والتي تمثل دالة موجة الإلكترون.

** أن حل المعادلة يتطلب ثلاث أعداد كمية لوصف حالة الإلكترون وبقيم مسموحة معينة ($n,\ \ell,\ ,m$) بدلاً من عدد كمي واحد كما هو في فريضة بوهر وكالاتي:-

a- العدد الكمي الرئيسي أو الأساسي. ($n=1,\ 2,\ 3,........$) (Principle quantum)

b- العدد الكمي المداري $[\ell=0,\ 1,\ ,2,.....)\ or\ (\ell=0,\ 1,\ 2,.....(n=1)]$.

d- العدد الكمي المغناطيسي $[m_\ell=0,\ \mp1,\ \pm2,.......\pm\ell)\ or\ (m_\ell=\ell+,.......,0,......\ell-]$.

الطريقة المثلى لحل معادلة شرودنكر هو عن طريق فصل المتغيرات ذلك بكتابة دالة الموجة (ψ ($r,\ \theta,\ \psi$ على شكل حاصل ضرب ثلاث دالات (ψ ($r,\ \theta,\ \phi$) = $R(r)$، $H(\theta)$، $\phi(\psi)$) وبعد حل المعادلة يتم الحصول على مايلي:-

a- العدد الكمي الأساسي (Principle quant no.):-

أن حل معادلة بالنسبة للمتغير القطري (r) يأخذ شكل دالة متعددة الحدود و المهم هنا أن تكون طاقة الإلكترون المرتبط بالذرة كمية سالبة.

$$E_n=\frac{-m\ e^4}{32\pi^2\ \ \in_o^2\ \hbar^2}\ \left(\frac{1}{n^2}\right)$$

حيث (n) يجب أن يكون عدد صحيحاً موجباً والذي يصف تكمم طاقة الإلكترون.

العدد الكمي المداري (*Orbital quantum no.*)

عند حل المعادلة الخاصة بحركة الإلكترون الشعاعية أي حركة الإلكترون نحو النواة أو بعيداً فأننا سنتوصل إلى معادلة تحديد قيمة الزخم الزاوي للإلكترون والذي يمثل:-

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

وأن العدد الكمي المداري (ℓ) يحدد بالقيم التالية:- $\ell=0,\ 1,\ 2,.....(n-1)$

في هذه الحالة تكون مثلاً (4) مدارات أي أنه (ℓ) يأخذ قيماً من $0\rightarrow3$ علماً بأن ($\hbar=h/2\pi$) ويساوي (1.05×10^{-34}) وهي وحدة الزخم الزاوي. لذلك فكما أن طاقة الإلكترون محفوظة ومكممة نجد أن الزخم الزاوي هو أيضا محفوظ ومكمم وترمز للحالات المدارية الرموز التالية:-

$$\ell=0,\ 1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 5,.......$$

حالات الزخم الزاوي $S,\ P,\ d,f,\ g,\ h$

** أن استخدام العدد الكمي الأساسي مع الرمز الذي يمثل الزخم الزاوي يوضح الحالات الذرية المختلفة فمثلاً عند ($n=2$, $\ell=0$) نستعمل الرمز 2S وفي حالة ($n = 4$) و ($\ell=2$) مثلاً فأننا نستعمل الرمز 4d وهكذا والجدول:-

	$\ell=0$	$\ell=1$	$\ell=2$	$\ell=3$
$n=1$	$1S$			
$n=2$	$2S$	$2P$		
$n=3$	$3S$	$3P$	$3d$	
$n=4$	$4S$	$4P$	$4d$	$4f$

<u>ملاحظة</u> :- أذن (ℓ) هو عدد الكم المداري الذي يصف حالة الزخم الزاوي للا $\bar{e}$ (لذرة الهيدروجين) في مدار معين.

<u>العدد الكمي المغناطيسي:-</u>

** أن إلكتروناً يدور حول النواة يكون حلقة من تيار والذي بدوره يكون مجالاً مغناطيساً يشبه مجال ثنائي قطب مغناطيسي.

** وإذا حصل تأثير متبادل بين إلكتروناً ذرياً ذا زخم زاوي ($\vec{L}$) يتفاعل مع مجال مغناطيسي ($\vec{B}$) الذي لو افترضنا أنه باتجاه المحور ($\vec{L}$) بهذا الاتجاه تتحدد بالقيم.

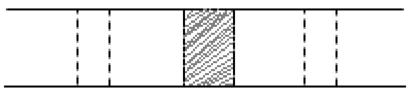
$$L_z = m_\ell \, \hbar$$ الزخم الزاوي باتجاه المجال المغناطيسي.

حيث أن (L_z): الزخم الزاوي باتجاه المجال المغناطيسي.

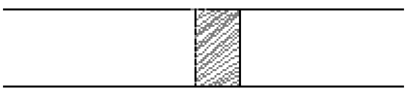
(m_ℓ): يسمى العدد الكمي المغناطيسي ويحدد بالقيم $[m_\ell = 0, \ \mp 1, \ \pm 2, ... \pm \ell]$.

ظاهرة زيمان البسيطة (*The normal Zeeman effect*)

* لقد وجد العالم الهولندي زيمان عام (1896) أن خطوط الطيف لذرة موضوعة في مجال مغناطيسية خارجي سوف تتشطر إلى خطوط ثانوية تبتعد عن بعضها اعتماداً على قوة المجال المغناطيسي ($\vec{B}$).



خطوط الطيف عند وجود مجال مغناطيسي خارجي



خطوط الطيف بدون مجال مغناطيسي

** ولقد سميت هذه الظاهر بظاهرة زيمان ويمكن تفسيرها كمايلي:-

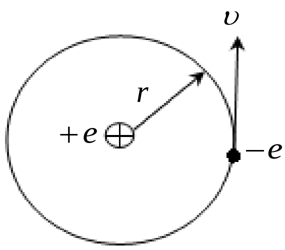
عند دوران الإلكترون في مداره حول النواة فأنه سوف ينتج عن ذلك تياراً كهربائياً يمثل بالتالية: -

$$I = \frac{-e \, \upsilon}{2\pi \, r}$$ التيار الكهربائي

حيث أن (e):- شحنة الإلكترون،

(υ):- سرعة الإلكترون في مداره.

(I):- التيار الكهربائي.



* أن العزم المغناطيسي (μ) لحلقة من تيار كهربائي (I) يمثل بمايلي:-

$$\text{The electron magnetic momentum} \quad \mu = I.A$$

حيث أن (A) مسافة الدائرة لذلك فأن:-

$$\mu = -\frac{e\,\upsilon}{2\pi\, r} \times \left(\pi\, r^2\right)$$

هي مساحة الدائرة $\left(\pi\, r^2\right)$ ، الإشارة السالبة (−) هي شحنة الإلكترون سالب

$$\mu = -\frac{e\,\upsilon\, r}{2}$$

* أن الزخم الزاوي للإلكترون في الشكل أعلاه يساوي:-

$$\text{Angular momentum} \quad L = m_e\ \upsilon\ r$$

لذلك سوف نجد من المعادلتين الأخيرتين أن:-

$$\mu = \frac{e}{2m_e}\ L$$

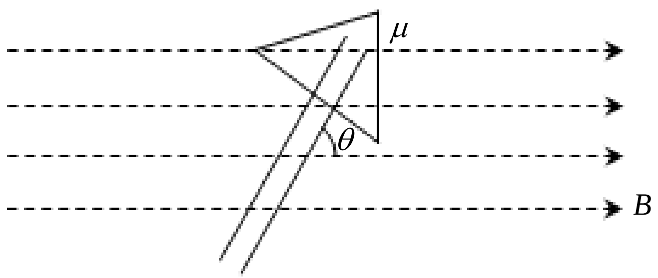
$$\frac{\mu}{L} = -\frac{e}{2m_e} = -\frac{\text{شحنة الإلكترون}}{2 \times \text{كتلة الإلكترون}}$$

وتسمى هذه العلاقة بنسبة العزم المغناطيسي إلى الزخم الزاوي وهي مقدار ثابت حيث يعتمد على شحنة الإلكترون (e) و كتلته (m_e) وتسمى هذه النسبة أيضا بـ (Gyromagnetic ratio) وكذلك تسمى بـ مغنيط بوهر (Bohr Magneton) وقيمته تساوي (9.27×10^{-27} J/Jesla) عندما تضرب بالمقدار ($\hbar$) والتي تساوي($\frac{e}{2m}\hbar$).

ومن <u>الملاحظات المهمة</u>:- أن مادام الزخم الزاوي (L) هو مقدار كمي يأخذ القيم ($0,\ \hbar,\ 2\hbar,........$) فمن الممكن أن نستخلص بأن العزم المغناطيسي المداري (μ) يأخذ قيماً معينة أي كمية مكممة.

* أما قيمة الطاقة الكامنة المغناطيسية للذرة فهي تساوي الشغل اللازم لتدوير ثنائي القطب المغناطيسي مقدار (θ) عند وضعه في داخل مجال مغناطيسي شدته ($\vec{B}$) ويكتب كمايلي:-

$$\text{الطاقة الكامنة المغناطيسية} \quad V_m = -\mu\ B\ \cos\theta$$



وستكون هناك قيمة قصوى عند ($\theta = 0$) وقيمة صغرى عند ($\theta = \frac{\pi}{2}$) أي أن ($V = 0$) عند ($\theta = 90^o$) ويمكن اعتبارها المرجع للطاقة الكامنة.

** يلاحظ أنه تغير الطاقة الكامنة يظهر فقط عند وجود مجال مغناطيسي خارجي ويمكن كتابة العلاقة الأخيرة كمايلى:-

$$\Delta V_m = -\vec{\mu}.\vec{B}$$

$$\text{الطاقة المضافة} \quad \Delta V_m = -\mu\ B\ \cos\theta$$

وبتعويض العزم المغناطيسي (μ) بالزخم الزاوي (L).

$$V_m = \left(\frac{e}{2m}\right)\ L\ B\ \cos\theta$$

ويلاحظ أن الطاقة الكامنة المغناطيسية تعتمد على مجال المغناطيسي (B) والزاوية (θ) أما(L) وهو الزخم الزاوي فيعتمد على العدد الكمي المداري (ℓ) ويساوي:

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

- وكما فرضنا سابقاً أنه عندما يكون مجال المغناطيسي باتجاه المحور (Z) فأن مركبة (L) بهذا الاتجاه تتحدد بالقيم:-

$$L_Z=m_\ell.\hbar$$

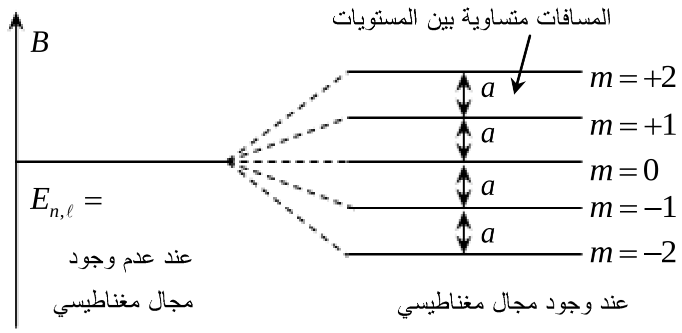
$$(\ m_\ell=0,\ \mp1,\ \mp2,........,\mp\ell\ )$$

لذلك فأن الطاقة المغناطيسية لذرة عددها الكمي ($m\ \ell$) موجود في مجال مغناطيسي (B) تساوي:-

$$V_m=m_\ell\left(\frac{e\,\hbar}{2m_e}\right).B$$

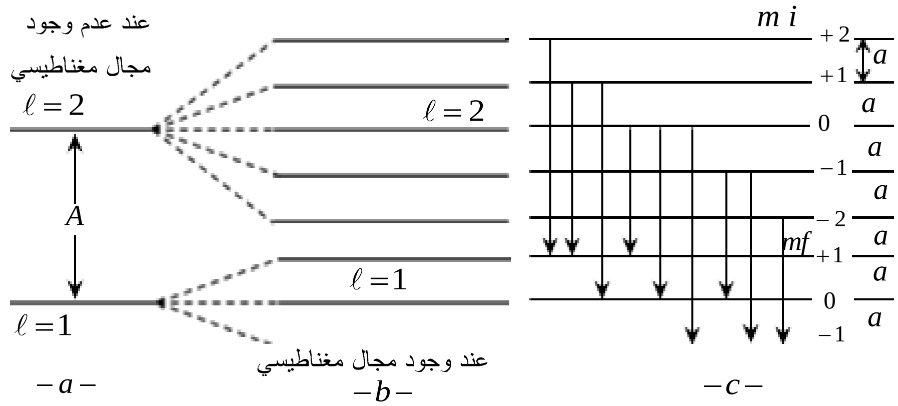
* الطاقة التي تسبب انشطار طيف ذو طول معين إلى خطوط والمقدار ($\frac{e\,\hbar}{2m}$) هو مغنيط بوهر(Bohr magneton) ويساوي (9.27×10^{-24} $J/Jesla$).

** ومن الملاحظات المهمة الأخرى أنه مادامت القيمة (m_ℓ) كمية مكممة ومحددة بالقيم ($0,\ \mp1,\ \mp2,........,\mp\ell$) وأن قيمة (ℓ) ممكن أن تأخذ القيم ($0,\ 1,\ 2,........,n-1$) فقط لذلك فإن مستوى الطاقة للذرة ومنها ذرة الهيدروجين سوف تنقسم إلى عدة مستويات ثانوية تقل أو تزيد بمقدار قليل جداً عن مستوى الطاقة الأولى الذي يحدد عند عدم وجود مجال مغناطيسي خارجي. وقد اكتشف العالم زيمان كما ذكرنا هذه الظاهرة عند وضع ذرات لبعض الغازات في مجال مغناطيسي حيث لاحظ أن خطوط تتوزع على شكل خطوط طيفية جديدة وبعد قياس البعد بين هذه الخطوط وجد أنها أولا تعتمد على شدة المجال المغناطيسي المسلط وثانياً أنها تأخذ قيماً محدودة وهذا دليل على تكمم الفضاء. والشكل (1) يوضح انشطار مستوى الطاقة المحدد لـ ($\ell=2$) عند وجود مجال مغناطيسي (B) إلى خمس مستويات ثانوية متساوية الأبعاد بالقيم ($2\ell\le m\le2$).



الشكل (1) انشطار مستوى الطاقة المحدد لـ ($L=2$).

** عند حساب الطاقة المنبعثة أو الممتصة (المكتسبة) في حالة انتقال إلكترون بين مدارين وعلى سبيل المثال ($\ell=2$)، ($\ell=\mp1$) فيلاحظ أن المدار ($\ell=2$) ينشطر إلى خمسة مستويات ومن الشكل يلاحظ الانتقال كمايلي:-



الشكل (2) انقسام خطوط الطيف بتأثير مجال مغناطيسي خارجي.

ملاحظة:- عند مجال $m = 0, \mp 1$
عند عدم وجود مجال $\Delta J = \mp 1$
بالنسبة للمستويات الثانوية

شرح الشكل (2) إذا توسعنا بعض الشيء في هذا الموضوع وحاولنا التوصل إلى حساب مقدار الطاقة المنبعثة أو الممتصة (المكتسبة) عند انتقال الإلكترون بين مدارين من مدارات الذرة وعلى سبيل المثال بين($\ell = 2$ ، $\ell = 1$) فيمكن التوصل إلى ذلك بالرجوع إلى الشكل (2) الذي يبين انشطار المدارين إلى خمسة مستويات طاقة للمدار الأول وثلاثة مستويات طاقة الثاني ($\ell = 1$) سيكون هناك الاحتمالات لتغير مقدار الطاقة (2,-c-) بينما احتمال واحد فقط بين ($\ell_1 = 1$ ، $\ell_2 = 2$) في حالة عدم وجود مجال مغناطيسي خارجي (عند إهمال تأثير البرم الإلكتروني) ومن الملاحظ أنه ليست جميع هذه الاحتمالات التي تظهر في الشكل (2,-c-) ممكنة الحصول عملياً بل هذه الاحتمالات محدده بشروط وهي كمايلي:-

$$\Delta\ell = \mp 1$$
$$\Delta m\ \ell = 0 \quad or\ \mp 1$$

لذلك ففي حالة وجود مجال مغناطيسي خارجي لن نتوقع حدوث انتقال بين المدارات الثانوية لنفس القيمة (ℓ) لكون ذلك يتعارض مع الشرط الأول أعلاه ($\Delta\ell = \mp 1$) والشكل (2, -c-) يوضح احتمالات انتقال الإلكترون من مستوٍ إلى مستوٍ آخر بعد اعتماد الشروط أعلاه.