الباب السابع

ذرة الهيدروجين والذرات الشبيهة بالهيدروجين

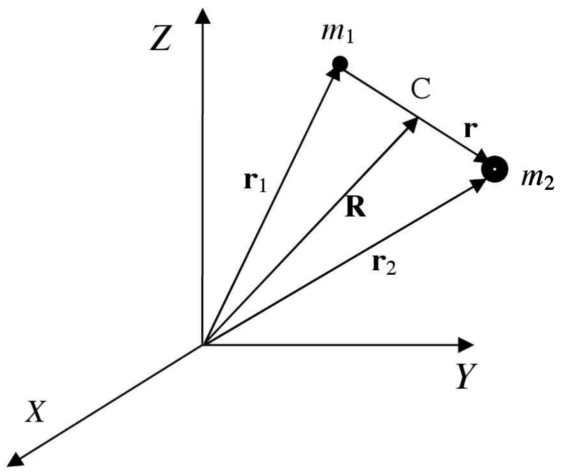
Hydrogen atom and Hydrogen-like atoms

الباب السابع

ذرة الهيدروجين والذرات الشبيهة

تعاملنا سابقاً مع ذرة الهيدروجين (والذرات الشبيهة بالهيدروجين) خلال نموذج بور (الباب الأول)، وهنا سوف نتعامل مع ذرة الهيدروجين باستخدام نظرية ميكانيكا الكم وحل معادلة شرودنجر، وقد تعاملنا سابقاً مع الأنظمة التي تحتوي على جسيم واحد فقط، وسنتعامل في هذا الباب مع نظام يحتوي على جسيمين. ولأنه من الصعب التعامل رياضياً مع جسيمين يتحركان ويؤثر كل منهما في الآخر، مما يؤدي إلى تضاعف الإحداثيات ودرجات الحرية، لذا سنبدأ بدراسة كيفية تبسيط مسألة ذات جسيمين إلى مسألة ذات جُسيم واحد، في هذا الجزء.

١- معادلة شرودنجر لنظام به جسيمان



شكل (١) النظام العام لجسيمين.

مقارنة بالميكانيكا التقليدية نفترض وجود جسيمين (انظر الشكل ١) كتلتهما m_1, m_2 .

والإحداثيات الكرتيزية للجسم m_1 هي: $\mathbf{r_1} \equiv (x_1, y_1, z_1)$ ،

والإحداثيات الكرتيزية للجسم m_2 هي: $\mathbf{r_2} \equiv (x_2, y_2, z_2),$

والمسافة بين الجسيمين هي: $\mathbf{r} = \mathbf{r_2} - \mathbf{r_1}$

وإحداثيات مركز الثقل C هي: $\mathbf{R} = \dfrac{(m_1\mathbf{r_1} + m_2\mathbf{r_2})}{m_1 + m_2} = \dfrac{(m_1\mathbf{r_1} + m_2\mathbf{r_2})}{M}$

من تعريف المتغيرات $\mathbf{r}$ و $\mathbf{R}$ ، نجد أنه من السهل إثبات أن:

$$\left.\begin{aligned}\mathbf{r}_1 &= \mathbf{R} - \frac{m_2}{M}\mathbf{r} \\ \mathbf{r}_2 &= \mathbf{R} + \frac{m_1}{M}\mathbf{r}\end{aligned}\right\} \Rightarrow \begin{aligned}\dot{\mathbf{r}}_1 &= \dot{\mathbf{R}} - \frac{m_2}{M}\dot{\mathbf{r}} \\ \dot{\mathbf{r}}_2 &= \dot{\mathbf{R}} + \frac{m_1}{M}\dot{\mathbf{r}}\end{aligned}$$

وأن الطاقة الحركية الكلية هي:

$$T = \frac{m_1}{2}|\dot{\mathbf{r}}_1|^2 + \frac{m_2}{2}|\dot{\mathbf{r}}_2|^2 = \frac{M}{2}|\dot{\mathbf{R}}|^2 + \frac{\mu}{2}|\dot{\mathbf{r}}|^2 \text{،} \qquad (١)$$

حيث $\mu = \frac{m_1 m_2}{M}$ تعرف بالكتلة المختزلة. بهذا فقد بسطنا كمية الحركة لجسيمين في إحداثيات (x_2, y_2, z_2) و (x_1, y_1, z_1) إلى كمية حركة لمركز الثقل وكمية الحركة للكتلة المختزلة. ومنها نجد أن الهاملتونيان:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + V(x, y, z) \qquad \text{(a2)}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + V(r) \qquad \text{(b2)}$$

وعليه تكون معادلة شرودنجر بهذه الصورة:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + V(r)\right]\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E\,\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) \qquad (٣)$$

باستخدام التعويض $E = E_r + E_R$ وفصل المتغيرات $\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \Psi(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{R})$ حيث $\Psi(\mathbf{r})$ تمثل دالة الحركة النسبية و$\Psi(\mathbf{R})$ تمثل دالة حركة مركز الثقل فسوف نحصل على معادلتين:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\right]\Psi(\mathbf{R}) = E_R\Psi(\mathbf{R}) \qquad \text{(a4)}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + V(r)\right]\Psi(\mathbf{r}) = E_r\Psi(\mathbf{r}) \qquad \text{(b4)}$$

المعادلة (a4) تمثل معادلة موجة مستوية تصف حركة مركز الثقل كجسيم حر ($E_R \geq 0$) وحلها هو:

$$\Psi(\mathbf{R}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}e^{i\mathbf{k}.\mathbf{R}}, \qquad k^2 = \frac{2ME_R}{\hbar^2} \qquad (٥)$$

المعادلة (b4) هي معادلة شرودنجر لجسيم مفترض، كتلته μ ، ويقع في مجال جهد مركزي $V(\mathbf{r})$ وهي المعادلة الأساسية الرئيسة لذرة الهيدروجين والقيمة المميزة E_r هي القيمة التي نبحث عنها. ومن الآن سنستخدم E بدلاً من E_r للتبسيط.

٢- حركة جسيم تحت تأثير قوة مركزية جاذبة

القوة المركزية تشتق من دالة طاقة الوضع $V(\boldsymbol{r})$ التي لها تماثل كروي، بمعنى أنها دالة في المسافة بين الجسيم ونقطة الأصل. وهذا يعني أن $V \equiv V(r)$ والقوة الناشئة على الجسيم تعطي بالعلاقة $\mathbf{F} = -\frac{dV}{dr}\mathbf{e_r}$ حيث $\mathbf{e_r}$ هو متجه الوحدة في اتجاه زيادة القطر (انظر: الباب الأول، شكل ٣ b). والهملتونيان للجسيم في الإحداثيات الكروية هو:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \qquad (٦)$$

وقد استخدمنا العلاقات (انظر: ملحق **6.A**):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r),$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2},$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right],$$

واجب منزلي: أثبت أن $\left[\hat{H}, \hat{L}_z\right] = \left[\hat{H}, \hat{L}^2\right] = 0$.

الخلاصة من هذا الواجب المنزلي: أن المؤثرات $\hat{H}, \hat{L}_z, \hat{L}^2$ لهن نفس الدالة المميزة $\psi = \psi_{nlm}$ ، بمعنى أن:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \qquad (a7)$$

$$\hat{L}_z\psi = m\hbar\psi, \quad m = -l, -l+1, \cdots, l-1, l \tag{b7}$$

$$\hat{L}^2\psi = l(l+1)\hbar^2\psi, \quad l = 0,1,2,\cdots \tag{c7}$$

وعليه تكون معادلة شرودنجر كالآتي:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+V(r)+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\right]\Psi_{nlm} = E\Psi_{nlm} \tag{٨}$$

وباستخدام التعويض:

$$\Psi_{nlm} \equiv \Psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$ ،

فإن المعادلة (٨) تصبح:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+V(r)+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\right]R_{nl}(r) = ER_{nl}(r) \tag{٩}$$

وهذه هي المعادلة القطرية المطلوب إيجاد حلها العام.

وقبل أن نبدأ في حل المعادلة (٩) دعونا نستعرض بعض الملاحظات المهمة:

أ- شرط العيارية والتعامد للدالة $\Psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$ يتطلب:

$$\underbrace{\int_0^\infty R^*_{n',l'}(r)R_{n,l}(r)r^2dr}_{\delta_{n,n'}\delta_{l,l'}}\ \underbrace{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y^*_{l',m'}(\theta,\varphi)Y_{l,m}(\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi}_{\delta_{l,l'}\delta_{m,m'}} = 1 \tag{١٠}$$

ب- لدراسة ذرة الهيدروجين (أو أي ذرة أخرى) فإننا نتعامل مع حلول لحالة مرتبطة، والحالة المرتبطة تعني أن الطاقة الكلية للنظام تكون سالبة، $(E < 0)$. مثال على ذلك ارتباط إلكترون (ذو شحنة سالبة) مع بروتون (ذو شحنة موجبة)، لتكوين حالة مرتبطة (وهي ذرة الهيدروجين)، وهذا يعني أننا يجب أن نبذل جهداً لفصلهما عن بعضهما.

ج- الدوال Ψ_{nlm} لا تكون فئة كاملة لاحتوائها على الحالات المرتبطة فقط بذات الطاقات السالبة $(E < 0)$، وعدم احتوائها على القيم الموجبة $(E > 0)$. الطاقات الموجبة تسمى طاقات التشتت (انظر: الباب الثامن عشر) أو طاقات الجسيم الحر.

د- الحالات المرتبطة يتميز النظام (الإلكترون) فيها بأنه محدد بمكان (Localized)، واحتمال وجوده عند مسافة بعيدة جداً عن مركز القوة الجاذبة يؤول إلى الصفر. لهذا يجب وضع الشرط الحدودي:

$$\lim_{r\to\infty} rR(r)=0, \quad \Rightarrow \int_{all\ space} |rR(r)|^2\,dr<\infty \qquad (١١)$$

ه- هناك حد شرطي لازم آخر، وهو $\lim_{r\to 0} rR(r)=0$ وذلك حتى ينعدم وجود الجسيم عند مركز القوة الجاذبة، وعندها لا يصبح عندنا أي نظام لدراسته.

و- حيث إن كل الحدود تتطلب $rR(r)$، فمن الممكن أن نستخدم التعويض $u(r)=rR(r)$ في حساب المعادلة (٩) لتصبح:

$$\frac{d^2u}{dr^2}+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E-V_{eff}\right]u(r)=0, \qquad (١٢)$$

مع والشروط الحدودية $\lim_{\substack{r\to 0\\ r\to\infty}} u(r)=0$. $V_{eff}=-V(r)-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$ هو الجهد المؤثر.

خ- الجهد المؤثر V_{eff}، ناتج من جهدين: وهما: الأول: جهد إليكتروستاتيكي (Coulomb potential)، وهو جهد جاذب ناتج من اختلاف الشحنة، والثاني: جهد مركزي (Centrifugal potential) ناتج من قوى الطرد المركزي.

٣- حل المعادلة القطرية للذرات الشبيهة بالهيدروجين

نبدأ بالمعادلة القطرية (٩):

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+V(r)+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\right]R(r)=ER(r) \qquad (١٣)$$

بالنسبة لذرات الهيدروجين نستخدم جهد كولومب $V=-\frac{Ze^2}{r}$، حيث Ze تعبر عن شحنة النواة. بهذه الطريقة نستطيع أن نتعامل مع الذرات الشبيهة بالهيدروجين مثل $He^+, Li^{++}, Be^{+++},\cdots$. باستخدام المتغير $\rho=\alpha r$ فإن المعادلة (١٣) تتحول إلى:

$$\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho^2\frac{\partial R(\rho)}{\partial r}\right)+\left[\underbrace{\frac{2\mu E}{\hbar^2\alpha^2}}_{=-\frac{1}{4}}+\underbrace{\frac{2\mu Ze^2}{\hbar^2\alpha\,\rho}}_{=\lambda/\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]R(\rho)=0$$

أو إلى:

$$\frac{d^2R}{d\rho^2}+\frac{2}{\rho}\frac{dR}{d\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}R+\left(\frac{\lambda}{\rho}-\frac{1}{4}\right)R=0 \qquad (١٤)$$

حيث $\alpha=\sqrt{-8\mu E/\hbar^2}$, ولها وحدات المسافة، و $\lambda^2=\frac{2\mu Ze^2}{\alpha\hbar^2}=\frac{Ze^2}{\hbar}\left(\frac{\mu}{-2E}\right)^{1/2}$. ونحن هنا سنتعرض المستويات المرتبطة فقط، التي تعرف بالطاقة $E=-|E|$ ، ومن ثم تصبح α موجبة. اختيار القيمة $\frac{1}{4}$ هو اختيار لتبسيط الحل فقط.

معادلة (١٤) شبيهة بمعادلة مشهورة تدعى معادلة لاجير المرتبطة والمتعددة الحدود، (انظر: الملحق B)، وسوف نتعرض الآن لحلها بواسطة المتسلسلات. عند $(\rho\to\infty)$ فإن الحل التقاربي للمعادلة (١٤) يؤول إلى:

$$\frac{d^2R_\infty}{d\rho^2}+\frac{1}{4}R_\infty=0 \quad\Rightarrow\quad R_\infty\approx e^{\pm\rho/2} \qquad (١٥)$$

الحل ($e^{+\rho/2}$) هو حل مرفوض، لأن $\lim_{\rho\to\infty}e^{+\rho/2}=\infty$ لا يحقق شروط ميكانيكا الكم. ولحل (١٤) نفترض الحل الآتي:

$$R(\rho)=e^{-\rho/2}G(\rho) \qquad (١٦)$$

بالتعويض من (١٦) في (١٤) نحصل على

$$\frac{d^2G}{d\rho^2}-\left(1-\frac{2}{\rho}\right)\frac{dG}{d\rho}+\left[\frac{\lambda-1}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]G=0 \qquad (١٧)$$

معادلة (١٧) متفردة عند النقطة $\rho=0$ (Singular point)، ولهذا يجب أن نتخلص من هذه النقطة، باستخدام التعويض.

$$G(\rho)=\rho^s\sum_\nu a_\nu\rho^\nu=\rho^sL(\rho), \qquad a_o\neq 0, s\geq 0 \qquad (١٨)$$

وبالتعويض في (١٧) نحصل على

$$\rho^2 \frac{d^2L}{d\rho^2} + \rho\left[2(s+1)-\rho\right]^2 \frac{dL}{d\rho} + \left[\rho(\lambda - s - 1) + s(s+1) - l(l+1)\right]L = 0 \quad (١٩)$$

والآن، عند وضع $\rho = 0$ بالمعادلة (١٩) نحصل على المعادلة:

$$s(s+1) - l(l+1) = 0 \quad \Rightarrow \quad (s-l)(s+l+1) = 0$$

ومنها نجد أن s تأخذ القيم $s = l$ و $s = -(l+1)$. ويؤهلنا الشرط $\lim_{r\to 0} rR(r) = 0$ لحذف الحل $s = -(l+1)$. (لاحظ أيضاً الشرط الخاص بالقيمة s المعطى بالمعادلة (١٨)).

$$\frac{d^2L}{d\rho^2} + \left[\frac{2l+2}{\rho} - 1\right]\frac{dL}{d\rho} + \left[\frac{(\lambda - l - 1)}{\rho}\right]L = 0 \quad (٢٠)$$

باستخدام التعويض $L(\rho) = \sum_{\nu} a_\nu \rho^\nu$ فإن (٢٠) تعطى:

$$\sum_{\nu=0}^{\infty}[\nu(\nu-1)a_\nu\rho^{\nu-2} + \nu(\frac{2l+2}{\rho} - 1)a_\nu\rho^{\nu-1} + (\lambda - l - 1)a_\nu\rho^{\nu-1}] = 0 \quad (٢١)$$

بالتعويض في الحد الأول بالقيمة $K = \nu - 1$ والحدين الآخرين بالقيمة $K = \nu$، فإن المعادلة (٢١) تأخذ الشكل المكافئ:

$$\sum_{K=0}^{\infty}\left\{(K+1)(K+2l+2)a_{K+1} + (\lambda - 1 - l - K)a_K\right\}\rho^{K-1} = 0 \quad (٢٢)$$

ومنها نجد العلاقة:

$$\frac{a_{K+1}}{a_K} = \frac{K+l+1-\lambda}{(K+1)(K+2l+2)} \underset{K\to\infty}{\approx} \frac{1}{K} \quad (٢٣)$$

ملحوظة مهمة جداً: نقارن المعادلة (٢٣) بالمتسلسلة $e^{+\rho}$ التي تعطي:

$$e^\rho = 1 + \rho + \frac{\rho^2}{2!} + \cdots + \frac{\rho^K}{K!} + \frac{\rho^{K+1}}{(K+1)!} \Rightarrow \frac{a_{K+1}}{a_K} = \frac{1}{(K+1)} \underset{K\to\infty}{\approx} \frac{1}{K} \quad (٢٤)$$

ومنها نجد أن

$$L(\rho) \approx e^\rho \quad \Rightarrow \quad R(\rho) \approx e^{\rho/2} \underset{\rho\to\infty}{\to} \infty \quad (٢٥)$$

الحل (٢٥) غير مقبول، لأنه لا يحقق شروط ميكانيكا الكم، فما الحل إذاً؟

الحل: هو أن نوقف المتسلسلة عند حد معين لا نتعداه، بمعنى أنه إذا كانت $a_K \neq 0$ في المعادلة (٢٣) فإن $a_{K+1} = 0$ لكل القيم المتبقية. ولتحقيق هذا الشرط نضع القيمة $K + l + 1 - \lambda = 0$ في المعادلة (٢٣) لنجد أن:

$$n = \lambda = n_r + l + 1, \qquad n_r \geq 0 \qquad (٢٦)$$

حيث $(n = 1,2,\cdots)$ يعرف بالعدد الكمي الأساسي، والعدد $(l = 0,1,2,\cdots,n-1)$ يعرف بالعدد الكمي المدارى، حيث $(n \geq l+1, \quad n_r \geq 0)$ وأخيراً فإن القيم المميزة للطاقة الكلية تعطى بالعلاقة المشهورة:

$$E_n = -\frac{\mu e^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2} \qquad (٢٧)$$

وهي شبيهة بمعادلة بوهر.

باستخدام القيم العددية:

$$\hbar = 1.054\times10^{-34}\text{Js}, \quad \mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx \text{m}_\text{e} = 9.109\times10^{-31}\text{kg},$$

$$\text{e} = 1.602\times10^{-19}\ \text{C}, \quad 1\text{J} = 6.242\times10^{18}\ \text{eV}$$ و

فبإمكاننا إيجاد الطاقة الكمية:

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2}\ \text{Ry}, \qquad 1\text{Ry} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = 13.6\ \text{eV}. \quad (\text{a}27)$$

تعليقات على القيم المميزة (a27):

أ- لكل قيمة Z يوجد عدد لا نهائي من قيم الطاقة بداية من $n = 1$ وطاقتها $E_1 = -1\,\text{Ry}$ إلى $n = \infty$ وطاقتها $E_\infty = 0$. هذا وتقل القيم حيث إن الجهد الكولومبي يقل مع المسافة. وتقل أيضاً المسافة بين مستويات الطاقة مع زيادة n.

ب- لكل قيمة n يأخذ العدد الكمي المداري القيم $l = 0,1,\cdots,n-1$ وهو يعبر عن التحلل (أو الانتماء Degeneracy). بدايةً اعتبر هذا التحلل عرضياً، ولكن اتضح أن هذا التحلل نتيجة للتماثل في الجهد الكولومبي الهملتونى $(\text{O}_3\text{-group})$.

ج- هناك أيضاً تحلل لقيم العدد الكمي المدارى l ، حيث إن لكل قيمة l يأخذ العدد الكمي المغناطيسي القيم $m=-l,\cdots,l$ وهذا يعطينا قيماً متحللة عددها $d_l = \sum_{m=-l}^{l} 1 = (2l+1)$. ومن ثم فإن قيم التحلل لقيمة n هو:

$$d_n = \sum_{l=0}^{n-1} d_l = \sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = \sum_{l=0}^{n-1} 2l + \sum_{l=0}^{n-1} 1 = 2\frac{n(n-1)}{2} + n = n^2 \qquad (٢٨)$$

وإذا أضفنا الدوران المغزلي (Spin) للإلكترون تصبح القيمة $2n^2$ (انظر الباب التاسع).

د- أدى نجاح ميكانيكا الكم لحساب القيم المميزة للطاقة إلى تفسير الطيف الخطي لذرة الهيدروجين، إذ ظهرت بعض الفروق البسيطة بين القيم النظرية والعملية، نتيجة لإهمال بعض التأثيرات (التفاعلات)، التي تحتاج لمعالجة رياضية خاصة.

هـ- العدد الكمي n_r يقال عنه: إنه العدد الكمي القطري، ويدل على عدد العقد (الجذور أو الأصفار) بالدالة الموجبة (وسوف نتعرض له لاحقا). هذا العدد لا نهتم به كثيراً، لأننا نستطيع حسابه ببساطة إذا عرفنا قيم العدد الكمي الرئيس n .

n	المستوى	l	المدار	m	d_l	d_n	E_n(Ry)
1	K	0	s	0	1	1	-1
2	L	0	s	0	1	4	-1/4
		1	p	-1،0،1	3		
3	M	0	s	0	1	9	-1/9
		1	p	-1،0،1	3		
		2	d	-2،-1،0،1،2	5		
4	N	0	s	0	1	16	-1/16
		1	p	-1،0،1	3		
		2	d	-2،-1،0،1،2	5		
		3	f	-3،-2،-1،0،1،2،3	7		

جدول (١) : **مستويات الطاقة لذرة الهيدروجين بقيم تحللها (انتمائها) بإهمال الدوران المغزلي للإلكترون.**

٤- الدالة الموجية القطرية للذرات الشبيهة بالهيدروجين

عرفنا بمعادلة (٢٠) الدالة $L(\rho)$ وهي دالة معروفة واسمها دالة لاجير المرتبطة والمتعددة الحدود (انظر الملحق B). لحساب هذه الدالة دعونا نعرف دالة لاجير المتعددة الحدود $L_q(x)=e^x\dfrac{d^q}{dx^q}(x^q e^{-x})$ ، وأيضاً دالة لاجير المرتبطة والمتعددة الحدود $L_q^p(x)=\dfrac{d^p}{dx^p}L_q(x)$.

واجب منزلي: أثبت أن

$$L_o(x)=1, L_1(x)=1-x\,,\;\; L_2(x)=(x^2-4x+2)/2,$$
$$L_1^1(x)=2-x\,,\;\; L_2^1(x)=(x^2-6x+6)/2,\;\; L_1^2(x)=(3-x)$$

ويصبح حل المعادلة (١٣) هو:

$$R_{nl}(\rho)=-e^{-\rho/2}\rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \tag{٢٩}$$

ولمعايرة هذه المعادلة نستخدم

$$\int_0^\infty \rho^2 d\rho e^{-\rho}\rho^{2l}\left[L_{n+l}^{2l+1}(\rho)\right]^2=\frac{2n\left[(n+l)!\right]^3}{(n-l-1)!} \tag{٣٠}$$

لتصبح الدوال القطرية المعايرة للذرات الشبيهة بالهيدروجين هي:

$$R_{nl}(r)=-\left(\frac{2Z}{na_o}\right)^{3/2}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n\left[(n+1)!\right]^3}}\,\rho^l e^{-Zr/na_o}L_{n+l}^{2l+1}(\rho), \tag{٣١}$$

وقد استخدمنا $\rho=\dfrac{2Zr}{na_o}$ و $a_o=\hbar^2/\mu e^2$ دلالة لنصف قطر ذرة بوهر.

n	l	المدار	R_{nl}
1	0	1s	$2\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_o}$
2	0	2s	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2}(1-\frac{Zr}{2a_o})e^{-Zr/2a_o}$
2	1	2p	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{5/2} re^{-Zr/2a_o}$
3	0	3s	$\frac{2}{3\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2}\left(1-\frac{2}{3}\frac{Zr}{a_o}+\frac{2}{3}\left(\frac{Zr}{3a_o}\right)^2\right)e^{-Zr/3a_o}$
3	1	3p	$\frac{8}{27\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_o}-\frac{1}{6}\left(\frac{Zr}{a_o}\right)^2\right)e^{-Zr/3a_o}$
4	2	3d	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{7/2} r^2e^{-Zr/3a_o}$

جدول (٢) **بعض الدوال القطرية للذرات الشبيهة بالهيدروجين**

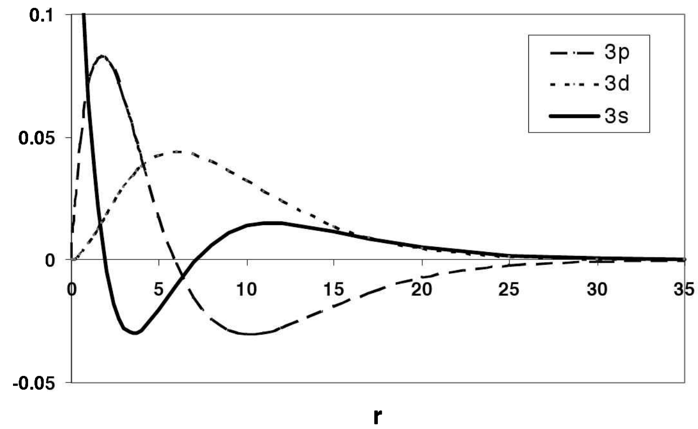
تعليقات مهمة على الدوال الموجية (٣١):

أ- الدوال Ψ_{nlm} تكون فئة متعامدة ومعايرة، لماذا؟ لأن

$$\underbrace{\int_0^\infty R^*_{n',l'}(r)R_{n,l}(r)r^2dr}_{\delta_{n,n'}\delta_{l,l'}}\ \underbrace{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y^*_{l',m'}(\theta,\varphi)Y_{l,m}(\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi}_{\delta_{l,l'}\delta_{m,m'}}=1$$

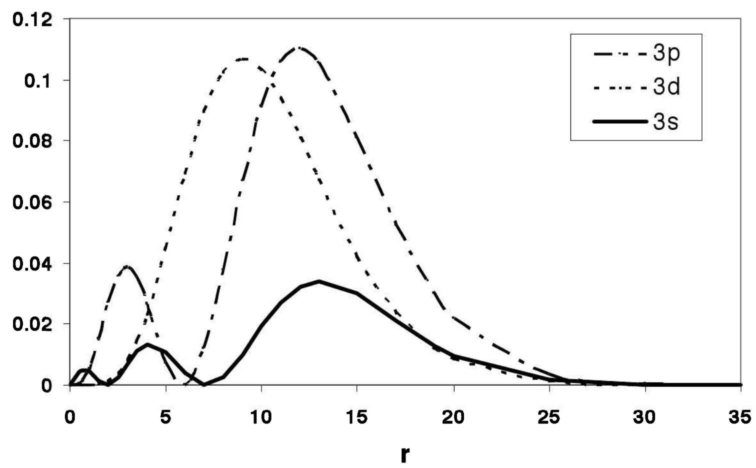
ب- الدالة القطرية (٥،٣١) تحتوي على المعامل r^l، ولذلك فكلها تنعدم عند نقطة الأصل $r=0$، ماعدا المستوى $l=0$ ، وهذا ناتج من وجود الجهد الطارد المركزي $l(l+1)\hbar^2$ وهو المسؤول عن عدم اقتراب الإلكترون من النواة.

ج- الدوال القطرية لها عدد $n_r = n-l-1$ من العُقد (الأصفار)، وهذا ناتج من جذور معادلة لاجير. من الشكل ٢ a نجد أن عدد العُقد هي ٢ للمستوى $3s$ و١ للمستوى $3p$ و٠ للمستوى $3d$. ذلك بإهمال العُقد عند البداية والنهاية، لأنها من الشروط الحدودية.



شكل (٢) a- الدوال القطرية $R_{nl}(r)$ كدالة في المسافة $r(a_0)$ للمستويات ، $3s$ $3d$ ، $3p$.

د- عندما نتكلم عن الدالة الاحتمالية للتوزيع القطري، فإننا نعرفها بالمعادلة $P_{nl}(r) = r^2 R_{nl}^2$ ولكل (nl) يوجد عدد $(n-l)$ من القيم العليا (المرتفعات). مثلاً، من الشكل ٥,٢ b نجد أن عدد المرتفعات هي ٣ للمستوى $3s$ و٢ للمستوى $3p$ و١ للمستوى $3d$. تعرف $P_{nl}(r)dr$ بأنها احتمالية وجود الإلكترون في المدى من r إلى $r+dr$.

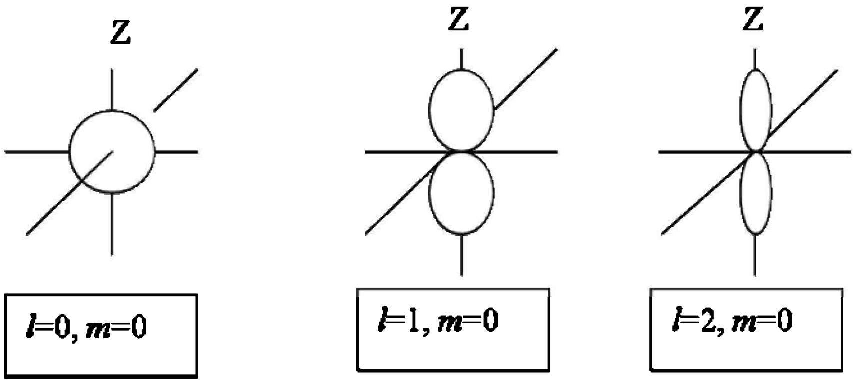


شكل (٢) b- الدوال الاحتمالية للتوزيع القطري $P_{nl}(r)$ كدالة في المسافة $r(a_0)$ للمستويات $3s$ ، $3d$ ، $3p$.

هـ- عندما نتكلم عن الدالة الاحتمالية للتوزيع الزاوي، فإننا نعرفها كالتالي:

$$|Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2 \, d\Omega \,\square\, |P_l^m(\cos\theta)|^2 \, d\Omega$$

وهي احتمالية وجود الإلكترون عند الزوايا (θ,φ) في العنصر $d\Omega$. والاحتمالية هنا لا تعتمد على φ لعدم اعتماد $V(r)$ على φ.



شكل(٣) الدالة الاحتمالية للتوزيع الزاوي لقيم مختلفة من l, m. لاحظ تغير العرض مع زيادة l.

و- عرض الدالة الاحتمالية للتوزيع الزاوي للقيم $|m|=l$ يقل بمعدل $1/\sqrt{l}$، بحيث يقل العرض بزيادة l بحيث يصبح المدار مستوياً (planar) عند قيم مرتفعة للعدد l، (انظر: الشكل ٣) كما هو متوقع مقارنةً بالفيزياء الكلاسيكية (التقليدية).

ز- تعرف الباريتى (التماثل الانعكاسي للإحداثيات) بأنها الخاصية الفيزيائية التي تحدد تماثل الدالة الموجية نتيجة الانعكاس المتلازم لإحداثياته الثلاث❖❖ خلال نقطة الأصل. عندما لا تتغير الدالة نتيجة الانعكاس تسمى دالة زوجية (even parity) أو ندية زوجية، وإذا تغيرت الدالة تسمى دالة فردية (odd parity) أو ندية فردية. في الإحداثيات الكروية تظهر هذه الخاصية من خلال الدالة Y_{lm} بحيث إن

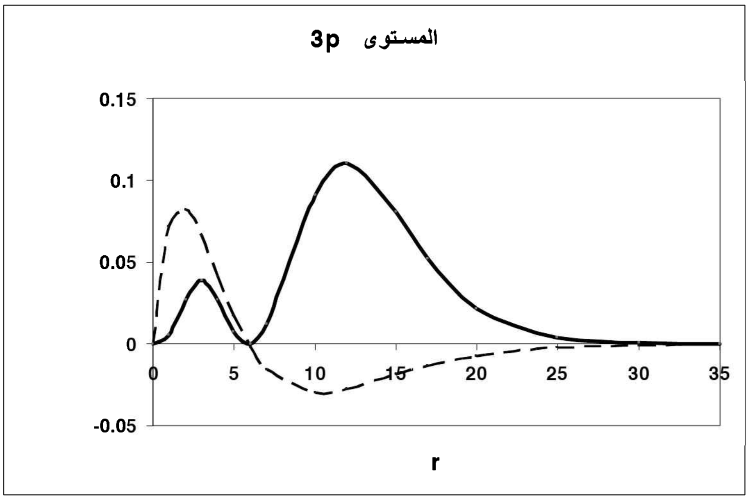
$$Y_{lm}(\pi-\theta,\varphi+\pi)=(-1)^l Y_{lm}(\theta,\varphi)\begin{cases} l=\text{even}\Rightarrow \text{even parity}\\ l=\text{odd}\Rightarrow \text{odd parity}\end{cases}$$

❖❖ في الإحداثيات الكرتيزية: $(x,y,z)\rightarrow(-x,-y,-z)$، وفي الإحداثيات الكروية: $(r,\theta,\varphi)\rightarrow(r,\pi-\theta,\varphi+\pi)$

مثال: إلكترون بذرة الهيدروجين في المستوى p٣ حيث إن:

$$R_{3p} = \frac{4}{81\sqrt{6}}(6-r)re^{-r/3}.$$

احسب المكان الذي يتواجد عنده أعلى احتمالية لتواجد الإلكترون في هذا المستوى.



شكل (٤) a الخط المنقط للدالة القطرية $R_{3p}(r)$ والخط المتصل للدالة الاحتمالية $P_{3p}(r)$

الحل: المطلوب هو حل المعادلة $\frac{\partial (r\psi)^2}{\partial r} = 0$ لإيجاد كل من القيم الصغرى والكبرى.

وحيث إننا نفاضل بالنسبة إلى r ، فإن الجزء الذي يعتمد على الزاوية لن يؤثر، ولهذا نستخدم $\frac{\partial (rR_{nl})^2}{\partial r} = 0$. وحيث إننا نبحث عن القيم الكبيرة فقط، فمن الممكن استخدام الشرط $\frac{\partial (rR_{nl})}{\partial r} = 0$ وهذا للتبسيط.

$$\frac{\partial (rR_{3p})}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial r}(6-r)r^2e^{-r/3} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{e^{-r/3}}{3}r\left(r^2 - 15r + 36\right) = 0$$

$$\Rightarrow r = \{0,3,\underbrace{12}_{\uparrow}\}$$

إذاً الحل هو ١٢. انظر: الشكل ٤ a للتحقق من النتائج، ولماذا اخترنا القيمة ١٢ فقط.

ملحوظة: باستخدام الشرط $\frac{\partial (rR_{nl})^2}{\partial r} = 0$ نحصل على معادلة من الدرجة السادسة، وحلولها هي ٠، ٠، ٠، ٣، ٦، ١٢ وفيها يوجد الرقم ٦، ويعطينا أقل احتمالية لوجود الإلكترون (انظر: الشكل ٤ b للتحقق من النتائج.)

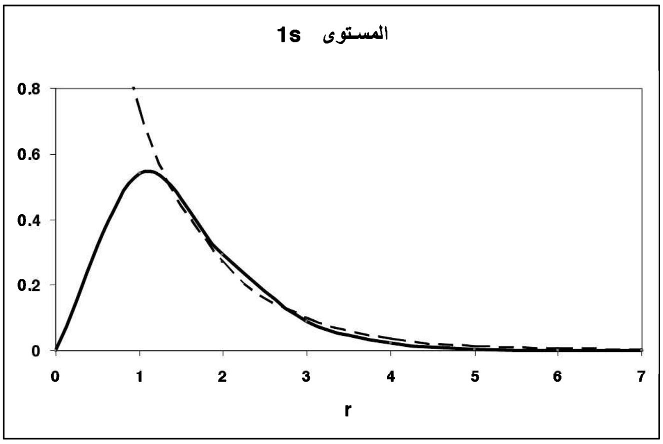
مثال: عدد العُقد في المستوى p٣ تحسب كالتالي:

$$n-l-1=3-1-1=1$$

مثال: عدد القمم في المستوى p٣ تحسب كالتالي:

$$n-l=3-1=2$$

مثال: إلكترون بذرة الهيدروجين في المستوى $\psi_{1s}=e^{-r}/\sqrt{\pi}$. احسب احتماليه تواجد الإلكترون بحيز نصف قطره أ- ٦ و ب- ١ من المركز.



شكل (٥) الخط المنقط للدالة القطرية للمستوى $1s$ والخط المتصل للدالة الاحتمالية للتوزيع القطري $P_{1s}(r)$.

الحل:

أ-احتمالية تواجد الإلكترون بحيز نصف قطره ٦ من المركز يحسب كالتالي:

$$a)\ P=\int|\psi_{1s}|^2 d\tau=4\pi\int_0^6\left(\frac{e^{-r}}{\sqrt{\pi}}\right)^2 r^2dr=-4e^{-2r}\left(\frac{1}{4}+\frac{r}{2}+\frac{r^2}{2}\right)_0^6$$
$$=0.999\approx 1\Rightarrow 100\%$$

ب- احتمالية تواجد الإلكترون بحيز نصف قطره ١ من المركز يحسب كالتالي:

$$b)\ P=\int|\psi_{1s}|^2 d\tau=4\pi\int_0^1\left(\frac{e^{-r}}{\sqrt{\pi}}\right)^2 r^2dr=0.323\Rightarrow 32.3\%$$

ملحوظة: تعد القيمة ٦ كأنها ∞ لهذه الدالة. انظر: الشكل ٥ للتحقق من سلوك الدالة.

مثال: إلكترون بذرة الهيدروجين في المستوى $|2,1,1>$. احسب $<x^2>$ ، $<y^2>$ ، $<z^2>$ ، $<r^2>$.

الحل: باستخدام التعريفات $|2,1,1> = R_{21}Y_{1,1} = -\frac{1}{8\sqrt{\pi}} r e^{-r/2} \sin\theta e^{i\varphi}$, و $x = r\sin\theta\cos\varphi$ نجد:

$$<x^2> = \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \left(-\frac{1}{8\sqrt{\pi}} r e^{-r/2}\sin\theta\right)^2 (r\sin\theta\cos\varphi)^2$$

$$= \frac{1}{64}\int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \left(r^2 e^{-r/2}\sin^2\theta\right)^2$$

$$= \frac{1}{60}\int_0^\infty r^6 e^{-r} dr = \frac{720}{60} = 12$$

باستخدام $y = r\sin\theta\sin\varphi, \quad z = r\cos\theta$ من السهل إثبات أن

$$<y^2> = 12, \quad <z^2> = 6, \quad <r^2> = <x^2> + <y^2> + <z^2> = 30$$

وأيضاً:

$$<r^2> = \int_0^\infty r^4 dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \left(-\frac{1}{8\sqrt{\pi}} r e^{-r/2}\sin\theta\right)^2 = 30$$

واجب منزلي: تحقق من النتيجة السابقة باستخدام القانون العام التالي:

$$<nl|r^2|nl> = \frac{n^2}{2}[5n^2 + 1 - 3l(l+1)],$$
$$<21|r^2|21> = \frac{2^2}{2}[5\times 2^2 + 1 - 3(1+1)] = 30$$

مثال: إلكترون بذرة الهيدروجين في المستوى $\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}$ أثبت أن:

$<r^2> = 3$ ، $<r> = 3/2,$ و $<x^2> = <y^2> = <z^2> = <\frac{1}{r}> = \frac{<r^2>}{3} = 1$.

الحل:

$$< r^2 >= \int_0^\infty r^4 dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}\right)^2 = 4\int_0^\infty r^4 e^{-2r} dr = 4\left(\frac{3}{4}\right) = 3,$$

$$< r >= \int_0^\infty r^3 dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}\right)^2 = 4\int_0^\infty r^3 e^{-2r} dr = 4\left(\frac{3}{8}\right) = \frac{3}{2},$$

$$< \frac{1}{r} >= \int_0^\infty r dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}\right)^2 = 4\int_0^\infty r e^{-2r} dr = 4\left(\frac{1}{4}\right) = 1.$$

تحقق من النتائج السابقة باستخدام القوانين العامة التالية:

$$< nl \mid r \mid nl >= \frac{1}{2}[3n^2 - 3l(l+1)],$$

$$< nl \mid r^2 \mid nl >= \frac{n^2}{2}[5n^2 + 1 - 3l(l+1)],$$

$$< nl \mid \frac{1}{r} \mid nl >= \frac{1}{n^2}$$

واجب منزلي: لدالة ذرة الهيدروجين في المستوى $\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$ أثبت أن

$$< x^2 > = < y^2 > = < z^2 > = 1$$

٥- تمارين عامة

١- إلكترون بذرة الهيدروجين يوصف مستواه بالدالة المعايرة الآتية:

$$\psi(r) = A\left[3|1,0,0\rangle + 2|2,1,1\rangle - |2,1,0\rangle + \sqrt{10}|3,1,-1\rangle\right],$$

٢- أثبت أن $A = \frac{1}{2\sqrt{6}}$ و $< E >= -6.44 \text{ eV}$ إذا كانت $E = -\frac{1}{n^2}$ Ry.

٣- للدالة العيارية $\psi(r) = N(1 + br)e^{-r/2}$ والمتعامدة مع الدالة $\varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$

أثبت أن $N = \frac{1}{\sqrt{8\pi}}, b = -1/2$.

٤- أثبت أن الدالة العيارية، $\psi(r) = -A(x + iy)e^{-r/2}$ ، بالإمكان وضعها على الصورة $\psi(r) = Ar\sqrt{\frac{8\pi}{3}}Y_{1,1}\, e^{-r/2}$. ومنها أثبت أن $A = \frac{1}{8\sqrt{\pi}}$ و $< r > = 5$ وأن أعلى قيمة لاحتمال وجود الجسيم هو عند المكان $r = 4$.

٥- إلكترون بذرة الهيدروجين في المستوى $\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}$ أثبت أن:

$< p_r >= 0$ و $< p_r^2 >= \hbar^2 / a^2$ و $\Delta r \Delta p_r = \hbar\sqrt{\frac{5}{12}} \geq \frac{\hbar}{2}$.

(استخدم التعريفات $\hat{p}_r\psi = -i\hbar\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\psi), \quad \hat{p}_r^2\psi = -\hbar^2\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\psi)$)