كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : الكيمياء الكمومية

المحاضرة : الرابعة/نظري/دكتور

الفصل الرابع

ذرة الهيدروجين وأشباهها، والعزم الزاوي، والدوار الصلب

The Hydrogenlike Atoms , Angular Momentum, and the Rigid Rotor

1-4 معادلة شرودينغر وطبيعة حلولها

The Schrödinger Equation and the Nature of Its Solutions

1-1-4 معادلة شرودينغر The Schrödinger Equation

لندرس جملة مؤلفة من جسيمين: إلكترون وحيد، شحنته $-e$، ونواة عددها الذري Z، وشحنتها $+Ze$. إذا كانت $Z=1$، فإن هذه الجملة تشكل ذرة الهيدروجين، أما في الحالات الأخرى، أي عندما $Z>1$، فإنها تشكل الشوارد الشبيهة بذرة الهيدروجين. ليكن x_1, y_1, z_1 إحداثيات الإلكترون، و x_2, y_2, z_2 إحداثيات النواة. يمكن التعبير عن المسافة الفاصلة بين جسيمين في هذه الحالة بالعلاقة $[(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2]^{1/2}$. تمثل الطاقة الكامنة جداء الشحنة مقسومة على المسافة بينهما. إذا عبرنا عن e بالكولون (C)، تعطى الطاقة بالجول (J):

$$V=\frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0[(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2]^{1/2}} \qquad (1.4)$$

إذ يمثل ε_0 ثابت العزل الكهربائي للخلاء ($8.8542\times10^{-12}\ \mathrm{J^{-1}\ C^2\ m^{-1}}$). تكتب معادلة شرودينغر المستقلة عن الزمن لهذه الجملة على النحو الآتي:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2M}\nabla_1^2-\frac{-\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2-V\right]\psi(x_1,y_1,z_1,x_2,y_2,z_2)=E\psi(x_1,y_1,z_1,x_2,y_2,z_2)$$
(2.4)

إذ تمثل M و m_e كتلة النواة والإلكترون، في حين يمثل كل من ∇_1 و ∇_2 اللابلاس العائد للنواة والإلكترون على الترتيب، ويضم الهاملتون الواقع بين القوسين في العلاقة (2-4) ثلاثة حدود عائدة إلى مؤثر الطاقة الحركية من أجل النواة، ومؤثر الطاقة الحركية للإلكترون، ومؤثر الطاقة الكامنة، الذي يساوي الطاقة الكامنة نفسها $(\hat{V}=V)$.

إن للعلاقة (2.4) توابع خاصة ψ متعلقة بمواضع كل من الإلكترون والنواة، ومن الملائم تحويلها إلى إحداثيات مركز الثقل، ثم فصلها إلى معادلتين؛ إحداهما من أجل حركة مركز الثقل، والأخرى من أجل جسيم متمتع بكتلة مختزلة متحركة حول مركز ثابت، الذي يجذب إليه الإلكترون بالوسيلة نفسها التي تجذبه النواة. ولما كان هذا التحول مضجراً، لن نقوم به في هذا الكتاب، بل سنناقش الطريقة. تعالج الطريقة مركز الثقل بصفته جسيماً حراً متحركاً عبر حقل الفراغ، وتمثل قيمه الخاصة (أي لمركز الثقل) ببساطة الطاقات الانسحابية لأشباه الهيدروجين، ويعبر عن معادلة شرودينغر الموافقة لهذا المركز على النحو الآتي:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu}\nabla^2-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0(x^2+y^2+z^2)^{1/2}}\right]\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z) \qquad (3.4)$$

وتمثل μ الكتلة المختزلة لجسيم في جملة مركز الثقل، وتعطى بالعلاقة الآتية:

$$\mu=m_eM/(m_e+M) \qquad (4.4)$$

في حين تمثل الإحداثيات (x,y,z) إحداثيات هذا الجسيم بالنسبة إلى مركز ثقل الجملة. تكون μ مساوية m_e في الحالة المثالية التي يكون فيها M أكبر بكثير من m_e، وتمثل العلاقة (3.4) في هذه الحالة معادلة شرودينغر لحركة إلكترون حول نواة مثبتة عند مبدأ الإحداثيات (أي النواة تقع على مبدأ الإحداثيات). أما من أجل الذرات الحقيقية أو الشوارد فيكون هذا التقريب غير صالح، باستثناء حالة النوى الخفيفة (مثل

ذرة الهيدروجين)؛ إذ تكون M أكبر بنحو 2000 مرة من m_e، ولذلك تكون μ قريبة من m_e، ويكون مركز الثقل قريباً جداً من النوى. وهكذا يجب أن تكون نتيجة استخدام إحداثيات مركز الثقل في عملية فصل معادلة شرودينغر متطابقة مع افتراضنا السابق، أي تثبيت النواة، ويمكن ببساطة كتابة معادلة شرودينغر لجسيم وحيد على النحو الآتي:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e}\nabla^2-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0(x^2+y^2+z^2)^{1/2}}\right]\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z) \quad (5.4)$$

لا يؤثر استخدام m_e بدلاً من μ [أي استخدام العلاقة (5.4) بدلا من (3.4)] في الطبيعة النوعية للحلول. ولكنه يؤدي إلى أخطاء صغيرة في القيم الخاصة – إذ تصبح الأخطاء ذات معنى في القياسات الدقيقة جداً، وفي حسابات التحليل الطيفي الذري. ولكن، بهدف المقارنة، تستخدم μ فيما بعد بافتراض أن النواة واقعة في مركز الثقل.

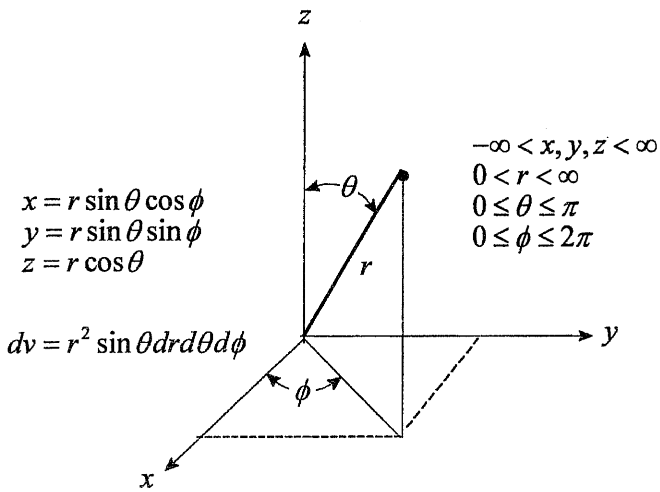
يمكن تحويل العلاقة (3.4) إلى الإحداثيات القطبية الكروية [يوضح الشكل (4-1) العلاقات بين الإحداثيات القطبية الكروية والإحداثيات الديكارتية]، وتكتب النتيجة على النحو الآتي:

$$\left[-\left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)\nabla^2-\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\right]\psi(r,\theta,\phi)=E\psi(r,\theta,\phi) \quad (6.4)$$

و يكتب ∇^2 بدلالة الإحداثيات القطبية الكروية، الذي يبدو في هذه الإحداثيات بصورة أكثر تعقيداً، بالشكل:

$$\nabla^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial^2}{\partial r^2}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \quad (7.4)$$

ولكن تعد هذه الجملة الإحداثية طبيعية من أجل الجملة المدروسة، وتؤدي إلى الحل بسهولة، على الرغم من هذه الصيغة المعقدة لهذا المؤثر. لاحظ أن حد الطاقة الكامنة، $(-Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r)$، لا يتعلق بالزاويتين θ أو ϕ. لذلك يعد الكمون متناظراً كروياً. ولكن تدخل تابعية θ و ϕ داخل الهاملتون عبر ∇^2، ولذلك يتوقع أن تكون التوابع الخاصة تابعة لهاتين الزاويتين. سنصف لاحقاً حلول معادلة شرودينغر (6.4)، بالابتعاد عن التفاصيل الرياضية للحلول الناتجة.



الشكل (4-1): جملة الإحداثيات القطبية الكروية. تدعى الزاوية ϕ الزاوية السمتية.

مثال 4-1: استخدم جملة الإحداثيات القطبية الكروية المبينة في الشكل (4-1) لحساب الحجم الذي تشغله طبقة من الغلاف الكروي، علماً أن نصف القطر الداخلي للطبقة يساوي 100.0 mm، وسماكة الغلاف يساوي 1.000 mm.

الحل: تعتمد إحدى الطرائق لحل هذه المسألة على حساب الحجم داخل الكرة التي تضم الطبقة، ثم يطرح حجم الكرة التي تشغل الفراغ داخل الطبقة. يمكن حساب حجم الكرة ذات نصف قطر r من dv بإجراء تكامل r من 0 حتى r، و θ من 0 حتى π، و ϕ من 0 حتى 2π:

$$V = \int_0^r r^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^\phi d\phi = \frac{r^3}{3}\Big|_0^r \cdot (-\cos\theta\Big|_0^\pi \cdot \phi\Big|_0^{2\pi})$$
$$= \frac{r^3}{3}(-(-1-1))2\pi = \frac{4}{3}\pi r^3$$

عندئذٍ:

$$V_{\text{الطبقة}} = V(r = 101\text{ mm}) - V(r = 100\text{ mm})$$
$$= \frac{4}{3}\pi[(101\text{ mm})^3 - (100\text{ mm})^3] = 1.269\times10^5\text{ mm}^3$$

أما الطريقة الأخرى (أقل دقة)، فتعتمد على حساب جداء الطبقة الكروية $(4\pi r^2)$ بسماكتها:

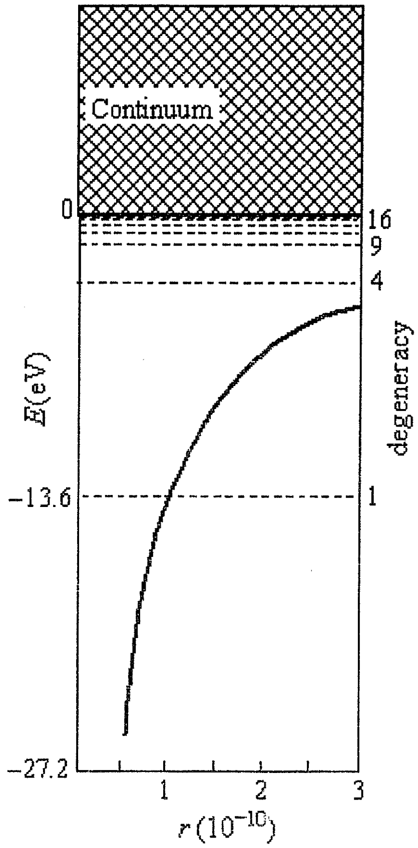
$$V \sim 4\pi r^2 \Delta r = 4\pi(100\text{ mm})^2 \cdot 100\text{ mm} = 1.257\times10^5\text{ mm}^3$$

2-1-4 القيم الخاصة The Eigenvalues

تصبح الطاقة الكامنة $(-Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r)$ لانهائية بالقيمة السالبة عندما $r=0$، وتقترب إلى الصفر عندما يصبح r كبيراً جداً، ويوضح الشكل (4-2) هذا الكمون من أجل الحالة التي يكون فيها $Z=1$، ويتوقع أن تنحرف سويات الطاقة بسرعة أقل هنا مما هي في حالة الهزاز التوافقي بسبب تزايد حجم الصندوق الفعلي تزايداً أسرع مع تزايد الطاقة في هذه الحالة مما هو في حالة الهزاز التوافقي. ولما كانت سويات الهزاز التوافقي متباعدة تباعداً ثابتاً (بمقدار $h\nu$ من أجل الحالتين أحادية البعد وثلاثية البعد)، فإن سويات الطاقة لشاردة شبيه بذرة الهيدروجين تتجمع عند الطاقات العليا. يوضح الشكل (4-2) هذه الحالة. فضلاً عن ذلك، بالمقارنة مع حالة جسيم في صندوق ذي جدار واحد محدود، يتوقع أن تشكل الطاقات المسموح بها مجموعة متقطعة من أجل إلكترون مقيد تقليدياً $(E<0)$، ومجموعة مستمرة من أجل الحالات غير المقيدة $(E>0)$. وهكذا تكون طبيعة القيم الخاصة الموضحة في الشكل (4-2) مكممة تبعاً للمفاهيم السابقة الذكر.

تكون الطاقة الدنيا المسموح بها من أجل هذه الجملة بعيدة جداً عن حدود الطاقة الدنيا $(-\infty)$ لحفرة الكمون، وتوافق طاقة الوضع الصفري التي وجدناها في جمل أخرى، عندما تكون فيها حركة الجسيم مقيدة. هنا نعني بذلك أن الإلكترون عند درجة الصفر المطلق لا يستطيع أن يستقر على النواة (أي يأخذ $T=0$، و $V=-\infty$، و $E=-\infty$)، بل يستمر بالحركة بطاقة كلية محدودة.

تعد سويات الطاقة كلها، المبينة في الشكل (4-2)، متعددة باستثناء أدنى سوية. يوضح الشكل (4-2) أيضاً درجة التوالد من أجل بضع سويات طاقة دنيا، ولا يعد هذا التوالد غريباً؛ لأنه مرتبط هنا بجمل ثلاثية الأبعاد، وسنجد لاحقاً في هذه الحالة (كما في حالة صندوق مكعب الشكل) التكافؤ الفيزيائي للتوجهات المختلفة في الفراغ الذي يحدثه التوالد في هذه الجملة الناشئ بالفعل عن تكافؤ التوجه (نعني هنا التناظر الكروي)، في حين لا يمكن ملاحظة ذلك في حالات أخرى.



الشكل (2-4): التابع الكموني $V = -Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r$ لذرة الهيدروجين مع مركبات القيم لخاصة (الخطوط المنقطة). تمثل الأرقام على يمين الشكل درجات التوالد للسويات الأولى.

تعطى القيم الخاصة المتقطعة السالبة بالعبارة الآتية:

$$E_n = \frac{-\mu Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = (-13.6058\,\text{eV})\frac{Z^2}{n^2},\ \ n = 1,2,3,\cdots \tag{8.4}$$

مثال 2-4: احسب طاقة تأين (أو تشرد) (IE) الشاردة C^{5+} في حالتها الأساسية بواحدة الإلكترون فولط (eV).

الحل: تساوي طاقة التأين القيمة السالبة لطاقة الحالة الأساسية. لما كانت $Z = 6$، و $n = 1$، فإن:

$$IE = (13.6058\,\text{eV})\left(\tfrac{6}{1}\right)^2 = 489.808\ \text{eV}$$

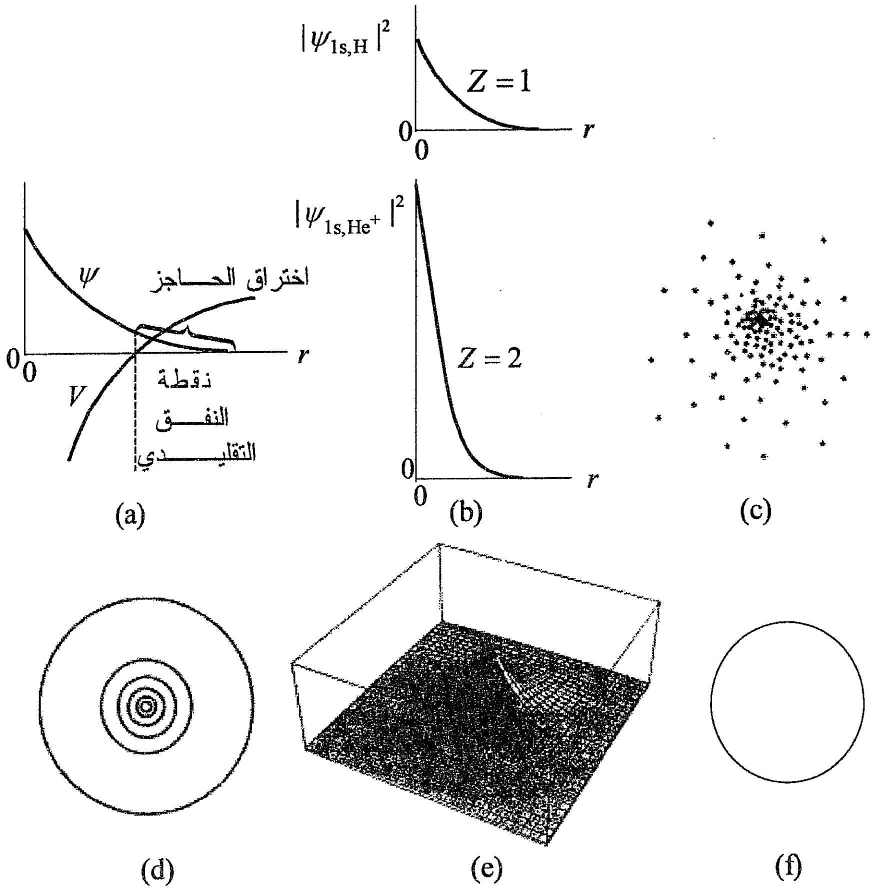
3-1-4 التابع الموجي لأدنى طاقة The Lowest-Energy Wave Function

سنناقش الآن التابع الخاص للمعادلة (6.4) لأدنى طاقة، لأنه من الصعب فهم التوابع الموجية الذرية في الكيمياء الكمومية رياضياً، وسيُناقش استنتاج العبارات لهذا التابع والتوابع الأخرى في فقرات لاحقة، ولكن لا يوجد ضرورة للعمل مع التفاصيل الرياضية للحلول الدقيقة للمعادلة (6.4) لفهم الخصائص الدقيقة للتوابع الخاصة. تعطى عبارة الحل المنظم للمعادلة (6.4) لأدنى طاقة بالعلاقة الآتية:

$$\psi(r) = (1/\sqrt{\pi})(Z/a_0)^{3/2} \exp(-Zr/a_0) \qquad (9.4)$$

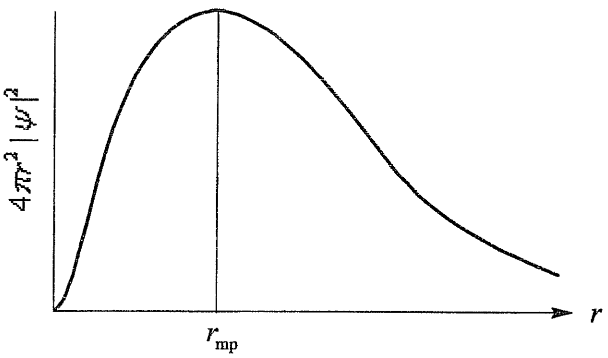
إذ إن $a_0 = 5.2917706 \times 10^{-11}\ \mathrm{m}$ (يدعى بنصف قطر بور)، ويمثل المقدار Z العدد الذري للهيدروجين. يوضح الشكل (3a-4) الرسم التخطيطي للتابع ψ بدلالة r من أجل $Z=1$ مع التابع الكموني، ويظهر أن الإلكترون يخترق الحاجز الكموني.

لنبين الآن سلوك مربع التابع الموجي $|\psi(r)|^2$، الذي يمثل تابع الكثافة الاحتمالية الإلكترونية، وكيف يتوزع الإلكترون حول النواة. يوضح الشكل (3b-4) الرسم التخطيطي لهذا المربع بصفته تابعاً لـ r، ويقال إن الكثافة الاحتمالية في هذه الحالة أعظمية عند النواة $(r=0)$، وتهبط إلى الصفر عندما يتناه r إلى اللانهاية [تبعاً للعلاقة (9.4)]. إن المهم للكيميائي هو عرض الكثافات الإلكترونية أو غمامة الشحنة في الذرات والجزيئات، ويوجد طرائق متنوعة مبتكرة لرسم أو وصف هذه الكثافات، ويوضح الشكل (3a-4) بعض هذه التصورات من أجل التابع الموجي لأخفض طاقة. يوضح المخطط الدائري أن الكثافة تتزايد أو تتناقص بكمية محددة [الشكل (3d-4)]، ويظهر الشكل (3e-4) الصورة الثلاثية الأبعاد للمخطط الدائري من أجل $|\psi_{1s}|^2$، في حين يمثل الشكل (3f-4) ابسط تمثيل للتوزع الإلكتروني بإطار واحد، ويحصر كمية محددة (ولتكن 90%) من الشحنة الإلكترونية (وصفنا الإلكترون بصفته شحنة نقطية متحركة بسرعة حول النواة، ولكن يفضل تصوره بصفته إلكتروناً يحمل شحنة. وهكذا يمكن القول إن 90% من شحنة الإلكترون متضمنة داخل هذا السطح هذا يعني أن 10% المتبقي من الشحنة موجودة في مكان آخر).



الشكل (4-3): (a) التابع الموجي لذرة الهيدروجين المتقاطع مع منحني الطاقة الكامنة. (b) مربع التابع الموجي من أجل H و He^+. (c) الصورة المنقطة للتوزع الإلكتروني، (d) المخطط الدائري للتوزع الإلكتروني. (e) الشكل الثلاثي الأبعاد للمخطط (d). (f) توزع إلكتروني بإطار وحيد.

تمثل الكثافة الاحتمالية $|\psi(r)|^2$ مقياساً لاحتمال وجود الإلكترون عند مسافات محددة عن النواة في واحدة الحجم. عندما نقارن عنصر حجمي صغير بالقرب من النوى مع عنصر آخر مماثل، نجد من الشكل (4-3) أنه يوجد بالفعل احتمال قوي لوجود الإلكترون في عنصر حجمي بالقرب من النواة، ويوضح الشكل (4-4) مخطط الكثافة الاحتمالية الإلكترونية الحجمية $4\pi r^2 |\psi|^2$، ويتضح من هذا الشكل أن القيمة الأكثر احتمالاً للمتحول r (r_{mp}) تحصل عند مسافة عن النواة مغايرة للصفر.



الشكل (4-4): الكثافة الاحتمالية الحجمية لتابع خاص بأخفض طاقــة لــشاردة شــبيه بــذرة الهيدروجين. إن القيمة الأكثر احتمالاً لــ r تقع عند r_{mp}.

مثال 4-3: قدّر كمية الشحنة الكهربائية في طبقــة كرويــة ســماكتها 1.00 pm ونصف قطرها 60.0 pm لذرة الهيدروجين في الحالة 1s.

الحل: تذكر من المثال (4-1) أنه يمكن من أجل الطبقات الرفيعة تقــدير حجــم الطبقــة بــأخذ مساحتها وضربها بسماكتها، ويمكن أن نتوقــع أيضاً أن تتغير كثافــة الاحتمال $|\psi|^2$ تغيراً قليلاً عند السماكة 1.00.pm للطبقة، ولذلك يمكن أخذ قيمتها عند 60.0 pm بصفتها مقداراً ثابتاً. عندئذٍ، يمكن التعبير عن كثافة الشحنة بالعلاقة الآتية:

$$\text{كثافة الشحنة} = e \cdot |\psi|^2 \ (r = 60 \text{ pm}) = (\pi a_0^3)^{-1} \exp(-2(60 \text{ pm})/\text{a}_0)$$

تذكر أن $a_0 = 53.9 \text{ pm}$، وينتج عن هذه القيمة $0.0329 a_0^{-3}$، وهذا يعطي الكثافة لكل بور مكعب، ويمكن تحويل هذه الكثافة إما إلى كثافة لكل بيكــومتر مكعــب بالتقــسيم على $(52.9 \text{pm/bohr})^3$، وإما تحويل r إلى بــور بالتقــسيم علــى 52.9pm/bohr. ســـــنختار الأخيـــــر. عندئـــــذٍ $r = 60.0 \text{pm}/52.9 \text{pm/bohr} = 1.13 a_0$، و $\Delta r = 1.00 \text{pm}/52.9 \text{pm/bohr} = 0.0189 a_0$. وهكذا فإن حجم الطبقة تساوي:

$$V = 4\pi r^2 \times \Delta r = 4\pi (1.13 a_0)^2 (0.0189 a_0) = 0.3028 a_0^3$$

أما الكثافة × الحجم فتساوي:

$$V \times |\psi|^2 = (0.3028 a_0^3) \times (0.0329 a_0^{-3}) = 0.010$$

وهكذا يوجد 1% من الشحنة الكهربائية في هذه الطبقة.

يمكن حساب قيمة r_{mp}، أي قيمة r التي تعطي القيمة العظمى للمقدار $4\pi r^2 |\psi^2|$، وذلك بجعل مشتقه الأول مساوياً الصفر، أي يجب أن يكون:

$$(d/dr)4\pi r^2 \pi^{-1}(Z/a_0)^3 \exp(-2Zr/a_0) = 0 \qquad (10.4)$$

وهذا يعطي:

$$\text{constant} \times [2r - (2Zr^2/a_0)]\exp(-2Zr/a_0) = 0 \qquad (11.4)$$

ينعدم المقدار بين القوسين عندما $r = a_0/Z$، وهذا يمثل قيمة r_{mp}. ومن أجل $Z = 1$، فإن $r = a_0$؛ إذ يمثل a_0 بعد الإلكترون عن النواة الأكثر احتمالاً في ذرة الهيدروجين. أما من أجل الشاردة He^+ (Z=2)، تنخفض المسافة الأكثر احتمالاً إلى النصف فقط، وهذا متناغم مع سحابة الشحنة الذي يحملها.

نهتم في أحوال كثيرة بالقيمة المتوسطة لبعد الإلكترون عن النواة. إذا أخذنا البعد اللحظي للإلكترون عن النواة مرات عديدة، وحسبنا القيمة المتوسطة، ما نمط النتيجة الحاصلة؟ يعطى احتمال وجود الإلكترون عند أي بعد معين بالكثافة الاحتمالية الحجمية المبينة في الشكل (4-4)، وتبين دراسة ذلك الشكل أن القيمة الوسطية لوضع الإلكترون $\bar{r}$ أكبر بكثير من r_{mp}، أي من القيمة الأكثر احتمالاً. ولكن بكم يكون $\bar{r}$ أكبر من r_{mp} بدقة؟ وكيف يمكن تقدير القيمة المتوسطة؟ إن الطالب معتاد على أخذ المتوسط الحسابي لمجموعة من النقاط. فمثلاً، لنفترض أنه قدم تسعة طلاب امتحاناً بمادة ما، وحصلوا على الدرجات الآتية: 100، 0، 20، 20، 60، 60، 80، 80، 80. عندئذ يمكن حساب الدرجة المتوسطة من العلاقة الآتية:

$$\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} b_i = \frac{0+20+20+60+60+80+80+80+100}{9} = 56$$

عوضاً عن جمع الدرجات، يمكن إجراء جمع الدرجات المحتملة بضرب كل درجة محتملة بعدد مرات اكتشافها (أو بتكرارها)، ونحصل بذلك على علاقة مكافئة:

$$\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} n_b b = \frac{1(0)+2(20)+2(60)+3(80)+1(100)}{9} = 56$$

وهكذا يعبر عن القيمة المتوسطة لخاصة فيزيائية B بالعلاقة الآتية:

$$\overline{B} = \frac{1}{N}\sum_b n_b b = \sum_b \left(\frac{n_b}{N}\right) b \tag{12.4}$$

ولما كان N يمثل عدداً كبيراً، فإن النسبة n_b / N تمثل احتمال (P_b) اكتشاف القيمة b، وتصبح العلاقة (12.4) على النحو الآتي:

$$\overline{B} = \sum_{i=1}^{N} bP_b \tag{13.4}$$

تستخدم الفكرة نفسها لتقدير المتوسط الكمومي. فمن أجل القيمة المتوسطة للمتحول r، يمثل المقدار $|\psi|^2 dv$ احتمال اكتشاف الإلكترون عند مسافة r ، ولما كانت عملية جمع الاحتمالات اللامتناهية في الصغر تكافئ عملية التكامل، فإن القيمة المتوسطة للمتحول r تبعاً للعلاقة (13.4) تصبح على النحو الآتي:

$$\overline{r} = \int^{\text{all space}} r\,|\psi|^2\, dv = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{\infty} r\,|\psi|^2\, r^2 dr \tag{14.4}$$

ترتبط التكاملات بالنسبة إلى θ و ϕ بجزء العنصر الحجمي dv، وليس بالتابع $|\psi|^2$؛ لأن هذا التابع (9.4) لا يتعلق بـ θ و ϕ. وهكذا نجد:

$$\overline{r} = \phi\,|_0^{2\pi} \cdot -\cos\theta\,|_0^{\pi} \cdot \pi^{-1}(Z/a_0)^3 \int_0^{\infty} r^3 \exp(-2Z/a_0)dr \tag{15.4}$$

بالعودة إلى المعلومات في الملحق 1 من أجل التكامل بالنسبة إلى r، يصبح هذا التكامل على النحو الآتي:

$$\overline{r} = \frac{2\pi[-(-1)+1](1/\pi)(Z/a_0)^3 3!}{(2Z/a_0)^4} \tag{16.4}$$

$$= 4\pi \cdot (1/\pi)(Z/a_0)^3 \cdot 6a_0^4/16Z^4 = \frac{3a_0}{2Z} \tag{17.4}$$

(تجدر الإشارة هنا إلى أن التكامل بالنسبة إلى الجزأين θ و ϕ يعطي القيمة 4π بصفتها نتيجة إذا لم يوجد أي تابع آخر متعلق بالزوايا في التكامل)، وتشير مقارنة (17.4) مع عبارتنا من أجل r_{mp} إلى أن r أكبر بنحو مرة ونصف من r_{mp}.

لاحظ أن التابع الخاص لأخفض طاقة يكون محدوداً (متناهياً) عند $r = 0$، على الرغم من أن V لامتناهية هنا. وهذا مسموح به بحسب مناقشتنا في الفصل الثاني؛ لأن

اللانهاية في V تحصل فقط عند نقطة واحدة، ولذلك يمكن شطبها نتيجة الانقطاع في المشتق الأول للتابع ψ. يعد هذا ممكناً إذا كان ψ متمتعاً بعقدة عند $r = 0$ [انظر الشكلين (3a-4) و (3e-4)].

4-1-4 الأعداد الكمومية والتسمية

Quantum Numbers and Nomenclature

ثمة ثلاثة أعداد كمومية، n، و l، و m (جميعها أعداد صحيحة) مميزة لكل حل لمعادلة شرودينغر (6-4)، ويدخل n في عبارة الطاقة (8.4) فقط، وتضم جميع الحلول القيم نفسها لـ n، ولكن تكون القيم المختلفة لـ l و m متوالدة. كما بينا في الفقرات السابقة، إن هذه الأعداد الكمومية مترابطة بقيمها المسموح بها. يجب أن يكون العدد الكمومي l غير سالب، وأقل من n، وقد يكون العدد m موجباً أو سالباً أو يساوي الصفر، ولكن يجب أن لا تتجاوز قيمته المطلقة قيمة l. عندئذ نقول إن:

$$l = 0, 1, 2, \cdots, n-1 \tag{18.4}$$

$$|m| \le l \tag{19.4}$$

فعندما يكون $n = 1$، يكون $l = m = 0$ من أجل التابع الموجي لأخفض طاقة، والموصوف سابقاً، ولا يوجد أي خيار آخر محتمل، ولذلك فهذه السوية غير متوالدة، وتعزى تقليدياً (من الأطياف الذرية) إلى الحل $l = 0$ بوصفه التابع s، أو المدار s (فمن أجل l = 0، 1، 2، 3، 4، 5، يعطي التعريف الطيفي لهذه الحلول المدارات s، وp، و d، و f، وg، وh على الترتيب). لما كان n مساوياً الواحد، يرمز للتابع الموجي بالرمز 1s. وعندما $n = 2$، يوجد أربع مجموعات للعددين الكموميين l وm يحققان القاعدتين (18.4) و (19.4). التي تكتب على النحو الآتي (مع رموزها الطيفية):

$$\begin{array}{llll} l = 0, m = 0 & 2s & l = 1, m = 0 & 2p_0 \\ l = 0, m = -1 & 2p_{-1} & l = 1, m = +1 & 2p_{+1} \end{array} \tag{20.4}$$

يمكن تطبيق هذه القواعد على سوية الطاقة $n = 3$، لتشكيل تسعة توابع تسمى 3s، $3p_{-1}$، $3p_0$، $3p_{+1}$، $3d_{-2}$، $3d_{-1}$، $3d_0$، $3d_{+1}$، $3d_{+2}$. في الحالة العامة، يحدد توالد سويات الطاقة الموصوف بوساطة n بالمقدار n^2.

مثال 4-4: بيّن كيف يمكن التأكد من قاعدة الأعداد الكمومية أن التوالد يمثل n^2.

الجواب: تشير القاعدة أنه يوجد n قيمة للعدد l من أجل كل قيمة للعدد n (فمثلاً من أجل $n=1$ لدينا $l=0$، ومن أجل $n=2$ لدينا $l=0,1$)، وكل قيمة للعدد l مترابطة مع $(2l+1)$ قيمة للعدد m_l (فمثلاً، من أجل $l=2$، لدينا $m_l=-2,-1,0,1,2$، التي تمثل خمس سويات). لاحظ أن $2l+1$ يجب أن يمثل عدداً فردياً للحالات، ويتزايد العدد الفردي ضمن كل مجموعة بزيادة l. وهكذا، فمن أجل $n=4$، فإن $l=0,1,2,3$ تعزى إلى المجموعات المتوالدة للحالات التي تضم الأعداد 1، و 3، و5، و7 على الترتيب. ولكن تعاقب الأعداد الفردية للعدد n، الذي يبدأ من 1، يساوي دائما n^2.

5-1-4 طبيعة حلول الطاقات الأعلى

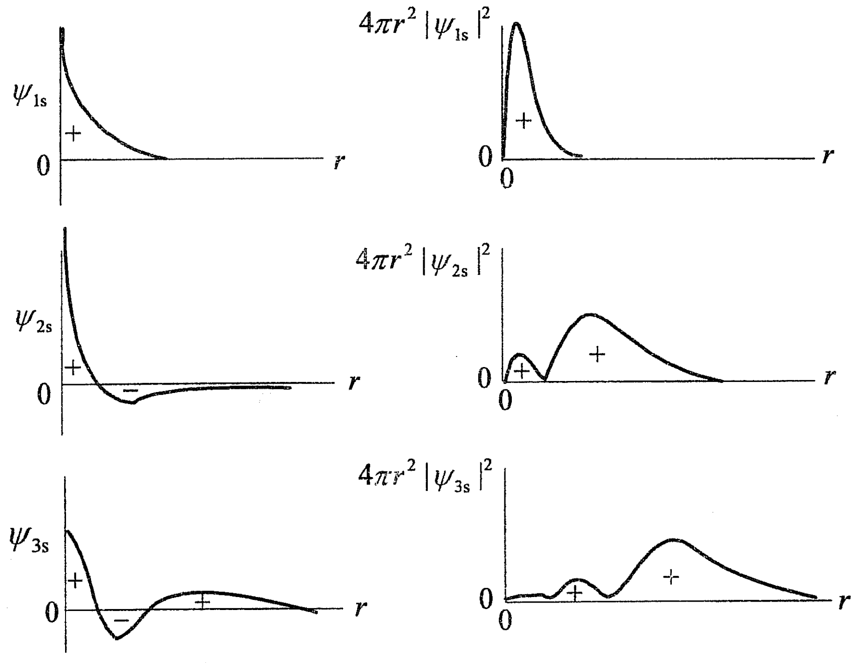
Nature of the Higher-Energy Solutions

تضم سوية الطاقة الثانية المدارات 2s، و $2p_{-1}$، و $2p_0$، $2p_{+1}$، ويعطى التابع الموجي من أجل الحالة 2s على النحو الآتي:

$$\psi_{2s}=\underbrace{\frac{1}{\sqrt{4\pi}}}_{\text{التابع الزاوي}}\ \underbrace{\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)\exp\left(\frac{-Zr}{2a_0}\right)}_{\text{التابع القطري}} \qquad (21.4)$$

ولما كان هذا التابع تابعاً للمتحول r فقط، ولا يتعلق بالزاويتين θ و φ؛ لأن التابع الزاوي يمثل مقداراً ثابتاً $(1/\sqrt{4\pi})$، وهو الذي يحدد الشكل الفراغي للمدار الذري، ولذلك تكون المدارات الذرية ns متناظرة كروياً؛ لأن المحل الهندسي عبارة عن كرة مهما تكن قيم θ و φ، ويكون المدار 2s أكثر انتشاراً (أكثر تمدداً) من المدار 1s؛ لأن الجزء الأسي في ψ_{2s} يتلاشى تدريجياً ببطء أكثر، وكذلك بسبب ضرب الأس بالمقدار (Zr/a_0). ونتيجة لذلك تكون الشحنة المرافقة للمدار 2s أكثر انتشاراً (لهذا السبب، عندما نقترب من الذرات متعددة الإلكترونات، مثل البيريليوم، تملأ الإلكترونات في المدارين 1s و 2s، وتدعى إلكترونات 2s الإلكترونات الخارجية، في حين تدعى إلكترونات 1s الإلكترونات الداخلية). يكون المقدار $(2-Zr/a_0)$ موجباً عند القيم

الصغيرة للمتحول r، ويصبح سالباً عند مسافة كبيرة، ولذلك يتمتع ψ_{2s} بعقدة قطرية كروية (يساوي الصفر في الإحداثية r). يبين الشكل (4-5) مخطط لثلاثة مدارات s. نلاحظ أن المدار s الموافق للعدد n يتمتع بسطوح عقدية كروية عددها $(n-1)$، فتفصل المناطق التي تتمتع عندها التوابع الموجية بإشارات مختلفة. تظهر العقد أكثر فأكثر في الإحداثية القطرية بزيادة الطاقة، بصورة مشابهة للأمثلة السابقة. يكون المدار 2s متعامداً مع المدار 1s، وكذلك الأمر مع جميع المدارات الأعلى من النوع s. إن هذا لا يكون ممكناً، إلا إذا وجدت العقد القطرية. ينعدم الجداء $\psi_{1s}\psi_{2s}$ عند تكامله فقط إذا انعدم في كل مكان أو أن يتمتع بمناطق موجبة وسالبة، التي تشطب عند التكامل [نظر الفقرة (2-2-4)]. لما كان ψ_{1s} و ψ_{2s} على الأغلب محدودين في كل مكان، فإن الشرط الأول لن يحصل، ولما كان التابع ψ_{1s} يتمتع بالإشارة نفسها في كل مكان، فإن حاصل الجداء يمكن أن يمثل مناطق موجبة وسالبة فقط إذا كان للمدار ψ_{2s} مناطق موجبة وسالبة، ولهذا السبب تظهر العقدة.



الشكل (4-5): تغير التوابع ns بتغير r، وتغير الكثافات الإلكترونية $4\pi r^2 |\psi_{ns}|^2$ بتغير r من أجل شاردة شبيه بذرة الهيدروجين.

لندرس الآن التوابع 2p، التي يعبر عنها بالعلاقات الآتية:

$$\psi_{2p_0}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0}\exp\left(\frac{-Zr}{2a_0}\right)\cos\theta \qquad (22.4)$$

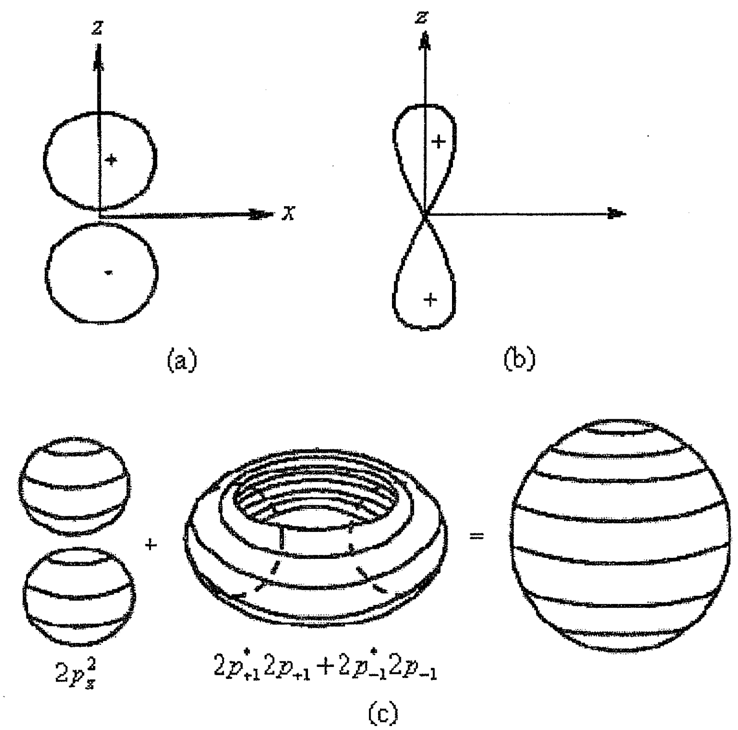
$$\psi_{2p_{\pm1}}=\mp\frac{1}{8\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0}\exp\left(\frac{-Zr}{2a_0}\right)\sin\theta\exp(\pm i\phi) \qquad (23.4)$$

تتمتع جميع هذه التوابع بتابع أسي قطري مشابه للتابع 2s [العلاقة (21.4)]، ولذلك يمكن ملاحظة أن المدارين 2s و 2p تقريباً متساويان بالحجم. ولكن لما كانت المدارات 2p تضم العامل (Zr/a_0)، في حين يضم المدار 2s العامل $(2-Zr/a_0)$، تتعدم المدارات 2p عند النوى، وليس عند أية قيمة للمتحول r؛ إذ لا تتمتع بعقد قطرية. تتمتع المدارات 2p بخصائص توجيهية نتيجة ارتباطها بالزوايا، ويمكن بسهولة أن نفهم المدار $2p_0$ عملياً بسبب العامل $r\cos\theta$ المماثل بدقة للإحداثية z في جملة الإحداثيات القطبية الكروية [انظر الشكل (4-1)]. ولهذا السبب يكتب $2p_0$ (الذي يدعى $2p_z$ أيضاً) في الإحداثيات المختلطة:

$$\psi_{2p_z}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} z\exp\left(\frac{-Zr}{2a_0}\right)\cos\theta \qquad (24.4)$$

(يجب أن نكون على حذر عند التمييز بين العدد الذري Z والإحداثية z). يعد الحد الأسي في العلاقة (24.4) متناظراً كروياً، ومشابهاً للمدار 1s الانتشاري. ينعدم التابع p_z في المستوي xy، ويصبح موجباً أو سالباً أكثر فأكثر كلما ابتعدنا عن المستوي في أي اتجاه، ويظهر في النتيجة المدار ψ_{2p_z} كما هو مبين في الشكل (4-6). فهو يتمتع بفلقتين كرويتين تقريباً، إحداهما بطور موجب، والأخرى بطور سالب، وعند تربيع ψ_{2p_z}، يصبح التابع مغزلي الشكل [الشكل (4-6b)] (لأنه ناتج عن رسم مربع التابع الزاوي بدلالة $\cos^2\theta$)، ولكن يصبح التابع بإشارة موجبة في كل مكان.

إن تصور المدارين $2p_{\pm1}$ أكثر صعوبة، لأنهما يمثلان تابعين عقديين، ولكن يجب أن يكون تابع التوزع الاحتمالي الموافق حقيقياً، والذي يحدد بالمقدار $\psi^*\psi$؛ إذ يمثل



الشكل (6-4): (a) شكل المدار $2p_z$. (b) شكل لمربع التابع الزاوي للمدار $2p_z$. (c) شكل لـــ $|\psi_{2p_z}|^2+\psi^*_{2p_{-1}}\psi_{2p_{-1}}+\psi^*_{2p_{+1}}\psi_{2p_{+1}}=$ توزع متناظر كروياً. إن الخطوط المنحنيـــة في (c) تمثل أداة مساعدة للتصور وليس لها معنى فيزيائي.

ψ^* التابع الموجي العقدي المرافق للتابع ψ (تذكر أن المقدار $\psi^*\psi$ يستخدم من أجل التوزع الاحتمالي في حالة التوابع العقدية بدلاً من ψ^2).

للحصول على التابع العقدي المرافق، تقلب إشارة التابع العقدي الأصلي، ويتضح من العلاقة (23.4) أن $\psi^*_{2p_{+1}}=-\psi_{2p_{-1}}$، و $\psi^*_{2p_{-1}}=-\psi_{2p_{+1}}$. وبناءً على ذلك نجـد أن:

$$\psi^*_{2p_{+1}}\psi_{2p_{+1}}=\psi^*_{2p_{-1}}\psi_{2p_{-1}}=-\psi_{2p_{+1}}\psi_{2p_{-1}}$$

إذ يعطي كل من المدارين $2p_{+1}$ و $2p_{-1}$ التوزع نفسه للشحنة. ويعطي المـــدار $2p_z$ التوزع نفسه باستثناء أن التابع الزاوي يمثل $(\frac{1}{2}\sin^2\theta)$ بـدلاً مـن $\cos^2\theta$. ولكـن $\sin^2\theta+\cos^2\theta=1$، فينتج من ذلك أن مجموع السحابتين للشحنة في $2p_{+1}$ و $2p_{-1}$

يجب أن يمثل المجموع الناتج عن ضم السحابة الكروية من أجل $2p_0$ (بسبب عدم وجود التابع الزاوي). لقد وجدنا سابقاً أن توزع $2p_z$ يكون بشكل كرتين، وينتج من ذلك أن $2p_{+1}$ و $2p_{-1}$ يشكلان توزعاً على شكل كعكة [أي الكرة ناقص كرتين أصغر تكافئ الكعكة، انظر الشكل (6-4)]، ويمكن تحديد الشكل من التابع $\sin^2\theta$، الذي يكون أعظمياً في المستوي xy.

عند حل مسألة حركة جسيم على دائرة، توصلنا إلى مجموعة حلول مثلثية حقيقية أو مجموعة حلول أسية عقدية، ولما كان التابع المداري $2p_{+1}$ المتعلق بالزاوية ϕ متماثلا من أجل الحلين $m=\pm 1$ لجسيم في دائرة، تحصل الحالة نفسها هنا. لما كان التابعان $\psi_{2p_{+1}}$ و $\psi_{2p_{-1}}$ يمثلان تابعين خاصين متعددين، فإن أي تركيب خطي لهما يمثل أيضاً تابعاً حقيقياً تماماً، ويحقق الجزء العقدي للتابع $\psi_{2p_{\pm1}}$ العلاقة الآتية:

$$\exp(\pm i\phi)=\cos\phi\pm i\sin\phi \qquad (25.4)$$

بحيث يكون:

$$\exp(+i\phi)+\exp(-i\phi)=2\cos\phi \qquad (26.4)$$

و

$$i^{-1}[\exp(+i\phi)-\exp(-i\phi)]=2\sin\phi \qquad (27.4)$$

وهكذا نجد تركيبين خطيين حقيقيين للتابع $\exp(\pm i\phi)$، وينتج من ذلك مباشرة أن:

$$\psi_{2p_x}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{2p_{-1}}-\psi_{2p_{+1}}\right]=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0}\exp\left(\frac{-Zr}{2a_0}\right)\sin\theta\cos\phi \qquad (28.4)$$

$$\psi_{2p_y}=\frac{i}{\sqrt{2}}\left[\psi_{2p_{-1}}-\psi_{2p_{+1}}\right]=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0}\exp\left(\frac{-Zr}{2a_0}\right)\sin\theta\sin\phi \qquad (29.4)$$

علماً أن العامل $2^{-1/2}$ ينتج عن التنظيم، ونظراً لتكافؤ $r\sin\theta\cos\phi$ و $r\sin\theta\sin\phi$ للإحداثيتين الديكارتيتين x و y على الترتيب، وبالعودة إلى العلاقتين (28.4) و(29.4)، فإنهما يشيران إلى المدارين $2p_x$ و $2p_y$. فهما مشابهان بدقة المدار $2p_z$ باستثناء

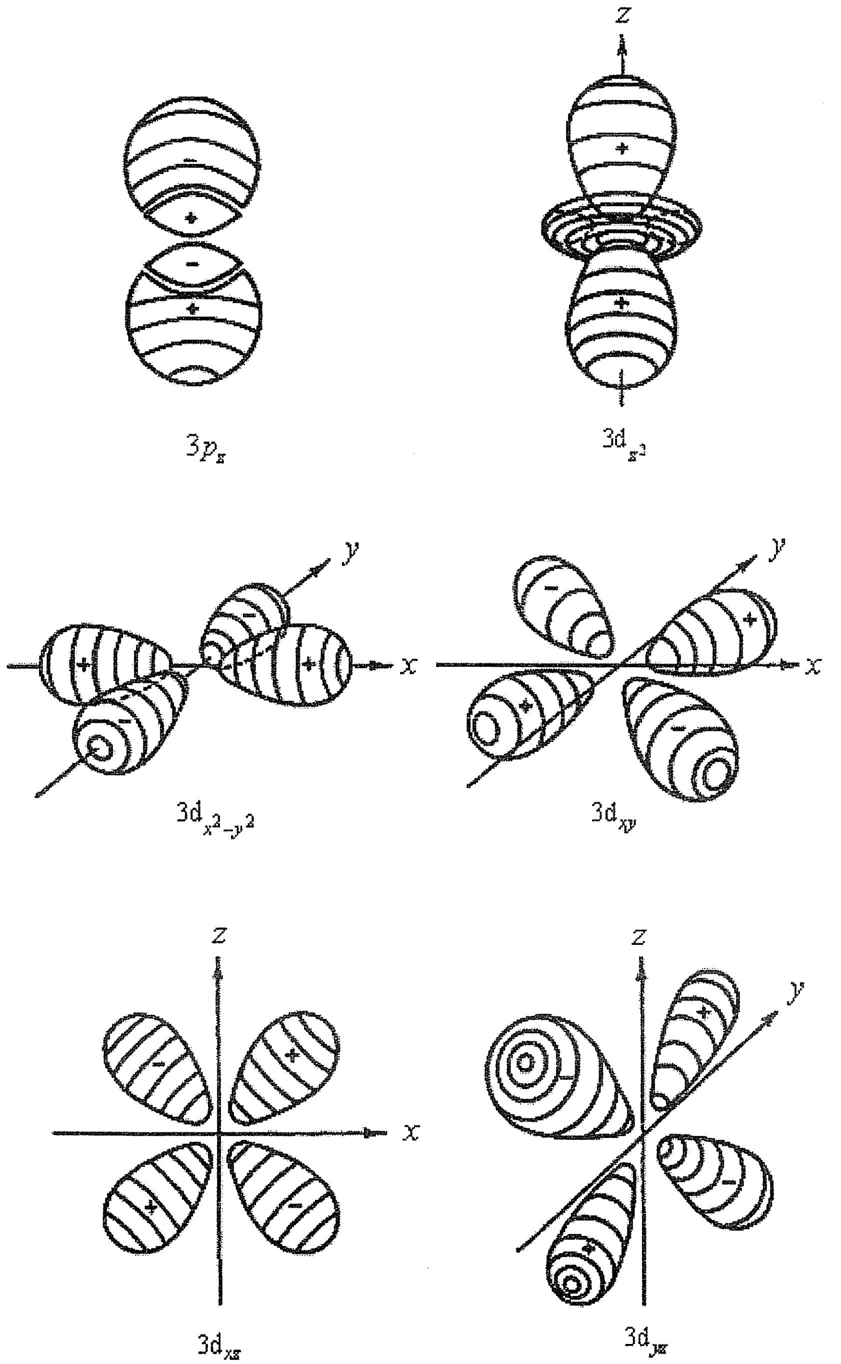
توجهما على امتداد المحورين x و y (يمكن أن يحل x أو y محل z المعطى في العلاقة (24.4)]. تحقق المدارات 2s، و $2p_x$، و $2p_y$، و $2p_z$ شرط التعامد، ويمكن إظهار ذلك بسهولة من دراسة التناظر، ويعد كل مدار 2p مضاداً للتناظر بالنسبة إلى الانعكاس ضمن مستوي العقدة، في حين يكون المدار 2s متناظراً لجميع الانعكاسات. وبناءً على ذلك يكون الجداء $\psi_{2s}\psi_{2p}$ مضاداً للتناظر دائماً بالنسبة إلى الانعكاس، ولذلك ينعدم التكامل، وتكون التوابع 2p متعامدة بالفعل؛ لأنه إذا كان المدار 2p مضاداً للتناظر بالنسبة إلى انعكاس ما، فإن المدار الآخر يجب أن يكون متناظراً بالنسبة إلى هذا الانعكاس، ويصبح ناتج الجداء مضاداً للتناظر بالنسبة إلى ذلك الانعكاس أيضاً.

تتمتع السويات $n=3$ بتسعة حلول مرتبطة بها، ويكون المدار 3s، المرسوم في الشكل (4-5)، أكثر انتفاخاً من المدار 2s، وأكثر انتشاراً، ويكون للمدارات 3p الحدود الزاوية نفسها كما للمدارات 2p، ولذلك تكتب بصفتها توابع حقيقية متمتعة بالخصائص التوجهية نفسها على المحاور x، وy، وz، التي تعبرها هذه المدارات عبر عقدة قطرية، وهي أكثر انتشاراً أيضاً [انظر الشكل (4-7)].

يمكن كتابة المدارات الخمسة المتبقية، أي السويات 3d، إما بصيغة رياضية عقدية، وإما بصيغة رياضية حقيقية:

$$\left.\begin{array}{r} 3d_{z^2} = \\ 3d_{x^2-y^2} = \\ 3d_{xy} = \\ 3d_{xz} = \\ 3d_{yz} = \end{array}\right\} \frac{2}{\sqrt{2592\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{2Zr}{3a_0}\right)^2 \exp\left(\frac{-Zr}{3a_0}\right)\left\{\begin{array}{l} \left((1/\sqrt{3}\right)(3\cos^2\theta-1) \\ \sin^2\theta\cos 2\phi \\ \sin^2\theta\cos 2\phi \\ \sin 2\theta\cos\phi \\ \sin 2\theta\sin\phi \end{array}\right. \tag{4.30}$$

وهذه العوامل الزاوية، المضروبة بالمقدار r^2، تتمتع بخصائص توجهية متشابهة، باستثناء أن $3d_{z^2}$ الذي يمثل اختصاراً للمدار $3d_{z^2-r}$، ويوضح الشكل (4-8) هذه المدارات. يتضح من هذه الأشكال أن $3d_{x^2-y^2}$ يتمتع بالتناظر نفسه والتوجه نفسه كما لمجموع متجهتين x^2 و $-y^2$، أما المدارات 3d الأخرى فترتبط بدلائلها (باستثناء $3d_{z^2}$)، ولا تتمتع التوابع 3d بعقد قطرية عند قيم وسطية لـ r.



الشكل (4-7): بعض المدارات لذرات شبيهة بالهيدروجين عند السوية $n = 3$.

يمكن تقسيم التوابع الخاصة الموافقة للحالات بطاقات مستمرة، بصورة مشابهة للحالات الرابطة، إلى أجزاء قطرية وزاوية، وتمثل الأجزاء القطرية توابع خاصة متناظرة كروياً عند طاقات غير سالبة كما هو مبين في الشكل (4-8). لاحظ أن سرعة تذبذب هذه التوابع تصبح أعظمية عند النواة؛ إذ تكون عندها الطاقة الحركية أعظمية، وهذا ينسجم مع المفاهيم التي عرضت في الفصلين الأول والثاني، ولا تستخدم التوابع الموجية للحالات غير الرابطة في معظم تطبيقات الكيمياء الكمومية، لذلك لن نتعرض إليها في هذا الكتاب.

4-2 فصل المتحولات Separation of Variables

سنشير إلى الوسيلة، التي من خلالها حلت معادلة شرودينغر (6.4)، بصورة مفصلة نوعاً ما. وبالعودة إلى إجراءات فصل المتغيرات التي استخدمت في الفقرة 2-7، يمكن تلخيص فصل المتحولات على النحو الآتي:

1. يكتب ψ بصفته جداء توابع، بحيث يتعلق كل تابع منها بمتغير واحد فقط.
2. يعوض هذا الجداء في معادلة شرودينغر، وتعالج المعادلة لتصبح على شكل مجموع حدود، بحيث يتعلق كل حد بمتغير واحد فقط. يجب أن تجمع هذه الحدود لتمثل مقداراً ثابتاً.
3. لما كانت حدود المتغيرات المختلفة مستقلة عن بعضها، فإن الحدود من أجل كل متغير يجب أن يساوي الثابت، ويسمح لنا هذا باستنتاج المعادلة بدلالة كل متحول. إذا استطعنا القيام بذلك، يتحقق الإجراء الأولي (1).

في هذه الحالة سنبدأ بالافتراض الآتي:

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \qquad (31.4)$$

يعطي تعويض هذه العلاقة في العلاقة (6.4) النتيجة الآتية:

$$\frac{-h^2}{8\pi^2\mu r^2}\left[\Theta\Phi\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+R\Phi\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+R\Theta\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}\right]$$
$$-\frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r}R\Theta\Phi=ER\Theta\Phi \qquad (32.4)$$

ولما كان كل مؤثر اشتقاقي يؤثر في تابع لإحداثية وحيدة، يمكننا استخدام الرمز الكلي (d) للاشتقاق، وليس الجزئي (∂).

لنقوم أولاً بعزل التابع Φ. يؤدي ضرب العلاقة (32.4) بالمقدار ($-8\pi\mu r^2 \sin^2\theta / h^2 R\Theta\Phi$)، وإعادة ترتيب الناتج إلى العلاقة الآتية:

$$\frac{\sin^2\theta}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{8\pi^2\mu r^2\sin^2\theta}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)$$
$$+\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d^2\phi}=0 \qquad (33.4)$$

نلاحظ أن أول حدين يضم الإحداثيتين r و θ، في حين يضم الحد الأخير الإحداثية ϕ، وبالعودة إلى المناقشة التي تمت في الفقرة 2-7، يمكننا الآن تغيير ϕ بمفردها، بحيث تبقى الحدود الثلاثة الأولى في العلاقة (33.4) ثابتة (غير متغيرة). عندئذٍ يمكن كتابة العلاقة (33.4) على النحو الآتي:

$$\text{constant}+\text{constant}+\text{constant}+(1/\Phi)\left(d^2\Phi/d\phi^2\right)=0 \qquad (34.4)$$

ولذلك:

$$(1/\Phi)\left(d^2\Phi/d\phi^2\right)=-m^2(\text{a constant}) \qquad (35.4)$$

إذ رمزنا إلى الثابت (constant) بالرمز $-m^2$. يمكن إعادة كتابة العلاقة (35.4) في صيغة أكثر ملائمة لمعادلة القيمة الخاصة بالشكل:

$$d^2\Phi/d\phi^2=-m^2\Phi \qquad (36.4)$$

لقد توصلنا إلى العلاقة (36.4) بافتراض أن ϕ متغير فقط، في حين تبقى الإحداثيتان r و θ غير متغيرتين. ولكن من الواضح أن سلوك الحد لـ ϕ لن يتأثر عند تغير r و θ؛ لأنه لا يتعلق بهاتين الإحداثيتين. وهكذا إذا استطعنا إثبات أن هذا الحد يمثل ثابت عند شروط محددة، يمكن إظهار بالفعل أنه يجب أن يكون ثابتاً عند جميع الشروط، ويمكن استنتاج القيمة الخاصة الموافقة.

يمكننا الآن إجراء فصل المتغيرات الأخرى. لما كان الحد الأخير في العلاقة (33.4) ثابتاً، يمكن أن نكتب:

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{8\pi^2\mu r^2}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)+\frac{1}{\Theta\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)-\frac{m}{\sin^2\theta}=0 \quad (37.4)$$

لاحظ أنه قمنا بفصل التابعين r و θ بالتقسيم على $\sin^2\theta$. لدينا الآن حدّان؛ أحدهما متعلق بـ r، والآخر متعلق بـ θ، ومجموعهما يساوي الصفر. عندئذٍ إذا كان التابع المتعلق بـ r مساويا لثابت ما، وليكن β، فإن التابع المتعلق بـ θ يجب أن يساوي $-\beta$، وبناءً على ذلك نكتب:

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{8\pi^2\mu r^2}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)R=\beta R \quad (38.4)$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)-\frac{m}{\sin^2\theta}=-\beta\Theta \quad (39.4)$$

إذ ضربنا المعادلة الأولى بالتابع R، والمعادلة الثانية بالتابع Θ. وهكذا يؤدي الافتراض $\psi=R\Theta\Phi$ إلى فصل المعادلات من أجل R، و Θ، و Φ، وهذا يشير إلى أن افتراض الفصل صحيح. ولكن يوجد بعض الروابط بين R و Φ عبر β، وبين Θ و Φ عبر m.

3-4 حلول المعادلات Φ، و Θ، و R

Solution of the Φ, Θ and R Equations

The Φ Equation — 1-3-4 المعادلة Φ

يعد حل المعادلة (36.4) مشابهاً لحل مسألة جسيم على دائرة (الفقرة 2-6)، وتكتب الحلول المنظمة على النحو الآتي:

$$\Phi=\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\right)\exp(im\phi),\ m=0,\pm1,\pm2,\cdots \quad (40.4)$$

كما بينا في الفقرة 2-6 أن الثابت m يجب أن يمثل عدداً صحيحاً لكي يكون التابع وحيد القيمة، وهو يكافئ العدد الكمومي المغناطيسي.

2-3-4 المعادلة Θ The Θ Equation

يوجد تشابه كبير بين الطرائق الرياضية المستخدمة في حل المعـادلتين Θ و R، وتمثل الطريقة المستخدمة لحل مسألة الهزاز التوافقي وحيد البعد إحدى هذه الطرائـق (الفصل الثالث). لذلك سنلخص فقط المراحل المرتبطة بهذه الحلول، وسـنقدم بعـض التعليقات حول النتائج، ويمكن الإطلاع على المعالجة التفصيلية في كتـاب الكيميـاء الكمومية (الطبعة الأولى، انظر المراجع في نهاية الكتاب).

يمكن حل المعادلة Θ على النحو الآتي:

1. نبدل المتحولات للحصول على صيغة أكثـر ملائمـة مـن أجـل المعادلـة التفاضلية.
2. نعبر عن الحل بصفته سلاسل قوى، ثم نحصل على علاقة المعاملات.
3. يلاحظ أن السلاسل تتشعب من أجل قيم محددة للمتغيرات، مؤدية بذلك إلـى توابع موجية غير قابلة للتكامل تربيعياً. يضبط ذلك بـافتراض أن الـسلاسل منتهية (منقطعة). إن هذا الشرط يضمن أن تكون الـسلاسل المنقطعـة إمـا متناظرة، وإما مضادة للتناظر بالنسبة للمتحـول، وتـصبح أيـضا β فـي العلاقتين (38.4) و (39.4) مساوية إلى $l(l+1)$؛ إذ يمثل l عدداً صحيحاً.
4. يعاد ترتيب هذه السلاسل المنقطعة، وتنظيمها، لتمثل توابع ليجندر الخاصـة (Legendre) المرافقة.
5. نعيد المتحولات الأصلية للحصول على عبارة من أجل Θ بدلالة الإحداثيات الأولية.

بالعودة إلى نهاية الفقرة 3-4، نلاحظ التشابه بين هذه الحالة وحالة الهـزاز التـوافقي، وتكتب النتيجة النهائية من أجل $m \geq 0$ على النحو الآتي:

$$\Theta_{l,m}(\theta) = (-1)^m \left[\frac{(2l+1)}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta) \qquad (41.4)$$

يهمل العامل الطوري $(-1)^m$ من أجل $m < 0$، ويمثل الحد بين قوسين مربعين تـابع التنظيم، في حين يمثل $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ بعض حدود السلسلة لتوابـع ليجنـدر الخاصـة

المرافقة. عندما تكون $m = 0$، فإن هذه الحدود تمثل كثيرات حدود ليجاندر الخاصة، ويكتب البعض منها على النحو الآتي:

$$P_0(x)=1,\;\; P_1(x)=x,\;\; P_2(x)=\frac{1}{2}(3x^2-1),\;\; P_3(x)=\frac{1}{2}(5x^3-3x) \qquad (42.4)$$

وتكتب كثيرات حدود ليجاندر المرافقة الأولى على النحو الآتي:

$$\begin{aligned} &P_1^1(x)=(1-x^2)^{1/2}\;,\;\; P_1^2(x)=3(1-x^2)^{1/2}x \\ &P_2^2(x)=3(1-x^2)\;,\;\; P_3^1(x)=\tfrac{3}{2}(1-x^2)^{1/2}(5x^2-1) \\ &P_3^2(x)=15(1-x^2)x\;,\;\; P_3^3(x)=15(1-x^2)^{3/2} \end{aligned} \qquad (43.4)$$

ويعد الشرط الآتي صحيحاً أيضاً:

$P_l^{|m|}(x)=0$ إذا كان $l<|m|$ $\qquad (44.4)$

وهكذا ينعدم $\Theta(\theta)$، وكذلك $\psi(r,\theta,\phi)$ عندما $l<|m|$، وهذا يمثل أحد قواعد الأعداد الكمومية [العلاقة (19.4)]. تحقق توابع ليجاندر المرافقة علاقة التعامد الآتية:

$$\int_{-1}^{+1} P_l^{|m|}(x)P_{l'}^{|m|}(x)\,dx=\frac{2}{(2l+1)}\frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!}\delta_{ll'} \qquad (45.4)$$

3-3-4 المعادلة R — The R Equation

يمكن حل المعادلة R على النحو الآتي:

1. يفترض أن تكون E سالبة (إن هذا مرتبط بالحالات الرابطة)، مع ملاحظة أن $\beta=l(l+1)$ من الحل السابق للمعادلة Θ.
2. نبدل المتحولات تبديلاً ملائماً رياضياً.
3. نجد الحل المقارب الملائم لحدود r الكبيرة، لتصبح المعادلة R أبسط.
4. نعبر عن التوابع الموجية بصفتها حاصل ضرب الحل المقارب وتابع غير معروف، ونكتب هذا التابع غير المعروف بصفته سلسلة قوى (بعد معاملتها على انفراد)، ثم نستنتج معادلة المعاملات.

5. يلاحظ أن سلسلة القوى تتفوق على الجزء المقارب للحل إلا إذا انقطعت السلسلة. وهذا يتطلب أن يمثل n عدداً صحيحاً، وأن تكون الطاقة E مكممة. ويتطلب أيضاً أن يكون $l < n$.
6. يعاد ترتيب السلاسل المنقطعة، وتنظيمها، لتمثل كثيرات حدود ليجندر المرافقة ρ^l؛ إذ يحدد ρ أدناه.

وبالنتيجة يكتب الحل، إذا كان $\mu = m_e$، على النحو الآتي:

$$R_{nl} = -\left[\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right]^{1/2} \exp(-\rho/2)\rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \qquad (46.4)$$

إذ إن $\rho = 2Zr/na_0$، و $a_0 = \varepsilon_0 h^2/\pi m_e e^2 = 5.2917706\times10^{-11}$ m، ويمثل الحد بين قوسين تابع التنظيم، في حين يمثل الحد الآسي الحل المقارب، وهو يضمن أن يقترب $R(r)$ إلى الصفر عندما يقترب r إلى اللانهاية. ويظهر الحد الثالث، ρ^l، عندما تصبح أجزاء المعادلة التفاضلية في اللانهاية، ويشير الحد الأخير، $L(\rho)$، إلى الحدود المتنوعة لجملة كثيرات حدود لاجوير الخاصة المرافقة. يكتب بعض كثيرات حدود لاجوير الخاصة المرافقة ذات دلائل منخفضة على النحو الآتي:

$$\begin{aligned} &L_1^1(\rho) = 1, && L_2^1(\rho) = 2\rho - 4 \\ &L_3^1(\rho) = -3\rho^2 + 18\rho - 18, && L_3^3(\rho) = -6 \end{aligned} \qquad (47.4)$$

4-4 الواحدات الذرية Atomic Units

من الملائم تحديد جملة الواحدات الأكثر استخداماً مع الذرات والجزيئات. يضم الجدول (4-1) الجمل العامة المستخدمة للواحدات الذرية لبعض المقادير المهمة، ويضم الملحق 3 المعطيات الإضافية لقيم المقادير الفيزيائية، والواحدات، وعوامل التحويل.

تبعاً لهذه الواحدات، تصبح معادلة شرودينغر، وقيمها الخاصة الحاصلة، وتوابعها الخاصة من أجل الشوارد الشبيهة بالهيدروجين أبسط. فمثلاً تكتب معادلة شرودينغر في الواحدات الذرية (بافتراض أن $\mu = m_e$) على النحو الآتي:

الجدول (4-1): الواحدات الذرية.

القيمة	الواحدات الذرية ووحدات أخرى	قيم بعض الخصائص الذرية في الواحدات الذرية (.a.u)
الكتلة	$m_e = 9.109534\times10^{-28}$ g	كتلة الإلكترون = .1 a.u
الطول	$a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar / m_e e^2$ $= 0.52917706\times10^{-10}$ m $= (1\ \text{bohr})$	البعد الأكثر احتمالا لإلكترون 1s عن نواة ذرة H = .1 a.u
الزمن	$\tau_0 = a_0\hbar / m_e e^2$ $= 2.4189\times10^{-17}$ s	الزمن اللازم ليقطع الإلكترون 1s للذرة H مسافة قدرها 1 a.u. = 1 bohr
الشحنة	$e = 4.803242\times10^{-10}$ esu $= 1.6021892\times10^{-19}$ C	شحنة الإلكترون = .1 a.u
الطاقة	$e^2 / 4\pi\varepsilon_0 a_0 = 4.350814\times10^{-18}$ J $(= 27.21161\ \text{eV} = 1\ \text{hartree})$	الطاقة الكلية لإلكترون 1s = -1/2 a.u.
العزم الزاوي	$\hbar = h / 2\pi$ $= 1.0545887\times10^{-34}$ Js	العزم الزاوي لجسيم على دائرة = 0، 1، 2، ... a.u.
شدة الحقل الكهربائي	$e / a_0^2 = 5.1423\times10^{9}$ V/cm	شدة الحقل الكهربائي عند مسافة 1 bohr عن البروتون = .1 a.u

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}\right)\psi = E\psi \qquad (48.4)$$

أما قيمتها الخاصة E، فتكتب بالشكل:

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \qquad (49.4)$$

ويكتب الحل لأخفض طاقة على النحو الآتي:

$$\psi_{1s} = \left(Z^3 / \pi\right)^{1/2} \exp(-Zr) \qquad (50.4)$$

يضم الجدول (4-2) الصيغ الحقيقية، وليست العقدية، للحلول من أجل أيون شبيه بذرة الهيدروجين الأكثر أهمية في الكيمياء الكمومية.

الجدول (2-4): التوابع الخاصة لشاردة شبيهة بالهيدروجين في الواحدات الذرية.

Spectroscopic symbol	Formula
1s	$(1/\sqrt{\pi})Z^{3/2}\exp(-Zr)$
2s	$(1/4\sqrt{2\pi})Z^{3/2}(2-Zr)\exp(-Zr/2)$
$2p_x$	$(1/4\sqrt{2\pi})Z^{5/2}r\exp(-Zr/2)\sin\theta\cos\phi$
$2p_y$	$(1/4\sqrt{2\pi})Z^{5/2}r\exp(-Zr/2)\sin\theta\sin\phi$
$2p_z$	$(1/4\sqrt{2\pi})Z^{5/2}r\exp(-Zr/2)\cos\theta$
3s	$(1/81\sqrt{3\pi})Z^{3/2}(27-18Zr+2Z^2r^2)\exp(-Zr/3)$
$3p_x$	$(\sqrt{2}/81\sqrt{\pi})Z^{5/2}r(6-Zr)\exp(-Zr/3)\sin\theta\cos\phi$
$3p_y$	$(\sqrt{2}/81\sqrt{\pi})Z^{5/2}r(6-Zr)\exp(-Zr/3)\sin\theta\sin\phi$
$3p_z$	$(\sqrt{2}/81\sqrt{\pi})Z^{5/2}r(6-Zr)\exp(-Zr/3)\cos\theta$
$3d_{z^2}(\equiv 3d_{3z^2-r^2})$	$(1/81\sqrt{6\pi})Z^{7/2}r^2\exp(-Zr/3)(3\cos^2\theta-1)$
$3d_{x^2-y^2}$	$(1/81\sqrt{2\pi})Z^{7/2}r^2\exp(-Zr/3)\sin^2\theta\cos 2\phi$
$3d_{xy}$	$(1/81\sqrt{2\pi})Z^{7/2}r^2\exp(-Zr/3)\sin^2\theta\sin 2\phi$
$3d_{xz}$	$(1/81\sqrt{2\pi})Z^{7/2}r^2\exp(-Zr/3)\sin 2\theta\cos\phi$
$3d_{yz}$	$(1/81\sqrt{2\pi})Z^{7/2}r^2\exp(-Zr/3)\sin 2\theta\sin\phi$

5-4 العزم الزاوي والتوافقات الكروية

Angular Momentum and Spherical Harmonics

لقد وجدنا هنا أن التوابع الخاصة تبدو توابعاً بسيطة مثلثية أو أسية للمتحـول x، والصيغة المثلثية شبيهة بالتابع التوافقي لموجة مستقرة لسلك بطول محـدد، وسنطلق على مثل هذه التوابع اسم التوافقات الخطية. أما في مسألة حركة جسيم علـى دائـرة، فوجدنا أنه يمكن التعبير عن الحلول إما بتابع cosine أو sine، وإمـا بتـابع أسـي للمتحول ϕ، وبالمقارنة مع الحركة الخطية، سنطلق على هذه التوابع اسم التوافقـات الدائرية. وأخيراً، وصفنا الشاردة الشبيهة بالهيدروجين في الحالة التي يـستطيع فيهـا الجسيم أن يتحرك عبر مجال كامل لـ θ و ϕ (أي عنـد سـطح الكـرة) مـن دون تغير في الكمون، ولقد وصفنا الحلول سابقاً – حاصـل الجـداء $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ – التـي تدعى التوافقات الكروية، ويرمز لها بالرمز $Y_{l,m}(\theta,\phi)$. وهكذا نجد من أجـل $m \geq 0$ أن:

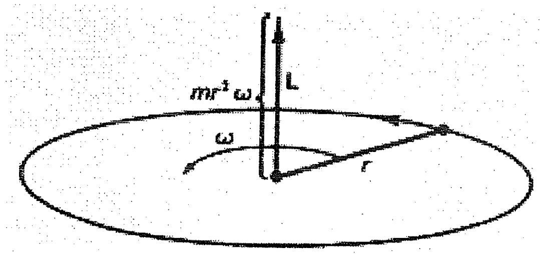
$$Y_{l,m}(\theta,\phi)=(-1)^m\left[\frac{(2l+1)}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]P_l^{|m|}(\cos\theta)\exp(im\phi) \quad (51.4)$$

ويهمل العامل $(-1)^m$ من أجل $m<0$.

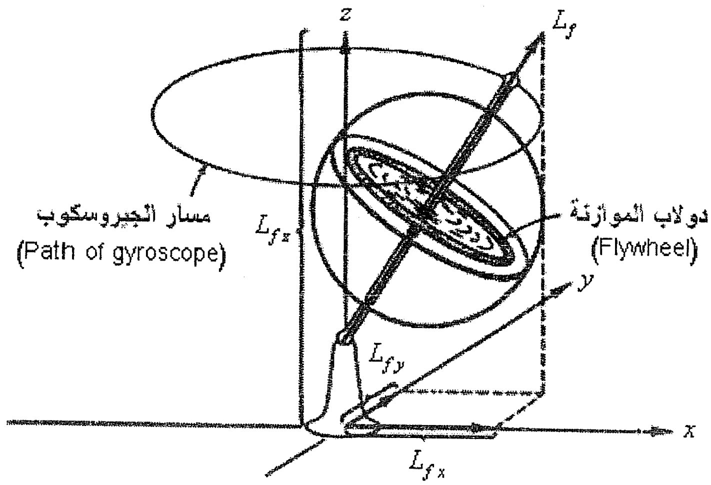
بسبب وجود العديد من الجمل الفيزيائية المتمتعة بتناظر كروي، تعد التوافقات الكروية مهمة جداً في الميكانيكيين التقليدي والكمومي. يرتبط العزم الزاوي ارتباطاً شديداً بالتوافقات الكروية، فهو يمثل خاصة فيزيائية مهمة بسبب مصونيتها في الجمل الديناميكية المعزولة؛ إذ إنه يمثل ثابت الحركة من أجل الجملة، ويعد العزم الزاوي كمية شعاعية؛ ولذلك فهو يمثل مقداراً موجهاً (متجهة)، وتكون الجملة التقليدية، بغياب القوى الخارجية، مقيدة بالحركة بتلك الوسيلة التي تحافظ فيها على جهة هذه المتجهة ومقدارها. فمن أجل كتلة قدرها m kg في مدار دائري نصف قطره r، وسرعة زاوية ω، فإن العزم الزاوي يساوي $mr^3\omega\,\text{kg m}^2/\text{s}$ (أو جول في الثانية)، وتحدد جهة المتجهة بقاعدة اليد اليمنى: إذ يوضع إبهام اليد اليمنى على امتداد متجهة العزم الزاوي [انظر الشكل (4-10)] (إن الوسيلة البديلة لجملة إحداثيات اليد اليمنى، هي أن حركة الكتلة في المستوي xy من $+x$ نحو $+y$ تشكل عزم زاوي في جهة $+z$)، ويعرف العزم الزاوي بالعلاقة الآتية:

$$\mathbf{L}=\mathbf{r}\times\mathbf{p}$$

إذ يمثل $\mathbf{L}$ العزم الزاوي، و $\mathbf{r}$ شعاع الموضع، و $\mathbf{p}$ كمية الحركة. تعزى أهمية العزم الزاوي إلى الحالة التي تحدث فيها الحركة الدائرية بوجود حقل خارجي. يمثل الجيروسكوب (أداة تستخدم في السفن لضبط توازنها) مثالاً مألوفاً، الذي يُحمل على محور ثابت، ليلاقي حقل الجاذبية [انظر الشكل (4-11)]. يكون دولاب الموازنة للجيروسكوب مثبتاً مع الجيروسكوب في الوضع العمودي تقريباً، وبعد تحرره، يبادر الجيروسكوب بالدوران حول محور جهة الحقل. مع مرور الزمن، يتزايد ميلان الجيروسكوب مبتعداً عن جهة الحقل (الذي يأخذ جهة z)، وإذا لم يكن هناك أي احتكاك في الحامل، لا تتغير زاوية الميلان، ويرتد عن z ارتداداً ضئيلاً بحيث يحافظ على زاوية الميل مهما كانت، ويجد نفسه عند البداية. لاحظ في هذه الحالة أن العزم الزاوي

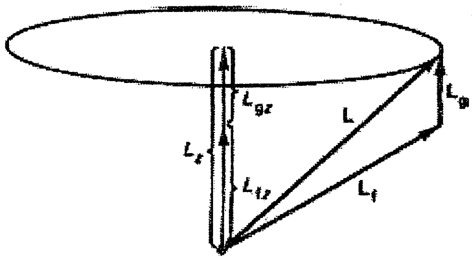


الشكل (4-10): متجهة العزم الزاوي $\mathbf{L}$ من أجل جسيم كتلته m متحرك بسرعة زاوية ω حول مدار دائري بنصف قطر r في الاتجاه المشار إليه.



الشكل (4-11): الجيروسكوب مع عزم زاوي لدولاب الموازنة، $\mathbf{L}_f$، مع مركباته z، وy، وx عند قيمة محددة.

$\mathbf{L}_f$ الناشئ عن دولاب الموازنة يحافظ على قيمته فقط، ويتغير اتجاهه باستمرار. وهكذا لا يمثل $\mathbf{L}_f$ ثابت الحركة بوجود حقل موجه على امتداد z، ولا يعد أيضاً $\mathbf{L}_{f_x}$، ولا $\mathbf{L}_{f_y}$ كذلك؛ إذ تتغير قيمتهما عند مبادرة الجيروسكوب بالدوران. ولكن يمثل $\mathbf{L}_{f_z}$ ثابت الحركة إذا لم تتغير زاوية الميلان. إذا أضفنا إلى $\mathbf{L}_f$ العزم الزاوي $\mathbf{L}_g$ الناشئ عن دوران الجيروسكوب بكامله (بضم مركز ثقل دولاب التوازن، ولكن بإهمال دورانه)، نجد أن العزم الزاوي الكلي من أجل الجيروسكوب (بضم حركة دولاب الموازنة)، $\mathbf{L}$ ومكوناته L_x، و L_y، و L_z، يسلك سلوكاً مشابهاً للعزم الزاوي $\mathbf{L}_f$ ومركباته [انظر الشكل (4-12)].



الشكل (4-12): العزم الزاوي الكلية للجيروسكوب $\mathbf{L}$ المبين بصفته مجموع عزمين: العزم الزاوي لدولاب الموازنة لـ $\mathbf{L_f}$ والعزم الزاوي للجيروسكوب $\mathbf{L_g}$. يدور $\mathbf{L}$ بحيث يمثل فقط L_z ثابت الحركة لـ $\mathbf{L}$.

يمكن تلخيص هذه الملاحظات من الفيزياء التقليدية على النحو الآتي: يحافظ الجسم الدوار الصلب على $\mathbf{L}$ (هنا نعني $\mathbf{L}_x$، و $\mathbf{L}_y$، و $\mathbf{L}_z$) بغياب الحقل الخارجي. أما بوجود حقل خارجي باتجاه z مستقل عن الزمن، فتكون المتجهات $\mathbf{L}_z$، و $|\mathbf{L}|$، وكذلك مقدار $\mathbf{L}$ (وليس اتجاهه) مصانة. فضلاً عن ذلك، في الجمل التي تضم بعض الأجزاء المتحركة، يمثل العزم الزاوي مجموع العزوم الزاوية المستقلة (الفردية)، وتمثل المركبة $\mathbf{z}$ مجموع مركبات $\mathbf{z}$ المستقلة (الفردية):

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{L}_i \qquad (52.4)$$

$$L_z = \sum_i L_{zi} \qquad (53.4)$$

يبقى العديد من الخصائص للحالات التقليدية محفوظة في الميكانيك الكمومي، ويمكننا أن تبين عملياً أن التابع الخاص لشاردة شبيه بالهيدروجين يكون دائماً مرتبطاً بالقيم الحتمية لـ $\mathbf{L}_z$، وليس لكل من $\mathbf{L}_x$، و $\mathbf{L}_y$، وتعد قيمة $\mathbf{L}$ حتمية، ولكن ليس اتجاهها. سنستخدم مصطلح القيمة الحتمية (أي ثابت الحركة) عندما يمثل تابع الحالة تابعاً خاصاً لمؤثر مرتبط بخاصة فيزيائية محددة. فمثلاً إن التوابع الموجية لشاردة شبيه بالهيدروجين تمثل جميعها توابع خاصة للمؤثر الهاملتوني، ولذلك فهو مرتبط بالطاقات الحتمية. لقد أدخلنا المؤثر من أجل المركبة z للعزم الزاوي في الفقرة 2-6 بصفته $(h/2\pi i)d/d\phi$، ويتطلب التعميم على الحالات التي لها بضع متحولات تغيير رمز المشتق الجزئي. عندئذٍ، يصبح المؤثر السابق، الذي سنرمز له بالرمز $\hat{L}_z$ على النحو

$(\hbar i)\partial/\partial\phi$، أو $(1/i)\partial/\partial\phi$ في الواحدات الذرية، ولقد رمزنا إلى هذا المؤثر في الفقرة 2-6 بالرمز p_ϕ (ستتم المناقشة العامة للمؤثرات في الفصل السادس). يعني التعبير "إن التوابع الخاصة لشاردة شبيهة بالهيدروجين متمتعة بمركبة حتمية للعزم الزاوي L_z" أن $\hat{L}_z\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi) = \text{constant}\,\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)$؛ لأن هذه التوابع الخاصة جميعها تضم $\exp(im\phi)$ بصفته حداً تابعاً للمتحول ϕ، وينتج من ذلك مباشرة أن:

$$\hat{L}_z\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi) = m\hbar\,\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi) \qquad (54.4)$$

أو بصورة مكافئة:

$$\hat{L}_z Y_{l,m}(\theta,\phi) = m\hbar Y_{l,m}(\theta,\phi) \qquad (55.4)$$

وينتج عن ذلك أن العدد الكمومي m يساوي المركبة z للعزم الزاوي بواحدة $\hbar$. هذا يعني أن العزم الزاوي المرتبط بالحالة s ($l=0$، وكذلك $m=0$) يتمتع بمركبة z مساوية الصفر، في حين تتمتع الحالة p ($l=1$، وكذلك $m=-1,0,+1$) بمركبة z مساوية $-\hbar$ أو 0 أو $+\hbar$.

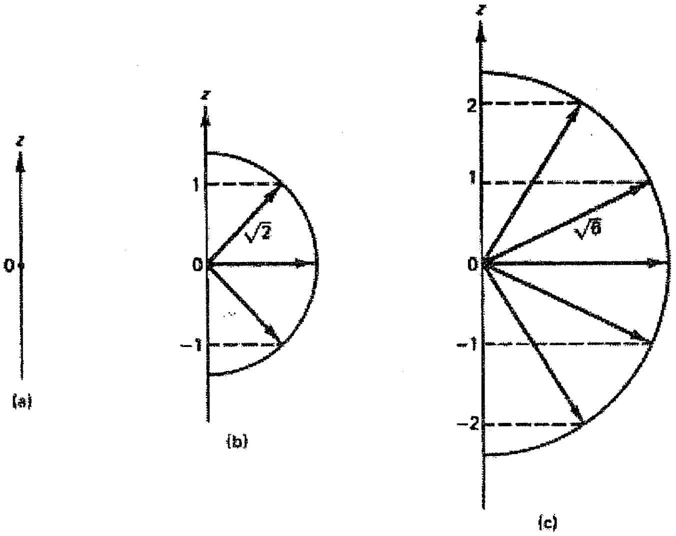
إن المقدار الآخر المصان في هذه الجملة هو قيمة **L**، ويفضل في الميكانيك الكمومي التعامل مع مربع هذه القيمة $\mathbf{L}^2$، ويكتب المؤثر الهاملتوني المرتبط بهذه القيمة على النحو الآتي:

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 &= -\hbar^2[(\partial^2/\partial^2\theta) + \cot\theta(\partial/\partial\theta) + (1/\sin^2\theta)(\partial^2/\partial^2\phi)] \\ &= -\hbar^2[(1/\sin\theta)(\partial/\partial\theta)\sin\theta(\partial/\partial\theta) + (1/\sin^2\theta)(\partial^2/\partial^2\phi)]\end{aligned} \qquad (56.4)$$

إذ إن $\cot\theta = \cos\theta/\sin\theta$، ويعطي ناتج التأثير في $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ بهذا المؤثر النتيجة:

$$\hat{L}^2 Y_{l,m}(\theta,\phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m}(\theta,\phi) \qquad (57.4)$$

هذا يعني أن مربع قيمة العزم الزاوي يساوي $l(l+1)\hbar^2$. وبناءً على ذلك، فهو يساوي الصفر من أجل الحالة s، في حين يساوي $2\hbar^2$ من أجل الحالة p، و $6\hbar^2$ من أجل الحالة d، إلخ.، ويمكن إنشاء مخططات الأشعة تبعاً لهذه العلاقات، ويوضح الشكل (4-13) البعض منها.



الشكل (4-13): علاقات الأشعة التي تحقق القواعد: $L^2 = l(l+1)$، $\hat{L}_z = m$. إن القواعد الكمومية توافق مماثلاتها التقليدية عندما يتمتع الجيروسكوب فقط بزوايا محددة متقطعة لميلانه؛ (a) الحالة s ($l=0$ و $l(l+1)=0$، $m=0$). (b) الحالة p ($l=1$ و $l(l+1)=2$، $m=-1,0,+1$). (c) الحالة d ($l=2$ و $l(l+1)=6$، $m=-2,-1,0,+1,+2$) (جميعها في الواحدات الذرية).

يمكن استنتاج المؤثرات من أجل $\hat{L}_x$ و $\hat{L}_y$ أيضاً، التي تكتب على النحو الآتي:

$$\hat{L}_x = i\hbar[\sin\phi(\partial/\partial\theta) + \cot\theta\cos\phi(\partial/\partial\phi)] \qquad (58.4)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar[\cos\phi(\partial/\partial\theta) - \cot\theta\sin\phi(\partial/\partial\phi)] \qquad (59.4)$$

ليس بالضرورة أن تمثل التوابع الخاصة لشاردة شبيهة بالهيدروجين التوابع الخاصة لأي مؤثر من هذين المؤثرين، ومن المهم دراسة المعنى الفيزيائي لهذه النتائج. إذا كان لمقدار ما قيمة حتمية (قاطعة)، فهذا يعني أنه دائماً سنصل إلى هذه القيمة عند تحديد خاصة ما للجملة في حالتها المدروسة. وبناءً على ذلك، يجب أن تكون القيمة المقاسة للمركبة z للعزم الزاوي لذرات الهيدروجين في الحالة $2p_{+1}$ مساوية $+1\hbar$، أو الواحد في الواحدات الذرية، ولكن من أجل المركبة x أو y، تؤدي القياسات المتكررة (لمجموعة من الذرات $2p_{+1}$) إلى قيم منفصلة، ويمكن قياس (أو حساب) القيمة المتوسطة لـ L_x أو L_y، وليس القيمة الحتمية، ويمكن في حدود النموذج الواقعي

(الجيروسكوب) إدراك هذا إدراكاً كافياً باستثناء أمر واحد، هـو أن التـابع الخـاص لذرات شبيهة بالهيدروجين تمثل حلولاً من أجل حقل كموني مركزي مـن دون حقـل خارجي. عند هذه الشروط تمثل $\mathbf{L}$، و L_x، و L_y، و L_y تقليدياً ثوابت الحركة. لمـاذا عندئذٍ لا تمثل جميعها كمومياً قيماً حتمية؟ إن الجواب هو أن توابع الحالة الكمومية لا تضم على الإطلاق معلومات إضافية إلا المستنتجة بالقياس مبدئياً، وهذا يعني مبـدئياً أنه لقياس مركبة العزم الزاوي في جملة، يجب أن تخضع الجملة إلى قـوة خارجيـة. فضلاً عن ذلك يجب أن تكون هذه الجملة خاضعة لتقيدات مبدأ الارتياب. إذاً لا يمكن أنْ تمثل التوابع الموجية لشاردة شبيهة بالهيدروجين في الوقت نفسه توابعـاً خاصـة للمقادير $\hat{L}_x$، و $\hat{L}_y$، $\hat{L}_z$؛ وإلا لأعطت قيماً حتمية في الوقت نفسه (أي بدون ارتياب) من أجل متحولات مرافقة لطول متجهة العزم الزاوي، وزاوية توجه. وهذا ينتهك مبدأ الارتياب، الذي يعكس في حد ذاته حدود قدرتنا على قياس أحد المتحولات مـن دون تأثير الآخر (انظر الفقرة 1-8).

يمكن العمل فقط مع المؤثرات الكمومية لاستنتاج القيم الخاصة لكل من $\hat{L}_z$ و $\hat{L}^2$. ولكن بسبب الإجراءات الرياضية الطويلة، سنذكر فقط النتائج:

$$\hat{L}_z f_{l,m} = m\hbar f_{l,m}, \qquad m = -l, -l+1, \cdots, l-1, l \tag{60.4}$$

$$\hat{L}^2 f_{l,m} = l(l+1)\hbar^2 f_{l,m} \tag{61.4}$$

ويلاحظ أن هاتين النتيجتين تمثلان النتيجتين السابقتين [العلاقتـان (55.4) و (57.4)]، ولكن يوجد اختلاف؛ إذ لم ينوه إلى أن m يمثل أي عدد صحيح، في حـين يجـب أن يمثل m عدداً صحيحاً في العلاقة (55.4). توجد وسيلتان يمكن من خلالها الحـصول على التعاقب من الشكل $-l, -l+1, \cdots, l-1, l$. تـضم إحـدى الوسـيلتين سلاسـل صحيحة، مثل $-2, -1, 0, +1, +2$، التي يجب أن تضم الصفر، في حين تضم الوسـيلة الأخرى سلسلة أنصاف الأعداد الصحيحة، مثل $-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}$، التـي لا تـضم الصفر، وإذا تعاملنا فقط مع خصائص المؤثرات، سنجد أن أي احتمال يكون مـسموح به. ولكن إذا افترضنا أنه يمكن فصل التوابع الخاصة $f_{l,m}$ (غير المخصـصة) إلـى جزأين مستقلين لكل من θ و ϕ، سنجد أنفسنا مقيدين بالسلاسل الصحيحة. فمن أجـل

العزم الزاوي المداري (الناشئ عن حركة الإلكترون في المدار الذري)، يجب أن تمثل المركبة z عدداً صحيحاً، كما لاحظنا ذلك من أجل توابع الحالة ψ التي تضم التوافقات الكروية $Y_{l,m}$ المجزئة، في حين يتمتع العزم الزاوي السبيني للإلكترون (الذي سيناقش في الفصل الخامس)، بمركبات z نصف صحيحة للعزم الزاوي، ولا يمكن التعبير عن التوابع الخاصة الموافقة للسبين بصفتها توافقات كروية.

6-4 العزم الزاوي والعزم المغناطيسي

Angular Momentum and Magnetic Moment

إذا سار جسيم مشحون بسرعة محددة، فينتج عن ذلك حقل مغناطيسي. لما كانت الحركة الدائرية ذات سرعة ثابتة متسارعة (تقليدياً)، ينتج من ذلك أن الجسيم المشحون سيتمتع بعزم زاوي وعزم مغناطيسي أيضاً. يتناسب العزم المغناطيسي خطياً مع العزم الزاوي، ويتوجه في الاتجاه نفسه إذا كانت الشحنة موجبة. فمن أجل الإلكترون يعطى العزم المغناطيسي بالعلاقة الآتية:

$$\boldsymbol{\mu} = -\beta_e \mathbf{L} \tag{62.4}$$

إذ يدعى β_e مغناطيس بور، ويأخذ القيمة $9.274078\times10^{-24}\ \mathrm{J\,T^{-1}}$ (ويساوي $\frac{1}{2}$ a.u.)؛ إذ يمثل T شدة الحقل المغناطيسي، ويعبر عنه بواحدة التسلا (يحدد β_e بضم $\hbar$ العائد إلى $\mathbf{L}$، بحيث يمثل فقط الجزء $l(l+1)$ لـ $\mathbf{L}$ المستخدم في الحساب).

مثال 4-6: ما قيمة مركبة العزم المغناطيسي من أجل الإلكترون في الحالة 3d لذرة الهيدروجين؟ وفي الحالة 4d من أجل He^+؟

الحل: من أجل أية حالة d، يكون $l=2$، ولذلك فإن:

$$|\mu| = \beta_e\,|L| = \beta_e\sqrt{l\,(l+1)} = \sqrt{6}\beta = 2.27\times10^{-23}\ \mathrm{J\,T^{-1}}$$

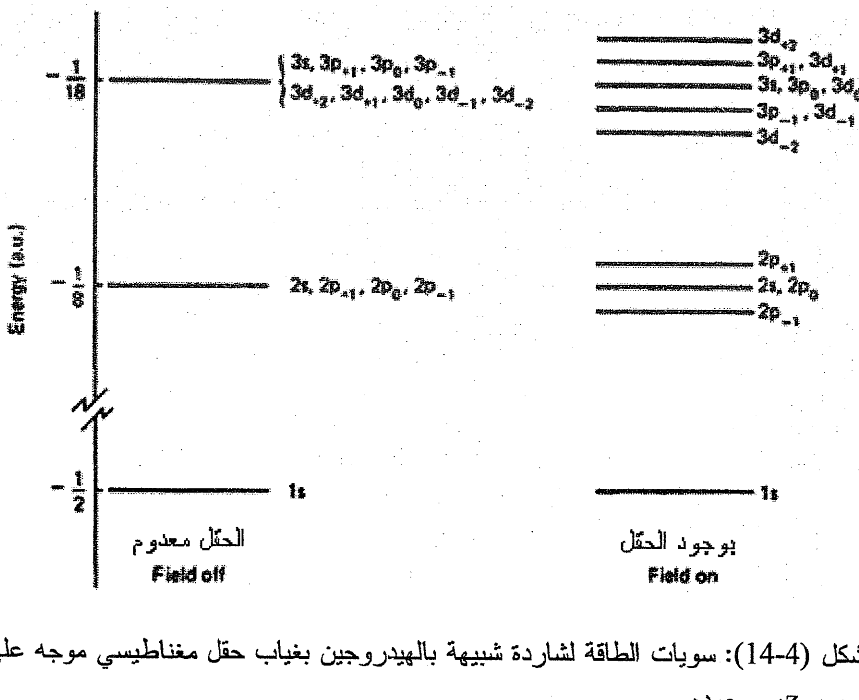
(في الوحدة الذرية). تهمل إشارة السالب في حالة تحديد القيمة. لا تتعلق القيمة بالعدد الكمومي n، ولا بالعدد الذري Z، ولذلك فهي تمثل نفسها من أجل He^+.

عند تطبيق حقل مغناطيسي بشدة B على المحور z، تبادر متجهة العزم المغناطيسي بالدوران حول هذا المحور، وتتأثر المركبة μ_z لهذه المتجهة بالحقل

المطبق B، وتعطى طاقة التأثير المتبادل بالعلاقة الآتية:

$$E = -\mu_z B = \beta_e L_z B = \beta_e m B \qquad (63.4)$$

هذا يعني أن درجة توالد بعض السويات ضمن سويات الشاردة الشبيهة بالهيدروجين تزال نتيجة تطبيق حقل مغناطيسي خارجي. فمثلاً ترتفع السوية $2p_{+1}$ وتنخفض $2p_{-1}$ في الطاقة، في حين تبقى السويتان 2s و $2p_0$ غير متأثرتين [انظر الشكل (4-14)]. وهذا بدوره يؤثر في الطيف الذري للامتصاص والإصدار. إن انقسام (أو انشطار) الخطوط الطيفية ناشئ عن تطبيق حقل مغناطيسي خارجي، وتعرف هذه الظاهرة باسم انقسام زيمان. لما كان انقسام السويات المبينة في الشكل (4-14) متناسبة مع المركبة z للعزم الزاوي المداري، الذي يساوي $m\hbar$، لذلك يسمى m العدد الكمومي المغناطيسي، وبغياب الحقل الخارجي، تكون التوابع الخاصة المتمتعة بالعدد n نفسه، ولكنها مختلفة بالعددين l و m، متوالدة. ولقد وجدنا أن هذا يسمح لنا بأخذ التراكيب الخطية للتوابع الخاصة، وتوصلنا إلى التوابع الخاصة الحقيقية لـ $2p_x$، و $2p_y$ بدلا



الشكل (4-14): سويات الطاقة لشاردة شبيهة بالهيدروجين بغياب حقل مغناطيسي موجه على المحور z، ووجوده.

من $2p_{+1}$ ، و $2p_{-1}$ ، وعند تطبيق حقل مغناطيسي، يبقى التوالد، ولكن ليس لفترة غير طويلة، ونكون غير قادرين على القيام بأخذ هذا التركيب. عند هذه الشروط، لا تعد $2p_x$ ، و $2p_y$ ، و $3d_{xy}$ ، إلخ، توابعاً خاصة، ويجب أن نتقيد بالحلول الصافية للأنماط $m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$.

لقد بينا إلى حد كبير أن توابع الحالة المستقرة من أجل شوارد شبيهة بالهيدروجين تمثل توابع خاصة للمؤثرين $\hat{L}_z$ و $\hat{L}^2$ ، وقارناه مع حقيقة أن $|\mathbf{L}|$ و L_z يمثلان ثابتي الحركة من أجل الجيروسكوب بقرص دوار يترنح حول محور الحقل الخارجي. ولكن كيف يصبح الأمر بالنسبة إلى الذرات متعددة الإلكترونات؟ وكذلك بالنسبة إلى الجزئيات؟ هل تمثل توابع حالاتها المستقرة أيضاً توابعاً خاصة للمؤثرين $\hat{L}_z$ و $\hat{L}^2$؟ سيناقش مثل هذه الأنماط من الأسئلة في الفصل السادس، وسنلاحظ أن التوافقات الكروية تمثل توابعاً خاصة للمؤثرين $\hat{L}_z$ و $\hat{L}^2$ [العلاقتان (55.4) و(57.4)]، وأن تابع الحالة من الشكل $\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y_{l,m}(\theta,\phi)$ من الضروري أن يمثل تابعاً خاصاً لهذين المؤثرين. ولكن تمثل التوافقات الكروية حلولاً مرتبطة بالكمونات المتناظرة كروياً، وبناءً على ذلك، يلاحظ أن التوابع الخاصة لمؤثر هاملتوني مستقل عن الزمن تمثل أيضاً توابعاً خاصة من أجل $\hat{L}_z$ و $\hat{L}^2$ فقط إذا كان الكمون متناظراً كروياً. وفي معظم الحالات المقيدة التي يكون فيها ψ متمتع بالصيغة $\psi(r,\theta,\phi) = f(r,\theta)\exp(im\phi)$، يمثل ψ تماماً تابعاً خاصاً للمؤثر $\hat{L}_z$ ، وليس للمؤثر $\hat{L}^2$ ، وتطبق هذه الحالة على الجمل المتمتعة بكمونات متناظرة أسطوانياً المتعلقة بالمتحولين r و θ ، وليس بالمتحول ϕ (مثل H_2^+ و N_2).

7-4 العزم الزاوي في الدوران الجزيئي: الدوار الصلب

Angular Momentum in Molecular Rotation-The Rigid Rotor

وجدنا أن جملة مؤلفة من جسيمين (إلكترون ونواة)، تدور حول مركز الثقل، يمكن تحويلها إلى جملة بجسيم وحيد بكتلة مختزلة تدور حول نقطة مثبتة. ولكن يمكن تحقيق هذا التحويل من أجل أية جملة بجسيمين، ولذلك تطبق على حالة النوى لدوران

جزيء ثنائي الذرة أيضاً، كما سنجد الآن أن النتيجة الرياضية من أجل دروان جزيء ثنائي الذرة شبيهة للنتيجة الرياضية من أجل شاردة شبيهة بالهيدروجين. تهمل المعالجة المبسطة للدوران الجزيئي الحركة الاهتزازية بافتراض أن المسافة بين النوى مثبتة، ويدعى هذا التقريب نموذج الدوار الصلب. فإذا رمزنا إلى كتلة كل نواة في جزيء ثنائي الذرة بالرمز m_1 و m_2، وإذا رمزنا إلى بعد كل منهما عن مركز الثقل بالرمز r_1 و r_2 على الترتيب، وحسب تعريف مركز الثقل، نجد أن:

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \tag{64.4}$$

ويعبر عن عزم العطالة بالعلاقة الآتية:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \tag{65.4}$$

لا يوجد أية صعوبة لإظهار أن عزم العطالة ناتج عن الكتلة المختزلة μ التي تدور حول النقطة المثبتة عند مسافة $r = r_1 + r_2$. بمعنى آخر، إذا كان:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{66.4}$$

فإن:

$$I = \mu r^2 \tag{67.4}$$

وبناءً على ذلك فإن حل مسألة دوران الكتلة المختزلة حول نقطة مثبتة عند مسافة مثبتة $r = r_1 + r_2$ مكافئا لحل مسألة دوار صلب بكتلتين. وفي الحقيقة، تحول مسألة دوران جزيء ثنائي الذرة إلى مسألة جسيم في سطح غير كروي.

كالعادة، تكتب معادلة شرودينغر بالعبارة العامة $[(-\hbar^2/2\mu)\nabla^2 + V]\psi = E\psi$، ثم يتم جعل V ثابتاً على السطح الكروي (تبعاً للجزيء الثنائي الذرة الذي لا يتمتع بأي توجه مفضل)، لذلك يمكن جعل $V = 0$. ولما كان r ثابتاً، فإن الحد الأول في ∇^2 [العلاقة (4.7)] ينعدم بسبب المؤثر $\partial/\partial r$، وتصبح معادلة شرودينغر الناتجة [باستخدام العلاقة (67.4)] على النحو الآتي:

$$\begin{aligned}[(1/\sin\theta)(\partial/\partial\theta)\sin\theta(\partial/\partial\theta) + (1/\sin^2\theta)(\partial^2/\partial^2\phi)]\psi(\theta,\phi) \\ = (-2IE/\hbar^2)\psi(\theta,\phi)\end{aligned} \tag{68.4}$$

تمثل العلاقة (68.4) العلاقات من أجل Θ و Φ نفسهما [(36.4) و (39.4)] مع $\beta = 2IE/\hbar^2$، ولقد بينا سابقاً أن $\beta = l(l+1)$. فمن أجل الدوران الجزيئي يفضل استبدال رمز العدد الكمومي، ليأخذ الرمز J بدلاً من l، وهذا يؤدي إلى النتيجة الآتية:

$$J(J+1) = 2IE/\hbar^2 \qquad (69.4)$$

أو

$$E = J(J+1)\hbar^2/2I, \qquad J = 0,1,2,\cdots \qquad (70.4)$$

لما كان $V = 0$، فإن E تمثل الطاقة الحركية، ولما كان r ثابتاً (غير متحول)، لا يوجد أي تشابه بالعدد الكمومي الرئيس n، ولا يكون J مقيداً بقيمه الكبيرة.

تمثل التوابع الخاصة، كما في الحالة السابقة، توافقات كروية $Y_{J,m_J}(\theta,\phi)$ مع $m_J = 0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm J$. وهكذا نحصل على حل من النمط s ($J=0$ و $m_J=0$) متمتع بقيمة ثابتة لسطح كروي، وثلاثة حلول من النمط p ($J=1$ و $m_J = +1,0,-1$)، وخمسة حلول من النمط d، إلخ. من أجل كل قيمة للعدد J يوجد $(2J+1)$ تابع خاص، ويتمتع الحل من النمط s بطاقة صفرية، ويمكن تصور أن الكتلة المختزلة ساكنة على سطح كرة، وتتمتع باحتمال متساو لوجودها في كل مكان. إن هذا التصور يبين الحالة التي لا يدور عندها الجزيء ثنائي الذرة، وعندما لا يوجد أي توجه مفضل. ولما كان $E = 0$ عندما $J = 0$، نستنتج أنه لا توجد طاقة وضع صفري من أجل الدوران الحر (ولكن إذا كان الدوران مقيداً بتلك الصورة التي تصبح بعض التوجهات مفضلة، تصبح طاقة الوضع الصفري محدودة). يتبع أيضاً العزم الزاوي للدوار الصلب قاعدة الجملة لشاردة شبيهة بالهيدروجين؛ إذ يساوي مربع العزم الزاوي الكلي المقدار $J(J+1)\hbar^2$، وتساوي المركبة z المقدار $m_J\hbar$.

يمكن الكشف عن الانتقالات بين سويات الطاقة الدورانية طيفياً. تعين هذه الفروقات للطاقة بوساطة تغيرات خاصة للعدد J، وهذا يمثل موضوعاً مهما لتحديد المسافة الفاصلة r بين النوى في الدوار الصلب. فمثلاً، لنفترض أن إشارة الامتصاص من أجل $H^{81}Br$ ظهرت عند $101.58\ \mathrm{cm^{-1}}$، وتعود إلى الانتقال $J = 6 \leftarrow 5$. ولما كانت الطاقتان لهاتين السويتين هما $30\hbar^2/2I$ و $42\hbar^2/2I$ على الترتيب، فإن الفرق

يساوي $12\hbar^2/2I$. يمثل هذا الفرق طاقة فوتونات الضوء عند $101.58\ \text{cm}^{-1}$، وبحل هذه العلاقة نحصل على $I = 3.3069\times10^{-47}\ \text{kg m}^2$. نعلم أن هذا المقدار يساوي μr^2، ونعلم أيضاً كيف يمكن الحصول على μ من m_{H} و m_{Br} [العلاقة (46.4)]، يمكننا في النهاية التوصل إلى $r = 141.44\ \text{pm}$.

7-4 ملخص Summary

1. يمكن تحويل حركة كتلتين متحركتين حول مركز الثقل إلى حركة كتلة مختزلة متحركة حول نقطة مثبتة. يشير نصف قطر دوارن الكتلة المختزلة إلى المسافة الفاصلة بين الكتلتين الأصليتين. من أجل الشوارد الشبيهة بالهيدروجين، تكون كتلة النوى أكبر بكثير من كتلة الإلكترون، ولذلك تشير الكتلة المختزلة غالباً إلى كتلة الإلكترون.
2. تتعلق فقط طاقات الحالة الرابطة من أجل الحالات المستقلة عن الزمن لأيون شبيه بالهيدروجين بالعدد الذري Z، والعدد الكمومي n (أي عدد صحيح)، وتعطى بالعلاقة $-Z^2/2n^2$. هذا يعني أن سويات الطاقة تقترب من بعضها بزيادة n، ويوجد عدد غير محدود من هذه السويات الطاقية السالبة. إن لكل سوية طاقة درجة توالد مساوية n^2، ويظهر استمرار الطاقات من أجل الحالات غير الرابطة $(E>0)$.
3. يتميز كل تابع موجي لحالة مستقرة بثلاثة أعداد كمومية: n، و l، و m، وتعد جميعها صحيحة؛ إذ تتغير l من 0 حتى $n-1$، وتتغير m من $-l$ حتى $+l$. إذا كان $l=0$، نحصل على الحالة s، ويكون ψ متناظر كروياً مع نتوء عند النواة. وإذا كان $l=1,2,\cdots$، نحصل على الحالات p، d، ...، وينعدم ψ عند النواة، ولا يعد متناظراً كروياً. في الحالات جميعها يكون احتمال وجود الإلكترون بعيداً عن وضع الانعطاف التقليدي.
4. تعد التوابع الخاصة $R_{n,l}(r)\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi)$ عقدية، ولكن يمكن أخذ التراكيب الخطية لتشكيل توابع خاصة حقيقية. ولكن إذا سبب الحقل الخارجي لحالات مختلفة بقيمة m، لجعلها غير متوالدة، فإن هذا التركيب لا يشكل توابعاً خاصة.

5. إن التوابع الخاصة للحالة المستقرة جميعها متعامدة على بعضها، وتتشكل العقـد القطرية و (أو) الزاوية (تكون عادة قطبية) في هذه الحالة، ويمثل تـأثير العقـدة القطرية في الطاقة نفسها كما للعقدة الزاوية، ولذلك تكون التوابع الخاصة جميعها ذات ثلاث عقد (جميعها قطرية، أو زاوية، أو تركيبية) متوالـدة، وهـذا مميـز للكمون r^{-1}.

6. لم يتم توضيح فصل المتحولات على نحو تام، ونظراً لذلك رُبطـت المعـادلات التفاضلية من أجل R و Θ [العلاقتين (38.4) و (39.4)]، عبـر β، وربطـت المعادلة من أجل Φ [المعادلة (40.4)] عبر m. و يعزى هذا إلى العلاقة المتبادلة لقيم n، و l، و m.

7. تمثل التوافقيات الكروية الأجزاء الزاوية لحلول معادلة شرودينغر من أجل جملـة متمتعة بكمونات متناظرة كروياً. تعد هذه التوابع توابع خاصـة لـــ $\hat{L}_z$ و $\hat{L}^2$، وكذلك للمؤثر $\hat{H}$، ولذلك تتمتع هذه الحالات بقيم حتمية لكـل مـن $\hat{L}_z$، و $\hat{L}^2$، و $\hat{H}$. إن القيمة من أجل L_z هي $m\hbar$، أما قيمة $\hat{L}^2$ فهي $l(l+1)\hbar^2$؛ إذ يمثـل كل من l و m عدداً صحيحاً. في الواحدات الذرية لا يظهر $\hbar$ في هذه الصيغ.

8. تتناسب المركبة z للعزم المغناطيسي المؤدية إلى الحركة المدارية لجسيم مشحون مع $m\hbar$، ولذلك يدعى m العدد الكمومي المغناطيسي. يسهم هذا العزم في انقسام زيمان الملاحظ في أطياف الشوارد الشبيهة بالهيدروجين في حقول مغناطيسية.

9. توجد توابع خاصة مختلفة عن التوافقيات الكروية من أجل $\hat{L}_z$ و $\hat{L}^2$، ولكنها تمثل توابع متعلقة بكل من θ و ϕ غير منفصلة. وبمكن، في هذه الحالات، أن يأخذ كل من l وm نصف أعداد صحيحة، ولا تظهر هذه الحالات في الحركـة المداريـة، ولكنها تظهر في مسائل السبين.

10. إذا كان V متناظراً اسـطوانياً [أي أن $V = V(r,\theta)$]، فـإن التوابـع الخاصـة للهاملتون تمثل توابعاً خاصة تماماً من أجل $\hat{L}_z$، وليس من أجل $\hat{L}^2$. عندئذ يمثل $m\hbar$ قيمة المركبة z تماماً للعزم الزاوي لهذا الجملة، وهنا تكون z بجهة محـور التناظر الدوراني؛ أي موجهة على محور المسافة بين النوى للجزيء.

11. تمثل قواعد المقادير المسموح بها للعزم الزاوي وتوجهاتها نفسها من أجل الدوار الصلب كما من أجل الشاردة الشبيهة بالهيدروجين، وينتج عن ذلك العلاقات الآتية

بدلالة الأعداد الكمومية الدورانية $j = 0,1,2,\cdots$ ، و $m_J = 0, \pm 1, \cdots, \pm J$:

طول متجهة العزم الزاوي = $\sqrt{J(J+1)}\hbar$

مركبة العزم الزاوي العمودية على محور النوى = $m_J\hbar$

الطاقة الحركية للدوران: $T_J = J(J+1)\hbar^2 / 2I$؛ التوالد: $g_J = 2J+1$.

أسئلة وتمارين

1-4 إن أي انتقال طيفي مكتشف في ذرة الهيدروجين مرتبط بالانتقال $2p \leftarrow 1s$. استخدم العلاقة (8.4) لتقدير هذا الفرق في الطاقة بواحدة (Hz)؛ إذ إن ($1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$). قم بالحساب باستخدام كل من m_e و μ (راجع الملحق 3 من أجل الثوابت وعوامل التحويل). ما الخطأ في هذا الحساب بجزء من المليون، والذي يمكن ارتكابه عند إهمال الكتلة المحدودة للنواة (أي عند استخدام m_e بدلاً من μ).

2-4 إن $\psi = (1/\sqrt{\pi})\exp(-r)$ من أجل ذرة الهيدروجين في الحالة 1s في الوحدة الذرية:

(a) احسب قيمة r (في الواحدة .a.u) عند نقطة الانعطاف التقليدي.

(b) احسب النسبة المئوية للشحنة الكهربائية المتوقعة وراء نقطة الانعطاف التقليدي (راجع الملحق 1 من أجل التكاملات الضرورية).

3-4 استخدم الواحدات الذرية لحساب ما يأتي من أجل الإلكترون 1s لأيون شبيه بالهيدروجين $[\psi = (\sqrt{Z^3/\pi})\exp(-Zr)]$ (راجع الملحق 1):

(a) بعد الإلكترون الأكثر احتمالاً عن النواة.

(b) البعد المتوسط للإلكترون عن النواة.

(c) البعد عن النواة عند الكثافة الاحتمالية الأعظمية.

(d) القيمة المتوسطة للطاقة الكامنة $(V = -Z/r)$. لماذا تكون (d) سالبة عكس ما هو متوقع في (b)؟ ولماذا (d) أخفض من القيمة السالبة عكس ما هو متوقع في (b) عندما Z = 1؟

4-4 وضح بالتكامل أن المدارين 1s و 2s لذرة الهيدروجين متعامدان.

5-4 قم بتنظيم التابع $r\exp(-r)\cos\theta$.

6-4 استنتج القيمة المتوسطة للموضع $\overline{x}$ من أجل جسيم متحرك في كمون أحادي البعد لهزاز توافقي في الحالة ذات التابع الموجي المنظم الآتي:

$$\psi = (\beta/48^2\pi)^{1/4}\left[(2\sqrt{\beta}x)^3 - 12\sqrt{\beta}x\right]\exp(-\beta x^2/2)$$

(يوجد وسيلة سهلة للقيام بذلك).

7-4 من أجل جسيم في صندوق وحيد البعد ذات الحدود عند $x=0$ و $x=L$، ومن أجل العدد الكمومي n:

(a) بين كيف يمكن حساب الانحراف الوسطي للجسيم عن موضعه المتوسط.

(b) اشرح نوعياً كيف يمكن توقع قيمة (a) بتغير العدد الكمومي n.

(c) استنتج العبارة من أجل الجزء (a) بدلالة n و l. احسب القيمة من أجل $n=1,2$. ناقش القيم المستنتجة لهذين العددين بصورة معقولة.

8-4 أجب عن الأسئلة الآتية (استخدم الواحدات الذرية):

(a) ما طاقة ذرة الهيدروجين في الوضع 1s؟

(b) ما طاقة He^+ عندما $n=1$؟ و $n=2$؟

(c) ما درجة تعدد سوية الطاقة $n=5$ للهيدروجين؟

(d) ما عدد العقد السطحية الذي يمتلكه المدار $4d_{xz}$؟ وما عدد العقد القطرية؟

(e) ما الطاقة الكامنة في ذرة الهيدروجين عندما يبتعد عن النواة بمقدار 0.5 a.u.

9-4 يمثل $\psi = (27-18r+2r^2)\exp(-r/3)$ تابعاً خاصاً غير منظم لذرة الهيدروجين:

(a) ما قيم العددين الكموميين l و m من أجل هذه الحالة؟

(b) ما عدد العقد القطرية التي يتمتع بها هذا التابع؟

(c) ما طاقة هذه الحالة؟

(d) ما نصف قطر الانعطاف التقليدي من أجل هذه الحالة؟

10-4 تتمتع شاردة شبيهة بالهيدروجين بمركبة z للعزم زاوي مساوية .2 a.u-:

(a) ما القيمة الممكنة لطول متجهة العزم الزاوي لهذه الحالة؟

(b) ما الرمز الذي يصف الحالة الموافقة لجواب الجزء (a).

11-4 قدر كل مما يأتي في الواحدات الذرية (إذ يمثل $\psi_{n,l,m}$ تابعاً خاصاً للمؤثر $\hat{H}$ من أجل ذرة الهيدروجين):

(a) $\hat{L}^2\psi_{3,2,1}$ ، (b) $\hat{L}^2\psi_{2p_x}$ ، (c) $\hat{H}\psi_{3p_x}$ ، (d) $(1/i)(\partial/\partial\phi)\psi_{2p_{-1}}$.

12-4 أشر من أجل كل من المؤثرات الآتية "بنعم" أو "كلا" للحالة التي يمثـل فيهـا ψ_{3p_x} (مع $Z=1$) تابعاً خاصاً. في حالة "نعم" حدد القيمة الخاصة أيضاً فـي الواحدات الذرية:

(a) $-\frac{1}{2}\nabla^2-1/r$ ، (b) $-\frac{1}{2}\nabla^2-3/r$ ، (c) $\hat{L}_z$ ، (d) $-\frac{1}{2}\nabla^2$ ، (e) $\hat{L}_x$ ، (f) $\hat{L}_2$ ، (g) r ، (h) $1/r$.

13-4 أجب عن الأسئلة الآتية بالنسبة إلى الحالة $n=4$ لذرة الهيدروجين:

(a) ما طاقة الحالة في الواحدات الذرية؟

(b) ما تعدد الحالة؟

(c) ما قيمة طويلة متجهة العزم الزاوي (في .a.u) الممكنة؟

(d) ما عدد الأوضاع الثانوية (للطاقة) للحالة $n=4$ التي تتشطر عند تطبيق حقل مغناطيسي؟

14-4 احسب μ باستخدام $m_H=1.0078$ a.m.u و $m_{Br}=80.9163$ a.m.u ، ثـم تحقق من قيمة r المعطاة في نهاية الفقرة 4-7.

15-4 افترض أن المسافة الفاصلة بين النوة تساوي 127.5 pm فـي $D^{35}Cl$ ، ثـم احسب الأوضاع المتوقعة في الواحدة cm^{-1} لقمم الامتصاص الموافقة من أجل $J=$ $0\rightarrow1$ ، $1\rightarrow2$ و $2\rightarrow3$ ، مـــع العلـــم أن D = 2.0141 a.m.u. و $^{35}Cl=2.0141$ a.m.u. .

اختار الجواب الصحيح:

16-4 إن توالد سوية الطاقة ذات عدد كمومي $J=7$ لجسيم متحرك علـى سـطح كروي يساوي: (a) 56، (b) 49، (c) 42، (d) 14، (e) ولا جواب صحيح.

17-4 إن الطاقة الإلكترونية للشاردة Li^{2+} في الحالة 2s تمثل:

(a) الطاقة نفسها للهيدروجين H في الحالة 1s؟

(b) ثمانية أضعاف طاقة H في الحالة 1s؟

(c) ربع طاقة H في الحالة 1s؟

(d) 4/9 من طاقة H في الحالة 1s؟

(e) 10/4 من طاقة H في الحالة 1s؟

18-4 إن القيمة العظمى للمركبة z للعزم المداري الزاوي من أجل ذرة الهيدروجين في الحالة $n = 4$ تساوي:

(a) $2\hbar$، (b) $3\hbar$، (c) $\sqrt{12}\hbar$، (d) $\sqrt{6}\hbar$، (e) ولا جواب صحيح.

19-4 يشير تابع التوزع القطري $4\pi r^2 \psi_{1s}^2$ من أجل الحالة 1s إلى:

(a) أن القيمة الأكثر احتمالاً لبعد الإلكترون عن النواة تساوي الصفر.

(b) أن القيمة الوسطية للمقدار r تساوي الصفر.

(c) أن القيمة الوسطية للمقدار r أكبر من القيمة الأكثر احتمالاً.

(d) أن القيمة الوسطية للمقدار r تساوي القيمة الأكثر احتمالاً.