كلية العلوم

القسم : الفيزياء

السنة : الثالثة

المادة : ميكانيك الكم ١

المحاضرة : السابعة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنولوجيا المعلومات والاتصالات

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

حركة جسيم على كرة:

جسيم يتحرك بحيث يبقى بعده ثابتاً عن نقطة ثابتة (على سطح كرة)

وبالرغم من عدم وضوح مفهوم الحركة بميكانيك الكم ولكنه نستخدمه لإيضاح التوابع الكروية ومن نتائجه معرفة طيوف الجزيئات ثنائية الذرة.

إن الكمون المركزي الذي يضع له جسيم يتحرك على كرة نصف قطرها a هو $V(r) = V(a) = cte.$ وبما أن الثابت اختياري نأخذ $V(a) = 0$ وبالتالي فالطاقة الكلية تساوي الطاقة الحركية

$$E = T = \frac{m a^2}{2} \dot{\varphi}^2$$

نبدل بقيمتها في المعادلة

$$\left[\nabla^2(r) + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(r)] - \frac{\lambda}{r^2}\right] R(r) = 0$$

فنحصل على

$$\left[\nabla_r^2 R(r) + \frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] R(r) = 0$$

وبما أن

$$r = a = cte \Rightarrow R(r) = R(a) \Rightarrow \nabla^2 R(r) = \nabla^2 R(a) = 0$$

وبالتالي

$$\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} = 0 \Rightarrow E = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2ma^2} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2J}$$

حيث $J = ma^2$ عزم عطالة الجسيم بالنسبة لمركز الكرة.

نتبين من العلاقة الأخيرة أن طاقة الجسيم المدروس تكون متقطعة وتتناسب مع $l(l+1)$ حيث l عدد صحيح وهذه الطاقة لا تتعلق بـ m وبما أن m يمكن أن تتحول من $-l$ إلى $+l$ فهي تأخذ $2l+1$ قيمة كون التابع الموجي الكامل $Y_l^m(\theta, \varphi)$ يتعلق بـ m وبالتالي سوية الطاقة الحاملة للقيمة l ستكون مؤلفة من انطباق عدد من السويات يساوي $(2l+1)$ سوية أي درجة الانطباق وبالتالي كل التوابع الموجية التي لها العدد الكمي نفسه وتختلف بالعدد الكمي المغناطيسي m تملك نفس الطاقة أي لا تتعلق باتجاه العزم الحركي في الفراغ بل بقيمة هذا العزم (للحركة المدروسة تناظر مركزي) أي لكل اتجاهات العزم من المركز القيمة نفسها. أما إذا تحرك الجسيم المدروس في حقل مغناطيسي B فإننا عملياً نكون قد اخترنا اتجاهاً ما هو اتجاه الحقل وبالتالي يزول الانطباق وتنفصل السويات إلى $2l+1$ سوية. ثم سميت الطاقة المختلفة بالقيم l بأسماء مختلفة.

العدد l	0	1	2	3	4	...
الحالة	s	p	d	f	g	...

$Y_1^0 \; Y_1^{-1} \; Y_0^0$ وبالتالي عكس حساب الشابه يوجد المقابل الذي قيمة متغير

$|Y_1^0|^2 \; |Y_1^{-1}|^2 \; |Y_0^0|^2$ وبالتالي حساب الكثافة الاحتمالية

وسنأخذ بالكثافة الاحتمالية من أجل $m=1$ و $m=-1$ فنجد

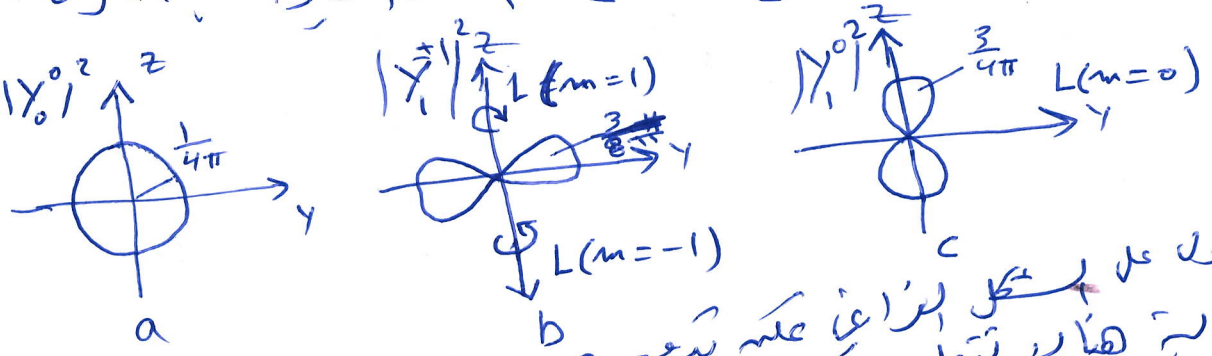
$$Y_1^{-1}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\, e^{-i\varphi} \sin\theta \Rightarrow |Y_1^{-1}|^2 = \frac{3}{8\pi}\sin^2\theta$$

$$Y_1^{1}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\, e^{i\varphi} \sin\theta \Rightarrow |Y_1^{1}|^2 = \frac{3}{8\pi}\sin^2\theta$$

أما عندما $m=0$

$$Y_1^{0}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \Rightarrow |Y_1^{0}|^2 = \frac{3}{4\pi}\cos^2\theta$$

نمثل رسم هذه التوابع في المجال $0 \le \theta \le \frac{\pi}{2}$ ثم نأخذ النظير بالنسبة لـ oy و oz



ولحصول على الشكل الذي عكس نعبر عنها حول oz باعتبار أنه الكثافة الاحتمالية هنا لا تتعلق بالزاوية السمتية φ فنجد الشكل a لا تتعلق بـ θ كما أنه لا تتعلق بـ φ وهذه الحالة S واضح ذلك من كون $\hat{L}^2 = \hbar^2 l(l+1)$ ينعدم في هذه الحالة $(E=T=0)$ وبالتالي والنقطة المادية عكس أنه تتواجد في أي نقطة من الكرة. أي الحالتين $m=+1$ و $m=-1$ لا تختلف احداها عن الأخرى إلا بحيث الدراسة والواضح أن الكثافة الاحتمالية هي الواضح عن الكرة التي تقع في المستوى xoy أما من أجل $m=0$ نجد أن النقطة الأكثر احتمالاً هي تلك التي تقع على المحور oz. ملاحظة تنطبق هذه الشابه على كل الحركات التي لها نظير مركزي.

⊛ النظرية الإشعاعية: (الصفحة التي تلي)

عندما يكون متوسط موضع الجسيم ثابتاً بالنسبة للنواة فإنه لا يصدر أي إشعاع أما إذا كان متوسط موضع الجسيم يتغير فإنه يصدر إشعاعاً كهرطيسياً بحيث يكون تواتر هذا الإشعاع مساوياً إلى تواتر هذا الجسيم.

قواعد الانتقاء :

نقدر بهذه القواعد إمكانية الانتقال الكوانتية والتي بنتيجتها يحدث الاشعاع في حالة الحركة على الكرة المدورة.

عليه نمثل لتعيين موضعيه بوصف فقط متجه $\vec{r}$ فإن احتمال انتقال الجسيم من مدار موصوف بالعددين الكمين l, m إلى مدار آخر موصوف بـ l', m' نصغر المصفوفة التالي

$$\langle l,m|r|l',m'\rangle = \int (Y_{l'}^{m'})^* r (Y_l^m)\, d\Omega$$

حيث

$d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$ عنصر الزاوية المجسمة

(*) ويحدث الاشعاع إذا كانت قيمة عنصر المصفوفة مختلف عن الصفر

ففي المثال السابق (الكرة عليه تعيين $\vec{r}$ بالإحداثيات التالية

$$z = a\cos\theta$$
$$\xi = x + iy = a\sin\theta\, e^{i\varphi}$$
$$\eta = x - iy = a\sin\theta\, e^{-i\varphi}$$

$$x = a\sin\theta\cos\varphi$$
$$y = a\sin\theta\sin\varphi$$
$$z = a\cos\theta$$

وبالتالي نقسم الحركة إلى ثلاثة أقسام

- حركة اهتزازية حسب z
- حركة دورانية موجبة حول z
- حركة دورانية سالبة حول z

وبالتالي نقسم عنصر المصفوفة إلى ثلاثة عناصر:

$$\langle l,m|z|l',m'\rangle = \int (Y_{l'}^{m'})^* \cos\theta\, Y_l^m\, d\Omega$$

$$\langle l,m|\xi|l',m'\rangle = \int (Y_{l'}^{m'})^* \sin\theta\, e^{i\varphi} Y_l^m\, d\Omega \qquad ja=1$$

$$\langle l,m|\eta|l',m'\rangle = \int (Y_{l'}^{m'})^* \sin\theta\, e^{-i\varphi} Y_l^m\, d\Omega$$

ولحساب عناصر هذه المصفوفة نستفيد من العلاقات التكرارية للتوابع الكروية التالية

$$\cos\theta\, Y_l^m = A\, Y_{l+1}^m + B\, Y_{l-1}^m$$

$$\sin\theta\, e^{\pm i\varphi} Y_l^m = A_\pm Y_{l+1}^{m\pm1} + B_\pm Y_{l-1}^{m\pm1}$$

حيث A ، B ثوابت لا تتعلق بـ φ ، θ $A_{\pm1}$ ، $B_\pm$

بالتعويض في العلاقات السابقة نجد (حيث $\int (Y_{l'}^{m'})^* Y_l^m\, d\Omega = \delta_{mm'}\delta_{ll'}$

$$\langle l,m|z|l'm'\rangle = cte.\ \delta_{m,m'}\delta_{l',l\pm1}$$
$$\langle l,m|\xi|l',m'\rangle = cte.\ \delta_{m',m+1}\delta_{l',l\pm1}$$
$$\langle l,m|\eta|l',m'\rangle = cte.\ \delta_{m',m-1}\delta_{l',l\pm1}$$

وهكذا نجد بالنسبة للحركة الاهتزازية على المحور z أن الإشعاع ممكن فقط في الحالة التي لا يتغير فيها العدد الكمي m أي $\Delta m = m - m' = 0$

أما l فيمكن أن يزيد أو ينقص بمقدار الواحد $\Delta l = l - l' = \pm 1$

أما في حالة الدورانية فيكون التغير المسموح للعددين l, m هو

$\Delta m = -1$, $\Delta l = \pm 1$ (الدورانية الموجب)

أما في الدورانية السالب

$\Delta m = +1$ $\Delta l = \pm 1$

وبالتالي التغيرات المسموحة هي

$\Delta m = 0, \pm 1$, $\Delta l = \pm 1$

وهي صحيحة من أجل كل الحركات في الحقل المركزي وبصورة خاصة من أجل ذرة الهيدروجين

ولحساب التواترات الممكنة للإشعاع أو الامتصاص نكتب

$$\omega_{ll'} = 2\pi \nu_{ll'} = \frac{E_l - E_{l'}}{\hbar}$$

حيث $E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2J}$ وبما أن $J = ma^2$ عزم عطالة الجسيم بالنسبة لمركز القوة

فنجد:

$$\omega_{ll'} = \frac{\hbar}{2J}\left[l(l+1) - l'(l'+1)\right]$$

وبتطبيق التغيرات المسموحة نجد

(الانتقال من سوية إلى أخرى أدنى)

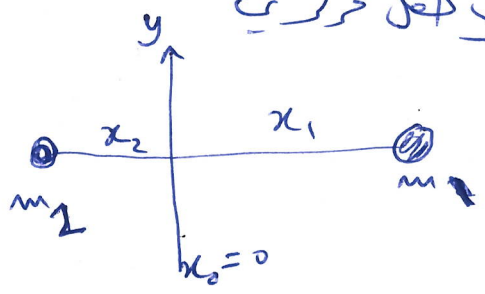
$$\omega_{l,l-1} = \frac{\hbar l}{J}$$

(الانتقال إلى سوية أعلى)

$$\omega_{l,l+1} = -\frac{\hbar(l+1)}{J}$$

طيوف الجزيئات ثنائية الذرة :

عند دراسة مجموعة مادية مؤلفة من ذرتين في شكل مركب تتحول إلى حركة مركز الثقل و نقطة مادية كتلتها الكتلة المختزلة فإذا كان مركز المجموعة هو المركز متكونة له الحداثيات



$$x_1 = \frac{m_2 x}{m_1+m_2} \quad , \quad x_2 = \frac{m_1 x}{m_1+m_2}$$

حيث x هي المسافة بين الجسمين .

وعزم العطالة يعطى بالعلاقة

$$J = m_1 x_1^2 + m_2 x_2^2 = m_1 \frac{m_2^2 x^2}{(m_1+m_2)^2} + m_2 \frac{m_1^2 x^2}{(m_1+m_2)^2} = \mu x^2$$

حيث $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$ هي الكتلة المختزلة للذرتين.

إذا كان البعد بين الذرتين a ثابتاً وكان كمون التأثير المتبادل بينهما ثابتاً أي $V(r) = V(a) = cte$ ولذلك نفرضه صفر بالتبديل في معادلة شرودنجر

$$\nabla_r^2 R(r) + \left[\frac{2mE}{\hbar} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] R(r) = 0$$

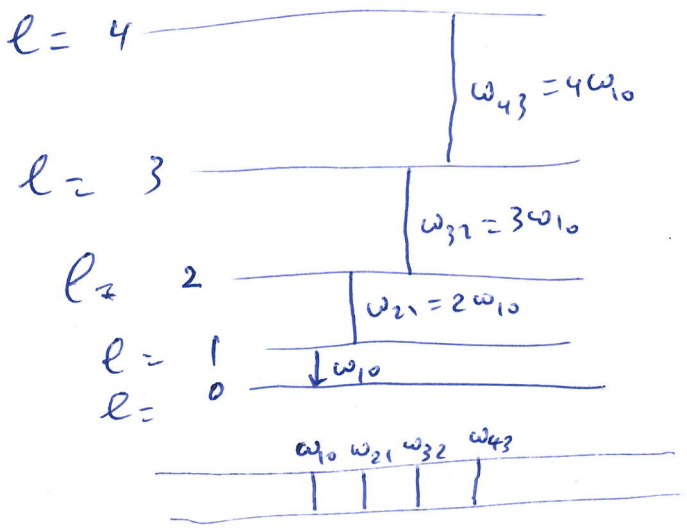
نجد عند دراسة الطيف أنه يمكن الحصول على النتائج السابقة إذا بدلنا بعلاقة عزم العطالة x بـ a وبالتالي نجد بالنسبة للأشعة الناتجة عن الدوران الموجب

$$\omega_{l,l'} = \omega_{l,l-1} = \frac{\hbar l}{J} = \frac{\hbar l}{\mu a^2} = 2Bl$$

حيث

$$B = \frac{\hbar}{2J} = \frac{\hbar}{2\mu a^2}$$

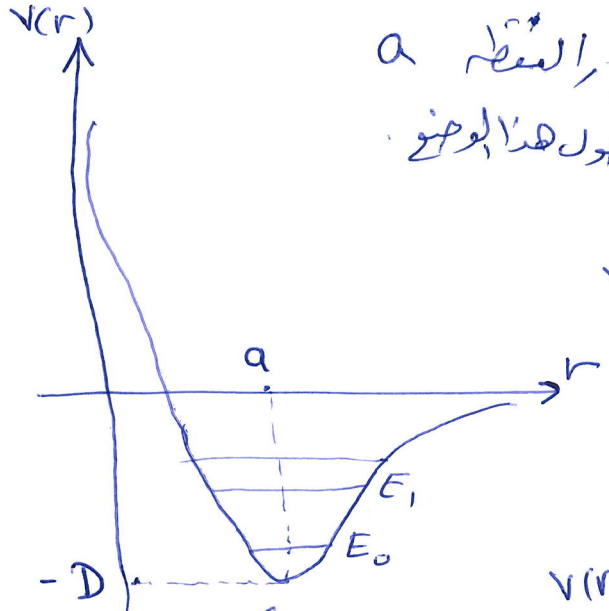
وبالتالي التواتر يتناسب طرداً مع l أما طيف الإشعاع فيتوضع على الشكل التالي حسب قيم l



الطيف الدوراني للجزيئات ثنائية الذرة

إن الخطوط الطيفية تقع على فاصلات متساوية بفعل عن بعض في الطيف لأن الفرق بين تواترين متتاليين ثابت إذ أن

$$|\omega_{l,l+1} - \omega_{l,l-1}| = \left|-\frac{\hbar(l+1)}{J} - \frac{\hbar l}{J}\right| = \left|-\frac{\hbar}{J}\right| = 2B$$ ثابت.



يمكن تمثيل الكمون بيانياً كما في الشكل بجوار النقطة a وضع التوازن باعتبار أن الاهتزاز يتم حول هذا الوضع وبالنشر للكمون

$$V(r) = V(a+x) = V(a) + x\,V'(a) + \frac{x^2}{2!}V''(a) + \cdots$$

نعرف أن $V'(a) = 0$ بسبب البئر بالصورة وأن

$$V(a) = -D$$
$$V''(a) = \mu\omega^2$$

وبالتالي

$$V(r) = -D + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2$$

وكما قيم الطاقة لجسيم كتلته m مرجعة للكمون في معادلة شرودنجر بعد اعتماد الكتلة المختزلة μ عوضاً عن m

$$\nabla_r^2 R + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E - V(r) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\right]R = 0$$

حيث

$$\nabla_r^2 R = \frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} = \frac{1}{r}\frac{d^2(rR)}{dr^2}$$

باختيار تحول جديد نأخذ $u = rR$

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E + D - \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\right]u = 0$$

نفرض $J = \mu a^2$ و $B = \frac{\hbar}{2J}$ حيث $E' = E + D - B\hbar l(l+1)$

وبالتالي يمكن كتابة المعادلة

$$u'' + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E' - \frac{\mu\omega^2 x^2}{2}\right)u = 0$$

وتتطابق معادلة الاهتزاز توافقي وبالتالي فالطاقة E' تأخذ

$$E' = \hbar\omega\left(k + \frac{1}{2}\right) \quad ; \quad k = 0, 1, 2, \ldots$$

أي الطاقة الكلية (الدورانية والاهتزازية)

$$E = -D + B\hbar l(l+1) + \hbar\omega\left(k + \frac{1}{2}\right)$$

يمثل الحد الأول طاقة ارتباط بين الذرتين كونه سالب.
ويمثل الحد الثاني الطاقة الدورانية والحد الثالث الطاقة الاهتزازية.
يتبين من المعادلة أن عدد سويات الطاقة المقطعة محدود لأن الجزيئة تتفكك عندما تتحقق المتراجحة

$$B\hbar l(l+1) + \hbar\omega\left(k + \frac{1}{2}\right) \geq D$$

وعليه نعلل ذلك بأنه زيادة الطاقة الاهتزازية ($k \gg 1$) يقابل زيادة في سعة الاهتزاز مما يسبب انقدام التأثير المتبادل $V(r)$ بينها وبالتالي انقسام الجزيئة

يتحدد موضع الخطوط الطيفية بالطاقة الاشعاعية الناتجة عن الاهتزاز التي كما قلنا التجربة أكبر بكثير من مثيلتها الدورانية ($\lambda_{vib} = 10\mu$, $\lambda_{rot} = 100\mu$) ونعلم أن الاشعاع في حالة الاهتزاز يتم عندما تتغير k بمقدار الواحد وفي حالة الدوران عندما تتغير l زيادة أو نقصاناً بمقدار الواحد فيمكن كتابة الاشعاع الناتج ω'

$$\omega' = [E(k,l) - E(k-1, l\pm1)]/\hbar$$

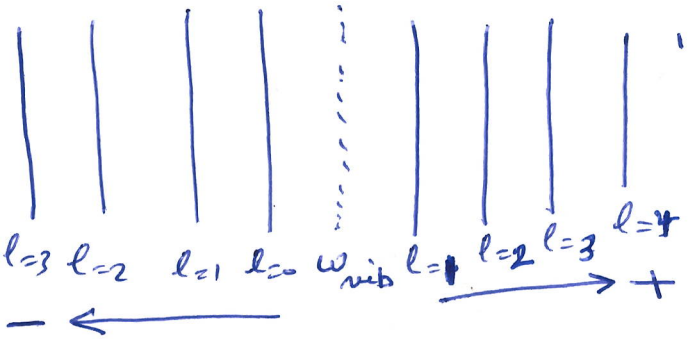
الذي كتب حسب علاقة الطاقة E السابقة بالشكل

حيث $\omega' = \omega + \omega_{l,l'}$ التواتر الناتج عن الدوران ويأخذ القيمتين

$$\omega_{l,l-1} = 2Bl \quad , \quad \omega_{l,l+1} = -2B(l+1)$$

بالتبديل في علاقة ω' نجد فرعي R حيث

$$\omega^- = \omega_{vib} - 2B(l+1) \qquad \omega^+ = \omega_{vib} + 2Bl$$



إن الدراسة التجريبية للطيوف السابقة ذات أهمية كبيرة للكشف عن تركيب الجزيئات فمثلاً بقياس التواتر ω نحسب قيمة B وبالتالي عزم عطالة الجزيئات ومتوسط البعدين ذرتي (مثلاً HCl ، CO).

الذرات الشبيهة بالهيدروجين

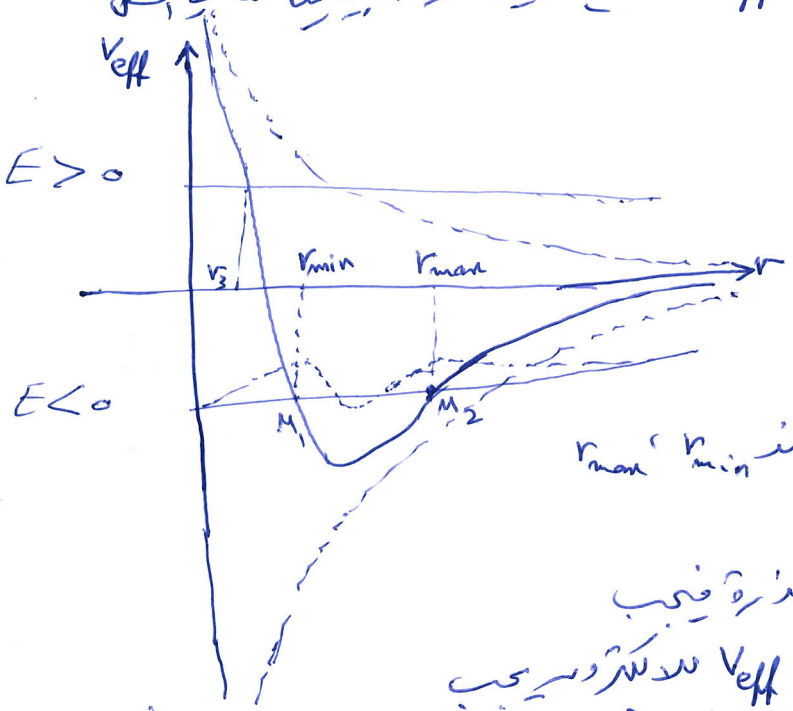
عند دراسة حركة الكترون في حقل نواة كهربائي عندما تحوي ح بروتونا في الحالة العامة ولذلك تشمل هذه الدراسة أو تنطبق على كل الذرات ولكنها لا تتوافق مع التجربة عندما نطبقها على ذرة الهيدروجين ونظائره والذرات التي تحوي عددا قليلا من الالكترونات لا تتنازل لتأثير التبادل بين الالكترونات بعضها مع بعض (يؤخذ تأثير التبادل عند دراسة الحالة استنادا على نظرية الاضطراب) وعلى ذلك سنوجد التوابع الخاصة والقيم الخاصة:

إن كمون الالكترون في مجال نواة شحنتها Ze هو $V = -\frac{Ze^2}{r}$

فإذا وضعنا مركز الاحداثيات في مركز النواة فإن معادلة شرودنغر كما سبق إيجاد التوابع الزاوية $Y_l^m(\theta,\varphi)$ أما التابع القطري فيمكن معرفته بحل المعادلة

$$\nabla_r^2 R(r) + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E + \frac{Ze^2}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}\right] R(r) = 0$$

حيث $V_{eff} = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$ الذي يمكن تمثيله بيانيا كما في الشكل



يتألف الكمون من قسمين أحدهما سالب والآخر موجب وبالتالي من الشكل نلاحظ:

عندما تكون $E<0$ فإن الجسيم يتحرك بين r_{min} و r_{max} وتسمى الحركة محصورة أي أنها تقع ضمن الطاقة الحركية $T = E - V < 0$ وهذا غير ممكن وبالتالي تكون هناك نقطتا انعطاف عند r_{max} و r_{min} وبالتالي الطاقة الحركية معدومة

وبما أن حركة الالكترون محدودة في الذرة فيجب أن تكون طاقته سالبة وعند دراسة V_{eff} للالكترون يجب أن يتحرك بين $r_{min} < r < r_{max}$ أي له حدان أدنى وأعلى فللمعادلة حلين (متزايد ومتناقص) لنبحث عن هذين الحلين عندما $\rho \to 0$ و $\rho \to \infty$

وعندما تكون $E>0$ فإن الجسيم سيتحرك في المجال $r \geq r_3$ حيث تمثل النقطة $r = r_3$ نقطة انعطاف وعندها $E = V$ $\Leftarrow$ $T = 0$ وبالتالي لكي يبقى الالكترون حول النواة يجب أن تكون $E<0$

نكتب معادلة شرودنجر

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\left[-A+\frac{2B}{r}-\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right]R=0$$

حيث

$$A=-\frac{2mE}{\hbar^2}>0 \quad \& \quad B=\frac{mZe^2}{\hbar^2}>0$$

نفرض تحويل جديد $\Leftarrow \rho=2\sqrt{A}\,r$

$$\frac{dR}{dr}=\frac{dR}{d\rho}\cdot\frac{d\rho}{dr}=2\sqrt{A}\,R'$$

$$\frac{d^2R}{dr^2}=\frac{d}{dr}\left(2\sqrt{A}\frac{dR}{d\rho}\right)=4AR''$$

وبالتالي بالتبديل والقسمة على $4A$ نجد

$$R''+\frac{2}{\rho}R'+\left[-\frac{1}{4}+\frac{B}{\rho\sqrt{A}}-\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\right]R=0 \quad (*)$$

$$\frac{d^2(R\rho)}{d\rho^2}+\left[-\frac{1}{4}+\frac{B}{\rho\sqrt{A}}-\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\right]\rho R=0$$

نبحث عن حلين خاصين عندما $r\to\infty$ & $r\to 0$ ($\rho\to\infty$ & $\rho\to 0$)

ثم نبحث الحل العام

$$R=R_\infty R_0 u(\rho)$$

لنجد الحل العام عندما $\rho\to\infty$ بالرغم من أنه الجسيم لا يصل إلى اللانهاية لكن لضرورة أيجاد الحل العام وبالتالي عكس الحال نعوض الحدود لصفرها وبالتالي نضع المعادلة $(*)$

$$R''_\infty-\frac{1}{4}R_\infty=0$$

حلها من الشكل

$$R_\infty=c_1e^{-\frac{\rho}{2}}+c_2e^{\frac{\rho}{2}}$$

يجب أن نكون $c_2=0$ من أجل ضرورة الحل وسنعتبر $c_1=1$

وبالتالي الحل يكون

$$\boxed{R_\infty=e^{-\frac{\rho}{2}}}$$

أما عندما $\rho\to 0$ نضع المعادلة $(*)$

$$R''_0+\frac{2}{\rho}R'_0-\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}R=0$$

نفرض أن الحل $R=\rho^q$ واشتقينا ثم عوضنا بالمعادلة فيكون

$$[q(q-1)+2q-\ell(\ell+1)]\rho^{q-2}=[q(q+1)-\ell(\ell+1)]\rho^{q-2}=0$$

وبالتالي

$$q_1=\ell \quad , \quad q_2=-(\ell+1)$$

أي أن

$$R_0=c_1\rho^{\ell}+c_2\rho^{-(\ell+1)}$$

يجب أن يكون $c_2=0$ للحدود ونضع $c_1=1$ لاعتبار أن R_0 غير منظم حتى الآن.

$$\boxed{R_0=\rho^\ell}$$

وبالتالي الحل العام

$$\rho R=\rho R_\infty R_0 u=e^{-\frac{\rho}{2}}\rho^{\ell+1}u=vu$$

ولنضع التابع المجهول u لنموذج المعادلة الثانية من (A) فنجد بالاشتقاق

$$u'' + 2u'\frac{v'}{v} + \left[\frac{v''}{v} - \frac{1}{4} + \frac{B}{\rho\sqrt{A}} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\right]u = 0$$

والتقسيم على v نجد

وكما لدينا

$$v = \rho^{\ell+1} e^{-\frac{\rho}{2}} \Leftarrow \ln v = -\frac{1}{2}\rho + (\ell+1)\ln\rho$$

بالاشتقاق

$$\frac{v'}{v} = -\frac{1}{2} + \frac{\ell+1}{\rho} \Leftarrow v' = \left[-\frac{1}{2} + \frac{(\ell+1)}{\rho}\right]v$$

$$\Rightarrow v'' = -\frac{\ell+1}{\rho^2}v + \left[-\frac{1}{2} + \frac{(\ell+1)}{\rho}\right]^2 v \Rightarrow \frac{v''}{v} = \frac{1}{4} - \frac{\ell+1}{\rho} + \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}$$

بالتعويض في المعادلة نحصل على

$$\rho u'' + [2(\ell+1) - \rho]u' + \left[\frac{B}{\sqrt{A}} - (\ell+1)\right]u = 0$$

كلما نفرض

$$u = \sum_{\nu=0}^{k} a_\nu \rho^\nu$$ (موجبة بسبب محدودية التابع الموجي)

بالاشتقاق والتبديل

$$\sum_{\nu=0}^{k} \rho^\nu \left\{a_\nu\left(\frac{B}{\sqrt{A}} - \ell - 1 - \nu\right) + a_{\nu+1}[\nu(\nu+1) + 2(\nu+1)(\ell+1)]\right\} = 0$$

يجب أن تكون الأمثال معدومة وبالتحقيق إذا كان

$$a_{\nu+1} = -\frac{\frac{B}{\sqrt{A}} - \ell - 1 - \nu}{[\nu(\nu+1) + 2(\nu+1)(\ell+1)]}a_\nu$$

يجب أن تنقطع السلسلة عند حد معين أي يجب أن يكون $a_{k+1} = 0$ بشرط $a_k \neq 0$

وهذا يجب أن يكون

$$\frac{B}{\sqrt{A}} = -\ell + k + 1 = n$$

حيث n العدد الكمي الرئيسي حيث

$\ell = 0, 1, 2, \cdots$ العدد الكمي المداري

$k = 0, 1, 2, \cdots$ العدد الكمي القطري

$n = 1, 2, 3, \cdots$

وبالتالي

نفرض

~~$k = \sqrt{B/A}$~~

فتكتب العلاقة التكرارية $k = \frac{B}{\sqrt{A}} - \ell - 1$

$$a_\nu(k-\nu) = -a_{\nu+1}[(\nu+1)(\nu+2\ell+2)]$$

فإذا كتبنا $a_k = (-1)^k$ والتعويض لنحسب كل العوامل الثابتة نجد على التوالي

$$u = (-1)^k\left\{\rho^k - \frac{k(k+1)}{1!}\rho^{k-1} + \frac{k(k-1)(k+s)(k+s+1)}{2!}\rho^{k-2} + \cdots\right\}$$

$$= \sum_{j=0}^{k}(-1)^{k+j}\rho^{k-j}\frac{k!(k+s)!}{j!(k-j)!(k+s-j)!} \quad ; \quad s = 2\ell+1$$

تسمى هذه السلسلة بالسلسلة من أجل Laguerre ورمزها Q_k^s

وتكتب بالصيغة $u = \varphi_k^s = e^{\rho} \rho^{-s} \frac{d^k}{d\rho^k} \left(e^{-\rho} \rho^{k+s} \right)$

ونكتب بدلالة العلاقة (*)

$$R_{n\ell}(\rho) = c_{n\ell}\, e^{-\frac{\rho}{2}}\, \rho^{\ell}\, \varphi^{2\ell+1}_{n-\ell-1}(\rho)$$

لدينا $\rho = 2\sqrt{A}\, r$ و $n = \frac{B}{\sqrt{A}}$ $\Leftarrow$ $A = \frac{B^2}{n^2}$ و $B = \frac{mze^2}{\hbar^2}$

نجد $A = \frac{m^2 z^2 e^4}{n^2 \hbar^4}$ $\Leftarrow$ $2\sqrt{A} = \frac{2mze^2}{n\hbar^2}$ وبالتالي

$$\rho = \frac{2mze^2}{n\hbar^2} r = \frac{2z}{na} \quad ; \quad a = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

نصف قطر بور الأول

وبالتالي

$$c_{n\ell} = \left(\frac{z}{na}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{4}{n(n-\ell-1)!(n+\ell)!}}$$

وبالتالي

$$R_{n\ell} = \left(\frac{z}{na}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{4}{\quad}} \left(\frac{2zr}{na}\right)^{\ell} e^{-\frac{zr}{na}} \varphi^{2\ell+1}_{n-\ell-1}\left(\frac{2zr}{na}\right)$$

وكما سبق الإشارة إلى أن طاقة نجد بعد تبسيط A و B بقيمهما الحسوبة

$$\frac{B}{\sqrt{A}} = \frac{\frac{mze^2}{\hbar^2}}{\sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}}} = \frac{mze^2}{\hbar\sqrt{-2mE}} = n \Rightarrow E_n = -\frac{z^2 e^2}{2an^2} = -\frac{Rhz^2}{n^2}$$

حيث $R = \frac{me^4}{2\hbar^3}$ ثابت ريدبرغ

وبالتالي فإن الطاقة تتعلق بالعدد الكمي الرئيسي $n = k + \ell + 1$ ولا تتعلق بـ m, ℓ

في الوقت نفسه $\psi_{n,\ell,m} = R_{n\ell} Y_\ell^m$ تتعلق بكل الأعداد الكمية n, ℓ, m

وهذا يعني أن سويات الطاقة منطبقة ودرجة انطباقها تعرف أن m تتحول من $-\ell$ إلى $+\ell$ و ℓ تتحول من 0 إلى $n-1$

فدرجة الانطباق

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} m = \sum_{0}^{n-1} (2\ell+1) = \frac{1}{2} n \left[1 + 2(n-1) + 1\right] = n^2$$

نلاحظ انقسام السويات ذات الرقم n أي n تحت سويات من $n-1 \to 0$ وإذا أضيفت الذرة بالإضافة إلى ذلك في حقل مغنطيسي فإن الانطباق بالعدد الكمي m سيزول وتنقسم كل من السويات الـ n بقية إلى عدد من تحت السويات مجموعها n وبالتالي فالعدد الكلي لسويات الطاقة المديدة $n \cdot n = n^2$ منفصلة عن بعضها.

مبدأ الانتقاء لطيف اشعاع الذرات الشبيهة بالهيدروجين :

لحساب العناصر المصفوفية من أجل إظهار مبدأ الانتقاء (الإصطفاء)

$$\langle n,\ell,m|\vec{r}|n',\ell',m'\rangle = \int \psi^{*}_{n',\ell',m'}\,\vec{r}\,\psi_{n,\ell,m}\,d\tau$$

$\psi_{n,\ell,m}$ هو التابع الموجي للكترون حول نواة وهو مؤلف من قسمين (زاوي، قطري)

$$\langle n,\ell,m|\vec{r}|n',\ell',m'\rangle = \int d\Omega\, Y^{*m'}_{\ell'}\,\frac{\vec{r}}{r}\,Y^{m}_{\ell}\int_0^{\infty} R_{n'\ell'}\,r^3\,R_{n\ell}\,dr$$

مركبات $\vec{r}$ هي :

$$(r\sin\theta\cos\varphi,\ r\sin\theta\sin\varphi,\ r\cos\theta)$$

بالانتقال إلى الإحداثيات η، نحصل على نفس النتائج في الفصل السابق

للعددين الكمّيين m,ℓ وهي $\Delta m = m-m' = 0,\pm1$ و $\Delta\ell = \ell-\ell' = \pm1$

تنتج العلاقة الأخيرة. حيث $(k+\ell+1=n \Rightarrow n\geq \ell+1)$

$$\langle n,\ell,m|\vec{r}|n',\ell',m'\rangle = cte.\begin{Bmatrix}\delta_{m',m}\\ \delta_{m',m\pm1}\end{Bmatrix}\delta_{\ell',\ell\pm1}\int R_{n',\ell\pm1}\,r^3\,R_{n\ell}\,dr$$

ويصبح هذا التكامل بعد تبديل التابع القطري بقيمته .

$$I = \int_0^{\infty} r^3 R_{n'\ell'}\,R_{n\ell}\,dr = \int_0^{\infty} r^{3+2\ell\pm1}\,e^{-\frac{2r}{a}\left(\frac{1}{n}+\frac{1}{n'}\right)}\,Q_k^{\ell}\left(\frac{2zr}{na}\right)Q_k^{\ell\pm1}\left(\frac{2zr}{na}\right)dr$$

إذ $I\neq0$ من أجل أي قيمة لـ n' لأن I هو عبارة عن جداء كثيري حدود لتابع أسي وبالتالي فعلى مبدأ الانتقاء بالنسبة لـ n غير محدود أي أن n' يمكن أن تأخذ أي قيمة أصغر من n في حالة الاشعاع الذاتي

نفرض جزئياً $(n\ell) = -\frac{E_{n\ell}}{h}$ حيث

$\ell = \{0,1,2,3,4,\dots$
$s,p,d,f,g,\dots$

وبما أن $n\geq\ell+1$ فإن الرموز الممكنة هي

$$1S,\ 2S,\ 2P,\ 3S,\ 3P,\ 3d,\ 4S,\ 4P,\ 4d,\ 4f,\ \dots$$

ونرى أن $2d < 3f < 2f$ غير مسموحة لأنه لا يتحقق الشرط

$n\geq\ell+1$

مكتبة A to Z