الفصل التاسع

ذرة الأيدروجين

The Hydrogen Atom

من الأنسب أن تعالج ذرة الأيدروجين والشبيه بالأيدروجين، مثل He^+، Li^+ مثلاً معاً. حيث أنهم يختلفوا فقط في النواه أى في شحنتها كما أن طاقة الوضع للإلكترون في الشبيه بالأيدروجين قد تناول في الفصل الخامس، حيث يمكن أن تبين هنا على هذا الشكل:-

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad -1$$

حيث (r) مسافة الإلكترون من النواه في أى إتجاه، (z) العدد الذرى، (e) الشحنة الإلكترونية.

معادلة شرودنجر لهذا النظام يمكن أن تأخذ الشكل :-

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi = 0 \qquad -2$$

بوضوح الكتلة المختزلة للنواه والإلكترون يجب أن يستخدم بدلاً من (m)، كتلة الإلكترون. حيث النواه تعتبر كجسيم ضخم، على أى حال، بأنه لا يوجد معنى الفرق بين هاتين الكميتين كما وضح معامل لابلاس إحداثيات الدائرة القطبية الدائرية للمعادلة (2) لتأخذ الشكل:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{1}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2}$$

$$+\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi = 0 \qquad -3$$

كما أن أول الترمين للتعبير لمعامل لابلاس، والترم الأول في المعادلة (1) في الفصل السابع يمكن أن يوجد كما يلى : -

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right) = \frac{1}{r^2}\left(r^2\frac{\partial^2\Psi}{\partial r^2} + 2r\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right) = \frac{\partial^2\Psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\Psi}{\partial r}$$

وطريقة الحل للمعادلة (3) تعتبر مشابهة لذلك المستخدمة فى الدوار المشدود، ولكن فى هذه الحالة (r) تعتبر متغيره ولهذا ψ يجب الإشارة إليها كدالة للثلاث متغيرات (r, θ, φ) ومن المفروض مبدئياً أن المتغيرات يمكن فصلها وأن (ψ) ربما تشير كناتج للثلاث دوال، كل واحدة تكون دالة واحدة فقط للمتغيرات. وقد فرض بسبب ذلك، أن :

$$\psi (r, \theta, \varphi) = R (r). T (\theta). F (\varphi) \qquad -4$$

حيث أن (R) داله فقط لـ (r)، T تكون دالة فقط (θ) و F دالة فقط للحد (φ).
المعادلة (4) يمكن أن تكتب بأكثر بساطة مثلما.

$$\psi = R\,T\,F$$

إستبدل (ψ) فى المعادلة (3) ثم بعد ذلك بالقسمة من خلالها وذلك بالمقدار RTF لتعطى:

$$\frac{1}{r^2 R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{1}{T}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{dT}{d\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{1}{F}\frac{d^2F}{d\varphi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right) = 0$$

بالضرب بالمقدار $(r^2 \sin^2 \theta)$ ثم بالتعديل :

$$\frac{\sin^2\theta}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \frac{\sin\theta}{T}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{dT}{d\theta}\right) + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right) r^2\sin^2\theta = -\frac{1}{F}\frac{d^2F}{d\varphi^2} \qquad -6$$

الجانب الأيمن من المعادلة (6) يحتوى فقط على متغير واحد ثم بعد ذلك المعادلة يجب أن تحتوى لكل القيم r, θ, φ، وكل جانب للمعادلة يعتبر ثابت. ثم بين هذا الثابت بالمقدار (m^2) ويخصص كل جانب للمعادلة (6) لكى تكتب على هذه الصورة :

$$\frac{1}{F}\frac{d^2F}{d\varphi^2} = -m^2 \qquad -7$$

وا

$$\frac{\sin^2\theta}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \frac{\sin\theta}{T}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{dT}{d\theta}\right) + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right) r^2\sin^2\theta = m^2 \qquad -8$$

والمعادلة الأخيرة مازالت تحتوى على إثنين من المتغيرات، ولكن يمكن أن نفصل ذلك بقسمة المعادلة بالحد $\sin^2\theta$ ثم بالتعديل لتعطى العلاقة : -

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)r^2=\frac{m^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{T\sin^2\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{dT}{d\theta}\right) \quad -9$$

كل جانب من المعادلة يحتوى واحد متغير فقط. لأن المعادلة يجب أن يحتوى لكل القيم r , θ، وكل جانب للمعادلة يجب أن يكون ثابت القيمة. مبيناً لهذا الثابت بواسطة (β) لكى تكتب كما يلى : -

$$\frac{m^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{T\sin^2\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{dT}{d\theta}\right)=\beta \quad -10$$

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)r^2=\beta \quad -11$$

ومن هنا من الممكن فصل المتغيرات الثلاث فى المعادلة (3) لتكتب الفصائل الثلاث فى المعادلات (7, 10, 11)، لكل متغير. الإفتراض الأصلى المعبر عنه فى المعادلة (4) تكون إذا كافية والمسألة قد تختزل لحل الثلاث معادلات المنفصلة. هذه المعادلات يمكن أن تكتب على النحو التالى:-

$$\frac{1}{F}\frac{d^2F}{d\varphi^2}=-m^2 \quad -12$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{dT}{d\theta}\right)+\left(\beta-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)T=0 \quad -13$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\left[\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)-\frac{\beta}{r^2}\right]R=0 \quad -14$$

والمعادلات (12) ,(13) , (14) يمكن التعبير عنهم على التوالى بالدوال R, T, F .

المعادلة F : The F equation

المعادلة (F) تعتبر هى نفس المعادلة التى كانت محسوبة فى مسألة الدوار المعادلة (20) فى الفصل الثامن، وكلاهما يكونا، بالطبع، نفس المعادلة للجسيم على الحلقة (المعادلة 6 فى الفصل السابع). والحلول للمعادلة (F) فى سياق هذا الكلام بسبب ذلك هى نفسها بالنسبة لمعادلة F فى الدوار المشدود والمعادلة للجسيم على الحلقة. هذه الحلول

يمكن التعبير عنها فى الدوال المثلثية أو فى الشكل الأسى المعقد. ويمكن أن تعيد من الدراسة القائمة على الجسيم على الحلقة أن الموقع المهم فى العزم الزاوى للجسيم، سيكون حد الأس المعقد الذى يعتبر مناسباً. ولنا أن نرى فيما بعد أن عدد الكم المشتق من المعادلة (F) المصاحبة لتركيبة العزم الزاوى للإلكترون فى ذرة الأيدروجين. ولهذا فمن المناسب بالنسبة للزمن الموجود اللازم، لإيجاد الحل للمعادلة (F) فى جزئية الأس المعقد، فربما يكون الحل هكذا :-

$$F = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \qquad -15$$

حيث

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \qquad -16$$

المعادلة T: The T equation

مرة أخرى تكون المعادلة T هى نفس الشكل مثلما فى المعادلة T والخاصة فى الدوار المشدود (المعادلة 29) فى الفصل الثامن، وكذلك نفس طريقة الحل والشكل. هذه الحلول ستدخل عدد الكم (m)، وعدد الكم الإضافى والتى قد نرمز له بالرمز () فى حالة الحركة الإلكترونية مثلما توازن بالنسبة للطيف الدورانى. فعدد الكم () إذا يكون متعلق للكمية β فىالمعادلة (13) بالعلاقة:

$$\beta = \ell(\ell + 1) \qquad -17$$

والعدد المسموح به للحد(ℓ) يعطى بالعلاقة :

$$\ell = 0, 1, 2, 3 \qquad -18$$

وكذلك يوجد علاوة على ذلك قيد أن :-

$$|m| \leq l \qquad -19$$

المعادلة R — The R equation:

من حل المعادلة(R) سوف يتولد لدينا عدد كم آخر (n)، حيث يأخذ العلاقة مع عدد الكم (). ولكن القول أن المعادلة (R)- المعادلة (14) تحتوى الكميات β والتى تعطى بالمعادلة (17). عدد الكم () والذى سوف يدخل فى الحل للمعادلة (R). وحل المعادلة (R)

عبارة عن دالـة والـتى تعرف بمتعدد الحدود للاجوير Laguerre polynimial واعتبر هذه الدالة التى سوف نشرح العلاقة بين عدد الكم (n) ,(ℓ).

ومتعدد الحدود للاجوير (k) فى المتغير (k) يمكن الإشارة إليه مثل $L_{(k)}$ (q) ونحصل عليها بتفاضل التعبير $q^k e^{-q}$، حيث (k) الزمن، ثم بضرب الناتج بالمقدار e^2 إذاً :-

$$L_{K(q)} = e^{q} \cdot \frac{d^K (q^K e^{-q})}{dq^K} \qquad -20$$

فمثلما نحصل على متعدد الحدود للاجوير المرافق بواسطة تفاضل المقابل لمضروب متعدد الحدود للاجوير (s). بينما متعدد الحدود للاجوير المرافق بواسطة L_R^S (q) إذاً :-

$$L_R^S (q) = \frac{d^S L_K (q)}{dq^S} \qquad -21$$

من المناقشة السابقة سوف نقرر أن كلا من (k) , (s) مطلوبين ليكونا عدد صحيح موجب بعد ذلك كل منهما يبين عدد عمليات التفاضل. والعدد (k) ربما يأخذ صفر عندما L_0 (q)=1. فمن المعادلة (20) فإننا نرى أن أعلى أس للرمز (q) فى متعدد الحدود L_K(q) هو q^K. وبتفاضل L_Kq، (s) لعدد من المرات تختزل أعلى أس للحد q إلى q^{K-S} ولهذا فإن لو S>K، فسوف يتلاشى متعدد الحدود L_K^S (q). والقيمة (s) يجب أن تكون أقل من أو تساوى (k)، ولهذا التقيد على القيمة (k) ، (s) يجب أن تكون :

$$k = 0, 1, 2, 3 \qquad -22$$

$$S \leq k \qquad -23$$

فى الحل للمعادلة (R) المصاحب لمتعدد الحدود للاجوير Laguerre يأخذ الشكل:

$$L_{n+1}^{2\ell+1} \left(\frac{2zr}{n a_0}\right)$$

حيث (a_0) تعطى بواسطة

$$a_0 = \frac{(4\pi\varepsilon_0)h^2}{4\pi^2 me^2}$$

وفى الحقيقة يكون مساويا لنصف قطر ذرة بوهر.

ثم بعد ذلك $(2\ell+1)$ تقابل للرمز (s) فى المعادلة (21) ، (n+1) تقابل الحد (k) وهو فى المعادلة (23) شريطة العلاقة بين (ℓ, n) على النحو التالى :

$$(2\ell + 1) \leq n + 1$$

$$\text{or} \qquad \ell \leq (n - 1) \qquad - 24$$

ثم اقل قيمة من حيث أن (ℓ) يمكن تأخذها هى صفر، ولنتبع من المعادلة (24) أن أقل قيمة للمقدار (n) يكون الوحدة، ولهذا فالقيمة المسموح بها للحد (n) تعطى بالعلاقة :

$$n = 1, 2, 3, 4, \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad - 25$$

The energy levels   مستويات الطاقة :

فى المعادلات الثلاث السابقة لكل من F , T, R. مجموع الطاقة الكلية (E) يظهر فى المعادلة (R) (14). عدد الكم (n) والذى يظهر فى متعدد الحدود للاجوير المصاحب associated Laguerre polynomials حيث يكون الحل للمعادلة (R) المتعلق للطاقة الكلية E. المعادلة R الكلية ترينا أن مصاحب متعدد الحدود للاجوير تكون الحل شريطة أن:-

$$n^2 = -\frac{2\pi^2 Z^2 me^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 h^2 E}$$

ومن هذا

$$E = -\frac{2n^2 Z^2 e^4 m}{(4\pi\varepsilon_0)^2 n^2 h^2} \qquad - 26$$

الطاقة لذرة الأيدروجين تكون إذا مكمه ويعتمد على عدد الكم (n) والذى يعرف بعدد الكم الأساسى. وأعداد الكم الأخرى (m,ℓ) اللذان يعرفان بعدد الكم الثانوى، عدد الكم المغناطيسى Principal quantum, Magnetic quantum number, Azimuthal quantum على التوالى. القيم الممكنة لكل أعداد الكم الثلاثة، يمكن تلخيصها كما يلى :-

$$n = 1, 2, 3, 4, \ldots\ldots\ldots \qquad - 27$$

$$\ell = 0, 1, 2, 3, \ldots\ldots, (m - 1) \qquad - 28$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots\ldots\ldots \pm \ell \qquad - 29$$

وخصائص الحالة المستقلة للذرة تتطلب خصائص القيم لكل أعداد الكم الثلاثة. والطاقة للذرة، على أى حال، والتى تعطى بواسطة المعادلة (26) تعتمد فقط على القيمة (n) ولكن مع نفس القيمة للحد (n)، تصبح إذاً متولدة :-

لأجل قيمة محددة (n)، المعادلة (28) ترينا أنه يوجد للحد (n) قيم مختلفة ممكنة للحد (ℓ) والمعادلة (29) ترينا أنه يوجد (2ℓ+1) قيم مختلفة للحد (m). والمجموع الكلى للحالات بنفس الطاقة إذاً تعطى بالعلاقة :

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 1 + 3 + 5 \ldots + (2n - 1) = \frac{(1 + 2n - 1)n}{2} = n^2 \qquad -30$$

إذاً يوجد (n^2) – تلاشى مضاعف لذرة الأيدروجين.

فمن المهم لتقدير أن هذا التلاشى الناتج من الحقيقة أن طاقة الوضع للإلكترون سوف يعطى بواسطة التفاعل الداخلى الكولومبى Colombic interaction للإلكترون الأحادى مع النواه كما هو محدد المعادلة (1). وفى الذرة عديدة الإلكترون حيث يوجد تفاعل بين الإلكترونات بالإضافة إلى التفاعل بين النواه – الإلكترون، فالطاقة للذرة إذاً سوف تعتمد على كل من (n)، (ℓ). وفى هذه الحالة توجد قيم مختلفة للحد (ℓ) سوف تؤدى إلى طاقات مختلفة. عدد الكم المغناطيسى (m) يمكن، على أى حال، مازال يأخذ (2ℓ+1) قيم مختلفة للقيمة المعطاه للحد (ℓ) ولهذا على نحو تحت هذه الظروف سوف يوجد (2ℓ+1) تلاشى مضاعف. فى وجود فقط للمجال المغناطيسى لأن هذا التلاشى المتبقى سيزال، وحالات بقيم مختلفة للحد (m) تأخذ قيم مختلفة.

ولنا أن نبين أن تأثير المجال الكهربى يعتبر مختلف بسيط. ففى المجال المغناطيسى فإن طاقة الذره تعتمد على قيم الحد (m) ، ولكن فى المجال الكهربى يعتمد على النموذج للحد (m) للحالات m=+1 ، m=1 ، كمثال سيستمر التلاشى.

<u>The angular momentum of the electron</u> <u>العزم الزاوى للإلكترون</u>

فى الفصل السابق، لقد رأينا أن عدد الكم الأساسى principle quantum number يحدد الطاقة لذرة الأيدروجين المعزولة، وأن عدد الكم الثانوى azimuthal quantum number سوف تعطى بعض الإسهامات لإيجاد الطاقة للذرات عديدة الإلكترونات. وعدد الكم

الثانوى يكون علاوة على ذلك مصاحب مع العزم الزاوى للإلكترون كما أن أيضاً تكون عدد الكم المغناطيسى.

وقبل إعتبار العزم الزاوى لنظام الكم الميكانيكى مثل ذرة الأيدروجين التى سوف تستخدم لإعتبار العزم الزاوى التقليدى. والعزم الزاوى للجسيم حول نقطة سوف يعين مثلما العزم الخطى مضروباً بالمسافة العمودية للنقطة من الخط من عند نقطة تحرك الجسيم. ولنفترض أن جسيم له كتله (m) يرتحل فى دائرة ذات نصف قطر (r) فى المستوى (xy)، والمركز للدائرة تعتبر أصل محاور النظام.

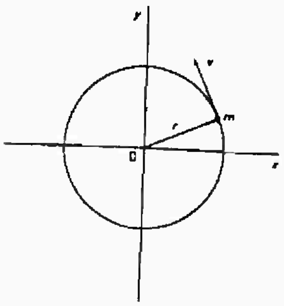

Fig. (1): Angular momentum

هذا الوضع قد يمثل فى الشكل (1). فلو السرعة الخطية للجسيم هى (v)، وعليه فإن العزم الخطى سوف يكون هو (mv). والإتجاه المستمر للإرتحال عبارة أيضاً عن مماس الدائرة، والأصل يكون مساوياً لنصف القطر للدائرة (r).والقيمة للعزم الزاوى لهذا الجسيم تكون إذاً (mvr) والإتجاه المعاكس (عكس إتجاه عقرب الساعة) حول الأصل ستؤخذ بالموجب ولهذا فإن السرعة للجسيم ستمثل فى الشكل (1)، بقيمة موجبه ومن هنا العزم الزاوى سوف يكون موجب.

والعزم الزاوى حول نقطة الأصل، فربما تمثل بالمتجه العمودى على مستوى الحركة من خلال الأصل. قانون حركة اليد اليمنى للف ستطبق لهذا التمثيل، لهذا الوضع المبين فى الشكل (1). فا المتجه العزم الزاوى سوف يقذف عالياً من السطح للمخطط على طول المحور (z). ولو أن الجسيم يكون العكس (من عقارب الساعة) فيكون الإتجاه أسفل المستوى وتكون بقيمة سالبة. هذا القصور كما هو مبين فى الشكل (2).

والعزم الزاوى المبين فى الشكلين (2, 1) يمكن الإشارة إليه بالرمز (L_z) حيث (z) تعرف بتركيبة العزم الزاوى. فى هذا المثال المحدد. مكون (z)، فى الحقيقة، مساوية لمجموع العزم الزاوى ، لأن الجسيم قد يفترض للحركة فقط فى المستوى xy.

فالحـــركة فـــى مســـتوى (xy) والتى ليست من الضرورى دائرية، المكون (z) للعزم الزاوى يمكـــن التعبـــير بشـــقوق كمـــية التحرك الخطية للجزىء الموازىً للمحور y,x. هذه النقطة قد تفهم بواسطة الشكل (3).

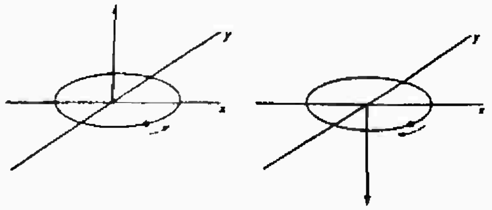

Fig. (2): Vector representation of angular momentum

السرعة (v) لحركة الجسيم فى المستوى (xy) يمكن تحليله إلى المكون (v_y) موازياً للمحور (y)، المكون (v_x) موازياً للمحور (x).والعزم الخطى لهذين المتجهين سيأخذان القيم (mv_y)، (mv_x) والتى سوف نرمز لها بالرمز P_x , P_y على التوالى : -

والعزم الزاوى حول نقطة الأصل الناشئة عن P_y سنحصل عليها بضرب (P_y) بالمسافة العمودية من الأصل إلى خط السرعة (v_y) المكون، والتى يمكن أن نراها من الشكل (3) أن هذه المسافة تكون مساوية للمحور (x) للجسيم. مثلما (v_y) عبارة عن الإتجاه المعاكس لعقرب الساعة حول نقطة الأصل، فناتج العزم الزاوى يكون موجب ويكون مساوياً للحد (xP_y). والعزم الزاوى حول نقطة الأصل الناشىء عن P_x نحصل عليه بالمثل ونفس الطريقة كما فى (v_x) لإتجاه عقرب الساعة. ويكون الناتج بالسالب كما يلى $-yP_x$. والمجموع الكلى للعزم مساوياً لمجموع العزمين لفرعى التحرك المحسوبة بعالية ومن هنا :-

$$L_z = xP_y - yP_x \qquad -31$$

ولو أن الجسيم يتحرك فى الثلاث محاور غير المستوى (xy) فقط، سوف يوجد مكونين للعزم الزاوى على المحدد (x) والمحور y ، وسوف يعطيان بالعلاقات الآتية :-

$$L_x = yP_z - zP_y \qquad -32$$

$$L_y = zP_x - xP_z \qquad -33$$

ومجموع العزم الكلى (L) يعتبر متعلق للمحاور (z, y, x) بالعلاقة :

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \qquad -34$$

ولإيجاد العزم الزاوى للكم الميكانيكى للنظام، دالة الموجه يمكن أن تعمل على معامل العزم الزاوى المناسب. ويجب أن نتذكر أن معامل الكم الميكانيكى يبنى بكتابة فيما بعد التعبير

الكلاسيكى (التقليدى) لأجل الشق المهم الملاحظ لمجاور العزم الزاوى (كمية التحرك)، ثم بعد ذلك نستبدل كل أجزاء العزم بواسطة معامل العزم الزاوى وهو $(h/2\pi i)\ (\partial/\partial q)$. ولنفترض أن (z) مكون للعزم الزاوى، فالتعبير التقليدى فى الشقوق للمحاور والعزم سيعطى بالمعادلة (31). لبناء المكون (z) لمعامل العزم الزاوى، نرمز بالرمز (ℓ_z) فالشقين $(P_x\ ,\ P_y)$ فى المعادلة (31) سوف يستبدلان من معامل العزم عندما :-

$$\ell_z = \frac{h}{2\pi i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \qquad -35$$

فالمعامل بالنسبة (x, y) للعزم الزاوى ℓ_x, ℓ_y على الترتيب أيضاً بالمثل بواسطة:-

$$\ell_y = \frac{h}{2\pi i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right) \qquad -36$$

$$\ell_x = \frac{h}{2\pi i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \qquad -37$$

علاوة على ذلك المعامل لمربع مجموع العزم الكلى ℓ^2، يمكن التعبير فى معاملات المكونات

$$\ell^2 = \ell^2_x + \ell^2_y + \ell^2_z \qquad -38$$

للعمل على دالة الموجة لذرة الأيدروجين، فالعمل يجب أن يحول إلى محاور قطبية دائرية وبالنسبة ℓ_z , ℓ^2 فالناتج هو : -

$$\ell^2_z = \frac{h}{2\pi i}\ \frac{\partial}{\partial\varphi} \qquad -39$$

$$\ell^2 = -\frac{h^2}{4\pi^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \qquad -40$$

والمعادلة (39) عبارة عن معامل وتستخدم لحساب العزم للجسيم على الحلقة فى الفصل الرابع، لأن الجسيم يتحرك فقط فى السطح xy. متذكرين أن (ψ) تعين بالمعادلة (5) كناتج للمعادلات F, T, R.

$$\psi = R\,T\,F$$

والعمل لـــ ℓ^2 على ψ التى ربما تمثل : -

$$\ell^2\psi = \text{equation (40) x RTF}$$

or $$\ell^2\psi = -\frac{h^2}{4\pi^2}\left[\frac{RF}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{dT}{d\theta}\right) + \frac{RT}{\sin^2\theta}\frac{d^2F}{d\varphi^2}\right] \qquad -41$$

ومـن المعادلـة T، المعادلـة (13) والمعادلـة (17)، فالشـق الأول فـى القـوس فـى المعادلة (41) ستعطى بالعلاقة

$$\frac{RF}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{dT}{d\theta}\right) = -RF\left(\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)T \qquad -42$$

فمن المعادلة (F) المعادلة (12)، الشق الثانى فى القوس فى المعادلة (41) ستعطى بالمعادلة:

$$\frac{RT}{\sin^2\theta}\frac{d^2F}{d\varphi^2} = -\frac{RTF\,m^2}{\sin^2\theta} \qquad -43$$

بالإستبدال من المعادلات 42, 45 إلى المعادلة 41: -

$$\ell^2\psi = -\frac{h^2}{4\pi^2}\left[RTF\left(-\ell(\ell+1) + \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right) - \frac{RTF\,m^2}{\sin^2\theta}\right]$$

$$= \frac{h^2}{4\pi^2}\,\ell(\ell+1)\,RTF$$

or

$$\ell^2\psi = \frac{h^2}{4\pi^2}\,\ell(\ell+1)\,\psi$$

فالنـاتج للعمليـة تعطى عدد حقيقـى مضروب بدالـة الموجـه الأصلية، ولهذا فالعدد الحقيقى يكون مساويا لمربع مجموع العزم الزاوى، ثم : -

$$L^2 = \frac{h^2}{4\pi^2}\,\ell(\ell+1)$$

or

$$L = \sqrt{\ell(\ell+1)}\,\frac{h}{4\pi} \qquad -44$$

مـن هـذه نـرى أن عدد الكم الثانـوى تعيـن مجموع العزم الزاوى مضروبا بالحد ($h/2\pi$).

العمل للحد (ℓ_z) على ψ يمكن التمثيل بواسطة :-

$$\ell_z\,\psi = \frac{h}{4\pi i}\cdot\frac{\partial}{\partial\varphi}(RTF)$$

or

$$\ell_z \psi = \frac{h}{2\pi i} \cdot RT \frac{dF}{d\varphi} \qquad -45$$

الدالة (F) سنعطى بالمعادلة (15) مثلما :-

$$F = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

ولهذا فالمعادلة (45) تصبح : -

$$\ell_z \psi = \frac{h}{2\pi i} RT \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{d}{d\varphi} (e^{im\varphi})$$

$$= \frac{h}{2\pi i} RT \frac{im}{\sqrt{(2\pi)}} (e^{im\varphi})$$

$$= \frac{mh}{2\pi} RTF$$

or $$\ell_z \psi = \frac{mh}{2\pi} \psi$$

مرة أخرى فالعملية تملك إنتاج عدد حقيقى مضروبة بدالة الموجه الأصلية ولهذا.

$$\ell_z = m \frac{h}{2\pi} \qquad -46$$

من هذا نرى أن عدد الكم المغناطيسى يعين المكون (z) للعزم الزاوى فى التكامل المضروب للمقدار $h/_{2\pi}$.

فلو ℓ_y, ℓ_x تعمل على دالة الموجه، فالناتج سيكون ليس بعدد حقيقى مضروبا بدالة الموجه الأصلية ولهذا ℓ_y, ℓ_x ليست كمياتها واضحة.

لأجل قيمة محددة للحد (ℓ)، أعلى قيمة للحد (m)، سوف يعين بواسطة $m=\ell$، ولهذا فإن أعلى قيمة للحد ℓ_z هو ($th/_{2\pi}$). هذا قد يكون أقل من ($h/_{2\pi}$) $\sqrt{\ell[(\ell+1)]}$، ولهذا المكون (z) للعزم الزاوى يجب أن يكون أقل من مجموع العزم الزاوى. هذا التتابع لمبدأ عدم التأكد (uncertainty-principle). فلو L_z تكون مساوية لمجموع القيمة للحد L، بعد ذلك كل من L_y, L_x سوف تأخذ قيمة صفر. فى هذه الحالة كلاً من المقدار للعزم الزاوى والإتجاه

للمحاور حول الحركة التى تحدث ستكون معلومة التحديد. علاوة على ذلك، فلو كانت L_z مساوية للحد (L). سوف يحصر للحركة فى سطح (xy)، ولهذا سوف يكون مدارة عباره عن مسطح. فمثلما L_z يجب أن تكون أقل من (L). المدار السطحى لا يسمح أو لا يجيز فى وصف ميكانيكا الكم لذرة الأيدروجين.

طريقة أخرى تشرح هذه الحقيقة، لنعتبر أن العزم الخطى يكون بصفر فى إتجاه (z)، P_z للجزىء المحدد للمسطح (xy). بالإضافة، القيمة للمحور z والخاصة بالجزىء يجب أيضاً أن تكون بصفر. الشك فى المحور z هو (Δz) أو عدم التأكد فى المحور (z) هو (Δz)، وعدم التأكد فى العزم الخطى فى المحور (z) هو (ΔP)، أيضاً كلاهما بصفر: ومن ثم، حاصل ضرب $\Delta z\ .\Delta P_z=0$ حيث يعتبر هذا هو مبدأ عدم التأكد.

فى المعادلتين (44)، (46)، لربما نفهم أنه ليس فقط يكون مجموع العزم الزاوى محدود للقيم المعينة بواسطة المعادلات السابقة الذكر، ولكن التوجيه سيخصص للأخذ فى إعتبار محدد. المحور (z) يجب أن يكون صحيح مضروباً فى المقدار $(h/_{2\pi})$.

هذا التوجيه المحدود فى بعض الأحيان يعرف بالفترة المكمه. مثل هذا يمكن تفسيره، بمثال بالمرجع للوضع حيث $1=$. لمثل هذا المثال

$$L = \sqrt{2}\ \frac{h}{2\pi}$$

وا $$L_z = \frac{h}{2\pi}\ , 0\ ,\ - \frac{h}{2\pi}$$

بعد ذلك $$m = +1, 0, -1 \ \text{for}$$

وطول مجموع متجه العزم الزاوى سيكون إذاً مساوياً للحد $\sqrt{2}\ (h/_{2\pi})$ فبالنسبة $L_z=0$، المتجه L يجب وقوعه فى السطح المخروطى (Conical surface)، والنقطة لأعلى فى الإتجاه الموجب، وأما بالنسبة $(L_z=-h/_{2\pi})$. حيث المتجه (L) يجب أن يقع فى السطح المخروطى. والنقطة لأسفل فى الإتجاه (z) السالب، هذا يمكن شرحه فى الشكل (4a) بتمثيل الثلاث محاور، وفى الشكل (4b) حيث الأشكال الممثلة قد رسمت فى محورين فقط لنرى كيف للأطوال المتجهة $(L,\ \ L_z)$ تعين الزاوية للقمع فى حالة وقوع المتجه (L). والمتجه (L) يجب أن يكون حر للحركة فى السطح المخروطى، لأن لو أن إتجاهه كان ثابتاً فيكون المضمون هو أن الإلكترون يتحرك فى مدار مسطح.

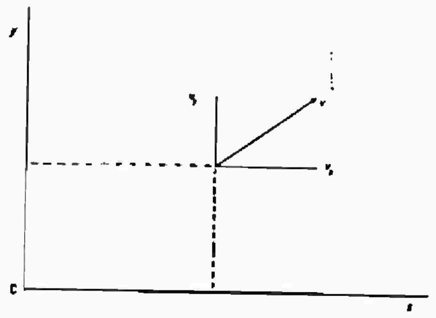

Fig. (3): Angular momentum in terms of linear momentum

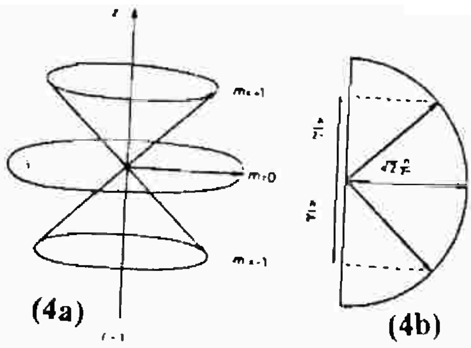

Fig. (4): Surface quantitzation

ومن الواجب ان نلاحظ بمرور هذا، فالإختيار للمحور (z) مثلما المحور المكم الذى يعتبر محدد تماما واساسا من الطريق المحدد لتلك المحاور القطبية الدائرية، والتى تكون متعلقة بالمحاور الكارتيزيانية Cartesian coordinate.

الدالة الموجية للأيدورجين : The hydrogen wave function

الدالة الموجية الكلية ψ (r, θ, φ) عبارة عن ناتج لكل من الدوال (R,T, and F) كما هو مبين بالمعادلة (4). وتعتمد الدالة الموجية الكلية على كل أعداد الكم الثلاثة، الدالة (R) تعتمد على (n, ℓ)، وتعتمد الدالة (T) على (ℓ, m)، وكذلك الدالة (F) تعتمد على (m). هذا العرض ما يتكرر كثيرا إختصار بواسطة:

$$\psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\varphi) = R_{n,\ell}(r)\,.\,T_{\ell,m}(\theta).\,F_{m}(\varphi) \qquad -47$$

الدالة ايجن لذرة الأيدروجين تعرف بالمدارات، وتسمى طبقاً لقيم (n, ℓ). القيمة العددية (n) تكون تابعة بواسطة الرموز المبينة القيمة للزمر (ℓ) طبقاً لما يلى:

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

S p d f d

ومن ثم من المفروض تعيين القيمة (m) ربما تنجز هذه بواسطة إضافة دليل إلى تدوين المدار. مثال : المدار، حيث n=1، ℓ=1، m=-1، ربما تدون بالشكل 2_{p-1}. إضافة،

دالة الموجه ربما تحدد بواسطة قيم لكل من (n, ℓ) في الأقواس. إذا الدالة الموجية للمدار 1s قد تكتب $\psi(1, 0)$ وبالنسبة للمدار $(3\ d)$, $\psi(3, 2)$.

والمغزى للمدارات الايدروجينية غالبا اعتبارها بواسطة اخذ الدالة النصف قطرية على انفصال، R، ودالة العزم TF. الدالة الزاوية قد تمثل بواسطة الرمز الوحيد (Y)، ولهذا.

$$T_{\ell, m}(\theta).\ F_m(\varphi) = Y_{\ell, m}(\ell, \varphi)$$

و $$\psi_{n, \ell, m}(r, \theta, \varphi) = R_{n, \ell}(r).\ Y(\theta, \varphi) \qquad -48$$

The radial function — دالة النصف قطرية

فمن الواجب ان نؤكد مرة أخرى ان الدوال النصف قطرية نفسها لا تاخذ اهمية فيزيائية. الكمية RR° يمكن، على أى حال، إستخدامها لحساب احتمالية وجود الالكترون في مكان محدد، في اى اتجاه، من النواه. بعد ذلك الدوال النصف قطرية لا تحتوى على اعداد معقدة مثل ما هو نفس في R^2، والقيمة المهمة هى R^2dV وهى التى تكون فيه الاحتمالية لوجود الالكترون في الحجم (dV) في أى اتجاه من النواه. لأنه من القول. هذه الاحتمالية هى لايجاد الالكترون داخل الغلاف الكروى للحجم (dV) مع النواه عند مركز الغلاف.

الحجم للغلاف الكروى له نصف قطر (r) وسمك (dr) هو $4\pi r^2dr$ ولهذا فإن الاحتمالية لايجاد الالكترون بين (r) و $(r\ +dr)$ من النواه هو $4\pi r^2R^2dr$. وعادة هذه الاحتمالية تمثل وذلك برسم $4\pi^2r^2R^2$ مقابل (r) والتى تعطى رفعه الى التوزيعات المحتملة النصف قطرية الشائعة.

The angular function — الدالة الزاويــة

جزء الزاويــة لدالـة الموجه تعتبر مهمــة لتكوين الرباط الكيميائى والتى تعتمد على التداخل المناسب للمدارات للذرات الإنفرادية المكونة للرباط. ويدخل التداخل فى دالة الموجه الكلية، ψ . ولكن من غير المناسب حدوث التداخل سوف يعتمد على الشكل للمدارات والتى تعتبر محكومة بواسطة الدالة الزاوية، والتى في بعض الأحيان معلومة مثل التوافقية

الكـرية. فبالنسـبة للمـدارات (s) حيـث 0= فالدالـة الـزاوية تكـون $Y_{0,0}$ وسـوف تعطـى بواسطة:-

$$Y_{0,0} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \qquad -49$$

هذه الدالة تعتبر دائرية متماثلة : -

وبالنسبة للمدارات 1= ، $m = \pm 0, \pm 1$، إذا يوجد ثلاث دوال زاوية تقابل الثلاث قيم للحد (m). وهـى : -

$$Y_{1,0} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta \qquad -50$$

$$Y_{1,+1} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{(2\pi)}} \sin\theta \,.\, e^{i\varphi} \qquad -51$$

$$Y_{1,-1} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{(2\pi)}} \sin\theta \,.\, e^{-i\varphi} \qquad -52$$

فمثلما $Y_{1,0}$ تكون دالـة حقيقيـة فإنـه يمكن رسمها وتمثيلها بواسطة المخطط ويمكن لهذه أن تتم في أكثر من طريقـة. طريقة واحد كمثال، سوف نرسم دالـة جيب التمام الزاوية (جتا) مع الإحداثيات المحاور السينية (x). الممثلة في $Y_{1,0}$، والمحور السينى الممثل للحد (θ). هذه الطريقة ستكون ببساطة ستولد منحنى عادى لجيب التمام بين θ=0، θ=2π. والسعة للمنحنى تصبح $(\sqrt{3})/2(\sqrt{\pi})$.

وأكثر الطرق المستخدمة الممثلة للدالة الزاوية هى بواسطة الرسم القطبى كما هو مبين في الشكل (5). فبالنسبة لقيمة محددة للحد (θ) فطول الخط $(\sqrt{3})/2(\sqrt{\pi}) \cos\theta$ سترسم من الأصل، ولهذا ستعمل زاوية θ مع المحور (z). مثلما $Y_{1,0}$ تكون مستقلة عن ψ. هذا الخط ربما يأخذ أى إتجاه مع الإحتفاظ للمحور السينى، وهـى تتولد دائرة، مستوى الدائرة تصبح موازيـة للمستوى (xy). بتغيير (θ) من (0) إلـى (2π) سوف تولد أسطح لكرتين مع مركز لهما يقع على المحور (z). كما هو مبين في الشكل (5) فمن المهم أن نحقق أن هذا الرسم لا يأخذ مفهوم فيزيائى. هذا فحسب طريقة تبين الدالة الموجية $Y_{1,0}$ بالرسم التخطيطى.

على الرغم هذه الرسومات للدوال الزاوية تعتبر كلها مصادفة شائعة يمكن كلها غير مفهومة، لو أنها غير مهم تصحيحها. وهذه الصعوبة ربما التغلب عليها بواسطة طريقة بسيطة أو غير مركبة من التمثيل.

فمن منظر تكوين الرابط الكيميائى. فالإعتبار المهم هو مدى تداخل مدارين ذريين لذرتين والتى ترتبط معاً.

فلو $Y_{1,0}$ إتخذت، فالمعادلة 50، تبين أنها تأخذ قيمة عظمى عندما جتا θ تكون عظمى، بمعنى، عندما $\theta=0$. بالرجوع إلى المعادلة (1) في الفصل السابع، التى تشرح العلاقة بين المحاور الكارتيزية والإحداثيات القطبية، وتبين أن الإتجاه المقابل للزاوية $\theta=0$ تقع على طول المحور (z). الدالة $Y_{1,0}$ فربما يمكن تمثيلها بواسطة سهم مرسوم على طول المحور (z)، مثلما هو في الشكل (6). ومن المهم أن نلاحظ أن القيم الكلية للدالة تكون موجبه فوق السطح (xy) وبقيمة سالبة أسفل السطح المذكور.

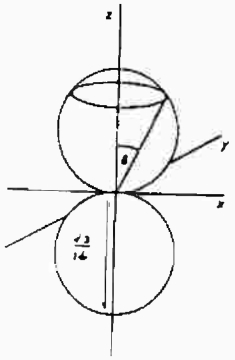

Fig. (5): Polar diagram of the $Y_{1,0}$ function

هذه العلاقة ناتجة من القيم لجتا الزاوية في هذه المناطق وهذه غير متناسقة تكون مهمة في إيجاد القيم للمدارات الحادثة أعلى في الرابط الكيميائى.

الدول $Y_{1,+1}$ ، $Y_{1,-1}$ لا تستطيع تمثيلها بواسطة التخطيط، لأنهما معقدة بعض الشىء وتحتوى جزء تخيلى. والجزء التخيلى ناتج عن معادلة (F) والتى درست سابقاً في الفصل السابع والخاصة بالجسيم على الحلقة. ولقد لاحظنا سابقاً في نهاية هذا الفصل أنها تكون صفة لتلاشى دوال الموجه وأن أى تركيبة خطيه للأطراف للمجموعة المتلاشية التى تعتبر أيضاً دالة إيجن (دالة ذاتية) لنفس الطاقة مثلما دالة الموجه الأصلية.

فمثلما تكون متلاشية، التركيبية الخطية لهما سوف يكونان دالة إيجن، وهذه التركيبة الخطية ستتكون تماماً مثلما كان في المعادلة (21)، (23) في الفصل السابع المتولدة في الفصل السابع إذاً.

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_{1,+1}+Y_{1,-1}\right)=\frac{1}{\sqrt{2}}\ \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{(2\pi)}}\ \sin\theta\left(e^{i\varphi}+e^{-i\varphi}\right)$$

$$=\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{(2\pi)}}\ \sin\theta\cos\varphi \qquad -53$$

وا

$$\frac{1}{i\sqrt{2}}\left(Y_{1,+1}-Y_{1,-1}\right)=\frac{1}{i\sqrt{2}}\ \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{(2\pi)}}\ \sin\theta\left(e^{i\varphi}-e^{-i\varphi}\right)$$

$$=\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\ \sin\theta\cos\varphi \qquad -54$$

والإتجاه للقيم العظمى للدوال فى المعادلة (53)، المعادلة (54) والتى يمكن تمثيلها تخطيطاً بواسطة نفس الطريق مثلما قد طبقت للدالة $(Y_{1,0})$. إذاً المعادلة (53) تأخذ قيمة عظمى عندما جا θ جتا φ تكون عظمى، بمعنى أن عندما $\theta=\Pi/_2$، $\varphi=0$. هذا الإتجاه يقع على طور المحور X. بالمثل، القيمة العظمى فى المعادلة (54) تحدث عندما جا θ جتا φ تعتبر عظمى، عندما $\theta=\Pi/_2$، $\varphi=\Pi/_2$، وهذا الإتجاه يقع على طول المحور (y).

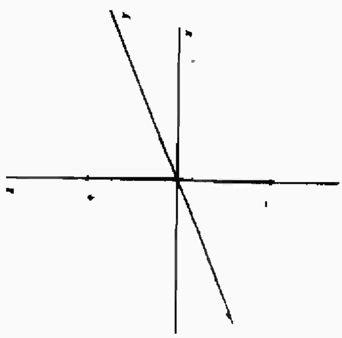

Fig. (6): Directional properties of the $Y_{1,0}$ function

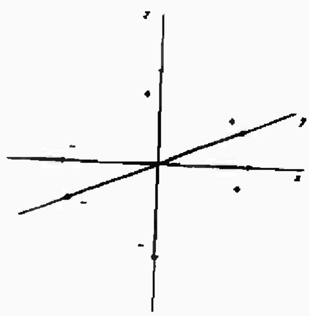

Fig. (7): Directional properties of the p- orbital.

الدوال المعقدة $Y_{1,+1}$ ، $Y_{1,-1}$، يمكن يرتبطا لينتجا دالتين حقيقيتين فى كثير لنفس الطريق مثلما الإزاحة التخيلية المتحولة إلى الإزاحة الحقيقية فى دراسة فى الفصل الثانى عن الحركة التوافقية البسيطة.

القيم العظمى للدوال المبينة بالمعادلات 50 ,53 ,54 ممكن تمثيلها على أحد الرسم البيانى كما هو مبين فى الشكل (7). فمن هذا ربما نرى أن الإتجاهات للقيم العظمى للدوال الزاوية تكون متجهة بالتبادل زوايا حادة.

الحقيقة أن القيم العظمى للدوال الزاوية تقع فى الإتجاهات (x, y, z) ناتجه من الحقيقة أن الزاوية تعتمد للدوال المعطاه فى المعادلات 50 ,53 ,54 وتكون بنفس الزاوية المعتمدة للمحاور x, y, z على التوالى. هذه يمكن أن نراها من العلاقة بين المحاور الكارتيزية والمحاور القطبية الدائرية والتى تعطى فى الفصل السابع بواسطة

$$x = r \sin\theta \cos\varphi$$
$$y = r \sin\theta \sin\varphi \qquad -55$$
$$z = r \cos\theta$$

المدارات (P) للمعادلات (50)، (53) ، (54) تعطى الزاوية التبعية، والتى الملقبة بالرموز (P_x, P_y and P_z) على التوالى. متذكرين أن مجموع الدالة الموجبة تحتوى الدالة النصف قطرية، والثلاث مدارات لـ P يمكن التعبير عنها كما يلى :-

$$P_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{1,+1} + Y_{1,-1})\, R_{2,1} \qquad -56$$

$$P_y = \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_{1,+1} - Y_{1,-1})\, R_{2,1} \qquad -57$$

$$P_z = Y_{1,0} \text{ ، } R_{2,1} \qquad -58$$

بالنظر إلى، نجد أنه بينما m=0 بالنسبة للمدار P_z، فالمدارات P_y, P_x كل منها هيئة m=+1 ، m=-1.

علاوة لهذه النقطة من الممكن إعتبار الدوال الإحتمالية الزاوية للمدار P هذه الدالة بالنسبة لدالة الموجه $Y_{1,0}$ تعطى بواسطة $Y^{\circ}_{1,0}.Y_{1,0}$ مثل $Y_{1,0}$ الدالة الحقيقية، $Y^{\circ}_{1,0}$ تغير هى الدالة $Y_{1,0}$، الدالة الزاوية المحتملة يكون الحصول عليها من المعادلة (50) مثل:

$$Y^2_{1,0} = \frac{3}{4\pi}\cos^2\theta \qquad -59$$

فالدوال $Y_{1,+1}$ ، $Y_{1,-1}$ عبارة عن دالات معقدة لأنها تحتوى على جزء تخيلى. والدلات المحتملة حقيقية، على أى حال وسوف نحصل عليها من المعادلة (52, 51) كما يلى:-

$$(Y_{1,+1} \cdot Y^*_{1,+1}) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{(2\pi)}} \sin\theta \,.\, e^{i\varphi} \left(\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{(2\pi)}} \sin\theta .\, e^{-i\varphi}\right)$$

أو

$$= \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta \qquad -60$$

بالمثل

$$(Y_{1,-1} \cdot Y^0_{1,-1}) = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta \qquad -61$$

ومن الواجب أن نلاحظ أن الدوال المحتملة المعطاه بواسطة المعادلات 59 ,60 ,61 كلها مستقلة للزاوية (φ) وكلها متماثلة حول المحور (z). علاوة على ذلك الدوال المقابلة للمحور m=+1 ، m=-1 تعتبر متماثلة. المطابق السابق لحركة عكس عقرب الساعة للإلكترون حول المحور (z). والمطابق لحركة عقرب الساعة. مثل:

$$P_z = Y_{1,0} \quad . \quad R_{2.1}$$

والدوال المحتملة الزاوية بالنسبة (P_z) أو ($Y_{1,0}$) تكون مماثلة. وفى حالة P_y, P_x عبارة عن مخلوط لكل من $Y_{1,+1}$, $Y_{1,-1}$، على أى حال، الوضع يعتبر على الأصح مختلف، وربما عند أول وهلة معروضة صعبة، معطنا الدوال المحتملة الزاوية للمحور R_y, P_x مثل Y_x^2 ، Y_y^2 على التوالى. المعادلات 53 ,54 تعطى: وأن تلك الدوال المحتملة بوضوح تختلف عن:

$$Y_x^2 = \frac{3}{4\pi} \sin^2\theta \cos^2\varphi \qquad -62$$

وا

$$Y_y^2 = \frac{3}{4\pi} \sin^2\theta \sin^2\varphi \qquad -63$$

تلك المعادلات 60 ,61. فعندما نتذكر أن P_x , P_y عبارة عن مخلوط لكل من $Y_{1,+1}, Y_{1,-1}$، على أى حال، من الواضح أكثر عقلانية لمقارنة الدوال المحتملة الزاوية.

$$(Y_x^2 + Y_y^2) \text{ and } (Y_{1,+1} \,.\, Y^o_{1,-1} + Y_{1,-1} \,.\, Y^o_{1,-1})$$

هذه المجموعات ربما تشتق من المعادلات 63, 62 ومن المعادلات 60 ,61 على التوالى:-

$$(Y_x^2 + Y_y^2) = \frac{3}{4\pi} \sin^2\theta \cos^2\varphi + \frac{3}{4\pi} \sin^2\theta \sin^2\varphi$$

$$= \frac{3}{4\pi} \sin^2\theta (\cos^2\varphi + \sin^2\theta)$$

أو
$$(Y_x^2 + Y_y^2) = \frac{3}{4\pi} \sin^2\theta \qquad -64$$

وأيضاً
$$(Y_{1,+1} \cdot Y'_{1,+1} + Y_{1,-1} \cdot Y'_{1,-1}) = \frac{3}{8\pi}\sin^2\theta + \frac{3}{8\pi}\sin^2\theta$$

$$= \frac{3}{4\pi} \sin^2\theta \qquad -65$$

ومن الممكن أن نرى أن الدوال المحتملة الزاوية المشتقة من $(Y_{1,+1})$ معاً $(Y_{1,-1})$ ومن P_x ، P_y هى نفسها. بالإضافة إلى ذلك وأنها كلها متماثلة حول المحور (z).

فى هذا الإحتفاظ من المهم أن نلاحظ أن المركبات حيث الرباط π متكون، فعملية توزيع الإلكترونات فى المدرات تعتبر إسطوانية متماثلة حول محور الرباط. ففى النتروجين كمثال. حيث الرباط (σ) المتكون بواسطة تداخل محورى للمدار (P_z) من كل ذرة من P_x ، P_y عند زاوية قائمة لكل منهما وأيضاً زاوية قائمة للرباط (σ). هم كذلك من الرباط (π) وتوزيع الإلكترون فى جزىء الإلكترون عبارة عن تماثل إسطوانى حول المحور النتروجين – النتروجين.

والنقطة والتى نحن الآن بصددها فى المناقشة السابقة فى علاقة الرباط (P) يمكن تطبيقها أيضاً على المدارات (d) وكذلك $(2d)$، مثال لذلك الدالة الزاوية بالنسبة $m=0$ سوف تكون حقيقية.

$$Y_{2,0} = N (3\cos^2\theta - 1) \qquad -66$$

حيث $(\bar{N})$ ثابت التعادل، مثلما $\cos^2\theta$ عبارة عن مربع للزاوية المعتمدة لمحاور (2) (المعادلة 55) هذه المدارات نرمز dz^2. إذاً

$$dz^2 = Y_{2,0}$$

المدارات بالنسبة $m= \pm 1, \pm 2$ تعطى بواسطة

$$Y_{2_1} \pm 1 = N \sin 2\theta .\ e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2_1} \pm 2 = N \sin^2 \theta . e^{\pm 2 i\varphi} \qquad - 67$$

حيث (N) أيضاً ثابت التعادل. هذه المدارات المعقدة سوف تحول إلى دوال حقيقية وذلك بأخذ الإرتباط الخطى (الإتحاد الخطى) والدليل الكارتيزيان والمشتق من نفس الإعتبارات مثلما طبق على المدارات P. وهى :-

$$d_{xz} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(Y_{2_1+1} + Y_{2_1-1}\right)$$

$$d_{yz} = \frac{1}{i\sqrt{2}} \left(Y_{2_1+1} - Y_{2_1-1}\right)$$

$$- 68$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(Y_{2_1+1} + Y_{2_1\,1}\right)$$

$$d_{yz} = \frac{1}{i\sqrt{2}} \left(Y_{2_1+2} - Y_{2_1\,2}\right)$$

ومن الواجب أن نلاحظ أنه بالنسبة للمدارات المتلاشية، أى إرتباط خطى يعتبر دالة مقبولة. ومن الضرورى، على أى حال، أن الأطراف لأى مجموعة متلاشية للمدارات تكون متعامدة كل على الآخر. إذاً $Y_{2,0}$، Y_{2+1} ، $Y_{2\pm1}$ أيضاً تكون عمودية واحد على الآخر، (متعامدة). وتكون مقبولة لمجموعة من المدارات. وكذلك أيضاً المدارات المعطاه بالمعادلات (68) أيضاً كلها متعامدة وتعطى كذلك مجموعة لمدارات مقبولة. هذه إذاً، على أى حال، ليست مقبولة لخلط مجموعة الأطراف من كل مجموعة، ومن ثم d_{xz}، Y_{2+1} كمثال ليستا متعامدة.

الإلكترون المغزلى : <u>Electron spin</u>

فى الفصل الأول، لقد أشرنا سابقاً أن عدد الكم الرابع يعتبر مطلوباً لتعيين حالة الإلكترون فى الذرة وهذا مطلوب نشأته من الملاحظات من أن عديد للخطوط الأسيكتروسكوبية والتى تعتبر مزدوجة، مكونة خطين أكثر إلتصاقاً معاً. جودسميت، آلين Goudsmit & Uhlenbeck إقترحا أن الإلكترون له عزم زاوى فعلى وحقيقى حيث تسهم فى مجموع العزم الزاوى. هذا العزم الواضح غالباً ما يعرف بالمغزلى بالمثل مع الوضع التقليدى، حيث الجسم له حجم محدد يلف حول محوره وسوف يأخذ عزم زاوى محدد.

وعزل الإلكترون سوف يعامل بنفس ما يشبه للمدار العزم الزاوى. عدد الكم (s) يعتبر مصاحب مع العزم الزاوى الكلى المغزلى، وعدد الكم m_s يكون مصاحباً مع مكون (z) للمغزلى (s_z). وعدد الكم (s) ، (m_z) عبارة عن مغزلى مشابه لكل من (,m). إذا بالنسبة لمدار العزم الزاوى هناك توجد علاقات

$$L = \sqrt{[\ell(\ell+1)]}\ \frac{h}{2\pi}$$

$$L_S = m\ \frac{h}{2\pi}$$

وأيضاً بالمثل بالنسبة للعزم الزاوى المغزلى

$$S = \sqrt{[S(S+1)]}\ \frac{h}{2\pi} \qquad -69$$

$$S_Z = m_S\ \frac{h}{2\pi} \qquad -70$$

لحساب بالنسبة للملاحظات المعملية، فعدد الكم (s) سوف يحدد بقيمة وحيدة ($^1/_2$) وعدد الكم m_S يمكن أن يأخذ القيم ($-^1/_2$)،($+^1/_2$). كما ذكر سابقاً فى الفصل الأول سينشأ طبيعياً، ويستخدم لتعيين التماثلية والغير متماثلة لدالة الموجة. ديراك Dirac's قرب وذلك باستخدام إعتماد الزمن التام لمعادلة شرودنجر واعتبر الحركة للإلكترون من نقطة لشكل النسبية.